

# コンクリート間隙水によるベントナイトおよび岩石の変質

田島 孝 敏      藤井 研 介  
久保 博      黒木 泰 貴

( 本土木技術本部環境技術第一部 )

## Alteration of Bentonite and Rock by Cement Pore Fluids

Takatoshi Tajima      Kensuke Fujii  
Hiroshi Kubo      Yasutaka Kuroki

### Abstract

Radioactive wastes from nuclear fuel reprocessing should be isolated from the biosphere for an extremely long time because they contain long-lived nuclides. These wastes are supposed to be disposed of in rock 500 to 1000m below ground. Cementitious materials and bentonite are used as engineered barriers in such repositories. After they are closed, groundwater may come in contact with the cementitious materials and become hyperalkaline. This groundwater is likely to affect the properties of the bentonite and surrounding rock, and also change their barrier characteristics such as permeability and adsorption of nuclides. This study aims at qualitatively investigating the alteration of bentonite and rock by batch experiments with hyperalkaline solutions at various temperatures (50~100 ) for a maximum of 2 years. Dissolution of bentonite and rock, and production of minerals were much less with pH11, than with pH>12.5. This suggests that lower alkalinity cement would provide a more stable repository environment, since the leachate pH is expected to be about 11.

### 概 要

使用済み核燃料の再処理過程で発生する放射性廃棄物は、半減期が数万年に及ぶ核種を含むため、長期にわたり生物圏から隔離する必要がある。現在、地下500~1000mの岩盤中に廃棄物を埋設処分することが検討されており、処分場ではセメント系材料およびベントナイトが人工バリア材として使用される。処分場閉鎖後、地下水がセメント系材料と接触して高アルカリ性になり、これに伴って周辺のベントナイトや岩石が変質し、核種移行抑制性能が変化する可能性がある。本研究では、ベントナイトおよび岩石試料をコンクリート間隙水を模擬した溶液に50~100 で最長2年間浸漬し、変質調査を行った。その結果、pH11以下でのベントナイトおよび岩石の溶解、新たな鉱物の生成は、pH12.5以上の場合ほど明瞭に認められず、浸出液のpHが11程度である低アルカリ性セメントが処分場環境の長期安定性確保に有利であることが示された。

## 1. はじめに

原子力発電所の使用済み核燃料の再処理過程で発生するTRU核種を含む放射性廃棄物は、半減期が数万年にも及ぶ核種を含むため、長期にわたって安全に隔離する必要がある。現在、地下数百mの岩盤に抗道を建設し、その中に廃棄体を埋設する方法について様々な方面から検討されている<sup>1)</sup>。処分概念の検討では、支保工もしくは充填材にセメント系材料を使用すること、廃棄体と岩盤との間にベントナイトを主体とした緩衝材や埋戻し材を配置することが考えられている。処分施設周辺の地下水がセメント系材料と接すると、セメント水和物が数万年以上もの長期間にわたって徐々に溶出し、地下水の化学組成が変化し、pHが高くなることが想定されている。ベントナイトや岩石がこの地下水に接触すると、鉱物の緩慢な溶解や新たな鉱物の生成による変質が生じ、その結果、透水係数や分配係数等の核種移行特性が変化する可能性がある。Savageらは、一般的な造岩珪酸塩を用いたバッチ

試験等の結果から、鉱物の変質メカニズムとして、コンクリート間隙から浸出するアルカリ溶液による溶解反応と、その溶解物質の沈殿による新たな鉱物の生成反応に分けて考えている<sup>2)</sup>。

本研究は、コンクリート間隙水によるベントナイトと岩石の変質を定性的に把握することを目的として、コンクリート間隙水を模擬した3種類の溶液にベントナイトおよび岩石試料を、50~100 の温度条件下で最長2年にわたって浸漬試験を実施し、粘土鉱物や造岩鉱物の溶解と、新たな鉱物の生成について分析・調査を行った。

## 2. ベントナイトの浸漬試験

### 2.1 目的

ベントナイトは、モンモリロナイトを主成分とする粘土鉱物で、膨潤性と止水性に富んでいる。また、陽イオン交換容量が大きく、核種吸着能に優れている。ベントナイトとコンクリートとを複合して使用する場合、コン

クリートから浸出するアルカリ成分の影響で、モンモリロナイトの交換性陽イオンがNaからCaに変化すること、長期的にはゼオライト、イライト等の粘土鉱物に変化する可能性が報告されている<sup>3)</sup>。しかし、ベントナイトの長期変質挙動は十分に解明されておらず、処分システムの安全評価に資する相互作用のデータの蓄積が重要となる。

久保ら<sup>4)</sup>、黒木ら<sup>5)</sup>は、コンクリート間隙水を模擬したアルカリ溶液にベントナイト試料を最長360日間浸漬し、ベントナイトの溶解および新規鉱物の生成に関する調査を行い、pHと温度が高いほど変質挙動が顕著なることを明らかにした。本報告では、このアルカリ溶液について、浸漬期間を720日まで継続した結果と、入矢ら<sup>6)</sup>が開発した低アルカリ性セメントの浸出液を用いた浸漬試験の結果に基づいて、ベントナイトのアルカリ溶液による変質挙動を定性的に評価した。

## 2.2 試料

2.2.1 ベントナイト ベントナイト試料として、Na型モンモリロナイトのクニピアF<sup>®</sup>（クニミネ工業社製）を使用した。このベントナイトは、山形県月布産で、モンモリロナイト含有率が97wt%以上である。ベントナイト試料の諸物性および化学組成をそれぞれTable 1, Table 2に示す。ベントナイトはpH10のアルカリ性で、浸出性陽イオン（水溶性+交換性）の内、Na<sup>+</sup>イオンは83%でその大部分を占めていた。一方、Ca<sup>2+</sup>イオンは15%であった。X線回折の結果、ベントナイトの主要構成鉱物はモンモリロナイトで、その他に石英がわずかに検出された。

2.2.2 浸漬液 コンクリートとの相互作用によるベントナイトの変質は、コンクリート間隙水と粘土鉱物との化学反応によって生じる。コンクリート間隙水の初期のpHはNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>イオンに支配され、13程度を示す。Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>が拡散等により間隙水中から消失した後、pHはセメント水和物の一つである水酸化カルシウム（Ca(OH)<sub>2</sub>）に支配され、約12.5で長期間維持される。Ca(OH)<sub>2</sub>の溶出後、pHは徐々に低下して地下水のpHに収束していくと予測されている<sup>7)</sup>。そこで、本研究では、pH11~13程度のコンクリート間隙水を模擬した溶液および低アルカリ性セメントペースト硬化体の浸出液を使用した。参考として、脱イオン水についても試験を行った。

(1) Ca(OH)<sub>2</sub>溶液 コンクリートから浸出する成分が主にカルシウムであることを考慮し、Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液を使用した。浸漬液のpHを12.5、11.5および10.5の3水準に設定した。

1) pH12.5：脱イオン水を煮沸して脱気した後、N<sub>2</sub>ガス雰囲気グローブボックス内で水酸化カルシウムの試薬（特級）を飽和するまで溶解した溶液

2) pH11.5：1)の溶液を脱イオン水で約10倍に希釈

3) pH10.5：1)の溶液を脱イオン水で約100倍に希釈

(2) 3種アルカリ混合溶液 コンクリートから浸出するアルカリ成分の主体はカルシウムであるが、初期にはナトリウムやカリウムも溶出することを考慮して、

Ca(OH)<sub>2</sub>溶液、NaOH溶液およびKOH溶液の3種アルカリ混合溶液を使用し、浸漬液のpHを13に設定した。まず、脱イオン水に試薬を溶かしてCa(OH)<sub>2</sub>飽和溶液、1mol/L - NaOH溶液および1mol/L - KOH溶液をそれぞれ作製した。次に、N<sub>2</sub>ガス雰囲気グローブボックス内で、このNaOH溶液とKOH溶液を等量混合し、この溶液をpH12.5のCa(OH)<sub>2</sub>飽和溶液に少量ずつ加えて、pH13に調整した。3種アルカリ混合溶液の化学組成をTable 3に示す。

### (3) 低アルカリ性セメントペースト硬化体の浸出

コンクリート浸出液のpHを抑制することを目的に開発された低アルカリ性セメント（普通セメントにフライアッシュとシリカフュームを混合したセメント）のペースト硬化体の浸出液を作製した。Table 4に示すように、低アルカリ性セメントは、普通セメントにシリカフュームとフライアッシュを加えた混合セメントである。このセメントは、水酸化カルシウムを生成させないことによって、浸出液のpHを抑制するという特長がある。

以下に示す方法に従って、低アルカリ性セメントペースト硬化体の浸出液を作製した。

1) 低アルカリ性セメントと、脱イオン水を水セメント比150%となるよう簡易ボールミルに入れ、20の室内で約50rpmで攪拌混合しながら28日間養生してセメントペースト硬化体を作製した。

Table 1 ベントナイトの基本性状

pH (2g / 100mL)	膨潤 力 (mL/2g)	メソプルー 吸着量 (mM/100g)	陽イオン交換 容量 (meq/100g)	水溶性陽イオン + 交換性陽イオン (meq/100g)				計
				Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
10.0	45	140	116.5	114.9	1.1	20.6	2.6	139.2

Table 2 ベントナイトの化学組成

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig.loss	計(%)
61.3	21.9	1.78	0.27	0.14	3.24	0.51	3.42	0.10	6.33	98.99

Table 3 3種アルカリ混合溶液のpHと化学組成  
pH and Chemical Composition of Alkaline Mixed Solution

pH	イオン濃度 (上段: mg/L, 下段: mmol/L)		
	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
13.0	652 (16.3)	752 (32.7)	1280 (32.8)

Table 4 低アルカリ性セメントの仕様  
Specification of Lower Alkalinity Cement

材 料	含有割合	備 考
普通セメント (OPC)	40%	太平洋セメント社製
シリカフューム (SF)	20%	ILK社製 マイロリカ983-VSB
フライアッシュ (FA)	40%	関西電力 高砂火力発電所産

- 2) 硬化体を55 の恒温槽中で60~70日間養生し、ボゾラン反応を促進させた。
- 3) 硬化体を窒素ガス雰囲気中で自然乾燥させた後、メノウ乳鉢を用いて74 μm以下に粉碎した。
- 4) 粉碎した試料と脱イオン水を液固比が40/1となるよう樹脂製容器に入れ、55 で5日間、20 で3日間養生した。これを0.45 μmのメンブランフィルターで固液分離して得られた溶液を浸漬液とした。

浸漬液のpHと化学組成をTable 5に示す。pHは10.8で、普通セメントペースト硬化体の浸出液のpH(12.5程度)に比べて2程度低い。

### 2.3 試験ケース

各種浸漬液に関する試験ケースをTable 6に示す。液固比は、浸漬液のpHやアルカリ濃度の変動を少なくし、できるだけ一定の条件下でデータを取得することを目的として、1000/1とした。浸漬温度は、1)地下数百mに建設される処分施設の温度が地温勾配を考慮すると約50 程度と予測されること、2)一般に温度が高いほど反応速度が増加し、長期変質挙動を促進する上で有利であること、3) 100 以上に設定すると、大気圧以上に圧力を加える必要が生じ、ベントナイトの変質機構が実際と異なる可能性があることを考慮して、50 , 80 および100 とした。

### 2.4 試験方法

2.4.1 試料作製および浸漬 まず、ベントナイト試料を1g(110 乾燥質量)秤量した。次いで、浸漬液1Lをメチルペンテン樹脂製の容器(容量2L)に入れ、窒素ガス雰囲気中においてベントナイト試料が溶液中で十分に分散するよう徐々に添加した。浸漬温度50 と80 の試料は、樹脂容器を密閉して所定温度の恒温槽に入れた。浸漬温度100 の試料は、樹脂容器に還流冷却管をつなぎ、オイルバスに入れて養生した。

2.4.2 浸漬期間中のpH調整 Table 6に示すようにいくつかの試料については、2~4週ごとに浸漬液のpH調整を実施した。まず、浸漬試料を恒温槽から取り出し、一晩室内に放置して常温に下げた後、pHを測定した。次いで、浸漬液の種類に応じてpH調整を実施し、再び恒温槽に戻した。

- 1) Ca(OH)<sub>2</sub>溶液:pH11.5およびpH10.5の試験では、Ca(OH)<sub>2</sub>溶液を添加して浸漬液をそれぞれ所定のpHに調整した。
- 2) 3種アルカリ混合溶液:pH12.5を下回った場合は、1mol/L - NaOH溶液と1mol/L - KOH溶液の等量混合溶液を添加して浸漬液をpH13に調整した。
- 3) 低アルカリ性セメントペースト硬化体の浸出液:pH10.5を下回った場合は、飽和Ca(OH)<sub>2</sub>溶液を添加して浸漬液をpH11に調整した。

2.4.3 浸漬後の試料の分析 浸漬終了後、遠心分離機を用いて、試料を固液分離した。固相は80%エタノールで洗浄(攪拌、遠心分離)し、アセトンで脱水(攪拌、遠

心分離)した後、硝酸マグネシウム飽和溶液を入れたデシケータ中(RH60%)で調湿した。調湿後の固相試料について、X線回折、熱分析、走査型電子顕微鏡(SEM)観察およびメチレンブルー吸着量測定を行った。また、固液分離された溶液をメンブランフィルターで限外ろ過した後、原子吸光分析により、ろ液の化学組成を求めた。各分析装置と条件をTable 7に示す。

Table 5 低アルカリ性セメント浸出液のpHと化学組成  
pH and Chemical Composition of Leachate

pH	元素濃度(上段:mg/L,下段:mmol/L)					
	Ca	Na	K	Mg	Si	Al
10.8	82 (2.1)	30 (1.3)	14 (0.36)	ND	3.0 (0.11)	4.7 (0.18)

Table 6 試験ケース  
Batch Experiment Cases

No.	浸漬液		浸漬温度(°C)	浸漬日数(日)	浸漬期間中のpH調整
	液種	設定pH			
1	脱イオン水H <sub>2</sub> O	8.1	50	30,90,180,360,720	なし
2	Ca(OH) <sub>2</sub> 飽和溶液	12.5	50	30,90,180,360,720	なし
3			80	30,90,180,360,720	
4			100	7,14,30	
5	Ca(OH) <sub>2</sub> 溶液	11.5	50	30,90,180,360,720	あり
6			80		
7	Ca(OH) <sub>2</sub> 溶液	10.5	50	30,90,180,360,720	あり
8			80		
9	NaOH, KOHおよびCa(OH) <sub>2</sub> の混合溶液	13	100	30,60,120,360,720	あり
10			80		なし
11			50		
12	低アルカリ性セメントペースト硬化体の浸出液	11	100	120,360,720	あり
13			80		
14			50		

Table 7 分析方法と条件  
Analysis Methods and Conditions

分析手法	装置	条件
X線回折	リガク(株) RINT 1500W 18KW縦型 対陰極 X線回折装置	粉末法(不定方位) 管球 : CuK 電圧 : 40KV スリット : 1/2° - 1/2° 対陰極 : 0.15 - 0.45m/m スキャン速度 : 2°/min
		対照試料 : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 熱伝対 : PR 昇温速度 : 20 /min. 測定試料 : 10~30mg
熱分析	(株)マクサインズ DTA-TG分析装置 2000型	
SEM観察	日本電子(株) JSM-5600	加速電圧 : 15~20kV 倍率 : 150~5000倍 蒸着方法 : 金蒸着
メチレンブルー吸着量	-	M/100メチレンブルー滴定法 試料を超音波で水中に分散させて滴定
原子吸光光度法	日立 偏光ゼーマン原子 吸光分光光度計 Z 6000	定量下限値(mg/L) Na : 0.05 Mg : 0.03 K : 0.05 Al : 0.10 Ca : 0.03 Si : 0.15

2.5 実験結果

2.5.1 Ca(OH)<sub>2</sub>溶液に浸漬した場合 X線回折により、試験ケースごとの変質に相違が顕著に認められたため、ここでは、その結果について述べる。

(1) pH12.5の場合 浸漬温度に関わらず、モンモリロナイトの回折強度が浸漬日数とともに低下した。80と100の場合、早い段階で回折ピークが消失した。いずれの温度でも、珪酸カルシウム水和物（以下、CSHと称する）およびCASH系鉱物（以下、CASHと称する）が生成していることが確認された。さらに、50の場合のみ、カルシウムアルミネート水和物（以下、CAHと称する）およびその炭酸塩鉱物（CaHCO<sub>3</sub>）の生成が認められた。

(2) pH11.5の場合 温度に関わらず、モンモリロナイトの回折強度が浸漬日数とともに低下した。50の場合、CaCO<sub>3</sub>以外の鉱物の生成は認められなかった。80の場合、180日目に混合層鉱物、720日目にCSHおよびCASHが確認された。

(3) pH10.5の場合 pH12.5, 11.5と同様、モンモリロナイトの回折強度が浸漬日数とともに低下したが、CaCO<sub>3</sub>以外の鉱物の生成は認められなかった。

2.5.2 3種アルカリ混合溶液に浸漬した場合

(1) X線回折 Table 8にモンモリロナイトの溶解と新たな鉱物の生成状況を浸漬温度ごとにまとめる。これより、浸漬温度が高いほど、モンモリロナイトの溶解と鉱物の生成が顕著であることがわかる。

(2) メチレンブルー吸着量 メチレンブルー吸着量（以下、MB吸着量と称する）の低下は、陽イオン交換容量（CEC）の低下、さらに結晶構造の崩壊を意味する。浸漬試験前のベントナイトのMB吸着量は、140(meq/100g)であったのに対し、100の場合には30日以後、80の場合には120日以降、ほぼ0であった。一方、50の場合、120日までMB吸着量はわずかに測定されたが、360日で0になった。MB吸着量が0になった時期は、モンモリロナイトのX線回折ピークが消失した時期と一致しており、両者の結果はモンモリロナイトの溶解を示唆している。

(3) 電子顕微鏡観察 未処理および浸漬720日後のベントナイト試料のSEM写真をPhoto 1に示す。これらの写真から明らかなように、いずれの浸漬温度においても微細形態的に変質が進行し、未処理ベントナイト特有の大きな薄片形状（糊が乾燥し薄く剥がれた状態）は認められず、小片状、わらくず状、網目状および粒状の結晶が主体となっている。これらの結晶は、X線回折の結果を考慮するとCSH、CASHおよびCaCO<sub>3</sub>と推察される。

(4) 液相の元素濃度 Ca, SiおよびAlの濃度変化をFig. 1に示す。Ca濃度は浸漬日数とともに減少し、最終的にいずれの温度でも液相からCaが消失した。温度が高いほど濃度減少が著しく、100の場合には30日目でCaが消失した。X線回折結果では30日目からCSH、CASHが生成していることから、液相中のCaは鉱物の生成に伴って消費されたものと考えられる。一方、SiおよびAlの濃度は、Caとは反対に、浸漬日数に伴って増加し、温度が高いほどその傾向が著

しい。浸漬期間中にCASHの生成やCaHCO<sub>3</sub>の生成・消失がX線回折により確認されており、液相中のAl濃度の挙動は複雑であるが、Al濃度が著しく増加した時期と、モンモリロナイトの回折ピークが消失した時期（Table 8参照）が類似していることから、Al濃度増加の一因として、ベントナイトの溶解に伴ってAlが液相中に遊離したことが推察される。

Table 8 X線回折結果（3種アルカリ混合溶液）  
Alteration of Bentonite Observed by XRD

浸漬温度	モンモリロナイト	新たな生成鉱物
100	・30日目でモンモリロナイトの回折ピークが消失。	・30日目からCSH, CASHが生成。 ・30日目からCSH+H <sup>+</sup> モライトが生成。
80	・120日目でモンモリロナイトの回折ピークが消失。	・30日目からCSH, CASHが生成。 ・30日目からCSH+H <sup>+</sup> モライトが生成。
50	・360日目でモンモリロナイトの回折ピークが消失。	・30日目からCSHが生成。 ・30日目にCaHCO <sub>3</sub> が生成した。その後、360日目に消失した。 ・360日以降、CSH+H <sup>+</sup> モライト, CASHが生成。

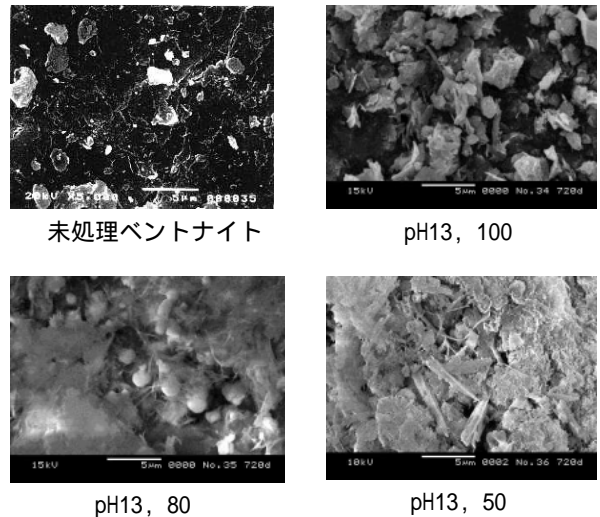


Photo 1 SEM写真（3種アルカリ混合溶液、720日後）  
SEM Photomicrographs (Mixed Alkaline Solution)

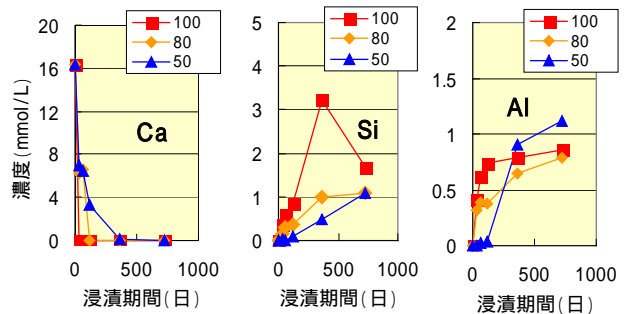


Fig. 1 浸漬期間中の液相の元素濃度（試験ケースNo.9~11）  
Changes of Element Concentration in Liquid with Time

2.5.3 低アルカリ性セメントペースト硬化体の浸出液に浸漬した場合

(1) X線回折 試験期間におけるモンモリロナイトと新たな生成鉱物の概略量をX線回折強度から判定し、浸漬温度ごとに整理した結果をTable 9に示す。いずれの温度条件でも120日目から炭酸カルシウムの生成が認められ、浸漬日数とともに回折強度が増加した。一方、モンモリロナイトの回折強度は、浸漬日数とともに低下した。この原因として、CaCO<sub>3</sub>の生成により固相のベントナイト量の割合が相対的に減少したことが考えられる。

(2) 熱分析 未処理試料および720日浸漬試料の示差熱分析結果をFig. 2に示す。未処理試料の120 付近の吸熱ピークは、モンモリロナイトの層間水の脱水によるもので、交換性陽イオンはNaが支配的であるためピークが一重である。一方、浸漬試料では200 付近にもピークが出現しており、モンモリロナイトがCa型に変化したことを示唆している。また、700~800 付近のピークは、モンモリロナイトの結晶水の脱水によるものである。これらのピークは、浸漬試料では明瞭に現れていないが、試験期間中、新たに生成した炭酸カルシウムによる稀釈が原因と考えられる。浸漬試料において800 付近に現れた吸熱ピークは、炭酸カルシウムの分解を示す。

浸漬温度100 と80 の試料では、380 付近に吸・発熱ピークが出現した。この発熱反応に伴う質量変化は比較的小さく、X線回折で炭酸カルシウム以外の鉱物は検出されていないことから、その一因として非晶質炭酸カルシウムが生成した可能性が考えられる。

(3) 電子顕微鏡観察 浸漬温度80 の試験ケースについて、浸漬120日目および720日目のSEM写真をPhoto 2に示す。120日では、主にベントナイト特有の薄片形状が観察されたが、720日では、薄片組織が細分化して粗くなっていることが認められ、炭酸カルシウムと考えられる微細な粒状体が増加していた。

(4) 液相の元素濃度 Ca, SiおよびAlの濃度変化をFig. 3に示す。Ca濃度は120日目で検出されないレベルまで著しく低下した。炭酸カルシウムの生成に伴うCaの消費およびモンモリロナイトのイオン交換反応が原因と考えられる。Si濃度は360日目まで増加しており、モンモリロナイトが一部溶解したことを示唆している。Al濃度は120日目で検出されなくなり、その後わずかに検出されたが、720日目で再び検出されなくなった。X線回折およびSEM観察ではCaCO<sub>3</sub>以外の鉱物の生成は明瞭に認められなかったが、浸漬初期における液相中のCa, Al濃度の低下や、浸漬360日以降のSi濃度の低下は、CSHやCASHがわずかに生成したことを示唆している。

2.6 考察

2.6.1 モンモリロナイトの溶解 pHと浸漬温度を指標として、浸漬試験期間中のモンモリロナイトの溶解挙動を分類した結果をFig. 4に示す。図より、pH12.5以上で、モンモリロナイトの溶解が著しく進んでいること、

Table 9 X線回折結果 (低アルカリ性セメントペースト浸出液) Alteration Observed by XRD (Lower Alkalinity Cement Leachate)

浸漬温度	鉱物	浸漬日数 (日)			
		0	120	360	720
100	モンモリロナイト	+++	+++	++	++
	加サ卜 CaCO <sub>3</sub>	ND	++	+++	+++
	混合層鉱物			+	ND(消失)
80	モンモリロナイト	+++	++	++	++
	加サ卜 CaCO <sub>3</sub>	ND	++	+++	++++
	モンモリロナイト	+++	++	++	++
50	モンモリロナイト	+++	++	++	++
	加サ卜 CaCO <sub>3</sub>	ND	++	++++	++++

1)最大ピークの回折強度により、鉱物の含有量を概略的に評価した。  
++: 少, +++: 中程度, ++++: 多  
2)NDは検出されなかったことを意味する。

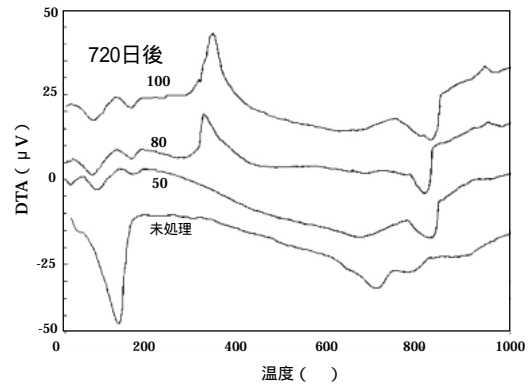


Fig. 2 示差熱分析結果 (低アルカリ性セメントペースト浸出液) DTA Chart (Low Alkalinity Cement Leachate)

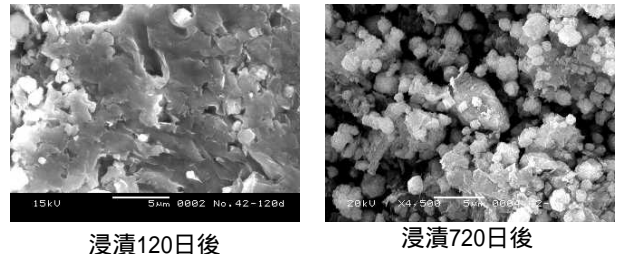


Photo 2 SEM写真 (低アルカリ性セメントペースト浸出液, pH11, 80)

SEM Photomicrographs (Low Alkalinity Cement Leachate)

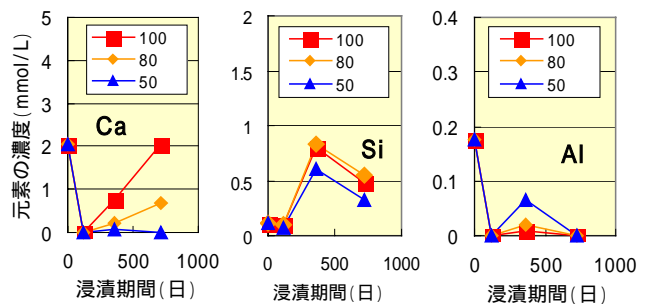


Fig. 3 浸漬期間中の液相の元素濃度 (試験ケースNo.12~14) Changes of Element Concentration in Liquid with Time

浸漬温度がモンモリロナイトの溶解に及ぼす影響は、pH 11以下ではさほど認められなかったが、pH11.5以上では、温度が高いほど溶解が促進されたことがわかる。以上より、溶液のpHが高いほどモンモリロナイトの溶解が促進され、pHが11を超えると高温条件との相乗効果によって溶解がさらに加速されることが明らかとなった。

2.6.2 鉱物の生成 浸漬液のpHと温度を指標にして、浸漬720日後の鉱物の生成を分類した結果をFig. 5に示す。図より、pH11以下かつ80 以下の場合、生成鉱物は検出されなかったこと、pH11.5で80 の場合では、CSH、CASHが生成したことがわかる。pH12.5およびpH13になると、いずれの温度でもCSH、CASHが生成し、50 の場合はこれらに加えて、CAHが中間的に生成していた。

### 3. 岩石の浸漬試験

#### 3.1 目的

処分場のセメント系材料から浸出する高pH溶液の流れによる岩石の変質挙動に関しては、Savageら<sup>2)</sup>、Adlerら<sup>8)</sup>によって珪酸塩鉱物の溶解、CSH等の二次鉱物の生成について報告されている。また、大和田らは、普通ポルトランドセメントの浸出液を模擬した高アルカリ性溶液（pH 13および12.5）と低アルカリ性セメントの浸出液（pH11程度）を用いて、花崗岩のバッチ式変質試験を行っている<sup>9)</sup>。高アルカリ性溶液に花崗岩を6ヶ月間浸漬した結果、造岩鉱物の溶解と新たな鉱物（CSH）の生成が認められており、一方、低アルカリ性セメントの浸出液に花崗岩を4ヶ月間浸漬した場合は、花崗岩の溶解を示唆するデータは得られていない。

以上のように、pH11程度の条件下では、pH12~13の高アルカリ条件下に比べると、花崗岩の変質の進行がきわめて緩慢であることが明らかにされた。そこで、低アルカリセメントの浸出液が岩石の変質挙動に及ぼす影響について、さらに長期間のデータを得ることを目的として、pHを11程度に制御した低アルカリ性セメントの浸出液に岩石試料を720日間浸漬し、変質について分析・調査した。

#### 3.2 試料

3.2.1 岩石 岩石試料として、釜石鉱山の250mレベルW-18地点で採取された花崗閃緑岩（以下、花崗岩と称する）250μm以下に粉碎したものを使用した。岩石試料の諸物性をTable 10に示す。花崗岩試料の懸濁水のpHは9.6と比較的アルカリ性が強かった。電気伝導度（EC）は低く、懸濁液中の溶存イオンが少ないことが示唆された。

次に、X線回折法により花崗岩の構成鉱物を同定した結果、構成鉱物は、石英、長石、雲母、角閃石および緑泥石であった。最大ピークの回折強度から含有量を推定すると、石英と長石が主要な鉱物で、次いで雲母、角閃石、さらに緑泥石がわずかに含まれていた。

3.2.2 浸漬液 2.2.2で述べた低アルカリセメント浸出液を使用した。浸出液のpHと化学組成はTable 5に示す。

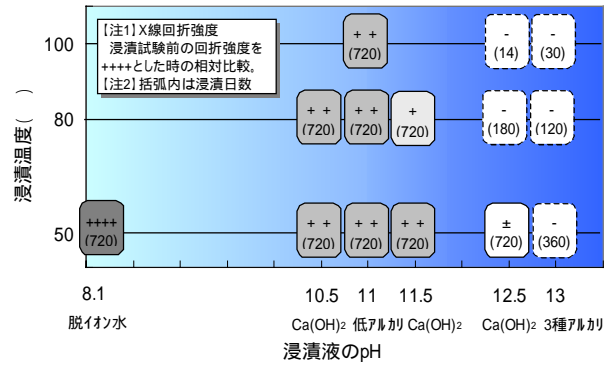


Fig. 4 モンモリロナイト溶解のpHおよび温度依存性  
Influence of pH and Temperature on Dissolution of Montmorillonite

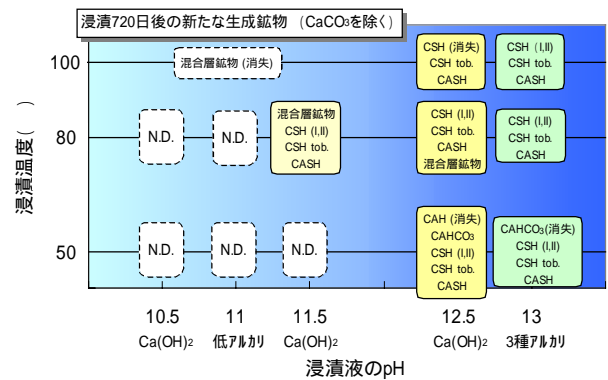


Fig. 5 浸漬液のpHと温度が鉱物の生成に及ぼす影響  
Influence of pH and Temperature on Production of Minerals

Table 10 花崗岩試料の物性  
Chemical Properties of Granodiorite Sample

試料	pH	EC <sup>*</sup> (μS/cm)	化学組成 (%) 下段 ( ) 内は元素表示						
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
花崗閃緑岩	9.6	28	70.2 (60.8)	13.1 (11.0)	4.40 (8.95)	5.60 (10.2)	1.84 (1.64)	2.38 (2.42)	1.87 (3.79)

\* ) 液固比5で1時間浸漬した溶液のpHと電気伝導度を測定した。

Table 11 試験ケース  
Batch Experiment Cases

試料	浸漬液		液固比	温度 ( )	浸漬日数 (日)	浸漬中のpH調整
	液種	設定pH				
花崗閃緑岩	低アルカリ性セメント浸出液	11	1000/1	80	120, 360, 720	あり

#### 3.3 試験ケース

各種浸漬液に関する試験ケースをTable 11に示す。液固比は、浸漬液のpHやアルカリ濃度の変動を少なくし、できるだけ一定の条件下でデータを取得することを目的として、1000/1とした。浸漬温度は、地下処分場の温度（約50 ）と反応促進も考慮して80 とした。

#### 3.4 試験方法

3.4.1 試料作成と浸漬 岩石試料を1g（110 乾燥質量）秤量した。次いで、浸漬液1Lをメチルペンテン樹脂製

の容器（容量2L）に入れ、窒素ガス雰囲気中において岩石試料が溶液中で十分に分散するよう徐々に添加した。樹脂容器を密閉した後、80℃の恒温槽に入れて養生した。養生中は、2~4週ごとに浸漬試料を恒温槽から取り出し、一晚室内に放置して常温に下げた後、pHを測定した。pH 10.5を下回っていた場合は、Ca(OH)<sub>2</sub>飽和溶液を添加して浸漬液をpH11に調整し、再び恒温槽に戻した。

3.4.2 浸漬後の試料の分析 浸漬期間終了後、遠心分離機を用いて岩石試料を固液分離した。固相は80%エタノールで洗浄（攪拌、遠心分離）し、アセトンで脱水（攪拌、遠心分離）した後、RH60%のデシケータ中で調湿した。調湿後の固相試料について、X線回折、熱分析およびSEM観察を行った。液相については、限外ろ過し、原子吸光分析によって、ろ液の化学組成を求めた。各分析方法はベントナイトの浸漬試験と同様である（Table 7参照）。

3.5 実験結果

3.5.1 X線回折 未処理試料および浸漬試料について、検出された鉱物名とその代表的な回折線の強度をTable 12に示す。新たな鉱物として、浸漬120日目に方解石が生成し、浸漬日数とともに回折強度が増加した。

3.5.2 熱分析 示差熱分析の結果をFig. 6に示す。未処理試料では100℃付近に弱い吸熱反応が認められるが、これは試料中に吸着水がわずかに含まれていたためと考えられる。また、580℃付近に石英の相転移（低温型 高温型）を示す弱い吸熱ピークが認められた。

一方、浸漬試料では、石英の相転移を示すピークが消失し、800℃付近に炭酸カルシウムの分解に伴う吸熱が認められた。この原因として、炭酸カルシウムの生成に伴い石英の相対的濃度が低下したことから、石英が一部溶解したことが考えられる。さらに、380℃付近に発熱ピークが現れているが、その原因として、2.5.3で述べたように、非晶質炭酸カルシウム生成の可能性が考えられる。

3.5.3 電子顕微鏡観察 SEM写真をPhoto 3に示す。浸漬120日の試料では、表面に粒状の付着物が認められた。720日の試料では、微細な粒状付着物が増加していた。また、試料端部は未処理試料と比較すると若干丸みを帯びていたものの、鉱物の溶解を示唆する痕跡は特に認められなかった。また、付着物を拡大して観察すると、炭酸カルシウムと考えられる粒状組織に加えて、繊維状の組織も確認された。

3.5.4 液相のpHと化学組成

(1) 浸漬液のpHの挙動 浸漬液pHおよびCaO累積添加量の経時変化をFig. 7に示す。試験期間中、Ca(OH)<sub>2</sub>飽和溶液の累積添加量は浸漬日数にほぼ比例して増加していた。2~4週間ごとにpH調整を行った結果、pHが10~11程度に維持されていること、Ca(OH)<sub>2</sub>飽和溶液を添加した直後にpHが低下していることがわかる。pH低下の主な原因として、Ca(OH)<sub>2</sub>溶液が空気中のCO<sub>2</sub>と接触して炭酸カルシウムが析出し、これに伴ってOH<sup>-</sup>イオンが減少したことが考えられる。

Table 12 X線回折結果  
Mineral Composition of Granodiorite Sample by XRD

岩種	浸漬日数(日)	構成鉱物および回折強度					
		石英	長石	雲母	角閃石	緑泥石	方解石
花崗岩	未処理	+++	++++	++	++	±	-
	120	++	+++	++	++	±	++
	360	++	+++	+++	++	±	+++
	720	++	++	++	++	±	+++

最大ピークの回折強度について次の5段階で判定した。500未満：±，500~1000：+，1000~5000：++，5000~10000：+++，10000以上：++++

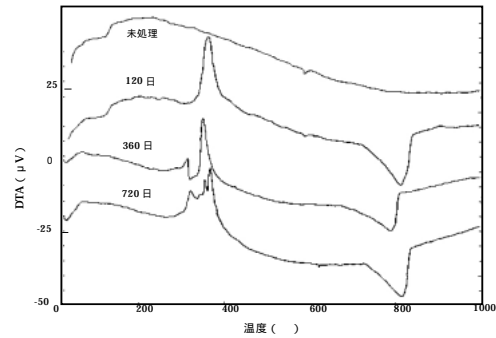


Fig. 6 示差熱分析結果（花崗岩）  
DTA Chart (Granodiorite)

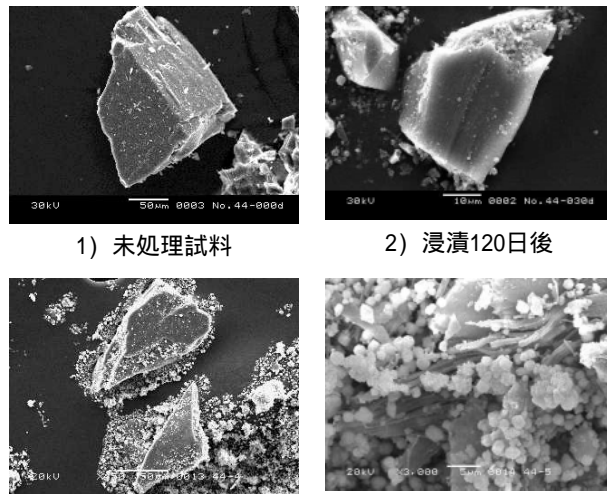


Photo 3 SEM写真（花崗岩）

SEM Photomicrographs of Granodiorite Sample

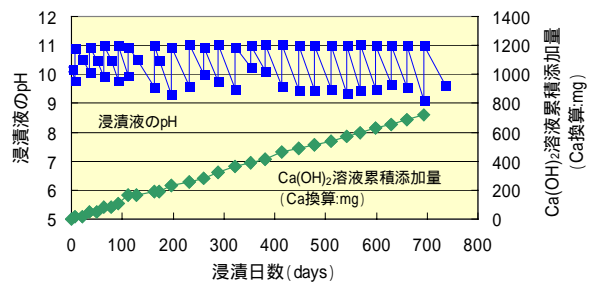


Fig. 7 浸漬液pHとCa(OH)<sub>2</sub>飽和溶液添加量の経時変化  
pH of Liquid Phase and Accumulation of Ca(OH)<sub>2</sub> Solution

(2) 液相の化学組成 Ca, SiおよびAlの濃度変化をFig. 8に示す。試験前のCa濃度は約2mmol/Lであったが、浸漬120日後に0.09mmol/Lまで著しく減少し、その後増加に転じた。浸漬初期は液相中のCa<sup>2+</sup>イオンがCaCO<sub>3</sub>の生成に消費され、その後、Ca(OH)<sub>2</sub>飽和溶液の添加により、消費量よりも供給量が上回ったことが推察される。Si濃度は浸漬初期は低かったが、360日目まで増加した。Si濃度増加の原因として、非晶質シリカ等の溶解が考えられる。一方、AlはCaと同様に浸漬初期で著しく減少し、CAHやCASH等の生成に消費された可能性がある。なお、Na, K濃度は浸漬期間中わずかに増加する傾向が認められた。

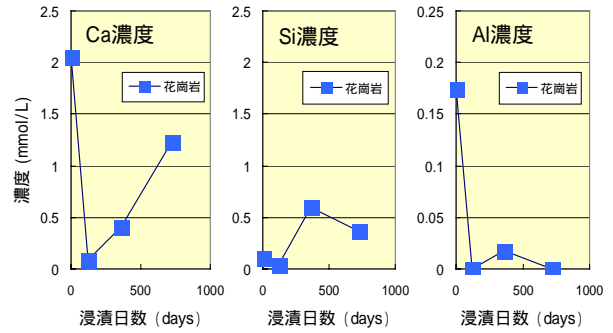


Fig. 8 液相の元素濃度の変化  
Changes of Element Concentration in Liquid with Time

### 3.6 考察

3.6.1 花崗岩の溶解 720日間浸漬した試料について、石英のX線回折強度の低下が認められ、さらに、熱分析で石英の相転移を示す吸熱ピークが消失したことから、石英が一部溶解したと判断される。一方、SEM観察では試料表面に浸食の痕跡が明瞭には認められなかったことを考慮すると、Si濃度の増加は主として非晶質鉱物の溶解によるもので、それに加えて、石英や長石類等の造岩鉱物が一部溶解したことが推察される。

3.6.2 新たな鉱物の生成 Savageらは、pHが12.5以上のアルカリ溶液に石英、曹長石 (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) および微斜長石 (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) の粉末試料を70 で浸漬し、SEM観察によりCSHの生成を確認している。本実験は、浸漬液のpHが11と比較的低アルカリ条件であったためか、固相のX線回折やSEM観察ではCSH等の鉱物の生成は明瞭に認められなかった。一方、液相中の元素濃度は、Al濃度が浸漬初期に著しく減少したり、Si濃度が増減する等の変動を示したことを考慮すると、炭酸カルシウム以外にCSHやCAH等の鉱物がわずかに生成した可能性がある。

### 4. まとめ

ベントナイトおよび花崗岩を各種アルカリ溶液に浸漬した試験から得られた知見を以下にまとめる。

- 1) Caを主体としたアルカリ環境下において、pH12.5以上では、モンモリロナイトの溶解とCSHやCASH等の生成が明瞭に認められた。一方、pH11の場合、モンモリロナイトの交換性陽イオンの変化を除いては、モンモリロナイトの溶解や鉱物の生成は固相の分析では明瞭に認められなかったが、液相の元素濃度変化から、モンモリロナイトの一部溶解と鉱物のわずかな生成が示唆された。
- 2) 花崗岩を低アルカリ性セメントの浸出液に80 で浸漬した結果、液相の元素濃度に変化が生じたが、造岩鉱物の溶解や新規鉱物の生成は明瞭に認められなかった。
- 3) 普通セメントの初期の浸出液pHが12.5以上であるのに対し、低アルカリ性セメントのそれは11程度であるため、ベントナイトや岩石に与える影響はより小さく、処分場環境の長期安定性確保に有利であると考えられる。

### 謝辞

本研究は、核燃料サイクル開発機構からの委託研究<sup>10)</sup>として実施したもので、同機構の関係各位に有益なご助言を頂いたことに謝意を表します。

### 参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構, 電気事業連合会: TRU廃棄物処分概念検討書, JNC TY1400 2000-001, TRU TR-2000-01(2000)
- 2) Savage, D., Bateman, K., Hill, P., Hughes, C., Milodowski, A., Pearce, J., Rage, E. and Rochelle, C.: Rate and Mechanism of the Reaction of Silicates with Cement Pore Fluids, *Appl. Clay Sci.*, 7, pp.33-45 (1992)
- 3) Duerden, S.L.: Review of the Interactions between Bentonite and Cement, DOE Report No. DoE/HMIP/RR /92/031 (1992)
- 4) 久保 博, 黒木泰貴, 三原守弘: ベントナイト系緩衝材のコンクリート間隙水による長期変質の基礎研究, *土と基礎*, 46-10, pp.31-34 (1998)
- 5) 黒木泰貴, 久保 博, 川地 武: 放射性廃棄物処分施設のベントナイト系緩衝材に関する研究(その1), *大林組技術研究所報*, No.56, pp.141-144 (1998)
- 6) 入矢桂史郎, 竹田宣典, 十河茂幸: ポゾランを高含有した低アルカリ性コンクリートの開発, *大林組技術研究所報*, No.66, pp.63-70 (2003)
- 7) Atkinson, A.: The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal, U.K. Atomic Energy Authority Report AERE-R-11777 (1985)
- 8) Adler, M., Maeder, U., Waber, H. N.: High-pH alteration of argillaceous rocks: an experimental study, *Sc heiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 79, pp.445-454 (1999)
- 9) 大和田仁, 三原守弘, 黒木泰貴, 有本邦重: アルカリ溶液中での花崗岩の変質挙動, *核燃料サイクル開発機構技術資料*, JNC TN8400 200-027 (2000)
- 10) 大林組: 低アルカリ性コンクリートの実用性試験及び変質評価, *核燃料サイクル開発機構 委託研究報告書*, TJ8400 2002-038(2002)