



高レベル放射性廃棄物の  
地層処分研究開発特集

## 地層処分研究

### 2. 性能評価研究

#### 2-2 ニアフィールド研究

##### (2) ベントナイトの化学的緩衝性および核種との相互作用に関する研究

東海事業所 環境技術開発部

資料番号：85-6

Research on Geological Disposal

2. Performance Assessment

2-2 Near-Field Study

(2) Studies on the Chemical Buffering Property of Bentonite and the Interaction between Nuclides and Bentonite

(Waste Technology Development Division, Tokai Works)

人工バリアを構成する緩衝材には、多くの機能が期待されている。浸入してくる地下水の化学的性質を核種の溶出を制御する観点から好ましい範囲にコントロールする化学的緩衝性、および核種の吸着等による移行の遅延機能が重要な機能である。これらの機能は長期にわたり維持されることが必要である。現在、緩衝材にはベントナイトを利用することが考えられており、ここでは、ベントナイトの持つこれらの機能に関する研究成果を紹介する。

#### 1. はじめに

処分場に地下水が浸入した際に、はじめに接触する人工バリアが緩衝材である。地下水は緩衝材と反応を起こし、その化学的性質（例えば、pH、Eh、溶存イオン濃度）が変化する。この地下水の性質の変遷を理解することは、オーバーパックの腐食や核種の溶解挙動等の評価を行うために不可欠である。

また、ガラスから溶出した核種は緩衝材であるベントナイト中を移行する。ベントナイトは透水係数がきわめて小さいことからその中の核種の移行は主として拡散により支配される。拡散による移行の過程で、ベントナイトの持つ空隙構造や、ベントナイトへの吸着により核種の移行は遅延されるものと考えられる。これらの核種の移行遅延のメカニズムを明らかにすることも重要な課題である。

本稿では、ベントナイトの化学的緩衝性、核種の分配係数および核種の拡散に関する研究成果を報告するとともに、ベントナイトの性能が長期にわたり維持されることの評価を行うために、主要鉱物であるスマクタイトのイライト化変質について、室内試験およびナチュラルアナログ研究による成果についても報告する。

#### 2. ベントナイトの化学的緩衝性試験

ベントナイトと水との間で起こっている反応を明らかにすることを目的として、反応後の溶液組成を支配する様々な因子のうち、以下の3つをパラメータとして、基礎的な室内実験を行った。

- ①ベントナイトの鉱物組成
- ②反応系での気相の雰囲気
- ③反応時間

ベントナイト-水の間に起こる支配的な反応のうち、今までの試験により得られた結果について報告する。

試料は2種類のNa-ベントナイト（クニゲルV1、クニピアF）を用いた。これらを蒸留水と混合し、常温で所定の時間反応させた。反応後に、高速遠心分離機（20000rpm、約2時間）および限外ろ過器を用いて固液の分離を行い、溶液については元素濃度とpHの測定に、ベントナイトについては腐間陽イオンの測定にそれぞれ供した。

大気条件下での実験においては（図1、2）、反応開始後3日までに、両ベントナイトともpHが10程度の弱アルカリ性を示し、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、炭酸根のイオン（ $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ）を主要イオンとした溶液が得られた。しかし、その後のpHおよび主要イオ

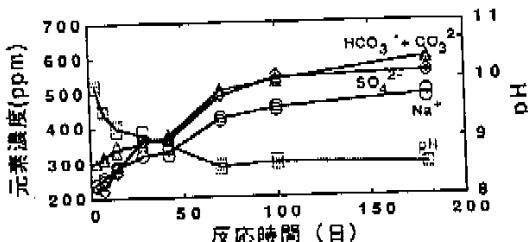


図1 クニゲルV1—蒸留水試験結果  
(液固比10ml/g、大気条件、25°C)

ン濃度の時間変化(=180日)は両者で違いが見られた。クニゲルV1ではpHの減少と $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、炭酸根のイオンの増加が認められたのに対し、クニピアFではpHおよび濃度の変化は認められなかった。

クニゲルV1について、低酸素条件( $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$ )における蒸留水との反応試験を行った結果(図3)、大気条件で見られたようなpHの減少、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の増加は認められなかった。また、液中の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度とペントナイト中に含有されている硫酸塩鉱物の量とを比較すると、大気・低酸素いずれの条件下でも、硫酸塩(0.21wt%)<sup>1)</sup>はすべて反応開始直後に溶解し、その後は大気条件下でのみ、硫化鉱物が時間とともに液中に酸化浸出していることがわかった。これらのことから、大気条件ではクニゲルV1中に微量成分として含まれている黄鉄鉱の酸化により、pHが低下し、かつ $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が増加していることが示された。

反応後各時間毎の溶液について、ペントナイト構成鉱物の飽和指数の計算を行った結果、方解石に対して常に飽和になっていた。また、層間陽イオン量の測定(図4)の結果および、相対湿度を制御した条件でのX線回折の結果等から、反応後ペントナイトは一部Na型からCa型に交換されていることが

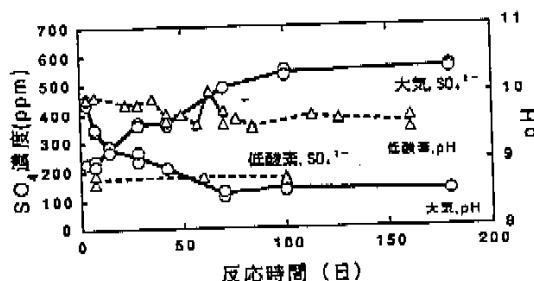


図3 雰囲気の違いによるpH、 $\text{SO}_4^{2-}$ の違い  
(クニゲルV1、液固比10ml/g)

わかった。これは、黄鉄鉱の酸化によるpHの減少により方解石の溶解が促進され、それに伴い溶出する $\text{Ca}^{2+}$ が $\text{Na}^+$ とのイオン交換反応によりモンモリロナイトの層間に取り込まれ、液中に $\text{Na}^+$ が溶出するためと考えられる。

今後、ペントナイト一水の間に起こっている反応をさらに詳しく同定するために、反応を支配する因子をパラメータ(上記の3つ以外に、液固比、温度、地下水の初期溶液組成等が含まれる)とした試験を継続する必要がある。また、今回明らかになった反応については、反応速度論を用いた計算コード(EQ3/6)による検証を行っていく。

### 3. ペントナイト中の核種の拡散係数の測定

#### (1) みかけの拡散係数の測定

ペントナイト中の核種の遅延挙動を調べるために、ペントナイトの密度をパラメータとした拡散試験を実施した。試験は、濃度プロファイル法<sup>2)</sup>にて行った。試験条件を表1に示す。ペントナイトは粗製ペントナイトのクニゲルV1を用い、乾燥密度で0.4~2.0 ( $\times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ) の範囲で測定した。拡散後はペントナイトをスライスし、各スライス片の放射能を測定して濃度プロファイルを求めた。得られ

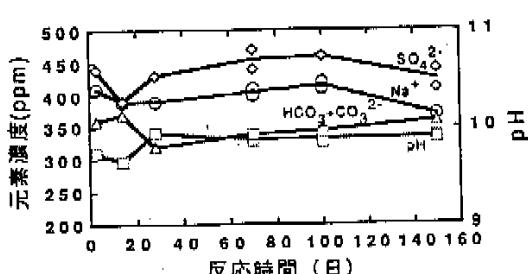


図2 クニピアF—蒸留水試験結果  
(液固比10ml/g、大気条件、25°C)

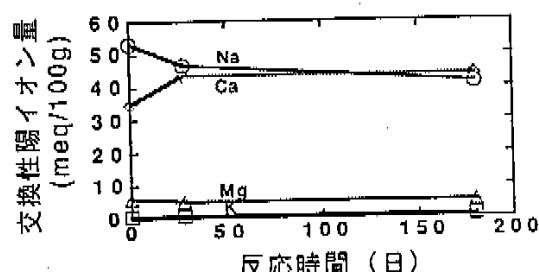


図4 試験後ペントナイトの交換性陽イオンの経時変化  
(クニゲルV1、液固比10ml/g、大気条件)

表1 ベントナイト中の核種のみかけの拡散係数の測定における試験条件

ベントナイト 乾燥充填密度 湿 度 被 覆	クニゲルV1:モンモリロナイト50~55wt% 石英30~35wt%,斜長石5~10wt% 方解石1~3wt% その他3.6~5.9wt% 0.4~2.0 ( $\times 10^3$ kg/m <sup>3</sup> ) 常温 $^{3}H$ (リチウム水), $^{90}Tc(0.01M-Na_2O)$ $^{137}Cs(0.01M-HCl)$ , $^{233}Np(0.014M-HCl)$ $^{241}Am(D, 0.05M-HCl)$
--------------------------------------	--

たプロファイルよりみかけの拡散係数を求めた。

図5にみかけの拡散係数の密度依存性を示す。各核種とも密度増加とともに拡散係数は小さくなる傾向が認められた。

みかけの拡散係数 $D_a$ は次のように表わされる<sup>3),4)</sup>。

$$Da = Do \frac{\delta}{r^2} \frac{\varepsilon}{\varepsilon + \rho K_d} \dots \quad (1)$$

ここで、 $D_o$ ：自由水中の拡散係数（水について  
は $2.27 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})^{51}$

$\theta =$  吸扣 6 度

七：扇曲度

$\epsilon$  : 空隙率

$\rho$  : ベントナイト乾燥密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

Kd：分配係数(m<sup>3</sup>/kg)

<sup>3</sup>Hは非吸着性核種であり、中性分子であると考えられ、層間水との同位体交換を無視すればベントナイトとは相互作用をしないと考えられるので、 $\delta = 1.0$ 、 $Kd = 0$ とおき、ベントナイトの屈曲度を求めた。その結果、ベントナイトの密度が増加するにしたがって屈曲度は増加し、拡散距離が増加すること

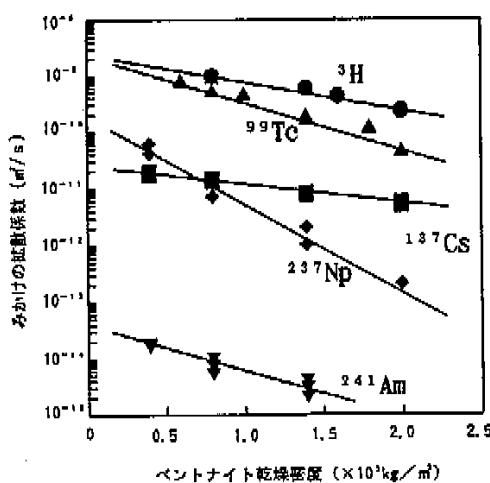


図5 みかけの拡散係数の密度依存性

とがわかった。Tcは大気下での溶液中では $TcO_4^-$ の化学種をとり、ペントナイト表面も溶液中では負に帯電する<sup>6)</sup>ことからほとんど吸着しないと考えられる。よって、Tcの過延メカニズムはイオン排除<sup>7)</sup>と考えられる。(1)式に基づいて、 $Kd=0$ とおき、 $^3H$ の結果より求まった屈曲度を用いてTcのペントナイトに対する $\delta$ を求めると実験式として、 $\delta=1.1exp(-0.8 \times 10^{-3} \rho)$ を得た。Csは一般にはイオン交換でペントナイトに吸着される<sup>8)</sup>。そこで、Csの分配係数をペントナイトの層間にある $Na^+$ イオンと交換すると仮定して計算を行った。筆者らは、イオン交換モデル<sup>9)</sup>に基づいたCsとペントナイト間のイオン交換平衡定数として $Log_{10}K=20.83$ の値を得ている<sup>10)</sup>。ここで、イオン交換平衡定数 $Log_{10}K$ は次のように表される。

$$\log_{10} K = \frac{[Z\text{Cs}]}{[Z^-][\text{Cs}^+]} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

ここで、 $[Z^-]$ ：ペントナイトのイオン交換サイト濃度 ( $\text{mol/l}$ )

(2)式に基づいて、地球化学コードPHREEQE<sup>11)</sup>により、Csの分配係数を計算した結果およびみかけの拡散係数より(1)式に基づいて求めた分配係数の比較を図6に示す。両者はよく一致し、Csの吸着挙動はNaとの交換でほぼ説明できる。

NpとAmについてもCsと同様にPHREEQEを用いて空隙水中での化学種を計算した。その結果、Npについては、 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{3-}$ 、Am

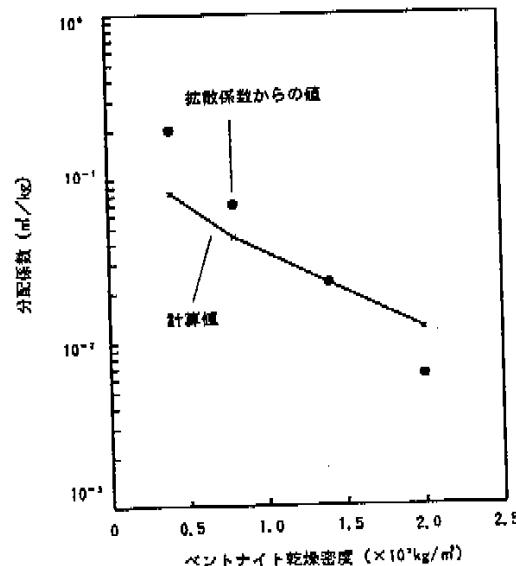


図6 Csの分配係数の計算値と実測値との比較

表2 ベントナイト中の核種の実効拡散係数の測定における試験条件

ベントナイト	クニゲルVI: モンモリロナイト50~55wt% 石英30~35wt%, 斜長石5~10wt% 方解石1~3wt% その他3, 5~5, 9wt%
乾燥充填密度 温 度 率	1.0~2.0 ( $\times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ) 室温 $^3\text{H}$ (トリチウム水), $^{90}\text{Tc}(0.1\text{M}-\text{NH}_4\text{OH})$ $^{137}\text{Cs}(1\text{M}-\text{HCl}), \text{U}(0.042\text{M}-\text{NO}_3^-)$

は、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ が支配化学種であった。これらの核種の分配係数について、OECD/NEAの収着データベース(SDB)<sup>12)</sup>の平均値と比較した結果、(1)式に基づいて求めた値の方がより大きな値を示した。この解釈としては、イオン半径が大きく、負に帯電していることから、収着に加えて分子ふるい効果およびイオン排除の効果が作用していることが可能性として考えられる。

#### (2) 実効拡散係数の測定

実効拡散係数の測定は、Through-Diffusion法により行った。試験条件を表2に、模擬空隙水の組成を表3に示す。

図7に示す拡散セルを用いて拡散試験を行った。拡散セルは、トレーサセルおよび測定セルより構成されており、ベントナイトを介して連結されている。トレーサセルにトレーザ溶液、測定セルに模擬空隙水を注入して試験開始とした。測定セルより所定の時間毎にサンプリングし、分析した。時間と測定セル中の濃度との関係より実効拡散係数を求めた。

表4に測定された実効拡散係数を示す。得られた実効拡散係数は、ベントナイトの乾燥密度を大きくすると小さくなる傾向を示した。

#### 4. ベントナイトに対する核種の分配係数の測定

核種の遅延現象を評価する一環として、ベントナイトへの核種の収着挙動を把握するための研究を行った。ベントナイトへの核種の代表的な収着メカニズムとして、①ベントナイトの層間中の陽イオンと核種とのイオン交換、②ベントナイト表面と核種

表3 ベントナイト中の核種の実効拡散係数の測定における模擬空隙水の組成および濃度  
(mol/l)

イオン	濃度 ( $\times 10^3 \text{ kg/m}^3$ )		
	1.0	1.5	2.0
$\text{Na}^+$	$2.4 \times 10^{-1}$	$5.0 \times 10^{-1}$	$1.2 \times 10^0$
$\text{Cl}^-$	$2.0 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^{-3}$	$9.9 \times 10^{-3}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$2.4 \times 10^{-2}$	$5.1 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-1}$
$\text{CO}_3^{2-}$	$9.5 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-1}$	$5.4 \times 10^{-1}$

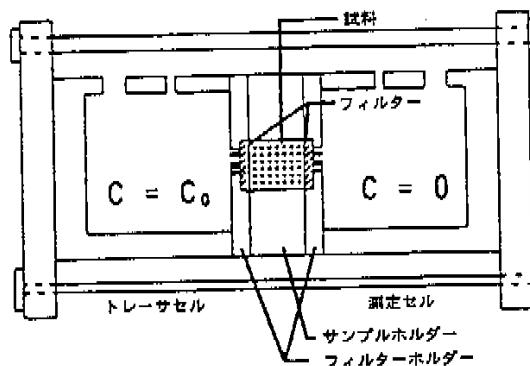


図7 拡散セル

との表面錯体形成による吸着が考えられている。本研究では、化学形態が各々陽イオン、陰イオンが支配的と推定されるCsとSeのベントナイトへの収着実験を行い、上記2種のメカニズムに基づいた解析を行った。実験はいずれもバッチ法により実施した。表5に実験条件を示す。Csは酸化還元条件による影響が小さいため大気下で、Seは酸化還元雰囲気によって化学形態が変化するため窒素雰囲気下( $\text{O}_2: 0.1\text{ppm}$ 以下)で実験を行った。

#### (1) Csの分配係数の測定

Csの分配係数の測定では、Csの初期濃度を $10^{-9}$ ~ $10^{-2}\text{ mol/l}$ と変化させ、分配係数の濃度依存性を調べた。実験結果を図8に示す。Csの分配係数として、 $4.7 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{kg}$ ~ $3.3 \times 10^0 \text{ m}^3/\text{kg}$ が得られ、濃度が増すと分配係数が下がる傾向が確認された。また、固液比を変化させて行ったところ、Cs濃度が小さいところでは固液比が増すと分配係数が小さくなることが確認された。これは、固液比の増加に伴って、溶液中の $\text{Na}^+$ の量が増加するための共存イ

表4 実効拡散係数の測定結果

核種	ベントナイト乾燥密度 ( $\times 10^3 \text{ kg/m}^3$ )	実効拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$^3\text{H}$	1.0	$3.6 \times 10^{-10}$ $5.6 \times 10^{-10}$
	1.5	$1.4 \times 10^{-10}$ $1.9 \times 10^{-10}$
	2.0	$4.2 \times 10^{-11}$ $5.1 \times 10^{-11}$
$^{137}\text{Cs}$	2.0	$3.2 \times 10^{-11}$
$^{90}\text{Tc}$	2.0	$1.4 \times 10^{-12}$ $1.9 \times 10^{-12}$
	1.0	$1.9 \times 10^{-11}$
U	2.0	$4.2 \times 10^{-12}$ $8.6 \times 10^{-13}$

表5 CsおよびSeの分配係数測定実験条件

	Cs	Se
固相	クニゲルV1	
液相	ペントナイト+蒸留水濃漬液	
温度	室温	
雰囲気	大気	室温
パラメータ	核種濃度	pH
固液比(kg/m <sup>3</sup> )	2/1, 20/1	20/1
試験期間	1か月	
分析法	原子吸光	発光分光

オン効果と考えられる。Csの分配係数が、 $Cs^+$ ,  $Na^+$ の濃度に規制されていることから、Csのペントナイトへの吸着メカニズムとして、ペントナイトの層間中の陽イオンと液相中の $Cs^+$ とのイオン交換が考えられることがわかった。

#### (2) Seの分配係数の測定

Seの分配係数の測定では、溶液中のpHを4~9と変化させてpH依存性を調べた。Seの分配係数のpH依存性を図9に示す。Seの分配係数として、クニゲルV1について $1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg} - 1.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kg}$ が得られた。Seは、実験条件下での溶液中では陰イオン( $SeO_3^{2-}$ 等)で存在すると推定できるため、非吸着性と考えられるが、試験結果からは若干の吸着が認められた。これは、ペントナイトの零電荷点(ZPC)とpHの関係から $SeO_3^{2-}$ 等がペントナイト表面のS-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>基と錯体を形成することが1つの可能性として考えられる。

#### 5. ペントナイトの鉱物学的長期安定性に関する調査および試験

緩衝材には、その性能が長期にわたり維持されることが必要であり、その評価のための調査および試

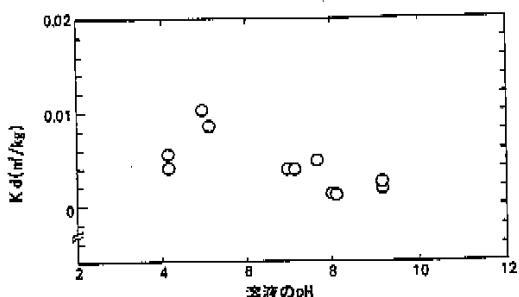


図9 Seのペントナイトへの分配係数のpH依存性

験を実施した。ペントナイトが持つ緩衝材として望ましい性質の多くは主要構成鉱物であるスマクタイト(モンモリロナイト等の膨張性層状粘土鉱物の総称)に起因している。そのため、はじめに考えられるスマクタイトの変質反応を整理した。

考えられる変質としては、①陽イオン交換によるイオン型の変化、②イライト化、③緑泥石化、④シリカセメントーション等がある。これらの中で処分環境において緩衝材の性能を劣化させる可能性があるものとして、イライト化に着目し変質可能性の評価を行った<sup>13)</sup>。

#### (1) イライト化試験

試験は、以下の条件で行った。

ペントナイト試料は精製Na型(クニビアF)を用いた。イライト化が層間へのカリウム固定現象であることを考慮し、試験液は、濃度をパラメータとした塩化カリウム溶液および地下水を模擬するものとして人工海水を用いた。液固比は10ml/g、試験温度は90~500°Cの範囲で変化させ、試験期間3年までの試験を実施した。180°C以下の温度条件では試料をテフロン容器に入れ恒温槽で静置し、200°C以上の温度条件では試料を金チューブに封入後オートクレーブにて水熱処理を行った。

試験後試料は、エチレングリコール処理を行い定位方X線回折像を測定し、渡辺(1981)<sup>14)</sup>のイライト化率判定図によりイライト化率の判定を行った。

試験結果を図10に示す。高温、高カリウム濃度の条件において、イライト化変質を起こす傾向が認められ、イライト化の程度は、温度およびカリウム濃度の影響を受けることが確認された。90°Cの温度条件では、一般的な天然の環境に比べ高濃度であるカリウム濃度10,000ppmの条件においてもイライト化は認められなかった。また、300°Cを超える温度条件では、カリウム濃度1,000ppmにおいてイライト化が認められ、温度の上昇とともにイライト化

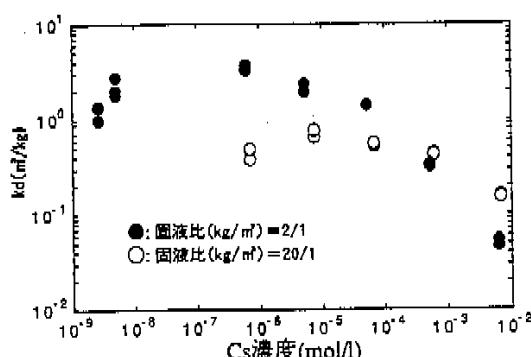


図8 Csのペントナイトへの分配係数のCs濃度依存性

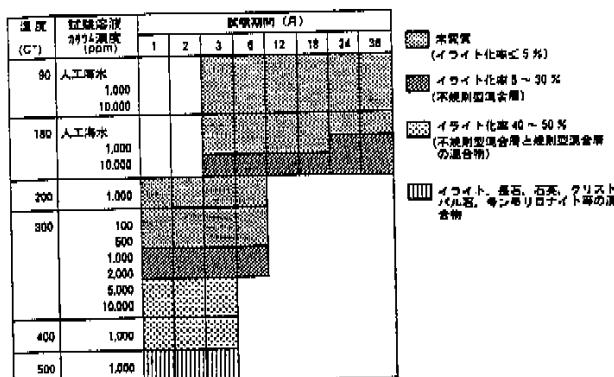


図10 イライト化試験結果

率の増加が認められた。しかし、いずれの条件においても試験期間に依存したイライト化率の増加は顕著ではなく、反応速度に関する情報は得られなかった。

## (2) カリウムの拡散浸入による緩衝材中のイライト化挙動

イライト化には、カリウムが不可欠な元素である。そこで、緩衝材中でイライト化に利用可能なカリウムに関する検討を行った。ペントナイト中にカリ長石等として含有されているカリウム量はクニケルV1(山形県月布産)の例では0.3%(K<sub>2</sub>O)である。この全量が層間に取り込まれるとすると、ペントナイトの陽イオン交換容量の約10%に相当する。これを上回るカリウムは、緩衝材が冠水した後には、拡散により地下水から浸入して来ることになる。そこで、以下に示す、カリウムの拡散とイライト化によるカリウムの消費を考慮したイライト化率の計算を有限要素法により行った。

$$\frac{\partial [K^+]}{\partial t} = D_K \frac{\partial^2 [K^+]}{\partial x^2} - A^* \cdot S \cdot \frac{[K^+]}{[Na^+]}$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -A^* \cdot S \cdot \frac{[K^+]}{[Na^+]}$$

$$A^* = A \exp \left( \frac{-Ea}{RT} \right)$$

ここで

- D<sub>K</sub> : 緩衝材中のカリウムの拡散係数
- [K<sup>+</sup>] : カリウム濃度
- [Na<sup>+</sup>] : ナトリウム濃度
- S : スメクタイト割合  
(100 - イライト化率 (%)) / 100
- R : 気体定数
- T : 絶対温度

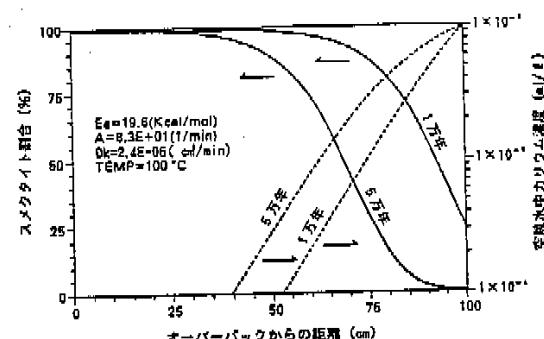


図11 カリウムの拡散による供給制限を考慮したイライト化率の変化

Ea : 活化エネルギー

A : 頻度因子

D<sub>K</sub>の値については、Altaner (1989)<sup>15)</sup>により求められた天然のペントナイト鉱床での値を参考に、EaおよびAの値については、報告されている速度式から最も保守的に速いイライト化速度を与えるEberl and Hower (1976)<sup>16)</sup>の値を用いた。温度は100°Cの条件で解析した。

その結果、図11に示すように、緩衝材外側でのイライト化は進行するものの、緩衝材内側ではイライト化が進行しない結果となった。以上の結果より、仮にイライト化の反応が速い速度で進行したとしても、カリウムの供給律速により、緩衝材内側のイライト化の進行は遅く、内側にはある厚さの低変質領域が残存することがわかった。

これらの研究結果、後述のナチュラルアナログ研究結果および報告されている文献による天然の事例や速度論的評価から総合的に判断すると以下の通りである。

処分環境の地温である温度条件(50°C程度)では、天然のはほとんどの事例でイライト化は認められておらず、処分環境の初期地温がモンモリナイトのイライト化に影響を及ぼすことは考えられない。また、廃棄体からの発熱による温度上昇については、保守的に最高温度を100°Cと設定することで、報告されている反応速度式を用いた試算等によっても、初期の1000年程度の比較的温度が高い期間に、評価上問題となるようなモンモリナイトのイライト化は起こらないと考えられる。

今後は、イライト化初期の粘土の結晶化学的变化の緩衝材性能に及ぼす影響およびイライト化以外の変質過程についての評価を実施していく予定である。

## 6. ベントナイトのナチュラルアナログ研究

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過程のうち、緩衝材の性能を低下させると報告されている<sup>17), 18)</sup>。イライト化について、天然における時間条件と環境条件（温度、水質）の把握を目的として調査した。

天然でのイライト化事例は主として、

- 1) 組成作用によるイライト化
- 2) 热水変質作用によるイライト化
- 3) 火成岩体の貫入による接触変成（変質）作用によるイライト化

に大別される。このうち、イライト化に要した時間条件、環境条件を把握できるのは、①岩石の鉱物・化学組成が均質で、②火成作用が単純な3)に該当する事例であると考える。このような条件をみたす事例として、新潟県村上鉱床を選定した。

村上鉱床地域では厚さ80mの凝灰岩に火成岩（流紋岩）が貫入している。凝灰岩は粘土化しており、含有される粘土鉱物は貫入岩から離れるにしたがってイライト、イライト／スメクタイト混合層鉱物、スメクタイトへと変化する。本調査の概要と成果を以下に示す。

### ① イライト化の程度

XRD分析により貫入岩と凝灰岩の接触部からの距離が異なる試料（水平方向に10、70、100m）の分析を行った。その結果、貫入岩から離れるにしたがってイライト化率（イライト／スメクタイト混合層鉱物中のイライトの割合）が80、40、0%と変化することがわかった。

### ② イライト化の温度、時間条件

イライト化の熱源である貫入岩から黒雲母・斜長石およびシルコンを分離し、放射年代測定を行った。その測定値と各鉱物の閉止温度を組合せて貫入岩の冷却速度を求めた結果、貫入直後の貫入岩の温度は350°C程度であり、冷却速度は70°C/100万年程度であると推定された。これをもとに、熱解析コード(FINAS)を用いて上述の3地点の温度条件の経時変化を推定した。一般に100°C以下の温度条件ではイライト化は規則型混合層となるまでの変質を起こさないと考えられているため、100°C以上の温度にさらされた時間に着目し、本鉱床におけるイライト化の温度、時間条件を整理した（表6）。

### ③ イライト化に関与した水質

変質に関与した水の起源を調べるために、貫入岩近傍から採取したイライトの水素および酸素同位体分析を行い、水の同位体組成が海水とマグマ水の中間的なものであるとわかった。つぎに空質作用に伴う水質の変化を把握するためにイライト化の認められ

表6 村上鉱床におけるイライト化の温度・時間条件

試料	貫入岩からの距離 (m)	温度変化および100°Cに 達するまでの時間	1/5混合層鉱物中のイ ライト割合
A	10	350~100°C 350万年	80%
B	70	240~100°C 300万年	40%
C	110	160~100°C 200万年	0%

ない凝灰岩（粘土鉱物はスメクタイトのみ）と海水との反応試験（温度：150°C、期間：30および60日、水／岩石比=2、5、20mL/g）を行い、反応後の溶液とモデル計算による溶液組成を比較した。その結果、水／岩石比が20mL/gのとき両者の値が良く一致することがわかった。

### ④ まとめ

村上鉱床におけるスメクタイトのイライト化事例から、イライト化の程度、反応の温度時間条件、反応に関与した水の組成を把握した。その結果、表6に示したように、海水に類似した組成を持つ溶液と接していたスメクタイトは、約200万年の時間経過に対しても、160~100°Cの温度範囲（試料Cの条件）においてほとんどイライト化しないことがわかった。

### ⑤ 今後の計画

現在、水／岩石反応試験を継続し、反応後の固相側の変化を調査している。このほか、スメクタイトのイライト化の天然事例について、さらにデータを蓄積するために他地域での調査も行っている。

## 7. おわりに

ベントナイトに要求される様々な性能のうち、地下水に対する化学的緩衝性、核種の吸着、拡散特性および鉱物学的な長期安定性に関して、試験評価を実施してきた。その結果、ベントナイトと水の反応後の地下水組成を支配する鉱物の溶解やイオン交換反応について、実験的に明らかにすることができた。また、核種の吸着、拡散についても、イオンの種類や形態、ベントナイトの空隙構造等を考慮したメカニズムに基づいた現象の理解を進めており、陽イオンについては、イオン交換による吸着でその現象を説明できることが明らかとなった。長期安定性評価のためのイライト化変質の評価では、ベントナイトの最高温度が100°Cを超えないければ、評価上問題となるような変質は起こらないであろうことを明らかにした。

今後も引き続き、ベントナイトに要求される各性能やベントナイト中で起こると考えられる現象について、それらのメカニズムに基づく詳細な現象解明を行うための研究を進めて行く。

(東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室  
柴田雅博、佐々木康雄、佐藤治夫、  
瀧谷朝紀、亀井玄人、三ツ井誠一郎)

## 参考文献

- 1) 柴木英明、柴田雅博、山形順二、広瀬邦郎、寺門一馬、「試験材の特性試験(I)」PNC TN8410 92-057 (1992).
- 2) 佐藤治夫、宮原 延、芦田 一敬、湯佐源久、佐々木慶明、日本原子力学会、1990年年会、K-46.
- 3) A. Muurinen, J. Rantanen, and P. Penttila-Hiltunen, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IV*, edited by L. O. Wermel (Mater. Res. Soc. Symp. 50, Stockholm, pp.617-624, (1985).
- 4) A. Muurinen, J. Rantanen, and R. Ovaskainen, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII*, edited by C. J. Jantzen, J. A. Stone, and R. C. Ewing (Mater. Res. Soc. Symp. 44, Boston, pp.885-890, (1989).
- 5) 化学工学便覧、第4版、化学工学協会、丸善 (1982).
- 6) H. Sato, T. Ashida, Y. Kohara, M. Yui, and N. Sasaki, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 29 (9), 873-882 (1992).
- 7) I. G. McKinley and J. Hadermann, NAGRA Technical Report NTB 84-40 (1984).
- 8) F. Brandberg and K. Skagius, Technical Report SKB 91-16 (1991).
- 9) H. Wanner, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IV*, edited by L. O. Wermel (Mater. Res. Soc. Symp. 50, Stockholm, pp.509-516, (1985).
- 10) 加田純男、酒井茂幸 (編)「性能評価研究情報交換会報告書」、PNC TN 140 91-079 p283 (1991).
- 11) D. L. Purkurst, D. C. Thorstenson, and L. N. Plummer, PHREEQE-A Computer Program for Geochemical Calculations, U. S. GEOLOGICAL SURVEY, Water-Resources Investigations 80-16 (1980).
- 12) K. V. Ticknor and B. Ruegger, *A Guide to The NEA's Sorption Data Base*, version 2.0, OECD/NEA (1989).
- 13) 桑田雅博、亀井玄人、「ペントナイトの長期安定性評価—スメクタイトのイライト化について—」動燃技術資料 PNC TN8410 92-165 (1992).
- 14) 遠近 隆、「イライト／モンモリロナイト混合層鉱物の混合構造の判定」鉱物学補助 第15巻特別号 p32-41 (1981).
- 15) Altaner, S.P., "Calculation of K Diffusional Rate in Bentonite Beds" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.53, p923-931 (1989).
- 16) Eberl, D. and Hower, J., "Kinetics of Illite Formation" *Geol. Soc. Amer. Bull.*, Vol.87 p1326-1330 (1976).
- 17) Pusch, R., "Use of Clay as Buffer in Radioactive Repositories" KBS TR 83-46 (1983).
- 18) 日本粘土学会編「粘土ハンドブック 第2版」技報堂出版 (1987).