

鉄との相互作用による緩衝材への変質影響評価：影響要因に関する解析的検討

笹本広*¹ James Wilson*² 佐藤努*³

高レベル放射性廃棄物の地層処分における性能評価は、評価対象となる期間が長期にわたるため、このような長期においては緩衝材が変質し、緩衝材に期待される性能にも影響が生じる可能性がある。本報告では、処分環境において緩衝材が被ると予想される変質のうち、オーバーパックの候補材である炭素鋼（鉄）と緩衝材（ベントナイト）の相互作用を対象とし、鉄による緩衝材の変質影響に関する既往の知見を整理するとともに、それを踏まえた鉄との相互作用による緩衝材の長期的な変質評価のための手法を諸外国における先行事例も参考にしつつ開発した。

変質評価手法の開発に当たっては、鉄-ベントナイト相互作用に伴う長期的な変質影響の評価で考慮すべき主要な現象を概念モデルとして整理した。概念モデルで考慮した現象のうち、緩衝材の変質に影響を与えると考えられる主要な反応・プロセスとして、1) オーバーパックの腐食反応に伴う Fe^{2+} の供給、2) 圧縮ベントナイト中での Fe^{2+} の拡散、3) スメクタイト結晶端への Fe^{2+} の吸着や層間でのイオン交換、4) スメクタイトの鉱物学的変化に伴う二次鉱物の生成を抽出した。これらの主要な反応・プロセスを対象に、緩衝材の変質への影響が最も大きいと考えられる要因を解析的に検討した。

Keywords: 地層処分, 緩衝材, 変質評価, 鉄-ベントナイト相互作用

Performance assessment of geological disposal systems for high-level radioactive waste requires a consideration of long-term systems behaviour. It is possible that the alteration of swelling clay present in bentonite buffers might have an impact on buffer functions. In the present study, iron (as a candidate overpack material)-bentonite (I-B) interactions were evaluated as the main buffer alteration scenario. Existing knowledge on alteration of bentonite during I-B interactions was first reviewed, then the evaluation methodology was developed considering modeling techniques previously used overseas.

A conceptual model for smectite alteration during I-B interactions was produced. The following reactions and processes were selected: 1) release of Fe^{2+} due to overpack corrosion; 2) diffusion of Fe^{2+} in compacted bentonite; 3) sorption of Fe^{2+} on smectite edge and ion exchange in interlayers; 4) dissolution of primary phases and formation of alteration products. Sensitivity analyses were performed to identify the most important factors for the alteration of bentonite by I-B interactions.

Keywords: geological disposal, buffer material, evaluation of alteration, iron-bentonite interactions

1 はじめに

わが国における高レベル放射性廃棄物の地層処分概念では、わが国が変動帯に位置するという地質学的特徴を踏まえ、地質環境の長期安定性に配慮し、地下 300 m 以深の安定な地質環境に人工バリアと天然バリアを組み合わせた多重バリアシステムを構築することが想定されている[1]。人工バリアの1つである緩衝材は、ガラス固化体が格納された金属製の容器（オーバーパック；OP、材質としては炭素鋼が有力な候補）と地層（岩盤）との間に充填される粘土材料である。緩衝材には、物理的・化学的緩衝機能によりガラス固化体を保護するとともに、周囲からの地下水の浸透や流れを抑制し、地下水に溶出した放射性核種を吸着することにより、放射性核種の移行を遅延することが期待されている。このような機能を有する粘土として、Na 型スメクタイトを含む圧縮ベントナイトが有力な候補材として想定されている[2]。

人工バリアには、各々期待されている性能が処分環境に

おいて長期にわたり健全に保持されることが要求される。しかしながら、高レベル放射性廃棄物の地層処分における性能評価は、評価期間が数十万年を超えるような長期間であるため、このような長期においては緩衝材が変質し、緩衝材に期待される性能にも影響が生じる可能性がある。このため、わが国における高レベル放射性廃棄物の地層処分の技術的信頼性を示した地層処分研究開発の第2次取りまとめでは、緩衝材の変質に関わる既往の研究例をもとに、処分環境下で発生する可能性のある変質現象を抽出・列挙し、各々の現象に対する変質シナリオに基づき緩衝材変質の発生可能性について検討するアプローチが採られた[2]。また、同様なアプローチに基づき、第2次取りまとめ以降に報じられた緩衝材の変質に関する研究事例による知見等も踏まえ、緩衝材の長期安定性に関する再評価も行われた[3]。さらに、粘土科学に関する国内の専門家により、処分環境において緩衝材が被ると予想される変質のうち、とくに緩衝材の性能評価上重要と考えられる OP との相互作用、セメント材料との相互作用、スメクタイト溶解における微生物影響および圧縮条件での短期的・長期的変質影響に焦点を当てたレビューが行われ、近年の研究動向や今後の研究展開もまとめられている[4]。その中では、具体的な処分候補地が未定、緩衝材の選定も未定、さらに地下水組成等も不確定の状況においては、さまざまな状況に対応できるように、想定される現象の原理を正確に理解しておくことの重要性が強調されている[4]。

本報告では、上述した処分環境において緩衝材が被ると予想される変質のうち、OP の候補材である炭素鋼（鉄）と緩衝材の相互作用を対象とし、鉄による緩衝材の変質影響に関する既往の知見を整理した結果や、それを踏まえた鉄との相互作用による緩衝材の長期的な変質評価のための手法開発について述べる。また、本手法を用いて鉄との相

Evaluation of bentonite alteration due to interactions with iron: sensitivity analyses to identify the important factors for the bentonite alteration by Hiroshi SASAMOTO (sasamoto.hiroshi@jaea.go.jp), James WILSON and Tsutomu SATO

*1 日本原子力研究開発機構 幌延深地層研究センター

Japan Atomic Energy Agency, Horonobe Underground Research Unit
〒098-3224 北海道天塩郡幌延町北進 432-2

*2 クインテッサ株式会社

Quintessa Limited

The Hub, 14 Station Road, Henley-on-Thames, Oxfordshire RG9 1AY,
United Kingdom

*3 北海道大学大学院工学研究院 環境地質学研究室

Hokkaido University, Laboratory of Environmental Geology
060-862 札幌市北区北 13 条 8 丁目

† 本研究は、経済産業省・資源エネルギー庁からの受託事業である平成 21・22 年度「処分システム化学影響評価高度化開発」で得られた成果の一部である。

(Received 23 April 2013; accepted 26 September 2013)

互作用による緩衝材の変質への影響が最も大きいと考えられる要因を解析的に検討した結果について報告する。

2 鉄による緩衝材の変質影響

2.1 鉄による緩衝材変質に関する既往知見の整理

高レベル放射性廃棄物の地層処分における地下水シナリオ[2]では、処分後、地下水に飽和した圧縮ベントナイトと炭素鋼オーバーパックの境界で、鉄腐食生成物の膨張による緩衝材のさらなる圧縮や緩衝材微細間隙への鉄腐食生成物の物理的侵入、鉄イオンの圧縮ベントナイトへの拡散による二次鉱物の沈殿や緩衝材構成鉱物との反応（例えば、スメクタイトの変質等）が想定される[4]。

鉄による緩衝材の変質としては、スメクタイトのイオン型の変化（Fe 型化）やスメクタイトの変質（クロライト化、ノントロナイト化、鉄サポナイト化、バーチェリン化等）が挙げられる[3]。Fe 型化は、Fe イオンが交換性陽イオンとして Na 型スメクタイトの層間イオンとイオン交換することで生じる。スメクタイトの膨潤性は、層間陽イオンの水和力と層電荷の関係に影響しており[5]、層間イオン種の違いにより影響を受けると考えられる。スメクタイトの変質としては、スメクタイトの結晶中の八面体の中心イオンの一部が Fe に置換されるような変化（ノントロナイト化や鉄サポナイト化）と粘土鉱物の結晶構造自体が異なるような変化がある（クロライト化やバーチェリン化）。前者の場合、結晶構造は変わらないため、スメクタイトの有する諸特性への影響は小さいと考えられるが、後者の場合は、非膨潤性の鉱物への変化であり、緩衝材の機能への影響は大きいと考えられる。このため、鉄による緩衝材の長期安定性評価において、とくに非膨潤性鉱物への変化に係る現象の発生可能性についての検討が重要になる。ちなみに、鉄とスメクタイトの反応により生成可能性が考えられる膨潤性に乏しい鉱物としては、1:1 型の蛇紋石族に属するパーチェリン・クロンステダイト等、1:1 型のカオリン族に属するオーディナイト、2:1:1 型の緑泥石（クロライト）族の鉱物、スメクタイトとクロライトの混合層鉱物（コレンサイト）等が挙げられる。

鉄共存下でのスメクタイトの長期安定性を評価する上で、鉄との相互作用に関するナチュラアナログ研究は重要な知見を与えてくれる。Odin[6]は、亜熱帯地域での沿岸～河口周辺の堆積物中（20℃程度）に緑色の粘土鉱物（海緑石やオーディナイト）の生成を確認した。海緑石は、鉄に富むスメクタイトの溶解～再結晶により生成し[7]、オーディナイトは嫌気的な浅層堆積物中で Fe^{2+} とゲル状のスメクタイトとの反応により生成したと推定されている[6]。また、このような環境で温度が上昇し、より還元的な条件に変化することで、Fe に富んだクロライトに変化し得るとしている[7]。Savage ら[8]は、Odin[6]の調査例をもとに、鉄に富む溶液とスメクタイトとの反応を速度論的に解釈し、オストワルド段階則により、オーディナイト、クロンステダイト、パーチェリンの準安定相が生成し、最終的には緑泥石が安定な変質生成物として生じるとしている。また、Fukushi ら[9]は、川崎ベントナイト鉱床で観察された緑色

脈を伴うベントナイト試料を詳細に調査し、緑色に変色した部分は、スメクタイト、海緑石、黄鉄鉱およびオパールから構成されていることを明らかにした。また、これらの鉱物の共生関係から、生成環境として 100℃未満の熱水で pH は中性～アルカリ性、還元環境であることを推察している。さらに、Pérez del Villar ら[10]は、スペインのアルメリアに位置する貫入岩周辺の凝灰岩層を対象に、Fe や Mg に富んだスメクタイトの生成要因について考察し、初生物質として存在した Al に富んだスメクタイトが 75～95℃の海水類似の組成の水と反応することで生成したことを報じている。なお、Fe や Mg の供給源としては、凝灰岩層に貫入した石英安山岩に由来すると推定されている。

上述したナチュラアナログの例は、鉄を含む溶液とスメクタイトとの反応であり、反応プロセスの類似例ではあるが、処分環境で想定されるシステムである金属鉄と圧縮ベントナイトの反応とは少し異なる。このようなシステムの類似例としてのナチュラアナログ研究として、Kamei ら[11]の好例がある。Kamei らは、月布ベントナイト鉱床の鋼製支保と約 5.5 年にわたり接触した部分に認められた緑色のベントナイトを調査し、スメクタイトの Fe 型化が生じたことを確認している。また、Jullien ら[12]は金属鉄と粘土鉱物との反応のアナログとして、隕石の一種である炭素質コンドライトが大気圏外における変遷過程で、鉄と粘土鉱物の相互作用により変質影響を受けた例があることを報じている。この例では、変質環境として、温度は 20～150℃、還元環境で、固液比は小さく、処分環境に類似していると推察されており、このような条件下で鉄に富んだ蛇紋石族の粘土鉱物（クロンステダイト、パーチェリン）の生成が確認されている。

一方、金属鉄が共存する条件下での粘土鉱物の反応性を調べるための室内試験は、出発物質となる粘土鉱物の種類、温度、pH、溶液組成、鉄／粘土比、固液比等をパラメータとし、これまでに多数、実施されている。Lantenois ら[13]は、スメクタイトと鉄粉を 80℃、鉄／粘土（重量）比＝1 の条件で 45 日間反応させた。その結果、金属鉄の酸化に伴い二八面体スメクタイトは不安定化するが、三八面体スメクタイトは不安定化しなかった。金属鉄の腐食生成物としては磁鉄鉱が認められ、二八面体スメクタイトは SiAlFe ゲル相および Fe に富む 7Å の粘土鉱物に変質した。スメクタイトの変質の程度は、共存する陽イオンの種類や八面体中の Fe^{3+} の量等によっても異なることが示唆されている。Wilson ら[14]は、スメクタイトと鉄粉を FeCl_2 溶液に混合し、80、150、250℃の条件で 90～92 日間反応させた。その結果、250℃での試験では Fe に富む 7Å の粘土鉱物の生成が X 線回折分析により確認された。この生成物の熱力学的な安定性について、変質生成物としてクロライト、鉄サポナイト、パーチェリン等を想定し、これらの鉱物の熱力学データをもとに検討したところ、パーチェリンが安定に存在し得ることが推定された（Wilson ら[15]）。また、Habert ら[16]は、スメクタイトと鉄粉を 150℃および 200℃、鉄／粘土比＝1/30 の条件で 30 日および 60 日間反応させた。この試験は Lantenois ら[13]よりも鉄／粘土比が小さい条件であるが、温度が高く、反応生成物としては Fe に富む 7Å の粘土鉱物

が確認された。なお、この試験では鉄の腐食生成物は確認されなかった。Perronnet ら[17]は、FoCa7 ベントナイトと鉄粉を用い、Lantenois ら[13]と同様に 80℃、45 日間の反応期間とし、鉄／粘土比を 0～1/3 の間で変化(1/30, 1/15, 1/7.5, 1/5, 1/3.75)させた試験を行った。この試験では CEC (Cation Exchange Capacity ; 陽イオン交換容量) の値をスメクタイトの変化の指標として評価し、鉄／粘土比が 1/30～1/7.5 の間で CEC の値が減少し始め、スメクタイトの変質や腐食生成物の生成が生じるのを確認した。また、鉄／粘土比がより大きい条件(1/7.5～1/5)では鉄に富む 7Å の粘土鉱物の生成が観察された。さらに、鉄／粘土比が大きくなると(> 1/3.75) 腐食生成物は消失し、鉄に富む 7Å の粘土鉱物のみが生成した。なお試験後溶液の pH は、金属鉄が存在しない場合は pH 7.4、鉄／粘土比が 1/30～1/7.5 の場合は pH 8.3、鉄／粘土比が 1/3 の場合で pH 9.4 となり、共存する鉄の量が増えることで試験系の溶液の pH が上昇している。笹本ら[18]は、Lantenois ら[13]や Perronnet ら[17]の試験例を参考に、不純物の含有量の少ないクニピア F から精製された試料を用い、温度(80, 150℃)、試験期間(45, 90 日)、溶液組成(蒸留水、模擬降水系地下水、人工海水)、鉄／粘土比(0.1, 0.2, 0.5, 1.0)等をパラメータとしたバッチ試験を行った。試験の結果、鉄に富む 7Å の粘土鉱物の生成が明瞭に観察されたのは、鉄／粘土比が大きく(1.0)、温度が高く(150℃)、蒸留水が用いられた場合に限られた。また、鉄／粘土比や温度が同一の場合、蒸留水>模擬降水系地下水>人工海水の順にスメクタイトの変質への影響が小さくなる傾向が認められ、この傾向は試験後溶液の pH 上昇(蒸留水: pH 約 12, 模擬降水系地下水: pH 約 11, 人工海水: pH 約 8)と関係していた。

上述した室内試験は、鉄粉やベントナイト粉を用いた懸濁系での試験であり、処分環境のような圧縮系とは異なる。圧縮系での試験としては、人工地下水を用い鉄製ワイヤーを埋め込んだMX-80ベントナイトを飽和密度 2.0 g/cm^3 に圧縮調整し、 50°C で1年程度、 30°C で約2年程度反応させた試料を対象に鉄製ワイヤー周辺の粘土の鉱物学的調査を行った例がある[19, 20]。この調査の結果では、鉄製ワイヤー周辺の極近傍に認められる変質ハローの部分には、CECの減少やMgおよびFeに富んだ粘土鉱物の生成が示唆されている。Kumpulainen ら[21]は、 0.5 mol/L のNaCl溶液を用い、乾燥密度 $1.5 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ のMX-80ベントナイト中に炭素鋼の試験片を埋め込み、室温で約8年間反応させた試験後試料を用い、炭素鋼試験片と接した粘土部分の変質状況を調査した。その結果、炭素鋼との接触部は未接触部分と比較するとFeが増加していたが、メスバウアー分析では八面体の Fe^{3+} の還元は生じておらず、スメクタイトの変質は生じていなかった。Ishidera ら[22]およびUeno ら[23]は、人工海水や 0.1 mol/L の HCO_3^- を含む $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$ 型の溶液を用い、乾燥密度 1.8 g/cm^3 のクニピアFおよびクニゲルV1中に炭素鋼の試験片を埋め込み、酸素濃度 1 ppm 以下の雰囲気制御ボックス中において 80°C で約10年間反応させた試験後試料を対象に、炭素鋼接触部の粘土部分の変質状況を調査した。調査の結果、人工海水でクニピアFを用いた試験では、腐食生成物である $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が炭素鋼接触部から

1mm 程度の深さまでベントナイト側に分布していたが、スメクタイトの変質は認められなかった[22]。一方、人工海水およびクニゲル V1 を用いた試験では、スメクタイトの一部の混合層鉱物（コレンサイト）や Fe 型化への変化が示唆された[23]。

上述したように、鉄による緩衝材の変質は、変質条件により顕著に異なるため、想定される処分環境を十分に考慮した上で発生可能性を検討することが必要である。また、処分場の温度条件としては、第2次取りまとめ[2]では、OP／緩衝材境界での温度が100℃を下回る処分場デザイン（廃棄体の設置間隔、坑道間距離）を基本として検討されているが、このような保守的な温度制限は処分サイトの裕度拡大や処分費用の側面では合理的なクライテリアではないため、諸外国では、温度制限の見直しの可能性に係る検討も進められている[24]。これらの動向等も踏まえると、発生可能性の高い変質現象として、非膨潤性鉱物への変化も想定した緩衝材の長期安定性に関わる評価が必要になると考えられる。

2.2 緩衝材の長期安定性評価の考え方

柴田ら[3]は、第2次取りまとめ[2]やその後の緩衝材の長期安定性に関する再評価[3]における地層処分性能評価への反映を念頭にした緩衝材の長期安定性評価のための具体的な手順として、Fig. 1 に示すようなフローを提示している。

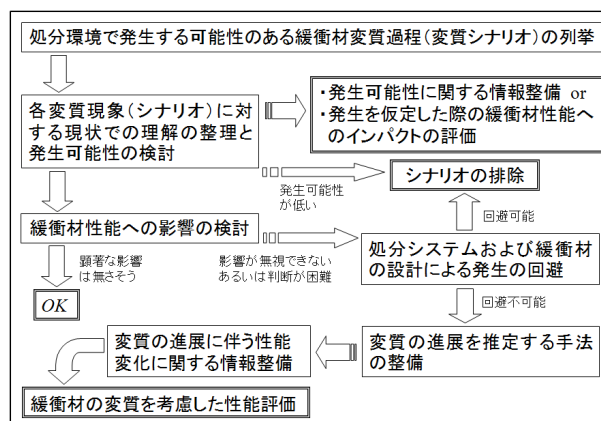


Fig. 1 Schematic diagram for evaluation flow of the long-term stability of buffer material for HLW disposal (from Shibata et al. [3])

このフローでは、緩衝材の変質に関する科学的知見に基づき処分環境下での発生可能性について検討し、その結果、発生可能性が高く、緩衝材の変質による緩衝材性能への影響が無視できない、あるいは変質に伴う影響が判断できない場合は、処分システムの設計等により影響の回避の可否が検討される。検討の結果、影響の回避が不可能な場合、緩衝材の変質が進展してゆく程度を推定するための手法の整備や変質の進展に伴う緩衝材の性能変化に関する情報の整備等が必要となる。

2.1 節で述べたような非膨潤性鉱物への変化も想定した緩衝材の長期安定性を評価する場合、緩衝材の変質の進展を推定するための変質評価手法の開発が必要である。

Table 1 Summary of literature survey regarding to the dominant reactions and relevant parameters for iron-bentonite interactions.

文献	計算コード	ベントナイト／岩石(空隙率)	温度／期間	考慮された主な反応	腐食速度／腐食生成物	Feの拡散係数	変質生成物	スメクタイト溶解速度	空隙変化の計算条件への反映
Wersin et al. (2006) [25]	PHREEQC (1次元)	MX80 (0.44, $\rho=1.56$ g/cm ³)	25°C／～5万年	腐食反応, Feの拡散, イオン交換, 酸塩基反応, 表面反応 (Fe)	1 $\mu\text{m/y}$ / Magnetite, Siderite, FeS	$\text{De}=2 \times 10^{-11}$ m ² /s	考慮せず	考慮せず	考慮せず
Hunter et al. (2007) [26]	PHREEQC (1次元)	MX80 (0.004 ^{*1} , Cl diffusion porosity, $\rho=1.8$ g/cm ³)	25°C／約2年	腐食反応, Feの拡散, イオン交換, 酸塩基反応, 表面反応 (Fe)	0.6 $\mu\text{m/y}$ (H ₂ ガスの発生量からの見積もり) / Fe(OH) ₂ , Magnetite	$\text{De}=1.2 \times 10^{-10}$ ~ 10^{-11} m ² /s	考慮せず	考慮せず	考慮せず
Bildstein et al. (2007) [27]	CRUNCH (1次元)	MX80 (0.37) / Bure泥質岩 (0.15)	50°C／5000年 (ベントナイト空隙閉鎖)	腐食反応, Feの拡散, スメクタイトの溶解, 変質生成物の生成	4.3 $\mu\text{m/y}$ / Goethite, Siderite, Magnetite	$\text{De}=10^{-11}$ m ² /s	Cronstedtite, Chamosite, Saponite	Log K = -12.8 at 25°C (Ea=60 kJ/molで50°Cの値を計算)	考慮 (Archie's law ^{*2} をもとに, 空隙変化に伴うDe変化を計算)
Savage et al. (2010) [8] ^{*3}	QPAC (1次元)	MX80 (0.42, $\rho=1.59$ g/cm ³)	25°C／～10万年	腐食反応, Feの拡散, スメクタイトの溶解, 変質生成物の生成	2 $\mu\text{m/y}$ / Goethite, Siderite, Magnetite	— 記述無し	Berthierine, Cronstedtite, Chlorite, Saponite, Clinoptilolite, Analcime	Log K = -13.6 at 25°C	考慮せず

*1: Total porosity (0.4程度) に対し, 膨潤状態での陰イオンの移行空隙 (free-water volume) として推算された値を利用

*2: $\text{De} = \text{D}_0 \exp [-\text{Ea}/\text{R} (1/\text{T} - 1/298.15)] \sigma^m$, ここで, De は実効拡散係数, D₀ は自由水中の拡散係数, Ea は活性化エネルギー, R はガス定数, T は絶対温度, σ は空隙率, m はセメンテーションファクター

*3: 変質生成物の生成順序 (時間的変遷過程) を速度論的に評価した解析を実施

3 鉄との相互作用による変質評価手法の開発

3.1 諸外国等の先行事例における評価手法の例

鉄との相互作用に伴う緩衝材の変質評価は, これまでに諸外国において幾つかの事例が先行して行われている [25-27, 8]. 本研究における変質評価手法の開発に当たっては, 既往の変質評価例を対象に, 考慮すべき現象 (反応) や各々に対するパラメータの設定例等を調査・比較し, 変質評価のための概念モデルの検討やパラメータの設定に当たり参考とした。

Table 1 に, 鉄との相互作用に伴う緩衝材の変質に関わる既往の評価事例で考慮された主な反応や各パラメータの設定例をまとめる。

Table 1 に示した既往の評価例では, 計算コードとして, いずれの例でも 1 次元での化学反応—物質移行の連成解析コード (PHREEQC[28], CRUNCH[29], QPAC[30]) が用いられている。空隙の取り扱いについては, Hunter ら[26]の例を除けば, いずれも物理的な空隙の値が用いられている (Hunter ら[26]の例では, ベントナイトが膨潤した状態で, 陰イオンの移行に寄与すると考えられる空隙: free-water volume のみを反応に寄与する空隙として考慮している)。対象とした評価期間は, Hunter ら[23]の例を除けば, 数千年～数万年を対象にしており, 温度条件は, Bildstein ら[27]の例を除けば, 25°Cであった。また, 各事例で考慮された主な反応のうち, 共通事項は, 鉄の腐食反応およびベントナイト中での鉄の拡散である。その他の反応としては, 変質物の生成を考慮していない事例 (Wersin ら[25]および Hunter ら[26]) では, スメクタイトの溶解を想定していないため, イオン交換反応, 酸塩基反応および表面反応を考慮し, 一方, 他の事例 (Bildstein ら[27]および Savage ら[8]) では, 鉄の溶解に伴う pH の上昇 (たとえば, $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} =$

$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$) に伴うスメクタイトの溶解および変質生成物 (二次鉱物) の生成 (沈殿) を考慮している。なお, Savage ら[8]の例では, 二次鉱物の生成過程を速度論的に評価した解析も行っている。各々の事例で考慮された各反応に関わるパラメータ (腐食速度/腐食生成物, Fe の拡散係数, 変質生成物, スメクタイト溶解速度, 空隙変化の考慮の有無) の詳細は, Table 1 に示す通りであるが, このうち, Bildstein ら[27]の例では, 実験的にもとめられた空隙変化と実効拡散係数 (De) の相関関係 (Archie's law[31]) をもとの, 長期的な変質評価において空隙の減少に伴う De の変化を考慮した計算を行っている。

3.2 変質評価のための概念モデルの検討

鉄との相互作用に伴う緩衝材の変質評価にあたり, まず, 評価上考慮すべき主要な現象を 3.1 節で述べた諸外国等の先行事例における評価例を参考に整理し, 概念モデルを作成した。Fig. 2 に鉄—ベントナイト (緩衝材) 相互作用に関わる概念モデルを示す。

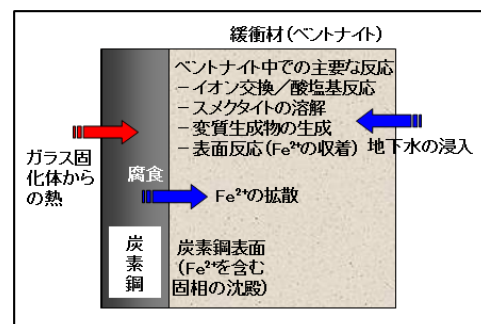


Fig. 2 Conceptual model for iron-bentonite interactions including the possible reactions and processes

Fig. 2 に示した概念モデルでは, 主な現象として, ガラス固化体の発熱, 地下水に飽和した緩衝材と接した炭素鋼

オーバーパック（OP）の腐食、周辺岩盤から浸入した地下水と緩衝材との相互作用、飽和した緩衝材と炭素鋼 OP の相互作用を対象とし、それらに関連する反応・プロセスを示している。これらのうち、鉄との相互作用による緩衝材の変質に影響を与えると考えられる主要な反応・プロセスを抽出／整理した（Fig. 3）。

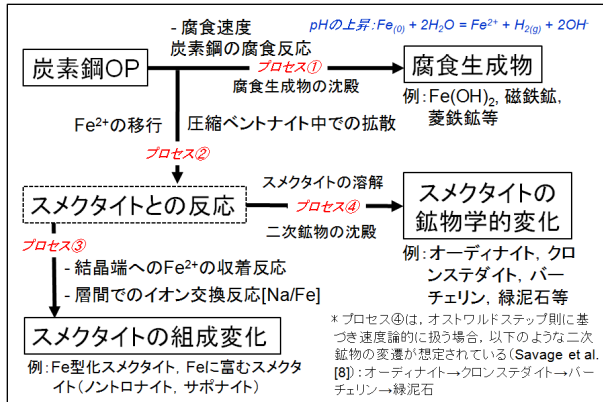


Fig. 3 Selected dominant reactions/processes which could alter the buffer material and their relations

まず、炭素鋼OPの腐食に伴い Fe^{2+} が生じるとともに、生成した Fe^{2+} が腐食生成物として沈殿するプロセス（プロセス①）が挙げられる。この反応の際、たとえば、鉄の溶解に伴い溶液のpHが上昇することが想定される。また、この反応の際に生じる $\text{H}_2(\text{g})$ は、腐食生成物の安定性に影響すると考えられており、とくに磁鉄鉱の生成との関連性が報じられている[32]。このような鉄の腐食反応が生じる際の腐食速度は、緩衝材側への鉄の供給速度にも関係するため重要な要因の1つであると考えられる。次に、腐食に伴い生じた Fe^{2+} の一部は、圧縮ベントナイト中を拡散で移行すると考えられる（プロセス②）。拡散で移行した Fe^{2+} は、ベントナイト中のスメクタイトと反応することが想定される。この際、スメクタイトの結晶端への Fe^{2+} の収着や層間でのイオン交換反応に伴い、スメクタイトの組成変化（Fe型化スメクタイト、Feに富むスメクタイトへの変化；ノントロナイト化等）が生じるようなプロセス（プロセス③）、または（あるいは同時に）炭素鋼OPの腐食に伴う溶液のpHの上昇により、スメクタイトの一部が溶解するとともに、拡散で移行してきた Fe^{2+} を取り込み、新たな二次鉱物（非膨潤性鉱物：パーチェリン等）として沈殿し、スメクタイトの鉱物学的変化が生じるようなプロセス（プロセス④）が考えられる。そこで、上述したような4つの主要なプロセスを対象に、どのプロセスが緩衝材の変化（変質）に与える影響が大きいかを解析的に検討することとした。

3.3 変質評価のための解析モデル・解析条件

3.3.1 解析モデル

(1) 解析体系

本報告における解析モデルとして検討した鉄－ベントナイト相互作用による緩衝材の長期的な変質評価のための解析体系をFig. 4に示す。

解析体系として、OP としての炭素鋼（鉄）と緩衝材と

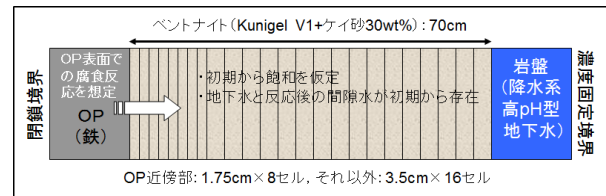


Fig. 4 One-dimensional domain for the simulation of iron-bentonite interactions

してのベントナイトを構成要素とし、緩衝材外側の地下水部分を含め、初期状態としては3次的に均一であると仮定し、便宜的に1次元での化学反応－物質移行解析を行う体系とした。OPの腐食は、OP表面のみでの反応を想定した。境界条件としては、OP側は閉鎖境界とし、物質移行は緩衝材側のみで生じるとし、緩衝材の岩盤側は一定の地下水組成による濃度固定境界として設定した。解析領域は、第2次取りまとめ[2]の緩衝材仕様に準拠し、長さ70cmの緩衝材部分を対象とした。なお、3.1節で述べた諸外国における既往の評価例[25-27, 8]では、鉄－ベントナイト相互作用に伴う緩衝材への顕著な影響は、OP近傍に限られていたため、本解析における解析メッシュの設定においても、OP近傍部分のセル（OP表面から8セル分）を他の部分に比べてより細かくした解析体系とした。また、緩衝材は初期から飽和しており、間隙中には地下水と反応後の間隙水が初期から存在するものと仮定した。さらに、緩衝材中の温度についても第2次取りまとめ[2]における温度制限の考え方（100℃以下）に準拠し、70℃で一定の条件を設定した。なお、実際には緩衝材中に温度勾配が生じ、それに伴う二次鉱物（ハライト等）の生成等も想定されるが、本解析では、緩衝材の変質影響に主眼をおいており、より変質影響が促進される可能性のある温度一定条件を仮定した。

(2) 解析コード

Fig. 4に示した解析体系での評価にあたり、本報告では、3.1節で述べた諸外国における既往の評価で利用された実績のある解析コードの1つであるQPAC[30]を適用した。QPACは、Quintessa Ltd.で開発された解析コードであり、さまざまな物理－化学現象を対象に非線形プロセスを連成させた解析も可能な柔軟性の高いコードである[33]。その中で、本報告では、QPACの解析機能の1つである化学反応－物質移行解析のためのモジュールを用いた。このモジュールを用いることにより、対象とする反応の平衡論および速度論的取扱いが可能であり、また化学反応に伴う二次鉱物の複合的な変遷（Savageら[8]により例示されたオストワルド段階則に基づく、緩衝材変質に伴う二次鉱物の速度論的変遷）やそれに伴う物質移行特性の変化（たとえば、空隙率の変化等）の評価等も行うことができる。これらすべてを取り込んだ評価を行うのが理想的ではあるが、本報告では、3.2節で述べたような4つの主要なプロセスに関わる反応を対象とし、緩衝材の長期的な変質への影響要因を比較検討することを主目的とした。なお、緩衝材変質に伴う二次鉱物生成の速度論的プロセスが上述した4つの主要なプロセスに与える影響については、別途、検討を進める必要がある。

3.3.2 解析条件

(1) 地下水組成・間隙水組成

緩衝材の岩盤側での濃度固定境界として、岩盤中の地下水組成については、第2次取りまとめにおいてレファレンススペースとして設定された降水系高 pH 型地下水[34]を仮定した (Table 2)。

Table 2 Intruding groundwater (from Yui et al. [34]) and initial bentonite compositions considered in the present study

	地下水組成	間隙水組成
pH	8.46	9.29
pe	-4.76	-6.19
T (°C)	25	70
Total [mol/kg]		
Na	3.55×10^{-3}	3.55×10^{-3}
K	6.15×10^{-5}	6.15×10^{-5}
Mg	5.00×10^{-5}	5.37×10^{-5}
Ca	1.09×10^{-4}	1.50×10^{-5}
Al	3.43×10^{-7}	1.80×10^{-5}
Si	3.39×10^{-4}	1.51×10^{-3}
Fe	9.73×10^{-10}	9.73×10^{-10}
F	5.40×10^{-5}	5.40×10^{-5}
Cl	1.46×10^{-5}	1.46×10^{-5}
C	3.50×10^{-3}	3.23×10^{-2}
S	1.11×10^{-4}	1.11×10^{-4}
B	2.93×10^{-4}	2.93×10^{-4}

飽和した緩衝材空隙中に初期に存在すると仮定した間隙水組成については、降水系高pH型地下水を緩衝材の主要構成鉱物であるNa型スメクタイト、玉随および方解石と70°Cの条件で平衡にさせるとともに、降水系高pH型地下水と同程度の還元状態を模擬するため黄鉄鉱-赤鉄鉱の平衡を仮定し、設定した (Table 2)。

(2) 緩衝材組成・間隙率

ベントナイトの構成鉱物としては、スメクタイト (46～49 wt%) を主成分とし、随伴鉱物として、方解石 (2.1～2.6 wt%)、石英 (0.5～0.7 wt%)、玉随 (37～38 wt%)、苦灰石 (2.0～2.8 wt%)、方沸石 (3.0～3.5 wt%)、黄鉄鉱 (0.5～0.7 wt%) が同定されている (たとえば、Odaら[35])。本解析では、モデルで考慮する反応を簡略化するため、反応に寄与する構成鉱物としては、スメクタイト、玉随、方解石および苦灰石のみとした。また、緩衝材としては、クニゲル V1 70 wt%とケイ砂 30 wt%を乾燥密度1.6 g/cm³で圧縮したものを想定することから、間隙率は0.4と設定した。本解析において設定した簡略化した緩衝材組成および各構成鉱物の体積割合をTable 3に示す。

Table 3 Simplified bentonite mineralogy considered in the calculations

鉱物名	重量/パーセント濃度 (wt %)	体積割合
スメクタイト	42.00	0.426
玉随	24.50	0.243
方解石	1.75	0.017
苦灰石	1.75	0.016
石英	30.00	0.298
合計	100.00	1.000

(3) イオン交換反応

クニゲル V1 に対するイオン交換反応に関わる基本定数 (陽イオン交換容量, 初期交換性陽イオン組成, イオン交換反応選択定数) については、これまでに、鈴木ほか[36]や小田・柴田[37]により報じられている。また、Fe²⁺とのイオン交換反応選択定数については、Kamei ら[11]により報じられている。これらの基本定数をもとに、本解析では、Table 2 に示した間隙水組成 (Ca/Mg 比の高い溶液) や炭素鋼 OP の腐食に伴う Fe²⁺の生成・移行に配慮し、主に関連する反応として Na⁺, Ca²⁺および Fe²⁺のイオン交換反応を考慮した (Table 4)。

Table 4 Relevant parameters and equilibrium constants of ion exchange reactions, protonation-deprotonation reactions and surface complexation reactions of Fe²⁺ on smectite

	パラメータ/平衡定数	出典
イオン交換反応関係	陽イオン交換容量[meq/100g]: 60.1	[36]
	初期交換性陽イオン組成 Z _{Na} 51.45 Z _{Ca} 7.41 Z _K 0.57 Z _{Mg} 0.66	[37]
	イオン交換反応選択係数 2NaX + Ca ²⁺ = 2Na ⁺ + CaX ₂ 0.69 2NaX + Mg ²⁺ = 2Na ⁺ + MgX ₂ 0.67 2NaX + K ⁺ = Na ⁺ + KX 0.42 2NaX + Fe ²⁺ = 2Na ⁺ + FeX ₂ 0.27	[37] [11]
酸塩基反応関係	酸塩基解離定数 Surf.sOH = Surf.sO ⁻ + H ⁺ log K = -7.92 Surf.OH + H ⁺ = Surf.sOH ₂ ⁺ log K = +5.67 表面サイト密度 = 6.48×10^{-5} [mol/g] 表面サイト有効比表面積 = 29 [m ² /g]	[37]
表面反応関係	表面錯体定数 (結晶端へのFeの収着, strong site) Surf.sOH + Fe ²⁺ = Surf.sOFe ⁺ + H ⁺ log K = -0.45 Surf.sOH + Fe ²⁺ + H ₂ O = Surf.sOFeOH + 2H ⁺ log K = -10.4 Surf.sOH + Fe ²⁺ + 2H ₂ O = Surf.sOFe(OH) ₂ ⁻ + 3H ⁺ log K = -19.8	[25]

(4) 酸塩基・表面錯体反応

クニピア F から精製された純粋な Na 型スメクタイトに対する酸塩基解離定数, 表面サイト密度, 表面サイト有効比表面積については、小田・柴田[37]により報じられている。一方、Fe²⁺のスメクタイト結晶端への収着に関わる表面錯体定数については、上記の試料についての測定値は報じられていないため、ここでは、Hunter ら[26]の解析で用いられていた MX-80 ベントナイトに対する報告値を参考値として利用した。Table 4 に、今回の解析で用いた酸塩基・表面錯体反応に関わる基本定数をまとめた。

(5) スメクタイト溶解速度

スメクタイトの溶解速度定数に関しては、クニピアFから精製された純粋なNa型スメクタイトを用い、温度 (30, 50, 70°C) およびpH (8～13) をパラメータとして得られた溶解速度式 (Satoら[38]) を参考にした。遷移状態理論に基づく鉱物の溶解速度式は、以下のように示される ([39])。

$$R = k \cdot A \cdot (a_{\text{H}^+})^{-n} \cdot (1 - Q/K) \quad (1)$$

ここで、

R : 鉱物の溶解速度 (mol/s)

k : 溶解速度定数 (mol/m²/s)

A : 鉱物の表面積 (m²)

a_{H^+} : H⁺の活量 (-)

n : 反応次数 (-)

Q：イオンの活量積 (-)

K：平衡定数 (-)

である。

本解析での設定温度である70℃の場合、 $\log k = -13.52$ mol/m²/s, $n = -0.27$ の値を用いた[38]。また、スメクタイトの表面積の値としては、Yokoyama ら[40]により報じられた Satoらと同試料に対する結晶端面の表面積の値 (5.40 m²/g) を用いた。

(6) 炭素鋼 OP の腐食速度

炭素鋼OPの腐食速度として、本解析では第2次とりまとめ[2]において保守的に設定された腐食速度 (10 μ m/y) の値を参考値として利用した。ちなみに、Bildsteinら[24]の解析では、腐食速度として、3 μ m/y (25℃) の値と活性化エネルギー (11 kJ/mol) をもとに、50℃での腐食速度を4.3 μ m/yとしており、これに基づく100℃では7 μ m/y程度となるため、他の解析例と比べても今回の設定値は極端に大きな値ではないと考えられる。なお、谷口ら[41]による3種類の水溶液 (低炭酸-低塩化物水溶液、人工海水、高炭酸塩-高塩化物水溶液) を用いた圧縮ベントナイト中での10年間の炭素鋼腐食量 (50℃, 80℃) の測定に基づけば、多くの条件で1年以降は腐食の進展が抑制され、1年以降の腐食速度はおおむね1 μ m/y以下であることが報じられている (ちなみに、本解析の溶液条件としては、上記の試験条件の中では低炭酸-低塩化物水溶液の条件に類似)。このことから、第2次とりまとめの設定値よりも1桁小さい腐食速度も考慮することとした。

(7) Fe²⁺の拡散係数

緩衝材中での Fe²⁺の拡散については、Kozaki ら[42]による圧縮ベントナイト (乾燥密度 1.2 g/cm³) 中でのみかけの拡散係数 (Da : $1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-14}$ m²/s, 室温) を1つの参考値とした。また、本解析ではスメクタイト層間への Fe²⁺のイオン交換反応や結晶端への Fe²⁺の表面錯体反応を別途

考慮するため、実効拡散係数 (De) としては、Da より 2桁程度大きい値 ($1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-12}$ m²/s) を便宜的に設定した。なお、解析では、空隙率の変化に応じて De の変化を考慮するため、Archie's law[31]を簡略化した下式を用いた。

$$De = D_0 / \sigma^{(1-m)} \quad (2)$$

ここで、

De：実効拡散係数 (m²/s)

D₀：自由水中の拡散係数 (m²/s)

σ ：空隙率 (-)

m：セメンテーションファクター (-)

本解析では、D₀ = 6×10^{-10} m²/s, 初期の $\sigma = 0.4$, m = 2 の値を各々用いた。

(8) 二次鉱物の生成

本解析において、変質生成物として潜在的に生成可能性が考えられ得ると想定した二次鉱物を Table 5 に示す。これらの鉱物の選定に当たっては、2.1 節で述べた鉄による緩衝材変質に関する既往の知見や 3.1 節でまとめた諸外国等の先行事例における評価で考慮された変質生成物等を参考にした。結果として、膨潤性に乏しい 1:1 型や 2:1:1 型の鉄を含む粘土鉱物を中心に、Fe 型スメクタイトや Fe サポナイト等、Fe を含む層状珪酸塩鉱物を幅広く想定した。また、3.2 節で述べたように炭素鋼 OP の腐食に伴い溶液の pH が上昇する可能性が考えられる。これに伴い、ベントナイトの主成分である Na スメクタイトの溶解や並行して沸石類の沈殿が生じることも想定される。このため、本解析では、Na および Ca を主とする沸石類についても、二次鉱物として考慮した。

上述した二次鉱物の熱力学データは、主に Wilson ら[15]により導出された反応の平衡定数 (log K) を用いた (Table 5)。Wilson ら[15]は、鉄共存下でのスメクタイトの熱力学的安定性を検討するため、鉄を含有する多数の層状珪酸塩鉱物

Table 5 Hydrolysis reactions and equilibrium constants for secondary minerals considered in the calculations

鉱物名	反応式	Log K (平衡定数)				出展
		0℃	25℃	60℃	100℃	
1:1 phyllosilicate						
Amesite-7Å	$Mg_2Al(SiAl)O_5(OH)_4 + 10H^+ = 2Mg^{2+} + 2Al^{3+} + SiO_2(aq) + 7H_2O$	41.865	35.855	28.743	22.184	[15]
Berthierine	$Fe_2Al(SiAl)O_5(OH)_4 + 10H^+ = 2Fe^{2+} + 2Al^{3+} + SiO_2(aq) + 7H_2O$	34.810	29.415	22.982	17.009	[15]
Greenalite	$Fe_3Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ = 3Fe^{2+} + 2SiO_2(aq) + 5H_2O$	23.601	21.223	18.120	15.166	[15]
Lizardite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ = 3Mg^{2+} + 2SiO_2(aq) + 5H_2O$	34.161	30.883	26.784	22.971	[15]
2:1 phyllosilicate						
Montmorillonite-Ca	$(Ca_{0.175})(Al_{1.65}Mg_{0.35})(Si_4)O_{10}(OH)_2 + 6H^+ = 0.175Ca^{2+} + 0.35Mg^{2+} + 1.65Al^{3+} + 4SiO_2(aq) + 4H_2O$	7.067	5.625	3.132	0.494	[15]
Montmorillonite-Fe	$(Fe_{0.175})(Al_{1.65}Mg_{0.35})(Si_4)O_{10}(OH)_2 + 6H^+ = 0.175Fe^{2+} + 0.35Mg^{2+} + 1.65Al^{3+} + 4SiO_2(aq) + 4H_2O$	5.201	3.871	1.507	-1.014	[15]
Fe Saponite-Na	$(Na_{0.35})(Fe_3)(Si_{3.65}Al_{0.35})O_{10}(OH)_2 + 7.4H^+ = 0.35Na^+ + 3Fe^{2+} + 0.35Al^{3+} + 3.65SiO_2(aq) + 4.7H_2O$	20.354	18.219	15.038	11.850	[15]
Fe Saponite-Ca	$(Ca_{0.175})(Fe_3)(Si_{3.65}Al_{0.35})O_{10}(OH)_2 + 7.4H^+ = 0.175Ca^{2+} + 3Fe^{2+} + 0.35Al^{3+} + 3.65SiO_2(aq) + 4.7H_2O$	20.356	18.135	14.847	11.550	[15]
Illite	$K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{2.3}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2 + 8H^+ = 0.25Mg^{2+} + 0.6K^+ + 2.3Al^{3+} + 3.5SiO_2(aq) + 5H_2O$	11.386	9.026	5.555	2.047	[43]
2:1:1 phyllosilicate						
Chamosite	$Fe_2Al(AlSi_3)O_{10}(OH)_8 + 16H^+ = 5Fe^{2+} + 2Al^{3+} + 3SiO_2(aq) + 12H_2O$	57.917	50.386	41.113	32.410	[15]
Clinocllore	$Mg_5Al(AlSi_3)O_{10}(OH)_8 + 16H^+ = 5Mg^{2+} + 2Al^{3+} + 3SiO_2(aq) + 12H_2O$	76.411	67.239	56.144	45.862	[15]
Analcime	$NaAlSi_3O_8 \cdot H_2O + 4H^+ = Na^+ + Al^{3+} + SiO_2(aq) + 3H_2O$	8.104	6.948	5.222	3.494	[15]
Clinoptilolite-Na	$Na_{3.467}Al_{3.45}Fe_{0.017}Si_{14.533}O_{36} \cdot 10.922H_2O + 13.868OH^- = 0.017Fe^{3+} + 3.45Al^{3+} + 3.467Na^+ + 14.533SiO_2(aq) + 17.856H_2O$	-8.671	-7.136	-8.243	-10.412	[43]
Clinoptilolite-Ca	$Ca_{1.7335}Al_{3.45}Fe_{0.017}Si_{14.533}O_{36} \cdot 10.922H_2O + 13.868OH^- = 0.017Fe^{3+} + 3.45Al^{3+} + 1.7335Ca^{2+} + 14.533SiO_2(aq) + 17.856H_2O$	-7.335	-7.010	-9.582	-13.197	[43]

を対象に標準生成ギブス自由エネルギー (ΔG_f^0) を半経験的な計算手法により導出している (たとえば, 1:1 型の粘土鉱物については, Chermak and Rimstidt ら[43]の計算手法を適用し, ΔG_f^0 の値を求めている). また, それらの値をもとに Fe-Al-Si-Na-H₂O 系での鉱物の相平衡図を作成し, 環境条件 (酸化還元状態や Fe, Al, Si, Na 等の活量) の違いにより, どのような二次鉱物が (準) 安定に存在し得るかを考察している. これらのデータや考察は, 本解析の実施や解析結果の解釈においても参考になる. その他の鉱物や溶液化学種の熱力学データについては, Geochemist's Workbench (Bethke [44]) に付随する "thermo.com.v8.r6+.dat" のデータを用いた.

3.4 解析ケース

本報告における解析ケースをTable 6に示す. 3.2節で述べたように, 本報告では, 抽出された4つのプロセスを対象に, どのプロセスがベントナイトの変化 (変質) に与える影響が大きいかを解析的に検討するため, 基本ケースを設定し, それに対し, 各プロセスが関係するパラメータを変更させた変更ケースを設定し, 基本ケースと比較することで, どのプロセスの影響が大きいかを判断することとした. なお基本ケースとしては, OPの腐食速度として保守的な設定値である $10 \mu\text{m/y}$ を仮定し, 緩衝材中での Fe^{2+} の拡散係数についても本解析で設定した幅の中で速い値 ($1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) を設定した. なお, 解析においては溶液条件に応じ, 化学種が変化するが, 本解析での水成種の拡散係数は同一のものとして取り扱った. また, 基本ケースでは表面反応 (Fe^{2+} のスメクタイト結晶端への収着) や変質生成物であるFeを含む層状珪酸塩鉱物の二次鉱物としての生成を考慮した.

基本ケースと変更ケースの相互比較を行う場合, たとえば, 3.2節で述べたプロセス①と関係するパラメータであるOP腐食速度による影響を見るため, 腐食速度を1桁下げたケース (変更ケース1) を設け, 基本ケースと比較することで, その影響の程度を把握した. 同様な考え方で, プロセス②による影響 (変更ケース2), プロセス③による影響 (変更ケース3), プロセス④による影響 (変更ケース4) を見るための解析ケースを設定し, 基本ケースとの相互比較により, どの要因が最も影響が大きいと考えられるかを考察した. なお, 以下に述べる解析結果や解析ケース間の比較の結果は, 上述したような影響要因の大小を解析的に検討するために設定した条件に基づくものであり, これらの結果は, 鉄との相互作用による緩衝材の長期変質予測の評価例ではないことに留意して頂きたい.

3.5 解析結果および考察

3.5.1 基本ケースの解析結果

Fig. 5 に初期状態における緩衝材の構成鉱物の体積分率および基本ケースに対する鉄-ベントナイト相互作用により変化した緩衝材の構成鉱物の体積分率に関する解析結果の例を示す.

Fig. 5 において, 白色の部分は空隙 (porosity) を示しており, 初期状態における緩衝材部分には約 40% 程度の空隙が存在したが, 基本ケースにおける解析結果では, 約 440

年後に OP/緩衝材の境界部において空隙が閉塞する結果となった (ちなみに, 今回の解析では解析結果の出力を 10 年間隔としたため, 正確には 430 年~440 年までの間に空隙が閉塞したことになる). 本報告における解析では, 新たに二次鉱物が生成することにより, 構成鉱物の体積が増加し, それに伴う空隙率の変化を考慮し, 拡散係数が変化する. また, 反応が進行し, 空隙が閉塞する状態になった場合, それ以降, 物質移行や反応は進まないと仮定している. 実際には, 閉塞後も, より緩慢になるが物質移行や反応の進行が想定されるが, 本解析では, 変質への影響の感度の高い要因を解析により検討することを目的としているため, ここでは考慮していない. なお, 地層処分の性能評価において, 緩衝材の変質影響を考慮し, 核種移行への影響を検討する場合, 空隙閉鎖後の評価も必要になると考えられる. OP/緩衝材境界部では, 初期に存在した Na 型モンモリロナイト¹⁾ (Montmor-Na) が消失し, 二次鉱物としてグリーンナライト²⁾ (Greenalite; 21 vol%)・アメサイト³⁾ (Amesite-7 Å; 3 vol%) といった蛇紋石族の鉱物や, バーチェリン (Berthierine; 9 vol%), Fe-サポナイト⁴⁾ (Fe Sapo-Ca, Fe Sapo-Na; 33 vol%) の生成が推定された. また, 腐食生成物として菱鉄鉱 (Siderite; 13.8 vol%) の生成も推定された. さらに, このような OP に由来する鉄による緩衝材への変質影響が推定された領域は, OP 近傍のセルのみ (~1.75cm) であり, 反応に伴う影響範囲は限定的であることが推察された. なお, 本解析において, 緩衝材部分に含まれる Na 型モンモリロナイトの一部がクリノプチロール沸石 (Clinoptil-Ca, Clinoptil-Na) に変化するような結果になっており, この点については, 使用した熱力学データの信頼性を含め, 解析結果の妥当性について, 今後, 再検討する必要がある.

また, 基本ケースに対する解析における緩衝材中間隙水の pH の変化の様子, OP/緩衝材境界部での間隙水 pH の経時変化, OP/緩衝材境界および緩衝材/岩盤境界における間隙水中の Fe^{2+} 濃度の経時変化を Fig. 6 にまとめた.

緩衝材中間隙水の pH (Fig. 6 a) は, 初期に設定した値 (pH 9.29) に対し, 1年後には緩衝材中において pH 8.5 程度となる (ただし, 緩衝材/岩盤境界近傍は, 一定の地下水組成による固定境界を設定している影響を受け, やや pH が低く pH 7.6 程度となる). その後, 緩衝材中間隙水の pH は時間の経過とともに低下し, 10年程度で pH 7.2~6.9 程度, 400年後には pH 6.7 程度となった.

OP/緩衝材境界部での間隙水 pH (Fig. 6 b) については初期 (~9日程度) には OP の材料である金属鉄の腐食に伴う影響で pH が上昇 (pH 10~11) するが, その後, ベントナイトとの反応に伴い pH が低下する (90日程度で pH 10, 5 年で pH 7.5, 50年で pH 6 程度に変化).

間隙水中の Fe^{2+} 濃度 (Fig. 6 c) は, OP/緩衝材および緩衝材/岩盤のいずれの境界部においても時間の経過に伴い濃度が上昇し, OP/緩衝材境界部では, $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ mol/L}$ 程度, 緩衝材/岩盤部では 10^{-9} mol/L 程度となった.

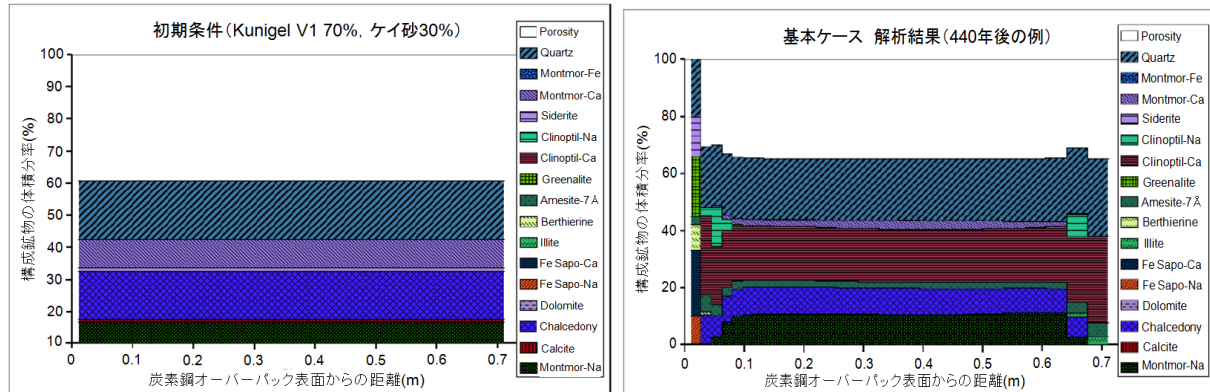
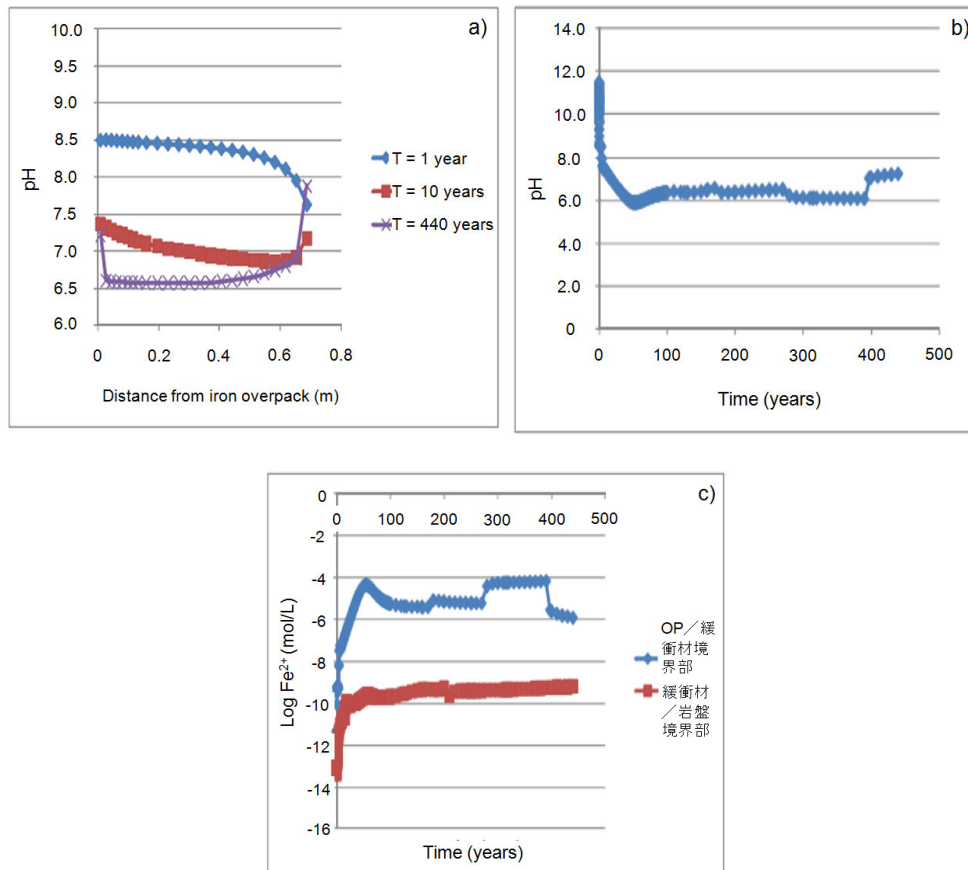
1) 2:1 型のスメクタイト族に属する二八面体スメクタイト

2), 3) 1:1 型の蛇紋石族に属する

4) 2:1 型のスメクタイト族に属する三八面体型スメクタイト

Table 6 Parameter setting of Base Case and Variant Cases for sensitivity analysis

	温度 (°C)	プロセス ①と関連 腐食速度 ($\mu\text{m/y}$)	プロセス ②と関連 拡散係数 (m^2/s)	プロセス ③と関連 表面反応	プロセス ④と関連 二次鉱物の 生成
基本ケース	70	10	$\text{De}=1\text{E}-10$	考慮する	考慮する
変更ケース 1	70	1	$\text{De}=1\text{E}-10$	考慮する	考慮する
変更ケース 2	70	10	$\text{De}=1\text{E}-12$	考慮する	考慮する
変更ケース 3	70	10	$\text{De}=1\text{E}-10$	考慮しない	考慮する
変更ケース 4	70	10	$\text{De}=1\text{E}-10$	考慮する	考慮しない

**Fig. 5 Volume fraction plots of solids for initial condition (left) and calculation result of Base Case after 440 years (right)****Fig. 6 Results of calculation of Base Case (a: pH profiles for buffer pore water, b: buffer pore water pH at the overpack/buffer interface as a function of time, c: total dissolved Fe^{2+} concentrations at the overpack/buffer and at the buffer/rock interfaces as a function of time)**

3.5.2 解析結果の相互比較（基本ケース vs. 変更ケース）

Fig. 5およびFig. 6に基本ケースの解析結果の詳細を示したが、ここでは、OP/緩衝材境界部および緩衝材中の構成鉱物の割合に着目し、基本ケースと変更ケース1~4の解析結果を相互比較し、プロセス①（OP腐食速度の違い：変更ケース1）、プロセス②（拡散係数の違い：変更ケース2）、プロセス③（表面反応の考慮の有無：変更ケース3およびプロセス④（二次鉱物の生成考慮の有無：変更ケース4）による影響について説明する。なお、下記に記す解析ケース間の結果の比較にあたり、OP/緩衝材境界部の閉塞時期をもとに考察している部分があるが、3.4節で述べたように、閉塞時期の具体的数値に意味があるのでは無く、あくまでも今回の条件設定において、影響要因の大小を比較するための相対的な指標として利用し、考察したものである。

Fig. 7に変更ケース1~4に対する緩衝材の構成鉱物の体積分率に関する解析結果を示す。Fig. 7に示すように、Fig. 5に示した基本ケースと比べると、基本ケースに対してOP腐食速度を1桁下げた変更ケース1（Fig. 7a）では、OP/緩衝材境界部の閉塞に至るまでの時間が長くなる（約3,200年）ものの、緩衝材内側での構成鉱物の体積分率には、それほど顕著な差異は認められなかった。閉塞に至るまでの期間が長くなったのは、OPの腐食速度が遅いため、緩衝材側への Fe^{2+} のフラックスが小さくなり、二次鉱物の生成が遅延されたためと考えられる。また、OP近傍で生じる二次鉱物の種類や生成割合は、基本ケースと比べるとやや

異なった。生成割合としては、Fe-サポナイト（59 vol%）が最も多くなり、次いで、グリーンライト（16 vol%）、パーチェリン（8 vol%）となり、菱鉄鉱の生成は抑制された。基本ケースに対するこれらの相違は、OPの腐食速度の違いによる緩衝材側への Fe^{2+} のフラックスの変化に伴い、緩衝材間隙水の組成（炭酸濃度等）やpHが変化していることが影響していると推察される。

基本ケースと比べて緩衝材中での Fe^{2+} の拡散係数を2桁程度遅くした変更ケース2（Fig. 7b）では、OP/緩衝材境界部の閉塞に至るまでの時間がやや短くなる（約420年）ものの、緩衝材内側での構成鉱物の体積分率には、それほど顕著な差異は認められなかった。ただし、変更ケース1の場合と同様に、OP近傍で生じる二次鉱物の種類や生成割合にはやや相違が認められた。変更ケース2では、グリーンライトの生成量が増加し（42 vol%）、菱鉄鉱の生成が抑制された。基本ケースに対するこれらの相違は、拡散係数が小さくなることにより、単位時間単位面積当たりに緩衝材内部へ移行する Fe^{2+} の量（フラックス）が変化し、それに伴い生成する二次鉱物の種類や生成割合が変化したためと考えられる。

表面反応を考慮していない変更ケース3（Fig. 7c）では、OP/緩衝材境界部の閉塞に至るまでの時間（約450年）や緩衝材内側での構成鉱物の体積分率には、それほど顕著な差異は認められなかった。しかしながら、OP近傍で生じる二次鉱物の種類や生成割合には相違が認められた。変更

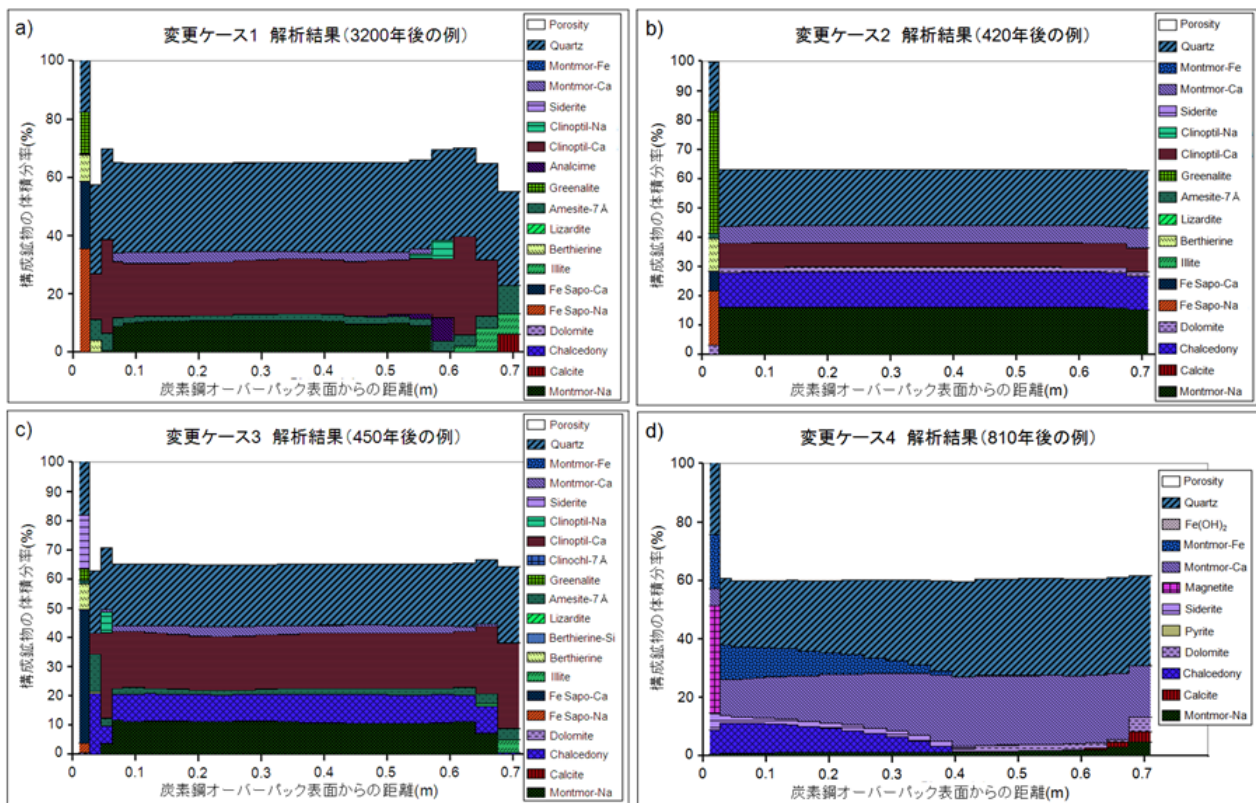


Fig. 7 Calculation results of volume fraction plots for Variant Cases (a: Variant Case 1 which is identical to Base Case with the exception that the iron corrosion rate is set at a lower value of $1 \mu \text{m/y}$, b: Variant Case 2 which is identical to Base Case with the exception that D_e is set at $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, c: Variant Case 3 which is identical to Base Case with the exception that complexation reactions excluded, d: Variant Case 4 which is identical to Base Case with the exception that iron-rich phyllosilicates and zeolites are not allowed to form)

ケース 3 では、Fe-サポナイトは Ca^{2+} とのイオン交換をした Fe Sapo-Ca のみであり、生成量も基本ケースよりも多くなった (48 vol%)。また、変更ケース 3 では、基本ケースとて、グリーンライトの生成量が減少し (4 vol%)、パーチェリン (10 vol%) や菱鉄鉱 (18 vol%) の生成量がやや増加し、アメサイトはほとんど生成しない結果となった。このことは、表面反応を考慮しないことにより、粘土表面への吸着に寄与していた Fe^{2+} が二次鉱物の生成に寄与することとなり、それに伴い生成する二次鉱物の種類や生成割合が変化するためと考えられる。

二次鉱物の生成を考慮しない変更ケース 4 では、基本ケースと比べると OP/緩衝材境界部の閉塞に至るまでの時間が長くなり (約 810 年)、OP 近傍で生じる二次鉱物の種類や生成割合も異なり、また緩衝材内側での構成鉱物の体積分率も顕著に異なる結果となった (Fig. 7 d)。OP 近傍では、磁鉄鉱 (Magnetite; 37 vol%) が最も多く、次いで、Fe 型モンモリロナイト (Montmor-Fe; 19 vol%)、Ca 型モンモリロナイト (Montmor-Ca; 6 vol%) となった。また、緩衝材内部のほぼ全域にわたり Ca 型モンモリロナイトが生じ、緩衝材の半分くらいまで Fe 型モンモリロナイトも生じる結果となった。基本ケースと比べると、顕著に異なる解析結果となったが、変更ケース 4 では OP の腐食に伴い生じた Fe^{2+} を含む二次鉱物の生成を考慮していないため、OP の腐食に伴い生じた Fe^{2+} は、主に磁鉄鉱の生成に寄与するとともに、残りの Fe^{2+} はイオン交換反応や表面反応により Fe 型モンモリロナイト等の生成に寄与したためと考えられる。

以上、今回検討したような条件設定や解析方法による基本ケースと変更ケースの相互比較に基づけば、プロセス①および②に関係する OP 腐食速度や拡散係数の違いは、OP/緩衝材境界部の閉塞に要する時間や二次鉱物の生成割合に影響を与えるものの、緩衝材内側における構成鉱物の体積分率に与える影響は小さいと考えられる。また、プロセス③に関係する表面反応の考慮の有無は、OP/緩衝材境界部や緩衝材内側における構成鉱物の体積分率に与える影響は小さいと考えられる。一方、プロセス④に関係する二次鉱物の生成考慮の有無は、OP/緩衝材境界部の閉塞に要する時間や二次鉱物の生成割合だけでなく、緩衝材内側における構成鉱物の体積分率にも顕著な影響を与えると考えられる。したがって、これらの 4 つのプロセスのうち、プロセス④ (二次鉱物の生成考慮の有無) が長期的な緩衝材の変化 (変質) に与える影響が最も大きい要因であると考えられる。

4 まとめと今後の課題

処分環境において緩衝材が被ると予想される変質のうち、オーバーパックの候補材である炭素鋼 (鉄) と緩衝材の相互作用を対象とし、鉄による緩衝材の変質影響に関する既往知見の整理、それを踏まえた鉄との相互作用による緩衝材の長期的な変質評価のための手法を開発した。また、開発した手法をもとに、鉄との相互作用に伴い緩衝材の変質に影響を与えると考えられる主要な反応・プロセスを 4 つ

抽出し、緩衝材の変質への影響が最も大きいと考えられる要因を解析的に検討した。

今回試みた解析的検討の結果に基づけば、二次鉱物の生成の有無が鉄との相互作用に伴う緩衝材の長期的な変化 (変質) に与える影響が最も大きい要因であった。今後は、このような主要な要因による変質への影響評価の信頼性を向上するため、想定する二次鉱物の種類の違いや二次鉱物の熱力学データの不確実性等も考慮した解析的検討も行うことが必要である。

なお、本論文では、既往の解析例や手法を参考にモデルを構築しており、長期的な変質予測を主眼としモデルの改良・開発は行っていない。また、解析体系におけるマスバランスの設定や解析条件の設定においても、便宜的な仮定に基づく設定が含まれるため、本解析における結果の解釈に当たっては、変化の傾向性や影響要因の大きさを定性的に把握するのに留まる。このため、今後、鉄との相互作用に伴う緩衝材の長期的な変質予測を行うに当たっては、今回検討したモデルによる評価の妥当性について、適切な室内試験やナチュラルアナログとの比較等に基づき検討を進めることが必要である。とくに、ナチュラルアナログについては、2.1 節でも述べたように地層処分システムの類似例として、数百年以上にわたる長期の事例がないことから、諸外国も含め、モデルの妥当性を傍証する上での課題である。このような課題に対しては、室内試験結果のモデルによる解釈と天然における反応プロセスの類似例を組み合わせ、鉄との相互作用による緩衝材の長期的な変質評価の信頼性を向上させていくことが重要である。

謝辞

本論文の作成にあたり、日本原子力研究開発機構の吉川英樹博士には、種々のご助言を賜りました。ここに記して感謝の意を表します。また、経済産業省からの受託事業における当時のプロジェクトリーダーとして、本研究に取り組む機会を与えてくださった油井三和博士にも謝意を表します。さらに、多くの貴重なコメントを頂いた匿名の査読者の方々にも、この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律，平成 12 年 6 月 7 日，法律 117 号 (2000).
- [2] 核燃料サイクル開発機構：わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第 2 次取りまとめ—総論レポート，JNC TN1400 99-020 (1999).
- [3] 柴田雅博，笹本広，神徳敬，油井三和：緩衝材の長期安定性評価技術の現状，JNC TN8400 2004-010 (2004).
- [4] 井上厚行，河野元治，桑原義博，小崎完，小峯秀雄，佐藤努，月村勝宏：高レベル放射性廃棄物地層処分におけるベントナイト緩衝材変質現象に関する最近の研究と今後の研究課題，粘土科学，第 54 巻，第 1 号，pp.31-61 (2004).

- [5] 渡邊隆: スメクタイトの膨張性, スメクタイト研究会, 会報第8巻, 第2号, pp.51-55 (1998).
- [6] Odin, S.S. : Clay mineral formation at the continent-ocean boundary: the verdine faces, *Clay Minerals*, **25**, pp.477-483 (1990).
- [7] Buatier, M., Honnorez, J., Ehret, G. : Fe-smectite-glaucinite transition in hydrothermal green clays from the Galapagos spreading center, *Clays and Clay Minerals*, **37**, (6), pp.532-541 (1989).
- [8] Savage, D., Watson, C., Benbow, S. and Wilson, J. : Modelling iron-bentonite interaction, *Applied Clay Science*, **47**, pp.91-98 (2010).
- [9] Fukushi, K., Sugiura, T., Morishita, T., Takahashi, Y., Hasebe, N., Ito, H. : Iron-bentonite interactions in the Kawasaki bentonite deposit, Zao area, Japan, *Applied Geochemistry*, **25**, pp.1120-1132 (2010).
- [10] Pérez del Villar, L., Delgado, A., Reyes, E., Pelayo, M., Fernández-Soler, J. M., Cózar, J.S., Tsige, M., Quejido, A.J. : Thermochemically induced transformations in Al-smectite: A Spanish natural analogue of the bentonite barrier behavior in a radwaste disposal, *Applied Geochemistry*, **20**, pp.2252-2282 (2005).
- [11] Kamei, G., Oda, C., Mitsui, S., Shibata, M., Shinozaki, T. : Fe(II)-Na ion exchange at interlayer of smectite: adsorption-desorption experiments and a natural analogue, *Engineering Geology*, **54**, pp.15-20 (1999).
- [12] Jullien, M., Raynal, J., Kohler, É., Bildstein, O. : Physicochemical reactivity in clay-rich materials: Tools for safety assessment, *Oil & Gas Science and Technology*, Vol.**60**, No.1, pp.107-120 (2005).
- [13] Lantenois, S., Lanson, B., Muller, F., Bauer, A., Jullien, M., Plancon, A. : Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. smectite destabilization, *Clays and Clay Minerals*, **53**, pp.597-612 (2005).
- [14] Wilson, J., Cressey, G., Cressey, B., Cuadros, J., Vala Ragnarsdóttir, K., Savage, D., Shibata, M.: The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, pp. 323-336 (2006).
- [15] Wilson, J., Savage, D., Cuadros, J., Ragnarsdóttir, K. V., Shibata, M.: The effect of iron on montmorillonite stability. (I) Background and thermodynamic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, pp. 306-322 (2006).
- [16] Habert, B., Jullien, M., Kohler, É., Bonnin, D. : Redox of iron in smectite, *Clay Science*, **12**(2), pp.149-153 (2006).
- [17] Perronnet, M., Jullien, M., Villieras, F., Raynal, J., Bonnin, D. and Bruno, G. : Evidence of a critical content in Fe(0) on FoCa7 bentonite reactivity at 80°C, *Applied Clay Science*, **38**, pp.187-202 (2008).
- [18] 笹本広, 石井智子, 佐藤久夫, 九石正美 : 鉄共存下でのベントナイトの変質に関わる実験的研究, JAEA-Research 2010-030 (2010).
- [19] Milodowski, A.E., Cave, M.R., Kemp, S.J., Taylor, H., Vickers, B.P., Green, K.A., Williams, C.L., Shaw, R.A. : Mineralogical investigations of the interaction between iron corrosion products and bentonite from the NF-PRO experiments (Phase 1), SKB TR-09-02 (2009).
- [20] Milodowski, A.E., Cave, M.R., Kemp, S.J., Taylor, H., Green, K., Williams, C.L., Shaw, R.A., Gowing, C.J.B., Eatherington, N.D. : Mineralogical investigations of the interaction between iron corrosion products and bentonite from the NF-PRO experiments (Phase 2), SKB TR-09-03 (2009).
- [21] Kumpulainen, S., Kiviranta, L., Carlsson, T., Muurinen, A., Svensson, D., Sasamoto, H., Yui, M., Wersin, P., Rosch, D. : Long-term alteration of bentonite in the presence of metallic iron, POSIVA Working Report 2010-71 (2011).
- [22] Ishidera, T., Ueno, K., Kurosawa, S., Suyama T. : Investigation of montmorillonite alteration and form of iron corrosion products in compacted bentonite in contact with carbon steel for ten years, *Physics and Chemistry of the Earth*, **33**, pp.S269-S275 (2008).
- [23] Ueno, K., Suyama, T., Ishidera, T., Sato, T. : Ten-years interaction of carbon steel coupon and compacted bentonites, *Clay Science*, **15**, pp.89-102 (2011).
- [24] Wersin, P., Johnson, L.H. and McKinley, I.G. : Performance of the bentonite barrier at temperatures beyond 100 °C: A critical review. *Physics and Chemistry of the Earth*, **32**, 780-788 (2007).
- [25] Wersin, P., Birgersson, M., Olsson, S., Karnland, O., Snellman, M. : Impact of corrosion-derived iron on the bentonite buffer within the KBS-3H disposal concept - the Olkiluoto site as case study, POSIVA 2007-11 (2006).
- [26] Hunter, F., Bate, F., Heath, T., Hoch, A. : Geochemical investigation of iron transport into bentonite as steel corrodes, SKB TR-07-09 (2007).
- [27] Bildstein, O., Trotignon, L., Perronnet, M. and Jullien M. : Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal. *Physics and Chemistry of the Earth*, **31**, 618-625 (2007).
- [28] Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A. : User's guide to PHREEQC (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction; one-dimensional transport and inverse geochemical calculations, US Geological Survey Water Resources investigations report 99-4259 (1999).
- [29] Steefel, C.I. : CRUNCH: Software for modeling multicomponent, multidimensional reactive transport — User's guide, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-MA-143182, Livermore, California, USA (2001).
- [30] Benbow, S., Robinson, P. : QPAC 1.0 User guide, Quintessa Limited (2007).

- [31] Archie, G. : The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Trans. AIME* 146, 54-62 (1942).
- [32] Marcos, N. : Bentonite-iron interactions in natural occurrences and in laboratory – the effects of the interactions on the properties of bentonite: a literature survey, POSIVA Working Report 2003-55 (2003).
- [33] Quintessa Limited : QPAC: Quintessa's general purpose modeling software, QRS-QPAC-11, Quintessa Limited (2010).
- [34] Yui, M., Sasamoto, H., Arthur, R.C. : Geostatistical and geochemical classification of groundwaters considered in safety assessment of a deep geological repository for high-level radioactive wastes in Japan, *Geochemical Journal*, Vol.38, No.1, pp.33-42 (2004).
- [35] Oda, C., Shibata, M., Yui, M. : Experimental indications of effects of surface deprotonation on Na-bentonite porewater chemistry in a geological repository, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXV (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.663)*(McGrail, B.P., Cragnolino, G.A., Warrendale, P.A. ed.), pp.637-643 (2001).
- [36] 鈴木英明, 柴田雅博, 山形順二, 広瀬郁朗, 寺門一馬 : 緩衝材の特性試験 (I), PNC TN8410 92-057 (1992).
- [37] 小田治恵, 柴田雅博 : ベントナイトー水相互作用の実験とモデル化, JNC TN8400 99-032 (1999).
- [38] Sato, T., Kuronda, M., Yokoyama, S., Tsutsui, M., Fukushi, K., Tanaka, T. and Nakayama, S. : Dissolution mechanism and kinetics of smectite under alkaline conditions, In *Proceedings of joint NUMO-Posiva international workshop on bentonite-cement interaction in repository environment*, pp.A3-38-A3-41 (2004).
- [39] Lasaga, A.C. : Chemical kinetics of water-rock interactions, *Journal of Geophysical Research*, 89, pp.4009-4025 (1984).
- [40] Yokoyama, S., Kuroda, M., Sato, T. : Atomic Force Microscopy study of montmorillonite dissolution under highly alkaline conditions, *Clays and Clay Minerals*, 53, pp.147-154 (2005).
- [41] 谷口直樹, 川崎学, 内藤守正 : 低酸素濃度下での模擬地下水の飽和した圧縮ベントナイト中における炭素鋼の腐食挙動, *材料と環境*, 第 59 巻, 第 11 号, pp.418-429 (2010).
- [42] Kozaki, T., Imamura, Y., Takada, J., Sato, S., Ohashi, H. : Corrosion of iron and migration of corrosion products in compacted bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.353)*(Murakami, T. and Ewing, R.C. ed.)Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.353, pp.329-336 (1995).
- [43] Chermak, J.A., Rimstidt, J.D. : Estimating the thermodynamic properties of silicate minerals at 268K from the sum of polyhedral contributions, *American Mineralogist*, 74, pp.1023-1031 (1989).
- [44] Bethke, C.M. : Geochemical and biogeochemical reaction modeling, Second edition, Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK. (2008).

