

圧縮ベントナイト中の間隙水組成の測定

-間隙水pHの空間変化に関する追加試験の結果-

Measurement of the Porewater Compositions in Compacted Bentonite

- Results of the Additional Experiment for Spatial Variations
of the Porewater pH -

磯貝 武司* 笹本 広 柴田 雅博

Takeshi ISOGAI*, Hiroshi SASAMOTO and Masahiro SHIBATA

地層処分研究開発部門

核種移行研究グループ

Radionuclide Migration Research Group

Geological Isolation Research and Development Directorate

July 2006

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。

本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。

なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行っ
ております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4

日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課

電話029-282-6387, Fax 029-282-5920

* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency

Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to

Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,

Japan Atomic Energy Agency

2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan

Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5901

圧縮ベントナイト中の間隙水組成の測定
間隙水 pH の空間変化に関する追加試験の結果

日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究開発ユニット

磯貝 武司*、笹本 広、柴田 雅博

(2006年5月15日受理)

圧縮ベントナイト中に埋め込んだ低脱色性の pH 試験紙および高吸水性パットを用い、間隙水組成を測定する手法を開発している。これまでに、蒸留水を用いた圧縮ベントナイト中の試験において、溶液との接触面近傍の間隙水 pH が時間の経過とともに低下することを報じた。予察的な熱力学的解析では、蒸留水系における接触面近傍での間隙水 pH の低下は黄鉄鉱の酸化によるためと考えられた。しかしながら、このような解釈は随伴鉱物として黄鉄鉱を含まないクニピアFを用いた試験による検証はなされていなかった。また、他の要因として、実験に用いられた材料(セラミックフィルター)による影響や試験条件(ベントナイトと接する試験溶液が静置されていた)による影響も接触面近傍での間隙水 pH の変化に影響を与え得ると考えられた。そこで、蒸留水系において以下の試験を行い、間隙水 pH の変化に影響を与え得る要因について検討した。

- (1) クニピアFを用いた試験
- (2) 代替フィルター(プラスチックフィルターとメンブランフィルターを組み合わせたもの)を用いた試験
- (3) 代替試験条件(ベントナイトと接する試験溶液を攪拌させた場合)での試験

試験の結果、クニピアFを用いた場合でも接触面近傍での間隙水 pH の低下が認められた。またフィルターの違い、試験溶液攪拌の有無による違いでは、間隙水 pH の変化の違いは認められなかった。従って、間隙水 pH 低下の原因はこれらの要因によるものではなく、他の要因が影響していると考えられる。

Measurement of the Porewater Compositions in Compacted Bentonite
- Results of the Additional Experiment for Spatial Variations of the Porewater pH -

Takeshi ISOGAI*, Hiroshi SASAMOTO and Masahiro SHIBATA

Geological Isolation Base Research and Development Unit
Geological Isolation Research and Development Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May 15, 2006)

We have been developing the technique for measuring the chemical composition of porewater using low-decolorant pH test papers and high-absorbancy pads embedded in compacted bentonite. Previously, we reported that the pH of porewater near the infiltration surface slightly decreased with time in compacted bentonite contacted with distilled water. Preliminary thermodynamic calculations have suggested that the porewater pH decrease near the infiltration surface observed in experiments using distilled water may be due to partial oxidation of trace amounts of pyrite in Kunigel V1. Such interpretation has not been verified experimentally by using Kunipia F which does not include pyrite as the accessory minerals in bentonite, however. Additionally, it is also suspected that the material used in the experiments (*i.e.*, ceramic filter) and the experimental condition (*i.e.*, bentonite contacts with the static solution) can affect the variations of porewater pH near the infiltration surface. Thus the following experiments with distilled water were conducted to identify the reason of temporal pH variations near the infiltration surface.

- (1) Experiments using Kunipia F
- (2) Experiments using the alternative filter (*i.e.*, combination of plastic filter with membrane filter)
- (3) Experiments using the alternative experimental condition (*i.e.*, bentonite contacts with the stirred solution)

As the results, the decrease of porewater pH near the infiltration surface is observed, although the Kunipia F is used. Difference of variations is not observed by using the alternative filter and experimental condition. Therefore, it would be suggested that the pH decrease near the infiltration surface may not be due to these factors but be due to another factor which affects the porewater pH variations.

Keywords : Compacted Bentonite, Porewater pH, Kunigel V1, Kunipia F, Temporal Variations

* Inspection Development Company Ltd.

目 次

1	はじめに	1
2	試験方法	2
2.1	試験条件	2
2.2	試験手順	2
3	測定項目	6
4	結果および考察	7
4.1	間隙水 pH の空間変化に関する測定結果	7
4.3	圧縮ベントナイト固相における交換性陽イオン量の空間変化に関する測定結果	16
4.4	可溶性塩の溶出	20
4.5	考察	21
5	まとめ	23
6	今後の課題	23
	参考文献	24
付録 1	間隙水 pH の判定方法	25
付録 2	圧縮ベントナイト固相における含有元素量・交換性陽イオン量の分析結果	30
付録 3	含水パットに含まれる元素の分析結果	35
付録 4	可溶性塩の溶出	37

Contents

1	Introduction	1
2	Experimental method	2
2.1	Experimental condition	2
2.2	Experimental procedure	2
3	Measurement items	6
4	Results and discussions	7
4.1	Spatial change of the porewater pH	7
4.2	Spatial change of the component elements in compacted bentonite	12
4.3	Spatial change of the exchangeable cations in compacted bentonite	16
4.4	Dissolution of soluble impurities	20
4.5	Discussions	21
5	Conclusions	23
6	Future subjects	23
	References	24
	Appendix 1 Method to determine the porewater pH	25
	Appendix 2 Analytic results of the component elements and the exchangeable cations in compacted bentonite	30
	Appendix 3 Analytic results of the component elements in the high-absorbance pads	35
	Appendix 4 Analytic results of the dissolution of soluble impurities	37

図-リスト

Fig.1	クニピア F を用いた試験(試験条件 1)における試験カラムの様子	3
Fig.2	クニゲル V1 を用いた試験(試験条件 2 ~ 4)における試験カラムの様子	5
Fig.3	クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌ありの条件 (試験条件 4)における溶液の攪拌の様子	5
Fig.4	クニピア F / セラミックフィルター / 攪拌なしの条件(試験条件 1)における間 隙水 pH の測定結果	7
Fig.5	クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌なしの条件 (試験条件 2)における反射率の測定結果(その 1)	8
Fig.6	クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌なしの条件 (試験条件 2)における間隙水 pH の測定結果(その 2)	8
Fig.7	クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌なしの条件 (試験条件 3)における間隙水 pH の測定結果	9
Fig.8	クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌ありの条件 (試験条件 4)における間隙水 pH の測定結果	10
Fig.9	クニピア F / セラミックフィルター / 攪拌なしの条件(試験条件 1)における固 相分析結果	12
Fig.10	クニピア V1 / セラミックフィルター / 攪拌なしの条件(試験条件 2)における固 相分析結果	13
Fig.11	クニピア V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌なしの条件 (試験条件 3)における固相分析結果	14
Fig.12	クニピア V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌ありの条件 (試験条件 4)における固相分析結果	15
Fig.13	クニピア F / セラミックフィルター / 攪拌なしの条件(試験条件 1)における固 相中の層間交換性陽イオン量(占有率換算)の測定結果	16
Fig.14	クニゲル V1 / セラミックフィルター / 攪拌なしの条件(試験条件 2)における固 相中の層間交換性陽イオン量(占有率換算)の測定結果	17
Fig.15	クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌なしの条件 (試験条件 3)における固相中の層間交換性陽イオン量(占有率換算)の測 定結果	18
Fig.16	クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌ありの条件 (試験条件 4)における固相中の層間交換性陽イオン量(占有率換算)の測 定結果	19
Fig.17	試験溶液に溶出した SO ₄ 量の経時変化	20

表-リスト

Table 1	試験条件一覧	2
---------	--------	---

1 はじめに

地層処分研究の第2次取りまとめ¹⁾において、安全評価で設定された緩衝材間隙水組成は、ベントナイト-地下水相互作用の中で重要な反応と考えられるスメクタイトの表面反応(イオン交換反応、結晶端における酸・塩基反応)、随伴鉱物の溶解/沈殿反応および炭素鋼オーバーパック腐食生成物との化学平衡を仮定したモデルに基づいて計算された²⁾。計算された間隙水組成は、均質な単一領域における平衡状態での推定値であるが、処分後の緩衝材中では、地下水の再冠水後、溶質の拡散や化学反応の進展に伴い緩衝材間隙水組成に時空間分布が生ずると考えられている²⁾。緩衝材間隙水組成の時空間分布は、放射性核種の溶解度や移行挙動(収着・拡散)の時空間変化に影響するため、安全評価の信頼性向上および高度化を図るうえで重要な現象である。

磯貝らは、低脱色性の pH 試験紙および高吸水性パット(以下、「含水パット^(注1)」)という)を用い、圧縮ベントナイト(クニゲル V1: 組成については、伊藤ほか³⁾を参照)中の間隙水 pH および間隙水組成の時空間分布を直接測定する手法を検討し、データを取得した⁴⁾。その結果、蒸留水系および低アルカリ性セメント⁵⁾溶液を用いた試験では、溶液とベントナイトの接触面近傍(以下、「接触面近傍」という)において時間の経過とともに pH がやや低下(試料の内側と比較して、pH=0.5~1.0 程度低下)する傾向が認められ、緩衝材間隙水組成に時空間分布の生じる可能性が示唆された。また、このような pH 低下の原因の1つとして、緩衝材中の随伴鉱物である黄鉄鉱(FeS_2)の酸化による影響を推定した^{6),7)}。

しかしながら、このような解釈は随伴鉱物として黄鉄鉱を含まないクニピアFを用いた試験による検証はなされていなかった。また、他の要因として実験に用いられた材料(セラミックフィルター^(注2))による影響や、試験条件(ベントナイトと接する試験溶液が静置されていた)による影響も接触面近傍での間隙水 pH の変化に影響を与え得ると考えられた。そこで今回、蒸留水系を例に以下の試験を行い、間隙水 pH の変化に影響を与え得る要因について検討した。

- ・クニピアFを用いた試験
- ・代替フィルター(プラスチックフィルター^(注3)とメンブランフィルター^(注4)を組み合わせたもの)を用いた試験
- ・代替試験条件(ベントナイトと接する試験溶液を攪拌^(注5)させた場合)での試験

上記試験結果について、以下に報告する。

注1 含水パット : ADVANTEC 製 吸水パット M-085
 注2 セラミックフィルター : 光信理化学製作所製 ケラミフィルター No.6(焼結 Al_2O_3)
 注3 プラスチックフィルター : フロン工業製 プラスチックフィルター板(F-3023-1)を型抜き
 注4 メンブランフィルター : ADVANTEC 製 親水性 PTFE タイプ H010A-025A
 注5 マグネチックスターラー : アズワン製 OCTOPUS を使用して攪拌

2 試験方法

2.1 試験条件

本報告における追加試験では、雰囲気制御グローブボックス内で脱気(脱酸素)した蒸留水に、NaOHを添加してpH=9に調整した溶液を用いた(Table 1)。

Table 1 試験条件一覧

条件	試料	乾燥密度 ^()	フィルター	ベントナイト直径	厚さ(片側)	溶液攪拌
1	クニピアF	0.8 [g/cm ³]	セラミックフィルター	40[mm]	20[mm]	なし
2	クニゲルV1	1.38[g/cm ³]		プラスチック+ メンブランフィルター		
3			あり			
4						

試験条件1と2：ベントナイトに含まれる黄鉄鉱(FeS₂)が間隙水pHに及ぼす影響を調べるための試験。

試験条件2と3：試験溶液とベントナイトを隔てるフィルターが目詰まりが間隙水pHに及ぼす影響を調べるための試験。

試験条件3と4：試験溶液の攪拌の有無が間隙水pHに及ぼす影響を調べるための試験。

：クニピアFは、クニゲルV1に比べて単位重量当たり約2倍のス멕タイトを含有している(クニピアF：約99[wt%]、クニゲルV1：約46~49[wt%])。磯貝ほか⁴⁾ではクニゲルV1を用いたが、本試験ではクニピアFを用いるため、同じ乾燥密度(1.6[g/cm³])では試料中のス멕タイト含有量が異なる。ス멕タイト含有量が異なると膨潤状態が異なり、クニゲルV1とクニピアFの結果を単純に比較できない可能性があることから、本試験ではクニピアFの乾燥密度をクニゲルV1の場合の半分(0.8[g/cm³])に設定した。また、本試験でのクニゲルV1を用いた試験は、第2次取りまとめにおける緩衝材仕様(ベントナイト：ケイ砂=70：30の混合で、乾燥密度1.6[g/cm³])を参考に設定した。なお、この場合の実効ベントナイト密度(ケイ砂の体積分を差し引いた密度)は、1.38[g/cm³]である。

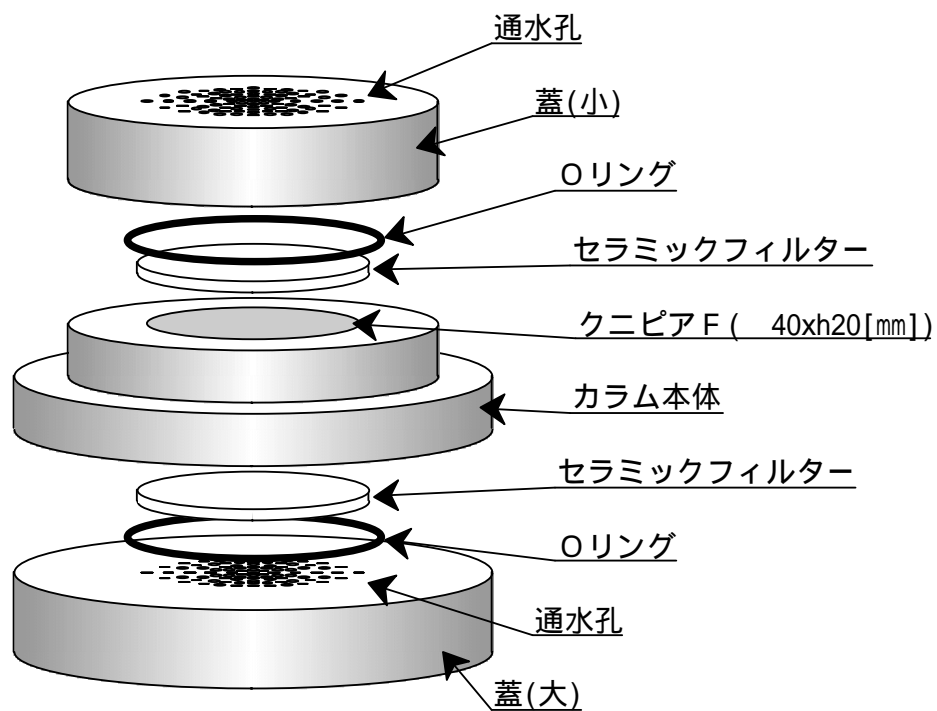
2.2 試験手順

試験は、ベントナイトを充填した試験カラムを雰囲気制御グローブボックス(O₂ 1[ppm]・常温)に搬入し、作業はすべてボックス内で行った。試験条件は、以下の4とおりである。

試験条件1：クニピアF / セラミックフィルター / 攪拌なし

試験では、乾燥密度0.8[g/cm³]のクニピアF=100[%]を40[mm]×h20[mm]に圧縮成型し、溶液との間仕切りにセラミック(焼結Al₂O₃)フィルターを用い、試験カラム2つを1対として飽和含水させた(Fig.1：飽和含水期間=2~3週間)。飽和含水終了後、2つの試験カラムを40[mm]×h40[mm]の状態に組み直し、試験を開始した。また、溶液の攪拌は行わず、磯貝ほか⁴⁾による溶液交換間隔を参考に定期的な溶液交換を実施した。溶液交換の具体的な間隔は以下のとおりである。

試験条件1：飽和含水終了直後(0週),1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,12,14,17,20,23週



含水用容器にカラムを入れ、蒸留水で満たす



カラムを2対分(4つ)入れる

Fig.1 クニピアFを用いた試験(試験条件1)における試験カラムの様子

試験条件 2 : クニゲル V1 / セラミックフィルター / 攪拌なし

試験条件 3 : クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌なし

試験条件 4 : クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌あり

～ の条件における試験では、第 2 次取りまとめ¹⁾で想定された緩衝材仕様(ベントナイト : ケイ砂 = 70 : 30)での実効ベントナイト密度である $1.38[\text{g}/\text{cm}^3]$ (クニゲル V1=100[%])をもとに、 $20[\text{mm}] \times h40[\text{mm}]$ に圧縮成型した。

試験条件 2 では、溶液との間仕切りにセラミック(焼結 Al_2O_3)フィルターを用いた。

試験条件 3 および 4 では、プラスチックフィルターとメンブランフィルターを組み合わせで用いた(Fig.2)。また、試験条件 4 では、クニゲル V1 から溶出した元素(或いはイオン)のフィルター部分での滞留を防ぐため、スターラーを用いて継続的に試験溶液の攪拌を行った(Fig.3)。

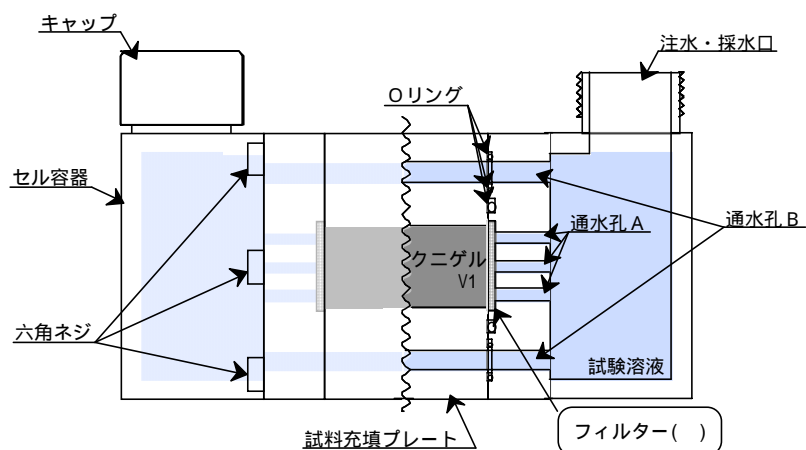
いずれの試験においても、磯貝ほか⁴⁾による溶液交換間隔を参考に、定期的に試験溶液を交換した。溶液交換の具体的な間隔は以下のとおりである。

試験条件 2 : 飽和含水終了直後(0 週), 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 17, 20, 23, 24 週

試験条件 3 : 飽和含水終了直後(0 週), 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 17, 20, 23, 27 週

試験条件 4 : 飽和含水終了直後(0 週), 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 17, 20, 23, 27 週

なお、試験に先立ち試験カラムに充填したクニゲル V1 が飽和含水するために必要な期間を、予備試験であらかじめ測定した。飽和含水に要する期間は 3 ~ 4 週間であった。～ の試験についても、飽和含水後に各々の試験を実施した。



接触面近傍の拡大図

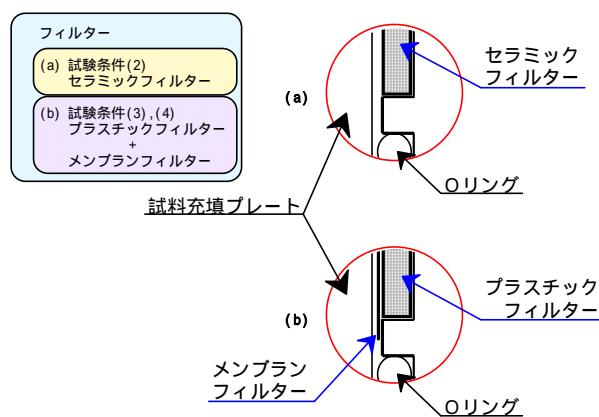


Fig.2 クニゲル V1 を用いた試験 (試験条件 2 ~ 4) における試験カラムの様子

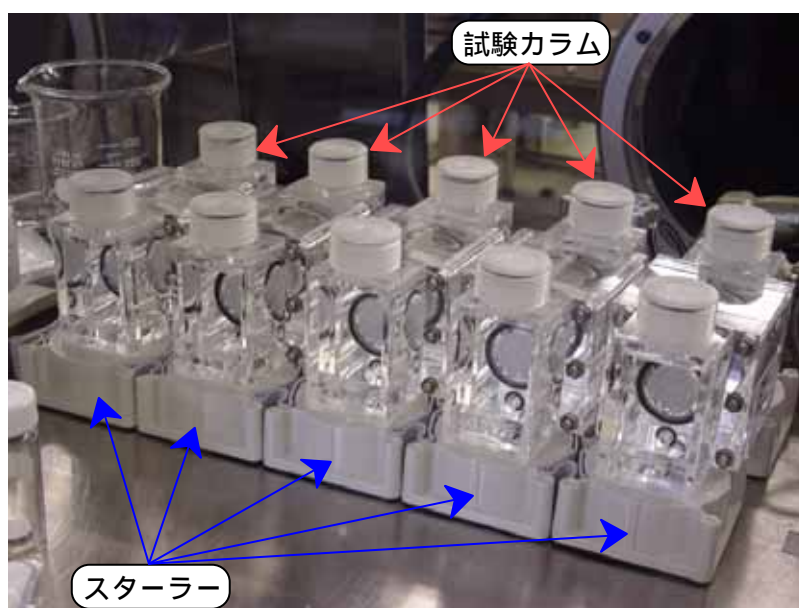


Fig.3 クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌ありの条件 (試験条件 4) における溶液の攪拌の様子

3 測定項目

圧縮ベントナイト中の間隙水 pH

本報告では、pH 試験紙法⁴⁾と発色剤法⁸⁾で用いた分光測色計(ミノルタ製 CM-2022)を組み合わせて、pH 試験紙(MACHERY-NAGLE 製)の呈色状態をデジタル値化し、検量線を元に間隙水 pH の判定を試みた。ここで、pH 試験紙法は試験後の圧縮ベントナイトを切断し、切断された試料露出面ごとに pH 試験紙を並べ、プレス機で加圧した後に pH 試験紙の色の変化を目視で確認、pH を判定する手法である。一方、発色剤法は合成吸着剤に pH 指示薬を染み込ませて作成した発色剤を圧縮ベントナイトに埋め込んで試験を実施し、試験後に発色剤を取り出して分光測色計で呈色の程度(反射率)を測定、事前に作成した検量線との比較により、pH を判定する手法である。なお、間隙水 pH 判定方法の詳細については、付録 1 に記述した。

圧縮ベントナイト固相における含有元素量

分析を行った固相中の元素は、Na, K, Ca, Mg, Total-S, CO₂, Cl, SO₄ の 8 成分である。なお、Na, K, Ca, Mg については、Na₂O, K₂O, CaO, MgO として測定された結果(付録 2 Table 2-1(a), (b) を参照)をもとに元素単体の重量に換算して求めた。換算結果は、付録 2 Table 2-2(a), (b) に記載した。

Fe については、発色剤法⁸⁾で行った試験において、試験溶液側に Fe が殆ど溶出していなかった(検出下限値未満)ことから、ほぼすべての Fe がベントナイト中に留まっていると推定された。しかし、固相の全岩分析を実施しても Fe の濃度変化は少なく、分析下限値になることが想定されたため、Fe の測定は行わなかった。

圧縮ベントナイト層間における交換性陽イオン量

測定を実施した交換性陽イオンは、Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ の 4 種類である。測定にあたっては、接触面近傍部分での空間変化に関わるデータの取得を重視し、接触面近傍部分での測定間隔を密にして行った。

圧縮ベントナイト間隙水組成

これまでに実施した試験では、間隙水を吸収させた含水パット自体から溶出するバックグラウンド元素(イオン)量が多く、間隙水組成を特定することができなかった⁴⁾。そこで本報告では、含水パットをあらかじめ蒸留水で繰り返し洗浄し、含水パットから溶出する不純物を可能な限り取り除いたものを試験に供した(洗浄手順の詳細等については、付録 3 に記述した)。なお、間隙水組成の分析対象とした元素は Na, K, Ca, Mg, Cl⁻, SO₄²⁻ の 6 成分である。

試験溶液への可溶性塩溶出

試験溶液を交換する際に分取した溶液の成分分析を行い、試験期間中にベントナイト中から試験溶液に溶出した元素(イオン)量の同定を行った。分析対象とした元素は Na, K, Ca, Mg, Fe, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ の 8 成分である。

4 結果および考察

4.1 間隙水 pH の空間変化に関する測定結果

試験条件 1 : クニピア F / セラミックフィルター / 攪拌なし

黄鉄鉱を含まないクニピア F の測定結果では、試料の内側における間隙水 pH がほぼ一定であり、接触面近傍において反射率が上昇している(言い換えれば、間隙水 pH が低下している)傾向が確認できた(Fig.4)。本測定結果は、pH 指示薬として m-CP(meta-cresol purple : 測定範囲 pH=7.5~9.5)を用いた場合の結果である。

接触面近傍ではベントナイトの含水比が高く、ベントナイト内側(試料中心側)の場合に比べて、pH 試験紙に間隙水が若干多く染み込むため、pH 試験紙上に間隙水の薄膜が生じ、測色計のパルス光の反射率が上昇する可能性が考えられる。これにより、特定波長の反射率から間隙水 pH を求める現在の手法では、見かけ上の間隙水 pH がやや低く示される可能性がある。

しかしながら、本試験においては pH 試験紙の呈色状態が肉眼で見ても明らかに異なっており(接触面近傍では「橙」色を示しているのに対し、試料中心側では「紫」色を示していた)、pH 試験紙の含水状態の違いによる呈色の度合いの違いとは明らかに異なる。したがって、このような呈色状態の違いは、pH 試験紙の含水状態の違いが影響しているのではなく、間隙水の pH が異なったためと考えられた。

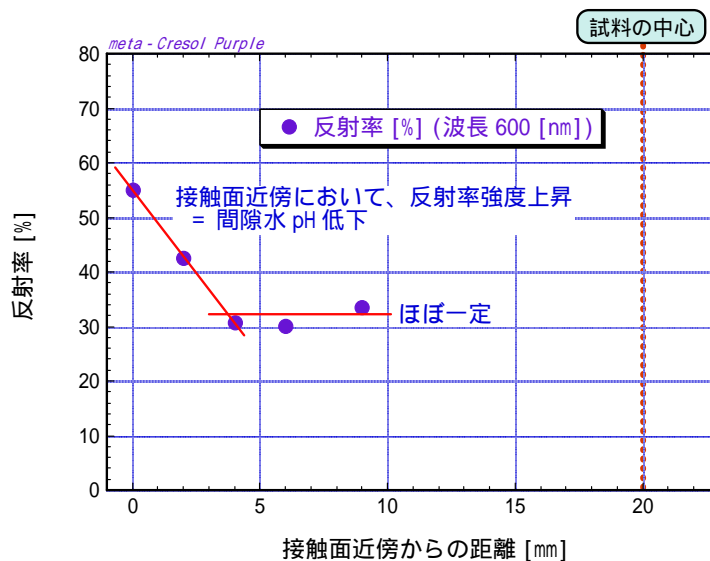


Fig.4 クニピア F / セラミックフィルター / 攪拌なしの条件(試験条件 1)における間隙水 pH の測定結果

試験条件 2 : クニゲル V1 / セラミックフィルター / 攪拌なし

黄鉄鉱を含むクニゲル V1 を用いた試験では、磯貝ほか⁴⁾の結果に基づけば、間隙水 pH の測定に適した指示薬としては m-CP が最適であると考えられたが、今回の試験の結果では、間隙水 pH の空間変化を把握できる程度の反射率変化が認められなかった (Fig.5)。そこで、m-CP よりも幅広い pH 領域の測定が可能な指示薬である WR (Whole Range: 測定範囲 pH=0 ~ 14) を用いた測定も実施した。その結果、試料中心側の間隙水 pH はほぼ一定であるのに対し、接触面近傍において pH がやや低下している傾向が認められた (Fig.6)。しかしながら、変化の程度は小さく、pH 試験紙に染み込んだ間隙水量による測定誤差の影響を考慮すると、接触面近傍と試料中心側とでの変化の違いはほとんど認められないと推定された。

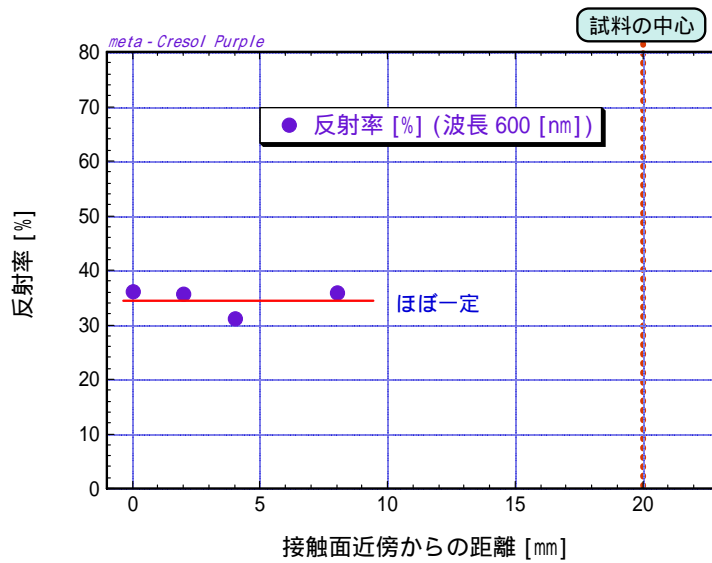


Fig.5 クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌なしの条件 (試験条件 2) における反射率の測定結果 (その 1)

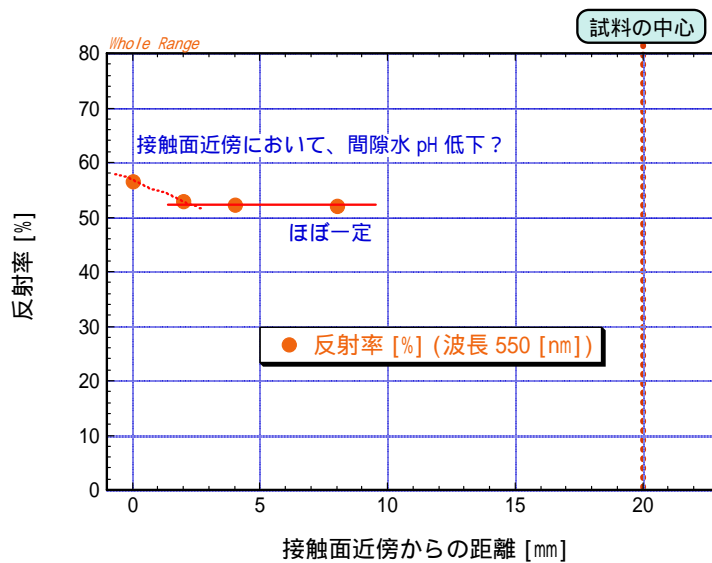


Fig.6 クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌なしの条件 (試験条件 2) における間隙水 pH の測定結果 (その 2)

試験条件 3 : クニゲル V1 / プラスチックフィルター / 攪拌なし

試験条件 2 と同様に、m-CP では空間的な変化を捕らえることができなかったため、WR を用いて測定を行った (Fig.7)。その結果、内側ではほぼ一定の値を示したが、接触面近傍において若干 pH が上昇している可能性が示された。しかしながら、試験条件 2 と同様に変化量が小さいため、この違いが間隙水 pH の違いに起因するかどうかは不明である。

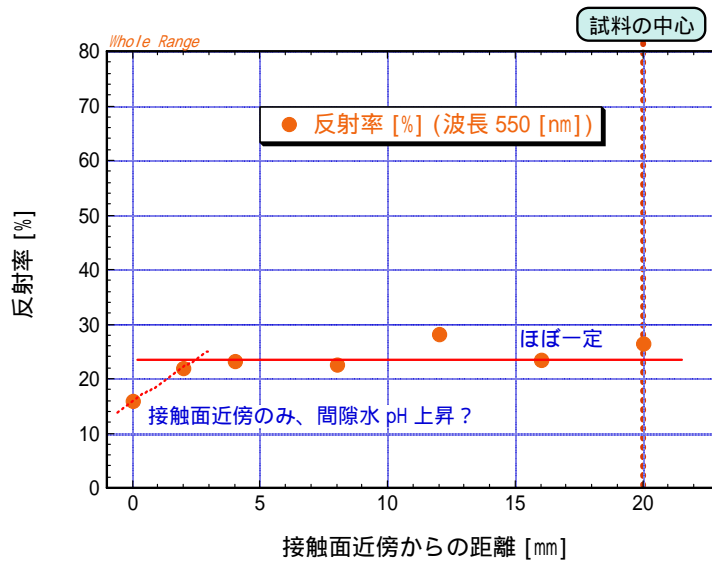


Fig.7 クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌なしの条件 (試験条件 3) における間隙水 pH の測定結果

試験条件 4 : クニゲル V1 / プラスチックフィルター / 攪拌あり

pH 指示薬としては WR を用いた。試験条件 1~3 における結果と異なり、試料中心側で間隙水 pH が低下する傾向が見られた (Fig.8)。本試験条件での結果、反射率の差異が大きいため、pH 試験紙に染み込んだ間隙水量による測定誤差によるものではなく、間隙水 pH の違いによる影響であると考えられる。したがって、試料中心側の間隙水 pH の方が接触面近傍に比べて pH が低いと推定される。

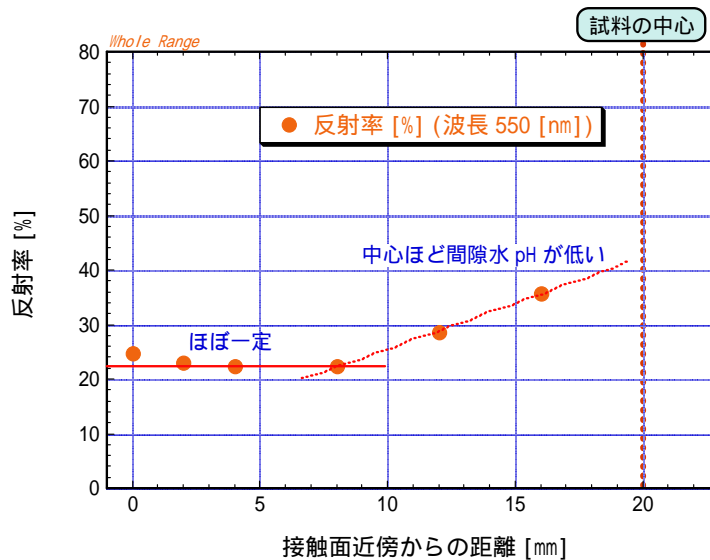


Fig.8 クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌ありの条件 (試験条件 4) における間隙水 pH の測定結果

間隙水 pH 変化に関する考察

- ・黄鉄鉱 (FeS_2) を含まない試験条件 1 (クニピア F) の接触面近傍において間隙水 pH が低下していることから、磯貝ほか⁴⁾の接触面近傍における間隙水 pH 低下の原因は、黄鉄鉱の酸化・溶解によるものではないと考えられる。なお、本報告では、試験条件 1 の接触面近傍における間隙水 pH 低下の原因を特定するまでに至っていない。
- ・試験条件 2 と試験条件 3, 4 とを比較すると、試験条件 2 では試料全体の間隙水 pH が低い傾向であることが認められた。条件 2 はセラミックフィルターが接触面近傍の間隙水 pH 低下の原因である可能性を考慮して実施した試験であるが、試料全体で間隙水 pH が低下していることから、直接の関係はないと考えられる。
- ・試験条件 4 において、試料中心付近の間隙水 pH が低い傾向が認められたが、原因については明らかになっていない。

3 項で述べたように、今回の測定では pH 試験紙と分光測色計を組み合わせた手法を用いた。しかしながら、模擬間隙水の緩衝性が pH 試験紙に用いられている pH 指示薬と比較して小さい (緩衝性能: pH 試験紙 > 模擬間隙水) などの理由により、間隙水 pH の絶対値は正確に測定できない可能性が考えられる。

具体的には、pH を調整した模擬間隙水から pH 試験紙を取り出して分光測色計にて測定を行う際、分光測色計から照射されるパルス光の乱反射を抑えるために余分な水分を拭き取ったが、これにより pH 試験紙に含まれる pH 指示薬の緩衝性の方が強く働き、呈色状態が変化することが判った。このため、pH 試験紙を取り出して分光測色計で測定を行っている数分の

間に反射率が変化し、検量線として用いることができなかった。なお、呈色状態の変化については pH 試験紙の乾燥に原因がある可能性も考えられたが、反射率測定時の湿度は 60[%]以上に保持しており、また間隙水を染み込ませた pH 試験紙の呈色状態にほとんど変化が認められなかったことから、今回の試験条件では乾燥による影響は小さいと考えられた。

そこで、pH 試験紙に用いられている指示薬より緩衝性が強い pH 緩衝液(緩衝性能：pH 緩衝液 > pH 試験紙)を用いて検量線を作成した。しかしこの場合も、pH 試験紙に染み込んだ溶液の量、すなわち pH 試験紙の湿り具合により反射率が変化していることが判ったため、このケースでも間隙水 pH の絶対値を正確に測定できていないと考えられる。

これらのことから、今回の測定方法では間隙水 pH の絶対値を正確に把握することは困難であるが、接触面近傍と試料の内側での相対的な pH の変化、試験条件などの違いによる相対的な pH の変化を見る上では、問題ないと考えられる。

4.2 圧縮ベントナイト固相における含有元素量の空間変化に関する測定結果

固相中の含有元素量測定結果[wt%]をベントナイト 1[g]中に含まれる元素重量に換算した結果[mg/g]でプロットした図を Fig.9 ~ 12 に示す。固相中の含有元素量測定結果は、付録 2 の Table 2-1(a), (b) および Table 2-2(a), (b) にまとめた。

試験条件 1 : クニピア F / セラミックフィルター / 攪拌なし

飽和含水終了直後(図中で 0d(=0[day])のデータ)では、接触面近傍と試料中心側の部分を比較すると、接触面近傍において CO₂ および SO₄ がわずかではあるが減少した(Fig.9(c), (d))。

一方、試験期間終了後(図中の 159d(=159[days])のデータ)では、Ca(CaO)および CO₂ が試料中心側と比較して、Ca(CaO)で 71.4[%]、CO₂ で 73.8[%]、各々減少した(Fig.9(b), (d))。その他の元素については、試料の深さ方向で空間変化は認められなかった(Fig.9(a) ~ (e))。

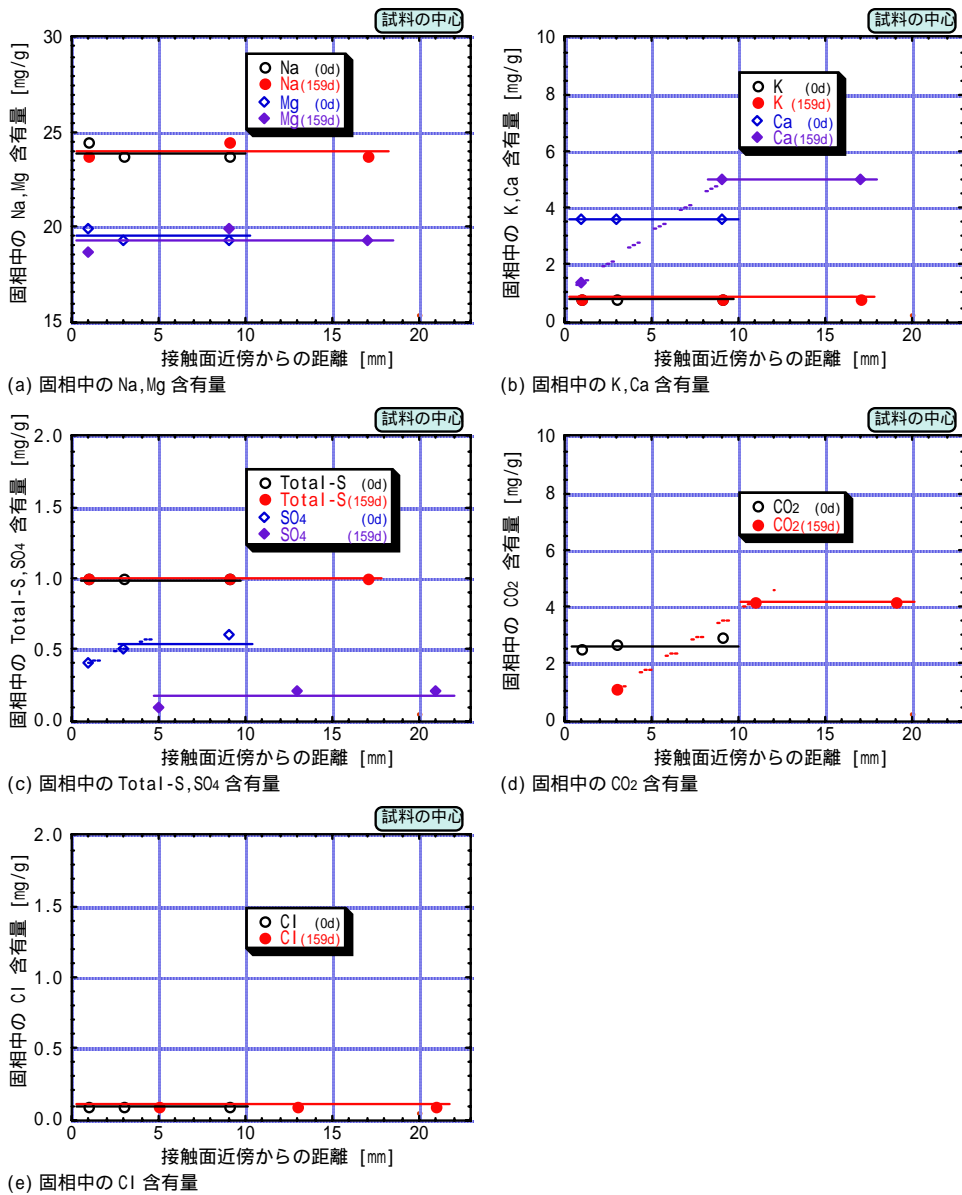


Fig.9 クニピア F / セラミックフィルター / 攪拌なしの条件(試験条件 1)における固相分析結果

試験条件 2 : クニゲル V1 / セラミックフィルター / 攪拌なし

本試験条件では、飽和含水終了直後のデータは取得しなかったため、参考データとして次に述べる試験条件 3 での飽和含水終了直後(図中の 0d のデータ)をプロットした。この結果については、試験条件 3 の部分で述べる。

一方、試験期間終了後(図中の 171d のデータ)では、Ca(CaO)および CO₂ が試料中心側と比較して Ca(CaO)で 44.0[%]、CO₂で 6.3[%]、各々減少した(Fig.10(b),(d))が、減少した割合は試験条件 1 に比べると少なかった。その他の成分については、深さ方向での空間変化は認められなかった(Fig.10(a) ~ (e))。

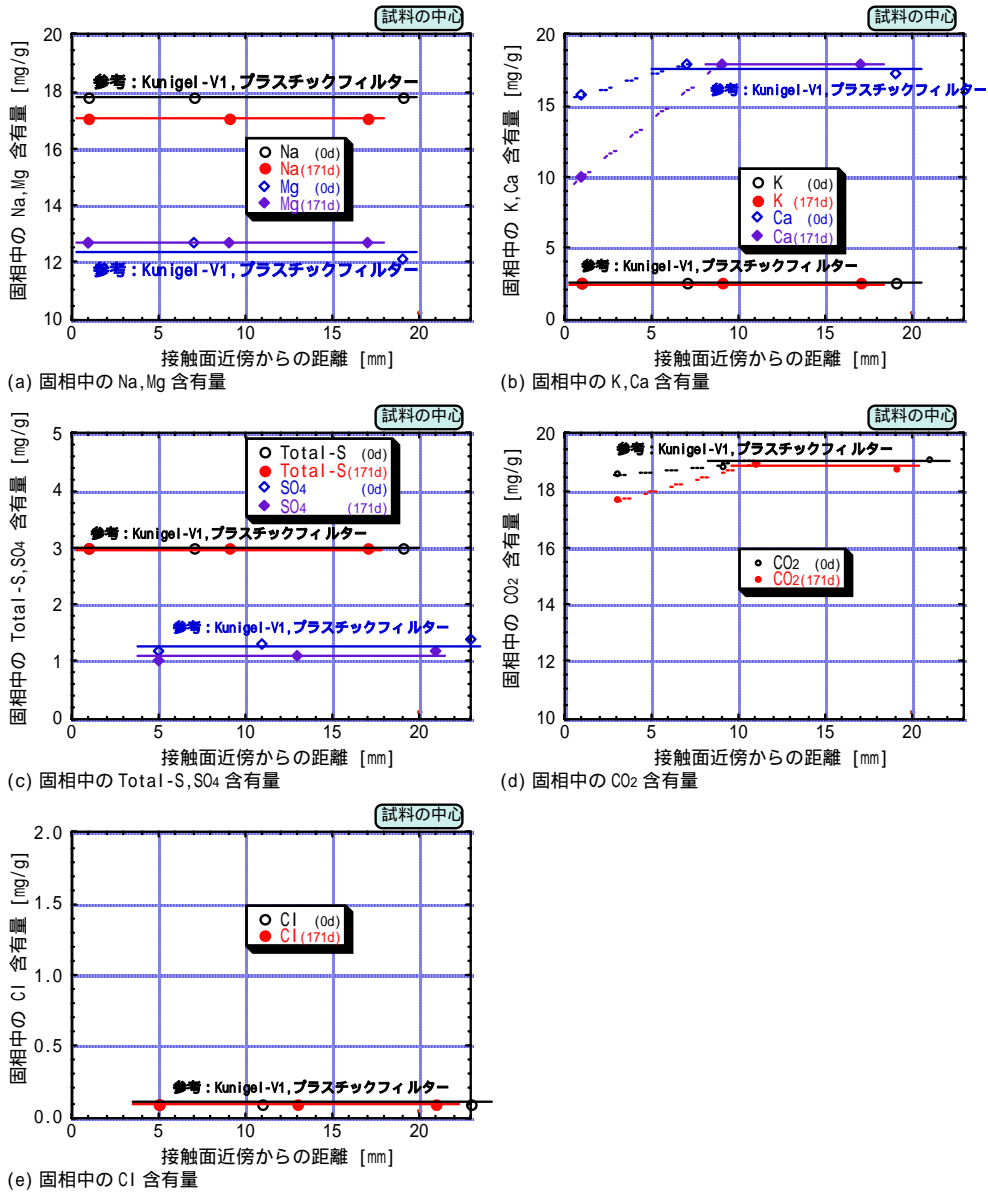


Fig.10 クニピア V1 / セラミックフィルター / 攪拌なしの条件(試験条件 2)における固相分析結果

試験条件 3 : クニゲル V1 / プラスチックフィルター / 攪拌なし
 飽和含水終了直後 (図中の 0d のデータ) では、接触面近傍と試料中心側の部分を比較すると、接触面近傍の方で Ca が減少している (Fig.11(b))。
 一方、試験期間終了後 (図中の 189d のデータ) では、Ca (CaO) および CO₂ が試料中心側と比較して Ca (CaO) で 48.0 [%]、CO₂ で 7.6 [%]、各々減少した (Fig.11(b), (d))。その他の成分については、深さ方向での空間変化は認められなかった (Fig.11(a) ~ (e))。

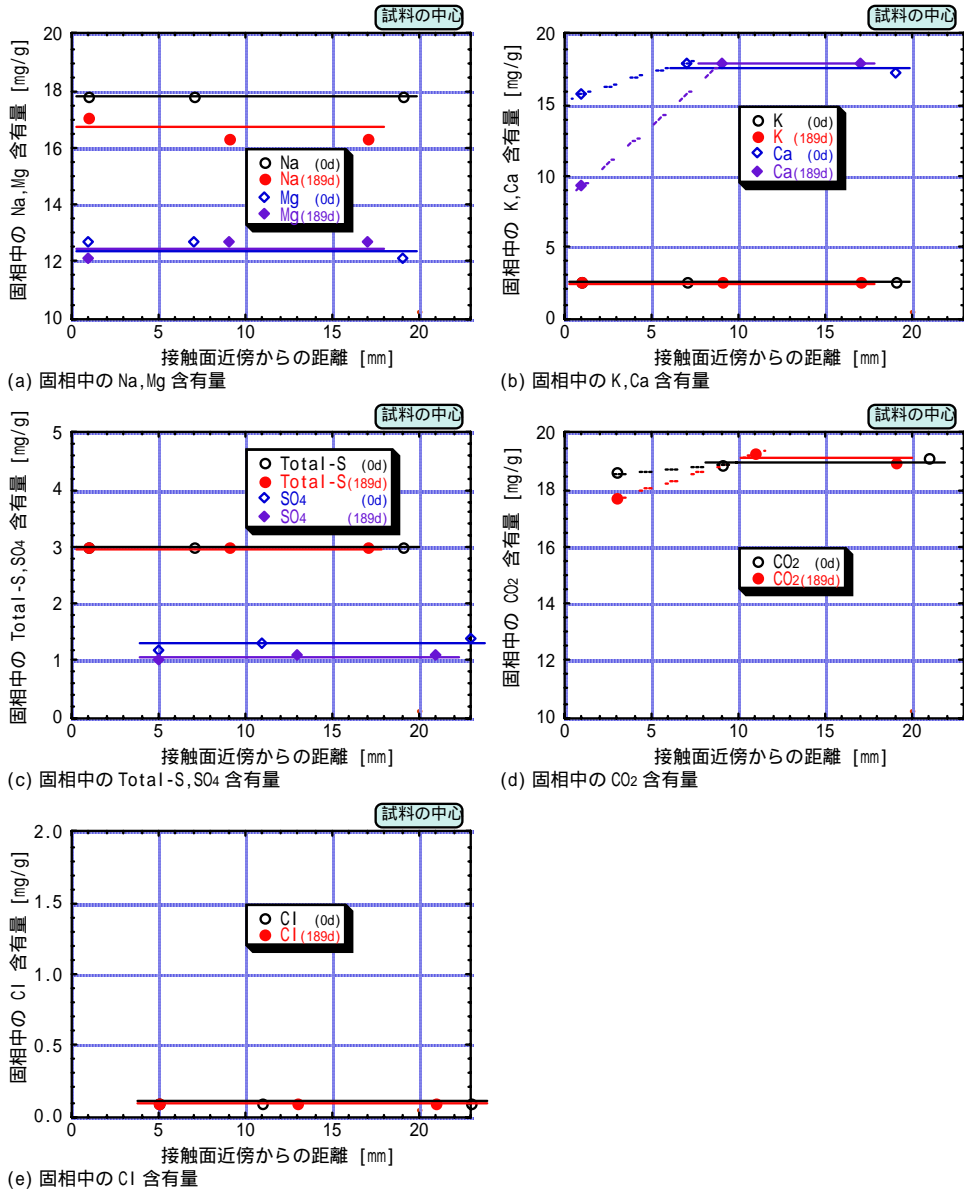


Fig.11 クニピア V1 / プラスチック + メンブタンフィルター / 攪拌なしの条件 (試験条件 3) における固相分析結果

試験条件 4 : クニゲル V1 / プラスチックフィルター / 攪拌あり

本試験条件での飽和含水状態は試験条件 3 と同様なため、試験条件 3 での飽和含水終了直後(図中の 0d のデータ)をプロットした。

試験期間終了後(図中の 189d のデータ)は、Ca(CaO)および CO₂ が試料中心側と比較して Ca(CaO)で 57.7[%]、CO₂ で 7.9[%]、各々減少した(Fig.12(b),(d))。また、接触面近傍では、試料中心側に比べてやや SO₄ が減少していた(Fig.12(c))。

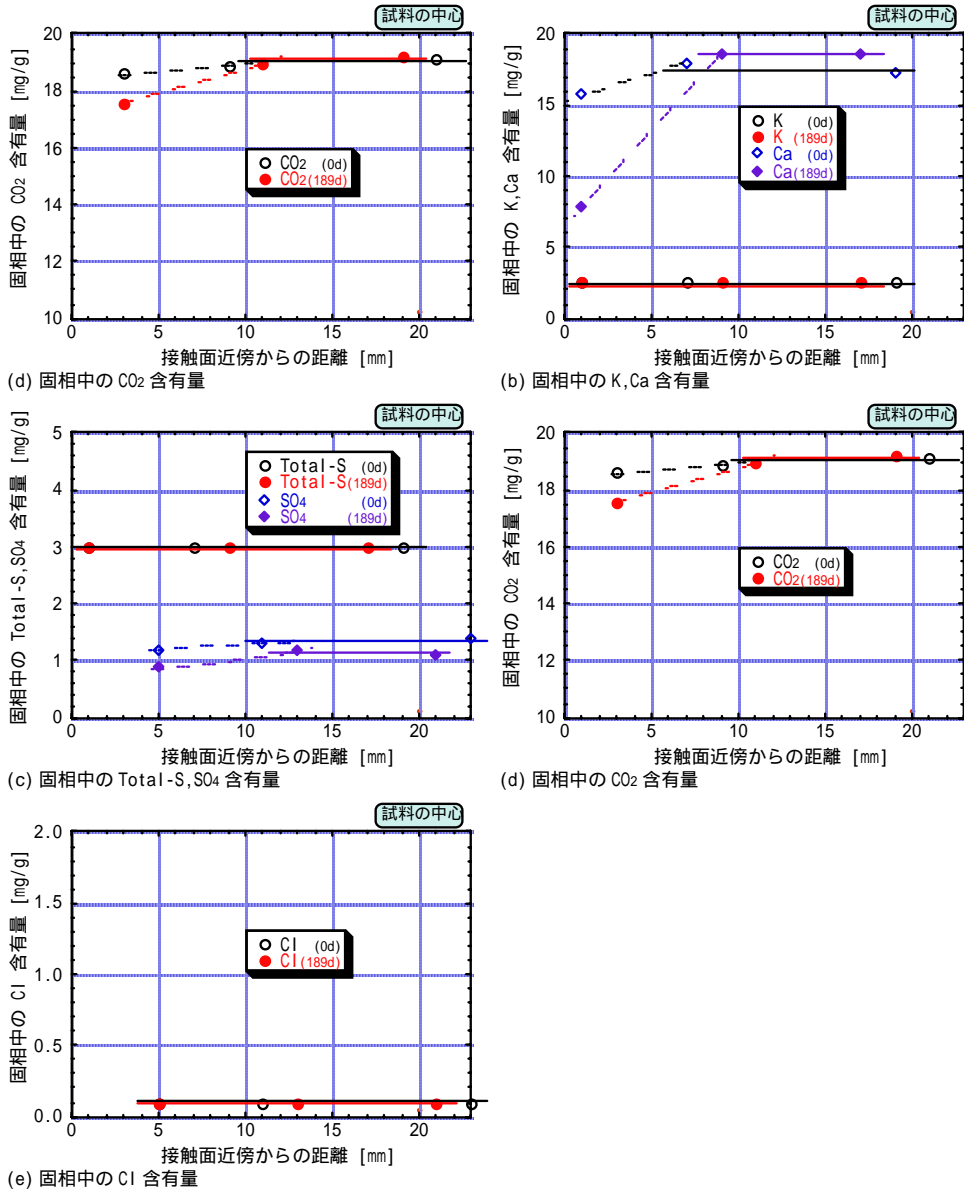


Fig.12 クニピア V1 / プラスチック + メンブタンフィルター / 攪拌ありの条件 (試験条件 4) における固相分析結果

4.3 圧縮ベントナイト固相における交換性陽イオン量の空間変化に関する測定結果

Fig.13～16 に固相中の層間交換性陽イオン量を全陽イオン量に対する各陽イオンの占有率[%]に換算して示した。固相中の層間交換性陽イオン量の測定結果は、付録2の Table 2-3(a),(b)にまとめた。

試験条件1：クニピアF / セラミックフィルター / 攪拌なし

飽和含水終了直後(図中の0dのデータ、Fig.13)では、接触面近傍と試料中心側の部分を比較すると、接触面近傍の方が Ca^{2+} が減少している(Fig.13(d))。 Na^+ は、接触面近傍の方がやや増加しているように見える(Fig.13(a))。その他の陽イオンである K^+ 、 Mg^{2+} については、空間変化が認められなかった(Fig.13(b),(c))。

一方、試験期間終了後(図中の159dのデータ、Fig.13)では、飽和含水終了直後に認められたような Ca^{2+} の空間変化は明確には判らなかつた(Fig.13(d))。その他の陽イオンについても空間変化が認められなかつた(Fig.13(a)～(c))。

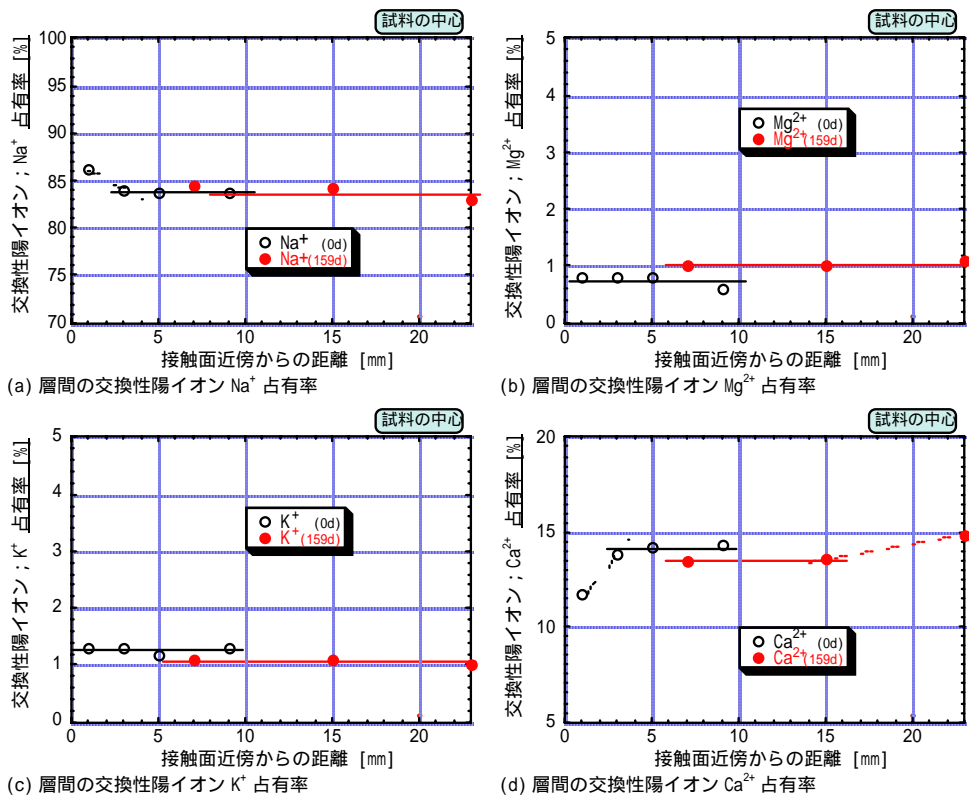


Fig.13 クニピアF / セラミックフィルター / 攪拌なしの条件(試験条件1)における固相中の層間交換性陽イオン量(占有率換算)の測定結果

試験条件 2 : クニゲル V1 / セラミックフィルター / 攪拌なし

4.2 項と同様に、本試験条件では飽和含水終了直後のデータは取得しなかったため、参考データとして次に述べる試験条件 3 での飽和含水終了直後 (図中の 0d のデータ、Fig.14) をプロットした。この結果については、試験条件 3 の部分で述べる。

試験期間終了後 (図中の 171d のデータ、Fig.14) では、接触面近傍と試料中心側の部分を比較すると、接触面近傍の方が Ca^{2+} が減少している (Fig.14(d))。 Mg^{2+} は、逆に接触面近傍の方が増加している (Fig.14(b))。また、 Na^+ は接触面近傍の方がやや増加しているように見える (Fig.14(a))。 K^+ については、空間変化は認められなかった (Fig.14(c))。

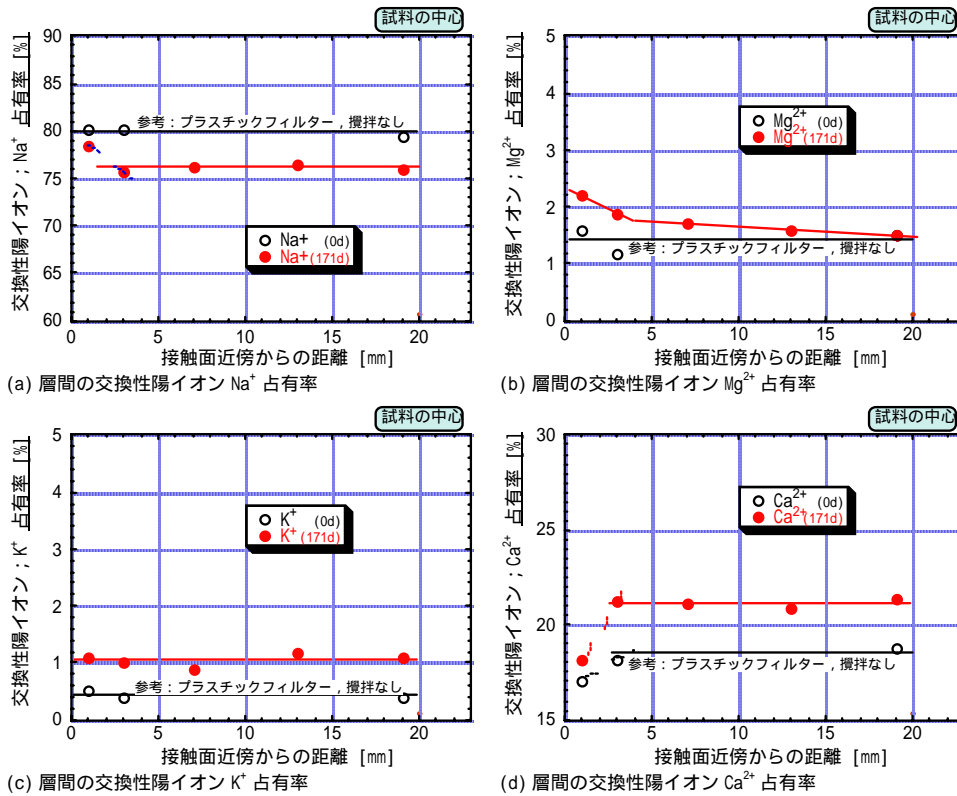


Fig.14 クニゲル V1 / セラミックフィルター / 攪拌なしの条件 (試験条件 2) における固相中の層間交換性陽イオン量 (占有率換算) の測定結果

試験条件 3 : クニゲル V1 / プラスチックフィルター / 攪拌なし

飽和含水終了直後 (図中の 0d のデータ、Fig.15) では、接触面近傍と試料中心側の部分を比較すると、接触面近傍の方が Ca^{2+} が減少している (Fig.15(d))。その他の陽イオンについての变化は認められなかった (Fig.15(a) ~ (c))。

試験期間終了後、固相中の層間陽イオンの量が増加し、特に Ca^{2+} の量が増加した (付録 2 Table 2-3(b) 参照)。また、占有率に換算すると、試験条件 2 に比べて Ca^{2+} の比率が増加し (6[%] 程度増加)、 Na^+ の比率が減少 (6[%] 程度減少) していた (付録 2 Table 2-4(b) 参照)。

試験期間終了後 (図中の 189d のデータ、Fig.15) では、接触面近傍と試料中心側の部分を比較すると、接触面近傍で Na^+ がやや増加している (Fig.15(a)) のに対し、 Ca^{2+} が減少している (Fig.15(d))。その他の陽イオンについては、明瞭な变化は認められなかった (Fig.15(b), (c))。

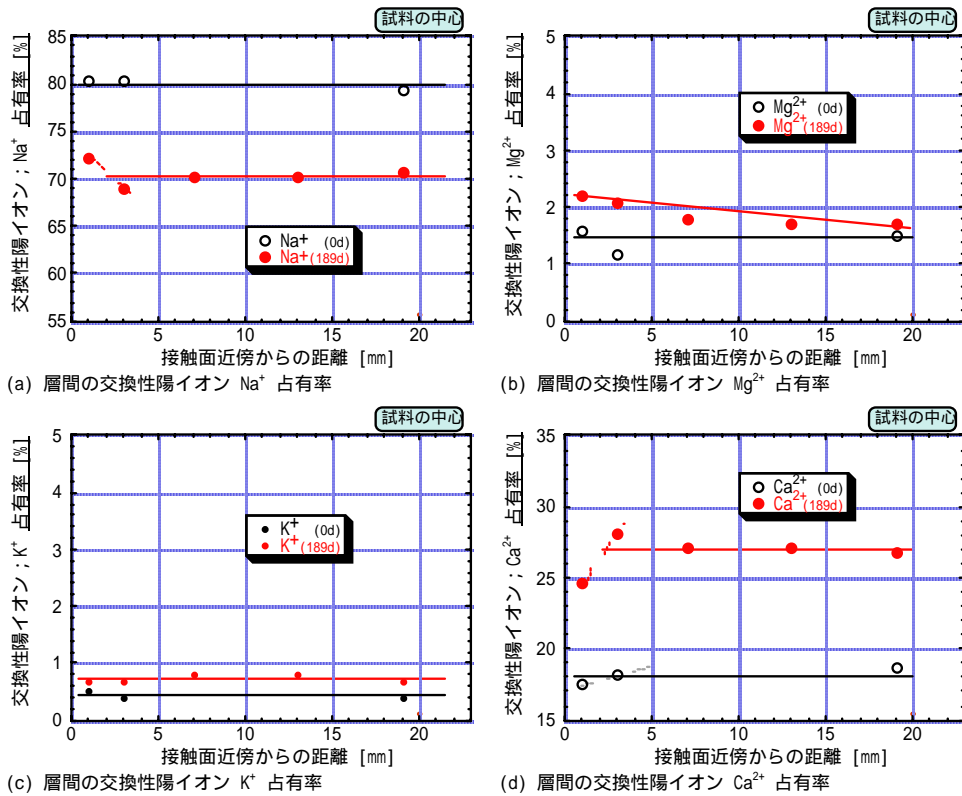


Fig.15 クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌なしの条件 (試験条件 3) における固相中の層間交換性陽イオン量 (占有率換算) の測定結果

試験条件 4 : クニゲル V1 / プラスチックフィルター / 攪拌あり

本試験条件での飽和含水状態は、試験条件 3 と同様のため、試験条件 3 での飽和含水終了直後 (図中の 0d のデータ、Fig.16) をプロットした。

試験期間終了後 (図中の 189d のデータ、Fig.16) では、試験条件 2 と同様な結果が得られた。すなわち、接触面近傍と試料中心側の部分を比較すると、接触面近傍の方が Ca^{2+} が減少している (Fig.16(d))。 Mg^{2+} は、逆に接触面近傍の方が増加している (Fig.16(b))。 Na^+ は、接触面近傍の方がやや増加しているように見える (Fig.16(a))。 K^+ については、空間変化は認められなかった (Fig.16(c))。

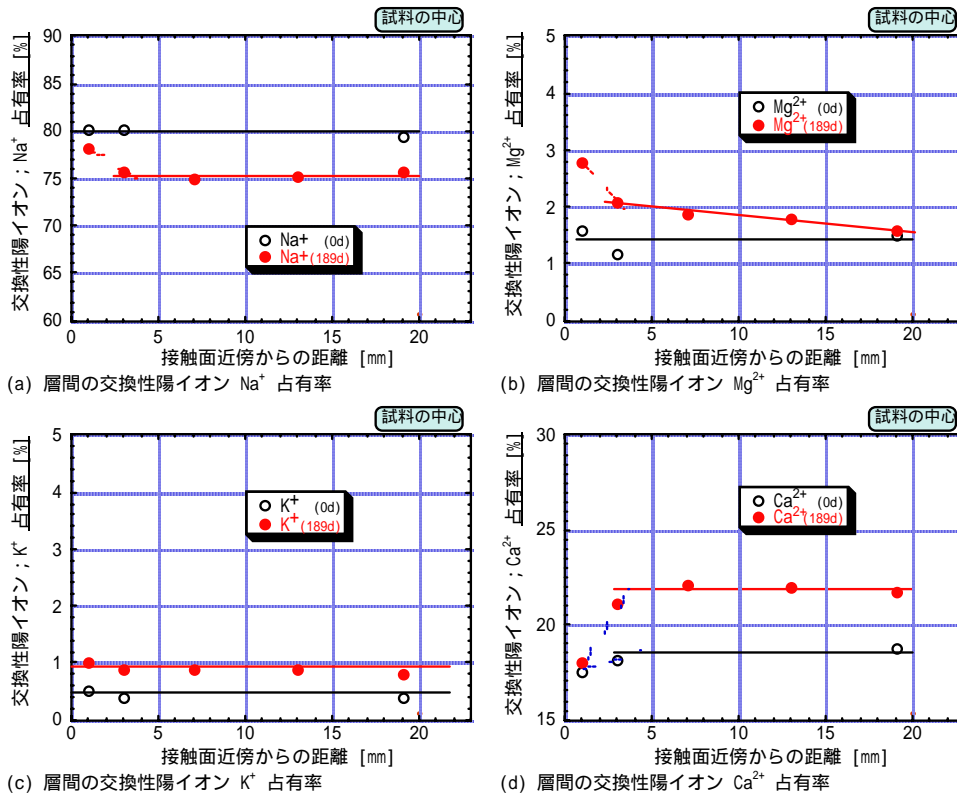


Fig.16 クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 攪拌ありの条件 (試験条件 4) における固相中の層間交換性陽イオン量 (占有率換算) の測定結果

4.4 可溶性塩の溶出

試験条件 1 のクニピア F には SO_4 を含む随伴鉱物が存在しないことから、試験溶液中に含まれる SO_4 は、可溶性塩²⁾($\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaCl}$)の内の Na_2SO_4 溶出に起因すると考えられる。なお、その他に可溶性塩から溶出する Na, Cl については、溶液調整時に添加する NaOH, HCl 量の補正が困難であることから、ここでは SO_4 の溶出について考察する。参考として、クニゲル V1 とクニピア F の試験溶液に溶出した SO_4 量の経時変化を Fig.17 にプロットする。

飽和含水期間中にクニピア F 試料を浸しておいた溶液を飽和含水終了後(Fig.17 の x 軸で “0” 週)に分析した結果、試料全体(試料 1 個当たりの重量: 40.21[g])に含まれる SO_4 の約 89.4[%]に相当する量が検出された(詳細については付録 4 を参照のこと)。一方、飽和含水終了後の試料の固相からは、未使用のクニピア F と比較して SO_4 が約 87.5[%]減少していた(詳細については付録 4 を参照のこと)。固相から失われた SO_4 量と溶液に溶出した SO_4 量がほぼ一致していることから、本試験条件下においては、飽和含水期間中(3 週間; 片側 10[mm])に試料に含まれる SO_4 の大部分が溶出していると考えられる。また、このように短期間で溶出したことは、溶液が浸潤した部位の可溶性塩は直ちに溶解し、散逸している可能性を示唆している。

一方、クニゲル V1 に関しては、飽和含水終了後で約 19.9[%]、試験終了までの積算においても約 41.5[%]の減少に止まった。

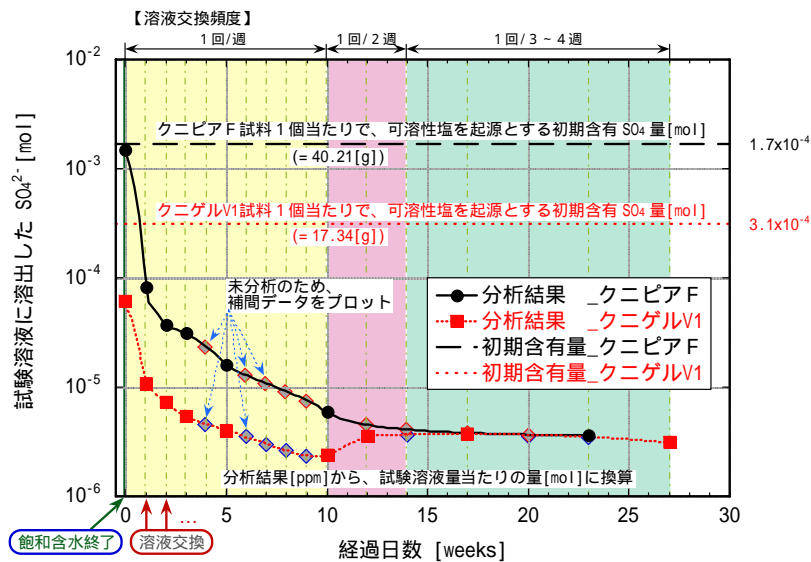


Fig.17 試験溶液に溶出した SO_4 量の経時変化

クニゲル V1 の初期含有 SO_4 量については、可溶性塩(CaSO_4)のみを考慮し、黄鉄鉱(FeS_2)起源の S については考慮していない。

4.5 考察

溶液との接触面近傍における間隙水 pH の低下について、随伴鉱物である黄鉄鉱の溶解が影響しているかどうかを調査するためにクニピアFを用いた試験を行った。その結果、クニゲル V1 の場合と同様に、接触面近傍において間隙水 pH の低下が認められた(4.1 項の)。したがって、このような pH の低下の原因は、黄鉄鉱の溶解による影響とは考え難い。また、ベントナイト固層中の含有元素量の空間変化(接触面近傍で Ca および CO₂ の減少:4.2 項の および)、交換性陽イオンの空間変化(接触面近傍で Na⁺が増加し、Ca²⁺が減少:4.3 項の および)についても、クニピアFとクニゲル V1 で顕著な差は認められなかった。

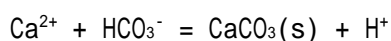
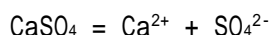
一方、間隙水 pH の低下に影響を及ぼす可能性がある他の要因として、実験に用いた材料(フィルター)による影響や試験条件(ベントナイトと接する試験溶液の攪拌の有無)による影響も想定し、クニゲル V1 を用いて比較試験を行った。その結果、今回の測定手法をもとにフィルターの違いによる影響をみた試験では、接触面近傍における間隙水 pH の変化を明瞭に把握することは困難であった(4.1 項の および)。また、ベントナイトと接する試験溶液を攪拌させた条件で行った試験では、今回の測定手法に基づけば試料中心側の方が接触面近傍に比べて間隙水 pH が低下していると推定され(4.1 項の)、これまでの試験結果とは逆の傾向が推測された。試験溶液の攪拌は、接触面近傍での元素(或いはイオン)のフィルター部分での滞留を防ぐために行ったものであり、これにより、接触面近傍では試験溶液を静置させていた場合と境界条件が異なると考えられる。しかしながら、なぜ、接触面近傍の間隙水 pH の方が試料中心側に比べて高くなったか、その要因は不明である。

フィルターの違いによる影響やベントナイトと接する試験溶液の攪拌の有無による影響を調べるために行った試験においても、ベントナイト固層中の含有元素量の空間変化(4.2 項の , および)や交換性陽イオンの空間変化(4.3 項の , および)に顕著な違いは認められなかった。

これらのことから、接触面近傍における間隙水 pH 低下の原因は、上述した要因のいずれによるものではなく、他の要因が影響していると考えられた。

間隙水 pH が低下する要因としては、ベントナイト中に含まれる可溶性塩 (CaSO₄ や NaCl など) の溶解による影響も可能性の一つとして考えられる。クニゲル V1 には、可溶性塩として CaSO₄ や CaCl₂ が各々 1.79e-5[mol/g]、6.14e-7[mol/g] 含有すると見積もられている²⁾。Ochs⁹⁾らは、このような可溶性塩の溶解が圧縮ベントナイト中の間隙水水質に与える影響を解析的に検討している。圧縮ベントナイトのような低液/固比条件では、間隙水 pH は炭酸塩鉱物の溶解平衡だけでなく、スメクタイト表面での酸・塩基反応に伴う H⁺の影響を考慮する必要がある。例えば、間隙水のイオン強度はスメクタイト表面での電気二重層の特性や表面電荷の変化を通じて、SOH サイトにおける H⁺の解離・収着反応に影響を与える。またイオン強度の増加により、溶存する陽イオン濃度も増加し、イオン交換サイトにおける H⁺のイオン交換反応にも影響を与える。これらにより、間隙水の pH が変化すると考えられている⁹⁾。

具体的な反応例としては、以下のような反応が想定される。



可溶性塩(例えば、CaSO₄)が溶解すると Ca や SO₄が増加するが、溶存した Ca²⁺が溶液中の HCO₃⁻と反応して方解石が沈殿する。この反応に伴い H⁺が生ずるため、pH は低下する。

接触面近傍で上記のような反応が進行したと仮定すれば、間隙水 pH の低下の要因として挙げられる可能性がある。ただし、接触面近傍の固相では Ca および CO₂ の減少が認められており、方解石の沈殿を想定する上記の反応とは矛盾する。Ca の減少については、接触面近傍での Na⁺との陽イオン交換反応も影響していると考えられ、今後この影響も含めて検討する必

要がある。

上記の考察は、ベントナイトの飽和含水後もベントナイト中に可溶性塩が残存していることを想定した議論であるが、今回行った試験系での結果に基づけば、可溶性塩の散逸は比較的速やかに生じている可能性も示唆される(4.4 項および付録 4)。

以上のように、溶液との接触面近傍における間隙水 pH の低下の原因について、今回の試験結果および可溶性塩の溶解の影響を考慮した解析結果の例などをもとに検討したが、現状ではその要因について特定することは困難であった。

5 まとめ

溶液との接触面近傍における間隙水 pH の低下の原因について、蒸留水系において以下の試験を行い、間隙水 pH の変化に影響を与え得る要因について検討した。

- (1) クニピア F を用いた試験
- (2) 代替フィルター(プラスチックフィルターとメンブランフィルターを組み合わせたもの)を用いた試験
- (3) 代替試験条件(ベントナイトと接する試験溶液を攪拌させた場合)での試験

試験の結果、クニピア F を用いた場合でも接触面近傍での間隙水 pH の低下が認められた。またフィルターの違い、試験溶液攪拌の有無による違いでは、接触面近傍における間隙水 pH の変化の違いは認められなかった。そこで、可溶性塩の溶解の影響を考慮した解析結果の例なども含めて考察してみたが、現状ではその要因について特定することは困難であった。間隙水 pH 低下の原因は、これらの要因によるものではなく他の要因が影響していると考えられる。

6 今後の課題

圧縮ベントナイト中の間隙水を測定するため、これまでに手法開発を進めてきたが、根本的な問題点として、従来の手法をもとに間隙水を測定するには採取できる水の量が非常に少ないことが挙げられる。このため、諸外国においてもモデルによる評価が先行して行われているのが現状であるが、モデルの検証のためにも実測データを取得することは重要であり、今後も手法開発を継続して進めていく必要がある。

圧縮ベントナイト中の間隙水を得るためには、これまでも先行して行われている事例である squeezing のような絞り出しの手法も視野に入れていくことも必要である。ただし、squeezing の手法で得られる水には、幾つかの問題点(抽出課程における人為的擾乱による影響など)が指摘されており、これらを整理した上での手法改良を行っていくことが重要である。

また、モデルの検証という観点では、水質のような化学的特性だけでなく、膨潤圧といった物理的特性による検証例も示されている¹⁰⁾。今後は、このような観点でのアプローチや手法についての検討も進めていく必要がある。

参考文献

- 1) わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第2次取りまとめ - 分冊3 地層処分システムの安全評価, サイクル機構公開技術資料 JNC TN1400 99-023 (1999).
- 2) 小田治恵, 柴田雅博: “ベントナイト-水相互作用の実験とモデル化”, サイクル機構公開技術資料, JNC TN8400 99-032 (1999).
- 3) 伊藤, 他: “ベントナイトの鉱物組成”, 動燃事業団公開技術資料, PNC TN8430 93-003 (1993).
- 4) 磯貝, 他: “圧縮ベントナイト中の間隙水組成の測定”, サイクル機構公開技術資料 JNC TN8400 2003-050 (2004).
- 5) 大和田, 他: “放射性廃棄物地層処分システムにおけるセメント系材料の検討”, サイクル機構公開技術資料 JNC TN8400 99-057 (1999).
- 6) 磯貝武司, 神徳敬: “圧縮ベントナイト中の間隙水組成の測定”, 日本原子力学会 2003年秋の大会 予稿集, K25, p.600.
- 7) 磯貝, 他: “圧縮ベントナイト中の間隙水測定手法の検討”, 原子力バックエンド研究誌, Vol.11, No.1 (2004).
- 8) 磯貝, 他: “圧縮ベントナイト間隙水の pH 測定(I)”, サイクル機構公開技術資料 JNC TN8400 2000-006 (1999).
- 9) M.Ochs *et al.*: “Thermodynamic modeling and sensitivity analysis of porewater chemistry in compacted bentonite”, *Physics and Chemistry of the Earth* 29, pp.129-136 (2004).
- 10) A.M.Fernández and P.Rivas: “PORE WATER CHEMISTRY OF SATURATED FEBEX BENTONITE COMPACTED AT DIFFERENT DRY DENSITIES: IMPLICATIONS TO THE PROPERTIES OF THE BENTONITE-WATER SYSTEM”, *International Meeting*, March 14-18, 2005, Tours, France.
- 11) D.D.ペリン, B.デンプシー: “緩衝液の選択と応用 水素イオン・金属イオン”, 講談社 (1981).

付録 1 間隙水 pH の判定方法

pH 試験紙法⁴⁾と、発色剤法⁸⁾で用いた分光測色計(ミノルタ製 CM-2022)を組み合わせ、pH 試験紙(MACHERY-NAGLE 製)の呈色状態をデジタル値化し、検量線を元に間隙水 pH の判定を試みた。

1.1 検量線の作成

間隙水 pH の判定を行うため、あらかじめ pH を調整した溶液(2 種類)を用いて検量線を作成した。

(1) 1 つ目の検量線は、計算により求めた模擬間隙水(Table 1-1 ; 第 2 次取りまとめ¹⁾)に HCl・NaOH を添加して pH=6.0~10.5 の溶液を調整し、pH 試験紙法⁴⁾で用いた色落ちしにくい pH 試験紙を浸して色見本を作成した(Fig.1-1)。十分に pH 試験紙が呈色(浸漬時間 30 分)した後、分光測色計を用いて波長 400~700[nm]のパルス光を照射し、呈色した pH 試験紙の反射率を測定した。異なる pH の溶液に対しても同様に反射率を測定し、各溶液の反射率をプロットした(Fig.1-2)。各溶液のプロットでもっとも反射率変化(差異)の大きい波長を求め、その波長における各溶液の反射率と pH との関係プロットし、検量線とした(Fig.1-3)。

(2) 2 つ目の検量線は、pH=6.0~12.0 の範囲で 0.5 刻みの pH 緩衝液¹¹⁾を調整(Table 1-2)し、上記と同様な手順により検量線を作成した。

Table 1-1 計算により求めた模擬間隙水の組成と調整に必要な試薬

化学組成	濃度 [mol/l]	重量 [g/l]
NaCl	1.50e-5	8.766e-4
KHSO ₄	1.10e-4	1.498e-2
CaCO ₃	5.30e-5	5.305e-3
NaHCO ₃	1.60e-2	1.344e+0



Fig.1-1 色見本例 ; m-CP(変色領域 : pH=7.5~9.5)

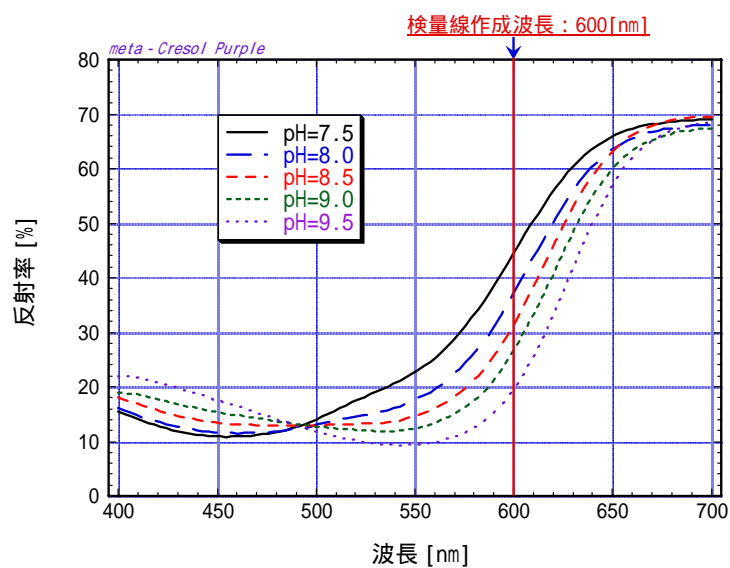


Fig.1-2 色見本の反射率例：模擬間隙水

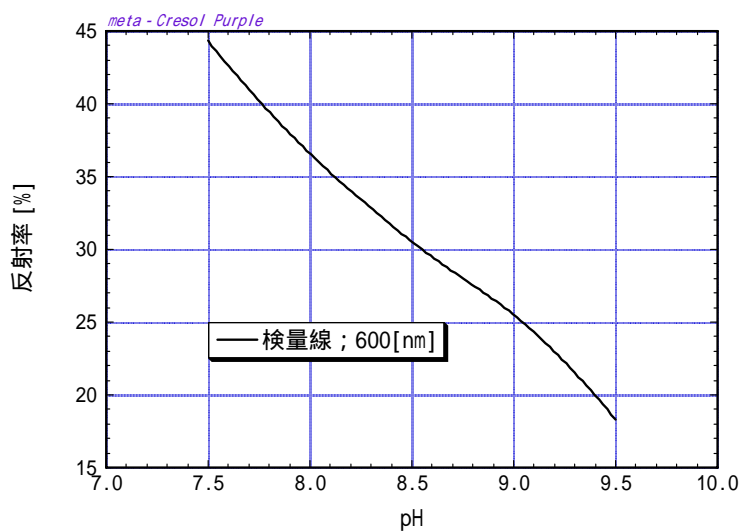


Fig.1-3 検量線例：模擬間隙水

- ・対象とする間隙水を m-CP で測定し、波長 600[nm]の反射率強度を縦軸に取る。
- ・反射率強度と検量線が交差する位置の横軸の値から、間隙水 pH を決定する。

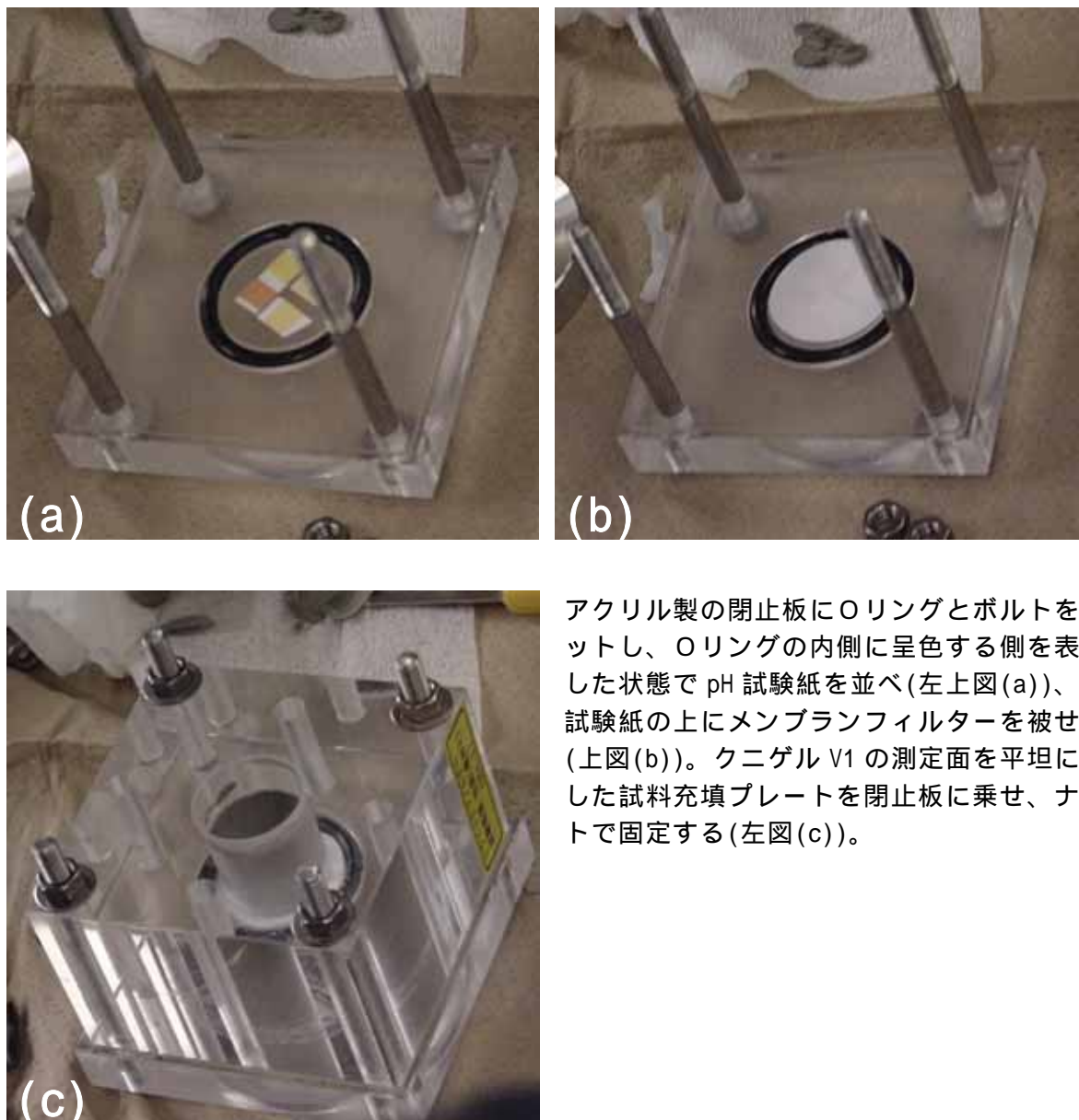
Table 1-2 試験に用いた pH 緩衝液 ; H_3BO_3 - $C_6H_8O_7$ / $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 系 pH 緩衝液
 pH 緩衝液調整方法 : 0.2M- H_3BO_3 , 0.05M- $C_6H_8O_7$ を含む溶液 x[ml]に、
 0.1M- $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ を 200-x[ml]加える。

pH	x	pH	x
6.00	118	9.50	60
6.50	109	10.00	54
7.00	99	10.50	49
7.50	92	11.00	44
8.00	85	11.50	33
8.50	78	12.00	17
9.00	69		

: $HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH$

1.2 間隙水 pH の判定

アクリル製の閉止板上に pH 試験紙の呈色面を上に向けて並べ(Fig.1-4(a))、その上に孔径 0.1[μm]のメンブランフィルターを乗せる(Fig.1-4(b))。対象とする圧縮ベントナイトをスライスして露出させた測定面を下に向けた状態で閉止板に被せ、ボルト・ナットで固定する(Fig.1-4(c))。プレス機によって間隙水を絞り出し(20~40[MPa]にて加圧)、絞り出された間隙水を吸収して呈色した pH 試験紙の反射率を分光測色計を用いて測定(Fig.1-5)し、1.1 項にて作成した 2 種類の検量線の反射率と比較を行い、間隙水 pH を判定した。



アクリル製の閉止板にリングとボルトをセットし、リングの内側に呈色する側を表にした状態で pH 試験紙を並べ(左上図(a))、pH 試験紙の上にメンブランフィルターを被せる(上図(b))。クニゲル V1 の測定面を平坦に均した試料充填プレートを開止板に乗せ、ナットで固定する(左図(c))。

Fig.1-4 pH 試験紙のセット手順

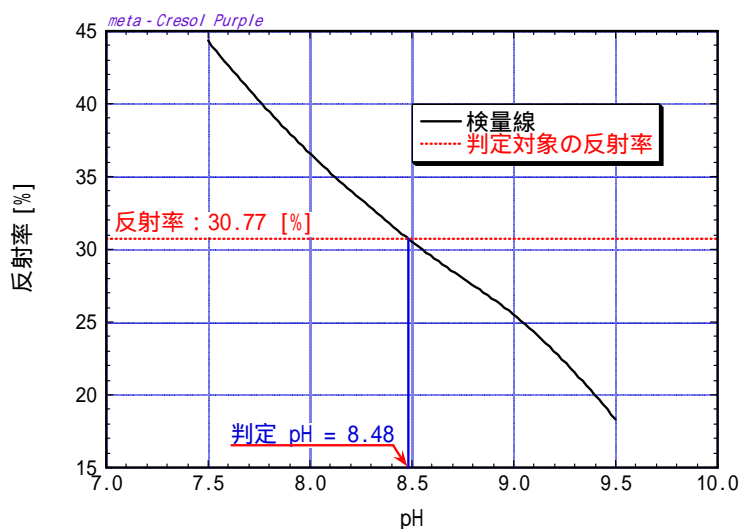


Fig.1-5 クニピアF / セラミックフィルター / 攪拌なしの条件 (試験条件 1) において測定した間隙水 pH の判定例

また、分光測色計と pH 試験紙を用いた間隙水 pH の測定手法は、測定に用いる試薬等の性状から正確な測定を行うことが難しいことが判った。『pH 緩衝液¹⁾』-『pH 指示薬 (pH 試験紙)』-『模擬間隙水¹⁾』間の pH 緩衝性の強弱関係により、pH 試験紙の呈色状態が時間の経過と共に生じる変化や、pH 試験紙の湿り具合により、分光測色計で測定する反射率に大きな差異が生じ、単純に特定波長の反射率のみで pH を求めることができないなどの現象が見られた。

付録2 圧縮ベントナイト固相における含有元素量・交換性陽イオン量の分析結果

固相中の含有元素量測定結果[wt%]を Table 2-1(a), (b)に、この結果を元にベントナイト 1[g]中に含まれる元素重量に換算した結果[mg/g]を Table 2-2(a), (b)に示す。

また、ベントナイト層間中の交換性陽イオン量の測定結果[meq/100g]を Table2-3(a) ~ (d)に、この結果を元に全イオン量を 100[%]として換算したイオン占有率[%]を Table2-4(a) ~ (d)に示す。

ここで、各表中の試料名について記載する。

- ・「固_F(_飽)・xx」：試験条件 1
クニピアF / セラミックフィルター / 試験溶液の攪拌なし
- ・「固_セ・xx」：試験条件 2
クニゲル V1 / セラミックフィルター / 試験溶液の攪拌なし
- ・「固_x(_飽)・xx」：試験条件 3
クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 試験溶液の攪拌なし
- ・「固_ .xx」：試験条件 4
クニゲル V1 / プラスチック + メンブランフィルター / 試験溶液の攪拌あり

また、「固_F(_飽)・xx」の「xx」部分の数値が小さいほど接触面に近く、「01」は接触面近傍(長さ 40[mm]の試料を厚さ 2[mm]でスライスし、溶液(フィルター)と接触していた部分)を、「10」(溶液との接触面から 18 ~ 20[mm])および「11」(同 20 ~ 22[mm])は試料の中心のベントナイトをそれぞれ分析した結果である。なお、試料名に“飽”が入っているものは、飽和含水終了直後に取り出した試料を意味する。

Table 2-1(a) ベントナイト固相中の含有元素量分析結果：飽和含水終了直後 [wt%]

試料名	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Total-S	CO ₂	Cl	SO ₄
固_F_飽・01	3.3	< 0.1	0.5	3.3	< 0.1	0.25	< 0.01	0.04
固_F_飽・02	3.2	< 0.1	0.5	3.2	< 0.1	0.27	< 0.01	0.05
固_F_飽・05	3.2	<0.1	0.5	3.2	< 0.1	0.29	< 0.01	0.06
固_x_飽・01	2.4	0.3	2.2	2.1	0.3	-	-	-
固_x_飽・02	-	-	-	-	-	1.86	-	-
固_x_飽・03	-	-	-	-	-	-	< 0.01	0.12
固_x_飽・04	2.4	0.3	2.5	2.1	0.3	-	-	-
固_x_飽・05	-	-	-	-	-	1.89	-	-
固_x_飽・06	-	-	-	-	-	-	< 0.01	0.13
固_x_飽・10	2.4	0.3	2.4	2.0	0.3	-	-	-
固_x_飽・11	-	-	-	-	-	1.91	-	-
固_x_飽・12	-	-	-	-	-	-	< 0.01	0.14

固_F_飽：飽和含水期間 3週間

固_x_飽：飽和含水期間 4週間

Table 2-1(b) ベントナイト固相中の含有元素量分析結果：試験期間終了後 [wt%]

試料名	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Total-S	CO ₂	Cl	SO ₄
固_F-01	3.2	0.1	0.2	3.1	< 0.1	-	-	-
固_F-02	-	-	-	-	-	0.11	-	-
固_F-03	-	-	-	-	-	-	< 0.01	0.01
固_F-05	3.3	0.1	0.7	3.3	< 0.1	-	-	-
固_F-06	-	-	-	-	-	0.42	-	-
固_F-07	-	-	-	-	-	-	< 0.01	0.02
固_F-09	3.2	0.1	0.7	3.2	< 0.1	-	-	-
固_F-10	-	-	-	-	-	0.42	-	-
固_F-11	-	-	-	-	-	-	< 0.01	0.02
固_セ-01	2.3	0.3	1.4	2.1	0.3	-	-	-
固_セ-02	-	-	-	-	-	1.77	-	-
固_セ-03	-	-	-	-	-	-	< 0.01	0.10
固_セ-04	2.3	0.3	2.5	2.1	0.3	-	-	-
固_セ-05	-	-	-	-	-	1.90	-	-
固_セ-06	-	-	-	-	-	-	< 0.01	0.11
固_セ-10	2.3	0.3	2.5	2.1	0.3	-	-	-
固_セ-11	-	-	-	-	-	1.88	-	-
固_セ-12	-	-	-	-	-	-	< 0.01	0.12
固_x-01	2.3	0.3	1.3	2.0	0.3	-	-	-
固_x-02	-	-	-	-	-	1.77	-	-
固_x-03	-	-	-	-	-	-	< 0.01	0.10
固_x-04	2.2	0.3	2.5	2.1	0.3	-	-	-
固_x-05	-	-	-	-	-	1.93	-	-
固_x-06	-	-	-	-	-	-	< 0.01	0.11
固_x-10	2.2	0.3	2.5	2.1	0.3	-	-	-
固_x-11	-	-	-	-	-	1.90	-	-
固_x-12	-	-	-	-	-	-	< 0.01	0.11
固_-01	2.3	0.3	1.1	2.1	0.3	-	-	-
固_-02	-	-	-	-	-	1.76	-	-
固_-03	-	-	-	-	-	-	< 0.01	0.09
固_-04	2.2	0.3	2.6	2.1	0.3	-	-	-
固_-05	-	-	-	-	-	1.90	-	-
固_-06	-	-	-	-	-	-	< 0.01	0.12
固_-10	2.2	0.3	2.6	2.1	0.3	-	-	-
固_-11	-	-	-	-	-	1.92	-	-
固_-12	-	-	-	-	-	-	< 0.01	0.11

固_F : 試験期間 23 週 / 固_セ : 試験期間 24 週
 固_x : 試験期間 27 週 / 固_- : 試験期間 27 週

Table 2-2(a) ベントナイト固相中の含有元素量分析結果：飽和含水終了直後 [mg/g]

試料名	Na	K	Ca	Mg	Total-S	CO ₂	Cl	SO ₄
固_F_飽·01	24.5	< 0.8	3.6	19.9	< 1	2.5	< 0.1	0.4
固_F_飽·02	23.7	< 0.8	3.6	19.3	< 1	2.7	< 0.1	0.5
固_F_飽·05	23.7	< 0.8	3.6	19.3	< 1	2.9	< 0.1	0.6
固_x_飽·01	17.8	2.5	15.7	12.7	3	-	-	-
固_x_飽·02	-	-	-	-	-	18.6	-	-
固_x_飽·03	-	-	-	-	-	-	< 0.1	1.2
固_x_飽·04	17.8	2.5	17.9	12.7	3	-	-	-
固_x_飽·05	-	-	-	-	-	18.9	-	-
固_x_飽·06	-	-	-	-	-	-	< 0.1	1.3
固_x_飽·10	17.8	2.5	17.2	12.1	3	-	-	-
固_x_飽·11	-	-	-	-	-	19.1	-	-
固_x_飽·12	-	-	-	-	-	-	< 0.1	1.4

固_F_飽：飽和含水期間 3週間

固_x_飽：飽和含水期間 4週間

Table 2-2(b) ベントナイト固相中の含有元素量分析結果：試験期間終了後 [mg/g]

試料名	Na	K	Ca	Mg	Total-S	CO ₂	Cl	SO ₄
固_F-01	23.7	0.8	1.4	18.7	< 1	-	-	-
固_F-02	-	-	-	-	-	1.1	-	-
固_F-03	-	-	-	-	-	-	< 0.1	0.1
固_F-05	24.5	0.8	5.0	19.9	< 1	-	-	-
固_F-06	-	-	-	-	-	4.2	-	-
固_F-07	-	-	-	-	-	-	< 0.1	0.2
固_F-09	23.7	0.8	5.0	19.3	< 1	-	-	-
固_F-10	-	-	-	-	-	4.2	-	-
固_F-11	-	-	-	-	-	-	< 0.1	0.2
固_セ-01	17.1	2.5	10.0	12.7	3	-	-	-
固_セ-02	-	-	-	-	-	17.7	-	-
固_セ-03	-	-	-	-	-	-	< 0.1	1.0
固_セ-04	17.1	2.5	17.9	12.7	3	-	-	-
固_セ-05	-	-	-	-	-	19.0	-	-
固_セ-06	-	-	-	-	-	-	< 0.1	1.1
固_セ-10	17.1	2.5	17.9	12.7	3	-	-	-
固_セ-11	-	-	-	-	-	18.8	-	-
固_セ-12	-	-	-	-	-	-	< 0.1	1.2
固_x-01	17.1	2.5	9.3	12.1	3	-	-	-
固_x-02	-	-	-	-	-	17.7	-	-
固_x-03	-	-	-	-	-	-	< 0.1	1.0
固_x-04	16.3	2.5	17.9	12.7	3	-	-	-
固_x-05	-	-	-	-	-	19.3	-	-
固_x-06	-	-	-	-	-	-	< 0.1	1.1
固_x-10	16.3	2.5	17.9	12.7	3	-	-	-
固_x-11	-	-	-	-	-	19.0	-	-
固_x-12	-	-	-	-	-	-	< 0.1	1.1
固_-01	17.1	2.5	7.9	12.7	3	-	-	-
固_-02	-	-	-	-	-	17.6	-	-
固_-03	-	-	-	-	-	-	< 0.1	0.9
固_-04	16.3	2.5	18.6	12.7	3	-	-	-
固_-05	-	-	-	-	-	19.0	-	-
固_-06	-	-	-	-	-	-	< 0.1	1.2
固_-10	16.3	2.5	18.6	12.7	3	-	-	-
固_-11	-	-	-	-	-	19.2	-	-
固_-12	-	-	-	-	-	-	< 0.1	1.1

固_F : 試験期間 23 週 / 固_セ : 試験期間 24 週
 固_x : 試験期間 27 週 / 固_- : 試験期間 27 週

Table 2-3(a) ベントナイト固相層間の交換性陽イオン量：飽和含水終了後 [meq/100g]

試料名	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total	
陽_F_飽・01	79.2	1.2	0.7	10.8	92.0	試験条件 1 と 同条件
陽_F_飽・02	80.0	1.3	0.7	13.2	95.2	
陽_F_飽・03	79.2	1.1	0.8	13.4	94.5	
陽_F_飽・05	80.2	1.2	0.6	13.8	95.8	試験条件 3 と 同条件
陽_x_飽・01	61.4	0.4	1.2	13.5	76.5	
陽_x_飽・04	61.4	0.3	0.9	13.9	76.5	
陽_x_飽・10	60.0	0.3	1.1	14.2	75.6	

Table 2-3(b) ベントナイト固相層間の交換性陽イオン量：試験期間終了後 [meq/100g]

試料名	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total	
陽_F_04	82.8	1.1	1.0	13.2	98.1	試験条件 1
陽_F_08	83.1	1.1	1.0	13.4	98.6	
陽_F_12	81.8	1.0	1.1	14.7	98.6	
陽_セ_01	57.2	0.8	1.6	13.3	72.9	試験条件 2
陽_セ_02	59.6	0.8	1.5	16.8	78.7	
陽_セ_04	58.9	0.7	1.3	16.3	77.2	
陽_セ_07	59.1	0.9	1.2	16.2	77.4	
陽_セ_10	56.4	0.8	1.1	15.9	74.2	試験条件 3
陽_x_01	61.2	0.6	1.9	20.9	84.6	
陽_x_02	58.6	0.6	1.8	24.0	85.0	
陽_x_04	59.6	0.7	1.5	23.1	84.9	
陽_x_07	60.4	0.7	1.5	23.3	85.9	
陽_x_10	58.6	0.6	1.4	22.2	82.8	試験条件 4
陽_01	56.2	0.7	2.0	13.0	71.9	
陽_02	56.5	0.7	1.6	15.7	74.5	
陽_04	55.7	0.7	1.4	16.4	74.2	
陽_07	57.0	0.7	1.4	16.7	75.8	
陽_10	55.9	0.6	1.2	16.1	73.8	

Table 2-3(c) ベントナイト固相層間の交換性陽イオン量：クニミネ工業私信、1998

試料名	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total	[meq/100g]
クニピアF	92.6	1.1	0.1	8.7	102.5	
クニゲル V1	57.6	0.5	0.7	7.6	66.4	
	51.1	0.7	0.7	8.0	60.5	
	Av.	54.4	0.6	0.7	7.8	63.5

Table 2-3(d) ベントナイト固相層間の交換性陽イオン量：未使用試料 [meq/100g]

試料名	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total
クニゲル V1	62.5	0.6	0.8	11.7	75.6

Table 2-4(a) ベントナイト固相層間の交換性陽イオン占有率：飽和含水終了後 [%]

試料名	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total	
陽_F_飽-01	86.2	1.3	0.8	11.8	100.0	試験条件 1 と 同条件
陽_F_飽-02	84.0	1.4	0.7	13.9	100.0	
陽_F_飽-03	83.8	1.2	0.8	14.2	100.0	
陽_F_飽-05	83.7	1.3	0.6	14.4	100.0	
陽_x_飽-01	80.3	0.5	1.6	17.6	100.0	試験条件 3 と 同条件
陽_x_飽-04	80.3	0.4	1.2	18.2	100.0	
陽_x_飽-10	79.4	0.4	1.5	18.8	100.0	

Table 2-4(b) ベントナイト固相層間の交換性陽イオン占有率：試験期間終了後 [%]

試料名	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total	
陽_F-04	84.4	1.1	1.0	13.5	100.0	試験条件 1
陽_F-08	84.3	1.1	1.0	13.6	100.0	
陽_F-12	83.0	1.0	1.1	14.9	100.0	
陽_セ-01	78.5	1.1	2.2	18.2	100.0	試験条件 2
陽_セ-02	75.7	1.0	1.9	21.3	100.0	
陽_セ-04	76.3	0.9	1.7	21.1	100.0	
陽_セ-07	76.4	1.2	1.6	20.9	100.0	
陽_セ-10	76.0	1.1	1.5	21.4	100.0	試験条件 3
陽_x-01	72.3	0.7	2.2	24.7	100.0	
陽_x-02	68.9	0.7	2.1	28.2	100.0	
陽_x-04	70.2	0.8	1.8	27.2	100.0	
陽_x-07	70.3	0.8	1.7	27.1	100.0	
陽_x-10	70.8	0.7	1.7	26.8	100.0	試験条件 4
陽_-01	78.2	1.0	2.8	18.1	100.0	
陽_-02	75.8	0.9	2.1	21.1	100.0	
陽_-04	75.1	0.9	1.9	22.1	100.0	
陽_-07	75.2	0.9	1.8	22.0	100.0	試験条件 4
陽_-10	75.7	0.8	1.6	21.8	100.0	

Table 2-4(c) ベントナイト固相層間の交換性陽イオン占有率：クニミネ工業私信、1998 [%]

試料名	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total
クニピアF	90.3	1.1	0.1	8.5	100.0
クニゲル V1	86.7	0.8	1.1	11.4	100.0
	84.5	1.2	1.2	13.2	100.0
Av.	85.6	1.0	1.1	12.3	100.0

Table 2-4(d) ベントナイト固相層間の交換性陽イオン占有率：未使用試料 [%]

試料名	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total
クニゲル V1	82.7	0.8	1.1	15.5	100.0

付録3 含水パットに含まれる元素の分析結果

本報告において、間隙水を採水するため、含水パットをあらかじめ洗浄してから用いた。しかし、洗浄後～試験に用いるまでの工程で、雰囲気制御グローブボックス内に浮遊していたベントナイトの微粉末等が若干混入したと考えられ、バックグラウンド以上に多い元素(イオン)が検出されて間隙水の組成を測定することができなかった。

上記原因の推定に用いた含水パットから溶出するバックグラウンドを測定()した結果を Table 3-1(n=3 の平均)に示す。なお、表中の語句については以下のとおり。

- ・ 洗浄前：製品開封直後
- ・ 洗浄後：含水パットを蒸留水に浸し、1日に1回蒸留水を交換して3日間洗浄
(実際に間隙水の採水を試みた含水パットは、同様の条件にて3週間洗浄を行った)
- ・ 付着：ボックス内に持ち込み、試験に使用した際の含水パットの予備
(ベントナイト粉末等が付着したと考えられる含水パットのバックグラウンド)
：試験用にカットした含水パット(約0.11[g])をサンプル瓶に入れ、30[ml]の蒸留水(ボックス内においては脱気水)を加えて1週間静置させる。その後、試験に使用した含水パットと同じ手順にてろ過(孔径0.45[μm]のフィルターおよび分画分子量10,000の限外ろ過フィルター)した溶液を分析に供した。

また、参考までに本報告で用いた含水パットを構成する素材について、組成データを一部抜粋したものを Table 3-2(n=3 の平均)に示す。ただし、含水パットそのものの分析値が存在しないため、ほぼ同様の組成を持つ別のフィルターのデータ(メーカー(ADVANTEC)聞き取り値)を用いた。

以後の試験において間隙水の採水を試みる際は、ボックス内に浮遊するベントナイト等を極力減らすと共に、脱気水(脱酸素水)作成時に溶け込まないようにフィルターを用いてバブリングガスを浄化する必要があると考えられる。

Table 3-1 含水パットのバックグラウンドから検出される濃度 [ppm]

	Na	K	Ca	Mg
洗浄前	0.59	0.110	0.260	0.053
洗浄後	0.42	0.105	0.093	0.011
付着	4.03	0.89	0.531	0.025

Table 3-2 含水パットを構成する素材の組成(抜粋) [μg/g]

	Na	K	Ca	Mg
含水パットの組成	62	3	140	17

付録4 可溶性塩の溶出

黄鉄鉱(FeS_2)が含まれていないクニピアFを用いた試験条件1において、試料中および試験溶液中の SO_4 量を比較した。

まず、クニピアFに含まれる SO_4 は可溶性塩の Na_2SO_4 のみと見積もられており、その含有量は $4.17\text{e-}5[\text{mol/g}]$ である^{2,3)}。試料1個あたりのクニピアF重量が $40.21[\text{g}]$ であることから、 SO_4 単体では約 $1.68\text{e-}3[\text{mol}]$ ($161[\text{mg}]$)となり、 $1[\text{g}]$ あたりに換算すると、約 $4[\text{mg}]$ となる。また、付録2のTable2-2(a)を見ると、飽和含水終了後の試料 $1[\text{g}]$ 中に含まれる SO_4 は約 $0.5[\text{mg}]$ であることから、差の約 $3.5[\text{mg}]$ (約 $87.5[\%]$)が減少していることがわかる。

一方、飽和含水終了時の溶液に含まれる SO_4 は約 $1.50\text{e-}3[\text{mol}]$ となり、試料1個あたりのクニピアFに含まれる量の約 $89.4[\%]$ に相当する量が検出された(Table 4)。

以上のように、固相の分析結果(約 $87.5[\%]$ 減少)と試験溶液の分析結果(試料中の約 $89.4[\%]$ に相当する量を検出)を比較したところ、ほぼ同じ割合の増減を示していることから、クニピアFに含まれる可溶性塩 Na_2SO_4 は、飽和含水期間中(3週間;飽和含水時は片側 $10[\text{mm}]$)に殆ど試験溶液に溶出することが判った。

また、誤差の可能性を含むものの、試料の内側より接触面近傍においてより減少割合が大きい可能性があることから、飽和含水期間中に試験溶液が浸潤した部位に存在する可溶性塩は、直ちに溶解し、散逸する可能性が示唆された。

Table 4 試験溶液への SO_4 溶出量とベントナイト中の SO_4 量の比較

試験期間	試験条件1：クニピアF 試験溶液中の SO_4 量[mol]	試験条件4：クニゲルV1 試験溶液中の SO_4 量[mol]	備考
0	$1.4989\text{e-}3$	$6.1752\text{e-}5$	飽和含水溶液の分析値
1	$8.1191\text{e-}5$	$1.0798\text{e-}5$	分析値
2	$3.7004\text{e-}5$	$7.3009\text{e-}6$	〃
3	$3.1071\text{e-}5$	$5.3336\text{e-}6$	〃
4	$2.4035\text{e-}5$	$4.5467\text{e-}6$	補間値
5	$1.6186\text{e-}5$	$4.0330\text{e-}6$	分析値
6	$1.2693\text{e-}5$	$3.4950\text{e-}6$	補間値
7	$1.0843\text{e-}5$	$2.9685\text{e-}6$	〃
8	$9.0568\text{e-}6$	$2.6392\text{e-}6$	〃
9	$7.3862\text{e-}6$	$2.3548\text{e-}6$	〃
10	$5.9332\text{e-}6$	$2.4045\text{e-}6$	分析値
12	$4.4852\text{e-}6$	$3.5193\text{e-}6$	補間値/分析値
14	$4.0900\text{e-}6$	$3.6789\text{e-}6$	補間値
17	$3.8081\text{e-}6$	$3.7051\text{e-}6$	補間値/分析値
20	$3.6716\text{e-}6$	$3.6623\text{e-}6$	補間値
23	$3.5911\text{e-}6$	$3.5020\text{e-}6$	分析値/補間値
27	(上記にて試験期間終了)	$3.0931\text{e-}6$	分析値
合計	$1.7539\text{e-}3$	$1.2879\text{e-}4$	
1 試料中	$1.6768\text{e-}3[\text{mol}/40.21\text{g}]$	$3.1039\text{e-}4[\text{mol}/17.34\text{g}]$	

This is a blank page.

