

## ベントナイト中の黄鉄鉱の酸化と そのオーバーパック材の腐食に与える影響†

小崎 完<sup>††</sup>、河辺英樹<sup>††</sup>、玉井秀明<sup>†††</sup>、佐藤正知<sup>††</sup>、大橋弘士<sup>††</sup>  
高田實彌<sup>††††</sup>、森山裕丈<sup>††††</sup>

地層処分安全評価の基礎研究として、ベントナイト試料乾燥中におけるベントナイト中の黄鉄鉱の酸化挙動を調べた。黄鉄鉱の定量分析、ベントナイト懸濁液のpHならびに硫酸イオン濃度の測定結果から、試料乾燥中において黄鉄鉱の酸化が徐々に進行することを明らかにした。

さらに、ベントナイト中の鉄の腐食ならびに腐食生成物の移行挙動に与える黄鉄鉱の酸化の影響を評価するため、乾燥時間の異なるベントナイト試料を用いて鉄の腐食実験を行った。放射化鉄箔試料を用いた実験から得られた平均腐食速度および鉄の腐食生成物の見かけの拡散係数は、乾燥時間の増加に伴い増加した。また、1,10-フェナントロリン吸光光度法によって求めた腐食生成物の酸化還元状態から、腐食生成物の移行に寄与しているのは主として2価の鉄であると推定した。ベントナイト中の鉄の腐食ならびに腐食生成物の移行挙動は、黄鉄鉱の酸化に伴うpHの低下の影響を受けているものと考えられる。

キーワード：オーバーパック、黄鉄鉱、腐食、放射化、鉄、ベントナイト、高レベル放射性廃棄物、地層処分

As a basis for safety assessments of geological disposal of high-level radioactive waste, the oxidation behavior of pyrite during drying of bentonite was studied. There was a decrease in the quantity of pyrite in the bentonite during the drying, together with a decrease in pH, and an increase in  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration in bentonite-water suspension. These results indicate that the oxidation of pyrite proceeded gradually during the drying process.

Corrosion experiments were carried out using bentonite specimens with different drying periods to evaluate the effects of oxidation of pyrite on the corrosion rates of iron and the apparent diffusion coefficients of the corrosion products. Chemical analysis of the corrosion products was also performed using 1,10-phenanthroline as a colorimetric indicator. It was found that the corrosion rates and the apparent diffusion coefficients increased with the drying period, and  $\text{Fe}^{2+}$  was considered to be predominant in the diffusion of the corrosion products. It is likely that the decrease of pH, caused by the oxidation of pyrite, affects the corrosion rates of iron and the apparent diffusion coefficient of the corrosion products in the compacted bentonite.

Key Words: Overpack, Pyrite, Corrosion, Activation, Iron, Bentonite, High-level radioactive waste, Geological disposal

### 1. 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分[1]において、工学障壁の一つであるオーバーパックは、処分後数百年から千年の間の核種封じ込めに極めて重要な役割を担っている。このため、地層処分の安全評価を行うに当たっては、その間のオーバーパックの健全性を考える上で大きな問題となる腐食挙動の研究が重要となっている。とくに、スイスおよび日本においては、緩衝材候

補として圧密したベントナイトが、オーバーパック候補材として炭素鋼がそれぞれ挙げられている[2,3]ことから、圧密したベントナイト中の炭素鋼の腐食挙動の解明が重要な課題となっている。

地層処分環境下の炭素鋼の腐食速度は、処分環境の化学的条件、腐食生成物の移行など、様々な因子の影響を受けると考えられる。このうち、処分環境の化学的条件については、核種の移行挙動とも密接に関連していることから、Naスメクタイトのイオン交換反応、方解石の溶解および黄鉄鉱の酸化還元反応に注目してベントナイト-水反応の実験とモデル化が行われている[4-6]。また、腐食生成物の移行については、核種の鉄腐食生成物への取着および非晶質鉄鉱物の結晶化過程における固定作用が期待されること[7]、腐食生成物がオーバーパック近傍に留まることにより腐食に対する一種の保護層の形成が期待されること、鉄の腐食生

† Oxidation of Pyrite in Bentonite and Its Effects on Corrosion Behavior of Overpack Material, by Tamotsu Kozaki (kozaki@hunc.hokudai.ac.jp), Hideki Kawabe, Hideaki Tamai, Seich Sato, Hiroshi Ohashi, Jitsuya Takada and Hirotake Moriyama

†† 北海道大学工学部原子工学科 Department of Nuclear Engineering, Hokkaido University, 〒060 札幌市北区北13条西8丁目1

††† 北海道電力(株) Hokkaido Electric Power Co., Inc.

†††† 京都大学原子炉実験所 Research Reactor Institute, Kyoto University.

成物の緩衝材中の分布が酸化還元雰囲気敏感な核種の移行を検討する上で重要な情報であること[8,9]などから、圧密したベントナイト中の鉄イオンの移行挙動に関する研究が行われ、見かけの拡散係数が報告されている[10,11]。一方、腐食挙動に関しては、地下水中、ベントナイト-地下水懸濁液中あるいは圧密ベントナイト中といった地層処分環境を模擬した環境中での炭素鋼の腐食速度、腐食形態およびそれらへの温度、ベントナイトの乾燥密度、溶液組成の影響などの研究が多数報告されている[12-14]。

著者らは、腐食実験に放射化させた鉄箔試料を用いることにより、圧密ベントナイト中の鉄の平均腐食速度を求めると同時に、その腐食反応に伴う生成物の移行プロセスを調べ、鉄の腐食生成物はいったん鉄とベントナイトの界面あるいは鉄近傍のベントナイト中に蓄積し、その後ベントナイト中を拡散源濃度一定の条件下で拡散していることを明らかにした[15]。しかしながら、その後の実験の結果、ベントナイト試料の違いによって、腐食速度および見かけの拡散係数の値の変化することが明らかになった。この原因は、ベントナイトの随伴鉱物である黄鉄鉱のベントナイト保存中あるいは乾燥処理中の酸化にあると考えられる。示差熱分析で得られた黄鉄鉱の酸化の温度は773K前後と報告されている[16]が、室温においても黄鉄鉱表面は徐々に酸化しその表面に鉄酸化物が形成されていることが報告されている[17]。このことはまた、ガラス固化体搬入直後のベントナイト緩衝材において、ガラス固化体からの熱と大気からの酸素の供給によって黄鉄鉱が酸化し、これがオーバーパックの腐食に影響を及ぼす可能性があることを意味している。

そこで、本研究では、378Kに保持したオープン中でベントナイト試料を乾燥させ、その間の黄鉄鉱の酸化挙動を、ベントナイト中の黄鉄鉱量、ベントナイト懸濁液のpHおよび硫酸イオン濃度の変化から評価した。さらに、鉄の腐食に与える黄鉄鉱の酸化の影響を検討するため、乾燥時間の異なるベントナイト試料中で鉄の腐食実験を行い、腐食速度および腐食生成物の見かけの拡散係数を測定するとともに、1,10-フェナントロリン吸光度法によって腐食生成物の酸化還元状態を明らかにした。

## 2. 実験

### 2.1 黄鉄鉱の酸化挙動

ベントナイト試料として、クニミネ工業(株)製クニゲル-V1を用いた。クニゲル-V1の組成をTable 1 [18]に示す。

ベントナイト中の黄鉄鉱の酸化挙動は、ベントナイト試料を378Kに保持したオープン中で、一定期間乾燥させた後の黄鉄鉱量、蒸留水に懸濁させた際の懸濁液のpHおよび硫酸イオン濃度を測定することによって明らかにした。

黄鉄鉱の定量は、Schneiderらの報告[19]による方法に従った。これは、塩酸と硝酸に対する黄鉄鉱の溶解量の差から黄鉄鉱の存在量を間接的に求めるものである。各溶液中の鉄濃度の測定は、1,10-フェナントロリン吸光度法[20]によって行った。吸光度の測定には、島津製作所製紫外可視分光光度計UV-160Aを用いた。一方、懸濁液のpHは、所定の期間乾燥させたベントナイト試料を蒸留水中に液固比10となるように入れ、30分間スターラーで攪拌したのち測定した。また、pH測定後の懸濁液をミリポアフィルター(MILLEX-VV、0.1 μm)で濾過し、濾液中の硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ(日本ダイオネクス(株)製QIC)で測定し、懸濁液の硫酸イオン濃度を決定した。なお、用いた試薬はすべて関東化学(株)製特級試薬である。

### 2.2 放射化鉄箔の腐食実験

ベントナイト中の鉄の腐食速度および腐食生成物の見かけの拡散係数の測定は、放射化鉄箔を用いて既報[15]の方法に従って行った。まず、アクリル製セルを用いて、あらかじめ蒸留水で膨潤させておいた乾燥密度 $1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の2個のベントナイト試料(直径20mm、長さ20mm)の間に、Fig.1に示すように、放

Table 1 Composition of Kunigel-V1 [18]

Mineral	Contents/wt%
Smectite	46-49
Quartz	0.5-0.7
Chalcedony	37-38
Plagioclase	2.7-5.5
Calcite	2.1-2.6
Dolomite	2.0-2.8
Analcime	3.0-3.5
Pyrite	0.5-0.7

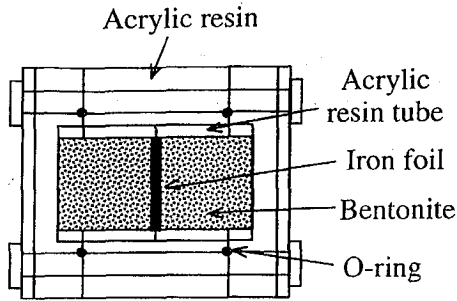


Fig. 1 The cell for corrosion

射化鉄箔試料を挟み込みおよそ60日間腐食させた。放射化鉄箔試料は、ニラコ（株）製の鉄箔（純度99.999%、厚さ0.075mm、直径18mm）を京都大学原子炉実験所のKUR圧気輸送管（No.2）において中性子束 $2.75 \times 10^{17} \text{ n m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で60分間照射して得た。照射直後の鉄箔試料のFe-59の放射能は $1.28 \times 10^5 \text{ Bq}$ であった。

腐食終了後、鉄箔をベントナイトから剥がし取り、蒸留水中で超音波洗浄した。また、ベントナイトは鉄箔との接触面から一定距離毎にスライスした。洗浄液中およびスライス片中のFe-59の放射能を、NaIシンチレーションカウンター（Aloka（株）製ARC-380）で測定した。

放射能測定の結果から、鉄の平均腐食速度を求めた。

まず、鉄箔より溶出した全放射能 $A_{total}$  (Bq)は、

$$A_{total} = \sum_{i=1}^n A_i + A_{surf} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $A_i$ は各スライス片中のFe-59の放射能(Bq)、 $A_{surf}$ は鉄箔に付着していた鉄腐食生成物のFe-59の放射能(Bq)、 $n$ はスライス片の数である。

鉄箔の腐食量、 $W_{cor}$  (kg)は、鉄箔のFe-59の比放射能 $A_{sp}$  (Bq kg<sup>-1</sup>)から、次式によって求めた。

$$W_{cor} = \frac{A_{total}}{A_{sp}} \quad (2)$$

後に述べるように鉄箔の腐食が不均一であることを示唆する結果が認められたが、ここでは鉄箔の腐食が均一腐食であると仮定して、実験期間中の平均腐食速度 $R_{cor}$  (m y<sup>-1</sup>)を次式を用いて求めた。

$$R_{cor} = \frac{W_{cor}}{\rho S t_{exp}} \quad (3)$$

ここで、 $\rho$ は鉄の密度(kg m<sup>-3</sup>)、 $S$ は試料の表面積(m<sup>2</sup>)、 $t_{exp}$ は腐食時間(y)である。

一方、腐食生成物のベントナイト中の濃度分布は、拡散源濃度一定と仮定して解いた、Fickの第2法則の解である次式で示される[21]。

$$\frac{C}{C_0} = \text{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \quad (4)$$

ここで、 $C_0$ は拡散源濃度(counts m<sup>-3</sup>)、 $D_a$ は腐食生成物の見かけの拡散係数(m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)である。

放射能測定で得られたベントナイト中の放射能の濃度分布に対し、(4)式を最小二乗法により適合させ、鉄の腐食生成物の見かけの拡散係数を求めた。

### 2.3 腐食生成物の酸化還元状態

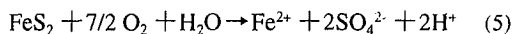
ベントナイト中の鉄の腐食生成物の酸化還元状態の決定は、1,10-フェナントロリン吸光度法によって行った。まず、非放射化鉄箔試料を放射化鉄箔試料の場合と同様の方法で腐食させた後、ベントナイト試料をスライスし、スライス片を3M塩酸中に入れて90分間保持し、その中の鉄の腐食生成物を溶出させた。次に、溶出液を遠心分離し、上澄み液中の鉄濃度および2価の鉄の濃度を1,10-フェナントロリン吸光度法によって求めた。なお、実験操作中の試料の酸化を防ぐため、ベントナイトのスライスおよび溶解は窒素ガス置換したグローブボックス内で行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 黄鉄鉱の酸化挙動

ベントナイト試料を378Kのオープン中で乾燥させた際の、懸濁液のpHおよび硫酸イオン濃度の経時変化をFig. 2に、黄鉄鉱含有量の経時変化をFig. 3に示す。ベントナイト試料の乾燥時間が増加するとともに、懸濁液のpHの減少および硫酸イオン濃度の増加が認められた。また、ベントナイト中の黄鉄鉱量は乾燥時間の増加とともに減少することが明らかになった。

黄鉄鉱は、酸素を含む水溶液中で、



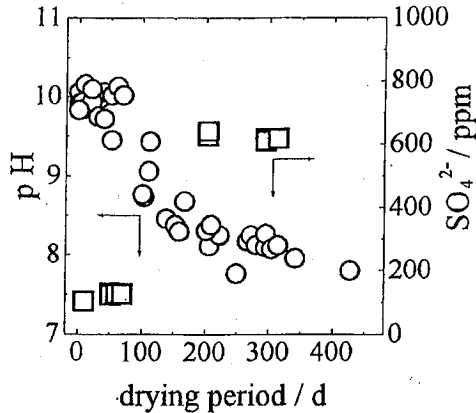
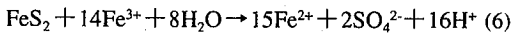


Fig.2 pH and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration as functions of drying period of bentonite at 378K in air

の反応によって酸化する。また、pHが3以下では、3価の鉄の溶解度が上がるため、黄鉄鉱は酸素の有無に関わらず、



の反応により酸化する[22]。さらに、773K付近では、酸化および熱分解反応が起こるとされている[16]。これらのうち、(5)式の反応は、大気雰囲気下のベントナイト懸濁液中で進行し、懸濁液のpHの低下ならびに硫酸イオン濃度の増加をもたらすことが報告されている[4]。

本研究において観察された変化は、pHがアルカリ側の領域であったこと、黄鉄鉱量とpHの減少および硫酸イオン濃度の増加が観察されたこと、硫酸イオン濃度の増加量が黄鉄鉱の酸化反応で生じる硫酸イオンの量とほぼ一致することから、(5)式の反応によるものと考えられる。このことは、ベントナイト中の黄鉄鉱は、378Kのオープン中においても、表面吸着水などのベントナイト試料中に残留している水あるいは大気中の水蒸気と酸素により酸化することを示している。このため、実験あるいは実際の処分時において、ベントナイト試料の保存あるいは乾燥処理などの履歴の違いにより、ベントナイト試料中に含まれている黄鉄鉱の酸化の程度が異なる可能性がある。また、ガラス固化体搬入直後の処分場では、ベントナイト緩衝材がガラス固化体からの熱と大気からの酸素の供給を受けた場合に、かなり早い時期から黄鉄鉱の酸化が進む可能性が

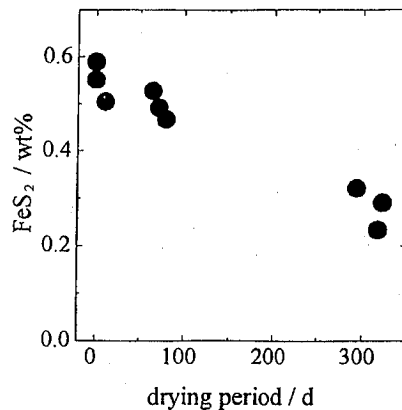


Fig.3  $\text{FeS}_2$  content in bentonite as a function of drying period of bentonite at 378K in air

あることを示唆している。

### 3.2 鉄の腐食速度

鉄の腐食速度に与える黄鉄鉱の酸化の影響を検討するため、乾燥時間の異なるベントナイト試料を用いて鉄の腐食実験を行った。

24時間乾燥させたベントナイト試料ではほとんどの腐食生成物が鉄箔近傍にとどまっていたのに対し、100日以上乾燥させた試料では腐食生成物の移行による濃度分布が認められた。腐食生成物の移行が認められた試料に対して、腐食生成物の濃度分布に拡散源濃度一定と仮定して解いた拡散方程式の解である(4)式を最小自乗法により適合させ、腐食生成物のベントナイト中の見かけの拡散係数を求めた。乾燥時間が119日および203日のベントナイト試料中の鉄の腐食生成物の濃度分布を、最適化曲線とともにFig. 4および5に示す。最適化曲線は測定された濃度分布をほぼ再現している。このようにして得られた見かけの拡散係数は、119日乾燥試料では $1.0 \sim 3.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、203日乾燥試料で $9.6 \times 10^{-13} \sim 1.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ となった。24時間乾燥させたベントナイト試料ではほとんどの腐食生成物が鉄箔近傍にとどまっていたことを考えると、黄鉄鉱の酸化が腐食生成物の移行挙動に影響を及ぼしていることがわかる。一方、移行が認められた腐食生成物の分布は、多くの場合、鉄箔をはさんで左右非対称となった。これは、鉄箔表面でカソードおよびアノード反応の割合が左右不均一であったことに起因するものと考えられる[15]。

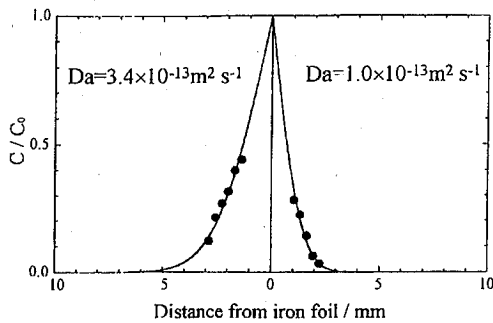


Fig.4 Concentration profile of corrosion products of iron in compacted bentonite with dry density of  $1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ; drying period of bentonite, 119d; corrosion period, 64d; temperature, 303K

一方、全溶出放射能から(3)式を用いて求めた鉄箔の平均腐食速度は、24時間乾燥させたベントナイト試料中では最大で  $3.2 \times 10^6 \text{ m y}^{-1}$  であったのに対し、100日以上乾燥させた試料中では  $7.7 \times 10^6 \sim 1.4 \times 10^5 \text{ m y}^{-1}$  の値を示し、黄鉄鉱の酸化の程度の違いにより、平均腐食速度も影響を受けることが明らかになった。

### 3.3 腐食生成物の酸化還元状態

腐食ならびに腐食生成物の移行挙動をより詳細に検討するため、非放射化鉄箔を用いた同様の腐食実験を行い、生成した腐食生成物の酸化還元状態を1,10-フェナントロリン吸光光度法によって決定した。ベントナイトスライス片からの鉄の腐食生成物の溶出は、3M塩酸中で90分間行うこととした。予備実験から、2価の鉄の酸素による酸化あるいは(6)式に示した黄鉄鉱による3価の鉄の還元などの溶出処理中の鉄の酸化還元状態の変化は無視しうることを確認した。しかし、この方法による鉄の溶出量は、黄鉄鉱の定量を行う際の黄鉄鉱以外の鉄化合物の溶出に用いた濃塩酸中で半日溶出する方法の約60%に低下する。このため、ここでの実験結果については、ベントナイト中に存在する鉄の酸化還元状態を推定する一つの目安と考えるのが妥当であろう。

Fig. 6に、この方法によって求めた膨潤前のベントナイト中に含まれる2価鉄/全鉄比の、ベントナイトの乾燥時間に対する依存性を示す。測定値にばらつきがみられるが、乾燥開始から100日程度まではほぼ全量が2価の鉄であったのに対し、それ以降2価の鉄の割合は乾燥時間の増加とともに減少する傾向を示し

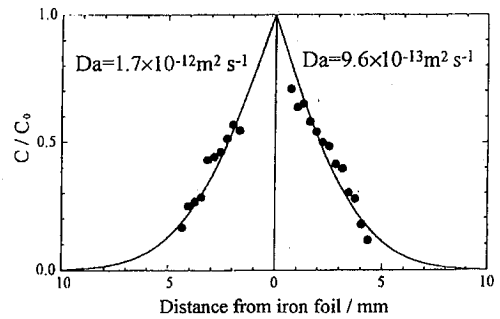


Fig.5 Concentration profile of corrosion products of iron in compacted bentonite with dry density of  $1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ; drying period of bentonite, 203d; corrosion period, 59d; temperature, 303K

た。これは、オープン中での乾燥時間が増すにつれて、黄鉄鉱の酸化反応が進行し黄鉄鉱以外の鉄化合物が増加するとともに、徐々にその中の2価の鉄の酸化も進行していることを示しているものと思われる。

次に、203日間乾燥させたベントナイト試料中で鉄箔を約60日間腐食させて得られた濃度分布の一例をFig. 7に示す。全鉄の濃度は鉄箔近傍で高い値を示すとともに鉄箔から離れたに従い徐々に減少し、放射化鉄箔を用いて行った実験結果とほぼ一致した。2価鉄/全鉄比に着目すると、鉄箔近傍において2価鉄/全鉄比は高く、腐食生成物の移行に寄与しているのは主として2価の鉄であることがわかる。また、2価の鉄の分布とは逆に、3価の鉄の量は鉄箔に近づくにつれ減少する傾向にあり、鉄箔の近傍ではほとんど認められない。これは、ベントナイト中に元から含まれていた3価の鉄の酸化物あるいは水酸化物が溶解・移行したことを示している。この原因として、鉄の腐食に伴うpHの変化あるいは鉄の腐食のカソード反応の一部が3価の鉄の還元反応によって分担されたことなどが考えられる。しかしながら、最初に述べたように、ここでの分析は黄鉄鉱以外の鉄を全量溶出したものではないため、今後、溶出条件を変えた実験を行うとともに放射化鉄箔からの腐食生成物に対する同様の分析を行う予定である。

以上に述べたように、ベントナイト試料乾燥中の黄鉄鉱の酸化による試料中の酸化還元状態、pH、硫酸イオン濃度の変化は、ベントナイト中の鉄の腐食挙動ならびに腐食生成物の移行挙動に顕著な差をもたらすことが明らかになった。

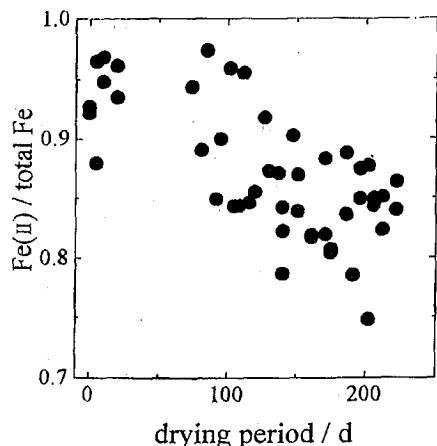


Fig.6 Fe(II) to total Fe ratio as a function of drying period at 378K in air

このうち、平均腐食速度については、硫酸イオンは3000ppm程度までは腐食速度に対してほとんど影響を及ぼさないことが報告されている[12,13]。従って、腐食速度に対してベントナイト中の酸化還元状態あるいはpHが寄与した可能性が高い。Fe-H<sub>2</sub>O系のEh-pH図[23]によると、pHが約9~13の水溶液中において鉄はほぼ不動態領域にあるが、還元雰囲気下でpHが低下すると腐食領域に入ることがわかる。圧密・膨潤したベントナイト中の鉄に対して、この図をそのまま適用するには多少問題があるが、一つの目安として、黄鉄鉱の酸化に伴うpHの低下と鉄の平均腐食速度の増加との関連を示唆している。

一方、腐食生成物の移行挙動についても、長時間乾燥させたベントナイト試料で鉄の腐食生成物の見かけの拡散係数が増加した理由として、黄鉄鉱の酸化に伴うpHの低下の寄与が挙げられる。Idemitsuらは、鉄イオンのベントナイト中の見かけの拡散係数を炭素鋼共存系および非共存系で測定し、炭素鋼共存系で拡散係数が高い値を示すことを報告している。さらに、その違いは、酸化雰囲気となる炭素鋼非共存系と還元雰囲気となる共存系での鉄イオンの化学形の相違によると説明している[11]。しかし、鉄箔共存下で実験を行った本研究においては、移行した鉄の腐食生成物の見かけの拡散係数の増加を酸化還元雰囲気の相違で説明する事はできない。固相がFe(OH)<sub>2</sub>の時の2価の鉄の水に対する溶解度[24]を見ると、pHが10.5では

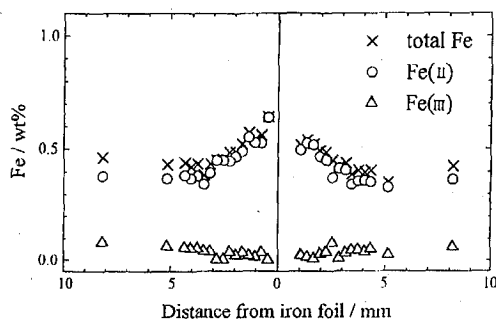


Fig.7 Concentration profile of total Fe, Fe(II) and Fe(III) in bentonite with dry density of  $1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ; drying period, 203d; corrosion period, 59d

Fe(OH)<sup>+</sup>が溶液中に主に存在するのに対して、pHが低下するにつれてFe<sup>2+</sup>の割合が急激に増加し、pHが9では2価の鉄のほとんどがFe<sup>2+</sup>となっていることがわかる。このことは、黄鉄鉱が酸化しpHが低下するにつれ、ベントナイト中を移行している鉄の腐食生成物の化学形が、Fe(OH)<sup>+</sup>からFe<sup>2+</sup>へ変化している可能性を示唆している。また、pHの低下は、鉄イオンのベントナイトへの取着係数の減少をもたらし、見かけの拡散係数を引き上げる可能性も考えられ、ベントナイト中の鉄の腐食挙動および腐食生成物の移行挙動を把握する上で、これらについて今後より詳細な検討が必要と思われる。

#### 4. まとめ

地層処分の安全評価の基礎研究として、ベントナイト中に存在する黄鉄鉱に着目し、ベントナイト乾燥中における黄鉄鉱の酸化挙動を調べた。黄鉄鉱の定量分析、ベントナイト懸濁液のpHならびに硫酸イオン濃度の測定結果から、乾燥中において黄鉄鉱の酸化が徐々に進行することを明らかにした。これは、ベントナイトの保存あるいは乾燥処理などの履歴の違いにより、ベントナイト中に含まれている黄鉄鉱の酸化の程度が異なる可能性を示すとともに、ベントナイト緩衝材がガラス固化体搬入直後の処分場においてガラス固化体からの熱と大気からの酸素の供給を受けた場合に、その中の黄鉄鉱の酸化がかなり早い時期から進行する可能性を示唆している。

そこで黄鉄鉱の酸化が鉄の腐食速度ならびに腐食生成物の移行挙動に与える影響を評価するため、乾燥時間の異なったベントナイト試料を用いて鉄の腐食実験

を行った。放射化鉄箔試料を用いた実験から得られた平均腐食速度および鉄の腐食生成物の見かけの拡散係数は、乾燥時間の違いによって異なった値を示した。また、1,10-フェナントロリン吸光光度法によって、腐食生成物の酸化還元状態を検討し、腐食生成物の移行に寄与しているのは主として2価の鉄であると推定した。これらの結果から、ベントナイト中の鉄の腐食ならびに腐食生成物の移行挙動が、黄鉄鉱の酸化に伴うpHの低下の影響を受けている可能性を明らかにした。

## 5. 謝辞

黄鉄鉱試料をご提供して頂きました北海道大学大学院工学研究科金野英隆助教授に感謝の意を表します。なお、本研究の一部は、財団法人東電記念科学技術研究所研究助成金および文部省科学研究費補助金(奨励研究(A)課題番号:06780399)により行った。また、実験の一部を京都大学原子炉実験所および北海道大学アイソトープ総合センターにおいて行った。アイソトープ総合センター、大西俊之教授、笠原茂技官ならびに野矢洋一技官に感謝申し上げます。

## 6. 参考文献

- [1]D. G. ブルッキンス著, 石原健彦・大橋弘士訳: 放射性廃棄物処分の基礎, 現代工学社, 東京 (1987).
- [2]Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation: Research and development on geological disposal of high-level radioactive waste -First progress report-. PNC TN1410 93-059 (1992).
- [3]National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste: Kristallin-I Conclusions from the regional investigation programme for siting a HLW repository in the crystalline basement of Northern Switzerland, Tech. Rep. 93-09E (1994).
- [4]油井三和 他: ベントナイト-水反応及びベントナイト中の核種移行挙動. 放射性廃棄物研究 1, 33-42 (1994).
- [5]Olin, M., et al.: Coupled chemical and diffusion model for compacted bentonite. *Sci. Basis for Nucl. Waste Manage. XVIII*, 253-260 (1995).
- [6]Melamed, A., Pitkänen, P.: Water-compacted Na-bentonite interaction in simulated nuclear fuel disposal conditions: The role of accessory minerals. *ibid. XVI* 919-924 (1994).
- [7]大貫敏彦 他: オーストラリア・クンガラウラン鉱床におけるナチュラルアナログ研究. 放射性廃棄物研究 2, 137-143 (1996).
- [8]Torstenfelt, B.: Migration of fission products and actinides in compacted bentonite. SKB Tech. Rep. 86-14, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (1986).
- [9]出光一哉: 鉄共存系緩衝材中でのウランの拡散挙動. 放射性廃棄物研究 1, 43-52 (1994).
- [10]Madsen, F. T., Kahr, G.: Diffusion von Eisen- und Jodid-Ionen in Hochverdichtetem Bentonit. Tech. Ber. 91-28, Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (1991).
- [11]Idemitsu, K., et al.: Diffusion of corrosion products of iron in compacted bentonite. *Sci. Basis for Nucl. Waste Manage. XVI* 467-474 (1993).
- [12]Honda, A., et al.: Effect of compacted bentonite of the corrosion behavior of carbon steel as geological isolation overpack material. *ibid. XIV* 287-294 (1991).
- [13]Nodaka, M., et al.: Corrosion studies on candidate overpack materials. *Proc. of the 1989 Joint Int. Waste Manage. Conf.*, vol. 1, Kyoto, Japan, October 22-28, 1989, pp. 589-593 (1989).
- [14]Simpson, J. P., Schenk, R.: Corrosion induced hydrogen evolution of high level waste overpack materials in synthetic groundwaters and chloride solutions. *Sci. Basis for Nucl. Waste Manage. XII*, 389-396 (1989).
- [15]Kozaki, T., et al.: Corrosion of iron and migration of corrosion products in compacted bentonite. *ibid. XVIII* 329-336 (1995).
- [16]日本粘土学会 編: 粘土ハンドブック 第2版, 技報堂出版, 東京, pp. 349-350 (1987).
- [17]Frost, D. C., et al.: An XPS study of the oxidation of pyrite and pyrites in coal. *Fuel* 56, 277-280 (1977).
- [18]伊藤雅和 他: ベントナイトの鉱物組成分析. 日本原子力学会誌 36, 1055-1058 (1994).
- [19]Schneider, J. W., Schneider, K.: Indirect method for the determination of pyrite in clays and shales after selective extraction with acid solutions. *Ceramic*

*Bull.* 69, 107-109 (1990).

[20]日本工業規格 JIS M 0202-1987.

[21]Crank, J.: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edn.  
Clarendon Press, Oxford, pp. 11-21 (1975).

[22]Stucki, J. W.: *Iron in Soils and Clay Minerals*, D.  
Reidel Publishing Company, Holland, pp. 625-675  
(1985).

[23]Wranglén, G. 著, 吉沢四郎 他訳: 金属の腐食防食序  
論, 化学同人, 東京, p. 54 (1973).

[24]Baes, C. F., Mesmer, R. E.: *The Hydrolysis of  
Cations*, A Wiley-Interscience publication, p. 236  
(1976).