

# 人工バリアから岩盤への核種移行及び 地下水水質の形成に関する現象解析の ためのモデルの開発II

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1994年2月

三菱マテリアル株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布するものです。従って、その取扱には十分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。また今回の配布目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術管理部 技術情報室

限 定 資 料  
PNC ZJ1211 94-002  
1994年 2月

人工バリアから岩盤への核種移行及び地下水水質の形成に関する  
現象解析のためのモデル開発（Ⅱ）

浅野 闘一\*

要 旨

IMAGE-MASTRA、及び IMAGE-GEOCHEMを各試験を通じて実施される人工バリアから岩盤への核種移行、及び地下水の水質形成に関する現象解析のために必要とされる以下の調査及び試験を行った。

1. 均質母岩系に接する緩衝材外側境界条件のモデリングに関する調査・検討

(1) 緩衝材外側境界条件に関するモデル調査

スウェーデン、イスで行われた安全評価における緩衝材外側境界の扱いについて調査を行った。

(2) 緩衝材外側でのミキシングセルモデルの妥当性の検討

人工バリアと外側岩盤の核種移行を同時に解くモデルと緩衝材外側にミキシングセルを置くモデルとの比較計算を行い、ミキシングセルモデルの妥当性を検討した。

(3) IMAGE-MASTRA試験の改良項目の検討

濃度測定の再現性検討を通じて、今後の試験における改良点を明らかにした。

2. 鉱物の反応速度データの取得とベータベース整備

(1) 長石の溶解に関する文献調査

長石の溶解の過程には、イオン交換反応過程、指指数関数的溶出過程、放物線的溶出過程、線型的溶出過程の4段階にあることが示されている。線型的溶出過程での溶解速度は、Albite  $10^{-17} \sim 10^{-14}$  mol/cm<sup>2</sup>/s, Anorthite  $10^{-16} \sim 10^{-12}$  mol/cm<sup>2</sup>/s, Orthoclase  $10^{-17} \sim 10^{-15}$  mol/cm<sup>2</sup>/sであった。また、試料の比表面積が大きくなるに従い、溶解速度が低く測定されることがわかった。

(2) 長石の溶解試験

Albite, Anorthite, Microclineの蒸留水中での溶解速度を測定した。その結果、溶解速度はそれぞれ、 $2.0 \times 10^{-16}$  mol/cm<sup>2</sup>/s,  $6.8 \times 10^{-17}$  mol/cm<sup>2</sup>/s,  $3.4 \times 10^{-17}$  mol/cm<sup>2</sup>と測定された。これらの結果は、文献値とほぼ一致することを確認した。また、鉱物表面をSEM及びEPMAを用いて観察した結果、91日間の試験期間では変質及び析出層は確認されなかった。

---

本報告書は、三菱マテリアル株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：050D0338

事業団担当課及び担当者：環境技術開発推進本部 処分研究グループ 園部一志

\*原子力技術センター 技術第2部

LIMITED DISTRIBUTION  
PNC ZJ1211 94-002  
February 1994

Development of Models on  
Near-field Nuclide Transport and Groundwater Chemistry (II)

Toichi Asano \*

Abstract

Desk-top studies and laboratory experiments have been carried out on i) near-field nuclide transport, and ii) groundwater quality evolution.

1. Modeling on outer boundary condition of buffer surrounded by homogeneous porous rock
  - (1) Survey on the philosophy setting outer boundary condition of buffer  
The survey was carried out on outer boundary condition of buffer set in existing Swedish and Swiss safety analysis.
  - (2) Validation of mixing-cell model  
Comparative study between ordinary modelling of near-field transport and mixing-cell model, was carried out to validate mixing-cell model.
  - (3) Identification of improvement of IMAGE-MASTRA  
The reproducibility of tracer concentration measurement was examined, and the items to be improved was identified.
2. Study on leaching rate of end-member minerals
  - (1) Investigation on leaching rate of feldspar.  
Leaching stage is consist of four stages, that are Ion-exchange stage, exponential stage, parabolic stage, linear stage. In linear stage, leaching rate are measured  $10^{-17} \sim 10^{-14}$  mol/cm<sup>2</sup>/s (Albite),  $10^{-16} \sim 10^{-12}$  mol/cm<sup>2</sup>/s (Anorthite),  $10^{-17} \sim 10^{-15}$  mol/l (Orthoclase).  
Leaching rate are lower by surface area increasing.
  - (2) Leaching test of feldspar.  
Leaching rate of Albite, Anorthite, and Microcline were measured in distilled water. Leaching rates were estimated  $2.0 \times 10^{-16}$ ,  $6.8 \times 10^{-17}$ ,  $3.4 \times 10^{-17}$  mol/cm<sup>2</sup>/s, respectively. At the end of these experiments, altered layer could not be found in SEM and EPMA analyses.

---

Work performed by Mitsubishi Materials Corporation under with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No. 050D0338

PNC Lieson : Hitoshi Sonobe, Isolation System Research Program,

Radioactive Waste Management Project

\*Waste Management Technology Department, Nuclear Technology Center.

## 目 次

### 要旨

### 第1部 均質母岩系に接する緩衝材外側境界条件のモデリングに関する調査・検討

#### 第1章 ニアフィールド核種移行モデルに関する調査

1.1 ニアフィールド解析の位置づけ	1
1.2 KBS-3 の解析	
1.2.1 解析の概要	2
1.2.2 設定されている仮定	2
1.2.3 緩衝材外側境界の濃度設定	5
1.3 NGB85-05 の解析	
1.3.1 解析の概要	7
1.3.2 外側境界条件の影響解析	10
1.4 SKB91の解析	
1.4.1 解析の概要	11
1.4.2 緩衝材／母岩境界条件の設定	12
1.5 まとめ	13

#### 第2章 緩衝材外側でのミキシングセルモデルの妥当性の検討

2.1 計算条件と計算体系	
2.1.1 計算条件	14
2.1.2 計算体系	16
2.2 DTransu-2D-ELによる解析	
2.2.1 水理・物質移行解析の境界条件	17
2.2.2 解析結果	18
2.3 MESHNOTEによる解析	
2.3.1 解析条件	19
2.3.2 解析結果	19

### 第3章 IMAGE-MASTRA装置に関する装置運用手法及び改良についての検討

3.1 濃度測定の再現性向上に関する検討	22
3.2 ビーズ充填の均一性に関する検討	30

### 第2部 鉱物の反応速度データの取得とデータベース整備

#### 第1章 長石の溶解に関する文献調査

1.1 調査範囲	
1.1.1 JICST による調査	33
1.1.2 レポートのレファレンスによる調査	34
1.2 調査結果の概要	
1.2.1 溶解の過程と速度式	35
1.2.2 表面積による影響	36
1.2.3 pHによる影響	37
1.2.4 溶解速度	37
1.2.5 長石の変質	50
1.2.6 まとめ	57

#### 第2章 長石の溶解試験

2.1 試験方法	
2.1.1 試験試料	60
2.1.2 溶解速度測定試験	61
2.2 試験結果	
2.2.1 溶解試験	65
2.2.2 溶解速度の評価	65
2.2.3 変質層の観察	76
2.3 EQ3/6 によるシミュレート計算	
2.3.1 計算条件	77
2.3.2 計算結果	77

2.4 まとめ	.....	82
卷末資料	.....	
SEM／EPMAによる観察結果	.....	85

## 表目次

### 第1部 均質母岩系に接する緩衝材外側境界条件のモデリングに関する調査・検討

Table 1.1.1 Computer codes used in analysis on nuclide transport in near-field and far-field	.....	2
Table 3.1.1 Result of preliminary extinction test	.....	28
Table 3.1.2 Influence by volatilization of naphthalene after 3 hours	.....	29

### 第2部 鉱物の反応速度データの取得とデータベース整備

Table 1.1.1 The key reports for investigation	.....	34
Table 1.2.1 Period of each dissolution stage	.....	36
Table 1.2.2 (1) Conditions of leaching test (G. R. Holdren(1979))	.....	39
Table 1.2.2 (2) Leaching rate of Amelia Courthouse Albite (G. R. Holdren(1979))	.....	39
Table 1.2.3 (1) Conditions of leaching test (G. R. Holdren(1985a))	.....	41
Table 1.2.3 (2) Leaching rate of alkali feldspar (G. R. Holdren(1985a))	.....	41
Table 1.2.4 (1) Conditions of leaching test (G. R. Holdren(1987))	.....	42
Table 1.2.4 (2) Chemical compositions of alkali feldspars (G. R. Holdren(1987))	.....	43
Table 1.2.4 (3) Leaching rate of alkali feldspars (G. R. Holdren(1987))	.....	44
Table 1.2.5 (1) Conditions of leaching test (L. Chou(1984))	.....	46
Table 1.2.5 (2) Leaching rate of Amelia Courthouse Albite (L. Chou(1984))	.....	46
Table 1.2.6 Conditions of leaching test (L. Chou(1985))	.....	48
Table 1.2.7 (1) Conditions of leaching test (E. Busenberg(1985))	.....	51
Table 1.2.7 (2) Chemical compositions of feldspars (E. Busenberg(1985))	.....	52
Table 1.2.7 (3) Leaching rate of feldspars during exponential stage (E. Busenberg(1985))	.....	53
Table 1.2.7 (4) Leaching rate of feldspars during parabolic stage (E. Busenberg(1985))	.....	53
Table 1.2.7 (5) Leaching rate of feldspars during linear stage (E. Busenberg(1985))	.....	53
Table 1.2.8 Summary of SIMS depth profile for the Plagioclase specimenser 90 days dissolution in aqueous HCl(pH 3.5) (I. J. Muir(1990))	.....	54

Table 2.1.1	Production sites of feldspars	.....	60
Table 2.1.2	Chemical compositions of feldspars	.....	60
Table 2.1.3	Chemical compositions of distilled water	.....	61
Table 2.1.4	Measured surface area of feldspars	.....	62
Table 2.1.5	Conditions of dissolution test	.....	63
Table 2.2.1 (1)	Results of dissolution test of Albite	.....	66
Table 2.2.1 (2)	Results of dissolution test of Anorthite	.....	67
Table 2.2.1 (3)	Results of dissolution test of Microcline	.....	68
Table 2.2.2	Leaching rate of feldspars	.....	74
Table 2.2.3	Comparison of obtained leaching data and reference data	.....	75
Table 2.3.1	Conditions of calculation by EQ3/6	.....	77

## 図目次

### 第1部 均質母岩系に接する緩衝材外側境界条件のモデリングに関する調査・検討

Fig. 1.2.1	Idealized model of single canister, buffer and fractured rock	3
Fig. 1.3.1	Deformation of waste for analysing upstream boundary condition of far-field model	..... 8
Fig. 1.3.2	Geometry for analysing the effect of near-field boundary condition	..... 9
Fig. 1.3.3	Geometry for analysing the effect of Kakirite zone	..... 9
Fig. 1.4.1	Concept of resistance network model	..... 12
Fig. 2.2.1	Boundary condition of flow field	..... 17
Fig. 2.2.2	Boundary condition of mass transfer analysis	..... 17
Fig. 2.2.3	Groundwater velocity dependence of normalized flux calculated with DTransu2D-EL	..... 18
Fig. 2.3.1	Comparision of calculated flux by DTransu2D-EL and MESHNOTE	.. 20

### 第2部 鉱物の反応速度データの取得とデータベース整備

Fig. 1.2.1	Leaching rate of Amelia Courthouse Albite dependance on pH (L. Chou(1984))	..... 47
Fig. 1.2.2	Leaching rate of Amelia Albite Clevelandite dependance on pH (L. Chou(1985), Blum(1988))	..... 48
Fig. 1.2.3	Leaching rate of feldspars dependance on pH (P. V. Brady(1989))	..... 49
Fig. 1.2.4	Schematic representation of an Albite grain after 500 hours of dissolution (L. Chou(1984))	..... 54
Fig. 1.2.5	XPS sputter depth profiling result for single Albite sample reached at pH 0.57, 225 °C for 4 hr. (R. Hellmann 1990))	..... 56
Fig. 1.2.6	Stability diagrams of Na-feldspar and Ca-feldspar (M. Ichikuni)	58
Fig. 2.1.1	Flow chart of dissolution test	..... 64
Fig. 2.2.1(1)	Result of dissolution test of Albite	..... 69
Fig. 2.2.1(2)	Result of dissolution test of Anorthite	..... 70
Fig. 2.2.1(3)	Result of dissolution test of Microcline	..... 71

Fig. 2.2.2(1) Slope of between Si-concentration and leaching time (Albite)	.....	72
Fig. 2.2.2(2) Slope of between Si-concentration and leaching time (Anorthite)	.....	73
Fig. 2.2.2(3) Slope of between Si-concentration and leaching time (Microcline)	.....	74
Fig. 2.3.1(1) Result of simulation by EQ3/6 (Albite)	.....	78
Fig. 2.3.1(2) Result of simulation by EQ3/6 (Anorthite)	.....	79
Fig. 2.3.1(3) Result of simulation by EQ3/6 (Microcline)	.....	80

## 第1部

均質母岩系に接する緩衝材外側境界条件の  
モデリングに関する調査・検討

## 第1章 ニアフィールド核種移行モデルに関する調査

本章では、動燃事業団殿のニアフィールド核種移行解析に用いられている緩衝材外側境界条件の設定に反映させることを目的として、諸外国の評価例における同様の解析における条件設定について調査を行い、保守性の所在を整理する。

調査対象は、解析における前提条件が明確に示されているKBS-3, NGB85-09, 及びSKB91である。

### 1.1 ニアフィールド解析の位置づけ

調査対象とした解析例のいずれにおいても、ニアフィールド解析は処分システム全体の評価、より厳密にはファーフィールド解析の入口境界条件を与えるために実施されている。ファーフィールド解析の結果はさらに生物圈解析のための入力データとして用いられる。このように領域を分割している理由は作業における実際的なものであり、具体的には次の理由によると考えられる。

- ① 処分システム全体を解析対象とすると、ニアフィールドの空間的規模が全体の系に占める割合が極めて小さくなる。ニアフィールドの解析を精度良く実施しようとすれば、空間メッシュ数が膨大となり、計算が困難となる。また、計算が可能な範囲で体系の離散化を行えば、ニアフィールドの詳細を盛り込むことができない。
- ② 計算を一気に行うと途中経過はブラックボックスのなかに埋もれてしまい、品質管理を行う上で非効率的となる。

ニアフィールド解析の結果でファーフィールド解析へ渡される情報、すなわちニアフィールドの性能指標としては核種の濃度と放出率がある。このいずれを用いるかは、ファーフィールド解析に使用するコードの境界条件設定の方法やニアフィールドでの地下水流速を考慮する必要がある。後者については、例えば、流速が大きく緩衝材表面が濃度0に近いような場合には濃度境界は不適切に評価結果を安全側にシフトさせる。また、流速が非常に小さな場合には濃度境界でも妥当な結果が得られる。

KBS-3, NGB85-09, SKB91で用いられているニアフィールド解析コード、ファーフィールド解析コードは以下の通りである。

Table 1.1.1 Computer codes used in analysis on nuclide transport in near-field and far-field

	K B S - 3	N G B 85-09	S K B 91
ニフ アイ ル ド	解析解とTRUMPを併用。	熱解析コード TROUGHを使用。	ニアフィールド 解析の包括的コード Tullgarnのなかの抵抗ネットワークモデルを使用。
フフ アイ ル ド	GWHRT	RANCHシリーズ、解析解との組み合わせ、マトリックス拡散の考慮でバージョンが異なる。	広域地下水流动はNAMMU、kmオーダーの領域はHYDRASTAR、物質移行はFAR31。

サイト情報に乏しいK B S - 3, N G B 85-09 の解析には単純なコードが使用されており、サイト特性がより具体的になっているS K B 91 (Finnsjon地域を対象) では、透水係数データの統計分布を扱うHYDRASTAR 以外に、離散的な亀裂特性の統計処理を行うFRACMAN/MAFIC、塩分の輸送を考慮したPHOENICSなど詳細な解析が可能なツールが用いられている。

## 1.2 K B S - 3 の解析

### 1.2.1 解析の概要

ニアフィールド解析は、非定常解析と定常解析の2段階で実施されている。非定常解析では、緩衝材中の見掛けの拡散係数測定値をもとにして、緩衝材を移行している間に十分崩壊してしまう核種をスクリーニングしており、これ以外の核種が安全評価における重要核種として定常解析の対象とされている。

定常解析において想定されている体系を図1.2.1 に示す。廃棄体、緩衝材に対し複数の亀裂が開口しており、亀裂形状は同一であり、その分布は一定の間隔となっている。このため、一つの亀裂を対象とした解析に簡素化することが可能である。

緩衝材からの核種の放出抵抗が、緩衝材中の物質移行、緩衝材外側を流れる地下水で持ち去られる物質移行、及び亀裂に侵入した緩衝材中の物質移行の3ヵ所で発生するとし、解析解を用いた解析を行っている。解析解の結果に対して数値解による検証を行っている。

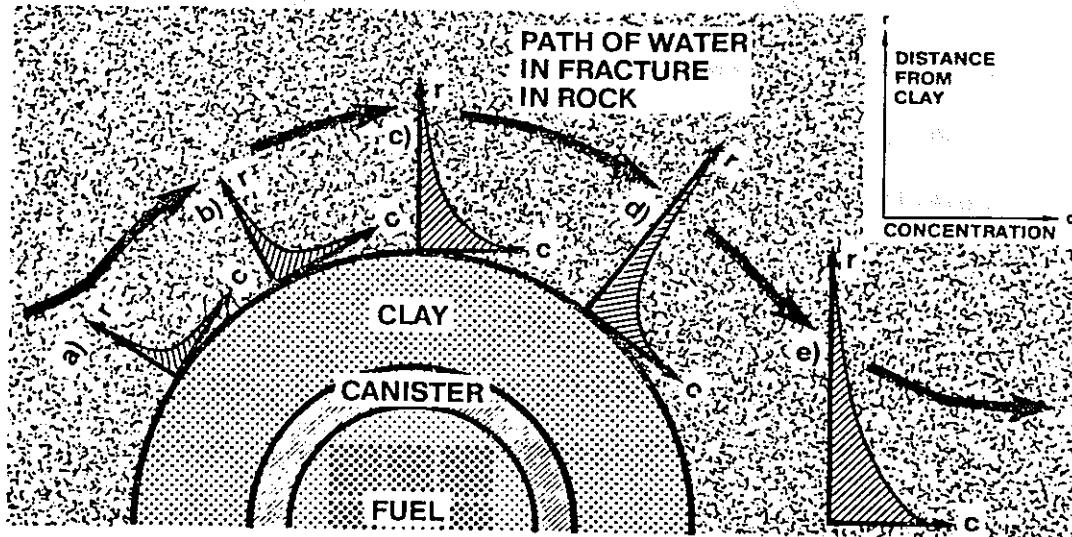


Fig. 1.2.1 Idealized model of single canister, buffer and fractured rock

## 1.2.2 設定されている仮定

ニアフィールドの解析において設けられている仮定のなかで、核種の移行に関するものは以下の通りであり、その設定理由や評価に対する影響を付記した。①～⑨の仮定は天然バリア条件の特性を強く反映したものであり、⑩～⑯は解析手法についての考え方に関連したものとなっている。

① 母岩は花崗岩からなる亀裂系媒体とする。

→候補として考えられている母岩の特性を反映したもの。

② 母岩の亀裂平面は、廃棄体の軸に垂直である。

→緩衝材の亀裂断面形状が円になる場合を想定している。斜めの場合には断面は橢円となるが、後述するように円周に沿った地下水の接触時間がモデルの核心であるために亀裂と廃棄体の間の角度による核種の放出率への影響はない。イメージを簡略化するためのみの仮定である。

③ 個々の亀裂は十分離れており、等間隔で廃棄体と交差する。

→亀裂間隔が大きいことは、ある程度岩盤の実態を考慮しているものと考えられる。

1 廃棄体当たりの亀裂の数はこのモデルよりも少ないであろうとの推測があり、複数の亀裂を単純化して等間隔に配置したもの思われる。

④ 廃棄体の長さは無限大とする。

→廃棄体の形状が縦長であるため端の影響は小さいと考えられるため、これを無視している。

⑤ 廃棄体間は十分離れており、互いに影響しない。

→無限媒体中に1本の廃棄体が置かれた場合を想定するのと同置である。各廃棄体からの核種の濃度プルームの重なりが無いとすることは放出率を増加させるため、基本的に保守的な仮定である。但し、処分場の一般的な条件を考慮した場合、プルームの重なりの影響は少なく、合理的な仮定といえる。

⑥ 亀裂の開口幅は一定である。

→実際には分布があるが、特定することが困難であるための簡単化。

⑦ 空隙率と密度は一定である。

→実際には分布があるが、特定することが困難であるための簡単化。

⑧ 地下水の流れは層流（低流速）である。

→処分場環境を考慮した合理的な仮定である。

⑨ 地下水の流れは定常状態にある。

→天然バリア条件の変化はないとすることは自然環境の長期予測及び評価期間を含めた一つの判断である。

⑩ 核種移行解析は、定常状態について行う。

→予備的な評価から、核種の半減期が長ければ核種移行はやがて定常状態に到達し、この時の方が重要性が高いためである。

⑪ 廃棄体表面での核種濃度は一定である。

→定常状態を前提としていることからの帰結である。低溶解度核種では溶解度、高溶解度核種ではギャップの大きさ、核種の溶解挙動及び緩衝材の拡散係数で決まる濃度となる。

- ⑫ 緩衝材中では、流れが遅いため移流は無視し、物質輸送は拡散のみによる。  
→合理的な仮定である。
- ⑬ 緩衝材外側表面での核種濃度は一定である。  
→解析解における仮定であり、容易に解を得るために設けられている。厳密には、母岩中が拡散律速となっている場合のみ妥当であり、微小流速の場合は近似的に成立する。
- ⑭ 母岩では物質輸送は亀裂の中のみで起こる。  
→亀裂面に垂直な方向への核種のしみ込み（マトリックス拡散）を無視している保守的な仮定である。
- ⑮ 母岩での輸送メカニズムは移流と拡散である。  
→⑬と同様、地下水の流速が微小であることにより、分散を無視している。
- ⑯ 廃棄体の発熱による温度勾配の影響は無視する。  
→発熱、密度差を駆動力とする地下水流れの程度から妥当と考えられる。
- ⑰ 緩衝材外側表面における摩擦は無視する。  
→亀裂中における半径方向の速度勾配は、濃度勾配と比べて急であるため妥当と考えられる。

### 1.2.3 緩衝材外側境界の濃度設定

緩衝材外側での濃度境界は一定濃度という仮定が設けられている。亀裂中の核種移行はそれを入口境界として解析されている。すなわち、地下水水流速 (Pore velocity)、緩衝材の外径で決まる地下水接触時間の間に緩衝材表面での一定濃度境界から亀裂の外側に向かって拡散による核種移行が起こるとしている。この仮定は、厳密には流れがあるときには成立しない。通常は地下水が初めに緩衝材と接触地点では濃度が低く、緩衝材に沿って移動するにしたがい徐々に濃度が上昇する。流れが全くなくなり拡散のみの場合には緩衝材の全周に亘り同一濃度となる。M A S T R A 装置の設計検討において示されたように、ペクレ数が 1 度になると、拡散のプルームが形を保つつれに乗って移動する状態となる。K B S - 3 での解析においてはこのような地下水流れの状況が暗黙の前提となつていると推察される。

緩衝材外側境界における一定濃度の値は、緩衝材中の物質移行及び緩衝材／亀裂間の物質移動、更に亀裂内の物質移行で決まる。2番目の物質移動抵抗は、キャニスタ全面から一様に放出され均質な多孔媒体である緩衝材を通過した核種が、離散的に存在する亀裂開口部を捜し出すことに起因するものである。これら3つの場所での物質移動が定常状態では等しくなることから、核種の放出率が算定できる。その値から個別に定式化した放出率に戻って緩衝材外側での濃度が算出される。

## 1.3 NGB 85-05 の解析

### 1.3.1 解析の概要

ニアフィールドの核種移行については大きく分けて次の2種類の解析が行われている。

- ① 廃棄体から生物圏に至る処分システム全体の安全性を評価するために、ファーフィールド解析の入口境界条件を与えることを目的とした解析
- ② ニアフィールドで予想される種々の状況が核種移行に及ぼす影響を検討することを目的とした解析

処分システム全体の安全評価におけるニアフィールドモデルは①で使用されているものであり、②のモデルはニアフィールドを①よりも現実的にモデル化した場合の安全マージンを定量的に見積もるために作成されている。②のなかではニアフィールドの個々の現象毎に解析を実施しており、それを統合したものとはなっていない。考慮した現象やその範囲に違いはあるが、Pigford モデルが最も単純化された体系についてのモデルを中心に置き、それで考慮できなかった種々の影響因子毎にモデルをその周辺に配しているという構造と基本的に同じである。現象やプロセスによってはいくつかの相互作用を連成して解析する必要性が高い場合があるが、その必要性を判断するためにこのような簡易な複数のモデルを組み合わせた解析を実施するという考え方には則っていることが伺える。

①の解析でファーフィールド解析の入口境界条件として渡されるのは、ニアフィールド出口における時間依存濃度とされているが、これに②の解析結果を用いているわけではない。①において考慮されているニアフィールド体系は、ガラス固化体と地下水のみであり、緩衝材無しにガラス固化体が地下水に直接接触した状況が想定されている（図1.3.1）。モデルの定式化においては、ガラス固化体は同体積の球体に置き換えられ、溶解による表面積の減少、崩壊によるインベントリ変化、ガラス固化体の一定溶解速度で放出率が表現されている。ガラス固化体周囲の地下水流量は標準的な値である  $0.7\text{ l}/\text{年}$  が用いられている。その体積の地下水にガラス固化体からガラスの溶解速度に律速されて核種が一端溶解し、低溶解度核種はそこで沈殿を生成し溶解度で放出されるとしている。

②のニアフィールド解析では次の3つの検討がなされている。

- 1) 緩衝材外側での境界条件の影響解析
- 2) ファーフィールド解析で対象とすべき核種の選定
- 3) カキライト・ゾーン及びそれに対する廃棄体配置の影響解析

1)と2)の解析と3)の解析では、それぞれ異なる体系が考慮されている。前者では、均質な母岩中において円柱座標系で記述される系が考慮されており、実質的には、廃棄体（濃度一定境界）と緩衝材とがモデル化されている（図1.3.2）。緩衝材中の移行メカニズムを拡散のみとしているため、半径方向1次元解析となっている。後者では、2本のカキライト・ゾーンを含む母岩と複数の廃棄体を格納した処分トンネルについて2次元のモデル化が行われている（図1.3.3）。いずれも非定常数値解析である。

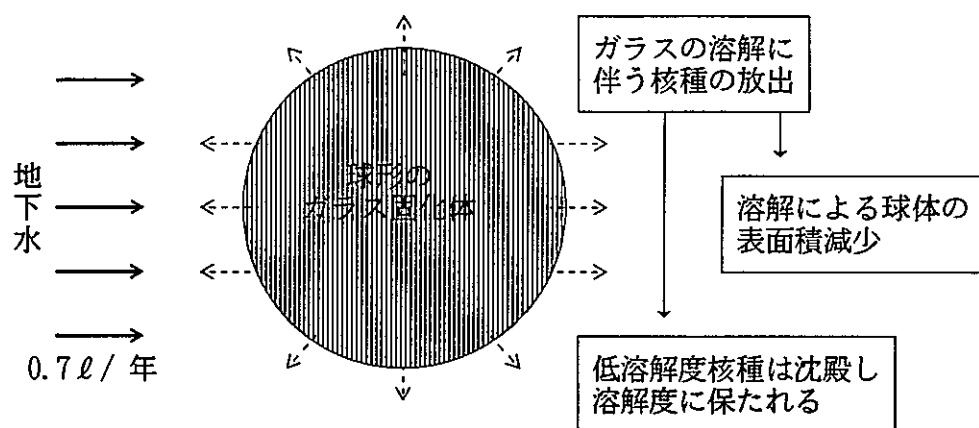


Fig. 1.3.1 Deformation of waste for analysing upstream boundary condition of far-field model

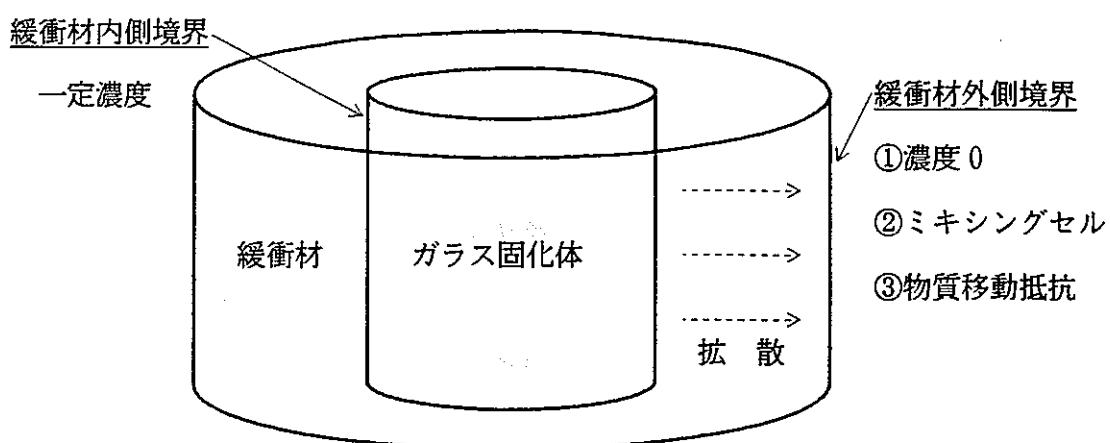


Fig. 1.3.2 Geometry for analysing the effect of near-field boudary conditions

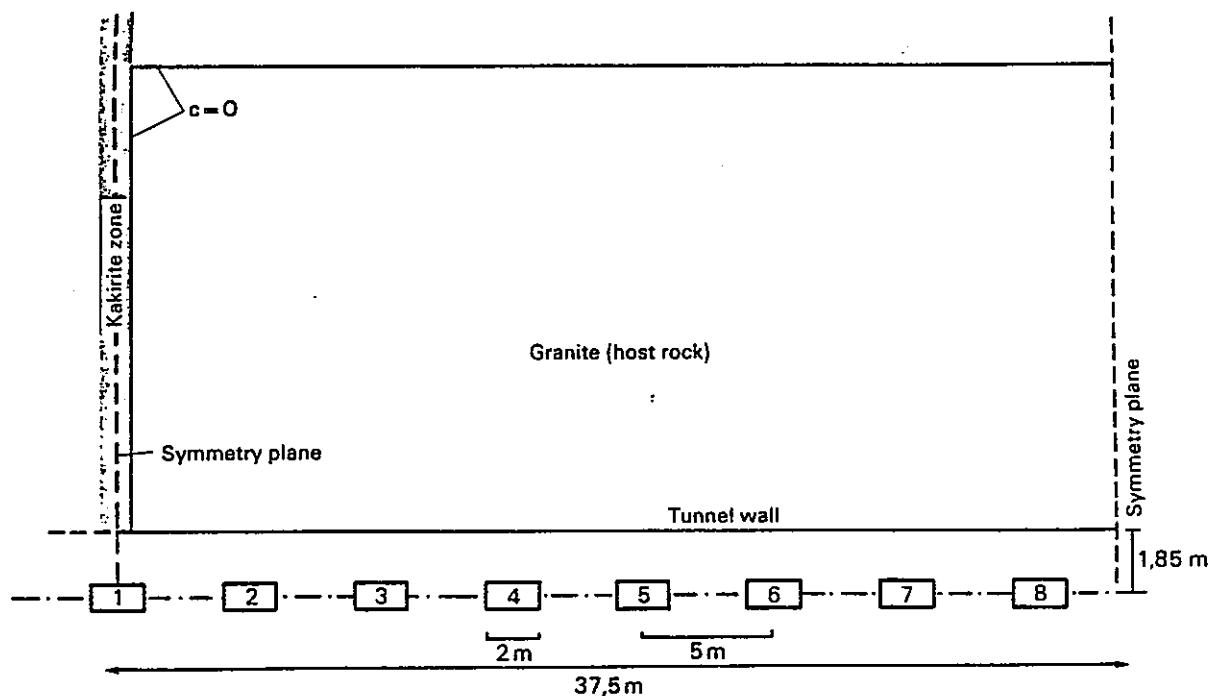


Fig. 1.3.3 Geometry for analysing the effect of Kakirite zone

### 1.3.2 外側境界条件の影響解析

外側境界の影響については次の3ケースが検討されている。

#### ① 緩衝材外側に濃度0境界を置く

この条件では核種の放出率は最も大きくなる。放出率は緩衝材の実効拡散係数と緩衝材の厚さ、及びガラス固化体表面での核種濃度によって決定される。緩衝材外側で濃度が0となるような状況としては、カキライト・ゾーンにガラス固化体が配置される場合が想定されるが、カキライト・ゾーンは明瞭に認識されるためそのような配置がなされることははない。

また、この条件のバリエーションとして、濃度0境界を母岩中に移動させた場合も検討されている。このときも母岩中は拡散律速とされているため、上記の結果に対して、ガラス固化体表面から濃度0境界条件が置かれている地点までの距離、及び母岩中の拡散係数により放出率が変化するだけである。

#### ② 緩衝材外側にミキシングセルを置く

緩衝材から放出された核種がそこで一定量の地下水で希釈、混合されるとするモデルである。希釈地下水量は一様な地下水流れにおける緩衝材の投影断面積に流入する量、或いは緩衝材を横切る亀裂内の地下水流速と亀裂形状とから算定される接触量として設定される。

ミキシングセルの仮定を置いた解析は、地下水流速が大きくなると①の境界濃度0の場合に漸近するという妥当な結果を与える。しかしながら、低流速では放出率を性能指標とした場合にはミキシングセルは安全評価計算において非保守的な結果をもたらす。ミキシングセルの考え方には地下水の入れ替え、すなわち移流が基本的メカニズムとして取り込まれている。このため、移流による持ち去りが小さくなればなるほど、放出率は減少する。実際には、ペクレ数1程度よりも小さな流速域では拡散が放出率を制御するようになり流速に対する感度は消失する。

#### ③ 緩衝材と母岩との境界に物質移行抵抗を置く

これは1.2に述べたKBS-3の定常解析と同じである。前提として緩衝材周囲の濃度が一定であるとされているが、この妥当性が成立する範囲を明確に認識することが必要である。この前提是低ペクレ数でのみ成立する。高ペクレ数領域での妥当性を不問にふせば、放出率は地下水流速の平方根に比例することになる。

## 1.4 SKB91の解析

### 1.4.1 解析の概要

ニアフィールドでの核種移行に関わる現象として次のものが考慮されている。

- 1) 使用済み燃料に含まれる核種は被覆管とのギャップに侵入した地下水に溶解する。
- 2) ギャップには燃料やジルカロイの腐食生成物が充満しており、核種はそのなかを拡散していく。
- 3) 核種はキャニスターに開いた孔のなかを拡散していく。
- 4) 核種は緩衝材中を拡散していく。
- 5) 緩衝材からは次の3つの経路をとる。

5-1 母岩健全部

5-2 龜裂

5-3 トンネル埋め戻し部

これらの複雑な現象を全て扱う単一モデルは開発されておらず、異なる経路毎に独立に計算を行う複数のモデルが組み合わされている。それぞれのモデルは相互に解析条件（境界条件）を与える関係にあるため、これらのモデルを同時に解く必要がある。この点を考慮して、極めて単純な抵抗ネットワークモデルが用いられている。抵抗ネットワークモデルは、上記1)～5)までの核種移行に対し物質移動抵抗を割り当てるものである（図1.4.1）。

このような単純化を行った評価結果は、現実のニアフィールド処分システムの性能に対し誤差を含む。この誤差を埋めるためには、廃棄体1本毎に天然バリアの特性（亀裂の開口位置、開口幅、亀裂内充填物など）及び人工バリアの特性（キャニスターの腐食孔の位置・分布・形状、内部に充填されている鉛の腐食挙動など）の完全に記述できることが前提となる。このようなモデルの詳細化は研究が世界的に観ても進んでいるスウェーデンにおいてすら不可能と考えられている。スウェーデンでは、詳細かつ包括的なモデル作成に替えて、構成要素である各種サブモデルの開発・試験を段階的に進めていくというアプローチを採用している。なお、これらのサブモデル間の優先度について戦略的な順位付けが行われているのは論を待たない。また、抵抗ネットワークモデルの検証のために2次元、3次元での数値解析が行われているが、3次元解析は計算時間が掛かることから、ケース数を絞り、2次元解析による補完を行っている。これは、研究開発における費用対効果を意

識したものであり、サブモデルの順位づけと合わせて、限られた時間と費用のなかで目標を達成するための合理的アプローチが実行されていることの現れである。

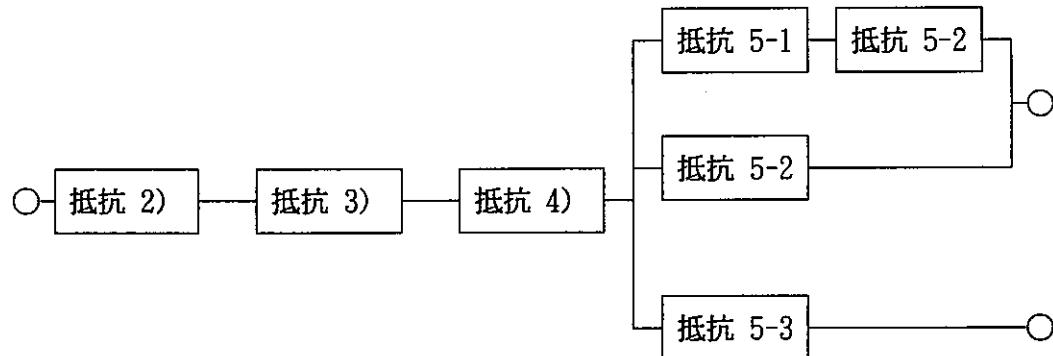
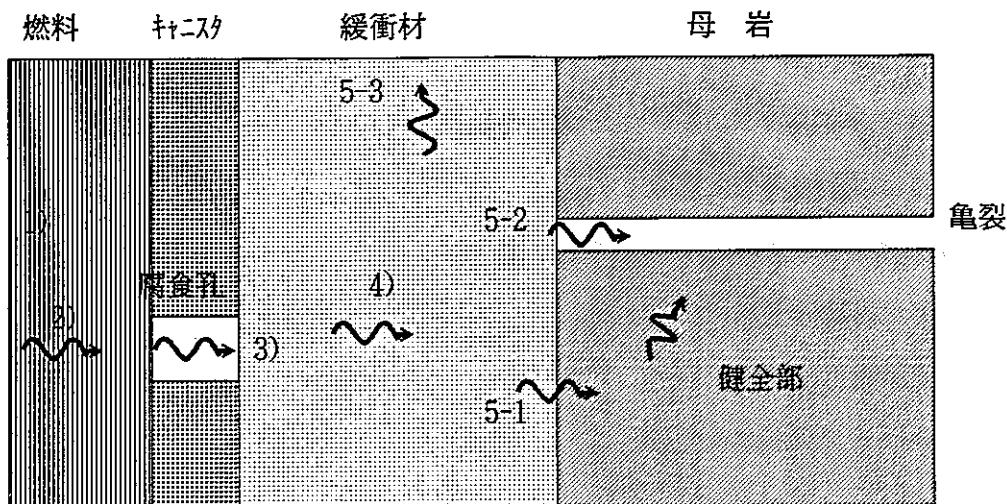


Fig. 1.4.1 Concept of resistance network model

#### 1.4.2 緩衝材／母岩境界条件の設定

抵抗ネットワークモデルでは、個々の物質移行抵抗を連結した回路の全抵抗に対し、上流側の濃度（溶解度）と下流側の濃度（無限遠での濃度、0）を駆動力としたときの物質移動のフラックスが計算される。予想される移行経路に対応した抵抗網は等価回路に置き換えられ、回路全体に与えられる駆動力に対するインピーダンスが代数的に変換されて導出される。このモデルの特徴は、個々の抵抗（物質移動）間の結合点において電流（フラ

ックス×面積)が保存されるようになっていることであり、定常状態を前提としていることに基礎をおいている。このため、緩衝材から亀裂という経路と緩衝材から母岩マトリックスを経由して亀裂にいたる経路が並列に存在する分岐点での物質移行は、各経路の物質移行抵抗に応じて自動的に分配される。つまり、緩衝材と母岩境界に人為的な境界条件は導入されていない。

抵抗ネットワークモデルの検証のために行われた2次元、3次元の数値計算においても、無限遠で濃度勾配0(実際の計算では境界条件の影響が無視できる程度の距離に設定)が計算される体系の外側境界とされている。

## 1.5 まとめ

ニアフィールド解析の第一の目的は、ファーフィールドの境界条件となるニアフィールドからの核種の放出率或いは濃度を見積もることにある。ニアフィールドとファーフィールドの境界は明確に定義できるものではないため、通常緩衝材と母岩との境界に置かれることが多い。このときに境界条件を緩衝材と母岩の境界に置くことは、その地点での放出率や濃度といった見積もりを行うべき量を決めてしまうことと同じである。緩衝材と母岩との境界に計算の境界条件を与えるという事情が、現在使用しているコードによりもたらされているのであれば、ニアフィールド解析の方法を再検討し、解析の目的毎に使用すべきコードを割り当てるべきである。少なくとも、現コードの境界条件設定を行うために、ニアフィールド解析を行うということは逆向きの論理であり、現コードは例えば境界条件が変化した場合の影響を見積るために使用するといったニアフィールド解析の本来の目的を補完する位置づけが与えられるべきである。

ニアフィールド解析においても、天然バリアには多様性、不確定性が含まれており、これらに対応するためには、高度にインテグレイトされた単一のコードで対応することは不可能であり、それぞれの影響を独立或いはグループ化した解析を行わざるをえない。サイトジエネリックな段階で考慮すべき多様性、不確実性の範囲は広範なものとなるが、そのなかで密にケース設定を行うのではなく、Bounding Analysisであることを念頭に置きケースが選定されるべきである。

## 第2章 緩衝材外側でのミキシングセルモデルの妥当性の検討

ここでは、人工バリアと岩盤の核種移行を同時に解くモデルと緩衝材外側でミキシングセルを置いたモデルとの解析結果の比較を行い、ミキシングセルモデルの妥当性について検討を行う。人工バリアと岩盤の核種移行を同時に解くモデルについては、当社所有の物質移行解析コードであるDTRansu-2dELを用いて解析を行い、ミキシングセルモデルについては、動燃事業団殿所有のMESHNOTEを用いて解析を行う。

### 2.1 計算条件と計算体系

解析の条件及び計算体系は昨年度の検討と同様とした。すなわち、「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－」（以降、報告書と略す）第4章中のFEMWATERによる水理解析に使用されている条件を参考にした。しかし、報告書での計算は水理解析のみであることから、物質移行解析を行う際に必要となる分散長や時間ステップ等の条件は今回新たに設定した。さらに、設定したパラメータを用いて計算するために要素分割及び計算体系の変更も行った。解析を行うにあたって考慮した条件を以下に示した。

#### 2.1.1 計算条件

以下に解析において考慮したパラメータを示す。

##### (1) 岩体中流速

緩衝材から岩体にかけての物質移行は、岩体中の流速が遅い場合には拡散の寄与が大きくなり、流速が早い場合には移流の寄与が大きくなる。地下水流速は、物質移行が拡散支配から移流支配へ遷移する範囲内に設定した。実際に本解析で設定した流速はダルシー流速 $1\text{E}-10 \sim 1\text{E}-3 \text{ cm/s}$  の範囲とした。

##### (2) 動水勾配・透水係数

動水勾配及び岩体と緩衝材の透水係数は、各材質内の流速を決定するパラメータである。しかし、物質移行解析で必要となるパラメータはこれら個別のパラメータではなく、これらの積によって得られる流速である。従って、本解析では岩体内流速を目的の値に設定するために透水係数を変化させた。この際、動水勾配は一定の値に固定した。

### (3) 間隙率

報告書中の岩体、緩衝材の値を使用した。

### (4) 分散長・拡散係数

拡散係数は報告書中に示されている岩体、緩衝材中の実効拡散係数の値を使用した。

分散長は計算体系より設定した。本解析での計算体系は、流れ方向に3,400cm、流れに垂直方向に1,800cmであることより、図2.1.1を用いて100cmに設定した。

### (5) 解析時間

解析期間としては放出率が一定になるまで行うことが必要である。しかし、岩体中が拡散支配となる条件では、フラックスが一定になるまで非常に時間がかかることが考えられる。そこで、本解析における流速の遅いケースについては20日間での濃度差が10%以下となる時点で解析を終了することとした。

### (6) 時間ステップ

時間ステップは次式に示すクーラン数(Cr数)が1より小さくなるように設定するのが一般的である。これは、1時間ステップでの物質移行が隣のメッシュを超えないようにするための条件である。

$$Cr = \frac{\Delta T \cdot V}{\Delta L} < 1$$

△L : 代表的な分割の長さ  
Cr : クーラン数  
V : 実流速

この条件は移流支配の場所では有効であるが、拡散支配の場所では適用できない。そこで、拡散支配の場所では1時間ステップにおける平均拡散距離が隣のメッシュを超ないように時間ステップを設定した。

## 2.1.2 計算体系

### (1) 計算体系の変更

#### a. 緩衝材の厚さの変更

報告書で使用している計算体系は緩衝材の厚さが 98 cmである。この厚さに対して厚さ方向での要素分割数は 6分割であることから、最も短い時間ステップでの解析(ダルシーフ流速  $1E-3$  cm/s)において誤差の累積を招く危険性がある。今回の解析では緩衝材－岩体境界での放出率によって数値解と解析解とを比較するため、緩衝材部においてこのような誤差の累積の危険性があることは好ましくない。また、緩衝材の厚さが厚い場合、緩衝材中の物質移行に時間がかかるため、解析時間が長くなることも考えられる。そこで、この問題を解消するために、計算体系の変更を行い緩衝材の厚さを薄した。緩衝材の厚さを薄くすることにより各流速での放出率の差は大きくなる。したがって、流速の違いによる放出率の変化を見る上では問題ない。また、この計算体系の変更により、誤差の累積を招く危険性を小さくし、さらに解析時間の低減も行えると考えられる。

#### b. 解析範囲の変更

報告書では、 $3600\text{cm} \times 3600\text{cm}$ の体系で解析を行っている。しかし、解析体系は廃棄体を中心とした対称形となっていることから $3600\text{cm} \times 1800\text{cm}$ の体系に変更した。

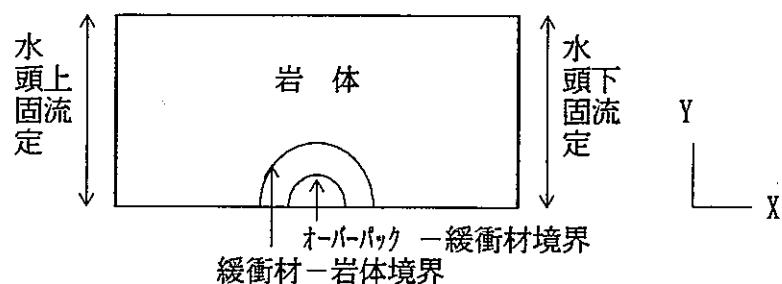
以上の変更を行った要素分割図を図2.1.2 に示す。X 軸方向の最小分割間隔は緩衝材部では1cm，岩体部では緩衝材－岩体境界近傍の18.8cmである。

## 2.2 DTransu-2D・ELによる解析

2.1 の計算条件及び計算体系を用いてDTransu-2D・ELで解析を行った。解析における境界条件及び解析結果を以下に示す。

### 2.2.1 水理・物質移行解析の境界条件

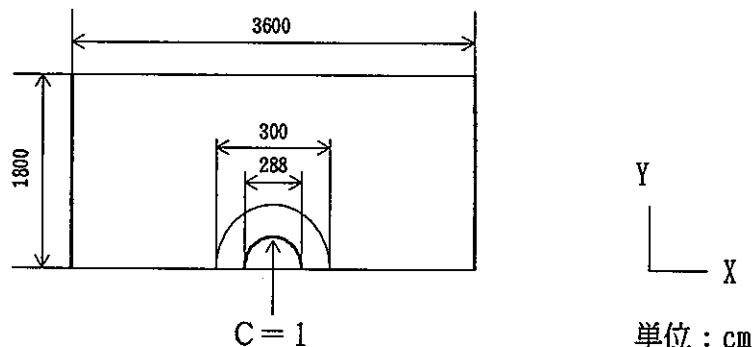
水理解析の境界条件は、岩体の左右端に圧力水頭差を 360cmつけて地下水が岩体左端部より右端部へ流れる様に設定した。水理解析の境界条件を図2.2.1 に示した。



その他の周囲： 不透水境界

Fig. 2.2.1 Boundary condition of flow field

物質移行解析は、緩衝材－廃棄体境界を濃度一定境界にし、その他の周囲は反射境界とした。解析に用いた物質移行解析の境界条件及び計算体系の寸法を図2.2.2 に示した。



その他の周囲： $\partial C / \partial x = 0$

Fig. 2.2.2 Boundary condition of mass transfer analysis

## 2.2.2 解析結果

廃棄体表面濃度で規格化したフラックスを図2.2.3に示した。ダルシー流速 $10^{-5}\text{cm/s}$ 以上では移流支配、 $10^{-8}\text{cm/s}$ 以下では拡散支配となっている。

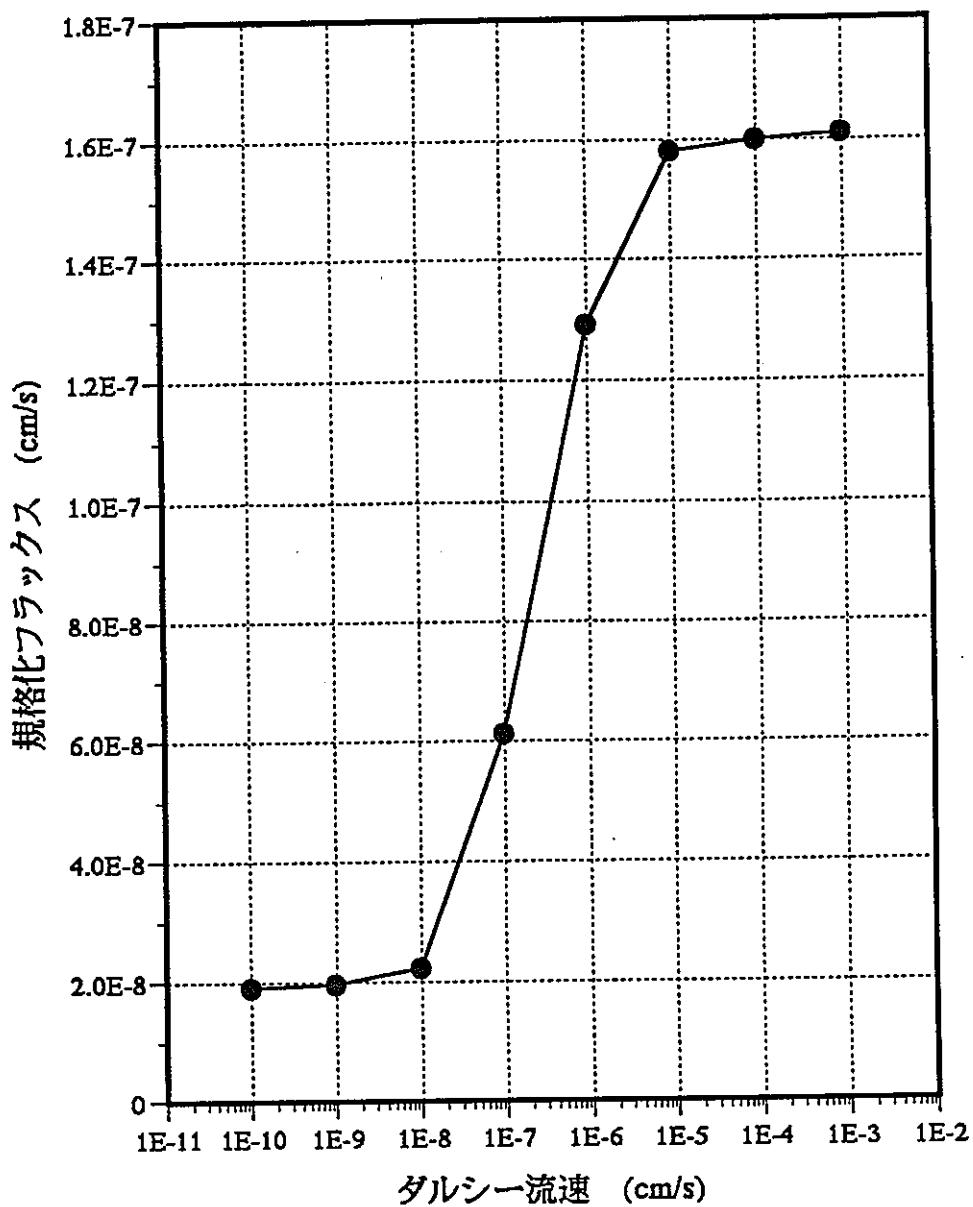


Fig. 2.2.3 Groundwater velocity dependence of normalized flux  
calculated with DTransu2D-EL

## 2.3 MESHNOTEによる解析

DTransu-2D-EL と同じ条件を使用し、動燃殿所有のMESHNOTEによる解析を行った。本解析は動燃殿が解析を実施した。

### 2.3.1 解析条件

2.2 のDTransu2D-ELの場合と同じ条件で解析を行った。なお、ミキシングセルの大きさはパラメータとして変化させた。

### 2.3.2 解析結果

計算から得られた廃棄体表面濃度で規格化したフランクスを図2.3.1 に示した。図には比較のため、DTransu2D-EL の計算結果も付記した。両者を比較検討した結果は以下のようにまとめられる。

#### (1) 低流速域でのミキシングセルの適用性

ミキシングセル・モデルでは、緩衝材からセルに流入した核種の持ち去りは移流のみによっている。また、放出フランクスが最大となる定常状態或いは時間変化に対する濃度停留点では、緩衝材からのフランクスがミキシングセルでの持ち去りとバランスしている。このため、ミキシングセル・モデルでは流速が小さくなっていくに従い緩衝材からの放出フランクスは単調に減少していくことになる。

この点は、無限とみなせる媒体中に置かれた廃棄体／緩衝材からの放出を忠実に解析した結果と大きく異なる。忠実な解析では、緩衝材外側の地下水流速が減少していくと、やがて拡散による物質移行が支配的となり、その状態では放出フランクスの流速依存性は消失する。

図から、ダルシー流速  $1E-8 \text{ cm/s}$  の付近から忠実な解析とミキシングセルによる解析との乖離が見られる。この流速での移流、拡散それぞれの物質移動距離は以下のように計算される。

計算タイムステップにおける移流による物質移行フロント移動：

$$\begin{aligned} V \times t &= 1E-8 \text{ cm/s} \times 1.7 \text{ s} \\ &= 1.7 \text{ cm} \end{aligned}$$

計算タイムステップにおける拡散による物質移行フロント移動：

$$\begin{aligned} (2 \times D \times t)^{0.5} &= (2 \times 1E-7 \text{ cm}^2/\text{s} \times 1.7 \text{ s})^{0.5} \\ &= 1.2 \text{ cm} \end{aligned}$$

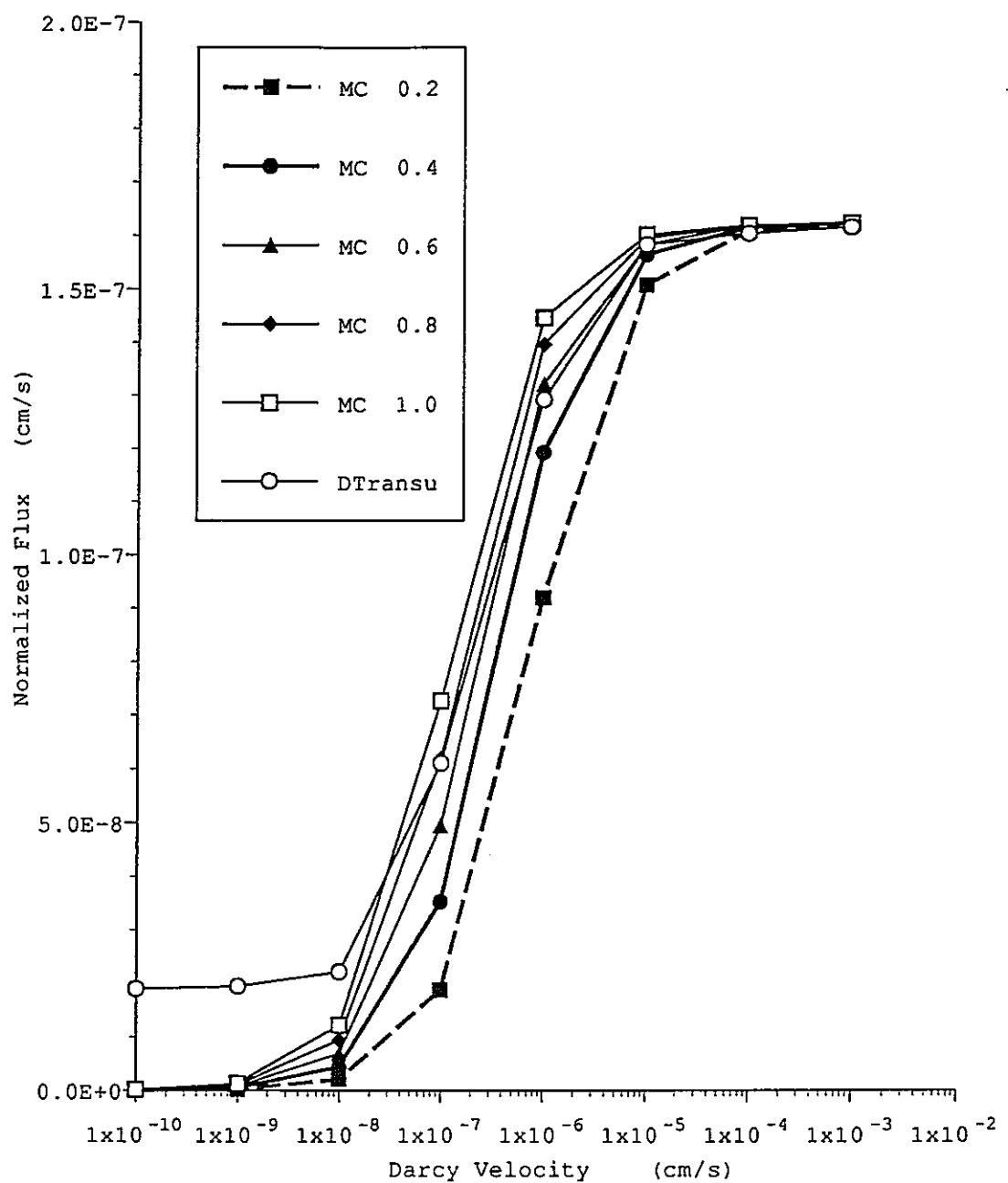


Fig. 2.3.1 Comparision of calculated flux by MESHNOTE and DTransu2D-EL

両者はほぼ同等の値であり、移流と拡散による物質移動がほぼ同程度であることを示している。このことは、忠実な解析とミキシングセルによる解析との乖離が生じていることと整合しており、計算がほぼ妥当に行われていることを示す一つの証拠である。

以上から、ミキシングセル・モデルは移流による物質移行と拡散による物質移行が同程度以下となる流速域では、非保守的な結果を与えるため、注意が必要である。

## (2) 高流速域におけるフラックスの飽和

流速依存性がなくなる領域では、緩衝材表面の濃度が実質的に0となり、忠実な解析と一致する。この場合には、ミキシングセル・モデルでも十分な適用性が保証される。

## (3) 遷移状態

流速が  $1\text{E}-7\text{ cm/c}$  から  $1\text{E}-5\text{ cm/s}$  の間では、ミキシングセル・モデルで妥当な結果を得るためにミキシングセルの大きさを流速に応じて変えることが必要となる。今回の計算ケースでは、流速と適正なセルの大きさは凡そ次のようにになっている。

流速 (cm/s)	セルの厚さ (m)
$1\text{ E}-7$	0.8
$1\text{ E}-6$	0.6
$1\text{ E}-5$	0.4

ミキシングセル・モデルでの解析結果の妥当性はこれらのセルの大きさの推定に依存しているが、セルの大きさを適切に設定するためには現実的な解析を行う必要があるということになる。

### 第3章 IMAGE-MASTRA装置に関する装置運用手法及び装置の改良についての検討

現在のIMAGE-MASTRA試験装置には、トレーサ濃度測定の再現性の向上及びビーズ充填の均一性の実現において留意すべき点がある。ここでは、それら留意点の抽出とそれに対する対策及び必要な装置の改良項目について整理を行う。

#### 3.1 濃度測定の再現性向上に関する検討

IMAGE-MASTRA装置における濃度測定の再現性を向上させるための留意点とその対策は以下のようなになる。

##### (1) 留意点

###### 1) ファイバー劣化による測定波長の光量変化

測定波長220nm 及び275nm ではファイバーの紫外線劣化により徐々に透過光量の減少が生じる。MASTRA装置に設置された測定ポートは試験中はトレーサの吸収を測ることができても、Reference データである水の吸収を測ることはできない。このため、劣化による光量変化に対する補正方法を確立する必要がある。

###### 2) 全波長領域における光量変化

IMAGE-MASTRA装置の上面に配置されている測定ポートは測定時のみファイバーが接続され、それ以外のときは保護キャップが取り付けられている。このキャップの取り付け、取り外しにより、プラスチックの破片が生じて、それがファイバー表面で光を遮ることにより光量の減少をもたらしている。

###### 3) ファイバーとコネクタの接続部の損失

測定ポートから分光器へと信号を導くための分岐において、各ポート毎にコネクタの差し替えを行う。コネクタにはファイバーとの相対位置を決めるための位置決めキーが付けられているが、微妙なズレによる受光パワーの変動が生じている。

#### 4) ファイバーの曲げによる光量の減少

ファイバーの端面から入射した光はファイバー側壁を反射しながら透過する。このため、ファイバーの曲げ半径が小さいと透過光量の減少が起こる。

#### 5) オゾンによる吸収

光源のランプ室は外部からの光を遮るために密閉構造とされている。また、光量を稼ぐためIMAGE-MASTRAの光源には高出力ランプを使用している。このため、ランプ室内部に空気中の酸素の分解によるオゾンが発生、蓄積し、それが紫外線を吸収して測定波長領域の光量を変化させている。

#### 6) ベースラインの変動

上記のような大きな光量変動をもたらす因子を全て除外したとしても、その他の原因により数%程度の僅かな光量変動が生じる可能性は否定できない。これに対してハードで対応するのは非合理的であり、データの処理方法で対処すべきである。

#### 7) 最適光路長の選定

測定ポートでの光路長はスペーサの厚さを変えることで調整できるように設計されている。石英セルを用いた通常の測定では光をレンズで平行化しているため、光路長を長くすることで測定下限を下げることができる。一方、IMAGE-MASTRA装置では光ファイバーにより測定部に直接光を導入しているので、平行光とはなっていない。このため、測定下限と光路長の間に単純な関係が成立せず、実測により最適な光路長を設定する必要がある。

#### 8) 濃度解析の効率化

測定により直接得られる情報は光量であり、それから濃度に換算するためには、各ポート毎に作成した検量線が用いられる。装置全体では測定ポートは57個になるため、光量から濃度への換算が速やかに行えるようにする必要がある。

### 9) ナフタリンの吸着

ナフタリン溶液の保存容器及び試験装置材料への吸着の程度を把握し、必要に応じて吸着の影響を軽減するための対策を講じる必要がある。

### 10) ナフタリンの揮発

校正曲線作成用の標準溶液においてナフタリンの揮発が生じており、この影響度合いによっては対策を講じる必要がある。

## (2) 対策

### 1) ファイバー劣化による測定波長の光量変化

#### (a) 方針

紫外線劣化は光源一測定ポート間のファイバーで最も大きい。したがって、劣化補正の対象はこのファイバーになる。レファレンスセルでの水の吸収の経時変化を用いてファイバー劣化の補正を行う。

#### (b) 具体的方法

次の手順により補正を行う。

- 最初に、新しいファイバーを用い次の2つのデータを採っておく。
  - M A S T R A装置の全ポートについて水の吸光（データA）
  - レファレンスセルのポートについて水の吸光（データB）
- 実際の試験では、同じファイバーを用いてM A S T R A装置の各ポートでトレーサの吸光（データC）、及びレファレンスセルでの水の吸光（データD）を測定する。

これらのデータから、以下のように吸光度を算出する。

$$\text{IMAGE-MASTRA装置での真の吸光度} = -\log \left( \frac{C}{D} \times \frac{B}{A} \right)$$

B/Aは吸収波長における値から予め定数として求めておく。

## 2) 全波長領域における光量変化

### (a) 方針

従来のポリエチレン製のキャップでは、取り付け・取り外し時に測定ポートのレセプタクルのネジ山によりキャップの一部が切削され、その破片がファイバー面に付着し、光を遮ることが光量変化の原因と考えられる。このため、キャップの材質をより柔らかで弾力性に富むものに変更することにより、ネジ山による破片発生を回避する。

### (b) 具体的方法

光ファイバーのメーカーにポリエチレン以外のキャップが用意されており、そのなかから適切なものを選定する。

## 3) ファイバーとコネクタの接続部の損失

### (a) 方針

測定ポートと光ファイバーがそれぞれ12芯、20芯のバンドルを突き合わせているため、差し替えによる微妙な位置のズレによって受光パワーの変動が生じている。これを解消するためには大口径ファイバーを挿入し、突き合わせ時の位置のズレの許容範囲を大きくすることが有効と考えられる。

### (b) 具体的方法

IMAGE-MASTRA装置を模擬した光学系において大口径ファイバー (ST-U1200I × 単芯×100 mm) を挿入することにより、光量の変化が10%から2%に低減できることを確認した。IMAGE-MASTRA装置での具体的な大口径ファイバーの組み込み方法として合理的なものは、分岐盤一分光器間のファイバーの分岐盤側の末端に大口径ファイバーを接続することである。

## 4) ファイバーの曲げによる光量の減少

### (a) 方針

ファイバーの曲げを無くすることは困難であるが、曲げ状態を一定に保つこと及び曲率を大きくすることにより、曲げの影響を緩和することが可能と考えられる。最も光ファイバーの曲げがきつくなるのは、フローセル下部の測定ポートから出たファイバーが分岐盤に接続される付近である。この部分の曲率を減少させるために、

分岐盤後方に光ファイバー支持ガイドを設けることが有効である。

(b) 具体的方法

分岐盤の光ファイバーの配列は、上から、レファレンスセル用1列、模擬母岩用5列、模擬緩衝材用2列となっている。このうち最下段の模擬緩衝材用2列へのファイバーは模擬母岩フローセル取り付けベースの梁の上を伝うため、ファイバーの曲げが緩和されており、これらについては現状で問題はない。残りの6列については分岐盤の背後に支持棒を設置し、それでファイバーを支持するものとする。

5) オゾンによる吸収

(a) 方針

ランプ室内でのオゾン蓄積を防ぐには、窒素ガスバージなどにより酸素を遮断してオゾン発生を抑制する方法、及び大気雰囲気のままで発生したオゾンを排気する方法の2つがある。前者は装置改造が大がかりになるため、後者の方法に則りランプ室に換気口を設けて、オゾンの蓄積を防ぐことが現実的である。

(b) 具体的方法

強制換気が必要であるか、または自然換気で十分であるのか、外部光の遮蔽が十分であるかなど詳細な方法については分光器メーカーとの相談が必要である。

6) ベースラインの変動

(a) 方針

ハードで対応しきれないトレーサ測定データとリファレンスデータのベースラインの差ができるだけ小さくするために、適切な波長の吸光度の値を用いて規格化することで補正する。

(b) 具体的方法

補正のための波長としては、チャンネル毎の特性、吸収のテイルの排除及び光量飽和を考慮して 385nmが適切と考えられる。

## 7) 最適光路長の選定

### (a) 方針

上記に挙げた改良により、光量の利用効率の改善が期待できる。現在の光路長は光量が少ない状態で設定したものであるため、測定下限改善の観点から改めて光路長として適切であるのかを確認する。

### (b) 具体的方法

光路長毎に、トレーサ濃度を変化させて濃度vs吸光度線を作成し、光量飽和と測定下限の両面から適切な光路長を設定する。

## 8) 濃度解析の効率化

### (a) 方針

各ポート毎に検量線を作成して測定のたびにグラフから濃度を決定するのは、迅速性に欠け、また、読み取り誤差が介在する恐れがある。このため、分光器のデータ処理装置に検量線データと測定信号から自動的に濃度を判定するプログラムを追加する。

### (b) 具体的方法

ハードディスクから、未知濃度における光量データ、検量線データ、ファイバ劣化とベースラインの補正用データを読み込み、未知濃度を求める。検量線の作成においてはばらつきが大きな値の棄却判断がその場で行えるよう、画面に吸光度vs濃度線をグラフ表示させる。また、合わせて、IMAGE-MASTRA装置での濃度分布を表示する機能も持たせる。

## 9) ナフタリンの吸着

### (a) 方針

吸着試験を行い、無視できない吸着が明らかになった場合は接液部材を他の材料に変更することを検討する。

### (b) 具体的方法

吸着試験を行うにはIMAGE-MASTRA試験装置或いはレファレンスセルの使い勝手は良いとは言えない。このため、先ず吸着試験用にミニセルを作成したうえで、接液材料を用いたバッチ吸着試験を行う。吸着試験では、装置接液部の材料であるガラ

スピーズ、ステンレス鋼、アクリル、シリコーンシーラント、フッ素ゴム及び検量線作成時にナフタリン水溶液を保存する容器の材料であるポリエチレン、アルミニウムを対象とする。また、ポリエチレンについては、熱水処理により吸着が抑制されることも考えられるため、熱水処理した材料も試験対象とする。

予備的な吸着試験の結果（表3.1.1）から、試験装置母材であるガラスビーズ、ステンレス鋼、アクリル樹脂については吸着が大きな問題にならないことが予測された。一方、機器の接合部のシーリングに用いられるシリコーンシーラントについては、単独ではかなりの吸着が予測されるが、実際の試験系においては接液面積が小さく、またトレーサの移行挙動に影響を与えるにくい部位であることから、結果に大きな影響を与えることはないと推定される。また、ナフタリン水溶液の保存容器の材料としては、ポリエチレンよりもアルミニウム等の金属材料を用いることが推奨される。

Table 3.1.1 Result of preliminary extinction test

材 料	吸光度	ブランク比	吸着の有無
ブランク	0.776±0.009	—	—
ガラスビーズ	0.797±0.008	1.021±0.014	無
ステンレス釘	0.776±0.004	0.994±0.013	無
シリコーンシーラント	0.177±0.006	0.228±0.008	有
ブランク	0.805±0.007	—	—
アルミニウム板	0.769±0.008	0.955±0.013	無
アクリル樹脂板	0.773±0.010	0.960±0.015	無
ポリエチレンチェーン（非熱湯処理）	0.374±0.047	0.465±0.059	有
ポリエチレンチェーン（熱湯処理）	0.258±0.052	0.320±0.065	有

## 10) ナフタリンの揮発

### (a) 方針

IMAGE-MASTRA装置は模擬地下水の流入・流出口を除いて、密閉構造となっているため揮発が問題となる可能性は少ない。揮発が影響を与えるのは、検量線の作成における標準溶液の調整、フローセルへの注入及び測定時である。これらの状況を想定して、大気開放系と密閉系のそれぞれにつき、同一ナフタリン溶液の吸光度の経時変化を追跡する。

### (b) 具体的方法

ミニセルを用いた大気開放系と密封系でのナフタリン吸光度の経時変化測定により、検量線作成時に必要となる作業期間（約3時間）において、前者では約30%，後者では約1%程度の揮発の影響が見られた（表3.1.2）。このため、検量線作成には、母岩模擬フローセルに模擬緩衝材部と固体ソース部が接続された密封状態で行い、更に、検量線データ取得時のトレーサの絶対濃度を併せて測定することにより揮発による誤差を最小にすることが合理的であると考えられる。

Table 3.1.2 Influence by volatilization of naphthalene after 3 hours

	初期吸光度	3時間後吸光度	相対比
密閉系	0.720	0.717	0.996
開放系	0.741	0.506	0.683

### 3.2 ビーズ充填の均一性に関する検討

IMAGE-MASTRA装置における試験では、母岩模擬フローセル内部の流れ場が均一であることが前提となっている。しかしながら、ガラスビーズにより母岩を模擬する手法ではミクロな状態まで含めた均一系を実現することは困難である。このため、IMAGE-MASTRA試験を行う上で必要なビーズ充填の均一性のレベルを検討し、ビーズ充填作業の目安とすべき均一性の確認方法とその許容範囲を設定することが必要である。以下に課題と対策をまとめる。

#### (1) 課題

##### 1) 不均一性の観察方法

IMAGE-MASTRA装置の模擬母岩フローセル内部の流れ場は均一であることが試験条件の一部となっている。このため、そこのビーズの充填状態はできるだけ均一であることが望ましい。流れの均一性を観察するためにはトレーサを流して移行速度の均一性、流線の直線性を観察することになるが、試験に使用するナフタリンでは、模擬母岩部での残留が生じた場合それが試験に大きな擾乱を与えるため、別途模擬母岩部での均一性の確認専用のトレーサを選定する必要がある。

##### 2) 不均質性の影響

模擬母岩での均一性は実際にはビーズ充填によって担保されるため、ビーズの大きさレベル以下では不均一性が存在する。また、ビーズの充填状態が局所的に変化している場合にはよりマクロな不均一性が発生する。これらは、実際の充填作業において完全に回避することは困難であるため、それがトレーサの移行に与える影響を考慮して現実的なビーズの均一性の許容範囲を設定する必要がある。

#### (2) 対策

##### 1) 不均一性の観察方法

###### (a) 方針

ナフタリンの濃度測定に替わる充填ビーズの均一性を観察する方法として、色素による目視観察を取り上げ、この方法による均一性確認と本試験との両立性を色素の吸光度測定への影響の観点から検討する。

#### (b) 具体的方法

色素（食用赤色 102号）の濃度を変えた溶液を作成し、その溶液の測定波長での吸光度を測定する。この結果、例えば、吸光度が数%以上の低下を示す濃度が ppm オーダーであれば、本試験の前に充填状態での色素トレーサの目視観察を行うことは、厳密な色素洗浄が求められることになり、実行面で困難が生じる。この場合には、ビーズ充填→本試験→色素注入の順に一連の試験を行うことが適切と考えられる。

### 2) 不均質性の影響

#### (a) 方針

多孔質媒体中の物質移行理論を基に、危険側の解析条件を定め、ビーズ充填の不均一性が濃度分布に与える影響を検討する。

#### (b) 具体的方法

物質移行が拡散で支配されるような低流速域では移流は物質移行に影響を与えない。また、大きな流速で模擬緩衝材表面の濃度が実質的に 0 となるような範囲では、流速の変化は緩衝材内部での拡散フラックスに影響を与えない。このため、模擬母岩フローセル内部での局所的な流速変化が問題となるのは、拡散—移流の遷移領域である。IMAGE-MASTRA装置の設計検討における解析を参考にすれば、解析条件として  $10^{-4}$  cm/s の平均流速が適切と考えられる。また、模擬母岩フローセルの上流側測定ポートから色素を注入し、目視によって流れの均一性を観察した結果、最大で 10 %程度の流速の不均一性が観察された。このことから危険側の解析として、その流速の不均一性の 2 倍を設定し、部分的に  $1.2 \times 10^{-4}$  cm/s の流速を考慮する。

流速のばらつきが生じる位置としては、模擬緩衝材に隣接する部分を選定する。これは、この部分での擾乱が模擬母岩フローセルでの濃度分布や放出率に大きく影響を与えるためである。

上記の条件での計算結果と均一流れの計算結果とを比較して、ビーズ充填の不均一性の影響を評価して、実際の充填作業で実現可能かつ結果への影響が許容できる範囲となる均一性のレベルを明確にする。

## 第2部

鉱物の反応速度データの取得と  
データベース整備

## 第2部 鉱物の反応速度データの取得とデータベースの整備

性能評価施設の動的化学反応試験設備（IMAGE-GEOCHEM）では、岩石－水反応と水理・物質移行を組み合わせた地下水形成モデルを検証するため、岩石カラム試験を行う予定である。岩石カラム試験において結果を解析するためには、岩石を構成する種々の鉱物について、溶解速度データを取得し、データベース化しておく必要がある。

平成5年度は、まず最も一般的な鉱物の一つである長石の溶解速度について文献調査及び実験的検証を行った。

### 第1章 長石の溶解に関する文献調査

長石は、Albite（曹長石、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ）、Anorthite（灰長石、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ）、Orthoclase（正長石、 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ）等が固溶する鉱物の総称である。長石についてカラム試験を実施して岩石－水反応を解析するためには、事前にこれらの端成分鉱物の溶解特性を把握する必要がある。ここでは、溶解に関する特性の中でも最も基本的かつ重要である溶解速度について文献調査を行った。

#### 1.1 調査範囲

調査方法は、JICST（日本科学技術情報センター）による文献検索システム及び鉱物の溶解反応についてすでにまとめられている3種類のレポートのレファレンスを用いて行った。

文献調査は長石の溶解速度が常温付近の溶液中で得られているものに限定し、測定値が示されているもの、もしくはグラフから読み取れるものを対象とした。

##### 1.1.1 JICSTによる調査

以下の3種類のデータベースを用いて、キーワード検索を行った。

- ①科学技術文献ファイル（81年～）（JICST database code No.010）
- ②科学技術文献ファイル（75～80年）（JICST database code No.011）
- ③原子力用文献ファイル（81年～）（JICST database code No.610）

鉱物種のキーワードは「長石 (Feldspar)」、「曹長石 (Albite)」、「灰長石 (Anorthite)」及び「正長石 (Orthoclase)」とした。なお、正長石は稀少な鉱物であり文献数が少ないことが予想されたため、より一般的で組成式が同じである「微斜長石 (Microcline)」及び「カリ長石 (K-feldspar)」についても調査対象に含めることとした。データに関するキーワードは、「溶解 (Dissolution)」+「浸出 (Leaching)」と「速度 (Rate)」を掛け合わせた。

検索式を以下に示す。検索は日本語と英語の双方で行った。

$$\left[ \begin{array}{l} \text{長石} \\ \text{曹長石} \\ \text{灰長石} \\ \text{正長石} \\ \text{微斜長石} \\ \text{カリ長石} \end{array} \begin{array}{l} (\text{Feldspar}) \\ (\text{Albite}) \\ (\text{Anorthite}) \\ (\text{Orthoclase}) \\ (\text{Microcline}) \\ (\text{K-feldspar}) \end{array} \right] \times \left[ \begin{array}{l} \text{溶解} \\ \text{浸出} \end{array} \begin{array}{l} (\text{Dissolution}) \\ (\text{Leaching}) \end{array} \right] \times \left[ \text{速度} (\text{Rate}) \right]$$

その結果、検索された文献は49件であった。これらの文献についてアブストラクトで内容をチェックした結果、該当文献は7件であった。さらに、これら7件を入手した結果、長石の溶解速度が示されているものは、G. R. Holdren ら(1985a)<sup>4)</sup> , P. C. Fung ら(1980)<sup>5)</sup> , A. Blumら(1988)<sup>6)</sup> の3件であった。A. Blumら以外はレポートのレファレンス調査と重複するものであった。

### 1.1.2 レポートのレファレンスによる調査

すでに鉱物の溶解反応についてまとめられている以下の3種類のレポートのレファレンス文献を直接調べることにより、詳細な試験条件まで調査した。

Table 1.1.1 The key reports for investigation

レポート名	文献数
AECL-TR328.2レポート <sup>1)</sup>	29件
珪酸塩鉱物の水溶液中への溶解の速度と機構 <sup>2)</sup>	30件 (5件)
ケイ酸塩の風化とその生成物 <sup>3)</sup>	8件 (3件)

( ) 内は重複する件数

その結果、長石の浸出速度が示されている文献としてG. R. Holdren ら(1979, 1985a, 1987)<sup>7) 4) 8)</sup>、グラフから溶解速度が読み取れるものとしてL. Chouら(1984, 1985)<sup>9) 10)</sup>及びP. V. Brady (1989)<sup>11)</sup>が該当するものであった。また、溶解の過程を考慮して溶解速度式を示しているものとして、E. Busenberg(1975)<sup>12)</sup>の文献があった。

## 1. 2 調査結果の概要

文献調査の結果、長石の溶解速度に影響を与える要因として、溶解過程、試料の比表面積及びpHによる影響が調べられていることがわかった。よって、溶解速度データをまとめるために、まずこれらの影響因子に関する知見をまとめることにした。また、今回の溶解速度に関する文献調査の範囲で得られた長石の変質について、最後にまとめた。

### 1. 2. 1 溶解の過程と速度式

E. Busenberg(1975)<sup>12)</sup> 及びP. C. Fungら(1980)<sup>5)</sup>は、長石の溶解反応について以下の4つの過程があることを示している。

#### (1) イオン交換反応過程 (Ion-exchange stage)

鉱物表面の陽イオンが溶液中のH<sup>+</sup>によって交換される過程であり、長石が溶液と接触してから数分以内に終了すると考えられている。

#### (2) 指数関数的溶出過程 (Exponential stage )

イオン交換反応の次の過程で、陽イオンとSiの急激な溶解過程であり、1.2.1式により表される。指数関数的溶出過程は2～4日間以内に終了すると考えられている。

$$C = K_e t^n \quad \dots \quad 1.2.1$$

C : Concentration of cation

K<sub>e</sub> : Exponential leaching constant

n : Constant

#### (3) 放物線的溶出過程 (Parabolic stage )

指数関数的溶出過程の次の過程で、拡散律速により、時間の平方根に比例して濃度が上昇する過程である。放物線的溶出過程は、一般に数日～数十日間続くと考えられている。

$$C = C_0 + K_p t^{1/2} \quad \dots \quad 1.2.2$$

$C_0$  : Initial concentration of cation

$K_p$  : Parabolic leaching constant

#### (4) 線型的溶出過程 (Linear stage)

溶解の最終的な過程であり、時間に比例して濃度が上昇する定常的な溶解である。

一般に線型的溶出過程となるのは、数十日以降と考えられている。

$$C = C_0 + K_L t \quad \dots \quad 1.2.3$$

$C_0$  : Initial concentration of cation

$K_L$  : Linear leaching constant

それぞれの溶解過程について支配的となる期間について、表1.2.1に示す。

Table 1.2.1 Period of each dissolution stage

Leaching stage	Busenberg(1975) <sup>12)</sup>	Fung(1980) <sup>5)</sup>
Ion-exchange stage	$\leq 1$ min	$\leq 30$ min
Exponential stage	$\leq 4$ days	$\leq 2$ days
Parabolic stage	4 ~ 19 days	2 ~ 60 days
Linear stage	$> 19$ days	$> 60$ days

#### 1.2.2 表面積による影響

G. R. Holdren ら(1985a)<sup>4)</sup>は、Alkali feldsper を用いて、比表面積と溶解速度の影響について調べた。その結果、試料の比表面積による溶解速度への影響について、以下の関係式を示している。

$$R_b = A^m \quad \dots \quad 1.2.4$$

$R_b$  : Leaching rate (mol/g/h)

$A$  : Surface area ( $m^2/g$ )

$m$  : Constant

G. R. Holdren らにより、 $m$ の値はpH 3.0で0.18、pH 9.1で0.11、蒸留水 (pH 5.0) では-0.02であり、pHにより変化することが示されている。

また、A. Lasaga(1984)<sup>13)</sup> は、比表面積と溶液量による溶解速度への影響について、1.2.5 式を示している。K<sub>-</sub> は温度、圧力、溶液組成、鉱物組成及び鉱物表面の化学組成に依存する定数である。

$$R = (A/V) K_{-} \quad \dots \quad 1.2.5$$

R : Leaching rate

A : Surface area (m<sup>2</sup>/g)

V : Solution volume (m<sup>3</sup>)

K<sub>-</sub> : Dissolution constant

また、G. R. Holdren ら(1987)<sup>8)</sup> は、1.2.5 式に鉱物の表面積による影響を考慮して、1.2.6 式を示している。

$$R = (A^m / V) K_{-} \quad \dots \quad 1.2.6$$

### 1.2.3 pHによる影響

溶解速度とpHによる影響については理論的モデルを含めて多数の文献があるが、ここでは実験的による文献に着目した。

pHとの関係を調べているものは、G. R. Holdren ら(1985a)<sup>4)</sup>、A. Blum ら(1988)<sup>6)</sup>、L. Chou ら(1984, 1985)<sup>9), 10)</sup> 及びP. V. Brady ら(1989)<sup>11)</sup> の文献であった。一般的にはpH 6付近で溶解速度は極小となることが示されている。

溶解速度とpHの関係式を示しているのはA. Blum ら(1988)<sup>6)</sup>のみであった。Blum らは L. Chou ら(1985)<sup>10)</sup> の実験データを用いて解析し、溶解速度の対数値とpHは一次関係にあるものとして以下のようないかん関係式を導いている。

$$R = K \cdot a_{H^{+}}^{-0.48} \quad (2 \leq pH \leq 6) \quad \dots \quad 1.2.7$$

$$R = K \cdot a_{H^{+}}^{-0.30} \quad (8 \leq pH \leq 12) \quad \dots \quad 1.2.7$$

### 1.2.4 溶解速度

溶解速度については多くのデータが取得されている。最も多くのデータを測定しているのはR. Holdren ら(1979, 1985a, 1987)<sup>7), 14), 8)</sup> であり、バッチ試験でSiの溶解速度を測定することにより長石の溶解速度を評価している。一方、L. Chou ら(1985, 1987)<sup>9), 10)</sup> 及びR. Holdren ら(1985b)<sup>14)</sup> はカラム試験を行い、NaやAlの溶解量についても測定し、

Siとの非コングルエント性を示すとともに表面変質層に対する推定を行っている。これらの研究結果に従うとSiのコングルエント性については検討の余地があると考えられるが、長石の溶解速度はSiの溶解速度から評価されているものがほとんどであること<sup>1) 2)</sup>から、ここでもSiに着目して場合の溶解速度についてまとめることにした。

以下に各文献ごとに測定方法及び溶解速度データの調査結果をまとめる。

(1) G. R. Holdren ら(1979)<sup>7)</sup>

G. R. Holdren らはバッチ試験により溶解速度を求め、試料の比表面積と洗浄方法による影響について調べている。

試験条件を表1.2.2 (1)に示す。試料はAmelia Courthouse Albiteであり、粒度はCoarseとFineの2種類である。比表面積はG. R. Holdren ら (1984)<sup>4)</sup>の中で、5点式のガス吸着法(B.E.T.)で測定した結果、それぞれ  $0.035\text{ m}^2/\text{g}$  及び  $0.500\text{ m}^2/\text{g}$  であることが示されている。試料の洗浄は、アセトンで5分の洗浄を3回繰り返し行い、さらに洗浄液が透明になるまで洗浄している。次に20分間  $5\% \text{HF} + 0.09\text{N H}_2\text{SO}_4$  に浸漬後、 $0.1\text{N H}_2\text{SO}_4$  で洗浄し、最後に蒸留水で3回洗浄した後、 $100\text{ }^\circ\text{C}$  以下で一晩乾燥させている。

試験溶液はpH 6.0とpH 8.0の緩衝液であり、組成はR. Wollast (1965)<sup>15)</sup> に示されている。pH 6.0は0.1M-biphtalate + 0.1M NaOH + 水 (50 : 45.45 : 4.55)，pH 8.0は0.1M- $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0.1M NaOH + 水 (50 : 3.97 : 46.03)の混合溶液である。固液比はCoarse試料で70g/975ml，Fine試料で50g/1000mlである。試験期間中は攪拌しており、温度条件に関する記述はない。固液分離は $0.22\mu\text{m}$  のフィルターにより行っている。

pH 6.0の緩衝液における測定結果を表1.2.2 (2)に示す。Amelia Courthouse Albiteの溶解速度は、pH 6.0で  $0.1 \times 10^{-8} \sim 1.25 \times 10^{-8}\text{ mol/m}^2/\text{h}$  であり、比表面積が大きくなるほど、また洗浄を完全に行うほど溶解速度は小さく測定されることを示している。

(2) G. R. Holdren ら(1985a)<sup>4)</sup>

G. R. Holdren らはバッチ試験により、溶解速度と比表面積の関係についても調べている。

試験条件を表1.2.3 (1)に示す。試料はOrthoclase に富んだAlkali feldsper である。粒径は30- 50mesh, 50-100mesh, 100-200mesh, 200-400mesh, <400mesh の5段

Table 1.2.2(1) Conditions of leaching test [G. R. Holdren(1979)]

Item	Condition
Experimental method	Batch-type dissolution experiment
Sample	Amelia Courthouse Albite
Surface area	(Coarse 0.035 m <sup>2</sup> /g, Fine 0.500 m <sup>2</sup> /g)
Preparation of sample	{①Washing by acetone (3 times) ②Etching in 5%-HF+0.09N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20 min.) ③Washing by 0.1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ④Washing by distilled water (3 times) ⑤Dried overnight (~100 °C)}
Container	1 ℥ Polyethylene bottle
Solution pH	{pH 6.0 buffer solution pH 8.0 buffer solution}
Solid solution ratio	(Coarse 50g/1000ml Fine 70g/ 975ml)
Shaking	Agitating
Temperature	No description
Filteration	0.22 μm Millipore filter

Table 1.2.2(2) Leaching rate of Amelia Courthouse Albite [G. R. Holdren(1979)]

Sample	Surface area	Preparation	Leaching rate
Amelia Courthouse Albite	0.035 m <sup>2</sup> /g	No-washing	$1.25 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2/\text{h}$
	"	Washing by acetone	$1.11 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2/\text{h}$
	"	Etching in 5%-HF+0.09NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>	$0.99 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2/\text{h}$
	0.500 m <sup>2</sup> /g	No-washing	$0.31 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2/\text{h}$
	"	Etching in 5%-HF+0.09NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>	$0.10 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2/\text{h}$

階であり、比表面積は5点式ガス吸着法(B.E.T.)で測定し、それぞれ $0.05\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.072\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.108\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.176\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.881\text{ m}^2/\text{g}$ である。試料の洗浄はアセトンで洗浄後、ポリエチレン製の試験容器に入れ、容器ごと5%HF+20%HCl一晩浸漬し、濃 $\text{HNO}_3$ と蒸留水で洗浄している。試験溶液はpH 3.0のHCl溶液、pH 5.0の蒸留水、pH 9.1のほう酸緩衝溶液である。固液比は4.75g/475mlである。試験期間中は3サイクル/secで浸とうしており、試験条件は $22 \pm 2^\circ\text{C}$ である。固液分離は $0.2\mu\text{m}$ のフィルターにより行い、サンプリング後は新しい溶液の補充を行っている。

測定結果を表1.2.3(2)に示す。Alkali feldsparの溶解速度は、pH 3.0、5.0、9.1でそれぞれ、 $1.12 \times 10^{-8} \sim 10.15 \times 10^{-8}\text{ mol/m}^2/\text{h}$ 、 $0.28 \times 10^{-8} \sim 4.61 \times 10^{-8}\text{ mol/m}^2/\text{h}$ 、 $0.41 \times 10^{-8} \sim 5.03 \times 10^{-8}\text{ mol/m}^2/\text{h}$ であり、比表面積が小さくなるに従い溶解速度は大きくなる傾向にある。

### (3) G.R.Holdren ら(1987)<sup>8)</sup>

さらにG.R.Holdren らは、Albite, Alkali feldspar, Microcline, Anorthite, Oligoclase, Perthite等の種々の長石について、バッチ試験により溶解速度を測定している。

試験条件を表1.2.4(1)に示す。試料の前処理方法はG.R.Holdren (1985a)ら<sup>4)</sup>と同様である。測定試料の元素及び鉱物組成を表1.2.4(2)に示す。試料の比表面積は3点式ガス吸着法(B.E.T.)で測定している。試験溶液はpH 3もしくはpH 2のHCl溶液である。固液比は2.0g/lである。試験期間中は10rpmで振とうを行っており、試験温度は $22 \pm 2^\circ\text{C}$ である。固液分離は $0.2\mu\text{m}$ のフィルターにより行っている。

主な結果を表1.2.4(3)に示す。Albite, Microcline (Keystone), Anorthiteの溶解速度はpH 3において、それぞれ $1.44 \times 10^{-11} \sim 13.31 \times 10^{-11}\text{ mol/m}^2/\text{s}$ 、 $0.47 \times 10^{-11} \sim 5.87 \times 10^{-11}\text{ mol/m}^2/\text{s}$ 、 $16.94 \times 10^{-11} \sim 67.90 \times 10^{-11}\text{ mol/m}^2/\text{s}$ である。

Table 1.2.3(1) Conditions of leaching test [G. R. Holdren(1985a)]

Item	Condition
Experimental method	Batch-type dissolution experiment
Sample	Alkali feldsper ( $Or_{85}Ab_{15}An_{<1}$ ) (MacDonald Mine, Hybla, Ontato )
Surface area	$\begin{cases} 30\text{-}50\text{mesh (0.05 m}^2/\text{g)} \\ 50\text{-}100\text{mesh (0.072 m}^2/\text{g)} \\ 100\text{-}200\text{mesh (0.108 m}^2/\text{g)} \\ 200\text{-}400\text{mesh (0.176 m}^2/\text{g)} \\ <400 \text{ mesh (0.881 m}^2/\text{g)} \end{cases}$
Preparation of sample	$\begin{cases} ①\text{Cleaned by acetone (3 times)} \\ ②\text{Washing by distilled water (3 times)} \\ ③\text{Dried at } 90\text{-}95^\circ\text{C} \end{cases}$
Vessels	500ml Polyethylene Vessel
Preparation of vessels	$\begin{cases} ①\text{Soaking in 5 \%HF+20\%HCl (overnight)} \\ ②\text{Rinsing by distilled water} \\ ③\text{Soaking in conc. HNO}_3\text{ (overnight)} \\ ④\text{Rinsing by distilled water} \end{cases}$
Solution pH	$\begin{cases} \text{pH 3.0 (HCl)} \\ \text{pH 5.0 (Distilled water)} \\ \text{pH 9.1 (Boric acid buffer)} \end{cases}$
Solid solution ratio	1 :100 ( $4.75\pm0.01$ g / $475\pm3$ ml)
Temperature	Room temperature ( $22\pm2^\circ\text{C}$ )
Shaking	Agitated at 3 cycle/s
Filteration	0.22 $\mu\text{m}$ membrane filter
Analysis	$\begin{cases} \text{pH: Glass electrode} \\ \text{Si: Molybdate blue method} \end{cases}$

Table 1.2.3(2) Leaching rate of alkali feldsper [G. R. Holdren(1985a)]

(mol/m<sup>2</sup>/h)

Surface area	pH3.0	pH5.0	pH9.1
0.05 m <sup>2</sup> /g	$10.15\times10^{-8}$	$3.90\times10^{-8}$	$5.03\times10^{-8}$
0.072 m <sup>2</sup> /g	$9.36\times10^{-8}$	$4.61\times10^{-8}$	$3.86\times10^{-8}$
0.108 m <sup>2</sup> /g	$5.81\times10^{-8}$	$2.59\times10^{-8}$	$2.09\times10^{-8}$
0.176 m <sup>2</sup> /g	$2.87\times10^{-8}$	$1.41\times10^{-8}$	$1.41\times10^{-8}$
0.881 m <sup>2</sup> /g	$1.12\times10^{-8}$	$0.28\times10^{-8}$	$0.41\times10^{-8}$

Table 1.2.4(1) Conditions of leaching test [G. R. Holdren(1987)]

Item	Condition
Experimental method	Batch-type dissolution experiment
Sample	Albite (Evje Norway, NC.) Alkali keldsper (Hybla, Ontario) Microclines (Barcroft Ontario) Microclines (Keystone ND.) Anorthite, (Grass Valley, CA.) Oligoclase (Mitchell co. NC.) Perthite (Perth Ontario)
Particle size	$>30 \text{ mesh} (>600 \text{ mm})$ $30\text{--}50\text{mesh} (0.300\text{--}0.600\text{mm})$ $50\text{--}100\text{mesh} (0.150\text{--}0.300\text{mm})$ $100\text{--}200\text{mesh} (0.075\text{--}0.150\text{mm})$ $200\text{--}400\text{mesh} (0.037\text{--}0.075\text{mm})$ $<400 \text{ mesh} (<0.037 \text{ mm})$
Preparation of sample	The same as G. R. Holdren(1985a)
Solution pH	$\text{pH } 3 \text{ (HCl 0.001N)}$ $\text{pH } 2 \text{ (HCl 0.01N)}$
Solid solution ratioio	$2.0\text{g}/\ell$ (Anorthite $20.0\text{g}/\ell$ )
Temperature	Room temperature ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ )
Shaking	Agitated at 10 rpm
Filteration	$0.2 \mu\text{m}$ Membrane filter
Analysis	The same as G. R. Holdren(1985a)

Table 1.2.4 (2) Chemical compositions of alkali feldspars [G. R. Holdren(1987)]

(wt- %)

	Microcline (Keystone)			Oligoclase (Mitchell)			Perthite (Perth)		
	>30	50-100	200-400	>30	50-100	200-400	>30	50-100	200-400
SiO <sub>2</sub>	66.94	67.60	67.34	64.58	65.48	64.99	68.13	68.58	68.20
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.40	18.65	18.54	23.45	23.37	23.43	18.63	18.82	18.72
MnO	0.10	0.10	0.10	0.00	0.00	0.10	0.10	0.10	0.10
MgO	0.13	0.13	0.13	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.17
CaO	0.17	0.21	0.17	4.41	4.41	4.41	0.11	0.11	0.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Na <sub>2</sub> O	2.20	2.13	2.14	7.51	7.40	7.45	4.58	4.30	4.38
K <sub>2</sub> O	12.32	12.70	12.27	0.58	0.59	0.63	8.89	9.50	9.20
Total	100.30	101.56	100.73	100.72	101.44	101.20	100.63	101.60	100.95
Ab	21.2	20.1	20.8	72.7	72.4	72.3	43.7	40.5	41.7
Or	77.9	78.8	78.3	3.7	3.8	4.0	55.7	58.9	57.6
An	0.9	1.1	0.9	23.6	23.8	23.6	0.6	0.6	0.7

Table 1.2.4(3) Leaching rate of alkali feldspers [G. R. Holdren(1987)]

Sample	Solution	Particle size	Surface area	Leaching rate
Albite Evje, Norway	pH 3 0.001N HCl	>30 mesh 30- 50mesh 50-100mesh 100-200mesh 200-400mesh <400 mesh	0.034 m <sup>2</sup> /g 0.036 m <sup>2</sup> /g 0.049 m <sup>2</sup> /g 0.066 m <sup>2</sup> /g 0.154 m <sup>2</sup> /g 1.190 m <sup>2</sup> /g	12.09 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 13.31 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 11.65 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 12.23 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 4.52 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 1.44 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s
Alkali Feldspar Hybla	pH 3 0.001N HCl	30- 50mesh 50-100mesh 100-200mesh 200-400mesh <400 mesh	0.050 m <sup>2</sup> /g 0.072 m <sup>2</sup> /g 0.108 m <sup>2</sup> /g 0.176 m <sup>2</sup> /g 0.881 m <sup>2</sup> /g	8.88 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 7.81 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 4.84 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 2.39 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 0.93 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s
Microcline Bancroft	pH 2 0.01N HCl	>30 mesh 30- 50mesh 50-100mesh 100-200mesh 200-400mesh <400 mesh	0.045 m <sup>2</sup> /g 0.056 m <sup>2</sup> /g 0.072 m <sup>2</sup> /g 0.107 m <sup>2</sup> /g 0.179 m <sup>2</sup> /g 0.967 m <sup>2</sup> /g	8.84 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 8.38 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 7.53 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 4.30 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 2.04 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 1.16 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s
Microcline Keystone	pH 3 0.001N HCl	>30 mesh " 30- 50mesh " 50-100mesh " 100-200mesh " 200-400mesh <400 mesh	0.060 m <sup>2</sup> /g 0.067 m <sup>2</sup> /g 0.073 m <sup>2</sup> /g 0.114 m <sup>2</sup> /g 0.327 m <sup>2</sup> /g 1.488 m <sup>2</sup> /g	4.22 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 5.40 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 5.05 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 5.87 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 5.63 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 5.40 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 2.80 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 3.01 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 0.54 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 0.54 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 0.57 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 0.47 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s
Anorthite Grass Valley	pH 3 0.001N HCl	>30 mesh 30- 50mesh 50-100mesh 100-200mesh 200-400mesh <400 mesh	0.483 m <sup>2</sup> /g 0.619 m <sup>2</sup> /g 0.700 m <sup>2</sup> /g 0.757 m <sup>2</sup> /g 1.020 m <sup>2</sup> /g 4.475 m <sup>2</sup> /g	62.11 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 61.55 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 61.29 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 67.90 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 58.53 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 16.94 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s
Oligoclase Mitchell	pH 3 0.001N HCl	>30 mesh 30- 50mesh 50-100mesh 100-200mesh 200-400mesh <400 mesh	0.065 m <sup>2</sup> /g 0.079 m <sup>2</sup> /g 0.090 m <sup>2</sup> /g 0.128 m <sup>2</sup> /g 0.334 m <sup>2</sup> /g 0.889 m <sup>2</sup> /g	5.59 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 6.49 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 6.82 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 4.21 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 0.81 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 1.14 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s
Perthite Perth	pH 3 0.001N HCl	>30 mesh 30- 50mesh 50-100mesh 100-200mesh 200-400mesh <400 mesh	0.036 m <sup>2</sup> /g 0.039 m <sup>2</sup> /g 0.060 m <sup>2</sup> /g 0.089 m <sup>2</sup> /g 0.227 m <sup>2</sup> /g 1.221 m <sup>2</sup> /g	9.39 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 9.51 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 6.98 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 4.53 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 0.61 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s 0.33 × 10 <sup>-11</sup> mol/m <sup>2</sup> /s

(4) L. Chouら(1984)<sup>9)</sup>

L. Chouらは流動層による試験により、Amelia Courthouse AlbiteのSi, Na, Alの溶出を調べている。

試験条件を表1.2.5に示す。試料の粒度は100-200meshで、比表面積はB.E.T.法で $0.046 \pm 0.011 \text{ m}^2/\text{g}$ と測定している。試料はアセトンで洗浄後、100°C以下で一晩乾燥し、デシケータ内で放冷している。試験層はポリエチレン製であり、10% HClで洗浄している。試験溶液pHは3.0~11.3の範囲で途中で変化させており、HClもしくはBa(OH)<sub>2</sub>によりpH調整を行っている。試験層内の固液比は3g/29.5mlであり、通液速度6.80ml/minで試験層内の溶液を循環している。さらに0.23ml/minの通液速度で新しい溶液との置換も行っている。試験温度は室温である。

Siについての試験結果を図1.2.1に示す。Amelia Courthouse Albiteの溶解速度をSiの溶解速度から評価するとpH 3.1で $2 \sim 3 \times 10^{-15} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ , pH 9.5で $5 \times 10^{-15} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ , pH 11.3で $1.5 \times 10^{-14} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ であることが予想される。

(5) L. Chouら(1985)<sup>10)</sup>

またL. Chouらは、流動層によりAmelia Albite Clevelanditeの溶解速度を測定している。

試験条件を表1.2.6に示す。試料の粒度は50-200meshで比表面積は $0.075 \pm 0.015 \text{ m}^2/\text{g}$ である。試料の洗浄方法及び試験条件は、L. Chouら(1984)<sup>9)</sup>のものと同様である。

Siの溶出速度から求められた溶解速度を図1.2.2に示す。Amelia Albite Clevelanditeの溶解速度はpH 1~12の範囲で $10^{-16} \sim 10^{-14} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ であり、pH 6付近で最小になることを示している。

(6) P. V. Brady ら(1989)<sup>11)</sup>

AlbiteやAnorthite等の長石の溶解速度を文献値からまとめて、pHとの関係について考察している。その結果を、図1.2.3に示す。AlbiteはL. Chouら(1984)<sup>9)</sup>によるAmelia Albite Clevelanditeのデータである。Anorthiteは、Holdren ら(1987)<sup>8)</sup>, Amrhein ら(1988)<sup>16)</sup>, Brady ら(1989)<sup>11)</sup>によるデータを総合したものである。Bradyらのデータに測定手法等の記述はない。Amrhein らにより、Anorthiteの溶解速度は $10^{-16} \sim 10^{-12} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ の範囲であり、pH 5~7で極小となることが示されている。

Table 1.2.5(1) Conditions of leaching test [L.Chou(1984)]

Item	Condition
Experimental method	Fluidized bed reactor
Sample	Amelia Courthouse Albite (Virginia)
Particle size	100~200mesh (0.150 ~0.300 mm)
Surface area	0.046 ±0.011 m <sup>2</sup> /g
Preparation of sample	①Cleaned by acetone ②Dried at 100°C ③Cooled in desiccator
Reactor	Polythyene reactor
Preparation of bottle	Cleaned by 10% HCl
Solution pH	pH 3.0~11.3 (HCl or Ba(OH) <sub>2</sub> )
Solid solution ratio	3g/29.5ml
Temperature	Room temperature
Mixing rate	6.80 ml/min.
Renewal rate	0.23 ml/min.
Analysis	Si : Molybdate blue method (0.1ppb) Al : Fluorimetry (1 ppb) Na : Flame atomic absorption (1 ppb)

Table 1.2.5(2) Leaching rate of Amelia Courthouse Albite [L.Chou(1984)]

pH	Leaching rate
pH 3.1	$2 \sim 3 \times 10^{-15}$ mol/cm <sup>2</sup> /s
pH 9.5	$5 \times 10^{-15}$ mol/cm <sup>2</sup> /s
pH11.3	$1.5 \times 10^{-14}$ mol/cm <sup>2</sup> /s

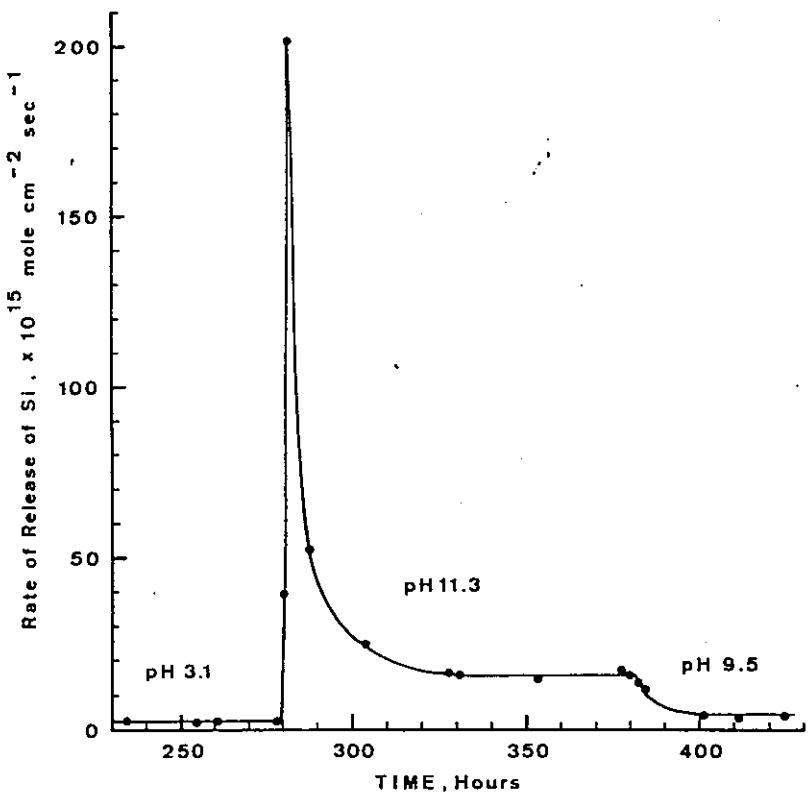
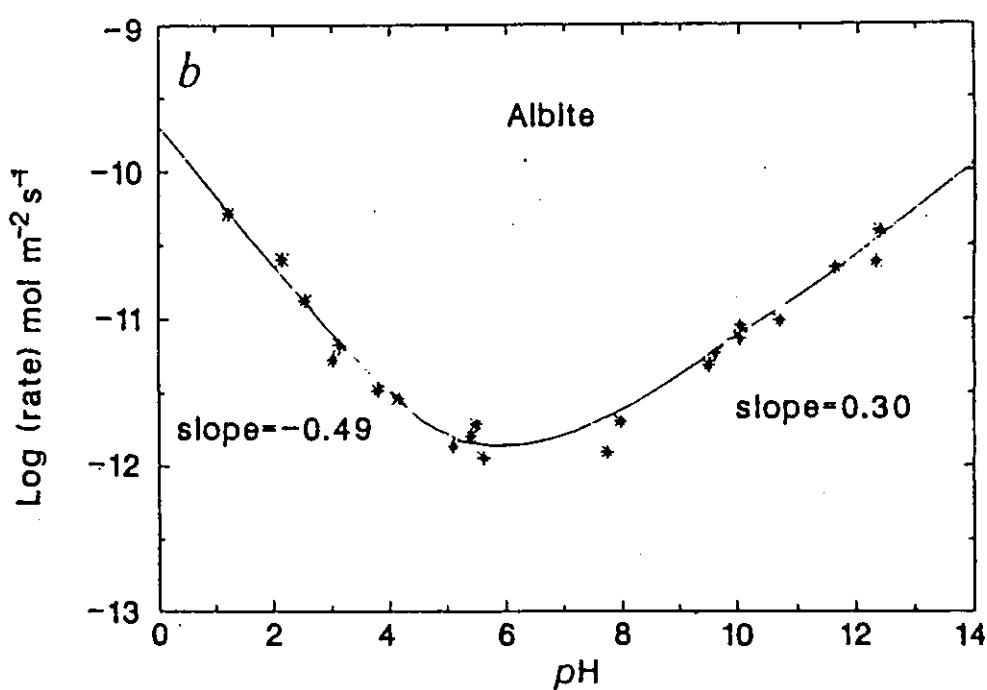


FIG. 11. Changes in the rate of release of silica for Run 3, showing the transition from acid to alkaline conditions.

Fig. 1.2.1 Leaching rate of Amelia Courthouse Albite dependance on pH  
 [L. Chou(1984)]

Table 1.2.6 Conditions of leaching test [L. Chou(1985)]

Item	Condition
Experimental method	Fluidized bed reactor
Sample	Amelia Albite Clevelandite
Particle size	50-100mesh ( $0.075 \pm 0.015 \text{ m}^2/\text{g}$ )
Preparation of sample	① Cleaned by aceton ② Dried at $100^\circ\text{C}$ ③ Cooled in desiccator
Reactor	The same as L. Chou(1984)
Solution pH	pH $1 \sim 12$ (HCl or $\text{Ba(OH)}_2$ , $\text{LiOH}$ , $\text{NaOH}$ )
Solid amount	4g
Temperature	The same as L. Chou(1984)
Filteration	$0.2 \mu\text{m}$ nucleopore filter
Analysis	The same as L. Chou(1984)



Showing log of the dissolution rate ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) versus pH of *a*, olivine, and *b*, albite (data from Chou and Wollast<sup>12</sup>).

Fig. 1.2.2 Leaching rate of Amelia Albite Clevelandite dependance on pH

[L. Chou (1985), A. Blum(1988)]

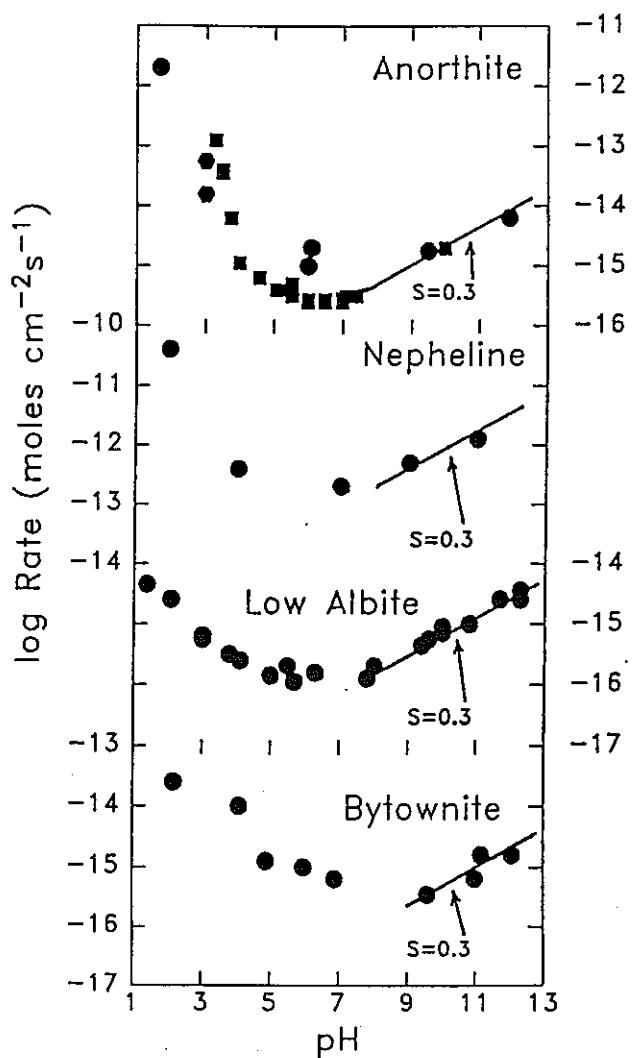


FIG. 4. 25°C dissolution rates of anorthite (Squares—AMRHEIN and SUAREZ, 1988, Hexagons—HOLDREN and SPEYER, 1987, Circles—BRADY and WALTHER, in prep), nepheline (TOLE et al., 1986), low albite (CHOU and WOLLAST, 1985), bytownite (BRADY and WALTHER, in prep.).  $S$  denotes slope.

Fig. 1.2.3 Leaching rate of Feldspar dependance on pH

[P. V. Brady(1989)]

(7) A. Blumら(1988)<sup>6)</sup>

L. Chouら(1985)<sup>10)</sup> のデータを用いて、溶解速度とpHの関係式を調べている。

溶解速度とpHの関係については、先に「1. 2. 3 pHによる影響」で記述した通りである。

(8) E. Busenberg ら(1976)<sup>12)</sup>

E. Busenberg らは、Albite, Orthoclase, Microcline, Anothiteの溶解速度を溶解の過程ごとにバッチ試験により調べている。試験溶液は、0.963atmのCO<sub>2</sub>ガス平衡溶液である。

試験条件を表1.2.7 (1)に示す。各試料の粒度は400mesh (37 μm)以下である。また、比表面積は1点式のB. E. T. 法で測定し、Albite, Orthoclase, Microcline, Anothiteの比表面積はそれぞれ0.83 m<sup>2</sup>/g, 1.52 m<sup>2</sup>/g, 1.07 m<sup>2</sup>/g, 1.84 m<sup>2</sup>/gである。試料の元素組成を表1.2.7 (2)に示す。試験溶液は蒸留水をCO<sub>2</sub>ガスで20分間バーリングしたものであり、試験中も流速45.3ml/ 分でCO<sub>2</sub>ガスをバーリングしている。固液比は50g/lである。試験期間中は連続的攪拌し、試験温度は25.5±0.2 °Cに保持している。固液分離は0.1 μmのフィルターにより行っている。

指數関数的溶出過程、放物線的溶出過程、線型的溶出過程について求めた各鉱物の溶解速度式を表1.2.7 (3)~(5)に示す。

### 1.2.5 長石の変質

長石の変質について、文献調査を行った結果を以下に個別にまとめた。

(1) L. Chouら(1984)<sup>9)</sup>

Amelia Courthouse Albiteの溶解試験を行い、Si, Na, Alの浸出量の非コンゲルエント性から、変質層の構造とその厚さを推定している。L. Chouらによる変質層のモデルを図1.2.4に示す。L. Chouらによれば、溶液との接触面にNaとAlが溶脱したSi層が生成し、その内側にNaが溶脱したAl+Si層が生成する2重の変質層を予想している。また、これらの変質層の厚みは、pH 3.5~5.1で500時間の溶解を行った場合、Si層は15 Å, Al+Si層は13 Åと推定している。

Table 1.2.7(1) Conditions of leaching test [E. Busenberg(1985)]

Item	Condition
Experimental method	Batch-type dissolution experiment
Sample	Albite (Landsverk Evje Norway ) Orthoclase (Genesee mine Bancroft Ontario ) Microcline (Monshire peak Albany County Wyoming ) Anorthite (Grass Valley California )
Particle size	<400mesh (<0.037 mm)
Surface area	Albite (0.83m <sup>2</sup> /g) Orthoclase (1.52m <sup>2</sup> /g) Microcline (1.07m <sup>2</sup> /g) Anorthite (1.84m <sup>2</sup> /g)
Container	1 ℥ Nalgene reaction cell
Solution	Distilled water (equilibrium of CO <sub>2</sub> 0.963atm)
Solid solution ratio	50g/ℓ
Temperature	25.5±0.2 °C
Shaking	Continuously stirred
CO <sub>2</sub> gas flow rate	45.3 ml/min.
Filteration	0.1 μm Millipore filter
Analysis	Si : Colorimetrically using the reduced silico-molydate complex Al : Alizarin red-S and by the ferron-ortho-phenanthroline method Fe : Standard ortho-phenanthroline colorimetric method Na, K, Ca, Mg, Mn : Atomic absorption method

Table 1.2.7(2) Chemical compositions of feldspars [E. Busenberg (1985)]

(wt-%)

	Albite	Orthoclase	Microcline	Anorthite
SiO <sub>2</sub>	68.20	64.60	65.25	43.40
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.03	0.03	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.16	18.63	18.67	33.89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.02	0.00	0.43
FeO	0.05	0.11	0.02	0.33
MnO	0.00	0.03	0.02	0.03
MgO	0.005	0.004	0.011	0.44
CaO	0.020	0.049	0.009	20.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.008	0.006	0.014	0.006
Na <sub>2</sub> O	11.61	2.38	2.91	0.68
K <sub>2</sub> O	0.17	14.15	13.40	0.04
H <sub>2</sub> O +	0.15	0.25	0.26	0.83
CO <sub>2</sub>	N.D	N.D	N.D	0.05
total	99.38	100.26	100.59	100.27

Table 1.2.7(3) Leaching rate of feldspars during exponential stage  
[E. Busenberg(1985)]

Mineral	$C = K_e t^n$		
	Log $K_e$	$K_e$	$n$
Albite	-10.463	$3.443 \times 10^{-11}$	0.223
Orthoclase	-10.526	$2.979 \times 10^{-11}$	0.153
Microcline	-10.591	$2.564 \times 10^{-11}$	0.164
Anorthite	-10.016	$9.638 \times 10^{-11}$	0.173

Table 1.2.7(4) Leaching rate of feldspars during parabolic stage  
[E. Busenberg(1985)]

Mineral	$dC/dt = K_p t^{1/2}$	
	Log $K_p$	$K_p$
Albite	-12.034	$9.247 \times 10^{-13}$
Orthoclase	-12.422	$3.784 \times 10^{-13}$
Microcline	-12.476	$3.342 \times 10^{-13}$
Anorthite	-12.397	$4.009 \times 10^{-13}$

Table 1.2.7(5) Leaching rate of feldspars during linear stage  
[E. Busenberg(1985)]

Mineral	$dC/dt = K_L$	
	Log $K_L$	$K_L$
Albite	-15.356	$4.406 \times 10^{-16}$
Orthoclase	-15.776	$1.675 \times 10^{-16}$
Microcline	-15.818	$1.521 \times 10^{-16}$
Anorthite	-15.878	$1.324 \times 10^{-16}$

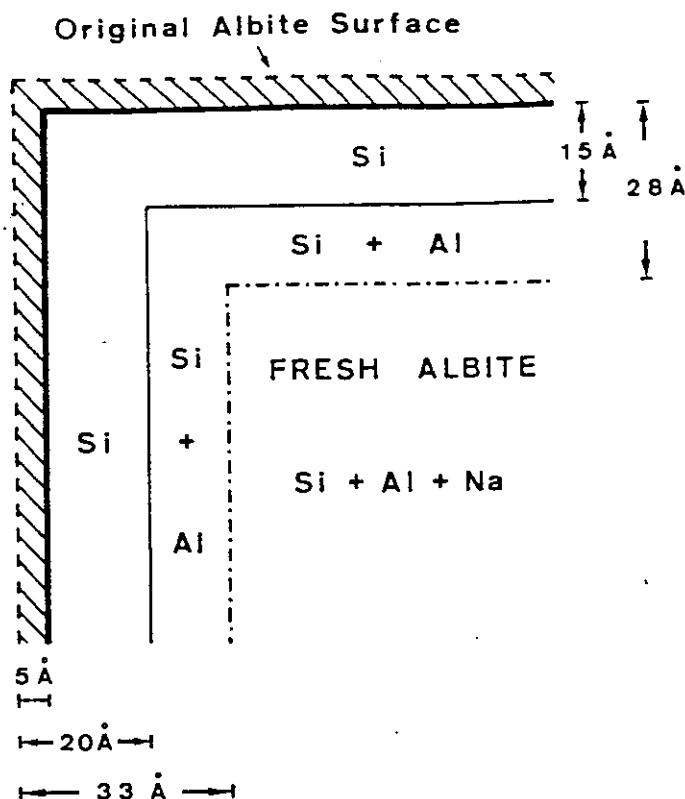


FIG. 8. Schematic representation of an albite grain after 500 hours of dissolution (Run 2). The shaded area represents the layer in which all three components of albite have been dissolved. The heavy line represents the surface of the remaining solid after dissolution. - - - represent the boundary between the residual layer and the fresh albite.

Fig. 1.2.4 Schematic representation of an Albite grain after 500 hours of dissolution [L. Chou(1984)]

Table 1.2.8 Summary of SIMS depth profile for the Plagioclase specimen after 90 days dissolution in aqueous HCl(pH 3.5)  
[I. J. Muir(1990)]

b) Thickness in angstroms of the leached zone for each element  
(sputter rate = 1 to 2 Å s<sup>-1</sup> 100 nA<sup>-1</sup>).

Specimen	Albite	Oligoclase	Andesine	Labradorite	Bytownite
<sup>27</sup> Al/ <sup>28</sup> Si	100-200	400-800	150-300	600-1200	800-1600
<sup>40</sup> Ca/ <sup>28</sup> Si	100-200	400-800	200-400	600-1200	800-1600

(2) I. J. Muirら(1990)<sup>17)</sup>

I. J. Muirらは、 SIMS (Secondary ion mass spectrometry ) 及びXPS (X-ray photoelectron spectroscopy ) を用いて、 Plagioclase の変質層を調べている。 Al/Si及びCa/Si比を測定し、 新鮮な鉱物の存在比から変化している部分を変質層としている。

pH 3.5で90日間の溶解試験を行った後の測定結果を表1.2.8 に示す。変質した層の厚みは、 Albite<Oligoclase<Andesine<Labradorite <Bytownite の順で小さいことから、 この順で変質しにくいことを確認している。

(3) R. Hellmannら(1990)<sup>18)</sup>

XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) を用いて、 Albiteの変質層を調べている。 Al/Si及びNa/Si比を測定し、 新鮮な鉱物の存在比から変化している部分を変質層としている。

pH 0.57, 225°Cで4時間の溶解を行った後のAlbiteの測定結果を図1.2.5 に示す。 変質層の厚さは 750~900 Å 程度であることが示されている。

(4) 藤本(1991)<sup>2)</sup>

藤本は、 長石の表面層について、 溶液中のpHが低い場合に、 Na, Ca, Al等の陽イオンが溶脱し、 H<sup>+</sup>を取り込んだ層が形成するものと推定している。

表面層の形勢反応は以下の順で起こるとしている。

- ① 表面近傍のNa-O, Ca-O 結合のprotonation
- ② Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> とH<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> のイオン交換
- ③ Al-O 結合の水和
- ④ Na, Ca, Alの溶脱層中の拡散
- ⑤ Siに富む溶脱層の部分的縮重合
- ⑥ Siに富む表面でのSi-O 結合の水和

(5) 一国雅巳<sup>3)</sup>

一国は、 Na長石 (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) の風化についてまとめている。

一般に長石はAl/Si 比が大きくなるに従って風化しやすく、 また、 Ca長石の割合が

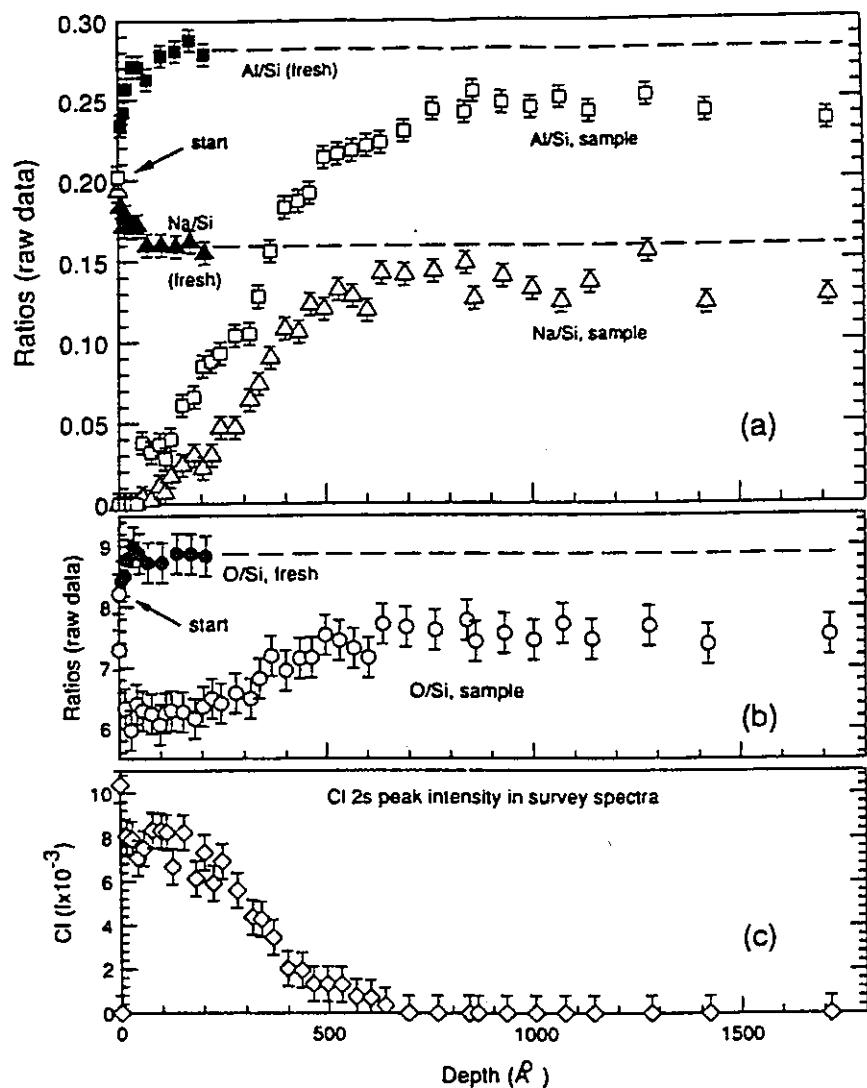


FIG. 3. XPS sputter depth profiling results (open symbols) for a single albite sample reacted at pH 0.57, 225°C for 4 h. The solid symbols represent data from the sputtering of fresh albite (e.g., see Fig. 2) and the dashed lines indicate extensions of these calibration curves. (a) Variations of the Na/Si and Al/Si ratios with depth of sputtering, compared to equivalent curves for fresh albite. (b) Variation of the O/Si ratio with depth. (c) Variation of intensity of the Cl $2s$  peak with depth. Error bars are  $2\sigma$  values calculated from replicate analyses of fresh and altered albite samples.

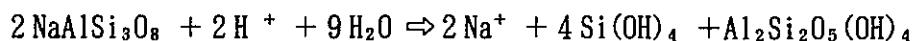
Fig. 1.2.5 XPS sputter depth profiling result for single Albite sample leached at pH 0.57, 225 °C for 4 hr. [R. Hellmann(1990)]

多くなるほど風化しやすい。また、Na長石は風化により、Gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) 及び Kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) に変化することが知られている。Gibbsite及び Kaolinite の生成反応について、次の理想式を示している。

・Gibbsiteの生成反応



・Kaolinite の生成反応



一国は、これらの変質反応が  $a_{\text{Na}^+} / a_{\text{H}^+}$  と  $a_{\text{Si}(\text{OH})_4}$  の比により支配されることを示している。 $a_{\text{Na}^+} / a_{\text{H}^+}$  及び  $a_{\text{Si}(\text{OH})_4}$  によるNa長石とCa長石の風化ダイヤグラムを図1.2.6 に示す。図1.2.6 より、長石の風化は酸性側で進行し、 $\text{Si}(\text{OH})_4$  濃度が高い場合にはMontmorillonite，中程度の場合にはKaolinite，低い場合には Gibbsiteが生成することが予想されている。

## 1.2.6 まとめ

### (1) 溶解の速度式

長石の溶解反応について、以下の4つの過程があることが示されている。

(a) イオン交換反応過程 (Ion-exchange stage)

鉱物表面の陽イオンが溶液中の $\text{H}^+$ によって交換される過程である。

(b) 指数関数的溶出過程 (Exponential stage)

イオン交換反応の次の過程で、陽イオンとSiの急激な溶解過程である。

(c) 放物線的溶出過程 (Parabolic stage)

指数関数的溶出過程の次の過程で、拡散律速により、時間の平方根に比例して濃度が上昇する過程である。

(d) 線型的溶出過程 (Linear stage)

溶解の最終的な過程であり、時間に比例して濃度が上昇する定常的な溶解である。

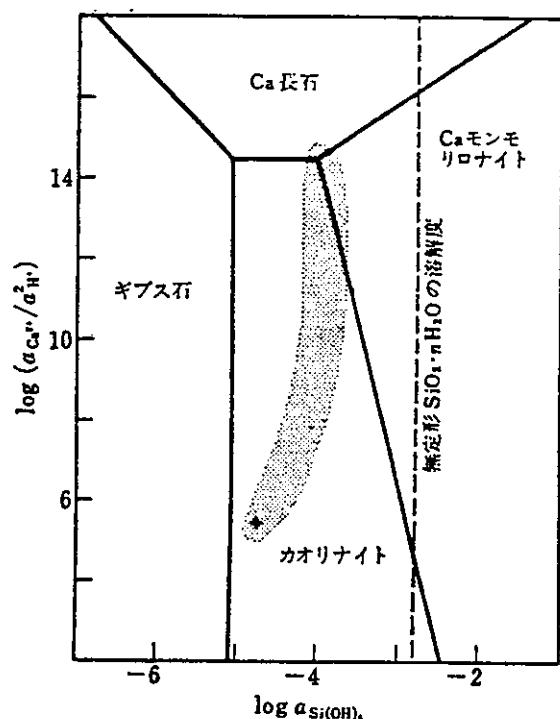
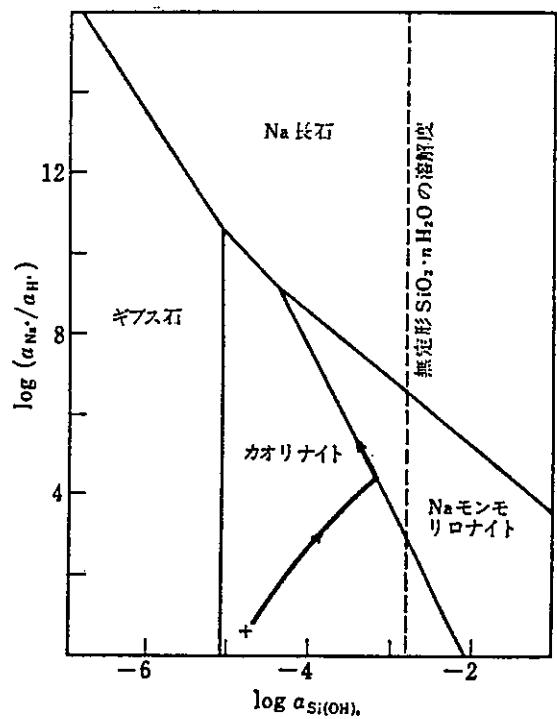


Fig. 1.2.6 Stability diagrams of Na-feldspar and Ca-feldspar  
[M. Ichikuni]

## (2) 溶解速度

長石の溶解速度については多くのデータが取得されているが、試験条件が相違しており、直接的な比較はできない。また、溶解の過程について考慮している溶解速度を示している文献は1件だけであった。一般には、Siとのコングルエント性が仮定されてSiの溶解速度から評価されており、Albite, Anorthite, Orthoclase の溶解速度は、それぞれ $10^{-17} \sim 10^{-14}$ mol/cm<sup>2</sup>/s,  $10^{-16} \sim 10^{-12}$ mol/cm<sup>2</sup>/s,  $10^{-17} \sim 10^{-15}$ mol/cm<sup>2</sup>/sの範囲であり、pHの中性領域で極小となっている。また、試料の比表面積が大きくなるに従って、溶解速度が低く測定されることが示されている。

## (3) 長石の変質

長石の変質については、陽イオンが溶脱し、H<sup>+</sup>を取り込んだ変質層が生成することが知られている。これらの反応はpHが低いほど進行する。また、Na長石が変質した場合には、溶液中の  $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}$  及び  $a_{\text{Si(OH)}_4}$  の比により、Montmorillonite, Kaolinite及びGibbsiteが生成することが推定されている。

## 第2章 長石の溶解試験

第1章において得られた文献値を検証するため, Albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), Anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), Orthoclase ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )を対象として溶解速度の測定を行った。Orthoclaseについては試料の入手が困難であったため, 同じ組成式であるMicroclineを代用することとした。

### 2.1 試験方法

#### 2.1.1 試験試料

##### (1) 長石試料

試験試料としたAlbite, Anorthite, Microclineの採取地を表2.1.1に示す。

また, それぞれの長石の元素組成を表2.1.2に示す。

Table 2.1.1 Production sites of feldspars

Mineral	Production site
Albite	South Dakota (U.S.A.)
Anorthite	Hokkaido Yoichi-machi
Microcline	Fukushima Ishikawa-machi

Table 2.1.2 Chemical compositions of feldspars

(wt-%)

	Albite	Anorthite	Microcline
$\text{Na}_2\text{O}$	8.18	< 0.01	2.19
$\text{K}_2\text{O}$	0.17	0.06	11.73
$\text{MgO}$	0.04	0.39	0.02
$\text{CaO}$	0.19	16.39	0.34
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10.73	35.79	19.19
$\text{SiO}_2$	31.79	45.09	65.25
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.80	0.82	0.18
$\text{FeO}$	0.26	0.18	0.04
$\text{TiO}_2$	< 0.01	0.04	< 0.01
$\text{MnO}$	0.05	0.01	< 0.01

## (2) 蒸留水

和光純薬工業製の蒸留水を使用した。蒸留水の組成を表2.1.3 に示す。Na, K, Ca, Al, Si等、長石の溶解速度試験における測定対象元素は、すべて検出下限以下であった。

Table 2.1.3 Chemical compositions of distilled water

Item	Concentration (mol/l)
pH	5.88
Eh(mV)	290mV (SCE)
Na	< $4.3 \times 10^{-6}$
K	< $2.6 \times 10^{-6}$
Mg	< $4.2 \times 10^{-7}$
Ca	< $2.5 \times 10^{-7}$
Al	< $3.7 \times 10^{-7}$
Fe	< $1.8 \times 10^{-7}$
Si	< $3.6 \times 10^{-6}$

## 2.1.2 溶解速度測定試験

### (1) 長石試料の調整

Albite, Anorthite, Microclineは粉碎し、60~32mesh (0.25~0.50mm) に分級した。試料の洗浄方法はG. R. Holdren(1985a)<sup>4)</sup> らの手法を参考に決定した。

試料は分級した後、アセトンで3回、蒸留水で3回、超音波洗浄（5分／回）を行い、5%HF+0.09N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の混合溶液に1晩浸漬させた。さらに0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に浸漬した後、蒸留水で5回、超音波洗浄（3分／回）を行い、100 °Cで乾燥させた。

洗浄後の長石試料の比表面積をB.E.T.法 (N<sub>2</sub>ガス吸着法) により測定した。比表面積の測定結果を表2.1.4 に示す。

Table 2.1.4 Measured surface area of feldspars

(m<sup>2</sup>/g)

Mineral	Surface area
Albite	0.0372
Anorthite	1.509
Microcline	0.0756

## (2) 溶解試験

溶解速度は別バッチ法により測定した。

100mlのポリエチレン製の容器に蒸留水 100mlを入れて、25°Cに定温した後、長石試料 1.00gを接液させた。試験期間は1, 2, 3, 5, 7, 10, 14日、以降7日置きとし、最大91日間とした。試験期間中は振とう式恒温槽により25±1°Cに保ち、12rpmで振とうを行った。

所定の試験期間ごとにバッチ試料を1本ずつ開封し、0.2 μmメンブランフィルターを用いてろ過を行った。液相を回収し、AlbiteはNa, Al, Si, AnorthiteはCa, Al, Si, MicroclineはK, Al, Si濃度を測定し、各元素濃度の経時変化を調べた。測定方法は、NaとKは原子吸光法、CaはICP分析装置、Al, SiはICP-質量分析装置によった。

また、長石の変質に関する観察を行うため、91日間の溶解試験後の試料を回収してSEM（走査型電子顕微鏡：Scanning electron microscope）及びEPMA（Electron probe micro analyzer）による測定を行った。SEMでは、そのままの試料状態で表面観察を行った。倍率は800倍であった。EPMAについては試料の表面から深さ方向への各元素濃度について測定を行うため、長石試料をエポキシ樹脂に埋め込んで切断し、1 μmの研磨剤（ダイヤモンドペースト）で研磨してから測定を行った。EPMAによる測定元素はSi, Al, Na, Ca, Kであり、測定倍率は2000倍であった。

試験条件を表2.1.5に、試験手順を図2.1.1に示す。

Table 2.1.5 Conditions of dissolution test

Item	Condition
Test system	Air condition
Test method	Batch method
Sample	Albite (South Dakota USA) Anorthite (Hokkaido Yoichi ) Microcline (Pukushima Ishikawa)
Particle size	32~60mesh (0.25~0.50mm)
Solid solution ratio	1.00g /100ml
Leaching term	91 days
Temperature	25±1 °C
Container	Polyethylene container
Filteration	0.2 $\mu\text{m}$ Membrane filter
Analysis	Na, K : Atomic absorption analyzer Ca, Al, Si : ICP or ICP-mass analyzer

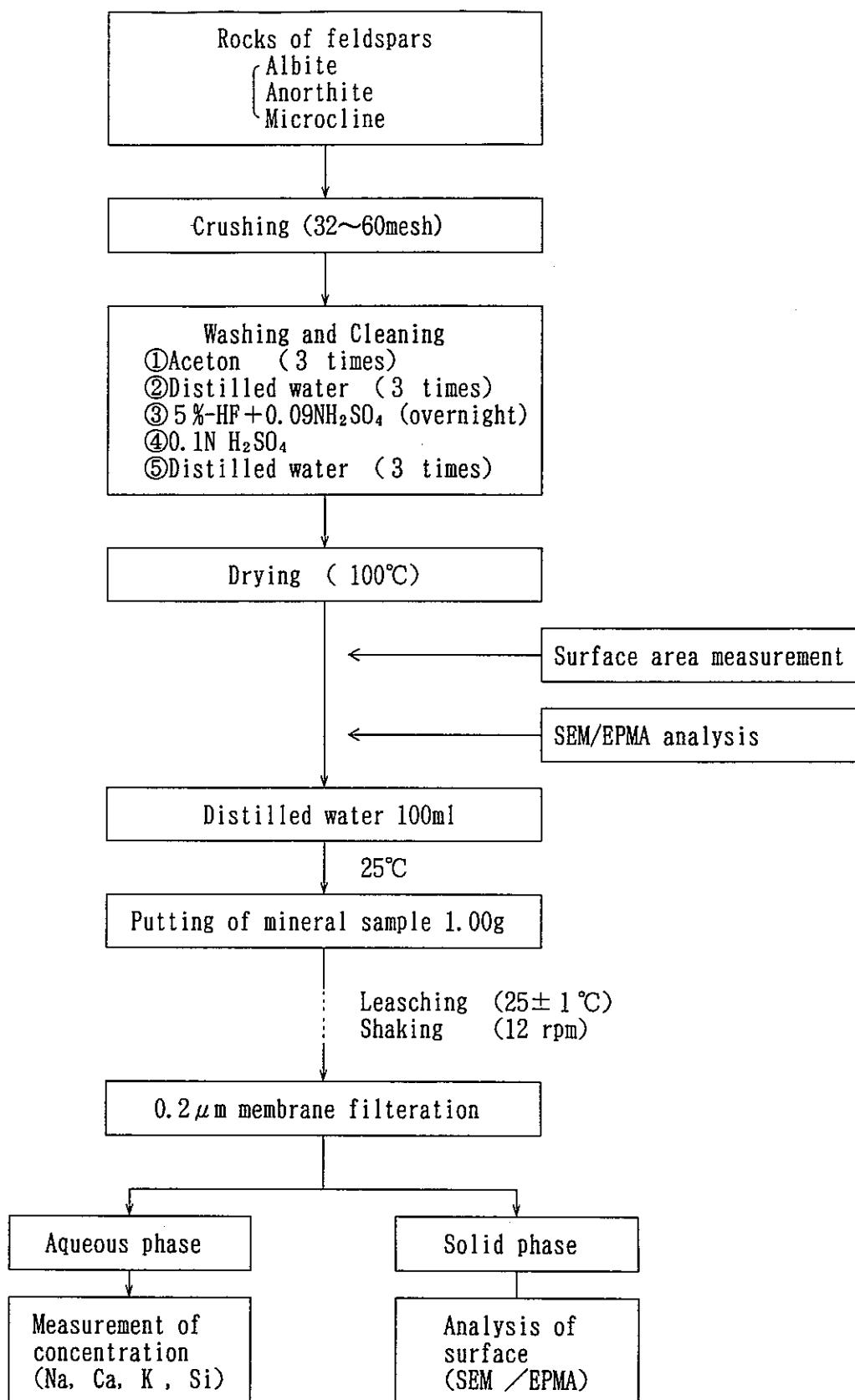


Fig. 2.1.1 Flow chart of dissolution test of feldspars

## 2.2 試験結果

### 2.2.1 溶解試験

長石の溶解試験の結果を表2.2.1(1)～(3)及び図2.2.1(1)～(3)に示した。図2.2.1の縦軸は各元素濃度の対数である。以下に各鉱物ごとの結果について示す。

#### (1) Albite

91日間の試験期間において、Siは $10^{-5}\text{mol/l}$ 、Naは $10^{-4}\text{mol/l}$ 程度に、それぞれ濃度は上昇した。データのバラつきは激しいが、Si、Naとも濃度の上昇率はほぼ一定である。Al濃度については $10^{-5}\text{mol/l}$ 付近ではほぼ一定であり、経時変化は見られなかった。

#### (2) Anorthite

CaとSiの濃度が初期に急激に上昇し、その後は緩やかに上昇する傾向であった。CaとSi濃度の上昇率が変化するのは、10日目ぐらいからである。AlについてはAlbiteと同様、 $10^{-5}\text{mol/l}$ 付近で一定であり、経時変化は見られなかった。

#### (3) Microcline

Si濃度のみ、バラつきながらも緩やかに上昇する傾向にあった。KとAlについては $10^{-5}\text{mol/l}$ 付近でバラついており、変化の傾向性は見られなかった。

### 2.2.2 溶解速度の評価

長石の溶解はSiとコングルエント（調和溶解）であるものと仮定し、Siの浸出速度から長石の溶解速度を評価することにした。

Siの浸出速度を調べるため、図2.2.2(1)～(3)にリニアスケールで溶液中のSi濃度の経時変化を示した。図2.2.2(1)及び(3)より、AlbiteとMicroclineでは、Si濃度はほぼ一定の割合で上昇していた。よって、Albite及びMicroclineについては、1日～91日目までのすべてのデータから最小自乗法によりSiの浸出速度を求め、溶解速度を評価した。

Anorthiteは図2.2.2(2)より、Si濃度の傾きが10日目付近から緩やかとなって変化していた。このことから、Anorthiteの溶解の過程が10日目付近から変化している可能性があった。ここでは長期的な性能評価に資するため最終的な溶解速度を評価することとし、ほぼ一定の割合で上昇している10日から91日までのデータを用いて溶解速度を評

Table 2.2.1(1) Results of dissolution test of Albite

Leaching time	Na (mol/l)	Al (mol/l)	Si (mol/l)
1 day	$<4.3 \times 10^{-6}$	$1.00 \times 10^{-5}$	$7.12 \times 10^{-7}$
2 day	$7.17 \times 10^{-6}$	—	$1.21 \times 10^{-6}$
3 day	$7.17 \times 10^{-6}$	$1.26 \times 10^{-5}$	$8.19 \times 10^{-7}$
5 day	$6.57 \times 10^{-6}$	—	$1.14 \times 10^{-6}$
7 day	$6.09 \times 10^{-6}$	$1.26 \times 10^{-5}$	$6.41 \times 10^{-7}$
10 day	$7.52 \times 10^{-6}$	—	$1.14 \times 10^{-6}$
14 day	$6.87 \times 10^{-6}$	$1.30 \times 10^{-5}$	$1.60 \times 10^{-6}$
21 day	$6.87 \times 10^{-6}$	—	$1.60 \times 10^{-6}$
28 day	$1.01 \times 10^{-5}$	—	$1.60 \times 10^{-6}$
35 day	$4.87 \times 10^{-6}$	—	$1.60 \times 10^{-6}$
42 day	$8.83 \times 10^{-6}$	$1.37 \times 10^{-5}$	$3.06 \times 10^{-6}$
49 day	$1.69 \times 10^{-5}$	—	$7.44 \times 10^{-6}$
56 day	$8.70 \times 10^{-6}$	—	$4.27 \times 10^{-6}$
63 day	$1.82 \times 10^{-5}$	—	$4.27 \times 10^{-6}$
70 day	$1.98 \times 10^{-5}$	$1.59 \times 10^{-5}$	$4.52 \times 10^{-6}$
77 day	$1.19 \times 10^{-5}$	—	$4.52 \times 10^{-6}$
84 day	$1.98 \times 10^{-5}$	—	$5.77 \times 10^{-6}$
91 day	$3.53 \times 10^{-5}$	—	$7.44 \times 10^{-6}$

— : no measurement

Table 2.2.1(2) Results of dissolution test of Anorthite

Leaching time	Ca (mol/l)	Al (mol/l)	Si (mol/l)
1 day	$2.31 \times 10^{-5}$	$2.30 \times 10^{-5}$	$5.32 \times 10^{-6}$
2 day	$2.25 \times 10^{-5}$	—	$9.58 \times 10^{-6}$
3 day	$2.57 \times 10^{-5}$	$2.04 \times 10^{-5}$	$1.63 \times 10^{-5}$
5 day	$3.54 \times 10^{-5}$	—	$2.62 \times 10^{-5}$
7 day	$3.24 \times 10^{-5}$	$2.85 \times 10^{-5}$	$2.95 \times 10^{-5}$
10 day	$4.05 \times 10^{-5}$	—	$4.57 \times 10^{-5}$
14 day	$3.89 \times 10^{-5}$	$1.85 \times 10^{-5}$	$5.04 \times 10^{-5}$
21 day	$4.61 \times 10^{-5}$	—	$6.27 \times 10^{-5}$
28 day	$4.75 \times 10^{-5}$	—	$6.73 \times 10^{-5}$
35 day	$4.52 \times 10^{-5}$	—	$6.97 \times 10^{-5}$
42 day	$4.99 \times 10^{-5}$	$1.15 \times 10^{-5}$	$8.59 \times 10^{-5}$
49 day	$5.30 \times 10^{-5}$	—	$8.66 \times 10^{-5}$
56 day	$4.73 \times 10^{-5}$	—	$8.85 \times 10^{-5}$
63 day	$5.08 \times 10^{-5}$	—	$9.45 \times 10^{-5}$
70 day	$5.16 \times 10^{-5}$	$1.19 \times 10^{-5}$	$9.72 \times 10^{-5}$
77 day	$5.60 \times 10^{-5}$	—	$1.03 \times 10^{-4}$
84 day	$5.98 \times 10^{-5}$	—	$1.19 \times 10^{-4}$
91 day	$6.30 \times 10^{-5}$	—	$1.23 \times 10^{-4}$

— : no measurement

Table 2.2.1(3) Results of dissolution test of Microcline

Leaching time	K (mol/l)	Al (mol/l)	Si (mol/l)
1 day	$9.85 \times 10^{-6}$	$3.63 \times 10^{-5}$	$2.85 \times 10^{-6}$
2 day	$1.51 \times 10^{-5}$	—	$4.59 \times 10^{-6}$
3 day	$1.28 \times 10^{-5}$	$4.08 \times 10^{-5}$	$3.63 \times 10^{-6}$
5 day	$1.02 \times 10^{-5}$	—	$3.95 \times 10^{-6}$
7 day	$1.36 \times 10^{-5}$	$3.63 \times 10^{-5}$	$4.13 \times 10^{-6}$
10 day	$1.25 \times 10^{-5}$	—	$4.13 \times 10^{-6}$
14 day	$8.95 \times 10^{-6}$	$2.85 \times 10^{-5}$	$4.49 \times 10^{-6}$
21 day	$1.45 \times 10^{-5}$	—	$4.49 \times 10^{-6}$
28 day	$2.58 \times 10^{-5}$	—	$1.62 \times 10^{-5}$
35 day	$5.24 \times 10^{-6}$	—	$7.73 \times 10^{-6}$
42 day	$1.53 \times 10^{-5}$	$4.23 \times 10^{-5}$	$7.73 \times 10^{-6}$
49 day	$1.36 \times 10^{-5}$	—	$1.10 \times 10^{-5}$
56 day	$1.33 \times 10^{-5}$	—	$6.84 \times 10^{-6}$
63 day	$1.37 \times 10^{-5}$	—	$6.84 \times 10^{-6}$
70 day	$1.19 \times 10^{-5}$	$3.56 \times 10^{-5}$	$8.33 \times 10^{-6}$
77 day	$1.20 \times 10^{-5}$	—	$8.33 \times 10^{-6}$
84 day	$1.33 \times 10^{-5}$	—	$1.10 \times 10^{-5}$
91 day	$1.37 \times 10^{-5}$	—	$1.62 \times 10^{-5}$

— : no measurement

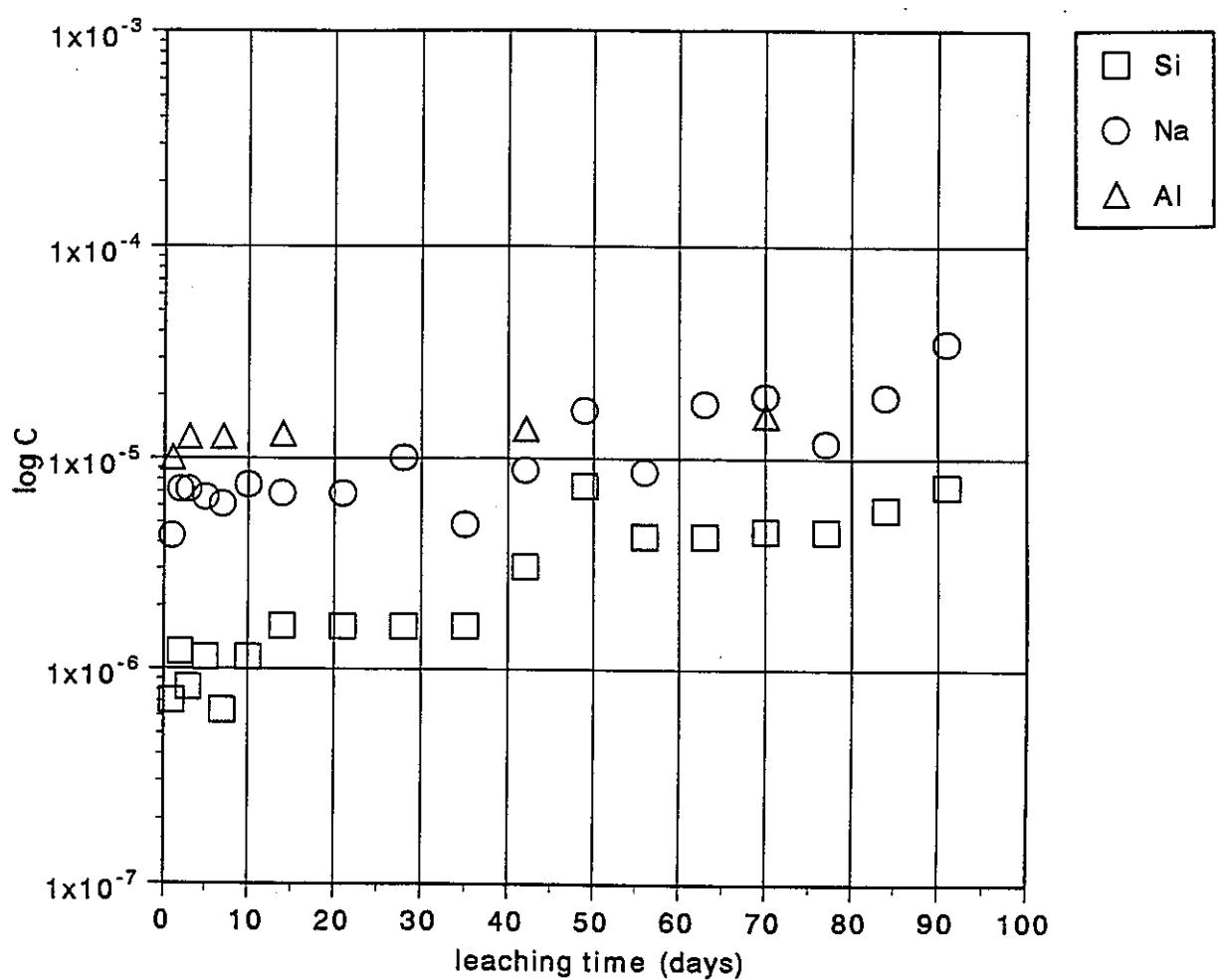


Fig. 2.2.1(1) Result of dissolution test of Albite

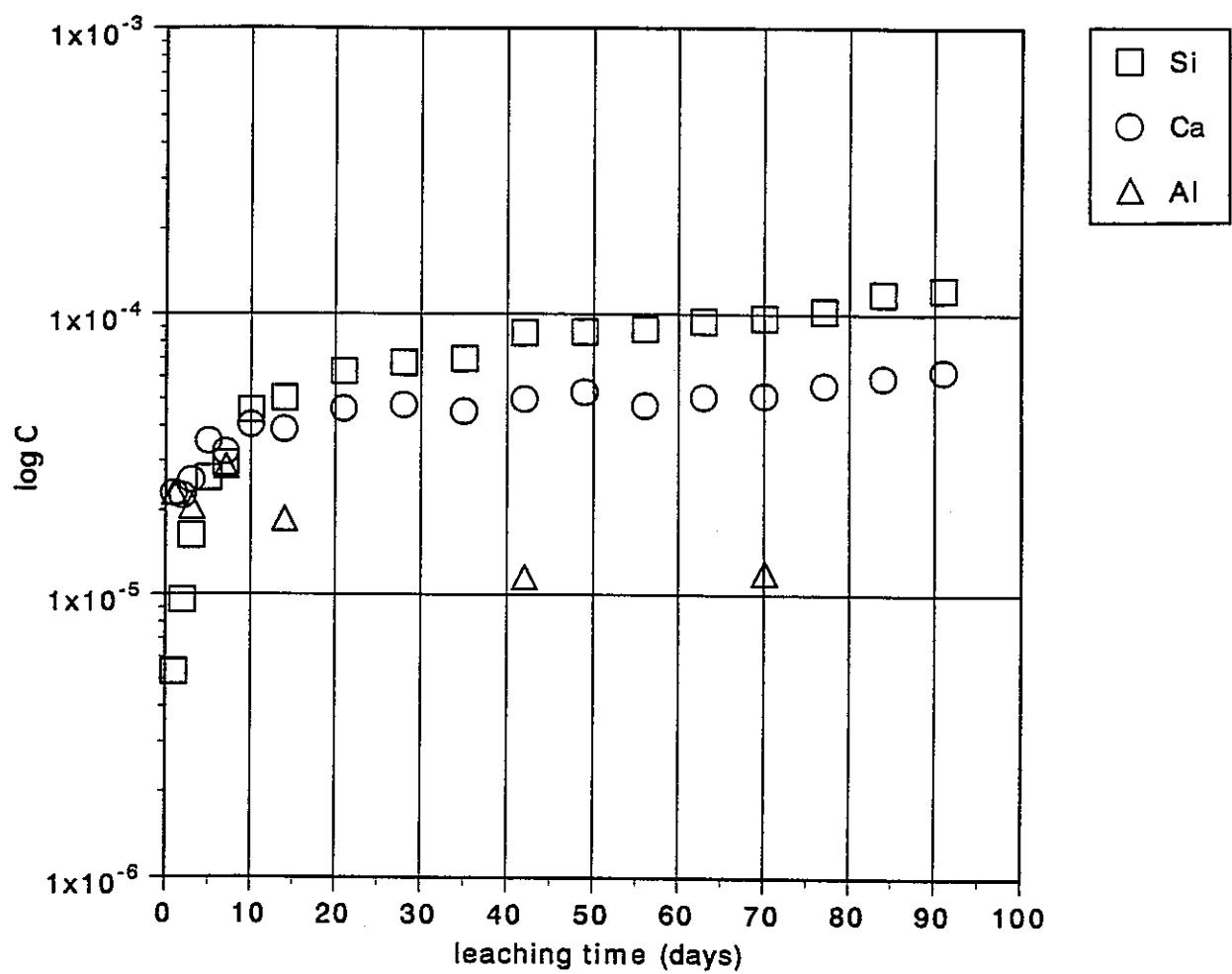


Fig. 2.2.1(2) Result of dissolution test of Anorthite

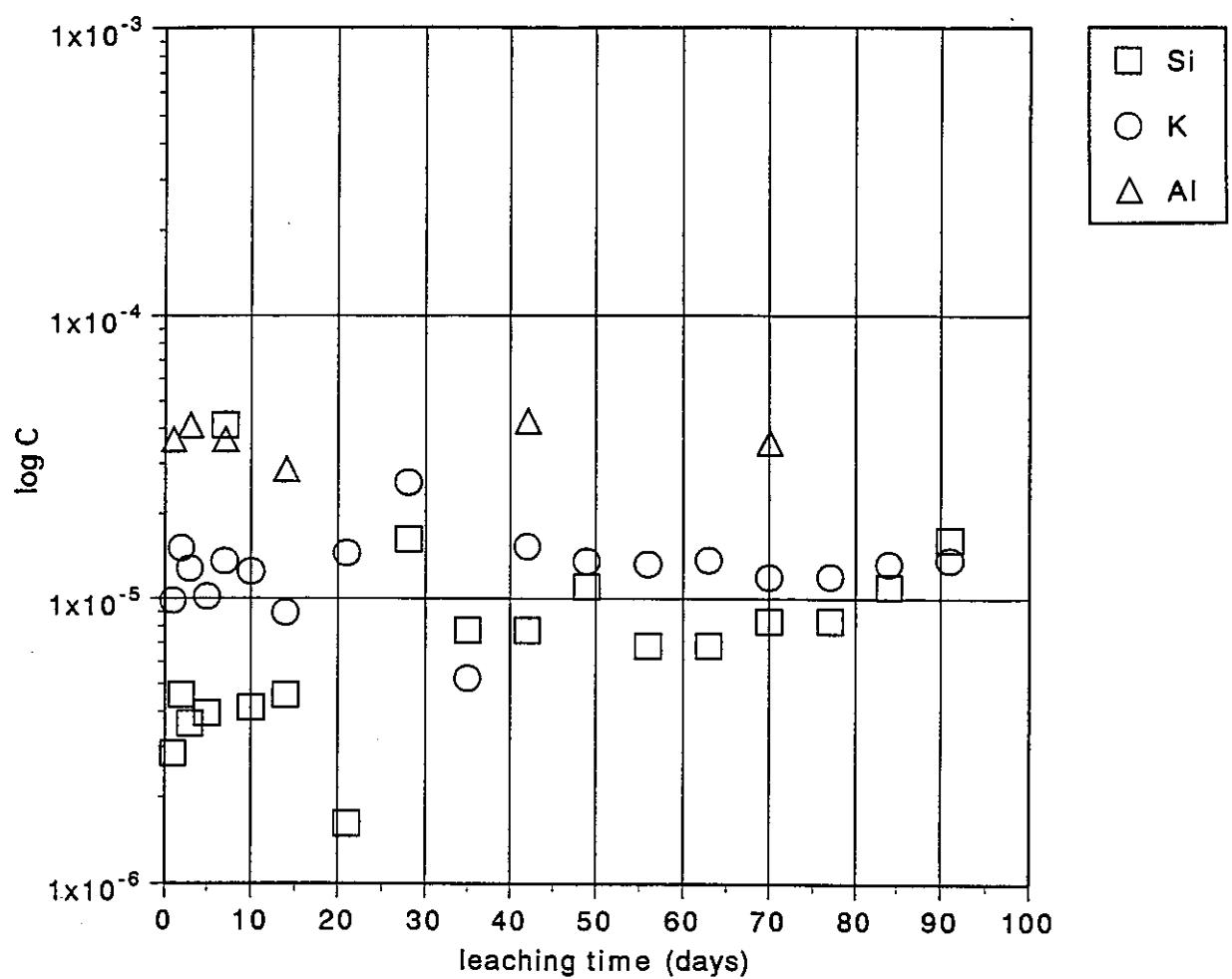


Fig. 2.2.1(3) Result of dissolution test of Microcline

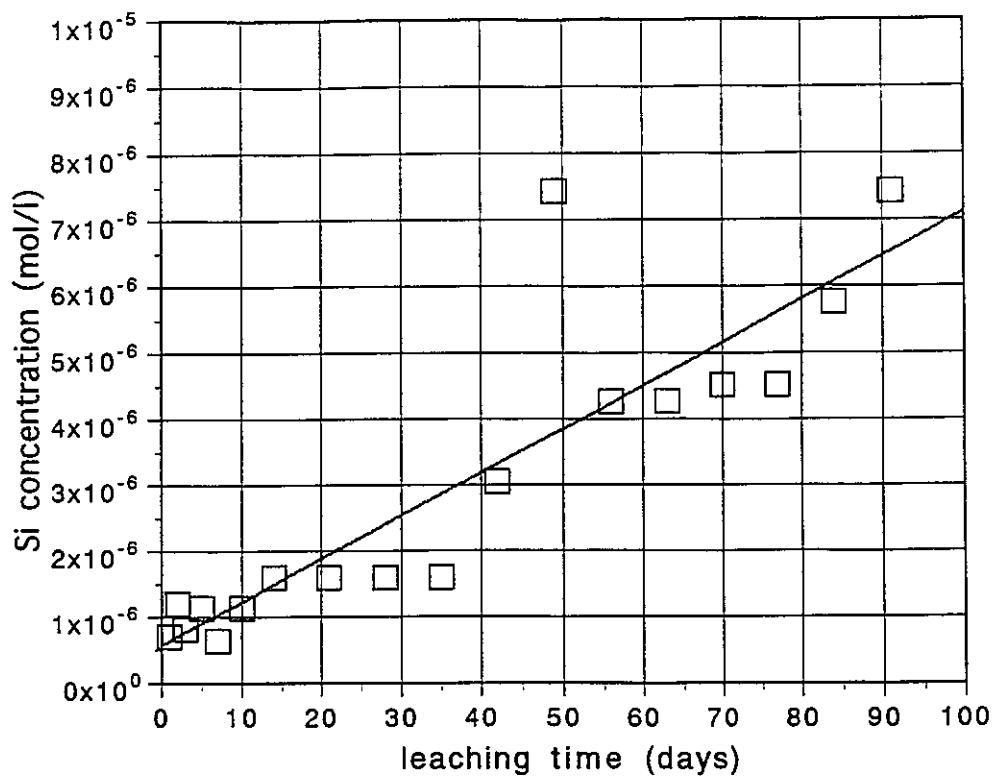


Fig. 2.2.2(1) Slope of between concentration of Si and time (Albite)

[Liner scale]

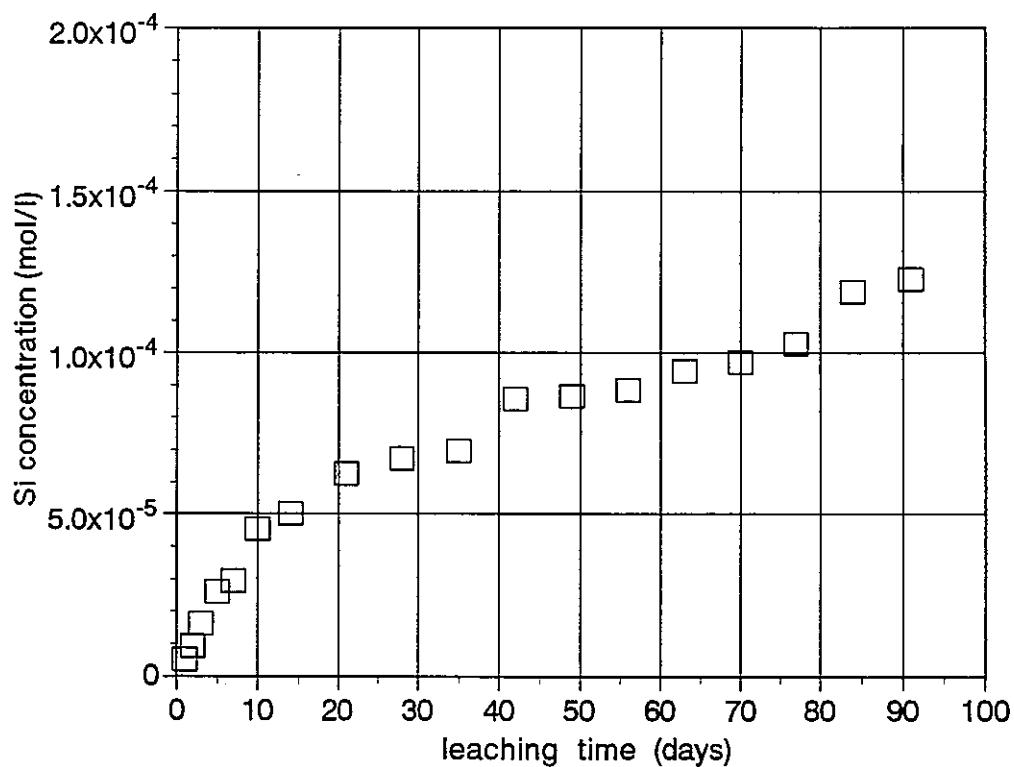


Fig. 2.2.2(2) Slope of between concentration of Si and time (Anorthite)

[Liner scale]

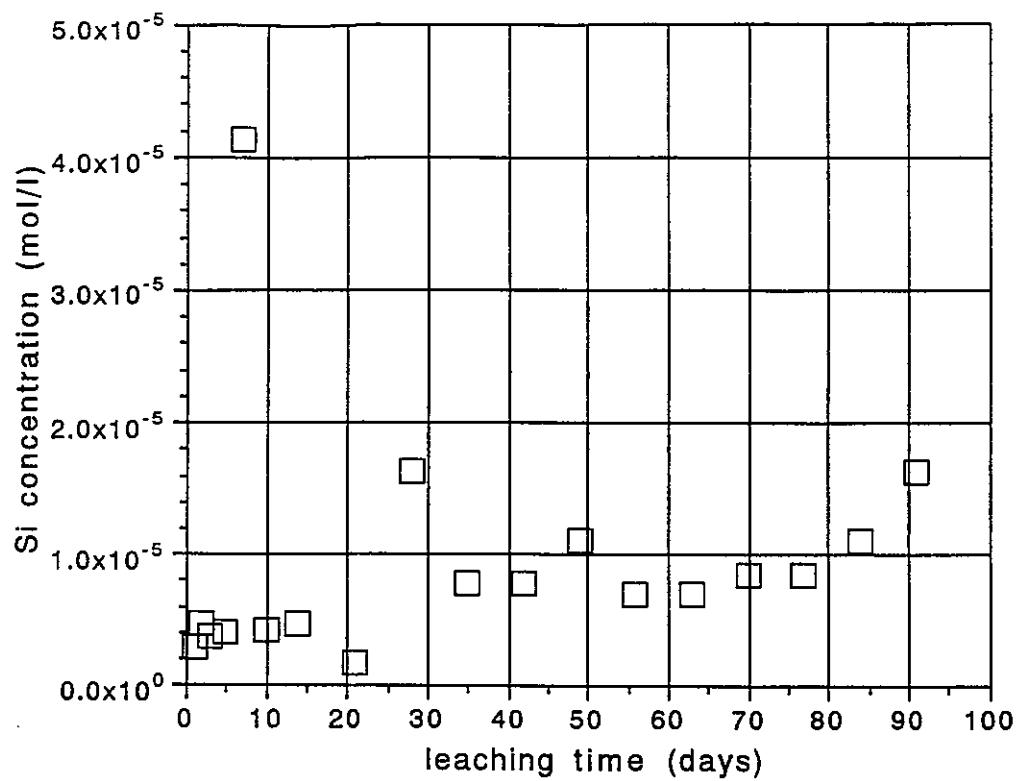


Fig. 2.2.2(3) Slope of between concentration of Si and time (Microcline)

[Liner scale]

価することにした。

2.2.1 式により単位表面積あたりのSiの浸出速度を求め、Albite, Anorthite 及び Microclineの溶解速度として表2.2.2 に示した。

$$R = S/A \quad \dots \dots \dots \quad 2.2.1$$

R : Leaching rate of feldspar (mol/cm<sup>2</sup>/s)

S : Slope of Si (mol/l/s)

A : Surface area of sample (cm<sup>2</sup>/l)

その結果、Albite, Anorthite, Microclineの溶解速度は、それぞれ $2.04 \times 10^{-16}$  mol/cm<sup>2</sup>/s,  $6.77 \times 10^{-17}$  mol/cm<sup>2</sup>/s,  $3.74 \times 10^{-17}$  mol/cm<sup>2</sup>/sと求まった。

Table 2.2.2 Leaching rate of feldpars

Mineral	Selected data	Slope of Si (mol/l/s)	Surface area (cm <sup>2</sup> /l)	Leaching rate (mol/cm <sup>2</sup> /s)
Albite	1～91days	$7.57 \times 10^{-13}$	$3.72 \times 10^3$	$2.04 \times 10^{-16}$
Anorthite	10～91days	$1.02 \times 10^{-11}$	$1.51 \times 10^5$	$6.77 \times 10^{-17}$
Microcline	1～91days	$2.83 \times 10^{-13}$	$7.56 \times 10^3$	$3.74 \times 10^{-17}$

第1章で行った長石の溶解度速度の文献調査結果より、溶液の液性、試料の洗浄方法等の測定条件が比較的近いデータを抽出し、本測定結果と比較した。その結果を表2.2.3 にまとめた。

Albiteについては、G. R. Holdren ら(1979)<sup>7)</sup>, L. Chouら(1985)<sup>10)</sup> のデータが本試験の測定条件と近いものとして挙げられるいずれの文献も $10^{-16}$  mol/cm<sup>2</sup>/s程度であり、本測定結果とこれらの文献値はよく一致した。

Anorthiteについては、P. V. Bradr ら(1989)<sup>11)</sup>がpH 5～7において $10^{-16}$  mol/cm<sup>2</sup>/s程度であることを示している。本試験による測定値は $6.77 \times 10^{-17}$  mol/cm<sup>2</sup>/sであり、ほぼ文献値の範囲内であるものと考えられる。

MicroclineについてはpH中性付近で得られたデータがなく、pH 2～3において測定されたもののみである。R. Holdren ら(1979)<sup>7)</sup>により中性付近における長石の溶解速度は、酸性(pH 2～3)の場合に比べ1ケタ程度低くなることが示されている。Microclineの溶解速度についても、中性付近ではこれらの文献値より低くなる可能性がある。

Table 2.2.3 Comparison of obtained leaching data and reference data

Mineral	Sample	Preparation	Surface area	Solution (pH range)	Leaching rate (mol/cm <sup>2</sup> /s)	Reference
Albite	Albite (South Dakota USA)	Acetone 5%HF+0.09N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0372 m <sup>2</sup> /g	Distilled water	$2.04 \times 10^{-16}$ (25±1 °C)	This study
	Ameria courthouse albite	Acetone 5%HF+0.09N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.035 m <sup>2</sup> /g	pH 6 (Buffer solution)	$2.75 \times 10^{-16}$	G. R. Holdren (1979) <sup>7)</sup>
	Ameria albite clevelandite	Acetone	0.075 m <sup>2</sup> /g	pH 6 ~ 8 (Distilled water)	$\sim 10^{-16}$ (Room-temparature)	L. Chou (1985) <sup>10)</sup>
Anorthite	Anorthite (Hokkaido Japan)	Acetone 5%HF+0.09N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.509 m <sup>2</sup> /g	Distilled water	$6.77 \times 10^{-17}$ (25±1 °C)	This study
	Anorthite (Grass Valley)	Acetone 5%HF+20% HCl conc. HNO <sub>3</sub>	1.020 m <sup>2</sup> /g	pH 3 (0.001N HCl)	$5.85 \times 10^{-14}$ (22±2 °C)	G. R. Holdren (1987) <sup>8)</sup>
	Anorthite	no described	—	pH 5 ~ 7	$\sim 10^{-16}$	P. V. Brady (1989) <sup>11)</sup>
Microcline	Microcline (Fukushima Japan)	Acetone 5%HF+0.09N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0756 m <sup>2</sup> /g	Distilled water	$3.74 \times 10^{-17}$ (25±1 °C)	This study
	Microcline (Kaystone)	Acetone 5%HF+20% HCl conc. HNO <sub>3</sub>	0.073 m <sup>2</sup> /g	pH 3 (0.001N HCl)	$5.63 \times 10^{-15}$ $5.40 \times 10^{-15}$ (22±2 °C)	G. R. Holdren (1987) <sup>8)</sup>
	Microcline (Bancroft)	Acetone 5%HF+20% HCl conc. HNO <sub>3</sub>	0.072 m <sup>2</sup> /g	pH 2 (0.01N HCl)	$7.53 \times 10^{-15}$ (22±2 °C)	G. R. Holdren (1987) <sup>8)</sup>
Orthoclase	Alkali feldspar (Or <sub>85</sub> Ab <sub>15</sub> )	Acetone 5%HF+20% HCl conc. HNO <sub>3</sub>	0.05 m <sup>2</sup> /g	pH 5.0 (Distilled water)	$1.08 \times 10^{-15}$ (22±2 °C)	G. R. Holdren (1985a) <sup>4)</sup>

### 2.2.3 変質層の観察

91日間の試験終了後の試料について、変質状況をSEM及びEPMAにより観察した結果を以下にまとめる。

観察結果を巻末資料にまとめた。SEM写真の倍率は800倍、EPMA写真の倍率は2000倍である。

#### (1) SEMによる観察

AlbiteとAnorthiteについては、溶解試験前後において、鉱物の表面状態に有意な変化は見られなかった。Microclineでは溶解試験後に小さな顆粒状の析出物が観察されが、析出物の組成については不明である。

#### (2) EPMAによる観察

Albite、Anorthite及びMicroclineの各構成元素について、表面から深さ方向への濃度分布を測定した。その結果、溶解試験の前後において、表面からの濃度分布に変化はなく、特定の元素が溶脱しているような変質層の存在はなかった。

## 2.3 EQ3/6 によるシミュレート計算

長石の溶解により生成する二次鉱物を推定するため、EQ3/6 を用いて溶解試験のシミュレート計算を行った。

### 2.3.1 計算条件

Albite, Anorthite, Microclineの測定された溶解速度をEQ3/6 に入力して、シミュレート計算を行った。

計算条件を表2.3.1 に示す。また、計算は閉鎖系とし、CO<sub>2</sub> ガスについては大気平衡を仮定した。鉱物の溶解速度は一次反応速度式で与え、沈殿については瞬時沈殿を仮定した。

AlbiteとAnorthite の平衡定数はEQ3/6 のオリジナルデータベースを用い、MicroclineについてはK-feldsparの値を代用した。

Table 2.3.1 Conditions of calculation by EQ3/6

Item	Condition
System	Closed system
Sample(Surface area)	Albite ( 372 cm <sup>2</sup> /g) Anorthite (15090 cm <sup>2</sup> /g) Microcline ( 756 cm <sup>2</sup> /g)
Initial solution	Pure water
Initial pH	pH 7.0
Initial Eh	350 mV
Solid solution ratio	10g / 1 l
Temperature	25°C
CO <sub>2</sub> gas pressure	10 <sup>-3.5</sup> atm

### 2.3.2 計算結果

計算結果を図2.3.1 (1)~(3)に示すとともに以下に記す。

#### (1) Albite

Albiteは39.5日で溶解平衡に到達した。pHは5.59~5.81の範囲で緩やかに上昇した。Na及びSi濃度は時間とともに上昇し、それぞれ $2.60 \times 10^{-6}$  mol/l,  $7.77 \times 10^{-6}$  mol/l で平衡となった。Alについては1.5日後に $1.09 \times 10^{-7}$  mol/l となった後、Gibbsite ( $\text{Al(OH)}_3$ ) の沈殿により、その後は緩やかに減少することが予想された。二次鉱物として沈殿するのはGibbsiteのみであった。

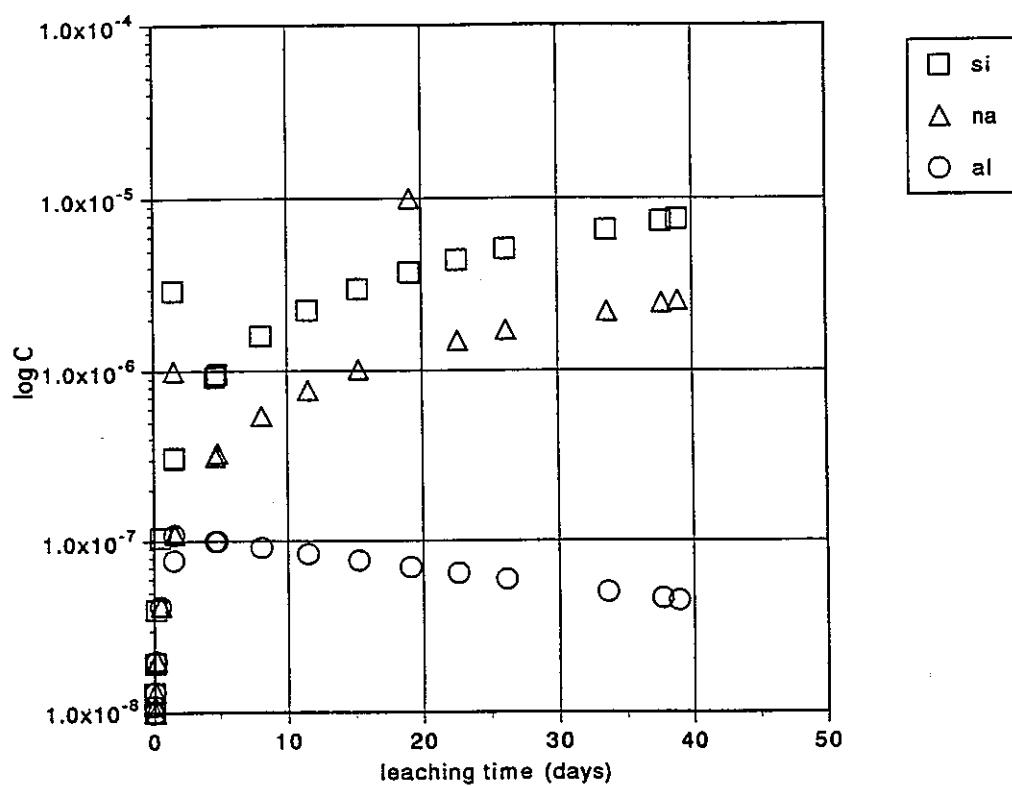
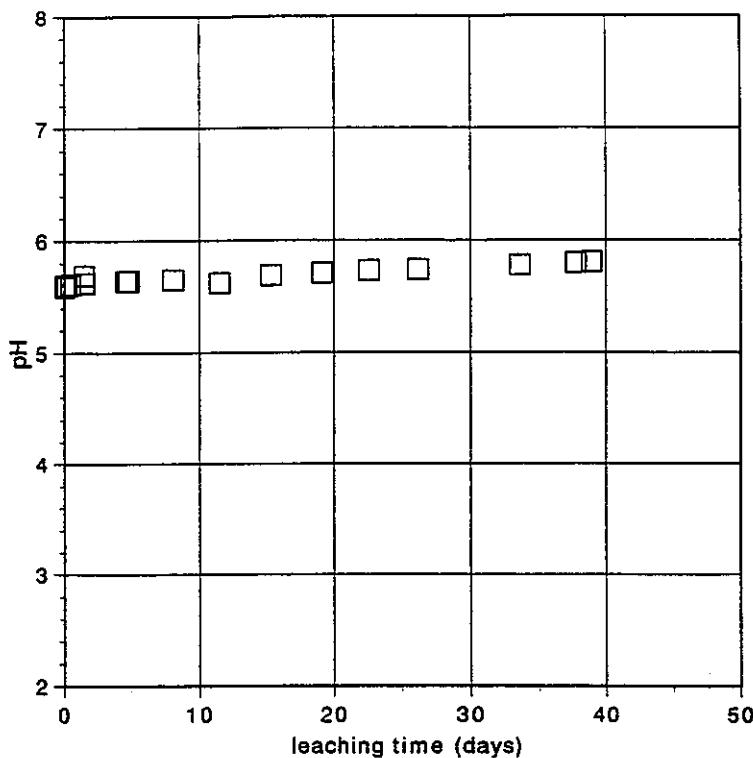


Fig. 2.3.1(1) Result of simulation by EQ3/6 (Albite)

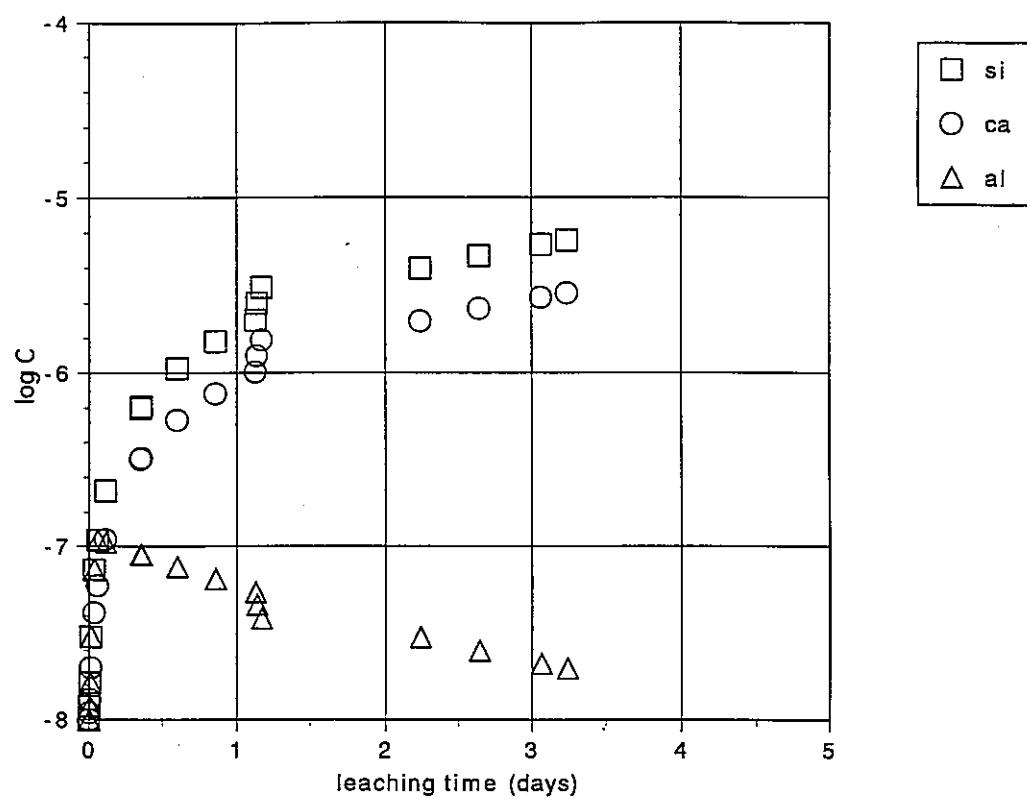
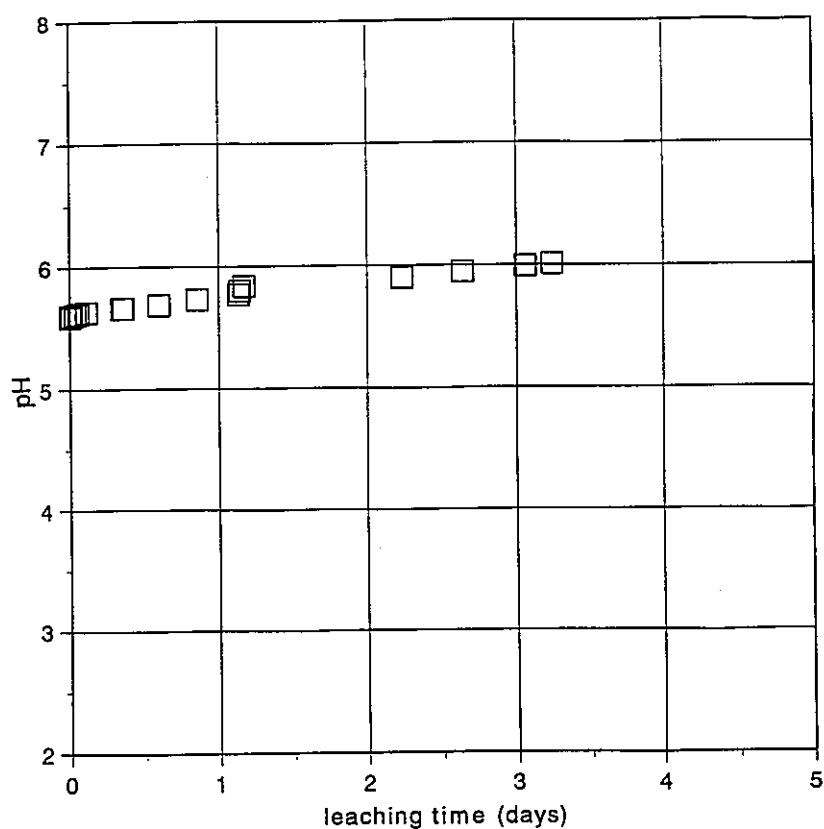


Fig. 2.3.1(2) Result of simulation by EQ3/6 (Anorthite )

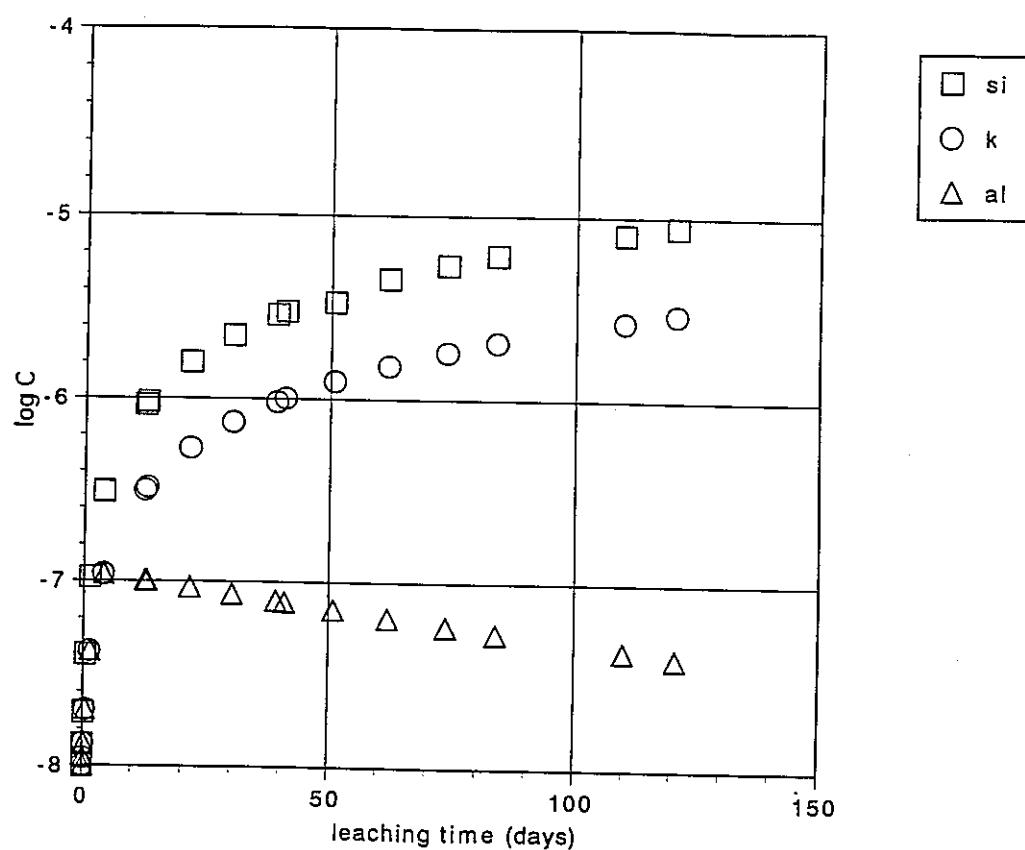
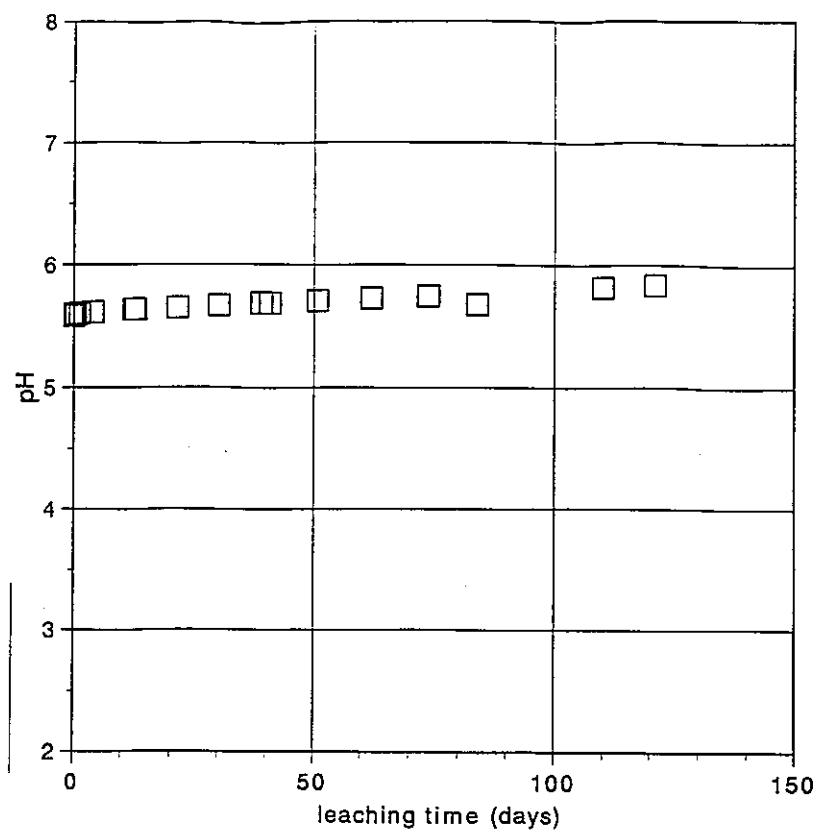


Fig. 2.3.1(3) Result of simulation by EQ3/6 (Microcline)

## (2) Anorthite

Anorthite は0.34日で溶解平衡に到達した。

pHは5.59～6.12の範囲で緩やかに上昇した。Na及びCa濃度は時間とともに上昇し、それぞれ $3.99 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ ,  $7.97 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ で平衡となった。Alについては0.004日（6分）後に $1.09 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ となった後、Gibbsite ( $\text{Al(OH)}_3$ ) が沈殿し、その後は緩やかに減少する結果となった。二次鉱物として沈殿するのはGibbsiteのみであった。

## (3) Microcline (K-feldspar)

Microclineは29.0日で溶解平衡に到達した。pHは5.59～5.81の範囲で緩やかに上昇した。K 及びCa濃度は時間とともに上昇し、それぞれ $2.61 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ ,  $7.81 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ で平衡となった。Alについては 1.1日後に $1.09 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ となった後、Gibbsite ( $\text{Al(OH)}_3$ ) が沈殿し、その後は緩やかに減少することが予想された。二次鉱物として沈殿するのはGibbsiteのみであった。

## 2.4 まとめ

Albite, Anorthite, Microclineの溶解速度を蒸留水中において測定した。その結果、溶解速度はそれぞれ $2.04 \times 10^{-16} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ ,  $6.77 \times 10^{-17} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ ,  $3.74 \times 10^{-17} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ と求まり、文献値とほぼ一致することを確認した。また、91日間の溶解試験において、SEM 及びEPMAを用いて表面の変質を観察した結果、有意な変化は認められなかった。EQ3/6 を用いて溶解試験のシミュレート計算を行った結果、二次鉱物として沈殿する可能性があるのはGibbsiteのみであった。

引用文献)

- 1) V.N. Fleer, R.M. Johnston, AECL-TR328.2 report: Compilation of solubility and dissolution kinetics data on minerals in granitic and gabbroic systems, 14-25 (1986)
- 2) 藤本光一郎 硅酸塩鉱物の水溶液中への溶解の速度と機構—鉱物—水溶液界面の性質とその役割, 鉱山地質, 41(3) 163-172 (1991)
- 3) 一国雅巳, ケイ酸塩の風化とその生成物
- 4) G.R. Holdren, P.M. Speyer, Reaction rate-surface area relationship during the early stages of weathering—I. Initial observations, Geochimica et Cosmochim. acta 49, 675-681 (1985a)
- 5) P.C. Fung, G.W. Bird, N.S. McIntyre, G.G. Sanipelli, Aspect of feldspar dissolution, Nuclear technology 51, 188-196 (1980)
- 6) A. Blum, A. Lasaga, Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals, Nature 331, 431-433 (1988)
- 7) G.R. Holdren, R.A. Berner, Mechanism of weathering I. Experimental studies, Geochim. et Cosmochim. acta 43, 1161-1171 (1979)
- 8) G.R. Holdren, P.M. Speyer, Reaction rate-surface area relationship during the early stages of weathering — II. Data on eight additional feldspars, Geochim. et Cosmochim. acta 51, 2311-2318 (1987)
- 9) L. Chou, R. Wollast, Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor, Geochim. et Cosmochim. acta 48, 2205-2217 (1984)
- 10) L. Chou, R. Wollast, Steady-state kinetics and dissolution mechanism of albite, American Journal of Science 285, 963-993 (1985)
- 11) P.V. Brady, J.V. Walther, Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C, Geochim. et Cosmochim. acta 53, 2823-2830 (1989)
- 12) E. Busenberg, C.V. Clemency, The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO<sub>2</sub> partial pressure, Geochim. et Cosmochim. acta 40, 41-49 (1976)
- 13) A.C. Lasaga, Rate laws of chemical reactions. In kinetics of geochemical processes, Reviews of mineralogy, 8, 1-68 (1981)
- 14) G.R. Holdren, P.M. Speyer, PH dependent changes in the rates and stoichiometry of dissolution of an alkali feldspar at room temperature, American Journal of science, 285, 994-1026 (1985b)
- 15) R. Wollast, Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature, Geochim. et Cosmochim. acta 31, 635-648 (1965)
- 16) C. Amrhein, D. Suarez, The use of a surface complexation model to describe the kinetics of ligand promoted anorthite dissolution, Geochim. Cosmochim. acta 52, 2785-2794 (1988)

- 17) I. J. Muir, G. M. Bancroft, W. Shotyk, H. W. Nesbitt, A SIMS and XPS study of dissolving plagioclase, *Geochim. et Cosmochim. acta* 54, 2247-2256 (1990)
- 18) R. Hellmann, C. M. Eggleston, M. F. Hochella, D. A. Crerar, The formation of leached layers on albite surface during dissolution under hydrothermal conditions, *Geochim. et Cosmochim. acta* 54, 1267-1281 (1990)

## 卷末資料

(SEM/EPMAによる観察結果)

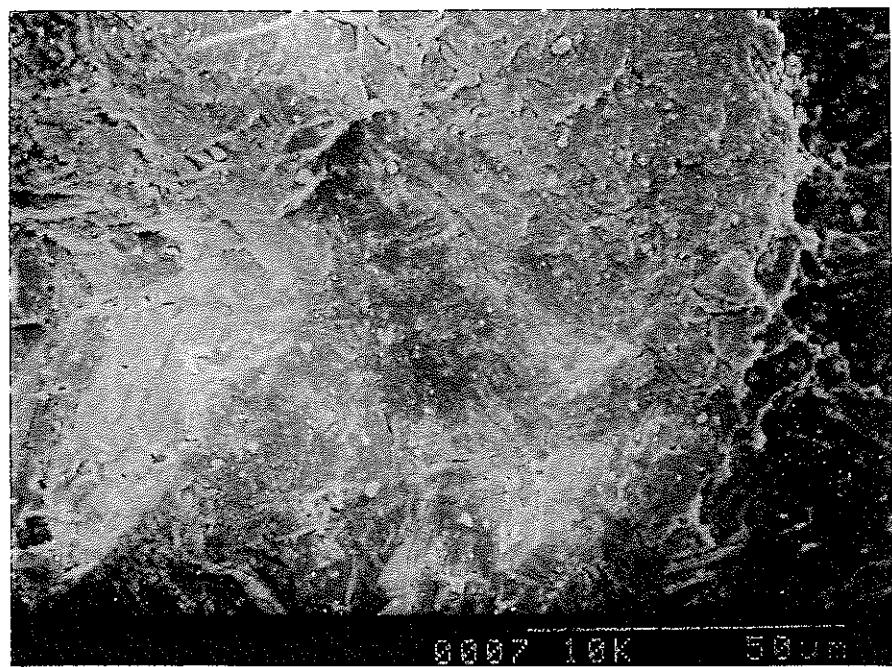


Fig. A-1-1(1) Albiteの表面観察（溶解試験前）  
〔SEM, 800倍〕

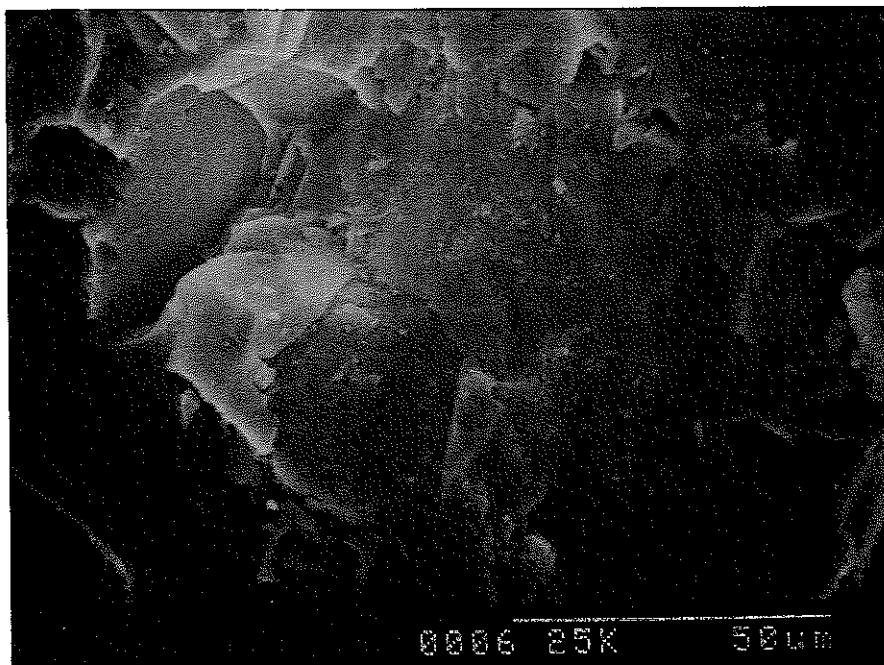


Fig. A-1-1(2) Albiteの表面観察（溶解試験後）  
〔SEM, 800倍〕

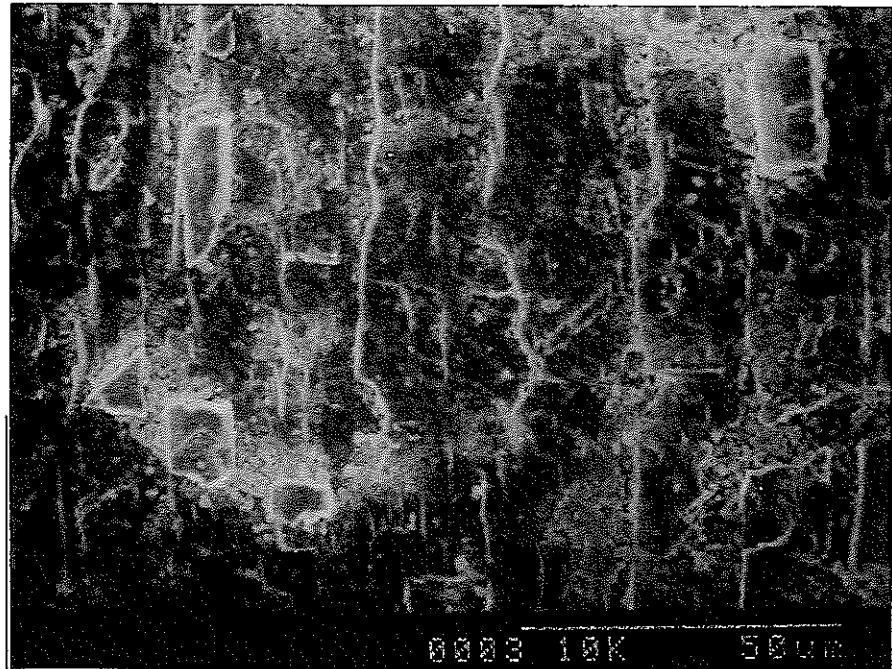


Fig. A-1-2(1) Anorthite の表面観察（溶解試験前）

[SEM, 800倍]

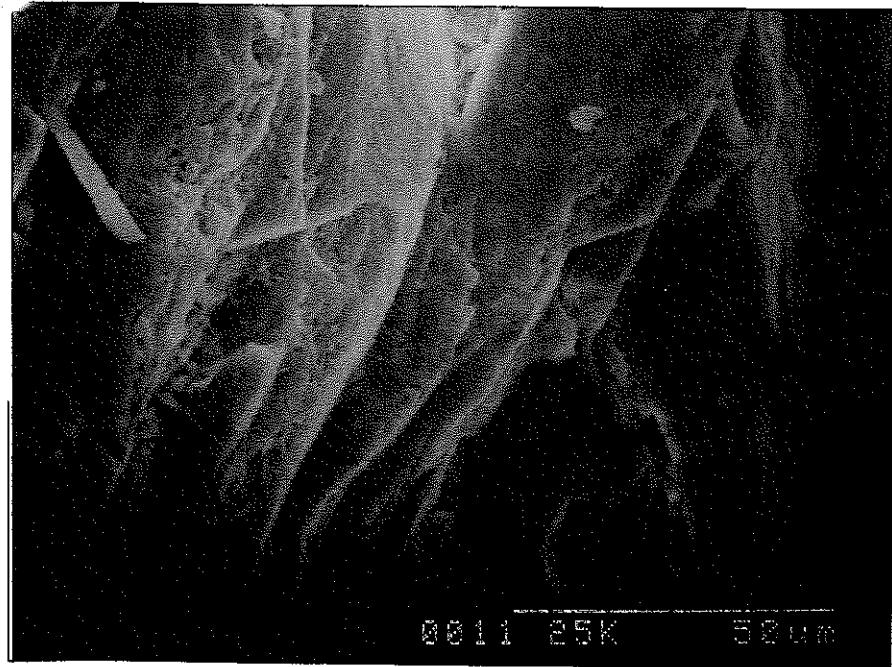


Fig. A-1-2(2) Anorthite の表面観察（溶解試験後）

[SEM, 800倍]

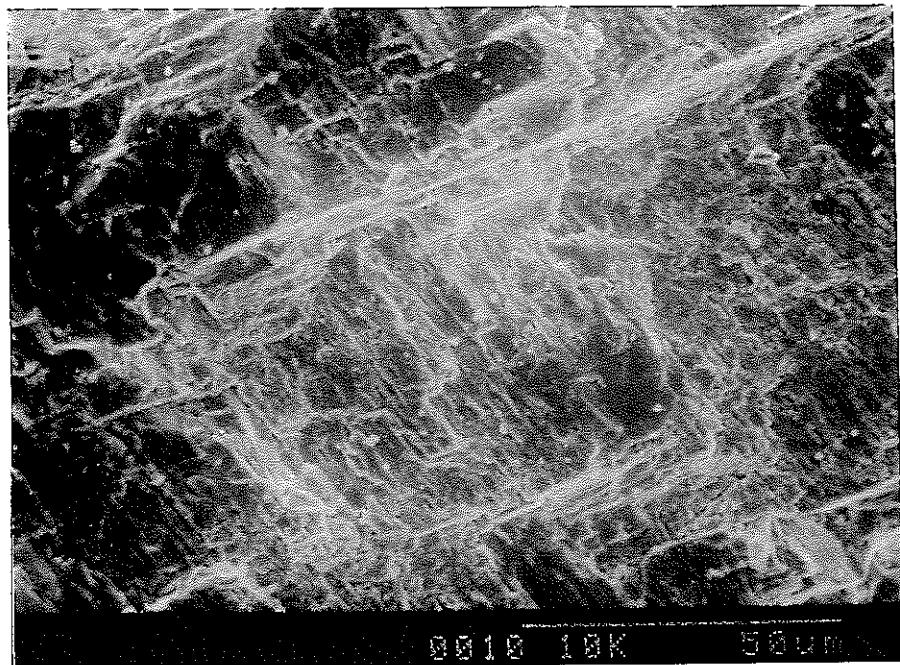


Fig. A-1-3(1) Microclineの表面観察（溶解試験前）  
〔SEM, 800倍〕



Fig. A-1-3(2) Microclineの表面観察（溶解試験後）  
〔SEM, 800倍〕

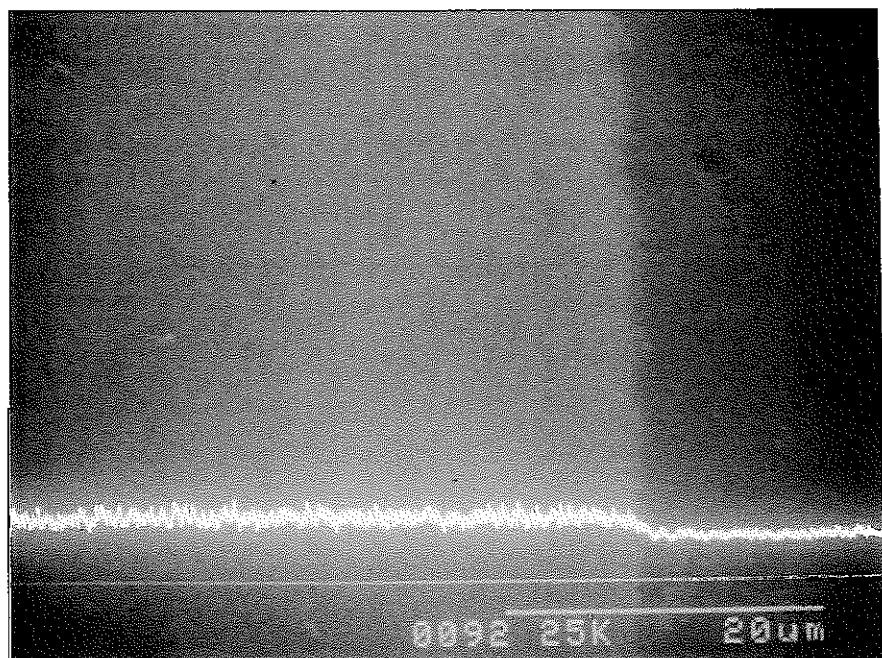


Fig. A-2-1(1) Albiteの断面観察 (Na線分析, 溶解試験前)  
(EPMA, 2000倍)

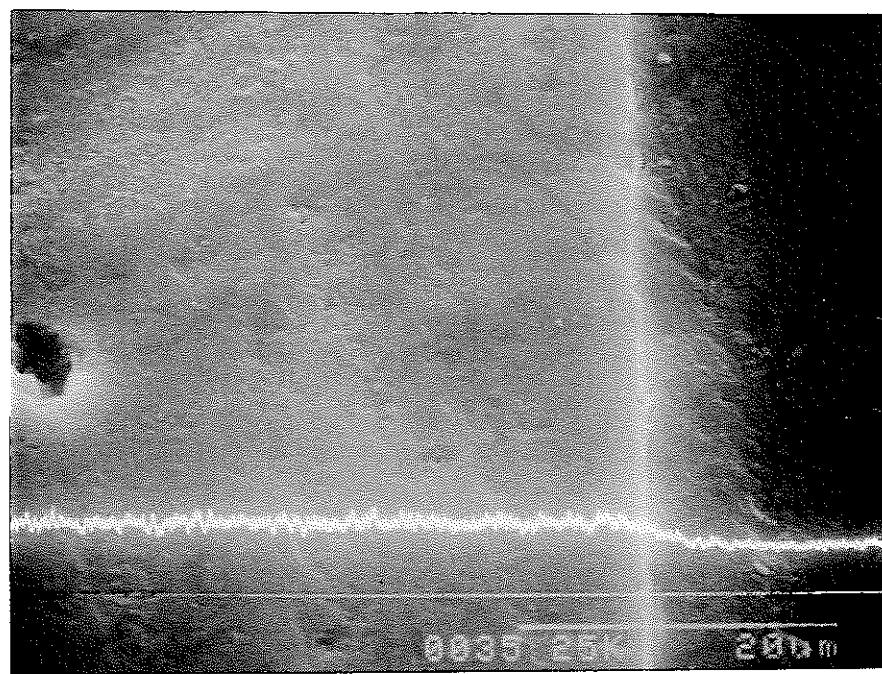


Fig. A-2-1(2) Albiteの断面観察 (Na線分析, 溶解試験後)  
(EPMA, 2000倍)

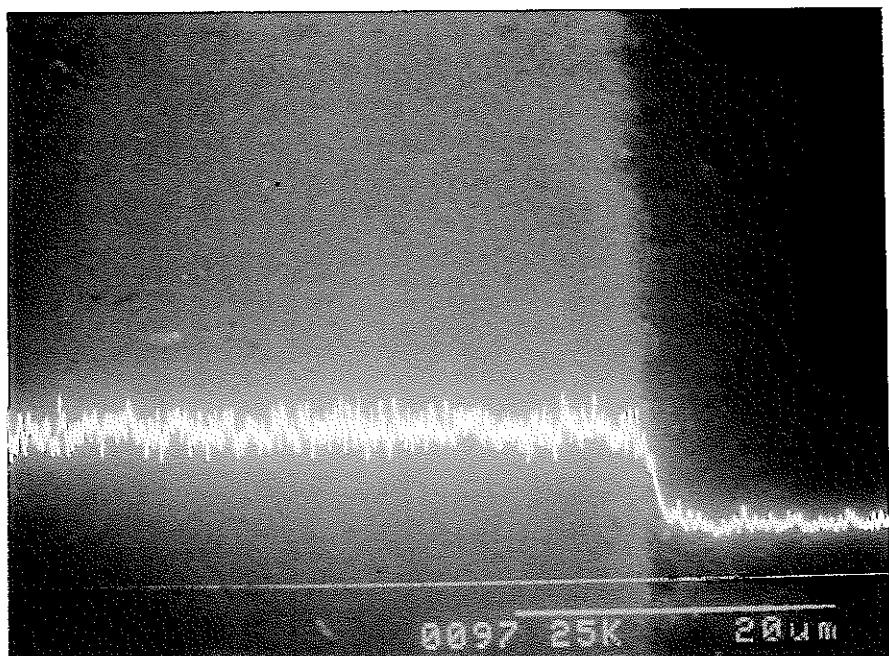


Fig. A-2-2(1) Albiteの断面観察 (Al線分析, 溶解試験前)  
(EPMA, 2000倍)

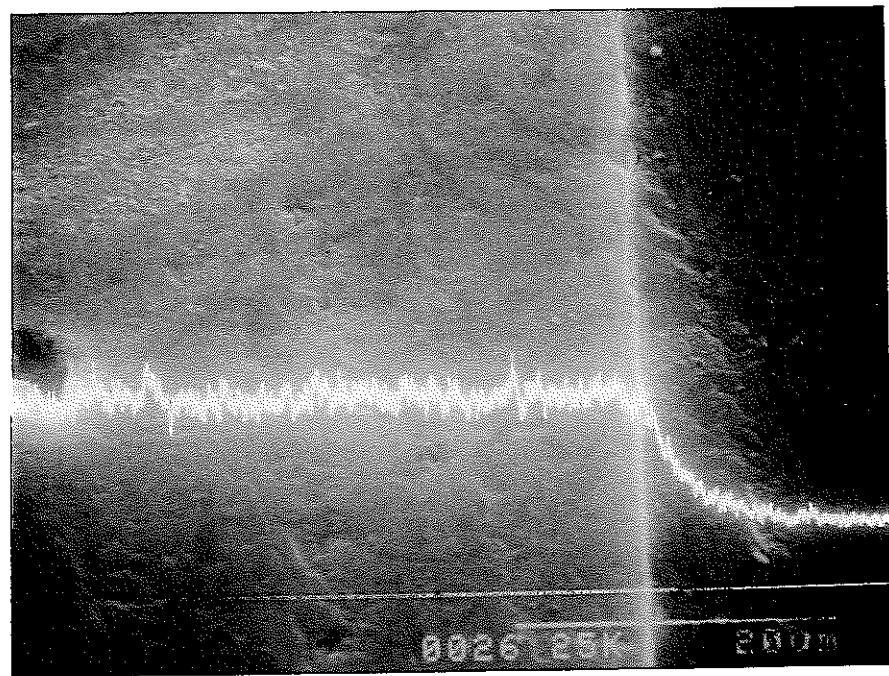


Fig. A-2-2(2) Albiteの断面観察 (Al線分析, 溶解試験後)  
(EPMA, 2000倍)

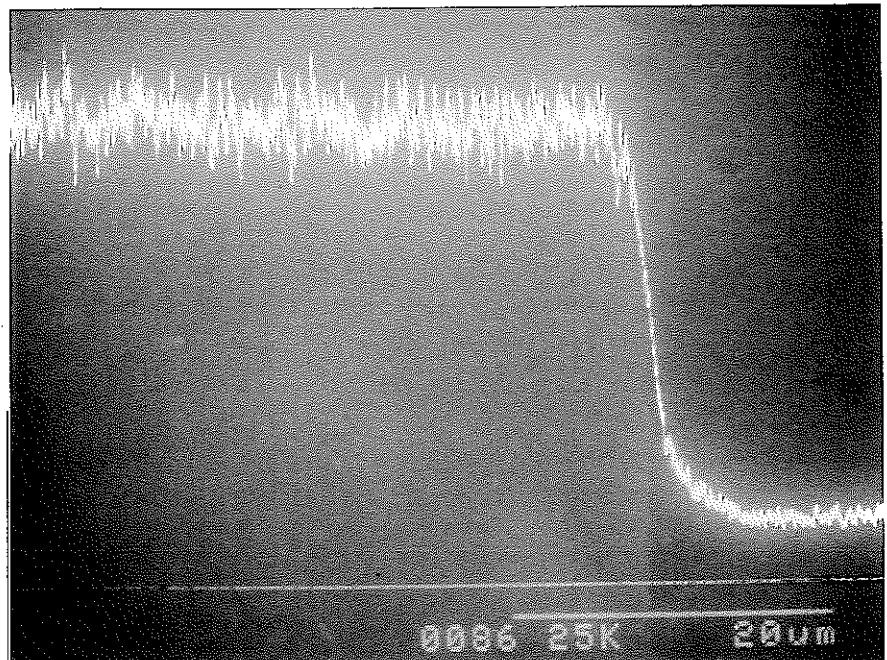


Fig. A-2-3(1) Albiteの断面観察 (Si線分析, 溶解試験前)  
(EPMA, 2000倍)

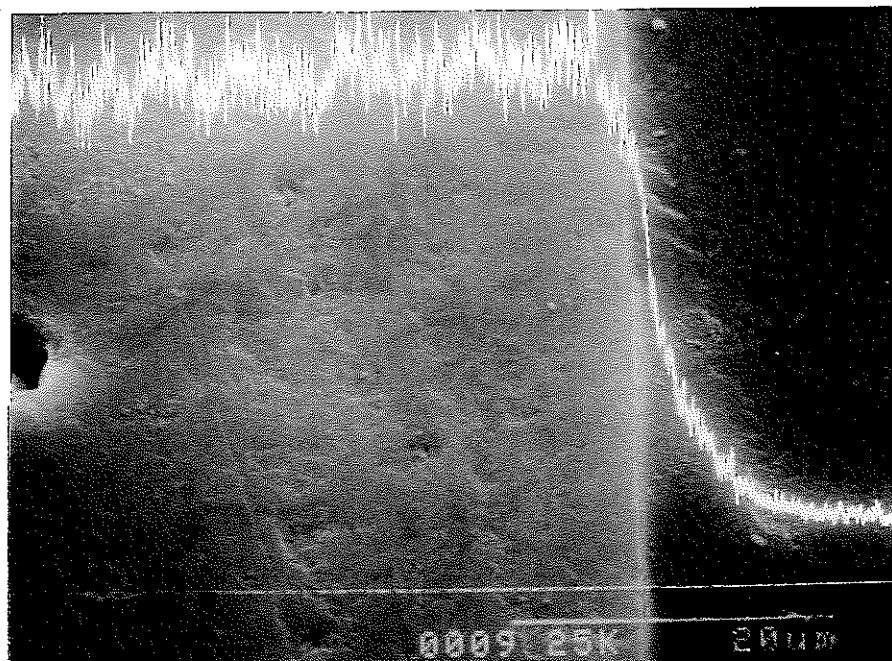


Fig. A-2-3(2) Albiteの断面観察 (Si線分析, 溶解試験後)  
(EPMA, 2000倍)

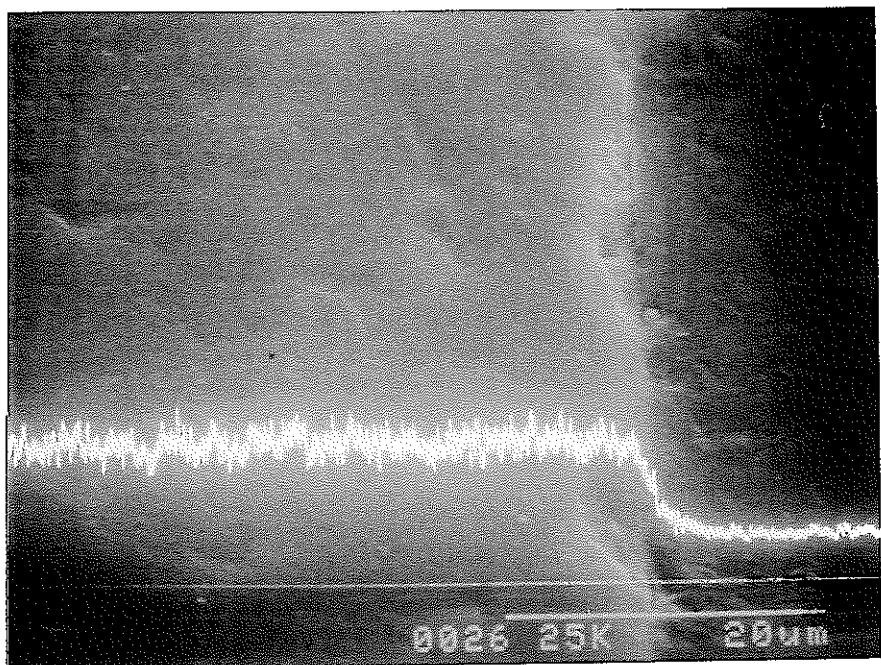


Fig. A-2-4(1) Anorthite の断面観察 (Ca線分析, 溶解試験前)  
〔EPMA, 2000倍〕

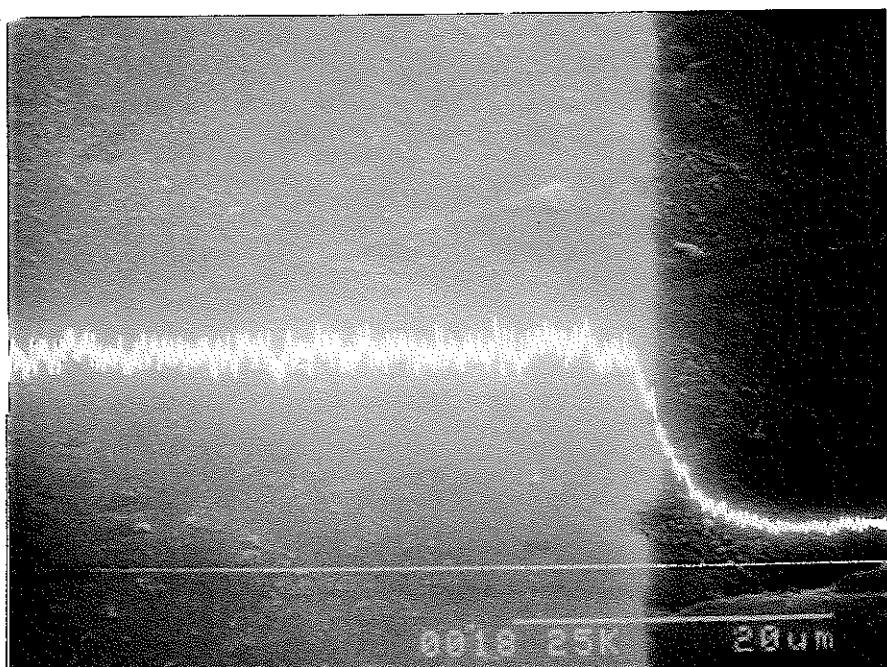


Fig. A-2-4(2) Anorthite の断面観察 (Ca線分析, 溶解試験後)  
〔EPMA, 2000倍〕

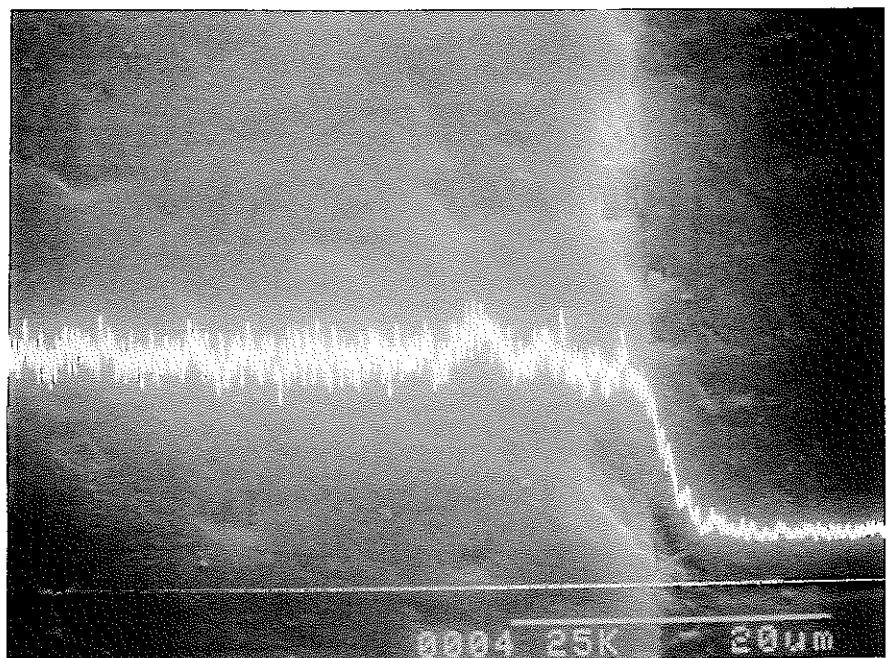


Fig. A-2-5(1) Anorthite の断面観察 (Al線分析, 溶解試験前)

[EPMA, 2000倍]

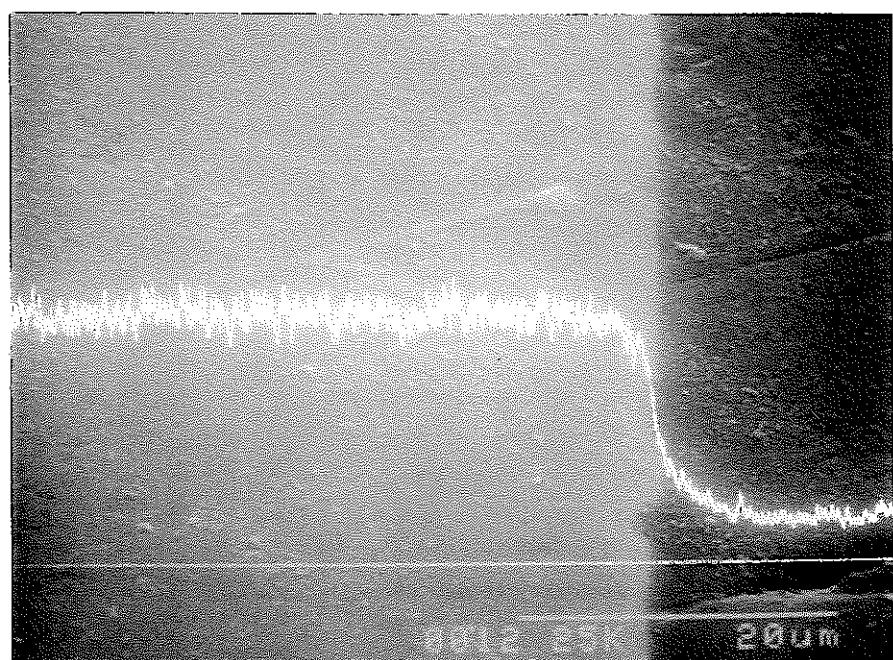


Fig. A-2-5(2) Anorthite の断面観察 (Al線分析, 溶解試験後)

[EPMA, 2000倍]

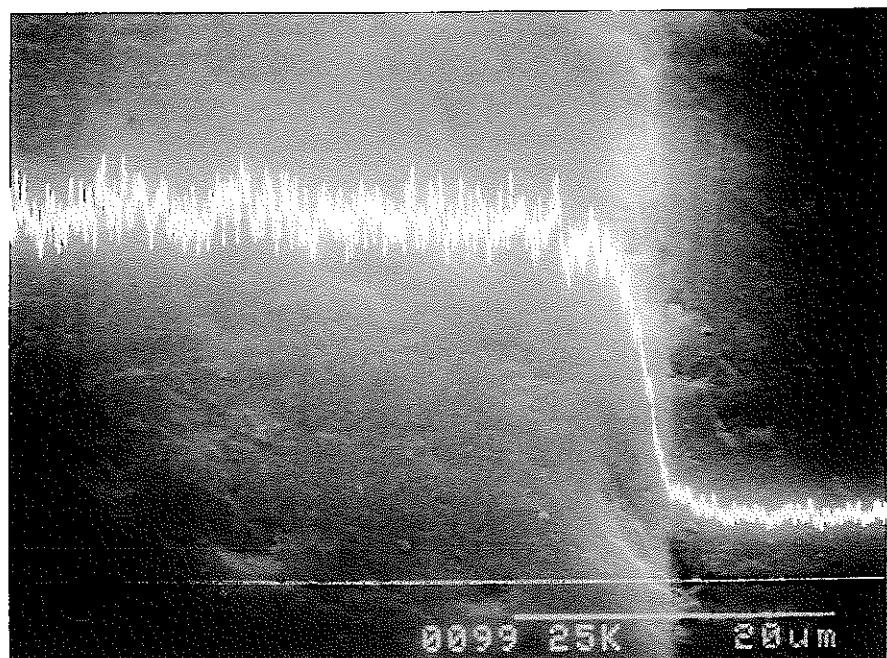


Fig. A-2-6(1) Anorthite の断面観察 (Si線分析, 溶解試験前)  
〔EPMA, 2000倍〕

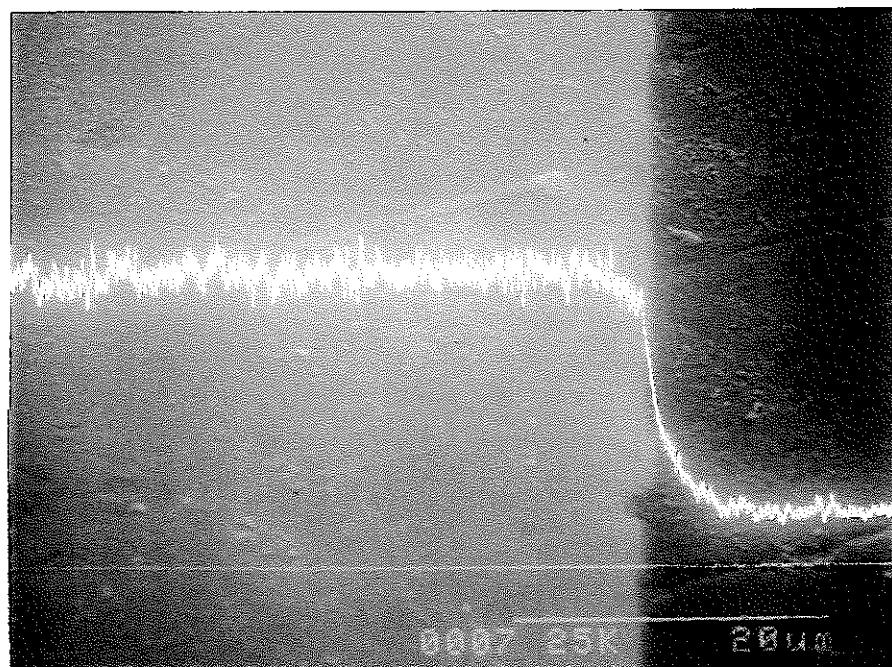


Fig. A-2-6(2) Anorthite の断面観察 (Si線分析, 溶解試験後)  
〔EPMA, 2000倍〕

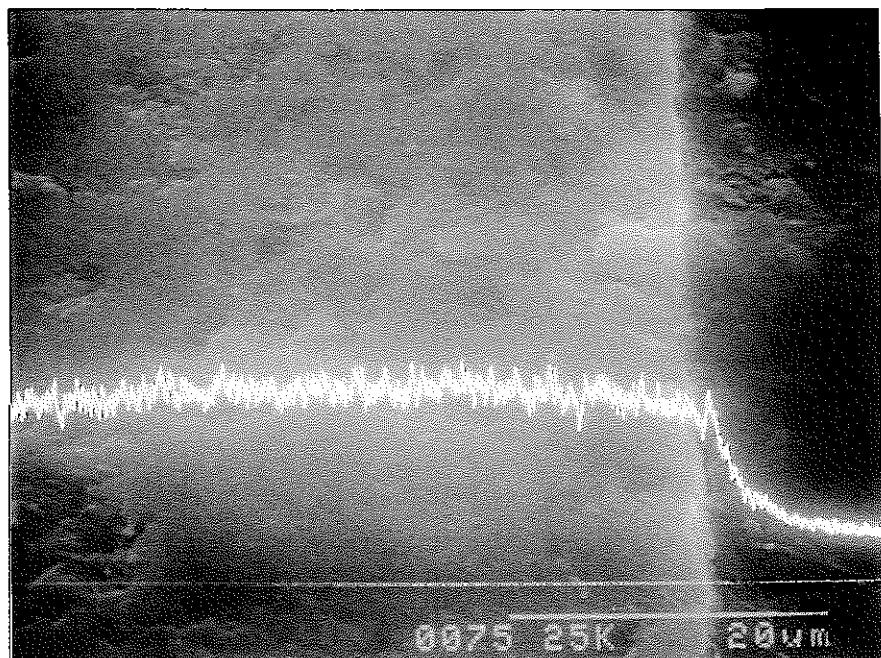


Fig. A-2-7(1) Microclineの断面観察（K線分析, 溶解試験前）  
〔EPMA, 2000倍〕

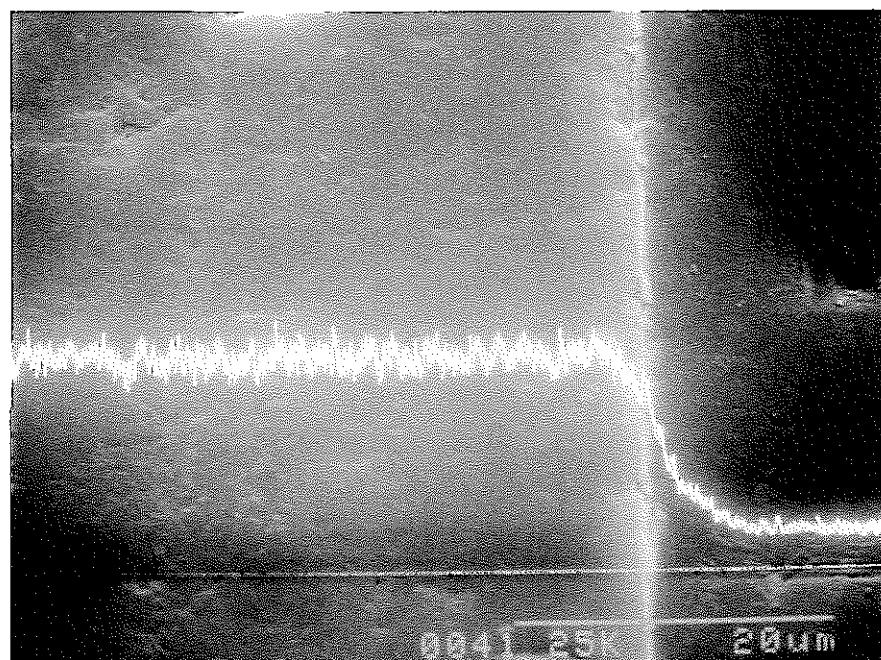


Fig. A-2-7(2) Microclineの断面観察（K線分析, 溶解試験後）  
〔EPMA, 2000倍〕

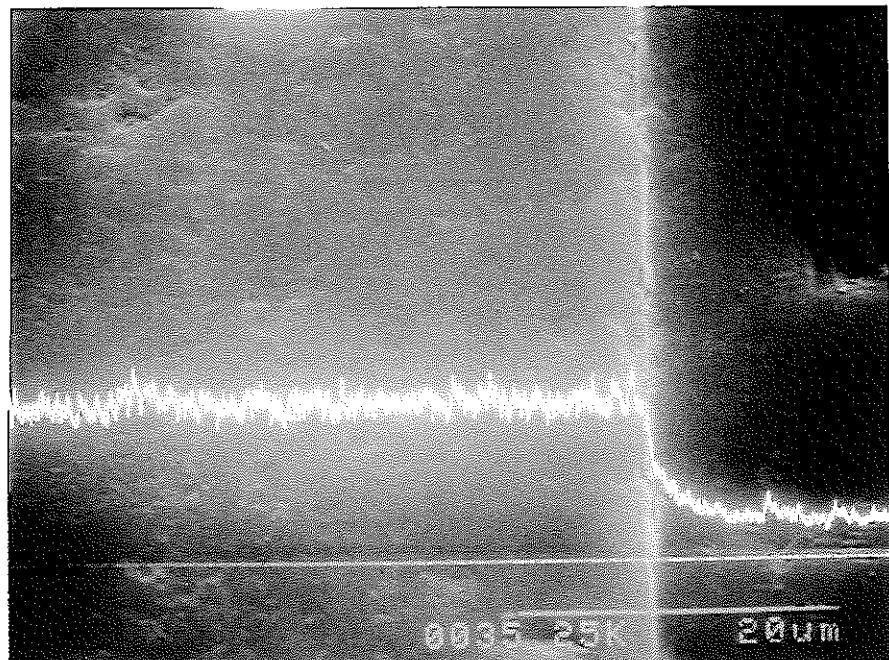


Fig. A-2-8(1) Microclineの断面観察 (Al線分析, 溶解試験前)  
(EPMA, 2000倍)

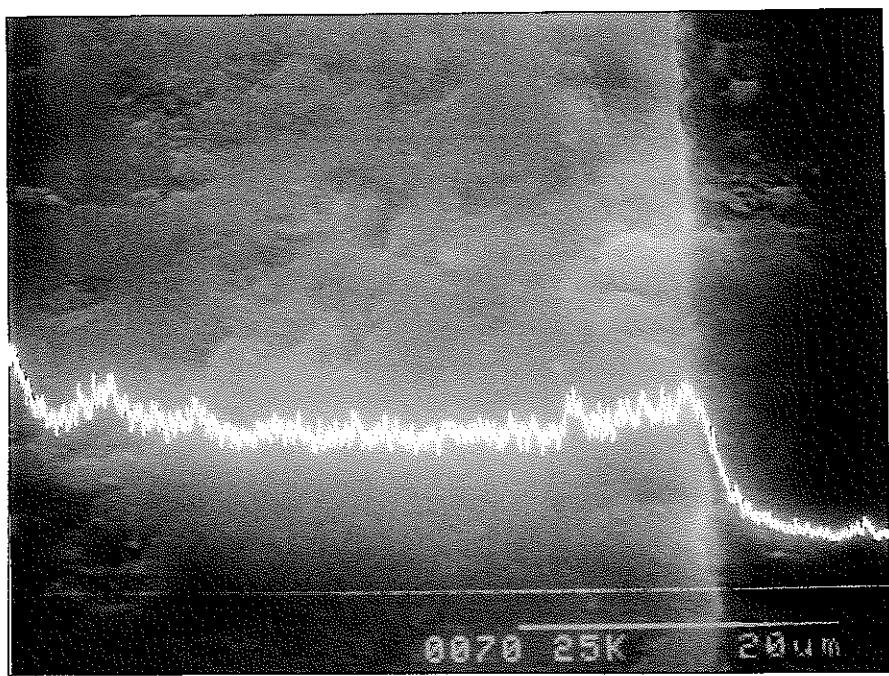


Fig. A-2-8(2) Microclineの断面観察 (Al線分析, 溶解試験後)  
(EPMA, 2000倍)

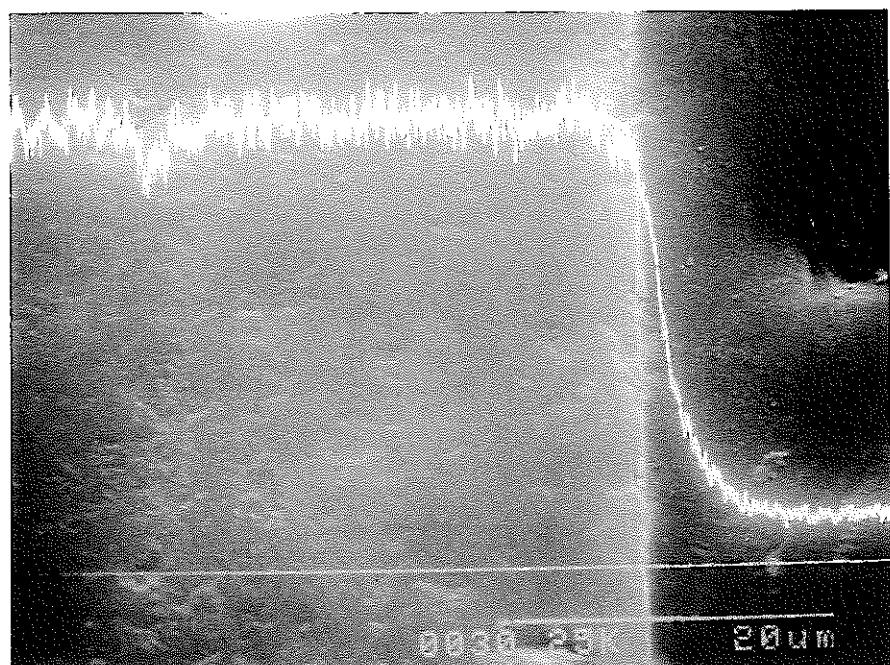


Fig. A-2-9(1) Microclineの断面観察 (Si線分析, 溶解試験前)  
[EPMA, 2000倍]

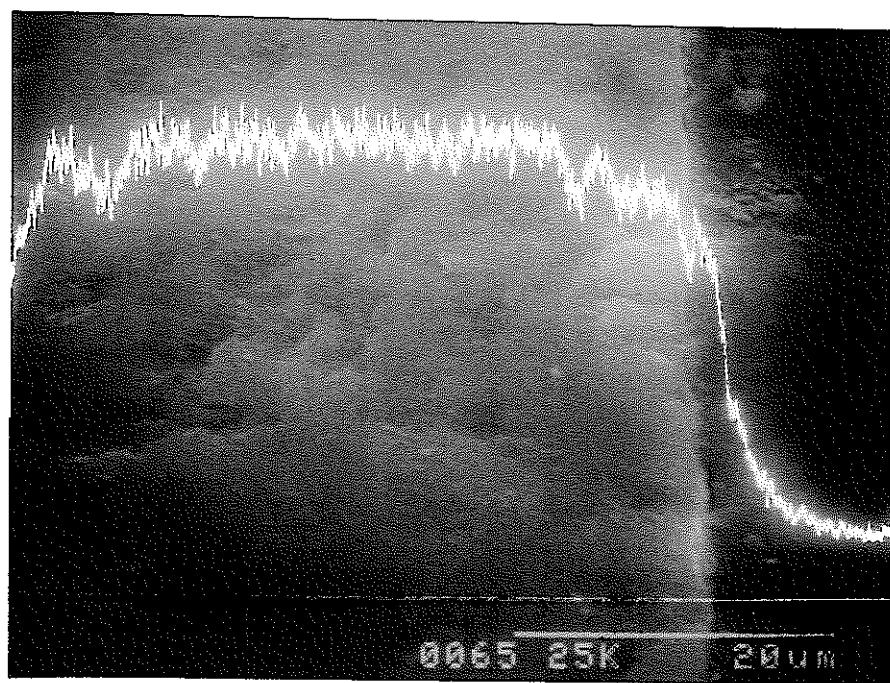


Fig. A-2-9(2) Microclineの断面観察 (Si線分析, 溶解試験後)  
[EPMA, 2000倍]