

分置

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。 2001. 6. 20
[技術情報室]

地層処分における緩衝材に関する研究(III)
(昭和58年度)

1984年2月

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大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

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

るもので
な、複製、

©核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

地層処分における緩衝材に関する研究(Ⅲ)
(昭和58年度)

1984年2月

配布限定

PNC-SJ199 84-09

1984年2月29日

「地層処分における緩衝材に関する研究(Ⅲ)*

(昭和58年度)



藤田 矩彦**

要 旨

緩衝材候補材料の透水性、イオン及び核種収着性、熱変成、加工法についての試験、調査及び今後の研究開発計画の立案を行ない、次の結果を得た。

1. 埋設後、精々数10年でキャニスターは地下水と接触すると考えられる。キャニスターの防食の観点から今後化学緩衝性を検討することが必要である。
2. Sr^{2+} の収着にはCa型ゼオライトが有効である。モンモリロナイト中で TcO_4^- 、 Cl^- の拡散は 10^{-8} 程度の遅延を受ける。高濃度の Ce^{3+} もこれらと同程度の遅延を受ける。 Am^{3+} 、 Eu^{3+} については試験方法の再検討が必要である。
3. 緩衝材が 100°C 以上の高温に被される期間は、キャニスターまで地下水が到達するまでの時間と同程度であり、種々の条件下で見積りの行なわれている熱変成の活性化エネルギーの値から判断して、モンモリロナイトの緩衝材としての使用は充分可能と考えられる。今後は地下環境に近い条件での変成速度の見積りが必要である。
4. 混合系緩衝材の加工は、現状技術の適用によりほぼ実施可能と考えられる。混合方式の選定、造粒条件、成形技術について今後実験的なデータを蓄積することが必要である。
5. 緩衝材の開発は、物理的-機械的特性については大規模試験を行なう段階にあり、化学的特性については実験室で行なうべきことがまだ多く残されている。大規模試験にそなえ計装関係の技術開発も必要である。

* 本報告書は、(財)工業開発研究所が動力炉・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。

** (財)工業開発研究所

Not for Publication
PNC-SJ199 84-09
February 29, 1984

Buffer Material as an Engineered Barrier
in the Waste Repository System *



ABSTRACT

Norihiko Fujita**

Experiments and literature survey have been carried out on permeability, sorption characteristics, thermal stability and manufacturing of candidate buffer materials. The results obtained are summarized as follows;

- 1) The canister emplaced in repository will contact with ground water within 100 years after the burial. Since this rather rapid saturation, the control of ground water quality is important for maintaining the integrity of waste form.
- 2) Ca-zeolite is an effective getter of Sr^{2+} . The diffusion rate of TcO_4^- , Cl^- and Ce^{3+} are reduced in compacted montmorillonite at the factor of 10^{-2} . As for Am^{3+} , Eu^{2+} , the experimental method should be re-examined.
- 3) The temperature of buffer will be kept above $100^\circ C$ in repository for several ten years. In this thermal condition, montmorillonite may be feasible for use as buffer, which needs the experimental confirmation.
- 4) Though the engineering experience should be compiled in future, tailored buffer can be manufactured within a state of the art relevant to powder handlings.
- 5) As for physico-mechanical properties, R/D program on buffer has got to the stage of large scale tests, while more laboratory examination are necessary for characterizing the chemical ones.

*): Work performed by Industrial Research Institute, Japan under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

**): Industrial Research Institute, Japan.

目 次

はじめに

§ 1. 緒 言	2
§ 2. 透水性試験	11
2.1 乾燥材料中での水の移行	11
2.1.1 実 験	11
2.1.2 結 果	15
2.2 飽和材料中での水の移行 — 混合の影響	35
§ 3. 核種およびイオンの収着性	45
3.1 地下水条件における放射性核種の溶解度と存在形態	45
3.1.1 アクチナイド	45
3.1.2 核分裂生成物	52
3.1.3 核種の溶存形態と収(吸)着機構	64
3.2 核種およびイオンの移行試験	69
3.2.1 ストロンチウム (Sr)	69
3.2.2 テクネチウム (Tc), 塩素 (Cl^-)	80
3.2.3 セリウム (Ce)	92
3.2.4 アメリシウム (Am), ヨーロピウム (Eu)	96
§ 4. 緩衝材の熱変成	104
4.1 粘土鉱物の構造と化学組成	104
4.2 熱水条件下での安定性	109
4.2.1 HLW 貯蔵場の物理化学的環境	110
4.2.2 カオリナイトの安定性	115
4.2.3 蛇紋石グループの安定性	118
4.2.4 スメクタイトとイライトの安定性	128
4.2.4.1 天然での産状	128
4.2.4.2 実験的研究	135
4.2.4.3 速度論的な考察	140
4.3 熱変成に伴なう物性変化	146
4.4 粘土鉱物の熱変成に関する評価	151
4.4.1 カオリナイト	151

4.4.2	蛇紋石	151
4.4.3	スタクメイト	153
4.5	沸石(ゼオライト)類の構造と分類	154
4.5.1	沸石類の結晶構造と化学組成	154
4.5.2	沸石の分類	156
4.6	熱水条件下での安定性	163
4.6.1	沸石類の産状と生成環境	163
4.6.2	HLW 貯蔵サイトの物理化学的環境	166
4.6.3	沸石類の熱的安定的	176
4.7	熱水合成実験に基づく沸石の変質過程	184
4.8	緩衝材の熱史に関するシミュレーション	195
4.8.1	有限要素法	195
4.8.2	計算結果及び考察	202
4.8.3	まとめ	209
§ 5	材料の加工法	213
5.1	目的	213
5.2	緩衝材の特性	213
5.2.1	原料粉粒体	213
5.2.2	成形体の形状と寸法	213
5.2.3	成形体のかさ密度	214
5.3	成形体の加工法	216
5.3.1	概論	216
5.3.2	ベントナイトの製造	218
5.3.3	ゼオライトの製造	223
5.3.4	けい砂(石英砂)の製造	223
5.3.5	原料粉粒体の混合	226
5.3.6	原料粉粒体の造粒(顆粒化)	229
5.4	加圧成形法	232
5.4.1	概論	232
5.4.2	ドライプレス法(DP法)	232
5.4.3	アイソスタティックプレス法(IP法)	238

5.5	まとめと今後の課題	247
§ 6	まとめ	249
6.1	止水性	250
6.2	イオン収着性	252
6.3	熱伝導性	255
6.4	化学安定性	256
6.5	今後の課題	257
§ 7	今後の研究開発	259
7.1	緩衝材技術開発の特徴	259
7.2	研究開発の進め方	259
7.3	対象材料	265

Table	1.1	Barrier Function versus Time
	1.2	Possible Chemi-sorber Minerals for Nuclear Waste Desposal Backfill Component.
	2.1.1	Chemical composition of bentonite and zeolite used in experiments.
	2.1.2	X-ray powder diffraction data of tested materials.
	2.1.3	Calculated Porocities of Bentonite Mixture.
	2.1.4	Critical Wave length in unstable wetting front.
	2.1.5	Summary of wetting fron observation.
	2.1.6	Experimental Conditions.
	2.1.7	Saturater zone in the mixture.
	2.1.8	Permeation time through 0.3 m thick media.
	2.1.9	Hydraulic conductivities and water transfer coefficients.
	2.2.1	Summary of permeability tests.
	2.2.2	Calculated Kd and Kb values in mixtures.
	3.1.1	Selected Standard Potentials (E°) for Actinides (25°C , $1=0$).
	3.1.2	Complex Formation Rate Constant for Actinides.
	3.1.3	Solubility determining Chemical Forms of Actinides whose Oxidation States are 3,4, 5 and 6.
	3.1.4	Technitium Solubility and Reactions determining Species in Solution.
	3.1.5	Calculated standard potentials assuming $\log K_s = -28.9$ for TcO_2 and potentials.
	3.1.6	Selected Equilibrium Constants K in Solution for Zirconium Compounds.
	3.1.7	Selected Equilibrium Constants K in Solution for Samarium Compounds.
	3.1.8	Selected Equilibrium Constants K in Solution for Strontium Compounds.

Table	3.1.9	Thermodynamic Parameters Describing pre-dominating Aqueous Species of Iodine.
	3.1.10	Radionuclides used in the distribution experiments.
	3.2.1	Kd values of Zeolites and charcoal.
	3.2.2	Kd values for BaSO ₄ and CaSO ₄ ·6H ₂ O.
	3.2.3	Experimental conditions and obtained results.
	3.2.4	Experimental conditions and results.
	3.2.5	Calculated Q factors.
	3.2.6	Cations dissolved in test water.
	3.2.7	Kd values for Ce.
	3.2.8	Relative concentrations in slices.
	3.2.9	Count rates of each slices.
	4.1.1	Classification Scheme for Phyllosilicates with Six-membered Rings of SiO ₄ Tetrahedra.
	4.2.1	Rate constants of dissolution of sodium from rock-forming minerals.
	4.2.2	Compositions of Solutions Resulting of Volcanic Rocks with Water at 1500 bars Pressure for Two Weeks.
	4.2.3	Composition of Ground Waters Under Investigation.
	4.2.4	Analyses of Cs remaining in solution and of pollucite formation various mixtures of clays of shales and Cs sources.
	4.2.5	Analyses of Sr remaining in solution and X-ray powder diffraction analysis of hydrothermal products.
	4.2.6	Thermal Stabilities of Fully Expandable Phases.
	4.2.7	Saponite stability studies.
	4.2.8	Reaction products for alkali-saturated Wyoming bentonite. (32)

Table	4.2.9	Reaction products for alkali-saturated Wyoming bentonites. (33)
	4.2.10	The activation energy of dissolution.
	4.2.11	Diagenesis of Clay Mineral from Lower Cretaceous Shales of North Eastern British Columbia in Canada.
	4.3.1	Experiments determining percentage of non-exchangeable K ion.
	4.5.1	Ion radius containing in crystal structure of zeolites.
	4.5.2	Composition and Specific Gravity of Calcic Zeolites.
	4.6.1	Zeolites and associated Authigenic Silicate Minerals in Deposits of Saline, Alkaline Nonmarine Environments.
	4.6.2	Zeolites and Associated Authigenic Silicate Minerals in sedimentary Rocks Deposited in Marine and Fresh-Water Nonmarine Environments.
	4.6.3	A List of Zeolite Minerals.
	4.6.4	Sedimentary Zeolite Deposits.
	4.6.5	Authigenic Silicate Minerals in Marine Silicic Tuffs and Carbonate Rocks that have been Buried to Relatively Shallow Depths.
	4.6.6	Temperatures of Occurrence of Some Zeolites and Related Minerals.
	4.6.7	Chemical Compositions of Igneous Rocks.
	4.6.8	Chemical Compositions of Rock-forming Minerals in Igneous Rocks.
	4.6.9	Steam Stability of Zeolite X ^a .
	4.6.10	Steam Stability of Zeolite X ^a .
	4.6.11	Transformation of Zeolites and Related Minerals from Synthetic Zeolite Y.
	4.6.12	Some Products of the Transformation of Zeolite Y and High Pressure.
	4.6.13	Stability of Zeolites to Anhydrous HCl at 228 Torr.

Table	4.6.14	Hydrothermal Conversion of Zeolite Minerals at 1000 bars, 10 days.
	4.7.1	Chemical Analysis Data of Starting Material.
	4.7.2	Experimental Data (Selected experiments only).
	4.7.3	Chemical Analysis data of products.
	4.7.4	Chemical Analyses data of residual solution.
	4.8.1	Assumed physical properties in the standard model.
	4.8.2	Heat generation per unit volume of waste form.
	5.2.1	Gain Characteristics of Candidate Materials.
	5.4.1	Ram-type Compacting Machine.

- Fig. 1.1 Multiple barriers in HLW repository system
- 1.2 The attributes and Characteristics necessary for Buffer Material.
 - 2.1.1 Schematic of permeation experiment.
 - 2.1.2 Pressure Increasing Mode.
 - 2.1.3 Wetted Length from Inlet.
 - 2.1.4 Water content in bentonite bed at the feed pressure of 20 Kg/cm².
 - 2.1.5 Water content in bentonite bed at the feed pressure of 43 Kg/cm².
 - 2.1.6 Water content in bentonite bed at the feed pressure of 70 Kg/cm².
 - 2.1.7 Water content in bentonite bed at 80°C.
 - 2.1.8 Water content in bentonite bed with temperature gradient.
 - 2.1.9 Water content in Bentonite/Quartz sand mixture bed after 3600 sec.
 - 2.1.10 Water content in Bentonite/Quartz sand mixture bed after 21360 sec.
 - 2.1.11 Water content in Bentonite/Quartz sand mixture bed at 80°C.
 - 2.1.12 Water content in Bentonite/Zeolite Quartz sand mixture bed after 7440 sec.
 - 2.1.13 Water content in Bentonite/Zeolite/Quartz sand mixture bed after 26160 sec.
 - 2.1.14 Water content in Bentonite/Zeolite/Quartz sand mixture bed at 80°C.
 - 2.2.1 Hydraulic conductivity in Bentonite/Zeolite mixture.
 - 2.2.2 Hydraulic conductivity in Bentonite/Quartz sand mixture.
 - 2.2.3 Hydraulic conductivity in Bentonite/Quartz sand Zeolite mixture.

- Fig. 3.1.1 Thorium Solubility and Species in solution.
- 3.1.2 Calculated Uranium solubilities (M) and Species in solution.
- 3.1.3 Calculated Neptunium Solubilities (M) and Species in solution.
- 3.1.4 Calculated Plutonium Solubilities and Species in Solution.
- 3.1.5 Calculated Americium Solubilities (M) and Species in Solution.
- 3.1.6 Technetium Solubility under Reducing Conditions and Concentration of Soluble Ion Species.
- 3.1.7 Technetium Solubility and Standard Redox Potential.
- 3.1.8 Calculated Zirconium solubilities and Soluble Ion Species. (a) (b)
- 3.1.9 Calculated Samarium Solubilities and Soluble Ion Species.
- 3.1.10 Calculated Strontium Solubilities and Soluble Ion Species.
- 3.1.11 PH Eh diagram depicting predominating species of Iodine.
- 3.1.12 Speciation and distribution coefficients for americium(a), thorium(b), neptunium(c) and uranium(d).
- 3.1.13 Measured distribution coefficients ($K_d, m^3/kg$) for U(VI), Np(V), Pu and Am(III) [14].
- 3.2.1 K_d values of Zeolite 4 A for Strontium.
- 3.2.2 Schematics of diffusion experiments.
- 3.2.3 Water content in Bentonite 95%/Zeolite 5% mixture.
- 3.2.4 Water content in Bentonite 80%/Zeolite 20% mixture.

- Fig. 3.2.5 Relative concentration profile in Bentonite 95%/Zeolite 5% mixture.
- 3.2.6 Relative concentration Profile in Bentonite 80%/Zeolite 20% mixture.
- 3.2.7 Relative concentration of Sr-90 at a distance of 0.2m from the canister.
- 3.2.8 Eh-PH Diagram for Technetium.
- 3.2.9 Concentration profile of $^{99}\text{TcO}_4^-$ in 1.3g/cm^3 bentonite.
- 3.2.10 $^{99}\text{TcO}_4^-$ into $p = 1.6$ Bentonite contact time 265620 sec.
- 3.2.11 $^{99}\text{TcO}_4^-$ into $p = 20$ Bentonite contact time 443700 sec.
- 3.2.12 $^{36}\text{Cl}^-$ into $p = 1.3$ Bentonite, time 13140 sec.
- 3.2.13 $^{36}\text{Cl}^-$ into $p = 1.6\text{g/cm}^3$ Nabentonite, Time 431760 sec.
- 3.2.14 ^{36}Cl into $p = 20$ Bentonite, time 597300 sec.
- 3.2.15 Variation in electric potential Ψ between parallel plates (Taylor, 1962).
- 3.2.16 Calibration Curve for Ce Identification.
- 3.2.17 Experimental procedure.
- 3.2.18 Relative Ce concentration profile.
- 3.2.19 Equipments for diffusion studies.
- 4.1.1 (a) Idealized structural diagram of kaolinite layer viewed along the a-axis.
- (b) The crystal structure of smectite illustrating three common types of substitution.
- (c) The moscovite structure, viewed along the a axis.
- 4.2.1 Observed variation in temperature with depth in the Illinois, Michigan, and Northern Gulf basins.

- Fig. 4.2.2 Observed fluid pressures in the Gulf Coast Basin.
- 4.2.3 Maximum observed salinities at various depths in the Illinois, Michigan, and Alberta basins.
- 4.2.4 Variation in major element concentration of waters in the Illinois basin as a function of dissolved chloride content.
- 4.2.5 Distribution of Eh~PH measurements of natural aqueous environments.
- 4.2.6 Experimentally determined values of the molal ion product of water.
- 4.2.7 Kaolinite content of the <0.1-to 0.5 μm size fractions.
- 4.2.8 Calculated pressure-temperature curves in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_2\text{-H}_2\text{O}$ based on 1 Kb stability relationships and derived thermodynamic data, symbols.
- 4.2.9 The system $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-SiO}_2$ at 100°C .
- 4.2.10 The system $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ at 100°C .
- 4.2.11 The system $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CO}_2\text{-K}_2\text{O-SiO}_2$ at 100°C .
- 4.2.12 The system $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{MgO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ at 100°C .
- 4.2.13 The system $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-K}_2\text{O-MgO-SiO}_2$ at 100°C .
- 4.2.14 The system $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CO}_2\text{-MgO-SiO}_2$ at 100°C .
- 4.2.15 Mineral stability relations in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ as a function of $\log m\text{SiO}_2$ versus $1/T$, at 1kb H_2O .
- 4.2.16 Proportion of illite layers in illite/smectite as a function of depth in the finest and coarsest clay fractions.
- 4.2.17 Variation in percentage of expandable layer of mica smectites with increasing depth of eight drillholes at the Shinzan area.

- Fig. 4.2.18 Temperature and depth environments forming mica/smectites in nature.
- 4.2.19 Pseudo-diagram of P-T stabilities of chlorite and montmorillonite estimated from natural occurrences.
- 4.2.20 Variation of percentage of expandable layers in Chlorite/smectites from the Ohyu district as a function of depth.
- 4.2.21 Extent of reaction for alkali-saturated bentonites after 7 days of hydrothermal treatment at 400°C.
- 4.2.22 Relationship between time and percentage of expandable layers in illite/montmorillonite.
- 4.2.23 Relationship between time and percentage of expandable layers in illite/montmorillonite.
- 4.2.24 Hypothetical relation between time and percentage of expandable layers in illite/montmorillonite.
- 4.2.25 Percentage of non-exchangeable Kvs. percentage illite layer in natural illite/montmorillonites and the products in the present experiment.
- 4.3.1 Temperature dependence on increase of saturated NEK in (a) montmorillonite, (b) vermiculite, (c) rectorite type interstratified phase, and (d) IMII-ordering illite/montmorillonite.
- 4.3.2 Plot of interlayer charge to potassium retained in the mineral after exchange with normal ammonium acetate PH7.
- 4.3.3 Charge patterns of cation exchange capacity of various smectite during hydrothermal alteration.
- 4.5.1 Structure of framework silicate.
- 4.5.2 Compositional relationships of albite, K feldspar, and the dominantly alkalic zeolites which occur most commonly in sedimentary rocks.
- 4.5.3 The secondary building units (SBUO in zeolite structures according to Meier.

- Fig. 4.5.4 Drawing of the tetrahedron chain as found in natrolite showing the ordering of aluminum and silicon.
- 4.5.5 The chain of tetrahedra arranged in linked 5-rings as found in mordenite.
- 4.5.6 Configuration of the $T_{10} O_{20}$ units of tetrahedra in the framework structures of group 7 zeolites.
- 4.5.7 Diagram showing the configuration of the $T_8 O_{16}$ units of tetrahedra as found in the framework structures of the group 6 zeolites.
- 4.5.8 Framework projection of mordenite structure along the C-axis.
- 4.5.9 Na/K/Ca Mole-ratio of Clinoptilolite and Neulandite.
- 4.6.1 Very low grade metamorphic zones at elevated temperature and pressure.
- 4.6.2 Phase relations in very-low-grade metamorphism.
- 4.6.3 Effect of Si-Al composition on hydrolytic stability of zeolites X and Y.
- 4.6.4 Thermal stability in air of zeolite Y.
- 4.6.5 Time-temperature diagrams showing hydrothermal transformation of some zeolites at 20,000 psi pressure of H_2O .
- 4.6.6 Vertical zonation of zeolites, albite, prehnite and pumpellyite in sequences of sedimentary rocks.
- 4.7.1 Relations of clinoptilolite, mordenite and albite with increasing temperature, PH and Na^+ concentration of the solution in the PH range from 6 to 9.
- 4.7.2 Relations of clinoptilolite, mordenite, analcime and albite with increasing temperature, PH and Na^+ concentration of the solution.

- Fig. 4.7.3 Relations of clinoptilolite, mordenite, analcime and albite as a function of Na^+ concentration and temperature in the presence of additional silica at final $\text{PH}\approx 12$.
- 4.7.4 Relations of clinoptilolite, mordenite, analcime and albite as a function of Na^+ concentration and temperature in the presence of additional silica at final $\text{PH}\approx 13$.
- 4.7.5 Phase relations of clinoptilolite, mordenite, analcime, albite and K-feldspar on the section of constant PH plane.
- 4.8.1 The model used in this simulation.
- 4.8.2 Variation of Thermal Conductivity with Material Density and Linear power Dinsity of Heater.
- 4.8.3 Thermal Conductivity of Mixed Minerals.
- 4.8.4 The temperature profile versus distance.
- 4.8.5 The temperature change at the inner surface of buffer of various thickness
- 4.8.6 The temperature change at the inner surface of buffer of various thermal conductivities
- 4.8.7 Effect of intermediate storage on the buffer temperature
- 4.8.8 Conceptual configulation of engineered barrier in repository

- Fig. 4.8.11 Conceptual Configuration of Engineered Barrier Repository.
- 5.2.1 Configuration of Engineered Barrier.
 - 5.3.1 Manufacturing Process of Buffer.
 - 5.3.2 Manufacturing Process of Bentonite.
 - 5.3.3 Centrifugal Roller Mill.
 - 5.3.4 Manufacturing Process of Highly Purified Na-Bentonite.
 - 5.3.5 Manufacturing Process of Zeolite.
 - 5.3.6 Manufacturing Process of Natural Quartz Sand (Wet).
 - 5.3.7 Manufacturing Process of Artificial Quartz Sand (dry).
 - 5.3.8 Granulating Process by Compacting Machine.
 - 5.3.9 Wave-type Roll.
 - 5.3.10 Concept of Briquetting Machine.
 - 5.4.1 Distribution of Stress and Density in the Compact under some Compacting Pressure.
 - 5.4.2 Dry-Press Apparatus
 - 5.4.3 Compression Mode in Dry-Press.
 - 5.4.4 Wet Bag Tooling.
 - 5.4.5 Dry Bag Tooling.
 - 5.4.6 Semi-continuous Isostatic Pressing of Dry Bag Type.
 - 5.4.7 Procedure of Isostatic Pressing of Wet Bag Type.
 - 5.4.8 Schematic Views of Large Scale Isostatic Press.
 - 5.4.9 Schematic Diagram of Compression System in Isostatic Press.
 - 7.1.1 The Attributes and Characteristics necessary for Buffer Material.
 - 7.1.2 Migration of Groundwater and Radioactive species in the Geological Repository.
 - 7.2.1 R/D Program for Buffer Material in an Engineered Barrier.

はじめに

経済的でしかも安全な再処理プロセスや高レベル廃棄物の地下貯蔵システムを確立することは、我国で既に定着しその標準化に取り組んでいる原子力発電を一層充実する上で極めて肝要である。既往の知識と技術を集約して活用することは当然ながら、関連技術の総合的な開発研究を精力的に実施することが望まれる。

(財)工業開発研究所は、高レベル廃棄物の地下貯蔵システムのなかで、工学的障壁の一役を担う緩衝材に関する調査・基礎試験を、動力炉・核燃料開発事業団より委託され実施してきた。

本研究は下記の諸先生に御指導を仰ぎながら実施している。そして山形県のベントナイト産地で撮影した写真は折にふれて協力を頂いた方々も含めた研究スタッフである。

東京大学工学部	石 樽 顕 吉	弘前大学理学部	青 木 正 博
東京大学理学部	歌 田 実	千葉大学教養部	井 上 厚 行
東京大学工学部	松 本 幹 治	東京大学教養学部	草 部 博 達



我国の地水理条件に最も適合する緩衝材を選定し、そして至適設計を完結するために、今後も関連諸氏の御指導・御鞭撻を心より切望する。

昭和59年2月

(財)工業開発研究所

副 理 事 長	大 島 恵 一
所 長 ・ 理 事	田 村 孝 章
開 発 研 究 第 一 部 長	藤 田 矩 彦

§ 1. 緒 言

先進国で既に大きな社会的現象となっている低い経済成長時代への移行、石炭・LNGなと他のエネルギー源との競合、建設費の急騰と運開までの長期化など、原子力を取りまく環境は極めて厳しい状況であるにも拘わらず、エネルギー資源の殆んどを海外に依存する我が国では、備蓄性・エネルギー安全保障性に優れ、発電原価が低廉でしかも外為相場などの要因による発電原価変動の少ない原子力発電は、保守・検査・対策の徹底下を反映しつつ、運転開始以来20年で着実にその実績を伸ばし、昨年度の設備利用率及び総発電量に占める割合は、それぞれ70%強、20%強にも達している。3ヶ月にも及ぶ長期間の徹底した定期検査を義務づけている我が国におけるこの数字は、極めて驚異的なものである。今後とも、関連技術の集約・標準化を急ぎ、ロボット・情報伝送などの次世代技術の積極的な活用を図って、安全かつ経済的な発電を堅持してこの傾向を継続することが先ず要請されよう。そして、原子力に対する国民的合意を更に確固たるものにするには、発電技術のみならず核燃料サイクルと廃棄物貯蔵の技術的安全性を、今世紀末から21世紀初頭に向けて、現実的に実証し確立していくことが、大きな前提であることに異論はなからう。

使用済み燃料や、それを再処理した高レベル廃棄物には、半減期は比較的短かいながらも、その崩壊熱・放射能の取り扱いに技術的課題の集中するCo, Cs, Srなどの核分裂生成物と、半減期が著るしく長く比較的大きな生物影響の懸念される超ウラン元素が含まれる。このような放射性核種を、極めて長期間に亘って生態系から隔離・貯蔵する方式として、最も実現性が高く、各国で指向されている方式が、地水理的な施設設計目標に合致する花崗岩層などの自然障壁と、長期健全性の確保・保障された工学障壁、から構成される地下深層貯蔵である。米国で検討されているこの多重障壁の概念を一例として図1.1に、そして各々の障壁に求められる機能とその持続すべき概ねの期間を表1.1に示す⁽¹⁾。

ここで、原子力を利用している世界の各国が採用している高レベル廃棄物の処理・貯蔵における開発計画を概観してみよう。

カナダでは、主電力であるオンタリオ hidro が、使用済み燃料の中間貯蔵と輸送に関する R/D を行ない、政府機関である AECL が、最も可能性の高い使用済み燃料や、要請によっては固化廃棄物の安全な長期貯蔵・永久貯蔵（地下深層貯蔵）に関する R/D を行なうことにしている。1983年中に貯蔵概念を確立すると同時に、Whiteshell Nuclear Research Est. 近くの花崗岩体中に地下実験室を設置するが、最終的な貯蔵は結晶質岩を考慮している。

一方、スウェーデン、スイス、米国、西独は廃棄物貯蔵に関する明文化された法律を持ち、

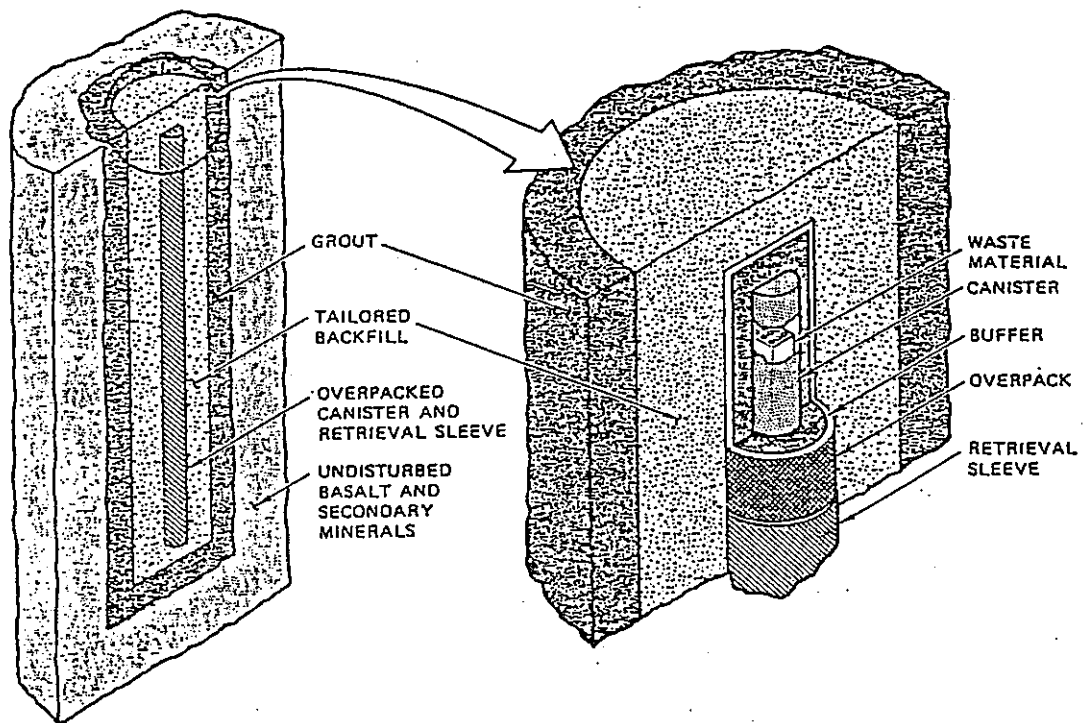


Fig 1.1 Multiple barriers in HLW repository system

Table 1.1 Barrier Function versus Time

Item	Barrier	Operating Period	Function
1	Geology (basalt)	1. Thermal period ^a 2. Geologic control ^b 3. Repository life ^c	Supplementary chemical barrier to radionuclide migration Primary chemical barrier to radionuclide migration Physical isolation of waste material from man
2	Backfill	1. Thermal period 2. Geologic control	Primary chemical barrier to radionuclide migration Inhibit groundwater intrusion Secondary chemical barrier
3	Overpack	Thermal period	Primary physical barrier to groundwater intrusion Aids in retrievability
4	Buffer	Thermal period	Chemically inhibit canister corrosion in event of failed overpack
5	Canister	1. Pre-emplacment ^d 2. Thermal period 3. Geologic control	Provide physical support and protection for waste form Supplement to overpack preventing groundwater intrusion Permit retrievability Primary physical barrier to groundwater intrusion
6	Waste form	Pre-emplacment and repository life	Retard release of radionuclides in the event of containment failure

^aTime before 1000 yr of operation.

^bTime after 1000 yr of operation.

^cThermal period + geologic control.

^dTime from canister filling to emplacement in the repository.

2000年或いは2020年の施設運転開始までの明確なタイムスケジュールに沿って R/D を実施している。スウェーデンでは、電力が使用済燃料または固化廃棄物の“完全に安全な”管理、貯蔵に一切の責任を持っており、1985年までに使用済燃料の中間貯蔵施設を完成し、必要に応じては、1990年に固化体の中間貯蔵を開始する計画である。また、最終的な地下深層貯蔵施設の建設は2010年に行ない、2020年には、使用済燃料または固化体の貯蔵を実際に開始するとしている。緊急の、しかも“完全な隔離”というこの計画に沿って、固化体は100 mmの鉛と6 mmのチタンから成るキャニスターに封じられ、そして使用済燃料は鉛を集合体の空隙に充填して200 mmの銅製キャニスターに封じられて、その周囲を囲む高圧縮ベントナイトとともに、極めて重装な工学障壁が構成される予定である。⁽²⁾⁽³⁾ また、米国では、多重障壁について1980年に出された技術規準10 CFR 60を満足する工学障壁の R/D が、使用済み燃料を2000年に地層貯蔵するという計画に合わせて、Sandia National Lab. を中心として、活発に実施されている。核不拡散を自ら率先するなどの理由により、現在のところ再処理を実施しない方針であるので、貯蔵の形態は使用済燃料のままで行なわれる計画であるが、NRCによるこの技術基準では、1000年にも及ぶ廃棄物封じ込めの健全性を求めているために、キャニスターを中心とする工学障壁は、著るしく複雑な構成となろう。また、貯蔵施設は、岩塩層、玄武岩、凝灰岩に建設することにしており、1987年には、このうち第1貯蔵サイトを決定して施設の建設を開始する運びである。

これに対して、西独では廃棄物管理計画の進展が原子力発電の命運を左右しており、今世紀末の貯蔵開始に向けて、経済性と安全性を考慮した総合的な立場から、使用済み燃料或いは再処理廃棄物の貯蔵が、北部の岩塩層を中心に検討されている。

このように、各国とも米国の技術規準10 CFR 60に認められるような厳しい廃棄物管理の目標を、技術的な R/D を通じて克服して、安全で経済的な核燃料サイクルを実現しようと努力している現状である。

工学障壁の長期的健全性を達成し保障しようとしているこの現状に対して、米国の一部には、貯蔵サイトで決定される自然条件が多重障壁の機能を決定し、工学障壁の機能に期待する傾向に疑問をはさむ動きも認められる。この考え方はカナダにもあり、自然の利を最大限に活用して地下深層部に貯蔵して確立する自然障壁を補完するものが人工の工学障壁として⁽³⁾いる。

しかしながら、以上の各国と全く異なり、地下活動の盛んな我が国の厳しい自然条件下では、洗練された工学障壁がことのほか重要な役割を分担しており、既に各国で結実しつつあるような廃棄物管理の目標を達成するための R/D は、要求される安全な核燃料サイクルの

実現にとって必要欠くべからざるものであることに異論はなからう。

本研究は、廃棄物管理に関する第1段階に分類される研究の一環として、図1.1に示される工学障壁の一部をなす緩衝材の候補材料の特性を試験・評価し、採用すべき材料を選定することを目的としている。当然ながら、第2段階に移行する今後の研究の最終的な目標は、地下貯蔵サイトの地水理条件と、緩衝材や放射性核種の化学的・物理的な諸形態、諸反応を考慮して、廃棄物を安全に生態系から隔離することのできる適切な緩衝材を設計・経済評価し、工学的に製造・施工することにある。

単一、或いは各々特徴をもつ複合の材料で構成しようとする緩衝材に要求される機能は、(i) キャニスターをはじめとする工学障壁を長期間健全に保つ；(ii) 固化体に含まれる Cs, Sr 等核分裂生成物の崩壊熱をホストロックに逸散させる；(iii) 固化体から浸出する放射性核種の拡散を極力抑制する；ことに大別される。この機能は、膨潤性に優れ地下水の pathway を閉塞する止水性や、地下水の拡散を減ずる自己シール性、移動する地下水の水質 (pH, Eh, 塩強度等) を調節して、キャニスターの腐食速度や固化体の浸出速度を減ずると同時に、核分裂生成物のカチオンはもとより、浸出した超ウラン元素の酸化形態を変えて拡散を阻害する化学緩衝性、などの特性により発揮される。この関係を図1.2に与える。

スウェーデン、米国、そして我が国を始めとして適切な緩衝材を見い出そうとする研究により、膨潤性に富む粘土鉱物、特に Na 型 モンモリロナイト が最も要求に答える特性をもつことが判明している。^{(3)~(9)} スウェーデンでは、緩衝材の機械的強度と熱伝導度を向上させる目的で石英砂を、そして米国では、テクネチウムや超ウラン元素の多くに認められるアニオンの取着性を高めるために、活性炭⁽¹⁰⁾ や表1.2に示されるような鉱物⁽¹¹⁾ を高密度化した Na 型 ベントナイトに混入することを推奨している。これは、比較的半減期の短い核分裂生成物の減衰した後、極めて長期間生態系に及ぼす影響の高い核種の形態にアニオンが多いこと、そしてキャニスターの健全性を損なわせる局部腐食や応力腐食割れに地下水中のアニオン (Cl^- , CO_3^{2-} etc.) の寄与が著るしく大きいこと、などから緩衝材の化学緩衝性を高めて対象アニオンを還元析出させ、その移行を阻止しようとする狙いをもつ。^{(10)~(23)}

この他、固化体の発熱が十分に逸散されない場合は、モンモリロナイトがイライトに熱変成を受ける可能性がある。⁽⁴⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾ モンモリロナイトが K^+ を含む高温に保たれた環境中に長時間曝されて熱変成を受けると、埋設時に緩衝材のもっていた図1.2のような諸機能を維持できなくなることが予想されるので、本研究でも、熱特性や熱履歴、そして熱変成過程などの関係を詳細に吟味している。緩衝材に許容される最高温度は、各国によってまちまちであるが、スウェーデンでは $60^\circ C$ 、英国では $250\sim 300^\circ C$ 、そしてカナダでは $150^\circ C$ という値を報告している。⁽²⁵⁾

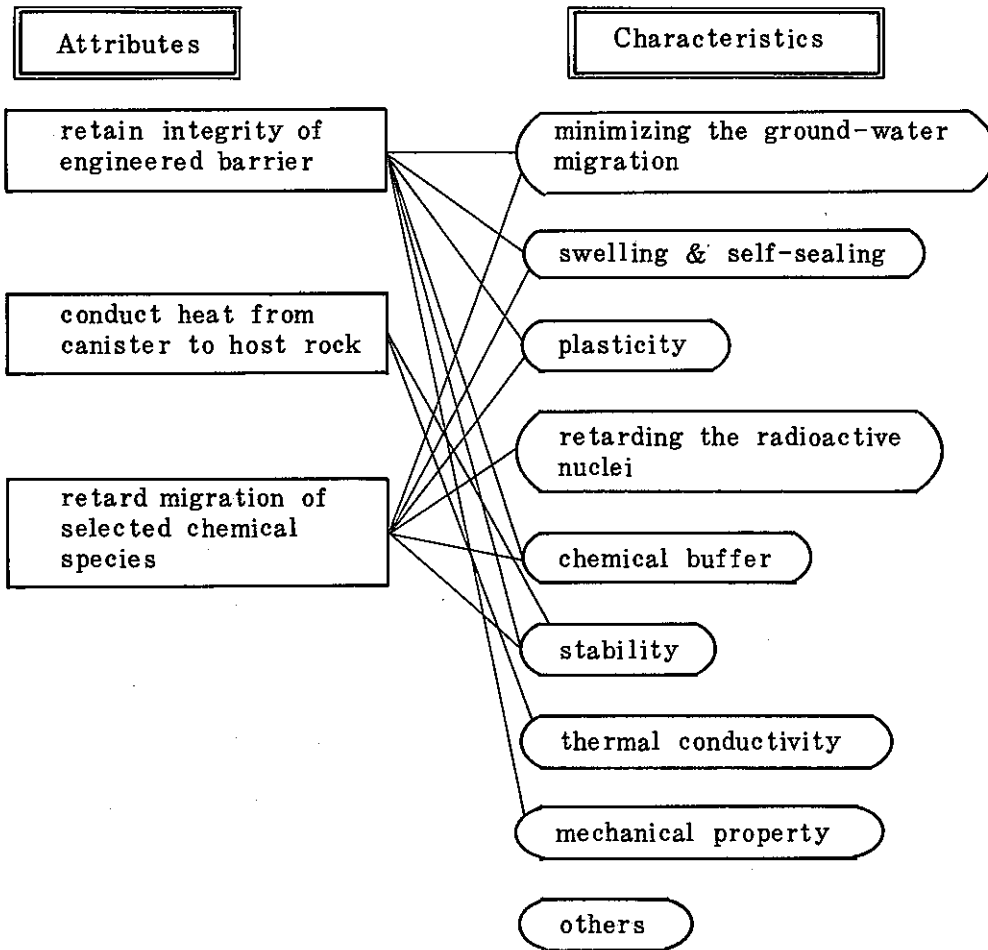


Fig. 1.2 The Attributes and Characteristics necessary for Buffer Material

Table 1.2 Possible Chemi-Sorber Minerals for Nuclear Waste Disposal Backfill Component

Mineral	Composition	Radionuclides Solved
Apatite	$\text{Ca}_5(\text{OH},\text{F})(\text{PO}_4)_3$	All actinides
Monazite	$\text{R}_1\text{E}_1\text{PO}_4$	All actinides
Vivianite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	All actinides
Calcite	CaCO_3	Trivalent actinides
Dolomite	$(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$	Trivalent actinides
Barite	BaSO_4	Strontium
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Strontium
Cinnabar	HgS	I^-
Chalcocite	Cu_2S	I^-
Galena	PbS	I^- , IO_3^-

本報告書には、緩衝材の主成分として適切と考えられる Na モンモリロナイトと諸機能を改善する目的で添加する石英砂・ゼオライトの混合物について、高圧カラム方式と回分式によるカチオン・アニオンの分配系数測定、同じく高圧カラム方式による過渡時と定常時の透水性試験と理論的取り扱い、固化体埋設後に緩衝材の被むる熱履歴を有限要素法により決定する理論的取り扱い、熱変成過程とそれに影響を及ぼす因子の検討、そして実際の緩衝材を粉体から整形加工する工程の検討、などを記載する。文献調査と基礎研究から得られた今年度までの成果を礎として、最終的な地下深層貯蔵施設の設計・施工・貯蔵開始に至るまで、今後とも工学障壁全体の機能に関わる基礎・実証試験を精力的に展開しなければならない。例えば、緩衝材の隣接する工学障壁との相互作用（両立性）、或いは緩衝材自身の適切な工学的加工法などは、⁽³²⁾⁽³³⁾ 工学障壁全体の健全性を評価する上で、早急に検討されるべき課題である。水で飽和した緩衝材に固化体の放射線が作用し、水の放射線分解生成物が Eh や pH、そして核種形態を変化させて少なからぬ影響が附着性に予想されるだけでなく、⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ 腐食・応力腐食割れ・水素脆性などの現象を介してキャニスターや固化体の健全性が損なわれる可能性、^{(26)~(31)} そして緩衝材とキャニスター／固化体の界面でこれらの諸反応の速度・平衡関係に増減を伴う可能性、も予想されるので、緩衝材及び緩衝材と他の工学障壁の相互作用に関する研究を今後も継続していくことが必要である。

REFERENCE

- (1) B. J. Wood, "Backfill Performance Requirements- Estimates from Transport Model", Nucl. Tech., 59 390 (1980).
- (2) P. E. Arlström, "Ceramic and Pure Metal Canisters in Buffer Material for High Level Radioactive Waste", Nucl. Chem. Waste Manag., 1, 77 (1980).
- (3) D. J. Cameron, "Fuel Isolation Research for the Canadian Nuclear Fuel Waste Management Program." AECL-6834(1982).
- (4) 工業開発研究所, 地層処分における緩衝材に関する研究(II) (1983)
- (5) A. Jacobson, R. Pusch, "Deposition of High-Level Radioactive Waste Products in Bore-Holes with Buffer Substance", KBS Teknisk Rapport, 77-03(1977).
- (6) T. Erikson, A. Jacobson, R. Pusch, "Ion Diffusion through high Compacted Bentonite" KBS Teknisk Rapport, 81-06(1981).
- (7) R. Pusch, "Permeability of Highly Compacted Bentonite" KBS Teknisk Rapport 80-16(1980).
- (8) R. Pusch, "Highly Compacted Sodium Bentonite for Isolating Rock-Deposited Radioactive Waste Products" Nucl. Tech., 45, 153 (1979).
- (9) E. J. Nowak, "The Backfill Barrier as a Component in a Multiple Barrier Nuclear Waste Isolation System" SAND 79-1109(1980).
- (10) E. J. Nowak, "Radionuclide Sorption and Migration Studies of Getters for Backfill Barriers", SAND 79-1110 (1980).
- (11) G. W. Beall, B. Allard, "Chemical Aspects Governing the Choice of Backfill Materials for Nuclear Waste Repositories," Nucl. Tech., 59 405 (1982).
- (12) C. D. Winslow, "The Sorption of Cesium and Strontium from Concentrated Brines by Backfill Barrier Materials" SAND 80-2046(1981).
- (13) J. F. Relyea, R. J. Serne, D. Rai, "Methods for Determining Radionuclide Retardation Factors: Status Report" PNL-3349(1980).
- (14) B. Allard, G. W. Beall, "Sorption of Americium on Geologic Media", J. Env. Sci. Health, A14, (6) 507 (1979)

- (15) B. Allard, G. W. Beall, T. Krajewski, "The Sorption of Actinides in Igneous Rocks", Nucl. Tech., 49, 474(1980).
- (16) S. Komarneni, R. Roy, "Tailor-Made Mixtures of Zeolite and Clays", Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 2, 411(C. J. M. Northrup, Jr., Ed., Plenum Press, NY. (1980).
- (17) G. W. Beall, B. Allard, T. Krejewski, G. D. O'Kelley, "Chemical Reactions in the Bedrock-Groundwater System of Importance for the Sorption of Actinides", Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 2, 625(C. J. M. Northrup, Jr., Ed., Plenum Press, NY. 1980)
- (18) A. E. Ogard, C. J. Duffy, "Eh and Fission Product Solubilities: Two Factors in the Leaching of UO₂?"
- (19) S. Miyata, "Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds", Clay and Clay Miner., 31, 305(1983).
- (20) B. Allard, B. Tornstenfelt, "On the Solubility of Technetium in Geochemical Systems", KBS Rapport 83-60(1983).
- (21) B. Allard, "Actinide Solution Equilibria and Solubilities in Geologic Systems" KBS Rapport 83-35(1983).
- (22) "Geological Disposal of Radioactive Waste, Geochemical Process", OECD/NEA, ISBN 92-64-12385-7(Oct. 1982).
- (23) S. Jensen, "The Geochemistry of Radionuclides with Long Half-Lives, Their Expected Migration Behavior", Risø-R-430(1980).
- (24) D. D. Eberl, J. Hower, "Kinetics of Illite Formation" Geol. Soc. Amer. Bull., 87, 1326(1976).
- (25) G. W. Bird, "Hydrothermal Stability of Potential Clay-Based Buffer Materials", AECL Technical Record, TR-199(1982).
- (26) J. Kruger, K. Rhyne, "Current Understanding of Pitting and Crevice Corrosion and its Application to Test Methods for Determining the Corrosion Susceptibility of Nuclear Waste Metallic Containers", Nucl. Chem. Waste Manag., 3, 205(1982).
- (27) W. G. Burns, W. R. Marsh, W. S. Walters, "The γ Irradiation-Enhanced Corrosion of Stainless and Mild Steels by Water in the Presence of Air, Argon and Hydrogen", Rad. Ohys, Chem., 21. 259(1983).

- (28) G. L. McVay, W. J. Weber, L. R. Pederson, "Effect of Radiation on the Leaching Behavior of Nuclear Waste Form" Nucl. Chem. Waste Manag., 2, 103(1981).
- (29) N. Fujita, M. Akiyama, T. Tamura, "Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in High Temperature Water under Gamma Ray Irradiation" Corrosion, 37. 335(1981).
- (30) K. Ishigure, N. Fujita, T. Tamura, "Effect of Gamma Radiation on the Release of Corrosion Products from Carbon Steel and Stainless Steel in High-Temperature Water" Nucl. Tech., 50, 169(1980).
- (31) B. Cox, "Effect of Hydrogen Injection on Hydrogen Uptake by BWR Fuel Cladding", EPRI NP-3146(1983).
- (32) R. Pusch, "Use of Clays as Buffers in Radioactive Repositories," KBS Rapport 83-46(1983).
- (33) R. Pusch, "Stress/Strain/time properties of Highly Compacted Bentonite", KBS Rapport 83-47(1983).

§ 2. 透 水 性 試 験

高レベル廃棄物の地層処分において、固化体、キャニスターのバリアとしての健全性を破壊し、廃棄物中の放射性核種を生物圏へ移行させる媒体は地下水であると考えられている。緩衝材に要求される機能の一つである止水性は、それが地下水で飽和する以前には周囲の岩体からキャニスターへの地下水の移行を抑制し、キャニスターを乾燥した状態に保つことにより、その腐食による劣化を防ぐことを目的とし、一方緩衝材が地下水で飽和され、やがて固化体から地下水中への核種の浸出が起こった時には、その緩衝材中での移行が拡散によってのみ行われる速度にまで、地下水の移行を抑制することが期待される。昨年度までは、緩衝材が地下水で飽和した状況を対象として、定常状態における透水性を検討してきた。本節では、周囲の岩体からキャニスターへ地下水が到達するまでの時間を評価することを目的として、乾燥材料中への水の移行について検討を行なうと共に、定常状態での透水性について継続して検討した結果について以下に記す。

2.1 乾燥材料中での水の移行

2.1.1 実験

(1) 材料、試験水

材料は、昨年度と同様、山形県大江町左沢、国峰鋳化工業月布鋳業所産のベントナイト（200メッシュアンダー）、島根県仁摩町馬路産ゼオライト（200メッシュアンダー）および石英砂として米山薬品工業製海砂（150～200メッシュ）を使用した。ベントナイト、ゼオライトの化学組成および鋳物組成を表2.1.1、2.1.2に示す。ベントナイトは、極めて少量の石英を含むほぼ純粋なモンモリロナイトで、大部分Na型である。ゼオライトは、45%のモルデナイト、15～20%の石英及び10%以下のクリノタイロライトを含み、残部は火山ガラス、クリストバライト等と思われる真密度はモンモリロイト2.67、ゼオライト2.32、石英砂2.64 g/cm^3 である。

試料は、モンモリロナイト単体、モンモリロナイト30%・石英70%混合物、モンモリロナイト30%、ゼオライト30%、石英砂40%混合物である。石英砂、ゼオライトの添加はそれぞれ熱伝導率と核種の取着性の改善を目的としたものである。各材料をV型攪拌機により、30回/分の回転数で2時間程度混合した。試料はそれぞれ1.6 g/cm^3 (air-dry)に充填され、試験に供した。各試料の空隙率を表2.1.3に示す。空隙率は0.4程度であり、セ

オライト混合物で若干小さな値をもつ。試料の寸法は、直径40mm、長さ20mmの円板である。試験水にはイオンによる影響を排除するため蒸留水を用いた。

Table 2.1.1 . Chemical composition of bentonite and zeolite used in experiments.

	KUNIPIA	MORDENITE TUFF (MAJI)
SiO ₂	55.68	67.75
TiO ₂	0.23	0.35
Al ₂ O ₃	19.96	11.61
Fe ₂ O ₃	1.95	1.77
MnO	0.01	0.03
MgO	3.64	0.37
CaO	0.41	1.84
SrO	0.03	0.09
Na ₂ O	3.42	2.08
K ₂ O	0.07	1.96
H ₂ O	14.23	11.75
Total	99.63	99.60

(2) 装置, 方法

実験装置の概念図を図 2.1.1 に示す。試料はステンレス鋼の細線を焼結した # 2400 メッシュのフィルターと、孔径 0.1 μm のテフロンメンブランフィルターから成るフィルター間に置かれ、上下をそれぞれピストンで押えられた。試料の入ったシリンダーとピストンは SUS304 製であり、シリンダーの内壁は壁に沿った水の偏流を抑止するために撥水処理が施されている。試料とセルとは、モンモリロナイトの膨潤に対して十分な剛性を持った 2 枚のフランジの間に設置された。試料への水の供給は、ガスによる加圧法で調整された。

Table 2.1.2 X-ray powder diffraction data of tested materials

Montmorillonite from Tsukinuno Bentonite (KUNIPIA)

d(A)	I/I _o	Mineral Species(hkl)
12.3	100	Mont. (001)
6.29	9	Mont. (002)
4.48	16	Mont. (110), (020)
3.35	1	Qz. (101)
3.13	25	Mont. (004)
2.52B	13	Mont. (005), (130), (200)
1.497	7	Mont. (060)

Mordenite from Maji

d(A)	I/I _o	Mineral Species(hkl)
13.7	7	Mord. (110)
9.03	18	Mord. (200)
7.94	3	Clp. (002) ?
6.78	4	Mord. (220)
6.58	19	Mord. (111)
6.39	7	Mord. (130)
6.09	3	Mord. (021)
5.81	7	Mord. (310)
4.86	1	Mord. (131)
4.52	15	Mord. (330)
4.26	20	Qz. (100)
4.14	3	Mord. (420)
3.995	27	Mord. (150)
3.825	6	Mord. (241)
3.777	12	Mord. (002)
3.640	4	Mord. (421)
3.527	5	Mord. (022)
3.472	53	Mord. (202)
3.382	26	Mord. (350)
3.344	100	Qz. (101)
3.296	7	Mord. (222)
3.220	33	Mord. (511)
3.192	19	Mord. (530)
3.094	3	Mord. (061), (441)
2.993	7	Mord. (600), Clp. (044) ?
2.940	4	Mord. (261)
2.898	11	Mord. (402)
2.574	5	Mord. (080)
2.518	6	Mord. (352)
2.458	8	Qz. (110)
2.426	3	Mord. (532), (262)
2.284	8	Qz. (102)

Table 2.1.3 Calculated Perocities of montmorillonite Mixtures.

material	porosity
montmorillonite	0.40
montmorillonite 30% quartz 70%	0.40
montmorillonite 30% zeolite 30% quartz 40%	0.37

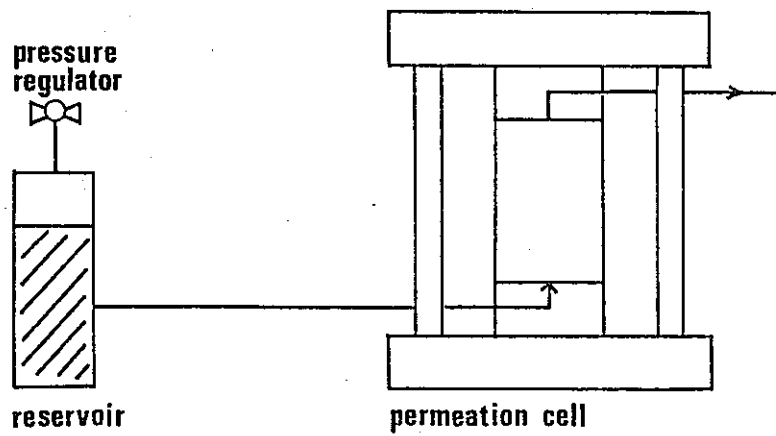


Fig. 2.1.1 Schematics of permeation experiment.

試料部の温度調節は、均一加熱の場合にはヒーターを埋め込んだシリンダーにより、また実際の埋設条件のように水流の方向と逆向きの熱流束を持たせる場合には、下部にウォータージャケットをつけたシリンダーとヒーターを埋め込んだ上部ピストンを使用することにより行った。

所定時間水を試料に圧入した後、試料をとり出し水の入口から濡れ界面までの距離を測定するとともに、試料を軸方向にスライスしその含水率分布を求めた。含水率は乾燥前後の重量差から求めた。すなわち、各スライスの切断直後の重量を計測し、その後それをオープン中で110℃に2日間保ち乾燥させた後、再び空气中に1日放置した後に重量を計測し、両者の差から各スライスに含まれていた水分量を求めた。

2.1.2 結果

(1) モンモリロナイト中での濡れ界面の移動速度

小さな円板状試料中での水の動きに基づき、キャニスターの周囲に充填された緩衝材の中における地下水の浸透を検討するには、試料中の水の動きが実験装置による擾乱を受けないことが確認されなければならない。本実験では試料を充填したシリンダーの内壁と試料とのギャップを通る水の流れが問題となる。また、モンモリロナイトのように透水性の小さな粉体からなるカラムに水を供給する場合、部分的な濡れ残り (Blob) が生ずる可能性がある。これらの濡れ残り部分の生成を実験の条件、試料の調整等により抑制しなければ、得られるデータの再現性に疑問が生ずる場合もある。

3種の試料の中で、モンモリロナイト単体が混合物に比べて最も透水性や濡れ性が小さいと考えられ、したがって壁に沿う流れ、あるいは濡れ残り部分の生成が最も起こりやすい。そこで、モンモリロナイトを用いて装置内充填物中の流れについて検討を行った。

試料中への供給水の昇圧モードを図 2.1.2 に示す。試料に急激な水の注入を行うと、充填されている粉体粒子が流れにより再配置するため、図に示されるように段階的な昇圧を行った。所定時間経過後、セルから取り出した試料の外観および軸方向の断面を写真 2.1.1, 2.1.2 に示す。写真中の試料上面が水の圧入口に当り、白くみえる部分が乾燥状態に保たれているところである。湿潤部と乾燥部の境界は、目視により明瞭に認識され、試料の内部および外側とも半径方向には均一に濡れていることが明確である。したがって、シリンダーの内壁との接触による流れの偏り、あるいは試料中の水流のパスが不均一となる、いわゆるフィンガリング現象は顕著に認められないことが確認された。

Philp⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾らによれば、濡れ界面の安定性は(1)式のK

$$K = G - \frac{4\pi^2 T}{\lambda^2 \rho g} \quad (1)$$

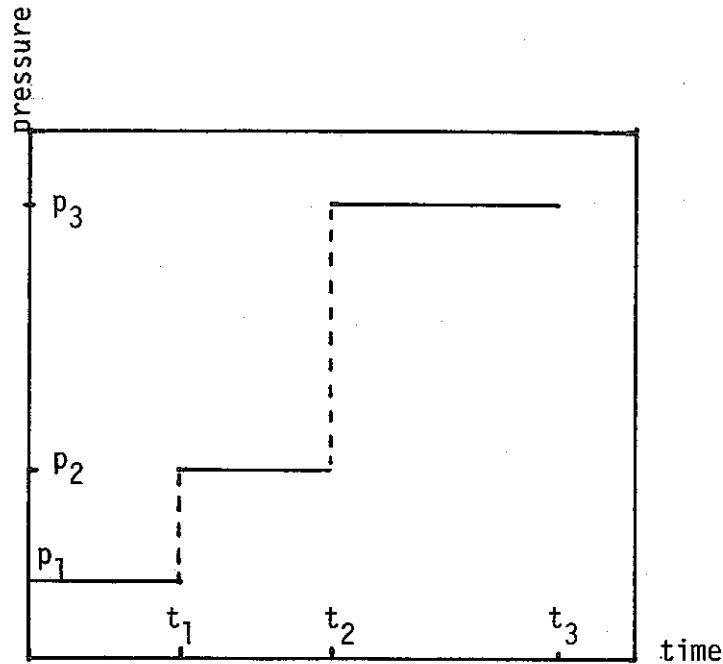


Fig. 2.1.2 Pressure Increasing Mode

ただし

G : 濡れ界面近傍での微視的な水圧勾配

λ : フィンガーの2次元的波長

T : 界面張力

ρ : 流体密度

g : 重力加速度

の値によって予測される。Kが正のとき、濡れ界面は不安定となり、フィンガリングが起こる。

Kが0のときの λ を $\lambda_{critical}$ とすると(2)式を得る。

$$\lambda_{critical} = 2\pi \sqrt{\frac{T}{\rho g G}} \quad (2)$$

(2)式より、界面張力が小さい程、あるいは水圧勾配が大きい程フィンガーの波長は小さくなり界面は平らなものとなることが理解される。モンモリロナイト粒子中での水の界面張力の値がどの程度の値となるかを推定するのは困難であるが、一応、水-空気の場合の値 $7.2 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ を用い、また $\rho = 10^3 \text{ Kg/m}^3$, $g = 9.8 \text{ m/sec}^2$ から λ の値として表2.1.4の値を得る。この見積りが正しいとすれば、水圧勾配が 10^3 以上ならば濡れ界面はほぼ平

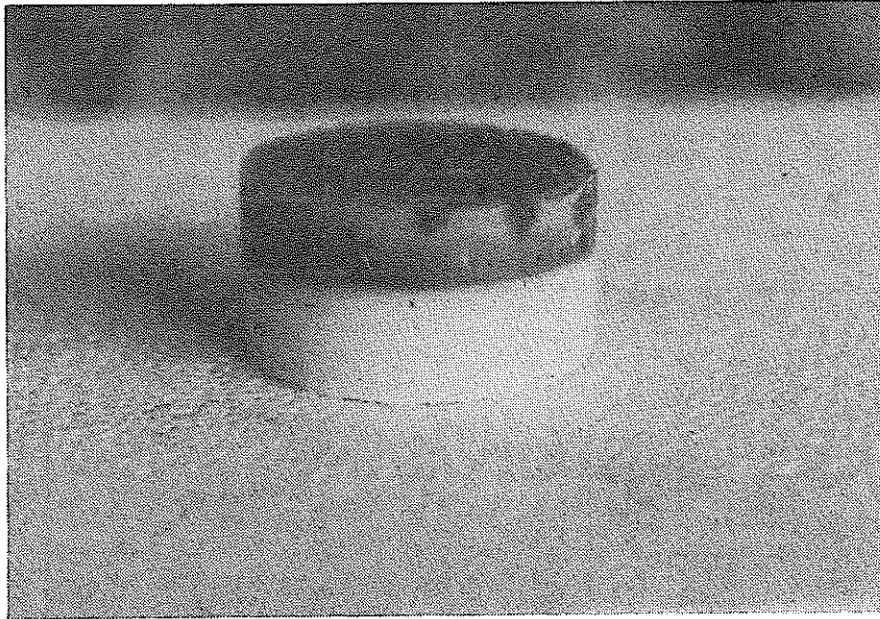


Photo. 2.1.1 Compacted-montmorillonite Specimen after Permeability Experiment

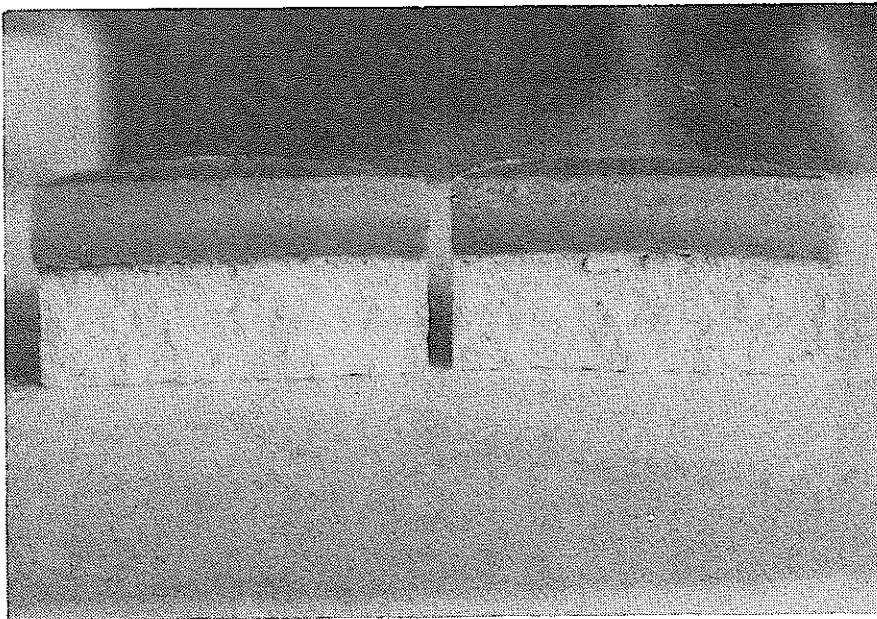


Photo. 2.1.2 Cross-section of Compacted montmorillonite after Permeability Experiment.

Table 2.1.4 Critical Wave length in unstable wetting front

G	$\lambda_{crit} \text{ m}$
1	1.7×10^{-1}
10	5.5×10^{-2}
10^2	1.7×10^{-3}
10^3	5.5×10^{-4}
10^4	1.7×10^{-5}

Table 2.1.5 Summary of wetting front observation

$t_0(s)$	$t_1 - t_0(s)$	$t_2 - t_0(s)$	$p_0(mH_2O)$	$p_1(mH_2O)$	$p_2(mH_2O)$	distance(m)
4800	3000	62100	20	100	900	0.0077
4800	3000	159600	20	100	900	0.0108
4800	3000	419400	20	100	920	0.0161

らとなると考えられる。

時間を変化させて濡れ界面までの距離を求めた結果を表 2.1.5 に示す。同じく ($t_2 - t_1$) で濡れ界面までの距離をプロットすると図 2.7.3 を得る。図では、水の浸入距離は時間の $\frac{1}{2}$ 乗に比例するような形となっている。 $P_0 = 2 \text{ Kg/cm}^2$ の圧力下での濡れ界面の進行は、それ以後の圧力、時間における距離に比べ小さいと考えられる。したがって、これを無視し、水のモンモリロナイトカラム中への浸入に対し Darcy の法則が成り立つと仮定すると、(3)式を得る。

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{K}{\epsilon} \cdot \frac{P}{\chi} \quad (3)$$

但し、

χ : 入口から濡れ界面までの距離

K : 透水係数

ϵ : 空隙率

$t = 0 \Rightarrow \chi = 0$

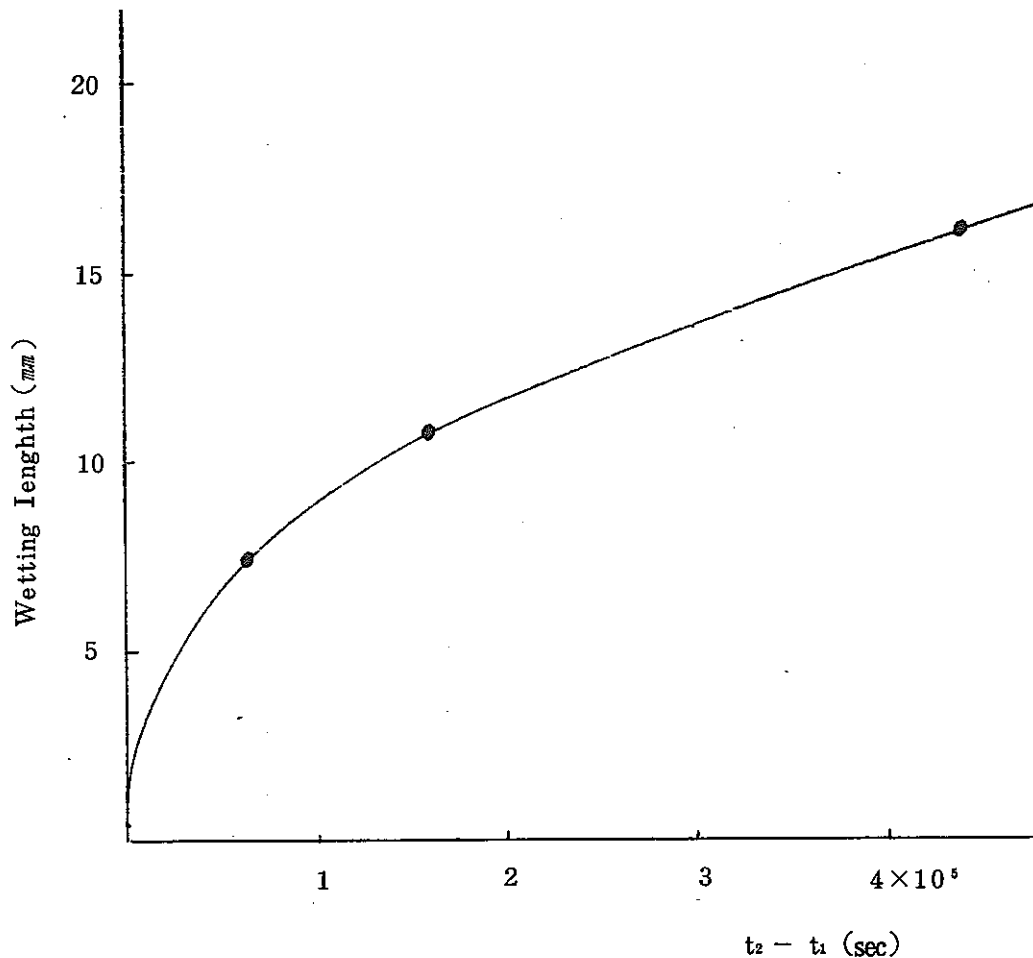


Fig. 2.1.3 Wetted Length from Inlet.

(3)式は、 $t > t_1$ において(4)に示される解を持つ

$$\chi = \sqrt{\frac{2KP_2}{\epsilon} (t_2 - t_1)} + \sqrt{\frac{2KP_1}{\epsilon} (t_1 - t_0)} \quad (4)$$

表 2.1.5 のデータを(4)式へ最小自乗法でフィッティングし、 $K = 1.37 \times 10^{-13} \text{ m/S}$ の値を得た。

(2) 含水率プロファイル

(1)の測定では、目視によって決めた濡れ界面によりカラム中での水の動きを代表させた。しかしながら、圧密ベントナイト中の水の動きは拡散によるという意見⁽⁴⁾もあり、カラム中での水の分布を測定し、濡れ界面と含水率の対応を知っておく必要がある。モンモリロナイト単体、モンモリロナイト 30%、石英砂 70%、モンモリロナイト 30%、ゼオライト 30%、石英砂 40% の各試料について行ったこの点に関する実験条件を表 2.1.6 に、そして軸方向の含水率プロファイルを図 2.1.4 ~ 2.1.14 に示す。図の縦軸は乾燥固体 (air-dry) に対する水分の比をとったものである。図 2.1.4 ~ 2.1.6 はモンモリロナイトカラムへの注水

Table 2.1.6 Experimental conditions

Materials	Temperature(°C)	Pressure(Kg/cm ²)		time(sec)	
		P ₀	P ₁	t ₁	t ₂
	~ 20	2	20	1620	51300
	~ 20	2	43	2640	72180
montmorillonite	~ 20	2	70	600	47520
	80	2	8	780	48900
	80(top) 19(bottom)	2	20	2400	88320
	~ 20	2	20	1800	3600
montmorillonite 30% Quartz 70%	~ 20	2	20	1800	21360
	80	2	20	300	7200
montmorillonite 30%	~ 20	2	20	600	7440
Zeolite30% Quartz 40%	~ 20	2	20	300	26160
	80	2	20	540	6540

montmorillonite 100%

Temperature: ambient

p

t

D

2 Kg/cm²

1620 sec

2.50x10⁻¹⁰ m²/sec

20

51300

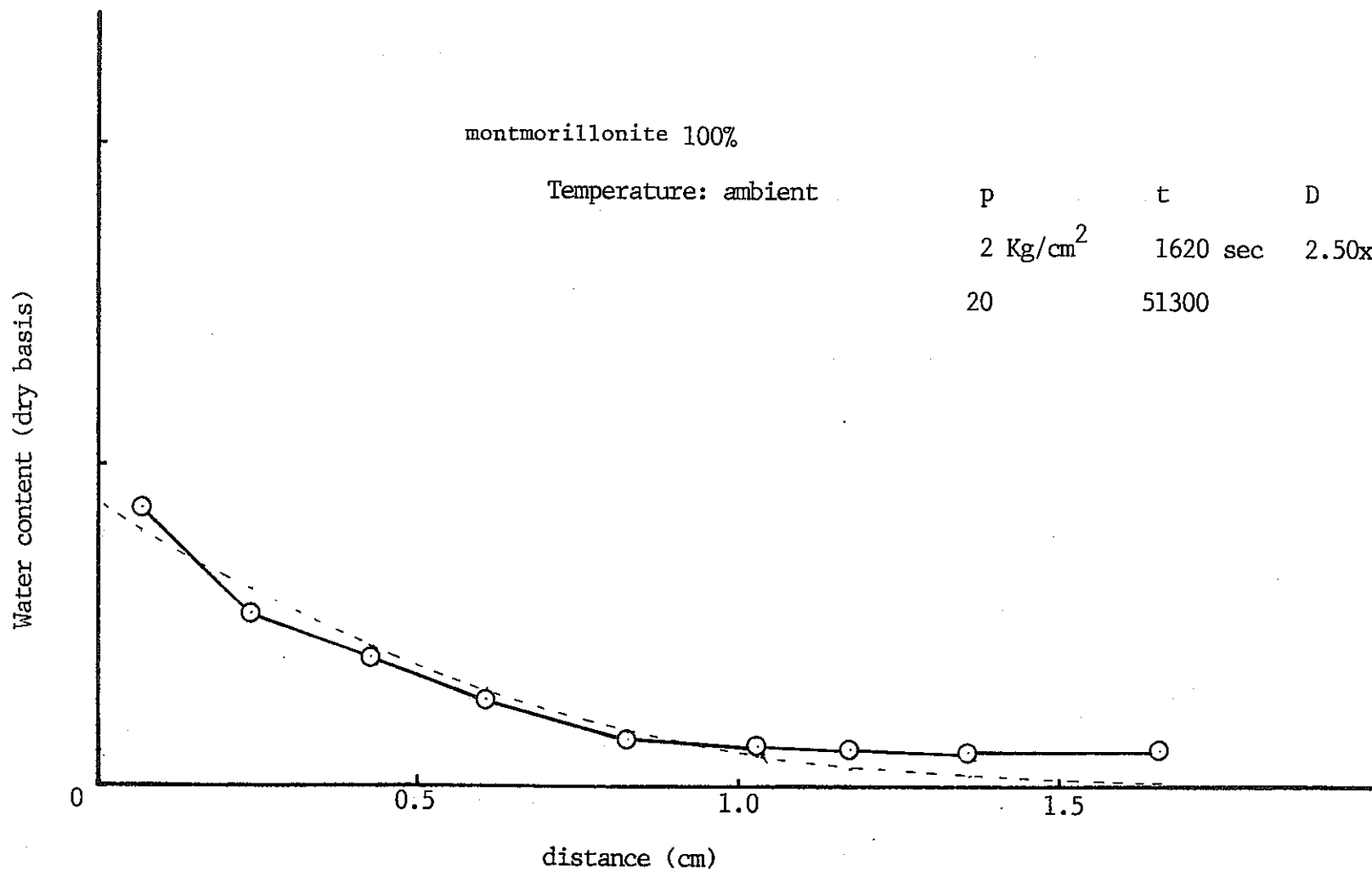


Fig. 2.1.4 Water content in montmorillonite bed at the feed pressure of 20 Kg/cm².

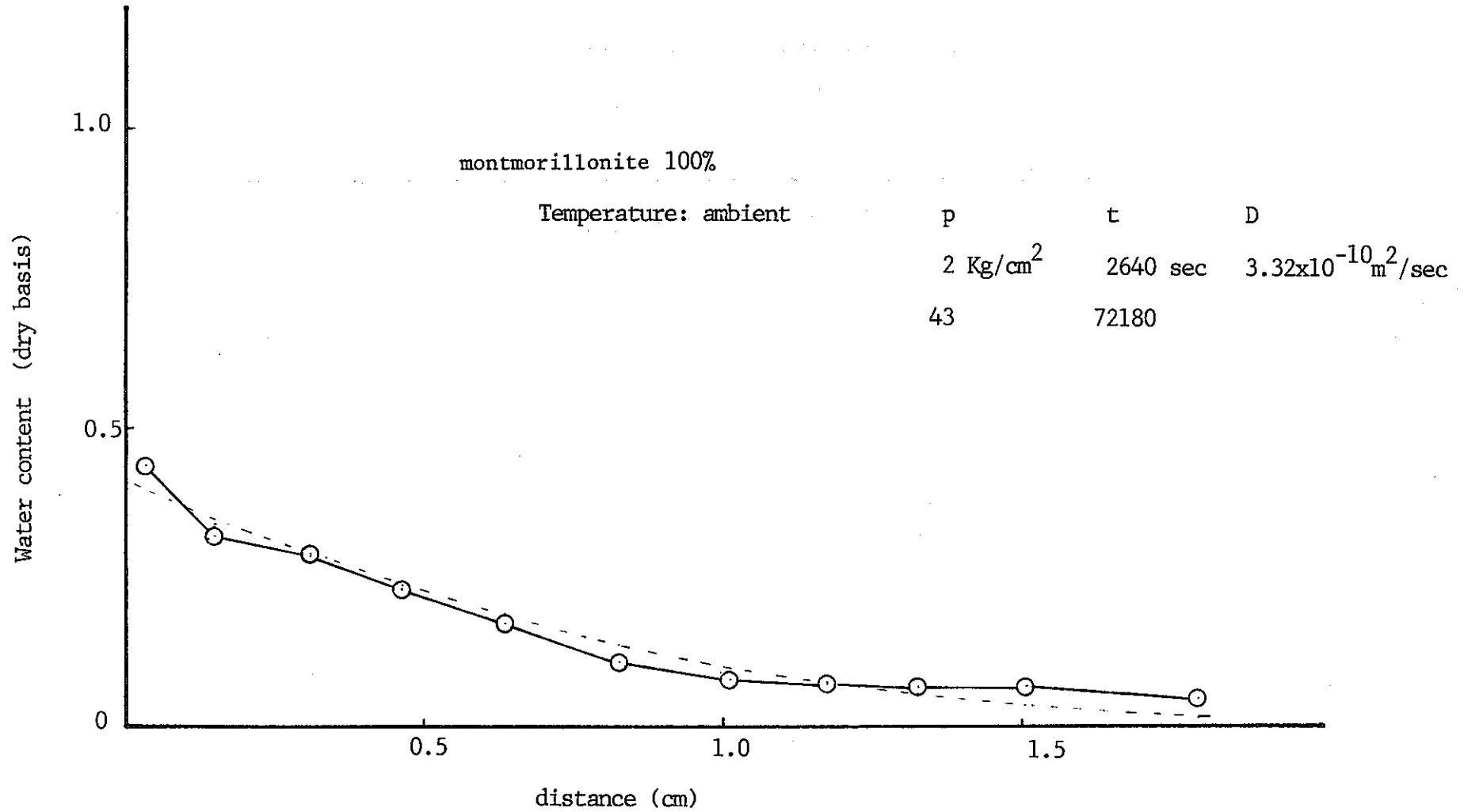


Fig. 2.1.5 Water content in montmorillonite bed at the feed pressure of 43 Kg/cm^2 .

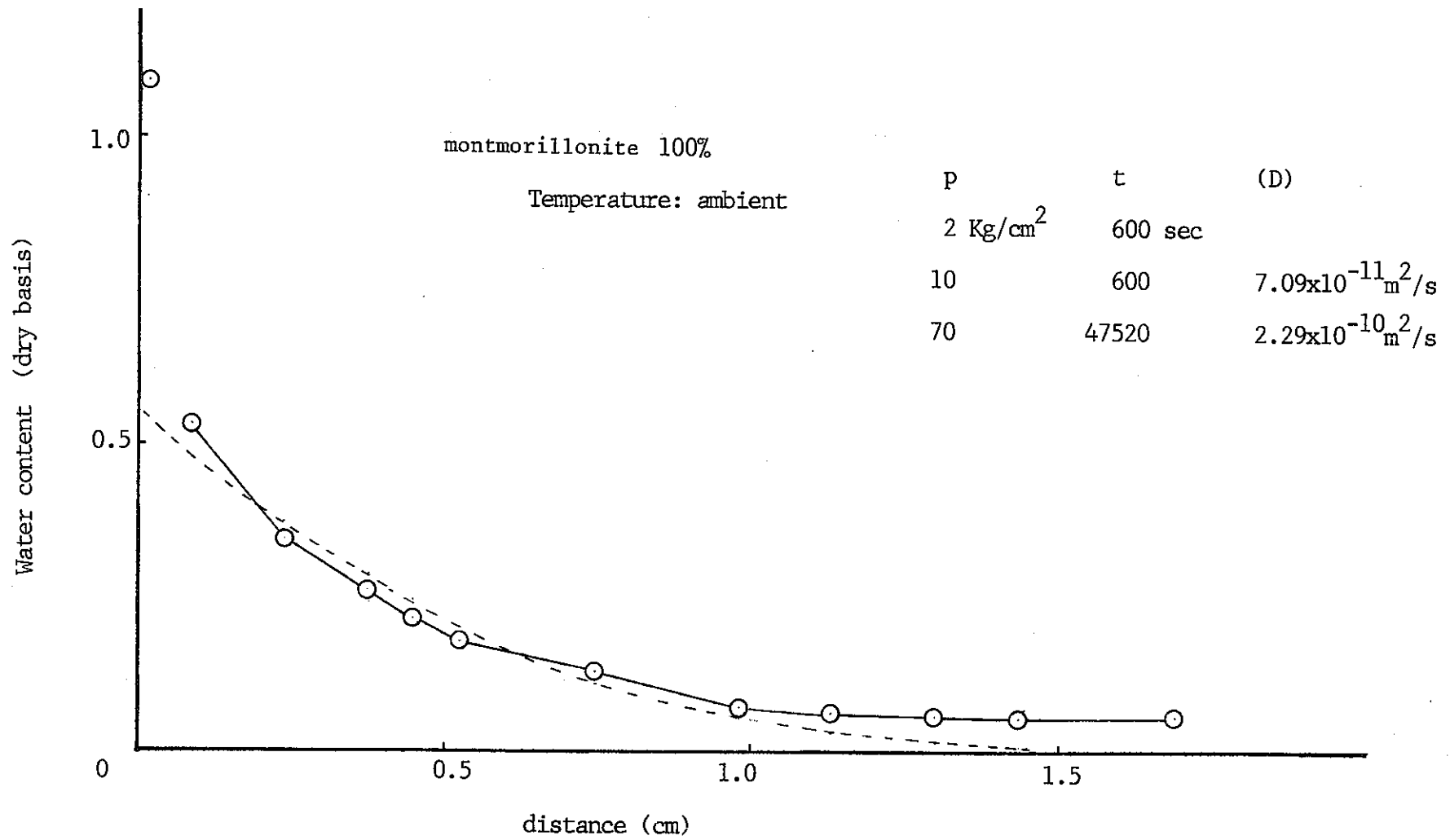


Fig. 2.1.6 Water content in montmorillonite bed at the feed pressure of 70 kg/cm².

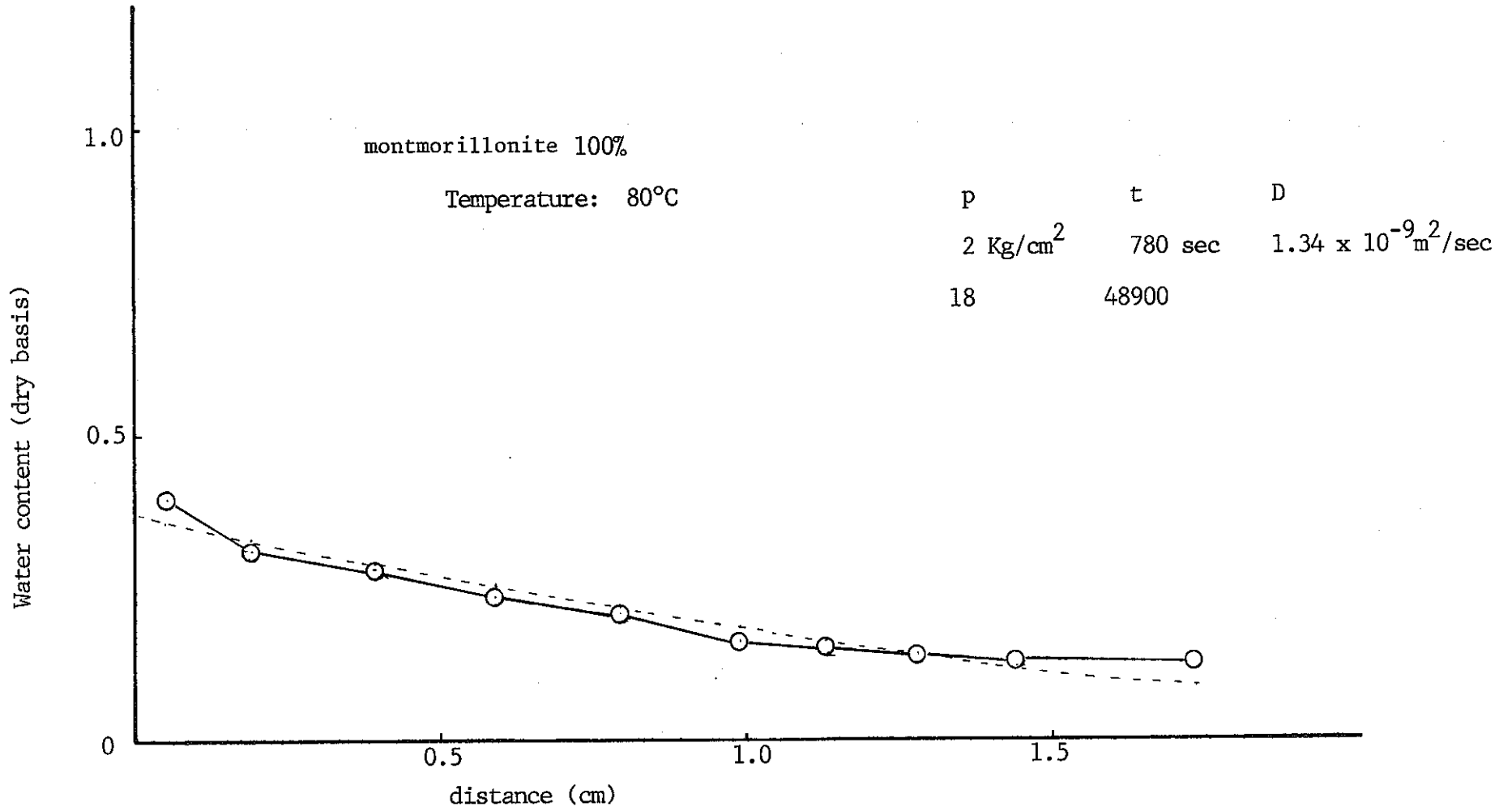


Fig. 2.1.7 Water content in montmorillonite bed at 80°C.

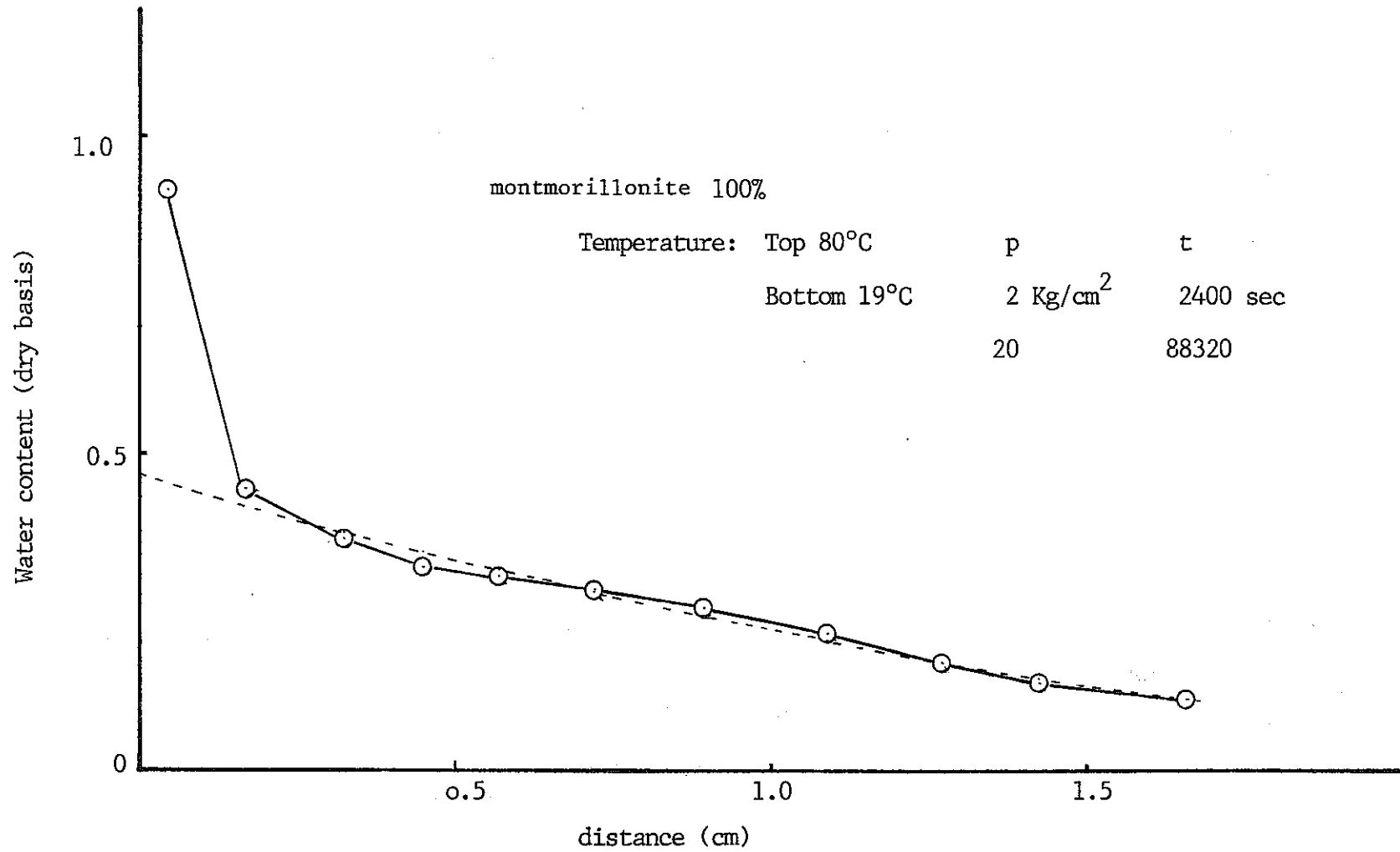


Fig. 2.1.8 Water content in montmorillonite bed with temperature gradient.

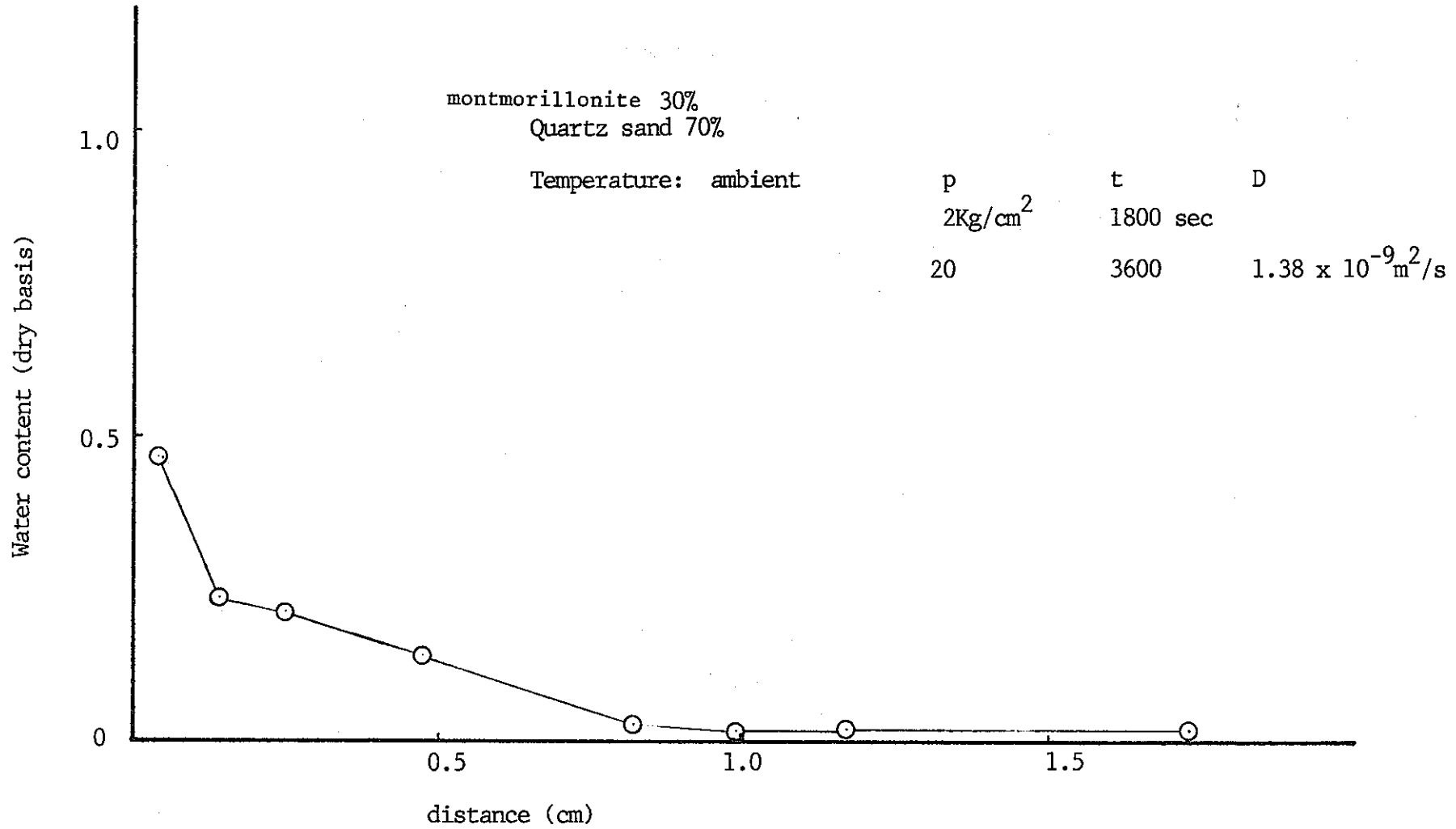


Fig. 2.1.9 Water content in montmorillonite/Quartz sand mixture bed after 3600 sec.

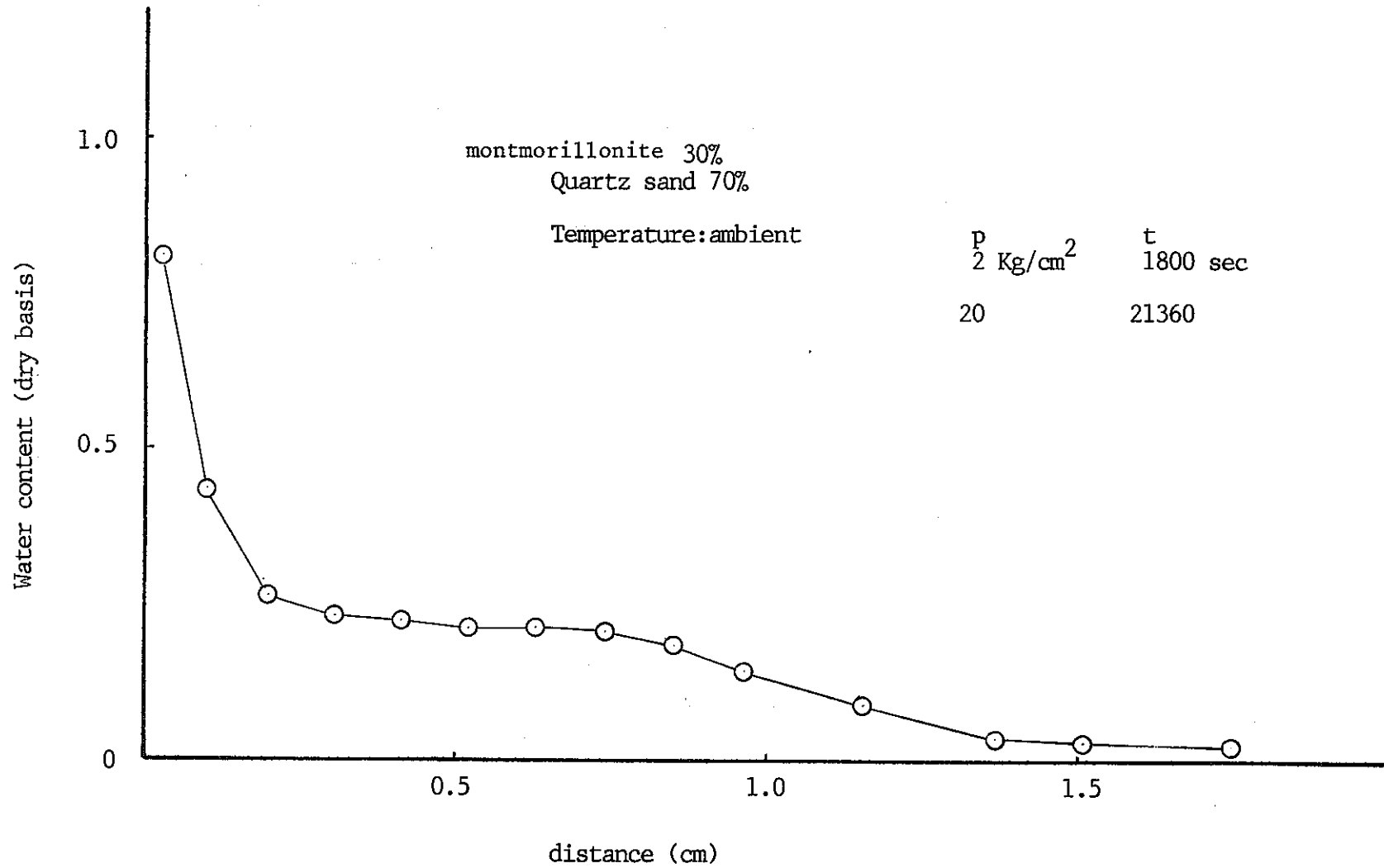


Fig. 2.1.10 Water content in montmorillonite/Quartz sand mixture bed after 21360 sec.

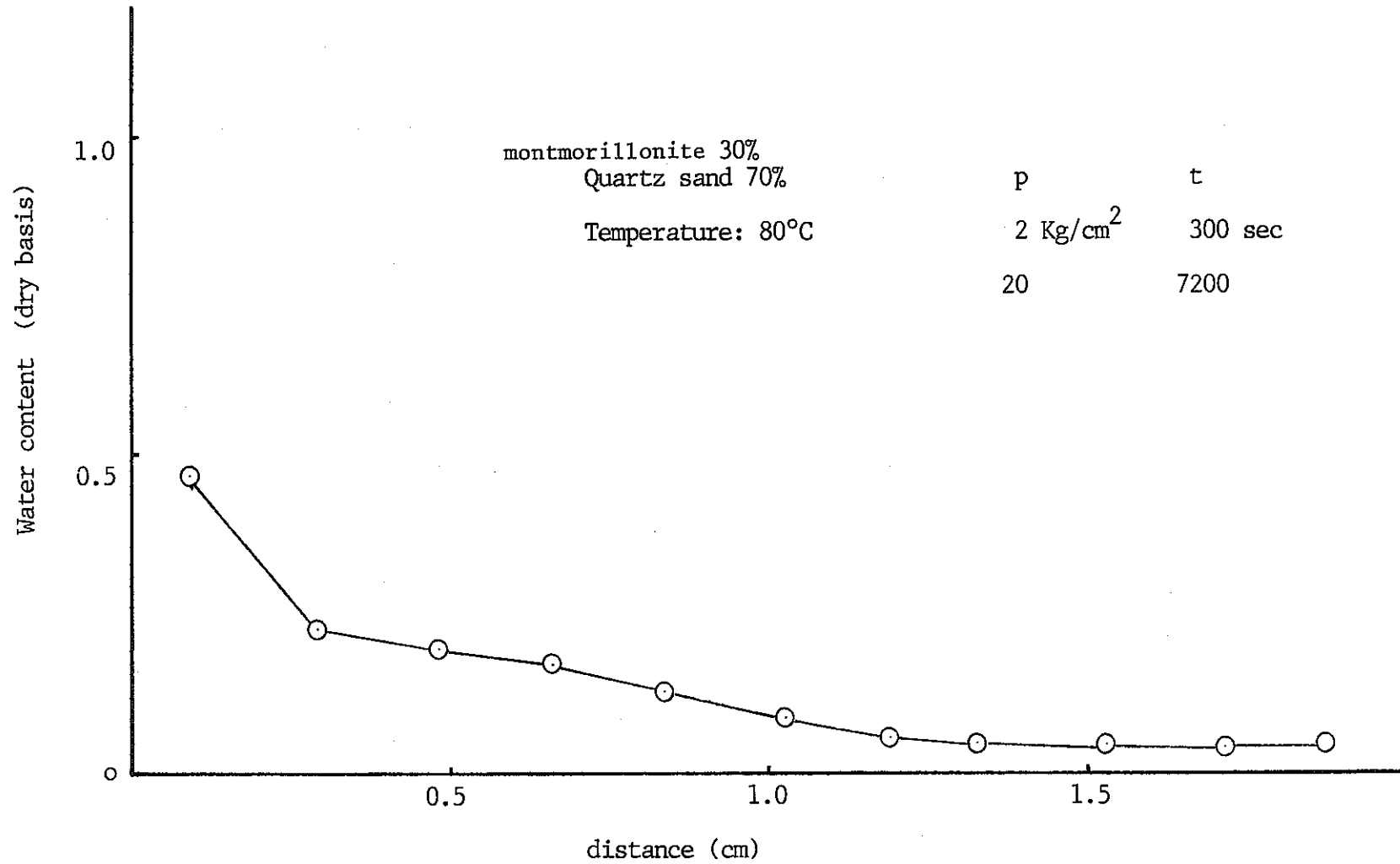


Fig. 2.1.11 Water content in montmorillonite/Quartz sand mixture bed at 80°C .

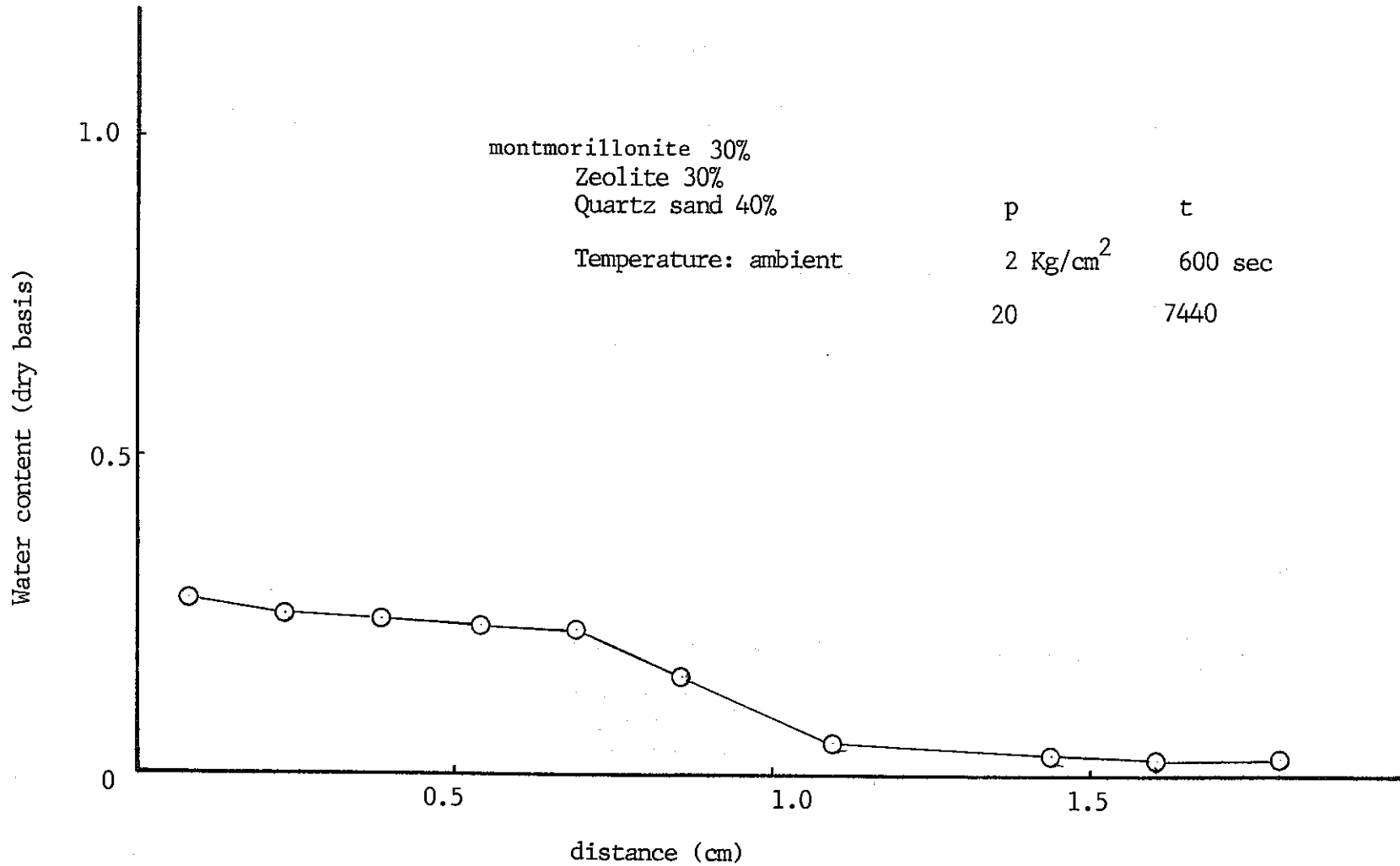


Fig. 2.1.12 Water content in montmorillonite/zeolite/Quartz sand mixture bed after 7440 sec.

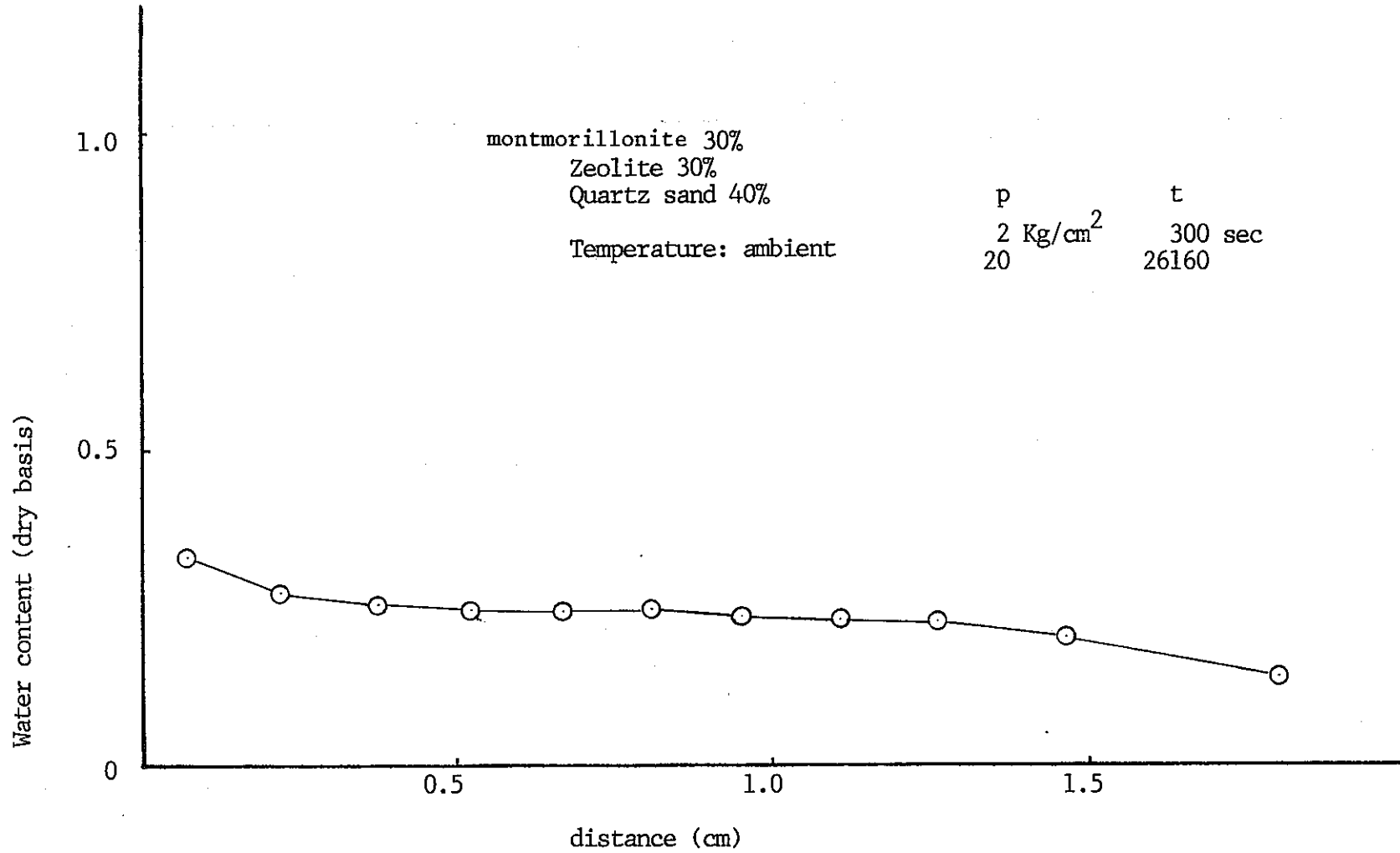


Fig. 2.1.13 Water content in montmorillonite/Zeolite/Quartz sand mixture bed after 26160 sec

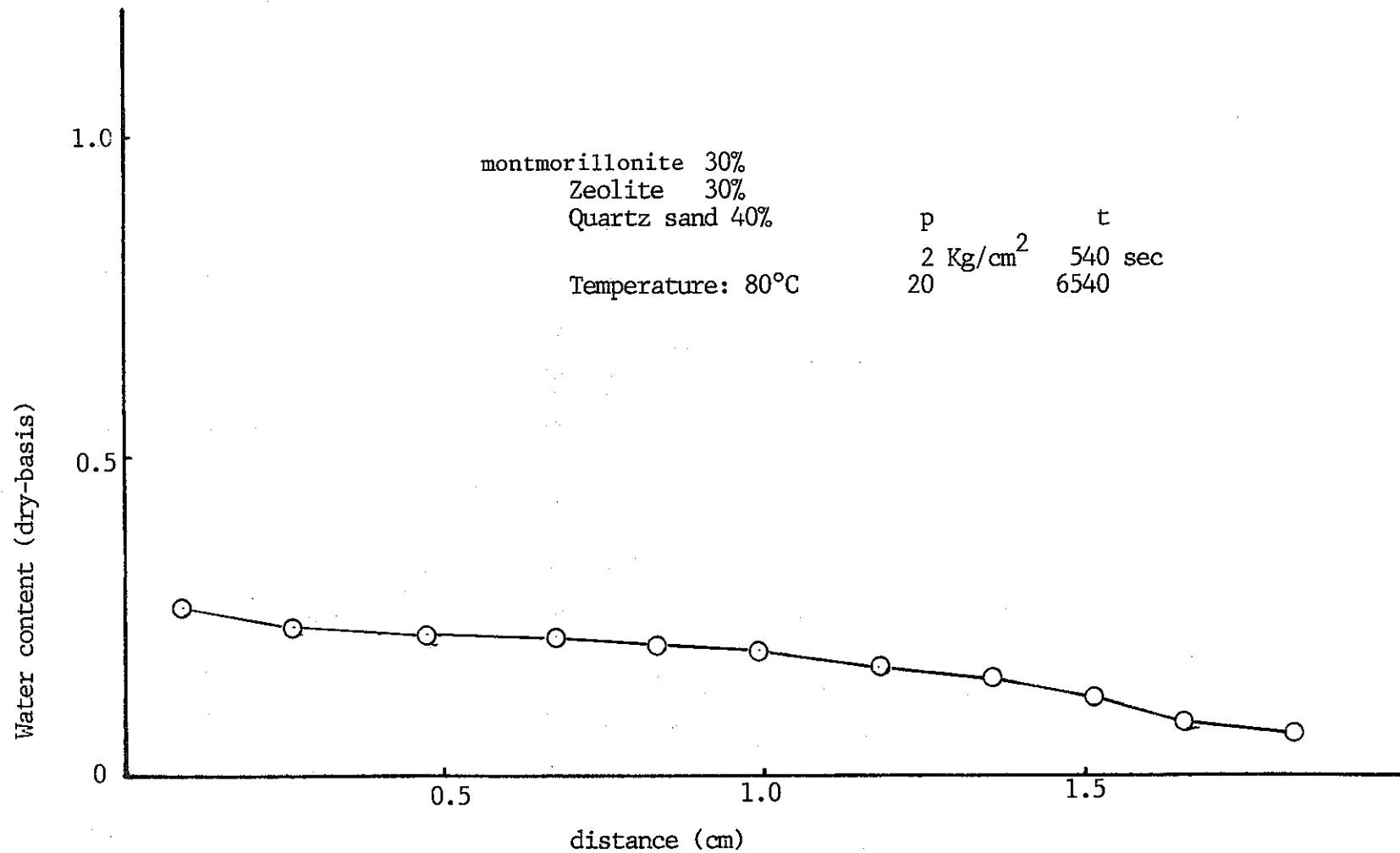


Fig. 2.1.14 Water content in montmorillonite /Zeolite/Quartz sand mixture bed at 80°C

圧力を 20, 43, 70 Kg/cm²と変えたときに得られた結果である。いずれの結果も、入口側からの距離と共に含水率がなだらかに減少している。注入圧力 70 Kg/cm²の場合にのみ、カラム入口側表面において含水率が他の注入圧力の場合に比べ大きな値を示した。

吸湿性の多孔質中における水は、固体に吸着された水、粒間の凝縮水および粒間の水蒸気として存在し、それらの移動は、それぞれの吸着量、キャピラリープレッシャー、水蒸気圧の勾配によって生ずると考えられている⁽⁵⁾。これから、水のフラックスは(5)式によって記述される。

$$J = -\rho D \frac{\partial W}{\partial \chi} \quad (5)$$

但し、

J : 水のフラックス (吸着水, 粒間水, 水蒸気の和)

ρ : カラムの固体密度

D : 水移行係数

W : 含水率

χ : カラム入口からの距離

(5)式からカラム単位長さ当りのマスバランスを取ると、(6)式を得る。

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \rho D \frac{\partial^2 W}{\partial \chi^2} \quad (6)$$

t=0でカラムへの水の圧入が開始され、カラム入口での含水量 (W₀) が一定であるとする事ができれば(6)式の解は良く知られた補誤差関数となる。

$$\frac{W(\chi \cdot t)}{W_0} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\chi}{2\sqrt{\rho D t}}} \exp(-\xi^2) d\xi \quad (7)$$

(7)式に実験で得られた含水率を回帰させた結果を図 2.1.4 ~ 2.1.6 中に破線で示してある。カラム入口からの距離が大きな領域で、測定値が回帰曲線よりも大きな値となる傾向が認められるが、その他の部分ではほぼ良好に一致している。測定点のテイリングは 5%程度の値であり、これが (i) スライスされた試料を乾燥させるときに生じたものか； (ii) 水蒸気の形態で非常にすみやかな水分の移動が行われたためか；あるいは (iii) 液体での水の通過するパスの密度が距離と共に減少することによって生じたものか；を判断することは得られたデータからだけでは困難である。なお、水の注入圧力 70 Kg/cm² (図 2.1.6) では第 1 ポイントを除いたデータで回帰を行った。注入圧力 20, 43, 70 Kg/cm²

での水移行係数はそれぞれ、 2.5×10^{-10} 、 3.3×10^{-10} 、 $2.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{S}$ の値が得られた。これらの値から、水の移行速度は注入圧力にはあまり依存しないと判断される。D の値として算術平均 $2.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{S}$ を用いて、(a)で測定を行った濡れ界面の含水率を算出すると $11 \pm 3\%$ の値を得る。

100%モンモリロナイトについて確認された結果と比較したとき、混合物中の含水率プロフィール図 2.1.9～2.1.13 の特徴は、含水率が入口からの距離と共に減じた後一度ある値に留まり、そして再び減少する、いわゆるショルダーを有するパターンが見られることである。ショルダーの値は材料、実験条件によらずほぼ一定で、22～25%の範囲にある。これはカラムの空隙率と充填密度の比（モンモリロナイト30%・ゼオライト70%；25%；モンモリロナイト30%・ゼオライト30%・石英砂40%：23%）と一致しており、水がカラムの空隙を飽和しながら進んでいることが反映されていると考えられる。図 2.1.9～2.1.13 から飽和された部分の距離を見積った結果を表 2.1.7 に示す。(3)式と同様にDarcyの法則を仮定して、透水係数を求めると、モンモリロナイト30%・石英砂70%で $K=3.0 \times 10^{-12} \text{ m} / \text{S}$ モンモリロナイト30%・ゼオライト30%・石英砂40%で $K=6.6 \times 10^{-12} \text{ m} / \text{S}$ の値を得る。(1)で求めたモンモリロナイト中の透水係数の値が飽和時のそれと比較して⁽⁶⁾ 4～5倍の大きさであるのに対し、ここで得たモンモリロナイト30%、石英砂70%の値は飽和時の値とほぼ一致している。この違いは材料の濡れ性の違いによると考えられる。モンモリロナイトでは、微小な濡れ残り部がカラム中に存在するため膨潤が十分に行われていないのに対し、混合物中では空隙に対するモンモリロナイト量が小さく、十分な量の水がモンモリロナイト粒子に供給されるためと考えられる。

Table 2.1.7 Saturated zone in the mixture

material	Δt (sec)	χ (m)
montmorillonite 30%	7440	0.0075
Quartz 70%	26160	0.0135
montmorillonite 30%	3600	0.0035
Zeolite 30%	21360	0.0050
Quartz 40%		

また、ゼオライト添加材料の透水係数が、モンモロロナイト・石英砂混合材料より小さな値となった。これは、飽和材料中での傾向⁽⁶⁾と一致しており、ゼオライトと石英砂の親水性、形状の違いが反映されたのであろう。

カラムを均一に80°Cの温度に保ったときモンモロロナイトでは(図2.1.7)水移行係数Dの値が $1.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{S}$ となる。これは常温の5倍の値である。混合物試料中(図2.1.11, 2.1.14)での含水率のショルダーから先の部分における勾配は常温の場合よりも緩やかとなり、ショルダー先端の位置を決定するには任意性が大きくなるが、含水率が、20%となる位置を一応の目安とすると、モンモロロナイト30%・石英砂70%で0.004m、モンモロロナイト30%・ゼオライト30%・石英砂40%で0.008mと決定され、透水係数の値としてそれぞれ $2.2 \times 10^{-12} \text{ m/S}$ 、 $9.1 \times 10^{-12} \text{ m/S}$ の値が得られる。これらの値は常温での値とほぼ同じ大きさである。したがって、混合物試料では温度の上昇は未飽和部分での水の移行に主に影響すると結論される。

一方、カラム中に温度勾配をつけた実験はモンモロロナイト単体についてのみ行った。熱流束は水の浸入方向と送向きにとり、20mmの長さの試料の上部を80°C、下部は水で冷却することにより19°Cに保った。(7)式へ入口側の第1ポイントを除いた測定値を回帰させた結果を図2.1.8に破線で示す。カラムの水入口に近い部分で含水率が著しく大きくなる現象は図2.1.6と2.1.10でも認められている。この現象と材料、実験条件との間には相関が認められないため、試料の調整、あるいはカラムとピストンとの接触状態等により、水圧もしくはモンモロロナイトの膨潤によりカラム内の粒子の再配置が起こったものと推測される。水移行係数Dとして $1.1 \times 10^{-9} \text{ m/S}$ の値が得られた。これは80°Cに均一に加熱したときの値 $1.3 \times 10^{-9} \text{ m/S}$ とほぼ同じ大きさであり、温度勾配による効果は今回の条件下では明瞭に認められなかった。

以上の結果を踏まえて緩衝材が周囲の岩体から水の浸入を受け、それがキャニスターに到達するまでの時間を見積ってみる。岩体からの水の水圧は、剛性の大きな岩体、例えば花崗岩、玄武岩等の場合には貯蔵サイトまでの深度が一応の目安と考えられている⁽⁷⁾。実際の岩体に含まれている水のキャピラリープレッシャーは、それより小さな値であると予想されるので、水圧(P)として、 10^3 、 5×10^2 、 10^2 m 、 H_2O の3ケースについて計算することにする。モンモロロナイトでは含水率11%程度、モンモロロナイト30%・石英砂70%、およびモンモロロナイト30%・ゼオライト30%・石英砂40%では含水率22~25%を濡れ界面と考え、透水係数(K)は、それぞれ常温での値 1.4×10^{-13} 、 3.0×10^{-12} 、 $6.6 \times 10^{-12} \text{ m/S}$ を用いる。緩衝材の厚さを0.3mとすると、破過時間(t)は表2.1.8の

ようになる。これから、透水性を重視してモンモリロナイト100%の材料を使用しても地下埋設数10年、他の混合物を添加したときには数年ないし1年以内にキャニスターは地下水と接触すると考えられる。もちろん、緩衝材の熱変成を生じない程度にその密度や厚さを増加すると、前者は対数的に、後者は自乗で止水性を高めると期待される。いずれにしても表2.1.8の試算からは、地下水のキャニスターへの到達を遅延する機能を緩衝材に期待するよりも、キャニスターの腐食速度を激減するような水質条件を緩衝材により作り出す、いわゆる化学緩衝性を実現する方向を考えるべきであると結論される。また透水性という緩衝材の性能に関しては、初期の水飽和時間による評価ではなく、核種が固化体から地下水中に溶け出したとき、その移行が拡散により律速されるレベルにまで地下水の流速を低下させるという観点に立脚して検討、評価することを考えるべきである。

Table 2.1.8 Permeation time through 0.3 m thick media

material	P	10^2	5×10^2	10^3
montmorillonite		4.1 ⁷	2.0 ⁷	4.1 ⁷
montmorillonite 30%		1.9	0.95	0.19
Quartz	70%			
montmorillonite 30%		0.86	0.43	0.086
Zeolite	30%			
Quartz	40%			

(3) まとめ

本節で確認した結果をまとめて以下に記す。

- 水の移行型式は緩衝材の材料によって異なり、モンモリロナイト単体では拡散に類似した形混合物ではプラグフローとその先端からの拡散が組み合わされた形をとる。
- 温度を変えたときの透水係数は表2.1.9のように見積られた。
- 緩衝材に期待する機能の中で、透水性は固化体から浸出した核種の移行が拡散で支配されるまでに地下水の流速を低下させることを目的とすべきである。
- キャニスターの腐食に対しては、緩衝材により地下水がキャニスターに接触するまでの時間を延ばすことよりも、むしろ腐食速度を低減させる化学緩衝性を考えるべきである。
- 熱履歴を考慮しつつ、緩衝材の密度および厚みを増加することを考慮すべきである。前者は対数的に後者は自乗で止水性を高める効果をもつ。

2.2 飽和材料中での水の移行 — 混合の影響

水で飽和した試料中の水の移行について、モンモリロナイト—石英砂—ゼオライト混合物で

Table 2.1.9 Hydraulic conductivities and water transfer coefficients

Material	K			D		
	ambient	80°C	40°C/cm	ambient	80°C	40°C/cm
montmorillonite	1.4×10^{-13} m/s	7×10^{-13} m/s	6×10^{-13} m/s	2.7×10^{-13} m/s	1.3×10^{-9} m ² /s	1.1×10^{-9} m ² /s
montmorillonite 30% Quartz 70%	3.0×10^{-12}	2.2×10^{-12}	--	--	--	--
montmorillonite 30% Zeolite 30% Quartz 40%	6.6×10^{-12}	9.1×10^{-12}	--	--	--	--

昨年度に引き続き検討した結果を以下に概略する。

昨年度得られた結果を表 2.2.1 に示す。透水係数はモンモリロナイトへのゼオライト、あるいは石英砂の添加量とともに増加し、その増加率は添加量が増大するにつれて大きくなるという傾向が認められた。このような透水係数の添加物量による変化を説明するために、カラム中の水の流れを、モンモリロナイト中の流れと、添加物中やその表面に沿った流れに分けて考えた。媒質中の流れは変分法を流れによるエネルギー消費に適用し、透磁率や電流等との類似から Z. Hashin, S. Shtrikman が導いた関係式を用いて各流れ成分の透水係数の変化を算出した。しかしながら、予測された透水係数と実験値との一致はそれほど良好でないため、結果の定性的な説明にしか与えることができなかった。

そこで今年度は更に検討を加え、実験値との対応が良いモデルに改良した。

水で飽和したモンモリロナイトは、膨潤より乾燥時に存在した試料内の空隙が埋まり均一に分散していると考えられる。このようなモンモリロナイトマトリックス中にゼオライト、あるいは石英砂が存在するとき、水がこれら粒子の中を通過することが無いと仮定すると、その表面に沿ってモンモリロナイトマトリックスよりも大きな透水性を有する領域ができると考えられる。これは粒子表面と水との親和性の違いによるものであり、モンモリロナイトについては

Table 2.2.1 Summary of permeability tests

Contents (%)			density (g/cm^3)	K (m/s)	Hydraulic Gradient (cm/cm)
montmorillonite	Zeolite	Quartz			
100	—	—	1.4	3×10^{-14}	49,000
90	10	—	1.4	7×10^{-14}	50,000
80	20	—	1.6	1.1×10^{-13}	57,000
65	35	—	1.3	8.5×10^{-13}	24,000
50	50	—	1.4	1.9×10^{-12}	24,000
85	—	15	1.5	1.1×10^{-13}	36,000
70	—	30	1.7	2.6×10^{-13}	61,000
60	—	40	1.6	3.7×10^{-13}	29,000
50	—	50	1.6	6.4×10^{-13}	28,000
30	—	70	1.7	2.9×10^{-12}	30,000
80	10	10	1.4	2.2×10^{-13}	51,000
70	10	20	1.5	3.3×10^{-13}	54,000
60	10	30	1.6	4.5×10^{-13}	28,000
50	10	40	1.6	7.4×10^{-13}	29,000
30	10	60	1.6	2.3×10^{-12}	29,000

その表面からの距離による水の粘性の変化が見積られている⁽⁸⁾。簡単のため、モンモリロナイト—添加物間の水の易動性を透水係数 K_a 、モンモリロナイト—モンモリロナイト間の水に対し透水係数 k_b で代表させるものとする。試料全体の水の透水性 (k) は、これらの和として表わされる。

$$K = K_a + K_b \quad (1)$$

粒子表面に形成される透水性の大きな領域を一種のポアとみなすと、添加物粒子の総表面積はその空隙率に対応することになる。添加された粒子の体積割合を χ とすると、ポアによる透水性の変化は Kozeny - Carman の式から、(2)式のような関係となる。

$$K_a \propto \frac{\chi^3}{(1-\chi)^2} \quad (2)$$

但し、モンモリロナイトが全く存在しないゼオライトまたは石英砂だけから成るカラムでは、モンモリロナイトマトリックスと添加物粒子表面との流れという考え方が適応できなくなり、(2)で $\chi = 1$ としたとき K_a は実際には有限の値をとるので、 χ の適用範囲には自ずと制限が加わる。

一方、モンモリロナイトマトリックスについては、添加物量の変化にしたがって、膨潤により埋めるべき空隙とモンモリロナイトの比が変化するため、添加物量の増加はモンモリロナイト密度の低下をもたらす。モンモリロナイトの透水性と密度の関係は、昨年までに行った実験結果から求めた(3)式のような実験式で表わされる。

$$K_b = (1-\chi)^{\frac{2}{3}} \cdot 10 \left(-\frac{\rho+9.0}{7.7} \right) \quad (3)$$

ここで $(1-\chi)^{\frac{2}{3}}$ は添加物によるモンモリロナイトマトリックスの断面積を補正するための項である。

混合比を変えて昨年度に得られた透水係の値から(3)式の K_b を引いた値を(2)式の K_a に回帰させ、その比例定数を求めた。ゼオライト添加の場合 $3.32 \times 10^{-11} \text{ m/sec}$ 、石英砂添加の場合 $9.60 \times 10^{-12} \text{ m/sec}$ 、ゼオライト 10% + 石英砂の場合 $8.95 \times 10^{-11} \text{ m/sec}$ の値がそれぞれ得られた。これらの値を用いて透水係数を計算した結果を図 2.2.1 ~ 2.2.3 中の破線で示す。測定値と計算値の間には良好な一致が見られる。表 2.2.2 に各組成における K_a と K_b の値を示す。添加物量が少ないときには K_b が K_a より大きく、添加物量が多くなると K_a が K_b より大となる。このことは、添加物が少ないときにはモンモリロナイトマトリックスの密度低下による透水性の増加が試料全体の透水性を決定し、逆に添加物が多いときには粒子表面に沿った流れが全体の透水性を支配することを示している。

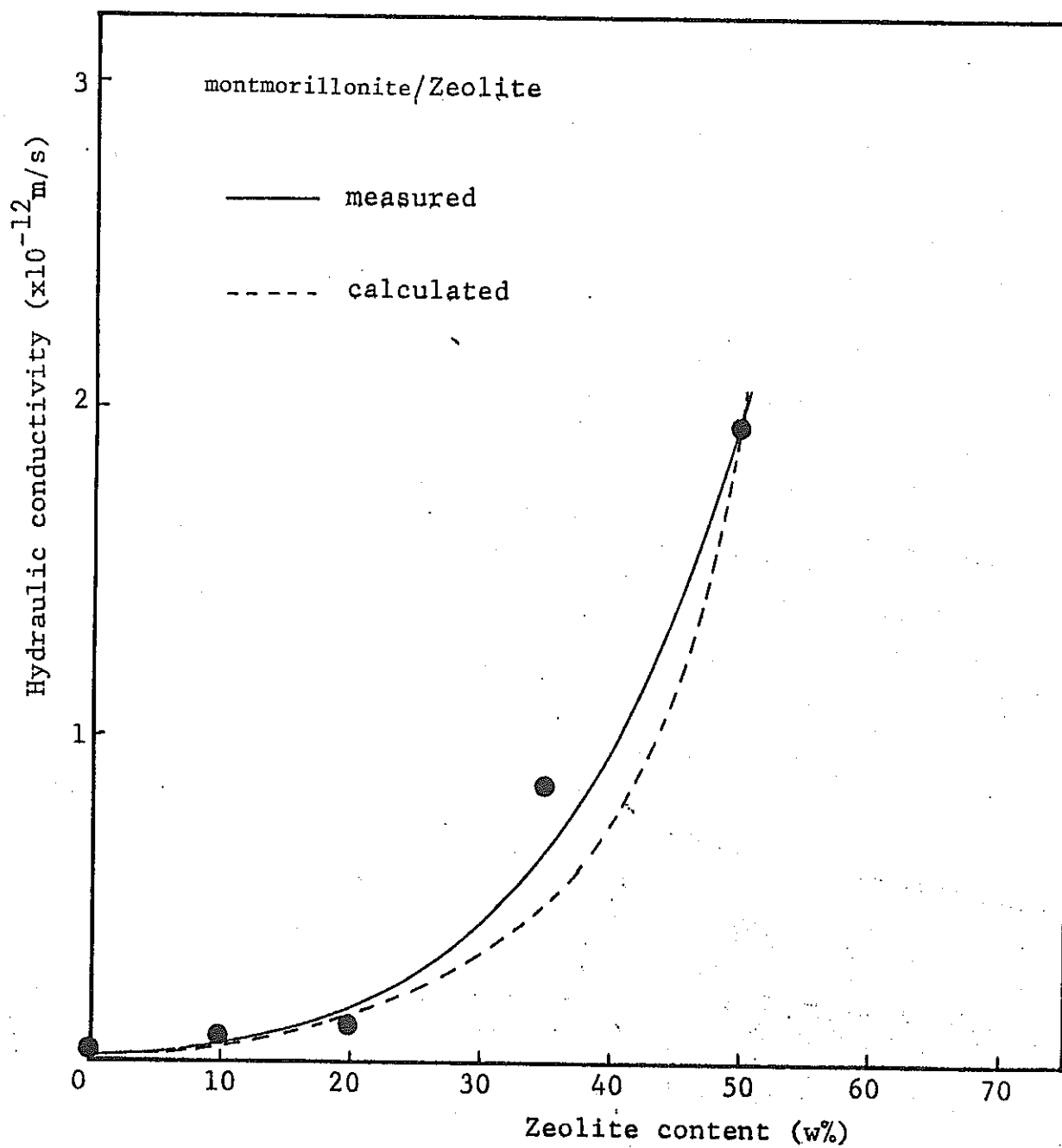


Fig. 2.2.1 Hydraulic conductivity in montmorillonite / Zeolite mixture

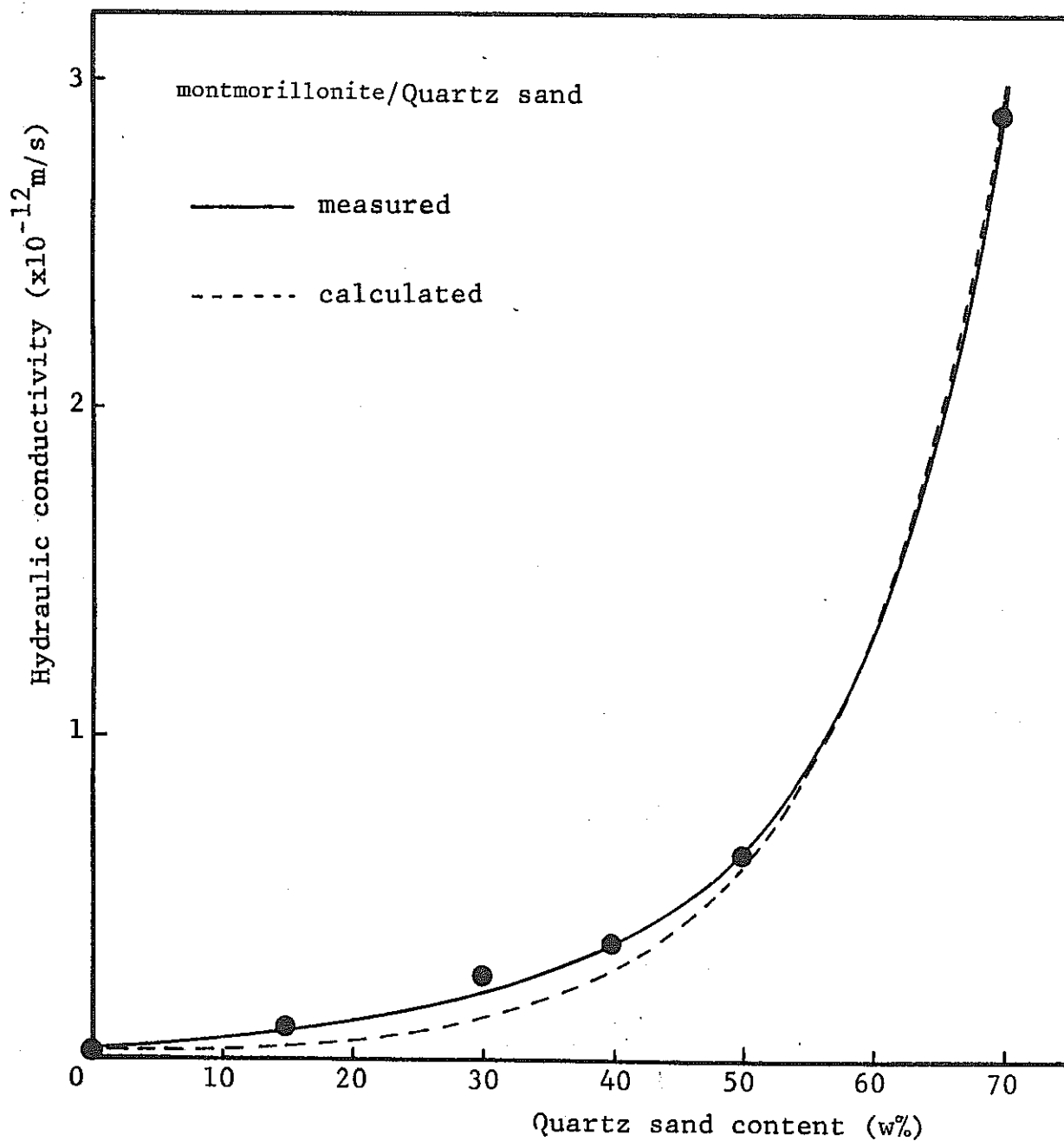


Fig. 2.2.2 Hydraulic conductivity in montmorillonite / Quartz sand mixture.

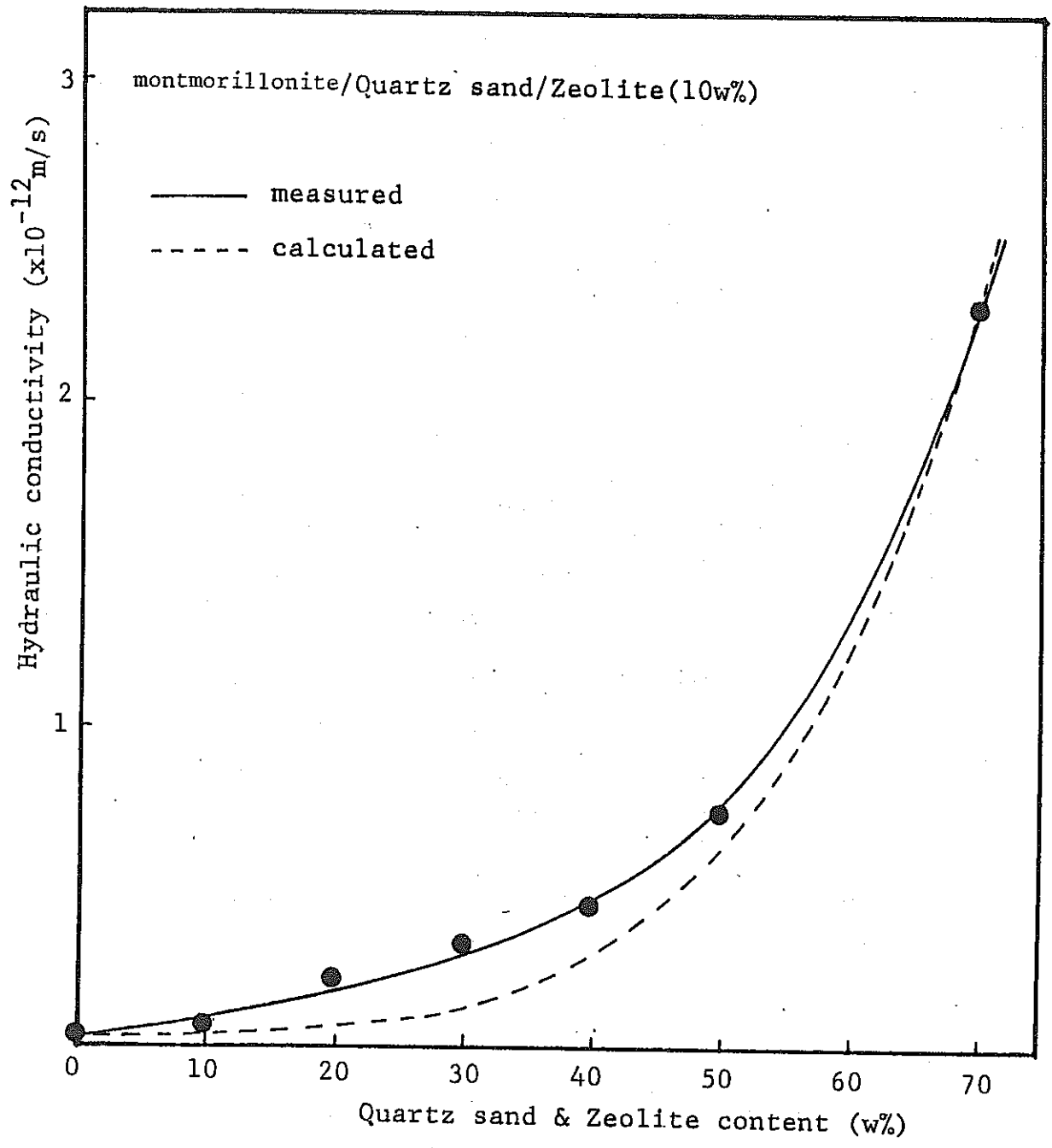


Fig. 2.2.3 Hydraulic conductivity in montmorillonite/ Quartz sand /Zeolite mixture

Table 2.2.2 Calculated Kd and Ka values in mixtures.

Zeolite (w%)	Quartz sand (w%)	Ka(m/s)	Kb(m/s)
10		8.1×10^{-15}	3.6×10^{-14}
20		1.2×10^{-13}	2.1×10^{-14}
35		3.9×10^{-13}	7.7×10^{-14}
50		1.9×10^{-12}	8.7×10^{-14}
	15	7.0×10^{-15}	3.0×10^{-14}
	30	1.1×10^{-13}	2.2×10^{-14}
	40	2.4×10^{-13}	3.9×10^{-14}
	50	5.5×10^{-13}	5.4×10^{-14}
	70	2.9×10^{-12}	8.7×10^{-14}
10	10	1.6×10^{-14}	4.3×10^{-14}
10	20	7.5×10^{-14}	4.0×10^{-14}
10	30	2.5×10^{-13}	3.7×10^{-14}
10	40	5.7×10^{-13}	5.0×10^{-14}
10	60	2.3×10^{-12}	8.2×10^{-14}

この推定に立脚すると、局所的な地下水の流速が、緩衝材粒子と核種との相互作用に影響を与える可能性がある。すなわち、核種の移行がイオン交換や吸着のような速い反応によって遅延されるときには問題とならないが、例えば共沈、鉱物化など遅い反応が核種移行遅延の主たる機構である場合には、反応速度と流速が緩衝材の厚さを決定する際の一つの因子となる可能性がある。

REFERENCE

- 1) J. R. Philip: Stability Analysis of Infiltration, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 39, (1975) pp1042-1049.
- 2) J. R. Philip: The Growth of Disturbance in Unstable Infiltration Flows, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 39 (1975) pp1049-1053.
- 3) I. White et al: Experimental Study of Wetting Front Instability Induced by Sudden Change of Pressure Gradient, Soil Sci. Soc. Ame. J., Vol.40 (1976) pp824-829.
- 4) F. N. Hodges et al: Development of Backfill for Containment of High-level Nuclear Waste, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V. pp641-648 (Werner), Lutze, Ed. North-Holland (1982).
- 5) Ryoza Toei et al: Water Transfer Coefficient in Adsorptive Porous Body, J. Chem. Eng. Japan, Vol. 16 No. 5, (1983) pp364-365.
- 6) 工業開発研究所：地層処分における緩衝に関する研究(Ⅱ)1983
- 7) B. J. Wood: Backfill Performance Requirements-Estimates from Transport Models, Nucl. Tech. Vol. 59, Dec. (1982) pp390-404.
- 8) P. F. Low: Viscosity of Interlayer Water in Montmorillonite, Soil Sci. Soc. Am. J. Vol. 40. (1976) pp500-505.

§ 3 核種およびイオンの収着性

3.1 地下水条件における放射性核種の溶解度と存在形態

地層処分された高レベル廃棄物中の放射性元素が、キャニスターの破壊、地下水による溶出、緩衝材、地層中の拡散を経て生物圏へと移行する過程では、種々の遅延機構が作用するため、安全性評価の観点からは、半減期の長い次の核種の地球化学的挙動を知ることが必要である。例えば、 ^{237}Np , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Am , ^{243}Am , ^{245}Cm , ^{246}Cm , ^{247}Cm , ^{233}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U 等アクチナイド元素, ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{229}Th , ^{231}Pa 等の娘核種, 更に, ^{135}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{93}Zr , ^{129}I , ^{151}Sm 等のフィッシュンプロダクトが挙げられる。

核種の工学バリエーションおよび地層中の拡散速度は、例えば、岩石-水溶液間のイオン交換作用、岩石への物理、化学吸着作用そして難溶性化合物の溶解沈殿作用等によって大きく影響される。又、個々のプロセスは核種の存在形態によって非常に異った様相を呈するため、核種移行速度の見積もりに際しては、地下水の Eh, pH および錯体生成に関連する種々の陰イオン濃度を変数として、卓越化学種を特定することが基本的に重要である。ここでは既に公表されている、標準生成自由エネルギー、錯体生成定数、溶解度積、標準酸化還元電位等の熱力学データに基き、理論的に導かれた溶解度と存在形態につき記述する。

天然水中には、錯体形成陰イオンとして OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , SO_4^{2-} , Cl^- 等の無機イオンおよび、フミン酸、フルボ酸等の有機イオンが存在する。特殊な環境を除外すると、通常地下水中には、0.3~8mMのトータル CO_3^{2-} イオン種, 0.001mM以下のトータル PO_4^{3-} イオン種, 0.003~0.2mMの F^- イオン, 0.01~1mMの SO_4^{2-} , 0.05~1mMの Cl^- イオンが含まれる。又、有機イオンとしては、フミン酸、フルボ酸のトータルで、数mg~20mg/l程度の、地下水分析値が報告されている¹⁾。地下水中の濃度と、これらイオンとの錯体生成定数から判断すると、 OH^- と、炭酸イオン種、フミン酸、フルボ酸が特に重要である。アクチナイドの有機錯体は、低い pH 領域ではヒドロキソ錯体、炭酸塩錯体より重要かも知れない。フミン酸が卓越する条件では、Amの岩石への吸着性がかなり低下する¹⁾との報告もある。しかし乍ら、有機錯体に関する情報は未だ不十分のため、ここでは議論しない。水溶液中の核種存在形態を決定するパラメーターとして、pH, Eh, 全溶存炭酸イオン種濃度に的を絞って記述してゆく。

3.1.1 アクチナイド

Th, Pa, U, Np, Pu には、3~7の酸化状態、Am, Cm には2~4の酸化状態がある。表 3.1.1には酸化還元反応の標準酸化還元電位を示したが、水溶液中ではUは4価

以上、Amは3価のみの酸化状態をとる。又、Thも4価のみの状態をとる。3, 4, 5, 6の酸化状態で、錯体を形成していないイオン形は、それぞれ、 An^{3+} , An^{4+} , $An^{V}O_2^+$, $An^{VI}O_2^{2+}$ である。これらのヒドロキソ錯体、炭酸塩錯体の生成定数と、難溶性化合物の溶解度積を表3.1.2に示す。

$An_x(OH)_y(CO_3)_z$ の形の錯体生成定数を K_{xyz} とすると、水溶液中の溶解度は、 $C_{Total} = \sum K_{xyz} \cdot [Am]^x [OH]^y [CO_3]^z$ であり、これを規定する難溶性化合物を、夫々の酸化状態について、表3.1.3に示した。

以下、次のEh条件、 $p(\Sigma CO_3)$ 条件について得られた、元素ごとの溶解度、溶存形態について記述してゆく。

Eh条件：大気と接触している地下水に対して、 $Eh = 0.8 - 0.06$ pH, 深層地下水に対して、 $Fe(II)/Fe(III)$ バッファースなわち、 $Eh = 0.2 - 0.06$ pH を考える。又、核種の標準酸化還元電位によっては、それ以外のEh条件を考える。

$p(\Sigma CO_3)$ ：炭酸イオン濃度が高い場合として、 $p(\Sigma CO_3) = 2.1$ (7.9 mM濃度, 475 mg/l), 低い場合として $p(\Sigma CO_3) = 3.3$ (0.5 mM濃度, 30 mg/l) を考える。通常の地下水の $p(\Sigma CO_3)$ は、殆んどがこの中間に含まれる。

Table 3.1.1 Selected Standard Potentials (E°) for Actinides (25°C, $I=0$)

	E°, V			
	U	Np	Pu	Am
$An^{4+} + e^- = An^{3+}$	-0.52	0.15	1.01	2.34
$AnO_2^+ + 4H^+ + e^- = An^{4+} + 2H_2O$	0.46	0.65	1.10	1.10
$AnO_2^{2+} + 4H^+ - 2e^- = An^{4+} + 2H_2O$	0.27	0.94	1.03	1.35
$AnO_2^{2+} + e^- = AnO_2^+$	0.08	1.23	0.96	1.60

Table 3.1.2 Complex Formation Rate Constant for Actinides (An)-
 $(OH)^--(CO_3)^{2-}$ and Solubility Products for Actinide Complexes
 (25°C, Ionic Strength=0)⁽²⁾ Rate constant K is defined as $K = \frac{[An_x(OH)_y(CO_3)_z]}{[An]^x[OH]^y[CO_3]^z}$ for the relevant reaction
 $xAn + yOH + zCO_3 = An_x(OH)_y(CO_3)_z$; and Solubility product is
 determined by $K_{sp} = [An]^x[OH]^y[CO_3]^z$ for the reaction
 $xAn + yOH + zCO_3 = An_x(OH)_y(CO_3)_z(s)$.
 Values in parentheses are estimated by extrapolation.

xyz	An ³⁺		An ⁴⁺				log K			AnO ₂ ²⁺		
	Pu	Am	Th	U	Np	Pu	U	Np	Pu	U	Np	Pu
110	a	6.5	10.8	13.4	12.5	13.5	(4)	5.1	4.3	8.2	8.9	8.4
120	a	11.5	21.1	25.5	25	25.5				16.1	(17.8)	(17.6)
130	a	(15.5)	30.3	36.5	36	36.5				(21)	(23)	(22)
140	a	(19)	40.1	46	46	46.5						
150			?	(51)	(50)	(51)						
220	a	(14)		(27)	(26)	(27)				22.4	21.6	19.7
350	a	(37)								54.4	(53)	48.4
110(s)							(-9)	-9.1	-9			
120(s)										-22.4	-22.7	-23
130(s)	a	(-23.5)										
140(s)			-49.7	-56.6	-56	-57						
101	a	6					(5)	5.9	b	10.1	b	(9)
102	a	10					(10)	11.1	b	16.7	b	(15)
103	a	(13)					15.3	16.3	b	23.8	b	(22)
105				36.5	b	b						
306										60.1	b	b
101(s)										-13.8	b	b
203(s)	a	-31										
131				c	c	(42)						
231										41	b	b
331										43	b	b

^a Same as for Am assumed. ^b Same as for U assumed. ^c Same as for Pu assumed.

Table 3.1.3 Solubility determining Chemical Forms of Actinides whose Oxidation States are 3, 4, 5 and 6.

$\text{An}_2\text{CO}_3(\text{s})$	$[\text{An}^{3+}] = \exp(0.5 \log K_S - 1.5 \log \text{CO}_3)$
$\text{An}(\text{OH})_3(\text{s})$	$[\text{An}^{3+}] = \exp(\log K_S + 42.0 - 3 \text{pH})$
$\text{AnO}_2(\text{s})$	$[\text{An}^{4+}] = \exp(\log K_S + 56.0 - 4 \text{pH})$
$\text{AnO}_2\text{OH}(\text{s})$	$[\text{AnO}_2^+] = \exp(\log K_S + 14.0 - \text{pH})$
$\text{AnO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$	$[\text{AnO}_2^{2+}] = \exp(\log K_S + 28.0 - 2 \text{pH})$

(1) トリウム Th

水溶液中で+4 価の状態のみをとる。溶解度は $\text{ThO}_2(\text{s})$ の生成によって規定され、かなり低く 10^{-9} mol/l のオーダーである(図 3.1.1 参照)。特に低い pH 領域以外は、水溶液中に卓越する溶存形態は $\text{Th}(\text{OH})_4$ である。又、炭酸塩錯体は知られていない。

(2) ウラニウム U

水溶液中で安定な酸化状態は+4 と+6 である。図 3.1.2 に、4 種類の物理化学的条件における溶解度と、溶存形態を示した。

酸化的環境では、 $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$ が溶解度を規定しており、溶液中でも酸化状態+6 のイオン種が卓越する。低 pH 領域では、 UO_2^{2+} 、高 pH 領域では、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$ 等、炭酸塩錯体が卓越する。全溶存炭酸イオン種濃度の増大に伴って、炭酸塩錯体の濃度が増加し、溶解度は著るしく高くなる。この傾向は $\text{pH} > 6$ でことに顕著である。

還元的条件では、溶解度は $\text{UO}_2(\text{s})$ により規定される。溶液中では、 $\text{pH} 6 \sim 7$ 以下で UO_2^+ 、 $\text{pH} 8 \sim 11$ の範囲では、酸化状態+6 の炭酸塩錯体 $(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ が卓越する。溶解度は、酸化的条件の場合に比して、2~3 オーダー低く、 $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ M/l}$ の程度である。

(3) ネプツニウム Np

酸化的条件、還元的条件を通じて溶解度を規定する難溶性化合物は $\text{NpO}_2(\text{s})$ である。(Fig 3.1.3 参照)。酸化的条件では溶解度は全体的に高く、 10^{-3} M/l 以上である。溶存形態としては、 $\text{pH} 7 \sim 8$ 以下で、 NpO_2^+ 、それ以上の pH 領域では、 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ や、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 等の、5 価の酸化状態の炭酸塩錯体が卓越する。炭酸イオン濃度が増せば、高 pH 領域の溶解度が顕著に増加する。還元的条件では、溶解度は全般に低く、 10^{-7} M/l 以下である。溶存形態は $\text{pH} 9 \sim 10$ 以下で、 $\text{Np}(\text{OH})_4$ 、それ以上の pH 領域で Np

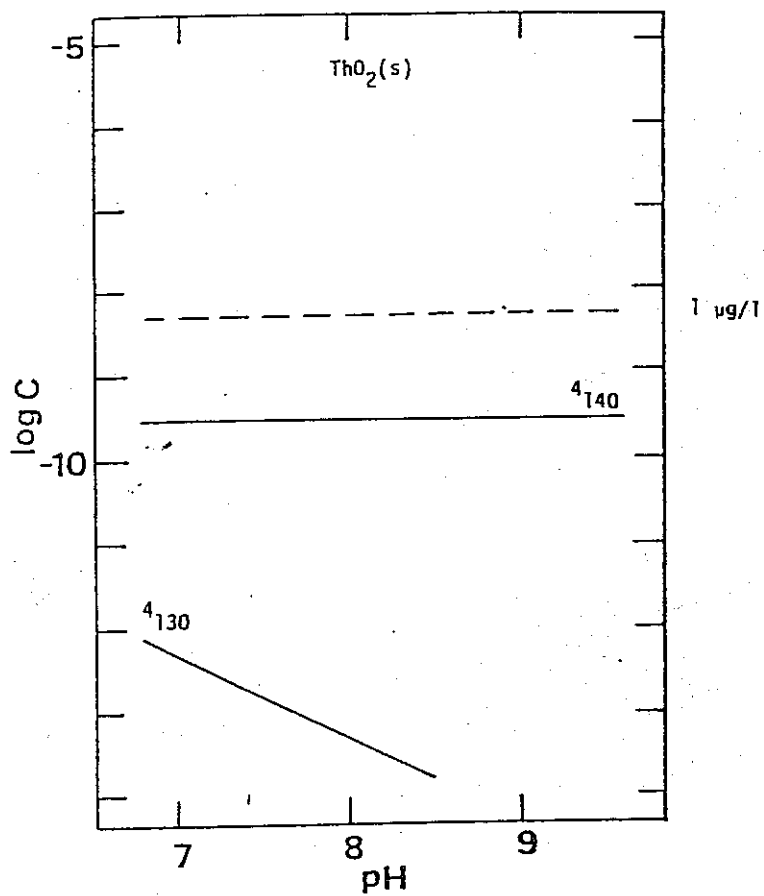


Fig. 3.1.1 Thorium Solubility and Species in Solution
(25°C, 1 atm.)⁽²⁾

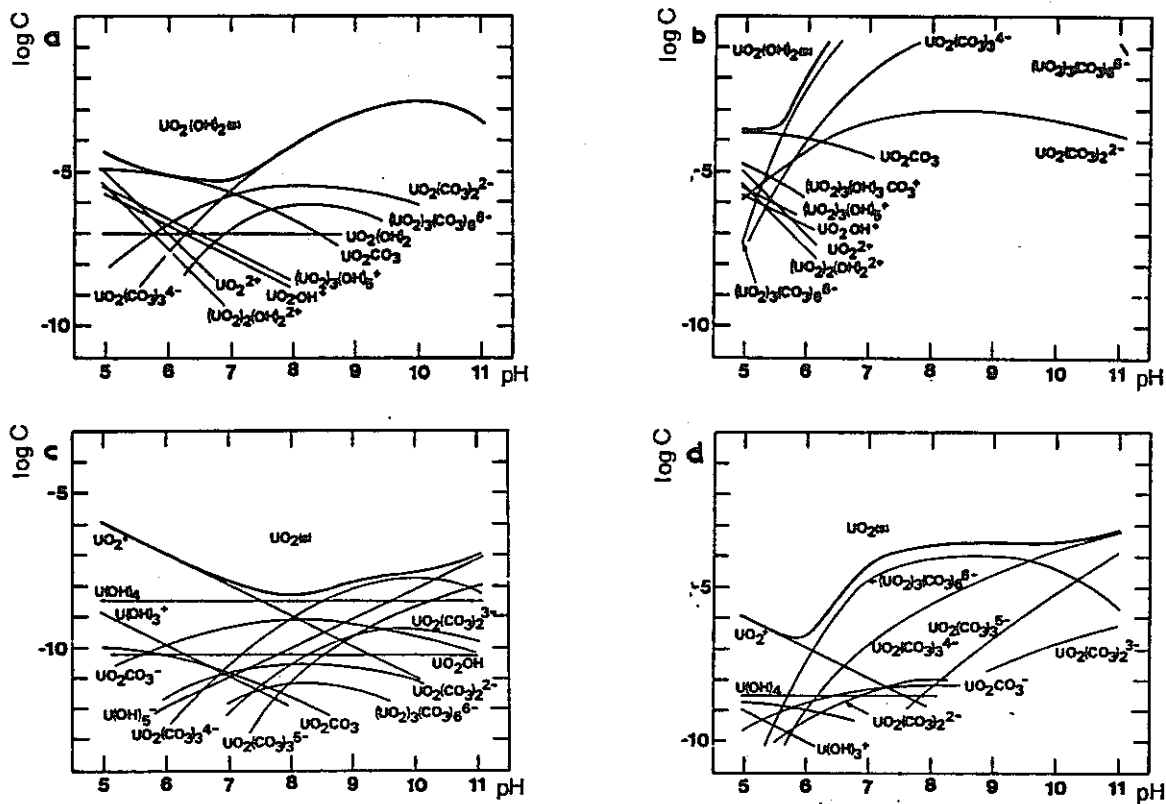


Fig. 3.1.2 Calculated Uranium solubilities (M) and Species in Solution. (3)

- a: Eh = 0.8 - 0.06 PH : $p(\Sigma\text{CO}_3) = 3.3$
 b: Eh = 0.8 - 0.06 PH : $p(\Sigma\text{CO}_3) = 2.1$
 c: Eh = 0.2 - 0.06 PH : $p(\Sigma\text{CO}_3) = 3.3$
 d: Eh = 0.2 - 0.06PH : $p(\Sigma\text{CO}_3) = 2.1$
 (25°C, 1 atm)

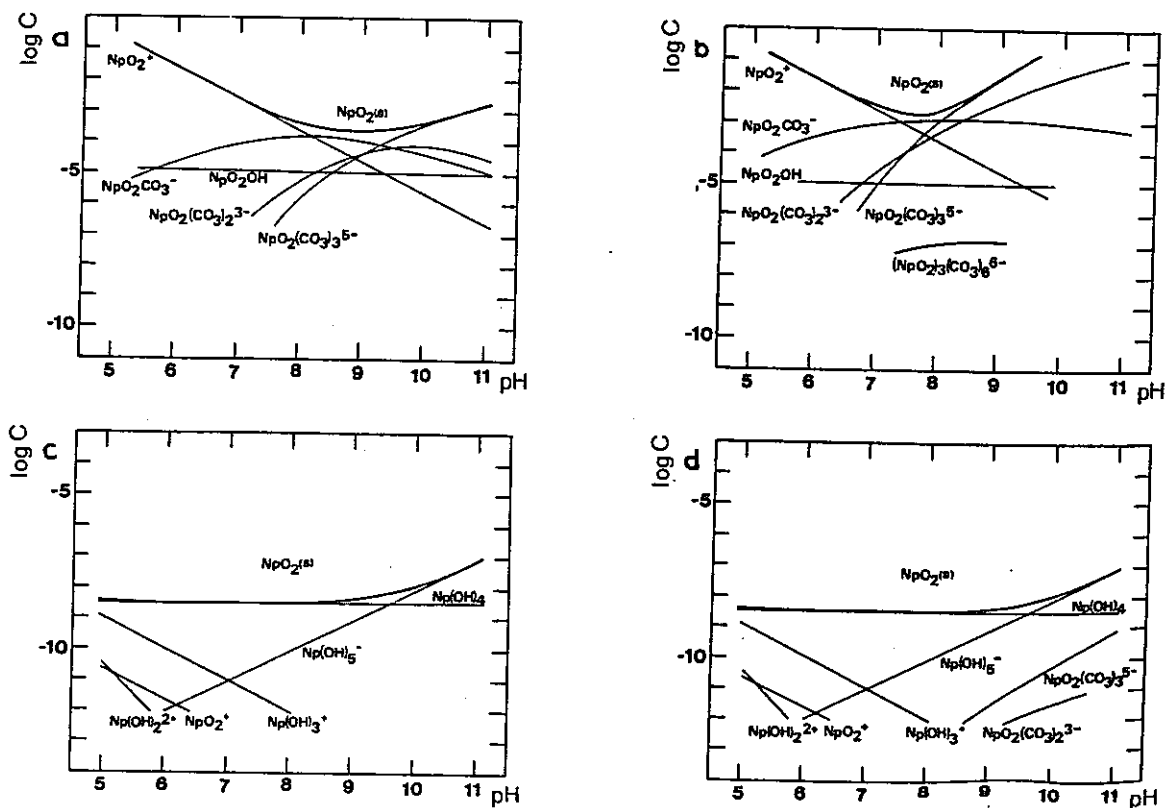


Fig. 3.1.3 Calculated Neptunium Solubilities (M) and Species in Solution.

a: $Eh = 0.8 - 0.06 \text{ PH}$, $p(\Sigma \text{CO}_3) = 3.3$

b: $Eh = 0.8 - 0.06 \text{ PH}$, $p(\Sigma \text{CO}_3) = 2.1$

c: $Eh = 0.2 - 0.06 \text{ PH}$, $p(\Sigma \text{CO}_3) = 3.3$

d: $Eh = 0.2 - 0.06 \text{ PH}$, $p(\Sigma \text{CO}_3) = 2.1$

(25° C, 1 atm)

(OH)₅⁻ のいずれも 4 価の酸化状態のヒドロキソ錯体が卓越する。

(4) プルトニウム Pu

図 3.1.4 に、溶解度と溶存イオン種濃度を示した。

酸化的条件では、溶解度は PuO₂(s) により規定される。溶存形態は、pH < 4 で Pu³⁺、pH 4 ~ 6 の範囲で Pu^VO₂⁺、pH 6 ~ 9 の範囲で Pu^{IV}(OH)₄、pH 9 ~ 10 以上で Pu^{IV}(OH)₅⁻ が卓越する。溶存炭酸イオン種濃度が増すと、高 pH 領域で、Pu^VO₂(CO₃)₃⁵⁻ が卓越するようになる。還元的条件では、溶解度を規定する化合物の形態が pH 条件により異なる。pH 7 ~ 8 より低い pH 領域では、Pu₂(CO₃)₃(s)、それより高 pH 領域では PuO₂(s) により、溶解度が規定される。溶解度は、低 pH 領域でかなり高い。溶存形としては、pH 6 ~ 9 の範囲で、酸化数 3 の PuCO₃⁺、Pu(CO₃)₂⁻ 等が卓越し、pH 9 ~ 10 以上では、酸化数 4 の Pu(OH)₅⁻ が卓越する。溶存炭酸イオンが増加すると、pH 8 ~ 10 の範囲で溶解度が若干増加し、Pu(CO₃)₃³⁻ が卓越する領域も出現する。

(5) アメリシウム Am

アメリシウムは水溶液中では 3 価としてのみ存在する。溶解度を規定する化合物の形態は図 3.1.5 のように pH や溶存炭酸イオン濃度により異なる。pH 9 ~ 10 以下では Am₂(CO₃)₃(s)、それ以上の pH 領域では、Am(OH)₃(s) が溶解度を決定する。pH 6 以下では溶解度が、かなり高くなる。溶存形態としては、pH 6 ~ 7 以下で Am³⁺ それ以上の pH 領域では、AmCO₃⁺、Am(CO₃)₂⁻、Am(CO₃)₃³⁻ などの炭酸イオン種が卓越する。溶存炭酸イオン種濃度の増加は、高 pH 領域の溶解度の顕著な増加をひきおこす。

(6) その他

Pa_n、Ra、Cm 等は錯体生成定数等基礎データが不足しており、この種の議論を行うことが出来ない。これら元素の熱力学的基礎データの充実が望まれる。

3.1.2 核分裂生成物

アクチナイドとは異り、核分裂生成物は共通の性質をもたない。溶解度や溶存形態を規定する変数として、Zr については H₄SiO₄ 濃度も考慮した。

(1) テクネチウム Tc

-1 から +7 までの酸化状態が知られるが、水溶液中では、2, 3, 4, 7 の状態が存在し、Tc²⁺、TcO⁺、TcO²⁺、TcO₄⁻ 等の存在が考えられる。地下水条件では、+4 と +7 が最も重要な酸化状態である。Tc は、+4 価の状態が強固なヒドロキソ錯体を形成することが知られている。Tc の溶解度、および溶存イオン種濃度を規定する諸反応と、その平衡定数を表 3.1.4 に示した。又、Tc イオン種の関係する酸化還元反応の標準電位を表

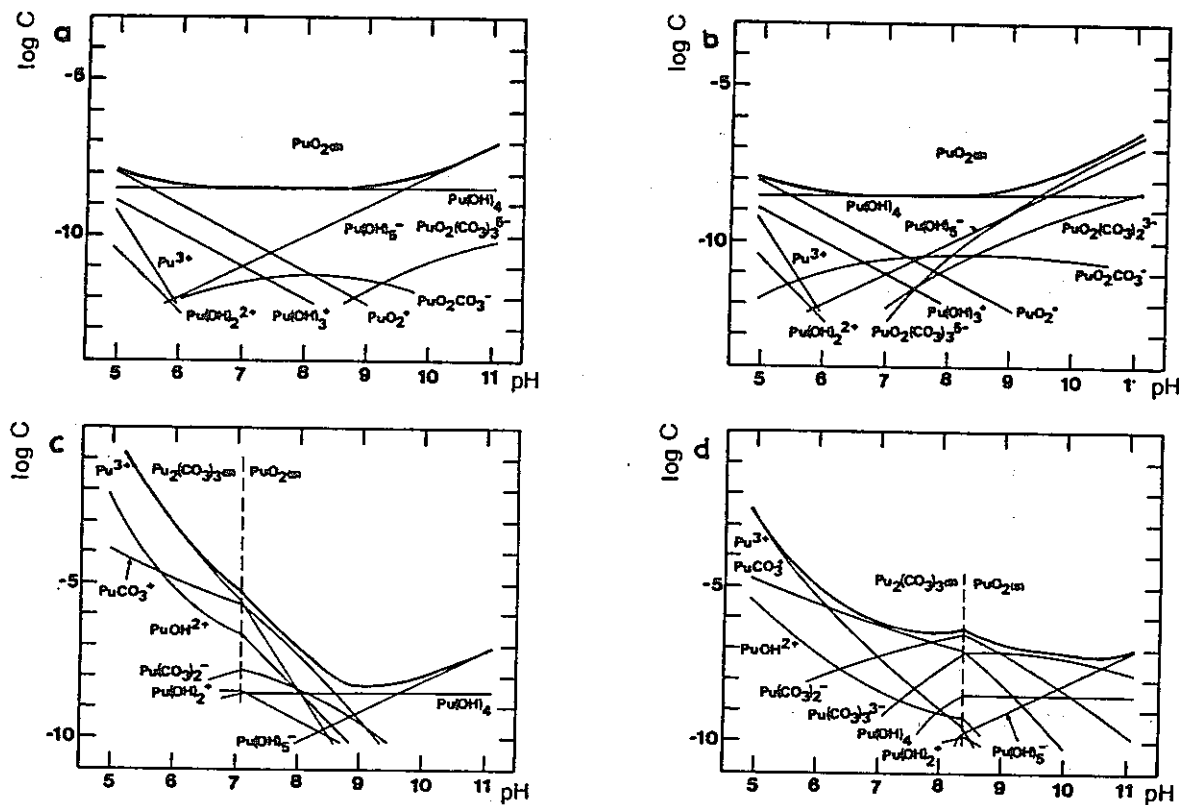


Fig. 3.1.4 Calculated Plutonium Solubilities and Species in Solution ⁽³⁾

a: Eh = 0.8 - 0.06 PH, $p(\Sigma\text{CO}_3) = 3.3$

b: Eh = 0.8 - 0.06 PH, $p(\Sigma\text{CO}_3) = 2.1$

c: Eh = 0.2 - 0.06 PH, $p(\Sigma\text{CO}_3) = 3.3$

d: Eh = 0.2 - 0.06 PH, $p(\Sigma\text{CO}_3) = 2.1$

(25°C, 1 atm)

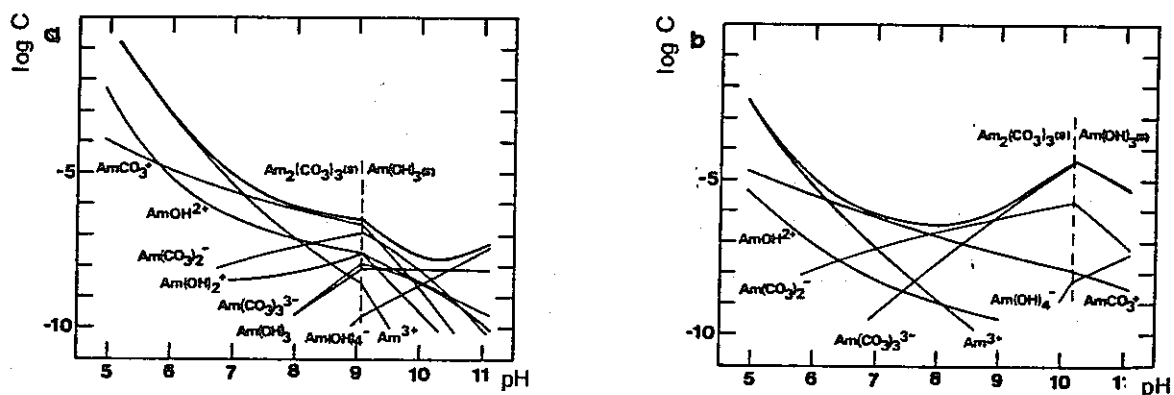


Fig. 3.1.5 Calculated Americium Solubilities(M) and Species in Solution ⁽³⁾.

Valid for Eh = (0.8 - 0.06 PH) ~ (0.2 - 0.06 PH)

(25°C, 1 atm)

Table 3.1.4 Technetium Solubility and Reactions determining Species in Solution ⁽⁴⁾

Oxidation state	Reaction	log K
7	$\text{TcO}_4^- + \text{M}^+ = \text{MTcO}_4(\text{s})$	-2 ^a
4	$\text{TcO}^{2+} + \text{OH}^- = \text{TcOOH}^+$	12.6
4	$\text{TcO}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{TcO}(\text{OH})_2$	24.6
4	$\text{TcO}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{TcO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	-28.9 ^a
3	$\text{TcO}^+ + \text{OH}^- = \text{TcOOH}$?
2	$\text{Tc}^{2+} + \text{OH}^- = \text{TcOH}^+$?

^a Solubility product.

Table 3.1.5 Calculated standard potentials assuming log K_s = -28.9 for TcO₂(s) and potentials ⁽⁴⁾.

Oxidation states	Reaction	Standard potential, V
7-4	$\text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{TcO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.738
7-0	$\text{TcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- = \text{Tc}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0.472
4-3	$\text{TcO}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{TcO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.319
4-2	$\text{TcO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Tc}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.144
4-0	$\text{TcO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Tc}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.272
3-2	$\text{TcO}^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Tc}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-0.031
3-0	$\text{TcO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Tc}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	0.256
2-0	$\text{Tc}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Tc}(\text{s})$	0.400

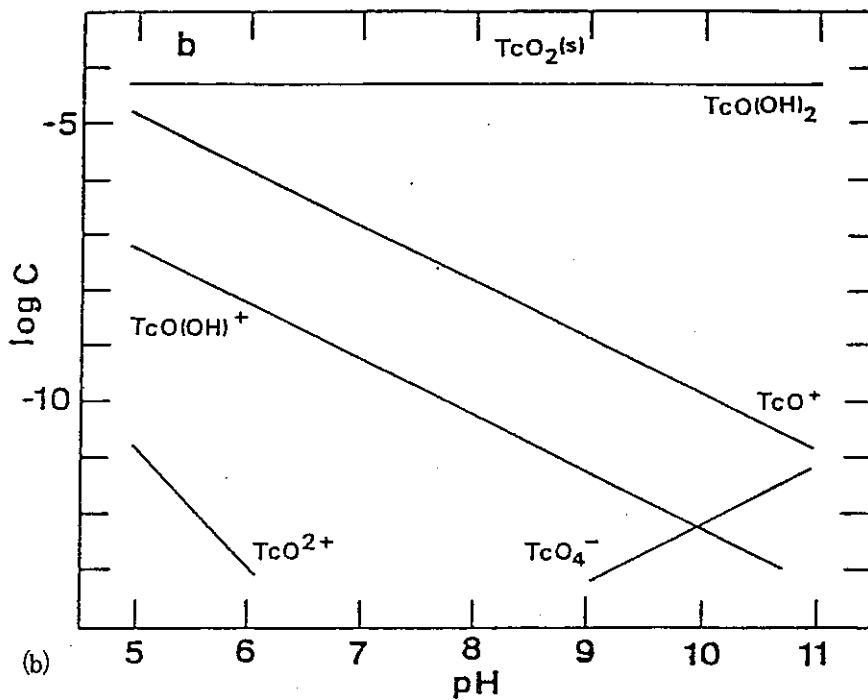
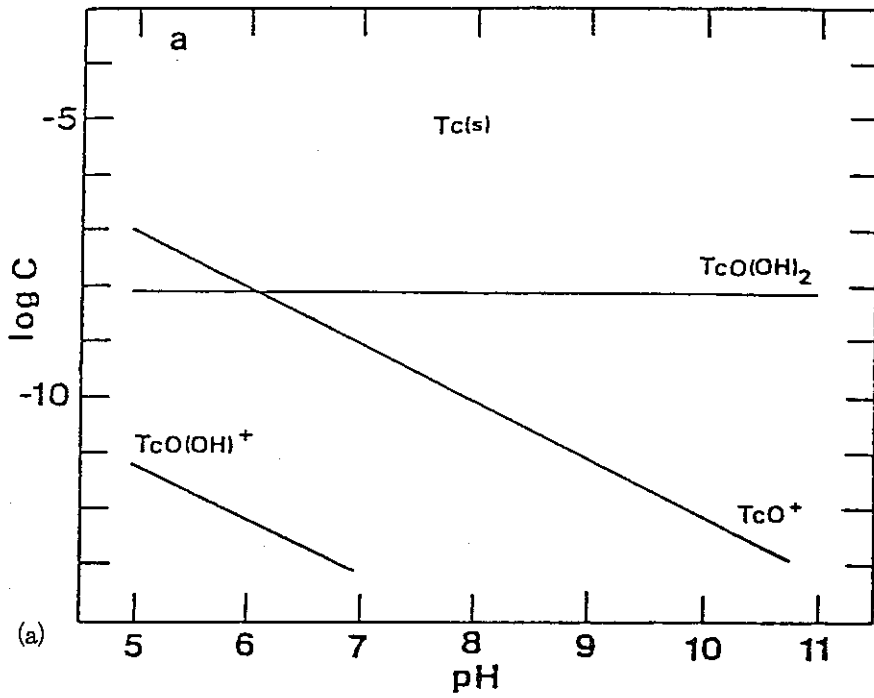


Fig. 3.1.6 Technetium Solubility under Reducing Conditions and Concentration of soluble Ion Species.

a: Eh = 0.2 - 0.06 PH

b: Eh = 0.3 - 0.06 PH

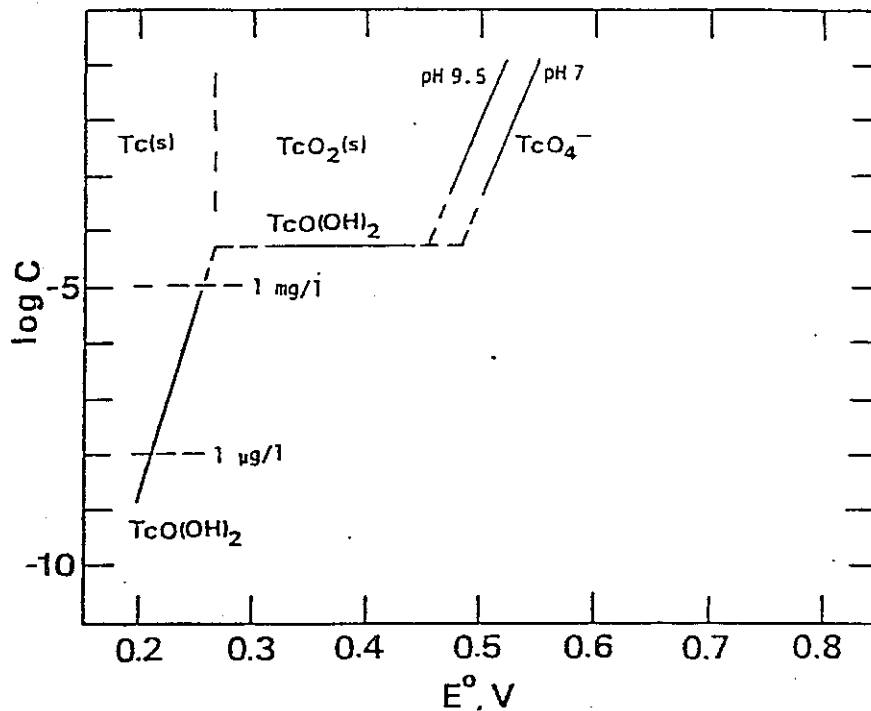


Fig. 3.1.7 Technetium Solubility and Standard Redox Potential
(PH = 7~9.5)⁽⁴⁾

Table 3.1.6 Selected Equilibrium Constants K in Solution for
Zirconium Compounds (25 C, 1 atm)⁽⁵⁾.

	log K	Ref.
$Zr(OH)_4^* \rightleftharpoons Zr^{4+} + 4OH^-$	-52.0	[6]
$ZrO_2^* + 4H^+ \rightleftharpoons Zr^{4+} + 2H_2O$	-1.9	[6]
$ZrSiO_4^* + 4H^+ \rightleftharpoons Zr^{4+} + H_4SiO_4$	-12.02	
$Zr^{4+} + H_2O \rightleftharpoons ZrOH^{+3} + H^+$	0.30	[7]
$Zr^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons Zr(OH)_2^{2+} + 2H^+$	-1.70	[7]
$Zr^{4+} + 3H_2O \rightleftharpoons Zr(OH)_3^+ + 3H^+$	-5.10	[7]
$Zr^{4+} + 4H_2O \rightleftharpoons Zr(OH)_4 + 4H^+$	-9.70	[7]
$Zr^{4+} + 5H_2O \rightleftharpoons Zr(OH)_5^- + 5H^+$	-16.0	[7]
$3Zr^{4+} + 4H_2O \rightleftharpoons Zr_3(OH)_4^{8+} + 4H^+$	-0.6	[7]
$3Zr^{4+} + 5H_2O \rightleftharpoons Zr_3(OH)_5^{7+} + 5H^+$	3.70	[7]
$Zr^{4+} + 3H_2O \rightleftharpoons HZrO_3^- + 5H^+$	-17.89	
$Zr^{4+} + H_2O \rightleftharpoons ZrO^{2+} + 2H^+$	2.05	

3.1.5に示した。これらのデータから算出された、還元的条件における溶存イオン種濃度を図3.1.6に示した。

$Eh < 0.27 - 0.06$ pHの強い還元的条件では、 $Tc(s)$ が溶解度を規定しており、中性～アルカリ性領域の溶解度は 10^{-9} M以下に留まる。溶存イオン種としては、中～高 pH領域で $TcO(OH)_2$ 、低 pH領域では TcO^+ が卓越する(図3.1.6(a)参照)。

$0.27 - 0.06$ pH $< Eh < 0.5 - 0.06$ pHの範囲では、 $TcO_2(s)$ が溶解度を規定しており、中性～弱アルカリ性溶液中の溶解度は、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ M程度に達する。溶存形態としては、弱酸性～アルカリ性領域で $TcO(OH)_2$ 、低 pH領域で TcO^+ が卓越する(図3.1.6(b)参照)。

$0.5 - 0.06$ pH $< Eh$ の領域でも、溶解度を規定する化合物は $TcO_2(s)$ であるが、溶解度は電位の上昇に伴って急激に増大し(図3.1.7参照)、溶存形として TcO_4^- が卓越するようになる。これは $MTcO_4(s)$ の高い溶解度のためと考えられる。

(2) ジルコニウム Zr

+4 価の酸化状態のみをとる。水溶液中の Zr 溶解度に関与する諸反応とその平衡定数を、表 3.1.6 に示した。Zr の溶解度を決定する化合物は、 $Zr(OH)_4(c)$ 、 $ZrSiO_4(c)$ である。そこで、溶液中の H_4SiO_4 濃度が 0 の場合と、 10^{-4} mol (石英の溶解度) について、溶解度を計算し、図 3.1.8 (a), (b) に示した。

溶液中に H_4SiO_4 が存在しない場合は、溶解度は $Zr(OH)_4(c)$ により規定される。pH 5 以下と、pH 10 以上では 10^{-4} M 以上の高い溶解度を示す。卓越化学種は、pH 6.6 以下で、 ZrO^{2+} 、pH 6.6 以上で $HZrO_3^-$ である。

溶液が石英と平衡共存している場合には、Zr の溶解度は非常に小さくなる。溶存形態は pH 6 以下で ZrO^{2+} 、pH 6 以上で $Zr(OH)_5^-$ である。

(3) サマリウム Sm

水溶液中では、+3 の酸化状態のみをとる。水溶液中の Sm 溶解度に関与する諸反応と、その平衡定数を表 3.1.7 に示した。又、溶存炭酸イオン種濃度 10^{-21} M、 10^{-33} M の場合について、溶存イオン種の濃度と、溶解度を図 3.1.9 (a), (b) に示した。溶解度は $Sm(OH)_3$ 、 $Sm_2(CO_3)_3$ によって規定される。

$p(\Sigma CO_3) = 2.1$ の場合：pH < 9.6 では、 $Sm_2(CO_3)_3$ 、pH > 9.6 では $Sm(OH)_3$ が溶解度を制限する化合物となる。溶存形態としては、pH < 8.2 で Sm^{3+} 、pH > 8.2 では $SmOH^{2+}$ が夫々卓越する。中性～アルカリ性領域の溶解度は低いが、pH の低下に伴って急激に溶解度が増大する。

$p(\Sigma CO_3) = 3.3$ の場合：pH < 8.4 では $Sm_2(CO_3)_3$ 、pH > 8.4 では $Sm(OH)_3$ が溶解度

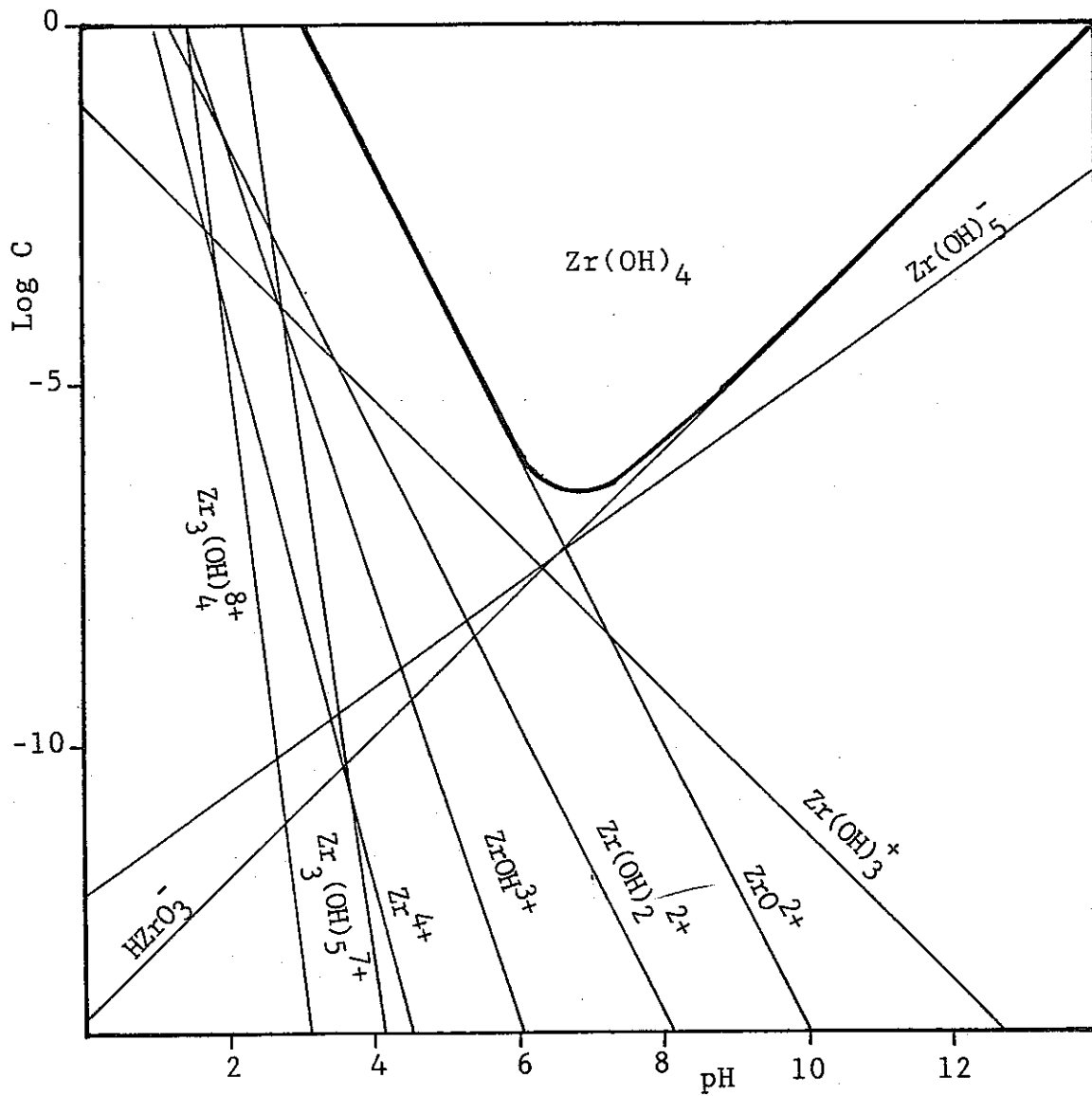


Fig. 3.1.8 (a) Calculated Zirconium Solubilities and Soluble Ion Species.

$$[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 0 \text{ mol/l}$$

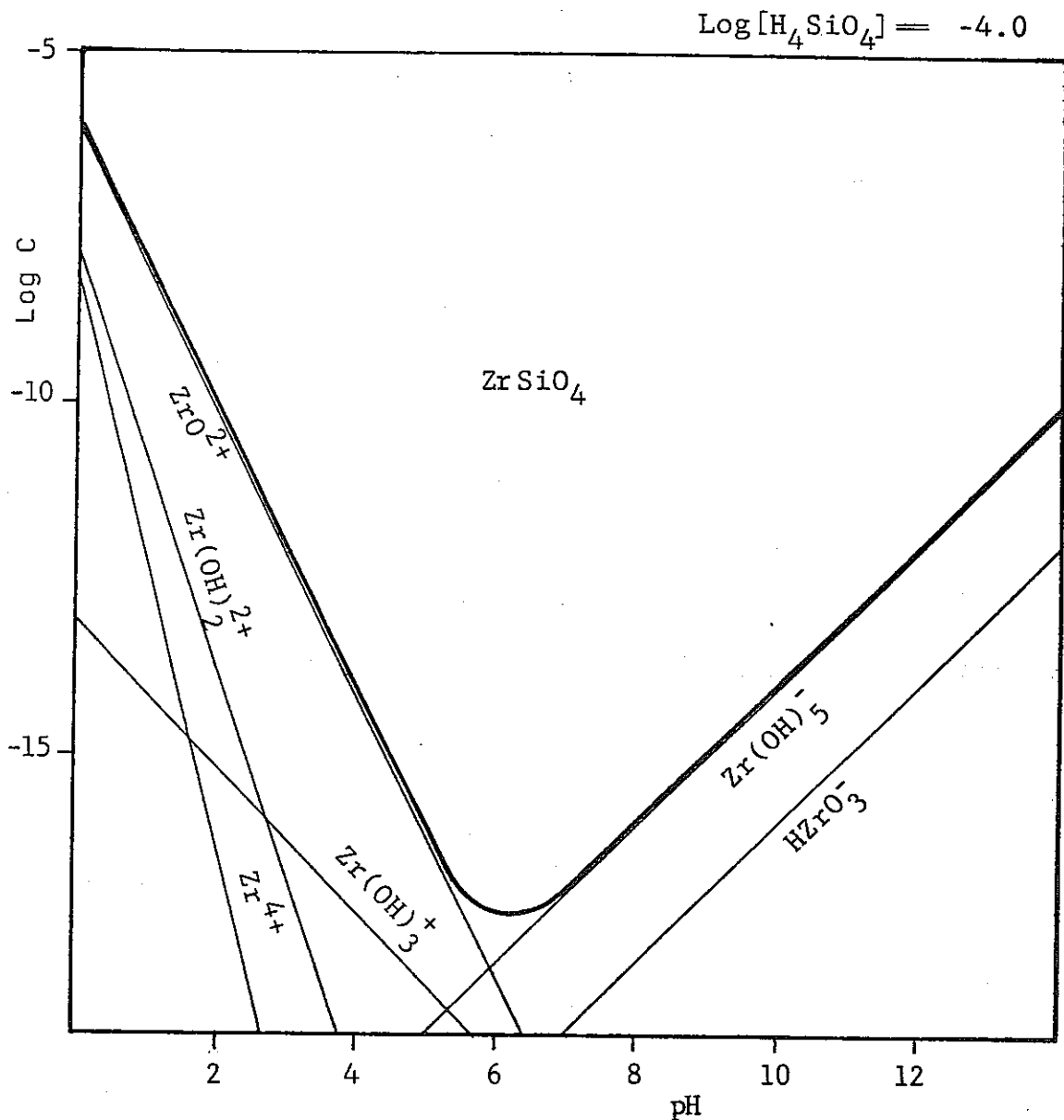


Fig. 3.1.8 (b) Calculate Zirconium Solubilities and Soluble Ion Species.

$$[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Table 3.1.7 Selected Equilibrium Constants K in Solution for Samarium Compounds ⁽⁵⁾. (25°C, 1 atm)

	log K	Ref.
$\text{Sm}(\text{OH})_3^* \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-25.2	[6]
$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3^* \rightleftharpoons 2\text{Sm}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-}$	-32.5	[6]
$2\text{Sm}(\text{OH})_3^* + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3^* + 6\text{OH}^-$	-18.0	
$\text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SmOH}^{2+} + \text{H}^+$	-8.31	[8]

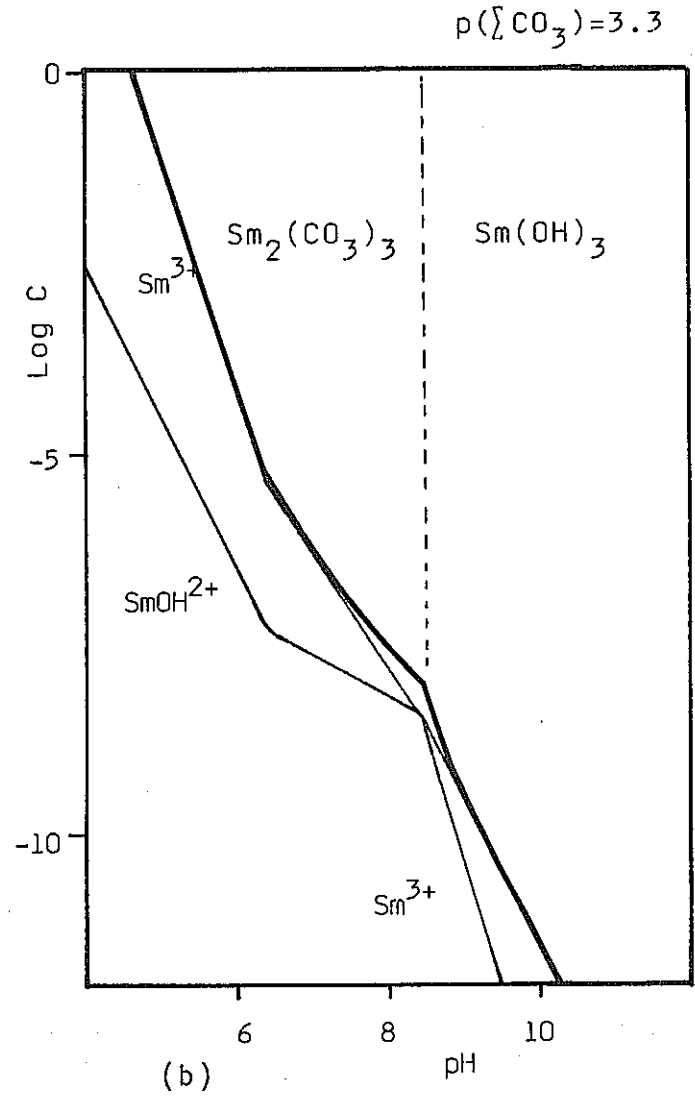
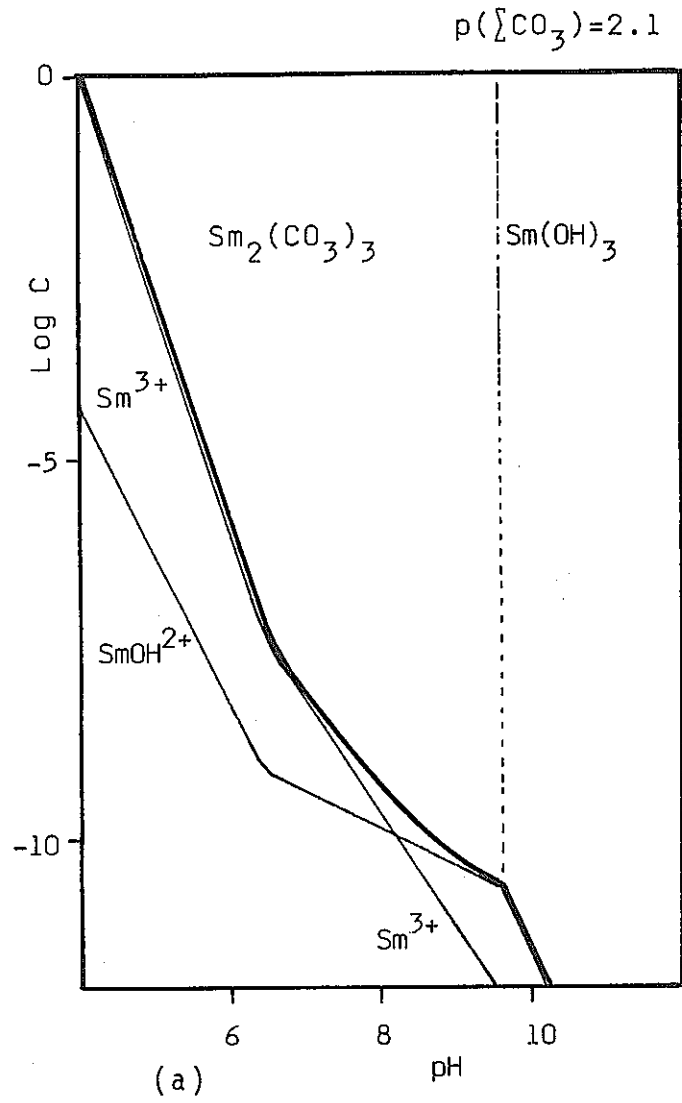


Fig. 3.1.9 Calculated Samarium Solubilities and Soluble Ion Species.

を制限する。

溶存形態としては、 $\text{pH} < 8.4$ で Sm^{3+} 、 $\text{pH} > 8.4$ では SmOH^+ が夫々卓越する。

$\text{p}(\Sigma\text{CO}_3) = 2.1$ の場合に比較すると、溶解度は全般に高い。

(4) ストロントウム Sr

酸化状態は +2 のみ。水溶液中のストロントウム溶解度に関与する諸反応とその平衡定数を、表 3.1.8 に示した。Sr の難溶性塩としては、 SrCO_3 、 SrSO_4 、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 SrF_2 等が知られているが、通常の地下水条件では、 SrCO_3 が最も重要である。従って、溶存炭酸イオン種濃度 10^{-21}M 、 10^{-33}M の場合について、Sr の溶解度を計算し、図 3.1.10 (a), (b) に示した。

いずれの場合も、 $\text{pH} < 7$ では、溶解度がかなり高い。溶存形態としては、 $\text{pH} < 13$ で、 Sr^{2+} 、 $\text{pH} > 13$ では SrOH^+ が夫々卓越する。

炭酸イオン濃度が高い環境では、 SrCO_3 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 等の、炭酸塩錯体が卓越すると
の記述⁵⁾もあるが、それ等の関与する反応の平衡定数はよく分かっていない。

(5) センウム Cs

酸化状態は +1 価のみ。又、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{Cs}$ 系では、難溶性化合物は存在せず、溶存形態は Cs^+ のみである。

(6) ヨウ素 I_2

ヨウ素は -1, 0, 1, 5, 7 等、多くの酸化状態が知られている。異なる酸化状態間の標準酸化還元電位を、表 3.1.9 に示した。水溶液中の安定な酸化状態としては、-1, 0, 5 が知られ、図 3.1.11 の様に、夫々 I^- 、 I_2 、 IO_3^- および HIO_3 等の形態をとる。通常の地下水条件では IO_3^- 、 HIO_3 は出現しない。例えば $\text{Eh} = 0.8 - 0.06 \text{ pH}$ の様な酸化的条件では、 $\text{pH} 3$ 以下の強酸性領域で I_2 、それ以上の pH 領域で I^- が卓越する。 $\text{Eh} = 0.63 - 0.06 \text{ pH}$ よりも還元的な環境では、全 pH 領域にわたって I^- のみが卓越する。ヨウ素は、通常の地下水条件では、難溶性無機化合物を形成しない。

尚、表 3.1.6, 3.1.7 および表 3.1.9 において、平衡定数の出典を記載していないものは、標準生成自由エネルギーデータ^{9,10,11)}を用いて今回算出した値である。

Table 3.1.8 Selected Equilibrium Constants K in Solution
for Strontium Compounds (25°C, 1 atm)

	log K	Ref.
$\text{SrCO}_3^* \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-9.25	[9]
$\text{SrO}^* + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	41.13	[9]
$\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SrOH}^+$	0.81	[9]
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sr}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-28.51	[9]

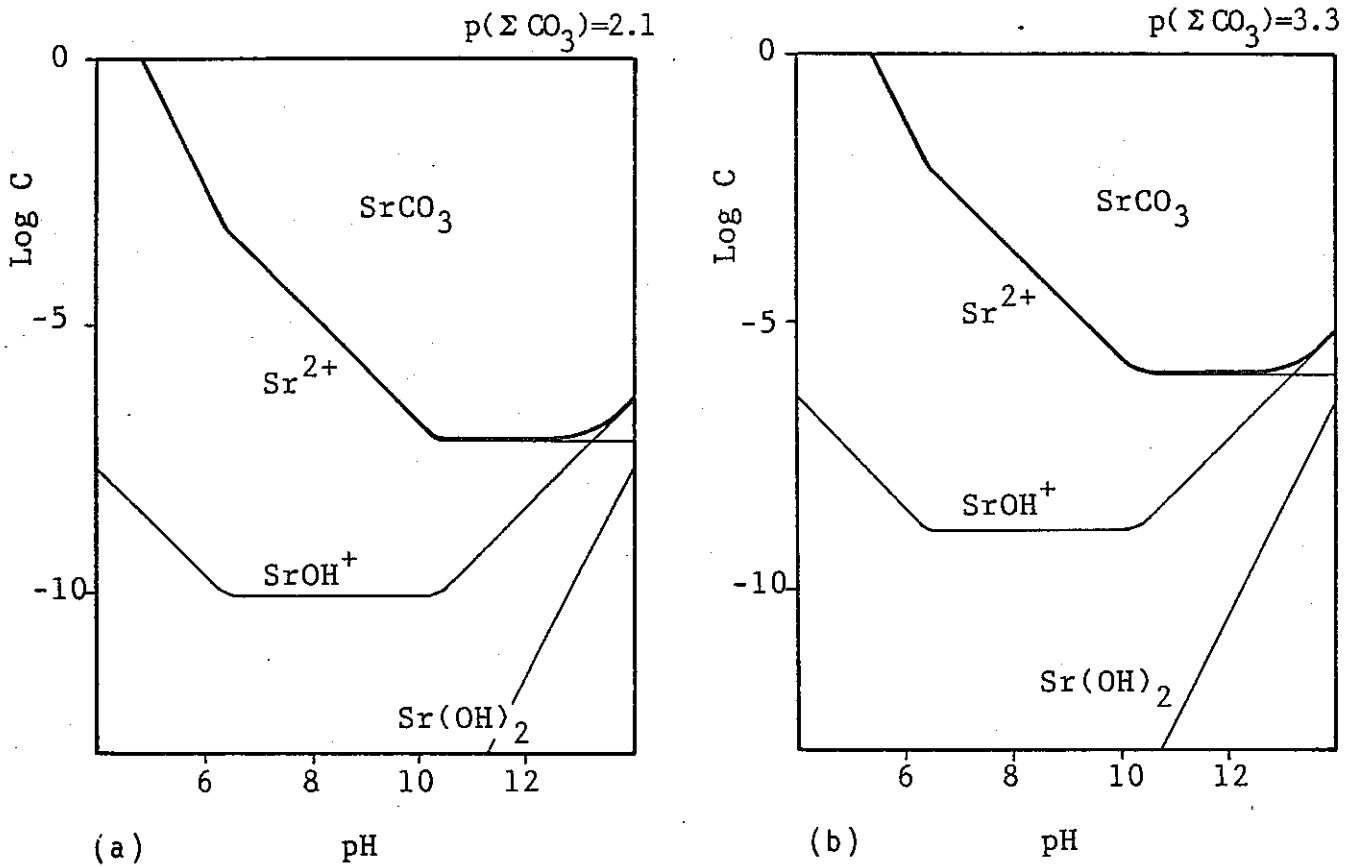


Fig. 3.1.10 Calculated Strontium Solubilities and Soluble Ion Species.

Table 3.1.9 Thermodynamic Parameters Describing Predominating Aqueous Species of Iodine.(25°C, 1 atm)

	E° (V)
-1-0: $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e$	0.62
0-+5: $I_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 2HIO_3 + 10H^+ + 10e$	1.17
5-+7: $HIO_3 + H_2O \rightleftharpoons HIO_4 + 2H^+ + 2e$	1.62
$HIO_3 \rightleftharpoons H^+ + IO_3^-$: $\log K = -0.7$	

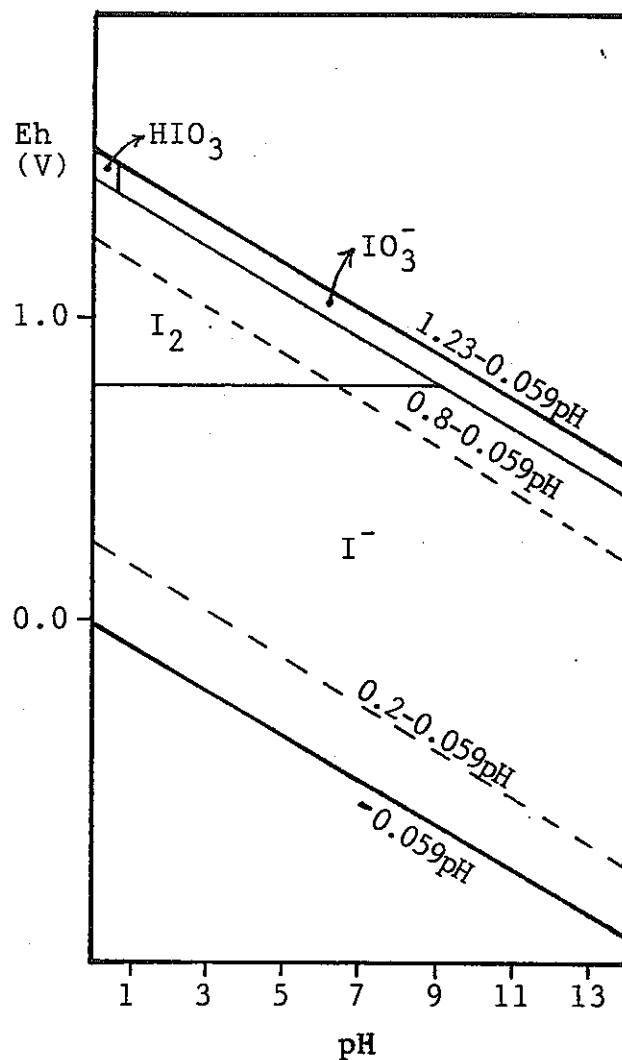


Fig. 3.1.11 PH ~ Eh Diagram depicting predominating species of Iodine.

3.1.3 核種の溶存形態と吸(吸)着機構

吸着機構を大別すると、物理吸着、化学吸着、そしてイオン交換の3つになる。物理吸着は、溶質と固体表面の間に作用するファンデルワールス力により起こるもので、吸着は迅速かつ可逆的であり、溶質の濃度にもあまり依存しないという特徴をもつ。化学吸着は、溶質と固体表面の間に生ずる化学結合 — 例えば結晶格子中の陰イオンと溶質との錯体生成など — に起因し、溶質と吸着物質の組み合わせにより全く異った様相を呈する。吸着は一般に遅く、ある程度不可逆的である。又、溶質濃度により影響を受ける。イオン交換は、結晶格子と、荷電した溶質粒子の間に作用するクーロン力に起因するもので、反応は迅速で可逆的である。又、共存する陽イオンとの競合が起こるため溶液濃度、組成に影響される。

吸着が上記の何れの機構によるかを判断する為に、 K_d 値と溶存形態との対応が実験的に検討されている。

アクチナイド については、 pH (2~12) と核種濃度 ($10^{-7} \sim 10^{-9} \text{M}$) および、吸着物質 (Al_2O_3 と SiO_2) を変数として行われた吸着実験¹²⁾がある。図 3.1.12. a, b, c, d に pH の関数としての核種の存在形態および、測定された K_d 値を、Am, Th, Np, U について示した (表 3.1.10 には実験に用いられた核種濃度を示す)。Np 以外は、中性の化学種の卓越する pH 領域にほぼ対応して吸着係数の極大が存在する様に見える。高 pH 領域で陰イオンを形成する Am(III), U(VI) は、高 pH 領域で K_d の顕著な減少が起こる。一方、陰イオンを形成しない Th(IV) については、高 pH 領域でも K_d 値の低下を見ない。Np(V) のみがこれらの異質な挙動をとる様に見えるが、これは、図 3.1.12 (c) の溶存化学種濃度曲線を引く為に使用された炭酸塩錯体の生成定数のもつ誤差による可能性が指摘されている。一方、核種濃度や、吸着物質による K_d 値の変化は明瞭ではない。これ等の所見は、核種のヒドロキソ錯体の生成が進む pH 領域 (Am(III) では $\text{pH} > 5 \sim 6$, Th(IV) では $\text{pH} > 3 \sim 4$, Np(V) では $\text{pH} > 7 \sim 8$, U(VI) では $\text{pH} > 4 \sim 5$) では、物理吸着の効果が大きいことを示している。

一方、化学吸着の効果を示唆する実験結果⁸⁾もある。図 3.1.13 (a)(b)(c)(d) には、Quartz, Biotite, Apatite, Attapulgit, Montmorillonite に対する U(VI), Np(V), Pu, Am(III) の K_d 値を示した。吸着物質による K_d 値の差は概ね小さいが、Apatite に対する U(VI) と Np(V) の K_d 値が特に大きいことが注目される。これは U(VI) と Np(V) が難溶性磷酸塩を生成することと関連して、化学吸着が起こっている場合と判断される。

又、イオン交換容量の大きい Montmorillonite が、イオン交換容量の小さいか、全くな

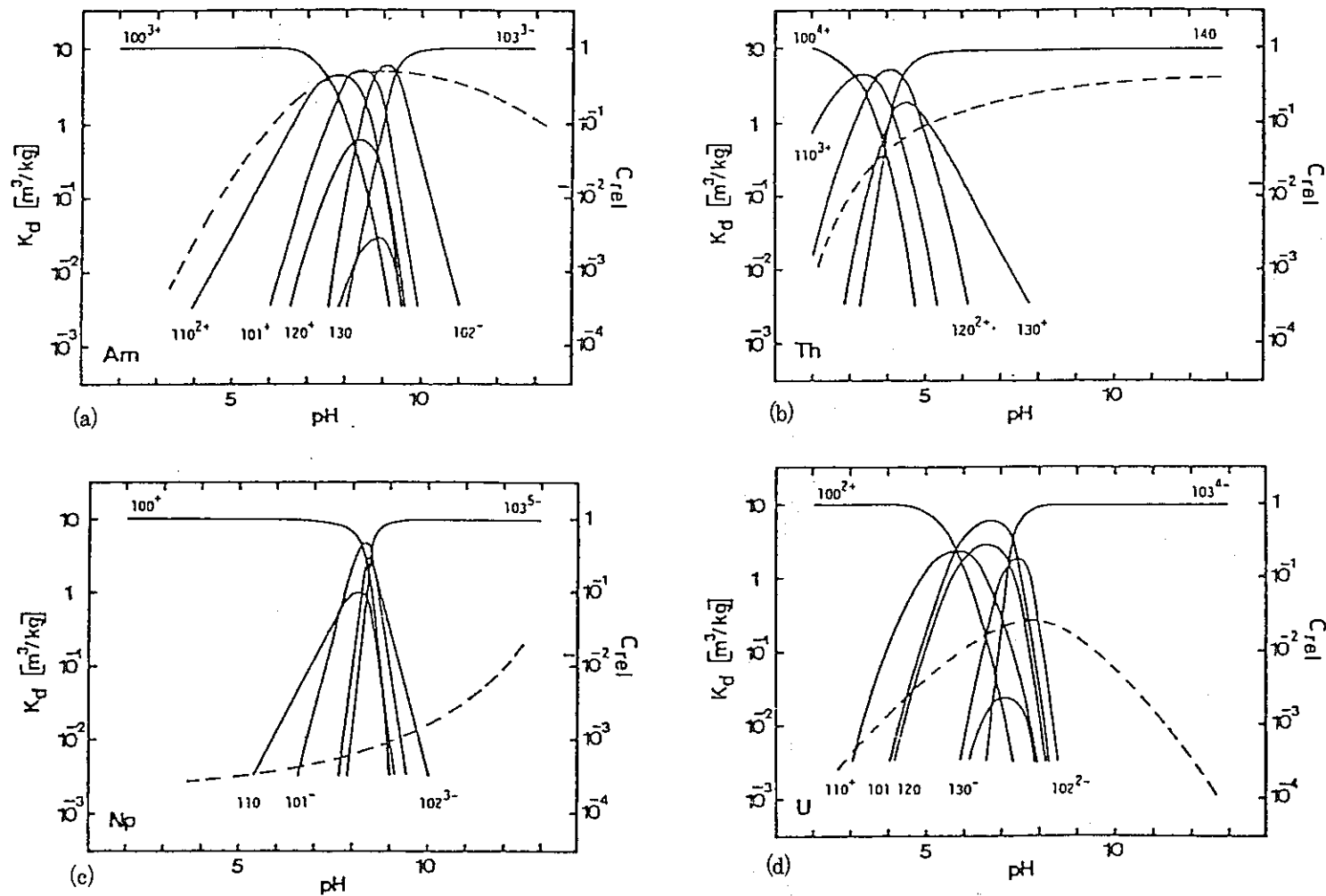


Fig. 3.1.12 Speciation and distribution coefficients for americium(a.), thorium(b.), neptunium(c) and uranium(d.). Distribution data as in Fig. 2-5 (Al_2O_3 ; Initial concentration: SII (SI for U)(cf. Table10); 0.01 M $NaClO_4$). Relative concentration (C_{rel}) calculated from data in ref. 2. (Each concentration curve identified by xyz^n , corresponding to $An_x(OH)_y(CO_3)_z^n$).

Table 3.1.10 Radionuclides used in the distribution experiments.

Nuclide	Initial concentration ^a	
	SI, Mx10 ⁷	SII, Mx10 ⁹
²³² Th+ ²³⁴ Th	3.0	2.5
²³³ Pa	-	0.004
²³³ U	2.1	-
²³⁵ Np+ ²³⁷ Np	1.9	1.9
²³⁷ Pu+ ²³⁹ Pu	0.6	0.6
²⁴¹ Am	2.9	2.3

^aConcentration in the solution at the start; the concentration in the stock solutions were about 10⁻⁵ M, except for ²³³Pa.

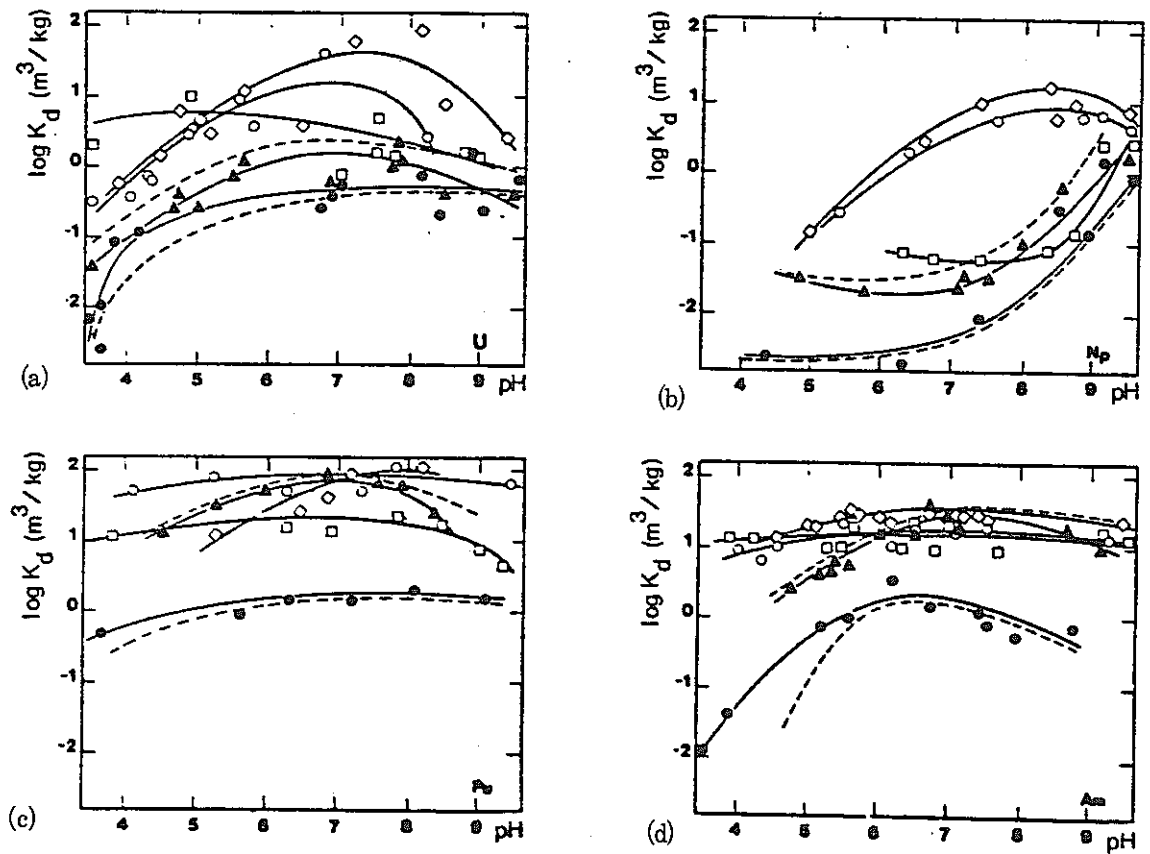


Fig. 3.1.13 Measured distribution coefficients (K_d , m^3/kg) for U(VI), Np(V), Pu and Am(III) [14]. $[U] = 9.5 \times 10^{-12}$ M, $[Np] = 2.0 \times 10^{-11}$ M, $[Pu] = 1.8 \times 10^{-11}$ M, $[Am] = 1.5 - 2.3 \times 10^{-9}$ M.

Aqueous phase : Artificial Groundwater [16].

● quartz, ▲ biotite, ○ apatite, ◇ attapulgite, □ montmorillonite. (1 week contact time).

Dashed lines indicate the range for major minerals in igneous rocks.

い他の物質に比べて、 K_d 値が大きい場合が見られないことは、これら核種に対してはイオン交換による吸着がほとんど無視できることを示していると判断される。

テクネチウムは、還元条件で+4の酸化状態をとり TcO_2 という難溶性化合物を生ずるが、塩素イオン濃度が高い場合には $[TcCl_6^{2-}]$ を生成し溶解度が高まる。又、酸化的条件では、+7価の TcO_4^- の形態をとる。この様な陰イオンに対しては、イオン交換、物理吸着、化学吸着の何れも有効には作用せず K_d 値は低いが、活性炭にはよく吸着されるという実験結果が得られている。これには活性炭表層の還元性も関連していよう。

ジルコニウムは、通常の地下水条件においては、その溶解度は極めて低く、むしろ、ヒドロキソ錯体や炭酸塩錯体のコロイド粒子を形成して存在する。吸着機構は、物理吸着、あるいは、 $ZrSiO_4$ という難溶性化合物の存在に関連して、珪酸(塩)鉱物上への化学吸着が主体であろう。

サマリウムは、 $pH < 6$ では、 Sm^{3+} のイオン交換による吸着が重要であるが、 $pH 6$ 付近では、粘土鉱物表面の水酸基との間に生ずる加水分解反応により化学吸着される。より高い pH 条件では、ヒドロキソ錯体が凝集しコロイドを形成し、物理吸着される。

ストロンチウムは、中性～酸性領域では、 Sr^{2+} の形態をとり、沸石や粘土鉱物等への、イオン交換による吸着が主体となす。アルカリ性領域では、 $Sr(OH)_2$ や、炭酸イオン濃度が高いときには、 $SrCO_3 \cdot Sr(OH)_2$ 等の中性化学種が増えるため物理吸着が重要となる。

セシウムは、 Cs^+ の形態のみをとり、沸石、粘土鉱物等へのイオン交換による吸着のみが考えられる。

ヨウ素は、環境の酸化還元電位によって、 I_2 又は I^- の形態をとる。いずれについても、イオン交換は最も考えにくく、むしろ物理吸着あるいは化学吸着が重要である。 I_2 は活性炭の表面によく物理吸着されるが、 I^- に対する吸着性は弱い。ある種の有機物が存在すると、有機ヨウ素化合物が生成され、その結果物理吸着され易くなることがある。

3.2 核種およびイオンの移行試験

昨年度までは核分裂生成物の代表的核種である Cs と Sr について、圧密試料中での移行を検討した。アルカリ金属である Cs の移行を遅延するためには、昨年度までに検討した材料においてモンモリロナイトへのゼオライト添加が極めて有効であることを確認したものの、アルカリ土類に分類される Sr に対しては顕著な遅延は認められなかった。今年度は、引き続き Sr に対して効果的な収着剤の探索を行うとともに、Tc, Am, Eu, Ce の移行試験、および代表的な地下水中成分として考えられ、キャニスターの腐食に著しく寄与する Cl^- の移行実験を実施した。

3.2.1 ストロンチウム (Sr)

(1) スクリーニング試験

核種の移行を遅延する主たる機構は核種と固体との相互作用によって捉えられ、それは“収着”という言葉で抱括的に表現されている。収着機構は、吸着、イオン交換、鉱物化、析出等に分類される。昨年度は Sr に対しゼオライトによるイオン交換を期待したが、思うにまかせぬ結果を得たので、今年度は吸着、共沈の機構による補獲についても合わせて検討を行うことにした。

イオン交換による Sr 収着剤として、 $CaCl_2$ 溶液で十分に洗浄した島根県馬路産ゼオライト、馬路産よりもモルデナイト量が多い秋田県板戸産ゼオライト、および合成ゼオライトの中から Na 型である 4A と、Ca 型である 5A を選んだ。使用した材料は日化精工(株)製のパウダー状合成ゼオライトであり、その粒径は $10 \mu m$ である。馬路産ゼオライトの洗浄は、5g のゼオライトを、 $CaCl_2$ 1g を 500cc の水に溶かした溶液に浸漬して行った。この処理により主として Na で占められていたイオン交換サイトが Ca に置換され、Sr に対する選択性が改善されることを期待した。板戸産ゼオライトは鉱物を水洗しただけで格別の処理は行わず、馬路産ゼオライトの比較で主としてモルデナイト量による効果を調べることを目的とした。

共沈による吸着は、放射性同位元素 (RI) の分離、精製を行う方法の一つとして良く知られている。一般に、RI がカチオンの場合、共沈される量は沈澱剤の陰イオンとの間で生成する化合物の溶解度によって決まるという Fajan's rule に従う。このタイプの Sr 収着剤としては、チタン酸ナトリウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム⁽¹³⁾等が有名である。チタン酸ナトリウムについては、岩塩層における貯蔵を対象として Sandia National Laboratories においてその合成法も含め、精力的な検討が進められている。^{(14)~(16)} バッチ法で測定された kd はブライン中で $10^2 \sim 10^5$ の値である。

本研究では、重晶石、石膏等の天然物としても入手可能な硫酸バリウム、硫酸カルシウムを試験対象とした。実験に供した材料は不純物の影響を避けるため、薬品として市販されている BaSO_4 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とした。

一方、物理吸着によって核種を吸着するための材料としては活性炭を選定した。これは Sr の低い吸着性が炭酸塩または水酸化物の生成と関わりがある場合を想定している。使用した材料は第一炭素工業粉製 KINTAL をボールミルで 200 メッシュ以下に微粉碎したものである。

これらの材料についてバッチ試験による kd 測定を行い吸着性を評価した。反応容器には揆水処理を施した 50 cc パイレックス製三角フラスコを用いた。固液比は 1 : 50 とし、0.4 g の試料にトレーサを含んだ塩化ストロンチウム溶液 (20 ml) を加え、ウォーターバスインキュベータの中で 20 °C の温度に保ち一定時間振とうした。トレーサには γ -エミッターである Sr-85 を用いた。塩化ストロンチウムの濃度は 3×10^{-7} mol/l である。溶液と固体の分離は遠心分離 (3000 G × 40 分) で行った。分離液の放射能、および吸着剤を加えない液 (ブランク試料) の放射能を Na I 井戸型シンチレーションカウンターで計測し、(1) 式により kd 値を求めた。(1) 式中の固液比は本実験では先述の如く 50 である。

$$kd = \frac{(\text{ブランク-分離液}) (\text{cpm})}{(\text{分離液-B.G.}) (\text{cpm})} \times \text{固液比} (\text{ml/g}) \quad (1)$$

各種の天然、合成ゼオライトと活性炭について得られた kd 値を表 3.2.1 に示す。

ゼオライトとしての純度が高い合成ゼオライトにおいて天然物よりも大きな kd 値が観察されている。この中で 4 A が 6×10^4 という最も大きな値を持つ。天然ゼオライトでは Ca 置換処理を行った馬路産ゼオライトが 5 A とほぼ等しい値となり、Na 型を Ca 型に変えることにより Sr に対する選択性が改善されることが確認された。§ 2 で述べたように、

Table 3.2.1 Kd values of Zeolites and Charcoal.

Material	Kd (ml/g)
Ca-Maji	9×10^3
Itado	3×10^2
4 A	6×10^4
5 A	1×10^4
Charcoal	5×10

使用した馬路産ゼオライトには吸着能の低い石英がかなりの量含まれており、モルデナイトの含有率を上げれば更に大きなkd値を持つことが期待される。

活性炭による吸着はゼオライトに比べかなり小さく、Srの補獲にはイオン交換が物理吸着よりも有効なプロセスであることがわかった。

表3.2.2に硫酸バリウムと硫酸カルシウムに対するkd値を示す。両者とも、時間の経過につれてkd値は増加している。したがって粒子とSrとの反応は拡散律速で進行し、平衡に到達するまでに要する時間は、ゼオライト等のイオン交換に比べ非常に長いことが理解される。濃度に対する依存性では、硫酸バリウムのkd値が低濃度側で大きな値をもつものに対し、硫酸カルシウムは濃度が高いほど大きなkd値を示した。このことから、硫酸カルシウムではCa²⁺とSr²⁺とが結晶格子中で置き換わる、いわゆる同形置換が支配的であり、一方硫酸バリウムでは、結晶格子中ではなく単なる表面への吸着が起こっていると推定される。いずれの場合にもkd値は高々10²のオーダーであり、ゼオライトに比べて小さい値となっている。

以上の結果から、最も大きなkd値を示した4Aをカラム実験における材料に選定した。カラム実験に先立ち、初期濃度を変えてkd値を測定した結果を図3.2.1に示す。10⁻⁷ mol/lでは実験手順上発生したと思われる異常な値が観察されたものの、10⁻² mol/l以下の濃度でほぼ線形の吸着平衡が成立すると推断される傾向が認められる。

Table 3.2.2 Kd values for BaSO₄ and CaSO₄·6H₂O

Material	time (hr)	Sr concentration		
		3×10 ⁻⁷	1×10 ⁻³	1×10 ⁻² mol/l
BaSO ₄	23	5×10 ¹	0	0
	43	7×10 ¹	0	0
	115	1×10 ²	2	0
CaSO ₄ ·2H ₂ O	23	0	9	9×10 ²
	43	0	4	8×10 ²
	115	0	9×10 ¹	8×10 ²

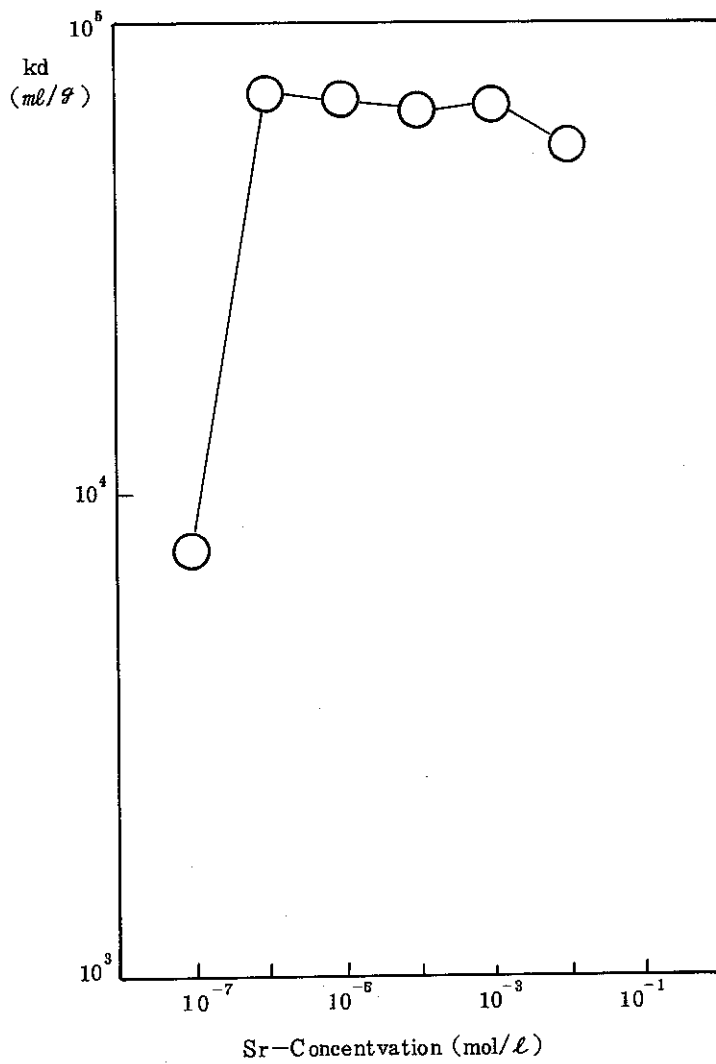


Fig. 3.2.1 Kd values of Zeolite 4A for Strontium

(2) カラム実験

実験装置を図 3.2.2 に示す。高圧セル，ポンプ等すべて昨年度と同様である。溶液は高圧用ダブルプランジャーポンプにより圧力調整弁へ送られ， $100\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力に保たれた。溶液の一部はカラムへ分岐され，そこで対流，および拡散によるストロンチウムの移行が起こる。送水口ピストンとカラムとの間にはステンレス焼結フィルターとテフロンフィルターを重ねたものを挿入している。このフィルター中で溶質の分散が起こるため，カラム表面で均一な濃度分布が実現されることは昨年度確認されている。高圧セルの中には，200メッシュ以下に調整したモンモリロナイトと合成ゼオライト4Aを95%/5%と80%/20%の比に混合したものを密度 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ に充填した。ピクノメータにより，モンモリロナイトとゼオライトの真密度として2.67，2.04の値がそれぞれ得られた。予じめ試料を蒸留水を飽和した後，Sr-85をトレーサーとした塩化ストロンチウム溶液をカラ

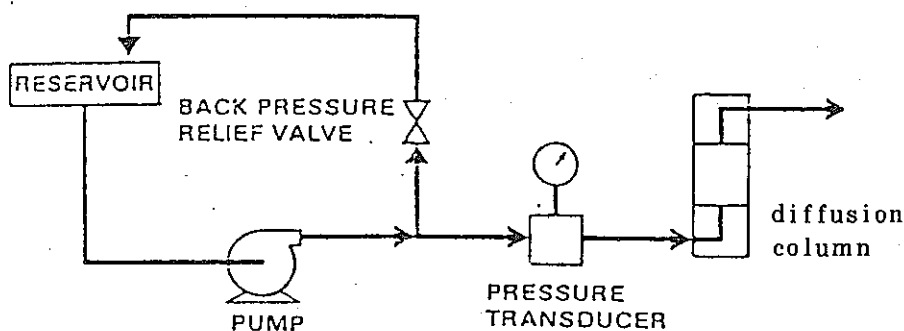


Fig. 3.2.2 Schematics of diffusion experiments

ムへ送り込んだ。溶液の濃度は $10^{-6}\text{mol}/\text{l}$ ，トレーサー濃度は $0.3\mu\text{Ci}/\text{mol}$ である。数日経過後試料を取り出し円板状にスライスして，各切片の放射能，および含水率を求めた。図 3.2.3 と 3.2.4 にカラム軸方向の含水率変化を示す。いずれの試料でもほぼ一定の含水率が実現されている。

放射能についてカラム単位長さ当りのマスバランスを取り，線形吸着平衡を仮定すると(2)式が得られる。

$$Rf \frac{\partial C}{\partial t} + V \frac{\partial C}{\partial x} - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (2)$$

但し $Rf = \sqrt{2} \left(1 + \frac{\rho kd}{\epsilon} \right) \quad (3)$

- C : 液相中の Sr 濃度
 Rf : 遅延因子
 ρ : カラムの充填密度
 ϵ : カラムの空隙率
 V : 粒間速度
 D : 液相中の拡散定数
 χ : カラム入口からの距離
 t : 時間

(2)式を(4), (5)の境界条件, 初期条件のもとで解くと(6)式が得られる。

$$C(+0, t) = C_0 \quad (t > 0) \quad (4)$$

$$C(\chi, +0) = 0 \quad (\chi > 0) \quad (5)$$

$$C(\alpha, \beta) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\alpha}{2\sqrt{\beta}}} \exp - \left(\xi - \frac{\alpha}{4\xi} \right)^2 d\xi \quad (6)$$

但し, $\alpha = \frac{V}{D} \chi, \quad \beta = \frac{V^2}{Rf \cdot D} t$

測定値から得られた相対的な Sr 濃度プロファイルへ(6)式を回帰させて, C_0 と RfD を決定した。図 3.2.5 と 3.2.6 に測定値と回帰線を示す。Sr 濃度がカラム入口に近い部分で急激に減少しているため, 実測値の数は限られているが, 測定値と回帰曲線の間には良好な一致が認められる。

表 3.2.3 に実験条件と得られた結果をまとめて示す。モンモリロナイトに合成ゼオライト 4A を 5% 混合すると k_d 値は 4.5×10^2 となり, モンモリロナイト単体の場合に比べて約 6 倍に増加している。20% 混合では k_d 値は 1.2×10^3 であり約 170 倍の増加となる。

これらの値を用いて Sr-90 がキャニスターから拡散により緩衝材中を移行する様子を計算した結果を図 3.2.7 に示す。この場合, キャニスターからの放出が時間 0 年で起こり, その時の水中濃度を C_0 とした。昨年度行った馬路産ゼオライトに比べ Sr の移行はかなり抑制されている。キャニスターから 20 cm 離れた場所での濃度は, 4A を 5% 混合したときには約 300 年後に最大値 $8 \times 10^{-9} C_0$ の値をとる。

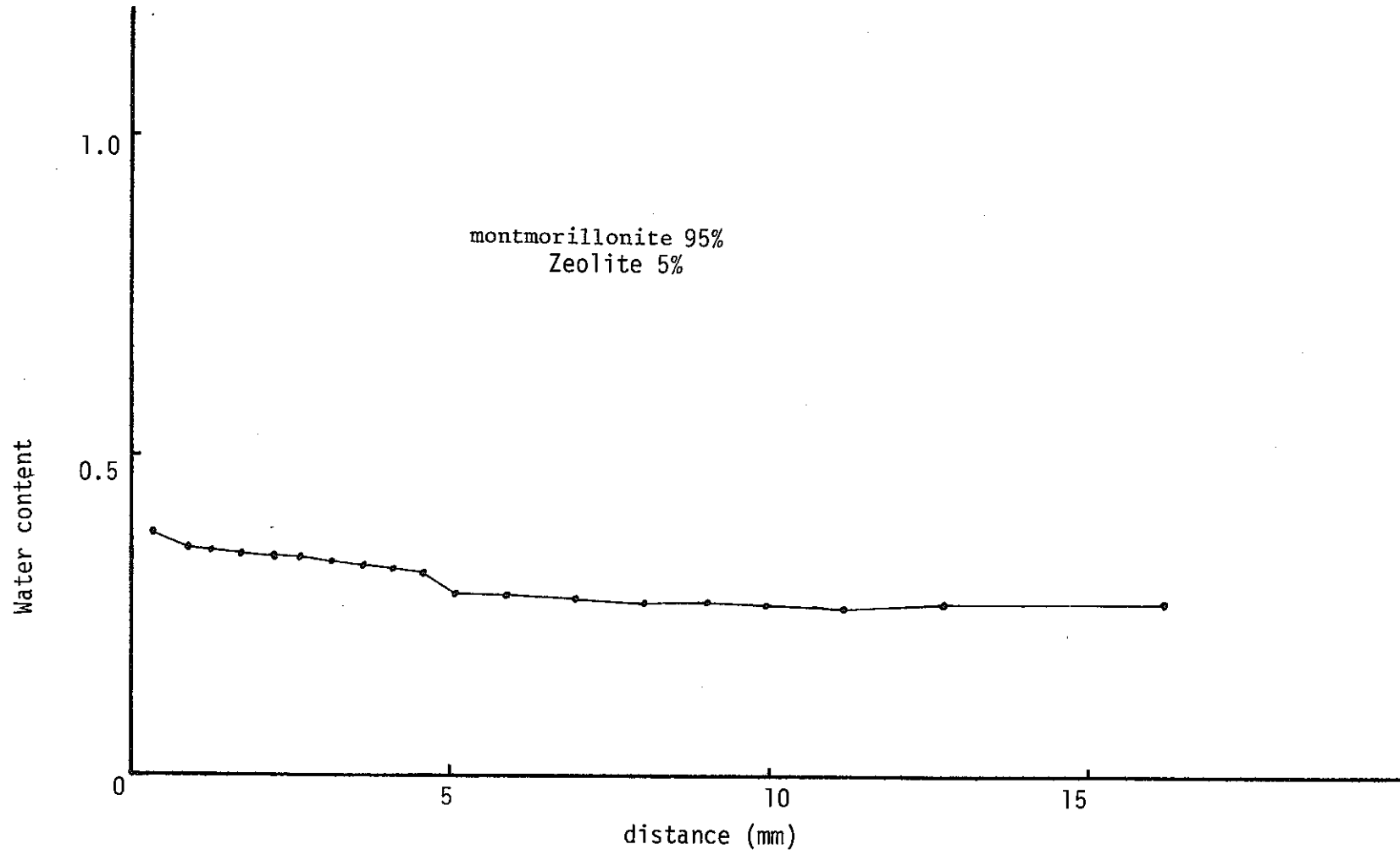


Fig. 3.2.3 Water content in montmorillonite 95%/Zeolite 5% mixture.

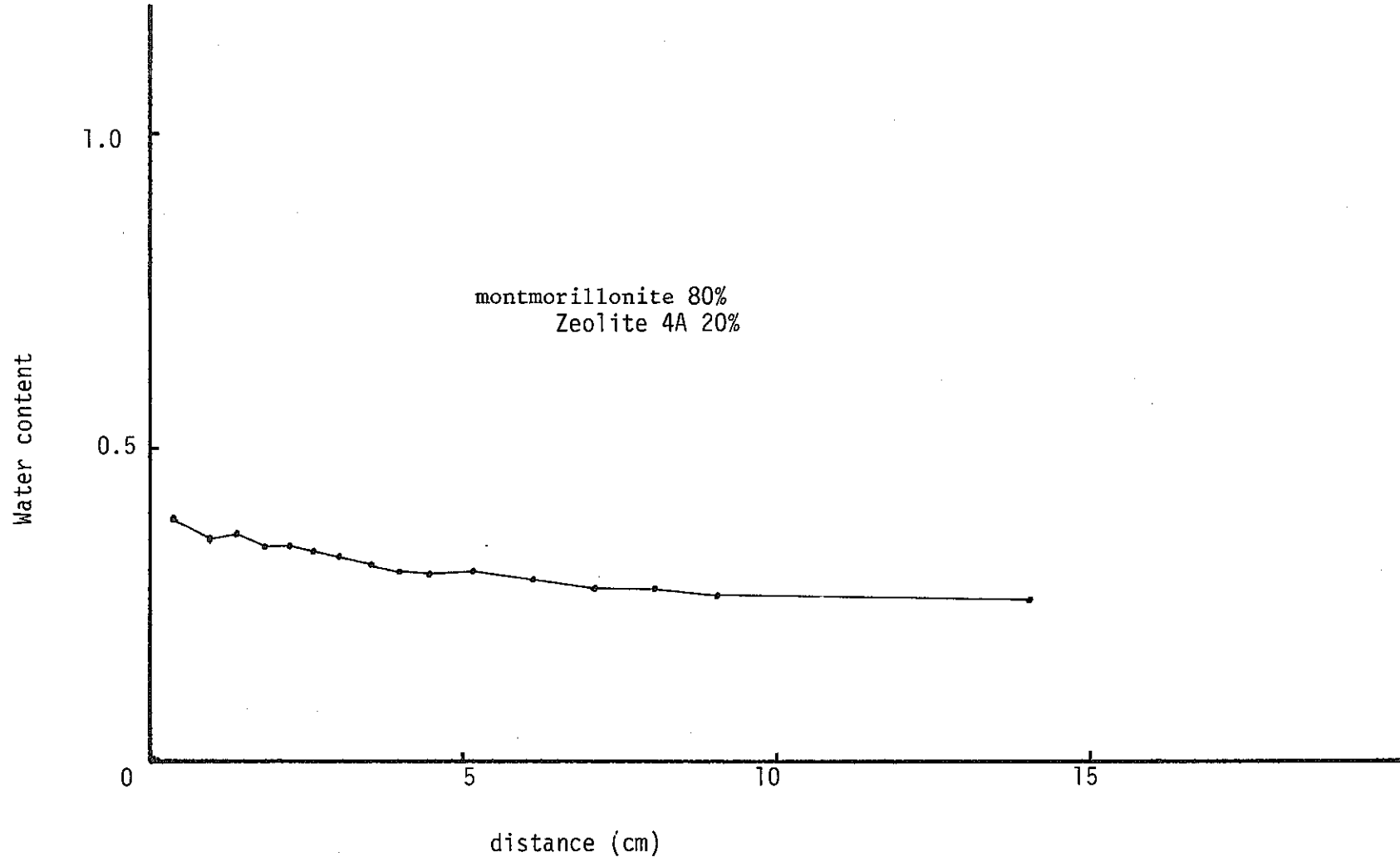


Fig. 3.2.4 Water content in montmorillonite 80% /Zeolite 4A 20% mixture.

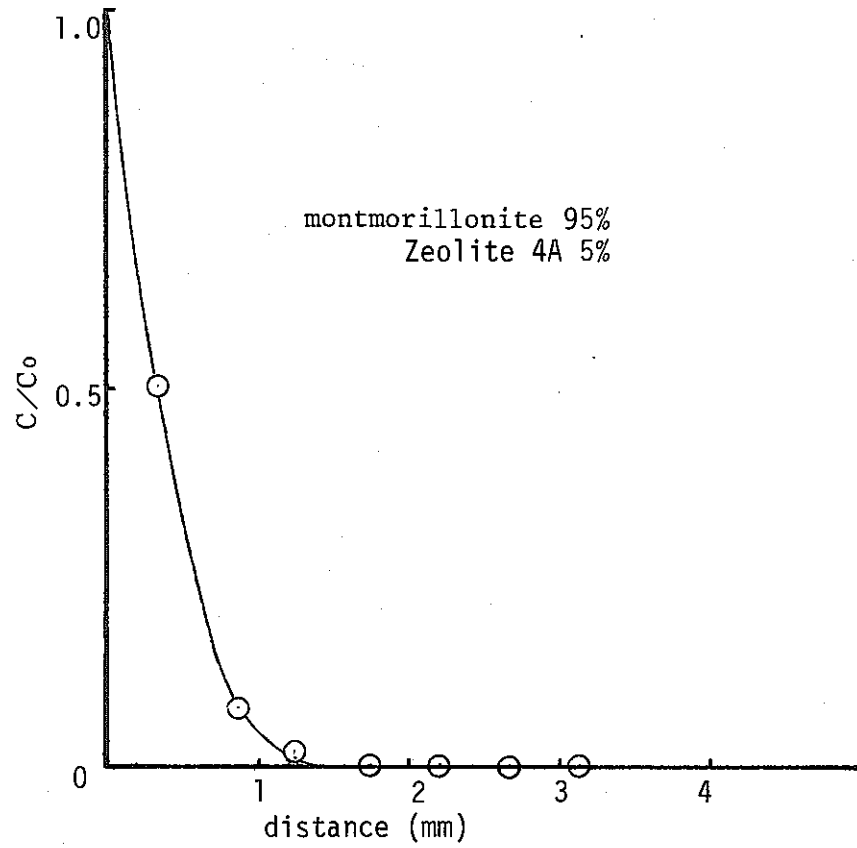


Fig. 3.2.5 Relative concentration profile in montmorillonite 95%/Zeolite 5% mixture.

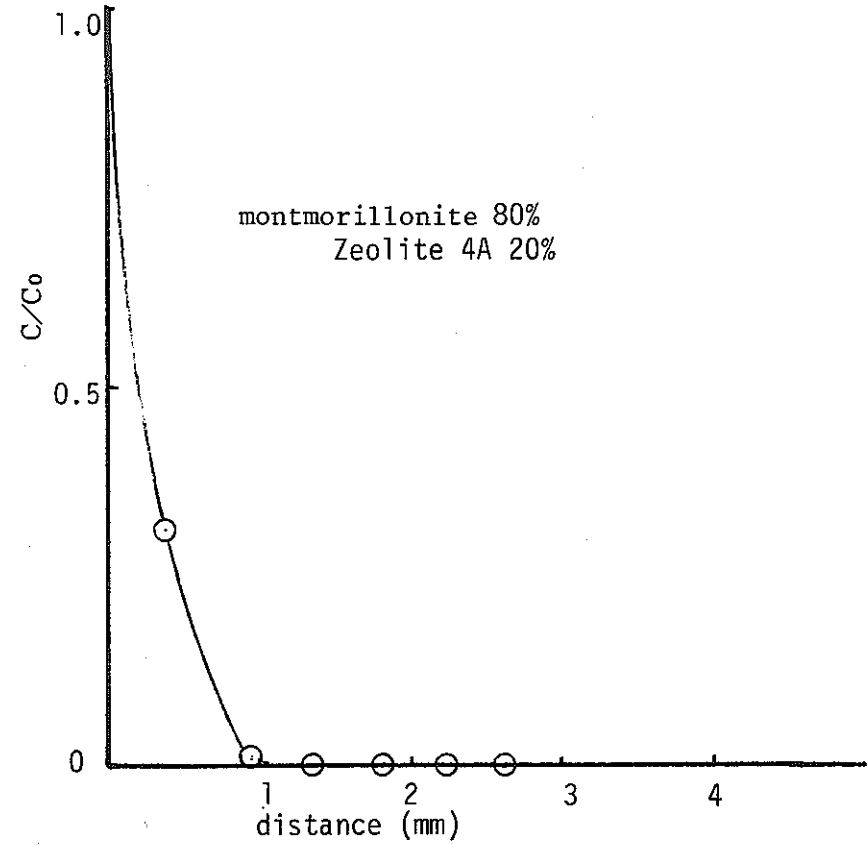


Fig. 3.2.6 Relative concentration profile in montmorillonite 80%/Zeolite 20% mixture.

Table 3.2.3 Experimental conditions and obtained results.

Material	density	porosity	operation time (s)	Dobs(m ² /s)	Kd(ml/g)
montmorillonite 100%	1.6	0.4	507600	2.9×10^{-11}	7.2
montmorillonite 95% Zeolite 4A 5%	1.6	0.39	423000	4.6×10^{-13}	4.5×10^2
montmorillonite 10% Zeolite 4A 20%	1.6	0.37	517140	1.6×10^{-13}	1.2×10^3

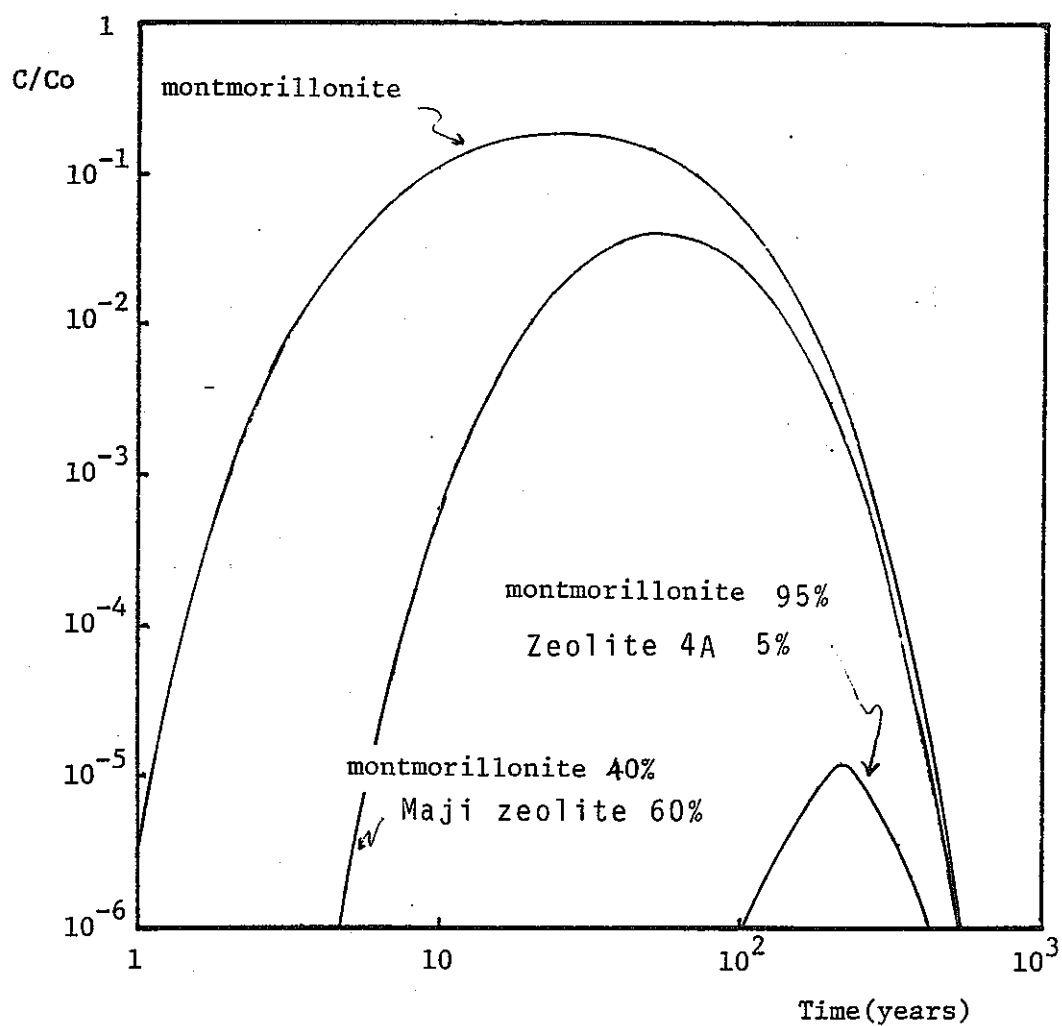


Fig. 3.2.7 Relative concentrations of Sr-90 at a distance of 0.2m from the canister

以上の結果は収着性に対し合成ゼオライト4Aは非常に有効であることを示している。しかしながら、これを緩衝材として用いるにはいくつかの問題点がある。一つはゼオライト4Aの安定性である。このゼオライト天然には見出されない純粋な合成ゼオライトであり、通常100°C前後の温度で反応時間、数〜数10時間で製造されている。このように容易に合成が行われることは、逆に変成も起り易いことを意味している。§4に述べるように、埋め戻し後の緩衝材の温度を100°C以下にすることはかなり困難であり、キャニスターが劣化し、核種の放出が起こる前にゼオライト4Aが変質してしまっているという状況は十分に考えられる。

もう一つは他の材料、および工学バリアに対する影響である。ゼオライト4Aを浸漬した液はPHが著しく増加する。これは、天然ゼオライトの変成やガラスからの核種の浸出に好ましくない影響を与える。これらの理由により、ゼオライト4Aを緩衝材として使用

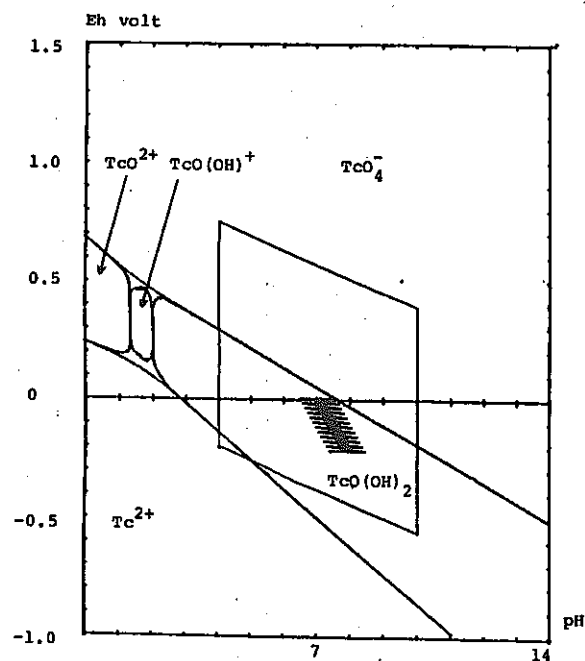


Fig. 3.2.8 Eh-PH diagram for Technetium.

することは避けるべきであり、吸着性でゼオライト A に次ぐ k_d を示した、Ca 型天然ゼオライトが Sr の吸着剤としては有望であると思われる。但し、これを Na 型モンモリロナイト中に混合した場合、期待される性能が得られるか否かについては今後も検討が必要である。

3.2.2 テクネチウム (Tc)、塩素イオン (Cl^-)

テクネチウムはウランの核分裂生成物の中約 6.3 % を占めるエネルギーの低い β -エミッターである。その最大許容水中濃度は $2 \times 10^{-9} Ci/ml$ ($1 \times 10^{-9} mol/l$) である。半減期は 2.12×10^5 年と非常に長く、またその形態が環境により複雑に変化することから、その挙動には特別の注意が払われなければならない。図 3.2.8 に現在入手できるデータから作成したテクネチウムのプルベイト図⁽¹⁷⁾を示す。3.1 で述べたように酸化還元電位が高い環境においては、テクネチウムは過テクネチウム酸 (TcO_4^-) の形で溶存する。緩衝材の候補材料である粘土鉱物または沸石類は通常カチオンに対しては大きなイオン交換容量を持つが、アニオンに対するそれは小さな値である。

地下水中に存在する塩素は、岩体からキャニスターに向って移行し、ステンレス鋼の表面皮膜に特異吸着する。塩素を吸着した皮膜には導電性が与えられ、腐食に対する保護的機能が失われる。塩素は水中では Cl^- として存在し、テクネチウムと同様イオン交換による遅延効果は期待できない。米国のサンディア研究所では TcO_4^- に対し活性炭の物理吸着を適用し、その補獲を試みている⁽¹⁸⁾。またスウェーデンではベントナイトに鉄粉を混合し、酸化還元電位を下げることにより、テクネチウムを移行しにくい形態に変化させることを検討している⁽¹⁹⁾。実験では鉄の添加により拡散定数は約 2 桁ほど減少することが示されている。一方、同じくスウェーデンにおいて Cl^- と I^- の圧密ベントナイト中における遅延効果が検討されている⁽²⁰⁾。そこでは Sr^{2+} 、 Cs^+ よりも小さな拡散定数が I^- 、 Cl^- について得られている。これが事実であるとするれば、アニオン捕獲のための材料をベントナイト中に入れる必要が無くなる可能性があり、それだけ他の機能を改善するための材料混合に割り当てることができる。したがって、アニオンの遅延効果の存在は緩衝材の設計にとって重要な意味をもつ。

しかしながら、ベントナイトによるこれらアニオン種の遅延機構については、未だ推測の域を脱していない。本節では、モンモリロナイト中におけるアニオン種の遅延効果の確認とその密度依存性について検討を行った。

(1) 実験装置

使用した装置のフローは図 3.2.2 に示した Sr の吸着実験と同じである。但し、ステンレス鋼から溶出する鉄イオンの影響を避けるために、接液部を可能な限り溶液に対し不活

性な材料に変更した。すなわち、配管はP T F E製（外径2φ，内径0.25φ），継手はP C T E E製とし，圧力調整弁の接液部，および試料を上下から押えるピストンの接液部には金メッキを施した。圧力調整弁のニードルはセラミックス（ステアタイト）製のものに変更した。試料とピストンの間に挿入するフィルターにガラス繊維濾紙（Whatman G-113）を3枚とテフロンメンブランフィルター（孔径0.1μm）を重ねて使用した。試料を入れるシリンダーにはP T F Eの内筒をつけ，外側のステンレスと試料が接することのないようにした。ポンプの接液部は昨年度と同様，サファイア製プランジャー，ルビー製ボールバルブ，ダイフロン製ハウジングである。ポンプ上流のラインおよびフィルターには，それぞれシリコンゴムチューブとニュークリポアフィルター（ポリカーボネイト製，孔径12μm）を用いた。圧力逃がし弁にはWhitey O R S 2を用いた。この部分だけは，溶液が循環する主回路につながる内径0.25φのチューブの長さを大きくとって，部品の交換，表面処理を行わずに使用した。このバルブからの流出液はリザーバーに戻すことなく，廃液として処理した。ステンレス部とテフロンチューブの接続は，テフロン表面を薬品処理しエポキシ樹脂で接着した。

(2) 実験方法

使用したモンモロナイトは，昨年と同じく山形県大江町左沢産のNa型のものを200メッシュ以下にボールミルで微粉碎したものである。モンモロナイト粉末は内径40φのテフロンスリーブを内挿したシリンダー中に厚さ20mmに充填した。充填密度は1.3，1.6，2.0g/cm³の3種である。カラムはまず蒸留水で飽和して装置にセットし，それぞれR I溶液が送り込まれた。送入圧力は，配管，ジョイントの耐圧を考慮して，昨年度行われた100Kg/cm²から50Kg/cm²に低下させた。

蒸留水中に固液比1：100でモンモロナイトを分散させて平衡に到達させた後，分離した水を試験水として使用した。固液の分離は遠心機を用いて行い，3000G，20分で得られた上澄液をさらに1.0μm，0.6μm，0.4μm，0.1μmおよび0.03μmの孔径のニュークリポアフィルターで濾過して得た。モンモロナイトと平衡に達した水を用いた理由は，核種が循環ループからモンモロナイトカラムへ注入されたときの環境変化を低減するため，およびリザーバー内の溶液条件からカラム中での核種の形態がある程度推定できるようにするためである。

R IとしてはTc-99をアンモニウム過テクネチウム酸（NH₄TcO₄）のアンモニウム溶液の形で購入したもの，およびCl-36を塩化ナトリウムの水溶液で購入したものを使用した。これらは共にβ-エミッターであり，その最大エネルギーと半減期は，それ

ぞれ 0.29 MeV, 2.12×10^5 年, 0.71 MeV, 3.08×10^5 年である。RI を混入したモンモリロナイト分離液の PH は 7.95 であった。濃度はテクネチウム, 塩素それぞれ 6×10^{-8} , 2.7×10^{-7} mol/l であり, 放射能濃度は共に $0.1 \mu\text{Ci/mol}$ である。空気中の炭酸ガスが溶液に溶け込み, PH が変化することを防止するために, リザーバーはビニール製テントの内に納め, N_2 80%, O_2 20% に調整された模擬空気をその中に送入した。この環境下におかれたリザーバーの中では, テクネチウムは TcO_4^- の形態で存在すると考えられる。塩素に対しても, PH によるモンモリロナイトの表面状態が影響を受ける可能性を無くするため, 同様の措置を施した。

所定期間 RI 溶液を送った後カラムを取り出し, 軸方向に厚さ 0.5 ~ 1 mm に切断した。各切片は, 放射能測定用として更に 23 φ の大きさに打ち抜いたものと含水率測定用としてその残りの部分とに分けられた。放射能測定には 2π ガスフロー式ローバックカウンターを用いた。測定された放射能 (I) は次の様に放射能面密度 (I_0) に換算した。試料の半径方向では放射能は均一であり, 厚さ方向 (χ) にのみ分布が生じていると考え

$$I_0 = I_0(\chi) \quad (1)$$

とする。測定値 I は試料の自己吸収を考慮して(2)式の様に表わされる。

$$I = \int_0^d I_0(\chi) \exp(-\mu\rho\chi) d\chi \quad (2)$$

但し, d は切片の厚さ, μ は質量吸収係数, ρ は測定される試料の密度である。各切片の厚さは小さいため, 試料中の放射能面密度は厚さ方向の距離に対し直線的に変化しているという近似が使えらるとすると, (3)式が成立つ。

$$I_0(\chi) = I_0(0) - \frac{I_0(0) - I_0(d)}{d} \chi \quad (3)$$

(3)式を(2)式へ代入し, (4)式を得る。

$$\frac{k}{d \{1 - \exp(-k)\}} I = \frac{\{k - 1 + \exp(-k)\} I_0(0) + \{1 - k \exp(-k) - \exp(-k)\} I_0(d)}{k \{1 - \exp(-k)\}} \quad (4)$$

但し, $k = \mu\rho d$ である。(4)式の右辺は $I_0(0)$ と $I_0(d)$ にそれぞれの係数で重み付けをした平均値を表わしている。

再び(3)式を考慮して, 右辺の放射能面密度と等価である位置 (χ_0) の放射能面密度 $I_0(\chi_0)$ を想定することができる。すなわち

$$\frac{\{k - 1 + \exp(-k)\} I_0(0) + \{1 - k \exp(-k) - \exp(-k)\} I_0(d)}{k \{1 - \exp(-k)\}} = I_0(\chi_0) \quad (5)$$

$$\text{ここで } \chi_0 = \frac{d \{1 - k \exp(-k) - \exp(-k)\}}{k \{1 - \exp(-k)\}} \quad (6)$$

β 線の質量吸収係数は(7)式で与えられる。

$$\mu = 1.70 E_{\max}^{-1.48} \quad (7)$$

ここで E_{\max} は β 線の最大エネルギーである。 ρd は測定試料の面積 S と重量 W を測定することにより(8)式で与えられる。

$$\rho d = \frac{W}{S} \quad (8)$$

試料の厚さ d は各切片の重量とカラム長さから計算して得られる。

以上のようにして、各測定試料の放射能 (I) から、カラム中の各位置における放射能面密度 ($I_0(\chi_0)$) が得られた。

モンモロナイトとアニオン種の間で吸着やイオン交換の様な相互作用がないとき、モンモロナイトカラムにおける単位長さ当りのマスバランスは(9)式のように記述できる。

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} - \epsilon D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (9)$$

但し、

- C : アニオン種の水中濃度
- ϵ : 空隙率 (水で飽和している)
- D : カラム中の拡散定数 $D = Rf \cdot D_i$
- t : 時間

(9)式は、水中のアニオン種の量の変化は考慮している単位長さのカラムの出口と入口における拡散により輸送されるアニオン種の量の差に対応することを意味する。水で飽和したカラムに時刻 $t = 0$ から一定濃度のアニオンが注入され続けるとすると、(9)式は、次の形の解(10)を持つ。

$$\frac{C(\alpha, \beta)}{C_0} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha} \exp - \xi^2 \alpha \xi \quad (10)$$

$$\text{但し } \alpha = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (11)$$

ここで D_i はバルクの水中の拡散定数である。すでに述べたように、RI濃度は希薄であるので、 D_i として無限希釈における値を採用することとすると、 D_i はネルンストの式(10)から極限当量イオン伝導 λ_i により次のように与えられる。

$$D_i = \frac{R \cdot T \cdot \lambda_i}{F^2} \quad (12)$$

但し

- R : ガス定数
- T : 絶対温度
- F : ファラデー定数

テクネチウムの λ_i の値は、入手が困難であるので、 ClO_4^- 、 MnO_4^- 、 ReO_4^- の18℃におけるそれぞれの値、58.8、53、46.5 cm^2/Ω から推定し、50 cm^2/Ω とした。塩素の λ_i は66.0 cm^2/Ω である。これから求めた D_i はそれぞれ 1.3×10^{-9} 、 2.0×10^{-9} m^2/S である。各切片について得られた放射能面密度を C_0 と $2\sqrt{D \cdot t}$ をパラメータとして(10)式に回帰させ、誤差の自乗和が最小となる C_0 と $2\sqrt{D \cdot t}$ を求めた。

(3) 結果

密度1.3、1.6、2.0 g/cm^3 に充填されたモンモリロナイト中における $^{99}\text{TcO}_4^-$ と $^{36}\text{Cl}^-$ の放射能面密度を図3.29～14に示す。密度1.3と1.6の試料については、カラム入口付近において含水率の異常が生じていたため、測定の第1ポイントを除いて回帰を行なった。このようにして得られた見かけの拡散定数を表3.2.4に実験条件と共に示す。得られた値は、ネルンストの式から計算した水中の拡散定数よりも2桁程度小さい値となっている。見かけの拡散定数は密度が大きくなるほど小さな値をとるという傾向が認められる。

多孔質中の拡散がバルクの拡散に比べ遅くなる理由は、ポアのねじれにより実質的な拡散距離が増加すること、およびそれに伴って濃度勾配も減少するためと考えられている。MackieとMeaes⁽²¹⁾は、液体中における平衡位置を次々と移行する粒子の拡散過程が、液体と共存する固体によって制限を受けるというモデルを考えて、見かけの拡散定数を次の形で与えた。

Table 3.2.4 Experimental conditions and results

ion	density (g/cm ³)	porosity	operation time (sec)	D (m ² /sec)
	1.3	0.51	90300	4.7x10 ⁻¹¹
TcO ₄ ⁻	1.6	0.40	265620	3.0x10 ⁻¹¹
	2.0	0.25	443700	1.0x10 ⁻¹¹
	1.3	0.51	13140	4.3x10 ⁻¹¹
Cl ⁻	1.6	0.40	431760	2.8x10 ⁻¹¹
	2.0	0.25	579300	1.4x10 ⁻¹¹

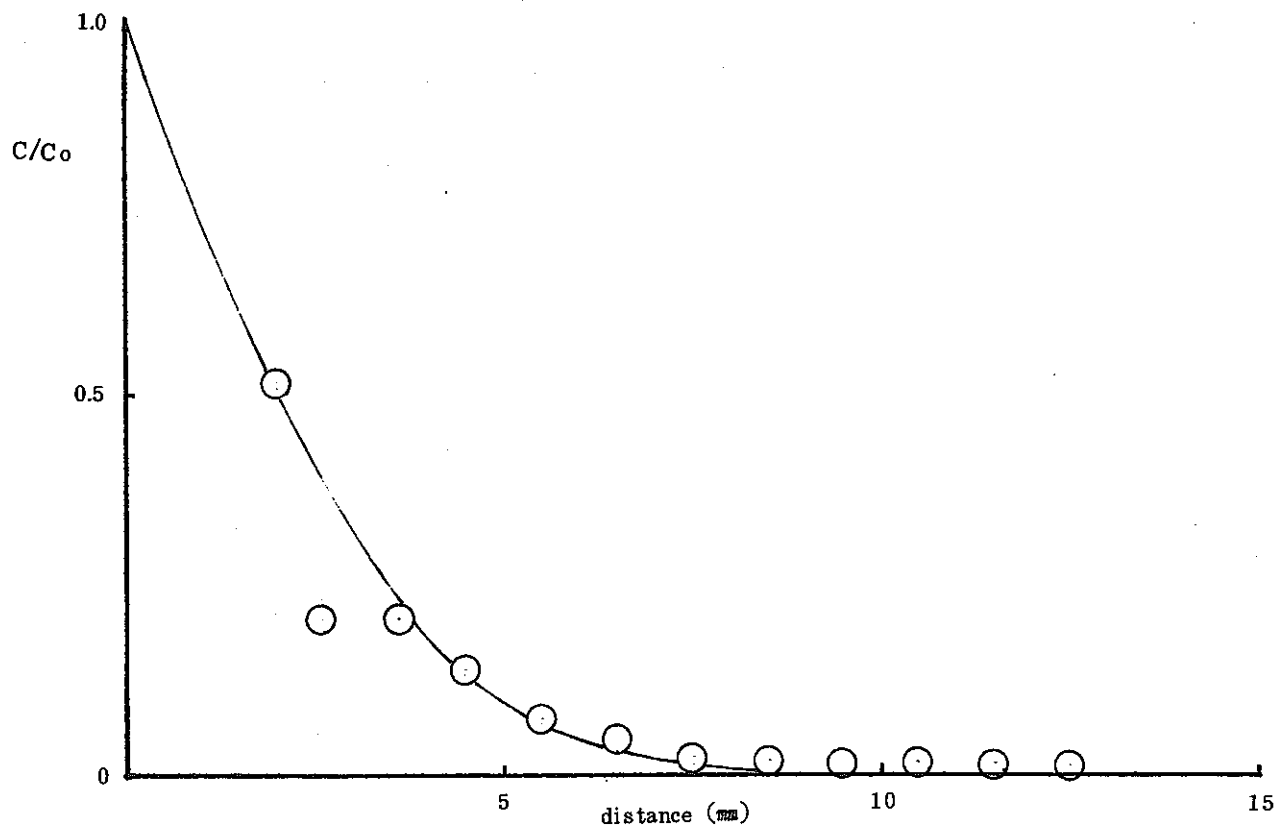


Fig. 3.2.9 Concentration profile of $^{99}\text{TcO}_4^-$ in 1.3 g/cm³ montmorillonite

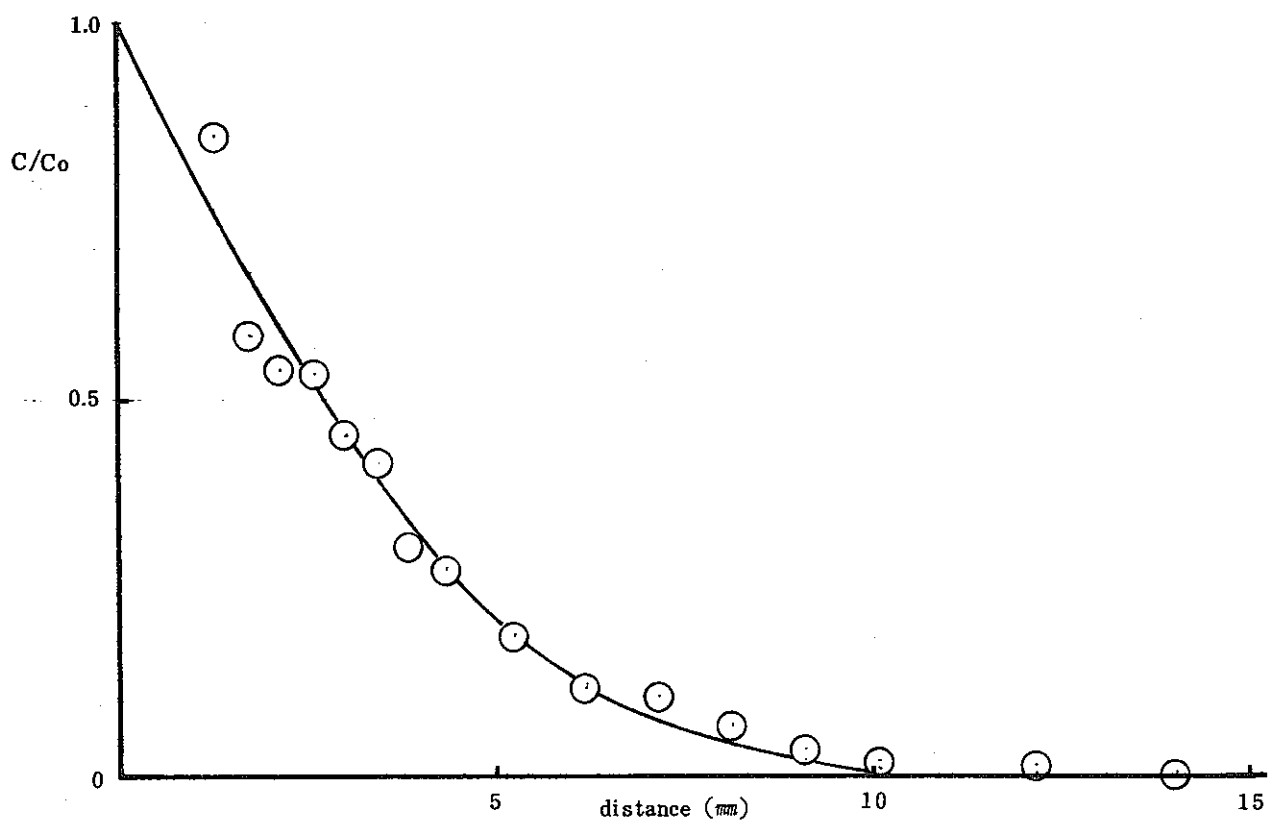


Fig. 3.2.10 Concentration profile of $^{99}\text{TcO}_4^-$ in 1.6 g/cm³ montmorillonite

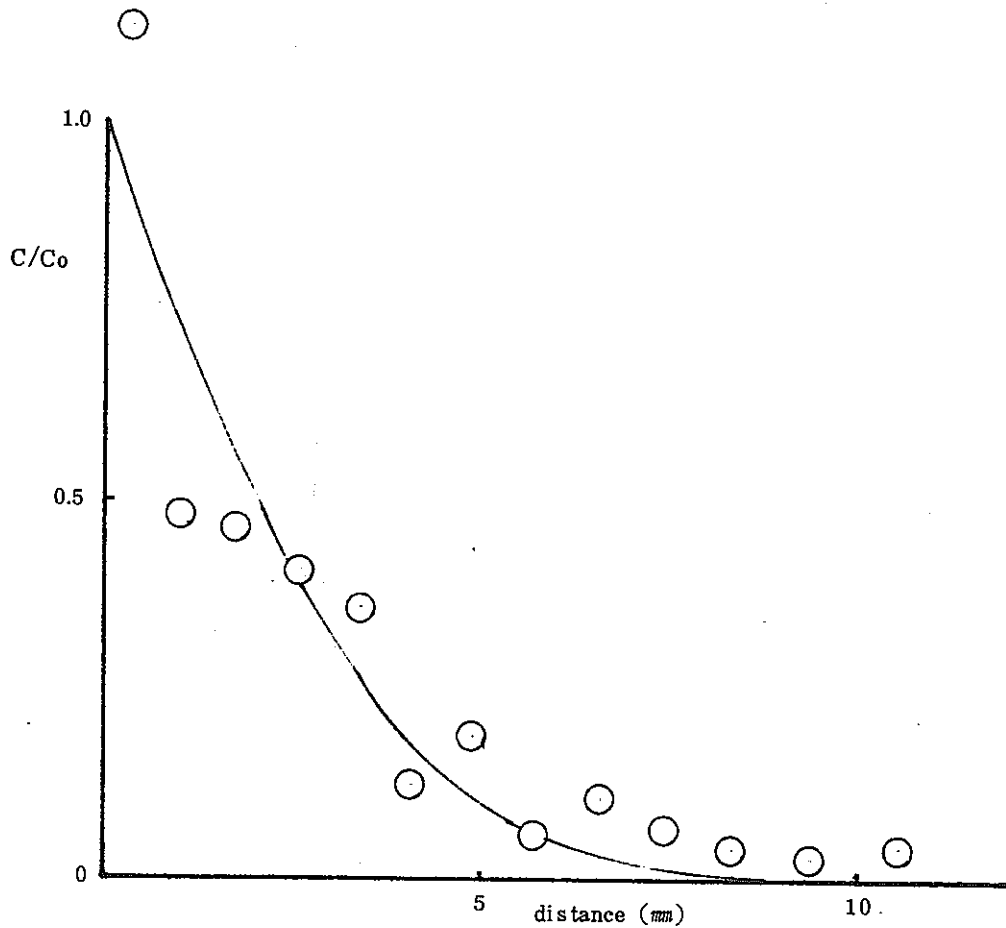


Fig. 3.2.11 Concentration profile of $^{99}\text{TcO}_4^-$ in 2.0 g/cm^3 montmorillonite

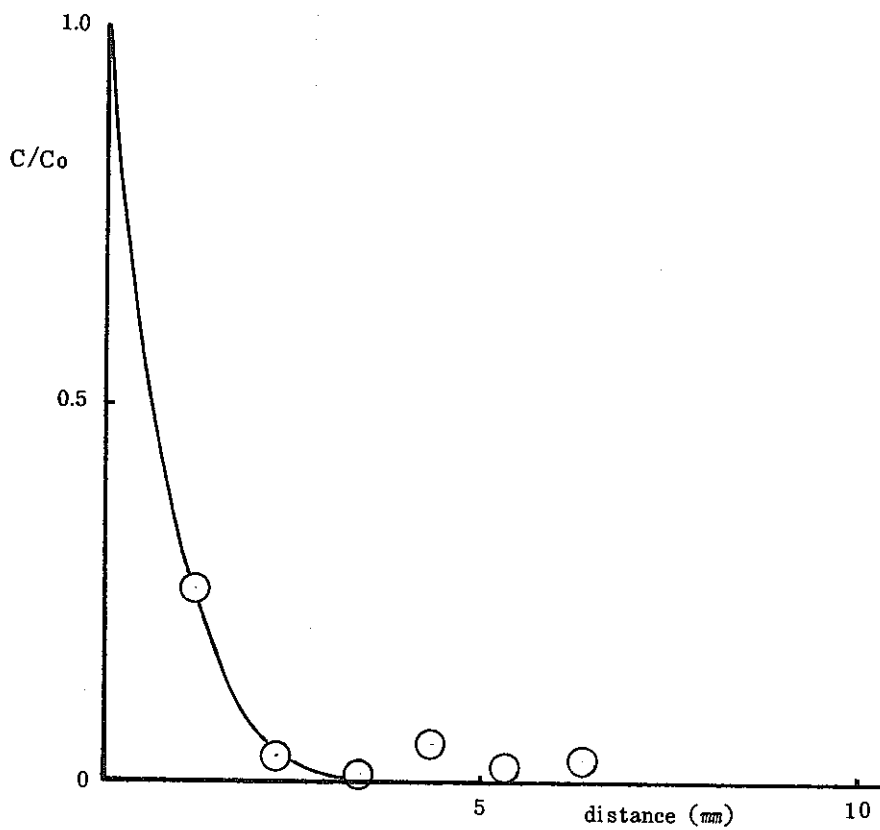


Fig. 3.2.12 Concentration profile of $^{86}\text{Cl}^-$ in 1.3 g/cm^3 montmorillonite

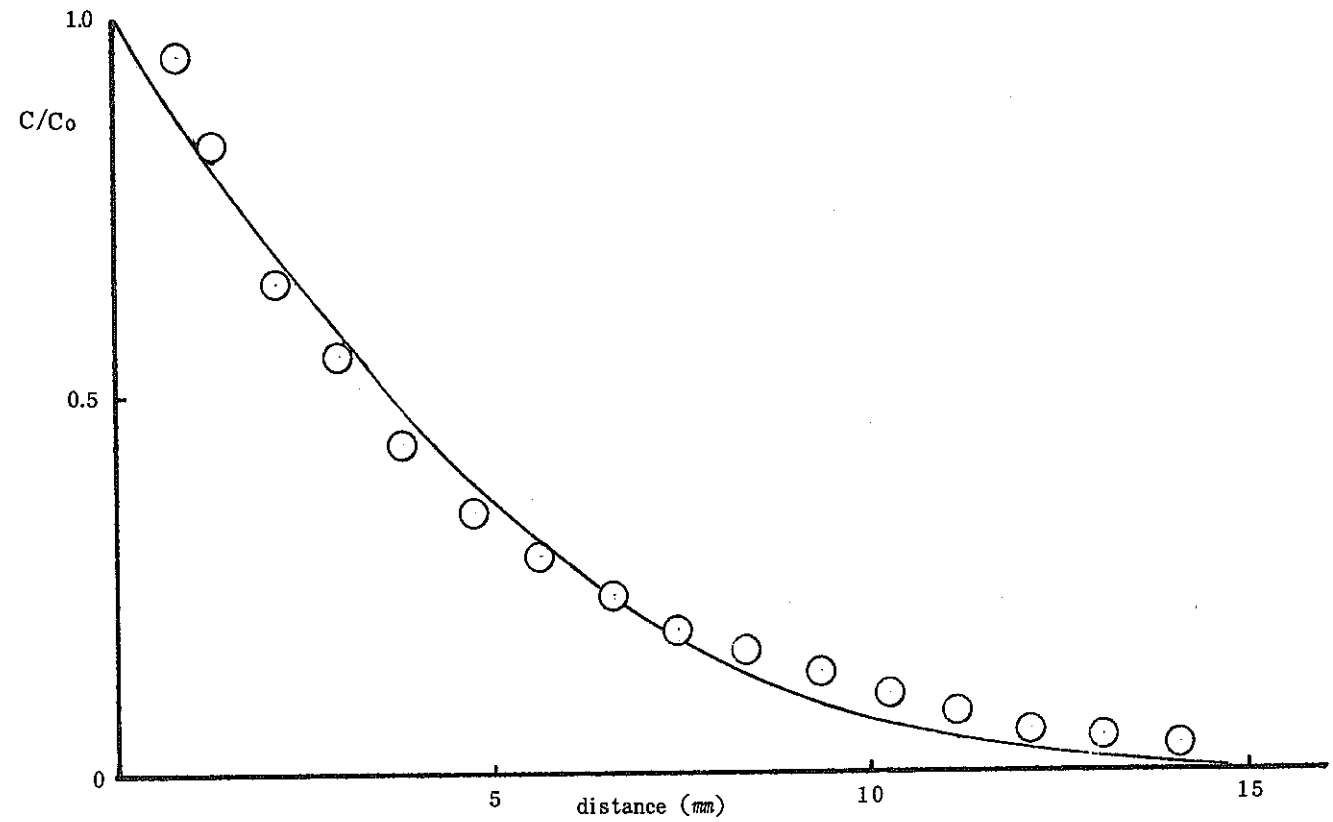


Fig. 3.2.13 Concentration profile of ⁸⁶Ce⁻ in 1.6 g/cm³ montmorillonite

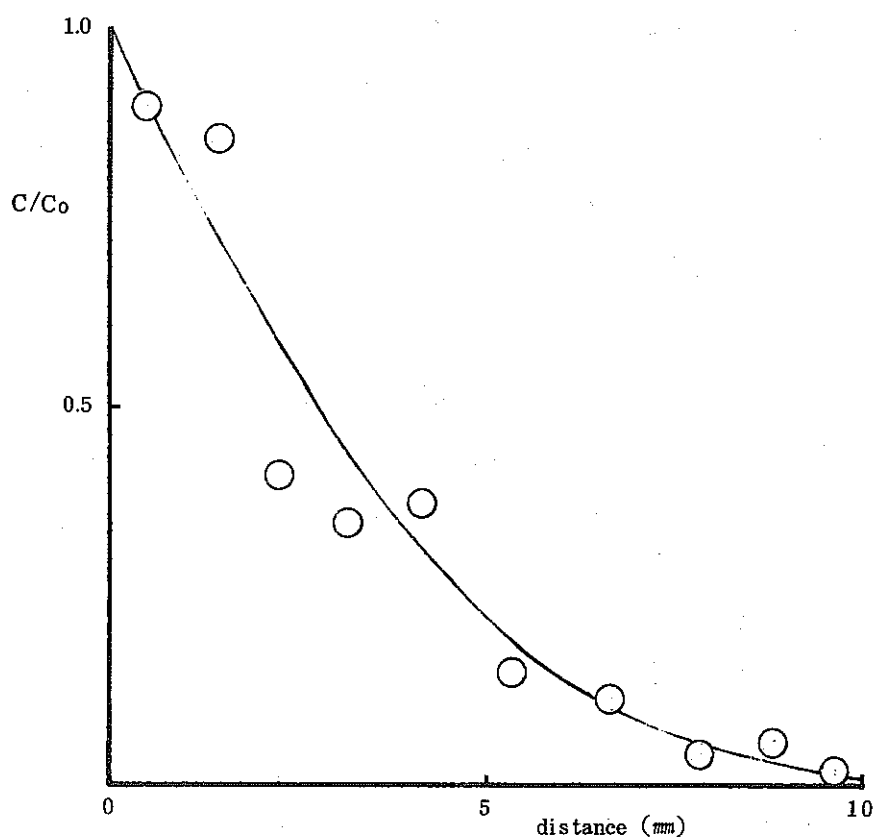


Fig. 3.2.14 Concentration profile of $^{36}\text{Cl}^-$ in 2.0 g/cm^3 montmorillonite

$$D = D_i \left(\frac{\epsilon}{2 - \epsilon} \right)^2 \quad (13)$$

(13)式はポアが拡散粒子の直径に比べて大きな場合に成り立つ式である。ポアサイズの効果は Beck, Schultz⁽²²⁾ によって調べられ、(13)式に因子 Q が導入された。

$$D = D_i Q \left(\frac{\epsilon}{2 - \epsilon} \right)^2 \quad (14)$$

ここでは Q は多孔体と拡散粒子によって決まる 1 より小さい値である。表 3.2.4 から Q を求めると表 3.2.5 のようになる。Q は密度と共に増加する傾向を示し、これは高密度モンモリロナイトベットの空隙は低密度のものに比べ相対的に粒子の拡散が容易に行われること

Table 3.2.5 Calculated Q factors

ion	densrty	D/D _i	$\left(\frac{\epsilon}{2 - \epsilon} \right)^2$	Q
TcO_4^-	1.3	0.036	0.12	0.30
	1.6	0.023	0.03	0.37
	2.0	0.0077	0.020	0.39
Cl^-	1.3	0.022	0.12	0.18
	1.6	0.014	0.063	0.22
	2.0	0.0070	0.020	0.35

を示している。

モンモリロナイト粒子表面はケイ酸塩層のイオン置換により負に帯電している。粒子が水中に置かれると電気的中性を保つため、反対符号のイオンを表面に引きつけ、電氣的引力と熱拡散との平衡により拡散二重層が表面の近傍に形成される。モンモリロナイトがカラムに充填されているときには、粒子間距離が近接しているため二重層の重量が起こる。これによる粒子間の反接が膨潤圧として観測される。含水状態のモンモリロナイトカラム中では、膨潤により乾燥時に存在した粒間の空隙はせばめられる。

本節で検討している TeO_4^- と Cl^- は電気二重層が重畳したこのような場の中を拡散していくものと考えられる。ポテンシャルと電荷密度に関するポアソンの式と、熱運動を行うイオン濃度についてのボルツマン分布から、二重層のポテンシャルは(19)のように与えられる。

$$\phi = \frac{2kT}{Ze} \ln \frac{1 + \Psi \exp(-K\chi)}{1 - \Psi \exp(-K\chi)} \quad (19)$$

但し

$$\Psi = \frac{\exp\left(\frac{Ze\phi_s}{2kt}\right) - 1}{\exp\left(\frac{Ze\phi_s}{2kT}\right) + 1}, \quad K^2 = \frac{8\pi n z^2 e^2}{\epsilon kT}$$

k : ボルツマン定数

T : 絶対温度

ze : イオンの電荷

ϵ : 誘電率

ϕ_s : Stern 面でのポテンシャル

平行板の間で重ね合わされたポテンシャルの形⁽²³⁾を図 3.2.15 に示す。アニオンがこのようなポテンシャルの中を拡散して行くときその有効空間はベットの充填密度から計算されたものよりも小さくなり、その減少は充填密度が大きいものほど顕著となり、見かけの拡散定数は密度の増加に従って急激に減少することが期待される。しかしながら、表 3.2.5 に示された結果はこれと逆の傾向を示している。この原因として液中の塩強度の違いが考えられる。

試験に用いたモンモリロナイトとの平衡溶液に含まれている主なカチオン量を表 3.2.6 に示す。すでに述べたように固液比は 1 : 100 である。液中には Na^+ が圧倒的に大量に含まれている。また密度 1.3 g/cm^3 のカラムからの浸出液 2.25 ml 中の Na 濃度は 3500 ppm 、 1.0 g/cm^3 の場合には 100 ml で 88 ppm の Na 濃度であった。モンモリロナイトに 100 meq/

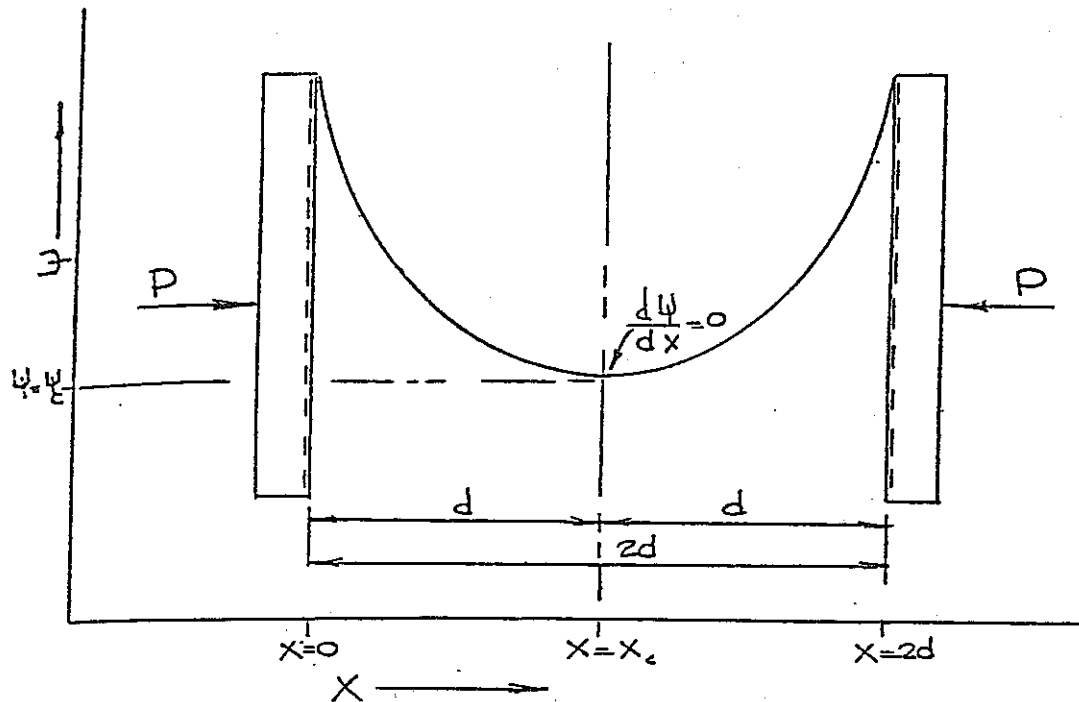


Fig. 3.2.15 VARIATION IN ELECTRIC POTENTIAL ψ BETWEEN PARALLEL PLATES (TAYLOR, 1962)

100gのNaが含まれているとしてkdを計算すると、密度 1.3 g/cm^3 で 27 ml/g 、 1.0 g/cm^3 で 90 ml/g 、試験水では 450 ml/g の値が得られる。これから、高密度モンモリロナイトカラム中の水には、固液比の減少、および分配係数の減少とにより、かなり高濃度のNaが含まれていると考えられる。このとき(10)式より距離と共にポテンシャルが減少する割合は増加し、拡散層の厚さが減少する。この効果を確認するために、透析膜を用いてモンモリロナイト分散液からイオンを洗い出した試料を密度 1.3 g/cm^3 でカラムに充填し、同様の実験を行なった。カラムからの浸出液の Na^+ 濃度は1桁下がり、 230 ppm の値が得られた。拡散定数は、 TcO_4^- で 2.1×10^{-11} 、 Cl^- で $2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ となり、表3.2.4の密度 1.3 g/cm^3 での値の約半分に減少した。これを塩強度の減少による層間ポテンシャルの変化と対応させると、界面電気化学から予想される結果と定性的に一致する。中性分子(メタン)のモンモリロナイト中における拡散速度はアニオンよりも速いと言われており、電気的な作用がアニオンの遅延に⁽²⁴⁾関与していることは十分考えられる。以上より、表3.2.5の結果が説明される可能性があるが、これを実証するためには塩強度、表面電位を変えた実験データの蓄積が今後必要である。

Table 3.2.6 Cations dissolved in test water

ion	concentration
Na ⁺	41 ppm
K ⁺	1.1
Mg ²⁺	0.90
Ca ²⁺	0.092

3.2.3 セリウム (Ce)

昨年度に引き続き実験を行なった Sr, Cs では § 3.1 で述べられた様に、通常その電子状態はそれぞれ 2 価及び 1 価としてのみ存在すると考えることができる。しかしながら、高レベル廃棄物の貯蔵において主たる関心が向けられている長寿命の超ウラン元素では、溶液の PH, 酸化還元電位, 錯体形成イオン濃度により、その酸化状態, 形態が影響を受ける。緩衝材中のこれらの核種の移行は当然その形態により影響され、例えばイオン状のものがコロイド粒子に変換された場合、その拡散定数は著しく減少すると考えられる。本節では、超ウラン元素の模擬元素としてセリウムを使用し、そのモンモリロナイトへの吸着を検討した。

(1) 分析法

希土類元素の分析に一般的に用いられる方法としては、発光分析法, 吸光光度法, 放射分析法, 蛍光 X 線分析法, 容量法があげられる。本研究では過硫酸塩を酸化剤として、Ce³⁺ を Ce⁴⁺ に酸化し、Ce⁴⁺ が呈する黄色を比色定量する吸光光度法⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾を採用した。この方法では、若干の他元素の存在下で 0.025 µg/ml 程度までの検出が可能であると言われている。

分析手順は以下の様である。

測定される溶液 8 ml に過硫酸アンモニウム溶液 (0.2 g/ml) と 10N の硫酸をそれぞれ 1 ml 加え、溶液中のセリウムを 4 価に酸化する。この際触媒として 0.05N の硫酸銀溶液を 1 滴加える。液中に生成した過硫酸塩は煮沸を 1 時間行なって分解させる。

この液について 315nm の波長で光路 1cm の石英セルを用いて吸光度を測定した。実験に先立ち、既知の濃度のセリウム溶液を測定して作成した検量線を図 3.2.16 に示す。濃度 1×10^{-6} mol/l から 1.7×10^{-4} mol/l の間で吸光度との間に良好な直線関係が得られた。

(2) バッチ実験

セリウム濃度とkdの関係を調べるためにバッチ実験を行なった。初期濃度 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ mol/l に調整されたセリウム溶液 20 ml にモンモリロナイトを 0.2 g 加え、50 cc のパイレックス製三角フラスコの中で一定期間振とうした。セリウムとして特級硝酸第一セリウムの6水塩を用いた。24時間振とうした後、フィルターの負荷を低減するため遠心分離を3000 Gで20分間行なって得られた上澄液を、 $0.1 \mu m$ 、 $0.03 \mu m$ のニュークリポアフィルターで濾過した。濾過にはステンレス製加圧濾過器を用い、 70 Kg/cm^2 の圧力で濾液を圧入した。この様にして得られた分離液について(1)に述べられた方法に従ってセリウム濃度の測定を行なった。測定された濃度の値を用いて次式によりkdを求めた。

$$kd = \frac{(\text{初期濃度}) - (\text{測定濃度})}{(\text{測定濃度})} \times (\text{固液比}) \quad (1)$$

結果を表 3.2.7 に示す。kd 値は濃度の低下と共に増加するが 10^{-3} mol/l 以下でほぼ一定となる。

Table 3.2.7 kd values for Ce

Initial Ce concentration	kd
10^{-1} ml/l	$< 1 \text{ ml/g}$
10^{-2}	$(6 \pm 1) \times 10^1$
10^{-3}	$(9 \pm 2) \times 10^2$
10^{-4}	$(1 \pm 0.2) \times 10^3$
10^{-5}	$> 9 \times 10^2$

10^{-5} mol/l における kd 値は、分離液中のセリウム濃度が低すぎて定量が困難であった。検量線の下限值がおよそ 1×10^{-6} mol/l であるので、初期濃度 10^{-5} mol/l における kd 値は 9×10^2 mol/g 以上の値であろうと考えられる。分離液に酸化処理を行わずそのまま比色分析をした結果では、吸収は極くわずかであり、初期濃度との間に一定の傾向は認められなかった。これから、セリウムは大部分が3価として存在することが確認された。このわずかな吸収がモンモリロナイト分散系の中でセリウムが3価から4価に酸化されたものであるか、或いは $0.03 \mu m$ のフィルター孔を通過した微小コロイド粒子に起因するか否かは特定できなかった。

以上の結果から、 Ce^{3+} は Na 型モンモリロナイトに対し初期濃度 10^{-3} mol/l 以下でかなり大きな収着性を示すことが分った。このことは、岩塩層中のブラインと微量のセリウムを含む粘土鉱物の間でセリウムの交換がほとんど行なわれないという報告⁽²⁷⁾ と定性的に一致する。

(3) カラム実験

実験手順を図 3.2.17 に示す。Na型 モンモリロナイトをシリンダー中に密度 1.6 に充填したものをカラムとして使用した。実験装置は 3.2.1 および 3.2.2 節で使用したものとほぼ同様である。シリンダー及びピストンは SUS304 製，配管とジョイントは SUS316 製であり，Ce 溶液の供給は 90 Kg/cm^2 のガス圧力による圧力容器からの圧入とした。試料面への均一な溶液の供給と試料の流出防止のために，試料とピストンとの間には 3 枚のガラス繊維フィルター (Whatman G-113) とテフロンフィルター (孔径 $0.1 \mu\text{m}$) を重ねて挿入した。

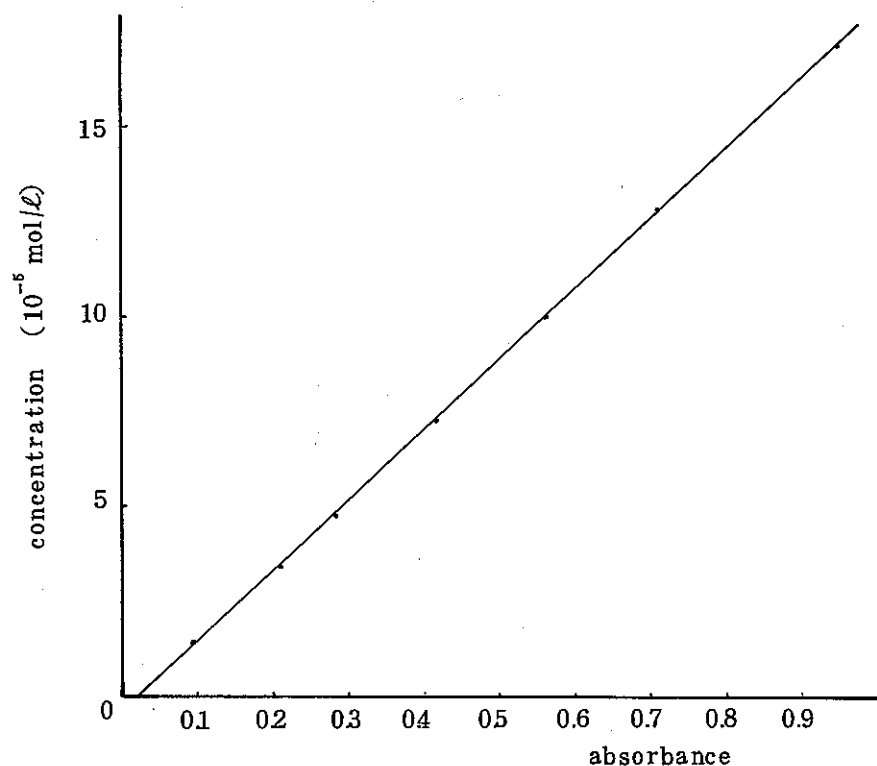


Fig. 3.2.16 Calibration Curve for Ce Identification

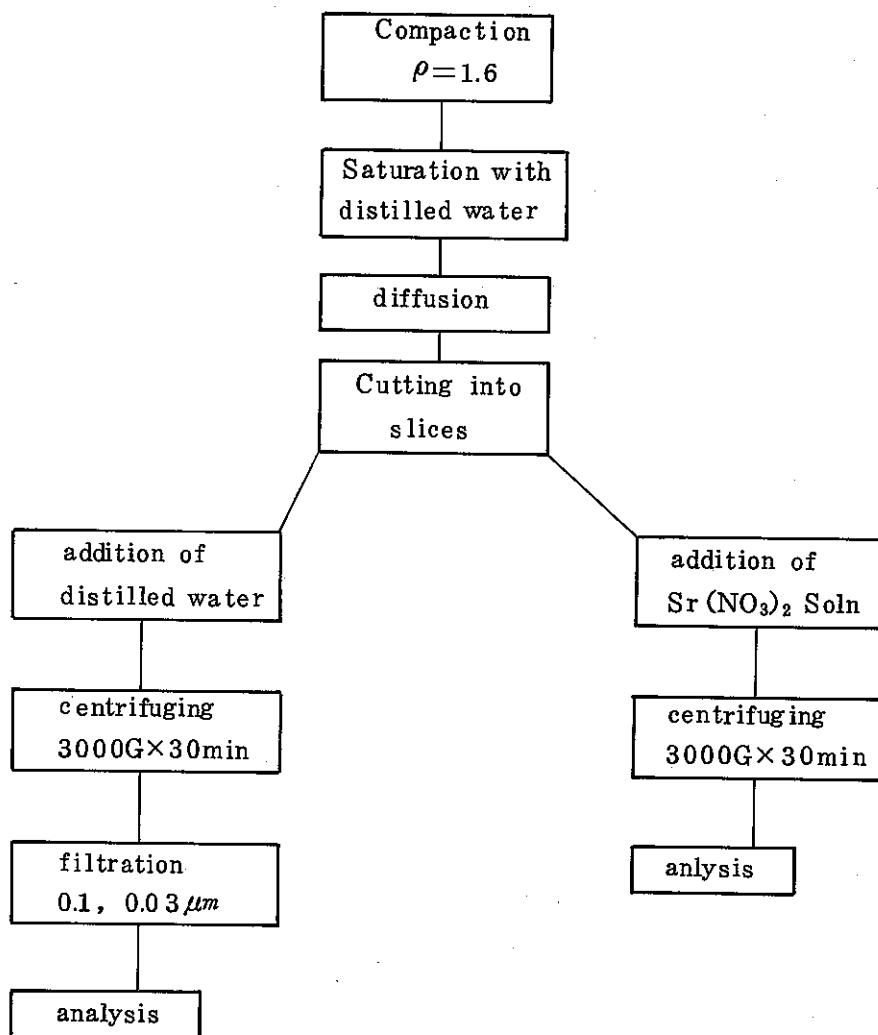


Fig. 3.2.17 Experimental procedure

予じめ、蒸留水で飽和させたカラムへCe 溶液を5日間送り続けた後カラムを取り出し、軸方向に厚さ1~2 mmにスライスした。供給した液中のセリウム濃度は 5×10^{-2} mol/lである。スライスされた各切片は2つに分けられ、一方は400 ccの蒸留水、他方は0.12 mol/lの濃度の硝酸ストロンチウム溶液40 ccと共に三角フラスコ中に入れ分散させた。24時間後、蒸留水を加えた試料は遠心機にかけ、3000 G×30分で得られた上澄液を孔径0.1 μm, 0.03 μmのニュークリポアフィルターで濾過した。一方、硝酸ストロンチウム溶液を加えた試料は遠心機にかけただけで、塩強度の影響でモンモリロナイト粒子が沈殿するため、清澄な液が分離された。過剰の Sr^{2+} は硫酸塩の形で沈殿、分離した。それぞれの液について(1)に述べた方法に従ってCeの定量を行なった。

蒸留水で洗浄した試料はいずれも吸光度が0.02以下であり、検量線により定量できる

濃度よりも小さい値であった。これは各スライス中の水の量がわずかであり、また固液を分離する際の損失量と分析に必要な量から決定した40 ccという量での希釈が過大であったためである。Sr²⁺の高濃度溶液に浸漬し、イオン交換により液中にCe³⁺を移した場合について得られた濃度を乾燥試料の重さで除した結果を表3.2.8に示す。

Table 3.2.8 Relative Concentrations in slices

Sample No.	distance (mm)	Relative concentration (10 ⁻⁶ M/g)
1.	2.37	4.00
2.	3.38	2.84
3.	4.73	0.97
4.	5.95	0.75
5.	6.74	0.31
6.	8.69	0.13

これらの値を3.2.1節の(6)式に回帰させて、見かけの拡散定数とkdを求めてみると、それぞれ $1.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{S}$ 、 26 g/ml の値となる。回帰曲線と測定値を図3.2.18に示す。kdの値は、入口から8 mmまでの間で線形吸着平衡を仮定して求めたものである。しかしながらカラム入口での濃度は $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ であり、入口から8 mmの位置ではそのおよそ $\frac{1}{100}$ 程度の濃度となっている。(2)によると、 10^{-3} mol/l 以上の濃度ではkdは濃度に依存しており、従って線形吸着平衡は成り立たないことが示されている。測定された相対濃度の(6)式への回帰は最小自乗法で行なわれるため、入口付近での高濃度側の値が、低濃度側の値よりも相対的に重視されている。従って、得られたkdは入口濃度 $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ から距離8 mm付近での $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の濃度範囲において、入口付近の領域における値を代表するものと考えられる。

いずれにしても、移行実験の結果は見かけの拡散定数の値で評価されるべきであり、分配係数を求め、バッチとの比較により、その遅延機構を論ずるためには、線形吸着が成立する低濃度での分析法、及び液相での塩強度を一定にした実験が必要とされる。

3.2.4 アメリシウム (Am), ヨーロピウム (Eu)

アメリシウムは高レベル放射性廃液中に約0.1%含まれる α エミッターで、²⁴¹Amは²⁴¹Puの娘核種として生成する。その半減期は458年、最大許容水中濃度は $4 \times 10^{-5} \mu\text{Ci/cc}$ である。²⁴¹Amから(n, γ)反応により^{242m}Am、更に²⁴³Amが生成し、その半減期はそれぞれ152年、7950年である。3.1節で述べたように地下水中においてはその電子

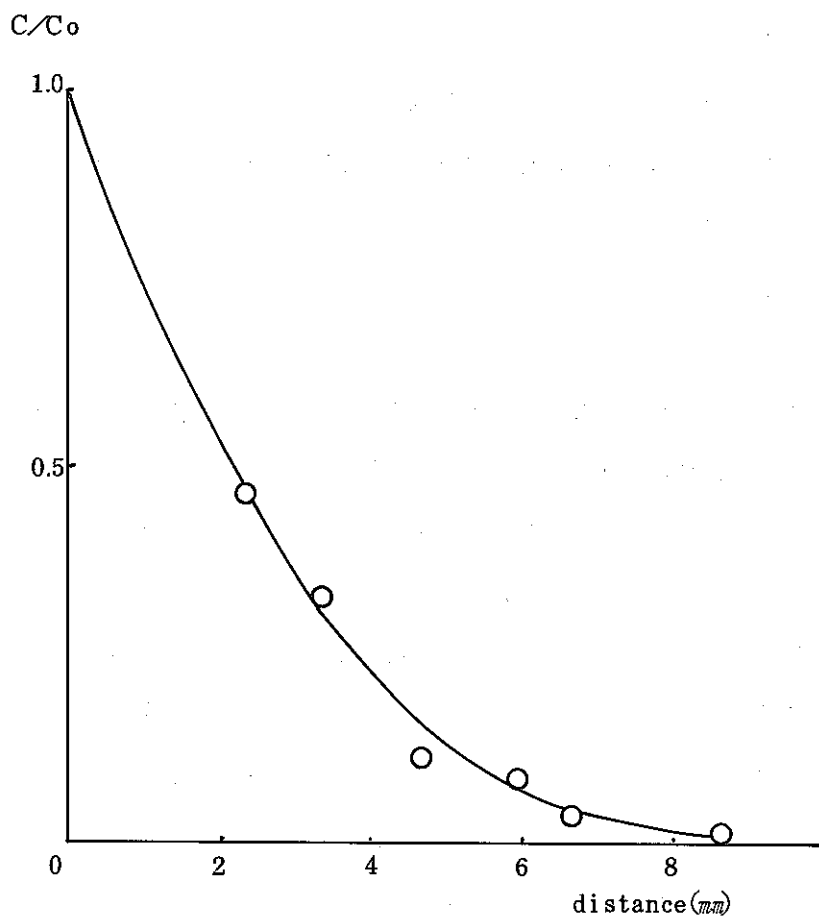


Fig. 3.2.18 Relative Ce concentration profile

状態は3価であり、PH 9～10以下では $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{S})$ 、それ以上のPHでは $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{S})$ が溶解度を決定する。ヨーロッパウムは高レベル放射性廃液中に0.2%程度含まれる。半減期は比較的短かく ^{152}Eu 、 ^{154}Eu でそれぞれ12.7年、16年である。ヨーロッパウムは2価と3価の酸化状態をとり、2価から3価への酸化電位は0.43Vである。スウェーデンの廃棄物処分計画の一環として、地表における腐殖酸との錯体形成に関する研究が行なわれる。²⁸⁾

(1) 実験

TeO_4^- 、 Cl^- の実験で使用したものと同様の装置を製作し拡散実験を行なった。カラムも他のイオン種と同様に、Na モンモリロナイトを1.6 g/cmに充填したものである。カラムに通ずる液には、それぞれ $^{241}\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ 、 $^{152}\text{EuCl}_3$ の溶液を0.1 $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ の濃度に調整したものを用いた。溶液のPHは共に5.95であった。

蒸留水で飽和させたカラムにこれらの溶液を70 Kg/cm²の圧力で送入し、Amは604800秒後、Euは350940秒後にカラムを取り出し、軸方向に厚さ0.5～1 mmの試験片に切断した。Amの計測は2 π ガスフローローバックカウンター、EuはNaI井戸型シンチレーションカウンターを用いて行なった。

(2) 結果

表3.2.9に各切片について計測を行なった結果を示す。計数値はバックグラウンドを含む値である。Am、Eu両者について得た計数値はバックグラウンドとほぼ同程度の値であった。従ってこの結果から見かけの拡散定数を求めることは困難であり、以下では、このような結果を得た原因と今後の実験方法について記す。

$\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ 溶液をカラムへ送り込んでいる期間にカラムから流出してきた液量は3.0 mlであった。配管及びカラムの溶液送入口がある下部ピストンの通液部の内径は0.25 mm中と微少であるので、流出液量にほぼ等しい量の $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ 溶液がカラムへ送り込まれたと考えてよい。従ってこの溶液のもつ放射能はおよそ0.3 μCi となる。2 μCi の ^{241}Am 標準線源、及び試験終了後のリザーバ内溶液をサンプリングして、2 π ガスフローローバックカウンターの計測効率を求めた結果、0.6%の値を得た。 ^{241}Am から放出される α 線のエネルギーはおよそ5.5 MeVであり、Al中の飛程から類推するとその脱出深度は表面から約0.03 mmと計算される。またAmに対するモンモリロナイトの収着性は一般に大きく、密度1.9～2.0 g/cm³の材料中における見かけの拡散定数の値として、 $0.4 \sim 1.4 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{S}$ が報告されている。⁽²⁹⁾ 従って、仮に見かけの拡散定数を $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{S}$ としたとき、カラムの入口に最も近い部分から切り出される切片の計数値はおよそ1,300 cpmと

なり、バックグラウンドの約 10^4 倍の値が得られるはずであった。また、モンモリロナイトと接触しているテフロンフィルターの表面をスミアして計測を行なった結果でも ^{241}Am は検出されなかった。

以上から、カラムへ供給された $^{241}\text{Am}^{3+}$ の殆んどがピストンとテフロンフィルターの間に入れられガラス繊維濾紙に吸着されたと考えられる。他方、Euの移行試験ではカラムからの流出液量は1.2 ml得られており、0.12 μCi の放射能に相当する $^{152}\text{Eu}^{3+}$ はAmの場合と同様ガラス繊維フィルターに吸着されたものと考えられる。

(3) 今後の実験方法

フィルターを介さないで直接RI溶液と緩衝材を接触させる実験は、スウェーデンのUniv. of Luleå,⁽³⁰⁾ Chalmers Univ. of Technology⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾や米国のSandia National Laboratories⁽³¹⁾において実施されている。いずれの方法も圧密されたモンモリロナイトカラムの先端に少量のRIをドープし、カラム中を拡散させるものである。RIの添加は、溶液又は固化体を模擬したガラスフリットからの浸出により行なわれる。

Chalmers Univ. of Technologyにおいて使用されている拡散セル及び圧密、取り出し、切断用具を図3.2.19に示す。このような装置内で拡散のみによりRIの移行を行なわせることにより、フィルターの妨害を避けることができる。

所定期間RIをカラム中に拡散させた後、試料を拡散方向に切断し、RIの濃度プロファイルを求める。カラム単位長さ当りのマスバランスは(1)式で与えられる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

これを全放射エネルギーが一定であるという条件で解くと(2)式が得られる。

$$\frac{C}{M} = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D o b s t}\right) \quad (2)$$

但し M：初めに添加された放射能のカラム面密度

D：水中の拡散定数

(2)式に濃度プロファイルを回帰させることにより見かけの拡散定数が評価される。

今後フィルターに収着されやすい核種に対してはこのような実験方法を採用していく予定である。

Table 3.2.9 Count rates of each slices

No	Am (C/5m)	Eu (C/m)
1	3 7	9 5
2	3 2	8 8
3	2 0	8 5
4	1 7	9 2
5	1 2	9 0
6	1 7	8 7
B. G.	2 3	9 0

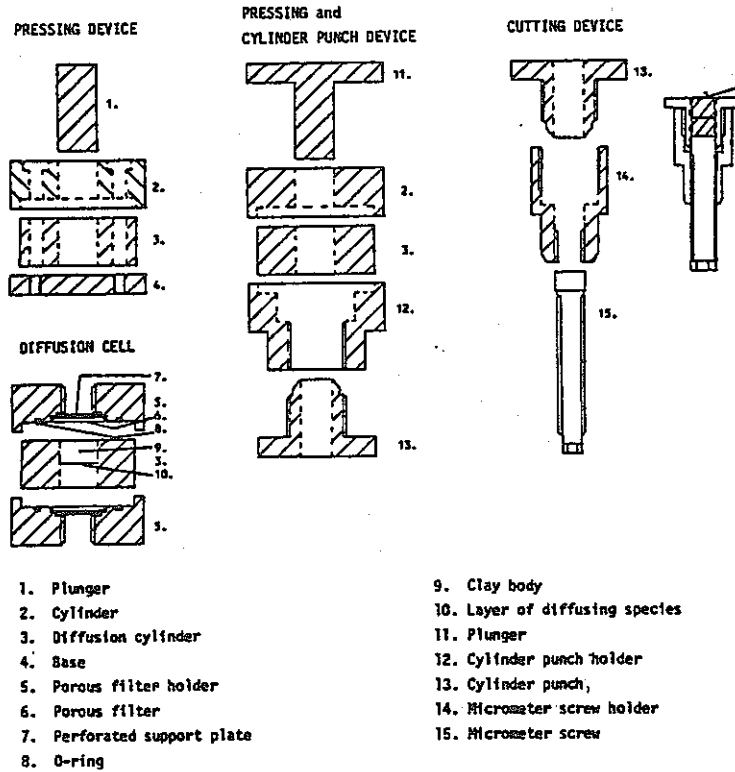


Fig. 3.2.19 Equipments for diffusion studies

REFERENCE

- 1) Olofsson, U. and Allard, B. (1983) Complexes of Actinides with naturally occurring organic substances- Literature survey: KBS TEKNISK RAPPORT 83-09, 27p.
- 2) Allard, B. (1983) Actinide solution equilibria and solubilities in geologic systems: KBS TEKNISK RAPPORT 83-35, 48p.
- 3) Allard, B. (1982) The geochemistry of actinides: in "Geological Disposal of Radioactive Waste - Geochemical Processes", NEA-OECD, p49-68.
- 4) Allard, B. and Torstenfelt, B. (1983) On the solubility of technetium in geochemical systems: KBS TEKNISK RAPPORT 85-60, 8p.
- 5) Lieser, K. H. (1982) The geochemistry of fission products: in "Geological Disposal of Radioactive Waste - Geochemical Process", NEA/OECD, p69-82.
- 6) Sillen, L. G., Martell, A. E., (1964) "Stability Constants of metal-ion complexes": Special Publication No.17 chemical Soc., London.
- 7) Baes, C.F. Jr., and Mesmer, R. F. (1976) "The hydrolysis of cations": John Wiley and Sons, New York;
- 8) Frolova, K. K., Kumok, V. N., and Serebrennikov, V. V. (1966) Izv. Vysshikh, Uchebn. Zabedenii Khim. i. Khim. Tekhnol. 9, 176-9.
- 9) Parker, R., Wagman, D. A. and Evans, W. H. (1971) "Selected values of Chemical Thermodynamic Properties Tables for the Alkaline Earth Elements (Elements 92 through 97) in the Standard Order of Arrangement": NBS Technical Note 270-6.
- 10) Garrels, R. M. and Christ, C. L. (1965) "Solution, Minerals and Equilibria": Harper & Row, New York.
- 11) Barner, H. E. and Sheuerman, R. V. (1978) "Handbook of Thermochemical Data for Compounds and Aqueous Species": John Wiley & Sons, New York.
- 12) Allard, B., Olofsson, U., Torstenfelt, B. and Kipatsi, H. (1983) "Sorption behaviour of well-defined oxidation states" : KBS TEKNISK RAPPORT 83-61, 17p.

- 13) G. W. Beall, B. Allard: Chemical aspects governing the choice of backfill materials for nuclear waste repositories, Nucl. Tech. Vol. 59 (1982) pp.405-408.
- 14) R. G. Dosch, sandia National Laboratories, SAND 78-0710 (1978).
- 15) E. J. Nowak: Composite backfill materials for radioactive waste isolation by deep burial in salt, Sandia National Laboratories, SAND 80-1377C (1981).
- 16) E. J. Nowak: The diffusion of Cs(I) and Sr(II) in liquid-saturated beds of backfill materials, Sandia National Laboratories, SAND82-0750 (1982).
- 17) B. S. Jensen: The geochemistry of Radionuclides with Long Half-Lives, Risø National Laboratory, Risø-R-430 (1980).
- 18) E. J. Nowak: Composite backfill materials for radioactive waste isolation by deep burial in salt. Sandia National Laboratories, SAND 80-1377C (1980).
- 19) B. Torstenfelt et al: Diffusion measurement in compacted bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Vol. 6 ed. S. V. Topp, North-Holland (1982), pp295-302.
- 20) T. Eriksen et al: Ion diffusion through highly compacted bentonite, SKBF/KBS, Teknisk Rapport 81-06, (1981).
- 21) J. S. Mackie, P. Meares: The diffusion of electrolytes in a cation-exchange resin membrane, Proc. Roy. Soc. A232, (1955), pp498-509.
- 22) R. E. Beck, J. S. Schultz: Hindered diffusion in microporous membranes with know pore geometry, Science. Vol. 170, (1970) pp1302-1305.
- 23) A. J. Sethi, et al: Swelling pressure in clays, McGill Univ./AECL WS-20J-74667 (1980).
- 24) I Neretnieks: Diffusivities of some dissolved constituents in compacted wet bentonite clay-MX80 and the impact on radionuclide migration in buffer, SKBF/KBS Teknisk Rapport 82-27 (1982).
- 25) 実験化学講座, 15, 日本化学会編(1958) 丸善
- 26) 分析化学便覧, 日本分析化学会編(1961) 丸善

- 27) J. K. Register et al: Clay mineral-brine interactions during evaporite diagenesis: Lanthanide distribution in WIPP samples, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 2, ed. C. J. M. Northrup Jr. pp445-452, (1980) Plenum Press.
- 28) J. A. Marinsky: The complexation of Eu(III) by fulvic acid, SKBF/LBS Teknisk Rapport 83-14, (1983).
- 29) B. Torstenfelt et al: Transport of actinides through a bentonite backfill, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. II, ed. W. Lutze, pp659-668, North-Holland, (1982).
- 30) R. Pusch et al: Ion/Water migration phenomena in dense bentonites, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. II, ed. W. Lutze, pp649-658. North-Holland, (1982).

§ 4. 緩衝材の熱変成

現時点での核燃料廃棄物処理プログラムに従うと、高レベル放射性廃棄物（HLW）は、地質学的に安定な地層深部に埋設するという考え方が最も有力である。このための廃棄物埋設地域についての選定は今後の課題である。

HLWが地層深部へ埋設された場合、地温勾配から予想される温度に加えてHLW中の放射性核種の壊変により、発熱反応が起こる。このため、貯蔵場所が長期間に亘り高温条件下におかれる事を十分に考慮する必要がある。キャニスター及び緩衝材の熱史に関しては前年度報告書及び今年度の後の項で詳細に議論されている。熱史データは緩衝材の物性の相違や地表での初期貯蔵期間（の長さ）等に左右されるが最高温度が500℃程度にまで達する場合もある事が予想される。⁽¹⁾⁽²⁾ HLWのガラス固化体、緩衝材の物性という点に鑑みた場合、許容されている最高温度範囲は、各国で相違はあるものの、おおむね60°～300°の範囲までとされている。しかしながら、地下貯蔵場に於いては上述の理由に依り、100°を越える温度が数十年～数百年に亘り継続するという事態は回避できない。HLW貯蔵場の設計上、緩衝材の熱変成に関する問題は、長期間に亘る安全性の維持という点から最も重要な課題の1つである。

報告書に載げたように、緩衝材としての機能を満たす材料は多数存在する。これらのうち緩衝材として要求される機能を最も満足するものは、粘土鉱物 — 特にベントナイトをベースにしたものであり、概に放射性廃棄物処理に実用化されているある種の沸石（ゼオライト）類、すなわちモルデン沸石や斜プチロル沸石が挙げられる。この章では前半にベントナイトを主体とした他の粘土鉱物、後半にモルデン沸石ならびに斜プチロル沸石を主体とした上記沸石類の熱変成についてレビューする。章は各鉱物の構造と化学組成、熱水条件下での安定性、変質の速度論的考察、熱変成に伴う物性変化等の項目から成り、最後に熱変成からみた総合的評価を与えるものである。またモルデン沸石、斜プチロル沸石を主体として熱水合成実験をおこない、その結果確認された変質過程ならびにその化学分析データにもとづく溶液反応およびあらたに提起された問題点についても論述する。

4.1 粘土鉱物の構造と化学組成

粘土鉱物は鉱物の分類上層状ケイ酸塩鉱物に属し、構造は2次元的な拡がりをもつケイ酸塩層の積層によって形成されている。層状ケイ酸塩鉱物は、その内に含まれる層の種類・層の配列及び化学組成によって細分化されている。表4.1.1に代表的な粘土鉱物の分類表を

Table 4.1.1 Classification Scheme for Phyllosilicates with Six-Membered Rings of SiO₄ Tetrahedra

Type	Group x — electron charge/layer-unit-cell	Subgroup	Species	Ideal formula	
2:1	Pryophyllite-talc x ~ 0	Pyrophyllites	Pyrophyllite	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
		Talcs	Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
	Montmorillonite-saponite x ~ 0.5-1	Montmorillonites	Montmorillonite	(Fe, Mg) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
			Beidellite	0.67M ⁺ ·(Al _{1.33} Mg _{0.67})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
			Nontronite	0.67M ⁺ ·Al ₄ (Si _{7.33} Al _{0.67})O ₁₀ (OH) ₂	
			Volkonskoite	0.67M ⁺ ·Fe ₄ (Si _{7.33} Al _{0.67})O ₁₀ (OH) ₂	
			Saponite	0.67M ⁺ ·(Fe, Cr, Al) ₄ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
			Saponites	Sauconite	0.67M ⁺ ·Mg ₆ (Si _{7.33} Al _{0.67})O ₁₀ (OH) ₂
	Vermiculite x ~ 1-1.5 Illite x ~ 2	Diocahedral vermiculites	Vermiculite	0.67M ⁺ ·(Mg, Zn) ₆ (Si _{7.33} Al _{0.67})O ₁₀ (OH) ₂	
			Triocahedral vermiculites	Hectorite	0.67M ⁺ ·(Mg, Li) ₆ (Si, Al) ₆ O ₁₀ (OH) ₂
		Diocahedral illites	Illite	1.73M ⁺ ·(Al, Fe, etc.) ₆ (Si, Al) ₆ O ₁₀ (OH) ₂	
			Triocahedral illites	Ledikite	1.73M ⁺ ·(Mg, Fe, etc.) ₆ (Si, Al) ₆ O ₁₀ (OH) ₂
		Mica x ~ 2	Diocahedral micas	Illite	(K, H ₃ O) ₂ (Al, Fe, Mg) ₂ (Si, Al) ₆ O ₁₀ (OH) ₂
				Glaucanite (?)	(K, H ₃ O) ₂ (Fe, Al, Mg) ₂ (Si, Al) ₆ O ₁₀ (OH) ₂
Triocahedral micas			Ledikite	(K, H ₃ O) ₂ (Mg, Fe, Al) ₆ (Si, Al) ₆ O ₁₀ (OH) ₂	
			Muscovite	K ₂ Al ₄ (Si ₆ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₂	
			Paragonite	Na ₂ Al ₄ (Si ₆ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₂	
			Phlogopite	K ₂ Mg ₆ (Si ₆ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₂	
	Biotite		K ₂ (Mg, Fe, Mn) ₆ (Si ₆ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₂		
	Lepidolite		K ₂ (Li, Al) ₆ (Si, Al) ₆ O ₁₀ (OH) ₂		
Diocahedral brittle micas	Zinnwaldite	K ₂ (Li, Fe, Al) ₆ (Si, Al) ₆ O ₁₀ (OH) ₂			
	Margarite	Ca ₂ Al ₄ (Si ₄ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₂			
Triocahedral brittle micas	Seybertite	Ca ₂ (Mg ₄ Al ₂)(Si _{2.5} Al _{3.5})O ₁₀ (OH) ₂			
	Xanthophyllite	Ca ₂ (Mg ₄ Al ₂)(Si _{2.5} Al _{3.5})O ₁₀ (OH) ₂			
2:1:1	Chlorite x variable	Diocahedral chlorites	Sudoite	Al ₂ (Si, Al) ₈ O ₁₀ (OH) ₁₆	
		Triocahedral chlorites	See Fig. 4	(Mg, Fe, etc.) ₁₂ (Si, Al) ₈ O ₁₀ (OH) ₁₆	
1:1	Kaolinite-serpentine x ~ 0	Kaolinites	Dickite	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
			Nacrite	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
			Kaolinite-Tc	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
			Kaolinite-Md	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
			Metahalloysite	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
			Halloysite	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·4H ₂ O	
		Serpentines	Annuxite (?)	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (?)	
			Antigorite	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
			Chrysotile	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
			Amesite	(Mg, Fe) ₃ Al ₂ (Si ₂ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₂	
			Cronstedtite	Fe ₃ (Si ₂ Fe ₂)O ₁₀ (OH) ₂	
Berthierine	(Fe, Mg, Al) ₃ (Si ₃ Al) ₃ O ₁₀ (OH) ₂				
2:1 Ribbon	Hormite x ~ 0.2	Mixoditrioctahedral hormites	Palygorskite	(Al, Mg) _{2.5} Si ₈ O ₂₀ (OH) ₂ (H ₂ O) ₄	
		Triocahedral hormites	Sepiolite	Mg ₈ Si ₁₂ O ₃₀ (OH) ₄ (H ₂ O) ₄	
			Xyloite	(Mg, Fe) ₈ Si ₁₂ O ₃₀ (OH) ₄ (H ₂ O) ₄	

示す。

層状ケイ酸塩の基本単位は四面体的に配位した原子の層と八面体的に配位した原子の層である。四面体層は6個のSi-O四面体が3つの酸素でもって他の隣接する四面体と結合して2次元層を形成している。八面体層は、 $Mg_3(OH)_6$ と $(Al_2 \square)(OH)_6$ (\square は空席を意味する)という組成をもつ水酸化物層である。分類上、八面体層中の3個のサイトを全てイオンが占めているもの(例えば $Mg_3(OH)_6$)を三八面体型と呼び、3個のうち2個のサイトをイオンが占めるもの($(Al_2 \square)(OH)_6$)を二八面体型と呼ぶ。1つの四面体層が八面体層と結合するのか、2つの四面体層が八面体層をサンドウィッチするのにかよって、それぞれ1:1型(T-O型)あるいは2:1型(T-O-T型)というように分類されている。基本となるケイ酸塩層に挟まれた領域、すなわち層間域には陽イオン、水分子、有機分子、水酸化物、水和物等の存在することが可能である。粘土鉱物の内には、2種類以上の層から成るものがあり、これらは混合層鉱物(interstratified mineral or mixed layer mineral)と呼ばれている。

その他、繊維状の形態を呈するセピオライト($(Mg_8)[Si_{12}]O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$)、パリゴルスカイト($Mg_5[Si_8]O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$) (=アタパルジャイト)などが緩衝材として可能性がある。また、一般に非結晶質粘土鉱物と呼ばれるアロフェン($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$)やイモゴライト($\sim SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 1.5H_2O$)なども陰イオン吸着体としての可能性がある。

図4.1.1にカオリナイト、スメクタイト、イライトの構造を示す。カオリン鉱物は、一般に、 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ という理想式に近い化学組成をもつ。少量のAlとFeの置換は知られている。この鉱物は、基本的には電気的中性を保っているための層間域に陽イオンは存在しない。しかし、エッジに於ける吸着等により1~10 meq/100g程度の陽イオン交換能(CEC)を有する。この値は溶液のPHの値により影響を受ける。カリン鉱物のうちハロイサイトは層間域に水分子を含む鉱物である。ハロイサイトはカオリナイトに比べてケイ酸塩層内の元素置換の程度が大きく、CECの値も40~50 meq/100gと大きい。

蛇紋石グループは、カオリナイトグループの八面体層がMgやFeに占められた三八面体型の鉱物である。この鉱物もカオリナイトと同様エッジの寄与による小さなCECの値しかもたない。

スメクタイトグループはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイトを端成分とする二八面体型と、サポナイトで代表される三八面体型のものが産出頻度は高い。天然に

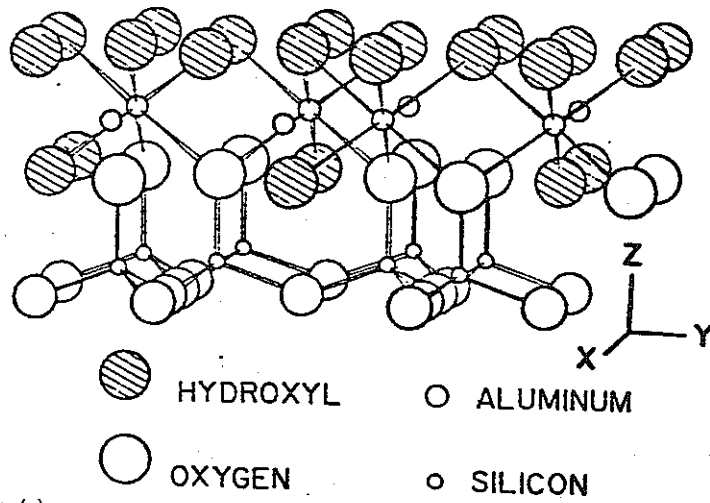


Fig. 4.1.1 (a) Idealized structural diagram of kaolinite layer viewed along the *a*-axis. Modified from Brindley and MacEwan (1953).

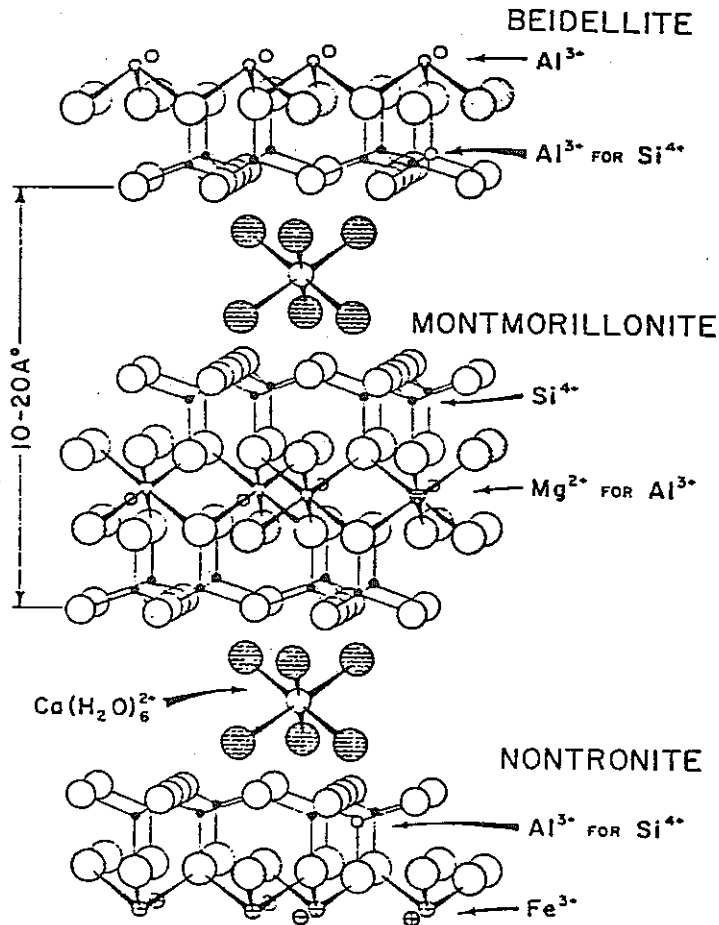


Fig. 4.1.1 (b) The crystal structure of smectite illustrating three common types of substitution (modified from Brindley & MacEwan, 1953).

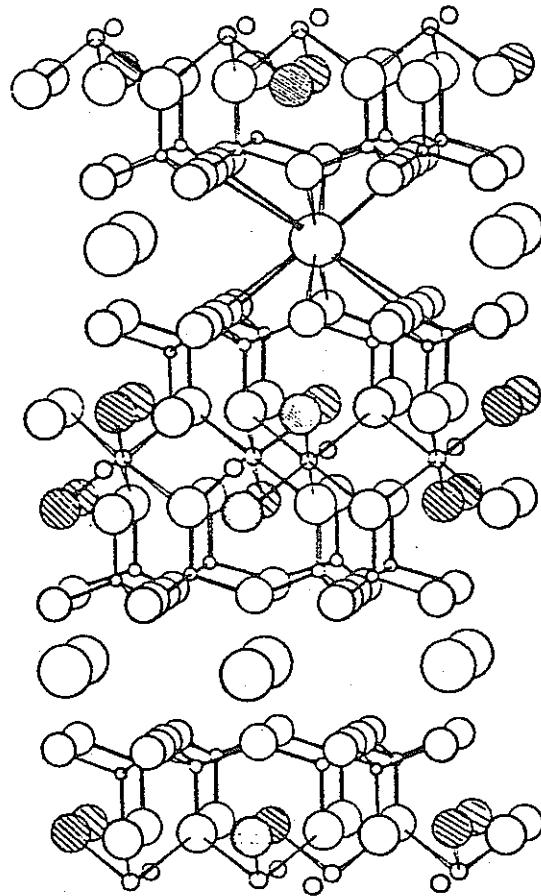


Fig. 4. 1. 1 (e) The muscovite structure, viewed along the a axis. Approximately one-half of the unit cell is shown. Open circles in increasing size indicate, respectively, silicon, aluminium, tetrahedral oxygen, octahedral oxygen, and potassium. Hatched circles are hydroxyls (from BRINDLEY and MACÉWAN [1953]). (Quoted in BROWN [1961].)

於いては、二八面体型スメクタイトは、それぞれの端成分の形で産することは稀であり、ほとんどは、それぞれの端成分が適当な割合で固溶した組成をもっている。スメクタイトでは、四面体層・八面体層中の陽イオン置換に原因する負電荷を補うために、層間陽イオンが存在する。この負電荷は巾があるものの、平均して $-0.33 e/O_{10} (OH)_2$ である。この小さな負電荷量はスメクタイトの層間陽イオンを脱水したり、固定したりするには不十分である。このため、層間陽イオンはスメクタイト層間中で水分子を引きつけ水和した形で存在し、交換性がある。スメクタイトのCECは $80 \sim 150 \text{ meq}/100 \text{ g}$ である。スメクタイトの水和現象は、一般に可逆的に起こる。水和の程度は層間陽イオン種によって異なる。スメクタイトは、完全に脱水した状態では、 0.96 nm の基本単位層厚をもつ。水和した場合、Na—スメクタイトは層間域に無限に水分子を取り込み、コロイド状態にまで分散する。Ca—スメクタイトは膨潤に限界があり、約 2 nm までしか水分子を取り込まない。

イライトという用語は幾らか曖昧に使用されている。一般には、粘土サイズのマイカ鉱物に適用されている。従って、基本的には、イライトはマイカと同じであり、単位層厚も約 1 nm である。しかし、化学組成の統計的検討より、イライトは、理想的なマイカよりSi、Fe、Mg、 H_2O が多く、K、Alが少ないという特徴をもつ。イライトは、スメクタイトと同様四面体層・八面体層中の元素置換に原因する負電荷（平均 $-0.72 e/O_{10} (OH)_2$ ）を中和するため、層間域に陽イオンをもっている。この陽イオンは主としてKイオンから成っていて、外にNa、Ca等も少量含まれる。スメクタイトに比べて負電荷量が大きいため層間陽イオンは大部分非交換性であり、CECもエッジの寄与による $10 \sim 40 \text{ meq}/100 \text{ g}$ 程度である。水和による膨潤性も呈さない。

スメクタイトとイライトは、両層を成分とする混合層鉱物を形成する。イライト/スメクタイト混合層では、両成分の割合は連続の値を取り得、しかも様々な積層様式をもつ。イライト/スメクタイト混合層は天然環境で最も産出頻度の高い混合層鉱物である。その他の混合層鉱物としては、クロライト/スメクタイト、カオリン/スメクタイト等が天然で産出頻度の高いものである。混合層鉱物の研究は現在盛んであり、緩衝材としてベントナイトを使用する場合イライト/スメクタイト、クロライト/スメクタイト混合層の生成メカニズムを理解することは重要である。

4.2 熱水条件下での安定性

緩衝材の熱変成を考える場合、乾燥状態と湿潤状態という2つのケースが考えられる。

H L W埋設初期の高温期には、周囲の岩石や緩衝材に含まれる水は、高温領域から散逸して緩衝材の化学変化には関与しないかもしれない。しかしながら、天然環境では地下水の循環やその他の地層水・熱水の到来は常に可能であるため、H L W埋設後の高温期に於いてさえ、幾らかの水は必ず存在すると考えた方がよい。乾燥状態での粘土鉱物の熱変成及び乾燥・湿潤を繰り返した場合の熱変成に関しては前年度の報告書⁽²⁾で論じた。この項では、熱水条件下での粘土鉱物の熱変成について、これまでの知識を整理する。

4.2.1 H L W貯蔵場の物理化学的環境

熱水条件下での粘土鉱物の熱変成に影響する因子は温度・圧力・溶液の組成などである。圧力は全圧だけでなく酸素及び炭酸ガス分圧の形でも影響力をもつ。溶液の組成は、溶存イオン種と濃度・PH・Ehなどの因子を含む。これらは粘土鉱物の熱変成の方向と速さを決める重要な因子である。

H L W貯蔵場の温度は、放射性元素の放熱によって廃棄物を埋戻した時点から上昇し始める。昇温速度や最高温度は、廃棄物中の放射性核種の量、緩衝材や母岩の熱伝導性に依存する。温度シミュレーションによると、埋戻し後数年でサイトの地層温度に90℃が加わる温度に達する。その後放射壊変に従って、長い時間費って温度は低下していく。図4.2.1⁽⁴⁾は天然の堆積盆地に於ける地下増温率を示している。地域差は認められるが、平均して約2～3℃/100mといった値が堆積盆地の地下増温率である。地熱地帯での地下増温率は更に大きく30℃/100mに達する地域もある。H L W貯蔵場の温度は壊変による熱と地下増温率によってもたらされる熱を加える条件となる。このため、埋戻し後の後期低温時期に於いてさえも100℃程度の温度は予想される。

図4.2.2⁽⁴⁾は地下の岩圧と静水圧の値を示したものである。H L W貯蔵場で受ける圧力は貯蔵場が開放系になっている場合静水圧よりも小さくなると予想される。

溶液の化学組成は地質環境により多様性に富んでいる。緩衝材に到達する熱水は長い期間に亘って母岩と接触し、母岩中の鉱物から各種のイオンを溶解してくる。このような熱水は地表水や普通の地層水とはかなり違った化学組成をもつ。表4.2.1⁽⁵⁾は花崗岩中の主要鉱物の溶解の速度定数である。表4.2.2⁽⁴²⁾は熱水により各種の岩石より溶脱される成分を示している。炭酸々性の地表水が地下へ浸透して行く際、Na, Ca, K, Si等のイオンを鉱物から溶脱して溶液中に濃集するようになる。salinityの変化は地質環境により多様性に富んでいる。図4.2.3⁽⁴⁾は主な堆積盆地に見られる深度とsalinityの関係である。1つの地域でも深度によってsalinityは複雑に変化するが、大略浅い部分では深度が増すにつれてsalinityは増加する傾向を示す。表4.2.3⁽⁶⁾は各地の地下水の化学成分をまとめ

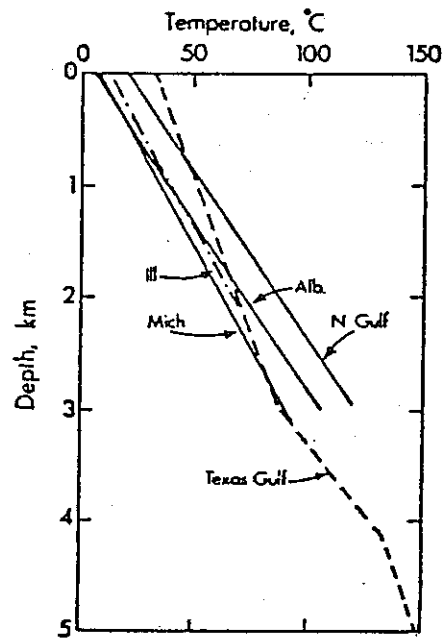


Fig. 4.2.1 Observed variation in temperature with depth in the Illinois, Michigan, and Northern (Mississippi) Gulf basins (Graf et al., 1966); the Alberta Basin (Hitchon and Friedman, 1969); and a portion of the Texas Gulf Coast (Jones and Wallace, 1974).⁽⁴⁾

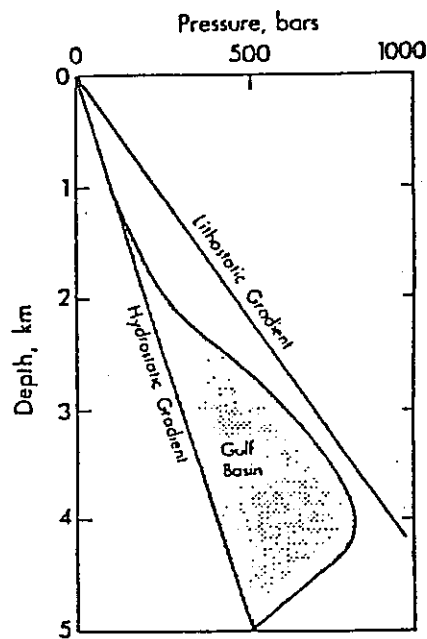


Fig. 4.2.2 Observed fluid pressures in the Gulf Coast Basin (stippled region). Data from Jones (1968).⁽⁴⁾

Table 4. 2. 1 Rate constants of dissolution of sodium from rock-forming minerals determined by laboratory experiments at 25°C and 0.1 MPa of partial pressure of carbon dioxide⁽⁵⁾

Mineral	Rate constant k mole · m ⁻² · s ⁻¹	Reference
Albite	2.5×10^{-11}	BUSENBERG and CLEMENCY, 1976
Oligoclase	1.7×10^{-12}	
Anorthite	3.2×10^{-13}	
Orthoclase	5.5×10^{-13}	
Muscovite	6.5×10^{-13} ^a	LIN and CLEMENCY, 1981

^a Recalculated from the rate of dissolution of silica, 2.4×10^{-13} mole · m⁻² · s⁻¹ and the molar ratio Na/Si in the sample of muscovite, 0.027. Congruent dissolution is assumed.

Table 4. 2. 2 Compositions of Solutions Resulting from Reaction of Volcanic Rocks with Water at 1500 bars Pressure for Two Weeks⁽⁴²⁾

Rock	Temp. (°C)	Rock/water ratio	Concentration in solution (ppm)								
			Cl	F	B	SO ₄	NH ₃	Li	Rb	Cs	Mg
Basalt	250	2 ^a	250	6	1.4	35	4	0.3	—	—	—
	350	2 ^a	390	3	2.5	10	4	0.5	<0.2	<0.2	0.2
	500	1	305	1	1.6	25	3	0.6	0.3	<0.2	—
	600	1	260	3	1.7	—	—	0.4	<0.2	<0.2	—
Andesite	250	2 ^a	52	10	2.5	—	3	0.5	—	—	—
	350	2 ^a	270	8	8	—	7	1.5	—	—	—
	400	1	125	14	5	73	1	1.8	1.4	0.3	0.4
	500	1	140	5	11	55	2	1.7	0.8	0.2	0.5
Dacite	250	2 ^a	40	15	1.9	42	3	0.7	—	—	—
	400	1	60	11	2.7	46	2	0.7	0.3	0.5	0.9
	500	1	110	9	7	61	2	0.2	1.2	0.6	1.8
	600	1	110	7	5	—	—	0.1	—	—	—
Rhyolite pumice	200	1 ^a	10	20	0.3	30	1	1.0	—	—	—
	300	1 ^a	150	50	0.6	35	1	—	—	—	—
	400	0.25	157	33	0.7	32	1	1.8	0.6	0.3	0.4
	500	0.25	168	34	1.6	34	2	0.8	0.9	0.7	0.8
Rhyolite	350	2 ^a	110	19	0.4	8	4	1.2	—	—	—
	400	1	105	24	1.1	175	8	1.4	0.3	<0.2	0.7
	500	1	270	35	5	125	7	0.2	1.3	0.8	0.4
	600	1	290	29	7	—	—	0.3	2.0	1.4	—

^a Runs at 500 bars pressure.

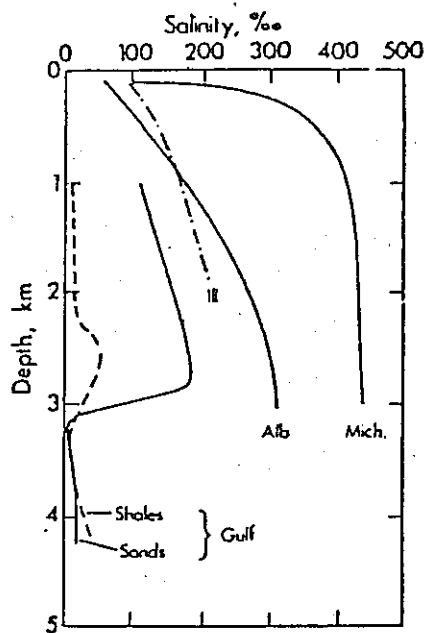


Fig. 4.2.3 Maximum observed salinities at various depths in the Illinois, Michigan, and Alberta basins. The two profiles on the left show the variation in salinity in shales and sands in the Manchester field, Louisiana Gulf Coast (Schmidt, 1973; Osmaston, 1975).⁽⁴⁾

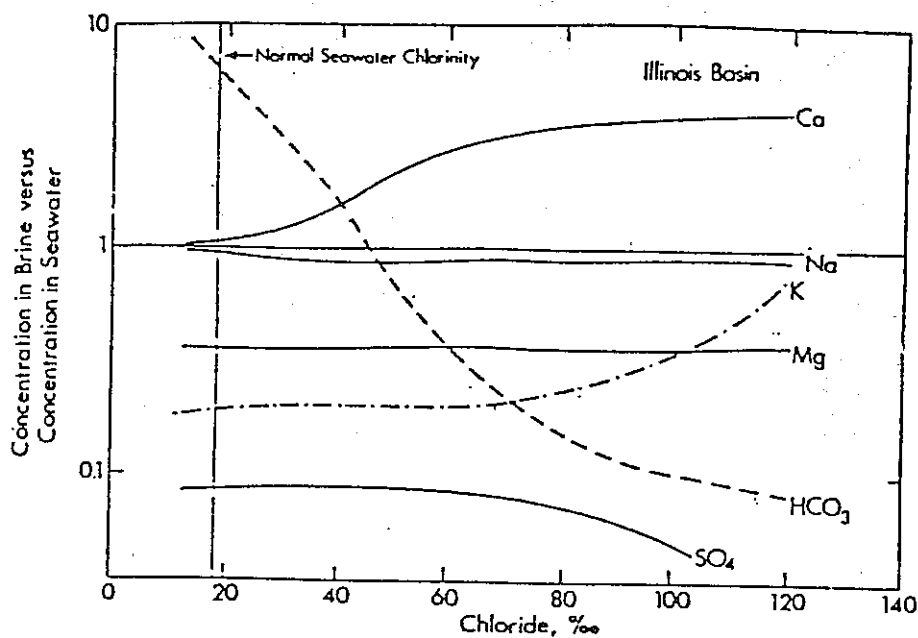


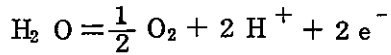
Fig. 4.2.4 Variation in major element concentration of waters in the Illinois basin as a function of dissolved chloride content. Values are normalized with respect to sea water of the same chloride content.⁽⁴⁾

Table 4.2.3 Composition of Ground Waters Under Investigation⁽⁶⁾

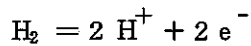
Chemical Species	Ground-Water Compositions			
	Grande Ronde (mg/l)	Brine B (mg/l)	Tuff (mg/l)	Granite (mg/l)
Na ⁺	263	115,00	51	7.5
K ⁺	1.9	15	4.9	4.8
Ca ²⁺	1.3	900	14	9.6
Mg ²⁺	0.04	10	2.1	2.0
Ba ²⁺	—	—	0.003	0.3
Sr ²⁺	—	15	0.05	0.07
Fe ³⁺	—	2	0.04	0.4
Si	60	—	61	7.9
Li ⁺	—	—	0.03	0.03
Rb ⁺	—	1	—	—
Cs ⁺	—	1	—	—
CO ₃ ²⁻	27	—	0	0
HCO ₃ ⁻	70	10	120	5
OH ⁻	1.4	—	—	—
Cl ⁻	148	175,000	7.5	2.3
SO ₄ ²⁻	109	3,500	22	5.1
F ⁻	37	—	2.2	0.3
Br ⁻	—	400	—	—
I ⁻	—	10	—	—
BO ₃ ³⁻	—	10	—	—
NO ₃ ⁻	—	—	5.6	—
pH	9.9	6.5	8.5	—
PO ₄ ³⁻	—	—	0.12	—

たものである。Schmidt (1973)⁽⁷⁾によると堆積物中の地層水のイオンはNaが主体である。図4.2.4⁽⁴⁾の例に示すように、一般に塩濃度が上がるとCaが富むような傾向を示す。

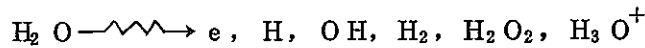
PH, Ehも地質環境により多様性に富んでいる。図4.2.5⁽⁸⁾は天然環境における水のEh-PH領域を示したものである。水の安定上限は



によって定められ、下限は



で定められる。PHやEhは溶液と鉱物との反応によってバッファーされている。PHは水素イオン活動度により定義されているため、高温ほど水の解離定数が大きくなり(図4.2.6⁽⁹⁾)PHの中性値が小さくなる。従って高温での水の挙動は常温とは異なる。水は強い放射線照射を受けていると



という反応に従って分解する。その結果酸化力の強いOHやH₂O₂、還元力のあるHやe⁻を生成する。従って放射線存在下ではEhが変化することに注意せねばならない。

4.2.2 カオリナイトの安定性

カオリナイトは風化・続成・熱水変質環境のいずれにも広く産出する。地表の風化作用では様々なalumino-silicatesが溶脱を受け最終的にカオリナイトやギブサイト・シリカ鉱物等になる。続成作用では、カオリナイトは堆積物の埋没につれて消滅していく(図4.2.7⁽¹⁰⁾)。カオリナイトの消滅温度は地質環境により異なるが、shale中の鉱物組成の研究から一般に~80°C程度の温度で消滅し始める。上限温度は地下水の循環の程度に支配され、場所によっては300°C近くまで残存しているケースが知られている⁽¹¹⁾。多くの場合カオリナイトはスメクタイトがイライトへ変換し始める温度、あるいはそれより若干低い温度で分解してしまう。

地熱地帯における産状は続成環境の場合と類似している。New Zealandの多くの地熱地帯では、カオリナイトは120°Cより低い温度条件の場合に産する⁽¹²⁾。Salton Seaでは180°C以上ではカオリナイトは存在していない⁽¹³⁾。日本の地熱地帯では、カオリナイトが認められる温度は約100°Cまでである⁽¹⁴⁾。このように多くの地熱地帯で、カオリナイトは100°C前後で分解し他の鉱物へ変化することが報告されている。

上記の野外観察結果は、実験室データによって支持されている。カオリナイトを含むAl₂O₃-SiO₂-H₂O系の平衡実験はHemley等⁽¹⁵⁾により行なわれている。カオリナイト

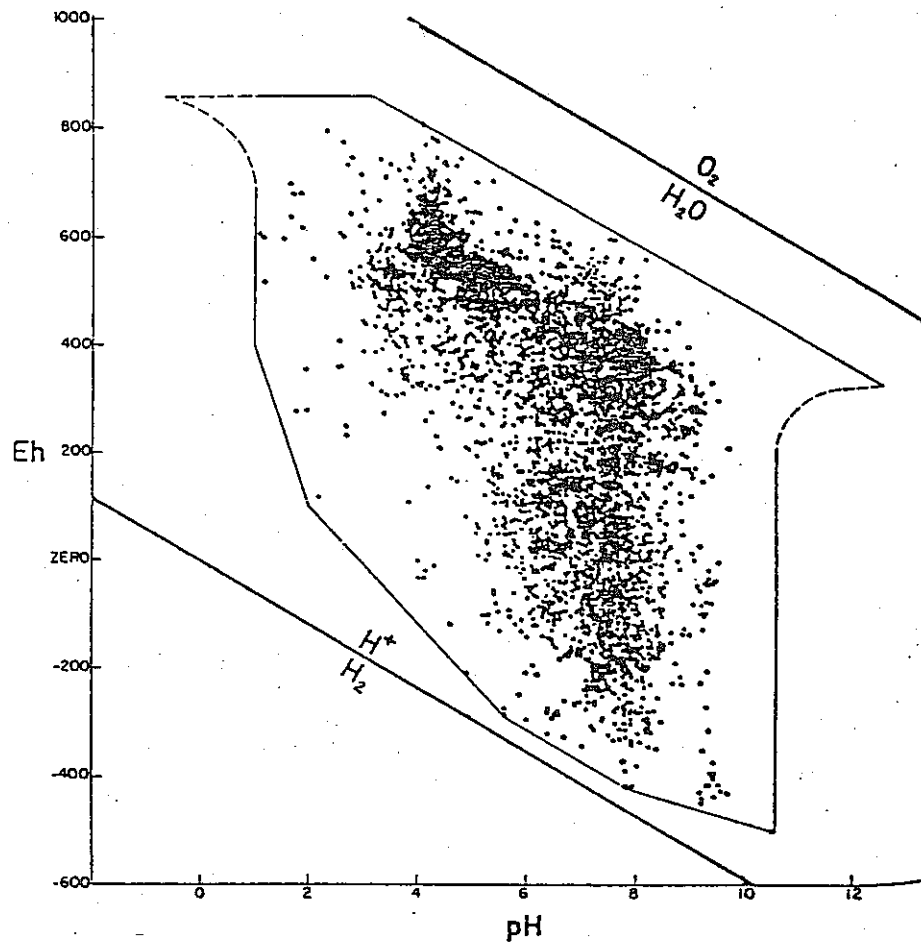


Fig. 4.2.5 Distribution of Eh-pH measurements of natural aqueous environments. [After Baas Becking et al., *op. cit.*, p. 276.]⁽⁸⁾

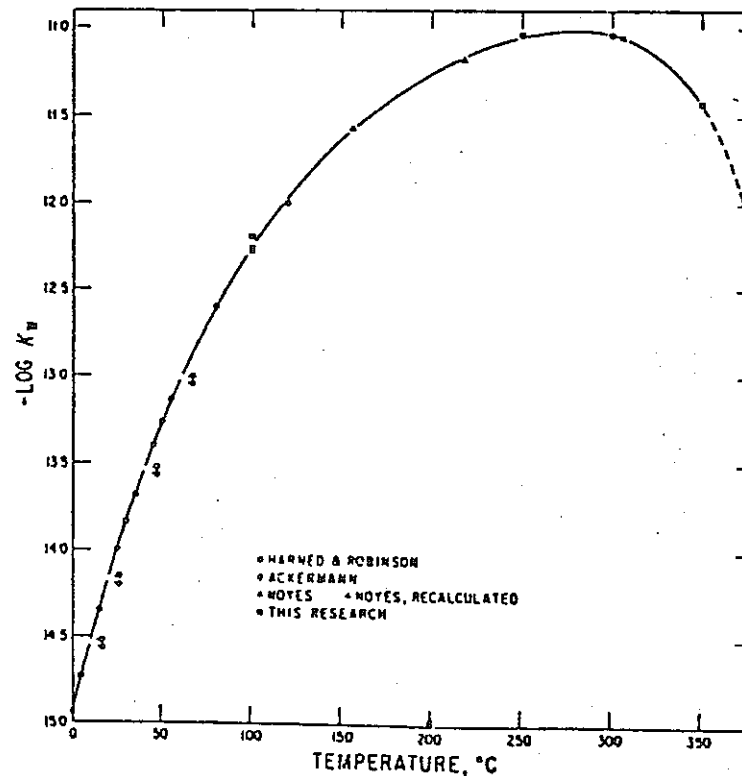


Fig. 4.2.6 Experimentally determined values of the molal ion product of water. Four pairs of data points are coincident and have been displaced from the curve for clarity. The solid line represents the fit of Helgeson's equation to the data; the dashed portion represents extrapolation to the critical point.⁽⁹⁾

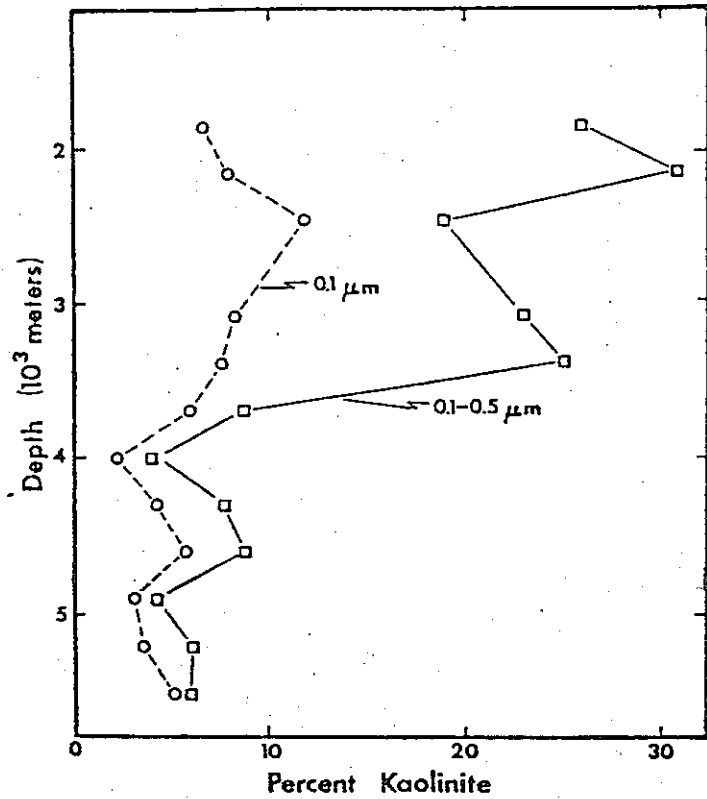


Fig. 4.2.7 Kaolinite content of the <0.1- and 0.1- to 0.5- μm size fractions ⁽¹⁰⁾

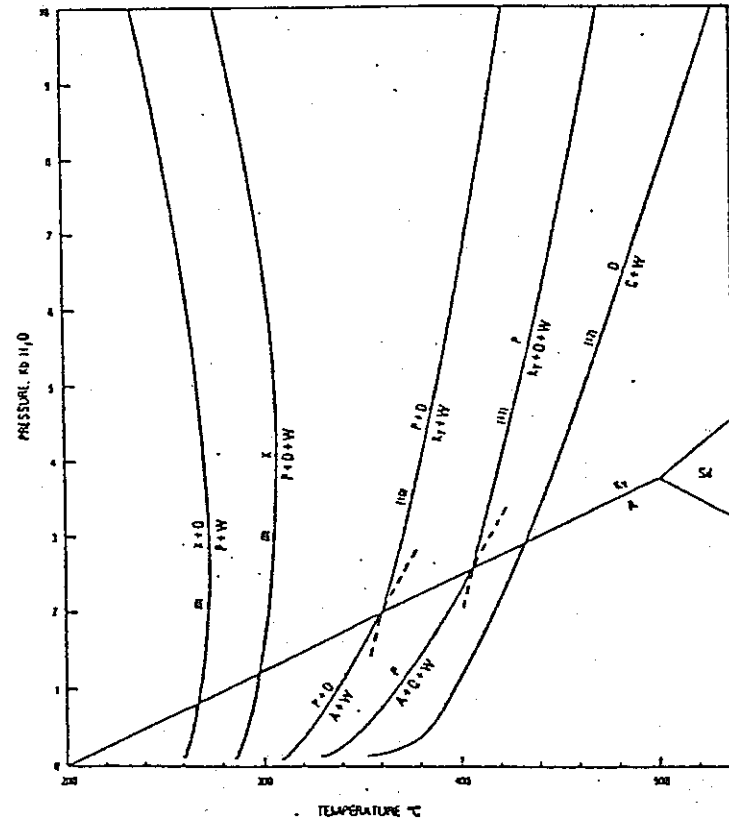
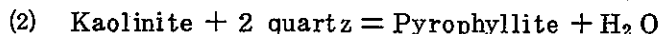
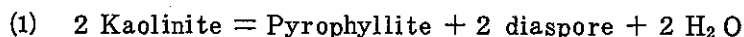


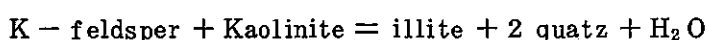
Fig. 4.2.8 Calculated pressure-temperature curves in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ based on 1 kb stability relationships and derived thermodynamic data. Symbols: A, andalusite; K, kaolinite; P, pyrophyllite; D, diaspore; C, corundum; Q, quartz; Ky, kyanite; Si, sillimanite; and W, water. ⁽⁵⁾

の安定性は次の2つの反応式によって表わされる。



この反応の相図を図4.2.8⁽¹⁵⁾に示す。(1)の反応はカオリナイトの脱水反応に伴うパイロフィライトとダイアスポアの形成である。(2)の反応は(1)の系に余剰の石英が存在する場合である。天然環境では、大部分の岩石中に石英が余剰に含まれるため、カオリナイトの天然での安定性は(1)式よりも(2)式によって表現されるであろう。Hemley et al, (1980)によると(2)の反応は1 Kbで260~270°Cで起っている。この温度は、石英が共存する場合のカオリナイトの最大安定温度と見做せる。

上記の如くHLW貯蔵場での反応に関与する溶液は各種のイオンを多量に溶かし込んでいる。Al, Si, 以外の陽イオンの存在する溶液中でのカオリナイトの安定性は、純水中で得られたデータより下がると思われる。図4.2.9~4.2.14⁽¹⁶⁾は100°Cに於ける他陽イオンを含む系の活動度図である。陽イオン濃度・組成によりカオリナイトは他の鉱物へ変化する様子が図より読み取れる。天然環境下でカオリナイトが消滅して他鉱物へ変化する反応は十分に理解されていない。Salton Sea では、カオリナイトとアンチライト(FeCO₃)が反応してクロライトと炭酸ガスに分解する関係が報告されている。⁽¹³⁾炭酸ガス分圧の値によっては、カオリナイトがゼオライトへ変換しているケースも報告されている。⁽¹⁷⁾一般の堆積盆地では、碎屑性K-長石と反応して、イライトと石英に変化することが多い。⁽¹⁸⁾この反応は100°C±25°Cで起こると考えられている。



カオリナイトとCs, Srを含む溶液との反応はKomarneri等⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾の研究がある。表4.2.4及び4.2.5⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾はデータをまとめたものである。カオリナイトの反応性はCs, Srのイオンの形態や溶液のPHに大きく支配される。表よりPHの高い条件下では低温・短時間でゼオライトや準長石などの鉱物に変換することが知れる。

以上挙げた野外観察データ及び実験室データは、カオリナイトは100°C前後の熱水条件下では、その安定性を保つことが不可能であることを示唆している。

4.2.3 蛇紋石グループの安定性

蛇紋石グループは天然で広域変成帯やマントルが地表に現われている地域に広汎に産する。マントルを構成するカンラン石・輝石からなる超塩基性岩は海底下で水と熱水変質作用を受け蛇紋岩になる。図4.2.15⁽²¹⁾は蛇紋石を含む系の相図である。示差熱分析より大気圧下では、蛇紋石は約700°Cで脱水する。熱水条件下では図4.2.15に示したように

Activity Diagrams

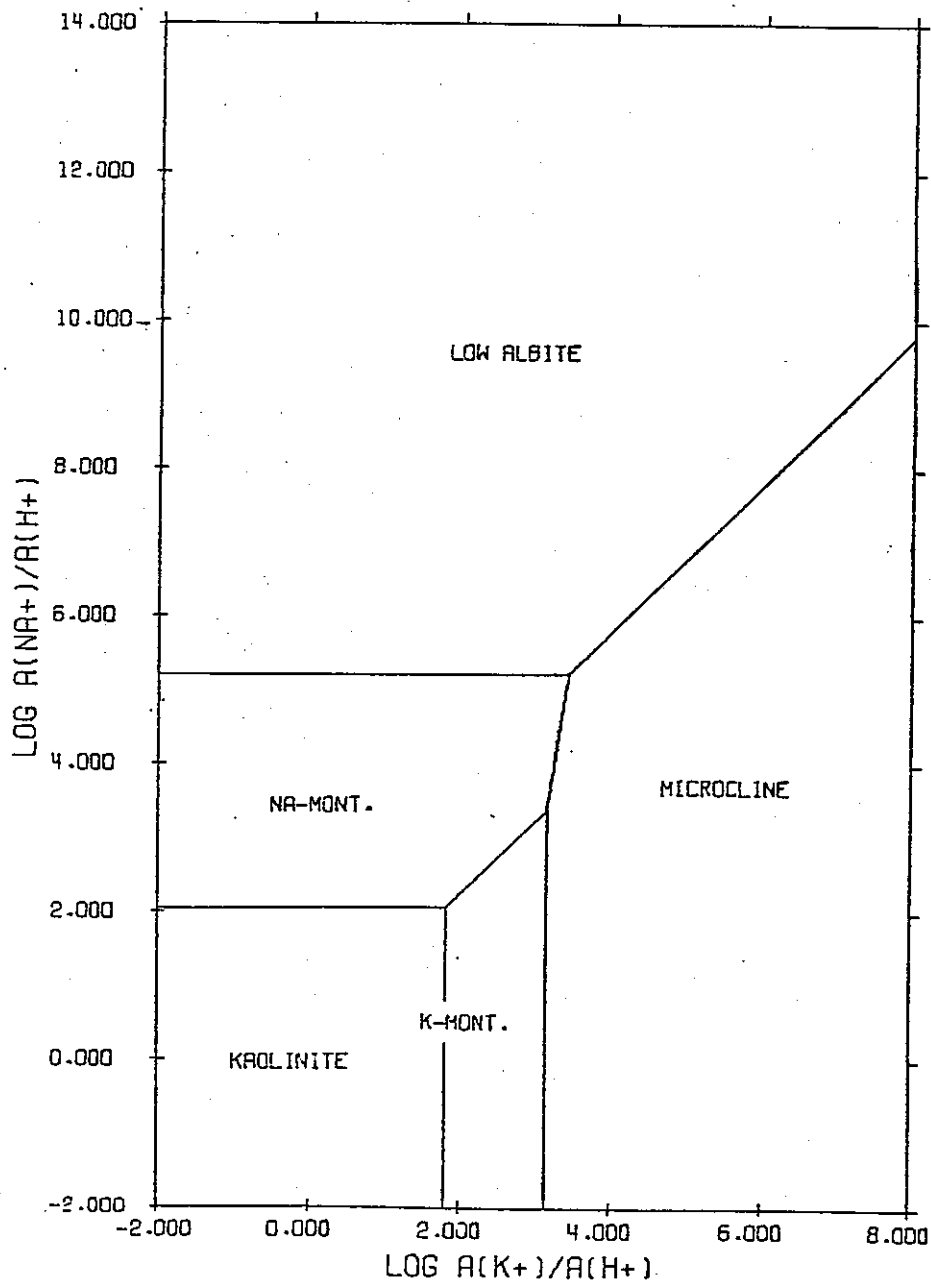


Fig. 4.2.9 The System $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ at 100°C ;
 $\log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3} = -2.20 = \text{amorphous silica saturation.}^{(6)}$

Activity Diagrams

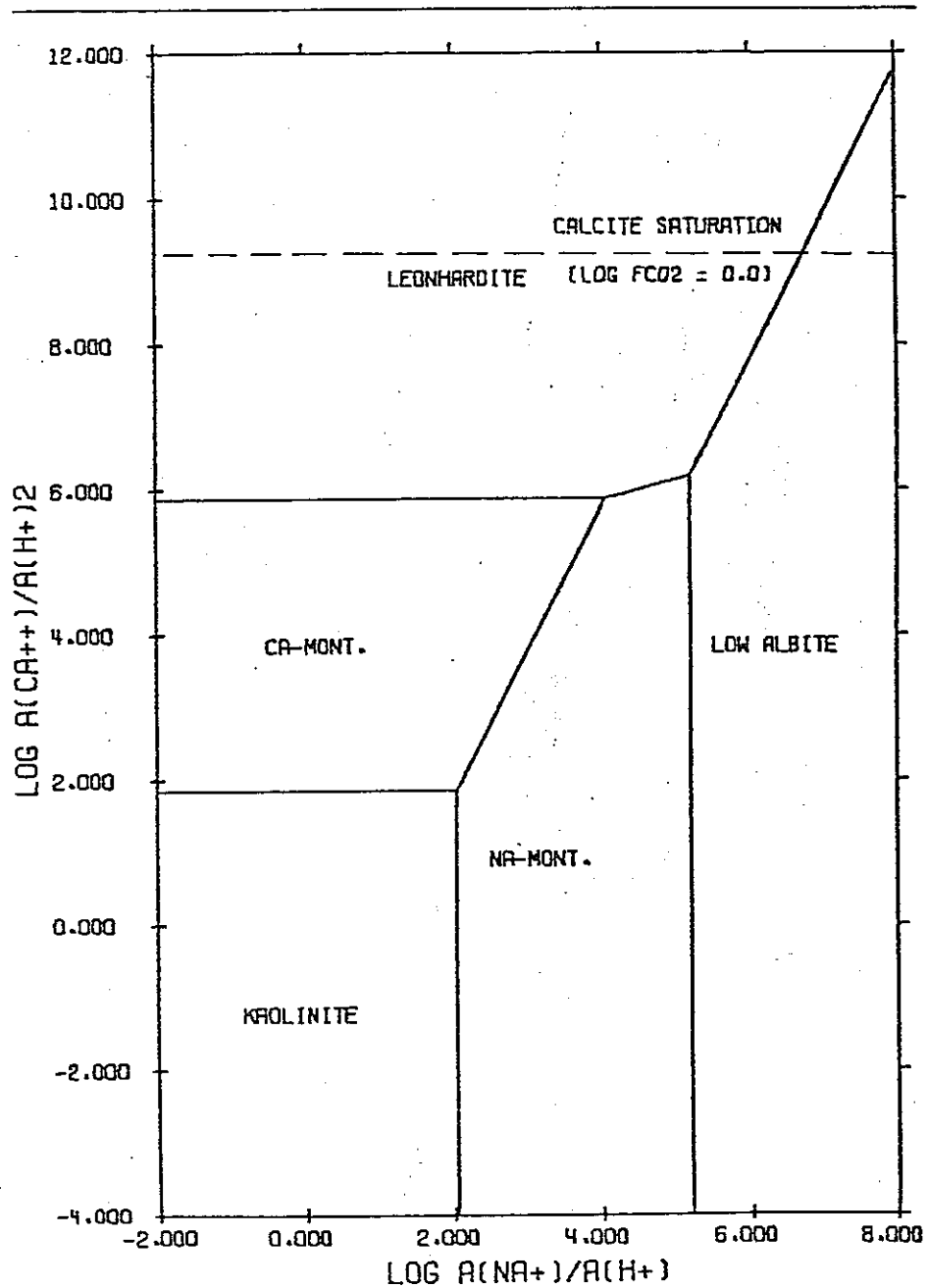


Fig. 4.2.10 The System $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CO}_2\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ at 100°C ; $\log a_{\text{H}_2\text{SiO}_4} = -2.20 = \text{amorphous silica saturation.}^{(16)}$

Activity Diagrams

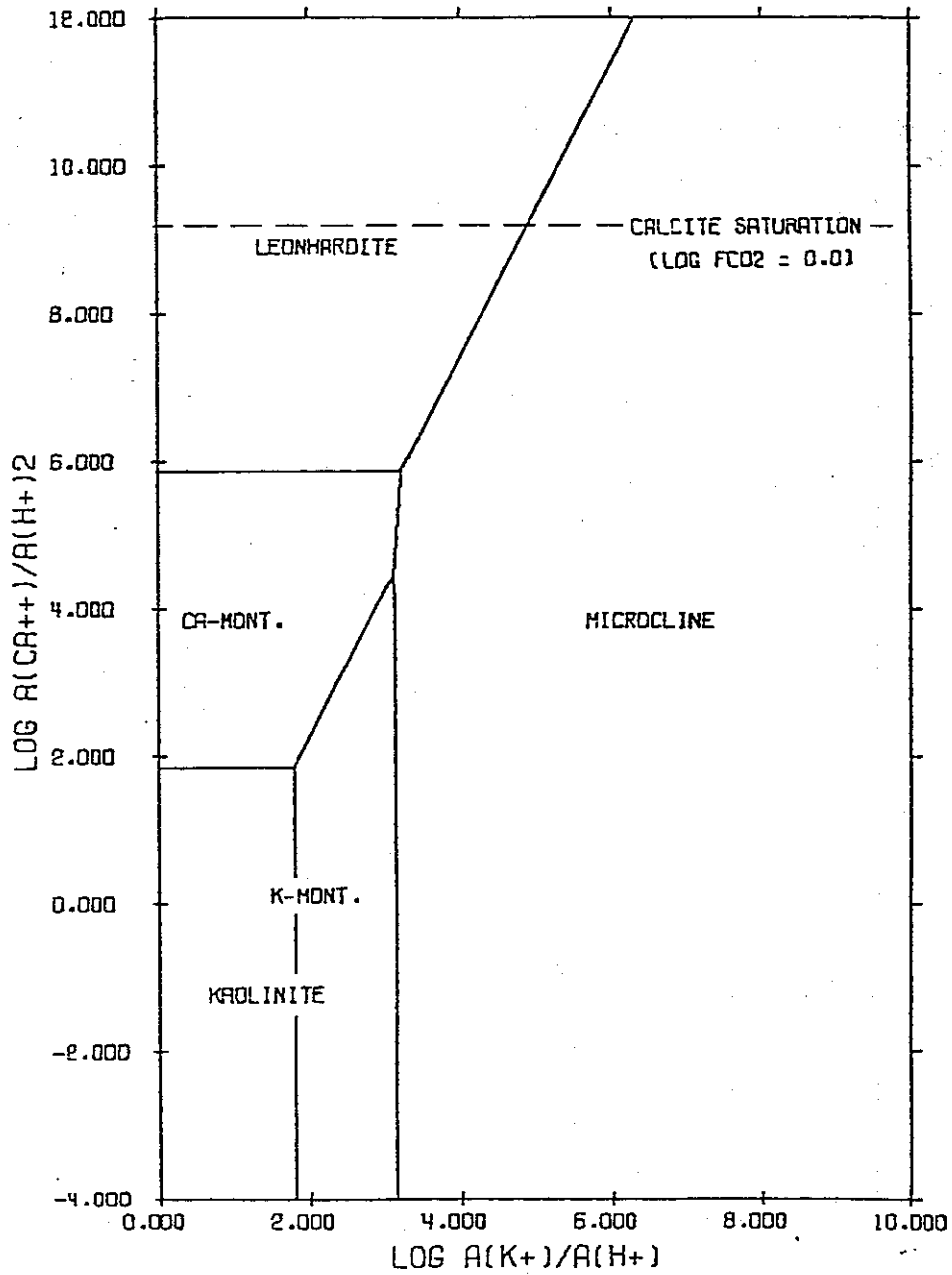


Fig. 4.2.11 The System $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ at 100°C ; $\log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3} = -2.20 = \text{amorphous silica saturation.}^{(16)}$

Activity Diagrams

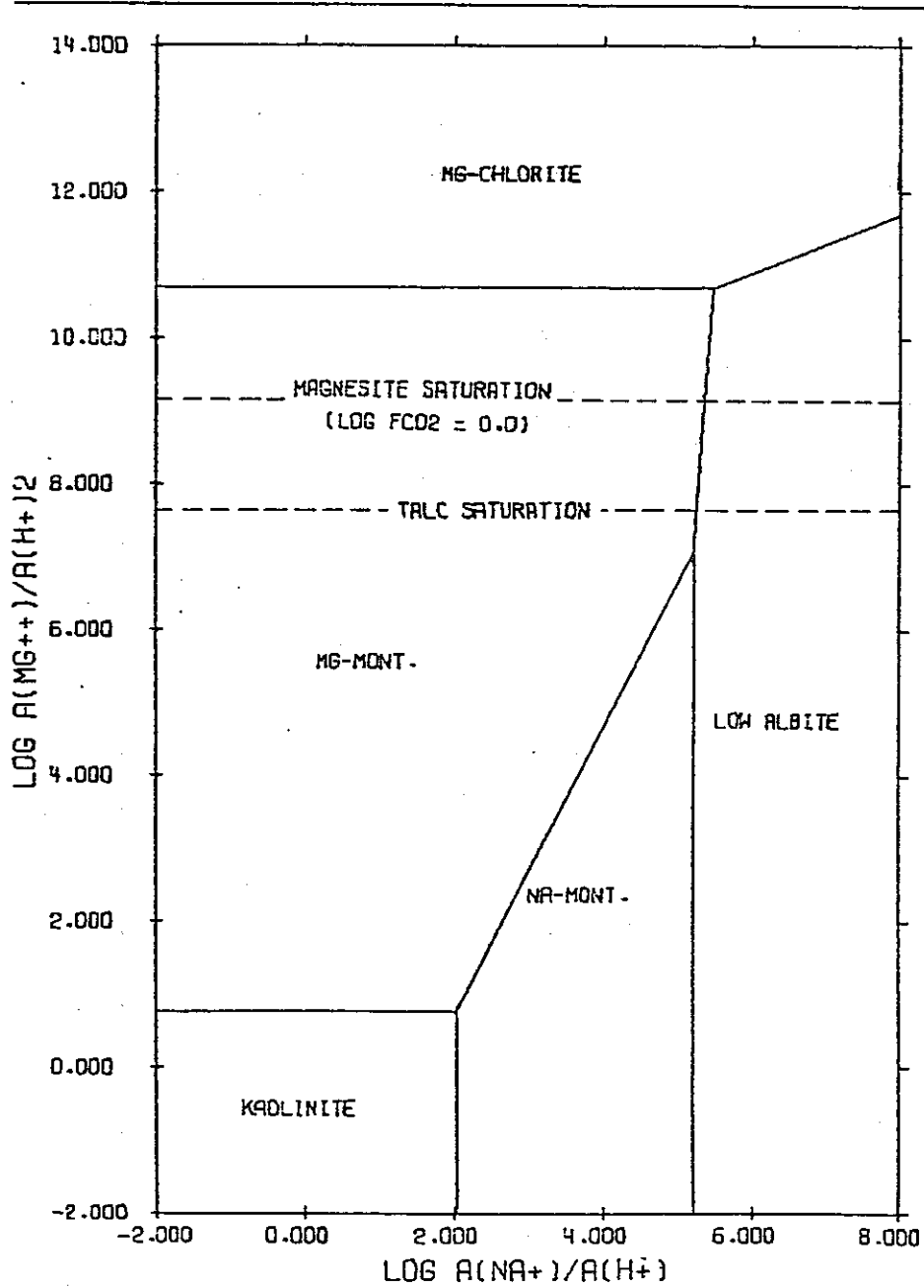


Fig. 4.2.12 The System $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-MgO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ at 100°C : $\log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3} = -2.20 = \text{amorphous silica saturation. (16)}$

Activity Diagrams

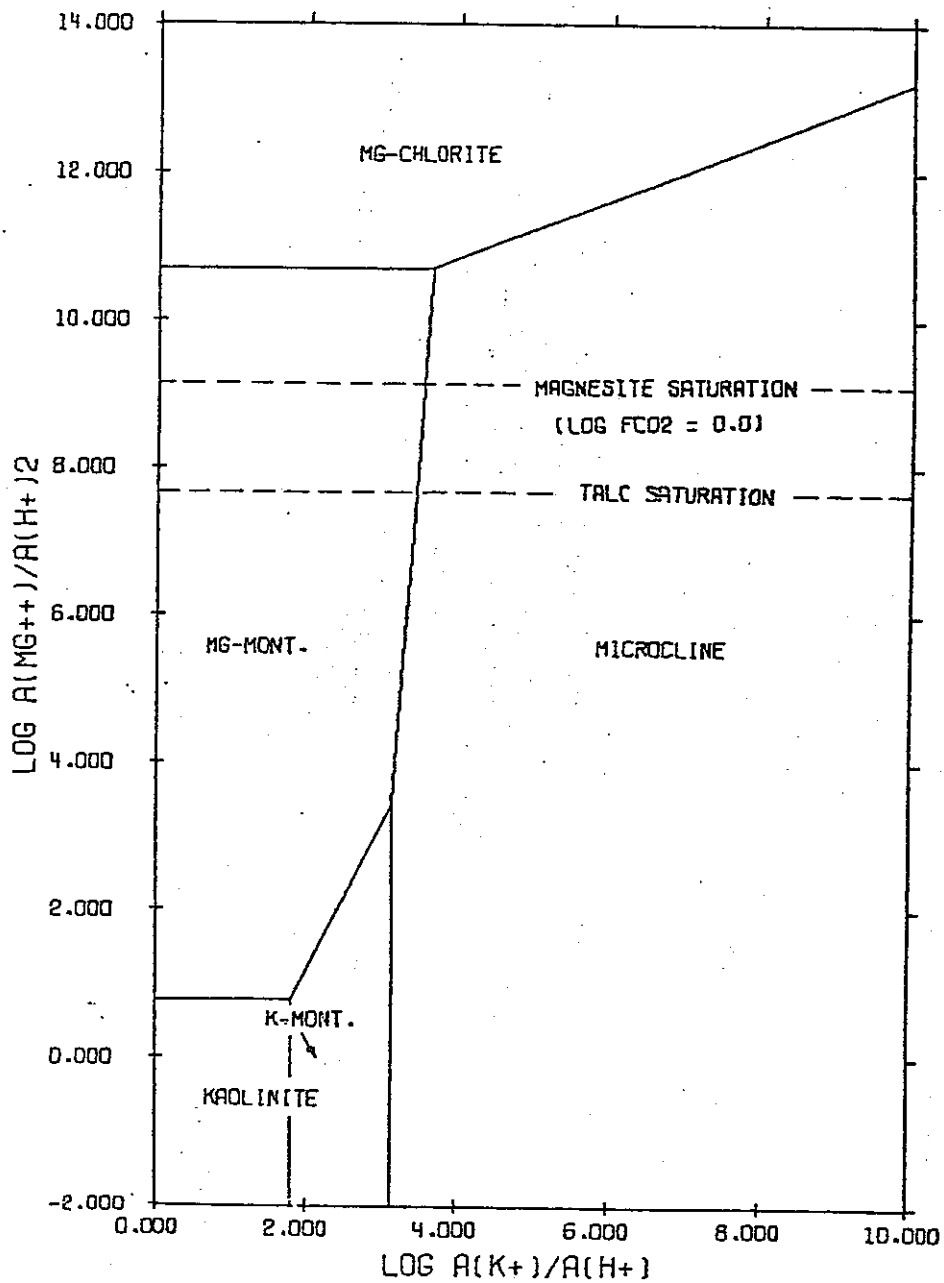


Fig. 4.2.13 The System $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-K}_2\text{O-MgO-SiO}_2$ at 100°C ; $\text{log } a_{\text{H}_2\text{SiO}_3} = -2.20 = \text{amorphous silica saturation. (6)}$

Activity Diagrams

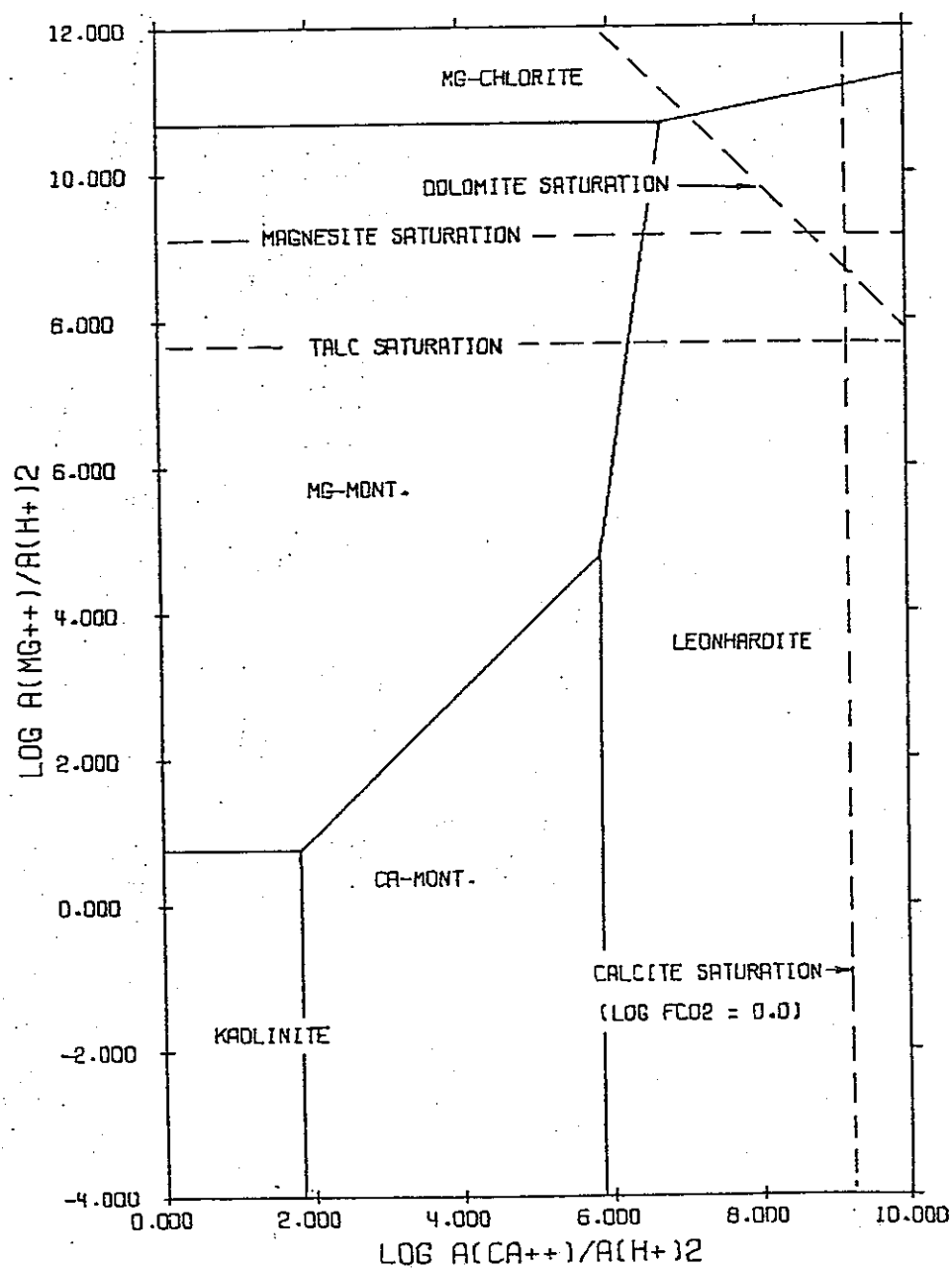


Fig. 4.2.14 The System $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CO}_2\text{-MgO-SiO}_2$ at 100°C ; $\log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3} = -2.20 = \text{amorphous silica saturation.}^{(10)}$

Table 4. 2. 4 Analyses of Cs remaining in solution and of pollucite formation from various mixtures¹ of clays or shales and Cs sources. (19)

Sample	Weight of clay ² or shale ² + Cs phase (mg)	Weight of Cs added ³ (mg)	100°C		200°C		300°C	
			% Cs in solution	Pollucite formation by XRD	% Cs in solution	Pollucite formation by XRD	% Cs in solution	Pollucite formation by XRD
<i>Cs₂MoO₄ source</i>								
Kaolinite	120.8	12.9	89.7	ND ⁴	88.4	SI	15.9	SI
Montmorillonite	127.8	17.2	53.7	ND	55.6	ND	38.8	ND
Mica	120.5	12.5	92.1	ND	77.7	ND	42.5	St
Illite	128.6	17.8	81.3	ND	68.3	SI	4.7	V. St
Chlorite	114.4	9.0	97.3	ND	83.8	Tr	69.2	SI
Salona shale	120.9	13.0	89.1	ND	44.3	M	13.4	V. St
Antrim shale	126.6	16.6	93.5	ND	75.3	M	5.2	V. St
Brallier shale	125.2	15.7	92.3	ND	64.9	M	10.8	V. St
Conasauga shale	124.3	15.2	88.0	ND	17.9	V. St	5.0	V. St
Catskill shale, reduced	134.5	21.5	96.4	ND	71.0	St	46.2	V. St
Catskill shale, oxidized	129.9	18.7	86.1	ND	66.9	St	7.4	V. St
<i>CsI source</i>								
Kaolinite	125.2	12.9	—	—	—	—	92.9	ND
Montmorillonite	133.6	17.2	—	—	—	—	49.4	ND
Mica	124.5	12.5	—	—	—	—	81.5	ND
Illite	134.8	17.8	—	—	—	—	75.4	ND
Chlorite	117.6	9.0	—	—	—	—	81.8	SI
Salona shale	125.5	13.0	—	—	—	—	30.8	V. St
Antrim shale	132.4	16.6	—	—	—	—	69.4	St
Brallier shale	130.7	15.7	—	—	—	—	84.3	ND
Conasauga shale	129.7	15.2	—	—	85.0	ND	63.7	ND
Catskill shale, reduced	142.1	21.5	—	—	99.9	ND	66.6	St
Catskill shale, oxidized	136.5	18.7	—	—	—	—	48.9	V. St
<i>CsOH source</i>								
Kaolinite	114.6	12.9	—	—	5.4	St	—	—
Montmorillonite	119.6	17.2	—	—	3.4	V. St	—	—
Mica	114.5	12.5	—	—	19.7	Tr	—	—
Illite	120.1	17.8	—	—	4.8	St	—	—
Chlorite	110.1	9.0	—	—	73.0	ND	—	—
Salona shale	114.7	13.0	—	—	17.6	V. St	—	—
Antrim shale	118.7	16.6	—	—	18.9	V. St	—	—
Brallier shale	117.7	15.7	—	—	17.6	V. St	—	—
Conasauga shale	117.1	15.2	—	—	8.1	V. St	—	—
Catskill shale, reduced	124.3	21.5	—	—	26.4	V. St	—	—
Catskill shale, oxidized	121.1	18.7	—	—	22.4	V. St	—	—
<i>β-C₂U₂O₇ source</i>								
Kaolinite	141.4	12.9	37.9	ND	7.8	SI	9.0	Tr
Montmorillonite	155.3	17.2	29.3	ND	35.5	ND	25.4	ND
Mica	140.2	12.5	30.5	ND	19.8	ND	5.5	St
Illite	157.2	17.8	31.3	ND	31.2	M	2.0	V. St
Chlorite	128.9	9.0	35.1	ND	16.3	ND	7.4	Tr
Salona shale	141.9	13.0	19.5	ND	10.5	ND	4.3	St
Antrim shale	153.3	16.6	18.5	ND	24.9	ND	19.1	St
Brallier shale	150.5	15.7	20.5	ND	11.4	ND	5.8	St
Conasauga shale	148.7	15.2	35.2	ND	17.9	St	9.7	St
Catskill shale, reduced	169.1	21.5	20.9	ND	7.7	Tr	46.7	Tr
Catskill shale, oxidized	160.0	18.7	17.0	ND	7.9	ND	22.5	M

¹ Hydrothermally treated at 100°, 200° and 300°C/300 bars for 4, 2, and 1 months, respectively.

² Weight of clay or shale is 100 mg in all cases.

³ Molar ratio of Si in clay or shale to Cs added in all cases is 8.

⁴ ND = None detected; Tr = Trace; SI = Slight; M = Moderate; St = Strong; V. St = Very strong.

Table 4. 2. 5 Analyses of Sr remaining in solution and X-ray powder diffraction analysis of hydrothermal¹ products.⁽²⁰⁾

Sample	Weight of Sr added (100 mg sample) (mg)	200°C		300°C	
		% Sr in solution ²	Mineralogical changes by XRD	% Sr in solution	Mineralogical changes by XRD
<i>SrCl₂ source</i>					
Chlorite	9.46	108.2	No obvious change	94.5	No obvious change
Illite	9.46	100.1	No obvious change	86.2	No obvious change
Kaolinite	9.46	52.7	No obvious change	79.6	No obvious change
Montmorillonite	9.46	74.4	No obvious change	70.2	15.5-Å spacing collapsed to 12.4 Å; quartz formed
Clinoptilolite	9.46	55.6	No obvious change	56.2	Cristobalite(?) formed
Mordenite	9.46	73.8	No obvious change	64.1	Cristobalite(?) formed ³
Antrim shale	9.46	96.3	No obvious change	43.8 ⁴	Feldspar disappeared; illite and chlorite better crystallized
Brallier shale	9.46	104.5	No obvious change	62.0	No obvious change
Conasauga shale	9.46	100.5	No obvious change	69.0	Feldspar disappeared; illite and chlorite better crystallized
Salona shale	9.46	38.8	Strontianite formed	35.8	Strontianite formed; illite and chlorite better crystallized
<i>Sr(OH)₂ source</i>					
Chlorite	10.0	35.7	Sr ₂ MgSi ₂ O ₇ formed	2.6	Sr ₂ MgSi ₂ O ₇ formed
Illite	10.0	3.6	SrAl ₂ Si ₂ O ₈ ⁵ formed	1.5	SrAl ₂ Si ₂ O ₈ formed
Kaolinite	10.0	3.6	SrAl ₂ Si ₂ O ₈ formed	1.2	SrAl ₂ Si ₂ O ₈ formed
Montmorillonite	10.0	2.2	SrAl ₂ Si ₂ O ₈ and Sr ₂ MgSi ₂ O ₇ (?) formed	1.1	SrAl ₂ Si ₂ O ₈ formed
Clinoptilolite	10.0	1.8	Sr-wairakite formed	4.2	Plagioclase, Sr-wairakite and SrAl ₂ Si ₂ O ₈ (?) formed
Mordenite	10.0	3.1	SrAl ₂ Si ₂ O ₈ formed	5.1	Sr paracelsian(?) formed
Antrim shale	10.0	4.6	Sr-wairakite(?) formed	3.9 ⁴	Illite and chlorite better crystallized; SrAl ₂ Si ₂ O ₈ formed
Brallier shale	10.0	2.1	SrAl ₂ Si ₂ O ₈ formed	1.1	Illite better crystallized; Sr paracelsian formed
Conasauga shale	10.0	1.6	SrAl ₂ Si ₂ O ₈ formed	1.8	SrAl ₂ Si ₂ O ₈ formed
Salona shale	10.0	2.5	Strontianite formed	1.5	Strontianite and SrAl ₂ Si ₂ O ₈ formed

¹ Hydrothermally treated at 200° and 300°C/30 MPa for 12 weeks.

² Greater than 100% indicates experimental error.

³ May have been present in starting material.

⁴ Indicates leaked runs.

⁵ Indicates Sr-anorthite.

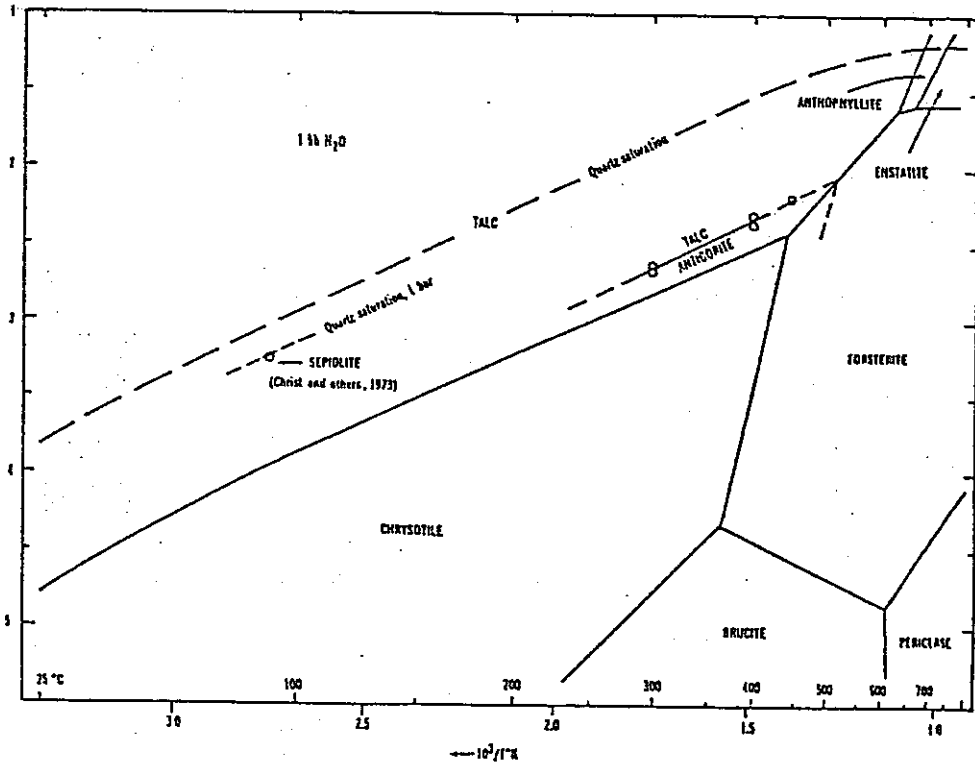
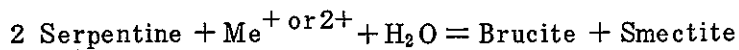


Fig. 4. 2. 15 Mineral stability relations in the system MgO-SiO₂-H₂O as a function of log nSiO₂ versus 1/T, at 1 kb H₂O. Relationships among talc, chrysotile, forsterite, brucite, and periclase are from Hensley and others, 1977. (2)

- (1) Serpentine + 2 quartz = talc + H₂O
- (2) Serpentine + 5 H₂O = 3 Brucite + 2 quartz + 4 H₂O
- (3) Serpentine + Brucite = 2 forsterite + 3 H₂O
- (4) 5 Serpentine = 6 forsterite + talc + 9 H₂O

といった形式の反応を起こす。これらの反応の温度は溶液中の SiO₂ の活動度に影響されるが、1 Kb で(1)は約 310°C、⁽²²⁾ (2)は約 260°C、⁽²¹⁾ (3)は約 380°C、⁽²²⁾ (4)は約 460°C ⁽²²⁾ である。これらの温度は H L W 貯蔵場が経験する可能性のある最高温度に近いが、あるいはそれより上の値である。このことは蛇紋石グループの鉱物は H L W 貯蔵場の環境下では安定に存在し得ることを示唆するものである。蛇紋石は地表の風化作用を受けると次のような反応が起こることが知られている。



この反応の熱力学的性質は不明である。ニューカレドニアの Ni 鉱山では風化作用によって蛇紋石が Fe - montmorillonite, Fe - halloysite, Brucite, Fe(OH)₃ などに変質している。Fe を含む蛇紋石は、酸化環境下で容易に Brucite やスメクタイトへ変化すると考えられる。ブルーサイトやスメクタイトを生成する反応は著しい体積増加を示す。従って、止水性やスメクタイトによるイオン吸着性の点から、仮に変質が進行しても H L W 緩衝材としては有利な方向へ進むと考えられる。また炭酸ガス分圧が高い場合には、マグネサイトとして CO₂ を固定するための炭酸ガスの緩衝材としても有効である。しかしながらブルーサイトやスメクタイトの形成は水和反応であるため、反応は発熱的である。この発熱的性質は H L W 貯蔵場に余分の熱を供給する原因ともなりうる。

4.2.4 スメクタイトとイライトの安定性

4.2.4.1 天然での産状

地表の風化作用環境では、スメクタイトは分解してカオリナイト・ギブサイト・石英等に変化する。熱水環境下でスメクタイトが消滅する反応は最終生成物のイライトへ至るまでのイライト/スメクタイト混合層形成反応で代表される。混合層は温度の上昇に伴って 100%スメクタイトから 100%イライトまで、両者の割合を連続的に変化しながら、しかも途中の段階で様々な結晶学的オーダーリング状態をもちながら変化する。⁽²⁾

続成環境下でのイライト/スメクタイト混合層の研究は石油探査との関連で多数報告されている。図 4.2.16⁽¹⁰⁾ は続成環境下でのスメクタイトの変化の一例である。スメクタイトは堆積物の埋没に伴う温度・圧力の上昇により層間水の除去、層間隔の収縮、K イオンの固定といった現象を伴ってイライトへ変化する。スメクタイトの層間が増え始める

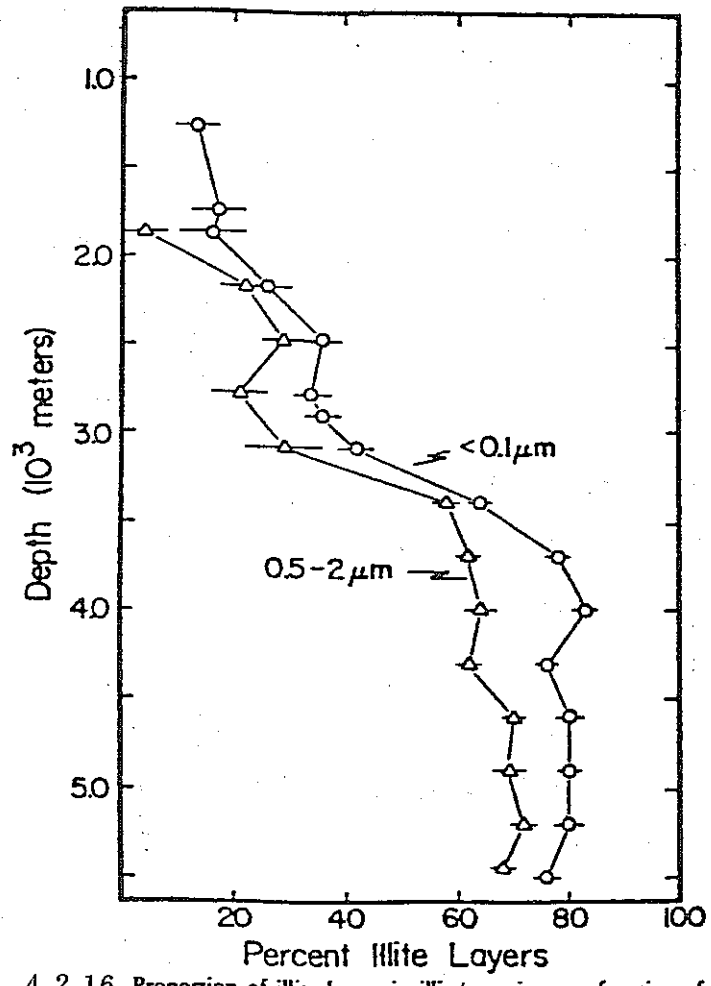


Fig. 4.2.16 Proportion of illite layers in illite/smectite as a function of depth in the finest and coarsest clay fractions. (10)

最低温度は50°C近傍である。図4.2.16でも明らかなように、一旦混合層の形成が始まるとスメクタイト成分20%、イライト成分80%をもつ混合層の生成までは反応は速やかに進行する。スタクタイト成分30~20%イライト成分70~80%をもつ混合層は、大略120~160°Cの温度範囲まで存在可能である。スメクタイト成分が20%以下の混合層は、かなり深くまで存在して、200~230°Cの温度になってやっとイライトへ変換する。

地熱地帯及び金属鉱床周辺の熱水変質帯に於けるスメクタイトの変化は続成環境の場合とほぼ同じである。変化の一例を図4.2.17⁽²³⁾に示す。New Zealandの地熱地帯ではスメクタイトは約100°Cまで確認できるが、⁽²⁴⁾スメクタイトの上限温度は多くの地熱地帯でほぼ一致していて、約60~70°Cである。イライト/スメクタイト混合層は約240°Cまで存在している。図4.2.18⁽²⁾は続成環境と熱水環境でのイライト/スメクタイト混合層の変化をまとめたものである。地熱地帯に於ける変化の特徴は、続成環境下よりも一般に温度勾配が大きいためスメクタイト→イライト変換反応が狭い範囲で完結していることである。また、図より、地温勾配の大きな地域では、イライト/スメクタイト混合層の反応が全体に高温側へシフトしている。しかし大略において、この反応は圧力にほとんど依存しないと見做して差し支えない。

出発物質であるスメクタイトの化学組成と反応に関与する溶液の組成のいかんによって、スメクタイトはイライトよりもクロライトへ変化することがある。この変化では、イライト/スメクタイト混合層と同様、クロライト/スメクタイト混合層が中間段階で形成される。クロライトは層間域にMg, Fe, Alの水酸化物層を含むもので、クロライト/スメクタイト混合層の生成機構は、イライト/スメクタイト混合層とは異なっている。図4.2.19⁽²⁵⁾はクロライト/スメクタイト混合層の出現する温度—圧力領域を示したものである。クロライトはイライトよりも低温で生成し始め、その温度は約100°Cである。図4.2.20⁽²⁶⁾にクロライト/スメクタイトの混合層の変化の一例を示す。スメクタイトがクロライトへ変化する場合、イライト/スメクタイト混合層のようにスメクタイト成分が連続的に変化することはなく、クロライト/スメクタイト混合層中のスメクタイト成分が100~80%、50~40%、15~0%の範囲を不連続に変化する。これは、50%クロライト—50%スメクタイトの組成をもつCorrensiteが安定な鉱物であり、スメクタイトからクロライトへ変換する際、母材のスメクタイト層からCorrensite成分が分離することに因る。このような混合層形成のメカニズムの違いは、それに伴う物性変化を見積る上で考慮しなければならない。更に、周囲の物理化学的環境の違いによっては、スメ

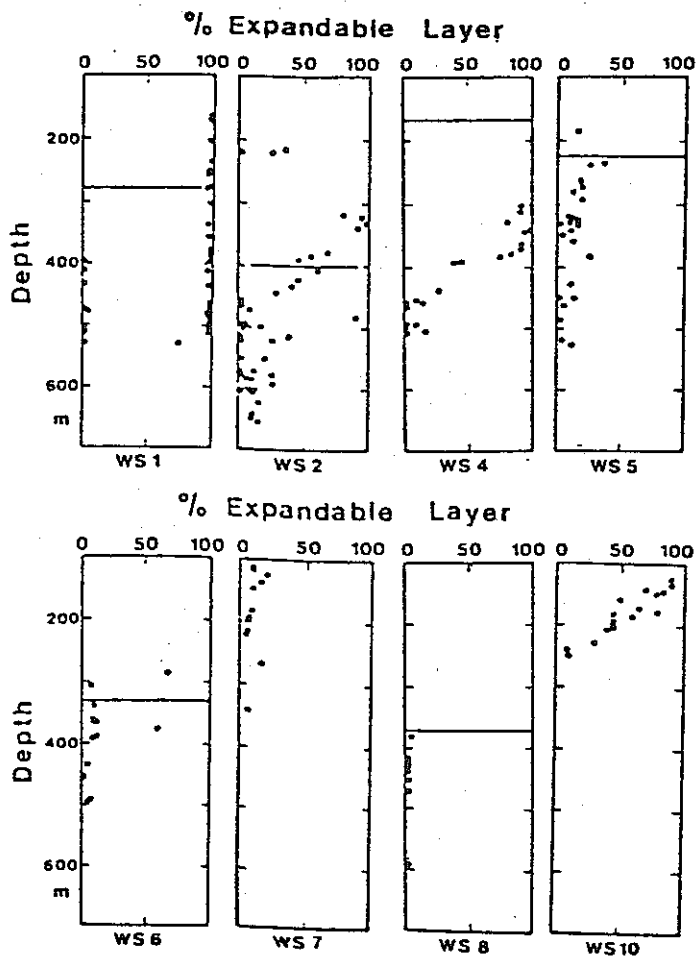


Fig. 4.2.17 Variation in percentage of expandable layer of mica smectites with increasing depth of eight drillholes at the Shinzan area(after Inoue et al.,1978)⁽²⁾

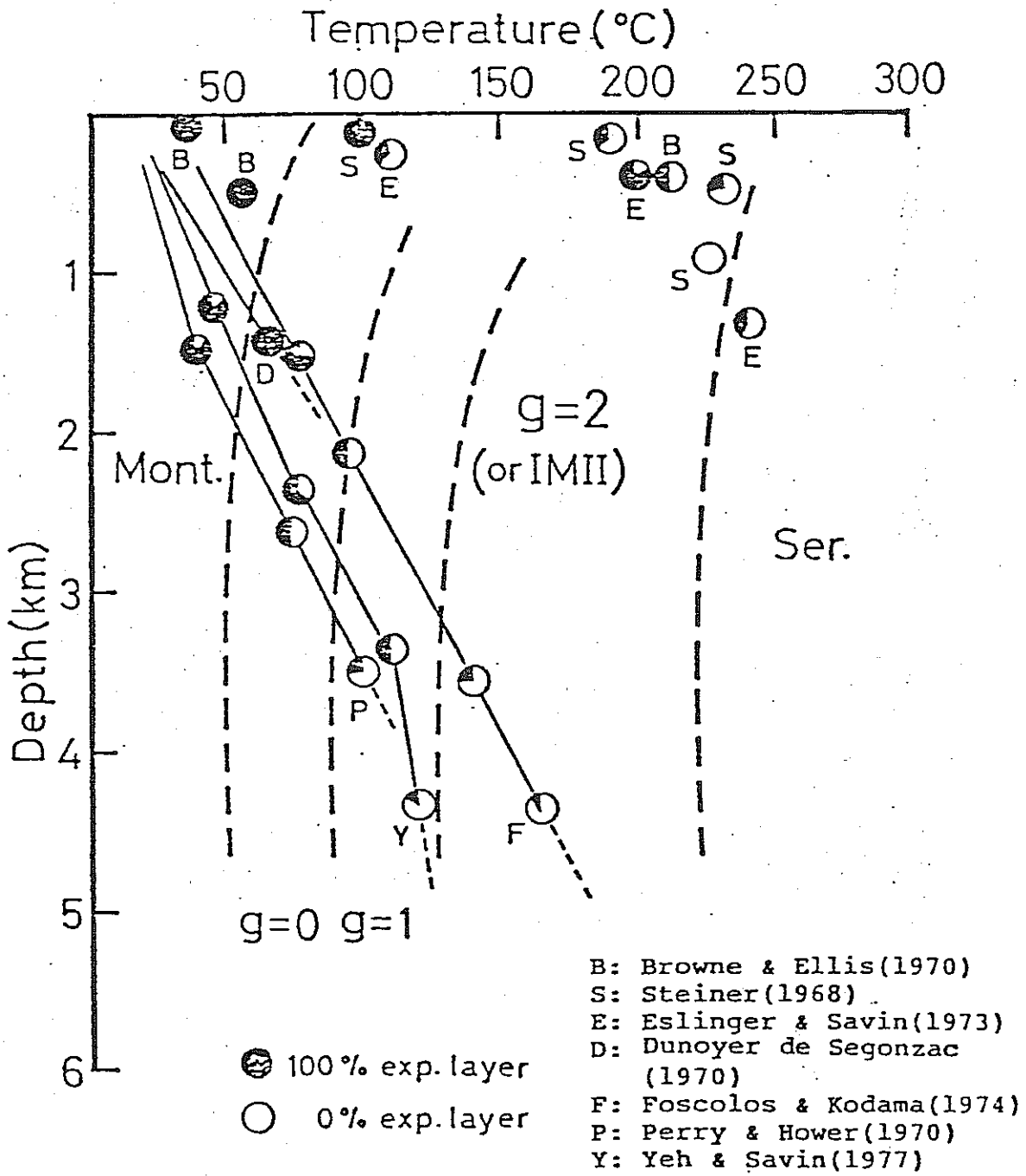


Fig. 4.2.18 Temperature and depth environments forming mica/smectites in nature.⁽²⁾

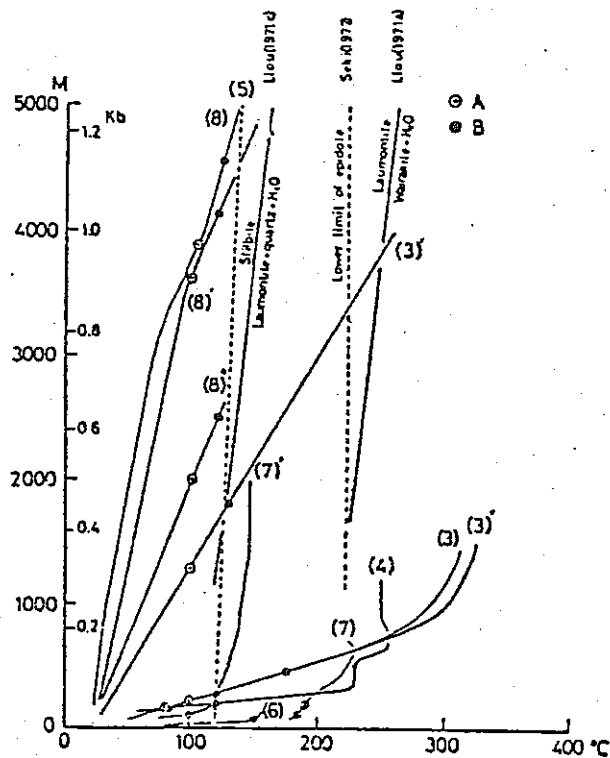


Fig. 4.2.19 Pseudo-diagram of P-T stabilities of chlorite and montmorillonite estimated from natural occurrences.⁽²⁵⁾

A : upper limit of montmorillonite
 B : lower limit of chlorite

Data sources: (第4図とも共通)

BURST (1969)

(1) Gulf Coast.

(1)' upper limit of montmorillonite.

PERRY and HOWER (1970)

(2) Gulf Coast.

MUFFLER and WHITE (1969)

(3) Sportsman No 1, Salton Sea.

(3)' I. I. D. No. 1, Salton Sea.

(3)'' Wilson No. 1, Salton Sea.

STEINER (1968)

(4) drillhole 225, Wairakei.

KHITAROV and PUGIN (1966)

(5) upper limit of montmorillonite.

SIGVALDASON and WHITE (1961)

(6) GS 2, Steamboat.

SIGVALDASON (1962)

(7) Ilveragerdi, Iceland.

(7)' Reykjavik, Iceland.

IJIMA and UTADA (1970).

(8) Shimoigarashi, Niigata Prefecture.

(8)' Obuchi, Niigata Prefecture.

(8)'' Yabase, Akita Prefecture.

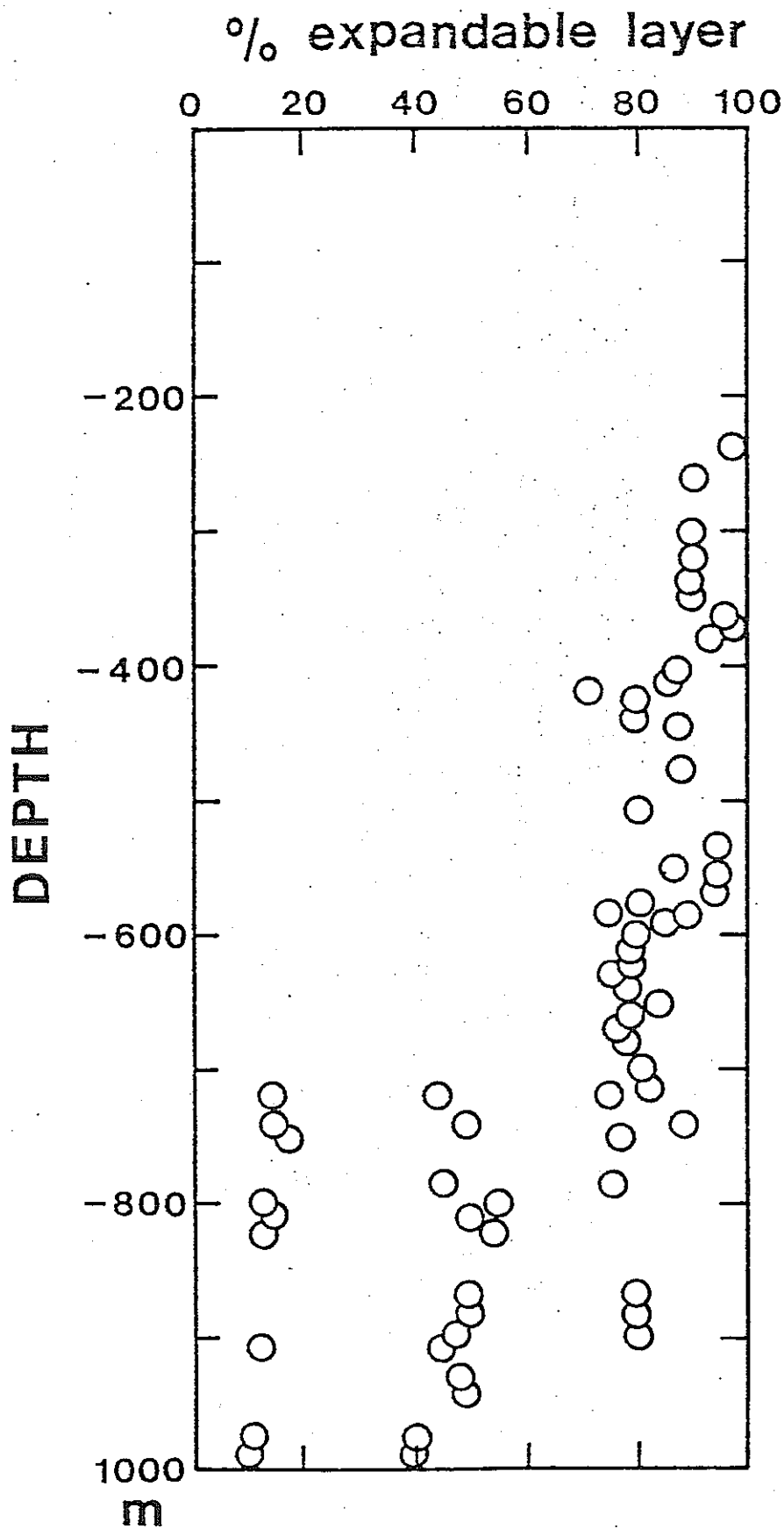
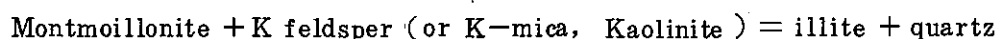


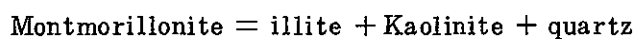
Fig. 4.2.20 Variation of percentage of expandable layers in Chlorite/smectites from the Ohyu district as a function of depth

クタイトはイライトやクロライトへ変化せず、むしろ長石やゼオライトへ変化することもある。自生の長石やゼオライトは堆積岩や熱水変質帯で普通にみられる。これらの鉱物の生成機構はまだ不明な点が多いが、一般的に言って、ゼオライトはイライトに比べて高PH、高アルカリ・アルカリ土類イオン活動度、高シリカ活動度の環境下で生成し易い。⁽²⁷⁾ 火山ガラスの変質生成物としてゼオライトが産するのは、Saline - alkaline lake 等ではしばしば観察される。Hay⁽²⁸⁾ は、スメクタイトから直接ゼオライトへ変換しているケースを幾つか記載している。Saline water 中では100°C以下の温度でスメクタイトからゼオライトが生成している。しかし、この反応は天然では稀である。

スメクタイトからイライトやクロライトへ変化する反応は化学組成の変化に伴っている。化学組成変化は、イライト生成の場合、Si, Mg, Fe, Na, Ca, H₂Oが減少し、K, Alが増加する。⁽²⁾ クロライト生成の場合、Si, Na, Ca, H₂Oの減少とMg, Fe, Alの増加である。⁽²⁶⁾ 続成環境ではスメクタイトのイライトへの変化に伴って碎屑性のCa斜長石のアルバイト化、K-長石の分解、K-マイカの分解、カオリナイトの消滅が起こる。⁽¹⁰⁾ これらの鉱物の分解により溶液中に溶け出したイオンは交換反応のプロセスを経てスメクタイト中へ取り込まれ、イライトへ変化する。その反応⁽¹⁰⁾ は、



と表わされる。Boles⁽²⁹⁾ は、Gulf Coast に於けるスメクタイトのイライト化反応に伴う物質収支を求めた。スメクタイトのイライト化反応は、上記反応形式の外に、多くの熱水変質帯で観察されているように、火山ガラスから生成したスメクタイトの一部が分解して、その溶脱成分が残りのスメクタイトによって交換・吸着されイライト化が進むという形式がある。⁽³⁰⁾ その反応は⁽³¹⁾



と表わされる。これらの反応はオートクレーブ中でスメクタイトと溶液が反応する場合の反応様式に適用できる。⁽³¹⁾ 天然及び実験室の閉じた系では、溶出元素はスメクタイトへ吸着されるだけでなく、シリカ・炭酸塩・ケイ酸塩鉱物として新たに沈澱することが多い。仮りに、溶出元素が沈澱しない場合、上記の反応は著るしい体積の減少をもたらす。このことは、HLWの緩衝材の熱変成にとって考慮に入れておかなければならない点である。

4.2.4.2 実験的研究

表 4.2.6 及び 4.2.7 ⁽³²⁾⁽⁴¹⁾ はオートクレーブ実験で得られたスメクタイトの安定限界

Table 4.2.6 Thermal Stabilities of Fully Expandable Phases⁽³²⁾

Type	Elements in 2:1 lattice	Reference	1-2Kb pressure temp, °C
K dioct	(AlSi)	Velde, 1969	230
K dioct	(MgAlSi)	Velde, 1973	400
Na dioct	(AlSi)	Sand, <i>et al.</i> , 1957 Koizumi and Roy, 1958	350-450
Ca dioct	(AlSi)	Chatterjee, 1969 Hemley, <i>et al.</i> , 1971	300-500
Mg trioct	(MgSi)	Esquevin, 1960 Velde, 1973	<250
Mg trioct	(MgAlSi)	Velde, 1973	430
Na trioct beidellite	(MgAlSi)	Iiyama and Roy, 1963	550
Na trioct hectorite	(MgAlSiNa)	Iiyama and Roy, 1963	800

Table 4.2.7 Saponite stability studies.⁽⁴⁾

Authors	Mineral ¹	Run time (days)	Stability limit ² (°C)
Ames and Sand (1958)	Na-saponite	1-8	750
Mumpton and Roy (1956)	Na-saponite	>14 (1.5 kbar)	560
	Mg-saponite		565
	Ca-saponite		570
	Pb-saponite		570
Koizumi and Roy (1959)	Na-saponite	7	550
Iiyama and Roy (1963a)	Na-saponite	3-10	575
Iiyama and Roy (1963b)	"special trioctahedral sodium smectite"	3-10	850
Whitney (this study)	K-saponite	200	400
	Na-saponite	200	400
	Ca-saponite	200	400

¹ Mineral names are those used by the authors cited.

² Pressure = 1 kbar unless specified otherwise.

をまとめたものである。表中のデータは、純水中での反応に対するものであるため、実際に天然で観察される温度よりもかなり高い安定上限を示している。

表中のデータを比較すると、二八面体型より三八面体型の方が高温まで安定であることを示している。これは、最終生成物として、二八面体型はイライトへ変化し、三八面体型はタルクやフロゴバイトへ変化するため、三八面体型の方がより高温まで安定であることを示している。

スメクタイトの安定性は、2 : 1 ケイ酸塩層の化学組成のみでなく、層間陽イオン組成によっても影響を受ける。Eberl⁽³³⁾等は、スメクタイトの反応性に対する層間陽イオン組成の効果を研究した。その結果を表 4.2.8 及び 4.2.9⁽³³⁾ にまとめた。層間陽イオンがアルカリ金属の場合、スメクタイトの安定性は層間陽イオンの水和エネルギーと関係づけられる。図 4.2.21⁽³³⁾ に示すように、概略水和エネルギーの大きな陽イオンを層間にもつスメクタイトほど高温まで膨潤性を保ち得る。K, Rb のところで水和エネルギーの関係が逆転しているのは、幾何学的制限からマイカ構造に対する層間イオン半径は約 0.13 nm で最もエネルギー的に安定することに原因する。Cs イオンの半径 (0.165 nm) は大きすぎる。Li イオン (0.078 nm) はイオン半径が小さいため、二八面体型のスメクタイトを用いた場合、八面体層の空席に入り込んで固定化されると考えられる。Li イオンの固定化は層の負電荷の減少を導く。その後、再び層電荷の増加が起こり、最終的にマイカ層ではなくクロライトを成分層とする混合層に変化していく。このような反応過程を辿るため、Li-スメクタイトはかなり高温まで膨潤性を保存している。Na-スメクタイトはかなり高温までスメクタイト構造を保存する。約 400°C で初めて、しかも急激に、スメクタイトは 50% マイカー-50% スメクタイトのオーダーした構造をもつレクトライトへ変換する。Ebeal の実験が示すように、レクトライトは安定であり長時間反応しても膨潤性は変化しない。

アルカリ土類イオンに関しては、アルカリ金属イオンと同様水和エネルギーの大きな陽イオンをもつスメクタイトほど高温まで膨潤性を保持し得ると言える。しかし、アルカリ土類イオンの場合、層間域での陽イオン種の形態が複雑であるため (例えば、水酸化物・錯体として存在する)、アルカリ金属イオンの場合ほど明瞭に、水和エネルギーと安定性の関係を導き出すことはできない。しかも、アルカリ土類イオンを含むスメクタイトから生成する混合層中の非膨潤層成分はマイカ層であるよりむしろタルク層 (M₂ の場合) やパイロフィライト層 (M₂ 以外の場合) などであるらしい。これらの層を成分層とする混合層が物性に関してイライト/スメクタイト混合層とどの様に異なるか全く不明である。

Table 4.2.8 Reaction products for alkali-saturated Wyoming bentonite⁽³⁾

Cation	ΔG° Interlayer Hydration (Kcal/Mole)	Reaction Temperature and Time		
		400°C, 7 days	400°C, 30 days	300°C, 30 days
K ⁺	-2.62	C/X (25) kao, fspar, qtz	C/X (20) kao, qtz	C/X (40) qtz
Rb ⁺	-2.66	C/X (15) kao, qtz	C/X (13) kao, qtz	C/X (30) kao, qtz
Cs ⁺	-2.90	C/X (40) kao, qtz	C/X (20) kao, qtz	C/X (35) kao, qtz
Na ⁺	-3.97	rect (50) qtz	rect (50) kao, qtz	smectite (100) qtz
Li ⁺	-5.59	smectite (100) (high charge) kao, qtz	Li-tosudite kao, qtz	smectite (100) kao (trace), qtz

All of the mixed-layer phases show regular interstratification (see REYNOLDS and HOWER, 1970). C/X (40) = a mixed-layer clay composed of collapsed and expanded layers of which 40% are expanded; rect. = a rectorite-like, perfectly ordered, 50% expandable mixed-layer clay; kao = kaolinite; qtz = quartz; fspar = feldspar. Free energies of interlayer hydration for a montmorillonite are from GARRELS and TARDY (in preparation).

Table 4.2.9 Reaction products for alkali-saturated Wyoming bentonites⁽³⁾

Cation	ΔG° Interlayer Hydration (Kcal/Mole)	Reaction Temperature and Time		
		400°C, 7 days	400°C, 30 days	300°C, 30 days
Ba ⁺⁺	-5.96	smectite, rect (total exp = 91) kao, qtz	rect, smectite (trace), 14 Å (7) kao, qtz	smectite qtz
Sr ⁺⁺	-6.00	rect, smectite (total exp = 75) kao, qtz	rect, smectite (trace), kao, qtz	smectite qtz
Hg ⁺⁺	-6.60	rect, smectite (total exp = 59) kao, qtz	sample lost	smectite kao (trace), qtz
Ca ⁺⁺	-7.42	rect, smectite (total exp = 80) kao, qtz	rect, smectite (trace), 14 Å (7), kao, qtz	smectite qtz
Be ⁺⁺	--	rect (total exp = 50) kao, qtz	C/X (40) (I _H and I _{H1} ordering) kao, qtz	smectite qtz

Total exp = 91 means that the percentage of expanding layers for rectorite + smectite = 91%. See Table 1 for an explanation of other symbols.

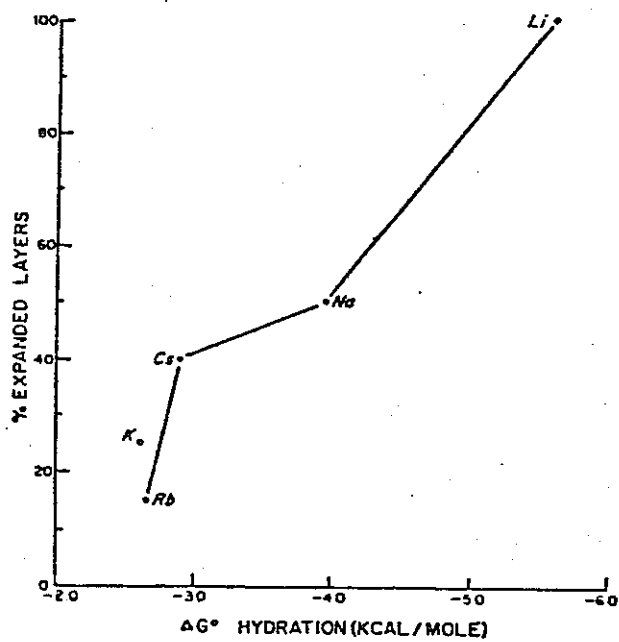


Fig. 4. 2. 21 Extent of reaction for alkali-saturated bentonites after 7 days of hydrothermal treatment at 400°C. (33)

上述の実験は、反応系に含まれる陽イオンが固相・液相両方を含めて、単一イオン種から成っている系のものである。反応系が複数のイオン種から成る天然環境により近い系では上述の熱変成プロセスとは異なったプロセスを辿る。⁽³¹⁾ 複数のイオン種から成る系では反応過程で異種陽イオン間の交換反応が起こる。このため、例えばNa-ス멕タイトにKイオンが共存する場合、Na単一系より低温で混合層形成が始まるであろう。単一イオン種の系のうち、K、Rb、Csの系は別として、それ以外の単一イオン種の系と複数イオン種の系の間で混合層の構造変化の様式を比較すると、両者に違いが認められる。Na-ス멕タイトは熱変成の結果ある温度以上で中間の膨潤層状態を経ずに直接イライトへ変化する。一方、Na-ス멕タイトにKイオンが共存する系では、ス멕タイトはあらゆる膨潤層の割合をもつ状態を経てイライトへ変化する。このような反応様式の違いは、後に述べる物性変化の見積りに密接に関係する。

オートクレーブ内でのス멕タイトの熱変成実験では、混合層の形成以外に他の副産物が常に存在する。その副生成物の種類は系のPH条件によって異なる。酸性条件下では、混合層のほかにカオリナイトなどのAlに富む鉱物が生成し、⁽³⁴⁾ アルカリ条件下ではむしろゼオライトや長石が生成する。⁽³¹⁾ このことはCsやSrを含む溶液と各種の粘土鉱物と反応させた場合でも同様である(表4.2.4,⁽¹⁹⁾ 4.2.5⁽²⁰⁾)。

4.2.4.3 速度論的な考察

ス멕タイトは一定温度に保った場合でも時間と共に膨潤層の割合が変化する。ス멕タイトから混合層を経てイライトへ変化する反応に対する実験室での速度論的研究はEberl & Hower,⁽³⁵⁾ Roberson & Lahann⁽³⁶⁾ によって行なわれている。それらの実験条件・結果は、表4.2.10にまとめてある。彼らは混合層形成反応を均一系一次反応として扱っている。Eberl & Howerの純水中での反応から、混合層形成の活性化エネルギーは 19.6 ± 3.5 Kcal/molという結果が得られている。Roberson & LahannはPH=9.0、NaとKイオンが共存する溶液中での反応に対して25~35 Kcal/molという活性化エネルギーを得ている。Roberson & Lahannのデータの下限はEberl & Howerのデータとほぼ一致しているが、むしろ、2つのデータを比較するとKイオン以外の水和エネルギーの大きな陽イオンが共存する系では膨潤層の減少に対するリターデーション効果が大きいことを示している。従って、系にNaよりもCaやMgが存在する場合の方がこのリターデーション効果は大きいと予想される。

活性化エネルギーの見積りは、オートクレーブ実験によるものだけでなく、天然の堆積盆地に見られるイライト/ス멕タイト混合層の変化からある仮定に基づいて直接導き出

Table 4.2.10 The activation energy of dissolution. A comparison of activation energies for the claysacid or alkaline solutions reactions⁽²⁾

Reaction	mineral	pH of solution	extra cation	temperature (°C)	activation energy (kcal/mql)	reference
Mg, Fe, Al dissolution	montmorillonite nontronite	1.0 N (HCl)		25 - 100	17 - 18	Osthaus (1956)
Mg, Fe, Al dissolution	palygorskite sepiolite	2.5 N (HCl) 5.0 N (HCl)		60 - 80	18.4	Abdul-Latif et al. (1969)
K dissolution	glauconite	0.5 N (HCl)		50 - 80	14.0 - 19.2	Thompson et al. (1973)
Mg, Fe, Al dissolution	clinochlore	2.0 N (HCl)		25 - 60	21	Ross (1967)
Al, Si, Mg dissolution	bentonite	1.0 N (HCl)		67 - 103	7.27	Granquist et al. (1959)
K, Mg dissolution	phlogopite	0.0036 N (HCl)	0.2 M (Ca ²⁺)	25 - 80	9.4	Inoue et al. (1981)
Si dissolution	Na-montmorillonite	9.0 (HCO ₃ ⁻)	400ppm (K ⁺) 400ppm (K ⁺) 9400ppm (Na ⁺)	200 - 350	5.2 10.4	Lahann et al. (1980)
1/2 exp. layer in I/M	gel with K-baidellite	4 - 5		260 - 390	19.6	Eberl et al. (1976)
1/2 exp. layer in I/M	Na-montmorillonite	9.0 (HCO ₃ ⁻)	400ppm (K ⁺) 9400ppm (Na ⁺)	270 - 350	25 - 35	Roberson et al. (1981)

すことができる。須藤⁽³⁷⁾ は日本の堆積盆地のボーリングコアデータより混合層形成の活性化エネルギーは約 10 Kcal/mol であると見積った。Foswlos & Kodama (1974)⁽³⁸⁾ はカナダの白亜紀堆積物中のイライト/スメクタイト混合層の変化を調べた。彼らのデータ(表 4.2.11)に基づいて、須藤と同様に活性化エネルギーを見積ると、80%スメクタイトから20%スメクタイトまで変化する時の値は約 35 Kcal/mol という結果が得られる。80%スメクタイトから50%スメクタイトの間の変化に対しては約 10 Kcal/mol という値になる。全体の変化から得られる活性化エネルギーの値は、Roberson & Lahann の結果に近い。図 4.2.16 及び 4.2.17 のデータからも明らかな様に、混合層の変化は50%よりスメクタイト成分の多い混合層形成の方が加速される傾向がある。このことは、混合層変化の反応で膨潤層の割合により活性化エネルギーが変化することを意味しているかもしれない。

現時点ではイライト/スメクタイト混合層形成の活性化エネルギーの値は10から35 Kcal/mol とかなり幅がある。天然の産状等を考慮すると、その値は20乃至30 Kcal/mol 程度であろう。しかし、前述の如く反応の程度により活性化エネルギーの値が変化することも考えられるため、今後更に精密な実験的研究が必要である。

図 4.2.22 は様々な活性化エネルギーの値に対して、一定温度条件(100°C)に於ける膨潤層の時間変化を示したものである。図 4.2.23 は、活性化エネルギーが20 Kcalと30 Kcal の場合に於ける時間変化を示したものである。頻度定数は Eberl & Hower によって求められた値をすべての場合に適用した。理想的に考えると、緩衝材として用いるスメクタイトの各種の物性は $10^3 \sim 10^5$ 年以上保存されることが望ましい。スメクタイトが混合層に変化する場合でも、スメクタイト成分が70%以上含まれるものであれば、元のスメクタイトと左程物性に差は現われない。図 4.2.22, 4.2.23 では、このような根拠に基づいて Safety Zone と Dangerous Zone を境した。仮にスメクタイトのイライト化反応の活性化エネルギーが20 Kcal/mol であるとすると、緩衝材が100°Cで isothermal に加熱された場合、 10^4 年程で40%スメクタイトの混合層へ変化する。活性化エネルギーが30 Kcal/mol であれば、100°Cで40%スメクタイトの混合層へ変化するには、 10^{10} 年程である。逆に図 4.2.22, 4.2.23 の Safety Zone の中に納めようとするなら、活性化エネルギーが20 Kcal/mol の場合緩衝材の経験する最高温度を100°Cを越えないように押える必要がある。ここで採用した Isothermal モデルは非現実的であり、実際には緩衝材の温度は時間と共に低下していく。従って、膨潤層の時間変化は図 4.2.22, 4.2.23 の Isothermal モデルとは異なり、緩衝材の経験する最高温度によって違いはあるが、図

Table 4.2.11 Diagenesis of Clay Mineral from Lower Cretaceous Shales of North Eastern British Columbia in Canada.

Percent illite in illite 2:1 expandables	Burial depth in (ft) prior to uplift	Temp. gradient of 2.1 F/100f (1.2 C/33.33m)
25	4.5×10^3	170 F (77 C)
40 - 50	6.0×10^3	201 F (94 C)
70 - 80	10×10^3	285 F (141 C)
80 - 90	12×10^3	327 F (164 C)

* Surface temperature at 75 F. Example (4.5×10^3 ft x 2.1 F/100ft) + 75 = 170 F.

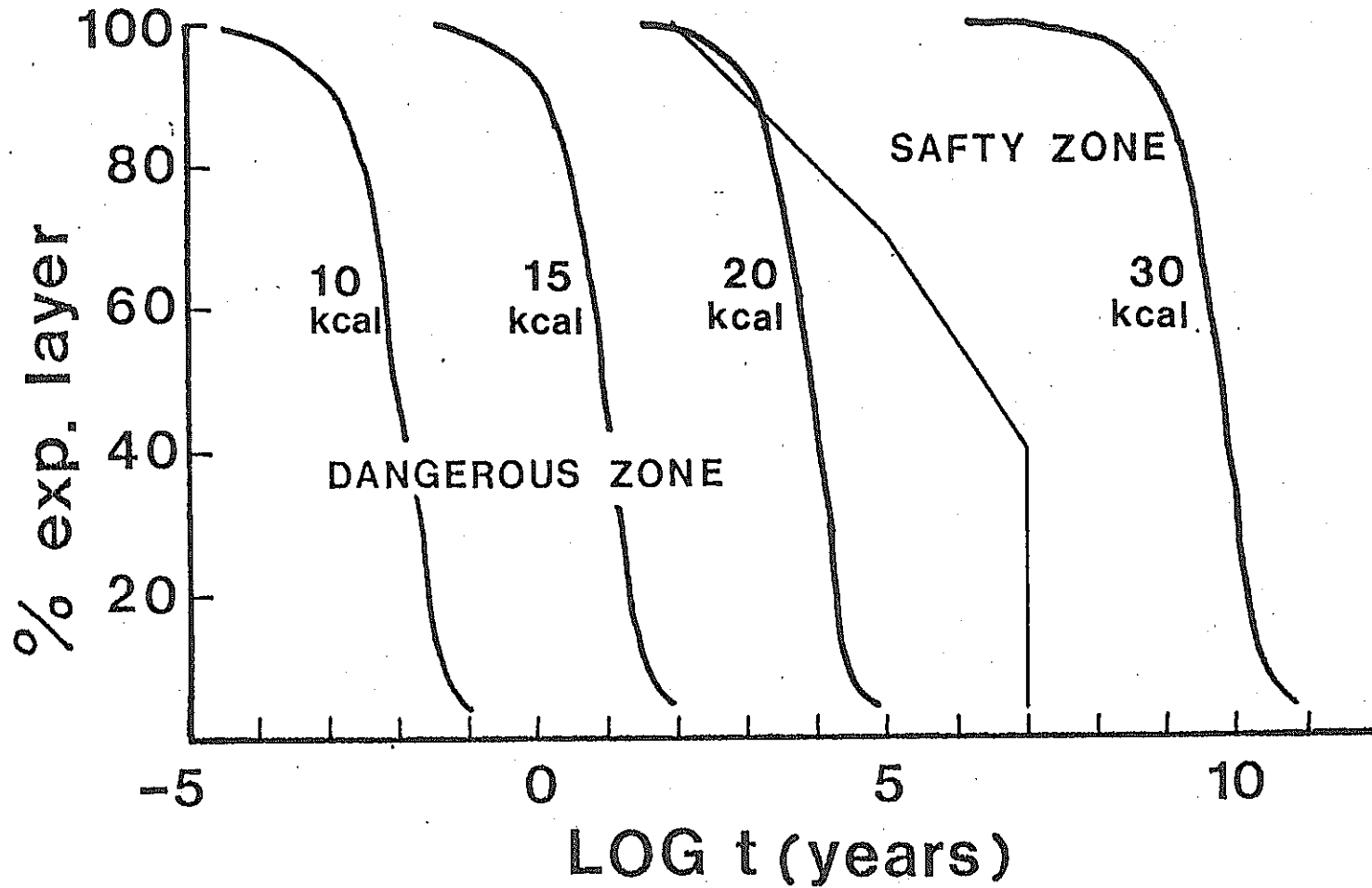


Fig. 4.2.22 Relationship between time and percentage of expandable layers in illite/montmorillonite. The curves were calculated for various activation energies as an isothermal condition of 100°C and in A = 11.81/day.

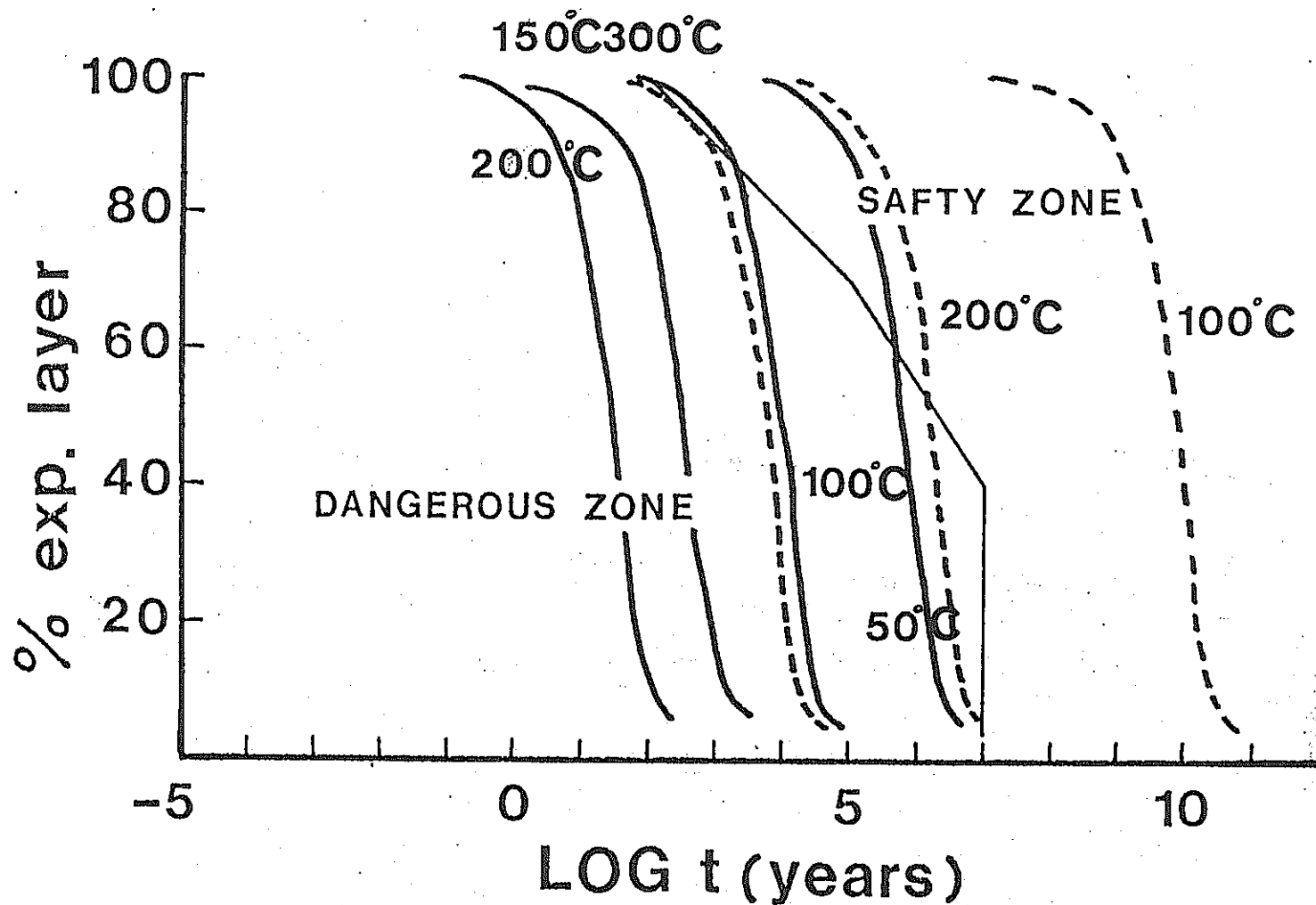


Fig. 4.2.23 Relationship between time and percentage of expandable layers in illite/montmorillonite. The curves were calculated for various temperatures under an isothermal condition. $\ln A = 11.81/\text{day}$, solid curves for 20 kcal/mol of activation energy and dashed curves for 30 kcal/mol of activation energy.

4.2.24 に模式的に示したような変化を辿るであろう。更に膨潤層の割合に応じて活性化エネルギーが異なる場合には図 4.2.24 とはもっと違った変化パターンを与えるであろう。

Eberl & Hower はイライト形成の活性化エネルギー $19.6 \pm 3.5 \text{ Kcal/mol}$ をスメクタイト構造内の Si-O 結合を切断するのに必要なエネルギーに関係づけた。Lahann & Roberson⁽³⁹⁾ は Roberson & Lahann の実験と同一条件下で、Na-スメクタイトから Si が溶脱する時の活性化エネルギーは、 $25 \sim 35 \text{ Kcal/mol}$ より小さく 10.4 Kcal/mol と見積っている。イライト/スメクタイト混合層で図 4.2.25 に示すように、層間の非交換性陽イオン量とイライト成分の量は一対一に対応せず、非交換性陽イオン量の方が常に大きな値を示す。この事実は、スメクタイトがイライトへ変化する過程では、構造変化よりも化学組成変化の方が速く進行するということを意味している。⁽³⁰⁾ 後に詳しく説明するが、混合層の物性変化(例えば CEC の値)は、混合層の構造変化よりも、K イオンの固定といった化学組成変化に大きく支配されている。上に挙げた Eberl & Hower や、Roberson & Lahann の活性化エネルギーの値は混合層の構造変化に対応するものであり、実際の熱変成に伴う物性変化を見積る際の活性化エネルギーの評価に関しては慎重を要する。

4.3 熱変成に伴う物性変化

緩衝材として用いられるベントナイトの特性の 1 つにイオン交換性がある。特にスメクタイトのもつ大きな陽イオン交換能は、緩衝材として重要な特性である。この頃では、スメクタイトの熱変成に伴う CEC の変化について紹介する。

表 4.3.1⁽³¹⁾ は熱水条件でスメクタイトを反応させた時、CEC の変化を示したものである。CEC の値は、温度の上昇・時間の経過に伴って減少していく。CEC の減少に呼応して層間 K イオンの固定量が増加し、膨潤層の減少に伴う混合層の形成が起こる。膨潤層の減少は明らかに CEC の減少や K イオンの固定量の増加よりも遅れて進行している。図 4.3.1⁽³¹⁾ は各種粘土鉱物を熱水条件下で処理した際の層間 K イオンの固定量の増加と温度の関係を示したものである。モンモリロナイトでは、温度の上昇につれて K イオンの固定量は急激に増加する。固定量は K-モンモリロナイトの方が Ca-モンモリロナイトよりも大きい。バーミキュライトでは、温度の上昇に伴う K イオンの固定量の増加率はモンモリロナイトの場合よりも弱い。混合層鉱物では、固定量の増加はある温度以下では認められず、閾値温度を越えると K イオンの固定化が始まる。緩衝材の熱史を考えると、スメクタイトの混合層形成がある程度進行した後、一旦休止期を挟んで、再び熱変成が起こるといったケースが想定される。その際の混合層鉱物の物性変化は、図 4.3.1 のデ

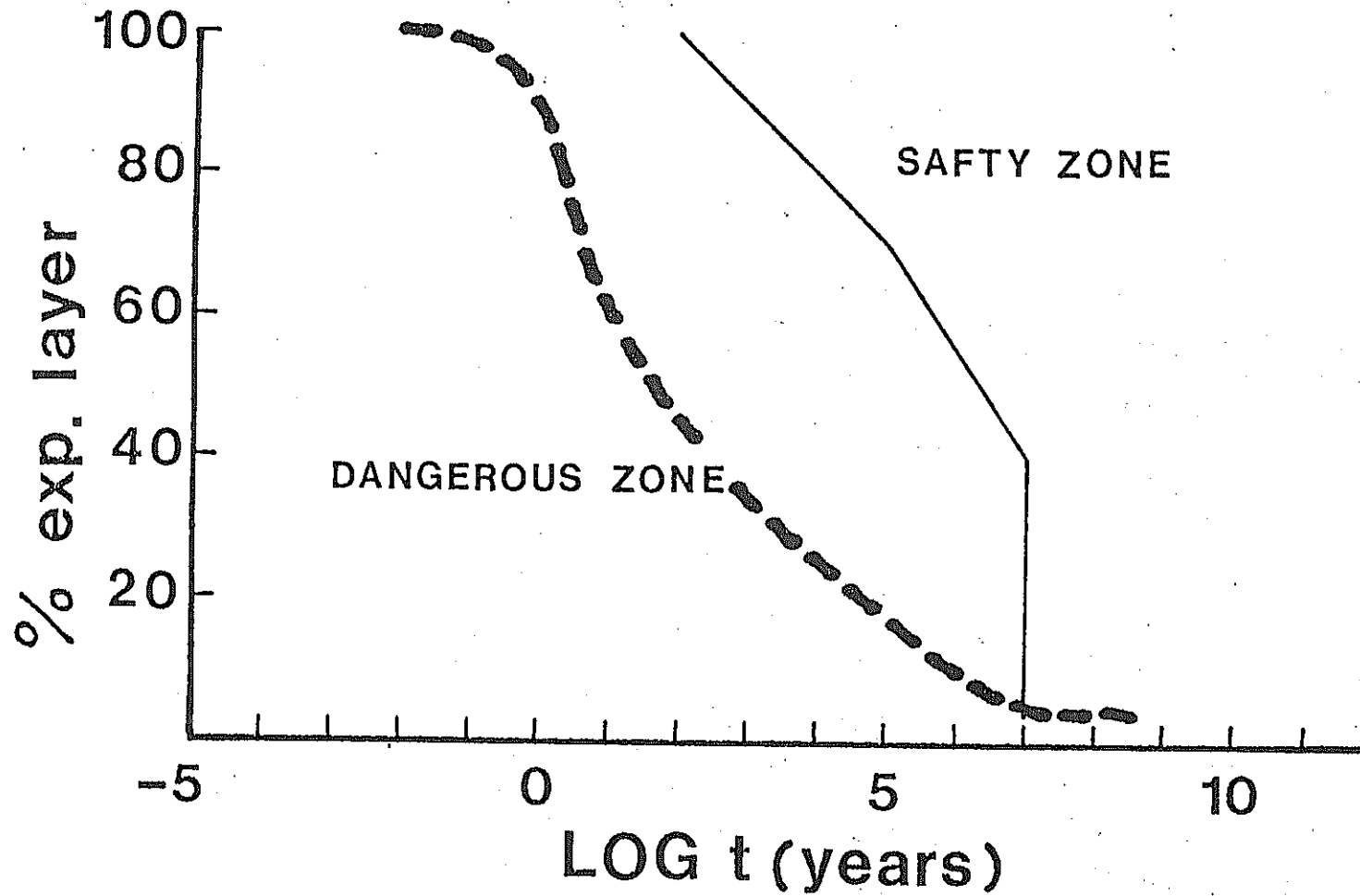


Fig. 4.2.24 Hypothetical relation between time and percentage of expandable layers in illite/montmorillonite. during hydrothermal alteration of buffer material.

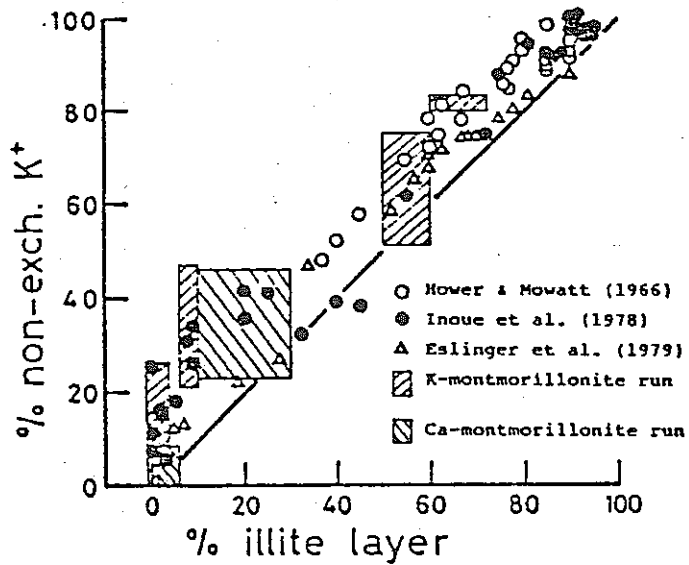


Fig. 4. 2. 25 Percentage of non-exchangeable K vs. percentage of illite layer in natural illite/montmorillonites and the products in the present experiment.⁽⁶⁾

Table 4.3.1 Experiments determining percentage of non-exchangeable K ion.⁽⁸⁾

Specimen	T(°C)	Initial pH	Initial conc. of K ion (M)	Duration (day)	CEC				sum.	Non-exch. K ion	Exp. layer
					Sr	K	Na	Ca			
K-mont.	25				65.4	4.1	1.3	—	70.8	5.8	100
Ca-mont.	25				72.1	—	—	2.3	74.4	0.0	100
K-verm.	25				63.5	77.2	1.3	—	142.0	54.4	100
Ca-verm.	25				106.4	9.4	10.0	6.4	132.2	7.1	100
K-mixed G ¹	25				16.8	126.4	18.7	17.8	179.7	70.3	50
K-mixed S ²	25				16.6	123.0	19.0	—	158.6	77.6	20
K-mont.	150	6.0	0.02	13	62.1	7.5	2.3	—	71.9	10.4	100
	150	6.0	0.02	20	62.9	10.4	6.1	—	79.4	13.1	100
	150	6.0	0.02	29	55.3	9.0	3.9	—	68.2	13.2	100
	150	6.0	0.02	48	65.2	10.9	2.9	—	79.0	13.8	100
	150	10.7	0.02	6	58.8	20.5	3.9	—	83.2	24.6	100
	150	10.7	0.02	9	59.0	17.9	4.2	—	81.1	22.1	100
	150	10.7	0.02	20	58.2	19.8	5.8	—	83.8	23.6	100
	150	10.7	0.02	30	45.7	21.7	3.2	—	70.6	30.7	100
	150	10.7	0.02	43	57.3	24.3	2.3	—	83.9	29.0	100
	150	6.0	1.0	5	36.0	11.9	2.6	—	50.5	23.6	100
	150	6.0	1.0	10	39.9	13.6	3.9	—	57.4	23.7	100
	150	6.0	1.0	12	65.0	21.3	1.9	—	88.2	24.2	100
	150	6.0	1.0	20	50.6	18.8	3.6	—	73.0	25.8	100
	150	6.0	1.0	30	46.1	17.5	3.4	—	67.0	26.1	100
	200	10.7	0.02	1	49.5	20.8	7.4	21.0	98.7	21.1	>90
	200	10.7	0.02	6	43.3	37.7	3.9	—	84.9	44.4	>90
	200	10.7	0.02	12	38.6	26.0	5.5	—	70.1	37.1	>90
	200	10.7	0.02	26	37.4	37.9	5.5	—	80.8	46.9	>90
	300	9.7	0.02	9	36.2	85.7	6.4	—	128.3	66.8	~40
	300	10.7	0.02	1	37.0	78.5	10.7	25.0	151.2	51.9	~50
	300	10.7	0.02	5	34.0	56.3	—	—	90.3	62.3	~40
	300	10.7	0.02	10	24.0	59.7	1.0	—	84.7	70.5	~40
	300	10.7	0.02	30	33.1	96.6	4.2	—	133.9	72.1	~40
	300	6.0	1.0	5	32.6	99.8	tr.	—	132.4	75.4	~40
	300	6.0	1.0	30	22.6	97.7	—	—	120.3	81.2	~30
Ca-mont.	150	10.7	0.02	5	70.3	3.0	4.2	—	77.5	3.9	100
	150	10.7	0.02	10	62.9	4.0	—	1.8	68.7	5.8	100
	150	10.7	0.02	16	53.7	5.5	10.0	17.8	87.0	6.3	100
	150	10.7	0.02	36	50.0	5.7	4.8	10.0	70.5	8.1	~95
	300	9.7	0.02	9	40.4	23.9	12.2	27.4	103.9	23.0	~90
	300	10.7	0.02	5	49.0	56.7	2.9	12.8	121.4	46.7	~90
	300	10.7	0.02	10	47.6	59.3	2.9	22.4	132.2	44.9	~80
	300	10.7	0.02	20	43.5	48.6	1.3	35.6	129.0	37.7	~70
K-verm.	150	9.7	0.02	5	36.6	98.0	1.3	3.2	139.1	70.5	50
	150	9.7	0.02	10	33.5	88.2	1.9	—	123.6	71.4	50
	150	10.7	0.02	4	38.0	128.2	2.9	—	169.1	75.8	50
	150	10.7	0.02	7	30.0	126.8	4.8	—	161.6	78.5	50
	150	10.7	0.02	7	33.5	119.8	3.2	—	156.5	76.6	50
	150	10.7	0.02	34	21.5	92.3	8.7	—	122.5	75.4	50
	150	10.7	0.02	35	40.1	174.1	4.8	—	219.0	79.5	50
	200	10.7	0.02	4	29.6	126.2	1.6	—	157.4	80.2	50
	200	10.7	0.02	10	14.5	112.5	15.2	—	142.2	79.1	50
	200	10.7	0.02	21	13.9	84.5	6.5	—	104.9	80.6	50
	200	10.7	0.02	24	19.1	104.0	3.6	—	126.8	82.1	50
	300	10.7	0.02	10	12.8	162.4	—	15.3	190.5	85.3	<5
	300	10.7	0.02	30	43.2	105.5	3.5	10.0	162.2	65.1	<5
Ca-verm.	150	10.7	0.02	5	99.6	46.7	9.0	3.6	158.9	29.4	
	150	10.7	0.02	10	77.0	44.8	6.1	3.2	131.1	34.2	
	150	10.7	0.02	20	58.1	43.3	23.5	—	124.9	34.7	
	150	10.7	0.02	30	81.8	48.4	1.6	2.9	134.7	35.9	
	300	10.7	0.02	5	36.8	57.8	6.1	37.8	138.5	41.7	
	300	10.7	0.02	11	39.7	60.1	4.5	12.8	117.1	51.3	
	300	10.7	0.02	30	14.1	94.2	6.1	85.9	199.5	47.2	

Table 4.3.1 (continued)

Specimen	T(°C)	Initial pH	Initial conc. of K ion (M)	Duration (day)	CEC		Interlayer cations (meq/100 g)				% Non-exch. K ion	% Exp. layer
					Sr	K	Na	Ca	sum.			
K-mixed G	100	6.0	0.02	9	17.4	129.8	19.0	25.3	191.5	67.8	50	
	100	6.0	0.02	20	17.4	130.0	17.7	24.6	189.7	68.5	50	
	100	6.0	0.02	29	21.7	133.6	20.9	24.6	200.8	66.5	50	
	100	6.0	0.02	41	17.0	131.5	19.6	24.6	192.7	68.2	50	
	150	6.0	0.02	19	18.2	134.7	18.7	26.4	198.0	68.0	50	
	150	6.0	0.02	28	17.8	127.9	18.4	20.3	184.4	69.4	50	
	150	6.0	0.02	34	18.4	132.4	18.7	26.4	195.9	67.6	50	
	150	6.0	0.02	48	17.4	129.6	18.7	26.4	192.1	67.5	50	
	150	10.7	0.02	7	17.8	129.2	20.3	24.6	191.9	67.3	50	
	150	10.7	0.02	11	18.2	132.8	61.0	26.0	238.0	55.8	50	
	150	10.7	0.02	20	17.8	130.9	18.0	19.6	186.3	70.3	50	
	150	10.7	0.02	28	19.7	129.8	22.2	7.1	178.8	72.6	50	
	150	10.7	0.02	41	19.4	129.2	18.0	21.0	187.6	68.9	50	
	300	10.7	0.02	10	12.4	114.0	11.6	16.0	138.0	82.6	~50	
	300	10.7	0.02	20	15.7	147.1	5.2	16.0	184.0	80.0	~50	
	300	10.7	0.02	27	17.6	123.8	0.6	5.0	147.0	84.2	~50	
	Ca-mixed G	150	10.7	0.02	19	15.9	121.5	16.8	24.2	178.4	68.1	50
150		10.7	0.02	36	13.7	93.8	14.2	21.0	142.7	65.7	50	
150		10.7	0.02	49	18.2	127.9	15.1	29.6	190.8	67.0	50	
150		10.7	0.02	64	15.1	123.6	13.5	21.4	173.6	71.2	50	
K-mixed S	100	6.0	0.02	10	16.5	124.5	20.6	—	161.6	77.0	20	
	100	6.0	0.02	22	15.5	122.8	19.6	—	157.9	77.8	20	
	100	6.0	0.02	31	16.5	122.1	20.0	—	158.6	77.0	20	
	100	6.0	0.02	45	21.1	123.6	19.3	—	164.0	75.4	20	
	150	10.7	0.02	5	16.3	123.2	18.4	—	157.9	78.0	20	
	150	10.7	0.02	11	16.8	129.2	21.6	—	167.6	77.1	20	
	150	10.7	0.02	29	17.0	128.5	20.3	—	165.8	77.5	20	
	150	10.7	0.02	33	17.2	125.3	21.6	—	164.1	76.4	20	
	300	10.7	0.02	10	16.3	140.5	19.3	—	176.1	79.8	~20	

¹ K-interstratified mineral from Goto Mine.

² K-interstratified mineral from Seigoshi Mine.

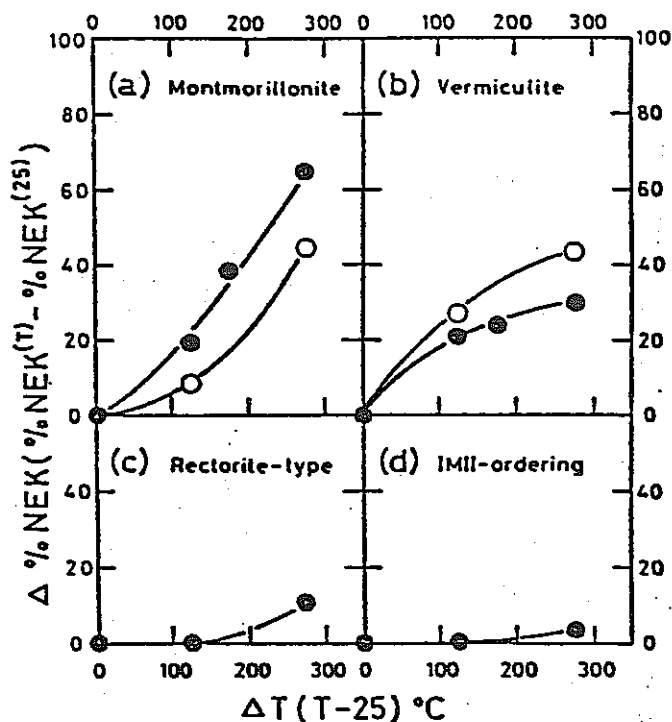


Fig. 4.3.1 Temperature dependence on increase of saturated %NEK in (a) montmorillonite, (b) vermiculite, (c) rectorite-type interstratified phase, and (d) IMII-ordering illite/montmorillonite at pH = 10.7 and K-concentration = 0.02 M. Solid and open circles indicate K- and Ca-specimens, respectively. (3)

ータが示すごとく、スメクタイトの反応から予想されるものと異なるかもしれない。図 4.3.2 に示すように、K イオンの固定量はスメクタイトの負電荷量と密接に関係する。スメクタイトの構造変化と化学組成変化とは、一対一に対応して進行せず、前者の方が遅れて進行するため、実際の緩衝材の熱変成に伴なう物性変化を見積る場合、どちらの変化を基準にする方が都合がよいか。今後更に研究を進めるべきである。

表 4.2.8 及び 4.2.9 によると、スメクタイトから混合層へ変化するプロセスは層間陽イオン種によって異なっている。K, Cs, Rb を層間に含むスメクタイトは温度の上昇に伴なって連続的に膨潤層が減少する。Na, Li 及びアルカリ土類イオンを含むスメクタイトは、ある温度以上を越えて初めて混合層が形成される。この時生成する混合層は 50% スメクタイトをもつ規則的な混合層である。同様に、クロライトへ変化する三八面体型スメクタイトは、図 4.2.18 に示したように 50% クロライト - 50% スメクタイトの規則型混合層へ不連続に変化する。このような変化様式の違いにより予想される CEC 変化パターンを模式的に図 4.3.3 に示す。図 4.3.3 に示した CEC の変化は、反応系が単一イオン種の場合のデータから予想されるものであり、複数イオンの反応系での変化パターンは別のパターンを示すと考えられる。

4.4 粘土鉱物の熱変成に関する評価

4.4.1 カオリナイト

熱水実験及び天然の産状が示すように、カオリナイトは 80~100°C より高い温度条件下では不安定である。カオリナイトは熱水条件下で分解してしまったり、ゼオライトなどの他の鉱物へ変換する。ゼオライトの形成には高 PH, 高 Salinity 条件が必要であり、条件が揃えば 100°C 以下で反応が起こる。従って、特に高い Salinity を有する溶液の浸透が予想される HLW 貯蔵場ではカオリナイトの安定性は保障できない。

4.4.2 蛇紋石

蛇紋石は熱的にはかなり安定な鉱物である。タルクやカンラン石へ変化する反応は約 300°C の温度まで保障される。Fe を含む場合、酸化作用の影響を受けて低温でスメクタイトやブルーサイトへ変質する。この反応は、著るしい体積膨潤を示すため、止水性の観点からみて有利である。また、炭酸ガスの緩衝材としての機能も果たす。一方で、水和反応に伴なう発熱の問題があり、しかも蛇紋石の熱水変成のデータは乏しく、正確な評価は現段階では不可能である。

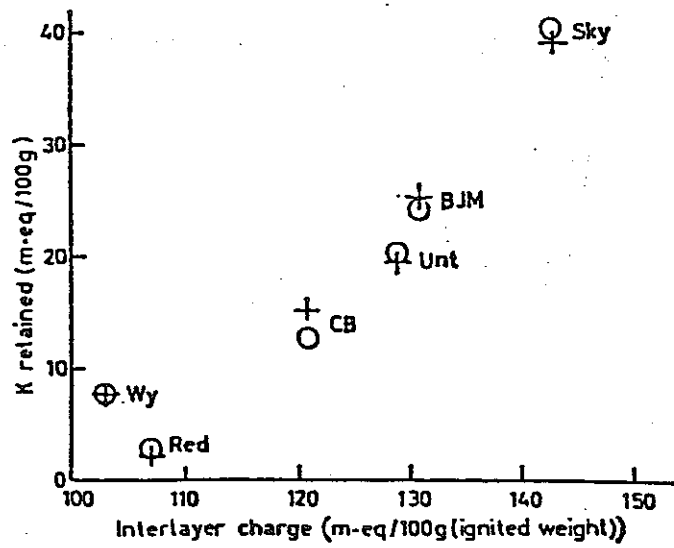


Fig. 4.3.2 Plot of interlayer charge to potassium retained in the mineral after exchange with normal ammonium acetate pH 7. The samples were dried at 20° C (+), and at 105° C (O). Sky = montmorillonite, S kyrvedalen; BJM = beidellite, Black Jack Mine; Unt = beidellite, Unterrupsroth; CB = montmorillonite, Camp Berteau; Red = montmorillonite, Redhill; Wy = montmorillonite, Wyoming.⁽⁴⁰⁾

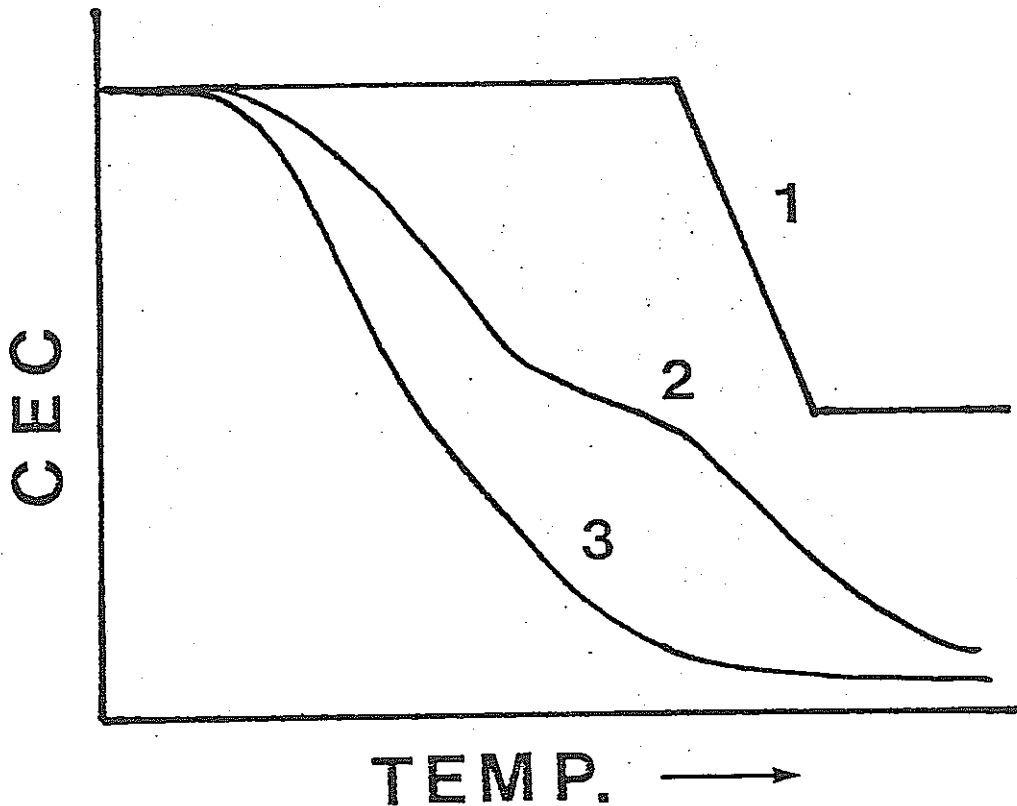


Fig. 4.3.3 Change patterns of cation exchange capacity of various smectite during hydrothermal alteration. (1) Na-, Li-, and alkaline earth-smectite; (2) chlorite/smectite; (3) K-, Rb-, and Cs-smectite.

4.4.3 スメクタイト

スメクタイトは天然の続成環境下では50～60℃まで安定であり、更に温度が上昇するとイライト/スメクタイト混合層を経て最終的にイライトへ変化する。その変化は急激ではなく、徐々に混合層へ変換していくため、緩衝効果が大きい。混合層の存在する温度は、約200℃までである。地熱地帯では、混合層の存在する温度範囲がやや高温側へずれるが、ほぼ続成環境と変りない。

実験室での熱変成実験では、層間に水和エネルギーの大きな陽イオンを含むスメクタイトほど高温まで膨潤性を保持することが示されている。この事実から、Na, Mg, Ca-スメクタイトが緩衝材としては有利である。しかし、Mg, Caのようなアルカリ土類イオンを含む場合、混合層形成の機構が複雑であり、今後の研究が必要である。二八面体型より三八面体型のスメクタイトの方が熱的に安定であることが示されているが、三八面体型スメクタイトは、二八面体型のものに比べて天然での産出量が小さい。

混合層形成の速度に関して、現時点ではスメクタイトのイライト化反応の活性化エネルギーの値は、10～35 Kcal/molの値が得られている。仮りに活性化エネルギーを20 Kcal/molとすると、HLW緩衝材温度が100℃程度に押さえられた場合、スメクタイトが80%イライト-20%スメクタイト混合層へ変換するのに $10^3 \sim 10^4$ 年かかる。系にNa, Ca, Mgなどの陽イオンが共存する場合には、活性化エネルギーは更に大きくなる。従って、緩衝材としてNa-スメクタイトを使用することは、熱変成のリターデーションに効果的である。しかしながら、これらの活性化エネルギーの見積りには、まだ不安な点が幾つか残っており、今後研究を要する。

HLW貯蔵場の温度は、最初の数年で約100℃まで上昇し、その後数百年間は約50～80℃程度の温度が保たれる。緩衝材-特にスメクタイト-の熱変成を考えた場合、その温度を可能な限り押さえた方がよい。

スメクタイトの変質は、温度条件だけでなく化学的環境によっても大きく左右される。天然では、化学的環境の違いにより、共生鉱物が様々である。スメクタイトの変質に影響を及ぼす化学的因子は、PH, PCO₂, salinityなどである。これらの因子は、地質環境により多様であるため、スメクタイトの変質を予想する場合、様々な条件下での室内実験と天然での産状の研究を更に進めるべきである。

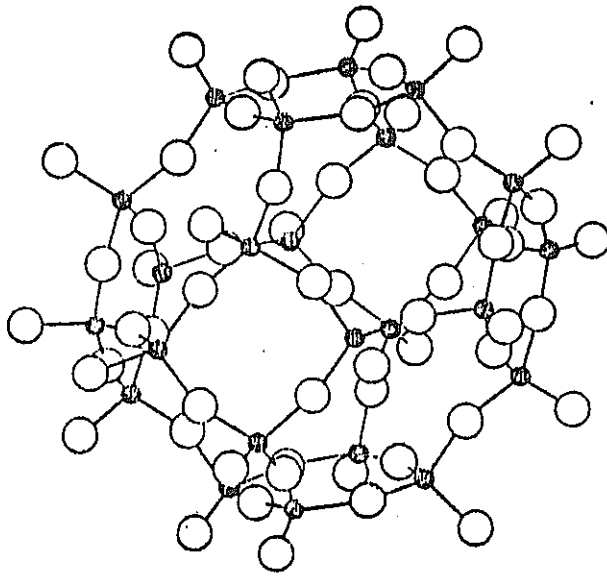
4.5 沸石（ゼオライト）類の構造と分類

4.5.1 沸石類の結晶構造と化学組成

沸石類はアルカリ又はアルカリ土類を含むアルミノケイ酸塩で、その構造は SiO_4 又は AlO_4 の四面体の四つの酸素原子がすべて共有されたものが、三次元的に無限に結合したものである。同様の構造をもつ鉱物として、石英や長石がある（図4.5.1）。沸石類は多くの水分子を結晶格子中に主成分として含んでおり、この水分子は加熱または減圧によって一部または全部が脱離するが、結晶構造は水分子が脱離した後も本質的には変化しない。沸石類の構造中に含まれるアルカリまたはアルカリ土類は粘土鉱物同様にイオン交換する。沸石類と粘土鉱物は、脱水し、イオン交換しうるという点で共通しているが、両者の違いを決定づけるものは、粘土鉱物における層状構造と、沸石類における三次元的網目状構造である。この構造の相違が構造変化に影響を及ぼす。すなわち、4.1に述べたように、層状構造である粘土鉱物は脱水、加水により、層間の縮みや伸びが著しい。しかし沸石類では三次元的網目状構造の格子中にできている空洞中に含まれる水分子や陽イオンが脱離、交換するために、本質的な格子構造の変化が認められない。格子構造は $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 四面体が三次元的な骨格を成し、無限に重合した縮合酸塩（アルミノケイ酸塩）である。 Si^{4+} と Al^{3+} との間での電気的中性を保つために、アルカリまたはアルカリ土類が水分子とともに沸石類の空洞構造に含まれているとみなすこともできる。沸石の結晶構造中の空洞の大きさ、 Si と Al の置換の比率は沸石の種類により異なる。また、アルカリおよびアルカリ土類のイオン半径はイオンの種類により異なる（表4.5.1）。したがって種々の構造と化学組成をもつ沸石類が組み立てられることになる。

Table 4.5.1. Ion radius containing in crystal structure of zeolites.

Na^+	0.97
K^+	1.33
Ca^{2+}	0.99
Mg^{2+}	0.66
Fe^{2+}	0.74
Fe^{3+}	0.64
Ni^{2+}	0.69
Al^{3+}	0.51
Si^{4+}	0.42
Cl^-	1.81
O^{2-}	1.40



(10) $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2]$

Fig. 4.5.1 Structure of framework silicate

● = silicon or aluminum

○ = oxygen

4.5.2 沸石の分類

(1) 化学組成に基づく分類

沸石の分類に際しては、化学組成を基準にする方法と結晶構造を基準にする方法とに大別される。化学組成に基づく場合には、不定比組成で交換可能な陽イオンや水の数を用いずに、 Si/Al をもとに分類する。シリカに富む沸石、シリカに乏しい沸石という大別はこの分類によるものである(図4.5.2)。沸石類にはイオン置換の許容範囲が著しく限定され、特定の陽イオンを含むことで特徴づけられるもので、一部の沸石についてはこれらを基準に分類する場合もある。

(2) 構造に基づく分類

多くの沸石の結晶構造が解明されるに従いすでに構造の知られている沸石類がフレームワーク・トポロジーを基準にして分類されるようになった。この場合には、 Si/Al には無関係に $(Si, Al)O_4$ 四面体の作る四員環、六員環等の二次的な構造単位に基づき7つのグループに分けられる。この章ではこれらのグループに基づいた沸石類の分類を示す。

- (i) S_4R (一個の四員環を構造にもつ)
- (ii) S_6R (一個の六員環をもつ)
- (iii) D_4R (四員環の複合したもの)
- (iv) D_6R (六員環の複合したもの)
- (v) T_5O_{10} (入り組んだ四員環をもつ)
- (vi) T_8O_{16} (入り組んだ五員環をもつ)
- (vii) $T_{10}O_{20}$ (入り組んだ四員環と五員環をもつ)

図4.5.3はMeier(1968)⁽⁴⁵⁾による沸石類の分類および沸石構造の多面体による分類を示す。図中のTは $(Si, Al)O_4$ 四面体の中心にあるSiまたはAl原子の位置を示す。(v)~(vii)の構造は、図4.5.4, 4.5.5, 4.5.6に示される通りである。また、図4.5.3の S_8R は(i)~(vii)の分類に含まれる。(i)~(vii)の各グループに属する沸石類は次の通りである。

(*は合成沸石)

- (i) S_4R : 方沸石, ワイラケイ沸石, 十字沸石, 灰十字沸石, ギスモンド沸石, ゼオライトP^{*}, ガロン沸石, ポーリンジャイト, 濁沸石, 湯河原沸石
- (ii) S_6R : エリオン沸石, オフレタイト, ゼオライトT^{*}, レビ沸石, オメガ^{*} ゼオライトHs^{*}
- (iii) D_4R : ゼオライトA^{*}, ゼオライトN-A^{*}, ゼオライトZK-4^{*}

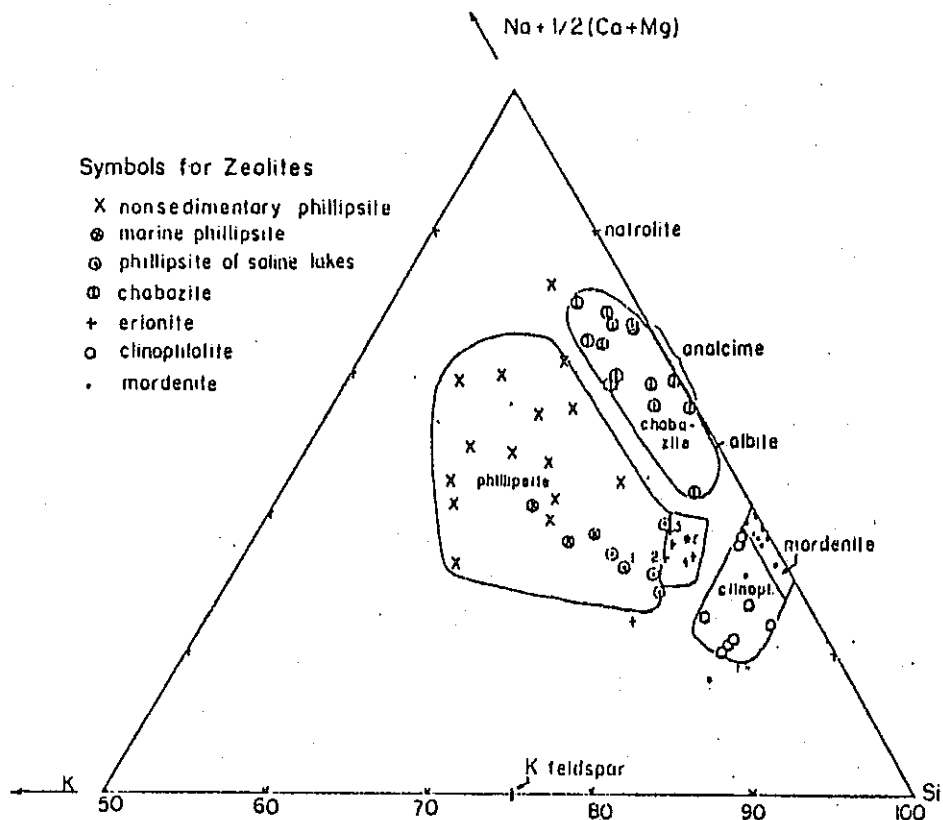


Fig. 4.5.2 Compositional relationships of albite, K feldspar, and the dominantly alkalic zeolites which occur most commonly in sedimentary rocks. This diagram is the silica-rich part of a ternary diagram having as its end members the atomic proportions of Si, K, and Na + 1/2(Ca+Mg). Both alkali-rich and calcium-rich analyses of chabazite, phillipsite, and mordenite are represented. Analcime is indicated as a sodium zeolite ranging from 2.0 to 2.7 in its ratio of Si to Al⁽⁴³⁾

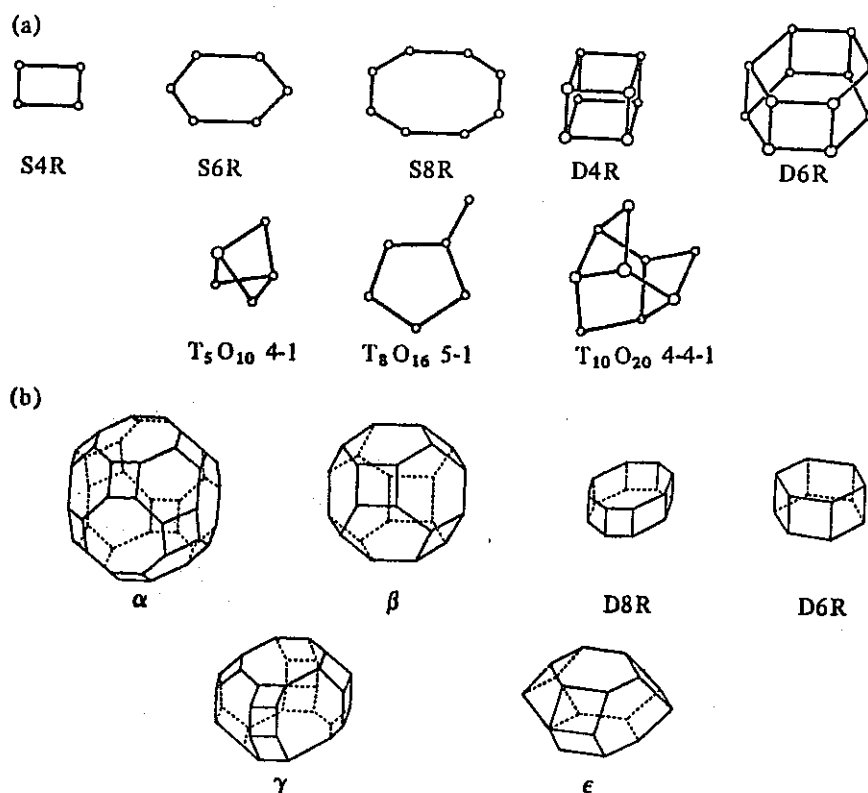


Fig. 4. 5. 3(a) The secondary building units (SBU) in zeolite structures according to Meier (32). Only the positions of tetrahedral (T) silicons and aluminums are shown. Oxygen atoms lie near the connecting solid lines, which are not intended to mean bonds. The 4-1 unit is based on the configuration of 5 tetrahedra present in the structures of group 5 (Fig. 2.44). The 5-1 unit is based on the configuration of 5-rings found in group 6 (Fig. 2.47). The 4-4-1 unit is based on the configuration of tetrahedra found in group 7 (Fig. 2.50).

(b) Some polyhedra in zeolite frameworks: α (26-hedron Type I) or truncated cuboctahedron; β (14-hedron Type I) (Table 2.1) or truncated octahedron; δ or double 8-ring; D6R or double 6-ring (hexagonal prism); γ or 18-hedron; and ϵ or the 11-hedron (34).

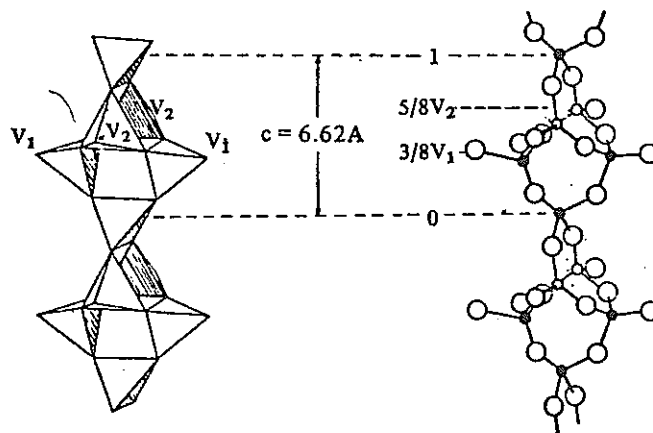


Fig. 4.5.4 Drawing of the tetrahedron chain as found in natrolite showing the ordering of aluminum and silicon (1). Small open circles, Al; filled circles, Si; large open circles, O.

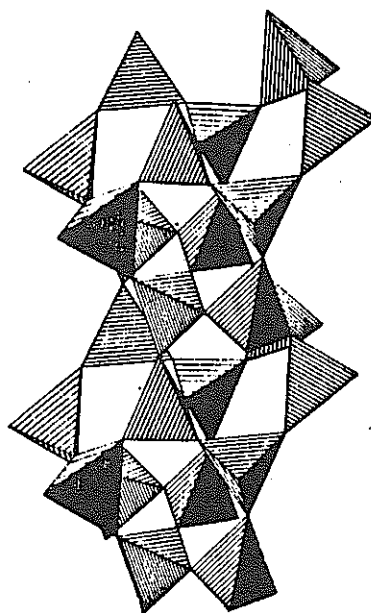


Fig. 4.5.5 The chain of tetrahedra arranged in linked 5-rings as found in mordenite (159).

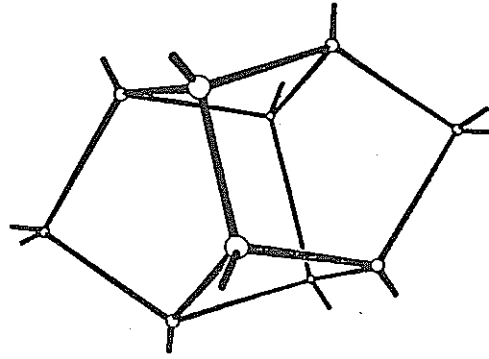


Fig. 4. 5. 6 Configuration of the $T_{10}O_{20}$ units of tetrahedra in the framework structures of group 7 zeolites (32).

- (iv) $D6R$: フォージャサイト, ゼオライト Z^* , ゼオライト Y^* , 菱沸石, ヘルシライト, グメリン沸石, ゼオライト $ZK-S^*$, ゼオライト L^* , ゼオライト $Ba-G^*$
- (v) T_5O_{10} : ソーダ沸石, スコレス沸石, 中沸石, トムソン沸石, ゴンナルド沸石, エジントン沸石
- (vi) T_8O_{16} : モルデン沸石, ダキアルディ沸石, 剝沸石, フェリエル沸石, ビキタイト
- (vii) $T_{10}O_{20}$: 輝沸石, 斜ブチロル沸石, 束沸石, ステラ沸石, ブリュースター沸石

工業的に合成されている多くの種類の沸石類には、構造が不明のものも多い。ゼオライト $P-W^*$, ゼオライト W^* 等は(i)のグループに属すると考えられるが、ゼオライト H^* , ゼオライト F^* , ゼオライト N^* , 等は構造不明である。

上記の沸石類の化学組成を表 4. 5. 2 に示す。ここでは多くの沸石類のうち、緩衝材として検討されているモルデン沸石および斜ブチロル沸石の構造および化学組成の概要を述べる。

(3) モルデン沸石の構造と化学組成

モルデン沸石は T_8O_{16} の構造で代表される五員環を持つ沸石であり、 $(Si, Al)_4O_4$ 四面体の配列は図 4. 5. 5, 四面体中心の Si または Al で構造を単純化して表わしたものは図 4. 5. 7 に示されている。 $Si/Al = 5$ であり、沸石類の中ではシリカの含有量が最も多い(図 4. 5. 2)。 Si/Al はほとんど変化しない。このことは網目状構造に Si と Al が秩序的な分布をし、また電気的中和に要する陽イオンの数および電荷が他の沸石よりも少ないことを示す。構造的には五員環の他に八員環と十二員環があり、八員環は結晶の C 軸方向に伸長している(図 4. 5. 8)。結果的には Na と Ca に富み、 K を含むモルデン沸石は合成実験からは可能であるが、天然では火山ガラス中の産状のように特殊な場合にのみ認められる。モンデナイトの組成範囲は、図 4. 5. 2 に示される範囲内にある。

Table 4.5.2 COMPOSITION AND SPECIFIC GRAVITY OF CALCIC ZEOLITES
 Zeolites are arranged in order of decreasing water content relative to Al (Coombs and others, 1959, p. 79). Data are taken largely from Deer and others (1963).

Name	Dominant cation	Formula*	Specific gravity
Stilbite	Ca, Na	$\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_{2.6-3.5}\text{O}_{7.2-9} \cdot 2.8-3.5\text{H}_2\text{O}$	2.18
Chabazite	Ca, Na	$\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_{1.7-3.0}\text{O}_{5.4-8.0} \cdot 2.7-4\text{H}_2\text{O}$	2.08
Heulandite	Ca, Na	$\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_{2.7-3.7}\text{O}_{7.4-9.4} \cdot 2.5-3.1\text{H}_2\text{O}$	2.18
Epistilbite	Ca, Na	$\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_{2.4-3.2}\text{O}_{7.8-8.4} \cdot 2.6-2.8\text{H}_2\text{O}$	2.25
Phillipsite	Ca, Na	$\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_{1.3-2.3}\text{O}_{4.6-6.4} \cdot 1.7-2.4\text{H}_2\text{O}$	2.0-2.3
Gismondine	Ca, Na	$\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_{1-1.2}\text{O}_{4-4.4} \cdot 2-2.2\text{H}_2\text{O}$	2.1-2.2
Laumontite	Ca	$\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.29
Scolecite	Ca	$\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	2.27
Thomsonite	Ca, Na	$\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_{1-1.1}\text{O}_{4-4.2} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$	2.37
Wairakite	Ca	$\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.265

* Formulas are standardized in terms of a pure calcium end member having one aluminum atom

(4) 斜プチロル沸石の構造と化学組成

斜プチロル沸石の構造は輝沸石に類似するが、輝沸石に比べ高温（700°C）まで加熱されても構造変化を起こさない。図4.5.2に示されるように斜プチロル沸石はモルデン沸石と同様にシリカに富み、この点でも輝沸石と異なる。斜プチロル沸石のSi/Alは4.25～5.25であり、また含まれる陽イオンとしては、構造的に酷似した輝沸石がCaを多く含むのに比べ、アルカリイオンのNa, Kを含む（図4.5.9）。構造的には T_0O_{20} に属し、結晶は板状の形態を呈する。

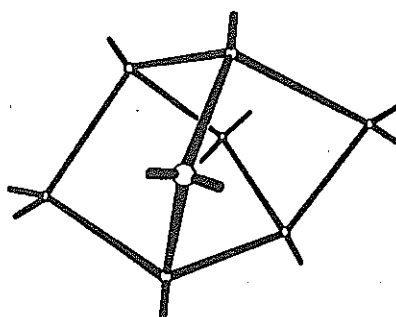


Fig. 4.5.7 Diagram showing the configuration of the T_8O_{16} units of tetrahedra as found in the framework structures of the group 6 zeolites (31).

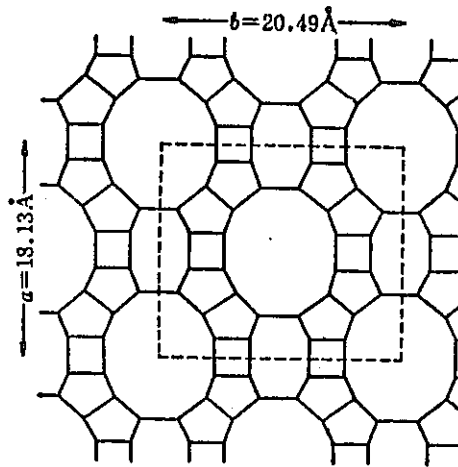


Fig. 4.5.8 Framework Projection of Mordenite Structure along the c-axis

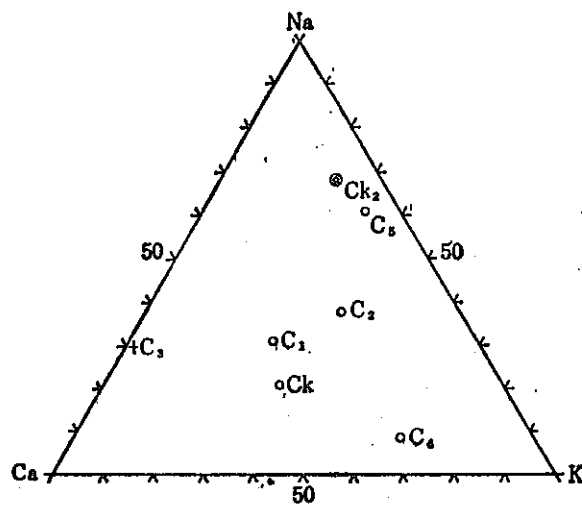


Fig. 4.5.9 Na/K/Ca Mole-ratio of Clinoptilolite and Heulandite

4.6 熱水条件下での安定性

鉱物はそれが置かれた物理条件、化学条件のもとで、最も安定な相へと変化する。また安定な鉱物へと移行するまでに要する時間は温度や圧力条件の違いで異なる。HLWの貯蔵サイトの物理的、化学的環境条件を考えた上で、そこに埋設された緩衝材が長期間にわたって安全に存続しうるかどうかを知るためには、緩衝材として用いられる材料が天然でどのような条件下で生成し、長期間の間にどのような鉱物に変化したかを野外の産状から確認する必要がある。長い地質時代の間には続成作用や変質作用が複合して起こる場合もあるので、これらが起こる以前の初期状態を完全に復元して考えることは困難なことが多い。このような理由から産状や生成環境をもとに、反応に関与した物理化学的因子や時間などを定量的に知ることは難しいことが多いが、このような事実があるにもかかわらず、天然で見られる鉱物の共生関係や地域的累帯分布から反応に関与した可能性のある物理化学因子についての示唆が得られることが多い。

4.6.1 沸石類の産状と生成環境

この章では緩衝材として使用する可能性が検討されているモルデン沸石、斜プチロル沸石を中心に、代表的な沸石類および随伴する沸石以外の鉱物の産状と生成環境を述べる。図 4.6.1, 4.6.2 に示されるように⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾ 沸石類は変成相の中では低温、低圧の条件下で生じる。

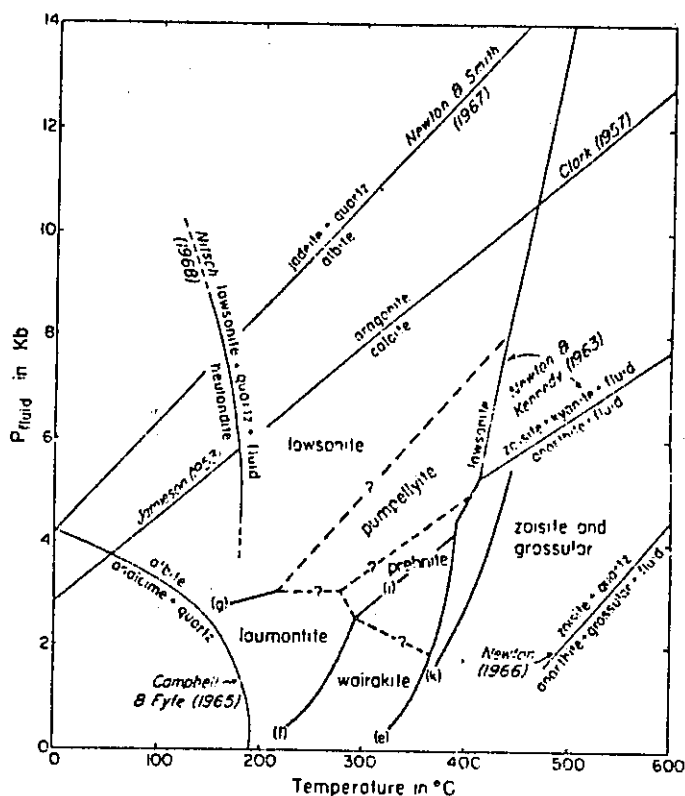


Fig. 4.6.1 Very Low Grade Metamorphic Zones at Elevated Temperature and Pressure

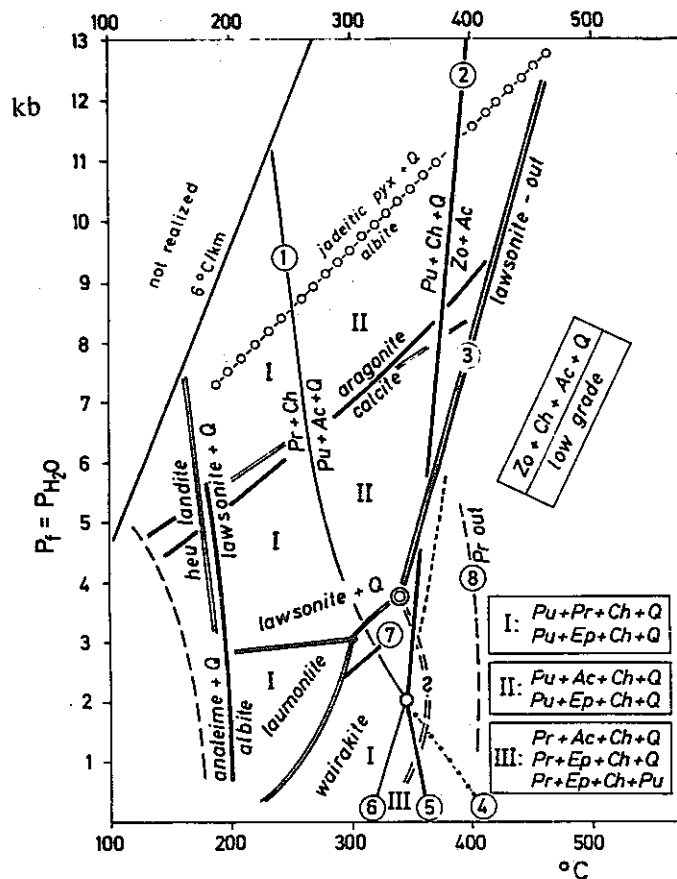
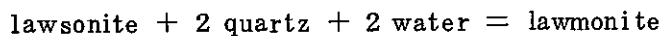


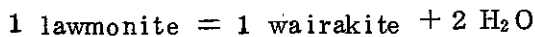
Fig. 4. 6. 2 Phase relations in very-low-grade metamorphism. H_2O pressure is equal to total pressure.



ローソナイト 石英 濁沸石

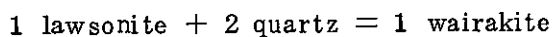
(48)

Crawford & Fyfe⁽⁴⁸⁾ により示されたこの反応のおよその温度、圧力条件は、Nitsch⁽⁴⁹⁾, Thompson⁽⁵⁰⁾, Liou⁽⁵¹⁾ 等により、200°Cでは 2.8 ± 0.2 kb ; 250°Cでは 3.0 ± 0.2 kb ; そして300°Cでは 3.1 ± 0.2 kb になることが判った。また、濁沸石は温度の増加に伴い、脱水反応



濁沸石 ワイラケイ沸石

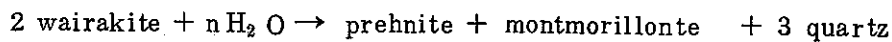
の反応を起こし、その温度はLiou⁽⁵¹⁾ によれば1 kbで $255^\circ \pm 5^\circ\text{C}$, 2 kbで $282^\circ \pm 5^\circ\text{C}$, 3 kbで $297^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ である。3 kb以上の圧力ではより高温で反応が起こり、315°C, 3.5 kb ; 360°C, 4.0 kb の条件下で



ローソナイト 石英 ワイラケイ沸石

の反応を起こす。

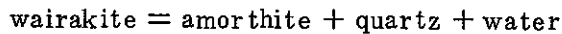
ワイラケイ沸石は、図 4. 6. 2 に示す通り



ワイラケイ沸石 ぶどう石 モンモリロン石 石英

の反応を起こす。⁽⁵²⁾

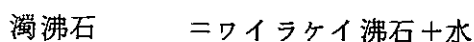
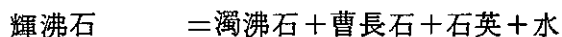
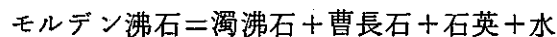
ワイラケイ沸石は約 100°C の温度範囲でも安定と思われるが、Liou⁽⁴⁶⁾によれば脱水反応による長石への移化、すなわち下記の反応は



ワイラケイ沸石 灰長石 石英

330°C で 0.5 kb ; 350°C で 1 kb ; 370°C で 2 kb ; 385°C で 3 kb ; 390°C で 4 kb の条件で起こる。

地熱地帯のように、地温勾配が他地域よりも高い所では熱水溶液による沸石類の産状が見られ、一般に温度の上昇に伴い、次のような分帯が行われている。(i)モルデン沸石、またはモルデン沸石+輝沸石帯；(ii)濁沸石帯；(iii)ワイラケイ沸石帯。丹沢地域における変成分帯によれば⁽⁵³⁾ これらよりも更に高温地域になるにつれ、(iv)ぶどう石+パンペリー石+クロライト帯；(v)クリノゾイサイト+アクチノ閃石+クロライト帯の分帯が成されている。圧力が 3 kb 以下の状態で温度が上昇する場合には、ワイラケイ沸石が濁沸石よりも高温条件でも生成することが野外の産状から報告されている。また、沸石類の反応としては



が示される。続成作用の過程では多くの沸石類や関連鉱物を産するが、これらは堆積環境下においては安定に存在し、斜プチロル沸石、輝沸石、方沸石のように、堆積物中に含まれる主要構成鉱物としてみられる場合もある。堆積環境において続成作用の過程で生じるこれら以外の沸石を、含まれる陽イオンに基づいて分類するとおよそ次のようになる。

Ca 沸石 : スコレス沸石, ギスモンデイン, 菱沸石, レビ沸石

Ca, Na 沸石 : メソライト, トムソン沸石, グメリン沸石, 束沸石, モルデン沸石

Na 沸石 : ソーダ沸石

K, Ca, Na 沸石 : 灰十字沸石

沸石類の産状は上に述べたように、(i)地層の埋没による昇温および圧密(続成作用)の過程で生じるもの；(ii)熱水変質、すなわち種々の溶存イオンを含み、PH や溶液濃度、溶存イオン種等の物理化学条件の異なる溶液が岩石中の細脈を通過し、周囲の岩石を変質さ

せてできたもの；(iii)諸外国の塩-アルカリ湖地域のように、温度はそれほど高くはないが、塩濃度、アルカリ濃度、炭酸濃度、PH等が通常よりもはるかに高い条件下で生成したものの；(iv)火成岩の空洞中に存在するもの等；が挙げられる。これらの産状をその環境や埋没深度、水溶液の状態、原岩の種類の違いに基づき生成している沸石類を分類すると、表 4.6.1⁽⁴³⁾、4.6.2⁽⁴³⁾、4.6.3⁽⁴⁴⁾、4.6.4⁽⁴⁴⁾、4.6.5⁽⁴³⁾、4.6.6⁽⁴⁴⁾を得る。

斜プチロル沸石とモルデン沸石はそれぞれの単一相として産することもあるが、多くは両者の集合物として広域にわたって分布し、熱水変質地域、続成作用を受けた地域、塩-アルカリ湖地域のいずれにもその分布は認められる。一般に埋設深度が増すに従い、モルデン沸石が斜プチロル沸石よりも卓越して現われるようになり、同時に濁沸石や方沸石といった他の沸石類が出現してくる。更に深部では濁沸石や方沸石の他に長石類も多く見られるようになり、斜プチロル沸石の含まれる割合は減少する。熱水変質地域においても斜プチロル沸石から他の沸石への変化は熱水脈の付近だけでなく、広域に累帯分布を成すことが多い。黒鉱鉱床では鉱体付近に行くに従い、漸移的に方沸石へと変化している。⁽⁵⁴⁾これらの地域では粘土鉱物や、カリ長石も累帯分布の一部を呈している。埋没深度が深くなること、ならびに鉱体に近づくということを温度の上昇とみなすならば、斜プチロル沸石やモルデン沸石が温度の上昇に伴って、他の沸石や長石へと変化したとみなすことができる。⁽⁵³⁾塩-アルカリ湖のような特殊環境下では、凝灰岩中にアルカリに富む沸石やアルカリ長石が自生鉱物として生成している例が多い。⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾⁽⁵⁸⁾これらの地域の温度は続成作用や熱水変質作用を受けた地域のように高くはなかったと考えられるので、温度以外にも沸石の変質過程に影響を及ぼす要因があると考えられる。

一般に鉱物相互の変化において、低温、低圧条件下で生成すると考えられる沸石類や粘土類の場合には、関与した原岩の化学組成や、溶液の濃度・組成、そして化学ポテンシャル等が重要因子であろう。したがって、HLW貯蔵サイトに埋設される緩衝材が長期間にわたって置かれる物理化学的環境について検討する必要がある。

4.6.2 HLW貯蔵サイトの物理化学的環境

HLW貯蔵サイトの物理化学的環境の概要はすでに4.2.1項で述べた。前節4.6.1で述べたように、salinity, alkalinityが高い条件下ではアルカリに富む沸石類やアルカリ長石の産状が普遍的に認められる。また酸性条件の環境下では粘土鉱物が見られることが多い。変質を受ける原岩の種類によっても生じる鉱物種は異なっている。

花崗岩の場合には SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , H_2O の含有量が他の火成岩よりも多い。(表4.6.7)。これは花崗岩自体が雲母や角閃石のようなOH基を含む鉱物が多いこ

Table 4. 6. 1 ZEOLITES AND ASSOCIATED AUTHIGENIC SILICATE MINERALS IN DEPOSITS OF SALINE, ALKALINE NONMARINE ENVIRONMENTS
 Abbreviations for zeolites are as follows: An, analcime; Ch, chabazite; Cl, clinoptilolite; Ep, epistilbite; Er, erionite; Lm, laumontite; Na, natrolite; Ph, phillipsite. Abbreviations for non-zeolites are: Alb, albite; Cel, celadonite; Kfp, K feldspar; Sls, scapolite.

Age, stratigraphic unit, and location	Authigenic silicate minerals	Lithology of host rock	Depositional environment of beds	Maximum burial depth (in feet)	References
1. Recent sediments, Lake Natron, Tanzania	An	Illitic mud with trona, gaylussite, and birsonite	Sodium-carbonate lake of high salinity	0-6	This report
	Ph	Nephelinite ash layers	Margin of sodium-carbonate lake	0-3	This report
2. Recent and late Pleistocene, Teels Marsh, Nevada	Ph*, Sls, Cl, An	Rhyolitic ash layers with trona and gaylussite	Sodium-carbonate lake, both phya and perennial	1-16	Hay, 1964; Cook and Hay, 1965
3. Late Pleistocene, Searles Lake, California	Ph	Rhyolitic tuff	Saline, alkaline lake	46.7-107	Hay and Moiola, 1963; this report
	Kfp*, Sls, An	Rhyolitic tuff and tuffaceous clay	Saline, alkaline lake	481-780	
	An	Basaltic or andesitic tuff	Saline, alkaline lake	220	
4. Recent and late Pleistocene, China Lake, California	Kfp*, An, Sls	Nontuffaceous clay with trona, gaylussite, etc.	Saline, alkaline lake	0-875 (Kfp only below 170 feet)	Hay, 1964; this report
	Ph*, Cl*, Er, Sls	Rhyolitic tuff and tuffaceous sandstone	Moderately saline, alkaline lake	68-548.2	
5. Late Pleistocene, Owens Lake, California	An*	Nontuffaceous clay with gaylussite		0-710	Hay, 1964; this report
	Ph*, Cl, Er, An	Rhyolitic tuff and tuffaceous sands and clays	Saline, alkaline lake	366-650	
6. Drill core of late Pleistocene and Recent sediments, Lake Magadi, Kenya	Er*, An, Cl, Ph, Ch	Reworked trachyte tuff interbedded with trona	Trona salt pan and highly saline lake	7-173	Hay, 1964; this report
7. Recent soil, San Joaquin Valley, California	An	Saline, alkaline soil	Unknown	Less than 1	L. D. Whittig, personal communication, 1964; Schulz and others, 1964
8. (a) K feldspar-phillipsite facies, Bed II, Olduvai Gorge, Tanzania (middle Pleistocene)	Kfp*, Ph*, Sls, An	Trachyte tuff	Moderately saline, sodium-carbonate lake	About 150-250	Hay, 1964; this report
	Kfp	Claystone (both illitic and montmorillonitic)			
(b) Phillipsite facies, Beds I and II, Olduvai Gorge, Tanzania (early and middle Pleistocene)	Ph*, Ch, An	Trachyte tuffs, reworked tuffs, and conglomerates	Dominantly fluvial; also eolian and lacustrine	About 150-250	Hay, 1964; this report
(c) Phillipsite-erionite facies, Bed I, Olduvai Gorge (early Pleistocene)	Ph*, Er*	Trachyte tuffs	Land surface	300-350	Hay, 1964; this report
(d) Analcime-chabazite (-ferric oxide facies), Beds II, III, and IV, Olduvai Gorge, Tanzania (late Pleistocene)	An*, Ch*, Ph (rare)	Illitic claystones	Playa lake	50-150	Hay, 1964; this report
	Ch*, Ph, An	Tuff	Playa lake	50-150	
	An*, Ch, Na	Clayey volcanic mudflow deposit with dawsonite	Margin of playa lake	25-100	
(e) Phillipsite-natrolite facies, Beds IV and V (late Pleistocene) Olduvai Gorge, Tanzania	Ph*, Na*, An, Ch	Nephelinite tuff	Land surface	0-50	Hay, 1963b; 1964
(f) Recent ash deposits, Olduvai Gorge, Tanzania	Ph	Nephelinite ash	Land surface	0-5	Hay, 1963b; 1964
9. Peninj Beds (middle Pleistocene), west side of Lake Natron, Tanzania	Er*, Ph, An, Kfp	Trachyte tuff; some contains casts and molds of trona and gaylussite	Highly saline sodium-carbonate lake	0-250?	Isaac, 1965; this report
	Kfp, An	Illitic clay	Highly saline sodium-carbonate lake	0-250?	Isaac, 1965; this report
10. Waucoba Lake Beds (early Pleistocene), Big Pine, California	Ph*, Cl	Rhyolitic tuff	Saline, alkaline lake	About 150-250	Hay, 1964
11. Hay Ranch Formation (middle Pliocene to middle Pleistocene), north-central Nevada	Er, Ph	Silicic tuff	Saline, alkaline lake	100 (at top) to several thousand (at base)	Regnier, 1960
12. Unit 6 of Emerald Formation (late Pliocene or early Pleistocene), west-central Nevada	Ph, Kfp, and Cel	Rhyolitic tuff and tuffaceous sandstone	Saline, alkaline lake	500 or less (top) to 2600 (base)	P. T. Robinson, 1964, Ph. D. thesis, Univ. of California
	Kfp*, Sls, Cl, Au (rare)	Claystone	Saline, alkaline lake		

Table 4.6.1 *Continued*

Age, stratigraphic unit, and location	Authigenic silicate minerals	Lithology of host rock	Depositional environment of beds	Maximum burial depth (in feet)	References
13. Pliocene of central Nevada	Er*, Cl, Ph	Rhyolitic tuff	Saline, alkaline lake?	1000 or less? (at top)	K. S. Deffeyes, 1958, Ph. D. thesis, Princeton Univ.; 1959a; 1959b
14. Late Cenozoic, Arizona	An	Tuff	Playa lake	50?	Ross, 1928; 1941
15. Pliocene(?), southern California	An, Cl	Bentonitic tuff	Saline, alkaline lake?	Shallow	Ames and others, 1958
16. Miocene, Kramer, California	An, Ph, Cl, Kfp	Silicic tuff	Highly saline sodium-borate lake	Approx. 2500?	Benda and others; 1960; this report
	An, Sls, Kfp	Mudstone, shale with sodium-borate minerals	Highly saline sodium-borate lake	Approx. 2500?	Erd and others, 1961; Smith and others, 1958
17. Wagon Bed Formation (middle and late Eocene), Wind River Basin, Wyoming	Cl*, Er, Kfp	Acid tuff and tuffaceous mudstone	Saline, alkaline lake	About 500-1500	Van Houten, 1964
18. Middle and late Eocene, Lysite Mountain, Wyoming	An	Tuff?	Possibly saline, alkaline lake	About 1000-1500 at base	Tourtelot, 1946
19. Green River Formation (early, middle, and late Eocene), Utah	An*, Kfp, Alb; varied borosilicates; acmite, amphibole, epidote, sepiolite, etc.	Silicic tuff, oil shale, dolomitic marlstone; nahcolite and shortite in saline facies	Moderately to highly saline sodium-carbonate lake	Approx. 2000 (at top) to 12,000 (at base)(1)	Milton and Eugster, 1959; Milton and others, 1960; Smith and Stanfield, 1964
20. Green River Formation (early and middle Eocene), Wyoming	An*, Kfp*, Alb*; varied borosilicates; acmite, amphibole, biotite, talc, loughlinite, montmorillonite, etc.	Silicic tuff, oil shale, dolomitic marlstone; trona, halite, and shortite in saline facies	Moderately to highly saline sodium-carbonate lake	Between 1000 and 4000 at top and 2500-5500 at base	Milton and Eugster, 1959; Milton and others, 1960; 1965; Bradley, 1929; 1964a; 1964b; Deardorff, 1963; Fahey and Mrose, 1962; this report
21. Rio Salí Formation (Tertiary), Argentina	An	Illite-montmorillonite clay(?) with calcite oolites, gypsum, and soluble salts	Saline lake	Unknown	Bossi and Siegel in Teruggi and Andreis, 1963
22. Chubutiano Group (Late Cretaceous), Argentina	An	Acid or intermediate tuff and tuffaceous sandstones	Lacustrine, possibly saline	Maximum is 10,000 or less	Teruggi, 1962; 1964
23. Continental Intercalaire (Early Cretaceous), Sahara, Africa	An*, Na(?)	Ferruginous analcimolites, sandstones, argillites	Playa(?) lake basin	3500-5000	Joulié and others, 1959
24. Late Jurassic and Early Cretaceous, Congo Basin, Africa	An*, Qtz; little Alb, Kfp	Analcimolite, sandstone, argillite (commonly ferruginous)	Dominantly continental; lacustrine, paludal, lagoonal, estuarine	750-4000	Vanderstappen and Verbeek, 1959; 1964; Verné, 1961
25. Dark Victor Formation (Late Triassic), Argentina	An	Tuff	Nonmarine (saline lacustrine?)	10,500	Baldwin, 1944
26. Lockatong Formation (Triassic), New Jersey	An*, Alb	Dolomitic, illite-chlorite mudstone (argillite)	Closed soda-rich saline lake	Possibly as much as 9000	Van Houten, 1960; 1962; 1965
27. Popo Agic Member of Chugwater Formation (Triassic), Wyoming	An	Ferruginous analcimolite, siltstone, and claystones. Montmorillonite is dominant clay mineral.	Lacustrine, including playa; possibly saline and alkaline	10,000-15,000?	Keller, 1952; High and Picard, 1965
28. Chinle Formation (Triassic), Utah	An	Ferruginous analcimolite	Lacustrine?	10,000-15,000?	Keller, 1953
29. Early Permian of northern Caucasus	Alb	Chemogenic(?) albite layers, red beds with dolomite, phosphorite, argillite	Lakes of semiarid zone	at least 30,000(2)†	Levina, 1959
30. Early Carboniferous of Tuva, Siberia	An*, Lm, Ep(?)	Analcimolite, tuff, argillite, siltstone	Lake or lagoon, probably saline and alkaline	Unknown	Buryanova, 1960

* The commoner minerals.

† Burial depths are estimated from the following sources of stratigraphic information: (1), Stanfield and others (1954); Hunt and others (1954); and (2), Nalivkin (1960).

Table 4.6.2 ZEOLITES AND ASSOCIATED AUTHIGENIC SILICATE MINERALS IN SEDIMENTARY ROCKS DEPOSITED IN MARINE AND FRESH-WATER NONMARINE ENVIRONMENTS

Abbreviations for zeolites are as follows: An, analcime; Ch, chabazite; Cl, clinoptilolite; Er, erionite; Fj, faujasite; Gn, gonnardite; Gs, gismondine; Hl, heulandite; Hm, harmotome; Lm, laumontite; Md, mordenite; Na, natrolite; Ph, phillipsite; Sc, scolecite; St, stilbite; Th, thomsonite; Wr, wairakite. Abbreviations for non-zeolites are: Alb, albite; Ccl, celadonite; Chl, chlorite; Crs, cristobalite; Epi, epidote; Kfp, K feldspar; Mnt, montmorillonite; Mus, muscovite; Nnt, nontronite; Pmp, pumpellyite; Prn, prchnite; Qtz, quartz.

Part A. Deposits of Probable Quaternary Age					
Age, stratigraphic unit, and location	Authigenic silicate minerals	Lithology of host rock	Depositional environment of beds	Maximum burial depth (or degree of deformation)	References
1. Recent sediments, Gulf of Naples	An, kaolinite, hydromuscovite, Qtz, chalcedony, opal	Leucitic volcanic glass	Shallow marine	0-15 cm	Müller, 1961
2. Recent and late Pleistocene, Tyrrhenian Sea	An, probably illite and Mnt; possibly Na and Ph	Alkali trachyte ash layers	Deep-sea floor	Very shallow	Norin, 1958
3. Recent? sediment, Peru-Chile Trench	Ph	Mud with volcanic glass (dominantly basaltic) and K feldspar	Deep-sea floor	8-161 cm	Zen, 1959
4. Recent and Pleistocene sediments, Pacific and Indian oceans	Ph, Hm; locally Cl, Na; commonly Mnt (esp. Nnt)	Pelagic sediments; dominantly palagonitic mud	Deep-sea floor	Very shallow	Murray and Renard, 1891; Bonatti, 1963; Arrhenius, 1963; Nayadu, 1964
5. Late Pleistocene and Recent sediments, northern and southern parts of Atlantic Ocean	Cl-Hl(?)	Pelagic muds containing illite and chlorite	Deep-sea floor	Very shallow	P. E. Biscaye, 1964, Ph. D. thesis, Yale Univ.
6. Quaternary sediment, sea floor east of Bermuda	Ph	Calcareous pelagic clay (illitic?)	Deep-sea floor	Very shallow (less than 50 feet)	Dekeyser, 1958
7. Quaternary(?) sediment, floor of Atlantic Ocean near Bermuda	Ph, glauconite	Pelagic calcitic sediment with augitic pyroclastic detritus	Deep-sea floor	Very shallow (about 3 feet?)	Young, 1939
8. Tuff cones (late Pleistocene?), Lake Kivu, Congo	Na, unidentified zeolites	Ultramafic palagonite tuffs	Land surface	Very shallow	Denacayer, 1963
9. Tuff cones of Honolulu Series (late Pleistocene), Oahu, Hawaii	Chiefly Ph, Na, Gn, Mnt; minor Ch, An, Fj	Ultramafic palagonite tuffs	Land surface	Very shallow	Nayadu, 1964; A. Iijima, personal communication, 1965
10. Tuff of Black Point Volcano (late Pleistocene), Mono Basin, California	Ph, Mnt	Palagonitic basaltic tuff	Lacustrine	Very shallow	Christensen and Gilbert, 1964; Alan Smith, personal communication, 1965
11. Basic Tuffs (Pleistocene), Iceland	Fj, An, Md, St, Chl	Palagonitic basalt tuffs	Land surface or beneath ice-cap		Peacock, 1926
Part B. Deposits Considered Largely or Entirely Tertiary					
12. Weepah Member of Esmeralda Formation (late Pliocene or Pleistocene), western Nevada	Ph	Basaltic lahar	Land surface	About 500 feet?	Moiola, 1964a; personal communication, 1964
13. Pliocene beds of Esmeralda Formation, western Nevada	Hl, An, Ccl, and Mnt	Rhyolitic ignimbrites; siliceous tuffs and reworked tuffs	Land surface; fluvial and lacustrine	About 1000 feet at top; possibly as much as 6000 feet at base	P. T. Robinson, 1964, Ph. D. thesis, Univ. of California
14. Esmeralda Formation (Miocene and Pliocene), western Nevada	(a) Cl, Md (b) An, Kfp	Rhyodacite and rhyolite tuff and reworked tuff Rhyolitic tuff and reworked tuff	Fluvial, lacustrine	(a) 1500 feet at top to 8200 feet at base (b) 8200 feet at top, 9100 feet at base	Moiola, 1964a; 1964b; personal communication, 1964
15. Pliocene Oak Spring Formation, southwestern Nevada	Cl-Hl, Ch, Md, An	Rhyolitic tuff	Land surface	1500 to 6400 feet	Gibbons and others, 1960; Hinrichs and Orkild, 1961; Shepard, 1961; Hoover and Shepard, 1965
16. Late Miocene and Pliocene, central Nevada	Cl, opal, Mnt	Rhyolitic vitric tuff	Lacustrine	About 1000 to 3750 feet?	K. S. Deffeyes, 1958, Ph. D. thesis; 1959a
17. Pre-late Miocene, central Nevada	Kfp, Cl, Mnt	Rhyolitic? vitric tuff	Lacustrine?	3000 feet or less?	K. S. Deffeyes, 1958, Ph. D. thesis; 1959a
18. Oligocene to early Pliocene, north-central Nevada	Cl	Rhyolitic vitric tuff	Lacustrine	Possibly 3000 feet at top, about 10,000 feet at base	Regnier, 1960
19. Sista Formation (early Pliocene) and Grizzly Peak Formation (early Pliocene), Berkeley Hills, California	An, St, Chl Cl-Hl	Basaltic tuff (formerly palagonitic?) Limestone	Lacustrine Lacustrine	About 5000 feet? About 5000 feet?	R. J. Young, 1961, M. S. thesis, Univ. of California Marshall Maddock, personal communication, 1964

Table 4. 6. 2 *Continued*

Age, stratigraphic unit, and location	Authigenic silicate minerals	Lithology of host rock	Depositional environment of beds	Maximum burial depth (or degree of deformation)	References
20. Santa Margarita Formation (late Miocene), Santa Cruz County, California	Cl	Arkosic sandstone with fresh rhyolitic glass shards	Shallow-water marine	About 2500 feet	Gilbert and Mc-Andrews, 1948
21. Late Miocene, Ventura quadrangle, California	Cl-Hl, Mnt	Bentonite with some shards of fresh glass	Marine	10,000 feet or less?	Kerr, 1931
22. Lower part of Monterey Formation (late Miocene), California	Cl, Mnt	Silicic tuff	Marine	5000-10,000 feet	Bramlette and Posnjak, 1933
23. Columbia River Basalt (Miocene or Pliocene), Washington	An, Ph(?), Nnt, Mnt	Palagonite tuff-breccia (basaltic)	Subaqueous; lake or river	3000 feet or less	Nayadu, 1964
24. Tertiary sediments, northern part of Pacific Ocean	Ph, Mnt	Palagonitic pelagic mud	Deep-sea floor	Very shallow	Goldberg and Arrhenius, 1958; Griffin and Goldberg, 1963
25. Tertiary? core samples from Mid-Atlantic Ridge	An	Sediment derived from basalt	Marine (deep-sea?)	Very shallow	Goldberg and Griffin, 1964
26. Late Cenozoic manganese nodules, Pacific Ocean	Ph, Mnt	Palagonitic interior of manganese nodules	Deep-sea floor	Surface and near-surface	Nayadu, 1964; Bonatti and Nayadu, 1965
27. Dredge samples of Cenozoic(?) rock, Mid-Atlantic Ridge	Cl, sepiolite, Mnt (possibly detrital)	Montmorillonitic brown clay and consolidated coccolith ooze	Deep-sea floor	Very shallow	Hathaway and Sachs, 1965
28. Miocene, Plato Seamount, western North Atlantic	Ph, Mnt (possibly detrital)	Pelagic clay, Mnt	Deep-sea floor	Very shallow	P. E. Biscaye, 1964, Ph.D. thesis, Yale Univ.; 1964
29. Middle Miocene, North Carolina	Cl	Tuffaceous phosphorite	Shallow marine	500 feet or less?	Rooney and Kerr, 1964; U. S. Geological Survey, 1964b
30. Miocene, southern California	Lm	Feldspathic sandstone	Marine?	11,000 feet = present burial depth	Kaley and Hanson, 1955
31. Miocene and Pliocene, eastern Pacific (Guadalupe site, Experimental Mohole)	Cl, locally Mnt	Clay rich in siliceous and calcareous microfossils; contains small to large amounts of dacitic or rhyolitic glass	Marine; intermediate between nearshore and pelagic	28-168 m	Murata and Led, 1964
32. Middle Miocene to late Pliocene, Fiji Islands	Ch, Ph, Th, An, St, Mnt	Mafic and intermediate volcanic conglomerates, sandstones, and mudstones	Marine	Unknown	Crook, 1963; personal communication, 1964
33. Wainimala Series (Eocene to middle Miocene?), Fiji Islands	Alb, Hl, Lm, An, Md, St, Prn, Fmp, Epi, Mus, Chl	Basaltic lithic graywackes, argillites, and lavas	Unknown	Unknown, but greater than that of middle Miocene and upper Pliocene of Fiji Islands	Crook, 1963
34. Miocene, Shinjo Basin, northern Honshu	(a) Cl, Md, Crs, Mnt, Kfp (b) Hl, An, Qtz, Alb, Kfp (c) Lm, Qtz, Alb, Epi, Chl, Kfp (d) Qtz, Alb, Epi, Mus, Chl, Kfp, Prn(?)	Dominantly silicic pyroclastic rocks	Dominantly marine; minor nonmarine	(a) 0.9-2.0 km (b) 2.0-2.8 km (c) 2.8-3.0 km (d) 3.0-5.0 km	Iijima and Utada, in press; M. Utada, 1963, M.S. thesis, Tokyo Univ.
35. Miocene, northern Honshu	Cl, Md, opal, Mnt	Silicic vitric tuff	Marine and lacustrine	Unknown	Sudo and others, 1963
36. Oligocene and Miocene, Caucasus	An, Md (or Cl-Hl)	Sandstones and siltstone	Unknown	5000 feet or less?(1)?	Ermolova, 1955
37. John Day Formation (late Oligocene and early Miocene), north-central Oregon	Cl, Kfp, Cel, Mnt, Crs; minor Hl, trace Md, Er	Dacitic to rhyolitic tuff and reworked tuff; rhyolitic ignimbrite; claystone	Dominantly land-laid; locally water-worked	About 1000-4000 feet at time zeolites were formed	Hay, 1962; 1963a; Fisher, 1962; 1963
38. White River Formation (Oligocene), South Dakota and Wyoming	Cl, Er (South Dakota) Cl (Wyoming)	Rhyolitic vitric tuff; glass dominantly unaltered	Fluvial	Possibly 1000 feet (South Dakota) 500-1000 feet (Wyoming)	Wanless, 1922; Deffeyes, 1959a; Van Houten, 1964
39. Jackson Formation (late Eocene), Texas	Cl or Hl	Tuff; lithic arkosic sandstone	Shallow marine?	2000 feet or less?	Weeks and others, 1958; Weeks and Eargle, 1963
40. Late Eocene, western Oregon	Ph, Na, Nnt	Pillow-palagonitic complex	Marine	5000-8000 feet?	Nayadu, 1964; Bonatti and Nayadu, 1965
41. Okanipeash Formation (Eocene), western Washington	Lm, Wr, Alb, Qtz, Prn, Chl, Epi	Dacitic and andesitic volcanic clastic rocks	Fresh water or marine	More than 3000-5500 feet at top; more than 13,000 feet-15,500 feet at base	Fiske and others, 1963; Wise, 1959

Table 4.6.2 *Continued*

Age, stratigraphic unit, and location	Authigenic silicate minerals	Lithology of host rock	Depositional environment of beds	Maximum burial depth (or degree of deformation)	Reference
42. Harutori Formation (late Eocene), Hokkaido	Cl, Mnt	Dacitic vitric tuff	Lagoonal coal basin	6500 feet	Iijima, 1961
43. Eocene, Jamaica	An, Na, Alb, Chl	Palagonitic tuff	Marine	Rocks highly deformed; burial depth unknown	Raw and Matley, 1943
44. Tongue River Formation (Paleocene), South Dakota	An	Lignitic coal	Nonmarine	2000 feet or less?	Rosendal, 1956
Part C. Deposits Considered Largely or Entirely Mesozoic					
45. Late Mesozoic or early Cenozoic, Texas	An	Tarry fossiliferous shale	Marine	2000 feet or less?	Milton, 1936
46. Cretaceous and Paleogene, eastern slope of Ural Mountains	Md (or Cl-HI)	Quartzose sandstone	Marine	3000 feet or less (1)*	Rengarten, 1945
47. Cretaceous and Paleocene, Indian Ocean	Cl, Mnt (possibly detrital)	Calcilutite with montmorillonite	Deep-sea floor	Very shallow	P. E. Biscaye, 1964, Ph.D. thesis, Yale Univ.; 1964
48. Livingstone Formation (Late Cretaceous and Paleocene), Montana	Dominantly HI; lesser Lm, An, Cl	Dominantly andesitic volcaniclastic rocks	Nonmarine; dominantly fluvial	Burial depth at top not recorded; depth at base greater than 13,000 feet	Roberts, 1963
49. Pierre Shale (Late Cretaceous), northern Great Plains, U.S.A.	Cl, Ph, Crs, Mnt	Altered siliceous or intermediate tuff (bentonite); also tuffaceous shale	Marine	8000 feet or less?	Tourtelot, 1962; Bramlette and Fojnak, 1933; Schultz, 1963
50. Judith Fancy Formation (Late Cretaceous), St. Croix, Virgin Islands	Wr	Tuffaceous limestone	Marine	Unknown	Whetten, 1965a
51. Late Cretaceous, Germany	HI, Alb, Qtz, Kfp tourmaline	Chalk	Marine	2000 feet or less (2)*	Schöner, 1960
52. Late Cretaceous, Ukraine	Cl-HI	Chalky marl	Marine	2000 feet or less (1)*	Shumenko, 1962
53. Cretaceous of Puerto Rico	(a) An, Alb (b) An, Lm, Epi, Alb (c) Prn, Epi, Alb, Pmp	Acid and intermediate lavas and volcaniclastic rocks	Subaerial, marine, and possibly fresh water	(a) 6000-8000 feet (b) 8000-13,000 feet (c) 13,000-16,000 feet	Otilora, 1964
54. Middle Cretaceous, Alaska	Lm, Alb	Silicic volcanic sandstone, tuff	Shallow-water marine(?)	About 20,000-30,000 feet at base of sequence	Hoare and others, 1964
55. Middle Cretaceous, Uralo-Embinsk region, U.S.S.R.	An	Clay, marl, chalk, limestone	Marine	3000 feet or less (1)*	Avdusin in Buryanova, 1960
56. Blairmore Formation (Early Cretaceous), Alberta, Canada	Lm, Chl	Sandstone; lithic-volcanic and feldspathic	Nonmarine	About 25,000 feet	Carrigy and Mellon, 1964
57. Late Jurassic and Cretaceous, northern California	Lm, Alb, Kfp	Sandstone, graywacke	Marine	Unknown	Gilbert, 1951; Bailey and others, 1964
58. Permian to Late Cretaceous, Yakut, Siberia	(a) HI, St (b) Lm, Chl (c) Sc (d) Prn, Chl, Mus	Sandstone, siltstone, clay	Dominantly nonmarine	(a) 1000-4000 feet (b) 4000-12,500 feet (c) 12,500-13,000 feet (d) Greater than 13,000 feet	Zaporozhtseva, 1960; Zaporozhtseva and others, 1961; Kossovskaya and Shutov, 1961
59. Jurassic and Cretaceous, Russian platform	Md, possibly Cl-HI; Qtz, opal, chalcodony, glauconite	Clay, sandstone, marl, and chalk	Marine	3000 feet or less? (1)*	Bushinsky, 1950
60. Wahgi Valley Sequence (Cretaceous) New Guinea	(a) Lm (b) Prn, Pmp	Andesitic tuff, graywacke	Marine	(a) 13,000 feet at top to 28,000 feet at base (b) 16,000-28,000 feet	Crook, 1961
61. Knoxville Formation (Late Jurassic), California	Lm, Alb, Qtz, Ccl, Chl, Epi	Silicic tuff	Marine	37,000-39,000 feet	G. C. Willis, 1961, M.S. thesis, Univ. of California
62. Late Jurassic, Yenisei River area, Siberia	St, HI	Sandstone	Nonmarine?	2000 feet or less (1)*	Zaporozhtseva and others, 1961
63. Middle Jurassic, Irkutsk Basin, southern Siberia	Lm, Th, kaolinite	Arkosic and lithic sandstones and conglomerates	Continental (chiefly fluvial?)	3000 feet or less (1)*	Koporulin, 1961; 1962

Table 4.6.2 *Continued*

Age stratigraphic unit, and location	Authigenic silicate minerals	Lithology of host rock	Depositional environment of beds	Maximum burial depth (or degree of deformation)	References
64. Middle? Jurassic, Kutais-Gelatsk region, Georgia, U.S.S.R.	An	Shale, siltstone, fine-grained sandstone, coal	Nonmarine	About 15,000 feet (1)*	Dzotsenitze and Skhirdadze, 1953
65. Twin Creeks Limestone (Middle or Late Jurassic), Idaho and Wyoming	An, Alb, Qtz	Silicic tuff	Marine; locally hypersaline?	15,000 feet	Gulbrandsen and Cressman, 1960
66. Early and Middle Jurassic, central Oregon	Hl, Lm, Alb, Kfp, Prn, Pmp, Cel	Andesitic and rhyolitic tuff; andesitic graywacke	Marine	Minimum of 12,500 feet at top, 17,500 feet at base; maximum at top probably between 15,000 and 20,000 feet	Dickinson, 1962a; 1962b
67. Late Triassic and Early Jurassic, north-central Oregon	Lm, Alb, Qtz, Prn, Cel, Pmp, Epi	Rhyolitic, andesitic, and basaltic tuff	Marine	Possibly 17,500 or more feet at top and 55,000 feet or more at base	Brown and Thayer, 1963
68. Early Jurassic, northern Caucasus	Lm, An, Chl	Pisolithic ironstone, sandstone	Marine	15,000 feet or more? (1)*	Rengarten, 1950
69. Early Jurassic, Victoria, Australia	Lm	Carbonized wood embedded in arkosic sandstone	Unknown	3000 feet	Gill, 1957; Gill in Coombs and others, 1959, p. 70
70. Newark Group (late Triassic), Connecticut and Massachusetts	Lm, Alb, Kfp	Arkosic sandstone	Fluvial	About 15,000 feet for Lm; less than 5000 feet to about 15,000 feet for Alb, Kfp	Heald, 1956
71. Bodqa Limestone (Triassic), south of Ural Mountains	An, Lm	Limestone	Marine	8000 feet or less? (1)*	Kolbin and Pimburgskaya, 1955
72. Early to Late Triassic, New Zealand	(a) An, Hl, Cl, Lm (minor), Alb (b) Hl; Lm, Alb, Pmp (c) Lm, Prn, Alb, Epi, Kfp, Pmp	Acid and intermediate tuffs	Marine	(a) Possibly 10,000-27,000 feet (b) 27,000-33,000 feet (c) 33,000-41,000 feet	Coombs, 1954
73. Late Permian, Russian platform	Ail	Limestone, marl, sandstone	Marine	6000 feet or less (1)*	Boldyreva, 1953
74. Late Permian, Russian platform	An	Polymictic sandstone	Marine	5000 feet or less? (1)*	Rengarten, 1940
75. Teepe Creek Formation (Permian?), Wichita Mountains, Oklahoma	An, Na, opal	Anorthosite graywacke	Fluvial	2000 feet or less?	Merritt and Ham, 1941; Chase, 1954
76. Permian of Caspian Depression, U.S.S.R.	Searlesite, unidentified zeolite, and hillebrandite	Latite(?) tuff and tuffaceous halite	Marine hypersaline	Unknown	Lobanova, 1959
77. Early Permian, southern part of Ural Mountains	An	Silicic vitric tuffs	Marine ("shallow piedmont sea")	Possibly 10,000 feet or less (1)*	Khuorova and Iliinskaya, 1960
78. Permian, northeast New South Wales	Hl, An	Volcanic sandstone	Fluvial?	Permian rocks 5700 feet thick; amount of overlying beds unknown	Wilkinson and Whetten, 1964
79. Currabubula Formation (late Carboniferous), northeast New South Wales	An, Hl, Cl, Kfp, Alb, Cel, Chl; Lm near base of sequence	Acid and intermediate volcanic sandstone, conglomerate, tuff, and ignimbrite	Nonmarine; fluvioglacial	5700 feet at top to 11,000 feet at base; top of albite zone at 9200 feet	Wilkinson and Whetten, 1964; Whetten, 1965b
80. Upper Kuttung (late Carboniferous), northeast New South Wales	Cl, Md	Vitric tuff	Nonmarine	Unknown	Coombs, 1958; McKelvey, in Wilkinson and Whetten, 1964
81. Coal Measures (Carboniferous), Nottinghamshire, England	An, Alb	Altered basaltic tuff of volcanic cone(?)	Land surface	6000-7000 feet? (3)*	Sabine, 1963
82. Carboniferous, Derbyshire, England	An	Basaltic tuff interbedded in limestone	Marine?	7500-8500 feet? (3)*	Sargent, 1925
83. Pennsylvanian, West Virginia	An	Coal bed	Nonmarine swamp	3000 feet or less?	Foster and Feicht, 1946
84. Northern Omega Bauxite Deposit (early Carboniferous), Russian Platform	An, Ph	Bauxite and associated bauxitic rocks	Land surface (colluvium)	5000 feet or less (1)*	Kal'berg and Levando, 1962
85. Early Carboniferous, Germany	An, Prn	Altered pillow-lava complex	Subaqueous	Burial unknown; rocks highly deformed	Hentschel, 1963
86. Parry and Tamworth Groups (Devonian and early Carboniferous) northeast New South Wales	Lm, Prn, Pmp, Alb, Kfp, Chl, Epi, Qtz	Andesitic graywackes	Marine?	17,000 feet at top, 42,000 feet at base laumontite; 18,000 feet at top prehnite; 22,000 feet at top pumpellyite	Packham and Crook, 1960
87. Middle Devonian of Tuva, southeast Siberia	Lm, Mus, biotite, Chl	Arkosic sandstone, conglomerate	Fluvial	Unknown	Buryanova, 1960
88. Early Paleozoic or Precambrian, Georgia, U.S.A.	Lm, Chl, Qtz, Epi, Cel, saponite, Alb, Pmp, Mus	Rhyolitic welded tuff and andesite-dacite conglomerate	Subaerial and subaqueous	Greater than 4000 feet	Ross, 1958
89. Beresov Suite (early Carboniferous), southern part of Ural Mountains	Gs, Qtz, Alb, Epi, Chl, actinolite, unidentified zeolite	Reworked tuffs, tuffaceous sandstones	Probably marine or fresh water	Unknown	Iliinskaya, 1960

Burial depths are estimated from the following sources of stratigraphic information: (1), Nalivkin (1960); (2), Gignoux (1955); (3), Evans and Stubblefield (1929).

Table 4. 6. 3 A List of Zeolite Minerals

Name	Structure Group	Year Discovered	Typical Occurrence in Igneous Rocks	Examples of Occurrence in Sedimentary Rocks
Analcime	1	1784	Ireland, New Jersey	Extensive; Wyoming, etc. Deep sea floor
Bikitaite	6	1957	Rhodesia	
Brewsterite	7	1822	Scotland	
Chabazite	4	1772	Nova Scotia, Ireland	Arizona, Nevada, Italy
Clinoptilolite	7	1890	Wyoming	Extensive; Western U. S., Deep sea floor
Dachiardite	6	1905	Elba, Italy	
Edingtonite	5	1825	Scotland	
Epistilbite	6	1823	Iceland	
Erionite	2	1890	Rare, Oregon	Nevada, Oregon, U.S.S.R.
Faujasite	4	1842	Rare, Germany	
Ferrierite	6	1918	Rare, British Columbia, Italy	Utah, Nevada
Garronite	1	1962	Iceland, Iceland	
Gismondine	1	1816	Rare, Italy	
Gmelinite	4	1807	Nova Scotia	
Gonnardite	5	1896	France, Italy	
Harmotome	1	1775	Scotland	
Herschelite	4	1825	Sicily	Arizona
Heulandite	7	1801	Iceland	New Zealand
Kehoeite	1	1893	Rare, South Dakota	
Laumontite	1	1785	Nova Scotia, Faroe Islands	Extensive; New Zealand, U.S.S.R.
Levynite	2	1825	Iceland	
Mesolite	5	1813	Nova Scotia	
Mordenite	6	1864	Nova Scotia	U.S.S.R., Japan, Western U.S.
Natrolite	5	1758	Ireland, New Jersey	
Offretite	2	1890	Rare, France	
Paulingite	1	1960	Rare, Washington	
Phillipsite	1	1824	Ireland, Sicily	Extensive, Western U.S., Africa, Deep sea floor
Scolecite	5	1801	Iceland, Colorado	
Stellerite	7	1909		
Stilbite	7	1756	Iceland, Ireland, Scotland	
Thomsonite	5	1801	Scotland, Colorado	
Viseite	1	1942	Rare, Belgium	
Wairakite	1	1955	New Zealand	
Yugawaralite	1	1952	Japan	

Table 4. 6. 4 Sedimentary Zeolite Deposits (5)

Age	Location	Zeolites	Depositional Environment
<i>1 Some typical zeolites in deposits of saline, alkaline nonmarine environments</i>			
Recent sediments	Lake Natron, Tanzania	Analcime	Sodium carbonate lake of high salinity
Recent-late Pleistocene	Teels Marsh, Nevada	Phillipsite, clinoptilolite, analcime	Sodium carbonate lake
Late Pleistocene	Owens Lake, California	Phillipsite, clinoptilolite, erionite, analcime	Saline, alkaline lake
Late Pleistocene	Olduvai Gorge, Tanzania	Analcime, chabazite, phillipsite	Playa Lake
Middle Pliocene to Middle Pleistocene	North Central Nevada	Erionite, phillipsite	Saline, alkaline lake
Pliocene	Central Nevada	Erionite, clinoptilolite, phillipsite	Saline, alkaline lake
Early and Middle Eocene	Wyoming	Analcime	Saline, sodium carbonate lake
Triassic	New Jersey	Analcime	Saline lake, soda-rich
Early Carboniferous	Tuva, Siberia	Analcime, laumontite	Saline and alkaline lake or lagoon
<i>2 Zeolites deposited in marine and fresh-water environments</i>			
Recent sediments	Gulf of Naples	Analcime	Shallow marine
Recent and Pleistocene	Pacific and Indian Oceans	Phillipsite, harmotome, clinoptilolite, natrolite	Deep-sea floor
Recent and late Pleistocene	Atlantic Ocean	Clinoptilolite	Deep-sea floor
Late Miocene and Pliocene	Central Nevada	Clinoptilolite	Lacustrine
Oligocene to early Pliocene	North Central Nevada	Clinoptilolite	Lacustrine
Miocene	Northern Honshu	Clinoptilolite, mordenite	Marine and lacustrine
Oligocene	South Dakota and Wyoming	Clinoptilolite, erionite	Fluvial
Cretaceous	Ural Mountains	Mordenite	Marine
Cretaceous	New Guinea	Laumontite	Marine
Early to late Triassic	New Zealand	Analcime, heulandite, clinoptilolite, laumontite	Marine
Carboniferous	England	Analcime	Land surface
Early Paleozoic or Precambrian	Georgia, USA	Laumontite	Subaerial and subaqueous

Table 4. 6. 5 AUTHIGENIC SILICATE MINERALS IN MARINE SILICIC TUFFS AND CARBONATE ROCKS THAT HAVE BEEN BURIED TO RELATIVELY SHALLOW DEPTHS

Abbreviations are as follows: An, analcime; Cl, clinoptilolite; Hl, heulandite; Md, mordenite; Ph, phillipsite; Alb, albite; Cor, corrensite; Kfp, K feldspar; Mnt, montmorillonite; Qtz, quartz; Trm, tourmaline; and Ver, vermiculite

Rock type	Age and location	Authigenic silicate minerals	Maximum burial depth (feet)	Reference
Silicic tuff	Miocene, California	Cl, Mnt	5000-10,000	Bramlette and Posnjak, 1933
Tuffaceous clay	Miocene and Pliocene, Experimental Mohole	Cl, Mnt	90 to 550	Murata and Erd, 1964
Silicic tuff	Eocene, Texas	Cl, Mnt	approx. 2000?	Weeks and Eargle, 1963
Silicic tuff	Late Cretaceous, Great Plains, U. S. A.	Cl, Ph, Mnt	8000 or less	Tourtelot, 1962; Schultz, 1963
Silicic tuff	Early Cretaceous, Wyoming	Principally Mnt, An	8000 to 15,000	Slaughter and Earley, 1965
Silicic tuff	Ordovician, Minnesota	Kfp, Mnt	3000 or less	Weiss, 1954
Calcilutite (tuffaceous?)	Cretaceous and Paleocene, Indian Ocean	Cl, Mnt	less than 100	P. E. Biscaye, 1964, Ph. D. thesis, Yale Univ.; 1964
Chalk	Late Cretaceous (Senonian), Germany	Hl, Kfp, Alb, Trm, Qtz	2000 or less (1)*	Schöner, 1960
Chalk	Late Cretaceous (Cenomanian), Germany	Kfp, Alb, Trm, Qtz	2000 or less (1)*	Schöner, 1960
Chalky marl	Late Cretaceous, Ukraine	Hl, Cl	2000 or less (2)*	Shumenko, 1962
Chalk, limestone	Late Cretaceous, South Dakota	Kfp	6000 or less	Crowley, 1939; Tester and Atwater, 1934
Marl, chalk, limestone	Middle Cretaceous, U.S.S.R.	An	3000 or less (2)	Avdusin in Buryanova, 1960
Marl, chalk	Jurassic and Cretaceous, Russian Platform	Md, possibly Cl-Hl	3000 or less (2)*	Bushinsky, 1950
Limestone, marl	Late Permian, Russian Platform	An	6000 or less (2)*	Boldyreva, 1953
Limestone, dolomite	Late Mississippian, Cumberland Plateau	Alb, Kfp, Qtz, Cor, Ver	4500	Peterson, 1962
Limestone	Mississippian, Iowa	Kfp	3000 or less?	Tester and Atwater, 1934
Limestone	Ordovician, New York	Alb	5000 or less?	Singewald and Milton, 1929
Dolomite	Ordovician, Wisconsin and Minnesota	Kfp	3000 or less	Tester and Atwater, 1934

* Burial depths estimated from stratigraphic data in (1) Gignoux, 1955; (2) Nalivkin, 1960

Table 4. 6. 6 Temperatures of Occurrence of Some Zeolites and Related Minerals (12)

Mineral	Occurrence	Temperature (°C)	Depth (m)
Phillipsite	Deep-sea sediments	0	4000 - 5000
Chabazite, phillipsite, natrolite	Masonry, Roman baths	40 - 70	Surface
Clinoptilolite, analcime	Diagenesis	Low	?
Stilbite	Hunters, Boulder Hot Springs	64, 73	Surface
Clinoptilolite	Yellowstone	125	19 - 26
Analcime	Yellowstone	125 - 155	26 - 60
Mordenite	Wairakei	150 - 230	73 - 300
Heulandite	Wairakei	Within range of mordenite	
Laumontite	Wairakei	195 - 220	150 - 275
Wairakite	Wairakei	200 - 250	180 - 600
Prehnite	Wairakei	200	100
Albite	Wairakei	160 - 240	100 - 600
Adularia	Wairakei	230 - 250	385 - 650
Zeolite and adularia	Steam Boat Springs	170	52

Note: The maximum temperatures recorded at Wairakei boreholes are 250 - 260 C.

Table 4.6.7 Chemical Compositions of Igneous Rocks

	calc-alkali granite,	calc-alkali rhyolite	diorite	andesite	gabbro	tholeiite basalt	alkali basalt	peridotite
SiO ₂	72.08	73.66	51.86	54.20	48.36	50.23	45.78	43.54
TiO ₂	0.37	0.22	1.50	1.31	1.32	2.03	2.63	0.81
Al ₂ O ₃	13.86	13.45	16.40	17.17	16.84	14.07	14.64	3.99
Fe ₂ O ₃	0.86	1.25	2.73	3.48	2.55	2.88	3.16	2.51
FeO	1.67	0.75	6.97	5.49	7.92	9.00	8.73	9.84
MnO	0.06	0.03	0.18	0.15	0.18	0.18	0.20	0.21
MgO	0.52	0.32	6.12	4.36	8.06	6.34	9.39	34.02
CaO	1.33	1.13	8.40	7.92	11.07	10.42	10.74	3.46
Na ₂ O	3.08	2.99	3.36	3.67	2.26	2.23	2.63	0.56
K ₂ O	5.46	5.35	1.33	1.11	0.56	0.82	0.95	0.25
H ₂ O+	0.53	0.78	0.80	0.86	0.64	0.91	0.76	0.76
P ₂ O ₅	0.18	0.07	0.35	0.28	0.24	0.23	0.39	0.05
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

とによる。花崗岩を構成する造岩鉱物の化学組成を表 4.6.8 に示す。花崗岩の構成鉱物中に多く含まれる K, Na, Ca, Al, Si 等が水溶液中に溶出した場合には、溶液組成や溶液濃度が増加する。したがって、緩衝材がこのような条件下に置かれると PH や Eh が変化し、またそれに伴って溶存するイオン種の形態が変化することも考えられる。実際にはイオン種、量、そして溶存状態は原岩の組織、構成鉱物の分解性、たとえば、石英などは他の造岩鉱物に比べ風化に対する抵抗力が強い、および溶液量などに依存するので、HLW貯蔵サイトにおける物理化学的環境の吟味は今後の課題となる。4.6.1 で述べた熱水溶液や塩-アルカリ湖における沸石の変質過程は、多量の溶液の存在下での溶液反応による所が大きい。したがって、HLW貯蔵サイトの物理的環境は、介在する水溶液の量および溶存するイオン種と濃度が各々異なれば、経時変化に伴う物理的条件も変化することが考えられる。溶液-鉱物間の相互反応もこの影響により異なる挙動を呈するであろう。

Table 4.6.8 Chemical Compositions of Rock-forming Minerals in Igneous Rocks.

quartz	SiO_2
plagioclase	$(\text{Na, Al, Si}_3\text{O}_8)_x (\text{Ca Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)_y$
orthoclase	KAlSi_3O_8
biotite	$(\text{Mg, Fe})_{2-3} (\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$
amphiboles	$(\text{Ca, Na})_{2-3} (\text{Mg, Fe})_5 (\text{SiAl})_8 \text{O}_{22}$
phroxene	$(\text{Ca, Fe, Mg})\text{SiO}_3$
olivine	$(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$

4.6.3 沸石類の熱的安定性

沸石鉱物が他の鉱物へ変換する際の温度はドライの場合と水の関与する場合とで大きく異なる。表 4.6.9 に示すように合成ゼオライト Na-X は水蒸気の存在下では 350°C で構造が崩壊し、吸着作用を示すようになる。部分的に交換された H^+ が酸として働くために PH は低下し、沸石の熱的安定性が増す。また、ゼオライト X の場合には、Na が Ce^{3+} によってイオン交換されたものが著しく熱的安定性が向上する表 4.6.10 の例からも判る通り、沸石中に含まれるイオン種により熱的安定性も異なる。多くの沸石は温度上昇に伴い、水蒸気の存在下では水による触媒作用により構造が不安定になりやすい。比較的 Si/Al の高い沸石は、Si/Al の低い沸石に比べて構造のフレームワークが高温まで安定に

Table 4. 6. 9 Steam Stability of Zeolite X^a (112)

Sample Zeolite X		X-Ray Intensity ^b		Adsorption ^c	
		(111)	(533)	(wt %)	
NaX		17	40	5.3	
Na, HX ^d		76	35	30.4	
NaX untreated		150	30	35.6	
		X-Ray		Adsorption (wt %)	
				H ₂ O ^f	Kr ^g
NaX pellets ^e	before	—		26.5	60.7
	after ^h	50% loss		14.3	24.2

^aPowder sample 350°C, 8 hours in 100% steam
^bArbitrary units
^cO₂ at -183°C, 700 torr
^dTitrated in water slurry to pH 5.9 with HCl (0.5N)
^ePellets 4 - 8 mesh hot pressed at 200°C, 25,000 psi
^f25°C, 4.6 torr
^g-183°C, 18 torr
^h350 - 375°C steam, 14 hr

Table 4. 6. 10 Steam Stability of Zeolite X^a (112)

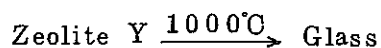
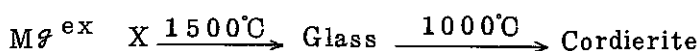
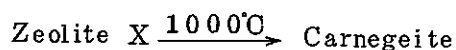
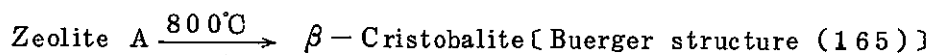
Cation Form	%Exchange	Structure ^b	Adsorption ^c
K ⁺	77	-60%	-89%
Na ⁺	100	-80%	-84%
Ca ²⁺	84	-60%	-71%
Ce ³⁺	77	no change	-21%

^aLoose powder (300°C, 8 hr in 100% steam)

^bDetermined from loss in intensity of selected x-ray powder reflections.

^cAs determined from argon adsorption at -183°C and 700 torr

維持される。この理由は、SiO₄四面体よりもAlO₄四面体の方が加水分解を受けやすいことによるものである。合成ゼオライトXと合成ゼオライトYとは、図4.6.3に示すようにSi/Alの増大に伴い、Si/Al > 1.5では410°Cにおいても構造は安定に維持される。モルデン沸石および斜ブチロル沸石はSi/Alの最も高い沸石に属し、加水分解による劣化という点では他の沸石類よりも抵抗力がある。沸石は脱水に引き続いて加熱されることにより、究極的には結晶構造が崩れ無定形になるか、あるいは沸石以外の他の鉱物相へと変化する。この例としては次のようなものが挙げられる。



これらの合成ゼオライトは、同種のものであっても含まれるイオン種の違いにより熱的安定性が異なる(表4.6.10および図4.6.4)。

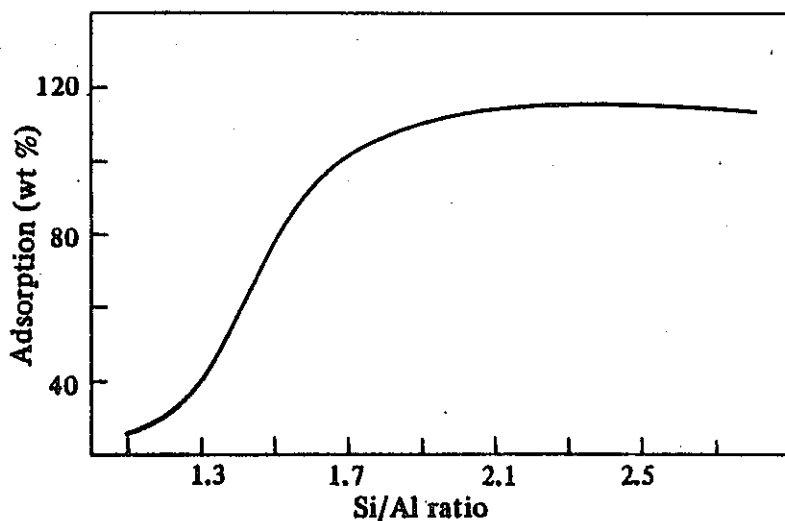


Fig. 4.6.3 Effect of Si-Al composition on hydrolytic stability of zeolites X and Y (25). Zeolites subjected to water vapor at 410° and atmospheric pressure for three hours. Retention of zeolite crystallinity determined from percent retention of oxygen adsorption capacity at 100 torr and -183° C.

温度かつ圧力も上昇する場合には、沸石類の密度の高いアルミノケイ酸塩である他の沸石類や長石類へと変化する。表 4.6.11 にゼオライト Y の加圧時の変化を示してあるが、 500° C, 20Kb の例にみられるような変換は直接起こらずに、ゼオライト P や方沸石のような中間性成物を経て最終的にヒスイ輝石へ変化すると考えられる (表 4.6.12)。

表 4.6.13 に示す HC の溶液中での種々の沸石の熱的安定性から判る通り、一般に酸性条件下では沸石は熱的安定が高く、また Si/Al の大きい (シリカに富む) 沸石も熱的安定性が高いので表 4.6.14 ではモルデン沸石や斜ブチロル沸石、合成ゼオライト L などでは、他の沸石類よりも高い熱的安定性が期待される。このような温度、圧力、系の化学組成 (溶液、ゼオライトに含まれる陽イオン種)、PH 条件、経時変化等により同じ種類の沸石でもその熱的安定性には差が生ずることが理解されよう。一方、ドライな条件における沸石類の熱的安定性は表 4.6.11 に示すように、水溶液の存在下におけるそれとは大きく異なることが予想される。表 4.6.14 に示すように、1 kb, 10 日間の反応では、沸石類の熱的安定性はドライな条件に比べて低下し、他の沸石類または鉱物相へと変わる。準安定相とみなされるものもある沸石類は、続成作用によっては生成までに極めて長い時間を要する。また、沸石生成の温度条件は天然の場合と合成実験による場合とは必ずしも一致しないであろう。図 4.6.5 は、合成沸石が他の沸石へ変換する際の温度および鉱物種を示したものであるが、いずれの場合も実験期間の延長に伴い、他鉱物への変換温度が低下する傾向がうかがえる。すなわち、沸石の熱的安定性は反応時間に大きく依存してい

Table 4.6.11 Transformation of Zeolites and Related Minerals from Synthetic Zeolite Y

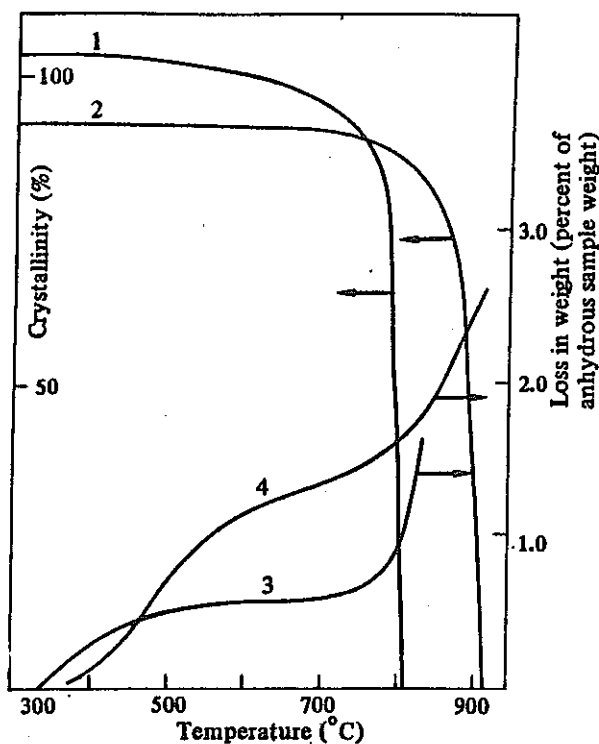
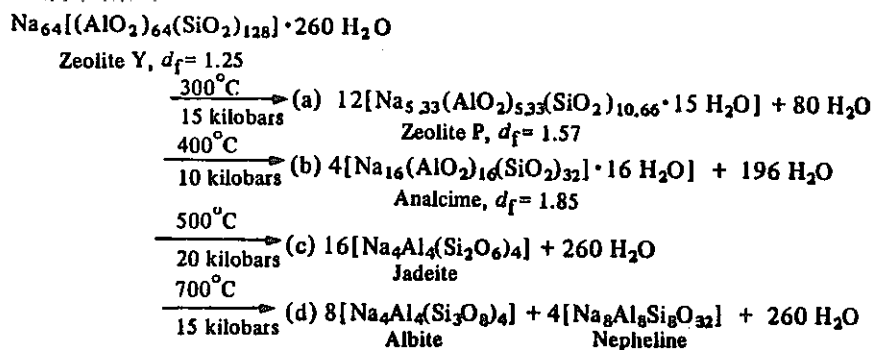


Fig. 4.6.4 Thermal stability in air of zeolite Y. Heated for 16 hours after an initial dehydration in air at 350° (116). Si/Al ratio = 1.75; Ca exchange = 0.91 eq. fraction. (1) NaY - crystallinity; (2) CaY - crystallinity; (3) NaY - loss in weight (% w/w); (4) CaY - loss in weight (%w/w).

Table 4.6.12 Some Products of the Transformation of Zeolite Y at High Pressure (117)

<i>Temp (°C)</i>	<i>Pressure (kilobars)^a</i>	<i>Product^b</i>
300	15	P
400	10	analcime
400	25	jadeite
500	5	analcime
500	20	jadeite
600	5	analcime
600	25	jadeite
700	15	albite

^aExperiments performed in a uniaxial "simple squeezer" of the Griggs-Kennedy type (118).

^bProduct as identified by x-ray powder pattern.

Table 4.6.13 Stability of Zeolites to Anhydrous HCl at 228 Torr (120)

<i>Zeolite</i>	<i>Ratio Si/Al</i>	<i>Temperature (°C)</i>	
		<i>200°</i>	<i>610°</i>
Na Mordenite	4.75	stable	stable
Na Clinoptilolite	4.65	stable	stable
Zeolite L	3.0	stable	stable
Na Chabazite	2.5	not stable	—
Na Y	2.4	stable	stable
Na X	1.33	not stable	—
Na A	1.0	not stable	—

Stable = no change in x-ray powder diffraction lines.

Table 4.6.14 Hydrothermal Conversion of Zeolite Minerals at 1000 bars, 10 days
(110)

Starting Zeolite	Degree of Exchange ^a	Temp. (°C)	Phase Formed ^b
Chabazite ^a	0.73 CaO	230	wairakite
Li ^{ex}	0.94	310	poorly crystalline chabazite
Na ^{ex}	0.98	210	analcime
K ^{ex}	0.92	300	high sanidine ^c
Ca ^{ex}	0.90	230	phillipsite
Ba ^{ex}	0.68	250	unknown
Harmotome	0.77 BaO	330	celsian ^d
Li ^{ex}	0.86	350	wairakite and montmorillonite
Na ^{ex}	0.77	250	analcime
K ^{ex}	0.79	300	high sanidine ^c
Ca ^{ex}	0.12	320	celsian ^d
Ba ^{ex}	0.86	320	celsian ^d
Gmelinite	0.99 Na ₂ O	200	analcime
Li ^{ex}	0.96	200	phillipsite
Na ^{ex}	0.99	200	analcime
K ^{ex}	0.93	300	high sanidine ^c
Ca ^{ex}	0.93	220	phillipsite
Ba ^{ex}	0.90	250	harmotome
Gismondine	0.80 CaO	235	natrolite
Li ^{ex}	0.88	200	LASH-1 ^e
Na ^{ex}	0.91	200	analcime
K ^{ex}	0.53	300	feldspar
Ca ^{ex}	nd	235	natrolite
Ba ^{ex}	0.48	220	harmotome
Phillipsite	0.71 CaO	270	wairakite
Li ^{ex}	0.78	250	montmorillonite
Na ^{ex}	0.92	230	analcime
K ^{ex}	0.65	300	high sanidine ^c
Ca ^{ex}	0.90	260	wairakite
Ba ^{ex}	0.25	250	harmotome
Stilbite		300	wairakite
Clinoptilolite		360	mordenite

^a Degree of exchange expressed as $\frac{\text{Sum of exchange cation}}{\text{total exchangeable ions}}$

^b These were identified by x-ray powder patterns and indicate the structure-type formed

^c High sanidine is a potassium feldspar, $\text{KA1Si}_3\text{O}_8$

^d Celsian is a barium feldspar, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

^e LASH-1 = Zeolite Li-A, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

ることがわかる。一般に、合成ゼオライトには不安定であるものが多く、天然産の沸石よりも反応速度が速い。図 4.6.5 に示されている温度や期間の値をただちに天然沸石の生成条件に適用することはできないが、反応期間が長期にわたる場合には予想されるよりも低温で別の鉱物相に変化する可能性が示される。同一種の沸石類でもその組成範囲が広いこともあり、熱力学的データとしては方沸石のように限られたものについてのみ得られている。

天然において沸石の含まれる地層の地質時代からその生成、変化する時間を推定することも考えられるが、たとえば岩層の時代が判ってもその時代から現在までの履歴が不明である場合には、沸石が生成するまでの時間や温度を知ることは難しい(図 4.6.6, 表 4.6.

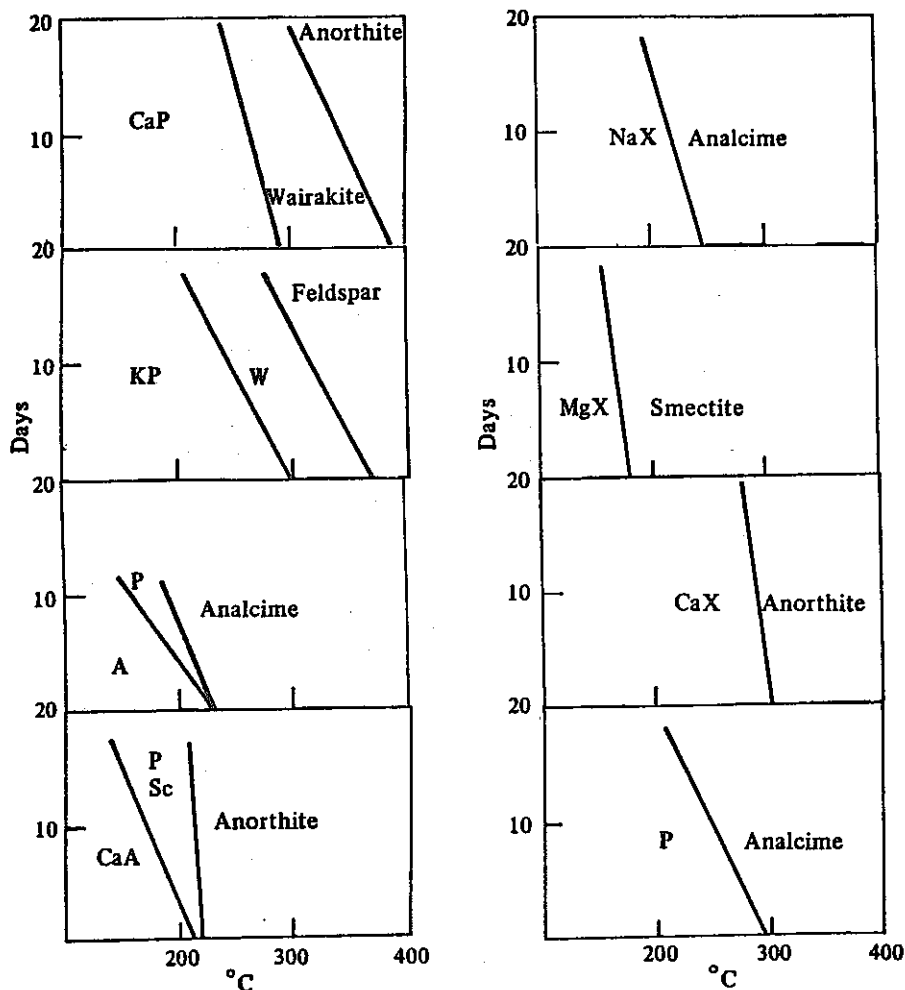


Fig. 4.6.5 Time-temperature diagrams showing hydrothermal transformation of some zeolites at 20,000 psi pressure of H_2O (111). Compositions of starting materials are as follows (in moles of oxides):

- | | |
|--------------------|---|
| (a) Zeolite X, NaX | $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.4SiO_2 \cdot 4.3H_2O$ |
| (b) Calcium X | $CaO_{1.0} \cdot Al_2O_3 \cdot 2.4SiO_2 \cdot nH_2O$ |
| (c) Magnesium X | $MgO_{0.81} \cdot Na_2O_{0.19} \cdot Al_2O_3 \cdot 2.4SiO_2 \cdot nH_2O$ |
| (d) Zeolite P | $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 4.3H_2O$ |
| (e) Calcium P | $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4.9SiO_2 \cdot 5.5H_2O$ |
| (f) Zeolite A, NaA | $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.9SiO_2 \cdot 3.7H_2O$ |
| (g) Potassium P | $K_2O_{0.88} \cdot Na_2O_{0.12} \cdot Al_2O_3 \cdot 4.8SiO_2 \cdot 2.8H_2O$ |
| (h) Calcium A | $CaO_{0.96} \cdot Na_2O_{0.04} \cdot Al_2O_3 \cdot 1.9SiO_2 \cdot 5H_2O$ |

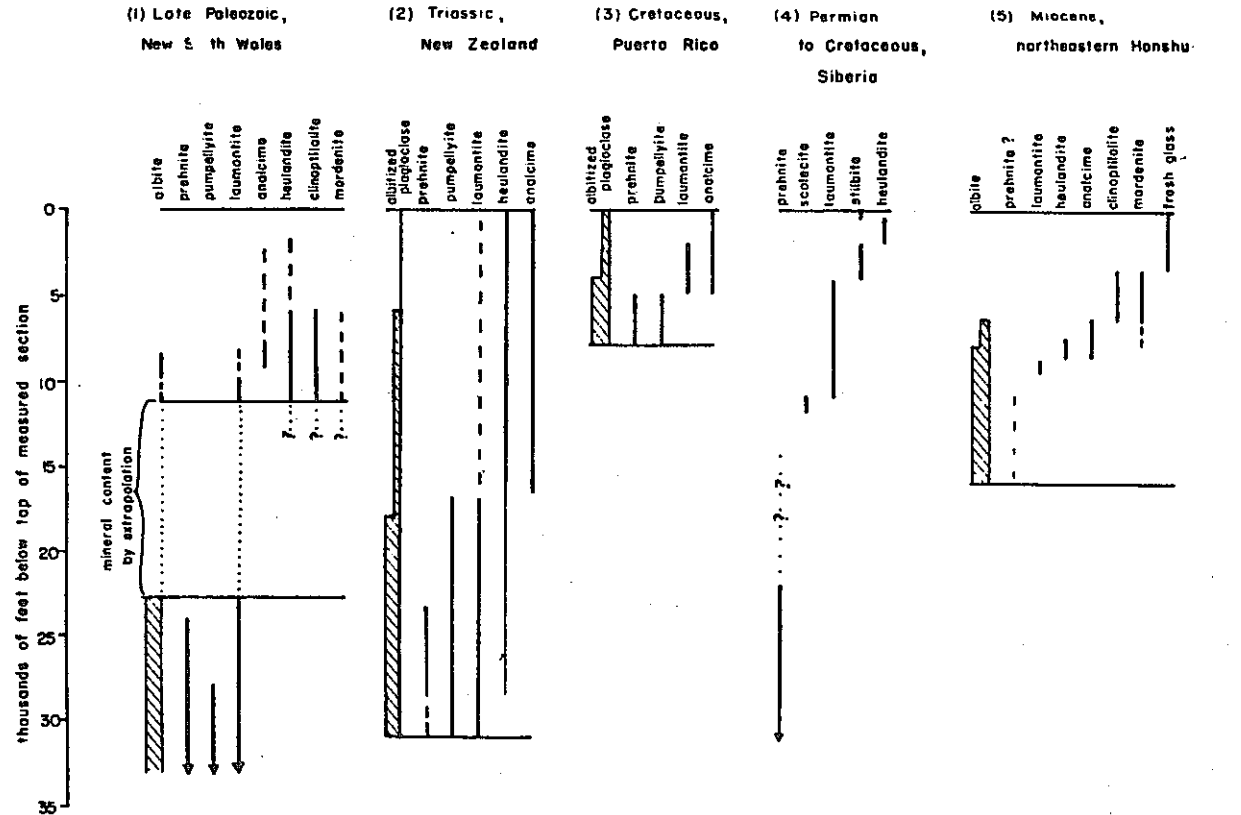


Fig. 4.6.6 Vertical zonation of zeolites, albite, prehnite, and pumpellyite in sequences of sedimentary rocks. References for data in column (1): Coombs (1958), Packham and Crook (1960), Wilkinson and Whetten (1964), and Whetten (1965b). Column (2): Coombs (1954) and Coombs and others (1959). Column (3): Otálora (1964). Column (4): Zaporozhtseva and others (1961) and Kossovskaya and Shutov (1961). Column (5): Utada (1963, M.S. thesis, Tokyo Univ.) and Iijima and Utada (in press).

1 ; 4.6.2)。合成実験では天然で産出のまれな合成相が生じる場合があるということにも留意する必要がある。実験的に得られた温度と、天然での生成温度とを対応させるためには、合成実験による変質過程と天然での産状を対応させ、合成により得られた変質鉱物と天然物についての物性、形態、生成条件の比較を行い、反応速度論、平衡論等多くの観点から総合的に考察する必要がある。

以上のように長期間にわたって高温条件にさらされると予想される緩衝材の開発にあたっては、HLW貯蔵サイトの物理化学的条件に近い状況を野外に求め、合成実験と並行させて長期間の観測データ、分析データを継続的に蓄積することも場合によっては必要であると思われる。

4.7 熱水合成実験に基づく沸石の変質過程

4.6.1で述べたように、緩衝材に混入させて用いる可能性のあるモルデン沸石、斜プチロル沸石は天然では随伴して産することが多い。またこれらの生成環境から、温度、圧力の他に、PH、alkalinityなどが沸石相互および沸石関連鉱物間の反応や生成に影響することも疑いのないことである。これらを確認するために、温度、 $[Na^+]$ 、PH条件における斜プチロル沸石の熱水変質実験を行った。その結果は昨年の報告書に述べた通りである(図4.7.1～図4.7.4)。合成実験の結果として得られた温度、PH、 $[Na^+]$ 等の値は、天然における鉱物生成時の物理化学条件を示すとは限らない。多くの場合、合成実験で示された温度、 $[Na^+]$ 、PH等の値は天然条件ではかなり低下する傾向が強い。合成実験では時間的な制約から天然の条件を再現することは不可能であるが、変質過程に影響を及ぼす物理化学的条件の種類と寄与の大きさを確認することはできる。

HLW貯蔵サイトの物理化学的条件として、系の化学組成、岩石や緩衝材からの種々のイオン溶脱、微生物や放射線の影響、PH変化、温度の上昇等が考えられる。これらの条件をふまえて、変質過程についての基礎的なデータの収集と相変換の様相を知るために、実験系にカリウムを加え沸石類の熱水変質実験を行った。HLW貯蔵サイトの母岩を花崗岩とみなし、 $Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ の系を想定した。物理化学的因子としては温度(200°C, 250°C)PH、 $[K^+]$ 、 $[Na^+]$ に限定した。実験期間は5日、出発物質としては斜プチロル沸石(山形県板谷産)を、反応溶液としてはNaOH, NaCl, KOH, KCl水溶液を用いた。圧力は600 Kg/cm²以下である。反応に用いた固相、液相はそれぞれ400 mg, 11 ccであり、これは溶液量が十分にある場合に相当する。実験はモーレー型オートクレーブを用い、試料と溶液の反応は内装された金の容器内で行われた。

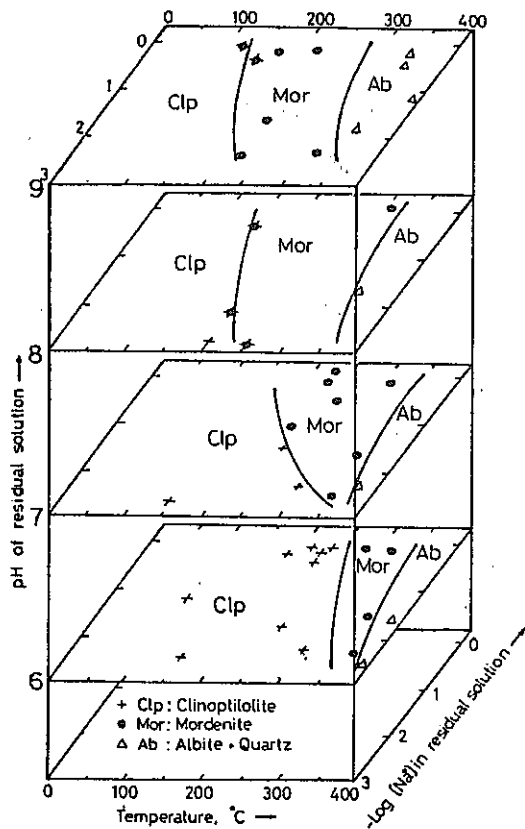


Fig. 4.7.1 Relations of clinoptilolite, mordenite and albite with increasing temperature, pH and Na^+ concentration of the solution in the pH range from 6 to 9.

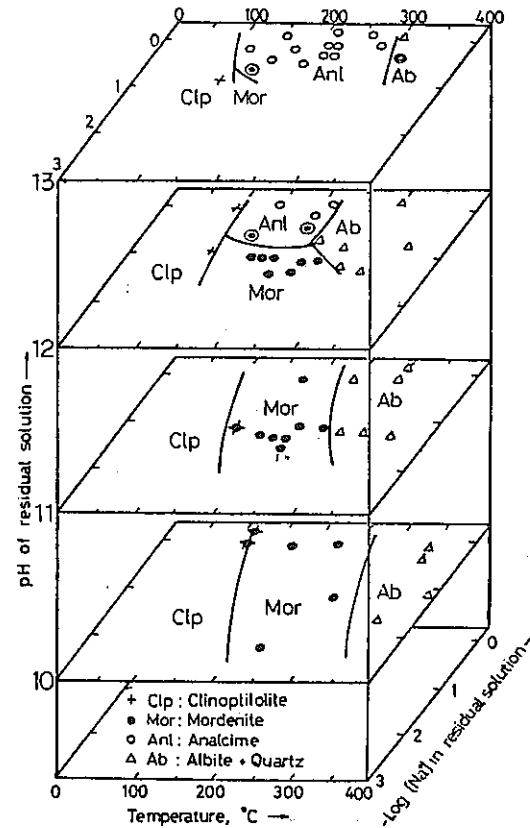


Fig. 4.7.2 Relations of clinoptilolite, mordenite, analcime and albite with increasing temperature, pH and Na^+ concentration of the solution in the pH range from 10 to 13

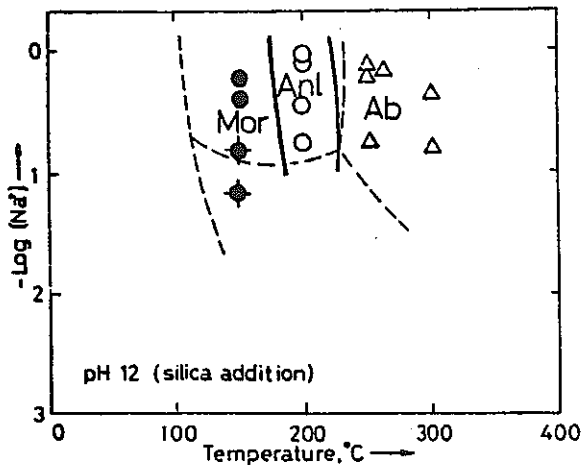


Fig. 4.7.3 Relations of clinoptilolite, mordenite, analcime and albite as a function of Na^+ concentration and temperature in the presence of additional silica (solid line) at final $\text{pH} \approx 12$. Broken line indicates the phase boundary shown in Fig. 2. Mor; Mordenite + Quartz, Anl; Analcime + Quartz, Ab; Albite + Quartz

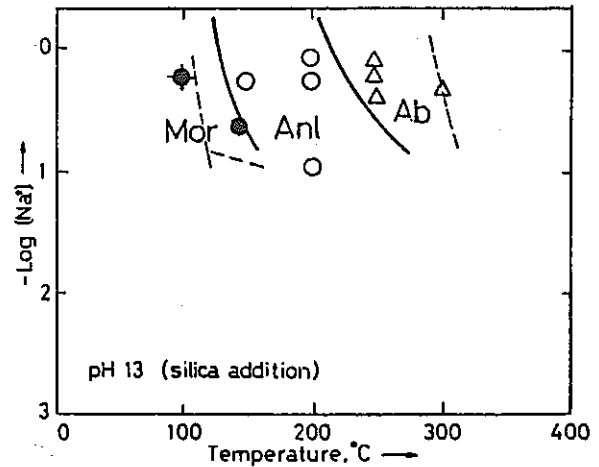


Fig. 4.7.4 Relations of clinoptilolite, mordenite, analcime and albite as a function of Na^+ concentration and temperature in the presence of additional silica (solid line) at final $\text{pH} \approx 13$. Broken line indicates the phase boundary shown in Fig. 2. Mor; Mordenite + Quartz, Anl; Analcime + Quartz, Ab; Albite + Quartz

出発物質の化学組成を表 4.7.1, 実験条件および反応溶液については表 4.7.2 に示す。

合成鉱物相は十分に水洗された後に, X線粉末法により同定された。得られた相は斜プロル沸石 (未変質, ただし化学組成には変動が見られる), モルデン沸石, 方沸石, 曹長石, カリ長石であり, 従属鉱物として α -クリストバライト, 石英等のシリカ鉱物が確認された。代表的な合成相については走査型電子顕微鏡観察も行った。

合成物については鉱物相の固定と並行して化学分析を行った。 Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , CaO , は原子吸光, Na_2O , K_2O は炎光法, H_2O は熱天秤を用いた。しかしながら, 合成物が極めて少量であるために SiO_2 は検出されなかった。表 4.7.3 に代表的な合成相の化学分析値を示す。

一方, 残液は PH を測定した後に希釈して分析に供した。 Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , CaO は原子吸光, Na_2O , K_2O は炎光法, SiO_2 は PH 調整後, 比色法 (モリブデン青法) に

Table 4.7.1 Chemical Analysis Data of Starting Material (Clinoptilolite, from Itaya)

	Wt %	Mol. prop.
SiO_2	67.92	1.130
TiO_2	trace	—
Al_2O_3	11.74	0.115
Fe_2O_3	0.54	0.004
MnO	0.01	—
MgO	0.27	0.007
CaO	1.01	0.018
Na_2O	2.60	0.042
K_2O	3.82	0.041
$\text{H}_2\text{O}(+)$	7.25	0.453
$\text{H}_2\text{O}(-)$	5.27	0.292
Total	100.43	

Table 4. 7. 2 Experimental Data (Selected experiments only)

Run	Temperature C	Pressure bars (Duration; 5 days)	NaOH (normality)	NaCl	KOH	KCl	initial PH	final PH	Solid phase obtained
1	200	600	0.01	1.0	-	-	11.85	9.23	Clp+Md
2	200	600	0.1	1.0	-	-	12.70	11.50	Clp+Md
3	200	600	0.01	-	-	-	13.00	11.70	Md
4	250	800	0.1	-	-	-	13.00	11.73	Md
5	200	600	0.1	-	-	-	13.00	12.00	Md
6	250	600	0.01	-	-	-	12.00	9.60	Md
7	250	100	0.01	1.0	-	-	11.80	6.90	Md
8	250	100	0.01	2.0	-	-	12.00	7.85	Md
9	200	600	1.0	-	-	-	12.95		An
10	220	620	1.0	-	-	-	12.95		An
11	255	480	1.0	1.0	-	-	13.62		An
12	250	510	1.0	-	-	0.1	13.20		An
13	205	630	-	0.1	1.0	-	13.30		K-feld

Synthesized Phase; Clp; Clinoptilolite

Md; Mordenite

An; Analcime

Ab+Qz; Albite + Quartz

K-feld; K-feldspar

Table 4.7.3 Chemical Analysis data of products (Wt %)

(Analysed by Kusakabe)

RUN	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
1	64.69	13.24	0.62	0.24	1.15	5.93	1.33	12.80
2	68.38	11.34	0.43	0.14	0.98	6.07	1.21	11.45
3	66.34	13.23	0.80	0.23	1.04	5.05	3.13	10.00
4	68.38	12.29	0.77	0.18	0.97	4.72	3.49	9.20
5	65.25	13.23	0.44	0.21	1.18	4.78	3.31	11.60
6	68.30	11.91	0.52	0.21	0.95	2.56	3.25	12.30
7	69.36	10.96	0.57	0.20	0.45	4.72	0.84	15.90
8	70.26	11.32	0.51	0.28	0.91	4.31	1.51	10.90
9	54.90	19.47	0.77	0.39	1.82	14.15	0.30	8.20
10	56.31	18.90	1.04	0.36	1.57	12.94	0.48	8.40
11	53.20	20.79	0.65	0.33	0.32	15.50	0.06	9.15
12	59.01	18.64	0.64	0.46	1.49	8.83	3.13	7.80
13	62.27	15.79	0.90	0.42	0.97	0.09	17.83	1.73

よった。残液（反応溶液）の分析結果を表 4.7.4 に示す。

実験結果に基づく相関係図を図 4.7.5 に与える。この相図は残液の PH, $[K^+]$, $[Na^+]$ の値から得たものである。reversible（逆反応）の実験は行なっていない。図から次のことが判る。(1) 温度の上昇に伴い、溶液の $[Na^+]$ の大きい場合には斜プチロル沸石 → モルデン沸石 → 方沸石 → 曹長石への変質過程が見られる。(2) 方沸石の生成条件はかなり高い PH かつ $[Na^+]$ のもとに限られる。(3) 温度の上昇、溶液の $[K^+]$ の増加に伴い変質過程は斜プチロル沸石 → カリ長石となり、モルデン沸石は顕著にあらわれてこない。以上の傾向は 200°C, 250°C のいずれの場合においても認められる。

(4) 温度が高い場合には、より低い PH 条件またはより低いアルカリイオン濃度のもとで (1), (3) の変質過程が可能になる。換言すれば PH またはアルカリイオン濃度が低下すると沸石 → アルカリ長石の変換は起こりにくくなる。(5) アルカリ条件でも本質的には変わらないが、PH（またはアルカリイオン濃度）の増加により生成領域は大きく異なる。

(6) 溶液がほぼ同じ PH 条件, Na^+/K^+ 条件であっても、カリ長石が曹長石よりも広範にわたって生成する。また、200°C において高い PH 条件では K^+ 濃度の増加につれてカリ長石の生成が認められる。しかしながら、モルデン沸石から曹長石への変化は、カリ長石ほど低温では起こらない。表 4.7.3, 4.7.4 は、PH の増加に伴って固相から溶脱するシリカの量が増えることを示しており、シリカの溶脱はアルカリイオン濃度の影響も受けると理解される。(7) 一般に、低温でも PH が増加すると（alkalinity が増加する）

沸石 → 長石の変換が起こりやすくなると考えられているが、PH が中性に近い条件下ではこの変化は起こりにくいこと等が図から明らかになる。いずれにしても、沸石類はアルカリ環境下で、一方粘土鉱物はその生成条件からも酸性条件で変化を受けやすい傾向を考慮した上で、HLW 貯蔵サイトの物理化学的条件に適合する最適な緩衝材の設計にあたる必要がある。

さて、沸石の変質過程をもう少し詳しく吟味してみよう。温度, PH, $[Na^+]$, $[K^+]$ の変化に伴う斜プチロル沸石, モルデン沸石の変質過程はおよそ次のようになる。

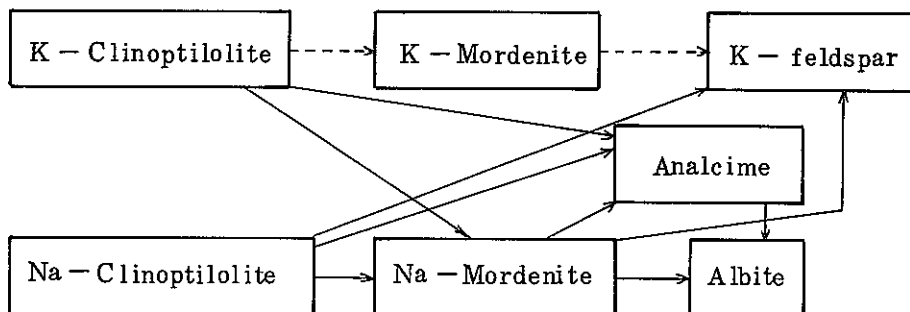
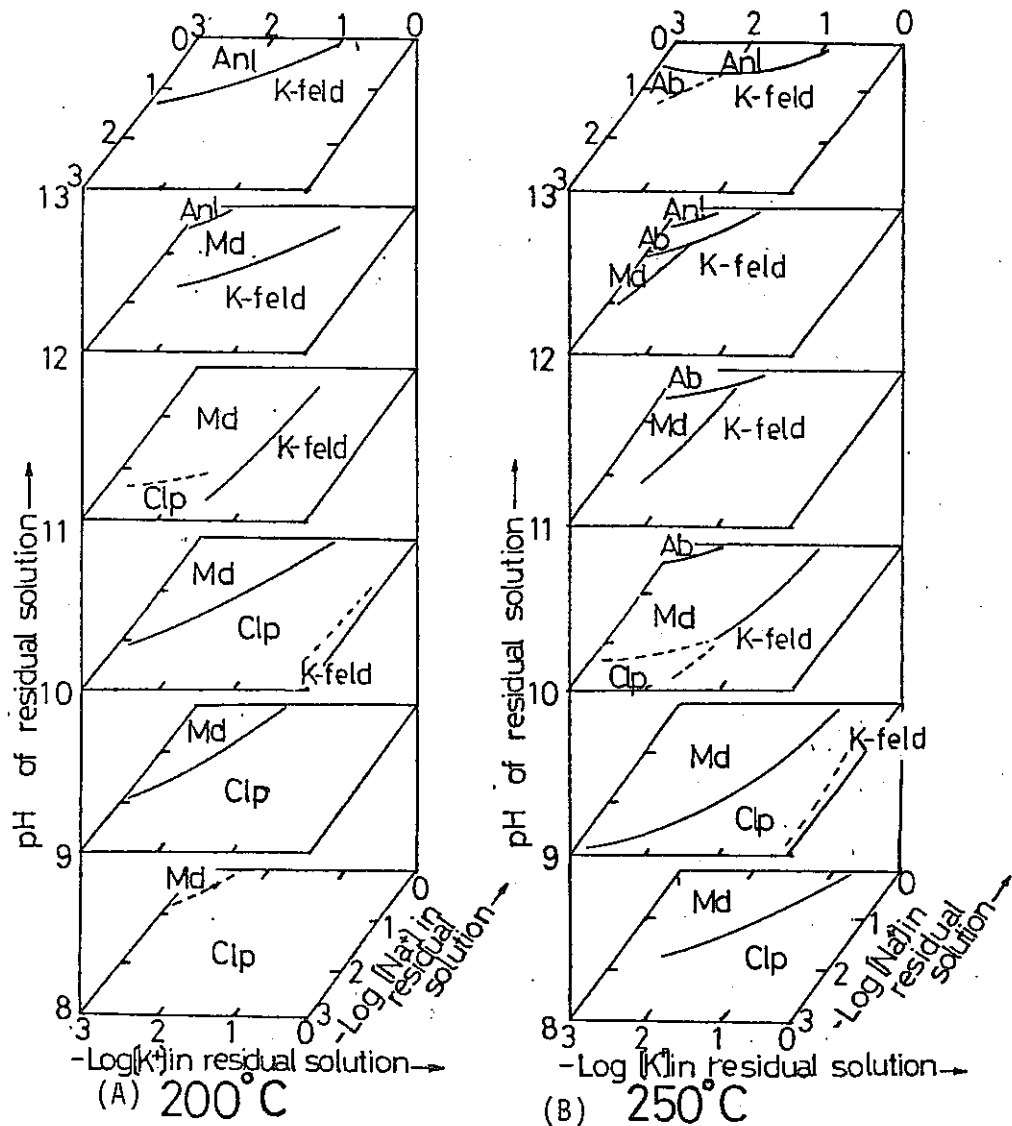


Table 4. 7. 4 Chemical Analyses data of residual solution (PPM)

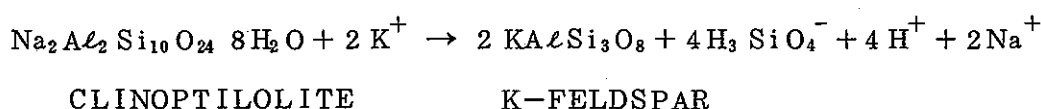
Run	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺ Fe ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺
1	4670	10	TR	1.6	18	32600	960
2	2570	10	TR	1.8	24	28930	850
3	1040	10	3.0	1.7	27	1440	TR
4	2920	10	TR	1.3	8.0	1750	40
5	2720	10	3.5	1.3	12.0	2190	145
6	210	10	TR	2.2	10.5	110	TR
7	270	10	TR	1.9	27.4	21500	870
8	160	15	8.3	5.2	18.4	22500	1440
9	9700	10	10.5	2.6	13.1	19700	1700
10	9700	10	17.5	3.3	12.3	17600	9800
11	5840	10	TR	3.0	11.4	43600	1300
12	9600	25	2.3	10	2.3	22000	4500
13	3100	28	4.2	1.3	16	2500	24100



Clp: Clinoptilolite
 Md: Mordenite
 An: Analcime
 Ab: Albite + Quartz
 K-feld: K-Feldspar

Fig. 4.7.5 Phase Relations of Clinoptilolite(Clp), Mordenite(Md),Analcime(An),Albite(Ab) and K-Feldspar(K-feld) on the Section of Constant pH Plane; Three Axis of Na^+ - K^+ -pH of the Residual Solution in Consequence of the Experiments at 200°C and 250°C

これらのうち、Kを多く含むモルデン沸石の生成は稀であると考えられるし、実験によれば Clinoptilolite → Albite の変換は直接起こらず、Mordenite を中間生成物として反応が進むと考えられる。ただし、溶液中の陽イオンが、 Na^+ 、 K^+ だけではなく、 Ca^{2+} や他の陽イオンを含む場合には、他の変質過程をとることも考えられる。地熱地帯では、斜ブチロル沸石から直接カリ長石が生成しているという報告もある。いま、Na に富む Clinoptilolite がきわめて高濃度の K を含む溶液中でカリ長石になるという反応を考えてみると、PH 変化は実験に使用される溶液が強アルカリ (KOH) か、中性の KCl 溶液かで規定されるとみなすことができる。溶存する陽イオンの形態は PH 変化により異なるので、残液の化学分析値から得た値をもとに、理想化し反応式を示すと次のようになる。高い PH 条件では



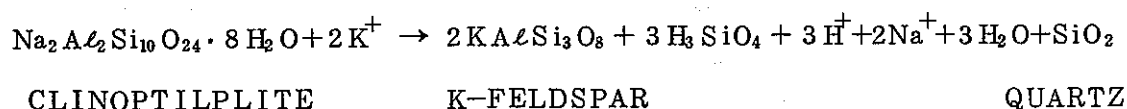
となり

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \\ &= 1 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

とすると

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{Na}^+]^2 [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]^4}{[\text{K}^+]^2} = \frac{[\text{Na}^+]^2 [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]^4}{[\text{K}^+]^2 10^{4\text{PH}}}$$

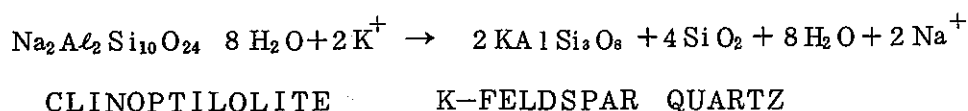
となり、PH の減少に伴い



従って

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+]^3 [\text{Na}^+]^2 [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]^3}{[\text{K}^+]^2} = \frac{[\text{Na}^+]^2 [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]^3}{[\text{K}^+]^2 10^{3\text{PH}}}$$

更に低い PH では



となり、カリ長石 (KAlSi_3O_8)、石英 (SiO_2) は固相であるので

$$K_3 = \frac{[\text{Na}^+]^2}{[\text{K}^+]^2}$$

このようにPHの変化により濃度定数を与える式が変化することが理解される。反応後のPHが低下する(表4.7.3)現象は、式の右辺に H_3SiO_4^- と H^+ が出ることで説明可能となる。また、一定温度では K_1 は一定であるので、高いPH条件下では $[\text{K}^+]$ が減少するか、あるいは $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]^4 [\text{Na}^+]^2$ が増加する条件下で斜プチロル沸石 \rightarrow カリ長石の反応が起こることになる。実験結果からは、高いPH条件では $[\text{K}^+]$ が低くてもカリ長石が生じている。また残液の分析値(表4.7.3)から判る通り、高いPH条件では残液中のシリカの溶存量は大きい。実際には、シリカ以外の溶存イオンのすべてを式中に考慮する必要があるが、Alは残液中に検出されていない。いま、高いPH条件における

$$K_1 = \frac{[\text{Na}^+]^2 [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]^4}{[\text{K}^+]^2 10^{4\text{PH}}} \quad \text{と}, \quad K_2 = \frac{[\text{Na}^+]^2 [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]^3}{[\text{K}^+]^2 10^{3\text{PH}}} \quad \text{とを}$$

比較すると、同じNa/Kであっても、PHの高い条件では、低い条件における K_2 よりも H_3SiO_4^- が増加することがわかる。この式は反応をシリカの溶出量のみで考慮したものだが、図4.7.5に示された相関係の傾きとは矛盾しない。

同様に、モルデン沸石がカリ長石へ変化する際の反応式から得られる各々の濃度定数は高PH(K_1)から中性側に移る(K_3)に従い、

$$K_4 = \frac{[\text{Na}^+]^2 [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]^3}{[\text{K}^+]^2 10^{2\text{PH}}} \quad K_5 = \frac{[\text{Na}^+]^2 [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]^3}{[\text{K}^+]^2 10^{2\text{PH}}}$$

$K_6 = \frac{[\text{Na}^+]^2}{[\text{K}^+]^2}$ となり、斜プチロル沸石 \rightarrow カリ長石の反応の際と同様の傾向がみられる

こととなる。すなわち、Na/Kが同じ場合には、 $10^{2\text{PH}}$ はPHが高くても斜プチロル沸石 \rightarrow カリ長石の際の式中に示される $10^{4\text{PH}}$ よりも小さくなるので、分子の $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]^4$ で示されるシリカの濃度は減少する。シリカだけでなく、多くの陽イオンの高温条件における溶存量や溶存形態、解離度などについては不明な点が多いので、現状では定量的な値を得ることは困難である(これは分析精度にもよる)が、緩衝材への使用に際して肝要なことは、水が関与し、しかも水溶液中に各種の陽イオンが存在する場合、経時変化につれて緩衝材がより高温で安定な相とと変化する可能性である。緩衝材の受ける熱履歴と、それに応じた周辺の溶液反応については安全性の上で十分に時間をかけた検討が必要である。

ここで留意すべき点は、実験的に確認した変質過程と同様の変質過程を天然に認める例はかなり多いものの、温度やPH、アルカリイオン濃度等の値については必ずしも天然での生成条件と一致しないということである。

また、この相図は時間を5日と限定して得られている。PHやアルカリイオン濃度が高

い条件では反応速度も速いために短時間で変質過程を確認できるが、反応が緩慢である中性に近い条件では、反応はこの期間で必ずしも平衡に達していない可能性もある。

前述したように、緩衝材が高い温度条件に長期間置かれた場合に、その変質の有無あるいはその様子を知ることは、工学障壁の健全性を吟味する上で極めて重要である。このためには時間を要因にとった実験を行うことと、実験条件で得られた温度やPH条件などが天然ではどの程度の温度やPH条件に外挿されるかを見積ることが肝要であり、これらは合成実験と並行に考えていく必要がある。沸石類の熱変成の項で述べたように、系に対して水が関与する場合とそうでない場合とでは、熱変成の状況、すなわち温度条件や変質過程の進行する鉱物の種類もその様相が大きく異なると考えられる。

4.8 緩衝材の熱史に関するシミュレーション

緩衝材の候補材料であるベントナイトは含水粘土鉱物である。高温条件下では、主成分のスメクタイトが、膨潤性の乏しいライトへ速度論的過程を経て徐々に転移してゆくため、長期的安定性は本来あまり期待できない。この転移速度は温度に大きく影響されるため、緩衝材としての長期的安定性を評価するためには、それがたどる熱史の見積りが不可欠である。

昨年度も、定常熱伝導モデルが用いてこの熱史についての計算を行なったが、得られた結果は実際の処分場で予想される温度より、高い温度を与えることになる。

本節は、現実により近い、非定常熱伝導モデルを考え、有限要素法を用いて緩衝材のこうむる熱史の解析を行なった。

4.8.1 有限要素法

(1) 理論 ⁽⁵⁹⁾⁽⁶⁰⁾

2次元非定常熱伝導方程式は、固化本—キャニスター—緩衝材—岩体系を水平方向の2次元で扱おうと熱収支は(1)式で与える。

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + Q \quad (1)$$

但し、 C ：比熱、 ρ ：密度、 λ ：熱伝導率、 Q ：単位体積あたりの発熱量、 t ：時間
 T ：温度

(1)式を、Galerkin法を用いて、まず空間方向に離散化する。

温度 T を各要素内で節点パラメーター $\{T\}$ により以下のように定める。

$$T = [N] \{T\} \quad (2)$$

但し $[N]$ は内挿関数である。ここで $[]$ は行列を、 $\{ \}$ はベクトルを表わす。

(1)式に対してGalerkin法を適用すると、

$$\int_V N_i \left(-\lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - Q + C\rho \frac{\partial T}{\partial t} \right) dV = 0 \quad (3)$$

(3)式の最初の2項を部分積分すると、

$$\int_V \lambda \left(\frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial y} \right) dV - \int_S \lambda N_i \frac{\partial T}{\partial n} dS$$

となることから、(但し、 $\partial/\partial n$ は法線方向の微分) (3)式に(2)式を代入すると、全体に対するマトリックス方程式として、

$$[K]\{T\} + [C] \frac{\partial}{\partial t} \{T\} + \{F\} = 0$$

が与えられる。各マトリックスは、要素のマトリックスを全体系に組み込んだものであり、要素のマトリックスは以下の式で与えられる。

$$K^e_{ij} = \int_{V^e} \lambda \left(\frac{\partial N_i}{\partial x} \cdot \frac{\partial N_j}{\partial x} + \frac{\partial N_i}{\partial y} \cdot \frac{\partial N_j}{\partial y} \right) dV \quad (5)$$

$$C^e_{ij} = \int_{V^e} C \rho N_i N_j dV \quad (6)$$

$$F^e_i = - \int_{V^e} N_i Q dV - \int_{S^e} \lambda N_i \frac{\partial T}{\partial n} dS \quad (7)$$

ここで V^e は要素の領域、 S^e は要素の境界を表わす。(7)式の第2項は系を2次元で扱う場合は0となる。

次に、(4)式を、Crank - Nicholson の公式によって時間方向に離散化する。すなわち、

$$\frac{\partial}{\partial t} \{T\} \simeq \frac{\{T\}_{n+1} - \{T\}_n}{\Delta t} \quad (8)$$

$$[K]\{T\} \simeq [K] \{ (1-\theta) \{T\}_n + \theta \{T\}_{n+1} \} \quad (9)$$

$$\{F\} \simeq (1-\theta) \{F\}_n + \theta \{F\}_{n+1} \quad (10)$$

ここでは Δt は時間幅、 n は時間ステップ、 θ は $0 \leq \theta \leq 1$ である定数であるが、通常は0.5にとられる。

(8)~(10)式を(4)式に代入すると、最終的に

$$\left[\frac{[C]}{\Delta t} + \theta [K] \right] \{T\}_{n+1} = \left[\frac{[C]}{\Delta t} - (1-\theta) [K] \right] \{T\}_n - (1-\theta) \{F\}_n - \theta \{F\}_{n+1} \quad (11)$$

が得られる。この式を各ステップ毎に繰り返し計算することにより、 $\{T\}_{n+1}$ が求められる。

(2) シミュレーションモデル

本シミュレーションで使用したモデルを図 4.8.1 に示す。岩体の中に 1 本の固化体キャニスタ、緩衝材が置かれた状況は、対称性から固化体の中央を中心とした 45° の領域を考慮すれば充分であると考えられる。又、各コンポーネントの物性値を⁽⁶¹⁾⁽⁶²⁾表 4.8.1 に示す。

固化体は G-2 ガラス、キャニスターは SUS304L、岩体は花崗岩を対象とした。図 4.8.2 に、定常状態法により測定された モンモロナイトの充填密度と熱伝導率の関係を示す。

熱伝導率はヒーター出力にも依存しているが密度が大きくなるとその影響は小さくなる傾向が認められる。また図 4.8.3 にモンモロナイトに石英砂やゼオライトを混合したときの熱伝導率の変化を示す。石英砂の添加によりカラムの熱伝導率は約 1 w/m°C にまで改善される。ここでは密度 20g/cm³ のモンモロナイト或いは石英砂を混合した場合を想定して緩衝材の熱伝導率を 1w/m°C とした。想定される廃棄物固化体の発熱量を表 4.8.2 に示す。

有限要素法プログラムを使用するに先立って以下の仮定を行なった。

- 1) 初期条件 $T(t=0, x)=0$
- 2) 境界条件 $T(t, x=100)=0$
- 3) 廃棄物固化体は、全体が一様に発熱する。
- 4) 不連続面でのギャップコンダクタンスは考慮しない。
- 5) 発熱量は次の式にしたがって時間変化する。(表 4.8.2)

$$Q = 3.56 \times 10^4 \exp[-0.199 \{ \ln(t+t_0) \}^2] \quad (12)$$

但し、 t : 埋設後の時間, (year), t_0 : 貯蔵時間 (year)

- 6) Z 軸方向への熱の流れはない。

本シミュレーションでは、表 4.8.1 の物性値、固化体半径 20cm、キャニスター厚さ 1cm、緩衝材厚さ 49cm、 $t_0 = 50$ year の場合を基準モデルとし、緩衝材の厚さ、熱伝導率、貯蔵時間、をパラメーターとして、変化させて計算を行なった。パラメーターの値は、厚さは 19cm, 99cm, 熱伝導率は 0.5 w/m°C, 1.5w/m°C, 貯蔵時間は 30年を選択し、変化させたパラメーター以外の値は基準モデルに準ずる。

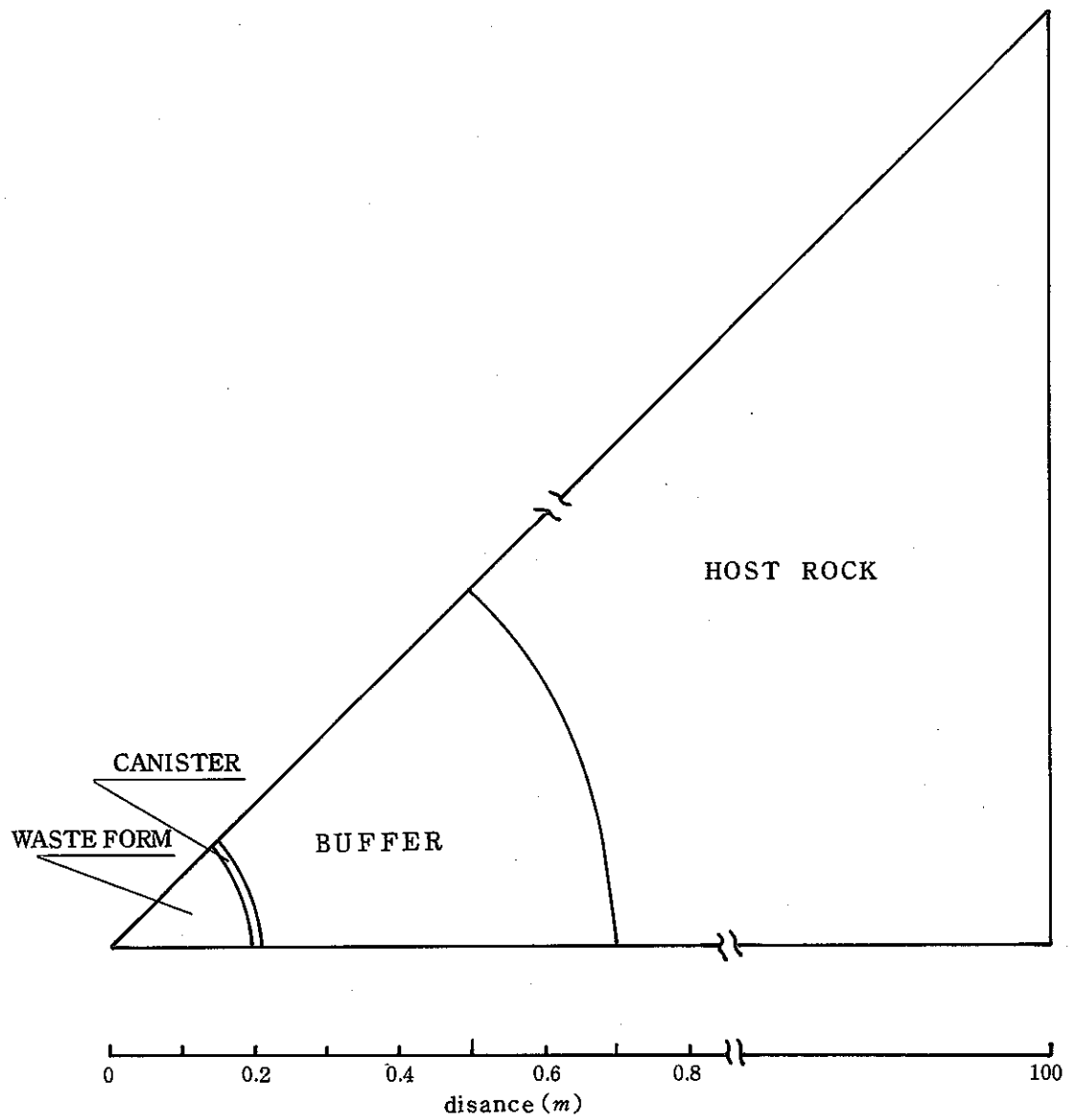


Fig. 4.8.1 The model used in this simulation.

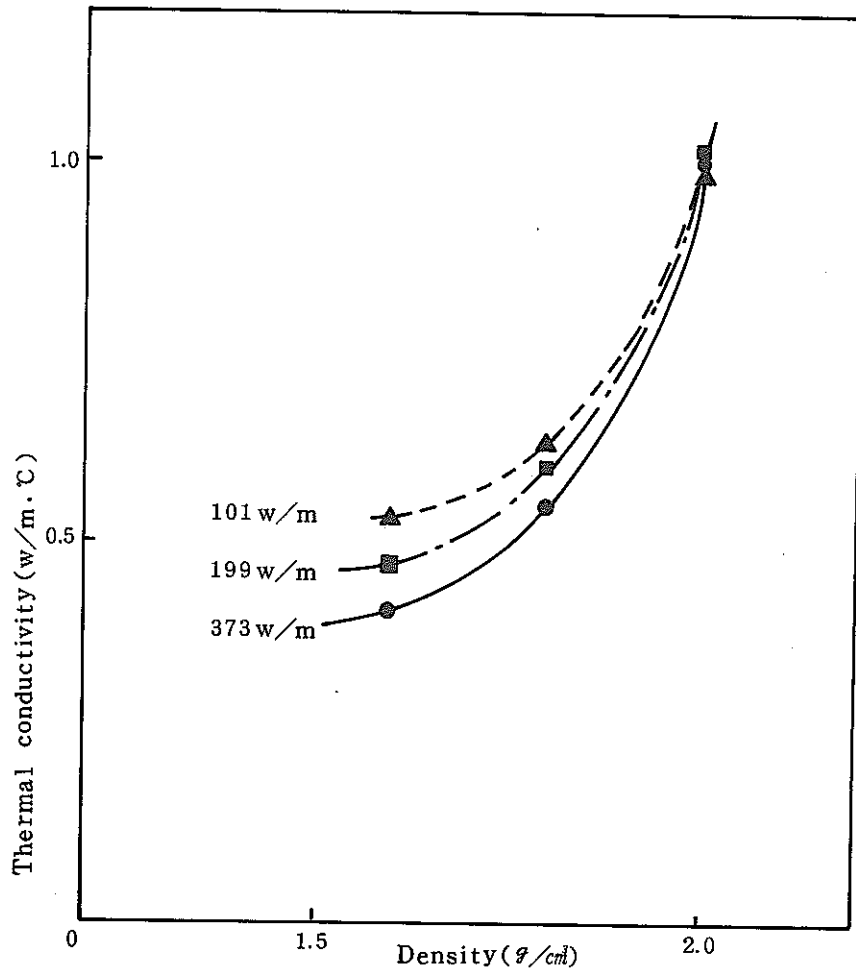


Fig. 4.8.2 Variation of Thermal Conductivity with Material Density and Linear power Density of Heater.

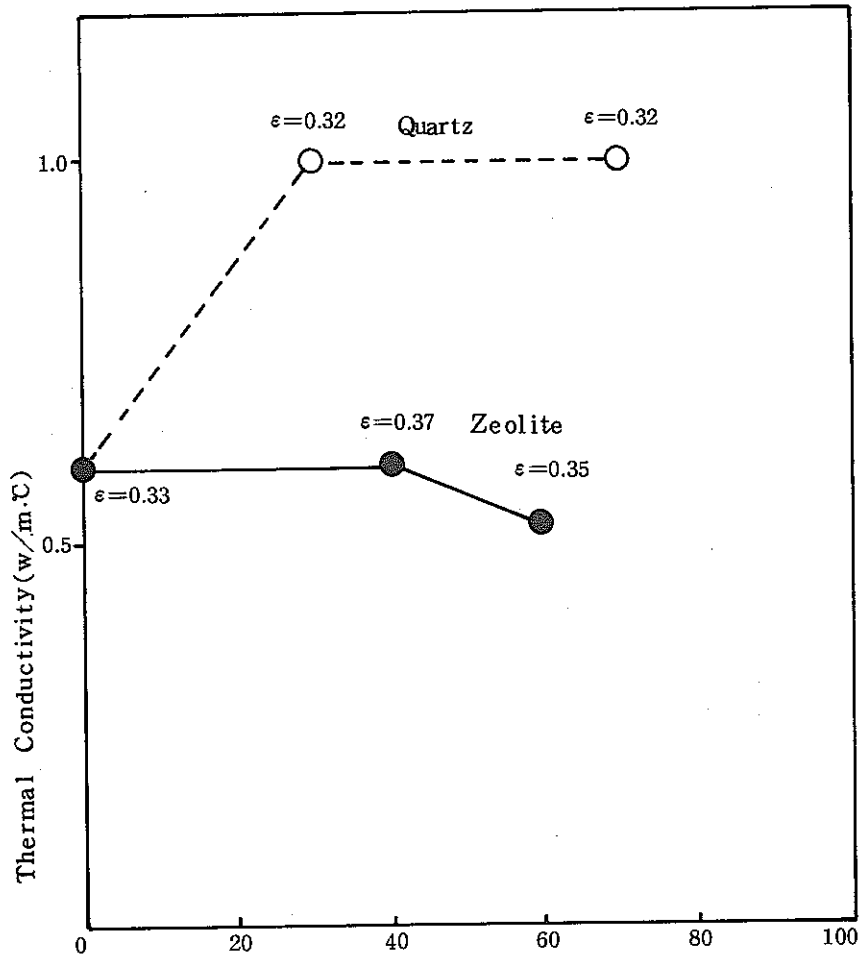


Fig. 4. 8. 3 Thermal Conductivity of Mixed Minerals.

Table 4.8.1 Assumed physical properties in the Standard model.

COMPONENTS	MATERIAL	DENSITY (Kg/m^3)	SPECIFIC HEAT ($\text{J}/\text{Kg}\cdot^\circ\text{C}$)	THERMAL CONDUCTIVITY ($\text{W}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$)
WASTE FORM	GLASS (G-2)	2.8×10^3	8.4×10^2	1.5
CANISTER	SUS 304L	7.8×10^3	4.6×10^2	16.3
BUFFER	BENTONITE	2.0×10^3	9.2×10^2	1.0
HOST ROCK	GRANITE	2.7×10^3	8.4×10^2	3.8

Table 4.8.2 Heat generation per unit volume of waste form

Time after Reprocessing (YEAR)	Heat generation (w/m^3)
50	1.67×10^3
100	5.34×10^2
500	1.63×10^1

4.8.2 計算結果及び考察

基準モデルにおける温度分布を図 4.8.4 に示す。又、パラメーターを変化させた場合の緩衝材内側表面温度の時間変化を図 4.8.5～7 に示す。ただし図 4.8.5 は緩衝材厚みを 99 cm, 19 cm にした場合, 図 4.8.6 は同熱伝導率を, 0.5, 1.5 w/m°C とした場合, 図 4.8.7 は貯蔵時間を 30 年にした場合である。

図 4.8.4 において温度分布は時間とともに変化しているが, その変化は一様ではない。固化体キャニスター, 緩衝材内側では, 約 3 年でピークに達し, それ以後は低下してゆくが, 緩衝材外側, 地層岩石中では, 3 年以後も徐々に上昇している。

又, 各コンポーネント内での温度勾配は, 時間とともに緩やかになることがわかる。

図 4.8.5 においては, 緩衝材内側表面温度は埋設後 2～3 年でピークに達し, その後ゆるやかに, 減少してゆく。地温勾配を 2～3°C/100 m とすると, 地下 1000 m の地点における地層温度は 50°C と考えられる。したがってピーク温度は約 113°C である。この場合, 緩衝材温度が 100°C を超えるのは, 埋設後約 15 年の間である。

スウェーデンにおける Stripa Project の一環として実施された Buffer Mass Test では, キャニスターを模擬した 600 w のヒーターの周囲に置かれた高圧密ベントナイト (密度 2.19/m³) 中の温度測定が行なわれた。⁶⁴⁾ その結果キャニスター表面温度は, 一年後で約 60～80°C に達した。ただしこの場合は周囲の岩体から地下水の浸入が起っており, 一年後の時点で約 80% 程度の飽和度に達している。完全な乾燥状態での温度は約 120°C になると見積られており本シミュレーションで得られた温度に近い値である。

図 4.8.5～図 4.8.7 を比較すると, ピークは, (i) 緩衝材の厚さを増加させた場合, (ii) 同熱伝導率を低下させた場合, 及び (iii) 貯蔵時間を, 短縮した場合に増加し, 逆の場合には低下する。またピークに達するまでの時間は, ピーク温度が高いほど短い。各場合について地層温度 50°C を仮定して詳しく述べる。

- ① 厚さ 99 cm の場合, ピーク温度は約 125°C, 埋設後約 20 年間 100°C を超える。
- ② 同 19 cm の場合, ピーク温度約 100°C
- ③ 熱伝導率 0.5 w/m°C の場合, ピーク温度約 150°C, 埋設後約 35 年間 100°C を超える。
- ④ 同 1.5 w/m°C の場合, ピーク温度約 101°C
- ⑤ 貯蔵時間 30 年の場合, ピーク温度約 180°C, 埋設後約 12 年間 150°C を超え約 37 年間, 100°C を超える。

ここでは, 熱伝導率を変化させた場合及び貯蔵時間を短縮する方が厚みを変化させた場

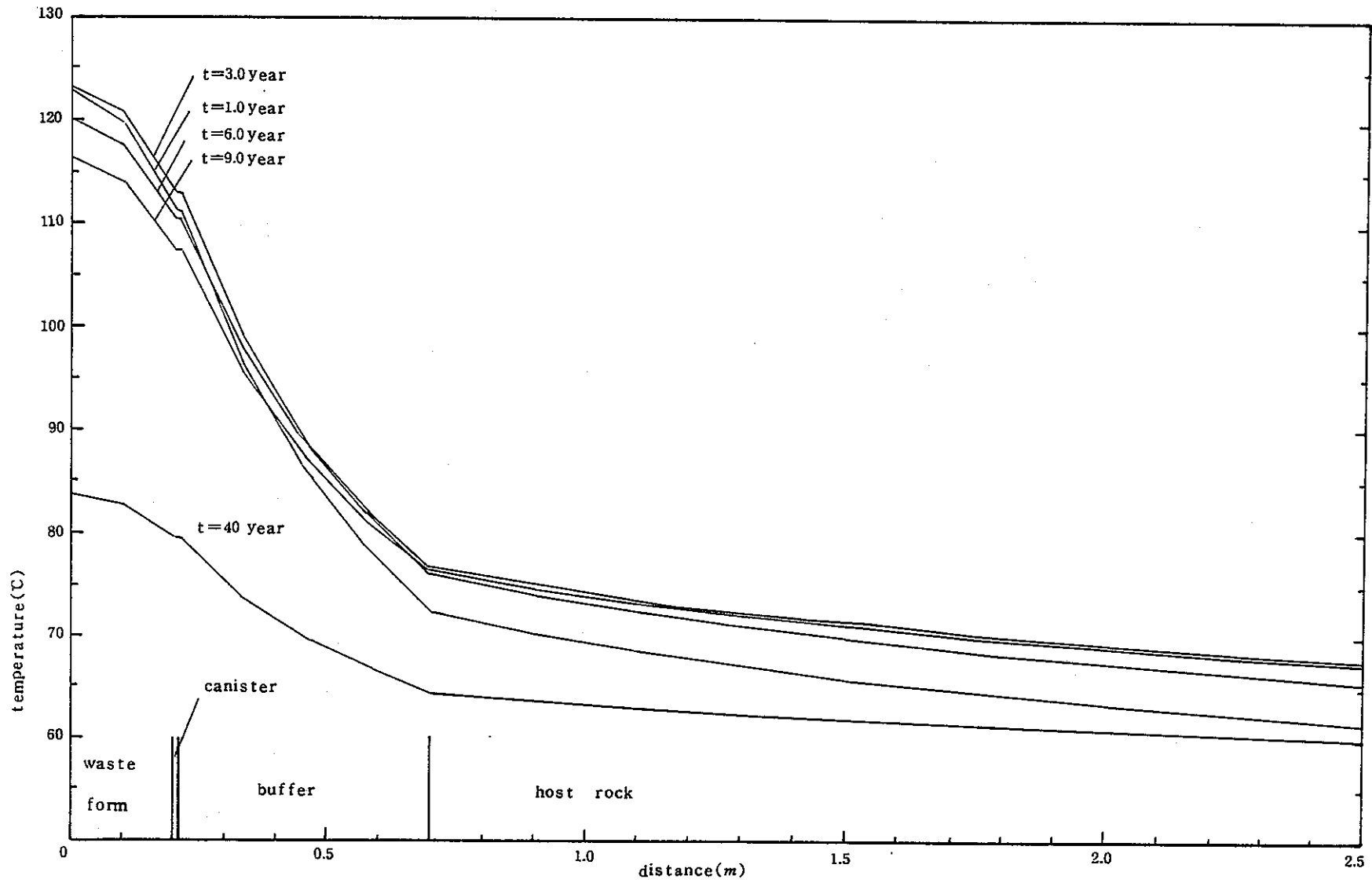


Fig. 4.8.4 The temperature profile versus distance (Standard model)

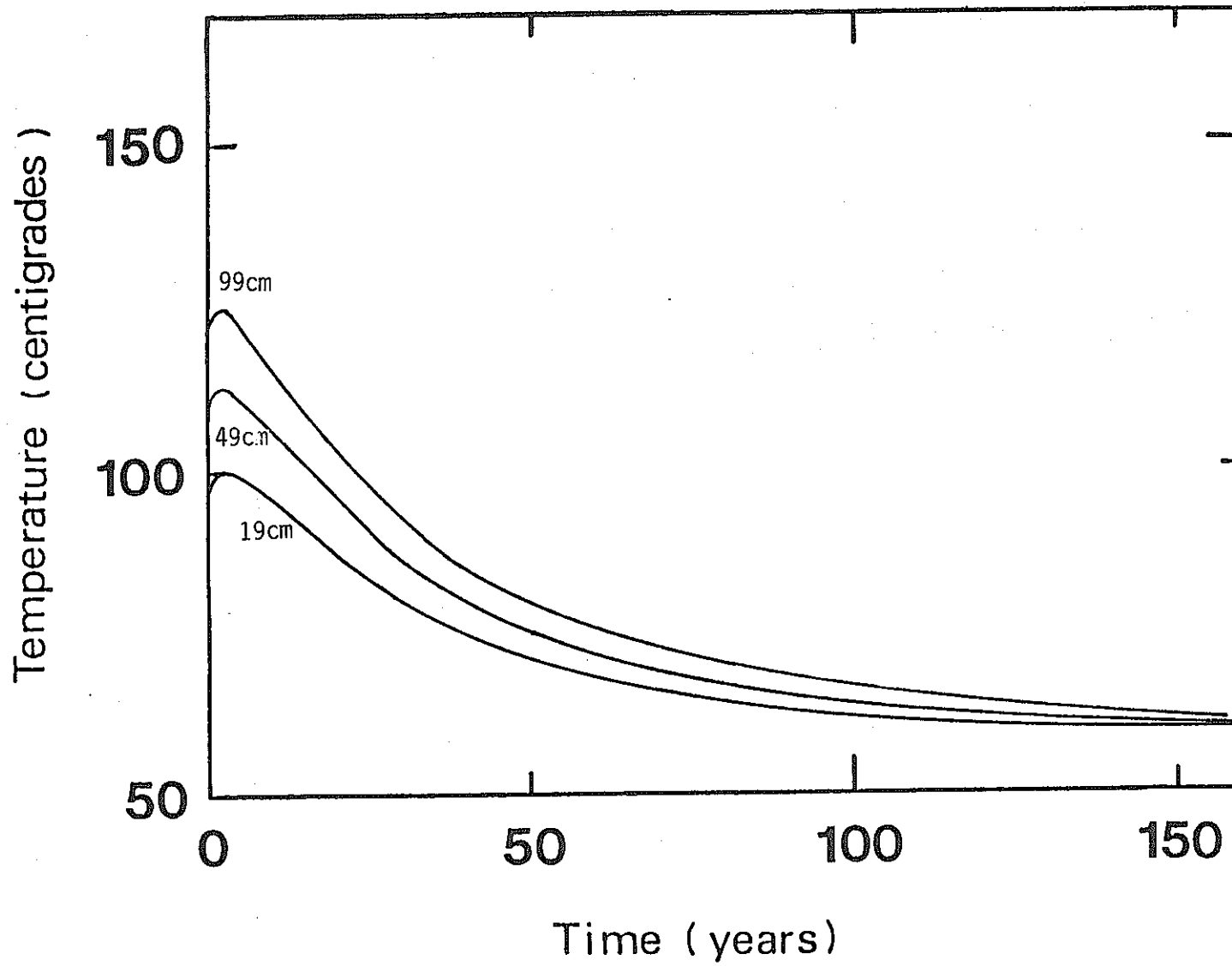


Fig. 4.8.5 The temperature change at the inner surface of buffer of various thickness

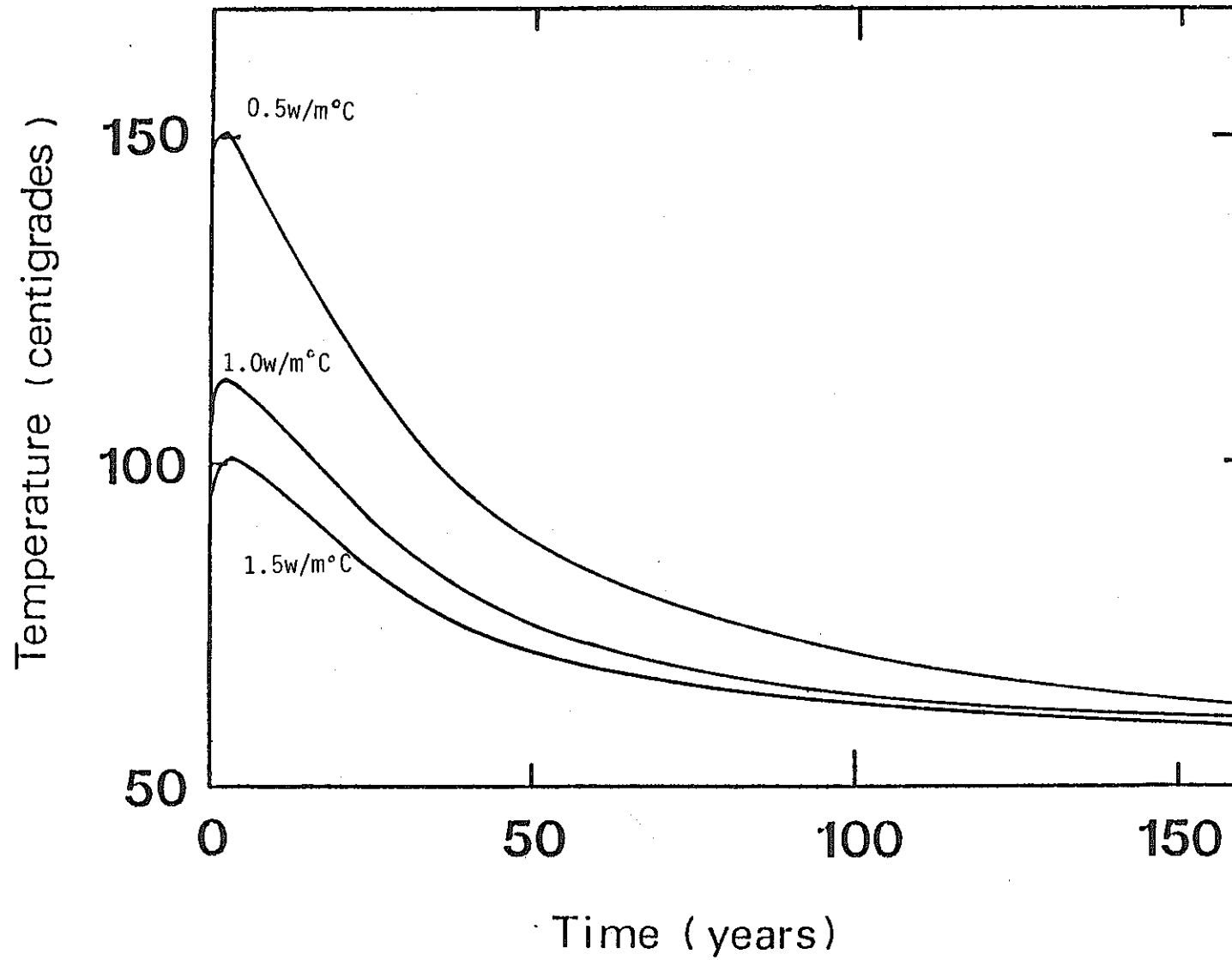


Fig.4.8.6 The temperature change at the inner surface of buffer of various thermal conductivities

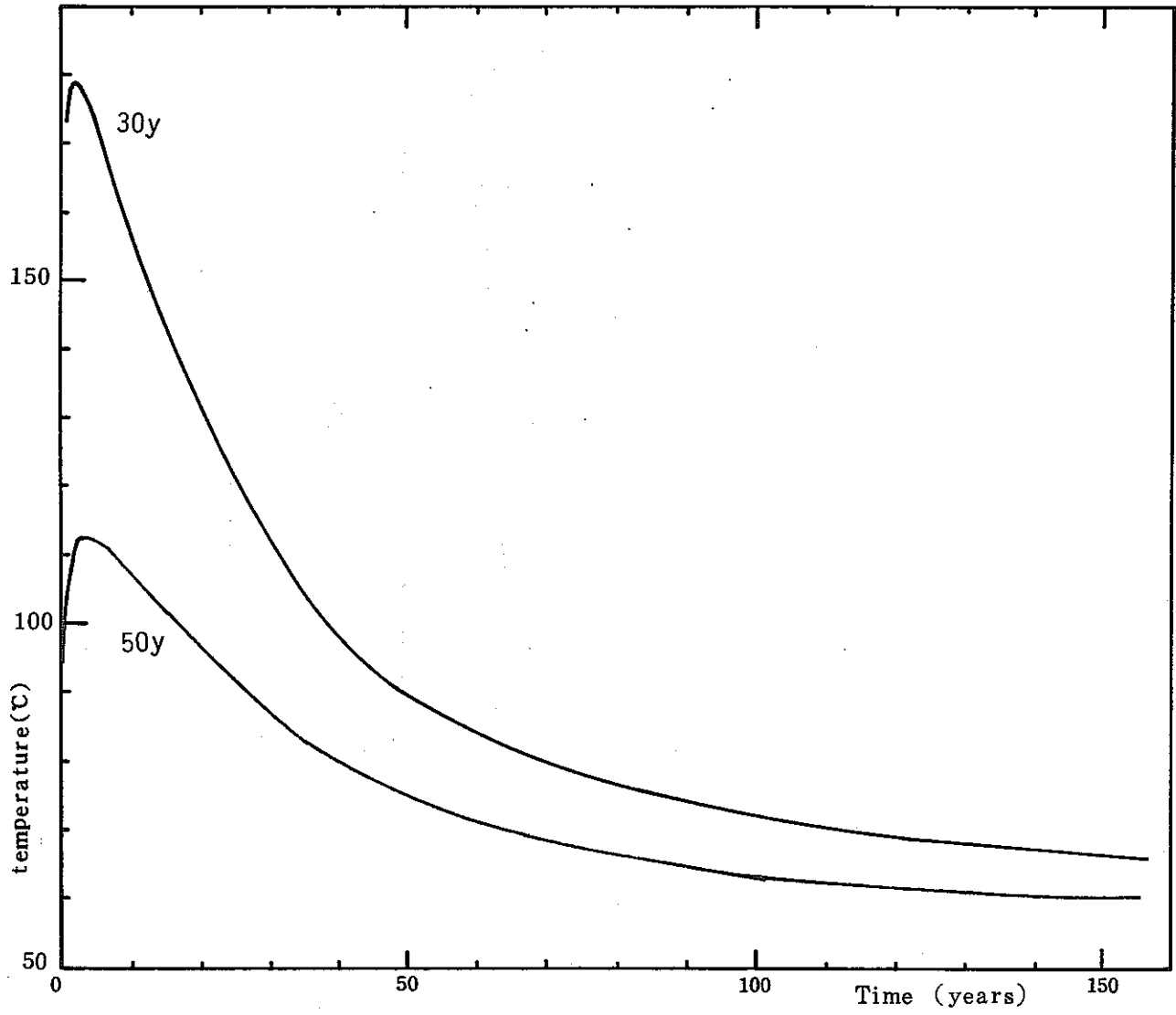


Fig. 4.8.7 Effect of intermediate storage on the buffer temperature

合よりもピーク温度の変動が大きい。

ピーク温度が高い場合では、ピーク前後の温度変化が大きく、逆にピーク温度が低い場合では、ピーク前後の温度変化がゆるやかである。そして埋設後100年以後の温度は、ピーク温度にあまり関係なく、60～70℃（地層温度50℃を仮定）である。

昨年度の定常熱伝導モデル計算は次の条件で行った。⁽⁶³⁾

熱伝導率，ガラス固化体：0.938 kcal/m·hr·℃

キャニスター：22.08 //

緩衝材：0.86 //

地層岩石：0.88 //

貯蔵時間 50年

境界条件 $r = 120 \text{ m}$ で $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

それによると、緩衝材内側表面で最高約500℃（ $t=0$ ）、100年後で、約25℃となっており、本シミュレーション計算と比較すると非常に高い温度を与えている。この理由を以下に与える。昨年度の計算において使用したモデルを図4.8.8に示す。そこで、点*i*と*i*+1の間の温度差を ΔT_i とすると、

$$\Delta T_1 = Hr_i^2 / 4 \lambda_0$$

$$\Delta T_2 = Hr_i^2 \ln(r_2/r_1) / 2 \lambda_1$$

$$\Delta T_3 = Hr_i^2 \ln(r_3/r_2) / 2 \lambda_2$$

$$\Delta T_4 = Hr_i^2 \ln(r_4/r_3) / 2 \lambda_3$$

となるのだが、昨年度の計算では、 ΔT_3 及び ΔT_4 をそれぞれ

$$\Delta T_3 = Hr_i^2 \ln(r_3/r_2) / 2 \lambda_2$$

$$\Delta T_4 = Hr_i^2 \ln(r_4/r_3) / 2 \lambda_3$$

としていたため、 ΔT_3 及び ΔT_4 を過大に評価していた。従って本年度の計算結果よりも著しく大きな温度が与えられていた。

さて本節で行った計算では、埋設直前まで、全コンポーネントの温度は地層温度と等しく一定（計算上は0℃）としているが、現実には、固化体は貯蔵中も発熱しているため一定とはなり得ない。例えば、固化体発熱量1.35kw、空気による自然対流冷却では、キャニスター表面温度は約110℃となる。本計算で使用したプログラムでは、この初期条件を与えることが困難なため、全体の温度を一定とした。

固化体の初期温度 100℃とした場合を考えると、基準モデルでピーク温度は百数十度になると予想されるが、ピークは鋭く、緩衝材温度が 100℃を越えている時間はやはり 30～40年と考えられる。

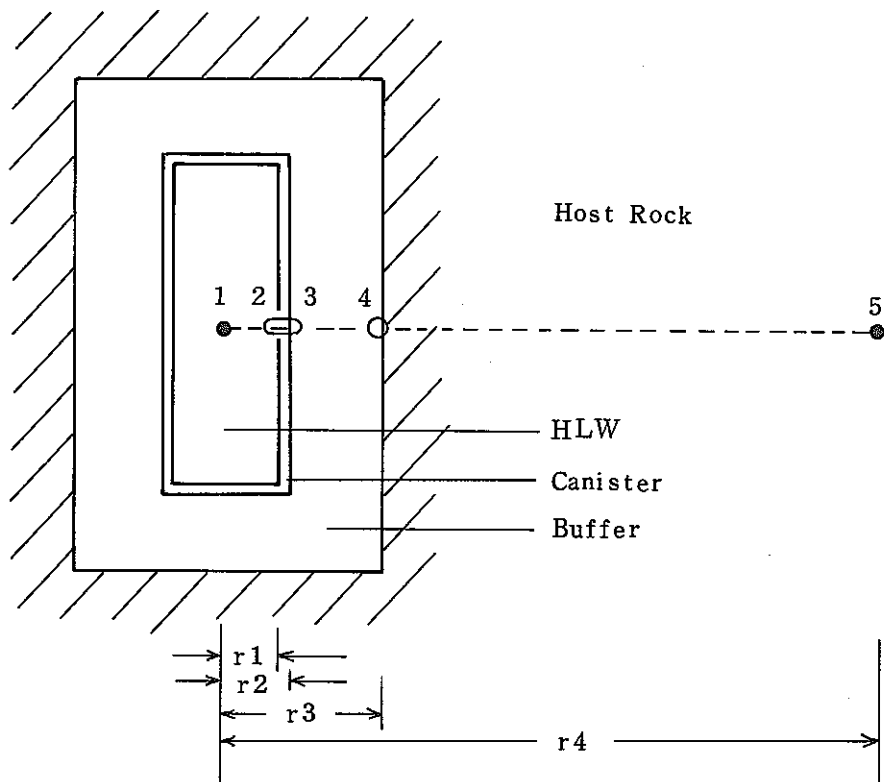


Fig. 4.8.8 Conceptual Configuration of Engineered Barrier in Repository.

4.8.3 まとめ

以上のシミュレーション計算から次のことが判明した。

- 緩衝材で最も温度の高くなる内側表面の温度は、固化体埋設後数年でピークに達する。
- ピーク温度はパラメーターによって変化するがここで選択したパラメーター値では、最高でも200℃を超えることがない(地層温度50℃と仮定)
- 緩衝材内側表面の温度がピークに達した以後も、緩衝材外側部分、地層岩石中の温度はゆるやかに上昇することから、温度がピークに達した時点では、熱伝導は定常に達していないと考えられる。又定常に達するまでには、長い時間が必要となるであろう。
- 緩衝材内側での温度が100℃を超えるのはパラメーターの値によらず埋設後10数年から数10年間であった。(地層温度50℃を仮定)
- パラメーター値にかかわらず、埋設後100年以後では、緩衝材内側表面温度は60~70℃(地層温度50℃と仮定)になる。

REFERENCE

- (1) 工業開発研究所, 地層処分における緩衝材に関する研究 (1982)
- (2) 工業開発研究所, 地層処分における緩衝材に関する研究(II) (1983)
- (3) G. W. Bird, "Hydrothermal Stability of Potential Clay-Based Buffer Materials," AECL TR-199 (1982).
- (4) J. S. Hanor, The Sedimentary Genesis of Hydrothermal Fluids in "Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits," 2nd ed. edited by H. L. Barnes, 137-172, Wiley-Interscience (1979).
- (5) T. Paces, Geochim. Cosmochim. Acta 47, 1855-1863 (1983).
- (6) E. J. Wheelwright, F. N. Hodges, L. A. Rray, J. H. Westsik, Jr., D. H. Lester, T. L. Nakai, M. E. Spaeth, & R. T. Stula, "Development of Backfill Material as an Engineered Barrier in the Waste Package System-Interim Topical Report "PNL-3873 UC-70 (1981).
- (7) G. W. Schmidt, Amer. Assoc. Petroleum Geol. Bull., 321-337, (1973).
- (8) R. M. Garrels & C. L. Christ, "Solutions, Minerals, and Equilibria", Harper & Row, (1965).
- (9) J. R. Fisher & H. L. Barnes, J. Phys. Chem., 76, 90-99 (1972).

- (10) J. Hower, E. V. Eslinger, M. E. Hower, & E. A. Perry, Geol. Soc. Amer. Bull., 87, 725-737 (1976).
- (11) C. E. Weaver, "Geothermal Alteration of Clay Minerals and Shales: diagenesis", Office of Nuclear Waste Isolation Technical Report, ONWI-21 (1979).
- (12) E-An Zen & A. B. Thompson, Annual Rev. Earth Plan. Sci., 2, 179 (1974).
- (13) P. R. L. Browne, Annual Rev. Earth Plan. Sci., 6, 229 (1978).
- (14) K. Sumi, Geol. Surv. Japan, rept. No. 225, 1-42, (1968).
- (15) J. J. Hemley, J. W. Montoya, J. W. Marinenko & R. W. Luce, Econ. Geol., 75, 210-228 (1980).
- (16) H. C. Helgeson, T. H. Brown & R. H. Leeper, "Handbook of Theoretical Activity Diagrams Depicting Chemical Equilibria in Geologic Systems involving an Aqueous Phase at One Atm and 0° to 300°C", Freeman, Cooper & Company, (1969).
- (17) E-An Zen, Can. Mineral., 445-455 (1974).
- (18) A. B. Thompson, London Natur. & Environ. Res. Counc. Publ. Ser. D 2, 55-56 (1972).
- (19) S. Komarneni & W. B. White, Clays Clay Miner., 29, 299-308, (1981).
- (20) S. Komarneni & W. B. White, Clays Clay Miner., 31, 113-121, 1983).
- (21) J. J. Hemley, J. W. Montoya, D. R. Shaw & R. W. Luce, Amer. J. Sci., 277, 353-383 (1977).
- (22) B. W. Evans & V. Trommsdorff, Schweiz. Min. Pet. Mitt., 50, 481-492 (1970).
- (23) A. Inoue, H. Minato & M. Utada, Clay Sci., 5, 123-136, (1978).
- (24) A. Steiner, Clays Clay Miner., 16, 193-213 (1968).
- (25) 金原啓司・吉村尚久, 地質学論集 9, 227 - 237 (1973)
- (26) A. Inoue, M. Utada, H. Nagata & T. Watanabe, Clay Sci., (to be published) (1984).
- (27) M. Utada, Mining Geol. Spec. Issue, No. 8, 67-83 (1980).
- (28) R. L. Hay, Geol. Soc. Amer. Special Paper 85, (1966).

- (29) J. R. Boles & S. G. Franks, *J. Sedimentary Pet.*, 49, 55-70, (1979).
- (30) A. Inoue & M. Utada, *Clays Clay Miner.*, 31, 401-412 (1983).
- (31) A. Inoue, *Clays Clay Miner.*, 31, 81-91 (1983).
- (32) B. Velde, "Clays and Clay Minerals in Natural and Synthetic Systems", Elsevier, (1977).
- (33) D. Eberl, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1-7 (1978).
- (34) D. Eberl & J. Hower, *Clays Clay Miner.*, 215-227 (1977).
- (35) D. Eberl & J. Hower, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 87, 1326-1330, (1976).
- (36) H. E. Roberson & R. W. Lahann, *Clays Clay Miner.*, 29, 129-135 (1981).
- (37) 須藤俊男, 粘土科学 22, 94-126 (1982)
- (38) A. F. Foscolos & H. Kodama, *Clays Clay Miner.*, 22, 319-336 (1974).
- (39) R. W. Lahann & H. E. Roberson, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1937-1943 (1980).
- (40) A. H. Weir, *Clay Minerals*, 6, 17-22 (1965).
- (41) G. Whitney, *Clays Clay Miner.*, 31, 1-8 (1983).
- (42) A. J. Ellis & W. A. J. Mahon, "Chemistry and Geochemistry System", Academic Press, (1977).
- (43) R. L. Hay, "Zeolites and Zeolitic Reactions in Sedimentary Rocks" *Geol. Soc. Amer. Special Papers* 85, 1-130 (1966).
- (44) D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves" John Wiley & Sons (1974).
- (45) W. M. Meier, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry. London (1968).
- (46) Liou, J. G. *Contrib. Mineral. Petrol.* 27, 283-320 (1970).
- (47) H. G. F. Winkler, "Petrogenesis of Metamorphic Rocks" Springer Verlag (1974).
- (48) W. Grawford and W. S. Fyfe, *Amer. Jour. Sci.* 263, 262-270 (1965).

- (49) K. H. Nitsh, *Naturwiss* 55, 388 (1968).
- (50) A. B. Thompson, *Amer. Jour. Sci.* 268, 267-275 (1970a).
- (51) J. G. Liou, *Jour. Petrol.* 12, 379-411 (1971b).
- (52) J. G. Liou, *Amer. Mineral.* 56, 507-531 (1971c).
- (53) Y. Seki, *Jour. Geol. Soc. Japan.* 75, 225-266 (1969).
- (54) M. Utada, H. Minato, H. Ishikawa and Y. Yoshizaki, *Mining Geol. Special Issue*, 6, 291-302 (1974).
- (55) H. Kusakabe, *Mining Geol.* 32, 435-442 (1982).
- (56) J. H. Goodwin, *Amer. Mineral.* 58, 93-105 (1973).
- (57) R. H. Mariner and R. C. Surdam, *Science* 170, 977-980 (1970).
- (58) R. C. Surdam and R. D. Parker, *Geol. Soc. Amer. Bull.* 83, 689-700 (1972).
- (59) 堀江知義, 東京大学学位論文, (1981)
- (60) 川井忠彦, 川端康洋, 応用有限要素解析演習, 丸善(1981)
- (61) 日本機械学会, 熱, 熱力学部門委員会, 伝熱工学資料調査分科会編
伝熱工学資料改定第2版, 日本機械学会(1966)
- (62) 東京天文台編, 理科年表, 丸善(1983)
- (63) 工業開発研究所, 地層処分における緩衝材に関する研究(II) (1983)
- (64) R. Pusch, L. Borgesson: Preliminary results from the Buffer Mass Test of
Phase I. Stripa Project, Geological Disposal of Radioactive Waste, In Situ
Experiments in Granite,
Proceeding of the NEA Workshop, NEA/OECD, 1983 pp 173-183.

§ 5. 材料の加工法

5.1 目的

本章で述べる内容は、キャニスターを保護する、或いはキャニスターから放射性核種が漏れた場合にそれを阻止するための緩衝材の加工・成形法である。

先に報告された緩衝材の透水性試験、核種およびイオン移行・収着試験、及び熱的安定性試験は、いずれも実験室規模で、かつ非常に理想化された状態で行なわれている。これらの実験条件が、実際の地下貯蔵サイトで同様に得られるかは不明である。そこで次のステップとしては、実際に使用するシステムを想定した中間規模実験を行ない、先の基礎実験から得られた結果と比較検討を行なうことが重要となる。従って本章では、実際に使用される地下貯蔵システムを想定し、それをスケールダウンした場合の緩衝材の加工および成形法と、それに伴う問題について概説する。

5.2 緩衝材の特性

5.2.1 原料粉粒体

緩衝材として使用できる可能性のある原料粉粒体は、昭和57年度報告書の p. 17 に記述されているが、現在最もよく研究され、使用される可能性の高い粉粒体は、Na-ベントナイト、石英砂およびゼオライトである。そして、その混合物が緩衝材として用いられる。加工特性に影響する粉粒体物性としては、粒子密度、硬度、流動性、内部摩擦角、摩耗性及び粒度分布などがある。Na-モンモリロナイト、石英砂およびゼオライトについて、いくつかの物性を表 5.2.1¹⁾ に示す。なお、Na-ベントナイトはNa-モンモリロナイトと石英、 α -クリストバライト、その他の鉱物との混合物であるから、その主成分であるNa-モンモリロナイトの粉体物性を示してある。

5.2.2 成形体の形状と寸法

緩衝材はキャニスターを取り囲むようにして、図 5.2.1 のように配置される。²⁾ ホストロック内のトンネル下部に掘られたピット (borehole) にキャニスターと共に緩衝材が充填される。ピットは、一般に円柱形の掘られるので、緩衝材の成形体の形状は、キャニスターの上下では円柱状、キャニスターの側面では円筒状となる。

成形体の寸法は、その止水特性や核種収着特性、およびキャニスターの直径により異なってくるが、Sweden の例ではピット内の成形体の外径および内径は、それぞれ 0.76 m と 0.40 m であり、高さは約 2 m である。圧密成形体としてはかなり大きなものであると言

える。

5.2.3 成形体のかさ密度

成形体のかさ密度は、緩衝材加工の上で重用な要素である。成形体のかさ密度が影響する因子としては、

(i) 止水性、核種収着能およびイオン移行抑止能、熱伝導性および自己シール性は、かさ密度が大きい程良い。

(ii) キャニスターの沈下防止および岩体破碎(片)によるキャニスター損傷防止に関しては、かさ密度が高い程良い。

(iii) Na-ベントナイトの膨潤圧は、水分含量およびかさ密度に比例して大きくなる。従って、もしキャニスターあるいは岩体に大きな異方性膨潤圧がかかると、キャニスターなどの剪断破壊が生じる危険性がある。

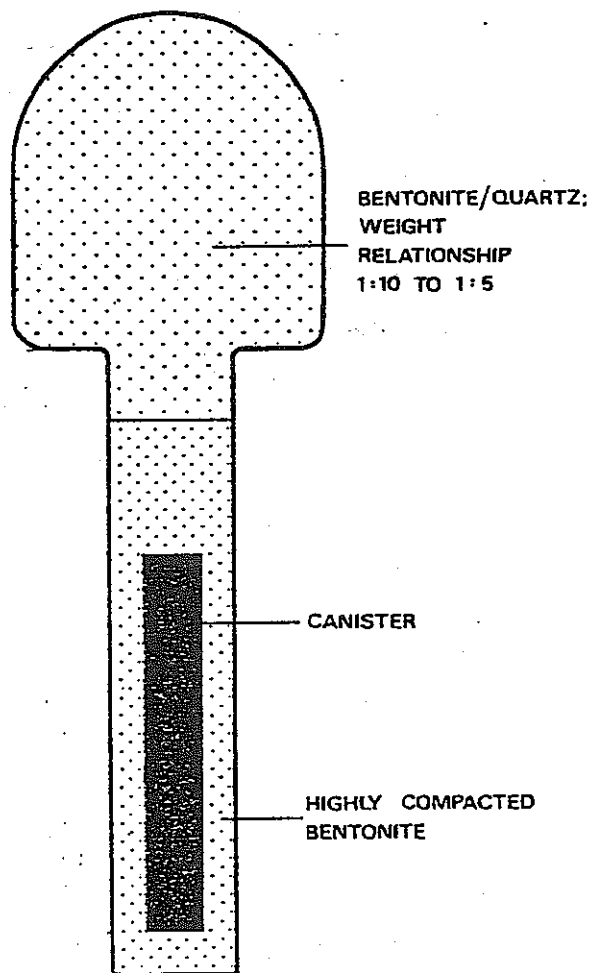


Fig. 5.2.1 Configuration of Engineered Barrier.

Table 5.2.1 Grain Characteristics of Candidate Materiale

(粉体工学研究会編：「粉体物性図説」昭和50年(産業技術センター))

	grain density [g/cm^3]	Mohs' hardness	bulk density [g/cm^3]	repose angle [deg]	cohesiveness
Na-montmorillonite	2.5 ~ 2.6	1.5	0.3 ~ 0.5 (powder)	45 ~ 50	large
zeolite	2.1 ~ 2.2	4 ~ 5	0.2 ~ 0.6 (powder)	45 ~ 50	middle
quartz	2.65	7	1.4 ~ 1.5	27 ~ 31	small

(IV) 岩体に水平破断が少し生じた場合、成形体のかさ密度が大きすぎると、その破断に伴ってキャニスターの破断が生じる危険性がある。従って、水平破断による歪みを緩和する程度のかさ密度にしておく必要がある。

以上の事項から、成形体のかさ密度には、ある最適値が存在することになる。この最適密度は緩衝材の組成にもよるが、純モンモリロナイト系では一般に 2.0 g/cm^3 前後とされている。

次に成形体を形成する場合には、一般に、成形体内部の密度の均一性が要求される。緩衝材の成形体において、内部にかさ密度の分布があると、透水性あるいは熱伝導性に分布が生じるために、地下水通路やホットスポットが局部的に生じ、そのためにキャニスターの腐食や放射性廃棄物の漏れ、あるいは粘土成分の変成をもたらす危険性がある。この理由により、できるだけ密度分布を生じない緩衝材の成形法を採用することが重要となる。

5.3 成形体の加工法

5.3.1 概 論

成形体を製作するには、①ピット内で緩衝材の原料粉粒体をキャニスターの周りに少しずつ突き固めながら高压密成形をする方法と、②ピット外で成形体を製作し、ピット内で組み立てる方法の2種類が考えられる。成形の容易さ及び品質管理の観点から言って、②の方法が優れている。そこでここでは②の方法による成形体の加工法について述べる。

成形体の製造プロセスにおいて、原料粉粒体の採鉱から始まって最終製品に到るまでのプロセスを想定するか、あるいは市販されている粉粒体を用いるプロセスを想定するかにより、粉粒体のハンドリング操作や前処理などが異なってくる。ここでは、ユーザーの仕様通りのものを作るという観点から、図 5.3.1 に示すように、選鉱から最終製品に至るプロセスを概説し、各プロセスにおいて留意すべき点について述べる。(なお、原料粉粒体は先に述べた Na-ベントナイト、ゼオライト及び石英砂を想定している。)

均質な緩衝材の成形体を得るために考慮すべき要因は、各プロセスに於て非常に多岐にわたっている。多くの要因のうち、特に重要と思われるものを以下に列挙する。

(1) 原 料

1. 化学組成
2. 鉱物組成
3. 化学的純度，不純物の種類と量
4. 粒度分布，凝集の程度，流動性

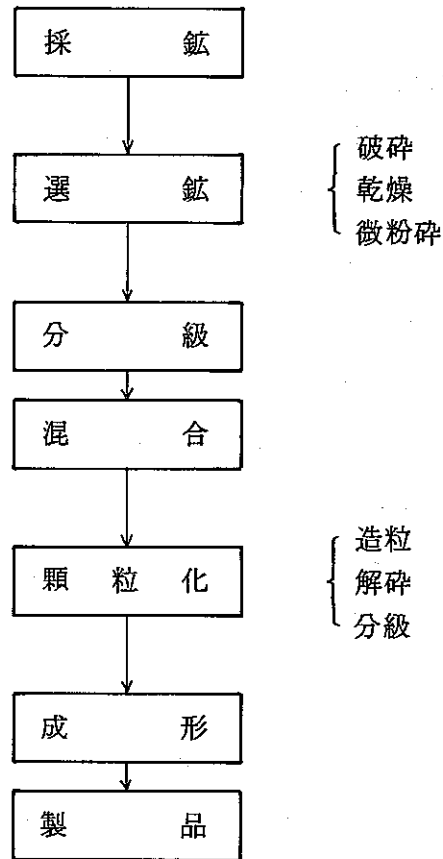


Fig. 5.3.1 Manufacturing Process of Buffer

5. 粒子の形態・密度
 6. 収着イオンの種類と量
 7. ねかし（熟成，保存）の状態，期間及びその時の温度と湿度
- (2) 粉碎・分級・混合
1. 硬度と脆性
 2. 粉碎の程度と粒度分布
 3. 組成割合
 4. 粉碎中に混入する不純物の量
 5. 粉碎による微細粒子の増加割合と粒子の分布状態
 6. 被粉碎粒子の形態と表面状態
 7. 被粉碎粒子の凝集状態と分散状態
 8. 粉碎助剤と水分含量
 9. 部分分級効率
 10. 混合度（均一性）
 11. 粉碎機，分級機および混合機の種類とその特徴

(3) 造粒・成形

1. 一次粒子の粒度分布
2. 顆粒（造粒体）の粒度，かさ密度，摩擦系数，流動性，可塑性
3. 型に顆粒を充填する工程
4. 型の性状，型面と成形体の摩擦抵抗
5. 成形圧力のかけかた，脱気
6. 成形体の脱型と弾性回復
7. 成形体のかさ密度，配向性，微細構造（かさ密度および性状）と微小応力分布
8. 造粒機と圧密成形機の種類と特徴

以下に各原料粉粒体の製造プロセス及び緩衝材の成形加工の各プロセスについて述べる。

5.3.2 ベントナイトの製造^{3,4,5)}

(1) 採鉱・選鉱

採鉱は鉱床状況や気候によって，露天掘り，或いは坑内掘りのいずれかである。我が国のように多雨多雪の気象条件では，露天掘りの可能性には厳しい制限を自ら伴なう。すなわち，降水によっても雨水を吸収して膨潤することがない低膨潤性のCa-ベントナイトで，しかも表土のかぶりが薄い，という両条件が満たされた鉱床のみ露天掘りが可能である。この条件を満たさないNa-ベントナイトは，我が国では，もっぱら坑内掘りで採鉱されている。

採鉱された原石中には，目的成分であるベントナイト（特にモンモリロナイト）以外に他の異物である鉱石を含むので，それをある程度除去する必要がある。この異物を除くプロセスを選鉱プロセスと言い，粗砕 → 微粉碎 → 分級 → 捕集の各工程に大別され，その方式には乾式法（図5.3.2参照）と湿式法がある。

乾式法は製造プロセスが簡単で取り扱い易く，湿式法のように分級後の種々の操作，廃水問題がなく，使用目的によっては望ましい方法である。しかし微粒子になる程湿気の影響，凝集などにより，気体中での分散が難しくなり，従って，湿式法に比らべて分級精度はかなり劣り，また分級粒度にも限界がある。

一方，湿式法は乾式法に比較して，微粒子の分級を精度よく行なうことができ，また化学的処理が容易なので，均一な品質を得るのに適している。しかし分級後の戸過，乾燥，解砕などの面倒な操作や廃水処理などの問題を伴なう。

(2) 乾式法

a. 粗砕（破碎）

露天掘り或いは抗内掘りで採掘された原鉱は、ジョークラッシャー、インペラブレーカーや、ロールクラッシャーで乾燥に適した大きさまで粗砕される。一般に露天掘り原鉱の水分は、30~40%ぐらいであり、抗内掘り原鉱の水分は、15~25% ぐらいである。この粗砕は、次の乾燥工程において、原鉱塊の表面積を増大して、乾燥効率を高めるとともに、均一な乾燥体を得るために重要な工程である。

粗砕工程における問題点は

- (i)粘着性があり、装置表面への固着のトラブルを起こし易い。
- (ii)石英、クリストバライトなどの硬度の高い鉱物も含むので、装置の摩擦が激しい。従って、破砕機材質の原料への混入が生じる。

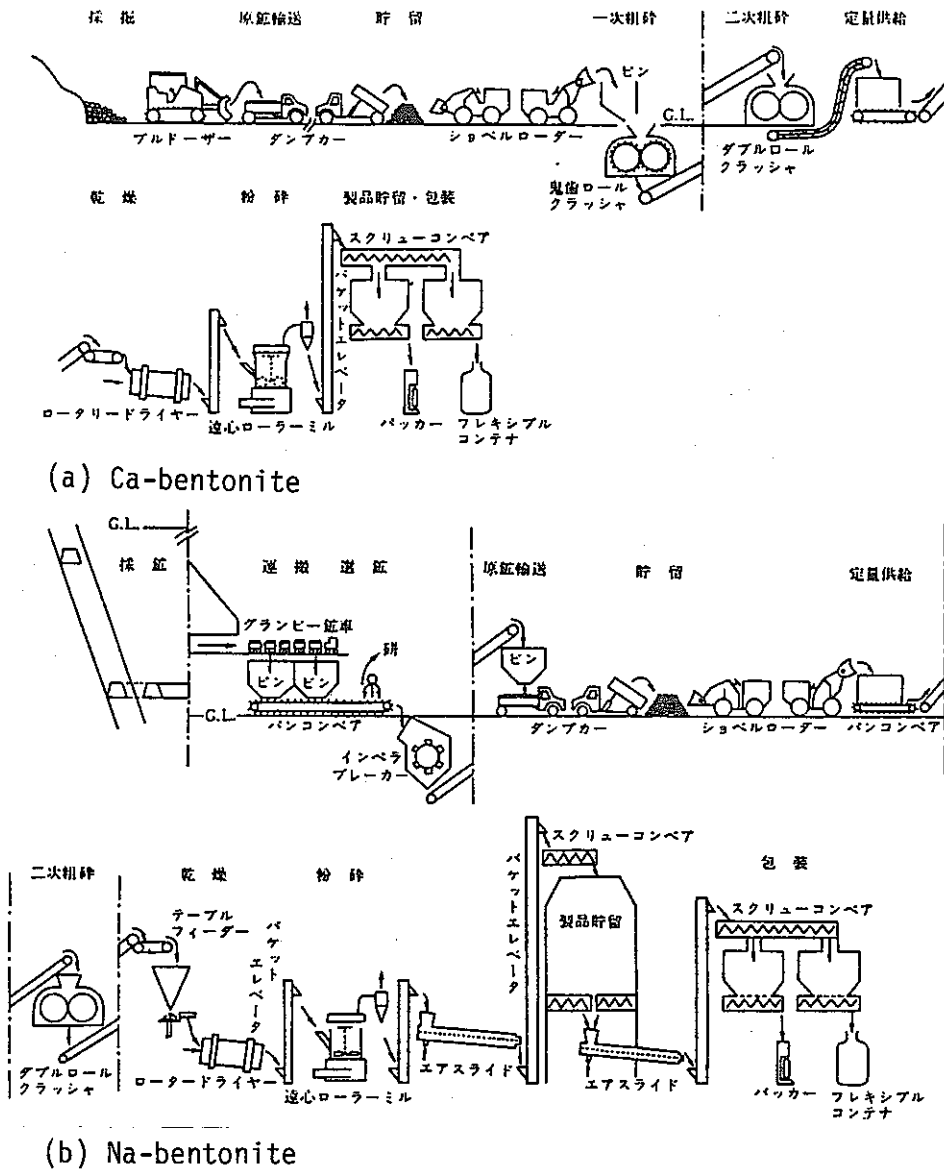


Fig. 5.3.2 Manufacturing Process of Bentonite.

b. 乾 燥

1次粗砕された原鉱は、ロール間隙が約10 mmのダブルロールクラッシャーにより2次粗砕されて乾燥機に送られる。乾燥機には直接加熱型回転乾燥機、あるいはフラッシュドライヤーなどが用いられる。乾燥機入口の熱風温度は600～700℃、出口排気温度は100～180℃であるが、ベントナイト（特にCa-ベントナイト）は比較的熱に弱く品質を保持するために並流式が採用されている。ベントナイト原鉱は残留水分が6～9%になるように乾燥される。

乾燥工程における問題点は、高温によるCEC、および膨潤性能の低下が生じる可能性があることである。

c. 粉砕・分級

乾燥されたベントナイトは粉砕工程に送られる。ベントナイトの乾燥原鉱には軟らかいモンモリロナイトと硬度の高い石英、長石、硬質頁岩などの随伴鉱物を同時に粉砕しなければならない困難がある。ベントナイト原鉱の構成鉱物組成や品質によって、適当な粉砕機が選定されるが、装置の選定に当っては、製品の粒度設計のみでなく、装置自身の摩耗やベントナイトの過粉砕に伴うメカノケミカルな品質劣化に対しても十分な配慮が必要である。

粉砕機は一般にはインパクトミルかハイサイド型遠心ローラーミルが用いられる。きょう雑物が多かったり、低膨潤性のベントナイト原鉱を用いている工場では、純度を上げてより膨潤性の高い製品を得る目的のために、粗粒排出機構をもったインパクトニミルが用いられ、粗くて硬度の高い鉱物と純度の高い微粒子に分けられる。

ハイサイド型遠心ローラーミル（レイモンドミル）は粉砕機構の上部に分級機構を内蔵しており、設定粒度よりも粗い粒子は再び粉砕機構に戻されて再粉砕される。いわゆる連続閉回路粉砕機である（図5.3.3参照）。ホッパーから供給される乾燥原鉱は粉砕機底部に落下するが、これは回転するプラウによりブリリングとローラーとの間にかきあげられて、両者の間で激しい摩砕作用を受け粉砕される。粉砕されたベントナイトは機外のファンから送られる気流によりホイヤーセパレーターにより分級される。

粉砕、分級工程において重要なことは、ベントナイトの粒度はその用途に応じて計算されるべきであって、粒度を細かくするほどその特性が高くなるとは限らない。また乾式法では、粉砕・分級操作によりベントナイトのモンモリロナイト含有率を高めることは現在コスト時に困難である。従って、ベントナイトの粉砕・分級は飽くまでも粒度フラクションの分離であり、比較的含有量が少なく、硬度が高くて粉砕されない粗粒鉱物の除去に焦

点を置いて操作すべきである。

粉碎・分級における問題点は次の2点であろう。

(i)装置の摩耗による装置材質の原料粉体への混入。

(ii)モンモリロナイトの過粉碎に伴う吸着性能，安定性の低下。

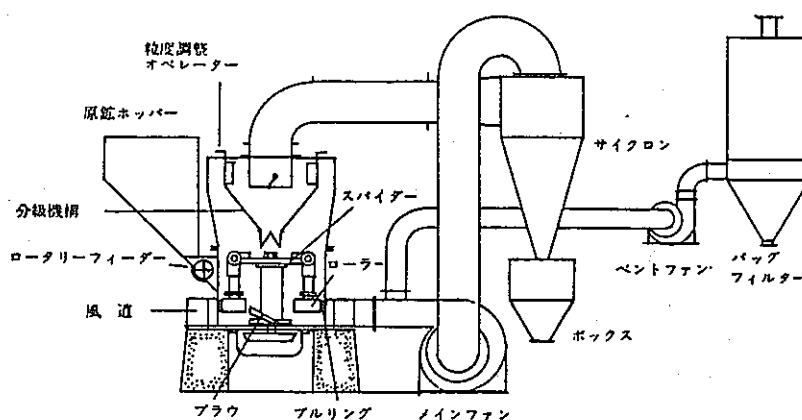
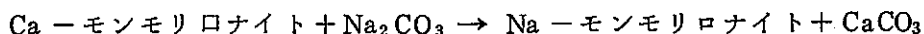


Fig. 5.3.3 Centrifugal Roller Mill.

(3) 半乾式法 (Na 交換ベントナイト)

Na- ベントナイトの産地は，日本および諸外国でもかなり限られているために，比較的多くの産出するH-，あるいはCa- ベントナイトからNa- ベントナイトへの交換が必要になる場合も将来生じる可能性がある。Ca- モンモリロナイトを，水の存在下での炭酸ソーダ（ソーダ灰）で処理すると，次式の反応により炭酸カルシウムの生成を伴ったNa- モンモリロナイトが生成する。



副生した炭酸カルシウムは，水不溶性のため反応は逆行しない。

Na 交換ベントナイトの製造では，原料ベントナイトと炭酸ソーダとの反応のさせ方や，交換反応の達成度，反応触媒や好ましい第3物質の添加など，技術上のノウハウがあり詳細は明らかにされていない。Na 交換ベントナイトは西ドイツ，英国および日本で発達した技術である。採鉱されたCa- ベントナイトの粗砕方法は乾式法と同様である。粗砕された原鉱に，その含水率が30～40%になるように炭酸ソーダ溶液を添加して，パドル型混練機などにより充分よく混合・混練して反応を進行させる。Na- 交換されたベントナイトは回転型乾燥機により乾燥され，後は乾式法と同様のプロセスを経て製品となる。

Na 交換ベントナイトを使用する場合の問題点は以下の通りである。

(i)交換プロセスにおいて、Na - モンモリロナイトへの交換量は添加した炭酸ソーダの量により決まる。

(ii)反応により生じた CaCO_3 はNa 交換ベントナイト中にそのまま残存する。

(4) 湿式法（高純度Na - モンモリロナイト）

ベントナイトはモンモリロナイトを主成分とし、他にいろいろな鉱物種を含む弱アルカリ性の粘土であるが、イオン交換性および止水性の効果はその主成分であるモンモリロナイトによっている。従って、Na - ベントナイトのイオン交換容量あるいは止水能力を高めようとするとき、Na - モンモリロナイトの含有量を高める必要がある。乾式法では、粉碎・分級操作により、ある程度はその含有量を高められるが、高純度モンモリロナイトを得るには乾燥式では不可能で、湿式法によらなければならない。すなわち、Na - ベントナイトを十分な水に分散させ、長時間放置しておくとき、上層に純粋なモンモリロナイトのコロイドゾルを生成し、他方非粘土質の粗粒鉱物は容器底に沈んで分離する。上層のコロイドゾル（モンモリロナイト）はほとんど沈降しない。

この上層部のみを集めて濃縮乾燥すると高純度のNa - ベントナイトを得る。

図 5.3.4 に高純度Na - ベントナイトの製造フローシートを示す。Na - ベントナイトを水によく分散させた後、遠心分離機により沈降速度の非常に小さいNa - モンモリロナイトとそれ以外の成分を分離する。2段あるいは3段の遠心分離機により回収率を高められる。分離・濃縮されたモンモリロナイトは、フィルタープレスなどの脱水機により脱水される。脱水ケーキはバンドドライヤーなどにより乾燥され、粗粉碎を経てインパクトミルで微粉碎される。この場合、モンモリロナイトは機械的衝撃に弱く、結晶が壊れやすいので注意深く粉碎し、過粉碎にならないようにする。

湿式法における問題点は、濃縮、脱水、乾燥処理が必要なので、コストが非常にかかり特別な用途以外には大量生産には向かないことである。

(5) 問題点のまとめ

Na - ベントナイトを緩衝材の原料粉体として使用する場合は、製造プロセスから見た問題点を以下に列挙する。

(i)乾燥工程における局所的な高温加熱あるいは粉碎工程における過粉碎による、Na - ベントナイトのイオン交換容量、膨潤性能、止水性能などの低下

(ii)乾燥・粉碎・分級工程における各使用機器の摩耗による装置材質のNa - ベントナイト中への混入。この混入物の量、混入物と地下水、あるいは核種などのイオン種との反

応性の検討。

(iii) Na 交換ベントナイトにおける残留炭酸カルシウムの影響。

(iv) Na - ベントナイト中に含まれる Na - モンモリロナイト以外の鉱物，粘土質の種類と量，およびそれらのきょう雑物が緩衝材としての機能に及ぼす影響。

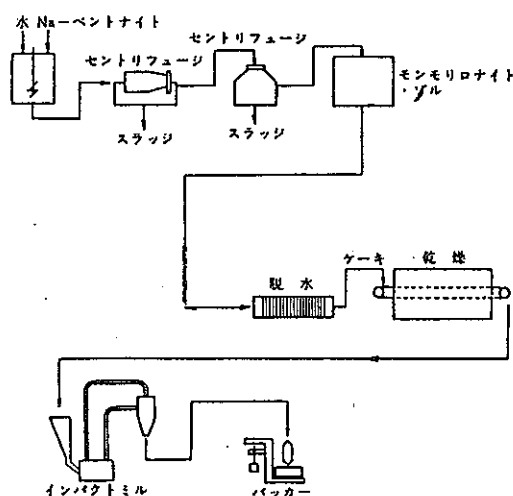


Fig. 5.3.4 Manufacturing Process of Highly Purified Na-Bentonite.

5.3.3 ゼオライトの製造⁶⁾

ゼオライトには，露天掘りや抗内掘りにより採鉱される天然ゼオライトと，水熱合成により得られる合成ゼオライトの2種に大別される。ここでは天然ゼオライトの製造プロセスについて概説する。

採掘された原鉱は，その原鉱の水分含有率により，そのまま粗碎されるか，あるいは回転式乾燥機により乾燥した後にインペラブレーカーで粗碎される。粗碎されたゼオライトは，使用目的に応じて各種の粉碎および分級機により粒度調整されて製品となる。図 5.3.5 に製紙用グレーとしてのゼオライト粉末の製造プロセスを示す。

緩衝材としてゼオライトを使用する場合の問題点は，Na - ベントナイトの場合と同様に，粉碎・分級操作に伴う各装置の摩耗による装置材質の混入である。なお，ゼオライト以外のきょう雑物の量はほとんど無視しうるものと推定される。

5.3.4 けい砂（石英砂）の製造^{7), 8)}

(1) けい砂とは何か

けい砂とは砂状のけい石のことである。けい石は石英を指し，ときには石英のような岩石まで含める。用語としてのけい砂は広く浜砂，川砂なども含めて，けい酸分（ SiO_2 ）

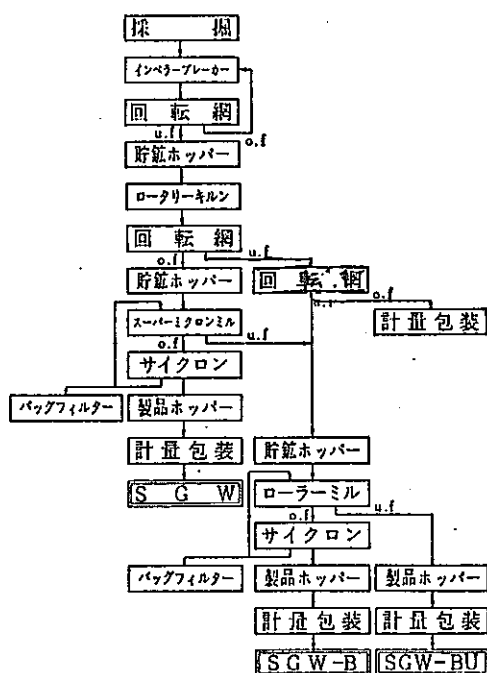


Fig. 5.3.5 Manufacturing Process of Zeolite

に富んだ砂（約70%以上）のことを総括している。

指定統計において、けい砂は天然けい砂、蛙（がえろ）目けい砂、人造けい砂の3種に分類されている。天然けい砂の成因は主として花崗岩を母岩とし、自然の中で風化、偏析、分級されて、ある限られた地域に物理的に堆積されたものである。従ってその中には礫、砂、粘土が混在している。これを原料として必要粒度のけい砂だけを分離するのが天然けい砂の製造骨子である。

蛙目けい砂は、水ひ粘土の採取を主とする場合に主として採取されるけい砂であり、天然けい砂と同質とみなしてよい。人造けい砂とは、けい岩を粉砕とふるい分けを繰り返して得られたものを称している。そして、天然けい砂は一般に湿式法で製造され、人工けい砂は乾式法でも製造される。

(2) 天然けい砂の製造

けい砂中に混在している礫、砂および粘土を分離するためにほとんど水を媒体として湿式法が用いられている。代表的な製造プロセスを図5.3.6に示す。

原砂はドラムウォッシャーによって砂および粘土などをよく分散させて、6角回転ふるいによりふるい分けされ、ふるい上の礫は廃棄される。ふるい下はドラグ分級材やスパイラル分級機により砂と泥水に分離される。分離された砂は、砂中に固着残留している粘土分を分離するために、アトリッションマシンで湿式強力摩砕された後に、24メッシュ程度の振動ふるいかけられる。ふるい上は、コンカルボールミル等で粉砕され、他方ふる

以下は、スパイラル分級機や液体サイクロンにより砂と泥水が分離される。ガラス用けい砂の場合には、鉄分の混入の問題のために、張石ライニングされたボールミルと玉石のボールを用いている。更にけい砂の品質をあげるために、ウィルフレーターによる比重選鉱や、高磁力選鉱機による脱鉄操作が行われる。またより純粋なけい砂を得るために、浮遊選鉱法によりアルミナ分（主として長石）が除去される。ガラス用けい砂の多くの場合、特に脱水の必要はなく自然脱水により乾燥が行われている。鋳物用けい砂の場合には回転乾燥機により乾燥される。

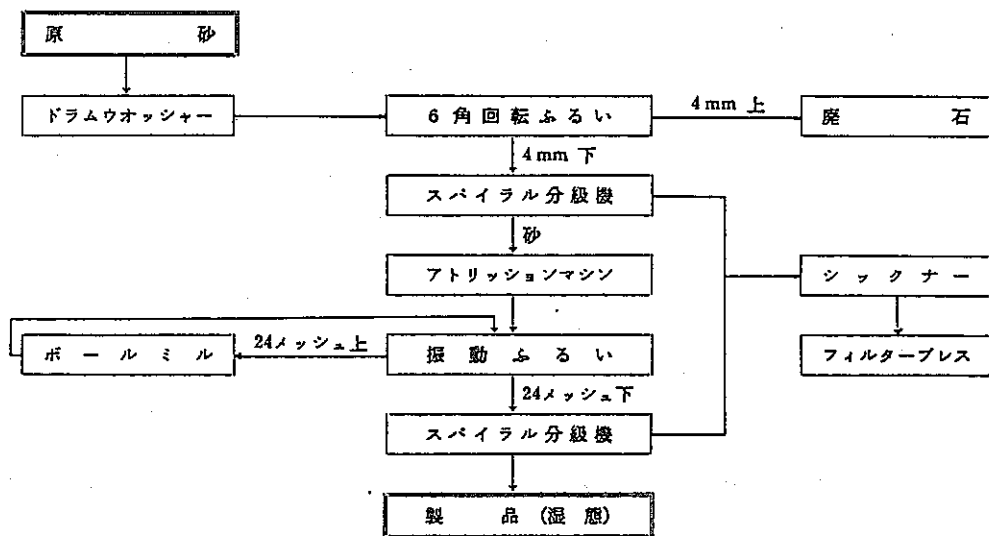


Fig. 5.3.6 Manufacturing Process of Natural Quartz sand (wet).

(3) 人工けい砂の製造

湿式、乾式の両方が用いられるが、ここでは乾式法の代表的な製造プロセスを図 5.3.7 に示す。原鉱の特性によって粉碎およびふるい分けの組合せや機種が著しく異なるために、経験的、実験的に確かめた上でプロセスを決定する必要がある。

まずジョークラッシャー、あるいはコーンクラッシャーで 20～30 mm 以下に粗粉碎される。次に 5～10 mm 以下になるようロールクラッシャー、インペラブレイカーなどで中粉碎される。中粉碎されたけい砂は、インペラブレイカー、ロッドミルおよびボールミルにより、20～200 メッシュ程度の粒度まで細粉碎される。けい砂が湿っているとふるい分けができないので、ロータリーキルンなどで乾燥された上でふるいにかけられる。ふるい分け機としては、ローヘッドスクリーンなどの水平式振動ふるい（10×30メッシュ）やハンマースクリーンなどの電磁式振動ふるい（30～100メッシュ）、風力分級機（100メッシュ以下）が多く使われる。

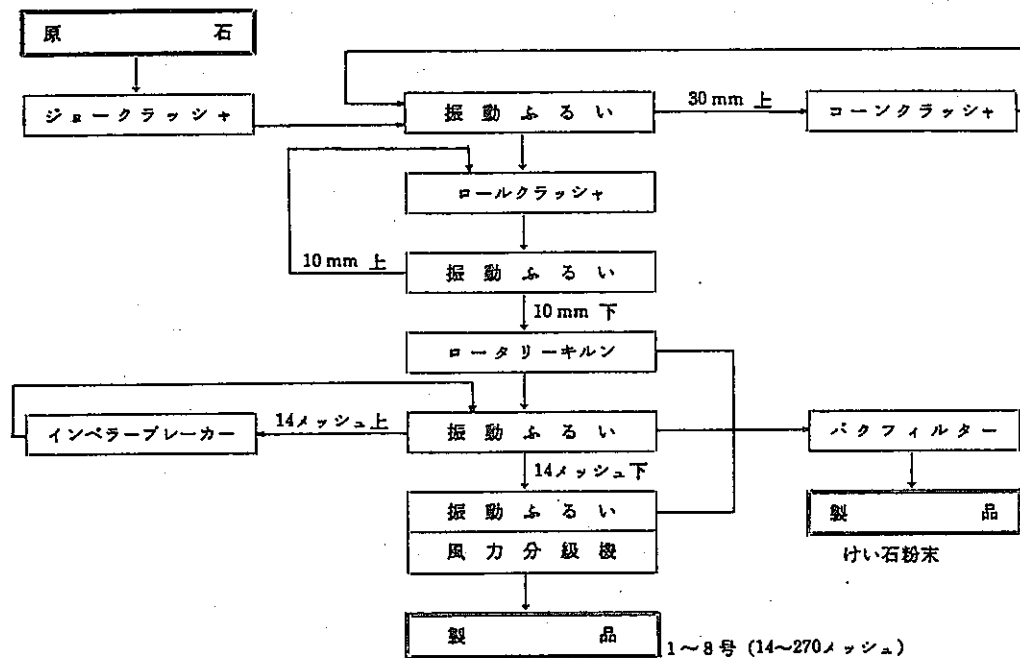


Fig. 5.3.7 Manufacturing Process of Artificial Quartz sand (dry)

(4) けい砂製造における問題点

けい砂を緩衝材成形用の混合粉粒体として使用する場合は、主として粉碎に伴う装置の摩耗による異物の混入であるが、これは砂の当る部分にCr系等の耐摩耗金属を使用するか、けい砂の内張りをするとか、によりある程度防止できる。従って、けい砂に関しては特別に問題となりうる点はほとんどないと思われる。

5.3.5 原料粉粒体の混合⁹⁾

ある適当な粒度に粉碎・分級されたNa-ベントナイト、けい砂およびゼオライト粒子は適当な割合で混合されて圧密成形される。従って混合操作は成形操作の前処理となる。混合方法を考える場合、粗砕された数種の原料鉱物や粘土を同時に添加して粉碎混合する方法もあるが、ここでは粒度を調整した各原料粉粒体の混合法について述べる。

(1) 装置の一般的分類と特徴

混合・混練装置はほとんどあらゆる工業において用いられ、今までに種々の形式の装置が開発市販されている。表5.3.1は混合材の一般的分類と対象物質の適用物性例および装置の代表例を示したものである。

(a) 容器回転形混合機

構造的には簡単なものが多く、保守や清掃が容易なために回分操作で、同一装置を異なった品種の混合に共用するのに便利である。流動性が良好で混合する粉粒体間の物性の差異が少なく、また摩耗性の大きい粉粒体の場合には混合速度はやや遅いが、良好な最終混

Table 5.3.1 Grain Mixer and their Availability

形式	対象物質のおもな性状 混合機	回 分	連 統	粒径範囲 (mm)				流動性安息角 (deg)				物性差		摩 耗 性	含水率		
				1.00 以上	1.0 ?	0.1 ?	0.01 以下	大 35 以下	中 35 ? 45	小 45 以上	粘 着 性 大	小	大		大	湿	
				数 μ	以下	大	中	小	粘 着 性 大	小	大	大	湿				
容器 回 転 形	水平円筒形	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	傾斜円筒形	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	V形	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	二重円錐形	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
容器 固 定 形	リボン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	スクリーン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	スクリーン 円錐形	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	高速流動 回転円板	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	マラー	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	振動	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
複 合 形	回転形に 内設羽根	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	水平円筒形	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	V形 二重円錐形	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
气流と機械的かくはん	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○：適当 ●：従用可能

度を得ることができる。(例)円筒型、V型、二重円錐型混合機。

(b) 容器固定型混合機

(i)機械的攪拌型：付着性や凝集性の強い微粉や、湿潤粉体あるいは粉体物性間の差異が大きい成分の混合に適するものが多い。粉粒体の容器内挿入率は比較的大きくとれ、回分および連続操作の可能なものが多い。但し、高速攪拌型の場合は摩耗および発熱の問題がある。(例)〔低速攪拌型〕リボン型、スクリーン型、パドル型混合機、〔高速攪拌型〕ローター型、高速流動型、回転円板型混合機。

(ii)气流攪拌型：噴流によって粉粒体を流動化させて混合するために、比較的流動性の良い、物性差の少ない粒体の大量処理に適している。そのため、吸湿性、付着性あるいは飛散性の強い粉体にはあまり適さないが、最近では物性差の大きい微粉にも適用可能な混合機もできている。(例)旋回流動型、上昇管付流動型、ジェットポンプ型混合機。

(iii)重力型（無機械攪拌型）： 混合容器あるいは輸送管路内に下降管や流路分割板、混合板などを置いて粉粒体の流路の分割と合一を行うことで混合を促進させる方式である。従って流動性の良い粉流体の連続混合に適している。（例）スタティックミキサー

(2) 混合装置の選定

混合は成形の前処理操作であるが、混合装置の選定にあたって次のような因子を考慮しなければならない。(a)処理量、(b)回分式あるいは連続式、(c)造粒（顆粒化）の有無、(d)粉粒体物性差（かさ密度、硬度、流動性および粒度分布など）。

これらの諸因子の中で重要なのは粉粒体物性である。もし原料粉体の粒度を本報告書で述べているように200メッシュ（ $74\mu\text{m}$ ）以下にした粒子を用いる場合には、表5.3.1に示してある0.01～0.1mmの粒径範囲において適用可能な装置を選ぶ必要がある。けい砂は流動性が良く、ペントナイトは流動性が悪い。また、けい砂のかさ密度は大きく、ペントナイトのかさ密度は小さい。

これらのことから流動性が小、物性差が大の組合せ粉粒体に適用可能なものが望ましい。さらにけい砂の含量が多くなると摩耗性があるので高速攪拌型装置は不適當である。

以上の諸条件に基いて、表5.3.1から装置を選ぶとすれば、容器固定形の低速機械攪拌型、あるいは内部に機械的攪拌装置の付いている容器回転型（複合型）混合機が適していることがわかる。複合型は基本的には回分式であるが、容器固定低速機械攪拌型は回分および連続式の両方が可能である。

また、大容量処理を行う必要がある場合、旋回流動型混合機（気流式）などは物性差が大きくても、一度に 600m^3 の混合処理ができるとされている。

次に混合された原料粉粒体の顆粒化を行う場合、造粒機の種類により混合機もある程度決まる。たとえば後で述べる圧密造粒機を使用する場合には、使用直前に粉粒体層の混合および脱気をしておく必要性から、機械式型混合機が造粒機の直上に設置される。

容器固定型混合機において連続混合の場合には、各原料粉粒体の定量供給が重要であり、一般には定量供給機（フローメトロン）によって供給量が制御されながら混合機に供給される。

最後に均一密度の成形体を作るには均一な混合が必要となる。緩衝材用の原料粉粒体の成形のための混合機の選定基準と装置は、先に述べたように操作条件と粉粒体物性によりある程度決められるが、その装置を用いて均一に混合されるかどうかは、実際に試験してみなければわからないのが現状である。

5.3.6 原料粉粒体の造粒（顆粒化）¹⁰⁾

混合操作により十分に混合された原料粉粒体は成形される前に顆粒化される。微粉末の状態では成形容器に充填すると、不均一混合（偏析）や不均一充填の問題が生じ、緩衝材の成形性に悪影響を及ぼす危険性がある。さらに微粉末は大量に空気を混入しているためにかさ密度が低く、高圧密するとかさべり度（あるいは圧縮比）が非常に大きくなり、これも成形性に悪影響を与える。

混合微粉末がその組成割合に変化がなく顆粒化されれば、偏析の問題がなくなり、流動性がよくなるために不均一充填は減少する。

さらに顆粒のかさ密度をある程度高くしておけば圧縮比も減少する。従って顆粒化工程は後で述べるドライプレス法、およびアイソスタティックプレス法の前処理操作として非常に重要な工程である。以下にその方法と問題点について述べる。

(1) 造粒方式の選定

緩衝材用原料粉体の造粒方式には大別して2種類ある。ひとつは結合剤添加による粉体と結合剤の付着力を利用した方式で、転造型、振動型、混合型、流動型、解砕型および押し成形型造粒方式であり、他は粉体相互の付着力のみを利用した方式で圧縮型造粒方式である。緩衝材成形のために結合剤として使用できるのは現状では水以外に考えられない。水を添加した場合、混合組成を一定に保ったままうまく顆粒化できるかどうかは不明である。まだ造粒後、乾燥工程を必要とする。従って現状である程度信頼性のある技術は圧縮造粒法である。

圧縮造粒法は粉体を一定の型の中、または二つのロール間で圧縮成形し、粒にする方法である。工業的に広く用いられている方法には次のようなものがある。

(a) タブレットティング：シリンダーの中に粉体と充填し、上下のプランジャーの間で圧縮して成形する方式で、打錠機により行われる。

(b) ブリケットティング：2個のロールが互いに食い込む方向に同速で回転しており、ロールの外周に所望する成形物の母型となるポケットが刻まれている。これらのロール間に原料粉体を供給し、連続的に圧縮成形する方法。タブレットティングに比較して処理能力が大きい。

(c) コンパクティング：ロール間で圧縮して一定の大きさのブリケットにするのではなく、板状に成形し、次いでこれを破碎して顆粒にする方法。その成形の機構はブリケットティングと同じであるが、解砕機（グラニューレーティングミル）とふるいなどの分級装置を必要とする。従って任意の粒度分布をもつ顆粒を作ることができる。

緩衝材成形のための造粒工程としては、できるだけ処理能力が大きく、連続操作であることが望ましい。また任意の顆粒粒度分布がえられることが望ましい。これらの条件からコンパクト法により混合原料粉粒体を圧縮造粒する方法が適切と推定される。

(2) コンパクティングによる圧縮造粒工程

図 5.3.8 にコンパクト法による複合肥料造粒プロセスの例を示す。緩衝材の原料粉粒体の顆粒化プロセスもこれとほとんど同じ型式になる。

すなわち、サイロに貯蔵された数種類の粉粒体を、定量機でミキサーに供給する。ミキサーで十分に混合し、コンパクトマシンに供給して板状の成形物にする。この成形物を一次解砕機（グラニューレーティングミル）で解砕する。この解砕物をスクリーンでふるい分け、所定の粒径範囲のものが成形用の顆粒あるいは製品となる。粗粒子はさらに二次解砕機で解砕されて、ふるい分けられる。一方スクリーンのふるい下は、もう一度コンパクトマシンに戻り成形される。

コンパクトロールは、最も簡単な平滑ロールが一般に用いられるが、図 5.3.9 に示す波型ロールは平滑ロールに比較して、大きな圧縮力を与え、またロール周速を速くすることができる。ブリケットマシンの概略図を図 5.3.10 に示す。

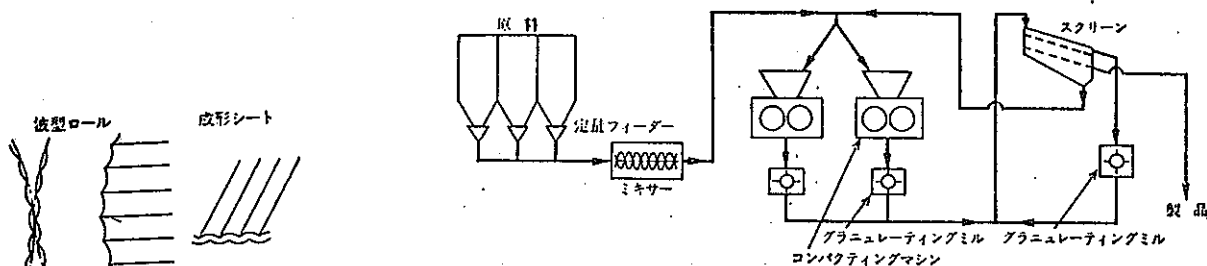


Fig. 5.3.8 Granulating Process by Compacting Machine

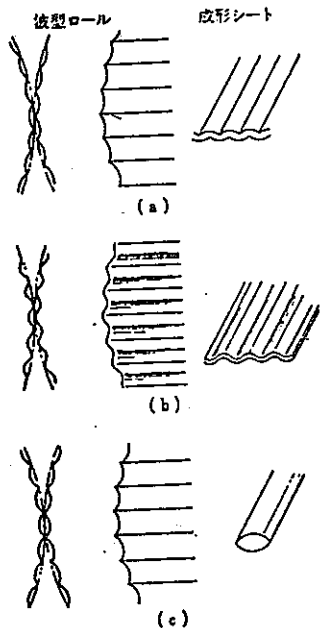


Fig. 5.3.9 Wave-type Roll

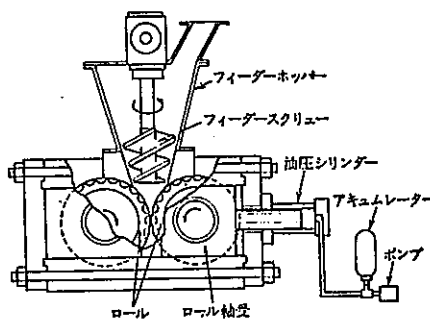


Fig. 5.3.10 Concept of Briquetting Machine

(3) 圧縮造粒および成形に影響を及ぼす因子

圧縮造粒法と次節で述べる加圧（圧密）成形法は基本的には同一原理に基いているので、以下にそれらの操作に及ぼす諸因子の影響について述べておく。

(a)粉体の圧縮性：一般に初めは小さな圧力増加に対して、粉体の空隙率は著しく減少するが、漸次その割合が小さくなる。最後には大きな圧力をかけても空隙率の減少は極めて小さくなり、成形物のかさ密度は粉体の真密度に近づく。この成形圧と成形物のかさ密度の関係は粉体の性状により異なる。

最初の粉体の容積に対し、圧縮による容積の減少率を“かさべり度”とよんでいる。かさべり度の大きい粉体は一般に成形しにくい。このような粉体では圧縮行程が大きく、さらに混入している空気やガスが多いので脱気するのに時間を要し、圧縮行程の速度をゆっくりと行う必要がある。

またブリケットィングはフィーダーホッパー内を減圧して脱気しながら成形したり、ロール周速を減じ、ポケットの容積を小さくする必要がある。あるいは顆粒化などの予備成形をして、密度を上げておきそれを最終成形する。

(b)粉粒体の粒度分布：粗粒子の中に微粒子が混ざっているような幅の広い粒度分布を示す粉粒体の方が、粒子径がそろっている幅の狭い粒度分布を示す粉粒体よりも一般に成形は容易である。微粒子でしかも粒径のそろっている粉体の成形ではラミネーティングが発生し易く、このような場合には原料粉体に粗粒子を混合することによりラミネーティングを防止できる。

ドライプレス法などで圧密成形する場合に粒度分布が広すぎると、顆粒を入れる時に粒度偏析を起したり、微粒子が多いと均一充填ができない場合がある。その場合は、原粒粉体の流動性を良くし、密度のパラッキを少なくするために、一定の範囲の粒度にそろえる操作を行うこともある。

(c)粉粒体の可塑性：可塑性をもつ粉粒体は圧縮によって容易に塑性変形を起し、粒子間の密着面を大きくする。また圧縮力を除いた後も成形物内に弾性歪みを残さないで、強固なタブレットやブリケットを得ることができる。

逆に、弾性歪みを多く残すような粉体の成形では弾性歪みのためにブリケットや成形体が膨張して粒子間の密着構造が破れ、強度を弱くし、またラミネーティングを発生することがある。その場合は可塑性のある粘結剤の添加が効果的である。

(d)粒子の表面状態：粒子の表面が完全に清浄であれば、粒子同志を接触させたとき、粒子間の結合力は粒子自体の物理的強度と同じになると言われている。圧縮力のみによって

成形を行う乾式加圧型では、粉粒体の表面に付着した蒸気・ガス・酸化膜などによる粒子表面の汚染は一般に結合力を弱くすることになる。従って、製造直後の粉粒体と、長期間保存しておいた粉粒体ではその結合力が異なることがある。

5.4 加圧成形法

5.4.1 概 論

粉粒体の成形法には湿式法と乾式法があるが、緩衝材の成形の場合にはNa-ベントナイトが大きな膨潤性を有しているために、押し出し成形法などの湿式法は適さず乾式法を用いる必要がある。

乾式法にはドライプレス（メカニカルプレス）法、振動成形法およびアイソスタティックプレス法がある。このうち振動成形法は粒子の充填密度を高めるには役立つが、高圧密化は困難である。そこでここではドライプレス法とアイソスタティック法についてその特徴と緩衝材成形における問題点について述べる。

5.4.2 ドライプレス法¹¹⁾

(1) DP法とは

DP法というのは金型に乾燥粉粒体を充填して、一軸あるいは二軸圧縮により容器内の粉粒体を圧密成形する方法である。ラム形成形法とも言われる。目的、成形圧に応じて、クランクプレス（crank press）、偏心プレス（eccentric press）、トグルプレス（toggle press）、ねじプレス（screw press）、フリクションプレス（friction press）〔以上のプレスは圧力700 Kg/cm²まで〕；空気プレス（pneumatic press）〔低圧用〕；および油圧・水圧プレス（hydraulic press）〔圧力7,000Kg/cm²まで〕が用いられている。セラミックス絶縁体、型タイルや煉瓦などがこの方法で作られている。ラム形圧縮成形方法の模式図を表5.4.1に示す。


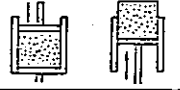
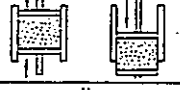
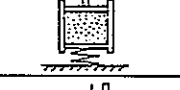
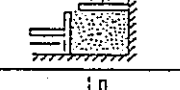
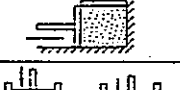


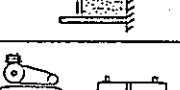

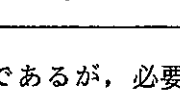
(2) 金型の設計

乾式加圧成形においては、型の損耗とこれを防止することが重要であり、金型の材質は耐摩耗性の超硬合金などを選ぶ必要がある。以下に金型を設計する上で注意すべき点を列挙する。

(a) 上部と底部のパンチは加圧循環中に接触しないように、またパンチが損傷したり破壊しないように2個のパンチの間に十分な間隙を残すように注意する。

(b) 密度の均一な成形体をつくるためには断面積を同一にする。先細りの成形体では密度が変化しがちである。

Table 5.4.1 Ram-type Compacting Machine

分 種		略 図	説 明	
軸方向による分類	1 軸	片面 単 動		一方向に圧縮するだけのもので、型を分割するか、他の装置で型からはずす。
		復 動		圧縮後、同方向に押しして型からはずすか、図のように他方向から押ししてはずす。
	両 面	ピストン		両方向から圧縮し、そのあと一方から押しして型からはずす。
		スプリング		スプリングを一方につけ、他から圧縮すると、両面から押しした効果がある。
2 軸	同 時		2 軸から同時に圧縮する。粉体ではあまり使われない。	
	時 間 差		1 軸から最初に圧縮し、そのあと他軸より圧縮する。	
圧縮方向による分類	垂 直	押し下げ		成形ラインにおいて粉体供給、圧縮、型ぬき、取りだし、搬送などを考慮し、合理的な方法が選ばれる。
		押し上げ		
	水 平		圧縮のみではなく、ブロー後圧縮するとき用いられる。	
流体の種類による分類	空 気 圧		10kg/cm ² 以下の低圧に用いられる。	
	油 圧		高圧に用いられる。	

(c)成形体の上面の凸部は成形が困難であるが、必要ならば均一な密度になるように底面に等積の凹部をつくって補整すべきである。

(3) DP法の問題点

(a) 成形体の密度、加圧応力の不均一性

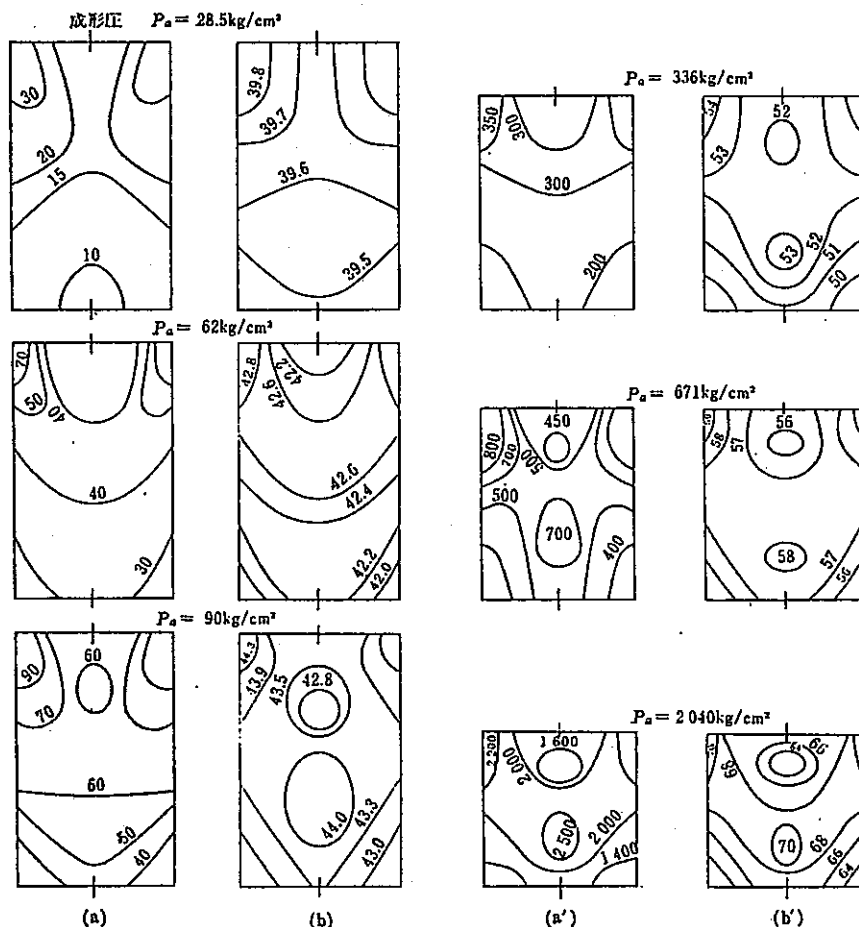
DP法では金型の工夫だけでは均一な成形体を得ることは困難である。これは加圧中に容器内の微粉体を均一に圧密することの困難性による。密度の不均一性が生ずる原因は、

- (i)型充填時の充填状態の不均一性、すなわち型内の粉粒体充填密度の不均一分布、および
- (ii)加圧中の圧力の不均一分布による。以下にそれぞれの原因の詳細と改良法について述べる。

(i)の充填密度の不均一性は、充填装置の機械的な欠陥、あるいは原料粉粒体（微粉あるいは顆粒）の流動性（flowability）が悪すぎることに原因がある。しかしながらこの充

填密度の不均一性は振動加圧成形法により充填するか、あるいは流動性の良い顆粒にすることによりある程度改良できる。(ただし混合粉末の振動加圧成形法では偏析の生ずる恐れがある。)

(ii)の加圧圧力の不均一性は、顆粒が小さすぎることで、顆粒分布が広いこと、あるいは表面が滑らかでないことによっても生じるが、基本的な原因は粉粒体と金型内壁との摩擦によるものである。この摩擦のために加圧方向における圧力はラムから遠ざかるに従って減少し、成形体が長くなる程その影響は大きくなる。図 5. 4. 1 に単軸圧密した場合の炭酸マグネシウム加圧成形体の圧力分布およびかさ密度分布を示す。¹²⁾ この図から(i)成形圧により成形体内部の圧力分布およびかさ密度分布が変化する；(ii)圧力分布とかさ密度分布とは関連性が認められないこと；および(i)一般に行われている圧力範囲(800~2,000 Kg/cm²)では高密度層が中央より下の中心にあることがわかる。



(a), (a') 圧力の等高線 (数字は kg/cm²)
 (b), (b') 固体含有量の等高線 (数字は%)

Fig. 5.4.1 Distribution of Stress and Density in the Compact under some Compacting Pressure

また粉体が粘土やタルクのように扁平な粒子のものであると、かさ密度分布の不均一ばかりでなく圧力による配向性を示すことになる。これらの粒子は圧力に直角方向に層状に並ぶので、これらの微粉体の場合には予備成形して脱気をしておかないと成形体の層状の膨れが生じる恐れがある。

以上に述べた加圧圧力の不均一性を減少させる方法は、微粒体と内壁との摩擦をできるだけ少なくしてやるか、あるいは壁面の摩擦に打ちかって粉粒体を圧縮するか of のいずれかである。摩擦を少なくするために潤滑剤（グリセリン、パラフィン、タルク、カオリンなど）を用いる方法もあるが、緩衝材の場合には第3物質の添加は不適である。次に壁面の摩擦に打ち勝って圧縮する方法には図 5.4.2 に示すような方法がある。図 5.4.2 (a) では上下パンチのまわりを囲っているモールドが回転・反転することにより容器内の粉粒体と壁面との摩擦が低下する。図 5.4.2 (b) では上のプランジャーの回転による粉粒体層の剪断崩壊により圧密化が進行する。図 5.4.2 (c) は、衝撃加圧法（impact press）による成形法で、¹³⁾ 粉粒体を少量づつ充填して空気作動圧盤により繰返し衝撃打で突固めるために比較的均一な密度になる。

(ii) 成形後の亀裂や破壊

D P 法による成形体によく越える欠点は成形後の成形体の亀裂や破壊現象（ラミネーティング）である。この原因は①加圧によるかさ密度の大きな変化により、圧縮工程の途中で原料粉体中の空気が閉じ込められた場合に、閉じ込められた空気が成形体の内で最も弱い部分に集まって、充填構造上に不連続面ができる、②圧力が高すぎたりすると、応力集中面ができ、圧縮力が除かれたとき、加圧後の脱型が早すぎると内部の弾性歪みによってこの応力集中面が割れる、③圧縮速度が速すぎると粉粒体の充填状態の変化する速度が追従できなくなって、ブリッジが形成され、それ以下には加圧圧力が伝達しないで軟弱な層ができてしまう。

上記のようなラミネーティングは主として、脱気の不十分さと壁面摩擦が大きいことにより起こると考えてよい。そこでこのようなラミネーティングの防止対策としては、原料粉粒体を予備圧密したり、粒度調整をして空隙率を小さくすること、粗粒子を混合すること、さらに滑沢剤によって粒子と壁面間の摩擦を少なくすることなどが有効である。空気の混入と脱気に関しては、単に顆粒にすれば良いというだけでなく、どのような状態のときに空気が入り込むか、あるいはどのような方法を用いれば空気の排除が行われるかを検討する必要がある。以下にその例を示す。

(a) 使用する粉体の粒度が小さいと、充填時に空気の混入が多い。その場合は顆粒化を行

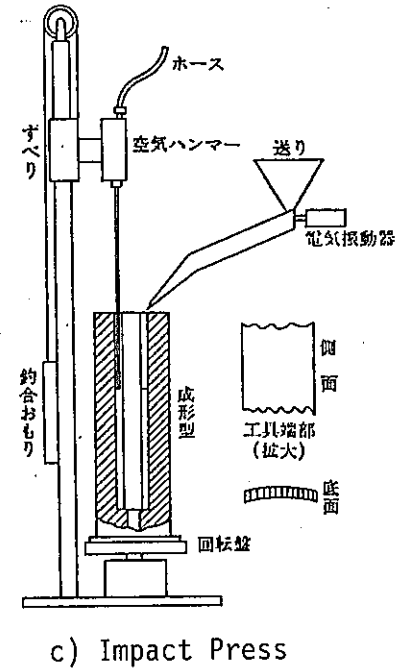
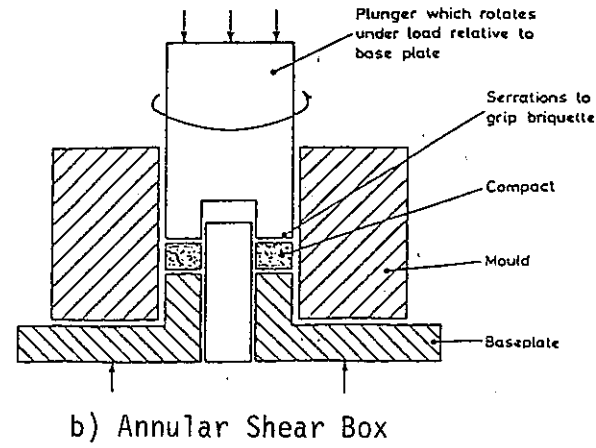
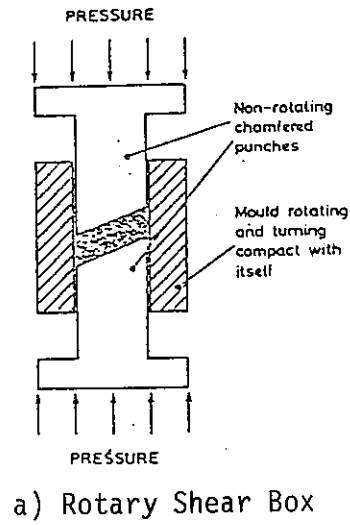


Fig. 5.4.2 Dry-Press Apparatus

うが、ふるい操作は顆粒に丸味をもたせる作用を同時に行う。また顆粒を成型型に流し込むときに垂直に落さず、顆粒供給箱の壁面に沿って落すようにすると空気の混入量は減少する。

(b)最初に低圧で加圧する時に空気が抜け切らないときは、第1段階の予備加圧(低圧)は大体 50 Kg/cm^2 で加圧し、次に 250 Kg/cm^2 あるいはそれ以上の圧力を加える。操作の一例を図 5.4.3 に示す。

(c)水圧で急速に加圧する場合には成型容器から空気を除く必要があり、上下面のプランジャーから真空ポンプ排気できるような形にする。

(d)空気を抜く方法として、空気をブタンなどの他の圧縮可能なガスで置換する方法がある。工業的にはまだ使用されていない。

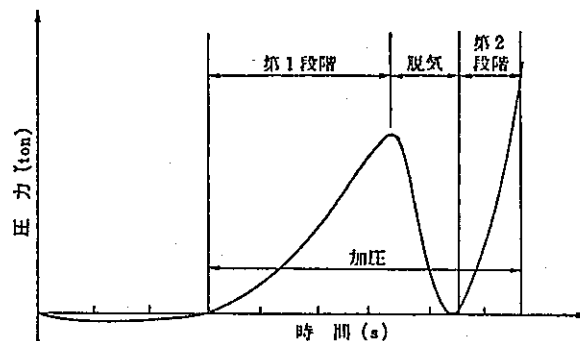


Fig. 5.4.3 Compression Mode in Dry-Press

(4) 緩衝材成形用 DP 法の問題点

DP法による緩衝材の成形における最も重要な因子は、成形体のかさ密度と均一性である。既に述べたようにDP法の最大の欠点である成形体の不均一性は、粉粒体と壁面との摩擦により生じる。その欠点をできるだけ除く方法は、先に示したように装置や圧縮手順において多くの改良や工夫がなされているが、本質的には解決されない問題である。緩衝材の成形体の直径、長さともに比較的大きく、一体物を作るとすれば、寸法的にも圧力的にもかなり巨大なプレス装置となってしまふ。さらに不均一性やラミネーティングの問題がより発生し易くなる。従ってDP法により緩衝材を成形する場合には全体をいくつかの部分に分割して成形し、後で組立てる方法をとらざるをえない。組立て法では各部分の接着剤の開発とその接着方法が問題となる。また圧力のかけ方による粘土粒子の配向性も問題となる。

以上のことから、DP法は緩衝材の成形法としては、現状では次に述べるアイソスタティックプレス法と比較して必ずしも有利な方法でなく今後検討すべき問題点が残されてい

る。

5.4.3 アイソスタティックプレス法 (IP法) ^{14,15)}

(1) アイソスタティックプレスとは何か

アイソスタティックプレス法 (以後IP法と呼ぶ) は、パスカルの原理に基づき、成形しようとする粉体を包むモールドを介して、そのモールドに液体による圧力を均一に与え、粉体を圧密成形する方法である。我国ではこのモールドにゴム型やゴム袋が使用されるため、一般にはラバープレスとも呼ばれ、粉末の原料 (セラミックス、金属、プラスチック、耐火材その他) をクラック、歪み、ラミネーションのない均質で高密度の成形体を作り出すために使用される。

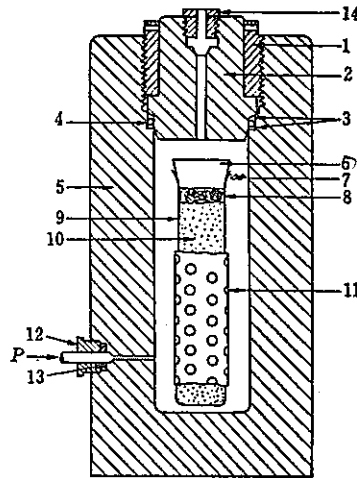
IP法が工業的に応用されたのは、1913年Westing House Lamp社のH. D. Maddenが取得した特許 (U. S. Patent 1,081,618) が最初と言われている。セラミックの分野では1915年に米国John Douglas社のD. W. McNeilが粘土や陶磁器の成形にIP法を用いた。¹⁶⁾

この方法が実際に注目され研究が活発になったのは、1940年代の第2次世界大戦における軍事面での特殊合金、爆薬への応用技術の要求からである。1950年前後には大型化を目的として、粉体の性質あるいは高圧技術の技術的発展に関する研究成果が報告されている。¹⁷⁾ 1950年以降は欧米において実用化のための装置に関する研究が活発になり、粉末冶金やセラミックスの分野に普及し始めた。更に1960年代以降は米国を中心として、大型の耐火物製造へ応用されるようになり、近年Corhart社ではMidvall - Happenstall社製の内径60" (1.52m)、長さ137" (3.48m)、の巨大プレスで $17\frac{3}{4}" \times 23\frac{3}{4}" \times 116"$ (0.45 × 0.60 × 2.95m) のアルミナブロックを得たことが報告されている。¹⁸⁾

アイソスタティックプレスの製作では、ベルギー及び米国のNational Forge やスウェーデンのASEAが著名で多くの実績を持っている。我国におけるIP法の開発に関する研究は新しく、1950年代に東工大の河嶋、斉藤の両教授の研究に端を発する。¹⁹⁾ 両教授は、成形方法や応用面での研究を進め、アルミナボール、プラグ、硝子等の分野にこの方法を確立した。ここ10年間において鉄鋼業界では連続鋳造化比率が高まり、それ用の浸漬ノズルの多量の需要にこたえるため数多くの窯業メーカーがIP装置を設置してきた。そしてIP装置の最近の傾向として、成形される製品の大型化および多数の製品の同時成形による生産性向上という目的のため、プレス装置の大形化も進んでおり、直径1.5m、高さ3.5mにおよぶ大きな高圧容器も現われている。

(2) IP法の種類

IPには湿式(Wet bag type)と乾式(dry bag type)の2種類がある。湿式とは図5.4.4に示すように成形ゴム型の中に密封した粉末を高圧容器内の液の中に入れ、圧力を等方的に加え圧縮成形する方法である。



1. 締付けナット
2. 圧力止め栓
3. 金属ガスケット
4. オーリング(O ring)
5. 鋼製容器
6. ゴム栓
7. 綿、細ひも、ゴムなど
8. 綿、その他のろ過材料
9. 可撓膜
10. 粉末
11. 穴あき支持管
12. 締付けナット
13. ロードナット(load nut)
14. ガス抜き栓

Fig. 5.4.4 Wet Bag Tooling

乾式とは図5.4.5に示すように成形ゴム型に直接液体がふれないように、液体を密封するための加圧ゴム型を高圧容器の内側に組込み、成形ゴム型の中に充填した粉末をこれら二重のゴム型を通じて加圧成形する方法である。

この2つの方式にはそれぞれ異った長所と短所があるので主な点について次に述べる。

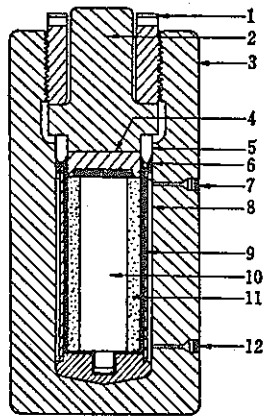
(3) 湿式IP法の特徴

(a) 長所

- (i) 成形ゴム型のあらゆる面に等しい圧力が加わるので成形品の密度が均一となる。
- (ii) 乾式法の場合は、加圧ゴム型を高圧容器内に組込むために高圧容器の有効使用体積が少なくなるが、湿式法の場合は全容積のほとんどを有効に使用できる。
- (iii) 多種類の製品を同時に成形できる。
- (iv) 装置が比較的安価で、工具の寿命が長い。

(b) 短所

- (i) 高圧容器内への粉末原料の装入および成形後の取出作業の自動化が困難なので、一般的に一行程のサイクルタイムが長い。従って、湿式法の場合は生産性をあげるために高



1. ナット
2. 覆
3. 器板
4. 容
5. 支持輪
6. 排出輪
7. ガス抜き
8. 穴あき支持管
9. ゴム型
10. 芯
11. 粉体
12. 加圧用液体導入孔

Fig. 5.4.5 Dry Bag Tooling

圧容器を大形化して多数の製品を同時成形するというのが最近の傾向である。

(ii) 高圧容器、ポンプ、バルブ、配管などから構成される高圧回路中に異物が混入し、これらの機器を損傷させる場合がある。異物が混入するのは、成形ゴム型の外面に付着してくる場合、ゴム型の密封が悪く粉末原料が加圧液中に混入する場合、あるいは機器周辺の粉塵が加圧液中に混入する場合である。さらにバッグの栓のシールが完全でなく、加圧液体が成形粉体中に浸入することがしばしばある。

湿式法の場合には、高圧回路中への異物の混入は避けがたいので、この異物を濾過することにより高圧機器の損傷を防ぐということが非常に重要である。

(4) 乾式 IP 法の特徴

(a) 長所

(i) 高圧容器内への粉末原料の装入および成形後の取出しの自動化ができるので、一般的にサイクルタイムが短く生産性が良い。(図 5.4.6 参照)

(ii) 加圧液体は成形ゴム型に直接ふれないとともに、タンク内での液面を除いて全く大気にふれないので、異物が高圧回路中に混入することはほとんどなく、高圧機器の異物の混入による損傷は皆無である。

(b) 短所

(i) 高圧容器内に加圧ゴム型を組込むために高圧容器の有効使用容積が小さくなる。

(ii) 粉末原料にかかる圧力は湿式法のように等方的ではないために、成形品の密度の均一

性という面では湿式法よりも劣る。しかしながら、粉末原料の上下に厚いゴムプラグを配置するとか、粉末原料を円周方向のみでなく軸方向にも加圧する二段加圧法によりこの欠点を改善することはできる。

(iii)成形ゴム型は高頻度の加圧および減圧の繰返しに耐え、しかも形状の復元性を十分に保持する必要があるため、肉厚を厚くする必要があり薄肉のゴム型は使用できない。

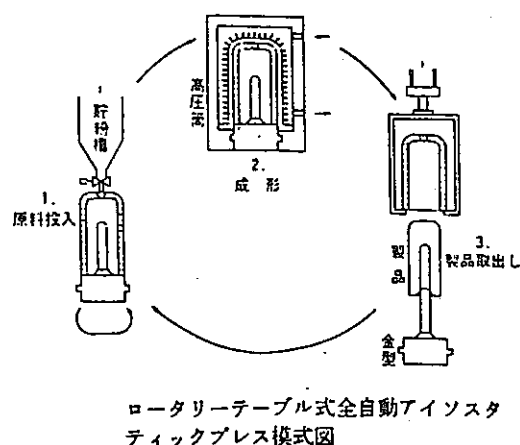


Fig. 5.4.6 Semi-continuous Isostatic Pressing of Dry Bag Type

(5) 成形体の不均一性および破壊

IP法を用いて粉粒体の加圧成形を行う場合、しばしば成形体の破壊や亀裂が生じる。これは粉粒体の性状とゴム型の形状および使用ゴムの性状により大きく左右されるが、その原因としては、粉体中に閉じ込められた圧縮された空気によるものと、ゴム型の弾性エネルギーによるものが考えられる。

(a) 圧縮粉体の通気性不良に起因する破壊

加圧成形を行う際に、急速に所定の圧力に達し、ただちに排気すると、粉体は正常に加圧されずに軟らかい芯が残り、密度の不均一が生じる。また減圧工程でそのスピードが速過ぎると、加圧工程中に圧縮された粉体中の空気による圧縮粉体内外部に圧力差を生じ破壊される。これは齊藤らの実験により証明されている。²⁰⁾

従ってこのような場合には、まず均一に充填して、脱気を行い、さらに所定の圧力に達したら、しばらくその圧力を保持して粉体を完全に緻密にした後、ゆっくりと減圧することが重要である。

通気性を良くしたり、均一充填性を良くするために造粒（顆粒化）すると良い。粉粒体の充填が均一にならない時は、振動、窓固め、あるいは真空操作が必要である。

バックから脱気することの意義は次の通りである。

(i)形態を正しく保ち、均一に加圧される。すなわち脱気をしないと成形体がいびつになり、正確な形状が保持できない。

(ii)水平に保ったときのたわみを防止する。すなわち密度が均一になり強固になる。

(iii)容器から圧力を除いたときにバッグは成形体に密着する。

(iv)圧縮比を少なくすることができる。

(b) ゴム型と成形粉体との摩擦に起因する破壊

ゴム型と成形粉体との摩擦による破壊は成形体の形状、ゴム型およびゴム材質の性状、および粉粒体の性状などに関係があり、以下のような場合に破壊が生じると推定される。

(i)成形体に凹凸のある形状の場合にはゴム型が復元する時にひっかける。このような場合には図 5.4.7 のような治具を用いて外側を減圧して、薄ゴム袋を治具内面に密着させ、粉体を治具の形状に均一に充填して成形を行う。

(ii)圧縮粉粒体が粗かったり、粒子が硬く、ラバーモールドの表面に沿って変形し喰い込んだような場合。このような場合には、圧縮率を小さくし、流動性のある粒子にするために造粒した2次粒子を用いることにより解決できる。ただし弱い加圧で1次粒子に壊れる程度の造粒強度が望ましい。

(iii)ゴム型の復元の際、ゴム型の復元力がゴム型と成形体との摩擦力を介して成形体を引張り、成形体の強度がそれに耐えられない場合。たとえば柱状のものを成形すると、一定間隔で輪切り状の亀裂が発生することがある。これは液圧により抱束された状態からゴム型が復元するとき、ゴム型の成形体からの離脱期が部分的に異なるために生じる。薄いゴム型の場合には亀裂は生じにくい、硬く厚いゴム型では変形エネルギーが大きいので摩擦力も大きく、破壊が起り易いと推定される。

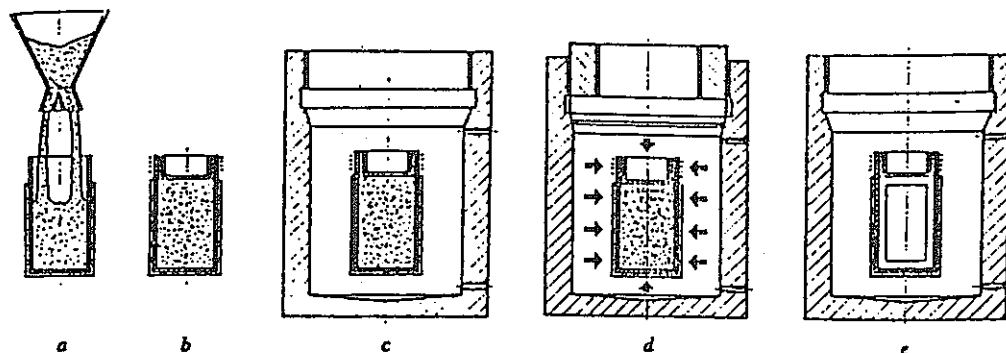


Fig. 5.4.7 Procedure of Isostatic Pressing of Wet Bag Type

従って、ゴムの摩擦による亀裂は成形ゴムの縦方向の変化量を少なくする（上下のゴム型を薄くする；粉粒体の充填密度を上げる）こと、あるいはゴムと粉体との摩擦を減少させることにより防止できる。

(6) 選定と仕様

緩衝材の成形のためにIP装置を導入するに当って、下記の仕様を決める必要がある。

(i)成形圧力：成形圧力は加圧装置を考える上で重要であるが、その最終圧力は成形圧力と成形体のかさ密度（あるいは圧縮比）の関係により決定される。緩衝材の場合は、最終製品のかさ密度を 2 g/cm^3 程度に圧縮する必要があるが、それに要する圧力は実験によって決定される。

(ii)方式（湿式法あるいは乾式法）：湿式法を採用するか乾式法を採用するかについては、成形品の形状や種類によりある程度決まる。緩衝材成形の場合は、形状や種類がほぼ一定であるので、生産性の点から乾式法が望ましい。たとえば図5.4.6に示したロータリーテーブル式全自動IP装置を大型化したものを用いれば凹型の成形体が自動的に生産されることになる。しかしながら圧縮比が大きい場合には、乾式法では均質な成形体ができない可能性もあるので、その場合には湿式法を用いる必要がある。

(iii)高圧容器の寸法：高圧容器の寸法は、最近大型化の傾向にあるが、安全性およびコストも含めて考える必要がある。緩衝材の成形の場合に、高圧容器内への粉粒体や成形体の出入れなどが問題となるので、一体物として成形できる寸法はある程度制限される。従って、円柱あるいは円筒を輪切りにしたような部品を小容量のIP装置で成形し、それらを接着して組み立てる方式も考慮する必要がある。その場合は各部品の形状および接着法が問題となる。

また高圧を用いるときには使用する液体の圧縮性を考慮すべきで、水は 2 ton/cm^2 で約7%の圧縮率を示す。最も広く使用されているのは30%ほう酸水である。

(iv)サイクルタイム：サイクルタイムは昇圧、降圧、圧粉体の高圧容器への出入れ等の操作時間の和であり、これは生産性に関係する。降圧時間はゴム型の材質、厚さ、硬度、成形体の形状や収縮率および強度などにより大幅に異なり、またハンドリング時間にも不確定要素がある。昇圧時間は粉粒体の圧縮比により主として決まる。

(7) ゴム型の選択

乾式法および湿式法において、いずれも加圧成形に用いる型には、天然ゴム、ネオプレンゴム、ウレタン、ある種の合成樹脂および可逆ゲル物質（PVAなど）などが用いられているが、どの型材を使用するかは次に示す条件による。

(i)粉体物質との適合性

(ii)圧力媒体との適合性

(iii)粉体の圧縮比による必要な圧縮比

(iv)粉体物質に対する耐摩耗性。(この摩耗性は粉粒体物性、圧縮比および型の形状による。)

緩衝材成形用ゴム型としてどの材質を用いれば良いか現状では実験により決める他はない。

(8) IP装置の構成

最近新設されるIP装置には湿式で1~2 ton/cm²、高圧容器内径が1 m、高さが2 m付近の大型機が多い。乾式法および湿式法のIP装置の全体図の例を図5.4.8に示す。乾式および湿式とも装置の基本構成に大差はなく、以下の構成要素に分類される。

- 高圧容器部(高圧容器, 蓋)
- 加圧装置(加圧装置, 減圧装置, タンクユニット)
- 制御装置(操作盤, 制御盤, 計器盤)

以下にそれぞれについて概説する。

(a) 高圧容器部

IP装置の高圧容器は圧力の繰返しを受けるために、一般の圧力容器のように静的設計でなく、疲労強度を基準にして設計する必要がある。通常高圧容器は鋼魂をくり抜いて製作されるが(単槽容器)、内径が1 mを超える大型容器になると複合円筒が多く使われる(二層容器, 線巻容器など)。

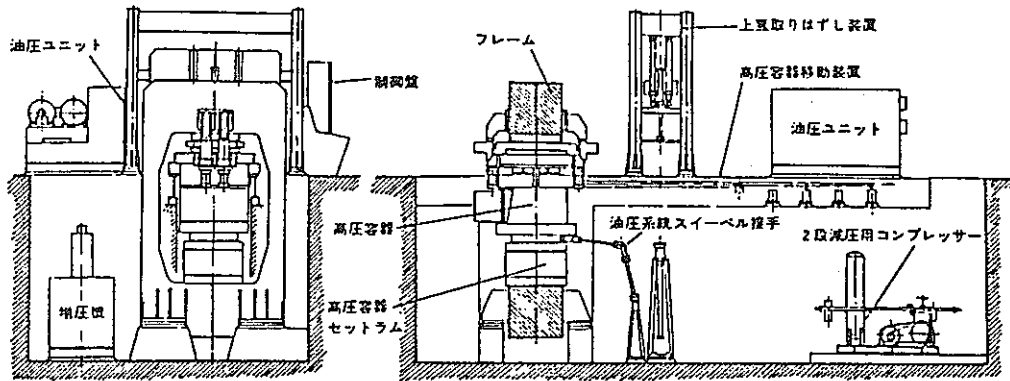
高圧容器にかかる軸方向の荷重の受け方には、(i)容器自体で受ける方式; (ii)容器とは別の構造物で受ける方式; がある。(i)の代表例がねじ蓋式(National Forge, 油研工業)であり、(ii)はO型フレーム(プレスフレーム式, ASEA, 神戸製鋼所)である。

ねじ蓋式はO型フレーム式に比較して構造が簡単で、装置の寸法と重量を小さくすることができるが、ねじ部の集中応力が避けられないために加工が難しく、また蓋の高さも高くする必要があるので高圧容器を長くしなければならない。

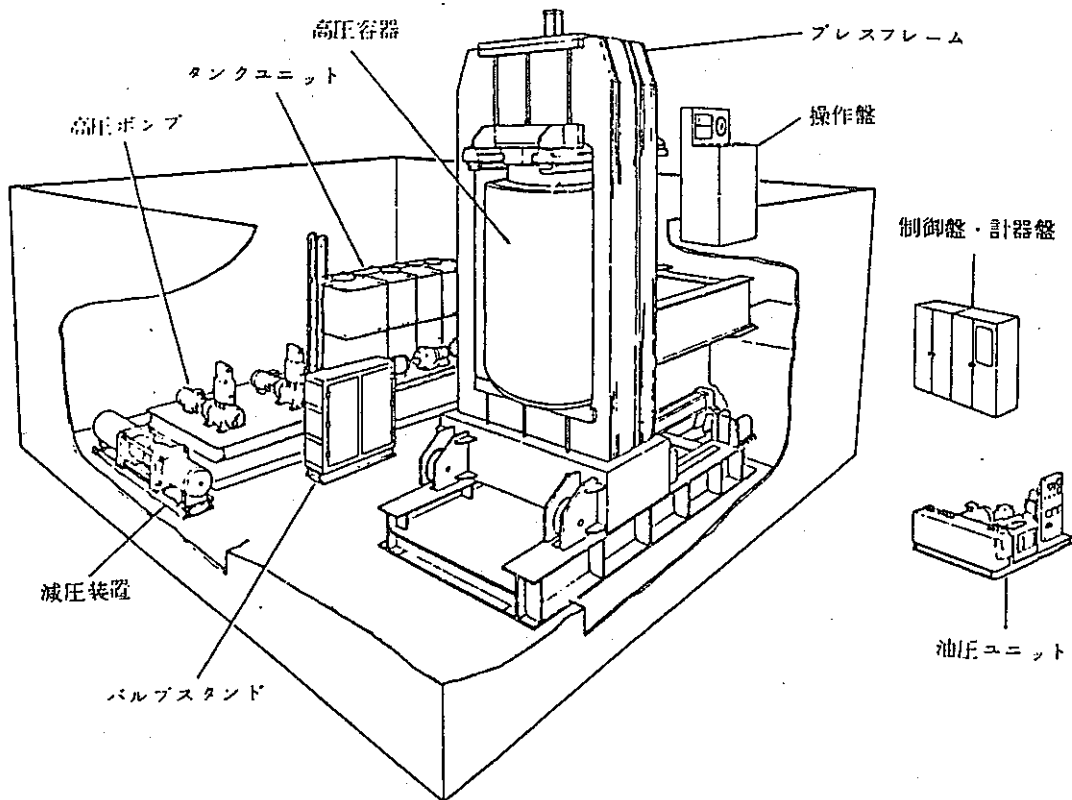
一方、O型フレーム式は安全性の面ではねじ蓋(バヨネット)式よりも優れているが、コスト的に高くつくことが難点である。

(b) 加圧装置

水などの圧媒体を加圧する方法として増圧機を使用するものとポンプを使用するものがある。増圧機は構造が単純で作動が確実なため一般に広く使用される。また増圧機には複



a) Dry Bag type



b) Wet Bag type

Fig. 5.4.8 Schematic Views of Large Scale Isostatic Press

動式と単動式があり、複動式の方が小さくてすむため大半がこの方式である。単動式は小型プレスや乾式プレスなどの用途に限られるが、乾式プレスに用いた場合は、増圧機の吸引力を利用して高圧容器の圧媒を回収することによりサイクルタイムの短縮が計れる。

ポンプについては現在約 2.1 ton/cm^2 程度まで加圧できるものがあり、能力的にも大きなものが手に入るようになったため、最近ではポンプによる加圧方式が多く採用されるようになった。図 5.4.9 にその例を示す。しかしながら、増圧機を使用する場合よりも更に水の管理を厳格にし、フィルター装置を用いてポンプ、バルブ類の摺動部を傷めないように注意する必要がある。

減圧は成形圧から $150 \sim 200 \text{ Kg/cm}^2$ 程度の圧力まではかなり早く減圧してもよいが、これ以下大気圧まで減圧するときには非常にゆっくりと、各々の成形品に適した減圧パターンをとる必要があるので、減圧制御も重要である。

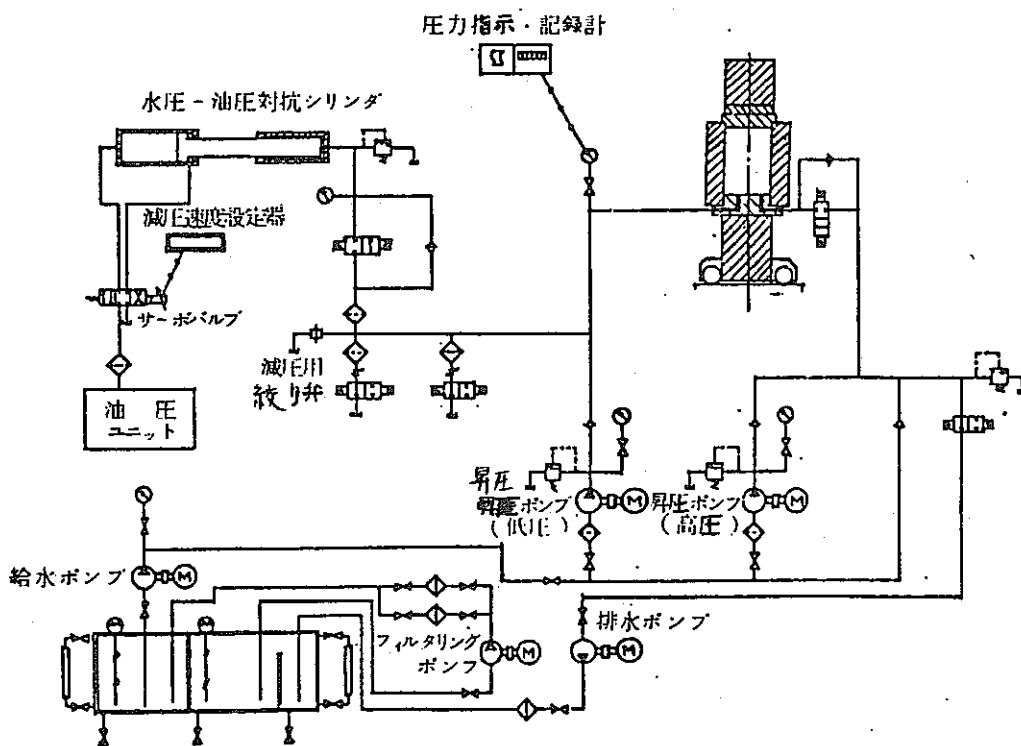


Fig. 5.4.9 Schematic Diagram of Compression System in Isostatic Press

(c) 制御装置

制御装置としては、加圧成形工程の制御だけでなく、高圧装置の事故を防ぐ安全確保のための装置も必要である。

(9) 緩衝材成形用 I P 法の問題点

I P 法は D P 法に比較して、取扱える粒度組成が広く、D P 法では成形不可能なものでも I P 法では可能な場合があり、しかも均一密度の成形体が得られるとされている。従って、緩衝材用原料粉粒体を I P 法で成形することは、スウェーデンで既に行われているように可能であると推定されるが、5.3.1(3)節に与えた造粒・成形の項で述べた要因以外にも、下記のような点を今後検討する必要がある。

(a) 実用的に成形可能な成形体の寸法と形状

(b) 所定のかさ密度まで圧縮するための成形圧力（これは原料粉粒体の混合比、粒度分布によっても異なる。）

(c) ラバーの材質

(d) 成形体中の Na ベントナイトの配向性（粘土の配向性は透水性、吸着性および力学的強度に影響を及ぼす。）

(e) 成形体の力学的強度

5.5 まとめと今後の課題

本章では緩衝材の加工成形法における

- (1) 原料粉粒体の製法
- (2) 加圧成形加工のための前処理工程
- (3) 加圧成形法

に関して、図 5.3.1 のプロセスフローに基いて概説し、またそれぞれの項目についてその問題点をある程度明らかにした。

各プロセスにおいて現在最適であろうと思われる方法や装置を想定したが、粉粒体のハンドリングは液体や気体の場合と異って、非常に多くの因子の影響を受けるので、本章で選定した装置やハンドリング方法により、予想された所定の結果が得られるとは必ずしも言えない。従って本章で述べた内容は、緩衝材の加工成形法のためのガイドラインであり、どの装置が、またどの方法が適しているかは、原料粉粒体を用いて実際に試験を行い、さらに経験に照らし合わせて判断を行う必要がある。

次に各装置の選定やハンドリングの良否を決めるのは 5.3.1 節に述べた各プロセスにおいて考慮すべき要因（粉粒体物性や性状および操作条件）であるので、これらの要因を押さえて緩衝材のハンドリング特性とその関係を今後調べるのが重要である。また装置に関しても、図 5.3.1 で示した各工程における複数の操作を同時に行える装置もあるので、

それらの装置で試験をする，あるいはそのような複合機能を持つ装置の開発も場合によっては必要である。

本章で述べた内容は当面の目標を中間規模試験用の緩衝材の加工成形法ということで記述したが，大規模実証試験にもある程度適用できるようにしている。

最後に，本章では緩衝材の成形に重点を置いて評論したが，トンネルの埋め戻し作業も重要な粉粒体ハンドリングである。今後はこれについても検討を加える必要がある。

Reference

- 1) 粉体工学研究会編：「粉体物性図説」 産業技術センター（1975）
- 2) R. Pusch : " Stress/strain/time properties of highly compacted bentonite " ,
SKBF/KBS Teknisk Rapport, 2P (1983)
- 3) 国峯礦化工業物製品カタログ
- 4) 最新粉粒体プロセス技術集成編集委員会編：「最新粉粒体プロセス技術集成」＜プロセス編＞ 産業技術センター，143P (1974)
- 5) 日本粉体工業協会編：「分級装置技術便覧」 産業技術センター，453P (1978)
- 6) 日本粘土学会窯業協会原料部会：「ゼオライトとその利用」技報堂出版，71P (1977)
- 7) 文献4)に同じ，＜プロセス編＞107P
- 8) 文献5)に同じ，429P
- 9) 日本粉体工業協会編：「混合混練技術」 日刊工業新聞社 (1980)
- 10) 日本粉体工業協会編：「造粒便覧」 オーム社 173P (1975)
- 11) 素木洋一：「セラミック製造プロセス」II 技報堂出版 83P (1979)
- 12) D. Train : Trans. Instn. Chem. Engrs. 35, 258P (1957)
- 13) R. F. Stoops : Ceram. Ind., 82, 54P (1964)
- 14) 文献11)と同じ，153P
- 15) 窯業協会高温材料部会：第12回高温材料技術講習会テキスト「セラミックス成形技術の理論と実際」 (1981)
- 16) D. W. McNeil : U S Patent No 1, 143, 342 Jun. (1915)
- 17) L. R. McCreight : J. Ame. Ceram. Soc., 37 [8], 378P (1954)
- 18) L. Oberschmidt : Brick & Clay Records. 155 [4], 50P (1988)
- 19) 河嶋千尋，齊藤進六他：粉体および粉末冶金，5 [1], 18P (1958)
- 20) 齊藤進六：同上，16 [1], 1P (1969)

§ 6 ま と め

既に昨年及び一昨年の報告書において繰り返し述べてきたことであるが、高レベル放射性廃棄物の地層処分においては、放射性核種を生物圏から隔離するため、多重防護の考えが取られており、緩衝材は工学バリアーの重要な一員を構成している。緩衝材に要求される性能は工学バリアーとして積極的に求められる機能とその機能を維持していくために必要な性能に分けて考えることができるであろう。

前者としては次のようなものが挙げられる。

- 1) 止水性
- 2) イオン収着性
- 3) 化学緩衝材
- 4) 膨潤及び自己シール性

他方上記の機能を充分発揮できるように必要な補助的な性能は以下のごとくである。

- 5) 熱伝導性
- 6) 化学安定性
- 7) 機械的強度
- 8) 他のバリアーとの共立性

1)～4)の性能は結局、地下水のキャニスターへの到来を遅延し、キャニスターの腐食に対してその環境を緩和して、腐食を制御することと、万一、腐食によってキャニスターが割れて、固化体より放射性核種が浸出したとしてもこの移行を抑制することに帰することができる。

一方、5)～8)は、緩衝材自身が長期間にわたって安定であり、変成によって本来の性能を失うことなく、天然及び工学バリアシステム全体として見た時他のバリアーに対して悪影響を及ぼさない事を要求している。

多重バリアー全体としてどの程度の放射性核種の隔離性能を目標にすべきか、現在のところ未だ明確ではないが、米国 NRC のガイドライン10CRF60 (draft)を一つの目安と考えることは妥当であろう。

このガイドラインは下記の二項目を要求している。

- I) 少なくとも最初の1000年間は漏洩のない完全な隔離
- II) 1000～10000年の間においては主要核種について年間放出量を存在量の 10^{-5} 以下に抑制

この要求を達成するように多重バリアシステムを設計する場合、各バリアーに求められる目標値は必ずしも明確ではない。最も conservative には各バリアーが単独で I, II の要件を満たすことが「多重バリア」の本来の意味を体現化していることになるが、これは不可能な事であり、その必要もないであろう。各バリアーに性能の相当の幅を見込み、システム全体として相当の redundancy を持たせた形で I, II を達成することが最も合理的であると思われる。現在のところ I, II の要件を breakdown した形で緩衝材に対する具体的な性能値を決定する事は困難であり、むしろ I, II の要件に対してある条件下でどの程度の性能を発揮できるかを評価するにとどめざるを得ないであろう。

さて、緩衝材の立場から見て I, II を達成するための設計上の自由度としてはもし緩衝材の基本ベースをこれまでの実験の対象としてきたモンモロナイトに限定した多層構造のような特殊な形態を考えないとするならば、下記のような因子が考えられる。

- 1) 緩衝材層の厚み
- 2) 添加量
- 3) 圧密度

上記各因子にも選択の限界はあり、これらの自由度は充分大きなものではない。

過去3年間における本研究においては、モンモロナイトを基本構成材とする緩衝材に要求される性能のうち主として止水性、イオン収着性、膨潤性、熱伝導性、化学安定性について、添加物及び圧密度を考慮しながら、実験的に評価を行ってきた。

6.1 止水性

緩衝材中の水の移行はキャニスターの腐食及び放射性核種及びその他の成分の移行と密接なつながりがある。緩衝材は埋め戻し後しばらくは地下水に接することなく、乾燥した状態にあることが予想され、この期間はキャニスターの腐食に対して好ましい期間と行うことができる。その後地下水の到来により、緩衝材が完全に水分によって飽和した状態を迎える。この二つの期間で緩衝材は、熱伝導、膨潤、機械強度などの諸物性を異にしており、キャニスターの置かれた環境は大きく変化する。

水の移行もこの2つの期間では異ったものであることが予想される。地下水によって緩衝材が未だ飽和されていない時期は地下水のフロントが緩衝材中を進んでいる期間であり非定常状態での移行と考えられる。これに対して地下水のフロントがキャニスター表面に到達した後は緩衝材が地下水によって飽和した一定状態での水の移行速度が問題となる。

昨年までは、後者について、モンモロナイト及びモンモロナイト混合物系での測定を行なっ

てきた。その結果の概要はほぼ以下の如くである。

固体媒体中の水の移行は Darcy の式によって整理される。

$$q = -KiA$$

q ; 単位時間当りの水の流量 (cm^3/see), K ; 透水係数 (cm^3/see),

i ; 水の圧力勾配 (cm/cm), A ; 断面積 (cm^2)

昨年度の報告書に見られるように密度 1.4 のモンモリロナイト単独の場合 25℃ で水の圧力勾配 5×10^{-4} の時透水係数 K は $3 \times 10^{-14} m/s$ の値となっている。モンモリロナイトにゼオライトや石英砂を混合すると透水係数は増大し、 $10^{-13} \sim 10^{-12} m/s$ の値となる。他成分の混合率が低いとき透水性の増大は小さいが、混合率がある程度以上になると、透水性が急激に増大することが認められている。混合系での水の移行は複雑であるが、モンモリロナイト単独の系では Pusch らも報告しているように透水性はモンモリロナイトの圧縮密度に依存している。昨年度の報告書に示したが、密度の増大によって透水性は近似的に exponential に低下する。

(1) 式の Darcy の法則が水の圧力勾配の広い範囲にわたって成立するかどうかは議論のあるところである。昨年度の実験では 10^3 以上の水圧勾配で石英砂単独系ではほぼ Darcy 則が成立しているが、ゼオライト単独系では成立していない。

現実の処分サイトにおいてどのような水圧勾配となるかは水の移行を考える上で極めて重要である。1 つの conservative な考え方としてサイトの地下水が深度に相当する静水圧を持つと仮定することができるであろう。この場合深度 1 Km とすれば、緩衝材厚み 20 cm として、最大に見積った水圧勾配は 5×10^3 ということになる。この水圧勾配で昨年度の水飽和状態の透水係数を用いて、モンモリロナイト単独の場合地下水フロントがキャニスター表面に到達するのに約 50 年を要する計算になる。この値はペンナイトの圧縮密度を上げ、緩衝材厚みを増すことにより、更に引き延ばすことは可能である。ただこれを相殺するものとして、モンモリロナイトの温度上昇が水の粘性を低下させ、移行速度の上昇を来すことを考慮せねばならないであろう。

地下水フロントがキャニスター表面に到来するに要する時間の評価に、水が飽和した状態での透過係数を使用するのが良かどうかは、いささか疑問である。これは原理的には自己予循をおかしており正しいとは言えない。そこで今年度は緩衝材が水で飽和される以前の非定常状態における水の移行速度を測定した。

定常状態の場合同様 Darcy の法則が成り立つとして、密度 $1.6 g/cm^3$ のモンモリロナイト、モンモリロナイト 30% - 石英砂 70% 混合物、モンモリロナイト 30% - ゼオライト 30% - 石英砂 40% 混合物の透水係数 (K) として 1.4×10^{-13} , 3×10^{-12} , $6.6 \times 10^{-12} m/see$ を得た。この値は定常状態

で求めたKの値より約1桁大きい値となっており、非定常状態における水の移行はある程度速いといえる。この透水係数を使い、緩衝材厚さ30cmの場合に水の圧力勾配 10^3 として水フロントがキャニスター到達するに要する時間を計算すると、モンモリロナイトのみの場合ですら4.1年、混合系では1～2ヶ月である。温度の上昇は更に水の移行を速めることが予想されるので、非定常状態で高温(80℃)にした系や温度勾配をつけた系の実験を行なったが、温度の影響は必ずしも明瞭ではなかった。

非定常状態における地下水フロントの到来を遅延する方策は、緩衝材厚みを増すか圧縮密度を上げることである。前者は2乗で効き、後者はexponentialに効果があるが、各々限界があるので、上記の遅延時間を2桁上げることは困難であろう。

上記の評価によれば、水の圧力勾配が大きい場合、緩衝材が地下水の到来を抑制し、キャニスターをドライに保つ期間は精々100年と見ることができであろう。その後はキャニスター表面は水で濡れており、この状態でキャニスターの腐食を抑制する化学緩衝作用を緩衝材に求めることが必要となる。

6.2 イオン収着性

腐食によってキャニスターが破損し、固化体中の核種の浸出が起った時、これら核種の移行を抑制し、遅延する働きは、緩衝材に求められる最も重要な機能の一つである事は多くの研究者の考えが一致するところである。しかしながら、いかなる種類の核種の移行が重要であり、移行速度はどのように測定し、表示するのが良いかは必ずしも意見が一致するところではない。

本研究においては、対象核種を3種類に分類して測定を行なった。

1. 核分裂生成物カチオン(Cs, Sr)
2. TRU核種(Am)及びそのモデル核種(Ce, Eu)
3. アニオン(TcO_4^- , Cl^-)

初期におけるキャニスターの破損を重く見るならば、粘土鉱物中における移行速度の大きいCs, Srのような核種が重要である。しかしこれら核種の半減期は ^{137}Cs (30, 2年), ^{90}Sr (28, 8年)とそれ程長くないので、キャニスター埋設1000年以降に腐食による破損が起り、核種の浸出が始るとした場合にはこれらの核種はこの時点ではほとんど問題にならないであろう。この時期においてはTRU核種のいくつかは、燃料中の生成量はCs, Srなどに比して多くはないが、長い半減期故に問題核種となる。TRU核種は取り扱いが困難なものも多く、本年度の実験ではAmを代表として選んだ他、TRU核種と挙動に近い

と考えられる Ce, Eu についても実験を試みている。

Tc は半減期が 2.1×10^5 年 (^{99}Tc) と長く、またアニオン (TcO_4^-) を形成し易い点で他の核種と異った特徴を有する。緩衝材中でのアニオンの移行挙動はカチオンと大きく異っている事が予想され、実験の対象とした。

キャニスターにとって埋設後 1000 年間の腐食環境がどのようなになるかは極めて重要な意味を持っている。腐食環境として水の無いドライな状態は好ましいものであるが、既に述べたように地下水のフロントがキャニスター表面に到達するまでの時間は必ずしも充分長くはなさそうである。この時 Cl^- のようなアニオン種が腐食反応に大きな影響を及ぼす。緩衝材が地下水中のアニオン種の移行を大きく抑制することが出来るならば、これは腐食にとって大変好ましいことである。この意味で Cl^- の移行速度を調べた。

核種の移行速度の目安として分配係数 k_d の測定がバッチでしばしば行われる。この実

$$k_d = \frac{C_s}{C} \quad (2)$$

C_s : 固体中の化学種の量 (g/g), C : 液相中の化学種の濃度 g/ml

験は手法が簡便で容易に行うことができるが、測定された値のもつ意味が必ずしも明確でなく普遍的でない欠点を有する。最近では、緩衝材のように膨潤圧がかかった状態での核種の移行が問題となる場合、実条件に近い膨潤圧下で見かけの拡散定数をダイナミックに測定する手法が次第にとられるようになってきている。

緩衝材中の流れ方向の一次元の単純化したモデルで考えると物質収支の式より次式が与えられる。

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} + \varepsilon U_g \frac{\partial C}{\partial x} - \varepsilon D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (3)$$

S ; 単位体積 (液体 + 固体) 中の吸着された化学種の量 (g/ml)

U_g ; 流体の空隙速度 (cm/see) ε ; 有効空隙率

D_e ; 液体中の有効拡散定数 (cm^2/see)

緩衝材空隙液体中の核種が(2)式のような吸着平衡にあると仮定すれば(2), (3)式より(4)式が得られる。

$$\left(1 + \frac{S_b k_d}{\varepsilon} \right) \frac{\partial C}{\partial t} + U_g \frac{\partial C}{\partial x} - D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (4)$$

S_b : 系の充填率 [単位体積 (液体 + 固体) 中の固体の重量]

U_gが緩衝材中におけるように極めて小さい場合第2項を無視することができて、(5)式のように書くことができる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} - \frac{Df}{\alpha Rf} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (5)$$

Df ; 液体中の拡散定数 α ; 拡散流路のねじれ係数

Rf ; 遅延因子

$$Rf = 1 + \frac{Sbkd}{\epsilon} \quad (6)$$

(5)式は解析的に解くことができ、Cを時間と位置の関数として求めることができるので、実験結果との比較から $\frac{Df}{\alpha Rf}$ を決定することができる。

一昨年はSr, Csにつきバッチ測定でモンモリロナイト及びゼオライトに対するkd値を求めた。昨年は同じ核種につきダイナミックな手法でモンモリロナイト、モンモリロナイト混合系に対して測定し、一昨年の結果と比較検討した。

バッチ法で得られたkdと(6)式を仮定してダイナミック法から計算されるkd値を比較すると、Csに対してオーダーは合うがSrに対してダイナミック法で一桁低い値となっており相関は必ずしも良くない。モンモリロナイト中にゼオライトを添加することによって、ある程度kd値は増大するが、Csで精々1,000であり、Srでは50程度である。これは、Srに対して緩衝材厚みを40cmとしてもbreak through time (C/C₀ = 0.01となる時間)が数十年であることを意味しており、この点での改良が望まれた。

今年度はSrに対する遅延効果の向上を目的として、合成ゼオライトモレキュラーシーブ4A, 5A, Ca交換した天然ゼオライト、活性炭についてまずバッチ法によるスクリーニングテストを行った。その結果Srに対して合成ゼオライト及びCa交換天然ゼオライトで~10⁴あるいはそれ以上の高いkd値が得られ、遅延効果が予想された。次にバッチ法で最も高いkd値(6×10⁴)が得られた合成ゼオライト4Aをモンモリロナイト中に混合し、ダイナミック法で見かけの拡散定数を測定して比較した。

その結果20%のゼオライト4Aの混合によりダイナミック法によるkd値は170倍に増大し1,200となった。

この抑制効果は昨年度の馬路天然ゼオライト混合の効果より相当大きなものである。しかしながら合成ゼオライトを緩衝材成分として実用することにはいくつかの点で問題がある。第一は天然ゼオライトの熱安定性の問題であり、他はゼオライト4Aを浸透した液が高pH側に変動する点である。これらの点に鑑み、ゼオライト4AよりCa交換天然ゼオラ

イトの方がkd値の点では多少劣るが、実用上は好ましいと考えられた。今後の検討を要する問題である。

今年度は TcO_4^- と Cl^- の移行速度をダイナミック法によりモンモリロナイトに対して測定した。見かけの拡散定数として得られた値は $\sim 10^{-11}$ (m^2/sec)オーダーであり、Srの値に近い。

これは水相中の拡散定数の推定値^(1~2) $\sim 10^{-9}$ (m^2/sec)より明らかに小さな値となっている。

カチオンの場合におけるようにアニオン種とモンモリロナイト間のイオン交換による相互作用は考えにくいので、この遅延効果が何に由来するものであるかを明らかにする事は極めて興味深い。現在のところモンモリロナイト層間の拡散空隙路がモンモリロナイト表面電気二重層の反撥作用によって更に狭められるためではないかと考えている。もしこれが正しいとすれば、アニオン遅延効果は地下水組成特にイオン強度によって大きく影響されることが予想される。

非放射性のCe(Ce^{3+})を使用して、バッチ法及びダイナミック法でモンモリロナイト中の移行速度の評価を行なった。バッチ法で測定したkd値は $10^{-1} \sim 10^{-5}$ mol/lの範囲で Ce^{3+} 濃度に依存しており、 $Ce^{3+} 10^{-5}$ mol/lでは $\sim 10^3$ 又はそれ以上の値となった。他方、ダイナミック法による見掛けの拡散定数は 1.2×10^{-11} m^2/sec 程度でSr、 TcO_4^- にほぼ近い値であり、必ずしも大きな遅延効果であるとは言えない。

Am及びEuについて、ダイナミック法により見掛けの拡散定数を求める実験を行なったが、残念ながら不成功に終わった。この原因は放射性核種溶液の導入方法に問題があるためと考えられる。核種を含んだ溶液がモンモリロナイト層に接する以前に他の接触物に吸着されて、モンモリロナイト入口濃度が実質的に0となってしまったためである。これまでに述べて来た核種でこのような問題は発生しておらず、これらの核種が他物質と相互作用が大きいことをうかがわせる。今後実験手法を改良して評価を進める必要がある。

6.3 熱伝導性

緩衝材の熱伝導性は2重の意味で重要である。一般に粘土鉱物の熱伝導は固化体、キャニスター、ホストロックに比して悪いので、緩衝材の熱伝導率が固化体やキャニスターの温度を決定する可能性がある。固化体の温度は、その安定性や核種の浸出速度に影響を及ぼすし、キャニスター温度はその腐食速度を決定する。第2点は緩衝材自身の温度の問題である。緩衝材が高温下で長時間地下水に曝らされると、熱変成を起し、他物質に変換して、本来の機能を発揮できなくなる恐れがある。後者の条件は緩衝材にとって相当厳しい

ものであり、緩衝材の熱伝導度の値と共に、その値の時固化体、キャニスター、緩衝材がどの程度の温度上昇となるか温度プロファイルの年変化を求めることが重要となる。

昨年度はモンモリロナイトの乾燥状態における熱伝導を測定した。モンモリロナイトの熱伝導率は圧縮密度の関数であり、密度 2.0 g/cm^3 に上昇すると $1.0 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ に増大した。またモンモリロナイトに石英砂及びゼオライトを混合した時の熱伝導度の変化をしらべ、石英砂を混合すると熱伝導度は $0.5 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ から $1 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ と増大するが、ゼオライトの場合には熱伝導は変化しないか、あるいはむしろ低下する事が明らかとなった。上記はいずれも乾燥状態での熱伝導率であるが、水で飽和した状態ではこれより熱伝導率が上昇することが予想され、乾燥状態での値を用いて conservative な評価を行なった。

上記により大よその熱伝導率の評価ができたので、この値を踏まえて処分場システムにおける温度プロファイルの計算を行なった。計算は定常状態における熱伝導を仮定した極めて簡単なものである。この計算によれば緩衝材は数百度という相当な高温に到ることになるが、今年度この計算を再吟味したところ誤りが発見されたので、この結果についてはこれ以上言及しないことにする。

昨年度の温度計算においては定常熱伝導を仮定して計算を進めたが、固化体からの発熱量は刻々と変化しており、この意味で実際の熱伝導は定常ではない。発熱量の時間変動が遅いとき、近似的に定常熱伝導方程式を使用することは許されるであろう。

今年度は上記のあいまいさを避けるため非定常状態での熱伝導の問題を解く事を試みた。非定常熱伝導は簡単な数式では解けないので有限要素法を利用した計算機プログラムを使用した。計算結果は本報告書に記載されているように、昨年度考えていた状況とは相当異っている。緩衝材の熱伝導率が $1.0 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ であれば、固化体パッケージを50年貯蔵した後50 cm厚みの緩衝材の最も高温部の温度上昇はホストロックの温度に対して約 70°C 上昇するにすぎない。ホストロックより 50°C 高い温度状態が続くのも20年程度である。パッケージの貯蔵を30年にすると最高温度差は 130°C 程度に上昇する。一般に温度上昇が大きいと熱の伝達が大きくなり、高温の継続する時間は短くなる傾向がある。温度上昇に対しては、緩衝材の厚みより、熱伝導率の効き方が大きく、また発熱量を決定する固化体貯蔵期間が大きく影響する。

6.4 化学安定性

緩衝材の化学安定性は、本来要求される性能を長期間にわたって発揮することができるかどうかを決定する上で、極めて重要な意味を持つと考えられる。この化学安定性は緩衝

材が置かれた環境と温度によって決まる。処分サイトを考える場合、地下水が到来していないドライな状態と地下水で飽和された状態に分けて考えるのが良いであろう。

キャニスター表面に地下水が到達するのは数十年～100年程と考えられるが、この間は緩衝材の比較的高い温度が継続する期間と一致している。しかしながら幸いな事にモンモリロナイト等粘土鉱物はドライな状態における化学安定性はウエットな状態に比して高い。したがってこのドライ時期における化学安定性にほとんど問題にならない。次に数十年以後のウエットな時間における化学安定性も今年度行なった熱計算が正しいとすれば余り問題にはならない。数十年後のホストロックとの温度差は精々40℃であり、illite/montmorillonite 熱変成の活性化エネルギーが17～18 kcal/mole 以下であれば、この条件で緩衝材の安定性は長期にわたって確保されるといえるであろう。熱変成実験はいずれも加速試験であり、その結果の評価は仲々困難である。今年度の熱計算の結果、温度の点に関して相当余裕がありそうであり、むしろこの温度条件が間違いなく達成できるよう緩衝材の設計を行うことが重要であるように思われる。

6.5 今後の課題

以上過去3年間におけぬ本研究の成果を概観した。この結果はモンモリロナイトをベースとする候補材について緩衝材として要求される性能の主要なものに対して一通りの評価・吟味を行ってきたに過ぎず、今後に残された課題も多い。

緩衝材に要求される最も重要な機能の一つであるイオン収着性に関しては、主要核種に限定してもモンモリロナイト単独で十分な性能を発揮することは困難であり、補完的な機能を持つ添加材に頼らざるを得ないであろう。この点に関する基礎実験は広範囲に及ぶものであり、過去3年間の研究で充分カバーされたとは言い難く、今後更に基礎的立場から検討を続けるべき分野である。この場合極めて重要な事は核種と緩衝材の間の相互作用（イオン収着性）に媒体である地下水の化学組成が大きな影響を及ぼすという事である。過去3年間の研究では限られた研究期間内の実験において、パラメーター数を増やしたくないとの立場から蒸留水のみを使用しており、模擬地下水を使用した実験は行っていない。

現実的な緩衝材の設計へ次の一步を進めるに当ってはやはり地下水組成を考慮した実験が必要であろう。

処分場におけるバリアシステム全体を考えた時、緩衝材と他のバリアーとの両立性 (compatibility) は大きな問題である。これまでは緩衝材単独の性能評価を中心として研究を進めてきたが、緩衝材が接するキャニスターやホストロックとの両立性を評価・吟味す

る必要性が増大している。しかしこの問題は地下水組成やホストロックなど site specific な要素を強く含んでいる。

これまでの実験ではモンモリロナイトを中心とした緩衝材を実験室内できわめて小規模に取り扱ってきた。この過程で粉体の処理・加工に種々の問題がある事が明らかになってきた。

例えば、モンモリロナイトを圧密する際の得られる密度やその均一性、他成分を混合する際の組成や密度の均一性といった問題である。既に述べたように、モンモリロナイトの圧縮密度は透水性や化学収着性に大きな影響を及ぼし、緩衝材設計時の重要なパラメーターである。したがって圧密度を十分に制御することができる技術が必要である。今後大規模試験、on-site 試験、現実の処分場といった進展段階を考えると、モンモリロナイトのような粉体を大規模に制御された条件下で処理・加工する技術を確立する必要がある。今年度のサーベイによれば、現在大きさの点では、要求にあった粉体圧縮形技術がありそうであるが、これが緩衝材としての機能を発揮するに十分なものであるか否かは今後の研究にまたねばならない。

§ 7 今後の研究開発

7.1 緩衝材技術開発の特徴

緩衝材に要求される機能及び特性は多岐に亘るため、それらを実現するには各特性に優れた材料を混合し、全体として調和のとれた材料を実現するというアプローチが採られている。緩衝材の機能と特性を、図 7.1.1 に示す。

それぞれの機能は埋設後の時間に依存しており、通常、止水性・化学緩衝性によるキャニスターの保護と熱伝導性は初期に、起着性による核種移行の遅延は長時間経過後に期待される。地上施設での貯蔵後キャニスターを埋設し、図 7.1.2 のような経路により地下水がキャニスターと接触し、それを腐食させ、そして固化体から溶出した核種が生態系に向けて移行するという各ステップに要する時間をどの程度に想定するかにより、緩衝材の各機能の重み付けが決定される。

緩衝材の特性は、化学的、熱的、機械的及び止水に関連した物理的なものに分類される。これらの特性をある程度満足すると考えられる混合材料として、粘土鉱物であるモンモリロナイトを基本材料としたものが検討されている。モンモリロナイトの特性は、それが置かれる環境条件、とりわけ、地下水の組成と密接に関係するが、それについての実際的な情報は、今後行なわれる地下実験や、フィールドサーベイ、貯蔵サイトの選定を待たなければならない。

従って、緩衝材の開発は、最も可能性のある、廃棄物の貯蔵シナリオを想定し、それに多重防護システムとしての余裕度を考慮した設計方針で行なわれると同時に、将来、地下環境が明きらかにされた時点でそれに速やかに対応できるような柔軟性のある研究開発が必要である。

7.2 研究開発の進め方

モンモリロナイトを基本材料としたとき、その特性を補うために添加する材料の選定は、補完すべき特性に優れた材料の探索と、各材料とモンモリロナイトとの混合物の特性を試験・評価して行なってきた。

核種起着性に関する試験では、核分裂生成物(FP)の代表核種である。Cs, Sr に対して、ゼオライトを添加した緩衝材中でそれらを十分に減衰させることの可能性が示された。

また、Tc や超ウラン元素に対しては、モンモリロナイト自身がある程度の遅延効果を与えると考えてその性能を検討している。

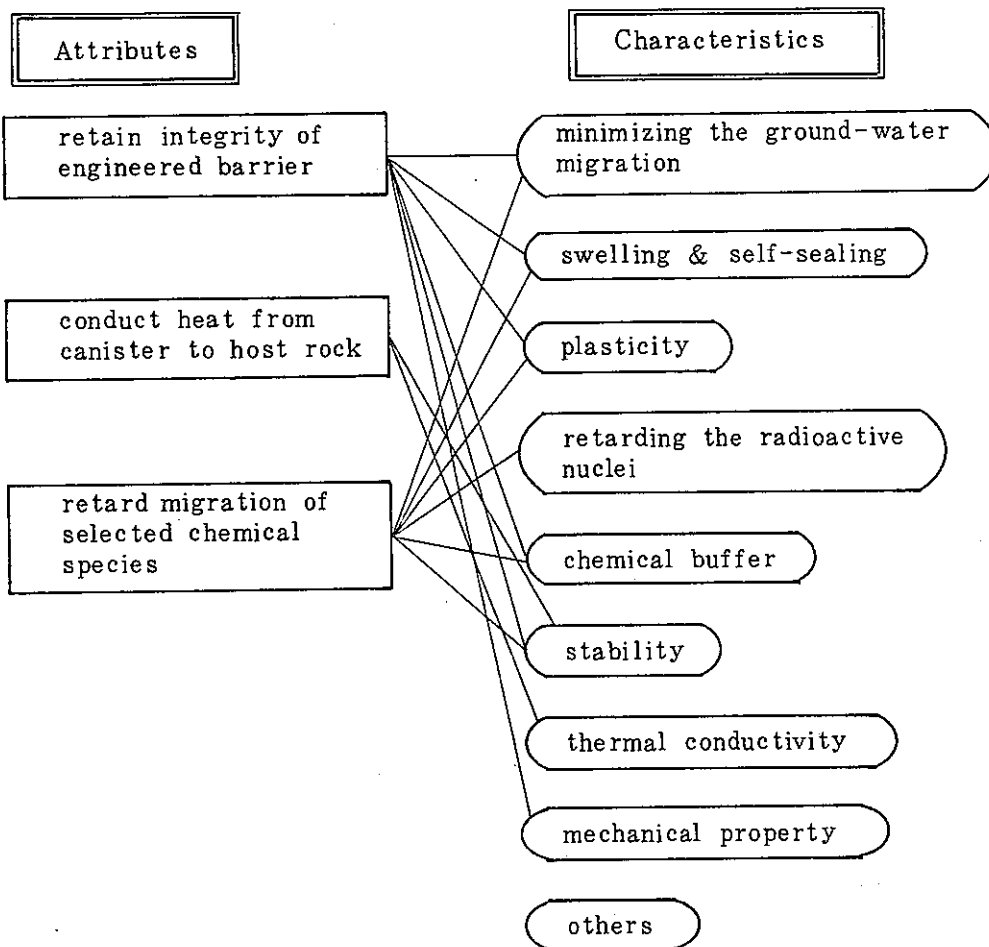


Fig 7.1.2 The Attributes and Characteristics necessary for Buffer Material

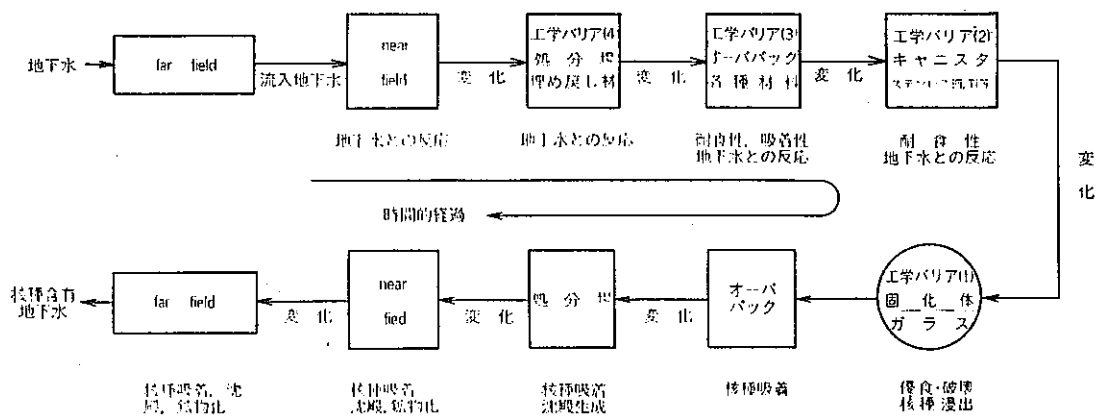


Fig. 7.1.2 Migration of Groundwater and Radioactive species in the Geological Repository.
(原子力工業 29 巻 4 (1983) p.28)

一方、熱伝導性はゼオライト添加により、僅かに減少するものの、石英砂添加、及び高圧縮による密度増加により改善され、熱履歴を考慮した熱的安定性の観点からも、モンモリロナイトを緩衝材として使用できそうであるとの結論が得られた。

添加物を加えた混合物の透水性は増加するが、それは許容される範囲内に納まりそうであることも確認されている。

今後は、安全な地下貯蔵システムの実現に向けて上記以外の特性についても検討を加え、物質の探索、混合物の特性評価を引き続き実施し、既に評価が行なわれた特性については、実証のための中間規模試験により、フィージビリティスタディを行なう段階にあると言えよう。いずれは、想定したシナリオにおけるある時点の状況を模擬した環境において、総合的な緩衝材の性能評価が必要である。このような総合評価と、これまでに行なってきた実験室規模の試験を円滑につなぐには、中間規模試験において、主として物理的・機械的特性の検討を一方では進めると共に、残されている化学的特性の検討を実験室試験で行なっていくことになる。以下に各特性毎に研究開発項目とその評価法について記す。

a. 止水性

モンモリロナイトが緩衝材の基本材料として選定された理由は、主としてそのもつ優れた膨潤性に基づく止水性に由来する。止水性は、添加物量の増加に従い低下するが、その添加により他の機能がどの程度改善されるかを考慮し、その量が決定される。水で飽和されたときの水圧勾配は一般に小さいと考えられるので、実際に止水性が意味をもつのは、キャニスター埋設後乾燥状態の緩衝材中への水の浸入速度である。前者では、核

種移行が対流により加速されるか否かが止水性の基準となる。後者では、キャニスターの腐食が始まるまでの時間を遅らせることがその目的であり、キャニスターの腐食速度を低減させる物質の添加効果との比較が必要となる。

中間規模試験では、実際の地下深部における水圧のもとで地下水浸入速度を求める。このとき、含水率測定には非破壊的な測定手段を用いるべきであり、このことにより実験ホールを少なくするとともに、やがて地下水で飽和に達した時に行なう核種の移行実験において同一の試料を利用することを考えるべきであろう。

b. 膨潤, 自己シール性, 可塑性

モンモリロナイトの止水性に付随した特性であり、中間規模試験により検証する段階である。止水性と同様に、この特性はモンモリロナイトに期待される。緩衝材に要求される膨潤圧として周囲の岩圧とつり合う値が目安とされている。但し岩体からの地下水による濡れが不均一な場合には、キャニスターに対し剪断応力が働くことも考えられ、岩体との接合部全体に水が均一に供給されるか否かが問題であろう。

自己シール性は、緩衝材の施工法と関連しており、キャニスターを完全に覆う一体成形を行わない限り、水の浸透後成形ブロック間の隙間が膨潤でシールされる速度と水の浸透速度の大小が問題となる。その評価は、ブロック間の隙間に置かれた湿度計とブロック中に埋め込まれたものからの信号の比較により行なわれる。

可塑性の検討は地下ホールでは困難であり、後に成形法に関連して述べる三軸試験と同様の方法で行なわれるべきであろう。

(c) 核種収着性

再処理後数百年間廃棄物の毒性を決定するものは、 ^{90}Sr と ^{137}Cs と考えられているが、それらの半減期は共に約30年程度であるため、適切な材料の選定により仮りに1000年以前に核種の漏出が起っても、それらをイオン交換等により捕獲し、緩衝材中である程度減衰させ得ると考えられる。今後も他の核種について収着材の探索とその性能評価を継続する予定である。

しかしながら、現在までの評価においては、材料は各核種に対する収着材とモンモリロナイトとの二元系であり、溶液は対象とする核種のみを含んだものである。それぞれの核種について優れた収着性を示す材料を混合し、また溶液にも複数の核種やアニオンが含まれるとき、混合材料が単独の場合に発揮した性能をそのまま示すとは限らない。イオン交換が収着の主たる機構であるときは、その交換イオンペアの組合せにより、材料間及び材料-溶液間の反応が、単一材料、単一核種の場合とは異なることが予想される。

収着性についての実験室試験の最終段階はこの点を検討することになる。

また、固化体からの核種の浸出は、止水性が充分であるときには、溶解度により決定される。従って、濃度の高い溶液を用いた実験が必要である。これについては、§ 3 に述べたようなフィルターを用いなくて、直接材料に核種をドープする方法により試験を行ない得ると考えられる。

短寿命核種は、イオン交換による拡散の遅延により減衰させることが可能であるが、長寿命核種の場合には拡散が行なわれている限りいずれは破過してしまう。それ故、これらの核種に対しては、イオン交換よりも、緩衝材中での固定、即ち、析出、コロイド化更には鉱物化等の過程を有効な収着機構として考えるべきであろう。

d. 化学緩衝材

粘土鉱物、沸石類、石英砂等を緩衝材として使用する場合には、それと岩体との間の両立性には余り問題は無いと考えられる。むしろ、キャニスター、固化体との相互作用が問題となる。

Na-モンモリロナイトを基本材料としたとき、それを浸漬した液はアルカリ性となる。これは沸石類の安定性に対し、一般に好ましくない影響を与える。キャニスター候補材料の一つであるステンレス鋼の腐食に対しては、一般的に弱アルカリ環境が好ましく、逆にガラス固化体からの核種の浸出は、アルカリ側で加速される傾向をもつ。また、超ウラン元素の中には、アルカリ側で水酸化物として沈澱し、その移行速度が激減するものがある。以上のような議論は、飽くまで定性的であり、その詳細は今後の研究により明確化し、各々に対する影響を比較検討しなければならない。

地下深部の岩体に含まれる水の酸化還元電位 (Eh) は、一般に低いとされているが、貯蔵施設の建設に伴って地上からの酸素が供給され、埋設後しばらくの間は地下水中の酸素濃度の高い状態が維持されると考えられる。この状態は、キャニスターの腐食を促進し、核種を一般に溶解度の高い形態に変化させる。

酸素を除去する目的で加えられる物質としては、鉄粉が考えられる。これは地下水中の酸素を鉄酸化物の形成によって消費したり、キャニスター周辺に溶存する2価の鉄イオン濃度を上昇させて、そこからの鉄イオンの溶出を更に押えたりする効果がある。

キャニスター埋設後、暫くの期間は、主としてFP核種の壊変による γ 線が緩衝材中の水質に影響を与える可能性がある。その線量率は、比較的小さいものの、水がほぼ滞留しているため、水中の放射線分解生成物の濃度はある程度のレベルに達することも考えられる。地下水中には塩素イオンが普遍的に含まれており、放射線分解生成物と反応し

て、その効果をマスクすることも考えられるが、一方塩素イオンは高圧縮モンモロナイトによりその移行が遅延されるという現象があるため、地下水浸入後のある期間は、放射線がキャニスターの腐食に影響を与える可能性は充分にあると思われる。

化学緩衝性は、未だ塩素イオンの移行についての研究がその緒として着手されたに過ぎず、実験室試験で上記の項目についての十分な検討が行なわれる必要がある。

f. 化学安定性、熱伝導性

本年度の熱環境シミュレーションにより、再処理後の貯蔵期間、緩衝材の熱伝導率、厚みを変化させても、緩衝材-キャニスター界面の温度は最高でも100℃以上の温度が継続する期間は数10年と見つめられた。緩衝材の熱伝導率は地下水の浸入により更に増加すると考えられるので、これらは充分安全側の値と判断してよい。

今までに収集したモンモロナイト熱変成データから判断すると、このような熱的条件下では、モンモロナイトの使用にさしたる問題はないと考えられる。しかしながら、熱変成は環境条件により種々の影響を受けるため、現実に近い条件下での実験による検証が是非とも必要である。また、熱的環境の評価は、実験室での小規模熱伝導率測定、シミュレーションの段階を経てきており、次の段階として地下における中間規模試験を行なうことを計画すべきである。

g. 機械的強度

緩衝材が乾燥状態にある場合と、ピット内に充填され地下水で飽和した場合とに分けて考えるべきである。乾燥状態での強度は、主として粉体を成形後のハンドリング上要求され、これは加工技術開発の一環として検討する。一方、浸潤状態での機械的強度は、キャニスターをピット内で定位置に固定し維持するために要求され、緩衝材の塑性変形速度の見つめりが行なわれる必要がある。いずれの場合も、まず小規模ブロックについての検討から始めることが肝要である。

h. 加工・施工技術

中間規模試験を行なうためには、いずれにせよある程度の大きさのブロックを成形する技術が必要である。第1段階としては、小規模ブロックで粒径分布とかさ減り度、密度の関係を把握し、その結果を参考にして顆粒化を含むプロセスにより中規模ブロックを実際に製作して、現状成形技術の適用性と、研究開発課題の検討を行ない、大規模ブロック製作のためのデータを蓄積することが考えられる。顆粒化以外の課題としては、偏析、凝集を起こしにくい粒径分布、ダイスへの移送法、均質な圧縮成形法、成形体の切削法、成形体の形状、および成形体の品質管理などが掲げられる。

i. 計 装

中間規模試験の第1段階として、緩衝材中の湿度、圧力、温度の測定が必要である。この測定は、材料に対し擾乱を与えないように行なわれることが望まれる。現状の測定技術が、比較的容易に適用できるとしても、緩衝材という特殊な環境に対応するためには、何らかの改善が要求されることも考えられる。

また、第2段階で行なわれるRI拡散実験では、地下水で飽和した緩衝材に対する溶液の供給法、緩衝材中のRI分布の計測方法も開発の対象となる。緩衝材に関連したこれら周辺技術の整備も、中間規模試験の準備として並行して進めることが必要である。以上で述べたことを図7.2.1にまとめた。

7.3 対象材料

現在まで、特性評価の対象としてきた材料は、モンモリロナイトでは、山形県大江町産、青森県黒石産、ゼオライトでは島根県馬路産、山形県板谷産、秋田県板戸産のものであった。材料の特性を評価する前段階として、安価かつ均質なものが大量に入手できるという条件により、ある程度の選択が行なわれており、国内に豊富に賦存する天然資源であるモンモリロナイト、ゼオライト等の鉱物はこれらの要請を満足している。

今後も、上記以外の国内資源の緩衝材への適用可能性の検討を継続する必要がある。その中から最終的に数種類の材料が選定されることになる。

モンモリロナイトの特性を補うための物質添加は、モンモリロナイトが有する止水性、膨潤性、核種収着性等の優れた特性に重大な劣化をもたらすことのないよう、その量は、できるだけ少ないことが望まれる。そのためには、各特性において十分に優れた物性をもつ物質を探索すると同時に、単一の材料で数種の特性をカバーすることも考えるべきであろう。

モンモリロナイト、ゼオライトを基本材料にした緩衝材を使用する場合、長時間経過後には、これらの材料がある程度の変成を被ることを予想する必要もある。その変成の度合を決定する熱的、溶液条件の影響を定量的に把握することは勿論、変成後に予想される物質についての特性評価も併せて実施する必要がある。

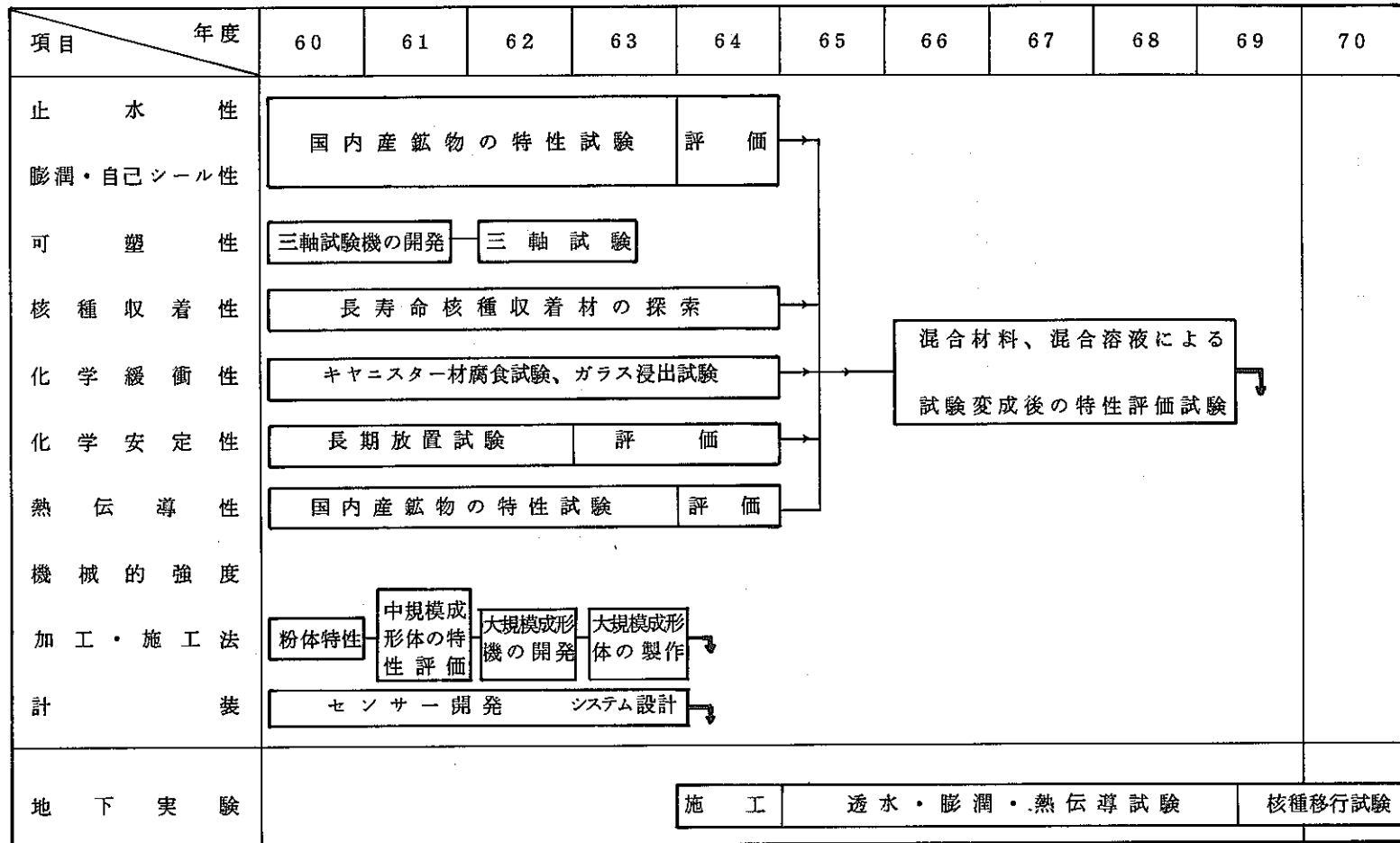


Fig. 7. 2.1 R/D Program for Buffer Material in an Engineered Barrier.