

# 人工バリアの長期安定性、長期耐食性 に関する調査研究

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2005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

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：[jserv@jnc.go.jp](mailto:jserv@jnc.go.jp)

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)

2005

2005年3月

人工バリアの長期安定性、長期耐食性に関する調査研究  
(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

青山 絵理\*、立川 博一\*、清水 亮彦\*

要 旨

核燃料サイクル開発機構では「第2次取りまとめ」報告書を国に提出し、日本の幅広い地質環境条件を想定して実験データや既往研究等に基づいてベントナイトの長期的な変質挙動、オーバーパックの腐食寿命について検討している。しかしながら、高pH環境での挙動、ニアフィールド環境条件の時間的な変化に伴う人工バリアの挙動など長期的な信頼性を向上させるうえでの課題がある。

このような状況を考慮して、(財)原子力安全研究協会内に国内の粘土科学及び金属の腐食科学分野の専門家からなる「緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会」、「オーバーパックの長期安定性に関する調査専門委員会」を設置し、既往の研究成果と安全評価上の考え方について、人工バリア材の長期安定性、長期耐食性の観点から調査検討を行った。

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。

機構担当部署：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

March, 2005

Investigation of the Long Term Stability and Corrosion Resistance of  
Engineering Barriers

(Document Prepared by Other Organization, Based on the Contract)

Eri Aoyama\*, Hirokazu Tachikawa\*, Akihiko Shimizu \*

ABSTRACT

The Japan Nuclear Cycle Development Institute submitted 'Second Progress Report on Research and Development for the Geological Disposal of HLW in Japan' to the Japanese government. This report contains investigations of the long term behavior of alteration of bentonite, and of the corrosion life time of overpack on the basis of experimental data and past research, assuming the ranging geological environment of Japan. However some subjects, such as the behavior of the bentonite and overpack under high pH conditions and the behavior of the engineering barrier with change of near-field environmental condition with time for promoting reliability have still been left.

To take into account these conditions, expert committees composed of clay science and metal corrosion science experts were established in the Nuclear Safety Research Association and past research outcomes and the theory of safety assessment were investigated from the view points of long term stability and corrosion resistance of engineering barrier.

---

The work was performed by the Nuclear Safety Research Association under contract with the Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC).

JNC Liaison : Radiochemistry 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専門委員会  
委 員 構 成

平成 17 年 3 月現在  
(五十音順・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	河野 元治	鹿児島大学農学部生物資源化学科助教授
〃	桑原 義博	九州大学大学院比較社会文化研究院環境変動部門助教授
〃	小崎 完	北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻助教授
〃	小峯 秀雄	茨城大学工学部都市システム工学科助教授
〃	佐藤 努	金沢大学自然計測応用研究センター助教授
〃	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

オーバーパックの長期安定性に関する調査専門委員会

委員構成

平成 17 年 3 月現在  
(五十音順・敬称略)

委員長	柴田 俊夫	福井工業大学工学部機械工学科教授
委員	井上 博之	大阪府立大学大学院工学研究科 物質系専攻機能物質科学分野講師
〃	杉本 克久	東北大学名誉教授
〃	瀬尾 眞浩	北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻教授
〃	水流 徹	東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻教授
〃	藤本 慎司	大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻教授

## 目 次

第 I 部 はじめに .....	I-1
1.1 背景 .....	I-1
1.2 調査方法 .....	I-1
1.3 報告書の構成 .....	I-2
1.4 参考文献 .....	I-2
第 II 部 緩衝材の長期安定性に関する調査 .....	II-1
2.1 緩衝材の長期安定性評価における現状の取扱いと技術レビュー .....	II-1
2.1.1 緩衝材の長期安定性評価における現状の取扱い .....	II-1
2.1.1.1 緩衝材の設計要件と設計仕様 .....	II-1
2.1.1.2 緩衝材の長期安定性評価方法 .....	II-3
2.1.1.3 緩衝材の変質過程（変質シナリオ）の現象理解 .....	II-4
2.1.1.4 温度影響 .....	II-13
2.1.1.5 セメント影響 .....	II-16
2.1.1.6 オーバーパック影響 .....	II-17
2.1.2 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 .....	II-18
2.1.2.1 温度影響－熱的変質に関する温度制限の見直しと見解－ .....	II-21
2.1.2.2 セメント影響－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－ .....	II-23
2.1.2.3 オーバーパック影響－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－ .....	II-28
2.1.2.4 変質挙動全般に対する見解 .....	II-30
2.1.3 性能評価上の影響度合いの検討及び研究項目の決定 .....	II-34
2.1.3.1 はじめに .....	II-34
2.1.3.2 核種移行解析内容 .....	II-34
2.1.3.3 温度影響の解析手順 .....	II-36
2.1.3.4 セメント影響の解析手順 .....	II-40

2.1.3.5	結果及び考察 .....	II-48
2.1.3.6	おわりに .....	II-59
2.1.4	個別の試験研究成果について .....	II-60
2.1.4.1	温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性の実験的調査と メカニズムの解明 .....	II-61
2.1.4.2	スメクタイトの溶解反応表面とその定量的取扱いに関する研究 .....	II-70
2.1.4.3	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 .....	II-98
2.1.4.4	緩衝材の Fe 型化に関する基礎的研究 .....	II-117
2.1.4.5	微生物起源有機分子に対するスメクタイトの安定性 .....	II-131
2.1.5	研究成果のまとめ .....	II-148
2.1.5.1	個別研究の成果 .....	II-148
2.1.5.2	今後の課題について .....	II-152
2.1.6	レビューの更新と今後の研究展開 .....	II-156
2.2	緩衝材の長期安定性評価に関するレビュー .....	II-161
2.2.1	サイクル機構における腐食生成物と緩衝材の相互作用に関する 試験の現状—Fe 型スメクタイト水熱反応試験— .....	II-162
2.2.1.1	試験の概要 .....	II-162
2.2.1.2	試験手順 .....	II-163
2.2.1.3	試験結果 .....	II-164
2.2.1.4	まとめと今後の展開 .....	II-169
2.2.2	サイクル機構における腐食生成物と緩衝材の相互作用に関する 試験の現状に対するレビュー .....	II-170
2.2.2.1	試験手順について .....	II-170
2.2.2.2	層間の鉄の原子価及び化学形態について .....	II-171
2.2.2.3	鉄の化学形態の確認について .....	II-171
2.2.2.4	ろ液の溶液分析結果及び交換性陽イオン抽出結果について .....	II-172
2.2.2.5	二次鉱物の生成について .....	II-172
2.3	緩衝材変質現象に関する知見集約 .....	II-174
2.3.1	はじめに .....	II-174

2.3.2	オーバーパック影響—ベントナイトの鉄型化に関する既往の研究—	II-175
2.3.3	セメント影響—アルカリ環境でのスメクタイトの変質影響—	II-179
2.3.3.1	スメクタイトの溶解速度に影響する因子と溶解速度式	II-179
2.3.3.2	溶解速度導出に関わる最新の情勢及びAFMによる 溶解その場観察	II-188
2.3.3.3	スメクタイトの微生物溶解に関する研究の現状と問題点	II-201
2.3.4	システムとして検討すべき事項	II-217
2.3.4.1	圧縮ベントナイト条件での短期的な変質影響の考え方	II-218
2.3.4.2	圧縮ベントナイト条件での長期的な変質影響の考え方	II-223
2.3.5	緩衝材変質影響の現状及び今後の研究展開のまとめ	II-229
2.4.	参考文献	II-232
第III部	オーバーパックの長期安定性に関する調査	III-1
3.1	個別の試験研究成果について	III-1
3.1.1	還元環境下における炭素鋼腐食モデリングに関する研究	III-1
3.1.1.1	還元環境下での炭素鋼腐食モデリングの研究	III-1
3.1.1.2	電気化学ノイズ法による炭素鋼腐食のモニタリング	III-6
3.1.2	還元性環境におけるチタンの腐食挙動に及ぼす酸化種の存在 ならびに高pH化の影響	III-17
3.1.2.1	はじめに	III-17
3.1.2.2	実験方法	III-18
3.1.2.3	結果	III-23
3.1.2.4	おわりに	III-31
3.1.3	塩化物含有アルカリ性模擬ベントナイト接触水中での低合金炭素鋼 の腐食挙動	III-33
3.1.3.1	はじめに	III-33
3.1.3.2	実験方法	III-33
3.1.3.3	結果と考察	III-36
3.1.3.4	おわりに	III-40

3.1.4	レジストメトリーによる高温酸性・アルカリ性水溶液環境中でのチタン腐食モニタリング.....	III-41
3.1.4.1	はじめに.....	III-41
3.1.4.2	実験.....	III-41
3.1.4.3	実験結果.....	III-43
3.1.4.4	おわりに.....	III-50
3.1.5	地層処分模擬環境での腐食速度モニタリング法の開発とマグネタイトによる炭素鋼の腐食加速機構の確認.....	III-51
3.1.5.1	はじめに.....	III-51
3.1.5.2	地層処分模擬環境での腐食速度モニタリング法の開発.....	III-52
3.1.5.3	マグネタイトによる炭素鋼の腐食加速機構の確認.....	III-66
3.1.6	地層処分模擬環境での銅の腐食過程.....	III-78
3.1.6.1	はじめに.....	III-78
3.1.6.2	実験方法.....	III-79
3.1.6.3	実験結果と考察.....	III-80
3.1.6.4	おわりに.....	III-89
3.2	参考文献.....	III-91
<b>第IV部</b>	<b>おわりに.....</b>	<b>IV-1</b>
付録1	緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会における情報提供資料	
1-1)	温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性の実験的調査とメカニズムの解明.....	付-1(1)
1-2)	スメクタイトの溶解反応表面とその定量的取扱いに関する研究.....	付-1(15)
1-3)	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.....	付-1(33)
1-4)	緩衝材の Fe 型化に関する基礎的研究.....	付-1(43)
1-5)	微生物起源有機分子に対するスメクタイトの安定性.....	付-1(49)
付録2	サイクル機構における腐食生成物と緩衝材の相互作用に関する試験の現状.....	付-2(1)

## 目 次

表 2.1.1.1-1	放射性核種の隔離のための緩衝材の設計要件 .....	II-1
表 2.1.1.1-2	人工バリアが成立するための要件 .....	II-2
表 2.1.2-1	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 .....	II-19
表 2.1.3.2-1	指摘事項に対して実施する核種移行解析モデル .....	II-35
表 2.1.3.3-1	緩衝材の熱による影響解析 .....	II-39
表 2.1.3.4-1	セメント影響の解析で用いた溶解度 .....	II-43
表 2.1.3.4-2	PHREEQC から導出された変質進展位置 .....	II-47
表 2.1.3.4-3	本ケースの変質進展位置 .....	II-48
表 2.1.3.5-1	緩衝材のオーバーパック腐食生成物による影響 .....	II-55
表 2.1.3.5-2	温度影響における研究の優先順位 .....	II-57
表 2.1.3.5-3	セメント影響における研究の優先順位 .....	II-58
表 2.1.3.5-4	オーバーパック影響における研究の優先順位 .....	II-59
表 2.1.4.1-1	実験で使用したベントナイトの基本的性質 .....	II-62
表 2.1.4.1-2	膨潤圧実験を行った温度履歴条件 .....	II-63
表 2.1.4.1-3	膨潤変形実験を行った温度履歴条件 .....	II-65
表 2.1.4.1-4	各種ベントナイトの鉛直圧 1,000kPa 下における膨潤変形特性 に対する温度履歴の影響が小さい条件 .....	II-66
表 2.1.4.1-5	ベントナイト A、C のメチレンブルー吸着量結果 .....	II-68
表 2.1.4.2-1	反応初期及び終了時のエッチ端面積と総表面積及びそれぞれの 値から算出された溶解速度 .....	II-78
表 2.1.4.2-2	反応初期及び終了時のエッチ端面積と総表面積の中央値及び それぞれの値から算出された溶解速度 .....	II-81
表 2.1.4.3-1	0.01M NaOH 溶液におけるスメクタイト溶解実験結果 .....	II-105
表 2.1.4.3-2	0.001M NaOH 溶液におけるスメクタイト溶解実験結果 .....	II-105
表 2.1.4.3-3	端表面積で規格化したスメクタイトの平均溶解速度定数 .....	II-110
表 2.1.4.5-1	微生物系、アルブミン系、キサンタン系溶解実験の反応条件と 溶解速度算出期間の平均 pH .....	II-134

表 2.1.4.5-2	微生物系溶解実験でのスメクタイトの溶解速度と溶解促進定数...	II-137
表 2.1.4.5-3	アルブミン系溶解実験でのスメクタイトの溶解速度と 溶解促進定数.....	II-139
表 2.1.4.5-4	キサンタン系溶解実験でのスメクタイトの溶解速度と 溶解促進定数.....	II-142
表 2.2.1.2-1	試験条件の詳細.....	II-163
表 2.2.1.3-1	溶液分析結果及び交換性陽イオン抽出結果.....	II-165
表 2.3.3.2-1	中性～アルカリ性環境下におけるスメクタイト及び関連する 層状ケイ酸塩鉱物の溶解速度.....	II-190
表 2.3.3.2-2	中性～アルカリ性環境下におけるスメクタイト及びカオリナイトの 溶解の活性化エネルギー.....	II-197
表 2.3.3.3-1	地下環境の微生物存在量と主な種組成.....	II-203
表 2.3.3.3-2	地球システムにおける微生物バイオマスの推定値.....	II-205
表 2.3.3.3-3	有機基質の酸化反応によるギブス自由エネルギー値の変化量.....	II-206
表 2.3.3.3-4	独立栄養化学合成細菌のエネルギー獲得に利用される電子供与体 と電子受容体.....	II-207
表 2.3.3.3-5	種々の有機分子との反応による鉱物の溶解速度の変化.....	II-211
表 2.3.3.3-6	微生物との直接反応による鉱物の溶解速度の変化.....	II-214
表 2.3.3.3-7	微生物( <i>Pseudomonas fluorescens</i> )との直接反応による スメクタイトの溶解速度の変化.....	II-215
表 3.1.1.2-1	電気化学ノイズ測定装置の性能.....	III-9
表 3.1.1.2-2	炭素鋼の組成.....	III-9
表 3.1.2.3-1	基準の過酸化水素濃度を 200 $\mu$ mol/L とする過酸化水素溶液 ならびに O <sub>2</sub> 飽和溶液、Ar 飽和溶液中での自然浸漬状態における 試験極の腐食速度ならびに浸漬時間.....	III-23
表 3.1.2.3-2	Ar 飽和溶液ならびに O <sub>2</sub> 飽和溶液中での定電位浸漬実験の結果.....	III-25
表 3.1.2.3-3	過酸化水素溶液中での定電位浸漬実験の結果.....	III-25
表 3.1.3.2-1	試料の化学組成.....	III-34
表 3.1.4.3-1	353K、脱気した硫酸／塩酸混合水溶液中における チタン細線電極の脱不動態化／不動態化の基準.....	III-46

表 3.1.5.3-1	炭素鋼と 252 日間接触させたマグネタイトの Fe(II)、Fe(III) の分析結果と腐食による炭素鋼の質量減少及び短絡電気量 .....	III-71
表 3.1.5.3-2	高純度及び特級試薬マグネタイトの実験前後の化学分析結果 Fe(III)/Fe(II)比、標準偏差、検体数 .....	III-72
表 3.1.5.3-3	高純度及び特級試薬マグネタイトと接触した炭素鋼の腐食速度....	III-72

## 目 次

図 2.1.1.1-1	緩衝材の仕様設定.....	II-3
図 2.1.1.2-1	緩衝材の長期安定性評価の流れ.....	II-4
図 2.1.3.3-1	リファレンスケースの条件設定から変更される解析のイメージ.....	II-37
図 2.1.3.3-2	1M NaCl 環境での Cs の Kd 値.....	II-38
図 2.1.3.4-1	リファレンスケースの条件設定から変更される解析のイメージ.....	II-42
図 2.1.3.4-2	スメクタイト（モンモリロナイト）の溶解反応式.....	II-46
図 2.1.3.4-3	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.....	II-46
図 2.1.3.4-4	セメントによる影響解析.....	II-46
図 2.1.3.5-1	リファレンスケースと核種非収着ケースとの比較.....	II-49
図 2.1.3.5-2	リファレンスケースとセメンテーションケースとの比較.....	II-50
図 2.1.3.5-3	核種非収着ケースと複合影響ケースとの比較.....	II-51
図 2.1.3.5-4	核種非収着ケースとコロイドフィルトレーションケースとの比較..	II-52
図 2.1.3.5-5	リファレンスケースとセメンテーションケース及び マスバランス計算ケースの比較.....	II-53
図 2.1.3.5-6	セメンテーションケースと時間依存性計算ケースとの比較.....	II-54
図 2.1.4.1-1	膨潤特性実験装置の概要.....	II-63
図 2.1.4.1-2	各種ベントナイトの最大膨潤圧と初期乾燥密度の関係.....	II-64
図 2.1.4.1-3	各種ベントナイトの最大膨潤率と初期乾燥密度の関係.....	II-66
図 2.1.4.1-4	温度履歴を受けたベントナイト A の メチレンブルー吸着量試験結果.....	II-68
図 2.1.4.2-1	本研究で用いたフロースルー実験系の概念図及び写真.....	II-72
図 2.1.4.2-2	原子間力顕微鏡.....	II-73
図 2.1.4.2-3	本研究で用いた酸／塩基連続滴定の実験概念図.....	II-75
図 2.1.4.2-4	溶解過程におけるモンモリロナイト粒子の AFM 像.....	II-76
図 2.1.4.2-5	反応時間の経過に伴うモンモリロナイト粒子の底面積の変化.....	II-77
図 2.1.4.2-6	反応時間の経過に伴うモンモリロナイト粒子 AFM 像 と底面積の変化.....	II-78

図 2.1.4.2-7	各反応後のモンモリロナイト粒子の底面積の頻度分布.....	II-80
図 2.1.4.2-8	反応時間の経過に伴うモンモリロナイト粒子底面積の 中央値の変化.....	II-80
図 2.1.4.2-9	モンモリロナイト{001}面上に形成したエッチピット.....	II-81
図 2.1.4.2-10	実験後の試料の XRD プロファイル(50°C、フロースルー実験).....	II-82
図 2.1.4.2-11	実験後の試料の XRD プロファイル(70°C、フロースルー実験).....	II-83
図 2.1.4.2-12	シリカ濃度の経時変化(50°C、フロースルー実験).....	II-84
図 2.1.4.2-13	溶出 Al 濃度の経時変化(50°C、フロースルー実験).....	II-84
図 2.1.4.2-14	溶出 Al から求めた溶解速度と $\Delta Gr$ の関係.....	II-85
図 2.1.4.2-15	シリカ濃度の経時変化(70°C、フロースルー実験).....	II-86
図 2.1.4.2-16	溶出 Al 濃度の経時変化(70°C、フロースルー実験).....	II-86
図 2.1.4.2-17	反応前試料の粒子底面積と 288 時間反応させた後の試料の 粒子底面積の頻度分布.....	II-87
図 2.1.4.2-18	48 時間反応させた後の試料の粒子底面積と 288 時間反応させた 後の試料の粒子底面積の頻度分布.....	II-88
図 2.1.4.2-19	AFM を用いた粒子観察から求めた溶解速度と $\Delta Gr$ の関係 (1) ...	II-89
図 2.1.4.2-20	AFM を用いた粒子観察から求めた溶解速度と $\Delta Gr$ の関係 (2) ...	II-89
図 2.1.4.2-21	異なる溶存シリカ濃度に調整した溶液の酸滴定曲線.....	II-90
図 2.1.4.2-22	異なる溶存シリカ濃度に調整した Na-モンモリロナイトを含む 溶液の酸滴定曲線(25°C).....	II-92
図 2.1.4.2-23	異なる溶存シリカ濃度に調整した Na-モンモリロナイトを含む 溶液の酸滴定曲線(50°C).....	II-92
図 2.1.4.2-24	異なる溶存シリカ濃度に調整した Na-モンモリロナイトを含む 溶液の酸滴定曲線(70°C).....	II-92
図 2.1.4.2-25	各反応温度におけるスメクタイト表面種の変化.....	II-94
図 2.1.4.2-26	溶存シリカ濃度が $1 \mu M$ の時の Na-モンモリロナイトを含む 溶液の酸滴定曲線.....	II-95
図 2.1.4.2-27	溶存シリカ濃度が $5 \mu M$ の時の Na-モンモリロナイトを含む 溶液の酸滴定曲線.....	II-95

図 2.1.4.2-28	溶存シリカ濃度が $10 \mu\text{M}$ の時の Na-モンモリロナイトを含む 溶液の酸滴定曲線.....	II-95
図 2.1.4.3-1	AFM による溶解その場観察における溶液の加熱システム .....	II-101
図 2.1.4.3-2	温度 $40^\circ\text{C}$ 、 $0.01\text{M}$ NaOH 溶液による白雲母劈開表面での 溶解を示す CMAFM height 像.....	II-103
図 2.1.4.3-3	温度 $40^\circ\text{C}$ 、 $0.01\text{M}$ NaOH 溶液による白雲母溶解における 劈開表面上のエッチピットの体積変化.....	II-104
図 2.1.4.3-4	温度 $50^\circ\text{C}$ 、 $0.01\text{M}$ NaOH 溶液中での溶解実験における スメクタイト粒子の体積変化.....	II-106
図 2.1.4.3-5	$0.01\text{M}$ NaOH 溶液によるスメクタイト溶解過程での形態変化 を示す CMAFM height 像 .....	II-107
図 2.1.4.3-6	総表面積及び端表面積で規格化した溶解速度定数と スメクタイト粒子の初期総表面積との関係( $0.01\text{M}$ NaOH 溶液)...	II-109
図 2.1.4.3-7	総表面積及び端表面積で規格化した溶解速度定数と スメクタイト粒子の初期総表面積との関係( $0.001\text{M}$ NaOH 溶液).	II-109
図 2.1.4.3-8	総表面積で規格化した溶解速度定数とスメクタイト粒子の 端表面積／総表面積比との関係 .....	II-112
図 2.1.4.3-9	端表面積で規格化した溶解速度定数及び直径 $1 \mu\text{m}$ の粒子の 総表面積で規格化した溶解速度定数による アレニウス・プロット .....	II-113
図 2.1.4.3-10	温度 $25^\circ\text{C}$ 、 $0.01\text{M}$ NaOH 溶液によるスメクタイトの溶解過程での 形態変化を示す TMAFM height 像 .....	II-115
図 2.1.4.4-1	透過型拡散試験セル概念図 .....	II-121
図 2.1.4.4-2	選択的逐次抽出法によって求めた、酸化日数の異なる Fe 型モンモリロナイト中の鉄の化学形態 .....	II-123
図 2.1.4.4-3	Fe(II)型モンモリロナイトの赤外吸収スペクトル.....	II-124
図 2.1.4.4-4	モンモリロナイト試料の赤外吸収スペクトル.....	II-125
図 2.1.4.4-5	Na 型モンモリロナイト中の $\text{Fe}^{2+}$ イオンの累積浸入量の経時変化..	II-126
図 2.1.4.4-6	Na 型モンモリロナイト中の $\text{Fe}^{2+}$ イオンの累積浸入量の 経時変化に対する解析結果.....	II-129

図 2.1.4.5-1	微生物系溶解実験での溶液中のタンパク質と多糖の濃度.....	II-137
図 2.1.4.5-2	微生物系溶解実験でのタンパク質と多糖濃度に対するスメクタイト の溶解速度 .....	II-137
図 2.1.4.5-3	アルブミン系溶解実験での溶液中の Si とアルブミン濃度の変化 ...	II-139
図 2.1.4.5-4	アルブミン系溶解実験での K-スメクタイト、アモルファスシリカ、 ギブサイトに対する溶液飽和度.....	II-140
図 2.1.4.5-5	キサンタン系溶解実験での溶液中の Si とキサンタン濃度の変化 ...	II-142
図 2.1.4.5-6	キサンタン系溶解実験での K-スメクタイト、アモルファスシリカ、 ギブサイトに対する溶液飽和度 .....	II-143
図 2.1.4.5-7	アルブミンの酸塩基滴定曲線と最適化計算によるカルボキシル基 とアミノ基の電荷サイト数.....	II-144
図 2.1.4.5-8	キサンタンの酸塩基滴定曲線と最適化計算によるカルボキシル基の 電荷サイト数 .....	II-145
図 2.1.4.5-9	アルブミン系及びキサンタン系溶解実験でのスメクタイトの 溶解速度.....	II-146
図 2.1.4.5-10	微生物系溶解実験でのタンパク質及び多糖の反応サイト数 に対するスメクタイトの溶解速度とアルブミン系 及びキサンタン系での溶解速度 .....	II-147
図 2.2-1	想定されるスメクタイトと鉄の相互作用による変化について .....	II-161
図 2.2.1.2-1	試験手順及び分析手順 .....	II-164
図 2.2.1.3-1	XRDによるスメクタイトの相対湿度に対する 底面間隔(出発物質) .....	II-165
図 2.2.1.3-2	出発物質及び試験後のSEM観察像.....	II-166
図 2.2.1.3-3	出発物質及び試験後のTEM観察像 .....	II-166
図 2.2.1.3-4	XRDによるスメクタイトの相対湿度に対する底面間隔 .....	II-167
図 2.2.1.3-5	X線回折不定方位測定変化 .....	II-167
図 2.2.1.3-6	X線回折定方位測定変化.....	II-168
図 2.2.1.3-7	Na型への再置換後の底面間隔及びXRD観察結果.....	II-169
図 2.3.3.1-1	リファレンスケースにおけるニアフィールド地下水の pH の経時変化 .....	II-179

図 2.3.3.1-2	スメクタイトの溶解速度と溶液の pH の関係.....	II-182
図 2.3.3.1-3	石英、アルバイト、カオリナイトの溶解活性化エネルギーの pH 依存性.....	II-182
図 2.3.3.1-4	スメクタイトの溶解速度と $\Delta Gr$ の関係.....	II-186
図 2.3.3.1-5	他の計算式から求めた 80°Cにおけるスメクタイトの溶解速度と $\Delta Gr$ の影響.....	II-186
図 2.3.3.2-1	粘土粒子の溶液中での状態とその時の比表面積を示す模式図.....	II-191
図 2.3.3.2-2	温度 20~80°C、中性~アルカリ性環境下におけるスメクタイトの 溶解速度の比較.....	II-191
図 2.3.3.2-3	温度 25°C、中性~アルカリ性環境下における再規格化した スメクタイトの溶解速度定数の比較.....	II-193
図 2.3.3.2-4	温度 25°C、中性~アルカリ性環境下における、再規格化した スメクタイトの溶解速度とイライトの溶解速度との比較.....	II-196
図 2.3.3.2-5	温度 25°C、中性~アルカリ性環境下における、再規格化した スメクタイトの溶解速度とカオリナイトの溶解速度との比較.....	II-196
図 2.3.3.2-6	スメクタイト及びカオリナイト溶解の活性化エネルギーの pH 依存性.....	II-198
図 2.3.3.2-7	スメクタイトの溶解速度の温度効果及び pH 効果を示す モデル溶解速度式とスメクタイト及びイライトの溶解速度の 実測値との比較.....	II-200
図 2.3.3.3-1	微生物生息環境の Eh-pH 領域.....	II-207
図 2.3.3.3-2	化学合成独立栄養細菌のエネルギー獲得に利用される主な 酸化還元ペアとそれらの酸化還元電位.....	II-217
図 2.3.4.1-1	現在提案されている緩衝材の設計手順フロー.....	II-219
図 2.3.4.1-2	膨潤特性実験装置の概要.....	II-221
図 3.1.1.1-1	脱酸素還元条件の高温水中で炭素鋼表面に形成される 保護皮膜の構造モデル.....	III-3
図 3.1.1.1-2	微量酸素を添加した弱酸化性条件の高温水中で炭素鋼表面 に形成される保護皮膜の構造モデル.....	III-3
図 3.1.1.2-1	炭素鋼腐食モニタリングのための電気化学ノイズ測定装置.....	III-8

図 3.1.1.2-2	外部ノイズを防止するためのステンレス製容器 .....	III-8
図 3.1.1.2-3	炭素鋼試験片の形状 .....	III-10
図 3.1.1.2-4	機器の電位ノイズの時間的变化 .....	III-11
図 3.1.1.2-5	機器の電流ノイズの時間的变化 .....	III-11
図 3.1.1.2-6	電位ノイズの PSD .....	III-12
図 3.1.1.2-7	電流ノイズの PSD .....	III-12
図 3.1.1.2-8	炭素鋼試験片の電位ノイズ .....	III-13
図 3.1.1.2-9	炭素鋼試験片の電流ノイズ .....	III-13
図 3.1.1.2-10	炭素鋼試験片の電位ノイズの PSD .....	III-14
図 3.1.1.2-11	炭素鋼試験片の電流ノイズの PSD.....	III-14
図 3.1.1.2-12	炭素鋼試験片の電流ノイズの PSD(10mHz)に及ぼす面積の影響..	III-15
図 3.1.1.2-13	表面積 10cm <sup>2</sup> の炭素鋼試験片の電流ノイズの PSD(10mHz) の時間的变化 .....	III-16
図 3.1.2.2-1	試験片の形状 .....	III-18
図 3.1.2.2-2	測定系の概要 .....	III-20
図 3.1.2.2-3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> スタットの概念 .....	III-21
図 3.1.2.2-4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> スタットで過酸化水素濃度 100 μ mol L <sup>-1</sup> を目標に制御を 行った際のカソード電流変化とポンプ作動時との関係 .....	III-22
図 3.1.2.2-5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> スタットで過酸化水素濃度 100 μ mol L <sup>-1</sup> を目標に制御を 行った際の過酸化水素濃度の分析値の経時変化 .....	III-22
図 3.1.2.2-6	図 3.1.2.2-5 の各過酸化水素濃度と分析時のカソード電流との関係 .....	III-22
図 3.1.2.3-1	pH9 ならびに 12 の過酸化水素溶液中での過酸化水素濃度 の経時変化 .....	III-24
図 3.1.2.3-2	カソード定電位下での浸漬実験を行った電位の一覧 と水素発生平衡電位との関係.....	III-24
図 3.1.2.3-3	Ar 飽和ならびに O <sub>2</sub> 飽和溶液中での腐食速度と基準濃度 100 μ mol L <sup>-1</sup> の過酸化水素溶液中での腐食速度との比較 .....	III-26
図 3.1.2.3-4	pH9 での平均過酸化水素濃度に対する腐食速度の変化 .....	III-27
図 3.1.2.3-5	pH12 での平均過酸化水素濃度に対する腐食速度の変化 .....	III-27

図 3.1.2.3-6	pH9 の O <sub>2</sub> 飽和ならびに Ar 飽和溶液中で、試験極の電位を -500mV vs Ag/AgCl に制御した際のカソード電流ならびに過酸化水素濃度の経時変化.....	III-28
図 3.1.2.3-7	図 3.1.2.3-6 の O <sub>2</sub> 飽和溶液中での測定における平均の過酸化水素濃度ならびに腐食速度の関係と図 3.1.2.3-4 の -500mV vs Ag/AgCl の過酸化水素溶液中での測定値との比較.....	III-29
図 3.1.2.3-8	pH9 における過酸化水素溶液ならびに Ar 飽和溶液、O <sub>2</sub> 飽和溶液中のカソード分極曲線.....	III-30
図 3.1.2.3-9	pH12 における過酸化水素溶液ならびに Ar 飽和溶液、O <sub>2</sub> 飽和溶液中のカソード分極曲線 .....	III-30
図 3.1.3.2-1	浸漬腐食試験に用いたセルの概略 .....	III-35
図 3.1.3.3-1	0.5MNaCl 入り模擬ベントナイト接触水を含ませた圧縮ベントナイト中における低合金炭素鋼の浸漬腐食試験から求められた腐食減量 .....	III-36
図 3.1.3.3-2	0.5MNaCl 入り模擬ベントナイト接触水を含ませた圧縮ベントナイト中における低合金炭素鋼の腐食量の時間変化 .....	III-37
図 3.1.3.3-3	0.5MNaCl 入り模擬ベントナイト接触水を含ませた圧縮ベントナイト中における低合金炭素鋼の浸漬腐食試験後の GIXRD パターン.....	III-38
図 3.1.3.3-4	0.5MNaCl 入り模擬ベントナイト接触水中における低合金炭素鋼のアノード及びカソード分解曲線.....	III-40
図 3.1.4.2-1	抵抗測定法によるチタン腐食モニタリング装置の概念図.....	III-42
図 3.1.4.2-2	溶解中のチタン細線試料の抵抗補正モデル .....	III-43
図 3.1.4.3-1	(a)0.1 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.1 mol L <sup>-1</sup> HCl 混合水溶液に浸漬したチタン細線電極の相対抵抗 R/R <sub>0</sub> 、電極電位 E 及び温度 T の変化、左図の初期段階 .....	III-44
図 3.1.4.3-2	(a)0.01 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01mol L <sup>-1</sup> HCl 混合水溶液に浸漬したチタン細線電極の相対抵抗 R/R <sub>0</sub> 、電極電位 E 及び温度 T の変化 (b)左図の初期段階 .....	III-44
図 3.1.4.3-3	酸性水溶液に浸漬したチタン細線電極の SEM 像 .....	III-47

図 3.1.4.3-4	酸性水溶液に浸漬後のチタン細線電極の SEM 断面像.....	III-48
図 3.1.4.3-5	酸性水溶液中におけるチタン細線電極の溶解厚さと溶解速度の変化 .....	III-48
図 3.1.4.3-6	(a)0.05 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.05 mol L <sup>-1</sup> HCl 混合水溶液 に浸漬したチタン細線電極の相対抵抗 R/R <sub>0</sub> 、電極電位 E 及び温度 T の変化. 各矢印のところでスクラッチングを行なった. (b)左図の時間軸を拡大.....	III-49
図 3.1.4.3-7	酸性水溶液中、チタン細線の脱不動態化後における腐食進行の模式図 .....	III-50
図 3.1.5.2-1	電気化学ノイズの計測システムの構成 .....	III-54
図 3.1.5.2-2	N <sub>2</sub> ガスで脱気した 0.5M NaCl 水溶液中に 75 日浸漬後の 炭素鋼の電位及び電流ノイズ.....	III-56
図 3.1.5.2-3	0.5M NaCl 水溶液に 75 日浸漬後の炭素鋼のノイズインピーダンスと コヒーレンス .....	III-56
図 3.1.5.2-4	0.5M NaCl 溶液を含むベントナイトに 27 日埋め込み後の 炭素鋼の電位と電流の経時変化 .....	III-57
図 3.1.5.2-5	図 3.1.5.2-4(a)に示された電位と電流ノイズについて 1,024s 毎に 計算した相関係数.....	III-58
図 3.1.5.2-6	ノイズから計算されたインピーダンス、コヒーレンス及び交流法 で測定されたインピーダンス .....	III-58
図 3.1.5.2-7	ノイズ法で計算されたインピーダンスと対応するコヒーレンス.....	III-59
図 3.1.5.2-8	連続的なモニタリングのための計測・演算アルゴリズム.....	III-60
図 3.1.5.2-9	0.5M NaCl 溶液中での炭素鋼のノイズ解析と 交流法による腐食モニタリング結果 .....	III-61
図 3.1.5.2-10	0.5M NaCl 溶液を満たしたベントナイト中の炭素鋼の ノイズ法と交流法による腐食モニタリング結果 .....	III-62
図 3.1.5.2-11	ベントナイト中に埋設した炭素鋼の腐食モニタリング結果.....	III-62
図 3.1.5.2-12	0.5M NaCl 溶液中の炭素鋼で計測されたコヒーレンスと そのデータが得られたときの相関係数の平均値と ばらつきの経時変化.....	III-63

図 3.1.5.2-13	ベントナイトに埋設された炭素鋼で計測されたコヒーレンスとそのデータが得られたときの相関係数の平均値とそのばらつきの経時変化.....	III-63
図 3.1.5.2-14	ベントナイト中の炭素鋼で測定されたインピーダンスと相関係数、コヒーレンスとの相関.....	III-64
図 3.1.5.2-15	ベントナイトに埋め込まれた炭素鋼で測定された相関係数とコヒーレンスとの相関.....	III-65
図 3.1.5.3-1	炭素鋼と接触させた高純度マグネタイトに流れる短絡電流の経時変化.....	III-69
図 3.1.5.3-2	高純度マグネタイトに流れるカソード電気量の経時変化.....	III-69
図 3.1.5.3-3	炭素鋼と接触させた特級試薬マグネタイトに流れる短絡電流の経時変化.....	III-70
図 3.1.5.3-4	炭素鋼と接触させた試薬特級マグネタイトに流れるカソード電気量の経時変化.....	III-70
図 3.1.5.3-5	炭素鋼と接触した高純度マグネタイトに流れるカソード電流の初期の経時変化.....	III-73
図 3.1.5.3-6	Fe-O 系の平衡状態図.....	III-74
図 3.1.6.1-1	Cu の電位-pH 図.....	III-79
図 3.1.6.3-1	脱気 0.1 mol/l NaHCO <sub>3</sub> 及び 0.1 mol/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液中での Cu の分極曲線.....	III-80
図 3.1.6.3-2	種々濃度の脱気 NaHCO <sub>3</sub> 及び Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液中での Cu の分極曲線.....	III-81
図 3.1.6.3-3	種々濃度の脱気 NaHCO <sub>3</sub> 及び Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液中での Cu の局部腐食発生電位.....	III-82
図 3.1.6.3-4	種々濃度の脱気 NaHCO <sub>3</sub> 及び Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液中での Cu の局部腐食発生領域.....	III-82
図 3.1.6.3-5	自然電位での腐食速度を求めるためのターフェル域の決め方.....	III-83
図 3.1.6.3-6	種々濃度の脱気 NaHCO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液中での Cu の自然電位での腐食速度.....	III-84
図 3.1.6.3-7	80°C、240 時間浸漬後の Cu の表面における腐食生成物の状況.....	III-85

図 3.1.6.3-8	80°C、240 時間浸漬後の Cu の表面における腐食生成物から得られた XPS Cu2P スペクトル.....	III-86
図 3.1.6.3-9	Cu-C 及び Cu-S 系電位-pH 図.....	III-89

## 第 I 部 はじめに

### 1. 1 背景

放射性廃棄物の地層処分システムにおいては、廃棄体を金属製容器(オーバーパック)に格納し、オーバーパックと岩盤の間に粘土材料からなる緩衝材を配置することが考えられている。オーバーパック材料として炭素鋼、チタン、銅が候補材料とされており、緩衝材の材料としては、膨潤性粘土であるベントナイトを圧縮成形したものが候補とされている。オーバーパックには 1,000 年間にわたってガラス固化体と地下水の接触を防止する機能が期待されており、その長期健全性を示すための研究が行われている。緩衝材には、地下水の移動抑制、放射性元素の吸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。放射性廃棄物処分の安全評価は、10<sup>5</sup>年を超えるような長期の時間を考慮していることから、緩衝材材料についても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。核燃料サイクル開発機構(以下、「サイクル機構」という)は、平成 11 年 11 月に「第 2 次取りまとめ」報告書を国に提出し、高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性を示した(サイクル機構、1999)。「第 2 次取りまとめ」では、日本の幅広い地質環境条件を想定して実験データや既往研究の調査などに基づいて、ベントナイトの長期的な変質挙動、オーバーパックの腐食寿命について検討している。しかし、高 pH 環境での挙動、ニアフィールド環境条件の時間的な変化に伴う人工バリアの挙動など長期的な信頼性を向上させるうえでの課題がある。

そこで課題解決のために第 2 次取りまとめ以降の成果を取りまとめた技術資料のレビューと今後の研究課題の抽出、整理を行い、課題達成のための研究手法を提案することとした。

### 1. 2 調査方法

本調査研究では、(財)原子力安全研究協会内に、大学関係者等による「緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会(委員長 井上 厚行・千葉大学)」及び「オーバーパックの長期安定性に関する調査専門委員会(委員長 柴田 俊夫・福井工業大学)」を組織し、地層処分の安全評価上の緩衝材材料(ベントナイト)及びオーバーパック材料の長期安定性、長期耐食性に関する既往の研究成果と、安全評価上の考え方について、粘土科学及び金属の腐食科学の観点から長期安定性、長期耐食性に関する調査研究やレビューを実施した。

また、長期安定性評価のためにさらなる研究が必要とされるテーマのうち着手可能な研究について、各委員の協力のもと試験研究を実施した。

### 1. 3 報告書の構成

第 I 部では本調査のフレームワークにあたる背景情報、調査方法及び報告書の構成を述べている。

第 II 部には緩衝材の長期安定性に関する調査のうち、平成 14 年度から 3 年間にわたる調査の集大成として第 1 章に緩衝材の長期安定性評価における現状と今後の展開を取りまとめた。第 2 章にはサイクル機構が実施の試験研究成果と、そのレビュー結果を、第 3 章には緩衝材変質現象に関する知見についてまとめている。

第 III 部はオーバーパックの長期安定性に関する調査について、各委員による個別研究の成果を示している。最後に第 IV 部でまとめを示す。

### 1. 4 参考文献

サイクル機構：“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-総論レポート”、JNC TN1400 99-020 (1999)

サイクル機構：“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-分冊 1 わが国の地質環境”、JNC TN1400 99-021 (1999)

サイクル機構：“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-分冊 2 地層処分の工学技術”、JNC TN1400 99-022 (1999)

サイクル機構：“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-分冊 3 地層処分システムの安全評価”、JNC TN1400 99-023 (1999)

第 II 部 緩衝材の長期安定性に関する調査

2. 1 緩衝材の長期安定性評価における現状の取扱いと技術レビュー

2. 1. 1 緩衝材の長期安定性評価における現状の取扱い

2. 1. 1. 1 緩衝材の設計要件と設計仕様

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、オーバーパックにより高レベル放射性廃棄物を包含するガラス固化体を包み込み、地下環境から隔離する設計を採用している(サイクル機構、1999a;b)。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 2.1.1.1-1 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 2.1.1.1-1 放射性核種の隔離のための緩衝材の設計要件(サイクル機構、1999a)

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	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、核種移行及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

2.1.1.1-2 になると考えられている。

表 2.1.1.1-2 人工バリアが成立するための要件(サイクル機構、1999b)

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	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
		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	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
	ガラス固化体及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

上述の機能と設計要件を満足するよう、熱特性、水理特性及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サイクル機構の試験においては、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  $1.6\text{Mgm}^{-3}$  と設定している (図 2.1.1.1-1 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

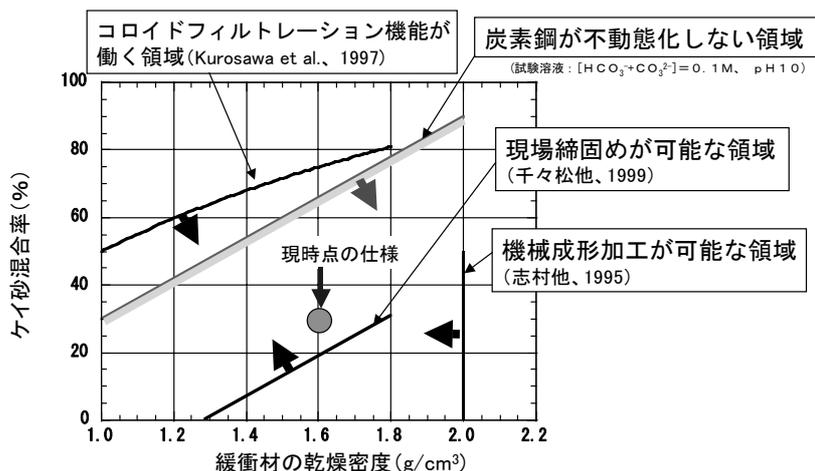


図 2.1.1.1-1 緩衝材の仕様設定 (サイクル機構、1999a, b)

2. 1. 1. 2 緩衝材の長期安定性評価方法

わが国において、近年取りまとめが行われた地層処分研究開発に関する報告書(サイクル機構、1999b;c;電中研、1999;サイクル機構・電事連、2000)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 2.1.1.2-1 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性が生じる。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にのみ有効である。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変質が進展していく程度を推定するための試験研究及び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ための試験研究を実施する必要が生じる。

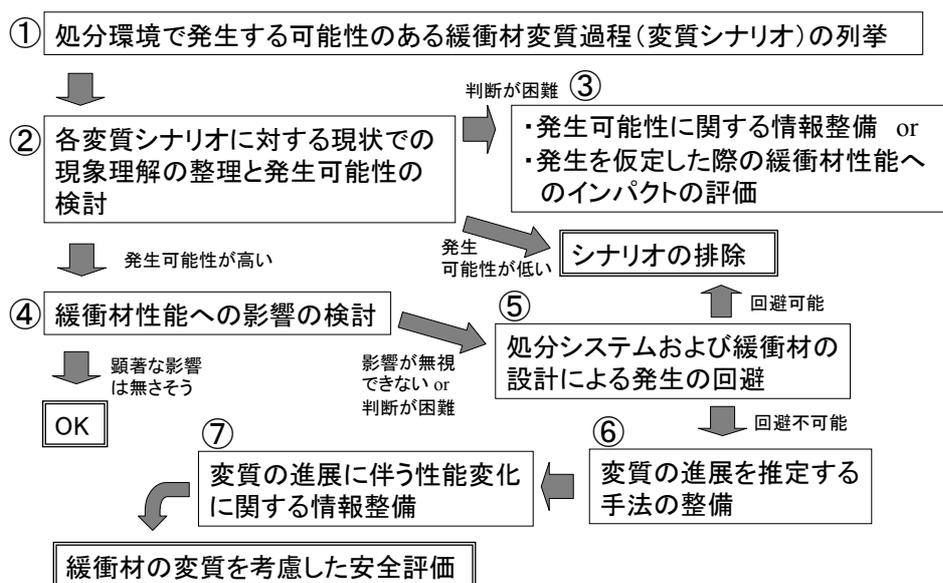


図 2.1.1.2-1 緩衝材の長期安定性評価の流れ

### 2. 1. 1. 3 緩衝材の変質過程（変質シナリオ）の現象理解

緩衝材の変質シナリオの現象理解について、各シナリオにおける現象の説明、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以下に整理する。

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、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。

これらシナリオは前提として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℃程度までを考えることとする。

以下に、想定するシナリオを述べる。

## (1) スメクタイトのイオン型の変化

### ①Ca型化

#### 1) 現象の解説及び発生要因

Ca型化とは、ベントナイト中のNa型スメクタイトがCa<sup>2+</sup>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現象である。Ca<sup>2+</sup>の供給源として、浸入する地下水中のCa<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>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<sup>-3</sup>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（前田他、1998；1998；三原他、1995；嶺他、1999）。しかしながら、Ca型ベントナイトは、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（三原他、1998）、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) 現象の解説及び発生要因

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Feイオンが供給され、ベントナイト中を拡散し、Fe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<sup>2+</sup>あるいはFe(OH)<sup>+</sup>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<sup>+</sup>から2価の陽イオンに置き換わるという点では、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。したがって、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る。

## ①イライト化

### 1) 現象の解説及び発生要因

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Kが固定されていることで、イオン交換性能及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%では不規則型混合層、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

イライトは核種の収着・拡散等のいくつかの面でスメクタイトと特性が異なるとの知見がある。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。拡散についてはイライト化した試料に対する信頼できる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及びより多量のバ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。

イライトの圧縮成型体に対するコロイドろ過特性についての試験結果は存在しない。変質生成物が混合物として取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れないと考えられる。

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。

透水性については乾燥密度 $1.2\text{Mgm}^{-3}$ 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 $10^{-12}\text{m s}^{-1}$ 程度であるのに対し、セリサイトが $10^{-10}\text{m s}^{-1}$ 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。

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。力学的に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

一パック沈下は起こりにくくなる) 可能性がある。

ガス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、透気が経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。

化学的緩衝性についても未変質の状態では、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) 現象の解説及び発生要因

スメクタイトの電荷量、分布の変化といった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、2.1.1.3 (3) ①項で議論する。

## ③クロライト化(Mg-Type)

### 1) 現象の解説及び発生要因

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層及び層間の両方にFe(II)からなる八面体層が形成されるためには、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、2.1.1.3 (2) ④及び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を行われていない。

④鉄サポナイト化・ノントロナイト化

1) 現象の解説及び発生要因

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)現象の解説及び発生要因

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ため、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・CSHゲル化

1)現象の解説及び発生要因

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

が室内試験及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(市毛他、1998;2002)。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CSHあるいはCAHが生成することが実験により認められている(久保他、1997)。

## 2) 発生による緩衝材性能への影響

ゼオライトについても、イライト同様、核種の収着等の以下のような特性の変化が予想されている。

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好か否かは不明である。CSH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、CSH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及びCSH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。

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 $2.0\text{Mg m}^{-3}$ 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。

力学的特性については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こりにくくなる)可能性がある。

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、透気が経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。

化学的緩衝性については未変質の状態では、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、スメクタイトの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) 現象の解説及び発生要因

スメクタイトのシートのエッジ部分に、 $\text{SiO}_2$ 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、Stripa 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 (Pusch, et al .1993a)。この試験では、 $100^\circ\text{C}$ 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、カオリナイト及び石英の喪失、硬石膏の生成及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  $1.65\text{Mgm}^{-3}$ ) を  $130^\circ\text{C}$ の鉄と接触させ、さらに Co-60 の  $\gamma$ 線 (試料表面での吸収線量率約  $4,000\text{Gy/h}$ ) を 1年間照射した試料においては、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、 $100^\circ\text{C}$ を超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、 $130^\circ\text{C}$ 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、95～115℃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(Pusch,et al.,1993b)。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℃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) 現象の解説及び発生要因

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（出光、1994）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（藤島他、2000）。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。

上述の通り、各変質シナリオを整理したが、次項以降に、温度影響、セメント影響、オーバーパック影響に分類して議論する。

## 2. 1. 1. 4 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(Burst,1969; Aoyagi and Kazama,1980)。ただし、地質温度計の議論は地質学的年代に係ることであり、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(Pusch,1983)や、村上鉱山の例(Kamei, et al.,1992)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、処分環境におけ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が計算された(石川他、1994)。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。その一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一つとして、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(Pusch,1993)。

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(Pusch and Karnland,1988)。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。

実験による事例としては、Stripa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(Pusch, et al.,1991)。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、フランスの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Stripa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ヶ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(Pusch, et al.,1993b)。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、適切ではない。

### (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、上述の知見の他に以下のものがある。

#### 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、25~250°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(Couture,1985)。

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。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が、詳細な評価が必要である。

#### ②温度履歴を受けたベントナイトの膨潤変形

小峯等は、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 $9.8\text{kPa}$ 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（小峯他、1997a）。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 $\text{Na}^+$ 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（小峯他、1997b）。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

上述のように、緩衝材温度が100°Cを超えることにより、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、この変化の可能性を避けるとすれば、保守的に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、この結論にしたがい、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どうかを検討する必要がある。なお、スイスNagraの性能評価報告書においては、内側最大温度を150°Cとし、緩衝材の1/3は100°Cを超える設計を採用している（Nagra,1994）。

## 2. 1. 1. 5 セメント影響

### (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)<sub>2</sub>の溶解度により規定されるpH12.5の溶液となる。初期の期間においては、溶液中のNa、Kが卓越するが、Ca(OH)<sub>2</sub>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の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(黒木他、1998)。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(久保他、1998)。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(市毛他、1998)。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及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、ヨルダンの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の長期健全性を前提とした評価が困難であることから、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された。

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. 1. 1. 6 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(三ッ井他、1996)及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の分析からも明らかとなっている(藤島他、2000)。処分環境におけるFe型化の程度を推定するためには、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)<sub>2</sub>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ために、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. 1. 2 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

2.1.1.1～2.1.1.6項で示した、第2次取りまとめ等の既存の性能評価報告書(サイクル機構、1999a ; b ; 電中研、1999 ; サイクル機構・電事連、2000)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り組み状況を考慮して、「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」及び「D. 情報共有する内容」に分類して整理を行った。整理した結果を表2.1.2-1に示す。

なお、表 2.1.2-1 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、2.1.2.1～2.1.2.4 項に述べる。

表 2.1.2-1 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 合意されている内容	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 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。</li> <li>・ 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。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 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。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 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。</li> <li>・ 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。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 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。</li> <li>・ 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、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。</li> </ul>
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"> <li>・ 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。</li> <li>・ 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)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 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"> <li>- 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。</li> <li>- 他の金属イオン (Na、K 等) の影響確認。</li> <li>- 微生物代謝生成物の影響評価。</li> </ul> </li> <li>・ 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。</li> <li>・ 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?)</li> <li>・ 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)。</li> <li>・ 高アルカリ環境のナチュラルアナログ研究の推進。</li> <li>・ 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。</li> <li>・ セメント溶脱水環境下での緩衝材の膨潤特性調査</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ Fe-サポナイト、パーチェリン、クロライトの生成についての検討。</li> <li>・ 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。</li> <li>・ 比較的湿度が高い条件での、鉄型化反応ならびにその特性評価。</li> <li>・ 析出反応物の輸送制限に基づく遅延効果。</li> <li>・ 鉄イオンが存在する環境下での緩衝材の膨潤特性調査。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 「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。</li> <li>・ 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<sup>+</sup>の拡散挙動検討。</li> <li>・ Ca<sup>2+</sup>の拡散フロントの特性等の検討。</li> <li>・ 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"> <li>－スメクタイト劣化データ取得。</li> <li>－輸送に関するデータ取得。</li> </ul> </li> <li>・ 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"> <li>－Ca<sup>2+</sup>の実効拡散係数取得。</li> <li>－Ca 型の透水係数の再実験。</li> <li>－Ca 型と Na 型の拡散係数の温度依存性。</li> </ul> </li> <li>・ 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。</li> <li>・ Fe 型化、Ca 型化、pH 変化、変質などの相乗効果の検討。</li> <li>・ 処分環境、問題設定をしながらの課題の抽出作業。</li> <li>・ 供試体レベルの研究の実施。</li> <li>・ 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。</li> </ul>
C 設計等の取扱いで検討		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 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。</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 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。</li> <li>・ 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。</li> </ul>
D 情報共有する内容	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 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。</li> <li>・ 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ると、混合層鉱物の生成温度は上昇する傾向にある。</li> <li>・ 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) 温度勾配及び 4) 反応機構によって変化する可能性がある。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 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。</li> <li>・ 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。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 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パ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。</li> <li>・ 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。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 「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。</li> <li>・ 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。</li> <li>・ 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。</li> </ul>

## 2. 1. 2. 1 温度影響—熱的変質に関する温度制限(100℃)の見直しと見解—

熱的変質に関する温度制限(100℃)の見直しと見解について、以下の指摘があった。

### (1) イライト化について

温度制限(100℃)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)等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℃から始まり、約100℃で規則型混合層構造を形成し、200℃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の事例について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。

そのため、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、前者を引用するケースが多いが、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.,2004)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℃、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℃)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、天然の事例から、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ケースが最

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（例えば、Velde and Vasseur,1992）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）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が、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るべきであり、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℃）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。

## (2) 膨潤性について

小峯他（1997a;b）が示した例にみられるように、100℃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。ただしそれは、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℃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℃に設定した時、緩衝材が 100℃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。

(3) 透水性について

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℃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. 1. 2. 2 セメント影響—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—

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について、以下のようない指摘があった。

(1) 実験取得データの扱いについて

本影響を検討するにあたっては、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。バッチ実験結果に基づく溶解速度の検討はされているが、バッチ実験では溶液組成の変化や二次鉱物生成の影響を評価することが難しいため、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。

(2) 試験試料について

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 V1 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。

### (3) 鉱物変化のシミュレーションについて

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）観察できるかどうかを確認する必要がある。

シミュレーションにあたり、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<sup>+</sup>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、再冠水期等）で検討しておく必要がある。同様に、Ca<sup>2+</sup>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。

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 pH12 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、そうだとで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推定される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。

### (4) シリカセメンテーションについて

シリカセメンテーションは起りにくいいため、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

一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。

#### (5) イライト化について

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。

#### (6) 溶解速度算出のための基礎データについて

高 pH 条件下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、久保他（1998）の報告を引用し、「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の程度であり、どの程度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(Bauer and Berger,1998)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）： $k = 7.5 \times 10^{-11} (\text{mol m}^{-2} \text{sec}^{-1})$ 、pH = 12.1： $k = 9.7 \times 10^{-11} (\text{mol m}^{-2} \text{sec}^{-1})$ 、pH = 12.6： $k = 1.2 \times 10^{-10} (\text{mol m}^{-2} \text{sec}^{-1})$ 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、あるいはそれをどの様に評価するのか、等の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 ( $80^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH} = 11.5$  :  $k_{(\text{smectite}1)} = 7.5 \times 10^{-11} (\text{mol m}^{-2} \text{sec}^{-1})$ 、 $k_{(\text{smectite}2)} = 1.3 \times 10^{-10} (\text{mol m}^{-2} \text{sec}^{-1})$ )。この結果において後者の溶解速度は、前者の  $\text{pH} = 12.6$  時の溶解速度に匹敵しており、「 $\text{pH} = 11.5$  であるため溶解速度が遅い」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  $\text{pH}$  条件下であっても溶液中の  $\text{Na}$ 、あるいは  $\text{K}$  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、Dove and Elston, 1992)。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  $\text{Ca}^{2+}$  の影響が強いと考えられるため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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 (久保他、1998) も含めて検討する必要がある。

さらに、鉱物の溶解実験において注意しなければならないこととして、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  $\text{pH}11$  として取り扱う妥当性について、どの程度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  $\text{Ca}^{2+}$  に富む高  $\text{pH}$  溶液 (例えば、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液) を用いたスメクタイトの溶解実験の実施及び他の金属イオン ( $\text{Na}$ 、 $\text{K}$  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

## (7) ゼオライト化について

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℃程度になるということであれば(電力中央研究所・電気事業連合会,1999)、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、二次鉱物生成の例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℃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す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℃での変質実験の例を挙げているが（サイクル機構・電気事業連合、2000）、これは参考にはなるが、むしろ 50～140℃付近の実験例を確認・整理すべきではないか。なお、この 200℃の実験において、「Ca(OH)<sub>2</sub> 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、久保他（1998）では、「Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液において pH11 以上であれば 100℃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・玉髄成分を含有しているため、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<sup>2+</sup>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℃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<sup>2+</sup>に富む溶液との変質実験例

## 2. 1. 2. 3 オーバーパック影響－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－

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について、以下のような指摘があった。

### (1) 発生時期について

オーバーパック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Na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。

### (2) Fe-サポナイト、バーチェリン、クロライトの生成について

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、その時の温度はどの程度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くである。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。したがって、温度制限の変更の可能性との関係で、スメクタイトのクロライト化も再検討する必要がある。

### (3) Fe型化について

また、スメクタイトのFe型化について、以下の点に留意する必要がある。

- ・Fe型化の解析に、Fe(OH)<sub>2</sub>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ないか。

- ・ 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及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となるのか）、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がある。
- ・ 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。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ようである。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。

#### (4) セメンテーションについて

オーバーパックの腐食生成物による変質について、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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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であろう。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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> も同様にすぐに沈殿すると考えられる。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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と考えられる。また、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や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だろう。

## 2. 1. 2. 4 変質挙動全般に対する見解

変質挙動全般について以下の通り指摘があった。

### (1) 期待される緩衝材性能について

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。

### (2) 設計への反映について

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。

### (3) 供試体試験について

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られる。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。

#### (4) 層状粘土鉱物への変化について

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。

#### (5) Ca 型ベントナイトについて

現在まで、Ca<sup>2+</sup>の実効拡散係数が得られていない。既存のデータで Ca 型の透水係数が 1 桁以上ばらついているが、再実験で値を特定できると良い。

Ca 型と Na 型の拡散係数は、乾燥密度 1.6 Mgm<sup>-3</sup> 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疑問である。また、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、拡散係数及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が課題である。

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は有効であろう。ブロック中の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Fe イオン、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup> (H<sup>+</sup>) の輸送に関するデータも把握する必要があるだろう。

この他、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るかもしれない。

全体を通して、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、それで十分であるか疑問が残る。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かもしれない。

#### (6) 反応モデルについて

将来的な指摘となるが、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。

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。

#### (7) 微生物影響について

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条件での実験例はあり、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つて、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 CO<sub>2</sub> 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、CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> を代謝して CH<sub>4</sub> を生成するメタン菌と、CH<sub>4</sub> を SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の還元剤として利

用して、CO<sub>2</sub> 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。

## 2. 1. 3 性能評価上の影響度合いの検討及び研究項目の決定

### 2. 1. 3. 1 はじめに

2.1.2 節で示された一覧表（表 2.1.2-1）の“不足している内容と指摘（今後実施すべき）内容・項目”において提示された事項（以下、「表 2.1.2-1 指摘事項」とする）に対し、それらが発現した場合の影響度合いの観点から、優先順位を決定する手続きを行う。

優先順位の決定は、本来、緩衝材の基本的な要件が低下した場合の処分場への影響を整理し、その大きさに応じて優先順位を決定するべきであるが、今回は緩衝材の基本的な要件であるオーバーパックスの保護<sup>1</sup>、放射性核種の移行抑制<sup>2</sup>のうち、後者を対象とした核種移行解析結果から得られた影響の大きさから、優先順位を決定することとした。

### 2. 1. 3. 2 核種移行解析内容

放射性核種の移行抑制の観点から、定量的な検討に基づく優先度を把握するために、人工バリア中での核種移行解析コードである MESHNOTE(Wakasugi, et al.,1999)を用い、研究及び総括すべき項目の妥当性、追加で扱うべき内容の有無、それらの優先順位を確認することとした。

表 2.1.2-1 指摘事項を柴田他(2004)が示している緩衝材の長期安定性に関わる評価に照らし合わせた結果、“熱的変質に関する温度制限(100℃)の見直しと見解”（以下、「温度影響」とする）における記載内容に対しては、イライト化及びシリカセメンテーションを想定した解析モデルで、“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”（以下、「セメント影響」とする）に対しては、スメクタイト溶解を想定したモデルで、“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”（以下、「オーバーパックス影響」とする）に対しては、スメクタイトの Fe 型化、スメクタイト自身の変質を想定した解析モデルで、各々対応できると考えた。表 2.1.2-1 の個々の指摘事項の検討のために実施した解析モデルを表 2.1.3.2-1 に示す。

なお、表 2.1.2-1 指摘事項は、現時点で発生が確認されているもの、もしくは知見が乏しく発生可能性が否定できないものであるため、発生することを前提とし、その発生可能性の程度に基づく優先順位付けへの考慮は行っていない。

表 2.1.2-1 指摘事項に対応する個々の核種移行解析（これを解析ケースと称す）は、

注1 オーバーパックスの保護の観点からは、廃棄体の発熱を周辺岩盤に逃がす機能、オーバーパックスを保持する機能、岩盤などの変動を緩衝する機能があげられる。

注2 放射性核種の移行抑制の観点からは、核種の溶解の抑制、地下水の移動の抑制、溶解した核種の収着及びコロイドの移動の防止、地下水の化学的環境の改善があげられる。

現状の知見から上記該当条件下でどのように変質するかを想定し、想定に合わせたパラメータ（溶解度、分配係数、拡散係数）を変質層に設定することで行われる。得られた核種移行解析結果はリファレンスケースとの比較や実施したケース同士の比較により行われる。

なお、オーバーパック影響によるスメクタイトの層間イオンの Fe 型化については、既に地球化学物質移行連成解析コードである TRACE を用いた解析が報告されている（柴田・陶山、2003）ため、解析は実施せずその概要をまとめた上で、また、同影響によるスメクタイト自身の変質については、非膨張性のクロライトやバーチェリンの評価をイライト化のモデルと同様の見解とした上で、解析は実施せず考察にもとづき優先順位付けを行った。

MESHNOTE は、拡散場での核種の物質移行計算を行うコードであり、必須入力内容については、文献調査及び地球化学モデル計算を行い値の設定を行う必要があるが、今回は第2次取りまとめのリファレンスケースで用いた FRHP 間隙水条件、緩衝材条件を基本とした。具体的な核種移行パラメータの設定については、以下、2.1.3.3、2.1.3.4 節で温度影響、セメント影響についての解析手順において示す。

表 2.1.3.2-1 指摘事項に対して実施する核種移行解析モデル

表 2.1.2-1 指摘事項	必要と考えられる解析モデル
<ul style="list-style-type: none"> <li>制限温度 100℃を超えるのであれば、その温度条件で物理特性試験<sup>1</sup>・化学特性試験が必要</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>シリカセメンテーション</li> <li>イライト化</li> <li>シリカセメンテーション・イライト化複合影響</li> <li>コロイドフィルトレーション機能喪失</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>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</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>イライト化</li> <li>コロイドフィルトレーション機能喪失</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>精度の良いスメクタイトの溶解速度データの取得</li> <li>計算で得られた鉱物変化が実際に（圧縮成形体で）観察できるかどうかの確認</li> <li>スメクタイトのゼオライト化の確認試験</li> <li>高アルカリ環境のナチュラルアナログ研究の推進</li> <li>セメント溶脱水環境下での緩衝材の膨潤特性調査</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>スメクタイト溶解</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>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</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>スメクタイト自身の変質（イライト化と同様の解析条件）</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Fe 型モンモリロナイト特性と Ca 型の特性試験、処分環境における Fe 濃度、Fe(II)の実効拡散係数の妥当性確認</li> <li>比較的温度が高い条件での Fe 型化反応並びにその特性評価</li> <li>析出反応物の輸送制限に基づく遅延効果</li> <li>鉄イオンが存在する環境下での緩衝材の膨潤特性調査</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>層間イオンの置換</li> </ul>

注1：コロイドろ過試験を含む

## 2. 1. 3. 3 温度影響の解析手順

### (1) 解析シナリオ

100℃を超える処分環境下では、イライト化、シリカセメンテーションが懸念される。これらの影響のうちイライト化に対しては、スメクタイト成分の 50%以上がイライトに変換した規則型混合層が生ずる場合に、性能評価上顕著な影響が生じる可能性が考えられており、反応速度式に基づく評価から、規則型混合層が生成するには少なくとも数千年～1 万年程度が見積もられること、また、ナチュラルアナログ研究から 200 万年にわたり温度影響を受けたケースでイライト化が見られないことから、イライト化の発生可能性は低いとしている（柴田他、2004）。

その他の影響として考えられるシリカセメンテーションとは、遊離したシリカが、スメクタイトのエッジ部分に石英、クリストバライト、アモルファスシリカ等のシリカ鉱物として沈殿し（Pusch,1987）、その結果スメクタイトの層間を固定する現象である。シリカセメンテーションは、シリカの溶解度の温度依存性が大きいことから（Iler,1979）、緩衝材領域での温度勾配が大きい場合、緩衝材中のシリカの溶解沈殿反応に伴い生ずると考えられる。例えば、高温蒸気に曝された場合の緩衝材の透水性増加に関わる現象が、Couture（1985）や Oscarson, et al.(1988)の試験で確認されている。また、小峯（1997a）によれば 110℃以上の温度履歴を受けたベントナイトを初期乾燥密度  $1.1\sim 2.2\text{ gm}^{-3}$  に圧縮し、鉛直圧 9.8 KPa で膨潤試験を行ったところ、膨潤性の低下が認められたことが報じられている。

これらの知見と表 2.1.2-1 指摘事項から、イライト化する場合（緩衝材温度が 100℃を超える条件に曝される箇所）、シリカセメンテーションが進展する場合（100℃を超える条件／100℃を超えない条件）及びそれらが複合して起こる場合の 3 種類の解析を行うこととした。

さらに、イライト化やセメンテーションによりコロイドフィルトレーション機能の喪失も考えられる。そのような条件では、既存の核種の溶解度、分配係数、拡散係数が利用できないため、健全な緩衝材領域まで（変質領域—健全な緩衝材領域の境界まで）をガラス固化体領域と設定した解析を 4 種類目として行うこととした。

以下に、リファレンスケースの条件設定から変更される解析のイメージを図 2.1.3.3-1 に示す。

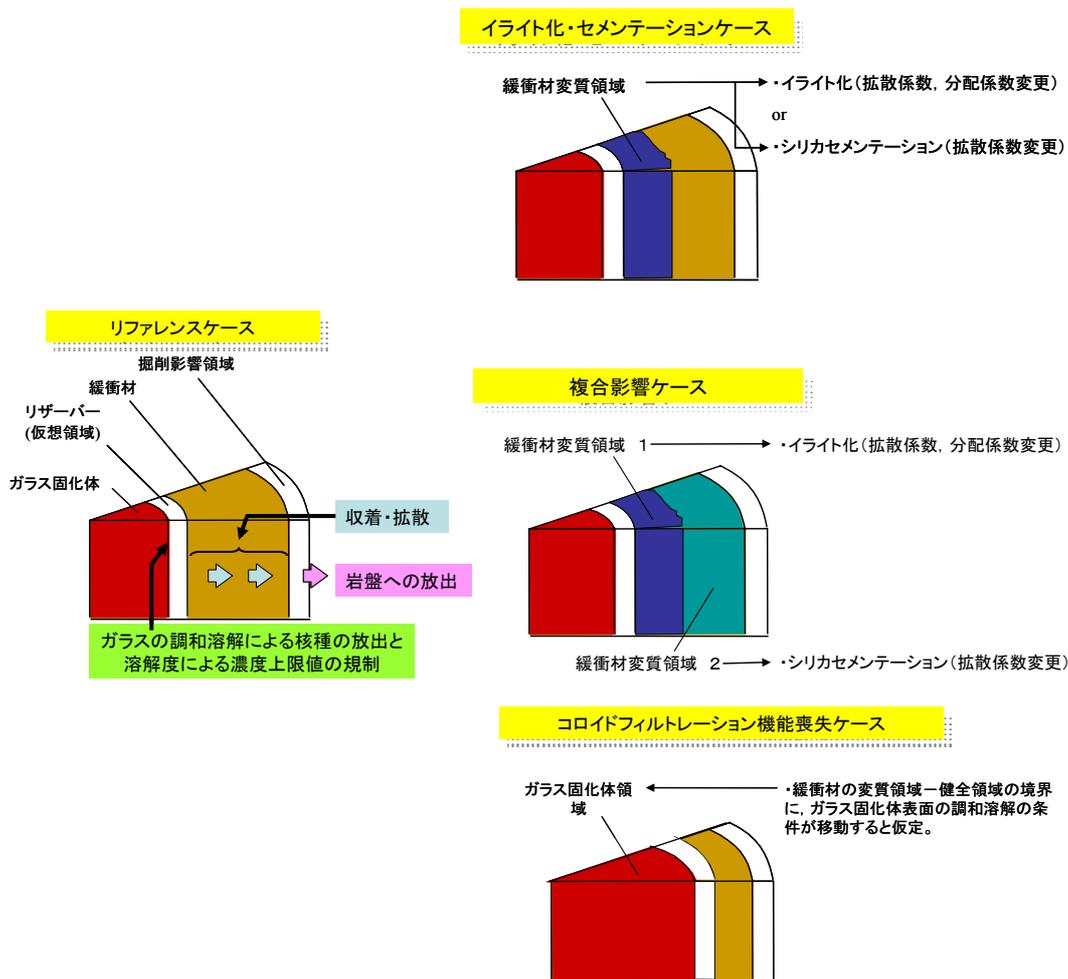


図 2.1.3.3-1 リファレンスケースの条件設定から変更される解析のイメージ

(2) 条件設定・解析ケース

イライト化で起こる緩衝材の物理的特性の変化として、①層間距離の減少に伴う実効間隙（外部間隙）率の増加が考えられる。また、それに伴う屈曲度や形状因子の変化（間隙構造の変化）による②拡散挙動の変化や透水性の増加が考えられる。また、化学的性質の変化として③表面錯体反応特性の変化や陽イオン交換容量の減少が考えられる。さらに変質による間隙水水質の変化に伴う④核種の溶解度及びガラスの溶解速度の変化が考えられる。解析では、①については、解析コードが層間と実効間隙の和に対してその値を設定しているため、その変化は小さいとして考慮せず、②については、拡散場が担保されると想定し、拡散係数の設定を変更することで、③については、分配係数の設定を変更することで、④については、スメクタイトのイライト化

に伴う液相性の変化及び温度依存性が考えられるが、ガラス固化体や緩衝材からのシリカの溶出を考慮すると、液組成の変化は少ないと考え、第2次取りまとめリファレンスケースのベントナイト間隙水から導出された値を用いることとした。⑤の温度依存性はオーバーパック破損後ではその影響は小さいとし、第2次取りまとめのリファレンスケースの値を設定した。セメンテーションについては、スメクタイト自身の変質は起こらない想定のため、①のみを考慮することとした。

1) 核種非収着ケース（イライト化ケース）

解析の条件設定②については、イライトに対するトリチウムの拡散試験が東(1993)により報告されている。しかし、CsやSeの設定で必要となるCs<sup>+</sup>や陰イオンの拡散係数が得られなかったため、ここでは、保守的に自由水中の水の自己拡散係数の値に空隙率を乗じた値を全核種に対して採用することとした。

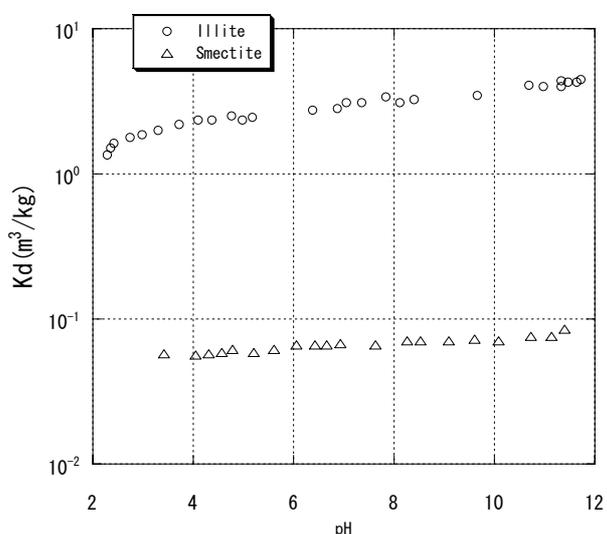


図 2.1.3.3-2 1M NaCl 環境での Cs の Kd 値

③については、スメクタイト量の減少による陽イオン交換サイトの低下が考えられるが、例えば Cs のバッチ試験結果によると（図 2.1.3.3-2 : Gorgeon(1994)一部抜粋）、より高い分配係数値が得られている。ところで、圧縮ベントナイト中の分配係数は拡散実験から得られる拡散係数から導出されるが（Sato,1998）、拡散試験に基づく知見が現時点では得られなかったため、保守的に非収着性とした。

上記の条件をイライト化変質部位に適用し解析を実施するが、実際にイライト化変質が起こった場合と比較し、極端に収着性能が低下した設定であるため、上記の条件を核種非収着条件と、またその解析ケースを核種非収着ケースと呼ぶ。

解析ケースについては、100℃以上の環境に曝される緩衝材領域を 40%及び 80%とし、実際のスメクタイトのイライト化は長期にわたって起こる変質現象であるが、その領域全てが 1,000 年後の時点で既にイライト化しており、以降変質の進展は無

いものと想定し、各々の解析ケースを核種非収着ケース1及びケース2とした（表2.1.3.3-1参照）。

なお、スイスにおける安全評価報告書では、100℃を超える内側領域の半分に保守的に自由水の拡散係数値を用い、分配係数を変更していない条件で評価を行っているが、その影響はほとんど見られないとしている（NAGRA,2002）。

表 2.1.3.3-1 緩衝材の熱による影響解析（条件設定及び解析ケース）

条件設定

<ul style="list-style-type: none"> <li>・核種非収着ケース(イライト化ケース) イライト化による収着・膨潤性能低下影響考慮 仮定：1000年時点で70cmの最大8割が変質 →Kd: 収着しないと仮定する →Dp: 自由水中の拡散係数</li> <li>・シリカセメンテーションケース セメンテーションによる膨潤性能低下影響考慮 仮定：1000年時点で最大緩衝材全体が変質 →Kd: ベントナイトの分配係数 →Dp: 自由水中の拡散係数</li> <li>・コロイドフィルトレーションケース 膨潤性能低下によるコロイドフィルトレーション機能喪失影響考慮 仮定：1000年時点で70cmの8割が変質 →変質箇所までガラス固化体があると設定</li> </ul>
---

解析ケース

	ケース1	ケース2	ケース3
核種非収着ケース	40%	80%	
シリカセメンテーションケース	40 %	80%	100%
複合影響ケース (核種非収着(a)・シリカセメンテーション(b))	(a):40% (b):100%	(a) :80% (b) :100%	
コロイドフィルトレーション機能喪失ケース	80%		

2) シリカセメンテーションケース

解析の条件設定②については、膨潤性能の低下による自己シール性の低下に起因する拡散係数の増加を考慮することが妥当であると考えられる。よってここでは、拡散係数は保守的に1) 核種非収着ケースと同様の値を与えることとした。

解析ケースについては、100℃以上の環境に曝される緩衝材領域の大きさは 1)

核種非収着ケースと同様とし、上記の条件設定をシリカセメンテーション部位に対して用いる。表 2.1.3.3-1 に示すように、緩衝材内側領域 40%を変質部位とした解析をシリカセメンテーションケース 1、80%のものをケース 2 とした。また、シリカの溶解度の温度依存性を考慮し、温度勾配の大きい埋設後初期に緩衝材全体がセメンテーションを起こす場合の解析をケース 3（緩衝材全領域を変質部位としたもの）とした。

### 3) 複合影響ケース

2)で述べたように、シリカの溶解度の温度依存性を考慮し、シリカセメンテーションがイライト化より広範囲の領域で変質すると想定した。表 2.1.3.3-1 に示すように、イライト変質部位及びセメンテーション部位を各々緩衝材内側領域の 40%及び残りの緩衝材外側領域に割り当てた解析を複合影響ケース 1 とし、内側領域の 80%及び残りの領域に割り当てた解析をケース 2 とした。

### 4) コロイドフィルトレーション機能喪失ケース

コロイドろ過効果に及ぼす影響については、健全な緩衝材、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び高 pH 条件で変質させた緩衝材について金コロイド（コロイド径：1.5 nm）を用いた移行試験が行われており、高 pH 条件で変質した緩衝材に対して、その機能の喪失が確認されている（黒澤他、2002）。イライトやセメンテーションした試料に対する試験は実施されていないが、スメクタイト層間の膨潤性能低下に起因したコロイドろ過機能の低下も考えられる。よって、ここでは、変質した領域全てがコロイドろ過機能を喪失したと仮定し、健全な緩衝材領域が残っている核種非収着（イライト化）ケース 2 で設定した変質領域と同様の範囲に対して実施（表 2.1.3.3-1）し、これらの結果を核種非収着ケース 2 と比較を行う。なお、全ての緩衝材領域においてコロイドろ過効果が喪失した場合、評価上の取り扱いが行えないため、解析は実施していない。

## 2. 1. 3. 4 セメント影響の解析手順

### (1) 解析シナリオ

地下水と接触した高アルカリセメント浸出液による緩衝材の変質は、既往の知見に

より起こることが示されている(例えば、市毛他、2002)。また、その影響は、pH11以上の条件で起こるという見解 (Bradbury and Baeyens, 1997) もある。しかしながら、建設工事で通常用いられる普通ポルトランドセメントの浸出液は、その初期のセメントに含まれる可溶性陽イオンである Na、K 浸出時に pH13.5 程度、可溶性塩溶脱後は、セメント主成分である消石灰の溶解度に支配された pH12.5 程度を長期にわたって示す (Atkinson,1985)。したがって、セメント影響を評価するに当たっては、これらの浸出液条件下での緩衝材の溶解速度データを整備し、長期健全性を評価する必要がある。また、緩衝材が溶解後生成する二次鉱物を同定し、その分配係数や拡散係数を取得し、正確な評価が行われる必要がある。しかしながら、現時点では、圧縮ベントナイトに対する溶解速度データが得られておらず、二次鉱物についても様々な実験結果は得られているが、試験溶液(間隙水組成)に依存し、専門家のコンセンサスを得られるまでには至っていない。

セメント影響による変質を議論するに当たり、縦置き方式と横置き方式について、そのジオメトリの違いにより、議論を分けて行う必要がある。横置き方式は、緩衝材と支保工とが直接接触する単純なジオメトリである。しかし、縦置き方式は、軟岩系においても、支保工と直接接触しない(岩盤と接する)複雑なジオメトリである。したがって、緩衝材のセメント劣化の程度については、横置き方式のジオメトリに対してその影響を計算により求めることとした。なお、計算は、保守的に支保工中のセメント全量が緩衝材のスメクタイトの溶解に寄与するマスバランス計算ケースと、その寄与に時間依存性のモデルを組み込んだ速度論想定ケースを行うこととした。

以下に、リファレンスケースの条件設定から変更される解析のイメージを図 2.1.3.4-1 に示す。

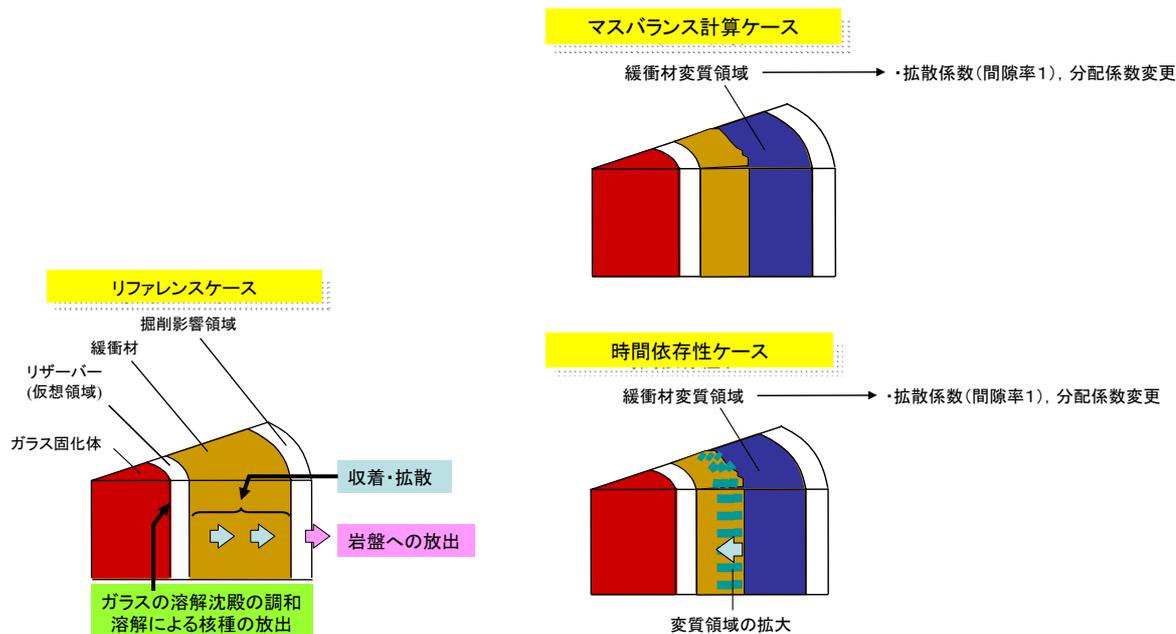


図 2. 1. 3. 4-1 リファレンスケースの条件設定から変更される解析のイメージ

(2) 条件設定・解析ケース

セメント影響で起こる緩衝材の性能変化については、溶解によるスメクタイト量の減少に伴う①スメクタイト層間の膨潤性能の喪失、②陽イオン交換容量の低下、及び間隙率の変化に伴う③透水性の変化が考えられる。また、化学的性質の変化として④表面錯体反応特性の変化や陽イオン交換容量の減少が考えられる。さらに地下水組成の変化及びスメクタイト溶解による間隙水水質の変化に伴う⑤核種の溶解度及びガラスの溶解速度の変化が考えられる。

解析の条件設定では、①及び②については、二次鉱物の熱力学的な安定性の観点から、長期にわたる性能を、現時点で二次鉱物を用いて評価することは難しい。したがって、ここでは、保守的に溶解後二次鉱物は生成せず、間隙が増加するとした。間隙率の増加は、③透水係数の増加につながり、動水勾配に依存するものの移流場が形成される可能性がある。しかしながら、用いた計算コードは拡散場のみを扱うため、ここでは、変質箇所は自由水のみで満たされる条件（間隙率を1）とし、かつ自由水の拡散係数を採用することで性能評価への影響度合いに反映することとした。

④については、セメント系二次鉱物の一つである C-S-H に対する Se 及び Sr のバッチ収着試験が杉山・藤田(1998)により実施されているが、拡散試験により取得された知見など、系統立てた研究が進んでいないため、核種の分配係数について非収着性

とすることで性能評価への影響度合いに反映することとした。

⑤の溶解度については、Gaucher, et al. (2004)が採用したセメント浸出液をスメクタイトの溶解沈殿反応及びイオン交換反応を考慮した PHREEQC を用いた熱力学平衡計算から導出後、リファレンスケースと比較しより溶解度の大きい値を採用することとした（表 2.1.3.4-1 参照）。

ガラスの溶解速度については、今回は考慮していない。

表 2.1.3.4-1 セメント影響の解析で用いた溶解度

(リファレンスケースの設定及び計算結果<sup>3</sup>考慮後の溶解度設定結果を備考に記載)

元素	溶解度 (mol/dm <sup>3</sup> )	備考
Ac	2.0E-7	Amをアナログ元素としており、溶解度はpH及び炭酸濃度に依存すると記載されている。FRHP リファレンスケース 2.0E-7、Cement Calc. Case 2.398E-10であるため、保守側の値である リファレンスケースの値 2.0E-7を採用する。
Am	2.0E-7	溶解度はpH及び炭酸濃度に依存し、溶解度制限固相は、JNC-TDBで過飽和となっている Am(OH) <sub>3</sub> (cr)の値を用いて導出した。溶解度はpH及び炭酸濃度に依存する。FRHP リファレンスケース2.0E-7、Cement Calc. Case 2.398E-10であるため、保守側の値であるリファレンスケースの値 2.0E-7を採用する。
Cm	2.0E-7	Amをアナログ元素としており、溶解度はpH及び炭酸濃度に依存する。FRHP リファレンスケース2.0E-7、Cement Calc. Case 2.398E-10であるため、保守側の値であるリファレンスケースの値 2.0E-7を採用する。
Nb	1.703E-4	溶解度制限固相は、リファレンスケースでも値いられているNb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> を用いている。溶解度はpHに依存すると記載されている。FRHP リファレンスケース 1.0E-4、Cement Calc. Case 1.703E-4であるため、より溶解度の高い計算結果を採用する。
Np	2.0E-8	溶解度制限固相は、リファレンスケースで用いられているNpO <sub>2</sub> (am)を用いている。溶解度はHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> に依存すると記載されている。FRHP リファレンスケース2.0E-8、Cement Calc. Case 3.221E-9であるため、保守側の値である リファレンスケースの値 2.0E-8を採用する。
Pa	2.0E-8	溶解度制限固相は、リファレンスケースで用いられているNb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> を用いている。溶解度は pHに依存しないと記載されている。FRHP リファレンスケース2.0E-8、Cement Calc. Case 1.092E-8であるため、保守側の値であるリファレンスケースの値 2.0E-8を採用する。
Pb	2.060E-4	溶解度制限固相は、リファレンスケースで用いられているPbCO <sub>3</sub> (cr)を用いている (JNC-TDBでは、PbCO <sub>3</sub> (s)と記載されている)。溶解度は基本的にpHに依存しないと記載されている。FRHP リファレンスケース 2.0E-6、Cement Calc. Case. 2.060E-4であるため、より溶解度の高い計算結果を採用する。
Pd	1.0E-9	溶解度制限固相は、リファレンスケースで用いられているPd(cr)を用いている。FRHP Rリファレンスケース 1.0E-9であるため、保守側の値である Referenceケースの値 1.0E-9を採用する。
Pu	3.0E-8	溶解度制限固相は、リファレンスケースで用いられているPuO <sub>2</sub> (am)を用いている。溶解度はHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> やIII価ではさらにpH、Eh、HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> に依存すると記載されている。FRHP リファレンスケース2.0E-8、Cement Calc. Case 9.959E-11であるため、保守側の値であるリファレンスケースの値 3.0E-8を採用する。

注3 セメント影響の解析で用いる溶解度参考値は Gaucher 等(2004)のセメント浸出液組成 (pH12.5) 及びケイ砂混合ベントナイトを入力条件とした地球化学計算コード (PHREEQC) のバッチ計算から導出した。計算には JNC-TDB (Yui, et al.,1999) を利用した。

バッチ計算では、間隙水組成は緩衝材設置 1,000 年後を想定しており、第 2 次取りまとめと同様に、緩衝材中に存在している可溶性塩については拡散により溶脱したと仮定した。なお、解析後の間隙水 pH(pH10.8)は弱アルカリ性溶液であり、リファレンスケースの間隙水組成と比較し、大きな変化ではないと考え、溶解度制限固相の情報は、第 2 次取りまとめで設定と同じものを採用した。ベントナイトの表面錯体反応は今回の計算では考慮していない。

元素	溶解度 (mol/dm <sup>3</sup> )	備考
Ra	1.0E-12	溶解度制限固相は、リファレンスケースで用いられているRaCO <sub>3</sub> 、RaSO <sub>4</sub> を用いている。リファレンスケースでは、Caとの共沈モデルにより、試験で得られる溶解度と天然環境での溶解度の差について論じ、天然で得られている最も高い濃度を割り当てている。よって、FRHP リファレンスケース1.0E-12、Cement Calc. Case. 8.802E-4であるが、ここでは、モデルで表現されていない共沈現象が起こると想定し、リファレンスケースの値 1.0E-12を採用する。
Se	3.0E-9	溶解度制限固相は、リファレンスケースでFeSe <sub>2</sub> (cr)を用いているが、今回の解析では、鉄及び鉄イオンを含まない解析を行っている。溶解度は基本的にpH、Eh、Fe(II)濃度に依存すると記載されている。FRHP リファレンスケース3.0E-9、Cement Calc. Case 3.515E-012であるため、保守側の値であるリファレンスケースの値 3.0E-9を採用する。
Sm	2.0E-7	Amをアナログ元素としており、溶解度はpH及び炭酸濃度に依存すると記載されている。FRHP リファレンスケース2.0E-7、Cement Calc. Case 2.398E-10であるため、保守側の値である リファレンスケースの値 2.0E-7を採用する。
Sn	1.072E-004	溶解度制限固相の記載は無いが、リファレンスケースでは4価が支配的であると記載されている。溶解度はpHに依存すると記載されている。FRHP リファレンスケース5.0E-6、Cement Calc. Case 1.072E-4であるため、より溶解度の高い計算結果を採用する。
Tc	4.0E-8	溶解度制限固相の記載は無いが、リファレンスケースでは4価が支配的であると記載されている。溶解度はpHに依存しないと記載されている。FRHP リファレンスケース4.0E-8、Cement Calc. Case 2.019E-008であるため、保守側の値である リファレンスケースの値4.0E-8を採用する。
Th	5.0E-6	溶解度制限固相は、リファレンスケースで用いられているThO <sub>2</sub> (am)を用いている。溶解度は炭酸濃度が高い条件において、炭酸濃度依存性があると記載されている。FRHP リファレンスケース5.0E-6、Cement Calc. Case1.046E-8であるため、保守側の値である リファレンスケースの値 5.0E-6を採用する。
U	8.0E-9	リファレンスケースでは、還元環境下において、ウランは4価となると想定し、4価の熱力学データのみを用い、溶解度制限固相をUO <sub>2</sub> (am)と設定した解析結果から溶解度を設定している。今回の計算では熱力学データの変更は行っていないため、U (VI) が溶液中で支配的となり、解析結果がFRHPリファレンスケース 8.0E-9、Cement Calc. Case 4.513E-6といったように、大きく異なっている。よってリファレンスの値を採用することとした。
Zr	1.0E-6	溶解度制限固相は、リファレンスケースで用いられているThO <sub>2</sub> (am)を用いている。FRHP リファレンスケース1.0E-6、Cement Calc. Case 7.776E-8であるため、保守側の値であるリファレンスケースの値を1.0E-6採用する。

#### 1) マスバランス計算ケース

解析ケースについては、以下の杉田他(2003) が実施したマスバランス計算に倣った緩衝材変質領域をもとに設定する。

モンモリロナイトの溶解反応式 (図 2.1.3.4-2) 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、及び Ca(OH)<sub>2</sub>) 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 1 mol を溶解させるのに必要な OH<sup>-</sup>イオンモル量は 5.01 mol、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<sup>-</sup>モル数 = Na<sup>+</sup>のモル数 + K<sup>+</sup>のモル数 + 2 × Ca<sup>2+</sup>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<sup>-3</sup> 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)  $1\text{m}^3$  あたりのモンモリロナイトモル量は、約  $1,500\text{mol}$  となる。

- コンクリート  $1\text{m}^3$  あたりのセメント量を  $300\text{kg}$  と仮定すると、コンクリート中の Na モル量は約  $30\text{mol}$ 、K モル量は約  $30\text{mol}$ 、Ca モル量は約  $3,400\text{mol}$  となる。コンクリート  $1\text{m}^3$  あたりの  $\text{OH}^-$  モル量は、約  $6,860\text{mol}$  となる。
- モンモリロナイト  $1\text{mol}$  を溶解させるのに必要な  $\text{OH}^-$  モル量は  $5.01\text{mol}$  であるから、 $1\text{m}^3$  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  $7,500\text{mol}$  の  $\text{OH}^-$  モル量が必要。
- したがって、ベントナイト  $1\text{m}^3$  を溶解させるのに必要なコンクリート量は約  $1.1\text{m}^3 (=7,500\text{mol}/6,860\text{mol})$  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、普通コンクリートの支保厚さ  $10\text{cm}$  (軟岩系横置き方式リファレンスケースの厚さ) の場合、緩衝材の約 20% ( $70\text{cm}$  厚さの緩衝材中の外側約  $10\text{cm}$  のスメクタイト) が溶解する結果となった (図 2.1.3.4-3 参照)。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。本計算での仮定は、現実的ではないが、ここでは緩衝材外側領域  $10\text{cm}$  を変質領域とした。

なお、縦置き方式については、(1)の解析シナリオで述べたようにジオメトリが複雑なため、セメント影響の寄与の評価についての議論が必要となる。ここでは、軟岩系縦置き方式のリファレンスケースの支保工厚さ  $50\text{cm}$  を横置き方式のジオメトリに当てはめ (全領域が変質領域となる条件)、解析を行うこととした。

スメクタイトの高アルカリ条件での溶解速度について研究が進められているが、ここではその領域全てが  $1,000$  年後の時点で既にセメントにより溶解しており、以降変質の進展は無いものと想定する。

これら上記の入力条件をセメント変質部位に対して用いる。図 2.1.3.4-4 に示すように、緩衝材外側領域 10%が変質した解析をマスバランス計算ケース 1、緩衝材全領域が変質した解析をケース 2 とした。

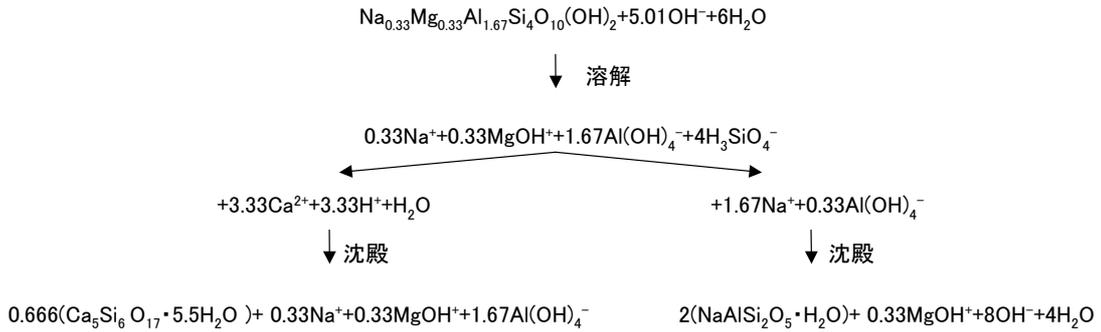
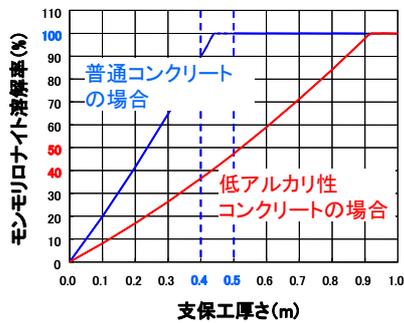
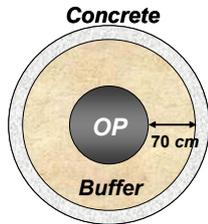


図 2. 1. 3. 4-2 スメクタイト（モンモリロナイト）の溶解反応式

ベントナイトとコンクリート支保の断面面積比が1.1になるとベントナイト中のスメクタイトが全量溶解すると仮定



普通コンクリートの場合

→支保工の厚さが40～50cmで、ベントナイト中のスメクタイトが全量溶解

低アルカリ性コンクリートの場合

→普通セメント(OPC)の量が120kg/cm<sup>3</sup>と普通コンクリートの半分以下。スメクタイトの溶解率も普通コンクリートの場合に比べて、半分程度。

図 2. 1. 3. 4-3 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

高アルカリ影響による間隙水水质の変化※1に伴う核種の溶解度の変化を考慮

緩衝材間隙水水质の変更(pH10.8)に伴う核種の溶解度を計算※1。第2次取りまとめより、溶解度が高い場合、値を変更。  
溶解度を変更した核種  
Nb 1.0e-4 → 1.7e-4  
Pb 2.0e-6 → 2.0e-4  
Sn 5.0e-6 → 1.1e-4

※1: Gaucherら(2004)  
溶解・沈殿反応寄与鉱物の選定  
モンモリロナイト, カルセドニ, カルサイト, アナルサイト, ブルーサイト, CSH  
寄与しない鉱物: 長石, 石英, ドロマイト

※1: 地球化学計算(PHREEQC)を用いて導出, 付録2参照

条件設定

- ・アルカリ変質による収着・膨潤性能低下影響考慮
- Kd: 収着しないと仮定する
- Dp: 水の自己の拡散係数 (間隙率考慮しない: ε = 1)
- 溶解度: 溶解制限固相一部変更
- ガラス溶解速度: 変更無し
- ★1000年時点で一部変質, もしくは全て変質 (時間変化なし)
- ★1000年時点で一部変質, 以降時間を追って変質領域が拡大し, 全て変質 (時間変化あり)

解析ケース

マスバランス計算		時間依存性ケース
ケース1	ケース2	
外側 約10%	100%	1000年時点で外側約45% 約5300年後に100%

図 2. 1. 3. 4-4 セメントによる影響解析 (リファレンスケースの間隙水組成条件設定が変更される箇所、条件設定及び解析ケース)

## 2) 時間依存性ケース

解析ケースについては、以下、Gaucher 等 (2004) が実施した拡散条件でのスメクタイトの変質領域進展モデル解析結果の緩衝材変質速度に基づき設定する。高 pH 環境下でのスメクタイト溶解モデルについては、現在、専門家の経験により想定された二次鉱物及び液固比の高いスメクタイトのバッチ溶解試験にもとづく溶解速度式を用いた解析が実施されている (Savage, et al.,2002)。しかしながら、間隙率の変化を考慮できる解析コード (PRECIP(Noy,1998)) を用いた Savage 等 (2002) の解析では、ある期間経過後間隙が閉塞し、解析は終了している。Gaucher 等 (2004) は、間隙率変化を考慮しない一次元拡散モデルを用いた結果を報告しており、別途体積の増加を求めた長期の解析結果を提示している。なお、これらの解析のコンクリート側境界条件はともに一定である。(Savage 等(2002)は、境界条件をパラメータとしており、Gaucher は、Ca 濃度の高い pH12.5 の溶液である。)

本解析では Gaucher ら (2004) の報告が、熱力学平衡モデルを用いていること及び 10 万年までの長期評価を行っていることの 2 点から、この評価結果を参考に時間依存性の概略解析を行うこととした。Gaucher 等 (2004) は、変質進展位置を 5%以上のモンモリロナイトの変質箇所と定義し、時間及び拡散係数をパラメータとした表 2.1.3.4-2 の解析結果 (PHREEQC transformation extension) を示している。

表 2.1.3.4-2 PHREEQC から導出された変質進展位置

D(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Time(years)	PHREEQC transformation extension (m)	Recalculated transformation extension (m)
10 <sup>-11</sup>	10,000	0.15	0.18
10 <sup>-11</sup>	100,000	0.59	0.55
10 <sup>-10</sup>	10,000	0.40	0.55
10 <sup>-10</sup>	100,000	1.40	1.75
10 <sup>-9</sup>	10,000	1.50	1.75
10 <sup>-9</sup>	100,000	5.75	5.55

さらに、変質進展位置は拡散係数と時間の積の平方根に比例するとし、以下の (2.1.3.4-1) 式 (回帰式) を提示している。

$$\text{Extent of the mineralogical transformation} = A \sqrt{t \times D} \quad (2.1.3.4-1)$$

ここで、A はフィッティングにより求まる係数、D は拡散係数値、t は変質時間

である（文献での A の値は 555 である）。これから、Recalculated transformation extension(m)が導出された。

上記の解析条件は MX-80 (Smectite 75wt%) であるが、第 2 次取りまとめのリファレンスケースはスメクタイト量が約半分 (35wt%) であることから、変質速度を×2 と想定した。また、変質フロント (Transformation extention 値) は、Ca 型化を含めた結果を示しており、Ca 型化ベントナイトを変質として考慮せず、10% 程度のスメクタイトの減少量を許容する場合、文献のグラフから読み取ったところ半分以下の距離であるため、×1/2 と想定した。したがって、A の比例係数を変更せず、(2.1.3.4-1) 式を用いて 1,000~100,000 年後のリファレンスケース換算の Ca 型化を含めた変質フロントまでの距離 L とその到達時間をベントナイト中の実効拡散係数  $3.0 \times 10^{-10} [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$  を用いて導出した。1,000~100,000 年後の計算結果を表 2.1.3.4-3 に示す。

表 2.1.3.4-3 本ケースの変質進展位置

D(m <sup>2</sup> /s)	Time(years)	Recalculated transformation extension (m)
$3 \times 10^{-10}$	1,000	0.304
$3 \times 10^{-10}$	5,303	0.700
$3 \times 10^{-10}$	10,000	0.961
$3 \times 10^{-10}$	100,000	3.040

ただし、支保工厚さ 10cm の場合、マスバランス計算ケースと同様の条件となるため、ここでは支保工厚さ 50cm に対して解析ケースを設定した。したがって、表 2.1.3.4-3 の結果に基づき、1,000 年時点で既に約 30cm 変質し、約 5,300 年後に全て変質するとした。この解析を時間依存性ケースとした。

## 2. 1. 3. 5 結果及び考察

### (1) 温度影響

#### 1) 核種非収着ケース (イライト化ケース)

イライト化については、緩衝材領域の内側 40%もしくはその 80%が変質すると想定した解析を実施した。その結果、リファレンスケースと比較し、変質領域が大きいほどフラックスの増加時期が早まる傾向が見られた (図 2.1.3.5-1 (Se、Cs、Tc 等))。しかし、そのフラックスのピークが最大となる時期、ピーク高さ及び支

配化学種 (Se から Cs) に変化はなかった。

よって、イライト化 (すなわち、拡散係数の極端な増加及び分配係数の極端な低下条件) については、その 8 割が変質した場合においても、性能評価上の影響は小さい。

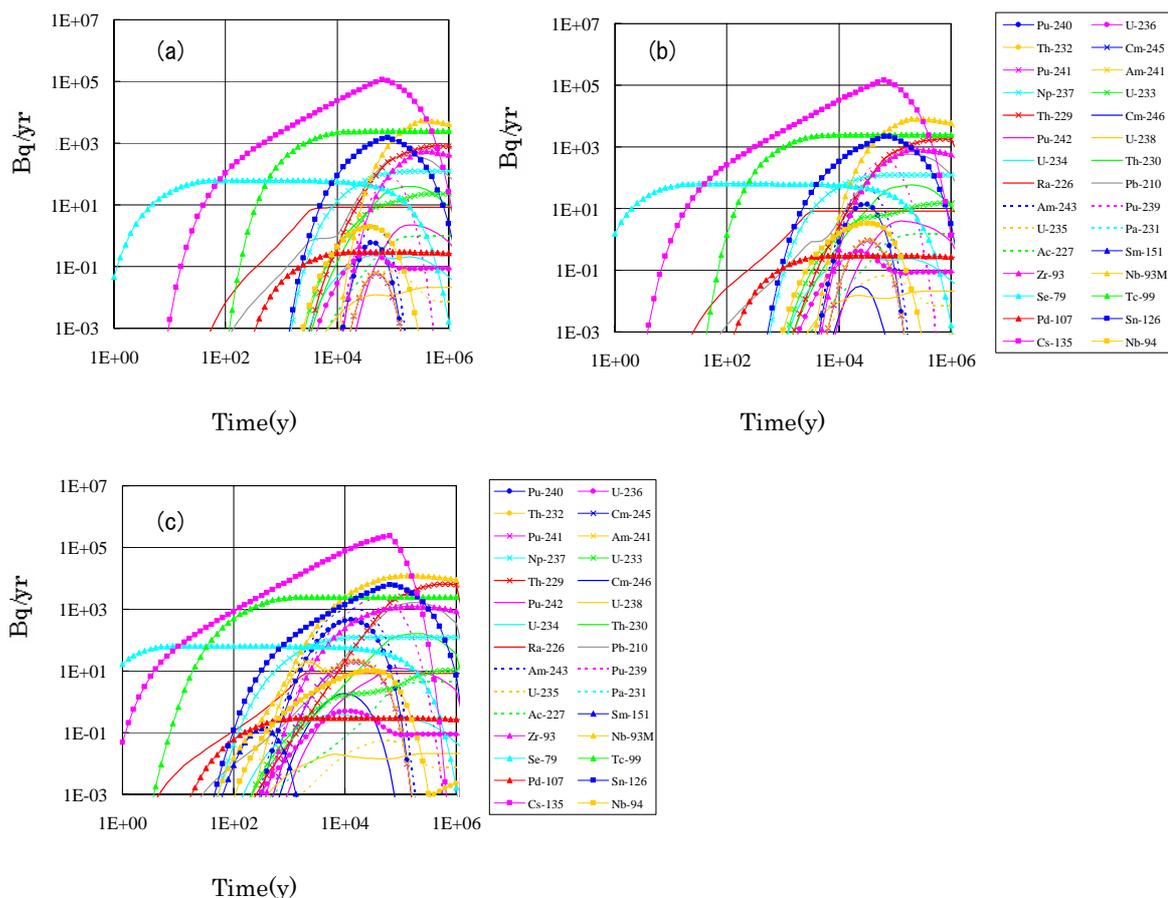


図 2.1.3.5-1 リファレンスケースと核種非収着ケースとの比較

(a) リファレンスケース、(b) 核種非収着ケース 1 (緩衝材領域の内側 40%イライト化)、  
(c) 核種非収着ケース 2 (緩衝材領域の内側 80%イライト化)

## 2) セメンテーションケース

セメンテーションについても、核種非収着ケースと同様に緩衝材領域の内側 40%もしくはその 80%変質した場合に加え、全領域が変質した場合の解析を実施した。その結果、リファレンスケースと比較し、核種非収着ケースと同条件の解析結果については、同様の傾向が見られたが、収着影響を考慮しているため、収着性の陽イオンである Cs についてはより影響は小さい結果となった (図 2.1.3.5-2(a)~(c))。

また、全領域が変質した結果（図 2.1.3.5-2(d)）についても、イライト化 80%の結果より、フラックスの増加時期が早まる傾向は小さいものとなっていた（すなわち、分配係数の極端な低下影響が、拡散係数の極端な増加影響より性能評価への影響が大きいという結果となった。）。

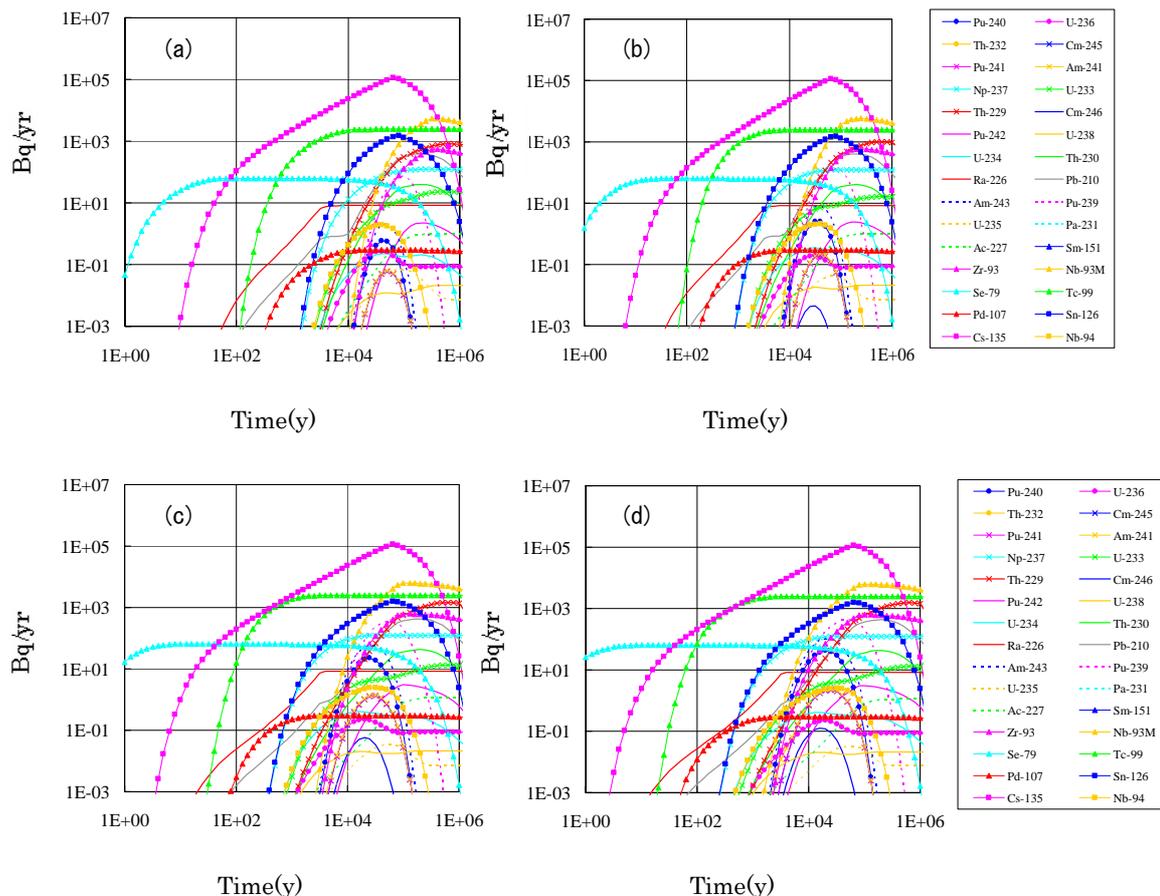


図 2.1.3.5-2 リファレンスケースとセメンテーションケースとの比較

- (a) リファレンスケース、(b)セメンテーションケース 1（緩衝材領域の内側 40%セメンテーション）(c)セメンテーションケース 2（緩衝材領域の内側 80%セメンテーション）、(d)セメンテーションケース 3（緩衝材領域全領域のセメンテーション）

### 3) 複合影響ケース

複合影響は、イライト化（緩衝材内側領域 40%及び 80%）とセメンテーションがともに起こり、セメンテーションは緩衝材全領域にわたる解析条件で実施した。その結果、核種非収着ケースと比較した場合、オーバーパック破損後の初期に約 1桁高いフラックスとなったが、最大放出率やその他の経時変化の違いは見られなか

った (図 2.1.3.5-3)。よって、イライト化 (すなわち、分配係数の極端な低下) が全領域にわたって起こらない場合、その影響は小さいことが解析結果より示された。

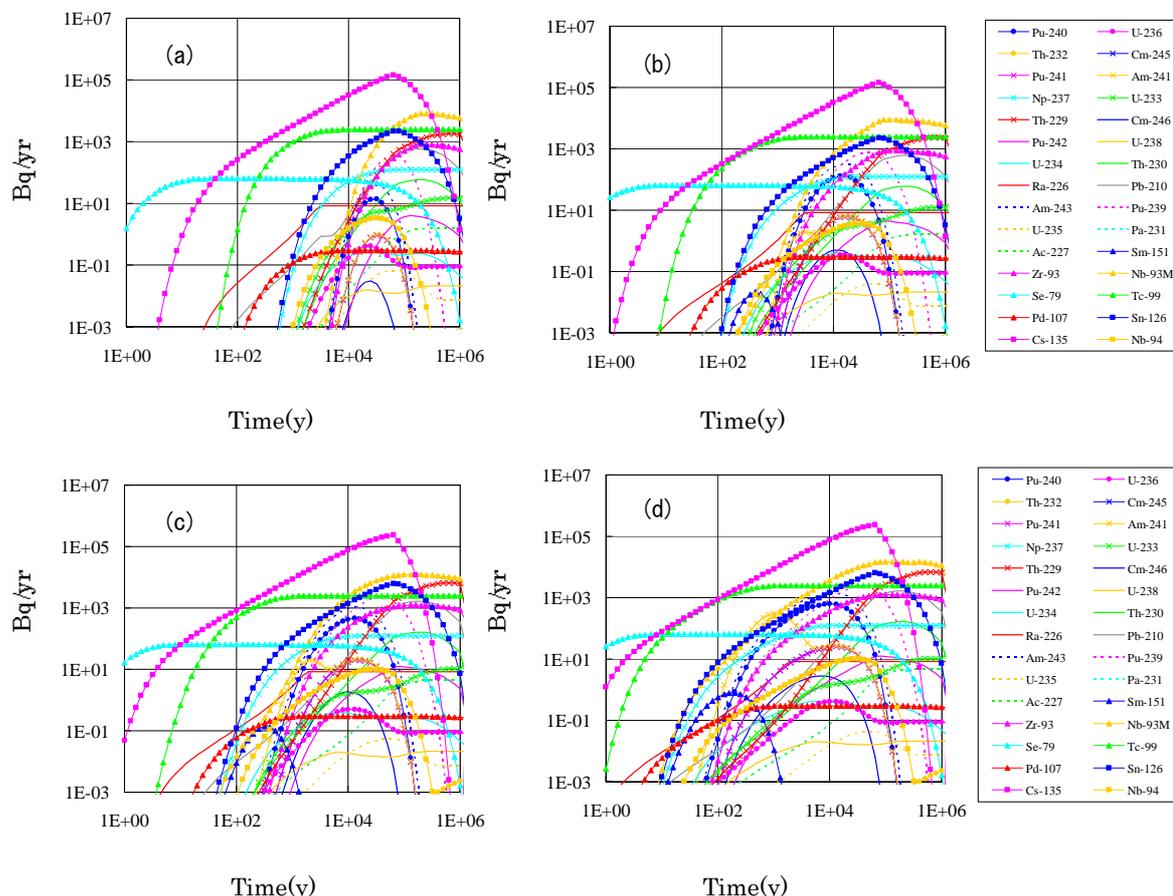


図 2.1.3.5-3 核種非収着ケースと複合影響ケースとの比較

(a) 核種非収着ケース 1 (緩衝材領域の内側 40%イライト化)、(b) 複合影響ケース 1 (緩衝材内側領域 40%のイライト化、全領域のセメンテーション)、  
 (c) 核種非収着ケース 2 (緩衝材領域の内側 80%イライト化)、(d) 複合影響ケース 2 (緩衝材内側領域 80%のイライト化、全領域のセメンテーション)

#### 4) コロイドフィルトレーション機能喪失ケース

イライト化もしくはセメンテーションが起こり、スメクタイトの膨潤性能が低下することに伴うコロイドろ過機能の一部 (緩衝材内側領域 80%) 喪失を考慮した解析を実施した。その結果、コロイドろ過機能の有無にかかわらず、フラックスのピークが最大となる時期、ピーク高さ及び支配化学種による変化はほとんど見られなかった (図 2.1.3.5-4)。

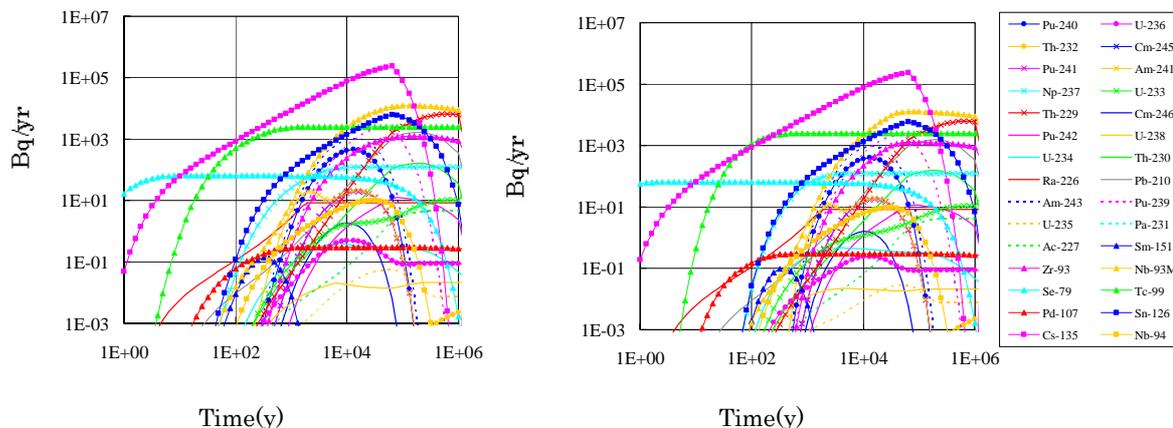


図 2.1.3.5-4 核種非収着ケースとコロイドフィルトレーションケースとの比較

(a) 核種非収着ケース 2 (緩衝材領域の内側 80%イライト化)、(b) コロイドフィルトレーションケース (緩衝材内側領域 80%のコロイドろ過機能喪失)

(2) セメント影響

1) マスバランス計算

マスバランス計算では、緩衝材外側領域の 10% (距離換算) が変質する場合と、全領域が変質する場合の 2 つのケースについて実施した。その結果、一部の緩衝材が変質した条件では、その核種放出フラックスの傾向は、リファレンスケースとほとんど変わらなかった (図 2.1.3.5-5(a),(b))。よって、核種移行評価上一部の変質であれば影響はほとんど無いことがわかった。

しかしながら、緩衝材の全量が変質するケースでは、ベントナイトの収着性を期待しないため、支配核種が Se や Cs から、初期の数千年までは Am-241、数千年以降は Nb-93m に変わった。また、最大放出率も、短期から、これまでのケースの最大放出フラックスである 1E+5 より約一桁高い値を示し、長期では、これまでのケースの約 2 桁高い値を示した。しかしながら、その最大ピークの時期に大きな変化は見られなかった。しかし、以降の減少傾向も小さく、長期にわたって高い放出フラックスを伴うことがわかった (図 2.1.3.5-5(c),(d))。

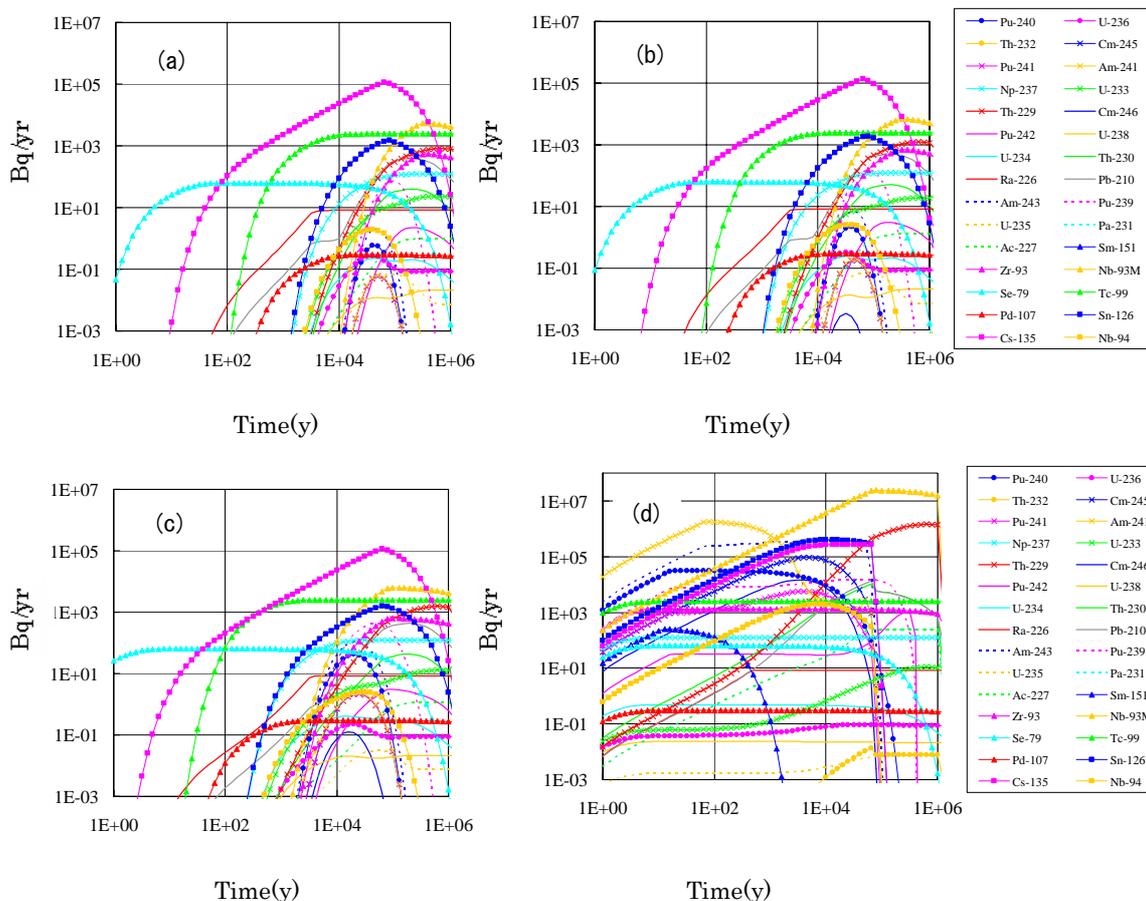


図 2.1.3.5-5 リファレンスケースとセメンテーションケース及び

マスバランス計算ケースの比較

(a) リファレンスケース、(b) マスバランス計算ケース 1 (緩衝材外側領域の 10%のスメクタイト溶解)、(c) セメンテーションケース 3 (緩衝材全領域のセメンテーション)、(d) マスバランス計算ケース 2 (緩衝材全領域のスメクタイト溶解)

2) 時間依存性ケース

時間依存性ケースでは、緩衝材が全て変質する約 5,300 年後 (計算コードのアウトプットは、オーバーパック破損後からの年数を標記するため、グラフ上では約 4,300 年後) までは、イライト化 40%や 80%の計算結果に似た傾向を示したが、全てが変質した後は、Nb-93m が支配化学種となり、セメンテーションケース 3 と比較し、約 2 桁大きい値となった。数万年の後、アクチニド元素である Th が次いで大きいフラックスを示した (図 2.1.3.5-6)。

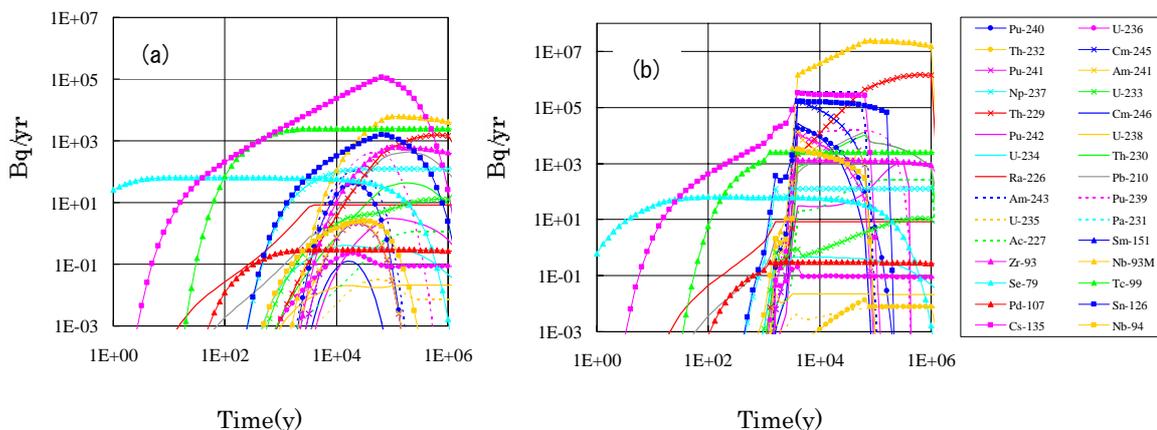


図 2.1.3.5-6 セメンテーションケースと時間依存性計算ケースとの比較

(a)セメンテーションケース3 (緩衝材全領域のセメンテーション)、(b)時間依存性計算ケース (5,160 年後、緩衝材全領域アルカリ変質)

(3) オーバーパック影響

オーバーパックの影響は、層間イオンの変化とスメクタイトの変質について検討する必要がある。層間イオンの変化については、オーバーパックの腐食により溶解する Fe 量と拡散による希釈効果に基づく輸送計算を JNC 地球化学反応及び輸送計算のカップリングコードである TRACE を用いて実施している。そこでは、腐食速度の低下により Fe 供給量が制限され、その結果層間陽イオンの Fe が支配的にならないという結果が得られている (柴田・陶山、2003)。また、Fe 型化は、他の 2 価イオンの傾向と同様であろうと推定されている。したがって、Fe 型化については、一部は起こるが支配的な層間陽イオンにはならないため、スメクタイトに対する影響は小さいものと考えられる。

緩衝材の化学的性質については、その知見が限られているため、さらなる情報の収集、海外の Fe 変質試験に関する追試や、処分場を想定した還元雰囲気での試験を行い、実際にスメクタイト自身の変質が起こるかどうかを確認する必要がある。この点については、定量的なデータが得られていないため、今回は、イライト化と同等の影響として評価した。

これら上述の考察に基づく条件設定及び解析ケースを、表 2.1.3.5-1 に示す。

表 2.1.3.5-1 緩衝材のオーバーパック腐食生成物による影響

(条件設定及び解析ケース)

条件設定

<ul style="list-style-type: none"> <li>・イオン型の変化(鉄型化) →モデルパラメータの変化無し</li> <li>・変質による収着・膨潤性能低下影響考慮 仮定: 1000年時点で70cmの最大8割が変質 →Kd: 収着しないと仮定する →Dp: 自由水中の拡散係数</li> </ul>
---

解析ケース

	Case-1	Case-2
鉄型化 <sup>※1</sup>	—	—
スメクタイト変質 <sup>※2</sup>	40 %	80%

※1: 柴田・陶山(2003)の予察解析結果を評価に用いるため、解析は実施しない。

※2: イライト化と同様の入力条件となるため、解析は実施しない。

(4) 核種移行計算結果に基づいた優先順位の高い研究項目

2.1.3.5 項(1)～(3) から、緩衝材領域のスメクタイト全てが他の鉱物に変質した場合、核種の収着の寄与が得られなくなる仮定のため、初期フラックスかつ最大フラックスが大きくなるという結果が得られた。しかしながら、その一部が残存し、Kdが一定の領域では(すなわち、緩衝材厚さが薄く、収着サイトの低下による分配係数の低下が起こる場合を除いて)、大きな変化は見られなかった。

各パラメータについては、以下の結論が得られた。

①De (実効拡散係数) の極端な増加

緩衝材が全て変質した場合、(拡散場、核種の収着性能が維持される条件において) 核種の放出フラックスの傾向は核種により異なるが、全体の最大ピーク位置はほとんど変化しない。

→性能評価上の問題はほとんどない。

②Kd（分配係数）の極端な低下

a) 緩衝材が全ては変質せず、一部が初期の緩衝材性能を維持している場合、核種の放出フラックスは、最大でも数倍である。

→評価上の問題はほとんどない。

b) 緩衝材全てが変質した場合、核種のフラックスは2桁以上上昇する。

→評価上影響が大きくなる。

③コロイドフィルトレーション機能の喪失

a) 緩衝材が全ては変質せず、一部が初期の緩衝材性能を維持している場合、核種の放出フラックスは、最大でも数倍である。

→評価上の問題はほとんどない。

b) 緩衝材領域全ての変質に加え、コロイドフィルトレーション機能の喪失を考慮した場合、評価の前提としている緩衝材に対する安全機能が喪失されることによる濃度上限の規制ができなくなる。

→核種のフラックスはさらに上昇する（前提としている処分概念の破綻）。

これらの結果から、緩衝材が全ての領域で変質する可能性が否定できない事象に対する確認、もしくは想定される場合で、設計による回避が不可能な事象に対する緩衝材への変質進展の確認が最も優先順位の高い研究項目となる。

この観点から、表 2.1.2-1 指摘事項に対し解析から導かれた見解・課題に基づく評価を実施し、優先順位付けを行った。

1) 温度影響

温度制限については、一定の厚さの緩衝材が長期にわたって健全である場合、性能評価上の影響はほとんど無く、セメンテーションが万一全領域で起こった場合であっても、核種の収着性能・コロイドろ過機能が低下しない場合、評価上の影響は顕著に現れない。したがって、イライト化が起こる制限温度が明らかになれば、例えセメンテーションが同時に起こった場合でも、速度論を考慮せずとも保守的に緩衝材の健全性を示すことができる。現状 100℃以下ではイライト化が起こらないという評価のもとでは、緩衝材領域のうち外側 20%程度の領域が 100℃以下であれば、

影響はほとんどないと考えられる。

しかしながら、コロイドフィルトレーション機能が緩衝材全領域で喪失するかどう  
うかについては検討を継続する必要がある。

よって、研究に対する優先順位付け（表 2.1.3.5-2）を行うと、次の通りである。

表 2.1.3.5-2 温度影響における研究の優先順位

順位	表 2.1.2-1 指摘事項	解析から導かれた見解・課題に基づく評価
①	制限温度 100℃を超えるのであれば、その温度条件で物理特性試験 <sup>1</sup> ・化学特性試験が必要である。	一部の領域が 100℃を超えること（緩衝材の一部の領域の機能喪失）の影響は小さいと考えられる <sup>2</sup> 。 しかしながら、緩衝材全領域が 100℃を超えなくとも比較的高温になり、温度勾配が大きくなることによる緩衝材全領域のセメンテーションの懸念 <sup>1</sup> を確認する必要がある。
②	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	イライト化については、長期の評価が行われているため、数十万年にわたり、緩衝材は健全領域を確保し得ることが示されており、一部の領域が 100℃を超え、緩衝材の 80%が均質に変質した場合においても、その影響は小さい。

注 1：コロイドろ過試験を含む

注 2：あくまでも緩衝材変質のみの観点での議論であり、オーバーパック腐食等に対する影響は考慮していない。

## 2) セメント影響

アルカリ変質については、その変質が確認されているため、その変質速度や、適切な二次鉱物の選定を行い、評価が実施されることが望ましい。しかし、変質鉱物についてベントナイトと同様に、様々な物理特性、化学特性を取得し評価することは、膨大な試験が必要であり、ほぼ不可能である。解析においては、マスバランス計算と拡散律速に基づく評価結果を示したが、全領域が変質しない場合、その影響はほとんど無いため、一部のベントナイトが健全である場合、性能評価への影響は小さい。しかし、支保工等に多量のセメントが用いられる場合、スメクタイト全てが変質する影響を検討する必要がある。また、低アルカリセメントを用いる場合には、より低い pH 環境で、長期にわたって緩衝材が変質しないことを証明する必要があり、最も重要度は高くなるが、ここではより影響が大きい普通セメントについて考察する。よって、低アルカリセメントの設定根拠については重要度の順位には含まれない。

この観点で、研究の優先順位付け（表 2.1.3.5-3）を行うと、次の通りである。

表 2.1.3.5-3 セメント影響における研究の優先順位

順位	表 2.1.2-2 指摘事項	解析から導かれた見解・課題に基づく評価
①	精度の良いスメクタイトの溶解速度データの取得	高アルカリによる変質は生起することが認められている。生成条件や速度に関する情報のさらなる充足とともに、生成領域の進展を推定することが必要である。
②	計算で得られた鉱物変化が実際に（圧縮成形体で）観察できるかどうかの確認。 高アルカリ環境のナチュラルアナログ研究の推進 スメクタイトのゼオライト化の確認試験	進展の確認のために重要。
③	セメント溶脱水環境下での緩衝材の膨潤特性調査	設計合理化の観点から補足する研究である。

## 3) オーバーパック影響

イオン型の Fe 型への変化については、沈殿を考慮しない場合、ある程度 Fe 型化は進むが、Fe 型が支配的にならないという解析結果が得られている（柴田・陶山、2003）。その解析条件として、還元環境下での鉄の腐食速度を用いている。よって、腐食速度が遅いという評価が変わらない限り、検討は不要と考えられる。しかし、拡散係数は、水の自己拡散係数の値を用いているため、圧縮ベントナイト中の鉄の拡散係数は確認のため取得する必要がある。また、Fe 型化と Ca 型化の特性が同じであるという根拠は、同じ 2 価であるということ以外乏しいため確認を行う必要はある。

スメクタイトの非膨張性粘土鉱物への変質については、その影響の程度が明示できないが、一般的にイライト化と同様に、高温環境で見られるため、イライト化と同様の評価結果とした。しかしながら、100℃以下の条件でバーチェリンへの変質が確認されたという報告もあるため、100℃以下の条件での変質試験を実施し、その存在の確認が必要である。

よって、研究の優先順位付け（表 2.1.3.5-4）を行うと、次の通りである。

表 2.1.3.5-4 オーバーパック影響における研究の優先順位

順位	表 2.1.2-1 の指摘事項	解析から導かれた見解・課題に基づく評価
①	Fe-サポナイト、パーチェリン、クロライトの生成についての検討	生成に関する条件、速度に関する情報が不足しており、現時点で緩衝材の全領域が変質する可能性を否定できない。可能性の確認後、変質が起こる場合、イライト化のように、評価が可能となる変質条件を解明する必要がある。
②	鉄型モンモリロナイト特性と Ca 型の特性試験、処分環境における Fe 濃度、Fe(II)の実効拡散係数の妥当性確認	Fe 型化は現在想定されている処分環境条件で起こることが、確認されている。しかし、Fe 型化の特性が得られておらず、その影響の程度が Ca 型化と同程度かどうかを確認しておくことは重要であるため。
③	比較的温度が高い条件での Fe 型化反応並びにその特性評価、鉄イオンが存在する環境下での緩衝材の膨潤特性調査	②において影響の程度が確認された場合の一パラメータである。
④	析出反応物の輸送制限に基づく遅延効果	①や②の成果を設計合理化の観点から補足する研究である。

### 2. 1. 3. 6 おわりに

解析結果から新たな視点として、「緩衝材全領域が変質しないことを確認する」、もしくは「全領域が変質しても良いという判断のためには、その①コロイドろ過機能及び②核種の収着性能を確認する」検討の重要性が見いだされた。

これらを満足するためには、以下の観点に基づいた研究が必要である。

- ①変質の可能性があり、現状不明なものについては、処分場で想定される環境条件での変質可能性及び変質生成物の確認を行う。
- ②変質が確認されているものについては、処分場の評価期間において、全領域が変質しないことを評価し得る変質進展度合いの評価手法を確立する。もしくは、変質による緩衝材性能への影響把握を行う。

## 2. 1. 4 個別の試験研究成果について

前項において、緩衝材の基本的な要件の一つである放射性核種の移行抑制を対象とした核種移行解析結果から得られた影響の大きさから、研究項目の優先順位を求めた。その結果、次の2つの項目が挙げられた。

- (1)変質の可能性があり、現状不明なものについては、処分場で想定される環境条件での変質可能性及び変質生成物の確認を行う。
- (2)変質が確認されているものについては、処分場の評価期間において、全領域が変質しないことを評価し得る変質進展度合いの評価手法を確立する。もしくは、変質による緩衝材性能への影響把握を行う。

上述の2つの項目を念頭に下記の通り個別研究を実施することとした。

- ①温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性変化のメカニズム解明：小峯委員
- ②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：佐藤委員
- ③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：桑原委員
- ④緩衝材の Fe 型化に関する基礎的研究：小崎委員
- ⑤微生物起源有機分子に対するスメクタイトの安定性：河野委員

これらの研究項目は、委員各位の専門に基づき実施した。①については(1)の観点から現象理解を進めると共に、処分場の設計温度、緩衝材仕様等へ反映するための基礎情報とする。②③については(2)の観点から高 pH での緩衝材変質の進展予測を行うための基礎情報として整備する。④についても(2)の観点から Fe 型化変質の進展予想及び Fe 型化試料の緩衝材性能に関するものである。⑤については(1)に関連して処分場として想定される環境として微生物の影響に着目し、その変質に与える影響(変質可能性)の検討を行うものである。

## 2. 1. 4. 1 温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性の実験的調査とメカニズムの解明

### (1) はじめに

わが国で検討されている高レベル放射性廃棄物の処分は、放射性廃棄物をガラス固化し地下 300m 以深の地層に処分する方法である（サイクル機構、1999b）。地下の処分施設において、オーバーパックと周辺岩盤との間の充填材料である「緩衝材」には、低透水性や膨潤による自己シール性等を有しているベントナイトの利用が検討されている。

一方、高レベル放射性廃棄物であるガラス固化体からは、放射能の壊変に起因して多量の崩壊熱が発生する。発生した崩壊熱の影響により、緩衝材内部の温度は最高で 65～165℃まで達すると考えられている。崩壊熱の温度は、埋設後数十年で最高温度になり、その後は時間の経過とともに低下するが、少なくとも数百年間高温の状態が続くことが予想され（サイクル機構、1999b、Nagra,2002）、それに伴いベントナイトの緩衝材として要求される機能の低下も考えられる。

そこで、本研究では乾燥炉を用いて粉末状のベントナイトに温度履歴を与え、温度履歴を受けたベントナイトの膨潤圧・膨潤変形特性を実験的に調査した。さらに、温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性のメカニズムを解明することも目的とする。

### (2) 温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性実験

本研究では、温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性を実験的に調査するために、膨潤圧実験と膨潤変形実験を行った。膨潤圧実験とは、ベントナイトが膨潤し体積変化をする際にそれを抑止するために必要な圧力を計測する実験である。一方、膨潤変形実験とは、一定鉛直圧下でベントナイトが膨潤する際に発生する一次元変形量を計測する実験である。本研究では基本的性質の異なる 4 種類のベントナイトを用い実験を行い、各温度履歴条件下での実験結果と温度履歴を受けていない条件下での実験結果とを比較し、膨潤圧・膨潤変形特性に対する温度履歴の影響を把握した。

茨城大学では、諸特性の異なる代表的なベントナイトとして、山形県月布産のベントナイト A（クニゲル V1・クニミネ工業）、アメリカ・ワイオミング産のベントナイト B（ボルクレイ・日商岩井ベントナイト株式会社）、宮城県土浮山鉱床産のベントナイト C（クニボンド・クニミネ工業）、宮城県川崎町産のベントナイト D（ネオク

ニボンド・クニミネ工業)、及びアメリカ・ワイオミング産のベントナイト E (MX-80・日商岩井ベントナイト株式会社)を選定している。モンモリロナイト含有率と交換性陽イオンの種類・組成に差異が認められる点から、これらを代表的なベントナイトと選定した。このうち本研究では、ベントナイト A、B、C、E を使用した。ベントナイト D は、Na 交換型ベントナイトであり、Na 交換型ベントナイトは水質の変化により浸潤特性や膨潤特性が大きく変化する可能性があるため(直井他、2005)、本研究では使用しなかった。表 2.1.4.1-1 に実験で使用したベントナイトの基本的性質を示す(直井他、2005)。すなわち本研究では、ベントナイトのタイプで大別すれば Na 型ベントナイト(A、B、E)と Ca 型ベントナイト(C)の 2 種類を用いた。

表 2.1.4.1-1 実験で使用したベントナイトの基本的性質

ベントナイト	A	B	C	E
名称	KV1	VC	KB	MX-80
タイプ	Na型	Na型	Ca型	Na型
土粒子密度 (Mg/m <sup>3</sup> )	2.79	2.84	2.71	2.88
液性限界(%)	458.1	565.0	128.7	437.3
塑性限界(%)	23.7	47.2	38.4	38.0
塑性指数	434.4	517.8	90.3	399.3
モンモリロナイト含有率(%)	56	71	84	80
陽イオン交換容量 (meq/g)	1.166	1.054	0.795	1.348
交換性 Na イオン量(meq/g)	0.631	0.572	0.119	0.646
交換性 Ca イオン量(meq/g)	0.464	0.328	0.585	0.522
交換性 K イオン量(meq/g)	0.03	0.026	0.019	0.038
交換性 Mg イオン量(meq/g)	0.041	0.128	0.072	0.142

#### ①供試体保存方法

平成 15 年度の実験では、試料の含水比調整を行わず実験を行ったため、室内の湿度の変動により含水比も大きく変化した(小峯他、2004)。膨潤圧・膨潤変形実験への供試体初期含水比の影響は小さいことが既往の研究(小峯他、1992)より明らかとなっているが、実験条件を一定にするよう、平成 16 年度は湿度一定の環境下で試料を保管し実験に供することとした。湿度一定環境下を作り出す装置は、デシケーターの底部に水を張ったものであり、装置内は温度  $19 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度

74±6%RH の一定環境であった。

②膨潤圧実験

実験に使用した装置を図 2.1.4.1-1 に示す。供試体は上下二方向からの静的荷重により直径 28 mm、高さ 10 mm の円柱形に締固めたものを用いた。供給水には蒸留水を使用し、供試体の変形を抑止するためにクランプノブを固定した状態で実験を行った。実験期間は 7 日間とし、実験終了時には供試体から発生した圧力はほぼ定常状態であった。実験終了後に供試体の含水比を測定し飽和度を算出したところ、いずれの供試体も 100 %以上となっており、ほぼ完全に飽和していると考えられる。

本実験では、計測した鉛直方向の圧力を供試体から発生した膨潤圧とし、膨潤圧がほぼ一定値に達した時点での膨潤圧の最大値を最大膨潤圧  $P_{smax}$  と定義し実験結果を整理した。表 2.1.4.1-2 に実験を行った温度履歴条件を示し、図 2.1.4.1-2 に各種ベントナイトの最大膨潤圧と初期乾燥密度の関係を示す。平成 16 年度は、新たにベントナイト A の加熱温度 130°C、加熱期間 120 日のデータや、ベントナイト A、E の温度履歴を受けていない条件でのデータを取得し実験結果の再現性を確認した。図 2.1.4.1-2 より、ベントナイトの種類に関わらず、膨潤圧特性に対する温度履歴の影響は小さいことが分かり、平成 15 年度に実施した結果と同様の傾向が得られた。今後は、加熱期間がより長期間の試料を用いて同様の実験を行う予定である。

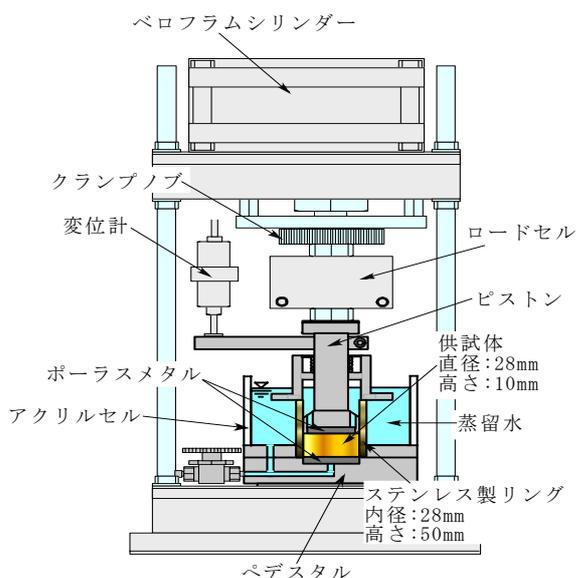


図 2.1.4.1-1 膨潤特性実験装置の概要

表 2.1.4.1-2 膨潤圧実験を行った温度履歴条件

ベントナイト	加熱温度(°C)	加熱期間(日)	
		28	120
A	60	●	△
	130	●	●
B	130	●	●
C	60	●	△
	130	●	●
E	130	●	●

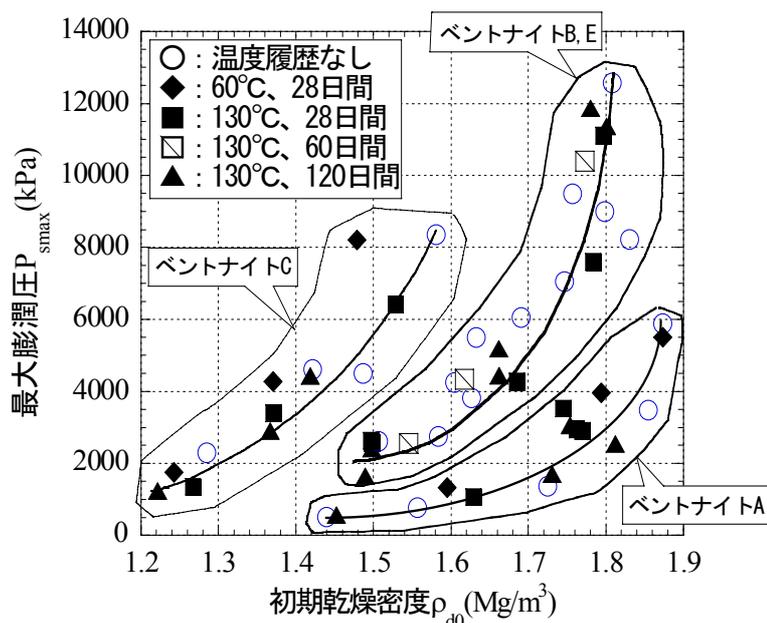


図 2.1.4.1-2 各種ベントナイトの最大膨潤圧と初期乾燥密度の関係

③膨潤変形実験

実験に使用した装置(図 2.1.4.1-1 参照)、供試体作製方法、実験期間、供給水等は膨潤圧実験と同様である。供試体に載荷する鉛直圧は 1,000kPa を採用した。その理由は、緩衝材が膨潤変形し処分孔壁面に接した状態で発生する圧力が 1,000kPa 以上の時に有効な自己シール機能が発揮されると考えられているためである(緒方他、1999)。本実験も膨潤圧実験と同様に、実験終了後の供試体飽和度を算出したところ、いずれの供試体もほぼ 100%以上となっていた。膨潤変形実験では、変位計で計測した一次元変形量をもとにして、以下に定義する膨潤率  $\epsilon_s$  (%) を用いて結果を整理した。膨潤率  $\epsilon_s$  とは、供試体に蒸留水を供給する直前から計測した供試体の一次元膨潤変形量  $\Delta S$  を初期供試体高さ  $H_0$  で除し、その値を百分率で表示したものと定義する。定義した式を (2.1.4.1-1) に示す。

$$\text{膨潤率} : \epsilon_s = \frac{\Delta S}{H_0} \times 100 \quad (\%) \quad (2.1.4.1-1)$$

さらに、膨潤変形特性への温度履歴の影響を詳細に評価するために、膨潤率の最大値(以降、最大膨潤率  $\epsilon_{s,max}$  (%)と記述する)を計算より求め実験結果を整理した。

表 2.1.4.1-3 に実験を行った温度履歴条件を示し、図 2.1.4.1-3 の(a)~(d)に各種ベントナイトの最大膨潤率と初期乾燥密度の関係を示す。図 2.1.4.1-3 より、ベン

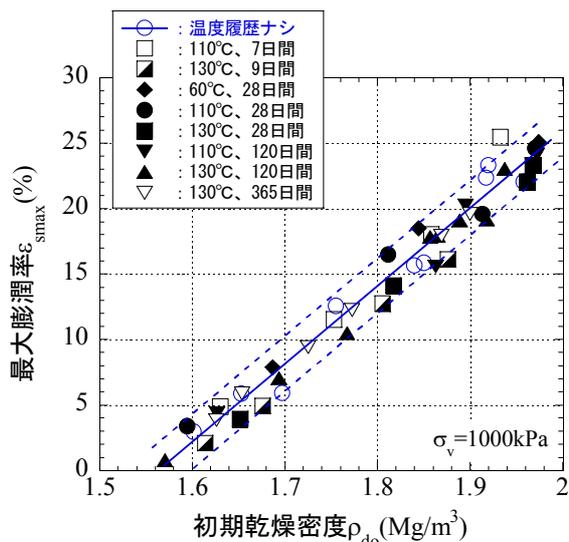
トナイト A、B、E は膨潤変形特性に対する温度履歴の影響が小さいことが分かる。ベントナイト A に関して、平成 15 年度の実験結果では温度 130℃の条件で最大膨潤率が若干低下したと考察したが、新たに取得した結果により温度履歴の影響は小さいことが明らかとなった。

一方、ベントナイト C に関して、温度履歴を受けたことにより最大膨潤率が低下することが分かる。最大膨潤率が低下した温度履歴条件は、加熱温度 90℃、加熱期間 28 日間以上であり、低下量は約 2.3～7.7%であった。平成 15 年度に行った実験では、加熱温度が 60℃以上の条件で最大膨潤率が低下する可能性があるとしたが、今回新たにデータを取得した結果、加熱温度 60℃の条件であれば最大膨潤率が低下しないことが分かった。

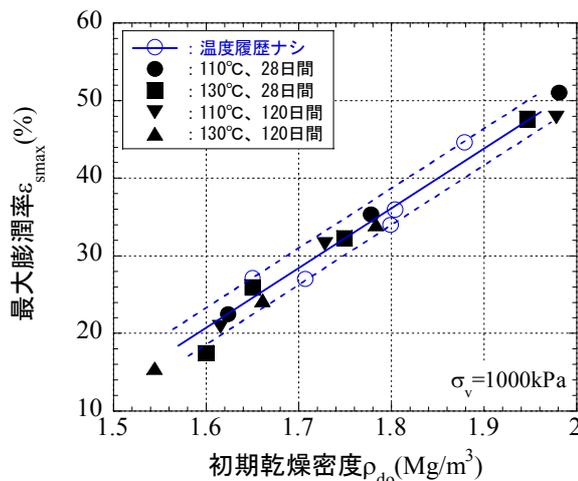
本実験で得られた結果から、各種ベントナイトにおける温度履歴の影響が小さいと思われる条件は表 2.1.4.1-4 の通りとなった。今後は、加熱期間がより長期間の試料を用いて同様の実験を行う予定である。さらに、比較的低い鉛直圧の条件での膨潤変形実験を行うことも検討している。

表 2.1.4.1-3 膨潤変形実験を行った温度履歴条件

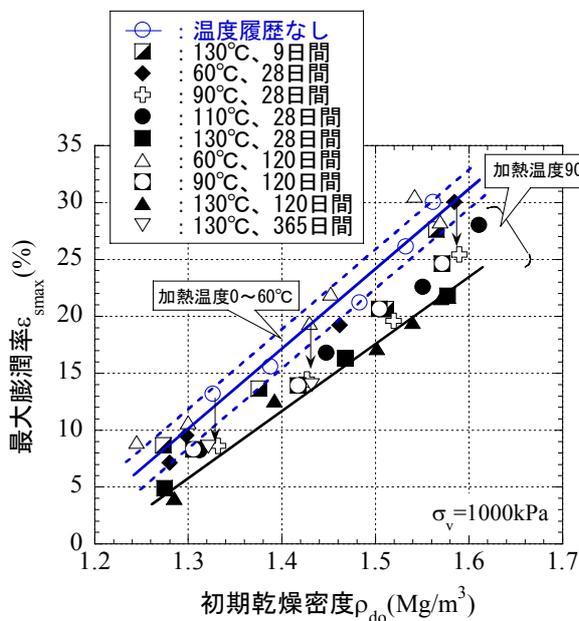
ベントナイト	加熱温度 (°C)	加熱期間(日)				
		7	9	28	120	365
A	60			●		
	110	●		●	●	
	130		●	●	●	●
B	110			●	●	
	130			●	●	
C	60			●	●	
	90			●	●	
	110			●		
	130		●	●	●	●
E	130			●	●	



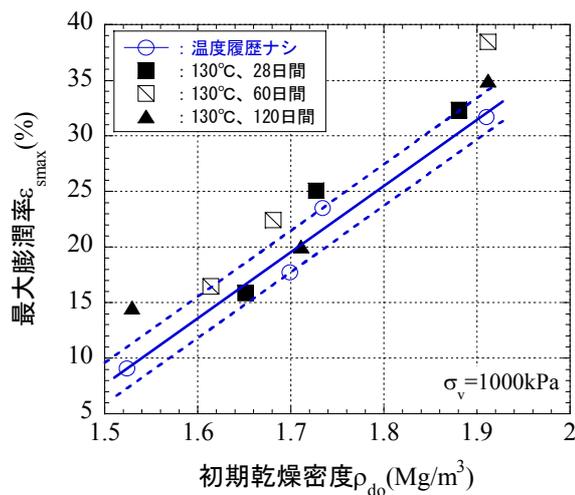
(a)ベントナイト A



(b)ベントナイト B



(c)ベントナイト C



(d)ベントナイト E

図 2. 1. 4. 1-3 各種ベントナイトの最大膨潤率と初期乾燥密度の関係

表 2. 1. 4. 1-4 各種ベントナイトの鉛直圧 1,000kPa 下における膨潤変形特性に対する

温度履歴の影響が小さい条件

ベントナイト	温度履歴の影響が小さい条件	
	加熱温度	加熱期間
A	130°C以下	365日間以下
B	130°C以下	120日間以下
E	130°C以下	120日間以下
C	60°C	120日間以下

### (3) メチレンブルー吸着量試験

ベントナイトに含まれる鉱物のモンモリロナイトの含有率を求める試験方法であるメチレンブルー吸着量試験を行った。試験に用いた試料はベントナイト A、C の温度履歴を受けた条件の試料である。既往の研究では、温度履歴を受けたベントナイトのメチレンブルー吸着量が低下したことが報告されており（小峯他、1997c）、本研究でも同様のことが起こる可能性が考えられたため試験を行った。メチレンブルー吸着量試験には、ピロリン酸ナトリウム法と硫酸法の二種類の試験方法があるが、本研究では比較的優れているとされているピロリン酸ナトリウム法を用いて試験を行った（日本ベントナイト工業会 a）。

表 2.1.4.1-5 にベントナイト A、C のメチレンブルー吸着量試験の結果を示す。表には、試験結果より算出したモンモリロナイト含有率も併記している。モンモリロナイト含有率は、純モンモリロナイトのメチレンブルー吸着量(140meq/100g)を基準として算出した。表 2.1.4.1-5 より、ベントナイト A、C ともに全ての温度履歴条件においてメチレンブルー吸着量の低下が認められ、ベントナイト A では最大で 12 mmol / 100g(加熱温度 130°C、加熱期間 365 日間)、ベントナイト C では最大で 20 mmol / 100g(加熱温度 90 または 130°C、加熱期間 28 日間)も低下した。また、メチレンブルー吸着量の低下の度合いは、加熱温度が高いほど、加熱期間が長いほど大きく低下した。また、図 2.1.4.1-4 にはベントナイト A のメチレンブルー吸着量と加熱期間の関係を示した。図 2.1.4.1-4 より短期間の加熱によりメチレンブルー吸着量が大きく低下し、その後は緩やかに低下することが分かる。また、加熱温度 130°C、加熱期間 28 日間のメチレンブルー吸着量は、加熱温度 110°C、加熱期間 120、365 日間と同様の結果であった。このことから、履歴温度と温度履歴時間の観点からメチレンブルー吸着量の変化を詳細に検討すれば、高温の条件(例えば 300°C位)でベントナイトに温度履歴を与えることで、長期間の温度履歴を受けたベントナイトのメチレンブルー吸着量を予測することも可能ではないかと推察される。

以上より、温度履歴を受けたベントナイトのメチレンブルー吸着量は、A、C に関して低下することが分かった。今後は種類や温度履歴の条件が異なるベントナイトのメチレンブルー吸着量試験を行う予定である。

表 2.1.4.1-5 ベントナイト A、C のメチレンブルー吸着量結果

ベントナイト	加熱温度 (°C)	加熱期間 (day)	メチレンブルー吸着量 (mmol/100g)	モンモリロナイト含有率C <sub>m</sub> (%)
A	-	-	80	57
	110	7	76	54
	130	9	72	51
	60	28	76	54
	90		74	53
	110		74	53
	130	120	70	50
	110		70	50
	130	365	72	51
	110		70	50
	130	68	49	
	C	-	-	118
60		28	114	81
90			98	70
110			102	73
130			98	70
60		120	112	80

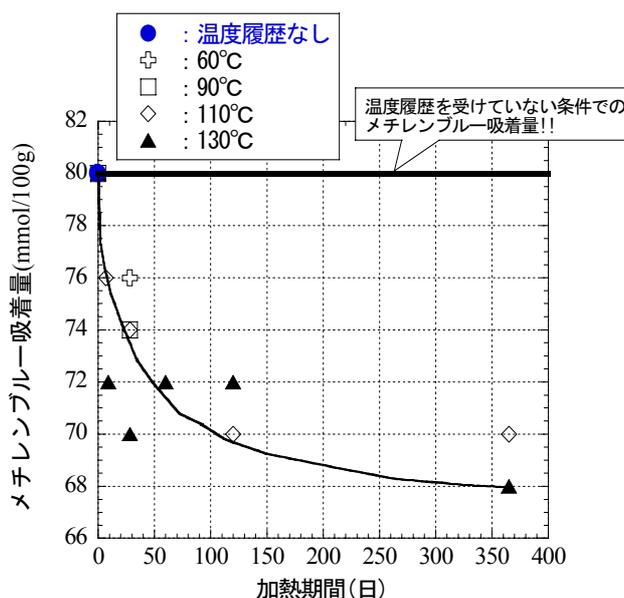


図 2.1.4.1-4 温度履歴を受けたベントナイト A のメチレンブルー吸着量試験結果

(4) まとめ

平成 16 年度に実施した研究により明らかになったことを列挙すると以下の通りである。

- ①平成 16 年度は、新たにベントナイト A の加熱温度 130°C、加熱期間 120 日のデータや、ベントナイト A、E の温度履歴を受けていない条件でのデータを取得し

実験結果の再現性を確認した。これにより、ベントナイトの種類に関わらず、膨潤圧特性に対する温度履歴の影響は小さいことが分かり、平成 15 年度に実施した結果と同様の傾向が得られた。

②平成 16 年度では、さらに多くの温度履歴条件において各種ベントナイトの鉛直圧 1,000kPa 下における膨潤変形特性について調査し、その結果から、各種ベントナイトにおける温度履歴の影響が小さいと思われる条件を表 2.1.4.1-4 のように提示した。

③温度履歴を受けたベントナイトのメチレンブルー吸着量試験を行った。その結果から温度履歴による各種ベントナイトの膨潤変形特性の低下の一要因として、モンモリロナイト含有率の低下が考えられた。また、履歴温度と温度履歴時間の観点からメチレンブルー吸着量の変化を詳細に検討すれば、高温の条件(例えば 300°C位)でベントナイトに温度履歴を与えることで、長期間の温度履歴を受けたベントナイトのメチレンブルー吸着量を予測することも可能ではないかと推察される。

(茨城大学工学部 小峯 秀雄)

## 2. 1. 4. 2 スメクタイトの溶解反応表面とその定量的取扱いに関する研究

### (1) はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分の際には、緩衝材としてスメクタイトを主成分とするベントナイトの使用が予定されている。これは主に、放射能レベルが比較的高い期間ガラス固化体が地下水と接触して腐食するのを防ぐためである。また、万一オーバーパックが腐食して地下水が侵入し、ガラス固化体から放射性物質が溶け出しても、スメクタイトの陽イオン交換性により放射性物質を固定し、地下水への漏洩を遅延する機能も期待されている。しかし、プラグや支保、グラウトのために用いられるセメントと地下水が反応して高アルカリ性の地下水となり、それがスメクタイトを溶解させ、上述のように期待されている機能を発揮しなくなるという問題が指摘されてきた。そのため、地層処分の安全評価を行うためには、スメクタイトのアルカリ条件での溶解速度を明らかにする必要がある。

一般的に鉱物の溶解速度は単位時間、単位面積あたりの溶解量として算出される。過去の鉱物の溶解に関する研究では、pH や温度、飽和度など、様々な因子の溶解速度への影響を明らかにすることが主な目的とされてきた。これらの先行研究では、試料の表面積は一般的に BET 比表面積測定法によって求められた値が用いられてきた。しかし、スメクタイトのような層状ケイ酸塩鉱物では、反応は専ら端面にて起こり、基底面はほとんど寄与しないことが報告されている(Bosbach, et al., 2000)。BET 法による表面積の測定ではこの粒子の基底面と端面を区別することは不可能であり、従って、反応表面積を過大に評価することになり、結果として溶解速度を遅く見積もっている恐れがある。本来、鉱物の溶解速度は溶解機構が明らかにされた上で求められるべきものであるが、現在報告されている鉱物の溶解に関する研究報告の多くは、鉱物と溶液を反応させた後に、固液分離し溶液中の溶存成分濃度から溶解速度を算出し、溶存成分の濃度比から溶解機構が議論されている。しかし、溶存種を含む溶液のほとんどは、鉱物を取り除いた時点で pH など溶液の性質が変化し、反応時とは異なる溶液になる可能性を有している。そのため、固液分離後の液相のみからの溶解機構に関する議論についてはいくつもの疑問点が残る。また、それらの研究報告では、溶解実験後の固相分析が不十分なため、溶出した元素の反応セル内での沈殿や鉱物表面への吸着など溶存種の濃度に影響する現象について全くといっていいほど検討されていない。本研究課題も含めて、鉱物-溶液相互作用の研究は、できる限り固液分離する

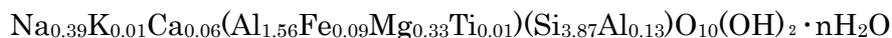
ことなく、その反応素過程をリアルタイムに観察することが望まれる。

上述のような処分システムでのスメクタイトの寿命を正しく評価するためには、正確な溶解速度を導出する必要があり、そのためには溶解反応表面積の評価が必要となる。以上のことから、平成 15 年度は、スメクタイトの溶解速度を求める際に必要となる溶解反応表面積について検討し、溶液化学的検討から、BET 比表面積を溶解反応比表面積として用いる事は問題であり、粒子端面の比表面積がアルカリ環境下でのスメクタイトの溶解反応表面積をより正しく表したものであると言える結論した（佐藤、2004）。そこで、本年度は、液中セルを用いた原子間力顕微鏡(AFM)観察により、溶解過程における粒子の体積変化から溶解速度を直接求め、スメクタイト粒子の溶解反応表面を特定するとともに、底面積・端面積を定量化する。シリカ濃度を変化させてフロースルー実験を行うとともに、溶解前後の試料の AFM 観察を行い、溶解速度に及ぼす溶存シリカ濃度の影響を明らかにする。さらに、シリカ濃度を変化させたアルカリ滴定により、反応表面の化学的特性についても明らかにする。

## (2) 試料及び実験

### ①試料

本研究で用いた試料は、わが国において高レベル放射性廃棄物処分の緩衝材候補材料として最も詳細に調べられてきた山形県月布産ベントナイト(商品名：クニゲル V1)から精製抽出した粉末状のモンモリロナイト(クニピア・P:Kp)である。なお、蛍光 X 線分析によって求められた出発試料の化学構造式は次のようである。



### ②実験

#### 1) 溶解実験

本研究では、異なる溶存シリカ濃度の高アルカリ溶液を用いて、開放系であるフロースルー溶解実験を行い、スメクタイトの溶解速度におよぼす溶存シリカ濃度影響を検討した。

フロースルー溶解実験は、流速、固液比、input 溶液のイオン強度などを制御することにより、一定の条件における溶解速度を測定することができる。溶解実験は一定温度に保ったウォーターバスに浸した攪拌反応容器(体積 120 mL)を用いて行

った。流速はペリスタリックポンプによって制御し、 $0.2 \text{ ml/min}$  に固定した(この流速の場合、反応溶液の滞留時間は 10 時間となる)。反応容器は、一定条件で長期に溶解実験を行うため、本研究のために開発したものである。図 2.1.4.2-1 は、本研究に用いた反応容器と実験概要を示している。定常状態への到達は output 溶液の pH やシリカ濃度によって確かめ、定常状態に達した後、溶解速度を求めた。

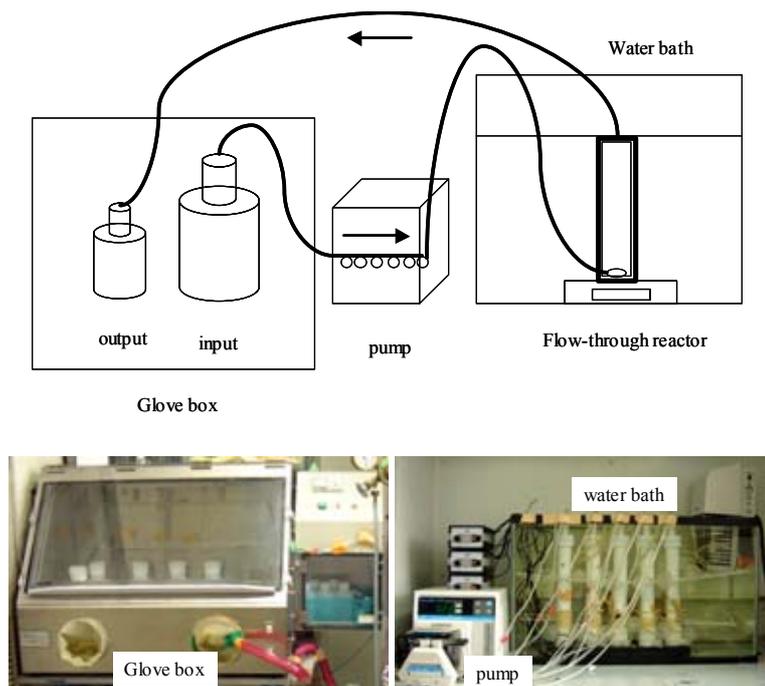


図 2.1.4.2-1 本研究で用いたフロースルー実験系の概念図及び写真

溶液は  $0.3\text{M}$  の  $\text{NaOH}$ ( $\text{pH}13.3$ ) を用い、固液比は  $1:1,000$ 、温度は  $50\text{ }^\circ\text{C}$  及び  $70\text{ }^\circ\text{C}$  で行った。溶存シリカ濃度は  $0$ 、 $0.5$ 、 $5$ 、 $10$ 、 $50$ 、 $100$ 、 $250$ 、 $500\text{ }\mu\text{M}$  とした。溶液の回収は  $50\text{ }^\circ\text{C}$  における実験では  $6$ 、 $12$ 、 $18$ 、 $24$  時間以降  $12$  時間おきに最大  $168$  時間( $7$  日間)まで、 $70\text{ }^\circ\text{C}$  においては  $6$ 、 $12$ 、 $18$ 、 $24$ 、 $36$ 、 $48$  時間以降  $24$  時間おきに最大  $288$  時間( $12$  日間)まで行った。インプット溶液及びアウトプット溶液は、空気中の二酸化炭素との反応による pH の低下を防ぐため高純度窒素ガスを用いて窒素雰囲気下に保たれたグローブボックス内にて調整、保存、回収した。

いずれの溶解実験も、回収した溶液については、分光光度計(日本分光製 V-550)を用いてモリブデンブルー法によりシリカ濃度を、ICP-MS により Al、Fe、Mg、

Ca の濃度を測定した。

溶解実験後の固相試料は遠心分離器を用いて回収した。回収された試料のキャラクタリゼーションは、XRD 回折分析及び AFM を用いた粒子観察を行った。

モンモリロナイトの変質や二次鉱物生成の確認のための XRD 測定は、理学電機製粉末 X 線回折装置 RINT1200 を用いた。測定は、Cu の管球を用い、管電圧・管電流：40kV・30mA、走査速度：1°/min、DS スリット：1[1/2]°、SS スリット：1[1/2]°、RS スリット：0.15 mm の条件で行なった( [] 内は定方位試料の測定条件)。測定試料は、まず試料 10 mg を少量の水で分散させた後、エチレングリコールを一滴加え混ぜ合わせ、スライドガラスに均一に塗布して乾燥させて作成した。

## 2) 原子間力顕微鏡(AFM)観察

観察試料は、100 mg l<sup>-1</sup>の分散液を 30 分ほど超音波処理し、モンモリロナイトを十分に分散させた後、白雲母単結晶板に塗布し乾燥させたものを観察試料とした。AFM によるモンモリロナイト溶解の観察は以下の 3 種類の実験を行った。いずれの実験も反応溶液は、pH13.3、イオン強度 0.3M の NaOH 溶液を用いた。

### a) 短期間でのその場観察(Run I)

白雲母単結晶板上のモンモリロナイト粒子は、AFM 用液中セル内に設置され、反応溶液で液中セルを満たし数時間程度の溶解挙動をその場観察した。観察に用いた AFM は、JEOL 製 JSTM4200D(図 2.1.4.2-2)である。観察は、室温(22℃)で Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> のピラミット型カンチレバーを用いてコンタクトモードで観察した。



図 2.1.4.2-2 原子間力顕微鏡(JEOL 製 JSTM4200D)

## b) 長期間でのその場観察 (Run II)

観察試料を液中セル内に設置し、流速 0.1 ml/min で反応溶液を通水し反応させた。観察の際は、反応溶液の流れによって画像が不鮮明になるため通水を一時停止して観察した。停止時間はおよそ 1 時間程度である。観察期間は 8 日間程度として室温(22°C)でモンモリロナイト粒子の溶解を観察した。

## c) 長期間のバッチ式溶解実験(50 °C)(Run III)

観察試料を 50 ml の反応溶液の入った 60 ml のテフロン製のボトル内静置し、50°Cの恒温器内で反応させた。反応時間は定常状態と判断した 6 日以降で 12、19、33 日間、反応させた試料の粒子観察を行った。観察は、観察期間中の溶解をさせるために、0.3M の NaCl 溶液中、室温(22°C)で行った。それぞれの反応期間後に観察された 100 以上の粒子は、統計処理することによってさまざまな面積として求められ、溶解速度の算出に用いられた。

また、モンモリロナイト粒子の反応表面積測定及び溶解反応前後での体積減少の測定(溶解速度の算出)のため、AFM 観察を行った。観察試料は、まず脱イオン水を加えて 100 ml l<sup>-1</sup>の分散液を作成し、30 分間超音波洗浄器により分散させた。分散後、分散液を白雲母板(8 mm×8 mm)上に 40 μL 滴下し、20 分後に余分な懸濁液をろ紙で吸い取り室温で風乾させることにより作成した。試料は室温(22°C)で Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> のピラミット型カンチレバーを用いてコンタクトモードで観察した。観察した粒子は、装置に付属された画像処理ソフトと Canvas v.9.0.2 を用いて、粒子の底面積、周囲、粒子の厚さを測定した。観察結果、モンモリロナイトの密度(2.7Mg m<sup>-3</sup>)及び基本層の c 軸方向の高さ(0.955nm ; Tournassat, et al.,2003)を用いて、底面、端面とその総和の比表面積を算出した。

## 3) 酸塩基滴定

酸・塩基連続滴定は、まず 80ml の 0.3M NaCl 溶液に 0.4g の Na 型モンモリロナイトを分散させた懸濁液を作成し、密閉容器内で純窒素ガスを用いてバブリングした。粘土懸濁液に添加したシリカ濃度は 1~10 μM の範囲である。それ以上の溶存シリカを加えた系では、溶存シリカによる pH 緩衝のために、本研究で行っている現実的な滴定・測定間隔では対処できないためである(連続滴定の場合は、滴定間隔

を数時間に設定しなければならないであろう)。また、溶存シリカを含まない粘土懸濁液の滴定も対照実験として行った。設定した範囲内の濃度における溶存シリカによる緩衝作用について評価するために、同等の条件下でシリカが溶存溶液(モンモリロナイト試料を含まない)の断続滴定実験も行った。

滴定実験は PSI による方法に準じて行った。酸性における滴定実験は、まず、NaOH 溶液を粘土懸濁液に添加し、初期 pH を 10 に調製した。その後、粘土懸濁液に 10  $\mu$ L の 1M あるいは 0.1M の HCl を添加して pH 4 まで滴定した。塩基滴定では粘土懸濁液の初期 pH を HCl 溶液によって pH 4 に調整した。その後、1 M あるいは 0.1M の NaOH 溶液を用いて pH10 まで滴定した。酸あるいは塩基の初期添加量は溶存シリカの断続滴定結果から決定した。滴定実験における CO<sub>2</sub> の影響を最小限にするために、粘土懸濁液と滴定実験に用いた HCl 溶液及び NaOH 溶液は、実験開始前に 1 時間純窒素ガスでバブリングを行った。滴定実験は 25、50、70°C で実施した。滴定実験中の酸または塩基の添加は 3 分おきに行った。今回用いた実験系の概念図を図 2.1.4.2-3 に示す。

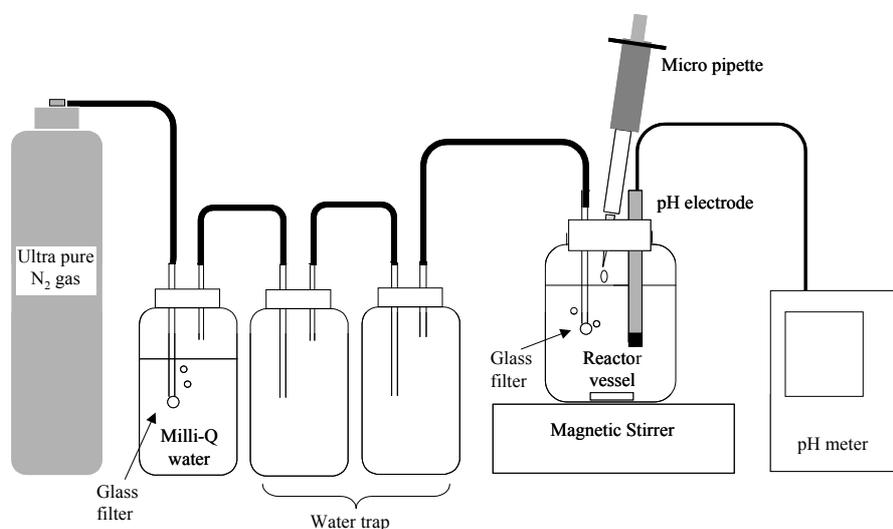


図 2.1.4.2-3 本研究で用いた酸/塩基連続滴定の実験概念図

### (3) 結果と考察

#### ①AFM 観察によるモンモリロナイトの溶解挙動の観察と溶解速度の見積り

##### 1) モンモリロナイト溶解のその場観察

溶解挙動を観察した粒子の反応溶液中での粒子厚は、約 15 nm である。この値は、水和したモンモリロナイト粒子の粒子厚に一致する。T-O-T 層の厚みは、およ

そ 0.955 nm であり、雲母基盤と T-O-T 層の間に層間水が形成されているものと推測される。そのため、観察された粒子は一枚のモンモリロナイト粒子であると考えられる。Run I における反応溶液中でのモンモリロナイト粒子の形態の変化を図 2.1.4.2-4 に示す。モンモリロナイト粒子の形態は大きく変化することはなかったが、反応時間の経過にともなって底面積は一次に減少した(図 2.1.4.2-5)。また、本研究の反応時間内では底面にエッチピット (etch pit) は形成されなかった。そのため、この底面積の減少は、エッチ端面からのみの溶解を示唆しているものと考えられる(図 2.1.4.2-4)。

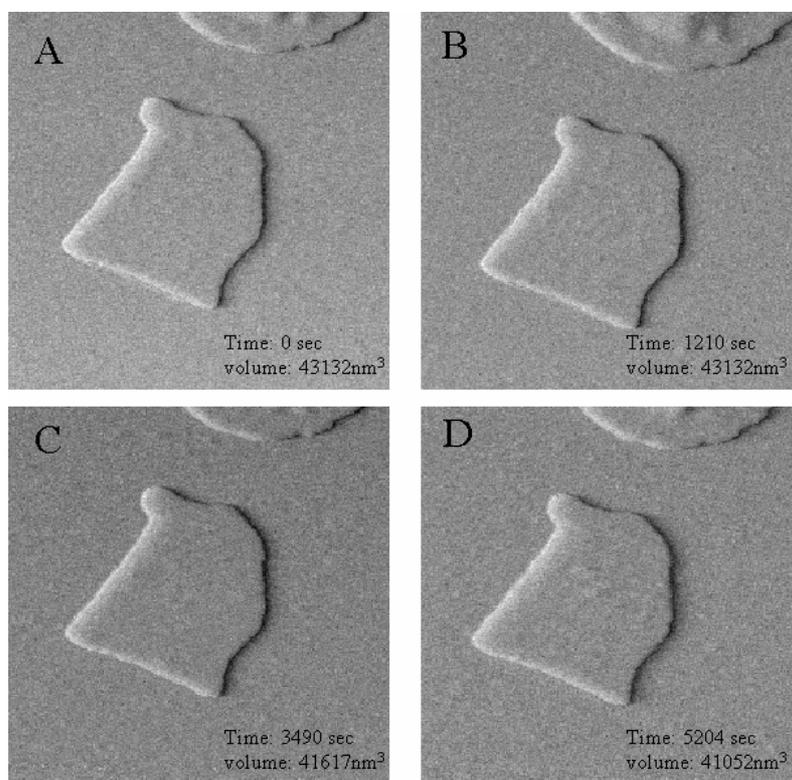


図 2.1.4.2-4 溶解過程におけるモンモリロナイト粒子の AFM 像 (Run I)

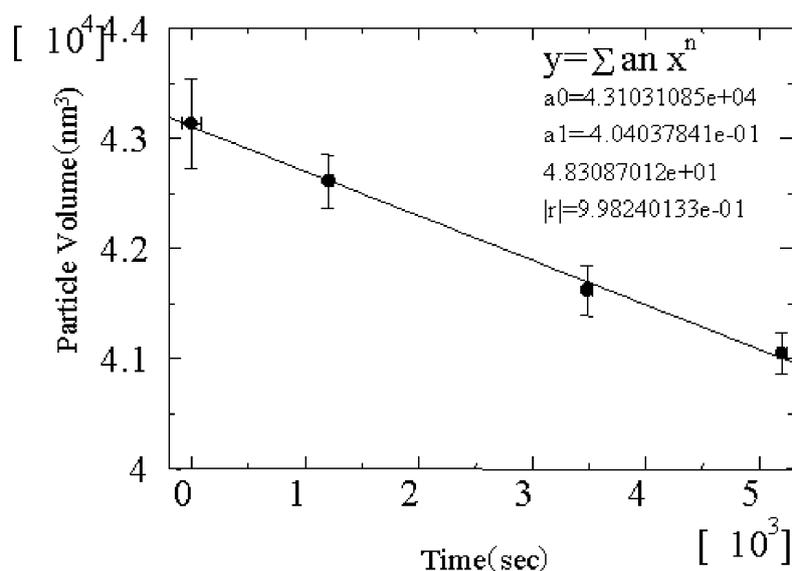


図 2.1.4.2-5 反応時間の経過に伴うモンモリロナイト粒子の底面積の変化

観察された粒子について、溶解速度を算出した。溶解速度の算出は以下の式を用いた。

$$\text{Rate}[\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}] = -\frac{d_{\text{BSA}}}{U_{\text{mont}}} \cdot N \cdot A \quad (2.1.4.2-1)$$

ここで、 $d_{\text{BSA}}$  は底面積の変化、 $U_{\text{mont}}$  はモンモリロナイトユニットセルの{001}面の面積( $0.46 \text{ nm}^2$ )、 $N$  はアボガドロ定数、 $A$  は反応表面積である。反応表面積はAFMにより測定された実際に機能しているエッチ表面とエッチ表面にベイスル面を加えた総表面でそれぞれ別々に溶解速度を算出した。エッチ表面積で規格化した溶解速度は、 $2.74 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。それに対して、総表面積で規格化した溶解速度は、 $2.11 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった(表 2.1.4.2-1)。

Run II における長期間のその場観察の結果、反応2日以降8日まで、粒子サイズに関係なくほとんどの粒子の{001}面の面積は変化しなかった。また、エッチピットの形成も確認されなかった(図 2.1.4.2-6)。

表 2. 1. 4. 2-1 反応初期及び終了時のエッチ端面積と総表面積及びそれぞれの値から算出された溶解速度 (Run I)

	Initial	Final
Reactive surface area <sup>1</sup> (nm <sup>2</sup> )	999	982
Dissolution rate (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	1.68×10 <sup>-9</sup>	1.71×10 <sup>-9</sup>

注 1 : Standard errors in initial and final reactive surface area are ± 5 and ± 7 nm<sup>2</sup>, respectively.

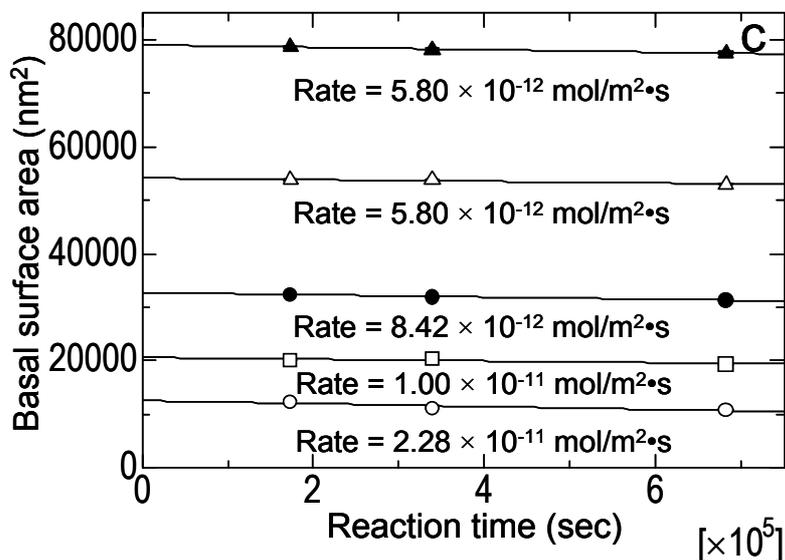
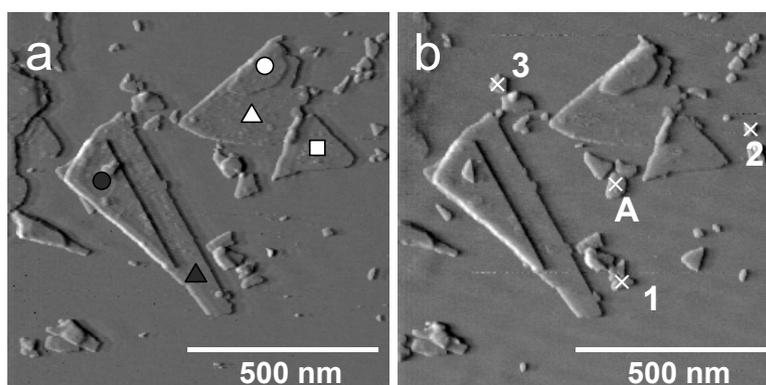


図 2. 1. 4. 2-6 反応時間の経過に伴うモンモリロナイト粒子 AFM 像と底面積の変化 (Run II)

AFM による溶解のその場観察では、カンチレバーと試料との反応で溶解が促進される可能性がある。しかし、今回の観察では極力ローディングフォースを小さくし、その影響を排除するように注意した。それ故に、これらのその場観察結果は、

バルク実験結果との比較が可能であると思われる。

3つの異なる温度で行ったバルク実験の結果から、pH13.3における22°Cの溶解速度を算出すると、 $1.90 \times 10^{-12} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった(反応表面積はエッチ端面の比表面積を使用)。この値はRun Iで算出された値に比較して明らかに小さな値である。もしも、この計算された溶解速度でRun Iの粒子が溶解したならば、観察時間内での{001}面の面積の変化はおよそ0.004%であり、AFMの機械的な誤差(約1%)よりも遥かに小さな変化しかせず、{001}面の面積の変化は検出されないはずである。共にエッチ端面積で溶解速度を算出しているにもかかわらず、算出された溶解速度に大きな差があるのは、異なる溶解のステージを観察しているためだと思われる。つまり、Run Iは反応溶液と接してすぐに起こる初期ステージの溶解速度、バルク実験を基に算出された溶解速度は定常状態の溶解速度である。事実、バルク実験においてSiの溶出挙動は初期に非常に高いSi濃度を示し、徐々に減少して定常状態へと達する。つまり、Run Iはバルク実験における初期の高いSiの溶出ステージを見ており、Run IIは定常状態での溶解を観察しているが故に{001}面の面積の変化は検出されなかったものと思われる。これらの考察は先行研究にも当てはまるもので、AFMによる溶解のその場観察はおよそ1時間から数時間程度のみで行われているのに対して、バルク溶解実験は反応数日後の定常状態での溶出Si濃度を基に溶解速度を算出している。そのために、AFMによるその場観察とバルク実験から算出される溶解速度は一致しなかったものと推測される。

## 2) AFMによる50°Cでの長期溶解実験

50°Cでのバッチ溶解実験(6、12、19、33日)後の観察試料の{001}面の面積の頻度分布を図2.1.4.2-7に示す。反応時間の経過に伴って微細な粒子の粒子数が上昇した。各反応後の{001}面の面積の中央値を時間の関数としてプロットした結果、一次に減少することが確認された(図2.1.4.2-8)。また、観察された粒子のいくつかには図2.1.4.2-9に示すようなエッチピットが観察された。しかし、このエッチピットの形成は稀であり、{001}面の面積の反応時間に伴う減少は、主にエッチ端面からの粒子の溶解に起因するものであると思われる。また、エッチピットの形成について、今回の観察試料のほとんどは1層のモンモリロナイト層まで剥離しておりエッチピットの形成は単にその円周分のエッチ端面積の増加を意味しておりモン

モリロナイトの溶解に寄与するサイトはエッチ端面が最も反応性の高い表面であることが結論付けられた。

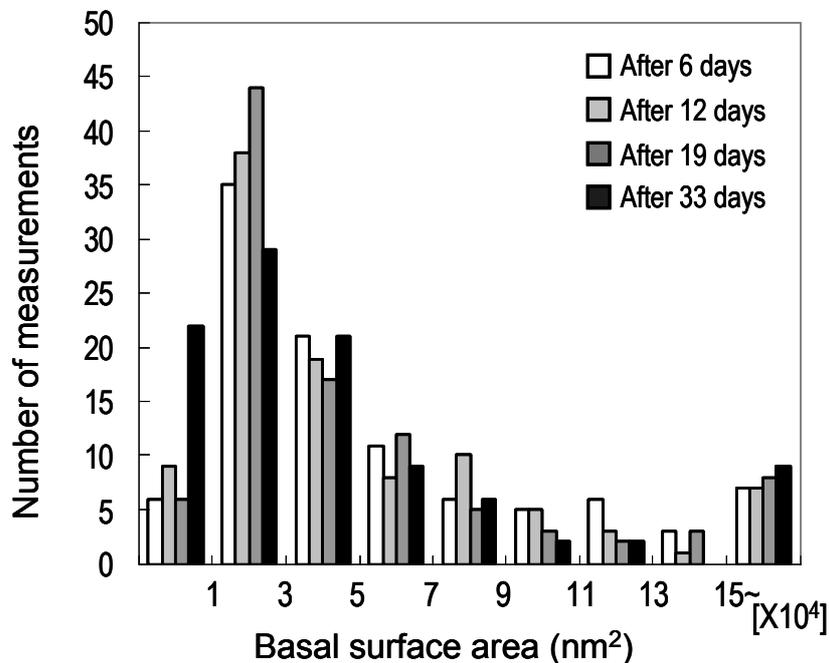


図 2. 1. 4. 2-7 各反応後のモンモリロナイト粒子の底面積の頻度分布 (Run III)

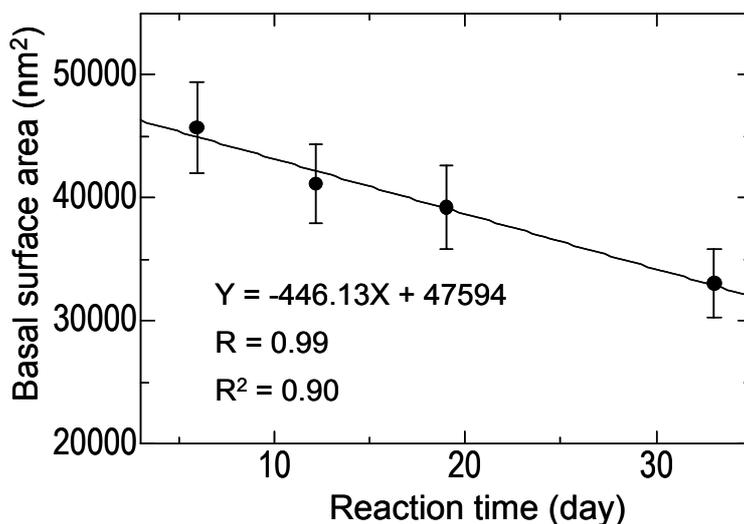


図 2. 1. 4. 2-8 反応時間の経過に伴うモンモリロナイト粒子底面積の中央値の変化 (Run III)

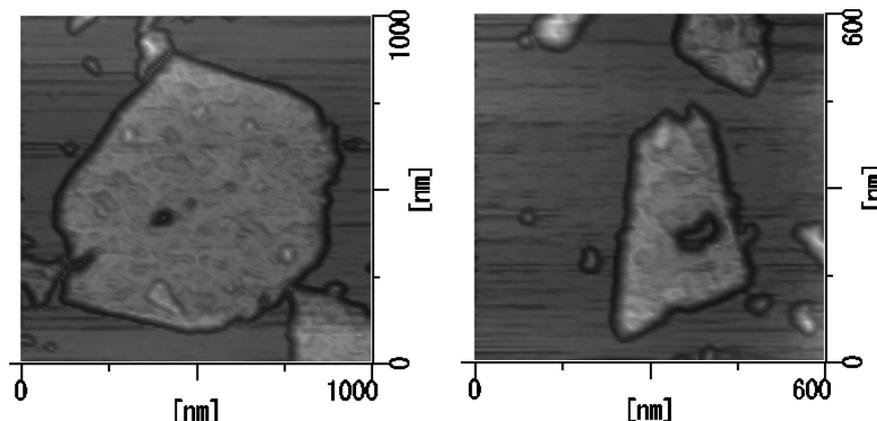


図 2.1.4.2-9 モンモリロナイト{001}面上に形成したエッチピット

6日目(initial)と33日目(final)のエッチ端面積を用いて溶解速度を算出した結果、それぞれ  $1.11 \times 10^{-11}$  と  $1.52 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  と見積もられた(表 2.1.4.2-2)。この値は、バルク実験で求められた溶解速度( $1.85 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )とよく一致する。これは、先に指摘した溶解のステージが共に定常状態であること、両溶解速度が実際に寄与しているエッチ端面積で規格化しているためである。本研究において、先行研究の問題点として挙げられた実験手法による溶解速度の違いについての原因解明及びより信頼性のある溶解速度の算出が初めて可能となった。

表 2.1.4.2-2 反応初期及び終了時のエッチ端面積と総表面積の中央値及びそれぞれの値から算出された溶解速度 (Run III)

	Initial	Final
Reactive surface area <sup>1</sup> (nm <sup>2</sup> )	820	719
Dissolution rate (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	$2.26 \times 10^{-11}$	$2.58 \times 10^{-11}$

注 1 : Standard errors in initial and final reactive surface area are  $\pm 36$  and  $\pm 35 \text{ nm}^2$ , respectively.

### 3) アルカリ環境下でのモンモリロナイト溶解に寄与する反応表面積

エッチ端面のアルミノールサイトとシラノールサイトは溶解に寄与するサイトとして最も重要であるのに対して、{001}面上のシロキサンサイトは一般に同型置換がなければ疎水性で反応に乏しいサイトとして理解される。しかし、四面体シート中の Al による Si の置換が存在すれば{001}面もまた、陽イオンや水素イオンを

吸着し、溶解に寄与するサイトになりうる (Nagy,1995)。

Run III においてエッチピットの形成が観察された。本研究で使用したモンモリロナイトは比較的に高い Al 置換をもつ。もしも先に記したように Al 置換サイトが溶解に寄与するサイトになるならば、観察結果にもっとエッチピットが観察されても良いように思われる。Turpault and Trotignon (1994)は黒雲母の溶解において欠陥サイトにエッチピットの形成が集中することを報告しており、本研究のエッチピットの形成箇所もまたこのような欠陥サイトの寄与によるものと思われる。いずれにせよ、先に記したようにエッチピットのマイナーな形成は、僅かなエッチ端面積の増加を意味しており、アルカリ環境下のモンモリロナイト溶解に寄与する反応表面積はエッチ端面であるといえる。

## ②異なる温度及び初期シリカ濃度での溶解実験

### 1) フロースルー溶解実験

50°Cと 70°Cで行ったフロースルー溶解実験後試料 XRD パターンをそれぞれ図 2.1.4.2-10、2.1.4.2-11 に示した。初期溶存シリカ濃度に関係なく、XRD パターンからは両実験ともに二次鉱物の生成は認められない。このことから、本フロースルー溶解実験では、アナルサイムなどの二次鉱物により溶液組成がコントロールされることなく、理想的には非晶質シリカに未飽和な濃度では、溶存シリカ濃度はスメクタイト溶解の  $\Delta G_r$  のファクターとして取り扱うことができることになる。

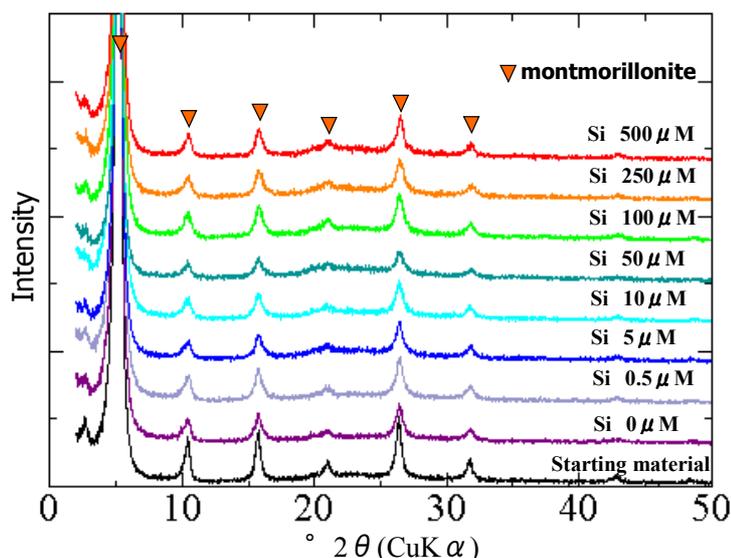


図 2.1.4.2-10 実験後の試料の XRD プロファイル (50°C、フロースルー実験)

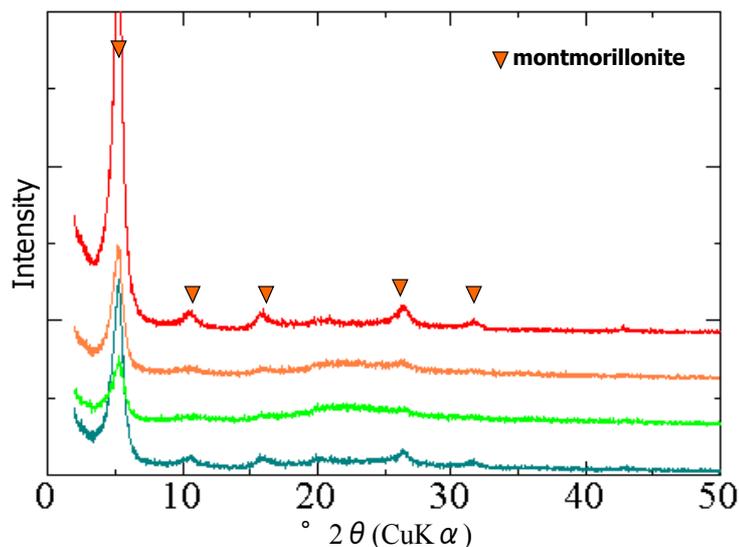


図 2.1.4.2-11 実験後の試料の XRD プロファイル (70°C、フロースルー実験)

50°Cで行った溶解実験におけるアウトプット溶液中の溶存シリカ、Al 濃度の経時変化を図 2.1.4.2-12、2.1.4.2-13 に示した。初期シリカ濃度に関係なく反応初期において高いシリカの溶出が観察されたが、その濃度は時間の経過とともに減少し、およそ 136 時間以降に定常状態に達した。初期シリカ濃度が 50  $\mu\text{M}$  以上の実験では、測定されたシリカ濃度が反応溶液のシリカ濃度を下回っており、初期に 500  $\mu\text{M}$  の溶存シリカ量と設定した実験では、その約半分くらいの溶存シリカ量しか検出されない。これは、50°Cの反応容器内で反応溶液として供給されたあるいは試料の溶解により溶存したモノマーシリカが重合したために、モノマーシリカ濃度を測定するためのモリブデンブルー法では、この重合による影響を受け、本来の値よりも低く評価されたためであると推測される。また、溶存シリカ量に関しては、一部の試料に対して誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)でも測定を実施したが、程度の差は認められたものの、分光光度計を用いたモリブデンブルー法と同様の傾向が認められた。すべての初期溶存シリカ濃度において、溶存 Al 濃度は反応時間の経過とともに上昇し、およそ 136 時間以降に定常状態に達していた。初期溶存シリカ濃度が高いものほど測定された溶存 Al 濃度が低い傾向が認められるが、明瞭な差があるとは認められない。

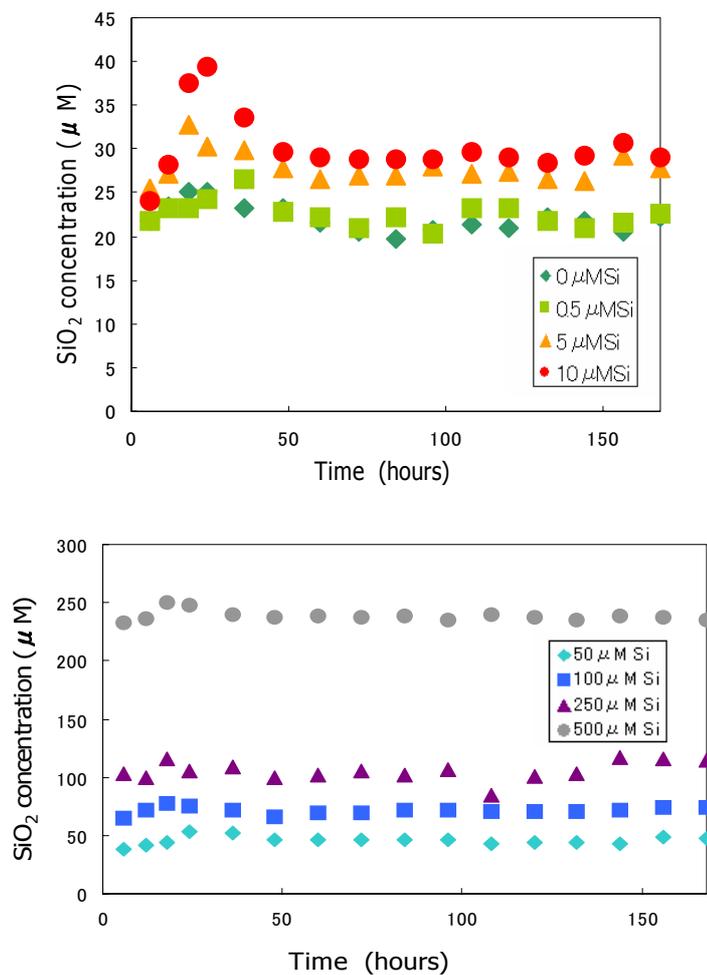


図 2. 1. 4. 2-12 シリカ濃度の経時変化 (50°C、フロースルー実験)

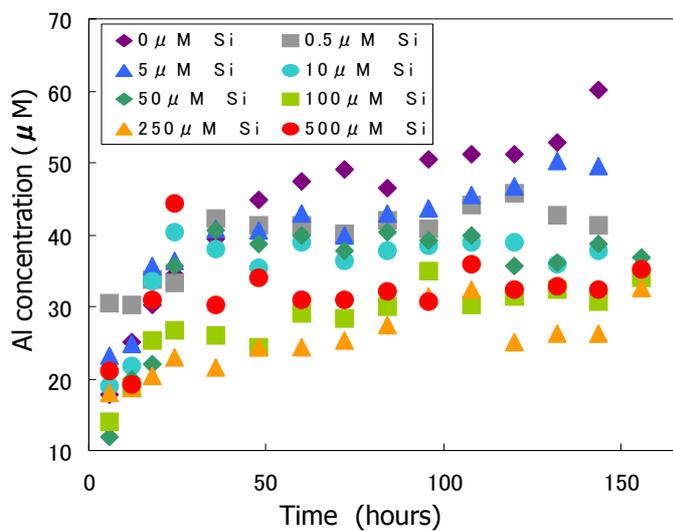


図 2. 1. 4. 2-13 溶出 Al 濃度の経時変化 (50°C、フロースルー実験)

上述のように、実験上の問題から、溶存シリカ濃度からの溶解速度の算出は意味がない。これは、溶液の飽和度を変化させた溶液化学的なバルク実験ではしばしば立ちどころの問題である。溶存 Al 濃度からの溶解速度の算出に対しても、シリカの重合がある以上、溶存した Al をすべて検出する測定ができていくかどうかという同様な懸念が心配されるが、以下の式(2.1.4.2-2)により溶解速度を算出した。

$$Rate = -\frac{q}{v_i \cdot A} C_{j,out} \quad (2.1.4.2-2)$$

ここで  $v_i$  は鉱物における溶質  $i$  の化学量論係数、 $C_{j,out}$  はアウトプット溶液の濃度 ( $\text{mol m}^{-3}$ )、 $A$  は鉱物の溶解反応比表面積 ( $\text{m}^2$ )、 $q$  はシステムを通過する流速 ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ) である。この計算で用いた  $A$  の値は、通常用いられる  $\text{N}_2$ -BET 法による比表面積ではなく、AFM を用いた粒子観察をもとに、Yokoyama, et al. (in press) によって高アルカリ溶液における優勢な溶解反応表面とされた粒子端面の比表面積である。この比表面積を用い式(2.1.4.2-2)から求めた溶解速度と  $\Delta G_r$  との関係を図 2.1.4.2-14 に示す。 $\Delta G_r$  の減少に伴って溶解速度は小さな値を示すようになるが、上述と同様に、その差はあまり明瞭ではない。

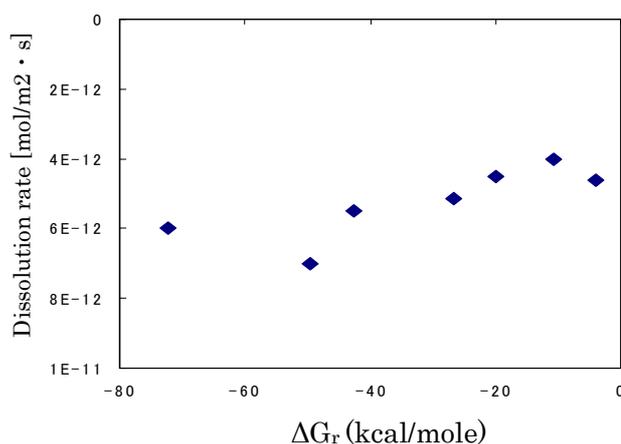


図 2.1.4.2-14 溶出 Al から求めた溶解速度と  $\Delta G_r$  の関係 (70°C、フロースルー実験)

次に 70°C で行った溶解実験におけるアウトプット溶液中の溶存シリカ、Al 濃度の経時変化を図 2.1.4.2-15 及び 16 に示す。全ての実験で反応初期に高いシリカ、Al 濃度を示し、その後定常状態に向かってそれぞれの濃度とも低下していることが分かる。しかし、50°C での実験同様、初期に設定した溶液中の溶存シリカ濃度が

50  $\mu\text{M}$  以上のものについては、測定された溶出シリカ濃度が添加した量よりも小さい値で測定されていた。初期溶存シリカ濃度が高いものほど測定された溶存 Al 濃度が低い傾向が認められるが、明瞭な差があるとは認められない。定常状態に近い実験後半の溶存 Al 濃度に関しては、初期シリカ濃度と溶存 Al 濃度に明瞭な関係が認められず、すべて同じ溶存 Al 濃度を示している。当然のことながら、この溶存 Al 濃度を用いて溶解速度を算出し図 2.1.4.2-14 と同じものを作成すれば、溶解速度の初期シリカ濃度による依存性は無いことになる。

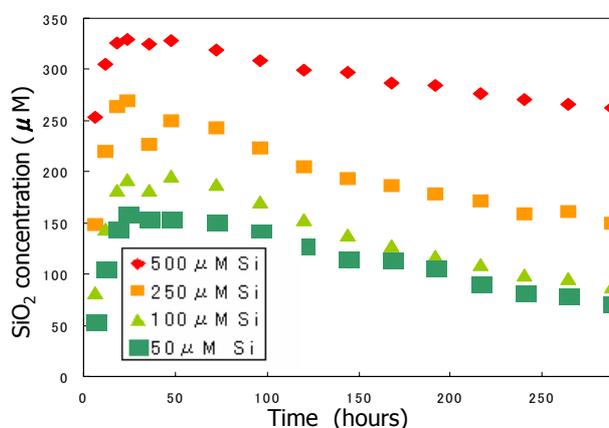


図 2.1.4.2-15 シリカ濃度の経時変化 (70°C、フロースルー実験)

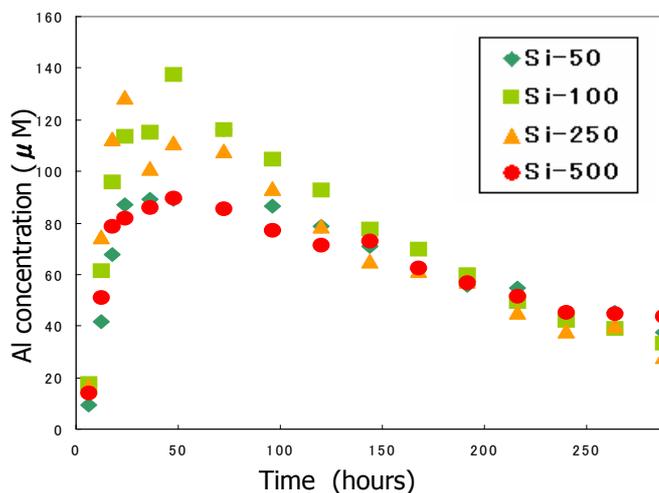


図 2.1.4.2-16 溶出 Al 濃度の経時変化 (70°C、フロースルー実験)

2) 70°Cでのフロースルー溶解実験後のモンモリロナイト粒子の AFM 観察

現在までに報告されている鉱物の溶解に関する研究報告の多くは、鉱物と溶液を反応させた後に固液分離し、溶液中の溶存成分濃度から溶解速度が算出されてきた。

しかし、固液分離後の液相のみからでは、上述の溶存シリカ濃度による溶解速度の算出のような問題点に遭遇した場合、その測定データから算出される溶解速度は、本来求められるべき溶解速度とかけ離れたものになる。特に、今回の実験条件のような高アルカリ条件では、シリカの溶液化学的な取扱いは慎重を期さねばならないし、相当な努力によってより正確に溶存シリカ濃度を求めることができたとしても、その精度の信頼性には疑問が残ってしまう。2.1.4.2 項(3)②で述べたように、Yokoyama, et al. (in press)では、高アルカリ溶液で満たした溶液セル中で AFM 観察を行い、反応過程における体積減少と観察から求めた端面積から、モンモリロナイトの溶解速度を算出し、フロースルー系の溶解反応実験から得られた速度との比較を行っている。この方法は、Yokoyama et al. (in press)で述べられているように、試料がコングルーエントに溶解し、その溶解が明瞭な体積変化を伴う場合に有効であり、溶液化学的な影響を排除して溶解速度の測定が可能である。

そこで、出発物質、70°Cでのフロースルー実験が 48 時間経過した後、288 時間経過した後の試料に対して AFM 観察を行い、100 以上の粒子の基底面積、円周及び粒子厚を測定した。観察された粒子のほとんどは粒子厚約 15nm であった。この値は水和したモンモリロナイト単層の粒子厚に一致する。T-O-T 層の厚みは、およそ 0.955nm であり、雲母基盤と T-O-T 層の間に層間水が形成されているものと推測される。モンモリロナイト粒子の底面積の頻度分布を図 2.1.4.2-17 及び 18 に示す。

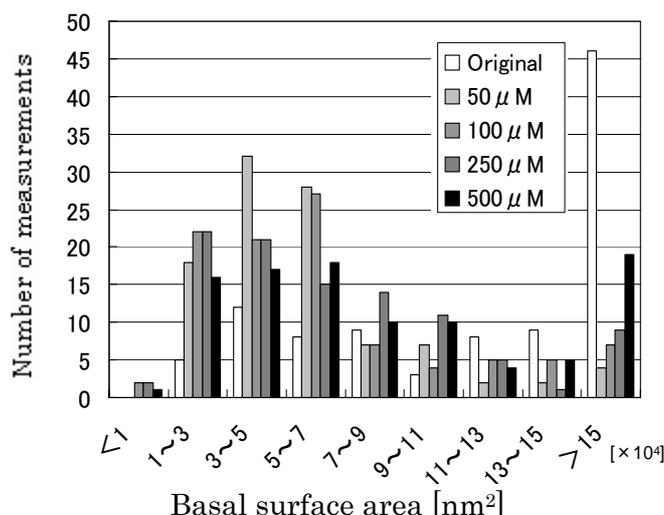


図 2.1.4.2-17 反応前試料の粒子底面積と 288 時間反応させた後の試料の粒子底面積の頻度分布 (反応温度 70°C)

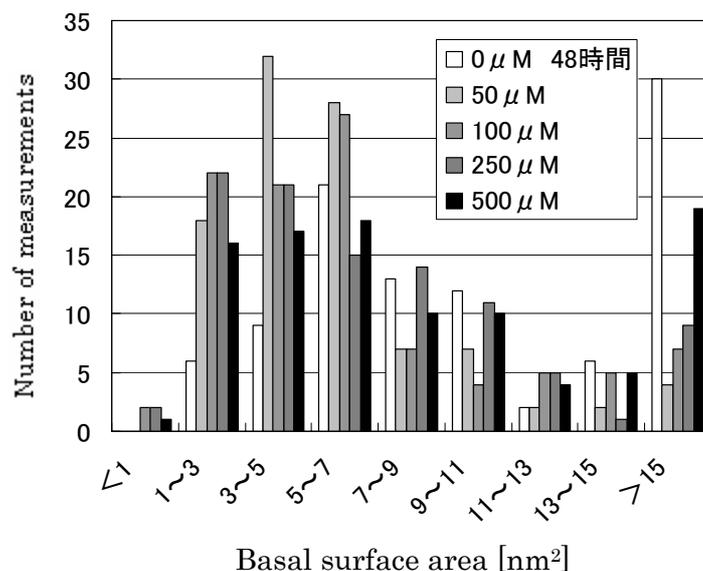


図 2.1.4.2-18 48 時間反応させた後の試料の粒子底面積と 288 時間反応させた後の試料の粒子底面積の頻度分布 (反応温度 70°C)

初期シリカ濃度の増加にともなって基底面積の大きな粒子の存在率が高く、溶解が遅延されているように思われる。出発物質と 288 時間後、あるいは 48 時間後と 288 時間後の粒子の基底面積に、有意な差が生じているかどうかを確認するために、観察された 100 粒子を任意に取り出し、基底面積の分布の分散を考慮した対応のない t 検定を行った。その結果、すべての溶解後の粒子の基底面積は、溶解反応によって有意に減少したことが確認された。そのため、出発物質と反応後の粒子の基底面積の減少率を用いて溶解速度の算出を行った。溶解速度の算出は上述の式 (2.1.4.2-2) を用いた。上述のように、Yokoyama et al. (in press) によると、アルカリ環境下でのモンモリロナイトの溶解に寄与する反応表面は粒子端面であり、溶解速度の算出には粒子端面面積を用いることの重要性が指摘されている。そのため、本研究においても粒子端面面積を用いて溶解速度の算出を行った。粒子端面面積は観察された粒子の円周に 0.955nm (脱水したモンモリロナイトの粒子厚) を乗じることで算出した。計算された 100 粒子の粒子端面面積の平均値を溶解速度の算出に使用した。計算された溶解速度と  $\Delta Gr$  との関係を図 2.1.4.2-19 及び 20 に示す。初期シリカ濃度が 250  $\mu M$  以下の実験においては算出された溶解速度はほぼ同様の値を示したのに対して、初期シリカ濃度が 500  $\mu M$  の実験において溶解速度が急激な減少を示した。この溶解速度の減少挙動は Cama, et al. (2000) で溶液化学的な溶解実験

から報告されたような溶解速度の  $\Delta G_r$  依存挙動は異なる挙動である。これは遷移状態理論を基にした総括反応の一般式によって記述される平衡からのずれの程度のシフトによるものであると考えられ、図 2.1.4.2-20 に示すように、 $\rho$  の値を 5 にしたときの式(2.1.4.2-2)によってベストフィットが得られている。また、48 時間後と 288 時間後の粒子の体積減少から求めた溶解速度は、Sato, et al. (2004)で同じ条件で求められた速度( $10^{-10.36} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )とほぼ同じ値を示す。

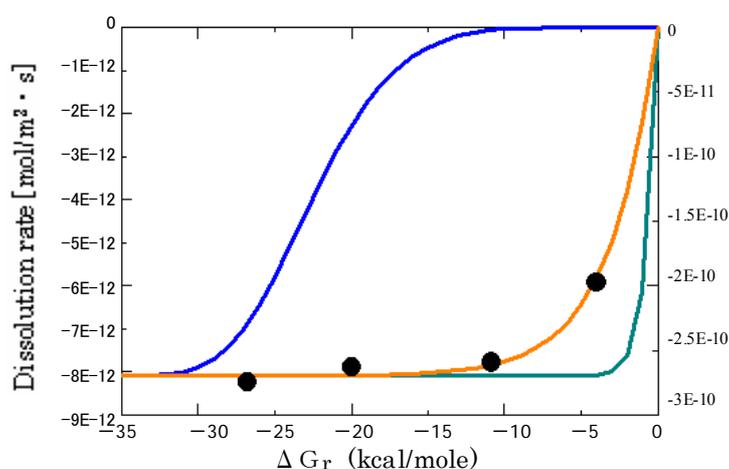


図 2.1.4.2-19 AFM を用いた粒子観察から求めた溶解速度と  $\Delta G_r$  の関係(1)

(黒丸は出発物質と 288 時間後の粒子の体積減少から求めた溶解速度を示す)

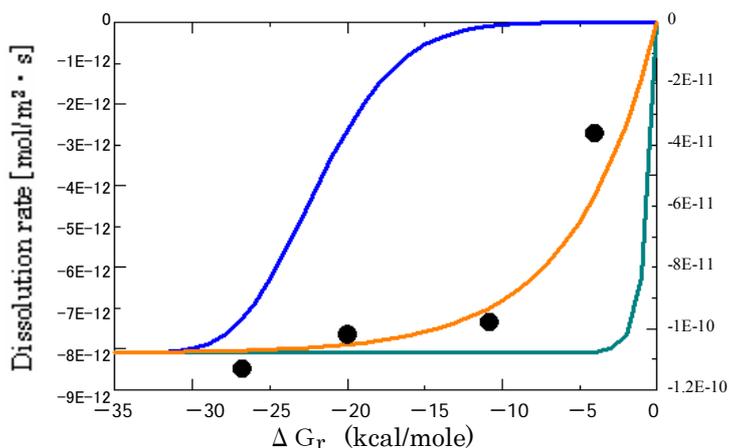


図 2.1.4.2-20 AFM を用いた粒子観察から求めた溶解速度と  $\Delta G_r$  の関係(2)

(黒丸は 48 時間後と 288 時間後の粒子の体積減少から求めた溶解速度を示す)

## 3) 異なる温度及び初期シリカ濃度での酸塩基滴定実験

異なる濃度で溶液中のシリカを調整し、固相が存在しない系で求められた酸塩基滴定の結果を図 2.1.4.2-21 に示す。観察された左右対称の滴定カーブは、溶存シリカ濃度に関係せずほぼ同様な傾向を示すことから、本研究で取り扱った溶存シリカ濃度の範囲では、顕著な pH 緩衝効果が現れないことを示す。

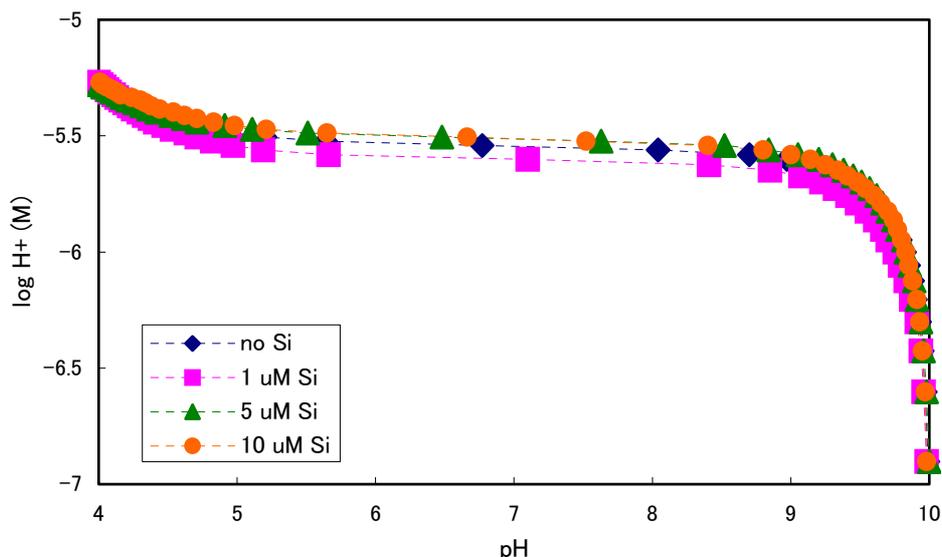


図 2.1.4.2-21 異なる溶存シリカ濃度に調整した溶液の酸滴定曲線

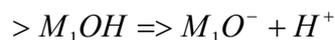
試料が含まれる系で酸塩基滴定により求められる固体試料の酸塩基特性は、表面吸着プロトン濃度( $[H^+]_{ads}$ )を pH に対してプロットしたもので評価される。表面吸着プロトン濃度は以下の式(2.1.4.2-3)を用いて計算される。

$$[H^+]_{ads} = \frac{1}{a} (C_a - C_b - [H^+]_{meas} + [OH^-]_{meas}) \quad (2.1.4.2-3)$$

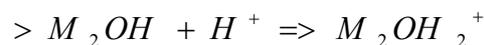
ここで  $C_a$  及び  $C_b$  はそれぞれ加えた酸及び塩基の濃度、 $[H^+]_{ads}$  及び  $[OH^-]_{ads}$  は pH メータによって測定した水素イオンと水酸化物イオンの濃度である。 $[H^+]_{ads}$  が正の値であれば水素イオンの吸着を、負の値であれば水酸化物イオンの吸着を示している。 $a$  は初期溶液の固液比[g/L]を示している。Na-モンモリロナイト単独で、溶存シリカを加えていない懸濁液での酸塩基滴定から求めたデータを用い、試料の表面電荷量は以下の質量作用式(2.1.4.2-7)を用いて計算した。



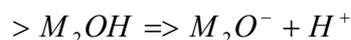
$$K_H^{>M_1OH} = \frac{[> M_1OH_2^+]}{[> M_1OH] \cdot [H^+]} \exp\left(\frac{F\phi}{RT}\right) \quad (2.1.4.2-4)$$



$$K_{OH}^{>M_1OH} = \frac{[> M_1O^-] \cdot [H^+]}{[> M_1OH]} \exp\left(\frac{F\phi}{RT}\right) \quad (2.1.4.2-5)$$



$$K_H^{>M_2OH} = \frac{[> M_2OH_2^+]}{[> M_2OH] \cdot [H^+]} \exp\left(\frac{F\phi}{RT}\right) \quad (2.1.4.2-6)$$



$$K_{OH}^{>M_2OH} = \frac{[> M_2O^-] \cdot [H^+]}{[> M_2OH]} \exp\left(\frac{F\phi}{RT}\right) \quad (2.1.4.2-7)$$

ここで  $K$  は平衡定数、 $F$  はファラデー定数、 $\phi$  は表面電位である。

本実験によって求めた滴定曲線は平衡定数算出コード **FITEQL** を用いて非線形最小二乗回帰分析を行った。入力するデータは(a)全水素イオン濃度( $T_H$ )、(b)水素イオン濃度の対数  $\log[H^+]$ 、(c)希釈率、(d)固液比  $s$  である。**FITEQL** によって最適化されるパラメータは吸着の平衡定数と表面種濃度である。この **FITEQL** によって最適化した結果、二つのプロトン化と脱プロトン化反応の平衡定数及び表面サイト量が得られた。計算で求めた滴定曲線と滴定実験のデータの比較を図 2.1.4.2-22~24 に示す。ここから3つの温度すべてにおいて実験結果と解析結果は良い一致を示した。

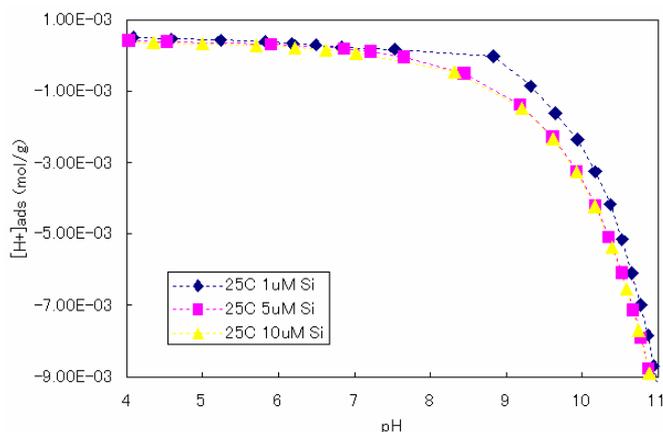


図 2.1.4.2-22 異なる溶存シリカ濃度に調整した Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線 (25°C)

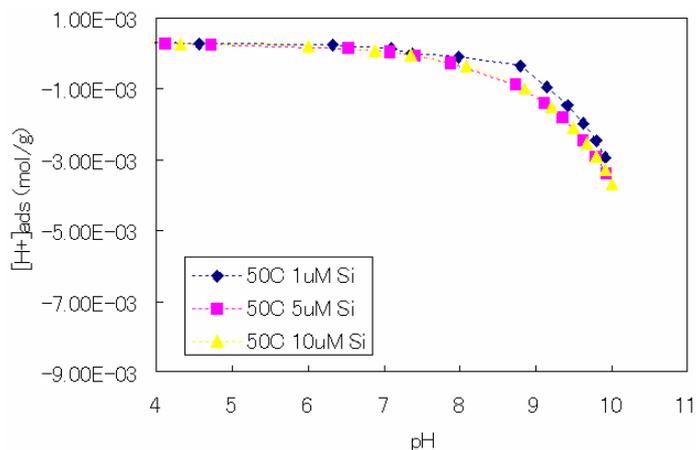


図 2.1.4.2-23 異なる溶存シリカ濃度に調整した Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線 (50°C)

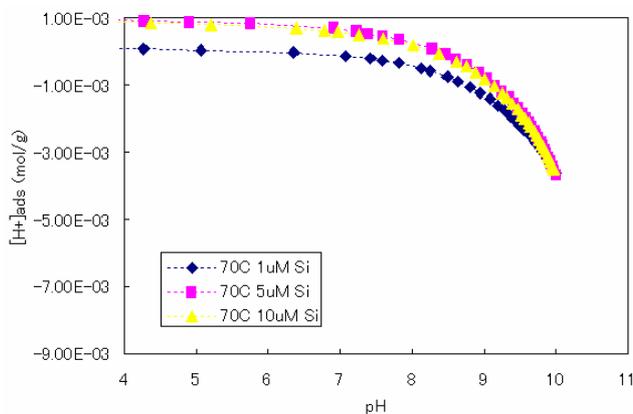


図 2.1.4.2-24 異なる溶存シリカ濃度に調整した Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線 (70°C)

本研究で得られた平衡定数を先行研究ですでに得られている平衡定数と比較することにより、それぞれの表面種を特定することができる。ここから表面種  $M_1$  はシラノール( $>SiOH$ )であり、表面種  $M_2$  はアルミノール( $>AlOH$ )であることが確認された。溶解機構は表面錯体理論を用いて説明される。本研究ではそれぞれの温度における表面種特性を調べ、表面パラメータを得た。この表面パラメータを用いて pH の関数としての表面種の挙動を計算した(図 2.1.4.2-25)。アルミノールとシラノールのプロトンの吸着と脱着特性は溶液中の pH に依存する。アルカリ環境下において、アルミノールとシラノールは両方とも負の電荷を持ち、溶解反応に寄与する。Huertas, et al. (1999)は、カオリナイトの溶解と表面種特性は相互に関係があり、アルカリ環境において、負に帯電したシラノールサイトはカオリナイトの溶解反応に寄与しないと報告した。溶解速度は $>AlO^-$ 量の増加に伴って増加する。シラノールの脱プロトン化は pH 4 以上で観察することができる。カオリナイトとスメクタイトの構造の違いは四面体シートの数である。そのためカオリナイトをスメクタイトの類似鉱物とみなし、先行研究が数多く行われているカオリナイトの溶解機構を参考にすることができる。本研究で行った滴定実験から、アルカリ溶液中においてスメクタイトの溶解反応に寄与する表面種はアルミノールとシラノールであることが明らかとなった。

異なる温度、溶存シリカ濃度での Na 型モンモリロナイトのプロトンの吸・脱着挙動をすでに図 2.1.4.2-22~24 に示した。図 2.1.4.2-22 から、25°Cにおける滴定曲線は、溶存シリカ濃度が異なるとわずかに異なる挙動を示す。しかし、同じ桁の範囲内でわずかに認められるような差は、有意なものとして適切に定量化することができない。したがって、今回実験が可能であった初期溶存シリカ濃度の範囲においては、試料の酸塩基特性に対する溶存シリカ濃度の影響は認められない。また、これには、コロイド状の物質や微細な二次沈殿物が滴定挙動に影響を与えている可能性も否定できず、溶存シリカ濃度の高いバルク試料に対しては、既知の酸塩基滴定技術ではこれらの挙動は定量的に示すことができない。

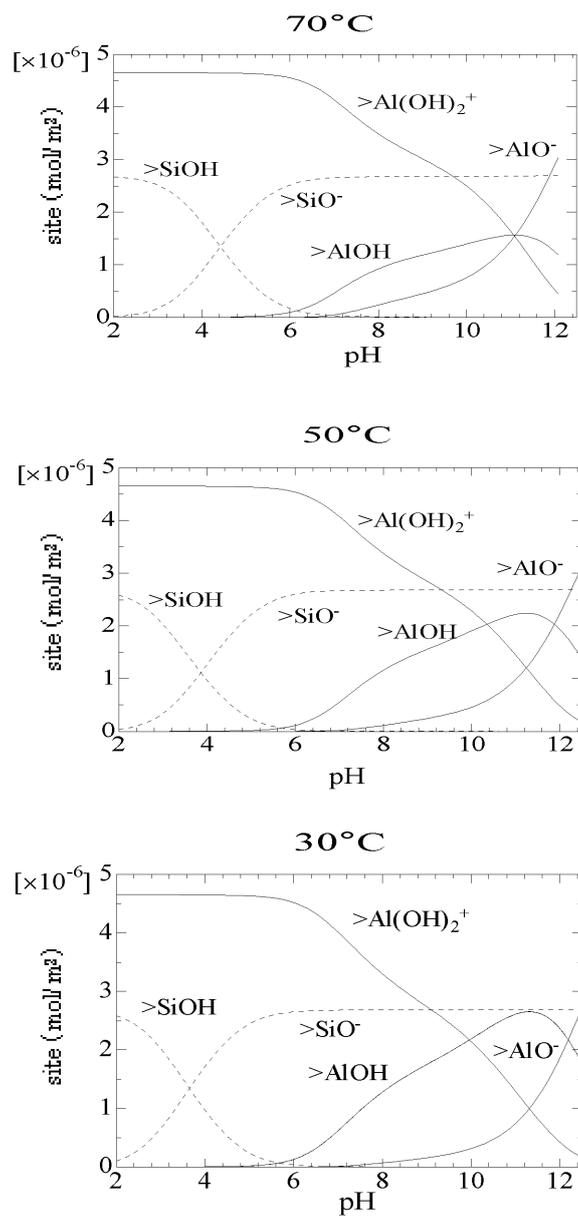


図 2.1.4.2-25 各反応温度におけるスメクタイト表面種の変化

異なる温度で行った滴定曲線を比較したものを図 2.1.4.2-26 から 2.1.4.2-28 に示した。加水分解のためか、50°C 及び 70°C では粘土懸濁液の pH は 10 以上には増加しなかった。しかし、温度の違いにより滴定曲線に大きな違いが認められ、特に 70°C と他の実験での滴定曲線の差異が大きかった。

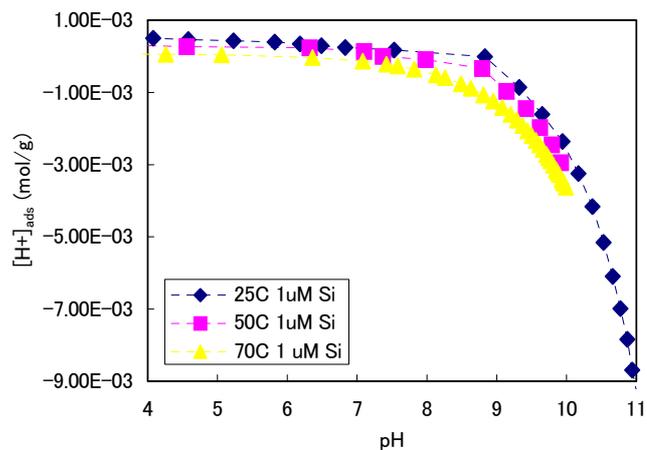


図 2.1.4.2-26 溶存シリカ濃度が 1 μM の時の Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線

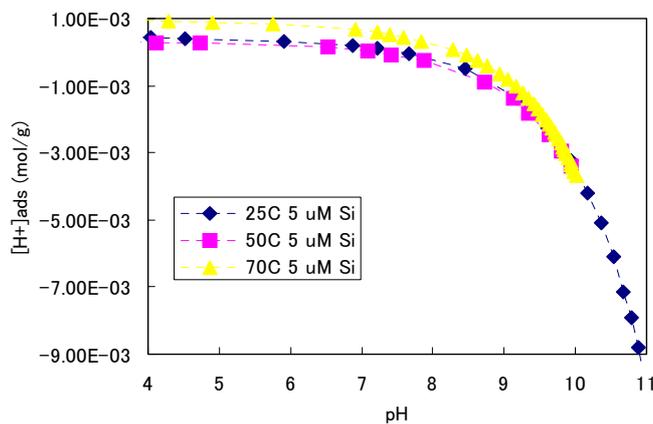


図 2.1.4.2-27 溶存シリカ濃度が 5 μM の時の Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線

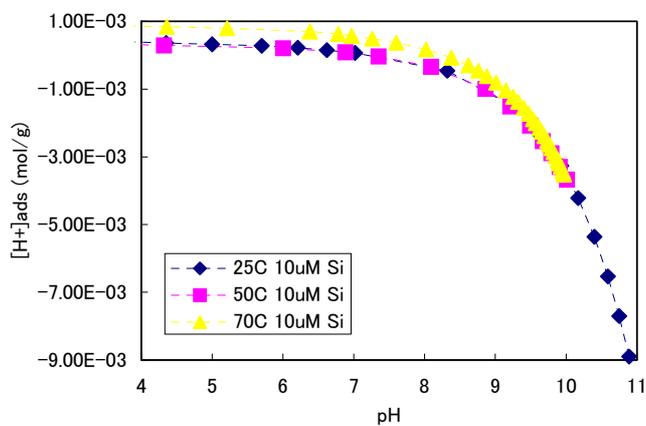


図 2.1.4.2-28 溶存シリカ濃度が 10 μM の時の Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線

## (4) おわりに

本年度の研究は、液中セルを用いた AFM 観察により、溶解過程における粒子の体積変化から溶解速度を直接求め、スメクタイト粒子の溶解反応表面を特定して、底面積・端面積を定量化するとともに、シリカ濃度を変化し、フロースルー実験を行うとともに、溶解前後の試料の AFM 観察を行い、溶解速度に及ぼす溶存シリカ濃度の影響を明らかにすることを目的として実験を行い、以下のような結論と課題を得た。

- ①アルカリ溶液中におけるスメクタイトの溶解は、粉碎試料の溶解実験や液中セルを用いた AFM 観察より、粒子端面から進行することが明らかとなった。
- ②溶解速度が  $10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  オーダーの溶解速度であれば、十分に液中セルを用いた AFM 観察より溶解速度を算出できることが明らかとなった。
- ③液中セルを用いた AFM 観察により、スメクタイトの溶解速度への溶存シリカの影響が見積もられ、高溶存シリカ濃度における溶解速度の遅延は、おそらく遷移状態理論を基にした総括反応の一般式によって記述される平衡からのずれの程度のシフトによるものであると結論付けられた。
- ④溶存シリカ濃度を調節した高アルカリ溶液中での溶解実験では、 $100 \mu \text{ mol}$  以上の濃度で、初期濃度よりもアウトプット溶液で回収されるシリカ濃度の方が小さく、溶存シリカ濃度から正確な溶解速度を求めることができなかった。
- ⑤溶存シリカ濃度を調節した酸塩基滴定においても、高シリカ濃度では実験の継続が不可能になり、通常法では溶解反応表面種に対する溶存シリカ濃度の影響を溶液化学的に求めることが不可能であることが分かり、その依存性に対する正しい回答を得るに至っていない。

スメクタイトの溶解に限らず、鉱物の溶解速度に影響する因子の検討やその関係を表現する式導出のため、液固比の高い条件で粉末状の試料を溶解させる実験がなされてきた。スメクタイトの溶解速度を見積もる上で、上述したように未だ解決されていない様々な問題を解き明かしていく必要がある。本研究では、溶解に寄与する端面の特定及びその定量化に成功し、溶解速度に影響するいくつかのパラメータを明らかにすることができたので、本研究で行った実験条件下での溶解速度の正確な見積もりは可能になった。しかし、それでスメクタイトの溶解速度を評価できたとしても、それ

はおそらく最も速い条件で求められた溶解速度であって(保守的な条件での溶解を評価できることにはなるが)、実際の処分場のように圧縮したベントナイト中では、反応表面積の減少や陰イオン排斥などによって溶解が遅延する可能性がある。透水性、空隙率、屈曲度、水の拡散係数、間隙水の物理化学的性質等をパラメータ化しないと、処分場でのスメクタイトの溶解速度の現実的な評価することはできない。

(金沢大学自然計測応用センター 佐藤 努)

## 2. 1. 4. 3 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

### (1) はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおいては、放射性廃棄物をガラス固化体に形成し、それを炭素鋼からなるオーバーパック、ベントナイトとケイ砂からなる緩衝材、コンクリート支保工材等の人工バリアで覆い、天然バリアとなる岩盤の力を借りて保守される（原子力安全研究協会、2003;2004）。緩衝材として用いられるベントナイトの主成分鉱物はスメクタイトで、膨潤性、止水性、吸着性を呈し、緩衝材中の間隙の自己シール、地下水の移動抑制、放射性核種の移行遅延等の機能が期待される。このバリア環境において、コンクリート支保工材が地下水と反応することにより間隙水の pH は 12~13 程度で長期間保持されることが想定される（原子力安全研究協会、2003）。従って、地層処分システムの安全性・安定性を評価するには、高 pH 環境下でのスメクタイトの挙動を把握することが必要不可欠となる。

そこで、我々は平成 15 年度に「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」という研究題目のもと、高 pH 下におけるスメクタイトの溶解速度と溶解反応機構を解明すべく、原子間力顕微鏡(AFM)を用いたスメクタイト溶解のその場観察実験を進めた（桑原、2004）。この研究を進めるにあたり、

- ①酸性環境下に比べ、アルカリ環境下におけるスメクタイトの溶解速度に関する研究が極めて少ない。
- ②BET 比表面積で規格化された溶解速度は、はたしてスメクタイトの本質的な溶解速度を表現しているか不明。
- ③これまでに報告されてきたマクロスコピックな溶解実験では、スメクタイトの反応表面の特定などの反応機構に関する直接的なデータが得られない。
- ④原子間力顕微鏡による溶解その場観察実験では、スメクタイトなどの極微粒子の溶液中での固定が極めて難しく、また、アルカリ溶液下での研究例がない。
- ⑤原子間力顕微鏡の走査法（コンタクト・モード(CMAFM)とタッピング・モード(TMAFM)）によるスメクタイト溶解への影響について、精確な評価が成されていない。特に、溶解への影響が極めて小さいと考えられるタッピング・モード法を用いた研究例がない。

等の問題点があった。平成 15 年度は、これらの問題点を解決する目的で、特に、溶液中での極微粒子の固定を含めた AFM による溶解その場観察実験の確立、及び、ア

ルカリ溶液 (NaOH 溶液) とスメクタイト単層との室温 (25°C) での溶解反応を CMAFM と TMAFM との比較を行いながら追跡することに焦点を絞って研究を進め、以下の成果を得た。

- ① スメクタイト粒子の PEI (ポリエチレンイミン) 固定法においては、温度 25°C では 0.01M NaOH 溶液 (pH = 11.8) までは使用可能である。
- ② スメクタイトの溶解に対する AFM 走査法(CMAFM、TMAFM)の影響の差はほとんどない。ただし、CMAFM においては試料-探針間の触圧などに十分注意する必要がある。
- ③ 温度 25°Cにおけるスメクタイトの溶解は、劈開表面ではなく端表面で起こっており、全体的に見れば溶解前線面 (端表面) は一定速度で後退している。したがって、端表面積で規格化した溶解速度定数が、スメクタイトの本質的な溶解速度を表していると言える。
- ④ スメクタイトの総表面積の大部分を占める劈開表面は溶解の反応表面でなく、劈開表面を含めた表面積 (もちろん BET 比表面積も含む) で規格化した速度定数は粒子の大きさに依存して変動し、もはやスメクタイトの本質的な溶解速度を示さない。
- ⑤ 本研究 (AFM セルを用いたフロースルー溶解実験) と先行研究の結果との比較から、AFM 探針走査によるスメクタイト粒子の溶解速度への影響は小さい。

これらの成果を踏まえて、平成 16 年度は、もう一つの問題点であったスメクタイト溶解の温度効果に関する理解を深めるため、「室温~50°Cでの高 pH 下におけるスメクタイトの溶解速度と溶解反応機構の解明」を目指した。放射性廃棄物の地下処分における温度環境を考えると、100°C前後までのデータを得ることが最良であろうが、本実験室の原子間力顕微鏡では、50°C前後の実験が限界である。より高温での実験は今後の課題とする。本報告では、平成 16 年度に行った高温実験 (40°C、50°C) の結果を主体として、平成 15 年度の結果も含めて総括する。

## (2) 実験方法

### ① 予備実験 (白雲母の溶解その場観察)

高温での溶解その場観察実験法を確立するために、まず、白雲母 (産地不明) を

用いて温度 40°Cでの予備実験を行った。この予備実験では、温度の変動や最良の溶液流速などを確認した。

白雲母結晶片の劈開表面をテープで剥がし新鮮な劈開表面をつくった後、その表面を希フッ酸でエッチングした。エッチングした表面には、深さ 1 nm、数百 nm～数  $\mu$  m オーダーの大きさを持つ大小のエッチピット (etch pit) が形成され、白雲母の溶解その場観察はこのエッチピットの大きさの時間変化を見ることとした。反応溶液は、0.01M NaOH 溶液 (pH = 11.8) を用いた。

AFM 観察は、Digital Instruments 社製の Multimode SPM ユニットの搭載した Nanoscope III で行った。温度 40°C以上での TMAFM の使用は困難であったため、液中観察は CMAFM のみで行った。ピエゾスキャナーは J-head (走査範囲:  $x, y = 120 \mu\text{m}$ 、 $z = 5 \mu\text{m}$ )、カンチレバーは oxide shaped  $\text{Si}_3\text{N}_4$  製 (バネ定数: 0.12 N/m) を使用した。スキャナーの校正は、Au でコートされたスタンダードグリッド (1  $\mu\text{m}$ ) で行った。

実験温度は 40°C、走査速度は 2 Hz である。試料及び溶液の加熱システムは、図 2.1.4.3-1 に示す。反応溶液はあらかじめ温度コントローラー付ヒーターで目的温度まで加熱しておく。タイゴンチューブで AFM 液中セルに溶液を注入する直前で、再度温度コントローラー付シリコンラバーヒーターで目的温度に加熱・保温する。反応溶液の温度は、溶液が液中セルに入る直前と出てきた直後で高精度サーモメーターを用いて監視する。溶液の温度変動  $\pm 2^\circ\text{C}$  以内を実現するために、溶液流速を 0.4 ml/min とした。溶解その場観察 (AFM 像の取り込み) は、液中セルに溶液を注入した後 15~20 分間待ち、液中セル内の温度の安定と AFM 像の安定を確認してから開始した。

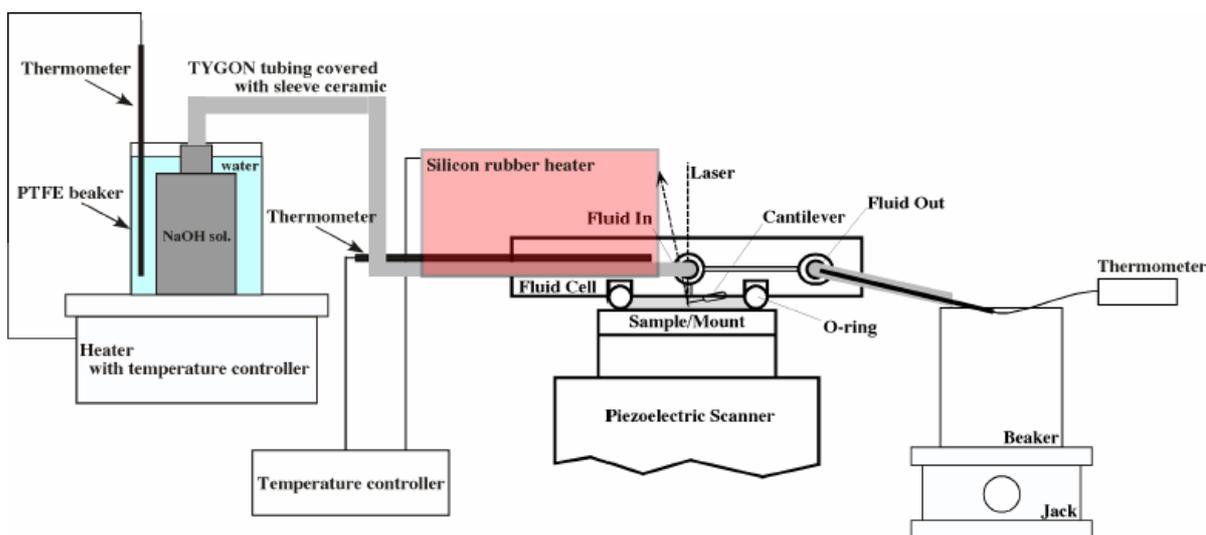


図 2. 1. 4. 3-1 AFM による溶解その場観察における溶液の加熱システム

AFM 像は、3次元の凹凸情報を持つ height 像と height 像での  $z$  (高さ) 方向の変位成分 (差分) を記録した deflection 像を  $512 \times 512$  ピクセルで同時に獲得した。ただし、白雲母溶解におけるエッチピットの体積変化などの像解析は、height 像で行った。像解析は、Bickmore, et al. (1999)及び桑原 (2004) すなわち、ソフトウェア Image SXM (Barret,2002) を用いて、height 像に対して、flattening 処理 (走査線の各データポイントから各走査線の平均の高さを引く処理) を行い、その後、探針の形状 (パラボリック状) 効果を取り除くために Tip Locus Effect 処理 (曲率半径 = 10 nm) を行った後、 $3 \times 3$  median filter 処理により像ノイズを取り除いた上で、エッチピットの表面積やペリメータ (周辺の長さ)、体積の計測を行った。

## ②スメクタイトの溶解その場観察

スメクタイト試料は、クニピア P<sup>®</sup> (クニミネ工業) でその化学組成は、 $\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{0.06}(\text{Al}_{1.56}\text{Mg}_{0.33}\text{Fe}_{0.09}\text{Ti}_{0.01})(\text{Si}_{3.87}\text{Al}_{0.13})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  である (原子力安全研究協会、2003)。溶解速度を求めるために試料の単位格子体積が必要であるが、クニピア P の格子定数が不明のため、Lima-de-Faria (1994) のモンモリロナイトの格子定数 ( $a = 5.18 \text{ \AA}$ 、 $b = 8.96 \text{ \AA}$ 、 $c = 9.97 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 99.9$ ) を参考値とした。スメクタイト粒子を PEI 固定法により白雲母劈開面上に固定し、AFM 試料とした (桑原、2004)。溶解実験に用いた溶液は、 $0.01\text{M}(\text{pH} = 11.8)$ 、 $0.001\text{M}(\text{pH} = 11.2)$

NaOH 溶液である。

使用した AFM は上記と同じであり、実験方法もほぼ同様である。実験温度は室温 (25°C)、40°C、50°C、走査速度は 2 Hz である。溶液の加熱方法も上記と同じである。なお、溶液流速は、室温実験では約 0.7 ml/h (0.012 ml/min)、40°C 及び 50°C 実験では約 30 倍速い約 0.4 ml/min とした。これは、前にも述べたが溶液の温度変動を $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内に抑えるためである。

AFM 像は、上記と同様に height 像と deflection 像を  $512 \times 512$  ピクセルで同時に獲得した。ただし、スメクタイト結晶粒子の溶解における体積変化などの像解析は、height 像で行った。像解析もまた上記に示したとおりである。スメクタイトの総表面積等の計算は、Bosbach, et al.(2000)に従った。本研究におけるスメクタイト結晶粒子の総表面積は、溶液に曝された部分、つまり、劈開表面の片面の面積と端表面積との和で、端表面積は結晶粒子のペリメータとスメクタイト単層の厚さ ( $c \cdot \sin\beta$ ) との積で計算したものである。また、結晶粒子の体積は、劈開表面積とスメクタイト単層の厚さ ( $c \cdot \sin\beta$ ) との積で近似的に求めた。

### (3) 結果と考察

#### ① 白雲母の溶解その場観察

図 2.1.4.3-2 は、温度 40°C、0.01M NaOH 溶液における白雲母劈開表面上での溶解現象を示す CMAFM height 像である。この AFM 像からは、3 枚の白雲母単層が露出していることがわかる。エッチングにより形成されたエッチピットは、溶解実験の時間経過とともに明らかに発達しているのがわかる (図 2.1.4.3-2(a)、(b))。AFM 探針により削られたような跡等は認められない。最上面の白雲母層 (AFM 像で最も明るく見えている層) に見られる、エッチピットの淵に半島状に小さく突出した部分 (図 2.1.4.3-2(a)中の矢印 a) が 3 時間後には溶解して消失し、エッチピットの周縁部が滑らかになっているのが認められる (図 2.1.4.3-2(b)中の矢印 a')。また、2 枚目の白雲母層上において、溶解実験開始直後には平たい面であった部分 (図 2.1.4.3-2(a)中の矢印 b) に、3 時間後に小さなエッチピットの誕生が認められた (図 2.1.4.3-2(b)中の矢印 b')。ただし、白雲母劈開表面上での新たなエッチピットの誕生は極めて希であり、本実験条件 (温度 40°C、pH = 11.8) での溶解反応表面は、これまでに報告されている室温実験での結果と同様に「端

表面」であると予想される。

温度 40°C 実験においては、その時間経過とともに AFM 像の鮮明度が低下するのがわかる。この現象は室温実験では認められなかった。特に、4 時間を超えると AFM 像の「ぼけ」が著しくなり (図 2.1.4.3-2(c))、像解析は可能であるが誤差が大きくなることが懸念される。これは、溶液温度が上昇したことにより AFM 探針自体の溶解が促進され、探針先端の曲率半径が大きくなったことに起因すると考えられる。このことは、Au でコーティングされた AFM 探針などの使用により解決されるかもしれない。

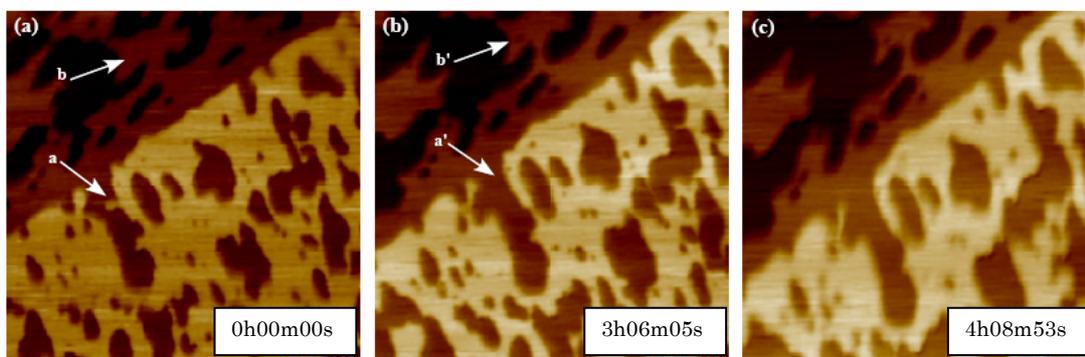


図 2.1.4.3-2 温度 40°C、0.01M NaOH 溶液による白雲母劈開表面での溶解を示す CMAFM height 像。走査面積：1×1μm。 (a) 実験開始前、(b) 3 時間 6 分 5 秒後、(c) 4 時間 8 分 53 秒後。図中の矢印 a, b については本文参照のこと

図 2.1.4.3-3 は、白雲母劈開表面上のエッチピットの体積変化を総表面積 (TSA) と端表面積 (ESA) で規格化して表したものである。総表面積で規格化した場合、溶解速度定数はエッチピットの初期体積が大きいほど小さくなっている (図 2.1.4.3-3(a))。これは、スメクタイト粒子の溶解において、桑原 (2004) が示した総表面積で規格化した溶解速度定数の粒子サイズ依存性と全く同じ現象である。一方、端表面積で規格化した溶解速度定数は、エッチピットの大きさに依存せず、ほぼ一定の値 (平均値  $1.9 \times 10^{-9}$  ( $\pm 0.1 \times 10^{-9}$ )  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) を示した (後に詳しく述べるが、この値は、同条件におけるスメクタイトの溶解速度定数とほぼ同じである)。従って、本実験条件 (温度 40°C、pH = 11.8) における白雲母の溶解反応表面は、端表面であり、劈開表面はおおよそ関与しない。

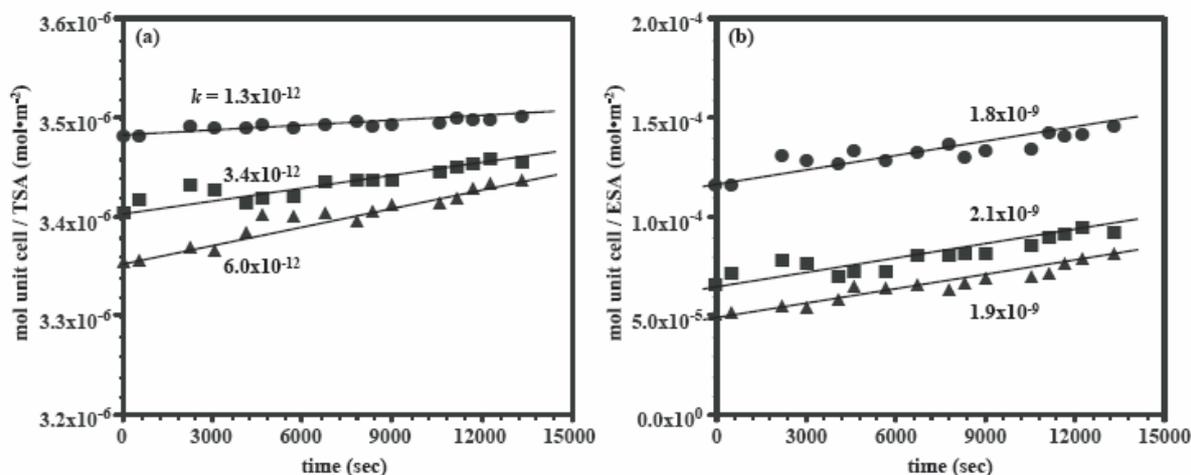


図 2.1.4.3-3 温度 40°C、0.01M NaOH 溶液による白雲母溶解における劈開表面上のエッチピットの体積変化。(a)総表面積で規格化した場合、(b)端表面積で規格化した場合

## ②スメクタイトの溶解その場観察

表 2.1.4.3-1、表 2.1.4.3-2 に、これまでに行ったスメクタイト粒子の溶解実験の全結果を示す。表は、各温度条件において（室温実験では各走査法においても）初期総表面積の大きい粒子順に示してある。室温実験では CMAFM と TMAFM の両走査法で結果が出ているが、40°C及び 50°C実験では CMAFM のみの結果となっている。高温実験では、溶液温度を保証するために溶液流速を速く設定しなければならず、そのような条件下では TMAFM による溶解その場観察は困難であった。後に詳しく述べるが、表の中の陰付の実験シリーズは AFM 探針によるスメクタイト溶解への影響が認められたものであり、特に、溶解速度定数の平均値の算出などに関しては除外している。

表 2.1.4.3-1 0.01M NaOH 溶液におけるスメクタイト溶解実験結果

particle No.	scanning method	temperature (°C)	duration (min)	initial TSA* (nm <sup>2</sup> )	initial ESA** (nm <sup>2</sup> )	ESA/ TSA	calculated SSA*** (m <sup>2</sup> /g)	rate constant (nm <sup>2</sup> /s)	TSA normalized rate constant (mol/m <sup>2</sup> ·s)	ESA normalized rate constant (mol/m <sup>2</sup> ·s)
CM25-001-1	CMAFM	25	195	242015	2632	0.011	378	2.80	1.26×10 <sup>-12</sup>	8.10×10 <sup>-9</sup>
CM25-001-2	CMAFM	25	101	129913	1872	0.014	380	0.97	2.54×10 <sup>-13</sup>	1.09×10 <sup>-9</sup>
CM25-001-3	CMAFM	25	218	77377	1477	0.019	382	0.49	4.71×10 <sup>-13</sup>	0.84×10 <sup>-9</sup>
CM25-001-4	CMAFM	25	195	33145	845	0.026	384	0.31	8.82×10 <sup>-13</sup>	1.23×10 <sup>-9</sup>
CM25-001-5	CMAFM	25	101	33137	849	0.026	384	0.29	5.87×10 <sup>-13</sup>	0.70×10 <sup>-9</sup>
CM25-001-6	CMAFM	25	101	1465	140	0.096	414	0.05	5.17×10 <sup>-12</sup>	0.80×10 <sup>-9</sup>
TM25-001-1	TMAFM	25	101	246855	2719	0.011	378	1.47	1.68×10 <sup>-13</sup>	1.01×10 <sup>-9</sup>
TM25-001-2	TMAFM	25	143	195598	2645	0.014	379	1.38	2.09×10 <sup>-13</sup>	0.94×10 <sup>-9</sup>
TM25-001-3	TMAFM	25	101	98688	1528	0.016	380	0.81	3.61×10 <sup>-13</sup>	0.91×10 <sup>-9</sup>
TM25-001-4	TMAFM	25	210	38917	1370	0.035	388	0.35	8.97×10 <sup>-13</sup>	0.69×10 <sup>-9</sup>
CM40-001-1	CMAFM	40	185	108609	5210	0.005	376	4.01	1.31×10 <sup>-13</sup>	2.95×10 <sup>-9</sup>
CM40-001-2	CMAFM	40	185	350063	2677	0.008	377	2.55	2.46×10 <sup>-13</sup>	2.54×10 <sup>-9</sup>
CM40-001-3	CMAFM	40	118	96325	1522	0.016	380	1.56	5.27×10 <sup>-13</sup>	1.59×10 <sup>-9</sup>
CM40-001-4	CMAFM	40	185	89550	1218	0.014	379	1.51	6.31×10 <sup>-13</sup>	2.42×10 <sup>-9</sup>
CM40-001-5	CMAFM	40	168	25555	860	0.034	387	0.76	2.46×10 <sup>-12</sup>	1.74×10 <sup>-9</sup>
CM40-001-6	CMAFM	40	185	22490	591	0.026	384	0.42	1.27×10 <sup>-12</sup>	2.06×10 <sup>-9</sup>
CM40-001-7	CMAFM	40	168	15986	496	0.031	386	0.27	2.66×10 <sup>-12</sup>	1.59×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-1	CMAFM	50	70	941122	6307	0.007	377	41.79	4.56×10 <sup>-13</sup>	5.96×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-2	CMAFM	50	253	424883	3357	0.008	377	15.58	1.92×10 <sup>-12</sup>	1.58×10 <sup>-8</sup>
CM50-001-3	CMAFM	50	70	346259	2876	0.008	378	30.11	2.66×10 <sup>-12</sup>	2.83×10 <sup>-8</sup>
CM50-001-4	CMAFM	50	70	338713	2823	0.008	377	15.98	2.07×10 <sup>-12</sup>	1.74×10 <sup>-8</sup>
CM50-001-5	CMAFM	50	144	250838	2548	0.010	378	4.39	1.46×10 <sup>-12</sup>	5.43×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-6	CMAFM	50	253	219224	2100	0.010	378	5.05	1.53×10 <sup>-12</sup>	7.48×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-7	CMAFM	50	152	162177	1676	0.010	378	2.67	7.24×10 <sup>-13</sup>	4.27×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-8	CMAFM	50	144	129000	1588	0.012	379	3.91	1.26×10 <sup>-12</sup>	6.00×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-9	CMAFM	50	218	105436	1329	0.013	379	2.83	1.04×10 <sup>-12</sup>	5.08×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-10	CMAFM	50	144	82344	1214	0.015	380	3.76	2.12×10 <sup>-12</sup>	6.83×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-11	CMAFM	50	70	58869	1060	0.018	380	3.62	4.15×10 <sup>-12</sup>	1.02×10 <sup>-8</sup>
CM50-001-12	CMAFM	50	70	22387	579	0.026	386	1.93	5.48×10 <sup>-12</sup>	6.74×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-13	CMAFM	50	144	17875	529	0.030	387	0.93	4.18×10 <sup>-12</sup>	3.91×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-14	CMAFM	50	101	13544	446	0.033	387	0.62	7.49×10 <sup>-12</sup>	4.17×10 <sup>-9</sup>

shaded : AFM 探針のスメクタイト溶解への影響が認められる実験

TSA: Total Surface Area, \*\*ESA: Edge Surface Area, \*\*\*SSA: Specific Surface Area

表 2.1.4.3-2 0.001M NaOH 溶液におけるスメクタイト溶解実験結果

particle No.	scanning method	temperature (°C)	duration (min)	initial TSA* (nm <sup>2</sup> )	initial ESA** (nm <sup>2</sup> )	ESA/ TSA	calculated SSA*** (m <sup>2</sup> /g)	rate constant (nm <sup>2</sup> /s)	TSA normalized rate constant (mol/m <sup>2</sup> ·s)	ESA normalized rate constant (mol/m <sup>2</sup> ·s)
CM25-0001-1	CMAFM	25	269	81369	1376	0.017	381	0.23	1.18×10 <sup>-13</sup>	0.40×10 <sup>-9</sup>
CM25-0001-2	CMAFM	25	202	32959	760	0.023	382	0.10	2.15×10 <sup>-13</sup>	0.33×10 <sup>-9</sup>
CM25-0001-3	CMAFM	25	261	25488	725	0.028	385	0.13	3.21×10 <sup>-13</sup>	0.33×10 <sup>-9</sup>
CM25-0001-4	CMAFM	25	202	20792	741	0.036	387	0.07	3.05×10 <sup>-13</sup>	0.21×10 <sup>-9</sup>
CM25-0001-5	CMAFM	25	219	1330	138	0.104	419	0.01	1.34×10 <sup>-12</sup>	0.60×10 <sup>-9</sup>
TM25-0001-1	TMAFM	25	152	156129	2378	0.015	380	0.36	7.63×10 <sup>-14</sup>	0.42×10 <sup>-9</sup>
TM25-0001-2	TMAFM	25	152	117733	1404	0.012	378	0.26	6.45×10 <sup>-14</sup>	0.41×10 <sup>-9</sup>
TM25-0001-3	TMAFM	25	152	96934	1419	0.015	380	0.18	1.00×10 <sup>-13</sup>	0.37×10 <sup>-9</sup>
TM25-0001-4	TMAFM	25	152	59670	1172	0.020	382	0.12	2.09×10 <sup>-13</sup>	0.42×10 <sup>-9</sup>
CM40-0001-1	CMAFM	40	253	687634	5876	0.009	377	3.83	8.34×10 <sup>-14</sup>	0.70×10 <sup>-9</sup>
CM40-0001-2	CMAFM	40	253	439602	2742	0.006	377	1.76	7.91×10 <sup>-14</sup>	1.04×10 <sup>-9</sup>
CM40-0001-3	CMAFM	40	131	400526	3132	0.008	377	3.81	1.19×10 <sup>-13</sup>	0.87×10 <sup>-9</sup>
CM40-0001-4	CMAFM	40	253	161834	1991	0.012	379	1.19	3.17×10 <sup>-13</sup>	1.77×10 <sup>-9</sup>
CM40-0001-5	CMAFM	40	253	143854	1719	0.012	379	1.08	1.37×10 <sup>-13</sup>	0.91×10 <sup>-9</sup>
CM40-0001-6	CMAFM	40	253	139447	1786	0.013	379	1.06	2.06×10 <sup>-13</sup>	1.14×10 <sup>-9</sup>
CM40-0001-7	CMAFM	40	166	24413	677	0.028	386	0.41	7.32×10 <sup>-13</sup>	0.99×10 <sup>-9</sup>
CM50-0001-1	CMAFM	50	174	537013	4010	0.008	377	6.61	1.89×10 <sup>-13</sup>	1.72×10 <sup>-9</sup>
CM50-0001-2	CMAFM	50	174	103510	1326	0.013	379	1.59	4.79×10 <sup>-13</sup>	2.41×10 <sup>-9</sup>
CM50-0001-3	CMAFM	50	174	99446	1472	0.015	379	1.73	4.84×10 <sup>-13</sup>	1.86×10 <sup>-9</sup>
CM50-0001-4	CMAFM	50	174	74848	1154	0.015	379	1.82	1.09×10 <sup>-12</sup>	3.74×10 <sup>-9</sup>
CM50-0001-5	CMAFM	50	174	69359	1033	0.015	380	1.64	5.79×10 <sup>-13</sup>	2.17×10 <sup>-9</sup>
CM50-0001-6	CMAFM	50	174	44630	1011	0.023	382	1.21	1.13×10 <sup>-12</sup>	1.92×10 <sup>-9</sup>
CM50-0001-7	CMAFM	50	174	10719	409	0.038	389	0.35	2.12×10 <sup>-12</sup>	1.17×10 <sup>-9</sup>

shaded : AFM 探針のスメクタイト溶解への影響が認められる実験

\* TSA: Total Surface Area, \*\*ESA: Edge Surface Area, \*\*\*SSA: Specific Surface Area

AFM 探針によるスメクタイト溶解への影響が無視できる、あるいは、極めて小さいと考えられる実験においては、いずれの温度・溶液条件においても、初期総表面積の大きいスメクタイト粒子ほどその体積の減少率がおよそ大きくなっている（表 2.1.4.3-1、2.1.4.3-2 中の rate constant( $\text{nm}^3/\text{s}$ )を参照のこと）。図 2.1.4.3-4 は、温度  $50^\circ\text{C}$ 、 $0.01\text{M}$  NaOH 溶液中での溶解実験におけるスメクタイト粒子の体積変化を代表して示したものである。本実験において、スメクタイト粒子の溶解は、極初期段階（実験開始後約 30 分間）においてやや速い傾向にあるが、基本的にはほぼ一定速度で進行しているようである。ただし、粒子 No.CM50-001-2 は、スメクタイト粒子の体積減少率が著しく高く、また、表面積で規格化した溶解速度定数もまた異常に大きい値を示しており（表 2.1.4.3-1 中の TSA normalized rate constant と ESA normalized rate constant を参照のこと）、AFM 探針によるスメクタイト溶解への影響が極めて強かったと想像される。粒子 No.CM50-001-10 は、その溶解に対して AFM 探針の影響を受けた可能性があるが、AFM 像では探針によって削られたような跡は認められず、また、表面積で規格化した溶解速度定数から判断すると、その影響度は極めて小さいと思われる。

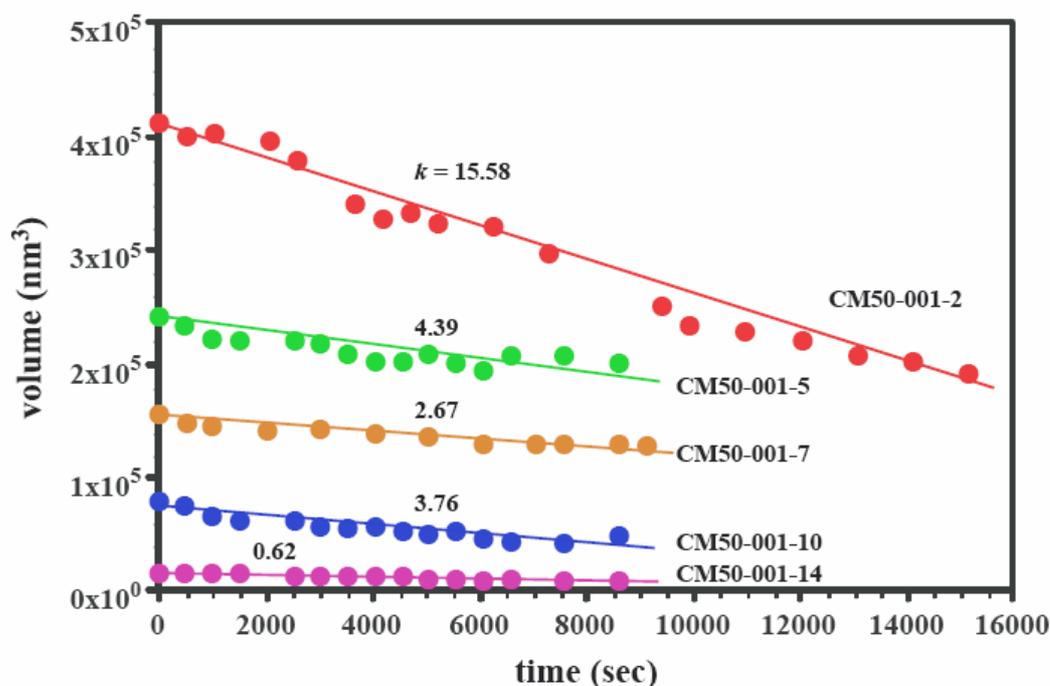


図 2.1.4.3-4 温度  $50^\circ\text{C}$ 、 $0.01\text{M}$  NaOH 溶液中での溶解実験におけるスメクタイト粒子の体積変化

図 2.1.4.3-5 は、0.01M NaOH 溶液での溶解実験におけるスメクタイト粒子の形態変化を示した AFM 像である。図 2.1.4.3-5 の(a)~(c)は、温度 40°Cにおける溶解実験の代表例（粒子 No.CM40-001-3）である。この実験シリーズでは、AFM 探針によって削られたような跡や形態変化は認められず、粒子の初期形態を保ったまま相似的にその大きさを減少させているのがわかる。また、フラットでなかった端面が、溶解の進行とともにひとつのフラットな端面に変化しているのが観察される（図 2.1.4.3-5(a)~(c)の波線部）。一方、劈開表面上におけるエッチピットの形成は観察されず、また、粒子の高さの変化も認められなかった。従って、AFM 探針の影響がない正常な溶解を示すスメクタイト粒子は、その溶解過程の極初期段階にはフラットでない端面の反応性の高い部分で選択的な溶解が起こり、その後、フラットになった端表面（溶解前線面）が一定速度で後退する、といった溶解過程をたどると考えられる。

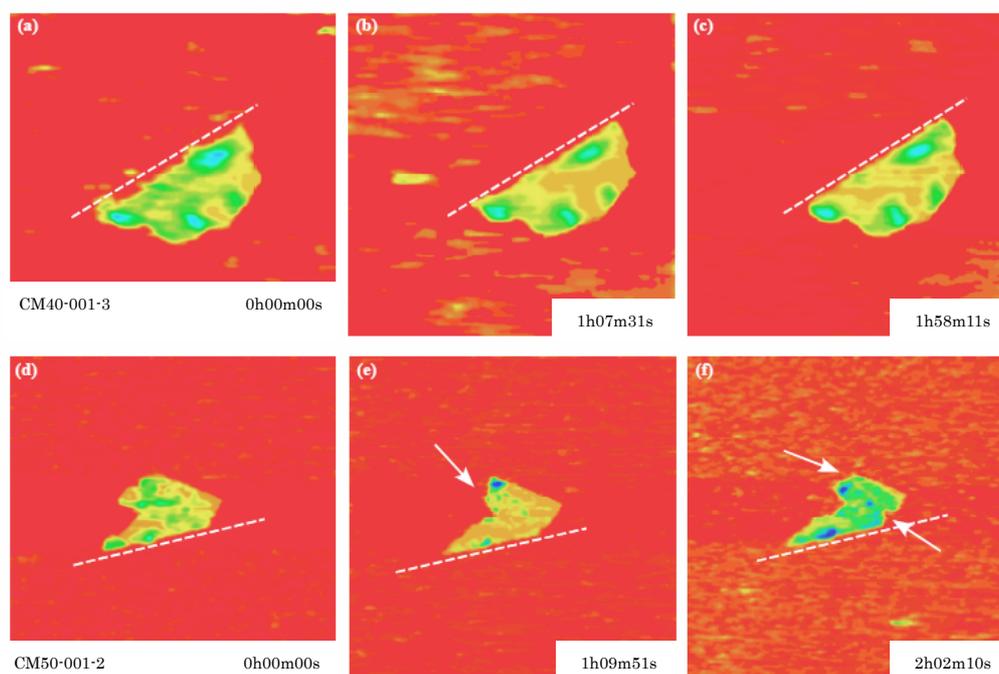


図 2.1.4.3-5 0.01M NaOH 溶液によるスメクタイト溶解過程での形態変化を示す CMAFM height 像。(a)~(c) 粒子 No. CM40-001-3 (温度 40°C)。実験開始前(a), 1 時間 7 分 31 秒後(b), 1 時間 58 分 11 秒後(c)。走査面積:  $1 \times 1 \mu\text{m}$ 。(d)~(f) 粒子 No. CM50-001-2 (温度 50°C)。実験開始前(d), 1 時間 9 分 51 秒後(e), 2 時間 2 分 10 秒後(f)。走査面積:  $3 \times 3 \mu\text{m}$ 。図中の波線, 矢印については, 本文参照のこと。

一方、図 2.1.4.3-5 の(d)～(f)は、温度 50℃において異常に大きい溶解速度定数を示した粒子 No.CM50-001-10 の形態変化を示した AFM 像である。上で述べたような、溶解の進行に伴うフラットな端面の形成 (図 2.1.4.3-5(d)～(f)の波線部) も認められるが、粒子の一部が剥ぎ取られたり、AFM 探針によって削り取られたような跡が観察され (図 2.1.4.3-5(e)、(f)の矢印)、形態が著しく変化している。このようなスメクタイト粒子の溶解に対する AFM 探針の強い影響は、高温 (50℃)、高濃度の溶液 (0.01M NaOH 溶液) での実験で生じる傾向にある。これは、おそらく、スメクタイト粒子の固定に使用した PEI が高温・高濃度の NaOH 溶液と接触することにより粘着性が高くなり、探針-試料表面間の引力 (吸着力) が大きくなったことに起因すると考えられる。PEI 固定法を用いた場合、高温、高濃度の NaOH 溶液での AFM 溶解その場観察には、慎重な操作が求められる。

総表面積及び端表面積で規格化した溶解速度定数とスメクタイト粒子の初期総表面積との関係を図 2.1.4.3-6、図 2.1.4.3-7 に示す。AFM 探針の影響を受けたスメクタイト粒子を除いて考えると、スメクタイト粒子の初期総表面積、言い換えれば、粒子の大きさが小さい程、総表面積で規格化した溶解速度定数は大きい値を取る。つまり、総表面積で規格化した溶解速度定数は、スメクタイト粒子の大きさに依存して変動することになる。これは、0.01M、0.001M NaOH 溶液の両実験で、また、各温度で同様に認められる。対して、端表面積で規格化した溶解速度定数は、スメクタイト粒子の初期表面積 (粒子の大きさ) に依存せず各温度条件に対してある一定の値を示した。図 2.1.4.3-6 には、温度 40℃、0.01M NaOH 溶液による白雲母の溶解実験の結果も示しているが、その溶解速度は同条件でのスメクタイトの溶解速度とほぼ同じであることがわかる。

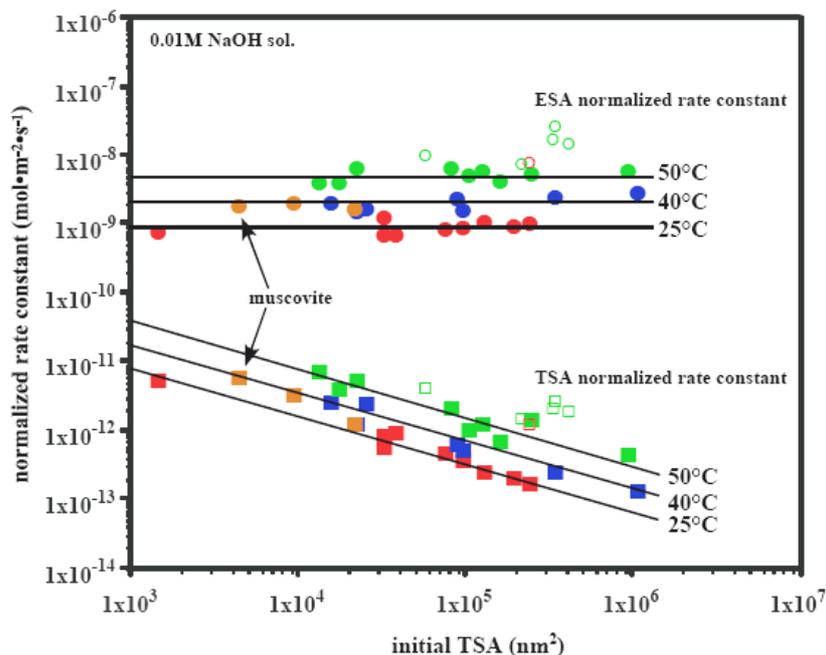


図 2.1.4.3-6 総表面積及び端表面積で規格化した溶解速度定数とスメクタイト粒子（及び白雲母劈開表面のエッチピット）の初期総表面積との関係。0.01M NaOH 溶液の場合。白抜きの記号は AFM 探針の影響が認められた実験

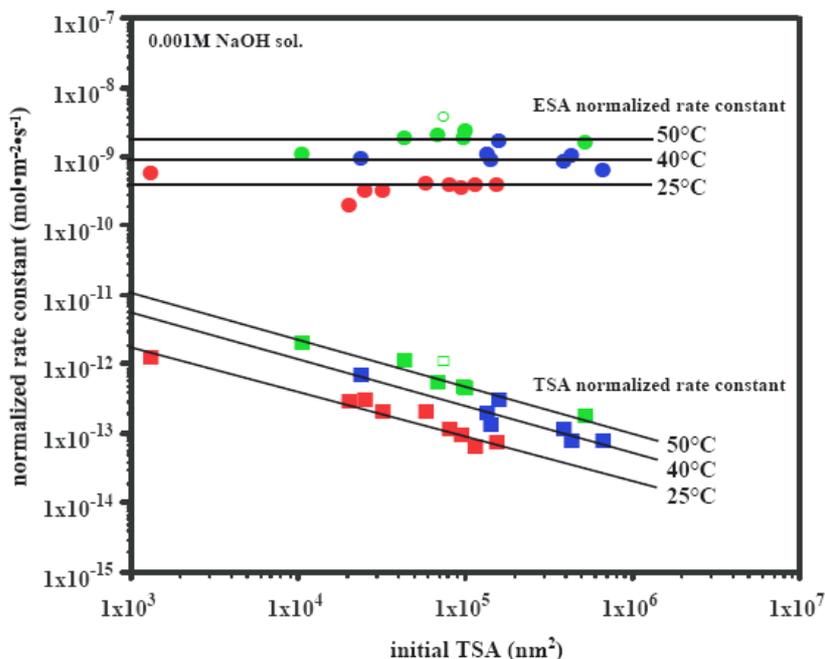


図 2.1.4.3-7 総表面積及び端表面積で規格化した溶解速度定数とスメクタイト粒子の初期総表面積との関係。0.001M NaOH 溶液の場合。白抜きの記号は AFM 探針の影響が認められた実験。

以上の結果から判断すると、少なくとも室温～50℃の温度条件でのスメクタイトならびに白雲母の溶解は、劈開表面では起こっておらず端表面でのみ起こっており、全体的に見れば端表面（溶解前線面）は等速に後退していると考えられる。各実験条件におけるスメクタイト及び白雲母の端表面積で規格化した溶解速度定数を表 2.1.4.3-3 にまとめた。これらの溶解速度定数は、溶解平衡から離れた条件下でのスメクタイト（クニピア P）単層の溶解速度を示す固有値であり最大値であると考えられ、従って、そのような観点を踏まえた上でのスメクタイト溶解速度の一つの参考値になると考える。一方、スメクタイト粒子の総表面積の大部分を占める劈開表面が反応表面でないために、総表面積（あるいは BET 比表面積）で規格化した溶解速度定数は、スメクタイトの本質的な溶解速度定数とはなり得ない。

表 2.1.4.3-3 端表面積で規格化したスメクタイトの平均溶解速度定数

temperature (°C)	mean ESA normalized rate constant ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	
	0.01M NaOH	0.001M NaOH
25	$1.0 \times 10^{-9} (\pm 0.3 \times 10^{-9})$	$0.39 \times 10^{-9} (\pm 0.10 \times 10^{-9})$
40	$2.1 \times 10^{-9} (\pm 0.5 \times 10^{-9})$ $1.9 \times 10^{-9} (\pm 0.1 \times 10^{-9})$ (muscovite)	$1.1 \times 10^{-9} (\pm 0.3 \times 10^{-9})$
50	$5.6 \times 10^{-9} (\pm 1.0 \times 10^{-9})$	$2.1 \times 10^{-9} (\pm 0.8 \times 10^{-9})$

しかしながら、先行研究により報告されているスメクタイトの溶解速度定数のほとんどが劈開表面積を含んだ BET 比表面積で規格化されており、これらの溶解速度定数との比較を試みるためには、総表面積で規格化した溶解速度定数の粒子サイズ依存性を定量的に見積もっておかなければならない。図 2.1.4.3-8 は、総表面積で規格化した溶解速度定数とスメクタイト粒子の端表面積／総表面積比との関係を示したものである。スメクタイト粒子をディスク状の形態に近似すると、直径 0.1  $\mu\text{m}$  の結晶粒子の端表面積／総表面積比は約 0.04、直径 1  $\mu\text{m}$  の結晶粒子の端表面積／総表面積比は約 0.004 となる。つまり、端表面積／総表面積比はスメクタイト粒子の大きさを間接的に表している。総表面積で規格化した溶解速度定数とスメクタイト粒子の端表面積／総表面積比との関係は、両変数を対数で表した場合、各実験条件においてすべて直線近似で表される。

0.01M NaOH 溶液 (pH=11.8) の場合

1) 25°C

$$\log(\text{TSA normalized rate constant}) = 1.558\log(\text{ESA/TSA}) - 9.699 \quad (\text{R}^2=0.975)$$

2) 40°C

$$\log(\text{TSA normalized rate constant}) = 1.512\log(\text{ESA/TSA}) - 9.413 \quad (\text{R}^2=0.968)$$

3) 50°C

$$\log(\text{TSA normalized rate constant}) = 1.673\log(\text{ESA/TSA}) - 8.691 \quad (\text{R}^2=0.929)$$

0.001M NaOH 溶液 (pH=11.2) の場合

1) 25°C

$$\log(\text{TSA normalized rate constant}) = 1.391\log(\text{ESA/TSA}) - 10.425 \quad (\text{R}^2=0.950)$$

2) 40°C

$$\log(\text{TSA normalized rate constant}) = 1.548\log(\text{ESA/TSA}) - 9.735 \quad (\text{R}^2=0.877)$$

3) 50°C

$$\log(\text{TSA normalized rate constant}) = 1.494\log(\text{ESA/TSA}) - 9.530 \quad (\text{R}^2=0.989)$$

これらの関係式を用いれば、任意のスメクタイト粒子の大きさに対する総表面積で規格化した溶解速度定数を見積もることができる。例えば、直径  $1 \mu\text{m}$  の粒子の溶解速度定数は：

0.01M NaOH 溶液 (pH=11.8) の場合

1) 25°C :  $3.7 \times 10^{-14} (\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})$

2) 40°C :  $9.1 \times 10^{-14} (\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})$

3) 50°C :  $2.0 \times 10^{-13} (\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})$

0.001M NaOH 溶液 (pH=11.2) の場合

- 1) 25°C :  $1.6 \times 10^{-14} (\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})$
- 2) 40°C :  $3.6 \times 10^{-14} (\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})$
- 3) 50°C :  $7.7 \times 10^{-14} (\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})$

となる。なお、実験シリーズ (スメクタイト粒子の数) を増やせば、同じ pH 条件における上の関係式の「傾き」はある一定の値に収束するかもしれない。このことは今後の課題である。本研究の結果と先行研究の結果との比較については、後の項で詳しく述べる。

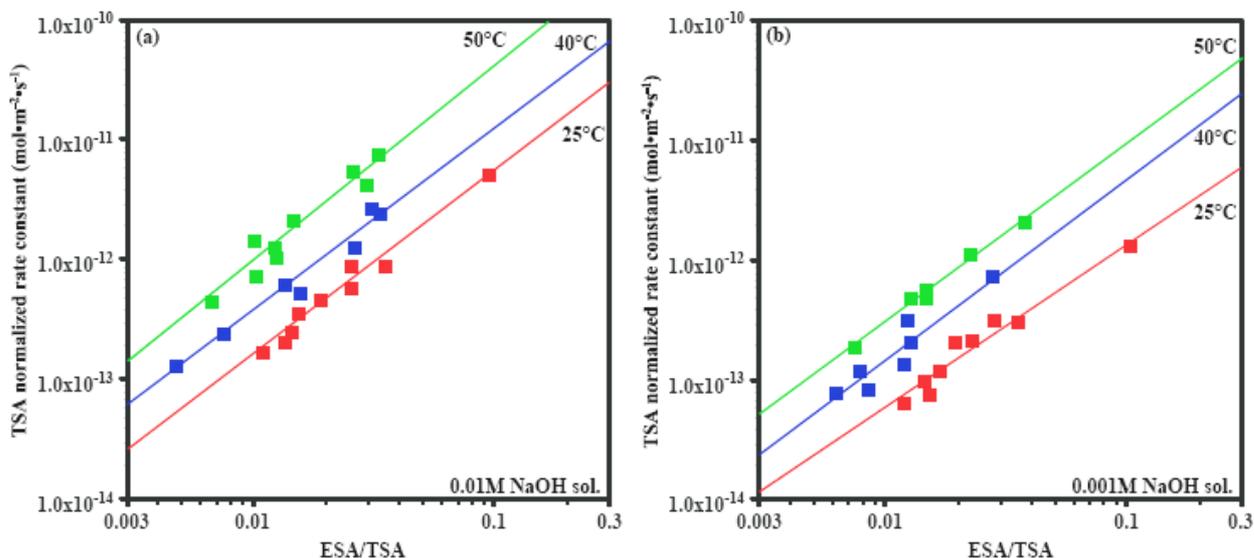


図 2.1.4.3-8 総表面積で規格化した溶解速度定数とスメクタイト粒子の端表面積／総表面積比との関係。(a)0.01M NaOH 溶液、(b)0.001M NaOH 溶液

図 2.1.4.3-9 は、本研究で得られた 0.01M NaOH 溶液及び 0.001M NaOH 溶液との反応における端表面積で規格化した溶解速度定数及び直径  $1 \mu\text{m}$  の粒子の総表面積で規格化した溶解速度定数によるアレニウス・プロットである。今回の実験条件におけるスメクタイト溶解の活性化エネルギーは、pH=11.8 の時約 54 kJ/mol、pH=11.2 で約 50 kJ/mol、という値を示した。アルカリ条件下におけるスメクタイト溶解の活性化エネルギーの報告例は極めて少ないが、30.5 kJ/mol (pH  $\approx$  8)(Huertas, et al.,2001)、65 kJ/mol(pH  $\approx$  13)(Bauer and Berger,1998)という値が公表されている。カオリナイトの溶解においてその活性化エネルギーが

pH 値とともに変化することは確認されているが（例えば、Carroll and Walther, 1990）、スメクタイトの溶解の場合においても活性化エネルギーの pH 依存性がある可能性が高い。このことについては、後の項で詳しく述べることにする。

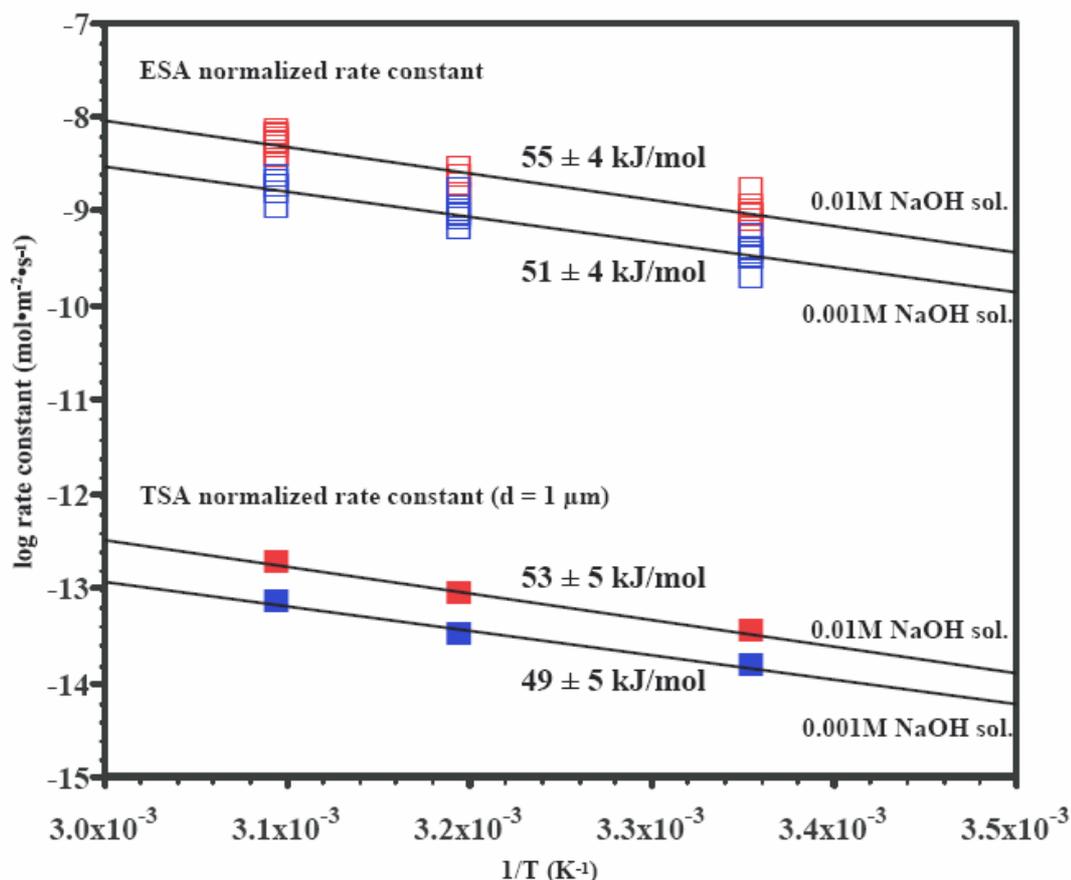


図 2.1.4.3-9 端表面積で規格化した溶解速度定数及び直径 1 μm の粒子の総表面積で規格化した溶解速度定数によるアレニウス・プロット

高 pH 下におけるカオリナイト溶解の活性化エネルギーは、一般に、スメクタイト溶解の活性化エネルギーよりも小さい。例えば、Bauer and Berger(1998)は 33 kJ/mol (pH≈13)、Carroll and Walther(1990)は 36-41 kJ/mol (pH≈11-12) という値を報告している。この両鉱物の活性化エネルギーの差について、Bauer and Berger(1998)は両鉱物の結晶構造の違いにその理由を求めている。すなわち、溶解の律速段階は、カオリナイトの場合八面体シートの溶解であり、スメクタイトの場合は四面体シートの溶解であると述べている。彼らは、アルカリ条件下にお

いては Si サイトよりも Al サイトがより高い反応性を持つが、スメクタイトの場合 Al-O bond あるいは Al-OH bond は四面体シートが溶解するまでは粒子の端表面に限られ、従って、スメクタイトの全溶解は四面体シートの溶解にコントロールされると主張している。Huertas et al. (2001)は、スメクタイトのアルミノールサイトとシラノールサイトの表面スペシエーションから、 $\text{pH} > 8.5$  においては  $\text{pH}$  の上昇による  $\text{>AlO}^-$  サイトの増加と溶解速度の上昇とがリンクすることを指摘し、スメクタイトの溶解速度は charged aluminol group の密度に比例すると主張している（酸性条件下 ( $\text{pH}=8.5$ ) でも同様である。ただし charged aluminol group は  $\text{>Al(OH)}_2^+$  である)。彼らもまた、スメクタイトの場合、そのようなアルミノールサイトが粒子の端表面に限られていることを指摘している。

しかしながら、これらの解釈だけでは説明できない現象も残されている。

Bickmore, et al.(2001)は、酸性条件下でのスメクタイトの AFM 溶解その場観察から、端表面間において強い溶解の異方性を示すことを報告した。すなわち、スメクタイトの  $\{110\}$  面の後退は  $\{010\}$  面の後退よりも 6 倍も速いというのである。このことは、上で述べた解釈では説明できない。もし、Huertas, et al. (2001)が主張しているように、スメクタイトの溶解が charged aluminol group の密度に比例するのであれば、 $\{110\}$  面上のその密度は  $\{010\}$  面よりも 6 倍高くなければならない。

図 2.1.4.3-10 は、温度  $25^\circ\text{C}$ 、 $0.01\text{M NaOH}$  溶液におけるスメクタイト溶解過程での形態変化を示す TMAFM height 像である。高  $\text{pH}$  条件下においても端表面間の溶解速度の異方性は明らかである（図 2.1.4.3-10(d)）。 $\{110\}$  面の後退（図 2.1.4.3-10(d)中の矢印 a）は  $\{010\}$  面の後退（図 2.1.4.3-10(d)中の矢印 b）よりも圧倒的に速い。このようなスメクタイトの端表面間における溶解の異方性の原因については、今後の課題である。

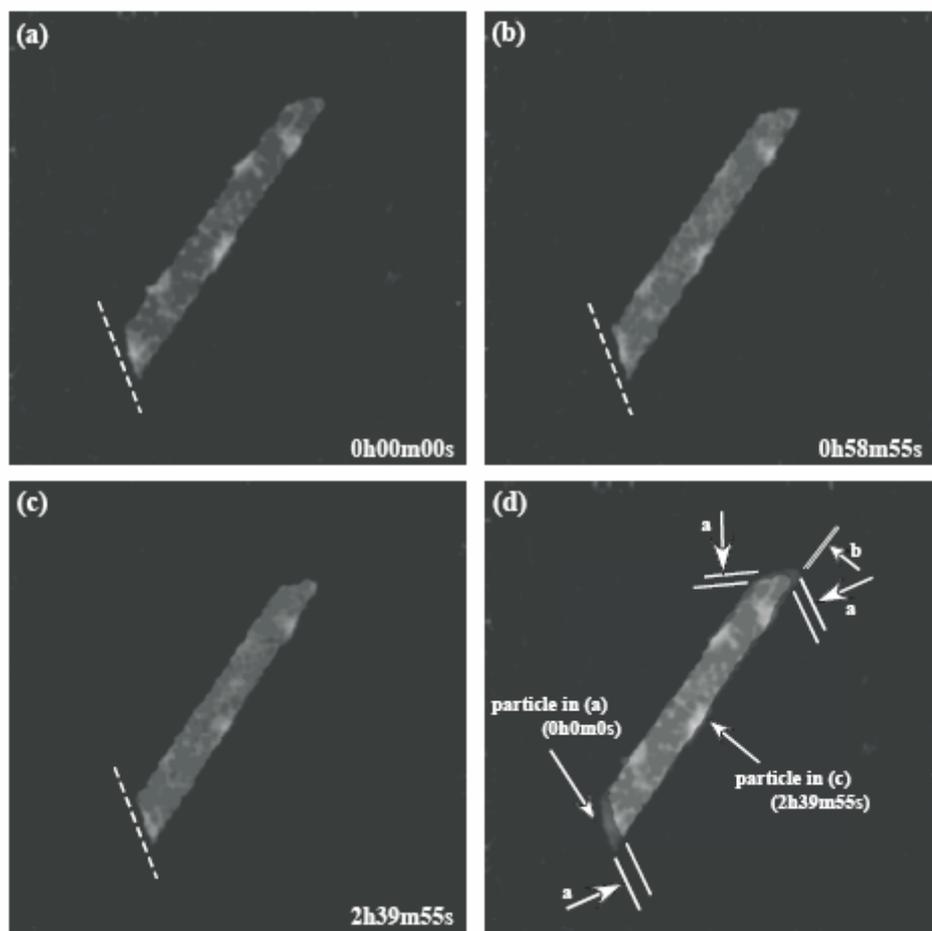


図 2.1.4.3-10 温度 25°C、0.01M NaOH 溶液によるスメクタイトの溶解過程での形態変化を示す TMAFM height 像. 走査面積 : 800×800 nm. (a)実験開始前、(b)58 分 55 秒後、(c)2 時間 39 分 55 秒後、(d)像(a)に像(c)を重ねた場合. 溶解前線面である {110} 表面の後退 (矢印 a) は {010} 表面 (矢印 b) より明らかに速い

(4) おわりに

平成 16 年度試験研究により、以下の結論を得た。

- ① 加熱したアルカリ溶液を用いた原子間力顕微鏡による溶解その場観察は、CMAFM でのみ可能であった。また、時間の経過とともに AFM 像の鮮明度が低下する。これは、溶液温度が上昇したことにより AFM 探針自体の溶解が促進され、探針先端の曲率半径が大きくなったことに起因すると考えられる。
- ② 温度 40°C、0.01M NaOH 溶液による白雲母の溶解は、スメクタイトと同様に、

端表面で起こり、劈開表面では起こらない。その溶解速度は、同条件におけるスメクタイトの溶解速度とほぼ同じであった。

- ③ スメクタイト粒子の溶解に対する AFM 探針の影響は、高温 (50°C)、高濃度の溶液 (0.01M NaOH 溶液) での実験で生じやすい傾向にある。これは、スメクタイト粒子の固定に使用した PEI が高温・高濃度の NaOH 溶液と接触することにより粘着性が高くなり、探針-試料表面間の引力 (吸着力) が大きくなったことに起因すると考えられる。
- ④ 高温でのスメクタイトの溶解は、室温での溶解実験の結果と同様の過程を示した。すなわち、室温~50°Cにおけるスメクタイトの溶解は端表面のみで起こっており、溶解前線面 (端表面) は一定速度で後退している。従って、端表面積で規格化した溶解速度定数が、このスメクタイトの本質的な溶解速度を表していると考えられる。一方、劈開表面は見かけ上溶解反応に寄与しておらず、総表面積で規格化した溶解速度定数はスメクタイト粒子の大きさに依存して変動する。
- ⑤ 総表面積で規格化した溶解速度定数の粒子サイズ依存性を、スメクタイト粒子の形態をディスク状に近似することにより定量化することに成功した。
- ⑥ 今回の実験条件におけるスメクタイト溶解の活性化エネルギーは、pH=11.8 で約 54 kJ/mol、pH = 11.2 で約 50 kJ/mol、という値を示した。カオリナイトと同様に、スメクタイト溶解の場合においても活性化エネルギーの pH 依存性がある可能性が高い。
- ⑦ スメクタイトとカオリナイトの溶解の活性化エネルギーには優位な差があり、両鉱物の溶解の律速段階の違い (スメクタイトの場合四面体シートの溶解であり、カオリナイトの場合は八面体シートの溶解である) ことに理由を求めている主張があるが、今のところ明確ではない。
- ⑧ 高 pH 下におけるスメクタイト粒子の溶解において、端表面間での溶解の異方向性が確認された。溶解前線面である {110} 面の後退は {010} 面の後退よりも圧倒的に速い。この原因については、今のところ不明であり今後の課題である。

(九州大学大学院比較社会文化研究院 桑原 義博)

## 2. 1. 4. 4 緩衝材の Fe 型化に関する基礎的研究

### (1) はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、オーバーパックには処分後数百年から千年間の放射性核種の完全な封じ込め機能が、また緩衝材には止水性、自己シール性、核種収着遅延性、熱伝導性、化学的緩衝性などの高い諸性能が求められている。

わが国では、緩衝材には圧縮した Na 型ベントナイトを用いることが考えられている。この処分システムでは、処分後に炭素鋼製オーバーパックが徐々に腐食した場合、緩衝材である圧縮ベントナイトには Fe イオンを始めとする鉄腐食生成物がオーバーパックから供給されることとなり、ベントナイトの交換性陽イオンが Fe に置き換わる、「Fe (鉄) 型化」が進む可能性が考えられる。例えば、Kamei らは、Na 型モンモリロナイトに対する Fe イオンの収脱着挙動を調べ、モンモリロナイトが Fe<sup>2+</sup>イオンに対して高いイオン選択性を有することを明らかにするとともに、ベントナイト鉱床において鋼製支保に接触したベントナイトに Fe 型ベントナイトが見出されることを報告している(Kamei,1999)。また、Fe 型化以外にも、条件によっては、Fe イオンがベントナイト中で水酸化物等として析出することや、ベントナイトとの反応によって Fe に富む二次鉱物を生じることもあるとされる。こうしたベントナイト緩衝材の変化は、膨潤能等の緩衝材性能の低下を伴うことが懸念されているが、その一方で Fe に親和性の強い Se や Np 等に対する収着・保持機能を高める効果が期待される面もある。したがって、地層処分の安全評価を行う上で、オーバーパックの腐食とその緩衝材への影響について十分に検討する必要がある。

Fe 型モンモリロナイトは、触媒化学の分野において注目されている層間架橋体を調製する際の出発物質の一つでもある (Kloprogge,1998) ことから、報告例は少なくない。例えば、Huang 等は、Fe 型、Ti 型、Cu 型及び Ca 型モンモリロナイトを調製し、それぞれの試料の熱物性を調べるとともに、窒素ガスの等温吸着線から表面特性及び空隙構造を検討している(Huang,2004)。彼らはさらにベンゼン、ヘキサンの収着挙動に及ぼす交換性陽イオン種の影響についても評価している。これに対して、地層処分の観点からの研究例としては、Na 型モンモリロナイトを無酸素条件下で FeCl<sub>2</sub> 溶液と接触させることにより Fe 型モンモリロナイトを調製し、X 線回折及びメスバウアー分光によってその試料の特性評価を行うとともに、Se(VI)の収着実験を行った報告がある(Kozai,2001)。また、モンモリロナイト中に9ヶ月にわたって鉄酸

化物（マグネタイト、ヘマタイト）を保持し、モンモリロナイトの変質の有無を調べた研究がある(Guillaume,2004)。しかし、こうした研究報告は極めて限られている。

一方、地層処分の安全評価を行う上で、オーバーパック腐食生成物による緩衝材性能への影響の程度とその影響の及ぶ範囲を把握することが不可欠であり、したがって、緩衝材中の Fe イオンの拡散挙動に関する理解が求められる。しかし、現在まで、ベントナイトを用いた拡散実験のほとんどは、安全評価の対象となる放射性核種に対して行われてきており、Fe イオンを対象とした実験は数報に限られている(Madsen,1991;小崎他、1996; Idemitsu,1993)。

そこで本研究では、まず、実験室内での Fe 型モンモリロナイトの調製ならびにその特性評価を行った。また、透過型拡散法による Na 型モンモリロナイト中の Fe<sup>2+</sup> イオンの拡散実験を行い、そこでの拡散係数の決定を試みた。

## (2) 実験方法

### ①Fe 型モンモリロナイトの調製及びその特性評価

実験に用いたモンモリロナイトは、クニミネ工業製クニピア F である。Fe 型モンモリロナイト試料は、粉末状の未精製モンモリロナイトを一旦 Na 型に精製し、その後 Fe 型に置換して得た。

Na 型への精製は、まず粉末状の未精製モンモリロナイトを固液比 1 : 100 で 1 mol L<sup>-1</sup> の NaCl 水溶液と接触させて 24 時間懸濁させた後、粘土を自然沈降させ固液分離を行い、そこへ新たな 1 mol L<sup>-1</sup> の NaCl 水溶液を加え 24 時間懸濁させる操作を合計 3 回繰り返すことにより行った。次に、このようにして Na 型に置換したモンモリロナイトを透析用セルロースチューブ (VISKASE SALES CORP 製、UC36-32-100) に入れ、イオン交換水と接触させることにより脱塩を行った。脱塩操作は、数日おきにイオン交換水を取り替えながら、硝酸銀水溶液による白濁反応が認められなくなるまで行った。脱塩を終えた試料は、セルロースチューブより取り出し、358K のオープン中で減圧・乾燥し、自動乳鉢で粉碎、ふるいにて粒径を 75-150 $\mu$ m に調整した。

Fe(II)型モンモリロナイトの調製は、上述の方法で精製した Na 型モンモリロナイトを用いて、酸素濃度 1 ppm 以下の Ar 雰囲気グローブボックス中で以下の手順にて行った。まず、粉末状の Na 型モンモリロナイトを固液比 1 : 100 で、L-アス

コルビン酸を少量加えた  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  の  $\text{FeCl}_2$  水溶液中で 24 時間懸濁させた。その後、攪拌を止め粘土を自然沈降させて上澄み溶液を除去し、新たな  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  の  $\text{FeCl}_2$  水溶液を加え 24 時間懸濁させた。このような操作を繰り返し、計 3 回  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  の  $\text{FeCl}_2$  水溶液と接触させることで、Na 型モンモリロナイト中の交換性陽イオンをすべて  $\text{Fe}^{2+}$  に置換した。次に過剰塩除去のために、Fe(II)型に置換した試料を固液比 1 : 100 で、エタノール溶液中で 24 時間懸濁、洗浄した。粘土沈降後上澄み溶液を除去し、新たなエタノール溶液を加え、24 時間懸濁させた。このような操作を硝酸銀水溶液による白濁反応が認められなくなるまで行った。次にこのようにして得た試料を真空・乾燥し、さらにメノウ乳鉢で粉碎して、Fe(II)型モンモリロナイト試料とした。なお、調製に用いたイオン交換水、エタノールは、あらかじめ Ar ガスバブリングにより溶存酸素ガスをパージした。

酸化 Fe 型試料は、Fe(II)型モンモリロナイト試料を大気に所定期間曝露して調製した。大気への曝露は、試料をシャーレに薄くひき、一度水に通して湿気をもたせた空気と接触させて行った。

Na 型モンモリロナイト試料及び上述の方法で調製した Fe 型ならびに酸化 Fe 型モンモリロナイト試料中の Fe の化学形態を選択的逐次抽出法によって調べた。この手法は、異なる抽出剤を用いて Fe を逐次抽出した際の抽出率の相違から Fe の化学形態を推定するものである。ここでは、まず交換性陽イオンを除いた後、遊離の非晶質及び結晶鉄、そして最後に結晶質の Fe を順に抽出した。またこの操作とは別に交換性陽イオンを除いた試料に対して非晶質鉄の抽出を行い、遊離鉄と非晶質の差から遊離の結晶質の Fe 量を求めた。

交換性陽イオンの抽出は 30 ml の遠沈管に固液比が 1:100 となるようにモンモリロナイト試料 0.25 g と  $1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液 25 ml を入れて懸濁させ、交換性陽イオンをアンモニウムに置換した。次に遠心分離器にかけて上澄みを抽出し、抽出した液量と同量の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液を新たに加えるという操作を 5 回繰り返した。抽出した Fe 量は、上澄みの Fe の濃度を ICP-AES で定量することにより決定した。

遊離鉄、非晶質の Fe の抽出には吉永等(1983)の手法を用いた。まず、遊離鉄(非晶質 + 結晶質)の抽出は抽出剤として DCB (Na dithionite-Na citrate-Na bicarbonate) を用いた。すなわち  $0.3 \text{ mol L}^{-1}$  クエン酸ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) と  $1 \text{ mol L}^{-1}$  の炭酸水素ナトリウム ( $\text{NaHCO}_3$ ) を容量比 40:5 で混合させ

た溶液（以下クエン酸混液）を、交換性陽イオンの Fe を取り除いたあとの粘土に 12 ml 加えてよく振り、蓋と内壁を洗い流しながらさらに 12 ml 加え、予熱した湯煎に立てて 75~80 °C に加熱した。次に 0.3 g の亜ジチオン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) 粉末を加えて攪拌棒でかき混ぜ、また 5 分後と 10 分後にさらに同量の亜ジチオン酸ナトリウムを加えて攪拌、さらに 5 分間同温度に保った。湯煎から取り出して 3 ml の飽和 NaCl 溶液で攪拌棒を洗って流し入れ、遠心分離して上澄みを採取した。上澄みを取り除いた粘土にもう一度クエン酸混液 24 ml を入れて洗い、固液分離をして上澄みをふたたび採取した。同様の洗浄を  $1 \text{ mol L}^{-1}$  の酢酸ナトリウム水溶液で 3 回行い、これら上澄みの合計の Fe 濃度を ICP-AES によって測定して遊離鉄を定量した。

非晶質鉄の抽出には  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$  酸性シュウ酸ナトリウム溶液を用いた。この溶液は  $0.15 \text{ mol/l}$  のシュウ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) に  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$  のシュウ酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を加えて pH3.5 に調整したものである。これを層間陽イオンの抽出を終えた粘土に 24 ml 加え、90 °C の湯煎にかけて 15 分間処理した。3 ml の NaCl 溶液で攪拌棒を洗った後、遠心分離器で固液分離を行い、上澄みを採取した。その後 24 ml の  $1 \text{ mol L}^{-1}$  酢酸ナトリウム水溶液で 3 回遠心洗浄を行い、それぞれの上澄み溶液中の Fe を定量した。また、粗粒の結晶鉄は上記の処理を行った粘土に 20 ml の  $3 \text{ mol L}^{-1}$  HCl 溶液を加えて 24 時間振とうし、遠心分離して上澄み溶液を採取した。これを Fe の溶出が認められなくなるまで行った。

Na 型モンモリロナイト、Fe(II)型モンモリロナイト及び酸化した Fe 型モンモリロナイトの赤外吸収スペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いて測定した。測定は KBr 錠剤法にて行った。試料は、24 時間以上室温で真空乾燥したのち、Ar 雰囲気グローブボックス内のメノウ乳鉢中で KBr 粉末とよく混合し、錠剤成形器に封入した。封入後の試料は、グローブボックス外にて真空に引きながらプレスにかけ、錠剤とした。

## ②Na 型モンモリロナイト中の $\text{Fe}^{2+}$ イオンの拡散係数の決定

実験に用いたモンモリロナイト試料はクニミネ工業製クニピア P である。拡散実験は定常拡散（透過型拡散）法によって行った。

実験は、まず、粉末状態のモンモリロナイト試料を一旦真空に引いた後に、酸素

濃度 1 ppm 以下に維持した雰囲気制御グローブボックス中に持ち込み、数日間アルゴンガス雰囲気に曝露して、試料からの吸着酸素の除去を図った。次に、グローブボックス中で、モンモリロナイト試料を内径 20 mm、厚さ 5 mm のアクリル製セル中に乾燥密度  $0.9\text{Mgm}^{-3}$  となるように圧縮成形し、図 2.1.4.4-1 に示すように、その試料を 2 つの溶液タンクの間、紙フィルター（孔サイズ  $0.2\mu\text{m}$ ）とアルミナ製焼結フィルター（孔サイズ  $0.2\mu\text{m}$ ）を介して挟み込むようにして組み立てた。

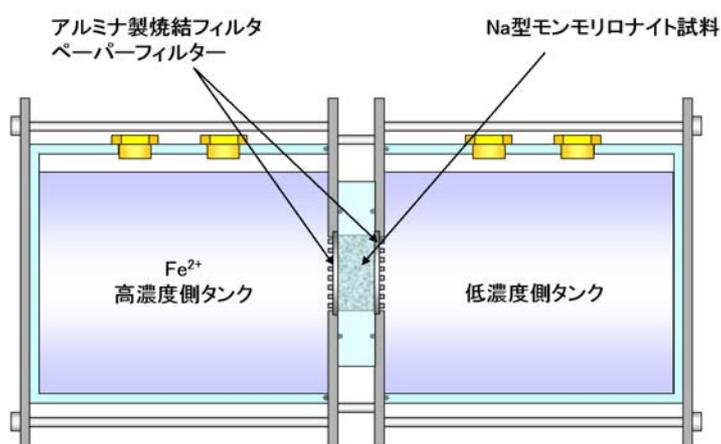


図 2.1.4.4-1 透過型拡散試験セル概念図

モンモリロナイト試料の膨潤は、組み立てた拡散セルの 2 つのタンクに、Ar ガスバブリングを行ったイオン交換水をそれぞれ 125 ml ずつ入れて、一旦真空に引いて試料内の気泡等を除いてから、約 1 ヶ月静置することによって行った。膨潤終了後、片方のタンク（高濃度側タンク）に  $\text{FeCl}_2$  溶液を、また両タンク（高濃度側及び低濃度側タンク）に L-アスコルビン酸溶液を添加して、拡散を開始した。なお、拡散開始時を含めて、これ以降の実験期間中、高濃度及び低濃度側タンク間の Fe 濃度差が 100ppm 程度、両タンクの L-アスコルビン酸濃度が 1 mM となり、かつ両タンク間で液面位に差が出ないように、その都度、溶液量を調整した。拡散は室温で行った。拡散セルの接液部はすべて、アクリル、アルミナあるいはゴム等の鉄分を含まない材料とした。

$\text{Fe}^{2+}$  イオンの移行量（累積浸入量及び累積透過量）は、高濃度側タンク及び低濃度側タンク溶液からそれぞれ 5 ml を定期的に採取して、その Fe イオン濃度の変化から決定した。Fe 濃度の定量は、採取した溶液を 0.45 m のシリンジフィルターで濾過した後に、グローブボックス外へ出して、直ちに硝酸で希釈してから、

ICP-AES を用いて行った。溶液の採取後は液面位を確保するため両タンクに溶液を補充した。

### (3) 結果と考察

#### ①Fe 型モンモリロナイトの特性評価

調製した Fe 型モンモリロナイトの色は淡い灰色がかった白であり、これは本来のモンモリロナイトと同色であった。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>との交換によって求めた Fe 型モンモリロナイトの交換性の Fe イオン容量は、 $57 \pm 6$  mmol/100 g であり、Fe イオンが 2 価であると考えた場合のモンモリロナイトの陽イオン交換容量(113 meq/100 g)とよい一致を示した。一方、Fe 型モンモリロナイトは数ヶ月間以上空気にさらすと徐々に白みがかった黄色に変色し、その後色は変化しなかった。

4 つの抽出剤を用いた選択的逐次抽出法によって、Fe 型モンモリロナイト及び大気への曝露日数の異なる Fe(II)型モンモリロナイト試料中の交換性陽イオン、非晶質遊離鉄、結晶性遊離鉄及び結晶鉄の割合を調べた結果を図 2.1.4.4-2 に示す。Fe 型試料において 95%以上あった交換性陽イオンは、大気への曝露日数の増加とともに減少し、15 日後に 70%、200 日後には 35%にまで低下し、逆に非結晶遊離鉄が増加していることが判った。また結晶遊離鉄もわずかではあるが曝露日数とともに増加した。このことから Fe(II)型モンモリロナイトの交換性陽イオンである Fe は、大気中で徐々に酸化して鉄化合物の遊離鉄として析出することが確認された。

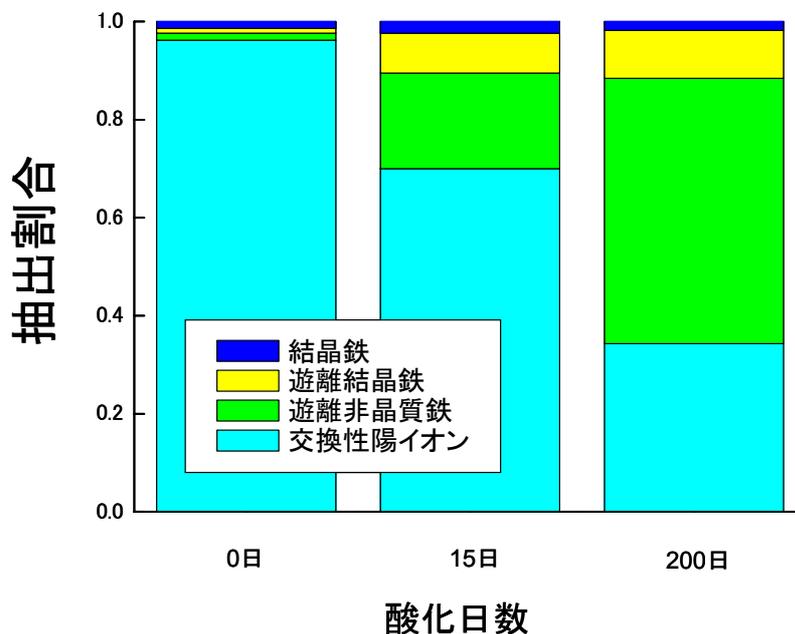


図 2.1.4.4-2 選択的逐次抽出法によって求めた、酸化日数の異なる Fe 型モンモリロナイト中の鉄の化学形態

一般に、Fe 型スメクタイトが層間架橋体を生成する温度は、300°C~500°C程度とされている(Kloprogge,1998)。しかし、Lenoble らは、硝酸第二鉄と水酸化ナトリウムの混合溶液を 10 日間ほど熟成した後に、ベントナイト懸濁液に滴下するだけで、室温においても  $Fe_x(OH)_y$ -モンモリロナイトが生成すると報告している(Lenoble,2002)。これに対し、本研究で調製した Fe 型モンモリロナイト試料では、Fe の 95%以上は交換性陽イオンであり、 $Fe^{2+}$ イオンとした場合のモンモリロナイトの CEC と同量であったことから、層間架橋体の形成は認められなかった。これは、本研究では Fe(II)を取り扱っているのに対して、Lenoble 等は溶解度の比較的低い Fe(III)を用いている違いによるものと思われる。

Fe(II)型モンモリロナイトの赤外吸収スペクトルを図 2.1.4.4-3 に示す。一般に、モンモリロナイトは  $3,600cm^{-1}$  付近に八面体シートの O-H 基の伸縮振動に起因する吸収ピーク、 $3,400cm^{-1}$  付近及び  $1,600cm^{-1}$  付近に層間水に起因する吸収ピーク、 $1,000cm^{-1}$  付近に Si-O の伸縮振動に起因する強い吸収ピークを有する。また、 $1,000cm^{-1}$  以下の低波数領域には、各シート構造中の陽イオンに起因した吸収ピーク、例えば、 $900cm^{-1}$  付近の Al-OH-Al による吸収ピーク、 $850cm^{-1}$  付近の

Al-OH-Fe<sup>3+</sup>の吸収ピーク等を有する(日本粘土学会、1987)。これらのうち、Na型、Fe(II)型、酸化日数の異なるFe型モンモリロナイト試料の赤外吸収スペクトルを比較したところ、1,000cm<sup>-1</sup>付近に吸収ピークの差異が認められた。図2.1.4.4-4に、比較したスペクトルを示す。図からわかるように、Fe(II)型モンモリロナイト及び酸化日数が3日及び5日間の試料では1,000cm<sup>-1</sup>には幅広い吸収ピークが確認されたのに対し、酸化日数が20日間の試料では若干シャープなピークが、また酸化日数が200日間の試料ではほぼNa型モンモリロナイトと同様のシャープな吸収ピークが認められた。Yan等の報告によれば、1000cm<sup>-1</sup>付近にはモンモリロナイトのシート構造中のSi-Oの伸縮振動に起因した4本のピークがあり、シート構造中のFeの酸化還元状態によってそのピーク位置がシフトするとされている(Yan and Stucki,1999)。すなわち本研究で観察されたピークの変化は、モンモリロナイトがNa型からFe(II)型へ、またFe型から酸化したFe型へと変化する過程の中で、シート構造中のFeがFe(III)からFe(II)へ、またFe(II)からFe(III)へそれぞれ変化したことを示唆している。このようなシート構造中のFeの価数の変化は、モンモリロナイトの層荷電に影響を及ぼし、さらにはモンモリロナイトの特性にも影響を及ぼす可能性があると考えられる(Stucki,et.al,2002)ことから、今後、こうした影響についても検討する必要があると思われる。

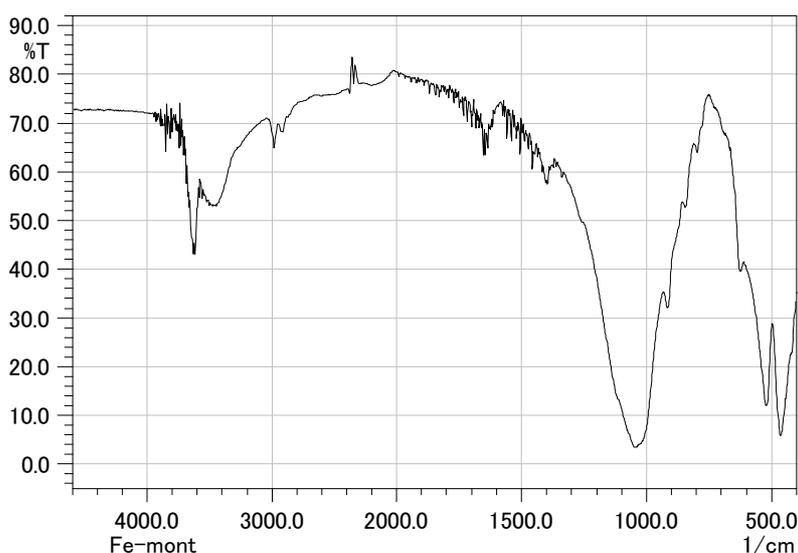


図 2.1.4.4-3 Fe(II)型モンモリロナイトの赤外吸収スペクトル

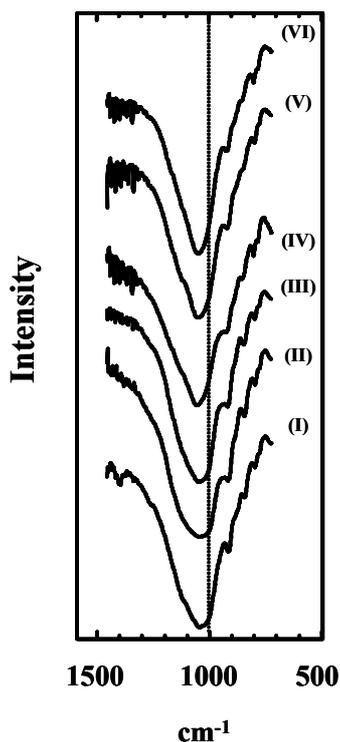


図 2.1.4.4-4 モンモリロナイト試料の赤外吸収スペクトル：Fe 型モンモリロナイト (I)、酸化した Fe 型モンモリロナイト（酸化日数 3 日間：(II)、酸化日数 5 日間：(III)、酸化日数 20 日間：(IV)、酸化日数 200 日間：(V)）及び Na 型モンモリロナイト (VI)

#### ②Na 型モンモリロナイト中の $\text{Fe}^{2+}$ イオンの拡散挙動

透過型拡散法によって求めた、Na 型モンモリロナイト中の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの累積浸入量の経時変化を図 2.1.4.4-5 に示す。サンプリング間隔が短く、Fe 濃度変化量の誤差が大きくなった実験開始直後の数点を除き、累積浸入量は時間とともに単調に増加する傾向にあった。一方、低濃度側溶液中の Fe 濃度は、実験期間中には有意な増加は認められなかった。これは、 $\text{Fe}^{2+}$  イオンの破過がこの間に起こらなかったことを示している。

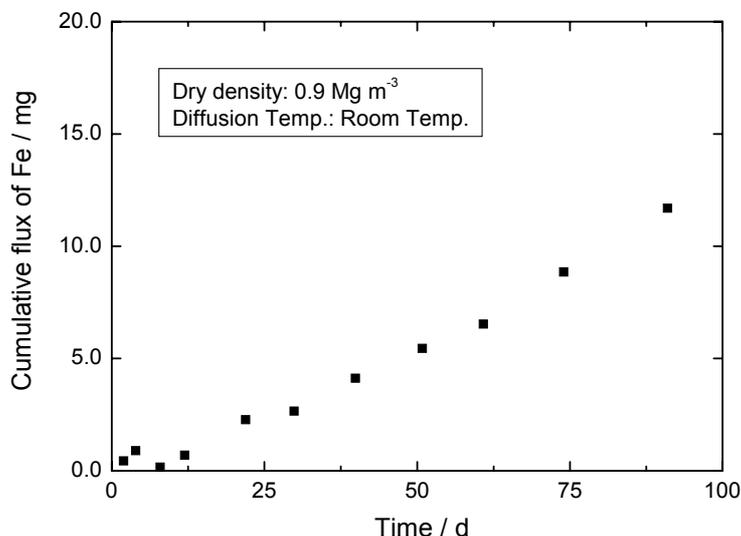


図 2.1.4.4-5 Na 型モンモリロナイト中の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの累積浸入量の経時変化

一般に、透過拡散実験では、累積透過量の経時変化に対して、一次元の Fick の第二法則を所定の初期条件及び境界条件の下で解いた式を適用して、実効拡散係数及び保持因子を求める(Crank,1975)。本研究における、初期条件及び境界条件は、

$$\text{初期条件} : C(x, 0) = 0 \quad (0 \leq x \leq L)$$

$$\text{境界条件} : t > 0, \quad C(0, t) = \bar{C}_0, \quad C(L, t) = 0$$

である。なお、ここで、

$t$  : 時間[s]

$x$  : 高濃度溶液－モンモリロナイト界面から距離[m]

$C(x, t)$  : 時間  $t$ 、距離  $x$  におけるモンモリロナイト中の溶質濃度 [ $\text{mol m}^{-3}$ ]

$\bar{C}_0$  : 高濃度側タンク溶液と試料の界面における溶質濃度 [ $\text{mol m}^{-3}$ ]

$L$  : モンモリロナイト試料の厚さ [m]

である。

拡散係数が拡散源からの距離に依存せず一定であるとする、溶質の累積透過量  $Q_{out}$  [mol] は次式で示される。

$$Q_{out} = ALC_0 \left[ \frac{D_a}{L^2} t - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_n \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{D_a n^2 \pi^2}{L^2} t\right) \right] \quad (2.1.4.4-1)$$

ここで、

$A$  : 拡散試料の断面積 [m<sup>2</sup>]

$D_a$  : 溶質の見かけの拡散係数[m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]

である。また、試料表面 ( $x=0$  または  $L$ ) の溶質濃度  $C_b$  はタンク内溶液の溶質濃度  $C_p$  により

$$C_b = \alpha C_p \quad (2.1.4.4-2)$$

のように表せるとすると、式 (2.1.4.4-1) は実効拡散係数  $D_e$ 、保持因子  $\alpha$  を用いて、次式の形となる。

$$Q_{out} = ALC_0 \left[ \frac{D_e}{L^2} t - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_n \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} t\right) \right] \quad (2.1.4.4-3)$$

ここで、

$C_0$  : 高濃度側タンクの溶質濃度 [mol m<sup>-3</sup>]

である。

なお、上式の括弧内の第三項は  $t$  が十分大きいとき 0 となる。すなわち、拡散が定常になると、 $Q_{out}$  は次式に従う。

$$Q_{out} = ALC_0 \left( \frac{D_e}{L^2} t - \frac{\alpha}{6} \right) \quad , \quad (t \rightarrow \infty) \quad (2.1.4.4-4)$$

したがって、累積透過量の経時変化曲線のうち、十分時間が経過して、直線性を示した部分の傾きより  $D_e/L^2$  を、またその直線の  $x$  切片より  $\alpha$  を得ることができ

一方、溶質の累積浸入量  $Q_{in}$  [mol] は次式で示される。

$$Q_{in} = ALC_0 \left[ \frac{D_e}{L^2} t + \frac{\alpha}{3} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_n \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} t\right) \right] \quad (2.1.4.4-5)$$

一般に、累積浸入量に対する解析は、高濃度溶液における拡散による微小な濃度低下に基づいて行わなければならないことから、精度の点で劣る。したがって、実験的に可能であれば、累積透過量に対して式(2.1.4.4-3)、(2.1.4.4-4)を用いた解析を行うことが望ましい。

本研究では、溶質である Fe の破過が認められなかったことから、累積透過量に対する式(2.1.4.4-3)あるいは式(2.1.4.4-4)を用いた解析は不可能であった。そこで、式(2.1.4.4-5)を用いた累積浸入量に対する解析を行い、拡散係数の大まかな値を推定した。図 2.1.4.4-6 にその解析結果を示す。実験値に対して、解析で求めた実効拡散係数  $D_e$  と保持因子  $\alpha$  の最適値は、それぞれ  $2.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^4$  となった。また、これらの値より求めた見かけの拡散係数  $D_a$  は  $2.5 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  となった。既往の研究において、ベントナイト中の Fe の見かけの拡散係数として、 $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  から  $8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  の幅広い範囲の値が報告されている(Madsen and Kahr,1991; 小崎他、1996; Idemitsu,et.al,1993)が、これらに比べて本研究で得られた見かけの拡散係数は極めて低い。この原因として、 $\text{Fe}^{2+}$ イオンが焼結フィルターあるいはモンモリロナイト内部にて析出し、これによって  $\alpha$  が見かけ上大きな値を示したことが第一に挙げられる。しかし、Fe 濃度と同時に定量した Na 濃度の変化から、モンモリロナイト試料中へ  $\text{Fe}^{2+}$ が浸入する際に、浸入量と同じイオン等量の  $\text{Na}^+$ イオンがモンモリロナイト試料から高濃度溶液側に逆に流れ出ることが明らかになった。これは、 $\text{Fe}^{2+}$ イオンと Na イオンがモンモリロナイト中でイオン交換しており、析出等がないことを示唆している。また、 $\text{Fe}^{2+}$ イオンの 91 日間の累積透過量 (11.7 mg) は、モンモリロナイト試料の陽イオン交換容量の 26%に達する量であり、 $\alpha$  が極めて高い値となったことを支持するものであった。ただし、上述のように、累積浸入量に基づいた拡散係数の決定は精度を欠くことから、今後更に実験を継続し、累積透過量に基づいた解析を行う必要がある。一方、モンモリロナイト中の Fe の拡散に関する既往の研究では、粘土の種類、乾燥密度、拡散温度、Fe 試料の共存の有無、接触 (膨潤) 水の組成、酸化還元雰囲気などの実験条件がまちまちであることから、それら影響因子についての検討も加える必要がある。

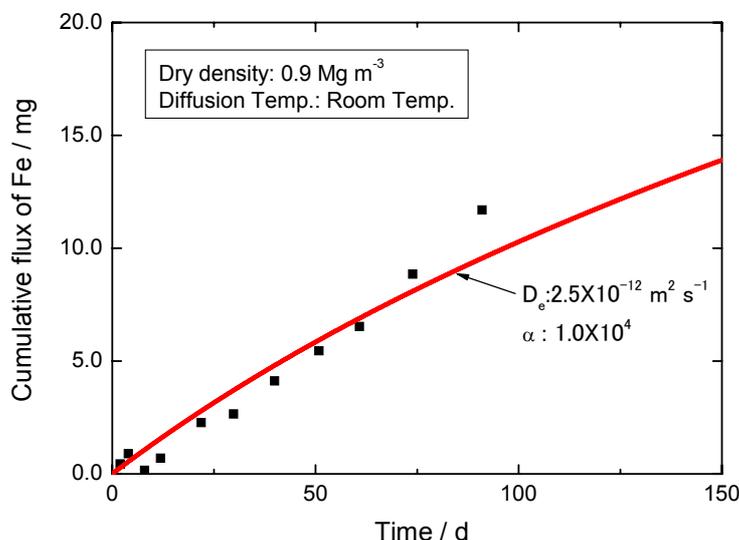


図 2.1.4.4-6 Na 型モンモリロナイト中の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの累積浸入量の経時変化 (■) に対する解析結果 (実線)

(4) おわりに

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価において、オーバーパックの腐食とその緩衝材への影響を検討する必要がある。そこで本研究では、Na 型モンモリロナイト試料、実験室内で調製した Fe 型モンモリロナイト試料及び Fe 型モンモリロナイト試料を大気中で酸化させた試料の 3 つに含まれる Fe の化学形態を選択的逐次抽出法によって調べた。この結果、Fe 型モンモリロナイト試料中の Fe の 95%以上が交換性陽イオンであること、また Fe 型試料を大気中で酸化させると、交換性の Fe イオンが減少し、代わって遊離鉄が増加することを明らかにした。これらの試料の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 $1,000 \text{ cm}^{-1}$  付近に吸収ピークの差異が認められた。これは、Na 型試料を Fe 型化する際及び Fe 型試料が酸化する際に、シート構造中の Fe の酸化還元状態が変化したことによるものと考えられた。

一方、透過型拡散法による Na 型モンモリロナイト中の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの拡散実験を行い、そこでの拡散係数の決定を試みた。累積浸入量は時間とともに単調に増加する傾向を示したが、本研究の期間内では  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの破過は起こらなかった。累積浸入量の経時変化から推定した実効拡散係数  $D_e$  と保持因子  $\alpha$  は、それぞれ  $2.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^4$  であり、また見かけの拡散係数  $D_a$  は  $2.5 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  となった。本研究で得られた見かけの拡散係数は、既存の報告値と比べて極めて低い値であったこと

から、今後も実験を継続し、累積透過量に基づいた精度のより高い解析を行う必要がある。また、同時に、Fe イオンの拡散係数に及ぼす影響因子についても検討を加える必要がある。

(北海道大学大学院工学研究科 小崎 完)

## 2. 1. 4. 5 微生物起源有機分子に対するスメクタイトの安定性

### (1) はじめに

放射性廃棄物地層処分システムを構成する緩衝材には、地下水の侵入抑制、放射性核種の収着による移行遅延、外部応力に対する緩衝性など、人工バリアとしての多様な機能が期待されている(サイクル機構、1999b)。これらの機能が数万年レベルの長期にわたって健全に維持されることで処分事業の安全性が確保される。緩衝材にはスメクタイトを主要構成鉱物とするベントナイトの使用が予定されている。スメクタイトの持つ低透水性、高膨潤性、高イオン交換能等の粘土鉱物としての基本的な性質が緩衝材に求められる多様な機能を発揮するためである。そのため、処分場環境におけるスメクタイトの基本性質が長期にわたり正常に保持されることが緩衝材の機能を維持し、処分事業の安全性を確保するうえでの必須条件となる。このような緩衝材の長期にわたる機能を保証し、処分事業の安全性の信頼を向上するためには、処分場環境でのスメクタイトの長期安定性に関する評価が不可欠である。しかしながら、長期安定性を評価するために必要な様々な問題が未解決の課題として残されているため(原子力安全研究協会、2003)、十分な評価を行う段階には至っていない。特に、熱的変質によるイライト化、セメント支保工から発生する高アルカリ地下水による溶解やゼオライト化、微生物及び微生物の放出する有機分子による溶解、オーバーパック腐食に伴う層間イオンの鉄型化などの重要な問題が残されている。このうち、本項では微生物を起源とする有機分子によるスメクタイトの溶解とその定量的な評価方法について報告する。

一般にケイ酸塩鉱物の水への溶解速度は微生物との反応で著しく増大することが知られている。例えば、B0665 菌株(*Burkholderia solanacerun* 類似の  $\beta$ -プロトバクテリア)  $1 \times 10^8$  cells/ml を含む溶液中での長石の溶解速度は 30 倍程度、同様にカオリナイトでは 3.2 倍程度の溶解速度の増大が報告されている(Vandevivere, et al., 1994)。また、*Bacillus subtilis* (0.99 g / 250 ml) とギブサイトとの反応では約 30 倍(Lee and Fein, 2000)、同菌株( $10^9$  cells/ml) とアモルファスシリカとの反応でも約 10 倍の溶解速度の増大が確認されている(Kawano and Tomita, 2004)。スメクタイトと微生物との反応でも溶解速度の増大が確認され、非微生物系に対して *Pseudomonas fluorescens* 菌株( $10^9$  cells/ml) との反応で約 23 倍の溶解速度の増大

が報告されている(河野、2004)。一方、地層処分施設の建設が予定されている地下深部の微生物量については、花崗岩地帯の地下水で最高  $10^7$  cells/ml (Pedersen, 1996)、堆積岩地帯のボーリングコアでは  $10^7 \sim 10^9$  cells  $g^{-1}$  程度の微生物量が検出されている(Bird, et al., 2001)。そのため、これらの微生物を含む地下水が緩衝材中に侵入した場合、少なからず微生物によるスメクタイトの溶解反応の促進が予想される。しかしながら、このような微生物溶解の定量的な評価方法が確立していないため、その影響についての予測はこれまで行われていない。

微生物によるスメクタイトの溶解は、主に微生物細胞から放出される種々の有機分子による有機配位子促進溶解により進行する(Barker, et al., 1997)。そのため、溶解促進物質として機能する有機分子の特定とその有機分子によるスメクタイトの溶解速度への影響を定量的に評価することが最重要課題となる。そこで本研究では、微生物を含む反応系に加えて、タンパク質系及び多糖系でのスメクタイトの溶解実験を行った。微生物系では、微生物細胞から溶液中に放出される有機分子の特定とその有機分子によるスメクタイトの溶解速度への影響を検討した。また、タンパク質系及び多糖系での実験では、スメクタイトの溶解速度に及ぼすタンパク質及び多糖の影響を溶解速度と飽和度を用いて評価した。さらに、反応機構の観点からこれらの有機分子による溶解速度への実質的な影響を評価するため、各有機分子の反応サイト数を定量し、反応サイト数に対するスメクタイトの溶解速度を定量化した。これによりスメクタイトの溶解速度に及ぼす微生物の影響を定量的に評価するための方法が示された。

## (2) 試料及び実験方法

### ① 試料

溶解実験にはスメクタイト試料としてクニピア P (クニミネ工業(株)製) を使用した。溶解実験用の試料としての調整は、まず試料中に含まれる有機物を過酸化水素で分解後、0.1 M KCl を用いて K 飽和処理を行った。次に、上澄み液が pH7.0 になるまで蒸留水洗浄を繰り返した後、凍結乾燥して実験用として保管した。なお、実験用試料の X 線回折分析の結果、他の鉱物の混入はないことが確認された。また、BET 法による比表面積の測定では、 $3.84 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の値が得られた。

微生物溶解の溶解促進物質として機能する有機分子を特定するため、微生物試料として *Pseudomonas fluorescens* 菌株 (JCM 2779) を用いた溶解実験を行った。

実験に使用した *Pseudomonas fluorescens* は YG 液体培地による 30℃、10 日間の振とう培養の後、1.0mM HNO<sub>3</sub>による吸着イオンの洗浄除去、引き続き上澄み液の pH が安定するまで蒸留水洗浄を繰り返して凍結乾燥した。乾燥試料は実験用として -15℃で冷凍保管した。

溶解反応に関与する有機分子の影響を定量的に評価するため、タンパク質と多糖を含む反応系でのスメクタイトの溶解実験を行った。タンパク質試料としてはアルブミン（関東化学製エッグアルブミン試薬）、多糖試料としてはキサントラン（Sigma 製キサントランガム試薬）を使用した。これらの試料は各メーカーからの購入試薬をそのまま使用し、特に精製等の前処理は行っていない。

## ②溶解実験

溶解実験はパイレックスガラス製三角フラスコを反応容器として用いたバッチ系で行った。反応系の基本条件は 10 mM KCl 溶液 100 ml、スメクタイト 0.2 g、温度 25℃、反応期間 30 日とし、(1) 微生物系、(2) アルブミン系、(3) キサントラン系の 3 種類の反応系を設定した（表 2.1.4.5-1）。微生物系では基本条件に *Pseudomonas fluorescens* を添加し、その濃度を 0、10<sup>5</sup>、10<sup>6</sup>、10<sup>7</sup>、10<sup>8</sup>、10<sup>9</sup> cells/ml に調整した 6 種類の反応溶液を準備した。栄養源となる有機物は添加していない。アルブミン系とキサントラン系では、同じく基本条件にアルブミンとキサントランの濃度を各々 0、0.02、0.05、0.10、0.2、0.5、1.0 mg/ml に調整した反応系を準備した（表 2.1.4.5-1）。

各反応容器は通気性を保たせるためにアルミホイルでシールして 25℃の恒温器中に静置した。所定期間の反応後、ガラス電極 pH メータを用いて溶液の pH を測定し、反応溶液を均一に攪拌後、2.0 ml をマイクロチューブに分取した。このマイクロチューブを遠心分離して反応溶液に含まれる固相を分離後、一部の溶液をタンパク質と多糖の分析に使用した。また、残りの溶液は孔径 0.2 μm のメンブランフィルターでろ過後、Si、Al、NH<sub>4</sub>の分析に使用した。

表 2.1.4.5-1 微生物系、アルブミン系、キサンタン系溶解実験の反応条件  
と溶解速度算出期間の平均 pH

Sytem	Solution	Bacteria (cells/ml)	Initial pH	Average pH
B0	10mM KCl	—	6.31	6.93
B1	10mM KCl	10 <sup>5</sup>	6.40	6.96
B2	10mM KCl	10 <sup>6</sup>	6.43	6.98
B3	10mM KCl	10 <sup>7</sup>	6.39	6.99
B4	10mM KCl	10 <sup>8</sup>	6.21	7.08
B5	10mM KCl	10 <sup>9</sup>	5.41	6.73
A0	10mM KCl	—	6.31	6.64
A1	10mM KCl with 0.02 mg/ml albumin	—	6.78	6.87
A2	10mM KCl with 0.05 mg/ml albumin	—	6.81	6.94
A3	10mM KCl with 0.10 mg/ml albumin	—	6.87	6.95
A4	10mM KCl with 0.20 mg/ml albumin	—	6.95	6.93
A5	10mM KCl with 0.50 mg/ml albumin	—	6.93	6.96
A6	10mM KCl with 1.00 mg/ml albumin	—	7.08	7.04
X0	10mM KCl	—	6.31	6.64
X1	10mM KCl with 0.02 mg/ml xanthan	—	7.31	7.22
X2	10mM KCl with 0.05 mg/ml xanthan	—	7.21	7.16
X3	10mM KCl with 0.10 mg/ml xanthan	—	7.19	7.00
X4	10mM KCl with 0.20 mg/ml xanthan	—	7.15	6.77
X5	10mM KCl with 0.50 mg/ml xanthan	—	7.15	6.41
X6	10mM KCl with 1.00 mg/ml xanthan	—	7.12	6.17

B0～B5: 微生物系、A0～A6: アルブミン系、X0～X6: キサンタン系

### ③分析方法

溶液中の Si、Al、NH<sub>4</sub> 濃度の測定は、各々モリブデンブルー法、8-ヒドロキシキノリンによる蛍光ラベル化法、インドフェノール法により行った。タンパク質の測定は紫外吸収法(UV A280)、多糖の測定はフェノール-硫酸法により行った。

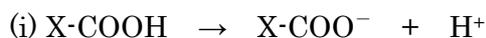
各反応系でのスメクタイトの溶解速度は反応溶液の Si 濃度の変化を BET 法で得られた比表面積(3.84 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)で規格化して算出した。微生物系での溶解速度は同じ実験条件で測定されている前報(河野、2004)の値を使用した。アルブミン系とキサンタン系での溶解速度は、反応期間 2～14 日間の Si 濃度の変化を用いて算出した。

飽和度の計算は地球化学コード PHREEQC Ver.2 及び熱力学データベース Minteq.dat (Parkhurst and Appelo, 1999) を用い、アモルファスシリカ(logK = -2.71)、ギブサイト(logK = 8.77)、K-スメクタイト(logK = 4.88)に対する各飽和度を計算した。なお、K-スメクタイトの平衡定数は Helgeson (1969)の K-smectite

( $K_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$ )のギブス自由エネルギー値( $\Delta G^\circ = 1,279.6 \text{ kcal/mol}$ )を基に計算した値を使用した。

#### ④有機分子の反応サイト

アルブミンは分子量 45,000 のタンパク質で、カルボキシル基(X-COOH)とアミノ基(X-NH<sub>2</sub>)の2種類の官能基を持つ。これらの官能基では溶液の pH 条件に応じて、次の解離反応が進行する。



キサントンは分子量数 10,000～数百万のヘテロ多糖で、グルコース主鎖から分岐した側鎖に存在するカルボキシル基が官能基として機能するため、タンパク質と同様に上記(i)の解離反応が進行する。これらの解離反応により発生する電荷サイトはスメクタイトの溶解反応を促進する反応サイトとして機能するものと思われる。

そこで、アルブミンとキサントンの反応サイト数を酸塩基滴定データを用いた FITEQL 4.0 (Herbelin and Westall, 1999)による最適化計算により算出した。酸塩基滴定は、pH 測定用ガラス電極、窒素ガス流入口、滴定溶液滴下口を装着したポリエチレン密閉容器を用い、100 ml のバックグラウンド溶液に 0.1 g のアルブミン及びキサントンを添加して行った。バックグラウンド溶液は 1.0、10、100 mM の濃度の異なる3種類の NaCl 溶液を使用し、各バックグラウンド溶液についての滴定曲線を得た。滴定溶液には 0.1 M HCl 及び 0.1 M NaOH を使用し、ステップ間隔 15 分ごとに滴定溶液 0.1 ml を滴下した。なお、滴定中は窒素ガスフローを行って二酸化炭素の流入を防ぎ、温度は  $25 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  を保持した。

最適化計算には、溶解実験のバックグラウンド溶液と同一濃度である 10 mM NaCl 溶液を用いた滴定データを使用した。なお、固体試料の酸塩基滴定では、固体表面に付着している過剰の H<sup>+</sup>または OH<sup>-</sup>が滴定データに正または負の影響として現れる。そのため、濃度の異なる3種類のバックグラウンド溶液(1.0、10、100 mM NaCl)で得られた滴定曲線の交点を等電点とし、この等電点に対して過剰に添加された H<sup>+</sup>は OH<sup>-</sup>の量を用いて表面吸着イオンの影響を補正した。最適化計算では、これらの滴定データを基に表面電荷層の設定を解除して各官能基の総数とそ

の解離定数を計算した。また、これらの解離定数と各官能基総数の値を用いて、滴定曲線の理論値と各溶解反応の pH 条件での電荷サイト数を計算し、この値を反応サイト数として有機分子濃度の規格化を行った。

### (3) 結果と考察

#### ①微生物系の溶解速度と有機分子

微生物系溶解実験の結果、スメクタイトの溶解速度は微生物の存在下で著しく増大することが確かめられた。微生物による溶解速度への影響は、非微生物系に対して微生物量  $10^5$  cells/ml では 1.5 倍、さらに  $10^9$  cells/ml では約 23 倍の増大効果を示すことが確認された(表 2.1.4.5-2)。この系での溶解反応についてはすでに河野(2004)に報告されているが、溶解反応を促進する有機分子の特定は行われていない。そこで、反応溶液中に存在する主要有機分子の定量を行ったところ、タンパク質と多糖の存在が確認された。溶液中のタンパク質濃度は反応初期段階に急激に増大して約 0.1 mg/ml (B5:  $10^9$  cells/ml 系の場合) に達し、その後次第に減少傾向を示す(図 2.1.4.5-1)。多糖の場合にも同様の变化傾向を示すが、その濃度はタンパク質の 1/10 程度と低い。スメクタイトの溶解速度算出期間におけるタンパク質及び多糖の平均濃度と溶解速度の関係を図 2.1.4.5-2 に示した。スメクタイトの溶解速度はこれらの有機分子濃度の増加に対応して増大していることが分かる。タンパク質と多糖は微生物細胞を構成する最も主要な有機分子であることから、微生物細胞から遊離したこれらの有機分子がスメクタイトの溶解速度を促進する主要因子として作用している可能性がある。なお、この系においては 0.03 mmol 以下の有機酸類及び  $0.13 \mu\text{mol}$  以下の核酸類が検出されているが、それらの濃度はタンパク質及び多糖に比べて著しく低いいため溶解速度への影響はきわめて小さいことが確認されている(河野、2004)。

表 2. 1. 4. 5-2 微生物系溶解実験でのスメクタイトの溶解速度と溶解促進定数

System	Bacteria (cells/ml)	Average pH	Rate mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	Enhancing factor of dissolution rate
B0	—	6.93	6.67 × 10 <sup>-13</sup>	—
B1	10 <sup>5</sup>	6.96	1.02 × 10 <sup>-12</sup>	1.5
B2	10 <sup>6</sup>	6.98	2.10 × 10 <sup>-12</sup>	3.6
B3	10 <sup>7</sup>	6.99	5.13 × 10 <sup>-12</sup>	7.7
B4	10 <sup>8</sup>	7.08	8.98 × 10 <sup>-12</sup>	13.5
B5	10 <sup>9</sup>	6.73	1.51 × 10 <sup>-11</sup>	22.6

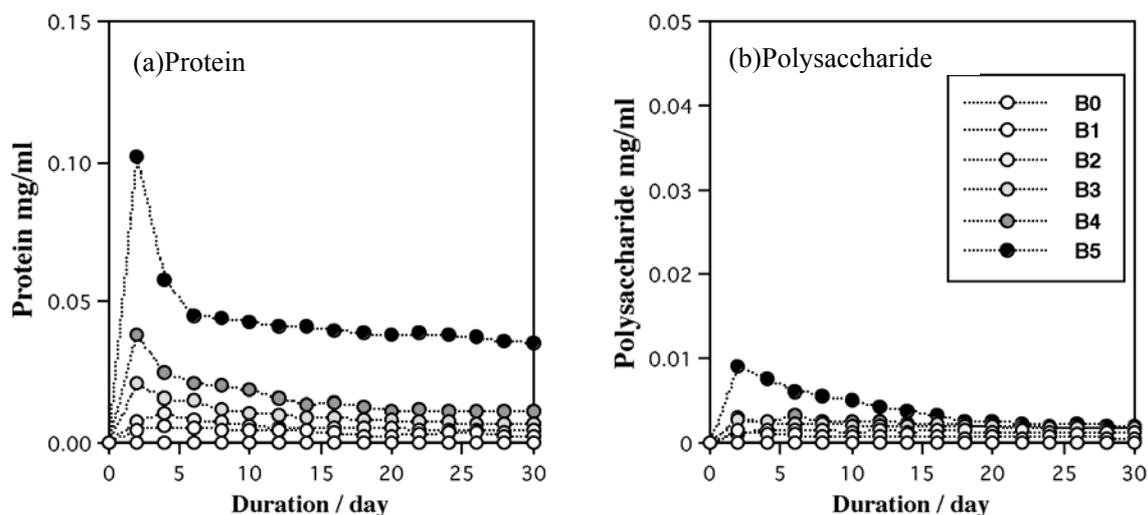


図 2. 1. 4. 5-1 微生物系溶解実験での溶液中のタンパク質と多糖の濃度

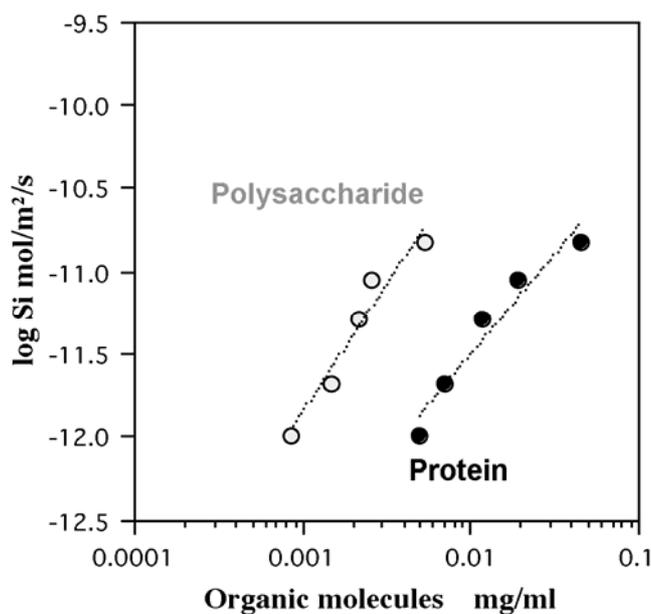


図 2. 1. 4. 5-2 微生物系溶解実験でのタンパク質と多糖濃度  
に対するスメクタイトの溶解速度

## ②アルブミン系での溶解速度

アルブミン系の溶解実験では、溶液中のアルブミン濃度に対応して Si 濃度の急激な上昇が認められた(図 2.1.4.5-3(a))。すなわち、スメクタイトの溶解速度はアルブミンとの反応により著しく増大することが確認された。溶液 pH の変化もアルブミン濃度に応じてわずかに上昇傾向を示すものの、溶解速度の算出期間(2～14 日)の平均 pH は 6.64(A0)～7.04(A6)の範囲内であるため、pH による溶解速度への影響はきわめて小さいものと考えられる。なお、溶液 pH の上昇はアルブミンの加水分解によるアンモニア生成によるもので、最大 0.16 mmol の  $\text{NH}_4^+$  が検出された。一方、溶液中のアルブミン濃度の変化は、初期濃度に比べて大幅な減少が認められた(図 2.1.4.5-3(b))。アルブミン濃度の減少はスメクタイト表面への吸着に起因するもので(Ding and Henrichs,2002)、この吸着現象による有機配位子促進溶解がスメクタイトの溶解速度増大の主要機構であると考えられる。表 2.1.4.5-3 にアルブミン系での溶解速度の算出結果とアルブミンによる溶解速度の増大率を示した。アルブミン濃度は溶解速度算出期間(2～14 日)の平均値、溶解速度の増大率はアルブミンを添加しない系に対する倍率を表示した。その結果、アルブミン濃度が最も低い A1 (0.019 mg/ml) では約 3 倍(Rate =  $1.78 \times 10^{-12} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )、最も高い A6 (0.567 mg/ml) では約 164 倍(Rate =  $9.64 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )の速度増大率が得られた。溶解速度とアルブミン濃度との関係はきわめて良好な相関を示し、アルブミンとの反応によるスメクタイトの溶解速度は次の速度式で表わすことができる。

$$\text{Rate} = 10^{-9.61} (\text{Albumin (mg/ml)})^{1.24} \quad (2.1.4.5-1)$$

なお、この速度式は pH6.64～7.04 の中性領域で得られたもので、酸性及びアルカリ性領域での溶解速度の評価には pH の効果に加え、後述のとおり反応サイト数の変化に伴う効果を考慮する必要がある。

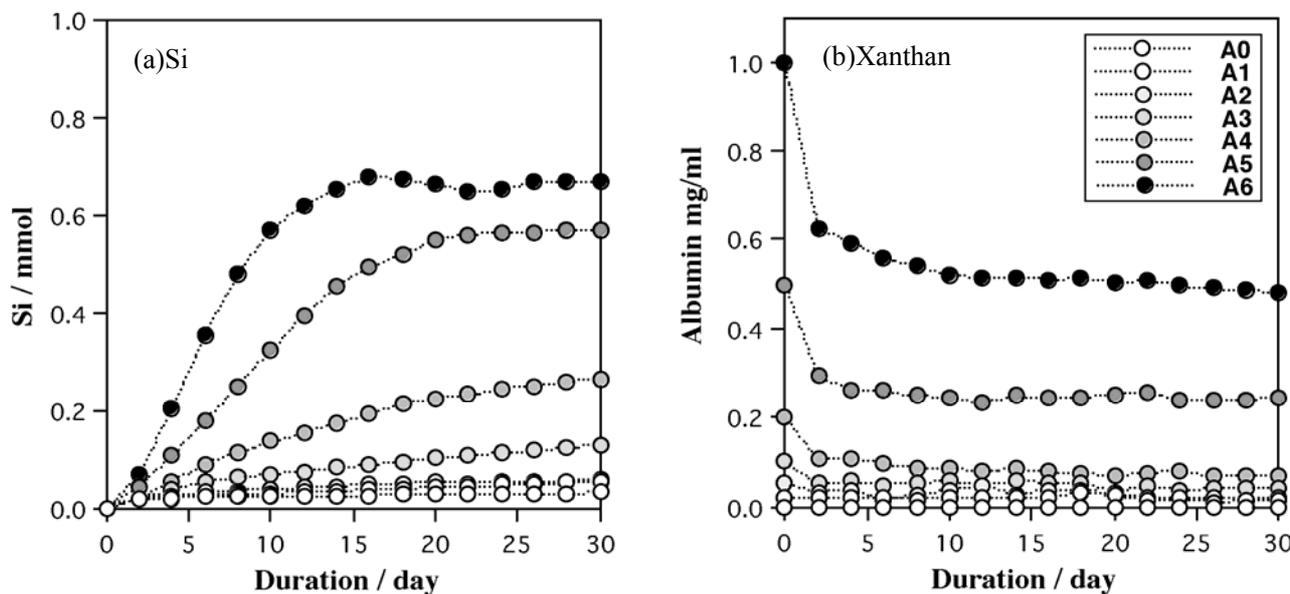


図 2. 1. 4. 5-3 アルブミン系溶解実験での溶液中の Si とアルブミン濃度の変化

表 2. 1. 4. 5-3 アルブミン系溶解実験でのスメクタイトの溶解速度と溶解促進定数

System	Albumin (mg/ml) * (2-12day)	Average pH * (2-12day)	Rate mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	Enhancing factor of dissolution rate
A0	—	6.64	5.88 × 10 <sup>-13</sup>	—
A1	0.019	6.87	1.78 × 10 <sup>-12</sup>	3.0
A2	0.032	6.94	2.82 × 10 <sup>-12</sup>	4.8
A3	0.053	6.95	6.27 × 10 <sup>-12</sup>	10.7
A4	0.090	6.93	1.75 × 10 <sup>-11</sup>	29.8
A5	0.249	6.96	5.26 × 10 <sup>-11</sup>	89.4
A6	0.567	7.04	9.64 × 10 <sup>-11</sup>	164.1

\* Average values from 2 to 12 days

アルブミンとの反応によるスメクタイトの溶解過程での溶液飽和度の変化を図 2.1.4.5-4 に示した。K-スメクタイトに対する飽和度は、アルブミンを添加しない系ではほぼ飽和状態にあるが、アルブミン系ではいずれもアルブミン濃度に依存した高い過飽和状態を維持している。一般に、層状ケイ酸塩の溶解過程では反応初期段階に析出する準安定相が溶液組成をコントロールする(May, et al., 1986)。つまり、実質的な平衡到達以前では、見かけ上過飽和状態であってもスメクタイトの溶解と準安定相の析出が進行することを意味する。溶液飽和度のアモルファスシリカに対する飽和度はすべて不飽和状態にあるため、準安定 Si 相の析出は考えにくい。一方、ギブサイトに対する飽和度は K-スメクタイトと同様にアルブミンを添加し

ていない系ではほぼ飽和状態であるのに対し、アルブミンを含む系ではその濃度に応じた過飽和状態を維持している。したがって、溶液中の Al 濃度は準安定 Al 相としてのギブサイトの析出によってコントロールされているものと考えられる。また、アルブミン系での過飽和状態はアルブミンのもつ金属イオンに対する高いキレート形成能に起因する Al-アルブミン錯体形成によるものと考えられ(Harris, 1996)、実質的にはアルブミン系のすべての反応においてギブサイトの平衡が保たれているものと思われる。このようなアルブミンによる Al イオンとの錯体形成による実質的な飽和度の低下もスメクタイトの溶解を促進する因子として機能している可能性がある。

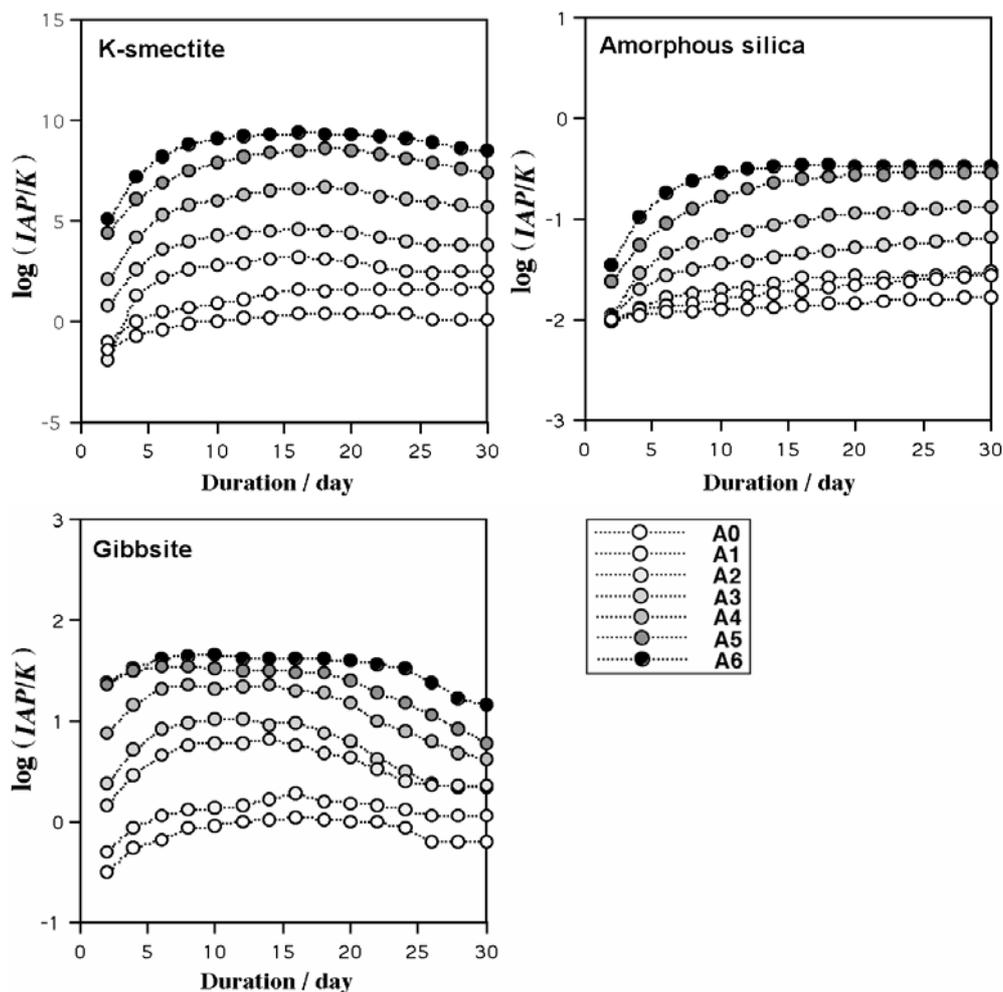


図 2. 1. 4. 5-4 アルブミン系溶解実験での K-スメクタイト、アモルファスシリカ、ギブサイトに対する溶液飽和度

## ③キサントタン系での溶解速度

キサントタン系の溶解実験での Si 濃度の変化を図 2.1.4.5-5(a)に示す。キサントタン系においても、キサントタン濃度に依存して Si 濃度の増加傾向が見られることから、スメクタイトの溶解はキサントタンとの反応においても促進されることが確認された。しかし、Si 濃度の増加量はアルブミン系と比較するとわずかであることから、溶解速度への影響が小さいことが分かる。溶解速度の算出期間(2～14日)の平均 pH は 6.17(X6)～7.24(X1)の範囲内であるため、pH による溶解速度への影響はきわめて小さいものと考えられる。溶液中のキサントタン濃度の変化は反応初期段階にわずかな減少が認められ、アルブミン系と比較するとスメクタイト表面への吸着量も少ないことが分かる(図 2.1.4.5-5(b))。これらの結果から算出したスメクタイトの溶解速度とキサントタンを添加していない系での溶解速度に対する速度増大率を表 2.1.4.5-4 に示す。これらの値からキサントタン濃度の増加に伴う溶解速度の増大が確認され、キサントタン濃度の最も高い X6(0.926 mg/ml)では約 28 倍(Rate =  $1.66 \times 10^{-11}$  mol/m<sup>2</sup>/s)の速度増大率が得られている。また、これらの関係からキサントタン濃度に対するスメクタイトの溶解速度は、次の速度式で表わすことができる。

$$\text{Rate} = 10^{-10.80} (\text{Xanthan (mg/ml)})^{0.51} \quad (2.1.4.5-2)$$

以上の結果から、アルブミン同様にキサントタンについてもスメクタイトの溶解促進因子として機能することが確認され、その影響はアルブミンに比べてかなり小さいことも明らかとなった。

キサントタン系での溶液飽和度についても、アルブミン系同様の飽和状態の推移を示す(図 2.1.4.5-6)。K-スメクタイト及びギブサイトに対しては過飽和状態、アモルファスシリカでは不飽和状態を維持している。ギブサイトの過飽和状態は Al-キサントタン錯体形成によるものと思われ、実質的にはアルブミン系と同様にギブサイトの平衡が保たれているものと思われる。

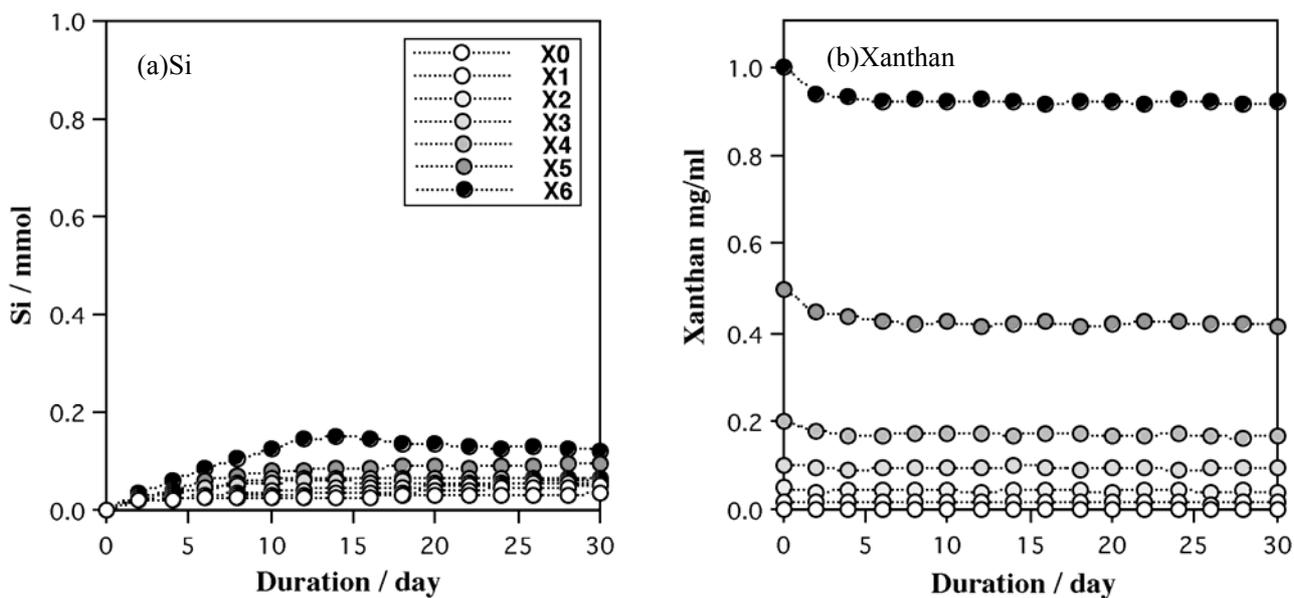


図 2. 1. 4. 5-5 キサンタン系溶解実験での溶液中の Si とキサンタン濃度の変化

表 2. 1. 4. 5-4 キサンタン系溶解実験でのスメクタイトの溶解速度と溶解促進定数

System	Xanthan (mg/ml) *	Average pH *	Rate mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	Enhancing factor of dissolution rate
	(2-12day)	(2-12day)		
X0	—	6.64	5.88 × 10 <sup>-13</sup>	—
X1	0.019	7.22	1.91 × 10 <sup>-12</sup>	3.0
X2	0.045	7.16	3.48 × 10 <sup>-12</sup>	5.9
X3	0.096	7.00	5.74 × 10 <sup>-12</sup>	9.8
X4	0.174	6.77	6.10 × 10 <sup>-12</sup>	10.4
X5	0.429	6.41	8.77 × 10 <sup>-12</sup>	14.9
X6	0.926	6.17	1.66 × 10 <sup>-11</sup>	28.2

\* Average values from 2 to 12 days

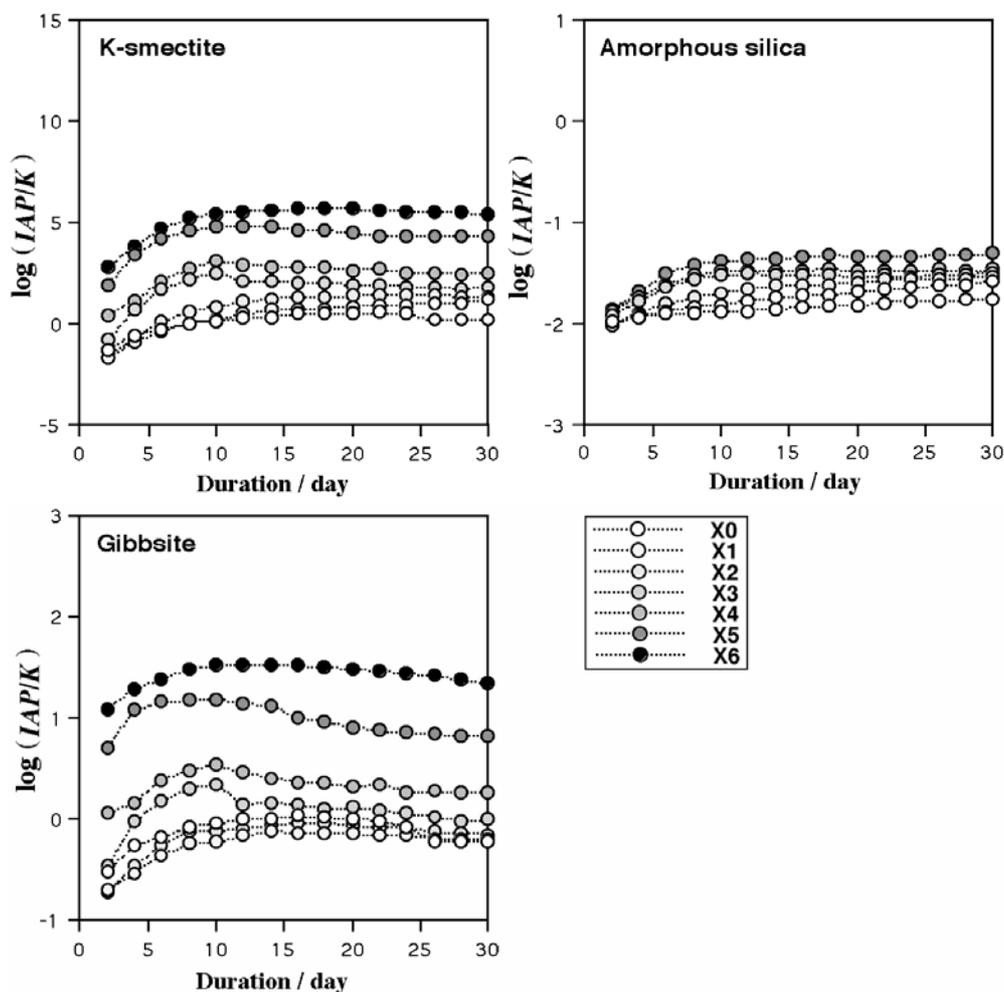


図 2.1.4.5-6 キサンタン系溶解実験での K-スメクタイト、アモルファスシリカ、ギブサイトに対する溶液飽和度

④アルブミン及びキサントンの反応サイト数

図 2.1.4.5-7(a)に 10mM NaCl 溶液中でのアルブミンの酸塩基滴定曲線を示した。この滴定値を用いてカルボキシル基(X-COOH)とアミノ基(X-NH<sub>2</sub>)の 2 サイトモデルによる官能基総数とその解離定数の最適化計算を行った。その結果、アルブミンのカルボキシル基総数 : X-COOH =  $5.255 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ 、脱プロトン化定数 :  $\log K = -5.46$  が得られた。アミノ基については、アミノ基総数 : X-NH<sub>2</sub> =  $9.596 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ 、プロトン化定数 :  $\log K = 3.38$ 、脱プロトン化定数 :  $\log K = -10.60$  が得られた。また、これらの最適化値より計算される滴定曲線の理論値は実験値ときわめてよく一致することが確認された(図 2.1.4.5-7(a))。同様に、これらの最適化値を用いて計算された各官能基のスペシエーション状態を図 2.1.4.5-7(b)に示す。これ

より、アルブミン系での溶解速度算出領域である pH6.64~7.04 ではカルボキシル基の脱プロトン化による X-COO<sup>-</sup> サイト ( $5.06 \sim 5.12 \times 10^{-4}$  mol/g) が主要な反応サイトとして機能し、アミノ基の解離による反応サイトはほとんど存在しないことがわかる。

同様に、キサントンの 10mM NaCl 溶液中での酸塩基滴定値を用いてカルボキシル基(X-COOH)のみの 1 サイトモデルを適用した最適化計算を行った結果、カルボキシル基総数: X-COOH =  $1.54 \times 10^{-4}$  mol g<sup>-1</sup>、脱プロトン化定数:  $\log K = -6.39$  が得られた。滴定曲線の理論値は酸性領域で実験値に対してやや不一致がみられるものの、その他の領域では比較的良い一致を示した(図 2.1.4.5-8(a))。これらの最適化値を用いたカルボキシル基のスペシエーション計算から pH6.17~7.24 領域での反応サイト数: X-COO<sup>-</sup> =  $0.61 \sim 1.36 \times 10^{-4}$  mol g<sup>-1</sup> が得られた。キサントンの反応サイト数はアルブミンと比較すると明らかに小さく、溶解速度の関係と定性的に一致することが確認された。

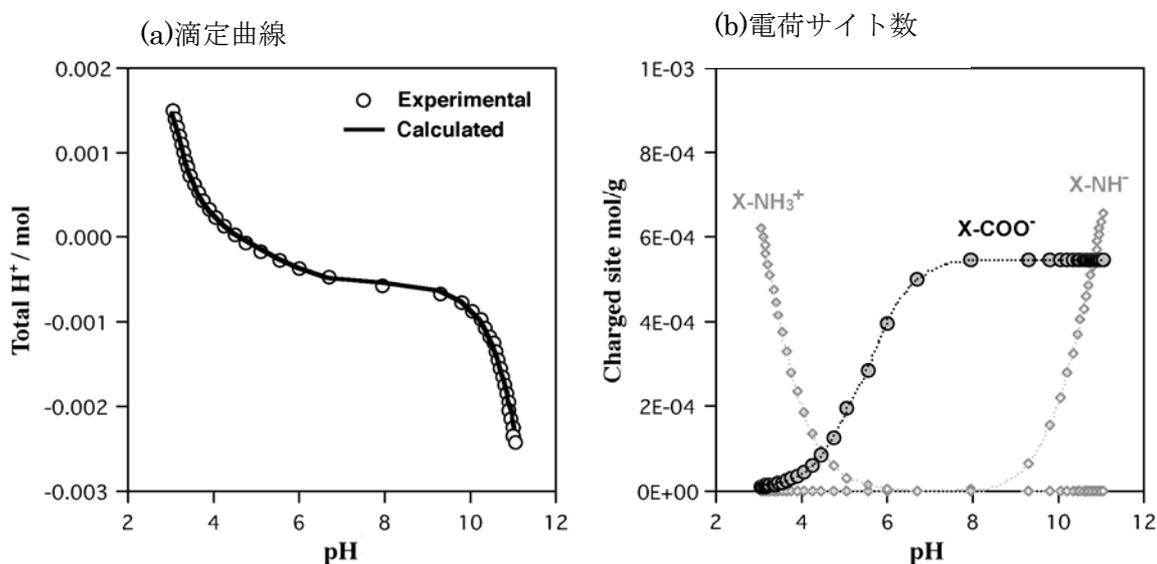


図 2.1.4.5-7 アルブミンの酸塩基滴定曲線と最適化計算によるカルボキシル基とアミノ基の電荷サイト数

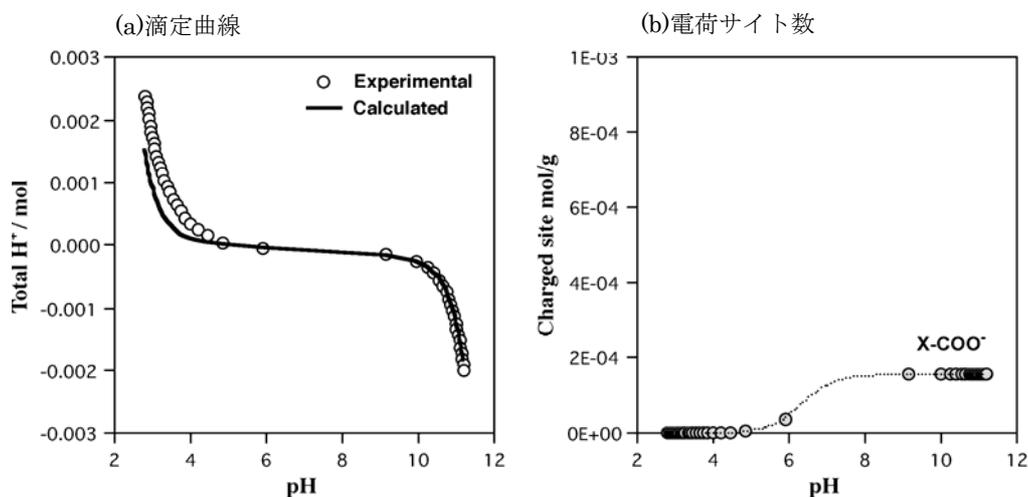


図 2.1.4.5-8 キサンタンの酸塩基滴定曲線と最適化計算によるカルボキシル基の電荷サイト数

#### ⑤反応サイト数による溶解速度の評価

図 2.1.4.5-9(a)にアルブミン及びキサンタンの濃度(mg ml<sup>-1</sup>)に対するスメクタイトの溶解速度を示し、図 2.1.4.5-9(b)にこれらの濃度を反応サイト数で規格化した値(mmol/ml)に対する溶解速度を示す。各有機分子の一定濃度条件下では、アルブミンはキサンタンに比べてスメクタイトの溶解速度を数倍以上増大させていることが分かる(図 2.1.4.5-9(a))。このことは、有機分子の種類によってスメクタイトの溶解速度に及ぼす影響が著しく異なることを意味すると同時に、種々の有機分子との反応によるスメクタイトの溶解速度の定量化をきわめて複雑なものとしている。一方、反応サイト数に対する溶解速度の変化はアルブミンとキサンタンでは低反応サイト数領域でやや隔たりが認められるものの比較的良い一致を示した(図 2.1.4.5-9(b))。この結果から、溶液中に存在する有機分子の反応サイト数に対するスメクタイトの溶解速度として、次の速度式が導かれる。

$$\text{Rate} = 10^{-6.91} (\text{Reactive site (mmol/ml)})^{0.91} \quad (2.1.4.5-3)$$

このことは、スメクタイトの溶解速度に及ぼす微生物の影響を定量的に評価する場合、反応に関与する様々な有機分子種を反応サイト数で規格化することで一括化できる可能性を示唆している。そこで、図 2.1.4.5-10 にアルブミン系及びキサンタン系の反応サイト数に対する溶解速度と微生物系で得られた溶解速度を比較して示した。微生物系のサイト数は溶液中のタンパク質及び多糖の濃度をアルブミン及

びキサントンのサイト数を用いて規格化した値の合計値(0.26~2.31 mmol/ml)である。その結果、アルブミン系とキサントン系を用いて得られた溶解速度に対して最大約2倍程度大きな値を示すもののほぼ一致する結果が得られた。しかしながら、今回の実験では微生物系溶液中に存在するタンパク質及び多糖の反応サイト数の定量を行わず、アルブミン及びキサントンで得られた反応サイト数をそのまま適用している。そのため、本来の値とのずれが生じている可能性も考えられる。Welch等の数種類の多糖(アルギン酸、ペクチン、キサントン)を用いた斜長石の溶解実験では、アルギン酸との反応で50~100倍、ペクチン及びキサントンでは10倍程度の溶解速度の増大が確認されている(Welch, et al., 1999)。これはペクチンやキサントンに比べてアルギン酸の反応サイト数が著しく大きいためで、実際に反応に関与する微生物起源有機分子の反応サイトを定量することの重要性を示している。また、溶液pHによる影響も考慮する必要がある。溶液pHの変化は有機分子のスペシエーション状態とともに、有機配位子と反応するスメクタイト端面の電荷状態に変化を及ぼす。今回の溶解速度の評価ではスメクタイト端面の電荷状態は考慮していない。さらに、微生物系の反応では細胞表面の影響も考慮する必要があるだろう。細胞表面電荷サイトへのAlイオンの吸着による飽和度低下も溶解速度を増大させる因子の一つとして考えられるためである(Barker, et al., 1998)。

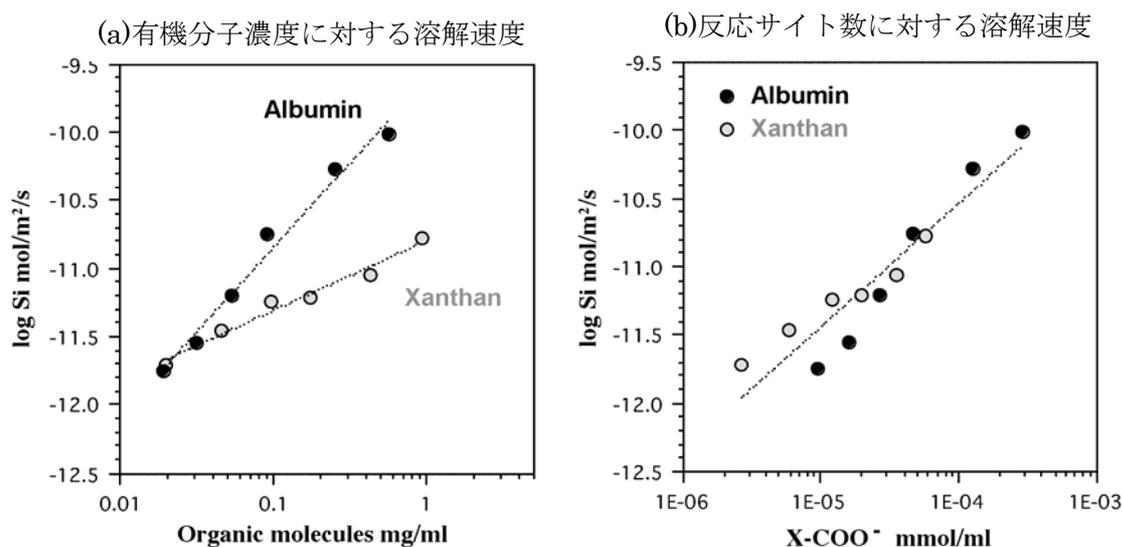


図 2.1.4.5-9 アルブミン系及びキサントン系溶解実験でのスメクタイトの溶解速度

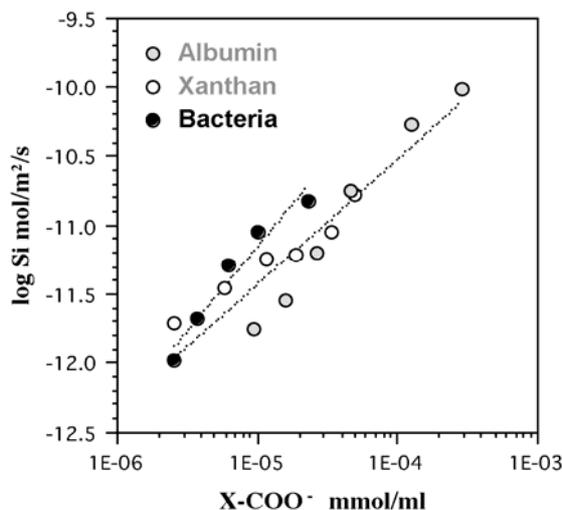


図 2.1.4.5-10 微生物系溶解実験でのタンパク質及び多糖の反応サイト数に対するスメクタイトの溶解速度とアルブミン系及びキサンタン系での溶解速度

#### (4) まとめ

本研究では、スメクタイトの溶解速度に及ぼす微生物の影響を反応機構に基づいて定量的に評価することを目的として、反応に関与する有機分子濃度を反応サイト数を用いて規格化し、この規格化値に対するスメクタイトの溶解速度を検討した。アルブミン系及びキサンタン系の有機分子濃度(mg 単位)を基準とした溶解速度では、キサンタン系に比べてアルブミン系は数倍以上大きな溶解速度値を示した。各有機分子の反応サイト数を定量した結果、アルブミンの反応サイト数はキサンタンの数倍以上大きな値であることが確認された。このことは、スメクタイトの有機配位子溶解では配位子の反応サイト数に比例して溶解速度の増大が生じることが確かめられた。また、各反応系のアルブミン及びキサンタン濃度を反応サイト数(mmol/ml)で規格化した結果、溶解速度に及ぼす両者の影響の差異が解消または著しく減少した。つまり、微生物溶解の主要な溶解促進因子であるタンパク質と多糖の濃度を反応サイト数で規格化することで両者の影響を同一パラメータとして一括して取扱うことが可能となることを示唆している。微生物系溶解実験でのタンパク質及び多糖の濃度を反応サイト数で規格化して検証した結果、アルブミン系及びキサンタン系での溶解速度にほぼ一致する結果が得られた。

(鹿児島大学農学部 河野 元治)

## 2. 1. 5 研究成果のまとめ

2.1.3 節で提示された優先項目に基づき、5つの研究項目を取り挙げ、個別研究を実施し、2.1.4 節でその報告を行った。本節では、2.1.4 節で述べた各委員の個別研究の成果について 2.1.1 節で分類した4つの項目である温度、セメント、オーバーパック、変質挙動全般に分類して整理した。

### 2. 1. 5. 1 個別研究の成果

温度影響に係る研究として、「温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性変化のメカニズム解明」、セメント影響として、「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」及び「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」、オーバーパック影響として「緩衝材の Fe 型化に関する基礎的研究」並びに変質全般に係る事項として、これまであまり究明されてこなかった微生物の影響について「微生物起源有機分子に対するスメクタイトの安定性」を実施した。

#### (1) 温度影響について

「温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性変化のメカニズム解明」を実施した成果として、以下の結論を得た。

ベントナイト A (山形県月布産、クニゲル V1) の加熱温度 130°C、加熱期間 120 日のデータや、ベントナイト A、E (アメリカ・ワイオミング産、MX-80) の温度履歴を受けていない条件でのデータを取得し昨年度実施した実験結果の再現性を確認した。これにより、ベントナイトの種類に関わらず、膨潤圧特性に対する温度履歴の影響は小さいことが分かり、平成 15 年度に実施した結果と同様の傾向が得られた。

さらに多くの温度履歴条件において各種ベントナイトの鉛直圧 1,000kPa 下における膨潤変形特性について調査し、その結果から、各種ベントナイトにおける温度履歴の影響が小さいと思われる条件を示した。

また、メカニズム解明のために温度履歴を受けたベントナイトのメチレンブルー吸着量試験を行った。その結果から温度履歴による各種ベントナイトの膨潤変形特性の低下の一要因として、モンモリロナイト含有率の低下が考えられた。また、履歴温度と温度履歴時間の観点からメチレンブルー吸着量の変化を詳細に検討すれば、高温の条件(例えば 300°C位)でベントナイトに温度履歴を与えることで、長期間の温度履歴

を受けたベントナイトのメチレンブルー吸着量を予測することも可能ではないかと推察される。

## (2) セメント影響について

セメント影響については「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」及び「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」の 2 件の研究を実施し、以下の結論を得た。

### ① 「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」

液中セルを用いた原子間力顕微鏡観察により、溶解過程における粒子の体積変化から溶解速度を直接求め、スメクタイト粒子の溶解反応表面を特定して、底面積・端面面積を定量化し、シリカ濃度を変化させてフロースルー実験を行うとともに、溶解前後の試料の AFM 観察を行い、溶解速度に及ぼす溶存シリカ濃度の影響を明らかにすることを目的として実験を行い、以下のような結論と課題を得た。

- ・アルカリ溶液におけるスメクタイトの溶解は、粉碎試料の溶解実験や液中セルを用いた AFM 観察より、粒子端面から進行することが明らかとなった。
- ・溶解速度が  $10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  オーダーの溶解速度であれば、十分に液中セルを用いた AFM 観察より溶解速度を算出できることが明らかとなった。
- ・液中セルを用いた AFM 観察により、スメクタイトの溶解速度への溶存シリカの影響が見積もられ、高溶存シリカ濃度における溶解速度の遅延は、おそらく遷移状態理論を基にした総括反応の一般式によって記述される平衡からのずれの程度のシフトによるものであると結論付けられた。
- ・溶存シリカ濃度を調節した高アルカリ溶液中での溶解実験では、 $100 \mu \text{ mol}$  以上の濃度で、初期濃度よりもアウトプット溶液で回収されるシリカ濃度の方が小さく、溶存シリカ濃度から正確な溶解速度を求めることができなかった。
- ・溶存シリカ濃度を調節した酸塩基滴定においても、高シリカ濃度では実験の継続が不可能になり、通常法では溶解反応表面種に対する溶存シリカ濃度の影響を溶液化学的に求めることが不可能であることが分かり、その依存性に対する正しい回答を得るに至っていない。

スメクタイトの溶解に限らず、鉱物の溶解速度に影響する因子の検討やその関係を表現する式導出のため、液固比の高い条件で粉末状の試料を溶解させる実験がなされてきた。スメクタイトの溶解速度を見積もる上で、上述したように未だ解決されていない様々な問題を解き明かしていく必要がある。本研究では、溶解に寄与する端面の特定及びその定量化に成功し、溶解速度に影響するいくつかのパラメータを明らかにすることができたので、本研究で行った実験条件下での溶解速度の正確な見積もりは可能になった。しかし、それでスメクタイトの溶解速度を評価できたとしても、それはおそらく最も速い条件で求められた溶解速度であって(保守的な条件での溶解を評価できることにはなるが)、実際の処分場のように圧縮したベントナイト中では、反応表面積の減少や陰イオン排斥などによって溶解が遅延する可能性がある。透水性、空隙率、屈曲度、水の拡散係数、間隙水の物理化学的性質等をパラメータ化しないと、処分場でのスメクタイトの溶解速度の現実的な評価をすることはできない。

## ② 「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」

加熱したアルカリ溶液を用いた原子間力顕微鏡による溶解その場観察は、CMAFM (コンタクトモードによる観察) でのみ可能であった。また、時間の経過とともに AFM 像の鮮明度が低下する。これは、溶液温度が上昇したことにより AFM 探針自体の溶解が促進され、探針先端の曲率半径が大きくなったことに起因すると考えられる。

温度 40°C、0.01M NaOH 溶液による白雲母の溶解は、スメクタイトと同様に、端表面で起こり、劈開表面では起こらない。その溶解速度は、同条件におけるスメクタイトの溶解速度とほぼ同じであった。

スメクタイト粒子の溶解に対する AFM 探針の影響は、高温 (50°C)、高濃度の溶液 (0.01M NaOH 溶液) での実験で生じやすい傾向にある。これは、スメクタイト粒子の固定に使用した PEI (ポリエチレンイミン) が高温・高濃度の NaOH 溶液と接触することにより粘着性が高くなり、探針-試料表面間の引力 (吸着力) が大きくなったことに起因すると考えられる。

高温でのスメクタイトの溶解は、室温での溶解実験の結果と同様の過程を示した。すなわち、室温~50°Cにおけるスメクタイトの溶解は端表面のみで起こって

おり、溶解前線面（端表面）は一定速度で後退している。従って、端表面積で規格化した溶解速度定数が、このスメクタイトの本質的な溶解速度を表していると考えられる。一方、劈開表面は見かけ上溶解反応に寄与しておらず、総表面積で規格化した溶解速度定数はスメクタイト粒子の大きさに依存して変動する。

総表面積で規格化した溶解速度定数の粒子サイズ依存性を、スメクタイト粒子の形態をディスク状に近似することにより定量化することに成功した。

今回の実験条件におけるスメクタイト溶解の活性化エネルギーは、 $\text{pH} = 11.8$  で約  $54 \text{ kJ/mol}$ 、 $\text{pH} = 11.2$  で約  $50 \text{ kJ/mol}$ 、という値を示した。カオリナイトと同様に、スメクタイト溶解の場合においても活性化エネルギーの  $\text{pH}$  依存性がある可能性が高い。

スメクタイトとカオリナイトの溶解の活性化エネルギーには優位な差があり、両鉱物の溶解の律速段階の違い（スメクタイトの場合四面体シートの溶解であり、スメクタイトの場合は八面体シートの溶解である）ことに理由を求めている主張があるが、今のところ明確ではない。

高  $\text{pH}$  下におけるスメクタイト粒子の溶解において、端表面間での溶解の異方向性が確認された。溶解前線面である  $\{110\}$  面の後退は  $\{010\}$  面の後退よりも圧倒的に速い。この原因については、今のところ不明であり今後の課題である。

### (3) オーバーパック影響について

「緩衝材の Fe 型化に関する基礎的研究」について実施し、以下の結論を得た。

Na 型モンモリロナイト試料、実験室内で調製した Fe 型モンモリロナイト試料及び Fe 型試料を大気中で酸化させた試料の 3 つに含まれる Fe の化学形態を選択的逐次抽出法によって調べた。この結果、Fe 型モンモリロナイト試料中の Fe の 95%以上が交換性陽イオンであること、また Fe 型試料を大気中で酸化させると、交換性の Fe イオンが減少し、代わって遊離鉄が増加することを明らかにした。これらの試料の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 $1,000\text{cm}^{-1}$  付近に吸収ピークの差異が認められた。これは、Na 型試料を Fe 型化する際及び Fe 型試料が酸化する際に、シート構造中の Fe の酸化還元状態が変化したことによるものと考えられた。

一方、透過型拡散法による Na 型モンモリロナイト中の  $\text{Fe}^{2+}$  の拡散実験を行い、そこでの拡散係数の決定を試みた。累積浸入量は時間とともに単調に増加する傾向を示

したが、本研究の期間内では  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの破過は起こらなかった。累積浸入量の経時変化から推定した実効拡散係数  $De$  と保持因子  $\alpha$  は、それぞれ  $2.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^4$  であり、また見かけの拡散係数  $Da$  は  $2.5 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  となった。

#### (4) 変質挙動全般について

「微生物起源有機分子に対するスメクタイトの安定性」について、以下の成果を得た。

スメクタイトの溶解速度に及ぼす微生物の影響を反応機構に基づいて定量的に評価することを目的として、反応に関与する有機分子濃度を反応サイト数を用いて規格化し、この規格化値に対するスメクタイトの溶解速度を検討した。アルブミン系及びキサントンの有機分子濃度(mg 単位)を基準とした溶解速度では、キサントン系に比べてアルブミン系は数倍以上大きな溶解速度値を示した。各有機分子の反応サイト数を定量した結果、アルブミンの反応サイト数はキサントンの数倍以上大きな値であることが確認された。このことから、スメクタイトの有機配位子溶解では配位子の反応サイト数に比例して溶解速度の増大が生じることが確かめられた。また、各反応系のアルブミン及びキサントン濃度を反応サイト数(mmol/ml)で規格化した結果、溶解速度に及ぼす両者の影響の差異が解消または著しく減少した。つまり、微生物溶解の主要な溶解促進因子であるタンパク質と多糖の濃度を反応サイト数で規格化することで両者の影響を同一パラメータとして一括して取扱うことが可能となることを示唆している。微生物系溶解実験でのタンパク質及び多糖の濃度を反応サイト数で規格化して検証した結果、アルブミン系及びキサントン系での溶解速度にほぼ一致する結果が得られた。

## 2. 1. 5. 2 今後の課題について

上述のとおり5つの個別研究を実施した結果、種々の新たな知見が得られたが、今後の課題も残されている。以下に、個別研究の課題を影響毎に整理した。

### (1) 温度影響

「温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性変化のメカニズム解明」では、温度履歴を受けたベントナイトの膨潤圧・膨潤変形特性を実験的に調査し、さらに、温度履

歴を受けたベントナイトの膨潤特性のメカニズムを解明することも目的として実施された。引き続き実施すべき実験として以下の項目が挙げられる。

①加熱期間が長期間の試料を使用した膨潤圧実験や鉛直圧 1,000kPa 下での膨潤変形実験

②実際の緩衝材を模擬した模型試験的な実験

上記の②については、委員会の審議の際にも指摘されていた事項である。サイクル機構において、ベントナイトをブロックに成形し変質させて、コロイドの通過特性に係る試験が実施されている。

また、ベントナイトの基本特性の測定として以下の事項が挙げられる。

③ベントナイトが温度履歴を受けることにより鉱物的な変化を生じている可能性が考えられるため、粉末 X 線回折装置(XRD)や蛍光 X 線分析装置(XRF)によって試料中に含有される鉱物や元素の同定を行う。

④温度履歴を受けたことにより、ベントナイト交換性陽イオンの組成が変化していることが考えられるため、交換性陽イオン量(CEC)の測定を行う。

⑤温度履歴を受けたベントナイトの膨潤力試験を行う(日本ベントナイト工業会 b)。

また、委員会での議論において、温度影響については、ベントナイトだけに留まらず、複合的影響として出てくるため、それを考慮した検討が必要との指摘があった。

上述の個別の研究結果以外にも委員会での議論において以下の指摘事項があり、これらの点についても今後の課題となろう。

(i)長期的な現象を見るために温度を上げ、加速試験を行うが、この妥当性については整理の必要がある。

(ii)各委員の試験研究では実験装置等の制限を受けて 100℃以下で行っているが、単純に外挿できるものでもない。

(iii)熱影響と pH 影響というように現在は別々に評価していることでも、両方同時にかかる場合、良い方向へ抑えられる可能性もある。

## (2) セメント影響

### ① 「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」

スメクタイトの溶解反応表面を定量化し、溶解速度との関係の把握を目的に進められた。本個別研究では、溶解に寄与する端面の特定及びその定量化に成功し、溶解速度に影響するいくつかのパラメータを明らかにすることができたので、本研究で行った実験条件下での溶解速度の正確な見積もりは可能になった。

しかし、それでスメクタイトの溶解速度を評価できたとしても、それはおそらく最も速い条件で求められた溶解速度であって、実際の処分場のように圧縮したベントナイト中では、種々の影響により、溶解が遅延する可能性がある。透水性等についてもパラメータ化しないと、処分場でのスメクタイトの溶解速度の現実的な評価をすることはできない。今後は、未だ解決されていない様々な問題を解き明かしていく必要がある。

これらの課題は緩衝材の長期安定性評価に不可欠なスメクタイトの溶解に係る内容であり、2.1.3 節で解析され優先順位の高い項目であるため、今後の優先順位の高い研究事項と言えよう。

### ② 「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」

高 pH 下におけるスメクタイトの溶解速度と溶解反応機構の解明に原子間力顕微鏡を用いて進められ、スメクタイトの溶解速度に係るデータが取得された。本研究では、スメクタイトの溶解の場合においてもカオリナイトの場合と同様に活性化エネルギーの pH 依存性がある可能性が高いこと、両粘土鉱物の活性化エネルギーの優位な差の原因並びに高 pH 下におけるスメクタイト粒子の溶解の異方性の原因追及が今後の課題である。

## (3) オーバーパック影響

「緩衝材の Fe 型化に関する基礎的研究」ではモンモリロナイトの Fe 型化に係る研究であり、鉄オーバーパックの腐食生成物による変質影響に着目した研究である。本研究では、モンモリロナイトが Na 型、Fe(II)型、さらに酸化 Fe 型と変化する過程でモンモリロナイトの層荷電が影響を受け、その結果、モンモリロナイトの諸特性も影響を受ける可能性が示唆された。これらのことについては、さらに研究を進めて

いく必要がある。また、Na 型モンモリロナイト中の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの拡散挙動については、実験期間が短かったことから  $\text{Fe}^{2+}$  の累積浸入量に基づいた解析により拡散係数を決定した。しかし、これは精度が低いため、引き続き実験を継続し累積透過量に基づいた解析が必要とされる。この後者の研究課題については、既往の研究もあるものの実験条件がまちまちであり、それらの影響因子についても検討を進める必要がある。

その他に、委員会での議論において、Fe 型化や Ca 型化等の反応がどのように競合するかなどシミュレーションしていくことが重要であると指摘があった。

本個別研究は、1.2 節で採り上げた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で採り上げられ、1.3 節で解析された優先順位の高い項目であるため、今後優先的に取り組むべき研究事項と言えよう。

#### (4) 変質現象全般

「微生物起源有機分子に対するスメクタイトの安定性」では微生物を含む反応系に加えてタンパク質及び多糖系でのスメクタイトの溶解実験を行った。

微生物の代謝生成物の影響は、これまで知見が不足していたが、本研究によって明らかになった。本研究においては微生物影響の評価、方向性が見いだされた。今後の展開については次節で述べることとする。

## 2. 1. 6 レビューの更新と今後の研究展開

本調査研究では、第2次取りまとめ等の地層処分の性能評価報告書における緩衝材料（ベントナイト）の長期安定性評価について、既往の研究成果と、安全評価上の考え方の現状について、粘土科学の専門家の観点からのレビューを実施し、今後の研究課題の抽出、整理を行い、課題達成のための研究手法を提案することを目的として進められた。

人工バリアの構成要素である緩衝材には、長期にわたって所定の性能変化の可能性を評価する必要がある、第2次取りまとめの段階では、緩衝材温度を100℃以下、コンクリート材料として低アルカリコンクリートの使用による緩衝材の高アルカリ環境の回避により、その顕著な変質を避け所定の性能が維持されるとしていた。

しかしながら、第2次取りまとめ以降、処分場における環境条件として、100℃を超える温度や支保工として普通ポルトランドセメントの使用も考慮されるようになり、懸念される事象を列挙し、その事象に対する影響の現状把握、研究による確認が必要な内容について性能評価上の影響度合いの観点から専門委員会で議論を行った。専門委員会では、放射性核種の隔離のための緩衝材の設計要件、人工バリアが成立するための要件を長期にわたって満足するかどうかを確認するためには、実際の仕様で実規模もしくは供試体レベルの研究の実施が必要であること、また、長期健全性の確認には、適当な事例があまり存在しないものの、ナチュラルアナログの傍証も必要であることが、専門家の一致した見解であった。このような不足している知見については、2.1.2節の表2.1.2-1に挙げたように温度影響（熱的変質に関する温度制限(100℃)の見直しと見解)、セメント影響(セメントの高pHによる変質影響に関する見解と評価手法の提案)、オーバーパック影響(鉄オーバーパックの腐食生成物による変質影響に関する見解)及び変質影響全般に係る見解の4つの分類を行った。これらについて、さらに2.1.3節で示したように、それらが発現した場合の影響度合いの観点、特に放射性核種の移行抑制について解析を行い、解析結果から実施すべき試験の優先順位を決定した。

その優先順位に基づいた個別研究は、以下の5項目である。

温度影響に係る研究として、「温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性変化のメカニズム解明」、セメント影響として、「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」及び「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」、オーバーパック影響として「緩衝材のFe型化に関する基礎的研究」並びに変

質全般に係る事項として、これまであまり究明されてこなかった微生物の影響について「微生物起源有機分子に対するスメクタイトの安定性」を実施した。

上述の5つの個別研究の成果により、2.1.2節で整理した表2.1.2-1のレビューについて、どの程度更新されたか、またサイクル機構（柴田他、2004）による研究報告も踏まえ以下にまとめる。

#### (1) 温度影響

「温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性変化のメカニズム解明」では、主なNa型ベントナイト3種とCa型ベントナイトにおける100℃を超える温度を考慮した試験を行い、膨潤圧特性に対する温度の影響が小さい条件について加熱期間及び加熱温度を用いて整理した。表2.1.2-1で指摘された100℃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としているが、本研究により新たな知見が蓄積されたことになる。

しかしながら、前節で述べたとおり、鉱物的な変化の確認や、ベントナイト中の交換性陽イオンの組成が変化していることも考えられるため、交換性陽イオン量(CEC)の測定が必要とされており、今後も引き続き不足している知見を充足していく必要があるだろう。

また、本研究では、一連の温度履歴を受けたベントナイトについて実験を行ってきたが、本報告書で述べているオーバーパック影響で生成すると考えられるFe型ベントナイト、あるいは、今回1種類のみ対象とされたセメント影響による生成が懸念されるCa型ベントナイトについても同様な膨潤特性試験を行うことでより包括的な知見を得ることができよう。

また、自己シール性能を模擬するため、今回実施されたような要素的な調査ではなく、処分場での緩衝材の形態にあわせ、ブロック状の緩衝材を使った実験が必要となろう。

#### (2) セメント影響

「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」及び「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」ともに、AFMによる観察が優れた実験手法であることが確認された。さらに、表2.1.2-1では、精度の良

ismekタイトの溶解速度データが必要とされていたが、前者の研究では、ismekタイトの溶解が粒子端面から進行すること、ismekタイトの溶解速度への溶存シリカの影響が見積られた等の成果が得られ、後者の研究では、ismekタイトの溶解の場合においてもカオリナイトの場合と同様に活性化エネルギーの pH 依存性がある可能性が高いこと、両粘土鉱物の活性化エネルギーの優位な差の原因並びに高 pH 下におけるismekタイト粒子の溶解の異方性が示唆された。

個別研究により、特にメカニズムの観点で知見が蓄積されたものの、精度の良いismekタイトの溶解速度データを求めるためには、前節で指摘した通り、液固比の低い試験で環境条件をパラメータとしたデータ取得と、圧縮した試料を用いた試験の両方を実施する必要があるだろう。

また、サイクル機構（柴田他、2004）において実施された処分場環境における発生の可能性のある変質シナリオを作成し、評価を行ったところ、軟岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以下の条件、支保工としてセメント（普通セメント、低アルカリセメント）を用いる場合において、第2次取りまとめで想定された処分坑道・人工バリアの仕様では、仮に緩衝材のismekタイトの溶解・消失が生じたとしても緩衝材の一部に限定されると報告しており、顕著な影響は回避できると考えられる。一方、緩衝材内部最高温度が 100℃以上の条件、支保工として低アルカリセメントの利用を想定した場合になると、セメント由来の  $K^+$  によるイライト化およびシリカセメンテーションが生じる可能性が増すことを指摘している。これらの評価も今後、研究を進めていくべき項目である。

### (3) オーバーパック影響

「緩衝材の Fe 型化に関する基礎的研究」では、Na 型モンモリロナイト試料を Fe 型化させ、その化学形について調査し、Fe 型試料中の鉄がイオン交換性であること、また、Na 型モンモリロナイト中の  $Fe^{2+}$  の拡散挙動を調査したところ、その拡散係数がかかなり低いものと推定された。オーバーパック影響に係る研究については、サイクル機構（柴田他、2004）においても進められており、Fe 型化したismekタイトの長期的変質挙動を推測するため高温条件における加速試験を開始したとしている。

表 2.1.2-1 では、Fe 型モンモリロナイトの特性について挙げているが、今回の研究では、モンモリロナイトが Na 型、Fe(II)型、さらに Fe (III) 型と変化する過程でモ

ンモリロナイトの層荷電が影響を受け、その結果、モンモリロナイトの諸特性も影響を受ける可能性が示唆され、知見が強化されたと言えよう。しかしながら、レビューで指摘した  $\text{Fe}^{2+}$  の拡散挙動については、実験期間が短かったことから  $\text{Fe}^{2+}$  の累積浸入量に基づいた解析により拡散係数を決定したが、精度が低いため今後長期の試験を実施し定量的な値を求めていくことが今後の展開として重要な課題であろう。

また、サイクル機構（柴田他、2004）において実施された処分場環境における発生の可能性のある変質シナリオを作成し、評価を行ったところ、硬岩系岩盤・緩衝材内部最高温度  $100^{\circ}\text{C}$  以下の条件では、上述のとおり顕著な変化・変質は発生しないと考えられるものの鉄に富む環境では、スメクタイトがバーチェリンの様な非膨潤性の粘土鉱物になる可能性が指摘されている。これは、2.1.2 節で整理した表 2.1.2-1 にも指摘していることであり、研究を進めていかねばならない項目であろう。

#### (4) 変質挙動全般

表 2.1.2-1 では、変質挙動全般の事項及びセメント影響においても同様に、スメクタイトの溶解に及ぼす微生物代謝物の影響評価を列挙している。「微生物起源有機分子に対するスメクタイトの安定性」において、微生物およびその代謝生成物と Al との錯体によるスメクタイト溶解促進の影響が示され、知見が不足していた微生物の影響について定量的な評価の方向性を示すことができたと言えよう。微生物の影響の確認に際しては、微生物量を多くし一連の研究を実施したが、実際の処分場環境における微生物量がどの程度であるか把握することが必要となろう。その影響がどの程度懸念されるかを確認するための指標の整備としては、サイト調査段階では重要となってくる可能性が考えられる。

以上、個別研究の結果と 2.1.2 節におけるレビュー結果を照らし合わせ、今後、どのような事項が今後の研究展開として必要となるか示してきた。表 2.1.2-1 に指摘した事項は、これら一連の個別研究に全て含まれている訳ではない。表 2.1.2-1 で指摘している温度影響におけるイライト化及び高アルカリ環境に係るナチュラルアナログは、井上（井上、2004）が報告しており、知見の蓄積が図られた。

本研究で実施した個別研究は、基本的なメカニズムに係る事項であるが、サイクル機構による地層処分技術に関する研究開発報告会（2004 年 2 月 26 日）において研究開発

の全体工程が紹介され、今後は、実際の処分場を考慮した研究へのシフトが示唆されており、工学的な供試体レベルの研究が必要となつてこよう。

## 2. 2 緩衝材の長期安定性評価に関するレビュー

緩衝材とオーバーパックとの境界では、腐食生成物の膨張により緩衝材の圧縮や緩衝材微細間隙への物理的進入が想定され、また、 $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$ の拡散浸入により新たな鉱物の沈殿あるいは緩衝材構成鉱物との反応（スメクタイトの変化）も想定される。

上述の内、緩衝材主成分鉱物であるスメクタイトに想定される変化としては、図2.2-1に示すとおり、①層間陽イオンである $\text{Na}^+(\text{Ca}^{2+})$ と $\text{Fe}^{2+}$ の交換、②層間での鉄水酸化物層形成による緑泥石化（クロライト化：クロライトの構造 $(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ）、③スメクタイト構造中の金属イオンの鉄への交換及び④スメクタイトの分解と新たな鉄含有鉱物の生成が挙げられる。

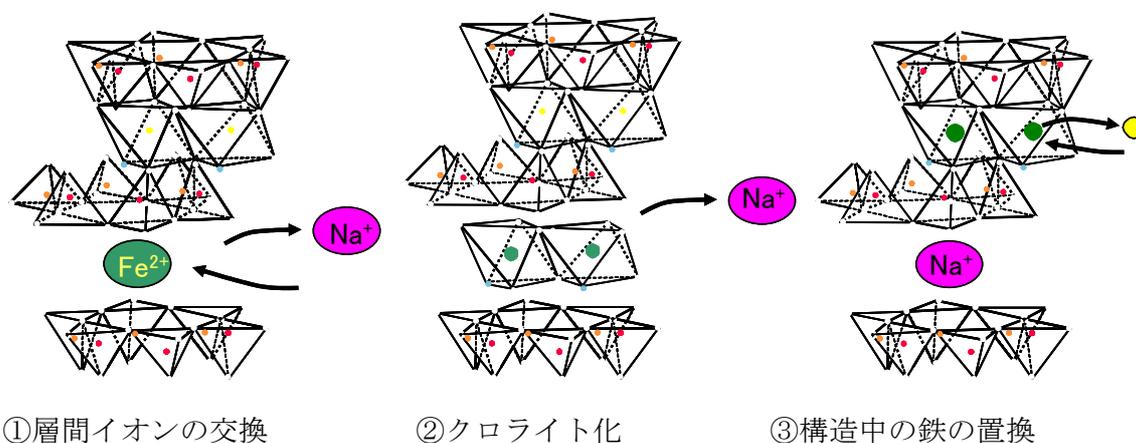


図 2.2-1 想定されるスメクタイトと鉄の相互作用による変化について

これらの想定される変化については、以下のことが考えられる。

### ①層間陽イオンの交換： $\text{Na}^+(\text{Ca}^{2+}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

この変化については、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試料並びに炭素鋼試験片と長期に接触していたベントナイト試料において層間陽イオンのFe型化を示唆するデータがあり(Kamei, 1999;藤島他、2000)、実際の処分環境で発生すると考えられる。

### ②層間での鉄水酸化物層形成による緑泥石化

この変化については、観測事実による裏付けが得られていない。鉄の液中化学種を考慮すると、高pH領域(pH>10)においては、発生の可能性もあるかも知れず、その際、緑泥石は、Fe型スメクタイトを出発物質として生成するかも知れない。

### ③ スメクタイト構造中の金属イオンの鉄への交換：八面体中の $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

この変化も観察事実による裏づけはない。固相転移反応は遅い反応かも知れず、起こりにくい反応であると推定される。

#### ④スメクタイトの分解と新たな鉄含有鉱物の生成

この変化については、水熱実験による観察例がある（例えば、クロライト、パーチェリン(Guillaume, et al.2002; Lantenois, 2002)）。実験条件と処分環境条件との対応を精査するべきであるが、速度論的情報が不足している状況にあり、発生の可能性があると考えられる。

サイクル機構では、このような緩衝材に対するオーバーパック由来の鉄の影響について現在次のような3つの試験を実施しており、その内、試験③について専門委員会においてレビューを実施した。

#### ①圧縮ベントナイトでの炭素鋼片挟み込み長期試験

本試験は、圧縮ベントナイトに炭素鋼を挟み込み、含水飽和状態で長期間静置し、取り出し後炭素鋼接触ベントナイト試料の評価を行うものである。温度条件80℃、人工海水条件で4年間継続した試料については、既に報告されており（藤島他、2000）、鉱物変化はFe型化のみ確認された。長期間継続されている試料が残されており、平成17年に10年間継続の試料を取り出す予定となっている。

#### ②鉄粉-ベントナイト混合試料長期試験

本試験は、鉄粉とベントナイトを混合し、低酸素雰囲気の室温条件で長期間静置し、取り出した試料の評価を行うものである。6年間継続した試料のFe型化を確認しているが、その他の鉱物変化は確認されていない。現在、8年を経過した試料があるが、さらに長期の試験を継続している。

#### ③Fe型スメクタイト水熱反応試験

本試験については、次項で詳述する。

## 2. 2. 1 サイクル機構における腐食生成物と緩衝材の相互作用に関する試験の現状—Fe型スメクタイト水熱反応試験—

### 2. 2. 1. 1 試験の概要

本試験は、処分環境においてスメクタイトがFe型化し、その後どのような反応が起きるかを高温条件（250℃）で加速試験を行ったものである。出発物質は、Fe型に調

製した精製ベントナイトを用いた。

## 2. 2. 1. 2 試験手順

本試験は、クニピアFを1M 塩化第一鉄溶液に浸漬し、Fe型化ベントナイトに調製したものを出発物質とした。このFe型化ベントナイトを金チューブに入れ、蒸留水を加え、pH、Eh及び重量を測定した。さらに、この金チューブを密封し、オートクレーブ中、温度条件250℃で1ヶ月及び6ヶ月静置した。所定期間後に取り出した金チューブは、重量測定後、開封してpH及びEhを測定した。試料の溶液は、所定の固液分離を行い、ろ液中の主要元素の濃度を行い、固相は乾燥後、粉碎し、層間イオンの分析、SEM/EDX、TEM、XRDによる観察を行った。試験は、陽イオン交換容量の測定、SEM/EDX、TEM及びろ液の分析以外、Ar雰囲気、酸素濃度1ppm以下のグローブボックス内で実施した。試験条件及び分析項目を表2.2.1.2-1に、詳細な試験手順は図2.2.1.2-1に示す。

表2. 2. 1. 2-1 試験条件の詳細

項目	詳細記述
Fe型化ベントナイト (出発物質)	クニピアF(75g)を1M-FeCl <sub>2</sub> 溶液(1.5L)と混合し、固液分離後80%エタノールで洗浄し調製
試料	出発物質(1.22g) + 蒸留水(25mL)
温度	250℃
雰囲気	Ar(酸素濃度1ppm以下)
試験期間	1ヶ月及び6ヶ月
繰り返し回数	1回(5本の金チューブを統合して分析に供与)
分析項目	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 溶液分析</li> <li>・ ベントナイト層間イオン分析</li> <li>・ 陽イオン交換性容量(CEC)測定</li> <li>・ SEM/EDS分析及びTEM/EDS分析</li> <li>・ XRD分析(不定方位分析, 定方位分析, 湿度制御分析)</li> </ul>

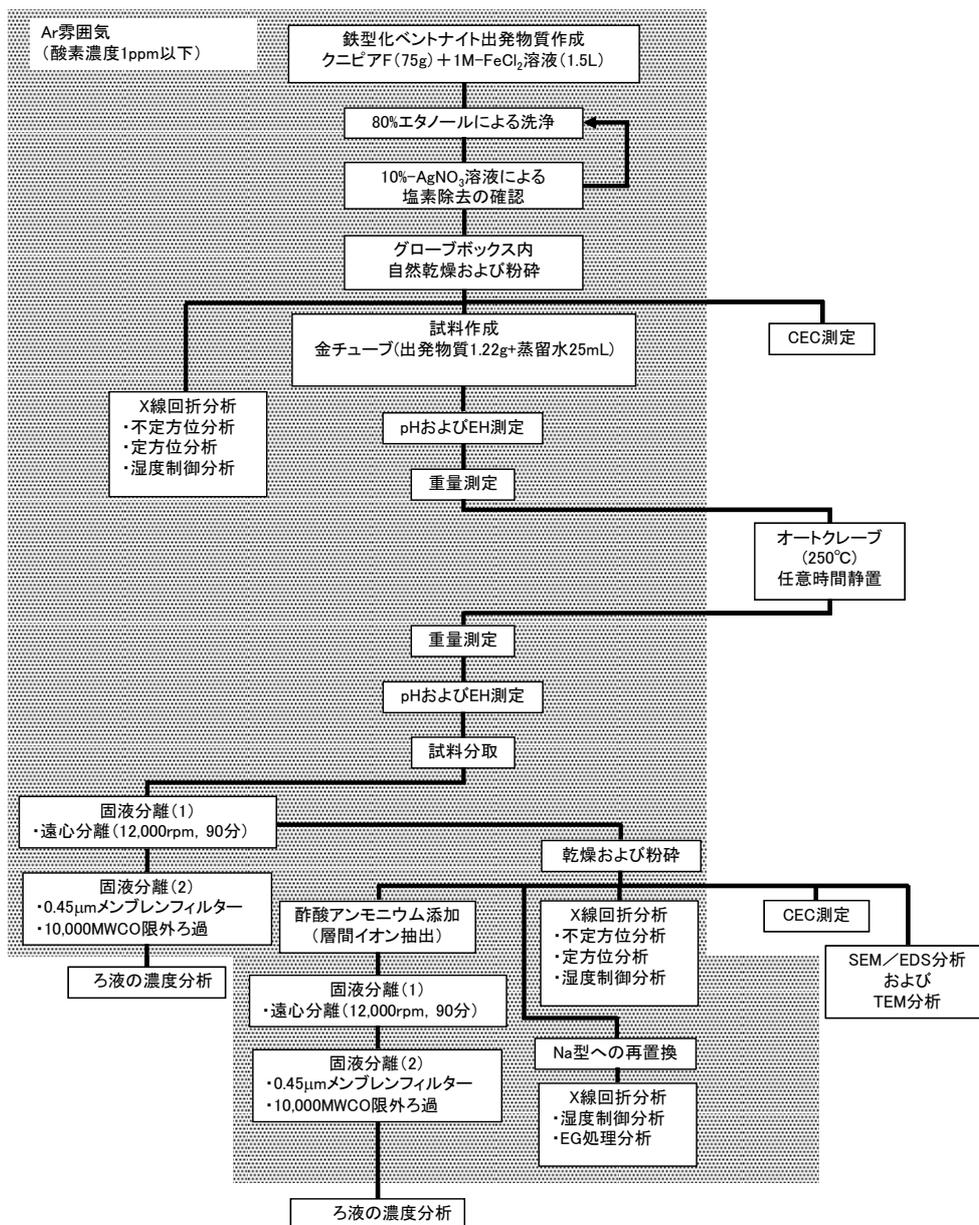


図2. 2. 1. 2-1 試験手順及び分析手順（網掛け部分：Ar雰囲気、酸素濃度1ppm以下）

### 2. 2. 1. 3 試験結果

本試験は、酸素が入らない条件で実施したが、取り出した試料は薄い緑色から赤茶色に変化していた。試料の重量は前後で変化しておらず、Ehも-200 mVと低いまま保持された。

(1) ろ液の溶液分析結果と考察

ろ液の溶液分析の結果を表2.2.1.3-1に示す。予めFe型化したベントナイトである出発物質は、湿度制御XRDの結果(図2.2.1.3-1)から2価の陽イオンが層間に存在することが確認された。ろ液の溶液分析結果及び交換性陽イオン抽出結果から、出発物質、1ヶ月後試料、6ヶ月後試料と経時的に溶液中の鉄濃度が減少し、交換性陽イオンとしてMgが増加していくことが確認された。これは、ベントナイトが溶解してベントナイトの一部を構成するMg<sup>2+</sup>が溶出して層間中のFe<sup>2+</sup>と置換したものと考えられる。また、6ヶ月後試料については、発色試薬を用いた吸光光度法により全溶存鉄濃度の約93%がFe(II)であることを確認した。

表2.2.1.3-1 溶液分析結果及び交換性陽イオン抽出結果

-溶液分析結果(mg/L)-

試料名/測定元素	Ca	Na	K	Mg	Si	Fe	Al	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
250°C-1ヶ月	0.37	14.7	55.0	3.75	144	21.1	0.38	4.9	185	<2※ pH=2.4(23.0°C)
250°C-6ヶ月	0.30	15.1	16.2	3.16	148	6.21	0.26	4.8	218	<2※ pH=2.4(25.0°C)

※分析に供する際、鉄の沈殿を防ぐために酸を添加しpHを下げたため、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>は定量できなかった。  
全炭酸量の定量下限値を表記

-ベントナイト浸出陽イオン量及び陽イオン交換容量分析結果(meq/100g)-

試料名/測定元素	Ca	Na	K	Mg	Fe	Total	CEC
出発物質	1.85	10.27	7.26	2.59	97.05	119.01	104.2
250°C-1ヶ月	2.42	31.98	28.91	21.89	49.66	134.85	85.5
250°C-6ヶ月	2.35	13.48	6.45	27.85	34.02	84.14	89.2

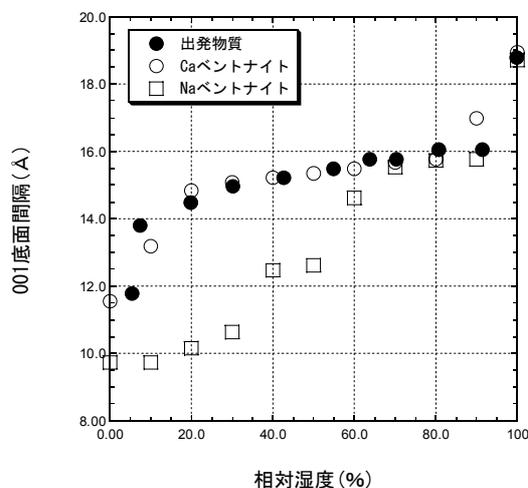


図 2.2.1.3-1 XRDによるスメクタイトの相対湿度に対する底面間隔(出発物質)

(2) 固相の物性分析結果と考察

図2.2.1.3-2に示すSEM観察結果から、1ヶ月及び6ヶ月経過試料では表面に大差が無いことが確認された。また、図2.2.1.3-3に示すTEM観察結果から、1ヶ月及び6ヶ月経過試料では層構造は壊れておらず、12.5 Åの層間距離が維持されていると判断された。

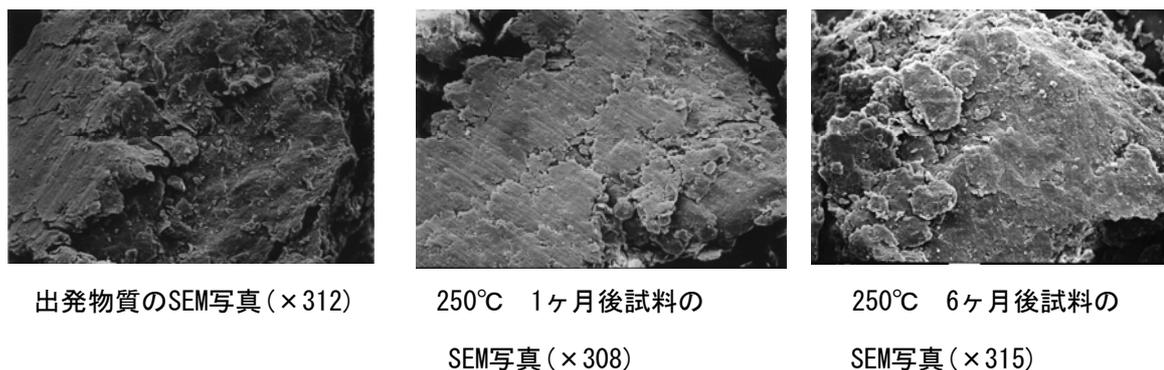


図2. 2. 1. 3-2 出発物質及び試験後のSEM観察像



図2. 2. 1. 3-3 出発物質及び試験後のTEM観察像

一方、XRDにおける相対湿度に対する底面間隔の変化の観察では、相対湿度に対して同じように層間が広がる結果になったことから、イライト化または疑クロライト化は起きていないことが確認された (図2.2.1.3-4(b))。また、XRDにおける不定方位測定では、060反射のピーク位置から八面体シートの $Al^{3+}$ が $Fe^{2+}$ に置換することもなく、2-八面体構造であることも確認された (図2.2.1.3-5)。また、XRDにおける定方位測定では、6ヶ月経過試料に7.13 Åのピークが同定され、バーチェリンと推定される鉱物の生成が示唆された (図2.2.1.3-6)。

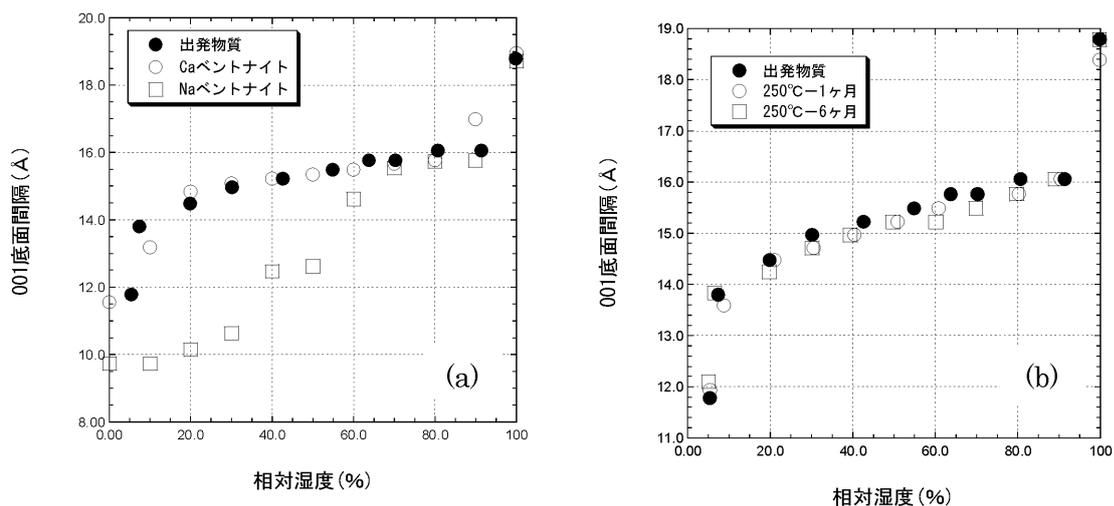


図 2. 2. 1. 3-4 XRD によるスメクタイトの相対湿度に対する底面間隔 (a: 出発物質、b : 試験後)

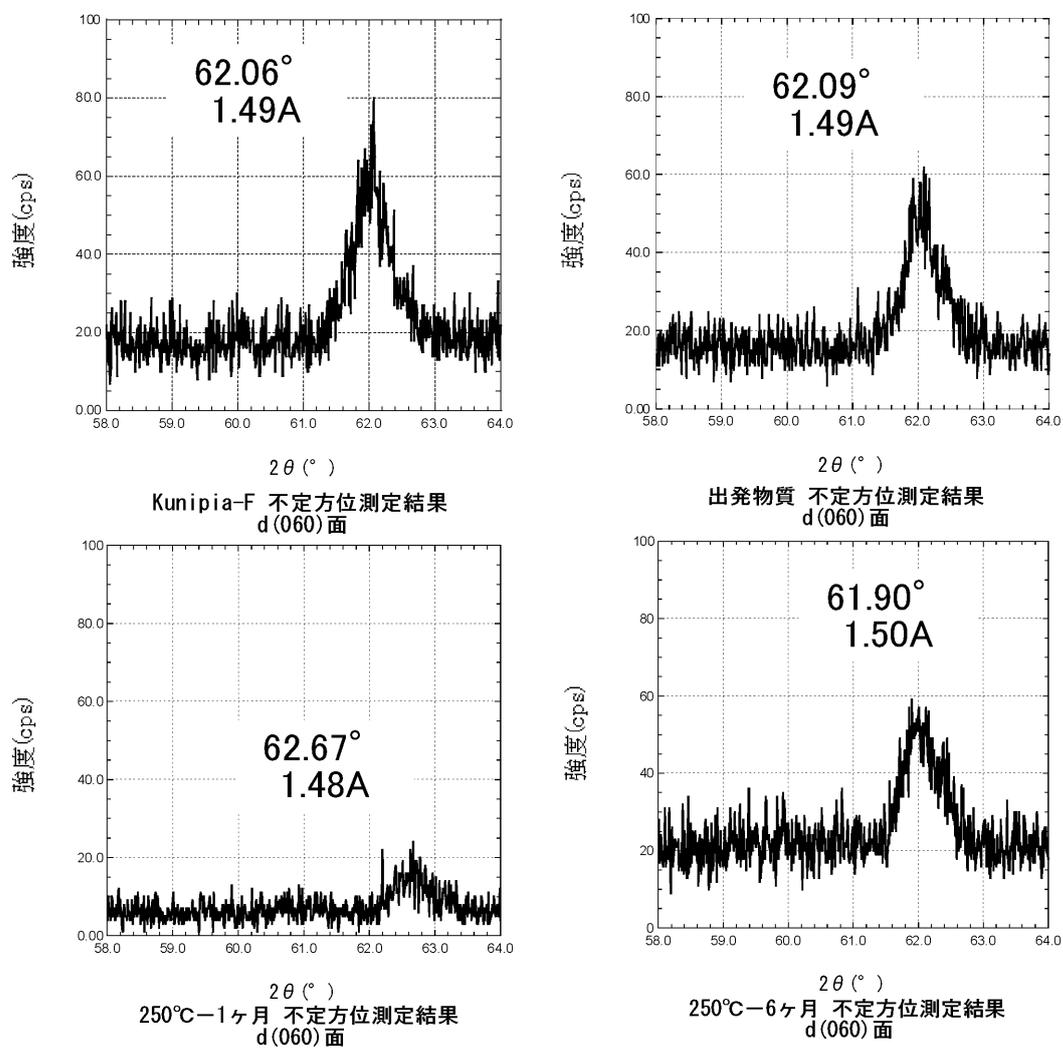


図 2. 2. 1. 3-5 X線回折不定方位測定変化

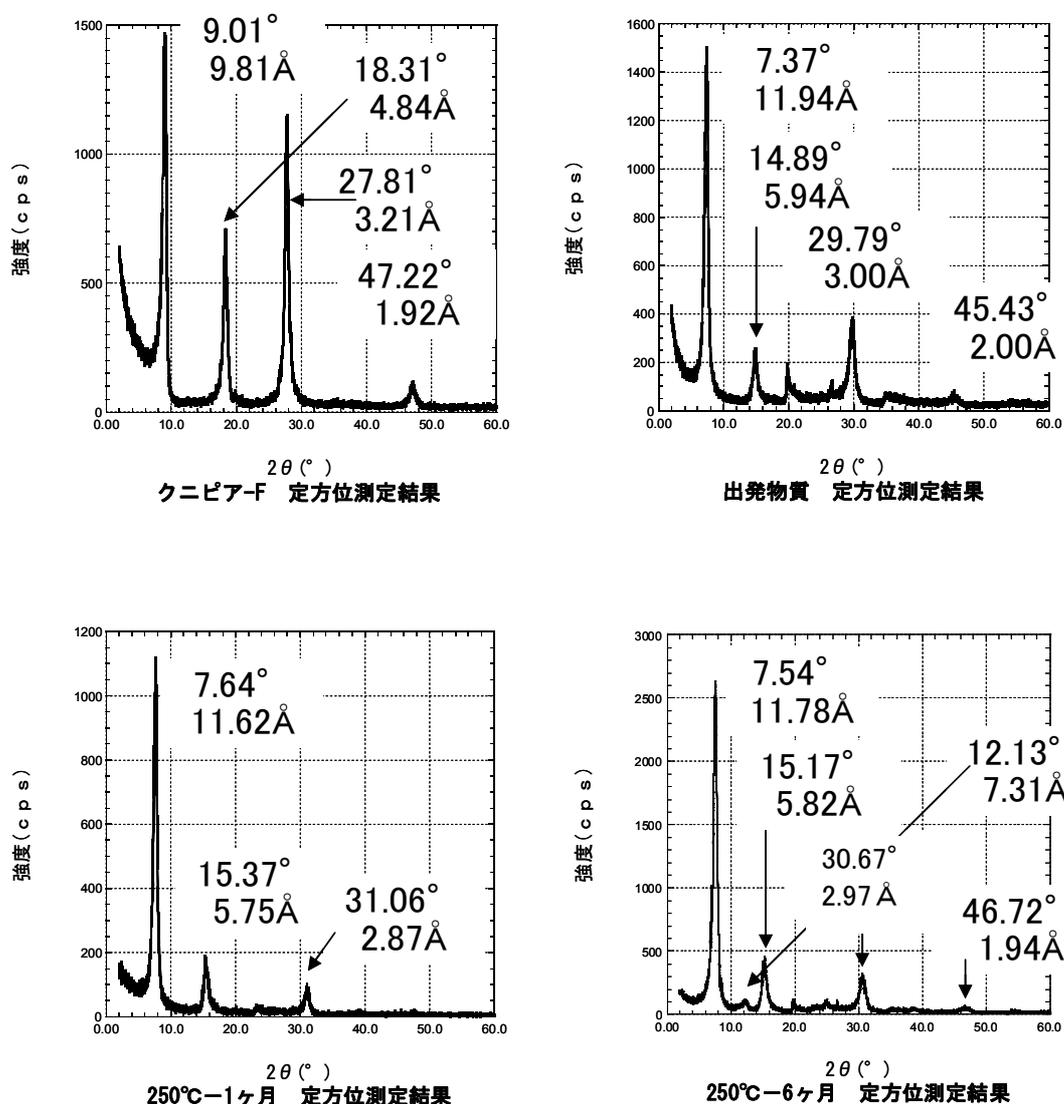


図2.2.1.3-6 X線回折定方位測定変化

(3) Na型への再置換の結果と考察

6ヶ月経過試料の固相に対しては、Na型への再置換を実施し、その変化を観察した。図2.2.1.2-1の試験手順には詳細を示していないが、固相試料に1M NaClを固液比 20 ml g<sup>-1</sup>になるように加え、80%エタノールで洗浄し塩素を除去後、蒸留水を加え遠心分離を行ったものである。この試料を湿度制御 XRDで分析した結果、Na型スメクタイトと同様の結果となったことから、ベントナイト層間の陽イオンの交換反応であり、試料の大部分についてはスメクタイト構造の変化までは至っていないことが確認された。

なお、このNa型置換試料においても7.13Åの位置にバーチェリンと推定されるピークが XRDにおける定方位測定で観察された (図2.2.1.3-7)。

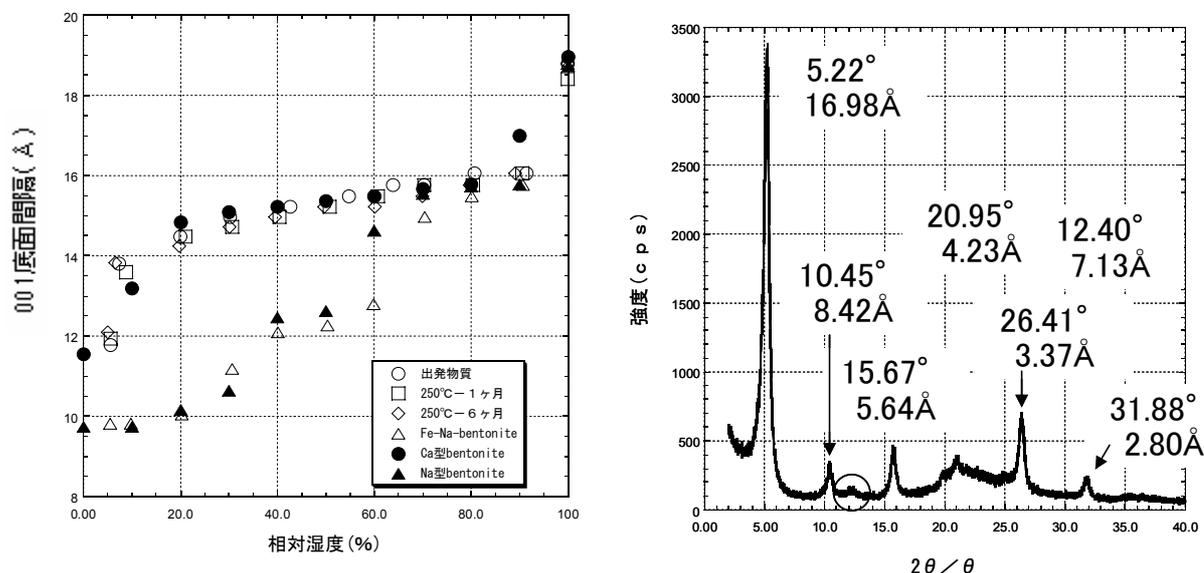


図2.2.1.3-7 Na型への再置換後の底面間隔及びXRD観察結果

#### 2. 2. 1. 4 まとめと今後の展開

上述のFeスメクタイト水熱反応試験についてまとめると以下の通りとなる。

- ・ 精製ベントナイトを塩化第一鉄溶液と混合することで調製した出発物質は、湿度制御XRD分析結果から2価の陽イオンが層間に存在するFe型化ベントナイトであることが確認された。
- ・ 溶液分析及びベントナイト浸出陽イオン量分析結果から出発物質、1ヶ月後試料、6ヶ月後試料と鉄濃度が減少し、交換性陽イオンとしてMgが増加していくことが確認された。これは、ベントナイトが溶解してベントナイトの一部を構成するMg<sup>2+</sup>が溶出して層間中のFe<sup>2+</sup>と置換したものと考えられる。
- ・ SEM及びTEM分析結果から1ヶ月及び6ヶ月後の試料は表面に大きな違いが確認されなかった。また、層間もおおよそ12.5 Åであることが確認された。
- ・ XRD分析結果から1ヶ月及び6ヶ月後の試料は相対湿度に対して同じようにベントナイト層間が広がる結果となったことから、イライト化または擬クロライト化への変遷は起きていないことが確認された。060反射の結果から八面体シートのAl<sup>3+</sup>がFe<sup>2+</sup>に置換することもなく、2-八面体構造であることが確認さ

れた。

- ・ 6ヶ月後の試料を1M NaClにより再置換した結果、Na型ベントナイトと同じ結果となったことから、単にベントナイト層間の陽イオンの交換反応に留まり、ベントナイト構造の変化までは至っていないことが確認された。
- ・ 6ヶ月後の試料及びNa型再置換試料においてはバーチェリンと推定されるXRDのピークが確認された。

今後の研究展開として、長期複合試験の継続と個別現象に着目した詳細試験/評価を挙げることができる。前者については、圧縮ベントナイトでの炭素鋼片挟み込み長期試験及び鉄粉-ベントナイト混合試料長期試験を実施し、これら発生現象及びその進展を確認する予定である。後者については、鉄イオン型化以外の変化が起きるか確認するため、知見を再整理し、熱力学的安定性を評価し、XRDによる観察で見られた7 Å付近のバーチェリンと推定される鉱物生成の可能性を検討する予定であり、その生成が確認された場合、鉄濃度、温度、時間をパラメータとした試験によって、速度式の導出が可能か検討する。

## 2. 2. 2 サイクル機構における腐食生成物と緩衝材の相互作用に関する試験の現状に対するレビュー

第9回専門委員会(平成16年12月9日)において、2.2.1節で示したサイクル機構におけるFe型スメクタイト水熱反応試験について検討を行った。そのレビュー結果を以下に述べる。

### 2. 2. 2. 1 試験手順について

本試験の手順は、考えられ得る最良の手順に近いといえ、結果も適切であろう。一部の鉄は、アモルファス化により溶出していると思われる。アモルファスのような選択的な溶解については、もう少し長い期間の試験を行えば、生成した鉱物が特定できる可能性がある。

出発物質は塩化鉄から調製しているが、Fe型スメクタイトを調製するには、硫酸鉄から調製しても良い。試験手順としては、試料をオートクレーブに入れる前の洗浄の段階で、蒸留水を用いるのか、地下水組成の溶液を用いるのかが評価上重要となろう。セメ

ントによるアルカリ環境においても還元雰囲気であるなら2価鉄は存在する。その存在量及び化学形をPHREEQEのような熱力学的計算コードで求める場合には、スメクタイトに2価鉄が多量に収着する可能性を考慮しなくてはならない。液相に残存する2価鉄量が少なくても、固相に多くの2価鉄が収着している可能性があるため、両者を含めた議論をしないと2価鉄の影響を過小評価する恐れがあると思われる。

また、本試験では、Fe型ベントナイトを出発物質としているが、フランスでの研究事例(Lantenois,2002)では、出発物質のイオン型は問わず、周辺に鉄粉を置いて半年静置させ試験を行っている。このため、鉄粉との境界に近い部分ではある程度高い鉄濃度になるものと考えられる。

生成物は、温度にも依存するため、注意が必要である。バーチェリンの生成を報告しているフランスの事例では、試験温度が90℃と低くなっている。想定されるメカニズムが異なり、より低温でもバーチェリンが生成する可能性がある。

## 2. 2. 2. 2 層間の鉄の原子価及び化学形態について

ベントナイト鉱山でのFe型化の事例(Kamei,1999)があるように、天然の環境では、pHが中性付近であり極端な変化はなく、Fe<sup>2+</sup>が主要化学種となる。

現在想定しているシナリオではオーバーパック側から母岩の方向に、オーバーパック由来の鉄が移行するが、アルカリは、逆に外側からベントナイトに接触すると考えられる。可能な限りアルカリ環境への移行を避けるような設計がなされるものの、セメント量が多いため、内側にまでアルカリが浸出してきた場合、FeOH<sup>+</sup>、Fe(OH)<sub>2</sub>(aq)といった加水分解種が生成するかも知れない。

このようにpHが変化すると鉄の化学形態も変わり、別の生成物が生じる可能性もある。しかしながら、それについて調査することの優先度は低い。少なくとも飽和直後のpH環境は中性付近で、鉄イオンが内側から浸出してくるのは間違いないといえよう。

したがって、中性以外の環境条件については、設計デザインが明らかになってから検討することとし、現時点では中性領域で、Fe(II)が共存する部分を検討すべきである。

## 2. 2. 2. 3 鉄の化学形態の確認について

試料が薄い緑色から赤茶色に変化したことについては、Fe(II)とFe(III)が共存している場合、Fe(III)が存在してもEhは下がる可能性があることを留意すべきであろう。本

試験では、溶液中の鉄の90%以上が2価で存在しており、層間も同様に2価と考えられる。

溶液にFe(II)とFe(III)が共存していると、固相はFe(III)の方が安定でありうるが、SEM/EDSの観察では、そのような固相は観察されていない。極薄い層を作っている場合、着色が確認されるものの、XRDでも固相が観察されないことがある。これについては、回折を起こさない程度の微細粒子が、スメクタイト表面に収着している可能性も否定できない。

#### 2. 2. 2. 4 層間の溶液分析結果及び交換性陽イオン抽出結果について

層間に存在すると思われるMg量が、出発物質から約10倍に増えている理由は、若干のスメクタイトが溶解し、溶解したスメクタイトの骨格に存在していたMgが既存のスメクタイトの層間に取り込まれたと考えるべきである。1ヶ月試験後の方が溶液中のK濃度が高い理由は不明であるが、今回の試験結果で残ったスメクタイトはMg-richである。

スメクタイトの一部が溶解しなければバーチェリンも生成しないため、溶液中のMg、Kの濃度変化から、スメクタイトの溶解が起きていると考えるのが自然であろう。すなわち、スメクタイトの一部分のみが溶解し、他の多くが健全であるため、XRDによる底面変化までは観察されなかった可能性が高く、この実験条件において多少スメクタイトは溶解するが、溶解しなかったスメクタイトについては顕著な変化はみられないと考えるのが妥当といえる。

当初の目的であるFe型化したスメクタイトをNa型に再置換した後の挙動について考察すると、スメクタイトとして残っている部分が健全であっても、Mgの影響は無視できず、Fe型化とは別にMg供給について着目することが重要であろう。

#### 2. 2. 2. 5 二次鉱物の生成について

6ヶ月の試験で減少した交換性のFeイオンは、バーチェリンのような鉱物の生成で消費されていると考えられる。しかしながら、EDS観察ではFeのピークは確認されるものの、他の鉱物(Si、Al)のピークに比べれば小さく、試料表面にはほとんど存在しないと考えられる。

仮に、本試験で確認された鉱物がバーチェリンとすると、TEMによる観察で7 Å間

隔のフリンジ(格子縞)が確認されるはずであるが、今回の観察では確認されていない。例えば雲母を用いた溶解実験ではFeが沈殿し、電子線回折パターンによりヘマタイトの形成が確認されているが、本試験では観察されていない。この試験条件では、ヘマタイトが生成しやすいと考えられるが、鉄の減少分がヘマタイトとして生成されれば、XRDで検出できるはずである。溶液の組成変化から、どのような沈殿物が生成するか推定可能である。鉱物を推定し、精度を上げてXRDによる観察を試み、生成物を確認する必要がある。

さらに、Feがスメクタイトの溶解・鉱物化の加速因子となっている可能性も考えられる。温度条件が、250℃となると、鉱物が生成してもおかしくない。50℃では、反応しかけている温度で、400℃程度になると急激な変化を生じるはずである。イライト化はKが多ければ200℃でも確認されるが、他の共存イオンが多い本試験では、一概にはそのようにいえない。ただし、高温条件では、メカニズムが劇的に変化する可能性もある。

Fe型化した後のスメクタイト溶解量からバーチェリン生成量等が推定可能であれば、どのようなプロセスによりバーチェリン等の鉱物が生成するのか、大略把握可能であろう。鉱物の転換という観点ではなく、スメクタイト溶解速度並びに、シリカとFeの濃度の観点から溶解を抑制する効果を整理し、中性領域や他のイオンが共存する領域でのスメクタイトの溶解に着目すべきである。

## 2. 3 緩衝材変質現象に関する知見集約

### 2. 3. 1 はじめに

原子力発電所で発生する使用済燃料の再処理過程で発生した廃液をガラス固化したものを高レベル放射性廃棄物という。この高レベル放射性廃棄物はガラス固化体製造当初の発熱量が大きい。また、半減期が極めて長い放射性核種の濃度も高いため、高レベル放射性廃棄物の処分は、地上施設で30～50年間貯蔵冷却した後、地下数百メートル以深の地層中へ埋設し、高レベル放射性廃棄物の周りに設けられた人工バリアと周囲の地層とによる多重バリアによって、長期間にわたって生物圏から隔離することが基本的な考え方である（サイクル機構、1999b）。これを放射性廃棄物の地層処分と呼び、わが国をはじめ原子力の平和利用を進めている世界各国はこの処分技術の確立とその信頼性向上を目指した研究を行っている。

地層処分地の候補としては、各国の地質環境を考慮し、例えば、花崗岩帯（スウェーデン）、岩塩ドーム（ドイツ）、粘土層（フランス）、凝灰岩層（米国）等の候補地が挙げられている。わが国においては今のところ最終処分地の決定はなされていない。将来的には地層処分にとって適切な地質環境を有する処分施設建設地が選定され、人工バリアと地層との多重バリアの概念に基づく適切な処分場が建設されるであろう。

処分地の地質環境が異なると人工バリア構成も自ずと変化し、各国独自に人工バリアの構成や仕様が検討されている。わが国においては処分候補地が未決定の状況ではあるが、人工バリアの基本構成はガラス固化体、オーバーパック及び緩衝材とすることで一応のコンセンサスが得られている（サイクル機構、1999b）。しかし、各構成要素の素材や仕様についてはまだ確定の段階に到っていない。ここで問題とする緩衝材には、地下水を介した核種移行を抑制するための止水性や自己シール性、移行を遅らせるための核種の吸着性やコロイドろ過性、熱伝導性や応力緩衝性などといった多くの機能が要求される（サイクル機構、1999b）。これらの要件項目を満足するものとして、ベントナイト（特に、止水性に富むNa-スメクタイトを含むベントナイト）が有力視されている。緩衝材に対しては、上記の機能が処分場環境において長期間健全に保持される必要がある。したがって、想定される処分場環境で起こりうるベントナイトあるいはその主要構成鉱物であるスメクタイトの長期的変質を理解することは設計のみならず安全評価上も重要である。処分場環境では、温度や圧力のほかに酸化還元条件、地下水のpHや組成などの環境条件及び微生物の影響を考慮しなければならない。ここで言う地下水は淡水か

ら海水組成に近いものまで幅広い組成の水を含んでいる。さらに処分場建設にあたっては、周囲の岩盤の強度により、セメント系材料を使用することも想定されている。セメントと地下水が反応すると高 pH 溶液 (pH13 以上にも達する) が発生することが知られているので、この高 pH 溶液とスメクタイトとの反応の理解も緩衝材の長期健全性に関する安全評価上極めて重要である (Atkinson,1985)。

ベントナイトの長期安定性に関する 1999 年までの研究はサイクル機構によってレビューされている (サイクル機構、1999b)。この章では、2000 年以降得られたベントナイトの長期安定性に関する研究の現状を整理し、今後の研究課題を抽出する。ベントナイトの変質に関する事項は多岐にわたるが、ここでは特に緩衝材の性能評価上重要と考えられる(1)オーバーパックとの相互作用、(2)セメント材料との相互作用及び(3)圧縮条件での短期的、長期的変質影響に焦点を当て解説する。また、ベントナイトの溶解に対する微生物の影響についても解説する。

## 2. 3. 2 オーバーパック影響ーベントナイトの鉄型化に関する既往の研究ー

### (1) ベントナイト中の鉄

粘土及び粘土鉱物中の鉄の存在形態ならびに化学的挙動は多種多様であり、地層処分のみならず、様々な分野で関心が持たれ、研究が進められてきた (Stucki,1988)。ベントナイトの場合、鉄は黄鉄鉱などの随伴鉱物中に含まれる他、ベントナイトの主たる構成鉱物であるモンモリロナイト結晶中に、その八面体の中心イオンの一部と置換する形で存在する。また、Fe イオンが交換性陽イオンとしてモンモリロナイト層間に存在する場合もある。このうち結晶構造中の鉄は、その酸化状態がモンモリロナイトの物理的、化学的性質、表面活性やコロイドとしての挙動に大きな影響を及ぼすとされている (Stucki,2002)。一方、層間の鉄は、モンモリロナイトの膨潤性が層間の交換性陽イオンによって発現していることから、膨潤性を始めとした諸特性に影響を及ぼすと考えられる。

### (2) 地層処分における粘土緩衝材の変質とその影響に関する知見

地層処分では緩衝材に、止水性、自己シール性、核種収着遅延性、熱伝導性、化学的緩衝性などの高い性能が求められており、Na 型あるいは Ca 型ベントナイトを用いることが考えられている。ところが、地層処分後に炭素鋼製オーバーパックが徐々

に腐食した場合、緩衝材である圧縮ベントナイトには Fe イオンが供給されることとなる。この Fe イオンの一部は、層間の交換性陽イオンと置換して Fe 型ベントナイトを生み出す可能性がある。また、条件によっては、ベントナイト中で水酸化物等として析出する場合や、ベントナイトとの反応によって鉄に富む二次鉱物に変わることもあり得る。したがって、地層処分の安全評価を行うにあたっては、オーバーパック腐食生成物の緩衝材中での挙動を理解するとともに、鉄腐食生成物の緩衝材の諸性能に及ぼす影響を把握する必要がある。

Kamei 他は、Na 型モンモリロナイトに対する Fe イオンの収脱着挙動を調べ、モンモリロナイトが  $\text{Fe}^{2+}$  に対して高いイオン選択性を有することを明らかにするとともに、ベントナイト鉱床において鋼製支保に接触したベントナイトに Fe 型ベントナイトが見出されることを報告している (Kamei,1999)。このナチュラルアナログ研究は、地層処分環境においても、オーバーパック近傍に Fe 型モンモリロナイトが生じる可能性を示した点で興味深い。なお、Fe 型モンモリロナイトに関する研究としては、Kozai 他による研究がある。彼らは、Na 型モンモリロナイトを無酸素条件下で  $\text{FeCl}_2$  溶液と接触させることにより Fe 型モンモリロナイトを調製し、X 線回折及びメスバウアー分光によってその試料の特性評価を行うとともに、Se(VI)の収着実験を行っている (Kozai,2001)。また同様に、Huang 等は、Fe 型、Ti 型、Cu 型及び Ca 型モンモリロナイトを調製し、それぞれの試料の熱物性を調べるとともに、窒素ガスの等温吸着線から表面特性及び空隙構造を検討している。彼らはさらにベンゼン、ヘキサンの収着挙動に及ぼす交換性陽イオン種の影響についても評価している (Huang,2004)。一方、Fe 型スメクタイトは、触媒化学の分野において注目されている層間架橋体を調製する際の出発物質の一つである (Kloprogge,1998)。層間での架橋体の形成は、一般に  $300^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$  程度で行われているが、硝酸第二鉄と水酸化ナトリウムの混合溶液を 10 日間ほど熟成した後に、ベントナイト懸濁液に滴下するだけで、 $\text{Fex}(\text{OH})_y$  モンモリロナイトが生成したとの報告もある (Lenoble,2002)。架橋体の形成は膨潤性の喪失など、緩衝材の性能を大きく変えると考えられることから、処分環境下での層間架橋形成反応の有無を含めて、その影響を慎重に考慮する必要があると考えられる。

鉄水酸化物、酸化物の析出あるいは二次鉱物などの生成反応に関しては、処分条件に近い体系での実験が報告されている。例えば、 $100^{\circ}\text{C}$  及び  $250^{\circ}\text{C}$  におけるベント

ナイト中の炭素鋼の腐食実験では、腐食の進行に伴い炭素鋼表面に 100 °Cでは非固着性のシデライトが、また 250 °Cでは固着性の鉄に富んだ粘土層が形成されたと報告されている(Anantatmula,1985)。また、モンモリロナイト中に9ヶ月にわたって鉄酸化物(マグネタイト、ヘマタイト)を保持した実験では、300 °Cではモンモリロナイトが  $\text{Fe}^{2+}$ に富むスメクタイトに変質したのに対して、80 °C及び室温では変化が認められなかったとの報告がある(Guillaume,2004)。一方、Torstenfelt and Allardは鉄粉を添加したベントナイト中の Tc、U、Np の見かけの拡散係数を決定し、鉄粉の添加によって見かけの拡散係数が減少することを報告している。また、炭素鋼共存下での U(Idemitsu, et al.,1996)及び Pu(Idemitsu, et al.,2000)の拡散実験に対しても同様の結果が報告されている。これらの実験では酸化還元に敏感な放射性核種がトレーサとして用いられており、したがって、炭素鋼共存あるいは鉄粉の添加による酸化還元雰囲気の変化が、核種の化学形を変えた可能性は否定できない。

しかし、炭素鋼共存下の  $\text{Cs}^+$ 及び  $\text{Sr}^{2+}$ の拡散実験においても、炭素鋼共存による顕著な拡散係数の減少が報告されている(Idemitsu, et al.,1998)ことから、拡散媒体であるベントナイト試料においても何らかの変化が生じた可能性がある。ただし、炭素鋼を共存させた実験では、鉄腐食生成物への核種の収着、腐食に伴う水素ガスの発生など、他にも考慮すべき因子が多数あるため、この結果をもってベントナイトの鉄型化の影響と判断するのは尚早である。

### (3) ベントナイト中の鉄の拡散挙動に関する知見

上述のように、ベントナイト緩衝材の性能がオーバーパック腐食生成物による影響を受ける場合、地層処分の安全評価を行う上で、その影響の程度と影響の及ぶ範囲を把握する必要がある。このためには、ベントナイト中の Fe の拡散挙動に関するデータが不可欠である。しかし、現在まで、ベントナイトを用いた拡散実験のほとんどは、安全評価の対象となる放射性核種に対して行われてきており、Fe イオンを対象とした実験は数報に限られている。

このうち、Ellis 等は、水で膨潤したフィルム状の Ca 型ベントナイトを濃度の異なる塩化鉄溶液と接触させ、所定期間後の試料中の  $\text{Fe}^{2+}$ 及び  $\text{Fe}^{3+}$ の濃度分布を求めることにより、拡散係数を決定した。 $\text{Fe}^{3+}$ の見かけの拡散係数はベントナイト中の鉄濃度とともに増加する傾向にあり、 $1.6\sim 4.4\times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ の値が、また  $\text{Fe}^{2+}$ の拡散係数

は、 $\text{Fe}^{3+}$ の値より5倍程度高いと報告されている (Ellis, et al., 1970)。一方、Madsen and Kahr は、窒素雰囲気グローブボックス内で、ベントナイト中の Fe イオンの拡散実験を行った (Kahr and Madsen, 1991)。用いたベントナイト試料は、Na 型あるいは Ca 型に精製した Montigel と MX-80 であり、乾燥密度は  $1.4\sim 1.7 \text{ Mg/m}^3$  である。実験は、粘土試料が常に  $\text{FeCl}_2$  溶液に接している体系と、粘土試料のみが密封された完全に閉じた体系の2つでそれぞれ行われ、拡散終了後の粘土試料中の鉄の濃度分布から見かけの拡散係数を求めている。溶液が接触した実験体系において得られた拡散係数は、一部の試料を除いて、交換性陽イオン種に関係なく  $2\sim 7\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  の範囲であった。一方、閉じた系で行われた実験では、 $3\sim 8\times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  の範囲であり、 $\text{FeCl}_2$  より  $\text{FeCl}_3$  を拡散源とした方が拡散係数は若干大きい傾向にあることが報告されている。これは、 $\text{Fe}^{2+}$ の方が大きいとした Ellis らの報告と逆の傾向である。

鉄の腐食を伴う実験体系において、鉄の拡散係数を測定した例として、ベントナイト中で放射化鉄箔を腐食させ、鉄腐食生成物の拡散係数を求めた結果が報告されている (小崎他, 1996)。乾燥密度  $1.2 \text{ Mg m}^{-3}$ 、オープン中で黄鉄鉱を酸化させたものと酸化させていないものの2つのベントナイト試料を使用した実験の結果、黄鉄鉱の酸化が進行していない試料中では、鉄箔の腐食が進まず、したがって鉄の拡散も認められないこと、またこれに対して黄鉄鉱の酸化が進行した試料中では、鉄の見かけの拡散係数が  $1.0\times 10^{-13}\sim 1.7\times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  の範囲であることが報告されている。また、湿式化学分析の結果、鉄の拡散に寄与しているのは、 $\text{Fe}^{2+}$ であることが示されている。一方、Idemitsu 他は、炭素鋼共存下でベントナイト中の鉄イオンの見かけの拡散係数を測定し、およそ  $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  の遅いパスと  $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  の早いパスの2つがあると報告している。また、炭素鋼非共存下 (酸化雰囲気) ではおよそ  $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  と報告している (Idemitsu, et al., 1993)。

以上のように、現在までに報告されているベントナイト中の鉄の見かけの拡散係数は、 $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  から  $8\times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  の幅広い範囲にあり、また  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の拡散係数の大小関係についても、まったく逆の解釈がなされている。これは、粘土の種類、乾燥密度、拡散温度、鉄試料の共存の有無、接触 (膨潤) 水の組成、酸化還元雰囲気などの実験条件が、研究例毎にそれぞれ異なっていることなどが一因であると考えられる。実験条件の標準化を図り、実験データの再現性の向上を図った上で、厳密な議論を進める必要があると思われる。

### 2. 3. 3 セメント影響—アルカリ環境でのスメクタイトの変質影響—

#### 2. 3. 3. 1 スメクタイトの溶解速度に影響する因子と溶解速度式

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、地下水の止水、核種吸着や拡散場の確保による移行遅延のため、緩衝材としてベントナイトの使用が考えられている。しかし、坑道の支保やプラグ等として大量に使用予定のセメント系材料の劣化により発生する高アルカリ地下水によって、ベントナイトが変質・劣化して上述のような期待されている性能が失われる可能性がある。Atkinson and Guppy (1988)によれば、長期にわたって生成された高pH地下水は100万年もの時間を経過することでおよそ中性付近まで減少するが、長時間 pH12.5 以上の高アルカリ溶液が母岩や人工バリアシステムと反応することが予想される (図 2.3.3.1-1)。したがって、このような高アルカリ環境下でのベントナイトの劣化メカニズムや溶解速度の理解がなければ、ベントナイトの設置を前提とした処分システムの安全評価の信頼性は得られない。地層処分の緩衝材システムの最適化や安全評価をする上で、高アルカリ環境下でのベントナイトの動態とその時間変化の基本的な理解に関するプライオリティは高く、処分技術の実証段階開始前までに完了しておかなければならない必須項目であると考えられる。

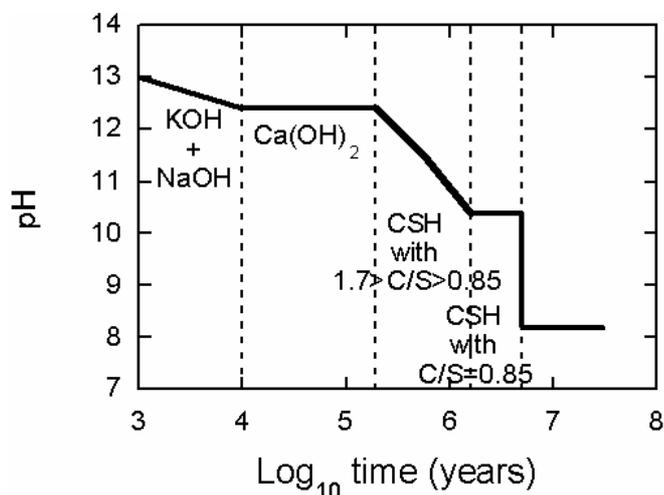


図 2.3.3.1-1 リファレンスケースにおけるニアフィールド地下水の pH の経時変化 (Atkinson and Guppy1988 より抜粋)

第2次取りまとめ (サイクル機構、1999a～d)では、コンクリートの劣化に伴う高アルカリ性地下水による人工バリアや天然バリアへの影響について記述されている。ここでは、緩衝材の設置される環境として、緩衝材の最高温度が 100 °Cを超えない条件、間隙水 pH を 11 程度以下に抑えた低アルカリ性コンクリートの利用を基本としている。

しかし、軟岩地域での処分を考えた場合、施工実績が多数あって比較的長期挙動の予測のためのデータが存在する普通ポルトランドセメントの使用を回避できるかどうかは微妙であり、依然として高アルカリ地下水の処分システムへの影響を定量的に評価する必要性は高い。

スメクタイトーアルカリ溶液相互作用は、比較的容易に溶解反応が進行し、溶解物質による新しい鉱物の生成反応(ゼオライト化など)によって特徴づけられる。しかし、未だアルカリ環境下でのスメクタイトの溶解速度の見積もり方法(溶解実験方法や影響因子、溶解速度式)について統一された見解が得られていない。そこで、本項では、アルカリ環境下でのスメクタイトの溶解速度に影響する因子と、様々に提案されているスメクタイトや関連粘土鉱物の溶解速度導出のための式についてレビューを行う。

Lasaga (1995;1998)は、以下のような不均一鉱物表面反応の一般式を提案している。

$$Rate = k_o \cdot A_{\min} \cdot e^{-E_{app}/RT} \cdot a_{H^+}^{n_{H^+}} \cdot \prod_i a_i^{n_i} \cdot g(I) \cdot f(\Delta G_r) \quad (2.3.3.1-1)$$

ここで、 $k_o$ は定数、 $A_{\min}$ は鉱物の反応表面積、 $E_{app}$ は見かけの活性化エネルギー、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $a_i$ 、 $a_{H^+}$ は溶存種及び $H^+$ の活量、 $n_i$ 、 $n_{H^+}$ は反応次数、 $g(I)$ はイオン強度( $I$ )の関数、 $f(\Delta G_r)$ はギブスの自由エネルギーの関数である。式(2.3.3.1-1)の、 $e^{-E_{app}/RT}$ は温度の影響、 $a_{H^+}^{n_{H^+}}$ はpHの影響、 $\prod_i a_i^{n_i}$ は $H^+$ 、 $OH^-$ 以外の触媒・抑制作用を示す溶存種の活量の影響、 $g(I)$ は反応溶液のイオン強度の影響、 $f(\Delta G_r)$ は平衡からのずれに関する影響を示している。このように、式(2.3.3.1-1)には、鉱物の溶解速度に影響すると考えられている全ての因子が含まれている。高レベル放射性廃棄物の地層処分では、温度や間隙水の化学的性質(化学組成やpH等)が経時変化する条件の中でベントナイトの寿命を評価する必要があるため、それぞれの項で表現される影響因子と溶解速度との関係について明らかにしておく必要がある。

溶解速度への反応溶液の温度の影響に関する研究が、様々なケイ酸塩鉱物に対して勢力的に行われてきた。また、速度論のみならず、溶解機構を議論するためにも溶解反応の活性化エネルギーが収集されてきた。しかし、溶解過程はいくつかの素過程が混在した複雑な反応で、それぞれの素過程に対する温度の影響を抽出するのは不可能である。Lasaga, et al. (1994)は、“見かけの活性化エネルギー (apparent activation energy)”という用語を用いて、実験的に求められる総括反応への温度依存性を説明した。Bauer and Berger (1998)は、カオリナイトの溶解反応における活性化エネルギーが、KOH溶

液の濃度に応じて  $33\sim 51 \text{ kJ mol}^{-1}$  に変化することを報告した。また、Carroll and Walther (1990) では、温度  $25\sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 1~12 の範囲で、カオリナイト溶解の見かけの活性化エネルギーを求めている。それによると、最小値は pH 7 で得られ、活性化エネルギーは高・低 pH 側の両方で増加した。類似した活性化エネルギーの pH 依存性は長石においても報告され、アルカリ領域では  $E_{exp}=6.94 \text{ pH}$  の関係が得られている。つまり、溶解の総括反応において、その見かけの活性化エネルギーは溶解速度の独立変数ではなく、反応溶液のイオン強度や pH により変化する。高アルカリ領域でのスメクタイトの溶解に対しては Huertas, et al. (2001) が  $30.5 \text{ kJ mol}^{-1}(\text{pH}8)$  という値を示し、Bauer and Berger (1998) は pH13 程度で求めた値を用いて、pH による見かけの活性化エネルギーは  $E_{exp}=4.3 \text{ pH}-3.9$  の関係から導き出されると報告している。Sato, et al. (2003;2004) は pH8、9、10、11、12 で見かけの活性化エネルギーを求め、 $E_{exp}=6.80 \text{ pH}-18.07$  の関係式を得ている。

溶解速度に及ぼす反応溶液の pH の影響に関する研究も、様々なケイ酸塩鉱物に対して勢力的に行われてきた。様々な鉱物の溶解速度は  $a_{H^+}^{n_{H^+}}$  ( $-1 < n_{H^+} < 1$ ) に比例し、その非線形な依存性は溶液のプロトン活量ではなくて鉱物表面上のプロトン活量に依存しているためと説明されている (Wirth and Gieskes, 1979; Pulfer, et al., 1984; Furrer and Stumm, 1986; Zinder, et al., 1986; Blum and Lasaga, 1988; Wieland, et al., 1988; Guy and Schott, 1989; Knauss and Wolery, 1989; Stumm and Wollast, 1990; Brady and Walther, 1992; Stumm, 1992; Ganor, et al., 1995; Ludwig and Casey, 1996)。プロトン促進溶解が鉱物のプロトン化した表面種の活量に線形比例するものや (Blum and Lasaga, 1988; Brady and Walther, 1992; Ganor, et al., 1995)、非線形な依存性を示すもの (Furrer and Stumm, 1986; Zinder, et al., 1986; Wieland et al., 1988; Guy and Schott, 1989; Stumm and Wollast, 1990; Stumm, 1992; Ludwig and Casey, 1996) が報告されている。

アルカリ領域でのスメクタイトの溶解速度に及ぼす反応溶液の pH の影響については、Bauer and Berger(1998)、Huertas, et al. (2001)、Sato., et al. (2003;2004) で詳細に検討されている。

Bauer and Berger(1998)では、 $Rate = k \cdot a_{OH^-}^{0.15 \pm 0.06}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) という関係式を得ている。Huertas, et al. (2001) は、pH8 で得られた溶解速度と Bauer and Berger (1998) が示した高アルカリ性領域での溶解速度を結びつけ、 $Rate = k \cdot a_{OH^-}^{0.34}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) という関係式

を示している(図 2.3.3.1-2)。Sato, et al. (2003;2004) は、溶解速度データが集中する中性領域と高アルカリ性領域間のギャップを埋めるとともに、溶解速度への pH 依存性に対する温度の影響の有無を確認するため、pH8-13、反応温度 30、 50、 70°Cでフロースルー系の溶解実験を行っている。その結果、 $Rate = k \cdot a_{OH^-}^{0.15}$  (30°C)、 $Rate = k \cdot a_{OH^-}^{0.21}$  (50°C)、 $Rate = k \cdot a_{OH^-}^{0.27}$  (70 °C)という関係式を導き、反応温度は溶解速度の pH 依存性にも影響し、温度が高いほど pH 依存性が大きい。このことは、他のケイ酸塩鉱物でも報告されており、石英、Na 長石、カオリナイトの溶解速度への pH 依存性は、反応温度によって大きく変わる(Walther, 1996、 図 2.3.3.1-3)。

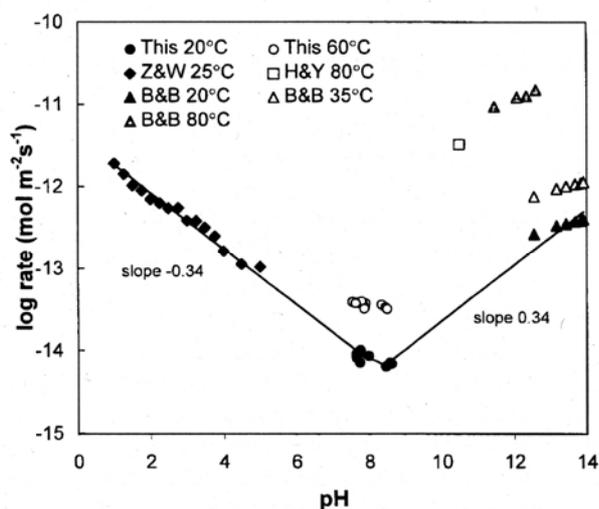


図 2.3.3.1-2 スメクタイトの溶解速度と溶液の pH の関係 (Huertas, et al., 2001 より抜粋)

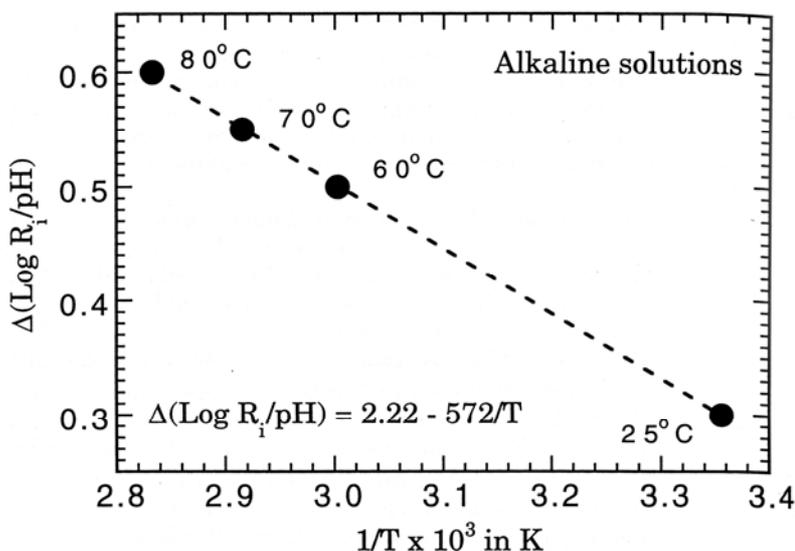


図 2.3.3.1-3 石英、アルバイト、カオリナイトの溶解活性化エネルギーの pH 依存性

溶解速度算出に当たって重要な変数に比表面積が挙げられる。スメクタイトをはじめとする粘土鉱物の溶解速度算出に当たっては、その簡便さも手伝って、 $N_2$ -BET の値によって計算されることが多い。これには BET 表面積を溶解反応表面積として取り扱うという前提条件が必要である。しかし、スメクタイトの BET 表面積は、スメクタイト層の乾燥した集合体の外表面積であって、溶解反応溶液中での反応面積を反映しているという保証はどこにもない。特に雲母やスメクタイトのような層状ケイ酸塩では、最近の原子間力顕微鏡によるその場観察によって (Bosbach, et al., 2000; Bickmore, et al., 2001; Tournassat, et al., 2003; Yokoyama, et al., in press)、溶解は端面から優先的に起こり、表面積のほとんどを占める底面はほとんど寄与しないことが明らかにされている。BET 法による表面積の測定では、粒子の底面と端面を区別することは不可能で、上述の前提条件に従うと反応表面積を過大評価することになり、結果として溶解速度を遅く見積もってしまう。Yokoyama, et al. (in press) では、高アルカリ溶液で満たした溶液セル中で原子間力顕微鏡観察を行い、反応過程における体積減少と観察から求めた端面積から、モンモリロナイトの溶解速度を算出し、フロースルー系の溶解反応実験から得られた速度との比較を行っている。

鉱物の溶解は表面反応なので、上述のように溶解速度への反応溶液の pH 依存性は、溶液の  $H^+(OH^-)$  の活量ではなくて鉱物表面上の溶解に寄与するサイトの活量に依存する。一昔前のアルミノケイ酸塩鉱物の溶解と表面電荷の関係は Walther (1996) によくまとめられており、鉱物表面のプロトン化・脱プロトン化反応や溶解速度の pH 依存性への反応温度の影響など、さまざまな条件における鉱物溶解反応での鉱物表面電荷の寄与が整理されている。しかし、スメクタイトに代表される粘土鉱物（フィロケイ酸塩鉱物）の表面は、結合が満たされている酸素底面と結合が満たされていない酸・塩基反応性を有する酸素端面の 2 種類から構成されていて、前者が後者の数十から数千倍の大きさを持つことである。スメクタイトの溶解は、酸性領域、アルカリ性領域とも結晶端面からの溶解が優勢で、多くのアルミノケイ酸塩鉱物の溶解は、反応溶液中でのシラノール、アルミノール表面官能基の電荷と密度によって説明されてきた。スメクタイトの溶解においても、Huertas, et al. (2001) は、アルカリ領域での溶解速度はスメクタイト端面における  $\{>AlO^-\}$  濃度に比例し、 $Rate=10^{-8.2}\{>AlO^-\}$  という関係式を提示している。スメクタイト端面における溶解反応サイトの種類と量は、反応溶液の pH や温度の変数によって表現されるものなので、上述した見かけの活性化エネルギーの pH 依存性など

も説明可能となる。Cama, et al. (2002) によって示されたカオリナイトの溶解速度に及ぼす反応溶液の pH と温度の影響を記述した速度式は、酸・塩基滴定曲線のフィッティングにより求められた経験的な関係式であり、さまざまな条件において溶解速度が算出可能である。また、表面シラノール・アルミノールの特性を記述することで、式(2.3.3.1-1)の  $e^{-E_{app}/RT}$ 、 $a_{H^+}^n$ 、 $\prod_i a_i^{n_i}$ 、 $g(I)$ 項がまとめて表現できるかもしれない。しかし、複雑な化学組成を有するスメクタイトの端面化学が、シラノール、アルミノール表面官能基の電荷と密度によって説明可能である保証はなく、最近では multisite complexation(MUSIC)モデルによって結合の充足率と酸・塩基特性を予測して、化学組成と構造から予想されるすべての反応サイトの寄与を見積もる研究が数多く実施されてきており (Bickmore, et al., 2003; Tournassat, et al., 2004 など)、今後の進展に期待したい。

ケイ酸塩鉱物の溶解速度は、一般的に低 pH 領域と高 pH 領域で速く、中性領域で最も遅い。したがって、 $H^+$ や  $OH^-$ は溶解を促進させ、それぞれプロトン促進溶解、水酸基促進溶解と呼ばれている。それゆえに、溶解反応と表面の酸・塩基特性の関係は緊密であることがわかる。天然では、その他にさまざまな無機・有機官能基が溶解を促進する。それに対して、触媒の表面吸着を抑制し、溶解速度を抑制する溶存種の存在も報告され、溶存 Al や Si がその代表例である (曹長石 : Oelkers, et al., 1994 ; カオリナイト : Oelkers, et al., 1994, Oelkers and Schott, 1995, Devidal, et al., 1997 ; カリ長石 : Gautier, et al., 1994; カイヤナイト : Oelkers and Schott, 1994; アナルサイム : Murphy, et al., 1996)。スメクタイトの溶解では Bauer and Berger(1998)や Cama, et al. (2000)で詳細に検討され、Bauer and Berger(1998)は高アルカリ領域での溶解速度は溶存 Si や Al の濃度には影響されないとし、Cama, et al. (2000)は弱アルカリ性領域で溶存 Al 濃度による抑制は受けず、溶存 Si 濃度の関数 ( $Rate=(3.7 \cdot 10^{-17}/C_{Si})$ ) で表されるような抑制を被ると報告している。しかしながら、Cama, et al. (2000)では、溶存 Si 濃度による溶解の抑制が式(2.3.3.1-1)の第 5 項(触媒・抑制作用)と第 7 項 (反応溶液の飽和度の影響) の両方で説明可能で、反応溶液中の溶存 Si 濃度がどちらの項にどれだけ影響しているのかの区別はできていない。溶存 Al に関しては、酸性領域でのカオリナイトの溶解反応で抑制因子として作用することが数多く報告されている (Oelkers, et al., 1994; Devidal, et al., 1997; Ganor and Lasaga, 1998; Cama, et al., 2002)。現状では、高アルカリ領域におけるスメクタイトの溶解過程における溶存 Si, Al の影響の詳細

は不明のままであり、第7項の  $\Delta G_r$  を計算する中で定量的に取り扱う他ない。

溶存 Si,Al 濃度は、溶解反応に寄与する溶液の飽和度にも影響するため、鉱物表面種やその濃度に影響するだけでなく、直接  $\Delta G_r$  に影響を与える。特にベントナイトは、アルカリで比較的可溶性な非晶質シリカを含み、高レベル放射性廃棄物の処分場にはガラス固化体が大量に存在するので、ベントナイト中のスメクタイトの安定性を議論する場合に、溶存 Si 濃度の影響を無視することはできない。また、比較的移動の少ない地下水とスメクタイトの反応では、スメクタイトの溶解に及ぼす飽和度の影響も十分考慮しなければならない。

式(2.3.3.1-1)の最後の項の  $f(\Delta G_r)$  は、遷移状態理論 (TST) を基にした溶解素反応の平衡からのずれの大きさに関わる変数である。しかし、総括反応の  $f(\Delta G_r)$  を先験的に予測するのは困難なので、式(2.3.3.1-2)のように一般化されている。

$$f(\Delta G_r) = 1 - \exp\left(\frac{\Delta G_r}{\sigma \cdot RT}\right) \quad (2.3.3.1-2)$$

ここで  $\sigma$  は係数である。この式(2.3.3.1-2)を用いて、いくつかの実験的手法で求められたシリカや石英、カリ長石やカイヤナイトの溶解キネティクスが記述されている (Rimstidt and Barnes, 1980; Nagy, et al., 1991; Berger, et al., 1994; Gautier, et al., 1994; Oelkers and Schott, 1994, 1999; Devidal, et al., 1997)。しかし、シリカ、ギブサイト、曹長石の溶解キネティクスの研究では、たとえ平衡に近い条件でも速度は  $\Delta G_r$  に対して非線形な関係となり、Nagy and Lasaga (1992)では、ギブサイトの溶解に対して以下のような関係式を提案されている。

$$f(\Delta G_r) = 1 - \exp\left(m \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right)^n\right) \quad (2.3.3.1-3)$$

$m$  や  $n$  は係数である。式(2.3.3.1-3)は第一原理に則ったものではなく経験式であるので、ここにある  $m$  や  $n$  の係数に物理的な意味はない。

Cama, et al. (2000) は溶解速度と  $\Delta G_r$  の関係を詳細に調べ、図 2.3.3.1-4 に示されたデータのフィッティングから、以下のような溶解速度式を提案している。

$$Rate = -8.1 \times 10^{-12} \cdot \left(1 - \exp\left(-6 \times 10^{-10} \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right)^6\right)\right) \quad (3.3.2-4)$$

この式の初めにある定数は、Cama et al. (2000)が実験を行った 80°C、pH8.8 で求めた溶解速度定数であるので、その他の条件の時には使えない。ただし、Cama, et al. (2000)

は以下の式でもよくフィッティングするので、ベストフィットのためにはより多くのデータが必要であると述べている（論文では  $n$  の値が 3 となっているが、おそらく  $n=4$  の間違いであろう）。

$$Rate = -8.1 \times 10^{-12} \cdot \left( 1 - \exp \left( -9 \times 10^{-7} \cdot \left( \frac{\Delta G_r}{RT} \right)^4 \right) \right) \quad (2.3.3.1-5)$$

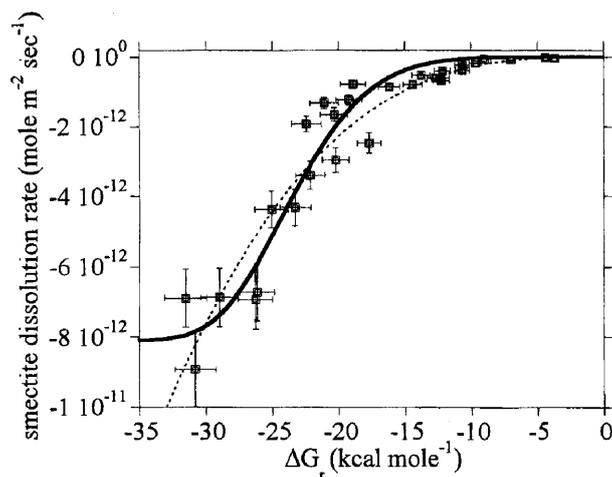


図 2.3.3.1-4 スメクタイトの溶解速度と  $\Delta G_r$  の関係 (Cama, 2000 より抜粋)

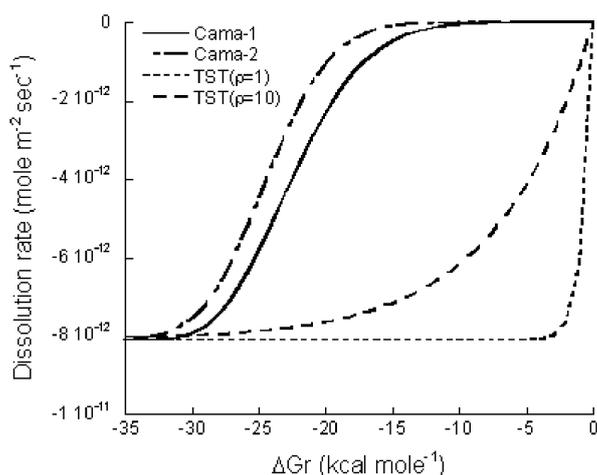


図 2.3.3.1-5 他の計算式から求めた 80°C におけるスメクタイトの溶解速度と  $\Delta G_r$  の影響

図 2.3.3.1-5 には、式(2.3.3.1-2)、(2.3.3.1-4)、(2.3.3.1-5)から計算した  $G_r$  と溶解速度の関係を示す。また、式(2.3.3.1-2)の  $\sigma$  に係数 10 を代入して計算した結果も掲載した。式(2.3.3.1-2)、(2.3.3.1-4)、(2.3.3.1-5)では溶解速度と  $G_r$  の関係が異なることは明

らから、どの式を使うかによってスメクタイトの寿命が大きく異なってくる。ここで問題となるのは、経験式にせよ、式(2.3.3.1-4)、(2.3.3.1-5)の定数以外の経験的な関係式が他の温度や pH 条件で適用できるか否かということになる。また、Metz, et al. (2002) はスメクタイトの溶解速度を 50 °C、pH 3 で求め、以下のような式でフィッティングされることを報告している。

$$Rate = -k \cdot \left( 1 - \exp \left( -2 \times 10^{-8} \cdot \left( \frac{\Delta G_r}{RT} \right)^5 \right) \right) \quad (2.3.3.1-6)$$

Metz, et al. (2002) で示されたように、異なる温度、pH においても同様な非線形回帰曲線が得られるようであるが、処分の安全評価上は高アルカリ条件での回帰曲線が求められる。Sato, et al. (2003, 2004) は、pH 8-13、反応温度 30、50、70 °C でフロースルー系の溶解実験を行い、スメクタイトの溶解速度に対する温度と pH の影響を複合した溶解速度式を提示している。その他の溶解速度式として、圧縮ベントナイトの溶解実験から求められた Nakayama, et al. (2004) の式(2.3.3.1-7)やイライトのバッチ溶解実験で求められた Köhler, et al. (2003) の式(2.3.3.1-8)がある。

$$Rate = (0.013 \pm 0.007) \exp \left( \frac{-(3.7 \pm 0.2) \times 10^4}{RT} \right) \quad (\text{pH14 の場合}) \quad (2.3.3.1-7)$$

$$Rate = 2.2 \times 10^{-4} \exp \left( \frac{-46 \text{ kJ/mol}}{RT} \right) a_{H^+}^{0.6} + 2.5 \times 10^{-4} \exp \left( \frac{-14 \text{ kJ/mol}}{RT} \right) + 0.27 \exp \left( \frac{-67 \text{ kJ/mol}}{RT} \right) a_{OH^-}^{0.6} \quad (2.3.3.1-8)$$

スメクタイトの溶解に限らず、鉱物の溶解速度に影響する因子の検討やその関係を表現する式導出のため、液固比の高い条件で粉末状の試料を溶解させる実験がなされてきた。スメクタイトの溶解速度を見積もる上で、上述したように未だ解決されていない様々な問題を解き明かしていく必要がある。しかし、それでスメクタイトの溶解速度を評価できたとしても、それはおそらく最も速い条件で求められた溶解速度であって（保守的な条件での溶解を評価できることにはなるが）、実際の処分場のように圧縮ベントナイト中では、反応表面積の減少や陰イオン排斥などによって溶解が遅延する可能性がある。ここでレビューしたスメクタイトの溶解速度以外にも、ベントナイトを圧縮したことで変わる、透水性、空隙率、屈曲度、水の拡散係数、間隙水の物理化学的性質等をパラメータ化しないと、処分場でのスメクタイトの溶解速度を正しく評価することはできない。

## 2. 3. 3. 2 溶解速度導出に関わる最新の情勢及びAFMによる溶解その場観察

### (1) AFM 実験とその他の実験法で得られたスメクタイトの溶解速度の比較（温度 25°C 前後の研究例から）

鉱物の溶解速度に関する研究は、バッチ法、バッチ・フロー法、フロースルー法に関わらず溶解実験後に回収された反応物質と反応溶液を分析することで溶解反応を追跡するという方法、所謂、マクロスコピックな実験法を用いた研究が主流を占めている。このマクロスコピックな溶解実験法は、溶解速度の決定には有効であるが、反応表面の特定やその動的変化などの溶解反応機構に関する直接的な情報を得ることはできない (Bosbach, et al. 2000)。近年、鉱物の溶解挙動を直接観察し定量化する目的で、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy (AFM)) による鉱物の溶解その場観察実験が行われるようになった (例えば、Hillner, et al. 1992; Bosbach, et al. 1994; 2000; Bickmore, et al., 2001)。AFM を用いた溶解実験では、溶解速度を決定できることはもとより、鉱物結晶の溶解反応に寄与する反応表面の特定やそのダイナミックな挙動を観察することが可能である。

我々は、アルカリ環境下におけるスメクタイトの溶解速度と溶解反応機構を解明する目的で、平成 15 年度から「AFM による高 pH 下でのスメクタイトの溶解その場観察」という試験研究を進めてきた (桑原、2004、2005 (本報告書))。この試験研究で得られた成果は 2.1.4.3 でまとめたとおりであるが、特に、スメクタイトの溶解速度に関しては、端表面積で規格化した溶解速度は粒子の大きさに依存せず、ある実験条件で一定の値を示したのに対し、総表面積で規格化した溶解速度定数は粒子サイズに依存して変動することを明らかにした。これは、スメクタイトの溶解反応表面が端表面に限られることに起因する。一方、先行研究によりこれまでに報告されているスメクタイトの溶解速度定数の殆どは、へき開表面積を含んだ BET 比表面積で規格化されたものである。もちろん、BET 比表面積で規格化した溶解速度定数と端表面積で規格化した溶解速度定数の直接的な比較は困難である。そこで、総表面積で規格化した溶解速度定数との比較を試みることになるが、そのためには総表面積で規格化した溶解速度定数の粒子サイズ依存性を定量的に見積もっておかなければならない。さらに、スメクタイトの BET 比表面積は、試料の状態やその処理法の違い、あるいは溶解実験の前後で変動するという問題点も指摘されている (Sposito, 1984; Bosbach, et al. 2000; 佐藤、2004)。このような問題点を踏まえた

上で、この項では AFM 実験と先行研究とによるスメクタイトの溶解速度の比較を試みる。

鉱物の溶解速度をある比表面積で規格化する場合、重要となるのは（あるいは知っておかなければならないことは）実験に用いた試料の粒子サイズ（あるいは粒子サイズ分布）と反応溶液中での粒子の状態である。仮に溶解実験前の試料の比表面積と実験中での試料の比表面積が異なるとしても、試料の粒子サイズと溶液中の粒子の状態が解っていれば、比表面積の修正が可能となる。スメクタイトの  $N_2$  BET 比表面積（溶解実験前）は、数～百数十  $m^2 g^{-1}$  というやや幅広い範囲で報告されている（表 2.3.3.2-1）。これは、スメクタイト試料は乾燥状態では粒子が凝集し集合体として存在するため、真空状態で測定する  $N_2$  BET 比表面積はその集合体の表面積を測定していることに起因すると思われる（佐藤、2004）。ただし、スメクタイトの BET 比表面積がそのように大きな幅を持っていたとしても、溶解実験前と溶解実験中とにおける比表面積が変わらず（言い換えれば、スメクタイト粒子の状態が実験前と実験中とで同じであり）、また、粒子サイズ（分布）に大きな差が無ければ、得られた溶解速度定数はある基準（ここではスメクタイトの集合体の総表面積を基準とする）を持って直接比較することができ、それらの実験条件に対応した結果が得られるはずである。しかしながら、スメクタイトの場合、粒子の状態が溶解実験前と実験中で同じであるとは考えにくく、溶液中ではスメクタイト粒子は分散して単層の状態にあると考えられる（佐藤、2004）。バッチ法においても、溶液の濃度勾配による鉱物の溶解速度への影響を取り除くためにある一定期間に容器を振る操作を行う実験がほとんどであり、基本的には、溶液中に単層として分散している（粒子の総表面積が溶液と接触している）か、一時的に底に沈んだ（粒子の片面が溶液と接触している）状態であろう（図 2.3.3.2-1(a)、(b)）。したがって、実験前のスメクタイトの“集合体”の比表面積を示す  $N_2$  BET 比表面積は、そのままでは“溶解速度を規格化するための基準”とはなり得ない。 $N_2$  BET 比表面積によって規格化したスメクタイトの溶解速度定数は実験条件に対応した定数を示さず、それらの比較は意味を持たない。また、それらを比較した図は結果的に無秩序に見えるであろう（図 2.3.3.2-2）。

表 2.3.3.2-1 中性～アルカリ性環境下におけるスメクタイト及び関連する層状ケイ酸塩鉱物の溶解速度

mineral	solution composition	rate constant ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )	BET SSA ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	pH	temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	duration	experimental method	reference
smectite	granitic	$6.9 \times 10^{-15} \sim 3.5 \times 10^{-14}$	57.0	~ 8.5	20 ~ 60	~ 6 months	batch-flow	Huertas et al. (2001)
smectite	NaOH + KCl	$6.9 \times 10^{-13} \sim 1.4 \times 10^{-12}$	3.8	7 ~ 8	25	~ 35 days	batch	河野 (2004)
smectite	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	$8.9 \times 10^{-12\text{a}}$	20	8.9	80	~ 50 hours	flow-through	Cama et al. (2000)
smectite	NaOH	$1.6 \times 10^{-14} \sim 2.0 \times 10^{-13}$ (TSA) <sup>b)</sup>	376 ~ 419 (cal. SSA) <sup>d)</sup>	11.2 ~ 11.8	25 ~ 50	~ 4.5 hours	AFM flow through	桑原 (2005)
smectite	KOH	$0.4 \times 10^{-9} \sim 5.6 \times 10^{-9}$ (ESA) <sup>c)</sup> $9.8 \times 10^{-12} \sim 2.3 \times 10^{-10}$ $6.0 \times 10^{-12} \sim 1.2 \times 10^{-10}$	32 64	11.5 ~ 14	35 ~ 80	~ 2 months	batch	Bauer and Berger (1998)
smectite	NaOH	$1.2 \times 10^{-12} \sim 6.7 \times 10^{-12}$ (BET) $9.6 \times 10^{-12} \sim 1.4 \times 10^{-11}$ (ESA) $1.7 \times 10^{-9}$ (ESA)	4.3 ~ 109	13.3	30	~ 7 days	AFM flow through	佐藤 (2004)
smectite	NaOH	$1.2 \times 10^{-11} \sim 4.0 \times 10^{-11}$ $1.9 \times 10^{-11} \sim 6.2 \times 10^{-11}$ (ESA)	7.1	13.3	25 50 ~ 70 50 ~ 70	~ 85 min. 6 ~ 33 days 6 ~ 33 days	AFM flow through	佐藤 (2005)
muscovite	dilute pH buffers	$4.1 \times 10^{-13} \sim 4.5 \times 10^{-12}$	2.4	7.8 ~ 11.8	70	~ 50 days	flow-through	Knauss and Wolery (1989)
muscovite	$\text{CO}_2, \text{NH}_3$	$7.5 \times 10^{-13}$	7.8	10.6	25			Nickel (1973)
muscovite	NaOH	$1.3 \times 10^{-12} \sim 6.0 \times 10^{-12}$ (TSA) $1.9 \times 10^{-9}$ (ESA)		11.8	40	~ 3.5 hours	AFM flow through	桑原 (2005)
illite	NaOH, NaCl, $\text{NH}_3$	$5.0 \times 10^{-16} \sim 4.0 \times 10^{-13}$	91 ~ 141	7.8 ~ 12.4	5 ~ 50	~ 192 days	batch	Köhler et al. (2003)
kaolinite	NaOH, or $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	$3.7 \times 10^{-15} \sim 3.3 \times 10^{-12}$	8.2	8.7 ~ 13.0	25	~ 150 days	batch	Huertas et al. (1999)
kaolinite	pH buffers	$2.9 \times 10^{-14} \sim 4.3 \times 10^{-11}$	11.2	8.5 ~ 12	25 ~ 80	~ 20 days	batch	Carroll-Webb and Walther (1988)
kaolinite	KOH	$1.1 \times 10^{-10} \sim 7.0 \times 10^{-9}$	11.7	11.5 ~ 14	35 ~ 80	~ 2 months	batch	Carroll and Walther (1990) Bauer and Berger (1998)

a) 平衡から最も離れた時の溶解速度定数

b) 直径 1  $\mu\text{m}$  の粒子に対する総表面積で規格化した溶解速度定数

c) 端面で規格化した溶解速度定数

d) AFM で計測したデータを用いて見積もられた比表面積

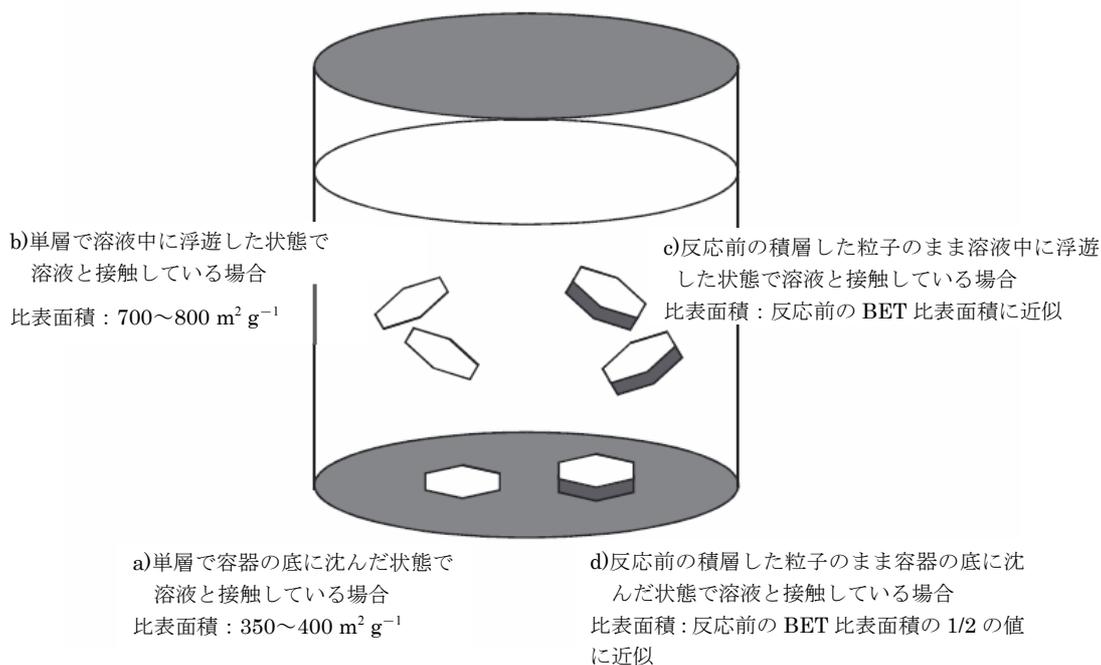


図 2.3.3.2-1 粘土粒子の溶液中での状態とその時の比表面積を示す模式図

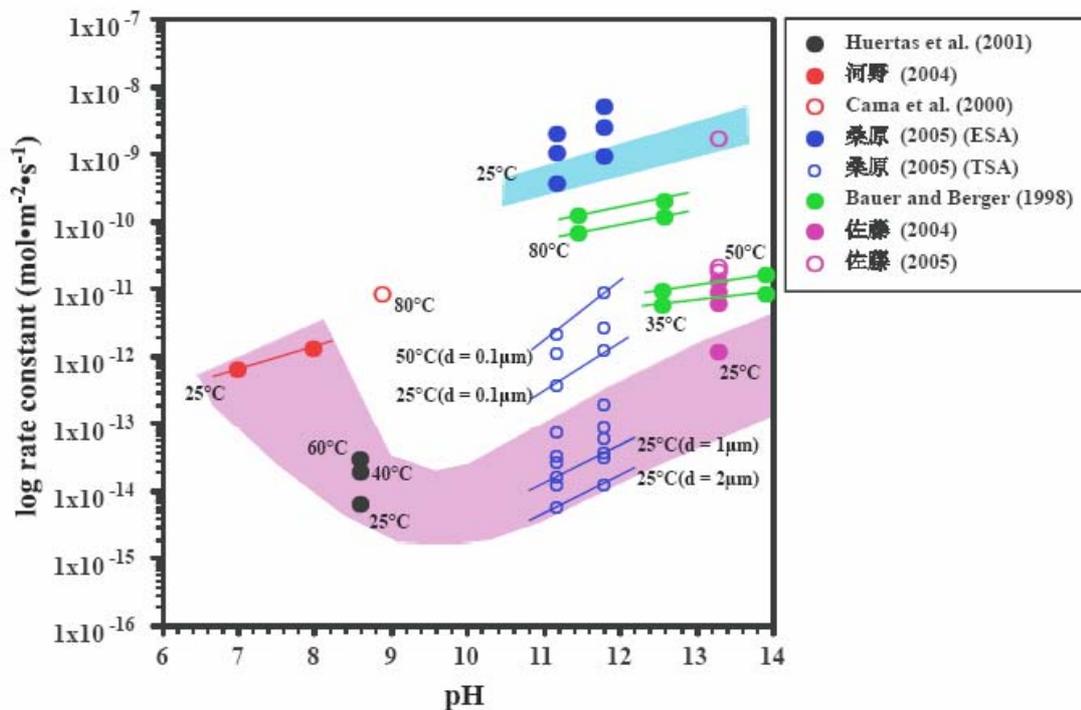


図 2.3.3.2-2 温度 20~80°C、中性~アルカリ性環境下におけるスメクタイトの溶解速度の比較

スメクタイト粒子が単層で存在している場合、その比表面積は概算することができる。ここでは、試験研究で使用したクニピア P を例にとって概算する。スメクタイトの格子定数( $a = 5.18 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.96 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.97 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.9$ )と化学組成( $\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{0.06}(\text{Al}_{1.56}\text{Mg}_{0.33}\text{Fe}_{0.09}\text{Ti}_{0.01})(\text{Si}_{3.87}\text{Al}_{0.13})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )から、その単位格子体積  $V$  は約  $0.456 \text{ nm}^3$  ( $4.56 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ )、1 mol の質量  $m$  は約  $744.5 \text{ g}$  となる。したがって、スメクタイトの密度  $d$  は、約  $2.72 \text{ g cm}^{-3}$  ( $2.72 \text{ Mg m}^{-3}$ ) となる。比表面積  $S$  ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) は、

$$s = 1/(c \cdot \sin \beta \times d) \approx 375 (\text{m}^2 \text{ g}^{-1}) \quad (2.3.3.2-1)$$

として近似的に求めることができる。ただし、この場合の比表面積は、1 g の質量を持つ 1 個のスメクタイト粒子の劈開表面の片面のみを対象にしたものであり、両面を考慮した場合は 2 倍になる ( $\approx 750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )。スメクタイト粒子のサイズが小さくなれば端表面積が増加するので、比表面積は幾分大きくなる。例えば、スメクタイト粒子を円盤状とみなすと、直径  $1 \mu\text{m}$  の粒子の比表面積は約  $377 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (片面)、 $752 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (両面)、直径  $0.1 \mu\text{m}$  では約  $385 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (片面)、 $765 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (両面) となる。これらの計算値は、我々が実際に AFM 溶解実験を行った各スメクタイト粒子の AFM 像から計測した比表面積 ( $376 \sim 419 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (片面)) に極めて近い (表 2.3.3.2-1)。さらに、層状ケイ酸塩鉱物の層間部に侵入することが知られている water vapor あるいは N-cetylpyridinium bromide (CBP) adsorption によるスメクタイトの BET 比表面積も  $700 \sim 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  という値を示しており (Keeling, 1961, Sposito, 1984)、両面を考慮した計算値と矛盾しない。したがって、スメクタイト粒子の溶液中の状態を考えれば、粒子サイズが直径  $0.1 \mu\text{m}$  以上であればその比表面積は  $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  前後になり、容器の底に沈んだ状態も考慮すれば比表面積は  $375 \sim 750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の範囲にあると予想される (図 2.3.3.2-1)。

図 2.3.3.2-3 は、これまでに報告されている温度  $25^\circ\text{C}$  前後におけるアルカリ環境下でのスメクタイトの溶解速度定数を比表面積  $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  及び  $375 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  で再規格化し、それらをプロットした図である。なお、Huertas, et al. (2001) 及び Bauer and Berger (1998) によるデータはそれぞれ  $20^\circ\text{C}$ 、 $35^\circ\text{C}$  のものであるが、両研究とも活性化エネルギーが求まっているので  $25^\circ\text{C}$  に対応する溶解速度定数に修正したものをプロットしている。pH  $> 8.5$  のアルカリ環境下においては、溶解実験法 (AFM フロースルー法、バッチ・フロー法、バッチ法) に関わらず、再規格化した溶解速度定数は図中桃色で示した部分に収束し、溶解速度定数の pH 依存性が示された。Huertas, et al. (2001) が用い

たスメクタイト試料の粒子サイズは  $0.2 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$  であり、AFM 実験から得られた直径  $1 \mu\text{m}$  の粒子の総表面積（この場合の比表面積は  $377 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ （片面）、 $752 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ （両面））で規格化した結果と矛盾しない。この結果から溶解速度式を導くと、

$$\log r = 0.48\text{pH} - 19.17 \quad (\text{pH} > 8.5) \quad (R^2 = 0.962) \quad (2.3.3.2-2)$$

あるいは、

$$r = 10^{-19.17} a_{\text{H}^+}^{-0.48} \quad (\text{pH} > 8.5)$$

となる（ $r$  は溶解速度定数）。今回得られた温度  $25^\circ\text{C}$  におけるスメクタイト溶解速度の pH 効果（ $k = 0.48$ ）は、これまでに報告されている値（ $k = 0.24 \sim 0.54$ ）の範囲内にある（Huertas et al. 2001、佐藤、2004）。

pH  $< 8.5$  におけるスメクタイト溶解速度の pH 依存性ははっきりしない。Huertas, et al. (2001)によれば、スメクタイトの溶解速度は charged aluminol group の密度に比例するが、その密度が pH  $8 \sim 8.5$  で最少となるためその条件の時溶解速度も最低になるという。一方、河野（2004）は pH 7 でスメクタイトの溶解速度が最低になることを報告している。中性付近では、鉱物の溶解速度は chemical affinity 効果を受けやすいので、平衡からのずれなどを注意深く監視する必要がある（Huertas, et al. 1999; Köhler, et al.,2003）。

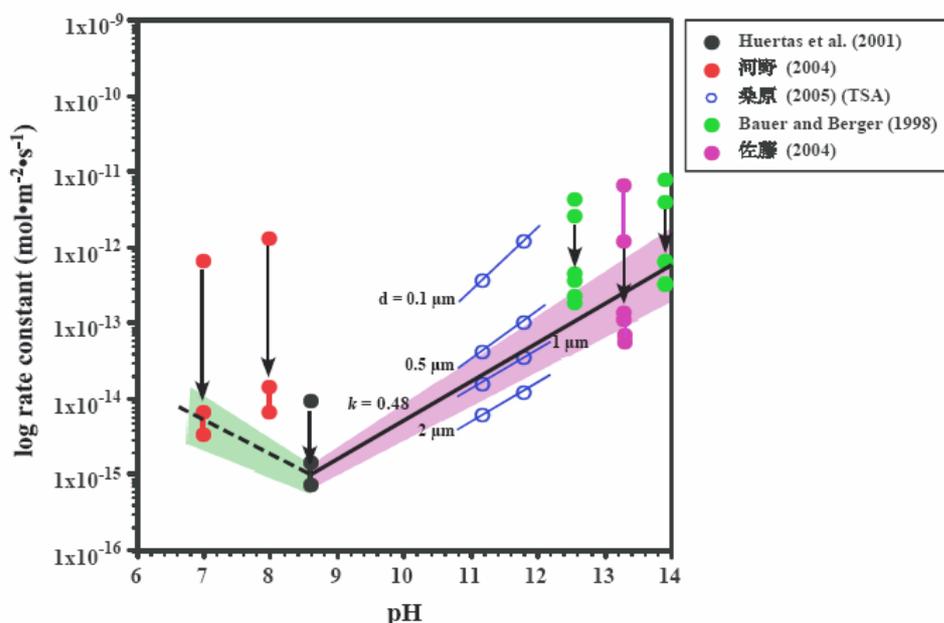


図 2.3.3.2-3 温度  $25^\circ\text{C}$ 、中性～アルカリ性環境下における再規格化したスメクタイトの溶解速度定数の比較。溶解速度式（実線）については本文参照のこと

以上の結果から、異なる実験法（AFM フロースルー法、バッチ・フロー法、バッチ法）で得られたスメクタイトの溶解速度は、溶液中の粒子の状態と粒子のサイズ（分布）を踏まえ、chemical affinity 効果を見捨てる実験であれば、スメクタイト単層における比表面積  $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  及び  $375 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  で再規格化することで正しく比較することが可能となる。一方、BET 比表面積で規格化された溶解速度と AFM 実験による端表面積で規格化した溶解速度との比較は難しい。今回の AFM 実験で得られた端表面積で規格化した溶解速度定数は、直径  $1 \mu\text{m}$  の粒子の総表面積で規格化した溶解速度定数より  $10^3 \sim 10^4$  程大きい値になる。もちろん、これは見かけ上の差であり、より直径の小さい粒子と比較すれば両定数間の差は急激に小さくなる（図 2.3.3.2-2）。つまり、両溶解速度定数間の差は粒子サイズ（分布）に敏感なため、それらの正確な比較のためには溶解実験に使用した試料の詳細な粒子サイズ（分布）が解っていないなければならない。

温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、アルカリ環境下における AFM 実験によって導かれた端表面積で規格化した溶解速度は、 $10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  の範囲にある（図 2.3.3.2-2 中の空色部）（桑原、2005；佐藤、2005）。前にも述べたがこの溶解速度定数は、粒子サイズに依存しない、スメクタイトの本質的な溶解速度を示す一つの固有値になると考えられる。ただし、佐藤（2005）は、スメクタイト溶解実験の初期段階と後期段階（実験開始数日間後）とではその溶解速度が後者で  $10^2$  程度遅くなることを提示した。これは、実験の初期段階では反応性の高い破断面などの選択的溶解のために溶解速度が速いが、その後安定な自形の結晶面が露出するようになり溶解速度が減少することに起因すると思われる。桑原（2005）は、スメクタイト溶解の AFM その場観察から、スメクタイト粒子の溶解は極初期段階（実験開始後約 30 分間）においてはフラットでない端面の反応性の高い部分で選択的な溶解が起こるが、その後はフラットになった端表面（溶解前線面）が発達し、それが一定速度で後退することを報告している。長期間の溶解実験におけるスメクタイト粒子の反応表面の挙動を理解することが今後の課題であろう。

(2) アルカリ環境下におけるスメクタイトとその他の粘土鉱物の溶解速度の比較（温度  $25^\circ\text{C}$  前後の研究例から）

前述の表 2.3.3.2-1（p.190 参照）は、これまでに報告されている、アルカリ環境下

におけるスメクタイト及び関連する層状ケイ酸塩鉱物の溶解速度の実験結果をまとめたものである。公表されているものすべてを網羅しているわけではないが、アルカリ環境下におけるこれら鉱物の溶解実験は非常に少ない。もちろん、AFM 実験による報告はスメクタイト及び白雲母以外にない。

イライトやカオリナイトは、スメクタイトと異なり、その粒子状態が溶解実験前と実験中においてそれほど変わらないと考えられる (Huertas, et al. 1999; Köhler et al. 2003)。イライトやカオリナイトの粒子が集合体であるとすれば、溶液中では集合体を構成していた各粒子に分散するであろうが単層にまで分離することは少ないということであろう。したがって、溶液中のイライトやカオリナイト粒子の比表面積は BET 比表面積に近似すると考えられる (図 2.3.3.2-1)。

Köhler, et al.(2003)が報告した温度 25°C、アルカリ環境下におけるイライトの溶解速度式は、我々が導いた同条件のスメクタイトの溶解速度式と近似する (図 2.3.3.2-4)。比較する実験例が少ないが、これは、この条件におけるイライトとスメクタイトの溶解反応機構が同じであること及び溶液中におけるイライト粒子とスメクタイト粒子の比表面積の取り扱いが正しいことを暗示している。

一方、温度 25°C、アルカリ環境下におけるカオリナイトの溶解速度は、同条件下におけるスメクタイトの溶解速度より  $10^1 \sim 10^3$  程速い (図 2.3.3.2-5)。Bauer and Berger (1998)及び Huertas, et al.(2001)は、両鉱物の溶解速度の差は、両鉱物の全溶解をコントロールする charged aluminol group の密度が異なること、すなわち charged aluminol group がカオリナイトでは八面体シート表面全体に存在するのに対し、スメクタイトは端表面に限られることに起因すると述べている。カオリナイト間においてもその溶解速度に優位な差が認められるが (図 2.3.3.2-5)、chemical affinity 効果に起因すると考えられている (Bauer and Berger, 1998)。

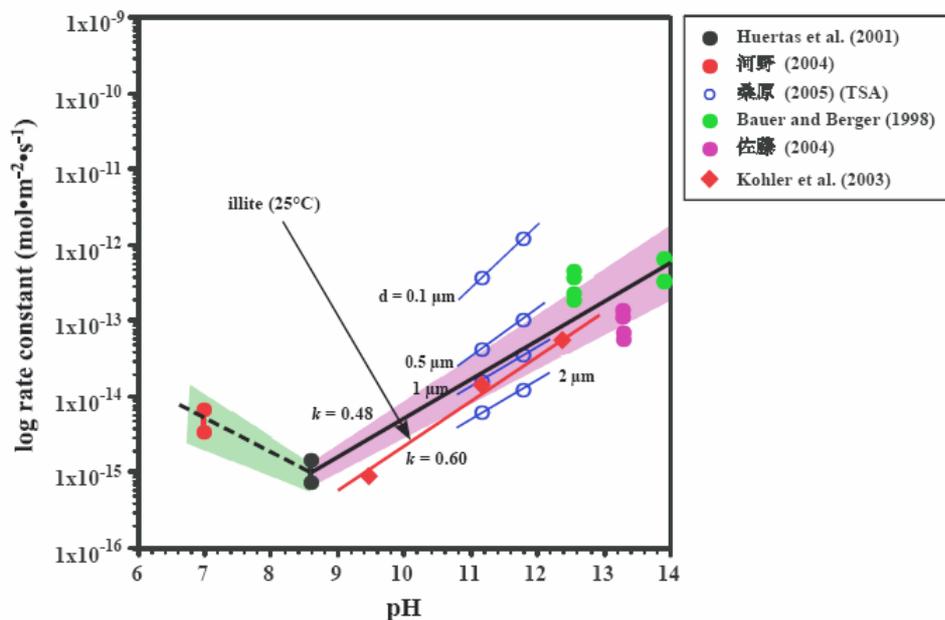


図 2.3.3.2-4 温度 25°C、中性～アルカリ性環境下における、再規格化したスメクタイトの溶解速度とイライトの溶解速度との比較

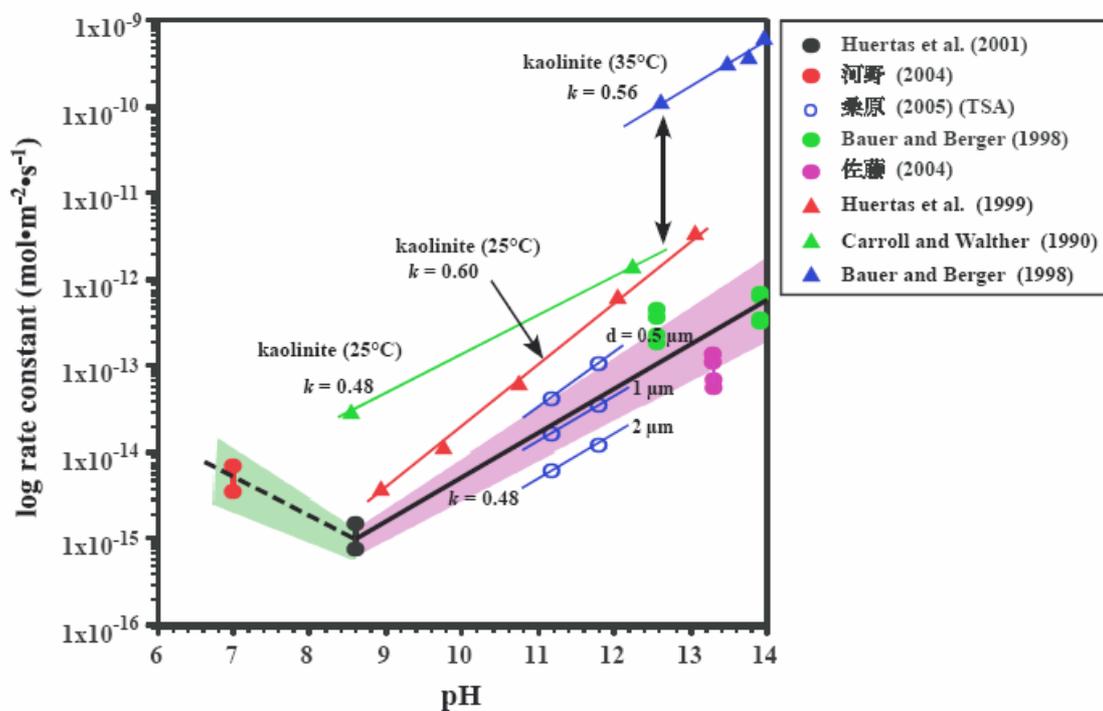


図 2.3.3.2-5 温度 25°C、中性～アルカリ性環境下における、再規格化したスメクタイトの溶解速度とカオリナイトの溶解速度との比較

## (3) アルカリ環境下におけるスメクタイトの溶解速度の温度・pH 効果及び他の粘土鉱物との比較

我々は今回 25～50 °C の温度範囲におけるスメクタイト溶解の活性化エネルギーを pH 11.2、11.8 の 2 点で求めた。表 2.3.3.2-2 は我々の結果と先行研究で求められている結果をまとめたものである。表 2.3.3.2-2 と図 2.3.3.2-6 から解るように、アルカリ環境下において温度 80°C 前後までのスメクタイトの溶解に対する活性化エネルギーは明らかに pH に依存する。粘土鉱物の溶解に対する活性化エネルギーの pH 依存性については、Carroll and Walther (1990) がカオリナイトで詳しく報告しているが、スメクタイトに関しては Huertas, et al. (2001) が pH 2 点間で近似的に議論しているものに限られる。スメクタイト溶解の活性化エネルギーはカオリナイト溶解の活性化エネルギーより約 15 kJ/mol 高いが、スメクタイト溶解に対する活性化エネルギーの pH 依存性 ( $k=6.7$ ) は、Carroll and Walther (1990) が報告しているカオリナイト溶解に対する活性化エネルギーの pH 依存性 ( $k=6.9$ ) とほぼ同じである。Huerthas, et al.(2001) は、アルカリ環境下におけるスメクタイト及びカオリナイトの溶解は charged aluminol group の密度にコントロールされるが、Al center での charged aluminol group の形成はすなわち溶解反応の律速段階となる活性錯体あるいはその先駆体の形成につながると述べている。したがって、両鉱物の溶解の活性化エネルギーの差は charged aluminol group の密度差に起因し (Bauer and Berger, 1998)、両鉱物の溶解に対する活性化エネルギーの pH 依存性が等しいことは、Huerthas, et al.(2001) が提示しているように両鉱物の溶解反応の律速段階が同等であることを証明しているかもしれない。

表 2.3.3.2-2 中性～アルカリ性環境下におけるスメクタイト及びカオリナイトの溶解の活性化エネルギー

Mineral	E (kJ/mol)	pH <sup>a)</sup>	temperature (°C)	Reference
Smectite	30.5	≈ 8	20 ~ 60	Huertas, et al. (2001)
Smectite	50 54	11.2 11.8	25 ~ 50	桑原 (2005)
Smectite	65	≈13	35 ~ 80	Bauer and Berger (1998)
Kaolinite	7.1 14.2 22.2 29.3 35.5 41.4	7 8 9 10 11 12	25 ~ 80	Carroll and Walther (1990)

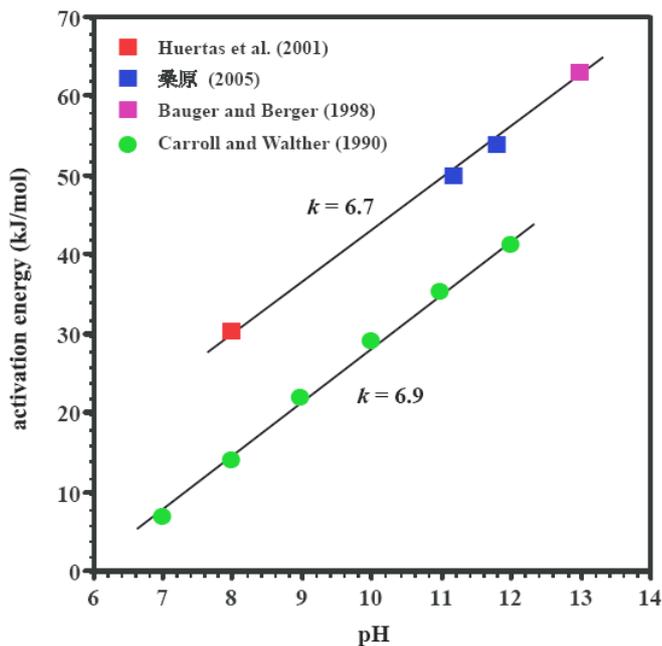


図 2.3.3.2-6 スメクタイト及びカオリナイト溶解の活性化エネルギーの pH 依存性

鉱物の溶解に対する活性化エネルギーの pH 依存性が解れば、その鉱物の溶解の温度効果が推定できる。スメクタイト溶解の活性化エネルギー( $E$ )の pH 依存性は、

$$E \text{ (KJ/mol)} = 6.7 \text{ pH} - 23.9 \quad (R^2 = 0.990)$$

あるいは

$$E \text{ (J/mol)} = 6,700\text{pH} - 23,900 \quad (2.3.3.2-3)$$

であった (図 2.3.3.2-6)。活性化エネルギー( $E$ )は、アレニウス式、

$$\log r = \log A - \left( \frac{E}{2.303RT} \right) \quad (2.3.3.2-4)$$

( $A$ :頻度因子、 $R$ :気体定数、 $T$ :温度(K))

により求めることができるが、2つの異なった温度での速度定数から求めることも可能である。すなわち、温度  $T_1$ 、 $T_2$  での溶解速度定数がそれぞれ  $r_1$ 、 $r_2$  であったとすれば、式 (2.3.3.2-4) より、

$$\log(r_1 / r_2) = \frac{E \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}{2.303R} \quad (2.3.3.2-5)$$

式 (2.3.3.2-5) に式 (2.3.3.2-3) を代入すると、

$$\log(r_1/r_2) = \frac{(6,700pH - 23,900) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}{2.303R} \quad (2.3.3.2-6)$$

我々は温度 25°C におけるスメクタイト溶解の速度式 (2.3.3.2-1) を得ているので、それを式 (2.3.3.2-6) に代入すると、

$$\log r_2 = 0.48pH - 19.7 - \left( \frac{6,700pH + 23,900}{2.303R} \right) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{298} \right) \quad (2.3.3.2-7)$$

式 (2.3.3.2-7) は、スメクタイトの溶解速度の温度効果及び pH 効果を表した実験式である。温度 25°C におけるスメクタイトの溶解速度の pH 効果については、式 (2.3.3.2-7) に  $T_2 = 298(K)$  を代入することで式 (2.3.3.2-2) が得られることが解る。

同様に、

$$\log r = 0.46pH - 19.10 \quad (\text{温度 } 20^\circ\text{C}) \quad (pH > \approx 8)$$

$$\log r = 0.54pH - 19.31 \quad (\text{温度 } 40^\circ\text{C})$$

$$\log r = 0.60pH - 19.61 \quad (\text{温度 } 60^\circ\text{C})$$

$$\log r = 0.66pH - 19.82 \quad (\text{温度 } 80^\circ\text{C})$$

図 2.3.3.2-7 は、上記の実験式により導かれたスメクタイトの溶解速度の温度効果及び pH 効果を表した一つのモデルである。図 2.3.3.2-7 には、これまでに報告されている温度 20~80°C の範囲におけるアルカリ環境下でのスメクタイトの溶解速度定数 (データはすべて再規格化したものである) 及びイライトの溶解速度定数も表示してある。温度 20~60°C においては、佐藤 (2004) のデータがモデル溶解速度式よりやや小さい値を示すものの、基本的にはモデル溶解速度式と実測値は矛盾しない。溶液温度が 20°C から 60°C に上昇した場合、スメクタイトの溶解速度は pH 9 の時約 5 倍、pH 12 の時約 15 倍になる。また、溶液の pH が 9 から 12 に上昇すると、スメクタイトの溶解速度は温度 20°C の時約 10 倍、温度 60°C の時約 60 倍になる。もし温度 20°C、pH 9 の溶液が温度 60°C、pH 12 に変化した場合、スメクタイトの溶解速度は 300~350 倍に上昇する計算となる。

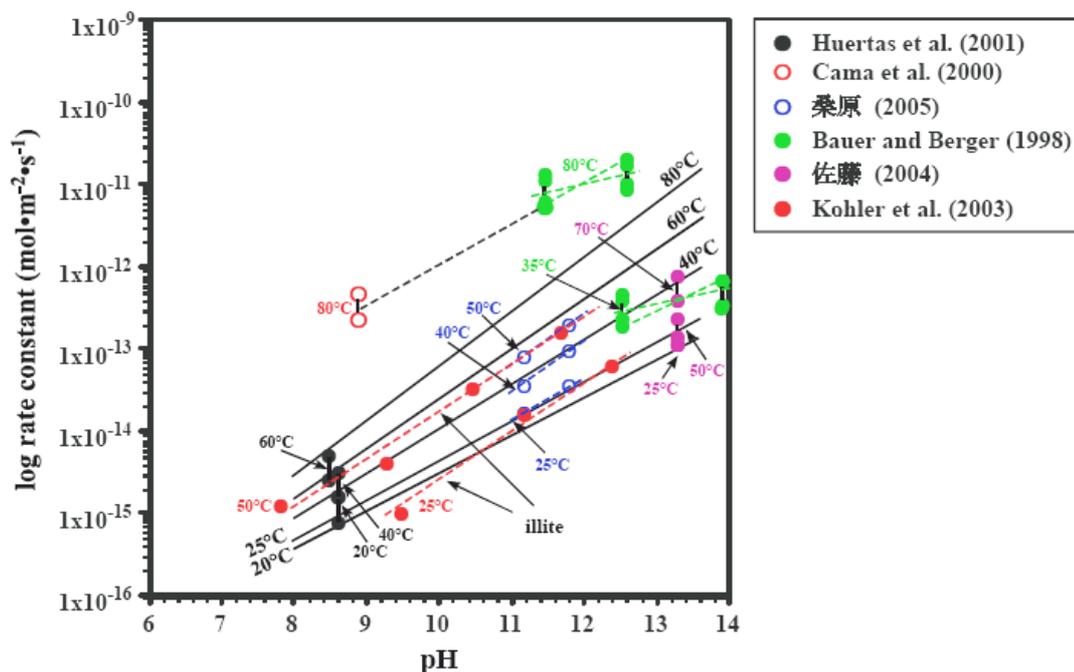


図 2.3.3.2-7 スメクタイトの溶解速度の温度効果及び pH 効果を示す

モデル溶解速度式とスメクタイト及びイライトの溶解速度の  
実測値との比較

注目すべきは、温度 80°Cにおけるモデル溶解速度式と実測値との間にある大きな差である。Bauer and Berger (1998)は、温度 35°Cと 80°Cにおけるスメクタイトの溶解反応機構は変わらないとして議論を進めているが、マクロスコピックな実験法の上に、中間の温度条件でのデータがなく、その解釈は疑わしい。図 2.3.3.2-7 に示されるモデル溶解速度式と実測値との差は無視できない程の開きがあり、したがって、溶解反応表面の変化や溶解速度をコントロールする律速段階の変化など、スメクタイトの溶解反応機構の変化が温度 60~80°Cを境に起こっている可能性を否定できない。温度 60°C以上でのスメクタイトの溶解実験とその溶解反応機構の解明は今後の大きな課題の一つである。

温度 25~50°Cにおけるイライトの溶解速度 (Köhler, et al., 2003) がスメクタイトのモデル溶解速度式と近似することも興味深い (図 2.3.3.2-7)。これは、同条件下におけるスメクタイトとイライトの溶解反応機構が同じであることを提示している。すなわち、両鉱物においては、溶解反応表面が端表面に限られ、その端表面 (溶解前

線面) が等速に後退し、また、全溶解をコントロールする律速段階 (Huertas, et al.,(2001)の解釈が正しいとすれば、端表面にのみ存在する charged aluminol group の形成) も同じであると解釈できる。

### 2. 3. 3. 3 スメクタイトの微生物溶解に関する研究の現状と問題点

#### (1) はじめに

放射性廃棄物地層処分システムは、処分サイトの地質環境が有する天然バリアと地質環境条件に対応して設計される人工バリアからなる多重バリア概念に基づいて構築されている。人工バリアは放射性核種を固定したガラス固化体、固化体を格納する炭素鋼オーバーパック、オーバーパックと岩盤の間に充填される緩衝材の個別バリアから構成され、個々のバリア機能が相互補完的に正常に機能することで数万年レベルの長期安全性が確保される。このうち、緩衝材にはスメクタイトを主要構成鉱物とするベントナイトの使用が予定され、止水性、自己シール性、核種収着遅延性、熱伝導性、化学的緩衝性、オーバーパック支持性、応力緩衝性など、安全性を確保するための多様な機能が期待されている(サイクル機構、1999b)。これらの機能はスメクタイトのもつ低透水性、高膨潤性、高イオン交換能などの粘土鉱物としての基本特質に依存しているため、処分場環境でのスメクタイトの長期的な安定性の評価が不可欠となる。スメクタイトの長期安定性に影響を及ぼす重要な問題として、コンクリート支保工から発生する高アルカリ地下水によるスメクタイトの溶解反応が予想されている。また、処分場環境で増殖した微生物によるスメクタイトの溶解促進反応の進行の可能性も指摘されている。これらの問題についてはスメクタイトの溶解速度及び緩衝材の長期安定性の観点から様々な研究が進められているものの、十分な結論は得られていない(原子力安全研究協会、2004)。そこで本節では地層処分環境でのスメクタイトの微生物溶解に焦点を絞り、その発生の可能性についてレビューを行う。スメクタイトの微生物溶解が発生する場合、地層処分環境に生息するバクテリアを主体とする微生物と緩衝材としてのスメクタイトとの相互作用により進行する。そのためまず、地下環境の微生物生態系についてのこれまでの知見を概説し、次に微生物によるスメクタイト及び関連鉱物の溶解速度への影響、最後に地層処分環境でのスメクタイトの微生物溶解の可能性について述べる。

## (2) 地下環境の微生物量

近年、地球システムにおける生物圏サブシステムの広がりに関する新たな知見が増加している。大陸掘削計画や深海掘削計画、地下環境での汚染物質の挙動、放射性廃棄物地層処分などに関連する研究の進展により、これまで地表付近を中心として進められてきた生物圏研究は地下深部環境へと拡大し、これにより地下深部環境における微生物量とその生態系システムが明らかにされつつある。通常、地球表層環境の堆積物中には  $10^5 \sim 10^9$  cells/g の微生物量が存在する (Barns and Nierzwicki-Bauer, 1997)。これらの微生物量は深度の増加に伴い減少するものの、地下 2,100m から湧出する温泉水から  $4 \times 10^6 \sim 7 \times 10^6$  cells/ml の好熱性細菌 (Marteinsson, et al., 2001)、地下 3,500m から採取された地下水からも数種の好熱性細菌及び嫌気性細菌の単離培養が行われ (Szewzyk, et al, 1994)、地下深部環境においても表層環境に匹敵する微生物量の存在が明らかにされている (表 2.3.3.3-1)。このような地下深部の微生物生息領域は少なくとも 4,000 m 付近まで達していると考えられている (Whitman, et al., 1998)。地下 4,000 m の平均温度は微生物の生存可能上限温度である 121 °C に達するため (Kashefi and Lovley, 2003)、これを越える高温環境での生存は困難と考えられるためである。

表 2.3.3.3-1 地下環境の微生物存在量と主な種組成

Location	Depth (m)	Rock type	Sample type	Numbers of Bacteria	Diversity	Reference
Stripa mine, Sweden	799-1,240	Granite	Groundwater	$1.8 \times 10^8$ - $1.2 \times 10^5$ cells/ml	Sulphate-reducers, Metanogens, Heterotrophic bacteria	Pedersen and Ekendahl (1992)
Japan sea	500	Sea-sediment	Core	$3 \times 10^6$ cells/cm <sup>3</sup>	Sulphate-reducers, Heterotrophs	Cragg, et al. (1992)
Siljan Ring, Sweden	3,500	Granite	Groundwater	-	Thermophiles, Anaerobes, Fermenters	Szewzyk, et al. (1994)
ODP legs 112, 135, 139, Pacific Ocean	518	Sea-sediment	Core	$1.1 \times 10^7$ cells/cm <sup>3</sup>	Sulphate-reducers	Parkes, et al. (1994)
Washington, USA	316, 1,270	Basalt	Groundwater	$10^8$ - $10^5$ cells/ml	H <sub>2</sub> -based Autotrophs, Metanogens, Iron-reducers, Sulphate-reducers	Stevens and McKinley (1995)
Äspö area, Sweden	1,200	Granite	Groundwater	$10^8$ - $10^7$ cells/ml	Iron-reducers, Sulphate-reducers, Metanogens, Aceticlastic methanogens and acetogens	Pedersen (1996)
Washington, USA	173-185	Lacustrine sediments	Core	$10^8$ - $10^7$ cells/ml	Fermenters, Iron-reducers, Sulphate-reducers	McKinley, et al. (1997)
Äspö underground laboratory, Sweden	446	Granite	Groundwater	$4.5 \times 10^5$ cells/ml	Autotrophic metanogens and acetogens	Kotelnikova and Pedersen (1997)
Four igneous rock sites, Finland	211-948	Granite	Groundwater	$2.8 \times 10^5$ - $1.2 \times 10^6$ cells/ml	Sulphate-reducers, Iron-reducers, Heterotrophic acetogens	Haveman, et al. (1999)
Reykjavik region, Iceland	2,043, 2100	Volcanic rock	Geothermal fluid	$4 \times 10^6$ - $7 \times 10^6$ cells/ml	Thermophiles	Martinson, et al. (2001)
ODP leg 169S, Canada	0-118	Sea-sediment	Core	< $10^9$ cells/g	-	Bird, et al. (2001)
Palmottu U-Th deposit, Finland	32-309	Granite	Groundwater	$10^8$ - $10^5$ cells/ml	Iron-reducers, Sulphate-reducers, Heterotrophic acetogens, Autotrophic acetogens	Haveman and Pedersen (2002)
ODP leg 180, Western Woodlark Basin, Papua New Guinea	505-842	Sea-sediment	Core	$1.6 \times 10^6$ - $3.2 \times 10^5$ cells/cm <sup>3</sup>	Sulphate-reducers, Metanogens, Methane oxidizer	Wellsbury, et al. (2002)
Tono area, Japan	840	Granite	Groundwater	$1.1 \times 10^5$ - $2.9 \times 10^6$ cells/ml	Iron-oxidizer and/or -reducers, Sulphate-reducers	村上他, 2003
Arctic spreading ridges	716-3,385	Basalt	Core	-	$\gamma$ proteobacteria, $\alpha$ proteobacteria, Chloroflexi, Firmicutes, Actinobacteria	Lysnes, et al. (2004)
Continental margin, Peru	0-420	Sea-sediment	Core	$10^8$ - $10^8$ cells/cm <sup>3</sup>	Spore-forming bacteria ( <i>Bacillus firmus</i> ), $\alpha$ proteobacteria, $\gamma$ proteobacteria, Actinobacteria	D'Hondt, et al (2004)

地下環境の微生物量は主に陸上の花崗岩や玄武岩から採取された地下水及び海洋底堆積物のコア試料を用いて検討が行われている。それらの結果によると、スウェーデン Stripa 鉱山及び Äspö 地域の花崗岩（地下 400～1,200m）から採取された地下水では  $10^3 \sim 10^7$  cells/ml の微生物量が確認されている (Pedersen, 1996; Kotelnikova and Pedersen, 1997; Haveman and Pedersen, 2002)。同様にフィンランドの花崗岩地帯の地下水（地下 211～948m）から  $2.8 \times 10^5 \sim 1.2 \times 10^6$  cells/ml (Haveman, et al., 1999)、アメリカのコロンビア川玄武岩の地下水（地下 316m 及び 1,270m）から  $10^3 \sim 10^5$  cells/ml の微生物量が検出されている (Stevens and McKinley, 1995)。わが国では岐阜県東濃地域の花崗岩中に掘削された深さ 840m の試錐孔から採取した地下水を用いた検討が行われ、 $1.1 \times 10^5 \sim 2.9 \times 10^6$  cells/ml の値が得られている (村上他, 2003)。海洋底堆積物では海底下 500～800m 程度の堆積物コア試料から  $10^6 \sim 10^7$  cells/cm<sup>3</sup> の微生物量が確認されている (Cragg, et al., 1992; Parkes, et al., 1994; Wellsbury, et al., 2000; 2002)。地下環境の微生物量は岩石の空隙率に大きく依存するため、海洋底堆積物の微生物量は陸上の火成岩地帯と比較すると 10～100 倍以上大きい値となる。

地下微生物全体のバイオマスの推定も行われている (表 2.3.3.1-2)。試算では微生物生息域を水圏、土壌圏、海洋底地下（10cm 以深）、陸上地下（8 m 以深）に区分し、地下環境のバイオマスについては地下水中の平均微生物量（ $1.54 \times 10^5$  cells/ml）と地下環境の平均空隙率（3%）を基に計算が行われている。その結果、全微生物バイオマス（ $415 \sim 640 \times 10^{28}$  cells）の 56% が海洋底地下、39% が陸上地下に存在し、地下微生物バイオマスは水圏及び土壌圏を含めた全微生物バイオマスの 95%（ $325 \sim 518 \times 10^{28}$  cells）に相当することが示されている (Whitman, et al., 1998)。さらに、地下水中の平均微生物量は岩石表面に付着した微生物量のごく一部（1%以下）であるため、岩石への付着量も考慮すると地下微生物バイオマスはさらに数オーダー大きくなることも指摘されている。

表 2.3.3.3-2 地球システムにおける微生物バイオマスの推定値

Environment	Numbers of cells × 10 <sup>28</sup>	Carbon content × 10 <sup>15</sup> g of C	Numbers of cells %
Aquatic habitates	12	2.2	1.9
Soil	26	26	4.1
Oceanic subsurface	355	303	55.5
Terrestrial subsurface	25-250	22-215	39.1
Total	415-640	353-546	100.0

Subsurface is defined as terrestrial habitats below 8 m and marine sediments below 10 cm.  
Data from Whitman, et al. (1998)

### (3) 地下環境の微生物生態系

地表環境に生息する微生物の大部分は従属栄養好気性微生物で、通常、有機基質から酸素への電子の流れを利用して生命活動に必要なエネルギーを獲得している。このとき有機基質は電子供与体、酸素は電子受容体として機能している。電子受容体としては硝酸や硫酸、さらに鉄(III)やマンガン(IV)等の金属イオンの利用も可能であるが、獲得できるエネルギーは酸素を電子受容体とした場合に最も大きな値となる(表 2.3.3.3-3)。地表環境に生息する微生物の多くが酸素を利用するのはこのためである。一方、地下環境では深度の増加に伴って有機物や酸素の供給量が減少するため、地表環境と比較すると従属栄養好気性微生物は減少傾向を示す。なお、*Pseudomonas* 属などの一部の従属栄養微生物は酸素欠乏環境ではNO<sub>3</sub><sup>-</sup>を電子受容体として利用できることから、酸素に乏しい地下環境でも増殖できることが知られている。カナダ原子力公社地下実験施設での花崗岩地下深部から採取された地下水は *Pseudomonas* 属を主要構成微生物とすることが報告され(Haveman, et al., 1995)、同花崗岩の他試錐孔から採取した地下水中の微生物種は *Pseudomonas fluorescens* (24 %)を主体として、その他の *Pseudomonas* グループ(34 %)、*Sphingomonas paucimobilis* (5 %)、*Flavobacterium indologenes* (1 %)、*Corynebacterium aquaticum* (1 %) 等から構成されていることが明らかにされている(Stroes-Gascoyne and West, 1996)。

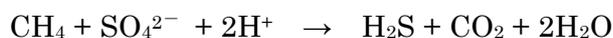
表 2.3.3.3-3 有機基質の酸化反応によるギブス自由エネルギー値の変化量

Chemical reaction	$\Delta G^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> of CH <sub>2</sub> O)
$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-475
$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{N}_2 + 4\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-448
$\text{CH}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$	-349
$\text{CH}_2\text{O} + 7\text{CO}_2 + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-114
$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$	-77
$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-58

地下環境では低有機物及び低酸素濃度を反映して、これら以外の物質を電子供与体及び電子受容体としてエネルギーを獲得する独立栄養化学合成細菌の存在量が増加する(表 2.3.3.3-4)。炭素源としては地下水中に溶存する二酸化炭素が利用される。一般に深部地下水は地表水に比べて数倍以上高濃度の二酸化炭素を含むことから(サイクル機構、1999d)、微生物の炭素源として重要である。これらの微生物はエネルギー獲得に利用する酸化還元ペアの組み合わせにより地下環境での生息可能領域にある程度の制限を受ける。エネルギー獲得を効率的に行うには利用する酸化還元ペアの酸化還元電位に相当する Eh-pH 環境がより有利なためである。そのため、鉄(III)やマンガン(IV)を利用する微生物に比べて硫酸還元細菌やメタン生成細菌は酸化還元電位のより低い還元環境に卓越して生息することになる(図 2.3.3.3-1)。このような独立栄養化学合成細菌のうち、硫酸還元細菌、鉄還元細菌、メタン生成細菌、酢酸生成細菌などの嫌気性微生物は花崗岩地下深部の地下水や海洋底堆積物のコア試料中の主要構成微生物として知られている(表 2.3.3.3-1)。これらの微生物は地下環境に存在する還元型無機物または有機物を電子供与体として利用して、次の反応によりエネルギーを獲得している。



ここで、メタン生成細菌により生成された CH<sub>4</sub> は硫酸還元細菌の電子供与体としても利用可能で、次の反応により H<sub>2</sub>S と CO<sub>2</sub> を生成する。



硫酸還元細菌により生成された CO<sub>2</sub>はメタン生成細菌の作用で再び CH<sub>4</sub>を生成することで、CH<sub>4</sub>と CO<sub>2</sub>によるエネルギー代謝サイクルを基礎とした地下微生物生態系が成立している可能性もある。いずれにせよ、地下環境では地表からの供給または地下微生物により生成された有機物を電子供与体として利用する従属栄養微生物と地下環境に多量に存在する還元型無機物を利用する独立栄養微生物から構成されるきわめて複雑な生態系システムが形成されているものと思われるが、その実態は明らかにされていない。

表 2.3.3.3-4 独立栄養化学合成細菌のエネルギー獲得に利用される電子供与体と電子受容体

Microbial process	Electron donor	Electron acceptor
Sulfide oxidation	S <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub>
Sulfur oxidation	S <sup>0</sup>	O <sub>2</sub>
Thiosulfate oxidation	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub>
Iron oxidation	Fe <sup>2+</sup>	O <sub>2</sub>
Manganese oxidation	Mn <sup>2+</sup>	O <sub>2</sub>
Nitrification	NH <sup>4+</sup>	O <sub>2</sub>
Methane oxidation	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>
Hydrogen oxidation	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Anaerobic iron oxidation	Fe <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Anaerobic sulfide oxidation	S <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Denitrification	H <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Sulfur reduction	H <sub>2</sub>	S <sup>0</sup>
Sulfate reduction	H <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Iron reduction	H <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup>
Methanogenesis	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Acetogenesis	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Anaerobic methane oxidation	CH <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

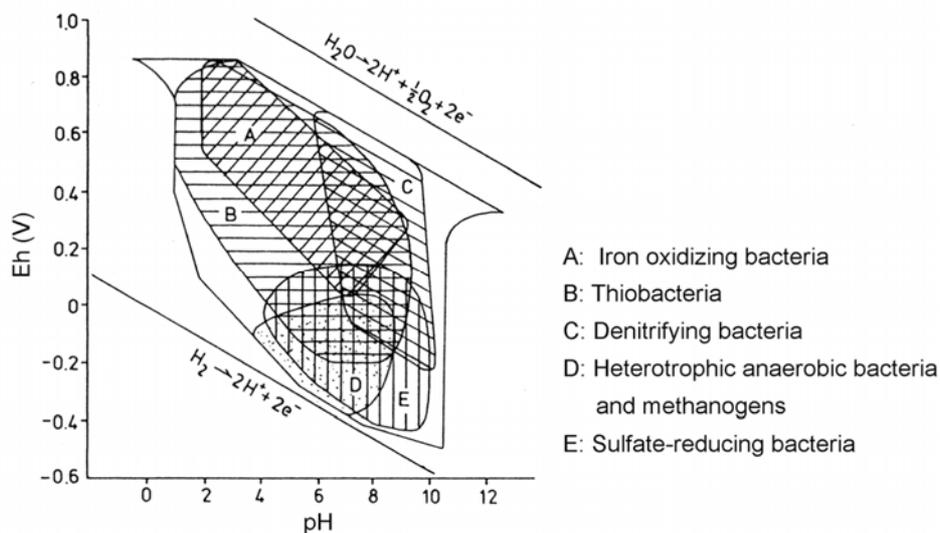


図 2.3.3.3-1 微生物生息環境の Eh-pH 領域 (Bass Becking et al. (1960) を一部改変)

地下環境の微生物生態系システムを明らかにすることは地球生命圏の実態を知る上で重要であるばかりではなく、放射性廃棄物地下処分場建設による地下微生物生態系への影響や人工バリアとの相互作用を評価する上で不可欠の情報である。特に放射性廃棄物地下処分場環境においては、施設の建設工事に伴う種々の微生物及び微生物の栄養源となる様々な無機（発破残留物(N、P)、その他)及び有機物（重機用油(燃料、オイル、潤滑油、グリース、塗料)、水(ドリル用水、飲料水、清掃用水)、その他)の地表からの流入のため、処分場施設内での微生物の増殖の可能性が指摘されている(Stroes-Gascoyne and West, 1997; Stroes-Gascoyne and Sargent, 1998; Stroes-Gascoyne, et al., 2002)。また処分場閉鎖後数 100 年間残存する溶存酸素の影響や還元環境移行に伴う酸化還元雰囲気の変化に対する微生物の応答についても明らかにする必要がある。

#### (4) スメクタイト及び関連鉱物の微生物溶解

##### ① 地層処分システムを想定したスメクタイトの微生物溶解研究の現状

地層処分システムへの微生物の影響については、主に微生物代謝産物との錯体形成による核種移行促進や微生物表面への核種収着等に関する研究に加え、緩衝材中での微生物移行特性や増殖の可能性についての研究が進められている(Keith-Roach and Livens, 2002)。しかしながら、微生物によるスメクタイトの溶解反応についてはほとんど研究が行われていない。一方、表層環境での鉱物-微生物相互作用の分野では種々のケイ酸塩鉱物の微生物溶解について様々な検討が行われているため(例えば、Banfield and Nealson, 1997)、スメクタイトの微生物溶解を検討するうえで重要な参考研究となる。これらの研究によると、微生物による鉱物の溶解は化学合成独立栄養細菌による鉱物中の元素の酸化還元反応により促進される直接溶解 (BCD: Biologically controlled dissolution)と微生物の生成する種々の有機分子との反応により促進される間接溶解(BID: Biologically induced dissolution)に大別される。ノントロナイトなどの鉄含有量の高いスメクタイトでは化学合成独立栄養細菌(鉄還元細菌、硫酸還元細菌)による鉄還元反応による溶解の促進が知られているが(Kostka, et al., 1999; Li, et al., 2004;等)、緩衝材としての利用が予定されているベントナイトを構成するスメクタイトの鉄含有量は微量であることから(核燃料サイクル開発機構、1999b)、酸化還元反応による溶解促

進は考えにくい。そのため、地層処分システムでのスメクタイトの微生物溶解では微生物の生成する有機分子との反応による間接溶解が大きな問題となる。しかしながら、地層処分システムを想定したスメクタイトの微生物溶解についてはこれまでほとんど検討が行われていないため、地下処分場施設内での発生の可能性や発生した場合の溶解速度への影響等については不明な点が多い。そこでまず、より研究が進展している表層環境での鉱物-微生物反応について、鉱物-微生物反応の直接観察、微生物起源有機分子による溶解実験、さらに鉱物と微生物との直接反応実験による研究の概略を述べておきたい。

## ②微生物溶解の直接観察

鉱物-微生物反応の直接観察では、長石、石英、玄武岩ガラス表面等での微生物溶解による著しいエッチピットの形成が確認されており、表層風化環境での微生物による鉱物の溶解促進反応が広く進行していることが示されている(Hiebert and Bennett, 1992; Bennett, et al., 1996; Banfield, et al., 1999; Furnes and Staudigel, 1999; Ullman and Welch, 2002a 等)。例えば、長石表面に形成されたバクテリアコロニー付着面では細胞から放出された代謝産物による局所的な溶解反応が進行し、バクテリア細胞の形態及びサイズに一致する多数の溶解痕が観察されている。また、バクテリアによる K 栄養吸収作用のため、K に富む長石ほどコロニー形成及び溶解の進行がより著しいことが報告されている(Bennett, et al., 1996)。このような微生物溶解は鉱物表面に付着した微生物細胞から放出された有機酸や  $\text{CO}_3^{2-}$  炭酸イオンによる pH 低下に伴うプロトン促進溶解、細胞表面を形成する多糖等の有機高分子への溶存無機イオン吸着に伴う飽和度低下、微生物細胞から遊離した種々の有機高分子(多糖、タンパク質、その他の有機分子)の鉱物表面への吸着による有機配位子促進溶解及び溶存無機イオンとの錯体形成に伴う飽和度低下、微生物栄養となる特定イオン(K、P、Fe など)の細胞内への吸収による飽和度低下などが主な反応機構として考えられている(Barker, et al., 1998)。これらの研究は風化環境における鉱物の溶解促進因子の一つとして微生物が大きな影響を及ぼしていることを明らかにした点で大きな意義があるが、溶解速度に及ぼす影響の定量的な評価は行われていない。

## ③微生物起源有機分子による溶解

鉱物と有機分子との反応実験では、種々のケイ酸塩鉱物の溶解速度に及ぼす有機酸、多糖、シデロフォア等の影響について多くの報告がある(表 2.3.3.3-5)。有機酸は従属栄養微生物による有機基質をエネルギー源とした代謝産物として生成され、土壌や風化堆積物の間隙水及び地下水に数  $\mu$  ~ mM オーダーで存在する(Ullman and Welch, 2002b)。通常、グルコン酸( $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{CHOH})_4\text{COOH}$ )、酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )、シュウ酸( $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$ )、ギ酸( $\text{HCOOH}$ )、プロピオン酸( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ )、乳酸( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ )、ピルビン酸( $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$ )、コハク酸( $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ )、リンゴ酸( $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$ )、酒石酸( $[\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]_2$ )などが代表的な微生物起源有機酸として知られ、溶液中ではカルボキシル基( $>\text{COOH}$ )の脱プロトン化による陰イオンとして存在する。これらの有機酸による鉱物の溶解反応は鉱物表面への吸着による有機配位子促進溶解により進行するため、鉱物表面の反応サイトスペシエーションと同様に、配位子としての有機酸の構造、スペシエーション、電荷サイズが溶解速度に大きな影響を及ぼす。長石を用いた種々の有機酸(1.0mM)による pH4~6 領域での溶解実験では数倍~15 倍程度の溶解速度の増大が知られている(表 2.3.3.3-5)。このような溶解速度の増大は、長石表面に存在する正電荷 Al サイトへの有機酸陰イオンの表面錯体形成による有機配位子促進溶解及び溶存  $\text{Al}^{3+}$  との錯体形成による飽和度低下が主要な促進因子として考えられている(Welch and Ullman, 1993; Bannett and Casey, 1994)。溶液組成の化学分析においても Al イオンの非化学量論的な選択溶脱が確認されている(Stilling, et al., 1996)。同様に、有機酸(1.0mM シュウ酸)によるカオリナイトの溶解実験においても約 2 倍の溶解速度の増大が確認され、反応溶液の分析から Al-シュウ酸錯体形成による溶解促進が明らかにされている(Sutheimer, et al., 1999)。一方、有機酸による石英の溶解実験では数種類の有機酸(クエン酸、シュウ酸、ピルビン酸)において溶解速度の増大が認められることから、Si サイトに対する表面錯体形成の可能性も指摘されている(Bennett, et al., 1988)。

表 2.3.3.3-5 種々の有機分子との反応による鉱物の溶解速度の変化

Organics (conc.)	Mineral	pH	Temp. (°C)	Enhancing factor of dissolution rates	Reference
Oxalate, citrate, succinate, pyruvate, 2-ketoglutarate (1.0 mM)	Feldspars	2.7-10.0	20-22	<10	Welch and Ullman (1993)
Oxalate, citrate (10mM)	Orthoclase	6	80	3	Blake and Walter (1996)
Oxalate (1.0mM)	Feldspars	5-6	25	2-15	Stillings et al. (1996)
Oxalate (1.0mM)	Kaolinite	3	22	2	Sutheimer et al. (1999)
Pectin, xanthan (1.0g/L)	Bytownite	4-4.5	22	10	Welch et al. (1999)
Alginate (1.0g/L)	Bytownite	4	22	50-100	Welch et al. (1999)
Oxalate, citrate, tannic acid, fulvic acid, polyglacturonic acid (0.1-1.0mM)	Hornblende	4	25	<4.2	Zhang and Bloom (1999)
Oxalate (2-20mM)	Quartz	6	70	<2.5	Blake and Walter (1999)
Oxalate, citrate (2-20mM)	Feldspars	6	80	<4.1	Blake and Walter (1999)
Siderophores (240µM)	Hornblende	7.2-5.4	Room temp.	<7.3	Liermann et al. (2000)
Siderophore, desferrioxamine, oxalate (200µM)	Goethite	5	25	<10	Cheah et al. (2003)

微生物多糖(EPS: Extracellular polysaccharide)は細胞外の粘膜炎を形成する分子量数万～数10万の有機高分子で、その一部は細胞表面から容易に遊離して外部溶液中に拡散する性質をもつ。微生物多糖は数種類の糖（グルコース、マンノース、ガラクトース、ラムノース、フルクトースなど）から構成される基本ユニットが連鎖したヘテロ多糖で、構成糖の一部にカルボキシル基(>COOH)を含む。そのため、カルボキシル基の解離により生成した負電荷サイトが鉱物表面への吸着及び溶存イオンとの錯体形成の反応サイトとして機能し、鉱物の溶解促進因子として作用する。Welchらのアルギン酸、ペクチン、キサントラン（各々1.0 g L<sup>-1</sup>）を用いた斜長石の溶解実験では、アルギン酸との反応で50～100倍、ペクチン及びキサントランでは10倍程度の溶解速度の増大が確認されている(Welch, et al., 1999)。アルギン酸はマンヌロン酸とグルロン酸が混合直鎖配列した高分子で、各構成糖にカルボキシル基が存在するため反応サイト密度がきわめて高い。ペクチンはガラクトツロン酸が重合したホモ多糖であ

るため、アルギン酸同様、構成糖すべてにカルボキシル基が存在する。しかしながら、その多く（約 3/4）がメチル化されているために実質的な反応サイト数はアルギン酸と比較すると小さくなる。キサントンの反応サイトは 5 つの単糖から構成される基本ユニット中に存在する 2 つのカルボキシル基であるため、すべての単糖に反応サイトをもつアルギン酸に比べるとペクチン同様にその数が小さいことが分かる。このような多糖の種類による反応サイト数の違いは斜長石の溶解速度の差と調和的である。

シデロフォアは鉄欠乏環境下で選択的に Fe(III) を取込むために微生物細胞から外界に放出される分子量数 100~1,000 の有機分子で、Fe<sup>3+</sup> と特異的な金属錯体を形成する。シデロフォアの Fe(III) イオンに対する錯体安定度定数は  $K=10^{25} \sim 10^{52}$  で、シュウ酸やクエン産の Fe(III) 錯体安定度定数 ( $K=10^{7.6}$ ,  $10^{17.3}$ ) に比べて著しく大きな値をもつ (Raymond, et al., 1984)。そのため、鉄を含む鉱物に対して大きな溶解促進効果を有し、角閃石との反応で 7.3 倍、ゲータイトとの反応では 10 倍程度の溶解速度の増大が報告されている (Liermann, et al., 2000; Cheah, et al., 2003)。

その他に、アミノ酸やタンパク質も微生物細胞から放出される重要な鉱物溶解促進物質となることが予想される。これらの物質はいずれもカルボキシル基 (>COOH) 及びアミノ基 (>NH<sub>2</sub>) を官能基として有するため、これらが鉱物溶解の反応サイトとして機能するものと思われる。なお、アミノ酸の等電点はその種類により pH2.8 (アスパラギン酸)~10.8 (アルギニン) 付近まで大きく変動するため (Dawson, et al., 2002)、鉱物の溶解に及ぼす影響もアミノ酸種により大きく異なるものと思われる。カオリナイトとスメクタイトへの pH6~8.4 の溶液中でのタンパク質構成アミノ酸の吸着実験でも官能基解離による電荷状態に依存した吸着特性が認められている (Hedges and Hare, 1987)。タンパク質はアミノ酸を構成単位とする高分子であることから、アミノ酸と同様に鉱物溶解の促進因子としての性質を有するものと思われる。スメクタイトの溶解速度に対する定量的な評価は行われていないが、カオリナイトとアルブミン (1.0mg/ml) との反応では約 16 倍の溶解速度の増大が報告されている (河野・富田, 2004)。また、種々の粘土鉱物に対するきわめて強い吸着特性と (Ding and Henrichs, 2002)、Al イオンに対する錯体形成能も確認されている (Harris, 1996)。

## ④ 鉱物-微生物直接反応

鉱物と微生物との反応実験は鉱物の溶解に及ぼす微生物の影響の定量化や反応機能の解析を目的として進められている。このうち、溶解速度に及ぼす微生物の影響を定量化した研究例を表 2.3.3.1-6 に示す。B0665 菌株 (*Burkholderia solanacerun* 類似の  $\beta$ -プロトバクテリア)  $1 \times 10^8$  cells/ml を用いた長石との反応では 30 倍程度、同様にカオリナイトとの反応では 3.2 倍の溶解促進効果が報告されている (Vandevivere, et al., 1994)。これらの反応系には微生物栄養となるグルコースが添加されているため、代謝産物として数 mM オーダーのグルコン酸、乳酸、ギ酸が生成し、これらの有機酸による pH 低下と Al 錯体形成により溶解速度の増大が生じるものと思われる。このような微生物活性の高い条件下では一旦生成した有機酸は微生物栄養としてグルコース同様に次第に分解される。低温条件下では有機酸の分解速度が緩慢であるため、有機酸生成による鉱物の溶解速度は常温 (35°C) の反応に比べて低温 (5°C) の場合より増大する傾向を示す (Welch and Ullman, 1999)。一方、微生物栄養を添加しない系においても *Bacillus subtilis* (0.99 g / 250 ml) とギブサイトとの反応で 30 倍の溶解速度の増大が知られている (Lee and Fein, 2000)。この系ではバクテリアを含む溶液中の Al イオン濃度と溶存有機炭素濃度の増加から、バクテリア細胞から遊離した有機分子による Al 錯体形成がギブサイトの溶解促進因子として考えられているが、有機分子の特定は行われていない。同様に、*Bacillus subtilis* ( $1 \times 10^9$  cells/ml) とアモルファスシリカとの反応でも 10 倍程度の溶解速度の増大が報告されている (Kawano and Tomita, 2004)。この反応ではバクテリア細胞の分解過程での  $\text{NH}_4^+$  生成に伴う pH 上昇とイオン強度の増加が主な溶解促進因子として示唆されている。有機分子による影響もあるものと思われるが、その影響の評価は行われていない。いずれの場合にも、微生物による溶解促進機構には複数の因子が複雑に関与しているため、各因子の影響を定量的に評価する段階には至っていないが、微生物の存在がその活性の程度に関わらず鉱物の溶解に大きな影響を及ぼしていることが確認されている。つまり、富栄養条件下の高活性状態では微生物細胞から放出される代謝産物が溶解促進因子として機能し、貧栄養条件下の死活状態でも微生物細胞から遊離した有機分子が溶解促進因子として働くことを示している。

表 2.3.3.3-6 微生物との直接反応による鉱物の溶解速度の変化

Bacteria (cells)	Mineral	pH	Temp. °C	Bacterial products	Enhancing factor of dissolution rates	Reference
B0665 (1×10 <sup>8</sup> cells/ml)	Bytownite Kaolinite	5.0-3.8 5.0-3.8	25 25	Gluconate, lactate, formate	30 3.2	Vandevivere et al. (1994)
B0665 (1×10 <sup>8</sup> cells/ml)	Bytownite	4-5	5	Gluconic acid	20	Welch and Ullman (1999)
<i>Bacillus subtilis</i> (0.99g/250ml)	Gibbsite	5	25	Unidentified organic acids	30	Lee and Fein (2000)
<i>Bacillus subtilis</i> (1×10 <sup>9</sup> cells/ml)	Amorphous silica	6.6-7.15	25	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Unidentified organic molecule	10	Kawano and Tomita (2004)

## ⑤スメクタイトの微生物溶解

スメクタイトの微生物溶解については、好気性従属栄養細菌 *Pseudomonas fluorescens* によるスメクタイトの溶解速度に及ぼす影響の定量的評価が行われている(河野、2004)。この研究では 10<sup>5</sup>~10<sup>9</sup> cells/ml の *Pseudomonas fluorescens* を含むバッチ式反応系でのスメクタイトの溶解実験を行い、微生物量及び微生物栄養の有無による溶解速度の変化を測定している。反応期間 35 日のうち、反応開始後 10~20 日までの 10 日間の溶存 Si 濃度の変化から溶解速度を算出している。その結果、微生物栄養を添加しない貧栄養系において微生物量に対応する溶解速度の増大が確認され、微生物を含まない非微生物系での溶解速度(6.67 × 10<sup>-13</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)と比較して、微生物量 10<sup>5</sup> cells/ml の系では約 1.5 倍(1.02 × 10<sup>-12</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)、さらに 10<sup>8</sup> 及び 10<sup>9</sup> cells/ml の系では 14 倍(8.98 × 10<sup>-12</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)及び 23 倍(1.51 × 10<sup>-11</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)程度の溶解速度の増大が確認されている(表 2.3.3.3-7)。溶解速度算出期間の溶液の平均 pH は 6.7~7.1 であることから溶液 pH による溶解速度増大への影響はきわめて小さく、微生物細胞から放出された有機分子による有機配位子促進溶解が大きく寄与していることが示されている。さらに、溶解速度への微生物の影響を定量的に評価するため、次の速度式が導かれている。

$$R=10^{-13.4}(\text{cells/ml})^{0.3} \quad (2.3.3.3-1)$$

一方、微生物栄養としてグルコースを添加した富栄養系での溶解実験でも微生物量に対応した溶解速度の増大が確認されている。しかしながら、グルコース代謝に

よるグルコン酸などの有機酸生成のため、溶液 pH の急激な低下(pH5.6~3.7)が認められている。この結果を非微生物系酸性領域での溶解速度と比較することで、富栄養系でのスメクタイトの溶解は溶液 pH の低下に伴うプロトン促進溶解が支配的な反応機構であることを明らかにしている。

表 2.3.3.3-7 微生物(*Pseudomonas fluorescens*)との直接反応による  
スメクタイトの溶解速度の変化(河野、2004)

Bacteria (cells / ml)	pH	Dissolution rate (mol / m <sup>2</sup> / s)	Enhancing factor of dissolution rates
0	6.93	$6.67 \times 10^{-13}$	—
10 <sup>5</sup>	6.96	$1.02 \times 10^{-12}$	1.5
10 <sup>6</sup>	6.98	$2.10 \times 10^{-12}$	3.6
10 <sup>7</sup>	6.99	$5.13 \times 10^{-12}$	7.7
10 <sup>8</sup>	7.08	$8.98 \times 10^{-12}$	13.5
10 <sup>9</sup>	6.73	$1.51 \times 10^{-11}$	22.6

Temperature: 25°C. Solution contains 10mM KCl with no nutrient.

以上の研究は他のケイ酸塩鉱物の場合と同様に、スメクタイトの溶解速度は微生物との反応で著しく増大することを確認するとともに、微生物細胞から放出された有機分子が溶解速度の促進因子として作用していることを明らかにしている。なお、この研究においても促進因子となる有機分子の特定はなされていないが、微生物細胞表面から遊離したタンパク質及び多糖が主な促進因子として作用しているものと思われる(河野・菅、未公表データ)。微生物によるこれらの有機分子の生成量や種類はその生息環境の化学条件により大きく変動する。そのため、スメクタイトの溶解速度に及ぼす微生物の影響を定量的に評価するには微生物の存在量に加えて、溶液中に放出される有機分子の種類及び濃度をパラメータとした評価方法を確立する必要がある。そのためには、放出される有機分子種の正確な定量に加えて、各有機分子の影響を反応サイト数を用いて規格化することが重要であろう。

##### (5) 地層処分環境でのスメクタイトの微生物溶解の可能性

地層処分環境でのスメクタイトの微生物溶解の可能性を検討する場合、溶解速度に影響を及ぼす微生物量の把握と溶解促進因子となる有機分子の特定及びその放出量を見積ることが必要となる。これまでの微生物を用いたスメクタイト及び関連鉱物の

溶解実験では、微生物量  $10^5$  cells/ml 程度から溶解速度への影響が認められ、 $10^8$  cells/ml では 10 倍以上の速度増大が確認されている(河野、2004)。地下深部での微生物存在量は花崗岩地帯で最高  $10^7$  cells/ml、堆積岩地帯ではこれを越える量が存在することから(前述の表 2.3.3.3-1.p.203 参照)、これらの微生物を含む地下水が緩衝材中に侵入した場合、少なからずスメクタイトの微生物溶解が進行するものと予想される。ただし、溶解速度への影響の程度については現在までの研究からは予測することができない。地層処分環境でのスメクタイトの溶解に及ぼす微生物の影響を定量的に評価するための方法が確立していないためである。早急に評価方法の確立に向けた問題点の検証と必要な研究を推進すべきであろう。

このような微生物溶解の定量的評価方法を確立するには以下の課題を解決することが不可欠である。第一に、実験室レベルで地下環境に生息する微生物による溶解速度への影響と反応に関与する各因子の定量化を行う必要がある。河野(2004)の実験で用いられた菌株 *Pseudomonas fluorescens* による結果を他の微生物や異なる環境での反応に適用できるとは限らない。前述のとおり、スメクタイトの微生物溶解には種々の有機分子が複雑に関与するうえ、微生物種や生息環境の違いにより外界に放出される有機分子の種類や量が増えるためである。そのためまず、地下環境に生息する種々の微生物によるスメクタイトの溶解速度への影響を明らかにする必要がある。同時に、反応に関与する有機分子の種類と量を把握したうえで、溶解速度への影響を定量化することが大切である。また、微生物細胞表面へのイオン吸着や微生物細胞による二次鉱物生成反応もスメクタイトの溶解促進作用として考慮する必要がある。このような細胞表面の関与する反応は表層環境の土壌や堆積物中で広く進行していることが知られ、溶液中の飽和度を低下させることで鉱物の溶解を促進する(Kawano and Tomita, 2001; 2002)。

第二に、地層処分環境の微生物量を明らかにする必要がある。つまり、これまで報告されている地下深部の微生物量を地層処分環境にそのまま適用することはきわめて危険であり、建設工事に伴う種々の無機及び有機物の流入や急激な酸化環境への変動、閉鎖後の長期に渡る還元環境への大幅な移行に伴う微生物の増殖の可能性を検討する必要がある。建設工事に伴う変動では、窒素、リン、有機物等の流入量とこれらを栄養とした微生物増殖量の試算が行われ、その結果、埋戻し材中で  $10^9$  cells/g dry オーダー、埋戻し材中の間隙水量に換算すると  $10^{10}$  cells/ml オーダーの微生物増殖

の可能性が指摘されている(Stroes-Gascoyne, 1989)。一方、閉鎖後の還元環境への移行に伴う変動では具体的な増殖量の試算例はないが、微生物生息環境の酸化還元電位の変化に対応して、未利用の酸化還元ペアを用いたエネルギー獲得が可能となる(図 2.3.3.3-2)。炭素源として地下水中に多量に存在する二酸化炭素を利用すると、化学合成独立栄養細菌の増殖が十分に可能となるかもしれない。還元環境から湧出する地下水や温泉水の湧出口付近に広く認められるバイオマットなどの微生物の大量増殖はこのような新たな酸化還元ペアを用いたエネルギー獲得が可能となるためである(Barns and Nierzwicki-Bauer, 1997)。以上のような微生物の増殖の可能性を考慮すると、これまで報告されている地下深部微生物量はスメクタイトの溶解促進の指標とはなりえないことになる。早急に地層処分環境での微生物の増殖の可能性と増殖した場合の微生物量を検討する必要がある。

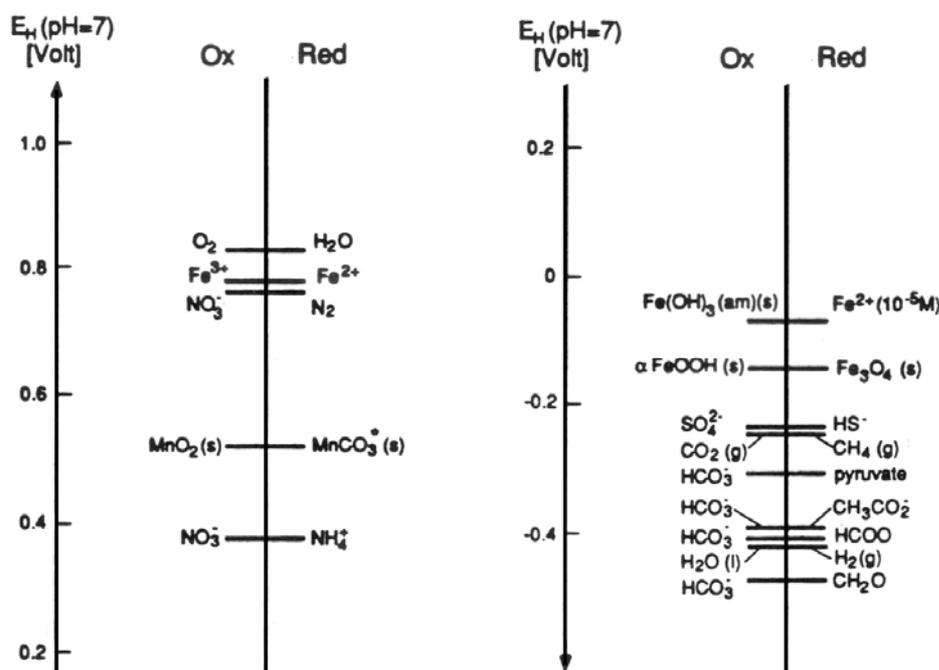


図 2.3.3.3-2 化学合成独立栄養細菌のエネルギー獲得に利用される主な酸化還元ペアとそれらの酸化還元電位 (Stumm and Morgan (1996) を改変)

#### 2. 3. 4 システムとして検討すべき事項

以下に述べる「短期的」と「長期的」の区別は、廃棄物地下埋設後緩衝材が地下水に

飽和するまでの不飽和期間とその後の飽和期間とにそれぞれ概ね対応する。その境界を再冠水時期と呼ぶ。再冠水の時期は周囲の地層の圧力水頭や透水係数に依存するが、およそ数 10 年から数 100 年程度と考えられている（柴田他、2004）。再冠水の時期を挟んで緩衝材の被る物理化学的条件には差がある。再冠水以前の期間における緩衝材の被る物理化学的条件の一つは温度が高いということである。緩衝材内部の被る温度は、オーバーパック内に格納する廃棄体の量、処分場での配置、及び地上施設での貯蔵期間などによって異なる。第 2 次取りまとめ（サイクル機構、1999a～d）では、その温度が 100℃を超えない条件に設定している。一方、スイス NAGRA では、必ずしも 100℃という上限にはこだわらず、最高温度 160℃に達する条件も考慮している（Nagra, 2002）。ガラス固化体の場合、100 年以内には緩衝材内部の温度は 80℃以下になるように設定している。そのほか、地層あるいは支保工と緩衝材の境界部では地下水あるいはセメント溶脱水の浸透が進行している、またオーバーパックと緩衝材との境界ではオーバーパックの腐食が開始する、といった特徴が挙げられる。

再冠水後の緩衝材の温度履歴は、初期条件、すなわちオーバーパック内に格納する廃棄体の量、処分場での配置及び地上施設での貯蔵期間などによって異なる。上記条件の時系列変化からは、緩衝材内部の温度は 100℃を超えない状態であると予想される。また緩衝材内部は地下水によって飽和した状態である。さらに、オーバーパック側では腐食に伴う鉄イオンの溶出が進行し、1,000 年を超える時期になるとオーバーパックが貫通し、ガラス固化体の溶出も起こる。セメント材料を用いた支保工側では、セメントから溶出した高アルカリ溶液の浸透が時系列的に起こっていると想定される。

以下では、上記の環境下での緩衝材の変質についての考え方を説明する。

## 2. 3. 4. 1 圧縮ベントナイト条件での短期的な変質影響の考え方—緩衝材仕様設計における「ベントナイトの変質」研究の位置づけと方向性—

### (1) ベントナイト系緩衝材の仕様設計の考え方

社団法人土木学会・原子力土木委員会・地下環境部会が 2004 年 6 月に取りまとめた報告書「高レベル放射性廃棄物地層処分技術の現状とさらなる信頼性向上にむけて—土木工学に係わる技術を中心として—」において、緩衝材の仕様設計で考慮すべき要件は、大別して「バリア性能に関わる 1 次的な要件項目」と 1 次的な要件項目となる機能や他のバリアの機能を損なわないための「その他の機能・特性に係わる 2 次的

な要件項目」とが考えられている。「バリア性能に係わる1次的な要件項目」とは、①止水性、②核種収着性、③コロイドろ過性、④長期健全性である。「その他の機能・特性に係わる2次的な要件項目」は、①自己シール性、②熱伝導性、③化学的緩衝性、④オーバーパック支持性、⑤応力緩衝性、⑥透気性、⑦製作・施工性である。

以上の要件項目すべてに応じて緩衝材の仕様を設計するのであるが、具体的に設計すべきパラメータは、緩衝材の厚さと材質（ベントナイトの種類、締固め密度、砂・ベントナイトの配合割合）である。

しかし現段階において、緩衝材の要件項目すべてについて定量的な値が示されていない。したがって、各現象の検討すべき期間を考慮し、各要件項目の重要性を加味して、**A: 緩衝材単独として設計できる要件**、**B: 人工バリアシステム全体における設計で考慮すべき要件**、**C: 性能評価等において確認すべき要件**、に分類し直し設計を行う方法が現在提案されている(土木学会・地下環境部会、2004)。この考えに基づき構築した緩衝材の設計手順の全体フローを図2.3.4.1-1に示す。

処分候補地選定段階に

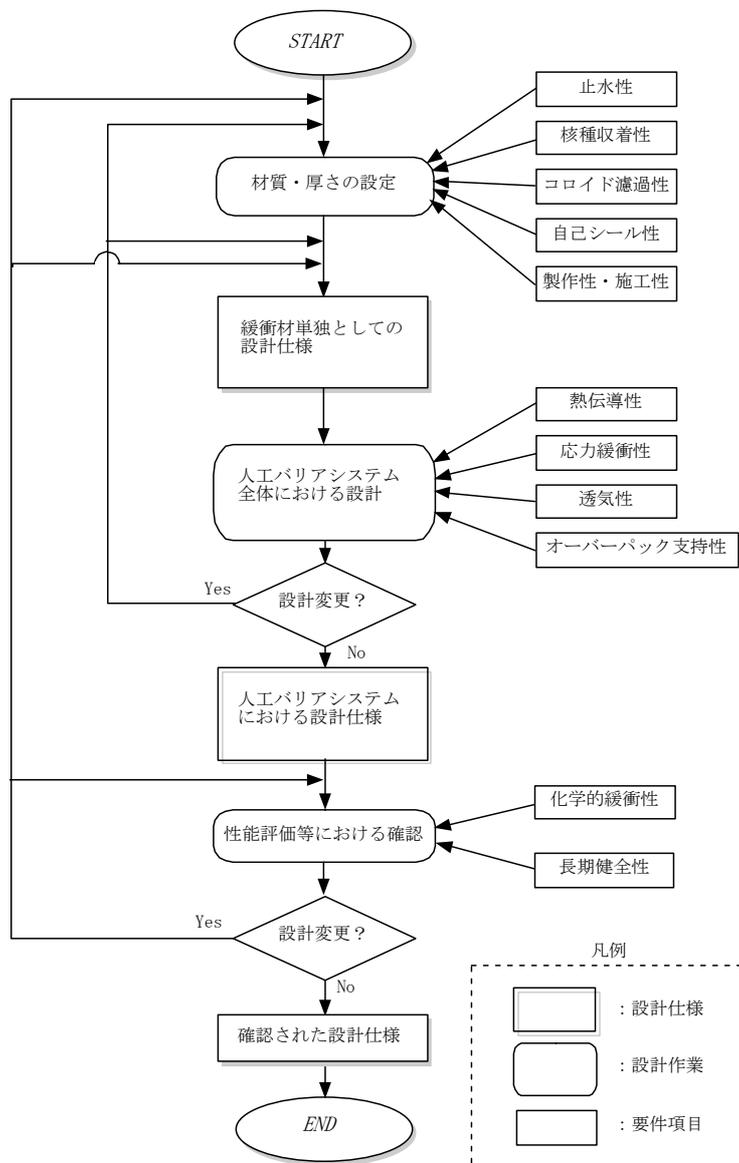


図 2.3.4.1-1 現在提案されている緩衝材の設計手順フロー

(土木学会, 2004)

においては材料の選定も行われておらず、処分場環境も明確でないと考えられるので、施設周辺の環境条件については文献などを参考に想定し検討を進めることとされている。材料条件については、国内外で研究・調査されているベントナイトの材料特性を想定し、これらを前提条件として、A：緩衝材単独として設計する要件に対する設計を主に行う。A：緩衝材単独として設計する要件とは、「バリア性能に係わる1次的な要件項目」の①止水性、②核種収着性、③コロイドろ過性、及び「その他の機能・特性に係わる2次的な要件項目」の①自己シール性、⑦製作・施工性とされている。

そして、B：人工バリアシステム全体における設計で考慮すべき要件やC：性能評価等において確認すべき要件に対して、前提とした環境条件及び材料条件の下での成立性を確認する。「ベントナイトの変質」は、「バリア性能に係わる1次的な要件項目」の④長期健全性に位置づけられるとされ、図 2.3.4.1-1 の設計手順フローでは、C：性能評価等において確認すべき要件に含まれている。

土木学会・地下環境部会(2004)では、図 2.3.4.1-1 に示す設計手順フローは、現段階でのデータ取得状況や技術レベルに応じて構築されたものであり、引き続き行われる処分予定地選定段階以降の設計では、要件の見直しや精度の高いデータ等の観点からの設計手順の見直しを図っていくとされている。

## (2) 仕様設計におけるベントナイト変質に関する状況

(1)で述べた通り、データ取得状況や技術レベルに応じて構築された現段階での設計手順フローでは、「ベントナイトの変質」は緩衝材の要件項目の長期健全性に位置づけられている。長期健全性は、「バリア性能に係わる1次的な要件項目」の一つであり、バリア性能に直接関与する重要な要件項目である。しかし、図 2.3.4.1-1 に示される設計手順フローでは、C：性能評価等において確認すべき要件に位置づけられ、最終的に確認する段階において検討すべき要件項目になっている。

緩衝材に限らず、工学的な仕様設計とは、“ある事象”に対して対応できるように、“構造材料の特定”を行い、その“形状や寸法”を、それ相当の論理的背景に基づき、具体的かつ定量的に決定することである。緩衝材の場合、先述の“ある事象”とは、(1)に述べたすべての要件項目であり、“構造材料の特定”は使用するベントナイトの選定や砂とベントナイトの配合割合であり、“形状や寸法”は、緩衝材の乾燥密度や寸法に相当する。

図 2.3.4.1-1 の設計手順フローにおいて、A：緩衝材単独として設計する要件に分類された「バリア性能に係わる 1 次的な要件項目」の①止水性、②核種収着性、③コロイドろ過性、と「その他の機能・特性に係わる 2 次的な要件項目」の①自己シール性、⑦製作・施工性については、現段階で、これらに対して対応できるように、ベントナイトの選定、砂とベントナイトの配合割合、緩衝材乾燥密度及び寸法を決定するに足りるデータベースの構築、理論的背景を持った設計方法の確立がほぼなされている。これに対して、「ベントナイトの変質」をはじめとする長期健全性については、上記のような設計項目を定量的かつ具体的に決定するまでのデータベースの構築や設計手法の確立がなされていないことから、現段階では、C：性能評価等において確認すべき要件に位置づけられているものと考えられる。

(3) ベントナイト変質に關与する工学的特性  
調査と仕様設計への貢献

本来、「ベントナイトの変質」は長期健全性に位置づけられ「バリア性能に係わる 1 次的な要件項目」の一つであることから、将来的には、図 2.3.4.1-1 の設計手順フローにおける A：緩衝材単独として設計する要件に位置づけられるべきであり、これを旨とした研究や工学的調査が行われるべきである。そこで大橋・小峯等は、温度履歴によるベントナイトの変質に着目して、工学的特性として自己シール性に大きく関与する膨潤特性について調査を実施している(大橋他、2004a;b)。また、小峯・緒方等も、その先駆的な研究成果を報告してきた (Komine, et al.,1998;小峯・緒方、1999a,b;小峯他、1997c)。

大橋・小峯等は、図 2.3.3.4-2 に示すような膨潤圧・膨潤変形特性を精度よく測定で

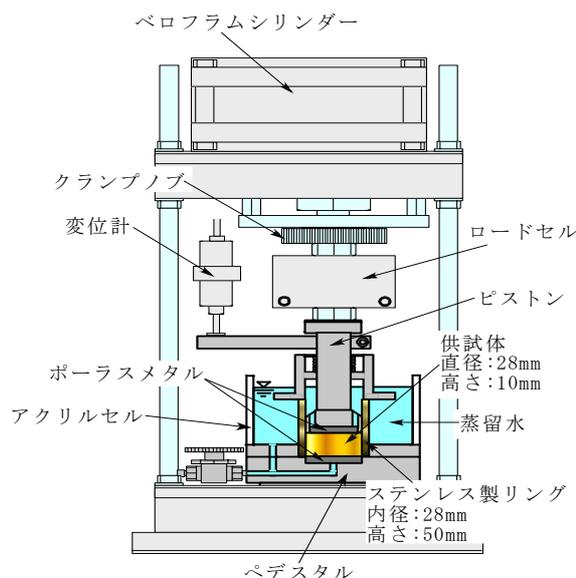


図 2.3.4.1-2 膨潤特性実験装置の概要

きる実験装置を活用して、様々な温度履歴条件の下での各種ベントナイトの膨潤特性データベースの構築を行っている（大橋他、2004a;b）。また、メチレンブルー吸着量試験や膨潤特性実験の際のベントナイト供試体周辺の水質分析により、温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性の変化メカニズムの解明も合わせて行っている。

現在までに4種類のベントナイト（クミネ工業・クニゲル V1、日商岩井ベントナイト株式会社・ボルクレイ、クミネ工業・クニボンド、日商岩井ベントナイト株式会社・MX-80）に対して温度 130℃、期間 120 日以下の温度履歴条件で膨潤圧・膨潤変形の実験的調査が行われ、以下の事項についておおよそ明らかにされている。なお根拠となる詳細な実験データについては、以下の文献を参照されたい（大橋他、2004a,b;Komine, et al.1998;小峯,緒方 1997a,b;小峯,他,1997c）。

- ①設定された温度履歴条件下では、いずれのベントナイトも膨潤圧特性に及ぼす温度履歴の影響は小さいものと思われる。
- ②膨潤変形特性においては、Na 型でモンモリロナイト含有率が高いベントナイトは温度履歴の影響は小さい。この知見は、ベントナイトの選定に貢献するものと思われる。
- ③緩衝材の乾燥密度を高くする、すなわち高圧でベントナイトを締め固めることによって温度履歴の影響を軽減することができる。この知見は、緩衝材の設計乾燥密度の設計に貢献できる。
- ④Na 型ベントナイトは Ca 型と比較すると、温度履歴の影響は小さい。
- ⑤今回実験に使用したベントナイトの中では、MX-80 の場合、温度履歴の影響が極めて小さかった。
- ⑥温度履歴により最大膨潤率が低下した要因は、モンモリロナイトの結晶層間と土粒子周辺の水溶液とのイオン濃度差が低下することによる浸透圧の低下に起因しているものと考えられる。

以上の実験により順次構築される、温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性データベースは、温度履歴を受けにくいベントナイトの特長を明確にし、適切なベントナイトの選定に活用できるものと期待される。またデータベースに基づき、想定される温度履歴条件により膨潤特性が低下する割合を定量的に算出することができ、それに応じた自己シール性の観点からの緩衝材の仕様設計が可能になるものと考えられる。

#### (4) 工学的仕様設計を念頭に置いたベントナイト変質研究の方向性

(3)に述べた内容は勿論、温度履歴にのみ着目したベントナイトの変質を考慮した仕様設計への貢献の例を示したものであり、その他、高アルカリ環境下でのベントナイトの溶解やセメント溶脱水によるカルシウム化などについても、単にメカニズムの解明に留まらず、現実的な環境条件、材料条件でのデータベースの構築を行うことにより、緩衝材の仕様設計に直接利用できる成果となり得ると考えられるので、このような研究展開が今後必要である。

先にも述べたが、土木学会環境部会で示された図 2.3.4.1-1 の設計手順フローは、各選定段階において得られる材料条件や処分施設周辺の環境条件について可能なかぎり考慮した設計を行うことになっている。したがって、「ベントナイトの変質」に関する研究成果も、緩衝材の仕様設計に直接利用できる成果として取りまとめられるならば、A: 緩衝材単独として設計する要件に位置づけられ、より高度化した設計手順フローの構築に貢献できる。

### 2. 3. 4. 2 圧縮ベントナイト条件での長期的な変質影響の考え方

上述した再冠水前の環境条件において起こりうるベントナイト緩衝材の変質は、不飽和状態で相対的に高温条件に曝されることによるスメクタイトの特性（膨潤性、イオン交換性など）変化といった点が懸念される。この点に関する実験的研究は小峯等によって現在精力的に進められている（Komine, et al.,1998）。また、仕様設計の観点からみた「緩衝材の変質」の位置付けは 2.3.4.1 項にまとめた通りである。

短期的な変質がその後の変質に与える影響の観点からみた場合、塩類析出の影響と Fe 架橋体形成の影響が重要である。再冠水前、不飽和状態での温度の上昇は、水分の蒸発による塩類の析出が起こることが想定されている（柴田他、2004）。塩類の析出後、それがスメクタイトと長期間接触していた場合、スメクタイトの特性や構造にどのような変化が生じるのか必ずしも自明ではない。一旦析出した塩類も再冠水後には再度溶解して本質的な意味を持たないかもしれない。しかしながら、塩類析出に伴うスメクタイト層間水の強制脱水も予想され、この作用によりスメクタイトの膨潤性の減少や  $K^+$  の固定によるイライト化の促進が起こる可能性は今のところ否定できない。オーバーパックの腐食に由来する Fe イオンがスメクタイト層間に侵入し架橋体を形成することも類似の現象とみなせる。これらの変質シナリオは個別のシナリオとしてこれまで検討され

てきたが、再冠水以前に被る変化がそれ以降の変質にどのように影響するのかという視点から検討することも必要であると思われる。

再冠水以後のいわゆる長期的な変質は、スメクタイトの溶解とそれによって生じる二次鉱物の沈殿生成である。すなわちスメクタイトの結晶構造の改変に伴う変質である。ここでの問題は、どのような変質が起こり、それらが時間とともにどのように進行し、結果として緩衝材の性能にどのような影響を及ぼすかということであり、それらを定量的に把握することである。一般にこの種の変質は天然でも長い時間かかって進行するものであり、それらを模擬した実験室における確証実験には限界がある。そのため天然現象との比較（ナチュラルアナログ研究）が重要となるが、処分場と天然環境では初期・境界条件が異なるため、必ずしも適当な天然の事例は見つからない。

現在想定されている変質シナリオとしては、スメクタイトの溶解、イライト化、パイデライト化、ゼオライト化、CSH 鉱物の生成、シリカセメンテーション、クロライト化などがある（サイクル機構、1999b）。これらの変質はベントナイトが地下水やセメントに由来する高 pH 溶液と反応した結果、スメクタイト結晶構造の改変やスメクタイトの溶解に伴って起こる二次鉱物生成反応である。したがって上記の変質の理解とスメクタイトの溶解の理解とは表裏一体をなすものであり、常に並行して検討されるべきものである。スメクタイトのアルカリ条件下での溶解反応については 2.3.3 節で詳細に記述されている。また天然の塩アルカリ湖での変質に関する研究例はすでに井上によってレビューされているのでそれぞれを参照されたい（井上、2004）。そのレビューでは紹介されなかった論文のうち、高塩濃度あるいは高 pH 環境条件でのスメクタイトの鉱物学的変質に関する実験室での研究例として以下のような文献が挙げられる（Bauer and Velde,1999;Vigil de la Villa, et al., 2001; Rassineux, et al.,2001; Mosser-Ruck.2001, Mosser-Ruck and Cathelineau 2004; Ramirez, et al,2002;2005.; Herbert, et al.,2004; Nakayama, et al 2004.）。例えば、Mosser-Ruck と Cathelineau (2004)は MX-80 を使用し、NaCl 及び MgCl<sub>2</sub> 中で、pH6.5 と 13、温度<150°C、580 日での変質実験を行っている。高塩濃度条件での結果によると、スメクタイトの積層構造の変化、粒度分布変化及び水分含有量の変化は認められるものの、顕著なイライト化は認められなかった。彼らは、分析電子顕微鏡（AEM）による粒子ごとの化学分析より、反応の進行に伴ってカオリナイトやパイロフィライトの生成が起こっている可能性を指摘している。K 以外の塩濃度が高い条件ではイライト化の起こる温度が上昇する（言い換えれば、低温で

はより長い時間が必要となる) ことは天然の事例でも報告されているが(Honty, et al.,2004)、カオリナイトやパイロフィライトの生成についてはこれまで実験室及び天然の両方で報告されたことはない。カオリナイトやパイロフィライトは膨潤性を有しない粘土鉱物である。仮にカオリナイトやパイロフィライトは生成しないにしても、Mosser-Ruck と Cathelineau (2004)が指摘した事実はスメクタイトの変質が初期の組成に比べて Al に富む方向へ進行することを示唆したものであり、バイデライト化変質シナリオとも共通する点がある。したがって、長期間変質させた実験生成物においてカオリナイトやパイロフィライトの生成、あるいは Al の濃集が起こるのかどうかは検討しておく必要がある。その際、従来の XRD による検討だけでは変質の実体は検出することはできず、Mosser-Ruck と Cathelineau 等の研究は鉱物粒子ごとの化学組成分析の必要性を示唆しているものといえる。

高 pH 条件でのスメクタイト変質の特徴は、それ自身の溶解を除くと、low-charge スメクタイトから high-charge スメクタイトへの変化 (あるいはバイデライト化) が主体であり、顕著なイライト化は認められていない(Mosser-Ruck,2004)。このことはフランスの処分場 (Meuse-Haute Marne) の粘土層を用いた研究でも確認されている (Ramirez, et al.,2005)。これまでに提案されているスメクタイトのイライト化反応の速度モデルに基づいたシミュレーション研究では、モデルに不確実性はあるものの、100℃以下の温度・海水程度の  $K^+$ 濃度条件では、顕著なイライト化 (50%以上のイライト化の進行) は緩衝材が健全に保持される必要のある期間 ( $10^4 \sim 10^5$  年のオーダー) 内では、発生する可能性は低いことが指摘されている (柴田他、2004)。スメクタイト層間に侵入した  $K^+$ が即座にイライト化に寄与するとした極端なモデルにおいても、拡散場が担保され  $K^+$ 濃度が低く抑えられるならばイライト化の可能性は極めて低いものと判断される (Hokmark, et al.,1997)。しかしながら、高 pH 条件下で、セメント溶解の初期に予想される高  $K^+$ 濃度環境下でのイライト化については、類似の天然環境が存在しないためナチュラルアナログ研究がないので、その影響の度合は実験で確認しておくことが望まれる。この反応がアルカリ溶液によるスメクタイトの単純な溶解とフィリップサイトの沈殿であると結論されるならば、われわれの理解の範囲内である。低アルカリ性セメントの使用を検討する場合でも、その K 含有量は OPC に比べて高いので(柴田他、2004)、 $K^+$ の溶出挙動については充分配慮されるべきである。

高塩濃度及び高 pH 環境条件でのスメクタイト変質としては、スメクタイトの溶解に

伴って生成する二次鉱物、とくにゼオライト・CSH 鉱物の出現は性能評価上重要である。これまでに多くの研究がなされているにもかかわらず、実験ごとに生成物の種類は異なり、生成物が特定されていないのが現状である(Vigil de la Villa, et al.,2001)。ゼオライト鉱物としては一般に、Na-rich の環境ではアナルサイト、Na 及び K-rich の環境ではフィリップサイト・クリノプチロライトであり、Ca-rich の環境では CSH 鉱物のみでゼオライトは報告されていない。一方で、塩・アルカリ湖を含む天然環境では数多くのゼオライトや長石の生成が知られている(井上、2004)。このような事実を反映して、物質移行によるベントナイト変質のシミュレーション研究ではそれぞれに好都合の鉱物種を採用し計算している(Savage, et al,2003;Gaucher, et al.,2004; Vieillard, et al.,2004)。しかし実際に何が生成するのか明確でない現状では、まずはどの条件で何が生成するのかを決定することが先決である。天然と比較する場合には卓越種が重要である。稀にしか産出しない鉱物種を検討する必要はないと思われる。塩・アルカリ湖環境やヨルダン・マカーリンからの報告を参考にすると(井上、2004)、検討すべきゼオライト鉱物としては、アナルサイト、フィリップサイト、エリオナイト、チャバサイト、クリノプチロライト(ヒューランダイト)、ローモンタイトであろう。その他のゼオライト鉱物は記載があってもその頻度は極めて少ない。上に挙げたゼオライト鉱物の中にはいわゆる準安定相も含まれている。そのような準安定相は時間とともに安定相へ変化するが、安定相のみを検討対象とすることは危険である。天然と処分場環境を比較すると初期条件や境界条件は明らかに異なっている。また、ゼオライト鉱物・CSH 鉱物が生成する場合、必ずしも熱力学的安定相が直接沈殿生成するのではなく、溶液からの沈殿反応の多くで見られるように、非晶質物質の沈殿、それに続く準安定相の形成、安定相への変化といったオストワルドの段階則に沿った鉱物の生成過程が進むと考えられる。緩衝材の長期変質挙動は時間の関数として捕らえる必要があるので、途中で生成する準安定相の効果を無視することは性能評価の上で極めて危険である。この研究には準安定相を含む多くの鉱物に対する信頼性の高い熱力学的データの取得も不可欠であることは言うまでもない。また、上述したシミュレーション研究では二次鉱物の沈殿速度をスメクタイトほど厳密に定義しておらず、多くの研究では瞬時沈殿(部分平衡近似)を採用している。二次鉱物の沈殿速度を求めることはスメクタイトの溶解速度を求めることよりもより一層の困難を伴うが、アナルサイト、CSH 鉱物などの主要鉱物の沈殿速度は定量的に把握しておく必要があるであろう。

オーバーパックとの相互作用を考慮すると、クロライト・バーチェリン等の生成も可能性がある。フランスのある研究グループはスメクタイトには顕著な変化は起こらないと報告しているが、別のグループは 100°C以下の条件で鉄粉とスメクタイトの反応によりバーチェリンが生成することを報告している（柴田他、2004）。関連する研究はサイクル機構で現在行われている。上述したシミュレーション研究（Savage, et al.,2003; Gaucher, et al.,2004; Vieillard, et al.,2004）では、ノントロナイト・黒雲母以外に、Fe イオンを含む鉱物はほとんど検討されていない。したがって、この種の鉱物が本当に生成するのか確認することは必要である。関連する内容として、Mg の挙動が挙げられる。スメクタイトの溶解に起因する水や海水起源の地下水中には有意の量の Mg が存在している。一般にアルカリ環境では、Mg イオンは  $Mg^{2+} + 2OH^{-} = Mg(OH)_2$  反応にともなってブルーサイトとして沈殿すると仮定されている。海洋底における海水と岩石との反応では、反応の進行につれて次第に海水から Mg が除去される（Shikazono,2003）。この反応は本質的には上記のブルーサイトの生成反応で記述される。しかしながら、実際の生成物を見ると、鉱物種としてのブルーサイトの生成は稀で、その代わり低温ではサポナイト（構造中にブルーサイトシートをもつ）、高温ではクロライトが生成している（Shikazono,2003）。つまり、Si や Al、その他の元素が共存する環境ではブルーサイトとして沈殿するのではなく、それを構造単位としてもつ他のケイ酸塩鉱物として沈殿することが天然で観察されている実体である。したがって、サポナイト、ノントロナイト、クロライト、バーチェリン等の生成する可能性があるのかないのかは実験的に確かめておく必要がある。その可能性があるならば、シミュレーションで生成するブルーサイトの評価を上述の観点から再検討しなければならない。その際には  $Fe^{2+}$  の固溶体の効果も考慮する必要がある。これらの変質は緩衝材の性能評価にとってすべてがマイナス面を与えるシナリオではなく、プラス面となるものも含まれている。定量的な理解まで到らなくても、プラス面の変質シナリオを正當に評価しておくことは重要だと思われる。

これまでセメントとの相互作用とオーバーパックとの相互作用の観点においてベントナイトが被る可能性が高い鉱物的な変質について述べてきた。上記の変質が実際に発生するのかという確証試験はこれまでも数多くなされてきて、想定される変質シナリオはある程度再現されている（柴田他、2004）。しかしながら、その実験の多くはいわゆる液/固比の大きな条件（10～200 程度）で行われたものであり、圧縮条件（例えば

乾燥密度  $1.6 \text{ Mgm}^{-3}$ ) での実験例は少ない。一般に圧縮条件下では水と固相の接触が制限され反応が遅くなる。そのため、現在行われている圧縮条件下での変質確認試験において、1~2年程度の反応期間では有意の変質は認められていないのが現状である。しかしながら、圧縮条件下での変質実験は継続する必要がある、避けては通れない実験であると考えられる。なぜなら、たとえば、現在検討されている圧縮条件のベントナイトの空隙率から液/固比を算出してみると約 0.25 となる (液/固比 = (水の密度 × 空隙率) ÷ [(ベントナイトの密度) × (100 - 空隙率)]、水の密度  $1.0 \text{ Mgm}^{-3}$ 、スメクタイトの密度  $2.65 \text{ Mgm}^{-3}$ 、ベントナイトの乾燥密度  $1.6 \text{ Mgm}^{-3}$ 、空隙率 40% とする)。拘束環境でスメクタイトが水に飽和し膨潤している場合には、層間に存在する水を固体の一部とみなすと、実際の液/固比はさらに小さくなる (Komine, 2004; Wersin, 2004)。これらの値はこれまでの実験で採用された液/固比と比べて桁違いに小さい。透水性などの特性は試料が飽和した状態で測定されているので、これまで取得されたデータがそのまま利用できるかもしれない。しかしながら、イオン交換性や溶解・二次鉱物の沈殿といった現象に対する圧縮状態の効果は未解明である。たとえば、スメクタイトが圧縮されると粒子間の電気二重層が互いに接近する。その結果、電気二重層中に存在する陰イオンは層間から外部水へ排除されることになる。これを陰イオン排斥効果という (Wersin, et al., 2004)。陰イオン排斥効果が卓越すると、単純な浸透圧平衡モデルから予想される水組成とは異なる組成の水が粘土の粒子間隙に存在することになる (Wersin, et al., 2004; Muurinen and Lehtikoinen, 1999)。陽イオン交換反応に対するこの効果は軽微なものであると考えられるが (Wersin, et al., 2004)、スメクタイトの溶解反応や二次鉱物の沈殿生成反応に対する影響は未知である。同様に、鉱物の溶解・沈殿反応は鉱物表面反応であるため、圧縮状態 (あるいは液/固比の小さい状態) における鉱物表面積と外部水との関係を把握することは重要である。この問題は圧縮ベントナイトの空隙構造と関係する。再冠水前の不飽和状態にある圧縮ベントナイト緩衝材中の空隙中をどのように水が浸透していくのか、透水係数等のパラメータは取得されているが、理論的な説明は不十分である。緩衝材中のスメクタイトが溶解した場合、その割合と沈殿した二次鉱物のモル体積から緩衝材の空隙率変化を予測しているが (Savage, et al., 2003)、変質を被った緩衝材の空隙構造に関する実際のデータは取得されておらず、確認の段階にっていない。

上に述べた事項は結局のところ性能評価上の影響は軽微であると結論されるかもし

れない。しかしながら、緩衝材の変質にかかわる反応を原理に立ち返って理解しようとするならば、この種のマイクロ現象を正しく理解しておかなければならない。そのためには圧縮条件での実験は不可欠であり、液/固比を変えた体系的な実験が必要である。その観点からすると、最近公表された Nakayama, et al. (2004)による圧縮状態を模擬したベントナイトの変質実験は興味深い。しかし、彼らが採用した実験系が再冠水後緩衝材の被る条件を正しく反映しているかどうかは充分吟味する必要がある。また、理想を言えば、取得するデータは既存のデータと比較検討できるような性質のものであることが望ましい。言い換えれば、どの種のデータが本質的に重要であるのか、何をモニターすればよいのかを見極めた実験計画を立てる必要がある。

### 2. 3. 5 緩衝材変質影響の現状及び今後の研究展開のまとめ

2.3 章では、処分場環境において緩衝材が被ると予想される変質のうち、特に緩衝材の性能評価上重要と考えられる(1)オーバーパックとの相互作用、(2)セメント材料との相互作用、及び(3)圧縮条件での短期的・長期的変質影響に焦点を当てて、最近の研究の動向と今後の研究展開について述べてきた。具体的な処分地や緩衝材の材料は未定、また地下水組成なども不確定の状況ではあるが、廃棄物埋設後、処分環境が被る物理化学的な変化を時系列的に追跡することによって、人工バリアのひとつである緩衝材が被る変質シナリオを予想し、その影響度を評価することができる。

緩衝材が地下水によって再冠水する以前の時期（埋設後数 100 年間程度）は、緩衝材が相対的に高温条件に曝され、ベントナイトは水に不飽和の状態にある。その結果、加熱あるいは乾燥・湿潤を繰り返すこと（これを温度履歴と呼ぶ）によってスメクタイトの膨潤性やイオン交換性に変化を生じる恐れがある。この挙動に関しては、小峯等による体系的な研究が行われており、現時点では温度履歴の影響は小さいと考えられている。さらに研究を継続することによって、この変質シナリオに関しては工学的な仕様設計に定量的なデータを提供できるであろう。再冠水以前の時期には蒸発に伴う塩類の析出、あるいはオーバーパックの腐食に由来する Fe イオンによる Fe 架橋スメクタイトの形成も懸念される。スメクタイトの特性に対するこれらの影響の把握は必ずしも充分でなく、今後検討されるべき項目のひとつである。短期的な変質がそれ以降の変質にどのように影響するのかという視点からの発想も必要であると思われる。

オーバーパックとの相互作用では、イオン交換に伴う Fe 型スメクタイトの形成、Fe

架橋体の形成、構造変化によるノントロナイト、クロライト、バーチェリン等の生成などが起こりうることが指摘されている。イオン交換に伴う変化についてはナチュラルアナログ研究や実験室での確証実験によってある程度理解が進んでいる。一方、後者の構造変化についての理解は現状では不十分である。実験ではバーチェリン等の生成の報告はなされているが、データの再現性に乏しい。これらの鉱物の生成は緩衝材の機能低下の一因となるので、どのような条件で、どの範囲に、どの程度の量生成するのかということをも正しく把握しておく必要がある。そのためにはベントナイト中の Fe イオンの拡散挙動に関するデータが不可欠である。これらのデータは現状でもある程度報告されているが、実験条件が研究例ごとに異なっているため、確定的なデータを得るに到っていない。実験条件の標準化を図り、実験データの再現性の向上を図ることが必要であると小崎は指摘している。

セメント影響の観点から、佐藤はスメクタイトの溶解速度を温度 80°C 以下の広い pH 範囲で実験的に決定している。提案されている速度式は溶解反応機構に基づく厳密なものであり適用範囲も広い。溶解の進行に伴う飽和度の変化も定式化されているので、提案された溶解速度式を用いた現実的なシミュレーションも可能となっている。しかしながら、速度式は鉱物表面積によって規格化された値であるため、反応に関与する実効表面積の見積もり方に問題が残っている。この問題を克服するために、AFM による溶解のその場観察から溶解速度を定量する試みが桑原によってなされた。スメクタイト単位層の底面積で規格化することによって、従来報告された速度データ（バッチ法、フロースルー法によらない）を含む全速度データを統一的に解釈することが可能となった。ここで与えられた溶解速度は原理的にはスメクタイト溶解の最大値を与えるものであり、この速度式を用いたセメント影響によるベントナイト溶解の評価は最も保守的なものを提供していると言える。一方で、圧縮状態にあるベントナイト中での反応表面積は上述の実験で与えたものとは明らかに異なっている。現実の処分環境、すなわち圧縮状態におけるベントナイトの空隙構造や組織を正しく反映した速度式の導出が望まれる。また、ベントナイトの材料選定の観点からは、組成の異なるスメクタイトに対する変動幅も見積もっておく必要がある。

スメクタイトの溶解に対する微生物影響については、酸性～中性の pH 領域における微生物による間接溶解の影響の度合いが河野によって明らかにされた。しかしアルカリ環境での影響度は不明である。処分場施設の建設にあたって、人為的な微生物の流入のほ

かに微生物の栄養源となるさまざまな物質が地表から持ち込まれるであろう。これらは微生物の増殖を促進することは間違いない。微生物による溶解影響は、それが有意に作用する場合、全溶解速度に対して上述のプロトン促進反応や水酸基促進反応を線形的に加えることが可能であろう(Drever,1997)。したがって、地層処分環境で活性な微生物の種とその量を把握することが先決であると思われる。そして、アルカリ環境でも微生物の影響が有意に作用するか否かを確認する必要があり、それらのデータに基づいて総合的に判断されなければならない。

現在想定されている長期的変質シナリオのうちイライト化との関連では、セメント溶解の初期段階に放出される多量の  $K^+$  の効果については再評価する必要がある。一方で、本文中で引用した温度の時系列変化が想定される限り、期待される期間の範囲内においては深刻なスメクタイトのイライト化は起こる可能性が低いと判断される。長期的な変質シナリオでは、スメクタイトの溶解に伴う二次鉱物の生成が問題となるが、そのうちゼオライトや CSH 鉱物の生成は緩衝材の性能評価上最も重要である。再現性の高い実験に基づいて何が起こるのかを明確にする必要がある。特に、圧縮状態のベントナイトを使った確証実験は不十分であるので早急に実施するべきである。液/固比は極めて小さい環境では、従来の液/固比の大きな実験系で得られたスメクタイトの溶解や二次鉱物の結晶化とは異なる速度・機構が起こることも予想される。実験と理論の両面から圧縮状態の正確な理解を深める必要がある。ナチュラルアナログ研究も同時に進められるべきではあるが、天然と処分場環境では初期条件や境界条件がまったく異なっていることがふつうであるので、安易な引用は避けるべきである。

全体を通覧すると、緩衝材の長期的変質に関する現在の認識は妥当であり、現在実施されている研究は概ね正しい方向を向いていると思われる。第2次取りまとめ以降新たに生じた変質シナリオも生じてはいるが、予想の範囲内であり、これまでの考え方を大幅に変更する必要はないと思われる。現在実施している研究をさらに慎重に継続することによって安全評価につながる定量的なデータを取得することが可能となるであろう。その結果、放射性廃棄物の地層処分技術の信頼性も向上するものと考えられる。

## 2. 4 参考文献

- Anantatmula, R. P. : “Effect of grande ronde basalt groundwater composition and temperature on the corrosion of low-carbon steel in the presence of basalt-bentonite packing”, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, pp. 273-278(1985)
- Aoyagi, K. and Kazama, T. : “Transformational Changes of Clay Minerals, Zeolite and Silica Minerals During Diagenesis”, Sedimentology, Vol.27, pp.179-188 (1980)
- Atkinson, A. : “The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal”, United Kingdom Atomic Energy Research Establishment Report, AERER11777(1985)
- Atkinson, A. and Guppy, R.M. : “Evolution of pH in radwaste repository”, UKAEA Technical Report R 12961, AEA, Harwell(1988)
- Baas Becking, L.G.M., et al.: “Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials”, Journal of Geology, Vol.68, pp.243-284 (1960)
- Banfield, J.F. and Nealson, K.H. :Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., p.448(1997)
- Banfield, J.F., et al. : “Biological impact on mineral dissolution: Application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere”, Proceedings of the National Academy of Sciences, USA, Vol.96, pp.3404-3411 (1999)
- Bannett, P.C. and Casey, W.H. :“Chemistry and mechanisms of low temperature dissolution of silicates by organic acids”.In: E.D. Pittman and M.D. Lewan, eds.,Organic Acids in Geochemical Processes. Springer Verlag, Berlin, pp.162-200(1994)
- Barker, W.W., et al.: “Biogeochemical weathering of silicate minerals”, In J.F. Banfield and K.H. Nealson, eds”, Reviews in Mineralogy, Vol. 35,

- Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals:  
Mineralogical Society of America, Washington DC, pp.391-428(1997)
- Barker, W.W., et al.: “Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering”, *American Mineralogist*, Vol.83, pp.1551-1563 (1998)
- Barns, S.M. and Nierzwicki-Bauer, S.A.: “Microbial diversity in ocean, surface and subsurface environments”, In J.F. Banfield and K.H. Nealson, eds., *Reviews in Mineralogy, Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*, Mineralogical Society of America, Washington DC , Vol. 35, pp.35-79 (1997)
- Bauer, A. and Berger, G.: “Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C”, *Applied Geochemistry*, Vol.13, pp.905-916 (1998)
- Bauer, A. and Velde, B. : “Smectite transformation in high molar KOH solution”, *Clay Minerals*, Vol.34, pp.259-273(1999)
- Barret, S.D. : “Software for scanning microscopy”, *Proceedings Royal Microscopical Society*, Vol.37, pp.167-174 (2002)
- Bennett, P.C., et al. : “The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25°C”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.52, pp.1521-1530(1988)
- Bennett, P.C., et al. : “Microbial colonization and wethering of silicates in a petroleum-contaminated groundwater”, *Chemical Geology*, Vol.132, pp.45-53(1996)
- Berger, G., et al.: “Dissolution rate of quartz in Pb and Na electolyte solutions : Effect of interaction pattern and reaction affinity”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.58, pp.541-552(1994)
- Bickmore, B.R., et al.: “Measuring discrete feature dimensions in AFM images with Image SXM”, *Geological Materials Research*, Vol.1, pp.1-19(1999)
- Bickmore, B.R., et al.: “In situ atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicate edge surface

- structures and dissolution mechanisms”, *American Mineralogist*, Vol.86, pp.411-423 (2001)
- Bickmore, B.R., et al. : “Ab initio determination of edge surface structures for dioctahedral 2:1 phyllosilicates: Implications for acid-base reactivity”, *Clays Clay Miner*, Vol.51, 359-371(2003)
- Bird, D.F., et al.: “Subsurface viruses and bacteria in Holocene/Late Pleistocene sediments of Saanich Inlet”, BC:ODP Holes 1033B and 1034B, Leg 169S. *Marine Geology*, Vol.174, pp.227-239(2001)
- Blake, R.E. and Walter, L.M. : “Effects of organic acids on the dissolution of orthoclase at 80°C and pH6”, *Chemical Geology*, Vol.132, pp.91-102(1996)
- Blake, R.E. and Walter, L.M.: “Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70-80°C and near-neutral pH: Effects of organic acids and NaCl”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.63, pp.2043-2059(1999)
- Blum, A. and Lasaga, A.: “Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals”, *Nature*, Vol.331, pp.431-433(1988)
- Bosbach, D., et al.: “Crystal growth and dissolution kinetics of gypsum and fluorite: An in situ Scannig Force microscope study”, *European Journal of Mineralogy*, Vol.7, pp.267-278 (1994)
- Bosbach, D., et al.: “The dissolution of hectorite: In-situ, real-time observations using atomic force microscopy”, *American Mineralogist*, Vol.85, p.1209-1216(2000)
- Bradbury, M. and Baeyens, B.: “Far-Field Sorption Data Base for Performance Assessment of a L/ILW Repository in a Disturbed/ Altered Palfris Marl Host Rock”, *PSI Bericht Nr. 97-16*(1997)
- Brady, P. V. and Walther, J. V. : “Surface chemistry and silicate dissolution at elevated temperture”, *Amer. J. Sci*, Vol.292, pp.639-658(1992)
- Burst, J. F. Jr. : *Diagenesis of Gulf Coast Clayey Sediments and Its Possible Relation to Petroleum Mirtion*, A.A.P.G. Bull 53, pp.79-93 (1969)
- Cama, J., et al.: “Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, pp.2701-2717(2000)

- Cama, J., et al.: "The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidic conditions", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.66, pp.2701-2717(2002)
- Carroll-Web, S.A. and Walther J.V.: "A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.52, pp.2609-2623 (1988)
- Carroll, S.A. and Walther, J.V.: "Kaolinite dissolution at 25°C, 60°C, 80°C", *Am. J. Sci*, Vol.290, pp.797-810(1990)
- Cheah, S., et al.: "Steady-state dissolution kinetics of goethite in the presence of desferrioxamine B and oxalate ligands: implications for the microbial acquisition of iron", *Chemical Geology*, Vol.198, pp.63-75 (2003)
- 千々松正和、他: "緩衝材の製作・施工技術に関する検討"、JNC TN 8400 99-035(1999)
- Couture, R. A.: "Rapid increase in permeability and porosity of bentonite-sand mixtures due to alteration by water vapor", *Material Research Society Symposium Proceedings*, Vol.44, pp.515-552 (1985)
- Cragg, B.A., et al. : "Bacterial biomass and activity in the deep sediment layers of the Japan sea, hole 798B", *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, Vol.127/128, pp.761-776 (1992)
- Crank, J.: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed, Clarendon Press, Oxford(1975)
- D'Hondt, S., et al.: "Distributions of microbial activities in deep subseafloor sediments", *Science*, Vol.306, pp.2216-2221 (2004)
- Dawson, R.M.C., et al.: *Data for Biochemical Research*. Clarendon Press, Oxford, p.580 (2002)
- 電力中央研究所、電気事業連合会: 高レベル放射性廃棄物地層処分の事業化技術 (1999)
- Devidal, J.L., et al.: "An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150°C, 40 bars, and pH = 2, 6.8, and 7.8", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.61, pp.5165-5186(1997)

- Ding, X. and Henrichs, S.M. : “Adsorption and desorption of proteins and polyamino acids by clay minerals and marine sediments”, *Marine Chemistry*, Vol.77, pp.225-237(2002)
- Dove, P. M. and Elston, S. F. : “Dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions: Analysis of existing data and a rate model for 25°C”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.56, pp.4147-4156(1992)
- Drever, J. I. : *The Geochemistry of Natural Waters*, Prentice Hall, p.436 (1997)
- Ellis, J. H., et al.: “Diffusion of Iron in montmorillonite as determined by X-ray emission”, *Soil Science Society of America Proceedings*, Vol. 34(5), pp. 591-595(1970)
- 藤島敦、他 : “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 (2000)
- Furnes, H. and Staudigel, H. : “Biological mediation in ocean crust alteration: how deep in the biosphere?”, *Earth and Planetary Science Letters*, Vol.166, pp.97-103(1999)
- Furrer, G. and Stumm, W. : “The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BeO”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.50, pp.1847-1860(1986)
- Gautier, J. M., et al.: “Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150°C and pH 9”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.58, pp.4549-4560(1994)
- Ganor, J., et al.: “The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.59, pp.1037-1052(1995)
- Ganor, J. and Lasaga, A.C. : “Simple mechanistic models for inhibition of a dissolution reaction”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.62, pp.1295-1306(1998)
- Gaucher, E. C., et al.: “Modeling diffusion of an alkaline plume in a clay barrier”, *Applied Geochemistry*, Vol.19, pp.1505-1515 (2004)
- 原子力安全研究協会: “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”、JNC TJ8400 2003-005 (2003)

- 原子力安全研究協会: “人工バリアの長期安定性, 長期耐食性評価に関する調査研究及び技術レビュー”、JNC TJ8400 2003-082 (2004)
- Gorgeon, L.: “Contribution a la Modelisation Physico-Chimique de la Retention de Radioelements a vie Longue par des Materiaux Argileux”, THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6(1994)
- Guillaume, D., et al.: “Smectite-Iron Interactions at 80°C and 300°C”, Abstracts for International meeting on Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, pp.147-148(2002)
- Guillaume, D., et al.: “Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300°C in the presence of Fe oxides”, Clay Minerals, Vol. 39, pp.17-34 (2004)
- Guy, C. and Schott, J. : “Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide”, Chemical Geology, Vol.78, pp.181-204 (1989)
- Harris, W.R.: “Binding and transport of aluminum by serum proteins”, Coordination Chemistry Reviews, Vol.149, pp.347-365(1996)
- Haveman, S.A., et al. : “Microbial analysis of groundwaters from seven boreholes at AECL's underground research laboratory”, Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River, Ont. Tech. Rec. TR-677 and COG-95-017(1995)
- Haveman, S.A., et al.: “Distribution and metabolic diversity of microorganisms in deep igneous rock aquifers of Finland”, Geomicrobiology Journal, Vol.16, pp.277-294 (1999)
- Haveman, S.A. and Pedersen, K. : “Microbially mediated redox processes in natural analogues for radioactive waste”, Journal of Contaminant hydrology, Vol.55, pp.161-174 (2002)
- Hedges, J.I. and Hare, P.E.: “Amino acid adsorption by clay minerals in distilled water”, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.51, pp.255-259(1987)
- Helgeson, H. C. : “Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures”, American Journal of Science, Vol.267, pp.729-804 (1969)

- Herbelin, A.L. and Westall, J.C.: A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, Oregon 97331, Report 99-01 (1999)
- Herbert, H. J., et al.: "Long-term behaviour of the Wyoming bentonite MX-80 in high saline solutions", *Applied Clay Science*, Vol.26, pp.275-291(2004)
- Hiebert, F.K. and Bennett, P.C. : "Microbial control of silicate weathering in organic-rich ground water", *Science*, Vol.258, pp.278-281(1992)
- 東邦夫: "ベントナイトの変質による人工バリア特性の変化に関する実験的研究 (II)", JNC TJ1604 92-001"(1992)
- Hillner, P. E, et al.: "Atomic-scale imaging of calcite growth and dissolution in real-time", *Geology*, Vol.20, p.359-362 (1992)
- Hokmark, H., et al.: "A technique for modeling transport/conversion processes applied to smectite-to-illite conversion in HLW buffers", *Engineering Geology*, Vol.47, pp.367-378(1997)
- Honty, M., et al.: "Smectite-to-illite alteration in salt-bearing bentonites (the East Slovak Basin)", *Clays and Clay Minerals*, Vol.52, pp.533-551 (2004)
- Huang, W., et al.: "An Experimentally Derived Kinetic Model for Smectite-to-illite Conversion and its use as a Geothermometer", *Clay and Clay Minerals*, Vol.41, No.2(1993)
- Huang, F. C., et al.: "Effects of cation exchange on the pore and surface structure and adsorption characteristics of montmorillonite", *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 239(1-3), pp. 41-47(2004)
- Huertas, F. J., et al.: "Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure. Part II: Kinetic study", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.63, pp.3261-3276(1999)
- Huertas, F. J., et al.: "Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions", *Applied Geochemistry*, Vol.16, pp.397-404(2001)
- 市毛悟、他: "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」要旨集、p.611 (1998)
- 市毛悟、他: "ベントナイトの長期安定性の検討ーセメント経済量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 (2002)
- 出光一哉：“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 (1994)
- Idemitsu, K., et al.: “Diffusion of corrosion products of iron in compacted bentonite”,  
Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI, pp. 467-474 (1993)
- Idemitsu, K., et al.: “Diffusion of uranium in compacted bentonites in the reducing  
condition with corrosion products of iron”, Scientific Basis for Nuclear  
Waste Management XXI, pp. 683-690 (1996)
- Idemitsu, K., et al.: “Diffusion of Cs and Sr in compacted bentonites under reducing  
conditions and in the presence of corrosion products of iron”, Scientific  
Basis for Nuclear Waste Management XXIII, pp. 351-358 (1998)
- Idemitsu, K., et al.: “Diffusion of plutonium in compacted bentonite in the reducing  
condition with corrosion products of iron”, Scientific Basis for Nuclear  
Waste Management XXV, pp. 261-266 (2000)
- Iler, K.: “The chemistry of silica, solubility, polymerization”, Colloid and Surface  
Properties and Biochemistry(1979)
- Inoue, A., et al.: “Illite-smectite mixed-layer minerals in felsic volcanoclastic rocks  
from drill cores, Kakkonda, Japan”, Clays and Clay Minerals, Vol.52,  
pp.66-84 (2004)
- 井上厚行: “高塩濃度、高アルカリ環境における粘土鉱物の生成と変化—放射性廃棄物地  
層処分環境におけるベントナイト緩衝材の変質に関連して—”, 粘土科学、  
Vol.43、pp.145-161(2004)
- 石川博久、他：“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、Vol.34、pp.149-156(1994)
- Kamei, G., et al.: “Natural Analogue Study on the Long-term Durability of  
Bentonite. - Time- temperature condition and water chemistry on  
illitization at the Murakami deposit, Japan-”, Material Research Society  
Symposium Proceeding, Vol.257, pp.505-512 (1992)
- Kamei, G., et al.: “Fe(II)-Na ion exchange at interlayers of smectite:  
adsorption-desorption experiments and a natural analogue”, Engineering

- Geology, Vol. 54, pp.15-20(1999)
- Karnland, O., et al.: "Long Term Test of Buffer Material, Final Report on the pilot parcels", SKB Technical Report TR-00-22(2000)
- Kashefi, K. and Lovley, D.R.: "Extending the upper temperature limit for life", Nature, Vol.301, p.934(2003)
- 河野元治 : "スメクタイトの溶解に及ぼす腐植物質及び微生物の影響", 財団法人原子力安全研究協会、人工バリアの長期安定性、長期腐食性評価に関する調査研究及び技術レビュー、 JNC TJ8400 2003-082、 p.44-64(2004)
- 河野元治、富田克利: "アルブミンによるカオリナイトの溶解促進", 第48回粘土科学討論会講演要旨集、 p 82-83 (2004)
- Kawano, M. and Tomita, K. : "Microbial biomineralization in weathered volcanic ash deposit and formation of biogenic minerals by experimental incubation", American Mineralogist, Vol.86, pp.400-410 (2001)
- Kawano, M. and Tomita, K. : "Microbiotic formation of silicate minerals in the weathering environment of a pyroclastic deposit", Clays and Clay Minerals, Vol.50, pp.98-110(2002)
- Kawano, M. and Tomita, K. : "Rates of bacterially promoted dissolution of amorphous silica under no-nutrient conditions", In Wanty, R. & Seal, R. eds., Proceedings of the 11th International Symposium on Water-Rock Interaction, Balkma Publishers, Netherlands, pp.1305-1308(2004)
- Keeling, P.S.: "The examination of clays by IL/MA", Transactions and Journal of the British Ceramic Society, Vol.60, pp.217-244 (1961) Keith-Roach, M.J. and Livens, F.D.: Interaction of Microorganisms with Radionuclides. Elsevier Science, UK, p.408(2002)
- Kloprogge, J. T.: "Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review", Journal of Porous Materials, Vol. 5(1), pp.5-41(1998)
- Knauss, K. G., et al.: "Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70°C", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.53, pp.1493-1502 (1989)
- 小峯秀雄: "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", 財団法人原子力安全研究協会、人工バリアの長期安定性、長期耐食性評価に

- 関する調査研究及び技術レビュー、JNC TJ8400 2003-082、pp.65-73(2004)
- 小峯秀雄、他：“高レベル放射性廃棄物地層処分のための緩衝材力学特性(その1)—締固めたベントナイトの吸水膨潤メカニズムの実験的検討—”、電力中央研究所研究報告、U92039”(1992)
- 小峯秀雄、緒方信英：“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 平成9年発表講演集、pp.107-108(1997a)
- 小峯秀雄、緒方信英：“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 (1997b)
- 小峯秀雄、他：“ベントナイトの膨潤変形に及ぼす温度履歴の影響”、「高温環境と土—粘土の微視構造から廃棄物の地中処理問題まで—」シンポジウム発表論文集、pp.141-146(1997c)
- Komine, H., et al.: “Thermal influence on compacted bentonite for nuclear waste disposal”, Proceedings of the 3rd international congress on Environmental Geotechnics, Vol. 1, pp.39-44(1998)
- Komine, H.: “Simplified evaluation for swelling characteristics of bentonites”, Engineering Geology, Vol.71, pp.265-279(2004)
- Kotelnikova, S. and Pedersen, K.: “Evidence for methanogenic Archaea and homoacetogenic Bacteria in deep granitic rock aquifers”, FEMS Microbiology Reviews, Vol.20, pp.339-349 (1997)
- Kostka, J.E., et al.: “The impact of structural Fe(III) reduction by bacteria on the surface chemistry of smectite clay minerals”, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.63, pp.3705-3713 (1999)
- Kozai, N., et al.: “Characterization of Fe-montmorillonite: A simulant of buffer materials accommodating overpack corrosion product”, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 38(12), pp.1141-1143(2001)
- 小崎完、他：“ベントナイト中の黄鉄鉱の酸化とそのオーバーパック材の腐食に与える影響”、放射性廃棄物研究、Vol.3、pp. 33-40 (1996)
- Köhler, S., et al.: “An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C”, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.67, pp.3583-3594(2003)

- 久保博、他：“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、  
pp.144-145 (1997)
- 久保博、他：“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、Vol.46(10)、pp.31-34(1998)
- 黒木泰貴、他：“ベントナイトー消石灰反応の促進実験（その3）－Ca(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>-  
NaOH-KOH溶液の濃度と温度の影響について－”、粘土科学討論会、  
pp.184-185(1998)
- 黒澤進、他：“高アルカリ性条件でのベントナイトへの変質とコロイドろ過効果に及ぼす影響”、日本原子力学会和文論文誌、Vol.1、No.2、pp.244-248(2002)
- Kurosawa,S., et al.: “ Experimental study of colloid filtration by compacted bentonite”, Mat.Res.Soc.Proc.,Vol.465, Materials Research Society, pp.963-970 (1997)
- 桑原義博：“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”、財団法人原子力安全研究協会、人工バリアの長期安定性、長期耐食性評価に関する調査研究及び技術レビュー、JNC TJ8400 2003-082、pp.25-43(2004)
- 桑原義博：“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”、原子力安全研究協会、人工バリアの長期安定性、長期耐食性に関する調査研究、JNC TJ-8400 2004-034、pp.II-98~116(2005)
- Lantenois, S., et al. : “Iron-Clay interactions in Aqueous Solutions”, Abstracts for International meeting on Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, pp.149-150(2002)
- Lasaga, A. C., et al.: “Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles”, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.58, pp.2361-2386 (1994)
- Lasaga, A. C. : “Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rate”, In Chemical weathering Rates of Silicate Minerals (ed. A. F. White and S. L. Brantley), Mineral. Soc. Amer, Vol. 31, pp.23-86 (1995)
- Lasaga, A. C.: Kinetic Theory in Earth Sciences, Princeton Univ. Press(1998)

- Lee, J. and Fein, J.B.: “Experimental study of the effects of *Bacillus subtilis* on gibbsite dissolution rates under near-neutral pH and nutrient-poor conditions”, *Chemical Geology*, Vol.166, pp.193-202(2000)
- Lenoble, V., et al.: “Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.255, pp.52-58 (2002)
- Li, Y., et al.: “Iron reduction and alteration of nontronite Nau-2 by a sulfate-reducing bacterium”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.68, pp.3251-3260(2004)
- Liermann, L., et al.: “Role of bacterial siderophores in dissolution of hornblende”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.64, pp.587-602(2000)
- Lima-de-Faria, J.: *Structural mineralogy. An introduction.* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p.346 (1994)
- Ludwig, C. and Casey, W. H. : “On the mechanisms of dissolution of bunsenite [NiO(s)] and other simple oxide minerals”, *J. Colloid Interface Sci*, Vol.178, pp.176-185(1996)
- Lysnes, K., et al.: “Microbial community diversity in seafloor basalt from the Arctic spreading ridges”, *FEMS Microbiology Ecology*, Vol.50, pp.213-230(2004)
- Madsen, F. T. and Kahr, G.: “Diffusion von Eisen- und Jodid- Ionen in hochverdichtetem Bentonite”, *Nagra Tech. Ber., Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle*, Vol.91-28(1991)
- 前田宗弘、他 : “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—”, *PNC TN8410 98-021* (1998)
- Martinsson, V.T., et al.: “Phylogenetic diversity analysis of subterranean hot springs in Iceland”, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol.67, pp.4242-4248(2001)
- May, H.M., et al.: “Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals: Kaolinite and smectites”, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, Vol.50, pp.1667-1677 (1986)

- McKinley, J.P., et al.: "Biogeochemistry of anaerobic lacustrine and paleosol sediments within an aerobic unconfined aquifer", *Geomicrobiology Journal*, Vol.14, pp.23-39(1997)
- Metz, V., et al.: "Dependence of smectite dissolution rate on deviation from equilibrium", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.66/S1, p.A509(2002)
- 三原守弘、他：「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 (1995)
- 三原守弘、他：「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(1998)
- 嶺達也、他：「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」、JNC TN8430 99-012”(1999)
- 三ッ井誠一郎、他：「鉄と長期間接触していたベントナイトの変質 —山形県月布鉦山における事例—」、第40回粘土科学討論会講演要旨集、pp.118-119(1996)
- Mosser-Ruck, R.: "Experimental illitization of smectite in a K-rich solution" *European Journal of Mineralogy*, Vol.13, pp.829-840(2001)
- Mosser-Ruck, R. and Cathelineau, M.: "Experimental transformation of Na, Ca-smectite under basic conditions at 150°C", *Applied Clay Science*, Vol.26, pp.259-273 (2004)
- 村上由紀、他：「東濃地域における地下水化学と地下微生物の相互作用」、地学雑誌、Vol.112, pp.277-287(2003)
- Murphy, W. M., et al.: "Reaction Kinetics and thermodynamics of aqueous dissolution and growth of analcime and Na-clinoptilolite at 25°C", *Amer. J Sci*, Vol.296, pp.128-186(1996)
- Muurinen, A. and Lehtikoinen, J.: Porewater chemistry in compacted bentonite, *Engineering Geology*(1999)
- Nagra : "Kristallin-I, Safety Assessment Report", Nagra Technical Report NTB 93-22 (1994)
- Nagra: "Project Opalinus Clay Safety Report", NAGRA NTB 02-05 (2002)
- Nagy, K.L., et al.: "Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80°C and pH3. The dependence on solution saturation state", *Am. J. Sci.*, Vol.291,

pp.649-686(1991)

Nagy, K.L. and Lasaga, A.C.: “Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH3. The dependence on solution saturation state”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.56, pp.649-686(1992)

Nagy, K. L.: “Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates”, in: *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals* (White, A.F. and Brantley, S.L. editors), Mineralogical Society of America, Washington, D.C, pp.173–233 (1995)

Nakayama, S., et al.: “Dissolution of montmorillonite in compacted bentonite by highly alkaline aqueous solutions and diffusivity of hydroxide ions”, *Applied Clay Science*, Vol.27, pp.53-65(2004)

直井優、他： “各種ベントナイト系緩衝材の膨潤特性に及ぼす人工海水の影響”、  
土木学会論文集 (2005.3 月掲載予定)

Nickel, E. : Experimental dissolution of light and heavy minerals in comparison with weathering and intrastratal solution. *Contributions to Sedimentology*, Vol.1, pp.1-68 (1973)

日本ベントナイト工業会 a : 日本ベントナイト工業会標準試験方法、JBAS-107-91、  
pp.1-5

日本ベントナイト工業会 b : 日本ベントナイト工業会標準試験方法、JBAS-104-77、  
pp.1-3

日本粘土学会編:粘土ハンドブック第2版、技報堂出版(1987)

Noy, D.J.: “User Guide to PRECIP, a Program for Coupled Flow and Reactive Solute Transport”, *Brit. Geol. Surv, Technical Report, WE/98/13*, British Geological Survey, Keyworth, UK (1998)

Oelker, E. H., et al. : “The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminousilicate dissolution reactions”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.58, pp.2011-2024(1994)

Oelkers, E. H. and Schott, J. : “Experimental study of kyanite dissolution rate as a function of Al and Si concentration”, *Mineralogical Magazine*, Vol.58A, pp.659-660 (1994)

- Oelkers, E. H. and Schott, J. : “The dependence of silicate dissolution rates on their structure and composition”, Eighth Intl. Symposium on Water-Rock Interaction, pp.153-155(1995)
- Oelkers, E. H. and Schott, J. : “Experimental study of kyanite dissolution rates as function of chemical affinity and solution composition”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.63, pp.785-797(1999)
- 緒方信英、他 : “高レベル放射性廃棄物処分の事業化技術—その4 人工バリアの設計と製作—”, 原子力バックエンド研究、Vol.5.No.2、pp.103-121(1999)
- 大橋良哉、他 : “短期間の温度履歴を受けたベントナイトの膨潤圧特性に関する実験的調査”、土木学会第 59 回年次学術講演会講演概要集 (CD-ROM) (2004a)
- 大橋良哉、他 : “短期間の温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性の変化”、第 39 回地盤工学研究発表会発表論文集 (CD-ROM)、(2004b)
- Oscarson, D. W., 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, pp.13-23(1988)
- Parkes, R.J., et al. : “Deep bacterial biosphere in Pacific Ocean sediments”, *Nature*, Vol.371, pp.410-413(1994)
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. : “User's guide to PHREEQC (Version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations”, *Water-Resources Investigations Report 99-4259*, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado p.312 (1999)
- Pedersen, K. : “Investigations of subterranean bacteria in deep ceystalline bedrock and their inportance for the disposal nuclear waste”, *Canadian Journal of Microbiology*, Vol.42, pp.382-391 (1996)
- Pedersen, K. : “Microbial life in deep granitic rock”, *FEMS Microbiology Reviews*, Vol.20, pp.399-414(1997)
- Pedersen, K. and Ekendahl, S. : “Incorpration of CO<sub>2</sub> and introduced organic compounds by bacterial populations in groundwater from the deep

- crystalline bedrock of the Stripa mine”, *Journal of General Microbiology*, Vol.138, pp.369-376 (1992)
- Pulfer, K., et al.: “Kinetics and mechanism of dissolution of bayerite ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>) in HNO<sub>3</sub>-HF solutions at 298.2 K”, *J. Colloid Interface Sci*, Vol.101, pp.554-556(1984)
- Pusch, R. and Karnland, O.: “Geological evidence of smectite longevity. The Sardinian and Gotland Cases”, SKB Technical Report 88-26 (1988)
- Pusch, R. : “Stability of Deep-sited Smectite Minerals in Crystalline Rock,-Chemical Aspects-”, SKBF/KBS Teknisk Rapport 83-16 (1983)
- Pusch, R.: “Permanent Crystal Lattice Contraction, A Primary Mechanism in Thermally Induced Alteration of Na Bentonite”, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management X*, Vol.84, pp.791-802(1987)
- Pusch, R.: “Evolution of models for conversion of smectite to non-expandable minerals”, SKB TR 93-33(1993)
- Pusch, R., et al: “Final Report of the Rock Sealing Project- Sealing Properties and Longevity of Smectitic Clay Grouts”, *Stripa Project Technical Report 91-30* (1991)
- Pusch, R. et al: “MX-80 clay exposed to high temperatures and gamma radiation”, SKB TR 93-03(1993a)
- Pusch, R., et al: “Hydrothermal field test with French candidate clay embedding steel heater in the Stripa mine”, SKB TR 93-02(1993b)
- Ramirez, S., et al.: “Hydrothermal alteration of La Serrata bentonite (Almeria, Spain) by alkaline solution”, *Applied Clay Science*, Vol.21, pp.257-269 (2002)
- Ramirez, S., et al.: “Alteration of the Callovo-Oxfordian clay from Meuse- Haute Marne underground laboratory (France) by alkaline solution. I. A XRD and CEC study”, *Applied Geochemistry*, Vol.20, pp.89-99 (2005)
- Rassineux, F., et al.: “Expandability - layer stacking relationship during experimental alteration of a Wyoming bentonite in pH 13.5 solutions at 35 and 60°C”, *Clay Minerals*, Vol.36, pp.197-210(2001)

Raymond, K. N., et al.: “Complexation of iron by siderophores: A review of their solution and structural chemistry and biological function”, Topics in Current Chemistry, Vol.123, pp.49-102 (1984)

Rimstidt, J.D. and Baenes, H.L. : “The kinetics of silica-water reactions”, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.63, pp.785-797(1980)

サイクル機構:“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 - 総論レポート”、  
JNC TN 1400 99-020(1999a)

サイクル機構: “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 - 分冊2 地層処分の工学技術”、  
JNC TN1400 99-022 (1999b)

サイクル機構: “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 - 分冊3 地層処分システムの安全評価”、  
JNC TN1400 99-022 (1999c)

サイクル機構: “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 - 分冊1 わが国の地質環境”、  
JNC TN1400 99-021 (1999d)

サイクル機構・電気事業連合会共同作業チーム:“TRU廃棄物処分概念検討書”、  
JNC TY1400 2000-001,TRU TR-2000-01(2000)

Sato, H.: “Data Setting for Effective Diffusion Coefficients(D<sub>e</sub>) of Nuclides in the Buffer for Reference Case in Performance Assessment of the Geological Disposal of High-Level Radioactive Waste (I)”, JNC TN8410 98-097 (1998)

佐藤努:“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”、財団法人原子力安全研究協会、人工バリアの長期安定性、長期耐食性評価に関する調査研究及び技術レビュー、JNC TJ8400 2003-082、pp.3-24 (2004)

佐藤努:“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”、財団法人原子力安全研究協会、人工バリアの長期安定性、長期耐食性に関する調査研究、JNC TJ8400 2004-034、pp.69-98 (2005)

Sato, T., et al.: “Mechanism and kinetics of smectite dissolution under alkaline

- conditions”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.67, S1, p.A415 (2003)
- Sato, T., et al.: “Dissolution mechanism and kinetics of smectite under alkaline conditions”, *Proceedings of the International Workshop on Bentonite-Cement Interaction in Repository Environment.*, NUMO-TR-04-05, A3-38-41(2004)
- Savage, D., et al.: “Modelling the interaction of bentonite with hyperalkaline fluids”, *Applied Geochemistry*, Vol.17, No. 3, pp.207-223(2002)
- Savage, D., et al.: “Modelling the interaction of bentonite with hyperalkaline fluids”, *Applied Geochemistry*, Vol.17, pp.207-223(2003)
- 柴田雅博、陶山忠広：“緩衝材の鉄型化に関する予察解析”、JNC TN8400 2003-007 (2003)
- 柴田雅博、他：“緩衝材の長期安定性評価技術の現状”、JNC TN8400 2004-010 (2004)
- Shikazono, N.: *Geochemical and Tectonic Evolution of Arc-Backarc Hydrothermal Systems*. Elsevier, Amsterdam, p.463(2003)
- 志村聡、他：“冷間等方圧プレスによる一体型緩衝材の試作研究（その4）－まとめと実現規模緩衝材成型の可能性－”、日本原子力学会 1995 年秋の大会予稿集、p.951(1995)
- Sposito, G. : *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press. Oxford, U.K (1984)
- Stevens, T.O. and McKinley, L.P. : “Lithoautotrophic microbial ecosystems in deep basalt aquifers”, *Science*, Vol.270, pp.450-454(1995)
- Stilling, L.L., et al.: “Rates of feldspar dissolution at pH3-7 with 0-8mM oxalic acid”, *Chemical Geology*, Vol.132, pp.79-89(1996)
- Stroes-Gascoyne, S. : *The potential for microbial life in a Canadian high level fuel waste disposal vault: a nutrient and energy source analysis*. Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River, Ont. Rep. AECL-9574 (1989)
- Stroes-Gascoyne, S. and Sargent, E.P.: “The Canadian approach to microbial studies in nuclear waste management and disposal”, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol.35, pp.175-190(1998)

- Stroes-Gascoyne, S. and West, J.M. : “An overview of microbial research related to high-level nuclear disposal with emphasis on the Canadian concept for the disposal of nuclear fuel waste”, Canadian Journal of Microbiology, Vol.42, pp.349-366 (1996)
- Stroes-Gascoyne, S. and West, J.M.: “Microbial studies in the Canadian nuclear fuel waste management program”, FEMS Microbiology Reviews, Vol.20, pp.573-590(1997)
- Stroes-Gascoyne, S., et al.: “Microbial, redox and organic characteristics of compacted caly-based buffer after 6.5 years of burial at AECL's Underground Research Laboratory”, Applied Geochemistry, Vol.17, pp.1287-1303 (2002)
- Stucki, J. W.: Iron in Soils and Clay Minerals, J. W. Stucki, B. A. Goodman, U. Schwertmann(Eds.), D. Reidel Publishing, Dordrecht(1988)
- Stucki, J. W., et al.: “Effects of iron oxidation state on the surface and structural properties of smectites”, Pure and Applied Chemistry, Vol. 74(11), pp. 2145-2158 (2002)
- Stumm, W.: Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems, Wiley(1992)
- Stumm, W. and Morgan, J.J. : Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Water. Wiley-International Science & Technology, New York, p.1022 (1996)
- Stumm, W. and Wollast, R.: “Coordination chemistry of weathering: Kinetics of surface-controlled dissolution of oxide minerals”, Geophysical Review, Vol.28, pp.53-69 (1990)
- 杉野弘幸、他 : “緩衝材設計の考え方”, JNC TN8400 99-096, pp.5-6(1999)
- 杉田裕、他 : “高レベル放射性廃棄物地層処分における閉鎖性能に関する検討 (平成 14 年度) ”、JNC TN8400 2003-010 (2003)
- 杉山大輔、藤田智成(1998) : “熱変成によるセメントの核種収着性能の変化”、電力中央研究所報告、U97106

- Sutheimer, S.H., et al.: "Dissolution of well and poorly crystalized kaolinite: Al speciation and effects of surface characteristics", *American Mineralogist*, Vol.84, pp.620-628(1999)
- 社団法人土木学会原子力土木委員会地下環境部会: 高レベル放射性廃棄物地層処分技術の現状とさらなる信頼性向上にむけてー土木工学に係わる技術を中心として一、 pp.38-60(2004)
- Szewzyk, U., et al.: "Thermophilic, anaerobic bacteria isolated from a deep borehole in granite in Sweden", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol.91, pp.1810-1813(1994)
- Torstenfelt, B. and Allard, B. : "The retention of redox sensitive waste elements in compacted bentonite", *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII*, pp.789-795(1984)
- Tournassat, C., et al.: "Nanomorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations", *Am. Miner.*, Vol. 88, pp.1989-1995(2003)
- Tournassat, C., et al.: "The titration of clay minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity", *J. Colloid Inter. Sci*, Vol.274, pp.234-246 (2004)
- Turpault, M.P and Trotignon, L.: "The dissolution of biotite single crystals in dilute HNO<sub>3</sub> at 24 °C: Evidence of an anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.58, pp.2761-2775 (1994)
- Ullman, W.J. and Welch, S.A.: "Weathering: mineral dissolution and microbial metabolism" In: G. Bitton, eds. *The Encyclopedia of Environmental Microbiology*, John Wiley and Sons, p.3375-3389 (2002a)
- Ullman, W.J. and Welch, S.A. : "Organic ligands and feldspar dissolution", In: R. Heland and S.A. Wood eds. *Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: The Geochemical Society, Special Publication, No. 7*, pp.3-35 (2002b)
- Vandevivere, P., et al.: "Enhanced dissolution of silicate minerals by bacteria at

- near-neutral pH”, FEMS microbiology ecology, Vol.27, pp.241-251(1994)
- Velde, B. and Vasseur, G. : “Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space”, American Mineralogist, Vol.77, pp.967-976 (1992)
- Vieillard, P., et al.: “Alteration of the Callovo-Oxfordian clay from Meuse-Haute marne underground laboratory (France) by alkaline solution: II. Modelling of mineral reactions”, Applied Geochemistry, Vol.19, pp.1699-1709(2004)
- Vigil de la Villa, R., et al.: “Zeolite formation during the alkaline reaction of bentonite”, European Journal of Mineralogy, Vol.13, pp.635-644(2001)
- Wakasugi, K., et al.: “The Development of MESHNOTE Code for Radionuclide Migration in the Near Field”, JNC TN8400 99-095 (1999)
- Walther, J.V.: “Relation between rates of aluminosilicate mineral dissolution, pH, temperature, and surface charge”, Am. J. Sci, Vol.296, pp.693-728(1996)
- Welch, S.A. and Ullman, W.J.: “The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry”, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.57, pp.2725-2736 (1993)
- Welch, S.A. and Ullman, W.J.: “The effect of microbial glucose metabolism on bytownite feldspar dissolution rates between 5° and 35°C”, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.63, pp.3247-3259(1999)
- Welch, S.A., et al.: “Microbial extracellular polysaccharides and plagioclase dissolution”, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.63, pp.1405-1419 (1999)
- Wellsbury, P., et al.: “The geomicrobiology of deep marine sediments from Blake ridge containing methane hydrate (sites 994, 995, and 997)”, Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol.164, pp.379-391 (2000)
- Wellsbury, P., et al. : “Geomicrobiology of deep, low organic carbon sediments in the Woodlark Basin, Pacific Ocean”, FEMS Microbiology Ecology, Vol.42, pp.59-70(2002)
- Wersin, P., et al. : “Modelling bentonite-water interactions at high solid/liquid

- ratios: swelling and diffuse double layer effects”, *Applied Clay Science*, Vol.26, pp.249-257(2004)
- Whitman, W.B., et al.: “Prokaryotes: the unseen majority”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol.95, pp.6578-6583(1998)
- Wieland, E., et al.: “The coordination chemistry of weathering: III. A generalization of the dissolution rates of minerals”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.52, pp.1969-1981(1988)
- Wirth, G. W. and Gieskes, J. M.: “The initial kinetics of the dissolution of vitreous silica in aqueous media”, *J. Colloid Interface Sci*, Vol.68, pp.492-500 (1979)
- Yan, L. and Stucki, J. W.: “Effects of Structural Fe Oxidation State on the Coupling of Interlayer Water and Structural Si-O Stretching Vibrations in Montmorillonite”, *Langmuir*, Vol. 15, pp.4648-4657(1999)
- Yokoyama, S., et al.: “Atomic force microscopy study of montmorillonite dissolution under highly alkaline condition”, *Clays Clay Miner* (in press)
- 吉永長則、他: “土壤非晶質粘土成分の分析法—選択溶解-示差赤外線吸収スペクトル法”、*粘土科学*、Vol.23(1)、 pp.31-37(1983)
- Yui, M., et al.: “JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-level Radioactive Waste Disposal System”, *JNC TN 8400 99-070* (1999)
- Zhang, H. and Bloom, P.R. : “Dissolution kinetics of hornblende in organic acid solutions”, *Soil Science Society of America Journal*, Vol.63, pp.815-822 (1999)
- Zinder, B., et al. : “The coordination chemistry of weathering. II. Dissolution of the Fe(III) oxides”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.50, pp.1861-1869 (1986)

### 第Ⅲ部 オーバーパックの長期安定性に関する調査

#### 3. 1 個別の試験研究成果について

##### 3. 1. 1 還元環境下における炭素鋼腐食モデリングに関する研究

本研究では地下深部還元環境下における炭素鋼腐食プロセスの検討と電気化学ノイズ法によるモニタリング法の2つのテーマについて検討を行った。

##### 3. 1. 1. 1 還元環境下での炭素鋼腐食モデリングの研究

###### (1) はじめに

深部地下環境において高レベル放射性廃棄物を安全に埋設するために、金属製オーバーパック容器を用いる方法が検討されている。このオーバーパック容器材料として、炭素鋼が提案され、地下埋設環境下での炭素鋼の腐食機構の検討及び腐食データが蓄積されてきている。想定される炭素鋼の腐食プロセスは、埋設初期における酸素存在下での腐食と、それに引き続く酸素が完全に消費された後の還元性環境下での腐食である（サイクル機構、1999）。

後者の還元環境下における炭素鋼の腐食については、腐食速度の推定が最大関心事であることから、腐食データの蓄積やナチュラルアナログデータとの比較等の研究がなされてきた。

一方還元性環境下における炭素鋼の腐食機構については、腐食生成物質であるマグネタイトの腐食促進機構に関心が寄せられて、促進作用の有無について検討がなされてきた（柴田他、2005a）。この過程において、改めて腐食生成物の炭素鋼表面への蓄積過程と、その腐食抑制、あるいは促進機構について検討することが必要となってきた。

還元環境下における炭素鋼の腐食プロセスについては、室温近くの腐食環境としては関心を持たれることは少なく研究例も少ない。しかしながら、高温では、油井環境における腐食やボイラー腐食があり研究例も多い。また最近事故の起きた原子炉二次系高温水環境下の炭素鋼配管腐食（柴田他、2005b）がある。寿命推定に関連しては、温度上昇加速試験によって、腐食機構を変えずに腐食速度を加速して加速係数を求める方法があり、この温度上昇による腐食速度加速方法は信頼性工学の分野ではよく用いられている。そこで室温近傍とともに高温度域における還元性環境における炭素鋼腐食について調査し、還元環境下での炭素鋼腐食機構について考察し、炭素鋼

腐食モデリングを行う。

すなわち本研究においては、過去の研究例、特に高温還元性環境下での腐食機構を参考にして、地下深部還元環境下における炭素鋼腐食プロセスについて、腐食生成物皮膜の蓄積とその保護作用に焦点をしばって、炭素鋼の腐食モデリングに必要な腐食機構検討の問題点を検討することとした。

## (2) 第2次取りまとめ以降の現在の炭素鋼の腐食シナリオに関する2、3の問題点

### ①酸化性環境から還元性環境への移行プロセス

第2次取りまとめ以降の腐食シナリオでは、大気環境（酸化環境）で開坑されて、炭素鋼製オーバーパックが埋め戻される時、随伴される酸素は密閉環境において炭素鋼及び埋め戻し土中の還元性物質によって還元されると想定されている。また炭素鋼表面への酸素拡散律速を想定して、酸素拡散限界電流から酸素消費速度が推算されている。しかしながら、酸素反応速度は皮膜生成に伴って低下し、実際の酸素移動過程は反応と拡散の物質移動が直列となるため(Heiz,1991)、想定される速度よりはるかに遅い速度となり、還元性環境への到達は想定されているより時間がかかると推定される。すなわち、酸化性環境から還元性環境への移行プロセスの検討には、皮膜生成下での酸素消費速度の推定が必要となる。

### ②酸化性及び還元性環境での炭素鋼表面上の腐食生成物皮膜

上記の移行プロセスの検討には、酸化性及び還元性環境下での腐食生成物皮膜が水酸化第一鉄 ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) であるか、マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) であるか、あるいは、さらにシデライト ( $\text{FeCO}_3$ ) 等の他の物質を想定するかが問題となる。高温水腐食における知見(Dooley and Chexal,1999)によれば、酸化された  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  皮膜は保護性があるが、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  皮膜は保護性に劣ると考えられている。図 3.1.1.1-1 (Dooley and Chexal,1999)及び図 3.1.1.1-2(Dooley and Chexal,1999)に高温水中において炭素鋼表面に形成される保護皮膜の構造モデルを示した。図 3.1.1.1-1 は脱酸素還元条件の場合であり、図 3.1.1.1-2 は若干酸素が添加された弱酸化性環境下での保護皮膜構造モデルである。いずれの場合も二層構造をとり、下層は結晶性に劣る  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  あるいは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  からなり、上層は還元条件下では結晶性の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であるが、酸素存在下では  $\text{FeOOH}$  あるいは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  から成る。

さらに PWR 1 次系の水化学条件(還元性)では、給水中の水素分圧が増大すると、Shikorr 反応の逆反応によってマグネタイトが還元されて  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  皮膜となり、給水中の鉄イオン濃度が増大することが知られている(Berge, et al.,1977)。

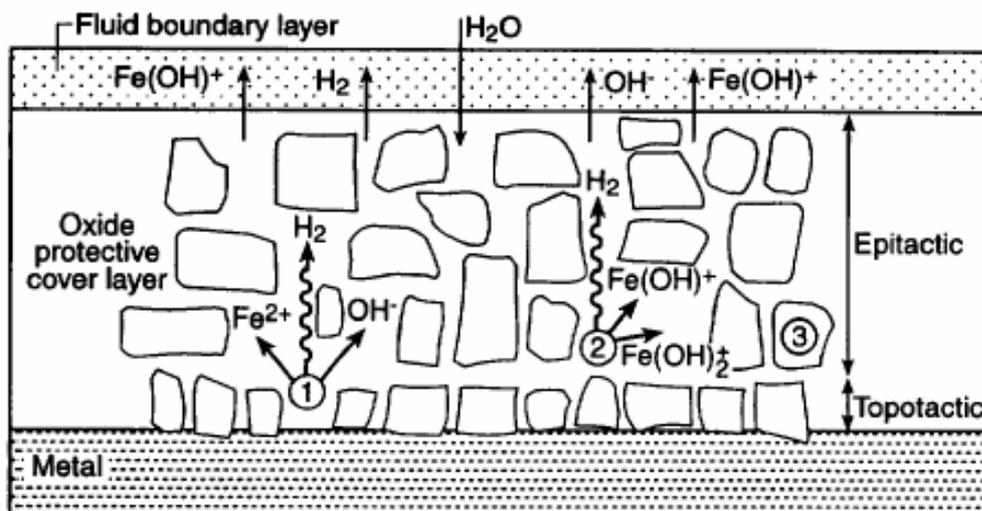


図 3. 1. 1. 1-1 脱酸素還元条件の高温水中で炭素鋼表面に形成される保護皮膜の構造モデル (Dooley and Chexal, 1999)

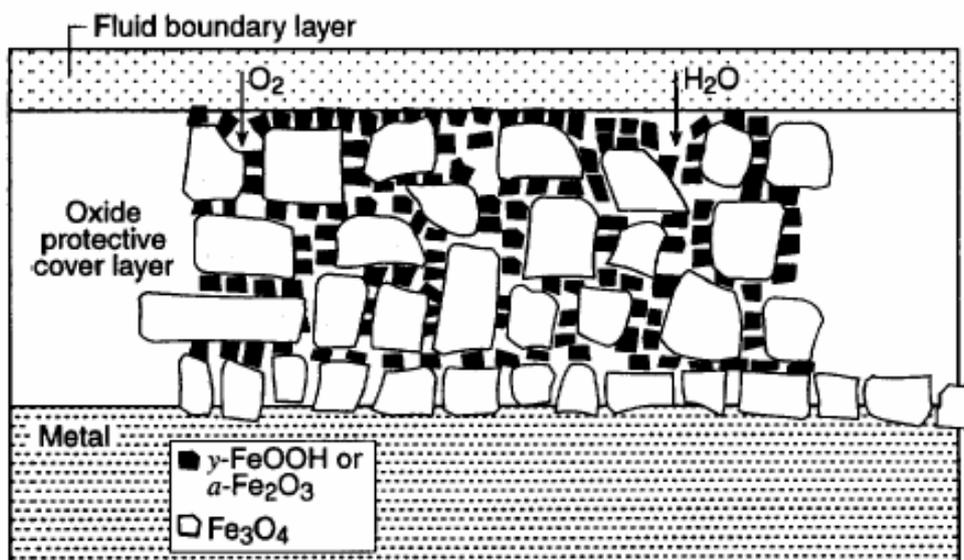


図 3. 1. 1. 1-2 微量酸素を添加した弱酸化性条件の高温水中で炭素鋼表面に形成される保護皮膜の構造モデル (Dooley and Chexal, 1999)

現在の腐食モデルでは、谷口等の実験データに基づき、還元性環境において  $\text{pH} < 9.5$  では全面腐食となるとされているが（谷口他、1999）、この条件下でいかなる腐食皮膜が生成されているかは、必ずしも明らかでない。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  からなる皮膜の生成が示唆されているが、さらに確認が必要とされている（阪下他、2003）。どのような皮膜が生成されるかによって、現在の腐食シナリオを適用する際に、従来蓄積されてきた腐食速度の知見に修正を加える必要があると考えられる。

### ③高温水腐食からの知見

ボイラー水や原子炉の炉水等の高温水環境における炭素鋼配管の腐食に関連して多くの事例の集積と研究が行われている。これらから深部地下埋設環境の炭素鋼腐食に参考となる知見が得られる。高温水腐食は、高温と流動の二点を除くと、溶存酸素が少ないか、あるいは完全に除去した還元性環境下における腐食という点で、深部地下埋設環境と類似した環境である。流動系と静止系の相違、マグネタイトと水酸化第一鉄から成る二層構造の酸化皮膜、皮膜生成機構等、深部地下埋設環境の炭素鋼腐食の腐食機構を考察する上で必要な情報が多く蓄積されている。アルカリ濃縮による腐食、酸性化による局部腐食、これらの実例と機構を地下深部炭素鋼腐食に生かすことが重要である。

### ④炭酸塩溶液中の分極曲線とベントナイト接触試験片との分極曲線の差異

谷口等によると、炭酸塩水溶液中において測定された炭素鋼の分極曲線には明確な不働態化挙動が認められるが、同一の炭酸塩水溶液を含浸させたベントナイトと接触させた炭素鋼試験片では不働態化挙動を示さず均一溶解挙動を示す（Taniguchi, 1998）。この事実に基づいて、ベントナイトに覆われた炭素鋼は不働態化せず、局部腐食を生じないと想定されている。しかしながら、このような溶解挙動の差異の生じる理由は明確にされていない。

この差異の理由として、炭素鋼アノード溶解におよぼす物質移動を制限された閉塞空間の影響やベントナイトのイオン交換による酸性化等を考察する必要がある。

## ⑤地球化学からの知見

地表や鉱山等の深部地下環境から得られた水溶液の酸化還元電位と pH の値を、電位— pH 図中にプロットした例が報告されている。還元環境にある鉱山水の場合でも、酸化還元電位は水素線までは低下していない。酸素が環境中の還元性物質によって消費される過程で、還元は最終還元生成物である水にまで到達せず、過酸化水素生成段階までに留まっていることを示している。またマグネタイトの還元も Fe までは還元されず、 $\text{FeCO}_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$  に留まっているものと考えられている。これらを総合すると深部地下の還元性の鉱山水の酸化還元電位— pH の値は、 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeCO}_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$  の平衡によって決定されている可能性が示唆される。オーバーパック炭素鋼容器の表面に生成した酸化物皮膜は、酸素消費と平行して生じる炭素鋼のアノード溶解によって還元されるが、 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  線と  $\text{FeCO}_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$  線との間の領域に、しばらくは留まる可能性が高いと思われる。この期間が長ければ、皮膜存在下の局部腐食生起の可能性が生じる。最終的に水素線にまで低下するには、さらなる炭素鋼のアノード溶解によって、酸化皮膜が還元されることが必要であり、この炭素鋼のアノード溶解は、また腐食生成物皮膜の保護性に依存する。

## ⑥ pC~pH 線図による腐食生成物の推定と分極挙動

還元性環境での鉄の溶解によって生じた  $\text{Fe}^{2+}$  は、pH に依存して、 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3^+$  等の錯イオンや固体析出物を形成する。また  $\text{CO}_3^{2-}$  の存在する場合には、固体の  $\text{FeCO}_3$  の析出を考慮しなければならない。これらを考慮した、pC~pH 線図を作成することによって、全 Fe イオン濃度のレベルによって、固体生成物  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  や  $\text{FeCO}_3$  の析出する pH を予測することができる。これらの知見と炭素鋼のアノード溶解挙動を比較することによって、閉塞環境での pH シフト及びこのシフトによって分極挙動の変化が生じる可能性がある。

## (3) 酸化性環境から還元性環境への移行プロセスの腐食モデリング

上に述べた知見を考慮して、以下の移行プロセスのモデリングを行う必要がある。

- ① 皮膜生成に伴う酸素還元反応の抑制のある場合の移行プロセス
- ② 酸素還元過程における過酸化水素生成を考慮した移行プロセス

- ③ 閉塞環境下での皮膜生成及びそのときの移行プロセス
- ④ 皮膜構造の変化と移行プロセス
- ⑤ 温度上昇による移行プロセスの加速モデリングと寿命予測

### 3. 1. 1. 2 電気化学ノイズ法による炭素鋼腐食のモニタリング

#### (1) はじめに

炭素鋼オーバーパック容器を地下に埋設した後、還元環境に至るまでの腐食過程をモニタリングすることを目的として、測定系に影響を与えない電気化学ノイズ法によるモニタリング方法を検討することとした。

電気化学ノイズ測定によって腐食速度をモニタリングするには、①3電極法によって測定される電位及び電流ノイズ-時間データをFFT解析によって周波数スペクトル(PSD:Power Spectrum Density)に変換し、低周波における電位及び電流ノイズのPSD比から腐食抵抗を求める方法、②腐食電位ノイズの低周波域(たとえば10mHz)のPSDが腐食速度に比例する関係から、これをモニタリングする方法、同様に③電流ノイズの低周波域のPSDをモニタリングする方法、さらに④電位及び電流ノイズの時間データの標準偏差の比から腐食抵抗を求めてこれをモニタリングする方法等がある。

電気化学ノイズ測定法は、これまで多くの研究が行われてきたが、実験室での研究が主体であった。最近では測定環境の劣悪な工場現場でも電気化学ノイズ法が用いられるようになり測定装置も市販されるようになってきた。本研究においては従来から研究してきた炭素鋼/炭酸塩溶液系に対して、市販の電気化学ノイズ測定装置の適用を試み、装置の実用性や適用限界を明らかにすることを試みた。

本研究において用いる簡便な市販の電気化学ノイズ測定装置では、電流測定の精度が十分でない可能性があるため、通常の実験室レベルで用いられるよりも大きい表面積の試験片を用いて表面積の影響を調査するとともに、この大面積試験片を用いて主として電流ノイズによる腐食速度モニタリングの可能性を検討した。

#### (2) 実験

##### ①装置

電気化学ノイズ測定装置の全体の略図を図3.1.1.2-1に示した。図に示すように、

ステンレス鋼製容器中（図 3.1.1.2-2）に納められた炭素鋼試験片からの電圧ノイズならびに電流ノイズ信号は電気化学ノイズ測定装置によって測定増幅されて、カードバス型の A/D 変換器によってデジタル信号に変換されて、この信号はノートパソコンによって記録されるシステムとなっている。

電気化学ノイズ測定装置には、(株)エスワン製のポータブル腐食計を用いた。本測定装置の性能を表 3.1.1.2-1 に示した。電流は無抵抗電流計によって測定され、電位は内部抵抗 28G $\Omega$ 以上の電圧計で測定される。電圧計のゲインは $\times 2$ 、 $\times 10$ 、 $\times 100$ 、 $\times 1,000$  の 4 レベルあり、出力は 10 V であって、最大感度の場合には入力 10 mV を 1,000 倍して、フルスケール 10 V の出力となる。電流計には、 $\times 10$ 、 $\times 100$ 、 $\times 1,000$  の 3 レベルのゲインがあり、最大感度の場合には 10  $\mu$  A の入力 が 1,000 倍されて 10 V の出力となって出力される。

ノイズ測定装置からのアナログ出力は、(株)インターフェイス製のカードバス型の A/D 変換器によってデジタル信号としてノートパソコンに取り込んだ。A/D 変換器は 12 bit、入力レンジはバイポーラの $\pm 1$  V、 $\pm 2.5$  V であり、入力インピーダンスは 10M $\Omega$ である。入力は差動入力とした。

電流ノイズを測定する場合には、ノイズ測定装置の感度を最大感度にて測定した。すなわちノイズ測定装置からのアナログ出力はノイズ電流 10  $\mu$  A が 10 V で出力されるが、これを A/D 変換器の測定レンジを 1V にて測定した。このときのデジタル化の最小値は  $1 \mu \text{ A} / 10^{11} \text{ bit} = 1/2,048 = 0.000488 \mu \text{ A/bit} = 0.488 \text{ nA/bit}$  であり、精度は FS の $\pm 5\%$ なので、測定値は nA の桁の値が得られ、 $\pm 1 \mu \text{ A} \times 0.05 = \pm 50 \text{ nA}$  の精度で測定可能である。ノイズ電流が数百 nA の桁ならば測定可能である。

電圧ノイズの測定では、電流ノイズと同様に、最大感度にて測定し、A/D 変換器の測定レンジを 2.5 V とした。このときのデジタル化の最小値は、 $2.5 \text{ mV} / 2048 \text{ bit} = 1.22 \mu \text{ V/bit}$  であって、精度 FS $\pm 5\%$ なので、 $\pm 2.5 \times 0.05 = \pm 0.125 \text{ mV}$  の精度で測定される。ノイズ電圧は数 mV あるので十分な精度で測定できる。

PC に取り込まれた信号を Excel の表計算データとして記録し、これを Excel に組み込まれている FFT 解析のツールを用いて FFT 解析した。またデータの統計値の計算にも Excel に組み込まれた関数を用いた。

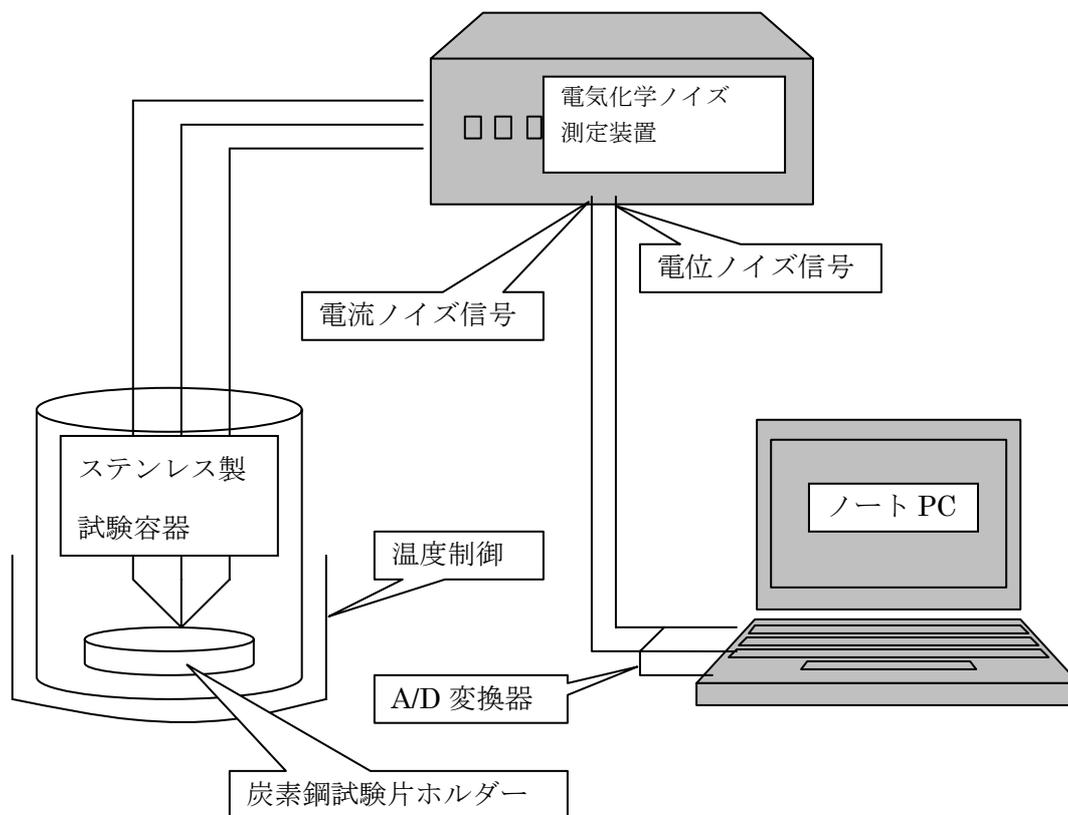


図 3.1.1.2-1 炭素鋼腐食モニタリングのための電気化学ノイズ測定装置



図 3.1.1.2-2 外部ノイズを防止するためのステンレス製容器

表 3.1.1.2-1 電気化学ノイズ測定装置の性能

名称	ポータブル腐食計
型式	CRM001A-A (ACアダプタタイプ)
測定方式	電気化学ノイズ法
収納モジュール	ENモジュール MCC-EN-24 特
測定レンジ (レンジ特殊仕様)	電圧 ±5V ゲイン ×2 ±1V ×10 ±100mV ×100 ±10mV ×1000 電流 ±1mA ゲイン ×10 ±100μA ×100 ±10μA ×1000 (内部DIPスイッチにより切換可能)
精度	±5%FS 以内
電圧側入力インピーダンス	28GΩ 以上
出力電圧	電圧 ±10VDC 電流 ±10VDC
供給電圧	8~32VDC ACアダプタより供給 9VDC
消費電流	ACアダプタ電源 AC100~240V 100mA 以下 24VDC
使用温湿度範囲	0~40℃ 85%RH 以下(結露なきこと)
外形寸法	W150mm×H48mm×D200mm
重量	約1Kg

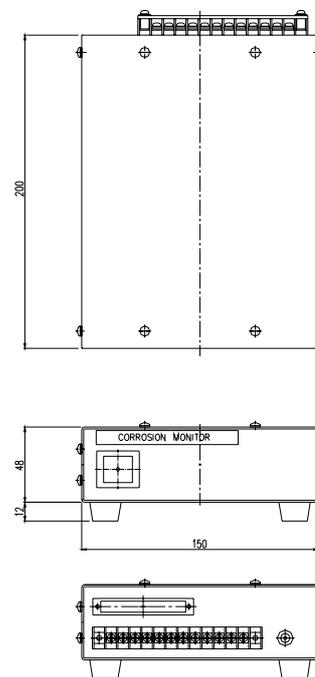


表 3.1.1.2-2 炭素鋼の組成(重量%)

化学成分	C	Si	Mn	P	S
組成	0.18	0.05	0.90	0.009	0.035

②試料と試験容器

表 3.1.1.2-2 の組成の炭素鋼試料を図 3.1.1.2-3 に示すような直径 35.8 mm (表面積= 0.0101 m<sup>2</sup>) の円板状に加工し、それぞれに半田にてシールド被覆リード線を接続した。表面及び側面を研磨後、円形皿状のプラスチック製ホルダーに同一の形状の円板試料を 3 個、埋込樹脂にて埋め込み試験電極とした。2 個の試料間を無抵抗電流計で測定し、2 個のうちの 1 個と残りの 1 個の間の電位を電位計で測定するようにした。

試験片を埋め込んだ試験片ホルダーを試験溶液の入ったプラスチック容器製セルに挿入し、これをステンレス鋼製の容器内に設置した。ステンレス鋼製の容器は密閉できるようになっており、適宜環境ガスを変更できるようになっている。また

容器の外側にはテープヒーターが巻かれており、温度調節器によって温度を± 0.5 K の精度で一定に保つことができる。本実験では主として 303 K を実験温度とした。

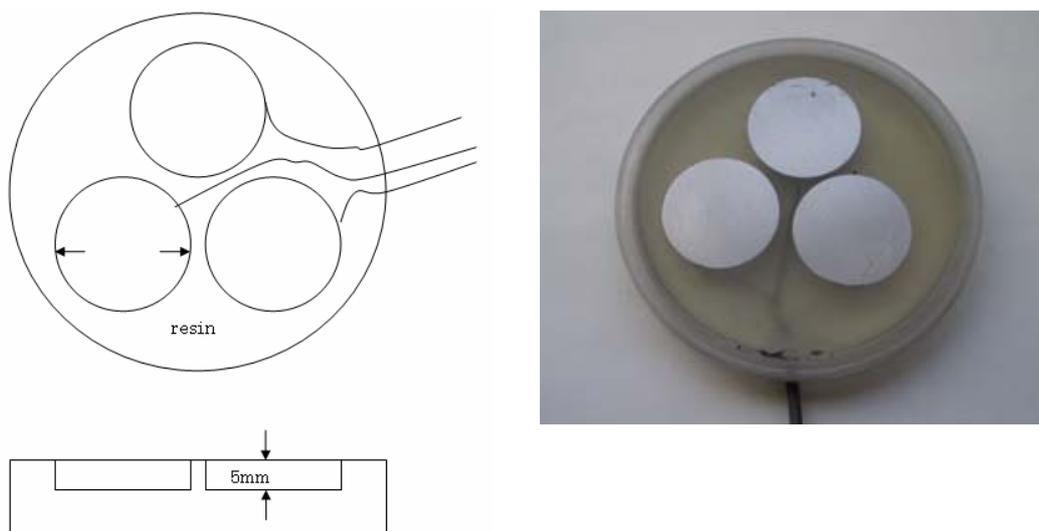


図 3.1.1.2-3 炭素鋼試験片の形状：3 個の円盤状試料を埋込樹脂にて固定

### ③試験溶液

試験溶液には重炭酸ナトリウム溶液 (1M、0.1M、0.01M) を用い、1N HCl 溶液を用いて適宜 pH 調整した。試験片ホルダーを試験溶液に浸漬した後、ステンレス鋼製容器に移し、容器を密閉し、温度を一定にした後、ノイズ測定を開始した。今回は大気開放条件での実験結果について報告する。

### ④測定結果と考察

#### 1) 機器ノイズ

機器ノイズについての測定結果を図 3.1.1.2-4 から図 3.1.1.2-7 に示す。図 3.1.1.2-4 及び図 3.1.1.2-5 は電位及び電流ノイズの測定結果であって、図 3.1.1.2-6 と図 3.1.1.2-7 は、電位及び電流ノイズの FFT 解析結果の PSD である。測定条件は、サンプリング周期  $\tau = 0.1$  s で 1,024 個のデータを適宜採取して、このデータを Excel にオプションとして備わっている FFT 解析ツールで FFT 解析した。

図 3.1.1.2-4 のデータによると、機器の電位ノイズは 0.175 mV を中心としてほぼ ± 0.015 mV 程度の幅のノイズを示している。一方図 3.1.1.2-5 に示す電流ノイズは、 $-0.011 \mu\text{A}$  を中心として ± 0.004  $\mu\text{A}$  程度の変動幅でノイズを発生している。

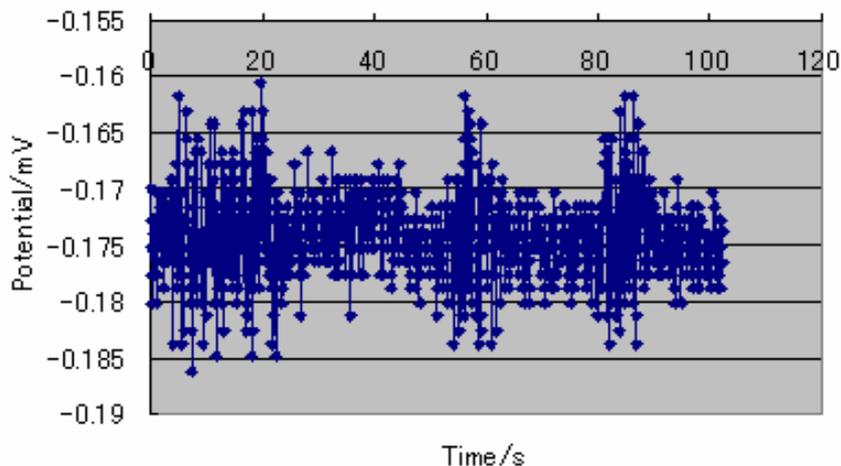


図 3.1.1.2-4 機器の電位ノイズの時間的变化

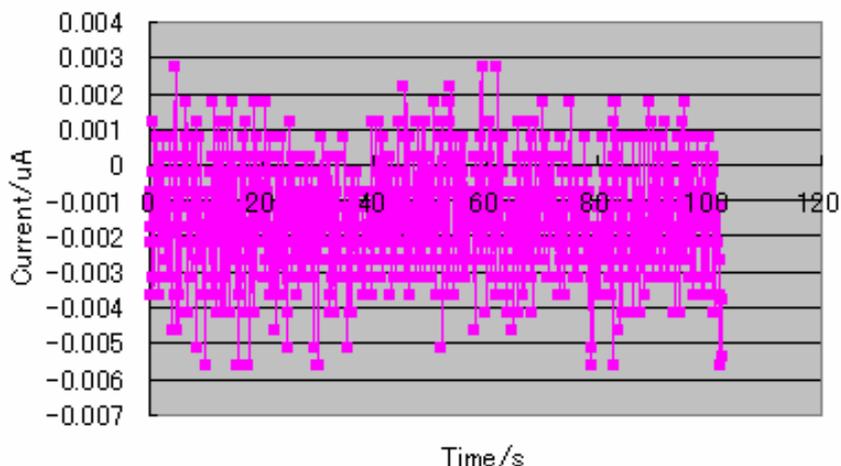


図 3.1.1.2-5 機器の電流ノイズの時間的变化

図 3.1.1.2-4 及び図 3.1.1.2-5 のデータを FFT 解析した結果を、図 3.1.1.2-6 及び図 3.1.1.2-7 に示す。いずれの場合も PSD は、後に示す炭素鋼腐食中に認められる低周波域の増大は認められず、ほぼ平坦な周波数依存性を示している。

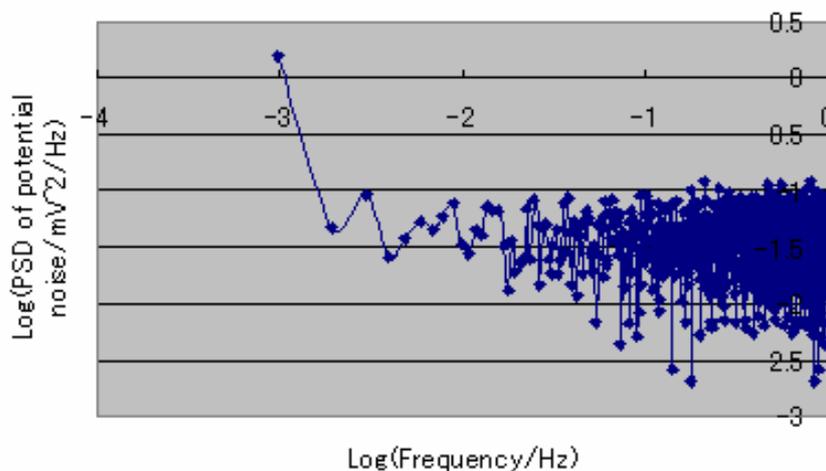


図 3.1.1.2-6 電位ノイズの PSD

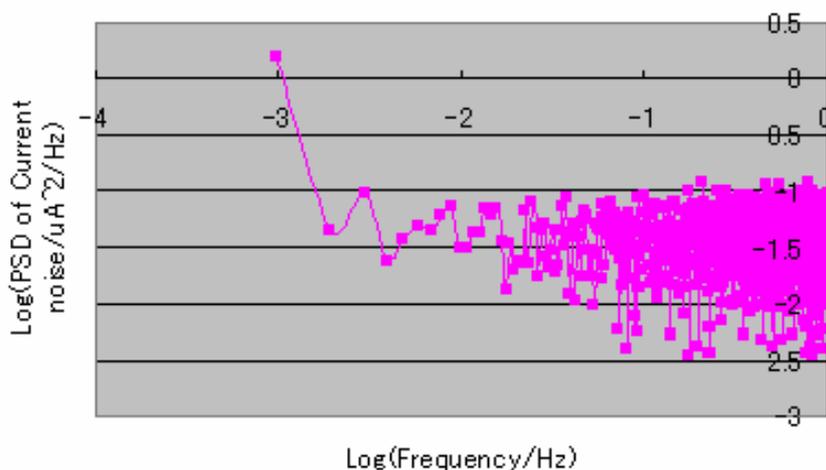


図 3.1.1.2-7 電流ノイズの PSD

2)炭素鋼試験片の腐食中の電気化学ノイズ

機器ノイズを測定した後、同様の条件で、炭素鋼試験片について、電気化学ノイズに及ぼす種々の因子の影響について検討した。図 3.1.1.2-8、図 3.1.1.2-9 は、大気開放条件での pH = 3.44 の 0.01 M NaHCO<sub>3</sub> 溶液中における電気化学ノイズの測定結果の 1 例である。

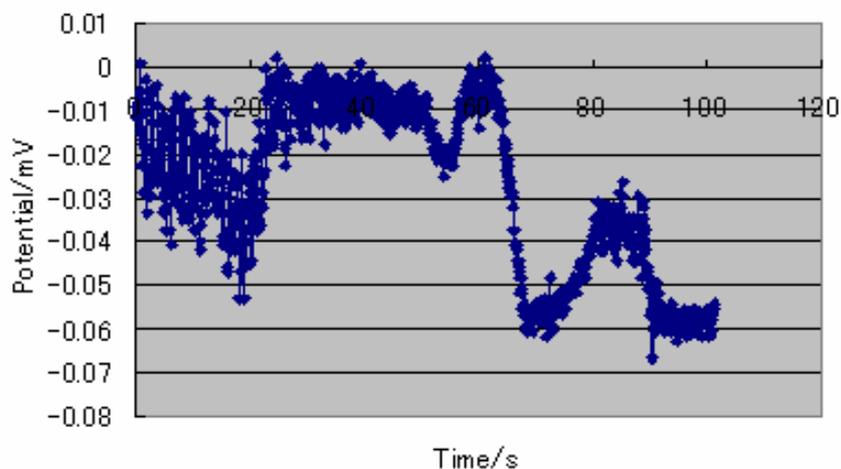


図 3.1.1.2-8 炭素鋼試験片の電位ノイズ. 0.01M NaHCO<sub>3</sub> pH=3.44 大気開放

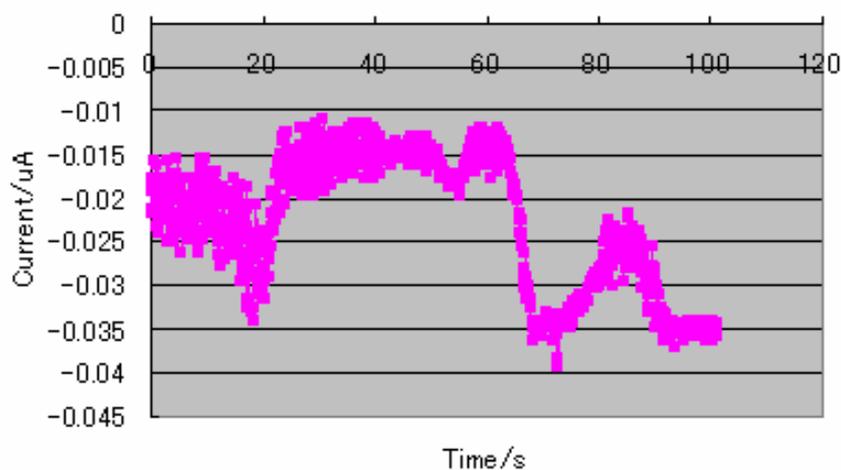


図 3.1.1.2-9 炭素鋼試験片の電流ノイズ. 0.01M NaHCO<sub>3</sub> pH=3.44. 大気開放

図 3.1.1.2-8 の電位変動と図 3.1.1.2-9 の電流変動は対応している。この例は変動の大きい例であるが、殆ど変動を示さない場合も観測された。測定時間はいずれも 102.4s であって、この間のトレンドは大きくないので、とくにトレンドの補正は行わずに、このデータを FFT 解析し、電位及び電流ノイズの PSD を図 3.1.1.2-10 及び図 3.1.1.2-11 に示す。いずれの場合も、機器ノイズに比べて大きな PSD を示し、低周波数域での PSD の増大が認められる。他の測定条件においても、ほぼ同様な傾向が認められることから、低周波数域の 10 mHz のときの PSD を尺度として、電流ノイズに対する種々の因子の影響を検討した。以後この尺度を

PSD(10mHz)として示す。

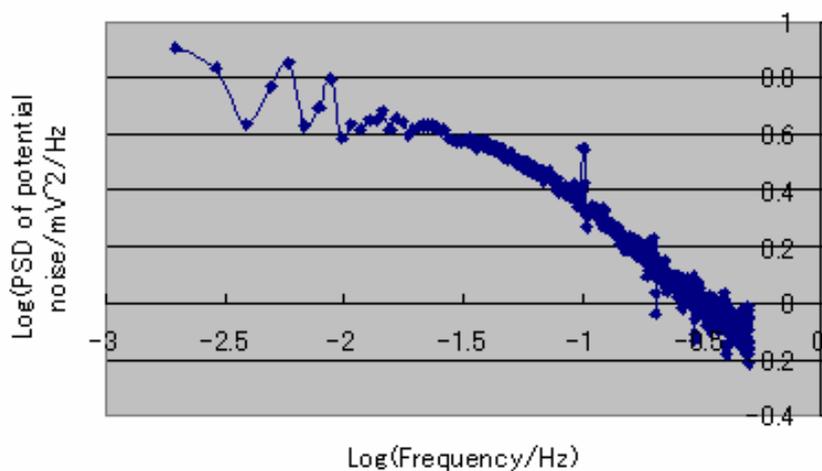


図 3.1.1.2-10 炭素鋼試験片の電位ノイズの PSD. 0.01M NaHCO<sub>3</sub>, pH=3.44. 大気開放

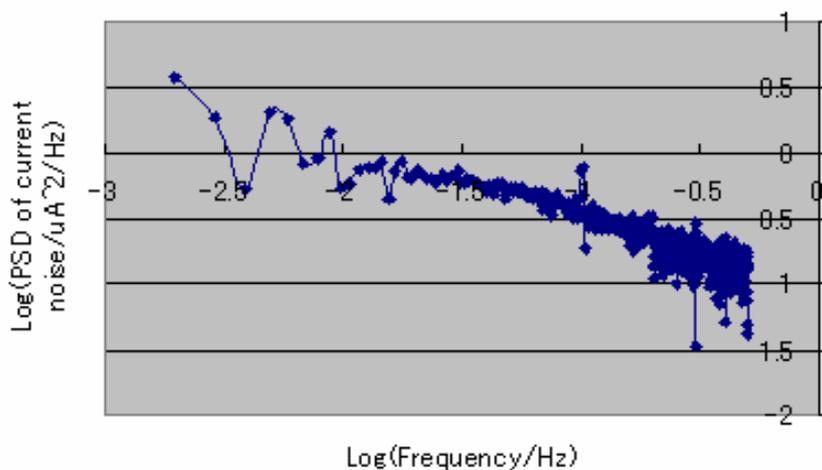


図 3.1.1.2-11 炭素鋼試験片の電流ノイズの PSD. 0.01M NaHCO<sub>3</sub>, pH=3.44. 大気開放

### 3)電流ノイズの PSD に対する種々の因子の影響

#### a) 表面積の影響

機器ノイズに対する電気化学ノイズの比を大、すなわち S/N 比を向上させて、測定精度を向上させることを目的として、電流ノイズの PSD に対する炭素鋼表面積の影響を検討した。0.101、0.202、10 cm<sup>2</sup>の表面積の炭素鋼試験片についての電流ノイズを測定し、その PSD(10mHz)の値を、表面積の関数として両対数プロットしたのが図 3.1.1.2-12 である。図から明らかなように、PSD(10mHz)は表面積に比例して増大する。したがって表面積の大きい試験片を用いることによって測定

精度を向上させることができる。以後 10 cm<sup>2</sup> の表面積を用いていくつかの因子の影響を検討した。

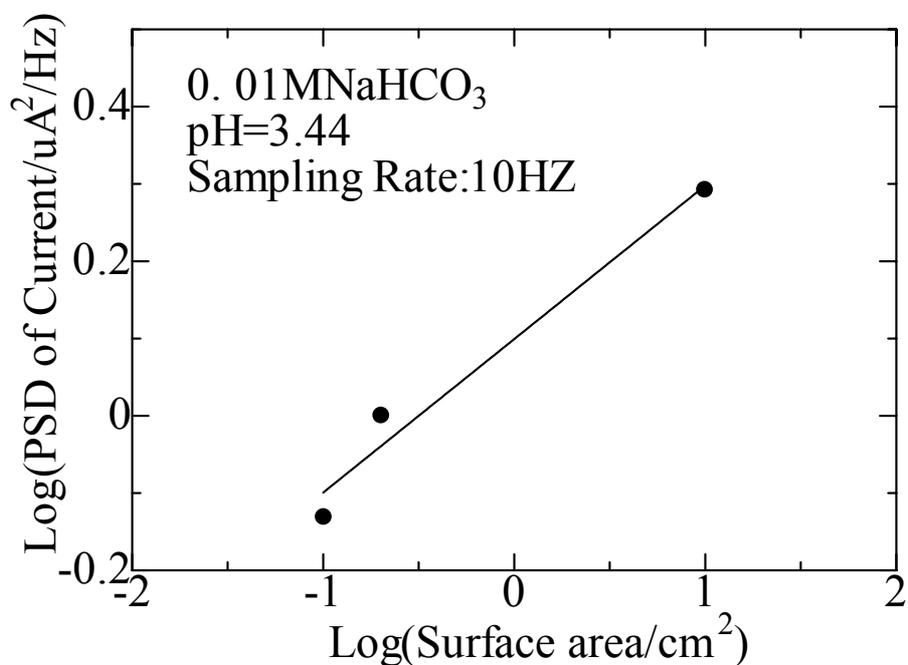


図 3.1.1.2-12 炭素鋼試験片の電流ノイズの PSD(10mHz) に及ぼす面積の影響

b) 浸漬時間及び pH の影響

図 3.1.1.2-13 に大気開放条件下で 0.01M NaHCO<sub>3</sub> 溶液中に浸漬した炭素鋼試験片の電流ノイズの PSD(10 mHz) の時間的変化を示した。図からも明らかなように、PSD(10 mHz) は低 pH ほど大きい値を示し、時間とともに減少する。これらの傾向は腐食速度の変化の方向と一致している。

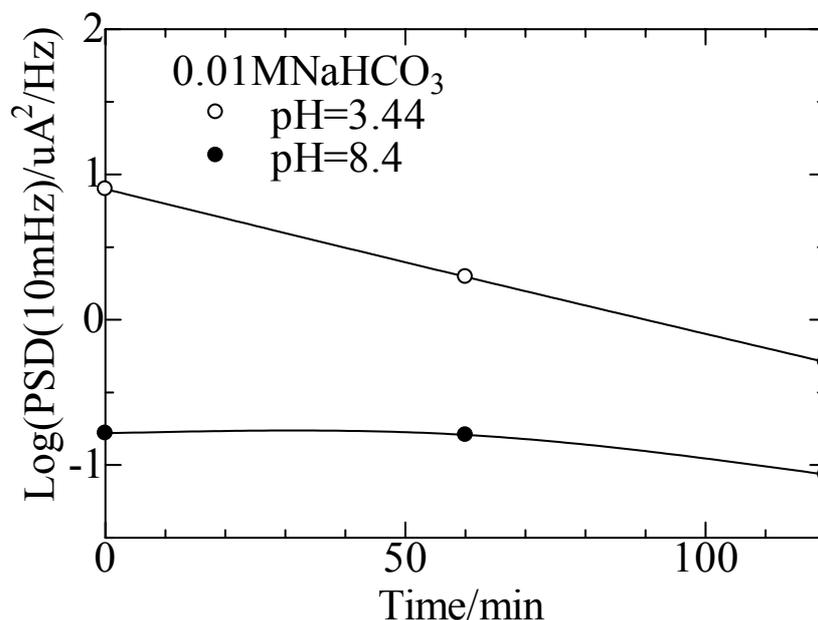


図 3.1.1.2-13 表面積 10cm<sup>2</sup> の炭素鋼試験片の電流ノイズの PSD(10mHz) の時間的变化

以上の結果から、大面積の炭素鋼試験片を用いることにより、市販汎用の電気化学ノイズ測定機器による炭素鋼腐食速度のモニタリングが可能であることが明らかとなった。

### (3) 結論

本年度の試験成果より以下の結論を導いた。

- ・ステンレス鋼製容器内に測定系を設置することにより、外部からのノイズを遮断することができた。
- ・機器ノイズは炭素鋼/溶液系からの電気化学ノイズに比較して十分低い。
- ・表面積の大きな炭素鋼試験片を用いることによって電流ノイズの PSD は大きくなるので、さらに測定精度の向上を図ることができる。
- ・PSD(10 mHz)を尺度として腐食速度をモニタリングすることが可能である。

(福井工業大学工学部 柴田 俊夫)

### 3. 1. 2 還元性環境におけるチタンの腐食挙動に及ぼす酸化種の存在ならびに 高 pH 化の影響

#### 3. 1. 2. 1 はじめに

地下水と接触しているオーバーパックスの外面では、ガラス固体から放射される  $\gamma$  線による水分解により、過酸化水素や酸素などの酸化性化学種が生成する。製紙プラントの漂白プロセスなど、高濃度の過酸化水素を含みかつ pH が高い環境において、チタンは激しい腐食を生じることが知られている(Hykyökyvirta,1997)。しかし、現実のオーバーパックスで問題となる、 $200 \mu \text{mol L}^{-1}$  以下の希薄な過酸化水素濃度の溶液では、逆に、過酸化水素の存在によりチタンの腐食が抑制されることが報告されている(Kim and Oriani,1987)。

現在、酸化剤を含まない還元性環境でのチタンの全面腐食速度は  $0.1$  から  $0.01 \mu \text{m/y}$  と推定されている(鈴木他、2002;孫他、2002)。したがって、オーバーパックスの期待寿命の 1,000 年間での腐食量は  $0.1 \sim 0.01 \text{mm}$  に過ぎない。チタン-炭素鋼オーバーパックス(チタンオーバーパックス)のチタン層は製作性の観点から数 mm 以上の厚さが必要と考えられている(サイクル機構、1999)ことから、チタンの全面腐食は、チタンオーバーパックスの耐食性を考える上で、問題とはならないとされている。

処分環境中でのチタンは、環境の酸化性に関わらず、不働態化していると考えられる。したがって、すき間腐食などの局部腐食が発生しない限り、酸化性化学種の存在により腐食が加速されることはない。このため、第 2 次取りまとめでも、チタンオーバーパックスについては、放射線遮蔽厚さの検討は行われていない。しかし、もし、希薄な過酸化水素濃度域であっても、高濃度域と同様に、酸化性化学種の濃度に応じてチタンのアノード反応が加速(すなわち不働態電流が増加)するならば、チタンオーバーパックスの場合も、炭素鋼オーバーパックスと同様に、酸化性化学種の生成を抑制することを目的とした遮蔽厚さをその設計値に盛り込む必要がある。

本研究では、純チタンの腐食速度を、 $200 \mu \text{mol L}^{-1}$  以下の微量な過酸化水素、あるいは飽和の酸素を含む条件下において測定した。高濃度の過酸化水素中では、pH が高いほど腐食が加速される(Hykyökyvirta,1997)ことから、試験液の pH は 9 ならびに 12 に設定した。また、脱気した低電位域のチタン耐食性は電位の卑化とともに低下することが知られている(安住他、1997)。本研究では、保守側での評価を行うために、自然状態だけではなく、試験片の電位を浸漬電位から水素発生平衡電位までの定電位域に制御

した状態での腐食速度についても同様に検討した。

### 3. 1. 2. 2 実験方法

#### (1) 試験片

試験片の材料には、(株)ニラコより購入した直径 1.5mm の純チタン線（純度 99.5%以上）を使用した。材料が線材であることから、十分な表面積を確保するためにコイル状の試験片とした（図 3.1.2.2-1）。純チタン線をエメリ紙 2,000 番まで研磨仕上げした後、直径 24 mm のコイルに巻いた。アセトン中での超音波洗浄を行ったあと、長さ 400 mm(表面積 1,880 mm<sup>2</sup>)の暴露部（接液部）を残し、他の接液部はエポキシ樹脂で被覆した。実験中は、コイルの内側に参照極（外径 12 mm の市販の銀・塩化銀参照電極）を設置した。銀・塩化銀電極の内部溶液には飽和 KCl 水溶液を使用した。

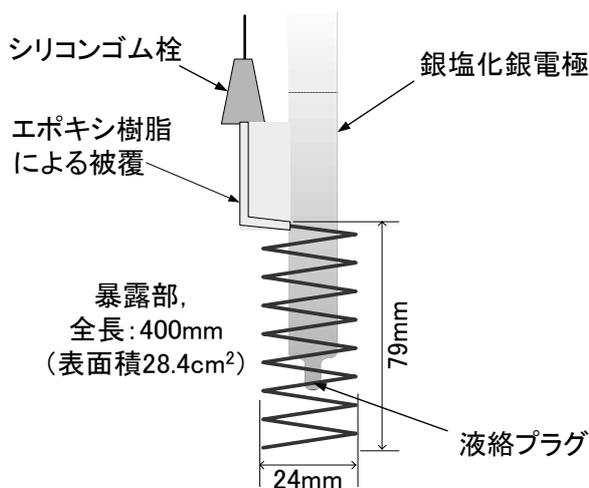


図 3.1.2.2-1 試験片の形状

#### (2) 試験液

模擬ベントナイト接触水の組成である  $744 \text{ mg L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 813 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  に、海水相当の 3.5 mass% の塩化ナトリウムを添加した溶液を試験液として用いた。この溶液に所定濃度の過酸化水素を添加した溶液（以下、「過酸化水素溶液」とする）、あるいは純酸素ガスを連続通気した溶液（同様に「O<sub>2</sub> 飽和溶液」と呼ぶ）中で、チタン試験片の腐食速度を測定した。なお、前者については、大気からの酸素

の混入を防ぐため、実験開始前 30 分から試験終了時まで Ar ガスを連続して吹き込み脱気を行った。また比較のため、過酸化水素を添加せず、Ar ガスの吹き込みのみを行った試験液（「Ar 飽和溶液」）での測定も行った。

試験液に添加する過酸化水素溶液は、安定化剤が含まれていない精密分析用試薬から調整した。試薬の過酸化水素濃度は、公称値ではなく、添加溶液の調整時毎に次節の方法で分析した。試験液の温度は、ウォーターバスを用いて  $40 \pm 1$  °C に制御した。試験液の液量は 500 ml とした。

### (3) 過酸化水素濃度の測定

過酸化水素を含む試験液に KI 溶液を添加すると次式に従い  $I_3^-$  が生成される ( $H_2O_2 + 3I^- \rightarrow I_3^- + 2OH^-$ )。この反応を利用し、ヨウ化物イオンの添加によって生成した  $I_3^-$  の濃度から溶液の過酸化水素濃度を分析した。被分析液は、ステンレス製の細針を取り付けたシリンジを用いて、1 回の分析につき 1 ml ずつ試験液から採取した。採取した被分析液に、酸性の KI 溶液を 4 ml 添加し、紫外可視分光光度計を用いて  $I_3^-$  の吸光度を測定した。測定波長には、 $I_3^-$  の最大吸収波長である 350 nm を用いた。また、 $I_3^-$  のモル吸光係数は  $2.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  とした過酸化水素濃度の計算を行った。なお、上記の分析に使用した酸性の KI 溶液は以下の手順で調整した。0.4 mol  $L^{-1}$  のヨウ化カリウム、0.05 mol  $L^{-1}$  の水酸化ナトリウム、 $1.6 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  のモリブデン酸アンモニウムを混合した溶液 (A 液) と 0.1 mol  $L^{-1}$  フタル酸水素カリウム溶液 (B 液) とを用意し、測定の直前に、A 液と B 液を 1.25 ml ずつと純水 1.5 ml を混合し 4 ml の KI 溶液とした。

### (4) 腐食速度の測定

チタン試験片の腐食速度は ICP 分光分析法を用いた溶液分析により求めた。図 3.1.2.2-2 の試験槽中に、自然状態あるいは電位制御下で試験片を浸漬し、浸漬前後での試験液のチタンイオン濃度の変化を測定した。チタンが 4 価のイオンとして試験片から溶出したと仮定し、 $Ti^{4+}$  の濃度変化から腐食速度を推定した。分析の検量線は、 $Ti^{4+}$  濃度が 0 (無添加) ならびに 20 ppb、100 ppb、200 ppb、500 ppb、1000 ppb の溶液から作成した。これらの溶液は、原子吸光分析用のチタン標準溶液 (1000 mg/L  $Ti(SO_4)_2$  和光純薬工業製) を超純水で希釈して調整した。

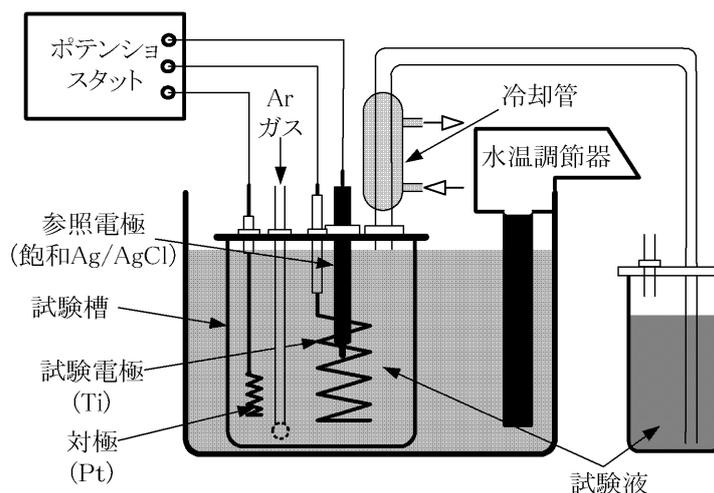


図 3.1.2.2-2 測定系の概要

(5) カソード定電位下での過酸化水素濃度の制御 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  スタット)

過酸化水素溶液中で、試験片の電位を浸漬電位よりも卑な側に制御すると、電極上でのカソード反応により過酸化水素が還元される。このため、カソード定電位下での浸漬試験では、浸漬の時間や条件によって過酸化水素の濃度が大きく変化する。そこで、カソード定電位下において、試験液の過酸化水素濃度を一定に保つ機構 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  スタット) を創案した。 $\text{H}_2\text{O}_2$  スタットの概念を図 3.1.2.2-3 に示す。まず、各 pH の試験液において、安定状態におけるカソード電流と過酸化水素濃度との関係を測定した。過酸化水素濃度は、(3)の方法で分析した。次に、この電流と濃度の関係から、目的の過酸化水素濃度に対するカソード電流 (基準電流値) を推定した。カソード定電位下での浸漬測定時に、試験片のカソード電流 (図 3.1.2.2-2 のポテンショスタットの電流出力の強度) がこの基準電流値に安定するよう、PID 制御器 (温度調節器) と小型チューブポンプを用いて過酸化水素溶液を試験槽内に注入した。なお、注入する過酸化水素溶液には、各 pH の模擬ペントナイト水に  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  の過酸化水素を添加した溶液を用いた。

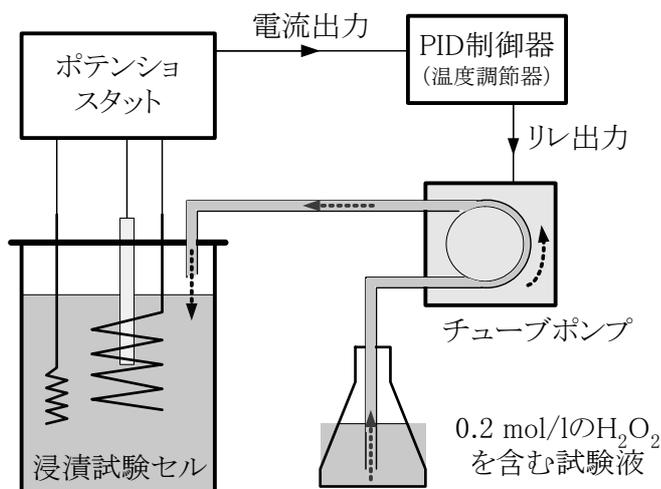


図 3.1.2.2-3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> スタットの概念

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> スタット適用の実例として、pH 9、試験片の電位が $-750\text{ mV vs Ag/AgCl}$ の条件下で、過酸化水素  $100\ \mu\text{mol L}^{-1}$  を目標に濃度制御を行った結果を示す。図 3.1.2.2-4 には、カソード電流の経時変化とチューブポンプの起動時点との関係を、図 3.1.2.2-5 には、(3)の方法で実測した過酸化水素濃度の経時変化をそれぞれ示す。図 3.1.2.2-4 には、試験開始時から約 10 時間分の結果が示されている。図中の黒丸はチューブポンプが作動した時点に対応している。ポンプを用いた過酸化水素の注入により、カソード電流がある範囲内に制御されていることがわかる。図 3.1.2.2-5 に示したとおり、過酸化水素濃度の分析は約 24 時間毎に実施した。同図の結果より、過酸化水素の濃度が、目標値である  $100\ \mu\text{mol L}^{-1}$  近傍によく制御されていることが分かる。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> スタットを用いた他の測定においても、図 3.1.2.2-5 に示した結果と同様に、約 24 時間毎に過酸化水素の濃度を測定し、適切にその濃度が制御されていることを確認した。次に、測定した過酸化水素濃度と溶液サンプリング時のカソード電流との関係を測定毎に整理し、各測定条件でのカソード電流を変数とする過酸化水素濃度の実験式を求めた。この実験式を用いて測定時のカソード電流を過酸化水素濃度に変換し、その時間平均から実験期間全体での平均の過酸化水素濃度を計算した。図 3.1.2.2-5 に示した各測定点での過酸化水素濃度とカソード電流との関係をプロットした結果を図 3.1.2.2-6 に示す。

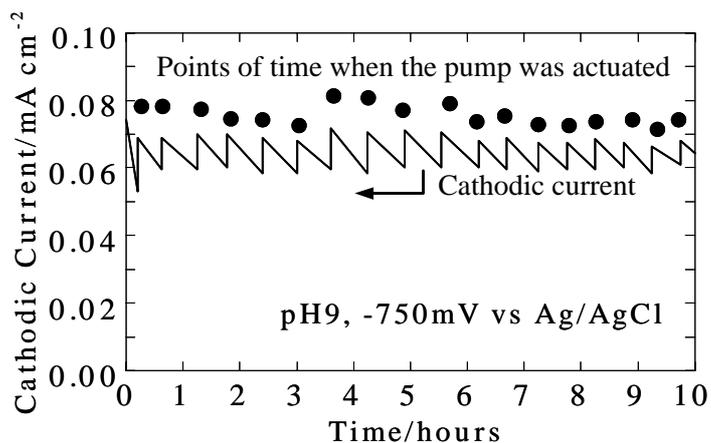


図 3. 1. 2. 2-4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> スタットで過酸化水素濃度 100 μmol L<sup>-1</sup> を目標に制御を行った際のカソード電流変化とポンプ作動時との関係 (浸漬開始後 10 時間内の結果)

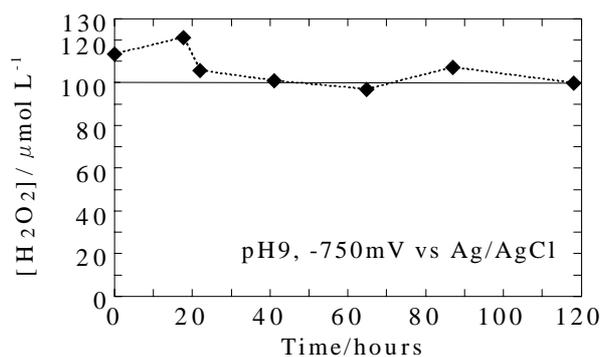


図 3. 1. 2. 2-5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> スタットで過酸化水素濃度 100 μmol L<sup>-1</sup> を目標に制御を行った際の過酸化水素濃度の分析値の経時変化

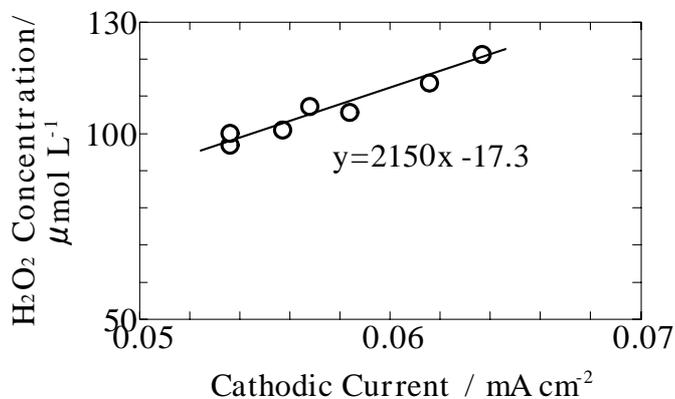


図 3. 1. 2. 2-6 図 3. 1. 2. 2-5 の各過酸化水素濃度と分析時のカソード電流との関係 (図内の式は図中のプロット点に対する実験式を最小自乗法で求めた結果)

### 3. 1. 2. 3 結果

#### (1) 自然状態における腐食速度

基準濃度が  $200 \mu \text{mol L}^{-1}$  の過酸化水素溶液ならびに  $\text{O}_2$  飽和溶液、Ar 飽和溶液中において、自然状態での試験片の腐食速度を測定した。各溶液中での腐食速度の測定結果を表 3.1.2.3-1 に示す。過酸化水素溶液中における測定では、 $\text{H}_2\text{O}_2$  スタットは使用せず、3 から 24 時間の任意の間隔で過酸化水素の補給を行った。補給時には、まず過酸化水素の濃度を測定し、基準濃度の  $200 \mu \text{mol L}^{-1}$  に回復させるのに必要な過酸化水素を試験液に添加した。また確認のため、添加直後の過酸化水素濃度を測定した。図 3.1.2.3-1 では、補給時などに測定された過酸化水素の濃度を、浸漬時間の関数としてプロットした。いずれの pH の過酸化水素溶液においても、過酸化水素の濃度は 130 から  $210 \mu \text{mol L}^{-1}$  の範囲に維持されていたと考えられる。各測定点間での過酸化水素濃度の減少が直線的に（図中のプロット間の直線に沿って）生じたと仮定すると、測定中の過酸化水素の平均濃度は、pH9 では  $177 \mu \text{mol L}^{-1}$ 、pH12 では  $179 \mu \text{mol L}^{-1}$  となる。

いずれの pH においても、過酸化水素溶液中での試験片の腐食速度は、Ar 飽和溶液と比較し 50 倍以上大きかった。つまり、 $200 \mu \text{mol L}^{-1}$  程度の微量であっても、過酸化水素の存在により、自然状態での純チタンの腐食速度は大きく加速された。また、酸素飽和溶液では pH が 12 の場合にのみ腐食の加速が生じていた。

表 3.1.2.3-1 基準の過酸化水素濃度を  $200 \mu \text{mol/L}$  とする過酸化水素溶液ならびに

$\text{O}_2$  飽和溶液、Ar 飽和溶液中での自然浸漬状態における試験極の腐食速度  
ならびに浸漬時間

	pH 9		pH 12	
	腐食速度 $\mu \text{m} / \text{y}$	浸漬時間 hours	腐食速度 $\mu \text{m} / \text{y}$	浸漬時間 Hours
Ar 飽和溶液	0.046	91	0.055	91
過酸化水素添加*溶液	2.7	88	3.3	88
$\text{O}_2$ 飽和溶液	0.087	91	0.66	91

\* pH 9 における過酸化水素の平均濃度は  $177 \mu \text{mol L}^{-1}$ 、同じく pH12 では  $179 \mu \text{mol L}^{-1}$

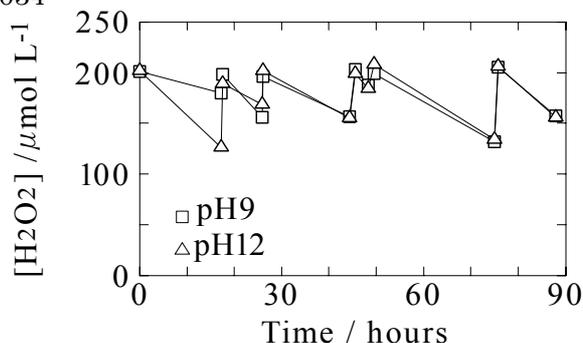


図 3.1.2.3-1 pH9 ならびに 12 の過酸化水素溶液中での過酸化水素濃度の経時変化  
各プロット点の時間において過酸化水素濃度の分析ならびに  $200 \mu\text{mol/L}$  を目標値  
とした過酸化水素の補給を行った。

## (2) 電位制御下での腐食速度

自然浸漬電位から水素発生平衡電位までの低電位域におけるチタンの腐食速度を推定するため、試験片の電位をカソード定電位に制御した状態で浸漬試験を行った。試験片の電位は、試験液の pH が 9 の場合は  $-370$  ならびに  $-500$ 、 $-750$  mV (vs Ag/AgCl) に、同様に 12 の場合は  $-500$  ならびに  $-677$ 、 $-940$  mV (vs Ag/AgCl) に制御した。試験液の温度である  $40^\circ\text{C}$  における、各電位と水素発生平衡電位との関係を図 3.1.2.3-2 に示す。測定は、過酸化水素ならびに Ar 飽和、 $\text{O}_2$  飽和の各溶液中で行った。また、過酸化水素溶液については、過酸化水素の濃度を 5 から  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  まで変化させ、濃度に対する腐食速度の依存性を検討した。Ar 飽和ならびに  $\text{O}_2$  飽和溶液での結果を表 3.1.2.3-2 に、過酸化水素溶液での結果を表 3.1.2.3-3 に示す。

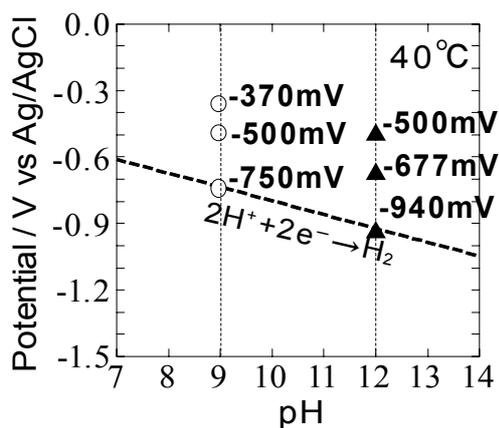


図 3.1.2.3-2 カソード定電位下での浸漬実験を行った電位の一覧  
と水素発生平衡電位との関係

表 3.1.2.3-2 Ar 飽和溶液ならびに O<sub>2</sub> 飽和溶液中での定電位浸漬実験の結果

試験極の電位 / mV vs Ag/AgCl	pH9			pH12		
	-370	-500	-750	-500	-677	-940
第1段:*						
浸漬時間/ hours	91.5	94.0	87.5	94.0	93.0	87.5
Ar 飽和溶液	9.3	9.4	9.4	11.8	11.7	11.7
第2段:*	0.075	0.10	0.077	0.089	0.045	0.072
浸漬試験後の試験液 pH						
O <sub>2</sub> 飽和溶液	91.5	91.0	87.5	91.0	93.0	91.5
第3段:*	9.4	9.4	9.5	11.6	11.8	11.8
腐食速度/ $\mu\text{m y}^{-1}$	2.61	2.56	2.64	5.89	7.54	1.6

\*各セル内に書かれた数字の内容を示す。例えば pH9 の Ar 飽和溶液中で試験極の電位が -370mV の場合、浸漬時間は 91.5 時間、浸漬試験後の試験液 pH は 9.3 (浸漬試験開始前、9.0 に調整)、腐食速度は 0.075  $\mu\text{m y}^{-1}$  となる。

表 3.1.2.3-3 過酸化水素溶液中での定電位浸漬実験の結果

試験極の電位 / mV vs Ag/AgCl	pH9			pH12	
	-370	-500	-750	-677	-940
第1段:*)	3	6	4	—	5
過酸化水素の平均濃度 / $\mu\text{mol L}^{-1}$	114.2	114.2	114.2	—	116.3
9.5	9.4	9.5	—	11.5	
0.18	0.22	0.17	—	0.16	
第2段:*)	17	23	19	18	21
浸漬時間/ hours	112.0	112.0	112.0	113.3	113.3
0.47	0.40	0.32	0.43	0.19	
第3段:*)	—	71	52	44	63
浸漬試験後の試験液 pH	—	120.0	118.0	116.3	110.0
—	—	9.4	9.3	11.6	11.6
—	—	0.52	0.18	0.77	0.38
第4段:*)	96	97	106	86	106
腐食速度/ $\mu\text{m y}^{-1}$	110.0	110.0	120.0	110.0	120.0
9.0	9.4	9.0	11.6	11.6	
0.96	0.91	0.32	1.21	0.29	

\*各セル内に書かれた数字の内容を示す。例えば pH9 の -370mV の最初のセルでは、過酸化水素の平均濃度が  $3\mu\text{mol L}^{-1}$ 、浸漬時間は 114.2 時間、浸漬試験後の試験液 pH は 9.5 (浸漬試験開始前は 9.0 に調整)、腐食速度は  $0.18\mu\text{m year}^{-1}$  となる。

表 3.1.2.3-2 に示したとおり、Ar 飽和溶液中での腐食速度は約 0.05 から  $0.1\mu\text{m y}^{-1}$  であった。本測定条件の範囲内では、試験液 pH の上昇や電位の卑化により、試験片の腐食が加速される傾向は見られなかった。図 3.1.2.3-3 に、表 3.1.2.3-2 の Ar 飽和溶液と O<sub>2</sub> 飽和溶液中での腐食速度、ならびに表 3.1.2.3-3 の最下行に示した基準濃度  $100\mu\text{mol L}^{-1}$  の過酸化水素溶液中での腐食速度とを、カソード電位毎に比較し

た結果を示す。前述の表 3.1.2.3-1(p.III-23)に示した自然状態での結果では、過酸化水素溶液の腐食速度は、酸素飽和溶液と比較し pH 9 で約 30 倍、pH12 でも約 6 倍大きかった。これに対して、図 3.1.2.3-3 のカソード定電位下では、平均の過酸化水素濃度が表 3.1.2.3-1 の自然状態の場合よりも低いにもかかわらず、過酸化水素溶液中の腐食速度は O<sub>2</sub> 飽和溶液と比較し、pH 9 で 1/4, pH12 では 1/6 以下であった。図 3.1.2.3-4 に、pH 9 の過酸化水素溶液（表 3.1.2.3-3）や Ar 飽和溶液（すなわち過酸化水素濃度が 0 の条件下での表 3.1.2.3-2）中での腐食速度を、平均過酸化水素濃度の関数としてプロットした結果を示す。同様に pH12 での結果を図 3.1.2.3-5 に示す。pH 9（図 3.1.2.3-4）の場合、試験片の電位が -370 mV と -500 mV では過酸化水素濃度とともにチタンの腐食速度は増加した。しかし、同 pH における水素発生平衡電位近傍の -750 mV では、過酸化水素濃度の増加による腐食の加速は見られなかった。pH12（図 3.1.2.3-5）においても、試験片の電位が -677mV では、pH 9 の -370 mV あるいは -500 mV と同様に過酸化水素の濃度とともに腐食速度が増加した。しかし -940mV では、pH9 の -750mV と同様に、過酸化水素濃度に対する腐食速度の依存性は見られなかった。

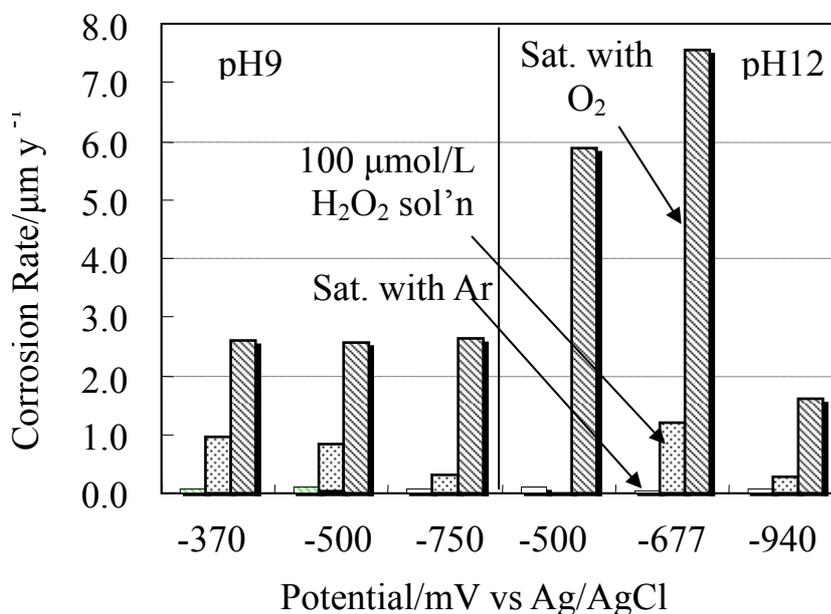


図 3.1.2.3-3 Ar 飽和ならびに O<sub>2</sub> 飽和溶液中での腐食速度（表 3.1.2.3-2 に表示）と、基準濃度 100 µmol L<sup>-1</sup> の過酸化水素溶液中での腐食速度（表 3.1.2.3-3 の最下段のセルに表示）との比較

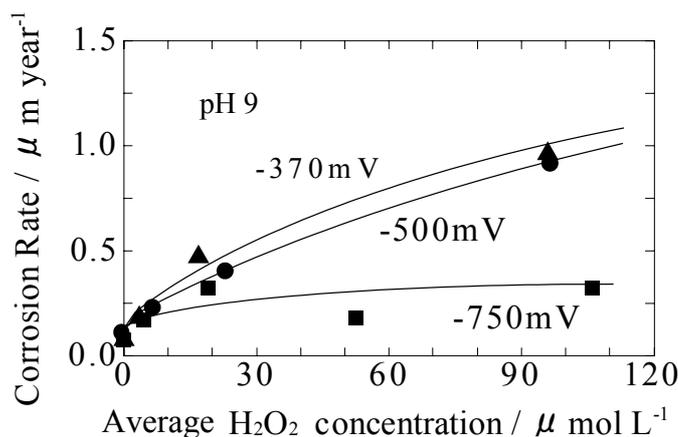


図 3.1.2.3-4 pH9 での平均過酸化水素濃度に対する腐食速度の変化(表 3.1.2-2 の Ar 飽和溶液ならびに表 3.1.2-3 の過酸化水素溶液の、pH9 での腐食速度のまとめ)

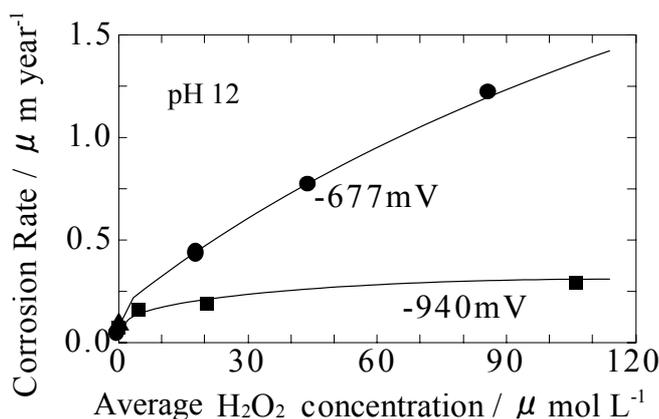


図 3.1.2.3-5 pH12 での平均過酸化水素濃度に対する腐食速度の変化(表 3.1.2-2 の Ar 飽和溶液ならびに表 3.1.2-3 の過酸化水素溶液の pH12 での腐食速度のまとめ)

(3) 考察

O<sub>2</sub> 飽和溶液中では、試験片をカソード定電位に設定すると、試験片の腐食速度が顕著に増加した。この原因として、以下の反応によって過酸化水素が生成し、チタンの腐食反応が加速された可能性がある。



この仮定を検証するため、pH 9 の O<sub>2</sub> 飽和溶液中で、試験片の電位を -500 mV に制御し、溶液中の過酸化水素濃度の経時変化と試験片の腐食速度を測定した。比較のため、Ar 飽和溶液中において同じ電位条件下で浸漬試験を行い、同様に過酸化水素

濃度の経時変化を測定した。結果を図 3.1.2.3-6 に示す。O<sub>2</sub> 飽和溶液では、過酸化水素の濃度は、試験開始後 37 時間で約 200 μmol L<sup>-1</sup> の高い値に達し、試験終了時の 114 時間後まで同等の水準に安定していた。これに対して Ar 飽和溶液中での過酸化水素濃度は、0.3 μmol L<sup>-1</sup> 以下の低い値を示した。これらの結果は、pH 9、-500 mV の条件下では、試験液中の溶存酸素が還元され過酸化水素が生成することを示唆している。図 3.1.2.3-6 に示した O<sub>2</sub> 飽和溶液中での浸漬試験の前後で、溶液の Ti<sup>4+</sup>濃度を測定し、試験片の腐食速度を推定した。図 3.1.2.3-7 に、推定した O<sub>2</sub> 飽和溶液中での腐食速度 (1.15 μm y<sup>-1</sup>) を、図 3.1.2.3-4 の -500 mV のグラフに、浸漬期間全体での平均の過酸化水素濃度 (184 μmol/L) に対してプロットした結果を示す。O<sub>2</sub> 飽和溶液中での結果(白丸)は、-500 mV における過酸化水素溶液での結果(黒丸)から推定した実験曲線上に存在する。この結果より、pH 9、-500 mV の O<sub>2</sub> 飽和溶液中での試験片の腐食速度は、酸素の還元反応によって生じた過酸化水素の濃度によって支配されていると考えられる。他の pH ならびにカソード電位下における O<sub>2</sub> 飽和溶液中での腐食の加速も同じ機構により生じていると推測される。

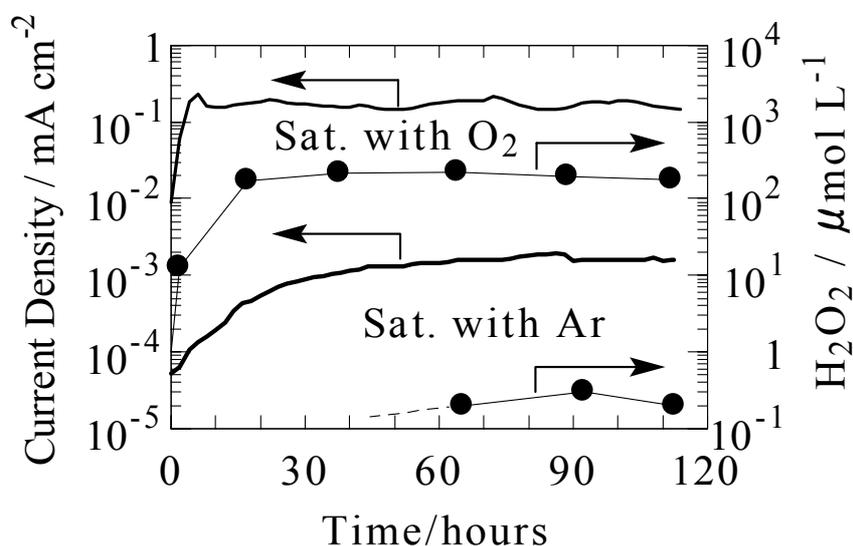


図 3.1.2.3-6 pH9 の O<sub>2</sub> 飽和ならびに Ar 飽和溶液中で、試験極の電位を-500mV vs Ag/AgCl に制御した際のカソード電流ならびに過酸化水素濃度の経時変化。過酸化水素濃度の測定は、黒丸で示した各プロットの時点で行った。

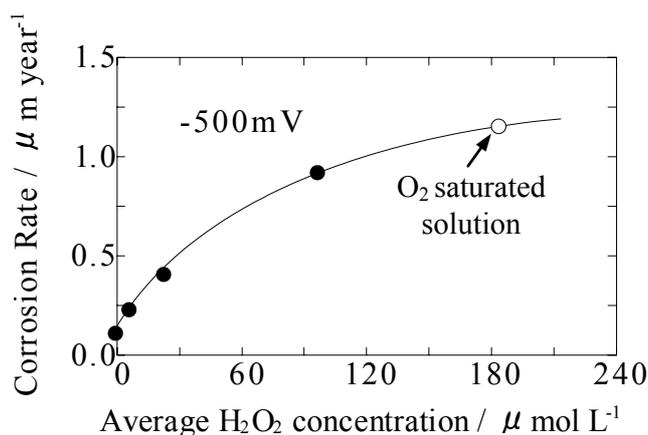


図 3.1.2.3-7 図 3.1.2.3-6 の  $\text{O}_2$  飽和溶液中での測定 (試験片電位:  $-500\text{mV}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 、浸漬時間: 114 時間) における平均の過酸化水素濃度ならびに腐食速度の関係 (白抜き丸) と、図 3.1.2.3-4 の  $-500\text{mV}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  の過酸化水素溶液での測定値 (黒丸) との比較

チタン表面皮膜の保護性は、一般に電位の低下とともに劣化すると考えられる。しかし、図 3.1.2.3-4 ならびに図 3.1.2.3-5 の結果では、水素発生の平衡電位近傍の低い電位条件 (pH9 の  $-750\text{ mV}$ 、pH12 の  $-970\text{ mV}$ ) での腐食速度は、より高い電位条件と比較し低い値を示した。また、過酸化水素濃度に対する腐食速度の上昇も確認できなかった。この原因を検討するため、pH9 及び 12 の過酸化水素溶液ならびに Ar 飽和溶液、 $\text{O}_2$  飽和溶液中でカソード分極曲線を測定した。結果を図 3.1.2.3-8 と 3.1.2.3-9 に示す。図 3.1.2.3-8 の pH9 の過酸化水素溶液では、初期の過酸化水素濃度を  $184\ \mu\text{mol L}^{-1}$  とし、測定途中に過酸化水素の補給は行わなかった。このため、カソード分極測定終了後には、過酸化水素の濃度は  $128\ \mu\text{mol L}^{-1}$  まで低下していた。

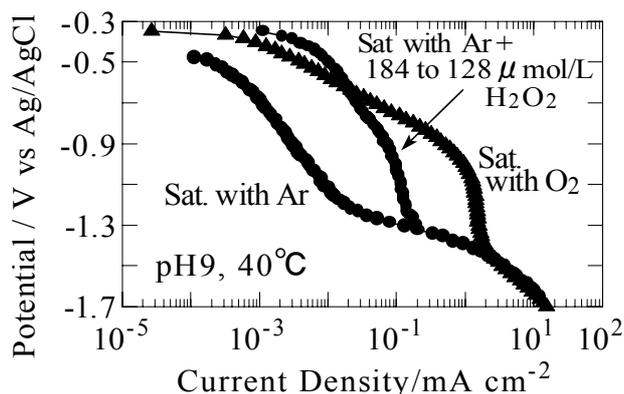


図 3.1.2.3-8 pH9 における過酸化水素溶液ならびに Ar 飽和溶液、  
O<sub>2</sub> 飽和溶液中のカソード分極曲線

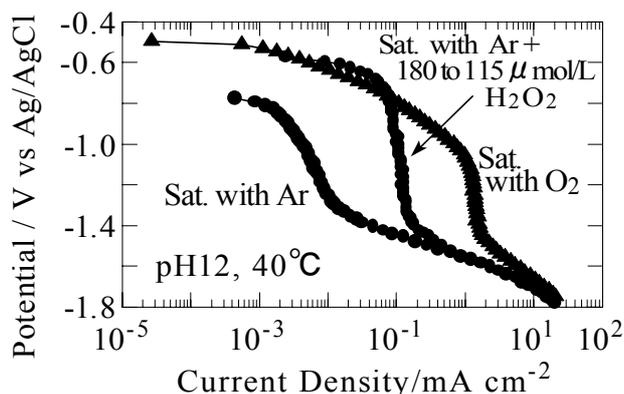
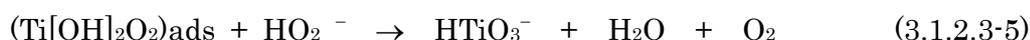
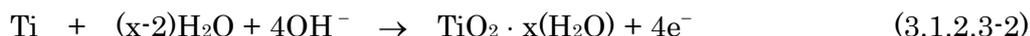


図 3.1.2.3-9 pH12 における過酸化水素溶液ならびに Ar 飽和溶液、  
O<sub>2</sub> 飽和溶液中のカソード分極曲線

−370 mV ならびに −500 mV では、過酸化水素溶液のカソード分極曲線では、電位の変化は電流の対数に比例しており、電荷移動律速下でカソード反応が進行していると推察される。これに対して −750 mV では物質輸送律速下で反応が進行していると判断される。これらの電位は水素発生の平衡電位よりも貴であることから、この電位領域でのカソード反応は過酸化水素の還元反応と考えられる。つまり、−750 mV では電極表面での過酸化水素濃度が 0 近くまで低下したため、過酸化水素による加速効果がなくなると推察される。pH12 の −970 mV においても、同じ機構により腐食速度に対する過酸化水素の影響が、より高い電位と比較し小さくなったと考えられる。

「3.1.2.1 はじめに」でも述べたとおり、高濃度過酸化水素を含むアルカリ性水溶液中では、過酸化水素濃度あるいは pH が高くなるに従い、チタンの腐食速度が増加することが知られている。同環境中でのチタンの腐食反応は以下の反応式に従い進行すると考えられている(Been and Tromans,2000)。



式(3.1.2.3-4)、(3.1.2.3-5)は、チタンの腐食反応は、過酸化水素イオン( $\text{HO}_2^-$ )とチタン水酸化物皮膜あるいは同様に吸着物質との反応により進行することを示している。式(3.1.2.3-3)の平衡反応より過酸化水素の濃度あるいは pH が高いほど、溶液中の過酸化水素イオンの濃度は増加する。したがって、式(3.1.2.3-4)あるいは(3.1.2.3-5)のいずれが律速段階であったとしても、過酸化水素濃度ならびに pH の増加により試験片の腐食は加速される。200  $\mu\text{mol L}^{-1}$  未満の低い過酸化水素濃度条件で行った本測定でも、前述の表 3.1.2.3-1(p.III-23)から表 3.1.2.3-3(p.III-25)に示した結果の通り、過酸化水素の濃度の増加に応じてチタン試験片の腐食は加速された。この点については、高濃度過酸化水素条件での実験結果(Hykyökyvirta1997;安住他、1997)と本質的には一致していると考えられる。しかし、同様に高濃度条件で見られた、pH による腐食の加速は確認できなかった。従って、低濃度の過酸化水素中でのチタンの腐食反応の機構は、上記の高濃度の場合とは異なる可能性もある。低濃度の過酸化水素中でのチタンの腐食反応の機構は今後の検討課題としたい。

### 3. 1. 2. 4 おわりに

pH 9 ならびに pH12 の模擬処分環境中での、純チタンの腐食速度に与える微量濃度の酸化性化学種の影響を検討した。従来、その濃度が 200  $\mu\text{mol L}^{-1}$  程度以下であれば、過酸化水素の存在により純チタンの腐食は抑制されるとの報告があった。しかし、本研究の結果より、このような希薄な条件下であっても、過酸化水素の濃度に応じて腐食速度が増加することが明らかとなった。pH 9 ならびに pH12 のいずれにおいても、 $\text{H}_2\text{O}_2$

の濃度が  $100 \mu \text{ mol L}^{-1}$  の場合に、約  $1 \mu \text{ m y}^{-1}$  の腐食速度が測定された。この結果は、チタン-炭素鋼複合オーバーパックの場合も、炭素鋼オーバーパックと同様に、必要に応じて遮蔽厚さを設定する必要があることを示唆していると言える。

自然状態では、溶存酸素の存在による腐食反応の加速は軽微であった。これに対し、カソード定電位下では大きな加速を生じた。この加速は、酸素の還元反応によって生成された過酸化水素によってもたらされると推察される。

低電位領域でのチタンの耐食性は、一般に電位が卑化するに従い低下すると考えられる。しかし、本実験の条件下では、電位が低いほど腐食は抑制されるとの結果が得られた。これは、従来の測定結果に反して、チタンの耐食性が電位の低下とともに上昇したのではなく、低電位域では過酸化水素の還元反応が物質輸送律速となり、電極表面における過酸化水素濃度が低下したため、結果として電極の腐食が抑制されたと推察される。

(大阪府立大学大学院工学研究科 井上 博之)

### 3. 1. 3 塩化物含有アルカリ性模擬ベントナイト接触水中での低合金炭素鋼の腐食挙動

#### 3. 1. 3. 1 はじめに

高レベル放射性廃棄物地層処分のための地下埋設研究施設の建設が具体化するにつれて、埋設坑壁に普通コンクリートを使用することが不可避と考えられるようになってきた。埋設坑壁に普通コンクリートを使用した場合、オーバーパック材料は坑壁の普通コンクリートと坑内のベントナイトの両者を透過した地下水、すなわち塩化物含有アルカリ性ベントナイト接触水による腐食を受ける可能性がある。オーバーパック材料に炭素鋼を使用した場合、塩化物含有アルカリ性ベントナイト接触水中で炭素鋼がどのような腐食挙動を示すかは未だ明らかにされていない。本研究では、塩化物含有アルカリ性模擬ベントナイト接触水中で各種低合金炭素鋼の腐食試験と分極測定を行い、この溶液中での耐食性と電気化学的性質を明らかにし、オーバーパック材料として最も望ましい鋼組成を求めることを目的とする。

#### 3. 1. 3. 2 実験方法

##### (1) 試料

試料として市販の炭素鋼及び本研究室で作製した9種の低合金鋼を用いた。これらの試料の組成を表 3.1.3.2-1 に示す。いずれの試料も前処理として#1500 SiC 紙まで湿式研磨した後、6  $\mu\text{m}$  及び1  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドペーストによって研磨し鏡面に仕上げた。研磨後の試料表面はエタノール及びアセトン中で超音波洗浄することにより脱脂した。

表 3.1.3.2-1 試料の化学組成

a)炭素鋼(JIS G 316,SM400B)

化学組成 / wt%				
C	Si	Mn	P	S
0.12	0.15	0.65	0.02	0.04

b)低合金炭素鋼(本研究室で作製)

試料番号	試料	分析組成 / wt%								
		C	Cr	Mo	Si	Al	Ti	Cu	Ni	Nb
1	Fe-0.12%C	0.13	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Fe-0.12%C-0.5%Cr	0.11	0.51	-	-	0.19	-	-	-	-
3	Fe-0.12%C-0.5%Mo	0.12	-	0.48	-	0.19	-	-	-	-
4	Fe-0.12%C-0.5%Si	0.11	-	-	0.26	-	-	-	-	-
5	Fe-0.12%C-0.5%Al	0.13	-	-	-	0.54	-	-	-	-
6	Fe-0.12%C-0.5%Ti	0.14	-	-	-	-	0.31	-	-	-
7	Fe-0.12%C-0.5%Cu	0.13	-	-	-	0.19	-	0.59	-	-
8	Fe-0.12%C-0.5%Ni	0.13	-	-	-	-	-	-	0.50	-
9	Fe-0.12%C-0.5%Nb	0.13	-	-	-	-	-	-	-	0.34

表面の前処理:湿式研磨(#150~#1500)後鏡面研磨(ダイヤモンドペースト6及び1  $\mu\text{m}$ )

## (2) 浸漬腐食試験

含水圧縮ベントナイト中における各試料の耐食性を評価するために、浸漬腐食試験を行った。ベントナイトにはクニゲル V1 を用い、クニゲル V1 : ケイ砂 3 号 : ケイ砂 5 号の比率が 7 : 1.5 : 1.5 となるように混合してから、これを乾燥密度  $1.6 \text{ Mg m}^{-3}$  となるように圧縮した。なお、圧縮の前にベントナイト及びケイ砂に吸着している酸素ガスを除去するために、窒素ガスによる脱気を 900 s 間行った。模擬ベントナイト接触水 ( $5.72 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4 + 8.66 \text{ mM NaHCO}_3$ ) (大場他、1996; 土屋他、1996) に  $0.5 \text{ M NaCl}$  を添加し、さらに  $7.5 \times 10^{-3} \text{ M NaOH}$  を加えた pH10 の溶液及び  $0.025 \text{ M NaOH}$  を加えた pH12 の溶液を用いた。すべての溶液は試験前に窒素ガスで 3.6 ks 脱気を行った。浸漬腐食試験は温度  $353 \text{ K}(80^\circ\text{C})$  で 40 日間及び 100 日間行った。試験終了後試料表面の腐食生成物を視斜角入射 X 線回折(GIXRD)を用いて同定した。

浸漬腐食試験に用いたセルの概略を図 3.1.3.2-1 に示す。圧縮ベントナイトをろ過板、アクリル板、ポリカーボネート管で抑えることにより、浸漬試験中にベントナイトが膨張するのを防ぎ、ベントナイトの密度が変化しないようにした。また、酸素ガ

スの混入を防ぐために、ベントナイトの圧縮作業やセルへの溶液の注入作業などはすべて窒素ガス雰囲気下で行った。溶液注入後セルと蓋をクランプで密封した。実験の間セルは恒温器に入れ、常に 353 K に保った。

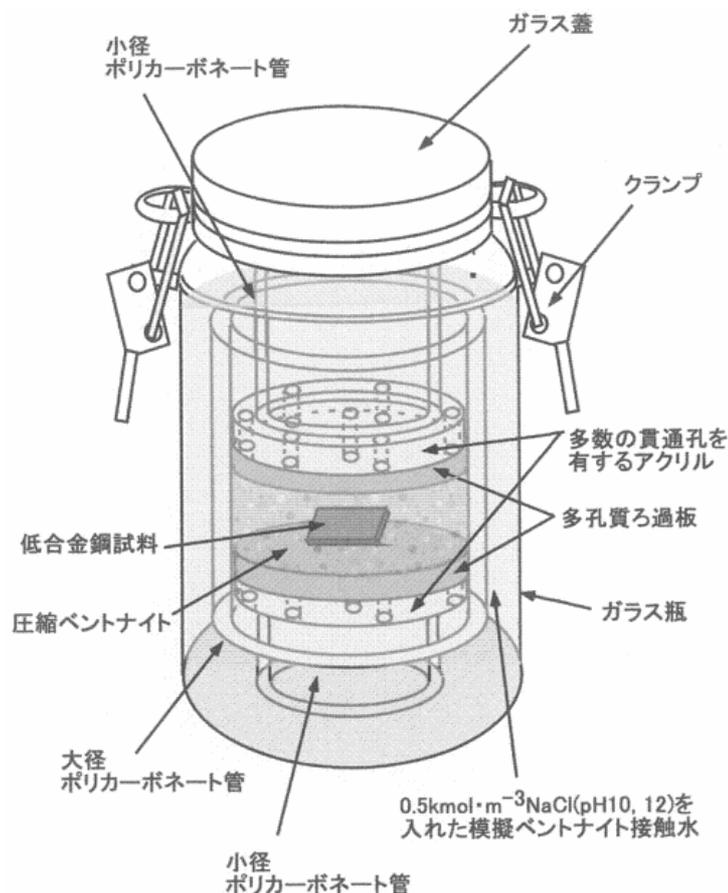


図 3. 1. 3. 2-1 浸漬腐食試験に用いたセルの概略

### (3) 電気化学試験

各試料の電気化学的性質を知るために、アノード及びカソード分極曲線の測定を行った。溶液には浸漬腐食試験と同じ pH10 及び pH 12 の 0.5M NaCl 入り模擬ベントナイト接触水を用いた。溶液は円筒形のガラス製電解セルに入れ、試験前に窒素ガスで 3.6 ks 脱気した。また、溶液の温度は電解セルの周囲に巻き付けたヒーターによって 353 K に保った。試料は導通用の金属製治具を内蔵したフッ素樹脂製ホルダーに固定し、分極を行った。対極には Pt 板、照合電極には Ag/AgCl(3.33M KCl)電極を用いた。電位掃引速度は  $3.8 \times 10^{-4} \text{ V s}^{-1}$  とした。

### 3. 1. 3. 3 結果と考察

#### (1) 溶液の pH 及び合金元素の種類と耐食性

pH 8～12 の 0.5 M NaCl 入り模擬ベントナイト接触水を含む圧縮ベントナイト中における炭素鋼及び低合金鋼の 100 日間浸漬腐食試験の結果を図 3.1.3.3-1 に示す。ただし、pH 8 のデータは著者等(對馬他、2003)の以前の論文から引用している。この図より、各鋼の腐食減量は pH が大きくなるほど小さくなること、及び添加元素の種類の違いによる腐食減量の差も pH が大きくなるほど小さくなるのが分かる。pH 8 については、炭素鋼及び Ni、Mo、Si 添加鋼の腐食減量が大きく、Cu、Ti、Al 添加鋼の腐食減量が小さい。pH12 については Nb、Mo、Cu 添加鋼の腐食減量が大きく、炭素鋼及び Ni、Si、Al 添加鋼の腐食減量が小さい。すなわち、Ni と Si に関しては pH 8 と pH 12 では耐食性に及ぼす効果が異なり、これらの元素は pH 8 では耐食性を悪化させたが pH 12 では改善している。逆に、Cu は pH 8 では改善したが pH 12 では悪化している。炭素鋼は pH 8 では耐食性が悪かったが、pH 12 では良くなっている。これは炭素鋼が 0.15 % Si を含んでいるためと考えられる。ただし、今回の炭素鋼の腐食減量は少し小さ過ぎるように思われるので、今後再現性を調査する。

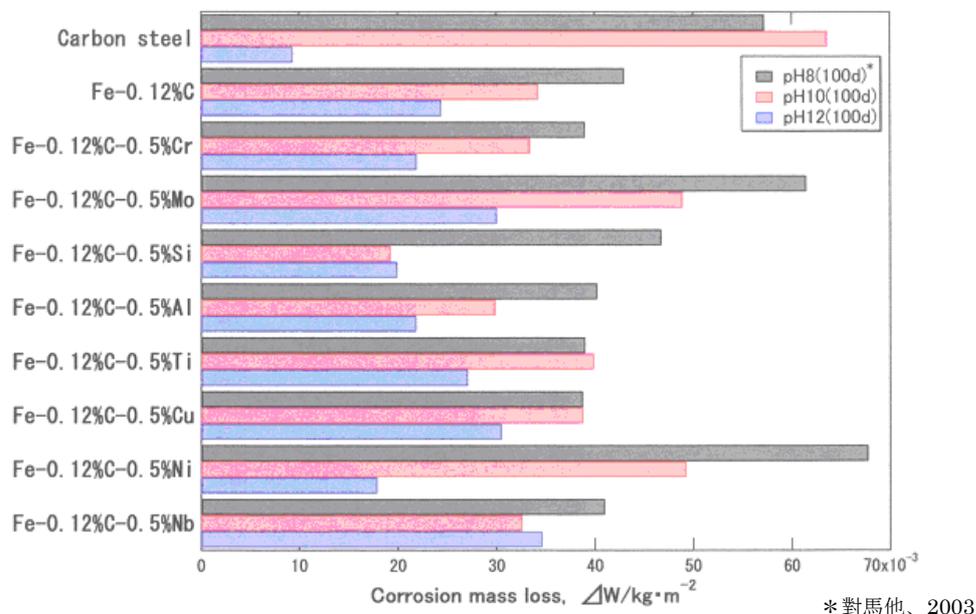


図 3. 1. 3. 3-1 0.5M NaCl 入り模擬ベントナイト接触水 (pH8、10、12) を含ませた圧縮ベントナイト中における低合金炭素鋼の浸漬腐食試験 (353K、100d) から求められた腐食減量

次に、pH12 の 0.5M NaCl 入り模擬ベントナイト接触水を含む圧縮ベントナイト中における炭素鋼及び低合金鋼の腐食減量の時間的変化を図 3.1.3.3-2 に示す。合金元素の種類が耐食性に及ぼす効果の違いは時間の経過と共に大きくなる。Mo、Nb 及び Cu 添加鋼の腐食減量は、ほぼ時間に比例して大きくなる。これに対して Ni 及び Si 添加鋼の腐食減量は、時間と共にほぼ放物線的に増加速度が減少している。すなわち、Ni 及び Si 添加鋼には防食性のある何らかの皮膜が成長していることを示している。炭素鋼の腐食速度も時間と共に低下し、100 日間の試験では今回の試料の中で最も高い耐食性を示した。これは前述のように、0.15 % Si を含有しているためと考えられる。ただし、100 日の腐食減量の値が 40 日のそれよりも低下しているのは変であり、現在再現性を調査中である。なお、100 日間試験後の各試料の腐食形態は全面腐食であった。

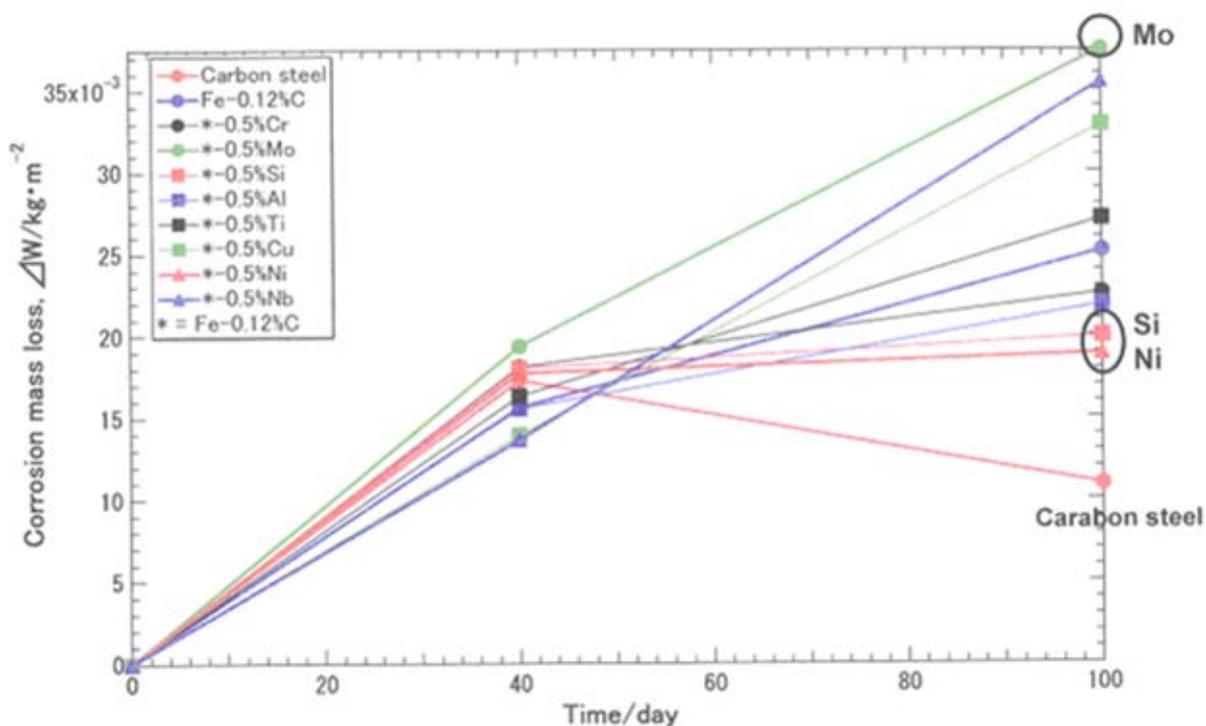


図 3.1.3.3-2 0.5M NaCl 入り模擬ベントナイト接触水 (pH12) を含ませた  
圧縮ベントナイト中における低合金炭素鋼の腐食量の時間変化

## (2) 表面腐食生成物の GIXRD 分析

pH12 の 0.5M NaCl 入り模擬ベントナイト接触水を含む圧縮ベントナイト中における炭素鋼及び低合金鋼の浸漬腐食試験後の表面の GIXRD パターンを図 3.1.3.3-3

に示す。多くの試料に共通して、下地中の鉄のピーク、皮膜中のシデライト、マグネタイト、ヘマタイトのピーク及び付着したベントナイトのピークが認められる。図 3.1.3.3-2 において腐食減量が小さかった炭素鋼、Ni 及び Si 添加鋼について見ると、シデライトのピークが下地中の鉄のピークよりも大きく現れている。これに対して図 3.1.3.3-2 において腐食減量が大きかった Mo、Nb 及び Cu 添加鋼では、下地中の鉄のピークよりもシデライトのピークは小さい。このことは、炭素鋼、Ni 及び Si 添加鋼においては表面にシデライト皮膜が厚く形成されていることを示している。これらの試料の耐食性が良かった原因は、形成されたシデライト皮膜が腐食反応関与物質の拡散に対するバリアになっていることと考えられる。鋼中に Ni 及び Si が存在するとなぜシデライト皮膜が形成され易いのかについては、今後解明する必要がある。

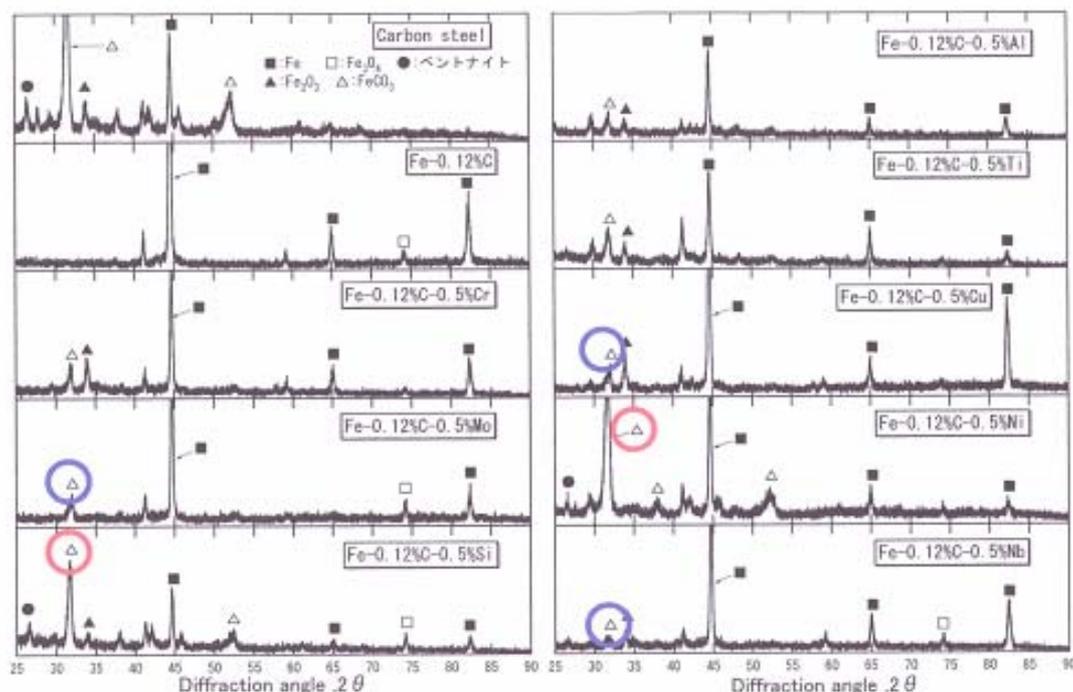


図 3.1.3.3-3 0.5MNaCl 入り模擬ベントナイト接触水 (pH12) を含ませた  
圧縮ベントナイト中における低合金炭素鋼の浸漬腐食試験 (353K、  
100d) 後の GIXRD パターン

### (3) アノード及びカソード分極曲線

pH12 の 0.5M NaCl 入り模擬ベントナイト接触水中における低合金鋼のアノード及びカソード分極曲線を図 3.1.3.3-4 に示す。低合金鋼のうち、ここでは前述の図

3.1.3.3-2 (p.III-37) において耐食性が良かった Ni 及び Si 添加鋼と耐食性が悪かった Mo、Nb 及び Cu 添加鋼を選んで測定した。

各鋼のアノード分極曲線はほぼ類似しており、電流は $-0.58$  V 付近から立ち上がり、少し不働態化傾向がある緩やかな上昇を示した後、 $-0.48$  V 付近より全面孔食によると思われる急な増加を起こす。すなわち、いずれの鋼も不働態化はしない。

著者等(大場他、1996;土屋他、1996)の以前の研究によると、炭素鋼(SM 400B)は pH10 の模擬ベントナイト接触水中では活性態を示した後不働態化する。今回すべての低合金鋼が不働態化しなかったのは、模擬ベントナイト接触水中に  $0.5$  M NaCl が添加されていたことによると考えられる。すなわち、活性態より引き続き全面的な孔食溶解が起こったと推定される。

各鋼のカソード分極曲線も類似しており、電流は $-0.54$  V 付近から立ち上がり、 $-0.62$  V 付近から  $\text{H}_2\text{O}$  の還元による水素発生反応 ( $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ) と考えられる限界電流的な緩やかな増加を示した後、 $-1.08$  V 付近から  $\text{Na}^+$  の放電が関与する激しい水素ガス発生 ( $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NaH} + \text{OH}^-$ 、 $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2$ ) による急な上昇を起こす。アノード及びカソード分極曲線の各領域の電流値の鋼種による違いは少ない。これは各鋼共研磨したての表面を用いていることによると思われる。

図 3.1.3.3-4 から明らかなように、皮膜がない表面での各鋼の腐食速度はカソード反応律速である。圧縮ベントナイト中での長期間に渡る浸漬腐食試験では、時間の経過と共に鋼表面に腐食性生物皮膜が形成され、それによって腐食反応(恐らくアノード、カソード両反応)が抑制され、腐食速度が低下すると推察される。シドライト皮膜が厚く形成される炭素鋼、Ni 及び Si 添加鋼では、腐食速度の低下が大きいと考えられる。

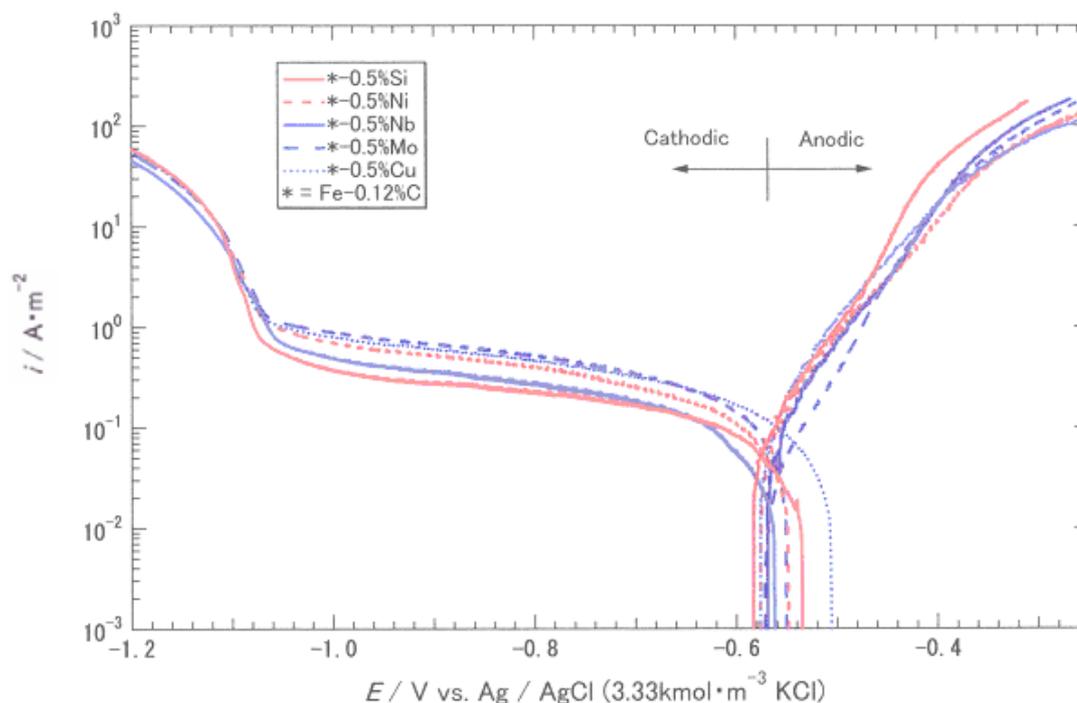


図 3. 1. 3. 3-4 0.5M NaCl 入り模擬ベントナイト接触水中 (pH12、353K) における  
低合金炭素鋼のアノード及びカソード分解曲線

### 3. 1. 3. 4 おわりに

試験成果より、以下のような結論を導いた。

- (1) pH12 の 0.5M NaCl 入り模擬ベントナイト接触水を含む圧縮ベントナイト中での 100 日間の腐食試験によると、Nb、Mo、Cu 添加鋼の腐食減量が大きく、炭素鋼及び Ni、Si、Al 添加鋼の腐食減量が小さい。
- (2) 腐食試験後の表面の GIXRD 解析によると、炭素鋼、Ni 及び Si 添加鋼の表面にはシデライト皮膜が厚く形成されている。Nb、Mo、Cu 添加鋼にはシデライト皮膜が十分形成されない。
- (3) pH12 の 0.5M NaCl 入り模擬ベントナイト接触水中での炭素鋼及び低合金鋼の腐食速度はカソード反応律速である。いずれの鋼も不動態化はしない。
- (4) 炭素鋼、Ni 及び Si 添加鋼では時間の経過と共にシデライト皮膜が厚く表面に形成され、これによって腐食反応が抑制されるため、これらの鋼は良い耐食性を示すと考えられる。

(東北大学名誉教授 杉本克久)

### 3. 1. 4 レジストメトリーによる高温酸性・アルカリ性水溶液環境中でのチタン腐食モニタリング

#### 3. 1. 4. 1 はじめに

日本やカナダでは、高耐食性チタンが高レベル放射性核廃棄物のオーバーパック用材料として検討されている(Shoesmith and Ikeda,1996; Shoesmith, et al.,1997; Xihua,et al.,2002)。チタンは製造コストが高いため、炭素鋼表面を厚さ数mmで被覆するクラッド材として用いることが検討されている。オーバーパックは中性～弱アルカリ性の地下水がベントナイトに接触した水環境に暴露され、放射性廃棄物の核分裂反応によって最大100℃程度までの温度上昇が予想される。地下埋設環境は酸素が消費された後は還元性雰囲気となる。チタンは本来活性な金属であり、表面に生成する化学的に安定で機械的強度の高い酸化物皮膜（不働態皮膜）が高い耐食性をもたらす。何らかの要因で皮膜が破壊した場合でも活性な下地金属チタンが直ちに酸化物皮膜を再生するため、耐食性は維持される。

従来の研究から、中性～弱アルカリ性水溶液環境では酸素を除去した還元性雰囲気でも不働態は維持される。しかし放射線で生成される $H_2O_2$ の存在下ではアルカリ性水溶液中でのチタンの腐食も起こりうる(Been and Tromans,2000)。またクラッドの鋼及びチタンの両者が暴露した場合、両者は異種金属腐食状態、すなわち鋼側がアノード、チタン側がカソードを分担することにより鋼単体の場合よりも鋼側の腐食が加速される(Azumi and Seo,2003)。ベントナイト下の閉塞空間でこのような状態になった場合は、溶出鉄イオンの水和による酸性化と腐食の促進が危惧される。本研究では酸性化した状態におけるチタンの腐食挙動を確認するために、硫酸及び塩酸を含む酸性溶液中で自然浸漬状態下のチタンの腐食状況をレジストメトリーを用いて測定した。

#### 3. 1. 4. 2 実験

実験装置を図3.1.4.2-1に示す。試料は純度99.6%、直径0.1 mm、長さ約140 mmのチタン線（ニラコ社製）で、浸漬前に1.2 wt% HF + 2.0 wt%  $HNO_3$ 混合水溶液に約3 s浸漬してエッチングした。金属の電気的抵抗は温度により変化するため、温度変動による影響を低減するため2本のチタン線を同時に用いた。すなわち1本 ( $R_W$ ) は溶液環境に暴露、もう1本  $R_{Ref}$  はガラス管で保護した状態で、共に浸漬した。これらは電氣的に直列接続され、交流電流を流した。電流値は  $R_{Ref}$  両端の電位差が一定となるように制

御され (10mV<sub>rms</sub>、11Hz)、暴露試料の抵抗  $R_w$  は  $R_{Ref}$  に対する相対値として測定された。2本の試料は同じ溶液中に浸漬されるため、溶液温度の変化に対して同じように変動するので、相対抵抗値における温度の影響はキャンセルされる。測定にはデジタルロックインアンプ (NF回路設計社製DI5,640) を用いた。暴露試料の抵抗値は初期抵抗に対する相対変化  $\frac{R}{R_0} = \frac{R_w / R_{Ref}}{(R_w / R_{Ref})_{t=0}}$  として表した。 $R/R_0$ は両者の抵抗値が厳密には

同じではないことから温度により若干変化するため、昇温して353 Kに達した時点での値を基準 ( $R/R_0=1$ ) とした。図3.1.4.2-2に浸漬試料の形状を示す。試料の両端はガラス管で保護されており腐食しないので、腐食部分の抵抗変化は次の式を用いて補正した；

$$\frac{R}{R_0} = \frac{1}{0.74} \left\{ \left( \frac{R}{R_0} \right)_m - 0.26 \right\}$$

ここで、 $\left( \frac{R}{R_0} \right)_m$  は測定された抵抗変化、 $\left( \frac{R}{R_0} \right)$  は補正後の抵抗

変化である。浸漬電位は銀/塩化銀電極を用いたが、表記ではRHE (reversible hydrogen electrode in the same solution) を用いている。電気化学セルは厚さ1mmのダイフロン板から組み立てたもので、3組の試料、温度センサ、ヒータ、参照電極等が取り付けられている。水溶液量は約200 cm<sup>3</sup>である。溶液は各種濃度の硫酸+塩酸混合水溶液で、浸漬後に昇温を開始して温度コントローラで353 K一定に保った。電気化学セルは脱酸素剤を入れたビンに接続し、脱気状態とした。スクラッチ実験では、蓋部にスライドガラスを取り付け、浸漬中のチタン細線に傷をつけた。

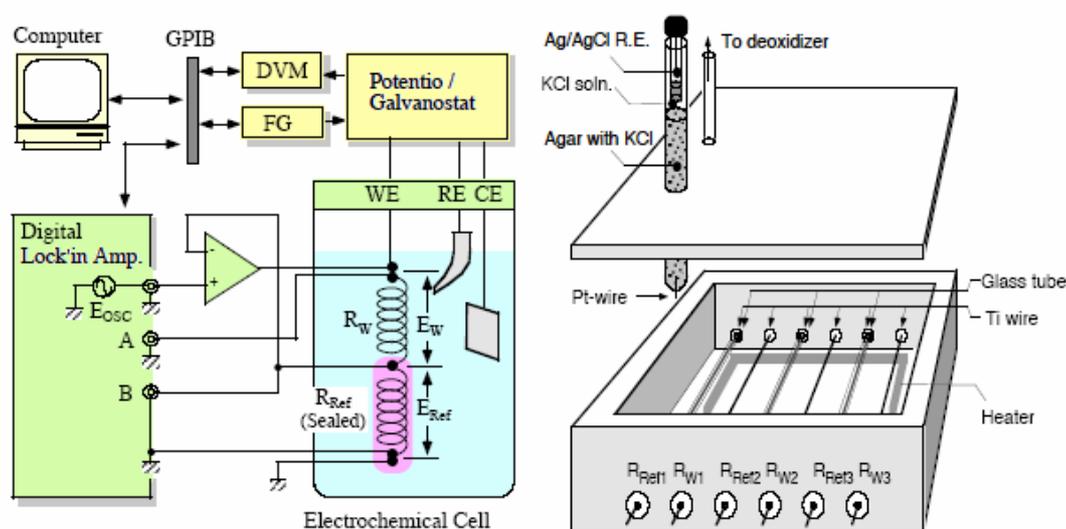


図3. 1. 4. 2-1 抵抗測定法によるチタン腐食モニタリング装置の概念図

(左) 電子回路、(右) 電気化学セル

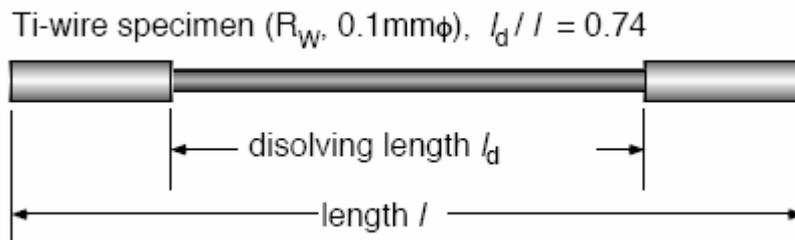


図 3.1.4.2-2 溶解中のチタン細線試料の抵抗補正モデル.

浸漬腐食試験に使用したチタン細線の形状

### 3. 1. 4. 3 実験結果

図3.1.4.3-1(a)に、浸漬中に脱不働態化したチタン細線の相対抵抗 $R/R_0$ 、浸漬電位 $E$ 及び温度  $T$ の浸漬時間変化を示す。また図3.1.4.3-1(b)は浸漬初期の状態を時間軸で拡大したものである。 $E$ は昇温中に徐々に低下し、約2 ks後に大きく降下した。この時 $R/R_0$ が増加を開始し、最終的に断線に至るまで増加し続けた。後に示すSEM像より、この抵抗増加はチタン細線の均一溶解によるものと判断される。従って $E$ の降下は表面酸化物皮膜の溶解に対応しているものと考えられる。また $E$ 降下時に見られる抵抗の一時的低下は、皮膜が消失して下地金属が現れ、金属チタンの溶解及びこれとカップルする水素発生反応が開始し、このためチタン/溶液界面のインピーダンスが低下したことによるものと思われる。なお試料は87 ks付近で断線した。

図3.1.4.3-2は脱不働態化しなかった試料の結果である。昇温時に $E$ は一時的に降下しているが、その後上昇している。また抵抗の変化は図3.1.4.3-1と比べてかなり小さい。図3.1.4.3-2の結果では抵抗が徐々に低下しているが、変化の方向に関しては再現性が低い。この変化は高温・強酸性の溶液中に長期浸漬する場合の試料の安定性（例えば試料シール部分に対する溶液の浸透等）に起因する可能性がある。従って基本的にチタン試料は不働態に保持され、抵抗変化はほとんど無いものと判断される。

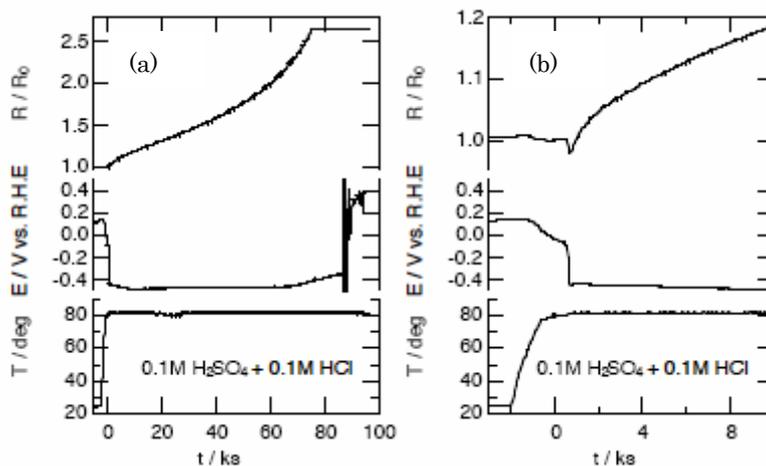


図3.1.4.3-1 (a)0.1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl 混合水溶液に浸漬したチタン細線電極の相対抵抗 R/R<sub>0</sub>、電極電位 E 及び温度 T の変化、(b) 左図の初期段階

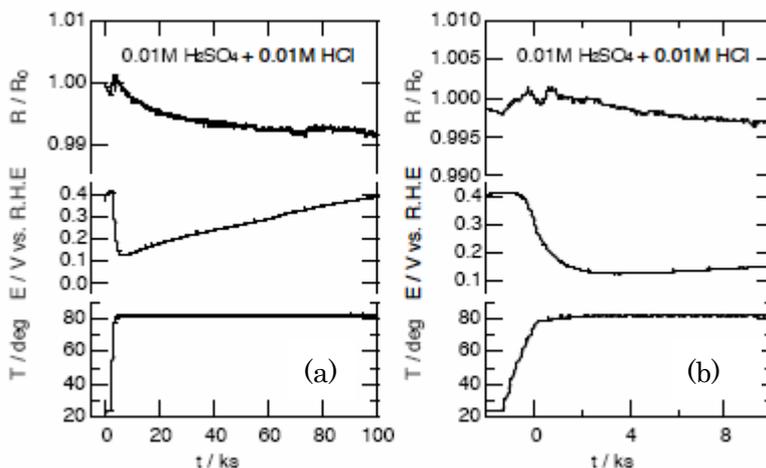


図3.1.4.3-2 (a)0.01 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01mol L<sup>-1</sup> HCl 混合水溶液に浸漬したチタン細線電極の相対抵抗 R/R<sub>0</sub>、電極電位 E 及び温度 T の変化、(b) 左図の初期段階

表3.1.4.3-1は、100から600 ks浸漬した時の不働態保持／脱不働態の状況を溶液組成に関してまとめたものである。硫酸のみでは0.1 mol L<sup>-1</sup>の濃度でも脱不働態化しないが、これに塩酸を加えることにより脱不働態化することがわかる。また硫酸及び塩酸を

それぞれ0.05 mol L<sup>-1</sup> 含む溶液の場合は試料により結果が異なり、エッチング前処理をしない試料では脱不働態化しなかったが、エッチング処理をした場合は脱不働態化する場合があった。従って、不働態保持／脱不働態は溶液組成及び表面処理にも依存することがわかる。

酸性水溶液中におけるチタンの脱不働態化及び溶解挙動に関しては多くの研究がある。常温では数mol L<sup>-1</sup> 以上の硫酸水溶液中で脱不働態化し、353K程度までの温度では0.5 mol L<sup>-1</sup> 以上で脱不働態化する(Kr'ysa., et al.,1997)。これに対し、硫酸に塩酸を加えた本研究の場合、さらに低い濃度で脱不働態化することがわかった。すなわち、硫酸イオン及び塩化物イオンがそれぞれ相補的に脱不働態化に寄与することが推察される。塩酸あるいは硫酸は、還元性の酸としてチタン不働態皮膜を還元溶解すると報告されている。この反応は次のようなものである(Yu, et al.,1999;2001)。



SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はチタンのアノード酸化物皮膜の電子的欠陥を増加させるとともに、皮膜を多孔質な構造にすることから、チタン酸化物皮膜を溶解する作用が示唆される(Azumi, et al.,2000)。また高濃度の塩酸水溶液はチタンのエッチングに用いられている。塩酸あるいはフッ酸によるエッチングでは、表面酸化物皮膜を溶解するとともに下地チタンを溶解するが、この際溶解反応とカップリングして発生する水素が吸収され、溶解中のチタン表面に水素化物を形成するとの報告もある(Kr'ysa and Mráz,1995; Wilhelmsen and Grande,1987)。水素化物化した表面は安定な酸化物形成が困難となるため、不働態化されずに随時溶解すると推定される。本研究で塩酸を含んだ比較的低い濃度の硫酸水溶液中でチタンが脱不働態化するのは、以上のような水素吸収及び水素化物生成をともなった酸化物皮膜及び金属チタンの溶解によるものと思われる。

表3.1.4.3-1 353K、脱気した硫酸／塩酸混合水溶液中におけるチタン細線電極の

脱不動態化／不動態化の基準. ○不動態化、×脱不動態化、△エッチングした試料で不動態化あるいは脱不動態化／受け入れ試料で不動態化

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / M HCl / M	0	0.005	0.01	0.05	0.1
0	-	-	-	-	○
0.0005	-	-	-	-	○
0.001	-	-	-	-	×
0.005	-	-	-	-	×
0.01	-	-	○	○	×
0.05	-	○	-	△	-
0.1	○	-	○	△	×

図3.1.4.3-3に、脱不動態化した試料を所定の浸漬時間で取り出した後にSEM観察した結果を示す。チタン細線はほぼ全域にわたって均一に溶解していることがわかる。図3.1.4.3-4に溶解した試料の断面SEM像を示す。また図中には抵抗変化から均一溶解を仮定して推定された断面積を円で示してある。推定された断面積は実測された試料断面積とほぼ同じであることから、抵抗測定によりチタン細線の溶解量がほぼ正確に評価されていることがわかる。またチタン水素化物の電気抵抗は金属チタンよりもかなり大きいことから(Azumi, et al., 2002)、溶解中のチタン表面の水素化物層はかなり薄いことが推定される。溶解進行とともに断面形状がいびつになっているが、これは溶解に先行する水素化物層形成が粒界等で優先的に起こることに由来するのではないかと考えている。Kr'ysa等(Kr'ysa, et al. 1995; 1997) はHCl水溶液中のエッチングではHF水溶液中に比べてHの侵入が効果的に起こり、不均一な溶解が起こるとしている。

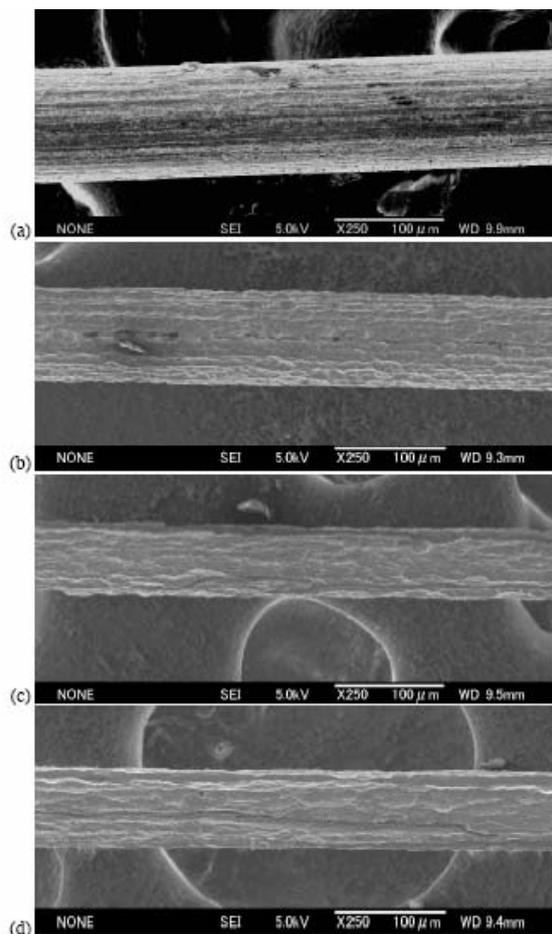


図3.1.4.3-3 酸性水溶液に浸漬したチタン細線電極のSEM像. (a) エッチングしたままの試料、 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$  混合水溶液に (b) 50k 秒 ( $R/R_0=1.33$ )、(c) 90k 秒 ( $R/R_0 = 1.90$ )、(d) 110k 秒 ( $R/R_0 = 2.76$ ) 浸漬した試料

図3.1.4.3-5に、抵抗変化から均一溶解を仮定して計算された溶解厚さ及び溶解速度の浸漬時間依存性を示す。溶解速度は $0.15$ から $0.4 \text{ nms}^{-1}$ 程度で全酸濃度とともに増加する傾向にある。また溶解速度は初期に大きく、 $20 \text{ ks}$ 程度以降ではほぼ一定となる。 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ 水溶液中で溶解速度が時間とともに増加しているのは、図3.1.4.3-3に示したように、チタン細線表面の凹凸が増加することによると思われる。

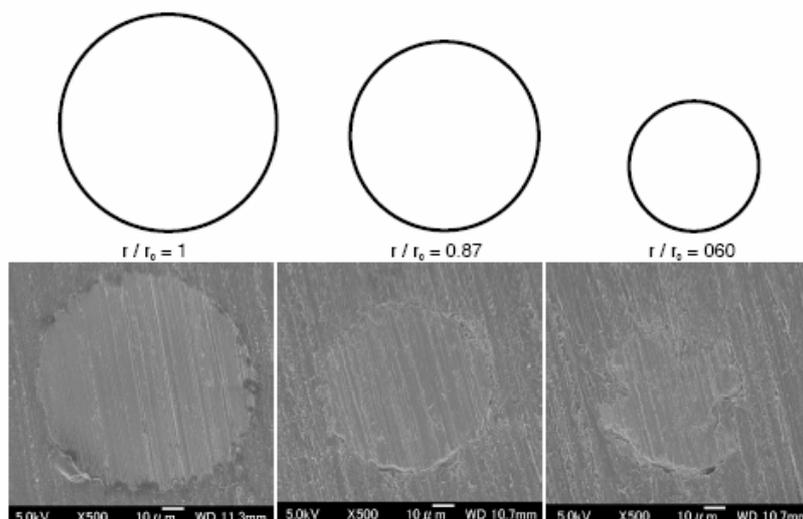


図3.1.4.3-4 酸性水溶液に浸漬後のチタン細線電極のSEM断面像.

各画像上の円は $R/R_0$ から計算された断面積

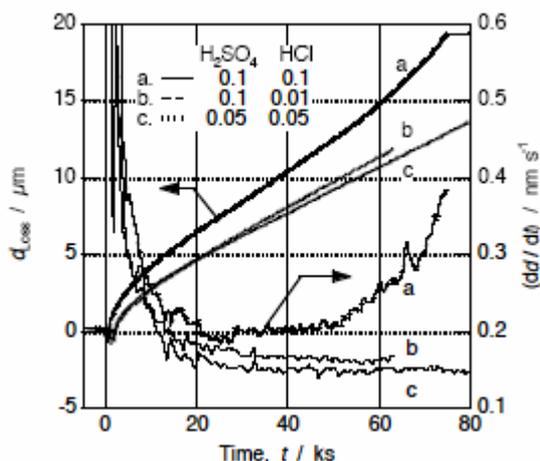


図 3.1.4.3-5 酸性水溶液中におけるチタン細線電極の溶解厚さと溶解速度の変化

図3.1.4.3-6に、浸漬中のチタン細線にスクラッチを行った際の挙動を示す。溶液の条件は、不働態化/脱不働態化の臨界濃度とした。データのサンプリング間隔が長いので、スクラッチ時の $E$ 及び $R/R_0$ の変動の詳細は不明だが、傾向としてはスクラッチ時に $E$ がいったん低下してから回復しており、下地チタンが暴露されてから再不働態化することに対応している。スクラッチ前後で $R/R_0$ 値が増減しているのは、試料がガラス片によりかなり強くこすられることにより細線試料の位置が若干移動し、溶液への暴露面積が変動して抵抗値のベースラインが変動したことによると推定される。しかし再不働態化す

る条件ではスクラッチ以降に抵抗が連続的に増加することはなかった。もし表面酸化皮膜が破壊することにより脱不働態化するのであれば、スクラッチによる皮膜破壊で脱不働態化が開始すると思われる。しかし図3.1.4.3-6の結果では、不働態化／脱不働態化に対して表面状態の影響が大きくなる溶液条件であるにも関わらず、スクラッチが試料全体の脱不働態化のトリガとはなっておらず、脱不働態化の主要因は別にあると考えられる。なお前年度の報告で、スクラッチ部のSEM像からスクラッチ部での溶解が見られたが、この場合でも $R/R_0$ の増加量は試料全体が溶解するのと比較して小さく、溶解は局所的なものにとどまっていた（瀬尾、2004）。

脱不働態化の要因としてエッチングの影響があること、腐食した表面は水素化物の生成を伴ってほぼ均一に溶解していくことから、脱不働態化は表面水素化物層の生成により酸化皮膜の再生が困難となり、チタン表面が水素化物と置き換えられて溶解が進行してゆくものと思われる。

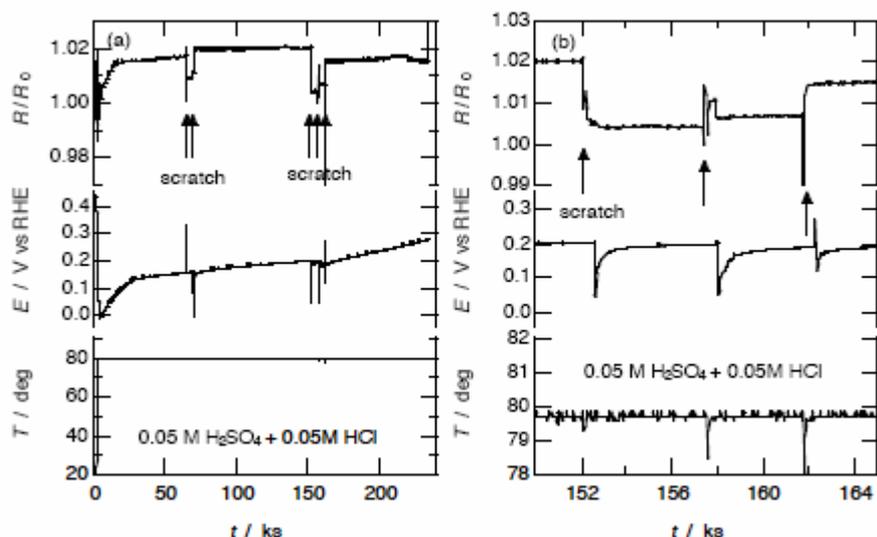


図3.1.4.3-6 (a)  $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$  混合水溶液に浸漬したチタン細線電極の相対抵抗  $R/R_0$ 、電極電位  $E$  及び温度  $T$  の変化。各矢印のところでスクラッチを行なった。(b) 左図の時間軸を拡大

この様子を図3.1.4.3-7に模式的に示す。このことを確かめるために、チタン板を353Kの  $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  水溶液中、 $-0.744 \text{ V}$  で  $120 \text{ ks}$  ( $iC \cong -160 \text{ mAcm}^{-2}$ ) 分極して水素化物を生成し、その後脱不働態化の浸漬電位に近い  $-0.68 \text{ V}$  で  $100 \text{ ks}$  程度保持したと

ころ、チタン試料はほぼ完全に溶解した。温度が298 Kの条件では溶解が起こらないことから、353 Kの高温硫酸水溶液中でチタン水素化物が溶解することが確認できた。ただし0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl水溶液中では溶解しなかった。これらの結果より、チタンの浸漬電位を水素発生電位以上に保持することが、脱不働態化を避ける上で重要であることがわかる。この他、アルカリ性水溶液中での測定も行ったが、0.1 mol L<sup>-1</sup> NaOH + 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaCl水溶液中ではチタンの脱不働態化は見られなかった。これらの結果から、チタンが脱不働態化するの、かなり酸性度の高い溶液中に限定されるものと思われる。なお酸性水溶液中でチタンの脱不働態化を促進すると思われるCl<sup>-</sup>イオンの作用は現在のところ不明である。

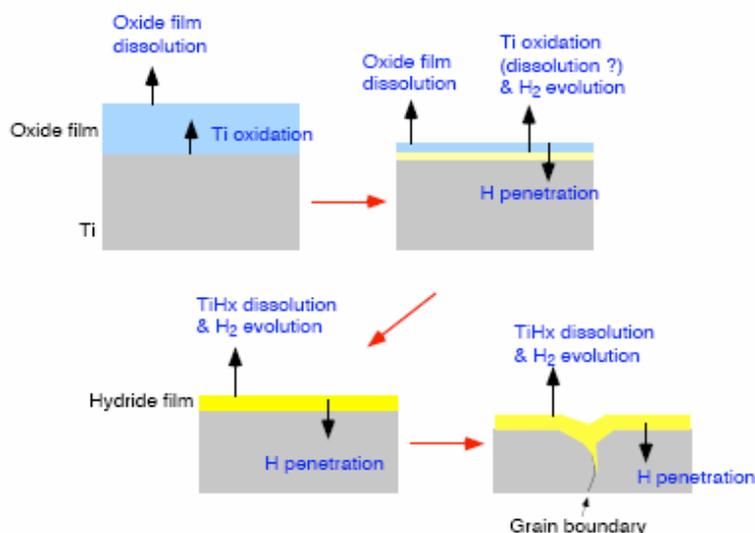


図 3.1.4.3-7 酸性水溶液中、チタン細線の脱不働態化後における腐食進行の模式図

### 3. 1. 4. 4 おわりに

硫酸及び塩酸を含む353 Kの酸性水溶液中におけるチタンの脱不働態化及び腐食挙動をレジストメトリーを用いて測定した。その結果、0.1 mol L<sup>-1</sup>の硫酸水溶液では脱不働態化しないが、塩酸を若干加えることにより脱不働態化することがわかった。脱不働態化して酸化皮膜が消失したチタン表面は水素化物層を形成しながらほぼ均一に溶解してゆくが、溶解の進行とともに徐々に不均一な溶解形態となった。

(北海道大学大学院工学研究科 瀬尾 眞浩)

### 3. 1. 5 地層処分模擬環境での腐食速度モニタリング法の開発とマグネタイト による炭素鋼の腐食加速機構の確認

#### 3. 1. 5. 1 はじめに

##### (1) 背景と目的

高レベル放射性廃棄物の地層処分においては、ベントナイト層に埋設されたオーバーパック材の1,000年以上の寿命が期待されており、そのような環境におけるオーバーパック金属材料の長期間の耐食性が重要である。現在想定されている処分方式では、埋設された処分容器の腐食の状況を地上で長期間監視することは想定されていないものの、試験坑での実規模試験では数年以上の長期間の腐食モニタリングの実施も検討されている。

著者は、金属材料の腐食モニタリングについて交流インピーダンスを用いた腐食モニターを開発し、その実用性を実証するとともに、腐食モニタリングの重要性を訴えてきた。しかしながら、密閉された地下空間で長期間安定な計測と被測定系に与える外乱が最も少ない方法としては交流法にはやや不安があることから、被測定系に全く外乱を与えず計測システムが単純な計測法として電気化学ノイズ解析を取り上げ、その適用性を検討してきた。前年度の研究で、電気化学ノイズ解析からインピーダンスを求めることにより、交流インピーダンス法と同様に腐食速度の推定が可能であることを理論的に示すとともに、基本的な計測と演算の手法を提案し、実験的にも確認し報告した(水流、2004)。提案された電気化学ノイズ・インピーダンス法による腐食モニタリング法を確立し、実用的な計測システムとして完成することが必要であり、本年度の研究では計測システムを完成し、その実用性を確認することを目的とする。

一方、還元性雰囲気(ほぼ完全な脱酸素状態)のベントナイト中で腐食生成物を模擬したマグネタイトと炭素鋼を接触させると、炭素鋼の腐食が加速されることを児島らが報告し、腐食生成物のマグネタイトの蓄積に伴って腐食速度が加速度的に増加する危険性が指摘された。特級試薬のマグネタイトと接触した炭素鋼の腐食が加速されることは著者等も確認し報告したが、その加速機構は児島らの指摘するマグネタイト上での水素発生反応の加速ではなく、特級試薬マグネタイトに含まれる過剰のFe(III)が酸化剤として作用していることを報告してきた(渡辺他、1999;荒岡他、2000;水流他、2001;水流、2004)。前年度の研究では、過剰のFe(III)が酸化剤として作用していることは確認されたが、還元性雰囲気での腐食生成物の安定相が $\text{Fe}_3\text{O}_4$ である

のか、2価の水酸化物であるのかの確証は得られなかった。本年度の研究では、マグネタイトによる炭素鋼の腐食加速機構を明らかにするとともに、この環境におけるマグネタイト及び腐食生成物の最終的な安定相について検討する。

## (2) 今年度の研究計画

「電気化学ノイズ・インピーダンスによる腐食モニタリング・システムの開発」では、前年度の提案に基づき、電気化学ノイズを計測し、必要なデータ処理を行い、最適なデータの選別とノイズ・インピーダンスを演算するアルゴリズムを確立する。さらに、長期的・連続的に腐食速度を自動的にモニタリングするシステムを開発し、その実用性を検証する。

「マグネタイトによる炭素鋼の腐食加速機構の確認」では、過剰の  $\text{Fe}^{3+}$  をほとんど含まない高純度マグネタイトを用いて、酸化剤としての過剰  $\text{Fe}^{3+}$  を含まないマグネタイトと接触した炭素鋼の腐食速度を接触電流、腐食質量変化、両者のカップル電流及びマグネタイト中の  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  比の化学分析から、それぞれの電極上で起こる反応を量的に明らかにする。

## 3. 1. 5. 2 地層処分模擬環境での腐食速度モニタリング法の開発

### (1) 前年度までの到達点

前年度までの解析によって、緩慢な全面腐食系で腐食系内の電位または電流の変動を信号源とする電位と電流の不規則な振動（電気化学ノイズ）を周波数解析して各周波数でのインピーダンスを計算することによって、通常の交流インピーダンス法による計測と同様に腐食速度に対応するインピーダンスが求まることを示した。測定された電位及び電流の電気化学ノイズが、本来の電気化学反応を反映するものか、あるいは用いた計測システムの電氣的雑音であるのかの判定には、電位と電流の時間領域データの相関性が高いことが必要であり、かつ周波数領域でもそれらの相関が高いことが必要であることが強調された。前年度の研究では、計測された時間領域のノイズデータを、相互に重なりのあるデータに分割し、高速フーリエ変換（FFT）によって周波数領域に変換しインピーダンスとコヒーレンスを計算した。時間領域での相関が高く、周波数領域でも相関が高い（コヒーレンスが大きい）場合には、この方法で計算されたインピーダンスは交流法によって求めたインピーダンスとほぼ一致した。

これらの結果から、被測定系に外乱をほとんど与えることなく、電位と電流の時間データ計測という簡便な方法で、試料極と同一材質の参照電極を用いることによりその保守の必要性を省略できるという長期間の腐食モニタリングに最適な方法として電気化学ノイズによる腐食速度推定の基本的な手法が確立されたといえる。

## (2) 前年度の方法の問題点と今年度の目標

前年度の研究では、

- ①サンプリング間隔 1s で 50,000 点またはそれ以上の時間についての電位及び電流の時間領域データを取り込む
- ②時間的に重なりのある 3～10 組のデータに分割する
- ③トレンドを除去、平滑化处理（重み付き移動平均）
- ④電位と電流の相関係数  $\rho$  を求め、 $\rho$  がしきい値を越えるデータの組を取り出す
- ⑤取り出した時間データの生データについて FFT 演算を行う
- ⑥複数の周波数領域データについてインピーダンスとコヒーレンスを求める

の手順でデータ処理とインピーダンス演算を行った。しかしながら、時間領域データで重なりを作るためにデータ処理が複雑となり、自動化には適していない処理法であった。また、数多くの測定点を格納してのバッチ処理であるため、計測の長期間の連続測定と自動化にはあまり適していない処理法であった。

本年度の研究では、長期間の連続的な自動測定を行えるシステムを開発することを目標にデータ処理法の適正化と効率的な計測法を開発することを目標とする。

## (3) モニタリング及びシステム化の方針

連続的な自動測定では、初期条件としてパラメータを設定することで計測が開始された後には最終的な目標値である腐食速度または腐食反応抵抗が出力されることが望ましい。また、地層処分環境の腐食環境の変化速度はきわめて遅いと考えられることから、測定は短期間に多数のデータをとる必要性は少なく、安定した信頼性の高いデータを確実に得ることの方が重要であるといえる。

これらのことから、モニタリング・システムの構成では、

- ①連続的で自動的な測定ができること
- ②腐食速度（腐食反応抵抗）を出力すること

- ③測定データの安定性を求めること
- を中心に検討する。ただ、システムの構成を確立するまでの間は、
- ④腐食速度データの信頼性を確認するために、対応する生データの相関係数とコヒーレンスが出力されること
  - ⑤データ選別のための適切なしきい値を決定する必要があることから、これらのしきい値を適宜変更できること
- の機能を加える。

(4) バッチ方式による計測と実験結果

①実験方法と計測・演算方法

電気化学ノイズ計測システムの構成は前年度と同様で、図 3.1.5.2-1 の模式図に示すように試料極 (WE1、WE2) と同一材質の電極を参照電極として 3 個の電極をエポキシ樹脂に埋め込んだ。炭素鋼試料はサイクル機構提供の SMB400 である。

腐食環境として、精製窒素ガスで脱気を続けた状態で 0.5M NaCl 水溶液への浸漬したものと及び電極をベントナイト中に埋め込み 0.5M NaCl 水溶液を流し込みベントナイト上にはほぼ 1 cm の水層がある状態のものを用いた。ベントナイトについては、電極を埋め込んだ後、真空排気と窒素ガス置換を数回繰返してベントナイト中への空気の巻き込みを極力少なくするとともに、実験中はセル内に精製窒素ガスを流し続けて、空気の混入を防いだ。

電位及び電流ノイズの計測は、ナノボルトメーター (Keithley) とピコアンメーター (Keithley) を使い、トリガーによって同期して電位と電流をサンプリング間隔 1 s で 50,000 点のデータセットとしてコンピュータに取り込んだ。

データ処理の流れは以下のとおりである。

- 1) 1,124 点のデータセットを選び、平均匀配法によってトレンド (直流成分) を除去する
- 2) 1,124 点のデータについて 2 次 3 次適合重み付き移動平均 (25 点) を施す

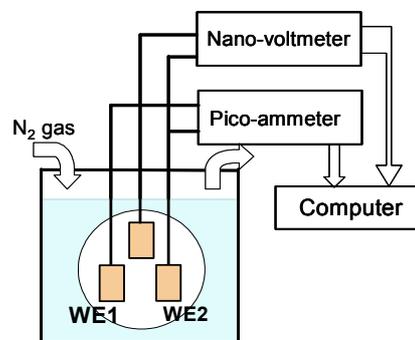


図 3.1.5.2-1 電気化学ノイズの計測システムの構成。

試料極 (WE1、WE2) と同材質の電極を参照電極とした。

- 3) 電位データと電流データについて相関係数  $\rho$  を計算する
- 4) 相関係数のしきい値  $\rho_m$  と比較し、 $\rho < \rho_m$  の場合はこれらのデータを捨て、1)に戻る  
 $\rho > \rho_m$  の場合には 5)に進む
- 5) 移動平均を施す前の時間領域データの前後 50 点ずつのデータを除いた 1,024 点の電位と電流データに高速フーリエ変換 (FFT) を施し、周波数領域データに変化し、電位データと電流データからインピーダンスを計算する
- 6) インピーダンスデータが 3~10 組になるまで 1)からの過程を繰り返す
- 7) 3~10 組のインピーダンスを求めた周波数データについてコヒーレンスを計算する

インピーダンス  $Z(\omega)$  とコヒーレンス  $\gamma^2(\omega)$  の演算は次式によった。

$$Z(\omega) = \frac{\overline{V(\omega) \cdot I^*(\omega)}}{I(\omega) \cdot I^*(\omega)} \quad (3.1.5.2-1)$$

$$\gamma^2(\omega) = \frac{|S_{vi}(\omega)|^2}{S_{vv}(\omega) \cdot S_{ii}(\omega)} = \frac{|V^*(\omega) \cdot I(\omega)|^2}{V(\omega) V^*(\omega) \cdot I(\omega) I^*(\omega)} \quad (3.1.5.2-2)$$

ここで、 $S_{vv}$ 、 $S_{ii}$  は電位と電流のパワースペクトル密度、 $S_{vi}$  は電位と電流のクロススペクトル密度、 $X^*(\omega)$  は  $X(\omega)$  の共役複素数である。

## ②実験結果と考察

0.5M NaCl 水溶液に浸漬し 75 日経過後に 50ks にわたって測定された電位及び電流ノイズを図 3.1.5.2-2(a) に、1,200 点を取り出しトレンド除去を行ったデータを図 3.1.5.2-2(b) に示す。後者から、電位ノイズと電流ノイズの振幅はそれぞれ 30 $\mu$ V と 15nA 以下とかなり小さな値になっている。また、同図の時間領域における相関係数は、 $\rho = 0.73$  でかなりよい相関を示している。これらのデータから計算されたインピーダンスとコヒーレンスの例を図 3.1.5.2-3 に示す。ノイズから計算されたインピーダンスは、5 組のインピーダンスデータを平均化したものである。図より低周波数では交流法による測定結果とよく一致していることがわかる。また、コヒーレンスは、3~4 mHz 以下で増加し 0.5 以上になっており、これらの周波数範囲では電位と電流の相関が高いことを示している。周波数の高い領域 (>10 mHz) でコヒーレンスがばらつき、0~0.8 の範囲の値を示している。周波数が高

くなると電気二重層容量のコンデンサー成分による位相差を生じるためコヒーレンスは低下するはずであり、また周波数が高くなるほど外来雑音成分の影響が大きくなるはずである。計算されたコヒーレンスがばらつきの高い値を示す周波数が見られるのは、その周波数で偶然に両者の相関が高くなったものと思われる。

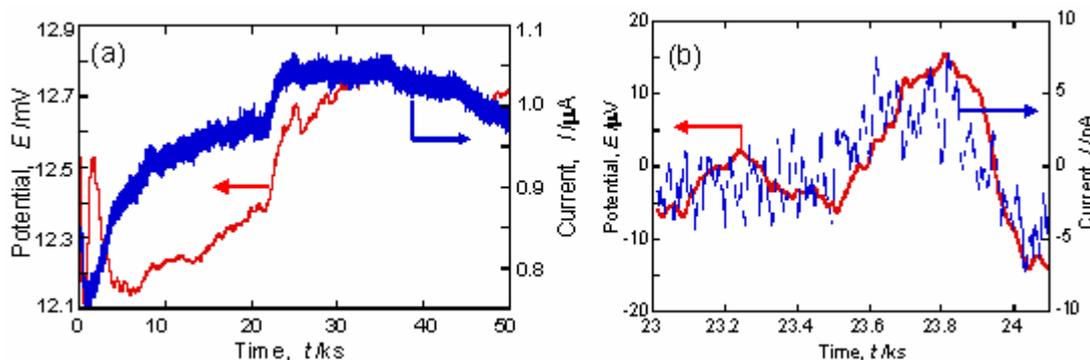


図 3.1.5.2-2 N<sub>2</sub> ガスで脱気した 0.5M NaCl 水溶液中に 75 日浸漬後の炭素鋼の電位及び電流ノイズ. (a) 50,000 点の測定データ、(b) 1,200s のデータを取り出しトレンド除去したデータ

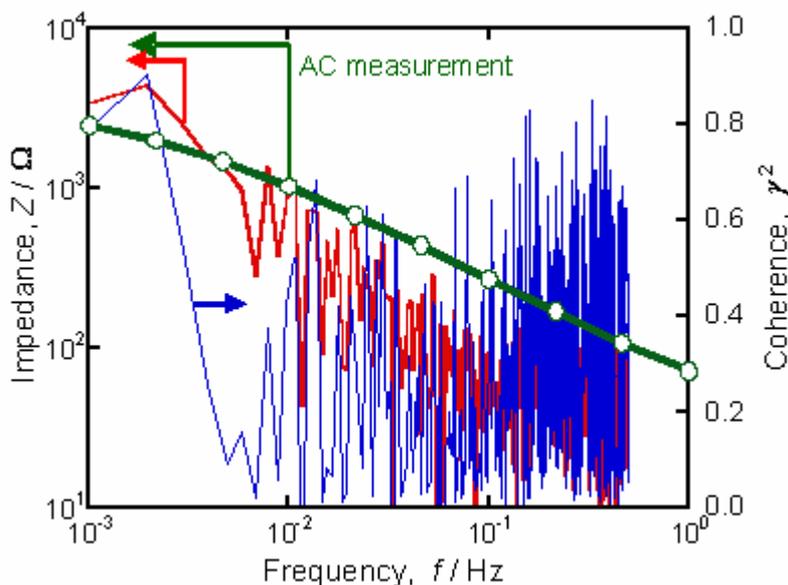


図 3.1.5.2-3 0.5M NaCl 水溶液中に 75 日浸漬後の炭素鋼のノイズインピーダンスとコヒーレンス. ○印は交流法で測定されたインピーダンス

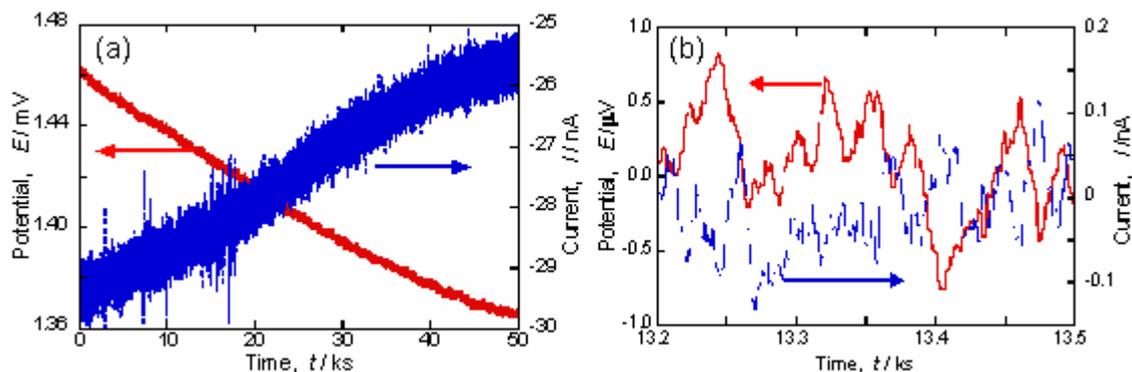


図 3.1.5.2-4 0.5M NaCl 溶液を含むベントナイトに 27 日埋め込み後の炭素鋼の電位と電流の経時変化. (a) 50ks の変化、  
(b) トレンドを除去した 300s の変化

0.5M NaCl 溶液を含むベントナイト中に埋め込んで 27 日経過後の炭素鋼の電位及び電流ノイズの 50 ks の測定結果を図 3.1.5.2-4(a) に、そのうちの 300s のトレンドを除いたデータを図 3.1.5.2-4(b)に示す。測定された電位と電流ノイズの振幅はそれぞれ 2mV と 0.2nA 以下と極めて小さい。また、図 3.1.5.2-4(b) のデータの相関係数は  $\rho = -0.44$  である。50,000 点の時間領域全体について 1,024s 毎に相関係数を計算したのが図 3.1.5.2-5 である。この系での相関係数は  $-0.25 \sim -0.45$  とそれほど大きくならないのがわかる。相関係数が 0.4 以上のデータ 5 組を用いてインピーダンスとコヒーレンスを計算した結果及び交流法の測定結果を図 3.1.5.2-6 に示す。さらに、計算されたインピーダンスの値とそのときのコヒーレンスを図 3.1.5.2-7 に示した。図中の斜線部はほぼ同時に測定した交流法によるインピーダンスの範囲である。図より、コヒーレンスが十分高ければ、交流法での測定に対応するインピーダンスがノイズ法によって得られることが示された。

これらの結果から、相関係数とコヒーレンスを十分に高くとることができれば、交流法による測定値に対応するインピーダンスをノイズ法によっても得られることがわかる。

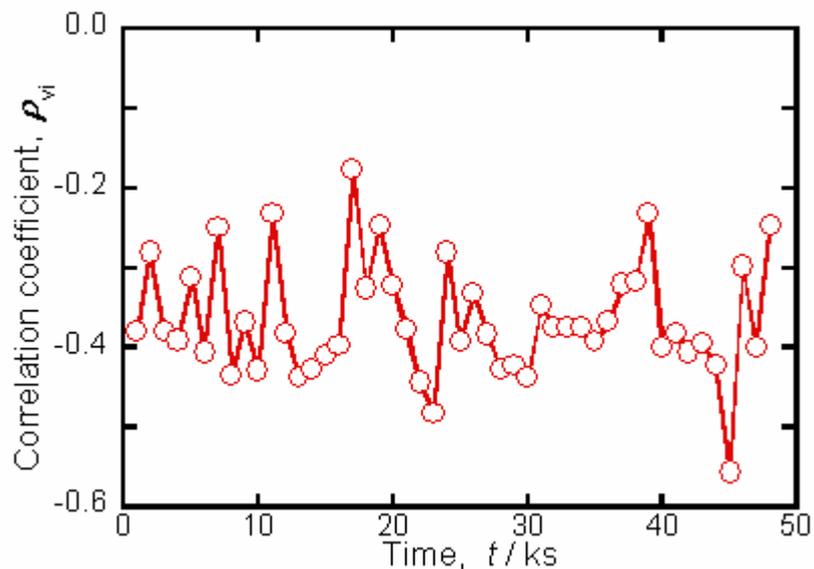


図 3.1.5.2-5 図 3.1.5.2-4(a)に示された電位と電流ノイズについて  
1,024s 毎に計算した相関係数

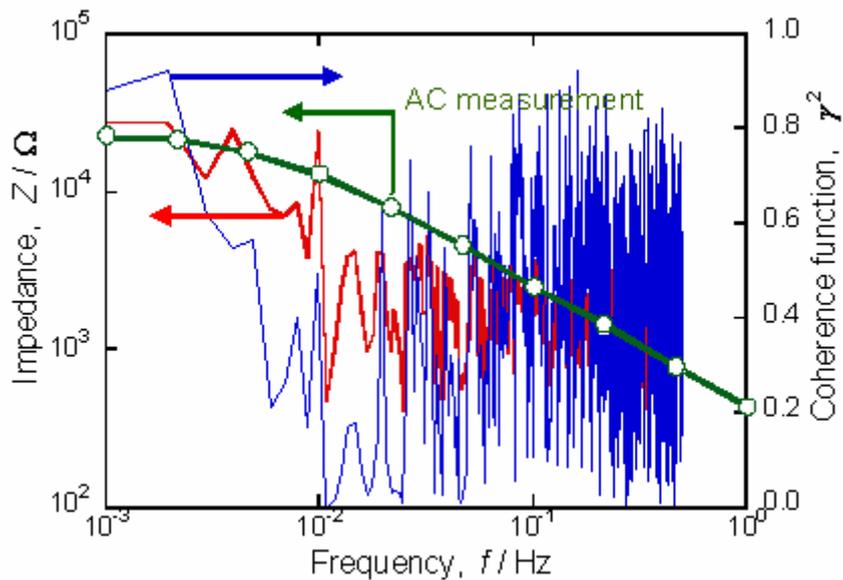


図 3.1.5.2-6 ノイズから計算されたインピーダンス、コヒーレンス  
及び交流法で測定されたインピーダンス (○印)

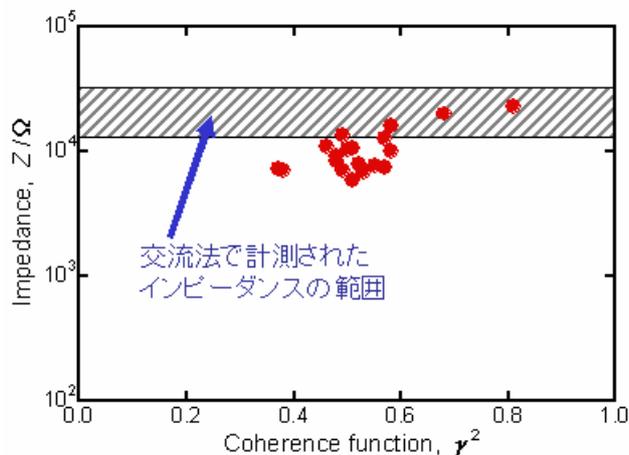


図 3.1.5.2-7 ノイズ法で計算されたインピーダンスと対応するコヒーレンス

(5) 長期連続モニタリングのためのアルゴリズム

長期間の連続的なモニタリングを行うための計測・演算アルゴリズムを図 3.1.5.2-8 に示す。計算の手順を簡単に記す。

- ①1,200 点の電位と電流データの計測
- ②平均勾配法によるトレンドの除去
- ③25 点の 2 次 3 次適合重み付き移動平均による高周波数成分の除去
- ④電位と電流データの相関係数  $\rho$  の計算
- ⑤相関係数  $\rho$  をしきい値  $\rho_{th}$  と比較：  $\rho < \rho_{th}$  のとき①に戻る  
 $\rho > \rho_{th}$  のとき次に進む
- ⑥移動平均する前のデータ  $\alpha$  を保存し、保存データが 4 組以下では①に戻る
- ⑦ 5 組のデータの FFT 演算、インピーダンス  $Z(\omega)$  の計算、コヒーレンス  $\gamma^2(\omega)$  の計算
- ⑧低周波数側でのコヒーレンスの平均値  $\gamma^2$  としきい値  $\gamma^2_{th}$  を比較
  - ：  $\gamma^2 < \gamma^2_{th}$  のとき全てのデータを捨て①に戻る
  - ：  $\gamma^2 > \gamma^2_{th}$  のとき  $Z(\omega)$  を腐食のインピーダンスとして保存、①に戻る

なお、計測の条件を検討するために、測定を開始時または測定の途中で相関係数とコヒーレンスのしきい値  $\rho_{th}$  と  $\gamma^2_{th}$  を変更できること、腐食のインピーダンス  $Z(\omega)$  として保存したときのコヒーレンスと相関係数を同時に保存するようにした。保存さ

れたコヒーレンスと相関係数から、測定条件となるしきい値の適切な設定を行うこととした。

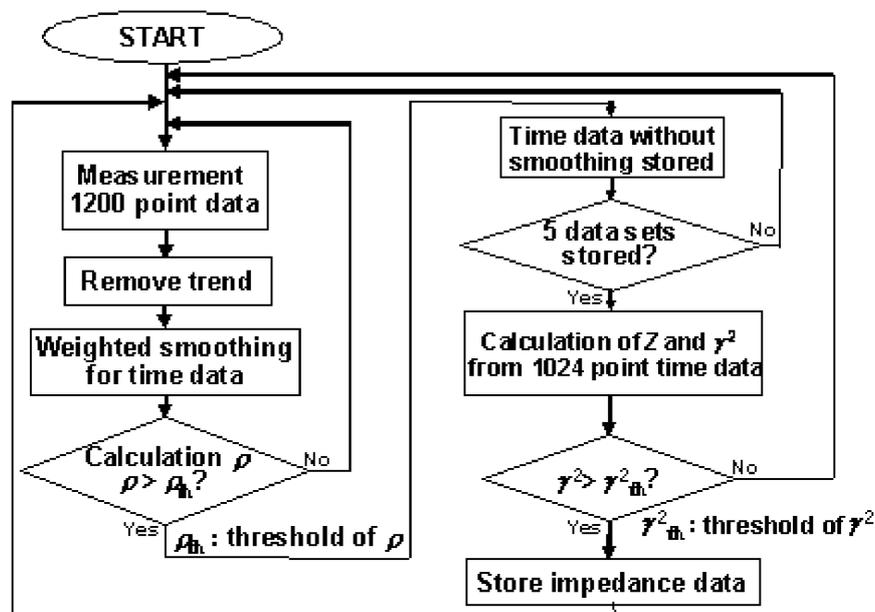


図 3.1.5.2-8 連続的なモニタリングのための計測・演算アルゴリズム

## (6) 実験方法

実験に用いた試料、電極、溶液は 3.1.5.2 節(4)①と同様である。

計測はコンピュータにより自動計測されインピーダンス等が出力されるが、電位及び電流のデータはオシロスコープで監視しペン記録計で記録した。

インピーダンスの計算は 5 組のデータを周波数毎に平均し、低周波数側の 3 点 (0.997、1.953、2.930mHz) のインピーダンスを平均したものを  $Z(\omega)$  とした。

## (7) 実験結果と考察

### ① ノイズインピーダンスと交流法によるインピーダンスの対応

連続計測による 0.5M NaCl 溶液中の炭素鋼のノイズ法と交流法によるインピーダンスの経時変化を図 3.1.5.2-9 に示す。交流法によるインピーダンスは 1mHz での値、ノイズ法では  $\rho_{th}=0.5$ 、 $\gamma^2_{th}=0.6$  のしきい値を用いている。

図より、得られたインピーダンスはノイズ法によるものが交流法のデータよりもやや大きな値を示しているが、ほぼ一致しているとみなすことができる。

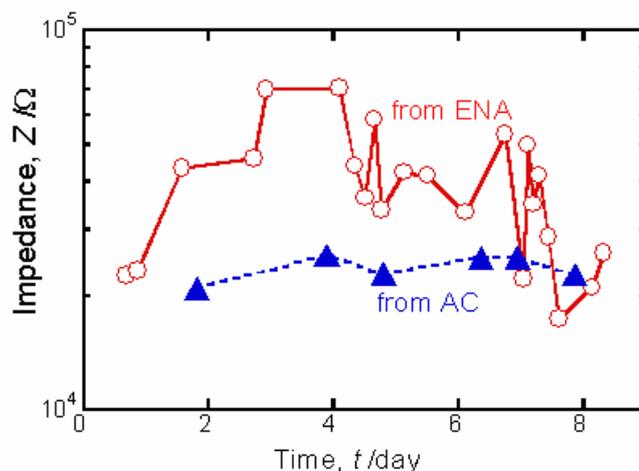


図 3.1.5.2-9 0.5M NaCl 溶液中での炭素鋼のノイズ解析 (ENA) と交流法 (AC) による腐食モニタリング結果

## ②相関係数とコヒーレンスのしきい値

図 3.1.5.2-10 は 0.5M NaCl 溶液を含むベントナイト中に埋設された炭素鋼の腐食をノイズ法と交流法でモニタリングした結果である。このデータは図 3.1.5.2-11 のデータの一部を拡大したもので、埋設初期の約 2 週間の結果で、初期の 6 日間は相関係数とコヒーレンスのしきい値を  $\rho_{th}=0.2$ 、 $\gamma^2_{th}=0.2$  としたもので、インピーダンスのばらつきが大きく、数十倍の変動が見られる。実験開始初期であるため腐食速度の変動が大きい可能性もある。一方、図 3.1.5.2-11 は 85 日のデータをまとめて示したもので、初期の約 2 週間は相関係数のしきい値が  $\rho_{th}=0.2$  と小さいため、測定値のばらつきが大きいものと考えられる。長期間の計測であるため、非測定期間にデータが欠けているが、 $\rho_{th}$  と  $\gamma^2_{th}$  を 0.4 以上とやや大きくとった場合には計測された期間の数日間のデータはほぼ安定しているのがわかる。

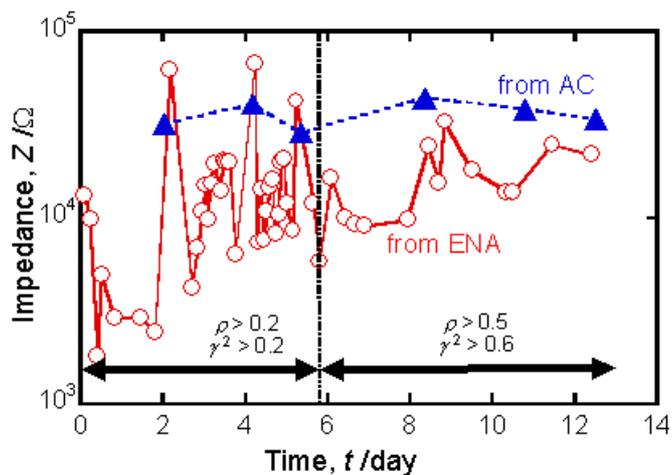


図 3.1.5.2-10 0.5M NaCl 溶液を満たしたベントナイト中の炭素鋼のノイズ法 (ENA) と交流法 (AC) による腐食モニタリング結果

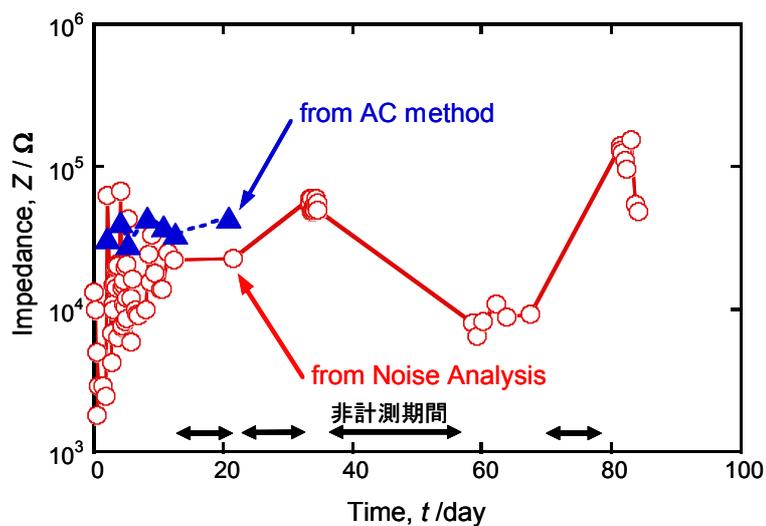


図 3.1.5.2-11 ベントナイト中に埋設した炭素鋼の腐食モニタリング結果

測定期間 (日)	0 ~ 2	2 ~ 5	5 ~ 35	35 ~ 85
相関係数のしきい値	0.2	0.2	0.5	0.4
コヒーレンスのしきい値	0.2	0.5	0.6	0.6

③相関係数のばらつき

インピーダンスの計算に用いられた時間領域データは5組である。それぞれの組の時間領域の相関係数とその平均値の経時変化をコヒーレンスとともに図

3.1.5.2-12 及び図 3.1.5.2-13 に示した。前者の図は 0.5M NaCl 溶液に浸漬した場合で、図 3.1.5.2-9 に対応している。相関係数のしきい値を  $\rho_{th} = 0.5$  としているためそれ以下のデータは現れていないが、そのばらつきは 0.5~1.0 まで広く分布しており、かなりのばらつきがあることがわかる。一方、後者の図はベントナイトに埋設した炭素鋼の場合で、図 3.1.5.2-10 の後半部分に対応している。この図では相関係数のばらつきは小さく、大部分が  $\pm 0.1$  以下になっている。

相関係数のばらつきは、外来雑音の大小、腐食速度の短時間での変動などがその要因と考えられ、溶液中に浸漬された状態の方がこれらの変動を受けやすいことを示唆している。

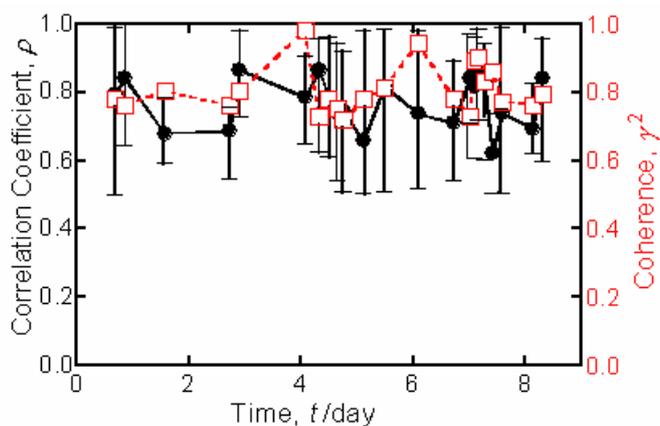


図 3.1.5.2-12 0.5M NaCl 溶液中の炭素鋼で計測されたコヒーレンス (□印) とそのデータが得られたときの相関係数の平均値 (●印) とばらつきの経時変化 (図 3.1.5.2-10 に対応)

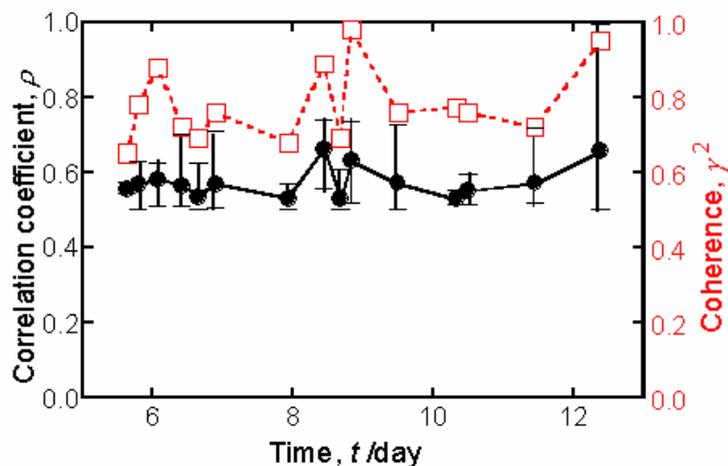


図 3.1.5.2-13 ベントナイトに埋設された炭素鋼で計測されたコヒーレンス (□印) とそのデータが得られたときの相関係数の平均値 (●印) とそのばらつきの経時変化. (図 3.1.5.2-10 のデータの後半部分に対応)

## ④相関係数、コヒーレンスとインピーダンスの相関

ベントナイト中に埋設された炭素鋼のノイズ法によるモニタリングで測定されたインピーダンスに対して、対応するコヒーレンスと相関係数の平均値を図 3.1.5.2-14 にプロットした。相関係数はしきい値を 0.2 にしたデータが含まれているため広い範囲に分布しており、インピーダンスの対数に対して正の相関があるように見受けられるが、しきい値を 0.4 に取ると相関はほとんど見られなくなる。一方、コヒーレンスについてはしきい値を 0.5 にとってあるが、コヒーレンスとインピーダンスの対数との間にはかなり明瞭な正の相関が見られる。本来、インピーダンスと相関係数やコヒーレンスとの間に相関が存在する必要性は考えられないが、コヒーレンスが低い場合には低周波数でのインピーダンスに大きなばらつきが現れることから、平均化したインピーダンスが低下すると考えられる。この点については今後の研究課題である。

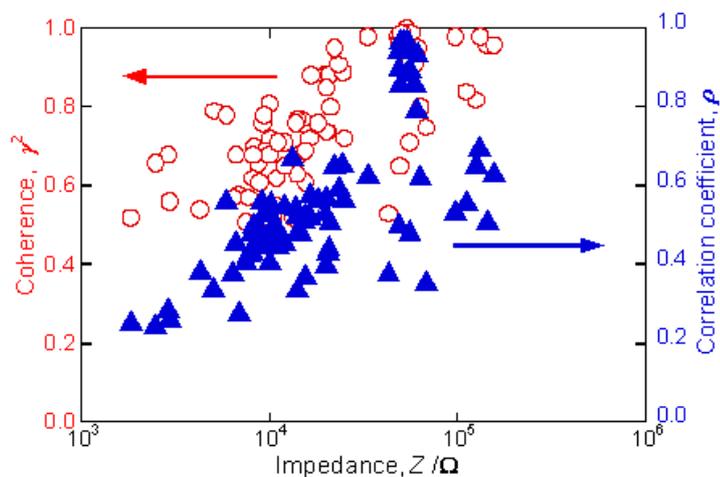


図 3.1.5.2-14 ベントナイト中の炭素鋼で測定されたインピーダンスと相関係数（▲印）、コヒーレンス（○印）との相関

## ⑤相関係数とコヒーレンスの相関

図 3.1.5.2-11 のデータについて相関係数の平均値とコヒーレンスの間の相関を調べたのが図 3.1.5.2-15 で、この場合にも正の相関が認められる。時間領域で電位と電流の間に正確な相関があれば周波数領域でもそれらの相関が期待できることを表しており、理論的な解析に符合する。特に相関係数が 1 に近い場合にはコヒー

レンスもほぼ1になっており、外来雑音などの影響がほとんどない状態でのデータに対応すると考えられる。

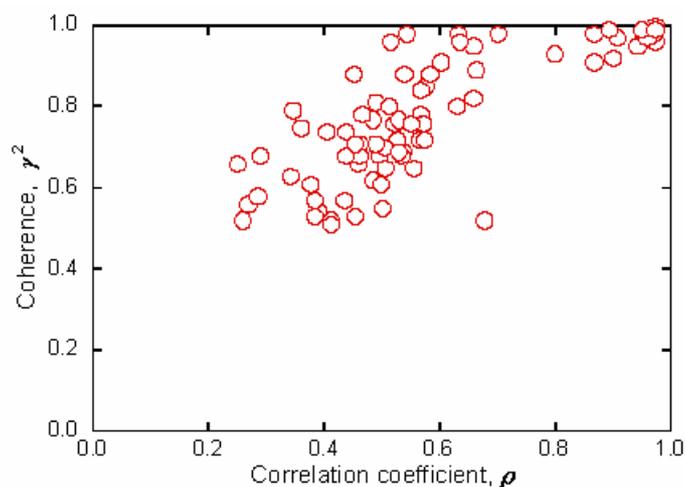


図 3.1.5.2-15 ベントナイトに埋め込まれた炭素鋼で測定された相関係数とコヒーレンスとの相関

#### ⑥相関係数とコヒーレンスが低下する要因

時間領域での相関係数や周波数領域でのコヒーレンスが低下する原因としては、測定系の外来雑音（電氣的雑音、振動等の機械的雑音など）、フィールドにおいては地電流・迷走電流などの変動、参照電極の電位の変動などが考えられるとともに、被測定系の容量成分（電気二重層容量など）による電流－電位関係の非線形性に基づくものが考えられる。

電流－電位関係の非線形性に基づく現象は本質的に避けられないもので、時間領域データについては低域通過フィルターにより高周波数の成分を減衰させることが有効で、本研究で用いた移動平均処理がこの効果が大きい。しかしながら、フィルターを通過させると波形のひずみが大きく低周波数成分にまで影響が現れるため、周波数領域での解析にはフィルターを通過する前のデータを用いている。そのため、高周波数側でコヒーレンスの値が小さくなるのは本質的にやむを得ないともいえる。

外来雑音について実験室ではある程度の対処が可能であるが、フィールドでのモニタリングでは困難である。

最後に、参照電極の電位変動についても、試料極で起こる腐食状況の変動が同一

材料で作成された参照電極でも同程度の確率で起こると考えられる。そのため、参照電極の電位変動を可能な限り押さえるための方法、例えば参照電極の面積を試料極より極端に大きくまたは小さくすることなどを今後検討する必要がある。

(8) 本年度の研究のまとめと今後の方針

電気化学ノイズの解析によって腐食速度をモニタリングする手法の開発を目的として、今年度は連続的・自動的計測を行うためのシステムの開発をおこなった。研究の結果以下のことが明らかになった。

- ①長期間の連続計測・演算による電気化学ノイズ解析法に基づく腐食モニタリングシステムのアルゴリズムを提案し、それに基づきシステムを開発した。このモニタリングシステムによって、長期間の腐食モニタリングを試み、パラメータである相関係数とコヒーレンスのしきい値を高め取ることによって、安定したデータが得られた。
- ②開発したモニタリングシステムによって測定されたインピーダンスは、交流法によるインピーダンスデータとほぼ対応するものであった。
- ③時間領域の相関係数の平均値とコヒーレンスの間には弱い正相関が認められ、時間領域での電位と電流の高い相関が周波数領域でも保持されることが示唆された。
- ④時間領域の相関係数とインピーダンスとの間には相関がなく、コヒーレンスとインピーダンスの間には弱い正相関が認められた。コヒーレンスが低い場合には低周波数でのインピーダンスがばらつくことによるものと推定された。

3. 1. 5. 3 マグネタイトによる炭素鋼の腐食加速機構の確認

(1) 前年度までの到達点、未解明点及び今年度の目標

還元性雰囲気在地層処分環境で模擬腐食生成物のマグネタイトが炭素鋼と接触すると水素発生反応と炭素鋼の腐食が加速する現象は、オーバーパック材として炭素鋼を使用した地層処分のシナリオを覆す可能性のある重要な現象であった。児島らの報告に対して筆者らも炭素鋼の腐食の加速を確認したが、加速要因については児島らと異なるものであった。

この問題に関するごく最近までの研究成果と議論は文献（柴田他、2005a）にまとめられている。また、本研究の背景とこれまでの研究成果は前年度の筆者の報告にまとめられているのでそれを参照されたい（水流、2004）。

前年度までの研究によって（他の研究者の成果を含めて）以下のことが明らかにされた。

- ①還元性中性溶液環境で市販の特級試薬マグネタイトと炭素鋼を接触させると炭素鋼の腐食速度が増加する。
- ②ガス発生による気相のガス圧変化を測定した結果、マグネタイトから炭素鋼にカソード電流が流れても数日間程度の期間では水素ガス発生に伴う圧力変化は確認されなかった。
- ③市販の特級試薬マグネタイトはほとんど場合に化学量論の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  よりも  $\text{Fe(III)}$  の比率が高い、即ち過剰の  $\text{Fe(III)}$  を含んでいる（以下のこのような試薬マグネタイトを「試薬特級マグネタイト」という）。このようなマグネタイトと接触した炭素鋼ではマグネタイト中の過剰の  $\text{Fe(III)}$  が酸化剤として作用し炭素鋼のアノード反応（炭素鋼の腐食）を加速する。
- ④市販の試薬マグネタイトでも化学量論よりも  $\text{Fe(III)}$  が少ない試薬（以下便宜上「高純度マグネタイト」という）でもカソード電流が観測され、炭素鋼の腐食が起こることが確認された。
- ⑤試薬特級マグネタイトでは炭素鋼との接触でその組成が化学量論組成に近づくことが確認された。高純度マグネタイトではその組成変化を化学分析で確認することはできなかった。

以上の結果から、本年度の研究では試薬特級及び高純度マグネタイトと炭素鋼を接触させ、その短絡電流（カップル電流）を測定するとともに、長時間経過後の炭素鋼の腐食量、マグネタイトの組成変化、カップル電流の変化と電気量などから還元性雰囲気中での炭素鋼の腐食反応機構を明らかにすることを目的とする。腐食環境は塩化物を含む中性環境とし、明石らの指摘にしたがって  $\text{Fe}^{2+}$  が飽和の条件で実験を行う（明石他、2002）。

## (2) 実験方法

マグネタイトは特級試薬とサイクル機構提供の高純度マグネタイトを使用した。そ

それぞれの Fe(II)と Fe(III)の分析結果は後述する。

実験方法は前年度と同様であるのでその詳細は省略する。水流（2004）を参照されたい。

テフロン製のカプセルに Pt 板を包むように 10g のマグネタイトを詰め、両側を 5～10g のベントナイト層でサンドイッチ状に挟んだ。炭素鋼はサイクル機構提供の SMB400 の円盤状の試験片で無抵抗電流計を介して前述の Pt 電極と接続した。溶液は高純度の Ar を流し続け空気（酸素）の除去と侵入を防止した。

実験後のマグネタイト試料は精製窒素ガス雰囲気中で減圧乾燥させ、化学分析に供した。化学分析は JIS 法（JIS 8212、8213）に従い全鉄量定量と可溶性鉄として Fe(II)を求め、その差から Fe(III)を求めた。なお、この方法では不純物として含まれた金属鉄は Fe(II)として計算される。

### (3) 実験結果

#### ①マグネタイトの種類とカップル電流・電気量の経時変化

炭素鋼と接触した高純度マグネタイトに流れるカソード電流の経時変化を図 3.1.5.3-1 に示す。初期にはほぼ 1mA の電流が流れ、その後 300～1,000min の電流減少はアノード電流である。炭素鋼と高純度マグネタイトとの接触でアノード電流が観察されることは前年度の研究でも報告されており、その原因については(4)で検討する。

浸漬極初期の電流変化とアノード電流の部分を除くと両対数グラフ上で-1 の勾配で電流はほぼ直線的に減少し、 $10^5$ min（約 70 日）以降は 1～0.1mA 程度となり、ほぼ一定の電流値となっているのがわかる。一方、実験期間（252 日間）に流れたカソード電流の累積電気量の経時変化を図 3.1.5.3-2 に示す。電気量は初期に急速に増加し、その後はほぼ直線的に増加するが増加の程度は大きくない。252 日間の実験期間中に流れた電気量はほぼ 40～60C で、マグネタイト 1g あたり 4～6C に相当する。

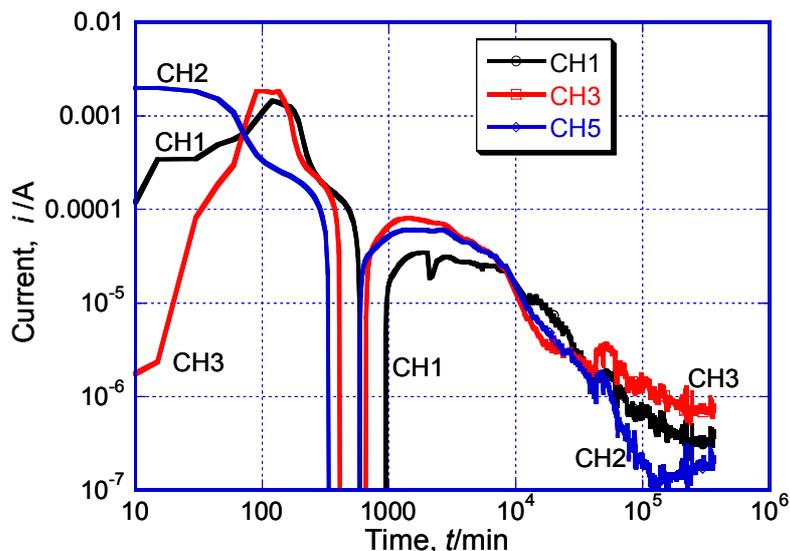


図 3.1.5.3-1 炭素鋼と接触させた高純度マグネタイトに流れる短絡電流の経時変化 (マグネタイトのカソード電流を正の電流として表してある. 300~1,000min の電流減少はアノード電流である。)

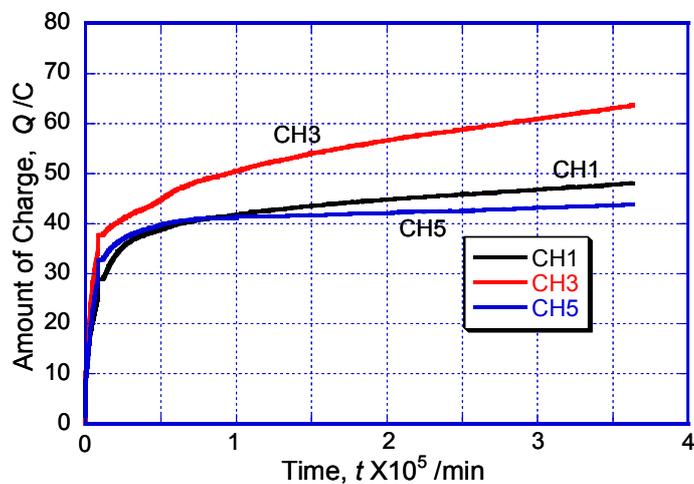


図 3.1.5.3-2 高純度マグネタイトに流れるカソード電気量の経時変化

試薬特級マグネタイトを炭素鋼と接触した場合のカソード電流の経時変化とカソード電気量の累積値の経時変化を図 3.1.5.3-3、3.1.5.3-4 に示す。この実験の初期に CH2 の接続に不具合があり測定できていない期間があるが、全体的な傾向は高純度マグネタイトの場合と同様に、両対数グラフ上でほぼ-1 の勾配で電流が減少する。また、累積電気量も高純度マグネタイトの場合と同様の変化である。た

だ、両者の大きな違いは、特級試薬マグネタイトでの電流が高純度マグネタイトに比べ常にほぼ 10 倍であり、累積電気量もほぼ 400C（マグネタイト 1g あたり 40C）とほぼ 10 倍の電気量であることである。

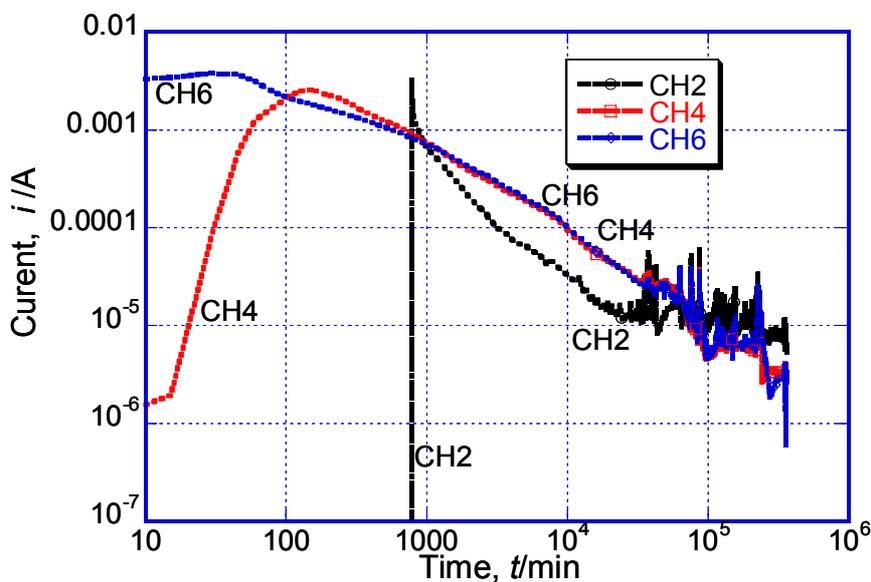


図 3.1.5.3-3 炭素鋼と接触させた特級試薬マグネタイトに流れる短絡電流の経時変化  
(CH2 の初期電流は測定上の不都合で計測されていないが、電流は流れている)

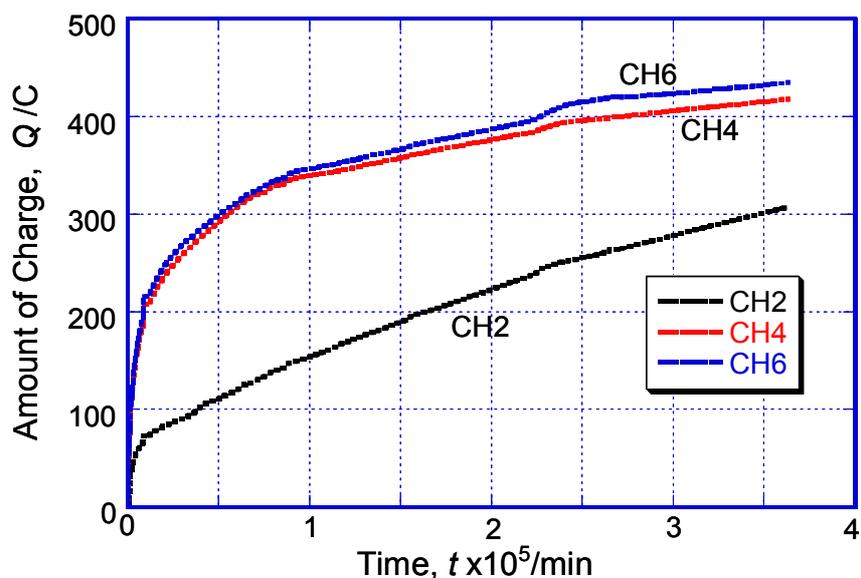


図 3.1.5.3-4 炭素鋼と接触させた試薬特級マグネタイトに流れるカソード電気量の経時変化. CH2 については初期電流が計測されなかったため電気量が少なくなっている

## ②マグネタイトの化学分析結果と炭素鋼の腐食質量変化

表 3.1.5.3-1 は腐食試験後の高純度と特級試薬マグネタイトの化学分析結果と短絡した炭素鋼の腐食質量減少量、通過電気量のまとめである。最下欄の 2 行は出発材料の分析値である。それぞれの化学分析結果は大幅に異なっていないので、平均値を用いることにした。表 3.1.5.3-2 は昨年度の結果を含めての分析結果の平均値と標準偏差をまとめたものである。高純度材と特級試薬のいずれの場合も浸漬してないマグネタイトでは、昨年度の  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  の比に比較して今年度のそれは増加していることから、1 年間の保存中に酸化が進行したことが考えられる。

高純度材の分析結果は、昨年度と今年度の結果ともに未浸漬材に比較して  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  の比はいずれも化学量論である 2 に近づいている。一方、特級試薬の場合のその比は未浸漬材に比べて昨年度、今年度ともに減少して化学量論に近づいていることがわかる。昨年度の報告でも記したように、特級試薬のマグネタイトのみを同様の環境に浸漬した場合には  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  の比はほとんど変化しなかったことから、炭素鋼との接触によって（炭素鋼の溶解というアノード反応を与えることによって）マグネタイト中の過剰の  $\text{Fe(III)}$  の還元が進行し、その組成が化学量論に近づいていくことが確認された。

表 3.1.5.3-1 炭素鋼と 252 日間接触させたマグネタイトの  $\text{Fe(II)}$ 、 $\text{Fe(III)}$  の分析結果と腐食による炭素鋼の質量減少および短絡電気量

	分析結果 (mass%)				使用した マグネタイト量 Wo(g)	腐食による 質量減 $\Delta W(g)$	通過電気量 Qp(C)
	T.Fe	Fe(II)	Fe(III)	$\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$			
高純度材 CH1	70.72	23.13	47.59	2.058	10.020	0.0417	44.84
高純度材 CH3	70.59	23.17	47.42	2.047	10.016	0.0649	60.58
高純度材 CH5	70.77	23.02	47.45	2.061	10.004	0.0201	41.63
特級試薬 CH2	61.59	16.36	45.23	2.765	10.002	0.1094	298.45
特級試薬 CH4	63.28	17.41	45.87	2.635	10.000	0.2003	398.44
特級試薬 CH6	62.96	17.36	45.60	2.627	9.995	0.1711	415.83
高純度材	72.68	24.94	47.74	1.914			
特級試薬	69.56	16.75	52.81	3.153			

表 3.1.5.3-2 高純度および特級試薬マグネタイトの実験前後の化学分析結果  
Fe(III)/Fe(II)比、標準偏差、検体数（昨年度の分析結果を含む）

<b>高純度材</b>				
	Fe(III)/Fe(II)	標準偏差	n	
昨年の分析結果	1.863	0.016	3	未浸漬材
	1.902	0.047	8	浸漬(912h)
今年の分析結果	1.914	***	1	未浸漬材
	2.055	0.008	3	浸漬(252d)
<b>特級試薬</b>				
	Fe(III)/Fe(II)	標準偏差	n	
昨年の分析結果	3.068	0.046	5	未浸漬材
	2.599	0.099	25	浸漬(約400d)
今年の分析結果	3.153	***	1	未浸漬材
	2.675	0.077	3	浸漬(252d)

炭素鋼の質量減少から求めた腐食速度を表 3.1.5.3-3 にまとめた。今年度の結果では高純度材との接触では  $3 \mu\text{m y}^{-1}$ 、特級試薬では  $11 \mu\text{m y}^{-1}$ 、昨年度の結果では特級試薬マグネタイト中に埋め込んだ場合は  $10 \mu\text{m y}^{-1}$ 、マグネタイトと短絡した場合にも  $10 \mu\text{m y}^{-1}$ 、マグネタイト接触させなかった単純浸漬の場合には  $8 \mu\text{m y}^{-1}$  である。特級試薬マグネタイトとの約 400 日間の接触で炭素鋼の腐食速度がほぼ 20% 加速されているといえる。特級試薬マグネタイトとの接触では、昨年度の結果と今年度の結果では誤差範囲内で一致しているとみなせる。一方、高純度マグネタイトとの接触では単純浸漬に比べてほぼ 35% となっており、腐食が抑制されていることがわかる。

表 3.1.5.3-3 高純度および特級試薬マグネタイトと接触した炭素鋼の腐食速度

高純度材	$2.943 \pm 1.562 \mu\text{m/y}$	n=3
特級試薬	$11.172 \pm 3.234 \mu\text{m/y}$	n=3
昨年の結果(特級試薬)		
単純浸漬	$8.399 \pm 4.648 \mu\text{m/y}$	n=7
埋め込み	$10.065 \pm 2.419 \mu\text{m/y}$	n=8
短絡	$10.282 \pm 2.516 \mu\text{m/y}$	n=11

(4) 高純度マグネタイトに見られる初期のアノード電流

高純度マグネタイトを炭素鋼と接触させると図 3.1.5.3-1 に示した通りアノード電流が流れる。この現象は昨年度の高純度材でもマグネタイトの量が 10g を超えると観測されている。図 3.1.5.3-5 は昨年度の測定結果であり、CH4、5、6 の 200～800min でカソード電流が見られるが、その電気量はわずかである。

一般にマグネタイトの非化学量論組成の範囲は小さく、図 3.1.5.3-6 に示すように常温ではほぼ化学量論組成であり、酸化性の過剰の Fe(III)は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として存在し、還元性の Fe(III)不足状態では金属鉄 Fe(0)と共存することになる。すなわち、使用した高純度マグネタイトには0価の金属鉄が混入していることになり、これらの Fe(0)はマグネタイト中で酸化されている。

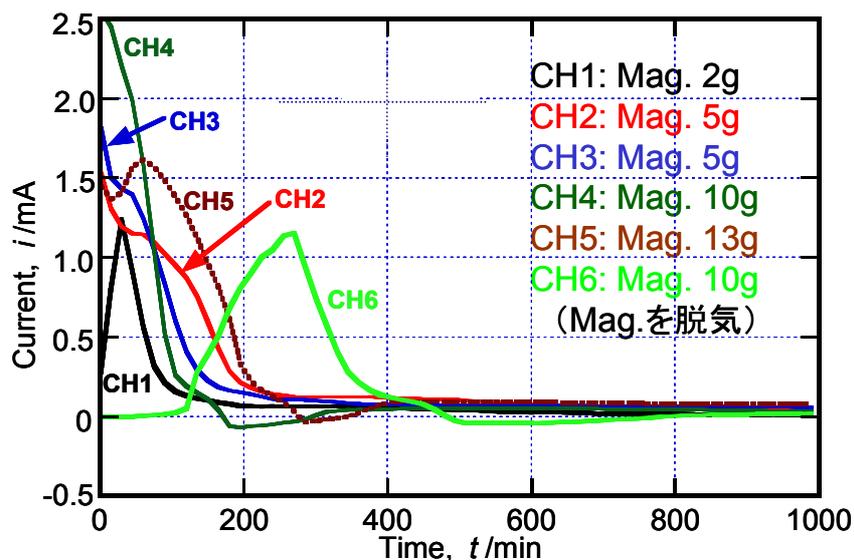


図 3. 1. 5. 3-5 炭素鋼と接触した高純度マグネタイトに流れるカソード電流の初期の経時変化

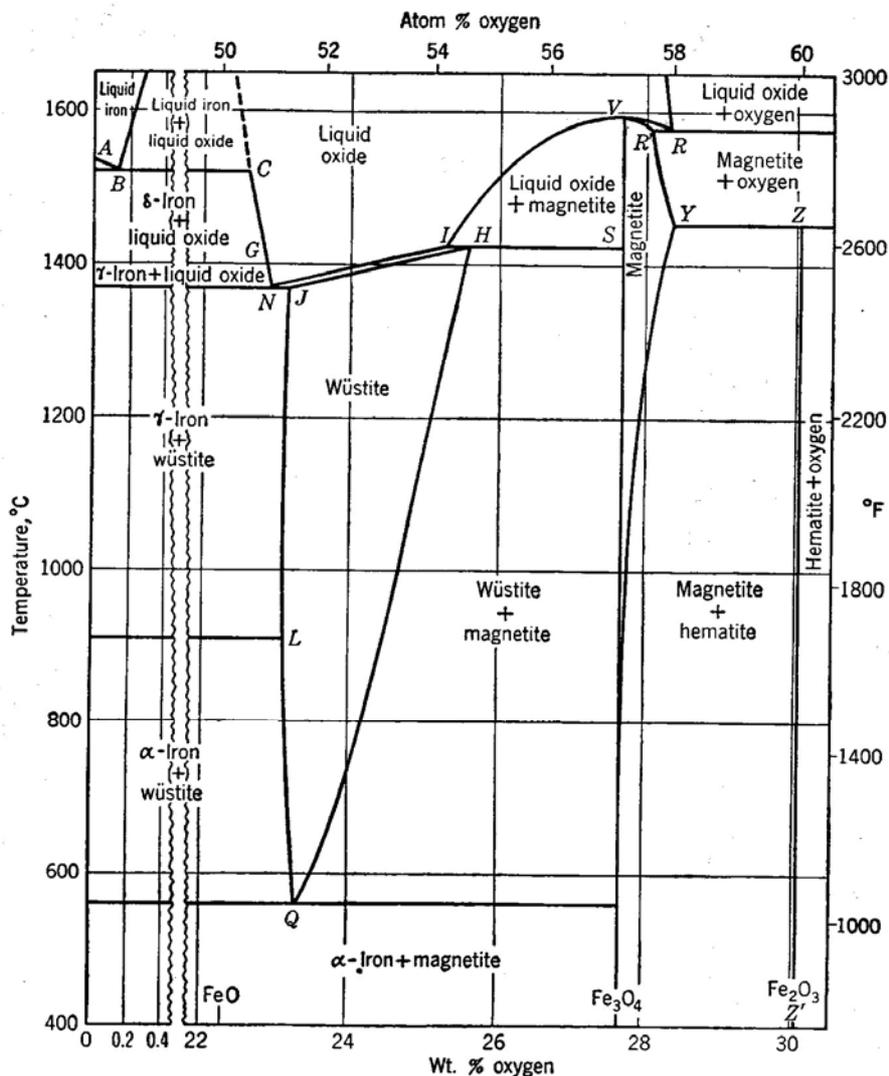


図 3.1.5.3-6 Fe-O 系の平衡状態図

炭素鋼と接触しない場合でも、高純度マグネタイトを溶液中に浸漬すると Fe(0)の酸化反応とマグネタイト上でのカソード反応として水素発生反応が起こることになる。一方、短絡される炭素鋼では、腐食反応として鉄のアノード溶解反応と水素発生反応が同時に起こり腐食が進行するが、高純度マグネタイト内でのアノード反応速度が大きければ、炭素鋼のアノード反応が抑制され水素発生反応が加速されて、炭素鋼からマグネタイトに向けて電流が流れマグネタイト中のアノード反応を加速し炭素鋼のアノード反応を抑制することになる。ただ、事情を複雑にしているのは実験初期に溶液、マグネタイト、ベントナイトに持ち込まれる酸素の量が不定であることで、その大きさによってごく初期の電流の方向が定まらないことになる。

以上の結果を以下のように整理する（初期に持ち込まれた酸素の還元は無視する）。

①炭素鋼とマグネタイトの接触がない場合には、

炭素鋼のアノード反応；  $i_{a,st}$ 、カソード（水素発生）反応；  $i_{c,st}$

マグネタイトのアノード反応；  $i_{a,mag}$ 、カソード（水素発生）反応；  $i_{c,mag}$

$$i_{a,st} = |i_{c,st}|, \quad i_{a,mag} = |i_{c,mag}|$$

②炭素鋼とマグネタイトを接触すると、マグネタイト中の  $Fe(0)$  の方が活性が高く、

$i_{a,mag} > i_{a,st}$  となるため、それぞれでのカソード反応が変わらなければマグネタイトに対するアノード電流が流れる。

③マグネタイト中の  $Fe(0)$  の量はそれほど多くないので、ある程度の時間が経過するとマグネタイト中のアノード電流は減衰し、 $i_{a,mag} < i_{a,st}$  となって、それぞれのカソード反応が変わらなければカソード電流が流れるようになる。ただし、マグネタイト上でのカソード（水素発生）反応の電流はマグネタイト内でのアノード反応によって消費されるため、炭素鋼のアノード反応を大きく加速することなく、全体にはマグネタイト内のアノード反応によって炭素鋼のアノード反応を抑制する。

以上のことから、高純度マグネタイト内では  $Fe(0)$  が消費されるまでアノード反応が継続し、この反応と炭素鋼でのアノード反応の一部を補うカソード反応が進行することになる。

#### (5) 組成変化（化学分析）から計算される電気量と腐食速度

高純度マグネタイトと特級試薬マグネタイトの組成変化から、反応の電気量を計算することができる。これらを用いて、炭素鋼の腐食量、通過電気量と関係を検証する。

高純度マグネタイトでは、 $Fe(0) \rightarrow Fe(II) + 2e^-$  による電気量(a)はマグネタイト 1 g あたり

$$-12.267 \pm 1.022 \text{ C/g} \quad (n = 3) \quad \text{(a)アノード電流}$$

特級試薬マグネタイトでは、 $Fe(III) + e^- \rightarrow Fe(II)$  による電気量(b)は、

$$12.987 \pm 2.362 \text{ C/g} \quad (n = 3) \quad \text{(b)カソード電流}$$

短絡によって測定され電気量は (マグネタイト 1 g あたり)

$$\text{高純度マグネタイト} \quad 4.895 \pm 1.011 \text{ C/g} \quad (n=3) \quad (c)$$

$$\text{試薬特級マグネタイト} \quad 37.096 \pm 6.346 \text{ C/g} \quad (n=3) \quad (d)$$

$$(\text{昨年の試薬特級マグネタイト} \quad 39.77 \pm 9.715 \text{ C/g} \quad (n=6)) \quad (e)$$

高純度マグネタイト上で起こるカソード (水素発生) 反応は

$$(c) - (a); \quad 17.171 \pm 2.033 \text{ C/g} \quad (f)$$

この電気量は、マグネタイトの酸化と炭素鋼の腐食の一部に対応する。

炭素鋼の質量減少から計算されるアノード電気量は  $\text{Fe}(0) \rightarrow \text{Fe}(\text{II}) + 2e^-$  として、

$$\text{高純度マグネタイトとの短絡} \quad 14.569 \pm 7.726 \text{ C/g} \quad (n=3) \quad (g)$$

$$\text{特級試薬マグネタイトとの短絡} \quad 55.395 \pm 16.039 \text{ C/g} \quad (n=3) \quad (h)$$

特級試薬マグネタイト上での水素発生反応が高純度マグネタイト上での水素発生反応(f)と同程度である場合には、特級試薬マグネタイトを通過する電気量(d)は水素発生電流(f)と Fe(III)の還元電気量の和 (f)+(b)に等しくなるはずである。

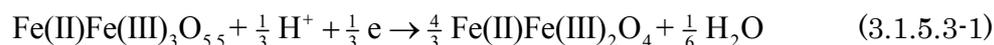
$$(d); \quad 37.096 \pm 6.346 \text{ C/g},$$

$$(f)+(b); \quad 17.171 \pm 2.033 + 12.987 \pm 2.362 = 30.158 \pm 4.396 \quad (i)$$

(d)と(i)はかなりの誤差を含むが、大体一致するといえる。

#### (6) 特級試薬マグネタイトと接触した炭素鋼の腐食過程

通常市販されている特級試薬のマグネタイトは過剰の Fe(III)を含んでおり、炭素鋼と接触することによって過剰の Fe(III)の還元反応とマグネタイト上での水素発生反応によって炭素鋼の腐食を加速するが、その程度は時間とともに減少する。過剰の Fe(III)による腐食の加速がマグネタイトの化学量論組成が達成されるまで続くとした時の炭素鋼の腐食量を計算する。一般の特級試薬の Fe(II)/Fe(III)の比は3程度であり、 $\text{FeO} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1.5}$  または  $\text{Fe}_3\text{O}_{5.5}$  と表される。1モルの  $\text{Fe}_3\text{O}_{5.5}$  中に1モルの過剰な Fe(III)を含むことになる。



すなわち、特級試薬マグネタイト 10g 中の過剰な Fe(III)によって腐食する炭素鋼の厚さは、マグネタイト量を  $w_{\text{mag}}$ 、鉄とマグネタイトの原子量・分子量を  $M_{\text{Fe}}$ 、 $M_{\text{mag}}$ 、鉄の密度を  $\rho_{\text{Fe}}$  とすれば、

$$d_{\text{Fe}} = \frac{\frac{1}{6} M_{\text{Fe}} w_{\text{mag}}}{M_{\text{mag}} \rho_{\text{Fe}}} = 0.463 \text{mm} \quad (3.1.5.3-2)$$

となり、かなりの腐食量となる。

一方、水素発生反応による加速は、250日程度で $0.1 \sim 1 \mu\text{A}$ のオーダーであり、これ以上の減衰が起こらなかった場合の腐食の加速の度合いは、マグネタイト 10g を  $1\text{cm}^2$  の炭素鋼に接触させた場合に  $12 \sim 1.2 \mu\text{m/y}$  となる。

#### (7) マグネタイトと腐食生成物の安定性

酸素を含まない還元性環境でのマグネタイトの安定性について、筆者らは2価の酸化物または水酸化物に最終的には還元されるものと考えてきた。しかしながら、今回の実験で、過剰な Fe(III)を含む場合も、Fe(III)不足型 (Fe(0)を含む) の場合でも、化学量論の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に組成が変化していくことが確認された。それ故、地層処分の初期に空気が十分に存在する期間に生成したマグネタイトは安定に存在すると予想される。一方、酸素がほとんど存在せず、炭酸塩が存在する環境での腐食生成物は炭酸鉄を中心とした化合物であることが報告されており、腐食生成物としてマグネタイトが大量に生成することはほとんど起こらないと考えられる。

#### (8) 本研究とこれまでの研究の総括

炭素鋼と接触したマグネタイトによる腐食の加速についての今年度までの研究によって以下のことが明らかになった。

- ①過剰な Fe(III)を含む特級試薬マグネタイトと炭素鋼が接すると、過剰の Fe(III) の還元反応によって炭素鋼の腐食が加速される。
- ②化学量論よりも Fe(III)が少ない試薬マグネタイト (高純度マグネタイト) では、マグネタイト中に Fe(0)が存在しその酸化反応が起こる。
- ③いずれの場合も、マグネタイト上で水素の発生反応が起こるが、その量は多くなく、ほぼ1年でマグネタイト 10g あたり  $1 \mu\text{A}$  以下に減衰する。
- ④高純度マグネタイトと接触した炭素鋼は、マグネタイト内でのアノード反応により、その腐食が抑制される。

(東京工業大学大学院理工学研究科 水流 徹)

### 3. 1. 6 地層処分模擬環境での銅の腐食過程

#### 3. 1. 6. 1 はじめに

地層処分のオーバーパック材としてわが国では炭素鋼が最有力候補として検討されており、その長期腐食挙動についての検討が進捗している。オーバーパックの長期安定性について更なる信頼性の向上を目的として炭素鋼の内層とさらに高耐食性の材料を外層とする複合オーバーパックについても検討が行われており、その外層材としてチタン及び銅が候補として挙げられている。一方、欧州の一部の国では銅をオーバーパック候補材としている。すなわち、銅は埋蔵文化財に見られるように、環境条件が適合すれば、数千年もの耐久性が判明しており、超長期の耐食性をもたらす材料としての実績がある。図 3.1.6.1-1 に Cu-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図を示すが、全 pH 領域にて、H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>の平衡電位で銅は金属状態にあり、すなわち水溶液環境にて溶存酸素、あるいは他の酸化剤がなければ銅は酸化することはない。したがって銅は深層地層処分での酸素の無い環境では基本的には腐食を生じないが、埋設時に持ち込んだ酸素が消費され尽くされるまでは腐食を生じ、そのとき緩衝材として用いられるベントナイトから浸出する成分が銅の腐食挙動に影響をおよぼすことが考えられる。これまでの検討より、土壤に含まれる SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は局部腐食を生じ、一方、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>を含む水溶液中では局部腐食を生じず、抑制する働きがあることわかっている。そこで、本研究では HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とが共存する水溶液環境での純銅の腐食挙動を電気化学的に検討するとともに、表面に生成する腐食生成物の検討を行った。

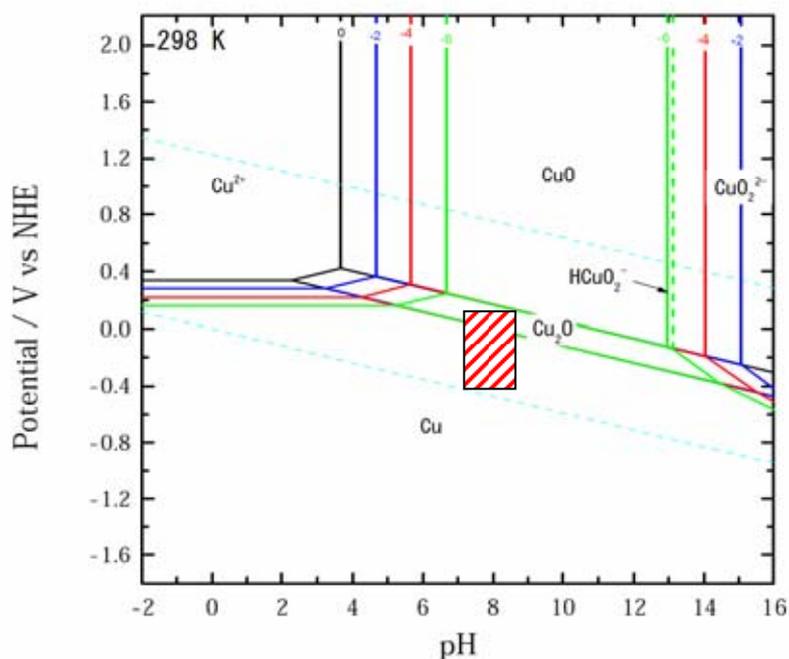


図 3. 1. 6. 1-1 Cu の電位-pH 図. 図中の四角は地下埋設環境で想定される電位-pH 領域

### 3. 1. 6. 2 実験方法

#### (1) 試料

試料は市販の厚さ 2 mm の純銅板(99.99%)を 10×10 mm<sup>2</sup>に切り出し、電気化学測定用はエポキシ樹脂に包埋、表面評価用はそのまま用いた。試料表面は電気化学測定では 6/0 乾式研磨仕上げとし、表面評価用はバフ研磨まで仕上げた。これらの試料はさらに水洗し、直ちに実験に供した。

#### (2) 試験環境

電気化学測定には特級試薬と蒸留水から調製した各種濃度の NaHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液及び蒸留水膨潤ベントナイトを用いた。膨潤ベントナイトは以下を混合して作成した。

ベントナイト(クニミネ工業製クニゲル V1)	140 g
3号ケイ砂	30 g
5号ケイ砂	30 g
蒸留水	1,200g

## (3) 表面分析

表面腐食生成物評価は X 線光電子分光(XPS)を用いて行った。測定には理学 XPS 7,000 スペクトロメータを用い、励起 X 線は 250 W の Al K $\alpha$  線とした。試料を硫酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム及びこれらの混合溶液、さらに水膨潤ベントナイトで満たした密閉容器中に浸漬し、80°Cに保った恒温庫にて所定時間保持した。試料を取り出した後は、直ちに水洗して分析に供した。XPS 測定はスパッタリングなどを行わない非破壊分析とした。

## 3. 1. 6. 3 実験結果と考察

(1) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及び NaHCO<sub>3</sub> 水溶液中での局部腐食生成

図 3.1.6.3-1(a), (b)にそれぞれ、脱気 0.1mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 及び 0.1mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中での Cu の分極曲線を示す。0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中では -200 mV より貴な電位域にてアノード電流はほぼ一定となり、すなわち不働態的な挙動を示す。試験後の表面には酸化物を生成しており、特に局部腐食は認められない。一方、0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中では自然電位付近からアノード電流は急速に増大しており、すなわちこの水溶液中で Cu は不働態化しない。さらに、試験後の試験片には酸化物生成とともに、局部腐食の発生が見られた。また、自然電位が温度によってほとんど変化しない特徴がある。一方、カソード分極にはターフェル域が数 100 mV の広い範囲にわたって見られ、さらに明確な正の温度依存性が見られる。

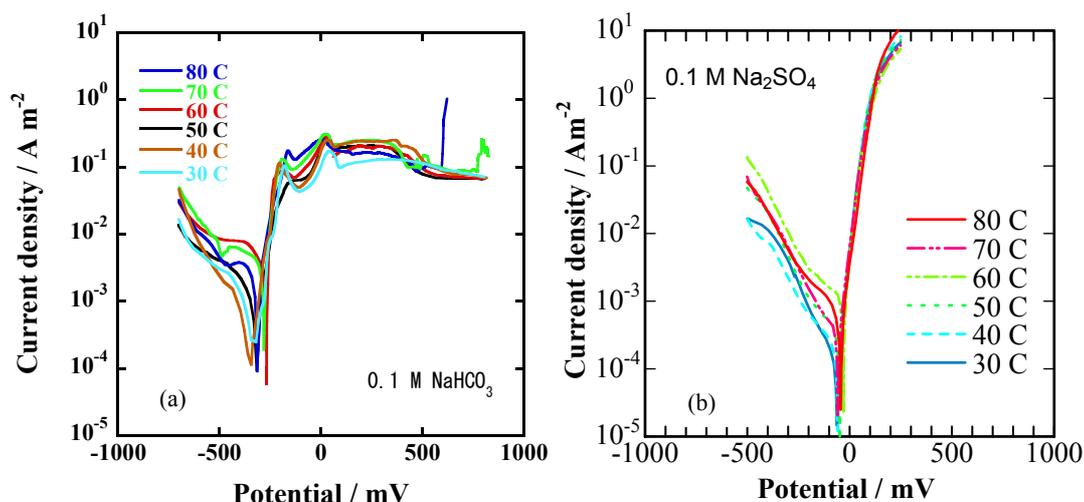


図 3.1.6.3-1 脱気 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 及び 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中での Cu の分極曲線. (a) 0.1 M NaHCO<sub>3</sub>、(b) 0.1 M NaSO<sub>4</sub> の場合

以上のように、 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  及び  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$  水溶液中では大きく異なった分極挙動が見られるので、これらを各種濃度に混合した水溶液中で、 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ の各温度における多数の分極曲線を測定した。図 3.1.6.3-2 (a), (b)に分極曲線の一例を示す。図 3.1.6.3-2(a)に示した  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$  水溶液中では約  $+300 \text{ mV}$  まではいくつかの小さなアノードピークが見られるが、この間は局部腐食を生じていない。約  $500 \text{ mV}$  より電流密度が立ち上がっているが、このとき試料には点状の腐食が生じており、局部腐食発生電位とみなすことができる。図 3.1.6.3-2 (b)に示した  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.001 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$  水溶液中では局部腐食発生電位は卑になり、約  $0 \text{ V}$  に局部腐食発生に伴う電流の急増が見られる。このような測定を各濃度の組み合わせにて様々な温度で合計約 120 回行った。数多くの測定を整理した結果、局部腐食発生電位は温度に対してはほとんど変化しないことがわかった。そこで、 $50^\circ\text{C}$ における局部腐食発生電位を  $\text{SO}_4^{2-}$  及び  $\text{HCO}_3^-$ 濃度に対して整理した結果を図 3.1.6.3-3 に示す。これより、 $\text{SO}_4^{2-}$ の増大とともに局部腐食発生電位は低下し、一方では  $\text{HCO}_3^-$ 濃度の増加とともに局部腐食発生電位は貴に変化している。すなわち、 $\text{SO}_4^{2-}$ は局部腐食を発生させるに対し、 $\text{HCO}_3^-$ はそれを抑制している。なお、図中斜線で示した濃度では局部腐食を発生しない。図 3.1.6.3-4 に今回測定したすべての濃度の組み合わせについて、局部腐食発生領域を×印で示す。

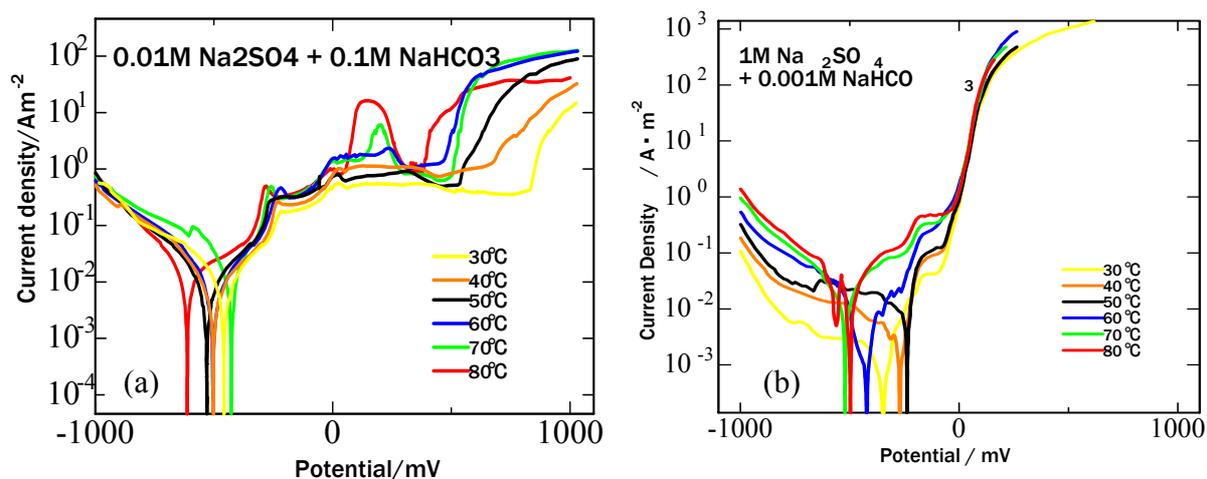


図 3.1.6.3-2 種々濃度の脱気  $\text{NaHCO}_3$  及び  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中での Cu の分極曲線

(a)  $\text{NaHCO}_3$  水溶液、(b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液の場合

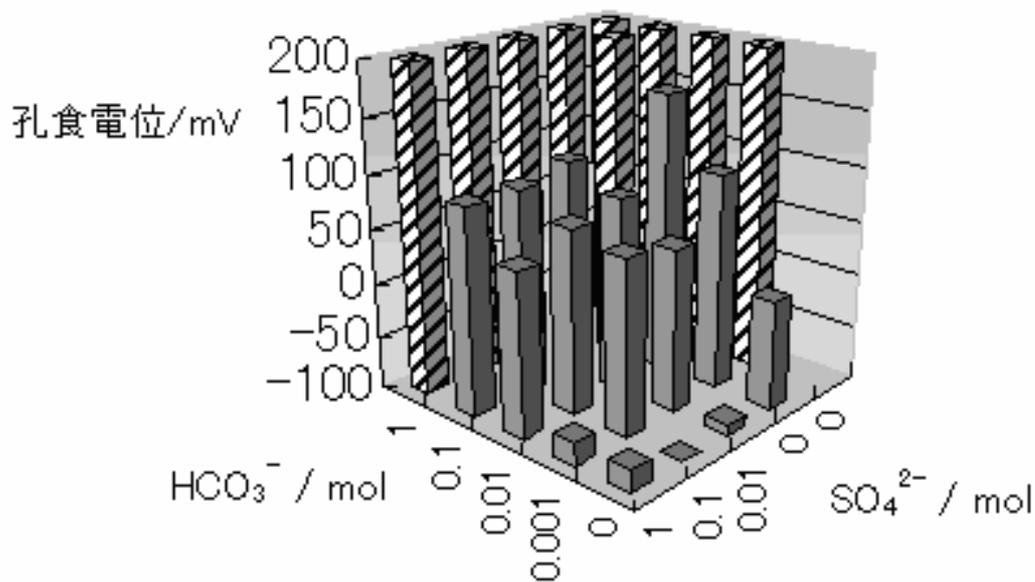


図 3. 1. 6. 3-3 種々の濃度の脱気 NaHCO<sub>3</sub> 及び Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中での Cu の  
 局部腐食発生電位. 図中の斜線は局部腐食発生なし。

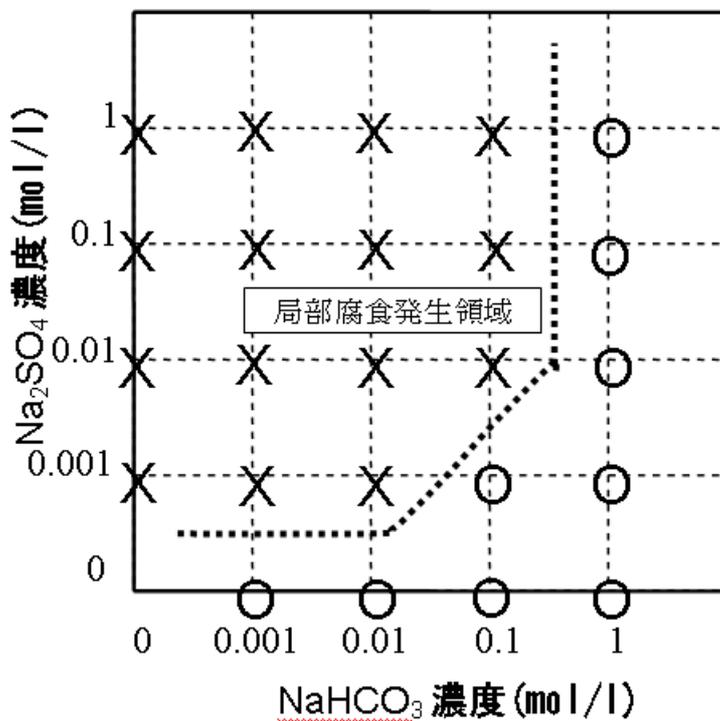


図 3. 1. 6. 3-4 種々の濃度の脱気 NaHCO<sub>3</sub> 及び Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中での Cu の  
 局部腐食発生領域

(2)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及び  $\text{NaHCO}_3$  水溶液中での腐食速度

つぎに、各種濃度の組み合わせによる  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及び  $\text{NaHCO}_3$  水溶液中での Cu の分極曲線より、腐食電位における腐食速度を整理した。分極曲線の自然電位付近を拡大した例を図 3.1.6.3-5 に示したが、カソード領域にはターフェル領域が明確に見られるので、直線近似し、自然電位に外挿したところをもって自然電位における腐食速度とした。図 3.1.6.3-6 に  $\text{SO}_4^{2-}$  及び  $\text{HCO}_3^-$  濃度に対して整理した結果を示す。これより、 $\text{SO}_4^{2-}$  の増大にともなって自然電位における腐食速度は増大し、一方、 $\text{HCO}_3^-$  濃度の増加とともに腐食速度は減少している。

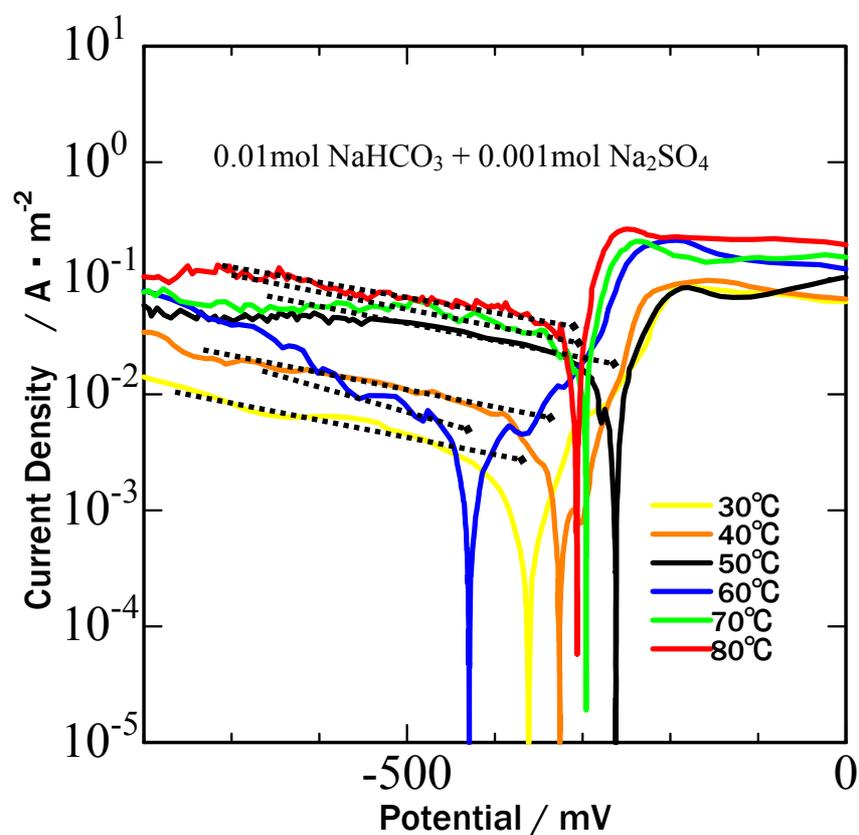


図 3.1.6.3-5 自然電位での腐食速度を求めるためのターフェル域の決め方

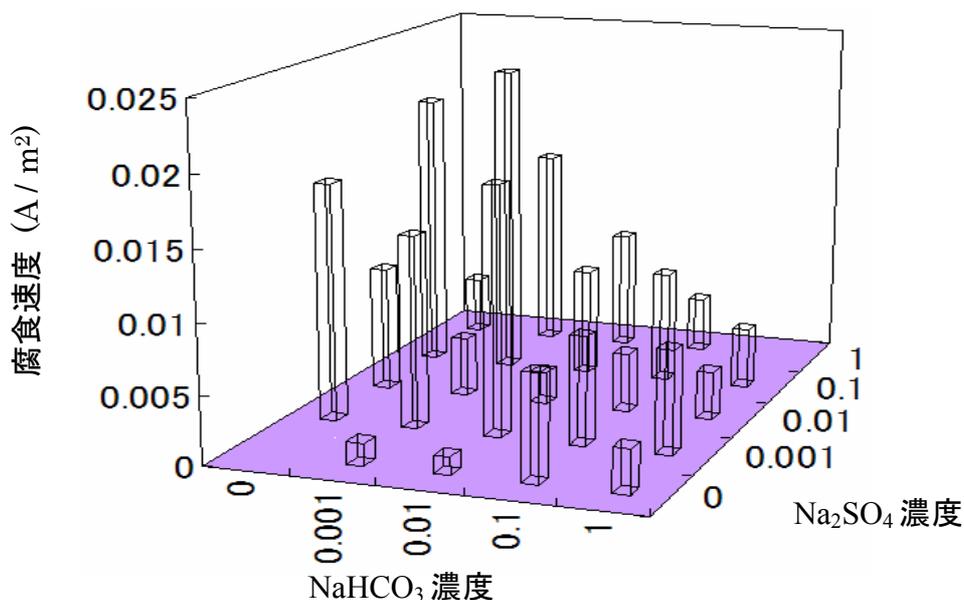


図 3.1.6.3-6 種々の濃度の脱気 NaHCO<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中での Cu の自然電位での腐食速度

(3) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及び NaHCO<sub>3</sub> 水溶液中に浸漬した後の表面腐食生成物評価

検討した環境は、

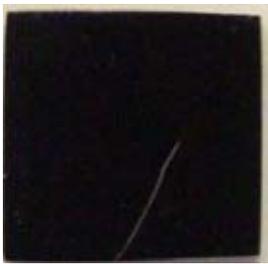
- 1) 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、80℃、非脱気、240 hr
- 2) 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1 mol/l NaHCO<sub>3</sub>、80℃、非脱気、240 hr
- 3) 0.1 mol/l NaHCO<sub>3</sub>、80℃、非脱気、240 hr
- 4) 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、80℃、脱気、240 hr
- 5) 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1 mol/l NaHCO<sub>3</sub>、80℃、脱気、240 hr
- 6) 0.1 mol/l NaHCO<sub>3</sub>、80℃、脱気、240 hr
- 7) 蒸留水膨潤ベントナイト、80℃、非脱気、125 hr
- 8) 蒸留水膨潤ベントナイト、80℃、脱気、125 hr

の8条件である。以上の溶液約 20 cm<sup>3</sup>を、それぞれ容量 30 cm<sup>3</sup>のガラス製サンプル管内に試料とともに充てんし、密栓して 80℃の恒温器中に保管した。

図 3.1.6.3-7 に試験後の 1)~6)の試料の写真を示す。非脱気溶液中に浸漬した試料について、0.1 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>では赤褐色の下地に緑色のポーラスな腐食生成物が付着しているが、0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>ではやや黄に近い褐色、0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>では黒に近い濃い褐色で、0.1 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>以外は比較的

均一な腐食生成物が見られた。一方、脱気水溶液についてであるが、脱気不十分であったと思われ、腐食生成物が見られた。いずれも茶褐色の腐食生成物が見られた。

一方、蒸留水膨潤ベントナイトに埋没した試料については、僅かに干渉色は見られるが、金属光沢を示すままの表面で、ほとんど腐食生成物を作らないことがわかった。

Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Aerated)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +NaHCO <sub>3</sub> (Aerated)	NaHCO <sub>3</sub> (Aerated)
		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Deaerated)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaHCO <sub>3</sub> (Deaerated)	NaHCO <sub>3</sub> (Deaerated)
		

10 mm

図 3.1.6.3-7 80°C、240 時間浸漬後の Cu の表面における腐食生成物の状況

次に、XPS スペクトルの解析結果を示す。図 3.1.6.3-8(a)~(c)に上記 1)~3)の非脱気水溶液中での Cu2P スペクトラムで、Cu(I), Cu(II-a) 及び Cu(II-b)の各成分に分離してある。生成物の電子伝導度が低いため、測定中に試料が大きく帯電するので、結合エネルギーの値はさらに慎重な吟味が必要であるが、以下に各試料の特徴を述べる。図 3.1.6.3-8 のうち(a) 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と(b)0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>は類似しており、いずれも、1 価の Cu イオンに対応する Cu(I)の成分は

まったく見られない。一方2価のイオンに対応する Cu(II-a) 及び Cu(II-b)は明確に認められる。(c) 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>については、1価の Cu イオンに対応する Cu(I)が明確に見られる。さらに、2価のイオンについては、Cu(II-a) はわずかに検出され Cu(II-b)は Cu(I)と比べれば低い強度であるが、明確に見られる。

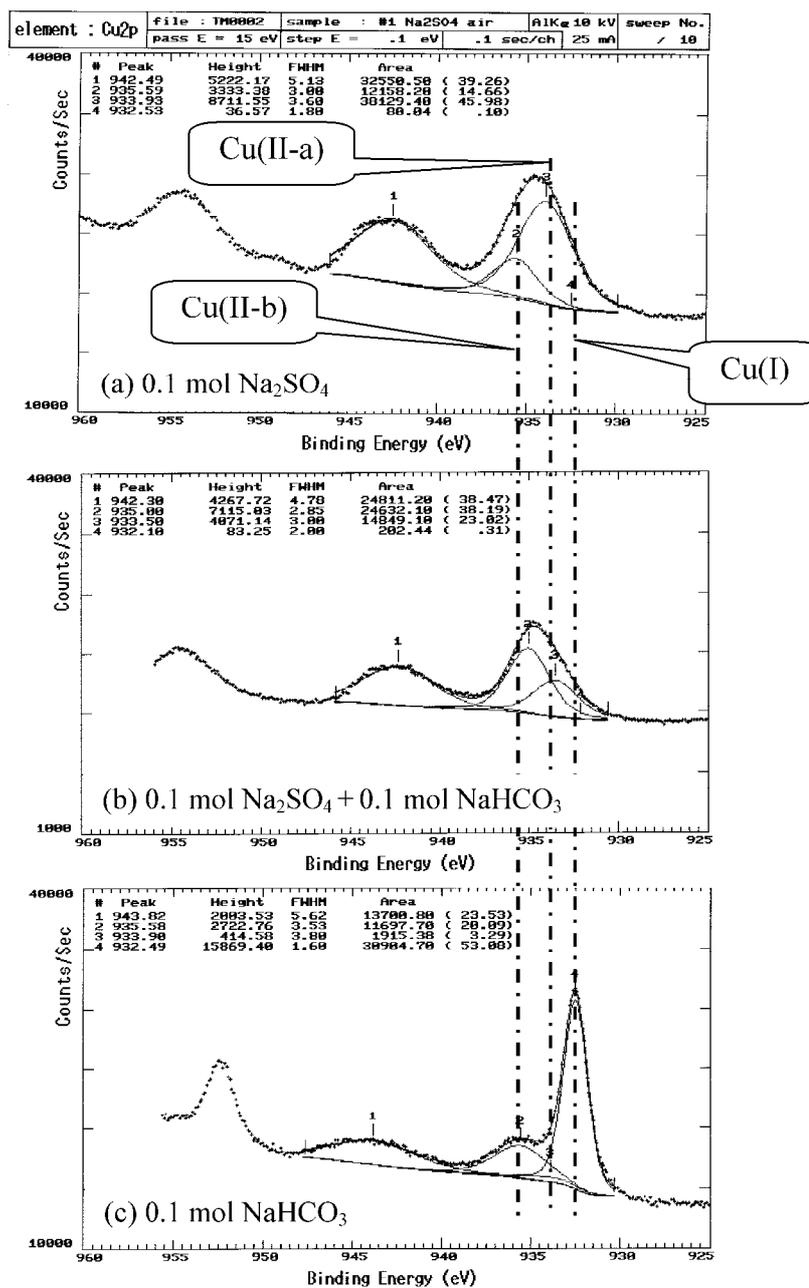


図 3.1.6.3-8 80°C、240 時間浸漬後の Cu の表面における腐食生成物から得られた XPS Cu 2P スペクトル

これらの Cu スペクトルの帰属については、いくつかの報告がある。Cu 2P スペクトルから Cu<sup>+</sup>と金属 Cu の区別はできないことはよく知られているが、本実験で得られた酸化物は金属光沢を示さないのので下地金属からの光電子は無いと考えてよく、従って Cu(I)は Cu<sup>+</sup>である。一方、Cu<sup>2+</sup>については Cu(II-a) 及び Cu(II-b)に分離された。Cu<sup>2+</sup>については、CuO のほかに硫酸塩、炭酸塩、水酸化物が考えられるが、CuO 以外の化学シフトについての報告にはかなり幅が見られる。ここでは、Cu(II-a)は CuO とみなすことができ、さらに Cu(II-b)については OH<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> あるいは CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> に囲まれた Cu<sup>2+</sup>とするのが妥当である。すなわち、(c) 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 中では Cu<sup>+</sup>の存在が顕著で、主に 1 価の酸化物 Cu<sub>2</sub>O が生成しており、さらに 2 価イオンについては CuO はなく、緑色系腐食生成物としている塩基性炭酸銅 CuCO<sub>3</sub>Cu(OH)<sub>2</sub> が生成していると思われ、これが Cu(II-b)に対応する。一方、(a) 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と (b) 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 中で生成した皮膜については、硫酸塩 CuSO<sub>4</sub>・3 Cu(OH)<sub>2</sub> とともに CuO の生成が考えられるため、CuO に対応する Cu(II-a)が明確に現れている。なお、Cu の XPS スペクトルエネルギー値については既存の文献値 (Dang, et al., 1990; Colin, 1999; Zhang, 2002; Feng, 1996)を参照した。

#### (4) 銅の腐食に及ぼす SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及び HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンの作用

本研究では、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 混合水溶液を用いた多数の分極曲線測定により、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は局部腐食を生成し、一方では HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が抑制することを明確にした。従来より、中性水中で Mattsson 比(Mattsson and Fredriksson, 1968)として知られている [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]の値が 1 を越えると孔食が生じるとされている。この比は必ずしもどのような条件にでも当てはまるわけではなく、傾向を示すもので、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が局部腐食をもたらす、さらに HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が抑制することは、給湯水配管などの中性水に関する従来からの知見に一致する。さらに、地層処分を模擬した環境での純銅の腐食挙動についても、すでに国内外で 10 年ほど前から研究例があり(河合・今井、1993; 1995; Sridhar and Cragolino, 1993; Drogowska, et al., 1992; 川崎他、2002)、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンの保護性(川崎他、2002; 河合・今井、1993)、Cl<sup>-</sup>による局部腐食発生(Sridhar and Cragolino, 1993; 中村・今井、1995; 川崎他、2002)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の皮膜不安定化作用(中村・今井、1995; 川崎他、2002)等が報告されている。ところで、本

研究に先立って昨年度に報告したように、ベントナイト抽出液中でアノード分極することによって局部腐食を生じることを確認している。従って、ベントナイト中の局部腐食生成には  $\text{SO}_4^{2-}$  の皮膜破壊作用が関与していると思われ、酸化剤となる化学種を持ち込まないことが重要となる。しかしながら、昨年行った大気開放膨潤ベントナイト中の Cu 電極の自然電位の経時変化測定の結果では腐食電位は局部腐食発生電位より開始して、時間の経過とともにさらに低下しているので多量の  $\text{SO}_4^{2-}$  が持ち込まれない限り局部腐食は発生し難いと思われる。

ところで、 $\text{NaHCO}_3$  水溶液中での分極曲線は不働態的な挙動を示すものの、数多くの小さなアノードピークがあり非常に複雑である。これについて、電位-pH から考察してみる。図 3.1.6.3-9(a)(b)はそれぞれ、 $25^\circ\text{C}$ における Cu-C 及び Cu-S 系電位-pH 図である(Duby.1977)。図 3.1.6.3-1 に示したように  $\text{NaHCO}_3$  水溶液中での腐食電位は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中のそれより低く、約  $-300 \text{ mV}(\text{Ag}/\text{AgCl})$  である。図 3.1.6.3-9(a)によると  $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  の平衡電位は約  $-50 \text{ mV}(\text{SHE})$  ですが約  $-250 \text{ mV}(\text{Ag}/\text{AgCl})$  でほぼ一致しており、自然電位から  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  としてイオン溶出し、ついで  $0 \text{ V}(\text{SHE})$  付近で  $\text{Cu}_2\text{O}$  をさらに  $200 \text{ mV}(\text{Ag}/\text{AgCl})$  付近で  $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$  が生成していると思われ、これが安定に存在すると不働態的挙動を示すと思われる。

一方、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中での腐食電位は約  $-50 \text{ mV}(\text{Ag}/\text{AgCl})$  で  $\text{Cu}_2\text{O}$  の安定領域付近にあり、Cu と  $\text{Cu}_2\text{O}$  ないしは  $\text{CuO}$  との平衡状態を示していると思われる。しかしながら、電位の上昇とともに安定な  $\text{CuO}$  を生成せず、局部腐食を生じて電流の急増が続いたと考えられる。

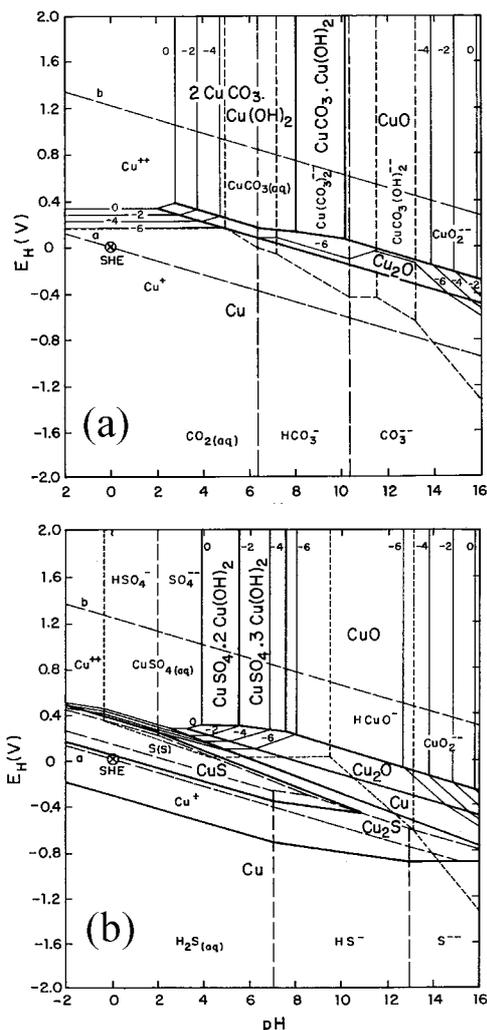


図 3. 1. 6. 3-9 Cu-C 及び Cu-S 系電位-pH 図

3. 1. 6. 4 おわりに

地層処分環境での純銅の挙動を電気化学測定及び腐食生成物の解析によって検討し、以下の結果を得た。

- ①  $\text{SO}_4^{2-}$ は局部腐食を生成し、一方  $\text{HCO}_3^{2-}$ は抑制する。これらのイオンを種々濃度混合した約 120 種類の水溶液中での局部腐食発生領域を明らかにした。
- ②  $\text{SO}_4^{2-}$ による局部腐食発生電位は 30~80℃の範囲でほとんど一定である。したがって、上記の局部腐食発生領域は温度にほとんど依存しない。
- ③ 自然電位での腐食速度は、 $\text{SO}_4^{2-}$ は増大させ、 $\text{HCO}_3^{2-}$ は減少させる。
- ④ 80℃の 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>水溶液中での自然浸漬による腐食生成物は Cu<sub>2</sub>O

と  $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$  で  $\text{CuO}$  はほとんど生成しない。一方、 $\text{SO}_4^{2-}$  が存在すると  $\text{CuO}$  を生成し、さらに  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  が生じる。

- ⑤ 蒸留水膨潤ベントナイト中で  $\text{Cu}$  は自然浸漬で腐食をほとんど生じない。

(大阪大学大学院工学研究科 藤本 慎司)

### 3. 2 参考文献

- 明石正恒、他：“高レベル放射性廃棄物処分容器材料の腐食における“マグネタイト加速”に関する電気化学的考察”、材料と環境、2002 講演集、D102、p.331-334 (2002)
- 荒岡礼、他：“地層処分環境における炭素鋼の腐食加速機構”、電気化学会、2000 年秋季大会講演概要集、1N06、p.191(2000)
- 安住和久、他：“チタン不働態皮膜の電子的性質の経時変化の追跡”、材料と環境、Vol.46、pp.176-179 (1997)
- Azumi, K., et al. : “Changes in the Properties of Anodic Oxide Films Formed on Titanium during Long-Term Immersion in Deaerated Neutral Solutions”, Proc. Passivity and Localized Corrosion, ed. by Seo, M., MacDougall, B., Takahashi, H., Kelly, R. G. ; Journal of the Electrochemical Society, PV 99-27, Electrochemical Society. Inc., Pennington, NJ, USA, pp.215-224 (2000)
- Azumi, K., et al. : “Monitoring of Hydrogen Absorption into Titanium using Resistmetry”, Journal of Electrochemical Society, Vol.149(9) pp.B422-427 (2002)
- Azumi, K. and Seo, M. : “Corrosion Behavior of Titanium-clad Carbon Steel in Weakly Alkaline Solutions”, Corrosion Science, Vol.45,pp.413-426(2003)
- Baas Becking, L. E. M., et al.: “Limits of the Natural Environment in Terms of pH and Oxidation-Reduction Potentials”, Journal of Geology, Vol.68, No.3, pp.243-284 (1960)
- Been, J. and Tromans, D. : “Titanium Corrosion in Alkaline Hydrogen Peroxide”, Corrosion, Vol.56, pp.809-818(2000)
- Berge, et al.: “Effect of Hydrogen on the Corrosion of Steels in High Temperature Water”, Corrosion, Vol.33(5), pp.173-178(1977)
- Colin, S., et al.: “An XPS and AES study of the free corrosion of Cu-, Ni-, and Zn-based alloys in synthetic sweat”, Corrosion Science, Vol.41, p.1051 (1999)
- Dang, Z.Y., et al.: “X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of CuSO<sub>4</sub>-MgO/SiO<sub>2</sub> Catalysis for Isoprene Synthesis”, Applied Catalysis, Vol.63, p.259(1990)

- Dooley, R. B. and Chexal, V. K. : “Flow Assisted Corrosion”, CORROSION 99, Paper No.347(1999)
- Drogowska, M., et al.: “Copper Dissolution in  $\text{NaHCO}_3$  and  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  Aqueous Solutions at pH 8”, Journal of the Electrochemical Society, Vol.139, p.39 (1992)
- Duby, P. : “The thermodynamic properties of aqueous inorganic copper systems”, INCRA series on the metallurgy of copper, Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, Vol.48, p.62 (1977)
- Feng, Y., et al.: “The Corrosion Behaviour of Copper in Neutral Tap Water. Par I: Corrosion Mechanism”, Corrosion Science, Vol.38, p.369 (1996)
- Heiz, E.: On Flow-Induced Corrosion: Fundamental Studies and Industrial Experience, Kennelley, K. H., Hausler, R. H., Silverman, D. C. (Eds), NACE, Houston, TX, p.1:1-1;29(1991)
- Hykyökyvirta, O. A: “Experimental determination of the critical hydrogen peroxide ion concentration for titanium alloys in alkaline hydrogen peroxide solution”, Materials and Corrosion, Vol.48, pp.376-387 (1997)
- 河合功介、今井八郎: “弱アルカリ性水溶液中での Cu の分極挙動に及ぼすアニオンの影響”、第 40 回腐食防食討論会講演集、p.519 (1993)
- 川崎学、他: “炭酸塩水溶液中およびケイ砂混合ベントナイト中における純銅のアノード分極挙動”、材料と環境、2002 講演集、p.339 (2002)
- Kim, Y.J. and Oriani, R.A. : “Brine radiolysis and its effect on the corrosion of Grade 12 titanium”, Corrosion, Vol.43, pp.92-97 (1987)
- Krýsa, J. and Mráz, R. : “Experimental investigation of the double layer capacity, X-ray diffraction and the relative surface content of  $\text{TiH}_2$  during pretreatment of titanium used for the preparation of dimensionally stable anodes with  $\text{RuO}_2$  and/or  $\text{IrO}_2$  coating”, Electrochimica Acta, Vol.40, pp.1997-2003(1995)
- Krýsa, J., et al.: “Corrosion Rate of Titanium in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ”, Materials Chemistry and Physics, Vol.48, pp.64-67(1997)
- Mattsson, E and Fredriksson, A.M. : British. Corrosion Journal, Vol.3, p.246 (1968)

- 中村法弘、今井八郎：“銅の弱アルカリ水溶液における分極挙動に及ぼすアニオンの影響”、第 42 回腐食防食討論会講演集、p.343 (1995)
- 大場和博、他：“ベントナイト接触水中における炭素鋼の不働態化と脱不働態化”、材料と環境、Vol.45、p.209 (1996)
- サイクル機構：“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 次とりまとめ—、分冊 2 地層処分の工学技術”、JNC TN1400 99-022 (1999)
- 阪下真司、他：“還元性環境における炭素鋼腐食生成物の同定”、第 50 回材料と環境討論会講演集、p.59(2003)
- Sato, M.：“Oxidation of Sulfide Ore Bodies, 1. Geochemical Environments in Terms of Eh and pH”, Economic Geology, Vol.55. pp.928-961(1960)
- 瀬尾眞浩：“還元性雰囲気におけるチタンの腐食速度測定に関する研究”、財団法人原子力安全研究協会、人工バリアの長期安定性、長期耐食性評価に関する調査研究及び技術レビュー、JNC TJ8400 2003-082、pp.139-150(2004)
- 柴田俊夫、他：“マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食挙動に関する研究の現状と課題”、材料と環境、Vol.54(1)、pp.2-8(2005a)
- 柴田俊夫：“エロージョン・コロージョンによる高温水中の炭素鋼腐食”、日本原子力学会誌、Vol.47(1)、pp.30-34(2005b)
- Shoesmith, D. W. and Ikeda, B.M.: Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-11709, COG-96-557-I (1996)
- Shoesmith, D. W., et al.: Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-11770, COG-97-035-I (1997)
- 孫春沢、他：“超音波照射による純チタンの腐食速度の推定”、第 49 回材料と環境討論会講演集、腐食防食協会、pp.209-212 (2002)
- Sridhar, N. and Cragolino, G. A.: “Effect of Environment on Localized Corrosion of Copper-Based, High Level Waste Container Materials”, Corrosion, Vol.49, p.967(1993)
- 鈴木宏幸、他：“還元性環境下でのチタンの腐食速度と水素吸収挙動”、第 49 回材料と環境討論会講演集、腐食防食協会、pp.197-200 (2002)

- Taniguchi, N., et al.: “Experimental investigation of passivation behavior and corrosion rate of carbon steel in compacted bentonite”, Material Research Society. Symp. Proc, Vol.506, pp.495-501 (1998)
- 谷口直樹、他: “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、p.87-91 (1999)
- 對馬卓、他: “高レベル放射性廃棄物処分容器用炭素鋼の耐食性におよぼす微量合金元素添加の影響”、材料と環境、Vol.52、p.10 (2003)
- 土屋彰、他: “模擬ベントナイト接触水中における炭素鋼とその構成相の不動態化特性”、材料と環境、Vol.45、p.217 (1996)
- 水流徹、他: “腐食生成物による炭素鋼の腐食加速機構 III”、オーバーパック候補材料の腐食挙動モデルの高度化研究、腐食防食協会、JNC TJ8400 2001-008、p.63-78 (2001)
- 水流徹: “腐食生成物による炭素鋼の腐食の加速機構とノイズ解析によるベントナイト中の腐食速度のモニタリング法の研究”、財団法人原子力安全研究協会、人工バリアの長期安定性、長期耐食性評価に関する調査研究及び技術レビュー、JNC TJ8400 2003-082、pp.78-113 (2004)
- 渡辺宏和、他: “マグネタイトによる炭素鋼の腐食の加速とその反応機構”、第46回材料と環境討論会講演集、C-204、p.261-264(1999)
- Wilhelmsen, W. and Grande, A. P.: “The Influence of Hydrofluoric Acid and Fluoride Ion on the Corrosion and Passive Behaviour of Titanium”, Electrochimica Acta, Vol.32, pp.1469-1474(1987)
- Xihua, He., et al.: “Temperature Dependence of Crevice Corrosion Initiation on Titanium Grade-2”, Journal of the Electrochemical Society, Vol.149, pp.B440-B449(2002)
- Yu, S. Y., et al.: “Effects of Nb and Zr Alloying Additions on the Activation Behavior of Ti in Hydrochloric Acid”, Journal of the Electrochemical Society, Vol.46, pp.4429-4438(1999)
- Yu, S. Y., et al.: “Influence of Niobium and Zirconium Alloying Additions on the Anodic Dissolution Behavior of Activated Titanium in HCl Solutions”, Journal of the Electrochemical Society, Vol.148, pp.B68-B78(2001)

Zhang, X.H., et al. : “Copper corrosion in mildly alkaline water with the disinfectant monochloramine”, *Corrosion Science*, Vol.44, p.2507 (2002)

#### 第 IV 部 おわりに

放射性廃棄物処分の安全評価は、長期の時間を考慮していることから人工バリア材料について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。評価にあたっては日本の幅広い地質環境条件を想定して実験データや既往研究の調査などに基づいてベントナイトの長期的な変質挙動、オーバーパックの腐食寿命について検討している。

しかしながら、高 pH 環境での挙動、ニアフィールド環境条件の時間的な変化に伴う人工バリアの挙動など長期的な信頼性を向上させるうえでの課題がある。

このような状況を考慮して、地層処分の安全評価上の緩衝材材料（ベントナイト）及びオーバーパック材料の長期安定性、長期耐食性に関する既往の研究成果と、安全評価上の考え方について、粘土科学及び金属の腐食科学の観点から以下のような長期安定性、長期耐食性に関する調査研究を実施し、それらの成果から今後の研究課題の抽出、整理を行い、課題達成のための研究手法を提案した。

##### (1) 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

スメクタイトの溶解に寄与する反応表面のキャラクタリゼーションを行うとともに、様々な条件における反応表面積の定量的取り扱いについて検討した。原子間力顕微鏡観察による溶解過程における粒子の体積変化から溶解速度を直接求め、粉碎処理後のスメクタイト粒子の溶解反応表面を特定するとともに、底面積・端面積の定量化を行った。また、酸／アルカリ滴定により、反応表面の化学的特性についても明らかにした。

##### (2) 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

高 pH 下でのスメクタイトの溶解速度を決定し、その機構を解明する目的で原子間力顕微鏡を用いた実験法の確立及び室温～50℃の温度条件での溶解その場観察実験を行った。

##### (3) 微生物起源有機分子に対するスメクタイトの安定性

微生物のスメクタイト溶解に及ぼす影響の定量的評価を目的として、微生物の生成する多糖、タンパク等の有機分子とスメクタイトとの反応及びこれらの有機分子に対するスメクタイトの安定性を定量的に明らかにした。

(4) 温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性変化のメカニズム解明

温度履歴の影響メカニズムをより明確にするため、温度履歴を受けたベントナイトのメチレンブルー吸着量試験による吸着特性の変化等を調査した。これらの視点から温度履歴の影響の把握を行った。

(5) 緩衝材の Fe 型化に関する基礎的研究

Fe イオンの拡散試験を試み、Fe 型化反応の進行範囲を評価する上で不可欠なパラメータである、ベントナイト中の Fe イオンの見かけの拡散係数及び実効拡散係数を推定した。また、Fe 型化したベントナイトに対して FT-IR などによる特性評価を行い、そこでの Fe の化学形態に関する情報を得るとともに、緩衝材の性能に及ぼす影響を検討した。

(6) 還元環境下における炭素鋼腐食モデリングに関する研究

重炭酸溶液中における炭素鋼の腐食の pH 依存性と時間依存性を検討した。また、還元環境下での炭素鋼腐食シミュレーションモデルを検討し、実測の腐食速度変化の物理的内容について考察した。

(7) 還元性環境におけるチタンの腐食挙動に及ぼす酸化種の存在ならびに高 pH 化の影響

チタンの耐食性に与える酸化性化学種の影響を検討することを目的とし、過酸化水素濃度及び純酸素ガスを飽和させた模擬ベントナイト接触水中でのそれぞれのチタン腐食速度の測定を行った。さらに普通セメント使用の影響の確認、すき間腐食発生の可能性の評価も行った。

(8) 塩化物含有アルカリ性模擬ベントナイト接触水中での低合金炭素鋼の腐食挙動

塩化物含有アルカリ性模擬ベントナイト接触水中で各種低合金炭素鋼の分極測定等腐食試験を行い、この溶液中での電気化学的性質と耐食性を把握し、オーバーパック材料として適切な鋼組成を検討した。

(9) レジストメトリーによるチタン腐食モニタリング

レジストメトリーによるチタンの腐食速度モニタリングに関する信頼性を高めるため、高温酸性・アルカリ性環境におけるチタン腐食速度に関する測定を行った。また、長期モニタリング測定、チタンのアルカリ性側の腐食挙動の検討ならびにスクラッチ試験を行った。

(10) 腐食生成物堆積下における炭素鋼の腐食機構とモニタリング法

電気化学ノイズ法による腐食速度モニタリング法を確立し、長期間の腐食モニタリング実験の継続、腐食モニタリングの新たな展開として定電流交流インピーダンス法の可能性と適用範囲の検討及びマグネタイトによる腐食加速現象に関する確認実験を行った。

(11) 地層処分模擬環境での銅の腐食過程

緩衝材に接した環境にて酸素のある状態と脱気状態で銅の腐食状況を連続的にモニタリングした。さらに  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等のイオンが及ぼす影響を明らかにするため、電気化学測定、ベントナイト中での腐食状況モニタリング、酸化物生成状況の調査を行った。

付録1 緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会における  
情報提供資料

# 温度履歴を受けたベントナイト の膨潤特性の実験的調査と メカニズムの解明

茨城大学工学部都市システム工学科  
防災・環境地盤工学研究室  
小峯秀雄



2005.2.18

## 目次

- 本研究の背景と目的
- 温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性の実験的調査
- メチレンブルー吸着量試験結果
- 今後の予定

### 本研究の背景と目的

- 高レベル放射性廃棄物施設において、緩衝材には**ベントナイト**の利用が有望視されている

膨潤による自己シール性等を有している

地下施設

岩盤

緩衝材

ガラス固化体

緩衝材設置時にできた間隙

周辺岩盤の亀裂

### 本研究の背景と目的

一方…

- ガラス固化体からは放射能の崩壊に起因して**崩壊熱**が発生する

緩衝材の温度は最高で**65~165°C**の高温に達する

- 緩衝材として要求されているベントナイトの性能が低下することが予想される

そこで本研究では…

岩盤

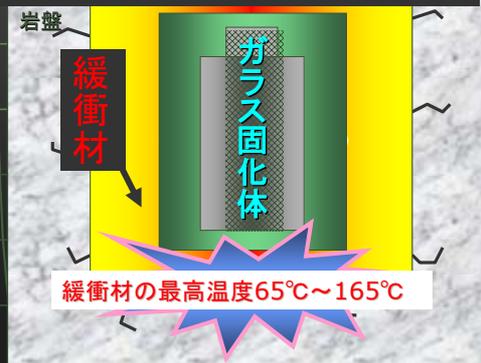
緩衝材

ガラス固化体

緩衝材の最高温度65°C~165°C

## 本研究の背景と目的

- ・乾燥炉を用いてベントナイトに温度履歴与え、**温度履歴を受けたベントナイトの膨潤圧・膨潤変形特性を実験的に調査した**
- ・さらに、温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性の**メカニズムを解明**することも目的とした



## 本研究で行った膨潤特性実験

- ・**膨潤圧実験**  
→ベントナイトが膨潤し体積変化をする際に、それを抑止するために必要な圧力を計測する実験
- ・**膨潤変形実験**  
→一定鉛直圧下(1000kPa)でベントナイトが膨潤する際に発生する一次元変形量を計測する実験

- ・基本的性質の異なる**4種類のベントナイト**を使用し、**膨潤圧・膨潤変形特性に対する温度履歴の影響**を調査した

使用したベントナイトは・・・

## 使用したベントナイトの基本的性質

ベントナイト	A	B	C	E
ベントナイトの名称	クニゲルV1	ボルクレイ	クニボンド	MX-80
タイプ	Na型	Na型	Ca型	Na型
土粒子密度 (Mg/m <sup>3</sup> )	2.79	2.84	2.71	2.88
モンモリロナイト含有率 (%)	57	71	84	80
陽イオン交換容量 (meq./g)	1.166	1.054	0.795	1.348
ベントナイトの写真				

## 試料保存方法

- ・昨年度までは、試料の含水比調整を行わずに実験を行ったが、実験条件を一定にするよう湿度一定の環境下で試料を保存し実験に供した

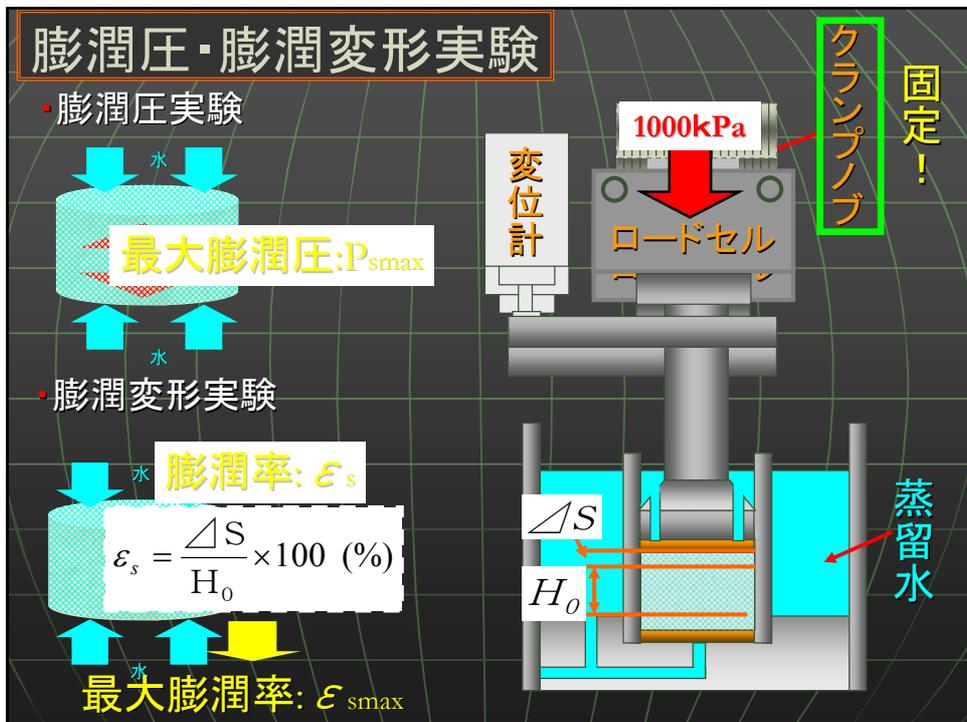
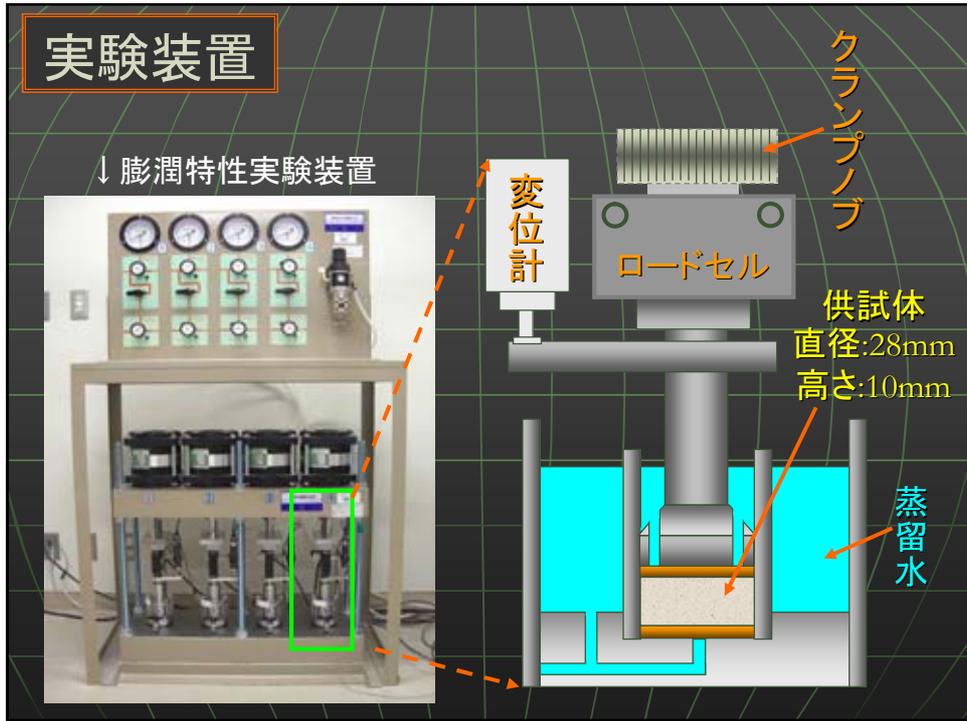
- ・湿度一定環境を作り出す装置は、デシケーターの底部に水を張ったものである
- ・装置内の環境は・・・  
温度 $19 \pm 2^\circ\text{C}$ , 湿度 $74 \pm 4\% \text{RH}$

粉末状のベントナイト

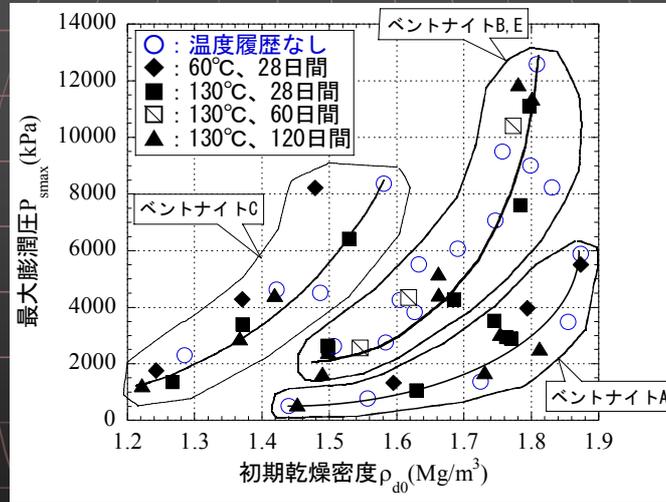
水が入っているトレイ

デシケーター





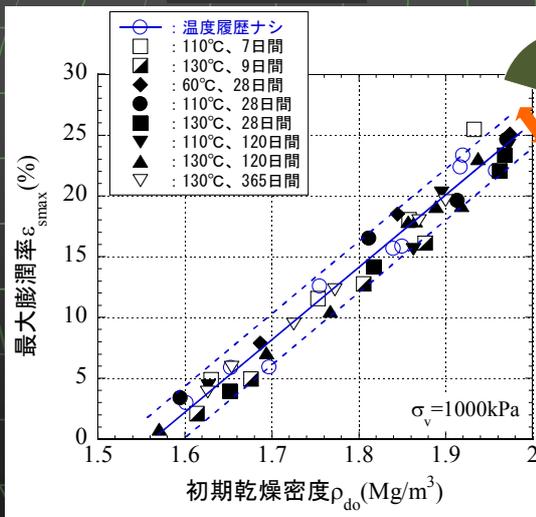
## 膨潤圧実験結果



・ベントナイトの種類によらず、  
膨潤圧特性に対する温度履歴の影響は小さい

## 膨潤変形実験結果

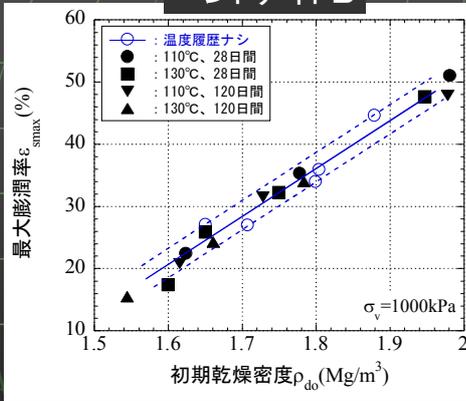
ベントナイトA



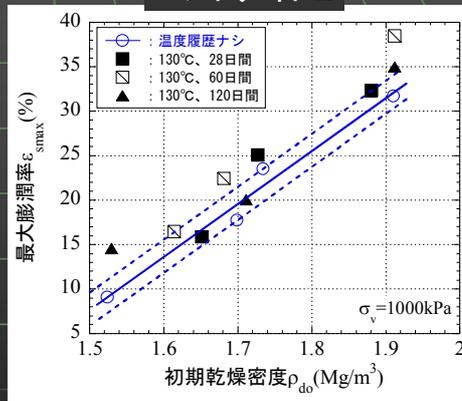
・昨年度の実験では、  
加熱温度が130°Cの条件で  
最大膨潤率の低下が認めら  
れたが、新たにデータを取得  
したことにより、130°C以下の  
加熱温度では最大膨潤率の  
低下は小さかった

## 膨潤変形実験結果

ベントナイトB



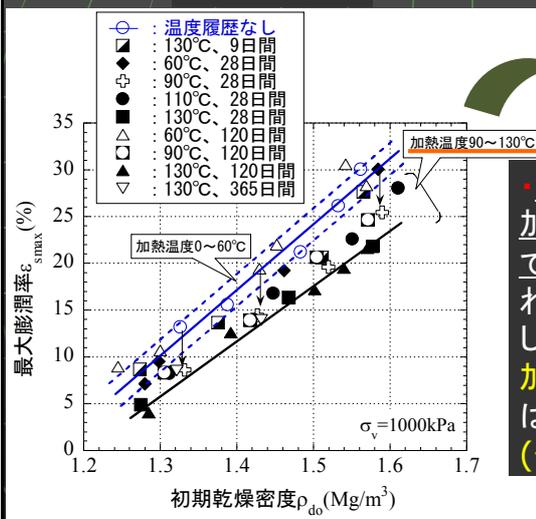
ベントナイトE



・ベントナイトB, Eは加熱温度130°C, 加熱期間120日間以内の条件で最大膨潤率の低下は小さかった

## 膨潤変形実験結果

ベントナイトC



・昨年度の実験では、加熱温度が60°C以上の条件で最大膨潤率の低下が認められたが、新たにデータを取得したことにより、加熱温度90°C, 加熱期間28日以上では最大膨潤率が低下(低下量は約2.3~7.7%)した。

## 膨潤圧・膨潤変形実験

- 本実験で得られた結果から、**温度履歴の影響が小さい条件**は以下のようになった↓

ベントナイト	温度履歴の影響が小さい条件	
	加熱温度	加熱期間
A	130℃以下	365日間以下
B	130℃以下	120日間以下
E	130℃以下	120日間以下
C	60℃	120日間以下

2004. 9. 28より抜粋

例えば・・・メチレンブルー吸着  
量試験

**メチレンブルー吸着量試験** 2004. 9. 28より抜粋

↓

ベントナイト中の**モンモリロナイト含有率**を求める

**メチレンブルー吸着量試験** 2004. 9. 28より抜粋

ベントナイト	A	B	C	E
ベントナイトの名称	クニゲル V1	ボルクレイ	クニボンド	MX-80
タイプ	Na型	Na型	Ca型	Na型
土粒子密度 (Mg/m <sup>3</sup> )	2.79	2.84	2.71	2.88
<b>モンモリロナイト含有率(%)</b>	<b>57</b>	<b>71</b>	<b>84</b>	<b>80</b>
ベントナイトの写真				

## メチレンブルー吸着量試験 2004. 9. 28より抜粋

↓

ベントナイト中の**モンモリロナイト含有率**を求める

試験方法

- ① **ピロリン酸ナトリウム法**
- ② 硫酸法

## メチレンブルー吸着量試験手順 2004. 9. 28より抜粋

(ピロリン酸ナトリウム法)

- ① 試料を乾燥炉に入れ十分乾燥させる
- ② 重さ0.500g±0.001g正確に秤量し、2%ピロリン酸ナトリウム水溶液50mlに入れる
- ③ **1時間程度放置する**
- ④ 超音波分散機に10分間かける
- ⑤ 予想される80%のメチレンブルー溶液を加え、2分間かき混ぜる
- ⑥ 濾紙上に液の一滴を置き、ハローを確認する

メチレンブルー吸着量試験手順  
(ピロリン酸ナトリウム法) 2004. 9. 28より抜粋

↓

⑦メチレンブルーを1mlずつ加え、  
添加ごとに30秒かき混ぜる

↓

⑧ハローが確認されたら2分間かき混ぜ  
液の一滴を濾紙上に置き、ハローが消失したら  
もう一度メチレンブルー溶液を1ml加え、  
1.5~2mm幅のハローが残存したら滴定の終点

メチレンブルー吸着量試験手順  
(ピロリン酸ナトリウム法) 2004. 9. 28より抜粋

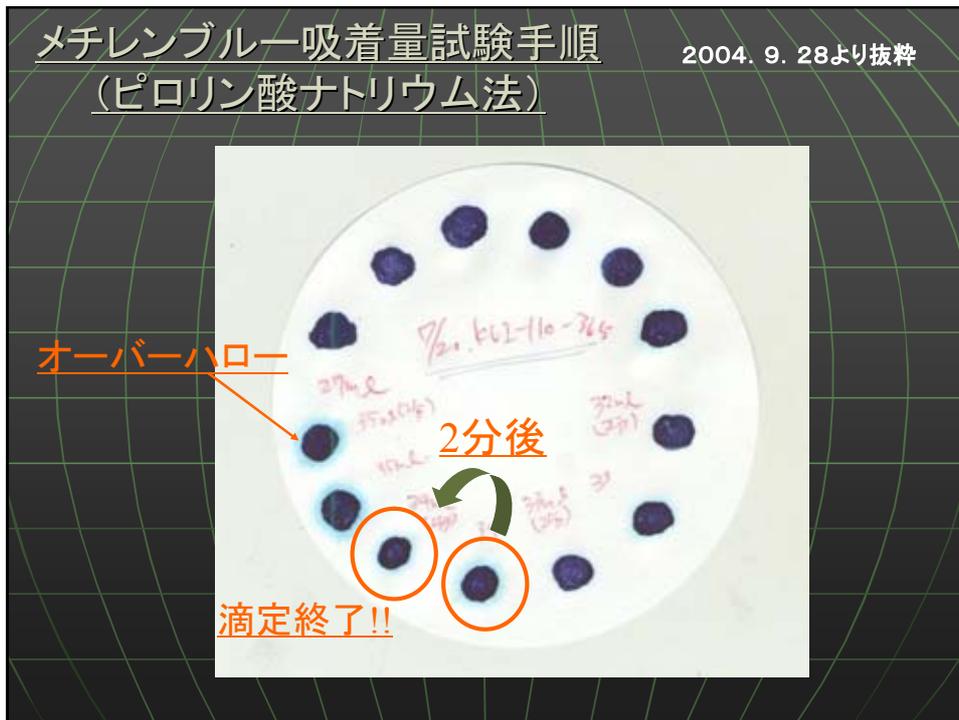
30秒間

2分間

2分間

30秒間

2分後

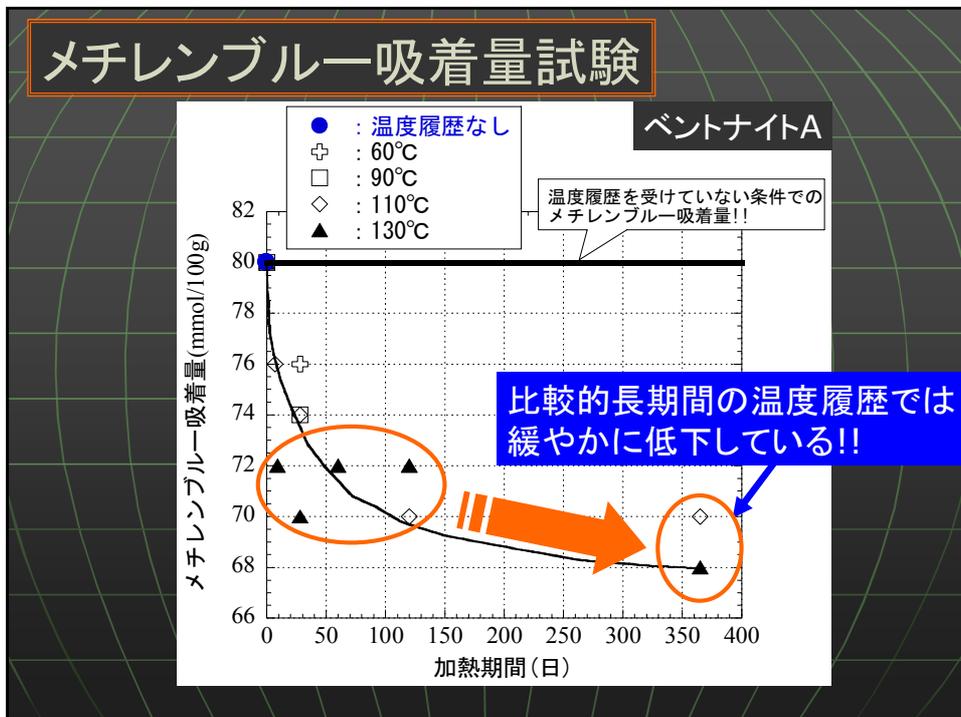
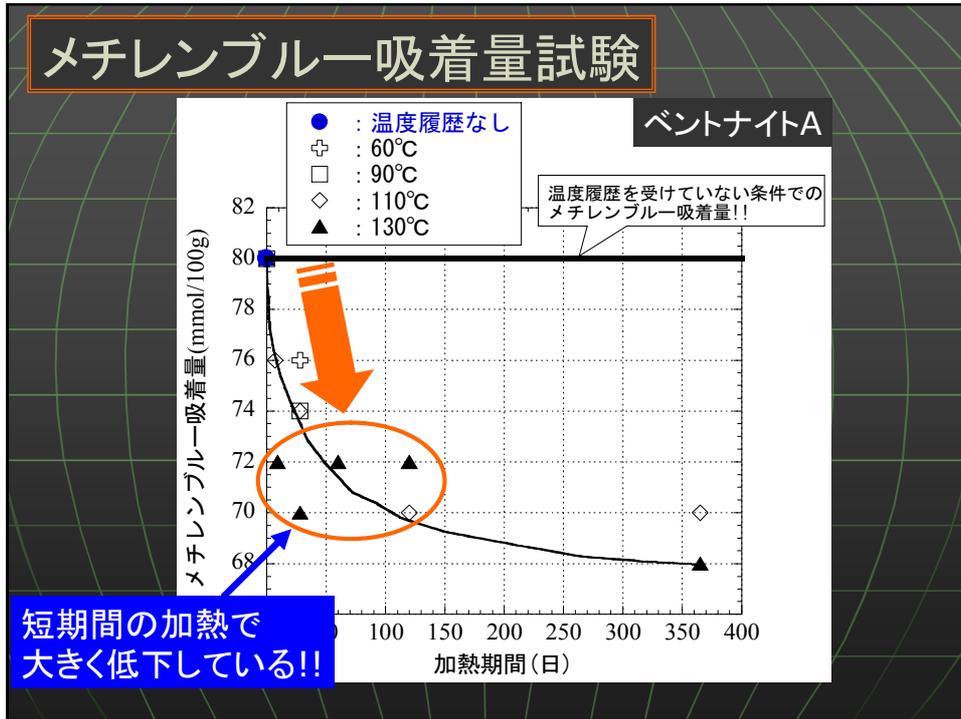


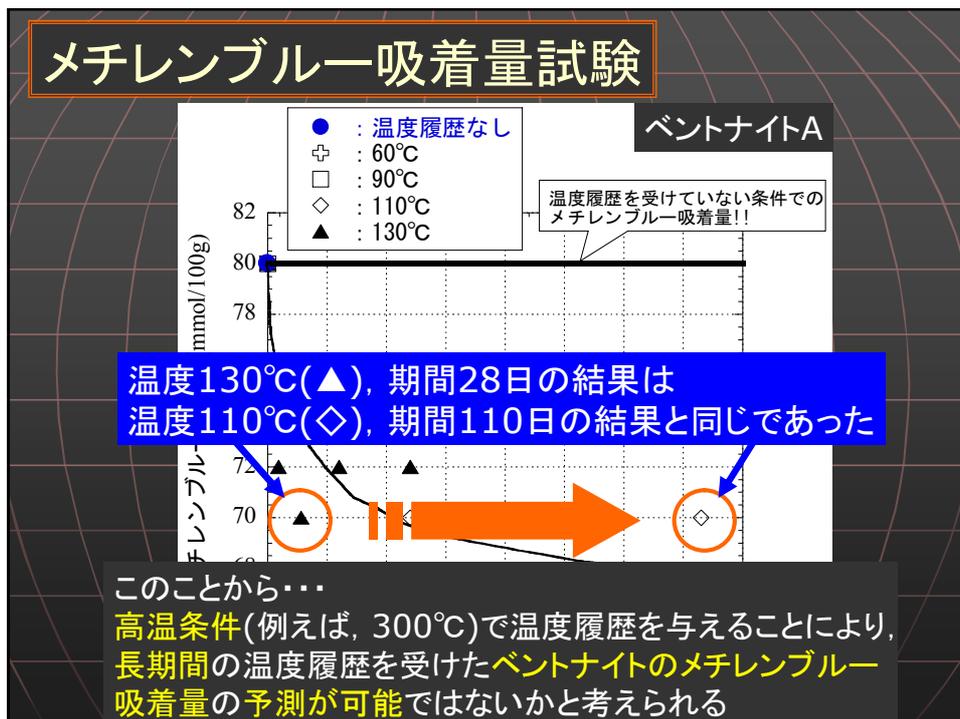
### メチレンブルー吸着量試験

- ・試験方法(ピロリン酸ナトリウム法)
- ・モンモリロナイト含有率は、純モンモリロナイトのメチレンブルー吸着量(140mmol/100g)をもとに算出した

ベントナイト	加熱温度(°C)	加熱期間(day)	メチレンブルー吸着量(mmol/100g)	モンモリロナイト含有率C <sub>m</sub> (%)
A	-	-	80	57
	110	7	76	54
	130	9	72	51
	60	28	76	54
	90		74	53
	110		74	53
	130	120	70	50
	110		70	50
	130		72	51
	110	365	70	50
130	68		49	
C	-	-	118	84
	60	28	114	81
	90		98	70
	110		102	73
	130	120	98	70
	60		112	80

- ・加熱温度が高く、加熱期間が長期なほどメチレンブルー吸着量が大きく低下した
- ・ベントナイトA  
最大で12mmol/100g低下した(温度130°C, 期間365日)
- ・ベントナイトC  
最大で20mmol/100g低下した(温度90と130°C, 期間28日)





- ### 今後の予定
- 【実施する実験】**
- ・長期間の温度履歴を受けたベントナイトの膨潤圧実験や鉛直圧1000kPa下での膨潤変形実験を行う
  - ・実際の緩衝材を模擬した模型試験的なことを行う
- 【ベントナイトの基本的性質の測定】**
- ・温度履歴を受けることによりベントナイトの鉱物的な変化が生じている可能性が考えられるため, 粉末X線回折装置(XRD)や蛍光X線分析装置(XRF)により, 試料に含有される鉱物や元素の同定を行う
  - ・ベントナイトの膨潤力試験を行う

平成17年2月18日(金)  
緩衝材の長期安定性評価に関する  
調査専門委員会  
於 航空会館603会議室

## 平成16年度 研究報告

# 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

金沢大学自然計測応用研究センター  
自然計測研究部門

佐藤 努

phone: 076-264-5725 fax: 076-264-5746  
e-mail: tomsato@earth.s.kanazawa-u.ac.jp

Web page: [http://earth.s.kanazawa-u.ac.jp/Environmental\\_Mineralogy/](http://earth.s.kanazawa-u.ac.jp/Environmental_Mineralogy/)

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

2004.9.28より抜粋

## フロースルー実験による溶解速度の計算法

$$\text{Rate (mol/m}^2\cdot\text{s)} = u \cdot q / A \cdot v$$

u .. 溶出元素の濃度 (mol/L)    v .. 化学量論係数

q .. 流速 (L/s)                    A .. 反応表面積 (m<sup>2</sup>/g)

溶解速度は、単位時間、**単位面積**あたりに何モル溶けるかである。

 BET法

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

2004.9.28より抜粋

## 溶解反応表面積の取り扱い上の問題点

雲母やスメクタイトなどの層状珪酸塩鉱物は、その**端面**から優位に溶解すると言われている。



BET比表面積は**端面+底面** ... 反応表面積を過大評価？  
乾燥状態で測定するBET比表面積と、水中での表面積で相違は？



... 反応表面積を過小評価？  
BET比表面積  $\neq$  反応表面積 ?

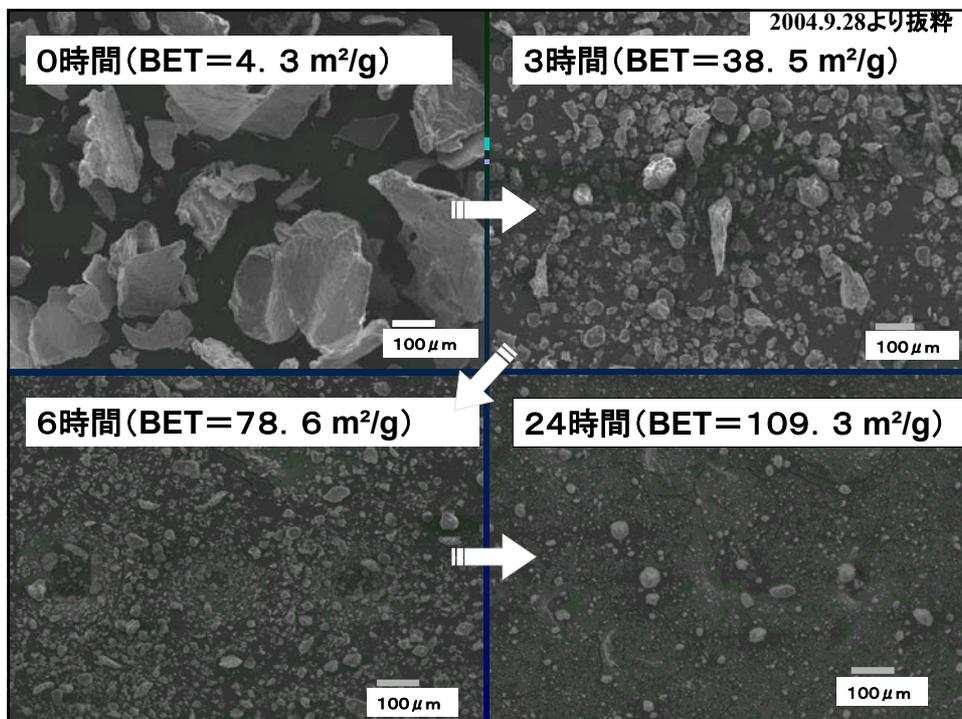
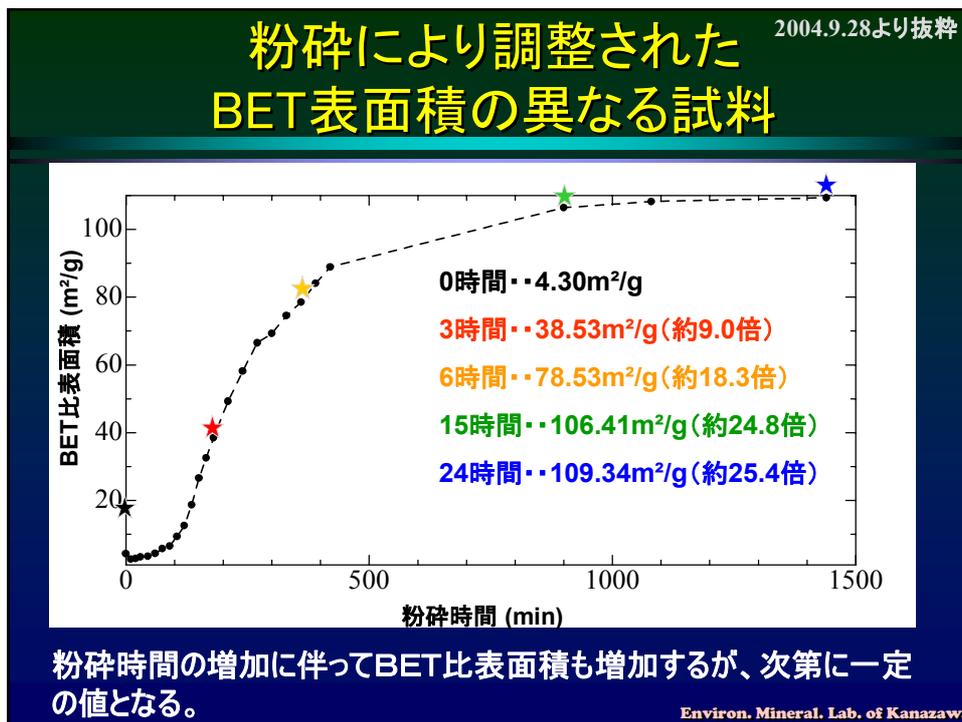
Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

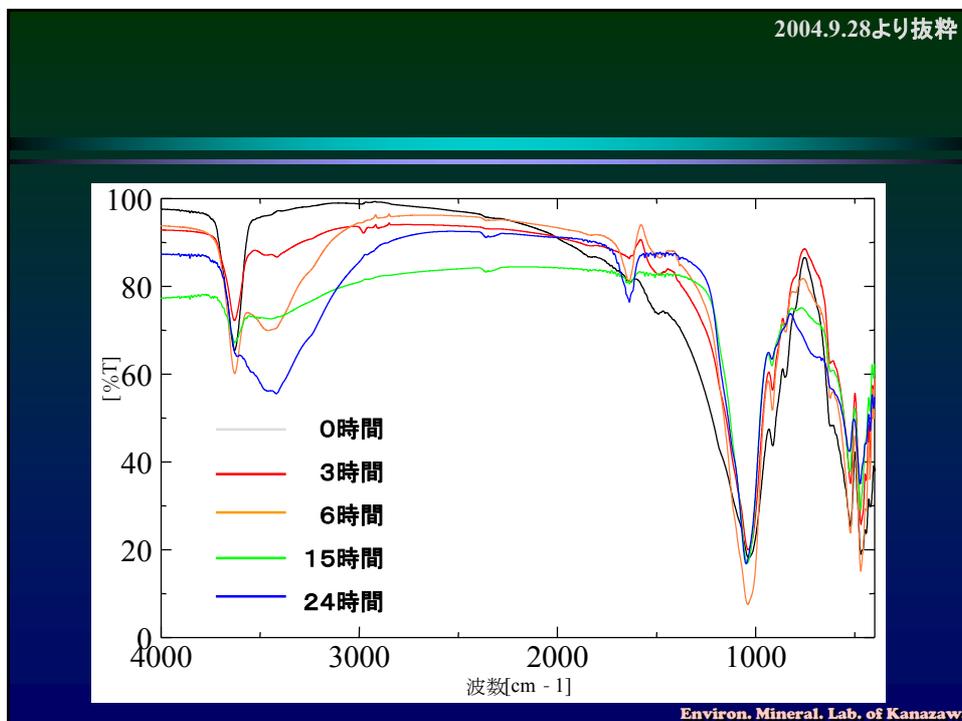
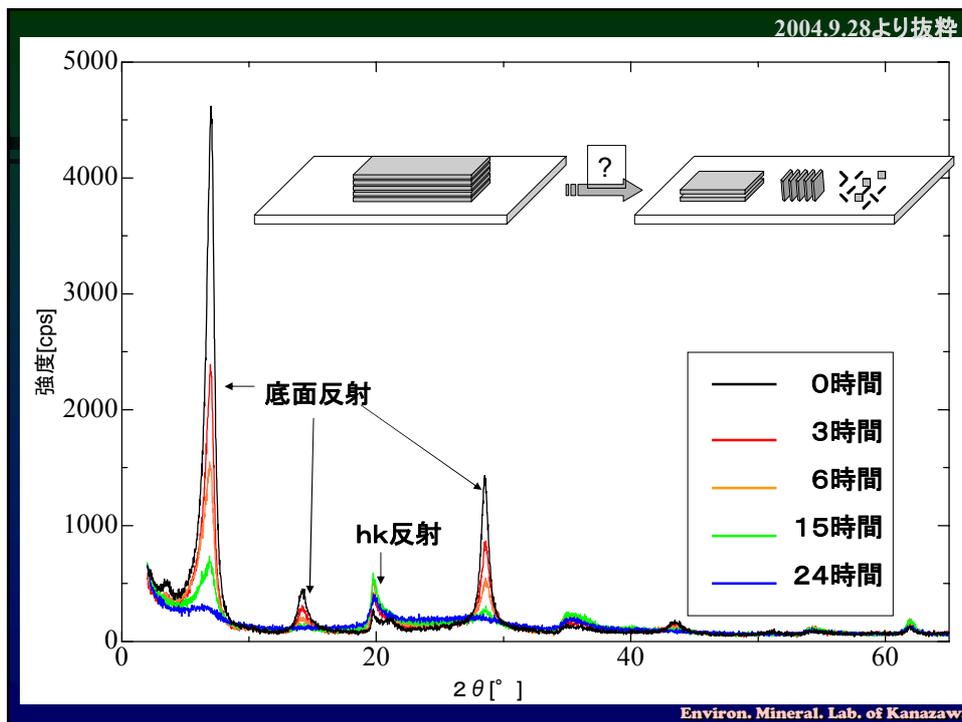
## 研究目的と方法

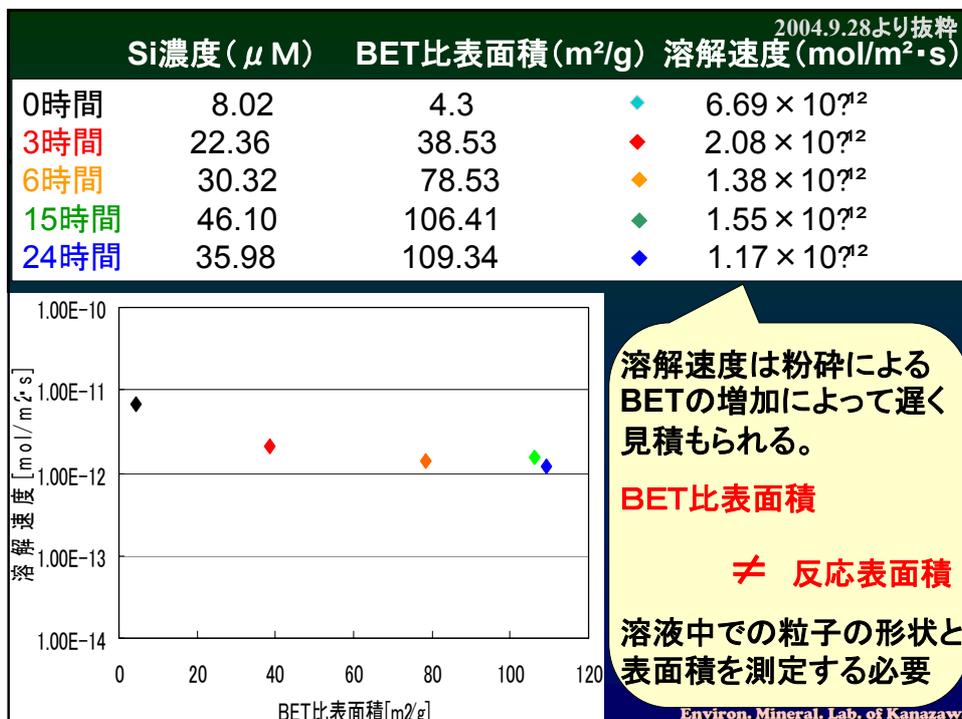
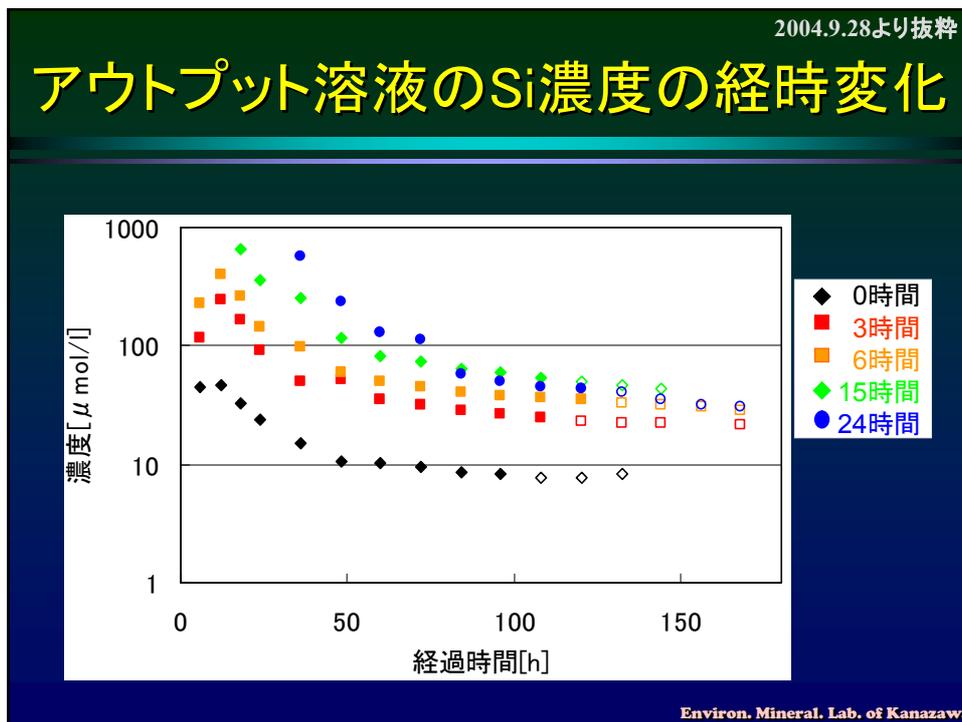
スメクタイトの溶解反応表面を定量化し、溶解速度との関係を把握する。

- ➡ 未処理および粉砕により細粒化させたモンモリロナイトによるフロースルー溶解実験を行い、BET表面積と溶出元素(Si)量との関係を調べる(15年度に終了)。
- ➡ 高アルカリ溶液におけるスメクタイトの溶解速度を決定する反応表面を特定する(結晶端面が優勢溶解面であることを15年度に示した)。
- ➡ アルカリ滴定と表面錯体モデリングによる反応表面種の定量及びセシウム吸着実験による変異電荷量の定量を行い、溶解速度との関係を調べる(溶解サイト(特に溶存シリカの影響)については16年度以降の課題)。

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa







2004.9.28より抜粋

ここで、もし仮に**BET比表面積 = 反応表面積**であるならば

BET比表面積  $\rightarrow$  10倍

溶出元素の濃度  $\rightarrow$  10倍

$$\text{Rate (mol/m}^2 \cdot \text{s)} = u \cdot q / A \cdot v$$

$u$  .. 溶出元素の濃度 (mol/L)     $v$  .. 化学量論係数  
 $q$  .. 流速 (L/s)                     $A$  .. 反応表面積 (m<sup>2</sup>/g)

溶解速度はBET比表面積を変えても**同じ**になるはずである

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

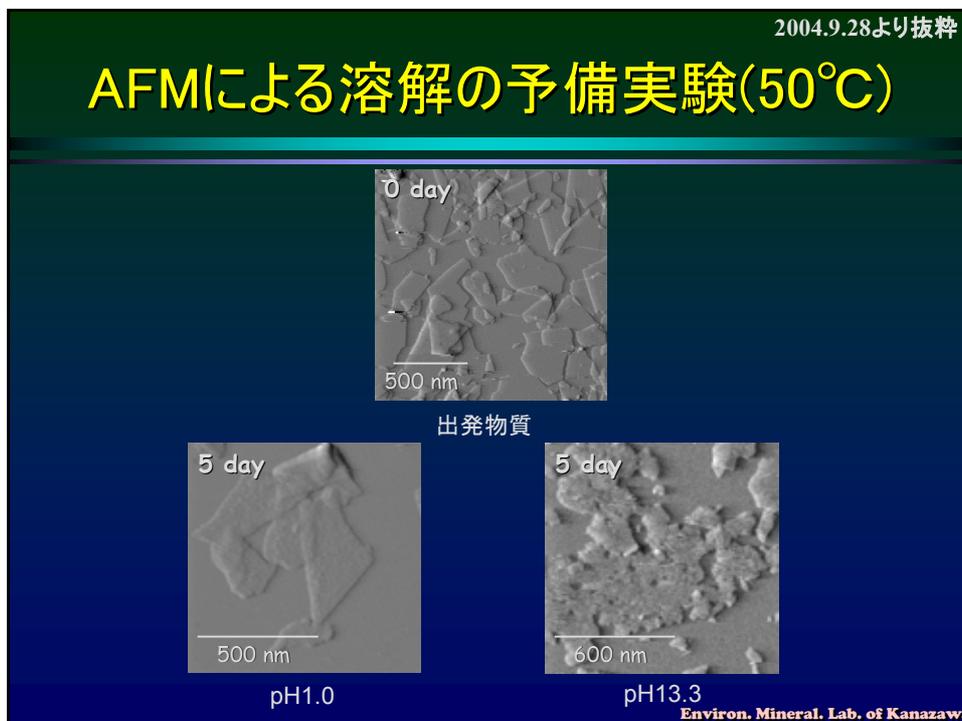
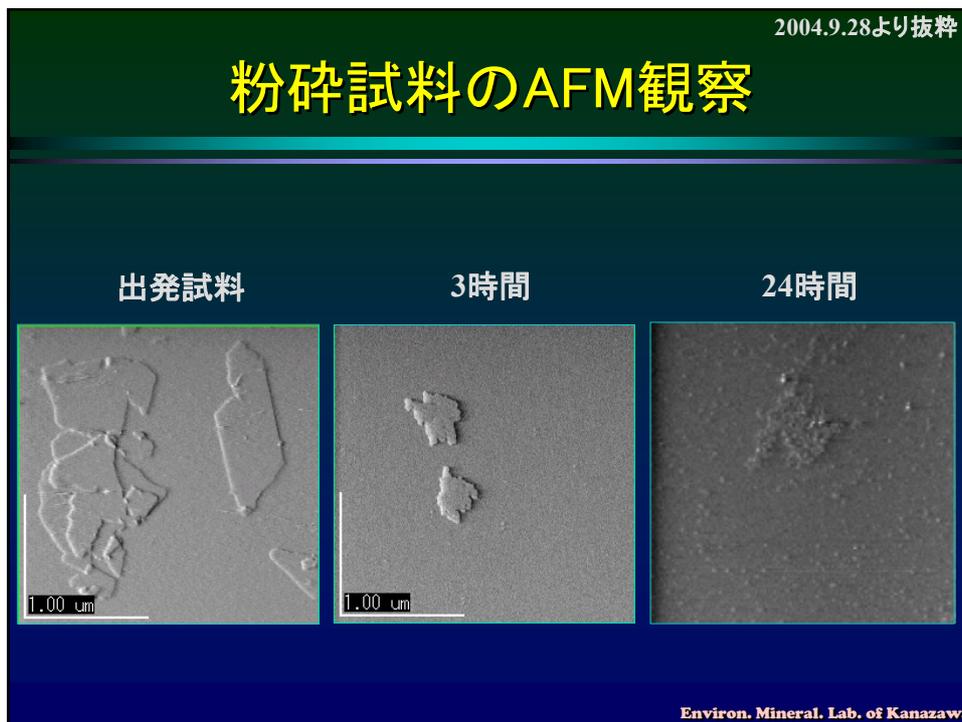
2004.9.28より抜粋

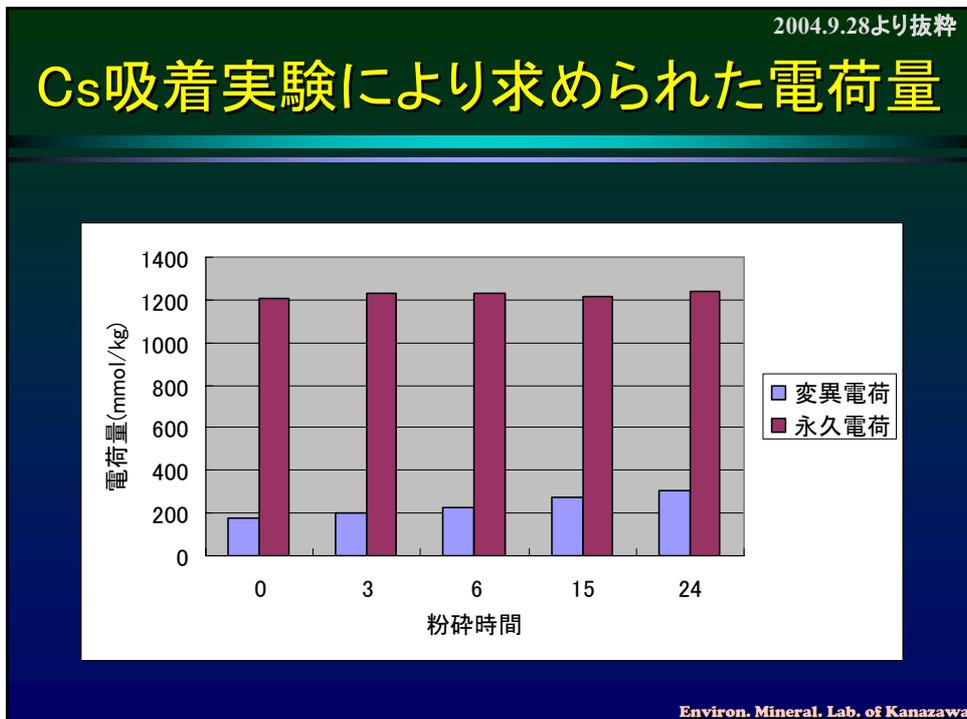
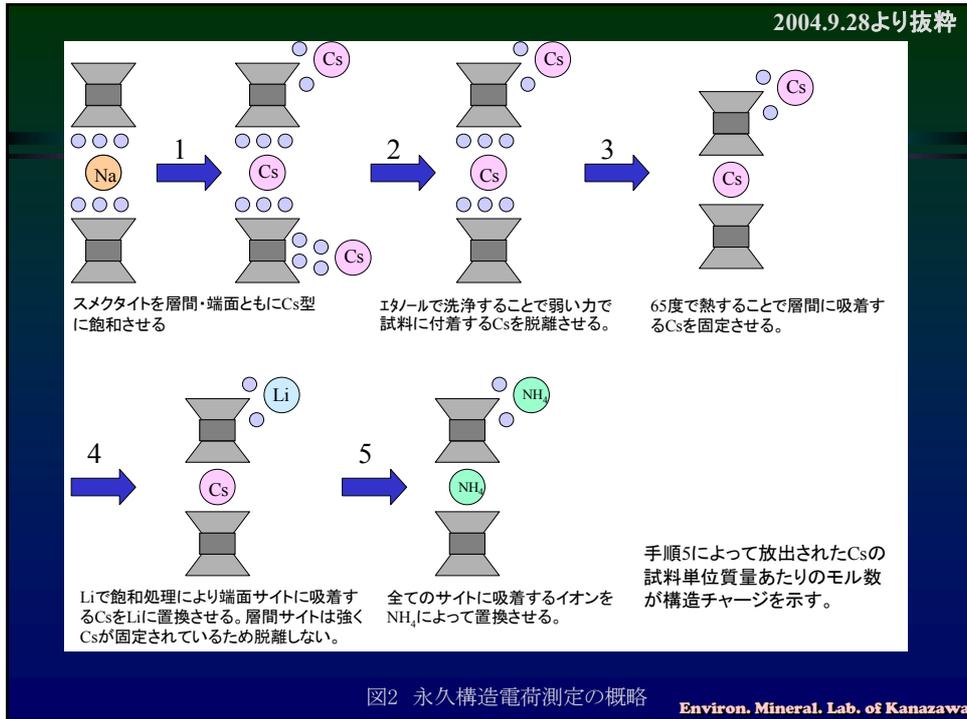
様々な方法で求められた比表面積と  
それから求められた溶解速度の比較

測定	比表面積	速度式
● AFM端面	5.5m <sup>2</sup> /g	Rate=10 <sup>-13.74</sup> a <sub>H+</sub> <sup>-0.24</sup>
● N2BET	7.0m <sup>2</sup> /g	Rate=10 <sup>-13.85</sup> a <sub>H+</sub> <sup>-0.24</sup>
● N2BET	21.0m <sup>2</sup> /g	Rate=10 <sup>-14.32</sup> a <sub>H+</sub> <sup>-0.24</sup>
● AFM表面積	1181.9m <sup>2</sup> /g	Rate=10 <sup>-16.08</sup> a <sub>H+</sub> <sup>-0.24</sup>

← 24時間NaOHで反応させた後の試料

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa





## 平成16年度の研究計画

- 粉碎試料のAFM観察(液中)を行い、溶解反応前後での全表面積、端面表面積を統計的に求める。
- 溶解速度に及ぼすシリカ濃度の影響を明らかにする(フロースルー実験+AFM観察)
- アルカリ滴定と表面錯体モデリングによる反応表面種の定量を行い、溶解速度との関係を調べる。なお、温度の他に溶液のシリカ濃度を変数とする実験も行う。

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

### RUN I, II, III 観察試料作成方法

スメクタイト: 10mg  
イオン交換水: 100ml

分散液 (40  $\mu$ L)



#### RUN I, II

液中セル内に観察試料を設置し、反応溶液を充填する



RUN IIは閉鎖系  
RUN IIIは開放系(0.1ml/minで溶液を送液)

#### RUN III

加熱温度: 50  $^{\circ}$ C  
反応時間: 6 ~ 33 days



反応溶液 (50mL)  
NaOH  
(I = 0.3M)

0.3M NaCl 溶液で充填  
100粒子以上を観察  
コンタクトモード



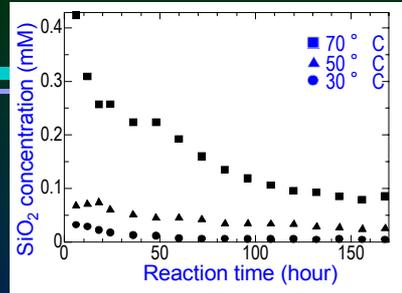
Mont.



Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

# バルク溶解実験

反応初期に高いSiO<sub>2</sub>の溶出  
136時間以降、定常状態に達する

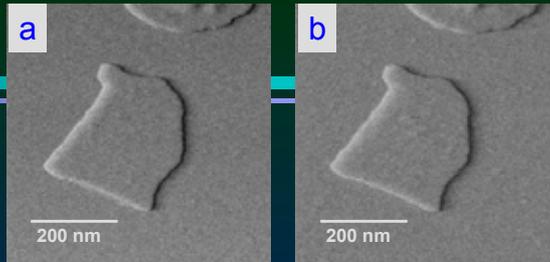


Temperature (°C)	SiO <sub>2</sub> concentration (mM)	Dissolution rate (mol/m <sup>2</sup> ·sec)			
		N <sub>2</sub> -BET (A)	N <sub>2</sub> -BET (B)	TSA	ESA
30	0.005	2.33·10 <sup>-12</sup>	8.44·10 <sup>-13</sup>	2.29·10 <sup>-14</sup>	3.60·10 <sup>-12</sup>
50	0.026	1.20·10 <sup>-11</sup>	4.35·10 <sup>-12</sup>	1.18·10 <sup>-13</sup>	1.85·10 <sup>-11</sup>
70	0.086	4.00·10 <sup>-11</sup>	1.45·10 <sup>-11</sup>	3.92·10 <sup>-13</sup>	6.16·10 <sup>-11</sup>

N<sub>2</sub>-BET (A), 7.1 m<sup>2</sup>/g; N<sub>2</sub>-BET (B), 21.1 m<sup>2</sup>/g;  
total surface area (TSA), 784.7 m<sup>2</sup>/g; edge surface area (ESA), 5.0 m<sup>2</sup>/g.

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

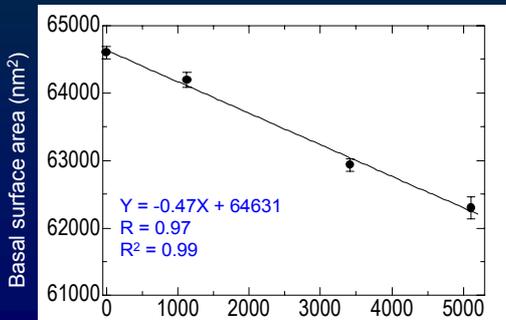
## RUN I



$R = d_{BSA} / (U_{mont} \cdot N \cdot A)$   
 $d_{BSA}$ : 傾き  
 $U_{mont}$ : ユニットセル面積  
 $N$ : アボガドロ定数  
 $A$ : 反応表面積

**$R = 1.68 \times 10^{-9}$**   
(mol/m<sup>3</sup>/sec)

初期反応表面積を用いて算出(999nm<sup>2</sup>)



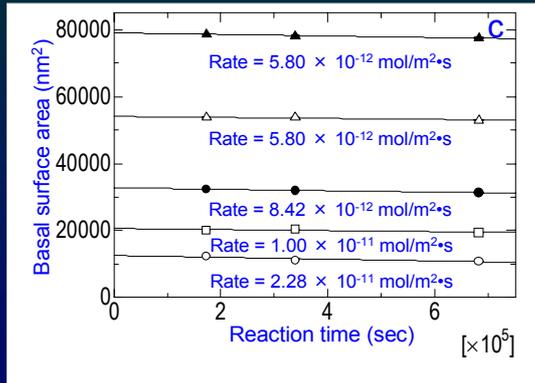
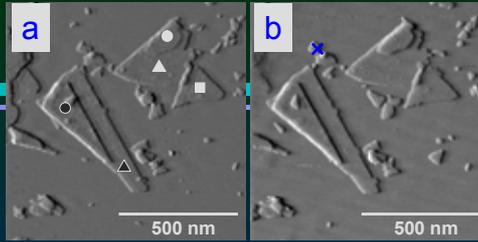
Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

## RUN II

積層の位置 (○と△) やエッチの直線性 (黒と白) の違いに関係なく溶解速度はほぼ一定。

RUN I の溶解速度と比較して“3桁”溶解速度は遅い!!!

バルク溶解実験の結果から計算される25°Cの溶解速度とほぼ同じ!!!  
( $2.71 \times 10^{-12} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ )



Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

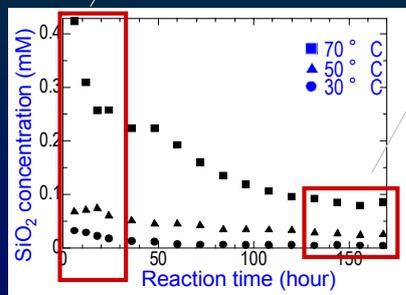
## スメクタイトの溶解挙動

RUN I ( $10^{-9}$ )

(反応溶液と接して数時間程度)

RUN II ( $10^{-12}$ )

(数日間、溶液と反応した後)



反応性の高い破断面や欠陥サイトの溶解

それらに比べて安定な自形の結晶面が露出する

スメクタイトの結晶構造を反映した一定速度での溶解

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

### RUN III

15 × 10<sup>4</sup>nm<sup>2</sup>以上の粒子は、広いBSA範囲(15 × 10<sup>4</sup>~ 63 × 10<sup>4</sup>)に数粒子がランダムに点在する。そのため、統計処理の際には異常値として排除した。

$R = 2.26 \times 10^{-11}$  (mol/m<sup>3</sup>/sec)

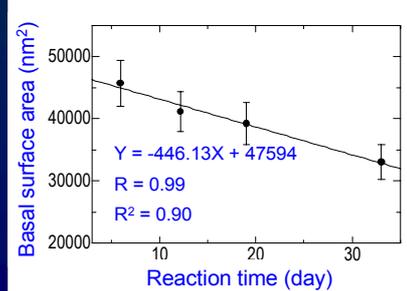
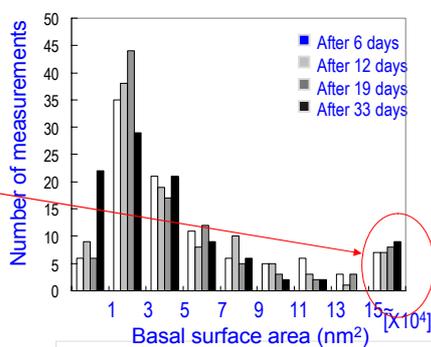
初期反応表面積を用いて算出 (820nm<sup>2</sup>)

$R = 1.85 \times 10^{-11}$  (mol/m<sup>3</sup>/sec)

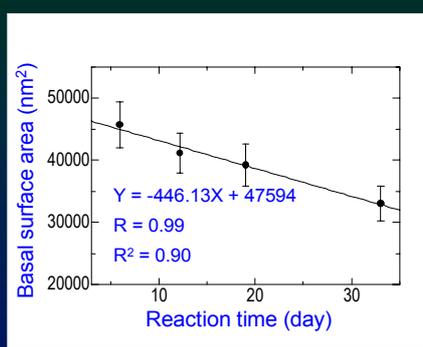
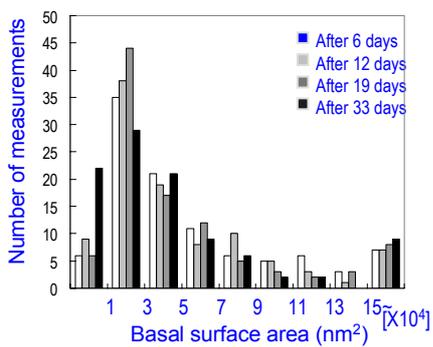
ESAを用いて算出したバルク実験の溶解速度

### バルク溶解実験 ≒ AFM溶解実験

Yokoyama, Kuroda and Sato, CCM (in press)



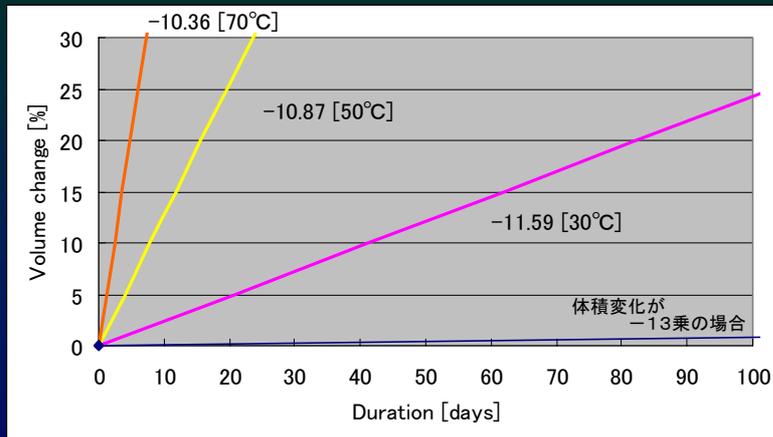
## AFM観察による全・端面表面積の測定



溶解速度や溶解反応表面積に関する情報を、様々な条件における溶解実験後の試料に対して適用したAFM観察から得る(今まで盛んに行われてきた溶解実験のデータを解釈するために、あるいは今までにない直接的なデータを得るために)

© Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

## AFMで観察可能な溶解速度は？



Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

## スメクタイト溶解速度に及ぼすシリカ濃度の影響

鉱物溶解の一般式

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

Lasaga (1998)

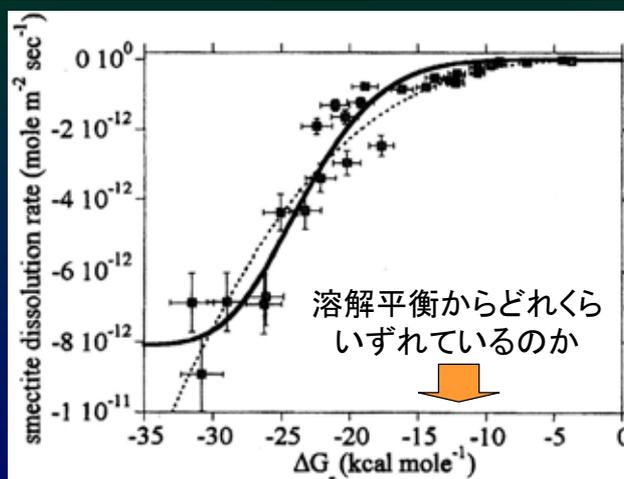
温度 (本研究)    pH (本研究)    触媒-抑制作用 (Cama et al 2000)    イオン強度    飽和度の影響 (Cama et al 2000)

フロースルー実験 ← 現在まで行ってきたシステム手法で、シリカ濃度を変えて溶解実験を行う(シリカ濃度を変えると上の黄色字の項の影響を見ることができる)。

↓  
溶解後の試料はAFM観察も平行して行い、その体積変化から溶解速度を求める。  
(シリカが溶解のインヒビターになるのかアクセレレータになるのかに決着をつけたい)

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

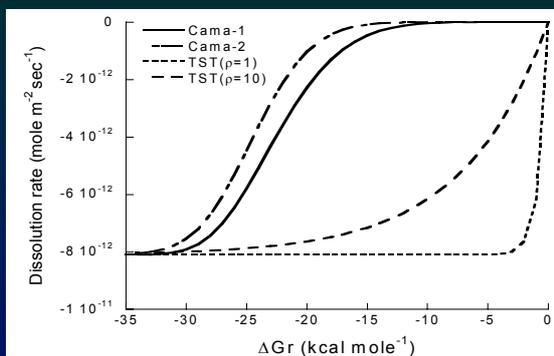
## スメクタイト溶解速度と $\Delta G$ の関係



反応溶液のpHが8.8の時の溶解速度 (Cama et al., 2000)

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

## スメクタイト溶解速度と $\Delta G$ の関係



Cama-1

$$\text{Rate} = -8.1 \times 10^{-12} \cdot \left( 1 - \exp \left( -6 \times 10^{-10} \cdot \left( \frac{\Delta G_r}{RT} \right)^6 \right) \right)$$

Cama-2

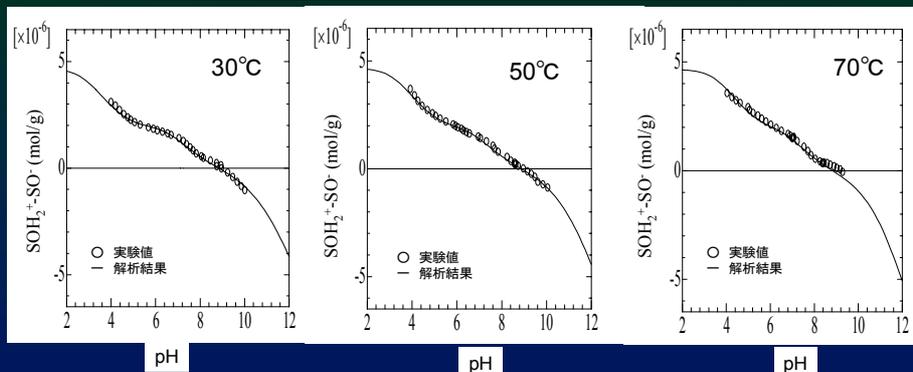
$$\text{Rate} = -8.1 \times 10^{-12} \cdot \left( 1 - \exp \left( -9 \times 10^{-7} \cdot \left( \frac{\Delta G_r}{RT} \right)^4 \right) \right)$$

TST

$$f(\Delta G_r) = 1 - \exp \left( \frac{\Delta G_r}{\sigma \cdot RT} \right)$$

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

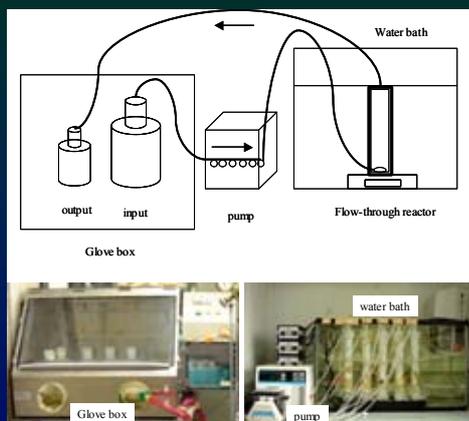
## 滴定実験結果と解析結果



さらに解析を進めるとともに、シリカ濃度が変わったときのスメクタイト表面（溶解にかかわる）特性の変化と溶解速度に及ぼす影響を明らかにする（MUSICモデルによる解析は正しいか、必要か？シラノールとアルミノールでは不十分か？端面のサイト密度と溶解速度の関係を明らかにする）

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

## フロースルー溶解実験



### 実験条件

- ・反応系：開放系（流速0.2ml/min）
- ・温度： 50, 70°C
- ・反応溶液： NaOH混合溶液  
pH 13.3
- ・イオン強度： 0.3M
- ・溶存シリカ濃度：  
0, 0.5, 5, 10, 50, 100, 250, 500 μM

### 溶液分析

- Si: 分光光度計(モリブデンブルー法)
- ICP-AES
- Al: ICP-MS

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

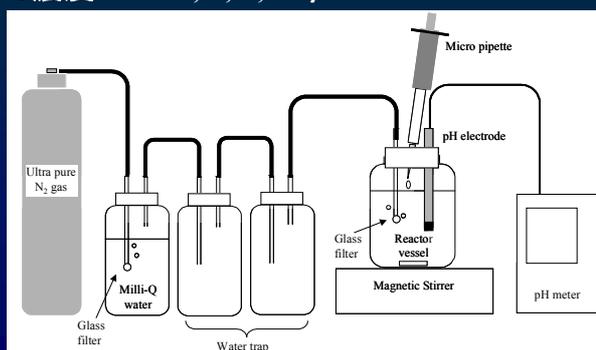
## 酸・塩基滴定

### 実験条件

PSIによる先行研究に準ずる。

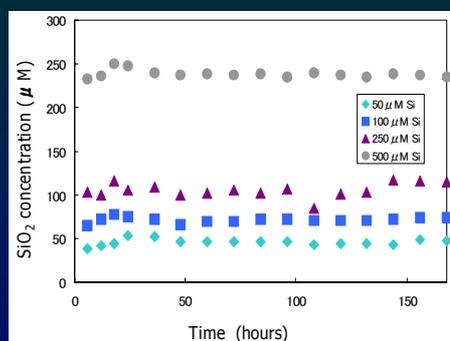
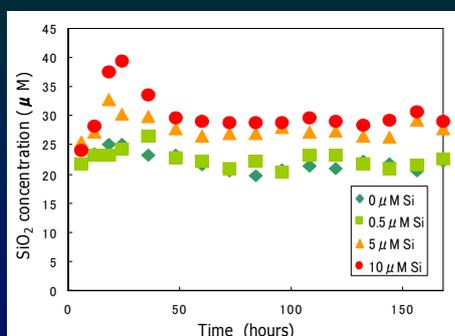
温度: 25, 50, 70°C

溶存シリカ濃度: 0, 1, 5, 10 μM



Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

## 溶存シリカ量の経時変化



Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

## AFMによる溶解反応前後の粒子観察

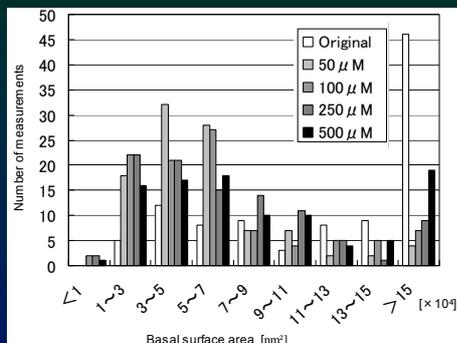


図 反応前試料の粒子底面積と288時間反応させた後の試料の粒子底面積の頻度分布(反応温度は70°C)

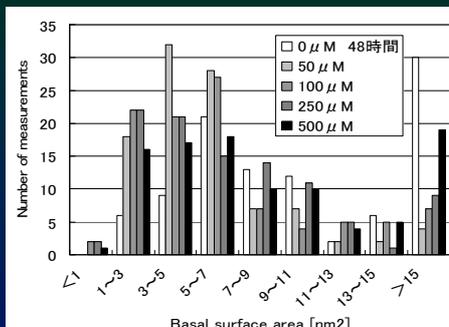
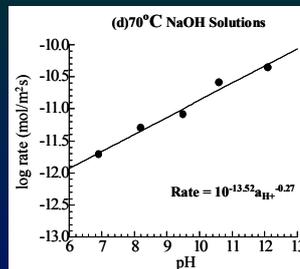
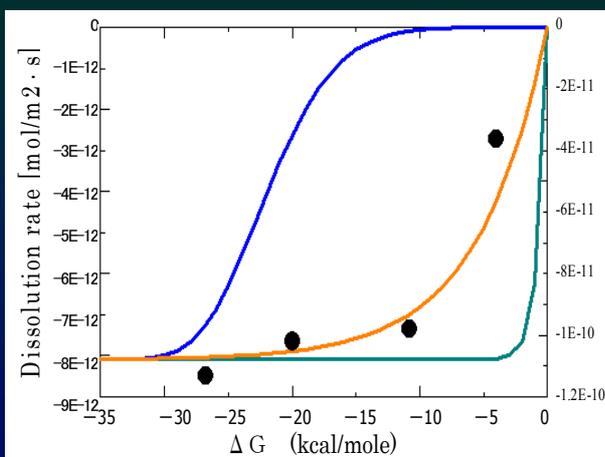


図 48時間反応させた後の試料の粒子底面積と288時間反応させた後の試料の粒子底面積の頻度分布(反応温度は70°C)

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

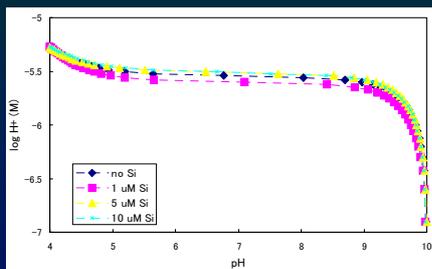
## AFM観察から求めた溶解速度と $\Delta G$ の関係



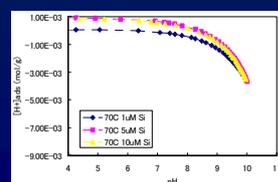
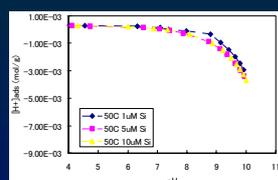
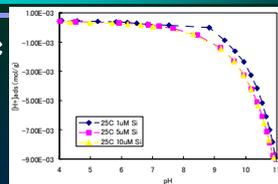
Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

## 溶存シリカ量の異なる系での酸塩基滴定

溶存シリカ+Montの系



溶存シリカだけの系



Kanazawa

## 結論

1. アルカリ溶液におけるスメクタイトの溶解は、粉碎試料の溶解実験や液中セルを用いたAFM観察より、粒子端面から進行することが明らかとなった。
2. 溶解速度が $10^{-11}$  [mol/m<sup>2</sup>·s]オーダーの溶解速度であれば、十分に液中セルを用いたAFM観察より溶解速度を算出できることが明らかとなった。
3. 液中セルを用いたAFM観察により、スメクタイトの溶解速度への溶存シリカの影響が見積もられ、高溶存シリカ濃度における溶解速度の遅延は、おそらく遷移状態理論を基にした総括反応の一般式によって記述される平衡からのずれの程度のスフトによるものであると結論付けられた(ただし、 $\Delta G$ の算出に問題が残る)。
4. 溶存シリカ濃度を調節した高アルカリ溶液中での溶解実験では、 $100 \mu\text{mol}$ 以上の濃度で、初期濃度よりもアウトプット溶液で回収されるシリカ濃度のほうが小さく、溶存シリカ濃度から正確な溶解速度を求めることができなかった。
5. 溶存シリカ濃度を調節した酸塩基滴定においても、高シリカ濃度では実験の継続が不可能になり、通常法では溶解反応表面種に対する溶存シリカ濃度の影響を溶液化学的に求めることが不可能であることが分かり、その依存性に対する正しい解答を得るにいたっていない。

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa

原子間力顕微鏡による高pH下での  
溶解その場観察  
—室温～50℃実験—

平成16年度研究報告

桑原義博

九州大学・大学院比較社会文化研究院  
環境変動部門・地球変動講座

## 研究目的

本研究の目的は、原子間力顕微鏡による溶解その場観察により、高pH下におけるスメクタイトの溶解速度を決定し、その反応機構を解明することである。前年度は、実験法の確立、および、室温での溶解その場観察を行った。

本年度は、より高温での実験を目指す。放射性廃棄物の地下処分における温度環境を考えると、より高温のデータの獲得は重要課題であろう。100℃前後までのデータを得ることが最良であろうが、本実験室の原子間力顕微鏡では、50℃前後の実験が限界であろう。従って、室温? 50℃の温度条件でのデータ獲得を目指す。

## 実験方法・条件

試料：スメクタイト（クニピアP）  
 白雲母（産地不明）  
 フッ酸を用いて劈開表面をエッチングし、その表面を観察。形成されたピットの深さは全て1.0 nmであった。

溶液：NaOH溶液  
 0.01M (pH=11.8), (0.001M (pH=11.2))

溶解実験法：AFM付属の液中セルを用いたフロースルー溶解実験  
 AFM → Multimode SPM unitを搭載したNanoscope III (DI社製)  
 流速 → 約0.4 ml/min (ペリスタポンプを用いた室温時の流速の約30倍の速さ)  
 温度を保證する最低流速  
 走査法 → CMAFM, 走査速度 → 1? 2Hz, 走査数 → 512 × 512

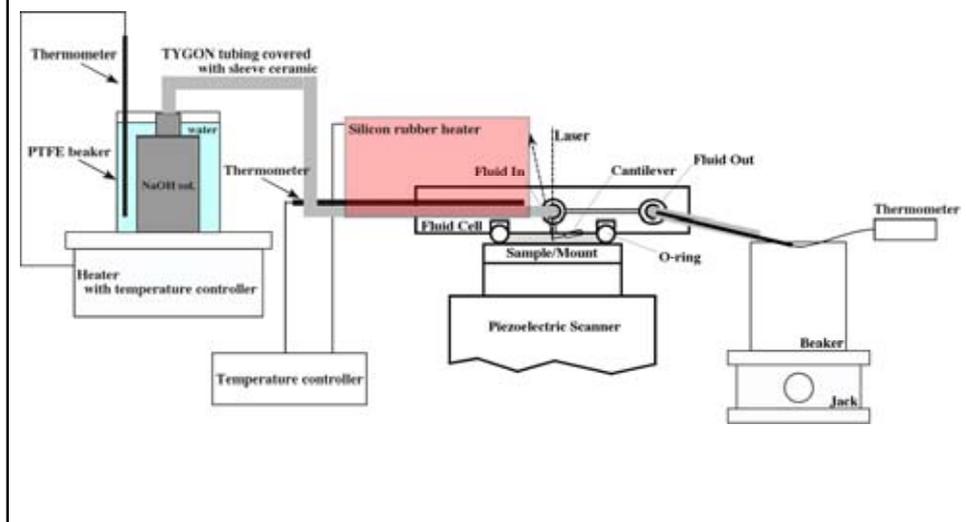
温度：40, 50 ± 2°C

時間：最長時間 253分 (40°C)  
 253分 (50°C)

備考 → 安定した像、温度を待つために、その場観察は溶液注入後15? 20分後から開始。

像解析：Image SXM 像解析プログラム (Barrett 1997, Bickmore et al. 1999)  
 ピットのペリメーター、端表面積、総表面積、体積を計算

## 実験装置の概要



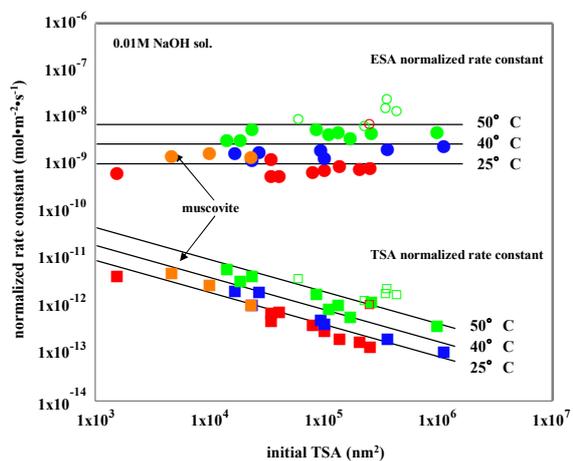
### 実験・解析結果 (0.01M NaOH sol.)

particle No.	duration (min)	initial TSA (nm <sup>2</sup> )	initial ESA (nm <sup>2</sup> )	ESA/TSA	Calculated SSA(m <sup>2</sup> /g)	rate constant (nm <sup>3</sup> /s)	TSA normalized rate constant (mol/m <sup>2</sup> -s)	ESA normalized rate constant (mol/m <sup>2</sup> -s)
CM40-001-1	185	1086092	5210	0.005	376	4.01	1.31×10 <sup>-13</sup>	2.95×10 <sup>-9</sup>
CM40-001-2	185	350063	2677	0.008	377	2.55	2.46×10 <sup>-13</sup>	2.54×10 <sup>-9</sup>
CM40-001-3	118	96325	1522	0.016	380	1.56	5.27×10 <sup>-13</sup>	1.59×10 <sup>-9</sup>
CM40-001-4	185	89550	1218	0.014	379	1.51	6.31×10 <sup>-13</sup>	2.42×10 <sup>-9</sup>
CM40-001-5	168	25555	860	0.034	387	0.76	2.46×10 <sup>-12</sup>	1.74×10 <sup>-9</sup>
CM40-001-6	185	22490	591	0.026	384	0.42	1.27×10 <sup>-12</sup>	2.06×10 <sup>-9</sup>
CM40-001-7	168	15986	496	0.031	386	0.27	2.66×10 <sup>-12</sup>	1.59×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-1	70	941122	6307	0.007	377	41.79	4.56×10 <sup>-13</sup>	5.96×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-2	253	424882	3957	0.008	377	15.58	1.92×10 <sup>-12</sup>	1.58×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-3	70	346259	2876	0.008	378	20.11	2.69×10 <sup>-12</sup>	2.83×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-4	70	338713	2823	0.008	377	15.98	2.07×10 <sup>-12</sup>	1.74×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-5	144	250838	2548	0.010	378	4.39	1.46×10 <sup>-12</sup>	5.43×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-6	253	219224	2100	0.010	378	5.05	1.53×10 <sup>-12</sup>	7.48×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-7	152	162177	1676	0.010	378	2.67	7.24×10 <sup>-13</sup>	4.27×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-8	144	129000	1588	0.012	379	3.91	1.26×10 <sup>-12</sup>	6.00×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-9	218	105436	1329	0.013	379	2.83	1.04×10 <sup>-12</sup>	5.08×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-10	144	82344	1214	0.015	380	3.76	2.12×10 <sup>-12</sup>	6.83×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-11	70	58869	1060	0.018	380	3.62	4.15×10 <sup>-12</sup>	1.02×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-12	70	22387	579	0.026	386	1.93	5.48×10 <sup>-12</sup>	6.74×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-13	144	17875	529	0.030	387	0.93	4.18×10 <sup>-12</sup>	3.91×10 <sup>-9</sup>
CM50-001-14	101	13544	446	0.033	387	0.62	7.49×10 <sup>-12</sup>	4.17×10 <sup>-9</sup>

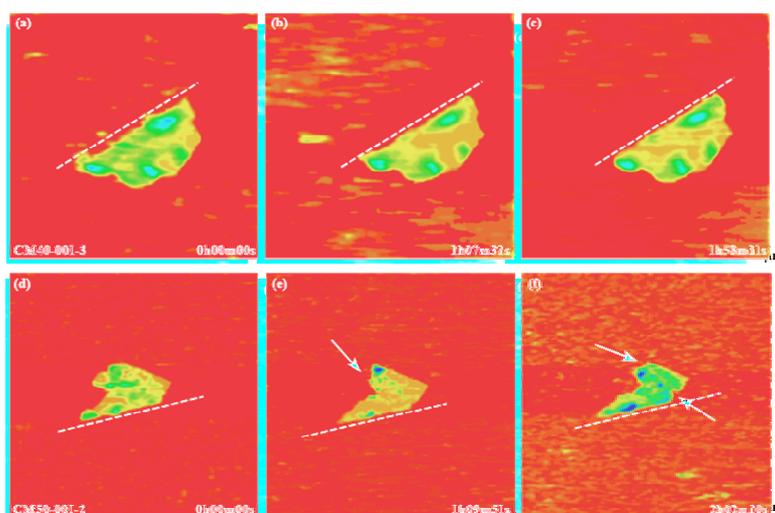
### 実験・解析結果 (0.001M NaOH sol.)

particle No.	duration (min)	initial TSA (nm <sup>2</sup> )	initial ESA (nm <sup>2</sup> )	ESA/TSA	Calculated SSA(m <sup>2</sup> /g)	rate constant (nm <sup>3</sup> /s)	TSA normalized rate constant (mol/m <sup>2</sup> -s)	ESA normalized rate constant (mol/m <sup>2</sup> -s)
CM40-0001-1	253	687634	5876	0.009	377	3.83	8.34×10 <sup>-14</sup>	0.70×10 <sup>-9</sup>
CM40-0001-2	253	439602	2742	0.006	377	1.76	7.91×10 <sup>-14</sup>	1.04×10 <sup>-9</sup>
CM40-0001-3	131	400526	3132	0.008	377	3.81	1.19×10 <sup>-13</sup>	0.87×10 <sup>-9</sup>
CM40-0001-4	253	161834	1991	0.012	379	1.19	3.17×10 <sup>-13</sup>	1.77×10 <sup>-9</sup>
CM40-0001-5	253	143854	1719	0.012	379	1.08	1.37×10 <sup>-12</sup>	0.91×10 <sup>-9</sup>
CM40-0001-6	253	139447	1786	0.013	379	1.06	2.06×10 <sup>-13</sup>	1.14×10 <sup>-9</sup>
CM40-0001-7	166	24413	677	0.028	386	0.41	7.32×10 <sup>-13</sup>	0.99×10 <sup>-9</sup>
CM50-0001-1	174	537013	4010	0.008	377	6.61	1.89×10 <sup>-13</sup>	1.72×10 <sup>-9</sup>
CM50-0001-2	174	103510	1326	0.013	379	1.59	4.79×10 <sup>-13</sup>	2.41×10 <sup>-9</sup>
CM50-0001-3	174	99446	1472	0.015	379	1.73	4.84×10 <sup>-13</sup>	1.86×10 <sup>-9</sup>
CM50-0001-4	174	74648	1154	0.015	379	1.82	1.09×10 <sup>-12</sup>	3.74×10 <sup>-9</sup>
CM50-0001-5	174	69359	1033	0.015	378	1.64	5.79×10 <sup>-13</sup>	2.17×10 <sup>-9</sup>
CM50-0001-6	174	44630	1011	0.023	382	1.21	1.13×10 <sup>-12</sup>	1.92×10 <sup>-9</sup>
CM50-0001-7	174	10719	406	0.038	389	0.35	2.12×10 <sup>-12</sup>	1.17×10 <sup>-9</sup>

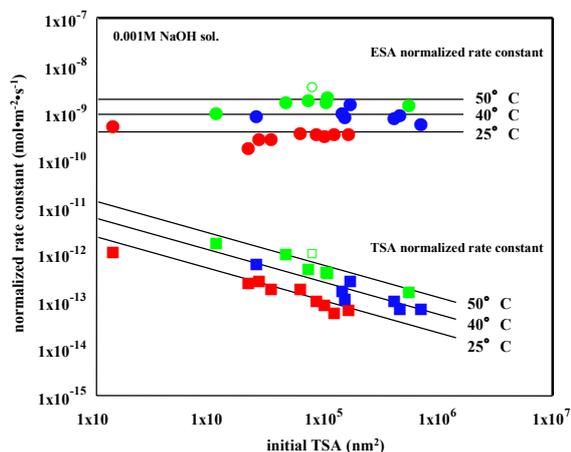
### 速度定数（表面積規格）と初期表面積との関係



### スメクタイト溶解その場観察



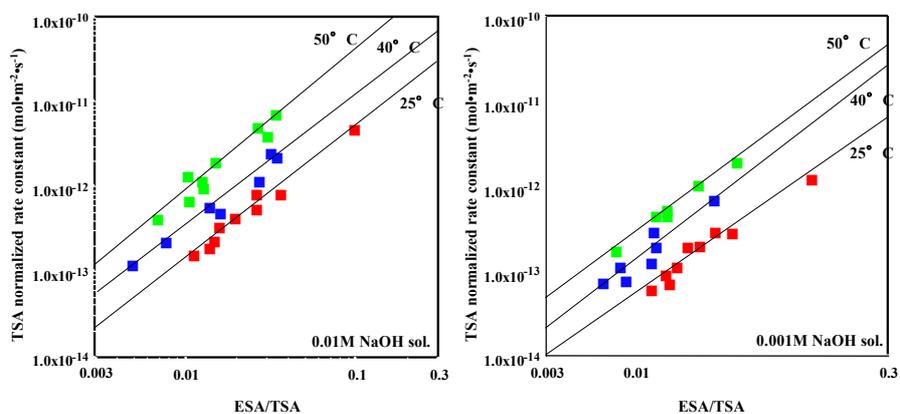
### 速度定数（表面積規格）と初期表面積との関係



### 端表面積で規格化したスメクタイトの 平均溶解速度定数

temperature (° C)	mean ESA normalized rate constant (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	
	0.01M NaOH	0.001M NaOH
25	1.0 × 10 <sup>-9</sup> (± 0.3 × 10 <sup>-9</sup> )	0.4 × 10 <sup>-9</sup> (± 0.1 × 10 <sup>-9</sup> )
40	2.1 × 10 <sup>-9</sup> (± 0.5 × 10 <sup>-9</sup> ) 1.9 × 10 <sup>-9</sup> (± 0.1 × 10 <sup>-9</sup> ) (muscovite)	1.1 × 10 <sup>-9</sup> (± 0.3 × 10 <sup>-9</sup> )
50	5.6 × 10 <sup>-9</sup> (± 1.0 × 10 <sup>-9</sup> )	2.1 × 10 <sup>-9</sup> (± 0.8 × 10 <sup>-9</sup> )

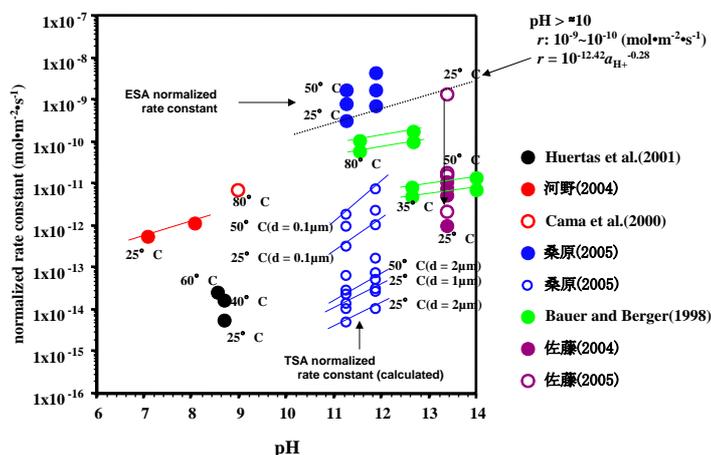
### 速度定数（TSA規格）とESA/TSAとの関係



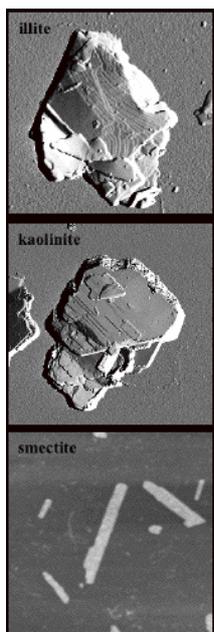
### 速度定数（TSA規格）とESA/TSAとの関係

solution	T(° C)	equation
0.01M NaOH	25	$\log(\text{TSA normalized rate constant}) = 1.558\log(\text{ESA/TSA}) - 9.699$ (R <sup>2</sup> =0.975)
	40	$\log(\text{TSA normalized rate constant}) = 1.512\log(\text{ESA/TSA}) - 9.413$ (R <sup>2</sup> =0.968)
	50	$\log(\text{TSA normalized rate constant}) = 1.673\log(\text{ESA/TSA}) - 8.691$ (R <sup>2</sup> =0.929)
0.001M NaOH	25	$\log(\text{TSA normalized rate constant}) = 1.391\log(\text{ESA/TSA}) - 10.425$ (R <sup>2</sup> =0.950)
	40	$\log(\text{TSA normalized rate constant}) = 1.548\log(\text{ESA/TSA}) - 9.735$ (R <sup>2</sup> =0.877)
	50	$\log(\text{TSA normalized rate constant}) = 1.494\log(\text{ESA/TSA}) - 9.530$ (R <sup>2</sup> =0.989)

## スメクタイト溶解速度の比較



## 比表面積？



smectite:

乾燥状態では粒子が凝集し集合体として存在するが、溶液中では分散して単層で存在する(佐藤 2004)

溶液中での比表面積: 700-800 m²/g (両面), 350-400 m²/g (片面) に近似

750 m²/g (両面), 375 m²/g (片面) (スメクタイトの化学組成と格子定数から概算)

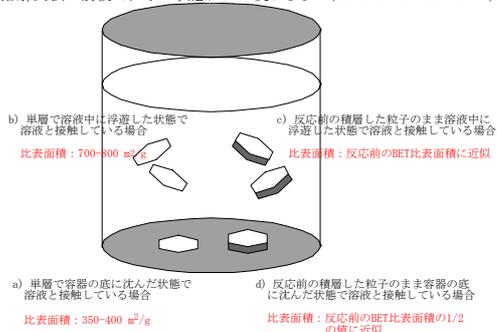
376-419 m²/g (片面) (本実験でのAFM像から算出)

700-800 m²/g (両面) (water vapor or N-cetylpyridinium bromide (CBP) BET SSA)

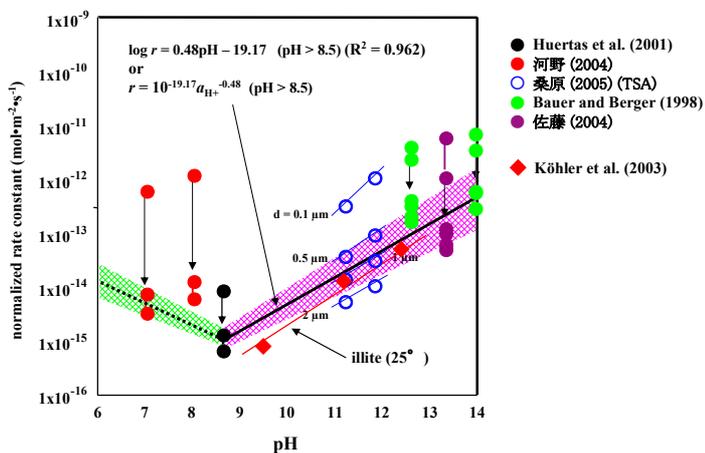
(Keeling 1961, Sposito 1984)

Illite, kaolinite:

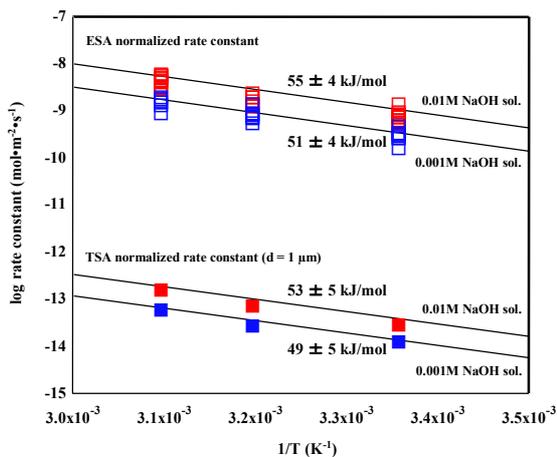
溶解実験の前後で粒子の状態はほぼ変わらない(Huertas et al. 1999, Köhler et al. 2003)



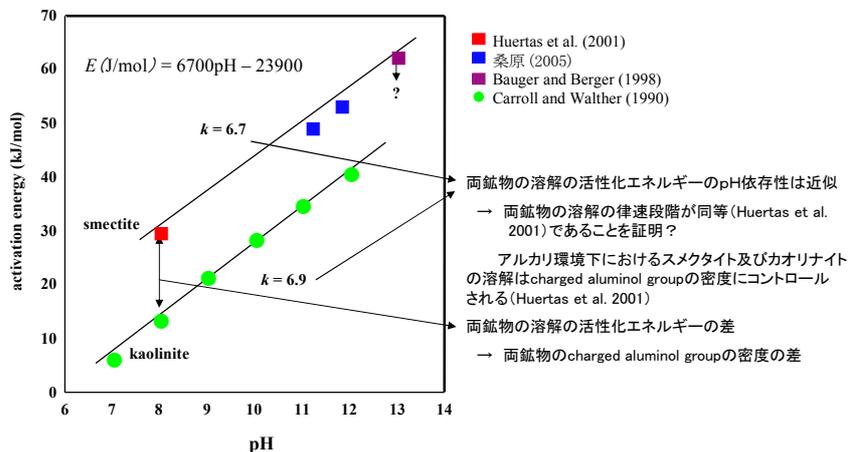
### 再規格化したスメクタイトの溶解速度定数の比較 (25° C)



### 活性化エネルギー



## スメクタイト及びカオリナイト溶解の活性化エネルギーのpH依存性(20? 80°C)



## スメクタイトの溶解速度の温度効果およびpH効果

$$\log r = 0.48pH - 19.17 \quad (\text{温度} 25^{\circ}\text{C} \text{におけるスメクタイトの溶解速度式})$$

$$E (J/mol) = 6700pH - 23900 \quad (\text{スメクタイト溶解に対する活性化エネルギーのpH依存性})$$

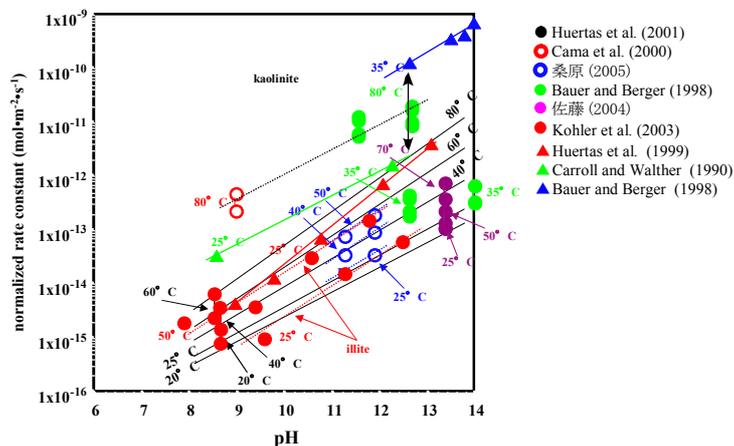
$$\log (r_1/r_2) = E(1/T_2 - 1/T_1)/2.303R \quad (\text{アレニウス式})$$

$$\log r_2 = 0.48pH - 19.17 - ((6700pH - 23900)/2.303R)(1/T_2 - 1/298)$$

(スメクタイトの溶解速度の温度効果およびpH効果を表した実験式)

$$\begin{aligned} \log r &= 0.46pH - 19.10 \quad (\text{温度} 20^{\circ}\text{C}) \quad (pH > 7.8) \\ \log r &= 0.48pH - 19.17 \quad (\text{温度} 25^{\circ}\text{C}) \\ \log r &= 0.54pH - 19.31 \quad (\text{温度} 40^{\circ}\text{C}) \\ \log r &= 0.60pH - 19.61 \quad (\text{温度} 60^{\circ}\text{C}) \\ \log r &= 0.66pH - 19.82 \quad (\text{温度} 80^{\circ}\text{C}) \end{aligned}$$

### スメクタイトのモデル溶解速度式と スメクタイト及びイライト, カオリナイトの溶解速度の実測値との比較



## まとめ

1. 室温? 50°Cにおけるスメクタイトの溶解は端表面のみで起こっており, 溶解前線面(端表面)は一定速度で後退している。従って, 端表面積で規格化した溶解速度定数が, このスメクタイトの本質的な溶解速度を表していると考えられる。一方, 劈開表面は見かけ上溶解反応に寄与しておらず, 総表面積で規格化した溶解速度定数はスメクタイト粒子の大きさに依存して変動する。
2. スメクタイト粒子の溶解に対するAFM探針の影響は, 高温(50°C), 高濃度の溶液(0.01M NaOH溶液)での実験で生じやすい傾向にある。
3. スメクタイト溶解の活性化エネルギーは, pH=11.8で約54 kJ/mol, pH=11.2で約50 kJ/mol。カオリナイトと同様に, スメクタイト溶解の場合においても活性化エネルギーのpH依存性がある可能性が高い。
4. スメクタイトの溶解速度の温度効果(20? 80°C)およびpH効果(pH>8)を表す実験式を求めることに成功した。
5. スメクタイトのモデル溶解速度式と実測値との比較により, 温度20? 60°Cにおいては両者は矛盾無く近似するが, 60°C以上では両者に無視できないほどの差が認められた。溶解反応表面の変化や溶解速度をコントロールする律速段階の変化など, スメクタイトの溶解反応機構の変化が温度 60? 80°Cを境に起こっている可能性を否定できない。
6. 温度25? 50°Cにおけるイライトの溶解速度はスメクタイトのモデル溶解速度式と近似する。これは, 同条件下におけるスメクタイトとイライトの溶解反応機構が同じであることを提示している。
7. アルカリ環境下におけるカオリナイトの溶解速度は, 同条件下におけるスメクタイトの溶解速度より10<sup>1</sup>? 10<sup>2</sup>程速い。両鉱物の溶解速度の差は, 両鉱物の全溶解をコントロールするcharged aluminol groupの密度が異なること, すなわちcharged aluminol groupがカオリナイトでは八面体シート表面全体に存在するのに対し, スメクタイトは端表面に限られること, に起因するかもしれない。

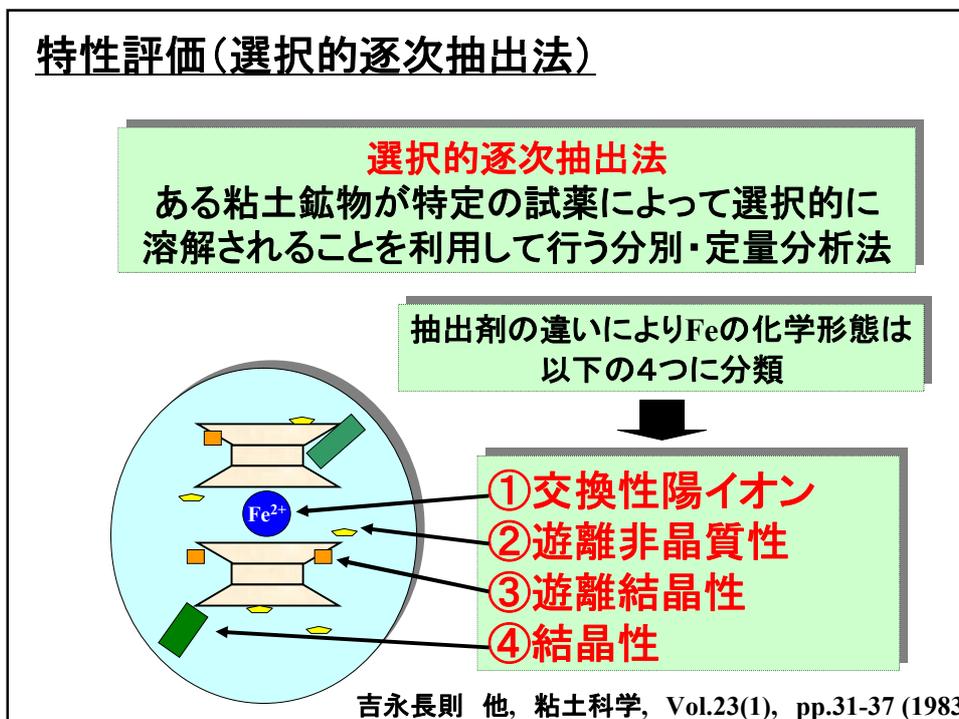
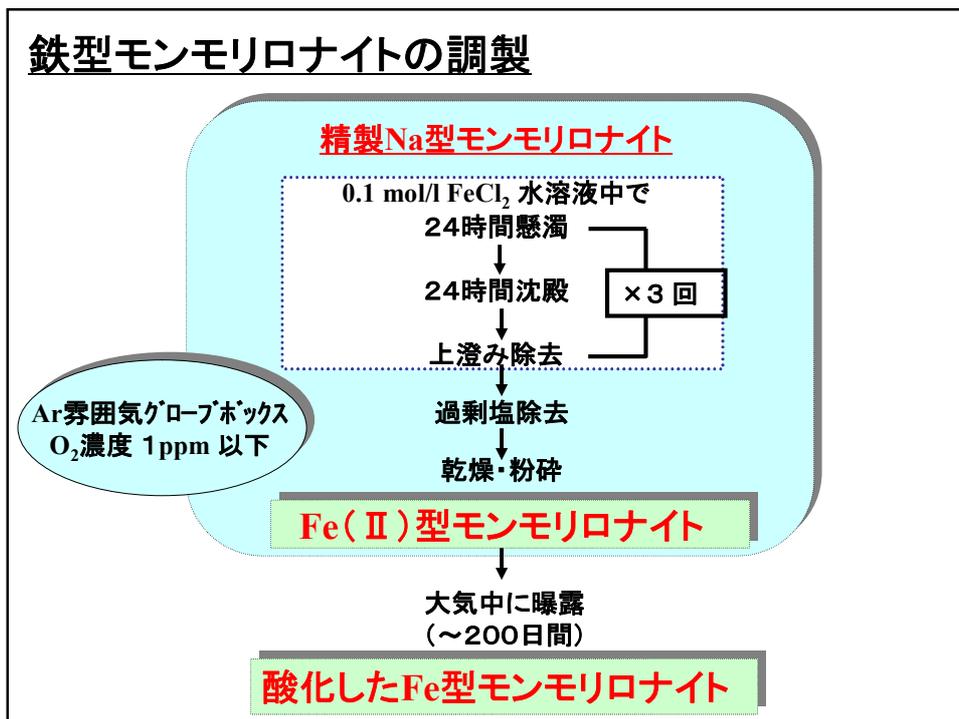
# 緩衝材のFe型化に関する基礎的研究

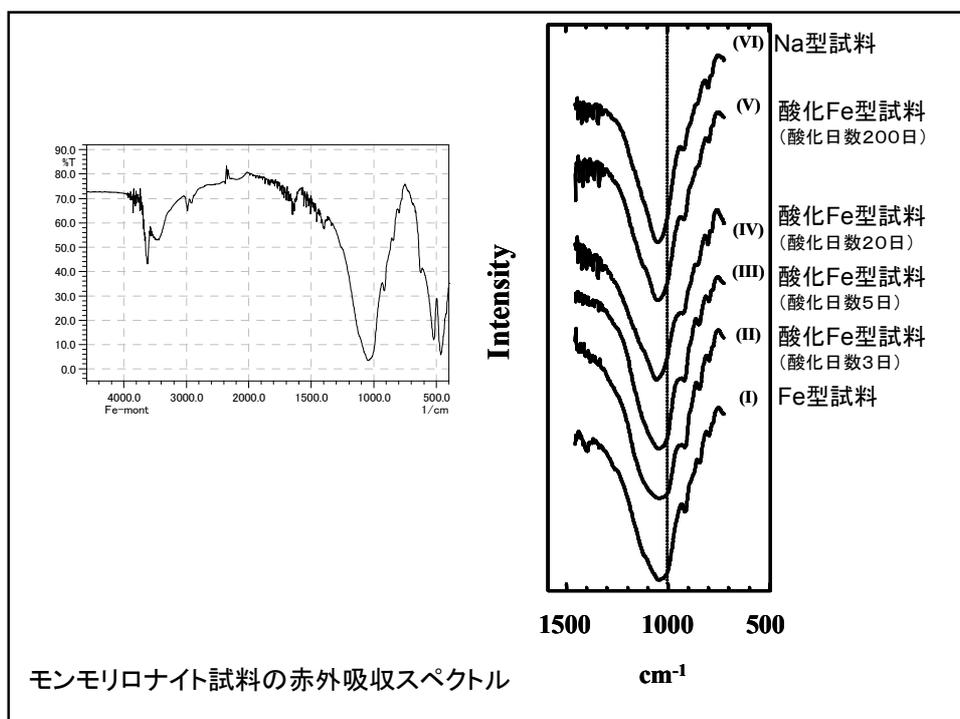
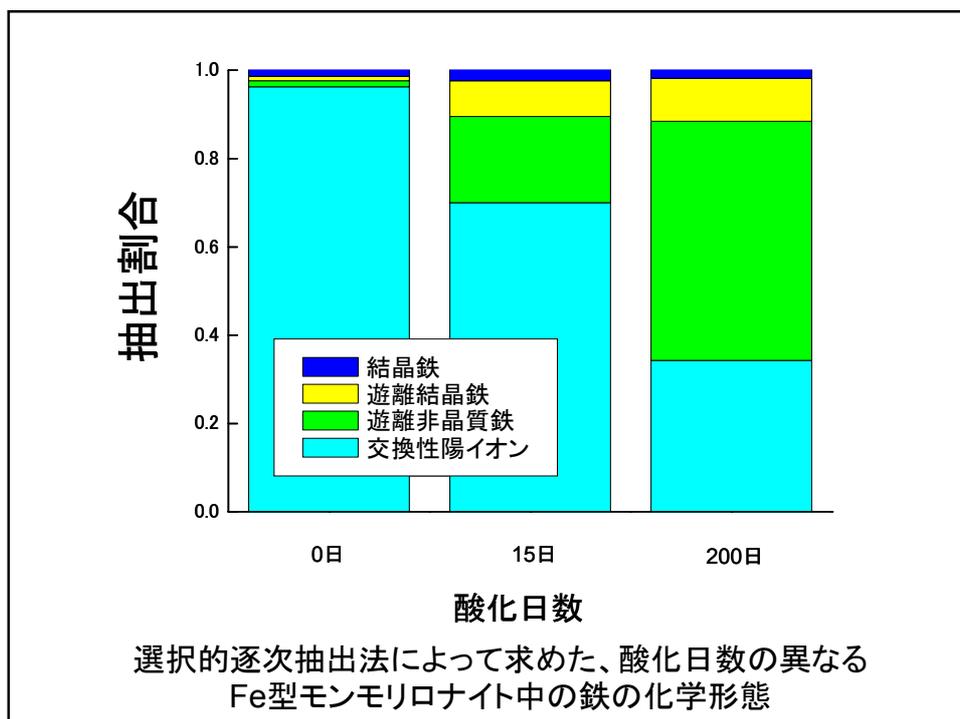
財団法人 原子力安全研究協会  
緩衝材の長期安定性に関する調査専門委員会  
2005. 2. 18

小崎 完  
北海道大学大学院工学研究科  
量子エネルギー工学専攻

## 研究内容

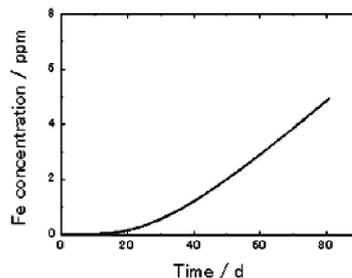
1. 鉄型モンモリロナイト中の鉄の化学形態に関する研究
2. 緩衝材中の $\text{Fe}^{2+}$ イオンの移行挙動に関する研究





## Na型モンモリロナイト中のFe<sup>2+</sup>の拡散実験

1. 試料、溶液の脱酸素
2. セルの組み立て
3. 膨潤開始(真空)
4. Fe溶液の投入
5. 溶液のサンプリング(5ml)  
0.45 μmシリンジフィルターでの濾過
6. 塩酸の添加
7. ICP-AESによるFeおよびNa濃度の定量
8. セルの分解
9. ベントナイト試料の分析
  - ・鉄濃度分布の決定
  - ・逐次抽出法の適用(一部試料)
  - ・SEM-EDX観察
  - ・FT-IR
  - ・メスバウアー分光(来年度以降)



Fe(II)の予想破過曲線

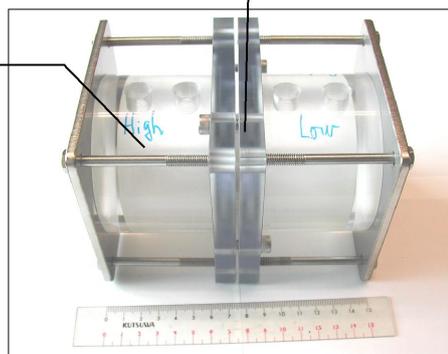
計算条件  
 Fe(II)の実効拡散係数  
 :  $2.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$   
 Fe(II)の見かけの拡散係数  
 :  $1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$   
 試料厚さ: 5mm

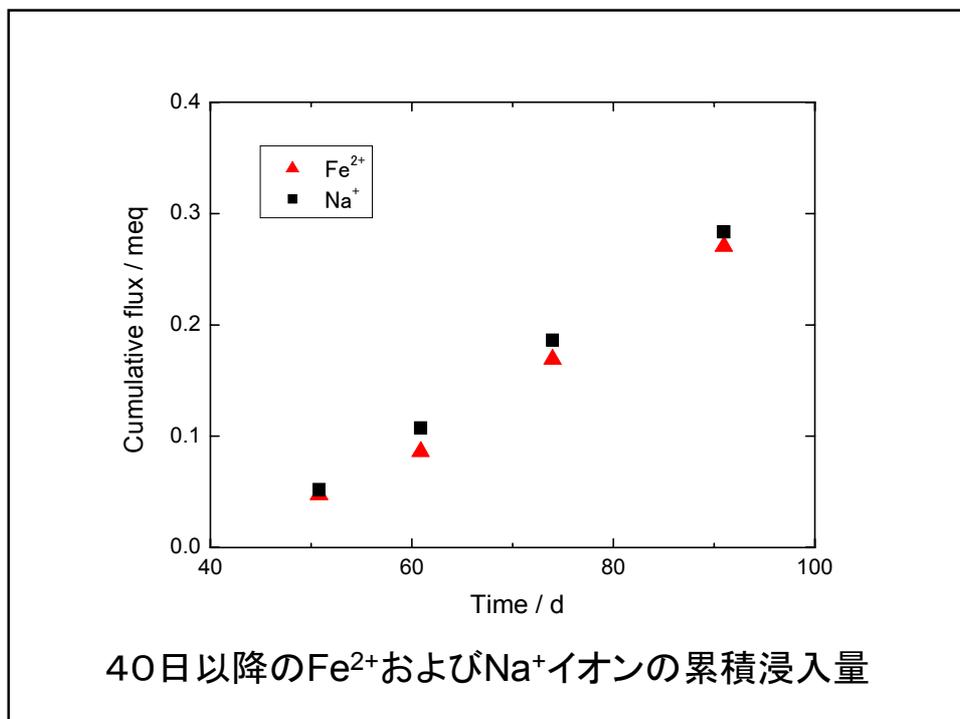
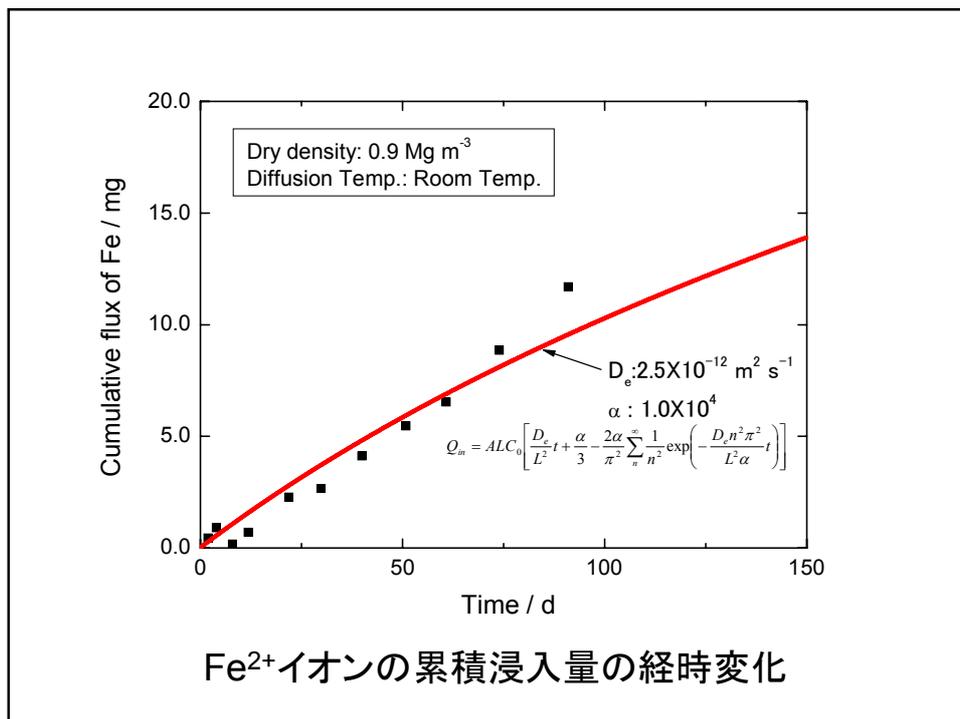
## 実験条件

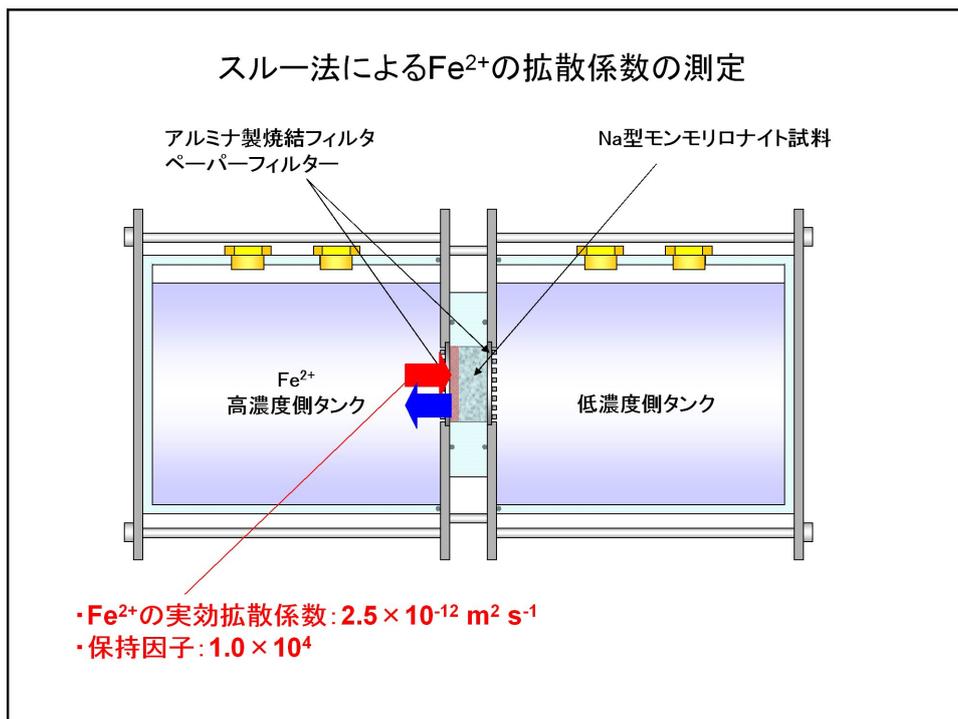
- ・雰囲気制御GB内  
Arガス(酸素濃度1 ppm以下)
- ・温度: 室温

- ベントナイト試料
- ・クニピアP
- ・乾燥密度  $0.9 \text{ Mg m}^{-3}$
- ・試料厚さ 5 mm
- ・試料直径 20 mm

- 溶液
- ・ベントナイト平衡水  
蒸留水にて膨潤
- ・Fe添加量  
FeCl<sub>2</sub>、Fe濃度差100 ppm
- ・還元剤添加  
L-アスコルビン酸







## 研究結果

1. 鉄型モンモリロナイト中の鉄の化学形態に関する研究
  - ・Fe型試料中の鉄のほとんどはイオン交換性
  - ・大気に曝露すると酸化し、非晶質鉄となる
  - ・シート構造中のFeの酸化還元状態も変化し得る
  
2. Na型モンモリロナイト中の $\text{Fe}^{2+}$ の拡散挙動に関する研究
  - ・De、 $\alpha$ ともに小さい(特に $\alpha$ )
  - ・ $\text{Fe}^{2+}$ は $\text{Na}^+$ とイオン交換しながら浸入している(拡散に伴い、Fe型化が進行)

## 微生物起源有機分子に対するスメクタイトの安定性

河野元治(鹿児島大)

### ■ 微生物系でのスメクタイトの溶解実験

溶解促進物質の特定

溶解速度に及ぼす各促進物質の影響の定量的評価

### ■ 溶解促進物質系でのスメクタイトの溶解実験

(A) タンパク質系 ..... Albumin

(B) 多糖系 ..... Xanthan

① 溶解速度への影響評価

② 飽和度への影響評価

③ 反応サイト数による溶解速度の規格化

④ 微生物系での溶解反応への適用

第10回緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会 (2005.2.18)

## 進捗状況報告

2004.9.28より抜粋

河野元治(鹿児島大)

## 微生物起源有機分子に対するスメクタイトの安定性

### ■ 実験方法

(A) 溶液中に放出されるタンパク質と多糖の定量 ..... ほぼ終了

① クマシーブルーG色素法でのタンパク質の定量

② フェノール硫酸法による多糖の定量

(B) タンパク質および多糖とスメクタイトとの反応実験 ..... 実験中

試料:タンパク質 ..... アルブミン

多 糖 ..... キサンタン (酸性多糖)

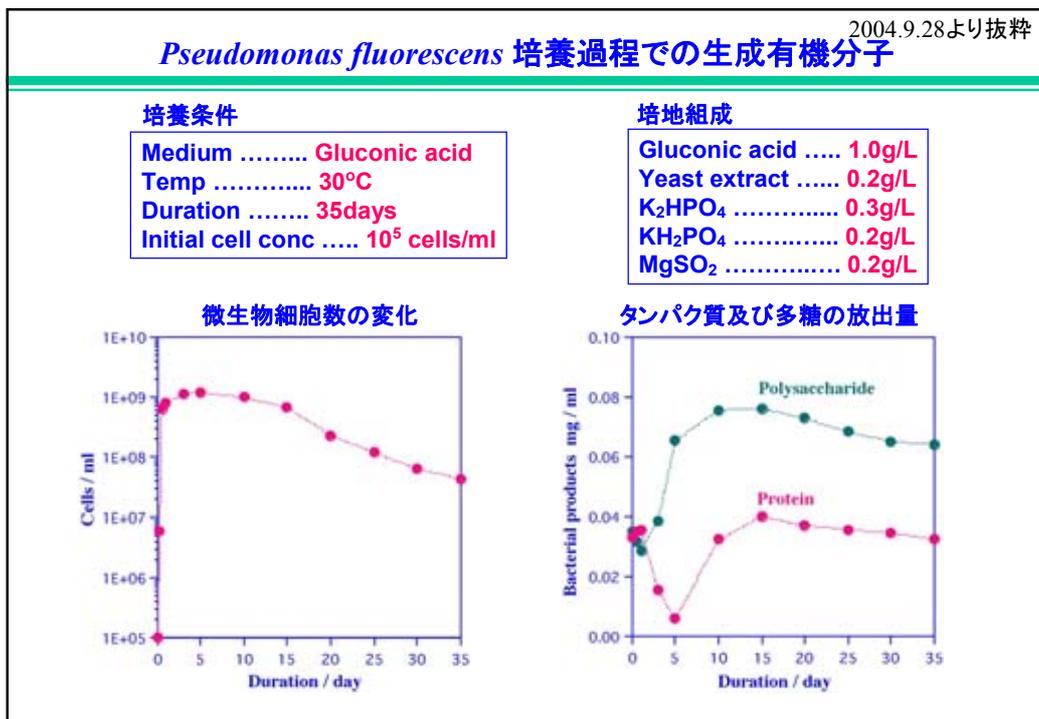
① 溶解速度への影響評価 ..... ほぼ終了

② 飽和度への影響評価 ..... 検討中

③ 反応機構の構築 ..... 検討中

(C) 有機分子の反応サイト数による溶解速度の規格化 ..... 検討中

第9回緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会 (2004.9.28)



2004.9.28より抜粋

### スメクタイトの溶解実験

---

- 反応系
  - K-飽和スメクタイト(クニピアP) ..... 0.2g / 100ml
  - タンパク質(アルブミン) ..... 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mg/ml
  - 多糖(キサンタン) ..... 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mg/ml
  - バックグラウンド溶液 ..... 10mM KCl
- 実験条件
  - バッチ式、25°C
- 分析項目
  - Si, Al, アルブミン, キサンタン, NH<sub>4</sub>, pH, Eh
- 解析項目
  - 溶解速度 ..... Si濃度
  - 飽和度 ..... PHREEQC計算
  - 有機分子の安定性 ..... 濃度変化

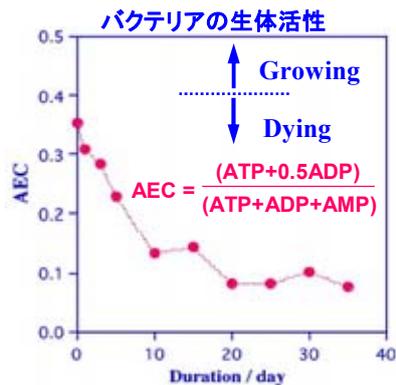
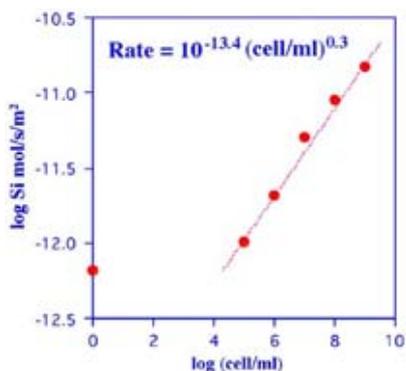
### 微生物系でのスメクタイトの溶解実験

#### 微生物系での溶解実験

Smectite : Kunipia P (0.2g)  
 Solution: 10mM KCl (100ml)  
*P. fluorescens*:  
 0, 10<sup>5</sup>, 10<sup>6</sup>, 10<sup>7</sup>, 10<sup>8</sup>, 10<sup>9</sup> cells/ml  
 Temperature: 25°C

Dissolution rates of smectite in biotic system

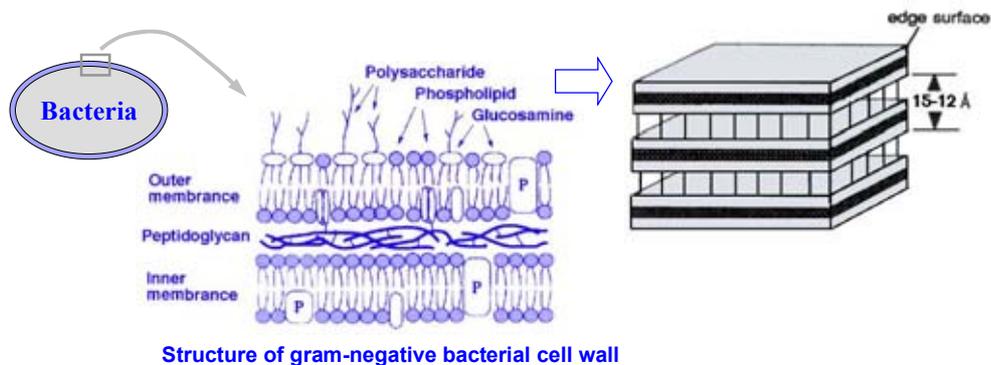
Sample	Log (cells/ml)	pH (average)	Log rate	Acceleration
B0	-	6.93	-12.18	-
B1	5	6.96	-11.99	1.5
B2	6	6.98	-11.68	3.2
B3	7	6.99	-11.29	7.7
B4	8	7.08	-11.05	13.5
B5	9	6.73	-10.82	22.6

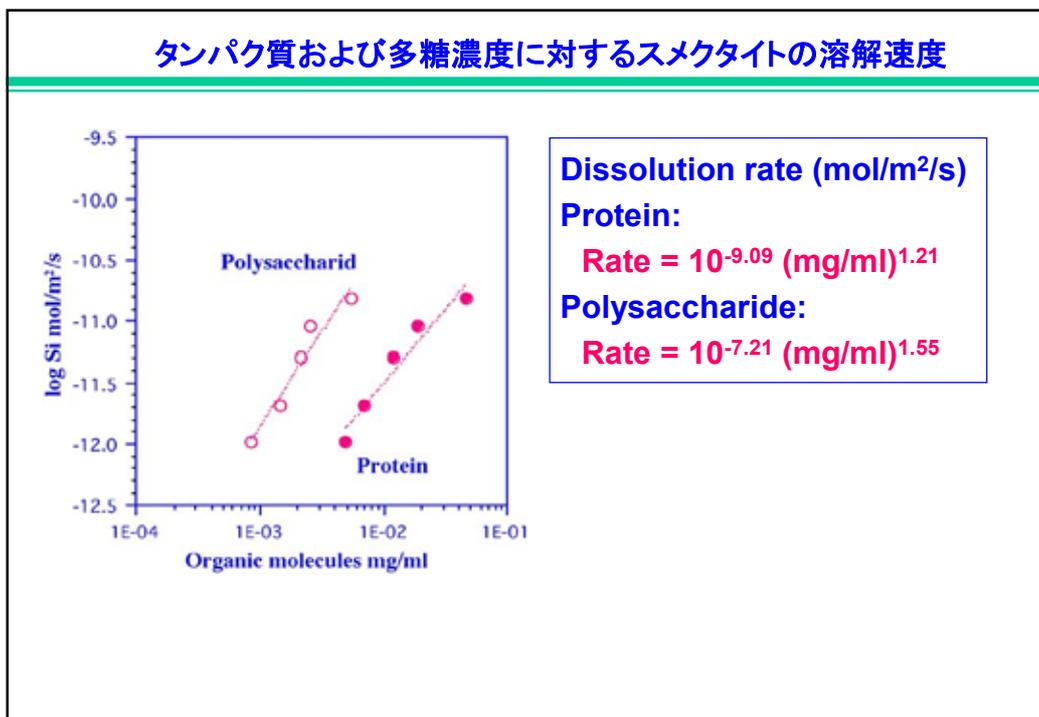
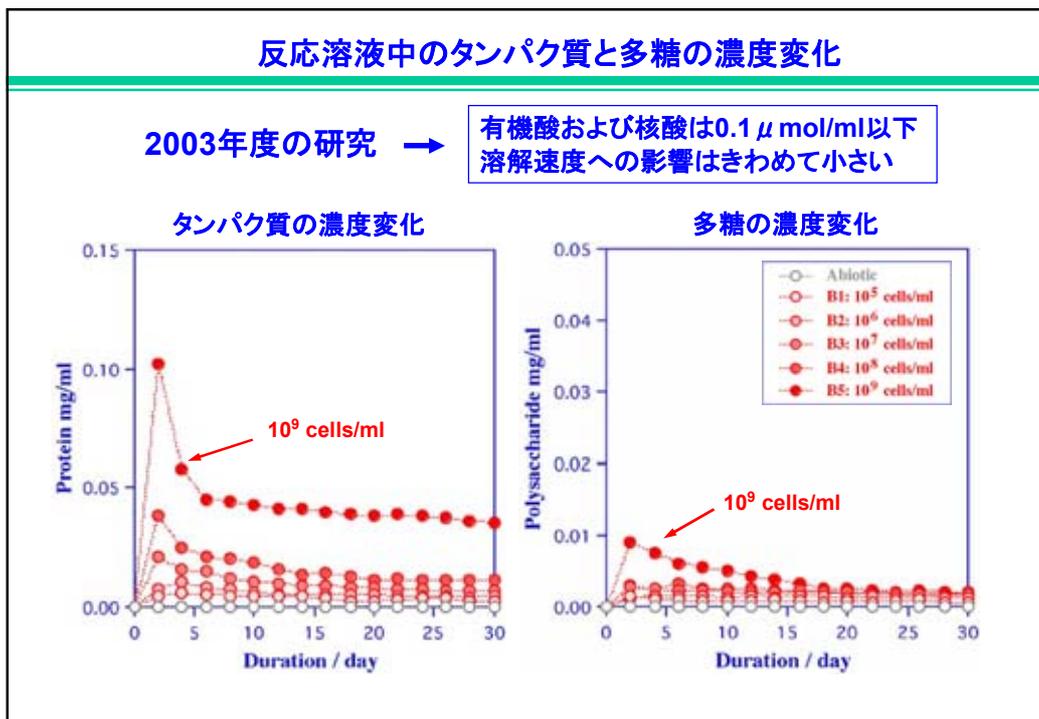


### 珪酸塩鉱物の溶解に及ぼすバクテリアの影響

#### 微生物溶解 (Bacterially-induced dissolution)

反応: 溶液の化学的性質の変化  
 有機分子 ..... 有機酸、核酸、多糖、タンパク質





### スメクタイトの溶解実験

■ 反応系

K-飽和スメクタイト(クニピアP) ..... 0.2g / 100ml  
 タンパク質 (Albumin) ..... 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mg/ml  
 多糖 (Xanthan) ..... 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mg/ml  
 バックグラウンド溶液 ..... 10mM KCl

■ 実験条件

バッチ式、25°C

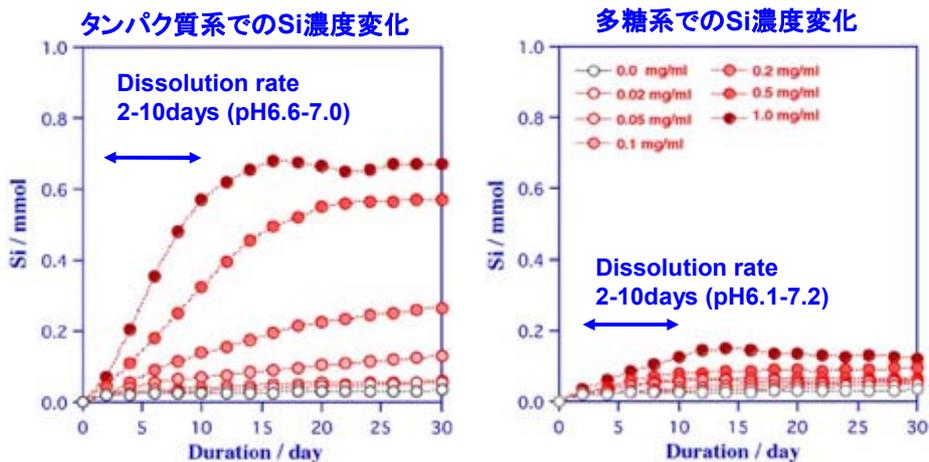
■ 分析項目

Si, Al, Albumin, Xanthan, NH<sub>4</sub>, pH, Eh

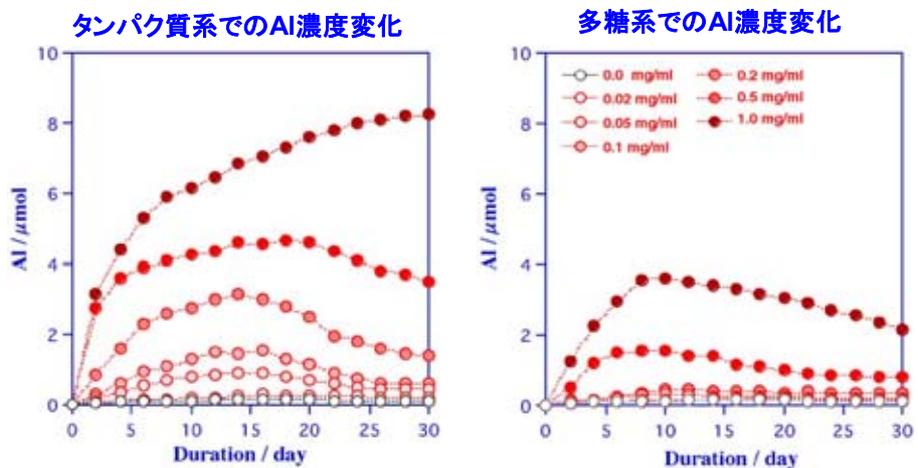
■ 解析項目

溶解速度 ..... Si濃度  
 飽和度 ..... PHREEQC計算  
 有機分子濃度および反応サイト数に対する溶解速度  
 微生物による溶解速度の有機分子反応サイト数による規格化

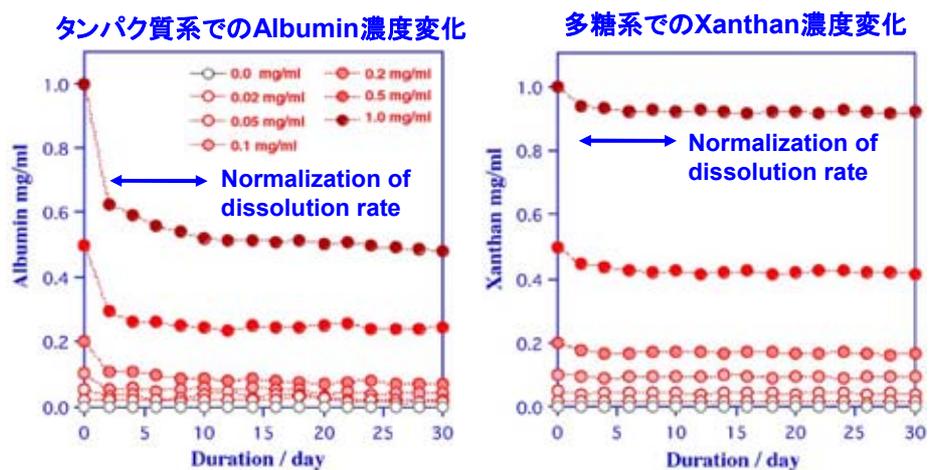
### タンパク質および多糖系でのSi濃度の変化



### タンパク質および多糖系でのAI濃度の変化

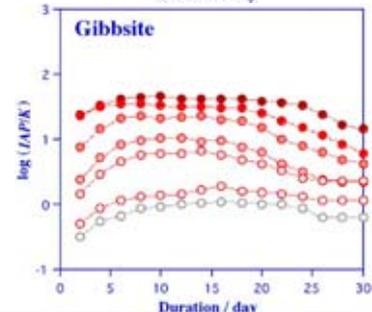
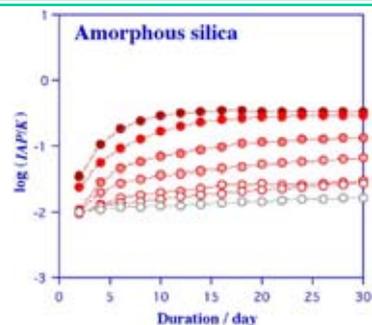
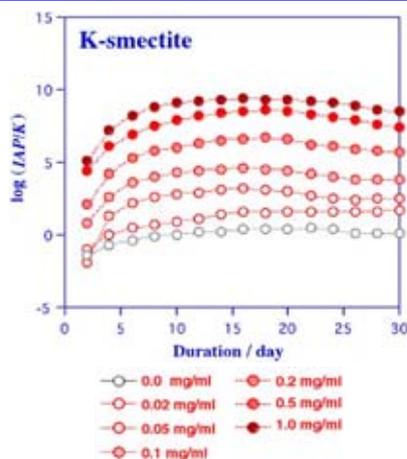


### タンパク質(albumin)および多糖(xanthan)濃度の変化



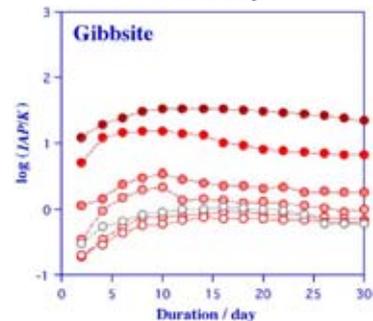
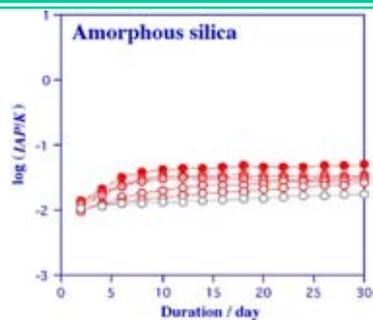
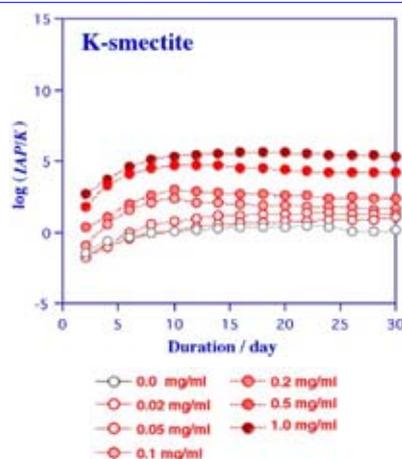
### タンパク質系での溶液飽和度

Equilibrium constant  
 Amorphous silica ....  $\log K = -2.71$   
 K-Smectite .....  $\log K = 4.88$   
 Gibbsite .....  $\log K = 8.77$



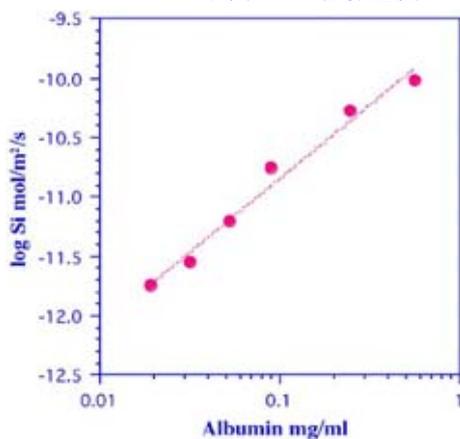
### 多糖系での溶液飽和度

Equilibrium constant  
 Amorphous silica ....  $\log K = -2.71$   
 K-Smectite .....  $\log K = 4.88$   
 Gibbsite .....  $\log K = 8.77$



### タンパク質系での溶解速度

タンパク質系での溶解速度



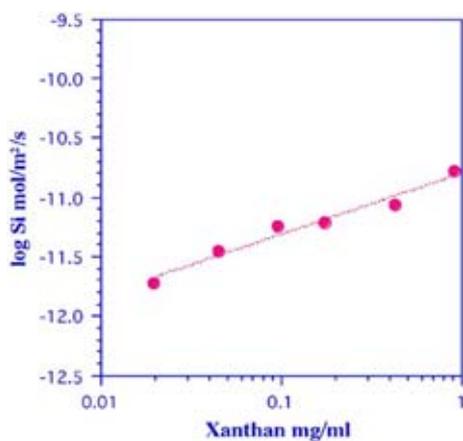
溶解速度の比較

	Albumin mg/ml	pH	Rate mol/m <sup>2</sup> /s	Accelerate
A0	0.000	6.64	5.88x10 <sup>-13</sup>	-
A1	0.019	6.87	1.78x10 <sup>-12</sup>	3.0
A2	0.032	6.94	2.82x10 <sup>-12</sup>	4.8
A3	0.053	6.95	6.27x10 <sup>-12</sup>	10.7
A4	0.090	6.93	1.75x10 <sup>-11</sup>	29.8
A5	0.249	6.96	5.26x10 <sup>-11</sup>	89.4
A6	0.567	7.04	9.64x10 <sup>-11</sup>	164.1

Dissolution rate (mol/m<sup>2</sup>/s)  
**Rate = 10<sup>-9.61</sup> (mg/ml)<sup>1.24</sup>**

### 多糖系での溶解速度

多糖系での溶解速度

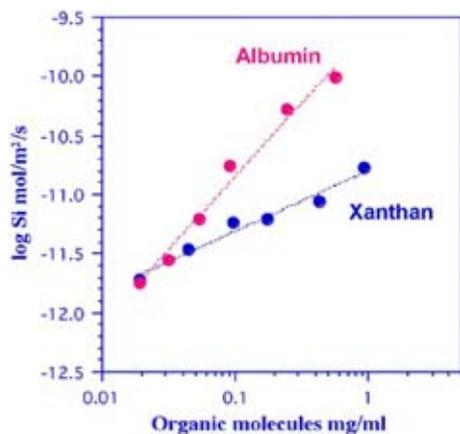


溶解速度の比較

	Xanthan mg/ml	pH	Rate mol/m <sup>2</sup> /s	Accelerate
X0	0.000	6.64	5.88x10 <sup>-13</sup>	-
X1	0.019	7.22	1.91x10 <sup>-12</sup>	3.0
X2	0.045	7.16	3.48x10 <sup>-12</sup>	5.9
X3	0.096	7.00	5.74x10 <sup>-12</sup>	9.8
X4	0.174	6.77	6.10x10 <sup>-12</sup>	10.4
X5	0.429	6.41	8.77x10 <sup>-12</sup>	14.9
X6	0.926	6.17	1.66x10 <sup>-11</sup>	28.2

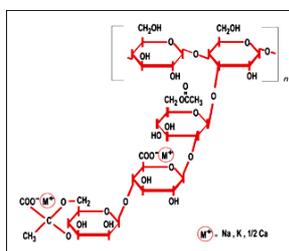
Dissolution rate (mol/m<sup>2</sup>/s)  
**Rate = 10<sup>-10.80</sup> (mg/ml)<sup>0.51</sup>**

### タンパク質系と多糖系での溶解速度の比較



■ **Albumin**  
 Molecular weight: 45,000  
 Amino acid sequence:  
 Ac-Gly-Ser-Ile-Gly-Ala-Ala-Ser-  
 Met-Glu-Phe-Cys-Phe-Asp-Val-Phe  
 Reactive site: X-COOH, X-NH<sub>2</sub>

■ **Xanthan**  
 Molecular weight: 10,000? 1,000,000  
 Structural unit: -[Glu-Glu]-[Glu-Glu]-  
 L-Man-Glc-Man  
 Reactive site: X-COOH



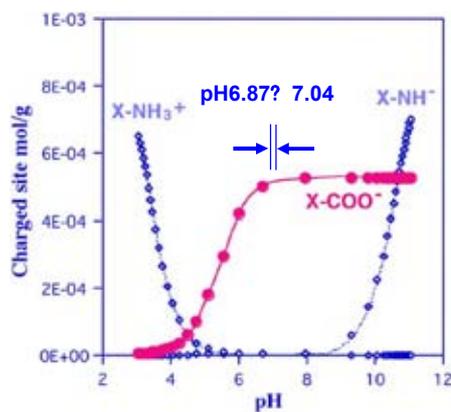
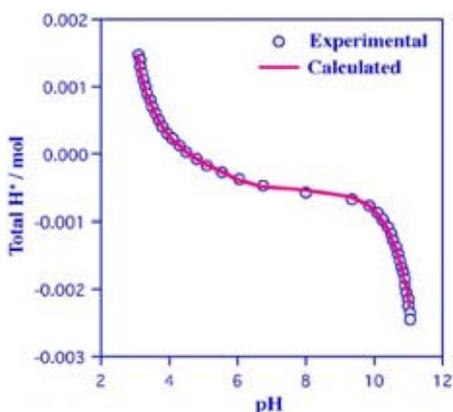
### FITEQLによるタンパク質(Albumin)の反応サイトの最適化

FITEQL による最適化

No Surface Model  
 Active Site ..... Two site model

出力結果

■ X-COOH .... 5.255e-04 mol/g  
 logK = -5.46  
 ■ X-NH<sub>2</sub> ..... 9.596e-04 mol/g  
 logK<sub>1</sub> = 3.38  
 logK<sub>2</sub> = -10.60



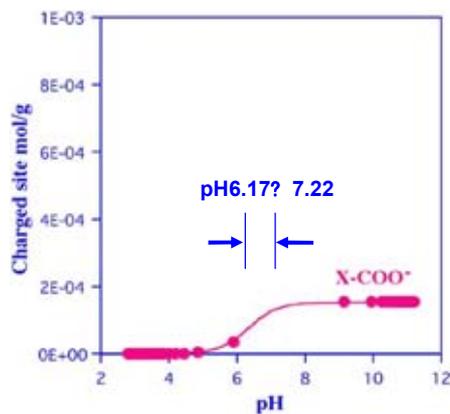
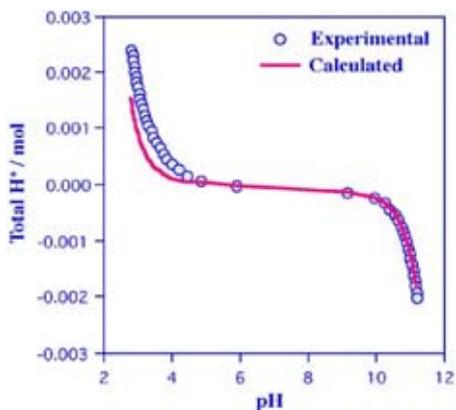
### FITEQLによる多糖(Xanthan)の反応サイトの最適化

FITEQL による最適化

No Surface Model  
Active Site ..... One site model

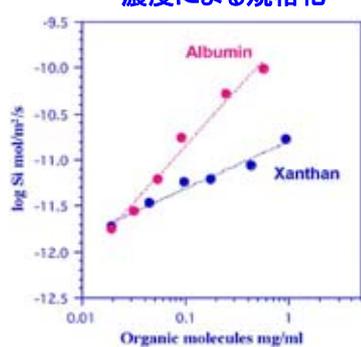
出力結果

■ X-COOH .... 1.538e-04 mol/g  
logK = -6.40

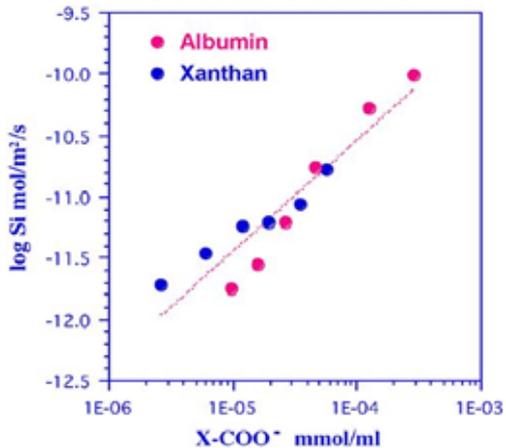


### 反応サイト数で規格化した溶解速度

濃度による規格化



反応サイト数による規格化

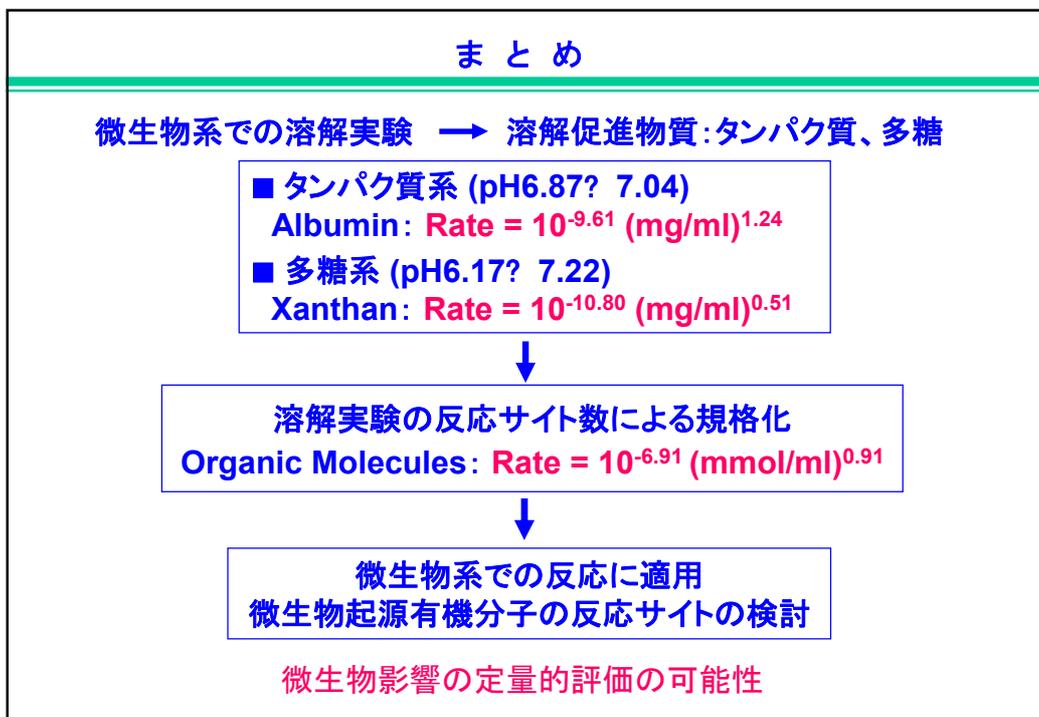
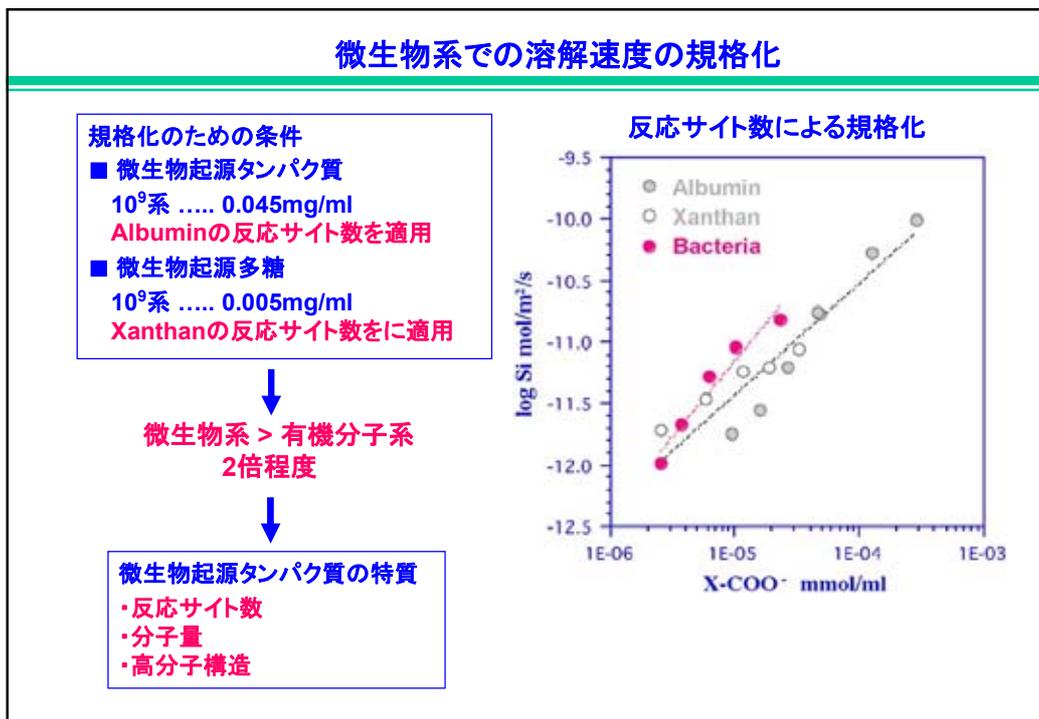


反応サイト数に対する溶解速度の不一致

- ・溶液pHによる反応サイト数変化 (有機分子およびスメクタイト)
- ・サイト数決定の精度?
- ・分子量と高分子構造の違い?

Dissolution rate (mol/m<sup>2</sup>/s)

$$\text{Rate} = 10^{-6.91}(\text{mmol/ml})^{0.91}$$

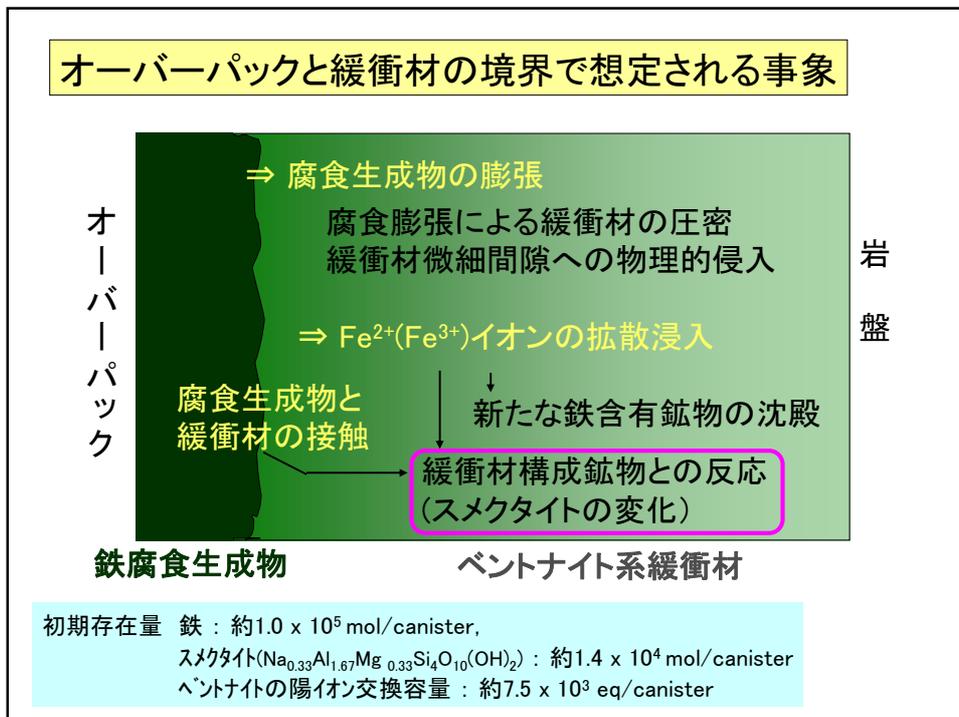


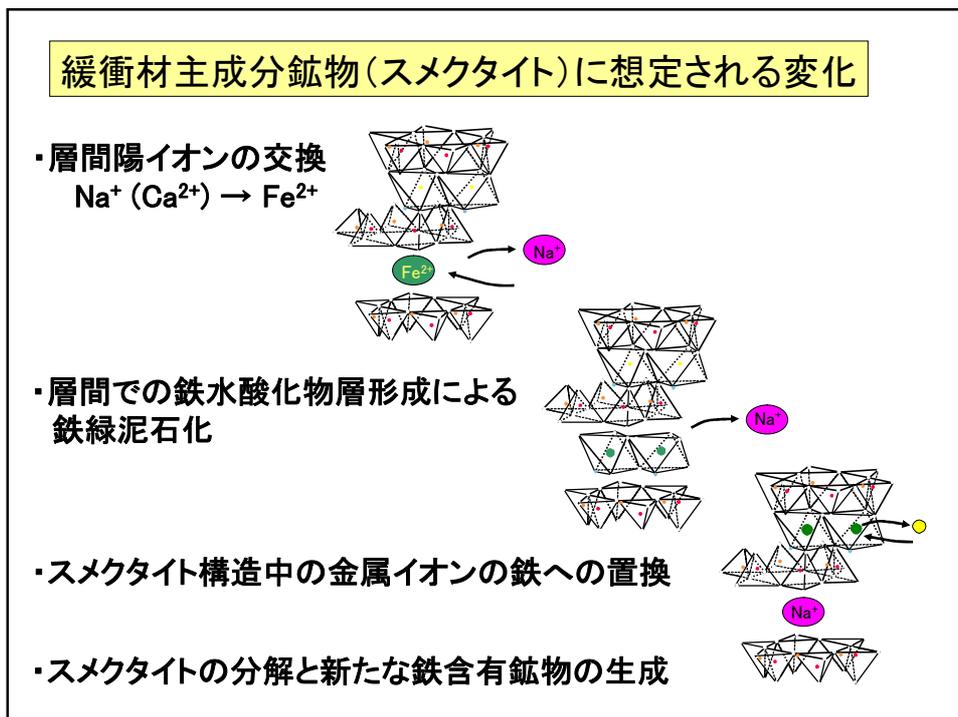
付録2 サイクル機構における腐食生成物と緩衝材の相互作用に関する試験の現状

平成16年12月9日  
緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会

## サイクル機構における 腐食生成物と緩衝材の相互作用 に関する試験の現状

核燃料サイクル開発機構  
陶山忠宏, 柴田雅博





**緩衝材主成分鉱物(スメクタイト)に想定される変化**

- ・層間陽イオンの交換  $\text{Na}^+ (\text{Ca}^{2+}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 

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試料、炭素鋼試験片と長期に接触していたベントナイト試料において、層間陽イオンの鉄型化を示唆するデータあり。⇒ 処分環境で発生する。
- ・層間での鉄水酸化物層形成による鉄緑泥石化
 

観察事実による裏づけはなし。  
 鉄の液中化学種を考慮すると、高pH領域 (pH>10) においては発生可能性あり？  
 鉄型スメクタイトを出発物質として生成？
- ・スメクタイト構造中の金属イオンの鉄への置換
 

観察事実による裏づけはなし。  
 固相転移反応は遅い反応？ 起こりにくい反応であると推定？
- ・スメクタイトの分解と新たな鉄含有鉱物の生成
 

水熱実験による観察例あり (e. g. クロライト, パーチェリン)。  
 実験条件と処分環境条件との対応は？ 速度論的情報が不足。発生可能性あり？

### サイクル機構で実施中の試験

#### ・圧縮ベントナイトでの炭素鋼片挟み込み長期試験

80°C, 4年もの報告済み

鉱物変化：Fe型化以外は同定できず。

炭素鋼近傍で硬化が認められる。自己シール性はある。

より長期の試験を実施中（H17 10年もの取り出し予定）

#### ・鉄粉-ベントナイト混合試料長期試験

室温, 6年もの報告済み

鉱物変化：Fe型化以外は同定できず

より長期の試験（現在8年経過）を実施中

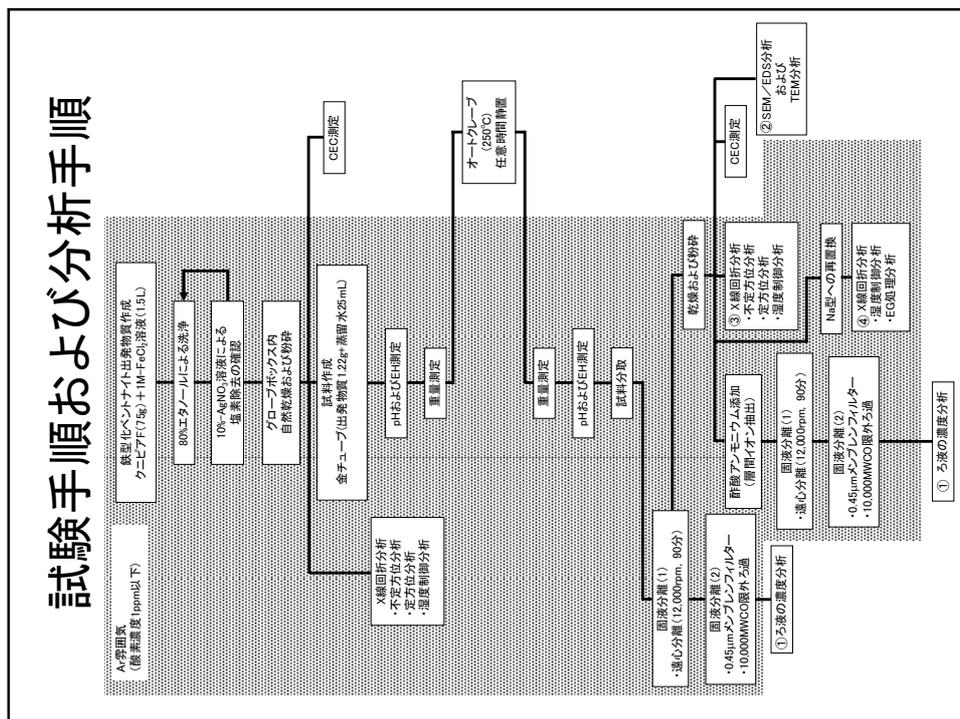
#### ・鉄型スメクタイト水熱反応試験

鉄型に調整したスメクタイトを出発物質とした水熱反応試験  
処分環境で鉄型化することを受け、その後起きる反応を確認

⇒ 今回 詳細報告

## 試験条件および分析項目

項目	詳細記述
鉄型化ベントナイト 出発物質	クニピアF(75g) + 1M-FeCl <sub>2</sub> 溶液(1.5L)
試料	出発物質(1.22g) + 蒸留水(25mL)
温度	250°C
雰囲気	Ar(酸素濃度1ppm以下)
試験期間	1ヶ月および6ヶ月
繰り返し回数	1回 (5本の金チューブを統合して分析に供与)
分析項目	<ul style="list-style-type: none"> <li>・溶液分析</li> <li>・ベントナイト層間イオン分析</li> <li>・陽イオン交換性容量(CEC)測定</li> <li>・SEM/EDS分析およびTEM/EDS分析</li> <li>・XRD分析(不定方位分析, 定方位分析, 湿度制御分析)</li> </ul>



### ①溶液分析結果および交換性陽イオン抽出結果

溶液分析結果(mg/L)

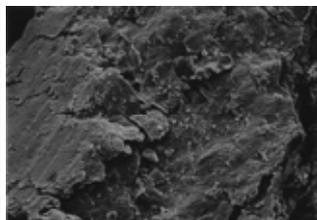
試料名/測定元素	Ca	Na	K	Mg	Si	Fe	Al	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
250°C-1ヶ月	0.37	14.7	55.0	3.75	144	21.1	0.38	4.9	185	<2※ pH=2.4(23.0°C)
250°C-6ヶ月	0.30	15.1	16.2	3.16	148	6.21	0.26	4.8	218	<2※ pH=2.4(25.0°C)

※: pH=2.4ではHCO<sub>3</sub>はほとんど存在しないため、全炭酸量の定量下限値を表記

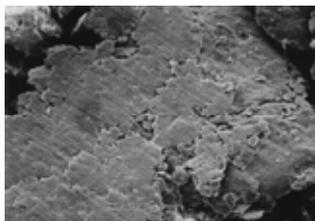
ベントナイト層間イオン分析結果(meq/100g)

試料名/測定元素	Ca	Na	K	Mg	Fe	Total	CEC
出発物質	1.85	10.27	7.26	2.59	97.05	119.01	104.2
250°C-1ヶ月	2.42	31.98	28.91	21.89	49.66	134.85	85.5
250°C-6ヶ月	2.35	13.48	6.45	27.85	34.02	84.14	89.2

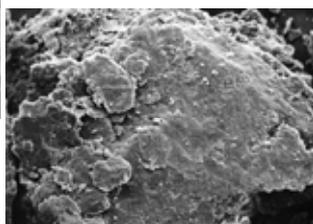
## ②SEM分析結果



出発物質のSEM写真(×312)



250°C 1ヶ月後試料の  
SEM写真(×308)



250°C 6ヶ月後試料の  
SEM写真(×315)

## ②TEM分析結果



出発物質の  
TEM写真(×3,200,000)

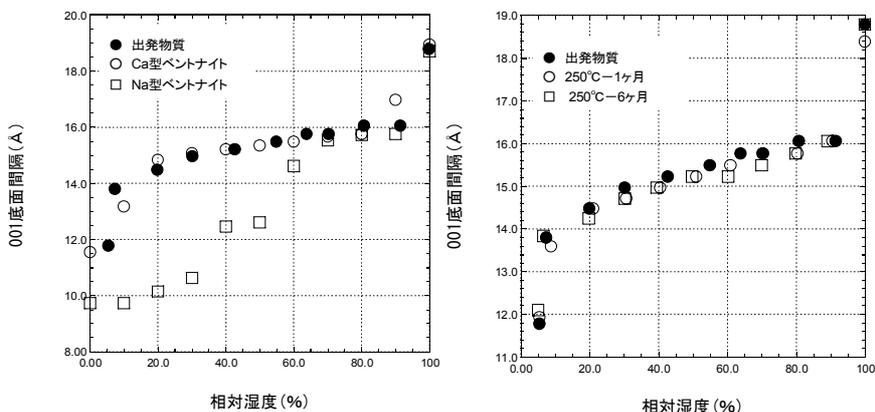


250°C 1ヶ月後試料の  
TEM写真(×3,200,000)

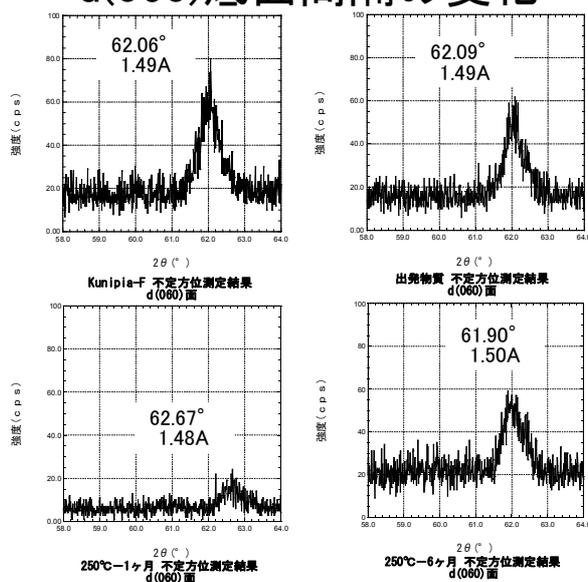


250°C 6ヶ月後試料の  
TEM写真(×3,200,000)

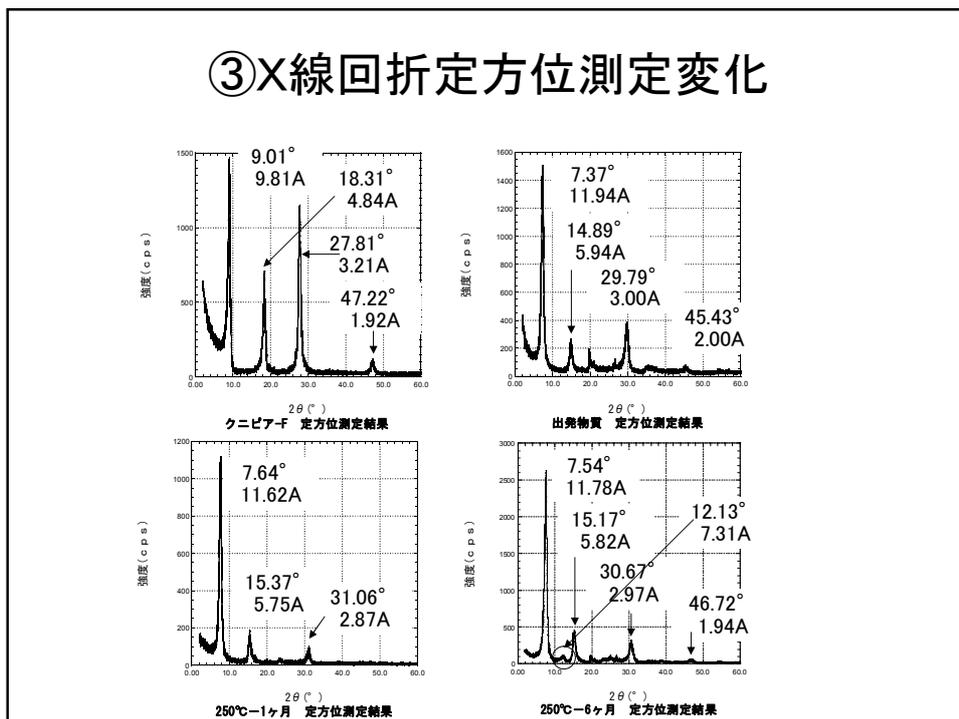
### ③X線回折測定における相対湿度に対する d(001)底面間隔の変化



### ③X線回折不定方位測定における d(060)底面間隔の変化

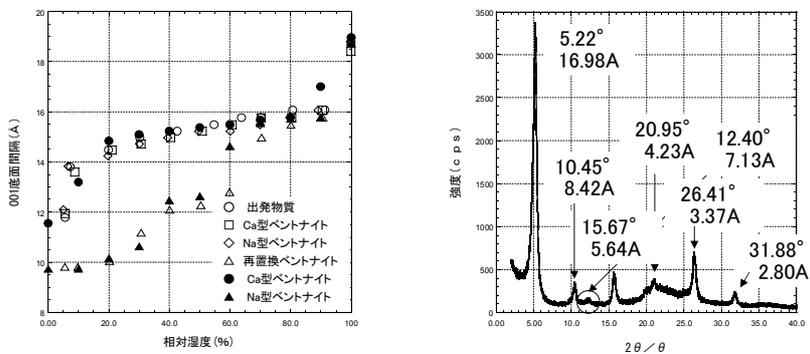


### ③ X線回折定方位測定変化



### ④ Na型への再置換

- ・250°C 6ヶ月試料の粉末に1M-NaCl溶液を液固比20ml/gになるように加えた。
- ・80%エタノールで洗浄して塩素を除去。
- ・蒸留水を加えて遠心分離を行った。



## まとめ

- ・ 予め鉄型化したベントナイト（クニピアF）を250°Cで任意時間（1ヶ月および6ヶ月）静置した。
- ・ 予め鉄型化したベントナイト（出発物質）は湿度制御XRD分析結果から2価の陽イオンが層間に存在することを確認した。
- ・ 溶液分析およびベントナイト層間イオン分析結果から出発物質、1ヶ月後試料、6ヶ月後試料と鉄濃度が減少しているのを確認した。
- ・ SEMおよびTEM分析結果から1ヶ月および6ヶ月後の試料は表面に大きな違いが見られない。また、ベントナイト層間もおおよそ12.5Åであることを確認した。
- ・ XRD分析結果から1ヶ月および6ヶ月後の試料は相対湿度に対して同じようにベントナイト層間が広がる結果となったことからイライト化または擬クロライト化への変遷は起きていないことが確認できた。また、八面体シートのAl<sup>3+</sup>がFe<sup>2+</sup>に置換することもなく、2-八面体構造であることも確認できた。
- ・ 6ヶ月後の試料を1M-NaClにより再置換した結果、Na型ベントナイトと同じ結果となったことから、単にベントナイト層間の陽イオンの交換反応に留まり、ベントナイト構造の変化までは至っていないことが確認できた。
- ・ 6ヶ月後の試料およびNa型再置換試料においてはバーチェリンと思われるXRDのピークが確認された。

## 今後の研究展開

### 長期複合試験の継続 実施予定

- ・ 圧縮ベントナイトでの炭素鋼片挟み込み長期試験
  - ・ 鉄粉-ベントナイト混合試料長期試験
- 発生現象およびその進展の確認

### 個別現象に着目した詳細試験/評価 実施検討中

鉄イオン型化以外の変化は起きないと言えそうか？

- － 熱力学的安定性の評価（知見の再整理）
- － 7 Å 鉱物（バーチェリン）化の可能性の検討  
鉄濃度，温度，時間をパラメータとした試験で速度式の導出が可能か？