



JAEA-Research

2007-018



JP0750155

鉄型化ベントナイト水熱試験（II）

—低酸素雰囲気、150°Cにおける鉄型化ベントナイトの変化の同定—

Hydrothermal Experiments Using Fe-Bentonite (II)

- Identification of Change of Fe-Bentonite under

Low Oxygen and 150°C Conditions -

陶山 忠宏* 柴田 雅博 上野 健一 笹本 広

Tadahiro SUYAMA*, Masahiro SHIBATA, Kenichi UENO 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

JAEA
Research

March 2007

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 +81-29-282-5920

鉄型化ベントナイト水熱試験(II)
—低酸素雰囲気、150°C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 地層処分基盤研究開発ユニット
陶山 忠宏*, 柴田 雅博**, 上野 健一, 笹本 広

(2007年1月19日受理)

雰囲気制御グローブボックス（酸素濃度1 ppm以下、N₂雰囲気）内において、Na型ベントナイト(クニピアF)にFeCl₂溶液を混合することにより予め鉄型化したベントナイトを温度制御した条件(150°C)において、長期間(1年及び1年8ヶ月(20ヶ月))静置させ、鉄型化スメクタイトの長期挙動を把握するための実験を実施した。

その結果、Fe型化したスメクタイトが溶解することにより、膨潤を妨げる物質が生成してスメクタイトに付着するものの、スメクタイトの構造(2:1型の2-八面体構造)や特性(膨潤性及び陽イオン交換能)は維持されていたことを確認した。250°Cにおける試験で、わずかながら同定された非膨潤性粘土鉱物の生成は、XRD分析等では確認されなかった。

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（文部科学省）
*検査開発株式会社

Hydrothermal Experiments Using Fe-Bentonite(II)

—Identification of Change of Fe-Bentonite under Low Oxygen and 150°C Conditions—

Tadahiro SUYAMA*, Masahiro SHIBATA*, Kenichi UENO and Hiroshi SASAMOTO

Geological Isolation Research Unit

Geological Isolation Research and Development Directorate

Japan Atomic Energy Agency

Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 19, 2007)

A present study was carried out to understand the long-term behavior of Fe-smectite. The starting material (i.e., Fe-bentonite) was prepared by mixing Na-bentonite (Kunipia-F) with FeCl_2 solution in a controlled-atmosphere glove box ($\text{O}_2 < 1\text{ ppm}$, N_2). The experiments were conducted for 1 year and for 20 months at 150°C. As the results, it was suggested that a dissolution of Fe-smectite caused a generation of secondary material which might precipitate on the layer surface of smectite. However the original smectite structure (i.e., 2:1 type octahedral structure) and the initial characteristic of bentonite (e.g., swelling capacity, ion exchange capacity) were maintained. The generation of non-swelling clay mineral of which only a very small amount was observed in the similar experiment at 250°C was not identified in the present study by XRD analysis.

Keywords : Fe-bentonite Interaction, Hydrothermal Experiments, Alteration, Bentonite

*Research Staff on Loan (Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology)

* Inspection Development Company Ltd.

目次

1. はじめに	1
2. 試験方法	1
2.1 出発物質の調製	1
2.2 水熱試験	2
3. 分析項目	2
3.1 溶液分析	3
3.2 陽イオン交換容量分析	3
3.3 スメクタイト層間陽イオン分析	4
3.4 試料表面分析	5
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	5
3.4.2 透過型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光器(TEM/EDS)分析	5
3.5 X線回折(XRD)分析	5
3.5.1 湿度制御条件下での定方位分析	6
3.5.2 不定方位分析	6
3.5.3 定方位分析	6
3.5.4 エチレングリコール処理定方位分析	6
4. 試験結果及び考察	6
4.1 pH, Eh 測定結果及び外観	7
4.2 溶液分析結果及び考察	7
4.3 溶液分析結果からの安定領域の解析	7
4.4 交換性陽イオン分析結果及び考察	8
4.5 試料表面分析結果及び考察	8
4.5.1 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 結果及び考察	8
4.5.2 透過型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光器(TEM/EDS)分析 結果及び考察	9
4.6 X線回折(XRD)分析結果及び考察	9
4.6.1 湿度制御条件下での定方位分析結果及び考察	9
4.6.2 不定方位分析結果及び考察	10
4.6.3 定方位分析結果及び考察	10
4.6.4 エチレングリコール処理定方位分析結果及び考察	11
4.7 再Na型化ベントナイト分析結果及び考察	11
4.7.1 湿度制御条件下での定方位分析結果及び考察	12
4.7.2 定方位分析結果及び考察	12
4.7.3 エチレングリコール処理定方位分析結果及び考察	12
5. まとめ	13

謝辞	14
参考文献	14

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental methods	1
2.1 Preparation of starting materials	1
2.2 Hydrothermal experiments	2
3. Analytical item	2
3.1 Solution analysis	3
3.2 Cation exchange capacity analysis	3
3.3 Smectite inter-layer ion analysis	4
3.4 Sample surface analysis	5
3.4.1 Scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometer (SEM// EDS) analysis	5
3.4.2 Transmission electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometer (TEM/EDS) analysis	5
3.5 X-ray diffraction (XRD) analysis	5
3.5.1 Analysis of oriented sample under humidity controlled conditions	6
3.5.2 Analysis of random sample	6
3.5.3 Analysis of oriented sample	6
3.5.4 Analysis of oriented sample by ethylene glycol treatment	6
4. Results and discussions	6
4.1 pH, Eh measure and appearance	7
4.2 Solution measurement	7
4.3 Mineral stability field based on solution chemistry	7
4.4 Exchangeable cation analysis	8
4.5 Sample surface analysis	8
4.5.1 Scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometer (SEM// EDS) analysis	8
4.5.2 Transmission electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometer (TEM/EDS) analysis	9
4.6 X-ray diffraction (XRD) analysis	9
4.6.1 Oriented sample analysis under humidity controlled conditions	9
4.6.2 Random sample analysis	10
4.6.3 Oriented sample analysis	10
4.6.4 Oriented sample by ethylene glycol treatment analysis	11
4.7 Re-adjusted Na-bentonite analysis	11
4.7.1 Oriented sample analysis under humidity controlled conditions	12
4.7.2 Oriented sample analysis	12

4.7.3 Oriented sample by ethylene glycol treatment analysis	12
5. Conclusions	13
Acknowledgement	14
References	14

表目次

表 2 : 試験条件および分析項目	16
表 3.5 : X 線回折分析の仕様及び操作条件	16
表 4.1 : 試験開始・終了時の pH, Eh および重量変化	17
表 4.2-1 : 溶液分析結果	17
表 4.2-2 : 溶存全鉄濃度および 2 倍鉄濃度測定結果	17
表 4.4-1 : 陽イオン交換容量分析結果	17
表 4.4-2 : スメクタイト層間陽イオン分析結果	17
表 4.6.2 : X 線回折不定方位測定における d(060)面ピーク位置	18
表 4.6.3 : X 線回折定方位測定における d(001)面ピーク位置	18
表 4.6.4 : エチレングリコール処理 X 線回折定方位における d(001)面ピーク位置	18
表 4.7.2 : X 線回折定方位測定における 再 Na 型ベントナイトの d(001)面ピーク位置	18
表 4.7.3 : エチレングリコール処理 X 線回折定方位における 再 Na 型ベントナイトの d(001)面ピーク位置	18

図目次

図 2 : 試験手順および分析手順	19
図 3.2 : 陽イオン交換容量分析装置略図	20
図 4.1 : 試験終了時の溶液条件及び pH-Eh に基づく Fe の安定線図	20
図 4.3 : 試験後の溶液組成による生成固相と固相安定領域の関係	20
図 4.5.1-1 : 出発物質の EDS 分析結果	20
図 4.5.1-2 : 150°C-1-A 試料の EDS 分析結果	20
図 4.5.1-3 : 150°C-1-B 試料の EDS 分析結果	21
図 4.5.1-4 : 150°C-20m-C 試料の EDS 分析結果	21
図 4.5.1-5 : 150°C-20m-D 試料の EDS 分析結果	21
図 4.6.1-1 : 相対湿度に対する d(001)底面間隔の変化 (150°C-1y-A 試料及び 150°C-1y-B 試料)	22
図 4.6.1-2 : 相対湿度に対する d(001)底面間隔の変化(150°C-20 ヶ月-C 試料)	22
図 4.6.1-3 : 相対湿度に対する d(001)底面間隔の変化(150°C-20 ヶ月-D 試料)	22
図 4.6.1-4 : 150°C-20m-C 試料(試料乾燥後及び超音波洗浄後試料) の相対湿度 80% の X 線回折測定結果	22
図 4.6.1-5 : 相対湿度に対する d(001)底面間隔の変化 (150°C-20 ヶ月-C 超音波洗浄後試料)	22

図 4.6.2-1 : クニピア F の X 線回折不定方位測定結果	23
図 4.6.2-2 : 出発物質の X 線回折不定方位測定結果	23
図 4.6.2-3 : 150°C-1y-A 試料の X 線回折不定方位測定結果	23
図 4.6.2-4 : 150°C-1y-B 試料の X 線回折不定方位測定結果	24
図 4.6.2-5 : 150°C-20m-C 試料の X 線回折不定方位測定結果	24
図 4.6.2-6 : 150°C-20m-D 試料の X 線回折不定方位測定結果	24
図 4.6.3-1 : クニピア F の X 線回折定方位測定結果	25
図 4.6.3-2 : 出発物質の X 線回折定方位測定結果	25
図 4.6.3-3 : 150°C-1y-A 試料の X 線回折定方位測定結果	25
図 4.6.3-4 : 150°C-1y-B 試料の X 線回折定方位測定結果	25
図 4.6.3-5 : 150°C-20m-C 試料(試料乾燥前 A, 乾燥後 B)の X 線回折定方位測定結果	25
図 4.6.3-6 : 150°C-20m-D 試料(試料乾燥前 A, 乾燥後 B)の X 線回折定方位測定結果	26
図 4.6.4-1 : 150°C-1y-A 試料の X 線回折 EG 处理定方位測定結果	26
図 4.6.4-2 : 150°C-1y-B 試料の X 線回折 EG 处理定方位測定結果	26
図 4.6.4-3 : 150°C-20m-C 試料(試料乾燥前 A, 乾燥後 B) EG 处理の X 線回折定方位測定結果	26
図 4.6.4-4 : 150°C-20m-D 試料(試料乾燥前 A, 乾燥後 B) EG 处理の X 線回折定方位測定結果	27
図 4.7.1 : 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	27
図 4.7.2-1 : 再 Na 型化 150°C-1y-A 試料の X 線回折定方位測定結果	27
図 4.7.2-2 : 再 Na 型化 150°C-1y-B 試料の X 線回折定方位測定結果	27
図 4.7.2-3 : 再 Na 型化 150°C-20m-C 試料の X 線回折定方位測定結果	28
図 4.7.2-4 : 再 Na 型化 150°C-20m-D 試料の X 線回折定方位測定結果	28
図 4.7.3-1 : 再 Na 型化 150°C-1y-A 試料 EG 处理 X 線回折定方位測定結果	28
図 4.7.3-2 : 再 Na 型化 150°C-1y-B 試料 EG 处理 X 線回折定方位測定結果	28
図 4.7.3-3 : 再 Na 型化 150°C-20m-C 試料 EG 处理 X 線回折定方位測定結果	28
図 4.7.3-4 : 再 Na 型化 150°C-20m-D 試料 EG 处理の X 線回折定方位測定結果	28

写真目次

写真 4.1-1 : 出発物質の外観	29
写真 4.1-2 : 150°C・1y・A 外観	29
写真 4.1-3 : 150°C・1y・B 試料の外観	29
写真 4.1-4 : 150°C・20m・C 試料の外観	29
写真 4.1-5 : 150°C・20m・D の外観	29
写真 4.5.1-1 : 出発物質の SEM 写真	30
写真 4.5.1-2 : 150°C・1y・A 試料の SEM 写真	30
写真 4.5.1-3 : 150°C・1y・B 試料の SEM 写真	30
写真 4.5.1-4 : 150°C・20m・C 試料の SEM 写真	30
写真 4.5.1-5 : 150°C・20m・D 試料の SEM 写真	30
写真 4.5.2-1 : クニピア F の TEM 写真	31
写真 4.5.2-2 : 鉄型化ベントナイト出発物質の TEM 写真	31
写真 4.5.2-3 : 150-20m-C の TEM 写真	31

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、地下水に溶出した核種を拡散で移行させ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¹⁾。

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、緩衝材に期待されている性能にも影響が生ずることが予想される。

放射性廃棄物の処分後、緩衝材が地下水で飽和し、炭素鋼オーバーパックが腐食した場合、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トーションなどが挙げられる²⁾。既往の試験から鉄と接触したベントナイトは層間に鉄イオンを取り込み通常のNa型から鉄型化することが分かっている^{3,4)}。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⁵⁾においてもベントナイトは層間イオンを交換して鉄型化を起こすものの、スメクタイトの膨潤性、陽イオン交換能のような性質・特性には影響を及ぼさないことが分かっている。

また、予め鉄型化したベントナイトを高温条件(250°C)において、6ヶ月静置させた試料については、わずかながら、鉄含有非膨潤性粘土鉱物の生成が確認されたが、スメクタイトの性質・特性には、ほとんど影響を及ぼさない結果となった⁶⁾。しかし、比較的低温(80°C)である条件において非膨潤性粘土鉱物が生成した報告もある⁷⁾。

今回の試験では、予め鉄型化したベントナイトを比較的高温に制御した条件(150°C)において、前回の試験より長期間である1年及び1年8ヶ月(20ヶ月)の間静置させて、250°C条件の時と同様な現象が観測されるか確認する事を目的として鉄型化ベントナイトの変質挙動を把握するために実施した。以下に、その結果を報告する。

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。

2.1 出発物質の調製

出発物質の調製操作は全て雰囲気制御グローブボックス(酸素濃度1ppm以下、N₂雰囲気)内において行った。

- ①ベントナイト(クニピアF)粉末(75[g])と1Mに調整した塩化鉄(和光純薬工業株式会社
製塩化鉄(II)四水和物:純度98[%]以上)溶液(1500[ml])を液固比20[ml/g]になるよう
に混合した。
- ②ハンドシェイクにより良く攪拌して一昼夜静置した。

- ③この混合試料を遠心分離機(12,000[rpm] 60 分)により固液分離した。
- ④固液分離した固相試料を 80%エタノール加えてハンドシェイクにより良く攪拌した。
- ⑤再び遠心分離(12,000[rpm] 60 分)を行い、固液分離したろ液に 10%硝酸銀(AgNO_3)溶液を数滴加えることにより塩素を除去できた(ろ液が白く濁らない)ことを確認する。塩素が完全に除去できるまで、④と⑤の操作を繰り返した。
- ⑥固相試料に蒸留水を加えて遠心分離(12,000[rpm] 60 分)をした後、雰囲気制御グローブボックス内で混合試料を自然乾燥して、乳鉢により粉碎した。
- この試料を鉄型化ベントナイト出発物質(以下、「出発物質」という)とする。
- なお、出発物質は 3 章に示す分析項目のうち以下の分析を行った。
- ・陽イオン交換容量(CEC)分析
 - ・スメクタイト層間陽イオン分析(LC)
 - ・走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型線分光器(SEM／EDS)分析
 - ・透過型電子顕微鏡(TEM)分析
 - ・X 線回折(XRD)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)

2.2 水熱試験

テフロン容器に蒸留水 100[ml]に対して出発物質 5.0[g]を入れて液固比を約 20[ml/g]になるように調整した。このテフロン容器内の溶液の pH 及び Eh の測定を行った。また、溶液の入っている状態でのテフロン容器の重量測定を行った。テフロン容器を更にステンレス容器に入れて、確実に蓋をした後に雰囲気制御グローブボックス内の恒温槽を用いて 1 年及び 1 年 8 ヶ月(20 ヶ月)の間静置した。

任意期間後、重量測定(溶液が入っている状態でのテフロン容器の重量)を行い、水分の蒸発に伴う液固比の変化が無いかを確認した。その後、pH 及び Eh の測定を行った。

テフロン容器内の試料を固液分離(12,000[rpm] 90 分)した。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した。液相及び固相に対してそれぞれ 3 章に示す分析を実施した。

また、試験後の粉碎した一部の固相試料に対しては再 Na 型化処理を行った。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(和光純薬工業株式会社製塩化ナトリウム：純度 99.5[%]I)溶液を液固比 20[ml/g]になるように混合した。この混合試料を上記の 2.1 節⑤の操作を行って塩素の除去を確認した。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した。

3. 分析項目

出発物質と所定期間恒温槽内に静置した試料とを比較するために行った。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(LC)
- ・陽イオン交換容量(CEC)分析
- ・走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型線分光器(SEM／EDS)分析
- ・透過型電子顕微鏡(TEM)分析
- ・X線回折(XRD)分析
(不定方位分析, 定方位分析, 湿度制御条件下での定方位分析及びエチレン
リコール処理後の試料の定方位分析)

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

水熱処理による試験条件の変化を把握するため、試験後溶液の pH 及び Eh の測定を行った。pH 及び Eh の測定にあたっては、TOA 製の pH メータ、YOKOGAWA 製の Eh メータを用いた。その後の溶液は、試験後の溶液を遠心分離管(日立工機株式会社製 CENTRIFUGE WARE 30PA BOTTLE)に移して遠心分離機(コクサン製)で固液分離(回転数=12,000[rpm] 90 分)を行い、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 で限外ろ過した。また、ろ液中の全鉄濃度と 2 倍鉄濃度を測定して、2 倍鉄の存在比を把握した。測定にあたっては、セントラル科学株式会社製の DR/2000 型分光光度計による比色測定により行った。

試験期間後の試験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(pH=3~4)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, 及び Al 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(ペーキン・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)により測定した。

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、メノウ乳鉢により細かく粉碎した試料の陽イオン交換容量(CEC)を分析した。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-106-77⁸⁾に従った。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 回程度洗浄した。6N の塩酸を加えて約 1 時間煮沸した。冷却後、ブフ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した。硝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 時間以上乾燥させた。
- ②上記①の操作を行った海砂と試料を混合した(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た。その上に乳化ろ紙を 3~5[mm]

程度の厚さに詰めた。更に、②で混合した海砂と試料を詰めた。

- 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 100[ml] 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た。
- ⑤洗浄液容器 A を充分に水洗した後、50[ml] の 80% エチルアルコールを加え流下させて試料を洗浄した。
- 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 100[ml] 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た。
- 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、アンモニアを蒸留した。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した。同時に、空試験を行った。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 [%] である。
なお、1 試料当たりの測定繰り返し回数を 2 とした。

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、メノウ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った。

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した(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った。

- 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した。そして、乾燥した試料をメノウ乳鉢により粉碎した。粉碎した試料を 0.5[g] に精秤して遠心分離管に入れた。
- 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)を行った。この操作を 3 回程度繰り返すことで不純物を除去した。
- ③ 遠心分離後の試料に 1N の酢酸アンモニウム($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)を 100[ml] 加えてハンドシェイクにより良く攪拌(5~6 分)することで、スメクタイト層間陽イオンと NH_4^+ を置換させる。再度、遠心分離(12,000[rpm] 90 分)を行った。

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

溶液分析元素は Ca, Na, K, Mg 及び Fe である。このうち, Ca, Mg 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)により測定した。

3.4 試料表面分析

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付近に分布する元素の状態の比較をするため, SEM/EDS 分析を実施した。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, TEM/EDS 分析も行った。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 分析を行った。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 15[KV]で観察・分析を行った。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った。

3.4.2 透過型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光器(TEM/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 TEM/EDS 分析を行った。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した。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 400[KV]で観察及び分析を行った。

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した。

- ・試験後における新たな結晶性鉱物の生成
- ・試験前後でのスメクタイト中の結晶構造の変化
- ・湿度変化に伴うスメクタイト底面間隔の拡がりの変化

分析に当たっては, X 線回折分析装置(リガク製 RINT2100)を用いて行った。これら X 線回折装置での分析に当たっては, 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と一部の分析において, 取出し直後の状態の試料を用いた。測定条件は, 定格管電圧 40[KV], 定格管電流 20[mA]であり, 測定は Cu ターゲットを用いて行つ

た。表 3.5 に X 線回折分析の仕様及び操作条件を示す。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 湿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メノウ乳鉢に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滴下し薄く延ばして一昼夜自然乾燥した。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った。

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メノウ乳鉢にて粉碎した粉末を粉末X線回折用試料板に充填した。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 線回折分析を行った。

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メノウ乳鉢に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滴下し薄く延ばして一昼夜自然乾燥させた。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 線回折分析を行った。

自然乾燥することで、他の鉱物に変遷する可能性が考えられるために、一部の試料については採取した試料を自然乾燥する前の状態において水を加えて測定した場合と自然乾燥後粉碎して水を加えて測定した場合とを分析した。

3.5.4 エチレングリコール処理定方位分析

雰囲気制御グローブボックス内においてメノウ乳鉢に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滴下し薄く延ばして 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た。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 線回折分析を行った。

4. 試験結果及び考察

これ以降、試験期間が 1 年試料の 1 つ目を 150°C-1y-A 試料、2 つ目を 150°C-1y-B 試料とし、試験期間が 1 年 8 ヶ月(20 ヶ月)試料の 1 つ目を 150°C-20m-C 試料、2 つ目を 150°C-20m-D とする。

4.1 pH, Eh 測定結果及び外観

試料試験開始前後の pH, Eh 及び重量変化を表 4.1 に示す。また、試験終了時における pH-Eh ダイヤグラムを図 4.1 に示す。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 1 ppm 以下, N₂ 雰囲気)内において、自然乾燥してメノウ乳鉢にて粉碎した出発物質及び各試料(150°C-1y-A 試料, 150°C-1y-B 試料, 150°C-20m-C 試料及び 150°C-20m-D 試料)の外観を、それぞれ写真 4.1-1, 写真 4.1-2, 写真 4.1-3, 写真 4.1-4 及び写真 4.1-5 に示す。

各試料の pH は試験前より低くなつており、Eh は若干高くなつていた。

写真の外観から、出発物質は若干緑色をしているのが確認できる。150°C-1y-A 試料は茶色に、150°C-1y-B 試料は緑がかつたクリーム色に、150°C-20m-C 試料及び 150°C-20m-D 試料は若干黄色みかかった色に変色しているのが確認できるが、酸化還元電位変化(図 4.1)及び溶存 2 値鉄濃度(下記 4.2 節)の結果(95[%]以上が 2 値)から判断すると還元条件は維持されていたと考えられる。この変色は固相表面が若干酸化されたものと考えられる。

4.2 溶液分析結果及び考察

熱水処理後の溶液分析結果を表 4.2-1 に示す。溶液分析結果から各試料共に Si(51.9~67.0[mg/l])が一番多く、次に Fe(38.2~50.9[mg/l]), Na(24.9~36.6[mg/l]), K(12.5~29.1[mg/l])であった。このことから、熱水中でスメクタイトが多少溶解して Si が溶出したといえる。

鉄型に置換した出発物質であるが、Na が検出されたことからスメクタイト層間には多少の Na⁺が Fe 型化後も残存していたと考えられる。

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。各試料共に全鉄濃度に対して 2 値鉄濃度の割合が 95[%]以上であった。また、表 4.1 の Eh 変化から若干の増加が認められたが、図 4.1 の pH-Eh ダイヤグラムからも分かるように 2 値鉄を 3 値鉄に酸化するような酸化還元反応は起こつていなく試験中においても還元条件が維持されていたと言える。

4.3 溶液分析結果からの安定領域の解析

上記 4.2 節の試験後の溶液組成をもとに、鉄型化スメクタイトの安定性について熱力学的な検討を行つた。検討にあたつては地球化学コードの 1 つである The Geochemist's Workbench^{®9)}を用いた。ここで、使用したデータベースは The Geochemist's Workbench[®]附属のものにバーチェリン等の粘土鉱物を含んでいるデータを加えたものである。バーチェリン等の粘土鉱物の熱力学データについては現状では適切なデータに乏しいため、今回は、本試験と同様にクニピア F を用いた水熱試験結果の解釈にあたり参照された Vieillard¹⁰⁾のデータを使用して Wilson ら¹¹⁾が計算したもの用いた。その結果を図 4.3

に示す。pH に対する Fe^{2+} 濃度による固相安定領域は各試料とともにスメクタイトの安定領域には位置しているが、pH の変化によってはバーチェリンの安定領域に位置する可能性もあることが分かる。

4.4 交換性陽イオン分析結果及び考察

出発物質及び熱水処理後試料の陽イオン交換容量(CEC)分析結果を表 4.4-1 に示す。出発物質に対して水熱処理後の各試料($150^{\circ}\text{C}-1\text{y}-\text{B}$ 試料, $150^{\circ}\text{C}-20\text{m}-\text{C}$ 試料及び $150^{\circ}\text{C}-20\text{m}-\text{D}$ 試料)は 陽イオン交換容量($103\sim105$ [meq/100g])はほとんど変化がなかった。通常のスメクタイトの陽イオン交換容量が $60\sim100$ [meq/100g] と言われていることから、スメクタイト特性が変化していないと考えられる。イオンでは Mg^{2+} が出発物質 (1.6 [meq/100g])と比較して試験後試料(約 10 [meq/100g])は多くなっていた。

出発物質及び熱水処理後試料のスメクタイト層間陽イオン分析結果を表 4.4-2 に示す。出発物質に対して各試料($150^{\circ}\text{C}-1\text{y}-\text{A}$ 試料, $150^{\circ}\text{C}-1\text{y}-\text{B}$ 試料, $150^{\circ}\text{C}-20\text{m}-\text{C}$ 試料及び $150^{\circ}\text{C}-20\text{m}-\text{D}$ 試料)では K, Mg, Fe が増加している分析結果となった。これは、スメクタイト層間イオン総量は出発物質に対して $150^{\circ}\text{C}-1\text{y}-\text{A}$ 試料及び $150^{\circ}\text{C}-1\text{y}-\text{B}$ 試料では倍近くに、 $150^{\circ}\text{C}-20\text{m}-\text{C}$ 試料及び $150^{\circ}\text{C}-20\text{m}-\text{D}$ 試料では倍以上の結果となつた。

陽イオン交換容量(CEC)総量(約 103 [meq/100g])と比較してもスメクタイト層間イオン(LC)総量(約 $180\sim240$ [meq/100g])は多すぎることから、スメクタイト構造中($M(\text{Si}_{3.91}\text{Al}_{0.09})(\text{Al}_{1.56}\text{Mg}_{0.31}\text{Fe}^{3+}_{0.09}\text{Fe}^{2+}_{0.01})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; $M = (\text{Na}_{0.42}\text{K}_{0.008}\text{Ca}_{0.068})^{12}$)の K, Mg が一部溶解してイオン化して層間以外に流出したものと考えられる。

4.5 試料表面分析結果及び考察

4.5.1 走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型 X 線分光器(SEM/EDS)分析結果及び考察

出発物質, $150^{\circ}\text{C}-1\text{y}-\text{A}$ 試料, $150^{\circ}\text{C}-1\text{y}-\text{B}$ 試料, $150^{\circ}\text{C}-20\text{m}-\text{C}$ 試料及び $150^{\circ}\text{C}-20\text{m}-\text{D}$ 試料の SEM 画像を、それぞれ写真 4.5.1-1, 写真 4.5.1-2, 写真 4.5.1-3, 写真 4.5.1-4 及び写真 4.5.1-5 に示す。出発物質及び各試料共に、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た。 $150^{\circ}\text{C}-20\text{m}-\text{C}$ 試料では小さなヒダ状のものが重なりあっていいる箇所も見られた(写真 4.5.1-4 右)。 $150^{\circ}\text{C}-20\text{m}-\text{D}$ 試料では棒状のものも見られた(写真 4.5.1-5 左)。SEM 画像から、各試料はほとんど変化してい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 4.5.1-1, 図 4.5.1-2, 図 4.5.1-3, 図 4.5.1-4 及び図 4.5.1-5 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 の順番であった。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。

4.5.2 透過型電子顕微鏡／エネルギー分散型 X 線分光器(TEM／EDS)分析結果及び考察

クニピア F, 出発物質, 150°C–20m–C 試料の TEM 画像を, それぞれ写真 4.5.2–1, 写真 4.5.2–2, 写真 4.5.2–3 に示す。TEM による観察からは明確な等間隔の層状構造が確認できた。150°C–20m–C 試料の層間間隔はクニピア F, 出発物質と同じで, 約 12.5 [Å] であり, 2 : 1 型の通常のスメクタイト層間と同じ間隔であった。

それぞれの写真の中央部分の EDS 分析結果からは, 三試料共に Si が多く, 次いで Al の順番であった。出発物質, 150°C–20m–C 試料の場合は Mg より Fe の方が多く検出された。Si と比較して Fe の検出が少ないと考えられるが, TEM／EDS 分析においてスメクタイト層間の鉄を検出するのには限界があると思われる。

4.6 X 線回折(XRD)分析結果及び考察

4.6.1 湿度制御条件下での定方位分析結果及び考察

Na 型ベントナイト, Ca 型ベントナイト¹⁸⁾, 出発物質, 150°C–1y–A 試料及び 150°C–1y–B 試料の相対湿度に対する底面間隔を図 4.6.1–1 に示す。また, Na 型ベントナイト, Ca 型ベントナイト, 出発物質, 150°C–20m–C 試料及び 150°C–20m–D 試料の相対湿度に対する底面間隔の変化をそれぞれ図 4.6.1–2 及び図 4.6.1–3 に示す。図 4.6.1–2 及び図 4.6.1–3 には, 採取した 150°C–20m–C 試料及び 150°C–20m–D 試料を自然乾燥する前の状態において水を加えて測定した場合と自然乾燥後粉碎して水を加えて測定した場合とを合わせて示した。

図 4.6.1–1 からも分かる通り, 出発物質は Ca 型ベントナイトの底面間隔の拡がりとほぼ同じであったことから, スメクタイト層間には 2 倍の陽イオン(Fe^{2+})が存在していると考えられる。

しかし, 150°C–1y–A 試料については, 相対湿度が 10~90[%]において, ほとんど底面間隔の増加がなく一定の値であった。150°C–1y–B 試料は, Ca 型ベントナイトや出発物質(相対湿度 30[%]で約 15[Å])と比較して湿度の増加に対しての底面間隔が若干狭い((相対湿度 30[%]で約 14[Å], 約 1[Å]狭い)ことが確認できる。図 4.6.1–2 の 150°C–20m–C 試料については, 相対湿度が 0~30[%]の辺りでは Na 型ベントナイトと Ca 型ベントナイトの中間位に底面間隔があった。相対湿度が 40~90[%]の辺りではほとんど底面間隔の拡がりの増加がなく一定の値(約 12[Å])であった。相対湿度が 90~100[%]の辺りでは, 試料を採取後に自然乾燥する前の状態において水を加えて測定した場合は 13[Å]であるのに対して, 試料を採取後に自然乾燥後粉碎して水を加えて測定した場合は他のベントナイト(Na 型ベントナイト, Ca 型ベントナイト及び出発物質)と同様に 18[Å]まで拡がった。150°C–20m–D 試料についても同じ傾向が見られた。

相対湿度に対して底面間隔が拡がりにくくなつた原因として表面に何かが付着している可能性が考えられた。そこで、雰囲気制御グローブボックス内で自然乾燥後粉碎した 150°C-20m-C 粉末試料を蒸留水で溶かした溶液を超音波洗浄器により約 90 分間洗浄した。図 4.6.1-4 に 150°C-20m-C 試料乾燥後試料と超音波洗浄後試料の相対湿度が 80[%] の図を示す。150°C-20m-C 試料乾燥後試料のピーク(ピーク位置が $2\theta = 7.1$)を見ると、ピークトップの右側の傾斜に比べて左側の傾斜の方が穏やかなのが分かる。これは、超音波洗浄後試料のピーク(ピーク位置が $2\theta = 5.7$)付近の影響を受けているようにも見える。

超音波洗浄後試料を再度湿度制御下において定方位測定した結果を図 4.6.1-5 に示す。図 4.6.1-5 から超音波洗浄後試料は Ca 型ベントナイト及び出発物質とほとんど同じであることが分かる。この結果から推測すると、試験後超音波洗浄を行っていない試料の周りには他の物質が付着していたと考えられ、この付着物が底面間隔の拡がりを妨げたと考えられる。超音波洗浄を行ったことにより、底面間隔の拡がりを妨げる付着物が除去されて 2 値の陽イオンを層間に持つスメクタイトと同じ底面間隔となつたと推定される。

4.6.2 不定方位分析結果及び考察

ベントナイト(クニピア F), 出発物質, 150°C-1y-A 試料, 150°C-1y-B 試料, 150°C-20m-C 試料及び 150°C-20m-D 試料の不定方位測定結果をそれぞれ図 4.6.2-1, 図 4.6.2-2, 図 4.6.2-3, 図 4.6.2-4, 図 4.6.2-5 及び図 4.6.2-6 に示す。八面体シートの陽イオンの確認のために, $d(060)$ 面ピーク位置を表 4.6.2 に示す。通常, $d(060)$ 面ピーク位置は 2-八面体のスメクタイトで $1.49 \sim 1.50 [\text{\AA}]$ に, 3-八面体のスメクタイトで $1.52 \sim 1.54 [\text{\AA}]$ に位置するとされている¹⁴⁾。表 4.6.2 に示される様に全ての試料の $d(060)$ 面ピーク位置は $1.50 [\text{\AA}]$ 付近であり, これらの試料は全てが 2-八面体シートのスメクタイトであると推定される。

この結果から各試験後試料は 2-八面体シートのスメクタイトであり, Fe^{2+} は八面体シート中の Al^{3+} まで置換していないと考えられる。

4.6.3 定方位分析結果及び考察

ベントナイト(クニピア F), 出発物質, 150°C-1y-A 試料, 150°C-1y-B 試料, 150°C-20m-C 試料及び 150°C-20m-D 試料の定方位測定結果をそれぞれ図 4.6.3-1, 図 4.6.3-2, 図 4.6.3-3, 図 4.6.3-4, 図 4.6.3-5 及び図 4.6.3-6 に示す。図 4.6.3-5 及び図 4.6.3-6 では採取した試料を自然乾燥する前の状態において水を加えて測定した場合(A)と自然乾燥後粉碎して水を加えて測定した場合(B)とを合わせて示している。また, $d(001)$ 面ピーク位置と $d(001)$ 底面間隔を表 4.6.3 に示す。

Na 型(1 値)ベントナイト(クニゲル V1)を Ca 型(2 値)化した場合において $d(001)$ 底面間隔が $12.5 [\text{\AA}]$ から $15.3 [\text{\AA}]$ に拡がつたという報告がある¹⁵⁾。このことからスメクタイト層間の 1 値の陽イオンを 2 値の陽イオンに置換されることにより $d(001)$ 底面間隔は拡がる傾向

があると考えられる。出発物質の $d(001)$ 底面間隔($11.94[\text{\AA}]$)はクニピア F の $d(001)$ 底面間隔($9.81[\text{\AA}]$)と比較して若干拡くなった。このことから、出発物質の層間には 2 個の陽イオン(Fe^{2+})が存在していると考えられる。

出発物質の $d(001)$ 底面間隔、 $150^\circ\text{C}-1\text{y}-\text{A}$ 試料及び $150^\circ\text{C}-20\text{m}-\text{D}$ 試料の $d(001)$ 底面間隔($12.44[\text{\AA}]$)はほとんど同じで約 $12[\text{\AA}]$ であった。 $150^\circ\text{C}-1\text{y}-\text{B}$ 試料の $d(001)$ 底面間隔($13.80[\text{\AA}]$)と $150^\circ\text{C}-20\text{m}-\text{C}$ 試料の $d(001)$ 底面間隔($12.99[\text{\AA}]$)は若干拡い値であった。 $150^\circ\text{C}-20\text{m}-\text{C}$ 試料及び $150^\circ\text{C}-20\text{m}-\text{D}$ 試料で行った採取した試料を自然乾燥する前の状態において水を加えて測定した場合(A)と自然乾燥後粉碎して水を加えて測定した場合(B)とではほとんど違いが見られなかった。このことから、自然乾燥時において他の鉱物結晶への変遷は起こらなかったと考えられる。

期間の違いによるスメクタイト変化の傾向性は見られないが、 $150^\circ\text{C}-1\text{y}-\text{B}$ 試料と $150^\circ\text{C}-20\text{m}-\text{C}$ 試料の $d(001)$ 底面間隔は、出発物質の $d(001)$ 底面間隔と比較して $1\sim2[\text{\AA}]$ 拡くなった。

4.6.4 エチレングリコール処理定方位分析結果及び考察

$150^\circ\text{C}-1\text{y}-\text{A}$ 試料、 $150^\circ\text{C}-1\text{y}-\text{B}$ 、 $150^\circ\text{C}-20\text{m}-\text{C}$ 及び $150^\circ\text{C}-20\text{m}-\text{D}$ 試料のエチレングリコール処理定方位測定結果をそれぞれ図 4.6.4-1、図 4.6.4-2、図 4.6.4-3 及び図 4.6.4-4 に示す。図 4.6.4-3 及び図 4.6.4-4 では採取した試料を自然乾燥する前の状態において水を加えて測定した場合(A)と自然乾燥後粉碎して水を加えて測定した場合(B)とを合わせて示している。また、 $d(001)$ 面ピーク位置と $d(001)$ 底面間隔を表 4.6.4 に示す。

エチレングリコール処理を行った結果、各試料共に $d(001)$ 底面間隔が約 $12[\text{\AA}]$ から約 $16[\text{\AA}]$ に拡がっていることが分かる。4.6.3 節の定方位分析からは一部の試料で出発物質とは異なるスメクタイトに変化しているとしたが、エチレングリコールによる膨潤性能は維持しているといえる。また、図 4.6.4-3 及び図 4.6.4-4 における採取した試料を自然乾燥する前の状態において水を加えて測定した場合(A)と自然乾燥後粉碎して水を加えて測定した場合(B)とではほとんど違いが見られなかった。このことから、自然乾燥時において他の鉱物結晶への変遷は起こらなかったと考えられる。

4.7 再 Na 型化ベントナイト分析結果及び考察

試験後試料に 1M に調整した塩化ナトリウムを混合して再 Na 型化処理を行った。この混合試料を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した。再 Na 型化処理後の試料においても試験後試料のような特性を示すか、またはクニピア F のような特性を示すかを確認するために XRD 分析を行った。

4.7.1 濡度制御条件下での定方位分析結果及び考察

試験後の各試料を再度 Na 型化に置換した試料を再 Na 化 150°C-1y-A 試料、再 Na 化 150°C-1y-B 試料、再 Na 化 150°C-20m-C 試料及び再 Na 化 150°C-20m-D 試料とする。Ca 型ベントナイトと Na 型ベントナイトに加えて各試料の再 Na 型化した試料の相対湿度に対する底面間隔を図 4.7.1 に示す。

図 4.7.1 から、再 Na 化 150°C-1y-A 試料及び再 Na 化 150°C-1y-B 試料は Na 型ベントナイトとほぼ同じであった。このことから、スメクタイト層間の陽イオンは Fe²⁺から Na⁺に置換されたと考えられる。

再 Na 化 150°C-20m-C 試料及び再 Na 化 150°C-20m-D 試料は低い相対湿度では Ca 型ベントナイトに近い値であり、湿度 20[%]付近では Ca 型ベントナイトと Na 型ベントナイトの中間の値であった。また、湿度 100[%]でも底面間隔の拡がりが少なかった。これは、4.6.1 節の湿度制御条件下での定方位分析における結果と類似しており、Na 型化に再置換しても試料の周りに付着した生成物の影響により、層間の拡がりが妨げられたと考えられる。

4.7.2 定方位分析結果及び考察

再 Na 化 150°C-1y-A 試料、再 Na 化 150°C-1y-B 試料、再 Na 化 150°C-20m-C 試料及び再 Na 化 150°C-20m-D 試料の定方位測定結果を図 4.7.2-1、図 4.7.2-2、図 4.7.2-3 及び図 4.7.2-4 に示す(これらの図には参考のために、クニピア F、出発物質、再 Na 型化する前の 150°C の定方位測定結果も合わせて表示している)。また、d(001)面ピーグ位置と底面間隔を表 4.7.2 に示す。

再 Na 型化した結果、150°C-1y-A 試料の d(001)底面間隔(12.44[Å])と再 Na 化 150°C-1y-A 試料の d(001)底面間隔(12.62[Å])は、ほとんど変化していない。150°C-1y-B 試料の d(001)底面間隔(13.80[Å])と再 Na 化 150°C-1y-B 試料の d(001)底面間隔(11.04[Å])は狭くなったが、クニピア F(9.82[Å])のピークまでは戻っていない。150°C-20m-C 試料の d(001)底面間隔(12.99[Å])と再 Na 化 150°C-20m-C 試料の d(001)底面間隔(12.62[Å])は、ほとんど変化していない。150°C-20m-D 試料の d(001)底面間隔(12.44[Å])と再 Na 化 150°C-20m-D 試料の d(001)底面間隔(12.44[Å])は、ほとんど変化していない。

クニピア F から鉄型化ベントナイト(出発物質)に調整した時には d(001)底面間隔が 9.82[Å]から 11.94[Å]に増加したことと再 Na 化試料の定方位分析の結果から考えると、試験後の試料を再 Na 型化しても、基の完全にはクニピア F に戻ったとは言えない。

4.7.3 エチレングリコール処理定方位分析結果及び考察

再 Na 化 150°C-1y-A 試料、再 Na 化 150°C-1y-B 試料、再 Na 化 150°C-20m-C 試料及び再 Na 化 150°C-20m-D 試料のエチレングリコール処理を行った定方位測定結

果を図 4.7.3-1, 図 4.7.3-2, 図 4.7.3-3 及び図 4.7.3-4 に示す。また, $d(001)$ 面ピーク位置と底面間隔を表 4.7.3 に示す。

エチレングリコール処理を行った結果, 再 Na 化 $150^{\circ}\text{C}-1\text{y}-\text{A}$ 試料では $d(001)$ 底面間隔が $12.62[\text{\AA}]$ から $16.66[\text{\AA}]$ に, 再 Na 化 $150^{\circ}\text{C}-1\text{y}-\text{B}$ 試料では $d(001)$ 底面間隔が $11.04[\text{\AA}]$ から 16.66\AA に, 再 Na 化 $150^{\circ}\text{C}-20\text{m}-\text{C}$ 試料では $d(001)$ 底面間隔が $12.62[\text{\AA}]$ から $16.98[\text{\AA}]$ に, 再 Na 化 $150^{\circ}\text{C}-20\text{m}-\text{D}$ 試料では $d(001)$ 底面間隔が $12.44[\text{\AA}]$ から $16.98[\text{\AA}]$ に拡がった。Na 型スメクタイトの $d(001)$ 底面間隔($=16.9[\text{\AA}]$)であることから再 Na 化 $150^{\circ}\text{C}-1\text{y}-\text{A}$ 試料, 再 Na 化 $150^{\circ}\text{C}-1\text{y}-\text{B}$ 試料, 再 Na 化 $150^{\circ}\text{C}-20\text{m}-\text{C}$ 試料, 再 Na 化 $150^{\circ}\text{C}-20\text{m}-\text{D}$ 試料全てにおいて膨潤性能は維持していると考えられる。

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¹⁶⁾。今回の試料については, エチレングリコール処理を行った結果, 再 Na 化した試料は, 全て試料はクロライトが混合していないスメクタイトの底面間隔($=16.5[\text{\AA}]$)とほとんど同じであり, クロライトが混合していないスメクタイトであると考えられる。

5. まとめ

既往の知見によると Na 型ベントナイトは Fe^{2+} イオンと共に存することによって Fe 型ベントナイトに変化することが知られている^{3),4),5),17)}。前回の試験では, 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結果, 6 ヶ月静置させた試料については, わずかながらバーチェリンと思われる鉄含有非膨潤性粘土鉱物が存在することが確認できたが, スメクタイトの性質・特性には, ほとんど影響を及ぼさない結果となった⁶⁾。

今回の試験は, 予め鉄型化したベントナイトを温度制御した条件(150°C)において, 1 年及び 1 年 8 ヶ月(20 ヶ月)の間静置させて, 鉄型化ベントナイトの変質挙動を把握するために行った。

その結果を以下にまとめる。

- ・溶液分析の結果から Si が多く検出されたこと及びスメクタイト層間イオン抽出結果から層間以外に存在する多量の陽イオンの存在からスメクタイトが一部溶解したと考えられる。
- ・出発物質と試験後試料においては SEM による表面観察から違いが見られなかった。
- ・出発物質と試験後試料は TEM による表面観察から等間隔の層状構造であり, スメクタイト層間は約 $12.5[\text{\AA}]$ で 2 : 1 型の通常のスメクタイトと変わらなかった。
- ・一部の試料では相対湿度に対してスメクタイト層間が拡がらない結果となったが, これは膨潤を妨げる物質が付着したものと考えられる。この生成物質についての同定には至らなかった。

- ・XRD 不定方位測定結果から試験後試料は2-八面体構造の状態を維持していると推定された。
- ・一部の試料において $d(001)$ 底面間隔が出発物質の $d(001)$ 底面間隔と比較して拡がった。
- ・水熱試験後試料は Na 型ベントナイトに再置換することからイオン交換可能な性能を維持している。
- ・予察的な熱力学的解析では、水熱試験後試料はバーチェリンではなくスメクタイトの安定領域に位置していた。

以上の結果から、鉄型化ベントナイトを 150°C で 1 年及び 1 年 8 ヶ月静置させた場合、スメクタイトが溶解することにより、膨潤を妨げる物質が生成してスメクタイトに付着するものの、非膨潤性粘土鉱物が生成して全体的なスメクタイト構造や特性を変化するまでには至っていないことが確認できた。

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、環境技術管理部 処分技術課 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、同課 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) 核燃料サイクル開発機構：“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－地層処分開発第2次取りまとめ一分冊3 地層処分システムの安全評価”，サイクル開発機構技術資料，JNC TN1400 99-023(1999).
- 2) 柴田雅博, 笹本広, 神徳敬, 油井三和：“緩衝材の長期安定性評価技術の現状”，サイクル開発機構技術資料，JNC TN8400 2004-010(2004).
- 3) G. Kamei, C. Oda, S. Mitsui, M. Shibata and T. Shinozaki : “Fe(II)-Na Ion Exchange at Interlayers of Smectite: Adsorption-Desorption Experiments and a Natural Analogue, Engineering Geology, vol.54, p.15-20(1999).
- 4) M. Shibata, M. Kubota, K. Nemoto, S. Kim, A. Fujishima and T. Sato : “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).
- 5) 笹本広, 陶山忠宏, 柴田雅博：“鉄粉-ベントナイト反応に関わる室内試験”，核燃料サイクル開発機構 技術資料 JNC TN8400 2003-047(2004).
- 6) 陶山忠宏, 柴田雅博, 笹本広：“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 技術資料 JAEA-Research 2006-064(2006).

- 7) S. Lantenois, B. Lanson, F. Mullaer, A. Bauer, M. Jullien and A. Plancon : "Experimental Study of Smectite Interaction with Metal Fe at Low Temperature: 1.Smectite Destabilization", *Clays and Clay Minerals*, vol.53, No.6, p.597-612(2005).
- 8) 日本ベントナイト工業会標準試験方法：“ベントナイト(粉状)の陽イオン交換容量(CEC)測定方法”, JBAS-106-77(1977).
- 9) C. M. Bethke : “The Geochemist's Workbench Release 4.0 ”, Hydrogeology Program University of Illinois (2002).
- 10) P. Vieillard : “A New Method for the Prediction of Gibbs Free Energies of Formation of Hydrated Clay Minerals Based on the Electronegativity Scale”, *Clays and Clay Minerals*, vol.48, p.459-473(2000).
- 11) J. Wilson, D. Savage, J. Cuadros, M. Shibata and K. V. Ragnarsdottir : “The Effect of Iron on Montmorillonite Stability. (I)Background and Thermodynamic Considerations”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.70, p.306-322(2006).
- 12) 石川博久, 間野正, 伊藤雅和, 岡本真由美, 柴田雅博, 佐々木康雄, 壇原徹, 鈴木啓三, 渡辺隆：“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).
- 13) T. Sato, T. Watanabe and R. Otuka : “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).
- 14) 下田右：“粘土鉱物研究法”, 創造社(1985).
- 15) 三原守弘, 伊藤勝, 加藤博康, 上田真三：“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).
- 16) 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).
- 17) N. Kozai, Y. Adachi, S. Kawamura, K. Inada, T. Kozaki, S. Sato, H. Ohashi, T. Ohnuki and T. Banba : “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 2 試験条件および分析項目

試験条件	詳細記述
鉄型化ベントナイト(出発物質)	クニピア F 75[g] + 1M-FeCl ₂ 溶液 1.5[l]
試料	出発物質 5.0[g] + 蒸留水 100[mL]
温度	150°C
雰囲気	N ₂ (酸素濃度 1ppm 以下)
試験期間	1年及び1年8ヶ月(20ヶ月)
繰り返し回数	2回
分析項目	<ul style="list-style-type: none"> ・溶液分析 ・溶存全鉄及び2価鉄分析 ・スメクタイト層間イオン分析(LC) ・陽イオン交換性容量(CEC)測定 ・SEM/EDS 分析およびTEM/EDS 分析 ・XRD 分析(湿度制御分析, 不定位分析, 定方位分析, エチレングリコール定方位分析)

表 3.5 X線回折分析の仕様及び操作条件

項目	使用・測定条件
X線回折装置	理学電気 RINT 2100
特性 X 線	Cu-K α
	定格出力: 2[kW] 定格管電圧: 40[kV] 定格管電流: 20[mA] 波長: $\lambda = 1.54050[\text{\AA}]$
ゴニオメータ	広角ゴニオメータ
アタッチメント	雰囲気制御セル
カウンタ	シンチレーションカウンタ
フィルタ	未使用
カウンタモノクロメータ	湾曲結晶モノクロメータ
操作モード	連続
スキャンスピード(走査速度)	1.000[° /min]
スキャンステップ(走査ステップ)	0.010[°]
試料	クニピア F, 出発物質, 150-1y-A, 150-1y-B, 150-20m-C, 150-20m-D, Na 化 150-1y-A, Na 化 150-1y-B, Na 化 150-20m-C, Na 化 150-20m-D
走査範囲(回折 2θ)	湿度制御定方位試料: 2~15[°](湿度 0~10[%]) 2~25[°](湿度 20~100[%]) 不定方位試料: 2~90[°] 定方位試料: 2~60[°] エチレングリコール処理定方位試料: 2~60[°]
発散スリット(DS)	1[°]
散乱スリット(SS)	1[°]
受光スリット(RS)	0.3[mm]
温度	室温

表 4.1 試験開始・終了時の pH, Eh および重量変化

試料番号	pH		Eh[mV]		重量[g](テフロン容器含む) (試験開始時 100[mL])		
	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	重量変化
150°C-1y-A	6.99	—	-32	—	267.26	—	—
150°C-1y-B	7.15	5.16	-95	-38	267.24	228.34	-38.9
150°C-20m-C	7.21	5.76	128	198	268.97	213.20	-55.77
150°C-20m-D	7.21	6.00	128	167	267.81	203.12	-64.69

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
150°C-1y-A	—	—	—	—	—	—	—
150°C-1y-B	0.62	24.9	22.8	2.1	67.0	50.9	0.49
150°C-20m-C	0.95	33.9	29.1	2.28	55.3	52.5	1.19
150°C-20m-D	0.88	36.6	12.5	1.77	51.9	38.2	1.36

表 4.2-2 溶存全鉄濃度および 2 倍鉄濃度測定結果

試料番号	全鉄[mg/l]	2 倍鉄[mg/l]	2 倍鉄割合[%]
150°C-1y-A	—	—	—
150°C-1y-B	48	46	95.8
150°C-20m-C	53	51	96.2
150°C-20m-D	40	38	95.0

表 4.4-1 陽イオン交換容量分析結果[meq/100g]

		出発物質	150°C-1y-A	150°C-1y-B	150°C-20m-C	150°C-20m-D
浸出陽イオン	Na ⁺	9.8	—	10.3	5.8	6.0
	K ⁺	1.8	—	3.0	3.4	2.0
	Mg ⁺⁺	1.6	—	10.1	9.2	9.5
	Ca ⁺⁺	1.2	—	2.3	0.0	0.0
	Total	14.4	—	25.7	18.4	17.5
陽イオン交換容量		104.2	—	104.7	102.9	103.7

表 4.4-2 スメクタイト層間陽イオン分析結果[meq/100g]

		出発物質	150°C-1y-A	150°C-1y-B	150°C-20m-C	150°C-20m-D
浸出陽イオン	Na ⁺	10.27	7.66	16.03	12.42	13.56
	K ⁺	7.26	17.08	12.99	23.45	46.03
	Mg ⁺⁺	2.59	20.07	16.11	20.40	18.90
	Ca ⁺⁺	1.85	2.83	2.40	2.90	2.60
	Fe ⁺⁺	97.05	148.61	133.56	183.04	157.67
スメクタイト層間イオン量		119.01	196.25	181.10	242.21	238.76

表 4.6.2 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 F	出発物質	150°C-1y-A	150°C-1y-B	150°C-20m-C	150°C-20m-D
2θ [°]	62.06	62.09	61.81	61.66	62.04	61.94
間隔[Å]	1.4934	1.4934	1.500	1.502	1.4955	1.4977

表 4.6.3 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 F	出発物質	150°C-1y-A	150°C-1y-B	150°C-20m-C	150°C-20m-D
2θ [°]	9.01	7.37	乾燥前	—	—	6.81
間隔[Å]	9.8168	11.936	乾燥後	7.18	6.44	7.14
2θ [°]			乾燥前	—	—	12.99
間隔[Å]			乾燥後	12.44	13.80	12.99
2θ [°]						12.44

表 4.6.4 エチレングリコール処理 X 線回折定方位における d(001)面ピーク位置

		150°C-1y-A	150°C-1y-B	150°C-20m-C	150°C-20m-D
2θ [°]	乾燥前	—	—	5.31	5.26
間隔[Å]	乾燥後	5.52	5.28	5.26	5.24
2θ [°]	乾燥前	—	—	16.66	16.66
間隔[Å]	乾燥後	16.05	16.66	16.66	16.98

表 4.7.2 X 線回折定方位測定における再 Na 型化ベントナイトの d(001)面ピーク位置

	クニピア F	出発物質	再 Na 型化 150°C-1y-A	再 Na 型化 150°C-1y-B	再 Na 型化 150°C-20m-C	再 Na 型化 150°C-20m-D
2θ [°]	9.01	7.37	7.02	7.95	7.03	7.05
間隔[Å]	9.82	11.94	12.62	11.04	12.62	12.44

表 4.7.3 エチレングリコール処理 X 線回折定方位における
再 Na 型ベントナイトの d(001)面ピーク位置

	再 Na 型化 150°C-1y-A	再 Na 型化 150°C-1y-B	再 Na 型化 150°C-20m-C	再 Na 型化 150°C-20m-D
2θ [°]	5.25	5.25	5.17	5.20
間隔[Å]	16.66	16.66	16.979	16.979

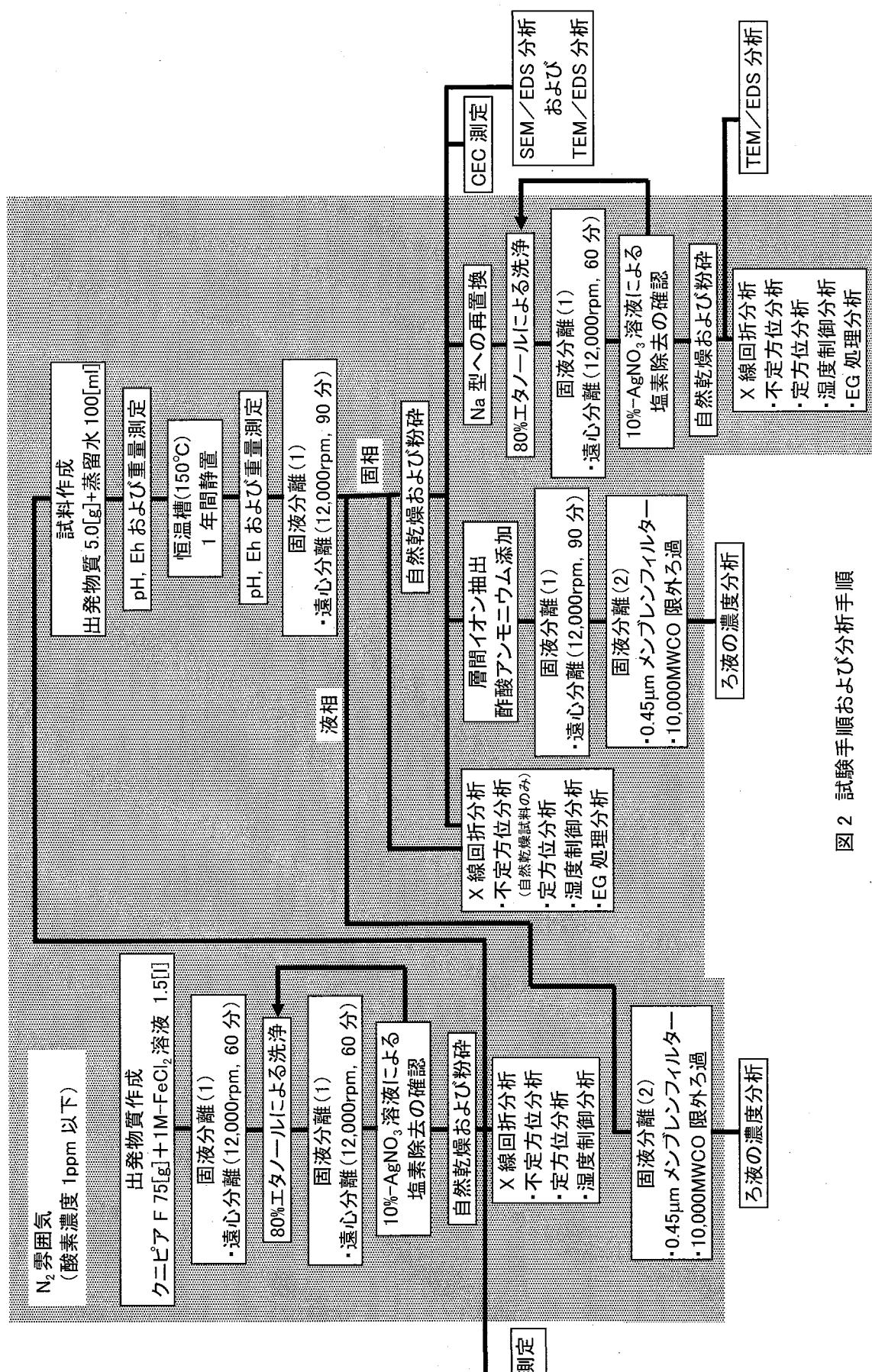


図 2 試験手順および分析手順

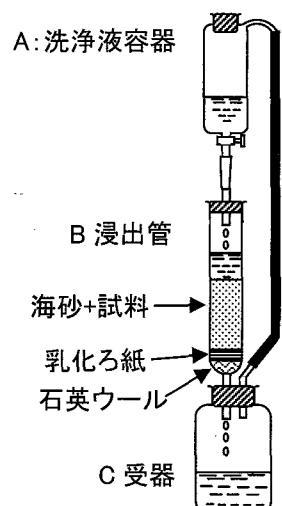


図 3.2 陽イオン交換容量分析装置略図

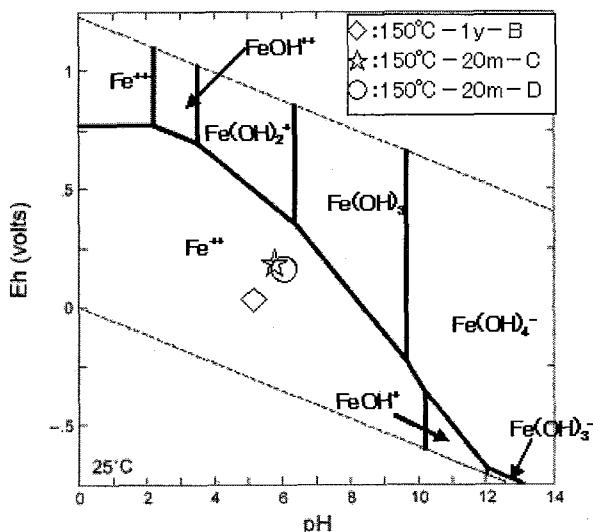
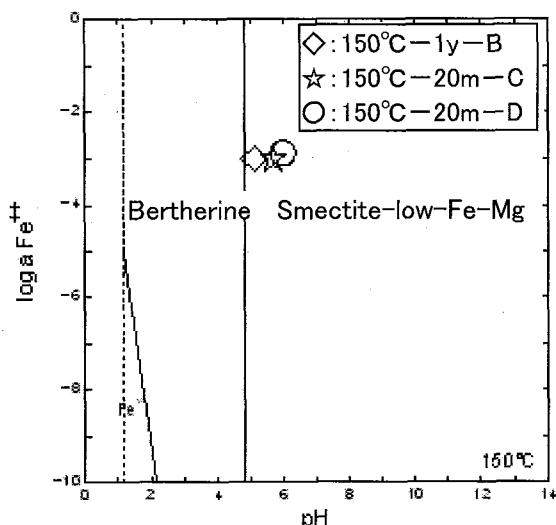
図 4.1 試験終了時の溶液条件及び pH-Eh に基づく Fe の安定線図(Fe 濃度 = 1×10^{-4} M)

図 4.3 試験後の溶液組成による生成固相と固相安定領域の関係

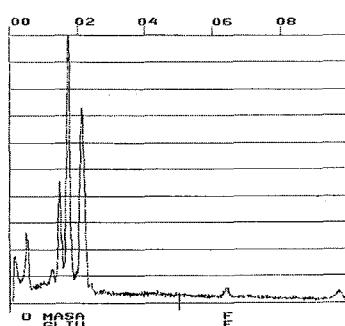


図 4.5.1-1 出発物質の EDS 分析結果

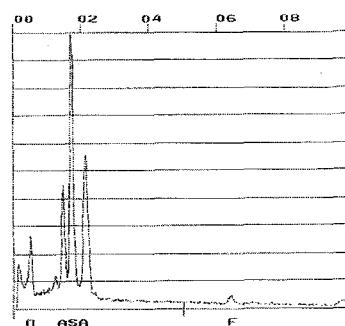


図 4.5.1-2 150°C-1-A 試料の EDS 分析結果

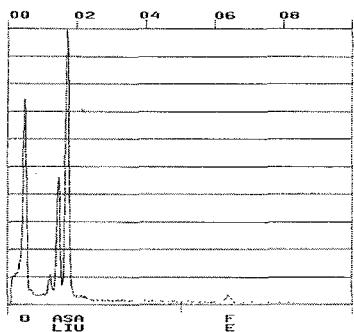


図 4.5.1-3 150°C-1-B 試料の EDS 分析結果

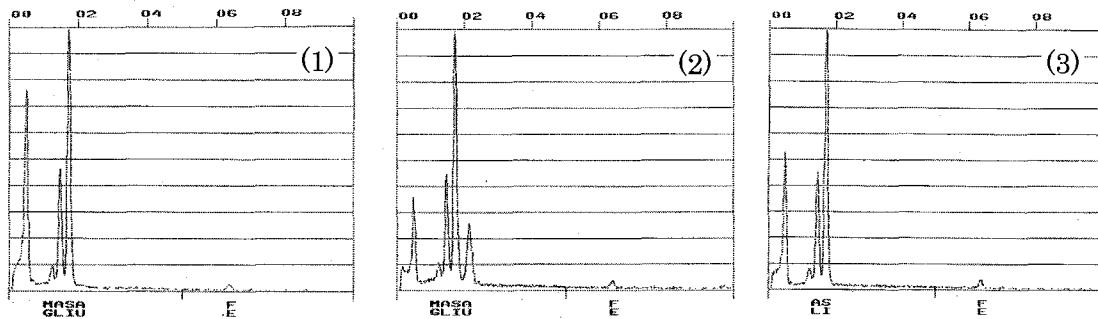


図 4.5.1-4 150°C-20m-C 試料の EDS 分析結果
(図中の番号は写真 4.5.1-4 中の☆印番号と対応)

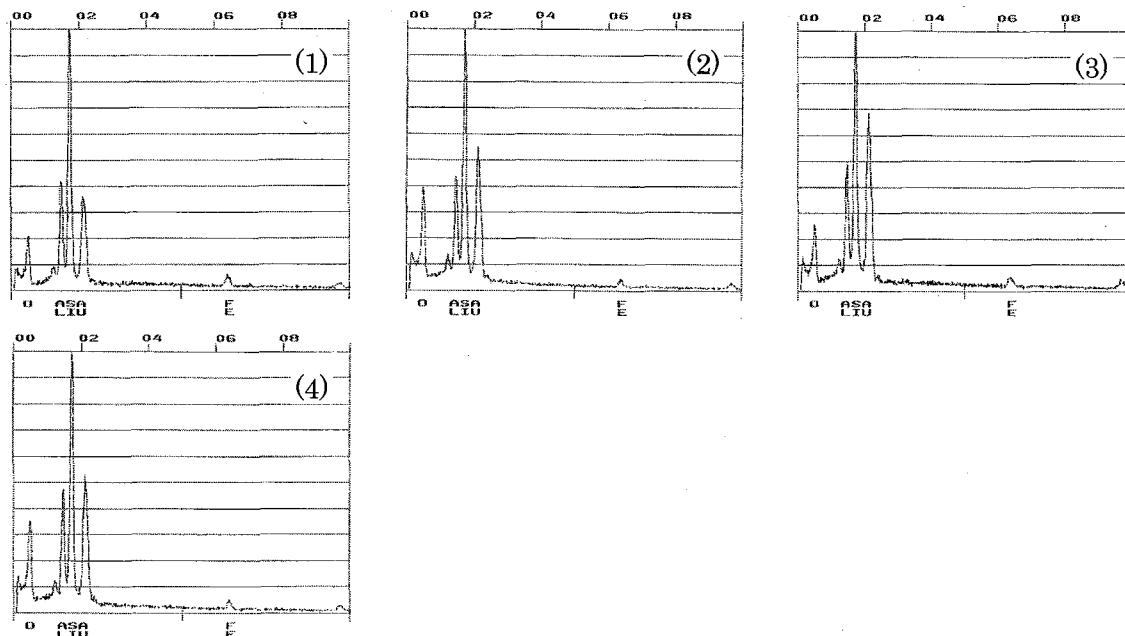


図 4.5.1-5 150°C-20m-D 試料の EDS 分析結果
(図中の番号は写真 4.5.1-5 中の☆印番号と対応)

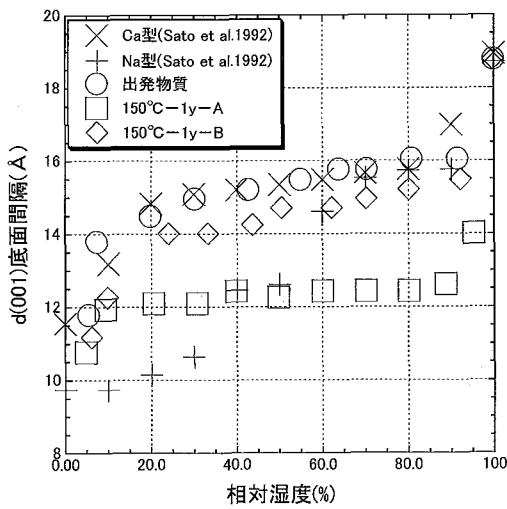


図 4.6.1-1 相対湿度に対する $d(001)$ 底面間隔の変化
($150^{\circ}\text{C}-1\text{y}-\text{A}$ 試料及び $150^{\circ}\text{C}-1\text{y}-\text{B}$ 試料)

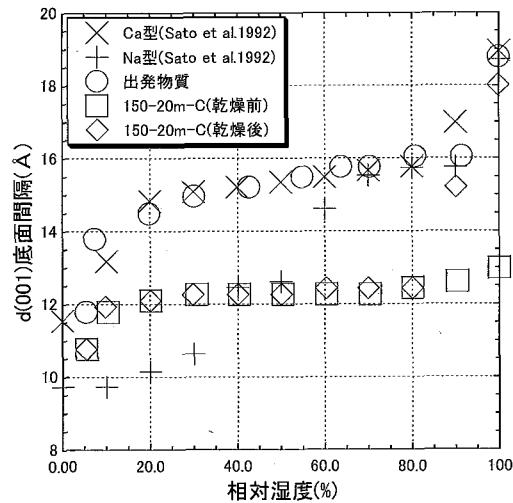


図 4.6.1-2 相対湿度に対する
 $d(001)$ 底面間隔の変化
($150^{\circ}\text{C}-20$ ヶ月-C 試料)

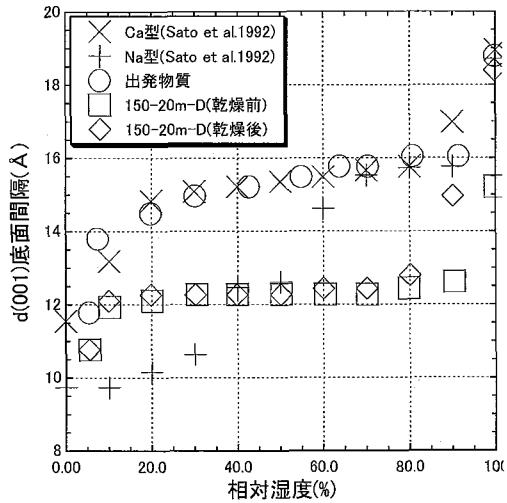


図 4.6.1-3 相対湿度に対する
 $d(001)$ 底面間隔の変化
($150^{\circ}\text{C}-20$ ヶ月-D 試料)

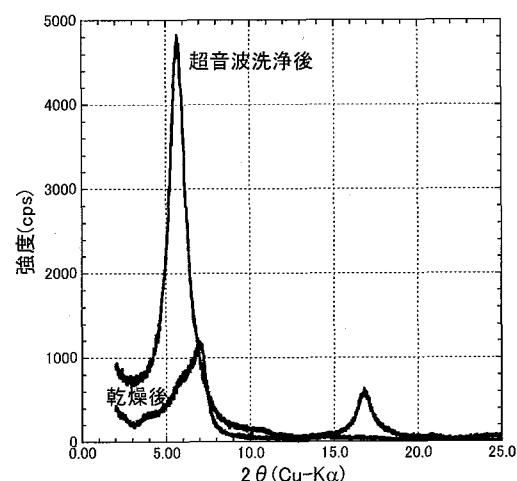


図 4.6.1-4 $150^{\circ}\text{C}-20\text{m}-\text{C}$ 試料
(試料乾燥後及び超音波洗浄後試料)
の相対湿度 80% の X 線回折測定結果

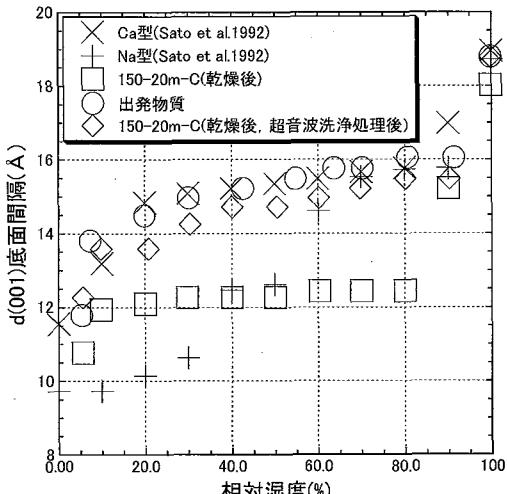


図 4.6.1-5 相対湿度に対する
 $d(001)$ 底面間隔の変化
($150^{\circ}\text{C}-20$ ヶ月-C 超音波洗浄後試料)

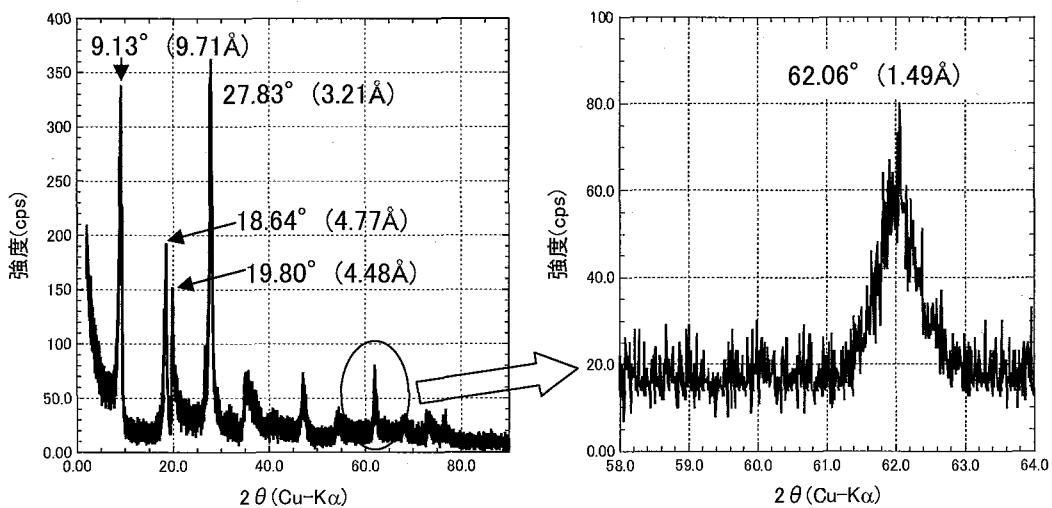


図 4.6.2-1 クニピア F の X 線回折不定方位測定結果

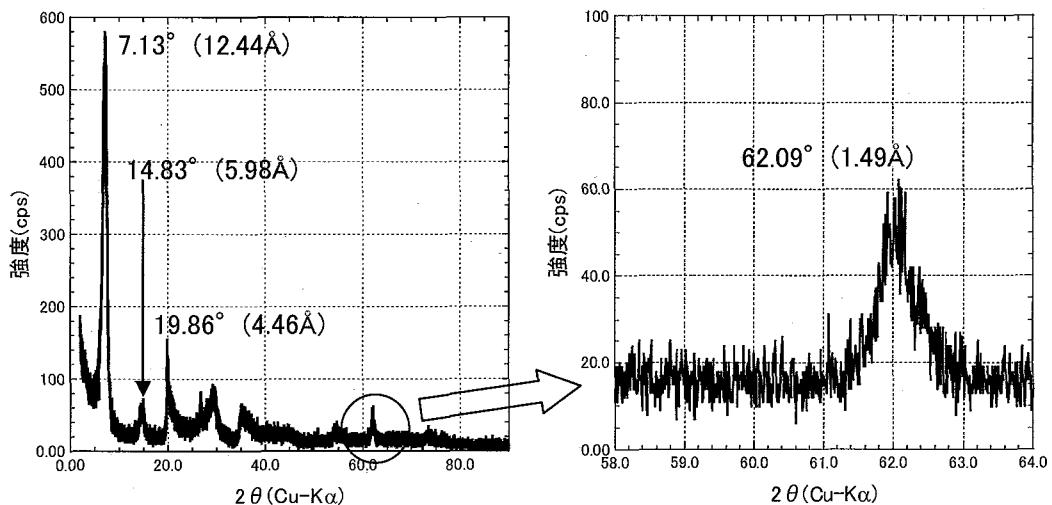


図 4.6.2-2 出発物質の X 線回折不定方位測定結果

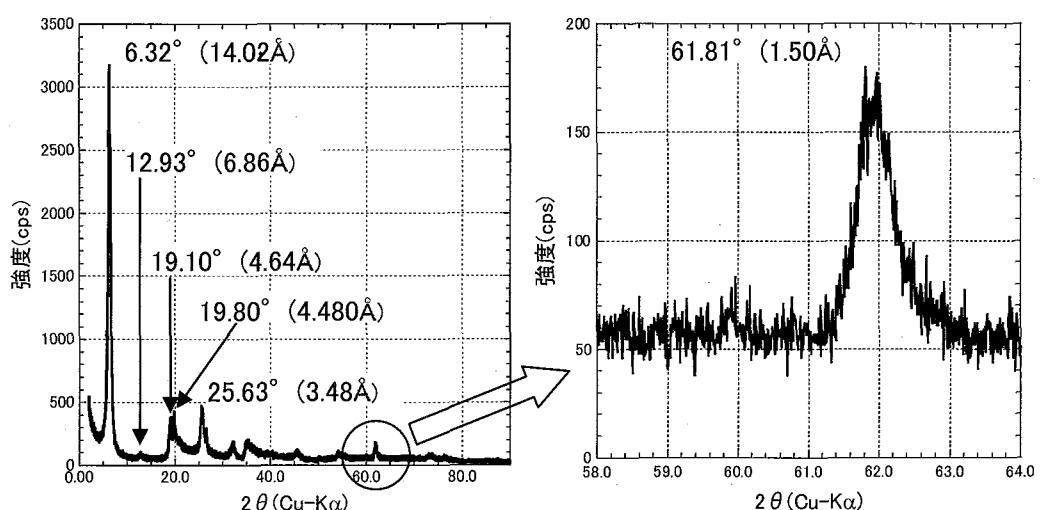


図 4.6.2-3 150°C-1y-A 試料の X 線回折不定方位測定結果

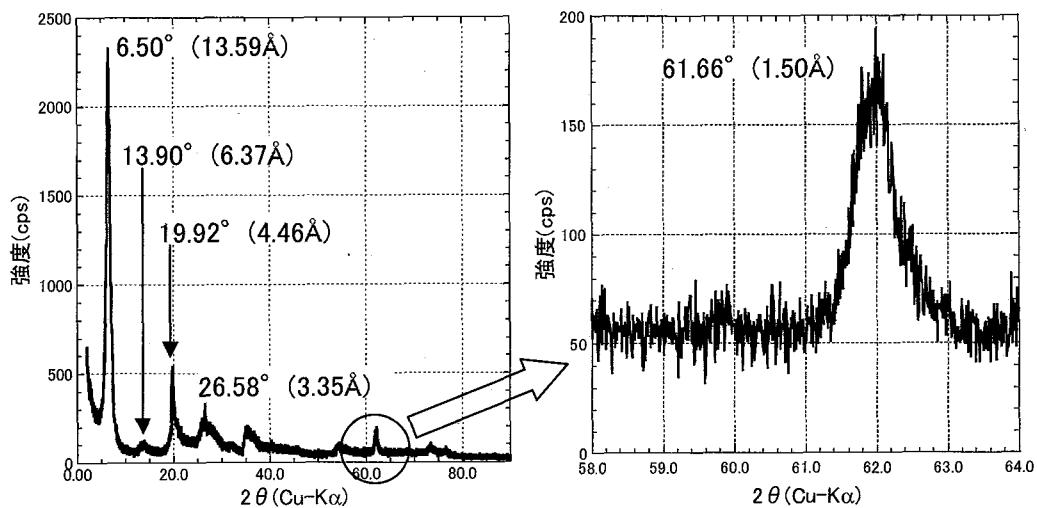


図 4.6.2-4 150°C-1y-B 試料の X 線回折不定方位測定結果

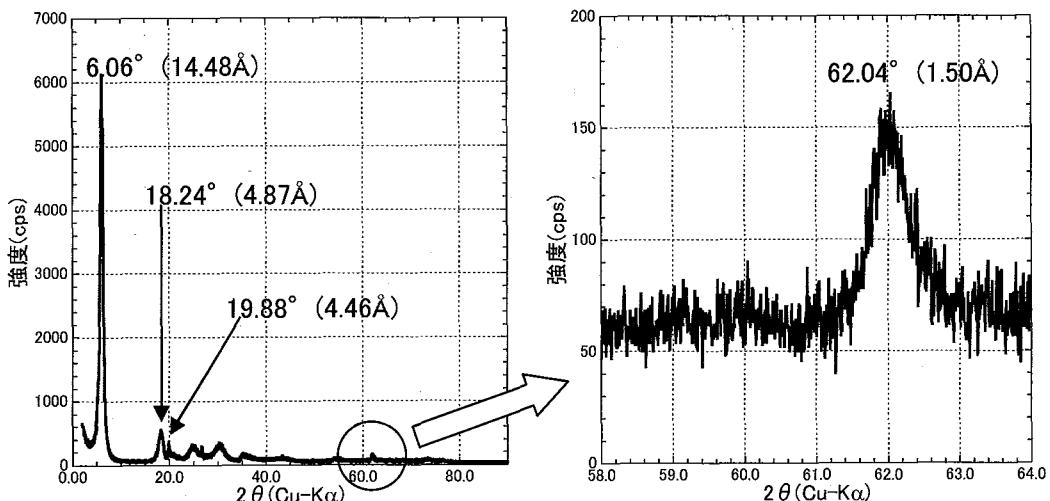


図 4.6.2-5 150°C-20m-C 試料の X 線回折不定方位測定結果

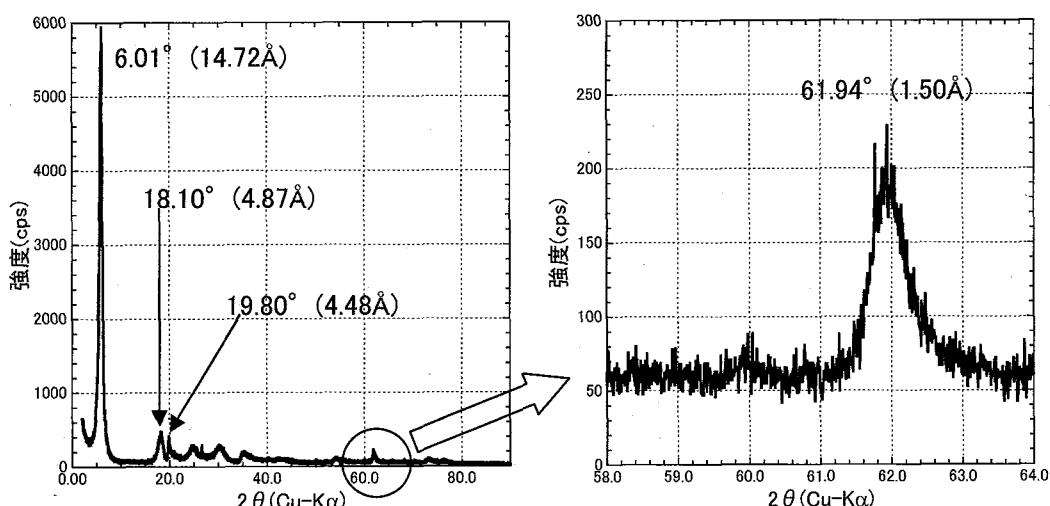


図 4.6.2-6 150°C-20m-D 試料の X 線回折不定方位測定結果

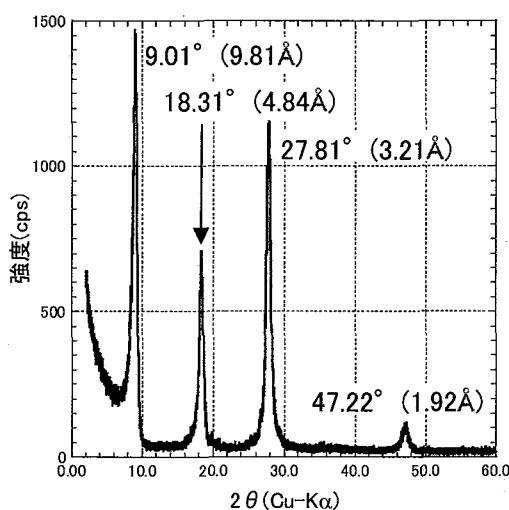
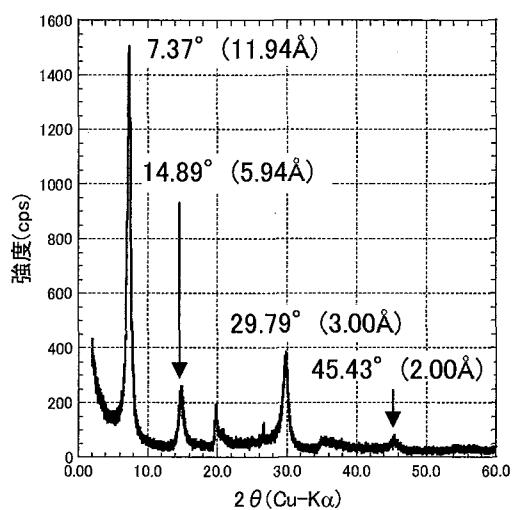
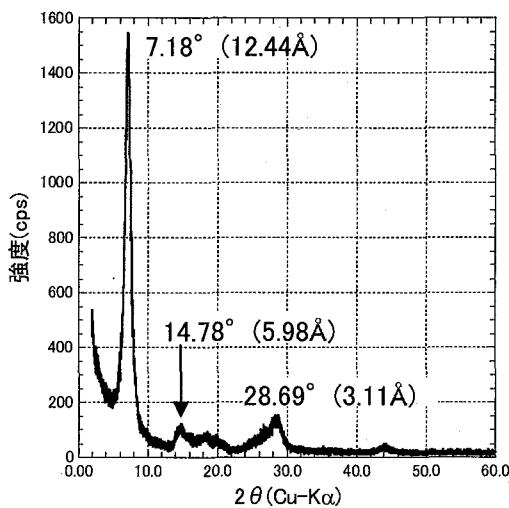
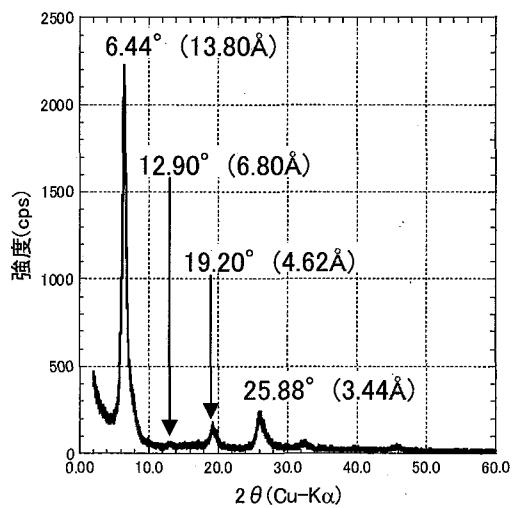
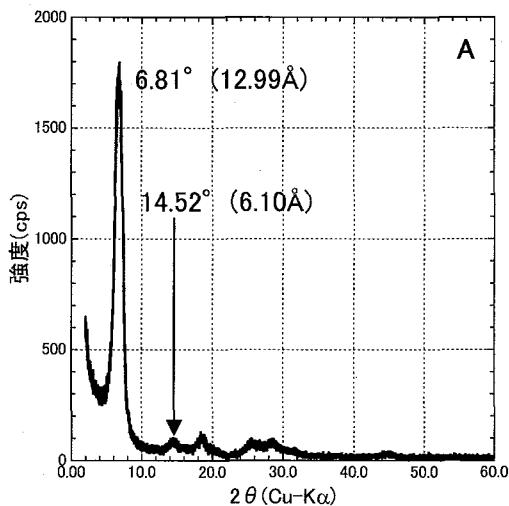
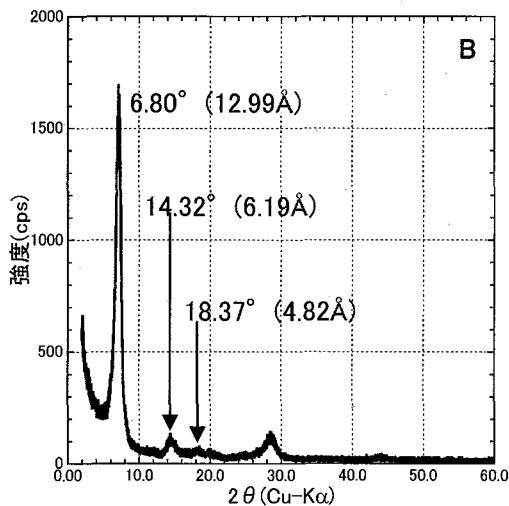
図 4.6.3-1 クニピア F の
X 線回折定方位測定結果図 4.6.3-2 出発物質の
X 線回折定方位測定結果図 4.6.3-3 150°C-1y-A 試料の
X 線回折定方位測定結果図 4.6.3-4 150°C-1y-B 試料の
X 線回折定方位測定結果

図 4.6.3-5 150°C-20m-C 試料(試料乾燥前 A, 乾燥後 B)の X 線回折定方位測定結果



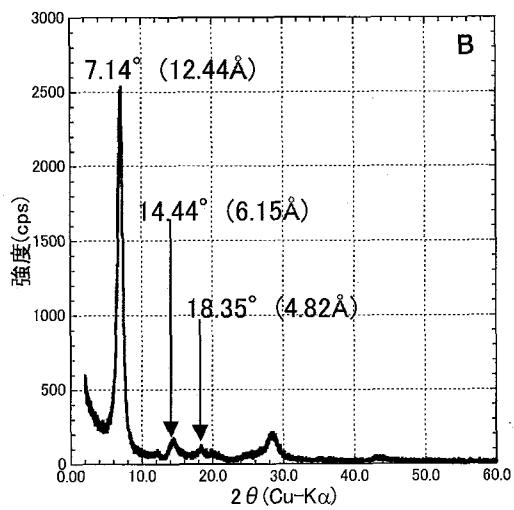
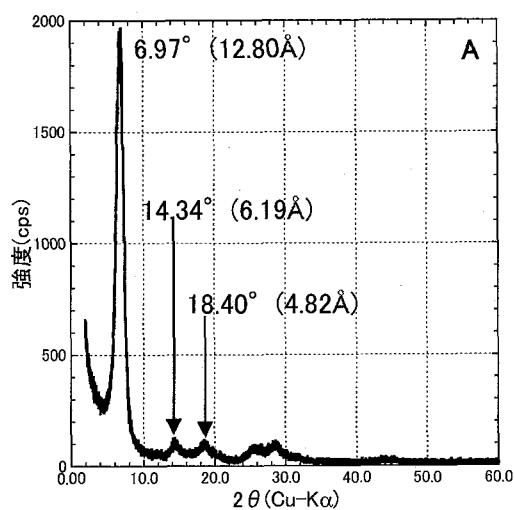
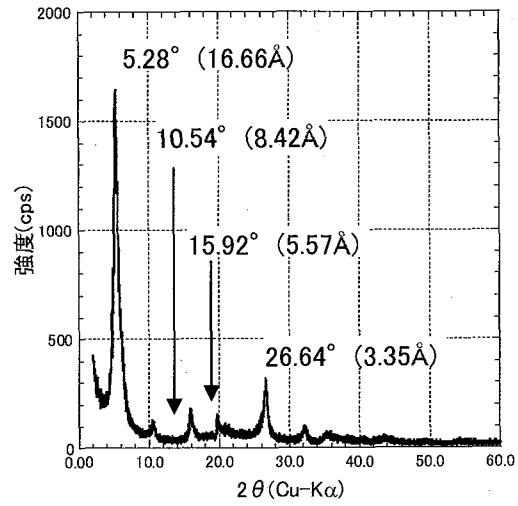
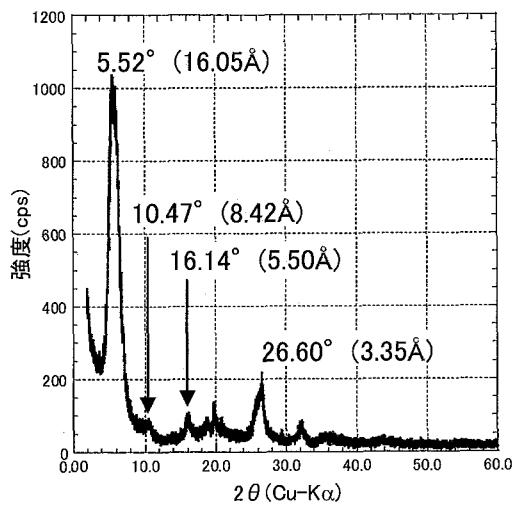
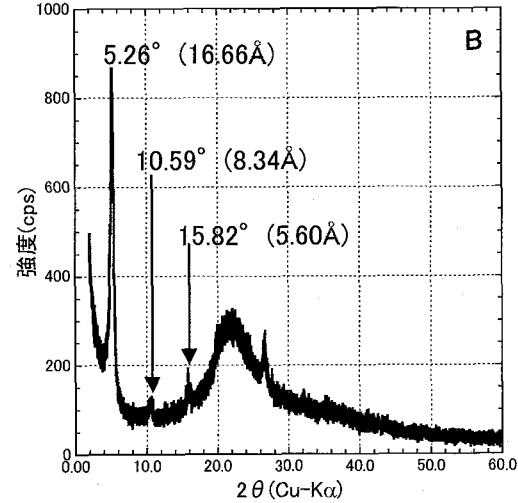
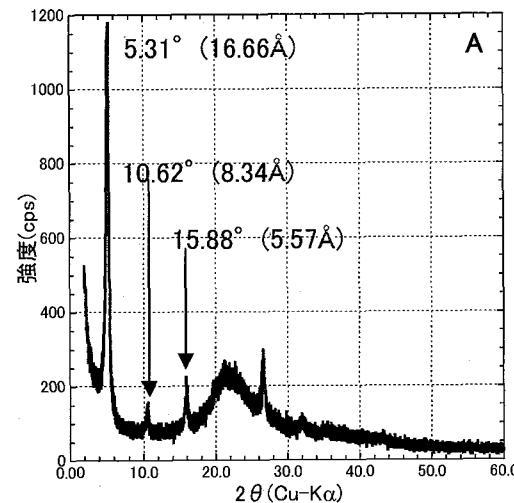


図 4.6.3-6 150°C—20m—D 試料(試料乾燥前 A, 乾燥後 B)の X 線回折方位測定結果

図 4.6.4-1 150°C—1y—A 試料の X 線回折
EG 处理定方位測定結果図 4.6.4-2 150°C—1y—B 試料の X 線回折
EG 处理定方位測定結果図 4.6.4-3 150°C—20m—C 試料(試料乾燥前 A, 乾燥後 B)
EG 处理の X 線回折方位測定結果

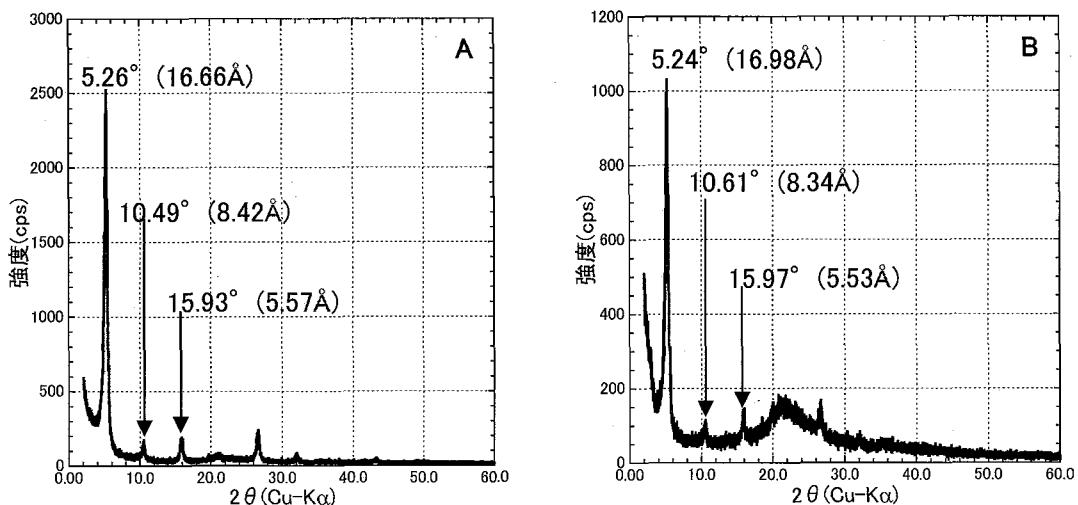


図 4.6.4-4 150°C-20m-D 試料(試料乾燥前 A, 乾燥後 B)
EG 処理の X 線回折定方位測定結果

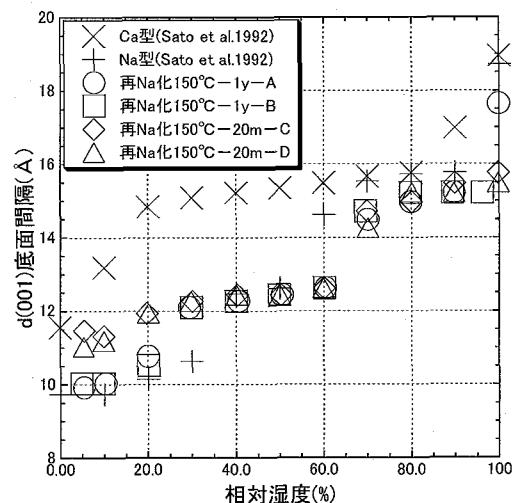


図 4.7.1 相対湿度に対する再 Na 型化ベントナイトの
 $d(001)$ 底面間隔の変化

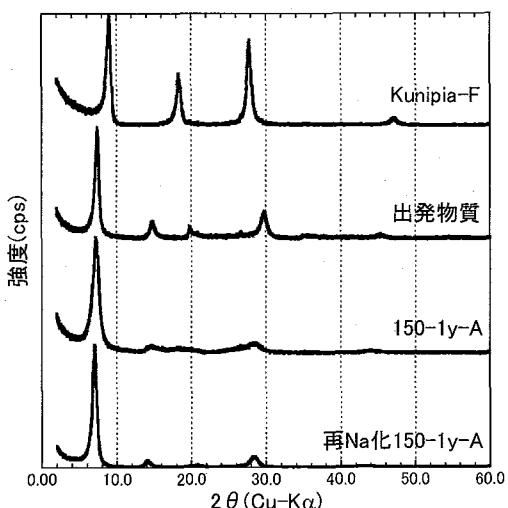


図 4.7.2-1 再 Na 型化 150°C-1y-A 試料
の X 線回折定方位測定結果

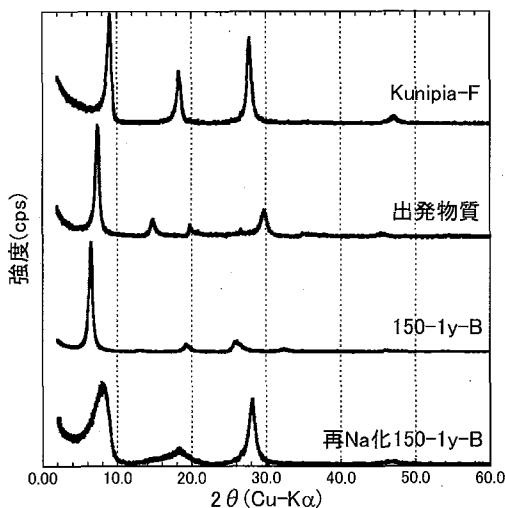


図 4.7.2-2 再 Na 型化 150°C-1y-B 試料
の X 線回折定方位測定結果

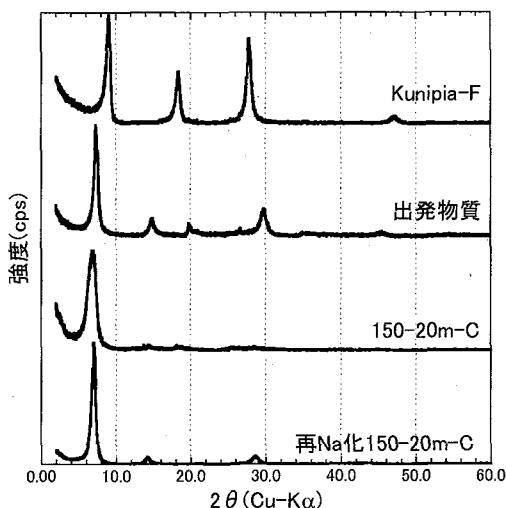


図 4.7.2-3 再 Na 型化 150°C—20m—C 試料
の X 線回折定方位測定結果

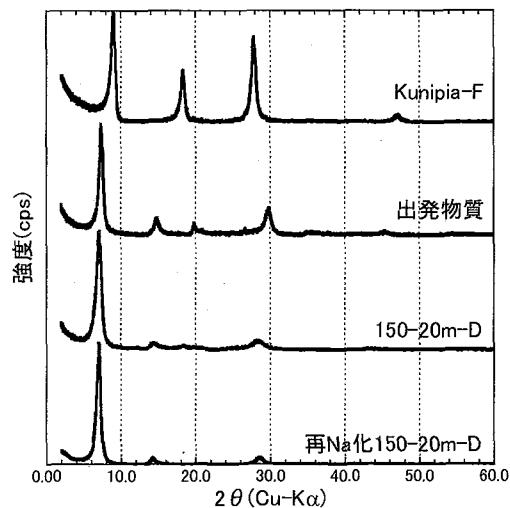


図 4.7.2-4 再 Na 型化 150°C—20m—D 試料
の X 線回折定方位測定結果

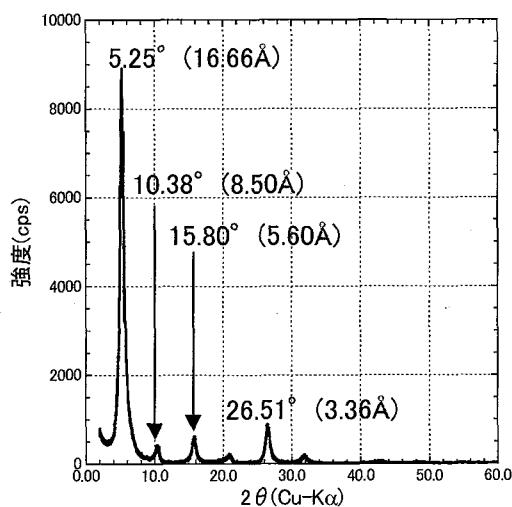


図 4.7.3-1 再 Na 型化 150°C—1y—A 試料
EG 処理 X 線回折定方位測定結果

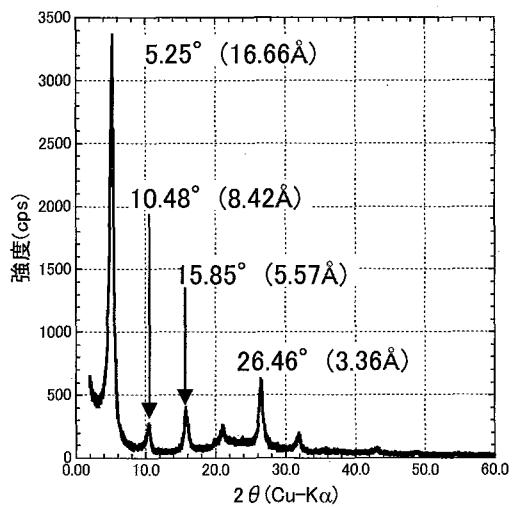


図 4.7.3-2 再 Na 型化 150°C—1y—B 試料
EG 処理 X 線回折定方位測定結果

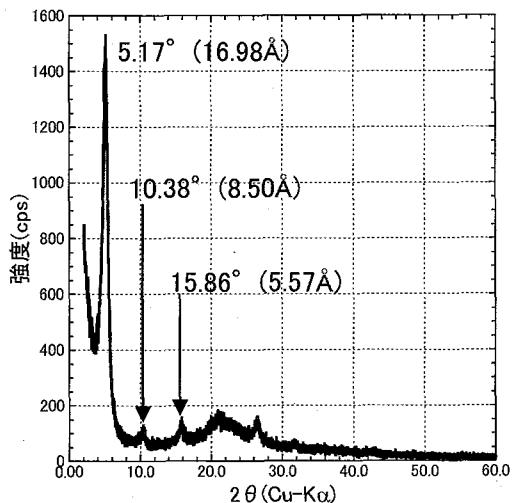


図 4.7.3-3 再 Na 型化 150°C—20m—C 試料
EG 処理 X 線回折定方位測定結果

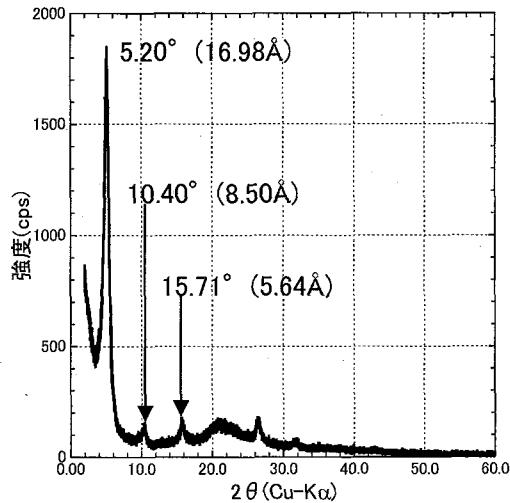


図 4.7.3-4 再 Na 型化 150°C—20m—D 試料
EG 処理の X 線回折定方位測定結果



写真 4.1-1 出発物質の外観

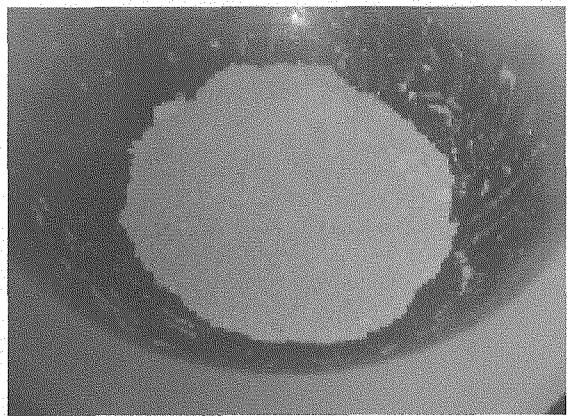


写真 4.1-2 150°C-1y -A 外観



写真 4.1-3 150°C-1y -B 試料の外観

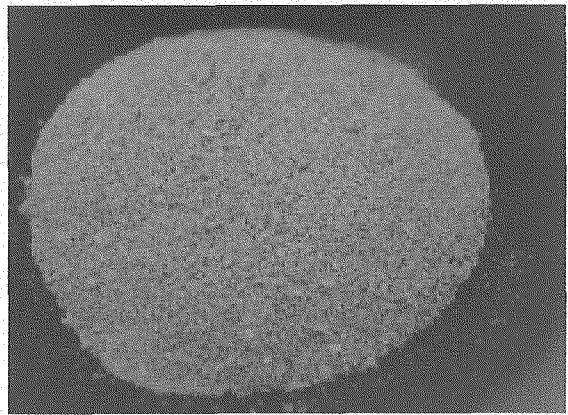


写真 4.1-4 150°C-20m -C 試料の外観

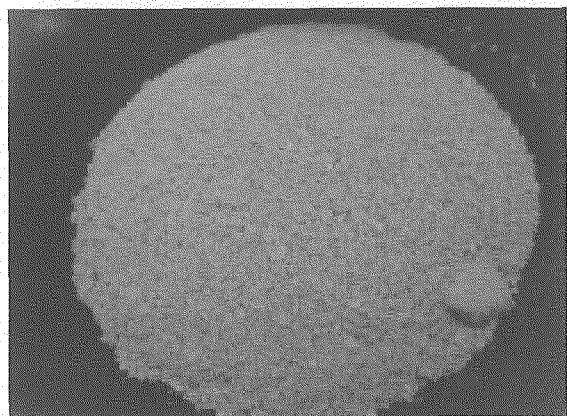


写真 4.1-5 150°C-20m -D の外観

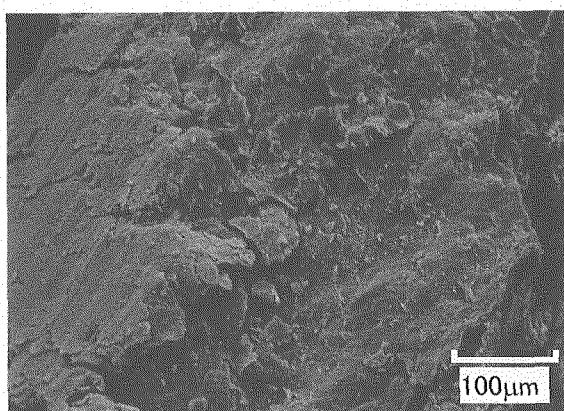


写真 4.5.1-1 出発物質の SEM 写真

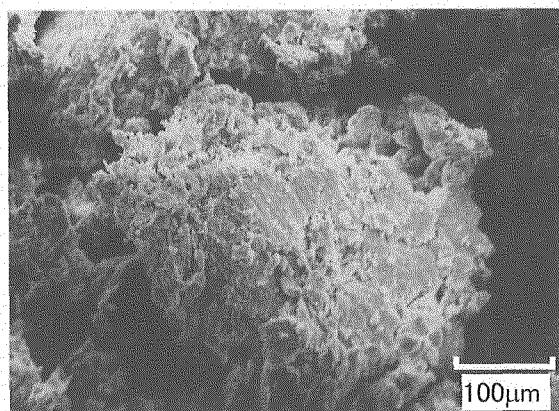


写真 4.5.1-2 150°C-1y-A 試料の SEM 写真

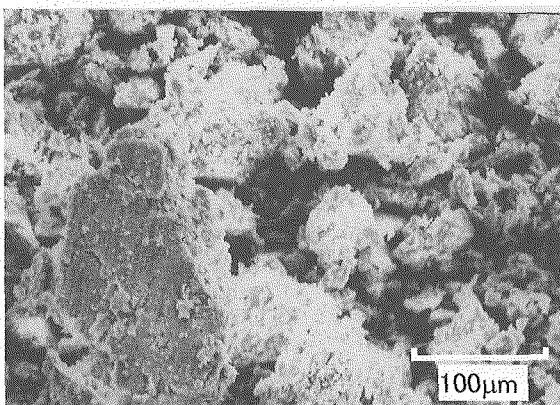


写真 4.5.1-3 150°C-1y-B 試料の SEM 写真

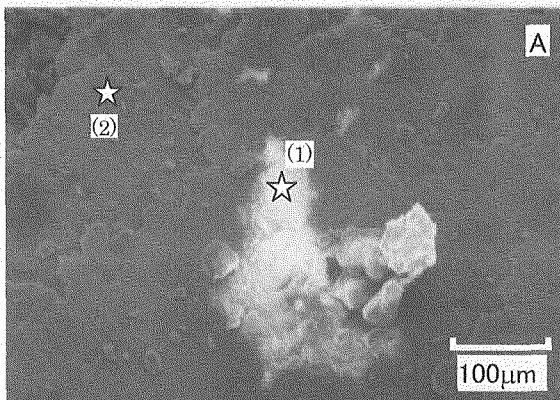


写真 4.5.1-4 150°C-20m-C 試料の SEM 写真

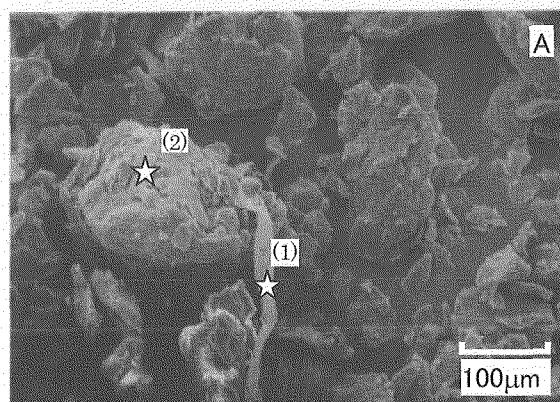
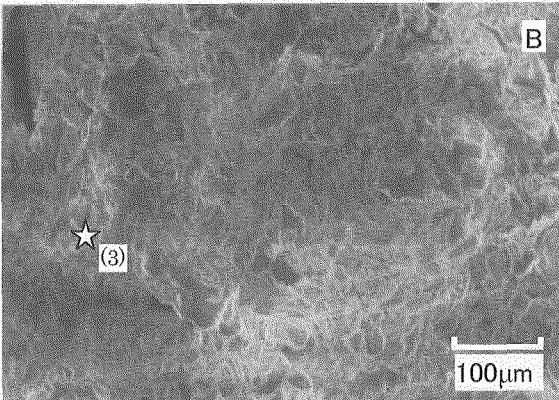


写真 4.5.1-5 150°C-20m-D 試料の SEM 写真

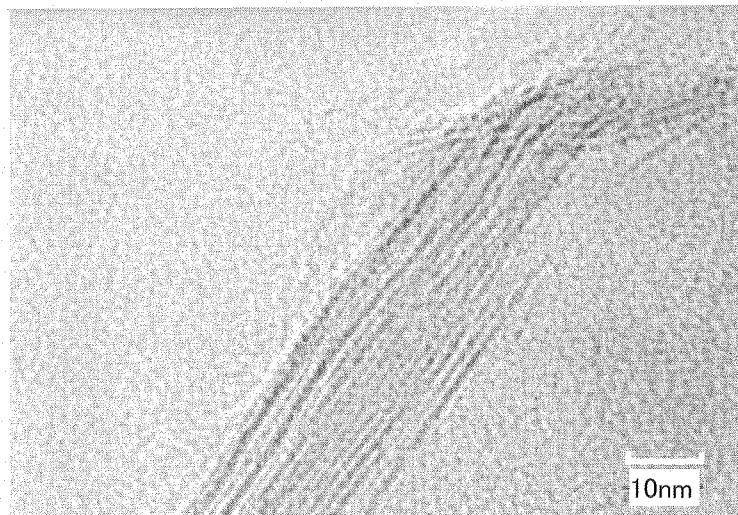


写真 4.5.2-1 クニピア F の TEM 写真

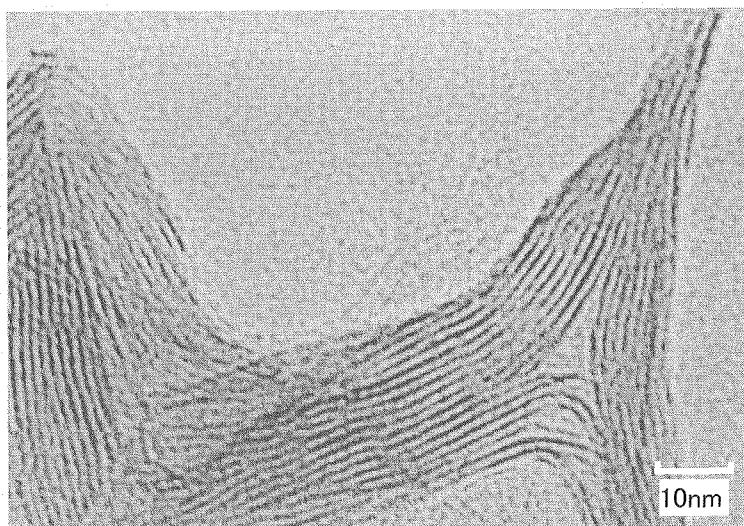


写真 4.5.2-2 鉄型化ベントナイト出発物質の TEM 写真

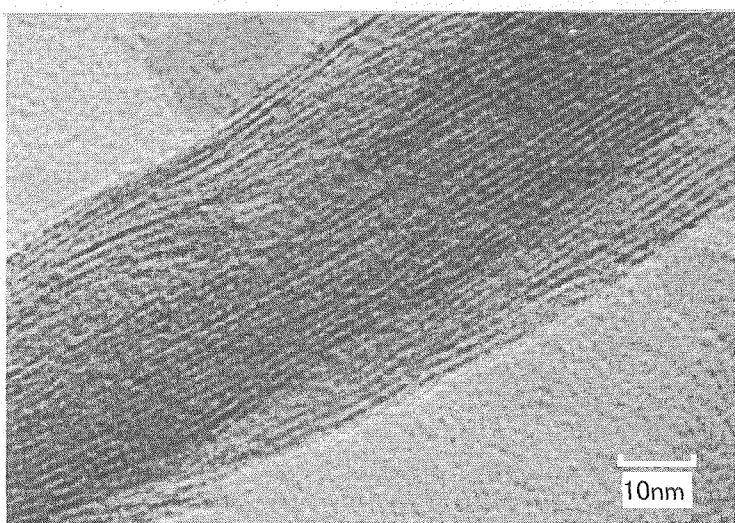


写真 4.5.2-3 150-20m-C の TEM 写真

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^2
立体積	立方メートル	m^3
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s^2
波数	メートル毎秒	m^{-1}
密度(質量密度)	キログラム毎立方メートル	kg/m^3
質量体積(比体積)	立法メートル毎キログラム	m^3/kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m^2
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^3
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m^2
屈折率(数の)	1	1

表5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10^{24}	ヨ	タ	10^{-1}	デ	シ
10^{21}	ゼ	タ	10^{-2}	セ	ン
10^{18}	エ	ク	10^{-3}	ミ	リ
10^{15}	ペ	タ	10^{-6}	マイ	クロ
10^{12}	テ	ラ	10^{-9}	ナ	ノ
10^9	ギ	ガ	10^{-12}	ビ	コ
10^6	メ	ガ	10^{-15}	フエ	ムト
10^3	キ	ロ	10^{-18}	ア	ト
10^2	ヘ	ト	10^{-21}	ゼ	ブト
10^1	デ	カ	10^{-24}	ヨ	クト

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	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(a)	rad	$m \cdot m^{-1}$ ^(b)	$m \cdot m^{-1}$
立体角	ステラジアン ^(a)	sr ^(c)	$m^2 \cdot m^{-2}$ ^(b)	$m^2 \cdot m^{-2}$
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}	s^{-1}
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m^2	$N \cdot m \cdot s^{-2}$
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	$N \cdot m$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
工率, 放射束	ワット	W	J/s	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
電荷, 電気量	クーロン	C		$s \cdot A$
電位差(電圧), 起電力	ボルト	V		$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
静電容量	ファラード	F		C/V
電気抵抗	オーム	Ω		$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^2$
コンダクタンス	シemens	S		A/V
磁束密度	テスラ	T		Wb/m^2
インダクタンス	ヘルツ	H		Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度 ^(d)	$^{\circ}C$		K
光束度	ルーメン	lm	$cd \cdot sr^{(e)}$	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot cd = cd$
(放射性核種の)放射能	ベクレル	Bq		$m^2 \cdot m^{-4} \cdot cd = m^{-2} \cdot cd$
吸収線量, 質量エネルギー	グレイ	Gy		s^{-1}
線量当量, 周辺線量当量	シーベルト	Sv		$m^2 \cdot s^{-2}$
方向性線量当量, 人線量当量, 組織線量当量				

(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る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、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 $m^{\circ}C$ 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	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$
力のモーメント	ニュートンメートル	N·m	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	$kg \cdot s^{-2}$
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	$m^{-1} \cdot s^{-1} = s^{-1}$
角加速度	ラジアン毎平方秒	rad/s ²	$m^{-1} \cdot s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m^2	$kg \cdot s^{-3}$
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
質量熱容量(比熱容量)	ジュール毎キログラム	J/(kg·K)	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
質量エネルギー	モル毎ケルビン	J/mol	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
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	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	$W/(m \cdot K)$	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
体積電荷	クーロン毎立方メートル	C/m ³	$m^{-3} \cdot s \cdot A$
電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	$m^{-2} \cdot s \cdot A$
誘電率	ファラード毎メートル	F/m	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	$m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
モルエントロピー	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol·K)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
モル熱容量	ビン		
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	$kg^{-1} \cdot s \cdot A$
吸収線量	グレイ毎秒	Gy/s	$m^2 \cdot s^{-3}$
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² ·sr)	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = kg \cdot s^{-3}$

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	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	$1^{\circ}=(\pi/180) rad$
分	'	$1'=(1/60)^{\circ}=(\pi/10800) rad$
秒	"	$1''=(1/60)'=(\pi/648000) rad$
リットル	L	$1 L=1 dm^3=10^{-3} m^3$
トン	t	$1 t=10^3 kg$
ネーベル	Np	$1 Np=1$
ベル	B	$1 B=(1/2) ln 10 (Np)$

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない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	$1 eV=1.60217733(49) \times 10^{-19} J$
統一原子質量単位	u	$1 u=1.6605402(10) \times 10^{-27} kg$
天文単位	ua	$1 ua=1.49597870691(30) \times 10^{11} m$

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
アード	a	$1 a=1 dam^2=10^4 m^2$
ヘクタール	ha	$1 ha=1 hm^2=10^4 m^2$
バール	bar	$1 bar=0.1 MPa=100 hPa=10^5 Pa$
オングストローム	Å	$1 \text{ \AA}=0.1 nm=10^{-10} m$
パン	b	$1 b=100 fm^2=10^{-28} m^2$

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	$1 erg=10^{-7} J$
ダイニ	dyn	$1 dyn=10^{-5} N$
ボアズ	P	$1 P=1 dyn \cdot s/cm^2=0.1 Pa \cdot s$
ストークス	St	$1 St=1 cm^2/s=10^{-4} m^2/s$
ガウス	G	$1 G=10^{-4} T$
エルステッド	Oe	$1 Oe=(1000/4\pi) A/m$
マクスウェル	Mx	$1 Mx=10^{-8} Wb$
スチルブ	sb	$1 sb=1 cd/cm^2=10^4 cd/m^2$
ホット	ph	$1 ph=10^4 lx$
ガル	Gal	$1 Gal=1 cm/s^2=10^{-2} m/s^2$

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	$1 Ci=3.7 \times 10^{10} Bq$
レントゲン	R	$1 R=2.58 \times 10^{-4} C/kg$
ラド	rad	$1 rad=1 cGy=10^{-2} Gy$
レム	rem	$1 rem=1 Sv=10^{-2} Sv$
X線単位		$1 X unit=1.002 \times 10^{-4} nm$
ガンマ	γ	$1 \gamma=1 nT=10^{-9} T$
ジャンスキ	Jy	$1 Jy=10^{-26} W \cdot m^{-2} \cdot Hz^{-1}$
フェルミ	fmi	$1 fermi=1 fm=10^{-15} m$
メートル系カラット		$1 metric carat=200 mg=2 \times 10^{-4} kg$
トル	Torr	$1 Torr=(101325/760) Pa$
標準大気圧	atm	$1 atm=101325 Pa$
カリ	cal	
ミクロ	μ	$1 \mu=1 \mu m=10^{-6} m$