JNC TN8400 2005-020

緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオ

（研究報告）

2005年9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：jserv@jnc.go.jp

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

© 核燃料サイクル開発機構
（Japan Nuclear Cycle Development Institute）
2005

Ⓦ

JNC TN8400 2005-020
2005 年 9 月

緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオ
（研究報告）

小田　治恵*，佐々木良一*，David Savage**，Randolph C. Arthur***，本田　明*

要　旨

TRU 廃棄物の地層処分において，線量を支配する放射性核種は易溶性でかつ収着性に乏しい I-129 および C-14 である。このような核種に対して，天然バリアおよび人工バリアに期待する機能は，拡散および移流による物質移動の抑制である。この物質移動抑制機能を担う人工バリア要素として，低透水性のベントナイトを用いた緩衝材が考えられている。TRU 廃棄物処分では大量にセメント系材料を用いることから，緩衝材とセメント反応水との反応により緩衝材の化学的・鉱物学的変化が生じ，その結果として緩衝材の物質移動特性が変化する可能性がある。このような緩衝材の化学的・鉱物学的変遷過程には不確実性があり，変遷経路を一つに定めて化学的・鉱物学的変化や特性変化を議論することは難しい。しかしながら，生起し得る複数の変遷経路を緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオとして抽出し，この複数のシナリオに基づいた物質移動・化学反応解析を実施することによって，緩衝材の鉱物学的変化と特性変化の幅を評価することが可能である。

そこで，既往の知見に基づき，セメント反応水の影響を受けた緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオを作成することとした。変遷の過程で生じる可能性のある二次鉱物については，人工バリアの化学的条件が長期にわたって大きく変化すること,その変化に伴い鉱物の熱力学的安定性が変化すること(熱力学的平衡点が変化する),その結果としてベントナイト中で生じる二次鉱物は時間と空間によって異なる可能性があることを考慮し，多様な系の特徴に応じて生成頻度が高いと判断された鉱物を抽出した。また，変遷の過程では，このような熱力学的平衡点の変化の影響だけではなく反応速度の影響を受けるため，速度論的なバランスにより出現する可能性のある準安定相についても考慮する必要があると考えた。この結果として，C-S-H ゲルや非晶質物質など比較的短期間で生成可能な固相の生成，熱力学的に準安定な沸石の生成，安定な沸石，カリ長石，イライトの生成という複数の変遷経路を抽出した。そして，熱力学的に準安定な相が長期間わたって存在する場合，準安定相から安定相へと変化する場合，並びに比較的短い期間で局所的な熱力学的平衡が達せられ安定相が生成する場合を想定し，それぞれにこれら変遷経路を対応させた緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオを作成した。

＊　東海事業所　環境保全・研究開発センター　処分研究部　処分材料研究グループ
** Quintessa Limited
*** Monitor Scientific, LLC

JNC TN8400 2005-020
September, 2005

Multiple Scenarios of Bentonite Alteration (Research report)

Chie Oda*, Ryoichi Sasaki*, David Savage**, Randolph C. Arthur*** and Akira Honda*

Abstract

Performance assessment for TRU waste repositories has shown that soluble and poorly sorbing nuclides such as I-129 and C-14 dominate the dose. These nuclides are expected to migrate with groundwater flow, hence hydraulic conditions and their evolution with time in the repository are key issues for repository safety. Cementitious material will be used for waste packaging, backfilling and structural material in a TRU waste repository. Bentonite is also expected to be used for some TRU wastes to provide the function of a hydraulic barrier in the disposal system. There is concern that the coexistence of cementitious material and bentonite cause the alteration of smectite due to interaction with hyperalkaline leachates and consequent deleterious perturbation of the function of bentonite as a hydraulic barrier. Many research studies have been performed to identify possible mechanisms of cement-bentonite interaction. However, uncertainties still exist in our understanding of the precise chemical scheme of bentonite alteration in highly alkaline conditions, especially the space and time variation of secondary mineral occurrences.

In order to reflect this uncertainty, multiple scenarios of bentonite alteration were developed based on the possible mineralogical changes derived from knowledge of both experiments and observation of natural systems. It was focused that the mineral reaction involving hyperalkaline fluids would thermodynamically depend on the variable chemical condition in bentonite buffer and that kinetics would be important as well as thermodynamic stability in controlling their occurrence, i.e., the kinetic controls may operate to remain metastable minerals over the long term. The mineralogical consequences of the interaction between clays and alkaline fluids are summarized as follows.

- Clay → C-S-H gel and other solids which can rapidly precipitate
- Clay and gel → illite
- Clay and gel → metastable zeolite
- Clay and gel → metastable zeolite → stable zeolite and feldspar
- Clay and gel → stable zeolite and feldspar

The typical minerals for each category (illite group, metastable zeolite group and stable zeolite and feldspar group) were selected. The scenarios give the range of potential secondary minerals occurring in chemical schemes of the bentonite alteration by cement pore fluids, and thus reasonable assumptions on the simulation of the chemical and mineralogical evolutions of geological disposal system for TRU waste.

---

* Material Research Group, Waste Isolation Research Division, Tokai Works.
** Quintessa Limited.
*** Monitor Scientific, LLC.

目　　次

1. 序論 1
2. 緩衝材の鉱物学的変遷シナリオ作成の手順 1
3. 緩衝材領域の環境条件 2
4. 緩衝材とセメント反応水との相互作用によって生起し得る鉱物学的変化に関する知見の抽出 3
4-1. ベントナイト・高アルカリ性溶液反応の実験的研究 3
4-2. マカーリンの調査研究 4
4-3. 塩湖，塩・アルカリ湖の事例 5
4-4. 凝灰岩・堆積岩，深海底堆積物の事例 5
4-5. 実験的検討および天然現象に関する知見のまとめ 6
5. 影響因子の整理 7
5-1. 二次鉱物と溶液化学との関係 7
5-2. 環境因子と速度との関係 11
6. 鉱物学的変化の範囲の選定 15
6-1. 鉱物の種類 15
6-2. 鉱物の変遷 17
7. シナリオの構成 18
8. 物質移動・化学反応解析条件の設定 19
9.　シナリオの妥当性に関する今後の課題 21
10.　結論 22
参考文献 23

付録-1　粘土鉱物と高アルカリ性溶液との反応実験例の概要 ..... 付-1(1)

表　目　次

表 1　鉱物の生成と溶液組成の関係 8
表 2　シナリオ上選定した鉱物 17

図　目　次

図 1　実験的研究および天然事例に基づく鉱物変化の様子 7
図 2　沸石の Si の化学量論数と pH との関係（Mariner and Surdam, 1970） 9
図 3　玄武岩熱水変質による鉱物の生成温度の関係（Apps,1983） 11

図 4　鉱物変遷の速度モデル（Dibble and Tiller, 1981）.....12
図 5　観察事実に基づくアルミノ珪酸塩鉱物の変遷の様子.....14
図 6　アルミノ珪酸塩鉱物についての鉱物変遷の概念.....17
図 7　緩衝材の鉱物学的変化を示すシナリオの構成図.....19
図 8　緩衝材領域における鉱物溶解・沈殿反応解析条件のケース設定.....21

1. 序　論

核燃料サイクル施設から発生する超ウラン核種を含む廃棄物であって，放射能濃度が比較的高い廃棄物（以下,「TRU 廃棄物」という）の処分方法のひとつとして地層処分が検討されている。TRU 廃棄物の地層処分で，線量を支配する放射性核種は易溶性でかつ収着性に乏しい I-129 および C-14 である（核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会，2000)。このような核種に対して天然バリアおよび人工バリアに期待する機能は，拡散および移流による物質移動の抑制である。人工バリアにあって，この物質移動抑制機能を主に担うのは，低透水性のベントナイトを用いた緩衝材である。緩衝材の物質移動抑制に関する性能は透水係数や実効拡散係数によって示され，これら物性値はベントナイトの主要構成鉱物であるスメクタイトの含有量に強く依存している（伊藤ほか，2005；Mihara and Sasaki,2005)。また，TRU 廃棄物処分では廃棄体層の充填材や構造躯体などにセメント系材料が多用される。このセメント系材料と地下水が反応することによって，高アルカリ性のセメント反応水が生じる（例えば，Atkins et al,1991)。高アルカリ性のセメント反応水はスメクタイトとの化学的平衡状態から大きく乖離した状態であるため，セメント反応水中でスメクタイトが溶解し，スメクタイトとは異なる種々の二次鉱物の沈殿が生じることにより化学的平衡状態に向かうと考えられる。こうして緩衝材の鉱物組成が変化すると緩衝材の性能が変化し，その結果として緩衝材の物質移動抑制機能が変化する可能性がある。したがって，TRU 廃棄物処分においては，緩衝材の化学場や鉱物組成の変化およびそれに伴う物質移動抑制機能の変化を評価し，その結果を性能評価に反映させる必要がある。

このような緩衝材の化学的・鉱物学的変化とそれに伴う物質移動抑制機能の変化を評価する手段として，緩衝材を含めた人工バリア領域の物質移動・化学反応解析が行われる(Savage et al.,2002)。しかしながら，高アルカリ性セメント反応水との反応による緩衝材構成鉱物の変遷過程には不確実性があり，変遷経路を一通りに定めることはできない。そこで緩衝材の鉱物学的変遷の不確実性を勘案し，既往の知見に基づき生起し得る複数の変遷経路を緩衝材の鉱物学的変遷シナリオとして抽出した。それぞれのシナリオに対して解析ケースを設定し，物質移動・化学反応解析を実施することにより，緩衝材の鉱物学的変遷過程の不確実性を緩衝材の物質移動抑制機能の変化の評価に反映させた。

本書は，上記の高アルカリ性セメント反応水の影響を受けた緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオを示すものである。

2. 緩衝材の鉱物学的変遷シナリオ作成の手順

緩衝材の鉱物学的変遷シナリオの作成にあたっては次の手順で行った。

1) 室内実験,天然事例からベントナイトとセメント反応水との相互作用によって生起し得る鉱物変化を抽出する。
2) 抽出された鉱物変化に対し，関与する影響因子との関係を整理する。
3) 処分環境において想定される影響因子の変動幅および性能評価で対象とする期間を考慮し，処分環境において生じる可能性のある鉱物変化の経路と範囲を設定する。
4) 処分環境において想定される影響因子の時空間的変化を考慮し，物質移動・化学反応解析を行うための緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオと解析ケースを設定する。

3. 緩衝材領域の環境条件

緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオを検討するにあたり，まず緩衝材領域の環境条件（化学的条件，鉱物学的初期条件および温度条件）について検討する。

○　緩衝材の標準的な仕様として，Na 型ベントナイトであるクニゲル V1 とケイ砂との混合物が考えられている。クニゲルV1の鉱物組成は,スメクタイト46～49[wt%],カルセドニ37～38[wt%]のほかアルバイト，方沸石，カルサイト，ドロマイト，クオーツ，パイライトをそれぞれ 0.5%～数%含む（伊藤ほか，1993)。よって，緩衝材の化学組成はシリカに富んだ条件である。

○　降水系地下水条件においては，セメント系材料と反応したセメント反応水は，反応初期には Na,K に富む pH13 を超える高アルカリ性溶液(RegionⅠ)である。アルカリ成分が溶解・物質移動などにより枯渇した後には，$Ca(OH)_2$の溶解平衡により pH が支配される条件（pH≒12.5）となる(RegionⅡ)。同じく物質移動などにより Ca，水酸化物イオンが溶脱し，$Ca(OH)_2$が枯渇した後には，カルシウム珪酸塩水和物（以下,「C-S-H」という）の非調和溶解により pH が支配される条件となる(RegionⅢ)。この条件では，C-S-H の Ca/Si 比が非調和溶解により低下するのに伴い pH は低下していく（以上，例えば Atkinson et al.,1985)。Al 濃度およびSO_4濃度は，それぞれ C-A-(S-)H 鉱物およびエトリンガイトの溶解度に支配されると考えられ，上記の pH，Ca 濃度および Si 濃度の影響を受けると考えられる。海水系地下水条件では，降水系の地下水条件と比較して Na，Cl，K，Mg，SO_4濃度が高くなるものと考えられる。

○　セメント反応水の影響を受けた緩衝材領域の液性は，ある期間，ある領域では，カルセドニー,カルサイトの溶解反応をはじめとするベントナイトの化学的緩衝性により,高い Si/Al 比，pH12 未満などの条件が維持される。初期のセメント反応水の影響を受ける期間，領域では，高い(Na+K)/Ca 比となり，$Ca(OH)_2$，C-S-H の支配するセメント反応水の影響を受ける期間，領域では (Na+K)/Ca 比は低くなり pH も低下する。また，還元性地下環境を想定していることから緩衝材中のパイライトの酸化による pH の低下は無視できると考え，地下水を pH の下限と考える。塩化物イオン，硫酸イオン，炭酸イオンの濃度は地下水組成，ベントナイトの可溶性塩やカルサイトの溶解，セメント領域でのエトリンガイト，モノサルフェート，フリーデル氏塩，カルサイトの溶解平衡などによって幅広く変化する。また，水溶液組成の変化に応じて，ベントナイト中のスメクタイトの層間陽イオン組成は変化する。セメント系材料から供給される陽イオンの影響により，初期には一部が K 型化し，後に，一部あるいは広範囲において Ca 型化する。このような緩衝材領域の液性条件・鉱物組成は化学反応に伴う鉱物および溶存物質の生成・消費と物質移動の結果であり，時空間分布をもつと考えられる。

○　処分環境の温度は，セメント系材料の健全性維持の観点から 80℃以下となるように設計される（核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会，2000)。また，地温勾配を 3℃/100m，地表面での平均温度を 15℃とすると，地温は 300-1000m深さで 25-45℃程度である。したがって，緩衝材領域で想定される温度の範囲は，25-80℃である。

4. 緩衝材とセメント反応水との相互作用によって生起し得る鉱物学的変化に関する知見の抽出

高アルカリ性のセメント反応水と緩衝材（ベントナイト系材料）が接すると，ベントナイトの主要構成鉱物であるスメクタイトやカルセドニ等の溶解が生じ，反応水中では Si，Al あるいは Mg 等の溶解生成物の濃度が上昇し pH は緩衝される。これら条件に応じて種々の二次鉱物が過飽和となり沈殿することとなるが，この二次鉱物の生成によっても緩衝材間隙水中の溶存化学種濃度や pH の変化が生じる。この間隙水の化学的条件の変化は，ひいてはベントナイト構成鉱物の溶解挙動に影響する。したがって，緩衝材の溶解とそれに伴う鉱物組成変化を議論する際にはどのような二次鉱物を想定するかが重要である。ここでは，現実的に生成する可能性のある二次鉱物の抽出および生成する二次鉱物の組み合わせを検討するために，緩衝材とセメント反応水との化学的相互作用に関連する実験的検討および天然現象に関する知見を抽出した。

4-1. ベントナイト・高アルカリ性溶液反応の実験的研究

前述のセメント反応水を想定したNa,Kに富む高アルカリ性溶液(RegionⅠ相当)や$Ca(OH)_2$の溶解平衡にある溶液(RegionⅡ相当)と緩衝材構成鉱物との反応に関する実験的研究が行われている。ここでは，これらの高アルカリ性溶液とベントナイトやベントナイトの主要構成鉱物であるスメクタイト,あるいはスメクタイトを含む鉱物試料(<2μm)との反応実験結果でみられた主な二次鉱物を抽出し（付録-1），低温条件（100℃未満を目安とした）を対象として初期溶液条件別に以下のように整理した。

pH11 未満の初期溶液：　スメクタイトのイオン交換，炭酸の混入によるカルサイトの沈殿が生じるが，顕著なスメクタイトの溶解やそれに伴う二次鉱物の生成はみられない(Tajima et al., 2003; Drief et al.,2002)。

$Ca(OH)_2$,あるいは,$Ca(OH)_2$, NaOHおよびKOHの混合によるpH13未満の高アルカリ性溶液:　C-S-H, カルシウムアルミノ珪酸塩水和物（以下，C-A-S-H)，Ca-炭酸塩，アナルサイム，アモルファスシリカの生成が確認されている(Villa et al.,2001; Roussel et al.,2002; Tajima et al., 2003; 金,2001)。

pH13 を超す初期溶液：　スメクタイトの顕著な溶解とイライト，沸石，長石の生成が微量に認められる。具体的には，以下のような二次鉱物が溶液別に確認されている。

- KOH による高アルカリ性溶液：イライト，イライト-スメクタイト混合層，フィリップサイト，カリ長石(Ebel et al., 1993; Bauer and Velde, 1999; Drief et al.,2002)
- NaOH による高アルカリ性溶液：　アナルサイム，フィリップサイト(Ramirez et al., 2002)
- $Ca(OH)_2$, NaOH 及び KOH の混合による pH13 以上の高アルカリ性溶液：C-S-H, C-A-S-H, カルシウムアルミネート水和物（以下，C-A-H)，(Ca,Mg)-水酸化物またはポルトランダイトおよびブルーサイト，Ca-炭酸塩，アナルサイム，フィリップサイト，アモルファスシリカ(Villa et al.,2001; Iriya et al.,1998; Claret et al., 2002; Tajima et al., 2003; 金,2001)

また，出発物質の組成についてみると，スメクタイトを多く含む試料についても，スメクタイト含有量が少ない鉱物試料(Claret et al., 2002; Ramirez et al., 2002)についても，前述の溶液別による整理で括られる。スメクタイトではない粘土鉱物(カオリナイト，イライトおよびイライト混合層鉱物等)からなるオパリナスクレイを用いた実験(Adler et al.,1999)でも，pH13.2の高アルカリ性溶液から C-A-S-H，沸石，イライト，カルサイトが生成しており，前途の溶液別による整理に一致する。このことは，上記で抽出した鉱物変化の様子が，ある実験条件に限って稀に観察されたものではなく，スメクタイトを含むアルミノ珪酸塩鉱物類と高アルカリ性溶液との反応の結果，普遍的に生じる可能性が高いものと考えることができる。

以上より，ベントナイトとセメント反応水との相互作用によって生起し得る鉱物変化として，スメクタイトや随伴鉱物の溶解とそれに伴うアモルファスシリカ，C-S-H,C-A-S-H などの水和物，水酸化物，炭酸塩，イライト，混合層鉱物，沸石，並びにカリ長石が抽出される。

4-2. マカーリンの調査研究

ヨルダンのマカーリンに天然セメントと母岩および地下水との反応事例がある。マカーリンの事例は，スメクタイトが出発物質ではないが，pH12 を超える高アルカリ性溶液とアルミノ珪酸塩鉱物（イライト，イライト・スメクタイト混合層鉱物，カオリナイトなどを含む）との相互作用に関する数少ないナチュラルアナログサイトである。天然セメントと地下水によって作り出された高アルカリ性プルームの組成は，母岩や亀裂充填鉱物との反応によって変化し，それらは二次鉱物の生成条件に直接影響する。マカーリンの事例では，非常に複雑な二次鉱物の生成状況が観察されているが，Alexander and Smellie（1998）は以下のように単純化してまとめている。

セメントゾーンの近くあるいはプルームに対する母岩の化学的緩衝能（buffering capacity）が尽きたような場所では主に C-S-H 系の鉱物やゲルが生成し，母岩のアルミノ珪酸塩との反応によって Al 濃度が上昇すると C-A-S-H 系の鉱物やゲルが生成する。母岩との反応によって pH が低下したプルームの先端には沸石様のゲルや沸石がみられる。また開放，閉鎖が繰り返されたと考えられる亀裂には，その充填鉱物として C-S-H,C-A-S-H ゲルとゲル状沸石の複雑な混合がみられる。母岩の変質部層と未変質部との間には炭酸塩鉱物の充填がみられ，プルームの水路や間隙が炭酸塩鉱物の生成によって閉塞したとみられる。

Savage (1996)は，マカーリンの地下水組成は，Ca イオンや SO_4 イオンに富む高アルカリ性であるが，そこで観察されたゼオライトが生成した環境はより Si 濃度が高く，低いアルカリ性であったと推測している。そして，そのような環境は，Ca-OH-SO_4 系地下水と母岩（マール）との反応の結果生じたものであるとしている。すなわち，高アルカリ性プルームの初期に多く含まれる Ca イオン，硫酸イオン，水酸化物イオンの濃度は C-S-H，ジプサム，エトリンガイトなどの沈殿によって低下し， Si と Al の濃度は母岩との反応によって上昇した結果，ゼオライトが沈殿したと解釈している。また，このような二次鉱物の分布の様子は，Adler ら(1998)のオパリナスクレイを用いた高アルカリ性溶液の拡散実験結果とも一致する。Adler らの実験では，高アルカリ性溶液の浸入口近傍で C-A-S-H が生成し，pH の低下した部分に沸石とイライトが生成している。

マカーリンで観察された沸石の種類としては， Ca を含むモルデナイト，ダキャルダイトおよびチャバサイト，Ca を主要な陽イオン型とするワイラカイト，エピスティルバイト，ユガワラライト，ローモンタイトがある。また，これらの多くはクオーツの溶解度に対して過飽和条件あるいは飽和条件にある溶液中で生じることが知られている（Savage，1996)。ただし，温度や反応時間などの生成条件が不明確である。

以上より,アルミノ珪酸塩とセメント反応水との相互作用によって生起し得る鉱物変化として，セメント系材料近傍での C-S-H,C-A-S-H など水和物の生成，距離や時間とともに間隙水組成が変化した部分での沸石，イライトおよび炭酸塩の生成が抽出される。

4-3. 塩湖，塩・アルカリ湖の事例

井上（2004）は，天然の塩湖，塩・アルカリ湖における粘土鉱物学や溶液の地球化学に関する情報は，ベントナイトとセメント反応水の反応過程を理解するためのひとつのナチュラルアナログとして有用であると述べている。それは，ベントナイトと高アルカリ性溶液を反応させると，反応後の溶液の pH，溶存固形総量（TDS）は天然の塩湖，塩・アルカリ湖水の領域に近づくという事実に基づく。このような変化は水―岩反応の結果であり，実際の反応は初期値と最終値の中間の pH 条件下で起こっており，反応過程の詳細は不明であるが，反応後の pH が天然の塩湖，塩・アルカリ湖の領域まで近づくということは，少なくとも，ベントナイトと高塩濃度あるいは高塩濃度かつ高アルカリ性の溶液とが反応したとき，どのような二次鉱物が沈殿し，元のスメクタイトにどのような変化が起き，あるいはその変質はどのように進むのかといった事柄に関する情報を入手することができると述べている。

天然の塩湖，塩・アルカリ湖などの環境で生成する粘土鉱物は K，Mg や Fe に富み，準安定相ではあるが,低温条件ではかなり長期間に亘って存在しつづけている。このことより，セメント反応水とベントナイトの反応の結果,出発物質よりも Mg に富む二次的なスメクタイトやセラドナイトの沈殿も起こり得る（井上,2004)。

また，天然の塩湖，塩・アルカリ湖では沸石が顕著に生成しており，一部ではカリ長石の生成も観察されている（Surdam and Sheppard，1978；Taylor and Surdam,1981)。そこでは，外周から中心に向けて水平方向に，それぞれガラス・粘土鉱物，フィリップサイト・クリノタイロライト・エリオナイトなどのアナルサイム以外の沸石，アナルサイム，カリ長石なる分布を特徴とする鉱物相群がみられる。また,アナルサイム相がなく，アナルサイム以外の沸石相とカリ長石相が隣接しているケースもみられる。4-1 に記した実験的研究からも二次鉱物としてフィリップサイト，アナルサイムやカリ長石の生成が確認されており，沸石類や長石類がセメント反応水とベントナイトの反応によって生じる可能性が高いと考えることができる。

4-4. 凝灰岩・堆積岩，深海底堆積物の事例

前項で抽出された沸石，長石は天然に広く分布する鉱物である。塩湖，塩・アルカリ湖の環境と同様に，天然での沸石，長石の生成環境，生成過程を参考にすることで，セメント反応水とベントナイトとの反応の結果，どのような沸石，長石がどのくらいの期間で生成するかという事柄

に関する情報を集めることができる。ここでは，比較的低温で生成している沸石，長石の生成環境，生成過程に関する知見として，一般的な凝灰岩・堆積岩，深海底堆積物でみられる沸石，長石に関する情報(Hay and Sheppard,2001; Savage,1996)を以下にまとめた。

Hay and Sheppard (2001) によると，一般的に堆積岩中に最も多くみられる沸石は，クリノタイロライト，アナルサイム，ヒューランダイト，ローモンタイトとフィリップサイトである。少数の例として，モルデナイト，チャバサイト，エリオナイト，ナトロライト，ワイラカイトなどがみられる。上で示す上位5種類にモルデナイト，チャバサイト，エリオナイトを加えた8種類を低変成度の変成岩や堆積岩中に見出される主成分であるとする報告もある (原・高橋,1975)。

低温での堆積岩の埋没続成作用では，新生代の火山砕屑性岩の場合，深度の浅い方から順にモルデナイトおよびクリノタイロライト，アナルサイムおよびヒューランダイト，ローモンタイトといった序列がみられる。より古い中生代の地層では，上部でアナルサイムおよびヒューランダイト，下部でローモンタイトが多くみられる。このように，時間，深度，温度を指標としてアルカリ沸石→Caに富む沸石，Si/Al比の高い沸石→Si/Al比の低い沸石という分布がみられる。Mgは粘土鉱物，雲母類などとして取り込まれている(以上，地学団体研究会，1995；Savage,1996)。

深海底堆積物ではスメクタイト，イライトが大量に生成し，オパール，パリゴルスカイト，セピオライトを伴う。そして，生成している沸石の約8割はフィリップサイトとクリノタイロライトである。150[m]以浅の堆積層にはフィリップサイトが多くみられ，深さと年代の古さに伴ってクリノタイロライトが増える。そこでは，フィリップサイトからクリノタイロライトへの変化が生じていると考察されている。地層が古いほどアナルサイムやカリ長石の量が増えてくる。海底堆積物においてMgはサポナイトやセラドナイトといった粘土鉱物やセピオライトに取り込まれている(以上，Hay and Sheppard,2001; Savage, 1996)。

4-5. 実験的検討および天然現象に関する知見のまとめ

以上の知見を基に，実験的研究および天然事例でみられる鉱物変化の様子を簡素化し図1にまとめた。青い矢印は低温での実験による二次鉱物の生成を，黄色の破線の矢印は100℃以上でのそれを表す。低温では,スメクタイト→イライトという変化と同時にフィリップサイトが生成し，反応時間の経過とともにフィリップサイト→カリ長石という変化がみられる。灰色の矢印は天然事例の様子を表し，一般的にガラス→スメクタイト→イライト，ガラス→沸石→長石という変化が認められ，時間が経過し，あるいは埋没深度が深く，温度が高くなるにつれ進行することが知られている。既に述べたように，塩湖・アルカリ湖の事例では外周から中心に向けてガラス→スメクタイト→アナルサイム以外の沸石類→アナルサイム→カリ長石という分布がみられ，また，深海底堆積物や堆積岩の埋没続成作用では埋没深度，年代の古さ，温度，化学的条件の変化に伴いフリップサイト→クリノタイロライト→アナルサイムという変化や，モルデナイト・クリノタイロライト→アナルサイム・ヒューランダイト→ローモンタイトという変化がみられるように，スメクタイトから沸石，沸石から別の沸石への変遷もみられる。

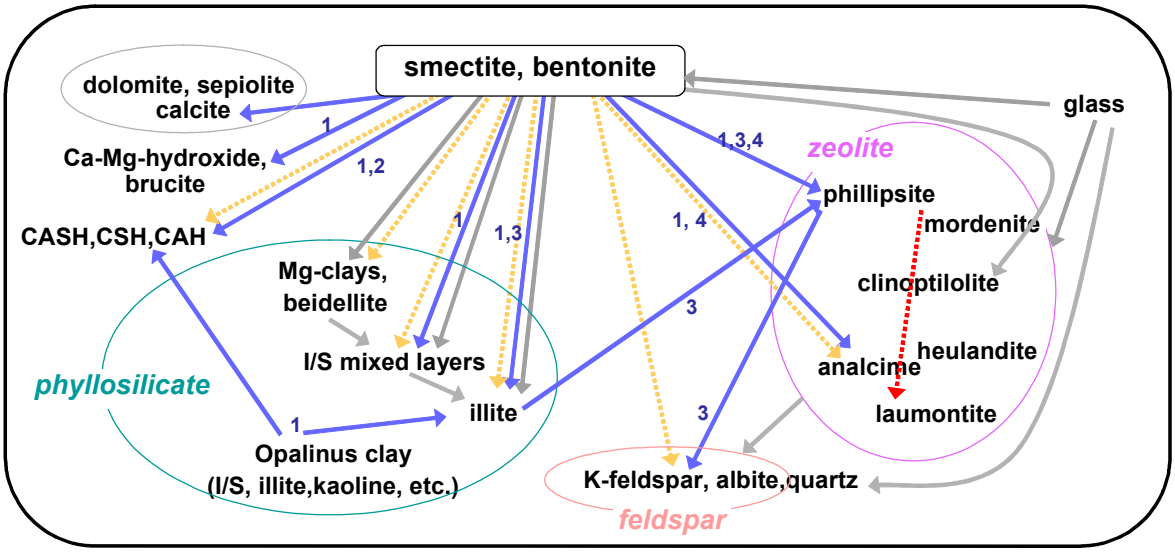


図 1 実験的研究および天然事例に基づく鉱物変化の様子

5. 影響因子の整理

鉱物学的変化には，温度，圧力，化学的条件，水理的条件，実際に反応に寄与した液量と固相の表面積の比率，反応時間など複数の因子が重要な役割を果たすと考えられる。ここでは，実験的研究および天然事例から抽出された事柄の中から利用できる情報として温度，化学的条件と時間に着目し，溶解・沈殿を介した鉱物学的変化に関与する影響因子について考察するものとする。また，4-5 項で述べたような鉱物の変遷には，鉱物の熱力学的安定性と鉱物の溶解・沈殿の反応速度の双方が関与していると考えられる。例えば，塩湖・アルカリ湖での鉱物分布の様子には，1)蒸発に伴い溶液組成が変化し熱力学的な平衡点が変化していくこと，2)速度論的な制限により非平衡状態が継続していることという二つの過程が関係するものと考えることができる。したがって，鉱物学的変化に関与する影響因子について，温度，化学的条件と時間に着目すると同時に，鉱物の熱力学的安定性への影響，速度論的な側面への影響という観点から以下のようにまとめた。

5-1. 二次鉱物と溶液化学との関係

Hay and Sheppard（2001）によると，粘土鉱物も沸石も，同じアルミノ珪酸塩（ガラス，ゲル，アルミノ珪酸塩鉱物など）を先駆物質として生成するが，どちらが生成するか，どのような沸石が生成するかについては，温度，出発物質の組成，溶液の pH，アルカリ・アルカリ土類，H_4SiO_4，$Al(OH)_4^-$の活動度など化学的条件に依存するとされている。ここでは，まず溶液組成の影響について記し，次に温度の影響について述べる。

1) 二次鉱物種類と溶液組成(Na,Ca,K,Si,Al)との関係

高アルカリ性溶液とベントナイト・スメクタイトとの反応実験でみられた二次鉱物と溶液条件との関係，天然で観察される鉱物と間隙水の溶液条件との関係について，それぞれの特徴を溶液条件別に整理し，表1のようにまとめた。先に述べた塩湖・アルカリ湖の事例では，蒸発・濃縮の初期過程では，Caや Mgに富む (Ca,Mg)-(OH, CO_3,SO_4)系や Mg-(K-)(Al-)Si-H_2O 系の水質を示すが，表1に示したように，これらの溶液組成に対応した粘土鉱物,カルサイト，ドロマイト,ジプサム等が沈殿するため，その結果として水中から Caや Mgが取り除かれ水質は K-(Na,Ca-)Al-Si-H_2O 系或は Na-(K,Ca-)Al-Si-H_2O 系に変化して,やがてエリオナイトやフィリップサイトが沈殿し，さらに蒸発・濃縮が進みアルカリ濃度が高くなるとアナルサイムやカリ長石が沈殿したと考えることができる。このように表1の液組成と生成する鉱物の対応に基づき，定性的に先に述べた塩湖・アルカリ湖の事例を説明することができる。したがって，ベントナイトとセメント反応水との化学反応の結果生じる環境と，表1に示されるような溶液組成の分類と生成する鉱物との相関を照らし合わせることによって，高アルカリ性溶液とベントナイト・スメクタイトとの反応実験から直接確認された鉱物以外にも処分環境で生成する可能性のある代表的な鉱物を選定することができると考えられる。

表1　鉱物の生成と溶液組成の関係*

条件	主な鉱物種
K-(Mg-)Al-Si-H_2O 系	イライト
K-(Na,Ca-)Al-Si-H_2O 系	エリオナイト(K),フィリップサイト(K+Na>Ca)，イライト，カリ長石
Na-(K,Ca-)Al-Si-H_2O 系	フィリップサイト(Na,K,Ca)，クリノタイロライト(Na,K,Ca)，アナルサイム(Na)
Ca-(K,Na-)Al-Si-H_2O 系	クリノタイロライト(Ca,Na+K)，ヒューランダイト (Ca>Na+K)，ローモンタイト(Ca)
Ca-(Al-)Si-H_2O 系	C-S-(A-)Hゲル・鉱物
Mg-(K-)(Al-)Si-H_2O 系	セピオライト，セラドナイト，Mgに富むスメクタイト
(Ca,Mg)-(OH,CO_3,SO_4)系	カルサイト，ドロマイト，ポルトランダイト，ブルーサイト，ジプサム

＊ 鉱物名に記した()内は，沸石のアルカリ，アルカリ土類元素の組成を表す。

2) 沸石の安定性と溶液組成との関係

沸石が生成するには溶液の(Na+Ca+K)/H 比が高いことが必要であり，さらに，沸石の組成には溶液の pHが関係することが知られている。

例えば，フィリップサイトの合成に関する実験例（Mariner and Surdam,1970；図2）や天然事例の調査(Hay,1963)から，沸石の Si/Al 比は pHが上昇すると低下することが示されている。また，Villa et al.（2001）は実験的研究によって，フィリップサイトの Si/Al 比および陽イオン組成が出発物質固相の組成よりもむしろ溶液組成に依存することを示している。天然事例では，pH7～9の条件にあってはSi/Al比の高い沸石（モルデナイト，クリノタイロライトなど）が生成

し，pH9～11 のアルカリ性環境になるとSi/Al 比の比較的低い沸石（フィリップサイト，エリオナイトなど）やさらに Si/Al 比の低いアナルサイムが生成している。Mariner and Surdam(1970)は，pH 上昇による溶液中の Al の活量増加が Si の活量増加よりも大きいため，その溶液組成を反映したゲルが生成し，そのゲルと同じ Si/Al 比をもつ沸石が生成すると考察している。

陽イオン組成と沸石の種類については，繰り返しになるが，アルカリ湖では水質の変化の過程でカルサイト，ドロマイト，ジプサムなどの沈殿により Ca,Mg が溶液から取り除かれているため，アルカリを含み安定となる沸石が生成している。一方，マカーリンのように Ca の豊富な環境では Ca を含む沸石が生成している。

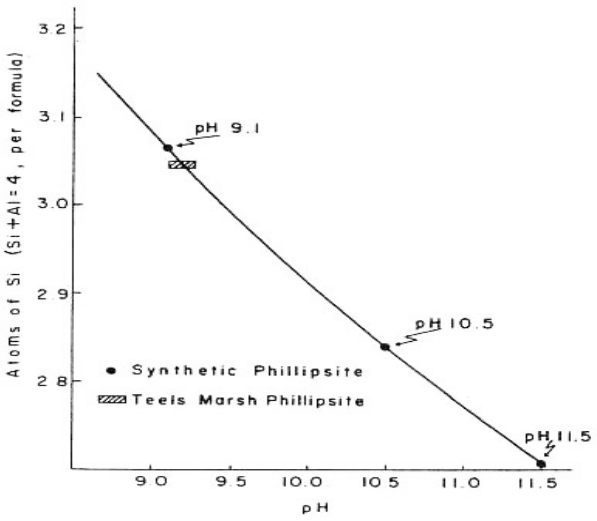


図 2　沸石の Si の化学量論数と pH との関係
(Mariner and Surdam,1970)

以上より，pH が高い領域で生成する沸石の Si/Al 比は低く，pH が低くなるにつれ Si/Al 比の高い沸石が生成し，陽イオン組成は溶液組成を反映すると考えられる。

さらに，沸石の安定性は Si 濃度と深く関係する。クオーツと共存する沸石類，クオーツの溶解度に対して過飽和な環境で生成する沸石類，および，クオーツの溶解度に対して未飽和な環境で生成する沸石類という分類がされている(Coombs et al.,1959)。クオーツと共存するあるいはガラスやクリストバライトなどが共存するような Si が豊富であり,クオーツの溶解度に対して過飽和な系では，比較的低温で実施されたスメクタイト・高アルカリ性溶液反応実験で見出された沸石が生成する。このうち，フィリップサイトは Si が豊富な系でも，Si に乏しい系(例えば，Na,B を含む珪酸塩であるサールサイトが共存し低い Si 濃度となっている環境（Lake Magadi など; Taylor and Surdam, 1981），玄武岩質のガラスの風化部分や玄武岩質岩石の晶洞など)でも生成する。Si/Al 比の低いナトロナイト,トムソナイト,メソライト,スコレサイトなどの沸石(Si/Al=1～1.5）などは，主に Si に乏しくクオーツに対して未飽和な条件で生成し，これらの沸石はスメクタイト・高アルカリ性溶液反応実験では認められていない。ベントナイトのように Si 含有量の高い鉱物とセメント反応水との反応を考える場合には，このように Si/Al の低い沸石が生成する可能性は低いものと考えられる。

3)　イライト化と溶液組成との関係

スメクタイトのイライト化は天然の埋没続成作用などの結果として広く認められている。天然のイライト化への pH の影響については明確になっていないが,熱力学的データを用いた検討から K/H 比が高いとスメクタイトよりもイライトが安定であること（柴田・亀井,1992）や，高 pH，高 K 濃度条件でのスメクタイト変質実験では室温下でも微量のイライト生成が認められているなど

の報告がある。したがって，セメントを多用する TRU 廃棄物処分システムでは K の供給と高 pH の影響という観点からはイライト化の可能性は否定できない。ただし，イライト化に対しては K 以外の陽イオンによる反応抑制効果がある（井上，1991）と言われており，セメントから供給される Ca によってその反応が抑制される可能性がある。また，たとえイライト化の条件が整ったとしても速やかにイライト化が起こるわけではない。例えば，K の豊富な海水類似の地下水環境下においてベントナイト鉱床が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は生じなかった事例（Kamei et al.,1992）があるように，イライト化の進行は非常に遅い。

4） 二次鉱物の安定性と温度との関係

鉱物の安定性と温度との関係は溶液組成などの条件によって異なると考えられ，また観察者によって異なった報告がなされる場合がある。ここでは，いくつかの事例の報告を基づき，セメント反応水と緩衝材との化学反応により生成する二次鉱物の安定性について，温度の観点から検討する。

玄武岩の熱水変質による鉱物生成の関係（Apps,1983；図 3）によると，比較的低温で生成する沸石として，低温の実験でも観察されているフィリップサイトがあげられる。低温，高温の実験で観察されるアナルサイムは，天然においても広い温度条件で生成している。また，アルカリ濃度や塩濃度が高いとき（水の活量が低いとき）には，水和数の多い沸石（クリノタイロライトなど）から水和数の少ない沸石（アナルサイム，ローモンタイトなど）へ脱水する温度が下がる（Hay,1966）ため，比較的低温でもアナルサイムなどの安定な沸石が生じやすくなる。

続成作用において，ガラスからモルデナイト・クリノタイロライトへ変化する開始温度は 44℃であり，高アルカリ性の環境では 21℃まで低下する（Iijima,1995)。続成作用によってアナルサイムからアルバイトへ変化する温度は，新潟油田で実測された例で約 120℃の条件である（Iijima,1995;勘米ほか,1987)。一般的に温度が高くなるとヒューランダイトやローモンタイトなどの Ca に富む沸石が安定となる。ローモンタイトは 40～80℃でも生成する（McCulloh et al.,1981）が，ローモンタイトからさらに高温で安定なワイラカイトやアノーサイトへ変化する温度はそれぞれ 250℃，300 ℃の条件である(Liou, 1970,1971)。カリ長石に関しては，高温型サニディンを除き，125～140℃より高温条件では溶解し消滅する（地学団体研究会，1995)。スメクタイトのイライト化の反応は条件によって異なるが 50℃～230℃の範囲で起こるといわれている（井上，1991)。以上より判断すると，TRU 廃棄物処分の環境は 80℃未満となるように設計されることから，100℃を超えるような高温条件でのみ生成する鉱物，例えば長石ではアルバイト，アノーサイト，沸石ではワイラカイトなどが生成する可能性は低いと考えることができる。

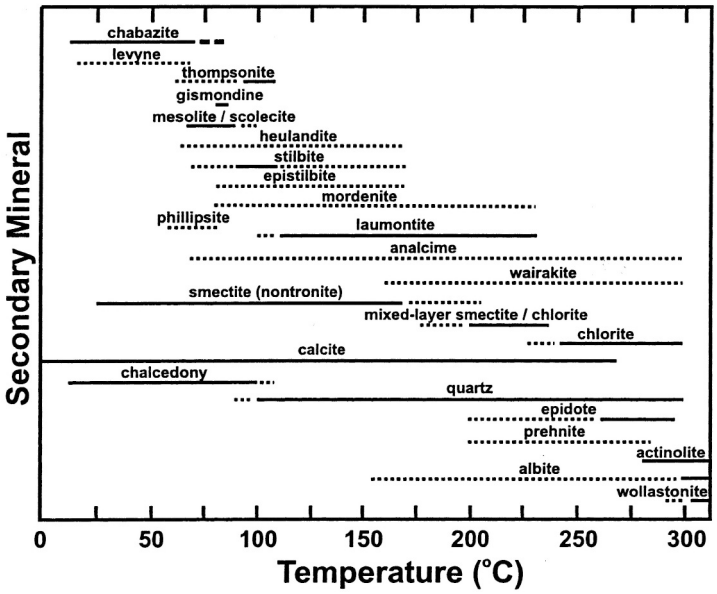


図 3 玄武岩熱水変質による鉱物の生成温度の関係（Apps, 1983）

5-2. 環境因子と速度との関係

小島・長瀬(1999) によると，天然では熱力学から予測される安定相以外の相が出現することが知られている。例えば，オパール A, オパール CT などは高温領域では安定相であるが，低温条件ではクオーツに対する準安定相として認識されている。また，堆積岩中でみられる比較的低温で生成した鉱物などが準安定相であるといった事例は多く，スメクタイトやフィリップサイトなどは，それぞれイライトやアナルサイム，クリノタイロライトに対し相対的に準安定であると考えられている。このような準安定相の出現は，鉱物の溶解・沈殿反応の速度論的なバランスによって引き起こされると考えることができる。

1) 鉱物変遷における準安定相の出現

Dibble and Tiller (1981)は,凝灰岩質堆積物の変質過程が反応速度に支配されていることを,オストワルドの段階則(例えば, Stumm and Morgan, 1996)を使って説明している。すなわち，出発物質の溶解が熱力学的に安定な鉱物の沈殿よりも速い場合，様々な準安定相に対して過飽和な系となる。この場合, 溶解度の最も高い準安定相が最も速く生成し, 系の過飽和度の変化に応じて, 最も不安定な相から次に不安定な相への非可逆的反応が生じる。そうした段階的な鉱物変化を経て，最終的に熱力学的安定相が生成するという反応経路を仮定している（図 4)。この速度論モデルは，相対的に準安定な相が生成する反応経路を辿ることが，辿らない場合に比べて，系がより安定相との平衡に達するのを遅らせることを示唆している。この仮定によって，一連の変質過程において準安定相であるゲル, 準安定な粘土鉱物, 準安定な沸石が長期間見かけ上安定に存在し, また準安定な固相と安定な固相との共存が可能となる。

例えば，アルカリ湖での事例では，溶液組成がカリ長石の平衡近くにあっても，アナルサイムやフィリップサイトが主要鉱物として存在するといったように鉱物組成と溶液組成との間に非平

衡がみられている。Dibble and Tiller (1981)らはこの様子について，そこでは，高アルカリ環境であるためにガラスの溶解が速く，準安定な粘土鉱物であるスメクタイトや，アナルサイムに比べて準安定な沸石類の溶解度に対して過飽和な状態が作り出されたため生成速度の速いこれら鉱物が順に沈殿し，時間の経過によってより安定なアナルサイムやカリ長石が沈殿するようになったと説明している。このように速度による制限を考慮すると，マカーリンの事例で，亀裂中には現在でもC-S(-A)-Hゲル，ゲル状沸石，沸石の複雑な混合がみられていることは，亀裂の開放および閉塞が繰り返されるのに伴い，図4の早い段階での反応過程が繰り返されているためと考えることができる。

他方，深海底堆積物でのアナルサイムやカリ長石は，アナルサイム以外の沸石類を前駆体として生成するのではなく，ガラスと直接の関係がある。Savage(1995)は，深海底堆積物では白亜紀の年代のガラスが残されているほどガラスの変質はゆっくりと進むこと，この1億年内にアナルサイム以外の沸石からアナルサイムへ変化しているという事例は殆どないことを指摘し，このように変化の遅い環境では，安定相の核生成と結晶成長よりも早くガラスが溶ける場合に生成することのできる相対的に準安定な相を前駆体とする変遷を経ることなく，ガラスが溶解する溶液からカリ長石が直接生成できると説明している。Savage(1995)のこの説明は，二通りに解釈することができる。ひとつには，ガラスの溶解が遅いため，準安定相に過飽和な条件が作り出されることなく安定相が沈殿するという可能性と，準安定相が生成した場合に安定相へと変化するためには1億年以上を要するという可能性である。

以上のように，速度論的な影響は重要であり，オストワルドの段階則に従うと準安定相がある見かけ上安定に存在することが可能である。条件によっては，準安定相から熱力学的に安定な固相へ変遷することや直接熱力学的に安定な固相が生成することなどが考えられる。

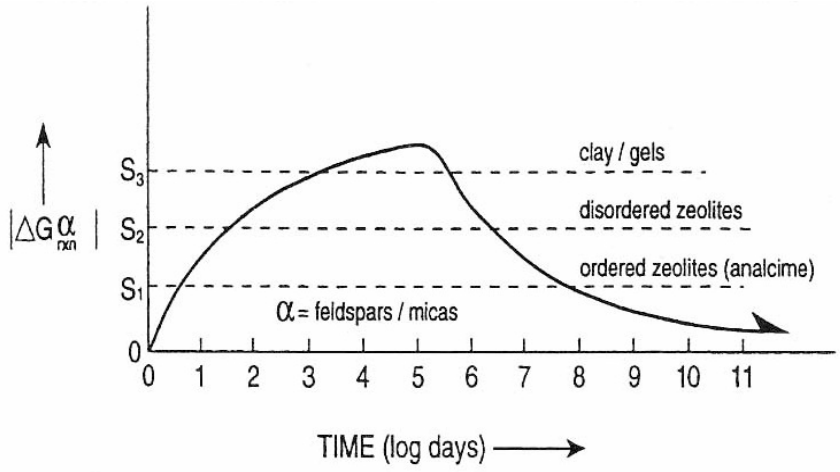


図4　鉱物変遷の速度モデル (Dibble and Tiller, 1981)

2) 溶液組成，温度と速度との関係

溶液組成や温度の影響は，先に述べた鉱物の安定性だけでなく，その溶解速度や成長速度にも影響する。ガラスや粘土鉱物の溶解は中性～高アルカリ性で pH，温度が上昇すると速くなることは実験によって確認されている（Sato et al.,2004)。沸石の生成は温度，pH，溶質濃度，そして水の活量などに影響され，pH9 以上ではそれ以下のときよりも速いことが知られている（Taylor and Surdam,1981)。以上より，ガラス・粘土鉱物→沸石という鉱物変遷の速度には温度および pH，溶質濃度等の溶液組成が影響すると考えることができる。

図 5 に，3 項で述べた天然事例でみられる低温でのアルミノ珪酸塩鉱物の変化の様子（黒い矢印は塩湖・アルカリ湖における凝灰岩の外周から中心部に向かう鉱物組成変化の事例，灰色の矢印は続成作用による凝灰岩，緑の矢印は深海底堆積物の深度あるいは年代に伴う変化の事例を指す）と低温，高 pH でのベントナイト・スメクタイト変質実験でみられた鉱物学的変化の様子（青の矢印）を重ねて示した。天然の事例は，[ガラス→ゲル・準安定粘土鉱物（スメクタイト）→準安定沸石→安定沸石→カリ長石]，[ガラス→ゲル・準安定粘土鉱物（スメクタイト）→準安定沸石→カリ長石]，[ガラス→安定沸石・カリ長石]および[ガラス→準安定粘土鉱物（スメクタイト）→混合層鉱物→イライト（安定粘土鉱物）]と変化する。図 5 に示したように，低温，高 pH を条件とした実験でみられた短い期間での微量の鉱物学的変化である[スメクタイト→準安定沸石→カリ長石]および[スメクタイト→安定沸石・イライト]という経路は，低温，中性～pH11 を条件とした長期の天然事例と同様の傾向をたどっている。このことより，pH が上昇することによって鉱物の変遷が加速すると考えることができる。また，図 1 に記した黄色の矢印は 100℃～200℃の実験条件でみられた二次鉱物の生成を表し，低温での実験結果に比べて多量に，しかもより速く生成する。また高温の条件では，初期鉱物である準安定粘土鉱物（スメクタイト）の溶解が速くなるにもかかわらず，フィリップサイトなどの準安定沸石を経ずにカリ長石ができるなど，低温条件でみられる鉱物変遷を経ることなく,熱力学的に安定な系がすぐに達成されている。つまり，温度の上昇により鉱物学的変遷が加速されると考えられる。

以上のことより，pH の上昇は温度と同様に粘土鉱物の溶解反応を促進し，少なくとも中性～アルカリ性の条件において pH の上昇は沸石の生成反応を加速し，アルカリ濃度，塩濃度の増加は脱水による準安定相から安定相への鉱物学的変化の活性化エネルギーを下げ，その結果，pH，アルカリ濃度，塩濃度の増加は，温度と同様に，鉱物変遷を加速すると考えられる。

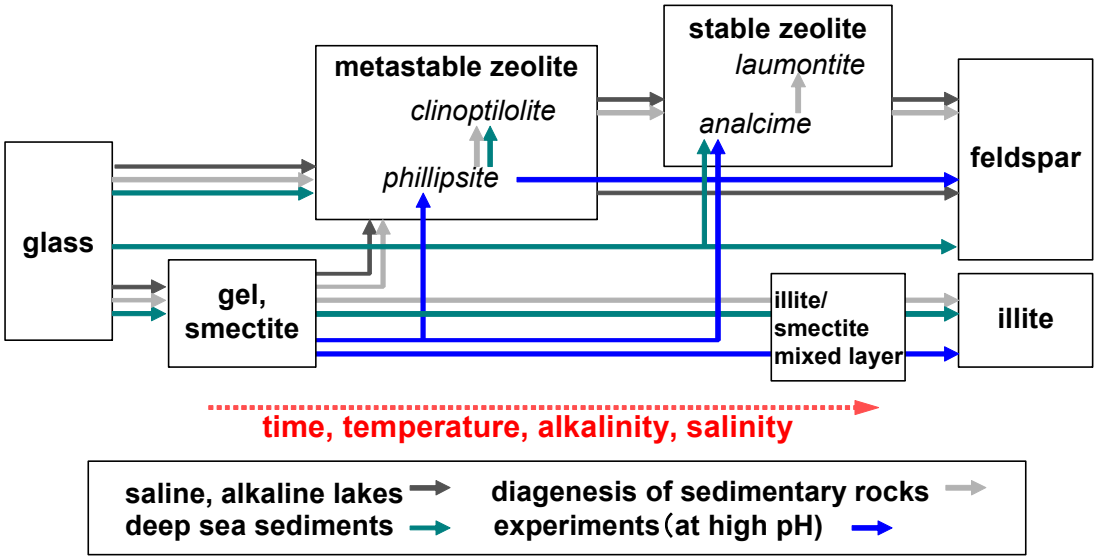


図 5　観察事実に基づくアルミノ珪酸塩鉱物の変遷の様子

3)　生成に要する時間

図 5 に示されるのは速度に関する定性的な情報であり，鉱物の生成速度についての定量的な知見は現在不足している。そこで，イライトや沸石，長石の生成に要する時間について天然事例から考察した。

沸石，長石に関する Hay and Sheppard(2001) のまとめによると，出発物質であるガラスの溶解速度はガラスの Si 含有量が少ない方が高く，Si 含有量が少ないガラスからは常温でも数百年でフィリップサイトが生成し，数千年で完全な沸石化が起きている。

また,溶液のアルカリ濃度や pH の上昇とそれに伴う Si や Al 活量の上昇によって沸石の生成反応は加速される。Si 含有量が多いガラスからでも，高アルカリ湖などの高アルカリ性環境では 1000 年でフィリップサイトと少量のクリノタイロライト，アナルサイムが生成し，2 万年で出発物質の 4 割がアナルサイムへ変質している。長石の生成速度はそれより低いが，高アルカリ性環境では 10 万年でフィリップサイトからカリ長石への変遷がみられる。これに対し，塩湖や海底の堆積物などでみられる鉱物変遷は遅く，その様子は様々である。Si に富むガラスからスメクタイトやフィリップサイト，クリノタイロライトへの変質には 20℃で 3～4.5 百万年を要し，また，白亜紀の堆積層に Si に富むガラスが変質せずに存在する例もある。一方，Si 含有量の少ない苦鉄質ガラスからであれば，15 万年で完全な大きさのフィリップサイトが生成するという報告もある。

イライト化に関しては，5-1 項で述べたように，K 濃度が海水程度に高くても，温度が高くてもイライト化の進行には年月を要する上,セメントから供給される Ca による反応抑制効果が考えられることから，数千年～数百万年以上といった長い年月を要するものと考えられる。しかしながら，高 pH の影響は定量的に評価されていない。

これらの情報から定量的な鉱物の生成速度を決定することはできないが，粘土鉱物および準安

定沸石，安定沸石，カリ長石という生成速度の序列があり，pH，アルカリ濃度などの上昇によって生成反応が加速されることを考慮すると，処分の環境，性能評価期間（例えば 10^6 年）においてイライト，準安定沸石，安定沸石，カリ長石が生成する可能は高いと判断する。

6. 鉱物学的変化の範囲の選定

前章までの知見に基づき，処分環境において想定される影響因子の変化，性能評価で対象とする期間に対応する鉱物変化の範囲を以下のように設定した。

6-1. 鉱物の種類

実験的研究で示された化学的条件は，セメント反応水とベントナイトの反応過程を模擬したものであり,実験で確認された鉱物の生成は上記のような処分環境においても頻度が高いと考える。また，溶液組成に応じてスメクタイトがイオン交換することはよく知られている。よって，セメント反応水とベントナイトの反応の結果として，スメクタイトのイオン交換と，実験で確認されたイライト，沸石，カリ長石， C-S(-A)-H ゲル，C-S(-A)-H 系鉱物，C-A-H 系鉱物，ポルトランダイト，ブルーサイト，Ca 炭酸塩の生成を考慮することとした。

このうち，沸石の組成は主に晶出する溶液の温度，pH，溶液濃度（特に Na，K，Ca，Si，Al）に依存する。よって，緩衝材領域で想定される温度，pH，溶液濃度（Na，K，Ca，Si，Al）と類似の特徴をもつ環境で卓越して生成する種類として以下のように抽出した。

- K が豊富な系では，イライト，カリ長石の生成頻度が高く，安定なアルミノ珪酸塩鉱物であると考えられる。K を含む沸石は準安定相として位置づけ，実験で確認されているフィリップサイトを考慮する。

- Na，Ca が豊富な系について， pH が高く Si/Al 濃度比が低い場合あるいは pH や塩強度が高く鉱物変遷が速く進む場合には，安定な低 Si/Al 比の沸石の生成が考えられる。よって，実験で確認された Na 沸石のアナルサイムと，Ca 沸石の代表としてローモンタイトを考慮する。pH が低いあるいは Si/Al 濃度比が高い場合には，Si/Al 比の比較的高い準安定沸石の生成が考えられ，実験で確認された Na,Ca,K を含んだフィリップサイトのほか，表 1 の分類から Na,K,Ca を含んだクリノタイロライト，Ca に富むヒューランダイトを考慮する。なお，ヒューランダイトは天然でアナルサイムと同じ地層に生成しており，アナルサイムと同じ安定性の分類で捉える方が適切かもしれない。が，ここでは Ca 沸石同士の相対的な熱力学的安定性による序列を採用し，準安定沸石にヒューランダイトを，安定沸石にローモンタイトを考慮することとした。

- ベントナイト自体が Si に富む粘土であることから，天然において Si の乏しい系で生成するもの，出発物質であるスメクタイトよりも Si/Al 比が低いものは考慮しない。すなわち，メソライト，スコレサイト，ナトロライト，ソムソナイトなどの沸石は考慮しない。

- 天然において，あるいは実験的知見から高温で生成あるいは高温でのみ安定とされているものは考慮しない。すなわち，カリ長石以外の長石（アルバイト，アノーサイト），沸石ではメソライトやマカーリンでみられたワイラカイト，スコレサイトは考慮しないこととする。

・　天然において生成頻度が低く，性状，生成条件がよくわかっていないものは考慮しない。例えば，マカーリンで観察されているダキャルダイトやユガワラライトなどは考慮しない。

また，Mg を含む鉱物としては，イオン交換によるスメクタイトへの取り込みの他，実験でみられたイライト，ブルーサイト，天然で生成頻度の高いドロマイト，スメクタイトと頻繁に共存しているセピオライトおよびセメントと海水との反応生成物であるハイドロタルサイトを考慮する。セラドナイトの生成については，組成，特性の観点からイライトと同類とみなすこととする。

さらに，セメント系材料と反応した地下水とベントナイトとの反応の結果，新たなスメクタイト族の鉱物種の生成も起こりえる。例えば，二次的なスメクタイトとして出発物質のモンモリロナイトよりも Mg に富むサポナイトなどが沈殿する可能性が指摘されており（井上，2004），また，高アルカリ性条件下でモンモリロナイトからバイデライトへの変化を示唆する実験事実も報告されている（Karnland et al.，2004）。しかし，サポナイトの膨潤性や止水性はモンモリロナイトと同等あるいはそれ以上であること（Villar and Rivas，1994），が報告したバイデライトを主成分とする Ca 型ベントナイトの膨潤性はモンモリロナイトを主成分とする Ca 型ベントナイトと同等あるいはそれ以上であること（Huang and Chen，2004）などから，スメクタイト族の鉱物種間の変化は緩衝材の性能を著しく劣化させるとは考え難い。よって，サポナイトなどモンモリロナイト以外のスメクタイトは，本検討においては二次鉱物として設定しないことする。これについてはスメクタイトのイオン交換に伴う特性変化を考慮することで包含されるものと考える。

C-S(-A)-H 系のゲル・鉱物および C-A-H 系鉱物については，セメントの化学モデルで考えられている二次鉱物を選定する。具体的には，既往の実験およびモデル研究（例えば，Atkins et al.，1991）で考慮された C-S(-A)-H 系では C-S-H ゲル，トバモライト，ジェナイト，アフィライトおよびシリカを含むハイドロガーネット（C_3ASH_4），C-A-H 系ではエトリンガイト，モノサルフェート，フリーデル氏塩を考慮する。

以上，選定した鉱物を表 2 にまとめた。

なお，表 2 の他にも生成する可能性のある沸石類が存在する。表 2 の選定はそれらの生成を否定するものではない。この点については，セメント共存下でのベントナイトの変質に関するシミュレーションにおいて，一定期間経過後のスメクタイト残存割合を指標とし，二次鉱物の種類およびその組み合わせの影響が評価された（佐々木ほか，2005）。その結果，表 2 に示す二次鉱物を想定することで，降水系地下水を対象としたシミュレーション結果を代表させることができることが確認されている。

表 2　シナリオ上選定した鉱物

アルミノ珪酸塩，珪酸塩，アルミン酸塩		
条件	主な鉱物*1	
	準安定相	安定相
K-(Na,Ca,Mg-)Al-Si-H_2O 系	フィリップサイト (K+Na>Ca)	イライト，カリ長石
Na-(K,Ca-)Al-Si-H_2O 系	フィリップサイト(Na,K,Ca)，クリノタイロライト(Na,K,Ca)	アナルサイム(Na)
Ca-(Na,K-)Al-Si-H_2O 系	クリノタイロライト(Ca,Na,K)，ヒューランダイト(Ca>Na+K)	ローモンタイト(Ca)
Ca-(Al-)Si-H_2O 系	C-S-H ゲル，C_3ASH_4*2	トバモライト，ジェナイト，アフィライト
Ca-Al-(SO_4,Cl-)H_2O 系	エトリンガイト，モノサルフェート，フリーデル氏塩	
Mg-Al-CO_3-H_2O 系	ハイドロタルサイト	
Mg-Si-H_2O 系	セピオライト	

水酸化物，炭酸塩など	
条件	主な鉱物
Ca,Mg-OH 系	ポルトランダイト，ブルーサイト
Ca,Mg-CO_3 系	カルサイト，ドロマイト

*1 鉱物名に記した()内は，沸石のアルカリ，アルカリ土類元素の組成を表す

*2 C_3ASH_4： 3(CaO) Al_2O_3 SiO_2 4(H_2O)

6-2. 鉱物の変遷

アルミノ珪酸塩鉱物について，熱力学的に準安定な鉱物から安定な鉱物への変遷を図 6 のように考慮する。すなわち，想定した時間，温度，化学的条件の下，スメクタイトや準安定相として生成したゲルから準安定沸石が生成する可能性，スメクタイト，ゲルから，あるいは準安定沸石から安定相（安定沸石，長石）が生成する可能性，スメクタイト，ゲルからイライトが生成する可能性を考える。ここで，アナルサイムとカリ長石は天然において同条件で生成していることから安定相として同じグループとした。

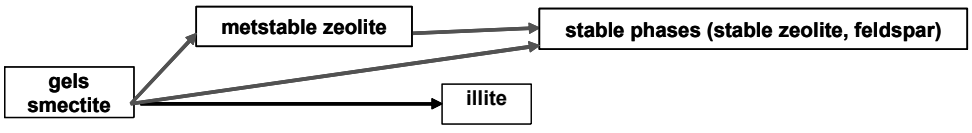


図 6　アルミノ珪酸塩鉱物についての鉱物変遷の概念

7. シナリオの構成

処分環境において想定される影響因子の時空間的変化を考慮し，前項で設定した鉱物学的変化の範囲に基づき，鉱物種類の組み合わせ，変化の経路についての鉱物学的長期変遷シナリオを以下のように作成した。シナリオの概念を図 7 に示す。

・　緩衝材構成鉱物がセメント反応水によって溶解する。カルセドニーやスメクタイトの溶解によって，セメント反応水の pH は低下し，Si 濃度，Al 濃度が上昇する。これにより C-S(-A)-H ゲルが生成する。この反応はセメント反応水が浸入してくる限り，緩衝材領域においていずれの時点でも起こりえると考える。

・　緩衝材構成鉱物のうち，カルセドニーとカルサイトの溶解・沈殿反応は比較的容易に平衡に達する。したがって，カルセドニーとカルサイトの溶解・沈殿反応は瞬時に平衡に達すると考える。

・　スメクタイトの溶解は速度論的に制限される。平衡から離れた条件では高アルカリ条件でのフロースルー型溶解実験で求められた初期溶解速度（Sato et al., 2004）に従い，平衡に近づく条件では，飽和度依存性の経験式(Cama et al.,2000)に従うものと考える。

・　化学条件（接する溶液の pH，Si/Al 比，陽イオン組成）の変化に応じて二次鉱物が生成する。すなわち，K の供給量が高い場合には，スメクタイトのイライト化が生じる可能性がある。pH,アルカリ濃度が高く，Si/Al 比の低い場合には，二次鉱物として安定沸石やカリ長石が生成し，pH が低いあるいは Si 濃度が高い場合には，準安定沸石が生成する可能性がある。従って，二次鉱物の生成に関し，複数の反応経路を可能性として考慮する。

・　時間の経過と共に，スメクタイトやゲルの溶解に伴い準安定沸石が生成し，準安定相が見かけ上安定に出現する可能性がある。スメクタイトやゲルから安定相，イライトへの変化や準安定沸石から安定相への変化が生じる可能性もある（図 6)。これらの変化が並行して生じる可能性もある。セメント反応水は pH，アルカリ濃度が高く，そのような影響を受けた環境では反応が速く進み，結果として速い鉱物学的変化が生じる可能性がある。また，出発物質の溶解速度が鉱物学的変化を律速する可能性もある。ただし，溶解速度については測定例があるものの，二次鉱物の生成速度についての定量的情報は殆どないため，どの位の時間でどの変化がどこまで進むかを限定することはできない。

・　水酸化物，炭酸塩などについては過飽和になればいつでもどこでも生成できるものと考える。

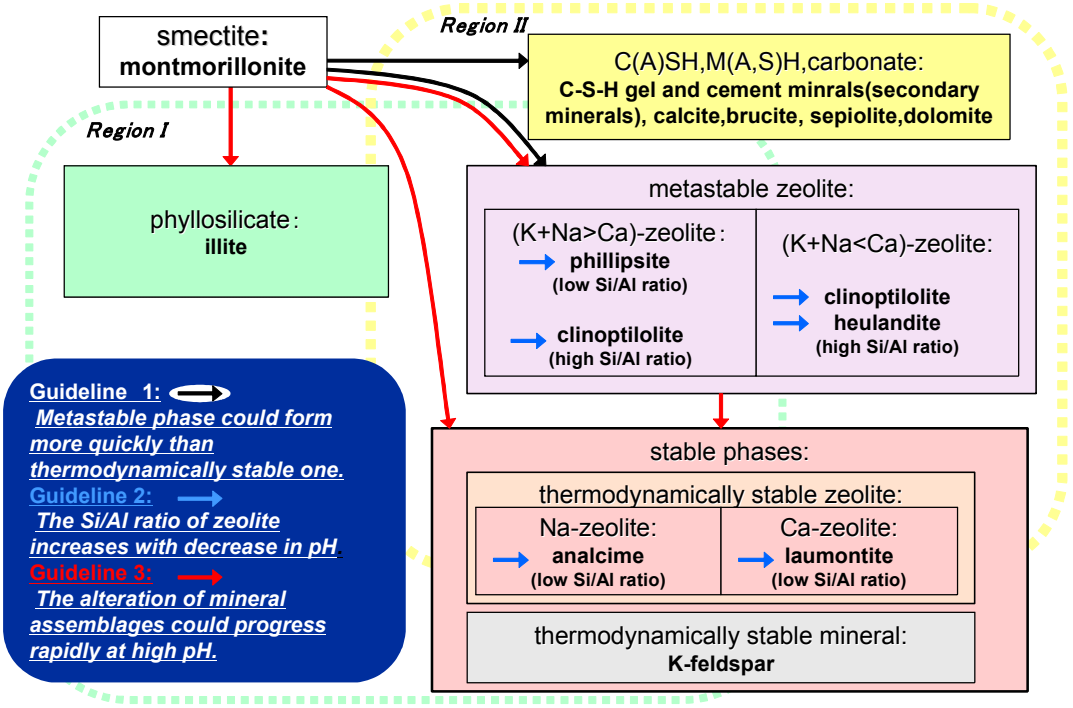


図 7　緩衝材の鉱物学的変化を示すシナリオの構成図

黒矢印はオストワルド段階則に従って，最も不安定な相が速く生成する可能性を示す。青矢印は沸石の組成が溶液組成に従うことを示す。赤矢印は高 pH，高アルカリ条件では反応が速く進み，結果として鉱物変遷も速く進む可能性を示す。

8. 物質移動・化学反応解析条件の設定

人工バリア領域の物質移動・化学反応解析のための，緩衝材領域での鉱物溶解・沈殿反応に関する解析条件について，作成したシナリオを基にケース設定を行った。解析ケースを図 8 にまとめる。

1）緩衝材構成鉱物の溶解・沈殿反応については，全ケースで以下のように定義する。
- 緩衝材の主要鉱物であるスメクタイトの溶解反応は速度論的に取り扱う。
- 緩衝材構成鉱物であるカルセドニー，カルサイトの溶解・沈殿反応は瞬時平衡とする。

2）図 7 の黄色いボックスのグループについては，時間や空間的位置を問わず溶解・沈殿平衡を許容する。ただし，C-S-H ゲル・鉱物については，次のように定義する。
- セメント領域でゲルの結晶化は生じないと仮定する場合，C-S-H ゲルが非調和に溶解・沈殿する（杉山ほか，2001；Atkinson, 1987）ものとする。
- セメント領域で結晶化が生じると仮定する場合，C-S-H ゲルに替わってトバモライト，ジェナイト，アフィライトの溶解・沈殿平衡を仮定する。

3）イライトグループ，準安定沸石グループ，安定相グループへの鉱物学的変化のうち，どの

反応経路を通って評価期間中にどこまで進むのかを限定することはできないため，それぞれの鉱物の生成速度をゼロあるいは無限大として捉えることによって，不確実性を考慮することとする。つまり，全ての反応経路について，二次鉱物の生成が進まない場合および瞬時に平衡に達する場合の組み合わせを考え，以下のようなケースに分類する。

ケース１（イライト化）：沸石類やカリ長石の生成がイライトの生成に比べて遅い場合を想定し，イライトの沈殿・溶解平衡を仮定する。

ケース２（準安定沸石生成）：安定相グループ（アナルサイム，カリ長石）やイライトの生成が遅く，より生成速度の速い準安定沸石が長期にわたって生成する場合を想定し，フィリップサイト，クリノタイロライト，ヒューランダイトがそれぞれその場の溶液条件に応じて沈殿・溶解平衡に達するものと仮定する。

ケース３（安定相生成）：安定沸石とカリ長石の生成が速く，これら安定相グループとの平衡に近づく場合を想定し，この場合には速度的なバランスにより準安定沸石は共存しないあるいは短期にしか存在しないと仮定し，アナルサイム，ローモンタイト，カリ長石がそれぞれその場の溶液条件に応じて沈殿・溶解平衡に達するものと仮定する。

ケース４（イライト，準安定沸石の生成）：安定相グループの生成が遅く，より生成速度の速い準安定沸石が長期にわたって生成すると同時に，イライト化が進行する場合を想定し，イライト，フィリップサイト，クリノタイロライト，ヒューランダイトがそれぞれ溶液条件に応じて沈殿・溶解平衡に達するものと仮定する。

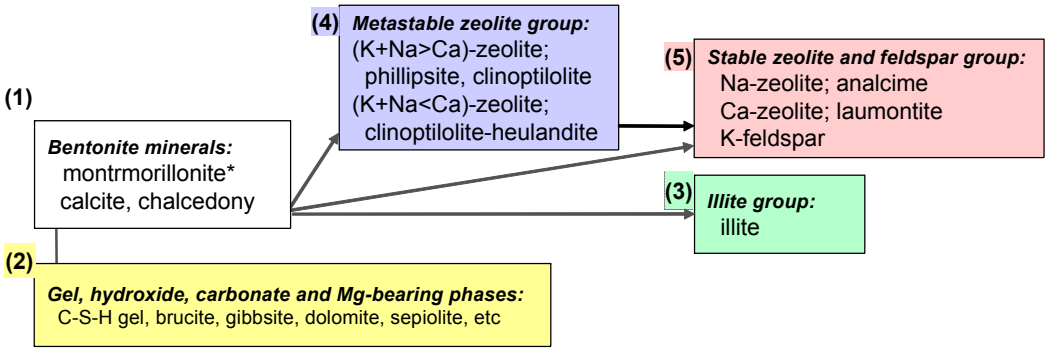
ケース５（イライト，安定相生成）：安定沸石とカリ長石の生成が速く，これら安定相グループとの平衡に近づくと同時に，イライト化が進行する場合を想定し，イライト，アナルサイム，ローモンタイト，カリ長石がそれぞれ溶液条件に応じて沈殿・溶解平衡に達するものと仮定する。

ケース６（準安定沸石，安定相生成）：準安定相から安定相への変遷途中は，両者が見かけ上共存する場合を想定する。本来，準安定相の溶解による物質供給速度と安定相の沈殿による消費速度のバランスによって溶液条件が制限されるが，ここではどちらかの溶解度で溶液条件が制限されるとする。さらに，準安定沸石と安定相に分類したどの鉱物も同等にそれぞれ化学条件に応じて生成し得る場合を仮定する。また，本ケースでは常にイライト化の進行が遅い場合を想定する。したがって，フィリップサイト，クリノタイロライト，ヒューランダイト，アナルサイム，ローモンタイト，カリ長石がそれぞれ溶液条件に応じて沈殿・溶解し局所的な平衡に達するものと仮定する。

ケース７（熱力学的平衡）：化学的条件の時空間分布に応じて，いずれの時点でも局所的な熱

力学的な平衡が達成する場合を想定し，イライト，準安定沸石，安定相がそれぞれ溶液条件に応じて沈殿・溶解平衡に達するものと仮定する。

ケース８（セメント結晶化）：セメント領域で結晶化が生じると仮定する場合，緩衝材領域においても十分に鉱物変遷が熟成するものと仮定する。この場合，イライトや安定相との平衡を仮定する。



simulation case	scenario	primary mineral and potential secondary mineral
1	illitization	(1) (2) (3)
2	metastable zeolite formation	(1) (2) (4)
3	stable solid phase formation	(1) (2) (5)
4	illite/metastable zeolite formation	(1) (2) (3) (4)
5	illite/stable phases formation	(1) (2) (3) (5)
6	metastable zeolite/stable phases formation	(1) (2) (4) (5)
7	thermodynamically equilibrium system	(1) (2) (3) (4) (5)
8	cement crystallization	(1) (2) (3) (5)

* It is assumed that the montrmorillonite dissolution is controlled by kinetics
** Tobermorite, jennite and afwillite are assumed as potential products instead of C-S-H gel

図 8 緩衝材領域における鉱物溶解・沈殿反応解析条件のケース設定

9. シナリオの妥当性に関する今後の課題

以上により，シナリオの妥当性について現状の知見に基づき根拠をもって検討した。今後，シナリオで取り上げた鉱物学的変化について，鉱物の生成速度に関する情報と天然事例における水理・化学・鉱物学的条件に関する情報を充実させ，長期の天然システムを例に確証していくことが課題である。直接確証に利用できる高アルカリ性条件での長期天然事例がないとしても，高アルカリ性溶液とベントナイトとの相互作用に関する知見の充実，より詳細な現象理解を図り，シナリオの個々のモデル,データを高度化し検証していくことによって,シナリオの更なる絞込み，シナリオ全体の信頼性向上に繋がるものと考える。

10. 結　論

ベントナイトとセメント反応水との相互作用によって生じる鉱物学的変化の可能性について，室内実験結果，天然事例の情報を整理し，その情報に基づき，溶解・沈殿による鉱物学的変化と関与する影響因子を抽出した。そして，処分環境において想定される影響因子の時間空間的変化に対応させた鉱物学的変化の組み合わせと複数の反応経路を選定し，鉱物学的長期変遷シナリオを作成した。

変遷の過程で生じる可能性のある二次鉱物については，人工バリアの化学的条件が長期にわたって大きく変化すること，その変化に伴い鉱物の熱力学的安定性が変化すること（熱力学的平衡点が変化する),その結果としてベントナイト中で生じる二次鉱物は時間と空間によって異なる可能性があることを考慮し,多様な系の特徴に応じて生成頻度が高いと判断された鉱物を抽出した。その結果，シナリオに取り込む鉱物として，アルミノ珪酸塩，珪酸塩としてイライト，準安定沸石，安定沸石，カリ長石， C-S(-A)-H 系ゲル・鉱物，C-A-H 系鉱物，セピオライトを選定し，水酸化物，炭酸塩としてブルーサイト，カルサイト，ドロマイトを，また，セメントの化学モデルで考えられているハイドロタルサイト，エトリンガイト，モノサルフェート，フリーデル氏塩を選定した。C-S(-A)-H ゲル・鉱物としては，やはりセメントの化学モデルで考えられている C-S-H ゲル，トバモライト，ジェナイト，アフィライト，C_3ASH_4 を考慮した。

また，変遷の過程では，このような熱力学的平衡点の変化の影響だけではなく反応速度の影響を受けるため，速度論的なバランスにより出現する可能性のある準安定相についても考慮する必要があると考えた。よって，上で選定された鉱物群を，C-S-H ゲルや非晶質物質など短期間で生成可能な固相，熱力学的に準安定な沸石，安定相（安定な沸石及びカリ長石），安定相（スメクタイトよりも安定なフィロ珪酸塩鉱物であるイライト）というグループに分類した。そして，熱力学的に準安定な相が長時間にわたって存在する場合，準安定相から安定相へと変化する場合並びに比較的短い時間で安定相が生成し局所的な熱力学的平衡が達せられる場合という複数の可能性を想定し，それぞれに対応する変遷経路を与えることによって緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオを作成した。

本シナリオに沿って緩衝材領域での鉱物溶解・沈殿反応に関する解析条件を設定し，人工バリア領域の物質移動・化学反応解析を実施することにより，可能性のある緩衝材の化学的・鉱物学的変化の変動幅を見積もることができると考えられる。このような解析により，起こり得る緩衝材の鉱物学的長期変遷とその不確実性を緩衝材の物質移動抑制機能の変化の評価に反映することが重要であると考える。

謝　辞

本検討にあたり，井上厚行教授（千葉大学），佐藤努助教授（金沢大学），鹿園直建教授（慶應義塾大学）（以上，五十音順）には非常に有益なご指導とご助言をいただきました。ここに，あらためて御礼申し上げます。

参考文献

Adler, M., Mader, U.K. and Waber, H.N. : “High-pH alteration of argillaceous rocks: an experimental study”, SCHWEIZ. MINERAL. PETROGR. MITT. Vol.79, pp.445-454 (1999).

Alexander, W.R. and Smellie, J.A. :” Maqarin natural analogue project, ANDRA,CEA,NAGRA,NIREX and SKB Synthesis Report on Phase I, II and III”, Nagra Project Report 98-09 (1998).

Atkins, M., Bennett, D., Dawes, A., Glasser, F., Kindness, A. and Read, D. : “A Thermodynamic Model for Blended Cements”, DOE/HMIP-RR-92.005 (1991).

Atkinson, A., Hearne, J.A. and Knights, C.F. : “Aqueous Chemistry and Thermodynamic Modelling of CaO-SiO2-H2O Gels”, AERE R12543 (1987).

Atkinson, A.: “The time Dependence of pH within a Repository for Radioactive Waste Disposal”, AERE R 11777, UKAEA (1985).

Bauer, A. and Velde, B. : “Smectite transformation in high molar KOH solutions2, Clay Minerals, Vol.34, pp.259-273 (1999).

Cama, J., Ganor, J., Ayora, C. amd Lasaga, C.A. :” Smectite dissolution kinetics at 80℃ and pH8.8”, Geochimica et Cosmochimica Acta, vol.64, No.15, pp.2701-2717 (2000).

Claret, F., Bauer, A., Shäfer, T., Griffault, L. and Lanson, B. :” Experimental investigation of the interaction of clays with high-pH solutions: A case study from the Callovo-Oxfordian formation, Meuse-Haute Marne underground laboratory (France)”, Clays Clay Mins., Vol.50, No.5, pp.633-646 (2002).

Coombs, D.S., Ellis, A.J., Fyfe, W.S. and Taylor, A.M. : “The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses”, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.17, pp.53-107 (1959).

Dibble, W.E. and Tiller, W.A. :” Kinetic model of zeolite paragenesis in tuffaceous sediments”, Clays and Clay Minerals, Vol.29, pp.323-330 (1981).

Drief, A., Martinez-Ruiz, F., Nieto, F. and Velilla-Sanchez, N. : “Transmission electron microscopy evidence for experimental illitization of smectite in K-enriched seawater solution at 50℃ and basic pH”, Clays Clay Mins., Vol.50, No.6, pp.746-756 (2002).

Eberl, D.D., Velde, B. and McCormick, T. : “Synthesis of illite-smectite from smectite

at earth surface temperatures and high pH", Clay Minerals, Vol. 28, pp. 49-60 (1993).

Gottardi, G. : "Mineralogy and crystal chemistry of zeolites", In Natural Zeolites: Occurrence, Peoperties, Use., L.B.Sand and F.A.Mumpton(eds), Pergamon Press, Elmsford, 31-44 (1978).

Hay, R.L. and Sheppard, R.A. : "Occurrence of Zeolites on Sedimentary Rocks: An Overview" In Natural Zeolites: Occurrence, peoperties, applications., D.L.Bish, D.W.Ming(eds), Reviews in Mineralogy & Geochemistry, vol.45 (2001).

Hay, R.L. : "Zeolites and zeolite reactions in sedimentary tocks", Geol. Soc. Am., Spec. Paper, Vol.85 (1966).

Iijima, A. : "Zeolites in Petroleum and natural gas reservoirs in Japan: A Review", In Natural zeolites '93: Occurrence, Properties, Use., DW Ming, FA Mumpton(eds), Int'l Comm Natural Zeolites, Brockport, New York, p.99-114 (1995) .

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 the Murakami deposit, Japan", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, Vol.257, pp.505-512 (1992).

Liou, J.G. : "P-T stabilities of laumontite, wairakite, lawsonite and related minerals in the system CaSl2Si4O8-SiO2-H2O", J. Petrol., vol.12.p.379-411 (1971)

Liou, J.G. : "Synthesis and stability relations of wairakite CaAl2Si4O12-2H2O", Contrib. Mineral Petrol., vol.27.p.259-282 (1970).

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

McCulloh, T.H., Frizzell, V.A.Jr., Stewart, R.J. and Barnes, I. : "precipitation of laumontite with quartz, thenardite and gypsum at Sespe Hot Springs, Western Transverse Ranges, Cliforfnia", Clays & Clay Minerals, vol.29,p.353-364 (1981).

Mihara, M. and Sasaki, R.(2005) : RAMDA;RAdionuclides Migration Datasets of Cement, Bentonite and Rock for TRU waste Repository in Japan, JNC TN8400 2005-027.

Ramírez, S., Bouchet, A., Cassagnabère, A. and Meunier, A. : "Alteration of Callovo-Oxfordian argillite by alkaline solutions", International Meeting on Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Dec. 9-12, 2003, Reims, France, p. 401-14 (2002).

Ramírez, S., Cuevas, J., Vigil, R., Martín, M., Hidalgo, A., Compère, F., Petit, S. and Leguey, S. : "Retention properties of a compacted Spanish bentonite in contact with a cement mortar", International Meeting on Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Dec. 9-12, 2003, Reims,

France, p. 13-14 (2002).

Ramírez, S., Petit, S., Righi, D., Meunier, A. and Cuevas, J. : “Alteration mechanism of smectite under alkaline conditions”. International Meeting on Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Dec. 9-12, 2003, Reims, France, p. 411-412 (2002).

Roussel, T., Decarreau, A., Sardin, M. and Griffault, L. : “A column experimental study of interactions between an argillite and alkaline fluids. 3. Acquisition of thermodynamic and kinetic data of dissolution-precipitation processes at 25℃”, International Meeting on Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Dec. 9-12, 2003, Reims, France, p. 427-428 (2002).

Roussel, T., Decarreau, A., ardin, M.S and Griffault, L. : “A column experimental study of interactions between an argillite and alkaline fluids. 4. Dissolution-precipitation processes at 60℃ and modeling”, International Meeting on Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Dec. 9-12, 2003, Reims, France, p. 429-430 (2002).

Sato, T., Kuroda, M., Yokoyama, S., Tsutsui, M., Fukushi, K., Tanaka, T. and Nakayama, S. : “Dissolution mechanism and kinetics of smectite under alkaline conditions”, NUMO-TR-04-05 (2004).

Savage, D. : “Zeolite Occurrence, Stability and Behavior: A contribution to Phase III of the Jordan Natural Analogue Project”, DOE/HMIP/RR/95.020 (1996).

Savage, D., Noy,D. and M.Mihara : “Modelling the interaction of Bentonite with hyperalkaline fluids”, Applied Geochemistry, Vol.17, pp.207-223 (1996).

Stumm, W. and Morgan, J.J. :Aquatic chemistry 3rd ed., John Wiley & Sons, New York (1996).

Surdam, R.C. and Sheppard, R.A. : “Zeolite in saline, alkaline-lake deposits”, In Natural zeolites: Occurrence, Properties, Use., LB Sand, FA Mumpton(eds), Pergamon Press, Elmsford, New York, p.145-174 (1978).

Tajima, T., Fujii, K., Kubo, H. and Mihara, M. : “Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids”, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.67 (18SI), A467 (2003).

Taylor, M.W. and Surdam, R.C. : “Zeolite reactions in the Tuffaceous Sediments at Teels Marsh, Nevada”, Clays and Clay Minerals, vol.29, No.5, p341-352 (1981).

Vigil de la Villa, R., Cuevas, J., Ramirez, S. and Leguey, S. : “Zeolite formation during the alkaline reaction of Bentonite”, Eur. J. Mineral., Vol.13, pp.635-644 (2001).

Villar, M.V. and Rivas, P.(1994): Hydraulic properties of montmorillonite-quartz and saponite-quartz mixtures, Applied Clay Science, Vol.9, pp.1-9.

地学団体研究会　編：鉱物の化学，新版地学教育講座 3，東海大学出版会(1995).

伊藤雅和，岡本真由美，柴田正博，佐々木康雄，壇原徹，鈴木啓三，渡辺隆：”ベントナイ

トの鉱物分析”, PNC TN8430 93-003 (1993)
伊藤弘之, 三原守弘：ベントナイト系材料の飽和透水係数の変遷評価式, JNC TN8400 2005-029(2005).
井上厚行：“続成作用におけるスメクタイトーイライト変換反応に影響を及ぼす因子”, Journal of Clay Science Society of Japan, Vol.31, pp.14-22 (2004).
井上厚行：“高塩濃度, 高アルカリ環境における粘土鉱物の生成と変化―放射性廃棄物地層処分環境におけるベントナイト緩衝材の変質に関連して―”, 粘土科学, 第 43 巻, 第 3 号, p.145-161 (2004).
入矢桂史郎, 久保博, 深谷泰文, 芳賀和子：“人工バリア材の変質に関する研究(II)”, JNC TJ8400 98-003 (1998).
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, TRU TR-2000-02 (2000).
勘米良亀齢, 水谷伸治郎, 鎮西清高　編：地球科学 5―地球表層の物質と環境―, 岩波書店 (1987).
金善永：“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, クオーツ混合実験-, JNC TN8400 2001-008 (2001).
小島晶二, 長瀬敏郎：“準安定相の析出と溶液媒介相転移のカイネティクス”,岩鉱, Vol.93,pp.377-388 (1999).
佐々木良一, 小田治恵, 本田明：“セメント-ベントナイト相互影響を考慮した人工バリア変質解析―鉱物組み合わせの影響の検討―”, JNC TN8400 2005-024(2005).
柴田雅博・亀井玄人：“ベントナイトの長期安定性評価”―スメクタイトのイライト化変質について―, PNC TN8410 92-165 (1992).
杉山大輔, 藤田智成, 中西潔：“TRU 廃棄物処分環境におけるセメント系水和物の化学的変質評価（その１）”, 電力中央研究所研究報告, T01007 (2001).
原伸宣, 高橋浩　編:天然ゼオライトの利用, ゼオライトー基礎と応用ー, 講談社(1975).

付録―１　粘土鉱物と高アルカリ性溶液との反応実験例の概要

Ref[1]	Type[2]	Reactants		Temp (°C)	Duration	Mineralogical observations
		Solid(s)	Solution			
TF03	expt. (b, p(?))	bentonite (?)	1. $Ca(OH)_2$ (pH 12.5, 11.5, 10.5) 2. Mixed [$Ca(OH)_2$ + NaOH + KOH at pH 13)] 3. Low-alkali (?) (pH 11)	50, 80, 100	<720 days	1. In $Ca(OH)_2$ solutions at pH > 10.5, dissolution of montmorillonite, precipitation of CSH and CASH. 2. In mixed solutions at all temperatures, dissolution of montmorillonite, precipitation of CSH and CASH. 3. 3. In low-alkali solutions, only ion-exchange of Ca for Na.
DM02	expt. (b, cr)	Soil smectite	1. Seawater (pH 7.9) 2. Seawater + 0.1 M KOH (pH 10.4) 3. Seawater + 0.5 M KOH (pH 13.1) 4. Seawater + 1.0 M KOH (pH 13.4)	50	30 days	In Solutions 3 and 4, formation of illite, interstratified illite-smectite and ferroan lizardite.
CB02	expt. (b)	< 2μm size-fraction of shale from the Callovo-Oxfordian Formation, France	"Simple Young Fluid" (SYF), representing early cement porefluids.	60	1, 3, 6, 9, 16, 30, 74, 145 and 350 days	Minor formation of randomly interstratified illite-smectite resulting from dissolution of discrete smectite. Precipitation of small amounts of CASH solids (including a tobermorite-like phase in one sample) in most samples. Ca-Mg hydroxides and rare portlandite and brucite were also observed in most samples. Nearly complete dissolution of microcrystalline quartz was detected in 1 sample.
MC02	expt. (b, p(?))	1. Na,Ca "Wyoming" smectite 2. Homionic, Na- and Ca- smectites	1. 0.01 molal NaOH (pH 12) 2. 1 molal K_2CO_3 (pH ?) 3. mixtures of 1 to 3 molal KCl with 10^{-4} or 10^{-2} molal KOH (pH 10 or 12)	150	2 months	1. In Solution 1, exchange of interlayer Ca for Na, precipitation of quartz and feldspars. 2. In Solution 2, replacement of interlayer Ca or Na by K, precipitation of zeolite (merlinoite) and feldspar 3. In Solutions 3, replacement of interlayer Na and Ca

Ref[1]	Type[2]	Reactants		Temp (°C)	Duration	Mineralogical observations
		Solid(s)	Solution			
						by K, and replacement of octahedral Al by Mg, leading to formation of high-charge clays from low-charge clays; precipitation of quartz and feldspar.
RC02	expt. (f-t, co)	Spanish reference bentonite (La Serrata de Nijar deposit, Almeria, Spain)	"Granitic" groundwater reacted with portland cement (CEM I) or low-alkali portland cement (CEM I-SR).	35, 60, 90	1 year	Incorporation of Ca^{2+} in the interlayer region of smectite; precipitation of amorphous materials, mainly CSH gels.
RB02	expt. (b, cr)	Callovo Oxfordian argillite	NaOH, KOH and $Ca(OH)_2$ solutions at pH 10, 12 and 14.	60, 90, 120	6 hours to 7 days	Precipitation of: 1. analcime and phillipsite (NaOH solutions) 2. undetermined mineral (KOH solutions), and 3. calcite ± gypsum ± tobermorite [$Ca(OH)_2$ solutions].
BC02	expt. (b)	< 1μm size-fraction of MX-80 bentonite	NaOH, KOH and $Ca(OH)_2$ solutions each at pH 10, 12 and 14.	60, 90, 120	6 hours, 1 and 7 days	Reactions inferred from XRD and FTIR data include: 1. modification of the layer-stacking sequence in smectite; 2. selective dissolution of small, relatively unstable smectite particles; 3. precipitation of beidellitic overgrowths on montmorillonite surfaces; and 4. precipitation of zeolites (only at pH 14)
CS02	expt. (b, (p?))	Bentonite (?) mixed with portlandite	0.1, 0.25, 0.5 M NaOH. Initial pH fixed by portlandite solubility (?).	25 - 200	1 – 18 months	At 200°C, precipitation of analcime, CSH gel and Mg clays. Cemented aggregates form at lower temperatures,. The mineralogy of the aggregates is not identified.
GB02	model	MX-80 bentonite and shale from the	Simulated hyperalkaline cement porewater. Two model systems are considered: 1) open,	25	100,000 years	Four alteration zones are predicted for both the bentonite and shale. Mineral reaction products in each zone, with

Ref[1]	Type[2]	Reactants		Temp (°C)	Duration	Mineralogical observations
		Solid(s)	Solution			
		Callovo-Oxfordian Formation, France.	or 2) closed with respect to CO_2.			increasing distance from the source of the hyperalkaline fluids, include: 1. gismondine + gyrolite + tobermorite + calcite, and ettringite + hydrotalcite + afwillite + katoite + hydrogarnet, 2. complete illitization of montmorillonite and complete dissolution of calcite and cristobalite, 3. increase in saponite at the expense of montmorillonite and partial dissolution of calcite, and 4. intact, unaltered bentonite or shale.
RP02	expt. (b, p(?))	Reference bentonites of the Spanish and French HLW programs	NaOH, KOH or $Ca(OH)_2$ solutions at pH 10, 12 or 14.	25 - 200	1 – 18 months	No alteration of bentonite minerals at pH < 12.6. At pH > 13.5, selective dissolution of relatively unstable clay minerals. Zeolites and poorly crystalline to amorphous CSH solids precipitate, apparently over the entire range of conditions considered.
SN02a	expt. (b, p)	"Na-type bentonite"	1 M NaOH solution	90	4 hours – 30 days	Dissolution of montmorillonite, precipitation of analcime.
TR02	analog	Marls of the Upper Cretaceous Muwaqqar Formation, Jordan. Marls contain about 10 to 20% clay minerals, including smectite and illite-smectite mixed layers.	Almost certainly hyperalkaline – formed by interaction of groundwater with natural cement minerals and marbles immediately overlying the Muwaqqar Formation. Cement minerals and marbles formed by combustion of organic matter.	?	?	In marl near the contact with overlying cements: 1. Dissolution of primary silicates, including smectite 2. Precipitation of Ca,Na zeolites and amorphous Si 3. Increase in bulk carbonate content 4. Decrease in clay-mineral crystallinity 5. Alteration to chromiferous clay compositions

Ref[1]	Type[2]	Reactants		Temp (°C)	Duration	Mineralogical observations
		Solid(s)	Solution			
						6. Decreasing number of smectite layers in illite-smectite mixed layers.
RD02a	expt. (f-t, cr)	Callovo-Oxfordian argillite	1. 0.21 M $Ca(OH)_2$ (pH 12.6) 2. 0.065 M NaOH + 0.016 M KOH + 0.002 M $Ca(OH)_2$ (pH 13.4)	25	1 month	In both solutions, dissolution of mixed-layer illite-smectite and precipitation of CASH (and possibly also CSH).
RD02b	expt. (f-t, cr)	Callovo-Oxfordian argillite	1. 0.21 M $Ca(OH)_2$ (pH 12.6) 2. 0.065 M NaOH + 0.016 M KOH + 0.002 M $Ca(OH)_2$ (pH 13.4)	60	6 months	In Solution 1, dissolution, fragmentation and amorphization of all minerals, precipitation of amorphous $CaCO_3$ and (crystalline?) CASH minerals. In Solution 2, dissolution, fragmentation and amorphization of illite-smectite and quartz, precipitation of amorphous $CaCO_3$ and CASH ± K. Below 2 cm from the column inlet, precipitation of phillipsite and then, *i.e.*, further downstream in the column, "K-zeolites".
SN02b	model	1. Bentonite planned for use as buffer/backfill material in a Japanese repository for nuclear wastes. 2. Secondary minerals include clays/sheet silicates (Ca-saponite, celadonite, muscovite), CSH minerals (gyrolite, tobermorite), zeolites and framework silicates	1. Na, K-dominant solution at pH 13.2 2. Na, Ca-dominant solution at pH 12.5 3. Na-dominant solution at pH 11.3	25, 70	to 3,200 years	1. Literature review through 1999 indicates that products of the interaction of hyperalkaline fluids with argillaceous rocks include CSH and CASH gels and minerals, framework silicates and (or) zeolites, brucite and sheet silicates (illite and mixed-layer clays). 2. Model results predict the existence of complex fronts of mineral dissolution and precipitation. In general, CSH minerals precipitate in bentonite near the diffusion boundary between bentonite and hyperalkaline fluid. Zeolites and sheet silicates precipitate further downstream along the diffusion path. Total infilling of porosity occurs by precipitation of CSH within 1 – 2 cm of the diffusion boundary after 100, 1000 or 3200 a depending on initial fluid composition (Solutions 2, 1 and 3,

Ref[1]	Type[2]	Reactants		Temp (°C)	Duration	Mineralogical observations
		Solid(s)	Solution			
		(laumontite, leucite)				respectively).
VC01	expt. (b, p(?))	1. FEBEX bentonite, 2. montmorillonite extracted from FEBEX bentonite.	1. $Ca(OH)_2$ (pH 12.6) 2. NaOH-KOH-$Ca(OH)_2$ (pH 13.2) 3. NaOH-KOH-$Ca(OH)_2$ (pH 13.5) 4. NaOH (pH 10) 5. NaOH-$Ca(OH)_2$ (pH 12.9) 6. NaOH-$Ca(OH)_2$ (pH 13.5) 7. KOH-$Ca(OH)_2$ (12.9) 8. KOH-$Ca(OH)_2$ (13.5)	35, 60, 90	1 – 12 months	Precipitation of phillipsite when bentonite or montmorillonite react with high-Na fluids having initial pH = 13.5 (Solutions 3 and 6, respectively). Reactions involving montmorillonite and Solution 6 also result in precipitation of analcime.
RG01	expt. (b)	Na-montmorillonite	NaOH-KOH-$Ca(OH)_2$ solution at pH 13.5	35, 60	1, 2, 7, 14, 30, 180, 360 and 720 days.	No significant changes were observed in either the chemical composition or crystal structure of the starting montmorillonite. Reorganization of the layer-stacking sequence in this clay leads to an increase in expandability.
TB00	expt. (f-t, cr and co)	1. Opalinus shale (OP) 2. Hammerschmiede "Smectite" (HS)	Simple Young Fluid (SYF), representing early Cement porefluids, consisting of NaOH (2.61 g/l), KOH (9.03 g/l) and $Ca(OH)_2$ (0.17 g/l) (pH 13.2).	room temp.	Total of 18 months	No significant change in XRD patterns for the OP and HS. For the HS, dissolution of smectite is interpreted based on observed reductions in diffraction domain size. Illitization accompanying smectite dissolution is not indicated. For both the OP and HS, SEM analyses of samples from the upper 2 cm in the flow column (*i.e.*, just below the infiltration boundary) indicate the presence of secondary CASH phases, and of neoformed Ca carbonate, portlandite and brucite. In all samples of the HS, SEM and EDAX analyses indicate the presence of Ca, Mg hydroxides.
AM99	expt.	Opalinus clay	Simplified, early alkali-rich cementitious	30	4,6,12 and	Diffusion expts. (closed-system):

Ref[1]	Type[2]	Reactants		Temp (°C)	Duration	Mineralogical observations
		Solid(s)	Solution			
	(d and o, i)		porefluid (0.16 M KOH, 0.065 M NaOH, 0.0022 M Ca(OH)2; pH 13.2).		18 months (diffusion expts). 7 and 12 months (advection expts.).	1. pyrite oxidation and formation of Fe(III) oxyhydroxides; 2. hydrolysis of silicates (notably kaolinite and quartz) and precipitation of CASH phases (possibly tobermorite or tacharanite); 3. precipitation of K-, Ca- zeolites (mordenite-dachiardite composition); 4. early formed zeolites and CASH phases disappear (> 12 months), calcite precipitates, possibly along with illite. Advection expts. (open-system): 1. pyrite oxidation and formation of Fe(III) oxyhydroxides; 2. hydrolysis of silicates (kaolinite and quartz) and precipitation of CASH phases (possibly tobermorite or tacharanite) and minor portlandite; 3. continued dissolution of kaolinite and quartz, plus dissolution of dolomite and oxidation of pyrite, to form finely intermixed aggregates of illite + Fe-chlorite, and precipitation of calcite and gypsum.
BV99	expt. (b, p)	< 0.2μm size-fraction of Ceca and Ibeco bentonite. The Ceca smectite is a nearly pure montmorillonite; the Ibeco smectite has 35% beidellitic charge.	0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2, 3, and 4 M KOH solutions	35, 80	up to 1 year	Reaction of KOH with smectite leads initially to a change in crystal shape and hence to a change in X-ray diffraction domain. This is followed by formation of illite-smectite mixed layers by way of a dissolution-reprecipitation process. Discrete illite then precipitates, followed in sequential order by KI-zeolite, phillipsite, and K-feldspar plus quartz.

Ref[1]	Type[2]	Reactants		Temp (°C)	Duration	Mineralogical observations
		Solid(s)	Solution			
BV98	expt. (b, cr)	< pure, well-crystallized kaolinite (≤ 2μm grain size) from St. Austell, UK.	0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2, 3, and 4 M KOH solutions	35, 80	up to 1 year	Kaolinite initially dissolves stoichiometrically. This is followed by a period of precipitation and then redissolution of new phases. The general sequence of reaction products is illite, followed by KI-zeolite (having the same Si/Al ratio as kaolinite) and then phillipsite.

[1]-TF03 – Tajima *et al.* (2003); DM02 – Drief *et al.* (2002); CB02 – Claret *et al.* (2002); MC02 – Mosser-Ruck *et al.* (2002); RC02 – Ramirez *et al.* (2002a); RB02 – Ramirez *et al.* (2002b); BC02 – Bouchet *et al.* (2002); CS02 – Cuevas *et al.* (2002); GB02 – Gaucher *et al.* (2002); RP02 – Ramirez *et al.* (2002c); SN02a – Sakamoto *et al.* (2002); TR02 – Techer *et al.* (2002); RD02a – Roussel *et al.* (2002a); RD02b – Roussel *et al.* (2002b); SN02b – Savage *et al.* (2002); VC01 – Villa *et al.* (2001); RG01 - Rassineux *et al.* (2001); TB00 – Taubald *et al.* (2000); AM99 – Adler *et al.* (1999); BV99 – Bauer and Velde (1999); BV98 – Bauer *et al.* (1998).

[2]- b (batch); f-t (flow-through column); d (diffusion cell); o (other); cr (crushed solids); p (powder), co (compacted); i (intact solids)