

# ベントナイト構成鉱物のアルカリ溶液に対する影響

—モンモリロナイト、長石、石英混合実験—

(研究報告)

2001年3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・転写する場合は、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)  
2001

## ベントナイト構成鉱物のアルカリ溶液に対する影響

—モンモリロナイト、長石、石英混合実験—

(研究報告)

金 善永\*

## 要 旨

高レベル放射性廃棄物を地層処分する際に、多くの国では緩衝材としてベントナイトが候補材料として考えられている。特に近年は、地層処分にセメント系材料の使用が考えられている。セメント系材料からの浸出液はpHが高く、Ca、Na、Kなどの濃度が高いために、緩衝材や周辺岩盤を変質させると考えられる。この反応は、処分場が地下深い所に位置する場合、地熱や放射性廃棄物からの熱、圧力、地下水などの反応によって、さらに激しい変質を受けると考えられる。このような場合、緩衝材としての膨潤性、地下水の侵入防止、核種元素の移行遅延などの性能は、低下することが懸念される。

今回は、高pH溶液に対する緩衝材構成鉱物間の影響を調べるために、緩衝材の主な構成鉱物であるモンモリロナイト、長石（曹長石）、石英を選定し、これらを一定比率に混合させて、蒸留水やpH 11~13溶液との反応を調べた。試験温度は50~150°Cであり、反応期間は10~200日であった。

試験結果、主な2次生成鉱物は方沸石（analcime）であり、温度やpHが高く、反応期間が長いほど、その生成量は多く、粒径も大きくなる傾向を示した。この方沸石の生成量は、X線粉末回折分析手法により定量化を試みた。方沸石の定量化の結果、その生成量は次の順序を示した。

モンモリロナイトと長石混合試験 > モンモリロナイト試験 > モンモリロナイトと石英混合試験  
この他に、走査型電子顕微鏡観察を行った結果、X線粉末回折分析データからは検出できなかった方沸石の結晶が観察された。また、定量化のデータを利用して、各試験においての方沸石の活性化エネルギー（kJ/mol）を求めてみた。

- ・ モンモリロナイト試験での方沸石の活性化エネルギー : 54.9 kJ/mol
- ・ モンモリロナイトと長石混合試験での方沸石の活性化エネルギー : 51.9 kJ/mol
- ・ モンモリロナイトと石英混合試験での方沸石の活性化エネルギー : 59.6 kJ/mol

以上の結果より、ベントナイトに珪砂を混合させることや、周辺岩盤や緩衝材中の長石の存在などによる高pH溶液の変質影響を推定できる。

\* 東海事業所 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

## Experimental investigations of the effect of alkali fluids on montmorillonite, albite and quartz

Sun-Young Kim\*

### Abstract

Research on geologic disposal of high-level radioactive waste (HLW) has been underway in many countries. Bentonite exhibiting a low permeability, high swelling property and high sorption capacity for many radioelements is proposed as a buffer material in many countries.

Recently, cementitious materials are considered as candidate materials for the geologic disposal of high-level radioactive waste. As the pH and the Ca, Na, K contents of hyperalkaline pore water from the cementitious materials are high, this hyperalkaline pore water would alter the buffer material.

The main aim of this study is to investigate the effect of alkaline pore water into the bentonite. Used materials are montmorillonite, albite and quartz composing bentonite. These minerals mixed in a constant ratio(1 : 1 wt%) made to react to distilled water and the alkali solutions (pH11-13). These studies have been conducted at temperatures of 50 - 150°C and run times of 10 - 200 day. XRD (X-ray powder diffraction) and SEM (Scanning Electron Microscopy) analyses were applied to studying the structure and quantitative data of each sample.

From the result of this study, the main formed mineral of this experiment was analcime, which showed the tendency with a large amount of generation at a higher pH and temperature. Quantitative data of this study was conducted by X-ray powder diffraction method. The order of the amount of the second analcime in each experiment is shown in the following.

Montmorillonite and albite mixing test > Montmorillonite test > Montmorillonite and quartz mixing test  
Activation energies ( $E_a$ ) using the quantitative data of each test are shown in the following.

- Montmorillonite test : 54.9 kJ / mol
- Montmorillonite and albite mixing test : 51.9 kJ / mol
- Montmorillonite and quartz mixing test : 59.6 kJ / mol

---

\* Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

目次

1. はじめに	1
2. 試験方法および条件	2
2.1. 使用鉱物と溶液	2
2.2. 試験方法	2
3. 試験結果	4
3.1. X線粉末回折分析	4
3.2. 走査型電子顕微鏡観察と エネルギー分散分光法による形状と組成分析	4
4. 考察	7
4.1. 方沸石の生成と条件	7
4.2. 方沸石の活性化エネルギー	8
5. おわりに	11
謝辞	12
参考文献	13

表目次

表 1. 試験条件	2
表 2. X線回折によるモンモリロナイト試料中に生成した analcime 量 (wt%)	16
表 3. X線回折によるモンモリロナイトと長石の混合試料中に生成した analcime 量 (wt%)	16
表 4. X線回折によるモンモリロナイトと石英混合試料中に生成した analcime 量 (wt%)	17
表 5. SEM観察によるモンモリロナイト試料中に生成した analcime の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	18
表 6. SEM観察によるモンモリロナイトと長石混合試料中に生成した analcime の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	18
表 7. SEM観察によるモンモリロナイトと石英混合試料中に生成した analcime の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	19

図目次

図 1. モンモリロナイト試験の 150°C、200 日試料の溶液別に 生成した方沸石ピーク	20
図 2. モンモリロナイトと長石混合試験での 150°C、200 日試料の溶液別に 生成した方沸石ピーク	21

図 3.	pH13 溶液と 200 日間反応させたモンモリロナイト試験での溶液別に生成した方沸石ピーク比較	22
図 4.	pH12 溶液と 200 日間反応させたモンモリロナイトと長石混合試験の各温度別に生成した方沸石ピーク比較	23
図 5.	pH13 溶液と 200 日間反応させたモンモリロナイトと長石混合試験での温度別に生成した方沸石ピーク比較	24
図 6.	150°Cでの各試験で生成した方沸石量	25
図 7.	pH13 溶液による各試験での温度と反応期間別に生成した方沸石の定量値	25
図 8.	110°Cでのモンモリロナイト試験とモンモリロナイトと長石混合試験で生成した方沸石の粒径比較	26
図 9.	150°Cでのモンモリロナイト試験、モンモリロナイトと長石混合試験、モンモリロナイトと石英混合試験で生成した方沸石の粒径	26
図 10.	150°C、60 日、pH13 溶液反応でのモンモリロナイト試験で生成した方沸石の EDS 組成分析	27
図 11.	方沸石標準試料の EDS 組成分析	27
図 12.	モンモリロナイト試験結果による Arrhenius plot	28
図 13.	モンモリロナイトと長石混合試験結果による Arrhenius plot	28
図 14.	モンモリロナイトと石英混合試験結果による Arrhenius plot	29

## 写真目次

写真 1.	50°Cと 85°C試験での SEM 像	30
写真 2.	110°C試験での SEM 像	31
写真 3.	150°C試験での SEM 像	32

## 付録

付録-1.	モンモリロナイト試験での $\ln M$ の経時変化の計算	33
付録-2.	モンモリロナイトと長石混合試験での $\ln M$ の経時変化の計算	34
付録-3.	モンモリロナイトと石英混合試験での $\ln M$ の経時変化の計算	35

## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物を地層処分する際に、緩衝材としてベントナイトが想定されている。これは、ベントナイトの主な構成鉱物として含まれるモンモリロナイトの膨潤性や止水性、核種元素を吸着させる性質などを利用するためである。高レベル放射性廃棄物の処分場は地下数百から 1000m に位置し、長期間において熱や圧力の影響を受ける。このような環境では緩衝材や周辺岩盤の変質が予想される。例えば、緩衝材はモンモリロナイトのイライト化 (Perry and Hower, 1970 ; Hower et al., 1976 ; Boles and Franks, 1979 ; Hower, 1981 ; Inoue et al., 1988) やクロライト化 (Johnston and Miller, 1985 ; Cuadros and Altaner, 1998)、層間イオンの変化などにより、性能低下が懸念されている。特に、近年は処分場にコンクリート系材料が使われる可能性から、セメント系材料から pH の高い浸出液により、緩衝材が変質されることが予想されている。例えばポルトランドセメントの場合、飽和溶液の pH は 12.5 から 13.5 になる。これらの研究についての実験的、理論的研究は数多く報告されている (Pusch, 1982 ; Johnston and Miller, 1984 ; Atkinson, 1985, 1987, 1988, 1989 ; Duerden, 1992 ; Savage et al., 1992)。

Atkinson (1985) は、放射性廃棄物処分システムの時間経過に伴う pH 変化について、時間経過に伴う処分場の pH 変化の過程は、高 pH を与える液相の化学種が処分場から失われるか、または処分場の液相から取り除かれることによって決定されるとしている。このモデルによれば、初期の pH はセメントに含まれる Na や K イオンの溶解によって pH13 から 13.5 になると予測している。また、このような高 pH 溶液による変質の天然事例研究としては Jordan の Maqarin 地域の研究 (Khoury et al., 1985 ; Alexander et al., 1992) も報告されている。これらの高 pH 溶液による変質試験や天然事例の研究結果からは 2 次鉱物としてカルシウムシリケート水和物 (CSH) や沸石の生成が報告されている (Johnston and Miller, 1984 ; Savage et al., 1992)。このような鉱物変化は、緩衝材としての膨潤性や止水性、核種吸着性を低下させて、機能できなくすることが懸念される。

今回の実験は、ベントナイトを構成する主な鉱物として、モンモリロナイト (Na type)、曹長石 (Albite)、石英を選別した。モンモリロナイトは緩衝材の性質を決める主な鉱物で、長石や石英はベントナイトや岩盤に多く含まれている鉱物であり、また石英は珪砂として緩衝材に混合される予定物質として重要である。これらを一定に混合した試料に、人工的に作製した高 pH 溶液と一定の温度別に水熱反応させ、ベントナイト中のこれらの効果を予測モデルに組み込んで、2 次鉱物の生成や成長速度を比較検討し、また沸石化の活性化エネルギーを求めてみた。

## 2. 試験方法および条件

### 2.1. 使用鉱物と溶液

試験試料は山形県月布産の Na 型モンモリロナイト (Kunipia-F;  $\text{NaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、ブラジル (Caiana) 産 (Lavra Sao Roque, Caiana, M.G., Brazil) の曹長石 (Albite;  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )、関東化学株式会社の特級の石英 (Quartz;  $\text{SiO}_2$ ) を使用した。モンモリロナイトは 24 時間  $110^\circ\text{C}$  の高温槽で乾燥させた後に秤量した。石英と曹長石はメノウ乳鉢で粉碎し、200mesh の篩 ( $75\mu\text{m}$  以下) を通過させ、これを蒸留水で洗浄後、 $110^\circ\text{C}$  の高温槽で乾燥させたものを使った。固相の試料は 3 種類を使用した。①モンモリロナイト②モンモリロナイト + 長石 (1:1wt%) ③モンモリロナイト + 石英 (1:1 wt%)。

溶液はコンクリート間隙水の化学組成を考慮して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を飽和させた蒸留水 ( $25^\circ\text{C}$ ) に、1M の KOH と 1M の NaOH を混合させた溶液を滴下させて、①pH 13 にしたもの (Savage et al., 1992)、これに蒸留水を混合させて②pH 12、③pH 11 にしたものと、④蒸留水を使用した。これらの溶液は、2 次生成鉱物の活性化エネルギー (Ea) を求める目的と、各溶液濃度 (pH) による変質の影響を観察するためである。

### 2.2. 試験方法

塩酸で洗浄した金チューブ ( $7.3\phi \times 6.9\phi \times 70\text{mm}$ ) に溶液と固相を 10 ml : 1 g に混合して注入した後、封入した。これをオートクレーブに入れて反応させた (圧力は水蒸気圧)。反応温度は 50、85、110、 $150^\circ\text{C}$  であり、反応期間は 10、30、60、200 日である。したがって、試験用サンプルの数は 192 である。試験条件は表 1 に示す。

表 1 試験条件

Solid phase	Montmorillonite, Montmorillonite + Albite, Montmorillonite + Quartz
Liquid phase	Distilled Water, pH 11, pH 12, pH 13
Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	50, 85, 110, 150
Reaction Time (day)	10, 30, 60, 200

試験後、これらの試料は生成鉱物種とその形状を知るために、XRD (X-ray powder diffraction) と SEM (Scanning Electron Microscopy)、EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) で分析を行った。XRD は理学の RINT2100 を使用した。ターゲットは Cu であり、測定範囲は  $2-65^\circ$ 、スキャンスピード  $1^\circ/\text{min}$ 、DS (divergence slit)  $0.5^\circ$ 、RS (receiving slit)  $0.3^\circ$ 、SS (soller slit)  $0.5^\circ$  である。オートクレーブから取り出した金チューブは解体後、遠心分離



(20000 rpm、2 時間) により内容物の固液分離を行った後、固相の試料は定方位法試料として、スライドガラス上に沈着乾燥させたものを測定した。測定は一つの試料に対して 2 回行った。また、生成した 2 次鉱物 (analcime) の定量化は、主に X 線粉末回折の結果に頼っており、標準添加法を利用した不定方位法による X 線用試料を作製したが、実際の結果と一致しない傾向をみせた。最も良い再現性を示した方法は、モンモリロナイトと方沸石の混合試料に蒸留水を試験条件と同様の液固比 10 ml : 1 g で混合させ、1 日後に定方位法で測定した標準試料である。X 線の検量線作成用の試料は各混合比率において 3 回繰り返し行った。これ以外に長石混合試料や石英混合試料も同様の方法で定量化を行った。

SEM (Topcon, DS130) 観察の試料は金蒸着をさせて分析した。一部の試料はカーボン蒸着後 EDS (Topcon 9100) 分析を行った。

### 3. 試験結果

#### 3.1. X線粉末回折分析 (X-ray powder diffraction analysis)

XRD 測定は主に生成鉱物種の同定と構成鉱物の定量化および既存鉱物の変質を確認する手法として利用した。

50°C、モンモリロナイト試験では60日試料までは主な2次鉱物の生成は認められないが、pH 13、10日と30日の試料からは方沸石 (CaCO<sub>3</sub>) が同定された。200日、pH 13の試料からは、微量の方沸石 (analcime; NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O) が検出される。モンモリロナイトと長石混合試料、モンモリロナイトと石英混合試料からは2次鉱物の生成は確認されない。

85°Cでは、モンモリロナイト試験においてpH 13、30日試料から方沸石が確認される。ただし、pH 12、200日試料でも方沸石が認められた。モンモリロナイトと長石混合試験ではpH 13、30日以上試料から方沸石が確認される。モンモリロナイトと石英混合試験ではpH 13、60日以上試料から方沸石が確認される。

110°Cでは、モンモリロナイト試験においてpH 11、200日試料、pH 12、30日以上試料とpH 13、10日以上試料から方沸石が確認される。モンモリロナイトと長石混合試験ではpH 12以上のすべての試料から方沸石が確認される。モンモリロナイトと石英混合試験ではpH 13、60日以上試料から方沸石が確認される。

150°Cでは、モンモリロナイト試験とモンモリロナイト長石混合試験すべてにおいて方沸石が確認される。図1には200日試料の溶液別の方沸石ピークを示した。モンモリロナイトと石英混合試験ではpH 11の60日以上試料とpH 12以上のすべての試料から方沸石が確認される。図2には200日試料の溶液種による方沸石ピークを示した。図6では150°Cでの試験別に各溶液との反応で生成した方沸石の量を比較した。また図7にはpH 13溶液反応による各温度と試験別に生成した方沸石の量を比較した。

全体的にモンモリロナイトピークは、反応した溶液のpHが高くなるにつれてピーク強度が低くなる傾向を示す。すべての方沸石は、特に150°C試験からその量が急激に増える。110°Cではモンモリロナイト試験よりもモンモリロナイトと長石混合試験において、さらに多くの方沸石が生成する傾向があり、150°C試験ではさらにその差が大きくなる。図3、4、5には各温度、溶液、試験別に生成した方沸石ピーク比較した。すべての試験において、生成した方沸石の量はモンモリロナイトと石英混合試験でもっとも少ない。表2、3、4に方沸石の定量化の結果を示す。

#### 3.2. 走査型電子顕微鏡観察とエネルギー分散分光法による形状と組成分析

X線粉末回折分析から2次生成鉱物を同定する場合、主にその結晶度や量に大きな影響を受けるため、結晶度が悪く、量が少なければピークが微弱か表れない場合がある。SEM

(Scanning Electron Microscopy)観察の目的は、このような X 線粉末回折結果の確認と生成物質の形状や大きさを観察する手法として利用した。また、物質の組成確認のために、EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)分析も同時に行った。2 次鉱物の粒径測定は写真判定で行った。

50°Cでは、pH 13、200 日のモンモリロナイト試験試料から、平均粒径  $0.2\ \mu\text{m}$  の球型方沸石結晶が観察される (写真 1-A)。それ以外の試験試料からは 2 次鉱物は観察できない。モンモリロナイトと長石混合試験では、pH 13 溶液との反応試料から長石結晶が変質を受けて輪郭が丸みを帯びた形状が観察される (写真 1-B)。

85°Cでは、pH 13、30 日のモンモリロナイト試験から径  $0.4\sim 1.2\ \mu\text{m}$  の球型方沸石の結晶が観察される。写真 1-D はモンモリロナイト試験での 200 日、pH 13 溶液反応で生成した方沸石の結晶である。モンモリロナイトと長石の混合試験では pH 13、60 日試料から粒径  $0.3\sim 0.8\ \mu\text{m}$  の方沸石結晶が観察される。ともに両試験では 200 日試料の pH 12 溶液でも方沸石結晶が確認される。これは X 線回折分析による同じ条件でのモンモリロナイトと長石の混合試験からは同定できなかったものである。モンモリロナイトと石英混合試験からは、pH 13 溶液、60 日以上試料から粒径  $0.2\sim 0.4\ \mu\text{m}$  の方沸石結晶が確認される。写真 1-C は 200 日試料の pH 13 溶液反応で生成された球型の方沸石結晶である。

110°C試験での、モンモリロナイト試験では 10 日目の蒸留水反応と pH 11 溶液反応試料を除いたすべての試料から平均粒径  $0.3\sim 1.4\ \mu\text{m}$  の方沸石結晶が観察される。特に蒸留水試験試料からは X 線回折分析による方沸石の観察はできなかった。写真 2-A は 30 日、pH 11 溶液で生成した方沸石結晶を示す。モンモリロナイトと長石混合試験からは、30 日目以上の pH 11 と pH 12 試料 (写真 2-B)、60 日以上蒸留水試料、すべての pH 13 試料から粒径  $0.2\sim 1.3\ \mu\text{m}$  の方沸石が観察される。モンモリロナイトと石英混合試験では、200 日の pH 12 試料とすべての pH 13 試料から粒径  $0.2\sim 0.9\ \mu\text{m}$  の方沸石が観察されており、これは X 線回折分析では 60 日以上 pH 13 試料だけに確認されたものである。pH 13 溶液の 30 日試料では沸石の一種である Phillipsite 結晶のようなものが観察される (写真 2-D)。

150°C試験では、すべての試験において方沸石が観察された。写真 3-A はモンモリロナイト試験の 10 日目、蒸留水反応試料での方沸石結晶を示す。各粒径はモンモリロナイト試験が  $0.4\sim 3.0\ \mu\text{m}$ 、モンモリロナイトと長石混合試験が  $0.3\sim 1.8\ \mu\text{m}$ 、モンモリロナイトと石英混合試験が  $0.3\sim 1.2\ \mu\text{m}$  を示した。写真 3-B と 3-C はモンモリロナイト試験での 10 日目と 30 日目の pH 13 溶液反応により生成した方沸石結晶を示す。

方沸石の粒径は、すべての温度帯においてモンモリロナイトと長石混合試験から生成したものは均等 (写真 3-D) なのに対して、110°C以上からのモンモリロナイト試験で生成したものは  $0.6\sim 2.0\ \mu\text{m}$  範囲の粒径の混合したものが多い (写真 2-C)。このような傾向は溶液の pH が高いほど著しい。方沸石の粒径測定結果は表 5、6、7 に示す。また図 8、9 には 110°C と 150°C での方沸石の粒径の比較を示した。

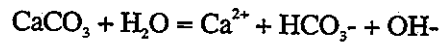
図 10 は、モンモリロナイト試験の 150°C、60 日、pH 13 溶液反応から生成した方沸石結

晶を EDS により組成分析したものであり、図 11 は、標準の方沸石結晶（Canada Quebec St. Hilaire 産）を EDS により組成分析した結果である。両方の結果は同様の元素組成を示している。

## 4. 考察

### 4.1. 方沸石の生成と条件

沸石の生成は温度、圧力、pH、イオン activity (Si, Al, Ca, Na, K, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) に依存する。特に、pH の高い溶液反応ではもっとも生成しやすい鉱物である。今回の試験では、蒸留水反応 (中性) でも、X線粉末回折分析からは 150°C、走査型電子顕微鏡観察からは 110°C から方沸石が確認されている。この原因としては試験に利用したクニピア F (Na 型モンモリロナイト) の場合、0.5% 以下の方解石を含有しているためと考えられる。方解石が水と反応し溶解されると次に示すような反応がおきる (Wanner, 1986)。



このような反応の結果、蒸留水と反応させたモンモリロナイト試料の pH は上昇したと推測される。実際 pH6.5 の蒸留水とモンモリロナイト (クニピア F) を 10 ml : 1 g で混合させた結果、約 pH 10 の値を示した。

セメント浸出液からの初期 (pH 13-13.5) の組成は、主に KOH や NaOH などによると報告されている (例えば Reardon, 1990)。これらの成分は、溶液での高い pH の主な原因となる。Atkinson (1985) によれば、このような環境は時間とともに Ca(OH)<sub>2</sub> が優勢になる環境 (= pH12.5) に変わると推測している。しかし、KOH や NaOH が優勢な環境は最大 1000 年間維持されると推測している。このような高い pH 環境においては、処分場環境を考慮すると緩衝材や岩盤の変質が激しいことが予想される。今回の溶液作製は、このような初期の環境での溶液組成に対応させるために KOH や NaOH を使用した。

溶液の pH や Si/Al 比率による沸石の成長に関しては、天然事例研究や実験など多数の報告 (例えば、DEFNEY, 1959; COOMBS et al., 1959; HAY, 1964, 1966; MARINER and SURDAM, 1970; SURDAM, 1977; Donahou and Liou, 1985) がある。MARINER and SURDAM (1970) は高 pH の溶液環境ほど、変質産物として Al 含有量の高い沸石が生成されるとしている。これは、pH が高くなるにつれて Si の溶解度よりも Al の溶解度が速くなるためであり、pH 増加に対して溶液での Si/Al 比率は減少する。これにより沸石の Si/Al 比率は、溶液の Si/Al 比率によってコントロールされる。方沸石の Si/Al 比率は約 1.7~2.9 であり、他の沸石に対して Si/Al 比率は低いほうである。今回の pH 13 溶液試験での方沸石の生成はこのような影響も考えられる。

沸石の成長速度は、溶液の Al 濃度に大きく依存しており、溶液中の高い Al 濃度は速い沸石の成長を導くとしている (例えば Donahou and Liou, 1985)。今回は従来の研究 (例えば、Mohnot and Bae, 1989; Savage et al., 1992; 入矢 桂史郎ほか, 1997; 久保 博ほか, 1998) で報告されているカルシウムシリケート水和物 (CSH) やカルシウムアルミネートシリケート水和

物 (CASH) などの生成物は観察されていない。この理由として考えられるのは従来の研究では液固比率が高く (例えば、入矢 桂史郎ほか, 1997 の試験では 1000ml : 1g)、このような環境では、溶液の Al 濃度は固相からの供給源によるため、溶液での Al 濃度が低い。したがって、上記に示すように、沸石の成長速度は大変遅いことが予想される。この条件は CSH や CASH などが生成しやすいか、または安定な環境と推測される。今回の試験の場合、液固比率は 10 ml : 1 g であり、固液反応により相対的に固相から液相に供給される Al 濃度は高いことが予想される。これが結果的に方沸石を生成させた原因のひとつと考えられる。今回の試験で生成した方沸石の量は下記に示す順序である。

モンモリロナイトと長石混合試験 > モンモリロナイト試験 > モンモリロナイトと石英混合試験

方沸石の生成量が、モンモリロナイトと長石混合試験でもっとも多いのは、溶液の pH と温度が高くなるにつれて、固相での albite が変質を受け溶解される過程で、大量の Na イオンが溶液側に供給され、これが結果的に方沸石の形成に必要な Na の供給源になったためと考えられる。モンモリロナイトと石英混合試験で、方沸石の生成量がもっとも少なかったのは 2 つの理由が考えられる。第一は、ゼオライトの成長速度が溶液中の Al 濃度に依存するためである (たとえば Donahoe and Liou, 1985)。すなわち高い温度と高 pH により、固相での石英が変質を受けて溶解され、溶液側に大量の Si イオンを供給する。これにより溶液での Si/Al 比率が高くなり、相対的に溶液での Al 濃度が低いため、ゼオライトの成長が遅くなると推測される。第 2 に、Si の存在が中性溶液環境では  $H_4SiO_4$ 、高アルカリ環境では  $H_3SiO_4^-$  が支配的であるため、高アルカリ環境では  $SiO_2 + 2H_2O \rightarrow H_3SiO_4^- + H^+$  のような反応によって、石英の溶解は pH を減少させるとも考えられる。

X 線粉末回折分析からは 50°C、pH13 の 10 日と 30 日のモンモリロナイト試料から一次的に方解石が検出された。これは溶液作製に使った  $Ca(OH)_2$  の溶解度が、温度の増加にともない減少するためであり、もっとも低い試験温度であった 50°C では他の試験よりも  $Ca(OH)_2$  の溶解度が高く、溶液に残っている  $HCO_3^-$  との反応により方解石が形成されやすい環境条件になったと推測される。このような結果は 85°C 以上の試験からは確認できなかった。

#### 4.2. 方沸石の活性化エネルギー

緩衝材の速度論的評価を行うために、方沸石化をモンモリロナイト (またはモンモリロナイトを含む固相) の 1 次反応と仮定した。反応速度式は以下に示す。

$$-\frac{\partial M}{\partial t} = kM \quad \text{-----} \quad (1)$$

M = モンモリロナイトまたは固相の割合 (100-Zeolite 化率 (%) / 100)

t = 時間 (day)

k = 反応速度定数 (day<sup>-1</sup>)

(1) 式を積分して初期条件 (t=0, M=1) を考慮すると次式になる。

$$\ln M = -kt \quad \text{-----} \quad (2)$$

上記式より、時間とモンモリロナイト (固相) 割合のグラフの傾きから反応速度定数を求める。今回の試験において、M は各試験前での固相の量とした (モンモリロナイト、モンモリロナイトと長石混合、モンモリロナイトと石英混合)。また、上記の結果から活性化エネルギーを求めるために Arrhenius 式を利用した。以下に Arrhenius 式を示す。

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{-----} \quad (3)$$

k = 反応速度定数 (day<sup>-1</sup>)

A = 頻度因子 (day<sup>-1</sup>)

E<sub>a</sub> = 活性化エネルギー (J/mol)

R = 気体定数 (8.314 J/mol K)

T = 絶対温度

上記の計算によるモンモリロナイト試験、モンモリロナイトと長石混合試験、モンモリロナイトと石英混合試験での Arrhenius plot の結果は図 12、13、14 に示す。

各試験での方沸石の活性化エネルギーは以下の結果となった。

- ・ モンモリロナイト試験での方沸石の活性化エネルギー : 54.9 kJ/mol
- ・ モンモリロナイトと長石混合試験での方沸石の活性化エネルギー : 51.9 kJ/mol
- ・ モンモリロナイトと石英混合試験での方沸石の活性化エネルギー : 59.6 kJ/mol

この結果は Barrer (1980) が示した沸石の活性化エネルギー (40~60 kJ/mol) の範囲内である。

高レベル放射性廃棄物処分場では緩衝材に珪砂 ( $\text{SiO}_2$ ) を約 30% 混合することが、検討されている。今回のモンモリロナイトと石英混合試験からも推測されるように、緩衝材中の石英の存在は、高 pH 溶液との反応において沸石の生成を遅延させる効果を示した。反対に albite のような長石の存在は沸石の生成を促す効果を示した。実際の処分場では緩衝材はブロック状であり、乾燥密度も高いため、溶液と接触する緩衝材の比表面積は今回の試験よりもかなり小さいことになる。また、緩衝材の表面に 2 次鉱物（沸石や方解石など）が形成された場合、この層が溶液の侵入を防ぐ効果も考慮すると、緩衝材の変質速度はさらに遅くなることが予想される。

今回の試験において、2 次鉱物の定量化は、X 線回折分析による定量化であるため、多少の誤差を含む。また、方沸石の粒径測定においても、写真判定に頼ったため誤差を含む。したがって、今後は、さらに正確な定量や測定のために多くの分析手法や改良をする必要がある。



## 5. おわりに

今回の試験では主な2次鉱物は方沸石 (analcime) であり、X線粉末回折分析手法によりその定量化を試みた。方沸石は、反応温度と溶液のpHが高いほど生成量が多く、結晶の粒径も大きくなる。また、方沸石は、従来100℃以下の温度では形成しにくいとしていたが、今回の試験のように50℃でも形成可能なことが確認された。

今回の試験での方沸石の生成量は、モンモリロナイトと長石混合試験でもっとも多く、モンモリロナイトと石英混合試験でもっとも少なかった。これは各試験での長石と石英の存在に起因する。したがって、処分場において緩衝材に珪砂を混合するのは、緩衝材の沸石化には有効だと判断される。

鉱物同定において、X線粉末回折分析手法と走査型電子顕微鏡観察手法は有効に使われ、特に走査型電子顕微鏡観察では、X線粉末回折分析で同定できなかった微量の方沸石が確認できた。

各試験結果により求めた方沸石の活性化エネルギーは以下の結果となった。

- ・ モンモリロナイト試験での方沸石の活性化エネルギー : 54.9 kJ / mol
- ・ モンモリロナイトと長石混合試験での方沸石の活性化エネルギー : 51.9 kJ / mol
- ・ モンモリロナイトと石英混合試験での方沸石の活性化エネルギー : 59.6 kJ / mol

謝辞

本研究は、核燃料サイクル開発機構（JNC）、処分研究部内のさまざまな方々から助言やコメントをいただいた。特に、検査開発の久保田さんには X 線粉末回折装置や走査型電子顕微鏡観察において、装置の微妙な調整やテクニックを教えていただいた。ここに感謝致します。

参考文献

- Alexander, W.R., Dayal, R., Eagleson, K., Eikenberg, J., Hamilton, E., Linklater, C.M., Mckinley, I.G. and Tweed, C.J. (1992): A natural analogue of high pH cement pore waters from the Maqarin area of northern Jordan. *Journal of Geochemical Exploration*, 46, 133-146.
- Atkinson, A. (1985): The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal. U.K. Atomic Energy Authority Rep., AERE-R-11777.
- Atkinson, A., Everitt, N.M. and Guppy, R. (1987): Evolution of pH in a red waste repository. Experimental simulation of cement leaching. U.K. Atomic Energy Authority Rep., AERE-R-12594.
- Atkinson, A., Everitt, N.M. and Guppy, R. (1988): Evolution of pH in a red waste repository. Internal reactions between concrete constituents. U.K. Atomic Energy Authority Rep., AERE-R-12939.
- Atkinson, A., Everitt, N.M. and Guppy, R. (1989): Time dependence of pH in a cementitious repository. *Materials Research Society*, 439-446.
- Boles, J.R. and Franks, S.G. (1979): Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Journal of Sedimentary Petrology*, 49, 55-70.
- Bunge, A.L. and Radke, C.J. (1982): Migration of alkaline pulses in reservoir sands. *Society of Petroleum Engineers Journal*. December 1982, 998-1012.
- Coombs, D.S., Ellis, A.J., Fyfe, W.S. and Taylor, A.M. (1959): The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal synthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 17, 53-107.
- Cuadros, J. and Altaner, S.P. (1998): Characterization of mixed-layer illite-smectite from bentonites using microscopic, chemical, and X-ray methods: Constrains on the smectite-to-illite transformation mechanism. *American mineralogist*, 83, 762-774.
- Deffeyes, K.S. (1959): Zeolites in sedimentary rocks. *J. Petrol.* 29, 602-609.
- Duerden, S.L. (1992): Review of the Interactions between Bentonite and Cement. DOE Report No.

DoE/HIMP/RR/92/031.

Hay, R.L. (1964) : Phillipsite of saline lakes and soils. *Amer. Mineral.* 49, 1366-1387.

Hay, R.L. (1966): Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper* 85, 130 p.

Hower, J., Eslinger, E., Hower, M. and Perry, E. (1976): The mechanism of burial diagenetic reactions in argillaceous sediments. *Geological Society of America Bulletin*, 87, 725-737.

Hower, J. (1981): Shale diagenesis. *Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook* 7, 60-80.

Inoue, A., Velde, B., Meunier, A. and Touchard, G. (1988): Mechanism of illite formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system. *American Mineralogist*, 73, 1325-1334.

Johnston, R.M. and Miller, H.G. (1984): The effect of pH on the stability of smectite. *Atomic Energy of Canada Ltd, Report No. AECL 8366.*

Johnston, R.M. and Miller H.G. (1985): Hydrothermal stability of bentonite-based buffer materials. *AECL-8376.*

Khoury, H.N., Salameh, E. & Abdul-Jaber, O. (1985): Characteristics of unusual highly alkaline water from the Maqarin area, north Jordan. *J. Hydrol.*, 81, 79-81.

Knauss, K.G. and Wolery T.J. (1986): Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25°C and 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 2481-2498.

Knauss, K.G. and Wolery T.J. (1988): The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 25°C and 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 43-53

久保 博, 黒木泰貴, 三原守弘 (1998) : ベントナイト系緩衝材のコンクリート間隙水による長期変質の基礎研究, *土と基礎*, 10, 31-34

Mariner, R.H. and Surdam, R.C. (1970): Alkalinity and formation of zeolites in saline, alkaline-lakes. *Science* 170, 977-980.

入矢 桂史郎, 新村 亮, 久保 博, 黒木 泰貴(1997): 人工バリア材の変質に関する研究, PNC TJ 1201 97-001

Perry, E. and Hower, J. (1970): Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. *Clay and Clay Minerals*, 18, 165-177.

Pusch, R. (1982): Chemical interaction of clay buffer materials and concrete. SKBF/KBS, Report No. SFR 82-01.

Reardon, E. J. (1990) : An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems. *Cement and Concrete Research*, 20, 175-192.

Savage, D., Bateman, K., Hill, P., Hughes, C.J., Milodowski, A.E., Pearce, J.M., Rae, E. and Rochelle, C.A. (1992): Rate and mechanism of the reaction of silicates with cement pore fluids. *Applied Clay Science*, 7, 33-45.

Surdam, R.C. (1977): Zeolites in closed hydrologic systems. In *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. MSA Short Course Notes 4, 65-89.

Wanner, H. (1986): Modelling interaction of deep groundwaters with bentonite and radionuclide speciation. EIR-Bericht Nr.589.

表 2 X線回折によるモンモリロナイト試料中に生成した analcime 量 (wt %)

温度	反応期間	蒸留水	pH 11	pH 12	pH 13
50℃	200日	—	—	—	1.3
	30日	—	—	—	0.5
85℃	60日	—	—	—	1.5
	200日	—	—	0.5	1.8
110℃	10日	—	—	—	1.6
	30日	—	—	0.5	2.6
	60日	—	—	1.0	3.5
	200日	—	0.5	0.7	3.5
150℃	10日	0.5	1.0	1.2	11.0
	30日	1.0	1.2	1.6	22.0
	60日	1.0	2.1	2.3	23.0
	200日	0.5	1.5	2.0	23.0

表 3 X線回折によるモンモリロナイトと長石の混合試料中に生成した analcime 量 (wt %)

温度	反応期間	蒸留水	pH 11	pH 12	pH 13
85℃	30日	—	—	—	2.6
	60日	—	—	—	2.2
	200日	—	—	—	2.7
110℃	10日	—	—	1.0	2.6
	30日	—	—	2.4	4.0
	60日	—	—	4.0	7.5
	200日	—	—	4.5	9.0
150℃	10日	2.0	2.0	2.8	11.0
	30日	1.0	1.0	2.8	18.0
	60日	1.2	1.3	4.6	32.0
	200日	2.3	2.2	4.2	33.0

※ ( — ) は検出不可または無し。

表 4 X線回折によるモンモリロナイトと石英混合試料中に生成した analcime 量( wt %)

温度	反応期間	蒸留水	pH 11	pH 12	pH 13
85℃	60 日	—	—	—	0.3
	200 日	—	—	—	0.4
110℃	60 日	—	—	—	0.3
	200 日	—	—	—	1.0
150℃	10 日	—	—	0.4	3.3
	30 日	—	—	2.3	3.5
	60 日	—	0.5	2.4	6.7
	200 日	—	0.4	2.6	7.0

※ ( — ) は検出不可または無し。

表 5 SEM 観察によるモンモリロナイト試料中に生成した analcime の平均粒径(  $\mu\text{m}$  )

温度	反応期間	蒸留水	pH 11	pH 12	pH 13
50°C	200 日	—	—	—	0.2
	30 日	—	—	—	0.4
85°C	60 日	—	—	—	1.1
	200 日	—	—	0.3	1.2
110°C	10 日	—	—	0.3	0.5
	30 日	0.3	0.3	0.5	1.1
	60 日	0.3	0.3	0.5	1.3
	200 日	0.5	0.5	0.6	1.4
150°C	10 日	0.4	0.4	0.6	1.4
	30 日	0.4	0.4	0.8	2.4
	60 日	0.5	0.5	0.8	3.0
	200 日	0.5	0.5	0.8	3.0

表 6 SEM 観察によるモンモリロナイトと長石混合試料中に生成した analcime の平均粒径(  $\mu\text{m}$  )

温度	反応期間	蒸留水	pH 11	pH 12	pH 13
85°C	30 日	—	—	—	0.3
	60 日	—	—	—	0.3
	200 日	—	—	0.2	0.8
110°C	10 日	—	—	0.3	0.6
	30 日	—	0.2	0.3	0.6
	60 日	0.2	0.2	0.4	0.7
	200 日	0.2	0.2	0.4	1.3
150°C	10 日	0.3	0.3	0.4	1.2
	30 日	0.3	0.3	0.4	1.2
	60 日	0.3	0.3	0.6	1.3
	200 日	0.3	0.3	0.7	1.8

※ ( — ) は検出不可または無し。



表 7 SEM 観察によるモンモリロナイトと石英混合試料中に生成した  
analcime の平均粒径(  $\mu\text{m}$  )

温度	反応期間	蒸留水	pH 11	pH 12	pH 13
85°C	60 日	—	—	—	0.2
	200 日	—	—	—	0.4
110°C	10 日	—	—	—	0.4
	30 日	—	—	—	0.5
	60 日	—	—	—	0.6
	200 日	—	—	0.2	0.9
150°C	10 日	0.3	0.3	0.5	0.7
	30 日	0.4	0.4	0.5	0.8
	60 日	0.4	0.4	0.6	1.1
	200 日	0.4	0.4	0.6	1.2

※ ( — ) は検出不可または無し.

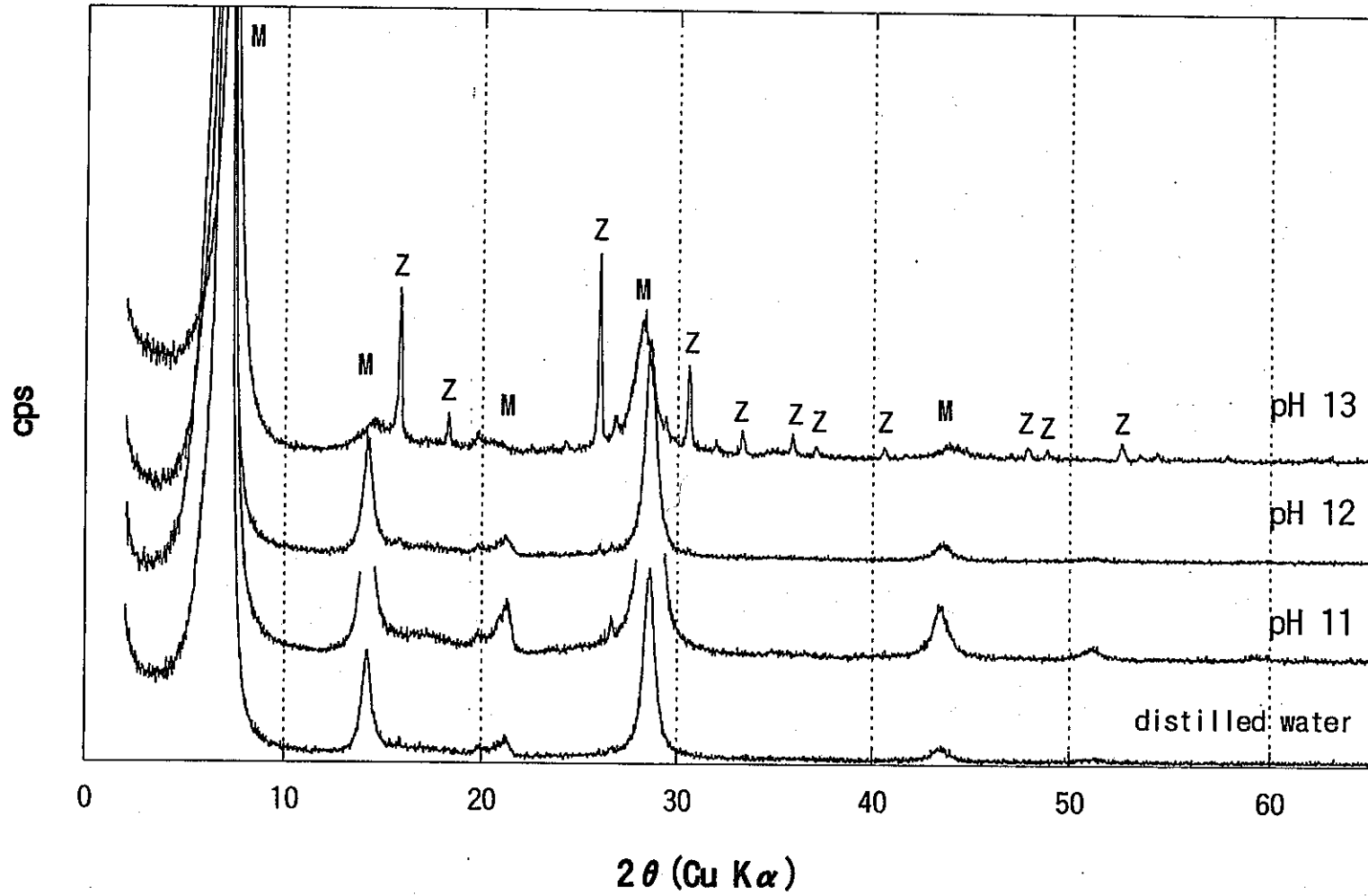


図1. モンモリロナイト試験の150℃、200日試料の溶液別に生成した方沸石ピーク。

( M:montmorillonite, Z:analcime )

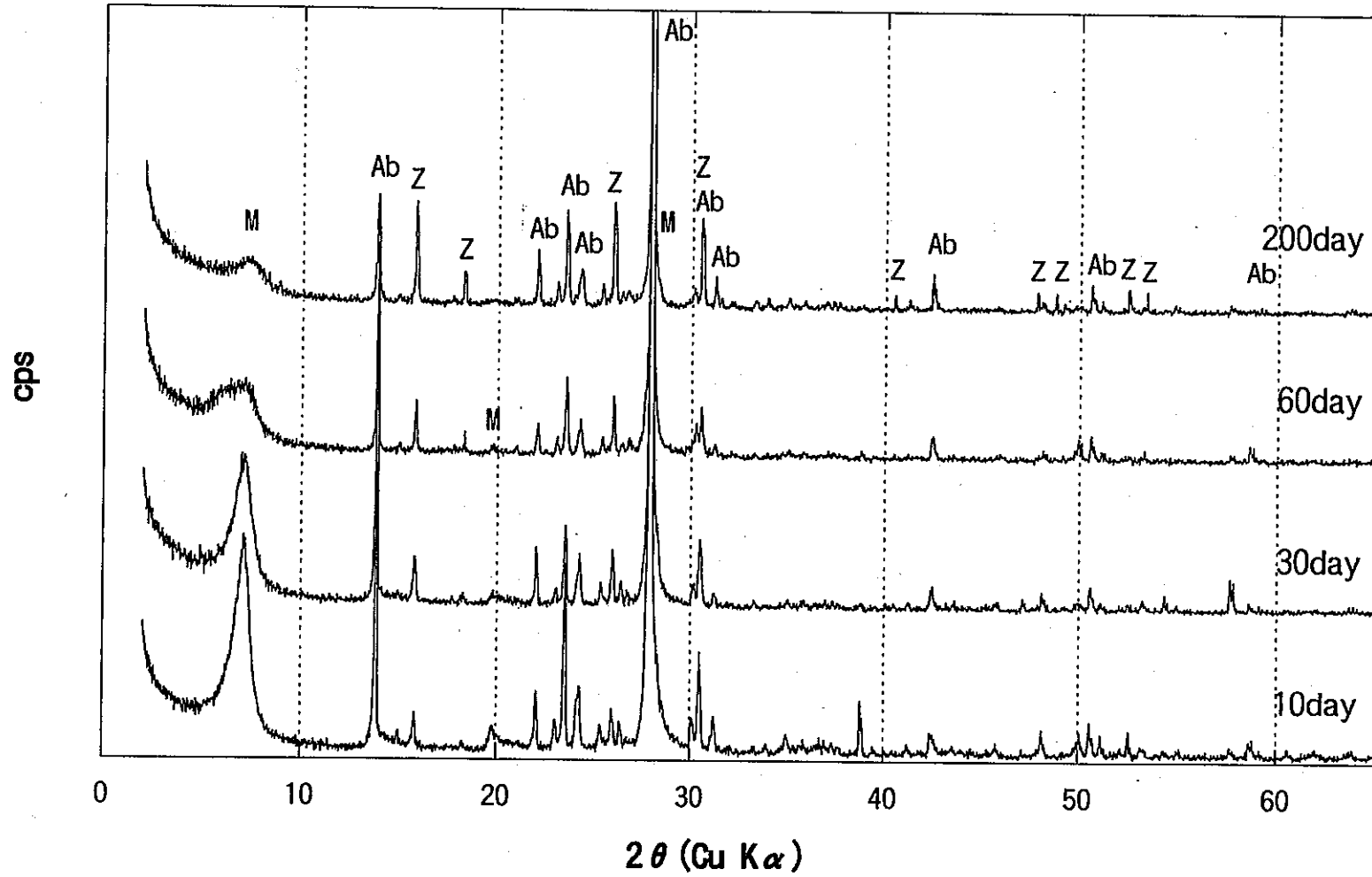


図2. モンモリロナイトと長石混合試験での150℃、200日試料の溶液別に生成した方沸石ピーク。

( M:montmorillonite, Ab:albite, Z:analcime )

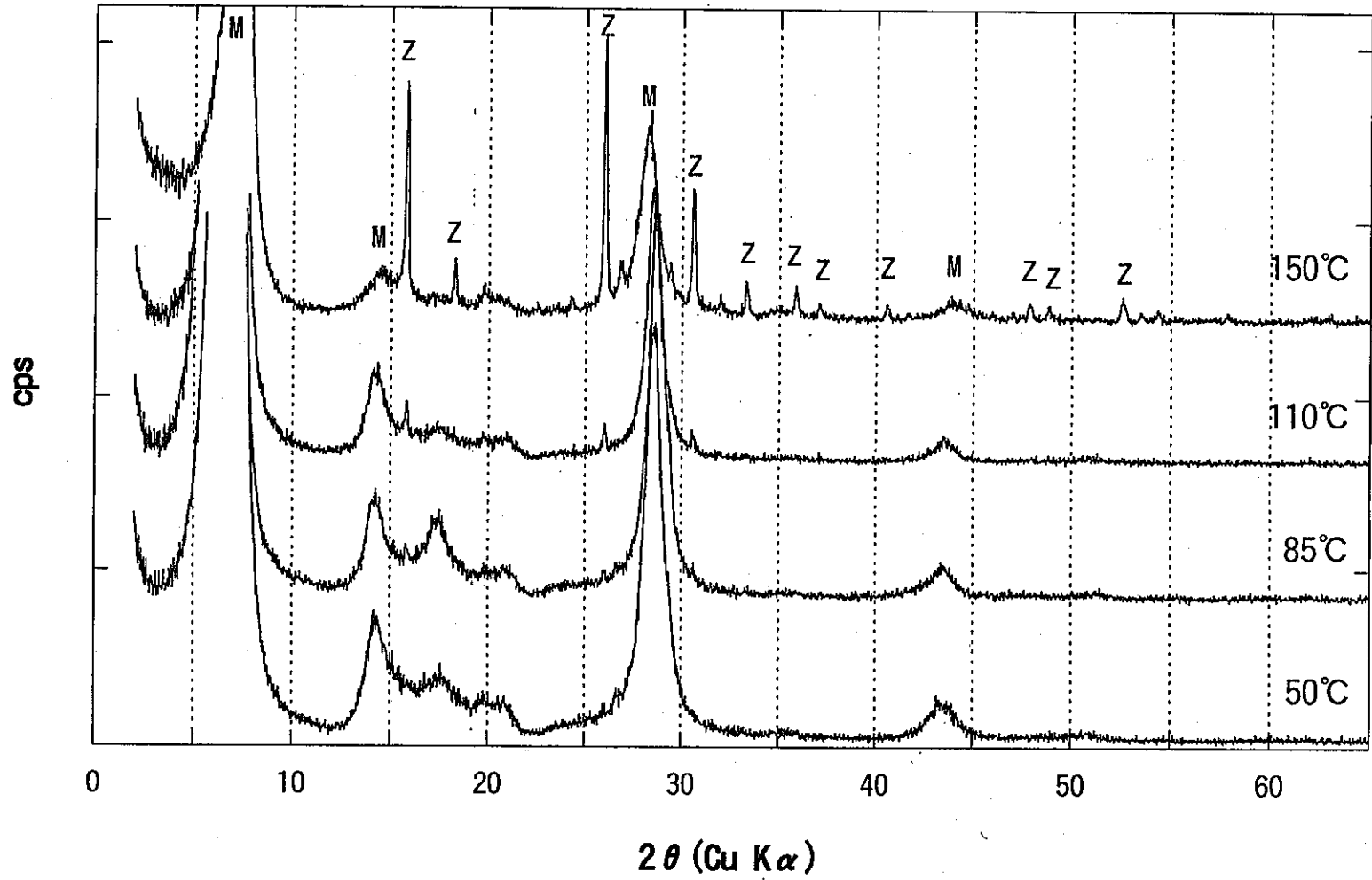


図3. pH 13 溶液と200日間反応させたモンモリロナイト試験での温度別に生成した方沸石ピーク比較.

( M:montmorillonite, Z:analcime )

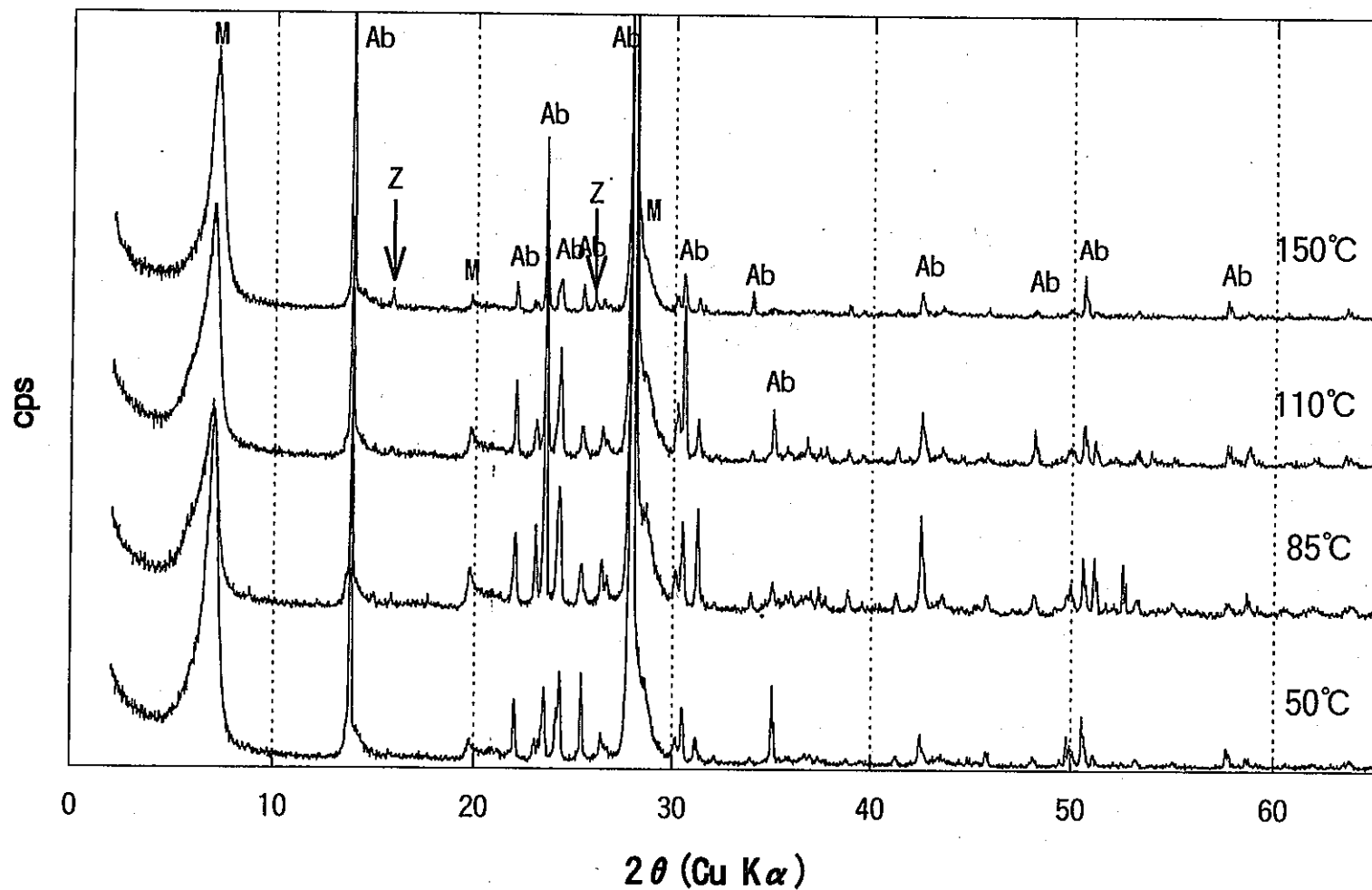


図4. pH 12 溶液と200日間反応させたモンモリロナイトと長石混合試験の各温度別に生成した方沸石ピーク比較.

( M:montmorillonite, Ab:albite, Z:analcite )

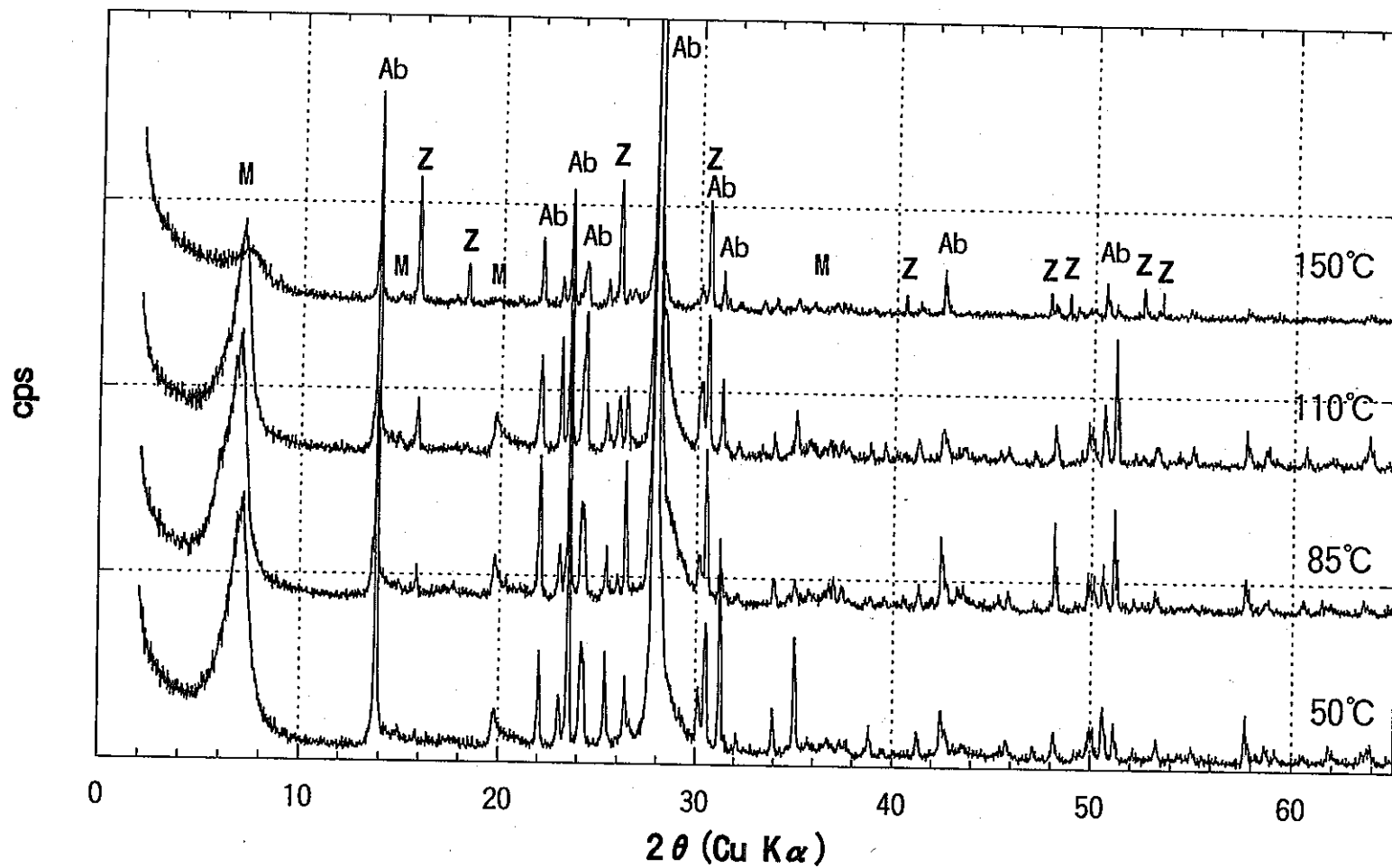


図5. pH 13 溶液と200日間反応させたモンモリロナイトと長石混合試験での温度別に生成した方沸石ピークの比較.

( M:montmorillonite, A:albite, Z:analcime )

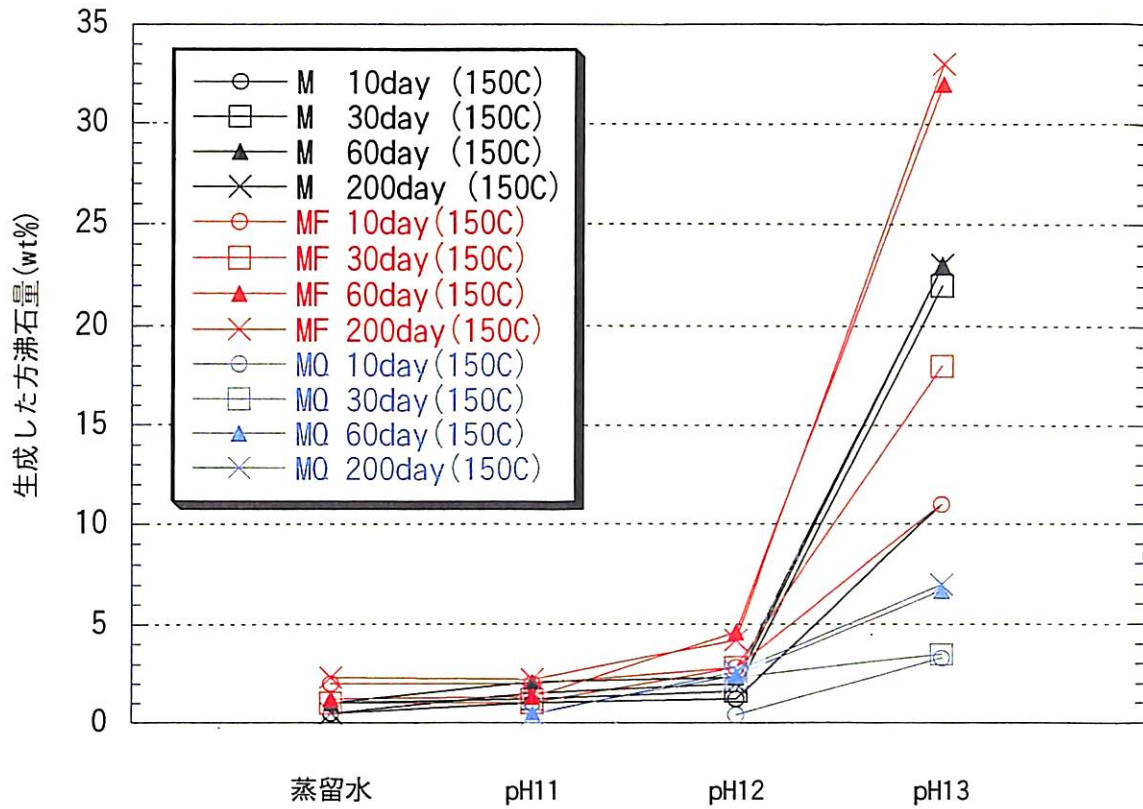


図 6. 150°Cでの各試験で生成した方沸石量.

(M:モンモリロナイト試験、MF:モンモリロナイトと長石混合試験、MQ:モンモリロナイトと石英混合試験)

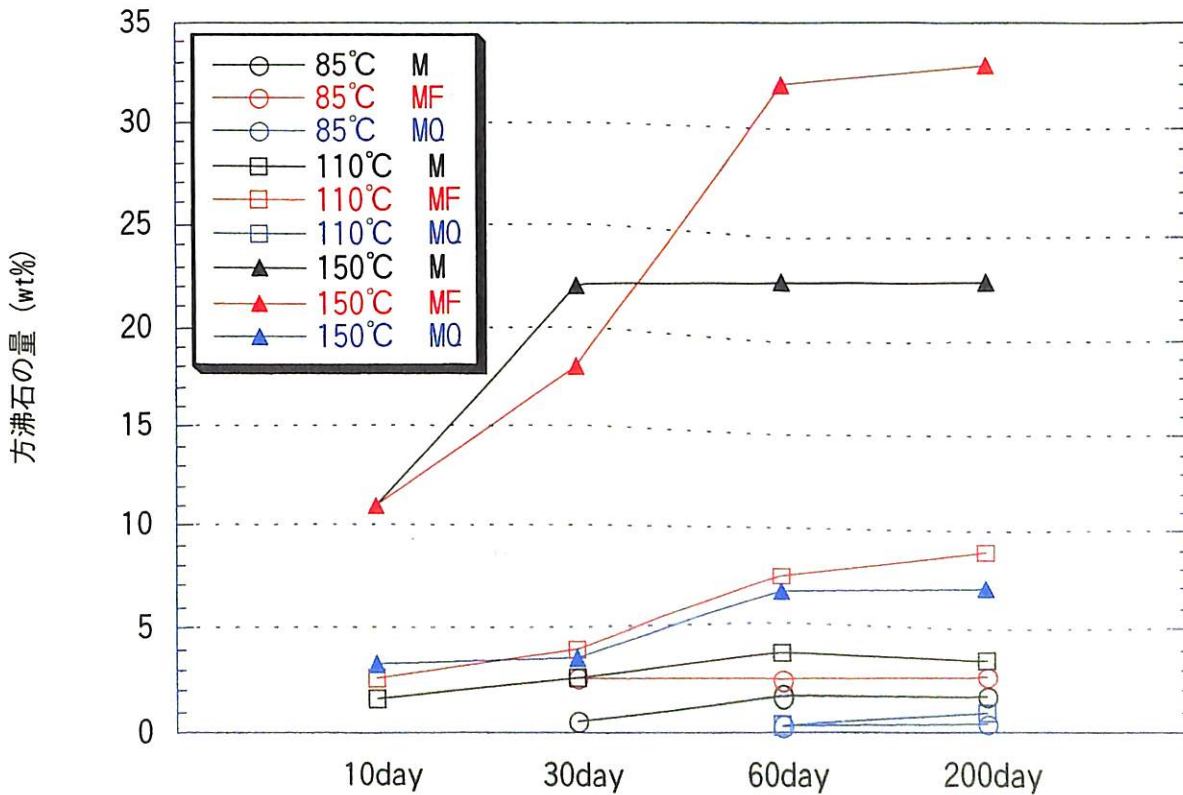


図 7. pH 13溶液による各試験での温度と反応期間別に生成した方沸石の定量データ

(M:モンモリロナイト試験、MF:モンモリロナイトと長石混合試験、MQ:モンモリロナイトと石英混合試験)

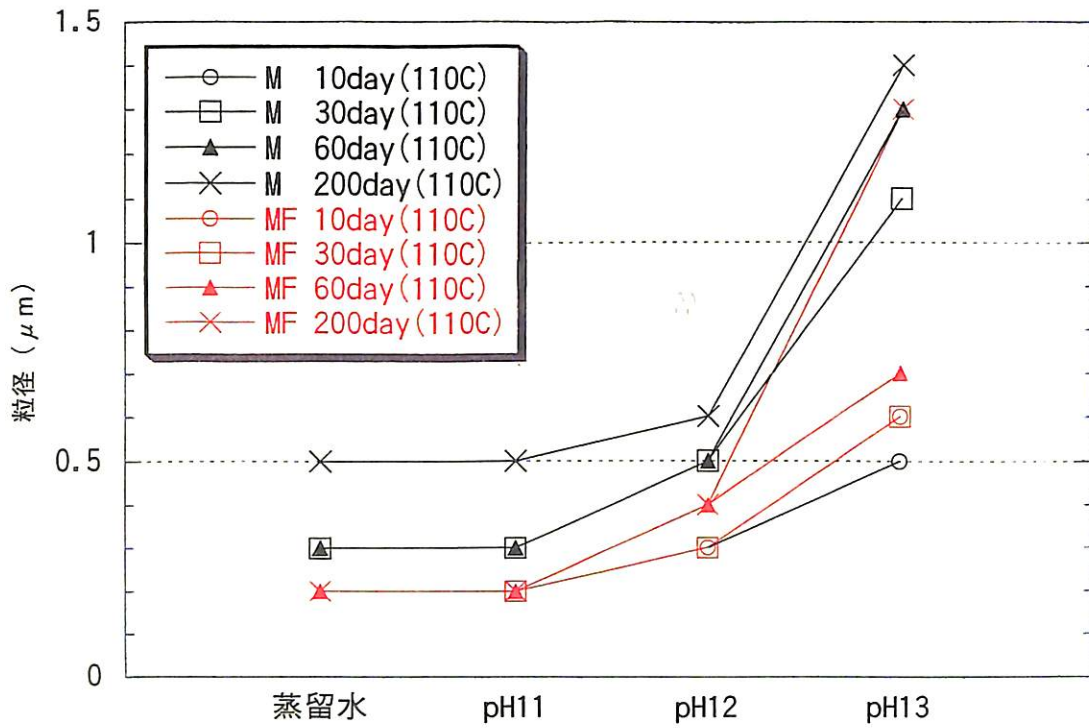


図 8. 110°Cでの、モンモリロナイト試験とモンモリロナイトと長石混合試験で生成した方沸石の粒径比較。

(M:モンモリロナイト試験、MF:モンモリロナイトと長石混合試験)。

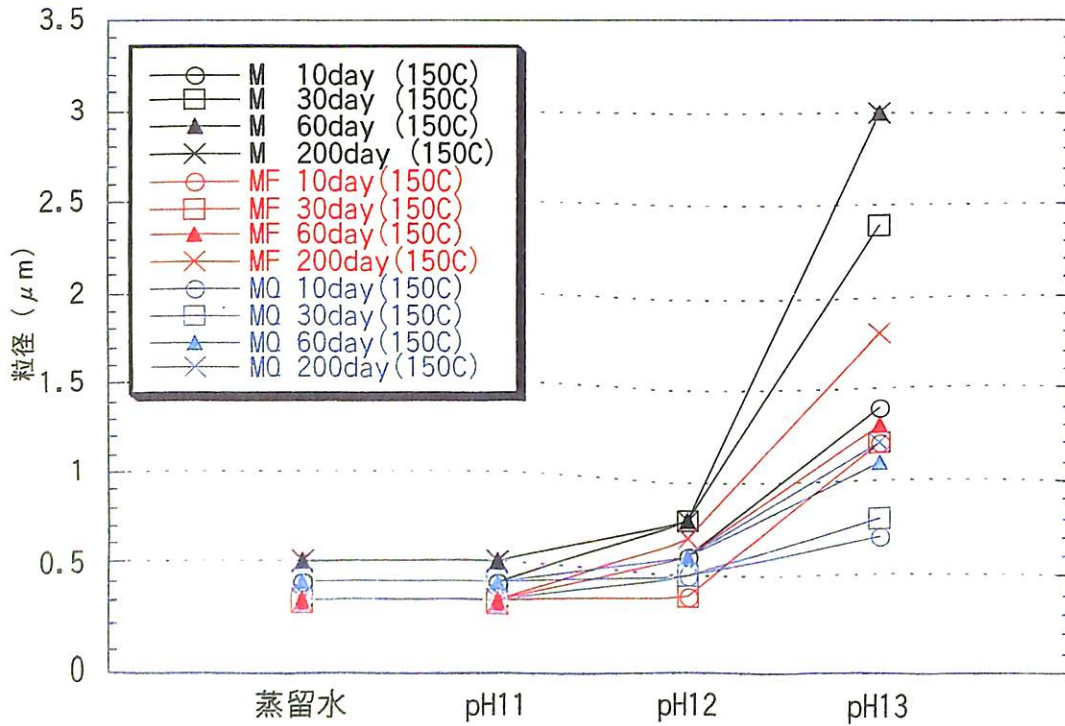


図 9. 150°Cでの、モンモリロナイト試験、モンモリロナイトと長石混合試験、モンモリロナイトと石英混合試験で生成した方沸石の粒径。

(M:モンモリロナイト試験、MF:モンモリロナイトと長石混合試験、MQ:モンモリロナイトと石英混合試験)



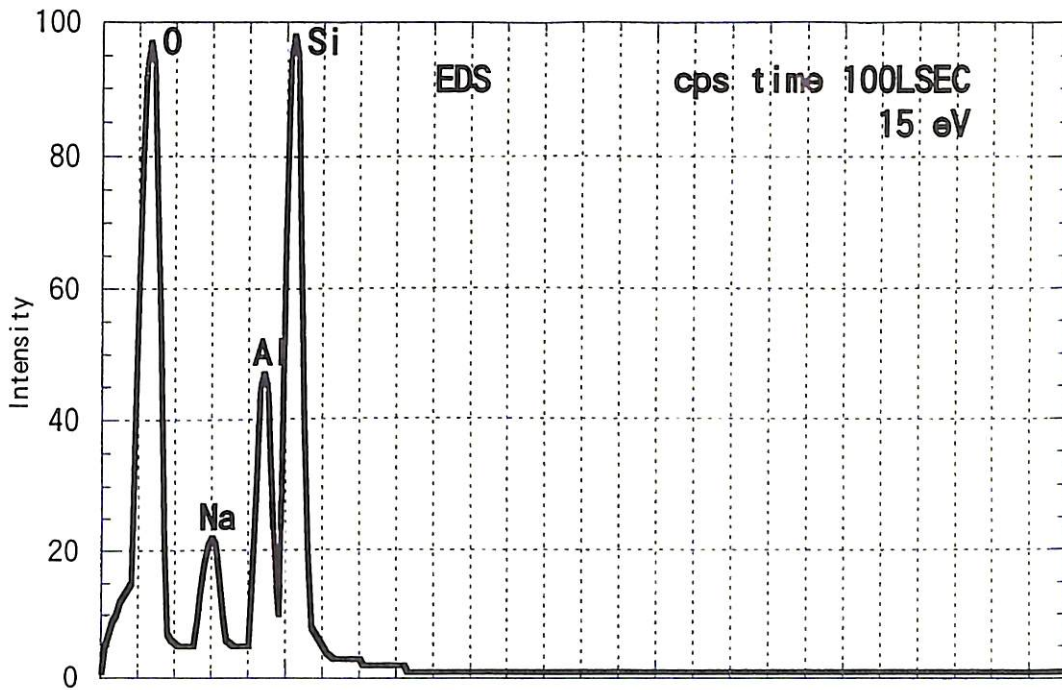


図 10. 150°C、60日、pH 13溶液反応でのモンモリロナイト試験で生成した方沸石のEDS組成分析。

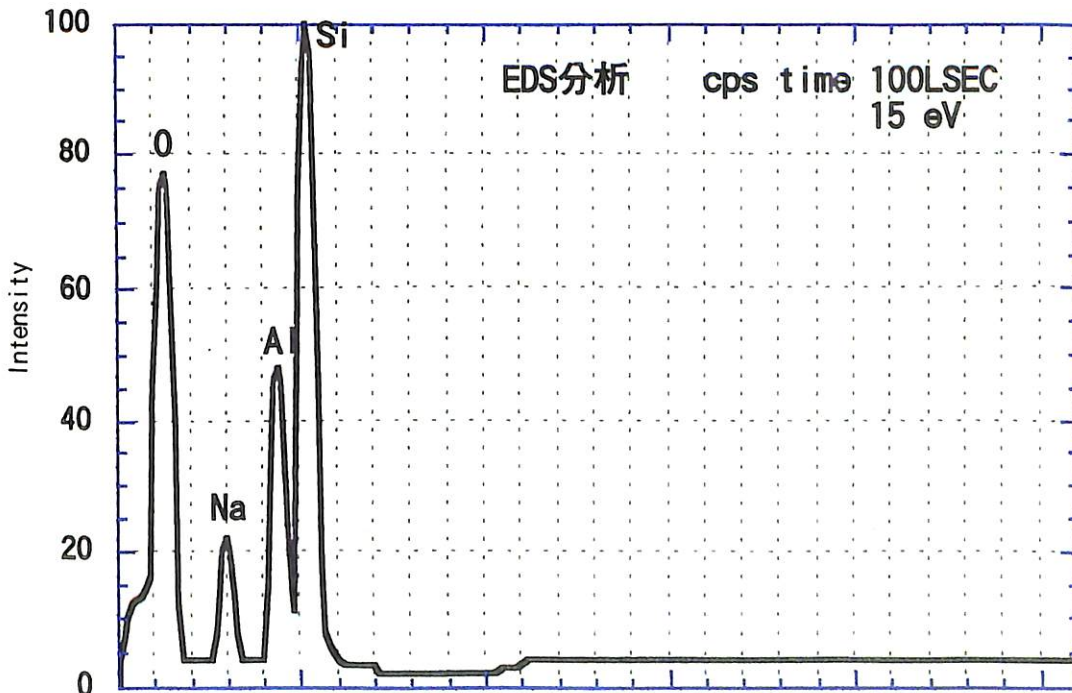


図 11. 方沸石標準試料のEDS組成分析。

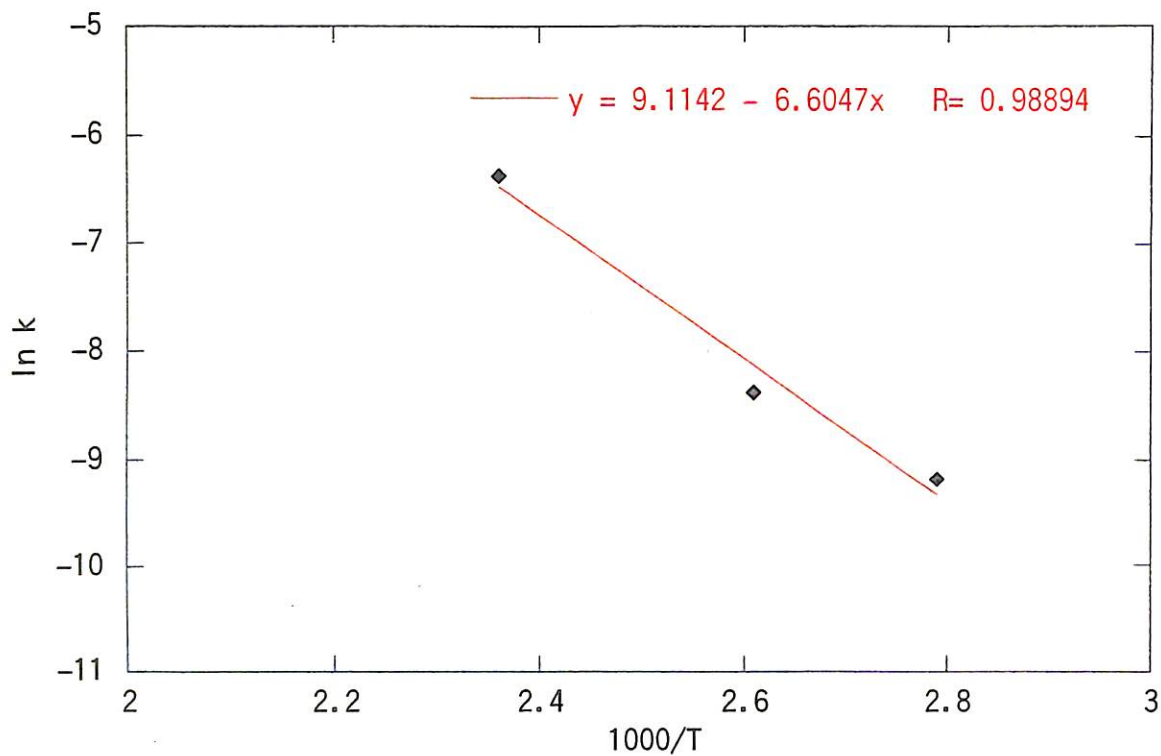


図 12. モンモリロナイト試験結果によるArrhenius plot.

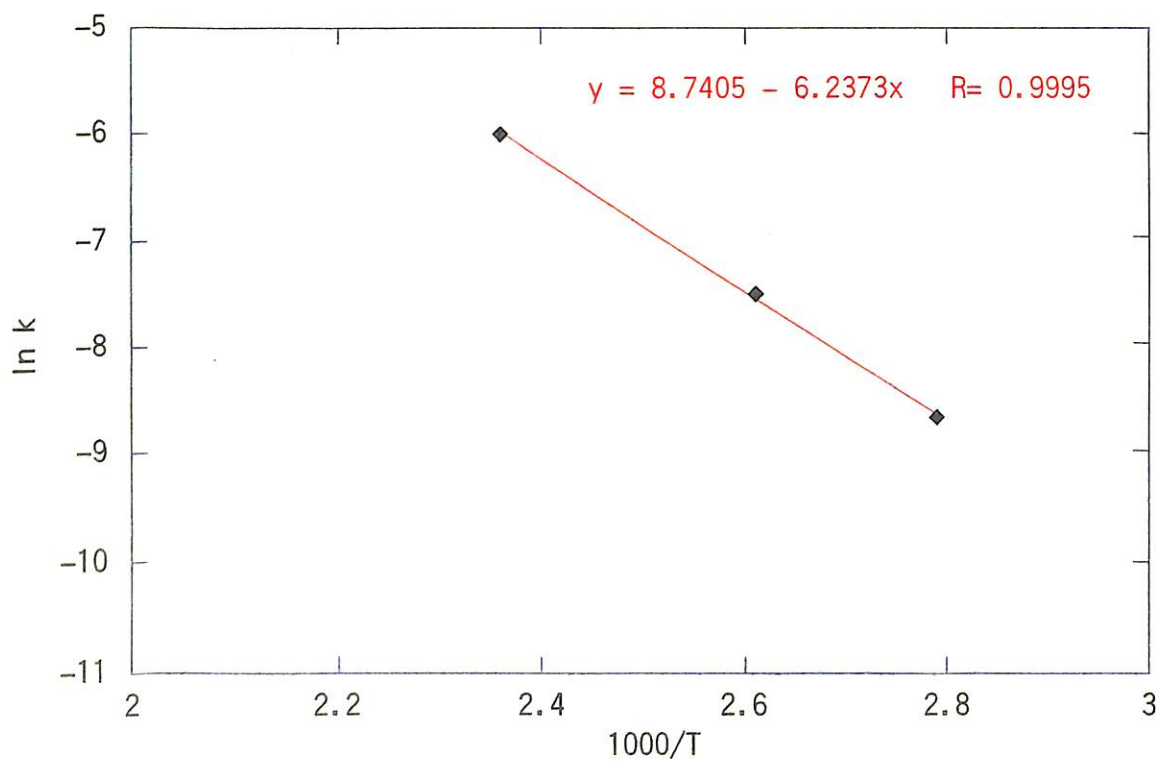


図 13. モンモリロナイトと長石混合試験結果によるArrhenius plot.

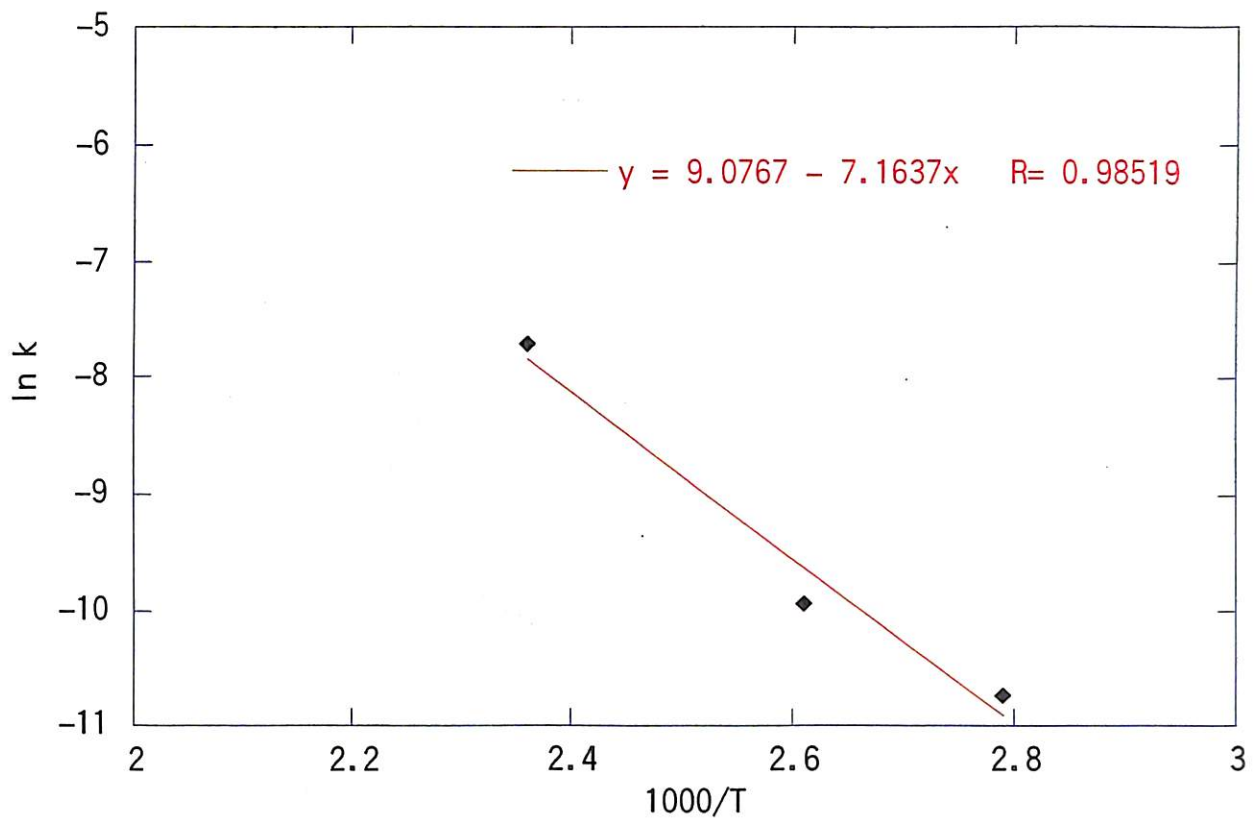


図 14. モンモリロナイトと石英混合試験結果によるArrhenius plot.



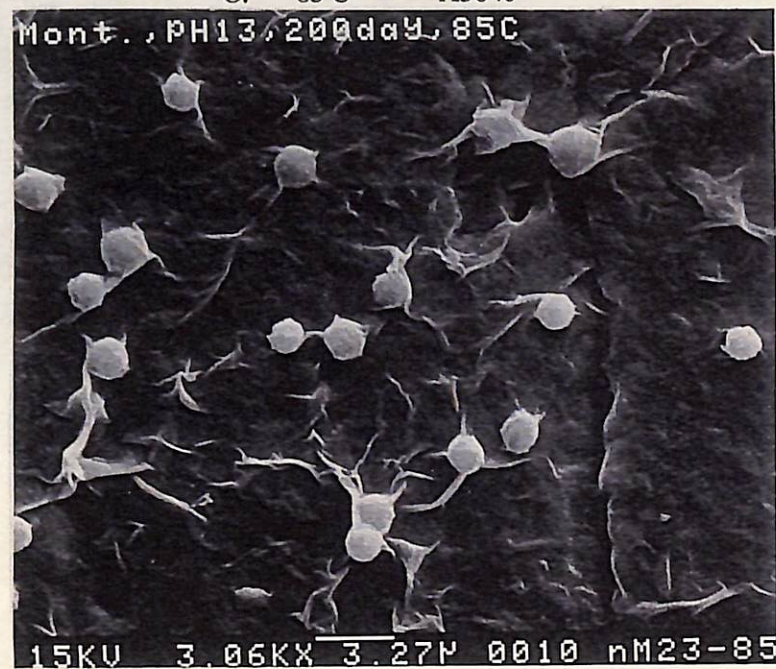
A. 50°C X10700



C. 85°C X3040



B. 50°C X3400



D. 85°C X3060

写真 1 50°Cと85°C試験でのSEM像

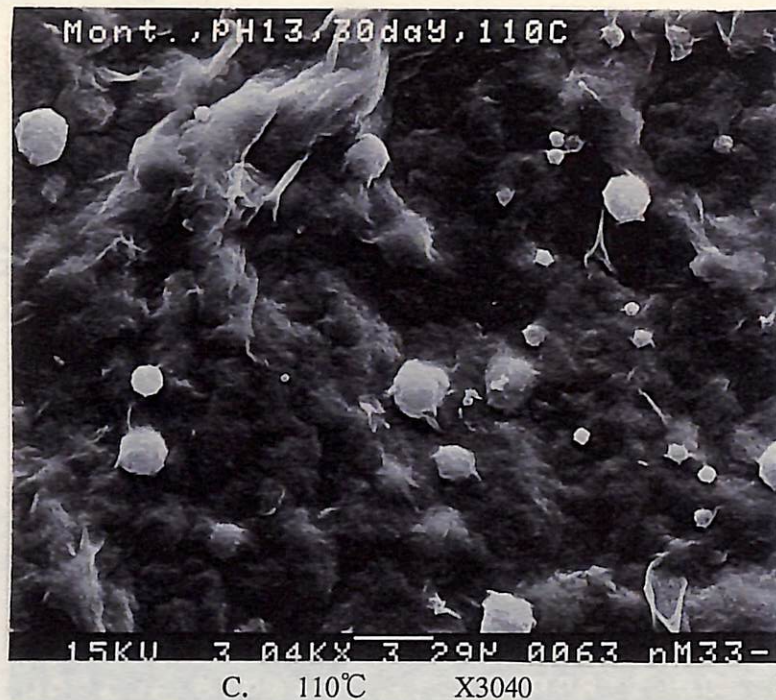
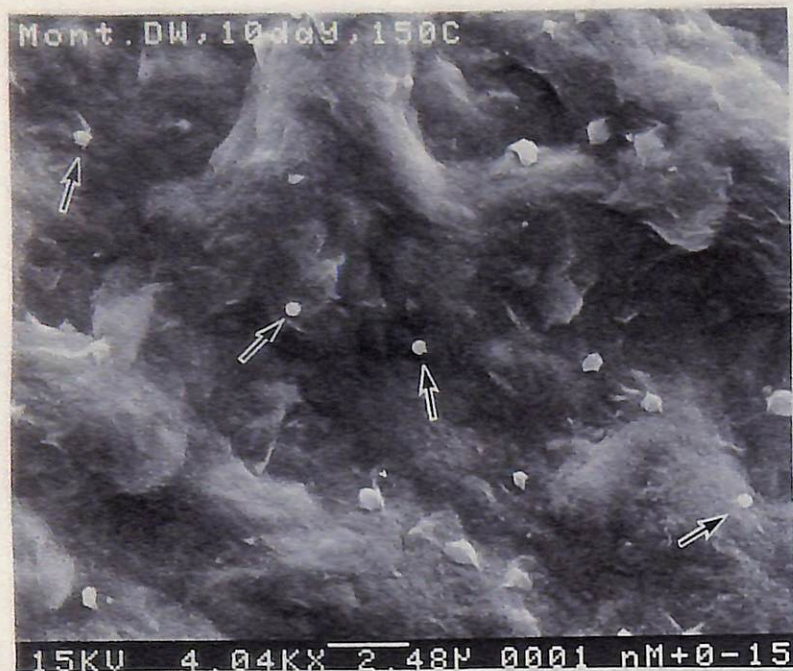
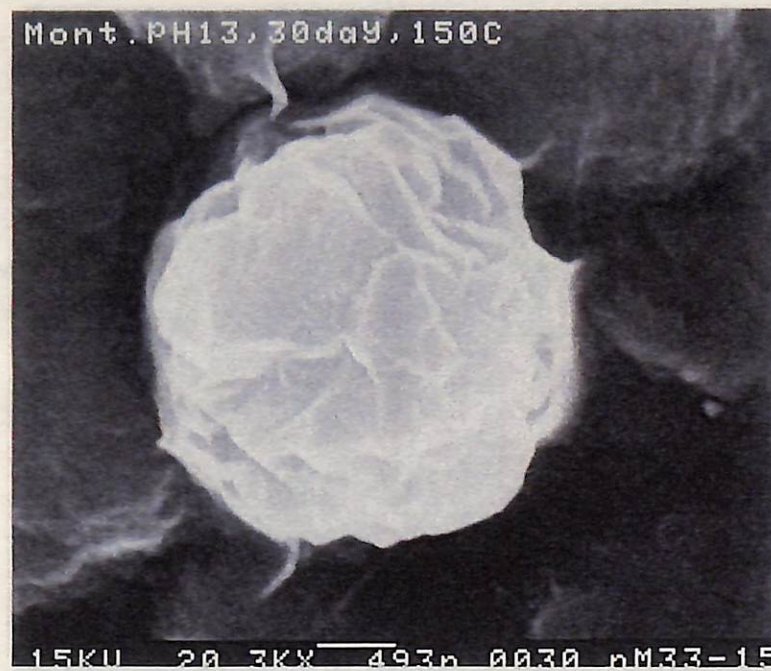


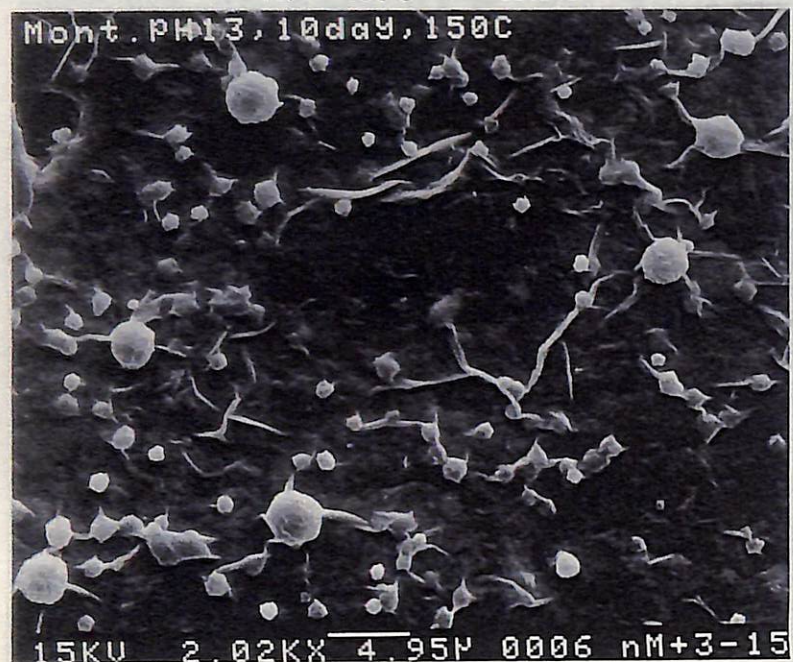
写真 2 110°C試験でのSEM像



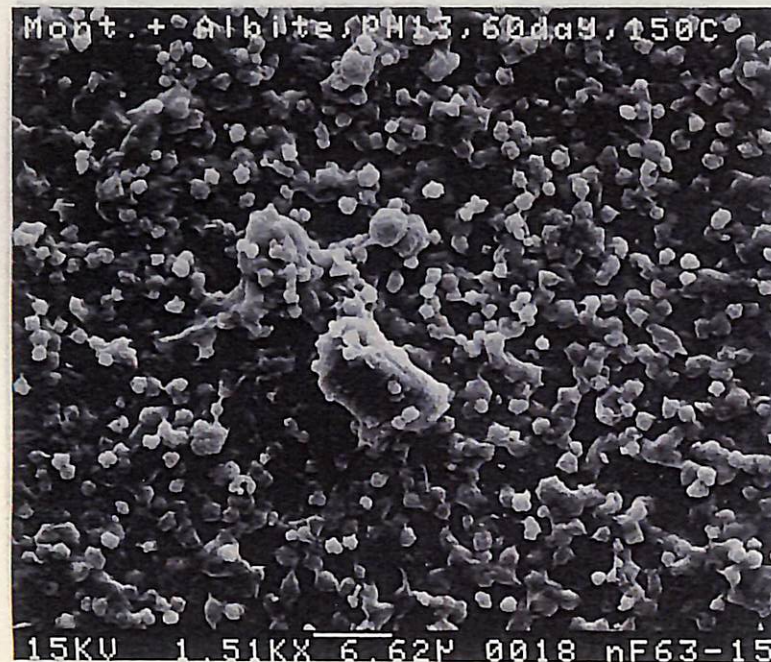
A. 150°C X4040



C. 150°C X20300



B. 150°C X2020



D. 150°C X1510

写真 3 150°C試験での SEM 像

付録-1. モンモリロナイト試験での  $\ln M$  の経時変化の計算

85°C試験 pH13			
期間(day)	zeolite比(%)	montmorillonite比(%)	$\ln(M/100)$
10	-	100.0	0
30	0.5	99.5	-0.005
60	1.5	98.5	-0.015
200	1.8	98.2	-0.018

110°C試験 pH13			
期間(day)	zeolite比(%)	montmorillonite比(%)	$\ln(M/100)$
10	1.6	98.4	-0.016
30	2.6	97.4	-0.026
60	3.5	96.5	-0.036
200	3.5	96.5	-0.036

150°C試験 pH13			
期間(day)	zeolite比(%)	montmorillonite比(%)	$\ln(M/100)$
10	11.0	89.0	-0.117
30	22.0	78.0	-0.248
60	23.0	77.0	-0.261
200	23.0	77.0	-0.261

Temp.(°C)	k	$\ln k$
85	0.00010426	-9.17
110	0.00023094	-8.37
150	0.0017146	-8.02

A(頻度因子; /day)

85	10682.9
110	7098.9
150	10322.8

 $E_a = 54.9 \text{ kJ/mol}$

## 付録一2. モンモリロナイトと長石試験でのln M の経時変化計算

85°C試験 pH13			
期間(day)	zeolite比(%)	Albite + montmorillonite比(%)	ln(M/100)
10	-	100.0	0
30	2.6	97.4	-0.026
60	2.2	97.8	-0.022
200	2.7	97.3	-0.027

110°C試験 pH13			
期間(day)	zeolite比(%)	Albite + montmorillonite比(%)	ln(M/100)
10	2.6	97.4	-0.026
30	4.0	96.0	-0.041
60	7.5	92.5	-0.078
200	9.0	91.0	-0.094

150°C試験 pH13			
期間(day)	zeolite比(%)	Albite + montmorillonite比(%)	ln(M/100)
10	11.0	89.0	-0.117
30	18.0	82.0	-0.199
60	32.0	68.0	-0.386
200	33.0	67.0	-0.401

Temp.(°C)	k	ln k
85	0.00016816	-8.69
110	0.00055987	-7.49
150	0.0024776	-6.00

A(頻度因子;/day)

85	6288.7
110	6708.3
150	0.01

Ea = 51.9 kJ/mol



## 付録-3. モンモリロナイトと石英試験でのln Mの経時変化計算

85°C試験 pH13			
期間(day)	zeolite比(%)	Quartz + montmorillonite比(%)	ln(M/100)
10	-	100.0	0
30	-	100.0	0
60	0.3	99.7	-0.003
200	0.4	99.6	-0.004

110°C試験 pH13			
期間(day)	zeolite比(%)	Quartz + montmorillonite比(%)	ln(M/100)
10	-	100.0	0
30	-	100.0	0
60	0.3	99.7	-0.003
200	1.0	99.0	-0.010

150°C試験 pH13			
期間(day)	zeolite比(%)	Quartz + montmorillonite比(%)	ln(M/100)
10	3.3	96.7	-0.034
30	3.5	96.5	-0.036
60	6.7	93.3	-0.069
200	7.0	93.0	-0.073

Temp.(°C)	k	ln k
85	0.00002197	-10.73
110	0.00004888	-9.93
150	0.00045202	-7.70

A(頻度因子; /day)

85	10919.2
110	6574.2
150	10356.1

Ea = 59.6 kJ/mol