



JAEA-Research

2006-064



JP0650588

JAEA-Research

## 鉄型化ベントナイト水熱試験

—低酸素雰囲気での高温条件下における鉄型化ベントナイトの変化の同定—

Hydrothermal Experiments Using Fe-Bentonite  
- Identification of Change of Fe-Bentonite under  
Low Oxygen and High Temperature Conditions -

陶山 忠宏\* 柴田 雅博 筒本 広

Tadahiro SUYAMA\*, Masahiro SHIBATA and Hiroshi SASAMOTO

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

October 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つ  
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

© Japan Atomic Energy Agency, 2006

鉄型化ベントナイト水熱試験  
—低酸素雰囲気での高温条件下における鉄型化ベントナイトの変化の同定—

日本原子力研究開発機構  
地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究ユニット  
陶山 忠宏\*, 柴田 雅博\*, 笹本 広

(2006年8月4日受理)

処分システムの長期挙動の把握の一つとして炭素鋼腐食生成物—ベントナイト相互作用の理解は重要である。既往の研究から鉄と接触したベントナイトは層間に鉄を取り込み鉄型化することが分かっている。しかしながら、それ以上の変化は現在のところ明確ではない。したがって、本試験では鉄型化スマクタイトを出発物質として、その後に発生する鉱物学的変化を確認することを目的とした実験を実施した。雰囲気制御グローブボックス(酸素濃度 1 ppm 以下, Ar 雰囲気)内において、Na 型ベントナイト(クニピア F)に  $\text{FeCl}_2$  溶液を混合することにより鉄型化ベントナイトを作成した。この鉄型化ベントナイトと蒸留水を金チューブに入れて、オートクレーブを用いて反応を加速することを目的として処分環境で想定されている温度より高い温度(250°C)で各任意期間(1ヶ月及び6ヶ月)静置した。

その結果、SEM/EDS 分析から試料表面の状態には変化が認められなく、表面元素にも違いが認められなかった。TEM 分析から層状構造が明確に確認でき、層間距離についても変化が認められなかった。湿度制御条件下での X 線回折分析から出発物質と試験後試料では同様に層間膨張性能を示していることが確認され、イライト化または擬クロライト化への変遷は起きていない。また、X 線回折不定方位分析結果から  $d(060)$  反射面が 62° 付近にあることから出発物質と試験後試料で八面体シート中の  $\text{Al}^{3+}$  が  $\text{Fe}^{2+}$  に置換することもなく、2-八面体構造が維持されていることが確認できた。しかし、X 線回折定方位分析結果から 250°C で 6 ヶ月間静置した試料においては 7 Å に非膨張粘土鉱物(バーチェリン)と思われるピークが確認できた。

さらに、試料を 250°C で 6 ヶ月間静置した粉末試料に 1M の NaCl 溶液を加えることによりベントナイトの再調整を行った。この試料の湿度制御条件下での X 線回折分析結果は、Na 型ベントナイトに戻った結果となったことから、250°C で 6 ヶ月間静置した試料の大部分はスマクタイト層間の陽イオン交換反応に留まり、大きなスマクタイト構造の変化や特性の変化までは至っていないことが確認できた。

---

核燃料サイクル工学研究所(駐在) : 〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

\*出向職員

\*検査開発株式会社

Hydrothermal Experiments Using Fe-Bentonite  
—Identification of Change of Fe-Bentonite  
under Low Oxygen and High Temperature Conditions—

Tadahiro SUYAMA\*, Masahiro SHIBATA\* and Hiroshi SASAMOTO

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

(Received August 4, 2006)

In previous experiments, we studied about interaction of bentonite and Fe by the laboratory experiment that bentonite mixed with iron powder was kept for 6 years at room temperature in the glove box ( $O_2 < 1$  ppm). It was shown that bentonite was not influenced about its property, but change to Fe-bentonite.

In this experiment, it is aimed to confirm mineralogical change of starting materials, which is Fe-bentonite changed from Na-bentonite beforehand, by accelerating reactions on high temperature. Fe-bentonite was prepared by mixing Na-bentonite (Kunipia F) and  $FeCl_2$  solution in the glove box (Ar,  $O_2 < 1$  ppm). Fe-bentonite samples were put into Au-tubes, and they were kept at 250°C in autoclave for 1 month and 6 months.

Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM/EDS) analysis and Transmission Electron Microscopy (TEM) analysis showed no mineralogical change between starting materials and samples. X-Ray Diffraction (XRD) analysis under humidity controlled conditions showed that bentonite inter-layers of starting materials and samples expandable. So samples were not changed into illite or chlorite. Samples were confirmed to be dioctahedral structure, that is not replaced  $Al^{3+}$  with  $Fe^{2+}$  in octahedral seat, from  $d(060)$  peak by XRD analysis. But 6 months sample was confirmed the peak of a iron-containing 7Å non-expandable clay mineral (i.e. berthierin).

For the confirmation of reversibility of ion-exchange, 6 months sample was mixed with 1M-NaCl solution. XRD analysis for the treated sample under humidity controlled condition showed a same result with that of Na-bentonite. This means that a change of the sample was only ion-exchange reaction in the bentonite inter-layer, and bentonite properties was not changed.

Keywords : Fe-Bentonite, High Temperature, Glove Box (Ar,  $O_2 < 1$  ppm), Berthierin

---

\*Research Staff on Loan

\* Inspection Development Company Ltd.

## 目 次

|  |    |
|--|----|
| 1.はじめに .....   | 1  |
| 2.試験方法 .....   | 1  |
| 2.1 出発物質の調整 .....  | 3  |
| 2.2 水熱試験 .....   | 3  |
| 3.分析項目 .....   | 3  |
| 3.1 溶液分析 .....   | 4  |
| 3.2 陽イオン交換容量分析 .....   | 4  |
| 3.3 スメクタイト層間陽イオン分析 .....   | 5  |
| 3.4 走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光器(SEM/EDS)分析<br>及び透過型電子顕微鏡(TEM)分析 .....   | 6  |
| 3.4.1 走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光器(SEM/EDS)分析 ..                         | 6  |
| 3.4.2 透過型電子顕微鏡(TEM)分析 .....  | 6  |
| 3.5 X線回折(XRD)分析 .....  | 6  |
| 3.5.1 濡度制御条件下での定方位分析 .....   | 7  |
| 3.5.2 不定位分析 .....  | 7  |
| 3.5.3 定方位分析 .....  | 7  |
| 3.5.4 エチレングリコール処理定方位分析 .....                                       | 7  |
| 4.試験結果及び考察 .....   | 7  |
| 4.1 pH, Eh 及び外観 .....  | 7  |
| 4.2 溶液分析結果 .....   | 8  |
| 4.3 陽イオン交換容量測定結果及びスメクタイト層間陽イオン分析結果 .....                           | 8  |
| 4.4 走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光器(SEM/EDS)分析<br>及び透過型電子顕微鏡(TEM)分析結果 ..... | 8  |
| 4.4.1 走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光器(SEM/EDS)<br>分析結果 .....                | 8  |
| 4.4.2 透過型電子顕微鏡(TEM)分析結果 .....                                      | 9  |
| 4.5 X線回折(XRD)分析結果 .....  | 9  |
| 4.5.1 濡度制御条件下での定方位分析結果 .....                                       | 9  |
| 4.5.2 不定位分析結果 .....  | 9  |
| 4.5.3 定方位分析結果 .....  | 10 |
| 4.6 再Na型化ベントナイト分析結果 .....  | 10 |
| 4.6.1 濡度制御条件下での定方位分析結果 .....                                       | 10 |
| 4.6.2 エチレングリコール処理定方位分析結果 .....                                     | 10 |
| 5.まとめ .....  | 11 |
| 謝辞 .....   | 12 |
| 参考文献 .....   | 12 |

## Contents

|   |    |
|---|----|
| 1. Introduction .....   | 1  |
| 2. Experimental method .....  | 1  |
| 2.1 Preparation of starting materials .....   | 3  |
| 2.2 Hydrothermal experiments .....  | 3  |
| 3. Analysis item .....  | 3  |
| 3.1 Solution analysis .....   | 4  |
| 3.2 Cation exchange capacity analysis .....   | 4  |
| 3.3 Smectite inter-layer ion analysis .....   | 5  |
| 3.4 Scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometer (SEM/EDS) analysis and transmission electron microscopy (TEM) analysis .....            | 6  |
| 3.4.1 Scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometer (SEM/EDS) analysis .....  | 6  |
| 3.4.2 Transmission electron microscopy (TEM) analysis .....   | 6  |
| 3.5 X-ray diffraction (XRD) analysis .....  | 6  |
| 3.5.1 Analysis of oriented sample under humidity controlled conditions ..   | 7  |
| 3.5.2 Analysis of random sample .....   | 7  |
| 3.5.3 Analysis of oriented sample .....   | 7  |
| 3.5.4 Analysis of oriented sample by ethylene glycol treatment .....  | 7  |
| 4. Results and discussion .....   | 7  |
| 4.1 pH, Eh and appearance .....   | 7  |
| 4.2 Results of solution analysis .....  | 8  |
| 4.3 Results of cation exchange capacity analysis .....  | 8  |
| 4.4 Results of scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometer (SEM/EDS) analysis and transmission electron microscopy (TEM) analysis ..... | 8  |
| 4.4.1 Results of scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometer (SEM/EDS) analysis .....   | 8  |
| 4.4.2 Results of transmission electron microscopy (TEM) analysis .....  | 9  |
| 4.5 Results of X-ray diffraction (XRD) analysis .....   | 9  |
| 4.5.1 Results of oriented sample analysis under humidity controlled conditions .....  | 9  |
| 4.5.2 Results of random sample analysis .....   | 9  |
| 4.5.3 Results of oriented sample analysis .....   | 10 |
| 4.6 Results of re-adjusted Na-bentonite analysis .....  | 10 |
| 4.6.1 Results of oriented sample analysis under humidity controlled conditions .....  | 10 |
| 4.6.2 Results of oriented sample analysis by ethylene glycol treatment ..   | 10 |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 5. Conclusions .....  | 11 |
| Acknowledgement ..... | 12 |
| References .....      | 12 |

## 表目次

|   |    |
|---|----|
| 表 2 : 試験条件及び分析項目 .....                            | 1  |
| 表 4.1 : 試験開始・終了時の pH, Eh 及び重量変化 .....             | 13 |
| 表 4.2-1 : 溶液分析結果 .....                            | 13 |
| 表 4.2-2 : 溶存全鉄濃度及び 2 値鉄濃度測定結果(250°C-6 ヶ月試料) ..... | 13 |
| 表 4.3-1 : 陽イオン交換容量分析結果 .....                      | 13 |
| 表 4.3-2 : スメクタイト層間陽イオン分析結果 .....                  | 14 |
| 表 4.5.2 : X 線回折不定方位測定における d(060)面ピーク位置 .....      | 14 |
| 表 4.5.3 : X 線回折定方位測定における d(001)面ピーク位置 .....       | 14 |

## 図目次

|   |    |
|---|----|
| 図 2 : 試験手順及び分析手順 .....  | 2  |
| 図 3.2 : 陽イオン交換容量分析装置略図 .....  | 14 |
| 図 4.1 : 試験条件における pH-Eh ダイヤグラム .....                                       | 15 |
| 図 4.4.1-1 : 出発物質の EDS 分析結果 .....  | 15 |
| 図 4.4.1-2 : 250°C-1 ヶ月後試料の EDS 分析結果 .....                                 | 15 |
| 図 4.4.1-3 : 250°C-6 ヶ月後試料の EDS 分析結果 .....                                 | 15 |
| 図 4.5.1-1 : 相対湿度に対する出発物質の d(001)底面間隔の変化 .....                             | 16 |
| 図 4.5.1-2 : 相対湿度に対する出発物質, 250°C-1 ヶ月及び 250°C-6 ヶ月の<br>d(001)底面間隔の変化 ..... | 16 |
| 図 4.5.2-1 : ベントナイト(クニピア F)の X 線回折不定方位測定結果 .....                           | 16 |
| 図 4.5.2-2 : 出発物質の X 線回折不定方位測定結果 .....                                     | 16 |
| 図 4.5.2-3 : 250°C-1 ヶ月後試料の X 線回折不定方位測定結果 .....                            | 17 |
| 図 4.5.2-4 : 250°C-6 ヶ月後試料の X 線回折不定方位測定結果 .....                            | 17 |
| 図 4.5.3-1 : ベントナイト(クニピア F) の X 線回折定方位測定結果 .....                           | 17 |
| 図 4.5.3-2 : 出発物質の X 線回折定方位測定結果 .....                                      | 17 |
| 図 4.5.3-3 : 250°C-1 ヶ月後試料の X 線回折定方位測定結果 .....                             | 18 |
| 図 4.5.3-4 : 250°C-6 ヶ月後試料の X 線回折定方位測定結果 .....                             | 18 |
| 図 4.6.1 : 相対湿度に対する再 Na 型化ベントナイトの d(001)底面間隔の変化 .....                      | 18 |
| 図 4.6.2 : 再 Na 型化ベントナイトの X 線回折<br>エチレングリコール処理定方位測定結果 .....                | 18 |

写真目次

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 写真 4.1-1 : 出発物質の外観                | 19 |
| 写真 4.1-2 : 250°C-1ヶ月後試料の外観        | 19 |
| 写真 4.1-3 : 250°C-6ヶ月後試料の外観        | 19 |
| 写真 4.4.1-1 : 出発物質の SEM 写真         | 20 |
| 写真 4.4.1-2 : 250°C-1ヶ月後試料の SEM 写真 | 20 |
| 写真 4.4.1-3 : 250°C-6ヶ月後試料の SEM 写真 | 20 |
| 写真 4.4.2-1 : 出発物質の TEM 写真         | 21 |
| 写真 4.4.2-2 : 250°C-1ヶ月後試料の TEM 写真 | 21 |
| 写真 4.4.2-3 : 250°C-6ヶ月後試料の TEM 写真 | 21 |

This is a blank page.

## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、緩衝材は廃棄体から放射性核種の溶出を防ぐための人工的なバリア材の一つとして用いられることが想定されている。緩衝材には、周辺からの地下水の浸透や緩衝材中での地下水の流れを抑制する機能や地下水に溶出した核種を収着することで移行を遅延させる機能などが期待されている。

しかしながら、高レベル放射性廃棄物の地層処分における性能評価は評価期間が数万年を超える長期期間であり、この様な長期においては緩衝材の性質が変化して緩衝材に期待されている性能にも影響を生ずることが懸念される。

放射性廃棄物の処分後、緩衝材が地下水で飽和して炭素鋼オーバーパックが腐食した場合に、オーバーパック腐食生成物と緩衝材との相互作用によって緩衝材の性質が変化する可能性がある。想定される現象としては、緩衝材の主要構成鉱物であるスメクタイトのイオン型化の変化(Fe型化)、スメクタイトの変質(緑泥石化、ノントロナイト化、鉄サポナイト化など)及び腐食生成物によるセメンテーションなどが挙げられる。既往の試験から鉄と接触したベントナイトは層間に鉄を取り込み鉄型化することが分かっている。しかしながら、それ以上の変化は現在のところ明確ではない<sup>1),2)</sup>。また、低酸素条件での鉄粉とベントナイト粉末を用いた長期(6年間)の室内試験<sup>3)</sup>においても、ベントナイトは鉄型化を起こすものの、ベントナイトの膨潤性、陽イオン交換性のような性質・特性には影響を及ぼさず、また緑泥石化のような他の鉱物結晶に変異しないことが示されている。

したがって、これらの知見から処分環境においても緩衝材の鉄型化が起こることが想定されるため、本試験では予め鉄型化に調整した試料を出発物質として、その後に発生する変化の過程を同定することを目的とする。鉄型化ベントナイトを温度制御した条件(250°C)において1ヶ月及び6ヶ月間静置し、ベントナイト試料の変化について詳細な分析を行った。この試験結果を報告する。

## 2. 試験方法

試験条件の詳細を表2に示す。また、試験手順を図2に示す。

表2 試験条件及び分析項目

| 項目                  | 詳細記述   |
|---------------------|--|
| 鉄型化ベントナイト<br>(出発物質) | クニピアF(75 g) + 1M-FeCl <sub>2</sub> 溶液(1500 ml)   |
| 試料                  | 出発物質(1.22 g) + 蒸留水(25 ml)  |
| 温度                  | 250°C  |
| 雰囲気                 | Ar(酸素濃度 1ppm 以下)   |
| 試験期間                | 1ヶ月及び6ヶ月   |
| 繰り返し回数              | 1回(5本の金チューブを統合して分析に供与)   |
| 分析項目                | <ul style="list-style-type: none"> <li>・溶液分析</li> <li>・スメクタイト層間イオン分析</li> <li>・陽イオン交換性容量(CEC)測定</li> <li>・SEM/EDS分析及びTEM/EDS分析</li> <li>・XRD分析(不定方位分析、定方位分析、湿度制御分析)</li> </ul> |

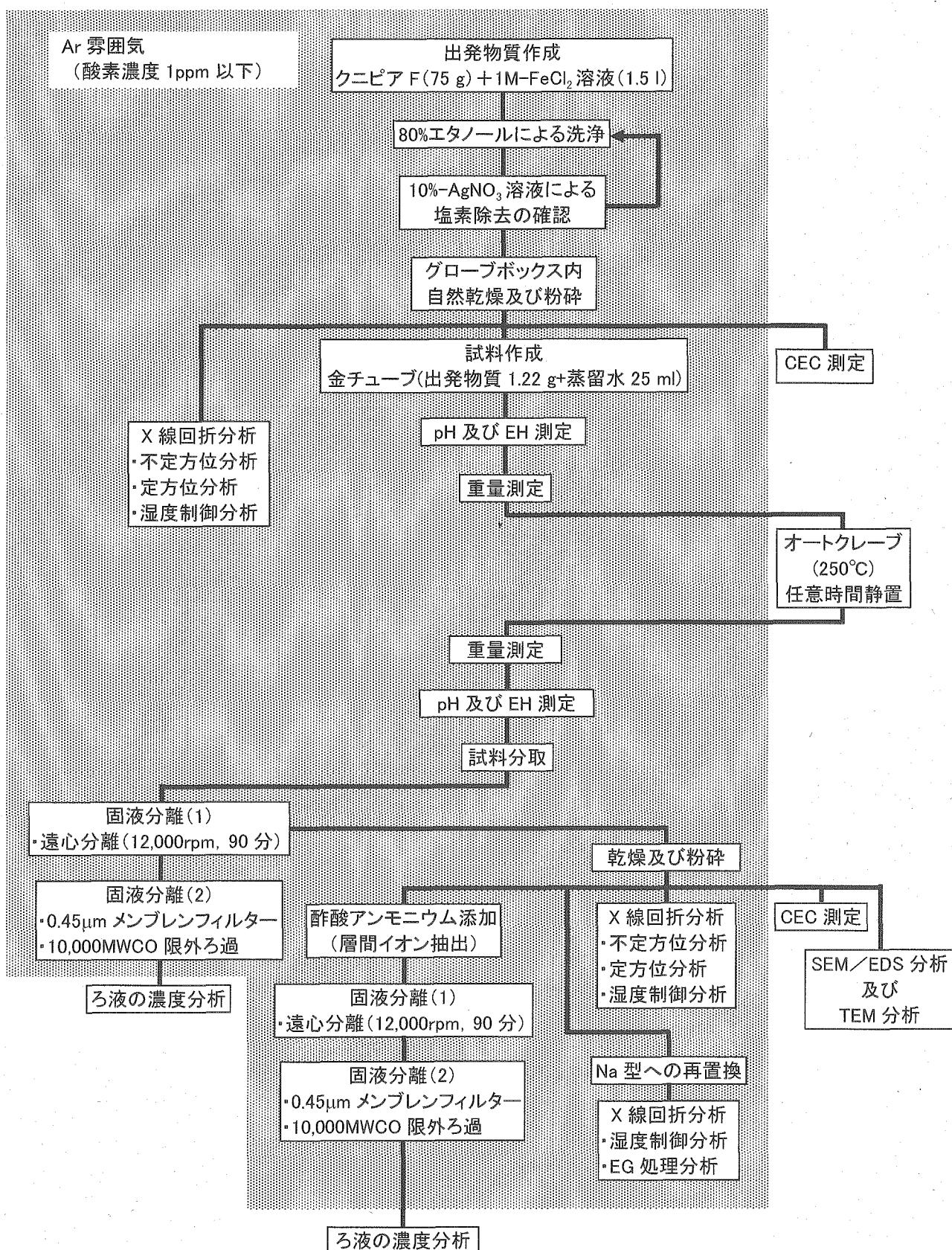


図 2 試験手順及び分析手順

## 2.1 出発物質の調整

雰囲気制御グローブボックス（酸素濃度 1 ppm 以下, Ar 雰囲気）内において、Na 型ベントナイト（クニピア F）粉末と 1M に調整した塩化鉄(II)四水和物( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )溶液を液固比 20mL/g(1M- $\text{FeCl}_2$  溶液 : 1500ml, ベントナイト : 7.5g)になるように混合する。ハンドシェイクにより良く攪拌して一昼夜静置する。この混合試料に対して遠心分離(12,000rpm 60 分)を行い、上澄み液を 80%エタノールに置き換えて洗浄（5~6 回繰り返す）する。塩素を除去できたことを 10%硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )溶液により確認する。続いて蒸留水を加えて遠心分離(12,000rpm 60 分)をした後、雰囲気制御グローブボックス内で自然乾燥する。この試料を鉄型化ベントナイト出発物質とする(以下、出発物質と言う)。

## 2.2 水熱試験

金チューブ(長さ : 130mm,  $\phi$  : 18mm)に蒸留水 25ml に対して 2.1 節で調整した出発物質を 1.22g 入れて液固比を約 20ml/g になるように調整する。金チューブ内の固液混合試料に対し、電極を挿入し pH 及び Eh の測定を行う。オートクレーブの容量に限りがあるため、一試験期間に対して 5 本の金チューブを使用する。金チューブをピンチオフデバイスで密封して、この時の重量測定を行う。これらの試料を雰囲気制御グローブボックス外のオートクレーブを用いて各任意期間(1 ヶ月及び 6 ヶ月)静置する。オートクレーブには水をはり、圧力は 250°C における飽和水蒸気圧(4MPa)とした。

各任意期間後、金チューブの重量測定を行い、水分の蒸発に伴う液固比の変化が無いかを確認する。その後、金チューブを雰囲気制御グローブボックス内で開封し pH 及び Eh の測定を行う。

金チューブから取り出した試料を遠心分離機により固液分離(12,000rpm 90 分)する。固相試料は雰囲気制御グローブボックス内において自然乾燥した後に粉碎する。液相及び固相に対してそれぞれ次項に示す分析を実施する。また、一部の試験後の固相試料に対しては再 Na 型化処理を行う。再 Na 型化処理は粉碎した試料と 1M に調整した塩化ナトリウム( $\text{NaCl}$ )溶液を液固比 20ml/g になるように混合する。この混合試料を 1 昼夜静置した後 80% エタノールで洗浄して塩素を除去できたことを 10%硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )溶液により確認する。

なお、出発物質は反応後試料との 3 章に示す分析項目のうち以下の分析を行った。

- ・スメクタイト層間陽イオン分析
  - ・陽イオン交換容量(CEC)分析
  - ・走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型 X 線分光器(SEM/EDS)分析
  - ・透過型電子顕微鏡(TEM)分析
  - ・X 線回折分析(XRD)
- (不定方位分析、定方位分析及び湿度制御条件下での定方位分析)

## 3. 分析項目

出発物質と任意期間オートクレーブ内に静置した試料との変化を調べるための分析項目

を以下に示す。

- ・試験後の溶液に対する溶液分析
- ・スメクタイト層間陽イオン分析
- ・陽イオン交換容量(CEC)分析
- ・SEM/EDS 分析
- ・TEM 分析
- ・X 線回折分析(不定方位分析, 定方位分析及び湿度制御条件下での定方位分析)

再 Na 型化試料については X 線回折分析 (湿度制御条件下での定方位分析及びエチレングリコール処理を行った定方位分析)を行う。各分析における分析手順の詳細について、各々、以下にまとめる。

### 3.1 溶液分析

水熱処理により試験条件変化を把握するため、開封後金チューブ毎に試験後溶液の pH 及び Eh の測定を行う。pH 及び Eh の測定にあたっては、TOA 製の pH メーターと YOKOGAWA 製の Eh メーターを用いる。その後の溶液は、遠心分離管(日立工機株式会社製 CENRTIFUGE WARE 30PA BOTTLE)に移して遠心分離機 (コクサン製) によって、遠心分離(12,000 rpm 90 分)を行う。その後、懸濁液の上澄み液を  $0.45 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターでろ過し、さらに分画分子量 10,000 で限外ろ過する。また、一部の試験後試料については溶液中の全鉄濃度及び 2 倍鉄濃度をセントラル科学株式会社製の DR/2000 型分光光度計を使用した比色測定により求める。

試験後の溶液の分析にあたっては、鉄の酸化に伴う酸化鉄の沈殿を防ぐため、限外ろ過後の溶液に塩酸を加え、酸性 ( $\text{pH}=3\sim4$ ) に調整して溶液分析用の試料に供した。なお、分析項目は、Ca, Na, K, Mg, Si, Fe, Al 及び  $\text{SO}_4^{2-}$  である。この内、Ca, Mg, Si, Fe 及び Al については ICP 発光分光分析法 (パーキン・エルマー社製 OPTIMA 3300XL 型)、Na 及び K については原子吸光分析法 (日立製作所製 Z-8100 型)、 $\text{SO}_4^{2-}$  についてはイオンクロマトグラフ法 (ダイオネックス社製 DX-500 型) により測定する。

### 3.2 陽イオン交換容量分析

出発物質と上記 3.1 節で遠心分離した後の固相試料を雰囲気制御グローブボックス内で自然乾燥し、乳鉢により細かく粉碎した試料の陽イオン交換容量(CEC)を分析する。陽イオン交換容量測定には、日本ベントナイト工業会標準試験方法 JBAS-106-77 に従う。以下に手順を示す。装置の略図を図 3.2 に示す。

- ①試料と混ぜ合わせる海砂のごみや塩素イオンを除去するため、脱イオン水で 5~6 回程度洗浄する。6N の塩酸を加えて約 1 時間煮沸する。冷却後、プロナーロートでろ過し、塩素イオンが検出されなくなるまで脱イオン水で洗浄する。酢酸銀溶液により塩素イオンが検出されなくなったのを確認後、約 60°C の恒温槽で約 8 時間以上乾燥させる。
- ②上記①の操作を行った海砂と試料を混合する(海砂は試料に対して 10 倍程度の量)。

- ③浸出管 B の最下部に少量の石英ウールを平らに詰める。その上に乳化ろ紙を 3~5mm 程度の厚さに詰める。更に、②で混合した海砂と試料を詰める。
- ④試料の入った浸出管 B に 1N 酢酸アンモニウム溶液を少しづつ入れ、試料中に完全に浸透したら浸出管 B を装置にセットし、洗浄液容器 A に入った 100ml の 1N 酢酸アンモニウム溶液を 4~24 時間で浸出が終了するように、洗浄液容器 A のコックを調節して流下させる。
- ⑤洗浄液容器 A を充分に水洗した後、50ml の 80% エチルアルコールを加え流下させて試料を洗浄する。
- ⑥洗浄液容器 A と受器 C を充分に水洗した後、洗浄液容器 A に 100ml の 10% 塩化カリウム溶液を加えて流下させた後、試料中のアンモニウムイオンをカリウムイオンと交換させる。
- ⑦受器 C のアンモニウムイオンを含む流出液を蒸留装置に移す。ケルダール法に従って、アンモニアを蒸留する。流出液は一定量の 0.1N 硫酸に受け過剰の硫酸を 0.1N 水酸化ナトリウム溶液で滴定する。同時に、空試験を行う。次式により計算し、少数第一位までを乾燥試料 100g 当たりのミリ当量数(meq/100g)で表示する。

$$\text{CEC}(\text{meq}/100\text{g}) = \frac{(A - B) \times f \times 100}{S \times \frac{100 - M}{100}}$$

ここで、A : 空試験に要した 0.1N NaOH の容量(ml), B : 実際に要した 0.1N NaOH の容量(ml), f : 0.1N NaOH のファクター, S : 試料採取量(g), M : 試料の水分(%)  
1 試料当たりの測定繰り返し回数を 2 とする。

### 3.3 スメクタイト層間陽イオン分析

出発物質と上記 3.1 節で遠心分離した後の固相試料を雰囲気制御グローブボックス内で自然乾燥し、乳鉢により細かく粉碎した試料のスメクタイト層間に存在する陽イオンの種類や量を把握するため、スメクタイト層間陽イオンの分析を行う。

固液分離した固相試料（ベントナイト）を用いて、以下の手順によりスメクタイト層間陽イオン分析用の溶液試料を準備する（図 2）。溶液分析以外の操作については雰囲気制御グローブボックス内で行う。

- ①固液分離した固相試料を雰囲気制御グローブボックス内で自然乾燥する。そして、乾燥した試料を乳鉢により粉碎する。粉碎した試料を 0.5g に精秤して遠心分離管に入れる。
- ②遠心分離管に 80% のエタノールを入れて、遠心分離（12,000 rpm 60 分間）を行う。  
この操作を 3 回程度繰り返すことで不純物を除去する。
- ③遠心分離後の試料に 1N の酢酸アンモニウム(CH3COONH4)を加えてシェイクハンドにより良く攪拌(5~6 分)することで、スメクタイト層間陽イオンと HN4+ を置換させる。  
再度、遠心分離（12,000 rpm 90 分間）を行う。

④遠心分離後の上澄み液をろ過 ( $0.45\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターによるろ過後, 分子量 10,000 による限外ろ過) する。鉄の沈殿を防ぐため, ろ過後の溶液に塩酸を加え, 酸性 ( $\text{pH}=3\sim4$ ) に調整して溶液分析用の試料に供する。

溶液分析元素は Ca, Na, K, Mg, Si 及び Fe である。このうち, Ca, Mg, Si 及び Fe については ICP 発光分光分析法 (パーキン・エルマー社製 OPTIMA 3300XL 型), Na 及び K については原子吸光分析法 (日立製作所製 Z-8100 型) により測定する。

### 3.4 走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型 X 線分光器(SEM／EDS)分析及び透過型電子顕微鏡(TEM)分析

出発物質と水熱処理後の鉄型化ベントナイト試料の表面状態や表面に分布する元素の状態の比較をするため, 走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型 X 線分光器分析(SEM／EDS)分析を実施する。また, 同試料に対して, より微細なスケールでスメクタイト層間に存在する元素の種類や分布状態に関する情報を得るために, 透過型電子顕微鏡分析(TEM)分析も行う。以下に各々の分析方法についてまとめる。

#### 3.4.1 走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型 X 線分光器(SEM／EDS)分析

雰囲気制御グローブボックス内において自然乾燥後に粉碎した試料を雰囲気制御グローブボックスから取り出して SEM／EDS 分析を行う。分析にあたっては, 明石製の SEM(明石 ISI-DS130)及び PHILIPS 製の EDS(PV9100)を用い, 加速電圧 15KV で観察・分析を行う。測定用試料であるベントナイトは非導電性であるため, 前処理として金蒸着を行う。

#### 3.4.2 透過型電子顕微鏡(TEM)分析

雰囲気制御グローブボックス内において自然乾燥後に粉碎した試料を雰囲気制御グローブボックスから取り出して透過型電子顕微鏡(TEM)分析を行う。分析用試料の前処理として, ベントナイト試料に蒸留水を加え, エポキシ樹脂の中に包埋させた後, 薄片にして分析に供する。分析にあたっては, 日本電子製 TEM(JEM-410)及びオックスフォード製 EDS(Links ISIS)を用い, 加速電圧 400KV で観察及び分析を行う。

### 3.5 X 線回折(XRD)分析

出発物質と水熱処理後の鉄型化ベントナイト試料を用いて以下の事を確認する。

- ・試験後における新たな結晶性鉱物の生成
- ・試験前後でのベントナイト中の結晶構造の変化
- ・湿度変化に伴うベントナイト底面間隔の広がりの変化

分析に当たっては, X 線回折分析装置(リガク製 RINT2100)を用いて行う。これら X 線回折装置での分析に当たっては, いずれの場合も雰囲気制御グローブボックス内において自然乾燥させた後に粉碎した試料を用いる。測定条件は, 定格管電圧 40KV, 定格管電流 20mA であり, 測定は Cu ターゲットを用いて行う。以下に, 各分析における試料の前処理

方法等についてまとめる。

### 3.5.1 濡度制御条件下での定方位分析

雰囲気制御グローブボックス内において粉碎した試料に蒸留水を加え、よく攪拌した後、試料の懸濁部分を無反射試料板の上に薄く延ばして一昼夜自然乾燥する。その後、窒素ガスを常時注入できる湿度制御セルを使用して湿度を0%～100%(10%毎)に変化させて分析を行う。

### 3.5.2 不定位分析

雰囲気制御グローブボックス内で試料を粉碎した粉末を粉末X線回折用試料板に充填する。雰囲気制御セルを使用することにより試料を大気と接触させない状態にしてX線回折分析を行う。

### 3.5.3 定方位分析

雰囲気制御グローブボックス内において粉碎した試料に蒸留水を加えて良く攪拌した後、試料の懸濁部分を反射試料板の上に薄く延ばして一昼夜自然乾燥させる。その後、雰囲気制御セルを使用することにより試料を大気と接触させない状態にしてX線回折分析を行う。

### 3.5.4 エチレングリコール処理定位分析

雰囲気制御グローブボックス内において粉碎した試料に蒸留水を加えて良く攪拌した後、試料の懸濁部分を反射試料板の上に薄く延ばして20%エチレングリコール溶液を1,2滴加えて反射試料板の上の試料に馴染ませて一昼夜自然乾燥させる。その後、雰囲気制御セルを使用することにより試料を大気と接触させない状態にしてX線回折分析を行う。

## 4. 試験結果及び考察

### 4.1 pH, Eh 及び外観

試験開始前後のpH, Eh及び重量変化を表4.1に示す。表4.1における試料番号250-1m-A, 250-1m-B, 250-1m-C, 250-1m-D, 250-1m-Eは250°C-1ヶ月試料、試料番号250-6m-A, 250-6m-B, 250-6m-C, 250-6m-D, 250-6m-Eは250°C-6ヶ月試料についての結果である。表4.1に示した試験後試料のpHとEhから図4.1の試験条件でのpH-Ehダイヤグラムで判断すると試験中(オートクレーブによる加熱中)においても還元条件が維持されており鉄は2価で存在していたと考えられる。

遠心分離後の試料を雰囲気制御グローブボックス(酸素濃度1ppm以下, Ar雰囲気)内において、自然乾燥して粉碎した出発物質、250°C-1ヶ月後試料及び250°C-6ヶ月後試料の外観を、それぞれ写真4.1-1, 写真4.1-2及び写真4.1-3に示す。出発物質は若干、緑色をしているのが確認できる。しかし、250°C-1ヶ月後試料及び250°C-6ヶ月後試料については茶色に変色しているのが確認できる。しかし、酸化還元電位変化及び溶存2価

鉄濃度(下記 4.2 節参照)の結果から判断すると還元条件は維持されている。この変色はベントナイト表面が若干酸化されたものと考えられる。

#### 4.2 溶液分析結果

熱水処理後の溶液分析結果を表 4.2-1 に示す。250°C-1 ヶ月後試料及び 250°C-6 ヶ月後試料の溶液分析結果から、K と Fe 以外の元素にはほとんど違いが見られなかった。違いが見られた K と Fe は 250°C-1 ヶ月後試料と比較して 250°C-6 ヶ月後試料はいずれの元素についても減少していることが分かる。

250°C-6 ヶ月後試料についての溶存全鉄濃度及び 2 値鉄濃度測定結果を表 4.2-2 に示す。その結果、全鉄濃度が 5.9 mg/l に対して 2 値鉄濃度が 5.5 mg/l であり、約 93% が 2 値鉄で存在していることを確認した。

#### 4.3 陽イオン交換容量測定結果及びスメクタイト層間陽イオン分析結果

出発物質及び熱水処理後試料の陽イオン交換容量測定結果を表 4.3-1 に示す。出発物質に対して水熱処理後の二つの試料(250°C-1 ヶ月後試料及び 250°C-6 ヶ月後試料)は 陽イオン交換容量が減少している。これは固相中のスメクタイトが溶解して他の物質が生成したと考えられる。

また、スメクタイト層間陽イオン分析結果を表 4.3-2 に示す。出発物質には一部 Na 等が残存しているものの 81.55% 以上の交換性陽イオンは 2 値鉄である。スメクタイト層間陽イオンである Ca は出発物質より 250°C-1 ヶ月後試料及び 250°C-6 ヶ月後試料の方が若干増加傾向にある。Na 及び K については出発物質、250°C-1 ヶ月後試料及び 250°C-6 ヶ月後試料において多少のばらつきのある分析結果となった。Mg については、出発物質、250°C-1 ヶ月後試料及び 250°C-6 ヶ月後試料の順に濃度が上昇する傾向にある。反対に Fe については減少する傾向にある。これは高温によりスメクタイトが一部溶解して、スメクタイト構造中( $M(Si_{3.91}Al_{0.09})(Al_{1.56}Mg_{0.31}Fe^{3+}_{0.09}Fe^{2+}_{0.01})O_{10}(OH)_2$ ;  $M = (Na_{0.42}K_{0.008}Ca_{0.068})^4$ ) の Mg がスメクタイト層間中の Fe と置換したものと考えられる。

陽イオン交換容量(CEC)と層間陽イオン(LC)との比較において出発物質は若干 CEC より LC の方が高い。一般的には方解石の寄与による過剰の Ca 溶出が認められるものの本試験結果では LC の Ca は少ないので洗浄しきれなかった Fe の寄与と考えられる。250°C-1 ヶ月後試料における LC では Na 及び K が特異的に多い。この原因は不明である。250°C-6 ヶ月試料では LC と CEC がほぼ一致している。

#### 4.4 走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型 X 線分光器(SEM/EDS)分析及び透過型電子顕微鏡(TEM)分析結果

##### 4.4.1 走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型 X 線分光器(SEM/EDS)分析結果

出発物質、250°C-1 ヶ月後試料及び 250°C-6 ヶ月後試料の SEM 画像を、それぞれ写真 4.4.1-1、写真 4.4.1-2 及び写真 4.4.1-3 に示す。三つの試料共に、表面が滑らかな部分

があり、その滑らかな部分に粒状のものが付着している箇所も見られる。SEM 画像から、三つの試料はほとんど違いが見られないことが確認できる。また、これらの画像部分について EDS を用いた構成元素の相対強度をそれぞれ図 4.4.1-1, 図 4.4.1-2 及び図 4.4.1-3 に示す。三つの試料共に、Si のピークが最も大きく、続いて Al の順番である。Mg 及び Fe のピークは相対的に小さく EDS からは試料間での存在量の差異を確認することは困難であった。Au のピークが見られるのは前処理として行った金蒸着によるものである。

#### 4.4.2 透過型電子顕微鏡(TEM)分析結果

出発物質、250°C-1 ヶ月後試料及び 250°C-6 ヶ月後試料の TEM 画像を、それぞれ写真 4.4.2-1, 写真 4.4.2-2 及び写真 4.4.2-3 に示す。写真からは明確な等間隔の層状構造が確認できる。層間間隔は三つの試料共に、約 12.5 Å であった。これは 2:1 型スマクタイト層間に 1 個の水分子が侵入した時の間隔とほぼ一致する値である。また、異なる結晶鉱物や層間距離を持つ結晶は観察した範囲では見つけることができなかった。

### 4.5 X 線回折(XRD)分析結果

#### 4.5.1 湿度制御条件下での定方位分析結果

Na 型ベントナイト、Ca 型ベントナイト<sup>5)</sup>及び出発物質の湿度制御条件下での定方位測定における相対湿度に対する  $d(001)$  底面間隔結果を図 4.5.1-1 に示す。また、出発物質、250°C-1 ヶ月後試料及び 250°C-6 ヶ月後試料の湿度制御条件下での定方位測定における相対湿度に対する  $d(001)$  底面間隔結果を図 4.5.1-2 に示す。図 4.5.1-1 から出発物質の  $d(001)$  底面間隔は Ca 型ベントナイトのものとほぼ同じであった。LC の結果と合わせて考えるとスマクタイト層間に 2 倍の陽イオン( $\text{Fe}^{2+}$ )が卓越して存在しており、層間膨張性能は  $\text{Fe}^{2+}$  に支配されていることが分かる。この結果から、試験後試料の層間膨張性は出発物質と同様であり非膨張性のイライト化又は擬クロライト化への変遷や 2 倍イオン以外への層間イオン交換は起きていないことが確認できる。

#### 4.5.2 不定方位分析結果

ベントナイト(クニピア F)、出発物質、250°C-1 ヶ月後試料及び 250°C-6 ヶ月後試料の不定方位測定結果をそれぞれ図 4.5.2-1, 図 4.5.2-2, 図 4.5.2-3 及び図 4.5.2-4 に示す。八面体シートの中心金属を確認するために、 $d(060)$  ピーク位置( $2\theta / \theta = 58\sim64^\circ$ )を表 4.5.2 に示す。八面体シートには 3 倍の陽イオン( $\text{Al}^{3+}$  等)からなる 2-八面体シートと 2 倍の陽イオン( $\text{Mg}^{2+}$  等)からなる 3-八面体シートがあり、 $d(060)$  ピークはそれぞれ  $2\theta / \theta = 61.8\sim62.3^\circ$  と  $2\theta / \theta = 60.0\sim60.9^\circ$  にある<sup>6)</sup>。表 4.5.2 からベントナイト(クニピア F)、出発物質、250°C-1 ヶ月後試料及び 250°C-6 ヶ月後試料の全ての  $d(060)$  ピーク位置が  $2\theta / \theta = 62^\circ$  付近にあることから、2-八面体シートのスマクタイトであり、 $\text{Fe}^{2+}$  は八面体シート中の  $\text{Al}^{3+}$  までは置換していないことが確認できる。

#### 4.5.3 定方位分析結果

ベントナイト(クニピア F), 出発物質, 250°C-1ヶ月後試料及び 250°C-6ヶ月後試料の定方位測定結果をそれぞれ図 4.5.3-1, 図 4.5.3-2, 図 4.5.3-3 及び図 4.5.3-4 に示す。また,  $d(001)$ ピーク位置を表 4.5.3 に示す。これらの結果から,  $d(001)$ ピーク位置からの底面間隔はクニピア F( $9.82 \text{ \AA}$ )と比較して出発物質( $11.9 \text{ \AA}$ )が広くなった。Na 型ベントナイト(クニゲル V1)を Ca 型化した場合においても  $d(001)$ 底面間隔が広がったという報告がある<sup>7)</sup>。

また, 出発物質, 250°C-1ヶ月後試料及び 250°C-6ヶ月後試料においては  $d(001)$ 底面間隔はほとんど変化していない。また, いずれの回折パターンにおいても  $d(001)$ ,  $d(002)$ ,  $d(004)$ の値の規則性は崩れていないことから混合層の生成も認められない。

250°C-6ヶ月後試料の定方位測定結果である図 4.5.3-4においては, 他の結果(図 4.5.3-1, 図 4.5.3-2, 図 4.5.3-3)には見られない  $2\theta / \theta = 12.31^\circ$  ( $= 7.31 \text{ \AA}$ ) の辺りに, わずかなピークが確認できる。これは鉄含有の  $7 \text{ \AA}$  非膨張粘土鉱物(バーチェリン;  $\text{Fe}_{3-x}^{2+}\text{Al}_x(\text{Si}_{2-x},\text{Al}_x)\text{O}_5(\text{OH})_4$ )とほぼ同じあたりのピークである<sup>8)</sup>。スメクタイト層間陽イオン抽出結果で Mg 濃度が上昇したことから, スメクタイトを構成している Mg の一部が溶けて溶液中の  $\text{Fe}^{2+}$ やスメクタイト層間中の  $\text{Fe}^{2+}$ と置換してバーチェリンを生成したものと考えられる。バーチェリンは約  $7.1 \text{ \AA}$  に底面反射を示し, 3-八面体型の 1:1 層の積重なりから成り立っている<sup>9)</sup>。しかし, 250°C-6ヶ月後試料では 2-八面体型の 2:1 層の積重なりから成り立っていることが確認されていることや  $7.31 \text{ \AA}$  の辺りに存在するピークは非常に小さいことから, スメクタイトの特性を失わせる量のバーチェリンは生成していないと考えられる。

#### 4.6 再 Na 型化ベントナイト分析結果

##### 4.6.1 湿度制御条件下での定方位分析結果

先の図 4.5.1-1 と図 4.5.1-2 を合わせた結果に加えて, 250°C-6ヶ月後試料についての再 Na 型化ベントナイト試料の湿度制御条件下での定方位測定結果を図 4.6.1 に示す。図 4.6.1 から再 Na 型化ベントナイト試料の  $d(001)$ 底面間隔は Na 型ベントナイトのものとほぼ同じであることから, スメクタイト層間は  $\text{Na}^+$ に再度置換したものと考えられる。このことから, 250°Cで 6ヶ月間静置した試料はスメクタイト層間の陽イオンの交換反応に留まり, 大きなスメクタイト構造の変化までは至っていないと考えられる。

##### 4.6.2 エチレングリコール処理定方位分析結果

エチレングリコール処理を行った定方位測定結果をそれぞれ図 4.6.2 に示す。図 4.6.2 から再 Na 型化ベントナイトの  $d(001)$ 底面間隔が約  $17 \text{ \AA}$  であることが分かる。これは Na 型スメクタイトの  $d(001)$ 面間隔( $= 16.9 \text{ \AA}$ )と変わらないことからも Na 型ベントナイトに再度置換したものと考えられる。また, 250°C-6ヶ月後試料の定方位測定結果(図 4.5.3-4)と同様に  $2\theta / \theta = 12.40^\circ$  ( $= 7.13 \text{ \AA}$ )付近に, わずかなピークが確認できる。

スメクタイトとクロライトの混合粘土鉱物の場合、クロライトの割合が多くなるにしたがって、エチレングリコール処理を行ったスメクタイトの底面間隔は狭くなる傾向になることが分かっている<sup>10)</sup>。しかし、今回の試験試料については、エチレングリコール処理を行った結果からも、ほとんどクロライトが混合していないスメクタイト底面間隔の結果と一致した。

### 5.まとめ

今までの知見によるとNa型ベントナイトはFe<sup>2+</sup>イオンと共に存在することによってFe型ベントナイトに変化することが知られている<sup>1),2),3),11)</sup>。今回の試験では、予め鉄型化したベントナイトを出発物質として、その後に起こる変化のプロセスを同定することを目的として、比較的高温の条件(250°C)においてベントナイトの水熱試験を実施した。

鉄型化ベントナイトは、雰囲気制御グローブボックス(酸素濃度1ppm以下、Ar雰囲気)内において、ベントナイト(クニピアF)粉末と1Mに調整したFeCl<sub>2</sub>溶液を混合することにより作成した。この混合試料の層間陽イオン分析及び湿度制御条件下での定方位分析から、クニピアFは層間にFe<sup>2+</sup>イオンを持つ鉄型化ベントナイトに調整されていることを確認した。

この鉄型化ベントナイト(出発物質)と蒸留水を金チューブに入れて、オートクレーブを用いて250°Cで各任意期間(1ヶ月及び6ヶ月)静置した。その結果を以下にまとめると:

- ・試験期間中は還元条件が維持されていたにもかかわらず、試験後試料表面が若干酸化された。
- ・層間陽イオン分析でMgが認められたことから、高温によりスメクタイトが一部溶解して、スメクタイト構造中のMgがスメクタイト層間中のFeと置換したものと考えられる。
- ・出発物質に対して試験後試料は陽イオン交換容量(CEC)が減少したことから、固相中のスメクタイトが溶解して他の物質が生成したと考えられる。
- ・出発物質と試験後試料では表面分析による違いが見られなかった。
- ・出発物質と試験後試料は等間隔の層状構造であり、スメクタイト層間は約12.5Åで2:1型の通常のスメクタイトと変わらない。
- ・出発物質と試験後試料では相対湿度に対して同じようにスメクタイト層間が広がる結果となったことから、イライト化または擬クロライト化への変遷は起きていない。
- ・試験後試料は2-八面体構造の状態を維持している。
- ・250°C-6ヶ月後試料ではスメクタイトの一部が溶けて7Åの非膨張粘土鉱物(バーチェリン)を生成した。
- ・250°C-6ヶ月後試料はNa型ベントナイトに再置換する。

以上の結果から、鉄型化ベントナイトを250°Cで6ヶ月静置させた場合、一部スメクタイトは溶解することにより、スメクタイト構造中のMg<sup>2+</sup>が溶出してスメクタイト層間中のFe<sup>2+</sup>と置換し、また僅かにバーチェリンを生成するものの、全体的にはスメクタイト層間中

の陽イオン交換反応に留まり、スメクタイト構造の大きな変化や特性の変化までは至っていないことが確認できた。

今後は同じ出発物質による比較的低温(150°C)での長期(1年及び1.5年)の試験を行う予定であり、今回の試験のように非膨張粘土鉱物が生成するかを確認する予定である。

### 謝辞

鉄型化ベントナイト水熱試験を実施するにあたって、久保田満氏にはTEM分析において御協力及び御助言を頂いた。また、根本一昭氏にはSEM/EDS分析において御協力及び御助言を頂いた。ここに記して感謝の意を表します。

### 参考文献

- 1) G. Kamei, et al. : "Fe(II)-Na Ion Exchange at Interlayers of Smectite: Adsorption-Desorption Experiments and a Natural Analogue", Engineering Geology, vol.54, p.15-20(1999).
- 2) M. Shibata, et al. : "Analysis of Compacted Bentonite with Carbon Steel under Anaerobic Conditions", International Meeting on Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Abstracts, p.151-152(2002).
- 3) 笹本広, 他：“鉄粉—ベントナイト反応に関する室内試験”, 核燃料サイクル開発機構 技術資料 JNC TN8400 2003-047(2004).
- 4) 伊藤雅和, 他：“ベントナイトの鉱物組成分析”, 動力炉・核燃料開発事業団 技術資料 PNC TN8430 93-003(1993).
- 5) T. Sato, et al. : "Effect of Layer Charge, Charge Location, and Energy Change on Expansion Properties of Dioctahedral Smectite", Clays and Clay Minerals, vol.40, p.103-113(1992).
- 6) 下田右：“粘土鉱物研究法”, 創造社(1985).
- 7) 三原守弘, 他：“カルシウム型ベントナイトのトリチウム, セシウム, ヨウ素及び炭素の実効拡散係数の取得”, 核燃料サイクル開発機構 技術資料 JNC TN8430 99-011(1999).
- 8) 白水晴雄：“粘土鉱物学—粘土科学の基礎ー”, 朝倉書店, (1988).
- 9) 岩生周一, 他 (編)：“粘土の事典”, 朝倉書店, (1985).
- 10) 渡辺隆：“Chlorite/Saponite 混合層鉱物のX線回折線プロファイル”, 九大理研報(地質) 12巻3号, p.303-309(1977).
- 11) N. Kozai, et al. : "Characterization of Fe-Montmorillonite: A Simulant of Buffer Materials Accommodating Overpack Corrosion Product", Journal of Nuclear Science and Technology, vol.38(12), p.1141-1143(2001).

表 4.1 試験開始・終了時の pH, Eh 及び重量変化

| 試料番号     | pH    |       | Eh(mV) |       | 重量(g)(金チューブ口閉じ時) |        |        |
|----------|-------|-------|--------|-------|------------------|--------|--------|
|          | 試験開始時 | 試験終了時 | 試験開始時  | 試験終了時 | 試験開始時            | 試験終了時  | 重量変化   |
| 250-1m-A | 6.89  | 6.71  | 229    | 88    | 69.628           | 70.696 | -1.068 |
| 250-1m-B | 6.79  | 6.12  | 125    | 169   | 74.576           | 73.269 | 1.307  |
| 250-1m-C | 7.15  | 6.38  | 96     | 151   | 73.313           | 71.066 | 2.247  |
| 250-1m-D | 7.37  | 6.58  | 43     | 78    | 74.895           | 73.304 | 1.591  |
| 250-1m-E | 7.59  | 6.64  | 47     | 53    | 74.646           | 72.477 | 2.169  |
| 250-6m-A | 7.55  | 5.95  | 64     | -11   | 73.184           | 72.391 | 0.793  |
| 250-6m-B | 7.42  | 5.9   | 66     | 25    | 76.047           | 75.132 | 0.915  |
| 250-6m-C | 7.52  | 6.33  | 48     | 22    | 75.155           | 73.568 | 1.587  |
| 250-6m-D | 7.7   | 6.1   | 61     | -39   | 74.532           | 73.281 | 1.251  |
| 250-6m-E | 7.48  | 6.11  | 53     | -31   | 75.614           | 72.153 | 3.461  |

表 4.2-1 溶液分析結果(mg/l)

| 試料名／測定元素  | Ca   | Na   | K    | Mg   | Si  | Fe   | Al   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|-----------|------|------|------|------|-----|------|------|-------------------------------|
| 250°C-1ヶ月 | 0.37 | 14.7 | 55.0 | 3.75 | 144 | 21.1 | 0.38 | 4.9                           |
| 250°C-6ヶ月 | 0.30 | 15.1 | 16.2 | 3.16 | 148 | 6.21 | 0.26 | 4.8                           |

表 4.2-2 溶存全鉄濃度及び 2 倍鉄濃度測定結果(250°C-6ヶ月試料)

|      | 濃度(mg/l) |
|------|----------|
| 全鉄   | 5.9      |
| 2 倍鉄 | 5.5      |

表 4.3-1 陽イオン交換容量分析結果(meq/100g)

| 試料名      | 出発物質             | 250°C-1ヶ月 | 250°C-6ヶ月 |
|----------|------------------|-----------|-----------|
| 浸出陽イオン   | Na <sup>+</sup>  | 9.8       | 10.8      |
|          | K <sup>+</sup>   | 1.8       | 3.9       |
|          | Mg <sup>++</sup> | 1.6       | 27.4      |
|          | Ca <sup>++</sup> | 1.2       | 2.0       |
|          | Total            | 14.4      | 44.1      |
| 陽イオン交換容量 |                  | 104.2     | 85.5      |
|          |                  |           | 89.2      |

表 4.3-2 スメクタイト層間陽イオン分析結果(meq/100g)

| 試料名          | 出発物質             | 250°C-1ヶ月 | 250°C-6ヶ月 |
|--------------|------------------|-----------|-----------|
| 浸出陽イオン       | Na <sup>+</sup>  | 10.27     | 31.98     |
|              | K <sup>+</sup>   | 7.26      | 28.91     |
|              | Mg <sup>++</sup> | 2.59      | 21.89     |
|              | Ca <sup>++</sup> | 1.85      | 2.42      |
|              | Fe <sup>++</sup> | 97.05     | 49.66     |
| スメクタイト層間イオン量 | 119.01           | 134.85    | 84.14     |

表 4.5.2 X線回折不定方位測定における d(060)面ピーク位置

|        | クニピアーフ | 出発物質   | 250°C-1ヶ月 | 250°C-6ヶ月 |
|--------|--------|--------|-----------|-----------|
| 2θ / θ | 62.06  | 62.09  | 62.67     | 61.90     |
| 間隔(Å)  | 1.4934 | 1.4934 | 1.4805    | 1.4977    |

表 4.5.3 X線回折定方位測定における d(001)面ピーク位置

|        | クニピアーフ | 出発物質   | 250°C-1ヶ月 | 250°C-6ヶ月 |
|--------|--------|--------|-----------|-----------|
| 2θ / θ | 9.01   | 7.37   | 7.64      | 7.54      |
| 間隔(Å)  | 9.817  | 11.936 | 11.622    | 11.777    |

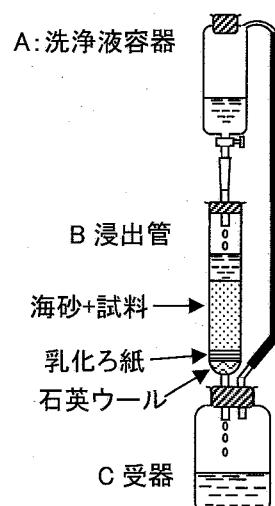


図 3.2 陽イオン交換容量分析装置略図

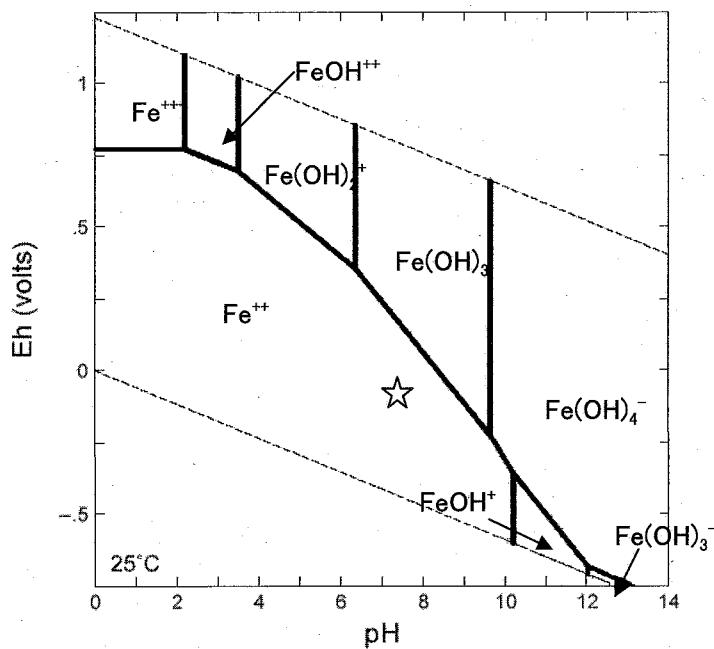


図 4.1 試験条件における pH-Eh ダイヤグラム

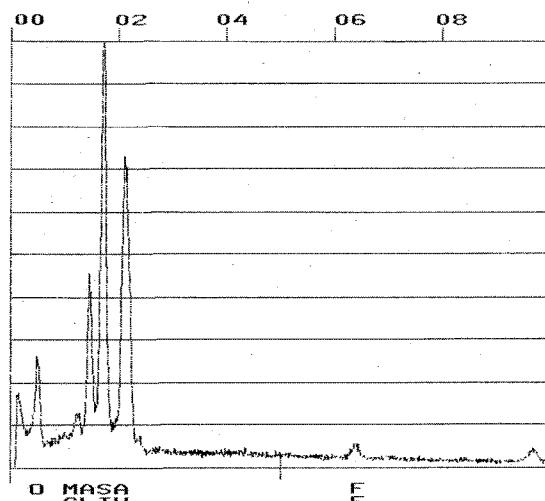


図 4.4.1-1 出発物質の EDS 分析結果

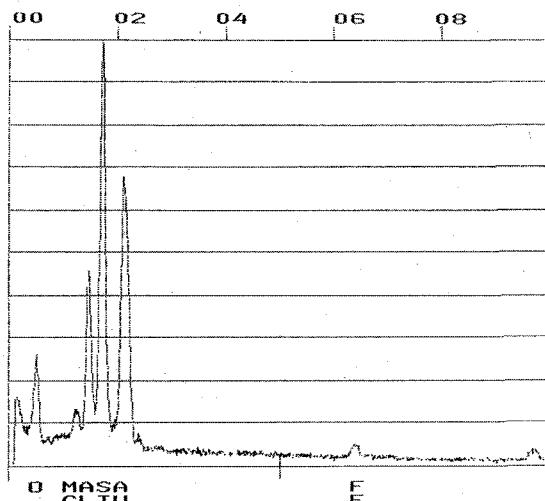


図 4.4.1-2 250°C-1ヶ月後試料  
の EDS 分析結果

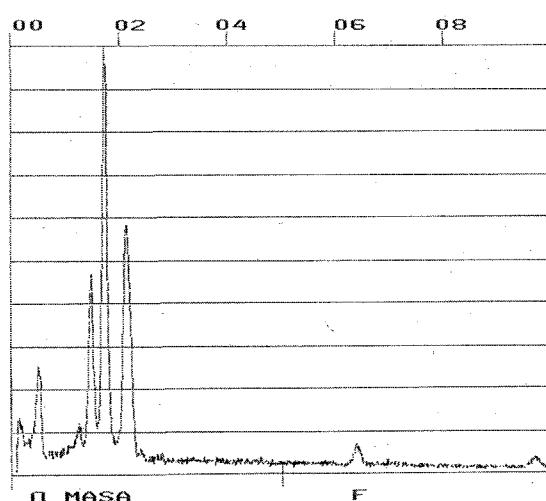


図 4.4.1-3 250°C-6ヶ月後試料の EDS 分析結果

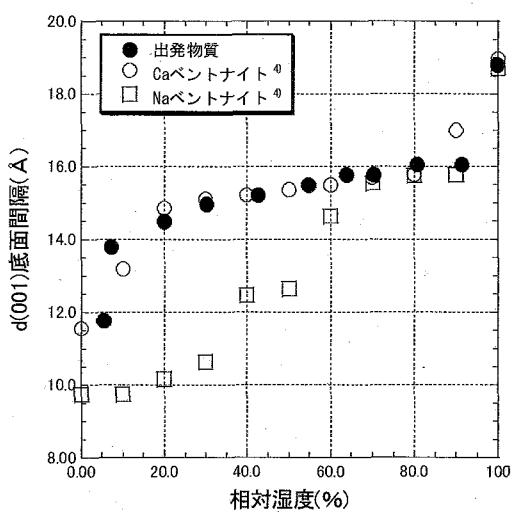


図 4.5.1-1 相対湿度に対する  
出発物質の  $d(001)$  底面間隔の変化

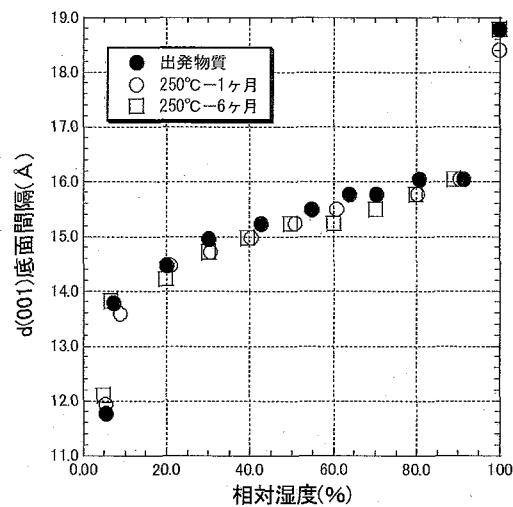


図 4.5.1-2 相対湿度に対する出発物質,  
250°C-1ヶ月及び250°C-6ヶ月の  
 $d(001)$  底面間隔の変化

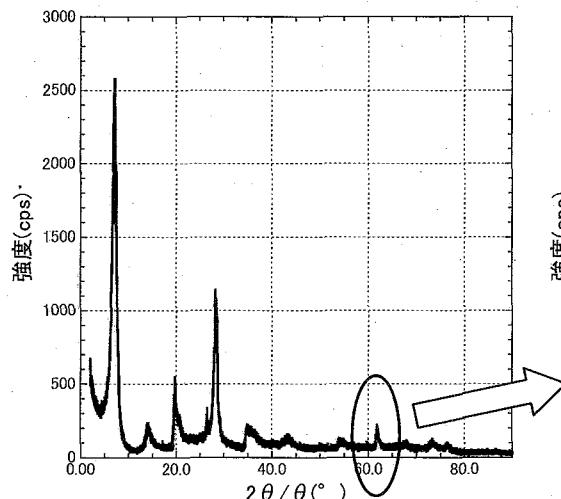


図 4.5.2-1 ベントナイト(クニピア F)の X 線回折不定方位測定結果

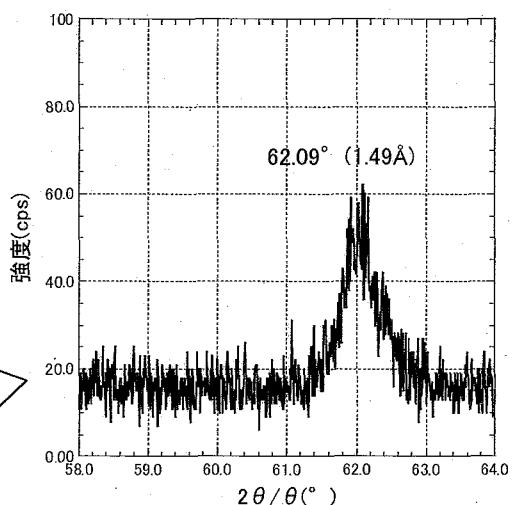


図 4.5.2-2 出発物質の X 線回折不定方位測定結果

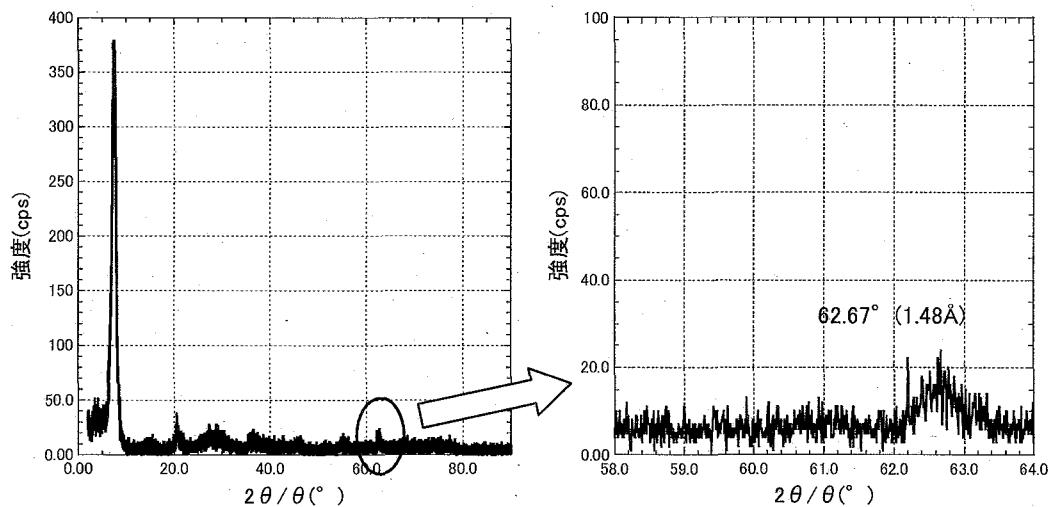


図 4.5.2-3 250°C-1ヶ月後試料のX線回折不定方位測定結果

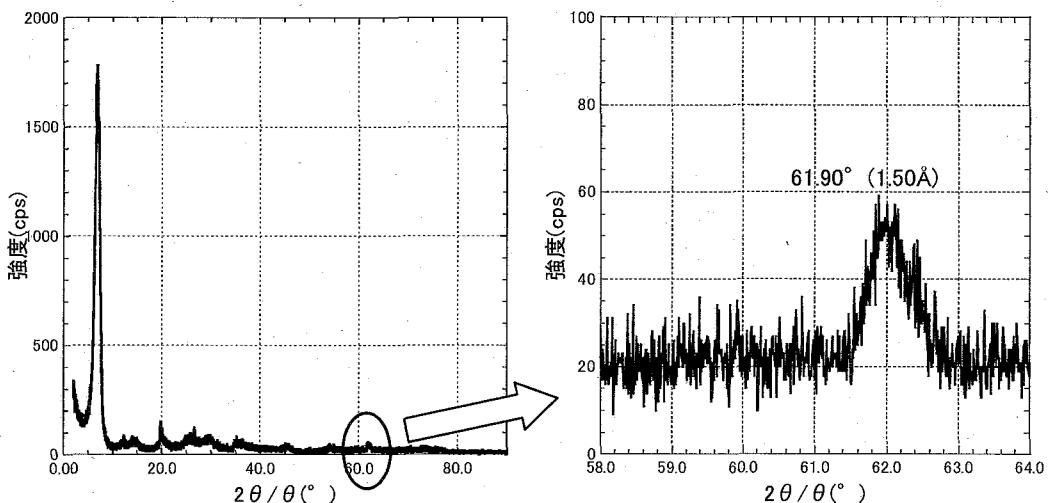


図 4.5.2-4 250°C-6ヶ月後試料のX線回折不定方位測定結果

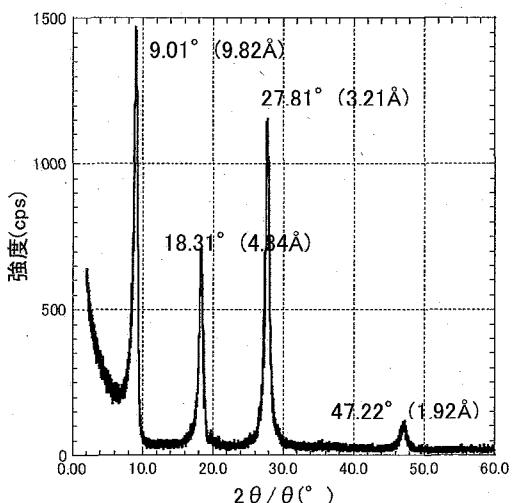


図 4.5.3-1 ベントナイト(クニピアF)  
のX線回折定方位測定結果

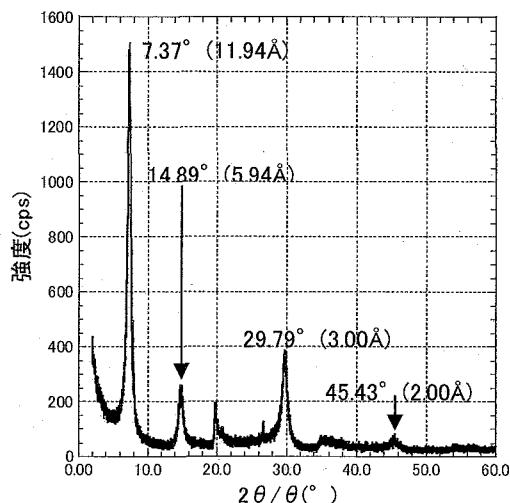


図 4.5.3-2 出発物質の  
X線回折定方位測定結果

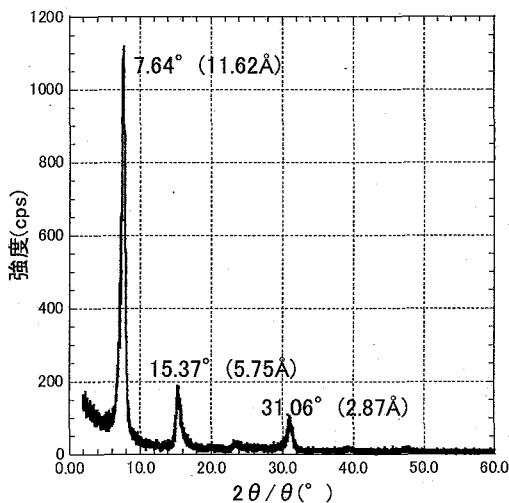


図 4.5.3-3 250°C-1ヶ月後試料  
のX線回折定方位測定結果

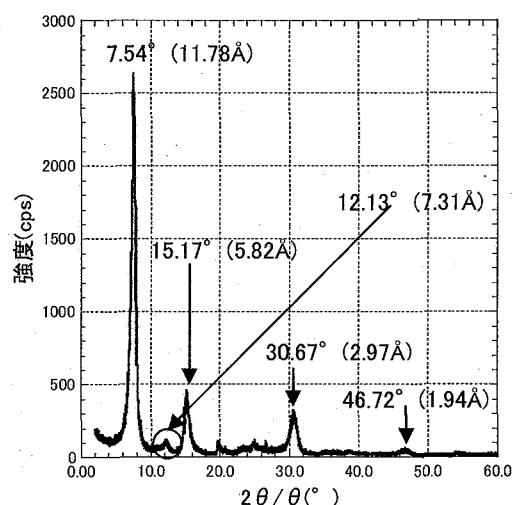


図 4.5.3-4 250°C-6ヶ月後試料  
のX線回折定方位測定結果

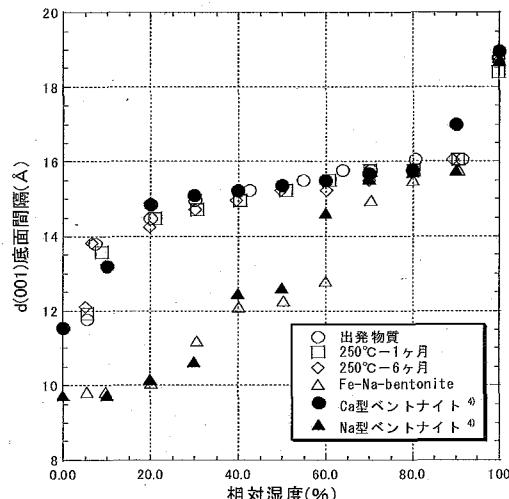


図 4.6.1 相対湿度に対する  
再 Na 型化ベントナイト  
の  $d(001)$  底面間隔の変化

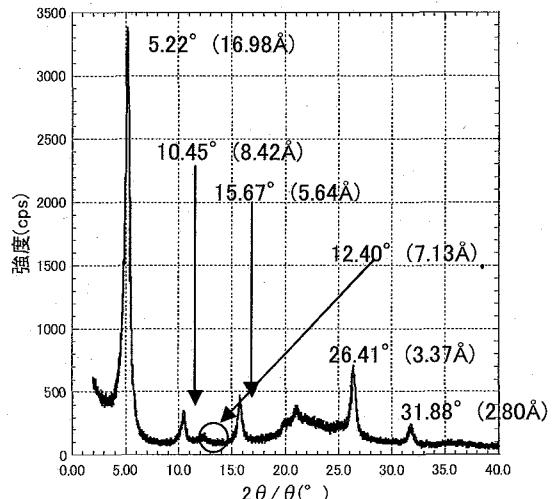


図 4.6.2 再 Na 型化ベントナイトの X 線回折  
エチレングリコール処理定方位測定結果

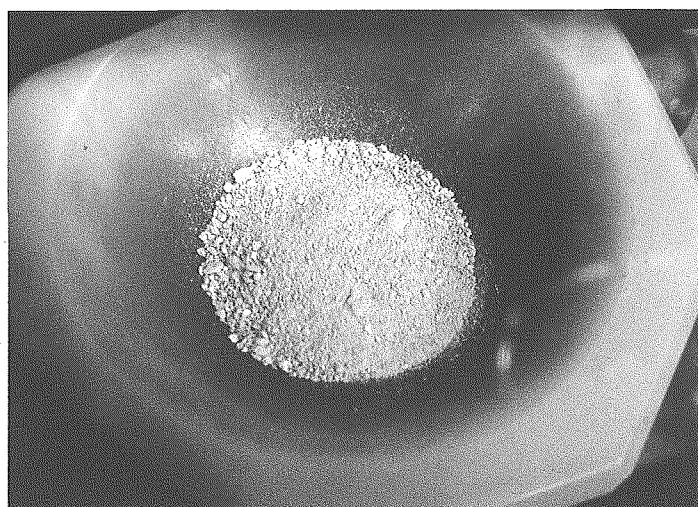


写真 4.1-1 出発物質の外観



写真 4.1-2 250°C-1ヶ月後試料の外観

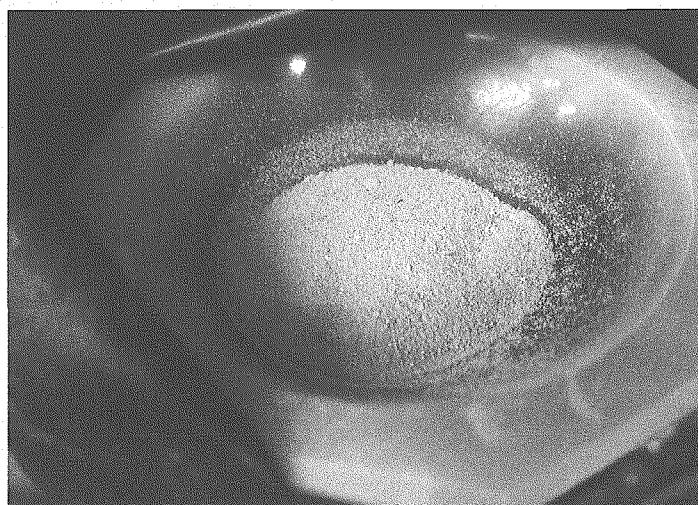


写真 4.1-3 250°C-6ヶ月後試料の外観

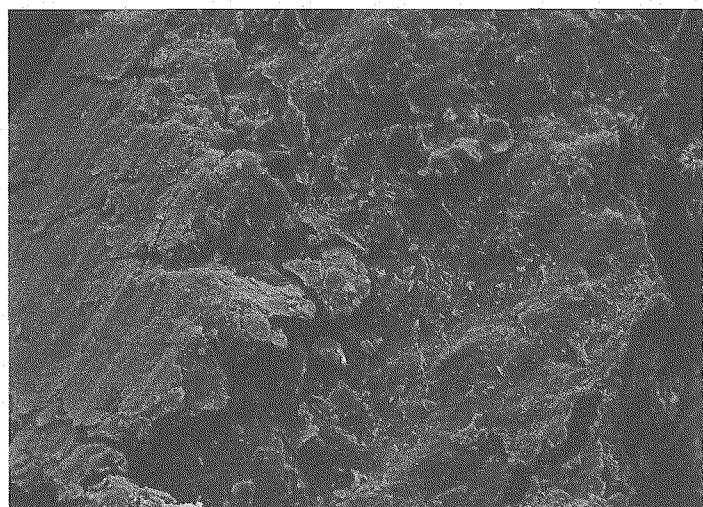


写真 4.4.1-1 出発物質の SEM 写真( $\times 312$ )

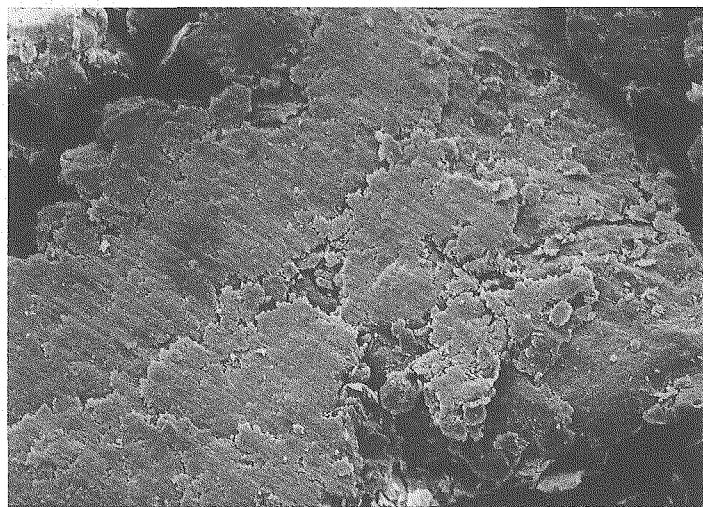


写真 4.4.1-2 250°C-1ヶ月後試料の SEM 写真( $\times 308$ )

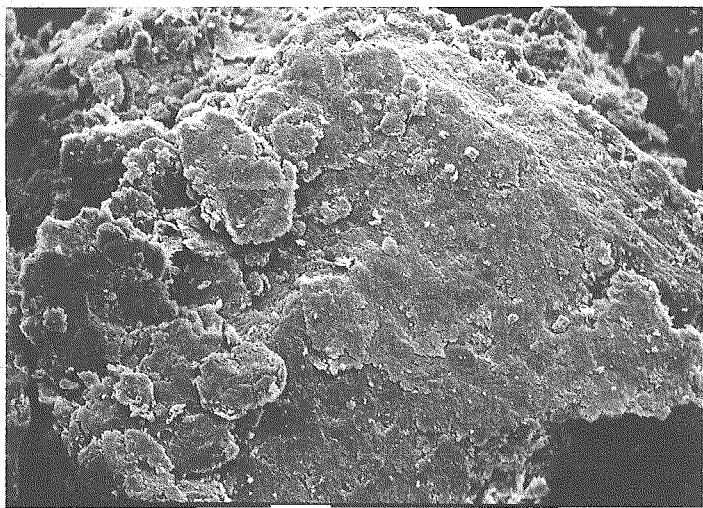


写真 4.4.1-3 250°C-6ヶ月後試料の SEM 写真( $\times 315$ )

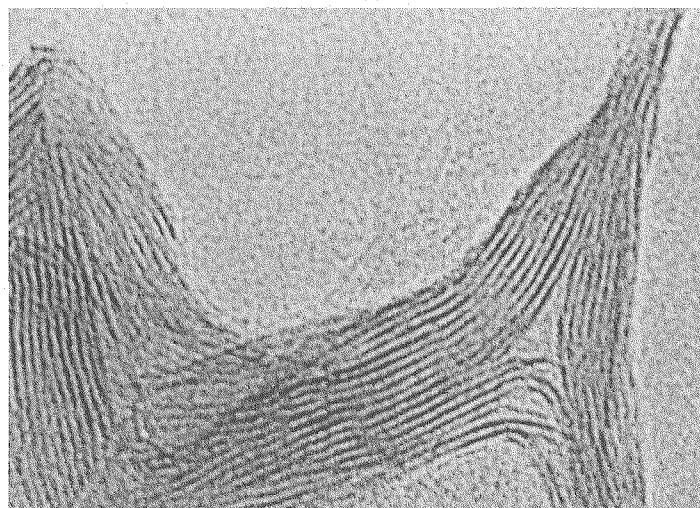


写真 4.4.2-1 出発物質の TEM 写真( $\times 3,200,000$ )

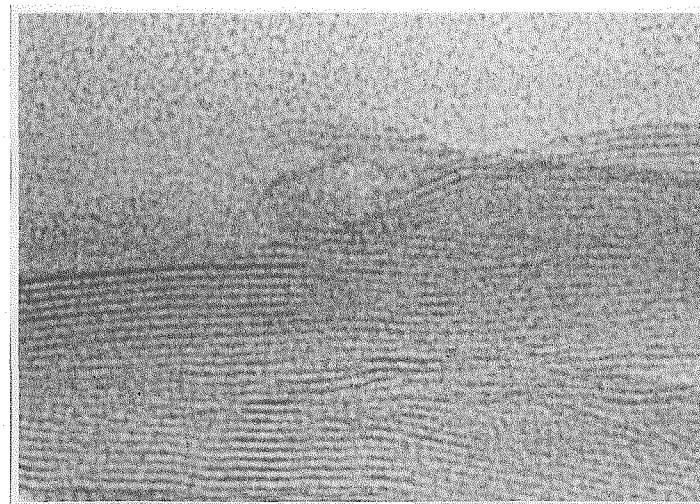


写真 4.4.2-2 250°C-1ヶ月後試料の TEM 写真( $\times 3,200,000$ )

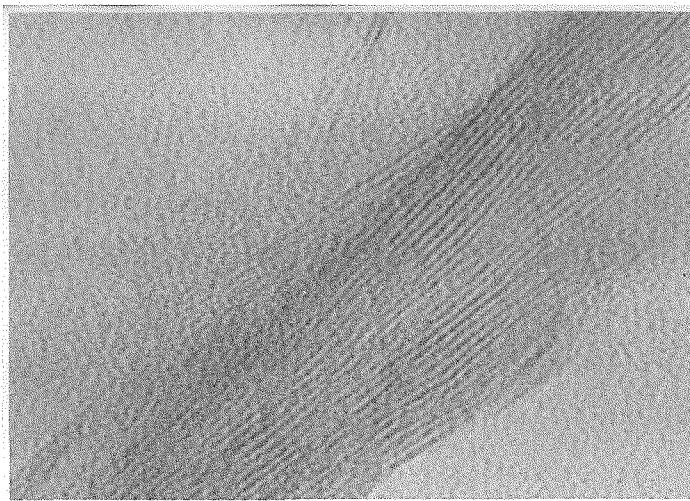


写真 4.4.2-3 250°C-6ヶ月後試料の TEM 写真( $\times 3,200,000$ )

This is a blank page.

# 国際単位系 (SI)

表 1. SI 基本単位

| 基本量   | SI 基本単位 |     |
|-------|---------|-----|
|       | 名称      | 記号  |
| 長さ    | メートル    | m   |
| 質量    | キログラム   | kg  |
| 時間    | 秒       | s   |
| 電流    | アンペア    | A   |
| 熱力学温度 | ケルビン    | K   |
| 物質量   | モル      | mol |
| 光度    | カンデラ    | cd  |

表 2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

| 組立量       | SI 基本単位      |                    |
|-----------|--------------|--------------------|
|           | 名称           | 記号                 |
| 面積        | 平方メートル       | m <sup>2</sup>     |
| 体積        | 立方メートル       | m <sup>3</sup>     |
| 速度        | メートル毎秒       | m/s                |
| 加速度       | メートル毎秒毎秒     | m/s <sup>2</sup>   |
| 波数        | メートル毎メートル    | m <sup>-1</sup>    |
| 密度(質量密度)  | キログラム每立法メートル | kg/m <sup>3</sup>  |
| 質量体積(比体積) | 立法メートル每キログラム | m <sup>3</sup> /kg |
| 電流密度      | アンペア毎平方メートル  | A/m <sup>2</sup>   |
| 磁界の強さ     | アンペア毎メートル    | A/m                |
| (物質量の)濃度  | モル毎立方メートル    | mol/m <sup>3</sup> |
| 輝度        | カンデラ毎平方メートル  | cd/m <sup>2</sup>  |
| 屈折率       | (数の)1        | 1                  |

表 3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

| 組立量                               | SI 組立単位               |                   |  |
|-----------------------------------|-----------------------|-------------------|--|
|                                   | 名称                    | 記号                | 他のSI単位による表し方   |
| 平面角                               | ラジアン <sup>(a)</sup>   | rad               | m · m <sup>-1</sup> <sup>(b)</sup>                                   |
| 立体角                               | ステラジアン <sup>(a)</sup> | sr <sup>(c)</sup> | m <sup>2</sup> · m <sup>-2</sup> =1 <sup>(b)</sup>                   |
| 周波数                               | ヘルツ                   | Hz                | s <sup>-1</sup>  |
| 压力                                | ニュートン                 | N                 | m · kg · s <sup>-2</sup>   |
| エネルギー、仕事、熱量                       | パスカル                  | Pa                | N/m <sup>2</sup>   |
| 功率、放熱                             | ジュール                  | J                 | N · m  |
| 電荷、電気量                            | ワット                   | W                 | m <sup>2</sup> · kg · s <sup>-2</sup>                                |
| 電位差(電圧)、起電力                       | コルツ                   | C                 | J/s  |
| 静電容量                              | アンドロード                | F                 | W/A  |
| 電気抵抗                              | オーム                   | Ω                 | m <sup>-2</sup> · kg <sup>-1</sup> · s <sup>4</sup> · A <sup>2</sup> |
| コンダクタンス                           | シージメンス                | S                 | V/A  |
| 磁束密度                              | エーバー                  | Wb                | m <sup>-2</sup> · kg <sup>-1</sup> · s <sup>3</sup> · A <sup>2</sup> |
| インダクタンス                           | スレーヴィリ                | T                 | V · s  |
| セルシウス温度                           | セリシウス度                | °C                | Wb/m <sup>2</sup>  |
| 光照度                               | ルクス                   | lx                | Wb/A   |
| (放射性核種の)放射能吸収線量、質量エネルギー           | ベクレル                  | Bq                | K  |
| ギガ分与、カーマ                          | グレイ                   | Gy                | J/kg   |
| 線量当量、周辺線量当量、方向性線量当量、個人線量当量、組織線量当量 | シーベルト                 | Sv                | m <sup>2</sup> · s <sup>-2</sup>                                     |

(a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表 4 に示されている。

(b) 実際には、使用する時には記号 rad 及び sr が用いられるが、習慣として組立単位としての記号 “1” は明示されない。

(c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号 sr を単位の表し方の中にそのまま維持している。

(d) この単位は、例としてミリセルシウス度 m°C のように SI 接頭語を伴って用いても良い。

表 4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

| 組立量             | SI 組立単位           |                         |  |
|-----------------|-------------------|-------------------------|--|
|                 | 名称                | 記号                      | SI 基本単位による表し方  |
| 粘度              | パスカル秒             | Pa · s                  | m <sup>-1</sup> · kg · s <sup>-1</sup>   |
| のモーメント          | ニュートンメートル         | N · m                   | m <sup>2</sup> · kg · s <sup>-2</sup>  |
| 表面張力            | ニュートン毎メートル        | N/m                     | kg · s <sup>-2</sup>   |
| 角速度             | ラジアン毎秒            | rad/s                   | m · m <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> =s <sup>-1</sup>   |
| 角加速度            | ラジアン毎平方秒          | rad/s <sup>2</sup>      | m · m <sup>-1</sup> · s <sup>-2</sup> =s <sup>-2</sup>   |
| 熱流密度、放射照度       | ワット毎平方メートル        | W/m <sup>2</sup>        | kg · s <sup>-3</sup>   |
| 熱容量、エントロピー      | ジュール毎ケルビン         | J/K                     | m <sup>2</sup> · kg · s <sup>-2</sup> · K <sup>-1</sup>  |
| 質量熱容量(比熱容量)     | ジュール毎キログラム        | J/(kg · K)              | m <sup>2</sup> · s <sup>-2</sup> · K <sup>-1</sup>   |
| 質量エンタルピー        | 毎ケルビン             | J/kg                    | m <sup>2</sup> · s <sup>-2</sup>   |
| 質量エネルギー(比エネルギー) | ジュール毎キログラム        | J/kg                    | m <sup>2</sup> · s <sup>-2</sup> · K <sup>-1</sup>   |
| 熱伝導率            | ワット毎メートル毎ケルビン     | W/(m · K)               | m · kg · s <sup>-3</sup> · K <sup>-1</sup>   |
| 体積エネルギー         | ジュール毎立方メートル       | J/m <sup>3</sup>        | m <sup>-1</sup> · kg · s <sup>-2</sup>   |
| 電界の強さ           | ボルト毎メートル          | V/m                     | m · kg · s <sup>-3</sup> · A <sup>-1</sup>   |
| 体積電荷            | クーロン毎立方メートル       | C/m <sup>3</sup>        | m <sup>-3</sup> · s · A  |
| 電気変位            | クーロン毎平方メートル       | C/m <sup>2</sup>        | m <sup>-2</sup> · s · A  |
| 誘電率             | ファラード毎メートル        | F/m                     | m <sup>-3</sup> · kg <sup>-1</sup> · s <sup>4</sup> · A <sup>2</sup>                           |
| 透磁率             | ヘンリー毎メートル         | H/m                     | m <sup>2</sup> · kg · s <sup>-2</sup> · A <sup>-2</sup>  |
| モルエネルギー         | ジュール毎モル           | J/mol                   | m <sup>2</sup> · kg · s <sup>-2</sup> · mol <sup>-1</sup>                                      |
| モルエンタルピー        | ジュール毎モル毎ケルビン      | J/(mol · K)             | m <sup>2</sup> · kg · s <sup>-2</sup> · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>                    |
| モル熱容量           | ビン                | C/kg                    | kg <sup>-1</sup> · s · A   |
| 照射線量(X線及びγ線)    | クーロン毎キログラム        | Gy                      | m <sup>2</sup> · s <sup>-3</sup>   |
| 吸収線量率           | グレイ毎秒             | Gy/s                    | m <sup>2</sup> · s <sup>-3</sup>   |
| 放射強度            | ワット毎ステラジアン        | W/sr                    | m <sup>4</sup> · m <sup>-2</sup> · kg · s <sup>-3</sup> =m <sup>2</sup> · kg · s <sup>-3</sup> |
| 放射輝度            | ワット毎平方メートル毎ステラジアン | W/(m <sup>2</sup> · sr) | m <sup>2</sup> · m <sup>-2</sup> · kg · s <sup>-3</sup> =kg · s <sup>-3</sup>                  |

表 5. SI 接頭語

| 乗数               | 接頭語 | 記号 | 乗数                | 接頭語  | 記号 |
|------------------|-----|----|-------------------|------|----|
| 10 <sup>24</sup> | ヨタ  | Y  | 10 <sup>-1</sup>  | デシ   | d  |
| 10 <sup>21</sup> | ゼタ  | Z  | 10 <sup>-2</sup>  | センチ  | c  |
| 10 <sup>18</sup> | エクサ | E  | 10 <sup>-3</sup>  | ミリ   | m  |
| 10 <sup>15</sup> | ペクタ | P  | 10 <sup>-6</sup>  | マイクロ | μ  |
| 10 <sup>12</sup> | テラ  | T  | 10 <sup>-9</sup>  | ナノ   | n  |
| 10 <sup>9</sup>  | ギガ  | G  | 10 <sup>-12</sup> | ピコ   | p  |
| 10 <sup>6</sup>  | メガ  | M  | 10 <sup>-15</sup> | フェムト | f  |
| 10 <sup>3</sup>  | キロ  | k  | 10 <sup>-18</sup> | アト   | a  |
| 10 <sup>2</sup>  | ヘクト | h  | 10 <sup>-21</sup> | ゼット  | z  |
| 10 <sup>1</sup>  | デカ  | da | 10 <sup>-24</sup> | ヨクト  | y  |

表 6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

| 名称   | 記号  | SI 単位による値   |
|------|-----|---|
| 分    | min | 1 min=60s   |
| 時    | h   | 1h = 60 min=3600 s                                    |
| 日    | d   | 1 d=24 h=86400 s                                      |
| 度    | °   | 1° =(π/180) rad                                       |
| 分    | '   | 1' =(1/60)° =(π/10800) rad                            |
| 秒    | "   | 1" =(1/60)' =(π/648000) rad                           |
| リットル | L   | 1L=1 dm <sup>3</sup> =10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> |
| トン   | t   | 1t=10 <sup>3</sup> kg                                 |
| ネーベル | Np  | 1Np=1   |
| ベル   | B   | 1B=(1/2) ln10(Np)                                     |

表 7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位で SI 単位で表される数値が実験的に得られるもの

| 名称       | 記号 | SI 単位であらわされる数値                             |
|----------|----|--|
| 電子ボルト    | eV | 1eV=1.60217733(49) × 10 <sup>-19</sup> J   |
| 統一原子質量単位 | u  | 1u=1.6605402(10) × 10 <sup>-27</sup> kg    |
| 天文単位     | ua | 1ua=1.49597870691(30) × 10 <sup>11</sup> m |

表 8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

| 名称      | 記号  | SI 単位であらわされる数値   |
|---------|-----|--|
| 海里      | 里   | 1 海里=1852m   |
| ノット     | ト   | 1 ノット=1 海里毎時=(1852/3600)m/s                              |
| アール     | ル   | 1 a=1 dam <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>   |
| ヘクタール   | ha  | 1 ha=1 hm <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>   |
| バル      | bar | 1 bar=0.1 MPa=100kPa=1000hPa=10 <sup>5</sup> Pa          |
| オンストローム | Å   | 1 Å=0.1nm=10 <sup>-10</sup> m                            |
| バーン     | b   | 1 b=100fm <sup>2</sup> =10 <sup>-28</sup> m <sup>2</sup> |

表 9. 固有の名称を含むCGS組立単位

| 名称     | 記号  | SI 単位であらわされる数値  |
|--------|-----|---|
| エルグ    | erg | 1 erg=10 <sup>-7</sup> J                                    |
| ダイナ    | dyn | 1 dyn=10 <sup>-5</sup> N                                    |
| ボルト    | P   | 1 P=1 dyn · s/cm <sup>2</sup> =0.1Pa · s                    |
| ストール   | St  | 1 St=1cm <sup>2</sup> /s=10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> /s |
| ガウス    | G   | 1 G=10 <sup>-4</sup> T                                      |
| エルステッド | Oe  | 1 Oe=(1000/4π) A/m  |
| マクスウェル | Mx  | 1 Mx=10 <sup>-8</sup> Wb                                    |
| スチール   | sb  | 1 sb=1cd/cm <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> cd/m <sup>2</sup> |
| ホルト    | ph  | 1 ph=10 <sup>4</sup> lx                                     |
| ガル     | Gal | 1 Gal=1cm/s <sup>2</sup> =10 <sup>-2</sup> m/s <sup>2</sup> |

表 10. 国際単位に属さないその他の単位の例

| 名称        | 記号   | SI 単位であらわされる数値  |
|-----------|------|---|
| キュリ       | Ci   | 1 Ci=3.7 × 10 <sup>10</sup> Bq                                |
| レントゲン     | R    | 1 R=2.58 × 10 <sup>-2</sup> C/kg                              |
| ラド        | rad  | 1 rad=1cGy=10 <sup>-2</sup> Gy                                |
| レム        | rem  | 1 rem=1 cSv=10 <sup>-2</sup> Sv                               |
| X線単位      | γ    | 1 γ=1 nT=10 <sup>-9</sup> T                                   |
| ガンマ       | Jy   | 1 Jy=10 <sup>-26</sup> W · m <sup>-2</sup> · Hz <sup>-1</sup> |
| フェルミ      | fm   | 1 fermi=1 fm=10 <sup>-15</sup> m                              |
| メートル系カラット | Torr | 1 metric carat = 200 mg = 2 × 10 <sup>-4</sup> kg             |
| 標準大気圧     | atm  | 1 Torr = (101 325/760) Pa                                     |
| カリ        | cal  | 1 atm = 101 325 Pa  |
| ミクロ       | p    | 1 u=1um=10 <sup>-6</sup> m                                    |