

# 圧縮状態におけるモンモリロナイトのアルカリ溶解挙動

澤口拓磨\*<sup>1</sup> 角脇三師\*<sup>1,2</sup> 山口徹治\*<sup>1</sup> 向井雅之\*<sup>1</sup> 田中忠夫\*<sup>1</sup>

高アルカリ性地下水によるベントナイト系緩衝材の長期的な変質挙動を評価するため、圧縮状態におけるモンモリロナイトの溶解速度を調べた。その結果、130℃の条件下では、モンモリロナイト圧縮体の溶解速度はケイ砂-ベントナイト混合圧縮体中のモンモリロナイト溶解速度よりも高く、シリカ等随伴鉱物を含む混合圧縮体内ではOH<sup>-</sup>活量の低下によってモンモリロナイトの溶解が抑制されることが明らかとなった。また、溶解速度式を用いたベントナイト変質に係る解析に信頼性を付与するためには、混合圧縮体内におけるOH<sup>-</sup>活量の低下の定量化、およびモンモリロナイト圧縮体の溶解速度の定式化が重要であることを示した。

**Keywords:**モンモリロナイト圧縮体, 高アルカリ条件, 溶解速度, OH<sup>-</sup>活量

The dissolution rate for montmorillonite under compacted condition was studied in order to evaluate long-term alteration behavior of bentonite buffer materials by highly alkaline groundwater. The dissolution rate of compacted montmorillonite was found to be larger than that of montmorillonite in compacted sand-bentonite mixtures at 130 °C, which revealed that the dissolution of montmorillonite was inhibited by decreasing the activity of hydroxide ions ( $a_{OH^-}$ ) in the compacted mixtures including accessory minerals such as silica. In order to provide reliability for the analysis of bentonite alteration using dissolution rate of montmorillonite, it is important to quantify the decrease of  $a_{OH^-}$  in the compacted mixtures and to formulate the dissolution rate of compacted montmorillonite.

**Keywords:** compacted montmorillonite, highly alkaline condition, dissolution rate, activity of hydroxide ions

## 1 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおいて緩衝材の有力な候補材であるベントナイトは、止水機能、核種収着機能など、地層処分の安全性を確保する上で重要なバリア機能を期待されているが、当該システムで多量に使用するとされるセメント系材料起源の高アルカリ性地下水によって変質し、期待されるバリア機能が長期的に低下することが懸念されている[1]。そのため、緩衝材の各バリア機能の長期的な性能を適切に評価するためには、処分環境におけるセメント起源のアルカリ成分がベントナイト系緩衝材へ及ぼす影響の程度を明らかにする手法を整備する必要がある[2]。

ベントナイトとアルカリ性溶液との反応による鉱物学的変質については、ベントナイトの構成鉱物（モンモリロナイトや非晶質シリカ等）の溶解、二次鉱物（アナサイト、フィリップサイト、珪酸カルシウム水和物、アルミン酸珪酸カルシウム水和物、ブルーサイト、カリ長石等）の生成、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトの鉱物学的な性質変化（Ca型化、イライト化等）が報告されている[3-8]。

また、これら鉱物学的変質は圧縮状態のベントナイトの特性（透水性や膨潤性等）に影響を与える可能性が指摘されており、例えば、NaOH溶液を用いた膨潤圧試験や透水試験では、鉱物学的変質に伴い、ベントナイト供試体の膨

潤圧が減少すること[9]、供試体の透水係数が増加すること[10]がそれぞれ確認されている。このようなベントナイト系緩衝材の特性の変化は、主成分であるモンモリロナイトの密度に依存するとされており[5,11,12]、その変遷を評価するためには、アルカリ性溶液中でのモンモリロナイトの溶解挙動を明らかにすることが重要である。

モンモリロナイトの溶解現象を定量的に評価している研究事例としては、粉体状試料を用いた変質試験により得られたデータを基にしているものが多い。Satoら[13]はNa系、K系溶液を用いた試験結果から、一定温度（30, 50, 70℃）、中性領域から高アルカリ性領域のpH範囲（pH8-13程度）における粉末モンモリロナイトの溶解速度のpH依存性を定式化し、温度の低下に伴って溶解速度が遅くなるとともに、そのpH依存性も小さくなることを明らかにしている。横山ら[14]はSatoらと同様の試験をより低温の15℃で実施し、モンモリロナイトの溶解速度のpH依存性がさらに小さくなることを確認している。また、Ca系溶液中での溶解速度は、Na系やK系溶液中での溶解速度より僅かに大きな値であるが、そのpH依存性は類似していることを示している。Camaら[15]は、弱アルカリ環境（pH8.8）では溶存Si濃度の影響を受け、ス멕タイトの溶解が抑制されることを報告している。さらに、TRU-2レポート[12]では、上記のSatoら、Camaらの結果を統合した溶解速度式を採用し、ベントナイト系緩衝材中の変質に係る検討に用いている。

しかしながら、粉体状試料を用いた変質試験は、圧縮状態のベントナイト系緩衝材の使用が想定されている実際の処分場環境よりはるかに低い固液比条件下で行われているため、そのような試験結果から導出された溶解速度式を緩衝材変質の長期予測に適用できるかどうかについては、圧縮状態のベントナイト試料を用いたアルカリ変質試験結果と併せて検討することが重要であると考えられる。圧縮状態のベントナイト試料を用いた変質試験は、固体量に対して反応する液量が極端に少なく、試験期間が長期間必要であること、試料中で起こっている反応が多種多様であり[6]、静電気的な効果<sup>1)</sup>の影響も大きいと考えられ、その解釈が

Alkaline dissolution behavior of montmorillonite under compacted condition by Takuma SAWAGUCHI (sawaguchi.takuma@jaea.go.jp), Mitsushi KADOWAKI, Tetsuji YAMAGUCHI, Masayuki MUKAI and Tadao TANAKA

\*1 (独)日本原子力研究開発機構 安全研究センター 廃棄物安全研究グループ

Waste Disposal Safety Research Group, Nuclear Safety Research Center, Japan Atomic Energy Agency

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

\*2 現所属 日本国土開発(株) 技術センター 開発グループ 地盤研究室

Research Engineer, Geotechnical Division, Technology Center, JDC Corporation

〒243-0303 神奈川県愛甲郡愛川町中津 4036-1

†本研究の一部は、原子力安全・保安院（現 原子力規制委員会原子力規制庁）「平成20年度放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査」として実施したものである。

(Received 23 April 2013; accepted 11 October 2013)

難しいこと等から研究事例は少ないが、Nakayama ら、Yamaguchi ら[4,5]は、地層処分システムの緩衝材の候補材であるケイ砂-ベントナイト混合圧縮成型体（以下、「混合圧縮体」）を高アルカリ性溶液（OH<sup>-</sup>活量 0.04-0.57 mol dm<sup>-3</sup>, pH13-14 程度）に浸漬させ、50-170 °Cの条件下で変質させる試験を実施し、混合圧縮体中のモンモリロナイトの溶解速度を求め、それを OH<sup>-</sup>活量（以下、「 $a_{OH^-}$ 」）と温度の関数として式(1)のように定式化している。

$$R_A = 3500 (a_{OH^-})^{1.4} e^{-51000 / RT} \quad (1)$$

$R_A$  : モンモリロナイトの溶解速度 [kg m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>]  
 $a_{OH^-}$  : OH<sup>-</sup>活量 [mol dm<sup>-3</sup>]  
 $T$  : 温度 [K]  
 $R$  : 気体定数 (8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

混合圧縮体中におけるモンモリロナイトのアルカリ溶解に関して、Yamaguchi らは、式(1)の  $a_{OH^-}$  依存性 1.4 乗が、粉体状粘土系材料の溶解速度の  $a_{OH^-}$  依存性 0.15-0.34 と大きく離れている原因として、間隙水中と外部溶液の  $a_{OH^-}$  が異なっている可能性を挙げているが、その正否やモンモリロナイトの溶解挙動への影響については検証されておらず、式(1)の科学的な妥当性、溶解メカニズムについては未だ明らかにされていない。

そこで、本研究では、混合圧縮体中のモンモリロナイトの溶解挙動を明らかにするため、間隙水中の  $a_{OH^-}$  を低下させると考えられるケイ砂やベントナイト中の随伴鉱物の溶解が起こらない条件、すなわち、不純物をほとんど含まないモンモリロナイトであるクニピア F<sup>2)</sup>（クニミネ工業(株)製）を用いた系において、Nakayama ら、Yamaguchi らと同様の試験を 130°C 条件下で実施し、その結果に基づいたベントナイト系緩衝材の長期的な溶解挙動の推察を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 クニピア F 圧縮成型体の作製

3.328 g のクニピア F を Fig. 1 に示すテフロン製変質試験容器に、乾燥密度 1060 kg m<sup>-3</sup>、直径 20 mm、厚さ 10 mm で圧縮成型した。乾燥密度は、混合圧縮体を用いた変質試験[4,5]の設定値<sup>3)</sup>よりかなり小さい値とした。これは、ほとんどがモンモリロナイトであるクニピア F で同じ乾燥密度とすると、静電的な効果<sup>1)</sup>が極端に大きくなり、本研究で目的とする「間隙水中の  $a_{OH^-}$  の低下」以外の点で大きく異なる試験条件となってしまう可能性があるためである。また、モンモリロナイトの量を混合圧縮体の試験と同じにすると、クニピア F はその他の鉱物をほとんど含まない

め、乾燥密度 560 kg m<sup>-3</sup>、間隙率 80% となってしまう、これらの点で混合圧縮体の試験と大きく異なる試験条件となってしまう。そこで本試験では、これらの中間値である間隙率 60% に相当する乾燥密度 1060 kg m<sup>-3</sup> を設定した。なお、有効モンモリロナイト密度と比較すると、混合圧縮体の試験では 916 kg m<sup>-3</sup>、本試験では 1060 kg m<sup>-3</sup> と近い値になっている。

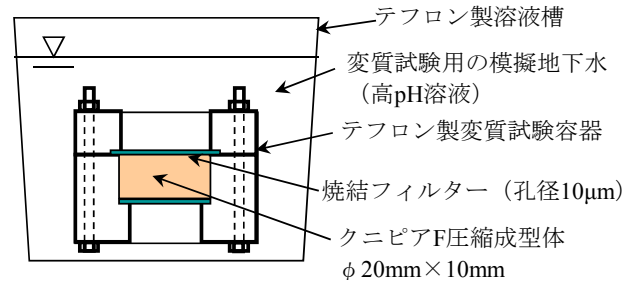


Fig. 1 Schematic drawing of the experimental configuration for the alteration experiment.

### 2.2 変質試験

混合圧縮体の試験と同じく、OH<sup>-</sup>濃度が 0.10, 0.30 および 1.0 mol dm<sup>-3</sup>、全 Na 濃度が約 1.0 mol dm<sup>-3</sup> となるように、脱イオン水に NaOH, NaCl, メタケイ酸ナトリウム, Al・HNO<sub>3</sub> (0.20 mol dm<sup>-3</sup>) 溶液（分析用標準液）および CaCO<sub>3</sub>・HNO<sub>3</sub> (0.10 mol dm<sup>-3</sup>) 溶液（分析用標準液）を加え、Table 1 に示す組成となるよう調製し、変質試験用の模擬地下水とした。テフロン製溶液槽の中に、模擬地下水 0.065 dm<sup>3</sup> を入れ、その中に作製したクニピア F 圧縮成型体（以下、「クニピア F 圧縮体」）を浸漬させた（Fig. 1）。間隙から空気を取り除くため、当該圧縮体を真空デシケーターに入れ、真空ポンプを用いて 1 週間減圧した。その後、テフロン製溶液槽をステンレス製容器の中に入れて密閉し、130°C の恒温槽内で所定の期間静置させた。変質期間中は浸漬溶液の OH<sup>-</sup>濃度の変動を極力小さくするため、常温での pH の値が初期値 ±0.2 以内に保つよう随時溶液の交換を行った。なお、溶液の pH については、pH6.86 および pH9.18 の pH 緩衝溶液で校正した pH 複合電極を用いて測定した。

変質期間終了後、ステンレス製容器を恒温槽より取り出し、大気中で常温まで冷却した。その後、当該圧縮体を厚さ 2 mm 間隔で 5 層に分割、凍結乾燥を行い、分割試料ご

Table 1 Planned chemical composition of aqueous solutions for the alteration experiment.

溶液成分	濃度 [mol dm <sup>-3</sup> ]		
OH <sup>-</sup>	0.10	0.30	1.0
Na	1.1	1.1	1.1
Al	1.7 × 10 <sup>-3</sup>	2.0 × 10 <sup>-3</sup>	2.2 × 10 <sup>-3</sup>
Ca	7.5 × 10 <sup>-5</sup>	7.5 × 10 <sup>-5</sup>	2.5 × 10 <sup>-5</sup>
Si	3.6 × 10 <sup>-2</sup>	4.8 × 10 <sup>-2</sup>	5.0 × 10 <sup>-2</sup>
pHe <sup>*</sup>	12.74	13.13	13.54

※pH 電極による実測値 (at 25°C)

- 1) 負に帯電した鉱物表面と陰イオンとの間に作用する静電的な反発。この効果により、ベントナイト圧縮体中の間隙水の OH<sup>-</sup>濃度は、接触しているアルカリ性の溶液中より理論的に低くなっている可能性が指摘されている[16]。
- 2) クニピア F とは、Na 型ベントナイトから水ひ法によってモンモリロナイトを抽出した材料であり、モンモリロナイトを 99 %以上[17]含有する材料である。
- 3) Nakayama ら、Yamaguchi らが使用した混合圧縮体は、モンモリロナイト、随伴鉱物およびケイ砂の配合割合が 0.35 : 0.35 : 0.30、乾燥密度 1600 kg m<sup>-3</sup>、間隙率 40 % である。

とにメチレンブルー吸着量測定方法[18,19]によるモンモリロナイトの定量, および粉末 X 線回折 (XRD, Geigerflex : 株式会社) による固相の同定を行った. また, 液相に対しては, 誘導結合プラズマ分光-質量分析装置 (ICP-MS, HEWLETT PACKARD 4500 : アジレント・テクノロジー(株)) で Al および Ca 濃度を, モリブデンイエロー吸光法で Si 濃度を測定した.

### 3 結果と考察

#### 3.1 クニピア F 圧縮体中への OH<sup>-</sup>の供給

上述したように, 混合圧縮体を用いた変質試験では, 間隙水中と外部溶液の  $a_{OH^-}$  が異なっている可能性があり, その原因の 1 つとして随伴鉱物の溶解に伴う間隙水中の  $a_{OH^-}$  の低下が考えられる. これは, 1) 外部溶液から混合圧縮体内部への拡散による OH<sup>-</sup> 供給速度は, 計算上ではモンモリロナイトとの反応による消費速度よりはるかに高く, 間隙水中の OH<sup>-</sup> は均一に分布していると考えられる[5] が, 2) 実際には, 混合圧縮体の間隙水中  $a_{OH^-}$  は, モンモリロナイトだけではなく, それ以外の随伴鉱物との反応によっても下げられ, 拡散による外部からの OH<sup>-</sup> 供給が追いつかなくなるために, 圧縮体内部の  $a_{OH^-}$  が低下する可能性がある, というものである. そこで本試験では, まずクニピア F 圧縮体内での  $a_{OH^-}$  の低下の程度を確認するため, 変質期間終了後の圧縮体を 5 等分にし, モンモリロナイト残存量を測定した. 分割試料ごとのモンモリロナイト残存割合の経時変化を Fig. 2 に示す. Fig. 2 より, 時間の経過とともにモンモリロナイト残存割合は低下していくが, 分割試料間でその残存割合に有意な差は見られず (中央部とその隣接部分の残存割合はほぼ同程度であり), 圧縮体内部においてモンモリロナイトは均一に溶解していることがわかった. また, Fig. 3 に XRD 分析結果の一例として, 未変質のクニ

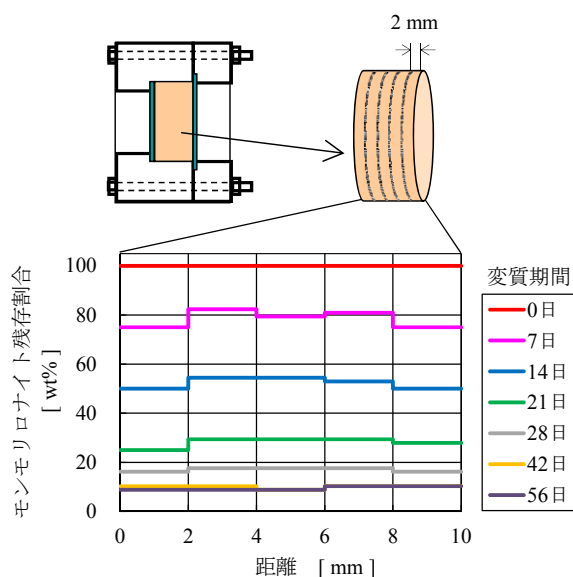
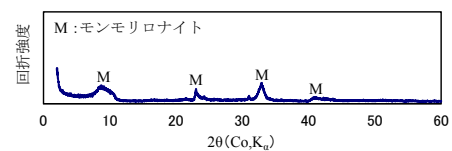


Fig. 2 Spatial distribution of fraction of montmorillonite contents in the specimen altered by  $0.30 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH solution at  $130^\circ\text{C}$ .

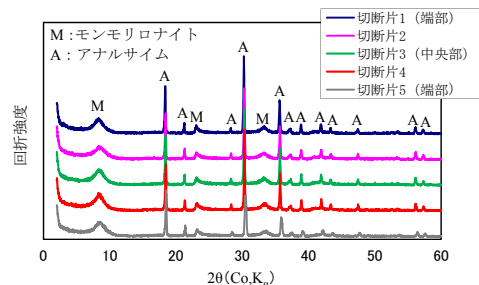
ピア F (モンモリロナイト), および OH<sup>-</sup> 濃度  $0.30 \text{ mol dm}^{-3}$  の溶液に 14 日間, 28 日間浸漬させたクニピア F 圧縮体に対する結果を示す. これら結果から, 変質時間の経過とともに, モンモリロナイトの減少およびアナルサイムの生成が進展することがわかる. また, OH<sup>-</sup> 濃度  $0.10, 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  のケースにおいても浸漬初期からアナルサイムの生成の進展が認められた. なお, 混合圧縮体を用いた変質試験でも同様にアナルサイムの生成が初期から観測されている. 一方, 同一変質期間における各分割試料を比較してみると鉱物の変遷に偏りは確認されなかった. これは, クニピア F 圧縮体内の  $a_{OH^-}$  はほぼ一様であることを示しており, 本試験においては, OH<sup>-</sup> はモンモリロナイトの溶解によって消費されるよりも充分速く内部まで供給されていること, すなわち, モンモリロナイト自体による  $a_{OH^-}$  の低下への影響は小さいことが確認できた.

#### 3.2 クニピア F 圧縮体中のモンモリロナイト溶解速度

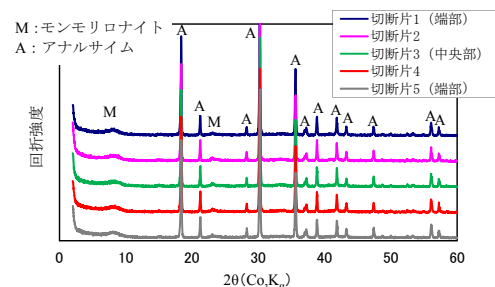
次に, クニピア F 圧縮体を OH<sup>-</sup> 濃度  $0.10, 0.30$  および  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  と濃度の異なる高アルカリ性溶液に  $130^\circ\text{C}$  で浸漬



(a) Unreacted montmorillonite



(b) Five segments after 14 days in  $0.30 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH solution at  $130^\circ\text{C}$

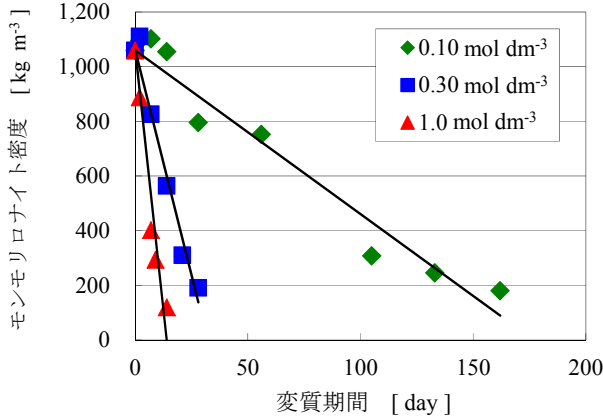


(c) Five segments after 28 days in  $0.30 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH solution at  $130^\circ\text{C}$

Fig. 3 Typical mineral compositions of the specimen analyzed by XRD. M: montmorillonite, A: analime.

させたときのモンモリロナイト密度の経時変化を Fig. 4 に示す. なお, モンモリロナイト密度 ( $\rho_{mont}$ ) は, 式(2)のとおり, 5 層に分割した試料のモンモリロナイト残存量 ( $W_{mont,1} \sim W_{mont,5}$ ) を足し合わせ, 圧縮体体積  $V$  ( $3.14 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ) で除して求めた.

$$\rho_{mont} = \left( \sum_{i=1}^5 W_{mont,i} \right) / V \quad (2)$$



**Fig. 4** Time courses of montmorillonite densities in compacted Kunipia-F under highly alkaline conditions. The straight lines were obtained by the least squares method.

いずれの浸漬溶液中においても, モンモリロナイト密度は時間に対して直線的に減少しており,  $\text{OH}^-$ 濃度が高いケースほど速く溶解する結果となった. 本研究では, このモンモリロナイト密度の経時的な減少を線形とみなし, モンモリロナイトの溶解速度 (以下, 「 $R_A$ 」) を式(3)と表現した.

$$\rho_{mont}(t) = \rho_{mont}(0) - R_A t \quad (3)$$

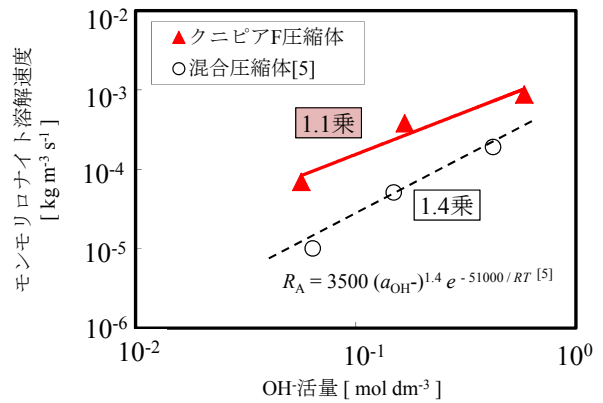
$\rho_{mont}(t)$  : モンモリロナイト密度 [ $\text{kg m}^{-3}$ ]  
 $\rho_{mont}(0)$  : 初期モンモリロナイト密度 [ $\text{kg m}^{-3}$ ]  
 $R_A$  : モンモリロナイトの溶解速度 [ $\text{kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ]  
 $t$  : 変質期間 [s]

また, これらの直線の勾配から求めた  $R_A$  を溶液の  $a_{\text{OH}^-}$  に対してプロットした (Fig. 5). なお, 浸漬溶液の  $\text{OH}^-$ 濃度 ( $[\text{OH}^-]$ ) は, 液交換を行うことにより試験期間を通じてほぼ一定になるよう操作を行ったが, pH 換算で 0.2 未満の変動はある. そこで, Table 1 に示した pH の実測値 (pHe) と  $[\text{OH}^-]$  の理論値から導出した相関関係式 ( $[\text{OH}^-] = 10^{16.9 - 1.25 \times \text{pHe}}$ ) を用いて変質期間中の pHe を  $[\text{OH}^-]$  に変換し, その平均値から各溶解速度に対する  $a_{\text{OH}^-}$  を決定<sup>4)</sup>した.

ここで定義した  $R_A$  [ $\text{kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ] は, Yamaguchi らが定式化した混合圧縮体中のモンモリロナイトの溶解速度 (式(1)) と同様に以下の形で表すことが可能と考えられる.

$$R_A = K (a_{\text{OH}^-})^\alpha e^{-E_a / RT} \quad (4)$$

4) 水酸化イオン  $\text{OH}^-$  の活量  $a_{\text{OH}^-}$  は,  $\text{OH}^-$  濃度に SIT モデル (specific ion interaction model) [20] で評価した活量係数  $\gamma_{\text{OH}^-}$  ( $= 0.220$  at  $130^\circ\text{C}$ ) を掛けることにより決定した.



**Fig. 5** Dependence of the montmorillonite dissolution rate,  $R_A$  ( $\text{kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), on activity of  $\text{OH}^-$ ,  $a_{\text{OH}^-}$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ), at  $130^\circ\text{C}$ .

$K$  : 総括的な定数  
 $\alpha$  : 定数 [-]  
 $E_a$  : みかけの活性化エネルギー [ $\text{J mol}^{-1}$ ]

一方, モンモリロナイト等のフィロケイ酸塩を含むケイ酸塩鉱物の溶解速度:  $\text{Rate}$  [ $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ] は, 既往の知見の整理から, 一般的に以下の式の形が提案されている[6,21,22].

$$\text{Rate} = k_0 \cdot A_{\min} \cdot e^{-E_a / RT} \cdot a_{\text{H}^+}^{n_{\text{H}^+}} \cdot \prod_i a_i^{n_i} \cdot g(I) \cdot f(\Delta G_r) \quad (5)$$

$k_0$  : 総括的な定数  
 $A_{\min}$  : 鉱物の反応寄与比表面積 [ $\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$ ]  
 $a_i, a_{\text{H}^+}$  : 溶存種の活量  
 $n_i, n_{\text{H}^+}$  : 反応次数  
 $g(I)$  : イオン強度の関数  
 $f(\Delta G_r)$  : ギブスの自由エネルギー変化の関数

式(5)には既往の研究成果から認知された鉱物の溶解速度に関係する因子の影響, すなわち, 反応寄与比表面積の影響 ( $A_{\min}$ ), 反応温度の影響 ( $e^{-E_a/RT}$ ), 溶液の pH の影響 ( $a_{\text{H}^+}^{n_{\text{H}^+}}$ ),  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  以外の触媒・抑制作用を示す溶存種の影響 ( $\prod_i a_i^{n_i}$ ), 反応溶液のイオン強度の影響 ( $g(I)$ ), 反応溶液の熱力学的飽和度の影響 ( $f(\Delta G_r)$ ) が含まれている. また, 式(4)と式(5)を比較してみると, 式(4)の定数  $K$  には式(5)の  $A_{\min}$ ,  $\prod_i a_i^{n_i}$ ,  $g(I)$  および  $f(\Delta G_r)$  の影響が含まれていることがわかる. 反応寄与比表面積や熱力学的飽和度の影響を論じる際には, 多くの不確実性を内包した上での定量化が必要になるが, 本研究では  $R_A$  のディメンジョンを [ $\text{kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ] とすることで, 比表面積を議論することを不要にするとともに,  $[\text{OH}^-]$  だけが異なる試験条件を作ることによって, 共存イオンやイオン強度, 熱力学的飽和度の影響をできるだけ排除することに留意した.

小田ら[23]は, 鉱物溶解・生成反応に関する条件 (二次鉱物種の設定等) を変化させた解析ケースを設定し, 緩衝材とセメント反応水の化学反応・物質移動解析を実施し, その結果, 準安定相が生成し, 安定相が生成しないケースでは, 他ケースに比べてベントナイトの主要構成鉱物であ



るスメクタイトの変質が最も進行したことから、スメクタイトの溶解挙動は二次鉱物の種類および組合せの影響を受けることを指摘している。また、Savage ら[24]も解析的検討により、同様の結論を示している。しかしながら、このような「生成する二次鉱物の種類」は、鉱物の溶解速度に影響を与える因子というよりは、式(5)に示した間隙水の化学組成 ( $a_{H^+}^{nH^+}$ ,  $\Pi a_i^{n_i}$ ,  $g(l)$ ) や熱力学的飽和度 ( $f(\Delta G_i)$ ) によって決定されと考えられ、当該溶解速度に関する独立の影響因子としては定式化されていない。

### 3.3 混合圧縮体中のモンモリロナイトの溶解挙動

Fig. 5 に示すとおり、クニピア F 圧縮体の  $R_d$  は混合圧縮体を用いた変質試験によって得られた  $R_d$  よりも高い値を示した。これは、混合圧縮体の試験では、随伴鉱物の溶解により OH<sup>-</sup>が消費され（間隙水中の  $a_{OH^-}$  が低下し）、モンモリロナイトの溶解を抑制する効果が大きかったことが考えられる。また、混合圧縮体に比べてクニピア F 圧縮体の  $R_d$  が高い値を示したその他の要因として、両者の構成鉱物、試験条件および上述した式(5)に含まれる影響因子の観点から以下の 2 つの仮説を立て、検討することとした。

1 つ目は、混合圧縮体中では、随伴鉱物の溶解に伴って間隙水中の Si 濃度が高くなり、モンモリロナイトの溶解を抑制する効果がクニピア F 圧縮体中よりも大きいという溶存元素による触媒・抑制作用の影響や熱力学的飽和度の影響（両方またはどちらか）に係る仮説である。本仮説の正否を確認するためには間隙水中の Si 濃度を適切に測定または評価する必要があるが、現時点ではこれら手法は開発されていない。そこで、ここでは間隙水中の Si 濃度に相関があると考えられる外部溶液の Si 濃度の測定値を基にその正否について検討することとした。なお、本仮説については、1) 混合圧縮体中にはアルカリ環境下で比較的速やかに溶解し易い非晶質シリカ[6]が存在するため、クニピア F 圧縮体中に比べて間隙水中の Si 濃度が高くなっていると考えられること、2) 一連の変質試験は高アルカリ条件ではあるが、ベントナイト圧縮体の間隙水中は上述した静電的な効果<sup>1)</sup>による OH<sup>-</sup>の排除により弱アルカリ環境になっている可能性があり、かつ弱アルカリ環境においては溶存 Si 濃度の影響によってスメクタイトの溶解が抑制されること[15]から、その可能性が支持される。Fig. 6 に外部溶液の Si 濃度の経時変化を示す。Fig. 6 より、OH<sup>-</sup>濃度が 0.30, 1.0 mol dm<sup>-3</sup> のケースでは、変質期間初期に外部溶液の Si 濃度が急激に上昇するが、溶液交換をするたびに Si の溶出量は低下する傾向が見られた。また、圧縮体から溶出する Si 量は、OH<sup>-</sup>濃度が 0.30 mol dm<sup>-3</sup> のケースよりも 1.0 mol dm<sup>-3</sup> のケースの方が、また、クニピア F 圧縮体よりも混合圧縮体からの溶出量の方が数倍多くなる結果となった。しかしながら、OH<sup>-</sup>濃度が 0.10 mol dm<sup>-3</sup> のケースでは、混合圧縮体、クニピア F 圧縮体ともに変質操作開始から Si 濃度に大きな変動は見られなかった。これは、外部溶液の OH<sup>-</sup>濃度が高いケースほど、また、随伴鉱物を多く含んでいる試料ほど間隙水中の Si 濃度が高くなっている可能性を示している。本仮説が正しいと仮定した場合、混合圧縮体とクニピア F 圧縮体の  $R_d$  の比は、外部溶液の OH<sup>-</sup>濃度が増加する

に従い大きくなる可能性が考えられるが、実際には Fig. 5 に示すとおり、そのような傾向は見られず、反対に OH<sup>-</sup>濃度が減少するに従い  $R_d$  の比が大きくなる傾向を示した。

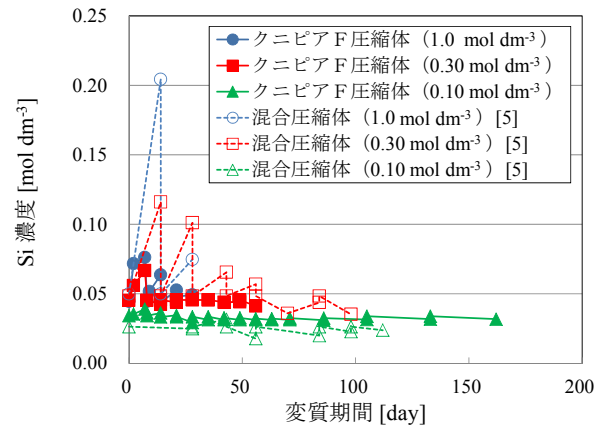


Fig. 6 Changes in concentrations of silicon in external solutions.

以上の結果および検討から、両圧縮体の  $R_d$  への間隙水中の Si 濃度の差の影響はほとんどないと考えられる。なお、後述のように両試験で用いた外部溶液はアナルサイム ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) の生成に対して平衡の溶液であるため、以下の溶解・沈殿反応式の平衡が成立していると考えられる [25]。

$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{SiO}(\text{OH})_3^- + 2\text{H}^+$   
この平衡は、内部の  $a_{OH^-}$  がより高い ( $[\text{H}^+]$  がより低い) と考えられるクニピア F 圧縮体において、混合圧縮体中より Al 濃度や Si 濃度が高くなる方向、すなわちモンモリロナイトの溶解を抑制する方向に作用する。両圧縮体の  $R_d$  を比較すると、クニピア F 圧縮体の方が高い値を示しているので、この平衡は、圧縮体中のモンモリロナイトの溶解に大きな影響を及ぼしていないと考えられる。

2 つ目は、試験に用いたベントナイト試料の反応寄与比表面積の違いが、異なる  $R_d$  を示した一因であるという仮説である。これは、本試験で使用したクニピア F は水ひで精製されるため、その処理過程でモンモリロナイトの結晶が割れ、混合圧縮体の試験で使用されたベントナイト試料であるクニゲル V1 (クニミネ工業㈱製) よりも相対的に結晶サイズが小さく、かつ、エッジの割合が多くなっており、溶解されやすくなっている（反応寄与比表面積が大きくなっている）可能性が考えられるからである。また、もしこの仮説が正しいければ、モンモリロナイトの  $R_d$  はエッジ割合の増加に伴い大きくなることとなり、モンモリロナイトの溶解は主にエッジ部分の表面に沿って起こるという報告 [13] とも一致する。そこで、両試料の結晶サイズの観点から本仮説について検討することとした。クニゲル V1 のモンモリロナイト結晶サイズに関する報告はほとんどなされていないが、クニピア F に関しては、その希薄分散液の AFM (原子間力顕微鏡) 観測結果 [26] から当該結晶サイズが 300nm 程度と推測され、一般的に言われているモンモリロナイトの結晶の横方向の長さ (200-300 nm 程度) [27] と一致している。また、クニゲル V1、クニピア F 中のモン

モリロナイト結晶サイズに大きな差があれば、そのコロイドの大きさにも影響する可能性も考えられるが、両者のコロイド粒径分布はいずれも 500-800 nm 付近の粒径が大部分を占めており[28,29]、大きな違いは見られていない。これら知見より、クニゲル VI とクニピア F のモンモリロナイト結晶サイズは同程度であり、両者の結晶サイズ、エッジ割合の違いによる影響はほとんどないと考えられる。

以上の検討より、本論文で提唱した 2 つの仮説は棄却され、混合圧縮体中においては随伴鉱物の溶解による間隙水中の  $a_{OH^-}$  の低下が、モンモリロナイトの溶解を抑制する主な原因であることが示唆された。なお、上述した仮説に関係する以外の因子（OH<sup>-</sup>濃度、温度、イオン強度等）に関しては、クニピア F 圧縮体と混合圧縮体の変質試験で同等であり、また、生成した二次鉱物に関しても両試験ともアナルサイムのみであり、かつ試験に用いた溶液はアナルサイムの生成に対して平衡の溶液<sup>5)</sup>であることから、これら因子に係る検討については本検討から除外できるものと考えた。

さらに、 $R_d$  の  $a_{OH^-}$  依存性についてはクニピア F 圧縮体で 1.1 乗、混合圧縮体で 1.4 乗と違いが見られた (Fig. 5)。これは、混合圧縮体の変質試験では外部溶液の  $a_{OH^-}$  が低く（内部への OH<sup>-</sup>供給速度が小さく）なるに従い、随伴鉱物の溶解の影響により圧縮体内外における  $a_{OH^-}$  の差が大きくなる（間隙水中の  $a_{OH^-}$  の低下による影響が支配的になる）可能性があることを示している。なお、この議論は式(3)および式(4)で定義した、等温かつ pH が一定であればモンモリロナイト密度の減少速度は一定であると仮定したひとつのモデルに基づいている。本研究の結果は、別の溶解速度モデル（式(5)等）を否定するものではなく、別のモデルを用いて本研究で得られたモンモリロナイト密度の経時変化のデータを解釈すれば、また別の議論ができると考えられる。

### 3.4 今後の課題

本研究より、ベントナイト系緩衝材の長期的な変質挙動評価においては、随伴鉱物の溶解に伴う間隙水中の  $a_{OH^-}$  の低下を適切に考慮し、モンモリロナイトの溶解挙動評価に反映させる必要があることが示唆された。今後、溶解速度式を用いたベントナイト溶解に係る解析の信頼性向上のためには、 $a_{OH^-}$  の低下の定量化、および  $a_{OH^-}$  低下の影響を含まないモンモリロナイトの溶解速度の定式化を行い、間隙水中の  $a_{OH^-}$  の変遷とモンモリロナイトの溶解を相関的に評価するモデルを構築、検証することが重要である。その際、前者に関しては、物質移行-化学反応連成コード[5,31]等によって随伴鉱物の溶解に伴う間隙水中の  $a_{OH^-}$  の変遷を時間的、空間的に評価する方法が、後者に関しては、クニピア F 圧縮体の変質試験を本研究とは異なる温度条件下で実施

し、モンモリロナイト圧縮体の溶解速度を  $a_{OH^-}$  と温度の関数として定式化することが有効であると考えられる。

また、本研究では静電的な効果の影響を定量的に扱うことができなかったが、溶解によるモンモリロナイト密度の低下の静電的な効果への影響も含めて考慮することが重要である。

本研究では、試験条件等も考慮した上で、モンモリロナイトの定量方法に混合圧縮体の変質試験と同じメチレンブルー吸着測定方法を採用したが、近年、位相シフト干渉計や AFM 等を用いた測定手法による圧縮モンモリロナイトの溶解速度に係る研究が実施されている[32]。今後は、これらの手法により新たなデータが取得され、これまでの研究結果についても再検証がなされることが期待される。

## 4 結論

高レベル放射性廃棄物の地層処分場での使用が想定されるシリカ等随伴鉱物を含み、かつ圧縮されたベントナイト系緩衝材の長期的な変質挙動を評価するため、モンモリロナイト圧縮体の溶解速度を調べた。また、その結果を踏まえ、ケイ砂-ベントナイト混合圧縮体中のモンモリロナイト溶解挙動に係る検討を実施し、以下のことを示した。

- ・クニピア F 圧縮体中のモンモリロナイト溶解速度 ( $R_d$ ) が混合圧縮体中の  $R_d$  よりも高い値を示したことから、混合圧縮体中においては、主に随伴鉱物の溶解に伴う「間隙水中の OH<sup>-</sup>活量 ( $a_{OH^-}$ ) の低下」によってモンモリロナイトの溶解が抑制されることを明らかとした。
- ・また、クニピア F 圧縮体および混合圧縮体中の  $R_d$  に対する  $a_{OH^-}$  依存性は、それぞれ 1.1 乗、1.4 乗と異なっていたことから、混合圧縮体における「間隙水中の  $a_{OH^-}$  の低下」は、外部溶液の  $a_{OH^-}$  が低くなるに従い大きくなる可能性が示唆された。
- ・今後は、溶解速度式を用いたベントナイト溶解に係る解析の信頼性向上のため、混合圧縮体における間隙水中の  $a_{OH^-}$  の低下を定量化するとともに、異なる温度条件下でクニピア F 圧縮体の変質試験を実施し、その溶解速度を  $a_{OH^-}$  と温度の関数として定式化することが重要である。

## 謝辞

本論文を作成するにあたり、匿名の査読者 2 名から貴重なご意見を頂いた、記して謝意を表します。また、有意義な議論をさせて頂いた JAEA の前田敏克氏、飯田芳久氏、藤原武氏、クニミネ工業株式会社の伊藤弘志氏に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] 原子力発電環境整備機構：地層処分事業の安全確保（2010 年度版）－確かな技術による安全な地層処分の実現のために－。技術報告書 NUMO-TR-11-01 (2011)。

5) 混合圧縮体を用いた変質試験においては、紛体状試料を用いた予備試験結果より決定した、アナルサイムの生成に対して平衡の溶液を浸漬溶液として使用している。また、試験後に回収した溶液組成からモンモリロナイト溶解およびアナルサイム生成の飽和度を計算しており、モンモリロナイト溶解に対しては不飽和、アナルサイムの生成に対しては飽和であった[30]。クニピア F 圧縮体の変質試験においても同様の浸漬溶液を使用しており、XRD の結果からもアナルサイムは初期から一律に生成しているのが確認されているため、当該試験においてもアナルサイムの生成に対して平衡が成立していると考えられる。

- [2] 独立行政法人原子力安全基盤機構: 放射性廃棄物処理・処分に係る規制支援研究計画(平成22年度~平成26年度)(2009).
- [3] Sato, T. et al.: Observations of pore generation due to interaction between bentonite and high pH solution. *Clay Science for Engineering*, Adachi, K. and Fukue, M. (Eds.), Balkema, Rotterdam, 593-598 (2001).
- [4] Nakayama, S. et al.: Dissolution of montmorillonite in compacted bentonite by highly alkaline aqueous solutions and diffusivity of hydroxide ions. *Appl. Clay Sci.* **27**, 53-65(2004).
- [5] Yamaguchi T. et al.: Experimental and modeling study on long-term alteration of compacted bentonite with alkaline groundwater. *Physics and Chemistry of the Earth* **32**, 298-310 (2007).
- [6] 横山信吾 他: ベントナイトアルカリ変質に関する文献調査. 電力中央研究所報告 N05042 (2006).
- [7] Gaucher, E. C. and Blanc, P.: Cement/clay interactions – A review: Experiments, natural analogues, and modeling. *Waste Management* **26**, 776-788(2006).
- [8] Savage, D. et al.: Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals. *Physics and Chemistry of the Earth* **32**, 287-297 (2007).
- [9] Karnland, O. et al.: Experimentally determined swelling pressures and geochemical interactions of compacted Wyoming bentonite with highly alkaline solutions. *Physics and Chemistry of the Earth* **32**, 275-286 (2007).
- [10] 横山信吾 他: 放射性廃棄物処分におけるベントナイト系材料のアルカリ溶液による変質挙動(その2) – アルカリ溶液の種類がベントナイト混合土の透水性へ及ぼす影響 –. 電力中央研究所報告 N10037 (2011).
- [11] 小峯秀雄, 緒方信英: ベントナイト緩衝材・埋戻し材の透水特性の簡易評価方法の提案. 土木学会論文集 No.708/III-59, pp.133-144 (2002).
- [12] 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 –. JNC TY1400 2005-13 (2005).
- [13] Sato, T. et al.: Dissolution mechanism and kinetics of smectite under alkaline conditions. *Proc. Int. Workshop on Bentonite-Cement Interaction in Repository Environ.*, 14-16 April 2004, Tokyo, NUMO-TR-04-05, A3-38 – A3-41 (2004).
- [14] 横山信吾 他: 低レベル放射性廃棄物処分施設における人工バリアの耐久性評価 – アルカリ環境下でのベントナイト系材料中のモンモリロナイト溶解に関する研究 –. 電力中央研究所報告 N07006 (2007).
- [15] Cama, J. et al.: Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 2701-2717 (2000).
- [16] Metcalfe, R. and Walker, C.: *Proc. Int. Workshop on Bentonite-Cement Interaction in Repository Environs*. NUMO-TR-04-05, Tokyo, Japan, April 14-16, 2004, 27-29 (2004).
- [17] 佐藤治夫: 圧縮ベントナイト中の拡散移行経路の異方性に関する基礎的研究. サイクル機構技報 No.16, JNC TN1340 2002-002, pp.125-136 (2002).
- [18] Hang, P. T. and Brindley, G. W.: Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studied XVIII). *Clays Clay Miner* **18**, 203-212 (1970).
- [19] Brindley, G. W. and Thompson, T. D.: Methylene blue absorption by montmorillonites. Determinations of surface areas and exchange capacities with different initial cation saturations (clay-organic studies XIX). *Israel J. Chem.* **8**, 409-415 (1970).
- [20] Lemire, R. J. et al.: *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*. Elsevier, Amsterdam (2001).
- [21] Lasaga, A. C. et al.: Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2361-2386 (1994).
- [22] Lasaga, A. C.: Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In *Chemical weathering Rates of Silicate Minerals*, **31**, White, A. F. and Brantley, S. L. (Eds.), Mineral. Soc. Amer., Washington, D. C., 23-86 (1995).
- [23] 小田治恵 他: セメント系材料由来のアルカリ性条件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, **51**(2), 34-49 (2013).
- [24] Savage, D. et al.: Testing geochemical models of bentonite pore water evolution against laboratory experimental data. *Physics and Chemistry of the Earth* **36**, 1817-1829 (2011).
- [25] Stumm, W. and Morgan, J.J.: *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd edn. John Wiley & Sons, Inc., New York (1996).
- [26] 鈴木啓三: 天然および合成ス멕タイト. 会報 Filler. Vol.4 No.6 December, pp.144-157 (1999).
- [27] 鬼形正伸: ベントナイトの特性とその応用(粘土基礎講座I ワーキンググループ連載解説). 日本粘土学会 粘土科学 **46**(2), 131-138 (2007).
- [28] 中田弘太郎: コロイド-岩石間でのセシウムの分配 – 実験系の構築とコロイド-岩石間の分配の観察 –. 電力中央研究所報告 N05064 (2006).
- [29] 飯島和毅 他: ベントナイトコロイドに対する Cs の収着挙動. サイクル機構技報 No.23, pp.51-61 (2004).
- [30] 日本原子力研究所: 平成16年度放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査 報告書(1/2) [確率論的アプローチによる長期的評価手法の調査] (2005).
- [31] Yamaguchi, T. et al.: Development and verification of a reactive transport model for long-term alteration of bentonite-cement-seawater, *Physics and Chemistry of the Earth* **33**, 285-294 (2008).
- [32] 原子力環境整備促進・資金センター: 平成24年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発 報告書(第1分冊) – 人工バリアの長期挙動の評価 – (2013).

