

ベントナイトの長期安定性評価  
—スメクタイトのイライト化変質について—

1992年5月

動力炉・核燃料開発事業団

東 海 事 業 所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technology Management Section Tokai Works Power Reactor and Nuclear  
Fuel Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun,  
Ibaraki-ken 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation) 1992

ベントナイトの長期安定性評価  
－スメクタイトのイライト化変質について－

実施責任者：増田 純男\*，石川 博久\*

報 告 者：柴田 雅博\*，亀井 玄人\*

要 旨

緩衝材候補材料であるベントナイトについて、鉱物学的見地から、その長期安定性評価を実施した。

評価に先立ち、ベントナイトの変質シナリオの整理を行い、最も重要と考えられる「スメクタイトのイライト化変質」について、処分環境条件における変質可能性の検討を行った。

粘土鉱物学に関する文献の調査を行い、変質に影響を及ぼす因子を明らかにし、平衡論および反応速度論の双方からのアプローチを行うとともに、ナチュラルアナログ研究からの知見についても整理した。さらに、イライト化変質の観点から処分環境条件の評価を行い、変質可能性についての検討を行った。

これらを総合的に判断すると、処分環境で考えられる環境条件においては、初期地温の温度条件（約50℃）でスメクタイトのイライト化変質が進行することは考えられず、また、ガラス固化体の発熱による温度上昇についても、保守的に緩衝材の最高温度を 100℃と設定することで、埋設後の初期地温を上回る期間においても性能評価上問題となるようなモンモリロナイトのイライト化は起こらないと考えられる。

---

\*東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室

目 次

1. 序 論 .....	1
2. ベントナイトの変質 .....	1
3. イライト化変質 .....	3
4. イライト化に関わる因子 .....	5
5. スメクタイトの熱力学的安定性 .....	8
6. 反応速度論的評価 .....	13
7. ナチュラルアナログ研究 .....	22
7.1 村上のイライト鉱床におけるナチュラルアナログ研究 .....	23
8. イライト化に影響を及ぼす処分場の環境条件の検討 .....	27
9. まとめ .....	32
10. 今後の課題 .....	33
参考文献 .....	34
別 添	
イライト化によるカリウム消費とカリウムの拡散侵入に関する試算 .....	38

## 1. 序 論

高レベル放射性廃棄物の地層処分における人工バリアの一つに緩衝材がある。緩衝材には、地下水のガラス固化体への接触抑制機能、放射性核種の溶出・移行の抑制機能をはじめいくつかの機能が要求されている。

現在、緩衝材の候補材料として、天然に産する粘土質岩であるベントナイトが考えられている。ベントナイトは、火山噴出物に起因する凝灰岩やガラス質流紋岩が、弱アルカリ性環境下において、続成作用、熱水変質作用などの変質作用を受けて生成した粘土質岩であり、①低透水性であること、②水の浸潤に伴い膨潤し、亀裂をシールすること、③陽イオン交換能を有し、地下水に溶存した物質を収着する能力を有していること 等、地層処分システムにおける緩衝材として多くの望ましい性質を有している。しかしながら、緩衝材には、長期にわたりその性能が維持されることが期待されているため、ベントナイトの長期安定性評価を行う必要がある。評価する上での問題は、①ベントナイトが鉱物学的に変化を起こす変質過程 と②ベントナイトが地下水によって運び去られる流失現象 とに大別される。

本報告書においては、前者の変質過程に着目し、鉱物学的見地から現状での知見を整理するとともに、処分環境条件における変質に対する考察や変質速度についての試算等を実施した結果を報告する。

## 2. ベントナイトの変質

ベントナイトが持つ緩衝材としての望ましい性能の多くは、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトの性質に起因するものである。そのため、ベントナイトの長期安定性の評価を行う際には、このモンモリロナイトの変化を評価する必要がある。モンモリロナイトはスメクタイトと呼ばれるシート状ケイ酸塩鉱物の群に含まれる。評価にあたり、はじめにスメクタイトの変質シナリオの整理を行った。以下の変化の過程が考えられる。

### ① 交換性陽イオンの交換によるイオン型の変化

現在、緩衝材材料として Na-ベントナイトを利用することが考えられているが、長期間のベントナイト-水反応によって、随伴鉱物である方解石( $\text{CaCO}_3$ ) 等からカルシウムが供給され、交換性陽イオンがCa型に変化することが考えられる<sup>1)</sup>。また、天然の Na-ベントナイト鉱床においても風化過程によりNa型がCa型に変化していることが認められている。

### ② カオリン化

カオリン化は、酸性白土鉱床における風化変質作用<sup>2)</sup>、あるいは酸性条件での熱水変質作用<sup>3)</sup>で認められている。

## ③ イライト化

イライト化は、スメクタイトが続成作用および熱水変質作用を受けることにより起こる変質とされている<sup>4)</sup>。イライト化は、その変質過程で不規則型および規則型のイライト/スメクタイト混合層を形成しながら遷移して行くことが知られている。

## ④ 緑泥石化

緑泥石化は海水条件等のマグネシウムの多い溶液条件における変質<sup>5)</sup>、あるいはマグネシウムや鉄成分に富むグリーンタフ地域での続成作用および熱水変質作用において認められている<sup>6)</sup>。緑泥石化変質においてもスメクタイトとの混合層鉱物の生成が認められるが、その報告の多くは3八面体型のスメクタイトの変質である<sup>7, 8)</sup>。

## ⑤ シリカセメンテーション

この現象はスメクタイトの粒子の縁に珪酸の沈着が起こり、層間の膨張を妨げる現象をいうもので、Pusch (1983)<sup>9)</sup>らによって指摘されている。沈着に寄与する珪酸の供給源としては、主にスメクタイトのイライト化変質にともなうものが考えられている。この他に、温度やpH等の環境の変化にともなう珪酸塩鉱物の溶解度変化による沈着の可能性が指摘されている<sup>10)</sup>。

これらの変化のなかで、スメクタイト鉱物のカオリン化は、主に風化変質や酸性熱水作用によるものであり、処分環境で想定される条件下で起こることは考えにくいため、一連の評価からは除外する。また、変質シナリオの中で、性能に大きく影響を及ぼすものはスメクタイト自身の変質であると考え、イライト化および緑泥石化に着目した。しかし、Chang(1986)<sup>11)</sup>は、ブラジル沖での続成作用による変質において、出発物質が2八面体のものではイライト/スメクタイト混合層が、3八面体のものでは緑泥石/スメクタイト混合層が認められると報告している。そのため、現在、一連の評価に用いているベントナイト試料(山形県月布産)中のモンモリロナイトは2八面体型であること、さらに、そのベントナイト製品中にはMg, Feが多く含まれないこと等を考慮し、本報告書においては、第一にイライト化に着目し、その評価を行うこととした。

スメクタイトがイライト化を起こすと、緩衝材に要求されている低透水性、核種収着性、膨潤性といった性能が劣る。イライトの透水係数は、同程度の密度のベントナイトよりも2桁程度大きくなり<sup>12)</sup>、さらに、核種収着能力の一指標である陽イオン交換容量は、スメクタイトであるモンモリロナイトが80~150meq/100gであるのに対し、イライトは10~40meq/100gと報告されている<sup>13)</sup>。そのため、処分環境における、イライト化変質の可能性を評価することは非常に重要であると考えられている。

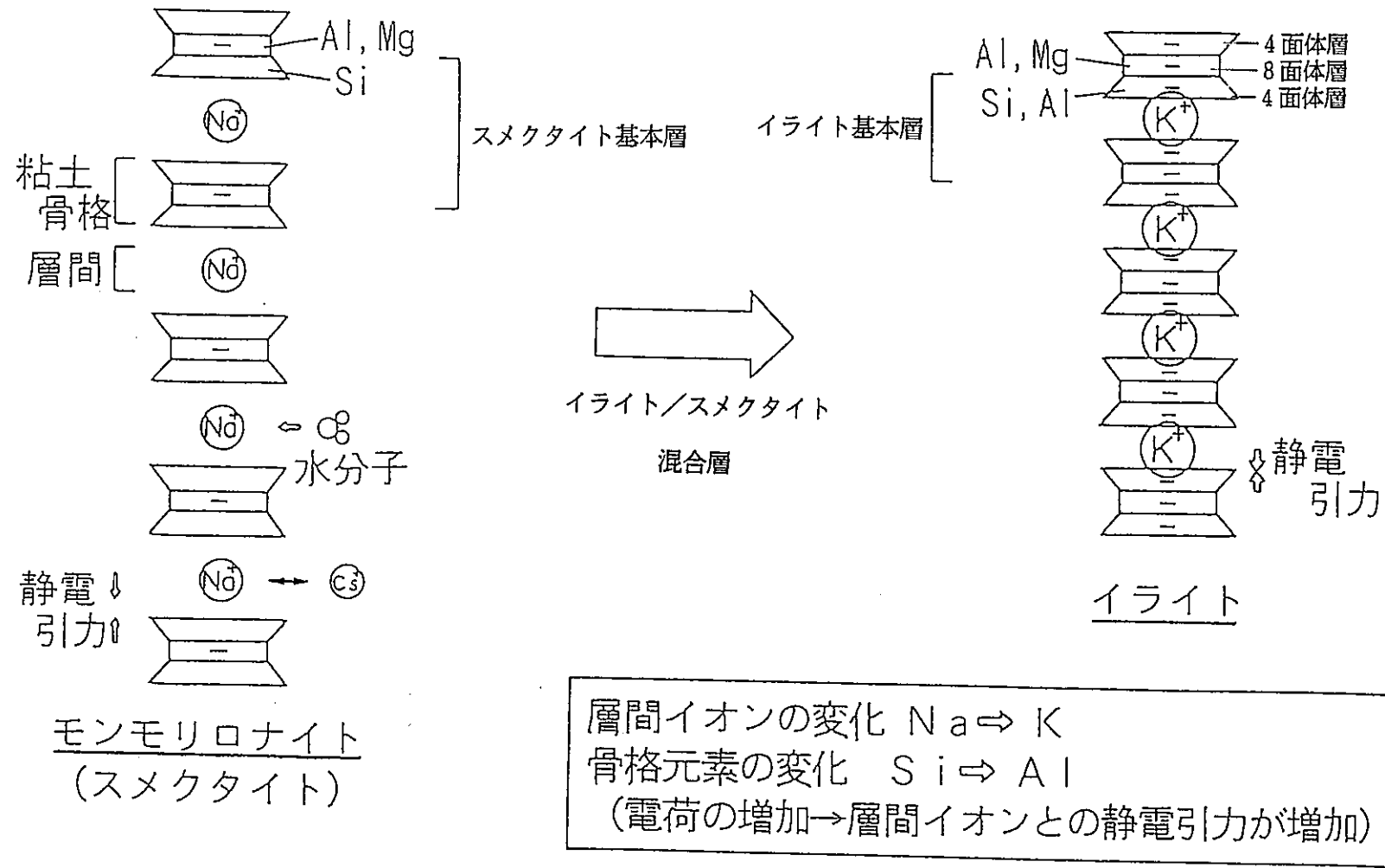
### 3. イライト化変質

イライトはスメクタイトと同様に2つの8面体層に4面体層が挟まれた単位構造を持つ2:1型のシート状ケイ酸塩鉱物である。スメクタイトのイライト化による結晶化学的な変化は大きく次の2点である。図1には、Na型を例に、構造の変化を模式的に示した。

- ① スメクタイトの層間に存在する陽イオンは $\text{Na}^+$  (あるいは $\text{Ca}^{2+}$ ) であるが、イライト化にともない、層間イオンは $\text{K}^+$ に交換される。この際、 $\text{K}^+$ イオンはそのイオン半径が、粘土骨格の8面体層中に存在する6員環の窪みと一致し、幾何学的なはまり込みが起こる。
- ② イライト化にともない、 $\text{SiO}_2$ 正4面体からなる4面体層中のSiの一部がAlに置き替わり、粘土骨格の負の電荷が増大する。このため、層間陽イオンと粘土骨格の静電引力が増加する。4面体中の負電荷の位置は、モンモリロナイトが持つ8面体中の負電荷に比べ層間陽イオンとの距離が短いため、層間陽イオンと粘土骨格の静電的結び付きはより強固となる。

これらの変化が生じることにより、モンモリロナイトで認められる (i) 層間イオンの水和による層間の膨潤 (ii) 層間イオンのイオン交換 といった特性がイライト化により低下するのである。

スメクタイトのイライト化変質の過程においては、スメクタイト/イライト混合層と呼ばれる混合層鉱物が形成される。混合層は、シート状であるスメクタイト基本層とイライト基本層が混合した状態で積層しており、10~20層程度重なった結晶構造を持つ。イライト化の程度にともない、混合層は、2種類の基本層の積層が不規則である不規則型混合層から、積層が規則的である規則型混合層へと変化し、その規則性が増加して行くことが知られている。このような、イライト化の過程で観察される変化を説明するために、いくつかの変質メカニズムが提案されているが、未だ完全には明らかにはなっていない。



141

図1 イライト化の概念図



#### 4. イライト化に関わる因子

イライト化には、様々な因子が複雑に影響しあっており、単一の要因で単純に結晶相の安定性、反応速度などを決定できるものではない。それゆえ、処分における緩衝材の長期安定性評価の観点からは、どのような環境条件と時間で、どの程度のイライトが起こるのかを明らかにすることが要求されている。

変質に影響を与える因子としては、以下のものが考えられている。

##### ① 温度

イライト化は基本的には温度依存反応であると考えられている<sup>14)</sup>。図2に示すように、天然の埋没続成作用によって、スメクタイトが連続的にイライト化している試料には、温度の上昇にともなうイライト化率の上昇が認められる<sup>15)</sup>。天然の事例では、地域により、ある温度に対するイライト化率は異なっているが、このイライト率の差異は以下に示すような因子の影響によると考えられる。

##### ② 時間

Srodon and Eberl(1984)<sup>16)</sup>らは、図2の差異の重要な因子のひとつとして時間を指摘している。その理由として、Gulf Coastの例では、より古い試料ほど、同じ温度であってもイライト化が進んでいることが認められていることをあげている。

時間の影響を評価するために、後述のように、いくつかの反応速度論的アプローチも行われている。しかし、反応速度には多くの因子が影響しており、環境条件を取り込んだ反応速度の一般化は、いまだ行われていない。

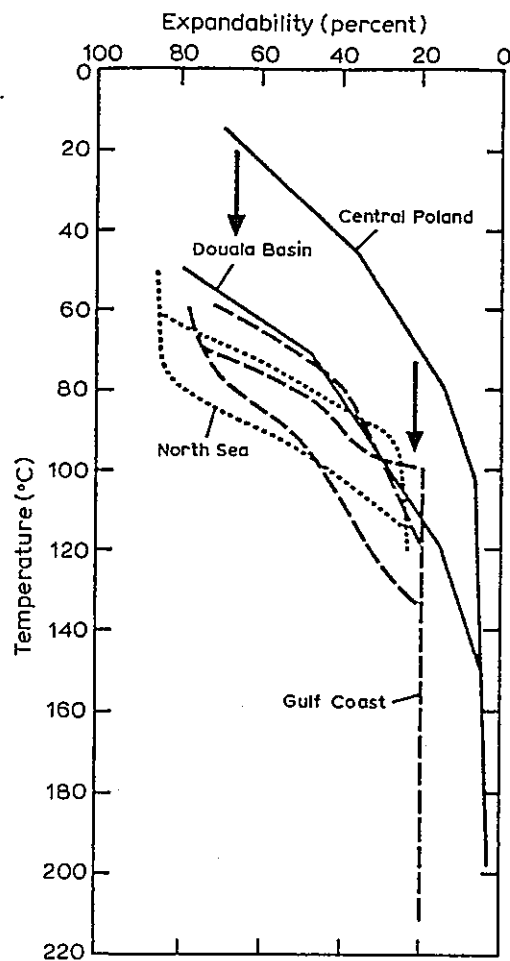
##### ③ 化学的環境条件

###### ・ 反応溶液（地下水）条件

スメクタイトと接触する液中の元素濃度等が反応の影響因子となると考えられる。イライト化はスメクタイトとカリウムの反応であるため、カリウムの濃度、その供給量がイライト化反応の進行に影響を与える。また、反応を抑制するイオン因子として、カリウムイオンよりも水和エネルギーの大きな陽イオン（例えばナトリウム、マグネシウム、カルシウム）の共存が指摘されており、Roberson and Lahann(1981)<sup>17)</sup>の研究においても、これらのイオンの存在が反応速度を低減していることを示している。

###### ・ 原物質の効果

環境条件に影響を与える要因として、スメクタイトと共存する鉱物の組成がある。原物質のカリ長石の含有量が多いほどイライト化が進んでいること、石灰質頁岩中ではイライト化が進みにくいことが報告されている<sup>15)</sup>。さらに、変質反応の出発物質であるスメクタイト自身の結晶化学的特性もイライト化の容易さに影響を与えられ、同じ層電荷を持つスメクタイトであっても、4面体に電荷を持つバイデライトの方が8面体に



⊠ 2 Smectite to illite transformation in shales from different sedimentary basins, plotted as a function of temperature<sup>15)</sup>.

Central Poland from Środon̄ (1984) ; Douala Basin (Cretaceous) from Dunoyer de Segonzac (1969) as interpreted by Środon̄ and Eberl (1984) ; North Sea (Lower Tertiary through Cretaceous) from Pearson et al., (1982) ; Gulf Coast from Hower et al., (1976), and from Boles and Franks (1979). Dotted lines represent two extreme profiles for profiles from the North Sea. The three Gulf Coast profiles are Miocene-Pleistocene (lower line), Eocene-Oligocene (middle line), and Lower Eocene (upper line). From Środon̄ and Eberl, 1984, Rev. Min. 13, Mica, 495-516. Copyright 1984 Miner. Soc. Amer. Central Poland curve should be shifted down (Środon̄, personal communication, 1988).

電荷をもつモンモリロナイトよりも層間にカリウム固定を起こしやすいこと<sup>18)</sup>、8面体にAlを持つモンモリロナイトよりもFeを持つノントロナイトの方がイライト化しにくいこと<sup>19)</sup>が報告されている。

- 原岩の透水性

天然の事例において、原岩の透水性は外部からの物質の供給を規定するという点で重要な因子である。低透水性のベントナイト鉱床においては、イライト化が認められている場合でも、イライト化率が、鉱床の中央に向かうに従い低減しているという報告<sup>20, 21)</sup>もある。これは、透水によるカリウムの供給が抑制されるためと考えられており、上記の反応溶液条件とあわせ、反応に利用可能なカリウムの量（Kアベイラビリティ）が反応の進行に影響を与えていることは明らかである。

また、原岩の透水性が変質のメカニズムに影響を及ぼしているとの報告もある<sup>22)</sup>。

- 岩石/水比

Whitney(1990)<sup>23)</sup>の水熱試験においては、岩石/水比が小さいほど、すなわち水の多い条件ほど、イライト化の程度は大きいことが示されている。

なお、圧力効果はPerry and Hower(1970)<sup>24)</sup>によって指摘されたように、一般に小さいと考えられている。

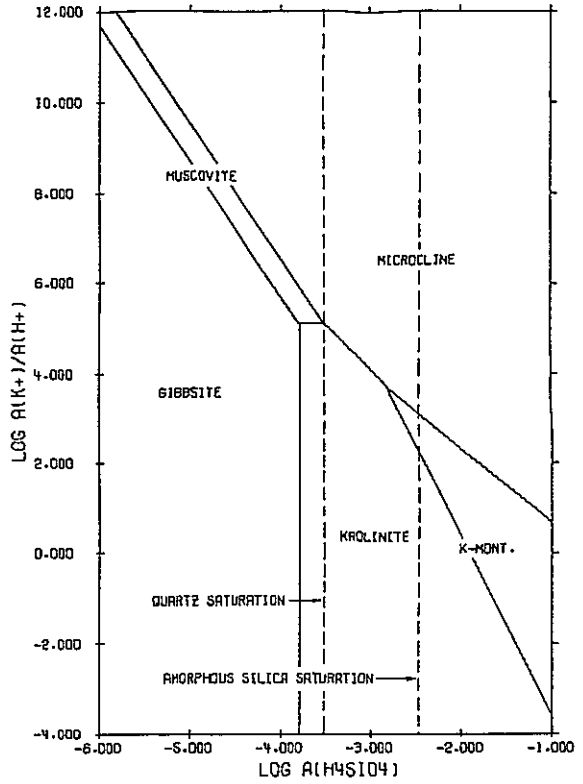
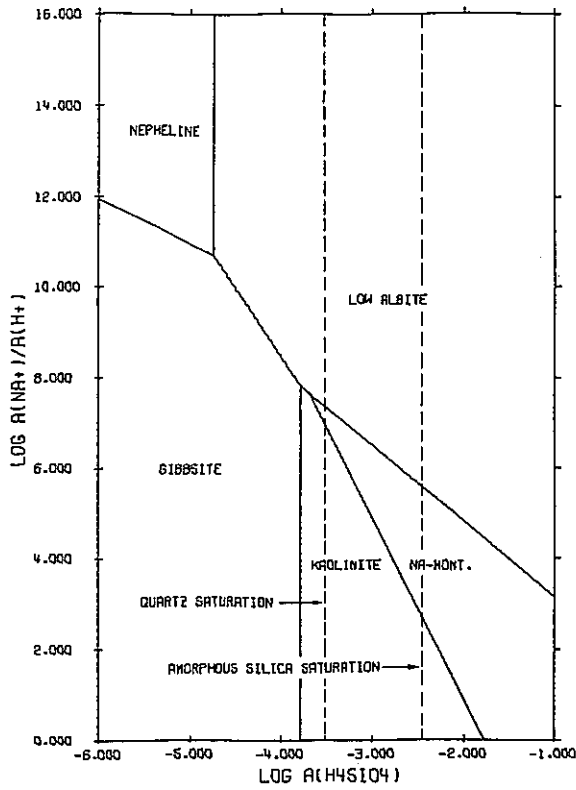
## 5. スメクタイトの熱力学的安定性

スメクタイトに対し、熱力学的にその結晶相の安定領域を議論したいくつかの報告がある。シート状ケイ酸塩鉱物の標準自由エネルギーの計算方法はTardy and Garrel(1974, 1976)<sup>25, 26)</sup>により提案されており、モンモリロナイトの安定領域を示すフェーズダイアグラムとしては、Helgesonら(1969)<sup>27)</sup>, Mackenzie(1975)<sup>28)</sup>, Velde(1977)<sup>29)</sup>, Aagard and Helgeson(1983)<sup>30)</sup>, Garrel(1984)<sup>31)</sup>等がある。

Helgesonら(1969)の報告<sup>27)</sup>の一例を図3に示す。この図からは、60°Cにおいてモンモリロナイトは石英飽和溶液ではあまり安定ではなく、非晶質シリカの飽和溶液あるいはそれ以上のケイ酸濃度が高い条件で広い安定領域を持つことがわかる。また、ケイ酸濃度が低く、カリウム濃度が高い条件下では、イライトと同様のカリウム雲母鉱物である白雲母(muscovite)が安定であることがわかる。Mackenzie(1975)の報告<sup>28)</sup>では、図4に示すように、海水条件においてpHが中性から弱アルカリ性で、イライト化率の高いイライト/モンモリロナイト混合層が安定となるとされている。Garrel(1984)の報告<sup>31)</sup>では、イライト/モンモリロナイト混合層を固溶体として一つの相として取り扱う方法と、それぞれの混合物として取り扱う2つの方法でダイアグラムを示している(図5)。彼の報告では、石英あるいは非晶質シリカの飽和溶液のSiO<sub>2</sub>濃度においては、K<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>濃度比が低く、SiO<sub>2</sub>濃度が高ければ、モンモリロナイトが安定であり、K<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>濃度比が高く、SiO<sub>2</sub>濃度が低い条件では、イライトが安定であることを示している。また、2つの図の比較から、混合層を混合物として取り扱ったほうが、実際のデータとよく一致するとしている。

平衡論により、スメクタイトの安定性を議論する為には、スメクタイトと接触する溶液の条件が明確にされる必要がある。さらに、平衡論によるスメクタイトの安定性の正確さは、熱力学データの精度に依存する。スメクタイトは、鉱物そのものが、組成、電荷分布、結晶度等に不均質性を有するため、正確な熱力学的なデータが得られておらず、さらに、混合層に対する熱力学データの信頼性は高くないというのが現状である。1982年スウェーデンKBSによって主催されたスメクタイトの耐久性に関する会議<sup>32)</sup>において、Andersonらは、処分における評価には平衡論的アプローチは有効でないと結論しており、本報告書においても、熱力学的考察のみでモンモリロナイトの長期の安定性を議論することは不十分であると考え。すなわち、平衡論的アプローチには、①スメクタイトの熱力学データベースの確立 ②スメクタイトと平衡となる間隙水組成の明確化が課題であり、これらが明らかとなった段階においてあらためて評価に用いるべきである。

本報告書においては、平衡論的な議論は参考として取り上げることとし、以下に記述する反応速度論的アプローチを含む、室内試験および天然の事例の研究により、スメクタイトの長期の安定性の議論を行うこととする。

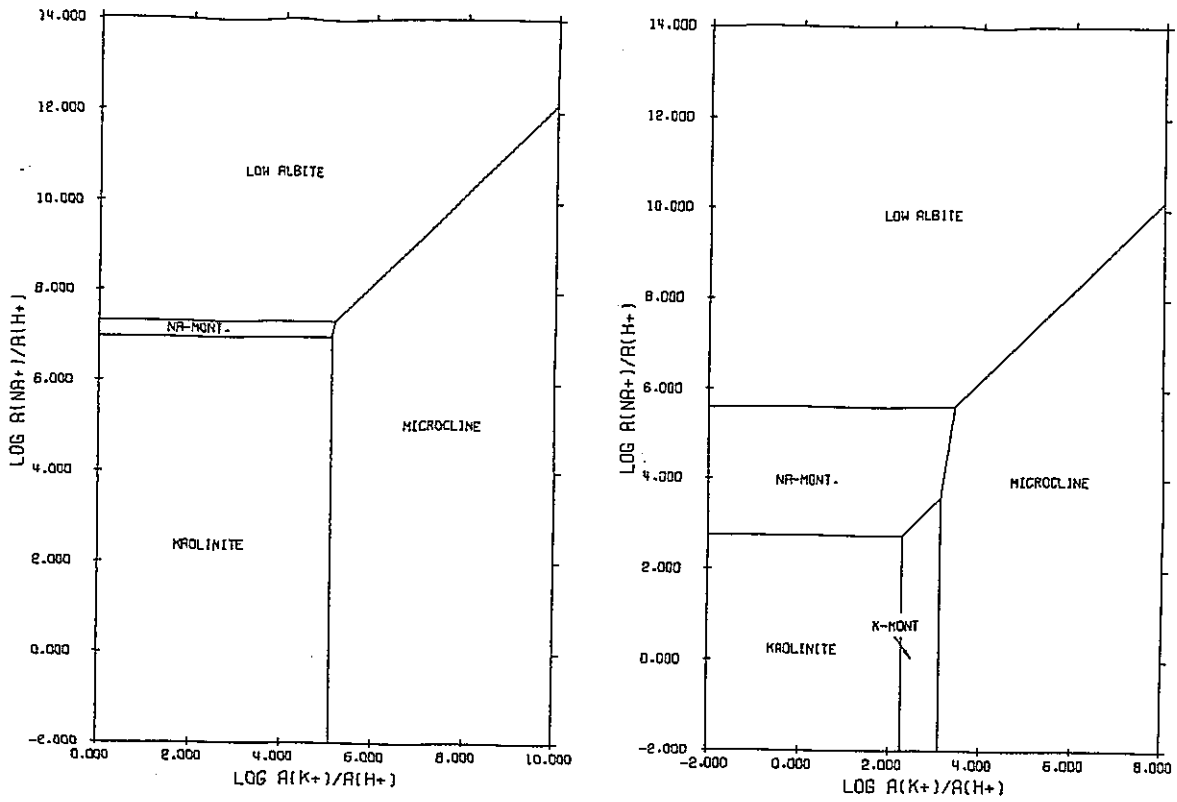


☒ 3 Activity Diagrams<sup>27)</sup>

The System HCl-H<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> (left)

HCl-H<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> (right)

at 60°C



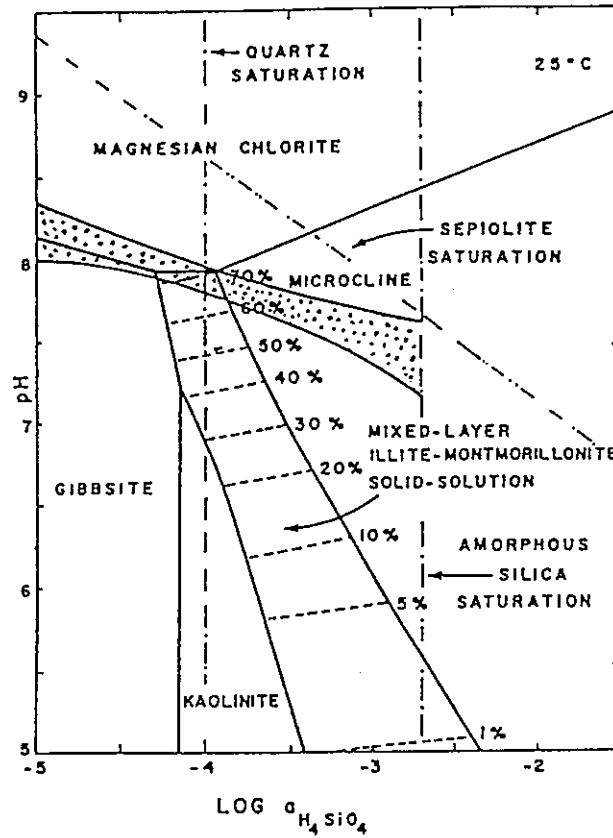
☒ 3 (Continued) Activity Diagrams<sup>27)</sup>

The System  $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-SiO}_2$

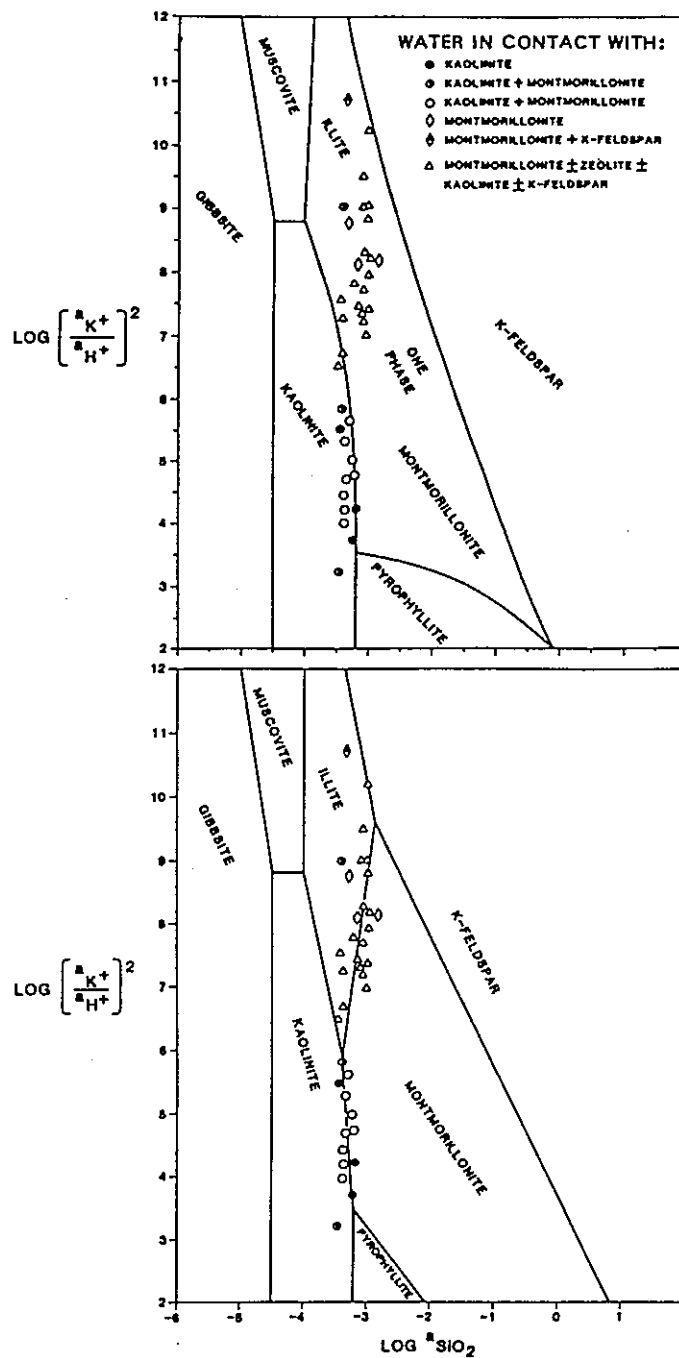
at 60°C

$\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = -3.52 = \text{quartz saturation (left)}$

$\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = -2.47 = \text{amorphous silica saturation (right)}$



⊠ 4 The thermodynamic stability of clay minerals in idealised sea-water at 25°C. <sup>28)</sup> The fractions of the illite component are given in the illite-montmorillonite field. The dotted area comprises the approximate sea-water composition. The activities of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  are 0.316,  $6.17 \cdot 10^{-3}$ ,  $2.29 \cdot 10^{-9}$  and  $1.62 \cdot 10^{-2}$ .



☒ 5 Ion activity diagrams from Garrels (1984)<sup>31)</sup>.

The upper diagram assumes that I/S is a solid solution of illite and montmorillonite. The lower diagram assumes that I/S is a mixture of illite and montmorillonite. Water analyses fall along phase boundaries in the latter diagram, thereby suggesting that montmorillonite and illite in I/S behave as two discrete phases.



## 6. 反応速度論的評価

処分環境においてスメクタイトが熱力学的に安定でないと仮定した場合、その長期的変化の推移を明らかにするためには、変質反応の速度を把握する必要がある。現在までに、変質速度式の導出法としては、主に次の2つの方法が試みられている。①温度等をパラメータとした室内加速試験による方法 ②反応速度式中の変数をパラメータとした計算を行い、天然のイライト化事例の埋没深度（温度履歴）とイライト化率の関係を説明できるような変数の値を求める方法。

室内での水熱試験の結果から反応速度論的にスメクタイトのイライト化反応を議論した研究は Eberl and Hower(1976)<sup>33)</sup> の試験以降いくつかの研究がある（表1）。これらの試験においては、いずれも、イライト化反応をスメクタイトの一次反応と仮定して活性化エネルギー等の導出を行っている。イライト化をスメクタイトの一次反応と仮定すると、微小時間におけるスメクタイト割合〔100 - イライト化率（%）〕の変化は以下の様に記述される。

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = k S \quad (1)$$

$$k = A \exp \left[ \frac{-E_a}{RT} \right] \quad (2)$$

ここで、

S	: スメクタイト割合	〔100 - イライト化率（%） / 100〕
k	: 反応速度定数	(day <sup>-1</sup> )
t	: 時間	(day)
A	: 頻度因子	(day <sup>-1</sup> )
E <sub>a</sub>	: 活性化エネルギー	(cal·mol <sup>-1</sup> )
R	: 気体定数	(1.9872 cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
T	: 絶対温度	(K)

すなわち、イライト化の速度はスメクタイト割合にのみ比例して変化する。時間とイライト化率（スメクタイト割合）の関係は（1）式を積分することにより求められる。

表1に示した報告においては、それぞれ出発物質および試験条件が異なり、求められた活性化エネルギーの値も3.0~30 kcal/mol と広い範囲にわたっている。

表1 室内試験による反応速度論的研究の例

文 献	実 験 系	活性化エネルギー
Eberl and hower <sup>32)</sup> (1976)	ガラス (K-Beidellite組成) - 蒸留水	19.6 kcal/mol
Roberson and Lahann <sup>16)</sup> (1981)	天然モンモリロナイト - (Na, K) (HCO <sub>3</sub> , Cl) 溶液	30 kcal/mol
Howard and Roy <sup>33)</sup> (1985)	天然モンモリロナイト* - 模擬地下水	3.5 kcal/mol

\*取り出し後 KCl溶液で K飽和

Eberl and Hower(1976)<sup>33)</sup>の試験では、出発物質としてK-バイデライト組成のガラスを用いており、これを蒸留水と反応させたものである。変質は ガラス→スメクタイト→混合層 の順で進行して行くものと仮定している。彼らの報告では、比較的広い温度範囲(260~390°C)において、イライト化率 85 %までの範囲で1次反応の仮定に比較的良好に一致しており、活性化エネルギー  $E_a = 19.6 \text{ kcal/mol}$  と報告している。また、報告の実験値から頻度因子を導くと、 $A = 1.2 \times 10^5 \text{ day}^{-1}$ の値を得る。

これらの値を用いて、(1)式から計算される変質速度を、天然の続成作用で一般的に認められる変質速度と比較すると、計算値の方が大き過ぎるとの評価がある。この原因として、出発物質がガラスであること、およびK以外の陽イオンの存在による反応抑制効果を加味していないこと等が指摘されている<sup>15)</sup>。

Roberson and Lahann(1981)<sup>17)</sup>の実験においては、出発物質としてNaあるいはCaに飽和した天然のモンモリロナイトを用いており、塩化カリウムを主とした塩溶液と反応させている。海水を模擬した、 $[K^+] = 400 \text{ ppm}$ ,  $[Na^+] = 9400 \text{ ppm}$ の溶液条件において、270°Cおよび350°Cのデータから活性化エネルギーを導出しており、 $E_a = 30 \text{ kcal/mol}$ と報告している。また、報告の実験値から頻度因子を導くと、 $A = 4.8 \times 10^9 \text{ day}^{-1}$ の値を得る。本試験では、350°Cでは比較的速やかに規則型混合層が生成しているが、規則型混合層と不規則型混合層の領域で反応速度が異なるとして、反応初期の不規則型混合層形成の領域のみに着目した速度の評価を行っている。

Howerd and Roy(1985)<sup>34)</sup>の試験においては、出発物質として、Wyoming産の天然ベントナイト(MX-80)を用いており、これを蒸留水と反応させている。イライト化率の評価は、反応後の試料をカリウムイオンで飽和させた後に行っている。活性化エネルギーを  $E_a = 3.5 \text{ kcal/mol}$ と報告している。

これらの室内試験による反応速度の議論においては次のことに留意する必要がある。

一般に、天然のモンモリロナイトを出発物質とし、オートクレーブを用いた室内試験により、閉じた系で反応を行わせた場合、その多くは、Inoue(1983)<sup>35)</sup>, Weitney(1990)<sup>20)</sup>, 柴田(1991)<sup>36)</sup>の報告に認められるように、反応初期の短時間ですみやかにある程度のイライト化が進み、その後は変質率はほぼ一定の値を示す。すなわち、イライト化をスメクタイトの一次反応として整理可能である研究例はわずかであり、その際に求められる活性化エネルギーの値についても、その意味するところは明らかではない。このことは、イライト化を単純な反応と仮定した速度式での記述は必ずしも適切ではないことを示唆している。

天然の続成作用の事例から反応速度について検討を行った研究例としてはPytte(1982)、Bethke and Altaner(1986)<sup>37)</sup>がある。Pytte(1982)はイライト化反応をスメクタイトについて4～6次反応であり、反応液中のカリウム/ナトリウム濃度比 ( $[K^+]/[Na^+]$  比) について1次反応であるとしている<sup>16)</sup>。図6にPytte(1982)による、各温度での時間と変質率の関係を示す。液中の $[K^+]/[Na^+]$ 比はマイクロクリンとアルバイトの溶解平衡として与えている。しかし、図6に示す変質速度も天然の一般的に認められる温度と変質率の関係と比較すると、変質速度が大き過ぎると評価されており、これは、反応抑制因子であるマグネシウム、カルシウムの存在等、式の中で取扱っていない天然の環境に依存しているものと考察されている<sup>15)</sup>。

Bethke and Altaner(1985)<sup>37)</sup>の報告においては、イライト化を一次反応として扱うが、活性化エネルギーは一定ではなく、イライト化の進展に伴う混合層の規則性の違いとともに変化するを仮定することで、続成作用による変質試料の埋没深度とイライト化率の関係を良く説明している。初期の不規則型混合層での活性化エネルギーはEberl and Hower (1976)<sup>33)</sup>の報告を参考に $E_a = 18 \text{ kcal/mol}$ としているが、頻度因子を $A = 10^{-3} \text{ min}^{-1} (= 8.6 \times 10^1 \text{ day}^{-1})$ と与えることで、天然における変質速度を説明できるとしている。

これらの報告から導出される反応速度式を用いて、長期間のイライト化率の変化を試算した。試算においては、全温度領域にわたって、また全イライト化率にわたって同一の一次反応速度式が適用されると仮定した。この仮定は、温度によらず最終的には100%イライトになるという点でイライト化の程度が温度に依存するという天然事例からの報告<sup>10)</sup> (7章参照) に対しては保守的な評価であるといえる。室内試験のうち、Howerd and Roy(1985)<sup>34)</sup>から導かれる反応速度は極端に速く室温(25°C)においてさえ、かなりの短期間でイライトが進行することになる。また、彼らの試験においては、水熱処理後の試料に過剰のカリウムを与えており、天然あるいは処分場の環境では考えにくい試験系であるため、試算からは除外した。Eberl and Hower (1976)<sup>33)</sup>、Roberson and Lahann(1981)<sup>17)</sup>およびBethke and Altaner(1986)<sup>37)</sup>による速度式を用い、50°C、100°Cおよび200°Cの温度条件で、期間と変質率の関係を計算した結果を図7-(1)～(3)に示す。50°Cの温度条件では、Eberl and Hower(1976)<sup>33)</sup>の例では、10万年で約20%のイライト化が起こるが、Roberson and Lahann(1981)<sup>17)</sup>およびBethke and Altaner(1986)<sup>37)</sup>の例では、イライト化の開始は100万年以降と計算される。また、100°Cの温度条件では、最も速度の大きいEberl and Hower (1976)<sup>33)</sup>の例では1000年でイライト化率は約13%と計算される。

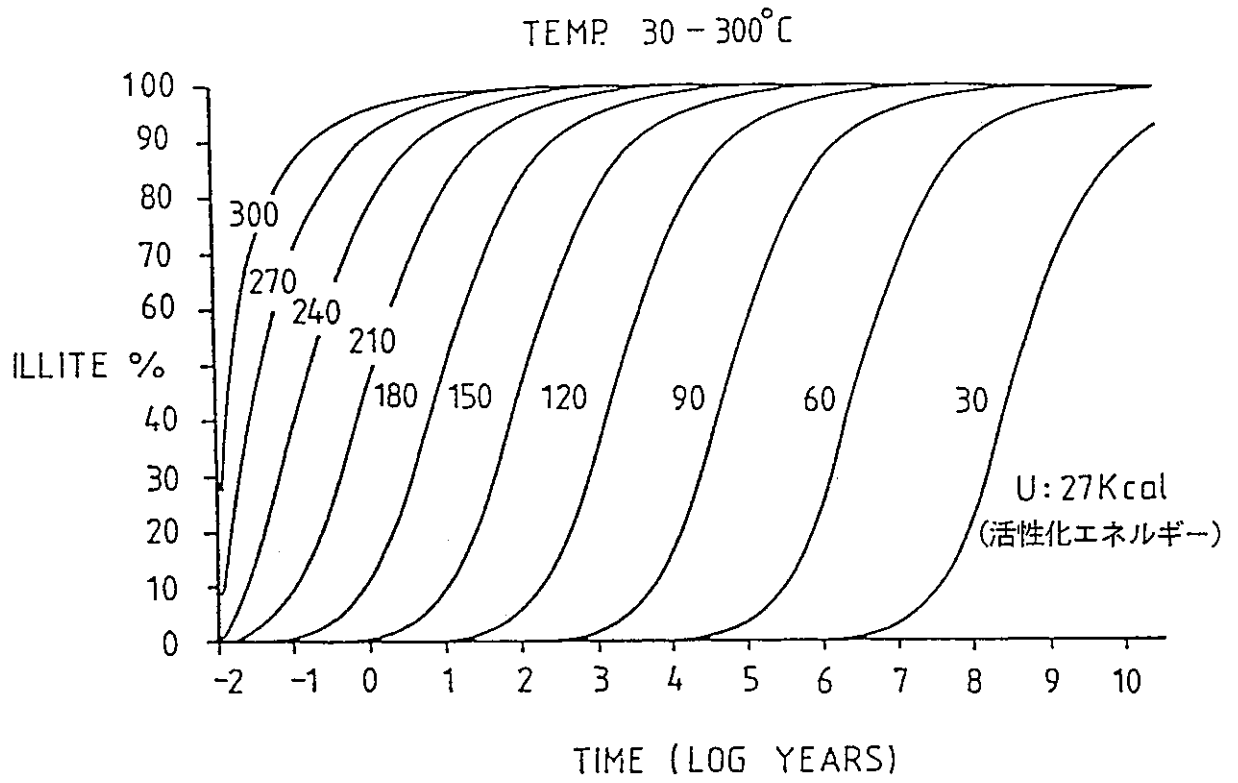


図6 Illitization rates at different temperatures<sup>16)</sup>

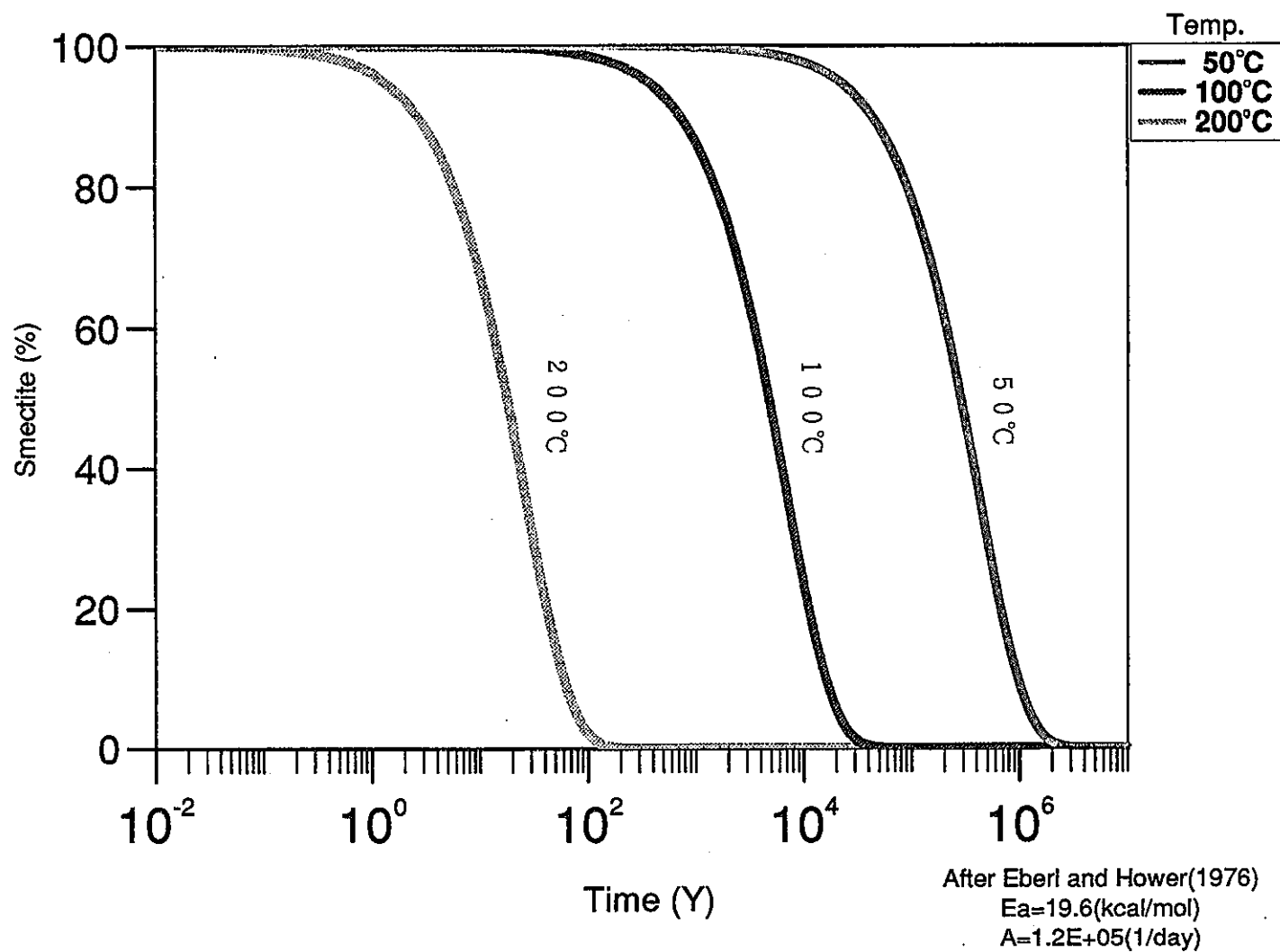


図7-(1) 反応速度式から求めた時間と変質率の関係(1)

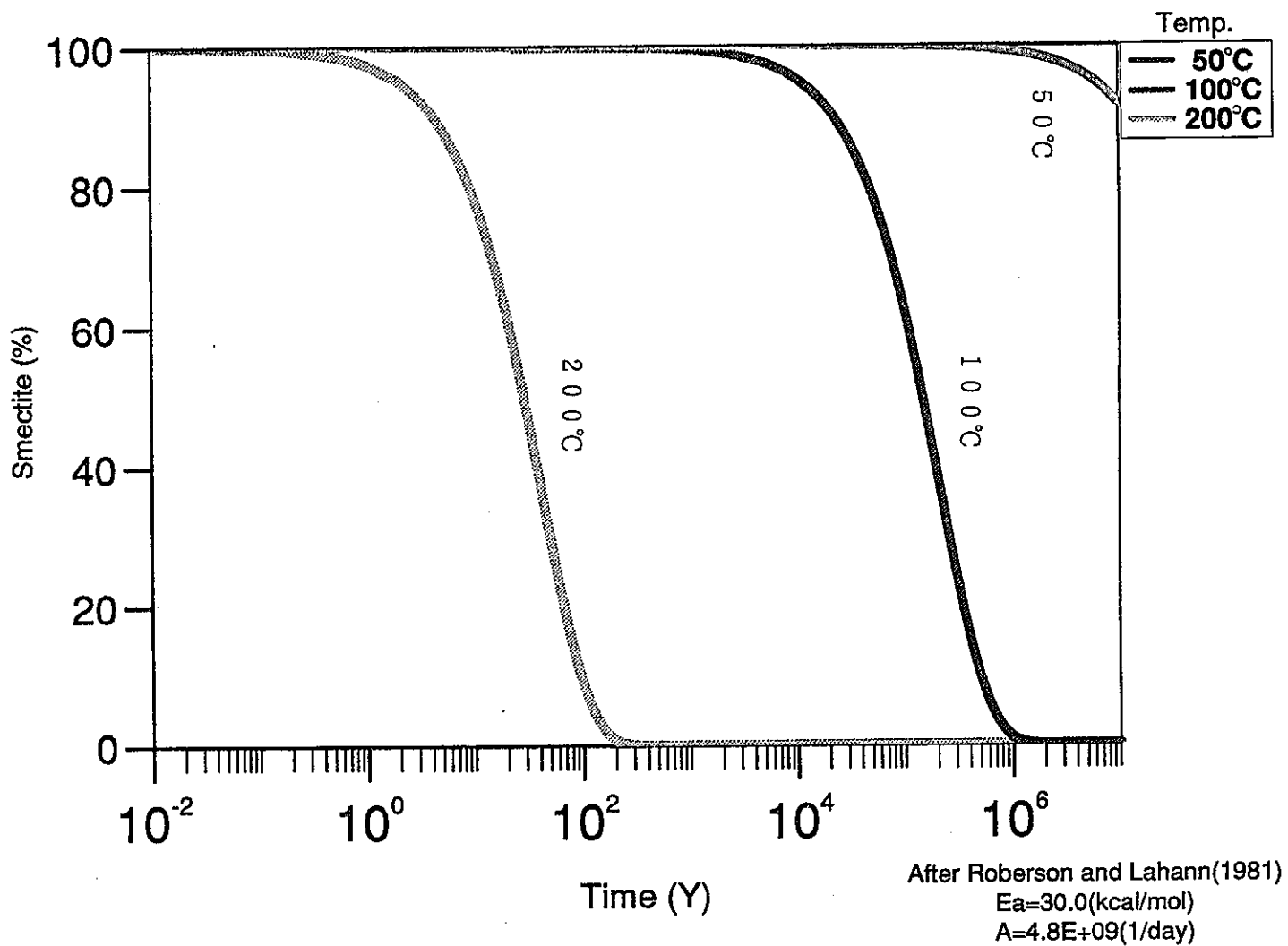


図7-(2) 反応速度式から求めた時間と変質率の関係(2)

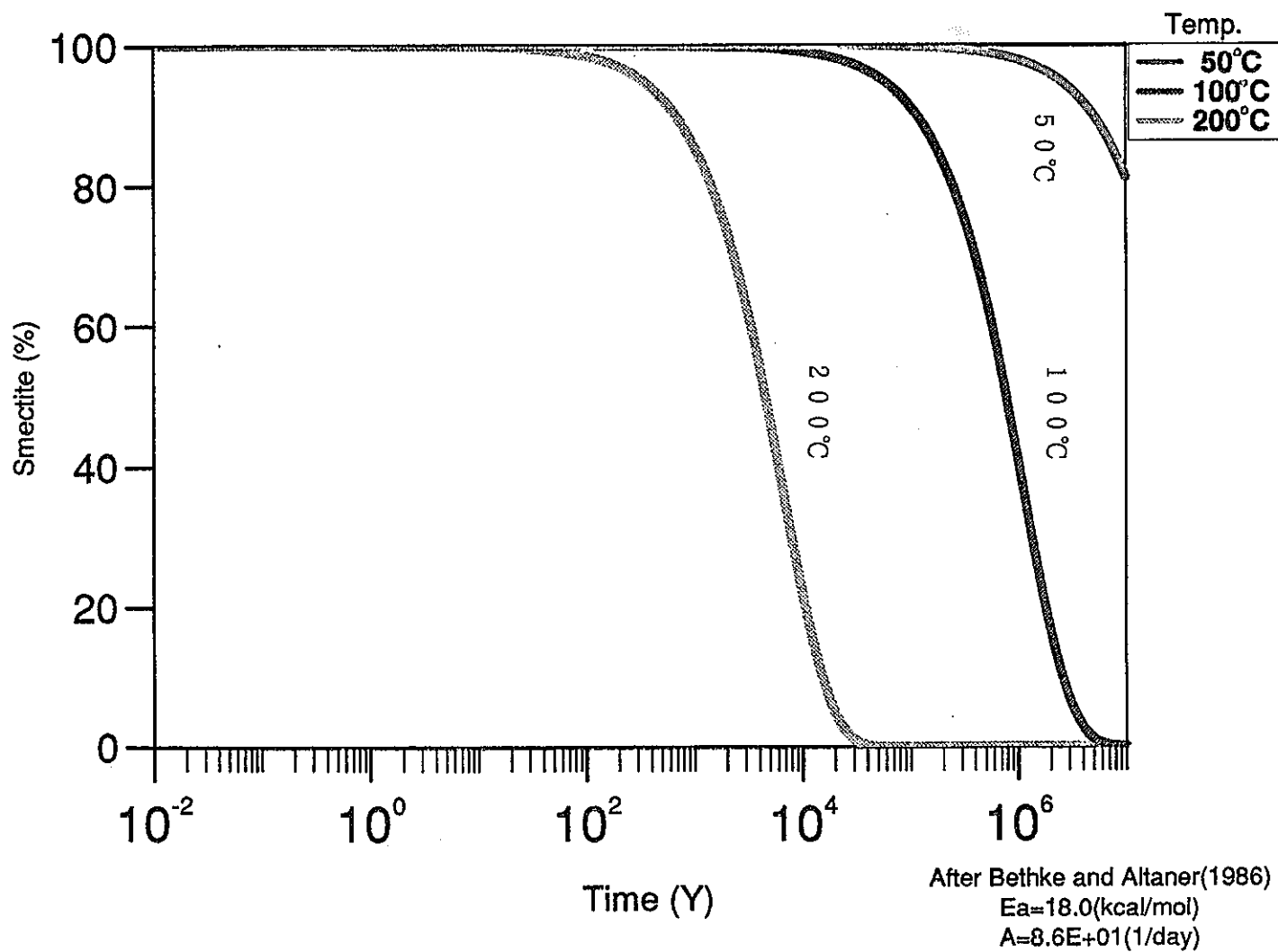


図7-(3) 反応速度式から求めた時間と変質率の関係(3)



これらの速度式を利用しての評価には、実験の条件や、導出の前提条件を把握し、処分環境との対比評価を行う必要がある。処分場の環境条件についての検討は後述するが（8章参照）、Eberl and Hower(1976)<sup>33)</sup> およびPytte(1982) による速度式は、前述のとおり速度が過大であると考えられており、このまま処分環境の評価に用いるには保守的過ぎると考えられる。海水を模擬した比較的天然の環境に近い条件での試験である Roberson and Lahann(1981)<sup>17)</sup> の報告および天然の事例から頻度定数を決定した Bethke and Altaner(1986)<sup>37)</sup> の報告を用いて計算した変質速度からは、次の様に結論される。

- ・ 処分場の初期地温（50℃程度）では、約100万年間イライトは認められない。
- ・ 100℃程度の温度条件においても、1万年程度の間ほとんどイライトは認められない。

## 7. ナチュラルアナログ研究

ナチュラルアナログ研究とは、長期間にわたって処分環境で起こると考え得る現象について、それと類似した天然の現象をひとつの実験と見なして研究を行うものであり、室内試験からのみで明らかにすることが難しい超長期の現象を理解するためには有効な手段である。

そこで、ベントナイトのイライトに関し、ナチュラルアナログ研究の適応を試みた。すなわち、天然に存在するベントナイトあるいはイライト化したベントナイトの過去における温度、環境条件、時間といった履歴を明らかにし、それらの条件とイライト化の程度を把握することによって、ベントナイトの安定性の評価を行うものである。

前述のように、スメクタイトは天然において、続成作用、熱水作用等によりイライト化している例が多く認められている。埋没続成作用によるイライト化においては、埋没深度の増加に伴いイライト化が進行していることが、Burst(1959)<sup>38)</sup>、Steiner(1968)<sup>39)</sup>、Aoyagi and Kazama(1980)<sup>40)</sup>等によって報告されている。埋没深度の増加は地温の上昇に対応しており、4章図2で示したように、温度とイライト化率は、ある幅をもった関係で整理される。また、Nadeau(1981)<sup>41)</sup>は頁岩(白亜紀)中に含まれるイライト/スメクタイト混合層鉱物のイライト化の程度と貫入岩体からの距離から温度とイライト化の関係を整理している。

多くの事例から温度とイライト化率の関係をまとめると、およそ次のように整理されており、一般に50℃を越えない温度での混合層の生成は認められておらず、また90～100℃の温度を境界として、それ以上の温度条件でイライト化率50%を上回る規則型混合層の生成が起こるといわれている<sup>10)</sup>。

スメクタイト
50～100℃ ↓
不規則型 (R=0) イライト/スメクタイト混合層 (<65% イライト)
90～150℃ ↓
規則型 (IS型, R=1) イライト/スメクタイト混合層 (50～80% イライト)
140～175℃ ↓
規則型 (IIS型, R≥2) イライト/スメクタイト混合層 (75～85% イライト)
>200℃ ↓
イライト

ここで、R はスメクタイト基本層とイライト基本層の積層の規則性の程度を表わす指標で、Reichweiteと呼ばれるものである。

しかし、上記の事例研究の多くは、イライト化に要した時間およびその環境条件（反応した溶液、岩石／水比、等）が明らかでなく、これらを取り扱った研究は少ない。

Puschによる Kinnekulle ベントナイト鉱床の研究<sup>41)</sup>では、ベントナイトが過去に曝された温度と期間を明らかにしている。彼らの研究では、鉱床近傍へ貫入した玄武岩質マグマにより受けたベントナイトの熱履歴を、そのマグマの温度、玄武岩およびベントナイトの熱伝導率を用いた熱解析、年代測定により明らかにしており、ベントナイトは過去に約1000年間100～140℃の温度に曝されていたと結論している。

同様な、より詳細な研究が亀井らによって新潟県村上のイライト鉱床を対象として行われている<sup>42)</sup>。以下のその概要を示す。

## 7.1 村上のイライト鉱床におけるナチュラルアナログ研究

### ① はじめに

村上鉱床地域でのイライト化変質は、火成岩体の貫入による変成（変質）作用によるものである。本地域は原岩が均質であり鉱物組合せが単純であることや、火成作用が単純で熱履歴が把握できるといった特徴を有していることから、研究対象として選定された。

### ② 調査内容と成果

村上鉱床地域では厚さ80m 程度の凝灰岩に火成岩（流紋岩）が貫入している。この凝灰岩は粘土化しており、貫入岩の近傍ではイライト、およびイライト／スメクタイト混合層鉱物、遠くではスメクタイトを含んでいる。天然環境におけるイライト化の条件を明らかにすることを目的として、以下の調査を実施した。

#### a) 試料およびイライト化の程度

試料（粘土化した凝灰岩）は本鉱床の地表部から3点採取された（貫入岩と凝灰岩の接触部から水平方向に10、70および110mの地点）。これらの試料につき、XRD分析をおこなった結果、イライト化率（イライト／スメクタイト混合層鉱物中のイライト割合）は、貫入岩から近いものから順に80、40、および0%であることがわかった（イライト化率の決定は渡辺<sup>43)</sup>の方法によった）。

#### b) イライト化変質の温度、時間条件

本鉱床のイライト化の熱源は凝灰岩に貫入した火成岩体である。その火成岩体から、黒雲母、斜長石、およびジルコンを分離し、Rb-Sr 鉱物アイソクロン年代、K-Ar年代、およ

びフィッシュントラック年代を測定し、測定値とそれぞれの鉱物の閉止温度\* を組み合わせて、火成岩体の冷却速度を推定した。その結果、貫入直後の火成岩体の温度は 350°C 程度であり、冷却速度は 70°C/100 万年程度であることがわかった。この値をもとに熱解析コード FINAS により、上述の 3 地点での温度条件の経時変化を推定した。一般に 100°C 以下の温度条件ではイライト化は規則型混合層となるまでの変質を起こさないと考えられているため、100°C 以上の温度に曝された時間に着目し、本鉱床におけるイライト化の温度、時間条件を整理した。結果を表 2 に示す。

c) イライト化に関与した水質

凝灰岩は海成層であるため、変質前の凝灰岩は間隙水として海水を含んでいたものと考えられる。イライト化に関与した水質（イオン濃度）は、このような海水と凝灰岩の相互反応により変化したものと考えられる。そこで、(i) イライト化していない凝灰岩と海水の反応試験 (ii) 凝灰岩の化学組成にもとづく計算 により、イライト化後の水質を推定した。

(i) 反応試験

本鉱床から得たイライト化のみられない凝灰岩粉末と海水を水/岩石重量比 = 2、5、20 の割合でそれぞれ反応させた（温度 150°C、反応期間 30 および 60 日、静置）。その結果、イライト化に影響を与えるイオンとされている  $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  および  $Na^+$  濃度の範囲はつぎのとおりであった。

$K^+$ : 560~620、 $Mg^{2+}$ : 1400~1700、 $Ca^{2+}$ : 360~1100、 $Na^+$ : 9400~11000 (mg/l)。

(本鉱床のイライト化時における水/岩石比は、今のところよくわからない。しかし、イライト化率 80% の試料でも原岩の組織が残存しており、水/岩石比はそれほど高くなかったと考えられる。このようなことから便宜上、水/岩石比として、2、5、および 20 を設定した。)

(ii) 化学組成にもとづく計算

イライト化にともなう水および岩石の組成変化を図 8 に示すモデルで考える。イライト化後の間隙水のイオン濃度は①式で与えられるものと仮定する。すなわち；

$$W_i_2 = W_i_1 + R/W (S_i_1 - S_i_2) \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

ここで  $W_i_1$  : 反応前の水の成分 i の組成

$W_i_2$  : 反応後の水の成分 i の組成

R : 岩石の容積

W : 水の容積

---

\*閉止温度(closure temperature) : たとえば、K-Ar系において、鉱物からArが逃げなくなるときの温度を、K-Ar系での閉止温度と呼ぶ。

$Si_1$  : 反応前の岩石中の成分  $i$  の組成

$Si_2$  : 反応後の岩石中の成分  $i$  の組成

反応前の水は海水の組成を持つものとする。また反応前の岩石の組成は均一であるとする。

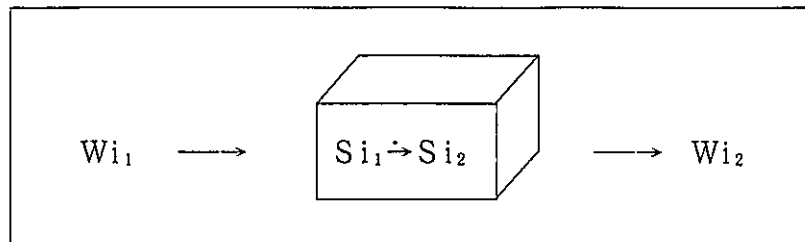


図8 イライト化にともなう水と岩石の組成変化

水/岩石重量比=2、5、および20の場合について計算した。ここで、反応前の水(海水)および凝灰岩の密度を、それぞれ1.0、1.9 g/cm<sup>3</sup>とした。その結果、各イオンの濃度の範囲はつぎのとおりとなった。

$K^+$ :720~3560、 $Mg^{2+}$ :1040~1270、 $Ca^{2+}$ :530~1700、 $Na^+$ :11800~13100 (mg/l)

反応試験および計算の結果を総合すると、水/岩石比が20のとき、両者の結果は良く致すことがわかった。その条件におけるイライト化後のイオン濃度の範囲はつぎのようにまとめられる。

$K^+$ :620~720、 $Mg^{2+}$ :1270~1500、 $Ca^{2+}$ :530~750、 $Na^+$ :10000~11200 (mg/l)。

### ③ まとめ

村上鉱床におけるイライト化を天然がおこなった実験とみなして、イライト化の程度と反応に関与した水溶液の化学組成、反応の際の温度と時間といった環境を把握した。その結果、表2に示すように、海水に類似した組成を持つ溶液と160°C~100°Cの温度範囲で約200万年間接していたスメクタイトでは、ほとんどイライト化が認められないことがわかった。

なお、本イライト鉱床のイライト化の事例から、頻度因子等を仮定してイライト化の活性化エネルギーを計算した結果、約29kcal/molとなった<sup>44)</sup>。

以上のKinnekulleおよび村上でのナチュラルアナログの研究から、100°Cを越えるような温度条件であっても、時間および環境条件によっては必ずしもイライト化が進行するものではないことがわかる。

表2 村上鉱床におけるイライト化の温度・時間条件

試料	貫入岩からの 水平距離 (m)	温度・時間条件	I/S混合層鉱物中の イライト割合
A	10	350→100 °C 3.5 Ma	80%
B	70	240→100 °C 3.0 Ma	40%
C	110	160→100 °C 2.0 Ma	0%

## 8. イライト化に影響を及ぼす処分場の環境条件の検討

処分場におけるイライト化変質の可能性について考察するために、4章に示したイライト化に関わる因子を考慮し、想定される処分場の環境条件がイライト化にどの様に影響を及ぼすかを、天然の環境と比較しながら検討を行った。

## ① 緩衝材間隙水組成

現在、一連の評価に用いているベントナイト試料(クニゲルV 1, 山形県産)は、Na-ベントナイトであり、モンモリロナイトに吸着されている交換性陽イオンの約80%はナトリウムである。また、モンモリロナイト以外の随伴鉱物として、石英、長石、方解石等がある。現在、性能評価においては、モンモリロナイトのイオン交換反応と、随伴鉱物の溶解を考慮した、ベントナイト-水反応のモデルを用いている<sup>1)</sup>。その計算によれば、ベントナイトと平衡となった地下水の組成は、流入地下水の組成に依存するが、カリウム濃度は $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ mol/l}$ 、ナトリウム濃度は $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ mol/l}$ の範囲となる。この際の液中のカリウムとナトリウムの濃度比( $[\text{K}^+]/[\text{Na}^+]$ 比)はいずれの場合も $10^{-3}$ のオーダーである。天然事例の $[\text{K}^+]/[\text{Na}^+]$ 比を参照すると、天然の地熱地帯を調査したSteiner(1968)<sup>39)</sup>の例では約 $1 \times 10^{-1}$ 、平均的な海水組成では約 $4 \times 10^{-2}$ である。また、 $[\text{K}^+]/[\text{Na}^+]$ 比がマイクロクリン( $\text{KAISi}_3\text{O}_8$ )とアルバイト( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )の溶解平衡により規定されるとして、Helgeson(1969)<sup>45)</sup>の熱力学データを用いて計算すると、 $25^\circ\text{C}$ で $2 \times 10^{-3}$ 、 $100^\circ\text{C}$ で $2 \times 10^{-2}$ となる。

前述のようにイライト化はカリウムイオンの影響を受け、Pytte(1982)の提案した速度式では速度は $[\text{K}^+]/[\text{Na}^+]$ 比について1次反応であるとされているが、これらのことから、処分環境で考えられるベントナイト平衡液の $[\text{K}^+]/[\text{Na}^+]$ 比は、一般にイライト化が認められている天然の事例と比べ、小さな値であるといえる。さらに、方解石からのカルシウムの溶解等を考慮すると、処分場におけるベントナイトの間隙水中には、イライト化抑制因子として働くNa以外のイオンも多く共存しており、一般の天然の環境よりも、イライトを起こしにくい液組成であると考えられる。

## ② 処分場に設置された緩衝材へのカリウムの供給量

イライト化にはカリウムが不可欠であり、カリウムの供給が無ければイライト化は起こらない。それゆえ、処分環境においてベントナイトに供給されるカリウム量についての評価を行うことは重要である。処分場に設置された緩衝材へのカリウムの供給源としては、緩衝材中に始めから存在するカリ長石等の随伴鉱物、および緩衝材の外から浸入する地下水の2つが考えられる。以下にカリウムの供給量に関するいくつかの試算を示す。

## a) ベントナイト（クニゲルV1）中に初めから存在するカリウム量

クニゲルV1中のカリウム含有量は  $K_2O$ として0.3%（Kで0.25%）と実測される。この量を単位粘土あたりの当量で示すと6.4 meq/100g-clay となる。

クニゲルV1の陽イオン交換容量は約60 meq/100g-clay（実測値）であるため、不純物として存在するカリウムが全て溶解し、交換サイトに取り込まれるとしても、カリウムによって占められる交換サイトの割合は  $6.4 / 60 = 10.7\%$  である。

## b) 再冠水時に浸入する地下水により持ち込まれるカリウム量

地下水中のカリウム濃度を  $[K^+] = 380$  ppm（海水組成）とする。

緩衝材空隙中に浸入する地下水のカリウムが、すべて交換サイトに取り込まれるものとする。

乾燥密度  $1.8 \text{ g/cm}^3$  のベントナイトの間隙率は33%であるので、圧縮成形ベントナイト100gあたりに浸入する地下水中のカリウム量は、

$$\begin{aligned} \frac{100}{1.8} \times 0.33 \times 380 \times \frac{1}{10^3} &= 6.97 \text{ mg/100g-clay} \\ &= 0.18 \text{ meq/100g-clay} \end{aligned}$$

と、計算される。このカリウム量の交換サイトに占める割合は

$$\frac{0.18}{60} = 0.30 \text{ (\%)}$$

である。

以上の結果より、再冠水直後に緩衝材中に存在すると考えられるカリウムの量は、全てそれがイライト化に使われたとしても、10%程度のイライト化をさせ得るにすぎない。

## c) 再冠水後のイライト化によるカリウム消費とカリウムの拡散侵入について

次に、再冠水後に緩衝材外側から流入するカリウムについて考察する。

圧縮ベントナイトの透水係数は著しく小さいため、緩衝材中の物質の移行は移流ではなく、濃度勾配による拡散現象に支配される。そのため、再冠水後のカリウムの侵入は、間隙水と外側の地下水中のカリウムの濃度差に依存することになる。すなわち、緩衝材中へのカリウムの侵入は、イライト化でカリウムが消費されることによって生ずるカリウムの濃度勾配によると考えることができる。このことから、逆に、イライト化の速度が、拡散で侵入してくるカリウムの拡散速度に律速されることも予想される。



そこで、前述の文献等からイライト化速度とベントナイト中のカリウム拡散係数を与え、緩衝材内部でのイライト化率の変化の様子を計算した。計算の詳細を別添に示す。

計算の結果から、以下のことが結論される。①イライト化速度が十分に遅い場合は拡散による供給は律速とはならず。緩衝材中のイライト化は内側、外側ともに同程度に進行する。この場合、イライト化はわずかである。②イライト化速度が非常に速いと仮定した場合（6章で保守的過ぎると評価した Eberl and Hower(1976)<sup>33)</sup> の速度式を用い、100°Cの条件で計算）、図9に示した様に、緩衝材外側では比較的速やかにイライト化が進行するが、緩衝材内側ではカリウムの供給が制限されるため、イライト化の進行が抑制される。

以上の結果より、仮にイライト化の反応が速い速度で進行したとしても、カリウムの供給律速により、緩衝材内側のイライト化の進行は遅く、内側にはある厚さの低変質領域が残存することがわかった。

### ③ 処分場温度

処分場は地下数百メートル以深につくられることが考えられており、深度を1000m程度と仮定すると、一般的な地下増温率から処分環境は約50°Cと推定される<sup>47)</sup>。

また、高レベル廃棄物であるガラス固化体は埋設直後1本あたり数百wの発熱をしている。しかし、この発熱は時間とともに減少してゆく。緩衝材が曝される最高温度はガラス固化体の埋設間隔等の設計により設定される。図10には、1本あたりの専有面積を100m<sup>2</sup>として設計した際の温度の経時変化を示している<sup>47)</sup>。緩衝材内側（図中の②）の最高温度は約100°Cであり、比較的高温である期間は数十年である。また、約1000年後には初期地温（45°Cに設定）程度に温度が低下することがわかる。

### ④ 高温期間の含水状態

廃棄物埋設直後は緩衝材は水が不飽和の状態であり、緩衝材外側より地下水が浸潤して行く。完全に飽和するのに要する時間は、温度勾配を考えない場合、約100年を要すると計算される<sup>49)</sup>。実際には、埋設初期には緩衝材内側の温度が高いため、緩衝材中で温度勾配が生じ、この温度勾配は水の拡散による浸入を妨げる方向に働く。すなわち、比較的高温の高い期間においては温度の高い部分ほど、水分が少ない（ベントナイト/水比が大きい）条件となる。このことは、イライト化には変質反応の媒体として水が必要であることや、カリウムはイオンとして侵入してくることを考えると、イライトの進行が懸念される初期の高温期間において緩衝材が曝される環境は、イライト化が進みにくい環境条件であるといえる。

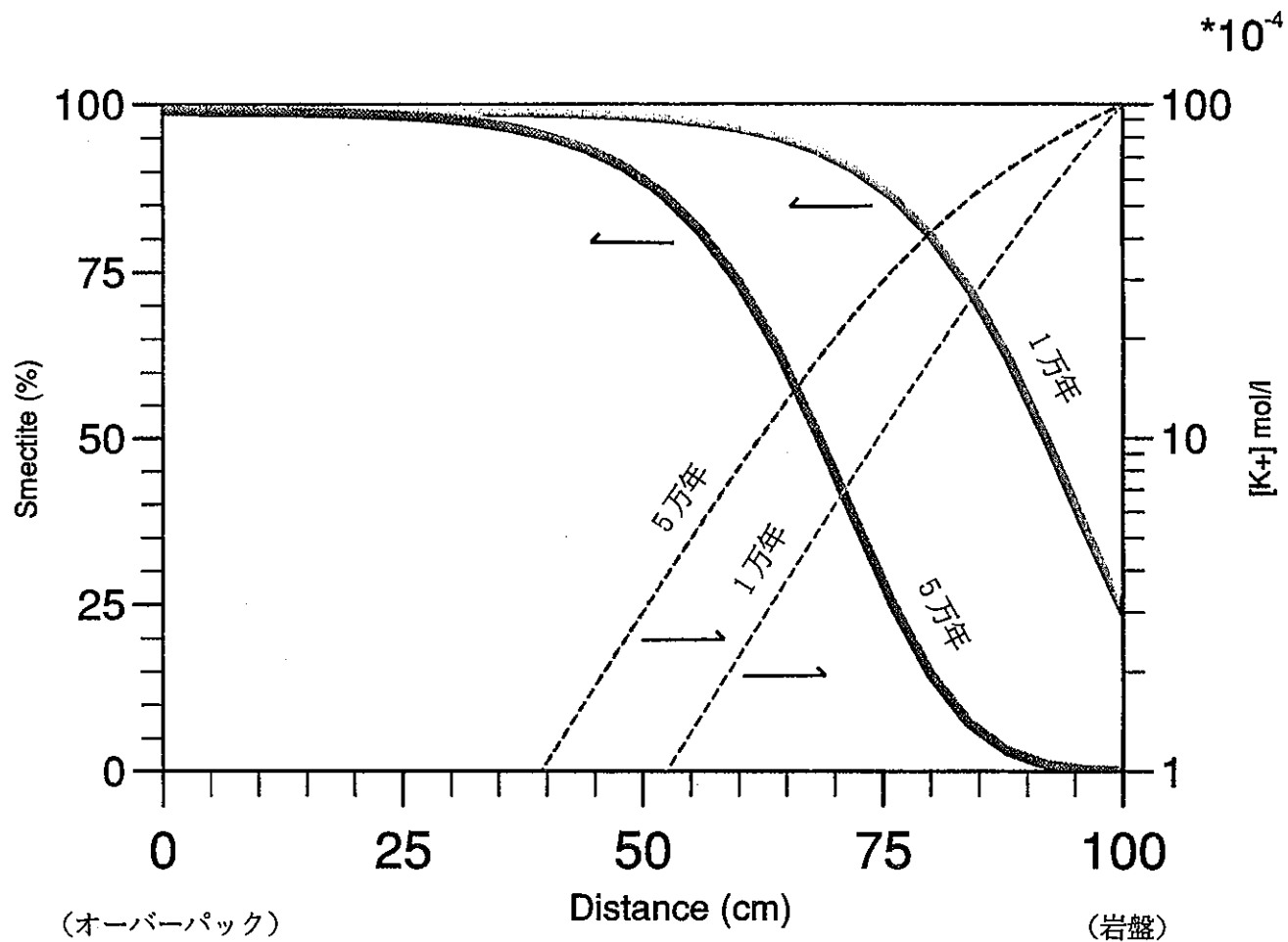


図9 カリウムの拡散による供給制限を考慮したイライト化率の変化  
 細線；カリウム濃度 : 太線；スメクタイト割合

$E_a=19.6(\text{Kcal/mol})$   
 $A=8.3E+01(1/\text{min})$   
 $D=2.4E-06(\text{cm}^{**2}/\text{min})$   
 $\text{TEMP} = 100^\circ\text{C}$

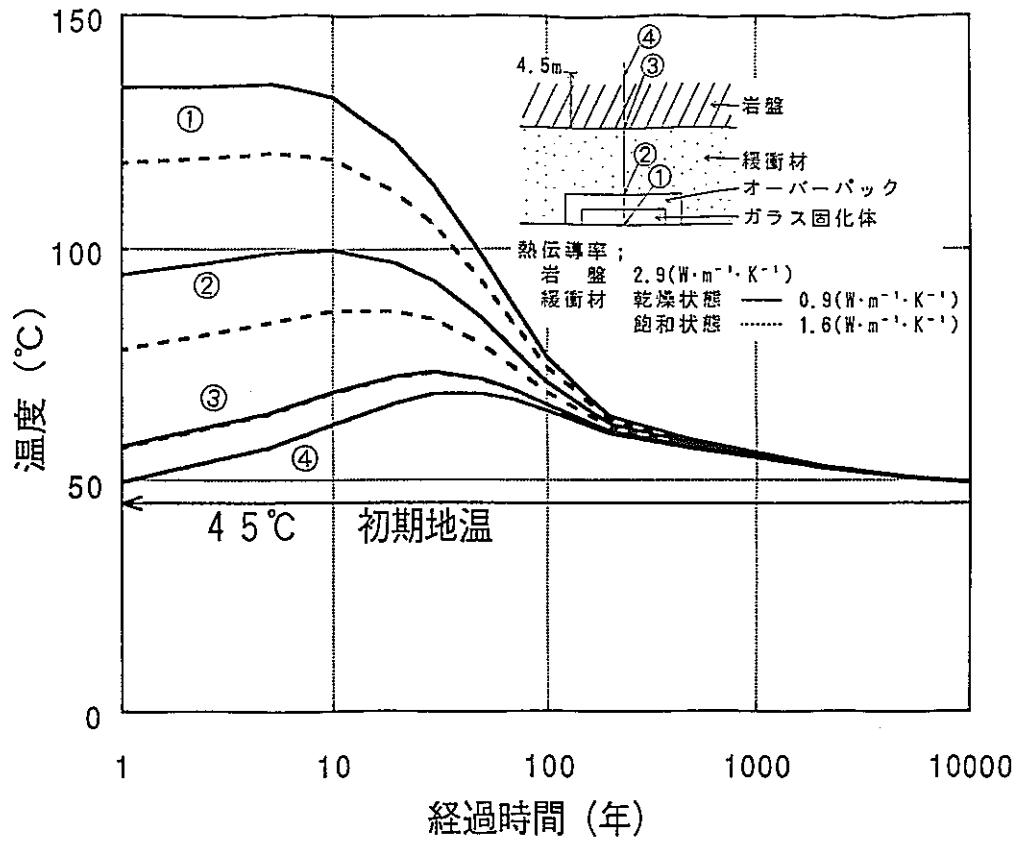


図10 ニアフィールドの温度変化<sup>47)</sup>

## 9. まとめ

前章までに、イライト化変質について記述してきたことをまとめると次のようになる。

- 処分環境の初期地温および定常状態における温度条件（50℃程度）では、天然のほとんどの事例でイライト化は認められていない。
- 天然のイライト化事例のうち温度・時間条件が明らかであるいくつかの研究例によれば、一般にイライト化が進行するといわれている 100℃を越えた温度であっても、その温度に曝された時間・化学的環境条件によってイライト化は進行していない。
- 報告されている反応速度式を用いた試算では、100℃の温度条件に1000年程度曝されたとしても、著しいイライト化は起きないと計算される。
- 処分場での緩衝材中の間隙水組成、カリウム供給可能性等を検討した結果、天然においてイライト化が進行している環境にくらべ、処分場はイライト化が起こりにくい環境であるといえる。

以上より、

- 処分環境の初期地温および定常状態での温度（50℃程度）がモンモリロナイトのイライトに問題を及ぼすことは考えられない。
- ガラス固化体からの発熱による温度上昇については、保守的に最高温度を 100℃と設定する場合には、性能評価上問題となるようなスメクタイトのイライト化は起こらないと考えられる。

と、結論される。

## 10. 今後の課題

本報告において、いくつかのアプローチから処分環境におけるスメクタイトのイライト化に関する評価を実施したが、今後、ベントナイトの長期的変質挙動および緩衝材としての性能の変化に関して、引続き実施してゆくことが必要であると思われる項目について列挙する。

イライト化に関する評価としては、以下のことを実施して行く必要がある。

本報告からも、処分環境における著しいイライト化は考え難い。そのため、層間へのカリウム固定現象等を考慮した、低イライト化率の不規則型混合層の生成に着目した試験を実施し、イライト化のメカニズムに立脚した反応速度論的アプローチを試みる。さらに、圧縮ベントナイトのカリウムの拡散挙動によるK供給制限可能性に関する試験を実施し、解析を行っていく。

室内試験と並行し、ナチュラルアナログ研究の継続を行い、新たな対象の調査により、スメクタイトがイライト化を起こす、時間・環境条件に関するデータの集積を行って行く。

これらのことにより、埋設初期に曝される緩衝材の許容温度について、環境条件と併せた評価を実施する。

また、イオン交換によるCa型化、オーバーパックからの鉄腐食生成物との相互作用等を考慮し、イライト化以外の変質シナリオについて、もう一度整理を行い、その評価を実施する。

イライト化試料および他の変質を起こした試料について、変質の程度と緩衝材としての性能について、その関係を定量的に把握し、変質を考慮した際の緩衝材の性能評価が可能となるデータの蓄積に務める。

参考文献

- 1) 油井三和 他 「高レベル廃棄物地層処分の性能評価における人工バリアシステムによる地下水の化学的緩衝作用とモデル化」  
動燃技術資料 PNC TN8410 92-162 (1992)
- 2) 例えば 吉村尚久, 若林茂敬, 赤井純治 「糸魚川酸性白土鉱床の風化帯にみられるカオリン-モンモリロナイト混合層鉱物」  
鉱物学雑誌 第14巻 特別号 pp.42-57 (1979)
- 3) 例えば 歌田実 「鉱床母岩の変質作用」 in 立見辰雄 編 「現代鉱床学の基礎」  
東京大学出版会 (1977)
- 4) 例えば Burst, J. F. Jr., "Postdiagenetic Clay Mineral Environmental Relationships in the Gulf Coast Eocene" 6th National conf. Clays and Clay Mineral, pp.327-341 (1959)
- 5) 例えば Johns, W. D and Grim, R. E., "Clay Mineral Composition of Recent Sediments from The Mississippi River Delta"  
Journal of Sedimentary Petrology, Vol.28 pp.186-199 (1958)
- 6) 例えば Yosimura, T., "Interstratified Clay Minerals in The Miocene Pyroclastic Formations from Oshima-Fukushima, Hokkaido"  
Science Reports of Niigata University Series E No.2 (1971)
- 7) April, R. H., "Trioctahedral Smectite and Interstratified Chlorite/Smectite in Jurassic Strata of The Connecticut Vally"  
Clays and Clay Minerals, Vol.29 pp.31-39 (1981)
- 8) Inoue, A., Utada, M., Nagata, H., Watanabe, T., "Conversion of Trioctahedral Smectite to Interstratified Chlorite/Smectite in Pliocene Acidic Pyroclastic Sediment of The Ohyu District, Akita Prefecture, Japan" Clay Science Vol.6 pp.103-116 (1984)
- 9) Pusch, R., "Stability of Deep-Sited Smectite Minerals in Crystalline Rock -Chemical Aspects-" KBS TR 83-16 (1983)
- 10) Johnston, R. M., Miller, H. G., "Hydrothermal Stability of Bentonite-Based Buffer Materials" AECL-8376 (1985)
- 11) Chang, H. K., "Comparisons Between The Diagenesis of Dioctahedral and Trioctahedral Smectite, Brazirian Offshore Basins"  
Clays and Clay Minerals, Vol.34 pp.407-423 (1986)

- 12) Pusch, R., "Use of Clay as Buffer in Radioactive Repositories"  
KBS TR 83-46 (1983)
- 13) 日本粘土学会編 粘土ハンドブック 第2版 技報堂出版 (1987)
- 14) 例えば Aoyagi, K. and Kazama, T., "Transformational Changes of Clay Minerals,  
Zeolites and Silica Minerals during Diagenesis"  
Sedimentology, Vol. 27 pp. 179-188 (1980)
- 15) Weaver, C. E., "Clays, Muds and Shales" Elsevier (1989)
- 16) Srodon, J., Eberl, D. D., "Illite" in Bailey, S. W. (Editor), "Reviews in Mineralogy  
Vol. 13 -Micas-" Mineralogical Society of America (1984)
- 17) Roberson, H. E., and Lahann, R. W., "Smectite to Illite Conversion Rate :  
Effects of Solution Chemistry"  
Clays and Clay Minerals, Vol. 29 pp. 129-135 (1981)
- 18) 佐藤努, 磯部博志, 渡辺隆 "第三紀頁岩・砂岩中におけるスメクタイトーイライ  
ト変換反応" 粘土科学 第31巻 pp. 32-37 (1991)
- 19) Anjos, A. M. C., "Absence of Clay Diagenesis in Cretaceous-Tertiary Marine  
Shales, Campos Basin, Brazil"  
Clays and Clay Minerals, Vol. 34 pp. 424-434 (1986)
- 20) Altaner, S. P., Hower, J., Whitney, G., Aronson, J. L., "Model for K-bentonite  
Formation : Evidence from zoned K-bentonites in The Disturbed  
Belt, Montana." Geology, Vol. 12 pp. 412-415 (1984)
- 21) Brusewitz, A. m., "Chemical and Physical Properties of Paleozoic Potassium  
Bentonites from Kinnekulle, Sweden"  
Clays and Clay Minerals, Vol. 34 pp. 442-454 (1986)
- 22) 井上厚行, 「スメクタイトからのイライト生成機構」  
鉱物学雑誌 第19巻 特別号 pp. 53-61 (1990)
- 23) Whitney, G., "Role of Water in The Smectite-to-Illite Reaction"  
Clays and Clay Minerals, Vol. 38 pp. 343-350 (1990)
- 24) Perry, E. and Hower, J., "Burial Diagenesis in Gulf Coast Pelitic Sediments"  
Clays and Clay Minerals, Vol. 18 pp. 165-177 (1970)
- 25) Tardy, Y. and Garrel, R. M., "A Method of Estimating the Gibbs Energies of  
Formation of Layer Silicate"  
Geochimica et Cosmochimica Acta., Vol. 38 pp. 1101-1116 (1974)

- 26) Tardy, Y. and Garrel, R. M., "Prediction of Gibbs Energies of Formation : 1 Relationship among Gibbs Energies of Formation of Hydroxide and Aqueous Ions"  
Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 40 pp. 1051-1056 (1976)
- 27) Helgeson, H. C., Brown, T. H., Leeper, R. H. "Handbook of Theoretical Activity Diagrams Depicting Chemical Equilibria in Geologic System Involving an Aqueous Phase at One Atm and 0 to 300°C  
Freeman, Cooper, and Co., San Francisco. (1969)
- 28) Mackenzie, F. T., "Sedimentary Cycling and Evaluation of Seawater" in Riley, J. P., Skirrow, G., (Editors) "Chemical Oceanography, 2nd Ed.,"  
Vol. 1, pp. 309-364, Academic Press (1975)
- 29) Velde, B., "Clays and Clay Minerals in Natural and Synthetic Systems."  
Elsevier, Amsterdam (1977)
- 30) Aagard, P., Helgeson, H. C., "Activity/Composition Relations among Silicates in Aqueous Solution II" Clays and Clay Minerals, Vol. 31  
pp. 207 (1983)
- 31) Garrel, R. M., "Montmorillonite/Illite stability diagram"  
Clays and Clay Minerals, Vol. 32 pp. 161-166 (1984)
- 32) Anderson, D. M., "Smectite Alteration" KBS-TR 83-03 (1983)
- 33) Eberl, D. and Hower, J., "Kinetics of Illite Formation"  
Geol. Soc. Amer. Bull., Vol. 87 pp. 1326-1330 (1976)
- 34) Howard, J. J., and Roy, D. M., "Development of Layer Charge and Kinetics of Experimental Smectite Alteration" Clays and Clay minerals,  
Vol. 33 pp. 81-88 (1985)
- 35) Inoue, A., "Potassium Fixation by Clay Minerals During Hydrothermal Treatment" Clays and Clay minerals, Vol. 31 pp. 81-91 (1983)
- 36) 柴田雅博, 石川博久, 湯佐泰久, 佐々木憲明, 「ベントナイトのイライト化反応に関する室内実験(1)-変質反応の影響を及ぼす要因の検討-」  
日本原子力学会 1991年春の年会 要旨集K10
- 37) Bethke, C. M. and Altaner, S. P., "Layer-by-Layer Mechanism of Smectite Illitization and Application to a New Rate Law"  
Clays and Clay Minerals, Vol. 34 pp. 136-145 (1986)



- 38) Burst, J.F. Jr., "Postdiagenetic Clay Mineral Environmental Relationship in The Gulf Coast Eocene" 6th National conf. Clays and Clay Mineral, pp.327-341 (1959)
- 39) Steiner, A., "Clay Minerals in Hydrothermally Altered Rocks at Wairakei, New Zealand" Clays and Clay minerals, Vol.16 pp.193-213 (1968)
- 40) Aoyagi, K. and Kazama, T., "Transformational Changes of Clay Minerals During Diagenesis" Sedimentology, Vol.27 pp.179-188 (1980)
- 41) Nadeau, P.H. and Reynolds, R. C. Jr., "Burial and Contact Metamorphism in The Mancos Shale" Clays and Clay minerals, Vol.29 pp.249-259 (1981)
- 42) Kamei, G., Yusa, Y., Sasaki, N., Sakuramoto, Y., "Natural Analogue Study on The Long-Term Durability of Bentonite . -Time-Temperature Condition and Water Chemistry on The Illitization at The Murakami Deposit, Japan. - Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (in press)
- 43) 渡辺 隆, 「イライト/モンモリロナイト混合層鉱物の混合層構造の判定」  
鉱物学雑誌 第15巻 特別号 p32-41 (1981)
- 44) Kamei, G., Arai, T., Yusa, Y., Sasaki, N., Sakuramoto, Y., "Estimation of Illitization Rate of Smectite from The Thermal History of Murakami Deposit, Japan" Mat. Res. Soc. Symp. Proc.  
Vol.176 (1990)
- 45) Helgeson, H. C., "Thermodynamics of Hydrothermal System at Elevated Temperature and Pressure" American Journal of Science, Vol.267 pp.729-804 (1969)
- 46) Altaner, S. P., "Calculation of K Diffusional Rate in Bentonite Beds" Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.53 pp.923-931 (1989)
- 47) 五月女敦, 藤田朝雄, 原啓二 「地層処分場の熱的安定性の検討」  
動燃技術資料 PNC TN1410 92-054 (1992)
- 48) 藤田朝雄, 五月女敦, 原啓二 「人工バリアの構造力学的検討」  
動燃技術資料 PNC TN1410 92-053 (1992)

## 別 添

## イライト化によるカリウム消費とカリウムの拡散侵入に関する試算

緩衝材が再冠水した後、物質の移動は濃度勾配による拡散に支配されると考えられる。そのため、緩衝材中へのカリウムの侵入は、緩衝材間隙水と外側の地下水のカリウム濃度の差に依存することとなる。間隙水中のカリウムイオンはベントナイト中のモンモリロナイトとのイオン交換反応により固液に分配されるが、本計算では固液の分配平衡が成立し、さらに間隙水中のカリウム濃度が外側の地下水と同濃度となった状態を初期状態とする。イライト化にともない、間隙水中のカリウム濃度が低下し、濃度勾配によりカリウムが拡散により侵入すると仮定する。

計算は以下の式を用い、有限要素法により行った。ここでは、イライト化速度はスメクタイト割合および $[K^+]/[Na^+]$  比にそれぞれ一次の反応であるとした。

$$\frac{\partial [K^+]}{\partial t} = D_K \frac{\partial^2 [K^+]}{\partial x^2} - k \cdot S \cdot \frac{[K^+]}{[Na^+]}$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = - k \cdot S \cdot \frac{[K^+]}{[Na^+]}$$

$$k = A \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right)$$

ここで、

- $D_K$  : 緩衝材中のカリウムの拡散係数
- $[K^+]$  : カリウム濃度
- $[Na^+]$  : ナトリウム濃度
- $S$  : スメクタイト割合 [100 - イライト化率(%) / 100]
- $k$  : 反応速度定数
- $R$  : 気体定数
- $T$  : 絶対温度
- $E_a$  : 活性化エネルギー
- $A$  : 頻度因子

初期条件

$$\begin{aligned} S &= 1 && \text{at } t=0, \text{ all } x \\ [K^+] &= 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l} && \text{at } t=0, \text{ all } x \end{aligned}$$

## 境界条件

$$[K^+] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l (Const.)} \quad \text{at } x = \ell, \text{ all } t$$

(外側境界)

$$D_K \frac{\partial [K^+]}{\partial x} = 0 \quad \text{at } x = 0, \text{ all } t$$

(オーバーバック境界)

$D_K$  の値については、Altaner(1989)<sup>47)</sup>により求められた天然のベントナイト鉱床での値を参考に、 $E_a$  および  $A$  の値については、第6章に示した速度式からいくつかの値を選択し、これらをパラータとして、緩衝材内部のカリウム濃度、イライト化率の変化を計算した。

$[K^+]$ については、高濃度条件として、海水中と同等の  $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  ( $\approx 380\text{ppm}$ ) を与えることとする。 $[Na^+]$  は、海水条件であれば、 $5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$  ( $\approx 11,000\text{ppm}$ )であるが、ナトリウムの存在は、反応抑制因子として働くため、保守的に低く見積もり、カリウムと同濃度  $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  ( $\approx 230\text{ppm}$ ) を与える。また、ナトリウム濃度は、カリウム濃度の変化によらず一定とする。また、温度は、初期地温条件 ( $50^\circ\text{C}$ ) ではイライト化速度が非常に小さく、イライト化の変化の様子を見るのが困難であるため、 $100^\circ\text{C}$ と設定した。

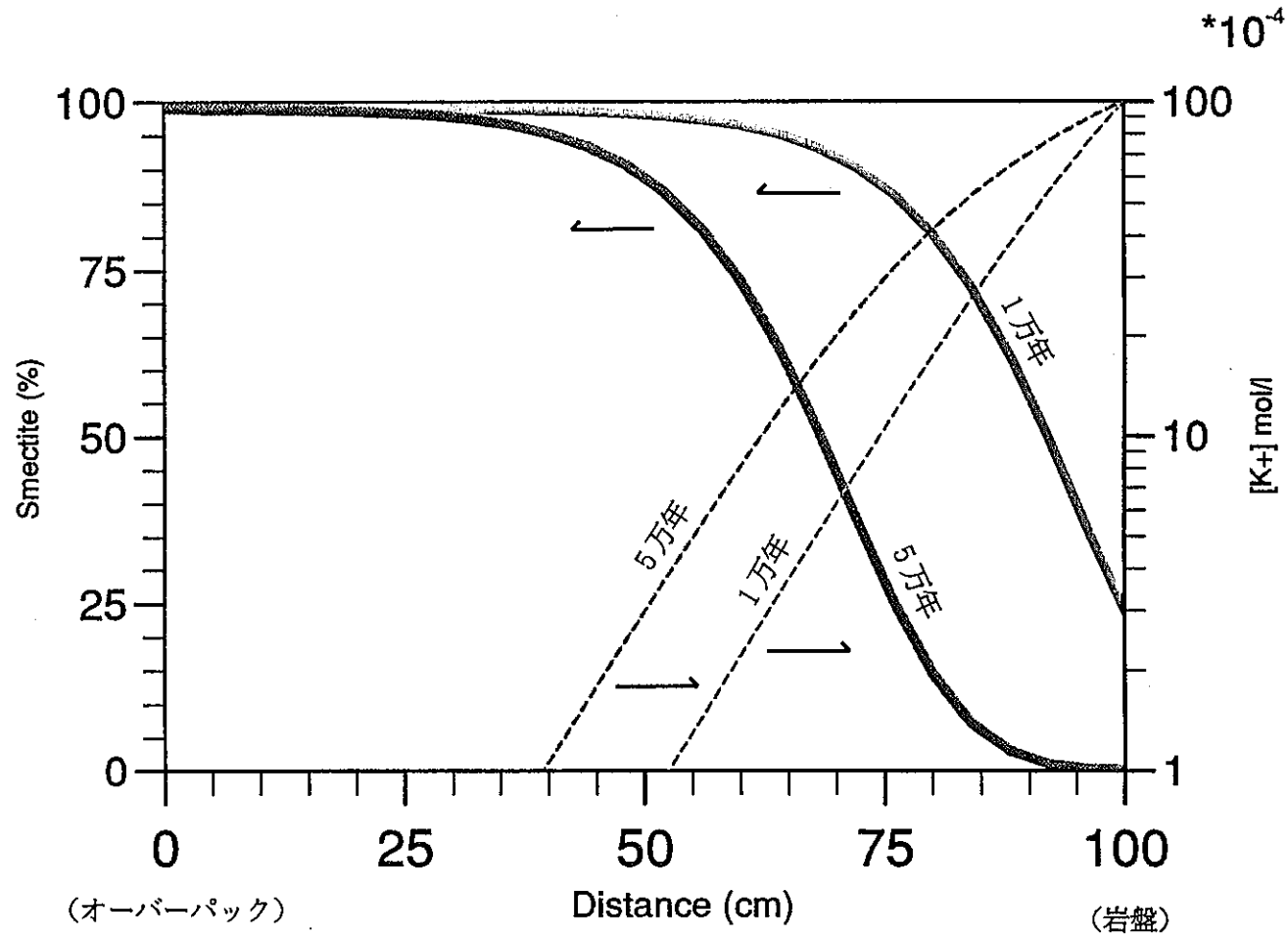
$D_K$  (緩衝材中のカリウムの拡散係数)、 $E_a$  (活性化エネルギー) および  $A$  (頻度因子) は次のように設定した。

$D_K$  はAltaner(1989)<sup>47)</sup>により求められた天然のベントナイト鉱床での値より、最大値  $1.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  および最小値  $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  の2通りで計算を行った。

$E_a$  および  $A$  については、次の3通りの設定を行った。

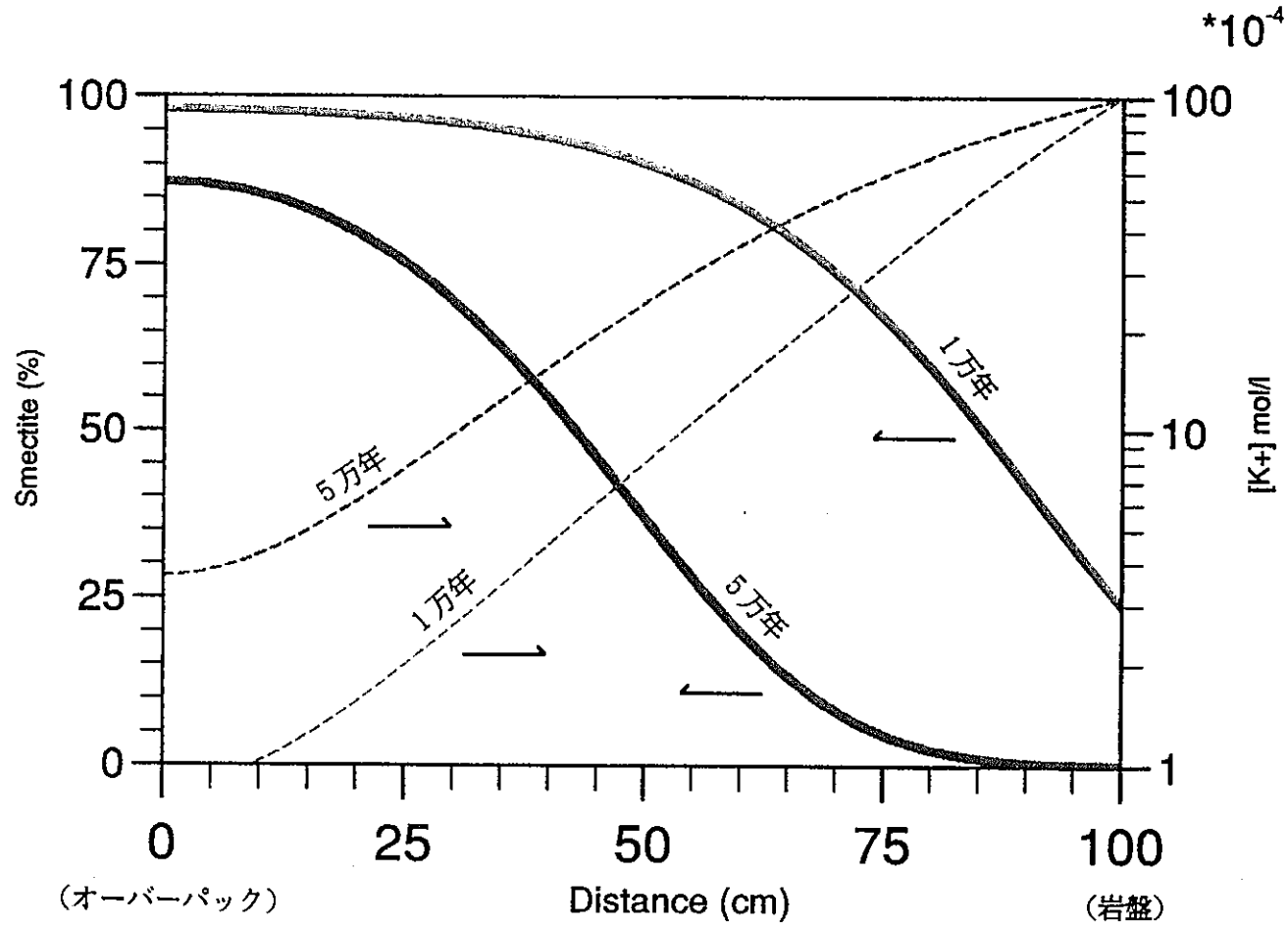
Eberl and Hower(1976) <sup>33)</sup> より	$E_a = 19.6 \text{ kcal/mol}$
	$A = 1.2 \times 10^5 \text{ day}^{-1}$
Roberson and Lahann(1981) <sup>17)</sup> より	$E_a = 30.0 \text{ kcal/mol}$
	$A = 4.8 \times 10^9 \text{ day}^{-1}$
Bethke and Altaner(1986) <sup>38)</sup> より	$E_a = 18.0 \text{ kcal/mol}$
	$A = 8.6 \times 10^1 \text{ day}^{-1}$

図A.1~4に Eberl and Hower(1976)<sup>33)</sup> およびRoberson and Lahann(1981)<sup>17)</sup> の値を用いて計算した、緩衝材中のイライト化率の変化の様子を示す。



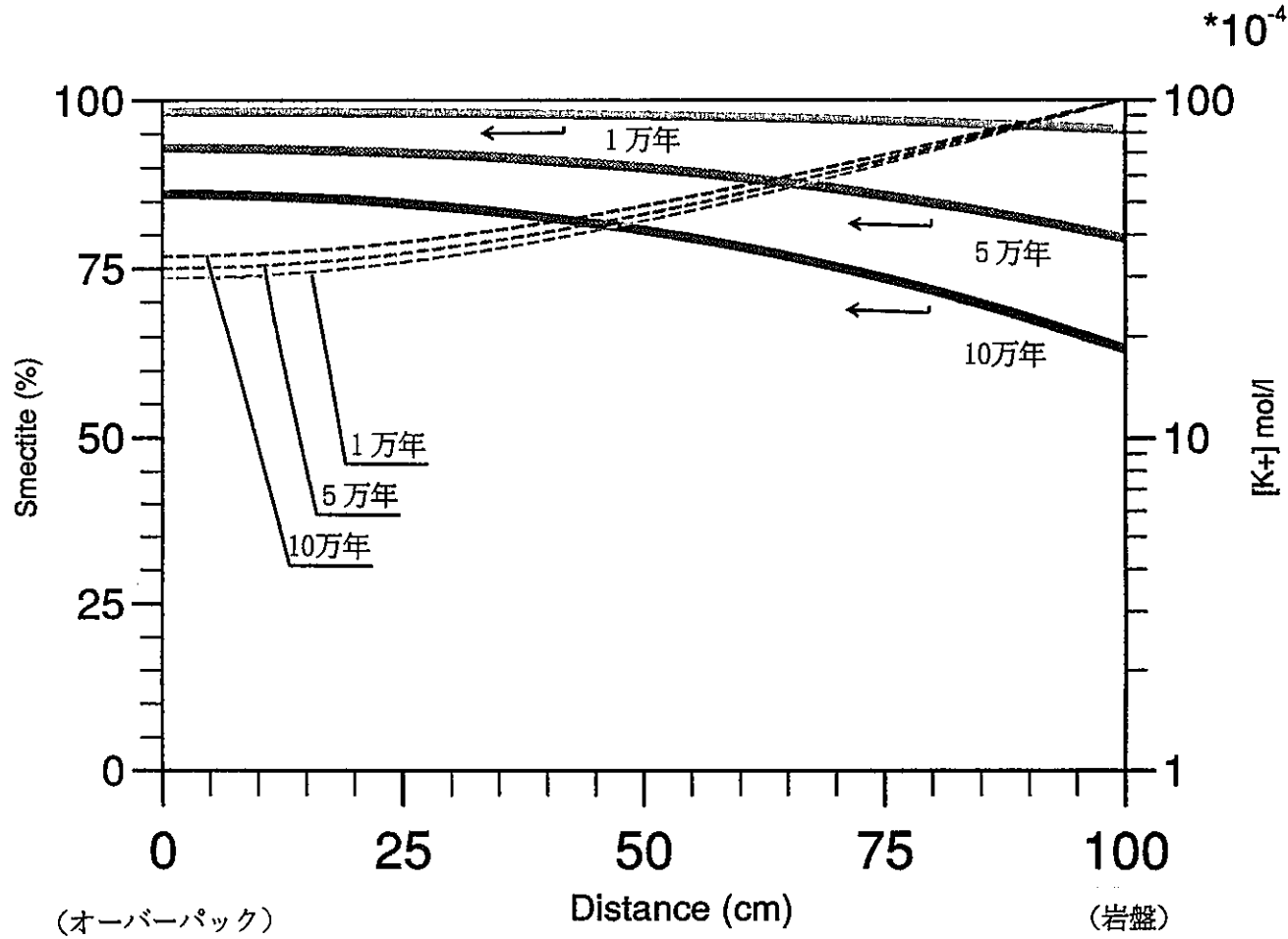
図A.1 カリウムの拡散による供給制限を考慮したイライト化率の変化  
 細線；カリウム濃度 : 太線；スメクタイト割合  
 (Eberl and Hower (1976)の活性化エネルギー，頻度因子による)

Ea=19.6(Kcal/mol)  
 A=8.3E+01(1/min)  
 D=2.4E-06(cm\*\*2/min)  
 TEMP = 100°C



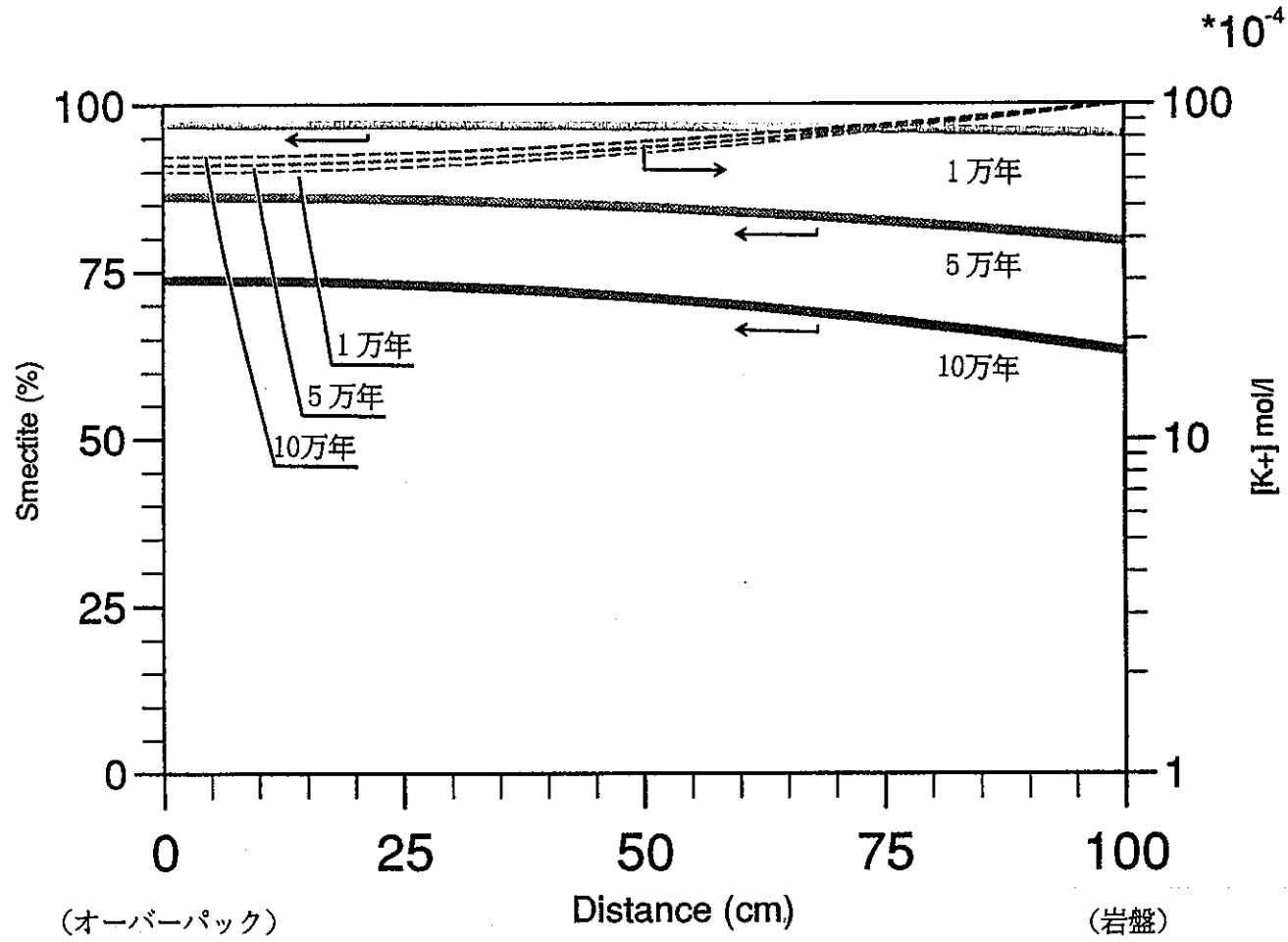
図A. 2 カリウムの拡散による供給制限を考慮したイライト化率の変化  
 細線；カリウム濃度 ； 太線；スメクタイト割合  
 (Eberl and Hower (1976)の活性化エネルギー，頻度因子による)

$E_a=19.6(\text{Kcal/mol})$   
 $A=8.3E+01(1/\text{min})$   
 $D=7.8E-06(\text{cm}^2/\text{min})$   
 $\text{TEMP}=100^\circ\text{C}$



図A.3 カリウムの拡散による供給制限を考慮したイライト化率の変化  
 細線；カリウム濃度 ； 太線；スメクタイト割合  
 (Roberson and Lahann (1981)の活性化エネルギー，頻度因子による)

$E_a=30.0(\text{Kcal/mol})$   
 $A=3.3E+06(1/\text{min})$   
 $D=2.4E-06(\text{cm}^2/\text{min})$   
 $\text{TEMP}=100^\circ\text{C}$



図A.4 カリウムの拡散による供給制限を考慮したイライト化率の変化  
 細線；カリウム濃度 : 太線；スメクタイト割合  
 (Roberson and Lahann (1981)の活性化エネルギー, 頻度因子による)

$E_a=30.0(Kcal/mol)$   
 $A=3.3E+06(1/min)$   
 $D=7.8E-06(cm^{**2}/min)$   
 $TEMP=100^{\circ}C$

いずれの場合も緩衝材外側でのイライト化が緩衝材内側よりも進んでいる。内側と外側のイライト化率の差は、拡散係数の小さい場合の方が大きくなる。また、大きなイライト化速度を与えた場合の方が緩衝材外側のイライト化率は著しく大きな値を示すが、カリウムが外側で消費されるため、緩衝材内側のイライト化率は逆に小さくなる傾向が認められている。また、イライト化速度にBethke and Altaner(1986)<sup>38)</sup>の値を用いた計算においては、100万年経過後においても、緩衝材全体で2%弱のイライト化が認められるのみであり、内側と外側のイライト化率の差は認められなかった。

以上の結果より、仮にイライト化の反応が速い速度で進行したとしても、カリウムの供給律速により、緩衝材内側のイライト化の進行は遅く、内側にはある厚さの低変質領域が残存することがわかった。ただし、本計算においては、カリウムイオンのイオン交換による固相への分配、カリウムの拡散係数の値の妥当性等の評価で不十分な点もあり、カリウム供給可能性を考慮したイライト化速度の推定は、今後引き続き継続して行くべき課題である。