

アルカリ溶液中での花崗岩の変質挙動
(研究報告)

2000年8月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

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

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

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

アルカリ溶液中での花崗岩の変質挙動

(研究報告)

大和田仁* 三原守弘** 黒木泰貴*** 有本邦重****

要 旨

セメント系材料と地下水とが接触することによって発生する高アルカリの浸出液の流れ(高アルカリプルーム)が、高レベル放射性廃棄物及びTRU廃棄物の処分場周辺の環境に及ぼす影響のうち、岩盤への影響を調べるため、変遷初期及び中期のセメント系材料からの浸出液を模擬したアルカリ溶液および低アルカリ性セメントの実浸出液(LW)への花崗岩の80℃での浸漬試験を行った。浸漬前後の浸漬液の組成及び岩石の鉱物組成を調べたところ、模擬浸出液を用いた試験では、花崗岩に含まれる長石類等からのSi及びAlの溶出とC-S-Hの析出とが確認された。このことによって、高アルカリの浸出液によって、処分場周辺の岩石が影響を受け、核種の移行遅延効果に影響を及ぼす可能性があることが明らかとなった。一方LWを用いた試験では、岩石からの成分の溶出は観られず、液相のSi,AlおよびCaの減少が確認され、C-S-H、C-A-S-H等の2次鉱物として析出したことが示唆された。

これらの結果から、高アルカリプルームは岩盤との反応による透水係数の変化や、2次鉱物の析出による分配係数の変化などの処分環境の変化の原因となる可能性があることが分かった。これに対して、LWでは、比較的短期間に花崗岩との平衡に達するので、前述のような処分環境への影響は比較的小さく、またその影響の及ぶ範囲も狭くなることが考えられた。

* 太平洋セメント株式会社

** 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

*** 株式会社大林組

**** 株式会社オーテック

Degradation Studies on Granite in Alkaline Solution

Hitoshi OWADA*, Morihiko MIHARA**, Yasutaka KUROKI***, Kunishige ARIMOTO****

Abstract

Batch leaching experiments of granite with the artificial cement leachate and the leachate of low-alkalinity-cement (LW) were carried out to evaluate the effect of the hyperalkaline plume on the environment of the high-level and TRU radioactive waste repository.

Dissolution of Si and Al from feldspar included in the granite and precipitation of C-S-H were confirmed from the results of the leaching experiments with artificial cement leachate. From this result it was found that the composition of surrounding rock changed. It also suggested that the retardation factor of migration of radionuclides would change. On the contrary, only decrease of concentrations in Si, Al and Ca in the leachate was observed in the experiment with LW. This result might indicate that C-S-H and/or C-A-S-H precipitated as secondary minerals in the LW case.

From these results, it was considered that the hyperalkaline plume from the cementitious leachate might caused the change of disposal conditions such as the change in distribution coefficients of rock by precipitation of the secondary mineral and the increase in hydraulic conductivity by the dissolution of rock. On the other hand, the influences of the LW would be comparatively small, because LW and granite might equilibrate in short time.

*:Taiheiyō Cement Co. LTD.

** :Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center,
Japan Nuclear Cycle Development Institute

** :Obayashi Corporation

*** :Otec Co. LTD.

目 次

内 容	頁
1 緒論	1
2 実験	1
2.1 試料	1
2.2 変質試験	2
2.3 液相の分析	3
2.4 固相の分析	3
3 結果	4
3.1 固相の分析結果	4
3.2 液相の分析結果	9
4 考察	10
5 結論	12
引用文献	13

図 目 次

内 容	頁
図3.1-1 試験前1のXRD	6
図3.1-2 AWの6ヶ月後のXRD	6
図3.1-3 CWの6ヶ月後のXRD	6
図3.1-4 各試料中の各鉱物のXRDの回折強度	7
図3.1-5 LWの4ヶ月後のXRD	7
図3.1-6 未処理の花崗岩のSEM像	7
図3.1-7 試験開始1ヶ月後の花崗岩のSEM像	8
図3.1-8 試験開始6ヶ月後の各試料のSEM像	8
図4-1 AWIにおけるNa濃度の変化	10
図4-2 DW, CW, LWにおけるNa濃度の変化	10
図4-3 各液相中のSi濃度の変化	10
図4-4 各液相中のAl濃度の変化	10
図4-5 LWでのpHとCa濃度との関係	11
図4-6 LWでのpHと各成分濃度との関係	11

表 目 次		頁
内 容		
表2. 4-1	XRDの測定条件	3
表3. 1-1	XRDから確認された鉱物の強度	5
表3. 1-2	EDSの結果一覧	9
表3. 1-3	各試料の比表面積	9
表3. 2-1	液相の分析結果	9

1 結論

高レベル放射性廃棄物(HLW)およびTRU廃棄物(TRU)の処分方策として、地下数百mの岩盤中に埋設処分する方法(地層処分)が検討されている。地層処分においては処分坑道の構造部材やTRUの一部の固化材・充填材にセメント系材料(ここではセメントペースト、モルタル、コンクリートを総称して「セメント系材料」とよぶ)の使用が想定されている。

セメント系材料からは、地下水との接触により、可溶性成分である水酸化アルカリおよび水酸化カルシウムが溶出する¹⁾。その結果、周囲の地下水のpHが上昇する²⁾ことが知られている。そのpHの高い地下水が、処分場周囲の岩石と接触し反応することにより、岩石の溶出による亀裂の拡大や空隙率の上昇、2次鉱物の析出による亀裂・間隙の閉塞による透水係数の低下、核種の分配係数の変化など、放射性核種の移行特性に影響を及ぼす可能性が指摘されている³⁾⁴⁾⁵⁾。このような、処分場内のセメント系材料から浸出する高アルカリ溶液の流れ(高pHブルームと称する)による岩石の表面の変化に関しては、SavageらやAdlerらによって、C-S-HやC-A-S-Hの析出が見られることが報告されている⁴⁾⁵⁾。

セメント系材料からの浸出液に起因する高pHブルームが、処分場周囲の環境に及ぼす影響を評価するためには、岩石の表面がどのように変遷するのか、また、そのために液相組成がどのように変遷するのかを把握し、長期の挙動を予測する必要がある。

サイクル機構ではこれまでに、花崗岩を用いた模擬セメント浸出液中でのバッチ式変質試験ならびにカラム試験によって、高pHブルームによる岩石の変化を調べ、そのうちカラム試験の結果についてすでに報告してきた⁶⁾⁷⁾。また、高pHブルームが岩石およびベントナイトに及ぼす影響を低減できる可能性のある材料として、低アルカリ性セメントの開発を行ってきた⁸⁾⁹⁾。本報告では、普通ポルトランドセメント(OPC)の浸出液を模擬した模擬浸出液、ならびに低アルカリ性セメントからの実浸出液を用いて、花崗岩のバッチ式変質試験を行った結果をまとめ、処分場周辺の環境に及ぼす高pHブルームの影響について考察した結果を報告する。

2 実験

2.1 試料

(1) 岩石

岩石には釜石鉱山の250mレベルW-18地点¹⁰⁾より採取した花崗閃緑岩を250 μ m以下に粉碎したものをを用いた。

(2) 試験溶液

試験溶液には普通ポルトランドセメントを用いたセメント系材料からの浸出液を模擬したpHが13および12.5の2種類の模擬液(それぞれAW,CWとする)、低アルカリ性セメントからの実浸出液(LWとする)および蒸留水(DWとする)の4種を用いた。

(a) AWの調整

AWはアルカリ金属の溶出が浸出液の液性を支配する期間(Region1)のOPCからの浸出液を模擬した模擬浸出液である。0.1mol/lNaOH, 0.1mol/lKOH混合溶液に、Ca(OH)₂粉末を過剰に添加し、7日間放置した後に0.45μmのフィルターで濾過して調整した。

(b) CWの調整

CWはポルトランドライトの溶出が浸出液の液性を支配する期間(Region2)のOPCからの浸出液を模擬した模擬浸出液である。蒸留水にCa(OH)₂粉末を過剰に添加し、7日間放置した後に0.45μmのフィルターで濾過して調整した。

(c) LWの調整

LWは浸出液のpHを11程度に保った低アルカリ性セメントであるフライアッシュ高含有シリカフェームセメント(HFSC)のひとつのOSF[®]からの実浸出液である。まずOSFのペーストを水/セメント比=1.5(ml/g)で、20°Cに保った室内にて50rpmのボールミル中で28日間攪拌養生して得た。そのペーストを、窒素ガス雰囲気乾燥後74μm以下に粉碎後、さらに2ヶ月間養生し、OSF粉末とした。このOSF粉末と蒸留水とを、液固比が40:1(ml:g)となるように樹脂製の容器に入れ、55°Cで5日間、20°Cで3日間養生した後0.45μmのフィルターで濾過してLWを調整した。

(d) DWの調整

DWは蒸留水を未処理で使用した。

2.2 変質試験

変質試験は窒素ガス雰囲気グローブボックス内に設置した80°Cの恒温槽中で行った。80°Cは、TRUの処分場で想定される最高温度である¹¹⁾。樹脂製の容器に2000gの試験溶液を入れ、80°Cに加温した後、2gの岩石を入れ攪拌した。その後、容器を密閉し、80°Cの恒温槽中で養生した。養生期間は、AW、CWおよびDWについては、1ヶ月および6ヶ月、LWに関しては1ヶ月、2ヶ月および4ヶ月とした。また、LWについては養生中にpHが低下した際にはCa(OH)₂を添加してpHを10.5から11の間に保った。

養生期間経過後、固液を吸引濾過および遠心分離法によって分離した。分離した液相はそのまま分析に供した。固相は、エタノール中で攪拌洗浄後、再度吸引濾過および遠心分離を行った後、窒素ガスを環流させた室温乾燥容器中で乾燥させた。AW系およびCW系では、この固相

には分離、乾燥の過程で過飽和となって沈殿した水酸化カルシウムが含まれるため、後述の除去処理を行った後に分析に供した。

2.3 液相の分析

(1) pHの測定

メトラ・トレンド社製DELTA345を用いてpHを測定した。

(2) 液相中の各成分の濃度の測定

(a) NaおよびKの濃度の測定

NaおよびKの濃度は、セイコー電子工業社製SAS7500で原子吸光法によって測定した。

(b) Ca, Mg, Si, AlおよびFeの濃度の測定

Ca, Mg, Si, AlおよびFeの濃度は、セイコー電子工業社製SPS4000を用いてICP(誘導発光プラズマ分析)法により測定した。

(c) ClおよびSO₄²⁻の濃度の測定

ClおよびSO₄²⁻の濃度は、イオンクロマトグラフィーによって測定した。使用するカラム恒温槽は東亜電波工業社製、電導度検出器は東亜電波社製ICA-5220とした。

2.4 固相の分析

(1) 除去処理

固相の分離、乾燥の際に過飽和となり液相から析出したCa(OH)₂を取り除く目的で、除去処理を行った。除去処理前の固相の示差熱天秤による加熱減量の測定結果から求めたCa(OH)₂含有量に対して、Ca(OH)₂が不飽和となる量の蒸留水中に固相試料を投入の上攪拌し、1昼夜静置した。その後、0.45μmのフィルターで濾過し、さらにエタノールを用いて数回洗浄した後、窒素ガスを環流させた室温乾燥容器中で乾燥させた。

(2) 粉末X線回折スペクトル(XRD)の測定

変質試験前後の各固相に含まれる鉱物を同定することを目的として、表2.4-1の条件でXRDを測定した。

表2.4-1 XRDの測定条件

項目	条件
使用機器	理学電機社製RINT1200
ターゲット	Cu (K α 線を使用)
加速電圧	40kV
印可電流	40mA
走査速度	2°/min

(3) 走査電子顕微鏡(SEM)観察

変質前後の固相表面の変化をSEMによって観察した。観察には、日立製作所製S-4100電解放射型走査型電子顕微鏡を用いた。

(4) エネルギー分散法分析(EDS)

変質試験前後の固相表面の組成を、日本電子社製JXA8621M電子プローブX線マイクロアナライザーを用いて、試料上の任意の5点について、EDSによって分析した。(この分析はLWに関しては行なわなかった。)

(5) 比表面積の測定

変質による比表面積の変化を知るために、変質前およびDW、AW、CWの各試料について、Micromeritics社製FlowSorb II 2300を用いて、BET1点法によって比表面積を測定した。

3 結果

3.1 固相の分析結果

(1) XRDの結果

図3. 1-1に試験前の岩石のXRD、図3. 1-2,図3. 1-3にAW,CWに6ヶ月間浸漬した後の岩石のXRDをそれぞれ示す。また表3. 1-1に、XRDから確認された鉱物の強度を示す。表3. 1-1から分かるように、本試験に用いた岩石は石英、長石、黒雲母、角閃石、緑泥石、水酸化カルシウムからなっており、変質後の岩石はこれらに加え、炭酸カルシウムおよび $2\theta=5.9\text{deg}$ に回折を示す鉱物で構成されていた。 $2\theta=5.9\text{deg}$ に回折を示す鉱物については、エチレングリコール処理によって低角側にシフトすることからモンモリロナイトのものと考えられる。

XRDの回折強度の絶対値は、析出した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や CaCO_3 によって相対的に他の鉱物の濃度が低くなることや、各回折線の強度がXRD測定時の試料の状態によって左右されることを考えると、正確にその濃度を示しているとは言えない。一方、各回折線の相対的な強度比は、試料表面での各鉱物の結晶方位がランダムであるという仮定の基で、その存在比を定性的に表す指標とすることができる。このことから、表3. 1-1のデータを基に、各試料について各試料中の石英量に対してその他の各鉱物の存在量を規格化して図示したのが図3. 1-4である。DW,AW,CWについては試験前1と、LWについては試験前2と、それぞれ比較すると、AWとCWでは長石類の強度の低下が、また、DWでは黒雲母の強度の低下が見られ、これらの鉱物が液相との反応によって溶出したことが考えられた。これに対して、図3. 1-5のLWの4ヶ月後のXRDにおいては CaCO_3 の析出は見られるものの、各鉱物からの回折線は残存しており、石英の最強ピークに対する強度比も図3. 1-4に示すとおり、大きな変化はなかった。

DWでは浸漬によって黒雲母が消失し、新たに $2\theta=5.9^\circ$ の位置に新たな回折線が観察された。

(2) SEMによる観察の結果

図3. 1-6に未処理の花崗岩のSEM像を示す。未処理の花崗岩では、大きな粒子の表面に、粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の小さな粒子が付着していた。これに対して、図3. 1-7および図3. 1-8に示すように、DWでは大きな変化が見られなかったものの、AWおよびCWではいずれにおいても表面に変化が見られた。AWでは、1ヶ月後では洗い流されたような表面となっているものの6ヶ月後では板状及び針状の析出物が多数析出しているのが観察された。また、CWでは、1ヶ月後でも板状・針状の析出物が見られ、6ヶ月後ではそれらが成長している様子が観察された。これらに対して、LWでは、低倍での観察では未処理の試料やDWとほぼ同様の表面であったが、さらに倍率を高めて観察すると、微細な析出物があることが分かった。

表3. 1-1 XRDから確認された鉱物の強度

試料	試験期間	鉱物							
		石英	長石類	黒雲母	角閃石	緑泥石	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	$2\theta=5.9^\circ$
	試験前(1)*	4800	4600	3600	1000	200	N.D.	N.D.	N.D.
	試験前(2)*	9200	14200	4200	2600	370	N.D.	N.D.	N.D.
DW	1ヶ月	7200	6800	400	1200	300	N.D.	N.D.	900
	6ヶ月	5200	5600	100	400	200	N.D.	N.D.	200
AW	1ヶ月	3400	3400	2000	500	200	300	1100	N.D.
	6ヶ月	3600	1800	1400	300	100	N.D.	600	N.D.
CW	1ヶ月	5300	2800	1600	400	200	400	1300	100
	6ヶ月	1600	1200	1000	300	100	3200	600	N.D.
LW	1ヶ月	5100	6300	2800	2700	320	N.D.	1200	N.D.
	2ヶ月	6600	10600	3000	1500	360	N.D.	1800	N.D.
	4ヶ月	4800	9300	3000	1600	370	N.D.	3600	N.D.

各欄の数字は、XRDにおける最強ピークの回折強度を示す。

N.D.は、XRDによって検出されなかったことを示す。

*試験時期が異なるため、DW、AWおよびCWについては、試験前(1)を、LWについては試験前(2)を、それぞれブランクとした。

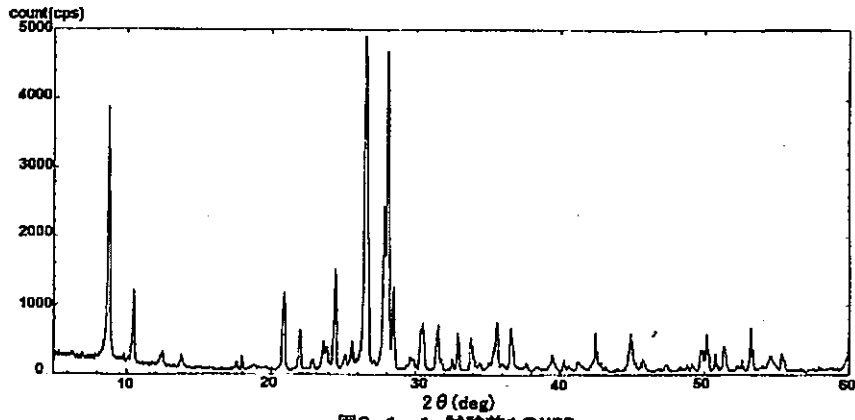


図3.1-1 試験前1のXRD

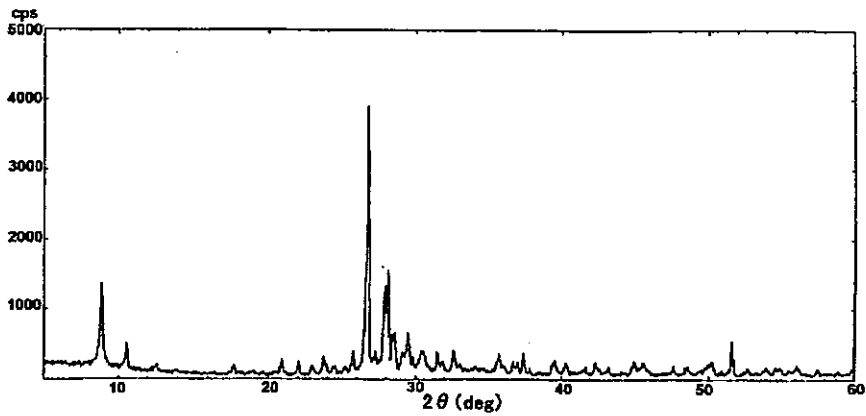


図3.1-2 AWの6ヶ月後のXRD

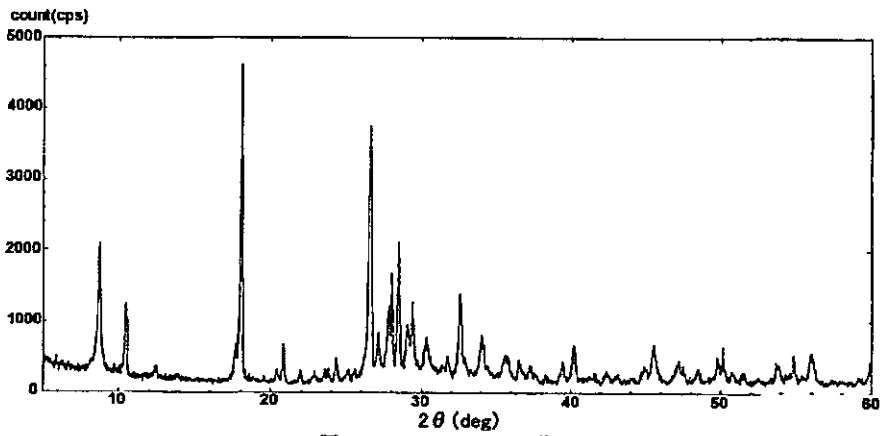


図3.1-3 CWの6ヶ月後のXRD

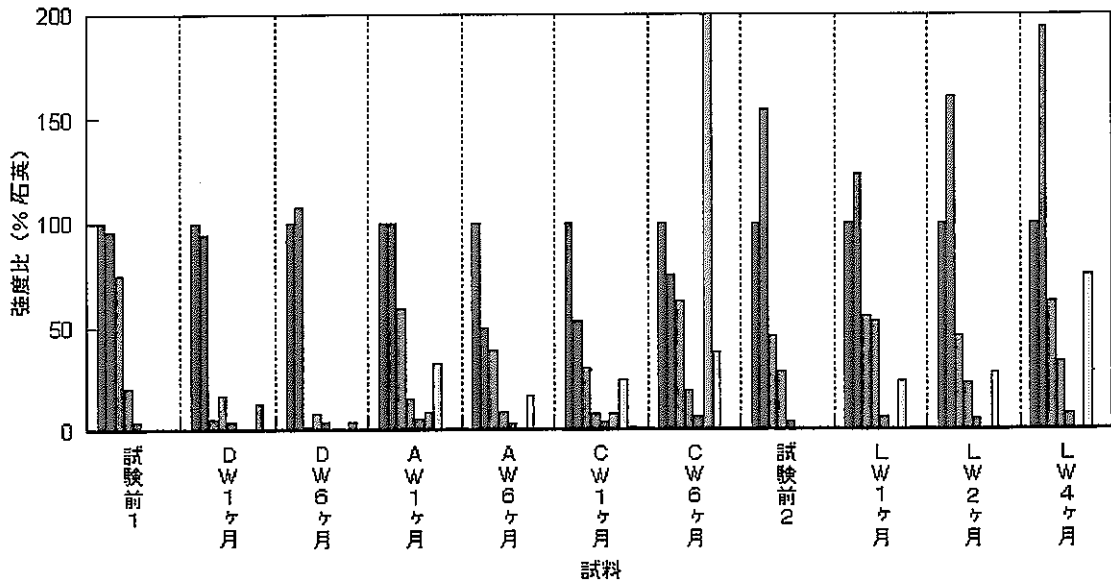


図3. 1-4 各試料中の各鉱物のXRDの回折強度

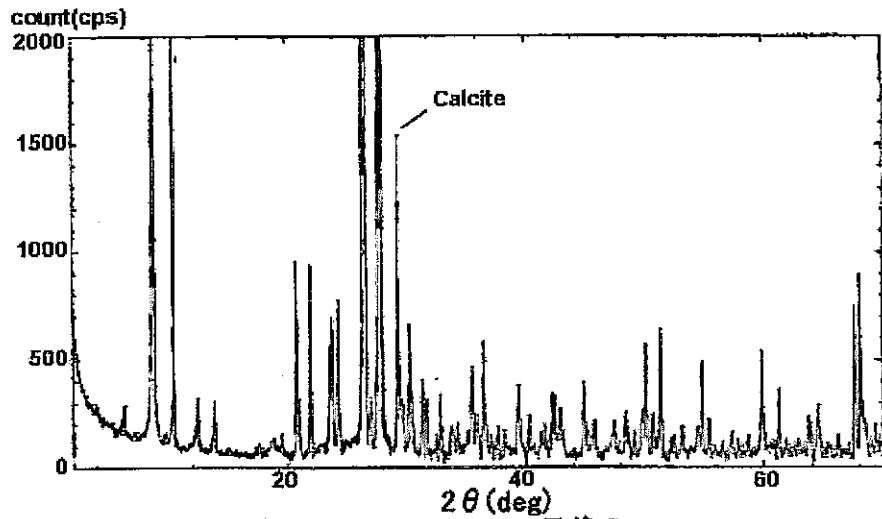
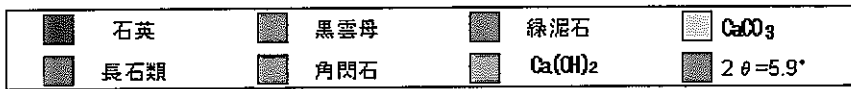


図3. 1-5 LWの4ヶ月後のXRD

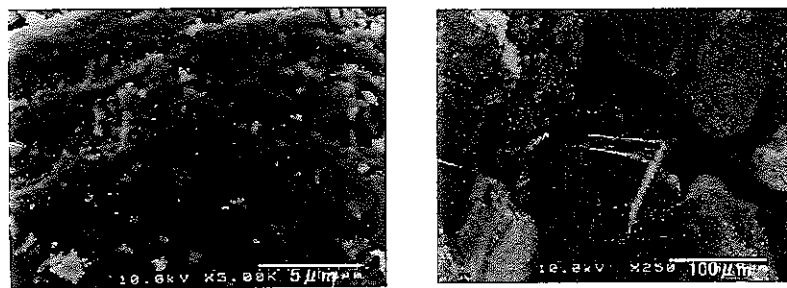


図3.1-6 未処理の花崗岩のSEM像

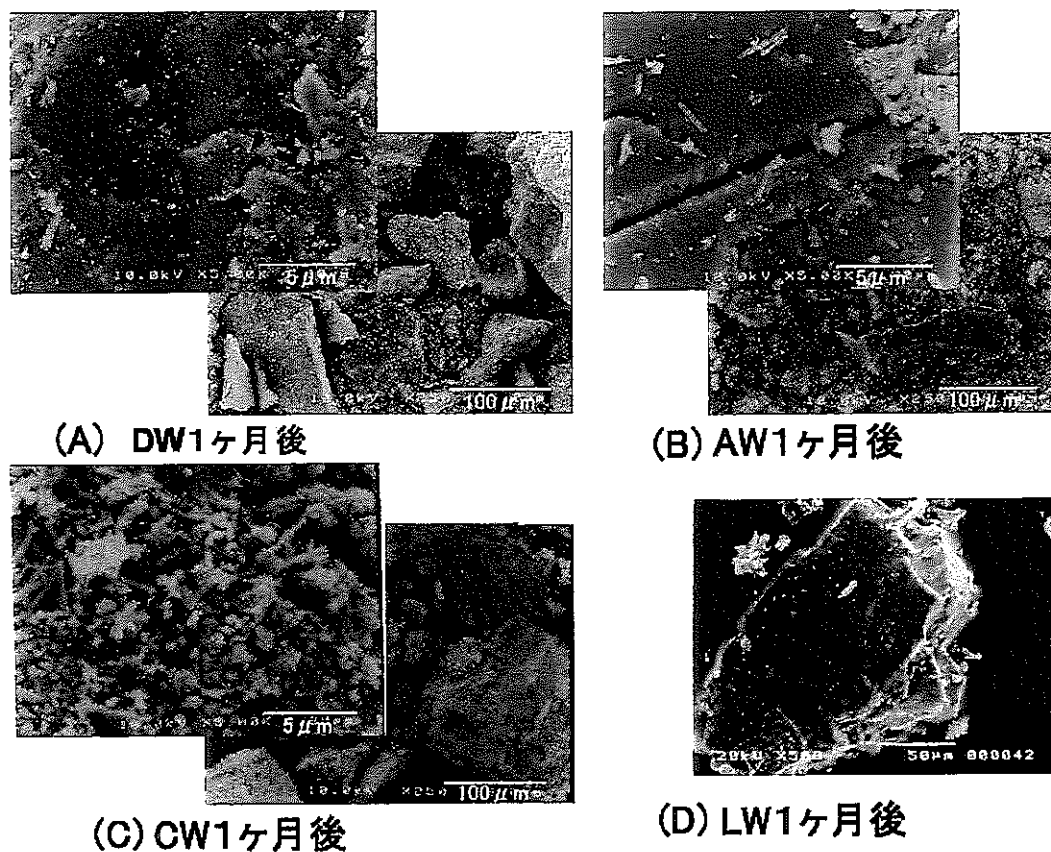


図3.1-7 試験開始1ヶ月後の花崗岩のSEM像

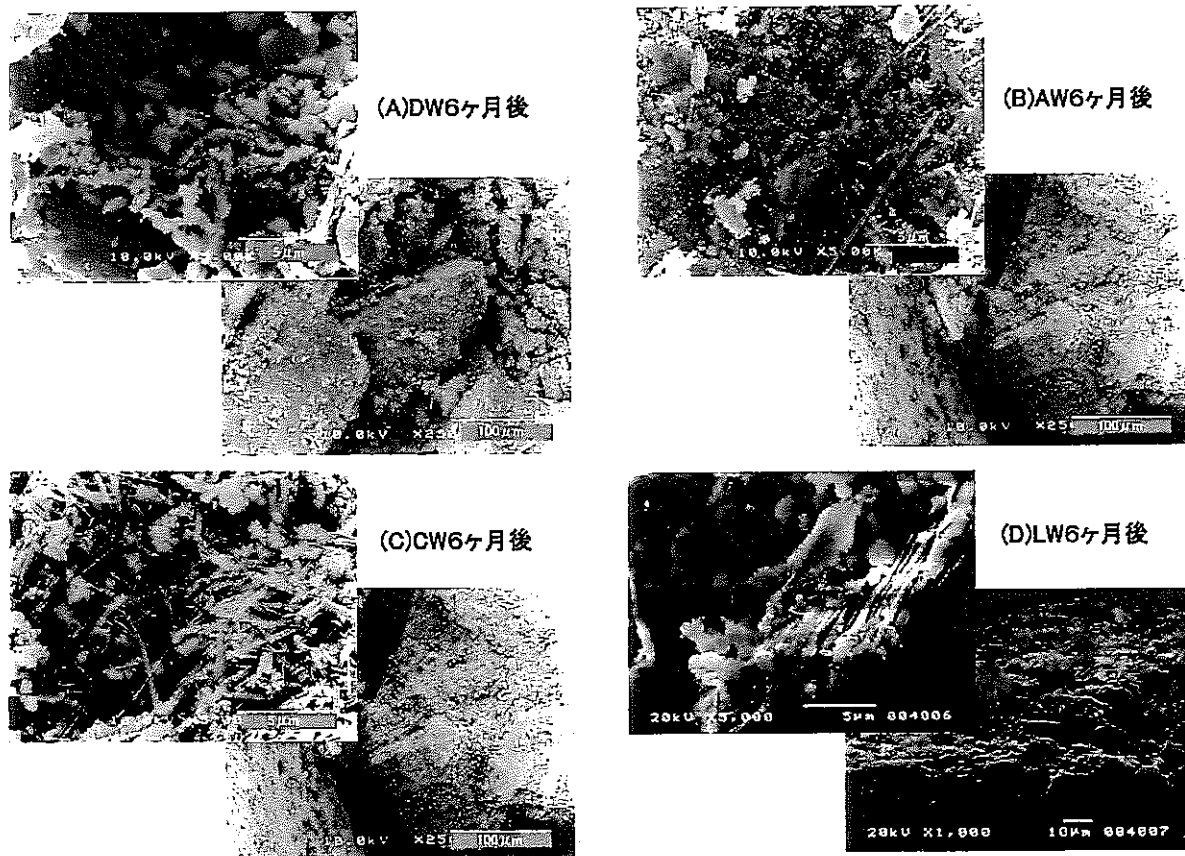


図3.1-8 試験開始6ヶ月後の各試料のSEM像

表3. 1-2 EDSの結果一覧

試料	試験期間	化学組成 (mol%)						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
試験前		94	0	0	0	0	0	0
		49	8	2	1	8	0	4
		60	10	0	5	2	1	0
		52	7	2	14	6	0	0
		44	7	10	1	2	0	5
DW	1ヶ月	94	0	0	0	0	0	0
		62	10	0	1	0	0	6
		71	8	0	4	0	0	0
		54	12	2	6	2	0	1
		42	10	7	2	8	0	0
	6ヶ月	60	11	0	3	0	2	0
		58	12	0	9	0	1	0
		53	9	2	6	5	0	1
		50	9	2	14	4	0	1
		46	9	2	2	8	0	2
AW	1ヶ月	36	5	1	21	4	0	2
		27	2	0	40	0	0	0
		36	2	0	42	0	0	0
		45	6	0	26	0	1	0
		18	2	0	36	0	0	0
	6ヶ月	2	0	0	74	0	0	0
		32	4	0	46	0	0	0
		26	2	0	42	0	0	0
		26	2	0	52	0	0	0
		13	1	0	62	0	0	0
CW	1ヶ月	2	0	2	78	0	0	1
		13	1	0	55	0	0	0
		29	5	0	42	1	0	0
		34	5	0	34	1	0	0
		50	10	0	12	0	1	0
	6ヶ月	9	0	0	73	0	0	0
		31	7	0	40	0	0	0
		24	4	0	53	0	0	0
		20	4	1	52	3	0	1
		16	2	0	55	0	0	0

表3. 2-1 液相の分析結果

試料	試験期間	pH	化学組成 (ppm)					
			Na	K	Ca	Mg	Si	Al
DW	開始前	7.33	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.0	0.2
	1ヶ月	7.71	1	2	6	N.D.	7.6	1.4
	6ヶ月	7.00	1	3	3	N.D.	4.0	0.4
AW	開始前	13.03	838	1428	298	N.D.	1.4	0.5
	1ヶ月	13.09	816	1411	67	N.D.	2.1	8.2
	6ヶ月	13.00	1055	1828	87	N.D.	N.D.	5.0
CW	開始前	12.92	N.D.	N.D.	895	N.D.	0.8	0.6
	1ヶ月	12.77	5	2	528	N.D.	0.9	1.9
	6ヶ月	12.41	28	8	218	N.D.	N.D.	1.8
LW	開始前	11.30	45	20	100	N.D.	8.2	9.1
	1ヶ月	9.10	36	17	10	N.D.	N.D.	1.3
	2ヶ月	9.50 ^{*1}	36	17	11	N.D.	1.3	2.3
	4ヶ月	10.50 ^{*2}	32	16	15	N.D.	3.2	4.5

*1: pHを維持するためにこれまでに49mg/lのCaOを添加
 *2: pHを維持するためにこれまでに137mg/lのCaOを添加
 N.D.:検出下限値以下であったことを示す

表3.1-3 各試料の比表面積

試料	試験期間	比表面積 (m ² /g)
試験前		1.29
DW	1ヶ月	1.71
	6ヶ月	2.23
AW	1ヶ月	17.65
	6ヶ月	19.78
CW	1ヶ月	12.43
	6ヶ月	11.83

(3)EDSの結果

表3. 1-2にEDSによる分析結果を示す。DWでは試験前の花崗岩とほぼ同様の化学組成であることが分かった。これに対して、AWおよびCWでは、カルシウムの含有量が著しく増加しており、Caを多く含む2次鉱物が析出したことが分かった。6ヶ月後の分析結果から2次鉱物のカルシウム/シリカ比(Ca/Si)を算出したところ、 $1 < Ca/Si < 2$ であった。

(4)比表面積測定の結果

表3. 1-3にBET1点法で測定した各試料の比表面積の一覧を示す。

DWでは比表面積の変化が僅かであったのに対して、AWおよびCWでは液相との反応に伴って約10倍に変化していた。

3. 2 液相の分析結果

表3. 2-1に液相の分析結果を示す。

DWを除くいずれの試料でも、液

相中のCaの減少が見られた。また、DWでもわずかながらNa,K,Caの溶出が確認された。

4 考察

本研究では、浸漬試験は窒素雰囲気グローブボックス中で行ったため、系内にCO₂が混入することは考えられない。にもかかわらず、2次鉱物としてCaCO₃が観察されたのは、Ca(OH)₂の溶解度が温度上昇と共に低下するため、浸漬試験時に昇温によって過飽和となって析出したCa(OH)₂が、除去処理等の後処理の間に炭酸化し、残存したためと考えられる。一方、処分環境では、地下水はCaCO₃に対して平衡に達していると考えられる¹²⁾ので、過飽和となったカルシウム分は直ちにCaCO₃として析出するものと考えられる。

図3. 1-4からは、DWでは黒雲母の溶出とモンモリロナイトの析出が、AWおよびCWでは、長石類の溶出とCaCO₃の析出が、さらに、LWでは主な構成鉱物には変化が無く、CaCO₃の析出のみが推定された。

また、液相の組成の変化を見ると、表3. 2-1, 図4-1および図4-2に示すように、LWを除く全ての場合について、浸漬期間が長くなると共にNa,Kの濃度の上昇が起こっていた。またpHも

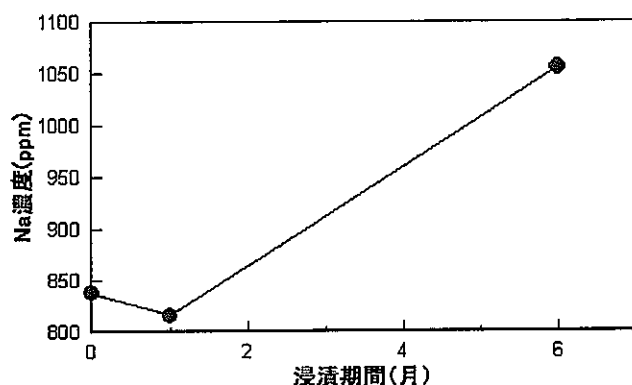


図4-1 AWにおけるNa濃度の変化

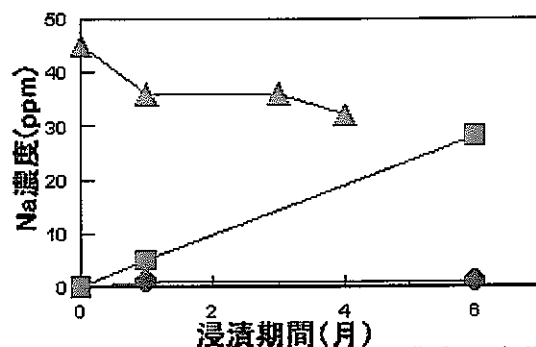


図4-2 DW,CW,LWにおけるNa濃度の変化

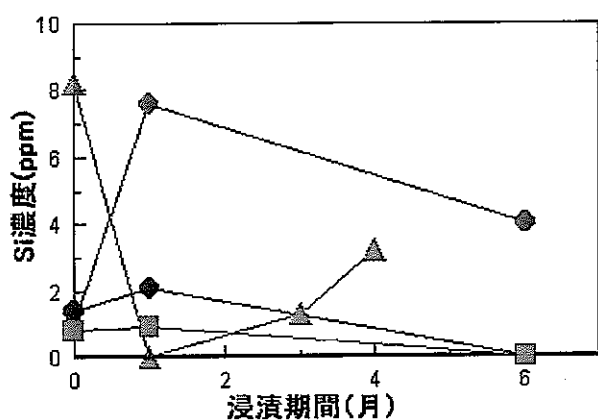


図4-3 各液相中のSi濃度の変化

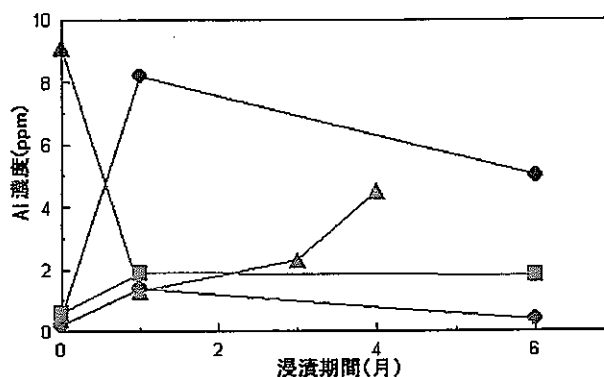


図4-4 各液相中のAl濃度の変化

試験に用いた花崗岩の液相との平衡時のpH(9.5~10.5)¹⁰⁾まで低下していないため、これらの溶液中では、岩石の溶出は6ヶ月経過後も継続していたと考えられる。従って、Si,Alの溶出も継続している事になるが、図4-3および図4-4に示すように、SiおよびAlの液相中での濃度は浸漬期間の延長と共に高まっているとはいえなかった。

このことは、特にAW,CWにおいて、岩石は6ヶ月後も溶出し続けているが、岩石から溶出したSiおよびAlは2次鉱物として析出したことを示している。EDSによる分析結果からは、6ヶ月浸漬後のAWおよびCW試料の表面からは、Caのみを主成分とする点と、CaとSiとを主成分とし、僅かにAlを含む点とが検出された。両試料のSEM像(図3. 1-8)を見ると試料表面は析出物によって覆われているものと考えられるので、EDSの結果は2次鉱物の組成を示すものと考えられることができる。従って、AWおよびCWにおいて析出する2次鉱物は、Caを主成分とする相とCaとSiとを主成分とする相の2種であったと推定される。しかし、これらの試料について、XRDで2次鉱物として検出されたのは、Caを主成分とするCa(OH)₂とCaCO₃のみであった。EDSから、CaとSiとを主成分とする相も相当量析出していることが考えられるにもかかわらず、XRDでは検出されていないのは、この析出物が非晶質または低結晶性の相であるか、または結晶子径が小さくXRDで検出できなかった可能性がある。SEMで観察された板状及び針状の析出物のいずれもが数μmの粒径を持ち、結晶質であればXRDで検出されることが考えられることを考えあわせると、CaとSiとを主成分とする2次鉱物はCaとSiとを主成分とする非晶質相、すなわちC-S-Hだと考えられる。

SEM像からは、6ヶ月後のAWおよびCWにおいて板状および針状の析出物がみられた。液相から徐々に析出する際の析出物の形態は、一般的にその鉱物の結晶の自形(Calcite(CaCO₃)では六角板状、C-S-H系化合物では網状または針状)を反映したものとなることから、AWおよびCWに6ヶ月間浸漬した後の岩石表面のSEMにおいて観察された析出物のうち、板状のものは

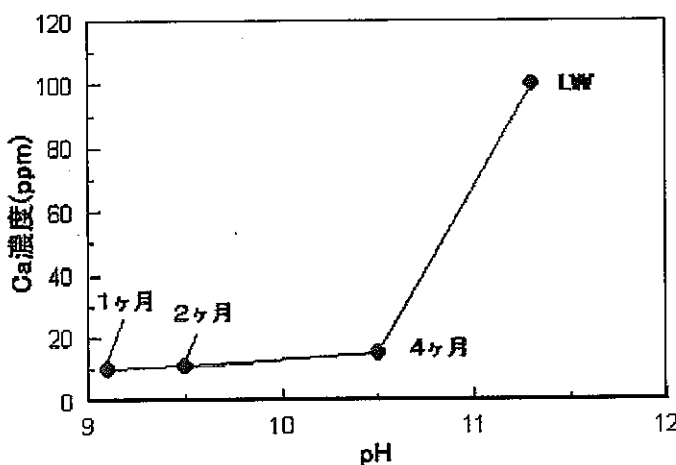


図4-5 LWでのpHとCa濃度との関係

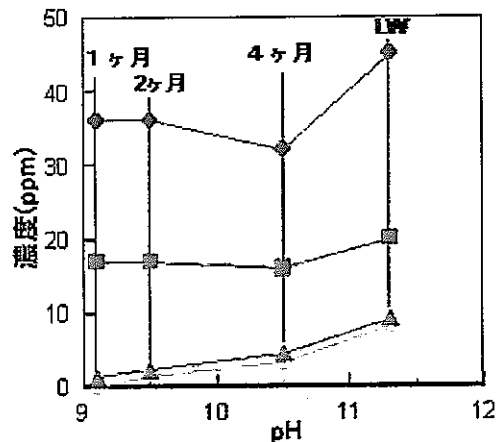


図4-6 LWでのpHと各成分濃度との関係

● Na ■ K — Si ▲ Al

CaCO₃であると考えられる。これに対して針状の析出物は非晶質のC-S-Hであると考えられる。

AW、CWでの上記結果に対して、LWでは僅かに板状の析出物が見られたのみで、SEMでは岩石表面に大きな変化は見られなかった。XRDで検出された2次鉱物はCaCO₃のみであり、このことと粒形とから、この析出物はCaCO₃であると推定される。また、LWでの液相の組成の変化を見ると、試験開始前のLWでの濃度を上回る成分はなく、LWへの浸漬によって岩石が溶解したことを示すデータは得られなかった。

一方、LWでの液相のpHと各成分濃度との関係(図4-5,図4-6)をみると、pH調整のためのCa(OH)₂の添加(表3. 2-1)に伴うpH変化によって液相中の各成分の濃度が増減していた。とくに、Si及びAlの濃度とpHとは試験期間に関わらず線形の関係にあることが分かった。また、LWでは浸漬後pHが低下し、本研究で用いた花崗岩の平衡pH(9.5~10.5)¹⁰⁾に達しており、pH調整にCa(OH)₂の添加が必要であった。これらを考えあわせると、LWはSi及びAl分の溶解析出によって容易に花崗岩との平衡に達することが考えられる。とくに、pHが緩衝された場合(1ヶ月後)のSi及びAlの濃度がLWのそれと比較して低いことから、本研究で使用した花崗岩ではLWとの接触によって、岩石の溶解が起こったとは考えにくい。むしろLW中のSi分及びAl分が液相中のCaと反応して低Ca/Si比のC-S-Hとなって析出することによってpHの緩衝が起こるものと考えられる。

この原因として、(1)LWのpHが11程度⁹⁾とOPCからの浸出液と比較して花崗岩の平衡pHに近いこと、および、(2)LWでは、模擬浸出液であるAW、CWとは異なり、試験開始時から液相にSiやAlなど、花崗岩の溶出との平衡関係にある化学種を高い濃度で含むことが考えられる。

5 結論

花崗岩のDW、AW、CW及びLWへの6ヶ月間のバッチ式浸漬試験を行い、固相及び液相の変化を調べ、以下の結果を得た。

- (1) DWに花崗岩を浸漬した場合、黒雲母の溶出が確認された。
- (2) AWおよびCWに花崗岩を浸漬した場合、花崗岩からのSi,Alの溶出に伴い、Caを主成分とする析出物(処分環境ではCaCO₃が析出すると考えられる)とC-S-Hの析出とが見られた。
- (3) LWに花崗岩を浸漬した場合、LWのpHは花崗岩表面へのSi,Al分の析出によって速やかに花崗岩の平衡pHにまで低下した。

これらの結果から、AW、CWのような高pHの液相との接触によって、岩盤の溶解や2次鉱物の析出による透水係数の変化や、核種の分配係数の変化などの処分環境の変化が比較的短期間に起こる可能性があることが分かった。これに対して、LWでは、比較的短期間に花崗岩との

平衡に達するので、前述のような処分環境への影響はAW、CWと比較して小さく、またその影響の及ぶ範囲も狭くなることが考えられた。

引用文献

- 1)A. Atkinson, AERE R 11777(1985).
- 2)S. A. Greenberg et al., J. Phys. Chem. , 69,182(1965).
- 3)C. A. Rochelle, K. Bateman, A. E. Milodowski, D. J. Noy, J. Pearce, D. Savage :
Reaction of cement pore fluids with rock : Implications for the migration of radionuclides,
Water-Rock Interaction, Kharaka & Maest (eds), 1992
- 4)D. Savage, K. Bateman, P. Hill, C. Hughes, A. Milodowski, J. Pearce, E. Rae, C. A.
Rochelle : Rate and mechanism of the reaction of silicates with cement pore fluids,
Applied Clay Science, 7, 1992
- 5)M. Adler, U. Mader, H. N. Waber : High-pH alteration of argillaceous rocks : an
experimental study, Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 79, pp.445-454, (1999).
- 6)三原守弘,加藤大生,大和田仁,佐藤光吉,カラム法による高pH溶液の岩石に及ぼす影響試験,
日本原子力学会「1999年春の年会」要旨集,p751(1999).
- 7)加藤大生,佐藤光吉,大和田仁,三原守弘,大井貴夫,セメント系材料の浸出液の地質媒体への
影響評価ー大型カラム試験設備を用いた高pHプルームの岩盤への影響試験ー,核燃料サイ
クル開発機構技術試料,JNC TN8430 2000-008,(2000).
- 8)大和田仁ほか,放射性廃棄物処分システムにおけるセメント系材料の検討ー浸出液のpHを低
くしたセメント系材料の施工性と機械的特性ー,核燃料サイクル開発機構公開技術資料,JNC
TN8400-99-057(2000).
- 9)大和田仁ほか,フライアッシュ高含有シリカフェームセメントの実用性の検討,サイクル機構技
報,No.6,43(2000).
- 10)笹本広,瀬尾俊弘,油井三和,佐々木康雄:釜石鉱山における地下水の地球化学的研究
(I), PNC TN8410 96-203, (1996).
- 11)核燃料サイクル開発機構,電気事業連合会,TRU廃棄物処分概念検討書,JNC TY1400
2000-001,(2000).
- 12)Nagra,Nagra bulletin(Nagra広報), Special Edition Dec. 1989,(1989).