



Title	セメント - 緩衝材相互作用における海水影響の評価
Author(s)	小林, 佑太朗
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16132号
Issue Date	2024-09-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16132
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/96032
Type	doctoral thesis
File Information	Yutaro_KOBAYASHI.pdf



学位論文

セメント - 緩衝材相互作用における
海水影響の評価

Evaluation of the influence of seawater on
Cement-Buffer material interaction

北海道大学大学院工学院
環境循環システム専攻

小林 佑太朗

Yutaro KOBAYASHI

2024 年 9 月

学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 小林佑太郎

学位論文題名

セメント - 緩衝材相互作用における海水影響の評価

(Evaluation of the influence of seawater on Cement-Buffer material interaction)

低レベル放射性廃棄物のうち、半減期が長い超ウラン元素を含む廃棄物（TRU 廃棄物）は、人間の生活環境から隔離するために地層処分が検討されており、放射性核種の移行を抑制するためにセメント系材料およびベントナイトを主とする緩衝材で構成される人工バリアシステムの設置が提案されている。セメント系材料への地下水の浸透によって形成される高アルカリ性のブルームが隣接する緩衝材と接触した場合には、一次鉱物の溶解や二次鉱物の形成を伴うベントナイトのアルカリ変質反応が生じ、人工バリア材料に期待されるバリア性能の低下が懸念される。ベントナイトのアルカリ変質反応を最小限に抑えるため、ポゾラン材料をセメントと混合した低アルカリ性セメントの開発が進められており、地下処分施設のもルタル、コンクリート部材への適用が検討されている。

日本では、放射性廃棄物輸送の安全性の観点から、放射性廃棄物の地層処分施設の立地は沿岸域が好ましいと考えられている。沿岸域の地下には、海水起源の塩分を多く含んだ海水系地下水が存在すると予想されるため、処分施設の人工バリア材料の長期性能評価を行う上で、海水系地下水の共存を考慮する必要がある。セメント系材料とベントナイトを主とした緩衝材の相互作用に関する研究は古くから実施されてきたが、海水のように塩分濃度の高い環境条件下での変質現象に関しては理解が不十分である。

そこで、本研究では、ポゾラン材料の添加有無によって間隙水 pH が大きく異なる 2 種類のセメントを対象に、使用するセメント種類が海水やベントナイトとの反応性に及ぼす

影響を調査し、セメント - ベントナイト相互作用によって生じる鉱物相変化に及ぼすセメント種類および海水の影響を検討した。

本研究は 6 章で構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章は序論であり、研究の背景、目的について示した。

第 2 章では、沿岸域に立地する処分施設の人工バリア材料で生じる可能性のある鉱物学的変化に着目し、人工バリアを構成するセメント系材料およびベントナイトをはじめとした粘土系材料、また地下水として施設に流入する海水といった各要素の間で生じる相互作用に関する先行研究をレビューした。セメント - 海水およびベントナイト - 海水相互作用については、室内試験による知見を中心に海水が各材料と接触した際に生じる変化について整理し、セメント - ベントナイト相互作用については、室内試験のほか、原位置試験、ナチュラアナログ研究といった空間的、時間的スケールの異なる研究方法によって得られた知見を組み合わせ、長期的に生じる人工バリア材料の鉱物相変化を整理した。その結果、各要素間での相互作用によって生じる鉱物相組成の変化や、相変化に及ぼす材料種類の影響といった知見を整理することができた。また、上記の整理から、処分施設向けに開発された、混和材を多量に混合した低アルカリ性のセメント系材料を使用した条件での知見が十分ではないことが確認された。

第 3 章では、使用するセメントの種類の違いが海水中でのセメントペーストの変質に及ぼす影響を明らかにすることを目的に、普通ポルトランドセメント（OPC）および低アルカリ性セメント（HFSC）を用いたセメントペーストの海水浸漬試験を行い、海水との反応による鉱物学的変化を検討した。セメントペースト中のセメント水和物は接触する海水量の増加とともに溶脱したが、溶脱の進行は初期に形成されたセメント水和物の鉱物組成に依存しており、混和材を多く含む HFSC は海水への化学的耐性が OPC に比べ劣ることが示された。また、セメント水和物の溶脱とともに炭酸塩鉱物や Mg 含有鉱物等の二次鉱物の生成が確認された。セメントの種類によって生じた pH と Si 濃度の違いは、海水との反

応に伴うセメントペーストの鉱物変遷に大きな影響を与えており、生成した鉱物種の違いによって放射性核種の移行特性に影響を与える可能性が示唆された。

第4章では、セメントペースト-ベントナイト相互作用により生じる鉱物相組成の変化に及ぼす溶液組成の影響を明らかにすることを目的に、各材料の接触表面積を意図的に大きくした接触試料を超純水および人工海水に浸漬した加速変質試験を実施し、変質に伴う鉱物学的変化を検討した。その結果、高アルカリ性である OPC ペーストを用いた試料でのみ、ベントナイトのアルカリ変質によるカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の生成とセメンテーションが生じており、HFSC を使用することでベントナイトのアルカリ変質を抑制できることが示された。また、接触溶液が超純水の場合は変化がほとんど生じなかった一方、人工海水の場合は接触界面から試料内部への Mg の拡散、セメント水和物の溶脱および二次鉱物であるマグネシウムシリケート水和物 (M-S-H) の生成が見られ、海水成分が試料内部に浸透することで鉱物相変化が生じた。Mg の反応フロントの移動度の違いから、C-S-H によるセメンテーションが物質移動を化学的および/または物理的に抑制する障壁として機能する可能性が示唆された。

第5章では、セメントペースト硬化体と圧縮ベントナイトが接触した接触試料を人工海水に浸漬した変質試験を実施し、海水共存下でのセメントペースト-ベントナイト相互作用に伴う鉱物相変化および微細構造変化を検討した。その結果、海水共存下のセメント-ベントナイト接触界面における相互作用では、セメント種類による高 pH フロントの形成位置の違いにより、Mg 濃集の形成領域や生成する Mg 含有鉱物種が変化することが明らかとなった。生成した Mg 含有鉱物やその安定相鉱物によって、膨潤特性や吸着特性が変化すると考えられ、放射性核種の移行特性に大きな影響を及ぼすことが示唆された。また、海水成分が十分に供給される条件における接触界面での相互作用では、第4章で確認された C-S-H によるセメンテーションは接触界面ごく近傍に限定され、試料密度が低下する傾向が示され、物質移行を抑制するようなクロッキングは生じにくいものと推察され

た。

第 6 章は本研究全体の結論であり、得られた知見を総括するとともに、放射性核種の移行遅延の観点から、人工バリア材料の長期性能評価における海水影響の考慮および沿岸域に立地した処分施設で使用するセメント種類の重要性について述べた。

目次

学位論文内容の要旨	i
第1章 序論.....	1
1.1 本研究の背景.....	1
1.1.1 放射性廃棄物の処分と人工バリア材料の役割	1
1.1.2 低アルカリ性セメントの開発	2
1.1.3 沿岸部における地層処分.....	4
1.2 本研究の目的.....	5
第2章 人工バリア材料と海水の相互作用に関する既往知見のレビュー.....	7
2.1 はじめに.....	7
2.2 セメント - 海水相互作用	7
2.3 ベントナイト - 海水相互作用	13
2.4 セメント - ベントナイト相互作用.....	17
2.4.1 アルカリ溶液によるベントナイトの変質試験	19
2.4.2 セメント系材料 - ベントナイト接触試料の室内変質試験.....	23
2.4.3 地下環境での原位置試験.....	28
2.4.4 ナチュラルアナログ研究.....	33
2.5 まとめ.....	36
第3章 海水中でのセメントペーストの変質に及ぼすセメント種類の影響	39
3.1 はじめに.....	39
3.2 材料と方法	39
3.2.1 材料	39
3.2.2 試料調製	41
3.2.3 海水浸漬試験.....	42
3.2.4 固相分析	43
3.2.5 液相分析	45
3.2.6 熱力学相平衡計算.....	46
3.3 結果	48
3.3.1 固相分析	48
3.3.2 溶液分析	60
3.4 考察	63
3.4.1 セメント - 海水相互作用に及ぼすセメント種類の影響.....	63
3.4.2 セメント水和物の変質における接触溶液組成の影響	71

3.5 結論	73
第4章 セメント - ベントナイト相互作用に伴う鉱物相組成に及ぼす液相組成の影響	75
4.1 はじめに	75
4.2 材料と方法	76
4.2.1 材料	76
4.2.2 試料調製	76
4.2.3 加速変質試験	78
4.2.4 固相分析	79
4.3 結果	82
4.4 考察	95
4.4.1 セメント種類が海水共存下でのセメント - ベントナイト相互作用に及ぼす影響	95
4.4.2 接触溶液組成がセメント - ベントナイト相互作用に及ぼす影響	98
4.5 結論	99
第5章 海水と接触したセメントペースト - 圧縮ベントナイト接触試料の変質挙動	102
5.1 はじめに	102
5.2 材料と方法	102
5.2.1 材料	102
5.2.2 試料調製	103
5.2.3 変質試験	104
5.2.4 固相分析	105
5.2.5 熱力学相平衡計算	108
5.3 結果	113
5.3.1 固相分析	113
5.3.2 熱力学相平衡計算	126
5.4 考察	133
5.4.1 セメント - ベントナイト界面での相互作用に及ぼす海水の浸透経路の影響	133
5.4.2 セメント種類がセメント - ベントナイト界面での相互作用に及ぼす影響	135
5.5 結論	139
第6章 結論	142
引用文献	150
付録: 一次元反応輸送モデリングに考慮した鉱物の溶解／沈殿反応速度式	166
謝辞	173

表目次

Table 2-1 ベントナイトのアルカリ変質シナリオにおいて考慮される鉱物リスト.* ...	18
Table 2-2 アルカリ溶液によるベントナイト系材料の室内変質試験のまとめ.	20
Table 2-3 セメント系材料-ベントナイト接触試料の室内変質試験のまとめ.	25
Table 2-4 地下環境での原位置試験のまとめ.	29
Table 3-1 各材料の化学組成.	40
Table 3-2 フライアッシュ(FA)の鉱物相組成.	41
Table 3-3 人工海水（アクアマリン）の溶存成分濃度.	41
Table 3-4 M-S-H, LDH, Si-ハイドロガーネットの熱力学データ.	47
Table 3-5 粉末 XRD 分析により同定された鉱物の変遷.	52
Table 4-1 加速変質試験の試料一覧.	77
Table 4-2 EPMA 分析の測定元素と対応する標準試料および分光結晶.	80
Table 5-1 接触試料の変質試験の試料一覧.	104
Table 5-2 EPMA 分析の測定元素と対応する標準試料および分光結晶.	106
Table 5-3 解析における液相（人工海水）の化学組成.	109
Table 5-4 解析における初期鉱物相組成.	110
Table 5-5 解析に考慮した鉱物リスト.	111
Table 5-6 解析におけるベントナイト中の交換性陽イオン組成.*	112
Table 5-7 解析に考慮したイオン交換選択係数.*	112

目次

Figure 1-1 TRU 廃棄物処分施設の処分坑道断面の模式図.....	2
Figure 1-2 沿岸部地下における地下水流動の概念図.....	5
Figure 3-1 セメントペースト試料の材料割合.....	40
Figure 3-2 海水浸漬試料の試験容器の外観図.....	42
Figure 3-3 海水浸漬前後のセメントペーストおよび FA の XRD パターン.....	51
Figure 3-4 海水浸漬前後のセメントペーストの ^{29}Si MAS NMR スペクトル.....	54
Figure 3-5 海水浸漬前後のセメントペーストの ^{27}Al MAS NMR スペクトル.....	56
Figure 3-6 海水浸漬前後のセメントペーストの平均ラマンスペクトル.....	58
Figure 3-7 海水浸漬前後のセメントペーストの ATR-FT-IR スペクトル.....	59
Figure 3-8 浸漬溶液中の溶存成分濃度および pH の変化.....	61
Figure 3-9 60°Cにおける安定相図と溶液分析結果の比較.....	62
Figure 3-10 海水と接触したセメントペーストの鉱物変遷図.....	65
Figure 3-11 生成した M-(A-)S-H の構造推定図.....	66
Figure 3-12 浸漬溶液中の各成分濃度および pH 変化の試験結果および計算結果の比較.....	69
Figure 3-13 海水浸漬試験と同条件で計算したセメントペーストの鉱物相組成変化...	70
Figure 4-1 地下水および人工海水の成分濃度の比較.....	76
Figure 4-2 試験体の外観写真および断面模式図.....	77
Figure 4-3 加速変質試験後の試料分割の概要.....	78
Figure 4-4 加速変質試験後の試験体断面の X 線 CT 像.....	83
Figure 4-5 加速変質試験後の試料断面における元素分布 (CaO および MgO)	85
Figure 4-6 加速変質試験後の試料断面における元素分布 (SiO_2 および Al_2O_3)	86
Figure 4-7 加速変質試験後の試料断面における主要元素の平均濃度プロファイル.....	87
Figure 4-8 加速変質試験後の試料断面の試料全体像 (反射電子像)	89
Figure 4-9 加速変質試験後試料の粉末 XRD パターン.....	91
Figure 4-10 加速変質試験前後の粉末試料の ATR-FT-IR スペクトル.....	93
Figure 4-11 加速変質試験後試料のベントナイト領域における平均ラマンスペクトル.....	94
Figure 5-1 接触試料の外観写真および断面模式図.....	104
Figure 5-2 変質試験後の試料分割の概要.....	105
Figure 5-3 解析ケースの概要図.....	109
Figure 5-4 変質試験前後の接触試料断面の X 線 CT 像.....	114
Figure 5-5 変質試験前後の接触試料断面の平均 CT 値プロファイル.....	115
Figure 5-6 変質試験後の接触試料断面の主要元素の平均濃度プロファイル.....	117

Figure 5-7 変質試験後の接触試料断面の試料全体像（反射電子像）	119
Figure 5-8 変質試験後の接触試料の μ -XRD パターン	121
Figure 5-9 変質試験後の接触試料の ATR-FT-IR スペクトル（700～1200 cm^{-1} ）	123
Figure 5-10 変質試験後の接触試料の ATR-FT-IR スペクトル（3600～3800 cm^{-1} ） ...	124
Figure 5-11 変質試験後の接触試料の浸出陽イオン組成.....	126
Figure 5-12 OPC-KV 接触試料における鉱物相組成の長期変化の計算結果（60℃条件）	129
Figure 5-13 HFSC-KV 接触試料における鉱物相組成の長期変化の計算結果（60℃条件）	130
Figure 5-14 接触試料中の間隙水 pH および元素濃度の長期変化の計算結果（60℃条件）	131
Figure 5-15 ベントナイト中の交換性陽イオン組成の長期変化の計算結果（60℃条件）	132
Figure 6-1 TRU 廃棄物処分施設において使用するセメント系材料の選定案.....	149
Figure 6-2 中深度処分施設において使用するセメント系材料の選定案.....	149

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 放射性廃棄物の処分と人工バリア材料の役割

原子力発電所の運転や使用済燃料の再処理によって生じる放射性廃棄物は、その発生場所や放射能レベルに応じて、浅地中トレンチ処分や浅地中ピット処分、中深度処分、地層処分といった処分方法により放射性物質を隔離することが検討されている。これらの処分方法では、処分施設外部への放射性物質の漏出を防止もしくは低減することを目的に、浸入する地下水を制限する低透水性、放射性物質の移動を妨げる低拡散性といった特性を有する材料で構成された人工バリアを廃棄物の周囲に設置することが計画されている。例えば、使用済燃料の再処理等によって発生し、ウランより原子番号が大きな放射性核種を含む TRU 廃棄物は、その半減期の長さから地層処分を行うことが想定されており、Figure 1-1 のような構成の人工バリアを設置することが検討されている。

人工バリアの構成要素のうち、緩衝材には設計要件として低透水性やコロイドろ過能、自己修復性や製作施工性といった性能が要求されている (NUMO, 2021a)。このような性能は、緩衝材として使用することが検討されているベントナイトの構成鉱物であるモンモリロナイトの特性によって達成され则认为られている。モンモリロナイトはスメクタイト属に分類される粘土鉱物であり、八面体シートが四面体シートに挟まれた 2:1 型構造を持ち、層間には交換性陽イオンを有する。モンモリロナイトは水と接触し水和すると層間に水分子が取り込まれ、層間が膨張する膨潤性を有しており、この特性によってベントナイトは低透水性を示す。

廃棄体パッケージ内充填材や廃棄体パッケージ間充填材、構造躯体、支保工といった要素にはモルタルやコンクリートといったセメント系材料の使用が想定されている。これらの要素の設計要件としては、主に操業時における安全機能である構造安定性や遠隔封入性、放射線の遮蔽、空洞安定性などの項目が設定されているほか、処分施設閉鎖後においても地下水の浸入を抑制することや、廃棄体領域まで浸入した地下水に溶出した放射性物質がモル

タルに収着することで、施設外への放射性物質の溶出を抑制することが期待されている。

セメント系材料は地下水等の溶液と接触することで、間隙水中の Na^+ や K^+ の溶出やセメント水和物の溶脱が生じ、高アルカリ性のブルームを生じることが知られている。この高アルカリ性ブルームが隣接する緩衝材に接触した場合には、ベントナイトの構成鉱物の溶解を引き起こし、緩衝材の透水性が増加することが懸念される。そのため、人工バリアの長期性能評価を行う上で、セメント系材料と緩衝材の間に生じる相互作用を理解することが重要である。

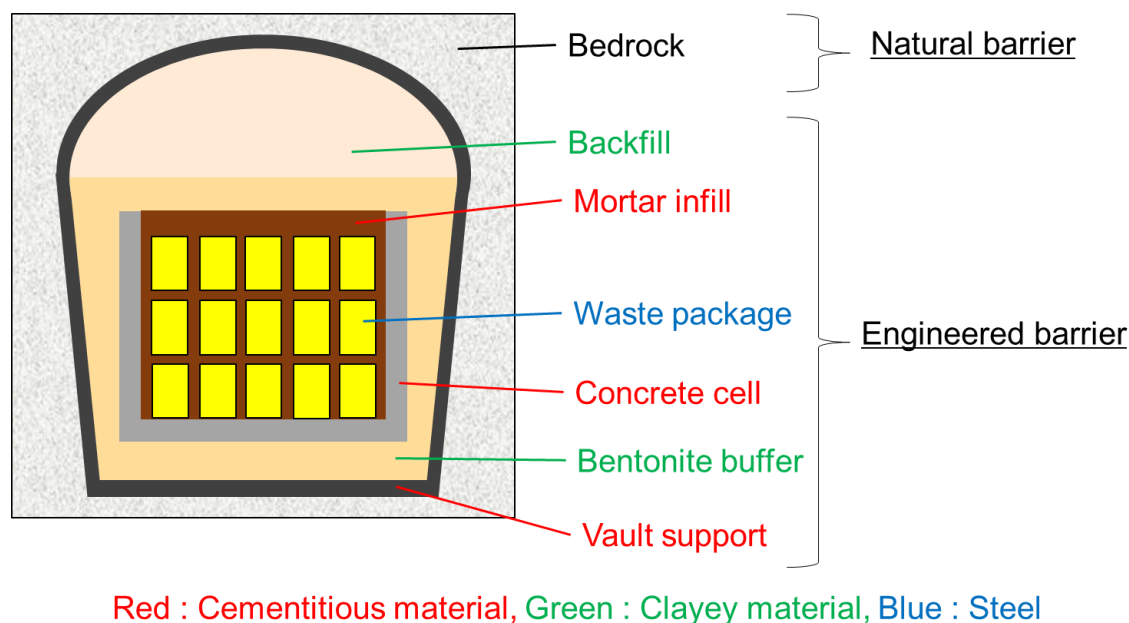


Figure 1-1 TRU 廃棄物処分施設の処分坑道断面の模式図.

1.1.2 低アルカリ性セメントの開発

人工バリアにおけるベントナイトのアルカリ変質を抑制し、長期にわたって緩衝材に期待する性能が維持されることを目標として、浸出液の pH が 11 を下回るようなアルカリ性成分の低いセメント系材料（低アルカリ性セメント）の開発が各国で実施されている。開発されている低アルカリ性セメントはその主成分によって、①ポルトランドセメント型、②ア

ルミナセメント型、③リン酸セメント型、④マグネシアセメント型の 4 種に大別される (García Calvo et al., 2010)。このうち、①のポルトランドセメント型については、室内試験から原位置試験まで幅広く研究が進められている。

日本原子力研究開発機構 (JAEA) によって開発された高フライアッシュ含有シリカフュームセメント (High-volume Fly ash Silica fume Cement; HFSC) は、普通ポルトランドセメント、シリカフュームおよびフライアッシュを 40:20:40 wt.% で混合した 3 成分系のセメントである (Mihara et al., 2008)。欧州では、各国の放射性廃棄物管理機関および研究機関による共同研究プロジェクトである "The Engineering Studies and Demonstrations of Repository Designs (ESDRED)" プロジェクトによって開発された ESDRED セメントは、普通ポルトランドセメントとマイクロシリカを 60:40 wt.% で混合した吹付けコンクリート用の 2 成分系セメントである (García Calvo et al., 2010; Lothenbach et al., 2014)。また、Lothenbach et al., 2012 では、高炉スラグ含有率 66 wt.% の高炉スラグセメントおよびナノシリカを 90:10 wt.% で混合した 3 成分系のセメントとして Low alkali cement (LAC) が検討されている。これらの低アルカリ性セメントは、いずれもポルトランドセメントに対して、フライアッシュやシリカフュームといったポゾラン材料や高炉スラグのようにシリカに富む混和材を混合することで、水酸化カルシウムの生成を抑制し、また主要生成物であるカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の Ca/Si モル比を低下させることで、浸出液の pH を 11 以下に低減することができる。

低アルカリ性セメントを使用した場合の力学特性や化学的安定性、緩衝材や周辺岩盤への影響等については、第 2 章に示す先行研究のように、室内試験や地下研究施設での原位置試験等によって、知見の拡充が進められてきた。しかしながら、放射性廃棄物処分施設を想定して開発され、混和材の添加量が極めて多い低アルカリ性セメントは、その特殊性から実施工例が限られており、一般的な土木構造物に用いられる普通ポルトランドセメント (OPC) や高炉セメント (BFSC) のような材料と比較して、長期安定性や変質挙動に関する知見が比較的乏しい。

1.1.3 沿岸部における地層処分

地層処分の候補地選定時に考慮される火山活動や断層活動等の自然現象の影響や、地下深部の地質環境等の科学的特性を一定の要件・基準にしたがって俯瞰的に日本地図上に示した「科学的特性マップ」が 2017 年 7 月 28 日に経済産業省資源エネルギー庁によって公開された（資源エネルギー庁, 2017）。そこでは、火山や活断層の近傍のような地下深部の長期安定性等の観点や、油田、炭田等の将来の掘削可能性の観点から好ましくない特性があると推定される領域に加え、廃棄物輸送時の安全性の観点から、沿岸海底下や島しょ部を含む沿岸から 20km 程度の範囲が好ましい範囲として示された。このように日本における地層処分施設は、沿岸部地下に建設することが想定されている。

沿岸部の地下には、塩水と淡水の密度差や濃度差によって形成される塩淡水境界が存在し（Figure 1-2）、海水準変動に伴う海岸線の移動によって、塩淡水境界の位置も変化する。また地下深部には、地層が堆積した時に閉じ込められ、数万年以上にわたって水循環から切り離された化石海水が存在する場合もある。そのため、沿岸部地下に地層処分施設を建設することを想定した場合、これらの海水起源の塩分濃度の高い地下水が施設に流入してくることが考えられる。そのため、人工バリアの長期性能評価を行う上では、海水影響の考慮が必要不可欠である。

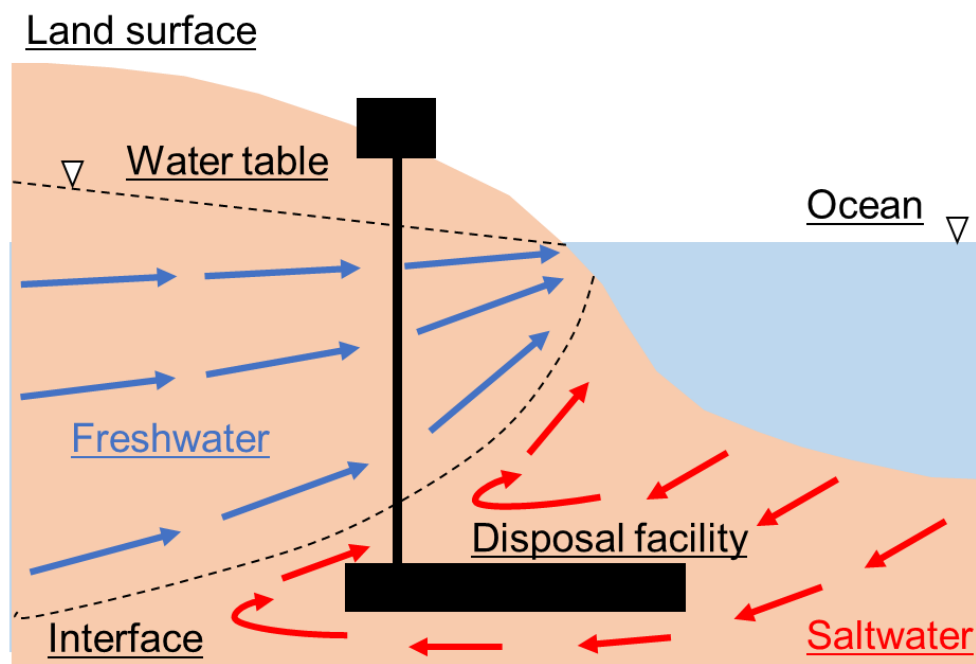


Figure 1-2 沿岸部地下における地下水流動の概念図.

1.2 本研究の目的

本研究では、ポゾラン材料の添加有無によって間隙水 pH が大きく異なる 2 種類のセメントを対象に、使用するセメント種類が海水やベントナイトとの反応性に及ぼす影響を調査することにより、セメント - ベントナイト相互作用によって生じる鉱物相変化に及ぼすセメント種類および海水の影響を理解することとする。

本論文は、以下の 6 章で構成される。各章の概要は以下の通りである。

第 1 章：序論：本論文の背景と目的について示す。

第 2 章：人工バリア材料と海水の相互作用に関する既往知見のレビュー：人工バリア材料および海水の各要素間で生じる相互作用を理解することを目的に、先行研究のレビューを行い、既往知見の整理結果を示す。

第 3 章：海水中でのセメントペーストの変質に及ぼすセメント種類の影響：使用するセメントの種類の違いが海水中でのセメントペーストの変質に及ぼす影響を明らかにすることを目的に、セメントペーストの海水浸漬試験を行い、海水との反応による鉱物学的変化につ

いて検討した結果および考察を示す。

第 4 章：セメント - ベントナイト相互作用に伴う鉱物相組成に及ぼす液相組成の影響：セメントペースト - ベントナイト相互作用により生じる鉱物相組成の変化に及ぼす溶液組成の影響を明らかにすることを目的に、接触界面を意図的に大きくしたセメントペースト - ベントナイト接触試料を超純水および人工海水に浸漬した加速変質試験を実施し、変質に伴う鉱物学的変化について調査した結果および考察を示す。

第 5 章：海水と接触したセメントペースト - 圧縮ベントナイト接触試料の変質挙動：セメントペースト硬化体と圧縮ベントナイトが接触した接触試料を人工海水に浸漬した変質試験を実施し、海水共存下でのセメントペースト - ベントナイト相互作用に伴う鉱物相変化および微細構造変化について調査した結果および考察を示す。

第 6 章：結論：本論文の結論であり、得られた知見を総括するとともに、放射性核種の移行の遅延の観点から、人工バリア材料の長期性能評価における海水影響の考慮および沿岸域に立地した処分施設で使用するセメント種類の重要性について示す。

第2章 人工バリア材料と海水の相互作用に関する既往知見のレビュー

2.1 はじめに

第1章で示したように、日本における地層処分施設では、処分施設への海水系地下水の流入が想定される。施設に流入した海水系地下水は、人工バリアの各要素（セメント、緩衝材を構成するベントナイト）と接触することで、その鉱物相組成に変化を及ぼす可能性がある。また、セメントとベントナイトの接触領域では、ベントナイトのアルカリ変質をはじめとした相互作用が生じることが想定されるが、海水の流入に伴う共存成分の変化により、異なる鉱物変遷をとる可能性も考えられる。人工バリアに海水が流入した場合には、これらの反応が複合して生じると考えられるため、海水共存下での人工バリア材料の変質プロセスを検討する上で、人工バリアにおける各要素間で生じる反応とそれに伴う鉱物変遷を理解することは重要である。

そこで本章では、人工バリア材料および施設に流入する可能性のある海水の3要素間（セメント - 海水、ベントナイト - 海水、セメント - ベントナイト）で生じる鉱物学的変化に関する既往の知見を整理する。これにより、海水共存下でのセメント - ベントナイト相互作用によって生じ得る鉱物学的変化を理解するとともに、今後検討が必要な知見の抽出を行うことを目的とする。文献調査の対象は、セメント - 海水相互作用、ベントナイト - 海水相互作用、セメント - ベントナイト相互作用を対象として、鉱物学的変化について記載のある英語もしくは日本語の査読付き論文や報告書とした。

2.2 セメント - 海水相互作用

港湾施設や海洋域の土木構造物には、セメント系材料を主としたモルタル・コンクリートが広く使用されている。海水中には多種のイオンが高濃度で含まれており、そのような溶液と常に接触する海洋コンクリート構造物では、材料の劣化に伴う性能低下が生じることが多い。そのため、海洋環境下でのモルタル・コンクリートの長期耐久性に関する研究は古くから実施されており、例えば本邦では100年以上前の1896年には廣井勇博士によって小樽

港でのモルタルブリケットの海水暴露試験が開始されており、これまで約 100 年にわたって強度変化が調査されている（長瀧, 1995）。また、コンクリートは圧縮に非常に強いが、曲げに対しては弱いという欠点を持つため、一般的なコンクリート構造物は、コンクリート中に鉄筋を埋め込んだ「鉄筋コンクリート」として用いられている。海洋環境下では海水起源の塩分がコンクリートに浸透することで内部の鉄筋の不動態被膜が破壊されて腐食が生じ、コンクリート構造物が損傷する「塩害」が生じる可能性がある。そのため、セメント系材料の耐海水性を評価することを目的とした研究では、「強度変化」および「塩分浸透性」に焦点を当てたものが多い。本項では、海水との反応に伴うセメント系材料の鉱物相変化に着目した先行研究を調査し、知見を整理した。

Yi et al., 2020 では、既往文献から異なる海域の海水の主要組成を収集、整理し示した。その結果、海水の塩分濃度は、地域の気候（気温や降水量の違い等）や地理的条件（流入河川数、海域の閉鎖性等）によって大きく異なることが示された一方、主要成分（ Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 CO_3^{2-} ）の構成割合は類似した傾向を示すことも確認された。このような海水中の主要成分がセメント系材料に及ぼす影響を評価するために、試薬を用いて調製した溶液を用いた要素試験が数多く実施されている。

Cl⁻を含む溶液とセメント系材料の反応、

Cl⁻ 含有鉱物であるカルシウムアルミネート水和物（AFm 相）のフリーデル氏塩（ $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）、オキシ塩化カルシウム（ $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）の生成、セメント系材料中の主要生成物である C-S-H への吸着が生じると報告されている（Qiao et al., 2019）。フリーデル氏塩の基本構造は他の AFm 相と同様であり、フリーデル氏塩の生成がセメント系材料の物性に及ぼす悪影響は限定的であると考えられる。オキシ塩化カルシウムは、セメントペースト中の水酸化カルシウムと Cl^- が反応することで生成し（Sutter et al., 2006）、その体積は水酸化カルシウムの約 3 倍であるため、オキシ塩化カル

シウムの生成は深刻なひび割れを生じる (Qiao et al., 2018)。ただし、この相の生成は実験室での塩溶液浸漬試験において多くの研究者によって確認されたが、Cl⁻濃度が非常に高い条件で生成すること、容易にカルサイトへの分解が生じることから、海水暴露したコンクリート構造物の様な天然環境では生成が確認されていない (Glasser et al., 2008; Peterson et al., 2013)。

SO₄²⁻を含む溶液とセメント系材料の反応

SO₄²⁻イオンが水酸化カルシウムと反応することで二水セッコウ (CaSO₄ · 2H₂O) が、AFm 相との反応でエトリンガイトがそれぞれ生成すると報告されている (Tikal'sky et al., 2002; Bellmann et al., 2006)。エトリンガイトは硫酸塩溶液の存在下において、セメントペーストの膨張破壊の主要因として考えられており (Kunther et al., 2013; Yu et al., 2013)、二水セッコウも水和エーライトペーストの膨張を引き起こすことが示されているため (Tian & Cohen, 2000)、これらの硫酸塩鉱物の生成はセメント系材料の劣化に寄与していると考えられる。また比較的低温の環境において、SO₄²⁻と CO₃²⁻が共存する条件では、C-S-H との反応によりゾーマサイト (CaSiO₃ · CaCO₃ · CaSO₄ · 15H₂O) が生成し、微細構造が破壊されることでスケーリングが生じると報告されている (Schmidt et al., 2008; Rahman & Bassuoni, 2014)。

CO₃²⁻/HCO₃⁻を含む溶液とセメント系材料の反応

一般的な炭酸化反応と同様にセメント水和物との反応により炭酸カルシウム (CaCO₃) が生成する。炭酸カルシウムの生成により、硫酸塩鉱物の生成に利用可能な CaO が減少し、硫酸塩劣化を低減することが報告されている (Kunther et al., 2013; Kunther & Lothenbach, 2018)。

Mg²⁺を含む溶液とセメント系材料の反応

溶液中の Mg²⁺がセメント由来の高 pH 条件下でブルーサイト (Mg(OH)₂) として沈殿するほか (De Weerd et al., 2014a)、溶脱したカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) を置き換えるようにマグネシウムシリケート水和物 (M-S-H) が生成することが報告されている (Bonen, 1992)。C-S-H と M-S-H は構造が大きく異なるため (Roosz et al., 2015、Nied et al., 2016)、M-S-H の生成は単なる C-S-H 中の Ca と Mg のイオン交換反応ではないと考えられ、また Mg の存在下では pH が 7.5~12 の範囲で C-S-H が不安定となることも確認されている (Bernal et al., 2017)。

前述の通り、海水はこれらの成分が混合されており、要素試験で確認された鉱物相変化が複合して生じる。De Weerd & Justnes, 2015 は、海水に曝されたコンクリート表層におけるセメントペーストの相変化を調査するために、海水滴下によるセメントペースト粒子の海水暴露試験を実施した。海水暴露後の試料では Ca の浸出が生じ、ポルトランダイトの溶解や C-S-H の Ca 溶脱により、Ca/Si モル比が 1.8 から 1.0 もしくはそれ以下に低下していることが確認された。加えて、要素試験でも確認された M-S-H およびブルーサイトの生成 (海水中的 Mg²⁺との相互作用)、二水セッコウや二次エトリンガイトの生成を伴う S の再分配 (海水中的 SO₄²⁻との相互作用)、アラゴナイトの生成 (海水中的 CO₃²⁻/HCO₃⁻との相互作用)、Cl-AFm 相の生成や C-S-H、M-S-H への Cl 吸着 (海水中的 Cl⁻との相互作用) が確認された。同じ著者のその後の文献 (De Weerd et al., 2019) では、Cl 濃度が同等の海水および NaCl 溶液へのモルタル試料の暴露試験を行い、暴露試料の分析結果と熱力学モデリングにより、モルタルへの塩化物浸透挙動の比較が行われた。海水に暴露した試料では、試料表面付近でブルーサイトとカルサイトが析出し、より深部では S の濃縮が観察された。このような鉱物相変化は熱力学モデリングにより計算した海水との接触によるセメントペーストの鉱物相変化とよく対応している。Mg や S の濃度増加は表層 0~1 mm で見られた一方、Cl はモル

タルのより深部まで浸透していることが確認された。Cl の浸透は Mg と S の濃集が生じていない NaCl 溶液に暴露した試料と同等であり、浸出の度合を示すポルトランダイト含有量のプロファイルにおいても有意な変化が見られないことから、これらの元素を含む鉱物相変化による塩化物浸透やセメント水和物の浸出の抑制は生じていないと報告した。

Santhanam et al., 2006 では、 SO_4^{2-} 濃度が同等の地下水と海水に浸漬したモルタル試料の分析によって、海水浸漬試料よりも地下水浸漬試料の方がより劣化が進んでおり、膨張や強度損失が大きくなることを示した。この要因として、海水中の高い Cl 濃度がエトリンガイトや二水セッコウの生成やその膨張を抑制した可能性、また試料表層に形成されたブルーサイト層が劣化を遅らせる障壁として機能した可能性を示唆している。

このような海水との反応によるセメント系材料の鉱物相変化は、実地での海水暴露試験によっても確認されている。Jakobsen et al., 2016 は、異なる結合材組成や暴露環境条件において、短期（～2 年間）および長期（～75 年）にわたって海水に暴露されたコンクリート試料を対象に、光学顕微鏡や電子顕微鏡による相変化の調査を行った。その結果、海水に暴露されたコンクリートの表面領域では、表層から順に Mg 濃集ゾーン、S 濃集ゾーン、Cl 濃集ゾーンを形成し、その順序は暴露期間、暴露環境、結合材組成とは無関係に全ての試料で同様であることを示した。Mg 濃集ゾーンは 1～3 mm 幅であり、Ca が溶脱した一方で Mg が濃集し、主に M-S-H で構成されていた。S 濃集ゾーンは Mg 濃集ゾーンの背後に 1～7 mm 幅で存在し、エーライトの粒子痕にエトリンガイトが生成した他、空隙にはまれにソーマサイトや二水セッコウが観察された。Cl 濃集ゾーンは S 濃集ゾーンよりも深部に位置し、フリーデル氏塩の生成や C-S-H への Cl 吸着が確認された。より海水との接触面に近い Mg や S の濃集ゾーンでは、鉱物相変化によって塩化物結合能力が低下し、結果としてより深部で Cl 濃集ゾーンが形成されたと考察されている。試料表層では M-S-H の強度が低いことで Mg 濃集ゾーンにわずかなスケーリングが見られたものの、ほとんどの試料で肉眼では損傷が見られず、複数のイオンが混合した海水に暴露した試料では相変化が生じるものの、硫酸塩

劣化等の顕著な劣化が生じていないことを報告した。また表層に緻密な炭酸カルシウム層が形成されたコンクリートでは、**M-S-H** の生成帯が確認されず、炭酸カルシウム層より深部のコンクリートを保護している可能性が指摘された。同様の元素の濃集ゾーンの形成は他の文献においても報告されており (De Weerd et al., 2014b; De Weerd et al., 2016、Kobayashi et al., 2021)、海水と接触したセメント系材料では広く普遍的に生じる現象であると考えられる。

De Weerd et al., 2023 では、これらの室内試験や暴露試験で得られた知見から海水をはじめとした塩水とセメント系材料の接触に伴う長期劣化メカニズムを整理するとともに、単純化した熱力学モデリングによる溶液組成が生成する鉱物相の種類および量に及ぼす影響が評価された。ここでの塩水は、塩分濃度が低い河川水から、中程度の花崗岩質および粘土質地下水、塩分濃度が高い海水を対象として検討され、セメント系材料と接触する溶液の組成とその濃度は、セメント水和物の浸出の程度や形成される鉱物相の種類と量および界面近傍の液相 pH を制御していることを報告した。ただし、硫酸塩劣化を生じる高濃度の硫酸塩溶液を除き、溶液中の各元素は必ずしもセメント系材料に有害な影響を与えるわけではなく、塩水に暴露されたセメントペーストの主な劣化メカニズムはセメント水和物の浸出であることを示した。海水中には SO_4^{2-} が高濃度で含まれるものの、 CO_3^{2-} といった共存イオンの影響で硫酸塩劣化が抑制され、**S** の濃集のみが生じたものと推察された。

このようにセメント系材料と海水の相互作用による鉱物相変化については、室内試験や暴露試験、熱力学モデリングによって検討されており、暴露条件や結合材種類に関わらず接触界面から深度方向に複数の元素濃集ゾーンが形成されることが広く確認された。この元素濃集は鉱物相変化によって生じたものであり、変質域では変質前のセメントペーストとは鉱物相組成が大きく異なっていた。海水中に含まれる各成分は、 SO_4^{2-} のように単体では著しい劣化を生じさせる可能性があるものの、複数の成分が共存することで劣化が抑制され、浸出が主な劣化メカニズムであることが示されている。ただし、セメントペースト中に

における C-S-H や M-S-H といった非晶質もしくは低結晶質な鉱物の相変化についてはその分析の難しさから、知見が比較的少ない。

また、低アルカリ性セメントのうち、JAEA によって開発された HFSC については、JAEA を中心とした日本国内の研究グループにより、海水との反応によるセメント水和物の溶解沈殿挙動に関するデータの取得が継続的に実施されてきた（亀井ら, 2010; 亀井ら, 2012; 日本原子力研究開発機構, 2015; 産業技術総合研究所ら, 2019; Anraku et al., 2019）。これらの研究の成果から、海水と接触した HFSC ペーストではカルシウムアルミノシリケート水和物（C-(A-)S-H）やエトリンガイトといったセメント水和物が接触海水量の増加とともに徐々に溶脱し、海水成分との反応によりハイドロタルサイトやカルサイト、M-S-H ゲルといった二次鉱物が生成することが示されたほか、セメントペーストの海水通水試験によって HFSC ペーストでは、通算液固比の増加に関わらず概ね一定の透水係数となることが報告されている。さらにバッチ式浸漬試験によって得られた液相組成をもとに、セメント水和物の溶解沈殿反応のモデル化も実施されており、鉱物相組成や液相組成の変化を概ね再現する結果が得られている。これらの研究では固相に対する分析として、主に粉末 XRD 分析による鉱物相同定や熱重量分析等が行われているものの、これらの分析では C-(A-)S-H や M-S-H ゲルのように低結晶性の鉱物については得られる知見が限られており、詳細分析によるこれらの鉱物の性状に関するデータの拡充が望まれる。

2.3 ベントナイト - 海水相互作用

ベントナイトの鉱物学的特性に対する海水の影響は、地層処分施設の立地として沿岸域が想定され、海水影響の検討が重要である日本で多くの研究が実施されてきた。TRU 廃棄物処分において、ベントナイトを主とした緩衝材に求められる設計要件のひとつとして、緩衝材中の地下水の流れを抑制し、放射性物質の移行を遅延する「低透水性」が挙げられている（NUMO, 2021a）。緩衝材の低透水性は、ベントナイトの主要鉱物であり、層状構造をも

つモンモリロナイトが、周囲の水を層間に取り込み体積が膨張する「膨潤」と呼ばれる性質により、流路となる間隙が充填されることによるものと考えられる。この膨潤現象は、そのメカニズムから、交換性陽イオンの水和による結晶性膨潤、層間と層間外の交換性陽イオンの濃度差による浸透性膨潤に分類される。これらの膨潤現象の外部条件への依存性は、層電荷の大きさや位置、交換性陽イオン組成によって大きく異なる。そのため、イオン強度が高い海水とベントナイトが接触した条件では、①層間と層間外の浸透圧の低下、②層間の交換性陽イオン組成の変化が生じることで、イオン交換水や淡水といったイオン強度が比較的低い溶液と異なる膨潤特性を生じ、さらには透水性に変化を及ぼすと考えられる。

直井ら, 2005 は、各種ベントナイトについて、蒸留水および人工海水環境下での膨潤圧・膨潤変形特性に関して実験的に調査し、実験結果の比較により膨潤特性に及ぼす海水の影響を検討している。その結果、膨潤圧特性はベントナイトの種類によらず、人工海水の影響が小さく、さらにその影響度合いは初期乾燥密度の増加にしたがって小さくなること、Na 型ベントナイトは、拘束圧を高めることで膨潤変形特性への人工海水の影響を低減できること、Ca 型ベントナイトは Na 型ベントナイトに比べて膨潤圧・膨潤変形特性のいずれにおいても人工海水の影響を受けにくいことが示された。菊池&棚井, 2005 は、実際の地質環境条件下における緩衝材および埋め戻し材の基本特性を把握するために、海水系地下水条件（幌延地下水、人工海水、NaCl 溶液で模擬）を用いたベントナイトの物性試験を実施し、蒸留水で模擬した降水系地下水条件との膨潤特性や透水特性等の比較検討を行っている。その結果、膨潤特性はイオン強度が高くなるにつれて膨潤力や体積膨潤比は徐々に低下する傾向を示し、高乾燥密度では海水系地下水条件と降水系地下水条件での差異が小さくなる傾向が確認された。透水特性についても、海水系地下水条件では降水系地下水条件に比べ固有透過度が高くなる、すなわち透水性が高くなる傾向であり、乾燥密度の増加にしたがってその差異が小さくなる傾向を示した。このような現象は、イオン強度が高くなるにしたがってベントナイト中の交換性陽イオン量が多くなり、ベントナイトの凝集などの作用によ

り間隙構造が変化したことによる影響と推察されている。Suzuki et al., 2008 は、60°Cおよび90°Cの海水中でのベントナイトの鉱物学的変化を調査している。その結果、60°Cでは顕著な変化は見られなかった一方、90°Cではベントナイト中で水酸化マグネシウムの沈殿が生じており、ベントナイトの陽イオン交換容量や膨潤力が Mg 沈殿の増加とともに低下していることから、モンモリロナイト層間に水酸化マグネシウムが沈殿した可能性が示されている。

小峯ら, 2011 は、高圧圧密試験による各種ベントナイトの透水係数におよぼす人工海水の影響を検討している。その結果、乾燥密度が 1.6~1.8 Mg/m³ を境に、低乾燥密度領域では蒸留水環境に比べて透水係数が 1 桁程度高くなるが、高乾燥密度領域では、人工海水環境と蒸留水環境で同程度の透水係数となることを示した。この要因として、低乾燥密度条件ではモンモリロナイト結晶層間内に海水中の陽イオンが侵入することで交換性陽イオン組成が変化し、結晶の水分子吸着力の低下や結晶層間水の特性が変化することで透水係数が増加する一方、高乾燥密度条件ではモンモリロナイト結晶層間の距離が短く、海水中の陽イオンが結晶層によってろ過されるため、水の流れが蒸留水環境とほぼ同じになるためと推察している。

山本ら, 2022 は、産状や性状の異なる複数の国内産ベントナイトの特性データ取得の一環で、人工海水環境下での膨潤特性や透水性を調査している。その結果、人工海水を用いることで、平均膨潤圧はイオン交換水を用いたときよりも低下し、有効粘土密度が高いほど顕著であること、透水係数はイオン交換水を用いた場合よりも増大し、有効粘土密度が低いほど顕著であること、最大膨潤率はイオン交換水を用いた場合よりも低下し、Ca 型ベントナイトに比べ Na 型ベントナイトで顕著であることが示され、産地や性状が異なるベントナイトでも同様の傾向であることが確認された。また、これらの膨潤性や透水性の変化の一因である交換性陽イオン組成の変化について、Na 型ベントナイト 3 種では層間の Na と海水中の Mg のイオン交換が主に生じた一方、Ca 型ベントナイト 3 種では層間の Ca と海水中の Na や Mg のイオン交換が主に生じ、最終的にはいずれも海水と平衡状態の交換性陽イオン組成に収束する傾向を報告した。

このように海水環境のような高イオン強度条件下では蒸留水環境のような低イオン強度条件下に比べて、ベントナイトの膨潤性や透水性といった機能が低下することが確認されており、その影響度は交換性陽イオン組成によって異なることが示されている。ベントナイトを含む人工バリア材料の長期性能評価を目的とした地球化学解析では、この陽イオン交換反応を考慮するために、稀薄溶液中のバッチ試験によって取得されたイオン交換選択係数（たとえば、小田&柴田, 1999）が一般的に用いられている。しかし、実際の処分環境では、ブロック状に締め固めたベントナイト緩衝材にイオン強度が比較的高い地下水が浸潤すると想定されるため、圧縮系でのイオン交換選択係数の取得を目指した研究が実施されている。Karnland et al., 2011 では、圧縮した Na 型および Ca 型ベントナイトに対する CaCl_2 溶液および NaCl 溶液の通水試験によって、Ca/Na のイオン交換選択係数を取得し、過去に分散系で取得されたイオン交換選択係数との比較を行った結果、両者の値に大きな違いは見られないことが報告された。一方、産業技術総合研究所ら, 2023 では、圧縮したモンモリロナイトへの CaCl_2 と NaCl の混合溶液の通水試験の結果から、算出された Ca/Na のイオン交換選択係数は Karnland et al., 2011 の約 10 倍程度大きな値であった。このような結果の差について溶液組成に着目した考察がなされており、Karnland et al., 2011 では反応溶液を循環させており、徐々に溶液組成が変化した可能性がある一方、産業技術総合研究所ら, 2023 では常に一定組成の溶液が通水されることが一因であると指摘されている。また圧縮したモンモリロナイトに対する異なるイオン強度の KCl と NaCl の混合溶液の通水試験の結果から、算出された K/Na のイオン交換選択係数は、低イオン強度条件では分散系の方が圧縮系よりもイオン交換選択係数が小さくなる傾向がみられており、こちらも接触する溶液の組成変化に起因している可能性が示唆されている。加えて、イオン強度の増加にしたがってイオン交換選択係数は増加する傾向が確認され、イオン交換選択係数のイオン強度依存性の存在が示唆されている。

以上のように、海水と接触したベントナイトでは、モンモリロナイト層間の交換性陽イオ

ン組成が変化することに加え、海水のイオン強度の高さによって膨潤性や透水性が変化することが示され、一般的にイオン強度が低い条件よりも膨潤性の低下や透水性の増大が生じることが示された。一方、海水と接触したベントナイト中での新たな鉱物の生成は、一部の研究で水酸化マグネシウムの沈殿が報告されたのみであり、主な反応はイオン交換反応であると考えられる。

2.4 セメント - ベントナイト相互作用

放射性廃棄物の処分施設では、流入する地下水との接触によるセメント系材料の劣化とそれに伴い発生したアルカリ溶液によるベントナイトを主とした緩衝材や天然バリアである周辺岩盤のアルカリ変質が生じると予想されるため、セメント - ベントナイト相互作用に伴う鉱物相変化に関する研究が長年実施されてきた。小田ら, 2005 では、既往の実験的検討や天然環境における事象といった既往の知見をもとに、緩衝材のアルカリ変質に伴う鉱物学的変遷の過程で生じる可能性のある二次鉱物について、Table 2-1 のとおりと示しており、物質移動・化学反応解析への反映が行われている。セメント - ベントナイト相互作用に伴う鉱物学的変化を確認することを目的とした研究は、そのアプローチによって以下の 4 種類に分類された；①アルカリ溶液によるベントナイトの室内変質試験、②セメント系材料 - ベントナイト接触試料の室内変質試験、③地下環境での原位置試験、④ナチュラルアナログ研究。

Table 2-1 ベントナイトのアルカリ変質シナリオにおいて考慮される鉱物リスト.*

アルミノ珪酸塩、珪酸塩、アルミン酸塩		
条件	主な鉱物**	
	準安定相	安定相
K-(Na, Ca, Mg-)Al-Si-H ₂ O 系	フィリップサイト(K+Na>Ca)	イライト カリ長石
Na-(K, Ca-)Al-Si-H ₂ O 系	フィリップサイト(Na, K, Ca) クリノタイロライト(Na, K, Ca)	アナルサイム(Na)
Ca-(Na, K-)Al-Si-H ₂ O 系	クリノタイロライト(Ca, Na, K) ヒューランダイト(Ca>Na+K)	ローモンタイト(Ca)
Ca-(Al-)Si-H ₂ O 系	C-S-H ゲル C ₃ ASH ₄ ***	トバモライト ジェナイト アフィライト
Ca-Al-(SO ₄ , Cl-)H ₂ O 系	エトリンガイト モノサルフェート フリーデル氏塩	
Mg-Al-CO ₃ -H ₂ O 系	ハイドロタルサイト	
Mg-Si-H ₂ O 系	セピオライト	
水酸化物、炭酸塩など		
条件	主な鉱物	
Ca, Mg-OH 系	ポルトランダイト ブルーサイト	
Ca, Mg-CO ₃ 系	カルサイト ドロマイト	

*小田ら, 2005 をもとに作成

**鉱物名に記した()内は、ゼオライトのアルカリ、アルカリ土類元素の組成を表す

***C₃ASH₄ : 3CaO・Al₂O₃・SiO₂・4H₂O

2.4.1 アルカリ溶液によるベントナイトの変質試験

ベントナイトのアルカリ変質に着目した研究では、試験条件の規格化や単純化等を目的に、セメント系材料の劣化により生じるアルカリ間隙水を模擬したアルカリ溶液を用いたベントナイトの変質試験が多く実施されている。先行研究で用いられたベントナイト、アルカリ溶液の種類、試験期間、試験温度および観察された鉱物相変化を Table 2-2 に示す。

使用されたベントナイトやアルカリ溶液の種類は文献によって様々であったが、高 pH 条件下では、ベントナイトの主要鉱物であるスメクタイトや随伴鉱物であるシリカ質鉱物の溶解が共通して確認されており、より pH が高く、より高温条件で早期に溶解していることが示されている。いずれの研究においても、スメクタイトやシリカ質鉱物の溶解とともに二次鉱物の生成が確認されたが、生成する鉱物種は接触する溶液組成やベントナイト層間の交換陽イオン組成によって異なる傾向がみられる。セメント系材料の溶解過程の初期に、セメント中の Na, K が溶出することで生じる間隙水組成を模擬した NaOH/KOH 溶液を用いた研究では、様々な種類のゼオライト鉱物の生成が報告されている。Na に富む条件では、フィリップサイトやアナルサイムの生成が、K に富む条件では KI ゼオライトやチャバサイトがそれぞれ同定されている。また KOH を含む条件では、K 長石やイライト/スメクタイト混合層鉱物の形成も見られた。セメントから Na や K が溶出した後、セメント水和物のひとつであるポルトランダイトの溶解が間隙水 pH を緩衝する状態を模擬した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液を用いた研究では、ゼオライトの生成はほとんど見られず、C-S-H やトバモライト（結晶 C-S-H 鉱物）、炭酸カルシウム等の Ca 含有鉱物が生成している。このようにアルカリ溶液中の陽イオン組成や pH 条件が、生成する二次鉱物種に強く影響していることが確認された。さらに、ベントナイト中のスメクタイト層間の交換陽イオンとして Mg が多く含まれる試料では、アルカリ溶液との反応時に陽イオン交換によってスメクタイトから放出された Mg が、アルカリ環境下で溶存 Si や Al と反応し、M-S-H や Mg-サポナイトを形成することも報告されているほか、モンモリロナイトの層間にブルーサイト層を形成した非膨潤性の緑泥石様構造

を持つモンモリロナイト - ブルーサイト複合体の形成を示唆した研究も見られた。

Table 2-2 アルカリ溶液によるベントナイト系材料の室内変質試験のまとめ.

文献	ベントナイト	溶液	期間	温度	鉱物学的変化
Bauer & Velde, 1999	Ceca (Wyoming-Na) スメクタイト Ibeco-Ca スメクタイ ト	KOH 溶液	1y	35°C 80°C	スメクタイトの溶解 イライト/スメクタイト混合層鉱物, KI ゼオライト, フィリップサイト, K 長石, 石英の生成
Ramírez et al., 2002	“La Serrata”ベント ナイ (Ca 型)	高アルカリ溶液 (Na+K+Ca)	7d 30d 90d 180d 365d	35°C 60°C 90°C	<u>pH < 12.6</u> ベントナイト鉱物は安定 <u>pH > 12.6</u> スメクタイト, K 長石, 火山ガラスの溶解 フィリップサイト, アナルサイム, ケイ酸マグネシ ウム相の生成
Nakayama et al., 2004	クニゲル V1 (Na 型) +珪砂	ベントナイトと平衡 化した NaOH 溶液	4-8w	50°C 90°C 130°C 170°C	モンモリロナイト, 結晶性シリカの溶解 アナルサイムの生成
Ramírez et al., 2005	Callovo-Oxfordian 粘 土	NaOH 溶液 KOH 溶液 Ca(OH) ₂ 溶液	6h 24h 168h	60°C 90°C 120°C	<u>NaOH 溶液 / KOH 溶液</u> 石英、長石の溶解 ゼオライト (フィリップサイト, アナルサイム, チ ャバサイト) の生成 <u>Ca(OH)₂ 溶液</u> 石英、長石の溶解 トバモライト, カルサイト, 二水セッコウの生成
Sánchez et al., 2006	FEBEX ベントナイ ト (Ca 型) + Ca(OH) ₂	NaOH 溶液	1m 6m 12m 18m	25°C 75°C 125°C 200°C	モンモリロナイトの溶解 ゼオライト (100°C以上: アナルサイム, 75°C: フィ リップサイト), サポナイト, C-S-H の生成

Table 2-2 の続き.

文献	ベントナイト	溶液	期間	温度	鉱物学的変化
Yamaguchi et al., 2007	クニゲル V1 (Na 型) +珪砂	ベントナイトと平衡 化した NaOH 溶液 NaOH-KOH 溶液"	4-8w	50°C 90°C 130°C 170°C	<u>NaOH 溶液</u> モンモリロナイト, 結晶性シリカの溶解 アナルサイムの生成 <u>NaOH-KOH 溶液</u> モンモリロナイト, 結晶性シリカの溶解 K 長石の生成
横山&中村, 2010	クニゲル V1 (Na 型)	NaOH 溶液 KOH 溶液 Ca(OH) ₂ 溶液	1y 浸漬→ 通水を 繰返し 実施 浸漬: 4w 通水: 1w	浸漬: 60°C 通水: 23°C	<u>NaOH 溶液 pH12</u> ドロマイトの溶解 モンモリロナイト層間の Na と溶液中の Ca の交換 <u>NaOH 溶液 pH14</u> 石英、クリノプチロライト、ドロマイト、パイライ トの溶解 フィリップサイト、アナルサイムの生成 モンモリロナイトのバイデライト化 <u>KOH 溶液 pH12</u> モンモリロナイト層間の Na と溶液中の Ca, K の交 換 イライト/スメクタイト混合層鉱物の生成 <u>KOH 溶液 pH14</u> 石英、クリノプチロライト、ドロマイト、パイライ トの溶解 フィリップサイト、K 長石の生成 モンモリロナイトのバイデライト化 イライト/スメクタイト混合層鉱物の生成 <u>Ca(OH)₂ 溶液 pH12</u> モンモリロナイト層間の Na と溶液中の Ca の交換

Table 2-2 の続き.

文献	ベントナイト	溶液	期間	温度	鉱物学的変化
Fernández et al., 2010	FEBEX ベントナイト (Mg 飽和)	K-Na-OH 溶液 (YCW) Ca(OH) ₂ 溶液 (ECW)	600d	25°C 60°C 90°C	<u>YCW</u> スメクタイト層間の Mg と間隙水中の Na, K の交換 スメクタイトの溶解 ゼオライト (25°C : チャバサイト, 60°C : フィリップサイト, 90°C : メリノライト), Mg 層状珪酸塩の生成 <u>ECW</u> スメクタイトのわずかな溶解 C-S-H の生成
Heikola et al., 2013	Wyoming Na ベントナイト Milos Ca ベントナイト	模擬セメント間隙水	554d	25°C	<u>Na ベントナイト</u> スメクタイトの溶解 カルサイト、バテライト、Mg-サポナイトの生成 <u>Ca ベントナイト</u> スメクタイトの溶解 カルサイト、ローモンタイト、Mg-サポナイトの生成
Fernández et al., 2013	FEBEX ベントナイト (Mg 飽和)	K-Na-OH 溶液 (YCW) Ca(OH) ₂ 溶液 (ECW)	201d 310d 546d	90°C	<u>YCW</u> 少量の緑泥石様鉱物の生成 <u>ECW</u> 陽イオン交換が生じるのみで、鉱物相変化はほとんどない
Fernández et al., 2014	MX-80 ベントナイト (Na 型) FEBEX ベントナイト (Ca 型) CA ベントナイト (サポナイト系) MMT ベントナイト (Na 型)	Ca-K-Na-OH 溶液	452d	175°C	<u>2 八面体ベントナイト (MX-80, FEBEX, MMT)</u> 石英、クリストバライト、斜長石の溶解 アナルサイム、K 長石 (またはサニディン) の生成 サポナイト組成へのモンモリロナイトの組成変化 <u>サポナイト系ベントナイト (CA)</u> ほとんど変化しない

2.4.2 セメント系材料 - ベントナイト接触試料の室内変質試験

前項のベントナイトのアルカリ溶液による変質試験では、ベントナイト粉末や圧縮ベントナイト試験体をアルカリ溶液中に浸漬したものが多く、ベントナイトに接触する溶液の状態（接触溶液量、溶液組成等）が実際にセメント系材料と接触した場合とは異なることや、ベントナイトと接触したセメント系材料の変質に関する情報が取得できないといった課題が存在する。そこで、圧縮ベントナイト試験体とセメントペースト/モルタル硬化体を組み合わせた接触試料を用いた室内変質試験も広く実施されている。先行研究で用いられたベントナイト、セメント系材料、試験溶液の種類、試験温度、試験期間、観察された鉱物相変化を Table 2-3 に示す。

接触試料のセメント側で生じた主な鉱物相変化は、セメント水和物であるポルトランドイトの溶解、C-S-H からの Ca の溶脱、（二次）エトリングイトやカルサイトの生成が生じ、OPC にポゾラン材料であるシリカフェームを混合した低アルカリ性セメントを用いた試料では、Mg 含有相の形成も確認された。接触試料のベントナイト側では、前項のアルカリ溶液によるベントナイトの変質試験でも確認されたス멕タイトや随伴鉱物であるシリカ質鉱物の溶解が報告された他、Ca 含有相（炭酸カルシウム、C-S-H）や Mg 含有相（M-S-H、Mg 含有粘土鉱物）が二次鉱物として生成したと報告している。一方、アルカリ溶液を用いた試験で生成が確認されていたゼオライト鉱物は、接触試料の変質試験では報告例が少なく、試験溶液に NaOH/KOH を用いた条件もしくは 100℃以上の高温条件に限られていた。これはゼオライトの生成には NaOH/KOH 溶液のような非常に高い pH 条件や高温条件が必要であることを示していると考えられる。これらの反応はいずれもセメントーベントナイト界面の限られた領域に限定されることが示されている。

Ca 含有相の生成はセメント水和物の溶解に起因しており、セメント側ではベントナイト側から供給される溶存陰イオン種と反応し、硫酸塩鉱物や炭酸塩鉱物として沈殿した。一方、間隙水中に溶存した Ca イオンはベントナイト側に移動した後、炭酸塩鉱物として沈殿した

ほか、ベントナイト中のシリカ系鉱物の溶解によって供給される Si イオンとの反応により C-S-H の生成も見られている。後者のベントナイト側での Ca 含有相の沈殿は、間隙水 pH が比較的高い OPC を用いた条件で主に確認されていることから、その生成（特に溶存 Si の存在が生成に必要な C-S-H）にはセメント由来の高 pH プルーフとベントナイトの反応が必要であると考えられる。また炭酸カルシウムの生成は間隙のクロッキングを生じ、十分に間隙がクロッキングされた場合にはセメントーベントナイト相互作用が抑制されることが報告されており、処分施設の長期性能評価を行う上で非常に重要な現象である。

Mg 含有相の生成は、スメクタイト層間の交換性陽イオンに比較的多くの Mg を含む FEBEX ベントナイトを用いた試験に限られており、セメント側から移動した Ca 等の陽イオンとのイオン交換反応によって、間隙水中に Mg が放出されることで生じている。間隙水中に放出された Mg は、OPC を用いた試験ではベントナイト側でケイ酸マグネシウム鉱物として沈殿したが、ポゾラン材料の混合により間隙水 pH が低く抑制される低アルカリ性セメントを用いた試験ではベントナイト側に加え、セメント側でも Mg 含有相の沈殿が生じている。セメントに起因して形成される高 pH フロントの位置が使用するセメント種によって異なり、Mg 含有相の生成場所は高 pH フロント影響を受けることを示唆している。また生成するケイ酸マグネシウム鉱物の構造も、使用するセメント種によって異なることも報告されており、その構造の違いはイオン交換能や膨潤性に異なる影響を及ぼす可能性がある。

このようなセメントーベントナイト相互作用による鉱物相変化は、いずれもセメントーベントナイト界面付近で生じており、異なる試験期間での分析、評価によって、その変質領域の拡大は時間の経過とともにゆるやかになっていることが示唆されている。

Table 2-3 セメント系材料-ベントナイト接触試料の室内変質試験のまとめ.

文献	ベント ナイト	セメント	溶液	期間	温度	鉱物学的変化
Fernández et al., 2006	FEDEX ベントナイト (Ca 型)	OPC モルタル	NaOH 溶液 Ca(OH) ₂ 溶液	1m 6m 12m	25°C 60°C 120°C	ベントナイト側 NaOH 溶液 モンモリロナイト、石英、長石の溶解 ブルーサイト、C-S-H の生成 (25~60°C) トバモライト、アナルサイム、Mg-サポナイトの生成 (120°C) ベントナイト側 Ca(OH) ₂ 溶液 モンモリロナイト、石英、長石の溶解 Ca 相 (トバモライト、C-S-H) の生成
Dauzères et al., 2010	Callovo-Oxfordian 粘土	対硫酸塩セメント (SRPC) ペースト	セメント側 : NaOH-KOH 溶液 ベントナイト側 : 合成粘土間隙水	2m 6m 12m	25°C	セメント側 ポルトランダイトの溶解 エトリンガイト、カルサイトの生成 ベントナイト側 イライト/スメクタイト混合層におけるイライトの増加
柴田ら, 2011	クニゲル V1 (Na 型)	OPC ペースト	イオン交換水	12m	20°C	セメント側 ポルトランダイトの溶解 ベントナイト側 モンモリロナイト、玉髄の溶解 Ca 含有二次鉱物の生成
Cuevas et al., 2016	天然 FEBEX ベントナイト (Ca 型) 前処理 FEBEX ベントナイト (Mg 枯渇型)	石灰モルタル	合成粘土間隙水	18m	60°C	セメント側 天然 FEBEX ベントナイト ポルトランダイトの溶解 エトリンガイト、AFm 相の生成 ベントナイト側 天然 FEBEX ベントナイト カルサイト、C-S-H、M-S-H の生成 セメント側 前処理 FEBEX ベントナイト ポルトランダイトの溶解 エトリンガイト、AFm 相の生成 ベントナイト側 前処理 FEBEX ベントナイト カルサイト、C-S-H の生成

Table 2-3 の続き.

文献	ベント ナイト	セメント	溶液	期間	温度	鉱物学的変化
Yamaguchi et al., 2016	クニゲル V1 (Na 型)	OPC ペースト	セメント側 : セメント平衡水 ベントナイト側 : 純水	0d 28d 91d 182d 300d 600d	50°C	<u>セメント側</u> ポルトランドイトの溶解 カトサイト, カルサイトの生成 <u>ベントナイト側</u> 層間 Ca イオンの増加 カルサイトの溶解
Balmer et al., 2017	Na ベントナ イト Ca ベントナ イト	OPC ペースト	脱イオン水	5m	105°C	<u>ベントナイト側</u> スメクタイト, 長石, クリストバライト, 石 英の溶解 スメクタイトの層間陽イオンの交換 ゼオライト (クリノプチロライト, フィリ ップサイト), K 長石の生成
Cuevas et al., 2018	FEBEX ペン トナイト (Ca 型)	OPC-石灰石-ナノ シリカモルタル	花崗岩質地下水	6m 18m	室温	<u>ベントナイト側</u> モンモリロナイト, 非晶質シリカの溶解 モンモリロナイトの層間陽イオン交換 カルサイト, C-S-H, M-S-H, 1:1 型層状珪酸 塩鉱物または緑泥石様鉱物の生成
González-Santamaría et al., 2018	FEBEX ペン トナイト (Ca 型)	Low-pH セメント (60% OPC+40% シリカフューム) モルタル	蒸留水	75d	25°C	<u>セメント側</u> C-S-H からの Ca 溶脱 カルサイト, エトリンガイトの生成 <u>ベントナイト側</u> カルサイト, Mg 含有相の生成
González-Santamaría et al., 2020a	FEBEX ペン トナイト (Ca 型)	OPC—石灰石モル タル	花崗岩質地下水	6m 18m	23°C	<u>セメント側</u> 二水セッコウ, ポルトランドイト, エトリ ンガイトの溶解 C-S-H の Ca の溶脱 カルサイト, 二次エトリンガイトの生成 <u>ベントナイト側</u> カルサイト, 2:1 型層状 Mg ケイ酸塩前駆体 の生成

Table 2-3 の続き.

文献	ベント ナイト	セメント	溶液	期間	温度	鉱物学的変化
González-Santamaría et al., 2020b	FEDEX ベントナイト (Ca 型)	高 pH セメント OPC モルタル OPC-石灰石モルタル 低 pH セメント Low-pH セメント (60% OPC+40% シリカフューム) モルタル	花崗岩質地下水	6m 18m	23°C	<u>セメント側 高 pH セメント</u> ポルトランドイトの溶解 C-S-H の Ca 溶脱 カルサイトの生成 <u>ベントナイト側 高 pH セメント</u> モンモリロナイトの溶解 M-S-H, 緑泥石様鉱物の生成 <u>セメント側 低 pH セメント</u> C-S-H の Ca 溶脱 カルサイトの生成 ブルーサイト (6m), M-S-H (18m) の生成 <u>ベントナイト側 低 pH セメント</u> モンモリロナイトの溶解, M-S-H の生成
Nakurai et al., 2021	クニゲル V1 (Na 型) + Na ₂ CO ₃	OPC ペースト	脱イオン水	10m 20m	室温	<u>セメント側</u> ポルトランドイトの溶解 カルサイトの生成 <u>ベントナイト側</u> スメクタイトの溶解 C-S-H の生成
González-Santamaría et al., 2021	FEDEX ベントナイト (Ca 型)	高 pH セメント OPC モルタル (CEM-I) OPC-石灰石モルタル (CEM-II) 低 pH セメント Low-pH セメント (60% OPC+40% シリカフューム) モルタル (LpH)	花崗岩質地下水	6m 18m	23°C	<u>ベントナイト側</u> 炭酸カルシウムの生成 (高 pH セメント) Mg 含有相 (M-S-H または 3 八面体粘土鉱物 [※]) の生成 [※] 3 八面体粘土鉱物の構造 CEM-I : 1:1 型蛇紋石様構造 (板状) 2:1 型スメクタイト様構造または 2:1:1 型緑泥石様構造 (クラスト状) CEM-II: 2:1 型スメクタイト様構造 (板状) 2:1:1 型緑泥石様構造 (クラスト状) LpH: 2:1 型スメクタイト様構造 (クラスト状)

2.4.3 地下環境での原位置試験

これまでに示した数多くの室内試験によって、セメント-ベントナイト界面で生じる変質反応に関する知見が蓄積されつつあるが、室内試験は実際の処分環境に対してより厳しい条件（温度、接触溶液組成、接触溶液量等）で実施されていることが多く、また技術的な課題から試験規模や試験期間に制限がある。そのため、実際の処分施設により近い条件でのセメント系材料と粘土系材料の相互作用を評価することを目的に、処分施設と同様の地下環境での変質試験が実施されてきた。先行研究における研究サイト、対象とした粘土系材料およびセメント系材料、試験期間、観察された鉱物相変化を Table 2-4 に示す。

今回調査した文献のほとんどは、主に欧州に建設された地下研究サイト（Bure、Tournemire（フランス）、Grimsel、Mont Terri（スイス））において実施された研究成果を報告している。セメント系材料には pH 特性の異なるセメントを使用したコンクリートが使用されており、粘土系材料にはモンモリロナイトを主成分とするベントナイトのほか、研究サイトにおける母岩である粘土鉱物を主成分とした粘土質岩を対象とした研究も含まれている。試験期間は 2～15 年と室内試験よりも長期間であり、セメント系材料と粘土系材料の接触界面がサンプリングされ、各種分析が実施されている。セメント系材料と粘土系材料の接触界面で確認された鉱物相変化は、前項までの室内試験において確認された現象（セメント側：セメント水和物の溶解、炭酸カルシウムや Mg 含有相の生成；粘土側：層間陽イオン交換、シリカ質鉱物の溶解、炭酸カルシウムや Mg 含有相の生成）と概ね同様の傾向を示している。一方、モンモリロナイトをはじめとした粘土鉱物の溶解は不明瞭であることが多く、セメント由来の高 pH プルームによる粘土鉱物の溶解は研究されたタイムスケールでは顕著ではないと報告されている。接触界面で観察された特徴的な鉱物相変化である Mg 含有相の生成は、室内試験と同様に粘土鉱物層間の交換性陽イオンである Mg が間隙水中に放出されることで生じており、その生成場所は高 pH フロント影響を受けていることを示すデータが原位置試験でも得られている。

室内試験よりもスケールが大きく、長期間にわたる原位置試験では、室内試験よりも変質領域が顕著である傾向にあったものの、いずれも界面から数 mm～数 cm の範囲に限られており、変質領域の拡大速度は初期に比べ徐々に遅くなる非線形的な傾向を示すことも報告されている。また幌延深地層研究センターにおいて実施された原位置試験（中山, 2020）では、最長 9 年間にわたって周辺岩盤と接触したコンクリート試料の表層数 mm の領域での Ca の溶出と一部試料での岩盤側への Ca の浸透が報告されているものの、鉱物相変化は明確には確認されておらず、原位置試験における構成材料や試料状態の違いによって変質の程度が異なることが示唆される。

Table 2-4 地下環境での原位置試験のまとめ.

文献	サイト	粘土	セメント	期間	鉱物学的変化
Gaboreau et al., 2012	Bure, Meuse, Haute Marne (母岩：堆積岩)	Callovo-Oxfordian 粘土岩	OPC+FA コンクリート 油井セメントペースト	5y	<u>セメント側</u> ボルトランダイトの溶解 C-S-H の脱灰 炭酸カルシウムの生成 <u>粘土岩側</u> 硫酸塩鉱物の沈殿（OPC+FA コンクリートのみ） 粘土鉱物の層間陽イオンのイオン交換
Techer et al., 2012	Tournemire (母岩：堆積岩)	Toarcian 粘土岩	OPC—石灰石ペースト/コンクリート	15y	<u>セメント側</u> ボルトランダイトの溶解 C-S-H の脱灰 カルサイト、エトリンガイトの生成 <u>粘土岩側</u> カルサイトの溶解 C-S-H, 二次カルサイトの生成

Table 2-4 の続き.

文献	サイト	粘土	セメント	期間	鉱物学的変化
Jenni et al., 2014	Mont Terri (母岩：堆積岩)	Opalinus 粘土	OPC コンクリート ESDRED (60% OPC+40%シリカフェーム) コンクリート LAC (90% スラグセメント+10% ナノシリカ) コンクリート	2.2y	<u>セメント側 OPC</u> ポルトランドイトの溶解 炭酸カルシウム, S 含有相, Mg 含有相 (ハイドロタルサイト) の生成 <u>粘土側 OPC</u> カルサイトの生成 粘土鉱物の層間陽イオンのイオン交換 <u>セメント側 ESDRED</u> 炭酸カルシウム, S 含有相, Mg 含有相 (ハイドロタルサイト, M-S-H) の生成 <u>粘土側 ESDRED</u> 粘土鉱物の層間陽イオンのイオン交換 <u>セメント側 LAC</u> 炭酸カルシウム, Mg 含有相 (M-S-H) の生成 <u>粘土側 LAC</u> 粘土鉱物の層間陽イオンのイオン交換
Dauzeres et al., 2016	Mont Terri (母岩：堆積岩)	Opalinus 粘土	ESDRED (60% OPC+40%シリカフェーム) コンクリート LAC (90% スラグセメント+10% ナノシリカ) コンクリート	2.5y 5y	<u>セメント側 ESDRED / LAC</u> C-S-H の脱灰 M-S-H の生成 <u>粘土側 ESDRED / LAC</u> M-S-H の生成
Alonso et al., 2017	Grimsel (母岩：結晶質岩)	FEBEX ベントナイト	OPC—石灰石—ナノシリカ コンクリート	13y	<u>セメント側</u> ポルトランドイトの溶解 二次エトリンガイトの生成 C-S-H への Mg, Al の取り込み

Table 2-4 の続き.

文献	サイト	粘土	セメント	期間	鉱物学的変化
Fernández et al., 2017	Grimsel (母岩：結晶質岩)	FEBEX ベントナイト	OPC—石灰石—ナノシリカ コンクリート	13y	<u>セメント側</u> エトリンガイトの生成 <u>ベントナイト側</u> モンモリロナイトの層間陽イオンのイオン交換 (Ca, Na の増加, Mg の減少) モンモリロナイトの溶解 ケイ酸マグネシウム鉱物 (3 八面体スメクタイト, クリソタイル, M-S-H, ブルーサイト), カルサイトの生成
Lerouge et al., 2017	Mont Terri (母岩：堆積岩)	Opalinus 粘土	LAC (90% スラグセメント +10% ナノシリカ) コンクリート	5y	<u>セメント側</u> M-S-H (2:1 型構造, サポナイト組成に類似), カルサイト, 低 Ca/Si C-S-H の生成
Mäder et al., 2017	Mont Terri (母岩：堆積岩)	Opalinus 粘土	OPC コンクリート ESDRED (60% OPC+40%シリカフェューム) コンクリート	2.2y 4.9y	<u>セメント側 OPC</u> Ca 含有相の溶解 カルサイト, アパタイト (化石中の P 由来) の生成 <u>粘土側 OPC</u> 粘土鉱物の層間陽イオンのイオン交換 <u>セメント側 ESDRED</u> Ca 含有相の溶解 カルサイト, M-S-H の生成 <u>粘土側 ESDRED</u> 粘土鉱物の層間陽イオンのイオン交換 M-S-H の生成
Gaboreau et al., 2020	Grimsel (母岩：結晶質岩)	FEBEX ベントナイト	OPC—石灰石—ナノシリカ コンクリート	13y	<u>セメント側</u> ポルトランドイト, エトリンガイトの溶解 二次エトリンガイト, カルサイト, 2:1 型層状珪酸塩鉱物 (バイデライト/パーミキュライト混合層様) の生成

Table 2-4 の続き.

文献	サイト	粘土	セメント	期間	鉱物学的変化
Bernard et al., 2020a	Mont Terri (母岩：堆積岩)	Opalinus 粘土	OPC ペースト/モルタル/コンクリート ESDRED (60% OPC+40%シリカフェューム) ペースト/モルタル/コンクリート	3.2y	<u>セメント側 OPC</u>
				10.2y	ポルトランドライト, エトリンガイト, C-S-H の溶解 カルサイトの生成 S の濃集 <u>粘土側 OPC</u> M-S-H もしくは Mg-LDH の生成 粘土鉱物の層間陽イオンのイオン交換 <u>セメント側 ESDRED</u> エトリンガイト, C-S-H の溶解 カルサイト、M-S-H, (N,K-)A-S-H の生成 S の濃集 <u>粘土側 ESDRED</u> カルサイト, M-S-H の生成 粘土鉱物の層間陽イオンのイオン交換
Yokoyama et al., 2021	Mont Terri (母岩：堆積岩)	MX-80 ベントナイト	OPC コンクリート LAC (90% スラグセメント+10% ナノシリカ) コンクリート	5y	<u>ベントナイト側 OPC / LAC</u>
				10y	クリストバライト, 二水セッコウの溶解 カルサイトの生成, Mg 含有相 (M-S-H またはハイドロタルサイト様相) の生成

2.4.4 ナチュラルアナログ研究

これまでに示した室内試験や原位置試験では、様々な環境条件で試験を行い、様々な知見が得られたが、その試験期間は数年～十数年程度であり、放射性廃棄物の処分で想定される数千年以上にも及ぶ時間スケールに比べ、短期間での検討に限定されている。そのため、地層処分に必要な長期性能評価を行うために、自然界に存在する類似現象を対象に研究を行うナチュラルアナログ (NA) 研究が実施されている。NA 研究は天然で起きている反応を対象とするため、非常に長い時間スケールで生じている反応を観測することが可能である。一方で、NA 研究では天然環境を対象とすることから、処分施設に類似した環境を持つサイトは限定され、高アルカリ環境での変質反応に関する既往の NA 研究として、以下の 5 つの調査例が挙げられた。

ヨルダン / Maqarin

ヨルダン北部に位置する Maqarin では、バイオマイクライトに含まれる有機物の自然燃焼に伴う炭酸カルシウムを主成分とする石灰岩の高温低圧熱変成作用により、一般的なセメントクリンカーとして観察される鉱物が生成した天然セメントが存在する (Martin et al., 2016)。このような天然セメントが地下水と反応することで、pH12 を超えるアルカリ水が生じることが確認されている (Pitty & Alexander, 2011)。このサイトでは、天然セメント由来の高アルカリプルームとアルミナ珪酸塩鉱物等を含む母岩の反応が観察されており、天然セメントから近い側から CSH 相、CASH 相、そしてゼオライトが二次鉱物として沈殿することが明らかとなった (亀井ら, 2005)。ただし、Maqarin では母岩中に含まれる粘土鉱物は少なく、またベントナイト中の主要鉱物であるスメクタイトが同定されていないため、地層処分施設で想定されるようなベントナイト中のスメクタイトのアルカリ変質と直接比較可能な現象は確認されていない。

ヨルダン / Khushaym Matruk

ヨルダン中央部に位置する Khushaym Matruk 地域では、Maqarin と同様に天然セメントの存在が観察されている。天然セメントに接触した岩石中に含まれる粘土鉱物は Maqarin に比べて顕著に多いことが確認されている。天然セメント由来の高アルカリ水との反応がかつて生じたとみられ、カルサイトや二水セッコウ、ゼオライト等を含む様々な鉱物による亀裂の充填、一次ケイ酸塩鉱物である石英、長石、雲母や続成粘土の溶解、イライト/スメクタイト混合層鉱物中のスメクタイト成分の減少、非晶質シリカや炭酸塩鉱物の生成といった鉱物相変化が確認された (Pitty & Alexander, 2011)。ただし、これらの相変化はアルカリ変質のみではなく、高温熱変成作用による変化を含む可能性が否定できない。

フィリピン / Mangatarem (Luzon Island)

フィリピンルソン島北西部に位置する Mangatarem 地域では、ザンバレスオフィオライト複合岩体とベントナイト層が近接しており、ベントナイト層の露頭において、オフィオライトと地下水の反応により生じた高アルカリ水との反応が生じた形跡痕が報告されている。ベントナイトと隣接した枕状溶岩に存在する亀裂には蛇紋石やカルサイトが含まれていることが確認され、これらの亀裂が高アルカリ水の流路となっていた可能性が示されている。これらの亀裂とベントナイト層の境界では変質域が確認され、Ca-ゼオライトやシリカ鉱物、K 長石を含む変質ベントナイトゾーンと、針鉄鉱、ノントロナイト、K 長石を含む鉄濃集ゾーンが形成されたものの、その影響範囲は約 5mm 程度であり、より外部にはベントナイトが未変質の状態で存在することが報告されている (藤井ら, 2014)。

キプロス / Parsata

キプロス南部の Parsata 地域では、下層のオフィオライトとの反応により生じた高アルカリ水が、近接するベントナイトに接触することで生じたと考えられる変質帯が確認されている。これらの変質は、 $10^5 \sim 10^6$ 年間発生してきたと考えられ、スメクタイトからパリゴルスカイトへの変質がわずかに観察されたほか、ベントナイト中の交換可能な Na イオンが流体からの Ca イオンにより置換されることが確認された (Milodowski et al., 2016)。

フィリピン / Narra (Palawan Island)

フィリピンパラワン島中南部の Narra 地域では、オフィオライト中の超塩基性岩の低温蛇紋岩化作用によって生じた、還元的で、Ca に富み、pH11 を超える高アルカリ水が、基盤岩であるオフィオライト起源の碎屑性堆積物層と現在も継続的に接触していることが確認されている。この堆積物層では、高アルカリ水との接触による一次鉱物(かんらん石、斜長石、石英等)の溶解と異なる種類のシリケート水和物の生成が確認されている。シリケート水和物は Fe および Mg に富むものと Ca に富むものとに分類され、Fe-Mg に富むシリケート水和物は堆積物層に広く見られた一方、Ca に富むシリケート水和物は粒子状鉱物や Fe-Mg シリケート水和物の隙間に沈殿形成した。Fe-Mg シリケート水和物はその鉱物学的な特徴から、TOT 層の層間に不完全な水酸化物シートと交換性 Ca イオンを含む構造の Fe-Mg-Si 相、ノントロナイトの層間に一部水酸化物シートがある構造のノントロナイト様鉱物に区別され、堆積環境の変化に伴う地下水質の変化によって、生成する鉱物種が異なることが示されている(新橋、2022)。

以上のように、天然環境で生じたアルカリ環境下での変質現象の調査により、非常に長い期間にわたって高アルカリ水が接触した条件においても、粘土鉱物の変質が生じた範囲は限定されていることが多くのサイトで確認されており、地層処分施設の人工バリアに用い

られる粘土系材料においても、アルカリ変質は処分施設の規模に対して限定された範囲で生じる可能性を示唆している。ただし、NA 研究で調査されたサイトは、何らかの地層処分施設との類似性を持つことが確認されているものの、実際の処分環境とは異なる部分も存在するため、前述の室内試験や原位置試験に加え、熱力学計算に基づく反応輸送モデリングによる検討を組み合わせることで、現象を理解することが重要であると考えられている。

2.5 まとめ

本章では、人工バリア材料（セメント系材料、ベントナイト）および施設に流入する可能性のある海水の 3 要素間（セメント - 海水、ベントナイト - 海水、セメント - ベントナイト）で生じる鉱物学的変化に関する既往の知見を文献調査によって整理した。

セメント系材料と海水の相互作用は、港湾施設や海洋域のコンクリート構造物の長期耐久性評価の観点から国内外問わず古くから研究対象とされており、室内試験や現地暴露試験、熱力学モデリング等によって検討が行われている。海水はセメントに対する化学的侵食性の高い成分（ Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 、 Cl^- ）を含んでおり、海水とセメント系材料の接触によってセメント水和物の溶脱が生じるとともに、M-S-H およびブルーサイトの生成（海水中の Mg^{2+} との相互作用）、二水セッコウや二次エトリンガイトの生成を伴う S の再分配（海水中の SO_4^{2-} との相互作用）、アラゴナイトの生成（海水中の $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ との相互作用）、Cl-AFm 相の生成や C-S-H、M-S-H への Cl 吸着（海水中の Cl^- との相互作用）が生じた。これらの鉱物相変化は各成分単体を含む溶液中でも生じ、著しい劣化を生じさせる可能性があるものの、複数の成分が共存した海水中では劣化が比較的抑制され、浸出が主な劣化メカニズムであることが示された。また、海水と接触したセメント系材料では、暴露条件や結合材種類に関わらず海水との接液面から深度方向に Mg 濃集帯、S 濃集帯、Cl 濃集帯を形成し、それぞれの濃集帯では上記の二次鉱物が生成していることも確認されている。

ベントナイトと海水の相互作用は、地層処分施設の立地として沿岸域が想定され、海水影

響の検討が重要である日本において多くの研究が実施されてきた。異なるベントナイト種類（産地、交換性陽イオン組成、随伴鉱物）や異なる接触溶液組成（イオン強度）における室内試験の結果から、海水と接触したベントナイトにおける二次鉱物生成はほとんど見られず、主な反応はベントナイト中のモンモリロナイト層間の交換性陽イオンのイオン交換反応であることが示されている。モンモリロナイト層間の交換性陽イオン組成の変化に加え、海水のイオン強度の高さはベントナイトの膨潤性や透水性の低下を引き起こすため、淡水のようなイオン強度が低い条件よりもベントナイトに期待する機能の低下が生じた。

放射性廃棄物処分施設におけるセメント - ベントナイト相互作用は、長期にわたる評価が必要であり、また想定される化学的な環境条件が多岐にわたるため、室内試験や地下研究施設における原位置試験、ナチュラルアナログ研究といった様々なアプローチで得られた知見を組み合わせ、鉱物変遷の検討が進められている。ベントナイトと接触したセメント系材料ではセメント水和物が溶解し、溶脱した Ca とベントナイト側から供給された溶存成分が反応することで、二次エトリンガイトやカルサイトといった二次鉱物の生成が確認された。ベントナイト側では、高 pH プルूमとの接触により一次鉱物であるス멕タイトやシリカ質鉱物が溶解し、ゼオライトや層状珪酸塩鉱物、炭酸カルシウムの生成が確認され、接触する溶液の組成や pH によって一次鉱物の溶解の程度や二次鉱物の種類に違いが見られた。また、交換性陽イオンとして Mg を多く含むベントナイトを用いた場合には、イオン交換により間隙水中に Mg が放出されることで、OPC のような高 pH セメントを使用した場合にはベントナイト側で、ポゾラン材料を添加した低アルカリ性セメントを使用した場合にはセメント側で、それぞれ Mg-シリケート鉱物の生成も確認された。これらの相互作用に伴う変質領域はセメント - ベントナイト界面の限られた範囲に限定されており、またその拡大速度は時間の経過とともにゆるやかになることが示された。

このように、セメント系材料、ベントナイトおよび海水の 3 要素間で生じる鉱物学的変化を整理した結果、セメント - ベントナイト界面では、海水成分の共存によりセメント水和物

の溶脱が加速されることや、ベントナイトのアルカリ変質によって生成する二次鉱物種として Mg 含有鉱物の生成が想定され、より塩分濃度が低い淡水系で生じる相互作用とは変質速度や鉱物変遷が異なる可能性が示唆された。一方で、海水と反応した低アルカリ性セメントにおける鉱物相組成の変化やベントナイトの変質に及ぼす影響については知見が不足している部分があり、また海水共存下におけるセメント - ベントナイト相互作用に関する実験的検討はほとんど実施されておらず、鉱物学的変化に関する知見の拡充が必要であることが明らかとなった。

第3章 海水中でのセメントペーストの変質に及ぼすセメント種類の影響

3.1 はじめに

第2章において、セメント系材料と海水の相互作用によってポルトランドイトやカルシウム（アルミノ）シリケート水和物（C-(A-)S-H）といったセメント水和物の溶脱、Mg 鉱物や炭酸塩鉱物といった二次鉱物の生成が生じることが室内試験や屋外暴露試験、地球化学モデリングを用いた先行研究において示されている。セメント系材料と海水の相互作用のメカニズムは徐々に理解されつつあるが、海水との反応におけるセメント水和物の鉱物相変化に関する知見はまだ不十分である。特に放射性廃棄物の地層処分施設向けに開発された HFSC をはじめとした低アルカリ性セメントのような特殊なセメント系材料は、一般のコンクリート構造物にはほとんど使用された実績がなく、海水との相互作用に関する知見は限られている。

そこで本章では、海水中でのセメントペーストの変質に及ぼすセメントの種類の影響を明らかにすることを目的に、OPC および HFSC を用いたセメントペーストの海水浸漬試験を行い、海水との反応による鉱物学的変化を検討した。

3.2 材料と方法

3.2.1 材料

2種類のセメントペースト（OPC ペーストおよび HFSC ペースト）の調製には、少量混合成分が含量されていない普通ポルトランドセメント（一般社団法人セメント協会、研究用セメント）を用いた。なお、いずれのセメントペーストの調製にも化学混和剤は使用していない。HFSC ペーストの調製には OPC に加え、シリカフューム（SF、エルケム・ジャパン社製、Microsilica® 940U）およびフライアッシュ（FA、JERA 社 碧南火力発電所産、JIS II種）を用い、40:20:40 wt.%の重量比で混合した上で使用した（Figure 3-1）。各粉末材料の混合は、視覚的に均一になるまでビニール袋内でハンドシェイクを行うことで実施した。各材料の化学組成を Table 3-1 に、FA の鉱物組成を Table 3-2 に示す。FA 内の結晶相はアルカリ環境

では化学的に不活性である一方、FA 内のガラス相はポゾラン反応に寄与することが知られている（Fernández-Jiménez & Palomo, 2003; Oey et al., 2017; Kuenzel & Ranjbar, 2019）。

人工海水は、超純水（Merck Millipore 社製、Milli-Q® Integral 3 システム、<18.2 MΩ・cm）と市販の人工海水（八洲薬品社製、金属腐食試験用アクアマリン）を用いて調製した。人工海水の化学組成を Table 3-3 に示す。人工海水は NaOH 水溶液を添加して pH = 8.2 に調整した。

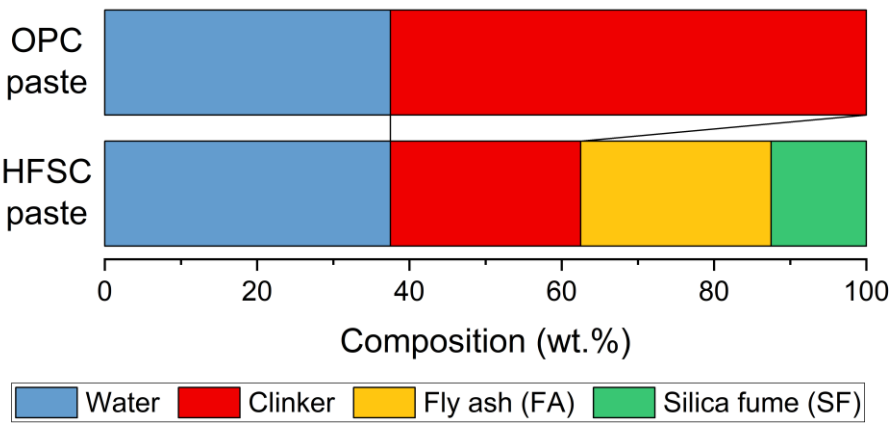


Figure 3-1 セメントペースト試料の材料割合.

Table 3-1 各材料の化学組成.

Component	Composition (wt.%)								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	L.O.I. ¹
Ordinary Portland cement (OPC)	64.97	21.66	4.76	3.18	1.08	0.34	0.43	2.04	0.97
Silica Fume (SF)	0.33	95.84	0.52	0.17	0.43	0.14	0.70	0.09	0.80
Fly ash (FA)	4.70	55.06	24.30	6.42	1.99	1.43	1.25	0.83	1.70

¹ L.O.I: 強熱減量 (950°C, 1 時間)

Table 3-2 フライアッシュ(FA)の鉱物相組成.

Mineral	Composition (wt.%)
Quartz (SiO_2)	5.52
Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)	10.77
Magnetite (Fe_3O_4)	1.12
Glass ($4.8\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) ¹	82.59

¹ Glass の化学組成は、FA のバルク化学組成から、結晶鉱物 (Quartz, Mullite, Magnetite) 成分を除いた値から推定した

Table 3-3 人工海水 (アクアマリン) の溶存成分濃度.

Component	Concentration (mol/L)
Na^+	4.5×10^{-1}
Mg^{2+}	5.5×10^{-2}
Ca^{2+}	1.0×10^{-2}
K^+	1.0×10^{-2}
Sr^{2+}	1.6×10^{-4}
Cl^-	5.6×10^{-1}
SO_4^{2-}	2.9×10^{-2}
HCO_3^-	2.4×10^{-3}
Br^-	8.4×10^{-4}
BO_3^{3-}	4.4×10^{-4}
F^-	7.1×10^{-5}

3.2.2 試料調製

OPC ペーストおよび HFSC ペーストは、水/結合材比 (W/B 比) を 0.6 とし、20°Cの室内で混練を行った。セメントペースト中での材料分離を防ぐため、ブリーディング水が消失するまで繰り返し作業を繰り返し実施した。ブリーディング水が消失したセメントペーストは、ポリプロピレン (PP) 容器内に打設、密閉した後、水和反応を加速させるために 50°C の恒温槽内で 28 日間養生を行った。なお、配合条件や養生条件は、本研究全体で共通とした。硬化したセメントペースト試料はハンマーで粗粉碎し、5 日間真空乾燥を行った後、メノウ乳鉢で粒径 250 μm 以下に微粉碎した粉末試料を海水浸漬試験に供した。

3.2.3 海水浸漬試験

実際の処分施設では、海水系地下水の累積接触水量が時間の経過とともに増加し、鉱物相変化が生じるものと考えられるため、海水浸漬試験では 5 つの異なる液固比（L/S 比）条件（L/S = 10, 50, 100, 500, 1000）を用いることで、接触水量の変化に伴う鉱物相変化を評価した。微粉碎した OPC ペーストおよび HFSC ペースト粉末は、所定の液固比条件となるよう PP ボトル内で人工海水中に浸漬した（Figure 3-2）。大気中の CO₂ ガスによる試料の炭酸化を防ぐため、試料の封入作業は不活性な Ar ガス雰囲気グローブボックス内で実施した。試料を加え密封した PP ボトルは、60℃の恒温槽内に 28 日間静置し、1 日 1 回ハンドシェイクによる攪拌を実施した。試験終了後、孔径 0.45 μm の PTFE 製メンブレンフィルターを使用した吸引ろ過により固液分離を行い、回収した固相試料は 7 日間真空乾燥を行った上で、各種分析を実施した。



Figure 3-2 海水浸漬試料の試験容器の外観図.

3.2.4 固相分析

3.2.4.1 蛍光 X 線分析 (XRF)

FA および SF の化学組成は、JIS 規格 (JIS R 5204, JIS A 6201, JIS A 6207) に従って、蛍光 X 線分析装置 (リガク社製、ZSX Primus) を用いて測定した。分析前の試料調製として、FA はディスクミルを用いて微粉砕し、SF は 105°C 乾燥を行った。

3.2.4.2 粉末 X 線回折分析 (XRD)

浸漬試験前後での鉱物相組成のキャラクタリゼーションを行うために、X 線回折装置 (PANalytical 社製、X'Pert Pro MPD) および半導体検出器 (PANalytical 社製、X'celerator) を用いた粉末 XRD 分析を行った。測定条件は、ターゲット : Cu K α 、管電圧 : 45 kV、管電流 : 40 mA、走査範囲 : 5~60° 2 θ とした。分析には真空乾燥した固相試料を 90 μ m 以下に微粉砕した上で使用した。相同定には、HighScore Plus (PANalytical 社製、バージョン 4.9) および PDF-2 データベース (International Centre for Diffraction Data (ICDD) 製、2016 年版) を用いた。

3.2.4.3 顕微ラマン分光分析

セメントペースト試料中の化学結合状態を検討するため、顕微ラマン分光分析を行った。測定にはラマン分光装置（堀場製作所社製、XploRA PLUS）を用い、以下の測定条件で分析を実施した（対物レンズ：50 倍、レーザー波長：532 nm、グレーティング：2400、共焦点ホール：300 μm 、スリットサイズ：100 μm 、露光時間：60 秒、積算回数：3 回/点）。分析前には標準物質（Si）を用いて装置の校正を実施した。分析には真空乾燥した固相試料を 90 μm 以下に微粉碎した試料を 2 mm ダイセットを備えたハンドプレスを用いて圧縮成型した上で供した。分析位置による測定結果のばらつきを抑制するため、100 μm 四方の領域内で計 100 点（縦 10 点×横 10 点）の分析を行い、OriginPro（OriginLab Corporation 社製、バージョン：2022b）を用いて 100 点のスペクトルデータから測定領域の平均スペクトルを算出した。

3.2.4.4 フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR)

セメントペースト試料中の化学結合状態を検討するため、FT-IR 分析を行った。測定にはフーリエ変換赤外分光光度計（日本分光社製、FT/IR-6X）を用い、ダイヤモンドプリズムを用いた全反射測定法（Attenuated Total Reflection (ATR)法）により行った。測定条件は、分解能：4 cm^{-1} 、積算回数：64 回、波数範囲：400～4000 cm^{-1} とした。分析には真空乾燥した固相試料を 90 μm 以下に微粉碎した試料を供した。

3.2.4.5 核磁気共鳴分光分析(固体 NMR)

固相試料中の Si および Al の化学状態を調べるために、核磁気共鳴装置 (JEOL RESONANCE 社製、JNM-ECA600) を用いた固体 NMR 分析を行った。測定核種は ^{27}Al および ^{29}Si とした。試料は直径 3.2 mm のジルコニア製の試料管に充填し、MAS 法により測定した。測定磁場は 14.1T、試料管回転数は 20 kHz とした。 ^{29}Si NMR 分析では、励起パルス : $2.8\text{ }\mu\text{s}$ ($\pi/2$)、パルス繰り返し時間 : 40 秒、積算回数 : 2,000 回の条件で測定を行い、テトラメチルシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, 0 ppm) を標準物質として化学シフトを求めた。 ^{27}Al NMR 分析では、励起パルス : $0.47\text{ }\mu\text{s}$ ($\pi/10$)、パルス繰り返し時間 : 0.5 秒、積算回数 : 10,000 回の条件で測定を行い、硫酸カリウムアルミニウム ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, -0.21 ppm) を標準物質として化学シフトを求めた。分析には真空乾燥した固相試料を 90 μm 以下に微粉碎した試料を供した。

3.2.5 液相分析

3.2.5.1 pH 測定

液相試料の pH は、20°Cの室内に試料を静置して試料温度を安定させた後にガラス電極法による測定を行った。測定にはガラス電極 (堀場製作所製、9632-10D) および pH メータ (堀場製作所製、F-72) を用いた。測定前には、中性りん酸塩 pH 標準液 (堀場製作所製、pH 7)、ほう酸塩 pH 標準液 (堀場製作所製、pH 9) に加え、水酸化カルシウム (関東化学社製、特級) と超純水を用いて調製した飽和水酸化カルシウム水溶液 (pH 12) を用いて、3 点校正した。

3.2.5.2 誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)

試料溶液中の Ca、Si、Al、Mg、Fe 濃度を測定するために、ICP-AES 分析を行った。測定には ICP 発光分光分析装置 (SII 社製、SPECTRO BLUE EOP) を用い、JIS 規格 (JIS K 0102) にしたがって測定した。

3.2.5.3 イオンクロマトグラフ分析(IC)

試料溶液中の SO_4^{2-} 濃度を測定するために、イオンクロマトグラフ分析を行った。測定にはイオンクロマトグラフシステム (Thermo Fisher Scientific 社製、Dionex Integrion HPIC system) を用い、JIS 規格 (JIS K 0102) にしたがって測定した。

3.2.6 熱力学相平衡計算

Ca-Si-H₂O 系や Mg-Si-H₂O 系の安定相図、海水浸漬試験と同条件での液相濃度や鉱物相組成の熱力学相平衡計算には、Geochemist's Workbench® 2023 (GWB ; Aqueous Solutions 社製、バージョン 17) を用いた。これらの計算では、熱力学データベース「ThermoddemV1.10_15Dec2020」に、既往の文献で報告されたマグネシウムシリケート水和物 (M-S-H) や Mg-Al/Fe 型層状複水酸化物 (LDH)、Si-ハイドロガーネットの熱力学データ (Table 3-4) を追加して使用した。60°Cでの平衡定数 K_{so} は、Lothenbach et al., 2019 に記載されている手法 (3-term approximation) を参考に、既往文献で報告された熱力学データを使用して算出した。GWB ソフトウェアの「Act2」モジュールは Ca-Si-H₂O 系や Mg-Si-H₂O 系の安定相図の作成に、「GSS」モジュールは Ca や Si、Mg の溶存化学種の活量計算に、「React」モジュールは 60°Cにおける人工海水の pH 計算や海水浸漬試験と同条件での液相濃度および鉱物相組成の計算にそれぞれ使用した。

Table 3-4 M-S-H, LDH, Si-ハイドロガーネットの熱力学データ.

Phase	Reaction	Log ₁₀ K _{so} at 60°C	Sources
M-S-H			
M _{0.75} SH	$\text{Mg}_{1.5}\text{Si}_2\text{O}_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{2.5} + 3\text{H}^+$ $= 1.5\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	11.76	Nied et al., 2016
M _{1.5} SH	$\text{Mg}_{1.5}\text{SiO}_{3.5}(\text{H}_2\text{O})_{2.5} + 3\text{H}^+$ $= 1.5\text{Mg}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	16.23	Nied et al., 2016
Mg-Al/Fe-CO ₃ LDH			
Mg ₂ Alc _{0.5} OH	$\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2 + 6.5\text{H}^+$ $= 2\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 0.5\text{HCO}_3^- + 8\text{H}_2\text{O}$	28.72	Rozov et al., 2011
Mg ₂ Fec _{0.5} OH	$\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2 + 6.5\text{H}^+$ $= 2\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + 0.5\text{HCO}_3^- + 8\text{H}_2\text{O}$	27.70	Rozov et al., 2011
Mg ₃ Alc _{0.5} OH	$\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{2.5} + 8.5\text{H}^+$ $= 3\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 0.5\text{HCO}_3^- + 10.5\text{H}_2\text{O}$	43.43	Rozov et al., 2011
Mg ₃ Fec _{0.5} OH	$\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{2.5} + 8.5\text{H}^+$ $= 3\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + 0.5\text{HCO}_3^- + 10.5\text{H}_2\text{O}$	42.19	Rozov et al., 2011
Mg-Al-SO ₄ LDH			
M ₄ AsH ₉	$\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_3 + 12\text{H}^+$ $= 4\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 15\text{H}_2\text{O}$	42.91	Zuo et al., 2022
M ₆ AsH ₁₁	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_3 + 16\text{H}^+$ $= 6\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 19\text{H}_2\text{O}$	72.25	Zuo et al., 2022
M ₈ AsH ₁₃	$\text{Mg}_8\text{Al}_2(\text{OH})_{20}\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_3 + 20\text{H}^+$ $= 8\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 23\text{H}_2\text{O}$	101.69	Zuo et al., 2022
Siliceous hydrogarnet			
C ₃ AFS _{0.84} H _{4.32}	$(\text{AlFeO}_3)(\text{Ca}_3\text{O}_3(\text{SiO}_2)_{0.84}(\text{H}_2\text{O})_{4.32}) + 12\text{H}^+ =$ $3\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + 0.84 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 8.64\text{H}_2\text{O}$	56.49	Dilnesa et al., 2014

3.3 結果

3.3.1 固相分析

海水浸漬試験前後の OPC ペースト試料の XRD パターンを Figure 3-3(a)に、同定された鉱物の変遷を Table 3-5 に示す。人工海水に浸漬する前の OPC ペースト (Initial) の XRD パターンでは、セメント水和物であるポルトランダイト ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、エトリンサイト ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) およびカルシウムシリケート水和物 (C-S-H; $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$) のピークが認められた。これら 3 種の水和物は人工海水と反応することで溶解し、ポルトランダイトは $\text{L/S} \geq 50$ で、エトリンサイトと C-S-H は $\text{L/S} \geq 500$ でピークが消失した。OPC ペーストと人工海水との反応に伴い生じた二次鉱物は次の 3 種類に分類された ; (1) 水酸化鉱物グループ、(2) 硫酸塩鉱物グループ、(3) 炭酸塩鉱物グループ。

水酸化鉱物グループでは、Initial 試料中に Ca 水酸化物であるポルトランダイトが存在したが、 L/S 比の増加に伴い溶脱した。Mg 水酸化物であるブルーサイト ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) は、人工海水由来の Mg により $\text{L/S} \geq 50$ で生成した。また $\text{L/S} \geq 500$ では層状複水酸化物 (LDH) のピークが認められた。LDH は、2 価と 3 価の金属陽イオンが固溶したブルーサイト様水酸化物シートからなるラメラ構造を有し、層間に陰イオンをインターカレートすることが知られている (Cavani et al., 1991)。セメント化学に関連した先行研究では、 Mg^{2+} と Al^{3+} からなるハイドロタルサイトが、セメントペースト中の Mg 含有相であると報告されている (Mäder et al., 2017)。LDH の底面間隔は 2 価と 3 価の陽イオンの含有率や層間陰イオンの種類によって変化することが報告されている (Cavani et al., 1991; Morimoto et al., 2012)。本試験で確認された LDH の回折ピークはブロードであったことから、LDH の結晶性が低く、2 価/3 価陽イオンと層間陰イオンの組成が単純ではない可能性が示唆された。また、 $\text{L/S} \geq 500$ の試料の色は赤みを帯びており、鉄イオンを含む鉱物として Mg-Fe(III) LDH および/または非晶質水酸化第二鉄が生成している可能性が示唆された。

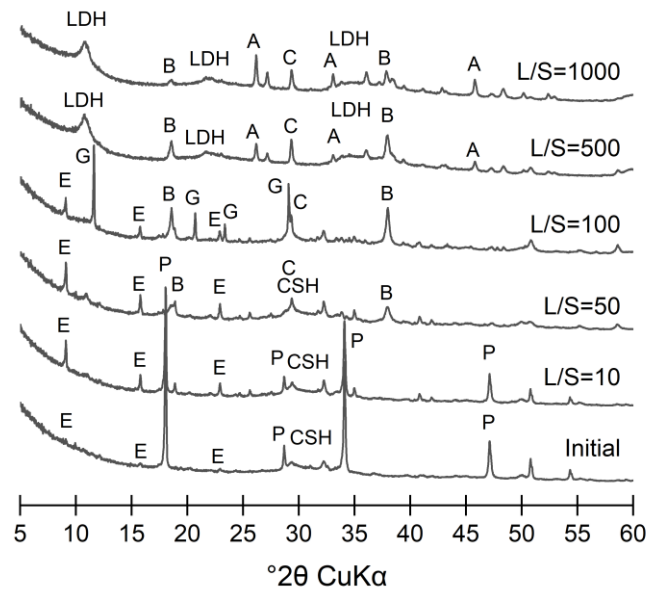
炭酸塩鉱物は Initial 試料に含まれていないが、 L/S 比の増加に伴うセメント水和物の溶解により供給された Ca が人工海水中の炭酸イオンと反応することで、 $\text{L/S} \geq 50$ でカルサイト

(CaCO_3) が、 $\text{L/S} \geq 500$ でアラゴナイト (CaCO_3) がそれぞれ生成した。カルサイトは常温、常圧条件で最も安定な炭酸カルシウム鉱物であり、アラゴナイトは準安定相である。しかし、高 Mg 濃度条件下では、カルサイトの結晶成長が阻害され、アラゴナイトの生成が促進されることが報告されている (Berner, 1975)。同様の現象は、Mg/Ca モル比の高い環境 (例えば、海洋コンクリート構造物 (Buenfeld & Newman, 1986) や高アルカリ泉 (Chavagnac et al., 2013) など) でも報告されている。硫酸塩鉱物であるエトリングライトは Initial 試料に含まれていたが、 L/S 比の増加に伴う pH の低下により、 $\text{L/S} = 100$ でエトリングライトは二水セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) に分解した。

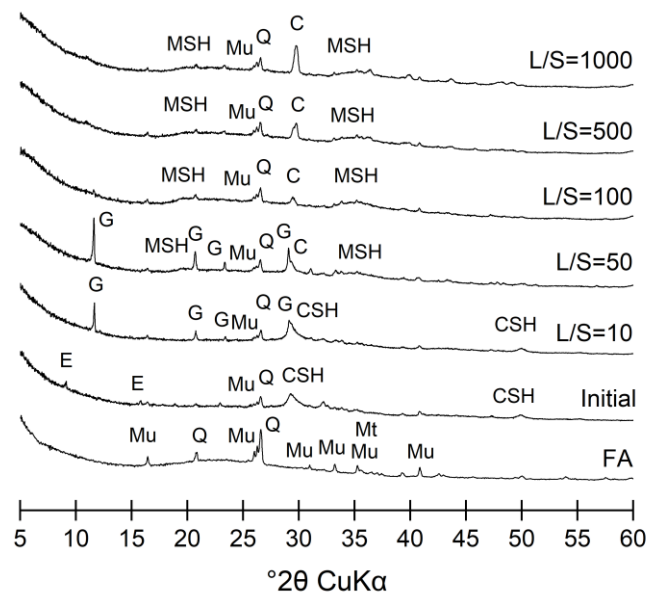
海水浸漬試験前後の HFSC ペースト試料の XRD パターンを Figure 3-3(b)に、同定された鉱物の変遷を Table 3-5 に示す。人工海水に浸漬する前の HFSC ペースト (Initial) の XRD パターンでは、セメント水和物であるエトリングライトおよび C-S-H のピークが認められたほか、FA に由来する石英 (SiO_2) やムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) が存在することが分かった。石英とムライトの回折ピークはすべての L/S 比で確認され、それらのピークに変化は見られなかった。これらの結果から、FA 中の結晶相は海水浸漬試験中、化学的に不活性であることが示された。FA 中のガラス相のハロー ($2\theta = 15 \sim 30^\circ$) は、HFSC ペーストの XRD パターンでは確認できず、海水浸漬試験前後のガラス相の変化を観察することは困難であった。試験前に HFSC ペースト中に存在した FA のガラス相が海水との接触により一部溶解し、後述するシリケート水和物の生成に影響した可能性はあるが、詳細は不明である。

HFSC ペースト中のセメント水和物は、OPC ペーストに比べて少量の海水との接触で溶解し、エトリングライトは $\text{L/S} \geq 10$ で、C-S-H は $\text{L/S} \geq 100$ で消失した。HFSC ペーストでは、ポゾラン材料の混合により初期 pH が比較的低くなり、OPC ペーストで確認されたような水酸化鉱物が形成されず、セメント水和物の早期溶解につながった。HFSC ペースト中に生成した二次鉱物は次の 3 種類に分類された ; (1) ケイ酸塩鉱物グループ、(2) 硫酸塩鉱物グループ、(3) 炭酸塩鉱物グループ。

ケイ酸塩鉱物については、 $L/S \geq 50$ でセメント水和物の溶解に由来する Si と人工海水中の Mg との反応により、マグネシウムシリケート水和物 (M-S-H; $x\text{MgO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$) が生成した。硫酸塩鉱物については、OPC ペーストと同様に、 L/S 比の増加とともにエトリングサイトの分解と二水セッコウの生成が確認されたものの、相変化が生じる L/S 比は OPC ペーストよりも小さかった。炭酸塩鉱物については、OPC ペーストと同様にカルサイトが生成したが、 $L/S \geq 500$ の OPC ペーストで確認されたアラゴナイトは生成しなかった。代わりに $L/S \geq 500$ の HFSC ペーストでは、カルサイトの回折ピークがシフトし ($2\theta = 29.45^\circ \rightarrow 29.76^\circ$)、カルサイトへの Mg の取り込み (Mg-カルサイト) を示した。本試験では、同じ L/S 比の場合、溶液中の Mg/Ca モル比は OPC ペーストよりも HFSC ペーストの方が大きく、HFSC ペーストではアラゴナイトの生成が生じやすいと予想されたが、XRD では同定されなかった。自然環境では、粘土鉱物などの層状珪酸塩鉱物の存在が、Mg を含む炭酸カルシウム相の形成に影響を与える可能性が示されている (Díaz-Hernández et al., 2013; Nyirő-Kósa et al., 2018)。Molnár et al., 2021 は、高 Mg/Ca モル比条件下ではアラゴナイトが最初に生成するが、スメクタイトが存在する条件ではアラゴナイトから Mg-カルサイトに変化すると報告した。 $L/S \geq 500$ の HFSC ペーストでは、フィロケイ酸塩の前駆体と考えられる M-S-H (Tosca & Masterson, 2014; Roosz et al., 2015) がスメクタイトと同様の役割を果たし、Mg-カルサイトが生成した可能性がある。以上の鉱物相変化は、 20°C 条件下での OPC ペーストおよび HFSC ペーストのバッチ式浸漬試験においても同様の傾向が生じていることが確認されており (日本原子力研究開発機構, 2013)、配合条件や養生条件、試験温度が異なる場合でも海水との接触に伴う鉱物相変化が概ね同様であることが示された。



(a) OPC ペースト



(b) HFSC ペーストおよび FA

Figure 3-3 海水浸漬前後のセメントペーストおよび FA の XRD パターン.

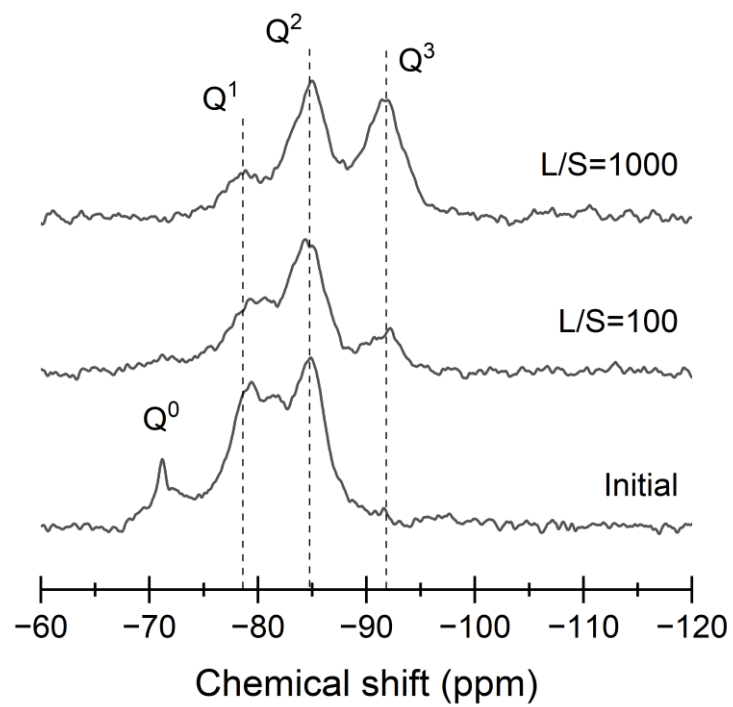
凡例 : P: portlandite, CSH: calcium silicate hydrate (C-S-H), E: ettringite, B: brucite, LDH: layered double hydroxide, C: calcite, A: aragonite, G: gypsum, MSH: magnesium silicate hydrate (M-S-H), Q: quartz, Mu: mullite, Mt: magnetite.

Table 3-5 粉末 XRD 分析により同定された鉱物の変遷.

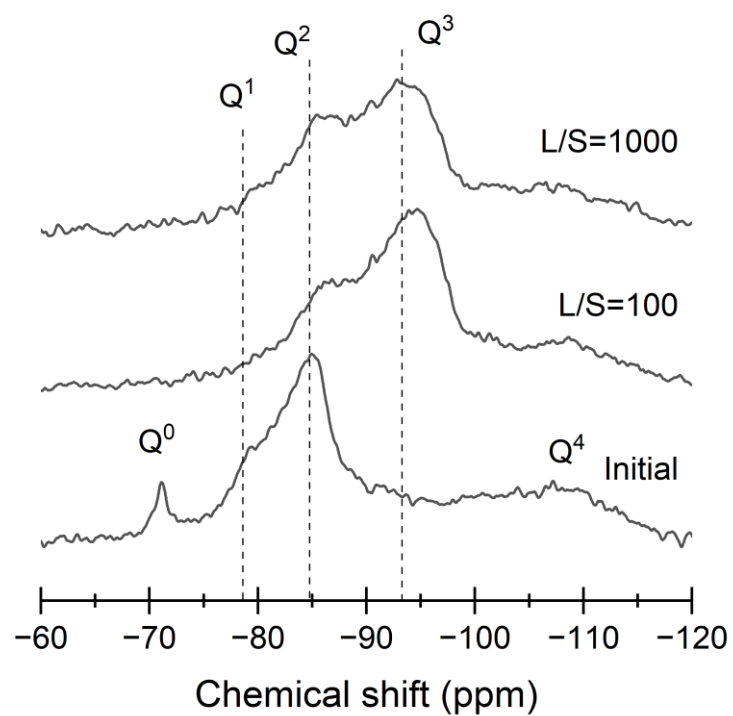
Sample	Mineral			Initial	L/S= 10	L/S= 50	L/S= 100	L/S= 500	L/S= 1000
OPC paste	Cement hydrate		Portlandite						
			Ettringite						
			C-S-H						
	Secondary mineral	Sulfate	Gypsum						
		Hydroxide	Brucite						
			LDH						
		Carbonate	Calcite						
			Aragonite						
HFSC paste	Cement hydrate		Ettringite						
			C-S-H						
	Secondary mineral	Sulfate	Gypsum						
		Silicate	M-S-H						
		Carbonate	Calcite						
	Impurity of starting material		Quartz						
			Mullite						

OPC および HFSC ペーストの ^{29}Si MAS NMR スペクトル (Figure 3-4) において、Initial 試料では、 $-65\sim-75$ ppm 付近にビーライトおよびエーライトに帰属される Q^0 サイトのピークが確認されたが、海水浸漬後の試料では水和の進行により、これらのピークはほとんど消失した。 Q^1 サイト (約 -80 ppm) に対する Q^2 サイト (約 -85 ppm) のピーク強度の相対比は、OPC ペーストよりも HFSC ペーストの方が高く、これは HFSC ペーストで生成した C-S-H の Ca/Si モル比が OPC ペーストよりも小さいことを示している。ケイ酸塩鉱物では、隣接する Si 四面体が Al 四面体で置換されると Q^n ($0 \leq n \leq 4$) サイトのピーク位置が正にシフトする (Engelhardt & Michel, 1987)。OPC および HFSC ペーストのいずれの試料でも、 Q^1 サイトと Q^2 サイトのピーク間に $\text{Q}^2(1\text{Al})$ サイトの寄与が見受けられ、Al が C-S-H 中の Si と置換することで C-S-H に取り込まれたことが示唆された。セメントの種類に関係なく、L/S 比の増加とともに Q^1 サイトのピーク強度は減少し、 Q^3 サイト ($-100\sim-90$ ppm) のピーク強度

は増加した。これらの変化は、C-S-H と Mg の反応による M-S-H の生成を報告した研究と一致しており (Bernard et al., 2017)、セメントペースト中の C-S-H の溶解と M-S-H の生成を示唆した。OPC ペーストの XRD パターンでは M-S-H の回折ピークは確認されなかったことから、試料中の M-S-H の存在割合は他の鉱物に比べて小さいことが考えられた。Q² および Q³ サイトのピークは L/S = 1000 の OPC および HFSC ペーストの双方で確認されたが、HFSC ペーストではピークが連続していたのに対し、OPC ペーストではそれぞれのピークが独立していた。Al を添加した M-S-H では、Q²(Al)サイトの寄与が Q¹ サイトと Q² サイトのピーク間に、Q³(Al)サイトの寄与が Q² サイトと Q³ サイトのピーク間にそれぞれ現れることが報告されている (Bernard et al., 2020b)。そのため、M-S-H 中の Si との置換により、HFSC ペースト中の M-S-H に相当量の Al が取り込まれていることが推察された。



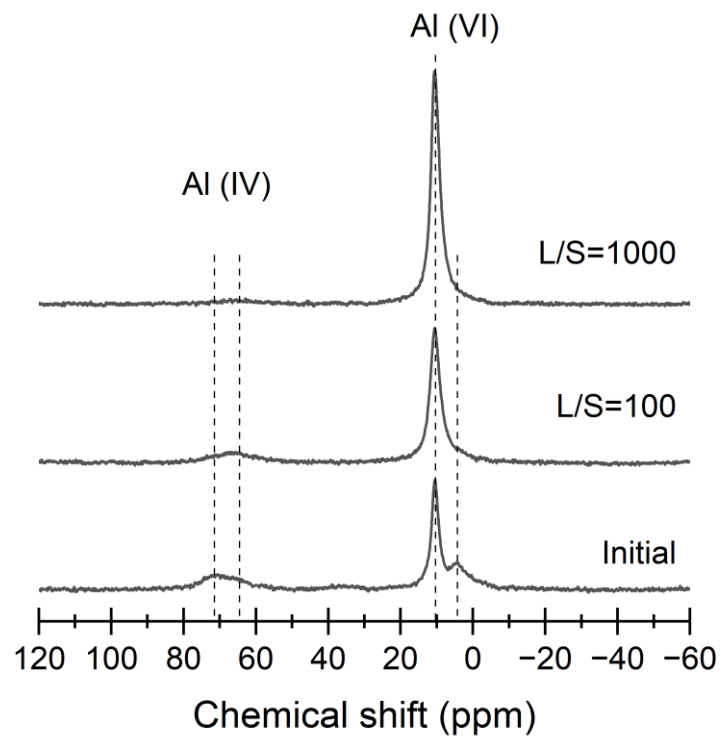
(a) OPC ペースト



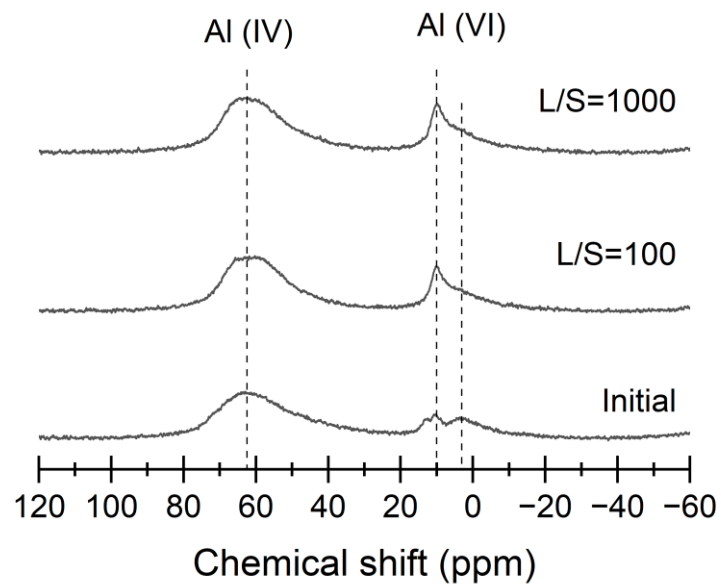
(b) HFSC ペースト

Figure 3-4 海水浸漬前後のセメントペーストの ^{29}Si MAS NMR スペクトル.

OPC ペーストの ^{27}Al MAS NMR スペクトル (Figure 3-5(a)) では、4 配位 Al に起因するピーク (60~80 ppm) に比べ、6 配位 Al に起因するピーク (0~20 ppm) がすべての試料で支配的であった。L/S 比の増加とともに、6 配位 Al のピーク強度は増加し、4 配位 Al のピーク強度は減少した。この結果から、Initial 試料中の 4 配位 Al は C-S-H に取り込まれているものの、OPC ペースト中の Al の大部分は、シリケート水和物に取り込まれるのではなく、カルシウムアルミネート水和物または LDH として存在していることが示された。OPC ペースト中に生成した LDH は、XRD と ^{27}Al MAS NMR の結果から、Fe(III) と Al が固溶している可能性が考えられた。一方、HFSC ペーストの ^{27}Al MAS NMR スペクトル (Figure 3-5(b)) では、4 配位と 6 配位の Al に起因したピークの強度差は OPC ペーストよりも小さく、Initial 試料では C-S-H への Al の取り込みが多いことが示唆された。M-S-H を含む層状フィロケイ酸塩鉱物は、Si-O や Al-O などの四面体からなる四面体シートと Mg-O や Al-O などの八面体からなる八面体シートから構成されている。M-S-H に取り込まれた Al は、四面体シートと八面体シートの両方に存在し、4 配位と 6 配位の Al に起因したピークが生じると報告されている (Bernard et al., 2020b)。HFSC ペーストの L/S =100 および 1000 におけるスペクトル形状は、先行研究 (Bernard et al., 2020b) における Al が取り込まれた M-S-H のスペクトル形状と類似しており、 ^{29}Si MAS NMR の結果とともに、M-S-H への Al の取り込みが生じたことを示している。また、すべての HFSC ペーストのスペクトルでは、未反応 FA 中の 4 配位および 6 配位 Al の寄与 (約 50 ppm および約 0 ppm) が確認された。



(a) OPC ペースト

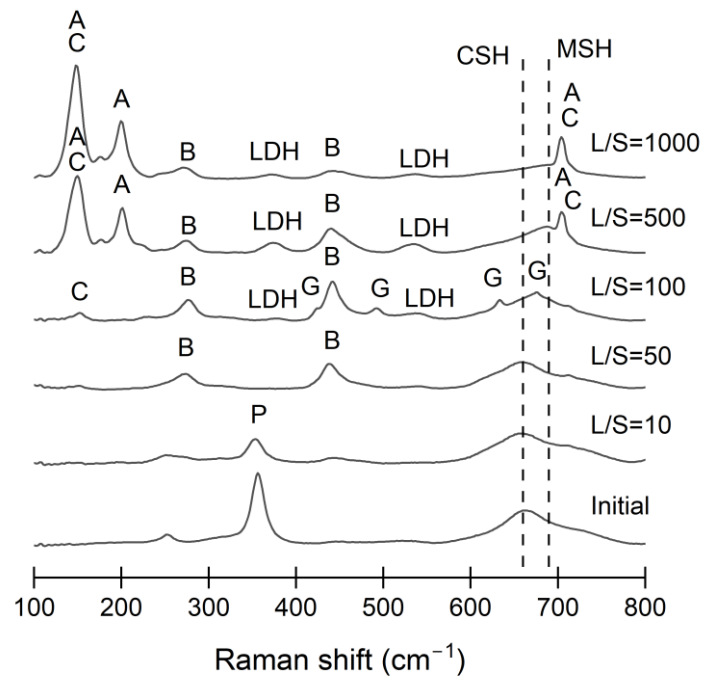


(b) HFSC ペースト

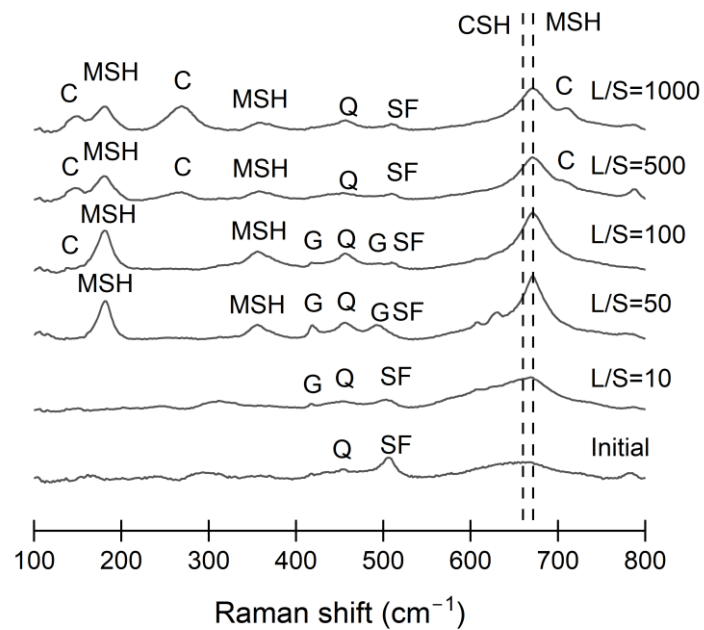
Figure 3-5 海水浸漬前後のセメントペーストの ^{27}Al MAS NMR スペクトル.

OPC および HFSC ペーストのラマンスペクトル (Figure 3-6) は、XRD で同定された鉱物相変化 (ポルトランドイトの溶解 (355 cm^{-1})、ブルーサイトの生成 (440 cm^{-1})、二水セッコウの生成 (490 、 630 cm^{-1}) および炭酸カルシウムの生成 (カルサイト： 150 、 700 cm^{-1} 、アラゴナイト： 150 、 200 、 700 cm^{-1})) と一致するスペクトル変化を示した。約 $650\sim 700\text{ cm}^{-1}$ のピークシフトは、OPC ペーストと HFSC ペーストの両方で L/S 比の増加に伴って観察された。このピークシフトは、OPC ペーストでは $L/S \geq 100$ で、HFSC ペーストでは $L/S \geq 10$ で生じており、C-S-H の溶解と二次鉱物である M-S-H の生成に起因したものと推察された。M-S-H の構造は、四面体シートと八面体シートが 1:1 で積層した蛇紋石様の 1:1 型構造、または八面体シートが四面体シートに挟まれたタルク様の 2:1 型構造のいずれかであると報告されている (Nied et al., 2016; Vespa et al., 2018; Nishiki et al., 2023; Inoue et al., 2023)。海水浸漬後の試料で確認された M-S-H のピーク位置は、OPC ペーストでは蛇紋石のピーク位置 (680 cm^{-1} 付近) に、HFSC ではタルクのピーク位置 (670 cm^{-1} 付近) と対応しており、セメントの種類によって生成した M-S-H の構造が異なることが示された。L/S 比が大きい条件の系内の Mg 含有量は、人工海水により強く依存し、セメントの種類にはあまり依存していない。したがって生成した M-S-H の構造は、セメントの種類による Si や Al の供給量や pH の違いによって変化すると推察された。

OPC および HFSC ペーストの IR スペクトル (Figure 3-7) においても、XRD で同定された鉱物相変化 (炭酸カルシウムの生成 (カルサイト： 873 cm^{-1} 、アラゴナイト： 853 cm^{-1})) と一致するスペクトル変化が確認された。約 $960\sim 990\text{ cm}^{-1}$ のピークシフトは、OPC ペーストと HFSC ペーストの両方で L/S 比の増加に伴って観察された。これらのピークは C-S-H および M-S-H 中の Si-O 伸縮振動に帰属するものであり、このピークシフトは、OPC ペーストでは $L/S \geq 100$ で、HFSC ペーストでは $L/S \geq 50$ で生じていることから、顕微ラマン分析結果と同様に C-S-H の溶解と二次鉱物である M-S-H の生成に起因したものと推察された。



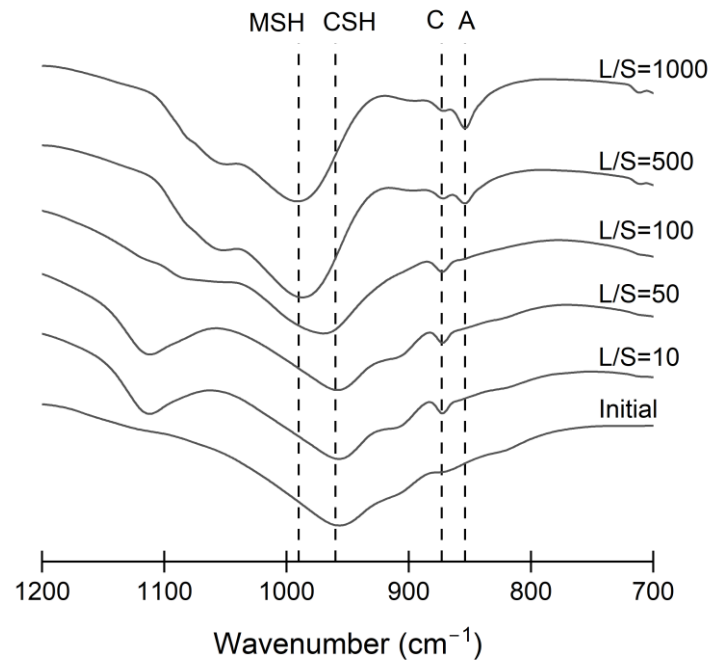
(a) OPC ペースト



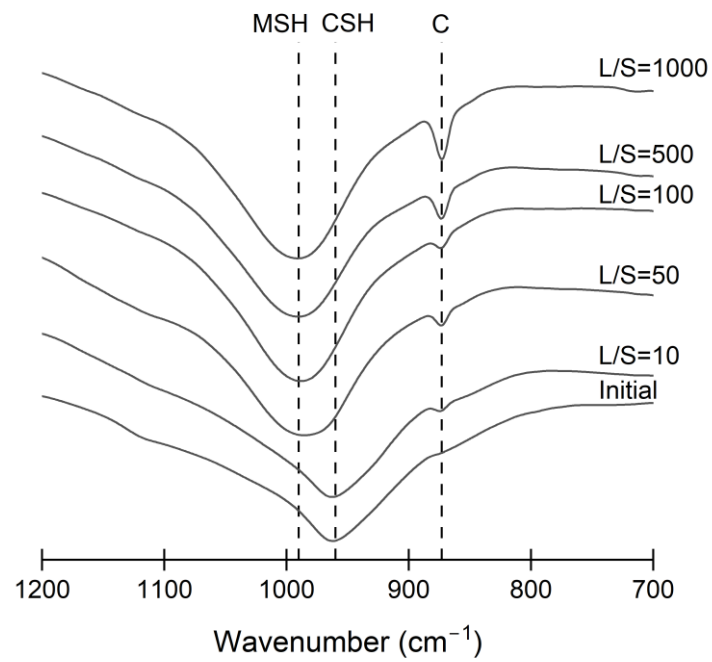
(b) HFSC ペースト

Figure 3-6 海水浸漬前後のセメントペーストの平均ラマンスペクトル.

凡例 : P: portlandite, CSH: C-S-H, B: brucite, LDH: LDH, C: calcite, A: aragonite, G: gypsum, MSH: M-S-H, Q: quartz, SF: silica fume.



(a) OPC ペースト



(b) HFSC ペースト

Figure 3-7 海水浸漬前後のセメントペーストの ATR-FT-IR スペクトル.

凡例 : CSH: C-S-H, C: calcite, A: aragonite, MSH: M-S-H.

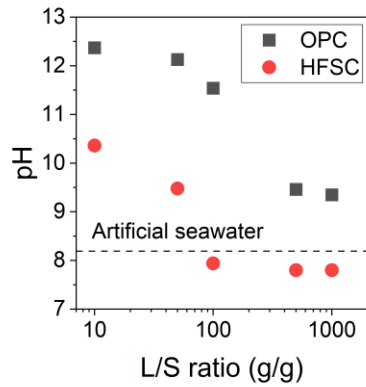
3.3.2 溶液分析

OPC および HFSC ペーストを浸漬した人工海水における L/S 比の増加に伴う pH 変化を Figure 3-8 に示す。OPC ペーストでは、pH は L/S 比の増加とともに低下し、L/S > 500 では pH $\approx$ 9.5 でほぼ一定となった。一方、HFSC ペーストでは L/S = 10 で既に pH < 11 であり、L/S 比の増加とともに減少し、L/S > 100 で人工海水と同等の pH $\approx$ 8.0 に達した。このような pH の低下傾向は、海水の添加によるセメントペーストの間隙水の希釈効果、およびセメント水和物の溶解による影響であると推察された。

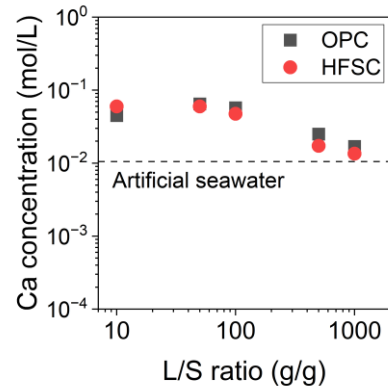
L/S 比の増加に伴う OPC および HFSC ペーストを浸漬した人工海水の化学組成変化を Figure 3-8 に示す。L/S 比が小さい場合、Ca 濃度はセメント水和物の溶解によって人工海水よりも高く、Mg および SO_4^{2-} 濃度は二次鉱物の生成によって人工海水よりも低くなり、OPC ペーストと HFSC ペーストのいずれにおいても L/S 比の増加とともに人工海水の濃度に収束した。Si 濃度は、すべての L/S 比において OPC ペーストよりも HFSC ペーストの方が有意に高かった。Al 濃度は OPC ペースト、HFSC ペーストともに、ほとんどの試料で定量下限以下であり、固相からの溶出はごくわずかであった。

熱力学相平衡計算により作成した Ca-Si-H₂O 系および Mg-Si-H₂O 系の安定相図に、本試験の浸漬溶液の化学組成の分析結果をプロットしたグラフを Figure 3-9 に示す。OPC ペーストと HFSC ペーストのいずれも、L/S 比が小さな条件では C-S-H の溶解度曲線に沿って分析結果がプロットされ、L/S 比の増加に伴い C-S-H の Ca/Si モル比が低下した。これらの試料では、セメントペースト中の C-S-H は浸漬溶液と平衡状態にあり、C-S-H の Ca/Si モル比は L/S 比の増加とともに減少していることが示唆された。一方、L/S 比が大きな条件では、分析結果は C-S-H の溶解度曲線から外れた溶存種の安定領域にプロットされ、セメントペースト中の C-S-H が溶解、消失したことを示した一方、これらの分析結果は M-S-H の溶解度曲線付近にプロットされたことから、L/S 比が大きな条件では、セメントペーストと海水中の Mg が反応して M-S-H が生成したことが示唆された。このようなシリケート水和物の変

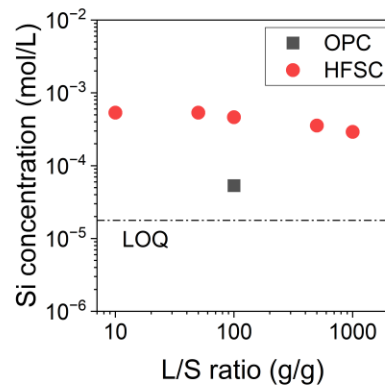
化は固相分析によって観察されたものと同様の傾向であり、溶液組成と熱力学相平衡計算によって裏付けられた。



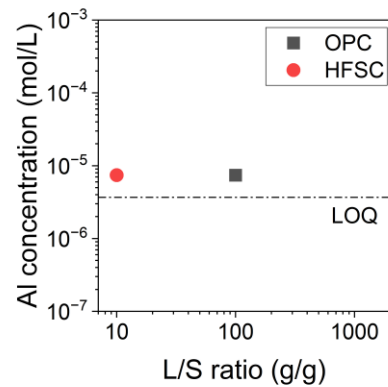
(a) pH



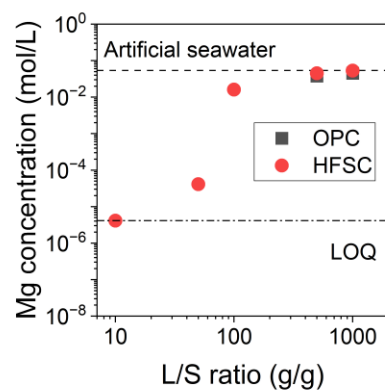
(b) Ca



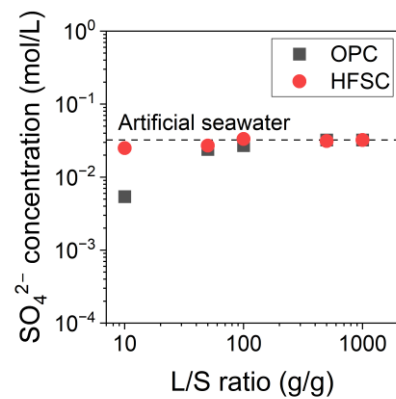
(c) Si



(d) Al



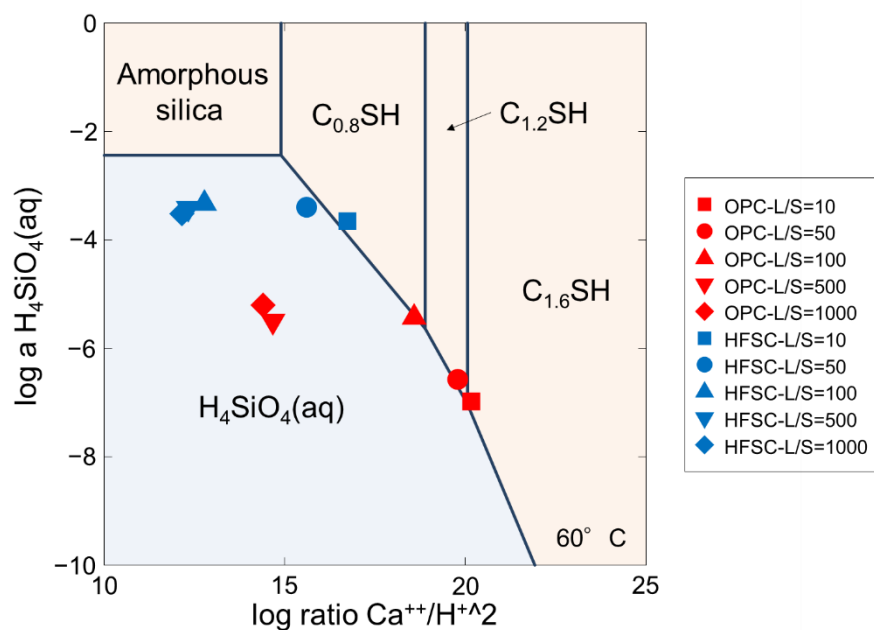
(e) Mg



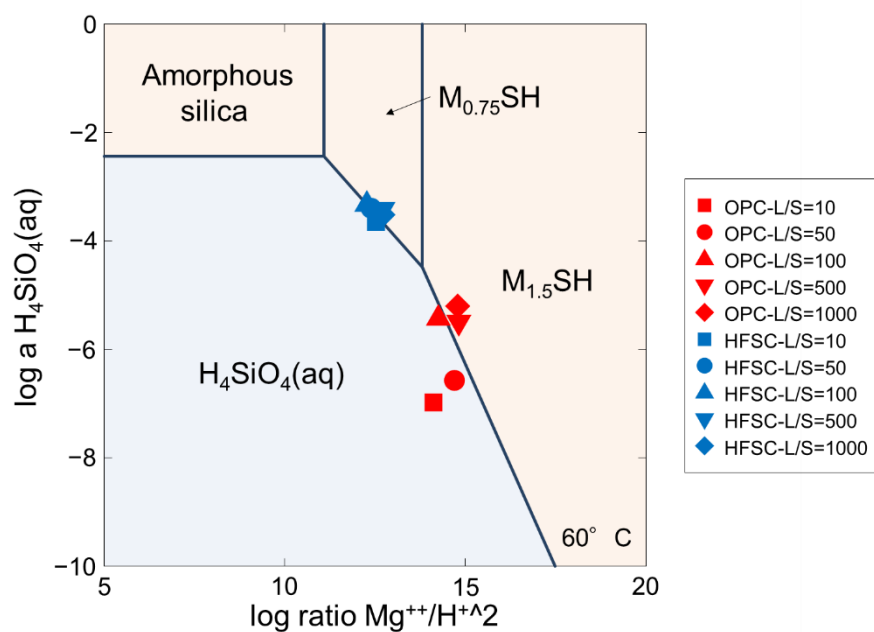
(f) SO₄²⁻

Figure 3-8 浸漬溶液中の溶存成分濃度および pH の変化.

(定量下限値(LOQ)未満の試料は表示しない)



(a) Ca-Si-H₂O 系



(b) Mg-Si-H₂O 系

Figure 3-9 60°Cにおける安定相図と溶液分析結果の比較.

凡例 : $\text{C}_{0.8}\text{SH}$: C-S-H ($\text{Ca}/\text{Si} = 0.8$); $\text{C}_{1.2}\text{SH}$: C-S-H ($\text{Ca}/\text{Si} = 1.2$); $\text{C}_{1.6}\text{SH}$: C-S-H ($\text{Ca}/\text{Si} = 1.6$);

$\text{M}_{0.75}\text{SH}$: M-S-H ($\text{Mg}/\text{Si} = 0.75$); $\text{M}_{1.5}\text{SH}$: M-S-H ($\text{Mg}/\text{Si} = 1.5$).

描画上の制約から、C-S-H は 3 種類のみ表示した.

3.4 考察

3.4.1 セメント - 海水相互作用に及ぼすセメント種類の影響

3.4.1.1 セメント - 海水相互作用における鉱物相変化

ポルトランドセメントを用いた処分システムでは、セメント水和物の溶解特性とセメント中の Na および K の溶出を考慮して、セメント水和物と地下水の反応は次のような順序で生じると考えられている (Berner, 1992)。

1. ポルトランドセメントに含まれる Na および K の溶出
2. ポルトランダイト ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の溶解
3. カルシウムアルミネート水和物の溶解と C-S-H の Ca 溶脱
4. C-S-H の溶解

De Weerd et al., 2023 は、組成の異なる溶液と接触した場合のセメントペーストの鉱物相変化を熱力学相平衡計算により検討した。その結果、溶解時期や生成するアルミネート水和物の種類に若干の違いはあるものの、セメント水和物の溶解順序は溶液組成によらず概ね上記と同様であることが示された。本試験では、セメント水和物の溶解順序は OPC ペースト、HFSC ペーストともに概ね同様であり、セメントの種類による影響は認められなかった。しかし、HFSC ペーストは OPC ペーストに比べて海水に対する抵抗性が劣ることが示された。本試験の結果、HFSC ペーストではポルトランダイトが生成せず、C-S-H の Ca/Si モル比は OPC ペーストよりも小さいことが確認された。HFSC ペーストは OPC ペーストに比べてセメント水和物の溶解順序が短いため、C-S-H やエトリンガイトなどのセメント水和物より少量の人工海水との接触により溶解したものと考えられる。SF を混合したコンクリートの場合、ポルトランダイトと SF の反応によって生成した Ca/Si モル比の小さな C-S-H は、海水中の Mg との反応によって容易に M-S-H に変化し、コンクリートの圧縮強度は SF を混合していない供試体に比べて低下すると報告されている (Ganjian & Pouya, 2005; Ganjian & Pouya, 2009)。ポゾラン材料を混合したセメント系材料は、微細構造の緻密化と塩化物を結合可能な水和物の生成により、塩化物浸透を低減できることが報告されているものの

(Lothenbach et al., 2011; Thomas et al., 2012)、海水に対する抵抗性は OPC よりも劣ることから、HFSC を使用した場合、セメント水和物が早期に溶解し、セメント系材料に期待される特性の喪失時期が早まる可能性が示唆された。このことは、処分施設の耐久性に悪影響を及ぼすことを示唆しており、今後、より現実的な規模、環境条件での詳細な評価が必要である。

人工海水と接触した OPC ペーストおよび HFSC ペーストの鉱物相の変遷を Figure 3-10 に示す。鉱物相の変遷、特に Mg 含有鉱物と炭酸塩鉱物の変遷はセメント種類に依存し、Mg 含有鉱物の種類は溶液の pH に依存した。pH が比較的高い OPC ペーストでは、水酸化鉱物（ブルーサイト、LDH）の生成が促進され、Mg 濃度を低く制限した。一方、HFSC ペーストではすべての条件下で pH が OPC ペーストよりも低く、水酸化鉱物が生成しなかった。さらに、いずれの試料においても M-S-H の生成が観察されたが、その構造、組成比、Al の取り込み挙動はセメント種類によって異なった。HFSC ペーストは出発物質として Si に富む SF と FA を使用しており、そのバルク Si 含有量は OPC ペーストの 2 倍以上であったことから、M-S-H の生成過程における利用可能な Si 含有量の違いが影響したものと示唆された。実際、HFSC ペーストを浸漬した溶液の Si 濃度は OPC ペーストの 10 倍以上であった。そのため、間隙水 pH が低く、Si 濃度が高い HFSC ペーストでは、Mg/Si モル比が比較的小さく、四面体シートと八面体シートにそれぞれ Al を取り込んだ 2:1 型構造の M-A-S-H が生成した一方、間隙水 pH が高く、Si 濃度が低い OPC ペーストでは、Mg/Si モル比が比較的大きく、Al の取り込みがほとんど生じていない 1:1 型構造の M-S-H が生成したと考えられた (Figure 3-11)。炭酸塩鉱物については、溶液中の Mg/Ca モル比が高い L/S 比の大きな条件下において、異なる炭酸カルシウム鉱物が生成しており、共存する M-S-H の影響が示唆された。M-S-H はいずれの試料でも生成したが、前述のように組成比と構造が異なっており、M-S-H の構造の違いが炭酸塩鉱物の多形性に影響を与えた可能性がある。

このように、使用するセメントの種類による pH と Si 含有量の違いは、セメント水和物と海水の反応による鉱物相変化に大きな影響を与える。OPC ペースト中にのみ同定された

LDH は、陰イオン交換能を有することが報告されており、OPC ペースト中の LDH の生成は、陰イオンの形態で存在する放射性核種の移行を遅延させる可能性がある。M-S-H は結晶度が低く、熱力学的に準安定な相であり、結晶相に変化しやすいと考えられており (Roosz et al., 2018)、その相変化は天然の高アルカリ性条件下でも観察されている (Shimbashi et al., 2018; Nishiki et al., 2020; Shimbashi et al., 2022)。OPC および HFSC ペーストで確認された M-S-H の構造と Al の取り込み挙動の違いは、安定相として生成する鉱物の種類のみならず、陽イオン交換能や膨潤特性といった M-S-H の化学的および物理的特性にも影響を与えると考えられ、共存する炭酸カルシウムの多形にも影響を及ぼす可能性がある。これらの変化は放射性核種の保持特性や移行特性にも影響を及ぼすと予想されるが、M-S-H の安定性や収着特性に関する知見はまだ限られており、さらなるデータ収集が必要である。

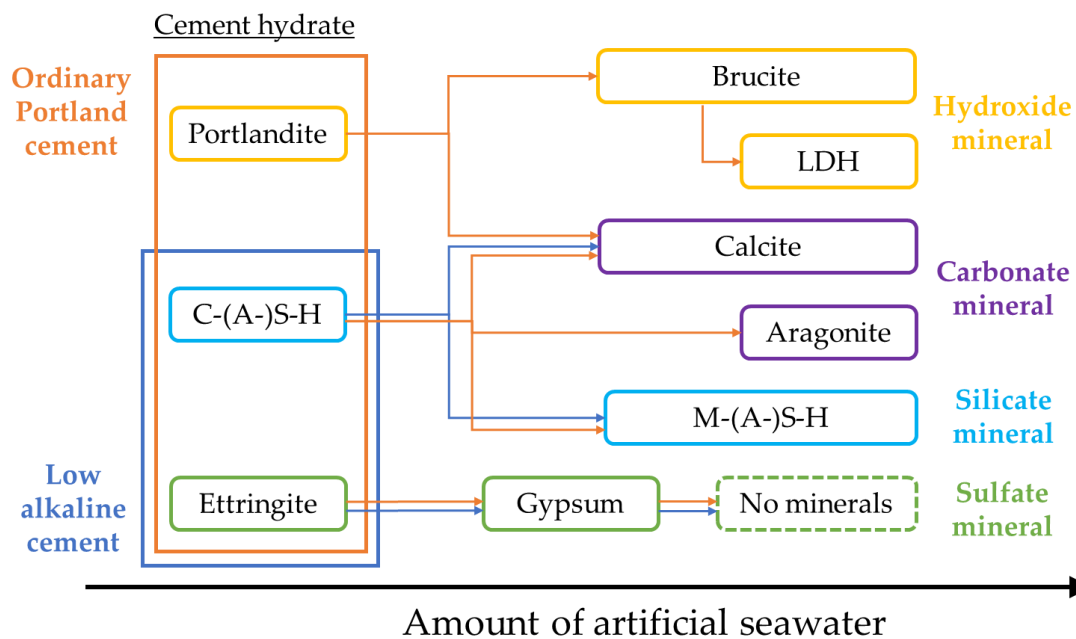
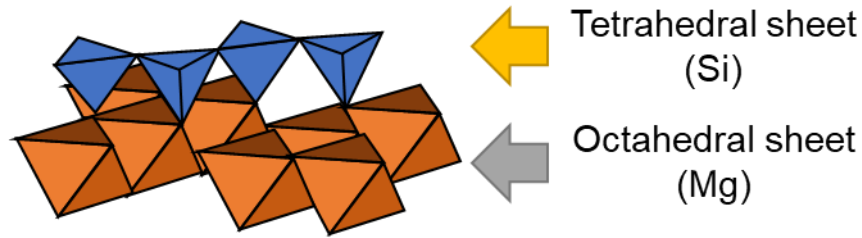


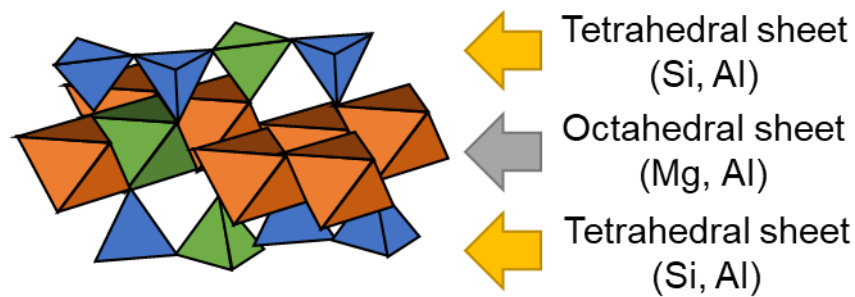
Figure 3-10 海水と接触したセメントペーストの鉱物変遷図.

OPC paste



M-S-H (1:1 type structure)

HFSC paste



M-A-S-H (2:1 type structure)

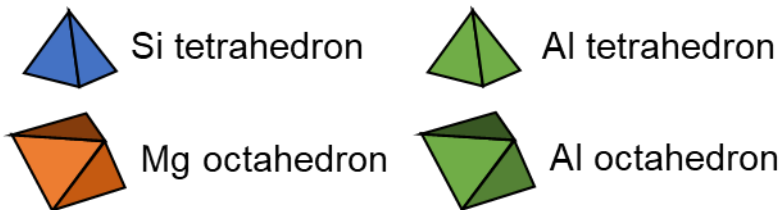


Figure 3-11 生成した M-(A-)S-H の構造推定図.

3.4.1.2 セメント - 海水相互作用への熱力学相平衡計算の適用性

海水浸漬試験と同条件で熱力学相平衡計算を行い、実験結果との比較を行った。計算では、セメントは完全に水和していると仮定した。FA 中の石英、ムライト、マグネタイトといった結晶相の鉱物は、反応に大きく寄与しないと考えられるため、不活性であると仮定した。

HFSC ペーストでは、FA 中のガラス相と SF の反応度のみを考慮し、実験結果のフィッティングに基づき、各成分の反応度をそれぞれ 25%、90%と推定した。

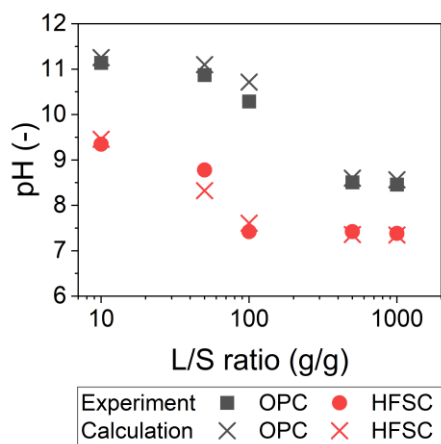
OPC ペーストおよび HFSC ペーストを浸漬した人工海水の pH および主要元素 (Ca、Si、Mg) 濃度の実験結果と計算結果を Figure 3-12 に、計算により得られた鉱物相組成を Figure 3-13 に示す。L/S 比の増加に伴う Ca および Mg 濃度の変化は、実験結果と計算結果でよく一致しており、pH 変化の傾向も概ね同様であった、鉱物相変化の計算結果も実験結果とほぼ同様の傾向であり、L/S 比の増加に伴い、ポルトランタイトの溶解、C-S-H の Ca 溶脱、二水セッコウ、カルサイト、Mg 含有鉱物等の二次鉱物の生成が生じることが示された。

一方、Si 濃度は全体的に実験結果よりも低く見積もられ、Al と Fe 濃度は実験ではほとんどの試料で定量下限値未満であったが、実験結果と計算結果の間に大きな差が確認された。これらの差異は主に、(1)C-A-S-H (カルシウムアルミノシリケート水和物)、M-A-S-H (マグネシウムアルミノシリケート水和物) 等の Al 含有シリケート水和物、(2)Mg-Al/Fe LDH の熱力学データが不十分であるためと推察された。

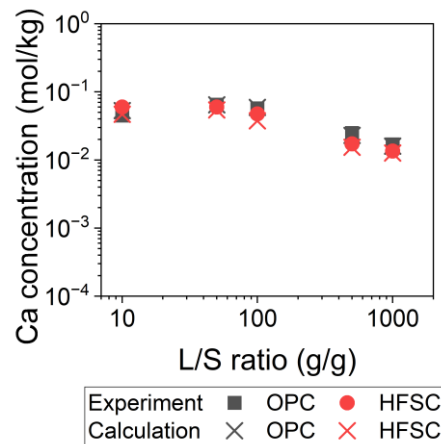
浸漬溶液の化学組成は、Al を含まない C-S-H および M-S-H との平衡により説明できたものの、実際には NMR 分析で観察されたように、C-S-H や M-S-H に Al が取り込まれていると考えられる。本検討で用いた熱力学データには、C-A-S-H の熱力学データも含まれており、Si および Al に富む HFSC ペーストの計算結果では、その生成が予測された。一方、OPC ペーストの計算結果では、Initial 試料を除いて C-A-S-H の生成は予測されなかった。C-A-S-H のモデルは様々なアプローチにより研究されているが (Kulik et al., 2022; Myers et al., 2014; Haas & Nonat, 2015)、熱力学データの妥当性等についてはまだ議論されている。M-S-H は近年盛んに研究されているものの、利用可能な熱力学データは限られており (Nied et al., 2016; Roosz et al., 2018)、特に Al を取り込んだ M-S-H、すなわち M-A-S-H についてはまだ報告例が確認されない。本試験では、セメントの種類に関わらず、M-S-H がセメント-海水相互作用の主要生成物であることが確認され、既存の熱力学データを用いた熱力学相平衡計算により、M-S-H の生成を評価することができた。しかし、NMR 分析により M-S-H への有意な Al の取り込みが確認された HFSC ペーストの熱力学相平衡計算では、M-A-S-H の熱力学デ

ータがないため、M-S-H への Al の取り込みを考慮することができず、結果として溶液中の Al が過剰となるため、実験では確認されていない LDH の生成が予測されたと考えられる。C-A-S-H と M-A-S-H はセメント-海水相互作用の主要生成相であるため、これらの熱力学データの改善により、実験結果と計算結果の差異が大幅に減少することが期待される。

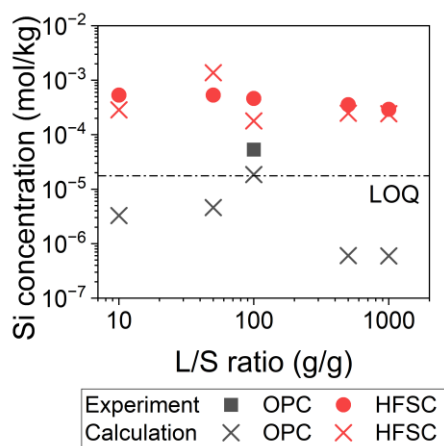
Mg-Al LDH は一般的な LDH 相であり、Mg/Al モル比や層間陰イオンを変化させた条件での熱力学データが数多く報告されている (Myers et al., 2015; Bernard et al., 2022)。これらの熱力学データは、主に層間陰イオンとして OH⁻や CO₃²⁻を含んだものであり、SO₄²⁻や Cl⁻などの陰イオンを含むデータは比較的少なく、温度依存性を考慮したデータはさらに少ない。これらの陰イオンは OH⁻や CO₃²⁻よりも選択性が低いと報告されているが (Miyata, 1983)、海水中には多量に存在しているため、セメント-海水相互作用において無視できない可能性がある。SO₄²⁻型の Mg-Al LDH の熱力学データを考慮することで、その生成を計算で予測することができた。海水中では Cl⁻イオンは SO₄²⁻イオンよりも約 1 桁高い濃度で存在するため、Cl⁻型の Mg-Al LDH の熱力学データの取得を含む更なる研究が必要であると考えられる。また、Mg-Al LDH の Al は Fe³⁺で置換することができるが、Mg-Fe LDH の熱力学データは限られており (Bernard et al., 2022)、現在利用可能なものは CO₃²⁻型の Mg-Fe LDH (パイロオーライト) のみである (Rozov et al., 2011)。L/S 比大きな条件下では Mg-Fe LDH は Fe のホスト鉱物の候補であると考えられ、Mg-Fe LDH の熱力学データのさらなる整備により、Fe 濃度の予測を大幅に改善することができると期待される。



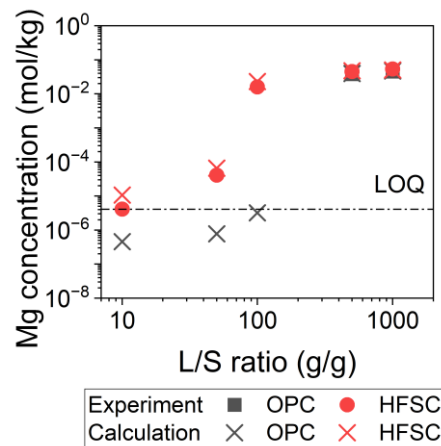
(a) pH



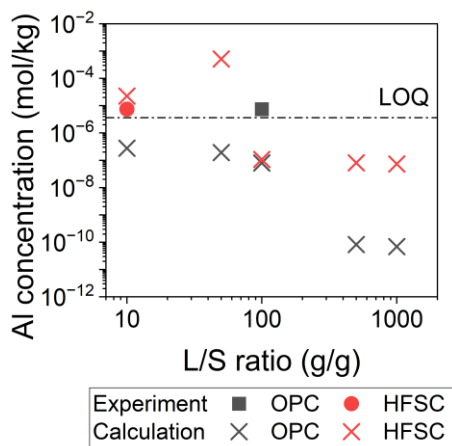
(b) Ca



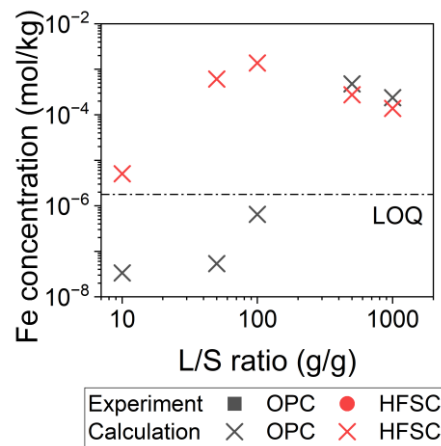
(c) Si



(d) Mg

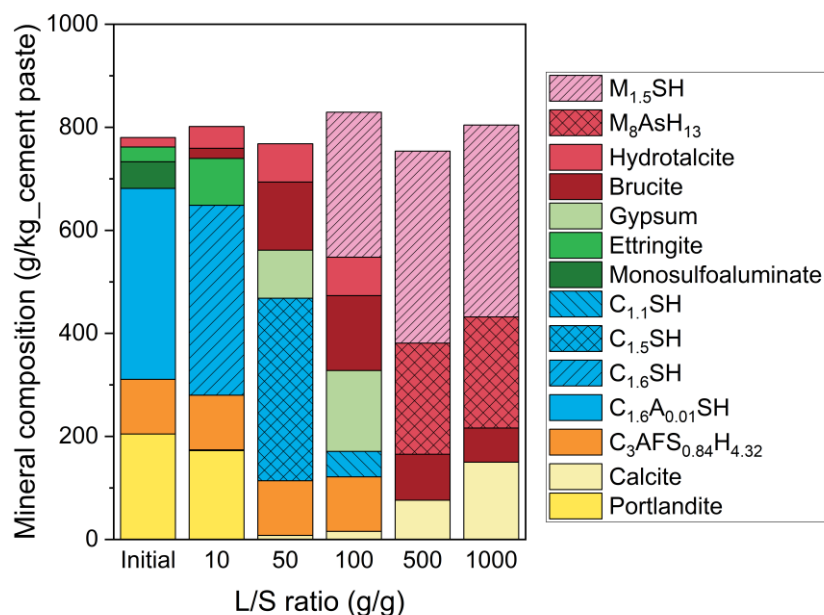


(e) Al

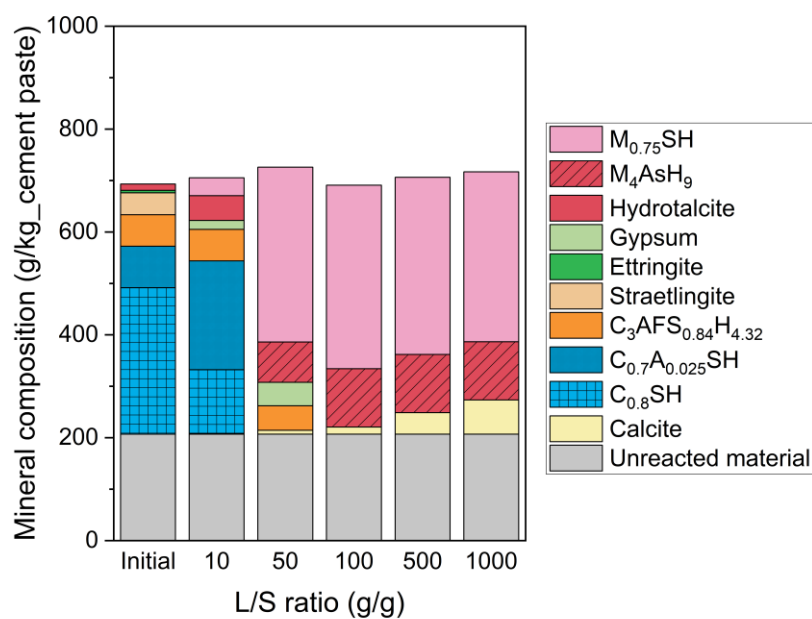


(f) Fe

Figure 3-12 浸漬溶液中の各成分濃度および pH 変化の試験結果および計算結果の比較.
(定量下限値(LOQ)未満の試料は表示しない)



(a) OPC ペースト



(b) LAC ペースト

Figure 3-13 海水浸漬試験と同条件で計算したセメントペーストの鉱物相組成変化.

凡例 : $C_3AFS_{0.84}H_{4.32}$: siliceous hydrogarnet; $C_{1.6}A_{0.01}SH$: C-A-S-H (Ca/Si = 1.6, Al/Si = 0.01); $C_{1.6}SH$: C-S-H (Ca/Si = 1.6); $C_{1.5}SH$: C-S-H (Ca/Si = 1.5); $C_{1.1}SH$: C-S-H (Ca/Si = 1.1); $C_{0.8}SH$: C-S-H (Ca/Si = 0.8); $C_{0.7}A_{0.025}SH$: C-A-S-H (Ca/Si = 0.7, Al/Si = 0.025); M_8AsH_{13} : Mg-Al-SO₄ LDH (Mg/Al = 4.0); M_4AsH_9 : Mg-Al-SO₄ LDH (Mg/Al = 2.0); $M_{1.5}SH$: M-S-H (Mg/Si = 1.5); $M_{0.75}SH$: M-S-H (Mg/Si = 0.75).

3.4.2 セメント水和物の変質における接触溶液組成の影響

セメント系材料は、長期の耐用年数が求められる橋梁、トンネル、ダム等の土木構造物に使用されているが、場所によって様々な化学組成の溶液にさらされるため、経年的に劣化が生じると予想される。そのため、多くの研究者が、現地調査、室内試験、熱力学相平衡計算等の手法を用いて、様々な組成の溶液に接触したセメント系材料の劣化メカニズムについて研究してきた。自然環境にける河川水、地下水、海水の塩分濃度は、接触する岩石や鉱物の種類、淡水による希釈の程度等によって組成は異なるものの、それぞれ濃度が桁で異なることが知られている。De Weerd et al., 2023 は、先行研究の結果と熱力学相平衡計算を組み合わせ、溶液中の硫酸イオンと炭酸イオンが Ca 含有相（カルサイト、エトリングイト、二水セッコウ等）の生成を促進し、Ca に富むセメント水和物の溶出が促進されることを報告した。本試験では、硫酸イオンと炭酸イオンの含有量が高い人工海水を使用したため、硫酸塩鉱物や炭酸塩鉱物が生成し、セメント水和物の溶解と溶液 pH の顕著な低下が観察された。沿岸域に立地する地層処分施設に接触することが想定される海水由来の地下水は、硫酸塩や炭酸塩を多く含むと考えられるため、降水由来の地下水のような比較的塩分濃度の低い溶液に比べて、セメント系材料に対する侵食性が高い可能性がある。地層処分施設が建設される地下環境は溶出が支配的な環境ではないが、地下水の組成によって変化するコンクリート構造物の化学的安定性には注意が必要であることが示唆された。

海水中に豊富に含まれる Mg は、セメント系材料との接触界面近傍で Mg 含有相（ブルーサイト、LDH、M-S-H）として析出することが報告されており（Jakobsen et al., 2016; De Weerd et al., 2023; Buenfeld & Newman, 1986）、また地下環境での原位置試験では、Mg に富む粘土岩間隙水との接触により、セメント - 粘土岩界面で M-S-H が生成することが報告されている（Mäder et al., 2017; Dauzères et al., 2016）。本試験でも、海水との反応によりこれらの水和物が生成することが確認された。このような二次生成物の生成は、局所的に間隙率を低下させ、他の元素の浸透やセメント水和物の溶出を制限することが報告されている（Santhanam

et al., 2006; El-Khoury et al., 2022)。二次鉱物の生成は、間隙水の化学的特性とセメントペースト中の鉱物相変化も支配する。海水由来の地下水中の各成分濃度は、降水由来の地下水中の各成分濃度よりも高いと予想されるため、溶液濃度に対応して二次生成物の量も多くなると考えられ、クロッキングの影響がより大きくなり、溶液中の炭酸イオンや硫酸イオンによる変質の進行を抑制する可能性が示唆される。一方、二次生成物の析出によって見かけ上緻密な相が形成された場合でも、塩化物イオンの浸透やセメント水和物の溶出が制限されなかったという研究報告もある (Schwotzer et al., 2016)。塩化物イオンの浸透が制限されない場合、海水は塩化物イオンを多量に含むことに加え、セメント系材料の間隙溶液の pH は海水との反応により顕著に低下するため、地層処分施設内の鋼材腐食のリスクは高くなると推察される。

粉末試料を用いた海水浸漬試験の結果と先行研究の知見から、河川水や地下水よりも塩分濃度が高い海水中では、セメント水和物の溶出が促進されることが示され、溶出成分と海水成分の反応による二次生成物の生成などの鉱物相変化が確認された。分散系で実施した本試験では材料としての化学的安定性を検討したが、二次生成物の析出による物質移動特性の変化も化学的安定性に影響を与える可能性が示唆された。二次生成物の析出が物質移動に及ぼす影響の評価は、本試験のような粉末試料を用いた実験では限界がある。バルク試料を用いた実験を実施することで、これらの現象のさらなる理解が期待される。また、HFSCの施工実績が少ないため、実際の構造物における現象と本試験の結果を比較すること困難であるが、地層処分施設に近い条件下でのインダストリアルアナログ研究等の結果との比較検討も今後必要であると考えられる。

3.5 結論

セメントペーストと海水との反応により生じる鉱物相変化におよぼすセメントの種類の影響を明らかにするために、OPC と OPC にフライアッシュやシリカフュームを混合した HFSC を用いて、L/S 比を変化させた人工海水中へのセメントペースト粉末の浸漬試験を行った。OPC ペースト、HFSC ペーストともに、L/S 比の増加とともにセメント水和物の溶解が生じ、二次鉱物として炭酸塩鉱物や Mg 含有鉱物の生成が確認されたが、溶解の進行度や生成する二次鉱物の種類はセメントの種類に依存した。HFSC ペーストにおけるポゾラン材料の混合は、水酸化カルシウムの生成を抑制し、C-S-H の Ca/Si モル比を低下させることで、間隙水の pH を低下させた。この特性により、セメント水和物の溶解順序が短縮され、その結果、OPC ペーストよりも少量の海水との反応でセメント水和物が溶解した。低アルカリ性の HFSC ペーストは、材料としての耐海水性が OPC ペーストよりも低く、セメント系材料に期待される特性を早期に失う可能性が高いことを示唆した。

海水との反応による鉱物生成では、セメントの種類によって Mg 含有鉱物や炭酸塩鉱物に大きな違いが見られた。生成した Mg 含有鉱物の種類から、セメントの種類による浸漬溶液の pH と Si 濃度の違いが鉱物相変化に強く影響していることが示唆された。本試験で同定された Mg 含有鉱物には、陰イオン交換能を有する LDH と陽イオン交換能が期待される M-(A-)S-H が含まれていた。これらの鉱物の化学組成、構造、種類はセメントの種類によって異なることが観察され、使用するセメントの種類によって放射性核種の移行特性が異なる可能性が示唆された。M-(A-)S-H は共存する炭酸カルシウムの鉱物種に影響を与えた可能性があり、Mg 含有鉱物がセメント水和物と海水の反応による鉱物変遷において重要な鉱物であると考えられた。処分施設の建設に用いるセメントの種類を選択する際には、本試験で示したような長期的な鉱物学的変遷だけでなく、施工性、力学的影響といった様々な側面からの検討が必要である。本章では、放射性核種の移行遅延の観点から、セメントペーストの長期的な鉱物学的変遷について検討した。

既往の熱力学データベースと熱力学データを用いた熱力学相平衡計算により、本試験で同定されたセメント - 海水相互作用における鉱物変遷とそれに伴う接触溶液中の主要元素の濃度変化を概ね予測することができた。しかし、C-A-S-H や M-A-S-H、Mg/Al-Fe LDH のような Al や Fe を含む相の熱力学データの不足により、溶液中の微量元素の濃度変化については、計算結果と実験結果の間に差異が見られた。実際の現象と熱力学相平衡計算で予測される結果との差を小さくするためには、これらの相の熱力学データのさらなる開発が必要である。

セメント水和物の溶出は、淡水中よりも塩分濃度の高い海水中で生じやすいこと、海水中の成分 (Mg、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等) との反応により、様々な鉱物が生成されることが示された。また、河川水や地下水と接触した場合よりも、海水系の溶液と接触した場合の方が、より顕著な反応が生じることが分かった。しかし、実際の構造物におけるセメント系材料と溶液の接触状態は、本試験で用いた分散系とは異なり、特に物質移動に及ぼす鉱物変遷の影響評価は分散系での検討では困難であった。今後、バルク試料を用いた実験で物質移動への影響を評価し、処分施設に類似した条件下でのインダストリアルアナログ研究の結果と比較されることが期待される。

第4章 セメント - ベントナイト相互作用に伴う鉱物相組成に及ぼす液相組成の影響

4.1 はじめに

地層処分施設の人工バリアの長期性能評価を行う上で、人工バリアを構成するセメント系材料と緩衝材であるベントナイトの相互作用に伴う長期的な鉱物変遷の予測は非常に重要である。第2章で示した通り、セメント - ベントナイト相互作用による鉱物変遷は多くの研究者によって研究が行われ、セメント由来の Ca によるモンモリロナイトの Ca 型化や高アルカリ環境下での二次鉱物生成といったベントナイトの変質が生じることが報告されている。一方で、これらの変質試験は主に超純水やイオン交換水、模擬地下水といった比較的塩分濃度が低い溶液を用いた試験が多いが、海水は塩分濃度がそれらの溶液に比べて顕著に高く (Figure 4-1)、そのような条件での変質現象に関する知見は乏しい。また、OPC と HFSC のように種類の異なるセメントを用い、溶液組成の影響を比較したような検討例は限られており、海水を用いることでセメント - ベントナイト相互作用に伴う鉱物相組成にどのような影響を及ぼすのかは明らかとなっていない。

そこで本章では、セメントペースト - ベントナイト相互作用により生じる鉱物相組成の変化に及ぼす溶液組成の影響を明らかにすることを目的に、変質反応を加速させるために粉砕したセメントペースト粒子をベントナイトと混合した後、圧縮成型することで、セメントペースト - ベントナイト接触界面を意図的に大きくした接触試料を超純水および海水に浸漬した加速変質試験を実施し、変質に伴うセメントペーストおよびベントナイトの鉱物学的変化を検討した。

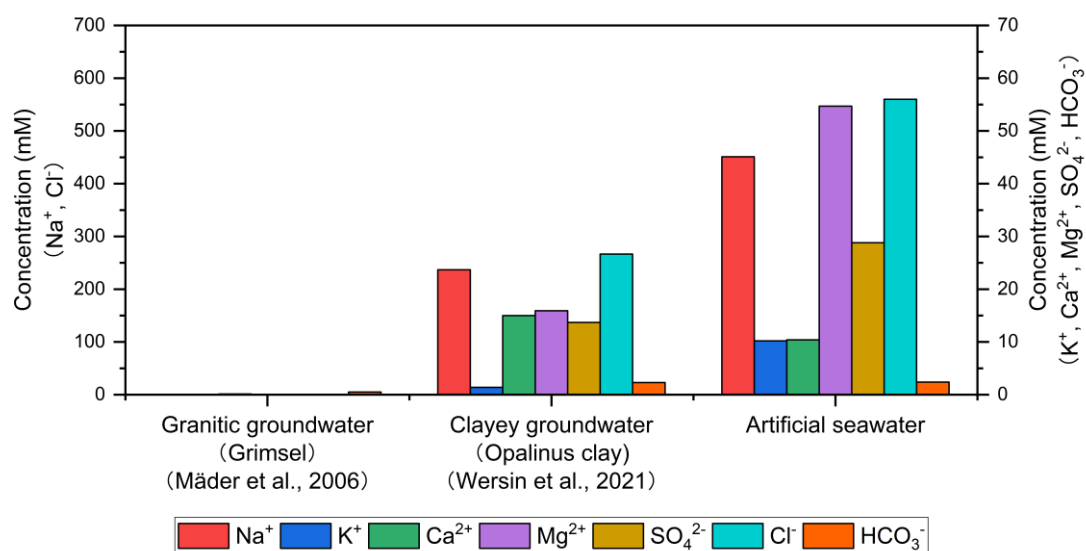


Figure 4-1 地下水および人工海水の成分濃度の比較.

4.2 材料と方法

4.2.1 材料

2種類のセメントペースト（OPC ペーストおよび HFSC ペースト）は、第3章で使用した材料（OPC, SF, FA）と同一のものを使用した。また、いずれのセメントペーストの調製にも化学混和剤は使用していない。各粉末材料の混合は、視覚的に均一になるまでビニール袋内でハンドシェイクを行うことで実施した。

ベントナイトは、モンモリロナイトを主鉱物とし、石英やゼオライト類を含む Na 型ベントナイト（KV、クニミネ工業社製、クニゲル V1）を使用した。

人工海水は、第3章と同様に超純水と市販の人工海水（八洲薬品社製、金属腐食試験用アクアマリン）を用いて調製した。人工海水は NaOH 水溶液を添加して pH=8.2 に調整した。

4.2.2 試料調製

OPC ペーストおよび HFSC ペーストは、第3章と同様に水/結合材比（W/B 比）を 0.6 とし、20℃の室内で混練を行った。セメントペースト中での材料分離を防ぐため、ブリーディング水が消失するまで練り返し作業を繰り返し実施した。ブリーディング水が消失したセ

メントペーストは、ポリプロピレン（PP）容器内に打設、密閉した後、水和反応を加速させるために 50℃の恒温槽内で 28 日間養生を行った。硬化したセメントペースト試料はハンマーで粗粉碎し、5 日間真空乾燥を行った後、メノウ乳鉢で微粉碎し、ふるいを用いて粒径 250 ～500 μm に分級した粒状試料を使用した。ベントナイトは含水比が 12%となるよう、あらかじめ調整した。粒状のセメントペーストおよびベントナイトは、重量比 1:2 となるよう秤量瓶内で混合した後、ベントナイト部分の乾燥密度が 1.37 g/cm^3 （試験期間 6 か月試料）もしくは 1.60 g/cm^3 （試験期間 15 年試料）となるよう錠剤成型器と油圧ジャッキを用いて円柱状（ $\phi 20\text{ mm} \times H10\text{ mm}$ ）に圧縮成型した。圧縮成型した試料は、Figure 4-2 のようにアクリルセルの中央に設置し、樹脂ねじを用いて固定し、加速変質試験用の 2 面開放試験体とした。試料一覧を Table 4-1 に示す。

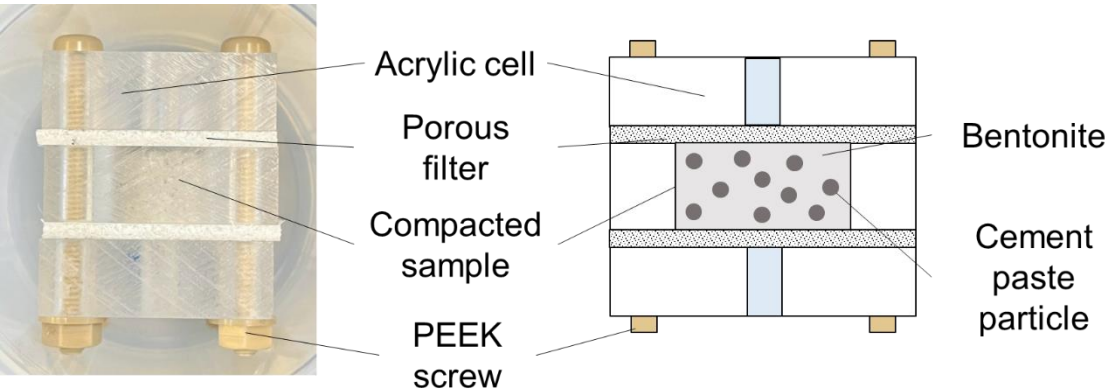


Figure 4-2 試験体の外観写真および断面模式図.

Table 4-1 加速変質試験の試料一覧.

セメント	ベントナイト	試験溶液	試験期間	試料名
OPC	KV	超純水(UPW)	6 か月	OPC+KV-UPW_6m
		人工海水(ASW)		OPC+KV-ASW_6m
			15 年	OPC+KV-ASW_15y
HFSC		超純水(UPW)	6 か月	HFSC+KV-UPW_6m
		人工海水(ASW)		HFSC+KV-ASW_6m

4.2.3 加速変質試験

加速変質試験に供する試験体は、試験開始前にあらかじめ人工海水中に浸漬し、真空飽水処理によって海水飽水状態とした。加速変質試験では、大気中の CO₂ ガスによる試料の炭酸化を防ぐため、試験体の封入作業は不活性な Ar ガス雰囲気グローブボックス内で実施した。試験体は人工海水に浸漬した状態で PFA 容器に密閉し、60°Cの恒温槽内に 6 か月間もしくは 15 年間静置した。試験終了後、後述する X 線コンピュータトモグラフィー (X 線 CT) 分析を実施した後、アクリルセルを解体し、固相試料を Figure 4-3 のように分割し、各種分析に供した。

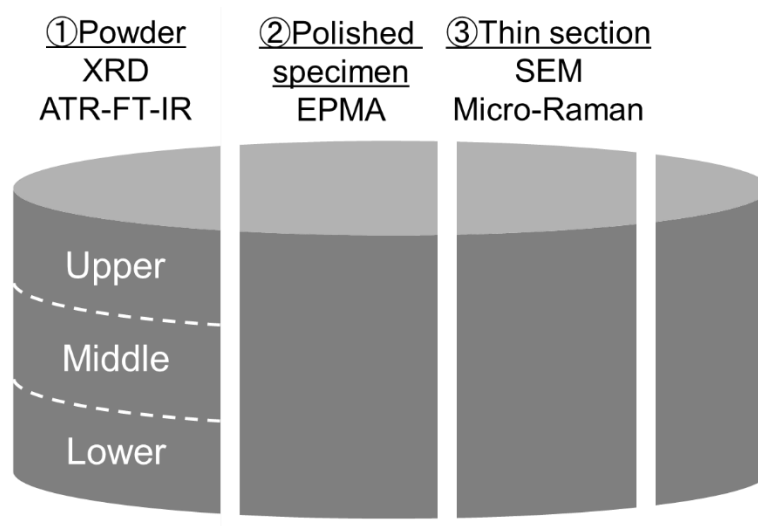


Figure 4-3 加速変質試験後の試料分割の概要.

4.2.4 固相分析

4.2.4.1 X線コンピュータトモグラフィー分析(X線CT)

変質試験後試料の内部構造を非破壊で観察するために、X線検査装置（島津製作所社製、inspeXio SMX-225CTS）を用いたX線CT分析を行った。測定条件は、管電圧：200 kV、管電流：70 μ A、SDD：800 mm、SRD：120 mm、Voxel サイズ：0.030 mm、Line サイズ：0.020 mm、走査ビュー数：600、アベレージ数：2 $\times$ 1、スライス数：1584、画像サイズ：2048 $\times$ 2048、BHC データ：補正無し、スケーリング係数：15 とした。分析には、変質試験後の試料を室温 20 $^{\circ}$ Cの室内で徐冷した後、アクリルセル表面に付着した液滴を拭き取ったのみの湿潤状態で測定に供した。

4.2.4.2 水銀圧入ポロシメータ(MIP)

変質試験に供したセメントペースト粒子の見かけ密度を測定するために、水銀圧入式ポロシメータ（マイクロメリティクス社製、オートポア V9600）を用いて分析を行った。測定範囲は 0.5 $\sim$ 60000 psi（0.03 $\sim$ 300 μ m 相当）とした。分析には、粒径 250 $\sim$ 500 μ m に分級したセメントペースト粒子を1週間真空乾燥した上で使用した。

4.2.4.3 電子線マイクロアナライザー分析(EPMA)

変質試験後試料の断面元素分布を確認するために、電子線マイクロアナライザー（日本分光社製、JXA-8100）を用いた元素マッピングを行った。測定条件は、加速電圧：15 KV、試料電流：50 nA、プローブ径：25 μ m、ピクセルサイズ：50 μ m、計数時間：40 msec/ピクセル、スキャン方式：ステージスキャンとした。測定元素と対応する標準試料、分光結晶を Table 4-2 に示す。分析には回収した固相試料を凍結乾燥、樹脂包埋した後、耐水研磨紙を用いて乾式研磨した研磨片試料を用い、炭素蒸着を行った上で使用した。

Table 4-2 EPMA 分析の測定元素と対応する標準試料および分光結晶.

測定元素	カルシウム(Ca), マグネシウム(Mg), ケイ素(Si), アルミニウム(Al)
標準試料	Ca, Si: Wollastonite (CaO=48.0%), Mg: Periclase (MgO=99.8%), Al: Alumina (Al ₂ O ₃ =100%)
分光結晶	PET: Ca, TAP: Mg, Si, Al

4.2.4.4 走査型顕微鏡観察 (SEM)

変質試験後試料の断面の微細構造を観察するために、走査型電子顕微鏡（日本分光社製、JSM-IT300HR）を用いた SEM 観察を行った。測定条件は、加速電圧：15 kV、WD：10 mm、真空度：低真空モード（30 kPa）とした。観察には回収した固相試料を「乾式研磨法による脆弱試料薄片の作製法（特許第 5633078 号）」による乾式研磨法により無水で作製した研磨薄片を用いた。

4.2.4.5 粉末 X 線回折分析 (XRD)

変質試験後試料の鉱物相組成のキャラクタリゼーションを行うために、X 線回折装置（PANalytical 社製、X'Pert Pro MPD）および半導体検出器（PANalytical 社製、X'celerator）を用いた粉末 XRD 分析を行った。測定条件は、ターゲット：Cu K α 、管電圧：45 kV、管電流：40 mA、走査範囲：5～60 ° 2 θ とした。分析には、後述する EPMA 分析結果をもとに、試験体を高さ方向に 3 分割した後、回収した固相試料を相対湿度（RH）11%条件下で 1 週間乾燥し、90 μ m 以下に微粉砕した上で使用した。相同定には、HighScore Plus（PANalytical 社製、バージョン 4.9）および PDF-2 データベース（International Centre for Diffraction Data (ICDD)製、2016 年版）を用いた。

4.2.4.6 フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)

変質試験後試料中の化学結合状態を検討するため、FT-IR 分析を行った。測定にはフーリエ変換赤外分光光度計（日本分光社製、FT/IR-6X）を用い、ダイヤモンドプリズムを用いた全反射測定法（Attenuated Total Reflection (ATR)法）により行った。測定条件は、分解能：4 cm^{-1} 、積算回数：64 回、波数範囲：400～4000 cm^{-1} とした。分析には XRD 分析に供した試料と同一試料を供した。

4.2.4.7 顕微ラマン分光分析

変質試験後試料中の化学結合状態を検討するため、顕微ラマン分光分析を行った。測定にはラマン分光装置（堀場製作所社製、XploRA PLUS）を用い、以下の測定条件で分析を実施した（対物レンズ：50 倍、レーザー波長：532 nm、グレーティング：2400、共焦点ホール：300 μm 、スリットサイズ：100 μm 、露光時間：3 秒、積算回数：40 回）。分析前には標準物質（Si）を用いて装置の校正を実施した。分析には SEM 観察に用いた研磨薄片試料を供した。各研磨薄片試料において高さ方向に 3 分割した領域内で 3 点ずつ測定を行い、OriginPro（OriginLab Corporation 社製、バージョン：2022b）を用いて 3 点の平均スペクトルを算出した。

4.3 結果

変質試験後の各試料の X 線 CT 像を Figure 4-4 に示す。X 線 CT 像は、X 線吸収率を示す CT 値の分布を示しており、CT 値が高い（密度が高い）ほど白色に、CT 値が低い（密度が小さい）ほど黒色になっている。OPC+KV_6m 試料では、浸漬溶液の種類に関わらず、試料断面全体において暗いグレー色の領域が斑点状に分布しており、その形状から OPC ペースト粒子の領域であると推察された。OPC ペースト粒子の領域は、周囲のベントナイトが充填されていた領域よりも暗くなっており、変質試験の過程で OPC ペーストの溶脱が進んだものと考えられる。またベントナイト領域の CT 値は、後述する HFSC+KV_6m 試料よりも全体的に高い傾向であり、ベントナイト領域において二次鉱物の生成が生じた可能性も考えられる。OPC+KV-ASW_15y 試料では、試料の上部と下部で OPC ペースト粒子の領域が周囲よりも暗く、その分布が確認できたものの、試料の中央部では均質な見た目となり、OPC ペースト粒子とベントナイトの境界は不明瞭であった。HFSC+KV_6m 試料のうち、人工海水に浸漬した HFSC+KV-ASW_6m 試料では、OPC+KV-ASW_15y 試料と同様に、試料の上部と下部で HFSC ペースト粒子の領域が周囲よりも暗く、その分布が明瞭となった。一方、HFSC+KV-ASW_6m 試料の中央および HFSC+KV-UPW_6m 試料では全体的に均質な見目をしており、HFSC ペースト粒子の分布は確認できなかった。これは HFSC ペースト粒子領域の密度とベントナイト領域の密度差が小さいことが要因であると推察された。

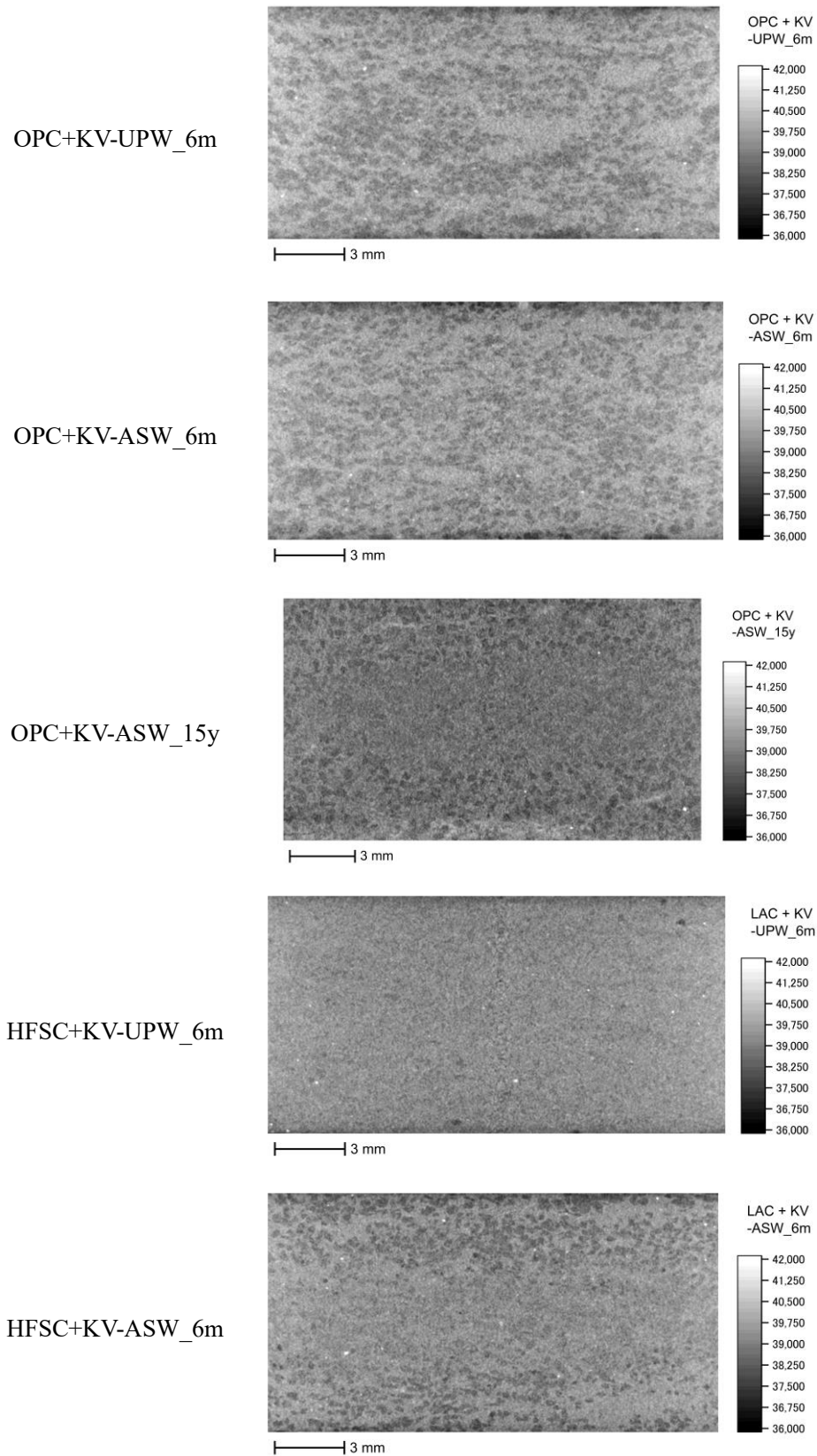


Figure 4-4 加速変質試験後の試験体断面の X 線 CT 像.

変質試験後の各試料の EPMA による元素のマッピング結果を Figure 4-5 および Figure 4-6 に、主要元素 (Ca, Si, Al, Mg) の平均濃度プロファイルを Figure 4-7 に示す。OPC+KV_6m 試料では、人工海水に浸漬した OPC+KV-ASW_6m 試料の試料上端および下端付近で海水由来の Mg の沈殿に起因したとみられる Mg の濃集が生じ、試料内部に局所的な S の濃集箇所が存在したことを除くと、接触溶液組成に関わらず概ね同様の分布を示した。いずれの試料においても Ca は OPC ペースト粒子の領域のみではなく、ベントナイトの領域においても広く確認された。本試験で用いたベントナイトは Na 型であり、初期状態では Ca 含有量が乏しいことから、OPC ペースト粒子との反応によって Ca がベントナイト側に移動したものと推察された。OPC+KV-ASW_15y 試料では OPC+KV_6m 試料と異なる分布が見られた。特に Mg の分布は顕著に異なり、試料の上部、中央、下部にゾーニングされ、上部と下部では Mg の濃集が顕著であり、中央部においても OPC+KV_6m 試料よりも高濃度であった。OPC+KV-ASW_6m 試料においても上下端付近で Mg の濃集が認められており、試験期間が長くなったことでより内部まで Mg の反応フロントが移動したものと考えられる。また OPC+KV-ASW_6m 試料では試料断面全体に分布した Ca は、OPC+KV-ASW_15y 試料では局所的な濃集が一部で見られるものの、全体的に濃度低下が見られ、特に Mg の濃集が見られた試料の上部および下部で顕著であった。Ca が局所的に濃集した箇所では、S も同様に分布していることが確認されており、二次鉱物として硫酸カルシウムが生成したことが示唆された。HFSC+KV+ASW_6m 試料では、OPC+KV-ASW_15y 試料と同様に試料上部および下部で Mg の濃集が認められた一方、Ca の濃度低下が確認された。HFSC+KV-UPW_6m 試料では、Ca は HFSC ペースト粒子の領域にのみ分布し、試料の上端および下端付近でわずかに Ca 濃度の低下がみられた。Mg を含むその他の主要元素の分布は、局所的な濃集は認められず、試料断面全体で概ね一様であった。

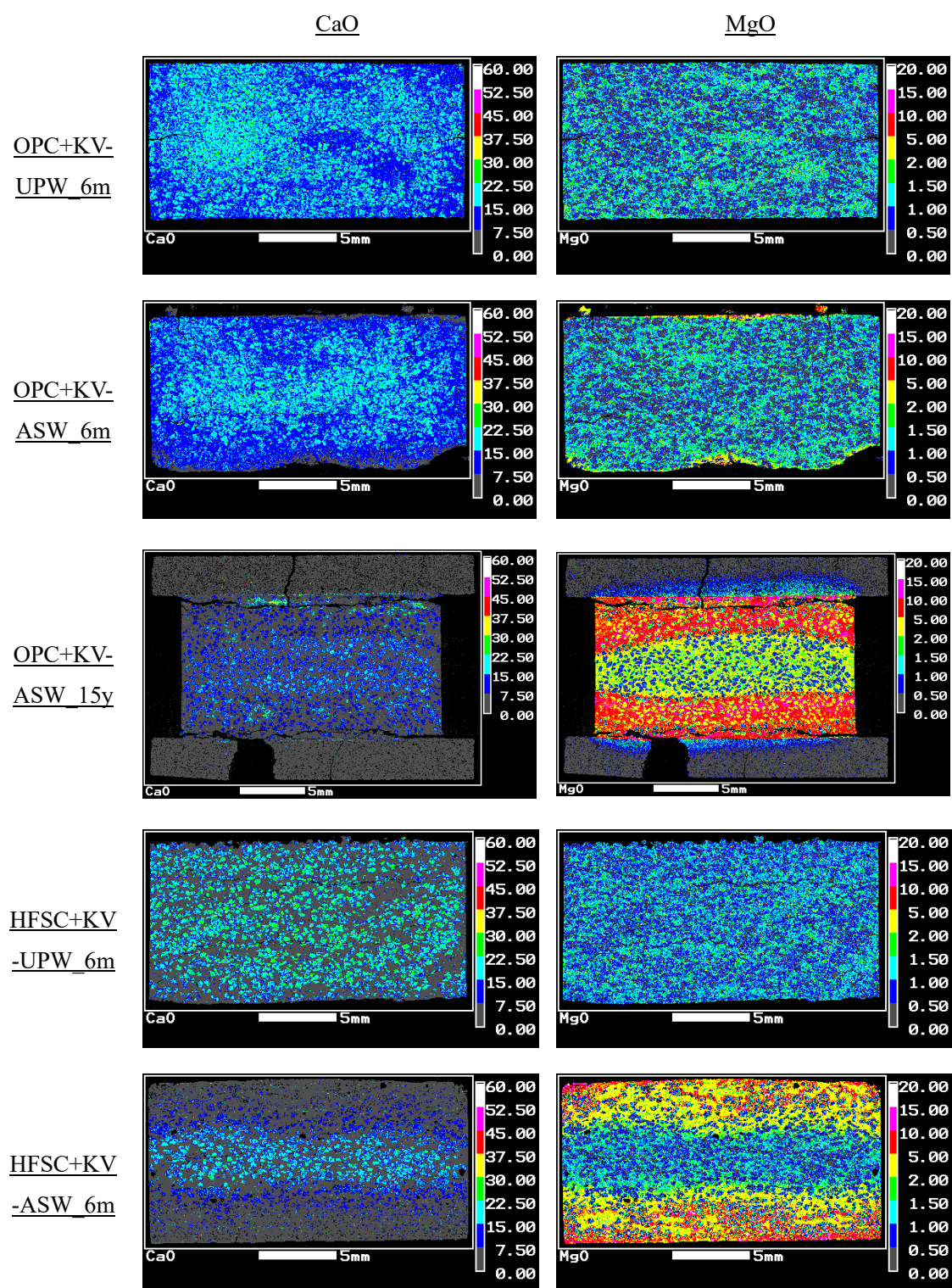


Figure 4-5 加速変質試験後の試料断面における元素分布 (CaO および MgO) .

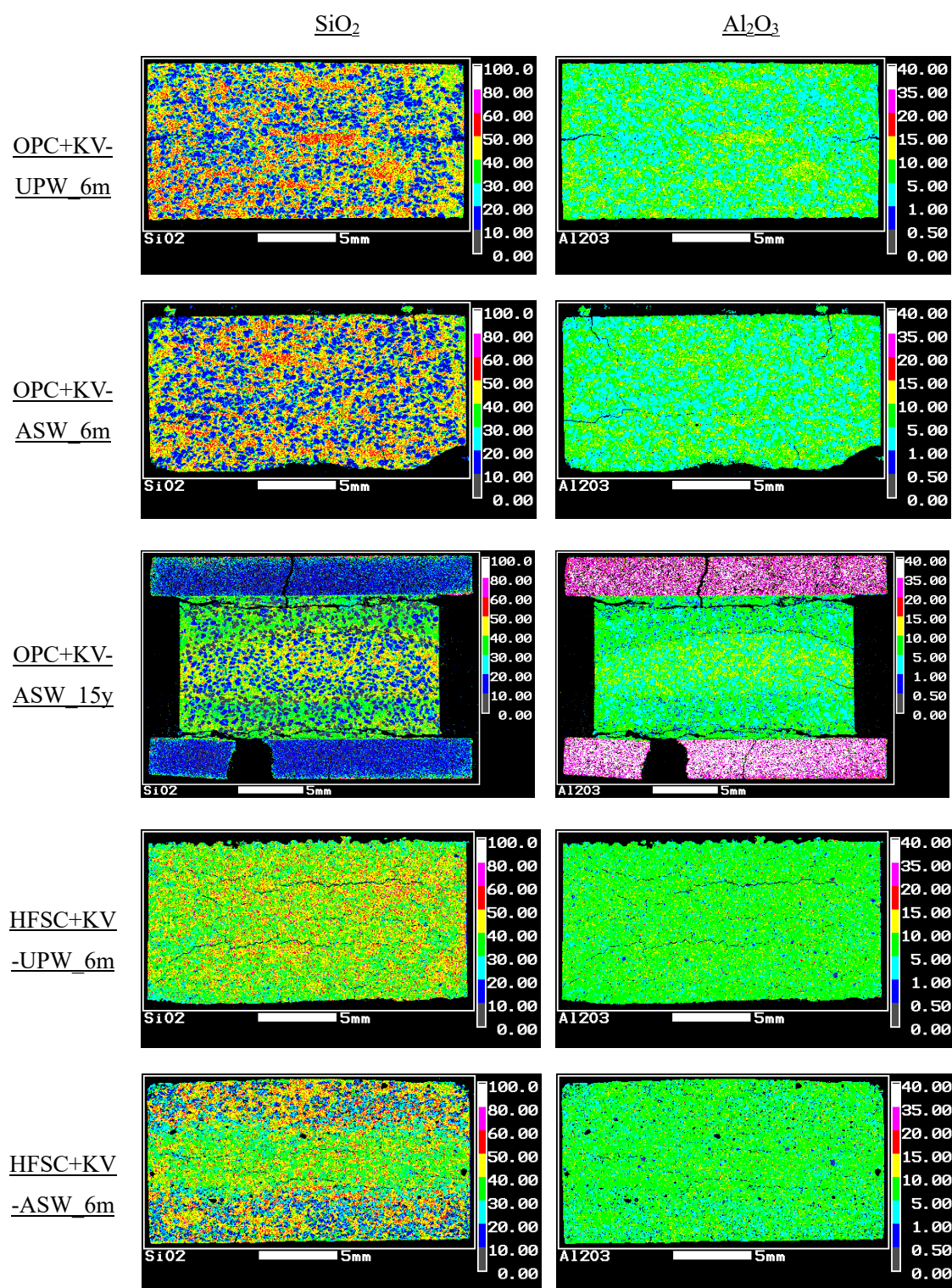


Figure 4-6 加速変質試験後の試料断面における元素分布 (SiO_2 および Al_2O_3) .

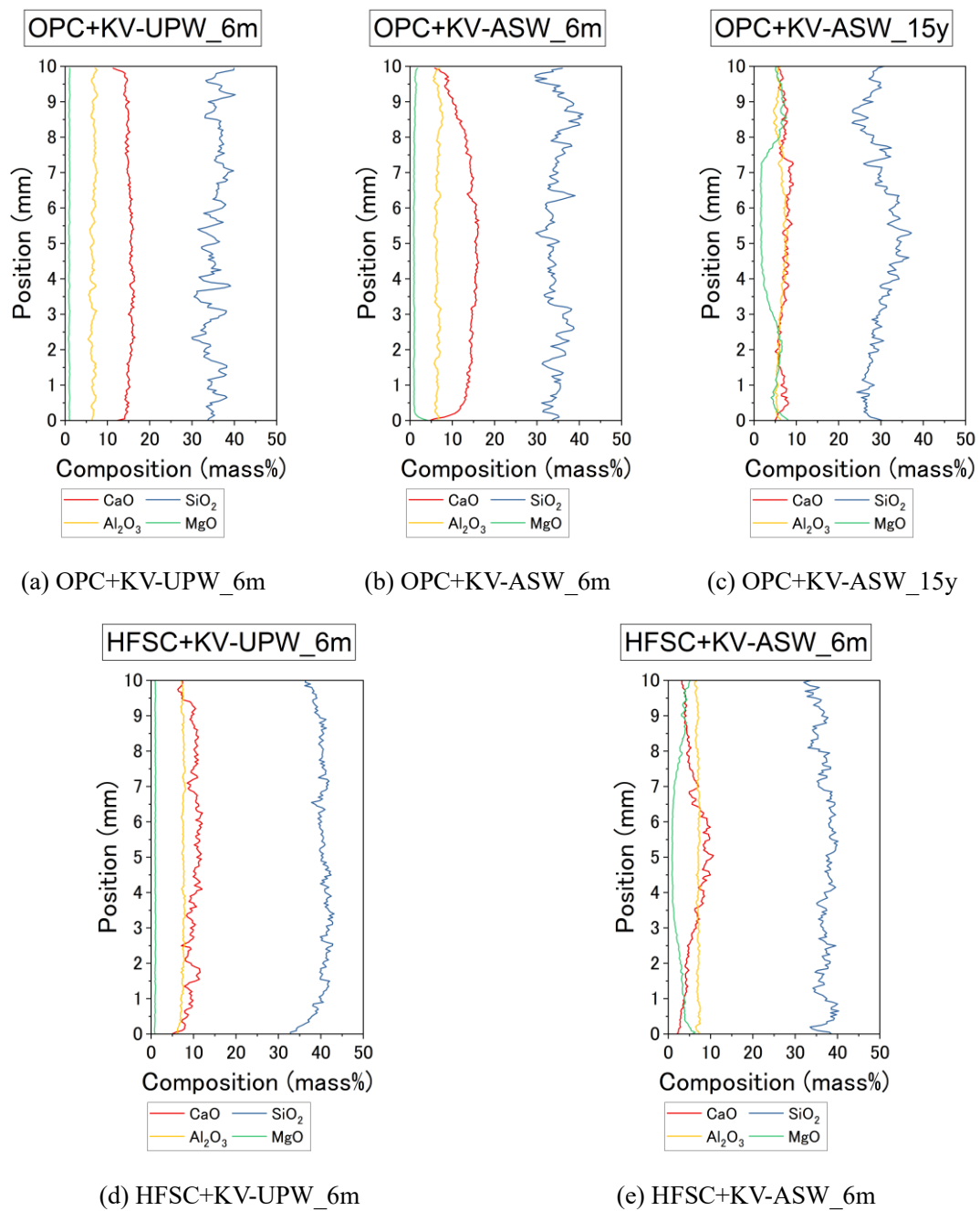
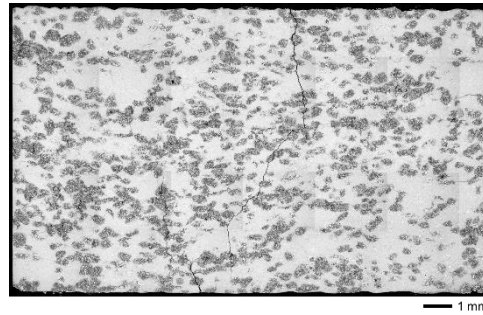


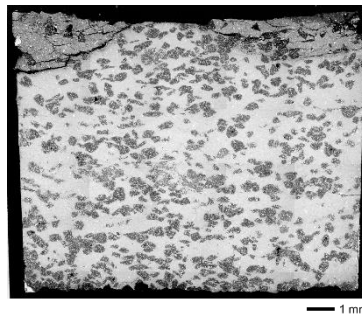
Figure 4-7 加速変質試験後の試料断面における主要元素の平均濃度プロファイル.

変質試験後試料の研磨薄片において、輝度、コントラスト一定の条件の下、倍率 40 倍で撮影した反射電子像を連結して作成した試料全体像を Figure 4-8 に示す。OPC+KV_6m 試料では、いずれの試料においてもベントナイト領域が OPC ペースト粒子の領域よりも明るく、X 線 CT の測定結果と整合する結果であった。白く明るい領域は、非常に密実な見た目となっており、EPMA 分析の結果と SEM 観察の結果から、ベントナイト領域において Ca を含む二次鉱物が生成することで、セメンテーションによる組織の密実化が生じたことが示唆された。OPC+KV-ASW_15y 試料では、試料中央部では OPC+KV_6m 試料と同様にベントナイト領域は白く明るくなっており、組織も密実であったが、試料上部および下部ではベントナイト領域では細かな亀裂が認められたほか、OPC ペースト粒子領域の空疎化が進展しており、中央部に比べて疎な見た目となった。HFSC+KV_6m 試料のうち、HFSC+KV-ASW_6m 試料の中央部と HFSC+KV_UPW_6m 試料の全体において、HFSC ペースト粒子の領域は周囲のベントナイトの領域に比べ白く明るくなっており、HFSC ペーストの溶脱やベントナイト領域での二次鉱物生成に伴うセメンテーションが生じていないことが示唆された。HFSC+KV-ASW_6m 試料の上部および下部では、ベントナイト領域では試料中央部との顕著な差異は確認されなかったが、HFSC ペースト粒子の領域では溶脱が進み、非常に疎な組織に変化した。

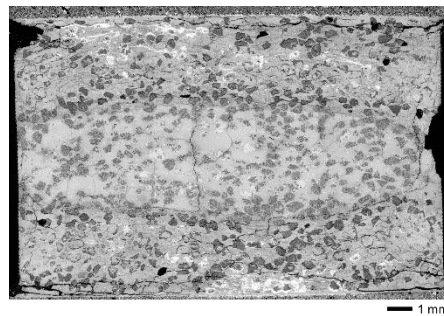
OPC+KV-UPW_6m



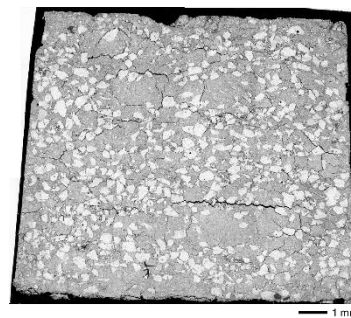
OPC+KV-ASW_6m



OPC+KV-ASW_15y



HFSC+KV-UPW_6m



HFSC+KV-ASW_6m

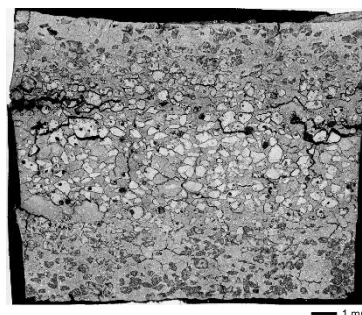


Figure 4-8 加速変質試験後の試料断面の試料全体像（反射電子像）.

変質試験後の各試料の XRD パターンを Figure 4-9 に示す。試験前のセメントペースト粒子は主にセメント水和物で構成されており、OPC ペースト粒子にはポルトランドイト、C-S-H およびエトリンガイトが、HFSC ペースト粒子には C-S-H およびエトリンガイトが含まれていたが、試験後の各試料ではポルトランドイトやエトリンガイトの回折ピークは認められず、他の回折ピークとの重なりのため、XRD 分析結果のみでの C-S-H の同定は困難であった。EPMA 分析や SEM 観察の結果から、多くの試料でセメントペースト粒子の溶脱が進んでいる様子が観察されており、XRD 分析結果はそれらと整合的であった。人工海水に浸漬した試料では、試料上部および下部を中心に、二水セッコウの回折ピークが認められた。二水セッコウの生成が顕著な領域は、EPMA 分析の結果において Ca の溶脱と Mg の濃集が認められた領域と対応しており、第 3 章で確認されたように海水中でのセメント水和物の溶解に伴って生成したものと推察された。ベントナイト由来の鉱物の多くは変質試験後の試料においても概ね同様の回折ピークが認められたが、ベントナイト中のモンモリロナイトの 001 反射を示す 7° 付近の回折ピークのピーク形状は試料によって異なった。OPC+KV_6m 試料では浸漬溶液の組成に関わらず、非常にシャープな形状を示した。OPC+KV-ASW_15y 試料では、試料中央部では OPC+KV_6m 試料と同様にシャープな形状の回折ピークが得られたが、試料上部および下部ではピークの頂点は概ね同様であるものの、形状はややブロードな回折ピークが得られた。同様に、HFSC+KV_6m 試料の各試料のモンモリロナイトの 001 反射を示す回折ピークの形状は、OPC+KV_6m 試料よりもブロードであり、特に HFSC+KV-UPW_6m 試料では他の試料に比べてピーク形状がブロードであった。このようなピーク形状の変化の要因としては、モンモリロナイトの層間陽イオン組成の変化やモンモリロナイト含有量の減少、低結晶性の二次鉱物の影響等が考えられる。ピーク形状が最もブロードとなった HFSC+KV-UPW_6m 試料は、HFSC を用いることでベントナイトのアルカリ変質を抑制した条件となっており、モンモリロナイトの溶解が他の試料よりも促進されたとは考えにくく、その他の要因によるものと予想された。

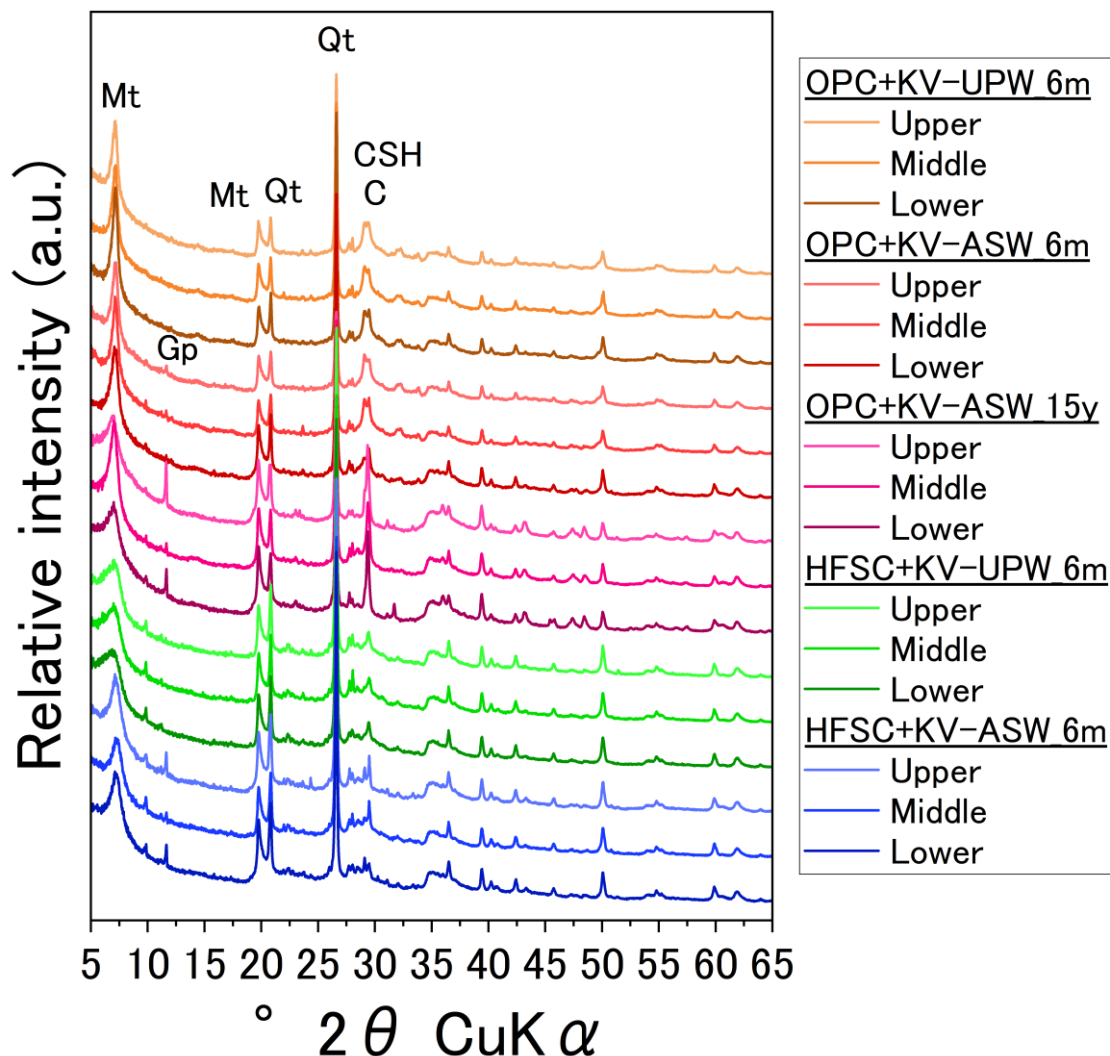


Figure 4-9 加速変質試験後試料の粉末 XRD パターン。

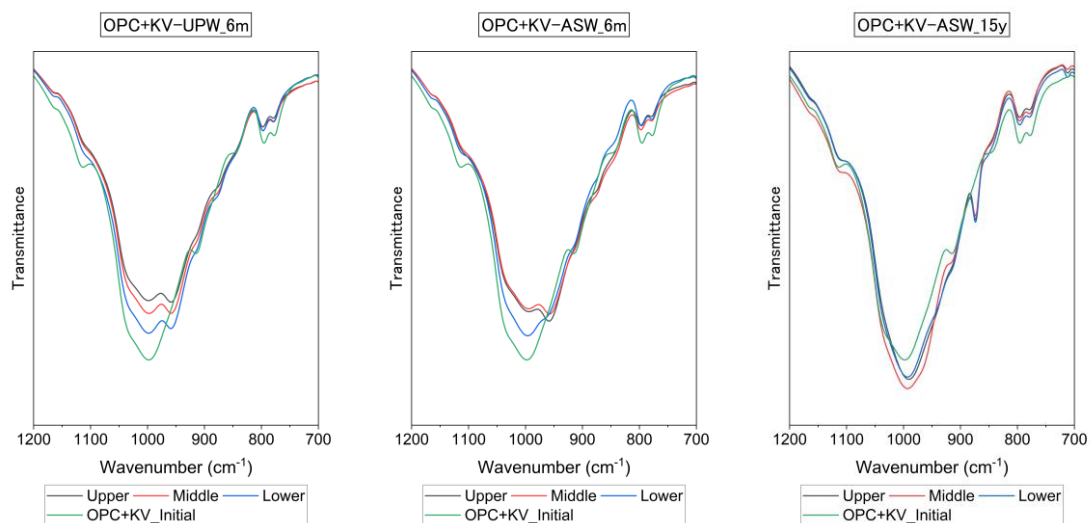
凡例：Mt: montmorillonite, CSH: calcium silicate hydrate (C-S-H), C: calcite, Gp: gypsum, Qt: quartz.

変質試験前後の各試料の IR スペクトルを比較したグラフを Figure 4-10 に示す。

OPC+KV_6m 試料では浸漬溶液や分析箇所に関わらず、初期試料で確認された 1000 cm^{-1} 付近のピークに加え、C-S-H 中の Si-O 伸縮振動に起因したピークと考えられる 960 cm^{-1} 付近に新たなピークの出現が確認された。比較対象である OPC+KV_Initial 試料には OPC ペースト粒子由来の C-S-H が含まれているものの、スペクトル上では明瞭にピークの存在が確認できないことから、ピークが明瞭に確認できる OPC+KV_6m 試料には試験開始前よりも多

くのC-S-Hが存在していると考えられる。OPC+KV-ASW_15y 試料では試料中央部で 960cm^{-1} 付近のピークの寄与が見られるものの、OPC+KV_6m 試料に比べてその寄与は小さかった。また 873 cm^{-1} 付近には初期試料では確認されなかったカルサイトに起因するピークも明瞭に確認された。

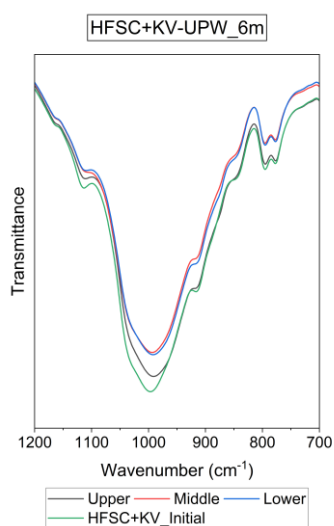
変質試験後試料のベントナイト領域で取得したラマンスペクトルを Figure 4-11 に示す。OPC+KV-ASW_6m 試料では、使用した Na 型ベントナイトであるクニゲル V1 単体では見られない 668 cm^{-1} 付近に新たなピークが試料全体で認められた。このピークは C-S-H に起因したものであることから、OPC+KV_6m 試料においてベントナイト領域に生成し、セメンテーションを生じた二次鉱物は C-S-H であることが示された。OPC+KV-ASW_15y 試料では、新たなピークの出現が試料全体で確認されたが、ピーク位置は OPC+KV-ASW_6m 試料よりもわずかに正にシフトした位置であった。これらのピークは第 3 章で確認された 2:1 型構造を有するタルク様の M-S-H のピーク位置と対応しており、M-S-H の生成が確認された。HFSC+KV-ASW_6m 試料においても、試料の上部および下部では M-S-H に起因したピークの出現が同様に認められ、EPMA 分析や FT-IR 分析の結果と整合的であった。また 710 cm^{-1} 付近のモンモリロナイト中の Si-O 結合に起因したピークは、出発物質であるクニゲル V1 と加速変質試験後の各試料でほとんど変化が生じておらず、試験後においてもモンモリロナイトが試料中に依然として存在していることが確認された。



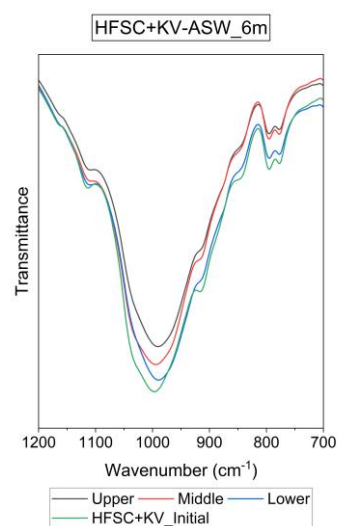
(a) OPC+KV-UPW_6m

(b) OPC+KV-ASW_6m

(c) OPC+KV-ASW_15y



(d) HFSC+KV-UPW_6m



(e) HFSC+KV-ASW_6m

Figure 4-10 加速変質試験前後の粉末試料の ATR-FT-IR スペクトル.

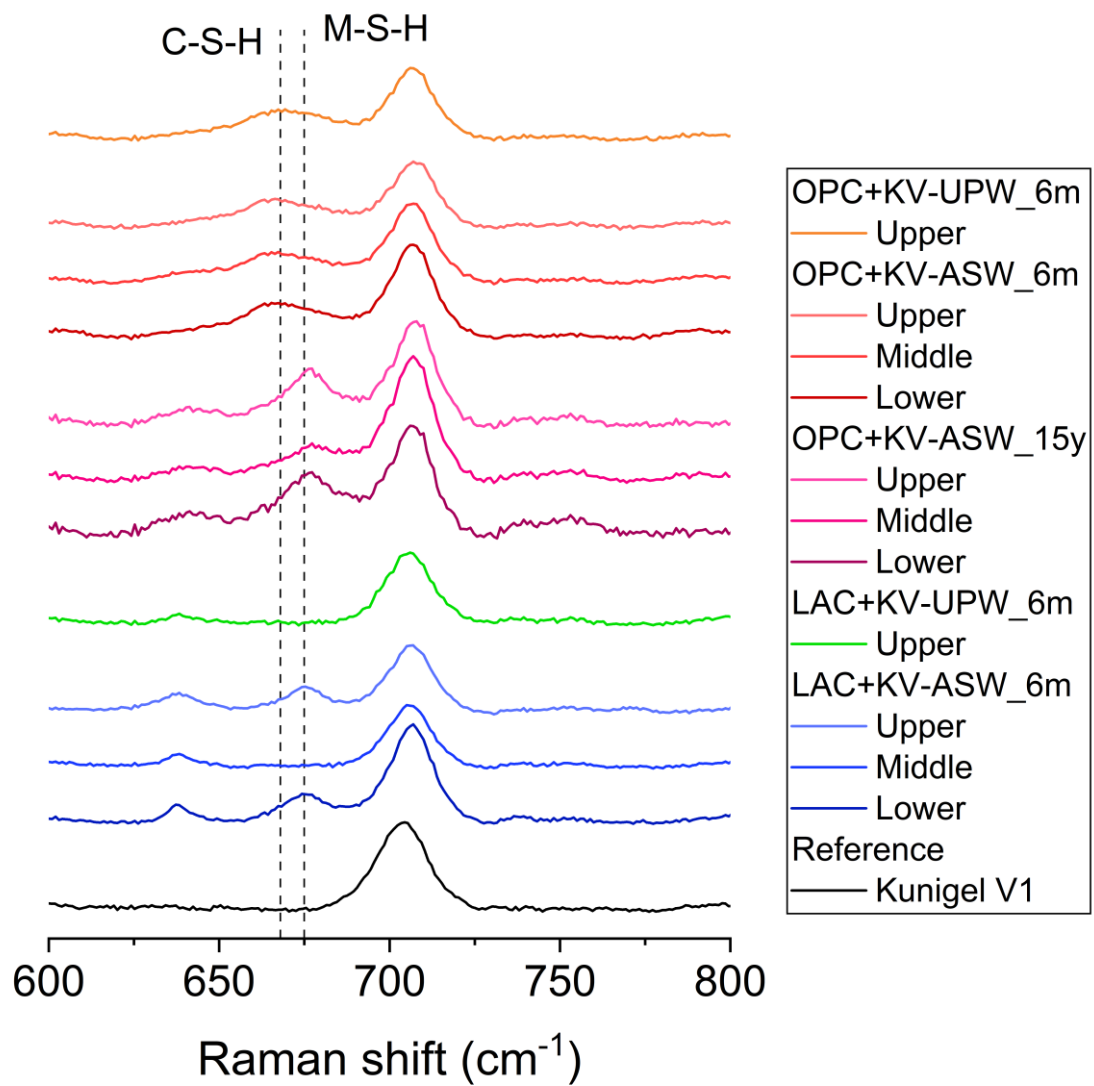


Figure 4-11 加速変質試験後試料のベントナイト領域における平均ラマンスペクトル.

4.4 考察

4.4.1 セメント種類が海水共存下でのセメント - ベントナイト相互作用に及ぼす影響

各種分析結果から、接触溶液組成（人工海水）や使用するベントナイトの種類および乾燥密度、加速変質試験の試験操作が同じであったものの、使用するセメント種類によってセメントペーストとベントナイトの間で生じる反応が異なることが確認された。ベントナイトに混合したセメントペースト粒子は、OPC ペーストを用いた試料と HFSC ペーストを用いた試料のいずれにおいても加速変質試験後にはセメントペースト粒子内の組織が疎に変化した。OPC ペーストを用いた試料では試料断面全体で一様に粒子内がポーラスに変化した一方、HFSC ペーストを用いた試料では接液面に近い試料上部および下部ではセメントペースト粒子内の多孔化が生じたが、試料中央部ではセメントペースト粒子内が密実な状態で保持されていた。塩分濃度が高い海水中ではセメント水和物の溶解は促進されること、また HFSC ペーストは OPC ペーストよりも耐海水性に劣ることが第 3 章で示された。HFSC ペーストを用いた試料では海水由来の Mg が濃集した領域とセメントペースト粒子の多孔化が生じた領域がよく対応していることから、試料上部と下部での HFSC ペースト粒子の多孔化は海水との反応に伴うセメント水和物の溶脱によって生じ、試料中央部では 6 ヶ月時点でまだ海水影響を十分に受けておらず、セメント水和物の溶脱が生じなかった結果、セメントペースト粒子が保持されたものと考えられる。

OPC ペーストを用いた試料では、セメントペースト粒子のみならず、ベントナイト領域においても Ca が広く分布しており、二次生成物として生成した C-S-H によるセメンテーションによってベントナイト領域の密実化が生じたことを示している。Mg の濃集は接液界面のごく表層のみに限られ、接液界面に向かって Ca 濃度が低下する傾向にあるものの、セメント水和物の溶脱を伴うような海水との相互作用が試料全体で生じたことを示す痕跡は確認されない。そのため、OPC ペースト粒子の多孔化は、HFSC ペーストを用いた試料で確認されたような海水との接触によるセメント水和物の溶脱が主ではなく、OPC ペーストとベントナイト間の相互作用によって生じたものと推察された。また、ベントナイト領域の C-

S-H によるセメンテーションは、6 か月時点で既に試料断面全体に広く生じており、OPC ペーストとベントナイトの相互作用に伴う二次鉱物生成が非常に速い速度で生じたと考えられる。本試験に用いた Na 型ベントナイトであるクニゲル V1 は、欧州の研究グループを中心に実施された先行研究で用いられた他のベントナイト（MX-80 ベントナイト、FEBEX ベントナイト等（Fernández et al., 2014））に比べ、モンモリロナイトの含有量が少なく、比較的反応性が高いシリカ質鉱物（カルセドニー）が多く含まれている（伊藤ら, 1994）。OPC ペーストから生じる高 pH プルーフがベントナイト側に移動することで、カルセドニーのような反応性の高いシリカ質鉱物の溶解が促進され、ベントナイト間隙水中の Si 濃度が早期に上昇すること、また OPC ペーストから多くの Ca がベントナイト側に拡散されることによって、ベントナイト領域での C-S-H の生成が生じやすくなったものと示唆された。前述の HFSC ペーストを用いた試料では、OPC ペーストを用いた試料のようなベントナイト領域での Ca の分布が見られなかったが、HFSC ペーストは OPC ペーストに比べ Ca 含有量が低く、またセメントペーストとベントナイトの間の pH 勾配が小さくなることで、シリカ質鉱物の溶解が促進されず、ベントナイト領域での C-S-H 生成が抑制されたため、結果的に海水との反応によるセメント水和物の溶脱の影響がより強く現れた可能性がある。このような C-S-H によるセメンテーションはベントナイト側にアルカリ成分が到達することで生じたものであるが、ベントナイト領域の空隙を充填し、組織を密実に変化させていることから、OPC を用いた場合にはベントナイト領域において二次鉱物生成を生じない HFSC よりも物質移行を抑制する可能性があるとして示唆された。

OPC ペーストを用いた試料では、6 か月時点で試料断面全体のベントナイト領域で C-S-H の生成に伴う Ca の一様な分布が見られたが、15 年間浸漬した試料では試料上部および下部で Ca の濃度低下と Mg の濃集が生じ、その分布は HFSC ペーストを用いた試料の 6 か月時点の分布に類似していた。この元素分布の変化は、ベントナイト領域に生成した C-S-H が海水との接触によって溶解するとともに、海水由来の Mg を取り込むことで M-S-H に変化

したことを示しており、このような鉱物相変化は第 3 章で実施したセメントペーストの海水浸漬試験においても確認されている。試料内部への Mg の反応フロントの移動速度の違いから、ベントナイト領域で生成した C-S-H は、海水と反応して M-S-H に変化することで、試料内部への海水成分の浸透を抑制する緩衝物質として機能していると考えられる。一方で、Mg が濃集した試料上部および下部では、試料中央部に比べて組織がわずかに疎に変化する傾向にあり、C-S-H によってセメンテーションされた状態に比べて、物質移行が抑制されにくくなることが示唆された。以上のように、高アルカリ性の OPC を用いた場合にベントナイト領域で生じた C-S-H によるセメンテーションは、試料内部への海水成分の浸透とそれに伴う変質現象を化学的および物理的に抑制する障壁として機能することで、アルカリ成分の影響を受けない低アルカリ性の HFSC を用いた場合に比べて物質移行の遅延が生じる可能性が示唆された。

第 3 章ではセメント種類に起因した間隙水 pH や Si 含有量の違いにより、生成する M-S-H の構造が変化することが示されたが、本章では海水成分の浸透に伴い生成した M-S-H の構造が、セメント種類によらずタルク様の 2:1 型構造を有することが示された。2:1 型構造の M-S-H は、第 3 章での結果から Si 含有量が比較的多い条件で生成することが確認されている。本章では、セメントペースト粒子とベントナイトを混合しているため、セメントペースト中の Si 含有量が比較的小さい OPC ペーストの場合においても、ベントナイトからの Si の供給により間隙水中の Si 濃度が上昇するため、セメント種類に関わらず 2:1 型構造の M-S-H が生成したものと推察された。

このようにセメントの種類によって鉱物相組成が大きく変化することが明らかとなった一方で、ベントナイト中のモンモリロナイトは、試験期間 15 年の試料においても依然として存在することも確認された。このことは、人工バリアのバリア性能に対して、モンモリロナイトの溶解に比べ、セメント - ベントナイト相互作用に伴う二次鉱物の生成の影響がより大きくなる可能性を示唆している。そのため、ベントナイトに隣接したセメント系の部材

において、必ずしも高アルカリ性セメントの使用が不適ではない可能性が示唆された。

4.4.2 接触溶液組成がセメント - ベントナイト相互作用に及ぼす影響

本試験では、接触溶液として溶存成分を取り除いた超純水、塩分濃度が高い人工海水を使用しており、前者の場合は接触溶液からの溶存成分の供給が無い場合、セメントペーストとベントナイト中に含まれる成分のみが反応し、後者の場合はそれに加えて人工海水中の溶存成分も反応に寄与する。人工海水に浸漬した試料では、前項で示したようにセメント種類に関わらず、海水由来の Mg が接液界面から試料内部に拡散し、 $M-S-H$ が二次生成物として生成した。 Mg が濃集した領域ではセメントペースト粒子の多孔化が進んでおり、海水が試料内部に浸透する過程でセメント水和物の溶脱が生じていることが示された。超純水に浸漬した試料では、 OPC ペーストを用いた試料における OPC ペースト粒子中のセメント水和物の溶脱とベントナイト領域での $C-S-H$ の生成を除き、セメント種類の違いによる元素分布や鉱物相組成の変化は確認されなかった。また、人工海水に浸漬した試料のような接液界面から試料内部への深度方向の元素分布や鉱物相組成の変化は 6 か月時点では確認されず、試料中に含まれる一次鉱物やベントナイト領域に生成した $C-S-H$ の接触溶液への溶脱は、人工海水に浸漬した場合に比べて抑制されていることが示された。

第 3 章で示した通り、人工海水は Mg^{2+} や SO_4^{2-} のようにセメントの化学的侵食を引き起こす成分を多く含み、セメント水和物の溶脱を促進させる特性を持つ。 OPC ペーストを用いた試料において、ベントナイト領域で生じた $C-S-H$ によるセメンテーションは化学的および物理的な障壁として機能し、物質移動を遅延させることが期待されるが、海水との接触によって $C-S-H$ から $M-S-H$ への相変化が生じ、障壁としての機能が失われる可能性がある。加えて、海水のようにイオン強度が高い溶液中では、ベントナイト中のモンモリロナイトの膨潤性が低下することが報告されている（菊池&棚井, 2005; 山本ら, 2022）。超純水に浸漬した試料では、主にセメントペーストやベントナイトからの溶脱成分が溶液中に存在すると

考えられるが、そのイオン強度は塩分濃度が高い海水を用いた場合に比べて低いと予想される。そのため、超純水に浸漬した試料では、ベントナイト中のモンモリロナイトの膨潤性があまり低下せず、結果として接触溶液と試料内での物質の移動が抑制され、元素分布や鉱物相組成の変化が生じにくくなったと考えられる。また本試験では使用していないが、河川水や地下水のような淡水は海水に比べて溶存成分の濃度が一桁以上低いことから、モンモリロナイトの膨潤性の低下やセメンテーションした C-S-H の相変化が海水と接触した場合よりも生じにくいと予想され、接触溶液が淡水の場合は、海水の場合と比較して物質移行が遅延する可能性が示唆された。

4.5 結論

セメントペースト - ベントナイト相互作用により生じる鉱物相組成の変化に及ぼす溶液組成の影響を明らかにすることを目的に、変質反応を加速させるために粉碎したセメントペースト粒子をベントナイトと混合した後、圧縮成型することで、セメントペースト - ベントナイト接触界面の表面積を意図的に大きくした接触試料を超純水および海水に浸漬した加速変質試験を実施した。

接触溶液の種類に関わらず、OPC ペーストを用いた試料では、セメントペースト粒子の多孔化とベントナイト領域のセメンテーションが確認され、セメント水和物の溶解によって生じた高 pH プルूमによるベントナイトのアルカリ変質が生じ、結果として C-S-H の生成が生じることが示された。このような変化は低アルカリ性の HFSC ペーストを用いた試料では確認されず、ポゾラン材料を混合した HFSC ペーストではセメントペーストとベントナイト間の化学的勾配が小さくなることで、ベントナイトのアルカリ変質が生じにくいことが確認された。

接触溶液が超純水の場合は、OPC ペーストを用いた試料での C-S-H によるセメンテーションを除き、元素分布や鉱物相組成に大きな変化は見られなかった。一方、接触溶液が人工

海水の場合は、接触界面から試料内部への Mg の拡散、セメント水和物の溶脱および二次鉱物である M-S-H の生成が見られ、海水成分が試料内部に浸透することで鉱物相変化を生じさせていることが示された。このような海水成分の試料内部への浸透を示す Mg の濃集域は経時的に拡大する様子が観察され、Mg 濃集域ではセメント水和物の溶脱によるセメントペースト粒子の多孔化が生じた。超純水を用いた場合に比べ、人工海水を用いた場合に接触溶液の試料内部への浸透やセメント水和物の溶脱が生じた要因として、人工海水のセメント水和物に対する化学的侵食性の高さに加え、接触溶液のイオン強度の違いがモンモリロナイトの膨潤性に影響を及ぼした可能性が推察された。また、C-S-H によるセメンテーションが生じた OPC ペーストを用いた試料では、Mg の反応フロントの試料内部への移動が、セメンテーションを生じない HFSC ペーストを用いた試料に比べて抑制されており、C-S-H によるセメンテーションが物質移動を物理的および化学的に抑制する障壁として機能していることが示唆された。ただし、セメンテーションしていた C-S-H は海水との反応によって M-S-H に相変化し、相変化後にはセメンテーションしていた組織がわずかに疎に変化する傾向も見られた。これはセメント - ベントナイト界面において空隙を充填するように生成した C-S-H が、その後に接触する溶液の化学組成によっては溶解し、異なる相に変化することで物質移動を抑制する障壁としての機能が低下する可能性を示唆している。

本試験ではセメントペーストとベントナイトの接触面積を大きくすることで、OPC ペーストを用いた試料では、試料全体でベントナイトのアルカリ変質による C-S-H の生成が生じることが確認された。また海水成分の浸透に伴い、セメント種類に関わらず M-S-H が生成することも示された。このような鉱物相変化が生じたものの、モンモリロナイトは依然として試料中に存在しており、セメントペーストとの接触面積が大きく、アルカリ成分の影響を受けやすい条件においても、モンモリロナイトの溶解が顕著ではないことが明らかとなった。今回は海水共存下でのセメント - ベントナイト相互作用に伴う鉱物相変化に着目して加速条件で試験を実施したが、実際にはセメント系材料とベントナイトの接触面積は本

試験に比べて小さく、アルカリ変質が生じる領域は接触界面近傍に限定されると予想される。これらの知見を人工バリア材料の長期性能評価に反映するためには、本試験で確認された鉱物相変化がセメントーベントナイト界面においてどのような空間的広がりで見られるかを確認することが必要である。

第5章 海水と接触したセメントペースト - 圧縮ベントナイト接触試料の変質挙動

5.1 はじめに

第4章では、セメントペースト - ベントナイト相互作用により生じる鉱物相組成の変化に及ぼす溶液組成の影響を明らかにすることを目的に、セメントペースト - ベントナイト接触界面を意図的に大きくした接触試料を用いた加速変質試験を実施し、変質に伴うセメントペーストおよびベントナイトの鉱物学的変化と溶液組成の影響について示した。しかしながら、実際の地層処分施設では、セメントとベントナイトはそれぞれが独立した状態で施工、供用されるため、第4章で用いた加速変質試験の試料のように各材料が混在した状態では使用されず、セメント系材料からの溶脱成分の影響範囲や海水の浸透経路が変化することで、鉱物変遷とそれに伴う微細構造変化に違いが生じる可能性は否定できない。

そこで本章では、より現実に近い条件での海水共存下でのセメントペースト - ベントナイト相互作用に伴う鉱物相変化および微細構造変化を明らかにすることを目的に、セメントペースト硬化体と圧縮ベントナイトが接触した接触試料を人工海水に浸漬した変質試験を実施し、変質に伴うセメントペーストおよびベントナイトの鉱物学的変化および微細構造変化を検討した。

5.2 材料と方法

5.2.1 材料

2種類のセメントペースト（OPC ペーストおよび HFSC ペースト）は、第3章および第4章で使用した材料（OPC, SF, FA）と同一のものを使用した。また、いずれのセメントペーストの調製にも化学混和剤は使用していない。各粉末材料の混合は、視覚的に均一になるまでビニール袋内でハンドシェイクを行うことで実施した。

ベントナイトは第4章と同様に、モンモリロナイトを主鉱物とし、石英やゼオライト類を含む Na 型ベントナイト（KV、クニミネ工業社製、クニゲル V1）を使用した。

人工海水は第3章および第4章と同様に、超純水と市販の人工海水（八洲薬品社製、金属

腐食試験用アクアマリン)を用いて調製した。人工海水は NaOH 水溶液を添加して pH=8.2 に調整した。

5.2.2 試料調製

OPC ペーストおよび HFSC ペーストは、6 か月程度の比較的短期間の試験において変質反応を確認することを目的に、セメントペースト中の物質移動を生じやすくするため、水/結合材比 (W/B 比) は比較的大きな 0.6 とし、20°Cの室内で混練を行った。セメントペースト中での材料分離を防ぐため、ブリーディング水が消失するまで練り返し作業を繰り返し実施した。ブリーディング水が消失したセメントペーストは、ポリプロピレン (PP) 容器内に固定したポリカーボネート (PC) パイプ (内径 20 mm、外径 22 mm) 内に打設し、PP 容器を密閉し、水和反応を加速させるために 50°Cの恒温槽内で 28 日間養生を行った。硬化したセメントペースト試料は PC パイプから取り出した後、小型万能切断機 (マルトー社製、ラボカッターMC-120) を用いた湿式切断により円柱試験体 ($\phi 20 \text{ mm} \times H10 \text{ mm}$) を切り出し、1 週間真空乾燥を行った。ベントナイトは含水比が 12%となるよう、あらかじめ調整した。含水比調整を行ったベントナイトは、乾燥密度が 1.37 g/cm^3 となるよう鋳剤成型器と油圧ジャッキを用いて円柱状 ($\phi 20 \text{ mm} \times H10 \text{ mm}$) に圧縮成型した。圧縮成型した硬化セメントペーストおよび圧縮ベントナイト試料は、Figure 5-1 に示すアクリルセルの中央に設置し、樹脂ねじを用いて固定し、変質試験用の 1 面開放試験体とした。試料一覧を Table 5-1 に示す。変質試験では、海水の浸透経路の違いが変質挙動に及ぼす影響を確認するため、人工海水との接液面がセメント側の試料とベントナイト側の試料をそれぞれ作製した。

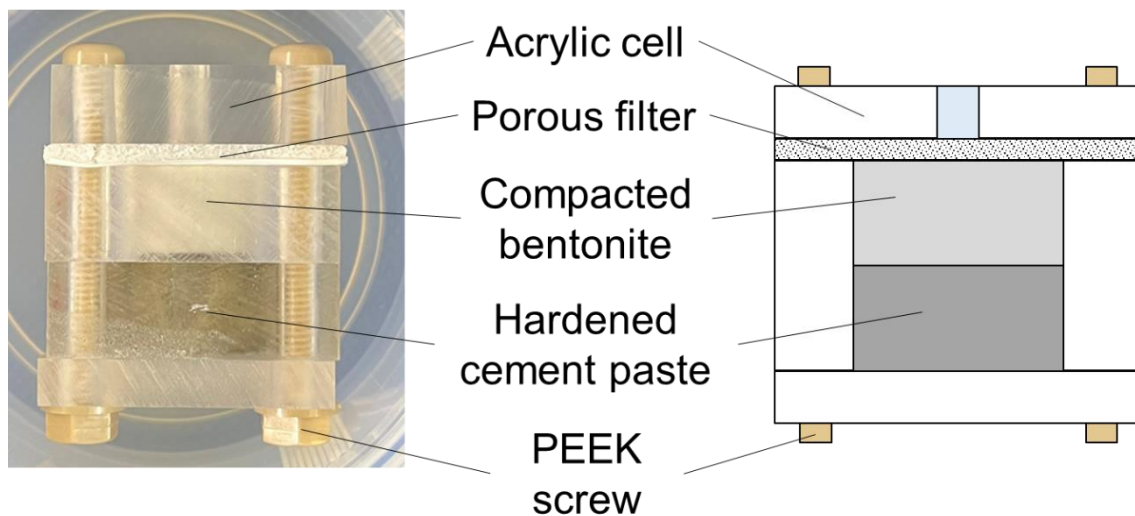


Figure 5-1 接触試料の外観写真および断面模式図.

Table 5-1 接触試料の変質試験の試料一覧.

セメント	ベントナイト	試験溶液	接液面	試験期間	試料名
OPC	KV	人工海水 (ASW)	セメント側	6 か月	OPC-KV_6m
			ベントナイト側		KV-OPC_6m
セメント側			HFSC-KV_6m		
ベントナイト側			KV-HFSC_6m		
HFSC					

5.2.3 変質試験

変質試験に供する試験体は、試験開始前にあらかじめ人工海水中に浸漬し、真空飽水処理によって海水飽水状態とした。加速変質試験では、大気中の CO_2 ガスによる試料の炭酸化を防ぐため、試験体の封入作業は不活性な Ar ガス雰囲気グローブボックス内で実施した。試験体は人工海水中に浸漬した上で PFA 容器に密閉し、 60°C の恒温槽内に 6 か月間静置した。試験終了後、後述する X 線コンピュータトモグラフィー (X 線 CT) 分析を実施した後、アクリルセルを解体し、固相試料を Figure 5-2 のように分割した上で、各種分析に供した。

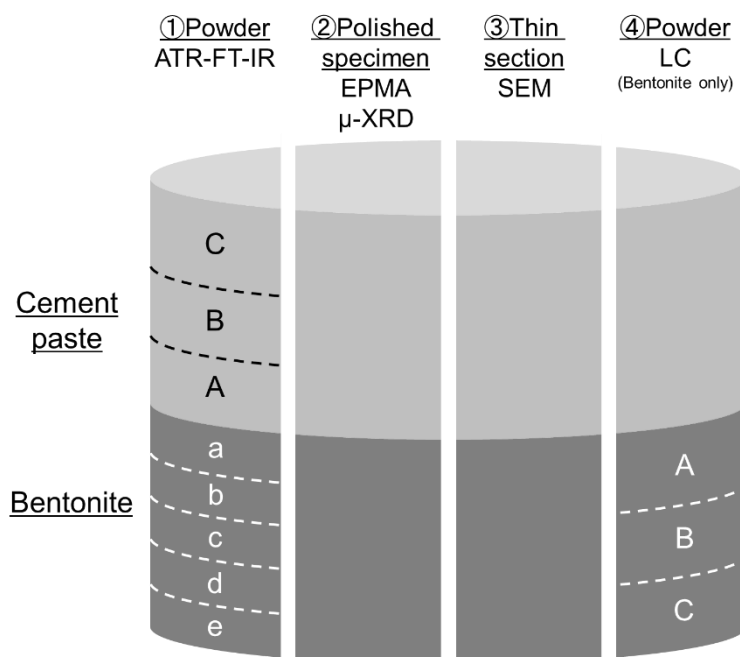


Figure 5-2 変質試験後の試料分割の概要.

5.2.4 固相分析

5.2.4.1 X線コンピュータトモグラフィー分析(X線CT)

変質試験後試料の内部構造を非破壊で観察するために、X線検査装置（島津製作所社製、inspeXio SMX-225CTS）を用いたX線CT分析を行った。測定条件は、管電圧：200 kV、管電流：70 μ A、SDD：800 mm、SRD：120 mm、Voxelサイズ：0.030 mm、Lineサイズ：0.020 mm、走査ビュー数：600、アベレージ数：2 $\times$ 1、スライス数：1584、画像サイズ：2048 $\times$ 2048、BHCデータ：補正無し、スケーリング係数：15とした。分析には、変質試験後の試料を室温 20 $^{\circ}$ Cの室内で徐冷した後、アクリルセル表面に付着した液滴を拭き取ったのみの湿潤状態で測定に供した。

5.2.4.2 電子線マイクロアナライザー分析(EPMA)

変質試験後試料の断面元素分布を確認するために、電子線マイクロアナライザー（日本分光社製、JXA-8100）を用いた元素マッピングを行った。測定条件は、加速電圧：15 KV、試料電流：50 nA、プローブ径：25 μm 、ピクセルサイズ：50 μm 、計数時間：40 msec/ピクセル、スキャン方式：ステージスキャンとした。測定元素と対応する標準試料、分光結晶を Table 5-2 に示す。分析には回収した固相試料を凍結乾燥、樹脂包埋した後、耐水研磨紙を用いて乾式研磨した研磨片試料を用い、炭素蒸着を行った上で使用した。

Table 5-2 EPMA 分析の測定元素と対応する標準試料および分光結晶.

測定元素	カルシウム(Ca), マグネシウム(Mg), ケイ素(Si), アルミニウム(Al)
標準試料	Ca, Si: Wollastonite (CaO=48.0%), Mg: Periclase (MgO=99.8%), Al: Alumina (Al_2O_3 =100%)
分光結晶	PET: Ca, TAP: Mg, Si, Al

5.2.4.3 微小部 X 線回折分析(μ -XRD)

変質試験後試料における深度ごとの鉱物相組成のキャラクタリゼーションを行うために、X 線回折装置 (Malvern Panalytical 社製、Empyrean)、光学モジュール (Malvern Panalytical 社製、dCore)、微小ビームコリメータ (ピンホール径：0.3 mm) を用いた μ -XRD 分析を行った。測定条件は、ターゲット：Cu K α 、管電圧：45 kV、管電流：40 mA、走査範囲：5 $\sim$ 65 $^\circ$ 2 θ とした。分析には、EPMA 分析に供した研磨片試料を使用し、深度方向に 1 mm 間隔で測定を実施した。相同定には、HighScore Plus (PANalytical 社製、バージョン 4.9) および PDF-2 データベース (International Centre for Diffraction Data (ICDD)製、2016 年版) を用いた。

5.2.4.4 走査型電子顕微鏡観察(SEM)

変質試験後試料の断面の微細構造を観察するために、走査型電子顕微鏡（日立ハイテク社製、SU5000）を用いた SEM 観察を行った。測定条件は、加速電圧：15 kV、WD：10 mm、真空度：高真空モードとした。観察には回収した固相試料を「乾式研磨法による脆弱試料薄片の作製法(特許第 5633078 号)」による乾式研磨法により無水で作製した研磨薄片を用い、炭素蒸着を行った上で使用した。

5.2.4.5 フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)

変質試験後試料中の化学結合状態を検討するため、FT-IR 分析を行った。測定にはフーリエ変換赤外分光光度計（日本分光社製、FT/IR-6X）を用い、ダイヤモンドプリズムを用いた全反射測定法（Attenuated Total Reflection (ATR)法）により行った。測定条件は、分解能：4 cm^{-1} 、積算回数：64 回、波数範囲：400～4000 cm^{-1} とした。分析には、ベントナイト側は深さ方向に 5 分割、セメントペースト側は深さ方向に 3 分割した後、回収した試料を相対湿度（RH）11%条件下で 1 週間乾燥し、90 μm 以下に微粉碎した上で使用した。

5.2.4.6 浸出陽イオン分析(LC)

変質試験後試料中のモンモリロナイトの層間陽イオン組成を測定するため、SFSA（Steel founder's society of America）改良法（佐治ら, 2005）を参考に浸出陽イオン分析を実施した。ただし、本試験で回収できた試料量は少なく、文献値の 0.5 g と同様に実施できないため、固相量 0.1 g にベンジルトリメチルアンモニウムクロライド 6 %溶液を 50 mL 加え、処理する方法を用いた。試験後の試料中には塩分が多く含まれているため、エタノールを用いて間隙中の塩溶液を洗浄して取り除いた上で分析に供した。試料を分散させた後、浸出液をろ過し、ICP 発光分光分析装置（Agilent Technologies 社製、ICP 発光分光分析装置（720））を用い、内部標準法により、Na、K、Ca、Mg 濃度を測定し、浸出陽イオン量を定量した。

5.2.5 熱力学相平衡計算

海水共存下でのセメントペースト - 圧縮ベントナイト界面における鉱物相変化を熱力学相平衡計算により検討するため、PHREEQC（アメリカ地質調査所（United States Geological Survey; USGS）製、バージョン 3）を用いた 1 次元反応輸送モデリングを実施した。計算には、第 3 章で作成した熱力学データベースを使用した。解析ケースの概要は Figure 5-3 の通りである。温度は本試験の試験温度である 60 °C とした。間隙率はセメントペースト領域で 0.25、ベントナイト領域で 0.36 と設定し、海水飽水条件とした。拡散係数は $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ で一定であると仮定して計算を行った。液相組成および初期鉱物組成を Table 5-3 および Table 5-4 に、NUMO, 2021 をもとに選定した計算に考慮した鉱物リストを Table 5-5 に示す。計算開始時点での HFSC ペースト中の SF および FA_glass の反応率は、第 3 章での検討と同様にそれぞれ 90%、25%とした。モンモリロナイトの初期層間陽イオン組成は Table 5-6 の通りとし、Table 5-7 に示すイオン交換反応選択係数のもとイオン交換が生じるものとした（小田 & 柴田, 1999）。ベントナイト中の各鉱物および HFSC ペースト中の未反応材料中の鉱物（SF、FA_glass、Quartz、Mullite）の溶解速度は付録に示す速度論を使用した（Marty et al., 2015; NUMO, 2021b）。

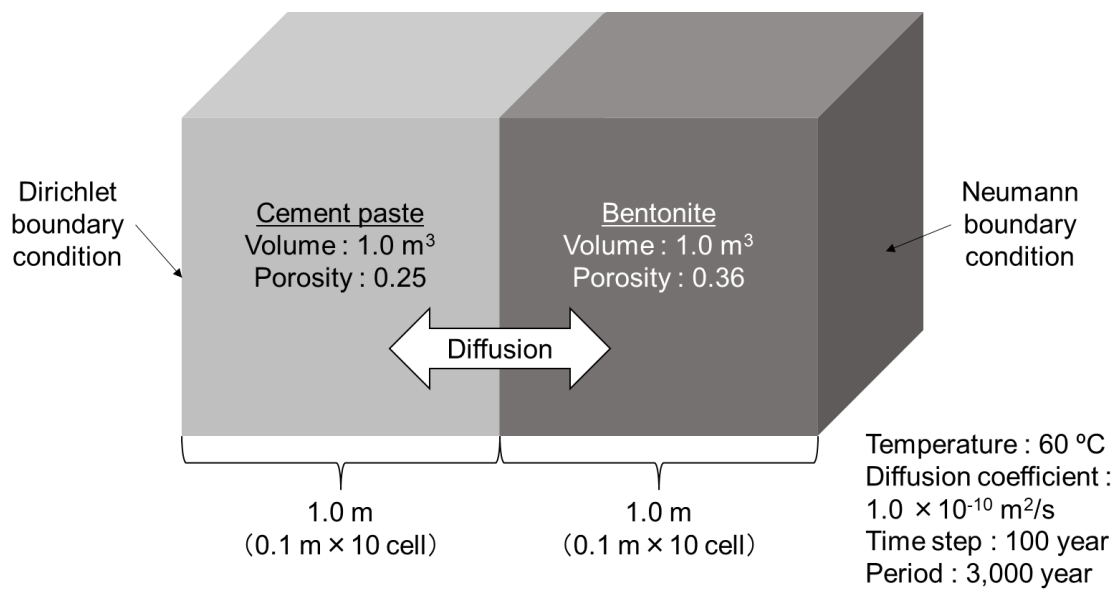


Figure 5-3 解析ケースの概要図.

Table 5-3 解析における液相（人工海水）の化学組成.

pH		7.715
Concentration (mol/L)	Na ⁺	4.511 × 10 ⁻¹
	K ⁺	1.016 × 10 ⁻²
	Ca ²⁺	1.044 × 10 ⁻²
	Mg ²⁺	5.466 × 10 ⁻²
	SO ₄ ²⁻	2.882 × 10 ⁻²
	HCO ₃ ⁻	2.393 × 10 ⁻³
	Cl ⁻	5.596 × 10 ⁻¹

Table 5-4 解析における初期鉱物相組成.

		(単位 : mol)
OPC	$C_{1.6}A_{0.01}SH$	2.270×10^2
	$C_3AFS_{0.84}H_{4.32}$	5.687×10^1
	Ettringite	1.095×10^1
	Hydrotalcite	9.569×10^0
	KatoiteSi1	1.317×10^1
	Portlandite	6.527×10^2
HFSC	$C_{0.7}A_{0.025}SH$	8.740×10^1
	$C_{0.8}SH$	2.810×10^2
	$C_3AFS_{0.84}H_{4.32}$	3.569×10^1
	Ettringite	9.440×10^{-1}
	Hydrotalcite	6.845×10^0
	Straetlingite	2.579×10^1
	Quartz	5.726×10^1
	Mullite	1.453×10^1
	FA_glass	9.888×10^1
	SF	5.186×10^1
KV	Montmorillonite(MgNa)	2.253×10^2
	Quartz	1.721×10^1
	Chalcedony	1.090×10^3
	Calcite	4.133×10^1
	Dolomite	2.243×10^1
	Albite	1.545×10^1
	Anorthite	1.456×10^1
	Analcime	2.586×10^1
	Pyrite	8.620×10^0

Table 5-5 解析に考慮した鉱物リスト.

共通	C-S-H / C-A-S-H	$C_{0.7}SH$, $C_{0.8}SH$, $C_{0.9}SH$, C_1SH , $C_{1.1}SH$, $C_{1.2}SH$, $C_{1.3}SH$, $C_{1.4}SH$, $C_{1.5}SH$, $C_{1.6}SH$, $C_{0.7}A_{0.01}SH$, $C_{0.8}A_{0.01}SH$, $C_{1.1}A_{0.01}SH$, $C_{1.2}A_{0.01}SH$, $C_{1.3}A_{0.01}SH$, $C_{1.4}A_{0.01}SH$, $C_{1.5}A_{0.01}SH$, $C_{1.6}A_{0.01}SH$, $C_{0.7}A_{0.025}SH$, $C_{0.8}A_{0.025}SH$, $C_{0.7}A_{0.05}SH$, $C_{0.8}A_{0.05}SH$
	AFm / AFt phase	C_4AH_{13} , C_4FH_{13} , Ettringite, Friedel_Salt, Hemicarboaluminate, Monocarboaluminate, Monosulfate(Fe), Monosulfoaluminate, Straetlingite
	M-S-H	$M_{0.75}SH$, $M_{1.5}SH$
	LDH	Hydrotalcite, Hydrotalcite(CO_3), $Mg_2AlC_{0.5}OH$, $Mg_2FeC_{0.5}OH$, $Mg_3AlC_{0.5}OH$, $Mg_3FeC_{0.5}OH$, M_4AsH_9 , M_6AsH_{11} , M_8AsH_{13}
	Zeolite	Analcime
	Carbonate phase	Aragonite, Calcite, Dolomite
	(Si-)Hydrogarnet	KatoiteSi1
	Hydroxide phase	Brucite
	Other	Gypsum, Quartz (OPC をのぞく)
OPC / HFSC のみ	(Si-)Hydrogarnet	$C_3AFS_{0.84}H_{4.32}$
	Hydroxide phase	Portlandite
	Other	Pyrophyllite, Mullite (HFSC のみ)
KV のみ	Clay mineral	Montmorillonite(MgNa)
	Zeolite	Heulandite(Ca), Heulandite(Na), Phillipsite(Ca), Phillipsite(K), Phillipsite(Na)
	Silicate phase	Albite(low), Anorthite, Chalcedony
	Other	Pyrite

Table 5-6 解析におけるベントナイト中の交換性陽イオン組成.*

(単位 : meq/100g_bentonite)

XNa	51.4
XK	0.6
X2Ca	7.4
X2Mg	0.7
XH	0

*小田&柴田, 1999 をもとに作成

Table 5-7 解析に考慮したイオン交換選択係数.*

	log K
2XNa-X2Ca	0.69
XNa-XK	0.42
2XNa-X2Mg	0.67
XNa-XH	1.88

*小田&柴田, 1999 をもとに作成

5.3 結果

5.3.1 固相分析

変質試験前後の各試料の X 線 CT 像を Figure 5-4 に、平均 CT 値プロファイルを図 5-5 に示す。変質試験前の KV-OPC_Initial 試料や KV-HFSC_Initial 試料では第 4 章における測定結果と同様に、OPC ペースト領域はベントナイト領域よりも CT 値が有意に高く、HFSC ペースト領域はベントナイト領域と CT 値が同等であることが確認され、各領域内では概ね均質であった。OPC ペーストを人工海水との接液面とした OPC-KV_6m 試料では、OPC ペースト側では接触界面から約 3 mm までの領域で CT 値が低下した一方、ベントナイト側では接触界面から約 2 mm までの領域で CT 値の増加が生じた。これは OPC ペースト側の接触界面付近でのセメント水和物の溶脱に伴う密度低下と、ベントナイト側の接触界面付近での二次鉱物生成による密度増加を示していると考えられる。ベントナイトを人工海水との接液面とした KV-OPC_6m 試料では、OPC-KV_6m 試料と同様に OPC ペースト側の接触界面から約 2 mm までの領域で CT 値の低下が確認されたが、ベントナイト側での CT 値の増加は接触界面近傍に限定された。また、ベントナイト側の接触界面から 1 mm 付近では CT 値の低下が見られた。HFSC ペーストを人工海水との接液面とした HFSC-KV_6m 試料では、HFSC ペースト側とベントナイト側の両側において接触界面から約 1 mm までの領域で CT 値の低下が生じた。またベントナイトを人工海水との接液面とした KV-HFSC_6m 試料では、HFSC ペースト側の接触界面から約 2 mm までの領域では CT 値の低下が確認されたが、ベントナイト側では CT 値の変化は見られなかった。このように HFSC ペーストを用いた試料ではベントナイト側での CT 値の増加、すなわち二次鉱物生成に伴う密度増加は確認されなかった。

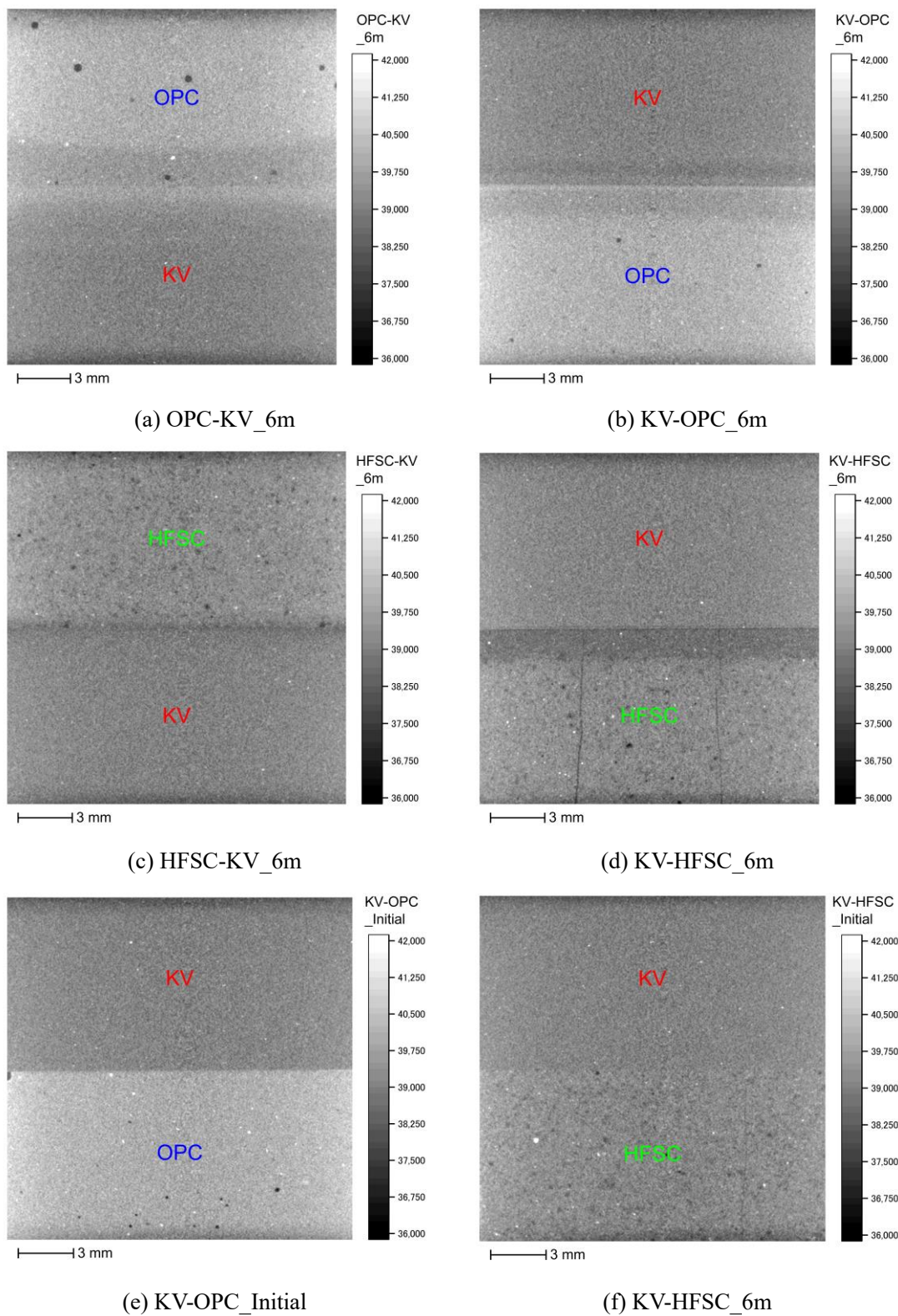
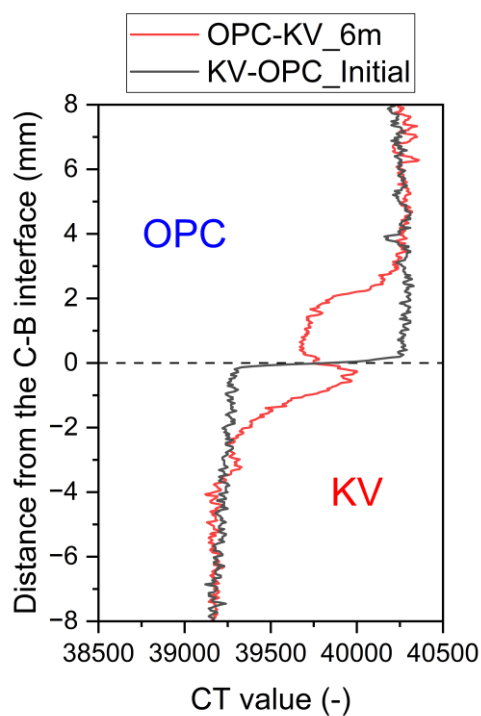
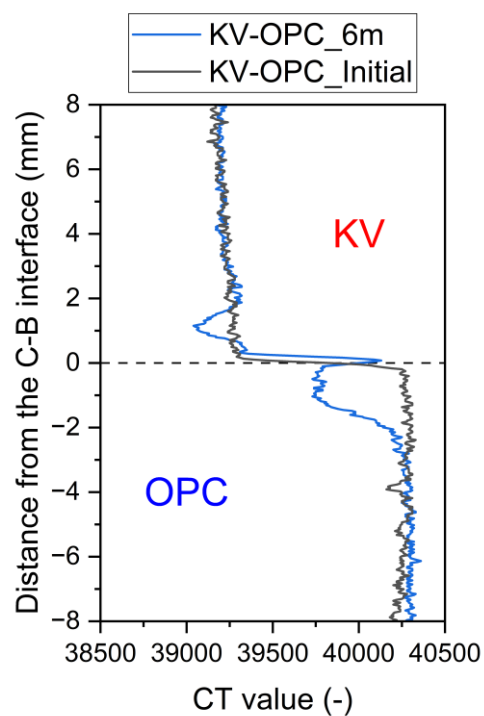


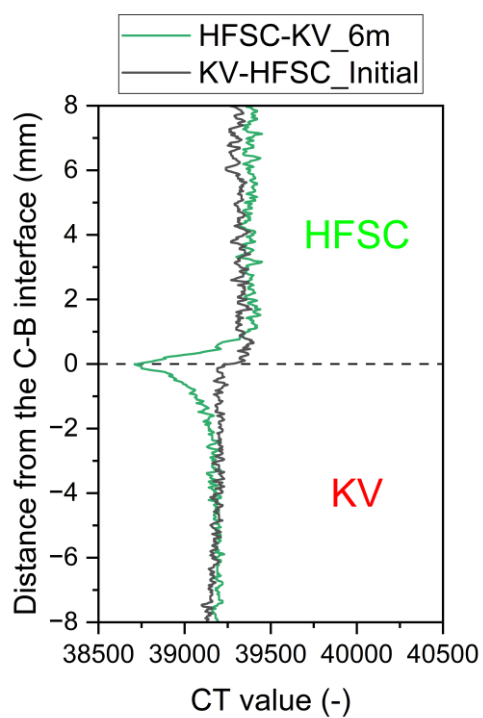
Figure 5-4 変質試験前後の接触試料断面の X 線 CT 像。
(人工海水との接液面は各画像上側に位置する)



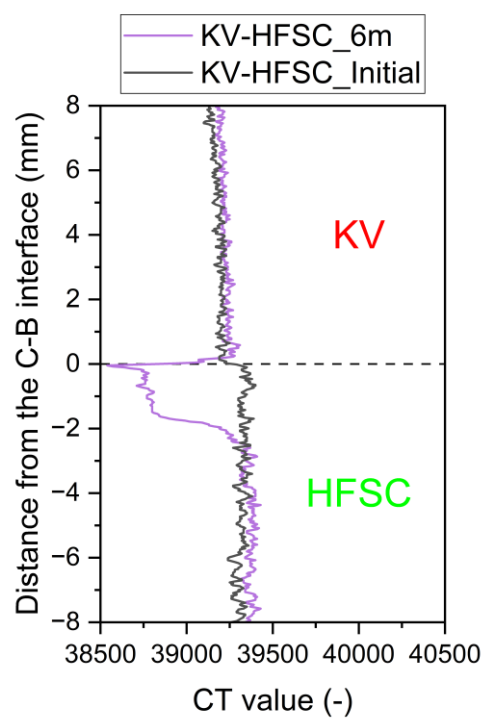
(a) OPC-KV_6m vs KV-OPC_Initial



(b) KV-OPC_6m vs KV-OPC_Initial



(c) HFSC-KV_6m vs KV-HFSC_Initial



(d) KV-HFSC_6m vs KV-HFSC_Initial

Figure 5-5 変質試験前後の接触試料断面の平均 CT 値プロファイル.

(人工海水との接液面は各グラフ上側に位置する)

変質試験後の各試料の EPMA により測定した主要元素 (Ca, Si, Al, Mg) の平均濃度プロファイルを Figure 5-6 に示す。OPC-KV_6m 試料では、OPC ペーストの海水接液面から約 1 mm の領域および接触界面から約 3 mm の領域で Ca の濃度低下が見られたほか、ベントナイト側の接触界面から約 3 mm の領域で Ca の濃集が認められた。前者はセメント水和物からの Ca 溶脱に、後者は OPC ペーストの溶脱に伴い供給された Ca による二次鉱物生成にそれぞれ起因したものと推察される。Ca の平均濃度プロファイルは前述した CT 値の平均プロファイルとよく一致しており、固相中の Ca 濃度変化が接触試料の密度変化に強く影響を及ぼすことが示唆された。ベントナイト側を人工海水との接液面とした KV-OPC_6m 試料では、OPC ペースト側の接触界面から約 2 mm の領域で Ca 濃度の低下が見られたほか、ベントナイト側の接触界面付近において Ca 濃集が確認され、これらは CT 値の平均プロファイルと整合した。また、X 線 CT 分析結果において密度低下が確認されたベントナイト側の接触界面から約 1 mm 付近では Mg の濃集が認められ、Mg を含む二次鉱物の生成が密度変化に影響を及ぼした可能性が示唆された。HFSC-KV_6m 試料では、OPC-KV_6m 試料と同様に HFSC ペーストの海水接液面から約 1 mm の領域および接触界面から約 1 mm の領域で Ca の濃度低下が見られ、セメント水和物の溶脱が示唆された。加えて、HFSC ペースト側の接触界面から約 1 mm の領域ではわずかに Mg の濃集が認められた。一方、ベントナイト側ではいずれの元素においても顕著な濃度変化は認められなかった。KV-HFSC_6m 試料では、HFSC ペースト側の接触界面から約 2 mm の領域で Ca 濃度の低下が見られ、同領域において Mg の濃集が確認された。この領域では、X 線 CT 分析結果から密度の低下が確認されており、Mg を含む二次鉱物の生成よりも Ca を含むセメント水和物の溶脱が密度変化により大きな影響を与えることが推察された。ベントナイト側では HFSC-KV_6m 試料と同様、いずれの元素においても顕著な濃度変化は認められず、HFSC ペーストを用いた場合は、接触するベントナイト側での固相化学組成に大きな影響を及ぼさないと考えられる。

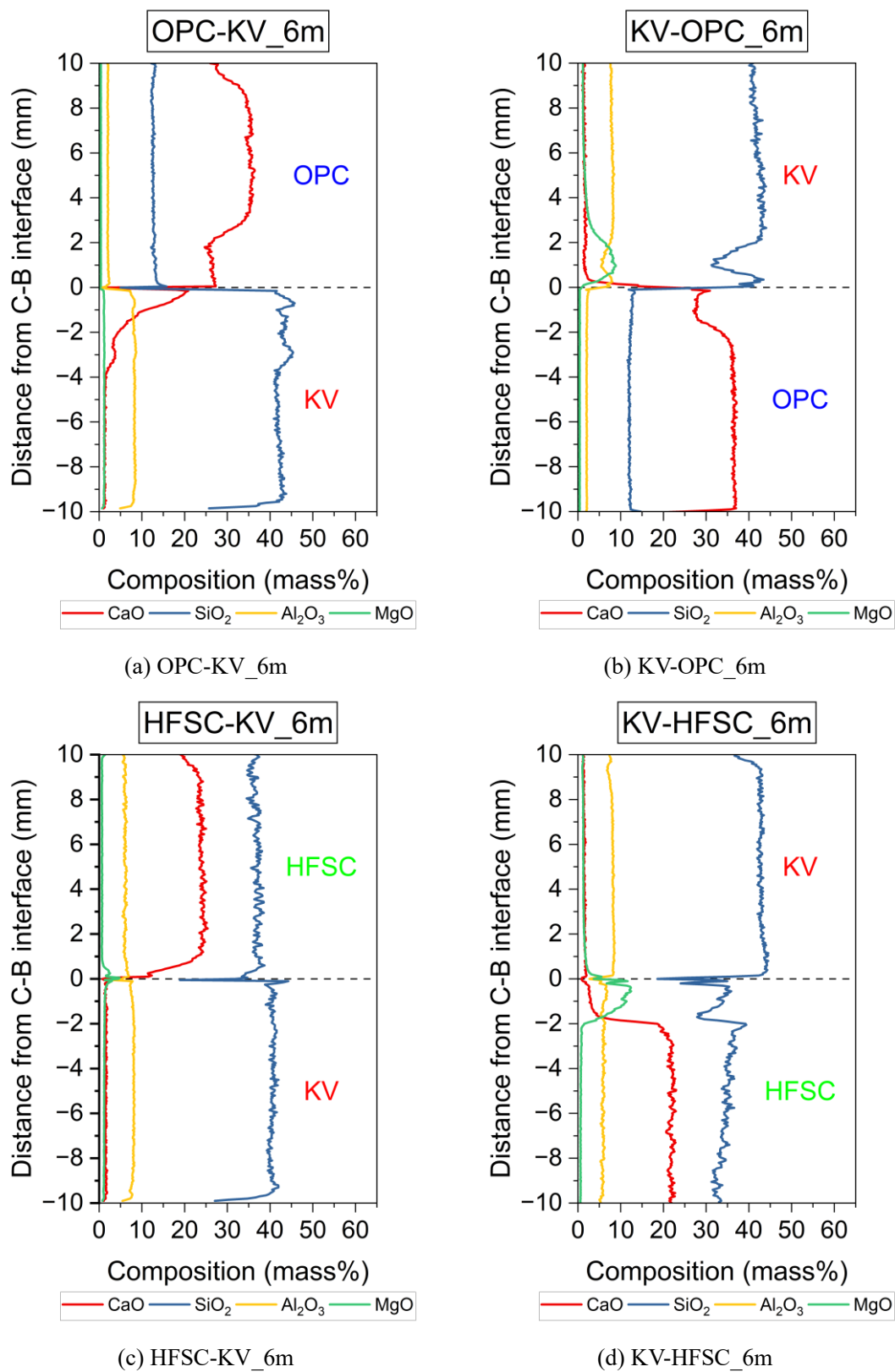
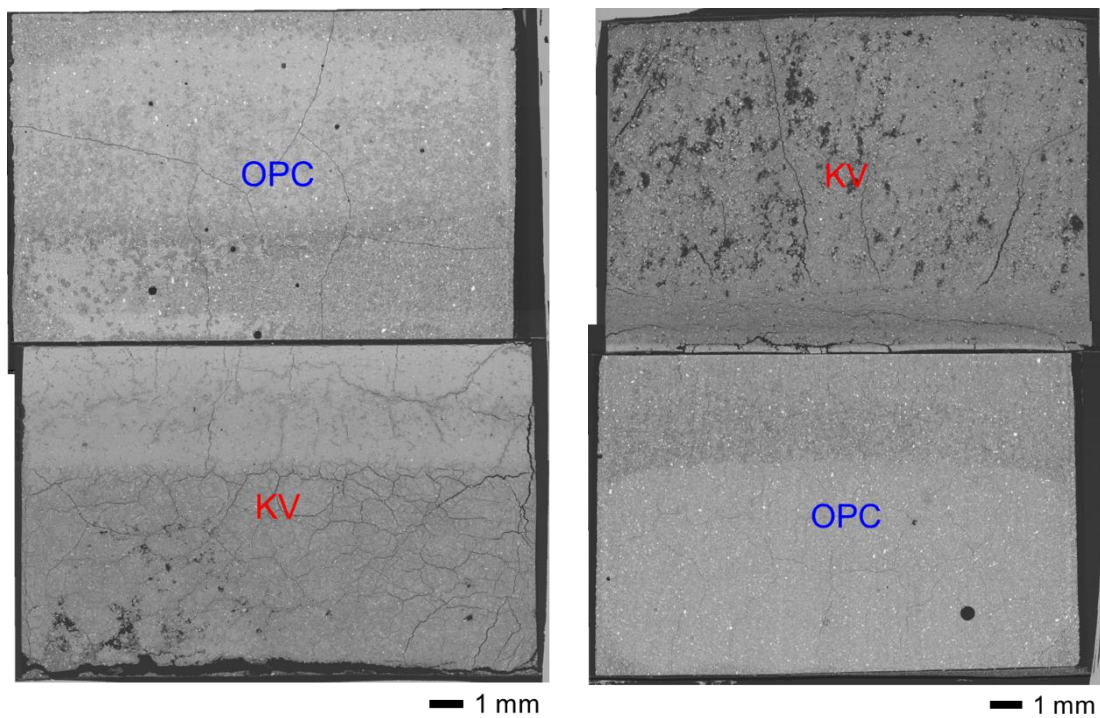


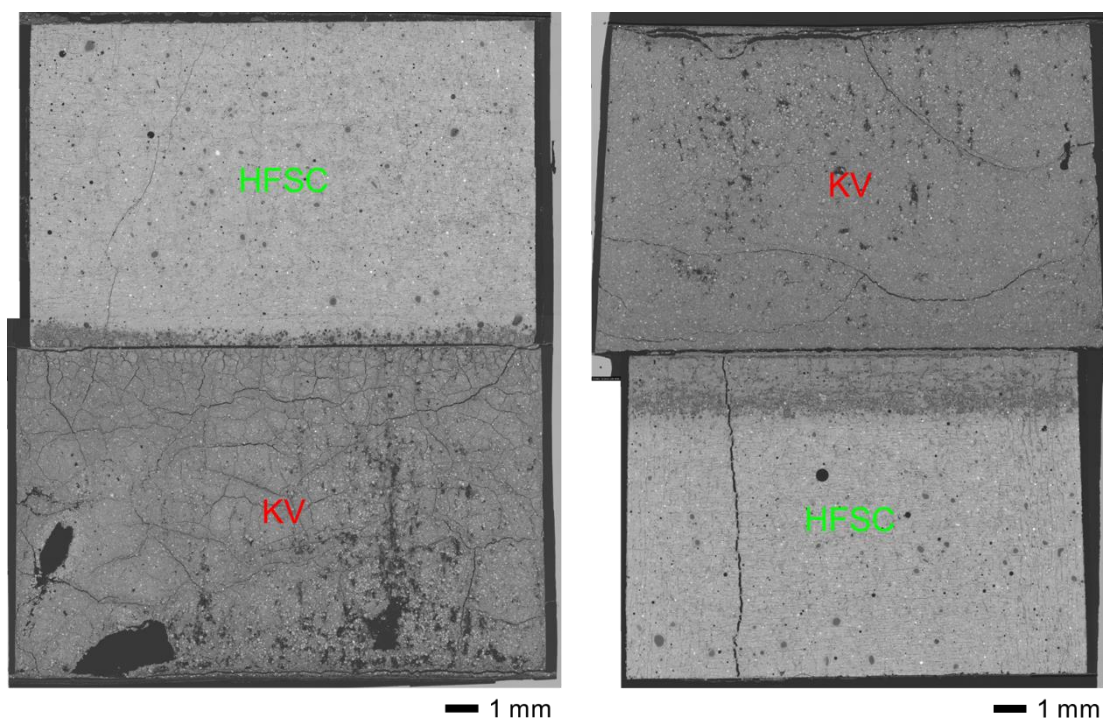
Figure 5-6 変質試験後の接触試料断面の主要元素の平均濃度プロファイル。
(人工海水との接液面は各グラフ上側に位置する)

変質試験後試料の研磨薄片において、輝度、コントラスト一定の条件の下、倍率 50 倍で撮影した反射電子像を結合して作成した試料全体像を Figure 5-7 に示す。OPC-KV_6m 試料の OPC ペースト側では、EPMA 分析結果で Ca 濃度の低下が確認された海水接液面から約 1 mm までの領域および接触界面から約 3 mm までの領域において、セメント水和物の溶脱に伴い微細構造が疎に変化した。一方、Ca の濃集が見られたベントナイト側の接触界面から約 3 mm までの領域では、第 4 章の OPC+KV_6m 試料と同様に、他のベントナイト領域よりも白く明るくなっており、Ca を含む二次鉱物によるセメンテーションによって微細構造は密実になった。これらの変化は X 線 CT 分析結果と整合した。KV-OPC_6m 試料においても OPC ペースト側では Ca 濃度の低下した領域で微細構造が疎に変化し、ベントナイト側の接触界面近傍では密実な組織の形成が認められた。また、ベントナイト側の接触界面から約 1 mm 付近では微細構造が疎になり、亀裂が多く確認されており、X 線 CT 分析結果とよく一致した。HFSC-KV_6m 試料および KV-HFSC_6m 試料では、Ca 濃度の低下した HFSC ペースト側の接触界面付近では、セメント水和物の溶脱に伴って微細構造が疎に変化したものの、ベントナイト側では微細構造の変化は認められなかった。



(a) OPC-KV_6m

(b) KV-OPC_6m

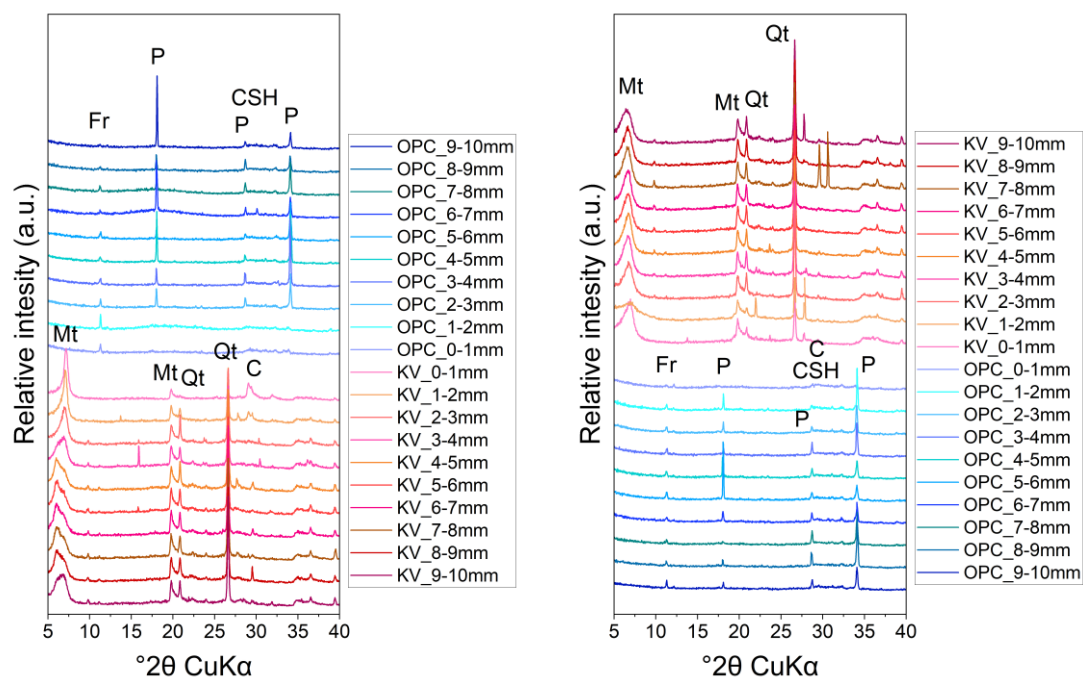


(c) HFSC-KV_6m

(d) KV-HFSC_6m

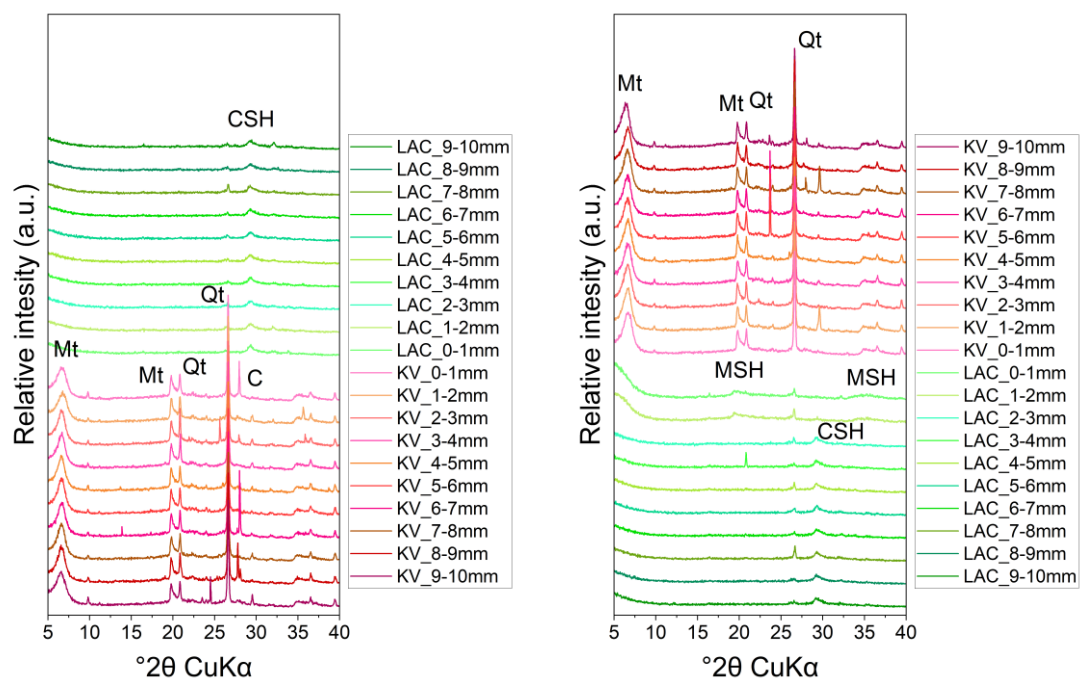
Figure 5-7 変質試験後の接触試料断面の試料全体像（反射電子像）。
（人工海水との接液面は各画像上側に位置する）

変質試験後の各試料の XRD パターンを Figure 5-8 に示す。 μ -XRD 分析は、回収した固相試料を樹脂包埋して作製した研磨片を用い、細く絞った X 線を試料表面の微小領域に照射しているため、測定結果には測定箇所によるばらつきや配向の影響が含まれている。OPC-KV_6m 試料のうち、OPC ペースト側では接触界面から 2 mm までの領域ではポルトランドイトの回折ピークが消失しており、EPMA 分析で見られた Ca 濃度の低下と整合した。またベントナイト側の接触界面から 2mm までの領域では、C-S-H とみられる回折ピークが出現した他、モンモリロナイトの 001 反射を示す 5~7° 付近の回折ピークの形状やピーク位置が深度によって変化した。このピークシフトは層間陽イオンの組成変化の影響を受けた可能性に加え、生成した C-S-H の 002 反射の寄与が含まれている可能性も考えられる。KV-OPC_6m 試料では、OPC ペースト側の接触界面から 1 mm までの領域ではポルトランドイトの回折ピークが消失した。モンモリロナイトの 001 反射を示す 5~7° 付近の回折ピークは、ピークがブロードになり、ピーク強度が低下した接触界面から 1~2 mm を除き、ピーク形状やピーク位置に変化は見られなかった。HFSC-KV_6m 試料では、HFSC ペーストとベントナイトの両方において顕著な XRD パターンの変化は見られなかった。KV-HFSC_6m 試料のうち、ベントナイト側では XRD パターンに顕著な変化は見られなかった一方、HFSC ペースト側の接触界面から 2 mm までの領域では、C-S-H の回折ピークが消失し、新たに M-S-H の回折ピークが認められた。



(a) OPC-KV_6m

(b) KV-OPC_6m



(c) HFSC-KV_6m

(d) KV-HFSC_6m

Figure 5-8 変質試験後の接触試料の μ -XRD パターン.

(人工海水との接液面は各グラフ上側に位置する)

凡例 : Mt: montmorillonite, CSH: calcium silicate hydrate (C-S-H), C: calcite, Fr: Friedel's salt, MSH: magnesium silicate hydrate (M-S-H), P: portlandite, Qt: quartz.

変質試験後の各試料の IR スペクトルを比較したグラフを Figure 5-9 および Figure 5-10 に示す。OPC-KV_6m 試料のうち、OPC ペースト側では、700~1200 cm^{-1} の範囲ではスペクトル変化は認められなかったが、3000~3800 cm^{-1} の範囲では、最も接触界面に近い「OPC-A」において水酸化カルシウムの O-H 伸縮振動に起因した 3640 cm^{-1} のピークが消失した。これは他の分析で確認されたポルトランダイトの溶脱と整合する結果であった。ベントナイト側では、接触界面に近い「KV-a」および「KV-b」では 960 cm^{-1} 付近に C-S-H 中の Si-O 伸縮振動に起因したピークが認められた。この領域では Ca を含む二次鉱物によるセメンテーションが生じていることが他の分析により確認されており、この二次鉱物は主に C-S-H であることが示された。また最も接触界面に近い「KV-a」では 873 cm^{-1} 付近にピークが認められ、カルサイトの生成も生じていることが示された。3000~3800 cm^{-1} の範囲では、すべてのスペクトルに 3620 cm^{-1} 付近にモンモリロナイト中の O-H 伸縮振動に起因したピークが認められたが、顕著なスペクトル変化は認められなかった。KV-OPC_6m 試料の OPC ペースト側では、最も接触界面に近い「OPC-A」において 873 cm^{-1} 付近のカルサイトのピークが他の領域に比べ明瞭であったほか、OPC-KV_6m 試料と同様に 3640 cm^{-1} 付近のポルトランダイトのピークが消失した。ベントナイト側では、接触界面に近い「KV-a」で 960 cm^{-1} 付近に C-S-H のピークが認められ、接触界面に近い「KV-a」および「KV-b」では 873 cm^{-1} 付近にカルサイトのピークが認められた。3000~3800 cm^{-1} の範囲では、すべてのスペクトルに 3620 cm^{-1} 付近にモンモリロナイトのピークが認められたほか、「KV-a」および「KV-b」では 3700 cm^{-1} 付近にピークが出現した。結晶性の低い M-S-H や Mg に富む結晶相（緑泥石様鉱物、ブルーサイト、三八面体スメクタイト等）中の Mg-OH 伸縮振動に伴うピークがこの範囲に生じることが報告されており（Nied et al., 2016; Cuevas et al., 2018; González-Santamaría et al., 2021）、この領域では EPMA 分析によって Mg の濃集が認められているほか、 μ -XRD 分析ではブルーサイトの回折ピークが同定されておらず、Mg 含有ケイ酸塩鉱物の生成を示唆している。HFSC-KV_6m 試料では、HFSC ペースト側、ベントナイト側の両方で顕著なスペ

クトル変化は確認されなかった。KV-HFSC_6m 試料では、ベントナイト側ではスペクトル変化が確認されなかった一方、HFSC ペースト側の最も接触界面に近い「HFSC-A」では、Si-O 伸縮振動に起因したピークが高波数側にシフトし、その形状も大きく変化した。この領域では μ -XRD 分析においても C-S-H の溶脱と M-S-H の生成が確認されており、ピークのシフトはこの鉱物変遷によるものであると考えられる。

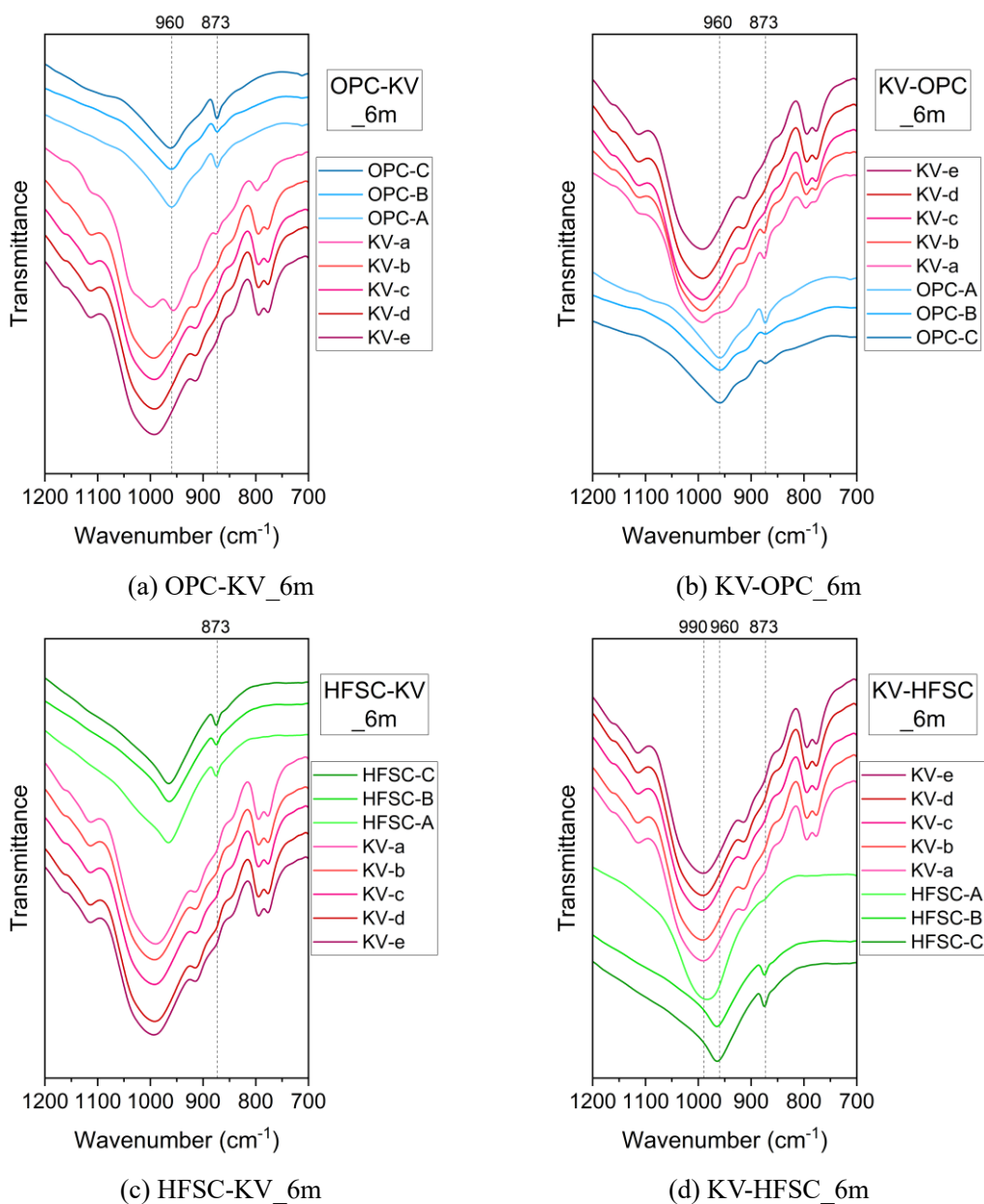


Figure 5-9 変質試験後の接触試料の ATR-FT-IR スペクトル ($700 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) .
(人工海水との接液面は各グラフ上側に位置する)

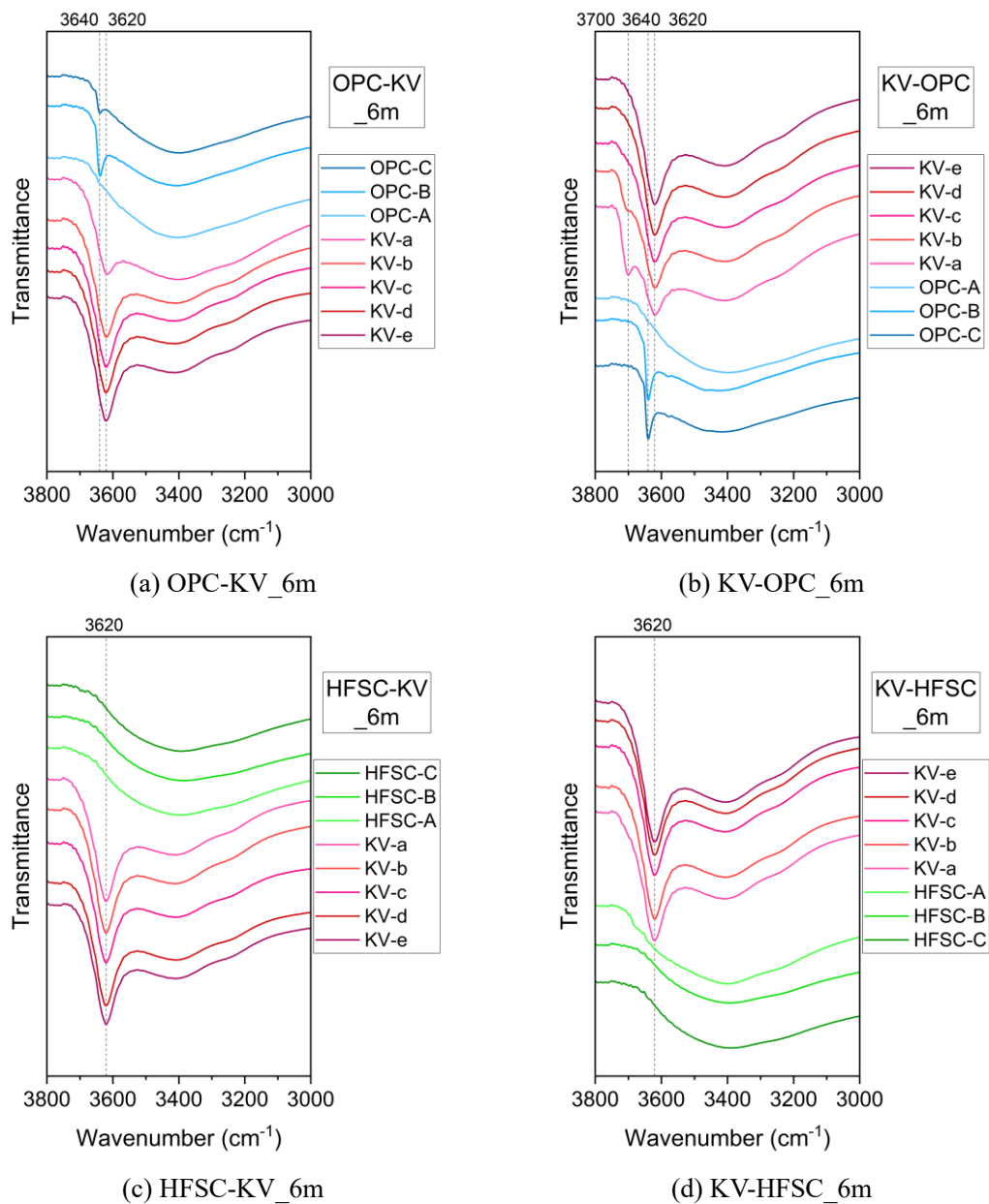


Figure 5-10 変質試験後の接触試料の ATR-FT-IR スペクトル (3600~3800 cm^{-1}) .
(人工海水との接液面は各グラフ上側に位置する)

変質試験後試料の浸出陽イオン分析結果から求めたモンモリロナイト層間の交換性陽イオン割合を Figure 5-11 に示す。Figure 5-11 には、本試験試料の分析結果に加え、山本ら, 2022 で報告されたクニゲル V1 (KV_Ini.) および海水平衡処理を行ったクニゲル V1 (KV_SW) のデータを比較として併記した。なお、本試験試料の浸出陽イオン量の合計は 73.1~87.7 meq/100g であり、試験前のクニゲル V1 の陽イオン交換容量と概ね同程度であったほか、接触界面からの距離と浸出陽イオン量の総量の間には相関は見られず、試料中のモンモリロナイトの含有量に顕著な変化がないことが示唆された。クニゲル V1 は Na 型ベントナイトであるため、層間陽イオンの大部分が Na で占有されており、次いで Ca が多く、Mg と K の存在割合は非常に小さい。山本ら, 2022 は、クニゲル V1 に対して人工海水を用いたイオン交換処理を行い、作製した海水と平衡状態でのクニゲル V1 では層間陽イオンの Na と海水中の Mg がイオン交換し、層間陽イオンの存在割合が Na、Mg>Ca>K の順に変化することを報告した。OPC ペーストに接触したベントナイト (OPC-KV_6m、KV-OPC_6m) では、層間の Na が Ca とイオン交換しており、OPC ペーストとの接触界面に近いほど層間の Ca の存在割合が増加した。K の存在割合も「KV_Ini.」から増加しており、接触界面からの距離に関わらず、海水によってイオン交換処理を行った「KV_SW」中の存在割合と概ね同等であった。Mg はいずれの試料においても「KV_Ini.」から存在割合が減少しており、ほとんど含まれていないことが示された。HFSC ペーストに接触したベントナイト (HFSC-KV_6m、KV_HFSC_6m) においても層間の Na と Ca のイオン交換が生じ、Ca の存在割合が増加した。K の存在割合は OPC ペーストに接触した試料と同様に、「KV_Ini.」での存在割合から増加し、「KV_SW」と同等になったほか、Mg の存在割合も「KV_Ini.」での存在割合から増加した。また使用したセメント種類によらず、ベントナイトが海水との接液界面側に位置する試料 (KV-OPC_6m、KV-HFSC_6m) では、セメントが接液界面側に位置する試料 (OPC-KV_6m、HFSC-KV_6m) に比べ、層間の Ca の存在割合が大きくなる傾向が確認された。

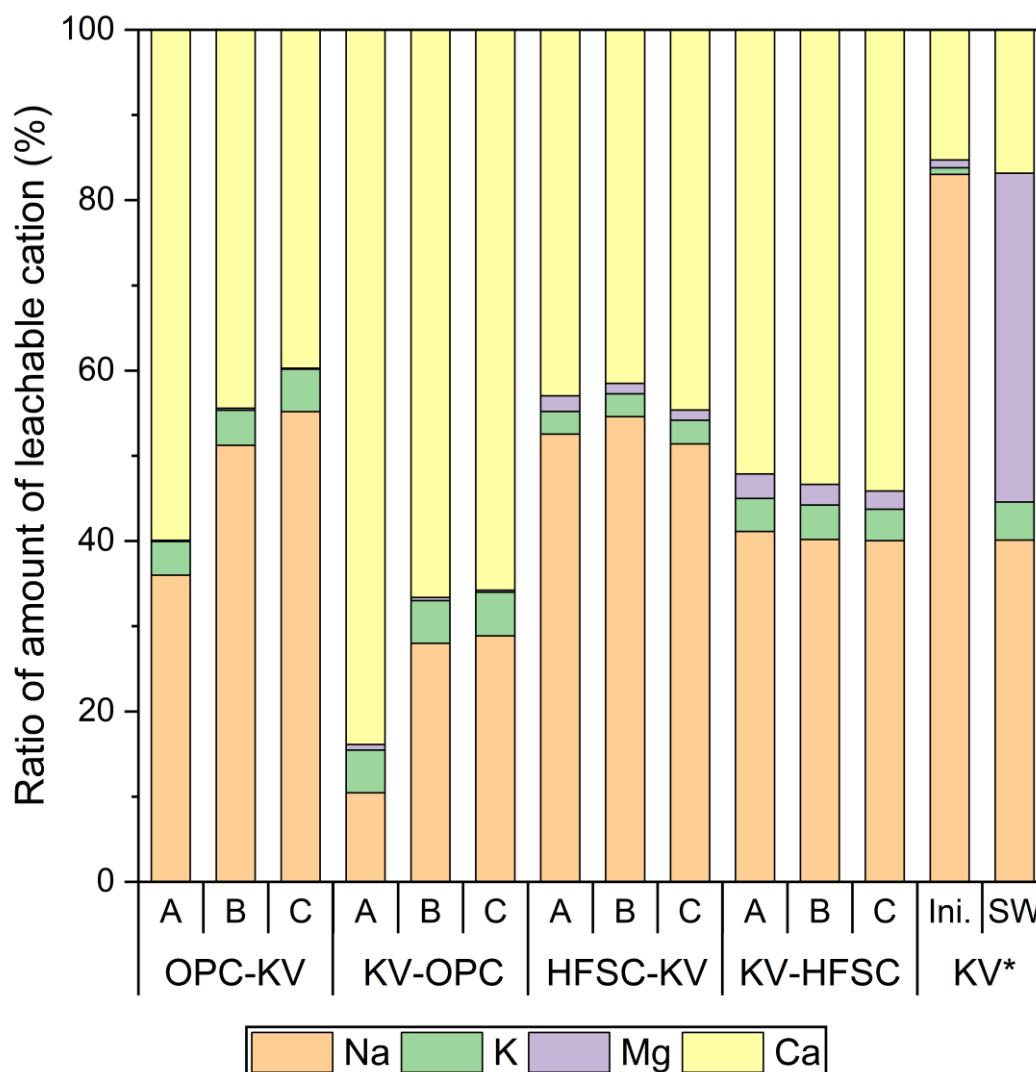


Figure 5-11 変質試験後の接触試料の浸出陽イオン組成.

* 「KV_Ini.」 および 「KV_SW」 は、山本ら, 2022 のデータをもとに作成

5.3.2 熱力学相平衡計算

1次元反応輸送モデリングにより計算された、60°C、接触期間 3,000 年間の条件における海水共存下のセメントペースト (OPC および HFSC) - ベントナイト界面での鉱物相変化を Figure 5-12 および Figure 5-13 に、間隙水の pH および主要元素 (Ca、Si、Mg) 濃度の変化を Figure 5-14 に、ベントナイト中の交換性陽イオン組成の変化を Figure 5-15 にそれぞれ示す。OPC ペーストとベントナイトの接触界面では、OPC ペースト側において、ポルトラン

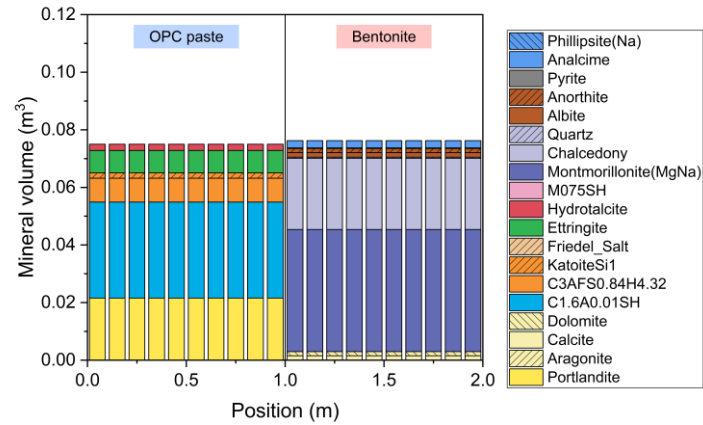
ダイトの溶解が確認され、界面付近ではセメントペーストの体積が減少する傾向であった。一方、ベントナイト側では、モンモリロナイトや随伴鉱物であるシリカ質鉱物の溶解とともに、界面近傍でシリケート水和物である C-S-H や M-S-H、ゼオライト鉱物であるフィリップサイトの生成が生じており、界面近傍では体積増加が顕著であった。今回実施した解析では、二次鉱物の生成による間隙率変化に関わらず拡散係数を一定としたが、間隙率の低下は物質の移動を抑制すると考えられ、時間の経過によって二次鉱物の沈殿が増加することで、変質反応の進行は緩やかになることが示唆された。熱力学相平衡計算によって予想された変質反応は、本章での実験で観察されたものと概ね同様の傾向であったが、計算結果ではベントナイト側において生成が顕著であったゼオライト鉱物は、実験ではほとんど確認されなかった。実験でも観察された C-S-H や M-S-H といったシリケート水和物は熱力学的準安定相であり、計算ではより安定なゼオライト鉱物の生成が顕著となったが、シリケート水和物の生成速度がゼオライト鉱物よりも速く、実験ではシリケート鉱物の生成が速度論的に優勢となったものと推察された。そのため、長期変質挙動の予測精度の向上のためには、非晶質シリケート水和物の生成および安定相への鉱物相変化に関する知見の拡充と、それらの変化を表現可能な速度論データの整備が必要であることが示された。

HFSC ペーストとベントナイトの接触界面では、HFSC ペースト側において、ポズラン反応の進展によって未反応であった SF や FA のガラス相が溶解し、C-(A-)S-H の Ca/Si モル比がさらに低下した。ベントナイトとの接触界面近傍や海水との接液面近傍では C-(A-)S-H が溶解し、代わりに生成した M-S-H の生成量が経時的に増加したものの、体積変化の観点ではセメント水和物の溶脱の影響が大きく、セメントペーストの体積は低下傾向であった。ベントナイト側では、時間の経過とともにベントナイトの一次鉱物の溶解とゼオライト鉱物の生成が生じたが、反応は非常に緩やかであり、体積変化もほとんど生じなかった。HFSC ペーストとベントナイトの接触界面では、セメント側におけるセメント水和物の溶解による変質が主であり、ベントナイト側での鉱物相変化はほとんど生じないことは実験で観察

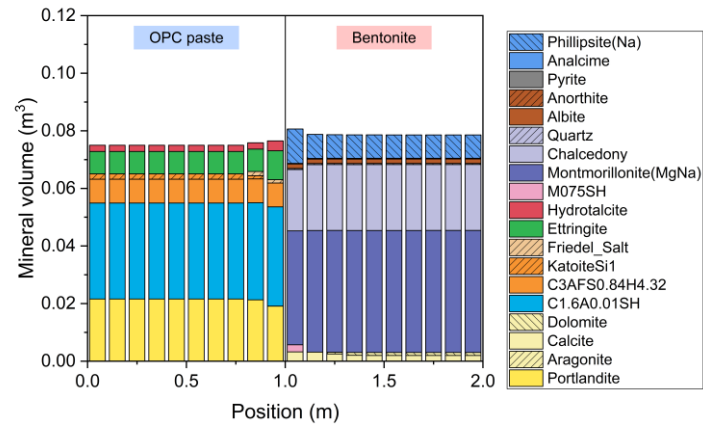
された反応と整合した。

本章における変質試験でも確認されたように、Mg を含む二次鉱物である M-S-H は、高アルカリ性の OPC ペーストを用いた場合はベントナイト側の界面近傍で、低アルカリ性の HFSC ペーストではセメントペースト側の界面近傍でそれぞれ沈殿することが計算結果においても示された。このような生成箇所の違いは、高 pH フロントの形成位置の違いによるものと実験結果より推察されている。Figure 5-14 に示した間隙水の pH 変化から、OPC ペーストを用いた場合はベントナイト側に高 pH フロントが存在するものの、HFSC ペーストを用いた場合はセメントペースト側に高 pH フロントが存在しており、M-S-H の生成位置と一致することが示された。

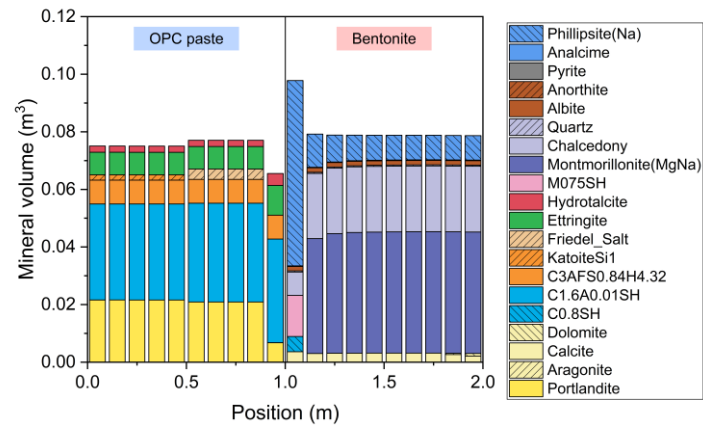
交換性陽イオン組成の変化は、セメント種類の違いによらず Ca イオンの存在割合が接触界面に近い側から経時的に増加し、最終的にはある値に収束する傾向を示しており、Figure 5-14 に示す間隙水中の Ca 濃度の変化と良く対応した。これはセメントペーストから溶脱した Ca イオンがベントナイト側に拡散し、間隙水中の Ca 濃度が増加することでイオン交換が生じた結果、ベントナイトの Ca 型化が進んだものと考えられる。変質試験においても同様の傾向は見られたが、交換性陽イオンに占める Ca イオンの割合は、変質試験では OPC ペーストを用いた場合の方が HFSC ペーストを用いた場合に比べて大きくなった一方、計算結果ではその大小関係が逆転した。今回実施した一次元反応輸送モデリングは、セメントペーストと圧縮ベントナイトの接触界面における変質反応の概要を確認することを目的としており、拡散係数や一部鉱物の溶解速度式といったパラメータには推定値や仮定値を使用した。また今回使用したベントナイトのイオン交換選択係数は、稀薄溶液を用いた条件で取得されたデータであるが、圧縮したベントナイト中ではイオン交換選択係数が変化することを報告した研究例も存在する（産業技術総合研究所ら, 2023）。このような計算パラメータの設定方法によって実験結果と計算結果の間での差異が生じたものと推察され、パラメータの精緻化によって精度の高い変質反応の予測が可能になるものと考えられる。



(a) OPC-KV_0y



(b) OPC-KV_300y

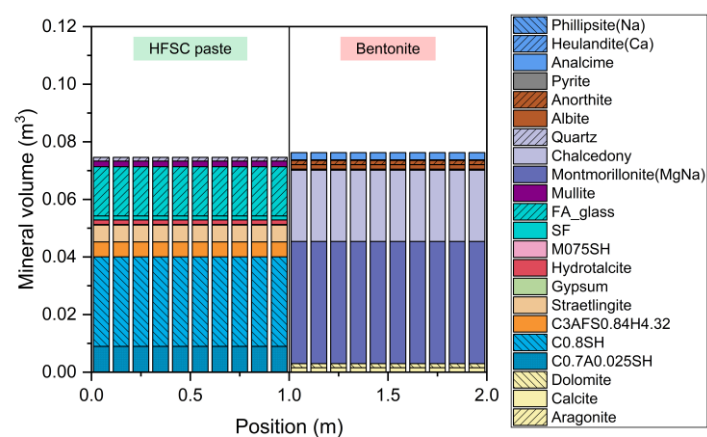


(c) OPC-KV_3,000y

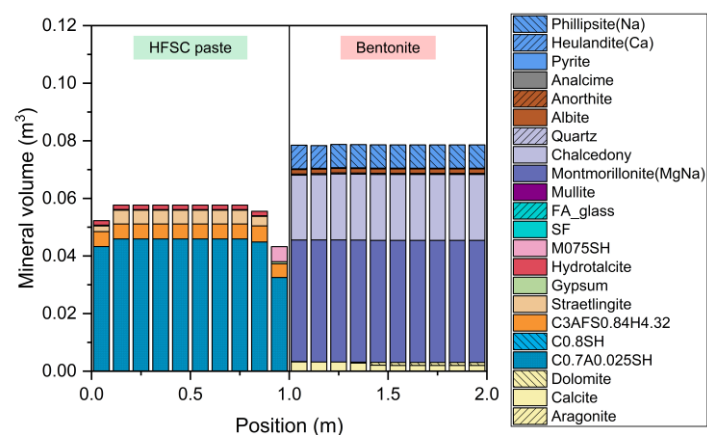
Figure 5-12 OPC-KV 接触試料における鉱物相組成の長期変化の計算結果 (60°C条件) .

凡例 : C3AFS0.84H4.32: siliceous hydrogarnet; C0.8SH: C-S-H (Ca/Si = 0.8);

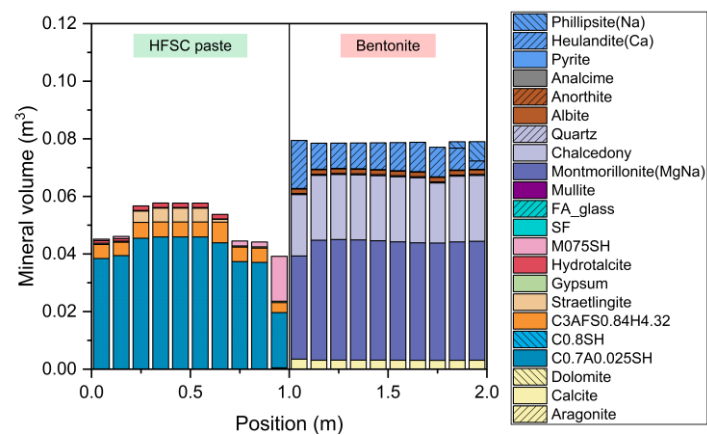
C1.6A0.01SH: C-A-S-H (Ca/Si = 1.6, Al/Si = 0.01); M075SH: M-S-H (Mg/Si = 0.75).



(a) HFSC-KV_0y



(b) HFSC-KV_300y



(c) HFSC-KV_3,000y

Figure 5-13 HFSC-KV 接触試料における鉱物相組成の長期変化の計算結果 (60°C条件) .

凡例 : C3AFS0.84H4.32: siliceous hydrogarnet; C0.8SH: C-S-H (Ca/Si = 0.8);

C0.7A0.025SH: C-A-S-H (Ca/Si = 0.7, Al/Si = 0.025); M075SH: M-S-H (Mg/Si = 0.75).

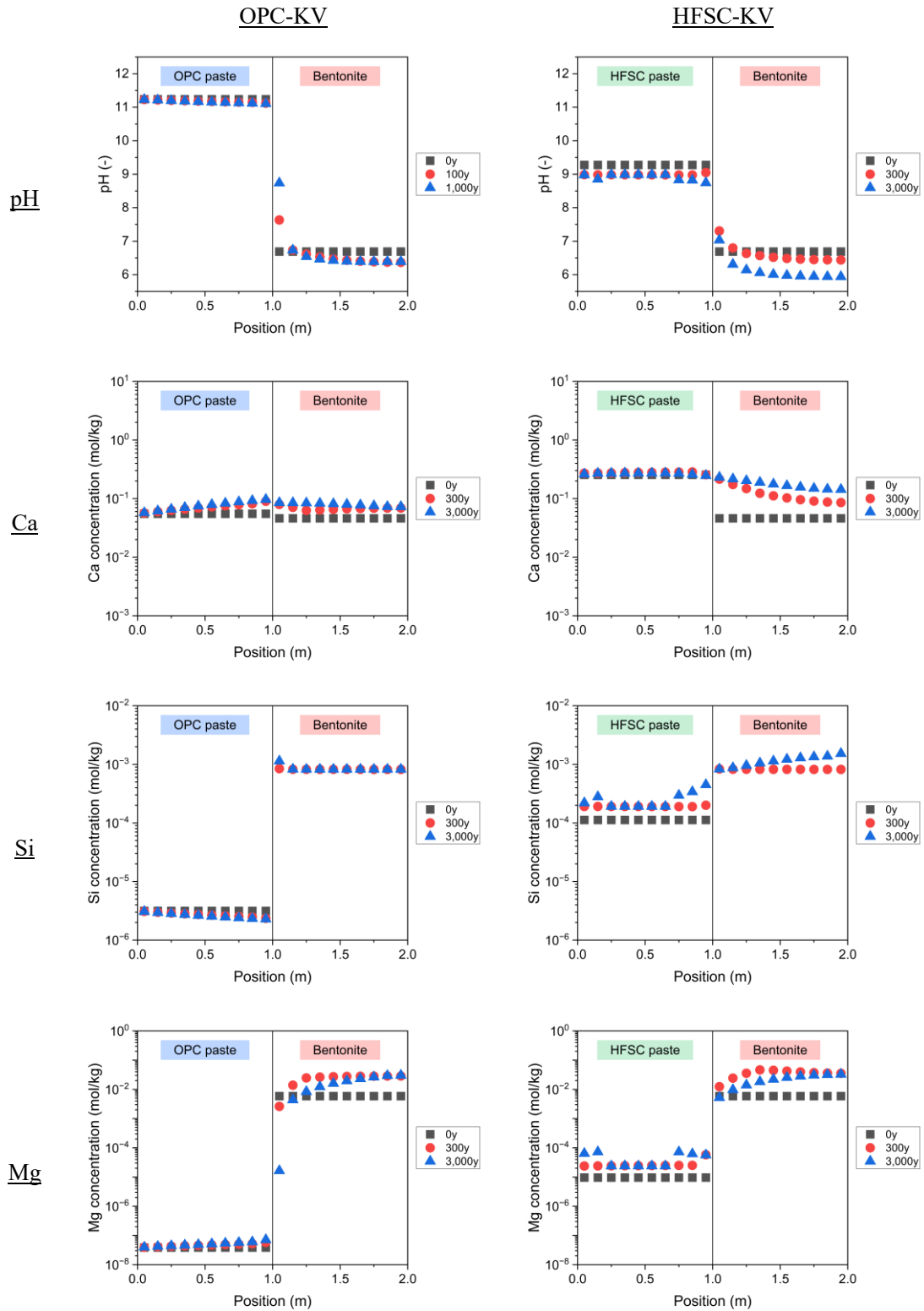
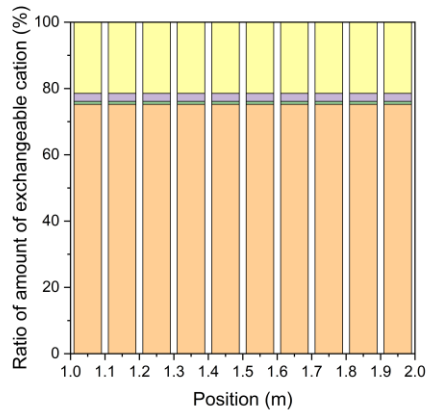
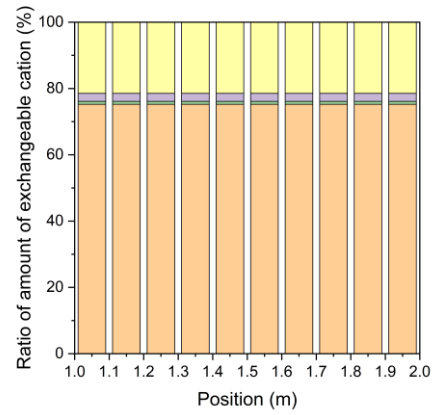


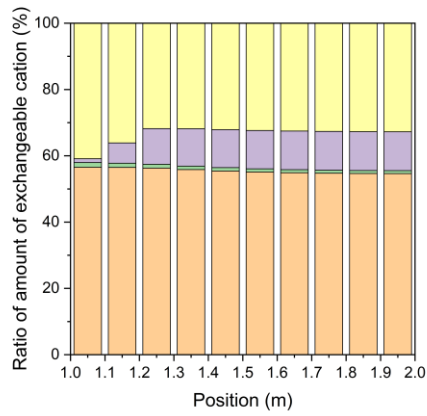
Figure 5-14 接触試料中の間隙水 pH および元素濃度の長期変化の計算結果（60°C条件）。
（左列：OPC-KV 接触試料、右列：HFSC-KV 接触試料）



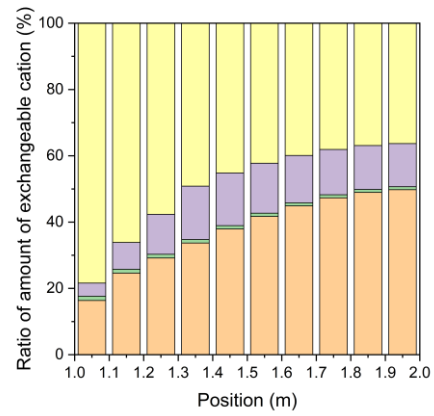
(a) OPC-KV_0y



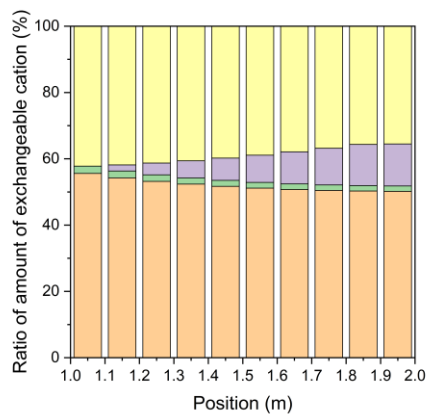
(b) HFSC-KV_0y



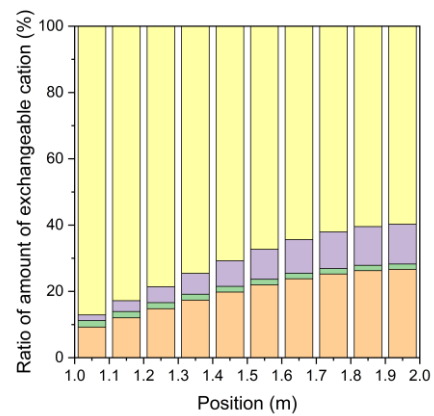
(c) OPC-KV_300y



(d) HFSC-KV_300y



(e) OPC-KV_3,000y



(f) HFSC-KV_3,000y

Figure 5-15 ベントナイト中の交換性陽イオン組成の長期変化の計算結果（60℃条件）．
（左列：OPC-KV 接触試料、右列：HFSC-KV 接触試料）

5.4 考察

5.4.1 セメント - ベントナイト界面での相互作用に及ぼす海水の浸透経路の影響

本試験では、接触試料の片側のみが海水と接液するよう設定しており、海水との接液面がセメントペーストである試料とベントナイトである試料における鉱物相変化を比較することで、海水がセメント - ベントナイト接触界面に達するまでの浸透経路に位置する材料の違いが接触界面での相互作用に及ぼす影響を確認した。

OPC ペーストとベントナイトの組み合わせでは接液面側の材料種類によらず、接触界面から OPC ペースト側の約 3 mm の範囲で Ca の溶脱が生じており、Ca の溶脱域では X 線 CT 分析によって密度低下が生じていることが確認された。同様の現象は第 4 章でも確認されており、ベントナイト側での C-S-H の生成が予想され、接液面が OPC ペーストである OPC-KV_6m 試料では、接触界面からベントナイト側に Ca が拡散し、C-S-H の生成が確認された。一方、接液面がベントナイトである KV+OPC_6m 試料では、接触界面のごく近傍で Ca が濃集するのみで、ベントナイト側での Ca 濃度の増加はほとんど生じず、代わりに接触界面からベントナイト側の約 3 mm の範囲で Mg ケイ酸塩鉱物の生成に伴う Mg の濃集が生じた。また HFSC ペーストとベントナイトの組み合わせでは接液面側の材料種類によらず、ベントナイト側では変化が生じないが、接触界面から HFSC ペースト側では Ca の溶脱が生じており、Ca の溶脱域は接液面が HFSC ペーストである HFSC-KV_6m 試料（約 1 mm）に比べ、接液面がベントナイトである KV-HFSC_6m 試料（約 2 mm）の方が拡大していた。これらの溶脱域では M-S-H の生成に伴う Mg の濃集が認められたものの、Mg の濃集は接液面がベントナイトである KV-HFSC_6m 試料でより顕著であった。

このように OPC と HFSC のいずれを用いた場合でも、接触試料における Mg の挙動は接液面側の材料によって大きく異なり、接液面側がベントナイトである試料の方がセメント - ベントナイト接触界面付近での Mg の濃集が顕著であった。Mg は接触溶液である海水から供給されたものであり、ベントナイトが接液面側の場合は海水成分がベントナイトを通過し、セメント - ベントナイト接触界面まで多量の Mg が供給されたことを示している。第

2章でレビューした通り、海水のようなイオン強度が高い溶液中ではベントナイトの膨潤性が低下し、透水係数が大きくなることや、ベントナイトと海水の反応ではベントナイト中のモンモリロナイト層間の交換性陽イオンのイオン交換が生じるものの、二次鉱物の生成を伴うような反応は生じていないことが報告されており、本試験においてもベントナイト領域では溶存成分の移動が比較的しじやすい条件であったと推察された。セメント-ベントナイト接触界面まで海水成分が移動することで、緩衝作用によって高 pH フロントのベントナイト内部への拡散が生じにくく、結果としてベントナイト領域での C-S-H 生成が抑制され、より低い pH でも生成可能な Mg ケイ酸塩鉱物が生成し、Mg 濃集域を形成したと推察された。またすべての試料でベントナイト中のモンモリロナイト層間の Na と、セメントペーストの溶脱によって供給されたと考えられる Ca のイオン交換 (Ca 型化) が生じていることを確認したが、接液面側がベントナイトである試料の方がより Ca 型化の程度が大きいことが示されており、セメントペースト側からの溶存成分の移動もしじやすくなったと考えられる。セメントペーストが接液面側の場合は、OPC ペーストと HFSC ペーストのいずれにおいても、海水との接液界面付近でセメント水和物の溶脱による Ca 濃度の低下と二次鉱物の生成を示す Mg の濃集が確認された。ただし、このような変化は接液面から 1~2 mm の範囲に限定されており、海水成分とセメントペーストとの反応が生じることで、海水成分がセメント-ベントナイト接触界面にまで十分到達せず、セメント-ベントナイト相互作用にほとんど影響を及ぼさなかったものと示唆された。本試験で用いたセメントペーストは、短期間で変質試験を確認することを目的に、水/結合材比を 0.6 と比較的大きな値に設定しており、初期試料中に間隙が比較的多く含まれた状態であったと考えられる。一般的なコンクリート構造物にはより小さな水/結合材比が採用されており、間隙がより少なくなると考えられるため、実際には海水成分の移動が本試験の条件よりもさらに制限され、変質が生じにくくなるものと予想された。

TRU 廃棄物処分施設や中深度処分施設といった地下処分施設では、地下水と直接接触す

る地下坑道の最外周部は吹付けコンクリート等のセメント系材料で構成されることが想定される。そのため、海水系地下水が処分施設と接触した場合には、支保工中のセメント水和物との反応により海水成分の沈殿等が生じ、支保工領域を通過して内側の緩衝材や構造躯体等に海水成分が到達するまでには時間を要することが予想され、セメント - ベントナイト相互作用への海水影響は限定的である可能性が考えられる。一方で、施設の設計や処分環境によっては再冠水の過程で海水成分を含む地下水が緩衝材に浸潤する可能性があり、その場合にはセメント系材料を通過するよりも早い時点でセメント - ベントナイト接触界面に海水成分が供給されることも考えられる。海水成分の存在は、ベントナイト領域でのセメンテーションの有無を制御し、人工バリア材料の物質移行特性に影響を与えると考えられるため、再冠水時に浸潤する溶液組成を把握することが鉱物相の長期変遷を考えた上で重要であると示唆された。

5.4.2 セメント種類がセメント - ベントナイト界面での相互作用に及ぼす影響

前項の通り、セメントペーストを海水との接液面側とした試料（OPC-KV_6m、HFSC-KV_6m）では、接液面近傍でのセメント水和物が海水と反応し、接触試料中央部のセメント - ベントナイト接触界面まで海水成分の拡散が生じず、真空飽水处理時に取り込まれた間隙中の海水のみが存在したと考えられる。OPC ペーストを用いた試料では、セメント - ベントナイト接触界面の OPC ペースト側ではセメント水和物の溶脱が、ベントナイト側ではアルカリ変質に伴う C-S-H の生成によるセメンテーションがそれぞれ確認され、前者では密度の低下を、後者では密度の増加を生じさせており、加速条件での検討を行った第 4 章と同様の変化が見られた。第 4 章では OPC ペースト粒子がベントナイト中に点在することで、試料全体で C-S-H によるセメンテーションが一様に生じたが、本章ではブロック状の各材料を接触させており、セメント - ベントナイト接触界面に近いほど試料中の Ca 濃度が高くなった。EPMA で測定した Ca 濃度プロファイルと X 線 CT で測定した CT 値プロファ

イルが良く対応しているため、Ca 含有鉱物相はセメントペーストおよびベントナイトの密度変化に強く影響を及ぼしており、C-S-H によるセメンテーションはセメント - ベントナイト接触界面近傍で最も顕著に生じていることが示された。HFSC ペーストを用いた試料においても、第 4 章と同様にベントナイト領域での二次鉱物の生成は生じておらず、セメント - ベントナイト接触界面の HFSC ペースト側ではセメント水和物がわずかに溶脱する傾向が見られた。HFSC ペーストとベントナイトでは化学的勾配が小さく、セメント水和物の溶脱が生じにくいため、HFSC ペースト表面で密度低下が生じた範囲は OPC ペーストを用いた試料よりも狭くなった一方、物質移行遅延が期待できるような二次鉱物の生成による密度増加も確認されなかった。これらの鉱物相変化とそれに伴う体積変化は、一次元反応輸送モデリングによる 3,000 年間にわたる長期変化の計算結果においても同様の傾向を示すことが確認された。

海水成分がセメント - ベントナイト接触界面にまで供給された、接液面がベントナイトの試料のうち、OPC ペーストを用いた試料では、接液面側をセメントペーストとした試料と同様に、セメント - ベントナイト接触界面の OPC ペースト側ではセメント水和物の溶脱に伴う Ca 濃度および密度の低下が生じたものの、ベントナイト側では C-S-H によるセメンテーションが生じず、代わりに Mg ケイ酸塩鉱物の生成に伴う Mg の濃集が生じた。Mg 濃度が最大となる地点はセメント - ベントナイト接触界面近傍ではなく、接触界面から約 1 mm の領域であった。このような接触界面から離れた位置での濃集域の形成は、OPC ペースト/コンクリートと接触したベントナイトや粘土岩においても報告されており、セメント系材料から粘土系材料側に拡散した高 pH フロントに沿って Mg が濃集すると考えられている。本章での検討により、海水を用いた場合にも高 pH フロントがベントナイト側に拡散しており、接触界面から少し離れた位置で Mg の濃集が生じることが示された。セメント - ベントナイト接触界面と Mg 濃集域の間では Ca 含有鉱物の沈殿によって Ca 濃度が高くなっており、OPC ペースト側からベントナイト側に Ca を含む高 pH プルームが拡散しているこ

とを示していると考えられる。一方、HFSC ペーストを用いた試料のセメント - ベントナイト接触界面のベントナイト側では、Ca 型化の傾向が見られた層間陽イオン組成を除き、元素分布や鉱物相組成に変化が見られなかった。OPC ペーストを用いた試料でベントナイト側に生じた Mg の濃集域は、セメント - ベントナイト接触界面の HFSC ペースト側においてセメント水和物が溶脱し、Ca 濃度が低下した領域に位置し、Mg 濃度は接触界面近傍で最大となった。低アルカリ性の HFSC ペーストでは、高 pH フロントがベントナイト側まで拡散しないため、ベントナイトのアルカリ変質やベントナイト側での海水由来の Mg を含む二次鉱物の生成が生じなかったと考えられる。このようなセメント種類の違いによって高 pH フロントの形成位置が変化し、Mg 含有鉱物の生成に影響を及ぼすことは、一次元反応輸送モデリングによる検討によって裏付けられた。Mg の濃集域では、セメント - ベントナイト接触界面から離れた領域の HFSC ペーストに比べて大きく密度が低下しており、組織が疎になっており、Mg 含有鉱物の生成よりもセメント水和物の溶脱の影響がより大きいと考えられる。

このように海水共存下でのセメント - ベントナイト界面での相互作用では、セメント種類の違いによる高 pH フロントの形成位置により元素分布や鉱物相組成が変化することが明らかとなった。このような元素分布や鉱物相組成の変化は、海水ではなくス멕タイト層間の交換性陽イオンを起源として Mg^{2+} イオンが反応場に供給された条件においても確認されており (González-Santamaría et al., 2020b)、Mg が高 pH フロントにおいて二次鉱物を形成し、緩衝することが示された。OPC ペーストと HFSC ペーストでは、Mg 濃集域の形成領域が異なることに加え、Mg 濃集を生じさせた Mg 含有二次鉱物についても違いが認められた。HFSC ペーストを用いた試料では、第 3 章や第 4 章においても HFSC ペーストを用いた場合に同定された、Mg/Si モル比が比較的小さく、2:1 型構造の低結晶性の M-S-H の特徴が確認された。一方、OPC ペーストを用いた試料では、HFSC ペーストを用いた試料では確認されなかった Mg-OH 伸縮振動のピークが FT-IR 分析によって同定され、異なる種類の Mg 含有

鉱物が新たに生成した可能性が示唆された。このピークは、緑泥石様鉱物や3八面体スメクタイトに関連したものである可能性が先行研究において示唆されており、セメント種類の違いによって生じた pH や溶存成分濃度の違いによって生じたものと推察されるが、ベントナイト領域において生成したことで、一次鉱物であるモンモリロナイトとの区別が非常に難しく、本検討ではその鉱物種の同定には至らなかった。これらの新たに生成した Mg ケイ酸塩鉱物相が長期的にどのような安定相に変化するのか、またその鉱物がどのような吸着特性、膨潤性を有するのかといった情報は、人工バリア材料の長期性能評価を行う上では必要不可欠である。Inoue et al., 2023 は、Mg XANES スペクトルの比較によって、Mg 含有粘土鉱物や Mg ケイ酸塩鉱物の識別、同定が可能であることを報告しており、そのような分析手法を応用することで、接触試料中に生成した Mg ケイ酸塩鉱物相のより詳細な同定が可能になると期待される。

本章で作製した接触試料では、セメントの種類の違いに関わらず、全ての試料でベントナイト中の交換性陽イオン組成が Na を主としたものから Ca を主としたものへと変化しており、セメント中の Ca 含有量や pH 特性に関わらず、セメント系材料近傍のベントナイトでは層間陽イオンの Ca 型化が生じることが示された。海水平衡処理を行ったベントナイトでは、層間陽イオン中の Mg の存在割合が大きくなることが報告されているが、本章ではセメント-ベントナイト接触界面から遠く、海水との接液面に近い領域においても層間陽イオン中の Ca の存在割合が増加していることから、EPMA では濃度変化が確認できず、鉱物相変化を生じさせないような濃度で、セメントペースト側からベントナイト側への Ca の拡散が生じ、モンモリロナイト層間に取り込まれたと推察された。そのため、セメント系材料と粘土系材料が接触する人工バリア材料の領域では、ベントナイトの Ca 型化は避けられないものであると考えられ、膨潤性や透水性への影響を評価するために、ベントナイトの Ca 型化がどのような範囲でどの程度生じるのかを定量的に予測することが必要であると示唆された。

以上のように、海水共存下のセメントペースト硬化体 - 圧縮ベントナイト接触試料においては、様々な鉱物相変化や層間陽イオン組成の変化が生じることが示されたものの、セメントの種類や海水の浸透経路に関わらず、いずれの試料においてもベントナイト中のモンモリロナイトの溶解があまり生じていないことが確認された。溶脱したアルカリ成分の影響をより強く受け、モンモリロナイトの溶解が生じやすいと考えられる第 4 章の加速変質試験においても、モンモリロナイトの溶解は顕著ではなかった一方、その他の鉱物相変化によって物質移動特性が大きく変化する可能性が示唆された。このことから、処分施設に用いるセメント系材料の選定においては、モンモリロナイトの溶解を抑制することを目的とした低アルカリ性セメントの採用が必ずしも最適とは限らず、生成する二次鉱物による影響も考慮する必要があると考えられる。

5.5 結論

実際の地層処分施設と同様に、セメント系材料と圧縮ベントナイトが面で接触した条件における、海水共存下でのセメントペースト - ベントナイト相互作用に伴う鉱物相変化および微細構造変化を明らかにすることを目的に、セメントペースト硬化体と圧縮ベントナイトが接触した接触試料を人工海水に浸漬した変質試験を実施した。

第 4 章で実施した加速変質試験と同様に、OPC ペーストを用いた試料では、セメントペーストとベントナイトの接触界面付近において、セメント水和物の溶解によって生じた高 pH プルームにより、ベントナイトのアルカリ変質が生じ、ベントナイト領域での C-S-H によるセメンテーションが生じることが明らかとなった。低アルカリ性の HFSC ペーストを用いた試料においても、第 4 章と同様にベントナイトのアルカリ変質はほとんど生じず、セメント水和物の溶解のみが生じていることが確認され、第 4 章で実施した加速条件での試験と本章で実施した標準条件での試験では、同様の反応が生じたことが確認された。

海水との接液面をセメントペースト側とした接触試料とベントナイト側とした接触試料

の比較により、海水の浸透経路によって接触界面で生じる変質反応に違いが生じることが明らかとなった。海水の浸透経路がセメントペーストである場合は、海水成分とセメント水和物との反応が生じることで、海水成分が接触界面にまで十分到達せず、セメント - ベントナイト相互作用に及ぼす海水の影響は限定的であった。一方、海水の浸透経路がベントナイトである場合は、海水成分の移動が比較的生じやすく、接触界面にまで海水成分が到達するため、セメント水和物の溶解が促進されたほか、海水由来の Mg により接触界面付近での Mg 含有鉱物の生成が顕著であった。また海水成分による緩衝作用によって、ベントナイト内部への高 pH フロントの拡散が生じにくく、ベントナイト領域での C-S-H 生成が抑制されることが示された。地下処分施設において地下水と直接接触する地下坑道の最外周部は、吹付けコンクリート等のセメント系材料で構成されることが想定される。海水系地下水が処分施設と接触した場合には、支保工中のセメント水和物との反応により海水成分の沈殿等が生じるため、内側のバリア材料において生じるセメント - ベントナイト相互作用への海水影響は限定的である可能性がある。一方で、再冠水の過程で海水成分を含む地下水が緩衝材に浸潤した場合にはセメント系材料を通過するよりも早く接触界面に海水成分が供給されることも考えられる。海水成分は、ベントナイト領域でのセメンテーションの有無を制御し、人工バリア材料の物質移行特性に影響を与えと考えられるため、再冠水が生じる時期および浸潤する溶液組成を把握することが鉱物相の長期変遷を考える上で重要であると示唆された。

海水共存下でのセメント - ベントナイト界面での相互作用では、セメント種類の違いによる高 pH フロントの形成位置により元素分布や鉱物相組成が変化することが明らかとなった。高アルカリ性の OPC ペーストを用いた場合は、高 pH フロントがベントナイト側に位置することで、前述のとおり C-S-H の生成によるベントナイトのセメンテーションが生じ、セメンテーションされた領域では密度増加が生じた一方、低アルカリ性の HFSC ペーストを用いた場合は、高 pH フロントはセメントペースト側に存在するため、ベントナイトの

アルカリ変質が生じず、密度増加につながる反応は確認されなかった。C-S-H によるセメンテーションは、物質移動を物理的または化学的に抑制する障壁として機能することが期待され、ベントナイトのアルカリ変質が生じることが人工バリア材料における物質移動の抑制につながる可能性が示唆された。また Mg 濃集域は高 pH フロントの形成位置と対応しており、Mg 濃集を生じさせた Mg 含有二次鉱物の種類もセメント種類によって異なることが明らかとなった。これらの二次鉱物の種類の違いは、膨潤性や収着性に差異を生じさせると考えられ、Mg 含有二次鉱物が長期的な安全評価を行う上で重要な鉱物相であると推察された。

本章で作製した接触試料では、セメントの種類の違いに関わらず、全ての試料でベントナイト中の交換性陽イオン組成が Na を主としたものから Ca を主としたものへと変化しており、セメント中の Ca 含有量や pH 特性に関わらず、セメント系材料近傍のベントナイトでは層間陽イオンの Ca 型化が生じることが示された。そのため、セメント系材料と隣接したベントナイト領域での Ca 型化は避けられないものであると考えられ、膨潤性や透水性への影響を評価するために、ベントナイトの Ca 型化がどのような範囲でどの程度生じるのかを定量的に予測することが必要であると示唆された。

以上のように、海水共存下のセメントペースト硬化体 - 圧縮ベントナイト接触試料においては、様々な鉱物相変化や層間陽イオン組成の変化が生じることが示されたものの、いずれの試料においてもベントナイト中のモンモリロナイトの溶解があまり生じていないことが確認された。一方、その他の鉱物相変化によって物質移動特性が大きく変化する可能性が示唆されており、処分施設に用いるセメント系材料の選定においては、モンモリロナイトの溶解を抑制することを目的とした低アルカリ性セメントの採用が必ずしも最適とは限らず、生成する二次鉱物による影響も考慮する必要があることが示された。

第6章 結論

本研究では、沿岸域に立地する地層処分施設における人工バリア材料の長期性能評価に資するため、セメント - ベントナイト相互作用に及ぼすセメント種類および海水の影響を明らかにすることを目的に、第 2 章から第 5 章までに示した研究を行い、下記に示す成果を得た。

【第 2 章】

第 2 章では、沿岸域に立地する地層処分施設の人工バリア材料で生じる可能性のある鉱物学的変化に着目し、人工バリアを構成するセメント系材料およびベントナイトをはじめとした粘土系材料、また沿岸域では地下水として処分施設に流入する可能性がある海水といった各要素の間で生じる相互作用に関する先行研究をレビューした。セメント - 海水およびベントナイト - 海水相互作用については、室内試験による知見を中心に海水が各材料と接触した際に生じる変化について整理し、セメント - ベントナイト相互作用については、室内試験のほか、原位置試験、ナチュラルアナログ研究といった空間的、時間的スケールの異なる研究方法によって得られた知見を組み合わせ、長期的に生じる人工バリア材料の鉱物相変化を整理した。その結果、各要素間での相互作用によって生じる鉱物相組成の変化や、相変化に及ぼす材料種類の影響といった知見を整理することができた。また、上記の整理から、処分施設向けに開発された、混和材を多量に混合した低アルカリ性のセメント系材料を使用した条件での知見が十分ではないことが確認された。

【第 3 章】

第 3 章では、海水中でのセメントペーストの変質に及ぼすセメント種類の影響を明らかにすることを目的に、普通ポルトランドセメント (OPC) および低アルカリ性セメント (HFSC) を用いたセメントペーストの海水浸漬試験を行い、海水との反応による鉱物学的変化を検討した。セメントペースト中のセメント水和物は接触する海水量の増加とともに溶脱したが、溶脱の進行は初期に形成されたセメント水和物の鉱物組成に依存しており、混和材を多

く含む HFSC は海水への化学的耐性が OPC に比べ劣ることが示された。また、セメント水和物の溶脱とともに炭酸塩鉱物や Mg 含有鉱物等の二次鉱物の生成が確認された。セメントの種類によって生じた pH と Si 濃度の違いは、海水との反応に伴うセメントペーストの鉱物変遷に大きな影響を与えており、生成した鉱物種の違いによって放射性核種の移行特性に影響を与える可能性が示唆された。

【第 4 章】

セメントペースト - ベントナイト相互作用により生じる鉱物相組成の変化に及ぼす溶液組成の影響を明らかにすることを目的に、接触界面を意図的に大きくした接触試料を超純水および人工海水に浸漬した加速変質試験を実施し、変質に伴う鉱物学的変化を検討した。その結果、高アルカリ性である OPC ペーストを用いた試料でのみ、ベントナイトのアルカリ変質による C-S-H の生成とセメンテーションが生じており、HFSC を使用することでベントナイトのアルカリ変質を抑制できることが示された。また、接触溶液が超純水の場合は変化がほぼ生じなかった一方、人工海水の場合は接触界面から試料内部への Mg の拡散、セメント水和物の溶脱および二次鉱物である M-S-H の生成が見られ、海水成分が試料内部に浸透することで鉱物相変化が生じた。Mg の反応フロントの移動度の違いから、C-S-H によるセメンテーションが物質移動を化学的および物理的に抑制する障壁として機能する可能性が示唆された。また、試験期間 15 年の試料においても、依然としてベントナイト中にはモンモリロナイトの存在が確認され、セメントペースト - ベントナイト相互作用によるモンモリロナイトの溶解よりも、他の鉱物相変化の方がバリア性能変化に及ぼす影響がより大きい可能性が示唆された。

【第 5 章】

セメントペースト硬化体と圧縮ベントナイトが接触した接触試料を人工海水に浸漬した変質試験を実施し、海水共存下でのセメントペースト - ベントナイト相互作用に伴う鉱物相変化および微細構造変化を検討した。その結果、海水共存下のセメント - ベントナイト接

触界面における相互作用では、セメント種類による高 pH フロントの形成位置の違いにより、Mg 濃集の形成領域や生成する Mg 含有鉱物種が変化することが明らかとなった。生成した Mg 含有鉱物やその安定相鉱物によって、膨潤特性や収着特性が変化すると考えられ、放射性核種の移行特性に大きな影響を及ぼすことが示唆された。また、海水成分が十分に供給される条件における接触界面での相互作用では、第 4 章で確認された C-S-H によるセメンテーションは生じず、試料密度が低下する傾向が示され、物質移行を抑制するようなクロッキングは生じにくいものと推察された。本章においても、ベントナイト中のモンモリロナイトの溶解が顕著ではないことが示され、処分施設に用いるセメント系材料の選定においては、モンモリロナイトの溶解のみに着目するのではなく、生成する二次鉱物による影響も考慮する必要があることが示された。

セメント系材料とベントナイトで構成される人工バリア材料の長期変質に及ぼす海水影響として、①セメント水和物の溶脱の促進、②ベントナイトの膨潤性の低下に伴う物質移動の促進、③海水成分（特に Mg）を含む二次鉱物の生成が本研究により確認された。塩分濃度が高く、セメントに対して攻撃性の高い成分（ Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- 等）を多く含む海水は、淡水に比べてセメント水和物の溶解を促進させ、特に低アルカリ性の HFSC ペーストではポルトランダイトによる pH 緩衝が生じないため、その傾向が顕著であった。先行研究においても確認されたとおり、海水中ではベントナイトの膨潤性が低下し、透水性が高くなるため、海水で飽和した状態ではベントナイト中の物質移動が比較的容易に生じるため、海水成分がセメント - ベントナイト接触界面まで十分に移動可能であるほか、セメントペーストから溶脱した Ca のベントナイト側への移動も生じ、接触界面から離れた場所でもベントナイトの Ca 型化が進むことが明らかとなった。接触界面にまで到達した海水成分のうち特に Mg は、セメント - ベントナイト相互作用の過程で主要な二次鉱物として沈殿を形成し、ベントナイト内部への高 pH フロントの拡散を緩衝することで、結果として C-S-H 生成による

ベントナイトのセメンテーションを抑制することが明らかとなった。このように海水の存在はセメント - ベントナイト相互作用において、セメントペーストの変質を促進する一方、二次鉱物の生成によってベントナイトのアルカリ変質の進行を抑制する可能性が示唆された。このように、海水共存下におけるセメント - ベントナイト相互作用では C-S-H や M-S-H といった非晶質シリケート水和物が主要な二次鉱物であったが、いずれも熱力学的に準安定相であると考えられる。長期性能評価の精度向上に向けて、これらの水和物が安定相へと変化する鉱物変遷やその核種保持性能について理解を深めるとともに、非晶質シリケート水和物の生成や安定相への鉱物相変化における速度論データの整備が必要であると考えられる。

セメント種類の違いは、セメント - ベントナイト相互作用に伴う鉱物相変化に強く影響を及ぼすことが明らかとなった。高アルカリ性の OPC ペーストを用いた場合は、セメント水和物の溶解によって生じた高 pH プルームがベントナイト側に移動することで、ベントナイトのアルカリ変質が生じ、ベントナイト間隙における C-S-H の生成によるセメンテーションも確認された。一方、低アルカリ性の HFSC ペーストでは、高 pH フロントがベントナイト側に到達せず、ベントナイトの交換性陽イオンの Ca 型化を除き、ベントナイトの変質は確認されず、セメンテーションも生じなかった。C-S-H によるセメンテーションは物質移動を抑制する障壁として機能することが期待され、ベントナイトのアルカリ変質によって、海水成分の移動抑制による人工バリア材料の変質速度の低下や放射性核種の移行遅延が生じる可能性が示唆された。本研究では、二次鉱物である C-S-H によるベントナイト領域でのセメンテーションが、物質移動特性に影響を及ぼすことが定性的に示されたものの、長期安全評価等に反映するためには、物質移動特性や核種移行特性に及ぼす影響の定量的評価が今後期待される。

従来、セメント - ベントナイト相互作用については、モンモリロナイトの溶解に伴うアルカリ変質によるベントナイトの性能低下に主眼が置かれ、アルカリ変質を抑制するために

低アルカリ性セメントの採用が検討されてきた。本研究の成果により、ベントナイト領域での C-S-H の生成によるセメンテーションは物質移動の観点ではプラスに働く可能性があること、OPC のような高アルカリ性セメントは、セメント系材料としての耐海水性が HFSC のような低アルカリ性セメントに比べ優れること、セメント種類に関わらずモンモリロナイトの溶解は顕著ではないことが示された。これらの知見から、沿岸域に設置される地下処分施設においては、すべての部材において低アルカリ性セメントが最適ではなく、またベントナイトと接触した部材であっても高アルカリ性セメントが必ずしも不適ではないことが示され、部材ごとに適切なセメント系材料を選択することが重要であると考えられる。

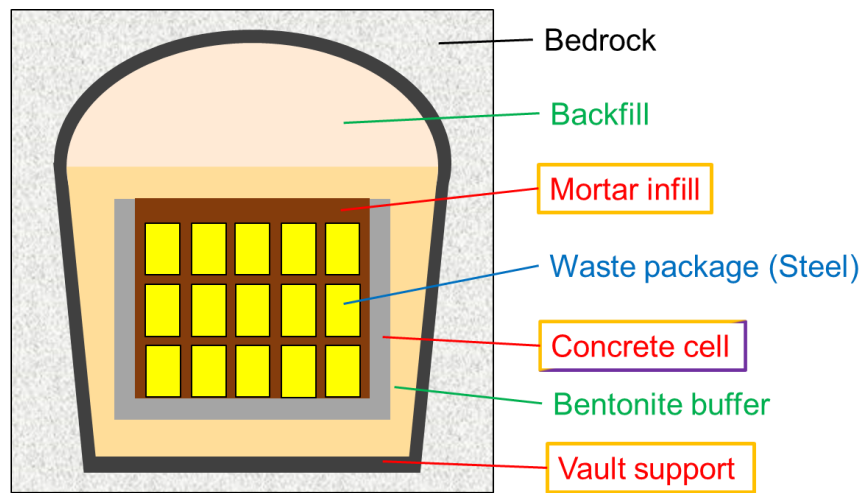
Figure 6-1 に TRU 廃棄物処分施設の処分坑道における部材ごとのセメント系材料の選択案を示す。処分坑道の最外周部に位置する支保工は、海水系地下水と直接接触することが想定されるため、海水に対する耐性に優れ、長期にわたってセメント水和物が維持される高アルカリ性セメントの使用が好ましいと考えられる。高アルカリ性セメントを用いた場合には、炭酸カルシウムや水酸化マグネシウム等の二次鉱物がコンクリート表層を被覆するように形成することで、物質移動を抑制することも期待される (Jakobsen et al., 2016; 産業技術総合研究所ら, 2023)。本研究では、一般のコンクリート構造物に使用される高アルカリ性セメントの種類の比較は行っていないが、高炉スラグとセメントクリンカーを混合した高炉セメントは、全空隙量が OPC に比べ小さく緻密な組織構造となるため、海水成分の拡散を抑制すること、遊離カルシウムが少なく膨張性のエトリンガイトの生成が抑制されること、生成するセメント水和物が多くの塩化物イオンを補足し、鉄筋腐食を抑制することから、関門鉄道トンネルをはじめとした沿岸部でのコンクリート構造物の施工実績も多く存在する (鉄鋼スラグ協会, 2010)。また、混和材としてフライアッシュ (FA) やシリカフューム (SF) のようなポゾラン材料を添加した場合にも組織構造の緻密化が期待され、ボスボラス海峡横断鉄道トンネルでは OPC : FA : SF = 80% : 15% : 5% としたセメントが使用されている (山本ら, 2014)。このような施工実績が存在するセメントは有力な候補と考えられるが、混

和材の混合率が大きい場合はポルトランドイトの生成が抑制されることで、放射性廃棄物処分で想定される時間スケールにおいては海水耐性が劣る可能性があるため、混和材の混合率は最適化が必要であると推察された。金属製の廃棄体パッケージ間を充填するモルタル充填材には、金属腐食による人工バリアのバリア性能の低下を抑制する観点から、高 pH 環境を長期にわたって維持可能な高アルカリ性セメントの使用が好ましいと推定された。処分坑道内部に位置する構造躯体は、ベントナイトとの接触面積が大きく、アルカリ変質の影響範囲が大きくなると想定されるため、支保工に比べて海水系地下水と直接接触する可能性が低いと予想されることも考慮した場合、低アルカリ性セメントを用いることでベントナイトのアルカリ変質を抑制することが有効であると考えられる。ただし、処分坑道の再冠水時に海水系地下水が浸潤する場合には、坑道内部のセメント系材料 - 緩衝材接触界面においても海水成分が供給され、内部のセメント系材料の変質を引き起こす可能性があるため、再冠水時に浸潤する溶液組成と合わせた検討が必要であると示唆された。

低レベル放射性廃棄物のうち、放射能レベルが比較的高い廃棄物は、一般的な地下利用に対して十分余裕を持った地下 70m 以深に処分すること（中深度処分）が検討されているが、その処分施設においても TRU 廃棄物処分施設と同様にセメント系材料と粘土系材料で構成される人工バリアの設置が想定されている。中深度処分施設では、Figure 6-2 のように TRU 廃棄物処分施設よりも多くのセメント系材料の使用が想定されており、部材によっては力学特性以外の性能も求められている。処分施設の立地は現時点で未確定であるものの、地層処分施設と同様に沿岸部地下に建設される場合には、海水影響の考慮が必要であると考えられる。坑道外周部の支保工やモルタル充填材については、前述のように高アルカリ性セメントを用いることが好ましいと考えられる。坑道中央部に位置するコンクリートピットは、ベントナイトと直接接触しておらず、また高 pH 条件を維持することで、内部の廃棄体を含む鋼製容器や部材内部の鉄筋の腐食の抑制が期待されることから、高アルカリ性セメントを使用可能であると考えられる。低拡散層では、拡散係数が小さいこと、ひび割れ発生が抑

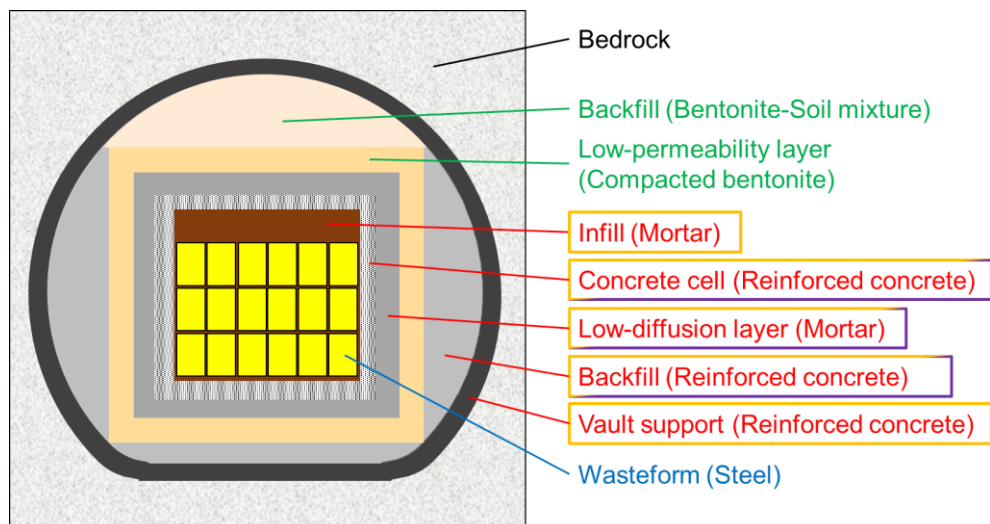
制されること、施工時の流動性が十分であることといった観点から、低熱ポルトランドセメントとフライアッシュ、膨張材、石灰石微粉末を混合したモルタルの使用が提案されている(庭瀬ら, 2010)。ポゾラン材料がより多く含まれる低アルカリ性セメントの採用も選択肢として考えられるが、低拡散層では性能維持のためにセメント水和物が溶解しにくいことが求められるため、耐海水性に優れる高アルカリ性セメントがより望ましいと考えられる。低透水層と支保工の間に位置するコンクリート製の埋め戻し材は、支保工の内部に位置するため海水成分との直接接触する可能性は相対的に低く、ベントナイトとの接触面積も大きいいため、低アルカリ性セメントを採用することで、低透水層の長期的な性能維持が期待される。ただし、TRU 廃棄物処分施設と同様に、処分坑道の再冠水時に海水系地下水が浸潤する場合には、セメント系材料の変質や部材内部の鉄筋腐食を引き起こす可能性があるため、再冠水時に浸潤する溶液組成と合わせた検討が必要であることが改めて示唆された。

以上は、セメント - ベントナイト接触界面における相互作用に伴う鉱物相変化の観点から提案されるものであるが、実際の処分施設では十分な構造安定性および空洞安定性を保つための力学特性や、放射性核種の移行経路になり得るひび割れの低減や遠隔封入性といった施工性の観点から使用材料には制約が存在する。また、再冠水時に浸潤する地下水組成によっては、坑道中央部のセメント系材料に対しても耐海水性が高い、高アルカリ性セメントの使用が必要な可能性も考えられる。本研究で示されたように、海水はセメント - ベントナイト相互作用に伴う鉱物変遷に強く影響を及ぼすことから、再冠水が生じる時期および浸潤する溶液組成の予測精度の向上と、再冠水条件下における変質反応の空間スケールおよび時間スケールの知見の拡充が必要である。これらの検討により得られた鉱物変遷に関する知見と、力学特性や施工性といったその他の観点での知見を組み合わせ、処分施設の設計の最適化および安全評価の精度向上が今後期待される。



Red : Cementitious material, Green : Clayey material, Blue : Steel
 □ : High-pH cement, □ : Low-pH cement

Figure 6-1 TRU 廃棄物処分施設において使用するセメント系材料の選定案.



Red : Cementitious material, Green : Clayey material, Blue : Steel
 □ : High-pH cement, □ : Low-pH cement

Figure 6-2 中深度処分施設において使用するセメント系材料の選定案.

引用文献

- Alonso, M.C., García Calvo, J.L., Cuevas, J., Turrero, M.J., Fernández, R., Torres, E., Ruiz, A.I. (2017) “Interaction processes at the concrete-bentonite interface after 13 years of FEBEX-Plug operation. Part I: Concrete alteration” *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 99, 38-48.
- Anraku, S., Walker, C., Oda, C., Mihara, M., Honda, A. (2019) “Hydration and degradation of High content Fly ash Silica fume Cement (HFSC)” In *Proceedings of the 15th International Congress on the Chemistry of Cement*, Prague, Czech Republic, 16-20 September.
- Balmer, S., Kaufhold, S., Dohrmann, R. (2017) “Cement-bentonite-iron interactions on small scale tests for testing performance of bentonites as a barrier in high-level radioactive waste repository concepts” *Applied Clay Science*, 135, 427-436.
- Bauer, A., Velde, B. (1999) “Smectite transformation in high molar KOH solutions” *Clay Minerals*, 34, 259-273.
- Bellmann, F., Möser, B., Stark, J. (2006) “Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen” *Cement and Concrete Research*, 36, 358-363.
- Bernard, E., Lothenbach, B., Le Goff, F., Pochard, I., Dauzères, A. (2017) “Effect of magnesium on calcium silicate hydrate (C-S-H)” *Cement and Concrete Research*, 97, 61-72.
- Bernard, E., Jenni, A., Fisch, M., Grolimund, D., Mäder, U. (2020a) “Micro-X-ray diffraction and chemical mapping of aged interfaces between cement pastes and Opalinus Clay” *Applied Geochemistry*, 115, 104538.
- Bernard, E., Lothenbach, B., Cau-Dit-Coumes, C., Pochard, I., Rentsch, D. (2020b) “Aluminum incorporation into magnesium silicate hydrate (M-S-H)” *Cement and Concrete Research*, 128, 105931.
- Bernard, E., Zucha, W.J., Lothenbach, B., Mäder, U. (2022) “Stability of hydrotalcite (Mg-Al layered double hydroxide) in presence of different anions” *Cement and Concrete Research*, 152, 106674.

- Berner, R.A. (1975) "The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, 498-494, IN3, 495-504.
- Berner, U.R. (1992) "Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment" *Waste Management*, 12, 201-219.
- Bonen, D. (1992) "Composition and Appearance of Magnesium Silicate Hydrate and Its Relation to Deterioration of Cement-Based Materials" *Journal of the American Ceramic Society*, 75, 2904-2906.
- Buenfeld, N.R., Newman, J.B. (1986) "The development and stability of surface layers on concrete exposed to sea-water" *Cement and Concrete Research*, 16, 721-732.
- Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A. (1991) "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications" *Catalysis Today*, 11, 173-301.
- Chavagnac, V., Ceuleneer, G., Monnin, C., Lansac, B., Hoareau, G., Boulart, C. (2013) "Mineralogical assemblages forming at hyperalkaline warm springs hosted on ultramafic rocks: A case study of Oman and Ligurian ophiolites" *Geochemistry, Geophysics, Geosystem*, 14, 2474-2495.
- Cuevas, J., Ruiz, A.I., Fernández, R., Torres, E., Escribano, A., Regadío, M., Turrero, M.J. (2016) "Lime mortar-compacted bentonite–magnetite interfaces: An experimental study focused on the understanding of the EBS long-term performance for high-level nuclear waste isolation DGR concept" *Applied Clay Science*, 124-125, 79-93.
- Cuevas, J., Ruiz, A.I., Fernández, R., González-Santamaría, D., Angulo, M., Ortega, A., Torres, E., Turrero, M.J. (2018) "Authigenic Clay Minerals from Interface Reactions of Concrete-Clay Engineered Barriers: A New Perspective on Mg-Clays Formation in Alkaline Environments" *Minerals*, 8, 362.

- Dauzeres, A., Le Bescop, P., Sardini, P., Cau Dit Coumes, C. (2010) “Physico-chemical investigation of clayey/cement-based materials interaction in the context of geological waste disposal: Experimental approach and results” *Cement and Concrete Research*, 40, 1327-1340.
- Dauzeres, A., Achiedo, G., Nied, D., Bernard, E., Alahrache, S., Lothenbach, B. (2016) “Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment—solid characterizations and modeling” *Cement and Concrete Research*, 79, 137-150.
- De Weerd, K., Justnes, H. (2015) “The effect of sea water on the phase assemblage of hydrated cement paste” *Cement and Concrete Composites*, 55, 215-222.
- De Weerd, K., Orsáková, D., Geiker, M.R. (2014a) “The impact of sulphate and magnesium on chloride binding in Portland cement paste” *Cement and Concrete Research*, 65, 30-40.
- De Weerd, K., Justnes, H., Geiker, M.R. (2014b) “Changes in the phase assemblage of concrete exposed to sea water” *Cement and Concrete Composites*, 47, 53-63.
- De Weerd, K., Orsáková, D., Müller, A.C.A., Larsen, C.K., Pedersen, B., Geiker, M.R. (2016) “Towards the understanding of chloride profiles in marine exposed concrete, impact of leaching and moisture content” *Construction and Building Materials*, 120, 418-431.
- De Weerd, K., Lothenbach, B., Geiker, M.R. (2019) “Comparing chloride ingress from seawater and NaCl solution in Portland cement mortar” *Cement and Concrete Research*, 115, 80-89.
- De Weerd, K., Bernard, E., Kunther, W., Pedersen, M.T., Lothenbach, B. (2023) “Phase changes in cementitious materials exposed to saline solutions” *Cement and Concrete Research*, 165, 107071.
- Díaz-Hernández, J.L., Sánchez-Navas, A., Reyes, E. (2013) “Isotopic evidence for dolomite formation in soils” *Chemical Geology*, 347, 20-33.
- Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Renaudin, G., Wichser, A., Kulik, D. (2014) “Synthesis and characterization of hydrogarnet $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$ ” *Cement and Concrete Research*, 59, 96-111.

- El-Khoury, M., Roziere, E., Grondin, F., Cortas, R., Chehade, F.H. (2022) “Experimental evaluation of the effect of cement type and seawater salinity on concrete offshore structures” *Construction and Building Materials*, 322, 126471.
- Engelhardt, G., Michel, D. (1987) “High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites” John Wiley & Sons: New York, NY, USA.
- Fernández, R., Cuevas, J., Sánchez, L., de la Villa, R.V., Leguey, S. (2006) “Reactivity of the cement–bentonite interface with alkaline solutions using transport cells” *Applied Geochemistry*, 21, 977-992.
- Fernández, R., Rodríguez, M., de la Villa, R.V., Cuevas, J. (2010) “Geochemical constraints on the stability of zeolites and C–S–H in the high pH reaction of bentonite” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 890-906.
- Fernández, R., de la Villa, R.V., Ruiz, A.I., García, R., Cuevas, J. (2013) “Precipitation of chlorite-like structures during OPC porewater diffusion through compacted bentonite at 90 °C” *Applied Clay Science*, 83-84, 357-367.
- Fernández, R., Ruiz, A.I., Cuevas, J. (2014) “The role of smectite composition on the hyperalkaline alteration of bentonite” *Applied Clay Science*, 95, 83-94.
- Fernández, R., Torres, E., Ruiz, A.I., Cuevas, J., Alonso, M.C., García Calvo, J.L., Rodríguez, E., Turrero, M.J. (2017) “Interaction processes at the concrete-bentonite interface after 13 years of FEBEX-Plug operation. Part II: Bentonite contact” *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 99, 49-63.
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2003) “Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements” *Fuel*, 82, 2259-2265.

- 藤井 直樹, 山川 稔, 鹿園 直建, 佐藤 努 (2014) “フィリピン国・ルソン島北西部に分布するザンバレスオフィオライトで生成されたアルカリ溶液との反応によって変質されたベントナイトの地球化学的・鉱物化学的特性” 地質学雑誌, 120, 361-375.
- Gaboreau, S., Lerouge, C., Dewonck, S., Linard, Y., Bourbon, X., Fialips, C. I., Mazurier, A., Prêt, D., Borschneck, D., Montouillout, V., Gaucher, E. C., Claret, F. (2012) “In-situ Interaction of Cement Paste and Shotcrete With Claystones in a Deep Disposal Context” American Journal of Science, 312, 314-356.
- Gaboreau, S., Rodríguez-Cañas, E., Mäder, U., Jenni, A., Turrero, M.J., Cuevas, J. (2020) “Concrete perturbation in a 13-year in situ concrete/bentonite interaction from FEBEX experiments. New insight of 2:1 Mg phyllosilicate precipitation at the interface” Applied Geochemistry, 118, 104624.
- Ganjian, E., Pouya, H.S. (2005) “Effect of magnesium and sulfate ions on durability of silica fume blended mixes exposed to the seawater tidal zone” Cement and Concrete Research, 35, 1332-1343.
- Ganjian, E., Pouya, H.S. (2009) “The effect of Persian Gulf tidal zone exposure on durability of mixes containing silica fume and blast furnace slag” Construction and Building Materials, 23, 644-652.
- García Calvo, J.L., Hidalgo, A., Alonso, C., Fernández Luco, L. (2010) “Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories: Resistance against ground waters aggression” Cement and Concrete Research, 40, 1290-1297.
- Glasser, F.P., Marchand, J., Samson, E. (2008) “Durability of concrete — Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions” Cement and Concrete Research, 38, 226-246.
- González-Santamaría, D.E., Angulo, M., Ruiz, A.I., Fernández, R., Ortega, A., Cuevas, J. (2018) “Low-pH cement mortar-bentonite perturbations in a small-scale pilot laboratory experiment” Clay Minerals, 53, 237-254.

- González-Santamaría, D.E., Fernández, R., Ruiz, A.I., Ortega, A., Cuevas, J. (2020a) “Bentonite/CEM-II cement mortar INTERFACE EXPERIMENTS: A proxy to in situ deep geological repository engineered barrier system surface reactivity” *Applied Geochemistry*, 117, 104599.
- González-Santamaría, D.E., Fernández, R., Ruiz, A.I., Ortega, A., Cuevas, J. (2020b) “High-pH/low pH ordinary Portland cement mortars impacts on compacted bentonite surfaces: Application to clay barriers performance” *Applied Clay Science*, 193, 105672.
- González-Santamaría, D.E., Justel, A., Fernández, R., Ruiz, A.I., Stavropoulou, A., Rodríguez-Blanco, J.D., Cuevas, J. (2021) “SEM-EDX study of bentonite alteration under the influence of cement alkaline solutions” *Applied Clay Science*, 212, 106223.
- Haas, J., Nonat, A. (2015) “From C–S–H to C–A–S–H: Experimental study and thermodynamic modelling” *Cement and Concrete Research*, 68, 124-138.
- Heikola, T., Kumpulainen, S., Vuorinen, U., Kiviranta, L., Korkeakoski, P. (2013) “Influence of alkaline (pH 8.3–12.0) and saline solutions on chemical, mineralogical and physical properties of two different bentonites” *Clay Minerals*, 48, 309-329.
- Inoue, K., Nishiki, Y., Fukushi, K., Suma, R., Sato, T., Sakuma, H., Tamura, K., Yokoyama, S., Shimbashi, M., Mizukami, T., Unami, K., Noji, Y., Kitajima, T., Fukaya, S., Takeichi, Y., Yamashita, S., Suga, H., Takahashi, Y. (2023) “Systematic comparison of Mg K-edge XANES spectra of magnesium-bearing clay minerals and magnesium silicate hydrates: A promising tool for identifying magnesium silicate hydrate in natural samples” *Applied Clay Science*, 245, 107152.
- 伊藤 雅和, 岡本 真由美, 鈴木 啓三, 柴田 雅博, 佐々木 康雄 (1994) “ベントナイトの鉱物組成分析” *日本原子力学会誌*, 36, 1055-1058.

- Jakobsen, U.H., De Weerd, K., Geiker, M.R. (2016) “Elemental zonation in marine concrete” *Cement and Concrete Research*, 85, 12-27.
- Jenni, A., Mäder, U., Lerouge, C., Gaboreau, S., Schwyn, B. (2014) “In situ interaction between different concretes and Opalinus Clay” *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 70-71, 71-83.
- 亀井 玄人, W. Russell Alexander, John A.T. Smellie (2005) “マカーリンナチュラルアナログプロジェクトの概要 - フェーズ I～III までの主な成果-” JNC TN8400 2005-005.
- 亀井 玄人, 本田 明, 三原 守弘, 小田 治恵, 村上 裕, 増田 賢太, 山口 耕平, 松田 節郎, 市毛 悟, 高橋 邦明, 目黒 義弘 (2010) “TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発 平成 20 年度報告” JAEA-Research 2009-046.
- 亀井 玄人, 本田 明, 三原 守弘, 小田 治恵, 平野 史生, 市毛 悟, 栗本 宜孝, 星野 清一, 赤木 洋介, 佐藤 信之, 高橋 邦明, 目黒 義弘 (2012) “TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発 平成 22 年度報告” JAEA-Research 2012-010.
- Karland, O., Birgersson, M., Hedström, M. (2011) “Selectivity coefficient for Ca/Na ion exchange in highly compacted bentonite” *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 36, 1554-1558.
- 菊池 広人, 棚井 憲治 (2005) “幌延地下水を用いた緩衝材・埋め戻し材の基本特性試験” JNC TN8430 2004-005.
- Kobayashi, M., Takahashi, K., Kawabata, Y. (2021) “Physicochemical properties of the Portland cement-based mortar exposed to deep seafloor conditions at a depth of 1680 m” *Cement and Concrete Research*, 142, 106335.
- 小峯 秀雄, 安原 一哉, 村上 哲 (2011) “人工海水環境下における各種ベントナイトの透水係数” *土木学会論文集 C (地圏工学)*, 67, 276-287.
- Kuenzel, C., Ranjbar, N. (2019) “Dissolution mechanism of fly ash to quantify the reactive aluminosilicates in geopolymerisation” *Resources, Conservation and Recycling*, 150, 104421.

- Kulik, D.A., Miron, G.D., Lothenbach, B. (2022) “A structurally-consistent CASH+ sublattice solid solution model for fully hydrated C-S-H phases: Thermodynamic basis, methods, and Ca-Si-H₂O core sub-model” *Cement and Concrete Research*, 151, 106585.
- Kunther, W., Lothenbach, B., Scrivener, K.L. (2013) “On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions” *Cement and Concrete Research*, 46, 23-29.
- Kunther, W., Lothenbach, B. (2018) “Improved volume stability of mortar bars exposed to magnesium sulfate in the presence of bicarbonate ions” *Cement and Concrete Research*, 109, 217-229.
- Lerouge, C., Gaboreau, S., Grangeon, S., Claret, F., Warmont, F., Jenni, A., Cloet, V., Mäder, U. (2017) “In situ interactions between Opalinus Clay and Low Alkali Concrete” *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 99, 3-21.
- Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R.D. (2011) “Supplementary cementitious materials” *Cement and Concrete Research*, 41, 1244-1256.
- Lothenbach, B., Le Saout, G., Ben Haha, M., Figi, R., Wieland, E. (2012) “Hydration of a low-alkali CEM III/B-SiO₂ cement (LAC)” *Cement and Concrete Research*, 42, 410-423.
- Lothenbach, B., Rentsch, D., Wieland, E. (2014) “Hydration of a silica fume blended low-alkali shotcrete cement” *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 70-71, 3-16.
- Lothenbach, B., Kulik, D.A., Matschei, T., Balonis, M., Baquerizo, L., Dilnesa, B., Miron, G.D., Myers, R.J. (2019) “Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials” *Cement and Concrete Research*, 115, 472-506.
- Mäder, U., Jenni, A., Lerouge, C., Gaboreau, S., Miyoshi, S., Kimura, Y., Cloet, V., Fukaya, M., Claret, F., Otake, T., Shibata, M., Lothenbach, B. (2017) “5-year chemico-physical evolution of concrete–claystone interfaces, Mont Terri rock laboratory (Switzerland)” *Swiss Journal of Geosciences*, 110, 307-327.

- Martin, L.H.J., Leemann, A., Milodowski, A.E., Mäder, U.K., Münch, B., Giroud, N. (2016) “A natural cement analogue study to understand the long-term behaviour of cements in nuclear waste repositories: Maqarin (Jordan)” *Applied Geochemistry*, 71, 20-34.
- Marty, N.C.M., Claret, F., Lassin, A., Tremosa, J., Blanc, P., Madé, B., Giffaut, E., Cochevin, B., Tournassat, C. (2015) “A database of dissolution and precipitation rates for clay-rocks minerals” *Applied Geochemistry*, 55, 108-118.
- Mihara, M., Iriya, K., Torii, K. (2008) “Development of low-alkaline cement using pozzolans for geological disposal of long-lived radioactive waste” *Doboku Gakkai Ronbunshuu F*, 64, 92–103.
- Milodowski, A.E., Norris, S., Alexander, W.R. (2016) “Minimal alteration of montmorillonite following long-term interaction with natural alkaline groundwater: Implications for geological disposal of radioactive waste” *Applied Geochemistry*, 66, 184-197.
- Miyata, S. (1983) “Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds” *Clays and Clay Minerals*, 31, 305-311.
- Molnár, Z., Pekker, P., Dódy, I., Pósfai, M. (2021) “Clay minerals affect calcium (magnesium) carbonate precipitation and aging” *Earth and Planetary Science Letters*, 567, 116971.
- Morimoto, K., Anraku, S., Hoshino, J., Yoneda, T., Sato, T. (2012) “Surface complexation reactions of inorganic anions on hydrotalcite-like compounds” *Journal of Colloid and Interface Science*, 384, 99-104.
- Myers, R.J., Bernal, S.A., Provis, J.L. (2014) “A thermodynamic model for C-(N-)A-S-H gel: CNASH_{ss}. Derivation and validation” *Cement and Concrete Research*, 66, 27-47.
- Myers, R.J., Lothenbach, B., Bernal, S.A., Provis, J.L. (2015) “Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements” *Applied Geochemistry*, 61, 233-247.
- 長瀧 重義 (1995) “コンクリートの長期耐久性（小樽港百年耐久性試験に学ぶ）” 技報堂出版.

- Nakurai, K., Shibata, M., Sakamoto, H., Owada, H., Kosakowski, G. (2021) “Calcite Precipitation at Cement–Bentonite Interface. Part 1: Effect of Carbonate Admixture in Bentonite” *Journal of Advanced Concrete Technology*, 19, 433-446.
- Nakayama, S., Sakamoto, Y., Yamaguchi, T., Akai, M., Tanaka, T., Sato, T., Iida, Y. (2004) “Dissolution of montmorillonite in compacted bentonite by highly alkaline aqueous solutions and diffusivity of hydroxide ions” *Applied Clay Science*, 27, 53-65.
- 直井 優, 小峯 秀雄, 安原 一哉, 村上 哲, 百瀬 和夫, 坂上 武晴 (2005) “各種ベントナイト系緩衝材の膨潤特性に及ぼす人工海水の影響” *土木学会論文集*, 785/III-70, 39-49.
- Nied, D., Enemark-Rasmussen, K., L’Hopital, E., Skibsted, E., Lothenbach, B. (2016) “Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H)” *Cement and Concrete Research*, 79, 323-332.
- 日本原子力研究開発機構 (2013) “平成 24 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 セメント材料影響評価技術高度化開発” 報告書.
- 日本原子力研究開発機構 (2015) “平成 26 年度 地層処分技術調査等事業 セメント系材料影響評価技術高度化開発” 報告書.
- Nishiki, Y., Sato, T., Katoh, T., Otake, T., Kikuchi, R. (2020) “Precipitation of magnesium silicate hydrates in natural alkaline surface environments” *Clay Science*, 24, 1-13.
- Nishiki, Y., Cama, J., Otake, T., Kikuchi, R., Shimbashi, M., Sato, T. (2023) “Formation of magnesium silicate hydrate (M-S-H) at pH 10 and 50 °C in open-flow systems” *Applied Geochemistry*, 148, 105544.
- 庭瀬 一仁, 杉橋 直行, 辻 幸和 (2010) “低レベル放射性廃棄物処分施設の低拡散層に用いる高流動モルタルの室内配合選定” *コンクリート工学論文集*, 21, 43-51.
- NUMO (2021a) “The NUMO Pre-Siting SDM-Based Safety Case” NUMO-TR-21-01.

- NUMO (2021b) “包括的技術報告書：わが国における安全な地層処分の実現 - 適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築 - 付属書 6-8 影響分析に用いた現象解析” NUMO-SC20-SR6-8.
- Nyirő-Kósa, I., Rostási, Á., Bereczk-Tompa, É., Cora, I., Koblar, M., Kovács, A., Pósfai, M. (2018) “Nucleation and growth of Mg-bearing calcite in a shallow, calcareous lake” *Earth and Planetary Science Letters*, 496, 20-28.
- 小田 治恵, 柴田 雅博 (1999) “ベントナイト - 水相互作用の実験とモデル化” JNC TN8400 99-0.32.
- 小田 治恵, 佐々木 良一, Savege, D., Arthur, R.C., 本田 明 (2005) “緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオ” JNC TN8400 2005-020.
- Oey, T., Timmons, J., Stutzman, P., Bullard, J.W., Balonis, M., Bauchy, M., Sant, G. (2017) “An improved basis for characterizing the suitability of fly ash as a cement replacement agent” *Journal of the American Ceramic Society*, 100, 4785-4800.
- Peterson, K., Julio-Betancourt, Sutter, L., Hooton, R.D., Johnston, D. (2013) “Observations of chloride ingress and calcium oxychloride formation in laboratory concrete and mortar at 5 °C” *Cement and Concrete Research*, 45, 79-90.
- Pitty, A., Alexander, R. (Eds.) (2011) “A natural analogue study of cement buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock IV: an examination of the Khushaym Matruk (central Jordan) and Maqarin (northern Jordan) sites.” NDA Technical Report, NDA, Moor Row, UK.
- Qiao, C., Suraneni, P., Weiss, J. (2018) “Damage in cement pastes exposed to NaCl solutions” *Construction and Building Materials*, 171, 120-127.

- Qiao, C., Suraneni, P., Ying, T.N.W., Choudhary, A., Weiss, J. (2019) “Chloride binding of cement pastes with fly ash exposed to CaCl_2 solutions at 5 and 23 °C” *Cement and Concrete Composites*, 97, 43-53.
- Rahman, M.M., Bassuoni, M.T. (2014) “Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation” *Construction and Building Materials*, 73, 652-662.
- Ramírez, S., Cuevas, J., Vigil, R., Leguey, S. (2002) “Hydrothermal alteration of “La Serrata” bentonite (Almeria, Spain) by alkaline solutions” *Applied Clay Science*, 21, 257-269.
- Ramírez, S., Vieillard, P., Bouchet, A., Cassagnabère, A., Meunier, A., Jacquot, E. (2005) “Alteration of the Callovo–Oxfordian clay from Meuse-Haute Marne underground laboratory (France) by alkaline solution. I. A XRD and CEC study” *Applied Geochemistry*, 20, 89-99.
- Roosz, C., Grangeon, S., Blanc, P., Montouillout, V., Lothenbach, B., Henocq, P., Giffaut, E., Vieillard, P., Gaboreau, S. (2015) “Crystal structure of magnesium silicate hydrates (M-S-H): The relation with 2:1 Mg–Si phyllosilicates” *Cement and Concrete Research*, 73, 228-237.
- Roosz, C., Vieillard, P., Blanc, P., Gaboreau, S., Gailhanou, H., Braithwaite, D., Montouillout, V., Denoyel, R., Henocq, P., Madé, B. (2018) “Thermodynamic properties of C-S-H, C-A-S-H and M-S-H phases: Results from direct measurements and predictive modelling” *Applied Geochemistry*, 92, 140-156.
- Rozov, K.B., Berner, U., Kulik, D.A., Diamond, L.W. (2011) “Solubility and Thermodynamic Properties of Carbonate-Bearing Hydrotalcite—Pyroaurite Solid Solutions with A 3:1 Mg/(Al+Fe) Mole Ratio” *Clays and Clay Minerals*, 59, 215-232.
- 佐治 慎一, 伊藤 雅和, 柴田 雅博, 神徳 敬, 磯貝 武司 (2005) “河川水と接触したベントナイト交渉の化学特性変化 - 試料採取と分析結果 - ” JNC TN8400 2005-017.

Sánchez, L., Cuevas, J., Ramírez, S., De León, D.R., Fernández, R., Dela Villa, R.V., Leguey, S. (2006)

“Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement–bentonite interface” *Applied Clay Science*, 33, 125-141.

産業技術総合研究所, 日本原子力研究開発機構, 原子力環境整備促進・資金管理センター, 電力中央研究所 (2019) “高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 沿岸部処分システム高度化開発” 平成 27 年度～平成 30 年度取りまとめ報告書.

産業技術総合研究所, 原子力環境整備促進・資金管理センター, 電力中央研究所 (2023) “令和 4 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発（沿岸部処分システム評価確証技術開発）” 成果報告書.

Santhanam, M., Cohen, M., Olek, J. (2006) “Differentiating seawater and groundwater sulfate attack in Portland cement mortars” *Cement and Concrete Research*, 36, 2132-2137.

Schmidt, T., Lothenbach, B., Romer, M., Scrivener, K., Rentsch, D., Figi, R. (2008) “A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation” *Cement and Concrete Research*, 38, 334-349.

Schwotzer, M., Konno, K., Kaltenbach, J., Gerdes, A. (2016) “The rim zone of cement-based materials—Barrier or fast lane for chemical degradation?” *Cement and Concrete Composites*, 74, 236-243.

柴田 真仁, 坂本 浩幸, 佐藤 努 (2011) “圧縮ベントナイトとセメント界面における相互作用の評価” *日本原子力学会和文論文誌*, 10, 91-104.

資源エネルギー庁 (2017) “科学的特性マップ” (URL :

https://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/kagakutekitokuseimap/maps/kagakutekitokuseimap.pdf) 最終アクセス : 2024 年 6 月 5 日

- Shimbashi, M., Sato, T., Yamakawa, M., Fujii, N., Otake, T. (2018) “Formation of Fe- and Mg-Rich Smectite under Hyperalkaline Conditions at Narra in Palawan, the Philippines” *Minerals*, 8, 155.
- Shimbashi, M., Yokoyama, S., Kikuchi, R., Otake, T., Sato, T. (2022) “Characteristics and Formation Pathways of Iron- and Magnesium-Silicate-Hydrates and Smectites Under Natural Alkaline Conditions” *Clays and Clay Minerals*, 70, 492-513.
- 新橋 美里 (2022) “高アルカリ環境における二次鉱物の生成に関するナチュラルアナログ研究” 北海道大学大学院工学院博士論文.
- Sutter, L., Peterson, K., Touton, S., Van Dam, T., Johnston, D. (2006) “Petrographic evidence of calcium oxychloride formation in mortars exposed to magnesium chloride solution” *Cement and Concrete Research*, 36, 1533-1541.
- Suzuki, S., Sazarashi, M., Akimoto, T., Haginuma, M., Suzuki, K. (2008) “A study of the mineralogical alteration of bentonite in saline water” *Applied Clay Science*, 41, 190-198.
- Techer, I., Bartier, D., Boulvais, Ph., Tinseau, E., Suchorski, K., Cabrera, J., Dauzères, A. (2021) “Tracing interactions between natural argillites and hyper-alkaline fluids from engineered cement paste and concrete: Chemical and isotopic monitoring of a 15-years old deep-disposal analogue” *Applied Geochemistry*, 217, 1384-1402.
- 鐵鋼スラグ協会 (2010) “高炉セメント 百年史” FS-119. (URL : <https://www.slg.jp/pdf/fs-119.pdf>) 最終アクセス : 2024 年 6 月 9 日
- Thomas, M.D.A., Hooton, R.D., Scott, A., Zibara, H. (2012) “The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste” *Cement and Concrete Research*, 42, 1-7.
- Tian, B., Cohen, M.D. (2000) “Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?” *Cement and Concrete Research*, 30, 117-123.

- Tikalsky, P.J., Roy, D., Scheetz, B., Krize, T. (2002) “Redefining cement characteristics for sulfate-resistant Portland cement” *Cement and Concrete Research*, 32, 1239-1246.
- Tosca, N.J., Masterson, A.L. (2014) “Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25 °C: Implications for early and late diagenesis” *Clay Minerals*, 49, 165-194.
- Vespa, M., Lothenbach, B., Dähn, R., Huthwelker, T., Wieland, E. (2018) “Characterisation of magnesium silicate hydrate phases (M-S-H): A combined approach using synchrotron-based absorption-spectroscopy and ab initio calculations” *Cement and Concrete Research*, 109, 175-183.
- Yamaguchi, T., Sakamoto, Y., Akai, M., Takazawa, M., Iida, Y., Tanaka, T., Nakayama, S. (2007) “Experimental and modeling study on long-term alteration of compacted bentonite with alkaline groundwater” *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32, 298-310.
- Yamaguchi, T., Sawaguchi, T., Tsukada, M., Hoshino, S., Tanaka, T. (2016) “Mineralogical changes and associated decrease in tritiated water diffusivity after alteration of cement–bentonite interfaces” *Clay Minerals*, 51, 279-287.
- 山本 平, 横田 和直, 小柳 司, 清水 良純 (2014) “アジアとヨーロッパをつなぐ「ボスポラス海峡横断鉄道トンネル」—100年の耐用年数を保証する強度, 耐久性と止水性能を備えた構造物—” *コンクリート工学*, 52, 1007-1012.
- 山本 陽一, 後藤 考裕, 北川 義人, 渡邊 保貴, 横山 信吾, 新橋 美里 (2022) “国内産ベントナイトおよびベントナイト混合土の基本特性データ” NUMO-TR-21-02.
- Yi, Y., Zhu, D., Guo, S., Zhang, Z., Shi, C. (2020) “A review on the deterioration and approaches to enhance the durability of concrete in the marine environment” *Cement and Concrete Composites*, 113, 103695.

- 横山 信吾, 中村 邦彦 (2010) “放射性廃棄物処分におけるベントナイト系材料のアルカリ溶液による変質挙動 (その 1) –アルカリ性の各種溶液に浸漬した締固めベントナイトの鉱物学的な変質と透水性の変化–” 電力中央研究所報告, N09015.
- Yokoyama, S., Shimbashi, M., Minato, D., Watanabe, Y., Jenni, A., Mäder, U. (2021) “Alteration of Bentonite Reacted with Cementitious Materials for 5 and 10 years in the Mont Terri Rock Laboratory (CI Experiment)” *Minerals*, 11, 251.
- Yu, C., Sun, W., Scrivener, K. (2013) “Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions” *Cement and Concrete Research*, 43, 105-111.
- Zuo, Y. (2022) “Thermodynamic modeling of the phase evolution in alkali-activated slag cements with sulfate salt exposure” *Journal of the American Ceramic Society*, 105, 7658-7675.

付録:一次元反応輸送モデリングに考慮した鉱物の溶解／沈殿反応速度式

熱力学相平衡計算では、鉱物の反応を瞬時平衡として取り扱っているため、一般的に溶解速度が遅いと考えられるケイ酸塩鉱物の溶解は過大に評価される場合が多く、また熱力学相平衡計算では溶解反応に加えて沈殿反応も生じるが、高温高压下で生成可能な初期鉱物の再沈殿も計算上は可能であるため、実際に確認される鉱物相変化と計算により予測された鉱物相変化との間に乖離が生じることがある。そのため、ベントナイトの長期変質を評価する解析では、構成鉱物ごとに実験的に取得された溶解速度式を設定することで、現実的に生じる鉱物相変化の評価が実施されている（武田ら, 2012; NUMO, 2021）。第5章で実施した 3,000 年間のセメントペースト-ベントナイト接触界面における相互作用に関する一次元反応輸送モデリングにおいても、Table S1 に示す各鉱物について速度論を考慮した計算を実施した。

Table S1 一次元反応輸送モデリングにおいて速度論を考慮した鉱物.

鉱物	反応	セメント側	ベントナイト側
Albite	溶解	-	✓
Analcime	溶解	-	✓
Anorthite	溶解	-	✓
Calcite	溶解・沈殿	✓	✓
Chalcedony	溶解	-	✓
Dolomite	溶解・沈殿	✓	✓
FA_glass*	溶解	✓ (HFSC のみ)	-
Montmorillonite	溶解	-	✓
Mullite	溶解	✓ (HFSC のみ)	-
Pyrite	溶解	-	✓
Quartz	溶解	✓ (HFSC のみ)	✓
SF**	溶解	✓ (HFSC のみ)	-

* 未反応のフライアッシュ中のガラス相

** 未反応のシリカフェーム

鉱物の溶解/沈殿速度式は式(1)のように示され、正の場合は鉱物の溶解反応を、負の場合は鉱物の沈殿反応を示す。

$$r_n = \pm k_n S_n |1 - \Omega_n^\theta|^\eta \quad \dots \dots \text{式(1)}$$

ただし、 r_n : 溶解/沈殿速度 ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)、 k_n : 溶解/沈殿速度定数 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)、 S_n : 反応表面積 (m^{-1})、 Ω_n : 飽和度 (-)、 θ, η : パラメータ (-)

一般鉱物の溶解/沈殿反応速度定数は、温度依存性や pH 依存性を有しており、それらの影響を考慮した式(2)または式(3)のように表現することができる。溶解/沈殿速度式を反映した鉱物種、および各鉱物の入力パラメータを Table S2 に示す。なお、文献から溶解速度式に関する情報が得られなかった Anorthite、FA_glass、Mullite および SF については、Table S2 注釈に記載の通り、他の鉱物の溶解速度式およびパラメータを代入し、評価を行った。

$$k = k_{25}^{nu} \exp \left[\frac{-E_a^{nu}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + k_{25}^H \exp \left[\frac{-E_a^H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_H^{n_H} \\ + k_{25}^{OH} \exp \left[\frac{-E_a^{OH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_{OH}^{n_{OH-1}} \quad \dots \dots \text{式(2)}$$

$$k = k_{25}^{nu} \exp \left[\frac{-E_a^{nu}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + k_{25}^H \exp \left[\frac{-E_a^H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_H^{n_H} \\ + k_{25}^{OH} \exp \left[\frac{-E_a^{OH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_H^{n_{OH-2}} \quad \dots \dots \text{式(3)}$$

ただし、 k : 溶解/沈殿速度定数 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)、
 $k_{25}^{nu}, k_{25}^H, k_{25}^{OH}$: 25°Cにおける中性領域(nu)、酸性領域(H)、アルカリ性領域(OH)での単位比表面積当たりの溶解/沈殿速度定数 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)、
 $E_a^{nu}, E_a^H, E_a^{OH}$: 中性領域(nu)、酸性領域(H)、アルカリ性領域(OH)でのみかけの活性化エネルギー (J mol^{-1})、
 R : 気体定数 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)、 T : 絶対温度 (K)、
 a_H, a_{OH} : H^+ イオンおよび OH^- イオンの活量 (-)、
 n_H, n_{OH-1}, n_{OH-2} : パラメータ (-)

Quartz の溶解速度は、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ による抑制効果を受けることが報告されている (Bickmore et al., 2006)。 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ による抑制効果を考慮した溶解速度式は式(4)のように表現される。

Quartz の溶解速度式における入力パラメータを Table S3 に示す。

$$r = S \left\{ k_{25}^H \exp \left[\frac{-E_a^H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_H^{n_H} \right. \\ \left. + (1 - X) k_{25}^{OH} \exp \left[\frac{-E_a^{OH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_H^{n_{OH-2}} \right\} (1 - \Omega^\theta)^\eta \quad \dots \text{式(4)}$$

ただし、 r : 溶解速度 ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)、 S : 反応表面積 (m^{-1})、 Ω_n : 飽和度 (-)、
 k_{25}^H, k_{25}^{OH} : 25°Cにおける酸性領域 (H)、アルカリ性領域 (OH) での単位比表面積
 当たりの溶解速度定数 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)、
 E_a^H, E_a^{OH} : 酸性領域 (H)、アルカリ性領域 (OH) での
 みかけの活性化エネルギー (J mol^{-1})、
 R : 気体定数 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)、 T : 絶対温度 (K)、
 a_H : H^+ イオンの活量 (-)、 $n_H, n_{OH-2}, \theta, \eta$: パラメータ (-)

ここで、 X は $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ のモル濃度 $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ を用いて、式(5)で表される。

$$X = \frac{(-3000 \text{ pH} + 39700) (-0.196 \text{ pH} + 2.94) [\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{1 + (-3000 \text{ pH} + 39700) [\text{Al}(\text{OH})_4^-]} \quad \dots \text{式(5)}$$

Calcite の沈殿反応速度定数は、 HCO_3^- イオンの活量依存性を考慮し、式(6)のように表現される。Calcite の沈殿速度式における入力パラメータを Table S4 に示す。

$$k = k_{25}^{nu} \exp \left[\frac{-E_a^{nu}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + k_{25}^{add} \exp \left[\frac{-E_a^{add}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_{\text{HCO}_3^-}^{n_{add}} \quad \dots \text{式(6)}$$

ただし、 k : 沈殿速度定数 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)、 R : 気体定数 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)、
 k_{25}^{nu} : 25°Cにおける中性領域 (nu) での単位比表面積当たりの
 沈殿速度定数 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)、
 k_{25}^{add} : HCO_3^- イオン依存性を示す項における単位比表面積当たりの
 沈殿速度定数 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)、
 E_a^{nu} : 中性領域 (nu) でのみかけの活性化エネルギー (J mol^{-1})、
 E_a^{add} : HCO_3^- イオン依存性を示す項でのみかけの活性化エネルギー (J mol^{-1})、
 T : 絶対温度 (K)、 $a_{\text{HCO}_3^-}$: HCO_3^- イオンの活量 (-)、 n_{add} : パラメータ (-)

Pyrite の溶解は、酸化的条件下で生じることが予想されており、式(7)で表される経験的速度式が提案されている (Marty et al., 2015)。Pyrite の溶解速度式における入力パラメータを Table S5 に示す。

$$r = k'_{\text{Fe}^{3+}} \exp \left[\frac{-E_a^{\text{Fe}^{3+}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] [\text{H}^+]^{-0.25} [\text{Fe}^{3+}]^{0.5} \\ + k'_{\text{O}_2} \exp \left[\frac{-E_a^{\text{O}_2}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] [\text{H}^+]^{-0.18} [\text{O}_2]^{0.5} \quad \dots \text{式(7)}$$

ただし、 r : 溶解速度 ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)、 R : 気体定数 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)、
 $k'_{\text{Fe}^{3+}}$: 25°Cにおける Fe^{3+} イオン依存性を示す項での単位比表面積当たりの
 溶解速度定数 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)、
 k'_{O_2} : 25°Cにおける溶存酸素依存性を示す項での単位比表面積当たりの
 溶解速度定数 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)、
 $E_a^{\text{Fe}^{3+}}$: Fe^{3+} イオン依存性を示す項でのみかけの活性化エネルギー (J mol^{-1})、
 $E_a^{\text{O}_2}$: 溶存酸素依存性を示す項でのみかけの活性化エネルギー (J mol^{-1})、
 $[\text{H}^+], [\text{O}_2], [\text{Fe}^{3+}]$: 各イオン ($\text{H}^+, \text{O}_2, \text{Fe}^{3+}$) の活量 (-)、 T : 絶対温度 (K)

Table S2 式(2)および式(3)を考慮した鉱物種と入力パラメータ.

鉱物	反応	S (m ² g ⁻¹)	k ₂₅ ^{nu}	k ₂₅ ^H	k ₂₅ ^{OH}	E _a ^{nu}	E _a ^H	E _a ^{OH}	n _H	n _{OH-1}	n _{OH-2}	θ	η	Ref.
				(mol m ⁻² s ⁻¹)			(kJ mol ⁻¹)			(-)		(-)	(-)	
Albite	溶解	0.08	5.1E-20	8.5E-11	1.4E-10	57	58	56	0.34	0.32	-	0.48	100	Marty et al., 2015
Analcime	溶解	10	-	-	3.91E-12	-	-	77.1	-	-	0	1	1	NUMO, 2021
Anorthite	溶解	0.08	5.1E-20	8.5E-11	1.4E-10	57	58	56	0.34	0.32	-	0.48	100	*
Calcite	溶解	0.7	1.6E-6	5.0E-1	-	24	14	-	1	-	-	1	1	Marty et al., 2015
Chalcedony	溶解	0.23	-	-	3.09E-15	-	-	108.4	-	-	-0.52	1	1	NUMO, 2021
Dolomite	溶解	0.09	1.1E-8	2.8E-4		31	46	-	0.61	-	-	0.16	2.1	Marty et al., 2015
	沈殿	0.09	9.5E-15	-	-	103	-	-	-	-	-	1	1	Marty et al., 2015
FA_glass*	溶解	0.23	-	-	3.09E-15	-	-	108.4	-	-	-0.52	1	1	**
Montmorillonite	溶解	8.5	9.3E-15	5.3E-11	2.9E-12	63	54	61	0.69	0.34	-	0.17	10.34	Marty et al., 2015
Mullite	溶解	11.8	5.51E-14	4.64E-11	1.76E-10	38	43	46	0.51	0.58	-	1	1	***
SF**	溶解	0.23	-	-	3.09E-15	-	-	108.4	-	-	-0.52	1	1	**

* Marty et al., 2015 における Albite の溶解速度式およびパラメータを代入

** NUMO, 2021 における Chalcedony の溶解速度式およびパラメータを代入

*** Marty et al., 2015 における Kaolinite の溶解速度式およびパラメータを代入

Table S3 Quartz の溶解速度式の入力パラメータ.

鉱物	反応	S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	k_{25}^{H} ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	k_{25}^{OH}	E_a^{H} (kJ mol^{-1})	E_a^{OH} (kJ mol^{-1})	n_{H} (-)	$n_{\text{OH-2}}$	θ (-)	η (-)	Ref.
Quartz	溶解	0.10	4.34E-12	7.20E-15	87.6	8.6×pH+13.06 (上限 100)	0.3	-0.3	1	1	NUMO, 2021

Table S4 Calcite の沈殿速度式の入力パラメータ.

鉱物	反応	S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	k_{25}^{nu} ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	k_{25}^{add}	E_a^{nu} (kJ mol^{-1})	E_a^{add} (kJ mol^{-1})	n_{add} (-)	θ (-)	η	Ref.
Calcite	沈殿	0.7	1.8E-7	1.9E-3	66	67	1.63	0.50	2	NUMO, 2021

Table S5 Pyrite の溶解速度式の入力パラメータ.

鉱物	反応	S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$k'_{\text{Fe3+}}$ ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	k'_{O2}	$E_a^{\text{Fe3+}}$ (kJ mol^{-1})	E_a^{O2} (kJ mol^{-1})	θ (-)	η	Ref.
Pyrite	溶解	0.05	7.7E-7	3.7E-9	62	57	1	1	Marty et al., 2015

<付録_引用文献>

- Bickmore, B.R., Nagy, K.L., Gray, A.K., Brinkerhoff, A.R. (2006) “The effect of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ on the dissolution rate of quartz” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 290-305.
- Marty, N.C.M., Claret, F., Lassin, A., Tremosa, J., Blanc, P., Madé, B., Giffaut, E., Cochepin, B., Tournassat, C. (2015) “A database of dissolution and precipitation rates for clay-rocks minerals” *Applied Geochemistry*, 55, 108-118.
- NUMO (2021) “包括的技術報告書：わが国における安全な地層処分の実現-適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築- 付属書 6-8 影響分析に用いた現象解析” NUMO-SC20-SR6-8.
- 武田 聖司, 西村 優基, 宗像 雅広, 澤口 拓磨, 木村 英雄 (2012) “TRU 廃棄物の地層処分における高アルカリ性地下水の拡がりに関する地球化学－物質移行解析による検討” *原子力バックエンド研究*, 19, 23-38.

謝辞

本研究の着手から完成にわたって有益なご指導とご助言をいただいた北海道大学大学院工学研究院 佐藤努教授には、心より感謝を申し上げます。本研究を進めるにあたり、ご指導とご助言をいただいた大竹翼教授、胡桃澤清文准教授、菊池亮佑助教に深く感謝いたします。

北海道大学大学院工学院博士後期課程への入学の機会を与えて頂き、その後の研究を見守っていただきました株式会社太平洋コンサルタント代表取締役社長 石川雄康博士に心より感謝と御礼を申し上げます。株式会社太平洋コンサルタント上席執行役員ソリューション営業部長 芳賀和子博士、同執行役員ソリューション技術部長 藤田英樹博士、同電力・原子力技術部長 金田由久氏、同ソリューション営業部電力・原子力営業グループリーダー 渋谷和俊氏には、本研究を進めるにあたりご指導ご鞭撻と、大きなご配慮をいただき、深く御礼申し上げます。株式会社太平洋コンサルタントの社内研究として本研究を遂行するにあたり、実験や分析において多大なご協力をいただきました根岸久美氏、柴田真仁氏、石井智子博士、坂本亮氏、大澤紀久氏、田中真祐子氏には厚く感謝申し上げます。

公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター地層処分バリアシステム研究開発部長 大和田仁博士には、セメント-ベントナイト相互作用に関する検討において、ご指導ご支援賜りました。北海道大学薄片技術室 中村晃輔氏には、本研究における研磨薄片作製にご助力いただきました。北海道大学環境地質学研究室元秘書の星祥恵氏、同資源循環材料学研究室秘書の長谷川純子氏には、事務手続きについてご支援いただきました。北海道大学環境地質学研究室の学生であった西木悠人博士（現 産業技術総合研究所）、Dr. Chaerun Raudhatul Islam（現 日本原子力研究開発機構）には、分析手法や結果の議論等で多くのご協力をいただきました。ここに心からの感謝とお礼を申し上げます。

最後に、大学で学ぶ機会をくれた家族に深く感謝申し上げます。