

電気泳動法を用いた岩石のアルカリ変質促進試験に関する基礎実験

戸田建設株式会社 正会員 富澤奈緒美, 正会員 関根一郎, 正会員 関口高志

1. はじめに

岩盤中の放射性廃棄物処分施設では, セメント系材料から溶出するアルカリ成分による周辺岩盤の変質が懸念されるため¹⁾, 低アルカリ性セメント (pH11.0 以下) の使用が検討されている. 本研究では, 安全評価研究の一環として, アルカリ成分の影響による岩石の変質のうち, シリカの溶出に着目し, 促進試験により短期間で得られる情報の確認と pH の違いによる影響度の差について検討した. 試験は, 岩石の変質を促進させるために電気泳動法を用いて, 陰極側の Ca(OH)₂ 溶液の水酸化物イオンを岩石中へ強制的に移動させ, 試験後の溶液と岩石を分析した.

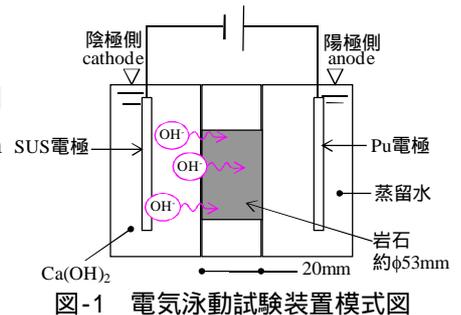
2. 試料

(1) 岩石

岩石は幌延深地層研究センターの東立坑深度 140m の 08-E140-M03 孔 (掘削深度 19.4 ~ 19.8m) より採取した珪藻質泥岩 (声問層) を用いた. およそφ53mm の岩石コアを厚さ約 20mm となるよう切断し, 円盤状の岩石供試体を作製した. ここで, 珪藻質泥岩は多孔質で非晶質シリカ (Opal-A) を含む軟岩である.

(2) 試験溶液

陰極側の試験溶液は, OPC を用いたセメント系材料からの溶出液を模擬した pH12.5 の飽和 Ca(OH)₂ 溶液とした. また, pH の違いによる岩石の変質の程度を比較するために用いた溶液は, 飽和 Ca(OH)₂ 溶液を希釈して pH を 10.0 ~ 11.0 程度に調整した. 一方, 陽極側は未処理の蒸留水とした.



3. 電気泳動試験方法

図-1 に示す電気泳動試験装置に岩石をセットした後, 陽極側に蒸留水, 陰極側に Ca(OH)₂ 溶液を入れ, 直流定電圧 (8V) を 14 日間印加した. 試験ケースを表-1 に示す. 試験は 20℃ の恒温室内で行い, 試験期間中は陰極側の Ca(OH)₂ 溶液の pH を適宜測定して確認した. 両極の溶液は, 試験開始から 7 日目に両極の溶液を交換した. そして 7 日目, および 14 日目に採取した両極の溶液と, 試験終了後の岩石について, それぞれ表-2 に示す項目の分析を行った.

4. 分析結果と考察

4.1 液相の分析

7 日目, および 14 日目に採取した各溶液の累積 Si 元素濃度を図-2 に示す. ここで, 陽極側の蒸留水および陰極側の溶媒として用いた蒸留水中に含まれる Si 元素濃度の初期値は, 1ppm 以下であり, ほかに電気泳動試験期間中に外部からの Si 元素の供給も考えられない. よって, 図-2 の測定値はほぼすべてが岩石から溶出したものと考えられる.

図-2 より, 陰極側の溶液中の Si 元素の溶出量は, H1, L1 とともに 7~14 日より 7 日で多く, 7~14 日では, それぞれ 4ppm 以下となり, 溶出が収束していく傾向が見られた. 一方, 陽極側の溶出量は時間に比例して増加する傾向を示した. また両極の溶出量を比較すると, H1 で陰極:陽極 = 44ppm : 40ppm, L1 で陰極:陽極 = 35ppm : 20ppm

キーワード 放射性廃棄物処分, 電気泳動法, 岩石, シリカ, 水酸化物イオン, アルカリ変質

連絡先 〒104-8388 東京都中央区京橋 1-7-1 (株)戸田建設株式会社 TEL03-3535-1489

表-1 試験ケース

供試体名	cathode		anode
H1	pH12.5程度	Ca(OH) ₂ 溶液	蒸留水
L1	pH10 ~ 11程度	Ca(OH) ₂ 溶液	蒸留水

表-2 分析項目

分析項目		供試体名				
		initial	H1		L1	
ICP-AES法	両極の溶液に浸出したSi元素の定量		cathode	anode	cathode	anode
			(7d,14d)		(7d,14d)	
BET法	岩石の比表面積					
EPMA	岩石の面分析	-			-	

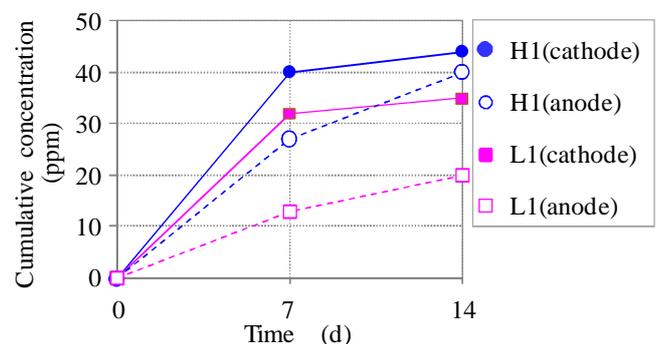


図-2 溶液中の累積 Si 元素濃度

と、相対的に陰極側の溶出量が多かったが、時系列的な傾向を考慮すると、いずれ陽極側の溶出量の方が陰極側を上回る可能性も考えられる。これらの結果より、両極での反応機構が異なったものであると推察できる。

ここで、陰極側に溶出した Si 元素は、岩石と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液との境界面で pH の平衡作用などにより速やかな反応があり、それに伴い溶出した可能性が考えられる。また陰極側の岩石の表面は白色を呈した薄層が観察できたことから、この薄層の形成に伴って Si 元素の溶出が次第に抑制されたということも考えられる。一方、陽極側に溶出した Si 元素は、岩石中のシリカが界面付近からの水酸化イオンと反応して陰イオンとなり、電気泳動の影響で陽極側に溶出したものと考えられる。

H1 と L1 の溶出量を比較すると、陰極側で H1 : L1 = 44ppm : 35ppm、陽極側で H1 : L1 = 40ppm : 20ppm と相対的に H1 の溶出量が多かった。この結果は、陰極側の溶液中の pH の違いによる影響度の差が出たためと考えられる。

4.2 固相の分析

(1) EPMA 分析

H1 の岩石の EPMA 分析結果を図-3 に示す。Ca 元素は陰極側の 0.8mm の範囲で濃度の高い部分が見られた。これは上述した陰極側の岩石表面の白色の薄層に相当するもので、陰極の溶液中の Ca イオンによって、何らかの Ca 化合物(カルサイトなど)が生成したものと考えられる。

一方、Si 元素の分布は、陰極側から 2.2mm、および陽極側から 1.5mm で濃度が低い部分が観察できた。陰極側の変質深さが陽極側より深いことより、岩石の陰極側界面から溶出した Si 元素は、陽極側界面より多いことが類推できる。これは、図-2 で示した結果と同様の傾向である。また、中心部分では Si 元素の濃度が高く一様であった。

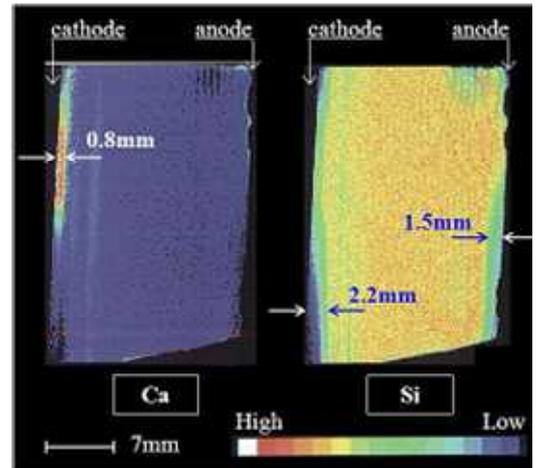


図-3 EPMA 分析結果(H1)

(2) 比表面積

BET 比表面積測定では、まず円盤状の厚さおよそ 20mm の岩石供試体の中央部を 40mm 角に切断した。これを粗粉碎して粒径 3mm 程度の試料をサンプリングし、120 で 8 時間真空脱気を行ったものを用いた。岩石の比表面積は初期値で $28.2\text{m}^2/\text{g}$ であったのに対して、H1 は $35.7\text{m}^2/\text{g}$ 、L1 は $37.4\text{m}^2/\text{g}$ と、ともに初期値のおよそ 1.3 倍に増加したが、両者に有意な差はみられなかった。

5. まとめ

H1 (pH12.5 程度) について、電気泳動法を用いて岩石の変質を促進させて得られた結果を図-4 に整理した。また H1 と L1 (pH が

10.0 ~ 11.0 程度) の結果の違いとしては、両極への Si 元素の溶出量の差(陰極側で L1/H1 = 0.8、陽極側で L1/H1 = 0.5)として観察された。なお比表面積の増加量は L1 の方がわずかに大きかったが有意な差はみられなかった。

電気泳動法は電位勾配を与えることにより溶液中や間隙水中のイオンを泳動させるものであり、処分環境下で想定される溶解現象や物質移動現象をそのまま促進するものではないため、試験結果が直接、岩石のアルカリ変質の評価に結びつくものとは言えない。しかし、従来の浸漬試験などによる岩石の変質は緩慢であり、短期間の試験で溶液中の pH の違いによる影響度の差といった知見を得ることが難しい。よって、岩石の種類や接する溶液を変化させて岩石のアルカリ変質の影響度の差を観察するような場合において、電気泳動法は有効であると考えられる。

最後に、本研究に用いた岩石を提供して頂いた幌延深地層研究センターをはじめとした(独)日本原子力研究開発機構の関係各位、試験を行うにあたり電気泳動装置をお貸し頂いた北海道大学の杉山隆文教授、以上のみなさまには試験についての貴重な御助言も賜り、この場を借りて謝意を申し上げます。

参考文献：1)大和田仁ほか:アルカリ溶液中での花崗岩の変質挙動,核燃料サイクル開発機構技術資料,JNC TN8400