

解 説

高レベル放射性廃棄物地層処分におけるベントナイト  
緩衝材変質現象に関する最近の研究と今後の研究展開

井上厚行<sup>1)</sup>・河野元治<sup>2)</sup>・桑原義博<sup>3)</sup>・小崎 完<sup>4)</sup>

小峯秀雄<sup>5)</sup>・佐藤 努<sup>6)</sup>・月村勝宏<sup>7)</sup>

<sup>1)</sup>千葉大学理学部地球科学科

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

<sup>2)</sup>鹿児島大学理学部地球環境科学科

〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-35

<sup>3)</sup>九州大学大学院比較社会文化研究院環境変動部門

〒810-8560 福岡市中央区六本松4-2-1

<sup>4)</sup>北海道大学大学院工学研究科エネルギー環境システム専攻

〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目

<sup>5)</sup>茨城大学工学部都市システム工学科

〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1

<sup>6)</sup>金沢大学自然計測応用研究センター

〒920-1192 石川県金沢市角間町

<sup>7)</sup>産業技術総合研究所深部地質環境研究センター

〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1 第7

Recent Trends and Perspective of Researches on the Alteration of Bentonite  
Buffer Materials in High-Level Radioactive Waste Repository

Atsuyuki INOUE<sup>1)</sup>, Motoharu KAWANO<sup>2)</sup>, Yoshihiro KUWAHARA<sup>3)</sup>, Tamotsu KOZAKI<sup>4)</sup>

Hideo KOMINE<sup>5)</sup>, Tsutomu SATO<sup>6)</sup>, Katsuhiko TSUKIMURA<sup>7)</sup>

<sup>1)</sup>Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Chiba University, Chiba 263-8522

<sup>2)</sup>Department of Earth and Environmental Sciences, Faculty of Science,  
Kagoshima University, Kagoshima 890-0065

<sup>3)</sup>Department of Evolution of Earth Environments, Graduate School of Social and Cultural Studies,  
Kyushu University, Fukuoka 810-8560

<sup>4)</sup>Division of Energy and Environmental Systems, Graduate School of Engineering,  
Hokkaido University, Sapporo, 060-8628

<sup>5)</sup>Department of Urban and Civil Engineering, Faculty of Engineering,  
Ibaraki University, Ibaraki 316-8511

<sup>6)</sup>Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University,  
Kanazawa, Ishikawa 920-1192

<sup>7)</sup>Research Center for Deep Geological Environments, National Institute of Advanced Industrial Science and  
Technology, Ibaraki 305-8567

## 1. はじめに

原子力発電所から出る使用済燃料を再処理し、ウラン・プルトニウムを分離回収する過程で発生した廃液をさらにガラス固化したものを高レベル放射性廃棄物という。この高レベル放射性廃棄物は長期間にわたって高い放射能を有するので、その廃棄にあたっては、地上施設で30～50年間貯蔵冷却した後、地下数100メートル以深の地層中へ埋設し、廃棄物の周りに設けられた人工バリアと周囲の地層とによる多重バリアによって、長期間にわたって生物圏から隔離することが基本的な考え方である<sup>1)</sup>。これを放射性廃棄物の地層処分と呼ぶ。

人工バリアの基本構成はガラス固化体、オーバーパックおよび緩衝材である<sup>1)</sup>。ガラス固化体は化学的に安定で水に対する耐浸出性の高いホウケイ酸ガラスである。オーバーパックの候補素材としては、耐腐食性・気密性・製作性・耐圧性などの点から、炭素鋼が有力視されている。緩衝材はオーバーパックと周囲の岩盤との間に配置され、それには地下水を介した核種移行を抑制するための止水性や自己シール性、移行を遅らせるための核種の吸着性やコロイド濾過性、熱伝導性や応力緩衝性などといった多くの機能が要求される。これらの機能を満足するものとして、ベントナイト（特に、止水性に富むNa型スメクタイトを含むベントナイト）が有力視されている。

人工バリアにはそれぞれに固有の機能が処分場環境において可能な限り長期間健全に保持されることが要求されるため、人工バリアとしての性能評価に必要な各種のパラメータの取得を目指した実験研究、素材や研究手法に関する開発研究が現在までに精力的に行われてきている。ベントナイト緩衝材に関しても、これまでに多くの基本的なパラメータが実験的に求められており、設計・施工といった工学的な側面からはある程度のレベルのデータが蓄積されつつある。一方で、金属鉄とベントナイトが直接接する環境や処分場施設の建設時に大量に用いられるセメント系材料の溶出に由来する高アルカリ環境といったいわゆる処分場特有の環境は天然に見られるふつうの環境とはかけ離れており、そのような環境でのベントナイト緩衝材の変質現象はこれまでのナチュラルアナログ研究では到底カバーしきれない。さらに、問題の性質上極めて長い期間（10<sup>5</sup>年以上）に及ぶベントナイト緩衝材の変質挙動を予測することが要求されるため、緩衝材中で起こる反応を原理的かつ定量的に理解しなければならない。こういった点を考慮すると、ベントナイト緩衝材の変質現象に関する理解の現状は必ずしも十分とは言えず、粘土科学の側面からみるとまだ研究の余地が残されている。

本稿では、ベントナイト緩衝材の変質に係わる研究課題のうち、(1) ベントナイトとオーバーパックとの相互作用、(2) 高アルカリ条件下でのスメクタイトの溶解、(3) ベントナイトの溶解に対する微生物の影響、および

(4) 圧縮状態での短期的・長期的変質挙動に焦点を当て、最近の研究の動向と今後の研究展開について解説する。(1)のテーマについては小崎、(2)については佐藤と桑原、(3)については河野、(4)については月村、小峯、井上がそれぞれ分担して素稿を練った。その素稿を基に、全員で議論して本稿を仕上げた。

## 2. ベントナイトとオーバーパックとの相互作用：鉄によるスメクタイトの変質影響

想定されている地層処分のシナリオ<sup>1)</sup>では、処分後数10年から数100年ほど経過するとオーバーパックは地下水と接触し、徐々に腐食し始める。その際、緩衝材である圧縮ベントナイトと炭素鋼製オーバーパックとの境界では、鉄腐食生成物の膨張による緩衝材のさらなる圧縮や緩衝材微細間隙への鉄腐食生成物の物理的浸入が起こりうる。また、鉄イオンのベントナイト中への拡散により、新たな鉱物の沈殿あるいは緩衝材構成鉱物との反応（スメクタイトの変化）も想定される。したがって、地層処分の安全評価を行う上で、緩衝材の諸性能に及ぼす鉄腐食生成物の影響を把握するとともに、オーバーパック腐食生成物の緩衝材中での移行挙動を理解することが必要とされる。

### 2.1 ベントナイト緩衝材と鉄との相互作用に関する知見

粘土および粘土鉱物中の鉄の存在形態ならびに化学的挙動は多種多様であり、地層処分のみならず、様々な分野で関心が持たれ、研究が進められてきた<sup>2)</sup>。ベントナイトの場合、鉄は黄鉄鉱などの随伴鉱物中に含まれるほか、ベントナイトの主たる構成鉱物であるモンモリロナイト結晶中に、その八面体の中心イオンの一部と置換する形で存在する。また、Feイオンが交換性陽イオンとしてモンモリロナイト層間に存在する場合もある。このうち結晶構造中の鉄は、その酸化状態がモンモリロナイトの物理的、化学的性質、表面活性やコロイドとしての挙動に大きな影響を及ぼすとされている<sup>3)</sup>。一方、層間の鉄は、モンモリロナイトの膨潤性が層間の交換性陽イオンによって発現していることから、膨潤性をはじめとした諸特性に影響を及ぼす可能性がある。

Kameiら<sup>4)</sup>は、Na型モンモリロナイトに対するFeイオンの収脱着挙動を調べ、モンモリロナイトがFe<sup>2+</sup>に対して高いイオン選択性を有することを明らかにするとともに、ベントナイト鉱床において鋼製支保に接触したベントナイトにFe型ベントナイトが見出されることを報告している。このナチュラルアナログ研究は、地層処分環境においても、オーバーパック近傍にFe型モンモリロナイトが生じる可能性を示唆するものである。Kozaiら<sup>5)</sup>は、Na型モンモリロナイトを無酸素条件下でFeCl<sub>2</sub>溶液と接触させることにより調製したFe型モンモリロナイトに対して、X線回折(XRD)およびメスbauer分光による特性評価ならびにSe(VI)の収着

実験を行い、Fe型試料がNa型に比べて高い吸着能を有する可能性を報告している。また同様に、Huangら<sup>6)</sup>は、調製したFe型、Ti型、Cu型およびCa型モンモリロナイトに対して熱物性を調べるとともに、窒素ガスの等温吸着線から表面特性および空隙構造を検討し、さらにベンゼン、ヘキサンの吸着挙動に及ぼす交換性陽イオン種の影響について報告している。

一方、Fe型スメクタイトは、触媒化学の分野において注目されている層間架橋体を調製する際の出発物質の一つである<sup>7)</sup>。層間での架橋体の形成は、一般に300°C~500°C程度で行われているが、硝酸第二鉄と水酸化ナトリウムの混合溶液を10日間ほど熟成した後に、ベントナイト懸濁液に滴下するだけで、 $Fe_x(OH)_y$ -モンモリロナイトが生成したとの報告もある<sup>8)</sup>。架橋体の形成は膨潤性の喪失など、緩衝材の性能を大きく変えらるることから、処分環境下での層間架橋形成反応の有無、そして層間架橋体が形成される場合にはその影響を慎重に考慮する必要があると考えられる。

鉄水酸化物、酸化物の析出あるいは2次鉱物などの生成反応に関しては、処分条件に近い体系での実験が報告されている。例えば、100°Cおよび250°Cにおけるベントナイト中の炭素鋼の腐食実験では、腐食の進行に伴い炭素鋼表面に100°Cでは非固着性のシデライトが、また250°Cでは固着性の鉄に富んだ粘土層が形成されたとの報告がある<sup>9)</sup>。また、モンモリロナイト中に9ヶ月にわたって鉄酸化物(マグネタイト、ヘマタイト)を保持した実験では、300°Cではモンモリロナイトが $Fe^{2+}$ に富むスメクタイトに変質したのに対して、80°Cおよび室温では変化が認められなかったと報告されている<sup>10)</sup>。同じ研究グループによる金属Feの粉末を混入した300°Cでの実験ではFeに富むクロライト様鉱物の生成も報告されている<sup>157)</sup>。

鉄型化の影響について検討した例としては、ベントナイトに鉄を添加した系での放射性核種の拡散実験がある。Torstenfelt and Allard<sup>11)</sup>は、ベントナイトに鉄粉を添加することによって、Tc、U、Npの見かけの拡散係数が減少すると報告している。同様に、ベントナイトと炭素鋼を共存させた実験において、 $U^{12)}$ 、 $Pu^{13)}$ 、CsおよびSrイオン<sup>14)</sup>の見かけの拡散係数の減少がそれぞれ報告されている。このことは、鉄の共存に伴うベントナイトの鉄型化によって、ベントナイトの特性が変化した可能性を示唆するものである。しかしながら、これらの実験では、鉄腐食生成物への核種の吸着、腐食に伴う水素ガスの発生など、他にも考慮すべき因子が多数あるため、この結果だけをもってベントナイトの鉄型化の影響と判断するのは尚早である。特に、酸化還元に敏感な放射性核種をトレーサとして用いた実験では、炭素鋼共存あるいは鉄粉の添加による酸化還元雰囲気の変化が、その核種の化学形を変えた可能性も考慮する必要がある。

## 2.2 ベントナイト中の鉄の拡散挙動に関する知見

ベントナイト緩衝材の性能がオーバーパック腐食生成物による影響を受ける場合、地層処分の安全評価を行う上で、鉄型化の程度とその及ぶ範囲を把握する必要がある。このため、ベントナイト中の鉄イオンの拡散挙動に関するデータが不可欠となる。しかし、現在まで、ベントナイト中の拡散係数の実験データのほとんどは、安全評価の直接の対象となる放射性核種を中心に取得されてきており、鉄イオンを対象とした研究例は限られている。また、それらの実験条件は地層処分環境を必ずしも模擬していない。例えば、Ellisら<sup>15)</sup>は、水で膨潤したフィルム状のCa型ベントナイトを濃度の異なる塩化鉄溶液と接触させ、所定期間後の試料中の $Fe^{2+}$ および $Fe^{3+}$ の濃度分布から拡散係数を求めた。それによると、 $Fe^{3+}$ の見かけの拡散係数は $1.6 \sim 4.4 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ であり、ベントナイト中の鉄濃度とともに増加する傾向にあること、また $Fe^{2+}$ の拡散係数は $Fe^{3+}$ の値より5倍程度高いとされた。これに対して、Madsen and Kahr<sup>16)</sup>は、Na型あるいはCa型に精製した乾燥密度 $1.4 \sim 1.7 Mgm^{-3}$ の圧縮ベントナイト試料を用いて、粘土試料が常に $FeCl_2$ 溶液に接している体系と、粘土試料が密封された閉じた体系の2つで鉄イオンの拡散実験を行い、溶液と接触した試料中の鉄イオンの拡散係数は一部の試料を除いて交換性陽イオン種に関係なく $2 \sim 7 \times 10^{-12} m^2 s^{-1}$ の範囲であること、密封された試料中では $3 \sim 8 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ であり、 $FeCl_2$ より $FeCl_3$ を拡散源とした方が若干大きい傾向にあることを報告している。このMadsen & Kahr<sup>16)</sup>の実験結果は、 $Fe^{2+}$ の方が拡散係数が大きいとしたEllisら<sup>15)</sup>の報告と逆の傾向である。

一方、鉄の腐食を伴う実験体系において、鉄の見かけの拡散係数が測定されている。Idemitsuら<sup>17)</sup>は、炭素鋼共存下でベントナイト中の鉄イオンの見かけの拡散係数を測定し、およそ $10^{-14} m^2 s^{-1}$ の遅いパスと $10^{-12} m^2 s^{-1}$ の早いパスの2つがあること、また炭素鋼非共存下(酸化雰囲気)では鉄イオンの拡散係数はおよそ $10^{-14} m^2 s^{-1}$ であると報告している。同様に小崎ら<sup>18)</sup>は、ベントナイトの随伴鉱物である黄鉄鉱に着目し、その黄鉄鉱の酸化の程度が異なる試料を用いて鉄の拡散実験を行い、酸化の進んだ試料では鉄の見かけの拡散係数が $1.0 \times 10^{-13} \sim 1.7 \times 10^{-12} m^2 s^{-1}$ の範囲にあること、酸化が進んでいない試料では鉄箔の腐食が進まず、したがって鉄の拡散も認められないことを示した。また、湿式化学分析より、主として $Fe^{2+}$ が鉄の拡散に寄与していることを明らかにしている。

以上のように、現在までに報告されているベントナイト中の鉄の見かけの拡散係数は、 $10^{-14} m^2 s^{-1}$ から $8 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ の幅広い範囲にあり、また $Fe^{2+}$ と $Fe^{3+}$ の拡散係数の大小関係についても、まったく逆の報告がなされている。これは、粘土の種類、乾燥密度、拡散温度、鉄試料の共存の有無、接触(膨潤)水の組成、酸化還元雰囲気、黄鉄鉱等の随伴鉱物の酸化の程度などの諸条件が統

一されていないことが一因であると考えられる。今後、実験条件の標準化を図り、実験データの再現性を向上させた上で、厳密な議論を進める必要があると思われる。

### 3. セメント材料との相互作用：高アルカリ条件下でのスメクタイトの溶解

処分場坑道の支保やプラグ等として大量に用いられるセメント系材料は長期間の間に徐々に地下水によって溶出される。その結果生じた高アルカリ溶液にベントナイト緩衝材は長期間さらされることになる。Atkinson and Guppy<sup>19)</sup>によれば、生成した高 pH 地下水は最終的には周囲の地下水と同程度の pH まで中和されるが、その段階に至る過程で pH12.5 以上の高アルカリ溶液と母岩やベントナイト緩衝材とが接触する環境が長期間にわたって継続する可能性がある (Fig. 1)。したがって、このような高アルカリ環境下でのベントナイトの劣化メカニズムや溶解速度の理解はベントナイト緩衝材の性能評価にとって極めて重要である。

スメクタイトーアルカリ溶液相互作用は、溶解反応の進行と溶解物質による新しい鉱物の生成反応によって特徴づけられる。スメクタイトの溶解反応の理解は比較的容易に思えるかもしれないが、それでもアルカリ環境下でのスメクタイトの溶解速度の見積もり方法 (溶解実験方法や影響因子、溶解速度式) についての統一見解は未だに得られていない。以下では、アルカリ環境下でのスメクタイトの溶解速度に影響する因子、現在提案されているスメクタイトや関連粘土鉱物の溶解速度式、および原子間力顕微鏡 (AFM) を用いたスメクタイト溶解実験について解説する。

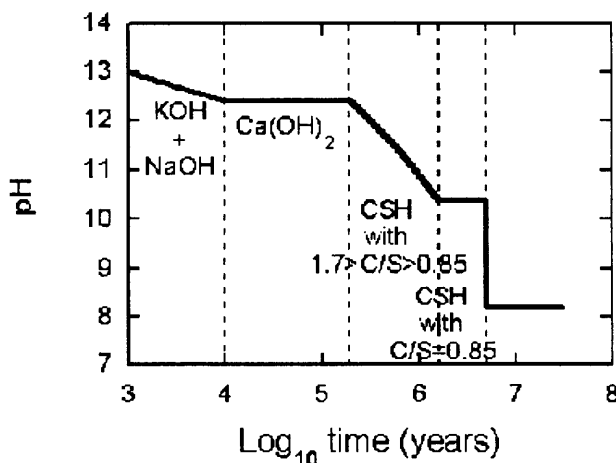


Fig. 1 Predicted evolution of the pH within the near-field of the reference case U.K. Nirex Ltd. cementitious low and intermediate-level waste repository with an average cement content of  $185 \text{ kg/m}^3$  and a water flux density of  $10\text{-}10 \text{ m/s}$ . After 1000 years a pH of 13 will be attained which will gradually decline with time but remain above pH 10 for, at least, the first one million years (after Atkinson and Guppy, 1988<sup>19)</sup>)

### 3.1 スメクタイトの溶解速度に影響する因子と溶解速度式

Lasaga<sup>20,21)</sup>は、以下のような不均一鉱物表面反応の速度式に対する一般式を提案している。

$$\text{Rate} = k_0 \cdot A_{\text{min}} \cdot e^{-E_{\text{app}}/RT} \cdot a_{\text{H}^+}^{n_{\text{H}^+}} \cdot \prod_i a_i^{m_i} \cdot g(I) \cdot f(\Delta G_r) \quad (1)$$

ここで、 $k_0$ は定数、 $A_{\text{min}}$ は鉱物の反応表面積、 $E_{\text{app}}$ は見かけの活性化エネルギー、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $a_i$ 、 $a_{\text{H}^+}$ は種の活量及び  $n_i$ 、 $n_{\text{H}^+}$ は反応次数、 $g(I)$ はイオン強度 ( $I$ ) の関数、 $f(\Delta G_r)$ はギブスの自由エネルギーの関数である。(1)式の、 $e^{-E_{\text{app}}/RT}$ は温度の影響、 $a_{\text{H}^+}^{n_{\text{H}^+}}$ は pH の影響、 $\prod_i a_i^{m_i}$ は  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  以外の触媒・抑制作用を示す溶存種の活量の影響、 $g(I)$ は反応溶液のイオン強度の影響、 $f(\Delta G_r)$ は平衡からのずれに関する影響をそれぞれ表現している。このように、(1)式には鉱物の溶解速度に影響すると考えられる全ての因子が含まれている。高レベル放射性廃棄物の地層処分では、温度や間隙水の化学的性質 (化学組成や pH 等) が経時変化する条件の中でベントナイトの寿命を評価する必要があるため、それぞれの項で表現される影響因子と溶解速度との関係について定量的に理解しておかなければならない。

#### 3.1.1 温度依存性 (見かけの活性化エネルギー)

溶解速度への温度の影響に関する研究は様々な珪酸塩鉱物に対して精力的に行われてきている。速度の温度依存性は (1) 式第 3 項の活性化エネルギーの値から評価できる。そのため溶解反応の活性化エネルギーの取得を目指した研究が行われてきている。一方で、溶解機構を議論するためにも溶解反応の活性化エネルギーが収集されてきている。しかし、実際の溶解過程はいくつかの素過程が混在した複雑な反応であるため、それぞれの素過程に対する温度の影響を抽出するのは不可能である。Lasaga<sup>22)</sup>は、“見かけの活性化エネルギー (apparent activation energy)” という用語を用いて、実験的に求められる総括反応の温度依存性を説明している。

スメクタイト以外の層状珪酸塩鉱物の例では、Bauer and Berger<sup>23)</sup>は、カオリナイトの溶解反応における活性化エネルギーが、KOH 溶液の濃度に応じて  $33 \sim 51 \text{ kJmol}^{-1}$  に変化することを報告している。また、Carroll and Walther<sup>24)</sup>は、温度  $25 \sim 80^\circ\text{C}$ 、pH1~12 の範囲で、カオリナイト溶解の見かけの活性化エネルギーを求めている。それによると、最小値は pH7 で得られ、活性化エネルギーは高・低 pH 側の両方で増加している。類似した活性化エネルギーの pH 依存性は長石においても報告され、アルカリ領域では  $E_{\text{app}} = 6.94 \text{ pH}$  の関係が得られている。ここで重要な点は、溶解の総括反応において、見かけの活性化エネルギーは一定ではなく、反応溶液の pH やイオン強度によって変化するという点である。このことは、後述するように、溶解反応が表面反応律速であることに起因している。

スメクタイトの見かけの活性化エネルギーの報告例をみると (Table 1 参照)、高アルカリ領域でのスメクタイ

Table 1. Activation energies for dissolution of smectite and kaolinite under neutral to alkaline conditions.

mineral	E (kJ/mol)	pH <sup>a)</sup>	temperature (°C)	reference
smectite	30.5	≈ 8	20 ~ 60	Huertas et al. (2001) <sup>25)</sup>
smectite	50	11.2	25 ~ 50	Kuwahara (2005) <sup>69)</sup>
	54	11.8		
smectite	65	≈ 13	35 ~ 80	Bauer and Berger (1998) <sup>23)</sup>
	7.1	7		
	14.2	8		
	22.2	9		
	29.3	10		
kaolinite	29.3	10	25 ~ 80	Carroll and Walther (1990) <sup>24)</sup>
	35.5	11		
	41.4	12		

a) pH at lowest temperature.

トの溶解に対して Huertas ら<sup>25)</sup> の  $30.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (pH8) という値のほかにもいくつか報告されている。Bauer and Berger<sup>23)</sup> は pH13 程度で求めた値を用いて、pH による見かけの活性化エネルギーは  $E_{app} = 4.3 \text{ pH} - 3.9$  の関係から導き出せると報告している。Sato ら<sup>26,27)</sup> は pH8, 9, 10, 11, 12 で見かけの活性化エネルギーを求め、 $E_{app} = 6.80 \text{ pH} - 18.07$  の関係式を得ている。ここで議論の対象としている溶液化学的手法とは異なる AFM による実験でも、 $E_{app} = 6.7 \text{ pH} - 23.9$  (25°C) という同様の結果が得られている (3.2.3 章の (12) 式を参照)。

### 3.1.2 pH 依存性

溶解速度に及ぼす反応溶液の pH の影響に関する研究も、様々な珪酸塩鉱物に対して精力的に行われてきてい

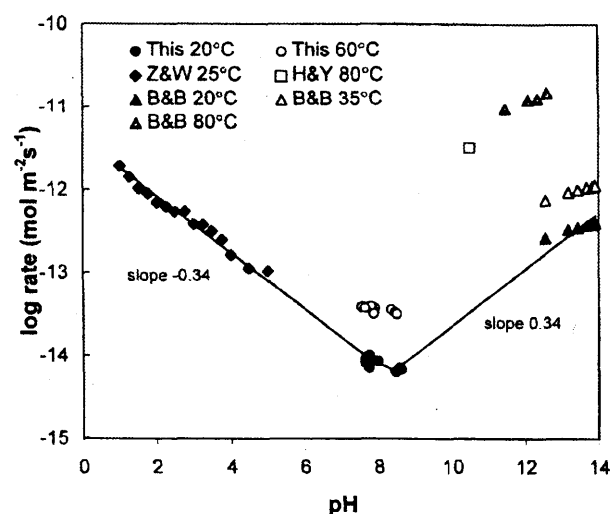


Fig.2 Variation in the smectite dissolution rate as a function of the pH (after Huertas et al., 2001<sup>25)</sup>).

る。一般に珪酸塩鉱物の溶解速度は  $\alpha_{H^+}^{n_H} (-1 < n_H < 1)$  に比例する。その非線形な依存性は溶液のプロトン活量ではなくて鉱物表面上のプロトン活量に依存しているためと説明されている<sup>28-40)</sup>。詳細には、プロトン促進溶解が鉱物のプロトン化した表面種の活量に線形比例するものや<sup>32,37,39)</sup>、非線形な依存性を示すもの<sup>30,31,33,34,36,40)</sup>が報告されている。

アルカリ領域でのスメクタイトの溶解速度に及ぼす反応溶液の pH の影響については、Bauer and Berger<sup>23)</sup>、Huertas ら<sup>25)</sup>、Sato ら<sup>26,27)</sup> で詳細に検討されている。Bauer and Berger<sup>23)</sup> は、 $\text{Rate} = k \cdot a_{OH}^{0.15 \pm 0.06}$  (20°C) という関係式を得ている。Huertas ら<sup>25)</sup> は、pH8 で得られた溶解速度と Bauer and Berger<sup>23)</sup> が示した高アルカリ性領域での溶解速度を結びつけ、 $\text{Rate} = k \cdot a_{OH}^{0.34}$  (20°C) という関係式を得ている (Fig. 2)。Sato ら<sup>26,27)</sup> は、溶解速度データが集中する中性領域と高アル

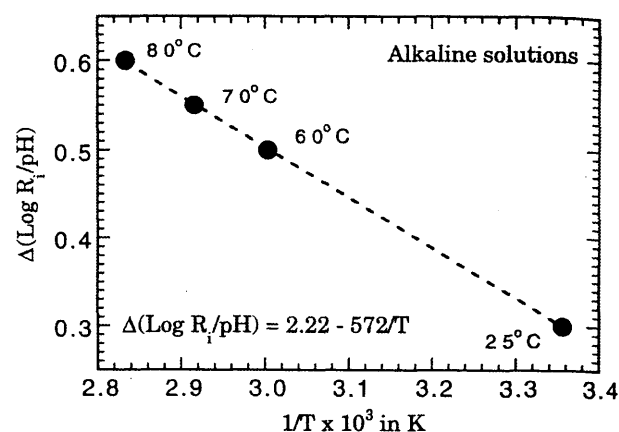


Fig.3 Arrhenius plot of the high pH dependence of rates as a function of pH of quartz, albite, and kaolinite as well as the pH dependence of the negative surface charge at Si surface sites (after Walther, 1996<sup>41)</sup>)

カリ性領域間のギャップを埋めるとともに、溶解速度の pH 依存性に対する温度の影響の有無を確認するため、pH8-13, 反応温度30, 50, 70°Cでフロースルー系の溶解実験を行った。その結果、 $\text{Rate} = k \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.15}(30^\circ\text{C})$ ,  $\text{Rate} = k \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.21}(50^\circ\text{C})$ ,  $\text{Rate} = k \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.27}(70^\circ\text{C})$  という関係式を導き、溶解速度の pH 依存性は温度によって異なり、温度が高いほど pH 依存性が大きくなることが明らかになった。類似の挙動は他の珪酸塩鉱物でも報告されており、石英、曹長石、カオリナイトの溶解速度への pH 依存性も、反応温度によって大きく変わる (Fig. 3)<sup>41)</sup>。以上の議論で明らかのように、溶解速度の温度・pH 依存性を理論的に説明するためには鉱物表面での溶解機構の理解が不可欠であると言える。

### 3.1.3 表面積の効果

溶解速度算出に当たって重要な変数のひとつに比表面積が挙げられる。スメクタイトをはじめとする粘土鉱物の溶解速度算出に当たっては、その簡便さも手伝って、 $\text{N}_2$ -BET 法で測定された比表面積の値を使って計算されることが多い。その場合には BET 表面積と溶解反応表面積が等しいということを前提条件としている。しかし、スメクタイトの BET 表面積は、スメクタイト層の乾燥した集合体の外表面積であって、溶解反応溶液中での実際の反応面積を反映しているという保障はどこにもない。特に雲母やスメクタイトのような層状珪酸塩では、最近の AFM によるその場観察によって、溶解は端面から優先的に起こり、表面積のほとんどを占める底面は溶解にほとんど寄与しないことが明らかにされている<sup>42,45)</sup>。BET 法による表面積の測定では、粒子の底面と端面を区別することは不可能で、上述の前提条件に基づくと反応表面積を過大評価することになり、結果として溶解速度 (moles/s/m<sup>2</sup>) を遅く見積もってしまう。Yokoyama ら<sup>45)</sup> や桑原<sup>68,69)</sup> は、高アルカリ溶液で満たした溶液セル中で AFM 観察を行い、反応過程における体積減少と観察から求めた端面積から、モンモリロナイトの溶解速度を算出し、フロースルー系の溶解反応実験から得られた速度との比較を行っている。この点については3.2章で詳しく解説する。

鉱物の溶解は表面反応なので、上述のように溶解速度の pH 依存性は、溶液の  $\text{H}^+$  (あるいは  $\text{OH}^-$ ) の活量ではなくて鉱物表面上の溶解に寄与するサイトの活量に依存すると考えられる。アルミノ珪酸塩鉱物の溶解と表面電荷の関係は Walther<sup>41)</sup> によってまとめられており、鉱物表面のプロトン化・脱プロトン化反応や溶解速度の pH 依存性に対する反応温度の影響など、さまざまな条件における鉱物溶解反応での鉱物表面電荷の寄与が整理されている。

ポーリングの第2則 (静電原子価則) によると、スメクタイトに代表される粘土鉱物 (層状珪酸塩鉱物) の表面は、結合が満たされている酸素底面と結合が満たされていない酸・塩基反応性を有する酸素端面の2種類から

構成されている。形態的特徴から、スメクタイトにおける前者の量は後者の数十から数千倍多く存在すると推定される。スメクタイトの溶解は、酸性領域、アルカリ性領域とも結晶端面からの溶解が優勢で、多くのアルミノ珪酸塩鉱物の溶解と同様、反応溶液中での端面シラノール、アルミノール表面官能基の電荷と密度によって説明されてきた。Huertas ら<sup>25)</sup> は、アルカリ領域での溶解速度はスメクタイト端面における  $\{>\text{AlO}-\}$  濃度に比例し、 $\text{Rate}=10^{-8.2}\{>\text{AlO}-\}$  という関係式を提示している。スメクタイト端面における溶解反応サイトの種類と量は、反応溶液の pH や温度の関数として表現されるものなので、上述した見かけの活性化エネルギーの pH 依存性などもそれぞれの溶解実験条件において卓越する表面サイト種と関連づけることによって説明可能となるであろう。Cama ら<sup>46)</sup> によって示されたカオリナイトの溶解速度に及ぼす反応溶液の pH と温度の影響を記述した速度式は、酸・塩基滴定曲線のフィッティングにより求められた経験的な関係式であり、さまざまな条件において溶解速度が算出可能である。したがって、スメクタイトの溶解もそれが有する表面シラノール・アルミノールの特性を記述することで、(1) 式の  $e^{-E_{\text{app}}/RT}$ ,  $a_{\text{H}^+}^{n_{\text{H}^+}} \cdot \prod_i a_i^{n_i}$ ,  $g(I)$  項がまとめて表現できるかもしれない。しかし、複雑な化学組成を有するスメクタイトの端面化学が、シラノール、アルミノール表面官能基の電荷と密度だけによって説明可能である保障はなく、その他の同形置換元素の効果等も考慮する必要がある。最近では multisite complexation (MUSIC) モデルによって結合の充足率と酸・塩基特性を予測して、化学組成と構造から予想されるすべての反応サイトの寄与を見積もる研究が数多く実施されてきており<sup>47,48)</sup>、今後の進展が期待される。

### 3.1.4 促進・抑制効果

珪酸塩鉱物の溶解速度は、一般に低 pH 領域と高 pH 領域で速く、中性領域で最も遅い。したがって、 $\text{H}^+$  や  $\text{OH}^-$  は溶解を促進させ、それぞれプロトン促進溶解、水酸基促進溶解と呼ばれている。それゆえに、溶解反応と結晶表面の酸・塩基特性の関係は緊密であることがわかる。天然では、その他にさまざまな無機・有機官能基が溶解を促進する。それに対して、触媒の表面吸着を抑制し、溶解速度を抑制する溶存種の存在も報告されている。溶存 Al や Si がその代表例である (曹長石<sup>49)</sup>、カオリナイト<sup>49-51)</sup>、カリ長石<sup>52)</sup>、カイヤナイト<sup>53)</sup>、アナルサイム<sup>54)</sup>)。スメクタイトの溶解におけるこれらの効果は Bauer and Berger<sup>23)</sup> や Cama ら<sup>55)</sup> で詳細に検討されている。Bauer and Berger<sup>23)</sup> は高アルカリ領域での溶解速度は溶存 Si や Al の濃度には影響されないとし、Cama ら<sup>55)</sup> は弱アルカリ性領域で溶存 Al 濃度による抑制は受けず、溶存 Si 濃度の関数 ( $\text{Rate}=(3.7 \cdot 10^{-17}/C_{\text{Si}})$ ) で表されるような抑制を被ると報告している。しかしながら、Cama ら<sup>55)</sup> では、溶存 Si 濃度による溶解の抑制

が(1)式の第5項(触媒・抑制作用)と第7項(反応溶液の飽和度の影響)の両方で説明可能であり, 反応溶液中の溶存Si濃度がどちらの項にどれだけ影響しているのかの区別はできていない. 溶存Alに関しては, 酸性領域でのカオリナイトの溶解反応で抑制因子として作用することが数多く報告されている<sup>46,49,51,56</sup>. このように, 高アルカリ領域でのスメクタイトの溶解過程における溶存Si, Alの影響の詳細は不明のままであり, それらの影響の有無と程度を早急に決定する必要がある. 現状での溶解速度の評価においては, 以下に述べるように, SiとAlの促進・抑制の効果を(1)式第7項の $\Delta G_r$ に取り込んだ形で定量的に取り扱っている.

### 3.1.5 飽和度の効果

溶存Si, Al濃度は, 溶解反応に寄与する溶液の飽和度にも影響するため, 鉱物表面種やその濃度に影響するだけでなく, 直接 $\Delta G_r$ に影響を与える. 新しい時代のベントナイトにはアルカリで比較的可溶な非晶質シリカや低結晶性石英がしばしば含まれる. また高レベル放射性廃棄物の処分場にはガラス固化体が大量に存在するので, ベントナイト中のスメクタイトの安定性を議論する場合に, 溶存Si濃度の影響を無視することはできない. さらに, 比較的移动性の小さい地下水とスメクタイトの反応では, スメクタイトの溶解に伴って飽和度も上昇するので, 溶解速度に対する飽和度の影響も十分考慮しなければならない.

(1)式の最後の項 $f(\Delta G_r)$ は, 溶解素反応の平衡からのずれの大きさに関わる関数である. 総括反応の $f(\Delta G_r)$ を先験的に予測するのは困難である. 一方で, 遷移状態理論(TST)によると, 素反応の $f(\Delta G_r)$ は一般に(2)式のように表される<sup>57</sup>.

$$f(\Delta G_r) = 1 - \exp\left(\frac{\Delta G_r}{\rho \cdot RT}\right) \quad (2)$$

ここで $\rho$ は係数である. この(2)式を適用して, いくつかの実験的手法で求められた非晶質シリカや石英, カリ長石やカイヤナイトといった鉱物の溶解総括反応のキネティクスが記述されている<sup>51-53,58-61</sup>. しかし, シリカ, ギブサイト, 曹長石の溶解キネティクスの研究では, たとえ平衡に近い条件でも(平衡に近い条件では, (2)式は $f(\Delta G_r) \approx \Delta G_r / \rho \cdot RT$ と近似できる), 速度は $\Delta G_r$ に対して非線形な関係となると報告されている. その関係を満足するように, Nagy and Lasaga<sup>62</sup>はギブサイトの溶解に対して(2)式に補正項をもつ以下のような関係式を提案している.

$$f(\Delta G_r) = 1 - \exp\left(m \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right)^n\right) \quad (3)$$

ここで $m$ や $n$ は係数である. (3)式は経験式であり, 係数 $m$ や $n$ に理論的根拠はない.

Camaら<sup>55</sup>は溶解速度と $\Delta G_r$ の関係を詳細に調べ, Fig. 4に示されたデータのフィッティングから, 以下のような溶解速度式を提案している.

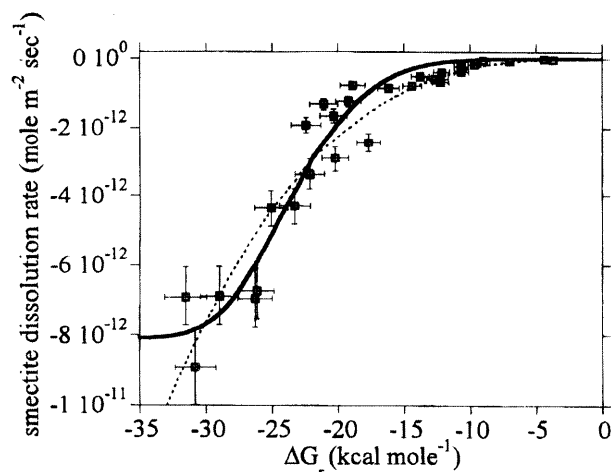


Fig.4 Effect of the degree of saturation on smectite dissolution rate. The solid and the dashed lines are two possible fitting of the  $f(\Delta G_r)$  function of Eqns. (4) and (5) to the experimental data (after Cama, 2000<sup>55</sup>).

$$\text{Rate} = -8.1 \times 10^{-12} \cdot \left(1 - \exp\left(-6 \times 10^{-10} \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right)^6\right)\right) \quad (4)$$

この式の初めにある定数は, Camaら<sup>55</sup>が実験を行った80°C, pH8.8で求めた溶解速度定数であるので, 異なる条件に対しては使えない. また, Camaらは(5)式でもよくフィッティングするので, ベストフィットのためにはより多くのデータが必要であると述べている(論文では $n$ の値が3となっているが, おそらく $n=4$ の間違いであろう).

$$\text{Rate} = -8.1 \times 10^{-12} \cdot \left(1 - \exp\left(-9 \times 10^{-7} \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right)^4\right)\right) \quad (5)$$

Fig. 5には, (2),(4),(5)式から計算した $\Delta G_r$ と溶解速度の関係を示した. 図中には(2)式の $\rho$ に係数10を代入して計算した結果も掲載した. (2)式と(4),(5)式では溶解速度と $\Delta G_r$ の関係が異なることは明らかで, どの式を使うかによってスメクタイトの寿命が大きく異なってくる. ここで問題となるのは, 経験式にせよ, (4)や(5)式の定数以外の経験的な関係式が他の温度やpH条件で適用できるか否かということになる.

Metzら<sup>63</sup>はスメクタイトの溶解速度を50°C, pH3で求め, 以下のような式でフィッティングされることを報告している.

$$\text{Rate} = -k \cdot \left(1 - \exp\left(-2 \times 10^{-8} \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right)^5\right)\right) \quad (6)$$

Metzら<sup>63</sup>で示されたように, 異なる温度, pHにおいても同様な非線形回帰曲線が得られるようであるが, 地層処分の安全評価上は高アルカリ条件での回帰曲線が必要である. そのような目的のための回帰式として, Satoら<sup>26,27</sup>は, pH8~13, 反応温度30, 50, 70°Cでフロースルー系の溶解実験を行い, スメクタイトの溶解速度に対

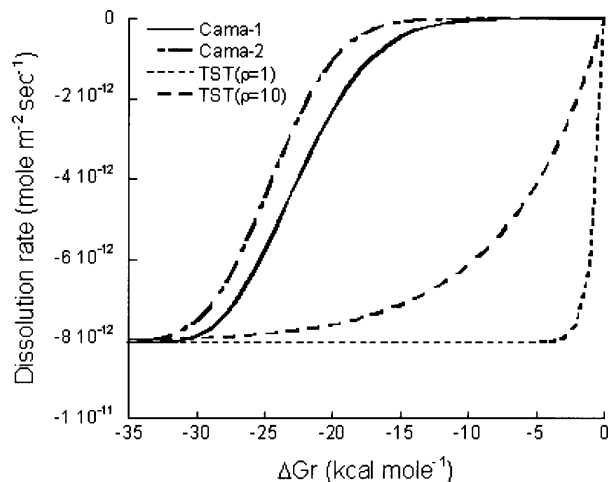


Fig.5 Effect of the degree of saturation on smectite dissolution rate at 80°C as calculated by different equations. Cama-1 and Cama-2 curves are calculated from Eqn. (4) and (5), respectively. TST ( $p=1$ ) and TST ( $p=10$ ) are calculated from Eqn. (2) with different  $p$  values.

する温度と pH の影響を複合した溶解速度式を提示している。その他の溶解速度式として、圧縮ベントナイトの溶解実験から求められた Nakayama ら<sup>64)</sup> の (7) 式やイライトのバッチ溶解実験で求められた Köhler ら<sup>65)</sup> の (8) 式がある。

$$\text{Rate} = (0.013 \pm 0.007) \exp\left(\frac{-(3.7 \pm 0.2) \times 10^4}{RT}\right) \quad (\text{pH}14 \text{ の場合}) \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{Rate} = & 2.2 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-46 \text{kJ/mol}}{RT}\right) a_{\text{H}^+}^{0.6} \\ & + 2.5 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-14 \text{kJ/mol}}{RT}\right) \\ & + 0.27 \exp\left(\frac{-67 \text{kJ/mol}}{RT}\right) a_{\text{OH}^-}^{0.6} \end{aligned} \quad (8)$$

スメクタイトの溶解に限らず、一般に鉱物の溶解速度に影響する因子の検討やその関係を表現する式導出のため、液固比の高い条件で粉末状の試料を溶解させる実験がなされてきた。スメクタイトの溶解速度を見積もる上で、上述したような未だ解決されていない様々な問題を解き明かしていく必要がある。しかし、それでスメクタイトの溶解速度を評価できたとしても、それはおそらく最も速い条件で求められた溶解速度であって、実際の処分場のように圧縮したベントナイト中では、反応表面積の減少や陰イオン排斥などによって溶解が遅延する可能性がある。ここでレビューしたスメクタイトの溶解速度以外にも、ベントナイトを圧縮したことで変わる、透水性、空隙率、屈曲度、水の拡散係数、間隙水の物理化学的性質等をパラメータ化しないと、処分場でのスメクタイトの溶解速度を定量的に正しく評価することはできない。

### 3.2 スメクタイトの溶解速度：AFM 法とその他の実験法との比較

鉱物の溶解速度に関する研究は、バッチ法、バッチ・フロー法、フロールー法に関わらず溶解実験後に回収された反応物質と反応溶液を分析することで溶解反応を追跡する方法、いわゆる溶液化学的な実験法を用いた研

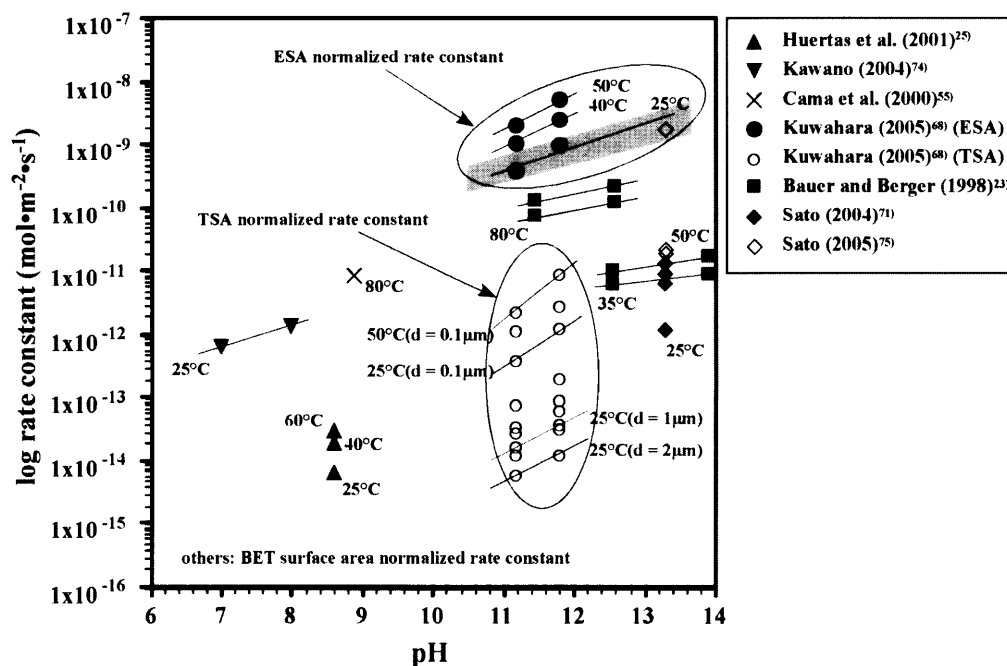


Fig.6 Plots of the dissolution rates of smectite under neutral to alkaline conditions during 20 and 80°C. TSA- and ESA- normalized rate constants were derived from in-site AFM, and others (BET surface area- normalized rate constants) were measured by macroscopic methods.



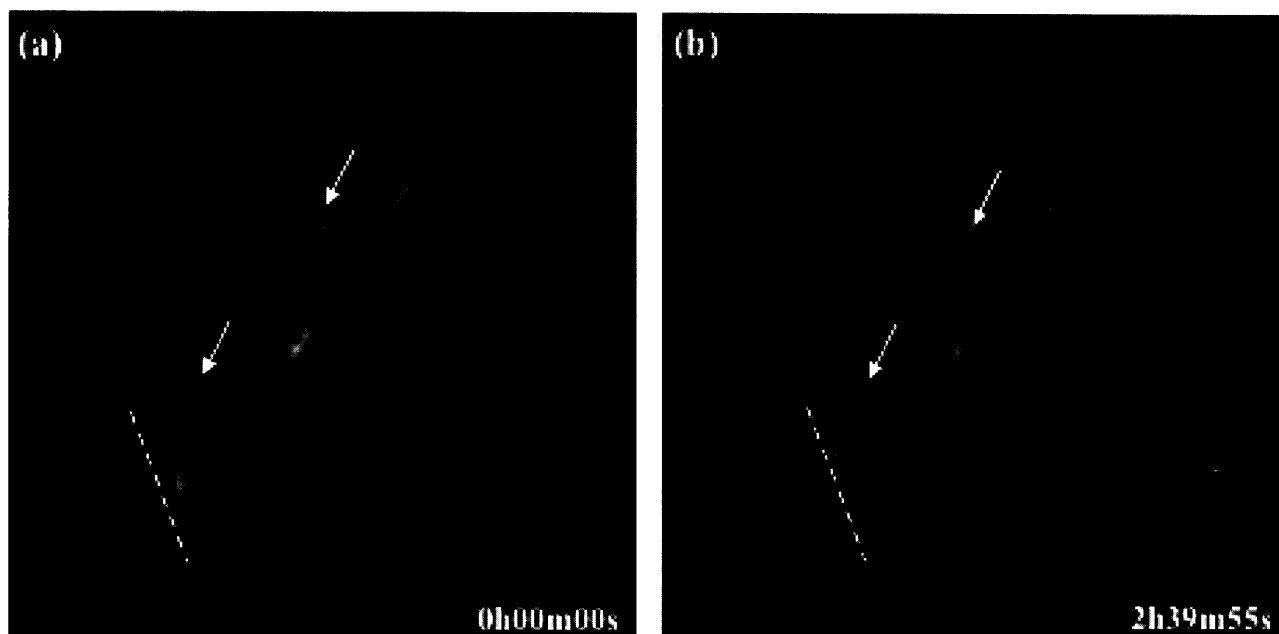


Fig.7 TMAFM height images showing the dissolution of a "single smectite layer" particle in 0.01M NaOH solution at 25°C after (a) 0 sec and (b) 2 h 39 min 55 sec (Scan area: 800×800 nm<sup>2</sup>). Dot lines and arrows indicate that curved or rough {110} and {010} edge surfaces of smectite gradually straightened during the dissolution experiments. (modified from Kuwahara (2004)<sup>(68)</sup>)

究が主流を占めている。溶液化学的実験法は、溶解速度の決定には有効ではあるが、反応表面の特定やその動的变化などの反応機構に関する直接的な情報を得ることは難しい<sup>(42)</sup>。近年、鈳物の溶解挙動を直接観察し定量化する目的で、AFMによる鈳物の溶解その場観察実験が行われるようになってきた<sup>(42, 43, 66, 67)</sup>。AFMを用いた溶解実験では、溶解速度を決定できることはもとより、鈳物結晶の溶解反応に寄与する反応表面の特定やそのダイナミックな挙動をその場観察することが可能である。

桑原は、アルカリ性条件下におけるスメクタイトの溶解速度と溶解反応機構を解明する目的で、原子力安全研究協会に設置された委員会において2003年度から「AFMによる高pH下でのスメクタイトの溶解その場観察」という題目を掲げて研究を進めている。この研究の成果の一部はすでに公表済みであるが<sup>(68, 69)</sup>、成果のひとつは、スメクタイトの溶解速度に関して、端表面積 (edge surface area (ESA)) で規格化した溶解速度は粒子の大きさに依存せずある実験条件で一定の値を示したのに対し、総表面積 (total surface area (TSA)) で規格化した溶解速度は粒子サイズに依存して変動することが明らかになったことである (Fig. 6)。これは、スメクタイトの溶解反応表面が端表面に限られることに起因する (Fig. 7)。

一方、3.1章で述べたように、スメクタイトの溶解速度のほとんどは、底面の表面積を含んだ BET 比表面積で規格化されたものである。したがって、AFM 実験で求められた溶解速度を評価するには、BET 比表面積で規格化した溶解速度との比較が不可欠となる。この章で

は両者の比較を試みるつもりであるが、以下で述べるように両者の値をそのまま比較しても AFM 実験で求められた溶解速度を正しく評価することには繋がらない。そこで、両者を正しく比較するためには、まず、総表面積で規格化した溶解速度の粒子サイズ依存性を定量的に見積もっておかなければならない。加えて、スメクタイトの BET 比表面積が、試料の状態やその処理法の違い、あるいは溶解実験の前後で変動するという問題点<sup>(42, 70, 71)</sup>も考慮しておかなければならない。このような問題点を踏まえた上で、AFM 法とその他の実験法とによるスメクタイトの溶解速度の比較を試みる。

### 3.2.1 スメクタイトの溶解速度の比較—室温条件の研究例から—

鈳物の溶解速度を比表面積で規格化する場合、把握しておかなければならないことは、実験に用いた試料の粒子サイズ (あるいは粒子サイズ分布) と反応溶液中での粒子の状態である。仮に溶解実験前の試料の比表面積と実験中での試料の比表面積が異なるとしても、試料の粒子サイズと溶液中の粒子の状態がわかっているならば、比表面積の修正が可能となる。スメクタイトの N<sub>2</sub>-BET 比表面積 (溶解実験前) は、数 m<sup>2</sup>/g から 100 数 10 m<sup>2</sup>/g という 2 桁の幅を持って報告されている (Table 2)。これは、スメクタイト試料は乾燥状態では粒子が凝集し集合体として存在するため、真空状態で測定する N<sub>2</sub>-BET 法ではその集合体の表面積を測定していることに起因すると考えられる<sup>(71)</sup>。ただし、異なる実験の間でスメクタイトの BET 比表面積にそのような差が認められるとして

Table 2. Dissolution rates of smectite and other phyllosilicates under neutral to alkaline conditions.

mineral	solution composition	rate constant (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	BET SSA (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	pH	temperature (°C)	duration	experimental method	reference
smectite	granitic	6.9 × 10 <sup>-15</sup> ~ 3.5 × 10 <sup>-14</sup>	57.0	~ 8.5	20 ~ 60	~ 6 months	batch-flow	Huertas et al. (2001) <sup>25)</sup>
smectite	NaOH + KCl	6.9 × 10 <sup>-13</sup> ~ 1.4 × 10 <sup>-12</sup>	3.8	7 ~ 8	25	~ 35 days	batch	Kawano (2004) <sup>74)</sup>
smectite	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	8.9 × 10 <sup>-12</sup> a)	20	8.9	80	~ 50 hours	flow-through	Cama et al. (2000) <sup>55)</sup>
smectite	NaOH	1.6 × 10 <sup>-14</sup> ~ 2.0 × 10 <sup>-13</sup> (TSA) <sup>b)</sup> 0.4 × 10 <sup>-9</sup> ~ 5.6 × 10 <sup>-9</sup> (ESA) <sup>c)</sup> 9.8 × 10 <sup>-12</sup> ~	376 ~ 419 (cal. SSA) <sup>d)</sup>	11.2 ~ 11.8	25 ~ 50	~ 4.5 hours	AFM flow through	Kuwahara (2005) <sup>69)</sup>
smectite	KOH	2.3 × 10 <sup>-10</sup> 6.0 × 10 <sup>-12</sup> ~ 1.2 × 10 <sup>-10</sup> 1.2 × 10 <sup>-12</sup> ~ 6.7 × 10 <sup>-12</sup>	32 64	11.5 ~ 14	35 ~ 80	~ 2 months	batch	Bauer and Berger (1998) <sup>23)</sup>
smectite	NaOH	(BET) 9.6 × 10 <sup>-12</sup> ~ 1.4 × 10 <sup>-11</sup> (ESA) 1.7 × 10 <sup>-9</sup> (ESA) 1.2 × 10 <sup>-11</sup> ~	4.3 ~ 109	13.3	30	~ 7 days	AFM flow through	Sato (2004) <sup>71)</sup>
smectite	NaOH	4.0 × 10 <sup>-11</sup> ~ 1.9 × 10 <sup>-11</sup> ~ 6.2 × 10 <sup>-11</sup> (ESA)	7.1	13.3	25 50 ~ 70 50 ~ 70	~ 85 min. 6 ~ 33 days 6 ~ 33 days	AFM flow through	Sato (2005) <sup>75)</sup>
muscovite	dilute pH buffers	4.1 × 10 <sup>-13</sup> ~ 4.5 × 10 <sup>-12</sup>	2.4	7.8 ~ 11.8	70	~ 50 days	flow-through	Knauss and Wolery (1989) <sup>35)</sup>
muscovite	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	7.5 × 10 <sup>-13</sup>	7.8	10.6	25			Nickel (1973) <sup>76)</sup>
muscovite	NaOH	1.3 × 10 <sup>-12</sup> ~ 6.0 × 10 <sup>-12</sup> (TSA) 1.9 × 10 <sup>-9</sup> (ESA)		11.8	40	~ 3.5 hours	AFM flow through	Kuwahara (2005) <sup>69)</sup>
illite	NaOH, NaCl, NH <sub>3</sub>	5.0 × 10 <sup>-16</sup> ~ 4.0 × 10 <sup>-13</sup>	91 ~ 141	7.8 ~ 12.4	5 ~ 50	~ 192 days	batch	Köhler et al. (2003) <sup>65)</sup>
kaolinite	NaOH, or NaHCO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.7 × 10 <sup>-15</sup> ~ 3.3 × 10 <sup>-12</sup>	8.2	8.7 ~ 13.0	25	~ 150 days	batch	Huertas et al. (1999) <sup>76)</sup>
kaolinite	pH buffers	2.9 × 10 <sup>-14</sup> ~ 4.3 × 10 <sup>-11</sup>	11.2	8.5 ~ 12	25 ~ 80	~ 20 days	batch	Carroll-Webb and Walther (1988) <sup>78)</sup> Carroll and Walther (1990) <sup>24)</sup>
kaolinite	KOH	1.1 × 10 <sup>-10</sup> ~ 7.0 × 10 <sup>-9</sup>	11.7	11.5 ~ 14	35 ~ 80	~ 2 months	batch	Bauer and Berger (1998) <sup>23)</sup>

a) Dissolution rate when Si inhibition on that was smallest.

b) Dissolution rates normalized to total surface area (TSA) for a particle with a diameter of 1 μm.

c) Dissolution rates normalized to edge surface area (ESA).

d) Specific surface area estimated from AFM.

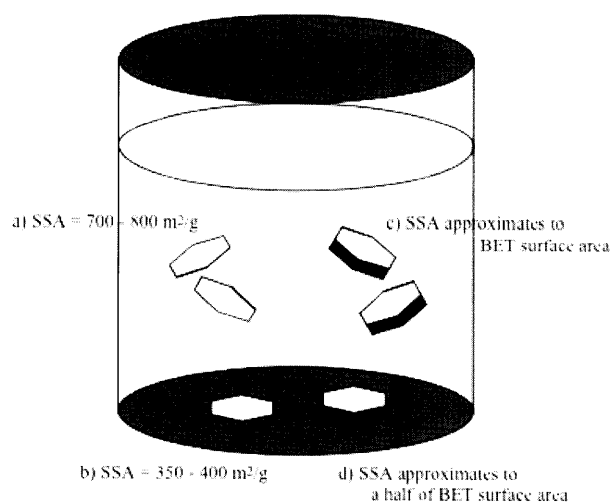


Fig.8 An illustration showing the variation of SSA of smectite (or clay) particles in solution. (a) and (b) In the case that single crystals of smectite which were dispersed in solution are afloat in the solution or sink to the bottom, respectively. (c) and (d) In the case that clay particles which did not dispersed in solution are afloat in the solution or sink to the bottom, respectively.

も、各実験において溶解実験前と溶解実験中とにおける比表面積が変わらず（言い換えれば、スメクタイト粒子の状態が実験前と実験中とで同じであり）、また、粒子サイズ（分布）に大きな差が無ければ、得られた溶解速度はある基準（ここではスメクタイトの集合体の総表面積を基準とする）を持って直接比較することができ、それらの実験条件に対応した結果が得られるはずである。しかしながら、スメクタイトの場合、粒子の状態は溶解実験前と実験中で同じではなく、溶液中では分散して単層の状態にあると考えられる<sup>71)</sup>。バッチ法においても、溶液の濃度勾配による鉱物の溶解速度への影響を取り除くためにある一定期間に容器を振る操作を行う実験がほとんどであり、基本的には、スメクタイト粒子は溶液中に単層として分散している（粒子の総表面積が溶液と接触している）か、その単層が一時的に底に沈んだ（粒子の片面が溶液と接触している）状態にあると思われる（Fig. 8）。したがって、実験前のスメクタイトの“集合体”の比表面積を示す  $N_2$ -BET 比表面積は、そのままでは“溶解速度を規格化するための基準”とはなり得ない。 $N_2$ -BET 比表面積によって規格化したスメクタイトの溶解速度は実験条件に対応した溶解速度を示さず、それらの比較は意味を持たない。また、それらを比較した図は結果的に無秩序にみえるであろう（Fig. 6）。

スメクタイト粒子が単層で存在している場合、その比表面積は概算することができる。ここでは、実際に実験で使用したクニピアPを例にとって概算する。スメクタイトの格子定数 ( $a = 5.18\text{\AA}$ ,  $b = 8.96\text{\AA}$ ,  $c = 9.97\text{\AA}$ ,  $\beta = 99.9^\circ$ )<sup>72)</sup> とクニピアPの化学組成 ( $Na_{0.49}K_{0.01}Ca_{0.06}(Al_{1.56}Mg_{0.33}Fe_{0.09}Ti_{0.01})(Si_{3.87}Al_{0.13})O_{10}(OH)_2$ )<sup>71)</sup> から、その単

位格子体積  $V$  は約  $0.456\text{ nm}^3$  ( $4.56 \times 10^{-28}\text{ m}^3$ )、1 mol の質量  $m$  は約  $744.5\text{ g}$  となる。したがって、スメクタイトの密度  $d$  は、約  $2.72\text{ g/cm}^3$  ( $2.72 \times 10^6\text{ g/m}^3$ ) となる。比表面積  $S(\text{m}^2/\text{g})$  は、

$$S = 1/(c \sin \beta \times d) \approx 375 (\text{m}^2/\text{g}) \quad (9)$$

として近似的に求めることができる。ただし、この場合の比表面積は、1 g の質量を持つ1個のスメクタイト粒子の底面の片面のみを対象にしたものであり、両面を考慮した場合は2倍になる ( $\approx 750\text{ m}^2/\text{g}$ )。スメクタイト粒子のサイズが小さくなれば端表面積の寄与が増加するので、比表面積は幾分大きくなる。例えば、スメクタイト粒子を円盤状とみなすと、直径  $1\text{ }\mu\text{m}$  の粒子の比表面積は約  $377\text{ m}^2/\text{g}$  (片面)、 $752\text{ m}^2/\text{g}$  (両面)、直径  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  では約  $385\text{ m}^2/\text{g}$  (片面)、 $765\text{ m}^2/\text{g}$  (両面) となる。これらの計算値は、実際に AFM 溶解実験を行った各スメクタイト粒子の AFM 像から計測した比表面積 ( $376\sim 419\text{ m}^2/\text{g}$  (片面)) とほぼ等しい (Table 2)。さらに、層状珪酸塩鉱物の層間部に侵入することが知られている water vapor あるいは N-cetylpyridinium bromide (CBP) adsorption によるスメクタイトの BET 比表面積も  $700\sim 800\text{ m}^2/\text{g}$  という値を示しており<sup>70,73)</sup>、両面を考慮した計算値と矛盾しない。したがって、溶液中でのスメクタイト粒子の状態を考えれば、粒子サイズが直径  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以上であればその比表面積は  $750\text{ m}^2/\text{g}$  前後になり、容器の底に沈んだ状態も考慮すれば比表面積は  $375\sim 750\text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にあると予想される (Fig. 8)。

Fig. 9は、これまでに報告されている温度  $25^\circ\text{C}$  前後におけるアルカリ性条件下でのスメクタイトの溶解速度を比表面積  $750\text{ m}^2/\text{g}$  および  $375\text{ m}^2/\text{g}$  で再規格化したもの、および、AFM 実験の結果から粒子サイズ依存性を考慮した上で、総表面積で規格化した溶解速度をプロットし

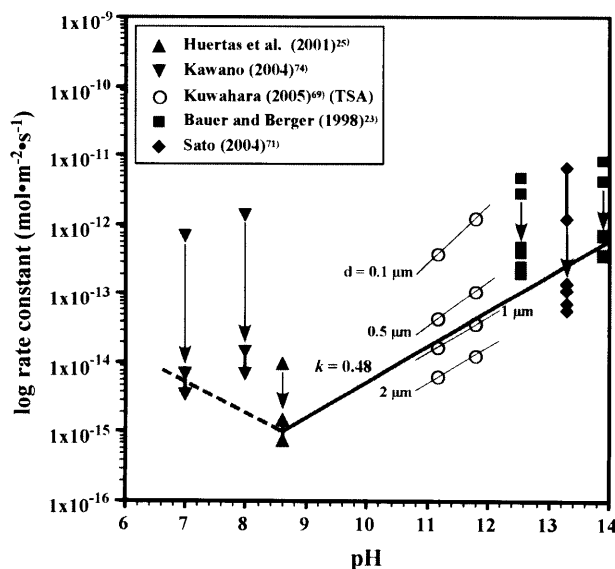


Fig.9 Plots of the dissolution rates renormalized to the estimated SSA of smectite and those derived from AFM under neutral to alkaline conditions at  $25^\circ\text{C}$

た図である。なお、Huertasら<sup>25)</sup>およびBauer and Berger<sup>23)</sup>によるデータはそれぞれ20°C、35°Cのものであるが、両研究とも活性化エネルギーが求まっているので25°Cに対応する溶解速度に修正したものをプロットしている。総表面積で規格化した溶解速度の粒子サイズ依存性の詳細については桑原<sup>68,69)</sup>を参照して頂きたい。pH > 8.5の条件下においては、実験法 (AFM, フロースルー法, バッチ・フロー法, バッチ法) に関わらず、再規格化した溶解速度は Fig. 9の灰色で示した部分に収束し、溶解速度の pH 依存性が示された。Huertasら<sup>25)</sup>や Bauer and Berger<sup>23)</sup> が用いたスメクタイト試料の粒子サイズは0.2 μm ~ 2 μmの範囲内にあり、AFM 実験から得られた直径1 μmの粒子の総表面積で規格化した結果<sup>69)</sup>と矛盾しない。この結果から溶解速度式を導くと、

$$\log r = 0.48\text{pH} - 19.17 \quad (\text{pH} > 8.5) \quad (R^2 = 0.962) \quad (10)$$

あるいは、

$$r = 10^{19.17} a_{\text{H}^+}^{-0.48} \quad (\text{pH} > 8.5) \quad (11)$$

となる ( $r$  は溶解速度,  $a_{\text{H}^+}$  は水素イオンの活量)。今回得られた温度25°Cにおけるスメクタイト溶解速度の pH 効果 ( $k = 0.48$ ) は、これまでに報告されている値 ( $k = 0.24 \sim 0.54$ ) の範囲内にある<sup>25,71)</sup>。

pH < 8.5におけるスメクタイト溶解速度の pH 依存性ははっきりしない。Huertasら<sup>25)</sup>によれば、スメクタイトの溶解速度は電荷をもった表面アルミノールの密度に比例し、その密度が最少となる pH 8~8.5の条件で溶解速度は最低になるという。一方、河野<sup>74)</sup>は pH 7でスメクタイトの溶解速度が最低になることを溶解実験の結果から報告している。中性付近における鉱物の溶解速度は、鉱物の溶解度が小さく飽和度の効果 (3.1章 (1) 式の  $f(\Delta G_r)$  の項) を受けやすいので、平衡からのずれなどを注意深く監視する必要がある<sup>25,65)</sup>。

以上の結果から、異なる実験法で得られたスメクタイトの溶解速度は、溶液中の粒子の状態と粒子のサイズ (分布) を踏まえ、飽和度の効果を見捨てる実験 (すなわち far from equilibrium の条件での実験) であれば、スメクタイト単層における比表面積750 m<sup>2</sup>/g および375 m<sup>2</sup>/g で再規格化することで正しく比較することが可能となる。しかしながら、前にも述べたように、この条件下におけるスメクタイトの溶解反応表面は端表面に限られるため、端表面積で規格化した溶解速度こそが、粒子サイズに依存しない、スメクタイトの本質的な溶解速度を示すものである。この条件下における端表面積で規格化した溶解速度は、10<sup>-10</sup> ~ 10<sup>-9</sup> mol · m<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup> の範囲にある (Fig. 6の濃い灰色部)<sup>69,75)</sup>。ただし、佐藤<sup>75)</sup>は、スメクタイト溶解実験の初期段階と後期段階 (実験開始数日間後) とではその溶解速度が後者で10<sup>2</sup>程度遅くなることを提示した。これは、実験の初期段階では反応性の高い破断面などの選択的溶解のために溶解速度が大きい、その後安定な自形の結晶面が露出するように

なり溶解速度が減少することに起因すると解釈されている。桑原<sup>69)</sup>は、スメクタイト溶解の AFM その場観察から、スメクタイト粒子の溶解は極初期段階 (実験開始後約30分間) においてはフラットでない端面の反応性の高い部分で選択的溶解が起こるが、その後はフラットになった端表面 (溶解前線面) が発達し、それが一定速度で後退することを報告している。長時間におけるスメクタイト粒子の反応表面の挙動を理解することは今後の課題のひとつであろう。

### 3.2.2 他の粘土鉱物の溶解速度との比較—室温条件の研究例から

Table 2は、これまでに報告されたアルカリ性条件下におけるスメクタイトおよび関連する層状珩酸塩鉱物の溶解速度をまとめたものである。公表されているものすべてを網羅しているわけではないが、アルカリ性条件下における溶解実験は極めて少ない。AFM 実験による報告は今のところスメクタイトおよび白雲母に限られる。

イライトやカオリナイトは、スメクタイトと異なり、その粒子状態が溶解実験前と実験中においてそれほど変わらないと考えられている<sup>65,76)</sup>。仮にイライトやカオリナイトの粒子が集合体であるとしても、溶液中では集合体を構成していた各粒子に分散するであろうが単層にまで剥離するのは稀であるということであろう。したがって、溶液中のイライトやカオリナイト粒子の比表面積は BET 比表面積に近似すると考えられる (Fig. 8)。

Köhlerら<sup>65)</sup>が報告した温度25°C、アルカリ性条件下におけるイライトの溶解速度式は、ここで導いた同条件のスメクタイトの溶解速度式と近似する (Fig. 10)。これは、この条件におけるイライトとスメクタイトの溶解反応機構が同じであること、および、溶液中におけるイライト粒子とスメクタイト粒子の比表面積の取り扱いが

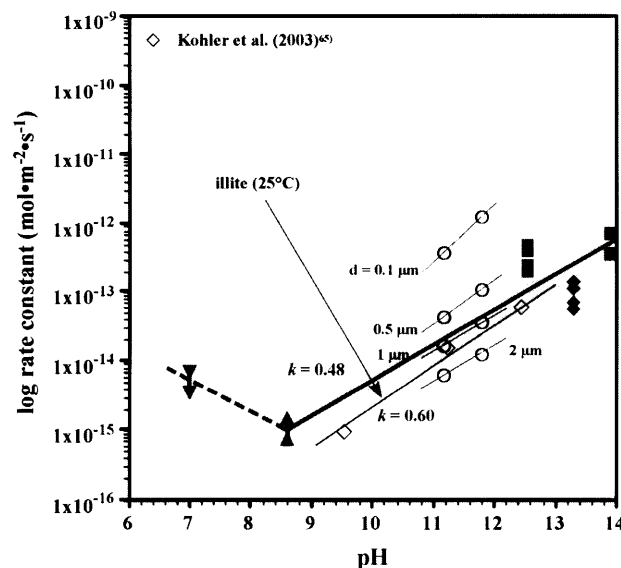


Fig.10 Comparison of the dissolution rates of smectite in Fig.4 with the dissolution rates of illite under alkaline conditions at 25°C.

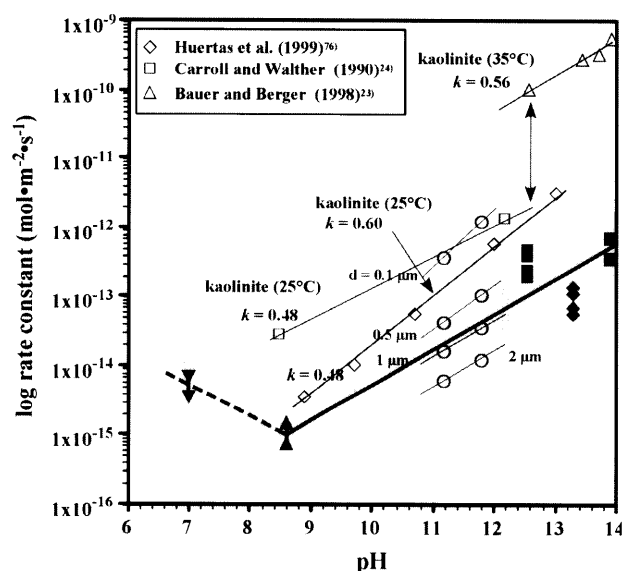


Fig.11 Comparison of the dissolution rates of smectite in Fig. 4 with the dissolution rates of kaolinite under alkaline conditions at room temperature.

正しいこと、を暗示している。イライトもまた、この条件下では、端表面でのみ溶解が進行しているという結論<sup>65)</sup>と矛盾しない。

一方、同条件下におけるカオリナイトの溶解速度は、スメクタイトの溶解速度より $10^1 \sim 10^3$ 程速い (Fig. 11)。Bauer and Berger<sup>23)</sup> および Huertas ら<sup>25)</sup> は、両鉱物の溶解速度の差は、両鉱物の溶解をコントロールする表面アルミノールの密度差、すなわち表面アルミノールがカオリナイトでは八面体シート表面全体に存在するのに対し、スメクタイトは端表面に限られること、に起因すると述べている。しかしながら、詳細は次節で述べるが、溶解をコントロールする律速過程が両鉱物で異なる可能性もあり、それが溶解速度の差の原因であるかもしれない。

### 3.2.3 温度・pH 効果の再考

スメクタイトの溶解速度の見かけの活性化エネルギーの温度依存性と pH 依存性についてはすでに 3.1.1 と 3.1.2 章で解説しているが、ここで、AFM 実験で取得されたデータと比較しながら再考することにする。

Table 1 および Fig. 12 は、中性～アルカリ性条件下におけるスメクタイトおよびカオリナイトの溶解に対する見かけの活性化エネルギーをまとめたものである。この図表からわかるように、アルカリ性条件下において、温度 80°C 前後までのスメクタイトの溶解に対する活性化エネルギーは明らかに pH に依存している。粘土鉱物の溶解に対する見かけの活性化エネルギーの pH 依存性については、カオリナイトに関する詳しい報告があるが<sup>75)</sup>、スメクタイトに関しては pH 2 点間で近似的に議論しているものに限られる<sup>25)</sup>。スメクタイト溶解の活性化エネルギーはカオリナイト溶解の活性化エネルギーより約 15 kJ/mol 高いが、スメクタイト溶解に対する活性化エネ

ルギーの pH 依存性 ( $k = 6.7$ ) は、Carroll and Walther<sup>24)</sup> が報告しているカオリナイト溶解に対する活性化エネルギーの pH 依存性 ( $k = 6.9$ ) とほぼ同じである。Huertas ら<sup>25)</sup> によれば、アルカリ性条件下におけるスメクタイト及びカオリナイトの溶解は電荷をもった表面アルミノールの密度にコントロールされ、この表面アルミノールの形成は溶解反応の律速段階となる活性錯体あるいはその先駆体の形成につながる。もし、彼らが主張するように両鉱物の溶解反応の律速段階が同じであるとすれば、その活性化エネルギーは近似的になると予想される。スメクタイト溶解の律速過程は、電荷をもった表面アルミノールの形成ではなく、四面体シートと八面体シートを結びつけている Al-O-Si 結合の切断であるという報告<sup>43)</sup> もあるが、その解釈は酸性条件下での溶解実験の結果に基づいたものであり、アルカリ性条件下におけるスメクタイト溶解の律速過程についてはまだ明確でない。ちなみに、pH 12.4 までのアルカリ性条件下におけるイライト溶解の活性化エネルギーは約 67 kJ/mol であるという報告があり<sup>65)</sup>、カオリナイトよりもスメクタイトの溶解に対する活性化エネルギーに近い。

鉱物の溶解に関する見かけの活性化エネルギーの pH 依存性がわかれば、その鉱物の溶解の温度効果が推定できる。Fig. 12 から、スメクタイト溶解の活性化エネルギー ( $E_{app}$ ) の pH 依存性は、

$$E_{app} \text{ (kJ/mol)} = 6.7\text{pH} - 23.9 \quad (R^2 = 0.990) \quad (12)$$

あるいは

$$E_{app} \text{ (J/mol)} = 6700\text{pH} - 23900 \quad (13)$$

となる。活性化エネルギー ( $E_{app}$ ) は、アレニウス式、

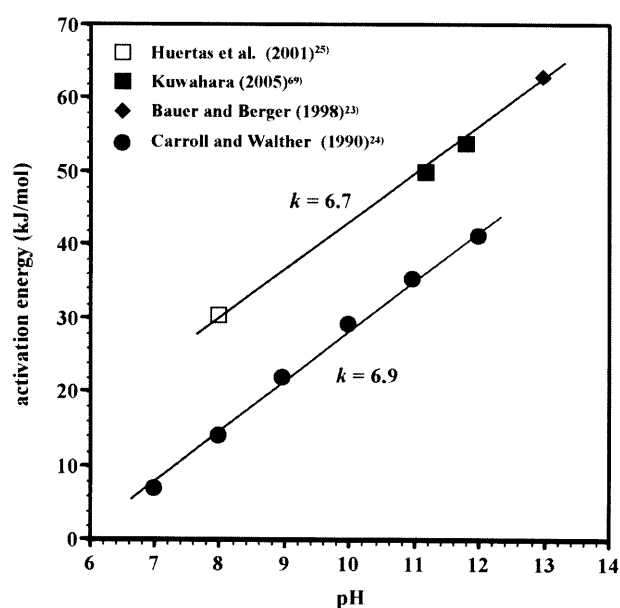


Fig.12 The effect of pH on the activation energies of smectite and kaolinite under alkaline conditions.

$$\log r = \log A - E_{app}/(2.303RT) \quad (14)$$

(A: 頻度因子, R: 気体定数, T: 温度 (K))

により求めることができるが, 2つの異なった温度での溶解速度から求めることも可能である. すなわち, 温度  $T_1$ ,  $T_2$  での溶解速度がそれぞれ  $r_1$ ,  $r_2$  であるとすれば, 式 (14) より,

$$\log (r_1/r_2) = E_{app}(1/T_2 - 1/T_1)/2.303R \quad (15)$$

となる. 式 (15) に式 (13) を代入すると,

$$\log (r_1/r_2) = (6700\text{pH}-23900)(1/T_2-1/T_1)/2.303R \quad (16)$$

ここで温度25°Cにおけるスメクタイト溶解の速度式(10)を得ているので, それを式 (16) に代入すると,

$$\log r_2 = 0.48\text{pH} - 19.17 - ((6700\text{pH} - 23900)/2.303R) (1/T_2 - 1/298) \quad (17)$$

式 (17) は, スメクタイトの溶解速度の温度効果および pH 効果を同時に表した実験式である. 温度25°Cにおけるスメクタイトの溶解速度の pH 効果については, 式 (17) に  $T_2 = 298(\text{K})$  を代入することで式 (10) が得られることがわかる. 同様に,

$$\log r = 0.46\text{pH} - 19.10 \quad (\text{温度}20^\circ\text{C}) \quad (\text{pH} \geq 8) \quad (18)$$

$$\log r = 0.54\text{pH} - 19.31 \quad (\text{温度}40^\circ\text{C})$$

$$\log r = 0.60\text{pH} - 19.61 \quad (\text{温度}60^\circ\text{C})$$

$$\log r = 0.66\text{pH} - 19.82 \quad (\text{温度}80^\circ\text{C})$$

Fig.13は, 上記の式により導かれたスメクタイトの溶解速度の温度効果および pH 効果を表した一つのモデルである. Fig.13には, これまでに報告された温度20~80°Cまでのスメクタイトの溶解速度 (3.2.2章で示したように再規格化したもの, および, AFM 実験から導かれた総表面積で規格化したもの) およびイライトの溶解速度も図示してある. 温度20~60°Cにおいては, 佐藤<sup>71)</sup>のデータがモデル溶解速度式よりやや小さい値を示すものの, 基本的にはモデル溶解速度式と実測値とは矛盾しない. 溶液温度が20°Cから60°Cに上昇した場合, スメクタイトの溶解速度は pH 9の時約5倍, pH 12の時約15倍になる. また, 溶液の pH が9から12に上昇すると, スメクタイトの溶解速度は温度20°Cの時約20倍, 温度60°Cの時約60倍になる. もし温度20°C, pH 9の溶液が温度60°C, pH12に上昇した場合, スメクタイトの溶解速度は約300倍に上昇する計算となる.

注目すべきは, 温度80°Cにおけるモデル溶解速度式と実測値との間にある大きな差である. Bauer and Berger<sup>23)</sup>は, 温度35°Cと80°Cにおけるスメクタイトの溶解反応機構は変わらないとして議論を進めているが, 彼らの実験は溶液化学的な実験法の上に, 中間の温度条件でのデータがなく, その解釈は疑わしい. Fig.13に示されたモデル溶解速度式と実測値との差は無視できない

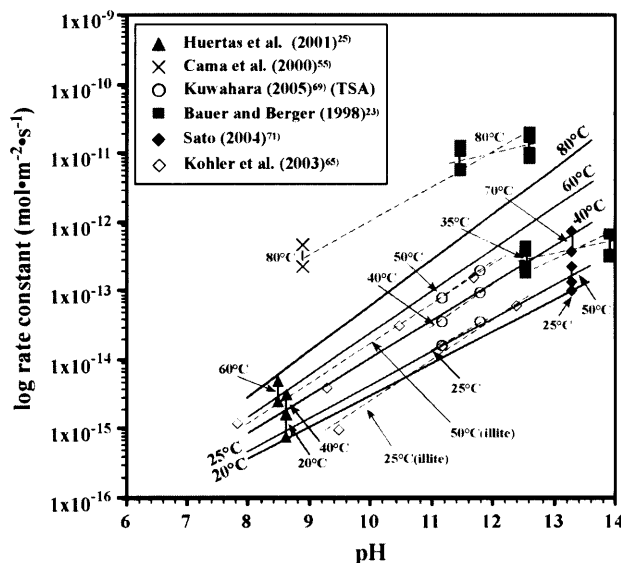


Fig.13 A multiple variable model for the smectite dissolution rates under alkaline conditions. Experimental data for smectite and illite from the other studies are also shown.

程の大きさがあり, したがって, 溶解反応表面の変化や溶解速度をコントロールする律速段階の変化など, スメクタイトの溶解反応機構の変化が温度 60~80°Cを境に起こっていることを否定できない. 温度60°C以上でのスメクタイトの溶解実験とその溶解反応機構の解明は今後の大きな課題の一つである.

温度25~50°Cにおけるイライトの溶解速度<sup>65)</sup>がスメクタイトのモデル溶解速度式と近似すること (先にも述べたが, 両者の溶解に対する活性化エネルギーも近似する) も興味深い (Fig. 13). これは, 同条件下におけるスメクタイトとイライトの溶解反応機構が同じであること, すなわち, 溶解反応表面が端表面に限られ, また, 溶解をコントロールする律速段階も同じであるということの証明になるであろう.

ここでは AFM 法と溶液化学の実験法で求められたスメクタイトの溶解速度を正しく比較することを主題に筆を進めてきたが, この試みにより以下の二つの点が明らかとなった. 第一には, AFM 実験により得られたスメクタイトの溶解速度が正しく評価されたことである. このことにより, AFM を用いた鉱物溶解その場観察法が本来持つ鉱物結晶の溶解反応機構に関する直接的なデータを得ることができるという長所に加えて, 溶解速度に関するデータの有効性も示された. もう一つは, スメクタイトの溶解速度の温度効果および pH 効果を定量的に表すことができた点である. 室温~60°Cの温度範囲におけるスメクタイトの溶解速度の温度・pH 効果はモデルと実測間で良い一致をみたが, 温度60~80°Cにおいてはスメクタイトの溶解反応機構が変化している可能性が示された. 以上述べた比較研究において新たに挙げられた課題に関する研究が今後進展することを期待する.

#### 4. ベントナイト溶解における微生物の影響

地層処分が行われる地下数100メートル以深の環境は一般に嫌気状態にあり、しかもセメント材料の影響で、長期間高アルカリ環境が保持される。このような嫌気性高アルカリ環境では、微生物は活動しないと従来考えられてきた。しかし、近年中性から弱アルカリ性の嫌気性環境の地下数100メートル以深においても多種多様の微生物が活動していること<sup>79,80)</sup>、好気性の高アルカリ環境で活性を有する微生物<sup>81)</sup>や高アルカリ環境で生育する絶対嫌気性高度好アルカリ性微生物の存在<sup>82)</sup>などが確認されるようになってきている。また、処分場建設時や廃棄物の搬入時には、微生物やその栄養源となる物質が人為的に持ち込まれる可能性は否定できない。したがって、微生物によるベントナイト緩衝材への影響、特にその溶解速度への影響を事前に評価しておくことは重要である。

##### 4.1 ベントナイトの微生物溶解に関する研究の現状

地層処分システムへの微生物の影響については、主に微生物代謝産物との錯体形成による核種移行促進や微生物表面への核種吸着等に関する研究に加え、緩衝材中での微生物移行特性や増殖の可能性についての研究が進められている<sup>83)</sup>。しかしながら、ベントナイトの主要構成鉱物であるスメクタイトの微生物溶解についてはほとんど検討が行われていない。これまで、地下深部環境の微生物生態系や鉱物-微生物相互作用についての情報が乏しかったことがその主な理由である。近年、大陸掘削計画や深海掘削計画などの進展により、地下深部環境における微生物量とその生態系システムが明らかにされつつある。これらの研究によって、地下深部環境(<3,500m)における化学合成独立栄養細菌を主体とした微生物生態系の形成と表層環境に匹敵する微生物バイオマスの存在が知られるようになった。一方、鉱物-微生物相互作用に関する最近の研究では種々の珪酸塩鉱物の微生物溶解について様々な検討が行われ、微生物の関与による溶解速度の著しい増大が多数報告されている<sup>84)</sup>。これらの最近の知見を背景として、緩衝材を構成するスメクタイトの微生物溶解の可能性が指摘されている<sup>74)</sup>。一般に、微生物による鉱物の溶解は化学合成独立栄養細菌による鉱物中の元素の酸化還元反応により促進される直接溶解(BCD: Biologically controlled dissolution)と微生物の生成する種々の有機分子との反応により促進される間接溶解(BID: Biologically induced dissolution)に大別される。ノントロナイトなどの鉄含有量の高いスメクタイトでは化学合成独立栄養細菌(鉄還元細菌、硫酸還元細菌)による鉄還元反応による溶解の促進が知られているが<sup>85,86)</sup>、緩衝材としての利用が予定されているベントナイトを構成するスメクタイトの鉄含有量は微量であることから<sup>1)</sup>、酸化還元反応による溶解促進は考えにくい。そのため、地層処分システムでのスメクタイトの微生物

溶解では微生物の生成する有機分子との反応による間接溶解が大きな問題となる。しかしながら、地層処分システムを想定したスメクタイトの微生物溶解についてはこれまでほとんど検討が行われていないため、地下処分場施設内での発生の可能性や発生した場合の溶解速度への影響等については不明な点が多い。そこでまず、より研究が進んでいる表層環境での鉱物-微生物反応について、鉱物-微生物反応の直接観察、微生物起源有機分子による溶解実験、さらに鉱物と微生物との直接反応実験による研究の概略を述べておきたい。

##### 4.2 微生物溶解の直接観察

鉱物-微生物反応の直接観察では、長石、石英、玄武岩ガラス表面等での微生物溶解による著しいエッチピットの形成が確認されており、表層風化環境での微生物による鉱物の溶解促進反応が広く進行していることが示されている<sup>87-91)</sup>。例えば、長石表面に形成されたバクテリアコロニー付着面では細胞から放出された代謝産物による局所的な溶解反応が進行し、バクテリア細胞の形態およびサイズに一致する多数の溶解痕が観察されている。また、バクテリアによるK栄養吸収作用のため、Kに富む長石ほどコロニー形成および溶解の進行がより著しいことが報告されている<sup>88)</sup>。このような微生物溶解は鉱物表面に付着した微生物細胞から放出された有機酸や炭酸イオンによるpH低下に伴うプロトン促進溶解、細胞表面を形成する多糖等の有機高分子への溶存無機イオン吸着に伴う飽和度低下、微生物細胞から遊離した種々の有機高分子(多糖、タンパク質、その他の有機分子)の鉱物表面への吸着による有機配位子促進溶解および溶存無機イオンとの錯体形成に伴う飽和度低下、微生物栄養となる特定イオン(K, P, Feなど)の細胞内への吸収による飽和度低下などが主な反応機構として考えられている<sup>92)</sup>。これらの研究は風化環境における鉱物の溶解促進因子の一つとして微生物が大きな影響を及ぼしていることを明らかにした点で大きな意義があるが、溶解速度に及ぼす影響の定量的な評価は行われていない。

##### 4.3 微生物起源有機分子による溶解

鉱物と有機分子との反応実験では、種々の珪酸塩鉱物の溶解速度に及ぼす有機酸、多糖、シデロフォア等の影響について多くの報告がある(Table 3)。有機酸は従属栄養微生物による有機基質をエネルギー源とした代謝産物として生成され、土壌や風化堆積物の間隙水および地下水に数 $\mu$  M~mM オーダーで存在する<sup>93)</sup>。通常、グルコン酸( $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{CHOH})_4\text{COOH}$ )、酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )、シュウ酸( $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$ )、ギ酸( $\text{HCOOH}$ )、プロピオン酸( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ )、乳酸( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ )、ピルビン酸( $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$ )、コハク酸( $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ )、リンゴ酸( $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$ )、酒石酸( $[\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]_2$ )などが代表的な微生物起源有機酸として知られ、溶液中ではカルボキシル基( $>\text{COOH}$ )の脱プロトン化による陰

Table 3. Enhancing of dissolution rates of minerals by interaction with various organic molecules.

Organics (conc.)	Mineral	pH	Temp. (°C)	Enhancing factor of dissolution rates	Reference
Oxalate, citrate, succinate, pyruvate, 2-ketoglutarate (1.0 mM)	Feldspars	2.7-10.0	20-22	<10	Welch and Ullman (1993) <sup>95)</sup>
Oxalate, citrate (10mM)	Orthoclase	6	80	3	Blake and Walter (1996) <sup>131)</sup>
Oxalate (1.0mM)	Feldspars	5-6	25	2-15	Stillings et al. (1996) <sup>96)</sup>
Oxalate (1.0mM)	Kaolinite	3	22	2	Sutheimer et al. (1999) <sup>97)</sup>
Pectin, xanthan (1.0g/L)	Bytownite	4-4.5	22	10	Welch et al. (1999) <sup>109)</sup>
Alginate (1.0g/L)	Bytownite	4	22	50-100	Welch et al. (1999) <sup>109)</sup>
Oxalate, citrate, tannic acid, fulvic acid, polyglacturonic acid (0.1-1.0mM)	Hornblende	4	25	<4.2	Zhang and Bloom (1999) <sup>133)</sup>
Oxalate (2-20mM)	Quartz	6	70	<2.5	Blake and Walter (1999) <sup>132)</sup>
Oxalate, citrate (2-20mM)	Feldspars	6	80	<4.1	Blake and Walter (1999) <sup>132)</sup>
Siderophores (240 M)	Hornblende	7.2-5.4	Room temp.	<7.3	Liermann et al. (2000) <sup>101)</sup>
Siderophore, desferrioxamine, oxalate (200 M)	Goethite	5	25	<10	Cheah et al. (2003) <sup>102)</sup>

イオンとして存在する。これらの有機酸による鉱物の溶解反応は鉱物表面への吸着による有機配位子促進溶解により進行するため、鉱物表面の反応サイトスペシエーションと同様に、配位子としての有機酸の構造、スペシエーション、電荷サイズが溶解速度に大きな影響を及ぼす。長石を用いた種々の有機酸 (1.0mM) による pH4~6 領域での溶解実験では数倍~15倍程度の溶解速度の増大が知られている (Table 3)。このような溶解速度の増大は、長石表面に存在する正電荷 Al サイトへの有機酸陰イオンの表面錯体形成による有機配位子促進溶解および溶存 Al イオンとの錯体形成による飽和度低下が主要な促進因子として考えられている<sup>94,95)</sup>。溶液組成の化学分析においても Al イオンの非化学量論的な選択溶脱が確認されている<sup>96)</sup>。同様に、有機酸 (1.0mM シュウ酸) によるカオリナイトの溶解実験においても約 2 倍の溶解速度の増大が確認され、反応溶液の分析から Al-シュウ酸錯体形成による溶解促進が明らかにされている<sup>97)</sup>。一方、有機酸による石英の溶解実験では数種類の有機酸 (クエン酸, シュウ酸, ピルビン酸) において溶解速度の増大が認められることから、Si サイトに対する表面

錯体形成の可能性も指摘されている<sup>98)</sup>。

微生物多糖 (EPS: Extracellular polysaccharide) は細胞外の粘膜炎を形成する分子量数万~数十万の有機高分子で、その一部は細胞表面から容易に遊離して外部溶液中に拡散する性質をもつ。微生物多糖は数種類の糖 (グルコース, マンノース, ガラクコース, ラムノース, フルクトースなど) から構成される基本ユニットが連鎖したヘテロ多糖で、構成糖の一部にカルボキシル基 (>COOH) を含む。そのため、カルボキシル基の解離により生成した負電荷サイトが鉱物表面への吸着および溶存イオンとの錯体形成の反応サイトとして機能し、鉱物の溶解促進因子として作用する。Welch ら<sup>99)</sup> のアルギン酸、ペクチン、キサンタン (各々 1.0g/L) を用いた斜長石の溶解実験では、アルギン酸との反応で 50~100 倍、ペクチンおよびキサンタンでは 10 倍程度の溶解速度の増大が確認されている。アルギン酸はマンロン酸とグルロン酸が混合直鎖配列した高分子で、各構成糖にカルボキシル基が存在するため反応サイト密度がきわめて高い。ペクチンはガラクトuron酸が重合したホモ多糖であるため、アルギン酸同様、構成糖すべてにカルボキシル基が存在



する。しかしながら、その多く(約3/4)がメチル化されているために実質的な反応サイト数はアルギン酸と比較すると小さくなる。キサンタンの反応サイトは5つの単糖から構成される基本ユニット中に存在する2つのカルボキシル基であるため、すべての単糖に反応サイトをもつアルギン酸に比べるとペクチン同様にその数が小さいことが分かる。このような多糖の種類による反応サイト数の違いは斜長石の溶解速度の差と調和的である。

シデロフォアは鉄欠乏環境下で選択的にFe(III)を取込むために微生物細胞から外界に放出される分子量数100~1,000の有機分子で、Fe(III)イオンと特異的な金属錯体を形成する。シデロフォアのFe(III)イオンに対する錯体安定度定数は $K=10^{25} \sim 10^{52}$ で、シュウ酸やクエン酸のFe(III)錯体安定度定数( $K=10^{7.6}$ ,  $10^{17.3}$ )に比べて著しく大きな値をもつ<sup>100</sup>。そのため、鉄を含む鉱物に対して大きな溶解促進効果を有し、角閃石との反応で7.3倍、ゲータイトとの反応では10倍程度の溶解速度の増大が報告されている<sup>101, 102</sup>。

その他に、アミノ酸やタンパク質も微生物細胞から放出される重要な鉱物溶解促進物質となることが予想される。これらの物質はいずれもカルボキシル基( $>COOH$ )およびアミノ基( $>NH_2$ )を官能基として有するため、これらが鉱物溶解の反応サイトとして機能するものと思われる。なお、アミノ酸の等電点はその種類によりpH2.8(アスパラギン酸)~10.8(アルギニン)付近まで大きく変動するため<sup>103</sup>、鉱物の溶解に及ぼす影響もアミノ酸種により大きく異なるものと思われる。カオリナイトとスメクタイトへのpH6~8.4の溶液中でのタンパク質構成アミノ酸の吸着実験でも官能基解離による電荷状態に依存した吸着特性が認められている<sup>104</sup>。タンパク質はアミノ酸を構成単位とする高分子であることから、アミノ酸と同様に鉱物溶解の促進因子としての性質を有するものと思われる。スメクタイトの溶解速度に対する定量的な評価は行われていないが、カオリナイトと

アルブミン(1.0mg/ml)との反応では約16倍の溶解速度の増大が報告されている<sup>105</sup>。また、種々の粘土鉱物に対するきわめて強い吸着特性と<sup>106</sup>、Alイオンに対する錯体形成能も確認されている<sup>107</sup>。

#### 4.4 鉱物 - 微生物直接反応

鉱物と微生物との反応実験は鉱物の溶解に及ぼす微生物の影響の定量化や反応機構の解析を目的として進められている。このうち、溶解速度に及ぼす微生物の影響を定量化した研究例をTable 4に示す。B0665菌株(*Burkholderia solanacerum*類似の $\beta$ -プロトバクテリア)  $1 \times 10^8$  cells/mlを用いた長石との反応では30倍程度、同様にカオリナイトとの反応では3.2倍の溶解促進効果が報告されている<sup>108</sup>。これらの反応系には微生物栄養となるグルコースが添加されているため、代謝産物として数mMオーダーのグルコン酸、乳酸、ギ酸が生成し、これらの有機酸によるpH低下とAl錯体形成により溶解速度の増大が生じるものと思われる。このような微生物活性の高い条件下では一旦生成した有機酸は微生物栄養としてグルコース同様に次第に分解される。低温条件下では有機酸の分解速度が緩慢であるため、有機酸生成による鉱物の溶解速度は常温(35°C)の反応に比べて低温(5°C)の場合により増大する傾向を示す<sup>109</sup>。一方、微生物栄養を添加しない系においても*Bacillus subtilis*(0.99g/250ml)とギブサイトとの反応で30倍の溶解速度の増大が知られている<sup>110</sup>。この系ではバクテリアを含む溶液中のAlイオン濃度と溶存有機炭素濃度の増加から、バクテリア細胞から遊離した有機分子によるAl錯体形成がギブサイトの溶解促進因子として考えられているが、有機分子の特定は行われていない。同様に、*Bacillus subtilis*( $1 \times 10^9$  cells/ml)とアモルファスシリカとの反応でも10倍程度の溶解速度の増大が報告されている<sup>111</sup>。この反応ではバクテリア細胞の分解過程での $NH_4^+$ イオン生成に伴うpH上昇とイオン強度の増加が

Table 4. Enhancing of dissolution rates of minerals by direct interaction with bacteria.

Bacteria (cells)	Mineral	pH	Temp. °C	Bacterial products	Enhancing factor of dissolution rates	Reference
B0665 ( $1 \times 10^8$ cells/ml)	Bytownite	5.0-3.8	25	Gluconate, lactate, formate	30 3.2	Vandevivere et al. (1994) <sup>108</sup>
	Kaolinite	5.0-3.8	25			
B0665 ( $1 \times 10^8$ cells/ml)	Bytownite	4-5	5	Gluconic acid	20	Welch and Ullman (1999) <sup>109</sup>
<i>Bacillus subtilis</i> (0.99g/250ml)	Gibbsite	5	25	Unidentified organic acids	30	Lee and Fein (2000) <sup>110</sup>
<i>Bacillus subtilis</i> ( $1 \times 10^9$ cells/ml)	Amorphous silica	6.6-7.15	25	$NH_4^+$ , Unidentified organic molecule	10	Kawano and Tomita (2004) <sup>111</sup>

B0665:  $\beta$ -proteobacteria related to *Burkholderia solanacerum*.

主な溶解促進因子として示唆されている。有機分子による影響もあるものと思われるが、その影響の評価は行われていない。いずれの場合にも、微生物による溶解促進機構には複数の因子が複雑に関与しているため、各因子の影響を定量的に評価する段階には至っていないが、微生物の存在がその活性の程度に関わらず鉱物の溶解に大きな影響を及ぼしていることが確認されている。つまり、富栄養条件下の高活性状態では微生物細胞から放出される代謝産物が溶解促進因子として機能し、貧栄養条件下の死活状態でも微生物細胞から遊離した有機分子が溶解促進因子として働くことを示している。

#### 4.5 スメクタイトの微生物溶解

スメクタイトの微生物溶解については、好気性従属栄養細菌 *Pseudomonas fluorescens* によるスメクタイトの溶解速度に及ぼす影響の定量的評価が行われている<sup>74)</sup>。この研究では $10^5 \sim 10^9$  cells/ml の *Pseudomonas fluorescens* を含むバッチ式反応系でのスメクタイトの溶解実験を行い、微生物量および微生物栄養の有無による溶解速度の変化を測定している。反応期間35日のうち、反応開始後10~20日までの10日間の溶存 Si 濃度の変化から溶解速度を算出している。その結果、微生物栄養を添加しない貧栄養系において微生物量に対応する溶解速度の増大が確認され、微生物を含まない非微生物系での溶解速度 ( $6.67 \times 10^{-13}$  mol/m<sup>2</sup>/s) と比較して、微生物量 $10^5$  cells/ml の系では約1.5倍 ( $1.02 \times 10^{-12}$  mol/m<sup>2</sup>/s)、さらに $10^8$  および $10^9$  cells/ml の系では14倍 ( $8.98 \times 10^{-12}$  mol/m<sup>2</sup>/s) および23倍 ( $1.51 \times 10^{-11}$  mol/m<sup>2</sup>/s) 程度の溶解速度の増大が確認されている (Table 5)。溶解速度算出期間の溶液の平均 pH は6.7~7.1であることから溶液 pH による溶解速度増大への影響はきわめて小さく、微生物細胞から放出された有機分子による有機配位子促進溶解が大きく寄与していることが示されている。さらに、溶解速度への微生物の影響を定量的に評価するため、次の速度式が導かれている。

$$R = 10^{13.4} \beta^{0.3} \quad (19)$$

ここで  $\beta$  は微生物量 (cells/ml) を表している。

一方、微生物栄養としてグルコースを添加した富栄養系での溶解実験でも微生物量に対応した溶解速度の増大が確認されている。しかしながら、グルコース代謝によるグルコン酸などの有機酸生成のため、溶液 pH の急激な低下 (pH5.6~3.7) が認められている。この結果を非微生物系酸性領域での溶解速度と比較することで、富栄養系でのスメクタイトの溶解は溶液 pH の低下に伴うプロトン促進溶解が支配的な反応機構であることを明らかにしている。

以上の研究は他の珪酸塩鉱物の場合と同様に、スメクタイトの溶解速度は微生物との反応で著しく増大することを確認するとともに、微生物細胞から放出された有機分子が溶解速度の促進因子として作用していることを明らかにしている。なお、この研究においても促進因子となる有機分子の特定はなされていないが、微生物細胞表面から遊離したタンパク質および多糖が主な促進因子として作用しているものと思われる (河野・菅, 未公表データ)。微生物によるこれらの有機分子の生成量や種類はその生息環境の化学条件により大きく変動する。そのため、スメクタイトの溶解速度に及ぼす微生物の影響を定量的に評価するには微生物の存在量に加えて、溶液中に放出される有機分子の種類および濃度をパラメータとした評価方法を確立する必要がある。そのためには、放出される有機分子種の正確な定量に加えて、各有機分子の影響を反応サイト数を用いて規格化することが重要であろう。

#### 4.6 地層処分環境でのスメクタイトの微生物溶解の可能性

地層処分環境でのスメクタイトの微生物溶解の可能性を検討する場合、溶解速度に影響を及ぼす微生物量の把握と溶解促進因子となる有機分子の特定およびその放出量を見積ることが必要となる。これまでの微生物を用いたスメクタイトおよび関連鉱物の溶解実験では、微生物量 $10^5$  cells/ml 程度から溶解速度への影響が認められ、 $10^8$  cells/ml では10倍以上の速度増大が確認されている<sup>74)</sup>。地下深部での微生物存在量は花崗岩地帯で最高 $10^7$  cells/ml<sup>112-117)</sup>、堆積岩地帯ではこれを越える量が存在することから<sup>118-122)</sup>、これらの微生物を含む地下水が緩衝材中

Table 5. Dissolution rates of smectite by interaction with bacteria (*Pseudomonas fluorescens*).

Bacteria (cells / ml)	pH	Dissolution rate (mol / m <sup>2</sup> / s)	Enhancing factor of dissolution rates
0	6.93	$6.67 \times 10^{-13}$	-
$10^5$	6.96	$1.02 \times 10^{-12}$	1.5
$10^6$	6.98	$2.10 \times 10^{-12}$	3.6
$10^7$	6.99	$5.13 \times 10^{-12}$	7.7
$10^8$	7.08	$8.98 \times 10^{-12}$	13.5
$10^9$	6.73	$1.51 \times 10^{-11}$	22.6

Temperature: 25°C. Solution contains 10mM KCl with no nutrient.

Date from Kawano (2004)<sup>74)</sup>.

に侵入した場合、少なからずスメクタイトの微生物溶解が進行するものと予想される。ただし、溶解速度への影響の程度については現在までの研究からは予測することができない。地層処分環境でのスメクタイトの溶解に及ぼす微生物の影響を定量的に評価するための方法が確立していないためである。早急に評価方法の確立に向けた問題点の検証と必要な研究を推進すべきであろう。

このような微生物溶解の定量的評価方法を確立するには以下の課題を解決することが不可欠である。第一に、実験室レベルで地下環境に生息する微生物による溶解速度への影響と反応に関与する各因子の定量化を行う必要がある。河野<sup>74)</sup>の実験で用いられた菌株 *Pseudomonas fluorescens* による結果を他の微生物や異なる環境での反応に適用できるとは限らない。前述のとおり、スメクタイトの微生物溶解には種々の有機分子が複雑に関与するうえ、微生物種や生息環境の違いにより外界に放出される有機分子の種類や量が変化するためである。そのためまず、地下環境に生息する種々の微生物によるスメクタイトの溶解速度への影響を明らかにする必要がある。同時に、反応に関与する有機分子の種類と量を把握したうえで、溶解速度への影響を定量化することが大切である。また、微生物細胞表面へのイオン吸着や微生物細胞による二次鉱物生成反応もスメクタイトの溶解促進作用として考慮する必要がある。このような細胞表面の関与する反応は表層環境の土壌や堆積物中で広く進行していることが知られ、溶液中の飽和度を低下させることで鉱物の溶解を促進する<sup>123, 124)</sup>。

第二に、地層処分環境の微生物量を明らかにする必要がある。つまり、これまで報告されている地下深部の微生物量を地層処分環境にそのまま適用することはきわめて危険であり、建設工事に伴う種々の無機および有機物の流入や急激な酸化環境への変動、閉鎖後の長期に渡る還元環境への大幅な移行に伴う微生物の増殖の可能性を検討する必要がある。建設工事に伴う変動では、窒素、リン、有機物等の流入量とこれらを栄養とした微生物増殖量の試算が行われ、その結果、埋戻し材中で $10^9$  cells/g dry オーダー、埋戻し材中の間隙水量に換算すると $10^{10}$  cells/ml オーダーの微生物増殖の可能性が指摘されている<sup>125-128)</sup>。一方、閉鎖後の還元環境への移行に伴う変動では具体的な増殖量の試算例はないが、微生物生息環境の酸化還元電位の変化に対応して、未利用の酸化還元ペアを用いたエネルギー獲得が可能となる。一般に深部地下水は地表水に比べて数倍以上高濃度の二酸化炭素を含むことから<sup>129)</sup>、これらを炭素源として利用した化学合成独立栄養細菌の増殖が十分に可能となるかもしれない。還元環境から湧出する地下水や温泉水の湧出口付近に広く認められるバイオマットなどの微生物の大量増殖はこのような新たな酸化還元ペアを用いたエネルギー獲得が可能となるためである<sup>130)</sup>。

以上のような微生物の増殖の可能性を考慮すると、これまで報告されている地下深部微生物量はスメクタイト

の溶解促進の指標とはなりえないことになる。早急に地層処分環境（特にアルカリ条件）での微生物の増殖の可能性と増殖した場合の微生物量を検討する必要がある。

## 5. 圧縮ベントナイトにおける短期的・長期的変質挙動

表題の「短期的」と「長期的」の区分は、廃棄物地下埋設後緩衝材が地下水に飽和するまでの不飽和期間とその後の飽和期間とにそれぞれ概ね対応する。その境界を再冠水時期と呼ぶ。再冠水の時期は周囲の地層の圧力水頭や透水系数に依存するが、およそ数10年から数100年程度と考えられている<sup>1)</sup>。再冠水の時期を挟んで緩衝材の被る物理化学的条件には差がある。再冠水以前の期間では緩衝材内部の温度は比較的高く、地下水の浸入も不完全であるためベントナイト緩衝材は水に対して不飽和状態にあると考えられる。緩衝材内部の被る温度は、オーバーパック内に格納する廃棄体の量、処分場での配置、および地上施設での貯蔵期間などによって異なる。サイクル機構による第2次取りまとめ<sup>1)</sup>では、その温度が $100^{\circ}\text{C}$ を超えない条件に設定されている。一方、スイスNAGRAでは、必ずしも $100^{\circ}\text{C}$ という上限にはこだわらず、最高温度 $160^{\circ}\text{C}$ に達する条件も考慮している<sup>134)</sup>。その場合でも、100年以内には緩衝材内部の温度は $100^{\circ}\text{C}$ 以下になるように設定されている。地層中の地下水は塩濃度の低い降水系と塩濃度の高い海水系の両方が想定されている。

再冠水後の緩衝材の温度履歴も初期条件によって変化するが、上記条件の時系列変化からは、緩衝材内部の温度は再冠水後には $100^{\circ}\text{C}$ を超えない状態にあると予想される。再冠水後の緩衝材内部は地下水によって飽和した状態にある。また、この期間には、オーバーパック側では腐食に伴う鉄イオンの溶出が進行し、1000年を超える時期になるとオーバーパックの破裂・ガラス固化体の溶出も起こり始める。セメント材料を用いた支保工側では、セメントから溶出した高アルカリ溶液の浸透が時系列的に継続しているなどといったシナリオが想定される。セメント材料から溶出する水のpHと主要溶存イオン種の経時変化は用いられるセメント材料や周囲の水理条件等に依存するが、ひとつの評価例はFig. 1に示されている。

以下では、処分場に設置したベントナイト緩衝材の被る変質作用について時系列的に評価し、そこでの検討事項について考察する。

### 5.1 圧縮ベントナイト条件での短期的な変質

ベントナイトの主成分はスメクタイトという鉱物のグループであり、ベントナイトの重要な特性である膨潤性、吸着性、陽イオン交換性は、スメクタイトの特性によるものである。また、ベントナイトの変質とは、膨潤性、吸着性、陽イオン交換性などの特性が消滅あるいは

減少することであるので、スメクタイトの特性である膨潤性、吸着性、陽イオン交換性が消滅あるいは減少することと同じである。スメクタイトは鉱物のグループ名なので、結晶構造を基に特性変化の議論ができる。そこで、ここではスメクタイトの結晶構造と特性との関係を議論し、その関係に基づき圧縮ベントナイト条件での短期的なスメクタイトの変質を議論する。

スメクタイトは、層（平板）が何枚も積み重なり、層と層の間にイオンや分子が挟まった構造を持っている。層と層の間に入るイオンや分子は容易に交換するので、交換性イオンまたは交換性分子と呼ばれる。交換性イオンには  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  などがあり、交換性分子にはエチレングリコールなどの有機分子、あるいは水分子などがある。

スメクタイトの層は、1枚の八面体シートと2枚の四面体シートでできており、2枚の四面体シートが1枚の八面体シートを挟むサンドイッチ構造になっている。八面体シートの陽イオンは、 $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , または  $\text{Fe}^{2+}$  であり、 $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , または  $\text{Fe}^{2+}$  は4個のOと2個のOHを配位している。四面体シートの陽イオンは  $\text{Si}^{4+}$  または  $\text{Al}^{3+}$  であり、それらの陽イオンは4個のOを配位している。4個のOのうち、3個が四面体シートの他の  $\text{Si}^{4+}$  イオンまたは  $\text{Al}^{3+}$  と結合しており、残りの1個は八面体シートの陽イオンと結合している。層は、Si-O結合、Al-O結合、Mg-O結合、Fe-O結合で結ばれている。これらの結合は強く切れにくい。特に、Si-O結合、Al-O結合は、非常に強い。つまり、層は強い結合で原子がつながっているため、層が壊れたり、層の内部のイオンが外部のイオンと交換したりすることは、簡単には起こらない。

スメクタイトが膨潤性、吸着性、陽イオン交換性などの特性を持つのは、スメクタイトの層が負の小さい電荷を持っているためである。層が負電荷を持っていると、電荷バランスをとるために、層間に陽イオンが入る。したがって、層と層の間の正電荷が両方の層の負電荷を引きつけるため、その結果として層と層が引きつけ合う。スメクタイトの層の負電荷密度が小さいことも重要である。層の負電荷密度が低いと、層間の正電荷密度も低くなる。層の負電荷密度と層間の正電荷密度がともに小さいので、層と層間イオンの引力も小さくなり、その結果として層と層が引き合う力も小さくなる。層と層との引力が小さいので、層間にイオンや分子が入りやすくなる。層間にイオンや分子が入りやすくなるので、層間に分子が侵入し体積が増加したり（膨潤性）、層間の陽イオンが交換したり（陽イオン交換性）する。また、層と層との引力が小さいと、層と層がはがれやすくなり、表面積が大きくなる。表面積が大きいと分子やイオンを吸着する能力も大きくなる（吸着性）。したがって、スメクタイトの層の電荷と、スメクタイトの重要な特性である膨潤性、陽イオン交換性、吸着性は密接に関係していると言える。

スメクタイトの代表的な鉱物としてモンモリロナイトがある。モンモリロナイトの層の理想的な化学組成は、 $[(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{0.33}$  と表される（ここでは、層間の交換性陽イオンは除いている）。この理想的な組成のモンモリロナイトの層電荷は -0.33 である。スメクタイトの仲間にはモンモリロナイトの他に、2八面体型としてバイデライト（理想式： $[\text{Al}_2(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{0.33}$ ）・ノントロナイト（理想式： $[\text{Fe}^{3+}2(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{0.33}$ ）、3八面体型としてサポナイト（理想式： $[\text{Mg}_3(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{0.33}$ ）などがある。理想的な結晶構造を考える限り、バイデライト・ノントロナイト・サポナイトの膨潤性や陽イオン交換性はモンモリロナイトと大差ない。5.3章に出てくるパーチェリンは蛇紋石の仲間、その理想式は  $[(\text{Fe}^{2+}_{3-x})(\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5(\text{OH})_4]$  と表される。層電荷はゼロである。クロライトの仲間には3八面体型と2八面体型があり、続成作用などでふつうに見られる鉱物種は3八面体型である。後者の2八面体型には2種類あり、四面体シートと八面体シートからなる2:1層中の八面体シートが2八面体型、層間の水酸化物層が3八面体型のスドーアイトやクッケアイト、どちらも2八面体型のドンバサイトなどがある。クロライトの層電荷は -0.8 から -1.2 程度である。

一方、スメクタイトと同様な構造を持つが、層電荷がスメクタイトよりも大きいためにスメクタイトのような特性を持たない鉱物がある。それは白雲母とイライトである。白雲母もイライトも、スメクタイトと同様に、層が積み重なり、層間にイオンや分子が挟まった構造となっている。層が、2枚の四面体シートが八面体シートを挟んだサンドイッチ構造を持つ点も同じである。四面体シートの陽イオンが  $\text{Si}^{4+}$  または  $\text{Al}^{3+}$  であり、八面体シートの陽イオンが  $\text{Al}^{3+}$  または  $\text{Mg}^{2+}$  である点も共通である（ただし、白雲母の八面体シートには  $\text{Mg}^{2+}$  をほとんど含まれない）。しかし、スメクタイトと白雲母・イライトとは層電荷が異なる。スメクタイトの層電荷が -0.2 から -0.6 程度にあるのに対して、イライトの層電荷は -0.7 から -0.9 程度、白雲母の層電荷は -1 である。層電荷の違いは、八面体シートの Mg/Al 比や四面体シートの Al/Si 比の違いによる。白雲母やイライトは、層電荷が大きいため、層と層との引力が強く、スメクタイトの特性である膨潤性、陽イオン交換性などの特性が消滅している。

以上を整理すると、スメクタイトの層内の構造は強い結合でできているので簡単には変化しないし、層の構造と化学組成（特に電荷）に変化がなければスメクタイトの特性は保持されるということになる。逆に、層の構造や化学組成が変化した場合は、スメクタイトの特性である膨潤性、陽イオン交換性、吸着性が変化する可能性が高い。層間にある交換性陽イオンの化学結合は弱いので層間の化学組成は比較的簡単に変化するが、層間の化学組成が変化したとしても層の構造（化学組成）が保持されている限り、スメクタイトの特性は変化しないと言え

そうだ。例えば、スメクタイトを熱して層間にある水分子を層の外に出したとしても、それだけでは層の構造と化学組成（電荷）は変化しないので、スメクタイトの特性は原理的には保持されると予測される。したがって、スメクタイトの変質を議論する上で重要なことは、層の構造や化学組成に変化があったかを見極めることである。

スメクタイトの特性と構造との関係が整理できたので、次に、圧縮ベントナイト条件での短期的なスメクタイトの変質を検討する。短期的とは、ベントナイトなどの人工バリアが設置されてから地下水が再冠水するまでの期間である。日本の場合、埋設が予定されている4万本のガラス固化体をすべて埋設するには約50年間かかるとされている<sup>1)</sup>。また、安全評価が終了するまでは回収可能な状態を保持することになっている。したがって、時間としては50~100年程度を考慮すれば十分であろう。また、温度は室温から160°C程度まで、圧力は1-2bar程度を検討すればよいことになる。緩衝材は基本的には不飽和状態にあるので、設置から50~100年程度は地下水が徐々に侵入している段階であるとみなせる。このような条件のもとでのスメクタイトの変質反応としては、スメクタイトが溶解して新たな鉱物が生成する反応、および温度上昇による脱水反応のふたつが考えられる。

最初に、スメクタイトが溶解し新たな鉱物が生成する変質を検討する。再冠水するまでの短期間では、このような変質が進行する可能性は少ないと考えられる。それは、ベントナイトが乾燥状態から湿潤状態への移行期間であるため十分な水は存在せず、水との反応が進行しにくい、あるいは進行したとしてもその程度は限られた範囲であろうと考えられるからである。また、ベントナイトの透水性が低い間隙水は移動しにくく、ベントナイトはもともと空隙に保持されていた水と長期間接していることになる。そのためベントナイトと間隙水の間には化学平衡が達成され、スメクタイトの溶解や新たな鉱物の沈殿などの化学反応は抑制されると考えられる。そうすると、モンモリロナイトの層の構造はそのまま残るので、モンモリロナイトの膨潤性、陽イオン交換性、吸着性などの特性もそのまま残ることになる。このように理想化して考えると、モンモリロナイトの溶解反応を伴う変質は再冠水までの短期間においては顕著でなく、この種の変質は再冠水後の影響として捉えられるべきである。

次に、スメクタイトの変質に関するもうひとつの重要な反応である、温度上昇によるスメクタイトの脱水反応を検討する。一般に温度が上昇すると固体内の揮発成分は気体として外部に放出される。スメクタイトも揮発成分として水を含んでいるので、温度が上昇すると水が気体として外部に放出される。スメクタイトの脱水反応には2種類ある。ひとつは層間にある水分子の脱水であり、もうひとつは層内のOH<sup>-</sup>どうしが反応して水分子

になる脱水反応である。

最初の脱水反応として、層間にある水分子の脱水反応を検討する。層間にある水分子は、液体の水とほぼ同様なギブスの自由エネルギーを持っているために、液体の水と同様な挙動をする。すなわち、再冠水前の不飽和状態では圧力(1~2bar程度)が低いので100°C前後で層間水は気体として外部に放出される。しかし、層間水が外部に放出されたとしても、層の構造は不変であるために、スメクタイトの特性である膨潤性、陽イオン交換性、吸着性は不変であり、温度が下がれば層間には水は戻り(これを複水という)、スメクタイトが再び膨潤性を取り戻す可能性は高い。理想的な場合を考えるなら、この脱水反応によって、ベントナイトの特性はほとんど変化しないとしてよい。しかしながら、実際のベントナイトの生成過程は多様であるため、構成鉱物としてのスメクタイトの結晶構造や化学組成は変化に富み、上述の理想的な構造や組成を持たないのがふつうである。その結果、たとえば、層間にK<sup>+</sup>やCs<sup>+</sup>をもつスメクタイトが一旦脱水すると、層間イオンの固定化が起こり、複水挙動や陽イオン交換性に変化が生じることなども知られている(詳細は5.2章参照)。したがって、緩衝材として使用するベントナイト中のスメクタイトの鉱物学的キャラクタリゼーションをきちんと行うこと、一方では種々のスメクタイトを使って温度履歴と特性変化の関係を定量的に検証しておくことが必要となる。

第2の脱水反応として、層内のOH<sup>-</sup>どうしが反応して水分子として放出される脱水反応を検討する。この脱水反応では、層内の酸素原子ひとつがH<sub>2</sub>Oとなって外部に放出されるために、Al-O結合が切断され八面体シートの構造が破壊されるので、スメクタイトが層状構造でなくなる可能性がある。層状構造でなくなるとスメクタイトの特性である膨潤性が消滅する可能性がある。この反応は固体内でのAl-O結合の切断など遅い反応を含むために、考える最高温度である160°C程度でも短期間(1年以内)では反応が進まない可能性が高い。実際、熱分析でこの脱水反応が起こるのは500°C前後の温度である。しかし、さらに長期間(例えば100年程度)では低温(例えば160°C)においてもこの脱水反応が進行する可能性はあり得る。

以上をまとめると、圧縮ベントナイト条件での短期的なスメクタイトの変質については、温度上昇による脱水に伴うスメクタイト本来の特性変化の理解が重要な研究課題と言える。特に、層内のOH<sup>-</sup>どうしが反応して水分子になる脱水反応が重要である。層の溶解反応と新たな鉱物の沈殿については、冠水前に反応が進行する可能性が低いので、冠水後の長期的な変質として検討する。

温度上昇による脱水反応に伴う変質に関しては、すでに研究例がある。その研究では、4種類のベントナイトにつき130°C、120日以下の条件で変質実験が行われており、温度上昇がベントナイトの特性に与える影響は小さいとの結果が得られている<sup>136-140)</sup>。この実験において脱

水反応がベントナイトの特性に与える影響が小さかったのは、層間の水分子の脱水反応だけが進行し、層内のOH<sup>-</sup>どうしが反応して水分子になる脱水反応が進行していないためだと考えられる。層内のOH<sup>-</sup>どうしが反応して水分子になる脱水反応がほとんど進行しなかったのは、反応時間(120日間)が短かったためかもしれない。100年間ほど経過するとこの脱水反応が進行する可能性もあるので、それを確認するための実験が必要である。そのためには、100年間の反応実験を実施できればよいが、そのような長期間の実験は難しい。そこで、高温(例えば200-500°C)で加速実験を行い、高温での実験結果をアレニウスプロットで外挿して、低温(例えば50-160°C)での反応速度を予測する方法を検討したい。

再冠水前の変質としては、その他に黄鉄鉱の酸化作用に伴う変質も懸念される。天然のベントナイトはしばしば黄鉄鉱を随伴する。初期の酸化的な環境ではこの黄鉄鉱が酸化分解し、硫酸酸性溶液となりスメクタイトの変質に影響することが予想される。ベントナイト中の黄鉄鉱の量とその挙動については検証しておくことが望まれる。

## 5.2 緩衝材仕様設計における「ベントナイトの変質」研究の位置づけと方向性

### 5.2.1 ベントナイト系緩衝材の仕様設計の考え方

社団法人土木学会・原子力土木委員会・地下環境部会が2004年6月に取りまとめた報告書<sup>135)</sup>「高レベル放射性廃棄物地層処分技術の現状とさらなる信頼性向上にむけて—土木工学に係わる技術を中心として—」において、緩衝材の仕様設計で考慮すべき要件は、大別して「バリア性能に関わる1次的な要件項目」と1次的な要件項目となる機能や他のバリアの機能を損なわないための「その他の機能・特性に係わる2次的な要件項目」とが考えられている。「バリア性能に係わる1次的な要件項目」とは、①止水性、②核種収着性、③コロイド濾過性、④長期健全性である。「その他の機能・特性に係わる2次的な要件項目」は、①自己シール性、②熱伝導性、③化学的緩衝性、④オーバーバック支持性、⑤応力緩衝性、⑥透気性、⑦製作・施工性である。

以上の要件項目すべてに応じて緩衝材の仕様を設計するのであるが、具体的に設計すべきパラメータは、緩衝材の厚さと材質(ベントナイトの種類、締固め密度、砂・ベントナイトの配合割合)である。しかし現段階において、緩衝材の要件項目すべてについて定量的な値が示されていないわけではない。したがって、各現象の検討すべき期間を考慮し、各要件項目の重要性を加味して、A:緩衝材単独として設計できる要件、B:人工バリアシステム全体における設計で考慮すべき要件、C:性能評価等において確認すべき要件、に分類し直し設計を行う方法が現在提案されている<sup>135)</sup>。この考えに基づき構築した緩衝材の設計手順の全体フローをFig. 14に示す。

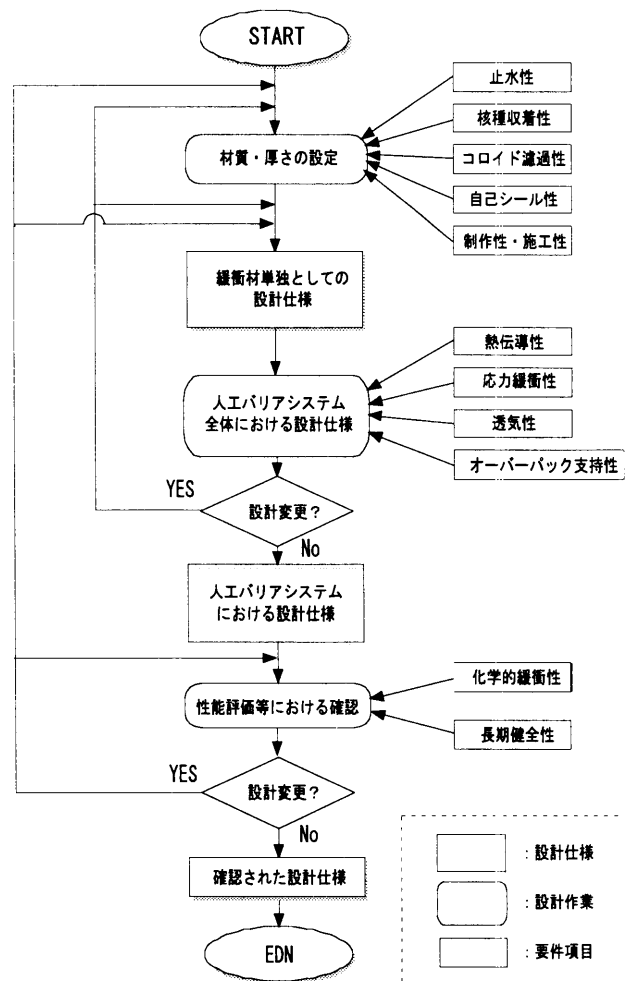


Fig.14 Current designing flow-chart for buffer material in Japanese program.

処分候補地選定段階においては材料の選定も行われておらず、処分場環境も明確でないと考えられるので、施設周辺の環境条件については文献などを参考に想定し検討を進めることとされている。材料条件については、国内外で研究・調査されているベントナイトの材料特性を想定し、これらを前提条件として、A:緩衝材単独として設計する要件に対する設計を主に行う。A:緩衝材単独として設計する要件とは、「バリア性能に係わる1次的な要件項目」の①止水性、②核種収着性、③コロイド濾過性、及び「その他の機能・特性に係わる2次的な要件項目」の①自己シール性、⑦製作・施工性とされている。

そして、B:人工バリアシステム全体における設計で考慮すべき要件やC:性能評価等において確認すべき要件に対して、前提とした環境条件及び材料条件の下での成立性を確認する。「ベントナイトの変質」は、「バリア性能に係わる1次的な要件項目」の④長期健全性に位置づけられるとされ、Fig. 14の設計手順フローでは、C:性能評価等において確認すべき要件に含まれている。

土木学会・地下環境部会<sup>135)</sup>では、Fig.14に示す設計手順フローは、現段階でのデータ取得状況や技術レベル

に応じて構築されたものであり、引き続き行われる処分予定地選定段階以降の設計では、要件の見直しや精度の高いデータ等の観点からの設計手順の見直しを図っているとされている。

### 5.2.2 仕様設計におけるベントナイト変質に関する状況

前節で述べた通り、データ取得状況や技術レベルに応じて構築された現段階での設計手順フローでは、「ベントナイトの変質」は緩衝材の要件項目の長期健全性に位置づけられている。長期健全性は、「バリア性能に係わる1次的な要件項目」の一つであり、バリア性能に直接関与する重要な要件項目である。しかし、Fig.14に示される設計手順フローでは、C：性能評価等において確認すべき要件に位置づけられ、最終的に確認する段階において検討すべき要件項目になっている。

緩衝材に限らず、工学的な仕様設計とは、“ある事象”に対して対応できるように、“構造材料の特定”を行い、その“形状や寸法”を、それ相当の論理的背景に基づき、具体的かつ定量的に決定することである。緩衝材の場合、先述の“ある事象”とは、前章に述べたすべての要件項目であり、“構造材料の特定”は使用するベントナイトの選定や砂とベントナイトの配合割合であり、“形状や寸法”は、緩衝材の乾燥密度や寸法に相当する。

Fig.14の設計手順フローにおいて、A：緩衝材単独として設計する要件に分類された「バリア性能に係わる1次的な要件項目」の①止水性、②核種収着性、③コロイド濾過性、と「その他の機能・特性に係わる2次的な要件項目」の④自己シール性、⑦製作・施工性については、現段階で、これらに対して対応できるように、ベントナイトの選定、砂とベントナイトの配合割合、緩衝材乾燥密度及び寸法を決定するに足るデータベースの構築、理論的背景を持った設計方法の確立がほぼなされている。これに対して、「ベントナイトの変質」をはじめとする長期健全性については、上記のような設計項目を定量的かつ具体的に決定するまでのデータベースの構築

や設計手法の確立がなされていないことから、現段階では、C：性能評価等において確認すべき要件に位置づけられているものと考えられる。

### 5.2.3 ベントナイト変質に関与する工学的特性調査と仕様設計への貢献

本来、「ベントナイトの変質」は長期健全性に位置づけられ「バリア性能に係わる1次的な要件項目」の一つであることから、将来的には、Fig.14の設計手順フローにおけるA：緩衝材単独として設計する要件に位置づけられるべきであり、これを目指した研究や工学的調査が行われるべきである。そこで大橋・小峯らは、温度履歴によるベントナイトの変質に着目して、工学的特性として自己シール性に大きく関与する膨潤特性について調査を実施している<sup>136,137)</sup>。また、小峯・緒方らも、その先駆的な研究成果を報告してきている<sup>138-140)</sup>。

大橋・小峯らは、Fig.15に示すような膨潤圧・膨潤変形特性を精度よく測定できる実験装置を活用して、様々な温度履歴条件の下での各種ベントナイトの膨潤特性データベースの構築を行っている<sup>136,137)</sup>。また、メチレンブルー吸着量試験や膨潤特性実験の際のベントナイト供試体周辺の水質分析により、温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性の変化メカニズムの解明も合わせて行っている。

現在までに4種類のベントナイト（クニミネ工業・クニゲルV1、日商岩井ベントナイト株式会社・ボルクレイ、クニミネ工業・クニボンド、日商岩井ベントナイト株式会社・MX-80）に対して温度130°C、期間120日以下の温度履歴条件で膨潤圧・膨潤変形の実験的調査が行われ、以下の事項についておおよそ明らかにされている。なお根拠となる詳細な実験データについては、以下の文献を参照されたい<sup>136-140)</sup>。

- ① 設定された温度履歴条件下では、いずれのベントナイトも膨潤圧特性に及ぼす温度履歴の影響は小さいものと思われる。
- ② 膨潤変形特性においては、Na型でモンモリロナイト

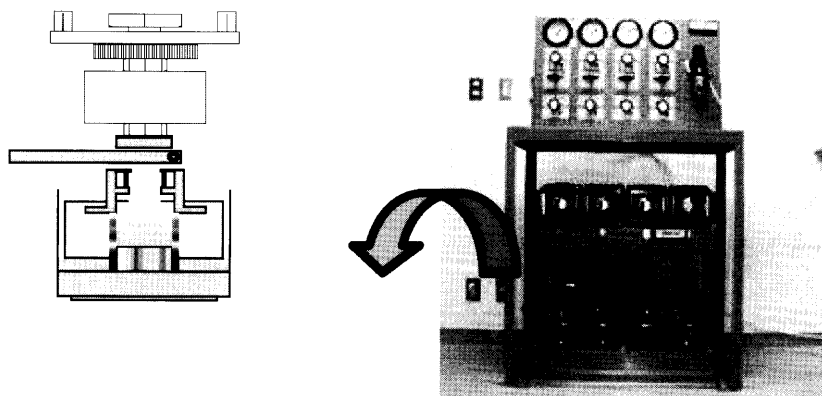


Fig. 15 Test apparatus for measuring swelling characteristics of bentonite based materials.



含有率が高いベントナイトは温度履歴の影響は小さい。この知見は、ベントナイトの選定に貢献するものと思われる。

- ③ 緩衝材の乾燥密度を高くする、すなわち高圧でベントナイトを締め固めることによって温度履歴の影響を軽減することができる。この知見は、緩衝材の設計乾燥密度の設計に貢献できる。
- ④ Na型ベントナイトはCa型と比較すると、温度履歴の影響は小さい。
- ⑤ 今回実験に使用したベントナイトの中では、MX-80の場合、温度履歴の影響が極めて小さかった。
- ⑥ 温度履歴により最大膨潤率が低下した要因は、モンモリロナイトの結晶層間と土粒子周辺の水溶液とのイオン濃度差が低下することによる浸透圧の低下に起因しているものと考えられる。

以上の実験により順次構築される、温度履歴を受けたベントナイトの膨潤特性データベースは、温度履歴を受けにくいベントナイトの特長を明確にし、適切なベントナイトの選定に活用できるものと期待される。またデータベースに基づき、想定される温度履歴条件により膨潤特性が低下する割合を定量的に算出することができ、それに応じた自己シール性の観点からの緩衝材の仕様設計が可能になるものと考えられる。

#### 5.2.4 工学的仕様設計を念頭に置いたベントナイト変質研究の方向性

前節に述べた内容はもちろん、温度履歴にのみ着目したベントナイトの変質を考慮した仕様設計への貢献の例を示したものであり、その他、高アルカリ環境下でのベントナイトの溶解やセメント溶脱水によるCa型化などについても、単にメカニズムの解明に留まらず、現実的な環境条件、材料条件でのデータベースの構築を行うことにより、緩衝材の仕様設計に直接利用できる成果となり得ると考えられるので、このような研究展開が今後必要である。

先にも述べたが、土木学会環境部会で示されたFig. 14の設計手順フローは、各選定段階において得られる材料条件や処分施設周辺の環境条件について可能な限り考慮した設計を行うことになっている。したがって、「ベントナイトの変質」に関する研究成果も、緩衝材の仕様設計に直接利用できる成果として取りまとめられるならば、A: 緩衝材単独として設計する要件に位置づけられ、より高度化した設計手順フローの構築に貢献できる。

#### 5.3 圧縮ベントナイト条件での長期的な変質

再冠水以後のいわゆる長期的な変質は、スメクタイトの溶解とそれに付随する二次鉱物の沈殿である。この変質の主体は、5.1章で指摘したように、スメクタイトの結晶構造の改変に伴う変質である。ここでの問題は、処分場環境においてベントナイト緩衝材にどのような変質

が起こり、それらが時間とともにどのように進行し、結果として緩衝材の性能にどのような影響を及ぼすのかということを確認かつ定量的に把握することである。一般にスメクタイトの結晶構造の改変に伴う変質は天然でも長い時間かかって進行する。そのため、処分場環境を模擬した実験室における実証には限界があり、天然事例との比較(ナチュラルアナログ研究)が必須となる。しかしながら処分場と天然環境では初期条件や境界条件が異なるため、必ずしも適当な事例は見つからない。高アルカリ環境におけるナチュラルアナログの例として研究されているヨルダン・マカーリン<sup>141,142)</sup>の場合でも、周囲の岩石はベントナイト層ではないので直接的なデータは提供してくれない。

Atkinson and Guppy<sup>19)</sup>のモデルによれば(Fig. 1)、地下水によって長期間(>10<sup>4</sup>年)浸出を受けたセメント材料からの溶脱水は基本的にはCaイオンに富むアルカリ溶液である。このような溶液に曝されたスメクタイトは陽イオン交換によりCa型化が進行する。したがって、ここで考えなければならないベントナイト緩衝材の長期変質としては、Ca型スメクタイトのCa(OH)<sub>2</sub>溶液による変質が主体となることは間違いない。しかしながら、Fig. 1で示されているように、セメント材料から溶脱した初期の高アルカリ溶液(pH>12.5)の起源はセメント材料中に混入するNa, Kであると言われている<sup>19)</sup>。Naは海水系の地下水や溶解するベントナイトからも供給されるのでその挙動の理解は重要である。Kイオンはイライト化やある種のゼオライトの生成には必須の元素であるため、その挙動にも注意を払う必要がある。また、ベントナイトを構成するスメクタイトは一般に狭義のモンモリロナイトの組成に近いので、その溶解に伴って多量のMgが地下水に供給される。海水系の地下水の場合には、もともと海水にかなりの濃度のMgが含まれているため、Mgの挙動についても注意するべきである。Feの挙動の重要性はすでに2章で指摘されている。その他、アルカリ条件下でのベントナイトの溶解に伴って珪素やアルミニウムも溶出する。このように多種類のイオンを含む高アルカリ溶液とベントナイト緩衝材との反応を考慮すると、スメクタイトの溶解、イライト化、バイデライト化、ゼオライト化、CSH鉱物の生成、シリカセメンテーション、クロライト化などの変質作用が長期変質シナリオとして想定されることになる<sup>1)</sup>。アルカリ条件下でのスメクタイト自体の溶解反応については3章で詳述されている。また天然の塩アルカリ湖環境における粘土鉱物の変質に関する研究例はすでにレビューされている<sup>143)</sup>。そのレビュー以降も、高塩濃度あるいは高pH環境条件下でのスメクタイトの鉱物学的変質に関する実験研究は多数報告されている<sup>64,144-151)</sup>。以下ではそれらを中心に解説する。

Mosser-Ruck and Cathelineau<sup>147)</sup>はMX-80を使用し、NaCl及びMgCl<sub>2</sub>中で、pH6.5と13、温度<150°C、580日での変質実験を行っている。高塩濃度条件下の結果に



よると、スメクタイトの積層構造の変化、粒度分布変化、および水分含有量の変化は認められたが、顕著なイライイト・クロライイト化は認められなかった。彼らは、分析電子顕微鏡 (AEM) による粒子ごとの化学分析を行い、反応の進行に伴ってカオリナイトやパイロフィライトが生成している可能性を指摘している。K 以外のアルカリ・アルカリ土類金属イオンを含む高塩濃度条件下では、イライイト化の起こる温度が上昇する (言い換えれば、低温ではイライイト化が進むためにはより長い時間が必要となる) ことは天然の事例でも報告されている<sup>152)</sup>。しかし、カオリナイトやパイロフィライトが生成したという結果は、本報告が初めての例であると思われる。実際に有意の量のカオリナイトあるいはパイロフィライトが生成するとは思えないが、Mosser-Ruck and Cathelineau<sup>147)</sup> が指摘した事実は、スメクタイトの変質が元の組成に比べて Al に富む方向へ進行することを示唆したものである。この点はこれまでに想定されているバイデライト化変質シナリオとも関係するので注意を要する。また、スメクタイトの変質過程に関する従来の研究では XRD による検討が主体であったが、その手法では微弱な変質はほとんど検出されていない。Mosser-Ruck and Cathelineau<sup>147)</sup> の研究は微弱な変質を検出するのに鉱物粒子ごとの元素分析が有効であることを示唆している。

高 pH 条件下でのスメクタイト変質の特徴は、それ自体の溶解を除くと、low-charge スメクタイトから high-charge スメクタイトへの変化 (あるいはバイデライト化) が主体であり、顕著なイライイト化は認められていない<sup>146)</sup>。このことはフランス処分場 (Meuse-Haute Marne) の粘土層を用いた研究でも確認されている<sup>149)</sup>。これまでに提案されているスメクタイトのイライイト化反応の速度モデルに基づいたシミュレーション研究では、モデルに不確実性はあるものの、100°C 以下の温度、海水程度の K イオン濃度条件を仮定した場合、緩衝材が健全に保持される必要のある期間 (10<sup>4</sup> ~ 10<sup>5</sup> 年のオーダー) 内では、顕著なイライイト化 (50% 以上のイライイト化の進行) の起こる可能性は低いことが指摘されている<sup>134)</sup>。スメクタイト層間に侵入した K イオンが即座にイライイト化に寄与するとした極端なモデル<sup>153)</sup> においても、緩衝材中で拡散場が担保され K イオン濃度が低く抑えられるならばイライイト化の可能性は極めて低いものと評価されている。したがって現状では、現在想定されている処分場環境の温度・K 濃度条件下では、イライイト化の可能性は低いと予想される。一方で、初期に発生する高アルカリ溶液中の K イオンの挙動については必ずしも十分に理解されているわけではない。再冠水後の初期に供給される K イオンによってどのような変質が起こり、それが、その後の履歴にどのように影響するかという点は検討の余地があるように思える。

高塩濃度及び高 pH 環境条件下でのベントナイト変質としては、スメクタイトの溶解に伴って生成する二次鉱

物、とくにゼオライト・CSH 鉱物の出現が性能評価上重要である。これまでに多くの研究がなされているにもかかわらず、生成物の種類は実験ごとに異なり、必ずしも明確に特定されていない<sup>151)</sup>。ゼオライト鉱物としては一般に、Na-rich の環境ではアナルサイト、Na+K-rich の環境ではフィリップサイト・クリノプチロライトであり、Ca-rich の環境では C-S-H 鉱物のみでゼオライトは報告されていない。一方で、塩・アルカリ湖を含む天然環境では数多くのゼオライトや長石の生成が知られている<sup>143)</sup>。物質移行によるベントナイト変質のシミュレーション研究<sup>154-156)</sup> ではそれぞれに適当な鉱物種 (信頼できる熱力学データが公表されている鉱物種) を採用し計算しているが、採用された鉱物種が実験で実際に観察された例は少ない。つまり実際の処分場環境で何が生成するのか現状では明確でないのである。したがって、まずはどの条件下で何が生成するのかを検証することが先決である。データが不足している状況でシミュレーション研究を行う場合には、計算に採用する鉱物種を選択する根拠として、天然に卓越する鉱物種を選ぶことが重要である。稀にしか産出しない鉱物種を検討する必要はないかもしれない。塩アルカリ湖環境やヨルダン・マカーリンからの報告を参考にすると<sup>143)</sup>、検討すべきゼオライト鉱物としては、アナルサイト、フィリップサイト、エリオナイト、チャバサイト、クリノプチロライト (ヒューランダイト)、ローモンタイトである。その他のゼオライト鉱物は記載があってもその頻度は極めて少ない。ただし、これらの天然環境が処分場環境と一致しているわけではないことも忘れてはならない。

上に挙げたゼオライト鉱物にはいわゆる準安定相も含まれている。準安定相は時間とともに安定相へ変化するからといって、安定相のみを検討対象とすることは危険である。天然と処分場環境を比較すると初期条件や境界条件は明らかに異なっている。また、ゼオライト鉱物・CSH 鉱物が生成する場合、必ずしも熱力学的安定相が直接沈殿生成するのではなく、溶液からの沈殿反応の多くで見られるように、非晶質物質の沈殿、それに続く準安定相の形成、安定相への変化といったオストワルドの段階則に沿った鉱物の生成過程が進むと考えられる。緩衝材の長期変質挙動は時間の関数として捉える必要がある。途中で生成する準安定相の効果を無視することは誤った結論を導く可能性がある。この研究には準安定相を含む多くの鉱物に対する信頼性の高い熱力学的データの取得も不可欠であることは言うまでもない。また、シミュレーション研究では一般に、二次鉱物の沈殿速度をスメクタイトの溶解速度ほど厳密には定義しておらず、多くの研究で瞬時沈殿 (部分平衡近似) を採用している。二次鉱物の沈殿速度を求めることはスメクタイトの溶解速度を求めることよりもより一層の困難を伴うが、少なくともアナルサイト、CSH 鉱物などの主要鉱物の沈殿速度は定量的に把握しておく必要があると考えられる。

オーバーパックの腐食に由来するFeイオンの存在を考慮すると、2章で採り上げたFe型スメクタイト、Fe架橋体スメクタイト、ノントロナイトのほかに、クロライト、パーチェリン等の生成も可能性がある。金属鉄や鉄酸化物と2八面体型スメクタイトとの混合物を用いた熱水条件下でのクロライトやパーチェリンの生成に関するこれまでの研究<sup>10, 157)</sup>をみると、データの再現性に乏しく必ずしも一致した結果は得られていないように見える。さらに系統的な実験が必要である。上述したシミュレーション研究<sup>154-156)</sup>では、ノントロナイト・黒雲母以外に、Feイオンを含む鉱物はほとんど検討されていない。Feを含む鉱物として実際に何が生成するのか、あるいは何も生成しないのか検証されなければならない。関連する内容として、Mgの挙動が挙げられる。一般にアルカリ環境では、Mgイオンは $Mg^{2+} + 2OH^{-} = Mg(OH)_2$ 反応にともなってブルーサイトとして沈殿すると仮定できる。シミュレーション研究の多くもブルーサイトを採用している。一方で、天然の例をみると、海洋底における海水と岩石との反応では、反応の進行につれて次第に海水からMgが除去されることが知られている<sup>158)</sup>。この反応は本質的には上記のブルーサイトの生成反応で記述される。しかし、実際の海底変質玄武岩や塩アルカリ湖の変質生成物を見ると、鉱物種としてのブルーサイトの生成は稀で、その代わり低温でサポナイト、高温で混合層鉱物あるいはクロライトが生成している<sup>143, 158)</sup>。つまり、SiやAlといったMg以外の元素が共存する環境ではブルーサイトとして沈殿するのではなく、それを構造単位としてつ他の層状珪酸塩鉱物として沈殿するのである。したがって、クロライトとパーチェリンに加えて、サポナイト、ノントロナイト、Feに富む2八面体型スメクタイト、それらの混合層鉱物等の生成、さらにはそれらの鉱物のFe<sup>2+</sup>固溶体の効果についても十分に理解しておく必要がある。ここで対象としているクロライトは3八面体型のものである(5.1章参照)。ベントナイト中のモンモリロナイトは2八面体型であるので、3八面体型クロライトの生成はモンモリロナイト八面体層の元素置換によって起こるのではなく、モンモリロナイトの結晶構造の破壊(すなわち、溶解)、それに続く再結晶化作用によって進行するものと考えられる。しかしながら、溶け残りのスメクタイトの層間にブルーサイトシートが析出しクロライトへ変換する反応も否定できない。その際生成するクロライトは2八面体型クロライト(スドーアイト)であると予想される。

これまでセメントとの相互作用とオーバーパックとの相互作用の観点からベントナイトが被る可能性が高いスメクタイト結晶構造の改変に伴う変質について述べてきた。上記の変質が実際に発生するのか、それともしないのかという確証試験はこれまでも数多くなされてきて、想定された変質シナリオはある程度再現されてきている<sup>134)</sup>。しかしながら、その実験の多くはいわゆる液/

固比の大きな条件(10~200程度)で行われたものであり、圧縮条件(例えば乾燥密度1.6g/cm<sup>3</sup>)での実験例は少ない。最近報告されたNakayamaらの研究<sup>64)</sup>は数少ない例のひとつである。一般に圧縮条件下では水と固相の接触が制限されるため反応の進行は遅くなる。このため、現在行われている圧縮ベントナイトを用いた短期間(1~2年程度)の変質確証試験においては有意の変質は認められていない。実験家としては、この種の実験はできれば避けて通りたいところだが、実験は継続する必要があり、避けては通れない類いのものである。なぜなら、たとえば、現在検討されている圧縮条件のベントナイトの空隙率から液/固比を算出してみると約0.25となる(液/固比=(水の密度×空隙率)÷[(ベントナイトの密度)×(100-空隙率)]、水の密度1.0g/cm<sup>3</sup>、スメクタイトの密度2.65g/cm<sup>3</sup>、圧縮ベントナイトの乾燥密度1.6g/cm<sup>3</sup>、空隙率40%とする)。拘束環境でスメクタイトが水に飽和し膨潤している場合には、層間に存在する水を固体の一部とみなすと、実際の液/固比はさらに小さくなる<sup>159, 160)</sup>。ここでは閉じた系を仮定しているが、上の値はこれまでの実験で採用された液/固比と比べて桁違いに小さい。透水性などの特性は水に飽和した状態で供試体の密度の関数として測定されているので、工学的観点からすると、これまでに取得されたデータがそのまま利用できるかもしれない。しかしながら、粘土科学の観点からみると、イオン交換性、拡散、あるいは溶解・二次鉱物の沈殿といった現象に対する圧縮状態の効果(束縛空間における溶液反応の実態)はほとんど未解明であると言える。たとえば、スメクタイトが圧縮されると粒子間の電気二重層が互いに接近する。その結果、電気二重層中に存在する陰イオンは層間から外へ排除されることになる。これを陰イオン排斥効果という<sup>160, 161)</sup>。陰イオン排斥効果が卓越すると、単純な浸透圧平衡モデルから予想される水組成とは異なる組成の水が粘土の粒子間隙に存在することになる<sup>160, 162)</sup>。陽イオン交換反応に対するこの効果は軽微であるとの考えもあるが<sup>160)</sup>、スメクタイトの溶解反応や二次鉱物の沈殿生成反応に対する影響は未知である。スメクタイト層間に存在する水の性質の理解も十分には進んでいない。鉱物の溶解・沈殿反応は鉱物表面反応であるため、圧縮状態(あるいは液/固比の小さい状態)における鉱物表面積と外部水との関係の理解なしでは反応の予測は不可能である。この問題は圧縮ベントナイトの空隙構造とも関係する。圧縮ベントナイトにおいてタクトイドとみなせる層間といわゆる空隙との比率はどれくらいで、それぞれに含まれる水やイオンの挙動はどのように関係しているのか、などと言った点は必ずしも明確でない。さらに緩衝材中のスメクタイトが溶解した場合、その割合と沈殿した二次鉱物のモル体積から緩衝材の空隙率変化を予測しているが<sup>154)</sup>、変質を被った緩衝材の空隙構造に関する実際のデータは取得されておらず、確証の段階に到っていない。

上に述べた事項は結局のところ性能評価上の影響は軽微であると結論されるかもしれない。しかしながら、緩衝材の変質にかかわる反応をサイエンスの立場から原理に立ち返って理解しようとするならば、この種のマイクロ現象を正しく理解しておかなければならないと言える。ただし、その結果を放射性廃棄物処分の問題へ応用するためには、実施する実験系が緩衝材の被る条件を正しく反映しているかどうかを充分吟味した上で、どの種のデータが本質的に重要であるのか、何をモニターすればよいのかを見極めた実験計画を立てる必要がある。そして、できれば、取得するデータは既存のデータと比較検討できるような性質のものであることが望ましい。

## 6. おわりに

本稿では、処分場環境において緩衝材が被ると予想される変質のうち、特に緩衝材の性能評価上重要と考えられる(1) オーバーバックとの相互作用、(2) セメント材料との相互作用、(3) スメクタイト溶解における微生物影響、及び(4) 圧縮条件での短期的・長期的変質影響に焦点を当て、粘土科学の側面から最近の研究の動向と今後の研究展開について述べてきた。高レベル放射性廃棄物の地層処分に関しては、すでに坑道の設計や材料の選定、仕様といった具体的検討がなされる段階にいたっている。そのような工学的側面からみると、ここで述べたことはあまりにも原理に偏り、ベントナイト緩衝材で起こる変質のメカニズムを追求しすぎているのではといった批判を受けるかもしれない。しかしながら、具体的な処分候補地は未定、緩衝材の選定も未定、さらに地下水組成なども不確定の状況においては、いずれの状況にも対応できるように、想定される現象の原理を正確に理解しておくことこそが重要であると考えられる。一方で、5.2章で指摘したように、ベントナイト変質の研究が地層処分という全体の枠組みの中でどのように位置づけられているのかという視点は常に持つておかなければならない。ベントナイト緩衝材の研究には工学的側面と理学的側面がある。その研究においては双方が協力し合って邁進することが重要であり、その結果、放射性廃棄物の地層処分技術の信頼性も向上するものと考えられる。

## 謝 辞

本解説に記載した内容は、(財)原子力安全研究協会に設置された「緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会」における3年間の議論に基づいている。その間、核燃料サイクル機構の油井三和氏、柴田雅博氏、神徳敬氏、陶山忠宏氏には多くの有益なご議論をいただいた。また、資料の整理や円滑な委員会運営に際して原子力安全研究協会の方々にはお世話になった。ここに記して謝辞を申し上げる。

## 引用文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構 (1999) わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—分冊2 地層処分の工学技術, TN1400 99-022.
- 2) Stucki, J.W. (1988) Iron in Soils and Clays Minerals, J.W. Stucki, B.A. Goodman, U. Schwertmann (Eds.), D. Reidel Pub., Dordrecht, 893pp.
- 3) Stucki, J.W., Lee, K., Zhang, L. Z. and Larson, R.A. (2002) Pure Appl. Chem., 74, 2145-2158.
- 4) Kamei, G., Oda, C., Mitsui, S., Shibata, M. and Shinozaki, T. (1999) Eng. Geol., 54, 15-20.
- 5) Kozai, N., Adachi, Y., Kawamura, S., Inada, K., Kozaki, T., Sato, S., Ohashi, H., Ohnuki, T. and Banba, T. (2001) J. Nucl. Sci. Technol., 38, 1141-1143.
- 6) Huang, F.C., Lee, J.F., Lee, C.K. and Chao, H.P. (2004) Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 239, 41-47.
- 7) Klopogge, J.T. (1998) J. Porous Mater., 5, 5-41.
- 8) Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B. and Bollinger, J. (2002) J. Colloid Interf. Sci., 255, 52-58.
- 9) Anantatmula, R.P. (1985) Sci. Basis Nucl. Waste Manage. VIII, 273-278.
- 10) Guillaume, D., Neaman, A., Cathelineau, M., Mosser-Ruck, R., Peiffert, C., Abdelmoula, M., Dubessy, J., Villieras, F. and Michau, N. (2004) Clay Miner., 39, 17-34.
- 11) Torstenfelt, B. and Allard, B. (1984) Sci. Basis Nucl. Waste Manage. VII, 789-795.
- 12) Idemitsu, K., Tachi, Y., Furuya, H., Inagaki, Y., Arima, T. (1996) Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XXI, 683-690.
- 13) Idemitsu, K., Xia, X., Ichishima, T., Furuya, H., Inagaki, Y. and Arima, T. (2000) Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XXV, 261-266.
- 14) Idemitsu, K., Tachi, Y., Furuya, H., Inagaki, Y. and Arima, T. (1998) Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XXIII, 351-358.
- 15) Ellis, J.H., Phillips, R.E. and Barnhisel, R.I. (1970) Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34, 591-595.
- 16) Madsen, F.T. and Kahr, G. (1991) Nagra Tech. Ber., Nationale Genossenschaft fur die Lagerung radioaktiver Abfalle 91-28, 17pp.
- 17) Idemitsu, K., Furuya, H. and Inagaki, Y. (1993) Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XVI, 467-474.
- 18) 小崎 完・河辺英樹・玉井秀明・佐藤正知・大橋弘士・高田實彌・森山裕丈 (1996) 放射性廃棄物研究

- 3, 33-40.
- 19) Atkinson, A. and Guppy, R.M. (1988) Evolution of pH in radwaste repository. UKAEA Tech. Rpt. R12961, AEA, Harwell.
- 20) Lasaga, A.C. (1995) Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals, A.F. White and S.L. Brantley (Eds.), *Rev. Mineral.*, **31**, 23-86.
- 21) Lasaga, A.C. (1998) Kinetic Theory in the Earth Sciences. Princeton UP., Princeton, 811pp.
- 22) Lasaga, A.C., Soler, J.M., Ganor, J., Burch, T.E. and Nagy, K.L. (1994) *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2361-2386.
- 23) Bauer, A. and Berger, G. (1998) *Appl. Geochem.* **13**, 905-916.
- 24) Carroll, S.A. and Walther, J.V. (1990) *Am. J. Sci.* **290**, 797-810.
- 25) Huertas, F.J., Caballero, E., Jimenez de Cisneros, C., Huertas, F. and Linares, J. (2001) *Appl. Geochem.* **16**, 397-404.
- 26) Sato, T., et al. (2003) *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, S1, A415.
- 27) Sato, T., et al. (2004) Proceedings of the International Workshop on Bentonite-Cement Interaction in Repository Environment, NUMO-TR-04-05, A338-41.
- 28) Wirth, G. and Gieskes, J.M. (1979) *J. Colloid Interf. Sci.* **68**, 492-500.
- 29) Pulfer, K., Schindler, P.W., Westall, J.C. and Grauer, R.J. (1984) *J. Colloid Interf. Sci.* **101**, 554-556.
- 30) Furrer, G. and Stumm, W. (1986) *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1847-1860.
- 31) Zinder, B., Furrer, G. and Stumm, W. (1986) *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1862-1869.
- 32) Blum, A. and Lasaga, A.C. (1988) *Nature* **331**, 431-433.
- 33) Wieland, E., Wehrli, B. and Stumm, W. (1988) *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1969-1981.
- 34) Guy, C. and Schott, J. (1989) *Chem. Geol.* **78**, 181-204.
- 35) Knauss, K.G. and Wolery, T.J. (1989) *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1493-1501.
- 36) Stumm, W. and Wollast, R. (1990) *Rev. Geophys.* **28**, 53-69.
- 37) Brady, P.V. and Walther, J.V. (1992) *Am. J. Sci.*, **292**, 639-658.
- 38) Stumm, W. (1992) *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and particle-Water Interface in Natural Systems*. Wiley, New York, 428pp.
- 39) Ganor, J., Mogollon, J. L. and Lasaga, A. C. (1995) *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1037-1052.
- 40) Ludwig, C. and Casey, W.H. (1996) *J. Colloid Interf. Sci.* **178**, 176-185.
- 41) Walther, J.V. (1996) *Am. J. Sci.* **296**, 693-728.
- 42) Bosbach, D., Charlet, L., Bickmore, B.R. and Hochella, M.F.Jr. (2000) *Am. Mineral.* **85**, 1209-1216.
- 43) Bickmore, B.R., Bosbach, D., Hochella, M.F.Jr., Charlet, L. and Rufe, E. (2001) *Am. Mineral.* **86**, 411-423.
- 44) Tournassat, C., Neaman, A., Villieras, F., Bosbach, D. And Charlet, L. (2003) *Am. Mineral.* **88**, 1989-1995.
- 45) Yokoyama, S., Kuroda, M. and Sato, T. (2005) *Clays Clay Miner.* **53**, 147-154.
- 46) Cama, J., Metz, V. and Ganor, J. (2002) *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 2701-2717.
- 47) Bickmore, B.R., Rosso, K.M., Nagy, K.L., Cygan, R.T. and Tadanier, C.J. (2003) *Clays Clay Miner.* **51**, 359-371.
- 48) Tournassat, C., Ferrage, E., Poinson, C. and Charlet, L. (2004) *J. Colloid Interf. Sci.* **274**, 234-246.
- 49) Oelker, E.H., Schott, J. and Devidal, J.L. (1994) *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2011-2024.
- 50) Oelker, E.H. and Schott, J. (1995) Eighth Intern. Symp. Water-Rock Interact. 153-155.
- 51) Oelker, E.H. and Scott, J. (1994) *Mineral. Mag.* **58A**, 659-660.
- 52) Gautier, J.M., Oelkers, E. H. and Schott, J. (1994) *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 4549-4560.
- 53) Devidal, J.-L., Schott, J. and Dandurand, J.-L. (1997) *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5165-5186.
- 54) Murphy, W.M., Pabalan, R.T., Prikryl, J.D. and Goulet, C.J. (1996) *Am. J. Sci.* **296**, 18-186.
- 55) Cama, J., Ganor, J., Ayora, C. and Lasaga, A.C. (2000) *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2701-2717.
- 56) Ganor, J. and Lasaga, A.C. (1998) *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1295-1306.
- 57) Aagard, P. and Helgeson, H.C. (1982) *Am. J. Sci.* **282**, 237-285.
- 58) Rimstidt, J.D. and Barnes, H.L. (1980) *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 785-797.
- 59) Nagy, K.L. and Lasaga, A.C. (1991) *Am. J. Sci.* **291**, 649-686.
- 60) Berger, G., Gador, E., Schott, J. and Dove, P.M. (1994) *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 541-552.
- 61) Oelker, E.H. and Schott, J. (1999) *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 785-797.
- 62) Nagy, K.L. and Lasaga, A.C. (1992) *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 649-686.

- 63) Metz, V., Cama, J. and Ganor, J. (2002) *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, S1, A509.
- 64) Nakayama, S., Sakamoto, Y., Yamaguchi, T., Akai, M., Tanaka, T., Sato T. and Iida, T. (2004) *Appl. Clay Sci.* **27**, 53-65.
- 65) K?hler, S., Defaud, F. and Oelker, E.H. (2003) *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3583-3594.
- 66) Hillner, P.E., Gratz, A.J., Manne, S. and hansma, P.K. (*Geology* **20**, 359-362.
- 67) Bosbach, D., Jordan, G. and Rammensee, W. (1995) *Europ. J. Mineral.* **7**, 267-278.
- 68) 桑原義博 (2004) 人工バリアの長期安定性, 長期耐食性評価に関する調査研究及び技術レビュー. 核燃料サイクル開発機構・契約業務報告書, 25-43, 原子力安全研究協会, JNC TJ8400 2003-082.
- 69) 桑原義博 (2005) 人工バリアの長期安定性, 長期耐食性評価に関する研究調査. 核燃料サイクル開発機構・契約業務報告書, 98-116, 原子力安全研究協会, JNC TJ8400 2004-034.
- 70) Sposito, G. (1984) *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford UP, Oxford. 277pp.
- 71) 佐藤 努 (2004) 人工バリアの長期安定性, 長期耐食性評価に関する調査研究及び技術レビュー. 核燃料サイクル開発機構・契約業務報告書, 3-24, 原子力安全研究協会, JNC TJ8400 2003-082.
- 72) Lima-de-Faria, J. (1994) *Structural mineralogy. An Introduction*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. pp346.
- 73) Keeling, P.S. (1961) *Trans. J. British Ceramic Soc.* **60**, 217-244.
- 74) 河野元治 (2004) 人工バリアの長期安定性, 長期耐食性評価に関する調査研究及び技術レビュー. 核燃料サイクル開発機構・契約業務報告書, 65-73, 原子力安全研究協会, JNC TJ8400 2003-082.
- 75) 佐藤 努 (2005) 人工バリアの長期安定性, 長期耐食性評価に関する研究調査. 核燃料サイクル開発機構・契約業務報告書, 70-96, 原子力安全研究協会, JNC TJ8400 2004-034.
- 76) Huertas, F.J., Chou, L. and Wollast, R. (1999) *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3261-3275.
- 77) Nickel, E. (1973) *Contrib. Sediment.* **1**, 1-68.
- 78) Carroll-Webb, S.A. and Walther, J.V. (1988) *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2609-2623.
- 79) 笹本 広・瀬尾俊弘・油井三和・佐々木康雄 (1996) *JNC TN8410* 96-203.
- 80) 村上由起・岩月輝希・長沼 毅 (2003) *地学雑誌*, **112**, 277-287.
- 81) 堀越弘毅・秋葉暁彦 (1993) *好アルカリ微生物*. 学会出版センター.
- 82) Takai, K., Moser, D.P., Onstott, T.C. and Spodrickson, J.K. (2001) *Intern. J. Syst. Evol. Microbiol.*, **51**, 1245-1256.
- 83) Keith-Roach, M.J. and Livens, F.D. (2002) *Interaction of Microorganisms with Radionuclides*. Elsevier Sci., UK, 408pp.
- 84) Banfield, J.F. and Nealson, K.H. (1997) *Geomicrobiology: Interaction between Microbes and Minerals*. *Rev. Mineral. Geochem.* **35**, Mineral. Soc. Am., Washington DC, 448pp.
- 85) Kostaka, J.E., Wu, J., Nealson, K.H. and Stucki, J.W. (1999) *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3705-3713.
- 86) Lie, Y., Vali, H., Sears, S.K., Yang, J., Deng, B. and Zhang, C.L. (2004) *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3251-3260.
- 87) Hiebert, F.K. and Bennett, P.C. (1992) *Science* **258**, 278-281.
- 88) Bennett, P.C., Hiebert, F.K. and Choi, W.J. (1996) *Chem. Geol.* **132**, 45-53.
- 89) Banfield, J.F., Barker, W.W., Welch, S.A. and Taunton, A. (1999) *Proc. National Acad. Sci. USA* **96**, 3404-3411.
- 90) Furnes, H. and Staudigel, H. (1999) *Earth Planet Sci. Lett.* **166**, 97-103.
- 91) Ullman, W.J. and Welch, S.A. (2002) *The Encyclopedia of Environmental Microbiology*, G. Bitton (Ed.), 3375-3389, John Wiley & Sons.
- 92) Barker, W.W., Welch, S.A., Chu, S. and banfield, J.F. (1998) *Am. Mineral.* **83**, 1551-1563.
- 93) Ullman, W.J. and Welch, S.A. (2002) *Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry*. R. Heland and S.A. Wood (Eds.), 3-35, *Geochem. Soc. Spec. Publ.* **7**.
- 94) Bennett, P.C. and Casey, W.H. (1994) *Organic Acids in Geochemical Processes*. E.D. Pittman and M.D. Lewan (Eds.), 162-200, Springer Verlag, Berlin.
- 95) Welch, S.A. and Ullman, W.J. (1993) *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2725-2736.
- 96) Stilling, L.L., Drever, J.L., Brantley, S.L., Sun, Y. and Oxburgh, R. (1996) *Chem. Geol.* **132**, 79-89.
- 97) Sutheimer, S.H., Maurice, P.A. and Zhou, Q. (1999) *Amer. Mineral.* **84**, 620-628.
- 98) Bennett, P.C., Melcer, M.E., Siegel, D.I. and Hassett, J.P. (1988) *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1521-1530.
- 99) Welch, S.A., Barker, W.W. and banfield, F.A. (1999) *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1404-1419.
- 100) Raymond, K.N., Muller, G. and Matzanke, B.F. (1984) *Topics Current Chem.* **123**, 49-102.
- 101) Liermann, L., Kalinowski, B., Brantley, S. and Ferry, J. (2000) *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**,

- 587-602.
- 102) Cheah, S., Kraemer, S.M., Cervini-Silva, J. and Spósito, G. (2003) *Chem. Geol.* 198, 63-75.
- 103) Dawson, R.M.C., Elliott, D.C., Elliott, W.H. and Jones, K.M. (2002) *Data for Biochemical Research*. Clarendon Press, Oxford, 580pp.
- 104) Hedges, and Hares (1987) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 255-259.
- 105) 河野元治・富田克利 (2004) 第48回粘土科学討論会講演要旨集, 82-83.
- 106) Ding, X. and Henrichs, S.M. (2002) *Marine Chem.*, 77, 225-237.
- 107) Harris, W.R. (1996) *Coord. Chem. Rev.*, 149, 347-365.
- 108) Vandevivere, P., Welch, S.A., Ullman, W.J. and Kirchmann, D.L. (1994) *FEMS Microbiol. Ecol.*, 27, 241-251.
- 109) Welch, S.A. and Ullman, W.J. (1999) *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3247-3259.
- 110) Lee, J. and Fein, J.B. (2000) *Chem. Geol.*, 166, 193-202.
- 111) Kawano, M. and Tomita, K. (2004) *Proc. 11th Intern. Symp. Water-Rock Interact.* 1305-1308, Balkma Pub. Netherlands.
- 112) Pedersen, K. (1993) *Earth Sci. Rev.*, 34, 243-260.
- 113) Pedersen, K. (1996) *Can. J. Microbiol.*, 42, 382-391.
- 114) Pedersen, K. (1997) *FEMS Microbiol. Rev.*, 20, 399-414.
- 115) Kotelnikova, S. and Pedersen, K. (1997) *FEMS Microbiol. Rev.*, 20, 339-349.
- 116) Haveman, S.A., Pedersen, K. and Ruotsalaine, P. (1999) *Geomicrobiol. J.*, 16, 277-294.
- 117) Haveman, S.A. and Pedersen, K. (2002) *J. Contam. Hydrol.*, 55, 161-174.
- 118) Parkes, R.J., Cragg, B.A., Bales, S.J., Getliff, J.M., Goodman, K., Rochelle, P.A., Fry, J.C., Weightman, A.J. and Harvey, S.M. (1994) *Nature*, 371, 410-413.
- 119) Wellsbury, P., Goodman, K., Cragg, B.A. and Parkes, R.J. (2000) *Proc. ODP, Sci. Reults*, 164, 379-391.
- 120) Wellsbury, P., Mather, I. and Parkes R.J. (2002) *FEMS Microbiol. Ecol.*, 42, 59-70.
- 121) Bird, D.F., Juniper, S.K., Ricciardi-Rigault, M., martineu, P., Prairie, Y.T. and Calvert, S.E. (2001) *Marine geol.*, 174, 227-239.
- 122) D' Hondt, S., Jorgensen, B.B., Miller, D.J., Batzke, A., Blake, R., Cragg, B.A., Cypionka, H., Dickens, G.R., Ferdelman, T., Hinrichs, K., Holm, N.G., Mitterer, R., Spivack, A., Wang, G., Bekins, B., Englen, B., Ford, K., Gettemy, G., Rutherford, S.D., Sass, H., Skilbeck, C.G., Aiello, I.W., Guerin, G., House, C.H., Inagaki, F., Meister, P., Naehr, T., Niitsuma, S., Parkes, R.J., Schippers, A., Smith, D.C., Tesk, A., Wiegel, J., Padilla, C.N. and Acosta, J.L.S. (2004) *Science*, 306, 2216-2221.
- 123) Kawano, M. and Tomita, K. (2001) *Amer. Mineral.*, 86, 400-410.
- 124) Kawano, M. and Tomita, K. (2002) *Clays Clay Miner.*, 50, 98-110.
- 125) Stroes-Gascoyne, S. (1989) *The Potential for Microbial Life in a Canadian High level Fuel Waste Disposal Vault: A Nutrient and Energy Source Analysis*. Atomic Energy Canada Ltd., Chalk River, Ont. Rep. AECL-9574.
- 126) Stroes-Gascoune, S. and West, J.M. (1997) *FEMS Microbiol. Rev.*, 20, 573-590.
- 127) Stroes-Gascoyne, S. and Sargent, E.P. (1998) *J. Contam. Hydrol.*, 35, 175-190.
- 128) Stroes-Gascoyne, S., Hamon, C.J., Vilks, P. and Gierszewski, P. (2002) *Appl. Geochem.*, 17, 1287-1303.
- 129) 核燃料サイクル開発機構 (1999) わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第2次取りまとめ - 分冊1 わが国の地質環境, TN1400 99-021.
- 130) Barns, S.M., and Nierzwicki-Bauer, S.A. (1997) *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*. J.F. Banfield and K.H. Nealson (Eds.), *Rev. Mineral.*, 35, 35-79, Mineral. Soc. Amer., Washington DC.
- 131) Blake, R.E. and Walter, L.M. (1996) *Chem. Geol.*, 132, 91-102.
- 132) Blake, R.E. and Walter, L.M. (1999) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 2043-2059.
- 133) Zhang, H. and Bloom, P.R. (1999) *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63, 815-822.
- 134) 核燃料サイクル開発機構 (2004) 緩衝材の長期安定性評価技術の現状. JNC TN8400 2004-010.
- 135) 土木学会・原子力土木委員会・地下環境部会 (2004) 高レベル放射性廃棄物地層処分技術の現状とさらなる信頼性向上にむけて - 土木工学の係わる技術を中心として - . 38-60.
- 136) 大橋良哉・小峯秀雄・安原一哉・村上哲 (2004) 土木学会第59回年次学術講演会講演概要集 (CD-ROM) .
- 137) 大橋良哉・小峯秀雄・安原一哉・村上哲 (2004) 土木学会第59回年次学術講演会講演概要集 (CD-ROM) .

- 138) Komine, H. and Ogata, N. (1998) Proc. 3rd Intern. Cong. Environm. Geotech., 1, 39-44.
- 139) 小峯秀雄・緒方信英 (1997) 第32回地盤工学研究会発表会.
- 140) 小峯秀雄・緒方信英・田代勝浩 (1997) 「高温環境と土-粘土の微視構造から廃棄物の地中処理問題まで」, シンポジウム発表論文集, 141-146.
- 141) Alexander, W.R. and Smellie, J.A.T. (1998) Nagra project Rpt. 98-08, 102pp.
- 142) Savage, D. (1996) DOE Rpt. No. DoE/HMIP/RR95.020, 59pp.
- 143) 井上厚行 (2004) 粘土科学, 43, 145-161.
- 144) Bauer, A. and Velde, B. (1998) Appl. Geochem., 13, 905-916.
- 145) Rassineux, F., Grifault, L., Meunier, A., Berger, G., Petit, S., Vieillard, P., Zellagui, R. and Munoz, M. (2001) Clay Miner., 36, 197-210.
- 146) Mosser-Ruck, R., Pironon, J.M., Cathelineau, M. and Trouiller, A. (2004) Europ. J. Mineral., 13, 829-840.
- 147) Mosser-Ruck, R. and Cathelineau, M. (2004) Appl. Clay Sci., 26, 259-273.
- 148) Ramirez, S., Cuevas, J., Vigil, R. and Leguey, S. (2002) Appl. Clay Sci., 21, 257-269.
- 149) Ramirez, S., Vieillard, P., Bouchet, A., Cassabnabere, A., Meunier, A. and Jacquot, E. (2005) Appl. Geochem. 20, 89-99.
- 150) Herbert, H.J., Kasbohm, J., Moog, H.C. and Henning, K.H. (2004) Appl. Clay Sci., 26, 275-291.
- 151) Vigil de la Villa, R., Cuevas, J., Ramirez, S. and Leguey, S. (2001) Europ. J. Mineral., 13, 635-644.
- 152) Honty, M., Uhlik, P., Sucha, V., Caplovicova, M., Francu, J., Clauer, N. and Biron, A. (2004) Clays Clay Miner., 52, 533-551.
- 153) Hokmark, H., Karnland, O. and Push, R. (1997) Eng. Geol., 47, 367-378.
- 154) Savage, D., Noy, D. and Mihara, M. (2003) Appl. Geochem., 17, 207-223.
- 155) Gaucher, E.C., Blanc, P., Matray, J.M. and Michau, N. (2004) Appl. Geochem., 19, 1505-1515.
- 156) Vieillard, P., Ramirez, S., Bouchet, A., Cassagnabere, A., Meunier, A. and Jacquot, E. (2004) Appl. Geochem., 19, 1699-1709.
- 157) Guillaume, D., Neaman, A., Cathelineau, M., Mosser-Ruck, R., Peiffert, C., Abdelmoula, M., Dubessy, J., Villieras, F., Baronnet, A. and Michau, N. (2003) Clay Miner., 38, 281-302.
- 158) Alt, J.C. (1995) Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions. S.E. Humphris, R.A. Zierenberg, L.S. Mullineaux and R.E. Thomson (Eds.), 85-114, Geophys. Monogrp. 91, Am. Geophys. Union.
- 159) Komine, H. (2004) Eng. Geol., 71, 265-279.
- 160) Wersin, P., Curti, E. and Appelo, C.A.J. (2004) Appl. Clay Sci., 26, 249-257.
- 161) Bolt, G.H. and de Haan, F.A.M. (1979) Soil Chemistry: B. Physico-Chemical Models. G.H. Bolt (Ed.), 233-284, Elsevier, Amsterdam.
- 162) Muurinen, A. and Lehikoinen, J. (1999) Eng. Geol., 54, 207-214.