

15 年間吹付コンクリートに接した軽石凝灰岩のアルカリ影響

新橋美里*1 横山信吾*1 渡邊保貴*1 吉川絵麻*1 湊大輔*1

放射性廃棄物処分施設では、セメント系材料由来のアルカリ環境でベントナイトが変質することが懸念されている。本研究では、アルカリ環境における二次生成物の沈殿反応を理解するためのインダストリアルアナログ研究として、吹付コンクリートと軽石凝灰岩に関する約 15 年間の相互作用を調べた。その結果、吹付コンクリートと接する数 mm もしくは数 cm の範囲の岩盤では、火山ガラス等の非晶質な初期物質の溶解に伴い、Ca/Si 比が 0.7 程度、もしくはそれより Ca や Al に若干富む非晶質な C-(A-)S-H が生成していることがわかった。岩石の間隙水のアルカリ影響領域は少なくとも界面から 9 cm に及ぶものの、間隙率や透水性は界面から数 mm 以深では変化していなかった。このようなアルカリ影響領域は、地下水や溶存イオンの移流・拡散を含む複合的な要因によって決まっていることが推察された。本研究や既往の知見より、ベントナイト系材料のアルカリ変質反応では C-(A-)S-H からトバモライト等への変遷を想定することが必要なものの、本調査地のような低温条件であれば、その変遷は少なくとも十数年以降に生じると示唆された。

Keywords: セメント影響, C-(A-)S-H, インダストリアルアナログ研究, 軽石凝灰岩

In radioactive waste disposal facilities, there is concern about the alteration of bentonite in an alkaline condition derived from cementitious materials. In this study, the interaction between shotcrete and pumice tuff for 15 years was investigated in order to understand the formation of secondary phases in alkaline conditions. The results showed that amorphous C-(A-)S-H with a Ca/Si ratio of about 0.7 or slightly richer in Ca and Al was formed in the range of a few mm or a few cm in contact with shotcrete, due to the dissolution of initial amorphous phases such as volcanic glass. The alkali-affected zone of pore water in the rock extends at least 9 cm from the interface, and the porosity and permeability were not changed at depths deeper than a few mm from the interface with shotcrete. It was inferred that the alkali-affected zone was determined by some factors, including groundwater advection. Based on previous findings, it is necessary to consider a transition from C-(A-)S-H to tobermorite in the alkaline alteration reaction of bentonite materials. This study suggested that the transition may take place after a decade under low-temperature conditions such as those in this study site.

Keywords: effect of cementitious materials, C-(A-)S-H, industrial analogue study, pumice tuff

1 はじめに

放射性廃棄物処分では、放射性核種の移行抑制等のために、低透水性を有するベントナイト系材料を人工バリアとして用いることが検討されている[例えば, 1]。同じく人工バリアとして用いられるセメント系材料は、地下水との反応により pH 10–13.5 のアルカリ間隙水を生じさせることが知られており[2, 3]、このアルカリ環境下でベントナイトが変質（以下、アルカリ変質と記載）することが懸念されている。

ベントナイトのアルカリ変質には、ベントナイト構成鉱物の溶解反応、二次生成物の沈殿反応、スメクタイト（ベントナイトを主に構成する粘土鉱物）の鉱物学的特徴の変化に代表される変質反応が含まれている[4]。この内、ベントナイト構成鉱物の溶解反応やスメクタイトの鉱物学的特徴変化は、透水性を増加させる方向に影響を与えることが懸念される[例えば, 5]。一方、二次生成物の沈殿反応は、ベントナイトの透水性を増加させる場合も、低下させる場合も想定される。例えば、二次生成物の沈殿によってある成分の溶存濃度が低下すれば、一次鉱物の溶解反応が促進されることにより、結果として透水性が増加することが想定される。一方、二次生成物がベントナイトの間隙を埋めることにより透水性が低下することも想定される[例えば, 5]。ベントナイトの透水性変化を評価するためには、上述のようなアルカリ変質反応を理解することが重要となる。また、ベントナイトのアルカリ変質反応を評価すべき期間

は長期にわたるため、物質移行—化学反応連成解析によって予測的に評価される。そのため、観測事実の再現解析を通じて、解析コードや設定パラメーターの選定に関する妥当性を高める検討も重要である。

現象理解や再現解析に向けた検証用データの取得には、室内実験や原位置試験、インダストリアルアナログ（IA）研究、ナチュラルアナログ（NA）研究といったさまざまな研究方法を用いることが重要と考える。これは、各研究方法によって取得できるデータ数や観測できる反応期間が異なるため（Fig.1）、それらを組み合わせることで長期間の多様な化学条件における現象理解や検証用データの取得に繋がると考えられるためである。

IA 研究や NA 研究では、それぞれ既存の人工構造物や天然事象に対して放射性廃棄物処分施設との類似性を有する箇所を見出し、試料採取と分析を行う。そのため、室内実験を超える長期の反応を観測することが可能である。一方で、取得できるデータ数や化学条件の多様性は室内実験より限定され、放射性廃棄物処分システムで想定される材料

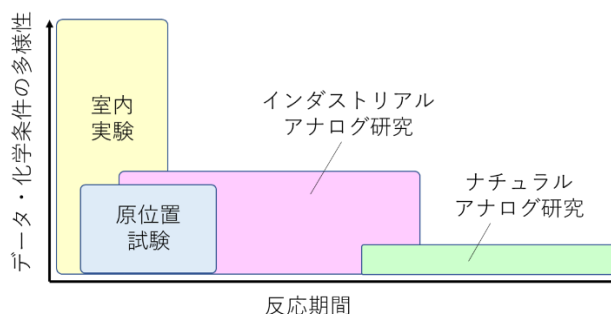


Fig.1 Conceptual diagram of the reaction times and diversity of data or chemical conditions covered by each research method (adapted from Shimbashi et al. [8]).

Effect of alkaline conditions in rocks contacted with shotcrete for 15 years by Misato SHIMBASHI (s-misato@cripi.denken.or.jp), Shingo YOKOYAMA, Yasutaka WATANABE, Ema YOSHIKAWA and Daisuke MINATO

*1 一般財団法人 電力中央研究所

Central Research Institute of Electric Power Industry

〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子 1646

(Received 3 March 2023; accepted 14 August 2023)

構成や化学環境とは必ずしも一致しない。これに対し、吉田 他[6]では、処分システムへの反映先が明確であればシステムの類似性は局所的で良く、天然プロセスを定量的に理解し実証する NA 研究を進めることが重要だと指摘している。これは、IA 研究でも同様と考えられる。したがって、例えば二次生成物の沈殿反応に着目する場合、反応に寄与する一次鉱物の鉱物種が処分システムと同様でなくとも、二次生成物が沈殿する化学環境が類似していればアナログ研究（すなわち、NA 研究や IA 研究）として成立する可能性がある。

本研究では、セメント系材料－ベントナイト系材料相互作用に関わる IA 研究として、軽石凝灰岩にコンクリートの吹付処理（以下、吹付コンクリートと記載）が施された既存の施設を対象に、そこで生じた二次生成物の沈殿反応について調査した。これは、軽石凝灰岩はベントナイトと岩種が異なるものの化学組成は類似しているため、吹付コンクリートと軽石凝灰岩の反応によって二次生成物が沈殿する化学環境は、セメント系材料とベントナイト系材料が反応した場合の化学環境と類似していると考えたためである。つまり、処分システムで想定すべき比較的長期の二次生成物の沈殿反応に対する現象理解や検証用データの取得に繋がるのが期待できる。具体的には、日本原燃株式会社所有の試験空洞から、吹付コンクリートと軽石凝灰岩が接触している試料を採取し、種々の分析を行った。なお、同じ試験空洞内では、過去に吹付コンクリートと約 5 年間接触した軽石凝灰岩が採取され、軽石凝灰岩の間隙水変化やアルカリ変質について調査されている（以下、アルカリ影響と記載）[7]。そのため、本研究では、それらの結果と比較することでアルカリ影響の経時変化についても考察した。

2 試料と分析方法

2.1 調査地と試料採取

調査地は、日本原燃株式会社所有の試験空洞である。調査地周辺の岩盤は軽石凝灰岩であり[7]、坑壁は吹付コンクリートで覆われている。試料採取は 2020 年 12 月に行い、約 15 年間経過試料を採取した。

吹付コンクリートと岩盤の界面を含むコア試料の採取では、外径 116 mm（以下、Φ116 mm と記載）と外径 76 mm（以下、Φ76 mm と記載）のコアビットを用いて、それぞれ約 3 m と約 2 m のコア試料を採取した[8]。また、外径 52

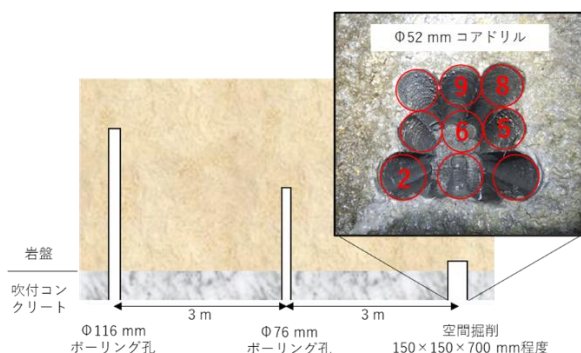


Fig.2 Overview of sample collection.

mm（以下、Φ52 mm と記載）のコアビットを用い、複数のコア試料を Fig.2 に示した位置から採取した。Φ52 mm コア試料はそれぞれ、Φ52 mm-②, ⑤, ⑥, ⑧, ⑨と記す。なお、Φ116 mm や Φ76 mm のコアビットを用いた試料採取時には、現地に存在しない物質（泥剤中の粘土鉱物等）の混入を防ぐため、掘削排水を誘導して掘削水として用いた[8]。また、Φ52 mm のコアビットを用いた試料回収は、乾式（無水）で行った。

分析試料は、吹付コンクリートと岩盤の界面を基準とし、界面と岩盤の距離を正の値で、界面と吹付コンクリートとの距離を負の値で示す (Fig.3)。すべての試料において吹付コンクリートと接していた岩盤を採取できたものの、界面付近の岩盤で掘削時に割れたものが多かった。本論文では、掘削割れ目を介さずに吹付コンクリートに付着して採取できた岩盤部分を付着部と称し、吹付コンクリートとの間に掘削割れ目を介した岩盤部分と区別する (Fig.3)。

コア試料採取後、Φ76 mm の水平ボーリング孔にパッカーを設置した。これにより、坑壁から 95 cm 以深を流れる地下水の採水や間隙水圧の測定を可能とし、地下水組成のモニタリングを継続している。詳細は、新橋 他[8]を参照されたい。

2.2 分析・実験方法

2.2.1 地下水の溶液分析

地下水採水区間の間隙水圧は、パッカーに繋がるブルドン管に表示される値を読み取った[8]。湧水量は、採水口を開いた状態で 2 分間に流出する地下水量を、メスシリンダーを用いて測定した。1 回の調査で、3 回もしくは 4 回測定し、その平均値を求めた。

地下水の温度や pH（堀場製作所製、D-51）、ORP（堀場製作所製、D-200-2）は、大気の影響を低減するため、専用に製作したアクリル製の小型フローセルを用いて測定した[9]。具体的には、採水口にチューブを直接繋げ、チューブをフローセルに接続し、フローセルに装着した各電極でそれぞれの値を測定した。

地下水の溶存 Na, Ca, K, Mg, Si, Fe, Al 濃度は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-OES；サーモフィッシュャーサイエンティフィック製、ICAP 7400）を用いて測定した。具体的には、地下水試料を 0.2 μm 孔径のメンブレンフィルターで濾過した後、必要に応じて希釈をし、体積百分率で約 0.1 % の硝酸を添加し測定した。一方、地下水の溶存 Cl, SO₄ 濃度は、地下水試料を 0.2 μm 孔径のメンブレンフィルターで濾過し、陰イオンクロマトグラフィー（IC；

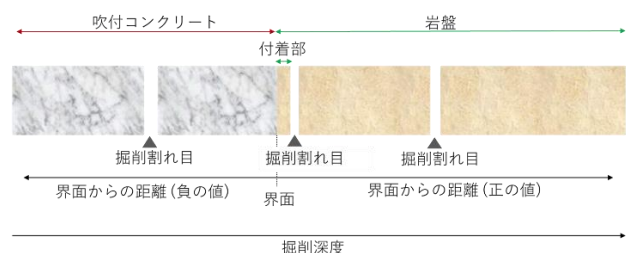


Fig.3 Sample description.

メトロノーム社製, IC881) を用いて測定した。地下水の全溶存無機炭素 (TIC) は、地下水試料を 0.2 μm 孔径のメンブレンフィルターで濾過し、燃焼式全有機炭素 (TOC) 計 (アナリティクイエナ社製, multi N/C 3100) を用いて測定した。また、TIC とその他の溶液濃度、pH の値を基に、地球化学コードである The Geochemist's Workbench (GWB; Aqueous Solutions) を用いて溶存無機炭酸種濃度 (CO_3 や HCO_3 濃度) を計算した。このときの計算には、GWB に実装されている熱力学データ (thermo.tdat) を用いた。

2.2.2 間隙水分析

$\Phi 52 \text{ mm}$ -⑨のコア試料の岩盤部分は、全長 15 cm であった。厚さ数 mm 幅の付着部を除く岩盤部分は、吹付コンクリートからの距離に応じて、計 16 個に岩石カッターを用いて乾式で切り分けた。切り分けた試料はそれぞれ、3000 rpm で 90 分間遠心分離することにより、間隙水を抽出した。抽出した間隙水はさらに、14000 rpm、10 分間の遠心分離や 0.2 μm 孔径のメンブレンフィルターを用いた濾過により、固液分離した。液相は、必要に応じて希釈をし、体積百分率で約 0.1 % の硝酸を添加した後、ICP-OES を用いて Na, Ca, K, Mg, Si, S, Fe, Al 濃度を測定した。

2.2.3 XRD/リートベルト法

X 線回折 (XRD) 測定のための不定方位試料は、 $\Phi 52 \text{ mm}$ -②のコア試料の吹付コンクリート部分と岩盤部分をそれぞれ分割・粉砕した後、内部標準物質としてコランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を 10 wt% 添加して作製した。不定方位試料は、XRD 装置 (リガク製, SmartLab) を用いて測定した。岩石試料の XRD 測定は、Cu の管球を用い、管電圧: 45 kV, 管電流: 30 mA, IS スリット・RS1 スリット・RS2 スリット: 1/12°, 20 mm, 開放, スキャンスピード: 1°/min, スキャンステップ: 0.02° の条件で測定した。吹付コンクリート試料は、管電流を 100 mA とし、他の条件は岩石試料と同条件で測定した。

リートベルト解析は X 線分析統合ソフトウェア (リガク製, SmartLab Studio II) を用いた。岩石試料は、長石 (曹長石や灰長石)、石英および内部標準物質 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を、吹付コンクリートは、長石、石英、ポルトランダイト、クゼライト、エトリンガイトおよび内部標準物質 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を定量対象とした。また、両試料ともにブロードなピークはバックグラウンドとすることにより非晶質物質として計算した。

2.2.4 EPMA 分析

$\Phi 52 \text{ mm}$ -⑧のコア試料は、今回採取したコア試料の中で付着部が最も厚かった (Fig.4)。 $\Phi 52 \text{ mm}$ -⑧の吹付コンクリートと岩盤の接触面は樹脂で含浸して固めた後、アルコール系研磨スラリーを用いて鏡面磨きすることにより厚片を作製した (Fig.4)。厚片は、X 線マイクロアナライザー (EPMA; 島津製作所製, EPMA1610) を用いて、加速電圧 15 kV, プローブ電流 200 nA, 単位測定時間 40 msec で元素分布を調べた。

2.2.5 SEM 観察

岩石試料は、エネルギー分散型分光器を搭載した電界放射型走査電子顕微鏡 (FESEM-EDS; 日本電子製, JSM-7001F) を用いて観察し、化学組成を半定量した。また、化学組成 (mol 比) は、三角ダイアグラムにプロットすることによ

り比較した。試料は、 $\Phi 52 \text{ mm}$ -⑧のコア試料を用い、厚さ数 mm 程度の付着部と界面から 12.5 cm 地点の岩石試料をそれぞれ観察した。また、粒子の化学組成を把握するために、椀がけにより細かな基質を除いた試料についても分析に供した。さらに、後述する透水試験に用いた $\Phi 116 \text{ mm}$ のコア試料の内、厚さ数 mm 程度の付着部と、掘削割れ目を介して付着部と隣接している岩石試料 (界面から数 mm 地点) も観察した (Fig.5)。観察は、加速電圧 15 kV で実施した。

2.2.6 抽出イオン量の測定

$\Phi 52 \text{ mm}$ -⑤の岩石試料の内、掘削割れ目を介して付着部と隣接する岩石試料は約 1 cm ごとに乾式で切り分けた。厚さ約 2 cm 程度の付着部は、界面からそれぞれ厚さ 0.3, 0.7, 1 cm の 3 試料に切り分けた。また、後述する透水試験に用いた $\Phi 116 \text{ mm}$ のコア試料の内、掘削割れ目を介して付着部に隣接している岩石試料 (界面より数 mm 地点から厚さ約 4 cm) を 4 等分に切り分け分取した。

これらの試料の抽出イオン組成は、塩化ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド (BTM) 溶液を用いた抽出方法 [10] を基に、一部変更して測定した。具体的には、湿潤試料約 0.3 g もしくは 0.5 g を秤取った。なお、秤取った試料の乾燥質量は、このときの含水比を 110 °C の恒温炉で 1 日以上乾燥させた際の重量変化を測定することにより求め、湿潤質量と含水比から計算した。湿潤試料は 6 % BTM 溶液をそれぞれ 30 mL もしくは 50 mL 加え、超音波分散器を用いて分散した。分散液を 1 時間静置した後、上澄み液を 0.2

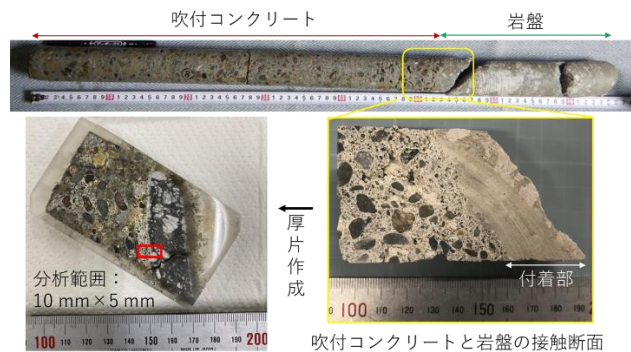


Fig.4 $\Phi 52 \text{ mm}$ -⑧ samples for EPMA measurement.



Fig.5 $\Phi 116 \text{ mm}$ samples for SEM observation, extracted ions and density measurements, and permeability test.

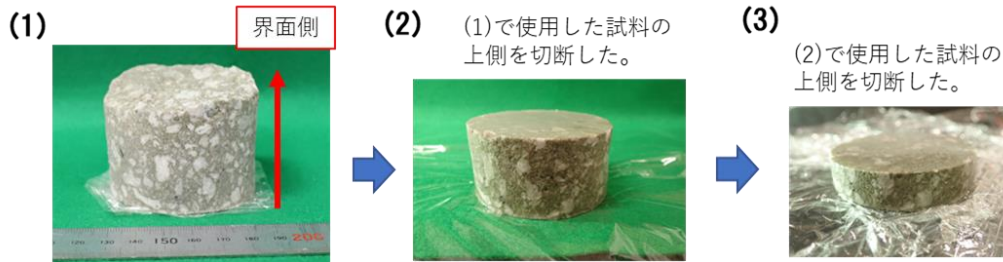


Fig.6 Sample preparation for permeability test.

μm 孔径のメンブレンフィルターで濾過した。必要に応じて希釈をし、体積百分率で約 0.1 %の硝酸を添加し、ICP-OES を用いて Na, Ca, K, Mg, Si 濃度を測定した。なお、溶液分析の際に用いた標準液の作製には、抽出作業に用いた BTM 溶液を必要に応じて希釈したものを使用した。

2.2.7 密度測定

本研究で扱う密度には、一定容積に対する粒子の重量を示すかさ密度や乾燥密度、粒子が占める体積（外部と繋がっていない間隙を除く）に対する粒子の重量を示す見かけ密度、および土粒子の密度がある。この内、かさ密度と乾燥密度は類似するものであるが、本研究ではそれぞれ水銀圧入法により求めた密度と、供試体体積と乾燥質量を用いて式(1)より求めた密度に対してそれぞれ区別し記載する。なお、乾燥密度の測定方法は 2.2.8 にて後述する。

岩石のかさ密度や見かけ密度は、水銀圧入法により評価した。具体的には、減圧乾燥した岩石試料を数 mm 角にした後、水銀ポロシメーター（マイクロメリテック社製、Auto Pore IV 9520）を用いて、圧入圧 0.5 – 60,000 psia の範囲で測定した。このときの細孔径の測定範囲は、0.003 – 360 μm であった。試料は、 $\Phi 52 \text{ mm}$ -⑤コア試料の界面から 8.8 cm 地点の岩石試料を用いて 3 回測定し、平均値と標準誤差を求めた。また、後述する透水試験後の岩石試料も同様に用い、1 回もしくは 2 回測定した。

岩石試料の土粒子の密度は、JIS A 1202:2009 を基に、一部変更して測定した。試料は、 $\Phi 52 \text{ mm}$ -⑤のコア試料と後述する透水試験後の岩石試料を用い、水銀ポロシメーターに供したものと同一箇所から採取した。具体的には、メノウで粉碎した自然含水比の試料を約 4.5 g 秤量し、呼び容量 50 mL のピクノメーターに投入し、イオン交換水を加えた。脱気は減圧法により行った。試料の乾燥質量は、ピクノメーターの内容物を全量回収し、110 $^{\circ}\text{C}$ で炉乾燥することにより求めた。測定は 3 回実施し、平均値と標準誤差を求めた。

2.2.8 透水試験

$\Phi 116 \text{ mm}$ のコア試料の内、掘削割れ目を介して付着部と隣接している岩石試料（界面より数 mm 以深）と界面から比較的遠方に位置する岩石試料（界面より 138 cm 以深）を（Fig.5）、それぞれ高さ約 4 cm、直径約 6 cm にトリミングし、予めイオン交換水に水浸脱気して飽和度を高めたものを初期供試体として透水試験に供した。

透水試験は、ISO 17313: 2004 を参考に、柔壁型透水試験装置を用いて変水位法により実施した。供試体側面をゴムスリーブで覆い、上下各面に細粒分流出防止のためにろ紙

を敷き、界面側を上に向けて供試体を装置に設置した。界面近傍（数 mm 以深）の試料では、界面側に若干の凹凸があったため、ろ紙を部分的に数枚重ねることで平滑性を向上させた。供試体に 100 kPa の拘束圧を等方的に作用させることでゴムスリーブと供試体を密着させた状態で、鉛直上向きにイオン交換水を通水した。流入側と流出側にはそれぞれ二重管ビュレット（容量 2 mL、最小目盛 0.02 mL）を接続した。飽和度を十分に高めるため、背圧を 500 kPa 作用させた。間隙水圧係数 B 値[11]（非排水条件下における等方応力増分に対する間隙水圧増分の比）が 0.90 以上であることを確認した後、動水勾配を 5 – 13 の範囲にして透水係数の測定を行った。透水係数は、流入側と流出側のビュレット内水位の時間変化から流量を測定し、ISO 17313: 2004 に準拠して式(2)により求めた。

透水試験後の供試体は、試験装置を解体して取り出し、上側（界面側）を岩石カッターで切断することで、厚さを約 3.0 cm、1.3 – 1.4 cm と段階的に変化させた（Fig.6）。各厚さにおいて同様に透水試験を実施することで、試料位置による透水係数の相違を調査した。なお、供試体の厚さが最小となる場合の動水勾配は最大で 35 であった。

供試体成型前と、各透水試験に用いた供試体は、切断の都度、高さや直径、湿潤質量を測定した。また、供試体を切断した際には、取り除いた方の試料を 110 $^{\circ}\text{C}$ の恒温炉で 1 日以上乾燥させた際の重量変化を測定することにより、含水比を求めた。これらの値から、乾燥密度は式(1)を用いて算出した。

$$\rho_d = \frac{m}{L \times \pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times (1 + \frac{w}{100})} \quad (1)$$

ρ_d : 供試体の乾燥密度 [g/cm^3]

m : 供試体の湿潤質量 [g]

L : 供試体の平均高さ [cm]

d : 供試体の平均直径 [cm]

w : 含水比 [%]

$$k = \frac{a \times L}{2 \times \pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times \Delta t} \times \ln\left(\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2}\right) \times \frac{1}{100} \quad (2)$$

k : 透水係数 [m/s]

a : ビュレットの断面積 [cm^2]

Δt : 測定時間 [s]

Δh_i : 時間 t_i における水頭差 [cm]

Table 1 On-site measurements of groundwater.

測定日	間隙水圧 (MPa)	平均湧水量 (mL/s)	温度 (°C)	pH	ORP (mV)
2020/12/16	0.030	0.30	9.7	9.39	+ 103.8
2021/10/15	0.035	0.32	15.0	9.30	- 237.3
2022/12/01	0.030	0.30	10.0	9.40	-275.0

Table 2 Concentrations of major cations and anions of groundwater.

採水 日	濃度 (mmol/L)									濃度 (mg/L)	推定濃度 (mmol/L)	
	Na	Ca	K	Mg	Si	Fe	Al	Cl	SO ₄	TIC	CO ₃	HCO ₃
2020/ 12/16	0.92	0.30	0.03	0.05	0.91	—	—	0.44	0.19	8.4	0.08	0.59
2021/ 10/15	0.91	0.27	0.03	0.04	0.91	—	—	0.44	0.16	8.1	0.06	0.59
2022/ 12/01	0.92	0.29	0.02	0.03	0.87	—	—	0.43	0.17	7.8	0.07	0.55

* 「—」は定量下限値以下を示す。

Δh_2 : 時間 t_2 における水頭差 [cm]

ただし、流入側と流出側のビュレットは同じ断面積のものを使用した。

2.2.9 炭酸化領域の観察

フェノールフタレインは、pH8.2 – 10 以上で赤色を示す [12]. そのため、コンクリートが炭酸化した領域は、フェノールフタレイン溶液を塗布しても呈色反応を示さないことが知られている [例えば, 13]. そこで、全長約 52 cm の $\Phi 52$ mm-②の吹付コンクリートの断面にフェノールフタレインを塗布し、色の変化を観察した。

3 結果

3.1 溶液分析

地下水の間隙水圧、平均湧水量、温度、pH、ORP 値を Table 1 に、地下水の溶存イオン濃度を Table 2 と Fig.7 に示す。地下水の温度は、採取時期によるばらつきがあるものの、9.7 – 15.0 °C を示した。間隙水圧や平均湧水量、地下水の pH や Na, Ca, K, Mg, Si, Cl, SO₄, CO₃, HCO₃ 濃度は、地下水の採水・計測時期に依らず比較的安定した値を示した。一方、ORP はパッカー設置後経時的に大きく変化した。具体的には、パッカー設置後数日以内に測定した ORP は正の値を示したものの、翌年以降の測定値は負の値へ推移した。

岩石から抽出した間隙水の溶存イオン濃度は、定量下限値以下であった Fe や Al 濃度を除き、地下水とは異なる濃度を示した (Fig.7)。具体的には、Na や Ca, K, SO₄ 濃度は、地下水よりも間隙水の方が高い値を示した。その内、間隙水の Na 濃度は吹付コンクリートからの距離に依らず一定の値を示し、Ca や K, SO₄ 濃度は吹付コンクリートからの距離が大きくなるほど低い値を示した (Fig.7)。一方、Mg や Si 濃度は、地下水よりも間隙水の方が低い値を示した (Fig.7)。また、間隙水の Mg や Si 濃度は吹付コンクリートからの距離が大きくなるほど高い値を示した (Fig.7)。吹付コンクリートからの距離に応じた間隙水の溶存イオン

濃度変化は、Na を除き、界面から約 9 cm の範囲で比較的顕著に認められた (Fig.7)。

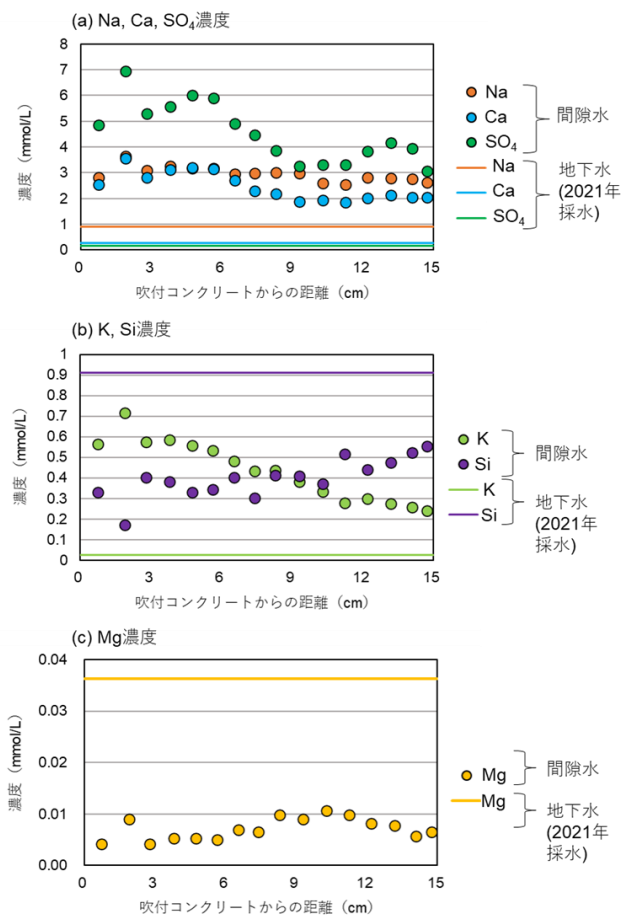


Fig.7 Chemical composition of ground water and pore water as a function of distance from shotcrete.

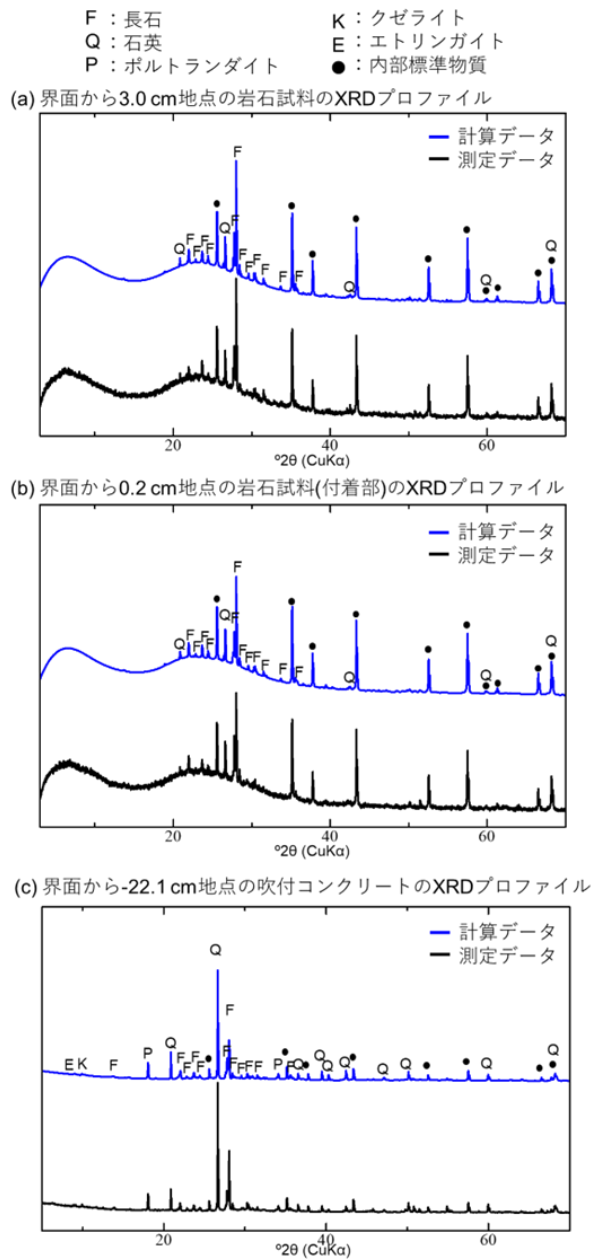


Fig.8 Examples of XRD profiles; (a-b) Rock sample (c) Shotcrete sample.

3.2 XRD/リートベルト法

岩石試料の XRD プロファイルは、内部標準物質の α - Al_2O_3 を除くと、 $23^\circ 2\theta$ 付近のブロードな非晶質物質のピークや、長石や石英のピークが認められた (Fig.8 a,b). また、鉱物組成は、吹付コンクリートとの距離や附着部かどうかに関わらず類似していた (Fig.9 a). 具体的には、89–94% の非晶質物質と、5–10% の長石、少量の石英から構成されていた。

吹付コンクリートの XRD プロファイルは、内部標準物質を除くと、長石や石英、ポルトランドイト、クゼライト、エトリンガイトから主に構成されていた (Fig.8 c). 鉱物組成は試料ごとに若干のばらつきが認められたものの、岩盤との距離に応じた系統的な変化は認められなかった (Fig.9 b). 具体的には、48–63% の非晶質物質 (例えば、カルシウムシリケート水和物 (C-S-H) のような非晶質・低結晶性

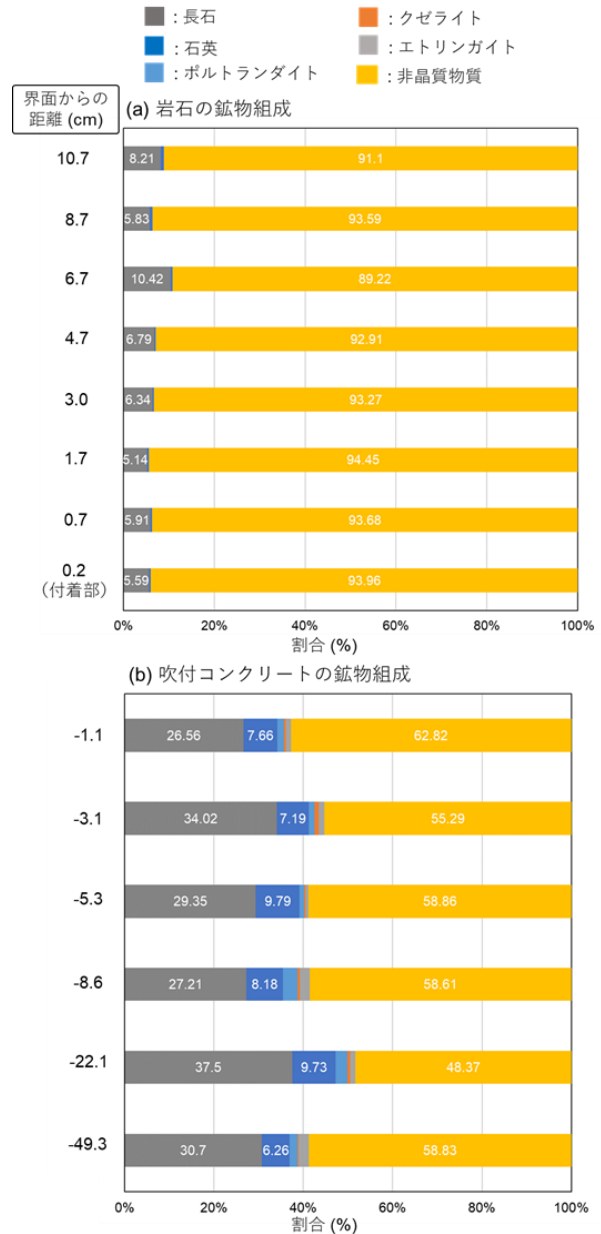


Fig.9 Mineral compositions; (a) Rock samples (b) Shotcrete samples.

物質) と、27–38% の長石、6–10% の石英、少量のポルトランドイトやクゼライト、エトリンガイトから構成されていた。

3.3 EPMA 分析

吹付コンクリートと岩石の接触面における元素分布を Fig.10 に示す。吹付コンクリートは、粒状の骨材と基質に分けられる。骨材は、主に Na や K, Ca, Si, Mg, Al, Fe からなり、化学組成は粒子によって異なっていた。とくに、Al 含有量の高い粒子は Fe や Mg に乏しく、Fe や Mg 含有量の高い粒子は Al に乏しい傾向が認められた。一方、基質では、測定対象の各元素が含まれており、そのうち、S や Ca, Mg, Fe は岩石と比較して高い値を示し、Si と Al は同程度の値を示した。また、岩石に接する数 mm の範囲では、Ca や S が溶脱している様子が認められた (Fig.10)。

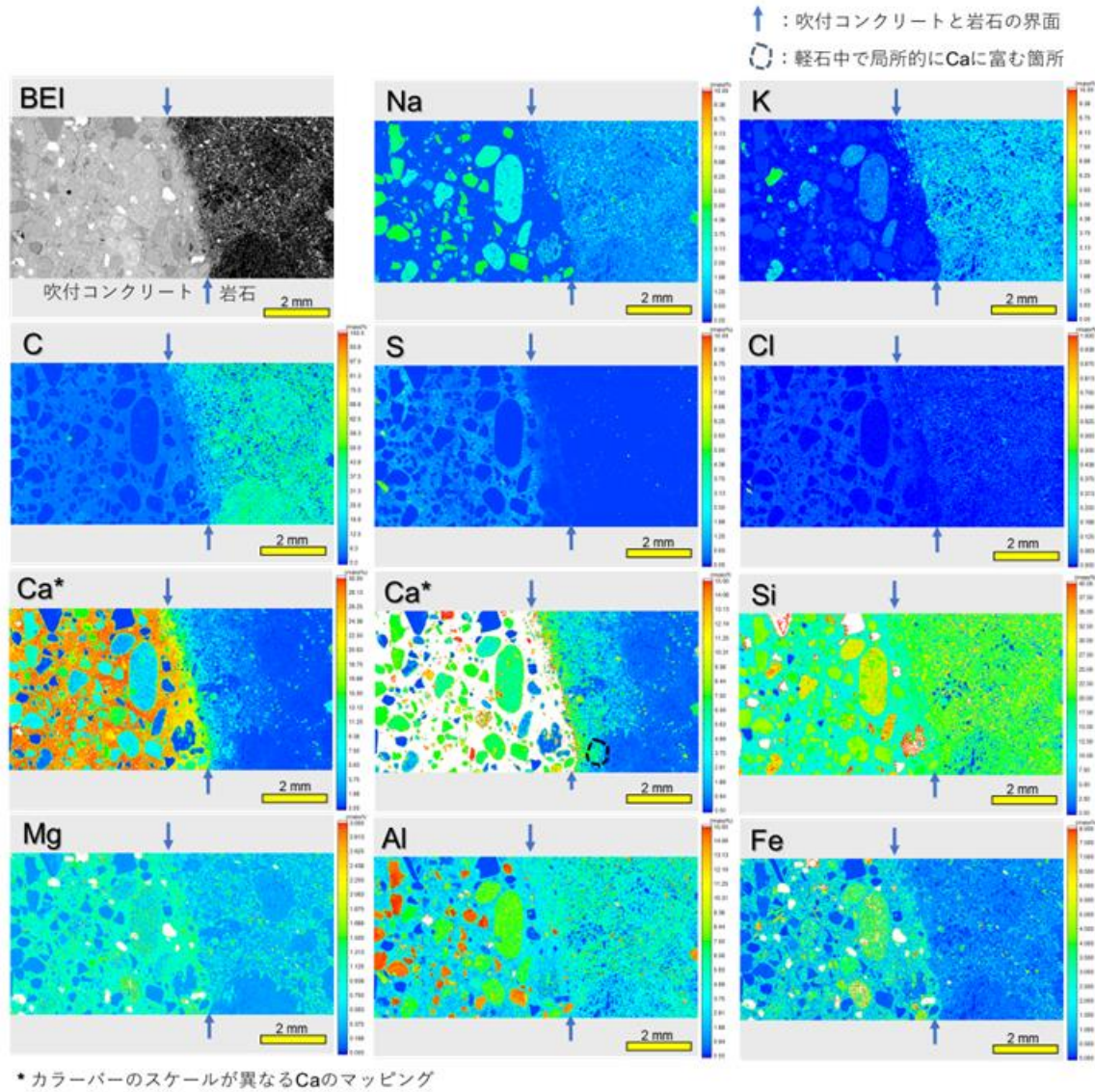


Fig.10 Elemental distribution of interface between shotcrete and rock.

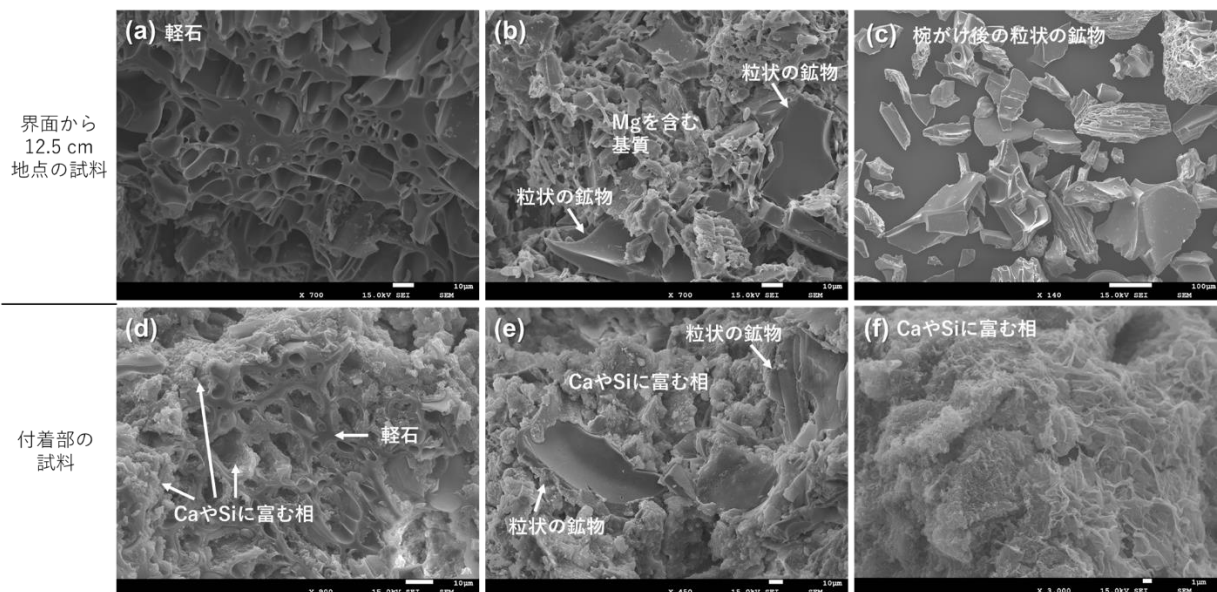


Fig.11 Backscattered electron images; (a-b) Rock samples (c) Particles in rock samples (d-f) Rock samples contacted with shotcrete.

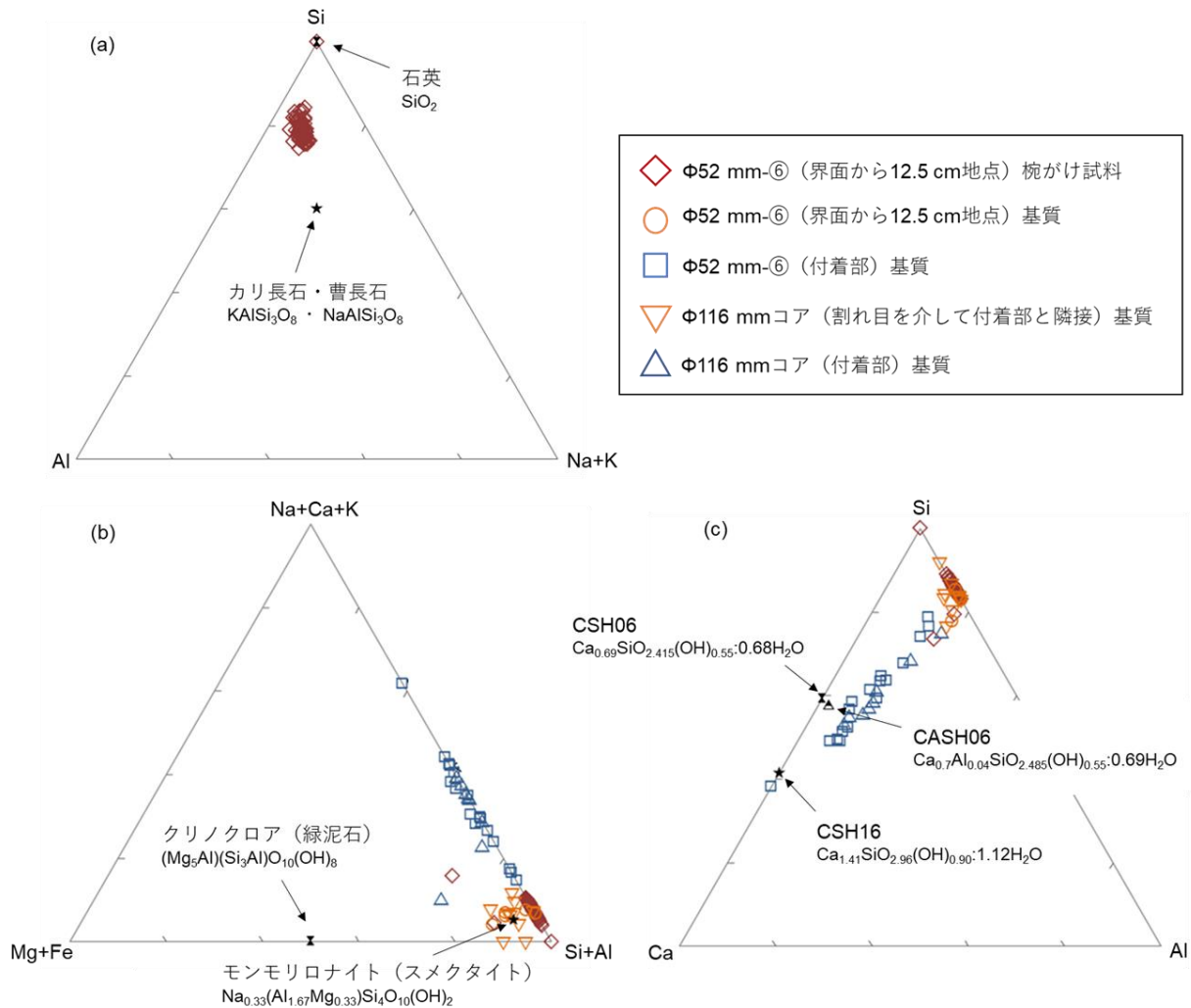


Fig.12 Chemical compositions in ternary diagram; (a) ternary diagram of Si-Al-Na+K (b) ternary diagram of Na+Ca+K-Mg+Fe-Si+Al (c) ternary diagram of Si-Ca-Al.

岩石は、肉眼で白色の軽石が認められる位置で (Fig.4), 反射電子像 (BEI) が暗く, Mg が比較的乏しい部分が認められた (Fig.10). また, 軽石の中には, 局所的に Na や Si, Al, K, Fe が欠乏しているところが認められた. 軽石の周囲を充填する基質では, 吹付コンクリートと接する 1–2 mm の範囲で Ca が高い値を示す傾向が認められた. また, 軽石の中では大半が Ca に乏しかったものの, 局所的に Ca に富む部分も認められた (Fig.10).

3.4 SEM 観察

Φ52 mm-⑥コアの界面から 12.5 cm 地点の岩石試料を観察したところ, 数 μm–数十 μm 程度の間隙を有する軽石が認められた (Fig.11 a). また, 粒状の鉱物と, その周囲の基質が認められた (Fig.11 b). 梶がけ後の基質を除いた粒子 (Fig.11 c) の点分析結果の内, 一点は石英と同様の化学組成を示した (Fig.12 a). その他の分析点は, 主に Si や Al の他に Na や K から構成されており, カリ長石や曹長石よりも Si に富む (Fig.12 a). 一方, 基質は, Mg (しばしば Fe) を含んでいた. 同調査地における一部の軽石凝灰岩ではスメクタイトもしくは緑泥石が認められていたが [14], Mg を含む基質はスメクタイト族のモンモリロナイトと類

似の化学組成を示した (Fig.12 b).

Φ52 mm-⑥コア試料の付着部を観察したところ, 軽石の間隙の一部や粒子の周囲では, Ca や Si に富む相が認められた (Fig.11 d,e,f). Ca や Si に富む相の点分析結果の内, 一点は Ca/Si 比が 1.4 の C-S-H (CSH16 [15]) と類似した化学組成を示したが, 大半は Ca/Si 比が 0.7 程度の C-(A-)S-H (CSH06 や CASH06 [15]) と同様, もしくは, 若干それよりも Ca や Al に富む化学組成と, 梶がけ試料の分析結果を結ぶ線上の組成を示した (Fig.12 c).

Φ116 mm コア試料の付着部は, Φ52 mm-⑥コア試料の付着部と, Φ116 mm コアの掘削割れ目を介して付着部と隣接している岩石試料 (界面から数 mm 地点) は, Φ52 mm-⑥コア試料の界面から 12.5 cm 地点と同様の産状や化学組成を示した (Fig.12 b,c).

3.5 抽出イオン量の測定

Φ52 mm-⑤の付着部を除く岩石試料の抽出イオンは主に Ca であり, 試料ごとに若干のばらつきが認められたものの, 吹付コンクリートとの距離に応じた系統的な変化は認められなかった (Fig.13 a). 一方, 付着部の抽出イオンの総量は顕著に多く, 主に Ca や Si が高い値を示した (Fig.13 a).

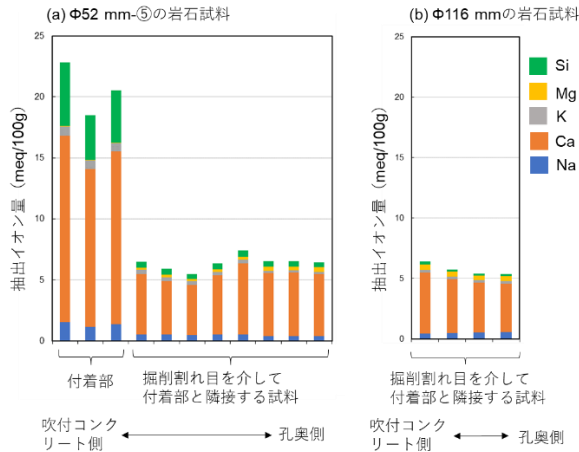


Fig.13 Amounts of extracted ions.

また、Φ116 mm コアの掘削割れ目を介して付着部と隣接している岩石試料の抽出イオンは、Φ52 mm-⑤の付着部を除く岩石試料と類似しており、試料間で顕著な違いは認められなかった (Fig.13 b)。

3.6 密度測定

水銀圧入法や土粒子の密度測定により評価した岩石のかさ密度や見かけ密度、土粒子の密度は試料に依らずほぼ一定の値を示した (Fig.14)。具体的には、かさ密度は $0.91 - 1.08 \text{ g/cm}^3$ 、見かけ密度は $1.30 - 1.50 \text{ g/cm}^3$ 、土粒子の密度は $2.39 - 2.40 \text{ g/cm}^3$ を示した。

3.7 透水試験

供試体の平均高さや乾燥密度、透水係数を Table 3 に示す。界面近傍 (数 mm 以深) と遠方 (138 cm 以深) から採取した試料の乾燥密度の違いは僅かであった。また、同一試料では、供試体を段階的に切断しても、乾燥密度はほぼ変化しなかった (Table 3)。透水係数も同様に、試料間の違いは僅かであり、供試体を切断しても $1.8 \times 10^{-8} - 3.1 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ 程度でほぼ同じ値を示した (Fig.15, Table 3)。

3.8 炭酸化領域の観察

吹付コンクリートのコア断面にフェノールフタレイン溶液を塗布した後の写真を Fig.16 に示す。吹付コンクリートは、ほぼすべての箇所においてフェノールフタレイン溶液による呈色反応を示した一方、坑壁表面で呈色反応を示さない箇所が僅かながら認められた。

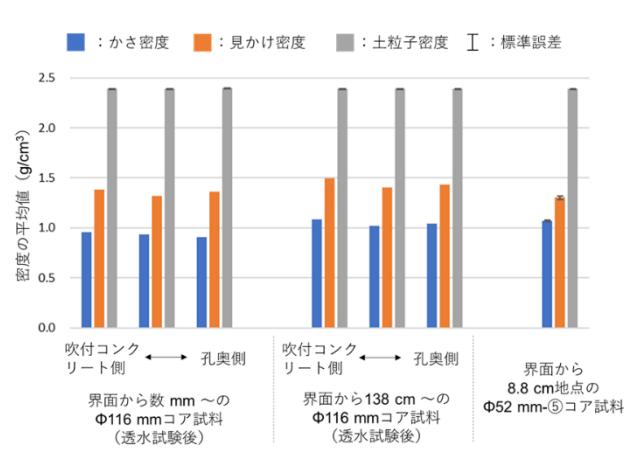


Fig.14 Bulk density, apparent density, and soil particle density for each sample.

4 考察

4.1 吹付コンクリート-岩盤相互作用における初期状態

IA 研究や NA 研究では、着目する反応が生じた後の状態を分析することはできるが、反応前の状態 (初期状態) を知ることは難しい。そのため、IA 研究では、過去の記録や周辺の地質環境、反応場から離れた箇所の状態把握等を、NA 研究では、周辺の地質環境や地史等をもとに初期状態を推定することとなる。そこで、本研究においても吹付コンクリート-岩盤相互作用に関わる要素について、その初期状態を考察した。

4.1.1 地下水

掘削直後に採水した地下水は、掘削による大気との接触等の影響を受けている可能性がある。事実、地下水組成の多くの測定項目は採水年度に依らず類似の値を示した一方で (Table 1, Table 2), ORP は掘削の翌年以降に小さい値へ推移した (Table 1)。このことは、掘削直後は大気の混入により酸化的環境になったものの、地下水の移行等によって再び還元的环境へ戻ったことを示唆する。また、地下水の温度は採取時期によりばらつきがあり、 $9.7 - 15.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ を示した (Table 1)。これは、坑壁に比較的近い箇所を流れる地下水の温度は、試験空洞内の温度の影響を受けていることを示唆する。

以上より、吹付コンクリート-岩盤相互作用に寄与した地下水の組成は、掘削調査の翌年以降に採水した地下水と同様と考えられ、その水温は、季節により異なるものの比較的低温であったと考えられる。

Table 3 Height, bulk density, and hydraulic conductivity.

透水試験に用いた供試体		成型前	(1)	(2)	(3)
界面から 数 mm への試料	平均高さ (cm)	n.a.	4.38	3.02	1.30
	乾燥密度 (g/cm^3)	0.98	n.a.	0.98	0.98
	透水係数の平均値 (m/s)	n.a.	2.6×10^{-8}	2.6×10^{-8}	3.1×10^{-8}
界面から 138 cm への試料	平均高さ (cm)	n.a.	4.06	3.04	1.43
	乾燥密度 (g/cm^3)	1.08	n.a.	1.04	1.03
	透水係数の平均値 (m/s)	n.a.	2.1×10^{-8}	1.8×10^{-8}	2.1×10^{-8}

*「n.a.」は未測定を示す。

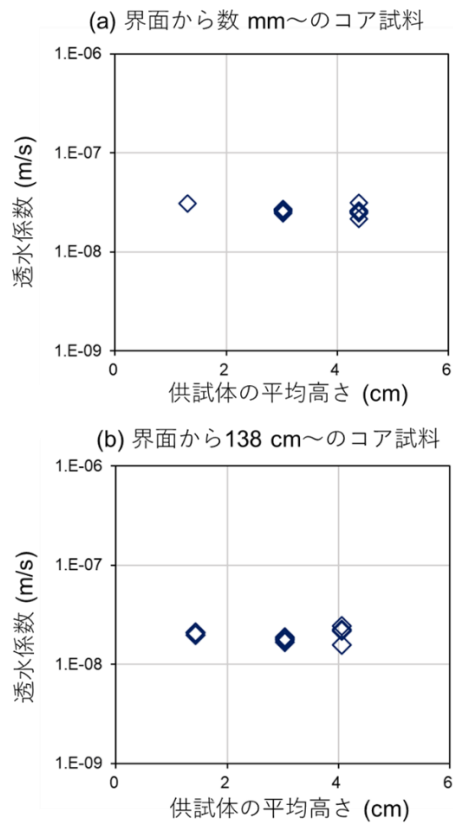


Fig.15 Hydraulic conductivity of rock samples with different distance from shotcrete.

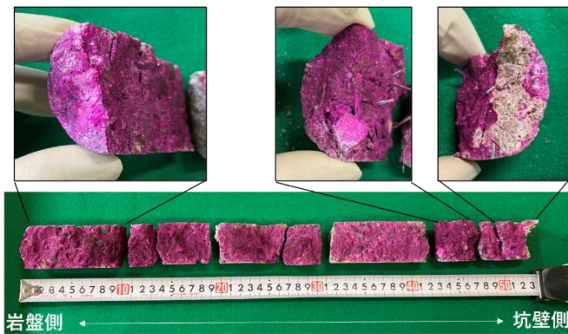


Fig.16 Photos of shotcrete after spraying with phenolphthalein solution.

4.1.2 吹付コンクリート

吹付コンクリートは、普通ポルトランドセメントに高性能減水剤や急結剤、鋼繊維を添加して作製された[7]。セメントの物理化学特性やコンクリートの配合等の詳細は、山本 他[7]を参照されたい。

吹付コンクリートの現在の状態は、48 – 63%の非晶質物質と、27 – 38%の長石、6 – 10%の石英、少量のその他の鉱物から構成されていた (Fig.9 b)。これは、施工直後より水和反応に伴い状態が変化し、現在の状態となったと考えられる。そのため、反応に寄与した吹付コンクリートの初期状態を定義することは難しい。先行研究では、水和速度は指数関数でよく表現され[16, 17]、5 – 40 °C 条件において10,000 時間 (1.1 年) 以内に水和率の増加が顕著ではなくなることが報告されている[16]。このことから、施工後数年以

内に水和反応による状態変化が穏やかになり、現在の状態となったことが推察される。一方、岩盤と接する吹付コンクリートでは、Ca や S が僅かに溶脱しており (Fig.10)、これは岩盤との相互作用後の状態と考えられる。同様に、坑壁側においてはフェノールフタレイン溶液を塗布しても呈色反応を示さず、炭酸化が生じている領域が坑壁表面において認められた (Fig.16)。

以上のことより、吹付コンクリートの両端を除いた分析結果 (例えば、界面から -22.1 cm : Fig.9 b) が水和反応もおおむね終了し、かつ岩盤や大気の影響を受けていない初期状態と考えられる。

4.1.3 岩盤 (1) 鉱物組成

大山 他[14]では、同調査地の軽石凝灰岩は軽石を多く含み、石英と長石類が主要鉱物であると報告している。また、一部試料の XRD 測定では、スメクタイトもしくは緑泥石や黄鉄鉱が認められている[14]。本研究において、XRD/リートベルト法により岩石の鉱物組成を評価した結果、89 – 94%の非晶質物質と、5 – 10%の長石、少量の石英から構成されていた (Fig.9 a)。また、SEM 観察では、間隙を有する軽石が多く認められた (Fig.11 a)。椀がけ後の基質を除いた粒子の大半は、主に Si や Al の他に Na や K から構成されており、長石よりも Si に富む化学組成を示した (Fig.12 a)。これらのことから、軽石は、Si に富み、Al, Na, K を主に含有し、かつ、非晶質物質である火山ガラスと考えられる。吹付コンクリートの影響を受けていない界面から遠方 (Φ52 mm-⑥の界面から 12.5 cm 地点) の試料では、モンモリロナイトと類似の化学組成を示す基質も認められた (Fig.12 b)。これらは、XRD 分析では検出されていないため、低結晶性であるか、含有量が少量であると考えられる。

以上より、本研究の結果は、大山 他[14]とおおむね整合しており、岩石の初期の鉱物組成は、火山ガラスに富み、長石や石英の粒状鉱物や、モンモリロナイトに化学組成が類似する基質から主に構成されていたと考えられる。

(2) 間隙

中田・三浦[18]で示された火山灰土の間隙構造モデルでは、間隙は、粒子間の間隙 (間間隙) と粒子内間隙 (内間隙) に区分できる。内間隙はさらに、通水可能な開口内間隙と、通水が不可な閉塞内間隙に分けられる (Fig.17)。本調査地の岩石では、数 μm – 数十 μm 程度の間隙を有する軽石が認められたことから (Fig.11 a)、岩石中の間隙は間間隙のみではなく、開口内間隙や閉塞内間隙が存在することが推察される。

岩石のかさ密度と乾燥密度は、評価方法や試料採取位置の違いに関わらず 0.91 – 1.08 g/cm^3 と同程度の値を示した (Fig.14, Table 3)。また、かさ密度や乾燥密度より、水銀圧入法により評価した見かけ密度は大きな値を示した (Fig.14)。これらの値から、水銀が圧入された間隙 (主に間間隙や開口内間隙と考えられる；以下、開気孔と記載) の割合を算出できると考えられる。また、試料をメノウ乳鉢で粉碎して測定した土粒子の密度は見かけ密度より大きい値を示した (Fig.14)。火山灰土では、粒子の破碎は閉塞内間隙の減少をもたらすことが報告されている[18]。さら

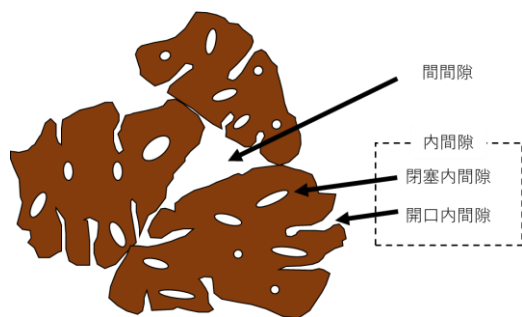


Fig.17 Various porosity between particles (based on Aramaki et al. [19]).

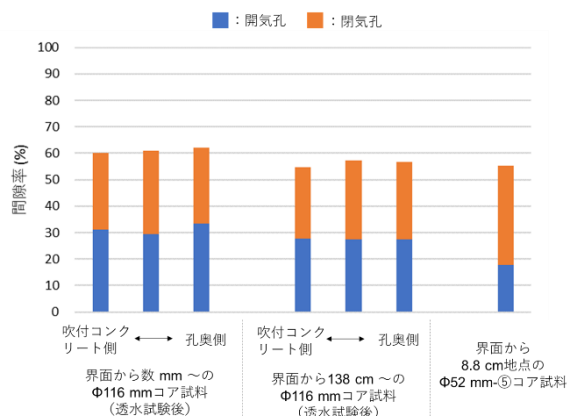


Fig.18 Open and closed porosity for each sample.

に、すりつぶした試料を用いて測定した土粒子の密度は、内間隙の影響を最小限に抑えた評価となることが知られている[19]. そのため、土粒子の密度と見かけ密度の差は、水銀が圧入されなかった間隙(主に閉塞内間隙と考えられる; 以下、閉気孔と記載)の割合が反映された結果と考えられる. 以上のことから、Fig.14 に示した各密度の値を用いて、開気孔と閉気孔の体積の割合を求めると、それぞれ、18–33%, 27–37%であった (Fig.18). また、それらを差し引いた 38–45% が土粒子の体積の割合と考えられる.

以上より、岩石の初期間隙は 55–62% であり、そのうち 27–37% (閉気孔) は水を介した相互作用に寄与しにくい間隙と考えられる.

4.2 吹付コンクリートによる岩盤へのアルカリ影響

XRD/リートベルト法により評価した吹付コンクリートの鉱物組成は岩盤との距離に応じた系統的な変化は認められなかったものの (Fig.9 b), EPMA 観察より、岩盤に接する数 mm の範囲で Ca や S が溶脱している様子が認められた (Fig.10). ここでは、その吹付コンクリートの溶脱に伴う岩盤へのアルカリ影響について述べる.

4.2.1 岩盤中の間隙水へのアルカリ影響とその時間変化

岩石から抽出した間隙水の各イオン濃度は、地下水の組成とは異なっていた (Fig.7). その要因は、必ずしも吹付コンクリートとの相互作用の影響のみではない可能性がある. 例えば、木方 他[20]では、間隙水の抽出過程で、岩石の骨格構造が破壊され、閉塞内間隙中の水も抽出される可能性を指摘している. 本論文で実施した間隙水の抽出条件にお

いて、その影響度合いは不明である. しかし、抽出条件は各試料で同じであり、また閉塞内間隙の割合も界面からの距離によらずほぼ同様と推定されたことから、間隙水濃度の定性的な比較や系統的な変化に関する考察は可能と考えられる.

岩石から抽出した間隙水の Na や Ca, K, SO_4 濃度は、地下水よりも高い値を示し、かつ、その内 Ca, K, SO_4 濃度は吹付コンクリートとの界面近傍の方が大きい値を示した (Fig.7). このことから、吹付コンクリート由来のこれらのイオン種が、岩盤へ移流・拡散していることが示唆される. このアルカリ影響領域は、少なくとも 9 cm に及ぶ. 一方、間隙水の Mg や Si 濃度は地下水よりも低い値を示し、かつ、吹付コンクリートとの界面近傍の方が低い値を示した (Fig.7). このことから、これらのイオン種は、界面近傍の二次生成物の沈殿反応に消費された可能性が考えられる.

同調査地の約 5 年間の相互作用を調べた先行研究では、間隙水変化が認められたアルカリ影響領域は少なくとも 20 cm 程度と報告されている[7]. これは、約 15 年間の相互作用を調べた本論文におけるアルカリ影響領域より大きい、もしくは同等であることから、岩盤の間隙水に対するアルカリ影響領域は、5–15 年の間に顕著に拡大していないと考えられる. このことは、吹付コンクリートの溶脱や岩盤中での二次生成物の沈殿、さらには地下水や溶存イオンの移流・拡散等の複合的な結果として、間隙水中の溶存イオン分布が定常化し、現在の間隙水組成のプロファイルを示している可能性が考えられる. 今後、この可能性については、物質移行–化学反応連成解析等で評価していく必要がある.

4.2.2 鉱物学的変質とその時間変化

EPMA 分析より、吹付コンクリートと接する 1–2 mm の範囲の岩石では Ca に富んでいた (Fig.10). これは、付着部の岩石を SEM 観察した際に認められた Ca や Si に富む相の存在に起因していると考えられる (Fig.11 d,e,f). この Ca や Si に富む相は主に基質にて認められた一方、軽石の中でも局所的に Ca に富む箇所が認められた (Fig.10, Fig.11 d). また、抽出イオン量の測定では、2 cm 幅の付着部の抽出イオンのみ、Ca や Si が顕著に高い値を示した (Fig.13). これは、抽出過程において Ca や Si に富む相が一部溶解したこと起因すると考えられる. さらに、上述の通り、地下水中の Si イオンは二次生成物の沈殿反応に消費された可能性が考えられた. これらのことから、吹付コンクリートと岩盤の相互作用により、付着部の開気孔において Ca や Si に富む相が二次生成物として沈殿したと考えられる. また、EPMA 分析と抽出イオン量測定から、その生成領域は数 mm から数 cm の範囲に限定されていることがわかった. なお、この生成領域についても、間隙水の影響領域と同様の複合的な要因により決まっていることが推察され、この点についても今後、物質移行–化学反応連成解析等で評価していく必要がある.

他方、Ca や Si に富む二次生成物が顕著に認められた付着部でも、XRD/リートベルト法により評価した非晶質の割合に変化は認められなかった (Fig.9 a). これは、吹付コンクリート近傍の岩石では、火山ガラス等の非晶質な初期物

質が溶解し、非晶質な Ca や Si に富む二次生成物が沈殿したことで、XRD/リートベルト法では区別できなかったためと考えられる。Ca や Si に富む二次生成物の化学組成は、Ca/Si 比が 0.7 程度の C-(A-)S-H より若干 Ca や Al に富む化学組成と、梶がけ試料の分析結果の線上に大半が位置し (Fig.12 c), 幅広い化学組成を示していた。これは、Ca や Si に富む二次生成物が、梶がけ試料で観察されたような粒状鉱物を覆うように生成していたことから (Fig.11 d,e), 点分析の際に下層にある粒状鉱物の影響を受けていたためと推察される。以上より、Ca や Si に富む二次生成物は Ca/Si 比が 0.7 程度、もしくは、それより若干 Ca や Al に富む非晶質な C-(A-)S-H であると考えられる。

C-S-H の Ca/Si 比は、反応する溶液の pH が低下すると減少することが知られている[21]。同調査地の約 5 年間の相互作用によって生成した界面近傍の析出物の Ca/Si 比は 0.49 と報告されている[7]。山本 他[7]で報告されている Ca/Si 比に対する粒状鉱物等の影響は明らかではないものの、少なくとも 5–15 年の間において、C-(A-)S-H の Ca/Si 比の減少は顕著ではないと考えられる。つまり、この期間、ある一定のアルカリ環境が維持されていたことが推察される。

なお、間隙水と地下水組成から Mg も二次生成物の沈殿反応に消費された可能性が考えられたが、岩石中に Mg 含有鉱物は発見することはできなかった。そのため、その生成は少量であるか、吹付コンクリート側において生成したものと推察される。

4.2.3 間隙率や透水性へのアルカリ影響とその評価方法に関する課題

(1) 付着部を除く箇所の間隙率や透水性の評価

Φ116 mm コアの界面から数 mm 以深の試料は、掘削割れ目を介して付着部と隣接している (Fig.5)。しかし、現時点の分析では、その試料において C-(A-)S-H の生成は観察されなかった (Fig.12 c, Fig.13 b)。厚さ数 mm 程度の付着部では C-(A-)S-H が認められたことから (Fig.12 c), 界面近傍の C-(A-)S-H が生成している岩盤部分と生成していな

い岩盤部分の間で掘削時の割れ目が生じたことがわかる。この要因については明らかではないが、C-(A-)S-H の生成で、基質部分がセメンテーションされ、岩盤の固化が進んでいた可能性が考えられる。以下の密度測定や透水試験結果の考察では、C-(A-)S-H が生成している付着部を除く岩石の間隙率や透水性について記述する。

各密度の値から求めた岩石の間隙率（開気孔と閉気孔の割合）は、界面から数 mm 以深と 138 cm 以深でほぼ同じ値を示した (Fig.18)。また、これら岩石の透水係数の値は同等であり、供試体の一部を切断しても (Fig.6), 透水係数の値はほぼ同じ値を示した (Fig.15)。一般に、セメント系材料が岩盤に接すると岩盤のアルカリ変質により間隙率や透水性が変化する可能性が考えられるが、本調査地では界面から数 mm 以深において、吹付コンクリートのアルカリ影響による間隙率や透水性の増加は生じていないことが明らかとなった。

(2) 付着部の間隙率や透水性評価に関する課題

EPMA 分析の結果、吹付コンクリートとの界面近傍の岩石では、Ca の検出濃度が卓越している約 1–2 mm の層が認められた (Fig.10, Fig.19)。また、そこでは厚片作製で使った樹脂に含まれる C の検出濃度が界面遠方の岩石部より低かった (Fig.19)。樹脂の浸透度合いは、試料の間隙率を反映することから[22]、本研究で認められた C の検出濃度が低い界面近傍は (Fig.19), 岩石の中でも間隙率が比較的低かったと考えられる。つまり、C-(A-)S-H が火山ガラスの間隙の一部や粒子の周囲を埋めるように生成することにより (Fig.11 d,e), 間隙率の減少に寄与したことが推察される。

定性的には、間隙率の減少は透水性の低下に寄与すると考えられる。しかし、本研究では、掘削時に割れ目が生じたことから C-(A-)S-H の生成に伴う透水性の変化は評価することはできなかった。セメント系材料を用いた既往の原位置試験においても、セメント系材料と岩盤の相互作用による二次生成物の沈殿に伴い、間隙率が変化的ことが報告されている[例えば、22,23]。しかし、これらの研究事例

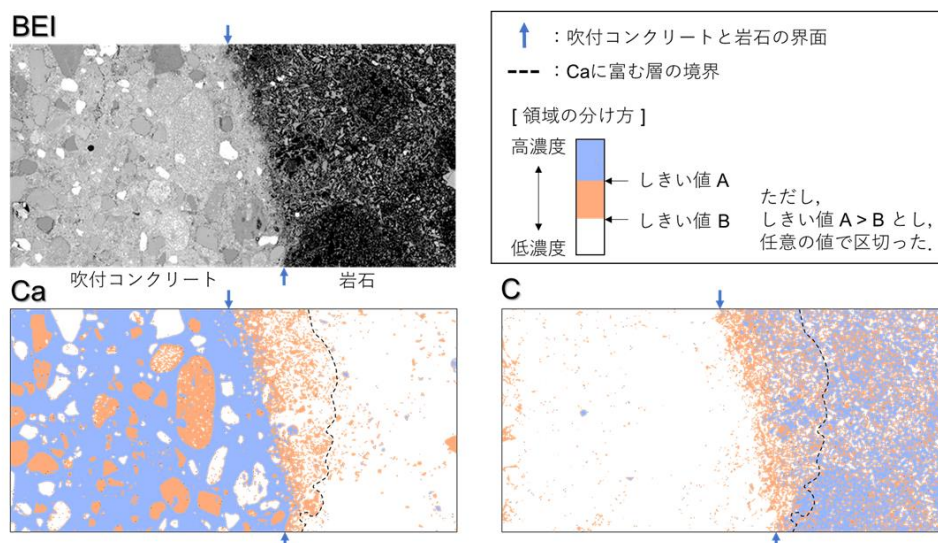


Fig.19 Image analysis of elemental mapping for Ca and C.

でも透水性の変化に関しては報告されていない。一方、室内実験では近年、二次生成物の沈殿による透水性変化の評価方法が検討され始めている。例えば、Poonosamy et al. [24]では、バライトの沈殿に伴う間隙率と透水性変化を調べている。それによると、間隙率と透水性の関係を示すとして広く受け入れられている Kozeny-Carman の式では、二次生成物の沈殿による透水性変化を表現することができない場合があることが報告されている。この研究で得られた知見からは間隙率と透水性の関係式をすぐに解析に実装できるものではなく、今後の研究のスタートポイントであると位置付けている[24]。Poonosamy et al. [24]のように、室内実験により間隙率と透水性の関係式に及ぼす二次生成物の沈殿の影響を明らかにすることに加え、原位置試験やアナログ研究により材料界面近傍の透水性変化を実際に評価する方法を検討することで、二次生成物の沈殿による空隙や透水性の変化に関する理解を拡充していくことが重要と考えられる。

5 放射性廃棄物処分施設におけるセメント系材料－ベントナイト系材料相互作用に対する示唆

本調査地で認められた吹付コンクリート－岩盤相互作用によるアルカリ影響領域は、地下水や溶存イオンの移流・拡散等を含む複合的な因子の影響を受けていると考えられた。一方、放射性廃棄物処分施設におけるベントナイトでは拡散が主な物質移行であるため、両者の物質移行特性の差異により、今回の結果からベントナイトのアルカリ影響領域を単純に推察することはできない。また、両者には、二次生成物の生成量にも差異が生じると考えられる。具体的には、本調査地では火山ガラス等の非晶質な初期物質の溶解に伴い C-(A-)S-H が生成していたが、放射性廃棄物処分施設ではベントナイトの構成鉱物（モンモリロナイトやシリカ鉱物等）が Si（や Al）の供給源であることが推察される。そのため、初期物質の溶解速度の差異が C-(A-)S-H の単位時間当たりの生成量に影響を与えることが推察される。しかし、放射性廃棄物処分施設におけるベントナイトは、本調査地の岩石（軽石凝灰岩）と化学組成が類似しており、両者で生成する二次生成物は類似すると考えられる。事実、放射性廃棄物処分施設を考慮したベントナイトやモンモリロナイトのアルカリ変質に関する室内試験においても C-(A-)S-H を含むカルシウム含有ケイ酸塩鉱物が観察されている[5, 25-28]。そのため、本調査地で認められた C-(A-)S-H を含むカルシウム含有ケイ酸塩鉱物は、セメント系材料－ベントナイト系材料相互作用で生じる可能性の高い二次生成物と言える。

ここで、放射性廃棄物処分の人工バリアの状態変化を評価すべき期間は長期にわたるため、生成した二次生成物のその後の鉱物変遷についても考慮することは重要である。以下では、本研究や既往の知見を統合することで、アルカリ変質に伴うカルシウム含有ケイ酸塩鉱物の鉱物変遷について述べる。

初期鉱物の溶解反応や二次生成物の沈殿反応は速度論に支配されて進むため、熱力学的に安定ではない準安定相が

生成する場合がある。例えば凝灰岩質堆積物のアルカリ変質では、ガラスの溶解速度が速く、準安定相に対して過飽和になるため、生成速度の速い準安定相鉱物が先に沈殿し、時間の経過に伴い、生成速度が遅いものの熱力学的により安定な鉱物へ変遷したと報告されている[29]。このような生成物の変遷は、ベントナイトのアルカリ変質反応の場合にも想定される[30]。そのため、ベントナイトのアルカリ変質により生成した二次生成物の変遷を考える際は、外的要因（例えば、セメント系材料由来の間隙水の溶液組成変化等）によって化学環境が変化することによる鉱物変遷のみではなく、化学環境が安定した場においても安定相鉱物への変遷を想定することが重要である。

粘土材料（ベントナイト系材料等）のアルカリ変質に伴うカルシウム含有ケイ酸塩鉱物の生成は、室内実験で多く報告されている。例えば、ベントナイトやモンモリロナイトがアルカリ溶液やセメント系材料と反応した場合、低温では C-S-H もしくは C-A-S-H の生成が報告されている[5, 25-28]。一方、同様の化学条件かつ高温で反応させると、トバモライトやジャイロライトの生成が報告されている。具体的には、120℃以上では 11 Å トバモライトや Al-トバモライトが[25, 27]、200℃以上ではジャイロライトの生成が報告されている[27]。このように、室内実験ではトバモライトは 120℃以上でのみ認められた一方、より長期の反応を調べた先行研究（原位置試験やアナログ研究等）では、低温条件においてもトバモライトの生成が報告されている。例えば、フィリピンナラ地区において、堆積物と Ca に富むアルカリ地下水の約 9,000 年間の低温の反応によって、14 Å トバモライトの生成が報告されている[31]。また、ローマセメントと海水の 2,000 年間の低温の反応では、Al-トバモライトの生成が報告されている[32]。Maruyama et al. [33]では、セメント系材料中で、40 – 55℃の条件下で Al-トバモライトが 16.5 年以内に生成していることが報告されている。さらに、セメント系材料と粘土岩の 70℃における相互作用に関する原位置試験では、1 年以内に C-A-S-H とともに（11 Å）トバモライトが生成したことが報告されている[23]。

アルカリ環境が維持された場におけるこのようなカルシウム含有ケイ酸塩鉱物種の温度・時間依存性は、C-(A-)S-H やトバモライト等の生成速度の違いに起因していると考えられる。具体的には、C-(A-)S-H は比較的生成速度が速いため、低温条件においても短時間にその生成が認められた一方、トバモライトは生成速度が遅いため、低温条件かつ短時間では生成せず、温度の上昇や時間の長期化に伴い生成が認められたことが考えられる。そのため、低温条件のベントナイト系材料のアルカリ変質反応において生成が想定される C-(A-)S-H は、時間の経過に伴い、トバモライト等の安定相鉱物への変遷を想定することが重要と考えられる。

C-(A-)S-H からトバモライトの安定相鉱物への変遷を想定すべき時期の把握において、低温条件においてトバモライトの生成が報告されている上述の知見は有用である。一方、本研究では、低温条件下（採取時期によるものの、9.7 – 15.0℃）の約 15 年間の反応により、非晶質な C-(A-)S-H の生成は確認されたが、トバモライト等の安定相鉱物への

変遷は認められなかった。本調査地では、アルカリ環境が維持されていると推察されたにも関わらず、上述の先行研究よりも C-(A)-S-H が比較的長期間存在している。その要因のひとつとして、環境温度がより低温であることが考えられる。放射性廃棄物処分では処分形態に応じて温度条件が異なることが予想されるものの、本調査地のような低温であれば C-(A)-S-H から安定相鉱物への変遷は少なくとも十数年以降、場合によってはより後期に生じる可能性もある。今後、速度論的な知見を収集し、変遷時期を定量的に把握していくことが課題である。

本研究で示した長期の実測データは、各調査地の再現解析の検証用データにもなる。カルシウム含有ケイ酸塩鉱物の生成反応を含む相互作用の再現解析を実施することは、ベントナイト系材料のアルカリ変質反応に関する予測解析を実施するに当たり、考慮すべきカルシウム含有ケイ酸塩鉱物の選定やそれらの生成速度の設定の説明性向上に繋がることが期待される。

6 まとめ

本研究では、約 15 年間吹付コンクリートと接した軽石凝灰岩のアルカリ影響を調べた。その結果、岩石の間隙水のアルカリ影響領域は、少なくとも 9 cm に及ぶことが明らかとなった。また、吹付コンクリートと接する界面より数 mm もしくは数 cm の範囲では、火山ガラス等の非晶質な初期物質の溶解に伴い、Ca/Si 比が 0.7 程度、もしくは、それより若干 Ca や Al に富む非晶質な C-(A)-S-H が生成していた。この C-(A)-S-H の生成領域では、間隙率が減少していることが推察されたものの、その微小領域に対する透水試験は困難であった。一方、界面から数 mm 以深では、吹付コンクリートのアルカリ影響による間隙率や透水性の変化は生じていないことが明らかとなった。また、上述のアルカリ影響領域は、地下水や溶存イオンの移流・拡散を含む複合的な要因によって決まっていることが推察され、物質移行－化学反応連成解析等で今後評価していく必要がある。

また、既往の知見より、ベントナイト系材料のアルカリ変質反応では、C-(A)-S-H からトバモライト等の安定相鉱物への変遷を想定することが必要と考えられた。本研究より、低温条件 (9.7–15.0 °C) であれば C-(A)-S-H から安定相鉱物への変遷は少なくとも十数年後以降である可能性が考えられた。本研究で得られた比較的長期の実測データは、再現解析の検証用データにもなる。本調査地の再現解析を実施することは、ベントナイト系材料のアルカリ変質反応に関する予測解析における設定パラメーターの説明性向上に繋がることが期待される。

謝辞

試験空洞における調査に当たり、日本原燃株式会社開発設計部の方々に多大なるご協力を頂いた。また、試料採取に当たっては、電力中央研究所の大山隆弘氏、宮川公雄氏、山本武志氏、富岡祐一氏、濱田藍氏に有益なご助言、ご協

力を頂いた。掘削作業では株式会社安藤・間に、試料の各種分析では株式会社セレスに、コンクリート試料の分析前の処理では株式会社日本ソフトテクニカルの大塚章氏に、XRD/リートベルト解析では電力中央研究所の森永祐加氏に多大なるご協力いただいた。末筆ながら、ここに記して謝意を表します。

参考文献

- [1] 土木学会: 余裕深度処分における地下施設の設計、品質管理および検査の考え方. 土木学会 エネルギー委員会 低レベル放射性廃棄物の余裕深度処分に関する研究小委員会 (2009).
- [2] Andersson, K. et al.: Chemical composition of cement pore solutions. *Cement and Concrete Research* **19**, 3, pp.327-332 (1989).
- [3] Calvo, J. G. et al.: Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories: Resistance against ground waters aggression. *Cement and Concrete Research* **40**, 8, pp.1290-1297 (2010).
- [4] 横山信吾 他: ベントナイトのアルカリ変質に関する文献調査. 電力中央研究所 研究報告 N05042 (2006).
- [5] 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 研究報告 N10037 (2011).
- [6] 吉田英一 他: ナチュラルアナログ; 自然に学ぶ地層処分 数万年先を予測する工学技術とは? 第 1 回. 日本原子力学会誌 *ATOMOS* **52**, 8, pp.473-477 (2010).
- [7] 山本武志 他: 地下岩盤の地化学環境調査・評価技術の開発 (その 4)－坑壁岩盤の風化とコンクリート影響－. 電力中央研究所 研究報告 N14010 (2015).
- [8] 新橋美里 他: 人工バリア材料を用いた原位置試験の方法と技術的課題の整理 (その 1)－人工バリア材料複合試験体の作製と設置－. 電力中央研究所 研究報告 SS21004 (2022).
- [9] 大山隆弘, 猪原芳樹: 地下岩盤の地化学環境調査・評価技術の開発 (その 5)－六ヶ所サイト地下空洞周辺の酸化還元境界のドリル孔を使った原位置調査－. 電力中央研究所 研究報告 N16011 (2017).
- [10] 佐治慎一 他: 河川水と接触したベントナイト鉱床の化学特性変化－試料採取と分析結果－. *JNC TN8400* 2005-017 (2005).
- [11] 足立格一郎: 土質力学. 共立出版, pp.178 (2002).
- [12] 岸谷孝一 他: コンクリート構造物の耐久性シリーズ「中性化」. 技報堂出版, pp.1-7 (1986).
- [13] 小林一輔: コンクリートの炭酸化に関する研究. 土木学会論文集 **433**, pp.1-14 (1991).
- [14] 大山隆弘 他: 地下岩盤の地化学環境調査・評価技術の開発 (その 2)－六ヶ所サイトの岩石の地化学緩衝ポテンシャル－. 電力中央研究所 研究報告 N10048 (2011).

- [15] Roosz, C. et al.: Thermodynamic properties of C-S-H, C-A-S-H and M-S-H phases: Results from direct measurements and predictive modelling. *Applied Geochemistry* **92**, pp.140-156 (2018).
- [16] Cervera, M. et al.: Numerical modelling of concrete curing, regarding hydration and temperature phenomena. *Computers & structures* **80**, 18-19, pp.1511-1521 (2002).
- [17] Lin, F., Meyer, C.: Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure. *Cement and Concrete Research* **39**, 4, pp.255-265 (2009).
- [18] 中田隆文, 三浦清一: 火山灰質粗粒土の粒子破碎による間隙構造の変化と定量化に関する研究. 土木学会論文集 C **63**, 1, pp.224-236 (2007).
- [19] 荒牧憲隆 他: 火山灰質粗粒土の物理試験測定値のばらつきに及ぼす影響因子の検討. 地盤工学ジャーナル **9**, 3, pp.359-373 (2014).
- [20] 木方健造 他: 圧密型岩石抽水装置の製作と深部堆積岩への適用. 応用地質 **40**, 5, pp.260-269 (1999).
- [21] Marty, N. C. et al.: Alteration of nanocrystalline calcium silicate hydrate (C-S-H) at pH 9.2 and room temperature: a combined mineralogical and chemical study. *Mineralogical Magazine* **79**, 2, pp.437-458 (2015).
- [22] Jenni, A. et al.: In situ interaction between different concretes and Opalinus Clay. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* **70**, pp.71-83 (2014).
- [23] Lalan, P. et al.: Impact of a 70°C temperature on an ordinary Portland cement paste / claystone interface: An in situ experiment. *Cement and Concrete Research* **83**, pp.164-178 (2016).
- [24] Poonosamy, J. et al.: Effects of solution supersaturation on barite precipitation in porous media and consequences on permeability: Experiments and modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **270**, pp.43-60 (2020).
- [25] Fernández, R. et al.: Formation of CASH phases from the interaction between concrete or cement and bentonite. *Clay Minerals* **51**, 2, pp.223-235 (2016).
- [26] Ramírez, S. et al.: Hydrothermal alteration of “La Serrata” bentonite (Almeria, Spain) by alkaline solutions. *Applied Clay Science* **21**, 5-6, pp.257-269 (2002).
- [27] Sánchez, L. et al.: Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement-bentonite interface. *Applied Clay Science* **33**, 2, pp.125-141 (2006).
- [28] 横山信吾, 中村邦彦: 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 1)ーアルカリ性の各種溶液に浸漬した締固めベントナイトの鉱物学的な変質と透水性の変化ー. 電力中央研究所 研究報告 N09015 (2010).
- [29] Dibble, W. E., Tiller, W. A.: Kinetic model of zeolite paragenesis in tuffaceous sediments. *Clays and Clay Minerals* **29**, 5, pp.323-330 (1981).
- [30] 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).
- [31] Shimbashi, M. et al.: Formation of natural silicate hydrates by the interaction of alkaline seepage and sediments derived from serpentized ultramafic rocks at Narra, Palawan, the Philippines. *Minerals* **10**, 8, pp.719 (2020).
- [32] Jackson, M. D. et al.: Phillipsite and Al-tobermorite mineral cements produced through low-temperature water-rock reactions in Roman marine concrete. *American Mineralogist* **102**, 7, pp.1435-1450 (2017).
- [33] Maruyama, I. et al.: Long-term use of modern Portland cement concrete: The impact of Al-tobermorite formation. *Materials & Design* **198**, 109297 (2021).