

放射性廃棄物処分におけるベントナイト層の長期性能に関する研究

三好 悟 木村 志 照 森 上 慎 也
(広島支店石内東造成JV)
 甚野 智子 山 本 修 一
(本社土木本部)

Study on Long-term Performance of Bentonite Layer in Radioactive Waste Repository

Satoru Miyoshi Yoshinobu Kimura Shinya Morikami
 Tomoko Jinno Shuichi Yamamoto

Abstract

It is important to appropriately evaluate the long-term performance of the bentonite layer in a radioactive waste repository because it can considerably affect the repository function for containment and delay of nuclides. Thus far, limited knowledge has been available on alkali alteration phenomena of highly compacted bentonite and their effect on its physical properties. In this study, we developed an apparatus for testing alkali alteration phenomena of highly compacted bentonite and its physical properties. Through studies conducted using the apparatus, we concluded that the alkali dissolution rate of montmorillonite in highly compacted bentonite is less than 9.7×10^{-13} mol/m²/sec and that the hydraulic conductivity of the bentonite layer is affected by the pore structure, which can be refined by the effect of dissolution and precipitation of minerals in bentonite, as well as by the density of the bentonite layer and the electrolyte concentration of pore solution.

概 要

放射性廃棄物処分におけるベントナイト層の性能は処分場の核種閉じ込めと移行抑制の機能に大きな影響を及ぼすことから、その長期にわたる性能の変化を適切に予測評価することが重要である。これまで、実際に使用される密度で締固められたベントナイト層のアルカリ変質挙動とその物理的特性に関する知見は限定的であった。本研究では、高密度に締固められたベントナイトのアルカリ変質挙動と物理的特性を同時に計測することができる実験装置を開発した。それを用いた室内実験により、熱力学的飽和に近い環境において、締固めベントナイトにおけるモンモリロナイトのアルカリ溶解反応速度は 9.7×10^{-13} mol/m²/sec未満であることがわかった。また、ベントナイト層の透水係数は、締固め密度や透過する液の塩濃度のほか、アルカリ変質に伴う鉱物の溶解と新たな鉱物の生成に伴う間隙構造の変化の影響を受けることがわかった。

1. はじめに

1.1 背景

我が国では、放射性廃棄物は、再処理施設において使用済燃料からウランやプルトニウムを回収した後に残る核分裂生成物を主成分とする高レベル放射性廃棄物（HLW）と、それ以外の低レベル放射性廃棄物（LLW）の大きく二つに区分され、LLWは、発生場所や放射能レベルによってさらに区分される。これらの放射性廃棄物は、その区分によってそれぞれ異なる深度や方式によって埋設処分される¹⁾。

HLWについては、これまでの検討により、Fig. 1に示す「多重バリアシステム」によって地下300mより深い地層中に埋設、隔離されることが法律により定められている²⁾。また、LLWのうち、例えば、放射能レベルの比較的高い廃棄物は、建造物の基礎や地下鉄、共同溝などの一般的な地下利用に対して十分に余裕をもった50から100m程度の深度に、コンクリートでトンネル型やサイロ型の建造物を構築し、埋設処分することが示されている³⁾。この指針に基づく施設概念の一例をFig. 2に示す⁴⁾。

このような施設が建設される場所は放射性廃棄物処分場（処分場）と呼ばれる。

上で述べたような処分施設概念（処分概念）では、低透水性と吸着性により核種の移行を遅延する機能が期待される自然の粘土の層を設けることが考えられている。HLWの場合は緩衝材、余裕深度処分の場合は低透水層と呼ばれる層である。粘土層は、ベントナイトを主材料として構築されることが検討されている。

ベントナイトの主成分はモンモリロナイトという粘土鉱物である。ベントナイトの性質は、モンモリロナイトの、水と接触すると内部に多くの水分子を取り込んで膨らむ「膨潤」という性質により特徴付けられる⁵⁾。ベントナイトを高密度に締固めて水分を加え一定体積に保てば、膨潤作用により内部応力（膨潤応力）が発生する。膨潤応力により周囲に作用する圧力は膨潤圧力と呼ばれる。ベントナイトには、膨潤応力を生じた状態では透水性が非常に小さいという性質（低透水性）、欠損などが生じたとしても、膨潤作用により変位し欠損部分を充填する性質（自己修復性）がある。ベントナイトの低透水性および自己修復性は、処分場の緩衝材や低透水層に期

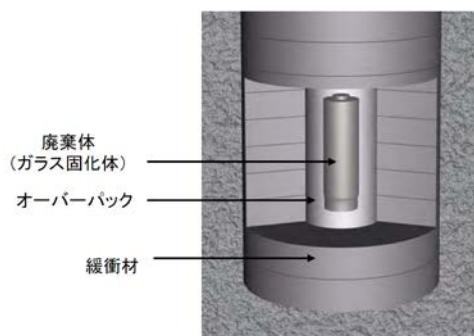


Fig. 1 HLW処分場における多重バリアシステム¹⁾
Multiple Barrier System in HLW Repository¹⁾

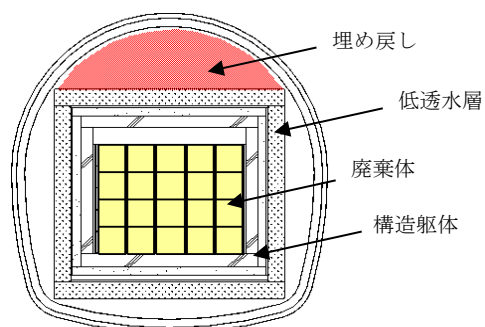


Fig. 2 余裕深度処分場の埋設概念の例
One of the Alternatives of Japanese
Intermediate-level Waste Disposal Concepts

待される重要な機能である。

1.2 既往研究

放射性廃棄物処分では、バリアシステムは、埋設する廃棄物の性質上、長期間にわたり所要の性能を発揮する必要がある。ベントナイトに顕著な影響を与える可能性がある化学的要因として、セメント系材料から浸出するアルカリ性の水の影響が挙げられる。Fig. 1とFig. 2などで例示した処分施設において、ベントナイト層に接触するように構築されるセメント系バリア材から浸出するpH12、ときにpH13以上の液に長期間暴露されたとき、ベントナイトが鉱物的に影響を受け、透水性や膨潤性が変化していく可能性が指摘されている⁶⁾。

アルカリ溶液に対するベントナイトの挙動に関しては、これまでに非常に多くの研究が実施され、数々の知見が得られてきた^{7), 8)ほか多数}。液固比が高い状態でのバッチ式変質実験⁷⁾や、低密度のカラム状試料を用いた透過型の変質実験⁸⁾などにより、混合物を含まない純粋なモンモリロナイトの変質挙動を調べる研究が多く行われ、モンモリロナイトのアルカリ溶解反応の化学反応速度や、変質によって新たに生じる二次鉱物種の同定など、化学反応の見地からの知見が多く得られている。また、地層中の粘土鉱物を調べることにより、アルカリ環境に置かれたモンモリロナイトなどの鉱物が自然環境の中でどのように変遷していくかを体系的に捉える地質学的研究によ

り、長期間の粘土鉱物の変遷に関する知見が取りまとめられてきた⁹⁾。

1.3 目的

実際に処分場で用いられる密度でのベントナイトの変質挙動や、化学的変質の影響を受けた締固めベントナイトの透水性や膨潤性を実験的に調べる研究はこれまでにあまり行われてこなかった。この理由は、1つには、実際に処分場で用いられるベントナイトは、モンモリロナイトと随伴鉱物と呼ばれる様々な鉱物との複合材料で、これとアルカリ溶液と反応は化学的に複雑なため、分析や評価が難しかったこと、また、高密度に圧縮した状態では、固相に対する液相の体積が小さく化学反応が非常に緩慢に生じるため、実験に時間がかかること、などが挙げられる。

高密度の圧縮ベントナイトの変質挙動や、その影響により透水性や膨潤性などの物理的特性がどのように変化するか実験的に調べるのが今後の重要な課題であることは、関連研究機関などからも指摘されていた^{10)など}。

そこで、筆者らは、処分場の安全評価に対する信頼性向上のために、締固めたベントナイトにアルカリ液を透過して化学的に変質させながら、ベントナイトの物理特性の変化を計測できる実験装置を開発し、それを用いて高圧縮ベントナイトのアルカリ変質挙動を評価する手法を確立してきた^{11), 12)}。

ここでは、これまでに開発したベントナイト変質実験装置と実験および分析の手順を述べ、これまでに行ってきたいくつかの実験結果を示す。その上で、これまでに得られたデータを基に、ベントナイトに含まれるモンモリロナイトのアルカリ溶解速度、および、アルカリ溶液の影響によるベントナイトの透水係数の変遷について検討した結果を示す。

2. 方法

2.1 実験装置および手順

筆者らはFig. 3およびFig. 4に示す2種類の実験装置を開発した。Fig. 3は、アルカリ液を透過しながら、試料の膨潤圧と透水係数の変化を計測し、ベントナイトを透過して浸出する液を収集する装置を示す。内径60mm、厚さ10mmのステンレス製リングに、ベントナイト試料を所定の密度で充填し装置にセットされる。試料の上下に、ステンレス焼結フィルターをセットし、試料の間にはフィルター径0.25 μ mのメンブレンフィルターを挟む。送液タンクにはアルカリ溶液を充てんし、その気相は窒素ガスで置換する。窒素ガスポンプに接続された調圧器により、20kPa以上1.0MPa未満の任意の圧力を負荷し、試料に送液供給することができる。アルカリ溶液はベントナイト内部を化学的な影響を及ぼしながら透過し、上部のフィルターから浸出した後、空室を経由してビュレットに捕集され、約10mLごとに定量した後、溶存成分の分

析に供する。溶液の浸潤によりベントナイトは膨潤するが、上部のフィルターと接する載荷板の位置が反力棒により固定されるため試料は一定体積に保たれ、試料中に膨潤応力を発生する。これを反力棒とシャフトの間に設置したロードセルにより荷重として経時計測できる。ここで計測した荷重を試料断面積で除したものを以下では膨潤圧力と呼ぶ。

Fig. 4は、Fig. 3の装置から膨潤圧力を計測する仕組みを省いたもので、アルカリ変質挙動とその影響による透水性への影響を主に調べるための装置である。試料リングの内径は50mm、厚さは5mmである。

2.2 実験ケース

実験ケースの概要をTable1に示す。ケース1は、処分場でセメント系材料から浸出することが想定される液よりも高いpH13.7を呈する1.0 mol/dm³の水酸化ナトリウム溶液を用いて変質反応を促進し、過剰に変質が進行した状態での物理特性を計測することを目的として設定した。ケース2からケース4は、処分場において比較的初期に浸出すると考えられる液と同程度のpH13.2を呈する0.30 mol/dm³の水酸化ナトリウム溶液を用いて現実に近い条件での化学変質挙動を調べることを目的として設定した。これらは同条件で実験し、途中の固体の変化の状況を確認するために、ケース2, 3はケース4のおおよそ半分の期間で解体して固相試料の分析に供した。

試料は、全ケースについて、100%ベントナイト、締固め密度1.6g/cm³とした。HLWの地層処分で使用が検討されているのは、クニゲルV1（クニミネ工業）とケイ砂を質量比率7:3で混合した材料を乾燥密度1.6g/cm³以上に締固めたものである。余裕深度処分で使用が検討されているのは、クニゲルGX（クニミネ工業）を1.6g/cm³以上に締固めたものである。クニゲルGXは、ベントナイト原鉱を粉砕して最大粒径が10mmになるよう調整したベントナイト製品であり、クニゲルV1は粉砕して粉体として供給されるベントナイト製品である。ここでは、すべてのケースでクニゲルV1を使用した。

HLW処分では、深度300m以上での処分であり、放射性核種の崩壊熱の影響により、廃棄体の温度が80℃程度まで上昇すると考えられている。一方、余裕深度処分は埋設深度100m以内で廃棄体からの大きな発熱がなく、廃棄体温度は15℃程度である。ここでは、常温と同様の化学反応が生じてその反応速度だけが大きくなる温度条件を考慮して、全ケース70±0.2℃の恒温環境で実験した。

2.3 アルカリ溶液透過中の計測

アルカリ溶液を透過している間、膨潤圧力と透水係数を経時計測した。また、定期的に採取した浸出液試料について、25℃でのpH、電気伝導度、および、原子吸光度法により浸出液中のNa, K, Ca, Mg, Alの濃度、イオンクロマトグラフ法により、Cl⁻, SO₄²⁻の濃度、モリブデン青法により、Si濃度を経時計測した。

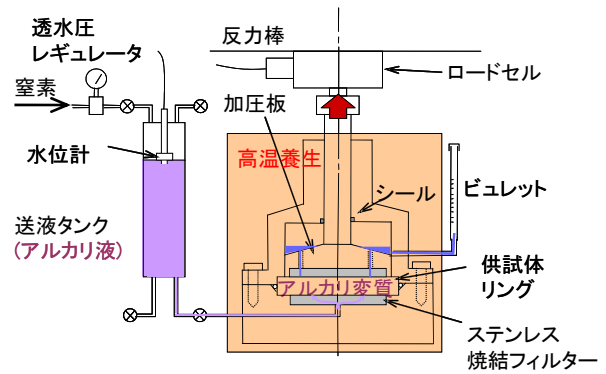


Fig. 3 水理-力学-化学連成変質実験装置 HMC-coupling Alteration Apparatus

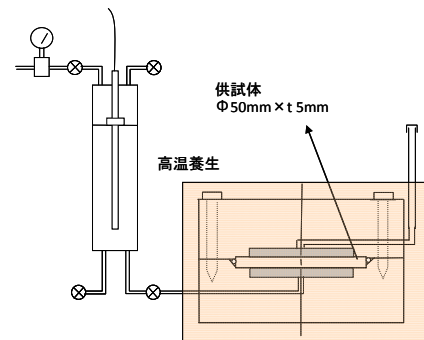


Fig. 4 水理-化学連成変質実験装置 HC-coupling Alteration Apparatus

Table1 実験ケース Experiment Cases

ケース	固相試料	作用する液	アルカリ溶液の透過期間
1	1.6g/cm ³ クニゲルV1	1.0mol/dm ³ 水酸化ナトリウム溶液	569日
2	"	0.30mol/dm ³ 水酸化ナトリウム溶液	166日
3	"	"	168日
4	"	"	336日

2.4 固体試料の分析

固相分析の目的は、化学的変質によるベントナイト構成鉱物の変化を定量的に捉えることである。そのため、ベントナイトの物理的性質に重要な影響を及ぼすと考えられる試料密度の変化、および、モンモリロナイトの含有率の変化を定量的に捉える。また、二次鉱物の生成量は透水性ほかの物理特性に影響を及ぼす可能性があることから、二次鉱物の生成の有無を把握し、これを定量する。また、これらの分析の結果として、アルカリ溶液透過後の試料の鉱物相、その質量比率を得ることができれば、アルカリ溶液透過中に計測した透水係数や膨潤圧力の変化と、化学的変質による鉱物的な変化量を結びつけ

るための検討に供することができる。

アルカリ溶液の透過後、試料を取り出し、次の手順により必要な個数および形状に分割して固体分析に供した。

はじめに、試料の鉛直方向の元素分布を計測するために、装置から取り出した試料の鉛直断面が露出するように、スライス状に切り出して真空乾燥し、樹脂を含浸して硬化した後表面を研磨して鏡面仕上げし、電子線マイクロアナライザ (EPMA) による分析に供する。

鉛直断面の元素マップにより、鉛直方向すなわちアルカリ溶液の流動方向における化学的変質の進行状況を確認し、試料の水平方向の分割数を決める。試料の分割厚さは最低2mm程度とする。

なるべく体積収縮しないように真空乾燥した試料を、専用器具を用いて上記で定めた厚さで削り出し、乾燥状態での質量を計測した後、以下の分析に供する。

X線回折 (XRD) 分析は、ベントナイト中の鉱物相の変化を計測するために実施した。メチレンブルー吸着量試験 (メチレンブルー試験) は、試料中のモンモリロナイトの比率を計測する試験方法である。鉱物相の変化のうち、ベントナイトの性能を左右するモンモリロナイトの比率を定量する目的で実施した。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察は、目視により二次鉱物の有無等を確認するために実施した。希塩酸による鉱物の定量は、ベントナイトに元々含まれる鉱物は希塩酸には溶解しないが、新しく生成した結晶度の低い、あるいは、非晶質の鉱物は希塩酸によく溶解するという性質を利用して、二次鉱物の含有率を定量するために実施した。原子間力顕微鏡 (AFM) は、探針と呼ばれる微細な計測具により顕微鏡の視野にある物質の大きさを精密に計測できる装置である。これを用いて、変質実験前後の試料に含まれるモンモリロナイトの結晶の大きさの変化を直接調べることにより、変質実験におけるモンモリロナイトのアルカリ溶解速度を求めた。

3. 結果

3.1 ケース1

3.1.1 アルカリ溶液透過中の計測 アルカリ液透過中の、透過圧力、膨潤圧力、累積流量をFig. 5に示す。

Fig. 5の縦軸第1軸は累積流量、第2軸は透過圧力と膨潤圧力、横軸は時間をそれぞれ表す。透過圧力は、200kPaまで昇圧した後、昇圧を止め、その後は20kPaで一定とした。透過圧力を20kPaにした後は、流量の変化は小さく、膨潤圧力は緩やかな減少傾向が実験終了近くまで続いた。

浸出液のpH、NaおよびSi濃度の計測結果をFig. 6に示す。Fig. 6の縦軸の第1軸は濃度、第2軸はpH、横軸は時間を表す。120日頃、急にNaおよびSiの濃度が増加した理由は次のように考えられる。120日より前、流速が小さい間は、鉱物の溶解によって生じたフリーのSiやAlと、アルカリ溶液によって供給されるNaによって何らかの二次鉱物が生成してNaおよびSiが消費されたため、浸出液

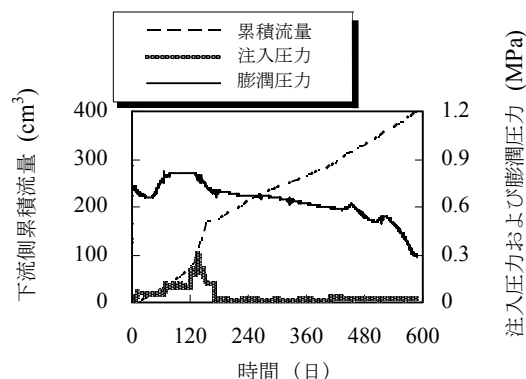


Fig. 5 ケース1における累積流量、透過圧力、および、膨潤圧力の時間変化
Temporal Changes of the Injection Pressure, the Swelling Pressure, and the Cumulative Flow Rate of the Outlet Solution in Case 1

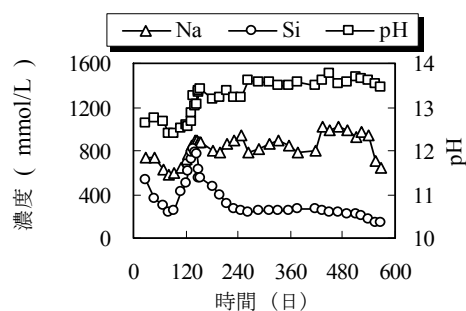


Fig. 6 ケース1における浸出液中のNa, Si濃度、および、pHの時間変化
Temporal Change of the Concentration of Na, Si, and pH of the Outlet Solution in Case 1

のNaおよびSi濃度が抑制されたが、120日頃流速が大きくなったことで間隙水の滞留時間が短くなり、試料中を透過している間の二次鉱物生成によるNaおよびSiの消費量が少なくなり、浸出液のNaおよびSiの濃度が増加した。

3.1.2 固相試料の分析 アルカリ溶液透過後、装置から試料を取り出し、Fig. 7のように分割してEPMAに供した。

EPMAによってSi, Na, Ca, Al, Mgの元素濃度マップを作成した。元の健全な試料の計測結果とともに、Siの計測結果をFig. 8に示す。この図では計測した試料に対する元素の質量比率を等値図により表しており、図の右に等値図の凡例を示す。この図から、約600日間のアルカリ液の透過により、試料がほぼ一様に変質したこと、また、アルカリ溶液透過中にケイ素が系外に浸出し、試料中のケイ素濃度が低下したことがわかった。その他の元素濃度は、ケイ素濃度の低下により、他の元素の濃度が相対的に高くなったと考えられる。

EPMAの結果、試料の元素分布はほぼ一様であったが、鉛直方向の変化を詳しく調べるため、Fig. 7のように残りの試料を水平5層に分割して以下の分析に供した。分割した試料を、上部 (すなわち下流側) から順にNo.1~No.5

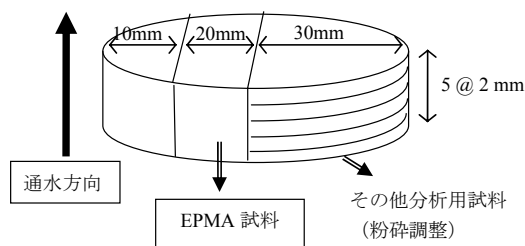


Fig. 7 ケース1における固体試料の区分
Division of Solid Sample in Case 1

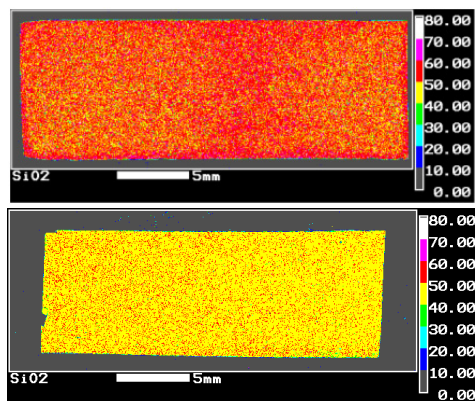


Fig. 8 EPMAによるケイ素濃度分布 (上:元のクニゲルV1, 下:ケース1のアルカリ溶液透過後)
Contour of Si Concentration (Up: Original Kunigel V1, Down: After Injection in Case 1)

と呼ぶ。

元の試料と試料No.1からNo.5のXRD分析の結果(XRDチャート)をFig. 9に示す。XRDチャートは、角度を変えてX線を照射したときの回折X線の強度を示すもので、ピークの角度と強度値により鉱物種を同定できる。Fig. 9より、アルカリ溶液透過後の試料 (No.1~5) には、クニゲルV1にはほとんど含まれない方沸石 (analcime) が含まれ、元の試料に多く含まれるクォーツのピークがほぼ消失したことがわかった。

Fig. 10に、試料No.1のSEM写真を示す。Fig. 10(a)は350倍、Fig. 10(b)は5000倍で撮影したものである。No.1に多く含まれる球状鉱物をSEM/EDXで定性および定量分析したところ、方沸石であることが確認された。

元の試料および、No.1~No.5各層の乾燥密度計測、メチレンブルー試験結果、および、二次鉱物の定量の結果をTable2に示す。メチレンブルー試験結果では、モンモリロナイト含有率99.9%以上の試薬 (日本粘土学会「モンモリロナイト (月布) 」) のメチレンブルー吸着量に対する比をモンモリロナイト含有率とした。アルカリ溶液透過後の試料の乾燥密度は元の試料に比べて約30%減少し平均 $1.13\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、モンモリロナイト含有率の平均値は0.560であった。これらの計測値と元の試料の体積より、元の試料に26.6g含まれていたモンモリロナイトは、アルカリ溶液透過後約33%減少し、17.9gに減少

したことがわかる。Table2において方沸石の比率は、元の試料に対する質量比として示した。

上記の定量の結果をまとめると、ベントナイト中の鉱物の質量比率は、Fig. 11に示すように、元の試料がモンモリロナイトを59%、その他の鉱物 (随伴鉱物) を41%含んでいたのに対し、アルカリ溶液透過後は、元の試料の質量100%に対して、29%が溶解して系外に浸出し、モンモリロナイトは40%に、随伴鉱物が20%、そして、方沸石が11%となった。

AFMを用いて、アルカリ溶液透過前後の試料に対して、モンモリロナイトの結晶100個の底面面積 (BSA) を計測した。BSAの平均値の差を、溶解したモンモリロナイトの質量に換算して溶解速度を求めた。元の試料からNo.1、および、元の試料からNo.5への変化に対するモンモリロナイト溶解速度は、それぞれ、 9.37×10^{-13} 、 1.34×10^{-12} ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{sec}$)であった。

3.2 ケース2, 3, 4

3.2.1 アルカリ溶液透過中の計測 ケース2から4のうちケース4について、アルカリ溶液の透過圧力および浸出液の累積流量をFig. 12に、Na, Siの濃度、および、pHをFig. 13に示す。透過圧力は実験開始より約30日かけて0.3MPaまで徐々に昇圧し、その後はほぼ一定に保った。浸出液の流量は、初期と比べてやや増加する結果となった。また浸出液のNa, Si濃度は徐々に増加し、100日程度でほぼ一定になった。ケース2, 3の計測結果は図示しないが、ともに、アルカリ溶液透過終了まで、Fig. 12およびFig. 13と類似する結果であった。

3.2.2 固相試料の分析 アルカリ溶液透過後、固相試料をケース1と同様に分割してEPMAに供した。アルカリ溶液透過中、Alの浸出が認められなかったことからAlを不動相とみなした上で、ケース2, 3, 4の元素分布を比較するため、 SiO_2 と Al_2O_3 のモル比率 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) のマップをFig. 14に示す。ケース4では全層ほぼ均一にケイ素の濃度が低下しているのに対し、ケース2, 3では、ケイ素の濃度の顕著な変化は流入面から中央付近であることがわかる。

これより、ケース4の試料は区分せず、ケース2, 3の試料は上下2層に区分して以下の分析に供することとした。区分した試料をそれぞれ、ケース2 (または3) -上 (または下) と呼ぶ。

方沸石の次強ピークが散乱角 (2 θ) 15.8°に現れることから、その周辺の散乱角を特に詳しく計測したXRD分析の結果をFig. 15に示す。元の試料、ケース2, 3, そして、ケース4の順にピーク強度が大きくなっており、アルカリ溶液の透過期間にしたがって方沸石がわずかに生成したことが確認できる。SEM/EDXによる観察においても、わずかに方沸石を確認した。希塩酸による定量により、生成した方沸石の質量比率は、元の試料の質量の1%未満であることがわかった。

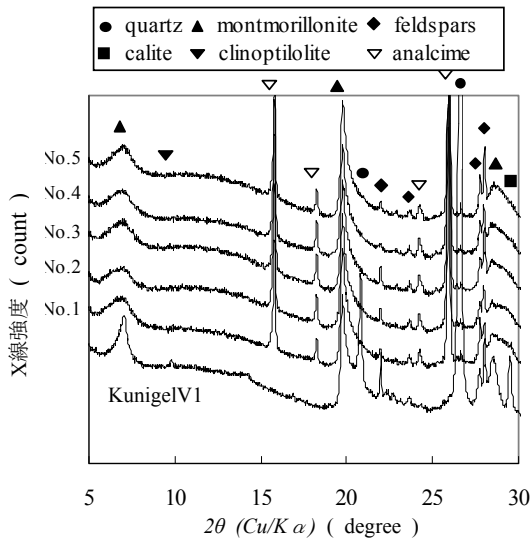


Fig. 9 元の試料およびNo.1～No.5のXRDチャート
XRD Charts of KunigelV1 and No.1-No.5

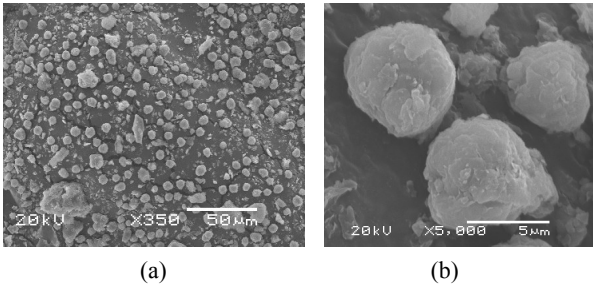


Fig. 10 No.1のSEM写真 (a : 350倍, b : 5000倍)
SEM Images of No.1 (a: x350, b: x5000)

Table 2 ケース1各層の乾燥密度, 鉱物含有率
Density and Mineral Mass Fractions in Case 1

層	乾燥密度 g/cm ³	Mont. 含有率	二次鉱物含有率
No.1	1.12	0.567	0.112
No.2	計測せず	0.570	0.126
No.3	1.13	0.559	0.131
No.4	計測せず	0.555	0.131
No.5	1.13	0.548	0.106

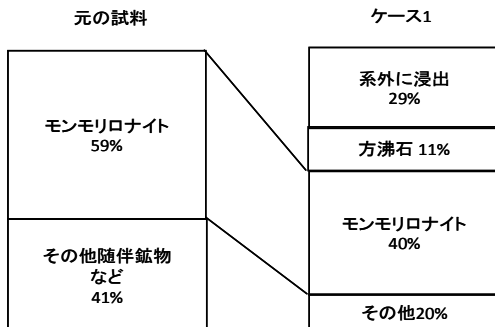


Fig. 11 元の試料とケース1の鉱物相の対比
Comparison of Mineral Phase between No.1 and the Original Material

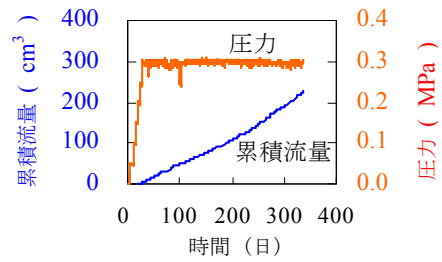


Fig. 12 ケース4における累積流量と透過圧力
Flow Rate and Pressure in Case 4

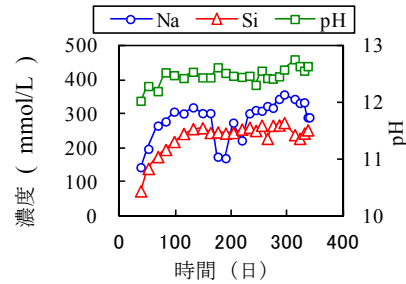


Fig. 13 ケース 4における浸出液のNa, Si濃度,
および, pHの時間変化
Temporal Changes of Concentration of Na and Si,
and pH of Outlet Solution in Case 4

各試料の密度, および, メチレンブルー試験によるモンモリロナイト含有率をTable3に示す。試料の体積あたりのモンモリロナイト質量はケース2,3とケース4の間に大きな相違が見られなかった。このことは, ケース4の後半すなわち170日程度以降では, モンモリロナイトの溶解反応があまり進行しなかったことを示している。

AFM分析によって計測した, 元の試料, ケース2-上下, および, ケース4のBSAの度数分布により, 元の試料とケース2-上下の間には統計的有意差があったが, ケース2-上下とケース4の間には有意差はなかった。元の試料とケース3-上下の比較, および, ケース3-上下とケース4の比較についても同様の結果であった。このことから, 初期からケース2, 3を解体した167日までは, モンモリロナイトは比較的速く溶解したが, それ以降ケース4を解体した350日までは, モンモリロナイトの溶解は緩慢でほとんど進行しなかったと言える。このことは, ベントナイトに含まれるモンモリロナイトには, 溶解速度の比較的大きい部分と, 比較的小さい部分があることを示している。天然の鉱物の結晶端部には, 通常, エッチピットという結晶構造が不完全な部分があり, アルカリ溶液の透過の初期には, このエッチピットなどの結晶度の低い部分が比較的速く溶解し, その他の部分は緩慢に溶解したと考えられる。Table4に, 元の試料に対する各ケースのBSAの変化を用いて, 式(1), (2)のように求めたモンモリロナイト溶解速度を示す。

$$(\text{モンモリロナイトの溶解量}[\text{g}]) = (\text{BSAの差}[\text{m}^2]) \times (\text{結晶の厚さ}[\text{m}]) \times (\text{真密度}[\text{g}/\text{m}^3])$$

(1)

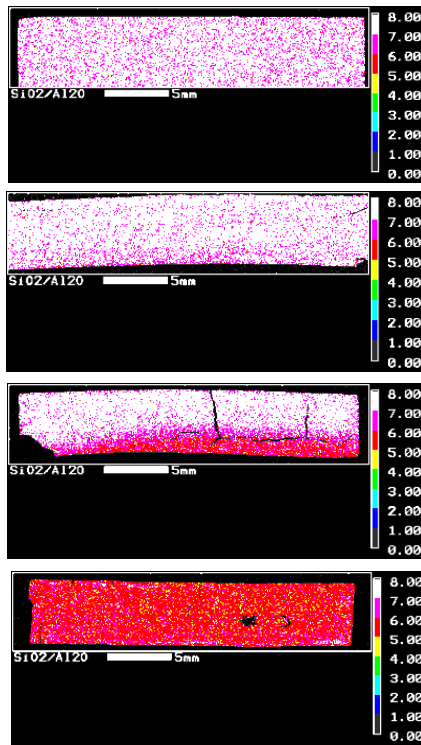


Fig. 14 上から順に元のクニゲルV1, ケース2, 3, 4におけるSiO₂/Al₂O₃モル比率マップ
Map of Mol ratio of SiO₂/Al₂O₃ in the Original KunigelV1, Case 2, 3, and 4

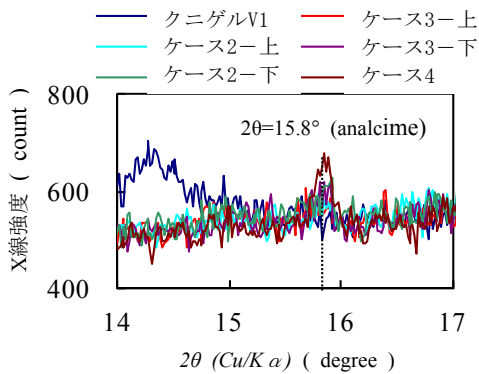


Fig. 15 クニゲルV1, ケース2, 3, 4のXRDチャート
XRD Charts of the KunigelV1, Case 2, 3, and 4

$$\begin{aligned}
 & \text{(モンモリロナイトの溶解速度[mol/m}^2\text{/sec)} \\
 & = \text{(モンモリロナイトの溶解量[g])} \div \text{(分子量[g/mol])} \\
 & \quad \div \text{(エッジ面積[m}^2\text{])} \div \text{(反応時間[sec])} \quad (2)
 \end{aligned}$$

4. 考察

モンモリロナイトの溶解反応速度, および, アルカリ浸出液の影響を受けた締固めベントナイトの透水係数は, 処分場で想定される環境から離れた実験条件において計測されることが多かった。それに対して本研究では, 得

られたデータをなるべく直接利用することができるように, 処分環境に近い実験条件下での計測を試みた。

ここでは, 本研究で得られた本研究での計測値と, 既往の研究における計測値を比較し, 相違が見られる場合は, その要因となった点について考察する。

4.1 溶解反応速度

鉱物のアルカリ溶解反応速度は, 単位時間あたり単位面積あたりの溶解モル量として表われ, その大きさは周辺の環境に影響を受ける。モンモリロナイトのアルカリ溶解反応速度は, pH, 温度, および, 熱力学的飽和度等の諸要因に影響されることがわかっている。多くの研究により, モンモリロナイトを含む多様な鉱物の溶解速度を, 化学反応シミュレーションなどに適用しやすいよう, pH, 温度, 飽和度などの反応影響因子の数学関数として表わす努力がなされてきた。

4.1.1 AFMによる溶解速度の計測下限値 AFMによって溶解速度を求める際, 元の試料と計測対象の2つの試料に含まれるモンモリロナイトの結晶寸法の分布が, 統計的に有意な差を持つことが必要である。このことは, AFMによって計測できる溶解反応速度が統計的な下限値を持つことを意味する。本研究のAFMによる計測で採用した結晶数100と, 元の試料に含まれるモンモリロナイト結晶のBSAの分散から, t検定による有意差水準95%でのBSA平均値の差の下限値は, $8.32 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ と求まる。

Fig. 14に示すように試料中のSi濃度が一様ではないケース2-上下およびケース3-上下のモンモリロナイト含有率がほぼ同等であったことから, モンモリロナイトの溶解しやすい部分は, ケース2, 3を解体した時点で試料の下流端部まで溶解しており, 固相試料のSi濃度の差は随伴鉱物の溶解によるものと考えられる。

残りの溶解しにくい部分のモンモリロナイトの溶解量は, ケース2 (または3) とケース4を連続した実験と見なしたときのケース2 (または3) とケース4の解体後のモンモリロナイト量の差と考える。その差は, 統計的に有意ではなかったため, 溶解しにくい部分の溶解量を確定的に求められないが, 少なくとも, 上で求めた「有意差水準95%によるBSAの差の下限値」に相当するモンモリロナイト量未満であると言える。このことから, 溶解しにくい部分の溶解速度は, 式(1)のBSAの差に「有意差水準95%によるBSAの差の下限値」を, 式(2)の反応時間にケース2 (または3) とケース4の実験期間の差183日を適用し, $9.7 \times 10^{-13} \text{mol/m}^2\text{/sec}$ 未満と計算される。

4.1.2 既往の研究との比較 小田, 他¹³⁾は, 様々な条件で計測されたモンモリロナイト溶解速度の実測値を用いて, 溶解速度 r (mol/m²/sec)を式(3)のように与えた。

$$r = 5.32 \cdot e^{-\frac{49.1 \times 10^3}{RT}} \cdot \left(1 - \exp \left[2.56 \times 10^{-5} \left\{ \frac{\Delta Gr}{RT} \right\}^3 \right] \right) \quad (3)$$

Table 3 ケース2から4のアルカリ溶液透過後の各層の乾燥密度と鉱物含有率
Density and Mineral Fraction of Each Layer of Case 2, 3, and, 4 after Injection of Alkali Solution

ケース	乾燥密度 g/cm ³	モンモリロナイト含有率	試料体積あたりのモンモリロナイト質量 g/cm ³
ケース2-上	1.52	0.574	0.872
ケース2-下	1.46	0.606	0.885
ケース3-上	1.43	0.622	0.890
ケース3-下	1.44	0.609	0.877
ケース4	1.32	0.671	0.886

Table 4 ケース2, 3, 4の溶解反応速度
Montmorillonite Dissolution Rate in Case 2-4

ケース	評価方法		溶解速度 Mol/m ² /sec
	開始	終了	
2	初期試料	ケース2-上 終了時 (166日)	3.36×10 ⁻¹²
	初期試料	ケース2-下 終了時 (166日)	2.91×10 ⁻¹²
3	初期試料	ケース3-上 終了時 (168日)	2.59×10 ⁻¹²
	初期試料	ケース3-下 終了時 (168日)	2.94×10 ⁻¹²
4	初期試料	ケース4 終了時 (336日)	1.51×10 ⁻¹²

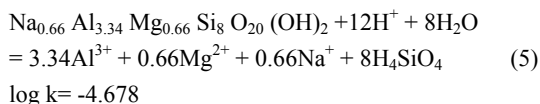
ここに、R: 気体定数 (kJ/mol/K), T: 絶対温度 (K), ΔGr: モンモリロナイトのモル生成ギブス自由エネルギー (kJ/mol)。ΔGrは次式で表わされる。

$$\Delta Gr = RT \ln \left(\frac{IAP}{K} \right) \quad (4)$$

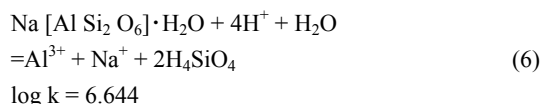
ここに、IAP: 溶解反応に関係する溶存化学種の活量積, K: 反応平衡定数。すなわち、ΔGr/RTはモンモリロナイトの熱力学的飽和度 (飽和度) log₁₀(IAP/K) の2.303倍 (なぜなら、ln(x)=2.303×log₁₀(x)) を表しており、モンモリロナイトが熱力学的に未飽和の場合は負の値になる。

式(3)と本研究のケース2, 3, 4で計測した溶解速度を比較検討するために、ケース2, 3, 4の浸出液におけるモンモリロナイトの飽和度 (70℃) の時間変化を求めた。この計算は、米国地質調査所が開発した地球化学平衡計算ライブラリ IPHreeqc ver.3¹⁴⁾を用いて、VBA for MS-Excelをフロントエンドにして行った。モンモリロナイトおよび方沸石の溶解反応の熱化学平衡式には、次の式(5)および式(6)をそれぞれ用いた¹⁴⁾。

モンモリロナイト:



方沸石:



ここで、Mgは高アルカリ溶液環境では溶解度の低い鉱物として存在するため、浸出液中の濃度は計測下限値未満であった。計測下限値1.0×10⁻³mmol/L以下の値を設定しても、ΔGrの計算値はほとんど変化しなかったため、設定値は1.0×10⁻³mmol/Lとした。他の溶存種の濃度には計測値を用いた。pHは25℃での計測値のため、70℃を対象とした平衡計算ではこの計測値を用いずチャージバランスによる収束計算で決定されるように設定した。

上記のように求めた、ケース4試料の浸出液のΔGrをFig. 16に示す。浸出液は、モンモリロナイト、方沸石いずれに対しても過飽和状態であったことがわかる。このことは、試料中に、両鉱物の飽和度が負から正に転換するフロントが存在したことを意味する。すなわち、Fig. 17に示すように、アルカリ溶液を透過している間、モンモリロナイトが溶解し、溶解成分により方沸石が析出したと考えられる。

アルカリ溶液透過中の間隙液のモンモリロナイト飽和度を評価するために、ここでは、1次近似として、元のアルカリ溶液と浸出液の成分濃度の平均値により、試料中の間隙溶液のΔGrを評価した。ケース4の評価結果をFig. 18に示す。小田、他¹³⁾によるモンモリロナイト溶解速度の関数モデルと、本研究での計測下限値、および、本研究での計測値をFig. 19に示す。横軸は、モンモリロナイト生成ギブス自由エネルギー (0kJ/molで熱力学的飽和)、縦軸は溶解反応速度を示す。ケース2~4の計測値は、ΔGrの平均値をマーカーで、ΔGrの幅を線で表した。(最初の浸出液は、ベントナイトの不飽和時の影響を受けているので除外した。)

元の試料とケース2, 3, 4の間で計測された値は、小田、他(2013)のモデルより大きいのが、これは、試料中の溶解しやすい部分の影響を受けたためである。長期の変質挙動の評価には、ケース2, 3からケース4への状態変化を用いるのが適切である。この実験のΔGrの範囲での溶解速度は、計測下限値である9.7×10⁻¹³mol/m²/sec未満 (Fig. 19の青い斜線部分) となる。純粋モンモリロナイトにより計測されたデータに基づいて提案された式(1)と、この実験のΔGrの範囲において整合的であると言える。

本研究では、圧縮ベントナイト中のモンモリロナイトの溶解量は小さく、上記のように溶解速度の特定には至らなかった。処分環境での動水勾配は非常に小さく、間隙液の滞留時間が長いメオン強度は高く、モンモリロナイトの飽和度は大きな値となると考えられる。処分場の性能評価の信頼性向上のため、高い飽和度でのモンモリロナイトの溶解速度を示すことは重要である。今後はアルカリ液の透過期間を長くするなど、実験条件を改善することが必要である。

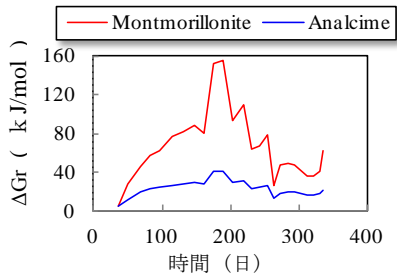


Fig. 16 ケース4におけるアルカリ溶液透過中の浸出液の ΔGr の時間変化
Temporal Change of ΔGr of Outlet Solution during the Injection in Case 4

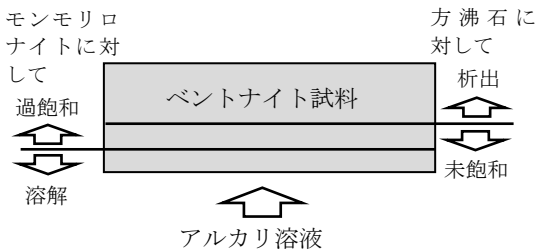


Fig. 17 アルカリ溶液透過中の間隙溶液の状態
Status of Pore Solution during the Injection of Alkali Solution

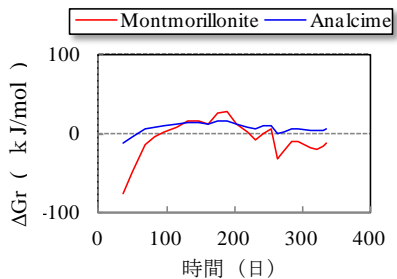


Fig. 18 ケース4におけるアルカリ溶液透過中の試料間隙溶液の ΔGr 推定値の時間変化
Temporal Change of Evaluated ΔGr of Pore Solution during the Injection in Case 4

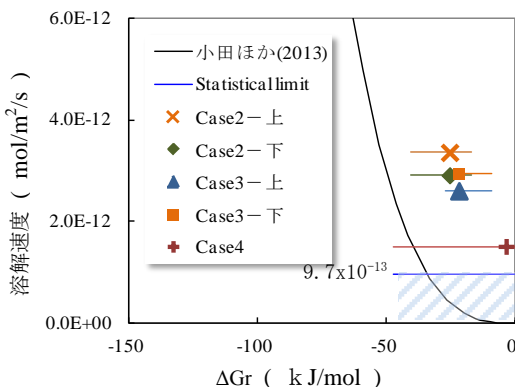


Fig. 19 計測されたモンモリロナイトの溶解速度と小田, 他¹³⁾による溶解速度モデル
Measured Dissolution Rate of Montmorillonite and the Model of Oda et al.¹³⁾

4.2 透水係数の変化

処分場のベントナイト層の透水係数は、様々な固相密度および液相の塩濃度（塩化ナトリウム溶液など）に対して計測されてきたが、アルカリ変質した固相や、アルカリ溶液を液相に用いた透水試験はこれまでほとんど行われていないため、このような条件でのベントナイト層の透水係数に関する知見は限定的である。

本研究での計測値と、先行研究における透水係数計測値¹⁵⁾（JNC計測値）を、Fig. 20に示す。横軸はモンモリロナイト部分密度、縦軸は透水係数を示し、JNC計測値を●で、本研究の計測値を×で示す。JNC計測値に関しては、“塩濃度凡例”に示すように、そのデータの計測に供した溶液の塩濃度を規定濃度で示す。また、ケース1から4は70°Cでの計測値なので、比較のために25°C相当の値に換算した。換算は、25°Cと70°Cにおける純水の静粘性係数と密度の比を用いて行った。

JNC計測値は、塩濃度が高いほど、そして、モンモリロナイト部分密度が小さいほど、大きくなる傾向を示した。ケース2, 3, 4では、モンモリロナイト部分密度が初期の1.25g/cm³程度から、アルカリ液透過後、1.06から1.15程度まで低下したのに対して、透水係数は1倍~1.8倍程度の増加で、JNC計測値での変化と同程度であった。ところが、JNC計測値で、塩濃度の大きな（1.0N以上）溶液を用いた場合、モンモリロナイト部分密度が、例えば、1.1g/cm³程度から0.9g/cm³程度まで減少すると、透水係数は数十倍になる傾向が見られるのに対して、ケース1では、モンモリロナイト部分密度が初期の1.25g/cm³からアルカリ溶液透過後に0.77g/cm³程度まで低下した際、透水係数は2.2倍程度の増加であった。

JNC計測値では固相試料にはすべてクニゲルV1が用いられているのに対して、本研究のケース1では、モンモリロナイトおよび随伴鉱物が溶解して方沸石が生成したが、これらの粒径は5 μ m程度以下で、溶解した随伴鉱物よりも小さい結晶であった。これにより変質試料の間隙径が元の試料に比べて微細化し、透水係数の増加の幅が小さかったと考えられる。処分場ベントナイト層の長期の化学的影響による性能変化を評価するためには、アルカリ溶液の浸潤に伴う化学反応に伴うモンモリロナイトなどの鉱物の溶解と、二次鉱物の生成による鉱物相の変化のほか、これらに起因する間隙構造の変化を考慮する必要があると言える。

5. まとめ

- 1) 高圧縮ベントナイトのアルカリ溶液による変質挙動と、膨潤性および透水性の変化を同時に計測できる室内実験装置を新たに開発し、放射性廃棄物処分場での実際の密度に締固めた試料を対象にしたアルカリ変質実験が可能になった。
- 2) 上記の装置により高圧縮ベントナイトの長期ア

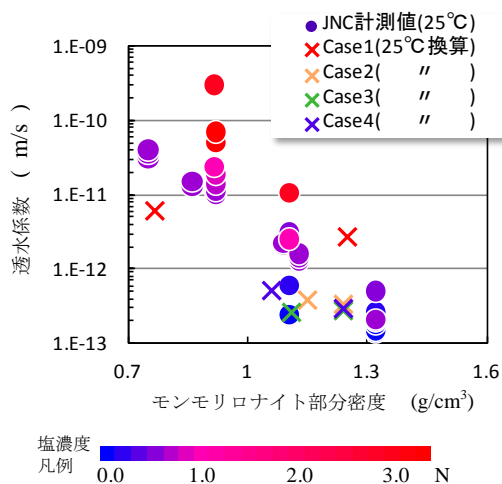


Fig. 20 ケース1から4における透水係数計測値と様々な環境での既往の計測値

Measured Hydraulic Conductivity in Case1-4 and the Values in Various Circumstances by Previous Studies

ルカリ変質実験を実施した。この実験により、ベントナイト中のモンモリロナイトは、溶解しやすい部分と溶解しにくい部分からなり、長期の変質挙動に係ると考えられる溶解しにくい部分の溶解反応速度は、 $9.7 \times 10^{-13} \text{ mol/m}^2/\text{sec}$ 未満であることがわかった。

本研究で得られた、締りめベントナイトにおける熱力学的飽和度の高い間隙溶液におけるモンモリロナイトの溶解反応速度の計測値は、純粋モンモリロナイトでの溶解速度計測値を基にした既往の溶解反応速度モデルと整合的であることがわかった。

- 3) これまでほとんど計測されてこなかったアルカリ溶液により化学的影響を受けた高圧縮ベントナイトの透水係数の変化を計測した。

ベントナイトの透水係数変化の影響因子は、主に、モンモリロナイト部分密度と間隙溶液のイオン強度であると捉えられ、それらを変化させた環境での透水係数データが取得されてきた。本研究により、アルカリ変質により構成鉱物相が大きく変化するような場合、これまでに理解されてきたよりも小さい透水係数を示すことがわかった。

これより、アルカリ変質ベントナイトの透水係数を理解する枠組みにおいて、新たに、構成鉱物相の変化による間隙構造の変化を考慮に入れる必要があることが示唆された。

謝辞

本稿は、日本原燃株式会社殿の委託検討業務の成果を一部含みます。また、北海道大学大学院工学研究科環境循環システム専攻佐藤教授と研究室の皆様は、本研究の

計測の一部を担当するとともに、終始適切な助言を与えてくださいました。ここに謹んで謝意を表します。

参考文献

- 1) 経済産業省：放射性廃棄物のホームページ、<http://www.enecho.meti.go.jp/rw/index.html> (2013.6.21現在)
- 2) 特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律、(2000)
- 3) 原子力委員会：現行の政令濃度を超える低レベル放射性廃棄物処分の基本的考え方、(1998)
- 4) 佐々木泰、他：低レベル放射性廃棄物の余裕深度処分に関する検討状況、資源と素材、Vol.125, pp.347~357, (2009)
- 5) 日本粘土学会編：粘土ハンドブック(第三版)、(2009)
- 6) 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構：TRU廃棄物処分技術検討書—第2次TRU廃棄物処分研究開発取りまとめ—、(2005)
- 7) 久保博、他：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調査、土と基礎、Vol. 41, pp.31~41, (1998)
- 8) T.Sato et.al: Dissolution Mechanism And Kinetics of Smectite Under Alkaline Conditions, NUMO-TR-04-05, pp.A3-38~A3-41, (2004)
- 9) 小田治恵、他：緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオ、JNC-TN8400-2005-020, (2005)
- 10) 財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター：平成19年度 人工バリア長期性能評価技術開発 報告書、(2008)
- 11) S.Miyoshi et al.: Laboratory experiments on the alteration of highly-compacted bentonite by alkaline solution and the effects on physical properties, Proceedings of the ASME 2011 14th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, Reims, France, (2011)
- 12) S.Miyoshi et al.: Experimental Study on Alteration of Highly Compacted Bentonite -Dissolution Rate of Montmorillonite and the Effect on Permeability-, Proceeding of Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, (2012)
- 13) 小田治恵、他：セメント系材料由来のアルカリ性条件下における緩衝材の鉱物学的変遷シナリオに基づく化学反応・物質移動連成解析、粘土科学、Vol.51, pp.34~49, (2013)
- 14) BRGM: Thermoddem, <http://thermoddem.brgm.fr/> (2013.6.21現在)
- 15) USGS: IPhreeqc (Version 3.0), http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/ (2013.6.21現在)
- 16) 伊藤弘之、他：ベントナイト系材料の飽和透水係数の変遷評価式、JNC-TN8400-2005-029, (2005)