

# 緩衝材の長期安定性評価技術の現状

(研究報告)

2004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:jsterv@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, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構  
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2004

緩衝材の長期安定性評価技術の現状  
(研究報告)

柴田雅博<sup>1)</sup>, 笹本 広<sup>2)</sup>, 神徳 敬<sup>2)</sup> 油井三和<sup>2)</sup>

要 旨

本報告書では、第2次取りまとめ以降に報じられた緩衝材の変質に関する最新の研究事例等も踏まえ、処分環境下で発生する可能性のある変質シナリオを作成し、緩衝材の長期安定性に関わる評価を行なった。評価にあたっては、性能評価上の重要性を考慮し、①温度による影響、②人工バリア材であるオーバーパックとの相互作用による影響、③軟岩系岩盤の支保工材料であるセメントとの相互作用による影響の3つに着目した。また、緩衝材の長期安定性を検討するにあたり、緩衝材が曝される温度条件やニアフィールド構成要素との相互作用について、地質環境である岩盤の種類と組み合わせ、本報告書では、以下の4ケースを想定した。各ケースに対する評価を以下にまとめる。

a) ケース1：硬岩系岩盤・緩衝材内部最高温度100℃以下

本ケースでは、緩衝材の長期安定性に影響を与える様な緩衝材の顕著な変化・変質は起らないと考えられる。但し、炭素鋼の腐食に伴い鉄に富む環境がもたらされた場合、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変る可能性があり、今後、この様な非膨潤性粘土鉱物に変化する環境条件（鉄濃度や温度条件）を明らかにしていくことも必要である。

b) ケース2：硬岩系岩盤・緩衝材内部最高温度100℃以上

本ケースでは、ケース1における評価に加え、イライト化（規則型混合層への変換）やシリカセメンテーションによる緩衝材の長期安定性への影響も検討した。その結果、本ケースでのイライト化（規則型混合層）の発生可能性は低いと考えられた。一方、シリカセメンテーションについては、発生可能性は高いと考えられ、発生した場合、緩衝材の硬化や膨潤性の低下が生ずると考えられた。

c) ケース3：軟岩系岩盤・緩衝材内部最高温度100℃以下

本ケースでは、ケース1における評価に加え、支保工として用いられるセメント（普通セメントおよび低アルカリ性セメント）から浸出する高pH溶液による緩衝材の長期安定性への影響も検討した。その結果、第2次取りまとめで想定された処分坑道・人工バリア設計仕様では、鉱物との反応による水酸化物イオンの消費に関するマスバランス評価に基づけば、緩衝材中のスメクタイトの溶解は、一部に限定され、緩衝材領域全体での緩衝材性能への顕著な影響は回避できると考えられた。また高pH溶液による変質の進展を推測する手法が整備されており、今後、解析に用いるデータ（スメクタイトの溶解速度等）の見直しや解析手法の改良を行い、より現実的な解析評価を行なうことも必要である。

d) ケース4：軟岩系岩盤・緩衝材内部最高温度100℃以上

本ケースでは、支保工として低アルカリ性セメントの利用を想定した。本ケースでは、ケース1における評価に加え、イライト化に関しては、セメント溶液からの $K^+$ の供給量によっては、定性的ではあるがケース2に比べ、イライト化が生ずる可能性が増すと考えられる。今後、セメント起源の $K^+$ がイライト化に及ぼす影響についても評価する必要がある。また、シリカセメンテーションについても、ケース2に比べ、発生の可能性や発生した場合の緩衝材性能への影響（膨潤性の低下など）も増すと予想される。

1)：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 放射化学研究グループ

2)：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

Status of Assessment Technique for Long-Term Stability of Buffer Material  
(Research Document)

Masahiro Shibata<sup>1)</sup>, Hiroshi Sasamoto<sup>2)</sup>, Takashi Jintoku<sup>2)</sup> Mikazu Yui<sup>2)</sup>

Abstract

This report presents the assessment for long-term stability of buffer material considering the possible alteration scenarios under repository conditions based on the recent research results (*i.e.*, after H12) about bentonite alteration. In the assessment, the following three effects have a priority in view points of performance assessment: ① temperature effect, ② interaction effect with overpack as a engineered barrier material, ③ interaction effect with cement as support materials of the drift in soft rock. Four cases were selected in combination with geological environment in the assessment considering the temperature effect and effects with near-field components. The results of assessment are summarized below.

a) Case 1: Hard rock, maximum temperature in buffer material is assumed below 100°C

In this case, it is concluded that remarkable change or alteration of buffer material would not occur. It may be possible that smectite will convert to the non-swelling clay minerals such as berthierin, however. It is needed to clarify the environmental conditions (Fe concentrations, temperature) for such conversion in future.

b) Case 2: Hard rock, maximum temperature in buffer material is assumed above 100°C

In addition to the assessment of Case 1, illitization (conversion to ordered mixed layer) and silica cementation were discussed in this case. As the result, it is concluded that illitization would not occur, however, silica cementation may occur. If silica cementation occurs, buffer material will be hardened and swelling capability of buffer material will decrease.

c) Case 3: Soft rock, maximum temperature in buffer material is assumed below 100°C

In addition to the assessment of Case 1, the effects on long-term stability of buffer material by hyperalkaline fluids derived from cement material (ordinary portland cement and low alkaline cement) were discussed in this case. As the result, it is expected that dissolution of smectite in buffer material would be limited in space for the disposal concept of H12 report based on the mass balance calculations of OH<sup>-</sup> consumption by mineral-fluids interaction. A technique to model the interaction of bentonite with hyperalkaline fluids has already developed, however, it is needed to conduct a more realistic modeling reconsidering the actual smectite dissolution rate in compacted bentonite and improve the modeling method in future.

d) Case 4: Soft rock, maximum temperature in buffer material is assumed above 100°C

Low alkaline cement was assumed as a support material in this case. In addition to the assessment of Case 1, it is concluded that illitization may occur depending on K<sup>+</sup> concentration from the low alkaline cement. It is needed to evaluate the effect of K<sup>+</sup> derived from cement on illitization in future. And also, silica cementation would occur and cause the degradation of swelling capability of buffer material.

- 
- 1) : Tokai Works, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Waste Isolation Research Division, Radiochemistry Research Group  
2) : Tokai Works, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Waste Isolation Research Division, Barrier Performance Research Group

## 目 次

1.	はじめに.....	1
2.	高レベル放射性廃棄物の地層処分において緩衝材に期待されている役割.....	2
3.	緩衝材の候補材料であるベントナイトの特性.....	2
4.	緩衝材が設置される環境.....	4
5.	緩衝材の変質シナリオ.....	9
5.1	処分場閉鎖後～緩衝材の飽和までに想定される現象.....	9
5.2	緩衝材の飽和後に想定される現象.....	11
6.	緩衝材の長期安定性に関わる評価.....	15
6.1	緩衝材の長期安定性評価の考え方.....	15
6.2	ケース1：「硬岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以下」における緩衝材の長期安定性評価.....	16
6.2.1	スメクタイトのイオン型の変化.....	17
6.2.2	塩や鉱物の溶解・沈殿.....	18
6.2.3	スメクタイトのイオン型の変化（Fe型化）.....	18
6.2.4	スメクタイトの変質（クロライト化，ノントロナイト化，鉄サポナイト化など）.....	20
6.2.5	腐食生成物によるセメンテーション.....	21
6.3	ケース2：「硬岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以上」における緩衝材の長期安定性評価.....	22
6.3.1	スメクタイトのイライト化.....	23
6.3.2	シリカセメンテーション.....	24
6.4	ケース3：「軟岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以下」における緩衝材の長期安定性評価.....	25
6.4.1	スメクタイトの溶解.....	26
6.4.2	二次鉱物の生成.....	29
6.5	ケース4：「軟岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以上」における緩衝材の長期安定性評価.....	33
7.	おわりに.....	34
8.	謝辞.....	36
9.	参考文献.....	37

## 表目次

表-1 : 第2次取りまとめで想定された深部地下水水質の一例 (笹本・油井, 2000) .....	5
表-2 : クニゲル V1 の鉱物組成 (伊藤ほか, 1994) .....	5
表-3 : 低アルカリ性セメントに含まれる成分の化学組成の一例 (入矢ほか, 1998) .....	8
表-4 : 各ケースで想定される地質環境, 人工バリアの設計仕様および各ケースで考慮 される緩衝材の長期安定性評価上重要な影響 .....	8
表-5 : 緩衝材の長期安定性評価において考慮すべき変質現象および変質現象が想定 される評価ケース .....	14

## 図目次

図-1 : スメクタイト (モンモリロナイト) の結晶構造 (Grim, 1968) .....	3
図-2 : 第2次取りまとめで想定された地質環境・処分坑道・人工バリア設計仕様.....	6
図-3 : 処分場閉鎖後～緩衝材の飽和までに想定される現象 .....	10
図-4 : 緩衝材の飽和後に想定される現象 .....	12
図-5 : 緩衝材の長期安定性評価フロー .....	15
図-6 : 炭素鋼接触ベントナイト試料の底面間隔の変化 (藤島ほか, 2000) .....	19
図-7 : 炭素鋼と4年間接していたベントナイトの加水前・後における ESEM (環境制御 SEM) 観察結果.....	22
図-8 : セメントから浸出する溶液の pH 変化 (三原ほか, 1997 を基に作成) .....	26
図-9 : コンクリート支保の厚さをパラメータとしたモンモリロナイトの溶解率に 関する試算結果 .....	28
図-10 : 高 pH 溶液の進展と変質生成物の関係 (Savage, 1998) .....	30
図-11 : セメント溶液-ベントナイト反応によるベントナイトの変質の進展に 関わる解析例 (Savage <i>et al.</i> , 2002) .....	32

## 1. はじめに

わが国における高レベル放射性廃棄物の地層処分概念では、わが国が変動帯に位置するという地質学的特徴を踏まえ、地質環境の長期的安定性に配慮し、「安定な地質環境」に人工バリアと天然バリアを組み合わせた「多重バリアシステム」を構築することが想定されている。人工バリアの一つである「緩衝材」は、ガラス固化体が格納された金属製の容器（オーバーパック）と地層との間に充填される粘土材料である。緩衝材には、その物理的・化学的緩衝機能によりガラス固化体を保護するとともに、周囲からの地下水の浸透やその中での流れを抑制し、地下水に溶出した放射性核種を収着することにより、放射性核種の移行を抑制することが期待されている。また、緩衝材にはこの様な止水性、核種の収着性のほかに様々な物理・化学的緩衝性が期待されている。

しかしながら、高レベル放射性廃棄物の地層処分における性能評価は、評価期間が数万年を超える様な長期間であり、この様な長期においては、緩衝材が変質し、緩衝材に期待されている性能にも影響が生ずることが懸念される。そこで、第2次取りまとめでは、緩衝材の変質に関わる既往の研究例をもとに、処分環境下で発生する可能性のある変質現象を抽出・列挙し、各々の現象に対する変質シナリオに基づき緩衝材変質の発生可能性について検討するアプローチが採られた（サイクル機構，1999）。この様なアプローチは、高レベル放射性廃棄物地層処分における緩衝材の長期安定性を検討する上での基本的な評価手法であると考えられる。

サイクル機構では、国が進めている高レベル放射性廃棄物地層処分研究計画に基づき、平成15年度に、第2次取りまとめ以降の研究の進捗を踏まえた技術資料の作成を行なうことになっている。緩衝材の長期安定性に関しても、最新の知見を踏まえ、長期安定性評価に関わる情報整備および現状の知見に基づく評価技術の現状を示すことが求められている。

そこで、本報告書では、第2次取りまとめ以降に報じられた緩衝材の変質に関する最新の研究事例等も踏まえ、処分環境下で発生する可能性のある変質シナリオを作成し、緩衝材の長期安定性に関わる評価を実施し、第2次取りまとめで実施したアプローチやその結論の妥当性について再検討した。なお、本報告書での緩衝材の長期安定性評価にあたっては、性能評価上の重要性を考慮し、①温度による影響、②人工バリア材であるオーバーパックとの相互作用による影響、③軟岩系岩盤の支保工材料であるセメントとの相互作用による影響に着目して行なった。

本報告書の構成は、次の通りである。まず、2章で「地層処分において緩衝材に期待されている役割」、3章で「緩衝材の候補材料であるベントナイトの特性」について各々まとめ、4章では、第2次取りまとめで想定された地質環境、処分坑道や人工バリアの設計仕様を基に「緩衝材が設置される環境」について具体的な評価対象ケースを設定した。そして、5章

では、処分環境で想定される「緩衝材の変質シナリオ」を整理し、6章では、4章の環境条件等を基に設定された緩衝材の長期安定性評価のケース毎に、5章でまとめられた緩衝材の変質シナリオに基づき、「緩衝材の長期安定性」について、現状の技術的知見をもとに評価を行なった。

## 2. 高レベル放射性廃棄物の地層処分において緩衝材に期待されている役割

緩衝材に期待されている役割（機能）としては、例えば、第1次取りまとめでは、以下の様な項目が挙げられた（動燃事業団，1992）。

- ・ 止水性：オーバーパックへの地下水の接触の遅延および地下水での飽和後の緩衝材中での地下水の移動抑制
- ・ 自己シール性：周辺岩盤との間隙および亀裂開口部等の充填
- ・ 熱伝導性：廃棄物からの放熱による人工バリアの温度上昇の抑制
- ・ オーバーパックの支持性：オーバーパックの固定・保持
- ・ 応力緩衝性：周辺岩盤の変形およびオーバーパック腐食生成物等により生ずる応力の緩和
- ・ 核種の収着遅延性：廃棄体から溶出する放射性核種移行の遅延
- ・ 化学的緩衝性：緩衝材間隙水のpHおよび酸化還元電位の適正な維持

その後、緩衝材の物理・化学的特性に関する様々な試験・研究が行われ、緩衝材の有する機能と性能評価上の重要性との関係が再整理され、第2次取りまとめの段階では、上記の項目に加え、以下の項目も緩衝材に期待する役割として考慮された（サイクル機構，1999）。

- ・ コロイドフィルトレーション：真性コロイドや擬似コロイドとして存在する核種に対する濾過効果

上述した様な緩衝材に期待されている機能は、緩衝材の変質に伴い、その機能が低下することが懸念される。緩衝材の長期安定性を評価する上で、緩衝材性能への影響が顕著な場合、変質の進展に伴う緩衝材性能の変化を明らかにすることも必要になると考えられる。

## 3. 緩衝材の候補材料であるベントナイトの特性

緩衝材の主要構成鉱物であるスメクタイトの鉱物学的特性に関わる基礎的な知識について、白水（1988）等を参考にまとめる。

スメクタイトは、代表的な粘土鉱物のひとつで、表面に負の電荷をもっており、その単位結晶格子は、図-1で示す様に1枚の八面体シートを2枚の四面体シートで挟み込んだ構造（2：1型）を有している。八面体シートは $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 等のイオンを6個のOHま



たは  $O^{2-}$  が囲んだ八面体が、稜を共有することで2次元的に広がったものである。四面体シートは  $Si^{4+}$  (または  $Al^{3+}$ ) を4つの  $O^{2-}$  が囲んだ四面体の4つの頂点のうち3つを隣の四面体と共有することで2次元的に広がったものである。スメクタイトの場合、四面体や八面体内部の陽イオンの置換によって負の電荷を有し、層間に正の電荷を持つ陽イオンやその他の層間物質をはさみ、正負正負の電荷の互層からなる3次元構造を作っている。2:1層の負電荷(層電荷)の大きさは、結晶全体を結びつける力、あるいは層間に働く力の強さを表すものであり、鉱物の物理・化学的性質や層間物質の挙動と密接な関係がある。

ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは、スメクタイトに属する一鉱物であり、理想式は四面体陽イオンに Si、八面体陽イオンに Al と Mg を保持している。負の層電荷は八面体中の  $Mg^{2+}$  による  $Al^{3+}$  置換によるが、天然に産出するモンモリロナイトは、層電荷が四面体置換に起因するバイデライトやノントロナイト成分も含む。スメクタイトは、層間に交換性陽イオンと水分子を持っている。層間の陽イオンは、一般に Na, Ca, Mg のいずれかを主とする。

層間に Na を有する Na 型スメクタイトを主成分とする Na 型ベントナイトは、Ca 型スメクタイトを主成分とする Ca 型ベントナイトに比べて膨潤性・止水性に優れており、放射性廃棄物の地層処分において緩衝材としての利用が検討されている(サイクル機構, 1999)。ただし、緩衝材の膨潤性や止水性は、緩衝材に浸潤する地下水組成(降水系・海水系)や緩衝材の有効粘土密度<sup>\*1</sup>の違いにより影響が生ずるため(例えば、鈴木・藤田, 1999)、これらの要因による影響を定量的に把握し、緩衝材の仕様を決定することが重要である。

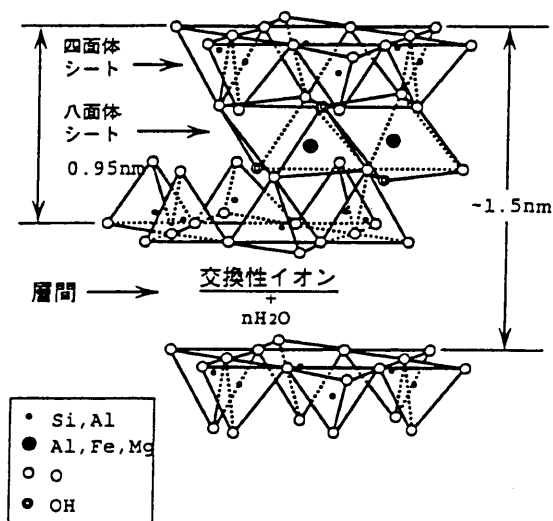


図-1 スメクタイト (モンモリロナイト) の結晶構造 (Grim, 1968)

<sup>\*1</sup> 有効粘土密度とは、緩衝材に含まれるケイ砂の体積を除いてベントナイトの乾燥密度を計算した指標のことであり、次式で求められる。 $\rho_c = M_b / (V_b + V_a) = \rho_d (100 - R_s) / (100 - \rho_d R_s / \rho_s)$ 、ここで、 $\rho_c$ は有効粘土密度 ( $Mg\ m^{-3}$ )、 $M_b$ はベントナイトの乾燥質量 (Mg)、 $V_b$ はベントナイトの容積 ( $m^3$ )、 $V_a$ は間隙の容積 ( $m^3$ )、 $\rho_d$ はケイ砂混合体の乾燥密度 ( $Mg\ m^{-3}$ )、 $R_s$ はケイ砂の乾燥質量での混合率 (wt%)、 $\rho_s$ はケイ砂の土粒子の密度 ( $Mg\ m^{-3}$ ) である。

#### 4. 緩衝材が設置される環境

処分場は、火山や断層などの活動地域とその影響範囲を除き、少なくとも将来十万年程度の期間にわたり安定な地質環境に設置される（サイクル機構，1999）。処分場が設置される地質環境は、安定性を備えた幅広い環境が想定されており、第2次取りまとめでは、岩種、処分深度、地下水の水理学的特性および地下水の地球化学的的特性については、以下の様な特性が考慮された。

- ・ 岩種：硬岩系岩盤グループ，軟岩系岩盤グループ（以下，各々，「硬岩系岩盤」および「軟岩系岩盤」と称する）
- ・ 処分深度：硬岩系岩盤では，深度 1,000m 程度までを想定。軟岩系岩盤では，深度 500m 程度までを想定。
- ・ 地下水の水理学的特性：動水勾配が小さく，低透水性（断層破碎帯や割れ目集中帯を除く岩盤の透水係数として， $10^{-10} \sim 10^{-7}$  m/s 程度）。
- ・ 地下水の地球化学的的特性：降水系と海水系の地下水が想定されており，ともに弱アルカリ性，還元状態（表-1）。

上記の様な地質環境を基本とし，処分坑道や人工バリアの設計仕様が検討された（図-2）。

本報告書では，性能評価上の重要性という観点から，緩衝材の長期安定性に影響を与える要因のうち，特に温度による影響およびニアフィールド構成要素（人工バリア材料であるオーバーパックおよび支保工材料であるセメント）との相互作用による影響に着目している。そこで，まず，本報告書で想定する「緩衝材が曝される温度条件」および「緩衝材が接するニアフィールド構成要素」について以下に説明する。なお，ここで緩衝材として，「ベントナイト（クニゲルV1：クニミネ工業(株)製，表-2）70%，ケイ砂 30%の割合で混合した材料を乾燥密度  $1.6\text{g/cm}^3$  に圧縮成型したもの」を考慮することとする。

緩衝材が曝される温度条件については，第2次取りまとめと同様に，緩衝材内部の最高温度が  $100^\circ\text{C}$  を超えない条件を基本とする。ただし，スイス Nagra が近年公表した Opalinus Clay を対象とした性能評価報告書（Nagra, 2002）では， $100^\circ\text{C}$  を温度上限とはせず，処分後数十年程度の期間は緩衝材の一部が  $100^\circ\text{C}$  を超える温度条件に曝されることを許容する設計を行い（最高温度  $140^\circ\text{C}$ ，100 年以内に緩衝材内部の温度は  $100^\circ\text{C}$  以下になる：ガラス固化体の場合），評価が行われている。したがって，本報告書での検討においては，緩衝材内部の温度として  $100^\circ\text{C}$  を超える条件についても考慮することとした。

緩衝材が接するニアフィールド構成要素としては，炭素鋼製のオーバーパックおよび支保工材料であるセメント（軟岩系岩盤の場合，坑道の支保工として利用）を想定する。セ

表-1 第2次取りまとめで想定された深部地下水水質の一例(笹本・油井, 2000)

	降水系 高pH型地下水	海水系 高pH型地下水
pH	8.46	7.95
Eh[mV]	-281	-303
温度[°C]	25	25
イオン強度[molality]	0.004	0.632
電荷バランス[eq] <sup>※1</sup>	9.96E-14	-7.30E-12
元素	全濃度(molality)	
Na	3.55E-03	6.17E-01
K	6.15E-05	1.06E-02
Mg	5.00E-05	2.49E-04
Ca	1.09E-04	3.34E-04
Al	3.43E-07	3.21E-09
Si	3.39E-04	2.95E-04
Fe	9.73E-10	3.89E-08
F <sup>※2</sup>	5.40E-05	1.02E-04
Cl	1.46E-05	5.90E-01
C	3.54E-03	3.46E-02
S	1.11E-04	3.01E-02
B <sup>※2</sup>	2.93E-04	1.71E-03
P <sup>※2</sup>	2.86E-06	2.63E-07
N <sup>※2</sup>	2.30E-05	5.15E-03
Br <sup>※2</sup>	-	5.26E-04
I <sup>※2</sup>	-	1.98E-04
溶存化学種	濃度(molality)	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.44E-03	1.19E-02
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5.75E-05	1.25E-04
CO <sub>2</sub> (aq)	2.50E-05	2.10E-04
CH <sub>4</sub> (aq)	1.54E-10	2.00E-02
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.08E-04	3.16E-05
HS <sup>-</sup>	3.76E-09	2.80E-02
H <sub>2</sub> S(aq)	1.18E-10	2.10E-03
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.99E-05	5.00E-03
Fe <sup>2+</sup>	8.92E-10	1.19E-13
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (aq)	3.23E-04	2.89E-04

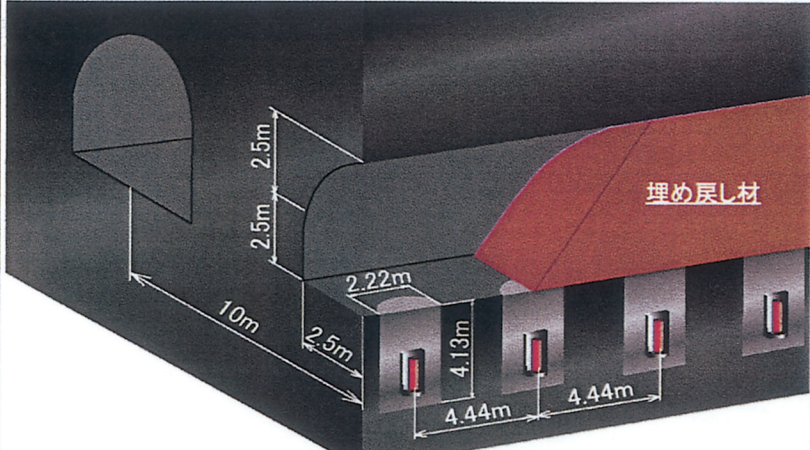
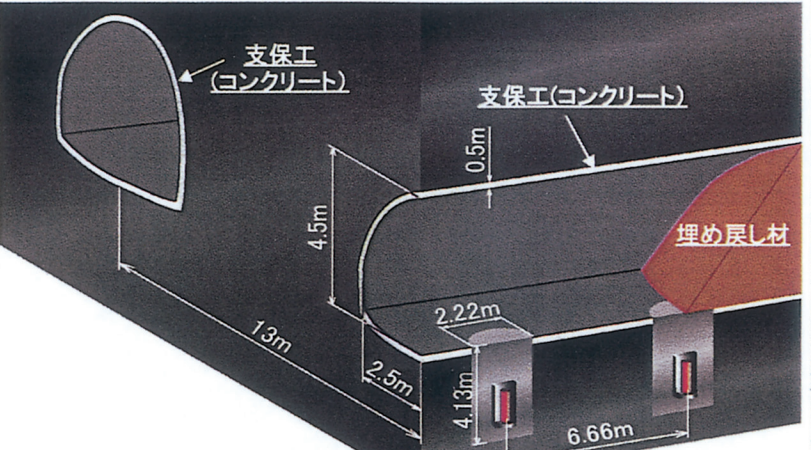
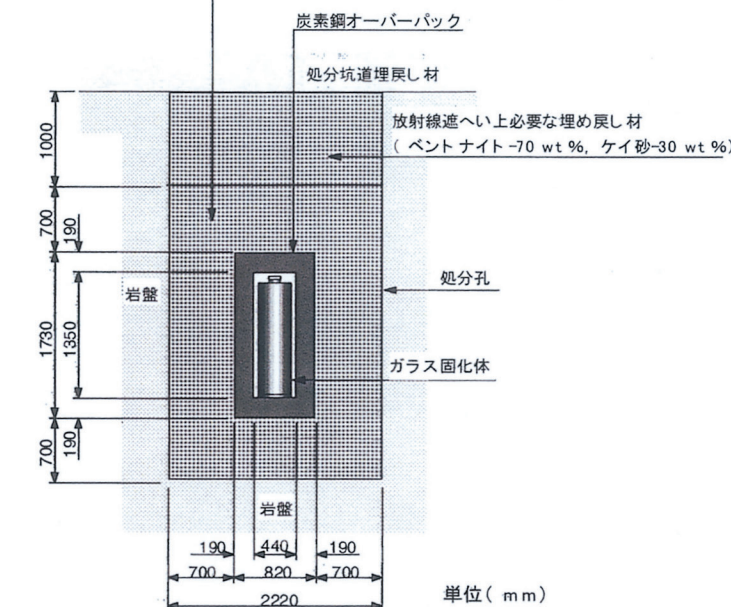
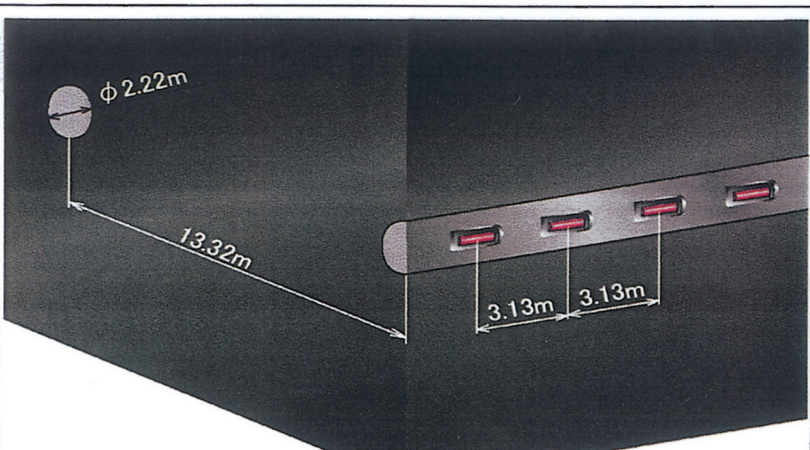
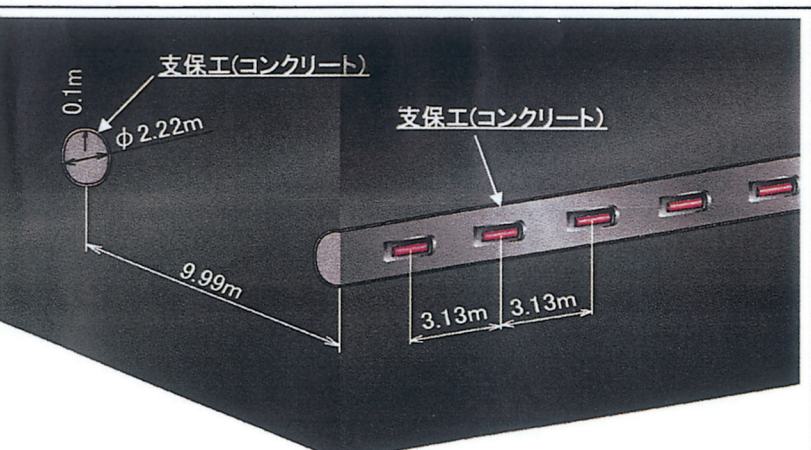
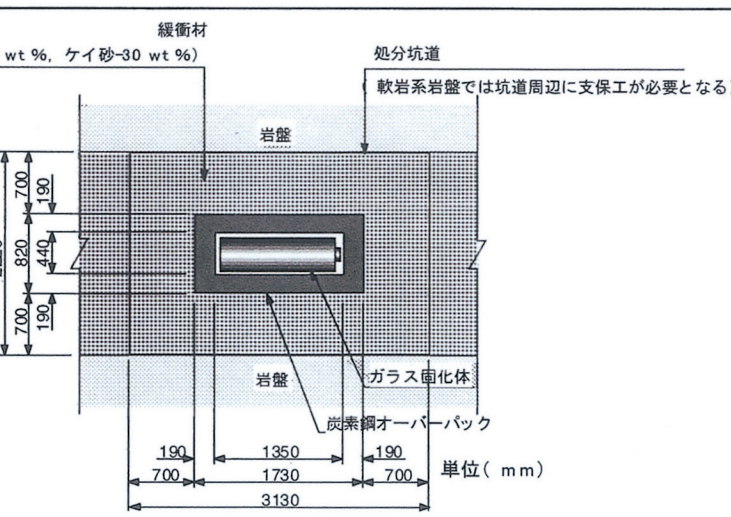
※1: Na<sup>+</sup>あるいはCl<sup>-</sup>により電荷バランスを調整した。

※2: これらの元素濃度は、スクリーニングされた実測データを基に各元素濃度の平均値から算出した。

表-2 クニゲルV1の鉱物組成(伊藤ほか, 1994)

鉱物	含有量(重量%)
スメクタイト	46-49
石英	0.5-0.7
玉髄	37-38
斜長石	2.7-5.5
方解石	2.1-2.6
苦灰石	2.0-2.8
方沸石	3.0-3.5
黄鉄鉱	0.5-0.7

図2 第2次取りまとめで想定された地質環境・処分坑道・人工バリア設計仕様

		硬岩系	軟岩系	処分孔縦置き, 処分坑道横置き方式での人工バリア仕様例
地質環境	水理	透水係数: $10^{-10} \sim 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (健岩部), $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (割れ目帯) 動水勾配: 0.008 ~ 0.0067		—
	地下水化学	降水系高pH型地下水, 海水系高pH型地下水		—
処分深度・温度条件		約1000m, 45°C (地温勾配3°C/100m, 地表面地温15°C)	約500m, 30°C	—
処分坑道・人工バリア設計仕様	縦置き方式	 <p>(a) 処分孔縦置き方式 (硬岩系岩盤)</p>	 <p>(c) 処分孔縦置き方式 (軟岩系岩盤)</p>	 <p>処分孔縦置き方式の仕様 (硬岩系岩盤/軟岩系岩盤)</p>
	横置き方式	 <p>(b) 処分坑道横置き方式 (硬岩系岩盤)</p>	 <p>(d) 処分坑道横置き方式 (軟岩系岩盤)</p>	 <p>処分坑道横置き方式の仕様 (硬岩系岩盤/軟岩系岩盤)</p>
人工バリア材		緩衝材: ベントナイト70%, ケイ砂30% (組成比) 埋め戻し材: ベントナイト15%, 粒度調整したずり85% (組成比)	緩衝材: ベントナイト70%, ケイ砂30% (組成比) 埋め戻し材: ベントナイト15%, 粒度調整したずり85% (組成比) 支保工: 普通コンクリートもしくは, 低アルカリ性コンクリート	—

メントとしては、普通ポルトランドセメント<sup>\*2</sup>および低アルカリ性セメント<sup>\*3</sup>（表-3 参照）を利用した場合の 2 通りを考える。なお、実際の処分環境下では、人工バリアを処分坑道内に封じ込め、緩衝材等の密度低下を抑えるための強度プラグ（普通ポルトランドセメントまたは低アルカリ性セメントを利用）や核種移行評価上避けるべき割れ目帯前後の坑道に設置される止水プラグ（低透水性で長期間化学的に安定な材質）等の材料も用いられると考えられるが、現段階では、処分場におけるプラグの使用量に関して具体的な数値が示されていないため、本報告書では、これらの材料による影響は検討の対象外とした。

上述した「緩衝材が曝される温度条件」および「ニアフィールド構成要素との相互作用」について、地質環境である岩盤の種類と組み合わせ、本報告書では、以下の 4 つのケースを評価対象ケースとして設定し、これらの環境条件に対して緩衝材の長期安定性を評価する。また、下記の各ケースで想定する地質環境（岩種・地下水）、人工バリアの設計仕様（設置方法・支保工の有無）および緩衝材の長期安定性評価上重要な影響について、表-4 に整理した。

#### ケース 1：「硬岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以下」を想定

- ・ 緩衝材が曝される温度条件としては、第 2 次取りまとめと同様に、緩衝材内部の最高温度が 100℃を超えないものとする。
- ・ ニアフィールド構成要素としては、人工バリア材料である炭素鋼製オーバーパックを考慮する。

#### ケース 2：「硬岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以上」を想定

- ・ 緩衝材内部での温度制限は設けず、緩衝材内部の最高温度が 100℃を超える場合を考慮する。
- ・ ニアフィールド構成要素としては、人工バリア材料である炭素鋼製オーバーパックを考慮する。

#### ケース 3：「軟岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以下」を想定

- ・ ケース 1 と同様に緩衝材が曝される温度条件としては、第 2 次取りまとめと同様に、緩

---

<sup>\*2</sup> 普通ポルトランドセメント：普通ポルトランドセメント（OPC：Ordinary Portland Cement）とは、最も多く使用されているセメントで、ポルトランドセメントの中でも代表的なもの。通常、単にセメントという場合はこれを指す。

<sup>\*3</sup> 低アルカリ性セメント：低アルカリ性セメントとは、普通ポルトランドセメントからの浸出液の pH が約 13～13.5 であるのに対し、pH を 11 程度以下に低く抑えたセメントのこと。組成は、普通ポルトランドセメントにシリカフェーム（SF：Silica Fume）やフライアッシュ（FA：Fly Ash）を混合したものである。普通ポルトランドセメントは、OPC=100%であるが、低アルカリ性セメントの場合、例えば、OPC=40%、SF=20%、FA=40%の配合割合で調製される。

衝材内部の最高温度が 100℃を超えないものとする。

- ・ ニアフィールド構成要素としては、人工バリア材料である炭素鋼製オーバーパック、支保工材料であるセメント（低アルカリ性セメントおよび普通ポルトランドセメント）を考慮する。

**ケース 4：「軟岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以上」を想定**

- ・ ケース 2 と同様に緩衝材内部での温度制限は設けず、緩衝材内部の最高温度が 100℃を超える場合を考慮する。
- ・ ニアフィールド構成要素としては、人工バリア材料である炭素鋼製オーバーパック、支保工材料であるセメントとして、低アルカリ性セメントのみを考慮する。普通ポルトランドセメントを用いた場合、緩衝材中のスメクタイトの顕著な溶解が起こることが予想され、これに加え温度が 100℃を超える条件が重なると、現段階では、緩衝材の長期安定性について議論するには、技術的知見が乏しく、困難である。そこで、本ケースでは、スメクタイトの顕著な溶解が生じない低アルカリ性セメントを用いたケースについて検討を行う。

表-3 低アルカリ性セメントに含まれる成分の化学組成の一例（入矢ほか、1998）

化学成分(重量%)	普通セメント(OPC)	シリカフェーム(SF)	フライアッシュ(FA)
SiO <sub>2</sub>	21.4	98.3	51.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.2	0.2	26.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	0.1	4.8
CaO	64.8	0.3	6.3
MgO	0.9	0.1	1.6
Na <sub>2</sub> O	0.3	0.1	2.9
K <sub>2</sub> O	0.3	0.2	1.6
SO <sub>3</sub>	2.1	0.0	1.0
比重(g/cm <sup>3</sup> )	3.17	2.21	2.26
比表面積(cm <sup>2</sup> /g)	3410	213450	2430

表-4 各ケースで想定される地質環境、人工バリアの設計仕様および各ケースで考慮される緩衝材の長期安定性評価上重要な影響

		ケース1	ケース2	ケース3	ケース4
廃棄体定置方法		縦置きおよび横置き方式			
想定する地質環境	岩盤	硬岩系岩盤		軟岩系岩盤	
	地下水	降水系および海水系地下水			
緩衝材内部最高温度		100℃以下	100℃以上	100℃以下	100℃以上
セメントの利用（支保工）		無し		有り	
緩衝材の長期安定性評価上重要な影響	温度影響	考慮する	考慮する	考慮する	考慮する
	オーバーパックとの相互作用	考慮する	考慮する	考慮する	考慮する
	セメント影響	考慮しない	考慮しない	考慮する	考慮する*

\* 低アルカリ性セメントのみ考慮する

## 5. 緩衝材の変質シナリオ

廃棄体が定置され、処分場が閉鎖された後、ニアフィールド構成要素には地下水との相互作用に起因するさまざまな現象が生じると想定される。その現象は地質環境、人工バリア材料、施工方法などによって異なる。ここでは、処分場閉鎖後の長期において生ずると想定される緩衝材の変質現象について、処分後の緩衝材が地下水に飽和するまでの期間と飽和後の期間という区切りで整理した。ちなみに、緩衝材が地下水に飽和するまでの時間（再冠水時間）は、岩盤の圧力水頭や岩盤の透水性（固有透過度）により変化する。本報告書では、第2次取りまとめにおいて、これらのパラメータの値を幅広く設定し、試算された再冠水時間を参考に、再冠水時間を数十年～数百年と仮定した。

以下に、処分場閉鎖後～緩衝材の飽和までの期間（処分場閉鎖後、数十年～数百年）および緩衝材の飽和後（処分場閉鎖後、数百年以降）に想定される現象について、各々、ニアフィールド構成要素や人工バリア材の変化（変質）挙動と関連させながら、緩衝材の変質シナリオを整理する。

### 5.1 処分場閉鎖後～緩衝材の飽和までに想定される現象

処分場閉鎖後～緩衝材の飽和までに想定される現象を整理した（図-3）。以下に、ニアフィールド構成要素～人工バリアにおける各部分で生ずると考えられる現象についてまとめる。

#### 1) 岩盤（支保工）／緩衝材境界部～緩衝材内部

緩衝材に地下水が浸潤することにより、膨潤応力が発生する。これにより、緩衝材ブロック間の間隙はシールされる。さらに、地下水環境条件によっては、スメクタイトのイオン型の変化が進展すると想定される。また、軟岩系岩盤でセメント支保工が用いられる場合、地下水が支保工に接触することにより、セメントからNa, K, Caなどのアルカリ成分が溶出し、地下水のpHが上昇することが考えられる。また、アルカリ性に変化した地下水が緩衝材に浸潤すると、ベントナイトの主成分鉱物であるスメクタイトのイオン型の変化、緩衝材構成鉱物の溶解、二次鉱物の沈殿等が進展することが想定される。

#### 2) 緩衝材内部～緩衝材／オーバーパック境界部

緩衝材が飽和するまでの間、オーバーパックに対しては、比較的酸化性の環境がもたらされ、酸素の還元反応をカソード反応とする腐食が進展すると考えられる。その環境で、腐食生成物が堆積すると共に、腐食膨張による応力が発生する。腐食膨張の程度は腐食生成物の種類に依存する。酸化性期間における腐食生成物はFeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>など3価鉄を含むものが主であると考えられる。また、ガラス固化体からの発熱により、緩衝材中に温度勾配が生じ、熱応力が発生すると考えられる。さらに、温度勾配による水分移動・対流が生

1) 岩盤（支保工）／緩衝材境界部～緩衝材内部

\* 岩盤（支保工）からの地下水の浸入

- ・ 緩衝材の膨潤による応力の発生，緩衝材間隙のシール
- ・ 地下水による緩衝材の変質
  - － スメクタイトのイオン型の変化
  - － セメント溶液による緩衝材の変質：支保工が用いられる場合
  - － スメクタイトのイオン型の変化
  - － 緩衝材構成鉱物の溶解，二次鉱物の沈殿

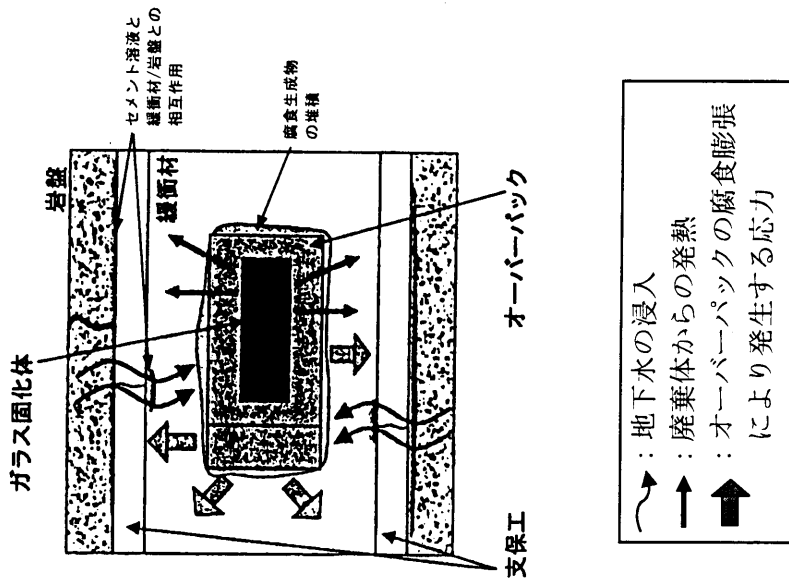
2) 緩衝材内部～緩衝材／オーバーパック境界部

\* 廃棄体からの発熱による緩衝材内部での温度勾配の発生

- ・ 緩衝材中での熱応力の発生
- ・ 温度勾配による水分移動／対流，温度による化学反応の変化，水分の蒸発
  - － 塩や鉱物の溶解・沈殿
- ・ 緩衝材の熱変質（イライト化）：緩衝材内部の最高温度が 100℃を超える場合
- ・ シリカセメンテーション：緩衝材内部の最高温度が 100℃を超える場合

\* 酸化性環境でのオーバーパックの腐食

- － 腐食生成物の堆積／腐食膨張による応力の発生
- － 緩衝材との反応によりセメント溶液の pH は低下するもの，高 pH 溶液によりオーバーパックの不動態化促進，応力腐食割れ発生の可能性：支保工が用いられる場合



図一3 処分場閉鎖後～緩衝材の飽和までに想定される現象



じ、緩衝材中での化学反応の変化や水分の蒸発による間隙水水質の変化（塩や鉱物の溶解・沈殿など）が起こることも想定される。緩衝材間隙水に炭酸塩の濃縮が生じた場合、条件によっては不動態化の促進、応力腐食割れの発生など腐食形態の変化をもたらすことも想定される。

緩衝材／オーバーパック境界における温度条件が 100℃を超える場合、地下水水質によっては、イライト化などの熱変質が生じる可能性もある。また、随伴鉱物の溶解／沈殿等に起因するシリカセメンテーションが起こり、力学的特性が変化することが考えられる。

セメント支保工を用いる場合、セメントから溶出した高 pH 溶液が緩衝材に浸潤する。浸潤した溶液は、緩衝材中の鉱物との反応により pH が緩衝されるため、オーバーパックと接触する間隙水の pH は若干低下するものの、pH によっては炭素鋼オーバーパックは不動態化し、腐食の局在化が生ずる可能性が考えられる。

## 5.2 緩衝材の飽和後に想定される現象

次に、緩衝材の飽和後に想定される現象を整理した（図-4）。以下に、ニアフィールド構成要素～人工バリアにおける各部分で想定される現象についてまとめる。

### 1) 岩盤（支保工）／緩衝材境界部～緩衝材内部

緩衝材ブロックの間隙はシールされ、膨潤応力が発生・維持される。また、岩盤の亀裂部にベントナイトが浸入し、その先端部（緩衝材が非拘束下で膨潤し、ゲル状になる箇所）では、ベントナイトがコロイドとなり、流出することも想定される。その後、周辺の岩盤へのベントナイトの浸入、流出が長期に亘り継続した場合には、緩衝材の密度低下することも予想される。

セメント支保工を用いる場合、地下水と支保工とが接触することにより、高 pH 溶液が生ずるが、セメント中の Na, K が全て浸出した後は、主に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  により pH が支配される。高 pH 溶液により、緩衝材構成鉱物の溶解・変質が促進され、スメクタイトのイオン型の変化、スメクタイト等の緩衝材構成鉱物の溶解、二次鉱物の沈殿・変遷（C-S-H, C-A-S-H, ゼオライト）が生ずる。また、岩盤クリープによるニアフィールド構成要素の変形や支保工の劣化による支保工部分の水理・力学的特性の変化も想定される。

### 2) 緩衝材内部～緩衝材／オーバーパック境界部

緩衝材の飽和後、オーバーパック表面への酸素の供給量は非常に小さいため、還元性環境がもたらされる。このような環境における腐食は水の還元をカソード反応とするほぼ均一な全面腐食であると考えられる。還元性環境では水の還元に伴い水素が発生する。また、発生した水素の大部分は水素ガスとなるが、ガスの一部は分圧に従い溶解し、溶存水素として緩衝材中に拡散する。水素発生速度が拡散速度よりも大きければ緩衝材／オーバーパック境界に水素ガスが蓄積し、その圧力の上昇によりガスの透気が起こると考えられる。

- 1) 岩盤 (支保工) / 緩衝材境界部～緩衝材内部
  - ・緩衝材の膨潤による支保工や岩盤中の亀裂への緩衝材の侵入/流出に伴う密度低下
  - ・飽和による緩衝材ブロック間隙のシールおよび膨潤応力の発生
  - ・セメント溶液による緩衝材の変質：支保工が用いられる場合
    - －スメクタイトのイオン型の変化 (主に Ca 型化)
    - －緩衝材構成鉱物の溶解，二次鉱物の沈殿，二次鉱物の変遷 (C-S-H, C-A-S-H, セオライト)
  - ・岩盤のクリープ
  - ・支保工の劣化 (支保工部分の水理・力学特性的変化)
- 2) 緩衝材内部～緩衝材/オーバーバック境界部
  - \* 鉄腐食生成物との反応，廃棄体からの発熱による変化
  - ・緩衝材と腐食生成物との相互作用による緩衝材の変化
    - －スメクタイトのイオン型の変化 (Fe 型化)
    - －スメクタイトの変質 (鉄サポナイト化，ノントロナイト化，鉄クロライト化，パーチェリン化)
  - ・緩衝材の熱変質 (イライト化)：緩衝材内部の最高温度が 100℃を超える場合
  - ・シリカセメンテーション：緩衝材内部の最高温度が 100℃を超える場合

- \* 還元性環境でのオーバーバックの腐食
- ・還元性環境での水の還元によるオーバーバックの腐食進展
  - －腐食生成物の蓄積による腐食促進または抑制
  - －高アルカリ溶液の到達による腐食速度の変化：支保工が用いられる場合
  - ・腐食によるオーバーバック/緩衝材境界での水素ガスの蓄積
  - －緩衝材中のガスの透気，透気経路の修復
  - ・還元性環境での腐食生成物の堆積
  - －腐食膨張による応力の発生

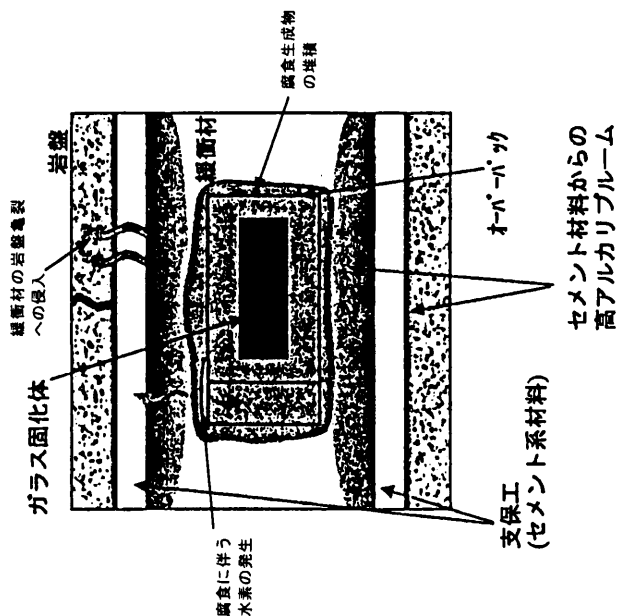


図-4 緩衝材の飽和後に想定される現象

ただし、緩衝材の自己シール性により、透気経路は修復されると考えられる。腐食生成物は引き続きオーバーパック表面に蓄積し、腐食膨張による応力が発生する。腐食生成物の種類は間隙水水質に依存するが、 $\text{FeCO}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ などの2価鉄または $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が代表的なものとして想定される。

一方、オーバーパックの腐食生成物と緩衝材との相互作用により、緩衝材に変化が生ずることも想定される。これには、スメクタイトのイオン型の変化（Fe型化）、スメクタイトの変質（クロライト化、ノントロナイト化、鉄サポナイト化など）、腐食生成物によるセメンテーション等が考えられる。

処分場閉鎖後～緩衝材の飽和までの期間と同様に、緩衝材／オーバーパック境界面における温度条件が $100^\circ\text{C}$ を超える場合、地下水水質によっては、イライト化などの熱変質が生じる可能性もある。また、イライト化変質に伴い遊離するシリカ等によるシリカセメンテーションも考えられる。さらに、セメント支保工が用いられた場合、セメントから溶出した高pH溶液が緩衝材に浸潤する。浸潤した溶液は、緩衝材中の鉱物との反応によりpHが緩衝されるため、オーバーパックと接触する間隙水のpHは若干低下するものの、炭素鋼オーバーパックは不動態化し、腐食の局在化が生ずる可能性が考えられる。

5.1章および5.2章でまとめた処分環境で想定される現象をもとに、4章で設定した各評価対象ケースにおいて考慮すべき緩衝材（スメクタイト）の変質現象が処分場閉鎖後どの段階で顕著になると想定されるかを以下に整理した（表-5参照）。

ケース1では、岩盤／緩衝材境界部～緩衝材内部において、処分場閉鎖後、地下水の浸潤に伴いスメクタイトのイオン型の変化が生ずると想定される。一方、緩衝材内部～緩衝材／オーバーパック境界部においては、処分場閉鎖後、温度条件により部分的に塩や鉱物の溶解・沈殿が生ずる可能性があり、オーバーパックの腐食が進展することで腐食生成物によるセメンテーションも想定される。また緩衝材飽和後は、腐食生成物からFeイオン供給されることによりスメクタイトのイオン型の変化（Fe型化）、スメクタイトの変質（クロライト化、ノントロナイト化、鉄サポナイト化など）、腐食生成物によるセメンテーションが想定される。

ケース2では、ケース1で想定される現象に加え、緩衝材内部の最高温度が $100^\circ\text{C}$ を超えるため、処分場閉鎖後からスメクタイトのイライト化（地下水条件に依存する）や鉱物の溶解／沈殿反応等によるシリカセメンテーションも変質現象として想定される。

ケース3では、ケース1で想定される現象に加え、支保工としてセメントが用いられるため、岩盤（支保工）／緩衝材境界部～緩衝材内部において、処分場閉鎖後からセメント溶液によるスメクタイトの溶解・変質も想定される。

ケース 4 では、ケース 3 とは異なり支保工には低アルカリ性セメントを利用するため、岩盤（支保工）／緩衝材境界部～緩衝材内部におけるセメント溶液によるスメクタイトの顕著な溶解・変質は避けられるものと考えられる。ただし、緩衝材内部の最高温度が 100℃ を超えるため、ケース 1 で想定される現象に加え、処分場閉鎖後からスメクタイトのイライト化（地下水や低アルカリ性セメント溶液組成に依存する）やシリカセメンテーションも変質現象として想定される。

表-5 緩衝材の長期安定性評価において考慮すべき変質現象  
および変質現象が想定される評価ケース

ニアフィールド構成要素～人工バリアにおける各部分	想定される変質現象	処分場閉鎖後の緩衝材の飽和・不飽和状態		変質現象が想定される評価ケース
		不飽和（閉鎖後数十～数百年）	緩衝材の飽和	
岩盤（支保工）／緩衝材境界部～緩衝材内部	スメクタイトのイオン型の変化			ケース 1, 2, 3, 4
	セメント溶液によるスメクタイトの溶解，二次鉱物の沈殿			ケース 3
緩衝材内部～緩衝材／オーバーパック境界部	塩や鉱物の溶解・沈殿			ケース 1, 2, 3, 4
	スメクタイトのイオン型の変化（Fe型化）			ケース 1, 2, 3, 4
	スメクタイトの変質（コロライト化，ノントロナイト化，鉄サポナイト化など）			ケース 1, 2, 3, 4
	腐食生成物によるセメンテーション			ケース 1, 2, 3, 4
	スメクタイトのイライト化			ケース 2, 4
	シリカセメンテーション			ケース 2, 4

\*：表中のハッチのついた部分は、各変質現象が生ずると考えられる段階を示す。例えば、岩盤/緩衝材境界部でのスメクタイトのイオン型の変化は、処分場閉鎖後、緩衝材が不飽和な段階から生ずると考えられ、一方、緩衝材/オーバーパック境界でのスメクタイトのイオン型の変化（Fe型化）は、緩衝材の飽和後に生ずると考えられる。

## 6. 緩衝材の長期安定性に関わる評価

緩衝材の長期安定性に関しては、例えば、第2次取りまとめにおいては、処分環境下で発生する可能性のある変質現象を列挙し、各々の現象に対する変質シナリオに基づき緩衝材変質の発生可能性について検討し、長期安定性について評価した。本報告書においても、基本的に第2次取りまとめでのアプローチに従い、4章で設定した評価対象ケースに対し、5章でまとめられた緩衝材の変質シナリオに基づき、緩衝材の長期安定性について現状の技術的知見をもとに評価を行なった。本章では、まず、緩衝材の長期安定性評価の考え方を述べ、その後、ケース1～ケース4の評価対象ケース毎に緩衝材の長期安定性に関わる評価についてまとめる。

### 6.1 緩衝材の長期安定性評価の考え方

緩衝材の長期安定性評価のフローを図-5に示す。

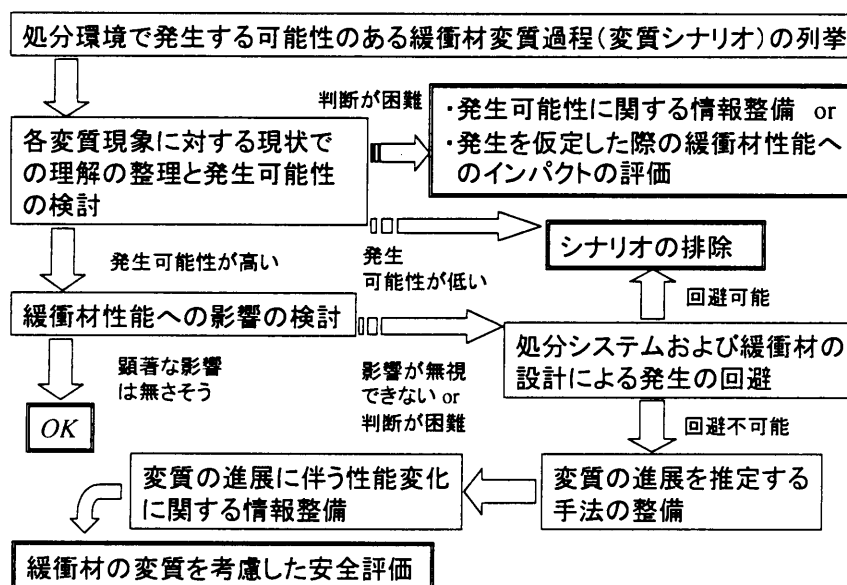


図-5 緩衝材の長期安定性評価フロー

評価にあたっては、

- ① 処分環境で発生する可能性があると考えられる変質現象を抽出・列挙する。この際、可能性に対する評価は行わず、潜在的に発生する可能性があると考えられる現象を全て列挙する。
- ② 各変質シナリオに関する現状での現象理解の整理と共に、当該現象の発生可能性について検討する。

この際、当該現象に関する現象理解が不十分であり、発生可能性について判断できない

場合、

③ 当該現象の発生可能性に関する情報の整備が実施すべき課題となる。あるいは、発生可能性についての判断をせず、発生を仮定した際の緩衝材性能へのインパクトを評価する。インパクトの評価にあたっては、緩衝材を変質させ、変質後の材料に対して緩衝材性能を確認するための試験を実施することもあり得る。ただし、試験の実施にあたっては、試験後の緩衝材の変質の程度が推定可能であり、変質後の試料は、既存の処分概念を覆すことが無い程度の緩衝材への要求性能を有していることが必要である。

②において、明らかに発生の可能性が低いと判断される現象については、評価の対象とするシナリオから排除される。一方、発生の可能性が高いと判断される現象については、

④ 発生に伴う緩衝材性能への影響を検討する。

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、評価上考慮する必要は無いと判断する。一方、緩衝材の変質による緩衝材性能への影響が無視できない、あるいは変質に伴う影響が判断できない場合、

⑤ 処分システムの設計等により、緩衝材が設置される環境を変更し、当該現象発生の回避の可否について検討する。

回避可能な場合、評価対象となるシナリオから排除される。回避不可能な場合、

⑥ 変質が進展してゆく程度を推定するための手法の整備

⑦ 変質の進展に伴う緩衝材の性能変化に関する情報の整備

を行い、緩衝材の変質に伴う性能変化を考慮した性能評価に反映させる。

## 6.2 ケース1：「硬岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以下」における緩衝材の長期安定性評価

ケース1で想定される緩衝材の変化・変質現象を以下にまとめる。

- ・ 岩盤／緩衝材境界部～緩衝材内部

処分場閉鎖以降：地下水の浸潤に伴うスメクタイトのイオン型の変化

- ・ 緩衝材内部～緩衝材／オーバーパック境界部

処分場閉鎖以降：温度条件により部分的に塩や鉱物の析出

腐食生成物によるセメンテーション

緩衝材飽和以降：スメクタイトのイオン型の変化（Fe型化）、スメクタイトの変質（クロライト化、ノントロナイト化、鉄サポナイト化など）、腐食生成物によるセメンテーション等

上記の各変化・変質現象に対し、発生の要因および発生に伴う緩衝材性能への影響を各々整理した後、緩衝材の長期安定性に関して、6.1章で示したフローをもとに評価を試みた。

### 6.2.1 スメクタイトのイオン型の変化

#### ① 発生の要因

本ケースの場合、地下水中に溶存する陽イオンおよび緩衝材中に随伴鉱物として存在する方解石の溶解に伴い生じた  $\text{Ca}^{2+}$  とスメクタイト層間に主に存在する  $\text{Na}^+$  とのイオン交換により、イオン型が変化する可能性がある。

地下水中に溶存する主要な陽イオンとしては、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等が挙げられるが、これらのうち、最もイオン選択性の大きいイオンは  $\text{Ca}^{2+}$  であり、スメクタイト層間の  $\text{Na}^+$  とのイオン交換反応が生じ易い（白水，1988）。交換性陽イオンの変化は、地下水組成に依存する。第2次取りまとめで想定された仮想的深部地下水（降水系地下水）の例では、緩衝材と地下水がバッチ的に接触を繰り返した場合には、顕著なイオン型の変化は起こらないものの、層間の交換性陽イオンに占める  $\text{Ca}^{2+}$  の割合が徐々に増加して行くことが計算により示されている（小田ほか，1999）。

#### ② 発生に伴う緩衝材性能への影響

$\text{Na}$  型ベントナイトが  $\text{Ca}$  型に変化した場合の緩衝材性能への影響に関しては、 $\text{Na}$  型ベントナイトを  $\text{Ca}$  型に調製した試料を用いた試験や  $\text{Ca}$  型ベントナイトを用いた試験により調査されている。

前田ほか（1998）では、 $\text{Na}$  型ベントナイトであるクニゲル V1 をほぼ 100%  $\text{Ca}$  型に調製した試料および降水系地下水の模擬溶液として蒸留水を用い、膨潤性、透水性、一軸圧縮強度および弾性係数を測定し、 $\text{Na}$  型ベントナイトの諸特性との比較を行なった。前田らの試験結果に基づけば、乾燥密度  $1.6 \text{ g/cm}^3$  を超える様な高密度の圧縮成型体においては、 $\text{Ca}$  型に調製されたベントナイトの諸特性は、 $\text{Na}$  型ベントナイトと比較しても顕著な差は認められなかった。ただし、低乾燥密度 ( $1.2 \text{ g/cm}^3$ ) での  $\text{Ca}$  型ベントナイトの圧縮成型体においては、 $\text{Na}$  型ベントナイトと比較し、膨潤圧が約半分程度になる結果（前田ほか，1998）や体積変化を許した場合に膨潤性が低下する結果（三原ほか，1998）が得られており、乾燥密度の低い状態や体積変化が生じた場合、 $\text{Ca}$  型ベントナイトは、 $\text{Na}$  型ベントナイトと同等の膨潤性能が期待できない可能性もある。

#### ③ 緩衝材の長期安定性に関する評価

本ケースの場合、スメクタイトのイオン型の変化としては、 $\text{Ca}$  型化になる可能性が高い。この場合の「 $\text{Ca}$  型化」とは、他の層間イオンに比べ、 $\text{Ca}^{2+}$  に富んだベントナイトに変化することを意味する。従って、100% $\text{Ca}$  型化したベントナイトは、 $\text{Ca}$  型の極端な例であり、実際に生ずる  $\text{Ca}$  型化ベントナイトは、100% $\text{Na}$  型ベントナイトと 100% $\text{Ca}$  型ベントナイトの間に位置する特性を有すると予想される。

前項の「発生に伴う緩衝材性能への影響」で述べた様に、乾燥密度  $1.6 \text{ g/cm}^3$  を超える様な高密度の圧縮成型体では、 $\text{Ca}$  型ベントナイトの物理・化学的特性は、 $\text{Na}$  型ベントナイト

に比べて顕著な違いは無く、イオン型の変化に伴う顕著な影響は無いと判断される。

一方、緩衝材の乾燥密度が  $1.2\text{g/cm}^3$  以下あるいは体積変化が生ずる様な場合、Ca 型ベントナイトの膨潤性は Na 型ベントナイトに比べ低下し、膨潤性能に影響が生ずる可能性があり、影響が無視できない（あるいは現状では判断が困難である）。したがって、今後は、緩衝材仕様と緩衝材の施工方法、さらに緩衝材設置後の経年変化を考慮し、より具体的な処分システムを想定して、Ca 型化による膨潤性の低下が緩衝材に期待されている他の性能に顕著な影響を与えるかどうかを検討してゆく必要がある。

### 6.2.2 塩や鉱物の溶解・沈殿

#### ① 発生の要因

処分場閉鎖後～緩衝材飽和までの間、廃棄体周辺の高濃度側では、間隙水の蒸発や塩の溶解度の低下により、緩衝材中の間隙水から、硫酸塩や炭酸塩が沈殿することが考えられる。

#### ② 発生に伴う緩衝材性能への影響

廃棄体周辺の高濃度側で緩衝材内部に硫酸塩や炭酸塩が沈殿し、これら沈殿物がセメンテーションを起こすことにより、緩衝材の硬化（可塑性の低下）や膨潤性の低下をもたらす可能性がある（Pusch, 1993）。

#### ③ 緩衝材の長期安定性に関する評価

緩衝材内部が不飽和な間は、廃棄体周辺の高濃度側において塩や鉱物の沈殿が生ずる可能性が考えられる。しかしながら、緩衝材の飽和後は、析出した塩や鉱物は溶解し、緩衝材間隙水中を拡散・散逸すると考えられるため、長期的には緩衝材性能への影響は有意にならないと予想される。

### 6.2.3 スメクタイトのイオン型の変化（Fe 型化）

#### ① 発生の要因

オーバーパックである炭素鋼の腐食に伴い、緩衝材間隙水中に鉄イオンが供給され、鉄イオンとベントナイト中の交換性陽イオンが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。処分環境は、還元条件であるので、鉄は 2 価で存在し、イオンとしては、pH 条件により、 $\text{Fe}^{2+}$ あるいは  $\text{FeOH}^+$  が想定される。

鉄共存条件下でのベントナイトの Fe 型に関しては、粉末状のモンモリロナイトを 2 価鉄溶液と接触させた試料の分析結果（Kozai *et al.*, 2001）や低酸素雰囲気中で炭素鋼と接触していた圧縮ベントナイトの分析結果（藤島ほか, 2000）により確認されている（図-6）。また、ベントナイト鉱床における鋼製支保と接触していたベントナイトのナチュラルアナログ研究でも、ベントナイトの Fe 型化が示されている（Kamei *et al.*, 1999）。



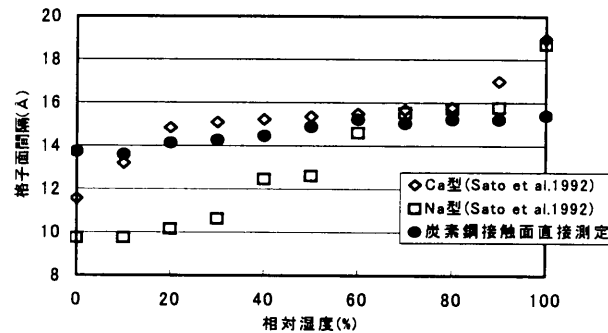


図-6 炭素鋼接触ベントナイト試料の底面間隔の変化 (藤島ほか, 2000)

(比較のため, Na型およびCa型ベントナイトの底面間隔の変化もプロットした)

## ② 発生に伴う緩衝材性能への影響

Na型ベントナイトをFe型に調製し, 緩衝材性能を実測したデータはほとんど存在しないため, ここでは, 一例として, Kozai *et al.*, (2001) によるFe型化モンモリロナイトの湿度制御下における底面間隔の測定結果に基づき, Fe型化した場合の緩衝材の膨潤性能について検討した。

Kozai *et al.*, (2001) は, Fe型化した場合のモンモリロナイトの底面間隔の変化をNa型およびCa型モンモリロナイトの場合と比較した。その結果, Fe型化した試料の底面間隔の変化は, Ca型化した試料のそれに類似していた (Kozai *et al.*, 2001)。このことから, Fe型化した試料は, Ca型化した試料と同程度の層間膨張性能を有していると考えられ, Fe型ベントナイトの圧縮成型時の膨潤応力は, Ca型ベントナイトと同程度の性能が期待できると考えられる。したがって, 乾燥密度が  $1.6\text{g/cm}^3$  を超えるような高密度の圧縮成型体では, Na型ベントナイトと比較して膨潤性能が劣ることは無いと考えられる。

また, Fe型ベントナイトは, Se(VI)などの酸化状態の元素に対しては, 収着性能が向上することも報告されている (Kozai *et al.*, 2001)。

## ③ 緩衝材の長期安定性に関する評価

緩衝材飽和以降, 炭素鋼の腐食に伴い緩衝材間隙水中に供給された鉄イオンより, 炭素鋼周辺のス멕タイトのイオン型が変化し, Fe型化になる可能性が高い。なお, この場合の「Fe型化」も「Ca型化」と同様, 他の層間イオンに比べ,  $\text{Fe}^{2+}$ に富んだベントナイトに変化することを意味する。

前項の「発生に伴う緩衝材性能への影響」で述べた様に, 乾燥密度  $1.6\text{g/cm}^3$  を超える様な高密度の圧縮成型体では, Fe型ベントナイトの膨潤性能は, Na型ベントナイトに比べて顕著な違いは無く, イオン型の変化に伴う顕著な影響は無いと判断される。

上記の様に, 現状では, Fe型ベントナイトの物理・化学特性に関する情報が乏しいため, Feと同じ2価のイオンの置換に伴うCa型ベントナイトの特性と同程度であると仮定し, Fe

型化した場合の緩衝材の評価を行なっている。Fe 型化した試料の物理・化学特性を把握するための試験は、還元条件で行う必要があり、実施するには困難な面が多いものの、Fe 型化した試料に対し、幾つかの代表的な物性値を取得しておくことも今後必要であると考えられる。

#### 6.2.4 スメクタイトの変質（クロライト化、ノントロナイト化、鉄サポナイト化など）

##### ① 発生の要因

オーバーパックである炭素鋼の腐食に伴い、鉄に富む環境がもたらされると、鉄濃度・温度条件によっては、スメクタイトが変質し、クロライト（緑泥石）、ノントロナイト、鉄サポナイトなどが生じることが想定される。

スメクタイト→クロライト変換によるコーレンサイト（スメクタイト→クロライトの規則型混合層鉱物）の生成は、100～120℃で起り、クロライトの生成は120℃程度から始まると考えられている（須藤談話会編，1986）。また、スメクタイトの結晶構造は変化しないが、層間にFeの水酸化物シートが入り、クロライトと同様に非膨潤性の層状珪酸塩鉱物になることも予想される（擬クロライト化）。

ノントロナイトや鉄サポナイトは、鉄含有のスメクタイトであり、八面体の中心金属イオンがFeに置換された構造をもつ層状珪酸塩鉱物である。スメクタイトを出発物質とした場合のこれらの生成温度についての報告は認められないが、シリカゲルやケイ酸溶液を出発物質とした場合、100℃以下の温度でノントロナイトが合成された報告がある（Harder, 1978）。

鉄に富む環境でのスメクタイトの変質鉱物としては、このほかにバーチェリンが考えられる。バーチェリンの化学組成はクロライトに類似しているが、1:1型の結晶構造を持ち、鉄粉共存下の100℃以下の温度において、スメクタイトのバーチェリン化が報じられている（Lantenois *et al.*, 2002）。

##### ② 発生に伴う緩衝材性能への影響

クロライト、擬クロライトおよびバーチェリンは、いずれも非膨潤性であるため、スメクタイトに比べ膨潤性に劣り、イオン交換能も小さい。したがって、このような変質が起きた場合、緩衝材に期待されている性能は著しく低下すると考えられる。

一方、ノントロナイトや鉄サポナイトは、いずれもスメクタイトに属する粘土鉱物であるため、スメクタイトが有する層間膨潤性やイオン交換能を有しており、これらの鉱物への変化が生じたとしても緩衝材に期待されている性能が著しく低下するとは考え難い。

##### ③ 緩衝材の長期安定性に関する評価

前項の「発生の要因」に基づけば、上述した様な鉱物への変化は、供給される鉄の量や温度条件に依存し、発生する可能性があると考えられる。クロライト、擬クロライトおよ

びバーチェリンの様な非膨潤性の粘土鉱物に変化した場合、緩衝材の性能は低下するが、ノントロナイトや鉄サポナイトの場合、緩衝材の性能が著しく低下することは想定し難いと考えられる。なお、現状では、上述した鉱物に変化した場合の緩衝材性能への影響について調査された事例は無く、影響の程度について定量的に評価することは困難である。

緩衝材の長期安定性評価にあたっては、今後、特にクロライトやバーチェリンの様な非膨潤性の粘土鉱物に変化する環境条件（鉄濃度や温度条件）を明らかにし、変化した場合の緩衝材性能への長期的影響を推定する手法や長期的影響に関する情報の整備を進めていく必要がある。

### 6.2.5 腐食生成物によるセメンテーション

#### ① 発生の要因

炭素鋼オーバーパックの腐食に伴い、腐食生成物が生成する。腐食生成物の密度は、鉄の密度より小さいため、腐食が進行すると、腐食生成物がオーバーパック表面に蓄積し、腐食生成物の体積が増加するため、腐食生成物が緩衝材を内側から外側に押す様な圧力が発生する。このような状況下では、腐食生成物が緩衝材の微細な間隙に侵入し、間隙を閉塞する可能性がある。

緩衝材／オーバーパック境界付近の緩衝材間隙中では、腐食生成物の沈殿が生じる可能性もある。また、緩衝材領域での間隙水化学に空間的な変化がある場合（例えば、境界付近よりも境界から離れた部分の方が間隙水のpHが高い場合）、緩衝材／オーバーパック境界から緩衝材内部に拡散した鉄イオンが緩衝材内部で沈殿を起こす可能性も考えられる。

#### ② 発生に伴う緩衝材性能への影響

腐食生成物の緩衝材間隙への侵入および緩衝材間隙中での腐食生成物の沈殿は、緩衝材間隙への腐食生成物の充填に伴う緻密化による緩衝材の硬化や、スメクタイト結晶のシート同士を膠着させることによる層間の膨張の妨げ、といった現象を引き起こす可能性があると考えられる。

出光（1994）は、鉄腐食生成物を拡散させた圧縮ベントナイトは硬化し、膨潤性が低下することを報じている。一方、藤島ほか（2000）によれば、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、自己シール性を有していることが確認されている（図-7）。

#### ③ 緩衝材の長期安定性に関する評価

前項の「発生の要因」で述べた様に、炭素鋼オーバーパックの腐食に伴う腐食生成物により、オーバーパック周辺の緩衝材に腐食生成物によるセメンテーションが生じる可能性はあると考えられる。

同様に前項の「発生に伴う緩衝材性能への影響」でまとめた様に、腐食生成物によるセ

メンテーションが生じた場合、ベントナイトの硬化に伴う可塑性の低下、膨潤性の低下が考えられるが、ベントナイトの有する自己シール性に関しては、4年程度であれば顕著な変化は認められない様である。緩衝材の長期安定性評価にあたっては、今後、より長期的な実験データに基づき、腐食生成物のセメンテーションによる緩衝材性能への影響を定量的に把握する必要がある。

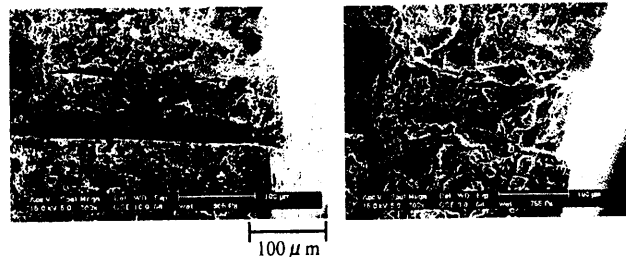


図-7 炭素鋼と4年間接触していたベントナイトの加水前・後におけるESEM（環境制御SEM）観察結果

（加水前に認められた亀裂は、加水後、ベントナイトの膨潤によりシールされていた；左側は加水前の様子、右側は加水後の様子）

### 6.3 ケース2：「硬岩系岩盤・緩衝材内部最高温度100℃以上」における緩衝材の長期安定性評価

ケース2で想定される緩衝材の変化・変質現象を以下にまとめる。ケース2では、ケース1で想定される現象に加え、緩衝材内部の最高温度が100℃を超えるため、処分場閉鎖後からスメクタイトのイライト化やシリカセメンテーションも変質現象として想定される。

- ・ 岩盤／緩衝材境界部～緩衝材内部

処分場閉鎖以降：地下水の浸潤に伴うスメクタイトのイオン型の変化

- ・ 緩衝材内部～緩衝材／オーバーパック境界部

処分場閉鎖以降：温度条件により部分的に塩や鉱物の析出

腐食生成物によるセメンテーション

「スメクタイトのイライト化」、 「シリカセメンテーション」

緩衝材飽和以降：スメクタイトのイオン型の変化（Fe型化）、スメクタイトの変質（クロライト化、ノントロナイト化、鉄サポナイト化など）、腐食生成物によるセメンテーション等

ここでは、ケース2で新たに考慮すべき変質現象として加わった「スメクタイトのイライト化」および「シリカセメンテーション」について、発生の要因および発生に伴う緩衝材性能への影響を各々整理した後、緩衝材の長期安定性に関して、6.1章で示したフローをもとに評価を試みた。

### 6.3.1 スメクタイトのイライト化

#### ① 発生の要因

スメクタイトのイライト化は、温度およびイライト層の形成に必要な  $K^+$  の供給量が関係していると考えられている。例えば、須藤談話会編（1986）によれば、スメクタイト／イライト変換は、約  $50^{\circ}\text{C}$  から始まり、約  $230^{\circ}\text{C}$  で終了し、生成するイライト／スメクタイト混合層鉱物の生成温度の違いには、 $K^+$  の供給量も関係していると考えられている。

スメクタイト→イライト変換過程において、スメクタイトが  $100\sim 50\%$  までは、スメクタイト様の構造を有し、 $50\sim 0\%$  ではイライト様の構造を持つ（Inoue and Watanabe, 1989）。本報告書では、スメクタイトが  $50\%$  以上残存している不規則型混合層の場合、性能評価上、スメクタイトの有する物理・化学的特性に顕著な影響は生じないと考え、「イライト化」とは、「スメクタイトが  $50\%$  以上イライトに変換した規則型混合層の場合」を想定することとする。

#### ② 発生に伴う緩衝材性能への影響

イライトは、層間に取り込まれた  $K^+$  が構造内に固定され、非交換性になるとともに脱水が生じ、層間隔が減少するため、層間膨潤の性質が無く、スメクタイトに比べ膨潤性に劣る。また、イライトは層間の  $K^+$  が固定されているため、スメクタイトに比べ陽イオン交換容量が低く、一般にイオン交換性の核種に対する収着性は低いと考えられる。しかしながら、Cs に対しては、イライトは条件により、スメクタイトよりも高い収着性能を示すことが報じられている（Cho *et al.*, 1996）。また、カナダのシガーレイクウラン鉱床における事例では、ウラン鉱床を取り囲む粘土（イライト）層中にウランが二次鉱物化（コフィンナイト化）し、粘土周辺に留まっていることが確認されており、ウランに対するイライト層の高い収着性能が示されている（プロスほか, 2003）。

このほかに、イライトあるいはイライト化した試料に対して、透水性、膨潤性、拡散係数などの物理・化学的特性を調査した事例は少なく、現段階では、イライト化した場合の緩衝材に期待されている個々の性能への影響について定量的に示すことは困難である。

#### ③ 緩衝材の長期安定性に関する評価

本ケースにおけるイライト化の発生可能性について検討する。本ケースの場合、温度は  $100^{\circ}\text{C}$  を超えた条件であり、地下水中の  $K^+$  濃度は海水程度（海水系高 pH 型地下水； $K^+$  濃度 =  $1.06\text{E-}2$  mol/kg, 表-1）である。スメクタイト→イライト変換に伴うイライト化率については、これまでに反応速度式に基づく評価が行なわれている（例えば、柴田・亀井, 1992；Karland *et al.*, 2000）。柴田・亀井（1992）では、 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$  の温度条件で、海水類似の条件、Karland *et al.*, (2000) では、 $10\sim 170^{\circ}\text{C}$  の温度条件で、Aspo 島地下水条件（ $K^+$  濃度 =  $\sim 2.05\text{E-}3$  mol/kg 程度）での評価である。評価で用いられる反応速度定数の信頼性にも依存するが、いずれの評価においても、本報告書でいうイライト化率  $50\%$  を超えるイライト化が生ずる

には、数千年～1万年程度は必要と見積もられる。ただし、これらの計算では、時間の経過に伴う緩衝材中での温度低下が考慮されていないため、イライト変換に関してかなり保守的な評価となっている。廃棄体からの熱は数十年～100年程度で大幅に減少し、また緩衝材の飽和までに要する期間を数十年～数百年と仮定すると、処分場に設置される緩衝材の一部がイライト化する可能性はあるが、ほとんどの緩衝材はイライト化しないと予想される。一方、ナチュラルアナログ研究では、100～140℃程度の温度条件で約千年間に亘りベントナイトが存在していたことや (Pusch, 1983)、海水類似環境下において 160℃から 100℃まで 200 万年間かかって冷却した状態でもイライト化が起きなかった (Kamei *et al.*, 1992) ことが示されており、本ケースの様な条件では、イライト化の発生可能性は低いと考えられる。

### 6.3.2 シリカセメンテーション

#### ① 発生の要因

シリカセメンテーションは、スメクタイト→イライト変換やバイデライト変換における四面体中の  $\text{Si}^{4+}$  の  $\text{Al}^{3+}$  による置換に伴うシリカの遊離や緩衝材中の他のシリカ含有鉱物からのシリカの溶解により引き起こされると考えられている。遊離したシリカは、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すると考えられている (Pusch, 1987)。四面体シートからの Si 置換の要因の一つとしては、熱によるスメクタイト結晶格子の再構成が考えられており、この様な置換は、100～150℃程度の温度条件で生ずるとみられている (Forslind and Jacobsson, 1975)。

#### ② 発生に伴う緩衝材性能への影響

シリカセメンテーションに伴う緩衝材性能への影響について調査された事例は少ないが、例えば、Stripa 鉱山における原位置での緩衝材加熱試験での評価例が参考になる (Pusch *et al.*, 1992)。ただし、この試験で用いられた緩衝材は、フランス産の Fo-Ca clay であり、カオリナイト/スメクタイト混合層を主成分とするため、本報告書で想定するベントナイト (クニゲル V1) とは異なる。

Pusch *et al.*, (1992) の試験では、ヒーター表面部の温度が 170～180℃であり、緩衝材内部は 100℃以上の温度条件に曝されていた。試験後の試料を調査した結果、アモルファスシリカの沈殿によるシリカセメンテーションは、緩衝材中のほぼ全ての部分で認められた (温度が 110℃よりも低い部分では著しいシリカセメンテーションは認められなかったものの、150℃を超える部分では顕著なシリカセメンテーションが観察された)。この様なシリカセメンテーションが生じた緩衝材では、緩衝材の硬化 (可塑性の低下) や膨潤性の低下が認められた。

さらに、100℃を超えた条件に緩衝材が曝された場合の膨潤性、透水性への影響については幾つか事例が存在する。例えば、小峯ほか (1997) 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  $1.1\sim 2.2 \text{ g/m}^3$  に圧密し、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。また、Couture (1985) によれば、ベントナイトとケイ砂（もしくは玄武岩）の混合物をカラムに充填し、高温の蒸気を透過させ、その後、透水係数を測定したところ、200℃以上の蒸気に曝された場合には透水性が増加したことが報じられている。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は、Oscarson *et al.*, (1988) の試験でも確認されている。この様に、100℃を超えた条件に緩衝材が曝された場合、透水性や膨潤性といった緩衝材の物理的特性に影響が生じ、緩衝材に期待されている性能が低下すると考えられる。

### ③ 緩衝材の長期安定性に関する評価

前項の「発生の要因」および「発生に伴う緩衝材性能への影響」で述べた知見に基づけば、本ケースにおけるシリカセメンテーションの発生可能性は高いと考えられ、発生した場合、緩衝材の硬化（可塑性の低下）や膨潤性の低下が生ずると予想される。

しかしながら、現状では、この様なシリカセメンテーションによる緩衝材性能への長期的影響を推定する手法や長期的影響に関する情報が整備されておらず、性能評価上どのような影響を及ぼす可能性があるか不明である。したがって、処分システムや緩衝材の設計により、緩衝材内部の最高温度が100℃を超えない様に設定し、発生可能性を回避することが望ましい。100℃を超える温度を許容する場合には、シリカセメンテーションや、「発生に伴う緩衝材性能への影響」で述べた温度履歴を有する緩衝材の特性変化、および水蒸気劣化の進展等を推定する手法を整備し、長期的影響に関する情報を整備して行くことが必要になると考えられる。

## 6.4 ケース3：「軟岩系岩盤・緩衝材内部最高温度100℃以下」における緩衝材の長期安定性評価

ケース3で想定される緩衝材の変化・変質現象を以下にまとめる。ケース3では、ケース1で想定される現象に加え、支保工としてセメントが用いられるため、岩盤（支保工）／緩衝材境界部～緩衝材内部において、処分場閉鎖後からセメント溶液によるスメクタイトの溶解・変質も想定される。

- ・ 岩盤（支保工）／緩衝材境界部～緩衝材内部

処分場閉鎖以降：地下水の浸潤に伴うスメクタイトのイオン型の変化

「セメント溶液によるスメクタイトの溶解，二次鉱物の沈殿」

- ・ 緩衝材内部～緩衝材／オーバパック境界部

処分場閉鎖以降：温度条件により部分的に塩や鉱物の析出

腐食生成物によるセメンテーション

緩衝材飽和以降：スメクタイトのイオン型の変化（Fe型化）、スメクタイトの変質（クロライト化、ノントロナイト化、鉄サポナイト化など）、腐食生成物によるセメンテーション等

本ケースにおいては、支保工として用いられるセメントの影響を受けた溶液 (Ca に富む) が緩衝材に流入するため、スメクタイトのイオン型の変化として生ずる Ca 型化の程度は、ケース 1 やケース 2 で想定される場合よりも顕著であると考えられる。また、セメントの溶解初期には多量の  $K^+$  が浸出すると予想され、イライト化の影響も考えられるが、緩衝材内部の最高温度が  $100^{\circ}\text{C}$  を超えないため、本ケースでも定性的にはイライト化の発生可能性は低いと予想される。

ここでは、ケース 3 で新たに考慮すべき変質現象として加わった「セメント溶液によるスメクタイトの溶解、二次鉱物の沈殿」について、発生の要因および発生に伴う緩衝材性能への影響を各々整理した後、緩衝材の長期安定性に関して、6.1 章で示したフローをもとに評価を試みた。

### 6.4.1 スメクタイトの溶解

#### ① 発生の要因

セメントから浸出する溶液の pH は、接触した溶液の累積量 (累積浸出液量) の増加と共に変化する (三原ほか, 1997 ; 図-8)。例えば、普通ポルトランドセメントの場合、累積浸出液量が小さい時期は、溶液の pH は 13 程度であり、セメントに含まれる Na や K の水和物である NaOH や KOH の溶解により pH は支配される。その後、NaOH や KOH が浸出すると、pH はセメント水和物である水酸化カルシウム:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  により支配され、pH 12.5 程度になる。そして、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が全て溶解すると、pH はセメント水和物のカルシウム珪酸塩水和物 ( $\text{Ca-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ; 以下「C-S-H ゲル」と称す) に支配され、時間と共に C-S-H ゲルの Ca/Si 比が小さくなり、pH も徐々に低下し、最終的には周辺岩盤中の地下水の pH と同程度になる。上述した様なセメント溶液の pH の変化は、pH 12.5 を境に以下の様に分類される (Bradbury and Sarott, 1995)

- ・ pH > 12.5 : Region I
- ・ pH  $\approx$  12.5 : Region II
- ・ pH < 12.5 : Region III

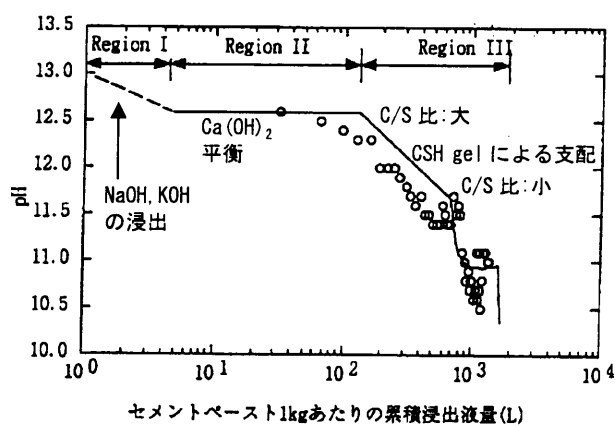


図-8 セメントから浸出する溶液の pH 変化 (三原ほか, 1997 を基に作成)

普通ポルトランドセメントが用いられた場合、pH 12.5 を超える様な高 pH の溶液が発生し、緩衝材中の主要構成鉱物であるスメクタイトが溶解する。

高 pH 条件下でのスメクタイトの溶解速度式としては、例えば、Huertas *et. al.* (2001) によるバッチ式試験に基づく速度式 ( $\text{Rate} = 10^{-12.31} a_{\text{OH}^-}^{0.34} \text{ mol/m}^2\text{s}$ , pH > 8.5), 黒田ほか (2002) によるフロースルー試験に基づく速度式 ( $\text{Rate} = 10^{-13.25} a_{\text{H}^+}^{-0.24} \text{ mol/m}^2\text{s}$ , pH > 8.6) が求めら



れており、溶解速度は pH に依存し、高 pH では溶解速度が速く、スメクタイトの顕著な溶解が生ずる。

一方、低アルカリ性セメントが用いられた場合、セメントから浸出する溶液の pH は 11 程度以下に抑制されるため、スメクタイトの顕著な溶解は妨げられる（サイクル機構, 1999）。

## ② 発生に伴う緩衝材性能への影響

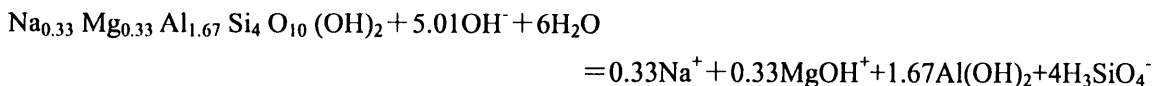
緩衝材が普通ポルトランドセメントから溶出するような高い pH 溶液に曝された場合には、スメクタイトが顕著に溶解するため、スメクタイトが溶解し消失した部分については、スメクタイトの持つ特性に起因する緩衝材特性は期待できないと考えられる。

一方、セメント溶液の pH を 11 程度以下に抑制した場合、バッチ式での 2 年間に亘るセメント溶液—ベントナイト反応において、スメクタイトの溶解や二次鉱物の生成が認められなかったことが報じられている（黒木ほか, 2000）。したがって、低アルカリ性セメントが用いられた場合、スメクタイトの顕著な溶解は妨げられるため、定性的ではあるが緩衝材としての機能は期待できると予想される。

## ③ 緩衝材の長期安定性に関する評価

処分場で支保工としてセメントが用いられた場合、スメクタイトの溶解が生ずる可能性が高く、その場合の緩衝材性能への影響は無視できない。そこで、処分システムおよび緩衝材の設計により、スメクタイト溶解の発生に伴う緩衝材性能への顕著な影響が回避可能かどうかを検討する。検討にあたっては、高 pH 条件下でのスメクタイト（モンモリロナイト）の溶解反応式をもとに、モンモリロナイト 1 mol を溶解するのに必要な OH<sup>-</sup>（水酸化物イオン）を化学量論的に求め、現在想定されている処分システムおよび緩衝材の設計・仕様をもとに、緩衝材中のモンモリロナイトが全量溶解する場合の支保工としてのコンクリート厚さを算出した。以下に検討の内容をまとめる。

高 pH 条件下でのモンモリロナイトの溶解反応式としては、以下の式を考慮した。



上記の式に基づけば、モンモリロナイト 1 mol を溶解するのに必要な水酸化物イオンは、5.01 モルであることが判る。またセメントからの水酸化物イオンの量は、セメント中の Na, K および Ca の量に依存する（水酸化物イオンの全モル数 = Na のモル数 + K のモル数 + Ca のモル数 × 2）と仮定した。

緩衝材仕様（クニゲル V1=70%，ケイ砂=30%で乾燥密度 1.6 g/cm<sup>3</sup>）とし、ベントナイト中のモンモリロナイト含有量を 50%と仮定した場合、ベントナイト 1 m<sup>3</sup>あたりに含まれるモンモリロナイトのモル数は、約 1500 mol と見積もられる。

コンクリート 1 m<sup>3</sup>あたりに含まれるセメント量を 300 kg と仮定した場合、コンクリート

中のNaのモル数は約30 mol, Kのモル数は約30 mol, Caのモル数は約3400 molとなるため、コンクリート1 m<sup>3</sup>あたりの水酸化物イオンの量は、約6860 molとなる。

モンモリロナイトの溶解反応式に基づけば、モンモリロナイト1 molを溶解するのに必要な水酸化物イオンは、5.01モルであるため、ベントナイト1 m<sup>3</sup>あたりに含まれるモンモリロナイトが全て溶解するには、約7500 mol (約1500 mol×5.01)の水酸化物イオンが必要となる。したがって、ベントナイト1 m<sup>3</sup>中に含まれるモンモリロナイトが全て溶解する上で必要なコンクリートの量は、約1.1 m<sup>3</sup> (約7500 mol÷約6860 mol)と算出される。

ここで、ベントナイトの厚さを70 cmとした場合、ベントナイト中のモンモリロナイトが全量溶解する際の支保工としてのコンクリート厚さを算出した。算出にあたっては、ベントナイトとコンクリート支保の断面面積比が1.1になった場合、モンモリロナイトが全量溶解すると想定した。コンクリート支保の厚さをパラメータとしたモンモリロナイトの溶解率を図-9に示す。

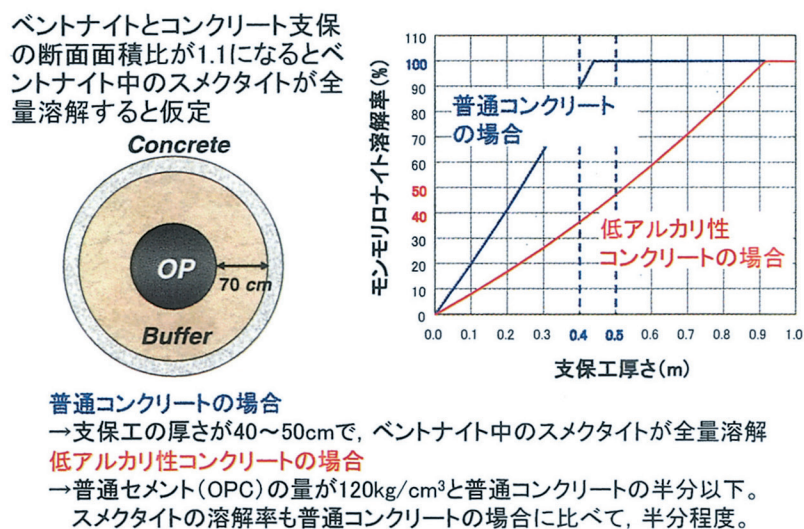


図-9 コンクリート支保の厚さをパラメータとした  
モンモリロナイトの溶解率に関する試算結果

図-9から判る様に、普通コンクリートの場合、支保工厚さが40~50 cmでベントナイト中のモンモリロナイトが全量溶解すると推測される。一方、低アルカリ性コンクリートの場合、普通セメントの含有率が普通コンクリートの半分以下であるため、モンモリロナイトの溶解率も半分以下に低減できる。

なお、上記の様な検討は、実際の処分環境を考慮した場合、かなり保守的な評価である。実際にはセメント溶液に含まれる水酸化物イオンは、ベントナイト中のモンモリロナイト以外の鉱物、岩盤中の鉱物および埋め戻し材に含まれる鉱物により消費されることが期待されるため、ベントナイト中のモンモリロナイトの溶解率はより低減されると予想される。

ちなみに、第2次取りまとめで想定された処分坑道・人工バリア設計仕様(図-2)では、軟岩系岩盤での処分坑道横置き方式において、支保工としてのコンクリート厚さを10 cmに想定しており、上述した様な鉱物との反応による水酸化物イオンの消費に関わるマスバランス評価に基づけば、普通コンクリートの場合でベントナイト中のモンモリロナイトの溶解率は20%程度と見積もられる。一方、処分坑道縦置き方式の場合、評価体系が異なるため単純に緩衝材中のモンモリロナイトの溶解率を推定することは出来ないが、支保工としてのコンクリート厚さが50 cmであっても、図-2に示される様に埋め戻し材が多量に用いられるため、定性的ではあるが緩衝材中のモンモリロナイトの溶解率は低いと推測される。したがって、図-2に示す様な処分システムおよび緩衝材の設計であれば、緩衝材中のスメクタイトの溶解・消失が起こったとしても、緩衝材の一部分に限定され、緩衝材領域全体としての緩衝材性能への顕著な影響は回避できると考えられる。

一方、岩盤の力学的強度が低い場合、坑道の力学的安定性のため、図-2に示すよりも厚いコンクリート支保が施される可能性も考えられる。この様な場合、高pH溶液によるベントナイトの変質の進展を推定し、変質の進展に伴う緩衝材性能の変化に関する情報を整備することが必要となる。

変質の進展を推定するためには、高pH条件での信頼性のあるスメクタイトの溶解速度データが必要であり、近年、フロースルー試験により、溶解速度のpH依存性・温度依存性・Siによる抑制/触媒効果等を考慮した溶解速度定数(速度式)が求められている(Cama *et al.*, 2000; 黒田ほか, 2002)。また、従来から行なわれているN<sub>2</sub>-BET法による反応表面積の測定は、実際の試験系において溶液と反応する鉱物の表面積を正確に測定しておらず、測定値の妥当性に疑問が持たれていた。近年、AFM(Atomic Force Microscope:原子間力顕微鏡)を用い、溶液中でのスメクタイトの溶解挙動を直接観察しながら、スメクタイト粒子の溶解部分を同定し、実際に溶解している部分の表面積を算出する手法が開発されており、正確な反応表面積の値が求められつつある。

また、スメクタイトの溶解速度データを用い、セメント溶液がベントナイトに浸潤した場合の変質挙動を推定するための解析コードも開発され、変質の進展に関する解析が行なわれている(例えば、Savage *et al.*, 2002)。解析結果については、次項6.4.2「二次鉱物の沈殿」の「緩衝材の長期安定性評価」にまとめて記す。スメクタイトの溶解速度データに関しては、現在、溶液の多い試験条件で得られたデータが用いられている。今後、緩衝材の圧縮状態を考慮した溶解速度式の導出と、それを用いたより現実的な解析が必要となる。

## 6.4.2 二次鉱物の生成

### ① 発生の要因

セメント溶液により緩衝材中のスメクタイトや随伴鉱物が溶解する。これらの鉱物の溶解に伴い、溶液中のAl, Siなどが上昇し、pHや溶液中のAl, Si濃度に応じ、二次鉱物が沈

殿, 生成する。生成する鉱物としては, C-S-H ゲル, C-A-S-H (Ca-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) ゲル, ゼオライトなどが挙げられる。これらの二次鉱物は, 室内におけるセメント-ベントナイト反応試験 (黒木ほか, 2000) やナチュラルアナログ研究による天然における高 pH 溶液と岩石の変質事例で認められた鉱物である (Savage, 1998 ; 図-10 参照)。

生成する二次鉱物の種類と溶液条件の関係については, 現在までに十分な知見が得られているとは言えないが, 既往の室内試験の結果に基づけば, 例えば, pH>12.5 の Ca 濃度に富む溶液で, 100℃以下の条件において, C-S-H ゲルや C-A-S-H ゲルの生成が認められている (久保ほか, 1998 ; 黒木ほか, 2000)。一方, Na 濃度に富む溶液で, 100℃以上の条件ではゼオライトの一種であるアナルサイムの生成が確認されている (市毛ほか, 2002)。

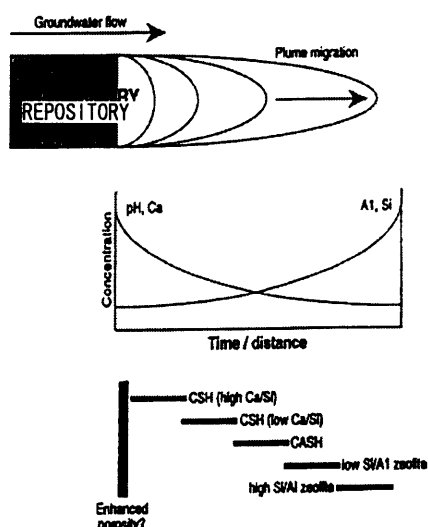


図-10 高 pH 溶液の進展と変質生成物の関係 (Savage, 1998)

## ② 発生に伴う緩衝材性能への影響

二次鉱物として C-S-H ゲルや C-A-S-H ゲルが生じた場合の緩衝材性能への影響は, 現状の知見では, 不明な点が多い。これらのゲルによる核種の収着が期待されるが, ゲルの化学組成には幅があるため, ゲルの化学組成に応じた収着特性に関わるデータが必要である。またゲルが生じた場合の膨潤性への影響などについても知見が乏しいため, 今後, 緩衝材性能への影響に関わるデータ取得が必要と考えられる。

一方, 二次鉱物としてゼオライトが生じた場合, ゼオライトはイオン交換能を有するため, 定性的には核種の収着性が期待できると考えられる。ただし, 核種によっては収着が期待できない場合もあり (例えば, アナルサイムは Cs を吸着しない), 生成するゼオライトの種類に応じて核種の収着特性に関わるデータが必要である。またゼオライトは結晶膨張を起こさないため, 緩衝材に期待されている膨潤性や自己シール性が低下すると考えられる。

## ③ 緩衝材の長期安定性に関する評価

6.4.1 「スメクタイトの溶解」の「緩衝材の長期安定性に関する評価」の部分で述べた様に, 岩盤の力学的強度が低い場合, 坑道の力学的安定性のため, 図-2 に示すよりも厚いコンクリート支保が施される可能性もある。その場合, 高 pH 溶液により, ベントナイトの変質 (スメクタイトの溶解, 二次鉱物の沈殿) が顕著に生ずると予想されるため, 変質の進展を推測し, 変質に伴う緩衝材性能の変化に関する情報を整備することが必要となる。こ

ここでは, Savage *et al.*, (2002) が行なったセメント溶液によるベントナイトの変質の進展に関する解析結果をもとに, スメクタイトの溶解が生ずる領域, 沈殿が想定された二次鉱物に関する知見についてまとめ, 緩衝材の長期安定性への影響について考察する。

Savage *et al.*, (2002) は, 物質移行と地球化学反応をカップリングさせた一次元の解析コード「PRECIP (Noy, 1998)」を用い, ベントナイト中の鉱物の溶解(速度論)・沈殿, 移流・拡散・分散による溶液中の化学種の移行を考慮した解析を行なった。反応に伴うベントナイト間隙率の変化は, 鉱物の溶解・沈殿量をもとに推測された。解析では, セメント溶液の pH (13.2, 12.7, 11.2 の 3 パターン), 温度 (25°C および 70°C), スメクタイトの溶解メカニズム (速度式), 二次鉱物の沈殿速度, 二次鉱物の溶解度, Si の溶存化学種を変化させ, 解析結果に影響を及ぼすと考えられる因子をパラメータとした感度解析を行なっている。ここでは一例として, 普通コンクリートが用いられた場合を想定した pH=13.2 における 25°C および 70°C での 1000 年後の解析結果についてまとめる (図-11)。なお, 解析では, ベントナイトの厚さを 1m とし, 構成鉱物としては, Na-モンモリロナイト (20 vol.%), 玉髄 (16 vol.%), 方解石 (3 vol.%), アナルサイム (3 vol.%), 石英砂 (18 vol.%) とし, 初期の空隙は 40 vol.% と設定された。またスメクタイトの溶解速度として, Cama and Ayora (1998) による速度式を適用し, 熱力学データベースは, EQ3/6 の *data1.com.R10* (Wolery, 1992) が用いられた。

25°C および 70°C の解析結果を見ると判る様に, ベントナイト中に異なる速度で幾つかの反応フロントが同じ様に現れている。解析の結果, Na-モンモリロナイトはコンクリートとの接触面から 60cm の領域 (全体の 60%) まで溶解・消失しており, 一方, コンクリート/ベントナイト界面の狭い領域において, カルシウム珪酸塩鉱物 (C-S-H) であるトバモライトが沈殿し, 空隙が閉塞される結果が得られた。いずれの結果においても, コンクリート/ベントナイト界面から 25cm 程度の領域で, 空隙が最大 70 vol.% にまで増加した。二次鉱物としては, トバモライトの他に, 層状珪酸塩鉱物であるセラドナイト (モンモリロナイトの溶解に伴い生じた Mg を取り込み) や少量の白雲母, トバモライトと同じ C-S-H 鉱物である放射石 (gyrolite), K を含むゼオライトである白榴石<sup>\*4</sup> (leucite) が沈殿した。

この解析結果に基づけば, 1000 年程度の間には全体の 60% 程度の Na-モンモリロナイトが消失するため, 緩衝材の長期安定性は期待できないと考えられる。しかしながら, ①解析では, コンクリート側の境界条件が固定されており, コンクリートの劣化に伴うアルカリ浸出の時間的変化 (アルカリ供給量の減少) が考慮されていない, ②モンモリロナイトの溶解速度は, バッチ系の試験で求められたデータを用いており圧密度の影響が考慮されていない, ③反応の進行に伴う鉱物の反応比表面積の変化 (減少) が考慮されていない等,

<sup>\*4</sup>白榴石 (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は, 低温での岩石-水反応では通常, 生成し難いと考えられるが, 低温条件でもアナルサイム (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O) からのイオン交換により生じ得ることが判っている (Savage *et al.*, in press)。

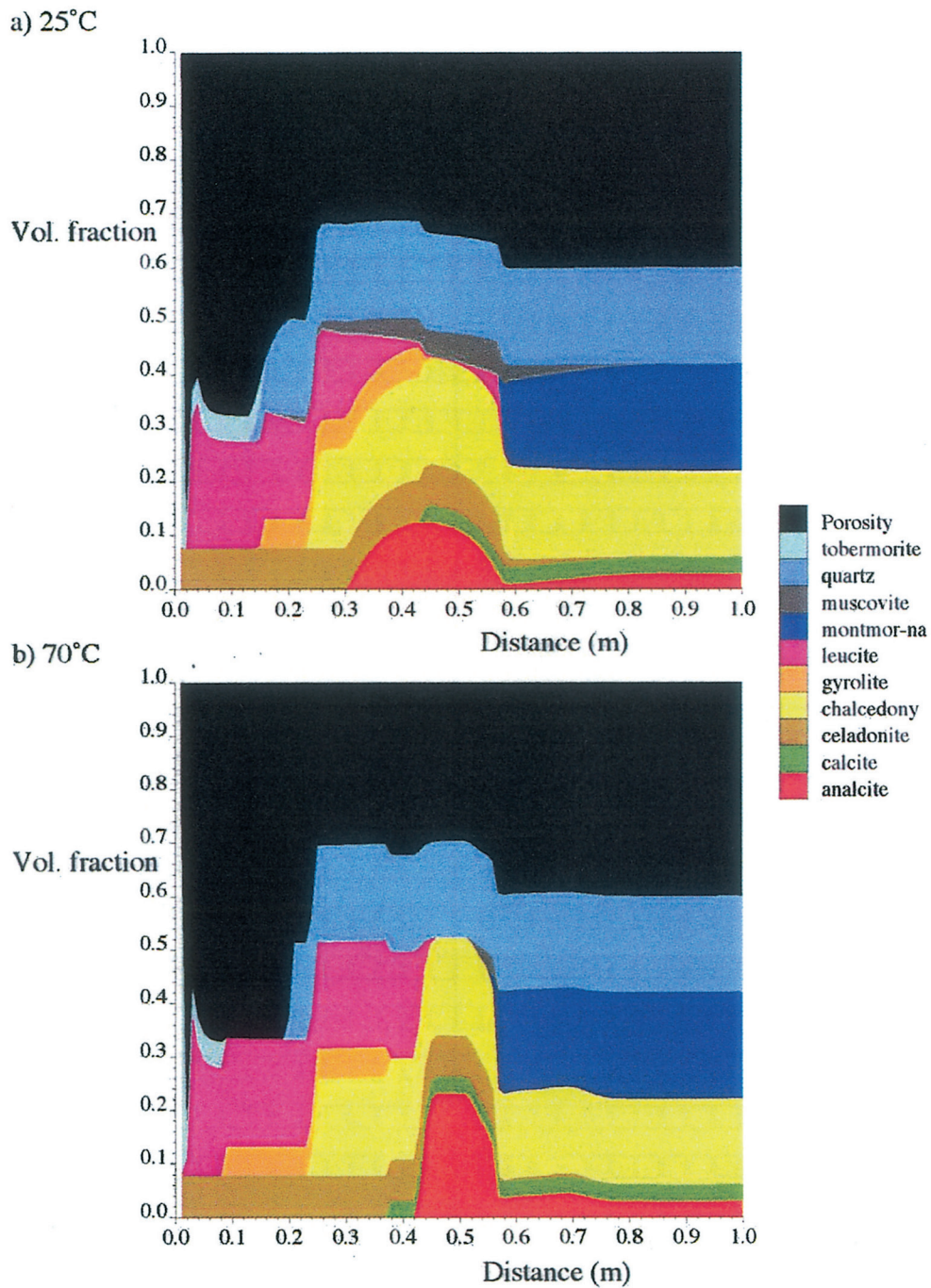


図-11 セメント溶液-ベントナイト反応によるベントナイト  
の変質の進展に関わる解析例 (Savage *et al.*, 2002)

\* :セメント溶液の pH=13.2, 温度 25°C (a) および 70°C (b), 解析対象期間=1000 年。  
解析にあたっては, ベントナイトは低塩分濃度 (降水系) の地下水との反応が平衡に  
達し, 飽和していると仮定。温度の違いによる顕著な違いは, 方解石の溶解フロント  
(70°Cの方が 25°Cより遅い), 石英の溶解フロント (70°Cの方が 25°Cの場合より, か  
なり速い) の進展に認められる。

現在の解析では、実際の系に比べてベントナイトの溶解が加速された条件になっていると考えられる。また、この解析において沈殿すると想定された二次鉱物種の選定の妥当性についても、室内試験やナチュラルアナログ研究の結果も参考に確認することが重要である。

現状では、Savage *et al.*, (2002) の例に示される様に、変質の進展を推測する手法が整備されているものの、現実的な系での解析結果の妥当性評価や変質の進展に伴う緩衝材性能への影響に関する情報が不十分であり、性能評価上どの様な影響を及ぼす可能性があるか不明である。今後は、解析に用いるデータの見直しや解析手法の改良を行ない、より現実的な解析評価が行える様にすると共に、変質の進展に伴う緩衝材性能への影響を把握するため、高 pH 溶液により変質した試料を用い、スメクタイトの溶解や二次鉱物の沈殿による緩衝材性能への影響について定量的なデータを取得して行くことも必要である。

#### 6.5 ケース 4 : 「軟岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以上」における緩衝材の長期安定性評価

ケース 4 で想定される緩衝材の変化・変質現象を以下にまとめる。ケース 4 では、ケース 3 とは異なり支保工として低アルカリ性セメントの利用を前提とするため、岩盤（支保工）／緩衝材境界部～緩衝材内部におけるセメント溶液によるスメクタイトの溶解・変質は想定しないこととする。ただし、緩衝材内部の最高温度が 100℃を超えるため、ケース 2 と同様に、ケース 1 で想定される現象に加え、処分場閉鎖後からスメクタイトのイライト化やシリカセメンテーションも変質現象として想定される。

- ・ 岩盤（支保工：低アルカリ性セメント）／緩衝材境界部～緩衝材内部  
処分場閉鎖以降：地下水の浸潤に伴うスメクタイトのイオン型の変化
- ・ 緩衝材内部～緩衝材／オーバーパック境界部  
処分場閉鎖以降：温度条件により部分的に塩や鉱物の析出  
腐食生成物によるセメンテーション  
「スメクタイトのイライト化」、  
「シリカセメンテーション」  
緩衝材飽和以降：スメクタイトのイオン型の変化（Fe 型化）、スメクタイトの変質（クロライト化、ノントロナイト化、鉄サポナイト化など）、腐食生成物によるセメンテーション 等

支保工に低アルカリ性セメントが使用されるため、緩衝材に浸潤する溶液の組成は、ケース 2 の場合に比べ、Ca や K に富むことが予想される。本ケースでは、緩衝材内部の最高温度が 100℃を超えるため、K<sup>+</sup>の供給量によっては、定性的にはイライト化が生ずる可能性が増すことが予想される。現段階では、この様なケースでのイライト化に関わる評価は行なわれておらず、今後、セメント起源の K<sup>+</sup> がイライト化に及ぼす影響についても評価する必要がある。

シリカセメンテーションに関しては、ケース 2 の場合に比べて、緩衝材に浸潤する溶液中の Si 濃度も高いため、6.3.2 で述べた様なシリカセメンテーションによる緩衝材性能への影響がより顕著に生ずる可能性が増すと予想される。したがって、処分システムや緩衝材の設計により、緩衝材内部の最高温度が 100℃を超えない様に設定し、発生可能性を回避するか、あるいはシリカセメンテーションの進展を推定する手法を整備し、長期的影響に関する情報を整備して行くことが必要になると考えられる。

## 7. おわりに

本報告書では、第 2 次取りまとめ以降に報じられた緩衝材の変質に関する最新の研究事例等も踏まえ、処分環境下で発生する可能性のある変質シナリオを作成し、緩衝材の長期安定性に関わる評価を行なった。評価にあたっては、性能評価上の重要性を考慮し、①温度による影響、②人工バリア材であるオーバーパックとの相互作用による影響、③軟岩系岩盤の支保工材料であるセメントとの相互作用による影響の 3 つに着目した。また、緩衝材の長期安定性を検討するにあたり、緩衝材が曝される温度条件やニアフィールド構成要素との相互作用について、地質環境である岩盤の種類と組み合わせ、本報告書では、以下の 4 ケースを想定した。

- ・ ケース 1：硬岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以下
- ・ ケース 2：硬岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以上
- ・ ケース 3：軟岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以下
- ・ ケース 4：軟岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以上

各ケースにおける緩衝材の長期安定性に関わる評価について、各々、以下にまとめる。

### a) ケース 1

本ケースでは、緩衝材の長期安定性に影響を与える様な緩衝材の顕著な変化・変質は起らないと考えられる。ただし、炭素鋼の腐食に伴い鉄に富む環境がもたらされた場合、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変る可能性があり、今後、この様な非膨潤性粘土鉱物に変化する環境条件（鉄濃度や温度条件）を明らかにしていくことも必要である。

### b) ケース 2

本ケースでは、ケース 1 における評価に加え、緩衝材内部最高温度が 100℃を超えるため、イライト化（規則型混合層への変換）やシリカセメンテーションによる緩衝材の長期安定性への影響も検討した。その結果、本ケースでのイライト化の発生可能性は低いと考えられた。一方、シリカセメンテーションについては、発生可能性は高いと考えら



れ、発生した場合、緩衝材の硬化や膨潤性の低下が生ずると考えられた。

c) ケース 3

本ケースでは、ケース 1 における評価に加え、支保工として用いられるセメント（普通セメントおよび低アルカリ性セメント）から浸出する高 pH 溶液による緩衝材の長期安定性への影響も検討した。その結果、第 2 次取りまとめで想定された処分坑道・人工バリア設計仕様では、鉍物との反応による水酸化物イオンの消費に関するマスバランス評価に基づけば、緩衝材中のスメクタイトの溶解・消失が起こったとしても、緩衝材の一部に限定され、緩衝材領域全体としての緩衝材性能への顕著な影響は回避できると考えられた。また高 pH 溶液による変質の進展を推測する手法は整備されて来ているものの、今後、解析に用いるデータ（スメクタイトの溶解速度等）の見直しや解析手法の改良を行い、より現実的な解析評価を行なうことも必要である。

d) ケース 4

本ケースでは、支保工として低アルカリ性セメントの利用を想定した。本ケースでは、ケース 2 と同様に緩衝材内部の最高温度が 100°C を超えるため、イライト化やシリカセメンテーションによる緩衝材の長期安定性への影響も検討した。ケース 1 における評価に加え、イライト化に関しては、セメント溶液からの  $K^+$  の供給量によっては、定性的ではあるがケース 2 に比べ、イライト化が生ずる可能性が増すと考えられる。今後、セメント起源の  $K^+$  がイライト化に及ぼす影響についても評価する必要がある。また、シリカセメンテーションについても、ケース 2 に比べ、発生の可能性は高く、発生した場合の緩衝材性能への影響（膨潤性の低下など）も増すと予想される。

## 8. 謝辞

本報告書の作成にあたり、サイクル機構処分研究部処分材料研究グループの三原守弘氏、市毛 悟氏には、セメントとの相互作用による緩衝材の長期安定性評価にあたり、様々な情報・コメントを頂きました。財団法人 原子力安全研究協会内に設けられた国内の粘土科学の専門家からなる「緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会」においては、本報告書のドラフト段階で、資料のレビューをして頂き、多くの貴重なご意見を頂きました。また、原子力安全研究協会の事務局の方々には、委員会の調整等でお世話になりました。ここに記して、深く感謝致します。

## 9. 参考文献

- Bradbury, M.H. and Sarott, F.A. : “Sorptions Databases for the Cementitious Near-Field of a L/ILW Repository for Performance Assessment, PSI Report, PSI Bericht Nr.95-06 (1995)
- レジス・ブロス, 久保田 満, 上野健一, 吉川英樹, 油井三和 : “A Natural Analogue Study of Transport and Retardation in Clays Enclosing the Cigar Lake High-Grade Uranium Ore (Canada)”, 日本原子力学会「2003年春の年会」予稿集, P33, p.953 (2003)
- Cama, J. and Ayora, C. : “Modelling the Dissolution Behaviour of a Clayey Barrier”, V. M. Goldschmidt Abstracts, Toulouse, Min. Mag. 62A, pp.271-272 (1998)
- Cama, J., Ganor, J., Ayora, C. and Lasaga, C. A. : “Smectite Dissolution Kinetics at 80 and pH 8.8”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.64, No.15, pp.2701~2717 (2000)
- Cho, Y., Jeong, C.H. and Hahn, P.S. : “Sorptions Characteristics of <sup>137</sup>Cs onto Clay Minerals: Effect of Mineral Structure and Ionic Strength of Radioanalytical and Nuclear Chemistry”, *Articles*, Vol.204, No.1, pp.33-43 (1996)
- 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.515-522 (1985)
- 動燃事業団 : “高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度—”, 動力炉・核燃料開発事業団 技術資料, PNC TN1410 92-081 (1992)
- Forslind, E. and Jacobsson, A. : “Water a Comprehensive Treatise”, Plenum Press (1975)
- 藤島 敦, 久保田満, 金 善永, 根本一昭, 柴田雅博, 佐藤 努 : “低酸素条件下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, pp.68-69 (2000)
- Grim, R.E. : “Clay Mineralogy”, Second Edition, McGraw-Hill Book Company (1968)
- Harder, H. : Synthesis of iron layer silicate minerals under natural conditions, *Clays and clay minerals*, Vol. 26, No. 1, pp.65-72 (1978)
- Huertas, F.J., Caballero, E., Jimenez de Cisneros, C., Huertas, F. and Linares, J. : “Kinetics of Montmorillonite Dissolution in Granitic Solutions”, *Applied Geochemistry*, vol. 16, No. 4, pp. 397-407 (2001)
- 市毛 悟, 三原守弘, 大井貴夫 : “ベントナイトの長期安定性の検討—セメント系材料の影響を受けた地下水中のベントナイトの安定性の予備調査—”, 核燃料サイクル開発機構 技術資料, 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, No.1, pp. 43-52 (1994).
- Inoue, A. and Watanabe, T. : “Infrared Spectra of Interstratified Illite/Smectite from Hydrothermally Altered Tuffs (Shinzan, Japan) and Diagenesis Bentonites (Kinnekulle, Sweden)”, *Clay Sci.*, 7, pp.263-275 (1989)

- 伊藤雅和, 岡本真由美, 鈴木啓三, 柴田雅博, 佐々木康雄: “ベントナイトの鉱物組成成分”  
原子力学会誌, Vol.36, No.11, pp.1055-1058 (1994)
- 入矢桂史郎, 久保 博, 深谷康文, 芳賀和子: “人工バリア材料の変質に関する研究 (II)”,  
動力炉・核燃料開発事業団 技術資料, PNC TJ1201 98-003 (1998)
- Kamei, G., Yusa, Y. and Sasaki, N.: “Natural Analogue Study on the Long-Term Durability of  
Bentonite. –Time-Temperature Condition and Water Chemistry on Illitization at Murakami  
Deposit, Japan–”, Material Research Society Symposium Proceedings, Vol.252, pp.505-512  
(1992)
- Kamei, G., Oda, C., Mitsui, S., Shibata, M. and Shinozaki, T.: “Fe(II)-Na Ion Exchange at Interlayers  
of Smectite: Adsorption-Desorption Experiments and a Natural Analogue”, Engineering Geology,  
54, pp.15-20 (1999)
- Karland, O., Sanden, T. and Johannesson, L.E.: “Long Term Test of Buffer Material, Final Report  
on the pilot parcels”, SKB Technical Report TR-00-22 (2000)
- 小峯秀雄, 緒方信英, 田代勝浩: “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 年度発表講演集, pp.107-108 (1997)
- Kozai, N., Adachi, Y., Kawamura, S., Inada, K., Kozaki, T., Sato, S., Ohashi, H., Ohnuki, T. and  
Banba, T.: “Characterization of Fe-Montmorillonite: A Simulant of Buffer Materials According  
Overpack Corrosion Product”, Journal of Nuclear Science and Technology, 38, pp.1141-1143  
(2001)
- 久保 博, 黒木泰貴, 三原守弘: “ベントナイト系緩衝材のコンクリート間隙水による長期  
変質の基礎研究”, 地盤工学会誌, 第 46 巻, 第 10 号, pp.31-34 (1998)
- 黒田真人, 佐藤 努, 横山信吾: “アルカリ溶液によるスメクタイト溶解の速度論的研究”,  
第 46 回粘土科学討論会講演要旨集, pp.216-217 (2002)
- 黒木泰貴, 久保 博, 川地 武: “ベントナイト-消石灰系反応の促進試験 (その 4) - 消  
石灰濃度と温度の影響についての長期データ”, 第 44 回粘土科学討論会講演要旨集,  
pp.268-269 (2000)
- Lantenois, S., Plancon, A., Lanson, B., Jullien, M., Muller, F. and Bauer, A.: “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)
- 前田宗弘, 棚井憲治, 伊藤 勝, 三原守弘, 田中益弘: “カルシウム型およびカルシウム型  
ベントナイトの基本特性-膨潤圧, 透水係数, 一軸圧縮強度および弾性係数-”, 動力炉・  
核燃料開発事業団 技術資料, PNC TN8410 98-021 (1998)
- 三原守弘, 入矢桂史郎, 根山 敦, 伊藤 勝: “シリカフェームを混合したセメントペース  
トの浸出試験とモデル化”, 放射性廃棄物研究, Vol.3, No.2, pp.71-79 (1997)
- 三原守弘, 青柳孝義, 田中益弘, 山本博之: “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)

- Nagra : “Demonstration of Disposal Feasibility for Spent Fuel, Vitrified High-Level Waste and Long-Lived Intermediate-Level Waste (Entsorgungsnachweis)”, Project Opalinus Clay Safety Report, Nagra Technical Report 02-05 (2002)
- 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)
- 小田治恵, 柴田雅博, 油井三和 : “地層処分研究開発第2次取りまとめにおける緩衝材間隙水化学の評価” 核燃料サイクル開発機構 技術資料, JNC TN8400 99-078 (1999)
- Oscarson, D.W., Dixon, D.A. and Gray, M. N. : 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)
- 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 Technical Report 93-33 (1993)
- Pusch, R., Karland, O., Lajudie, A., Lechelle, J. and Bouchet, A. : “Hydrothermal Field Test with French Candidate Clay Embedding Steel Heater in the Stripa Mine” , SKB Technical Report 93-02 (1992)
- 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ー地層処分研究開発第2次取りまとめー総論レポート”, 核燃料サイクル開発機構 技術資料, JNC TN1400 99-020 (1999)
- 笹本 広, 油井三和 : “高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価における地下水水質設定の考え方”, サイクル機構技報 No.7, JNC TN1340 2000-002, pp.59-69 (2000)
- Sato, T., Watanabe, T. and Otuka, R. : “Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectite, Clays and clay minerals, Vol. 40, No. 1, pp.103-113 (1992)
- Savage, D., Noy, D. and Mihara, H. : “Modelling the Interaction of Bentonite with Hyperalkaline Fluids” , Applied Geochemistry, Vol. 17, No. 3, pp. 207-223 (2002)
- Savage, D. : “Zeolite occurrence, stability and behaviour. Ch.8 in J.A.T.Smellie (editor). Maqarin Natural Analogue Study: Phase III.” , SKB Technical Report, TR 98-04, Vols I and II (1998)
- 柴田雅博, 亀井玄人 : “ベントナイトの長期安定性評価ースメクタイトのイライト化変質についてー” 動力炉・核燃料開発事業団 技術資料, PNC TN8410 92-165 (1992)
- 白水晴雄 : “粘土鉱物学ー粘土科学の基礎ー”, 朝倉書店 (1988)
- 須藤談話会編 : “土をみつめる”, 三共出版 (1986)

鈴木英明, 藤田朝雄: “緩衝材の膨潤特性”, 核燃料サイクル開発機構 技術資料, JNC TN8400 99-038 (1999)

Wolery, T.J. : “EQ3NR, a Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations: Theoretical Manual, Users Guide, and Related Documentation (Version 7.0), Lawr. Liv. Nat. Lab. Rep, UCRL-MA-110662 PT IV (1992)