

本資料は1983年6月20日付けで登録区分  
変更する。

[技術情報グループ]

## 地層処分における緩衝材に関する研究(IV)

(昭和59年度)

1985年3月



財団法人 工業開発研究所

この資料は、勸業事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布するものです。従って、その取扱いには十分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。

# 目 次

§ 1. はじめに .....	1
§ 2. 成形技術の検討 .....	1
2.1 緒 言 .....	1
2.2 ラミネーションの発生 .....	1
2.3 成形圧力と密度 .....	2
2.4 成形体の均一性 .....	4
2.5 成形体の単軸圧縮強度 .....	5
§ 3. 国内資源の緩衝材への適用性 .....	6
§ 4. 基礎特性試験 .....	7
4.1 イオン収着性 .....	7
4.2 熱変成 .....	10
4.3 粘土中金属の腐食実験手法 .....	12
4.4 Eh コントロール .....	14
4.5 耐放射線性 .....	17
§ 5. 第2段階における緩衝材の研究開発 .....	19



~~配布限定~~

PNC T SJ199 85-12

1985年3月31日

## 地層処分における緩衝材に関する研究 (IV)\*

(昭和59年度)

藤田 矩彦\*\*

### 要 旨

緩衝材候補材料の成形，国内ベントナイト資源，核種収着性，化学安定性，金属との両立性，化学緩衝性，耐放射線性，透水性に関する試験，調査及び第2段階における緩衝材研究開発計画の立案を行ない，次の成果を得た。

1. 粉体の粒度分布の調整，脱気を適切に行なえば，均質かつ高密度の成形体をつくること  
ができる。
2. 我が国はベントナイト資源に恵まれているが，緩衝材として使用するためには，精製，  
改質が必要である。
3. 圧密された緩衝材候補材料中におけるイオンの移行は，材料との電気的相互作用，圧密  
された媒体の幾何学的形状，媒体中の水の粘性により影響される。  
移行実験の方法としては，カラム静置法が適当である。
4. 従来の調査データとは異なり，300℃を越える短時間の乾燥加熱によっても，モンモリ  
ロナイトの特性は影響を受けた。模擬地下水を用いた30日間の熱水実験ではモンモリロ  
ナイトは変質しないが，ゼオライトの一部はモンモリロナイトに変化した。
5. 緩衝材と金属材料との両立性を評価するための腐食モニターとして，交流インピーダ  
ンス法，定電流分極抵抗法などの電気化学手法が適用できた。
6. 玄武岩のEhコントロール機能は，SiO<sub>2</sub>の溶脱速度を指標することができ，それは放  
物線則に従った。
7. モンモリロナイトの特性はγ線照射によって変化しなかった。
8. アイスティック・プレスによる成形体の透水性は，従来基礎特性を調べてきた一軸プ  
レスによるものと同じであった。
9. 第2段階における緩衝材の研究開発は，実証試験に供せられる材料を提示することを目  
標に，基礎的研究，工学的研究及び技術開発を組み合わせるべきである。

\* 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~~Not for Publication~~  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 85-12  
March 31 1985

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

ABSTRACT

Norihiko Fujita\*\*

Experiments and literature survey have been carried out on a buffer material to determine the adequate manufacturing procedure and the physico-chemical characteristics. R/D program on buffer material has been designed, as well, to achieve an effective progress in HLW disposal planning of 2nd phase.

Through the evaluation cited above, several significant conclusions have been obtained as follows:

- 1) A uniform buffer material of high density can be produced by controlling the grain distribution and by deaerating the powder properly.
- 2) While bentonite is extensively mined at several places in Japan, both purification and activating should be required to utilize it as a practical buffer.
- 3) Either an electrochemical interaction with material, the geometric configuration of an highly compacted matrix or the viscosity of groundwater define the migration of ionic species through the buffer material of high density. A static column method is demonstrated to be the best one for determining the ion-mobility.
- 4) The characteristics of montmorillonite are slightly influenced by an exposure to so high temperature as 300°C even for a short period under dry condition. Meanwhile hydrothermal experiment of 30 days has revealed that the montmorillonite is not altered in the artificial groundwater of high temperature, whereas the zeolite can slightly be altered under the same condition.
- 5) Either the AC impedance method or the galvanostatic linear polarization method can be applied to evaluate the metallic material compatibility with buffer candidates.
- 6) The leaching rate of silicate obeys a parabolic law and can define the Eh-controlling capability of basalt.
- 7) The characteristics of montmorillonite is not changed by  $\gamma$ -ray irradiation.
- 8) The hydraulic conductivity of the montmorillonite column highly compacted by IP press has almost the same value as that by uniaxial press.
- 9) The effective development of buffer material in 2nd phase requires a comprehensive work on scientific and engineering basis.

---

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

\*\*) : Industrial Research Institute, Japan.

## § 1. はじめに

本年度に実施した緩衝材候補材料の成形、国内ベントナイト資源の緩衝材への適用性、カチオン種とアニオン種の取着性、熱水条件と乾燥加熱条件下における候補材料の化学安定性、モンモリロナイト中における腐食速度のモニター法、玄武岩によるEhコントロール及びモンモリロナイトの耐放射線性に関する調査、試験、更に第2段階における緩衝材研究開発の推め方について以下に記す。

## § 2. 成形技術の検討

### 2.1 緒 言

昨年度は緩衝材の成形における工学的要素に関する調査を行い、具体的実施に伴う方法とその問題点を明らかにした。本年度は昨年度の結果に基づいて実際に緩衝材の小型成形体を等方圧密成形法（Isostatic Press 法）により製作した。その成形状態（ラミネーションの発生の有無、成形体密度、均一性および強度）に及ぼす原料粉体の粒度、脱気方法、形状および成形圧力などの影響を検討した。以下にその結果を示す。

### 2.2 ラミネーションの発生

- (a) 脱気方法： モールド（ゴム袋）に充填した粉体中の空気を脱気する方法として、(i) 大気圧下で直接脱気する方法と(ii)粉体層へのゴムのくい込みを防止するためにモールドの内外を脱気する方法を用いた。その結果、脱気後に空気吸引口を完全に密封すれば、どちらの方法を用いてもラミネーションの発生が防止できた。
- (b) 予備圧密の効果： 脱気途中で  $7.3 \text{ Kg/cm}$  の単軸圧力を加えてモールドを予備圧密し、その後再脱気を行った。しかしながらその効果は認められなかった。
- (c) カットサイズの影響： 最大粒径約  $300 \mu\text{m}$  のモンモリロナイト粒子を目開きの異なる8種類のふるいを用いて、各ふるい目以下の粒度を持つ粒子に分級し、 $600 \text{ Kg/cm}$  の成形圧力で成形した。その結果、(i)  $200 \text{ Mesh}$  以下にカットした粒子による成形体では脱気が完全でなくてもラミネーションは発生しなかった。(ii) カットサイズが大きくても脱気が

完全であればラミネーションは発生しなかった。

- (d) 整粒操作の影響： 37~74  $\mu m$ 、74~125  $\mu m$ 、125~250  $\mu m$ にそれぞれ整粒した試料を600Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。その結果、粒度が小さいほど成形体密度は大きくなったが、いずれの場合もラミネーションの発生が認められた。脱気の不充分さも原因のひとつであると思われた。
- (e) 形状の影響： モールドの種類および粉体投入量を変化させて、直径5~15cm、高さ5~15cmの寸法の異なるバルク状の成形体および中心に金属棒を有する円筒状の成形体を600Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。その結果、バルク状の成形体の場合は成形体の寸法にかかわらずラミネーションの発生は認められなかったが、円筒状成形体の場合にはクラックの発生と高圧液のもれ込みが観察された。
- (f) 安息角の影響： ラミネーションの発生と原料粉体の安息角との関係を求めたが、明確な関係は得られなかった。
- (g) 混合系： 200メッシュ以下のゼオライトあるいは石英砂をモンモリロナイトに10~50 wt % 混合して成形した場合、ラミネーションの発生は認められなかった。

### 2.3 成形圧力と密度

モンモリロナイト単一系および混合系の成形体における成形圧力とかさ密度の関係を求めた。その結果、(i)図2.1に示すように成形体のかさ密度は成形圧力の増大に比例して増加するが、600Kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力では漸近的にある一定値になる傾向を示した。(ii)試料粉体の粒度が小さいほど成形体のかさ密度は大きくなった。(iii)粒子混合系における成形体のかさ密度は各構成粒子の粒子密度と混合比を用いることにより推定できた。

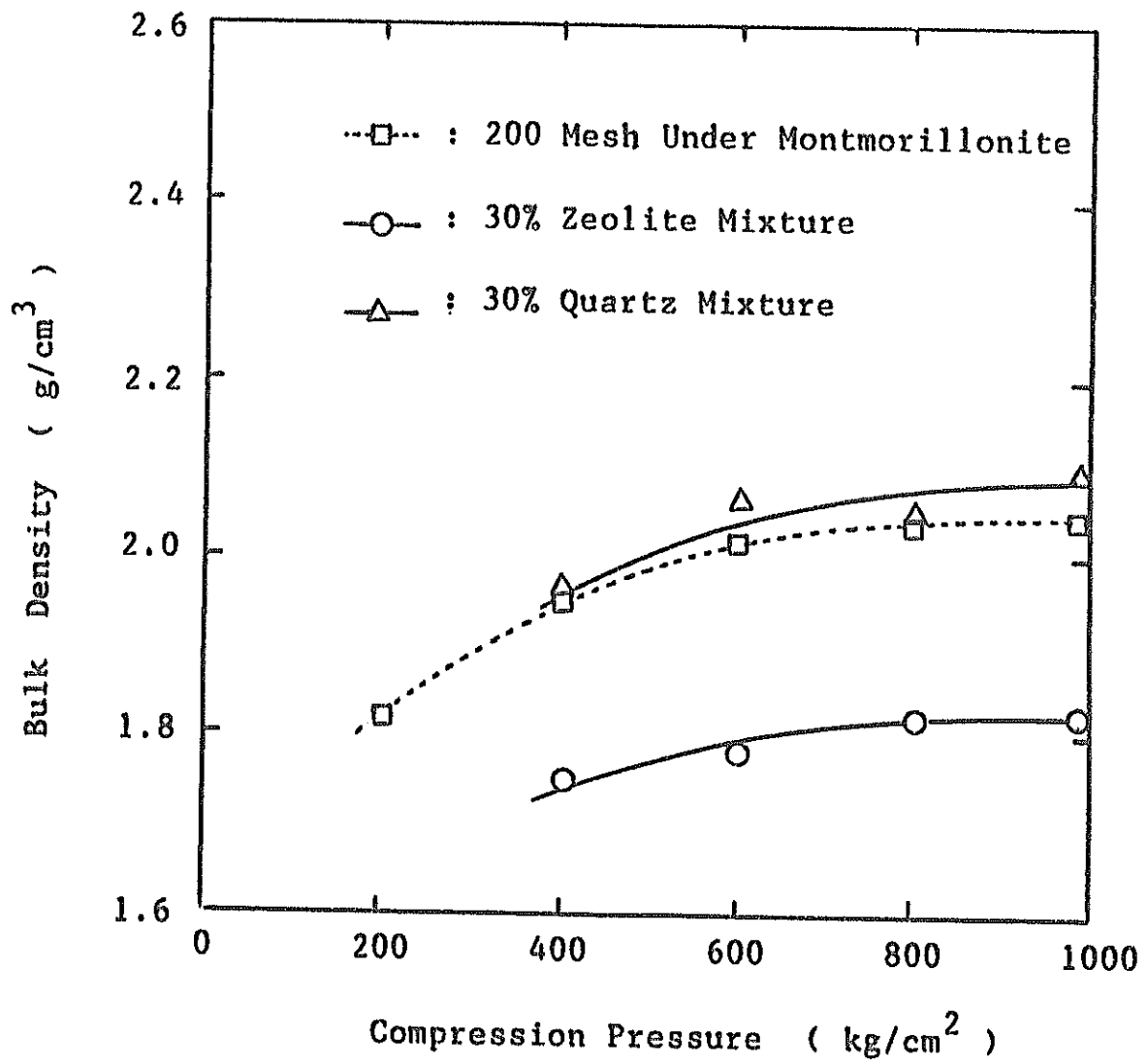


Fig. 2.1 Relationship between the Compression Pressure and the Density of Mixed Compacted Block



## 2.4 成形体の均一性

成形体の均一性とは成形体内部の任意の場所におけるかさ密度および組成の均一性を意味する。かさ密度の均一性は直径11.0cm、高さ10.0cmのモンモリロナイト単一系円柱状成形体を細分化することにより検証した。その結果、表2.1と2.2に示すように半径方向および軸方向の密度分布はほとんど認められなかった。

次にゼオライトあるいは石英砂の混合系成形体の組成の均一性をX線回析法により調べた。その結果、組成の均一性も確認できた。

Table 2.1 Density Distribution in the Axial Direction

Samples	Bulk Density
No. 1	1.979 $\pm$ 0.032
No. 2	1.973 $\pm$ 0.008
No. 3	1.959 $\pm$ 0.015
No. 4	1.961 $\pm$ 0.019
Total	1.968 $\pm$ 0.022

Table 2.2 Density Distribution in the Radial Direction

Samples	Bulk Density
Central	1.969 $\pm$ 0.017
Middle	1.971 $\pm$ 0.023
External	1.964 $\pm$ 0.017

## 2.5 成形体の単軸圧縮強度

成形体の強度の指標として測定容易な単軸圧縮強度を用い、強度と成形圧力、粒度分布、寸法および密度の関係を求めた。モンモリロナイト単一系および混合系（ゼオライトあるいは石英砂を 30 wt % 含有）の成形体を直径 4 mm、高さ 8 mm の円柱状に切出した試験体を用いた。その結果、(i) いずれの試験体においても成形圧力の増大につれて、単軸圧縮強度は増大したが、600 Kg/cm<sup>2</sup> 以上では強度はほぼ一定値に漸近した。(ii) 同一成形圧力では粒子のカットサイズは強度に影響を及ぼさなかった。(iii) 混合系における強度は図 2.2 に示すようにモンモリロナイト単一系に比較して低下した。

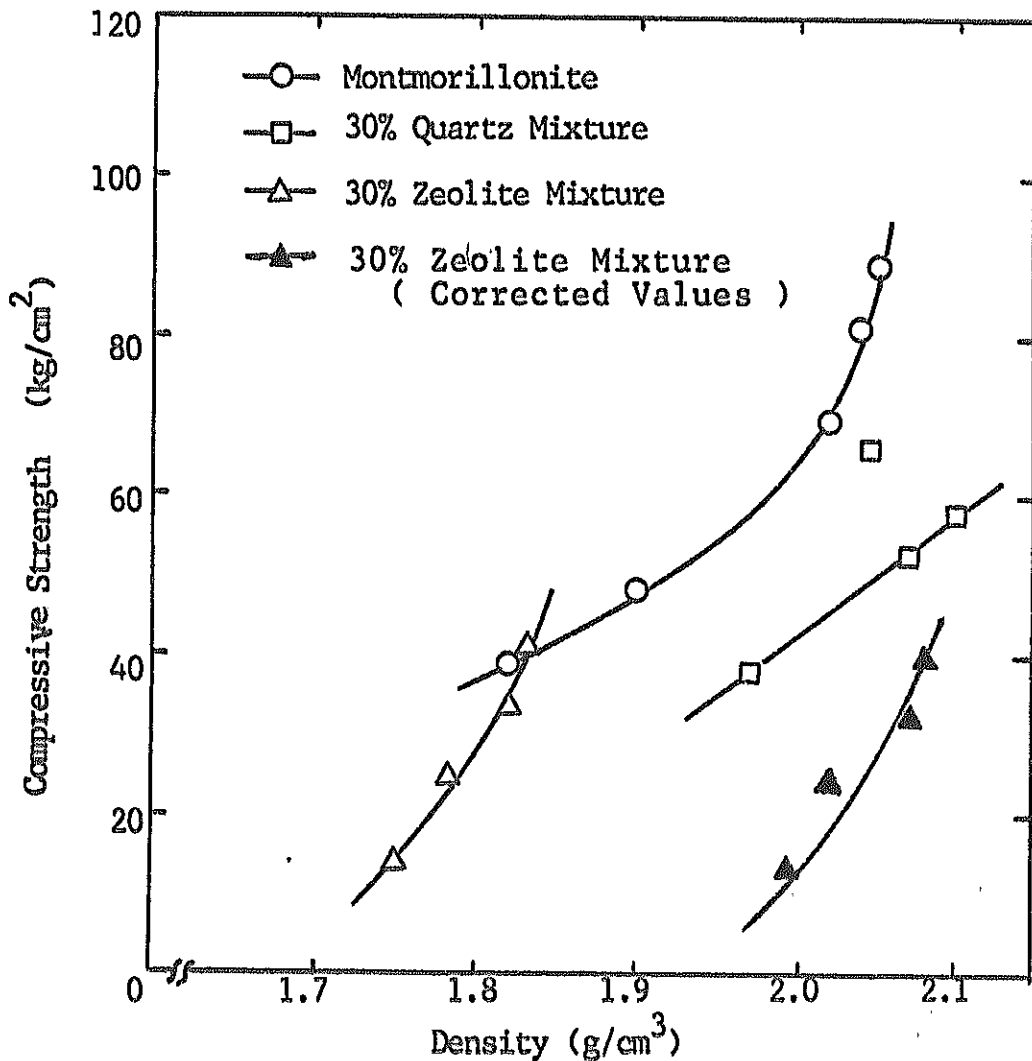


Fig. 2.2 The Relationship between the Compressive Strength and the Density of Compacted Bodies.

### § 3. 国内資源の緩衝材への適用性

緩衝材の主体となると考えられているベントナイトは我が国内に比較的豊富に産する資源の一つで、現在世界の総生産量の約10%を生産している。鉱床は全国に分布し、北海道、東北地方、群馬県、新潟県、長野県、山陰地方、北九州などに於いて稼行されてきた。北海道の一部と北九州のものは古第三系夾炭層中に胚胎したものであり、その他は新第三系の「グリーンタフ」であり低温熱水変質作用によるものである。この中で現在稼行中の主要鉱床は、青森県黒石、山形県月布、宮城県宮崎および土浮山、群馬県妙義山地区などであり、群馬県妙義山地区に数ヶ所の鉱床をもつ豊順鉱業が最大手である。

わが国のベントナイトはほとんどが15Åスメクタイトを主成分としている。共生鉱物は石英、長石、 $\alpha$ -クリストパライト、沸石などであり最も純度の高い山形県月布のものでスメクタイトの量は40~70%である。鉱物組成は鉱床により差異が大きいが、熱水変質作用により生成した鉱床は同一鉱床内でも不均一である。

化学組成も同一鉱体内で差が大きいが、代表的なものとして報告されているものを通覧すると、 $Al_2O_3/SiO_2$ 、アルカリ/アルカリ土類などの比に大変な幅がある。CaO/Na<sub>2</sub>O比によりNa-型、Ca-Na型、Ca-型に分けると、Ca-Na型とCa型が多い。米国のワイオミング産ベントナイトと同じNa-型は山形県月布、群馬県妙義山地区の豊順、北九州の福岡、遠賀など限られている。

陽イオン交換能は測定方法がまちまちであるが主要鉱床である発足、月布、土浮山、豊順、福岡などはいずれも80 meq/100g以上のCECをもっている。

膨潤度の測定には3種類以上の方法が用いられている。吸水量換算で比較すると、膨潤性の高いものとしてはNa-スメクタイトを主体とする、月布、豊順、筑豊などの主要鉱床がある。その他、小規模な鉱床にもいくつか膨潤性の高いものがあり、わが国で最初のベントナイト鉱床として開発された山形県六角などはとくに優れたものである。現在稼行されているものの中では月布が最も優れ安定した値を示している。

ベントナイトを水に混ぜ上澄み溶液のpHを測定した値は10を越えるものから6以下のもの(酸性白土)までである。六角、月布、福岡などの主要鉱床のものはpH>10であり、酸性溶液の中和に効果的であると思われる。

その他、粘性、塑性限界、液性限界などの物性値について、いくつかの鉱床のものデータがある。

スメクタイト鉱物の熱的安定性については一般的研究は多いが、産地別の具体的研究例は少ない。発足ペントナイトの例では100℃以下で結晶構造がこわれ、膨潤度も著るしく小さくなる。化学的安定性についても酸性白土の場合には詳しく検討されているがペントナイトについては研究例が少ない。熱的安定性と化学的安定性は緩衝材の性能として本質的に重要であり、各産地のものについて加熱や酸・アルカリ処理により結晶構造の変化とそれに伴う諸物性の変化を検討していく必要がある。

## § 4. 基礎特性試験

### 4.1 イオン収着性

昨年度行なったダイナミック法によるAm、Euの移行試験において、カラム入口への核種の吸着等の問題があることが判明した。この点を改善するための実験手法の確立と、Cs<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、TeO<sub>4</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>についての基礎的データを収集した。

カラム静置法と呼んでいる新しい実験方法は、カラムを2つに分けそれぞれを水で飽和させた後、カラム中央に核種を添加し、両側拡散させるものである。拡散セルを図4.1.1に示す。所定の時間放置したカラムを軸方向にスライスし、各切片の放射能から濃度プロファイルを求め、それを拡散方程式の解

$$C(x, t) = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1)$$

に回帰させて、拡散定数Dを求めた。

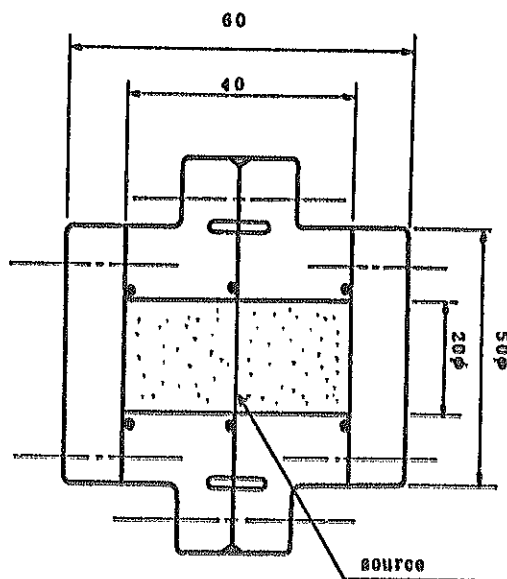


Fig. 4.1.1 Diffusion cell

(a) Cs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>の拡散

ダイナミック法との比較を行なうため、モンモリロナイトとそのゼオライト混合物中でのCs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>について拡散定数の測定を行なった。

いずれの材料においても濃度プロファイルは(1)式によく一致し、移行が拡散によって起っていることを示している。カラム両方向から求めた拡散定数の値にも良い一致が見られた。それぞれの算術平均を、ダイナミック法での値とともに表4.1.1に示す。Cs<sup>+</sup>はSr<sup>2+</sup>に比べてモンモリロナイト中で小さな拡散定数をとる。ゼオライトを添加すると拡散定数は減少するが、この効果はCs<sup>+</sup>において顕著である。

今回得られた結果をダイナミック法によるものと比較すると、モンモリロナイト含量が多いカラムにおいてカラム静置法での拡散定数が小さな値となった。この結果は、ダイナミック法ではイオンが移動できる有効体積が減少した結果予想以上に対流の寄与があったことを示すものと考えられる。

Table 4.1.1 Diffusion coefficients obtained from static and dynamic method.

ion	material	apparent diffusivity	
		static column	dynamic column
Cs	montmorillonite	$2.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$6.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
	( montmorillonite : 80 zeolite : 20	$8.8 \times 10^{-9}$	$2.3 \times 10^{-8}$
	( montmorillonite : 60 zeolite : 40	$3.7 \times 10^{-9}$	$3.4 \times 10^{-9}$
	montmorillonite	$8.3 \times 10^{-8}$	$2.9 \times 10^{-7}$
Sr	( montmorillonite : 60 zeolite : 40	$5.8 \times 10^{-8}$	$5.8 \times 10^{-8}$
	( montmorillonite : 40 zeolite : 60	$4.8 \times 10^{-8}$	$5.6 \times 10^{-8}$

(b)  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{TcO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ の拡散

アニオン種の移行遅延の機構を調らべるためにモンモリロナイトの充填密度を変化させて拡散定数の測定を行なった。

バッチ実験の結果、モンモリロナイトへのこれらアニオンの吸着は無いことが確認された。一方、圧密したモンモリロナイトカラム中での拡散定数は、バルク水中での値に比べ2桁程小さい値となり、カラムの充填密度の増加とともに減少するという結果が得られた(図4.1.2)。この結果をP.F. Lowに従い、電気二重層理論から得られる結果と比較すると、両者は密度 $1\text{ g/cm}^3$ 以下では良く一致し、アニオンの遅延が水の粘性とイオン分布により説明されることを示している。一方、密度が $1.2\text{ g/cm}^3$ 以上になると両者の一致は極めて悪くなり、実際に得られた拡散定数が予想されるものよりも小さな値となる。この理由としては、層間距離の減少によるイオンのふるい効果が考えられる。

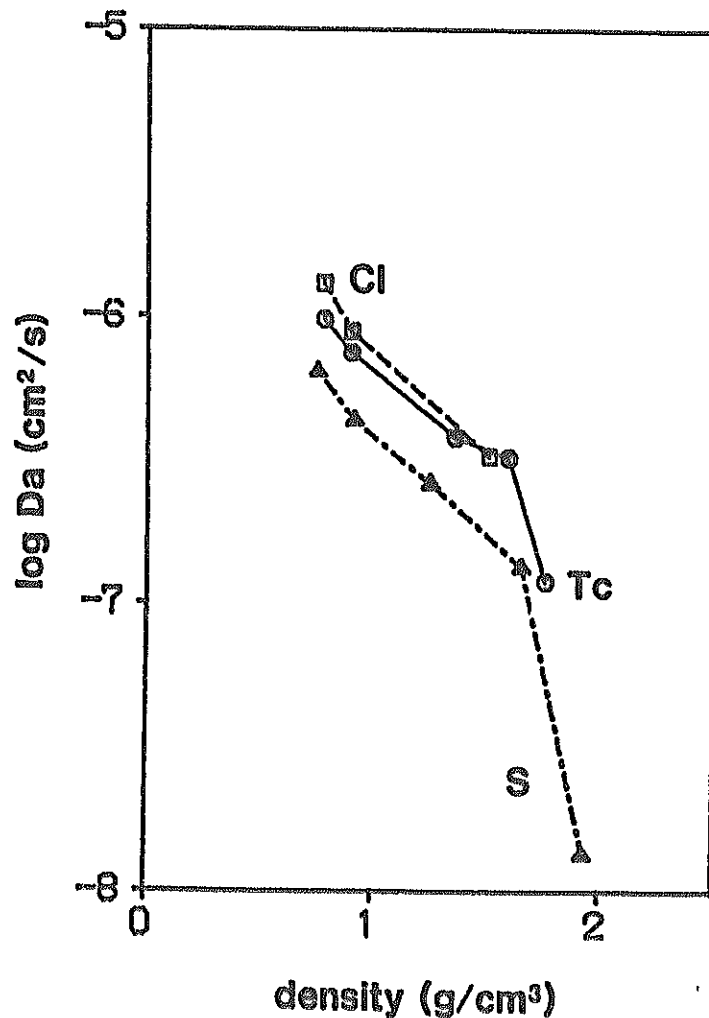


Fig. 4. 1. 2 The variation of  $D_a$  with the density of Na-montmorillonite bed

## 4.2 熱変成

### (a) ドライな条件下での熱変成

埋め戻し直後の初期の乾燥した温度の高い条件下での緩衝材のイオン収着性変化を評価するために、100°、300°、600℃の各温度で3時間熱処理したNa－モンモリロナイト（山形県月布産）を用いてバッチ法によるNa－Cs、Na－Srイオン交換実験を行った。

室温で乾燥した試料を用いて得られたイオン交換平衡定数は、Na→Cs交換に対して84.2、Na→Sr交換に対して27.9であった。これらの値は、従来得られた他のモンモリロナイトの値と比較すると、月布モンモリロナイトがCs、Srに対して共に大きな選択性をもつことを示すものである。この大きなイオン選択性は月布モンモリロナイトが大きな陽イオン交換能（CEC）をもつことに因る。Na－Cs交換において、モンモリロナイトのCEC値（ $Q$ ：meq/100g）とイオン選択性（ $K$ ：平衡定数）の関係は、次のように近似できる。

$$\ln K \simeq 0.032 Q - 0.2$$

この関係は緩衝材としてモンモリロナイトの材料評価に有用であると思われる。Srを含む他の危険性の高い核種に対する収着性における上で示したような関係はデータ不足のためまだ未確定である。

初期には、上で述べたようなイオン選択性をもつモンモリロナイトがドライな条件下で加熱されると層間のNaの一部が固定され、CsやSrで交換することのできない非交換性イオンとなる。この結果、CECの減少が起こり、イオン選択性も減少する。加熱によって固定されるNa量（あるいはCECの減少量）と温度の関係を図4.2.1にまとめた。300℃までの温度では、固定量はCs、Srに対して共に10%以下であるが、600℃になるとCsでは約30%、Srでは約20%に達する。このことは、乾燥状態で周囲の温度がたとえ短時間であっても300℃を越えるようなことがある場合、モンモリロナイトの緩衝材としての機能が損われる恐れのあることを意味している。

### (b) 熱水条件下での熱変成

モンモリロナイト（月布産）、モルデナイト（馬路産）及び両者の混合物（Mont：Mord = 7：3）を材料として長期間の熱水変質実験を行っている。溶液には海水濃度の1/30濃度のものを使った。固液比は1：10である。パラメータとして、温度（130°、180°、230℃）、pH（4.3、5.0、8.9、9.0、9.6）及びKイオン濃度（ $3.2 \times 10^{-4}$ 、 $32.0 \times 10^{-4}$  mol/l）を変え、時間変化を追跡している。今回は第一回目（30日

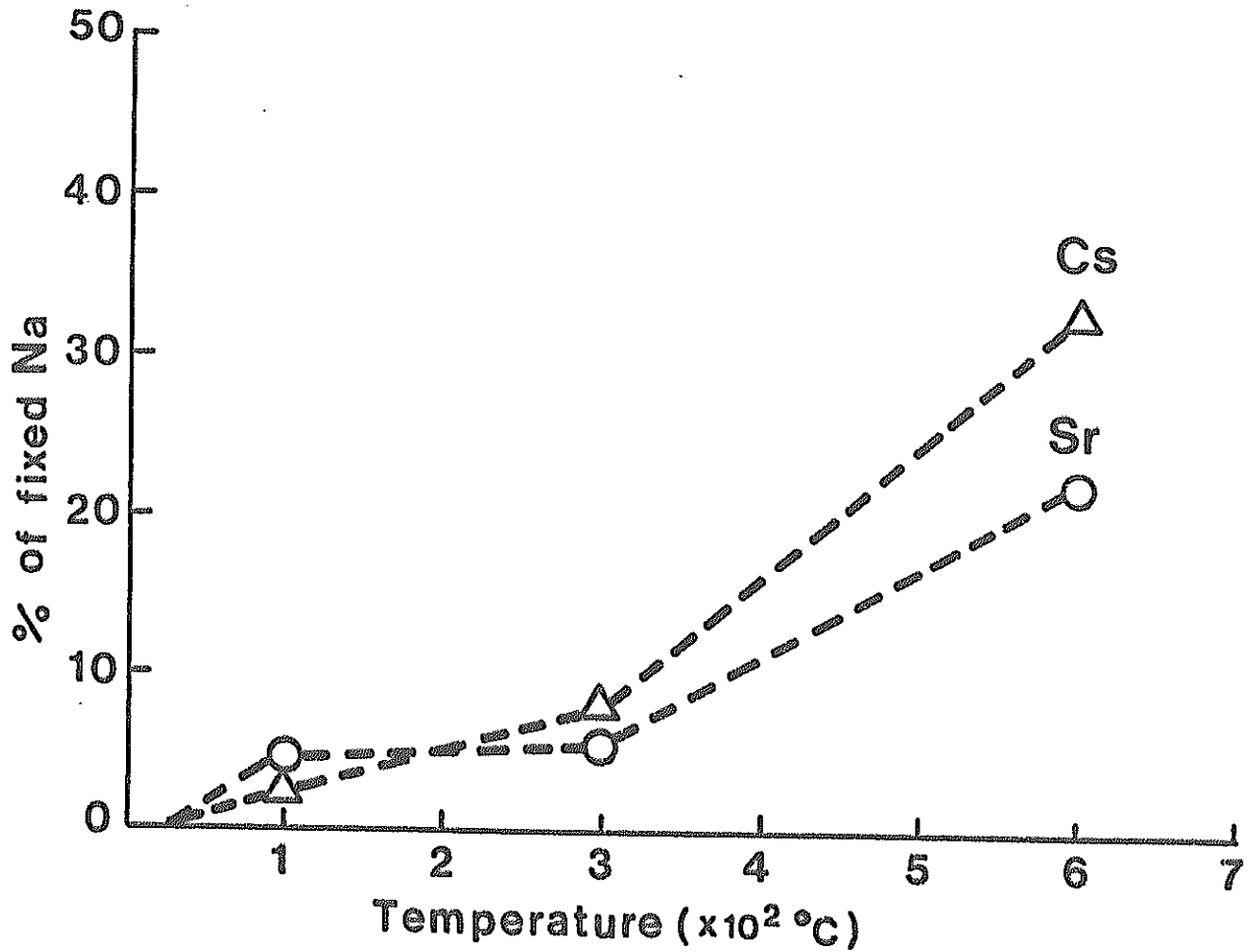


Fig. 4. 2. 1

Temperature dependence on increase of percentage of Na<sup>+</sup> fixed in the interlayer of montmorillonite.

後)のデータである。

反応生成物のX線回折法による検討の結果、いずれの温度・pH・Kイオン濃度条件でも30日以内では顕著なモンモリロナイトの構造変化は起こらず、新たな生成物も認められなかった。一方、モルデナイトでは酸性(pH = 4.3)、アルカリ性(pH = 9.0)どちらの条件であっても、130° ~ 230℃の温度範囲で新たなモンモリロナイトの生成が認められた。

生成物の化学分析の結果、熱水変質によってモンモリロナイトのCECの値は30日後に約25%の減少を示した。モルデナイトでは酸性条件で約70%、アルカリ性条件で約50%のCECの減少が認められた。この減少量は温度の違いに拘らずほぼ一定であった。熱水条件下における鉱物の熱変成及びそれに伴う物性変化は、今後更にデータの集積を持って行なわれるべきであろう。



#### 4.3 粘土中金属の腐食実験手法

緩衝材に接した場合の金属製キャニスターやオーバーパックの腐食挙動を明らかにすることは、人工バリアーの健全性の評価や材料の選定、処分サイトの選定評価を行う上で極めて重要である。金属材料の腐食挙動は、材料自身の特性と合わせて腐食環境に大きく依存する。そこで、本実験は炭素鋼を用い、緩衝材を想定した水—粘土系という特殊な環境条件下における腐食環境を評価する手法を確立する事を目的とした。

評価方法として、交流インピーダンス法、および分極法を検討した。交流インピーダンス法では、電気化学的な腐食反応に対応する等価回路を想定し、腐食抵抗  $R_c$  を測定した。分極法では分極曲線の解析により、腐食電流  $J_c$  を測定した。

腐食環境は、水—粘土(Naモンモリロナイト)系および模擬水溶液系とした。水—粘土系における水/粘土比 ( $M_w/M_c$ ) は 20~100 とし、模擬水溶液は各  $M_w/M_c$  における溶液の分析結果から表 4.3.1 のようにした。ここで Cl イオンが多量に含まれている点には注意が必要である。Cl イオンは腐食に及ぼす影響が極めて大きい、従来粘土中に含まれるアニオン種についてはあまり注意が払われていなかった。

交流インピーダンス法で測定した ( $1/R_c$ ) および分極法で求めた  $J_c$  の  $M_w/M_c$  に対する依存性は類似している(図 4.3.1)。このことは交流インピーダンス法および分極法の両者が水—粘土系の金属材料の腐食挙動の評価に適用できる可能性を示唆している。また  $R_s$  の値について、粘土粒子の有無にかかわらず水—粘土系と模擬溶液系との間に差が見られない(図 4.3.2)のは興味深い事実であり更に検討が必要であろう。

Table 4.3.1 Composition of synthetic solution

$M_w/M_c$	20	40	60	100
$Na^+$ (mM)	11.9	6.68	4.77	3.12
$Cl^-$ ( " )	0.570	0.270	0.174	0.100
$HCO_3^-$ ( " )	11.3	6.41	4.60	3.02
pH	10.3	10.3	10.2	10.0

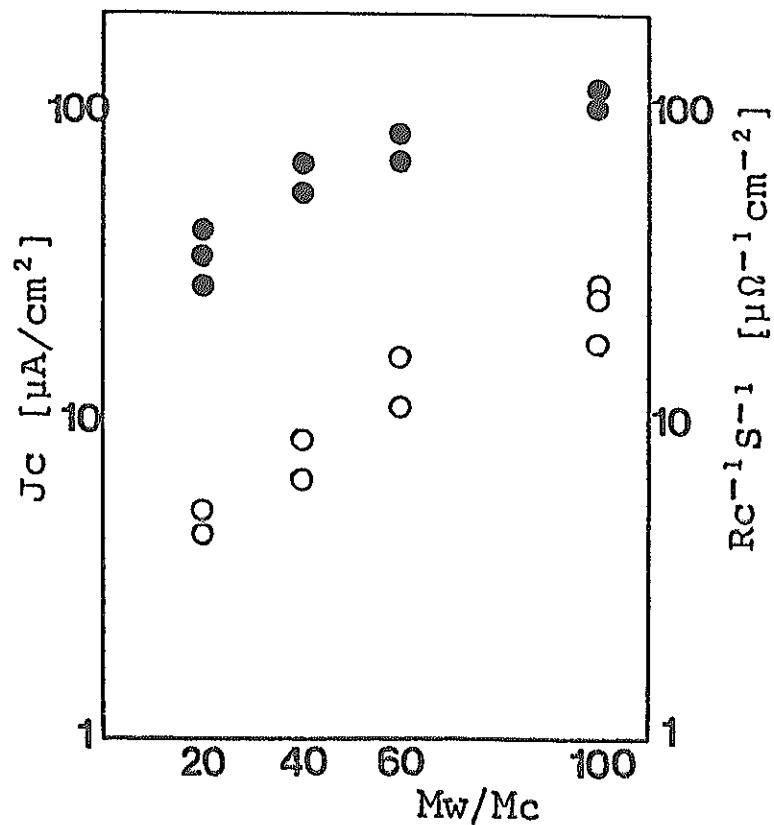


Fig. 4.3.1 Comparison of current density obtained from polarization curve with reciprocal corrosion resistance from AC impedance method.

● Jc  
○  $R_c^{-1} \text{ S}^{-1}$

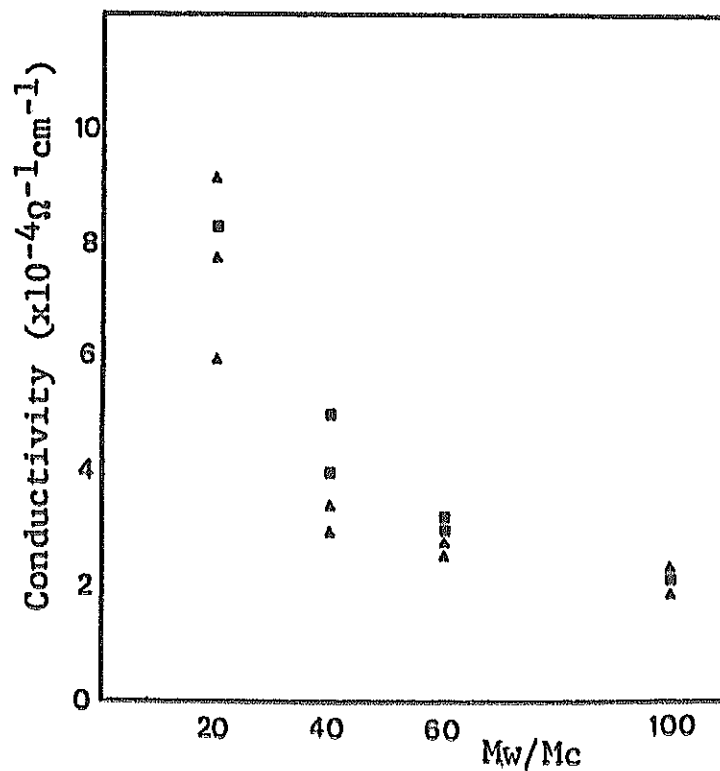


Fig. 4.3.2 Electrical conductivity of water-clay system and synthetic solution.

▲ Water-clay  
■ Synthetic solution

#### 4.4 Ehコントロール

地層中に埋設された放射性廃棄物の周辺を低Eh条件に保持することは、キャニスター、オーバーパック金属の腐食防止の観点からも、また固化体中の長寿命放射性核種の地中移行遅延の観点からも望ましい。緩衝材の具備すべき特性としてEh緩衝性が挙げられる所以である。そこで、ベントナイト質緩衝材に混入して、キャニスター周辺の物理化学的条件下で、Ehを低いレベルで保持する添加材料の選定が必要となるが、候補材料の評価に有用な実験データは、極めて乏しい現状である。こうした状況に鑑みて、豊富な天然還元性物質である玄武岩について、水熱条件下のEh緩衝性の実験的評価を開始した。新鮮な玄武岩は、 $Fe^{2+}$ を比較的多量に含み、 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ の酸化反応により、侵入する地下水のEhを低い値に緩衝することが期待される。この酸化反応の速度が、固化体周辺の熱史、放射性核種の寿命との関係において、タイムスケールの噛み合うかが問題であり、実験は、酸化反応の速度論的パラメーターの決定を最終目的とする。実験は流通系オートクレーブを用い、酸素を含む蒸留水を様々な温度で玄武岩粉末と接触させ、溶存酸素濃度の変化を測定、酸素消費速度の温度依存性を求めようとするものである。実験装置の構成を図4.4.1に示した。酸素濃度を制御された蒸留水は、ブランジャーポンプで、オートクレーブに圧入され(24cc/h)、250℃、200℃、160℃(圧力はいずれも70気圧)で玄武岩粉末(1983年噴出の三宅島熔岩、粒径 $\phi$ 100~200メッシュ、FeO含有率約9.5wt%)と反応させられる。反応溶液はウォータージャケットで冷却され、ZrO<sub>2</sub>溶存酸素計により酸素濃度が測定される。反応溶液はフラスコに採取され、一定時間ごとに溶出成分濃度とpHが測定される。出発溶液は、主として空気飽和蒸留水(溶存酸素濃度約8ppm)が用いられ、反応機構チェックのための比較実験においてのみ脱空気蒸留水が使用された。反応時間は250℃、200℃で10日、160℃で17日間であった。

実験の結果、次の諸点が確認された。

- ① 酸素消費速度は、反応開始直後に大きく、時間の経過に従って減少し、反応溶液の溶存酸素濃度は次第に出発溶液の値に近づく。温度が高い程、反応初期の酸素消費速度も、その時間変化も大きい。溶存酸素濃度測定値は比較的大きなばらつきを示し、詳細な解析は困難である。(図4.4.2参照)
- ② 玄武岩からのSi、Al、Na、Kの溶脱速度は反応初期に大きく、時間の経過とともに急速に小さくなり、酸素消費速度と同様の傾向を示す。pHは中性ないし弱アルカリ性の範囲で推移する。Mg、Ca、Feはほとんど溶出しない。溶出成分の中ではSiが圧倒的な割合を占め、他成分の数10倍のオーダーに達する。溶出Si濃度の時間変化を図4.4.3

に示した。一方脱空気蒸留水による溶出実験（250℃）では、Na、Kの溶出は空気飽和水の場合と概ね一致するが、Siの溶脱は殆んど起こらないことが確認された。反応後の試料表面は酸化反応により生成されたHematiteに覆われているという観察事実をあわせ考えると、玄武岩の酸化反応は模式的に、 $FeSiO_3 + \frac{1}{2}O_2 + 4H_2O = Fe_2O_3 + 2H_4SiO_4$ と表現出来そうである。このことは、測定値のばらつきの大きい溶存酸素濃度の代わりに、溶出液のSi濃度を用いて反応速度を導びく場合の重要な根拠である。

- ③ Siの累積溶脱量を、反応時間の平方に対してプロットすると、図4.4.4に見られる如く、初期の急速な反応段階に引きつづき、溶脱量が $\sqrt{t}$ に対して直線的となる、所謂Parabolic stageが現われる。この段階の溶脱速度は $\frac{dc}{dt} = k_p t^{-\frac{1}{2}}$ と記述され、玄武岩の酸化およびSiの溶脱が、試料表面に成長する酸化被膜（溶脱層）中の $O_2$ 、 $H_4SiO_4$ の拡散過程に律速されていることを示唆する。原理的には、速度定数 $k_p$ の温度依存性から導かれる速度論的パラメーターを用いて、種々の温度条件における玄武岩のEh緩衝能の見積もりが可能となる。今回の予察的実験では、反応時間が短いため、今後更に数カ月規模の実験を行った上で、詳細に議論することとする。

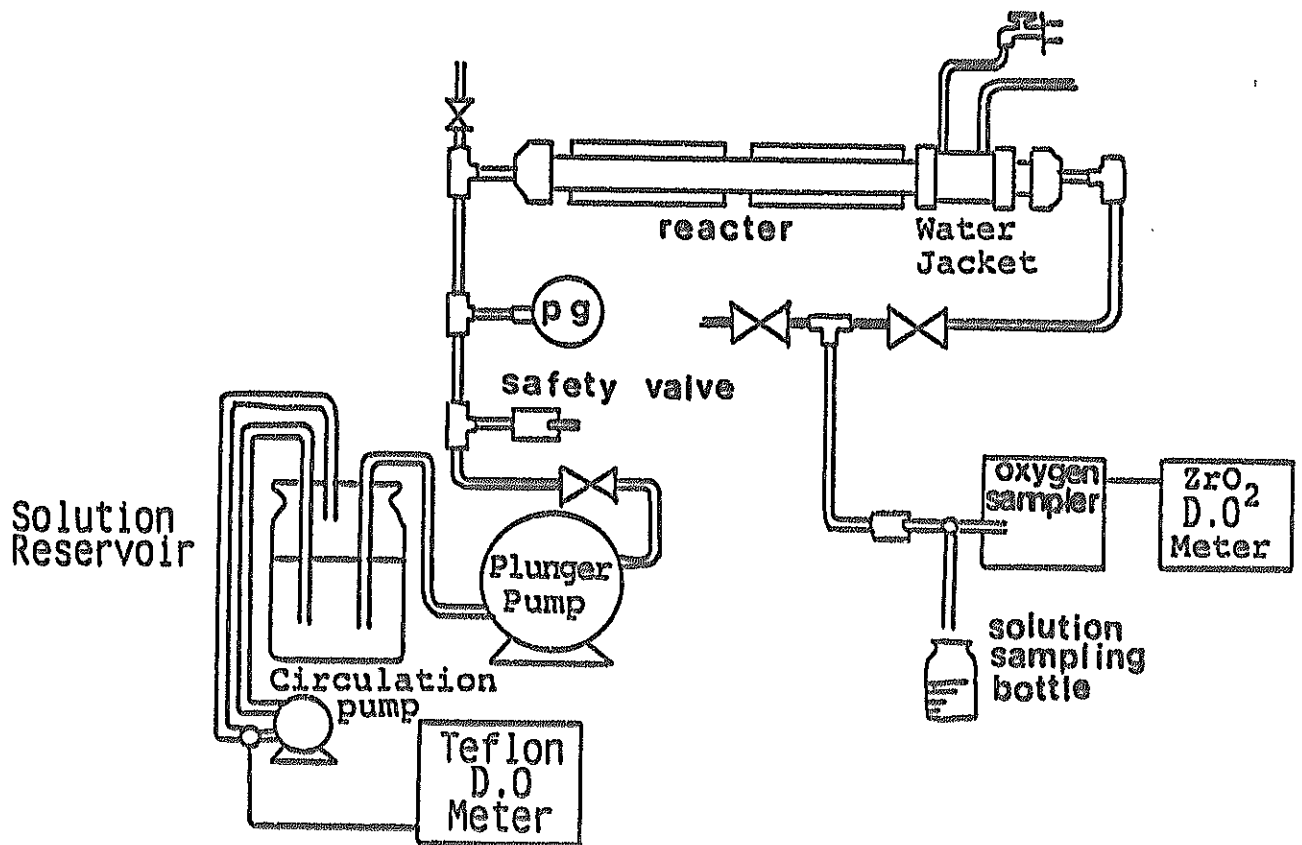


Fig. 4. 4. 1 A schematic diagram of the D.O measurement system.

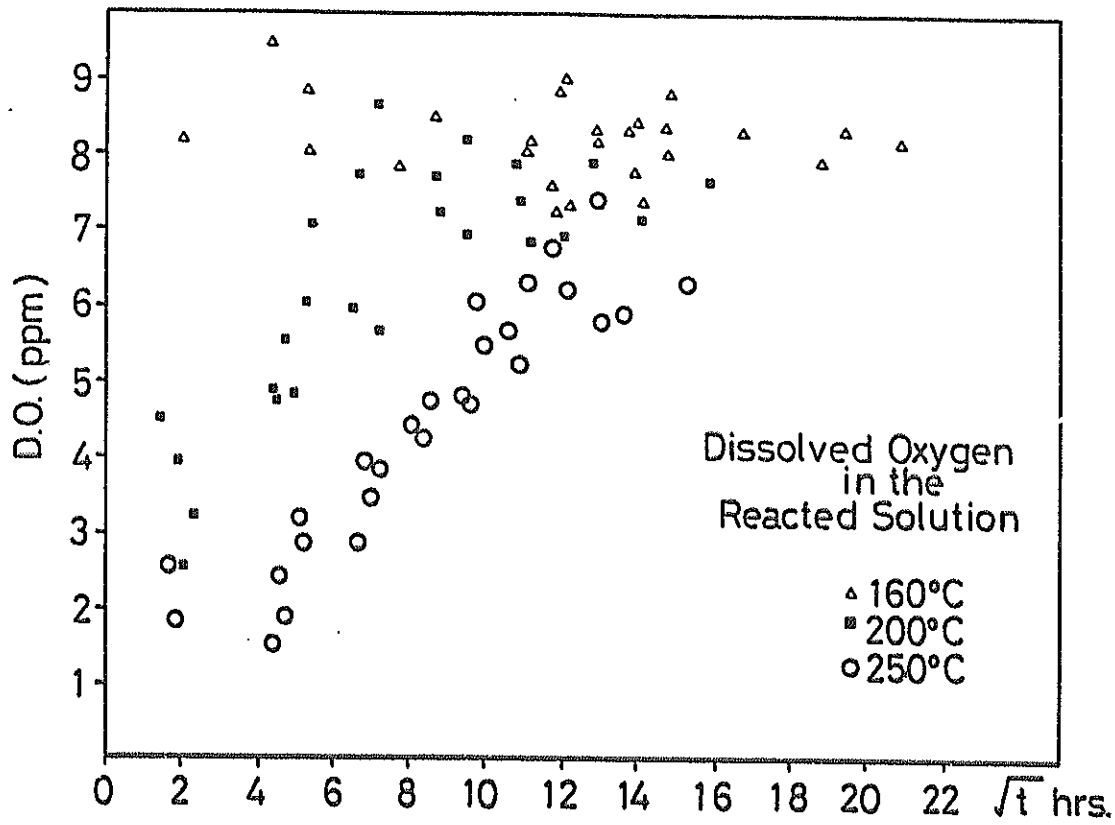


Fig. 4.4.2 A variation diagram of the D.O in the reacted solutions in the air saturated systems.

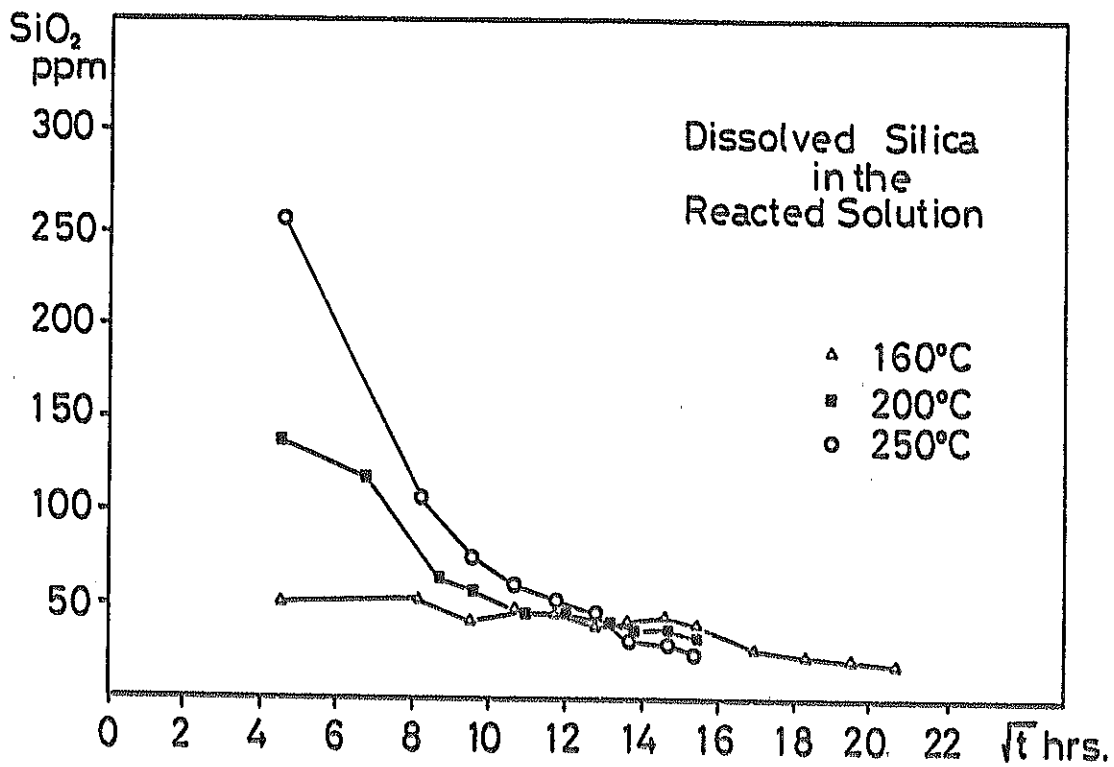


Fig. 4.4.3 A variation diagram of the dissolved silica in the air saturated systems.

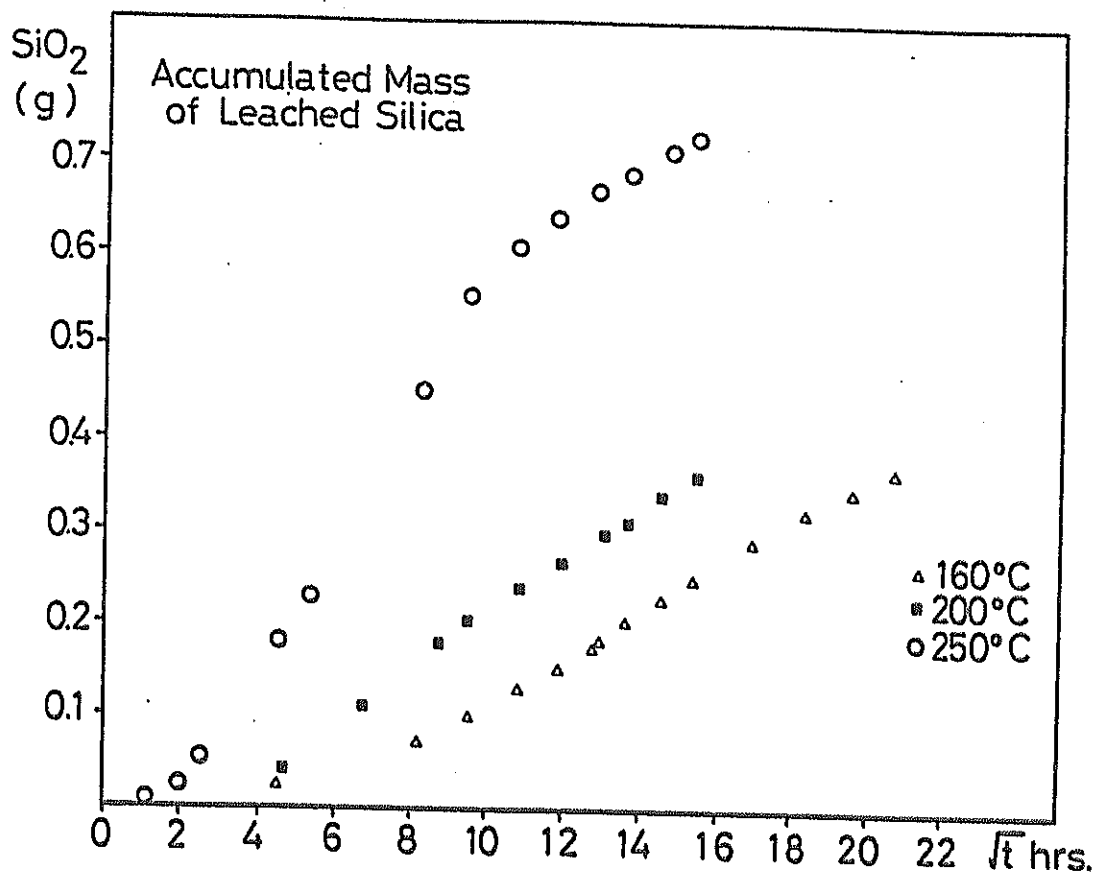


Fig. 4. 4. 4 Accumulated mass of the leached silica in the ari saturated systems.

#### 4.5 耐放射線性

固化体からの $\gamma$ 線は、地下水の放射線分解を介して或いは緩衝材へ直接作用することにより緩衝材の特性に影響を与える可能性がある。ここでは緩衝材の候補材料であるモンモリロナイトを種々の条件下で $\gamma$ 線照射し、その電気泳動特性、カチオン交換容量、アニオンの拡散に対する影響を検討した。照射条件を表 4.5.1 に示す。

Table 4.5.1 Radiation Dose employed

Sample	Dose
A (dried)	$1.6 \times 10^8$ R
B (wet)	$5.7 \times 10^7$
C (dried)	$1.5 \times 10^9$
D (vacuum)	$1.5 \times 10^9$

(a) 電気泳動特性

Rank Brothers 社製 model Mark II 電気泳動装置により、照射したモンモリロナイトの易動度を求めた。結果を表 4.5.2 に示す。いずれの照射条件においても非照射試料との有意な差異は認められない。従って、 $\gamma$  線照射によりモンモリロナイト粒子表面の電気的狀態が変化する可能性は少ないと言える。

Table 4.5.2 Electrophoretic mobilities of irradiated montmorillonite

Sample	applied voltage between outer electrodes			
	10V	20V	30V	average
A	2.27 ± 0.46	2.32 ± 0.46	2.22 ± 0.43	2.27 ± 0.45
B	2.66 ± 0.51	3.32 ± 0.36	3.06 ± 0.51	2.69 ± 0.56
C	3.10 ± 0.63	2.73 ± 0.49	3.03 ± 0.52	2.95 ± 0.57
D	2.98 ± 0.57	2.62 ± 0.46	2.80 ± 0.52	2.79 ± 0.54
Original	2.61 ± 0.58	2.51 ± 0.57	2.60 ± 0.56	2.56 ± 0.57

(b) カチオン交換容量

30mg の対象粉末試料を 50ml の 0.1 N · SrCl<sub>2</sub> 溶液に浸漬して試料に吸着した Sr と溶液中に溶出した金属イオン濃度を求めた。結果を図 4.5.1 に示す。照射試料の CEC の値は多少の変動があるが、ほぼ一定と見ることができ、非照射のものと同じである。Na、Ca、Mg、K について求めた交換カチオンの組成も変化が起っていない。

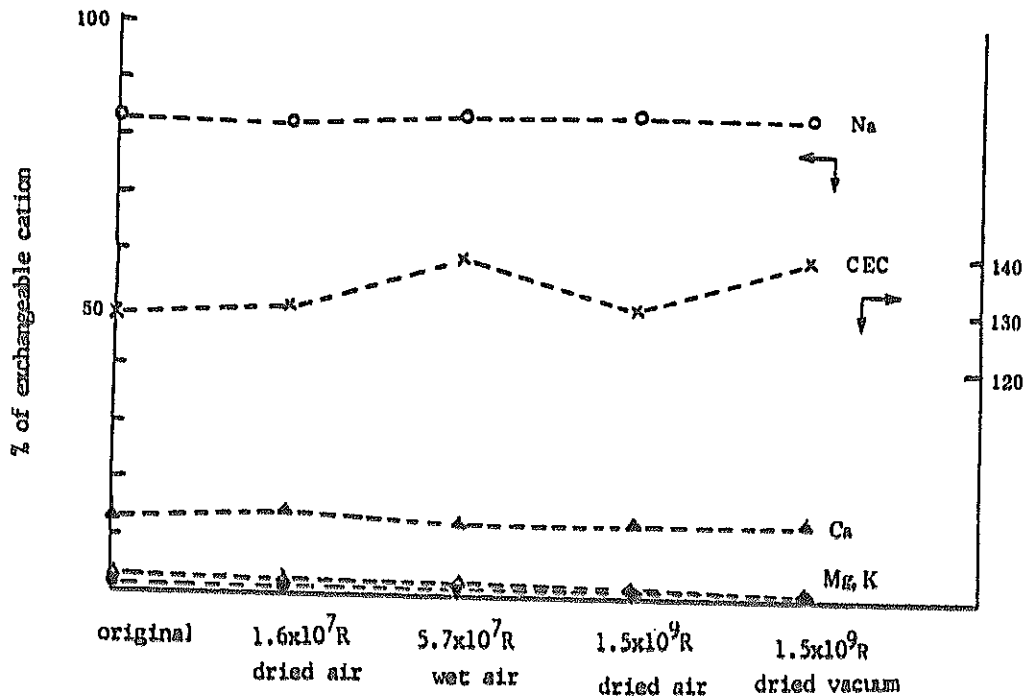


Fig. 4.5.1 Exchangeable cation composition and CEC of irradiated montmorillonite

(c) アニオンの拡散

密度  $0.9 \text{ g/cm}^3$  程度のカラム中における  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{TcO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  の拡散定数をカラム静置法により求めた。測定を行ったモンモリロナイトはA（乾燥状態、 $1.6 \times 10^8 \text{ R}$ 照射）とB（湿潤状態、 $5.7 \times 10^7 \text{ R}$ 照射）のものである。結果を表 4.5.3 に示す。

Table 4.5.3 Diffusion coefficients of  $\text{TcO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in irradiated and original montmorillonite

ion	irradiated				original	
	dry		wet		$\rho$	D
	$\rho$	D	$\rho$	D	$\rho$	D
	$\text{g/cm}^3$	$\text{cm}^2/\text{s}$	$\text{g/cm}^3$	$\text{cm}^2/\text{s}$	$\text{g/cm}^3$	$\text{cm}^2/\text{s}$
$\text{Cl}^-$	0.908	$1.1 \times 10^{-6}$	0.931	$1.1 \times 10^{-6}$	0.901	$8.9 \times 10^{-7}$
$\text{TcO}_4^-$	0.886	$8.0 \times 10^{-7}$	0.909	$6.8 \times 10^{-7}$	0.900	$7.5 \times 10^{-7}$
$\text{SO}_4^{2-}$	0.869	$4.5 \times 10^{-7}$	0.919	$4.7 \times 10^{-7}$	0.914	$4.3 \times 10^{-7}$

カラムの充填密度が正確には同一でないため、定量的な議論は困難であるが、照射試料中での拡散定数は照射条件によらず非照射試料での値に近い。易動度やCECの測定結果から、モンモリロナイト粒子表面の電気的性質は $\gamma$ 線照射により変化していないと考えられる。従って、カラム中での粒子の幾可学的形状（形、大きさ、配向性）もまた $\gamma$ 線により影響を受けることが少ないと思われる。

以上の結果から、モンモリロナイトの特性は $\gamma$ 線による変化を受けにくいと判断される。

## § 5 第2段階における緩衝材の研究開発

第2段階において処分予定地の選定作業と人工バリアの開発が並行して進められ、天然バリアと人工バリアを組み合わせた総合性能により処分予定地の選定が行われる。一方、緩衝材の研究開発状況は、地下環境条件に強く依存する特性については今後行うべきことが多く、地下環境条件にそれ程依存しないものについては、既に実験室でのデータがある程度蓄積されている。このような状況に鑑み、次のような研究開発計画を提案する。

### (a) 化学的特性（核種収着性、化学緩衝性、化学安定性）

これらの特性についての第2段階の目標は処分予定地に適合した緩衝材の材料選定と基礎的試験でのそれら材料の性能評価である。このためには、先ず緩衝材自身の特性と環境条件、他のバリアとの両立性について、予想されるパラメータ範囲において、現象の把握、機構の



解明及び文献データの整理を行い、それらをデータベースとしてまとめる。これと同時に推められるであろう処分候補地の探査により明らかにされる地下環境条件や安全評価の面から設定される目標性能に照らし合わせ、データベースの中から適切な材料の選定が行われる。最後に有力な候補地条件下で所謂サイトスペシフィックな試験を行い、基礎的に性能を評価する。これらの作業には環境工学試験施設が利用されることになる。また、この流れとは別に、第3段階における実証試験に向けてのモニタリング技術の開発を並行して行う。

(b) 物理的、機械的特性（止水性・低透水性、熱伝導性、可塑性・機械的強度）

これらの特性については深地層試験場における実規模試験において性能の確認を行うことが目標である。試験場建設期間にモニタリング技術、加工・施工法の確立と残されている基礎特性の把握を行い、建設後は、緩衝材の施工・計装及び試験を実施する。また、環境条件が明らかにされた時点でサイトスペシフィックな基礎試験を行い、特性の評価、確認を行い、必要ならば新たな材料を選定する。

上記記した事柄を図 5.1 に示す。

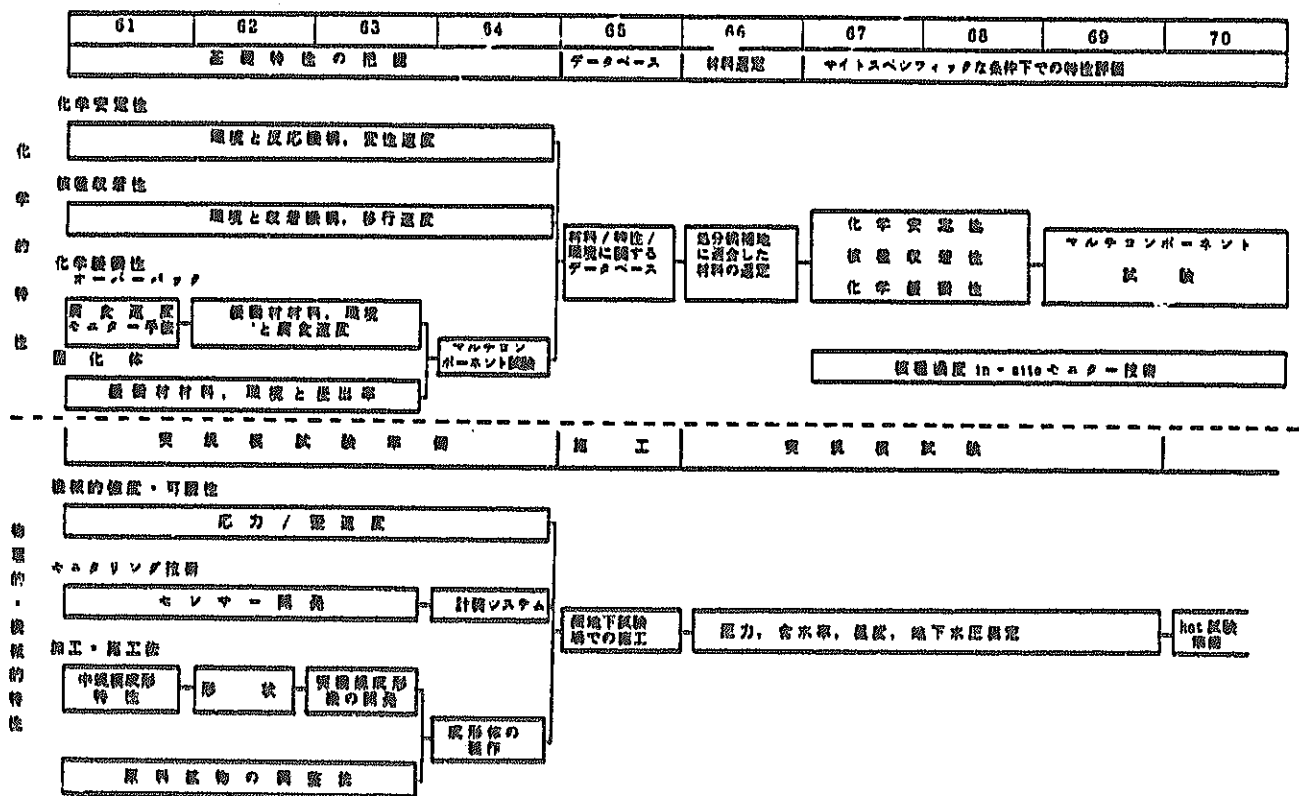


Fig. 5.1 Process of R/D on buffer in 2nd phase