

鉄-ベントナイト反応に関わる実験的検討

-室温における 10 年程度の試験後試料の分析結果-

Experimental Study of Iron-Bentonite Interactions
- Analytical Results of Experimental Sample Conducted
over a Period of 10 Years at Room Temperature -

笹本 広 陶山 忠宏

Hiroshi SASAMOTO and Tadahiro SUYAMA

地層処分研究開発部門

地層処分基盤研究開発ユニット

Geological Isolation Research Unit

Geological Isolation Research and Development Directorate

November 2009

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは独立行政法人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>)
より発信されています。

独立行政法人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
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

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, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2009

鉄-ベントナイト反応に関わる実験的検討
—室温における 10 年程度の試験後試料の分析結果—

日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門
地層処分基盤研究開発ユニット

笹本 広⁺, 陶山 忠宏[※]

(2009 年 9 月 17 日受理)

鉄とベントナイト（スメクタイト）の相互作用に関わる知見を拡充するため、約 10 年間、室温で、蒸留水を用いて鉄粉とクニピア F を重量比 1 の条件で静置されていた試験試料を対象に、試験後の固相分析を行い、スメクタイトの変質の有無を調査した。主な結果を以下にまとめる。

- ・ 試験後のベントナイトは、鉄との相互作用に伴い、灰緑色～灰黒色に変色した。また試験溶液の pH, Eh は、試験前に比べて、アルカリ性、還元性に変化した（pH 11.5 程度, Eh -284 mV vs. SHE）。
- ・ 試験後固相（灰黒色試料）の CEC 測定および陽イオン分析の結果、試験前試料（クニピア F）と比べて、それほど顕著な違いは認められなかった。
- ・ 試験後固相（灰緑色および灰黒色試料）の XRD 分析, SEM および TEM 観察の結果、スメクタイトの変質を示唆する傾向は認められず、試験前の Na 型スメクタイが残存していると推定された。
- ・ これまでに考えられている鉄共存下におけるスメクタイトの変質メカニズムを参照しつつ、今回の分析結果について考察し、スメクタイトに著しい変化が生じなかった要因を検討した。また、試験後溶液の分析結果をもとに、変質生成物の安定性に関わる熱力学的な検討を試みた。その結果、熱力学的には、ゲル状生成物（SiAlFe gels）の形成可能性が示唆された。

さらに、先行事例をもとに、鉄共存下におけるスメクタイトの変質に関する長期的な評価例をまとめるとともに、今後、優先して実施すべき課題の抽出も行った。

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

＋ 環境技術管理部 処分技術課（兼務）

※ 技術開発協力員 環境技術管理部 処分技術課（兼務）

Experimental Study of Iron-Bentonite Interactions
- Analytical Results of Experimental Sample Conducted
over a Period of 10 Years at Room Temperature -

Hiroshi SASAMOTO⁺ and Tadahiro SUYAMA[✳]

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

(Received September 17, 2009)

For the better understanding of phenomena caused by iron-bentonite(smectite) interactions, experimental samples conducted over a period of 10 years at room temperature with mixture of distilled water, iron and bentonite (an iron/bentonite mass ratio of 1) were analyzed to identify the alteration behavior of smectite. Major results are summarized below.

- The color of bentonite changed to grey-green or grey-black with interaction of iron material. The pH and Eh values of solution after the experiment also changed to more alkaline and reducing (pH around 11.5, Eh -284 mV vs. SHE) comparing with the initial condition.
- Results of CEC measurement and interlayer cations analysis for the solid (grey-black color sample) after the experiment indicated that there was no significant difference with the initial sample (Kunipia F).
- Results of X-ray diffraction (XRD) analysis, Scanning Electron Microphotograph (SEM) and Transmission Electron Microphotograph (TEM) observation suggested that no alteration was occurred and the initial Na-type smectite would be remained.
- Considering a possible model for smectite destabilization as a result of interaction with metal iron, a potential reason to inhibit the significant alteration of smectite was supposed. Additionally, thermodynamic interpretation with regard to stability of alteration products was performed with analytical results of solution after the experiment. As the result, it was suggested that the gel-like reaction product (SiAlFe gels) could be occurred from view point of thermodynamic consideration.

Furthermore, previous examples regarding the long-term evaluation of smectite alteration with metal iron were summarized, and the technical subjects requiring further discussions were selected.

Keywords: Iron-bentonite Interactions, Alteration, Smectite, Destabilization, Thermodynamic Interpretation

⁺ Waste Isolation Technology Section, Waste Management Department (Additional Post)

[✳] Collaborating Engineer, Waste Isolation Technology Section, Waste Management Department (Additional Post)

目 次

1. はじめに	1
2. 試験方法および分析方法	1
2.1 試験方法	1
2.2 分析方法	3
3. 試験結果	7
3.1 試験後試料の概観	7
3.2 試験後溶液の分析結果	7
3.3 試験後固相の CEC 測定および陽イオン分析結果	8
3.4 試験後固相の XRD 分析結果	9
3.5 試験後固相の SEM 観察/EDS 分析結果	13
3.6 試験後固相の TEM 観察/EDS 分析結果	13
4. 考察	15
4.1 鉄共存下でのスメクタイトの変質に関わるメカニズム	15
4.2 試験後溶液の分析結果に基づく変質生成物の熱力学的検討	16
4.3 鉄共存下でのスメクタイトの変質に関する長期的な評価に関して	19
5. おわりに	20
謝辞	21
参考文献	21

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental method and analytical method	1
2.1 Experimental method	1
2.2 Analytical method	3
3. Experimental results	7
3.1 Status of samples after experiment	7
3.2 Analytical result of solution after experiment	7
3.3 Result of CEC measurement and cations analysis for solid after experiment	8
3.4 Result of XRD analysis for solid after experiment	9
3.5 Result of SEM observation/EDS analysis for solid after experiment	13
3.6 Result of TEM observation/EDS analysis for solid after experiment	13
4. Discussions	15
4.1 Alteration mechanism of smectite coexisting with metal iron	15
4.2 Thermodynamic interpretation of alteration product considering analytical result of solution after experiment	16
4.3 Regarding to long-term evaluation of smectite alteration with metal iron	19
5. Summary	20
Acknowledgement	21
References	21

表目次

表 1 : 試験後溶液の分析結果	8
表 2 : 試験後固相の CEC 測定および陽イオン分析結果	8

図目次

図 1 : 試験手順のフロー図	2
図 2 : CEC 分析装置の概略図	4
図 3 : 試験後試料の状況	7
図 4 : 灰緑色試料の不定方位分析結果	10
図 5 : 灰黒色試料の不定方位分析結果	10
図 6 : クニピア F の不定方位分析結果	10
図 7 : 灰緑色試料の定方位分析結果	11
図 8 : 灰黒色試料の定方位分析結果	11
図 9 : クニピア F の定方位分析結果	11
図 10 : 灰緑色試料の定方位分析結果 (EG 処理後)	12
図 11 : 灰黒色試料の定方位分析結果 (EG 処理後)	12
図 12 : 灰緑色試料の湿度制御分析結果および相対湿度に対する d(001) 底面間隔の変化	12
図 13 : 灰黒色試料の湿度制御分析結果および相対湿度に対する d(001) 底面間隔の変化	12
図 14 : 灰緑色試料の SEM 観察/EDS 分析結果	14
図 15 : 灰黒色試料の SEM 観察/EDS 分析結果	14
図 16 : 灰緑色試料の TEM 観察結果	14
図 17 : 灰緑色試料の TEM/EDS 分析結果	14
図 18 : クニピア F の TEM 観察結果	14
図 19 : Al_2O_3 -FeO- Na_2O - SiO_2 - H_2O 系での相平衡図の例 (その 1)	17
図 20 : Al_2O_3 -FeO- Na_2O - SiO_2 - H_2O 系での相平衡図の例 (その 2)	18
図 21 : Fe の溶解度の pH 依存性 (25°C の場合)	19

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（ベントナイト）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、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（鉄）が腐食した場合、腐食生成物と緩衝材（主成分であるスメクタイト）との相互作用により緩衝材の性質が変化することが想定される。想定される現象としては、温度、反応期間、反応に寄与する鉄の量、溶液の種類、固／液比等の条件の違いにより異なると考えられ、たとえば、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（緑泥石や蛇紋石のような非膨潤性粘土鉱物への変化、ノントロナイト化など）、腐食生成物によるセメンテーション等が挙げられる¹⁾。

これまでに、日本原子力研究開発機構（以下、「原子力機構」という）では、鉄粉とベントナイト粉末を蒸留水中で混合し、低酸素雰囲気、室温で6年程度反応させた試験後試料の分析を実施した²⁾。その結果、Na 型スメクタイトの一部が Fe 型化していることが確認された。今回は、同様な条件で、より期間の長い（10年程度）試験の試験後試料を分析した結果について報告する。

また、鉄とスメクタイトの相互作用に関する研究は、諸外国を含めて、これまでに多数行われている^{たとえば、3-6)}。性能評価上、最も懸念されているのは、スメクタイトが非膨潤性粘土鉱物に変化し、緩衝材に期待されている緩衝機能（たとえば、膨潤性、低透水性等）が低下することである。そこで、本報告書では、これまでに考えられている鉄共存下でのスメクタイトの変質（非膨潤性粘土鉱物への変化）に関するメカニズムを整理するとともに、それらの知見も参考にしつつ、今回の分析結果についても考察した。

さらに、鉄共存下におけるスメクタイトの変質の長期的な評価を行う上で重要な変質生成物の安定性について、試験後溶液の分析結果をもとに熱力学的な検討も試みた。

2. 試験方法および分析方法

2.1 試験方法

今回分析を行った試料は、約10年前[※]に、オーバーパックの候補材料の一つである炭素鋼を対象に、ベントナイト共存下で幾つかの異なる溶液（蒸留水および陰イオン濃度： Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} をパラメータとした溶液）を用い、溶液組成の違いによる腐食生成物への影響を調査するために開始されたものである。試験試料は、組織変更後も、継続して、低酸素濃度雰囲気のグローブボックス中に保管されていた。今回、試験試料の管理を継続していた二アフィールド研究グループの協力のもと、上記の試験試料のうち、蒸留水系での試験後試料を対象に分析を行った。分析の内容については2.2項で述べるが、これらの分析は、試験後のスメクタイトの鉱物学的な変化の有無を調べるために実施した。

[※] 当時、動力炉・核燃料開発事業団 環境技術管理部 地層処分研究開発室に所属する担当者らにより試験が開始された。

試験条件および手順については、当時の試験担当者が作成した試験計画書に基づいて情報を整理した。各々、以下にまとめる。

(1) 試験条件

本試験では、鉄粉、ベントナイト（クニピア F）および蒸留水を用い、低酸素濃度の雰囲気制御ボックス中で、室温状態で10年間程度、静置された。固相試料は、いずれも比表面積の大きい粉末試料が用いられた。試験条件の詳細を以下にまとめる。

- ・ 鉄粉：三津和化学薬品株式会社製 鉄粉末 (Lot No.53496)，粒径 $5\mu\text{m}$ 純度99.5%以上
- ・ 鉄粉の比表面積： $0.33\text{ m}^2/\text{g}$ (Quantachrome 製 Quantasorb を用いた測定値)
- ・ ベントナイト粉：クニミネ工業 (株) 製 クニピア F
- ・ 試験溶液：脱気水 (低酸素濃度のグローブボックス中において、2段階蒸留水を12時間以上バブリングし、脱気したもの)
- ・ 液固比：5 ml/g (鉄粉=25 g, ベントナイト=25 g, 蒸留水=250 ml)
- ・ 試験温度：室温
- ・ 試験期間：約10.5年 (3,823日：平成8年11月21日～平成19年5月11日)
- ・ 試験雰囲気：窒素雰囲気 ($\text{O}_2 < 0.1\text{ppm}$)

(2) 試験手順

試験手順のフロー図を図1に示す。また、各手順の詳細を以下にまとめる。

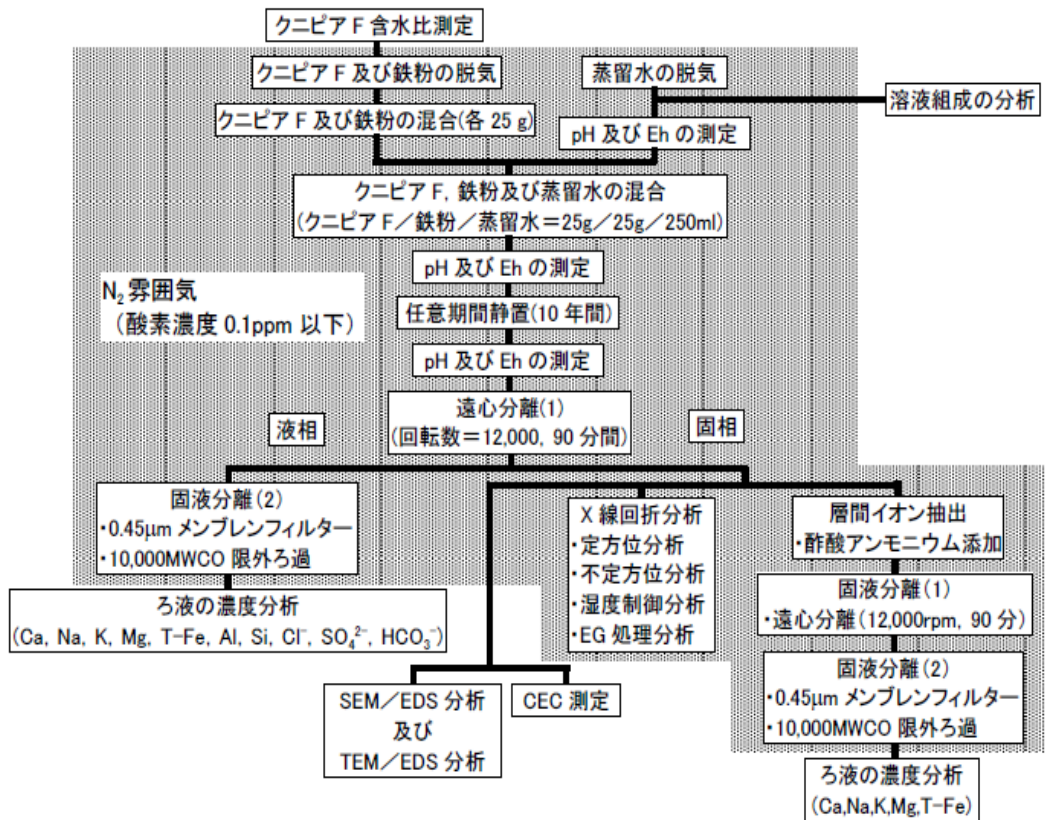


図 1: 試験手順のフロー図

- ① ベントナイト（クニピアF）の含水比を測定
- ② 二段蒸留水を雰囲気制御グローブボックスに搬入し、12時間以上雰囲気制御グローブボックス内でバブリングを行い、蒸留水を脱気
- ③ ベントナイトおよび鉄粉を真空脱気し、雰囲気制御グローブボックスに搬入。その後、グローブボックス内で約1日間攪拌し、粉体中の酸素を除去
- ④ ③で前処理を行った鉄粉およびベントナイトを25gずつ混合
- ⑤ ④で調整した混合試料に脱気水を液固比5 (ml/g) になるように添加(鉄粉=25g, ベントナイト=25g, 蒸留水=250ml)
- ⑥ ⑤で調整した試料（懸濁液）に、pH/Eh電極を浸漬し、試験溶液のpH/Ehを測定
- ⑦ 雰囲気制御グローブボックス内に静置

上述した⑦までの作業は、当時の試験担当者が実施したものである。その後、試験後試料の分析のため、以下の作業を実施した。

- ⑧ 試験終了後、溶液の一部を分取し、pHおよびEhを測定。その後、試料を遠心管に詰め、遠心分離器を用いて固液分離を実施（株式会社コクサン製 H-1500F を用い、回転数=12,000 rpm, 90分間の条件で実施）。固液分離後の液相は、0.45 μ mのメンブレンフィルターによるろ過および分画分子量10,000の限外ろ過フィルターを用いた限外ろ過を行い、溶存成分の分析を実施。
- ⑨ ⑧で固液分離した固相については、2.2項で述べる固相分析を実施

2.2 分析方法

試験後の試料に対しては、試験後の溶液状態を把握するための溶液分析、スメクタイトの鉱物学的な変化の有無を調べるための試験後固相に対する各種の測定・分析を行った。固相試料に対しては、陽イオン交換容量(CEC)測定、層間イオン分析、X線回折(XRD)分析(不定方位分析、定方位分析、湿度制御下での定方位分析)、走査型電子顕微鏡(SEM)／エネルギー分散型X線分光器(EDS)による観察・分析および透過型電子顕微鏡(TEM)／エネルギー分散型X線分光器(EDS)による観察・分析を実施した。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。

(1) 溶液分析

当時の試験担当者らのメモによれば、試験試料調整(固液混合)後、約10分間攪拌し、その後の溶液を分析に供していた。分析方法についての詳細は不明であるが、分析項目は、Na, K, Ca, Mg, Fe, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻であった。

一方、試験後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(pH3~4)にし、溶液分析用の試料に供した。分析項目は、Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Si, Cl⁻, SO₄²⁻およびHCO₃⁻である。このうち、Ca, Mg, Fe, AlおよびSiについては、ICP発光分析法(パーキン・エルマ製OPTIMA 3300XL型)により測定した。NaおよびKについては、原子吸光法(日立製Z-8100型)により分析した。陰イオンについては、イオンクロマトグラフ法で分析した。なお、これらの分析は、日立協和(株)において実施した。

(2) CEC 測定／陽イオン分析

試験後試料に含まれるベントナイトの CEC を以下の手順により測定した。この測定手順は、日本ベントナイト工業会標準試験方法 JBAS-106-77⁷⁾ に準拠したものである。測定の際に用いられた装置の略図を参考までに図 2 に示す。固相試料を取り出す際には、遠心分離管の底に落ちている鉄粉をベントナイトと一緒に取らない様に注意して行った。なお、本測定は、クミニネ工業 (株) において実施した。

- ① 試料と混合させる海砂に含まれる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。その後、6N の塩酸を加えて約 1 時間煮沸。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。洗浄水から、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℃ の恒温槽で 8 時間以上乾燥
- ② 上記①の操作を行った海砂と試料を混合 (海砂は試料に対して 10 倍程度の量)
- ③ 浸出管 B (図 2 参照) の最下部に少量の石英ウールを平らに充填。その上に乳化ろ紙を 3～5mm 程度の厚さに詰める。乳化ろ紙の上に、②で混合した海砂と CEC 測定対象試料を充填
- 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ずつ入れ、試料中に完全に浸透後、浸出管 B を装置にセットし、洗浄液容器 A (図 2 参照) 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、洗浄液容器 A のコックを調節して流下
- ⑤ 受器 C (図 2 参照) の流下した溶液中の陽イオン (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) を分析
- ⑥ 洗浄液容器 A を十分に水洗後、洗浄液容器 A に 50ml の 80% エチルアルコールを加えて流下させ、試料を洗浄
- ⑦ 洗浄液容器 A と受器 C を十分に水洗後、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、試料中のアンモニウムイオンをカリウムイオンと交換
- ⑧ 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動。ケルダール法に従い、アンモニアを蒸留。蒸留したアンモニアは、一定量の 0.1N 硫酸に受け、過剰な硫酸を 0.1N 水酸化ナトリウム溶液で滴定。同時に、アンモニウムイオンを含まない受器 C のブランク測定を実施
- ⑨ 次式により算出した値の少数第一位までを乾燥試料 100g 当たりの CEC (meq/100g) として導出

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

ここで、

A : ブランク測定に要した 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は 2 とし、その平均値を求めた。

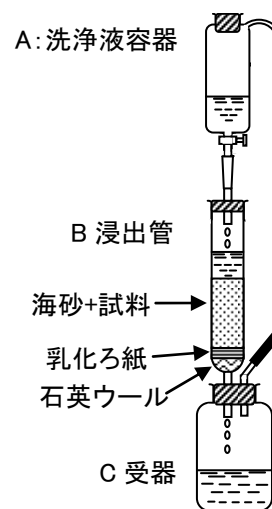


図 2: CEC 分析装置の概略図

(3) XRD 分析

試験後のベントナイト試料を用い、試験後に新たな結晶性鉱物の生成が認められるか、また試験後のベントナイトが試験前と同様に粘土鉱物としての特性である層状構造を有しているかどうかを確認するため、X線回折分析装置（リガク製、RINT2100）を用い、不定方位分析、定方位分析を行った。また、湿度制御条件下において、試験後ベントナイトの定方位分析を行い、湿度変化に伴う試験後ベントナイトの底面間隔の変化の状況を調べた。これらX線回折分析装置での分析にあたっては、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、粉碎した試料を用いた。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った。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。

① 不定方位分析

雰囲気制御グローブボックス内で試料を粉碎し、その後、雰囲気制御セルを使用し、試料を大気と接触させない状態にし、XRD 分析を行った。

② 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、試料の懸濁部分を反射試料板の上に薄く延ばし、一昼夜自然乾燥させた。その後、雰囲気制御セルを使用し、試料を大気と接触させない状態にし、XRD 分析を行った。また、上述したような方法で作成した試料に対し、20%のエチレングリコール溶液を1~2滴ほど滴下した（エチレングリコール処理）試料も作成し、同様に XRD 分析を実施した。試験後の試料にスメクタイトが残存している場合、エチレングリコール処理を行った定方位試料では、底面間隔が広がるため、非膨潤性の鉱物への変化の有無を推定することが可能である。

③ 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、試料の懸濁部分を反射試料板の上に薄く延ばし、一昼夜自然乾燥させた。その後、窒素ガスを常時注入し湿度制御が可能な湿度制御度セルを使用し、湿度 0%~100%に変化させ、湿度を 10%変化させる度に XRD 分析を行った。これにより、定方位試料中に含まれるベントナイトの底面間隔の相対湿度依存性を調べた。

(4) SEM 観察/EDS 分析

試験後の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に関する情報を得るため、SEM 観察/EDS 分析を実施した。以下に観察・分析方法についてまとめる。

試験後試料の固相を雰囲気制御グローブボックス内において自然乾燥させ、メノウ乳鉢で粒状感が無くなるまで粉碎した。粉碎した試料を両面テープの片面を貼り付けてある試料ホルダーの上に載せた後、グローブボックスから取り出し、SEM 観察/EDS 分析を実施した。分析にあたっては、明石製の SEM（明石 ISI-DS130）および PHILIPS 製の EDS（PV9100）を用い、加速電圧 15KV 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。なお、試験前後での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を比較するため、クニピアFのSEM観察/EDS分析も実施した。

(5) TEM 観察/EDS 分析

(4)で観察・分析を行った試料に対し、より微細なスケールで、試料の表面状態や元素分布の状態に関する情報を得るため、TEM 観察/EDS 分析も行った。以下に分析方法についてまとめる。

試験後試料の固相を雰囲気制御グローブボックス内において自然乾燥させ、メノウ乳鉢で粒状感が無くなるまで粉碎した。その後、粉碎した試料を多量の蒸留水中で分散させた。この分散溶液の上澄み部分をスポイトで分取し、エポキシ樹脂製のベース上に滴下、乾燥させた。その上にエポキシ樹脂を重ねて、試料を埋め込んだ。エポキシ樹脂の硬化後、グローブボックスから取り出し、硬化を加速させるため、60℃の恒温槽中で一昼夜乾燥させた。エポキシ樹脂に埋め込まれた試料は、ウルトラマイクロトーム (Leica 製 ULTRACUT UCT) を用いてTEM 観察用の薄片試料とした。薄片試料は、日本電子製 TEM (JEM-4010) およびオックスフォード製 EDS (Links ISIS) を用い、加速電圧 400KV で観察・分析を行った。

3. 試験結果

3. 1 試験後試料の概観

試験容器開封後の試料の概観を図3のa)に示す。ほとんどの部分は薄い灰色を呈しているが、中央部分には若干茶色を呈した部分が確認された。この試験後試料を遠心分離したところ、図3のb)に示すように、上部にはやや緑色を帯びた薄いゲル状の層が確認され、一方、下部にはやや灰色を帯びたゲル状の層に分離された。そこで、それぞれの層の部分を分取し、雰囲気制御グローブボックス中で自然乾燥させ、その後、メノウ乳鉢で粉砕した。粉砕後の各試料の概観を図3のc)およびd)に示す。遠心管の上部に認められたやや緑色を帯びた薄いゲル層の部分は、粉末状態にすると、灰緑色を呈した（以下、「灰緑色試料」と称す）。一方、遠心管の下部に認められた灰色を帯びたゲル層の部分は、粉末状態では灰黒色を呈した（以下、「灰黒色試料」と称す）。試験後の固相試料は鉄粉とベントナイト粉が混合した試料であることから、遠心分離により相対的に重い鉄粉が下部に溜まり、試料の色がより黒色を帯びたものになったと推察された。

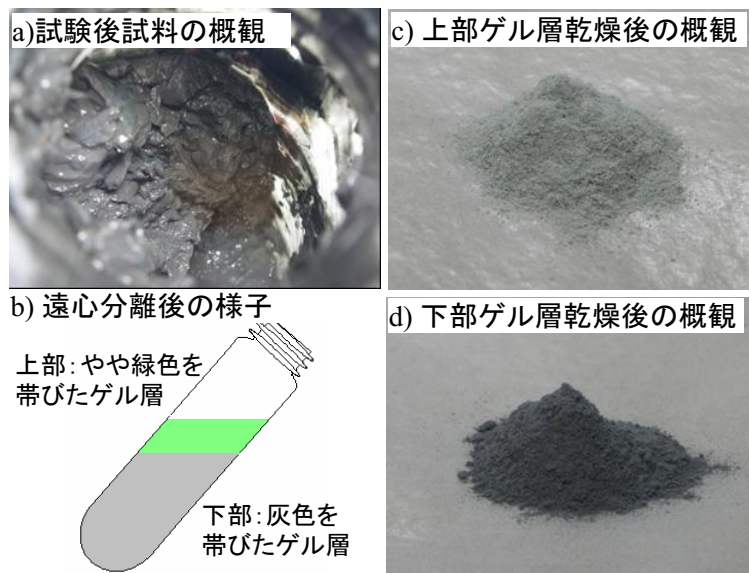


図3 試験後試料の状況

3. 2 試験後溶液の分析結果

表1に試験後溶液の分析結果を示す。表1には参考のため、試験前試料（鉄粉、ベントナイト：クニピアFおよび蒸留水を混合し、約10分間程度攪拌後の状態）のpH・Eh測定結果およびクニピアF-蒸留水反応試験（固液比=10 g/L, 169日）後の溶液分析結果⁸⁾も示した。試験前試料のpHは、クニピアF-蒸留水反応試験の試験後のpHとほぼ同程度の値を示していた。一方、試験後溶液では、pHは11.5程度まで上昇し、Ehは-284 (mV vs. SHE)まで低下した。溶存成分について、試験後溶液とクニピアF-蒸留水反応試験の試験後溶液を比較してみると、前者の場合の方がNa, ClおよびSO₄濃度で、後者の場合に比べてやや濃度が高いが、それ以外の成分については、両者の間にそれほど違いは認められない。試験後溶液中のNa, ClおよびSO₄は、主にベントナイトに含まれる可溶性塩の溶解によると考えられ、これらの濃度の違いは、両試験における固液比

の違い（鉄-ベントナイト反応試験におけるベントナイトと蒸留水の固液比は 100 g/L であり、クニピア F-蒸留水反応試験の固液比に比べて 10 倍程度、固液比が大きい）を反映しているためと推定された。

表 1 試験後溶液の分析結果

試料番号	試料名	pH	Eh (mV)	Na (mol/L)	Ca (mol/L)	K (mol/L)	Si (mol/L)	Al (mol/L)	Fe (mol/L)	Mg (mol/L)	Cl (mol/L)	SO ₄ (mol/L)	HCO ₃ (mol/L)
1	試験前試料	10.07	189	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	試験後試料	11.47	-284	1.97E-02	2.11E-05	5.50E-05	3.58E-04	9.31E-05	6.09E-05	D.L.	2.05E-03	3.60E-03	2.89E-04
3	クニピアF	10.05	—	2.66E-03	1.70E-05	6.14E-05	4.45E-04	5.93E-05	—	D.L.	2.62E-04	3.81E-04	—

*:D.L.(検出限界以下)

** :Feの分析結果は、試験後の溶液をpH 3~4に調整した溶液を測定したもの。pH調整をしない場合は、9.29E-6 (mol/L)であった。

3. 3 試験後固相の CEC 測定および陽イオン分析結果

表 2 に試験後固相（灰黒色試料）の CEC 測定および陽イオン分析結果を示す。表 2 には比較のため、クニピア F に対する報告値⁹⁾も示した。試験後固相の CEC 測定の結果、測定値はクニピア F の CEC の 1/2 以下の値となった。3.1 項で述べたように、灰黒色試料には、ベントナイトだけでなく、鉄粉も混合していると考えられるため、この試料に混合している鉄の量を概略的に見積もることとした。試験条件を考慮すると、鉄とベントナイトは、1:1 の重量比で混合されていることから、理想的には灰黒色試料には 50 wt%の鉄が含まれると想定される。これを確かめるため、灰黒色試料に蒸留水を加え、鉄を沈降させるとともに、上澄みに分散したベントナイトを除去する作業を繰り返し、灰黒色試料に含有される鉄の量を求めた。その結果、約 42 wt%の鉄が含まれていた。そこで、灰黒色試料の CEC 測定値は、灰黒色試料 100 g のうち試料に含有される約 58 wt% のスメクタイトに起因するものと考え、スメクタイト 100 g 当たりの値に換算した。換算された値は、クニピア F の CEC よりやや小さいものの、CEC 測定上の誤差 (5~10%) を考慮すると、ほとんど差異は無いと考えられる。同様に、層間から浸出させた陽イオンの分析結果についても、各イオンについて換算を試みた。CEC の場合と同様に、灰黒色試料から浸出した陽イオンの合計値は、測定上の誤算を考慮すれば、クニピア F とほとんど差異がないか、ややクニピア F の合計値より小さい程度である。今回は、Fe イオンの分析を行っていないため、層間にどの程度の Fe²⁺イオンが置換したかは不明であるが、CEC の測定結果と陽イオン分析結果を併せて検討してみても、Fe²⁺イオンによる層間イオンの置換は、それほど多くは無いと推察される。

表 2 試験後固相の CEC 測定および陽イオン分析結果

試料名	灰黒色試料 (測定値)	灰黒色試料 (換算値)	クニピア F
浸出陽イオン [meq/100g]	Na ⁺	55.4	95.5
	K ⁺	1.8	3.1
	Mg ²⁺	2.3	4.0
	Ca ²⁺	11.6	20.0
	Total	71.1	122.6
陽イオン交換容量 [meq/100g]	64.8	111.7	116.5

3. 4 試験後固相の XRD 分析結果

(1) 不定方位分析結果

灰緑色および灰黒色試料に対する XRD による不定方位分析結果を図4および図5に示す。また、比較用として出発物質であるクニピア F の不定方位分析結果を図6に示す。図6に認められる X 線のピークは、クニピア F の主成分であるスメクタイトのピークを示している。

図4・図5と図6を比較すると、図4と図6では、X 線のピークの位置がほとんど同じであることがわかる。一方、図5と図6では、図5の 44.7° 、 65.1° および 82.5° 付近に図6では認められないピークがある。これらは、金属鉄の X 線のピークに相当する。したがって、灰緑色および灰黒色試料ともに、出発物質であるクニピア F に含まれるスメクタイトが残存しており、灰黒色試料には鉄粉が混在していると考えられる。

また、図6の 62° 付近の X 線のピークは、スメクタイトの d(060)面に相当する。同様なピークは、図4および図5でも認められる。d(060)面は、2-八面体スメクタイトで $1.49\sim 1.50\text{ \AA}$ 、3-八面体スメクタイトで $1.52\sim 1.54\text{ \AA}$ である¹⁰⁾。図4および図5で認められた d(060)面は、いずれも 1.5 \AA であることから、これらは試験前のクニピア F と同様に、2-八面体スメクタイトの特徴を有していることがわかる。

(2) 定方位分析結果

灰緑色および灰黒色試料に対する XRD による定方位分析結果を図7および図8に示す。また、比較用として出発物質であるクニピア F の定方位分析結果を図9に示す。

図9の 7.0° 付近 (12.6 \AA) に、スメクタイトの d(010)面に相当する X 線のピークが認められる。同様なピークは、図7および図8にも認められる。スメクタイト (モンモリロナイト) の底面間隔は、通常、風乾状態 (湿度 60%前後) では、Na 型で 13 \AA 程度、Ca 型や Mg 型で 15 \AA 程度であると考えられている¹¹⁾。したがって、灰緑色および灰黒色試料に含まれるスメクタイトは、出発物質であるクニピア F に含まれるスメクタイトと同様に Na 型である可能性が示唆される。そこで、これら試験後試料が試験前のスメクタイトと同様な膨潤性を示すかどうか、エチレングリコール (EG) 処理を行った定方位試料をもとに、XRD 分析を行った。その結果を図10および図11に示す。図10および図11に示されるように、エチレングリコール処理を行った試料では、 7.0° 付近 (12.5 \AA) に認められた d(001)面のピークが 5.2° 付近 (17 \AA) にシフトしている。鉄とスメクタイトが反応した場合、高温条件ではスメクタイトのクロライト化が想定されるが、スメクタイトとクロライトの混合層粘土鉱物の場合、クロライトの混合割合が多くなるにしたがい、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があることが確認されている¹²⁾。今回の試験後試料は、エチレングリコール処理後のスメクタイトの底面間隔 (約 17 \AA) とほぼ同じであり、クロライト化は生じていないと推察された。

なお、図8の灰黒色試料の定方位分析結果では、図7の灰緑色試料では認められない小さなピークが 12° 付近 (7.3 \AA) に確認された。(1)の不定方位分析結果から、灰黒色試料には、試験で用いた鉄粉が混在していると考えられたため、鉄の腐食生成物の可能性が挙げられた。ピークの位置から推定される腐食生成物の候補としては、針鉄鉱および赤金鉱であった。

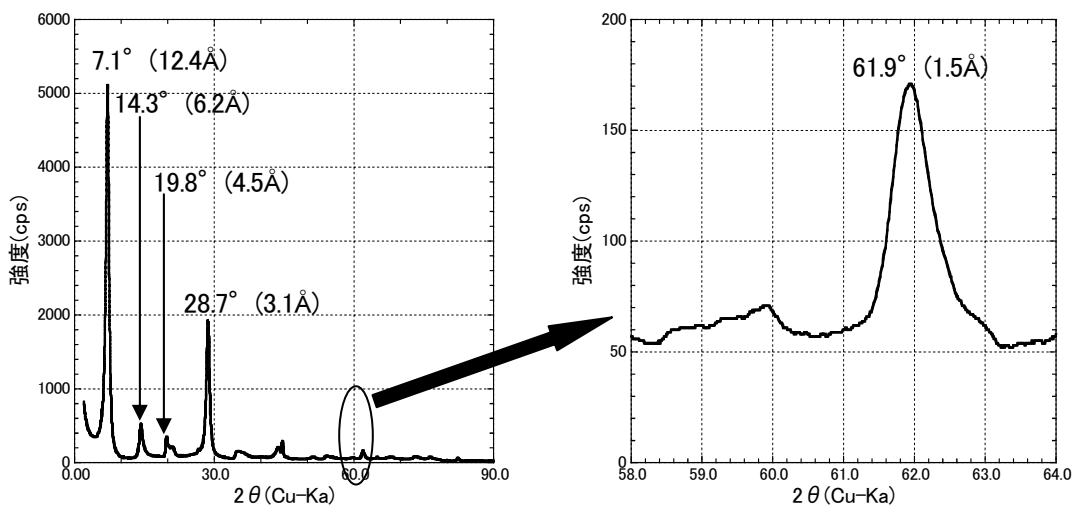


図4 灰緑色試料の不定方位分析結果

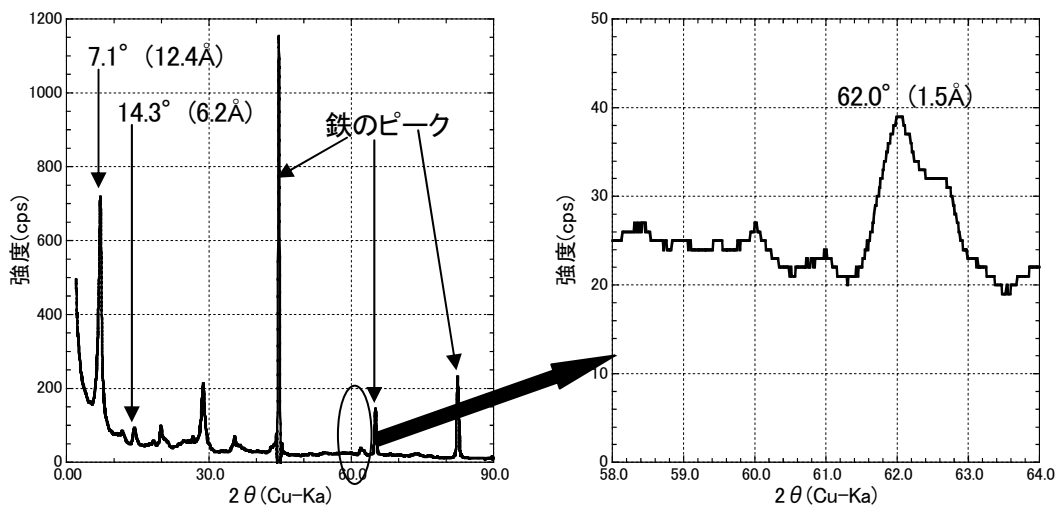


図5 灰黒色試料の不定方位分析結果

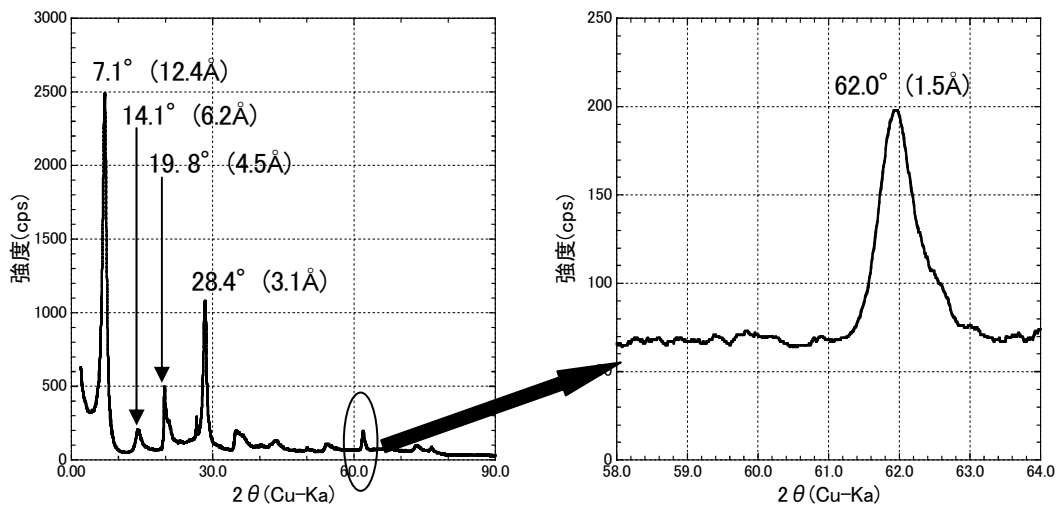


図6 クニピアFの不定方位分析結果

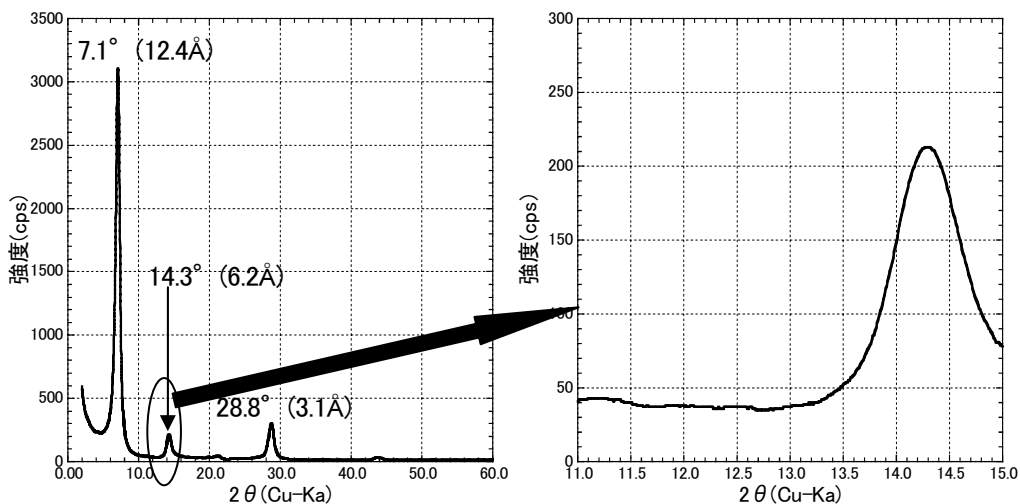


図7 灰緑色試料の定方位分析結果

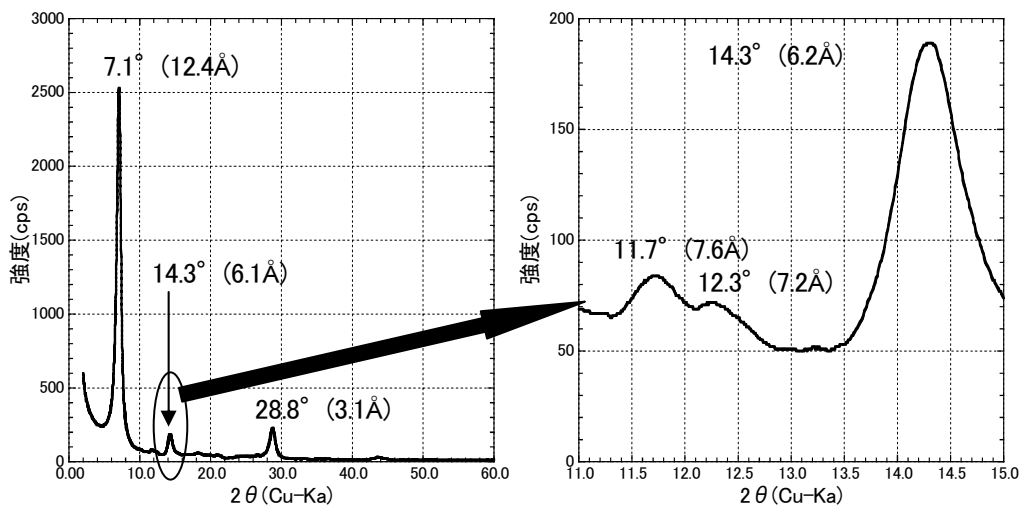


図8 灰黒色試料の定方位分析結果

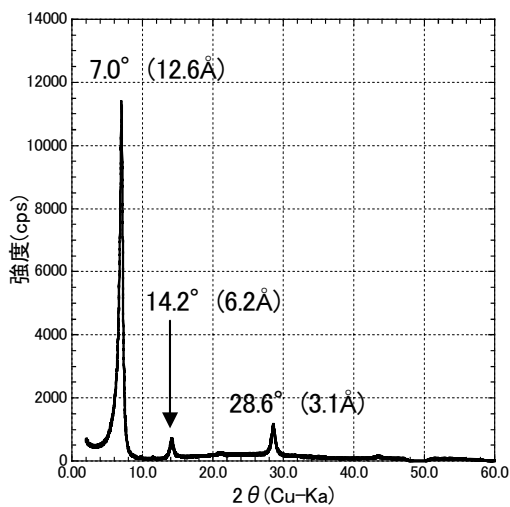


図9 クニピアFの定方位測定結果

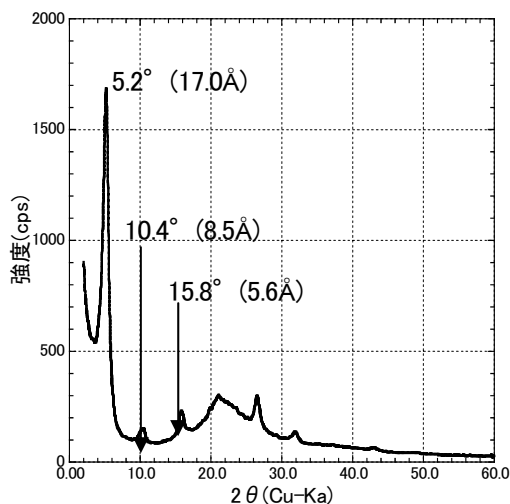


図 10 灰緑色試料の定方位分析結果 (EG 処理後)

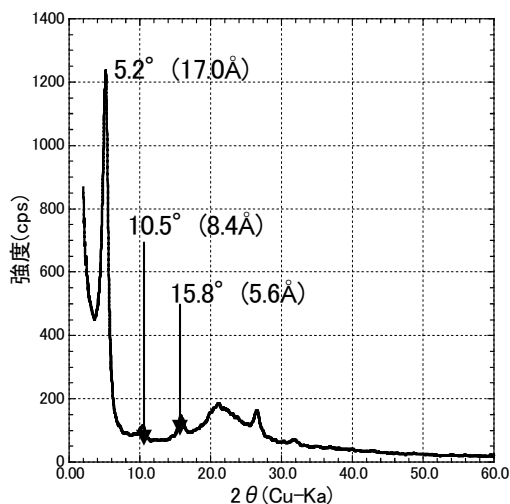


図 11 灰黒色試料の定方位分析結果 (EG 処理後)

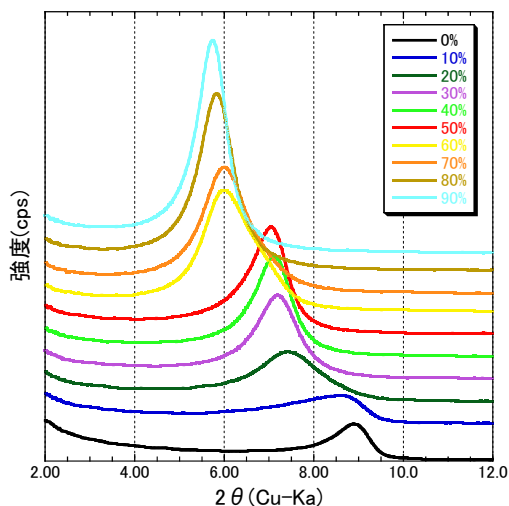


図 12 灰緑色試料の湿度制御分析結果および相対湿度に対する d(001)底面間隔の変化

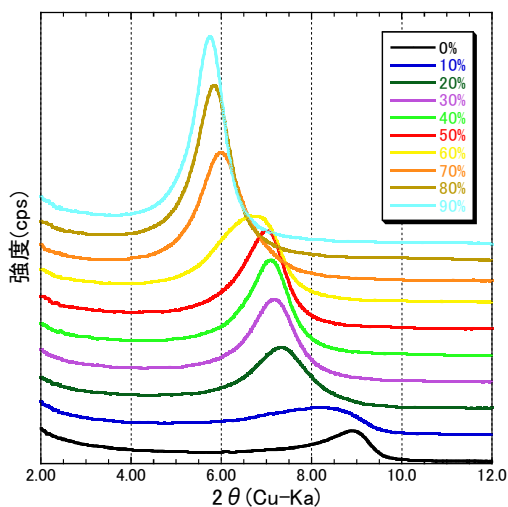
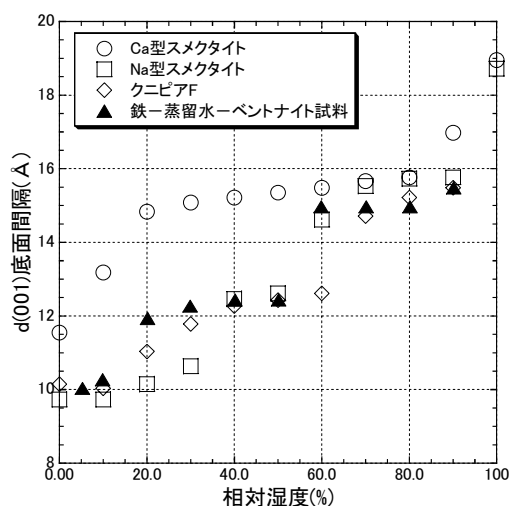
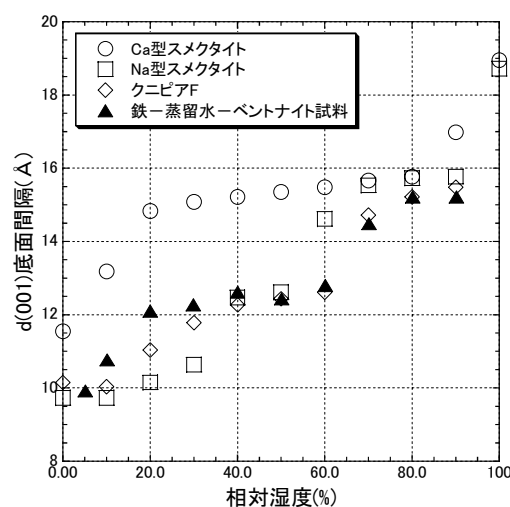


図 13 灰黒色試料の湿度制御分析結果および相対湿度に対する d(001)底面間隔の変化



(3) 湿度制御分析結果

灰緑色および灰黒色試料に対する XRD による湿度制御下での定方位分析結果およびそれらの結果を相対湿度に対する $d(001)$ 底面間隔の変化として表したものを図 12 および図 13 に示す。相対湿度と $d(001)$ 底面間隔の変化の関係図では、湿度制御下における灰緑色および灰黒色試料の分析結果とともに、出発物質であるクニピア F の分析結果および Ca 型モンモリロナイト・Na 型モンモリロナイトの分析結果¹³⁾についても比較のために示してある。図 12 および図 13 からわかるように、灰緑色および灰黒色試料ともに、底面間隔の変化の湿度依存性は、クニピア F の場合とほぼ同じであった。この結果は、(2) の定方位分析結果とも調和的であり、試験後試料には、出発物質である Na 型スメクタイトが残存していること示している。

3. 5 試験後固相の SEM 観察/EDS 分析結果

灰緑色および灰黒色試料に対する SEM 観察および EDS 分析結果を図 14 および図 15 に示す。SEM 観察の結果に基づけば、試料の表面状態は、両試料ともに同様なフレーク状の粒子の集合体からなるように見える。このような表面形態は、スメクタイトの SEM 観察像に類似している。一方、EDS による分析結果では、粘土鉱物の主な構成成分である Si, Al, Na, Mg 以外の元素として Fe のピークが認められる。灰緑色試料では Fe の小さいピークが認められるが、灰黒色試料ではより大きくなり、灰黒色試料の方が灰緑色試料の試料に比べて試験で用いた鉄粉の混合割合（残存の程度）が大きいと推定される。

3. 6 試験後固相の TEM 観察/EDS 分析結果

灰緑色試料を対象に TEM 観察および EDS 分析を行った。その結果を図 16 および図 17 に示す。また、比較のためクニピア F の TEM 像を図 18 に示した。図 16 の灰緑色試料の TEM 像では、図 18 のクニピア F の TEM 像と同様な粘土鉱物に特徴的な層状構造が確認される。また、図 17 の EDS 分析の結果は、SEM 観察の際の EDS 分析の結果と同様であり、粘土鉱物の構成成分 (Si, Al) と付随する Fe のピークが測定された。3.4 項の XRD 分析により、試験後固層は、出発物質であるクニピア F とほぼ同様であると推察されていたが、この推察は TEM 観察の結果からも支持された。

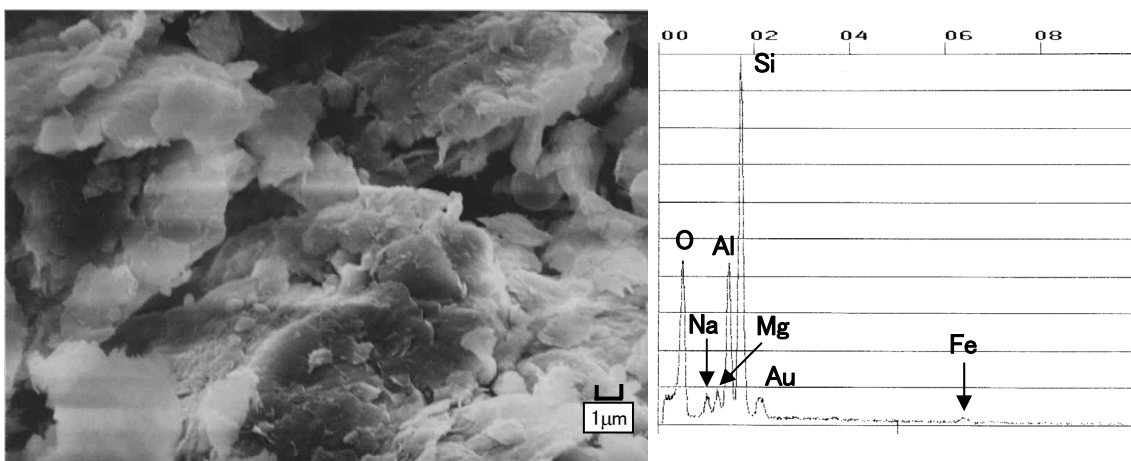


図 14 灰緑色試料の SEM 観察/EDS 分析結果

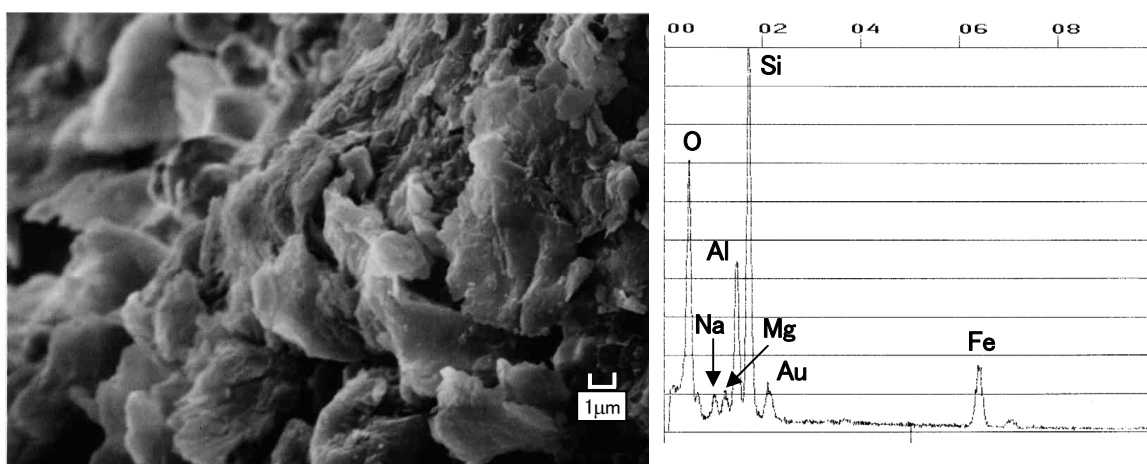


図 15 灰黒色試料の SEM 観察/EDS 分析結果

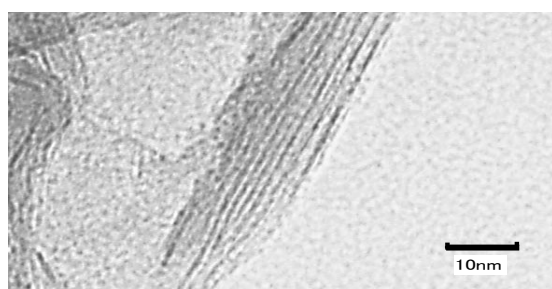


図 16 灰緑色試料の TEM 観察結果

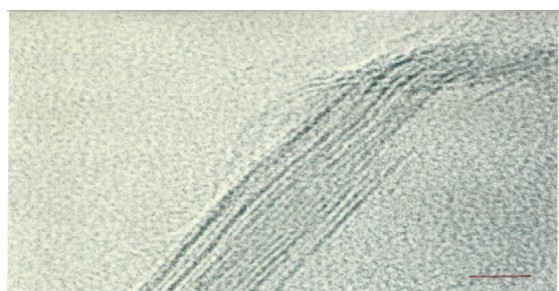


図 18 クニピア F の TEM 観察結果

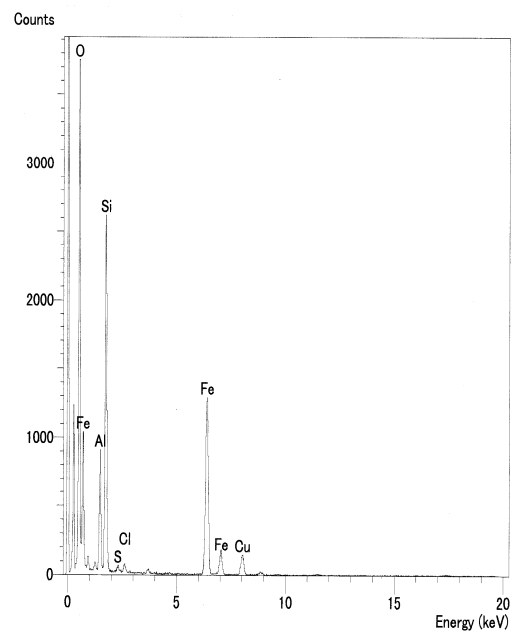


図 17 灰緑色試料の TEM/EDS 分析結果

4. 考察

3.の「試験結果」で述べたように、鉄粉とベントナイト（クニピア F）を重量比 1 の割合で混合し、蒸留水中、室温条件で 10 年以上反応した試料を対象に、試験後の固相に対し、固相を同定するための各種分析を行った。その結果、試験後もクニピア F の主成分である Na 型スメクタイトは残存しており、今回の分析結果では、Na 型スメクタイトの Fe 型化や非膨潤性粘土鉱物への変化は示唆されなかった。

一方、これまでに諸外国で実施されている鉄とスメクタイトの相互作用に関する研究では、温度、試験期間、溶液組成、鉄／粘土比、液／固比、ベントナイトの種類など、試験条件が本分析対象の試料と異なるものの、スメクタイトの変質（緑泥石や蛇紋石のような非膨潤性粘土鉱物への変化）を報じている例もある。その中では、このようなスメクタイトの変質が生じる要因やメカニズムについての推定がなされている。

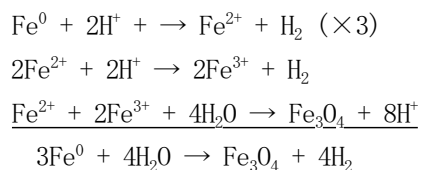
ここでは、鉄とスメクタイトの相互作用に伴うスメクタイトの変質に関わるこれまでの知見（変質要因・メカニズムに関する推定）をもとに、本分析により得られた結果を解釈するための考察を試みた。

4. 1 鉄共存下でのスメクタイトの変質に関わるメカニズム

鉄共存下でのスメクタイトの変質に関しては、たとえば、Lantenois らが提案するモデルに基づくメカニズムが挙げられる³⁾。

Lantenois らは、天然および人工のスメクタイトを用いて、鉄粉（金属鉄）共存下、80℃、鉄／粘土重量比 1 の条件で、蒸留水中で 45 日間反応させた。その結果、天然のスメクタイト（SWy-2: 二八面体スメクタイト）では、その 50%程度が destabilization（不安定化）し、鉄に富むフィロ珪酸塩鉱物が新たに生成した。また、初期溶液の pH を HCl や NaOH を添加することで調整し（pH = 6, 8, 10 および 12）、スメクタイトの不安定化における pH の影響についても調査した。調査の結果、pH 6 の条件では、鉄の腐食生成物として磁鉄鉱が生じるものの、スメクタイトの不安定化は認められなかった。一方、pH 8 以上の場合、いずれのケースでもスメクタイトの 50%程度が不安定化した。これらの試験結果から、Lantenois らは、以下のような反応が生じたと推定した。

[pH : 弱酸性～中性]



pH が弱酸性～中性の領域では、鉄は H⁺（プロトン）との反応により酸化され、磁鉄鉱が生じ、水素ガスが発生する。

[pH : アルカリ性, pH > 7]

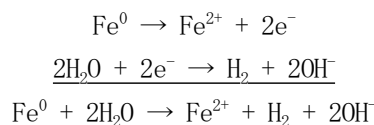


pH がアルカリ性の領域では、鉄は粘土の変質に寄与し、スメクタイトの不安定化を引き起こす要因となる。鉄が粘土の変質に具体的にどのように寄与しているかは、二八面体中の Fe³⁺の割合が異なるスメクタイトを用いた変質試験の結果（Fe³⁺の割合の多い方が不安定化し易い）等も参考に、以下のような反応プロセスを想定している。

- ① スメクタイト端面における脱プロトン化：溶液が中性～アルカリ性の条件では、結晶端面において、 $\text{Fe}^{3+}\text{-OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{-O}^- + \text{H}^+$ とプロトンの解離が生じる。
- ② プロトンによる鉄の酸化：①の反応で生じたプロトンと鉄が反応し、鉄が酸化される（たとえば、 $\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ のような反応）。
- ③ スメクタイト構造中の Fe^{3+} の還元：②の反応で生じた Fe^{2+} がスメクタイト端面に収着するとともに、二八面体中に存在する Fe^{3+} に e^- を与えて還元させる（部分的に三八面体が形成）。これにともない、粘土粒子表面での負電荷量が増す。
- ④ 層間への溶液中の Fe^{2+} の移行：③の反応で生じた表面負電荷量の増加を打ち消すように、溶液中の Fe^{2+} がスメクタイト層間に移行する。これにともない、 Na^+ と Fe^{2+} のイオン交換反応も一部生じる。層間に移行した Fe^{2+} は、さらに、表面負電荷量の増加を打ち消すように八面体中に移行する。
- ⑤ 二八面体および三八面体部分の混在によるスメクタイトの不安定化：④までのプロセスにより、二八面体および三八面体部分が混在し、2:1 型のフィロケイ酸塩の不安定化を引き起こす。二八面体および三八面体部分の混在は、1:1 型のフィロケイ酸塩では報告例が多いが、2:1 型の場合は非常に限られている¹⁴⁾。

上述したモデルは、スメクタイト表面で生じた鉄との相互作用とそれに引き続くスメクタイト中での Fe^{2+} による化学反応に基づいたものであり、基本的にスメクタイト自体の溶解は考慮されていない。

一方、アルカリ性の環境下では、中性の場合に比べると一般に鉱物の溶解は促進される。そのため、スメクタイトの溶解がスメクタイトの不安定化を促進し、鉄が共存することで、鉄に富む新たなフィロケイ酸塩鉱物を生成する可能性も考えられる。水溶液中での鉄の腐食反応は、たとえば、以下のようなアノード反応（金属の溶解反応）とカソード反応（環境中の酸化性物質の還元反応）のバランスにより進行し、溶液の pH を上昇させることが想定される。



上記の反応は、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の沈殿により pH の上昇が抑制されると考えられるが、鉄の溶解に伴い生じた Fe^{2+} が他の反応（スメクタイトへの収着、イオン交換反応、鉄酸化物や鉄含有フィロケイ酸塩の沈殿等）により消費されると、pH の上昇は抑制されず、鉄の溶解も促進されると予想されている¹⁵⁾。したがって、鉄の腐食反応に伴う溶液の pH 上昇がスメクタイトの溶解を促進し、それに伴い溶出した Si, Al 等が鉄の腐食により溶出した Fe^{2+} とともにゲル状の生成物 (SiAlFe gels) を形成し、沈殿する可能性があることも指摘されている⁴⁾。沈殿した Si-Al-Fe gels は、時間の経過とともに、より安定な相（鉄に富むフィロケイ酸塩鉱物）に変遷してゆくことも考えられる。

4. 2 試験後溶液の分析結果に基づく変質生成物の熱力学的検討

3. の「試験結果」で述べたように、今回の分析結果では、Na 型スメクタイトの Fe 型化や非膨潤性粘土鉱物への変化は示唆されなかった。このような分析結果が得られた理由について、試験後溶液の分析結果をもとに、熱力学的な検討を試みた。

鉄とスメクタイトの相互作用に伴うスメクタイトの変質に関する熱力学的な検討は、たとえば Wilson らにより行われている⁶⁾。Wilson らは、変質生成物として想定される幾つかの粘土鉱物 (2:1

型粘土鉱物としてノントロナイト・サポナイト・シャモサイト等, 1:1 型粘土鉱物としてバーチェリン・アメサイト等)を選定するとともに, それらの熱力学データを実験値あるいは化学組成や結晶構造等を考慮し理論的に算出した値をもとに整備した。これら変質生成物として想定される粘土鉱物の熱力学データをもとに相平衡図を作成し, 試験後溶液の分析結果をプロットすることで, 試験後溶液に対する変質生成物の熱力学的安定性を検討した。今回も Wilson らが整備した変質生成物として想定される粘土鉱物の熱力学データを用い, 同様な検討を行った。

検討にあたっては, まず, このような溶液組成に基づいた変質生成物の熱力学的安定性に関する検討の妥当性を確認するため, Combarieu らが行った高温 (90°C) での鉄と粘土 (泥質岩) の相互作用に関わる実験結果¹⁵⁾を用いた検討を実施した。Combarieu らの実験では, 試験前の泥質岩に含まれる粘土鉱物 (イライト, イライト/スメクタイト混合層) は, 試験後, 鉄に富む蛇紋石族の粘土鉱物 (クロンステダイト, オディナイト, バーチェリン等) もしくは緑泥石状の鉱物に変化したことが XRD 分析により示唆された。そこで, 試験後溶液の分析結果をもとに, この溶液がどのような鉱物の安定領域に位置するか, 変質物として生成可能性のある鉱物の相平衡図にプロットして検討した。

相平衡図としては, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系 ($\log a_{\text{SiO}_2} = -4.12$), 90°Cにおける鉱物の相平衡図を Geochemists' Workbench (GWB)¹⁶⁾の Act モジュールおよび GWB に付随する熱力学データベース (thermo.dat) に Wilson らが求めた変質生成物として想定される粘土鉱物の熱力学データを追加したデータベースを用いて作成し, 試験後溶液のデータをプロットした。なお, 試験後溶液のデータをもとに各成分の活量 (activity) を算出するにあたっては, GWB の SpecE8 モジュールを用いた。その結果, 図 19 に示すように, 試験後溶液は蛇紋石族の鉱物の一つであるバーチェリンの安定領域にプロットされ (試験後溶液の pH および Fe, Si, Al の活量は, 熱力学的にはバーチェリンと共存可能な条件にある), 試験後の固相として同定された鉱物と整合的な結果となった。したがって, この場合, 試験後の溶液組成に基づいた変質生成物の熱力学的安定性の検討は妥当なものであると考えられる。

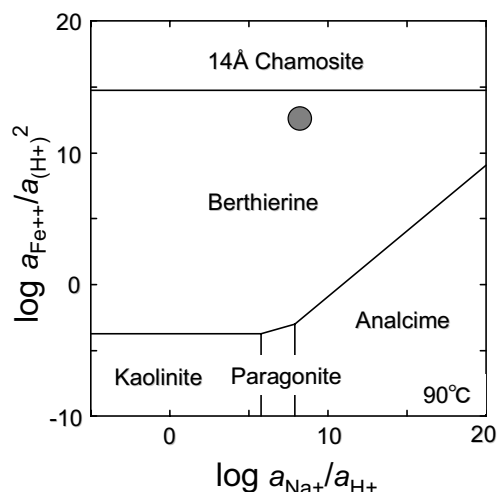


図 19 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系での相平衡図の例 (その 1)
(図中の丸印は, Combarieu らの試験後溶液データを示す)

次に、今回の分析結果をもとに同様な検討を試みた。相平衡図の作成および各成分の活量の算出は上述したケースと同様である。ただし、温度については、室温（25℃と仮定）条件とし、Siの活量は溶液の分析結果（ $\log a_{\text{SiO}_2} = -5.26$ ）をもとに計算した。図20に試験後溶液データの相平衡図へのプロットの結果を示す。図20の左図に示すように、試験後溶液は、Na型スメクタイトとバーチェリンの境界付近にプロットされた。また、Na型スメクタイトを考慮しない場合は、Fe型スメクタイトとバーチェリンの境界付近にプロットされた（図20の右図）。試験後溶液のpHおよびFe, Si, Alの活量は、熱力学的にはバーチェリンと共存可能な条件にあるものの、試験後の固相としては同定されていないことから、一つの可能性として変質物の生成速度の影響が示唆される。たとえば、Perronnetらは、鉄共存下でのスメクタイトの変質過程において、中間生成物としてSiAlFeゲルが生成し、その後、より安定な固相（たとえばバーチェリン等）に変遷していくことを示唆している⁴⁾。今回の分析試料は、Combarieuらの試料に比べて試験温度が低いことから、試験後固相のXRD分析等では確認されていないが、このようなゲル層の生成可能性も考えられる。

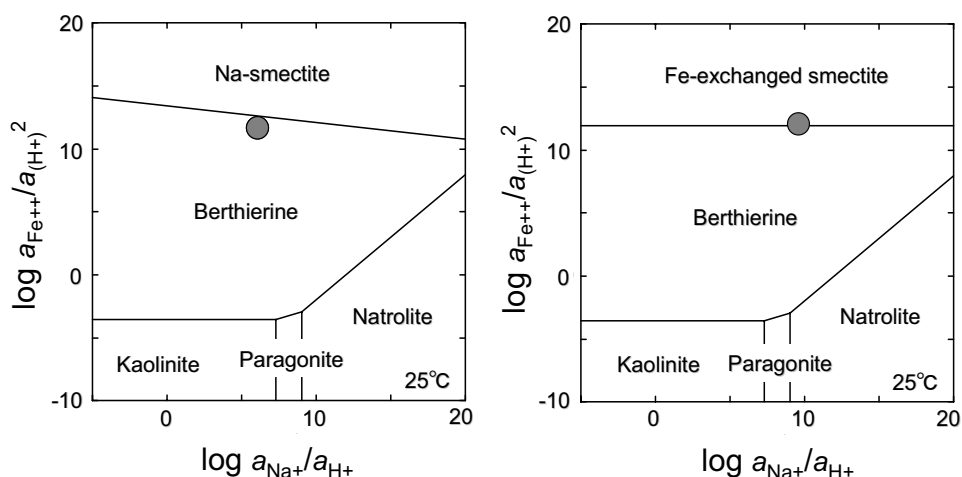


図20 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系での相平衡図の例（その2）
（図中の丸印は、今回の試験後溶液データを示す）

また、今回の分析（湿度制御条件でのXRD分析）結果では、Na型スメクタイトの残存が示唆され、Na型スメクタイトのFe型化も推定されなかった。一方、同様な試験条件で、試験期間6年程度の場合、試験後の固相の一部には、Na型スメクタイトのFe型化を示唆する結果が得られている²⁾。このような試験結果の相違には、試験方法（基本的に反応試料は静置されていたため、試料の混合・反応状態が常に均一に維持され続けていたかどうか不明）や分析方法（仮に反応が不均一に生じていた場合、反応不十分な部分を分析している可能性がある）の違いによる影響も否めないが、その他に考えられる要因として、固相と接する溶液組成の違いが挙げられる。試験期間6年程度および10年程度の試験後試料では、両試料ともに、試験後溶液のpHは試験前に比べ上昇し、前者はpH 10.5程度、後者はpH 11.5程度と、pHで1程度の違いが生じた。図21に示すように、 Fe^{2+} の溶解度は、pHの上昇に伴い減少することから、後者の方が前者に比べて、固相と接する溶液中の Fe^{2+} 濃度が低く、Na型スメクタイトのFe型化が妨げられた可能性も考えられる。

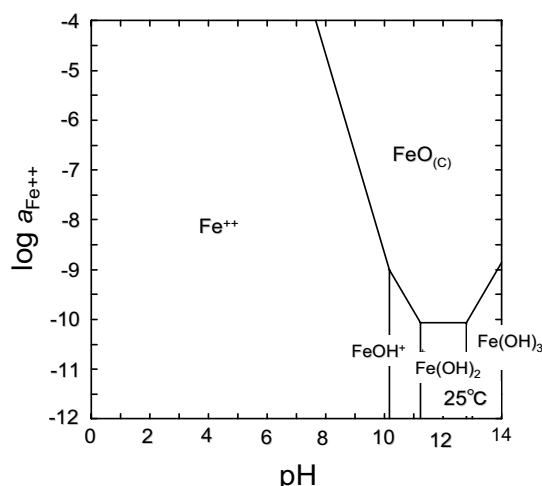


図 21 Fe の溶解度の pH 依存性 (25°C の場合)

以上、上述した検討をもとに、今回の分析により得られた結果について、以下のように解釈した。

- ・ 4.1 の「鉄共存下でのスメクタイトの変質に関わるメカニズム」の中のスメクタイト自体の溶解を考慮したモデルに基づけば、試験後、鉄の腐食に伴い溶液の pH が上昇し、スメクタイトの一部が溶解し、溶液中に Si や Al が溶出
- ・ 温度が低く、また pH の上昇が 11.5 程度に留まったため、スメクタイトの著しい溶解を抑制
- ・ 鉄の腐食に伴い生じた Fe^{2+} は、溶液の pH が高く、溶液中の Fe^{2+} 濃度が低いため、Na 型スメクタイトの Fe 型化を抑制
- ・ 熱力学的には、スメクタイトから溶出した Si, Al が鉄の腐食に伴い生じた Fe^{2+} とともに微量のゲル状生成物 (SiAlFe gels) の形成可能性を示唆

なお、4.1 で述べた Lantenois のモデルに基づけば、今回の試験のようなアルカリ条件下においては、スメクタイト表面における鉄との相互作用とそれに引き続くスメクタイト中での Fe^{2+} による化学反応により、八面体中の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の割合が変化していると考えられる。Lantenois のモデルの妥当性を確認するには、試験後固相のメスバウア分光分析等により、スメクタイトの構造中の Fe の化学形態等を調査することも必要であると考えられる。

4.3 鉄共存下でのスメクタイトの変質に関する長期的な評価に関して

高レベル放射性廃棄物の地層処分においては、非常に長い期間におよぶ緩衝材の変質挙動を評価することが必要である。そのような長期的な評価においては、Wilson らが行ったように変質生成物の熱力学的な安定性を評価し、鉄共存下においてスメクタイトがどのような鉱物に変質する可能性があるかを推定しておくことは重要である。その場合、熱力学的な検討を行うにあたり、変質生成物の安定性に関わる温度、溶液条件 (pH および Si, Al, Fe 濃度)、酸化還元状態等が圧縮状態の緩衝材中でどの程度に相当するかを把握しておくことが必要になる。ちなみに、Wilson らが作成した相平衡図に基づく検討⁶⁾によれば、酸化還元状態 (Wilson らは酸素分圧に置き換えて検討) が磁鉄鉱-赤鉄鉱平衡~水の安定領域の下限の領域にある場合、ノントロナイトよりも Fe 型化スメクタイトに変化する傾向があり、また、磁鉄鉱に対して飽和/過飽和の条件では、緩

衝材間隙水中の Si 濃度が高いとバーチェリンの安定領域がやや狭まり、Fe 型化スメクタイトの安定領域が広がる。さらに、海水環境のような Na^+ の活量が大きい条件では、方沸石のようなテクト珪酸塩の生成も熱力学的には推定されている。これらの検討結果も踏まえ、処分環境で想定される変質生成物として、最も可能性の高いものとして Fe 型化スメクタイトおよびバーチェリンを候補として挙げている。

また、Savage らは、天然における鉄共存下での粘土鉱物の経時的な変遷過程に関する知見¹⁷⁾を参考に、鉄-ベントナイト相互作用に伴う二次鉱物の生成を速度論的に評価するため、計算コード (QPAC) の機能の一部を修正 (核形成、結晶成長、オストワルド段階則等の考慮) し、長期的な変質予測解析を実施した¹⁸⁾。その結果、鉄およびスメクタイト共存下における変質生成物は、時間の経過とともに、磁鉄鉱→クロンステナイト→バーチェリン→緑泥石と変遷し、天然における鉄共存下での粘土鉱物の経時的な変遷と整合した。

Wilson らの熱力学的な評価例および Savage らの速度論的な評価例は、いずれも、鉄共存下におけるスメクタイトの長期的な変質を評価する上で重要な知見である。ただし、Wilson や Savage らも述べているように、評価で用いられた変質生成物の熱力学データ、速度論データについては、その信頼性の確認が不十分なものが多く、室内試験データや天然事例との比較による妥当性検討が課題である。

今回、試験後溶液の分析結果をもとに熱力学的な検討を試みるとともに、得られた結果の解釈を試みた。今後は、これまでに得られている他の試験データについて、熱力学的あるいは速度論的な検討を行い、試験結果の解釈を進めるとともに、検討の際に用いる変質生成物の熱力学データ、速度論データの信頼性・妥当性についても確認していくことが必要である。

5. おわりに

鉄とベントナイト (スメクタイト) の相互作用に関わる知見を拡充するため、約 10 年間、室温で、蒸留水を用い鉄粉とクニピア F を重量比で 1 の条件で静置されていた試験試料を対象に、試験後の固相分析を行い、スメクタイトの変質の有無を調査した。その結果、以下の知見が得られた。

- ・ 試験後のベントナイトは、鉄との相互作用に伴い、灰緑色～灰黒色に変色した。また試験溶液の pH, Eh は、試験前に比べて、アルカリ性、還元性に変化した (pH 11.5 程度, Eh -284 mV vs. SHE)。
- ・ 試験後固相 (灰黒色試料) の CEC 測定および陽イオン分析の結果、試験前試料 (クニピア F) と比べて、それほど顕著な違いは認められなかった。
- ・ 試験後固相 (灰緑色および灰黒色試料) の XRD 分析, SEM および TEM 観察の結果、スメクタイトの変質を示唆する傾向は認められず、試験前の Na 型スメクタイが残存していると推定された。
- ・ これまでに考えられている鉄共存下におけるスメクタイトの変質メカニズムを参照しつつ、今回の分析結果について考察し、スメクタイトに著しい変化が生じなかった要因を検討した。また、試験後溶液の分析結果をもとに、変質生成物の安定性に関わる熱力学的な検討を試みた。その結果、熱力学的には、ゲル状生成物 (SiAlFe gels) の形成可能性が示唆された。

- ・ 先行事例にあるように、緩衝材の長期的な評価にあたっては、変質生成物の熱力学的／速度論的な評価が重要である。ただし、評価で用いられている熱力学データや速度論データにはその信頼性の確認が不十分なものが多く、今回試みたような、試験データ等との比較による試験結果の解釈に加え、用いたデータの信頼性、妥当性検討が必要である。

謝辞

本報告書を取りまとめるにあたり、試験試料を提供して頂いたニアフィールド研究グループ オーバーパックチームの方々、約10年前に試験を開始された際に尽力された旧動燃事業団 環境技術管理部 地層処分研究開発室の担当者の方々、試験後固相のTEM/EDS分析にあたりご協力頂いた環境技術管理部 処分技術課の久保田 満氏に感謝の意を表します。また、日立協和(株)およびクニミネ工業(株)には、CEC分析や溶液分析等でご協力頂いた。さらに、核融合研究開発部門 ITERプロジェクトユニットの上野健一氏には、地層処分研究開発部門在任中に、本報告書のとりまとめにあたり議論頂き、感謝致します。

参考文献

- 1) 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”, 核燃料サイクル開発機構 技術資料 JNC TN8400 2004-010 (2004).
- 2) 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).
- 3) Lantenois, S., Lanson, B., Muller, F., Bauer, A., Jullien, M. and Plancon, A.: “Experimental Study of Smectite Interaction with Metal Fe at Low Temperature: 1. Smectite Destabilization”, *Clays and Clay Minerals*, 53, 6, pp.597-612 (2005).
- 4) Perronnet, M., Jullien, M., Villieras, F., Raynal, J., Bonnin, D. and Bruno, G.: “Evidence of a Critical Content in Fe(0) on FoCa7 Bentonite Reactivity at 80° C”, *Applied Clay Science*, 38, 3-4, pp.187-202 (2008).
- 5) Guillaume, D., Neaman, A., Cathelineau, M., Mosser-Ruck, R., Peiffert, C., Abdelmoula, M., Dubessy, J., Villieras, F. and Michau, N.: “Experimental Study of the Transformation of Smectite at 80 and 300° C in the Presence of Fe Oxides”, *Clay Minerals*, 39, 1, pp.17-34 (2004).
- 6) Wilson, J., Cressey, G., Cressey, B., Cuadros, J., Ragnarsdottir, K.V., Savage, D. and Shibata, M.: “The Effect of Iron on Montmorillonite Stability. (II) Experimental Investigation”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 2, pp.323-336 (2006).
- 7) 日本ベントナイト工業会標準試験方法: “ベントナイト(粉末)の陽イオン交換容量(CEC)測定方法”, JBAS-106-77 (1977).
- 8) 小田治恵, 柴田雅博: “ベントナイト-水相互作用の実験とモデル化”, 核燃料サイクル開発機構 技術資料 JNC TN8400 99-032 (1999).

- 9) 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).
- 10) 下田 右: “粘土鉱物研究法”, 創造社 (1985).
- 11) 前野昌弘: “粘土の科学”, 日刊工業新聞社 (1993).
- 12) 渡辺 隆: “Chrorite/Saponite 混合層鉱物の X 線回折線プロファイル”, 九大理研技報(地質), 12 巻, 3 号, pp.303-309 (1977).
- 13) Sato, T., Watanabe, T. and Otuka, R.: “Effect of Layer Charge, Charge Location, and Energy Change on Expansion Properties of Dioctahedral Smectite”, *Clays and Clay Minerals*, 40, pp.103-113 (1992).
- 14) Bailey, S.W.: “Structures of layer silicates”, pp.1-123 in: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification* (G.W. Brindley and G. Brown, editors), Monograph 5, Mineralogical Society, London (1980).
- 15) Combarieu, G., Barboux, P. and Minet, Y.: “Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite : From experiments to thermodynamic/kinetic modeling”, *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, pp.346-358, (2007).
- 16) Bethke, C.M.: “The Geochemist’ s Workbench Release 6.0”, (2006).
- 17) Odin, G.S.: “Clay mineral formation at the continent-ocean boundary: the Verdine Facies”, *Clay Minerals*, 25, pp.477-483, (1990).
- 18) Savage, D., Watson, C., Benbow, S. and Wilson, J.: “Modelling iron-bentonite interactions”, *Applied Clay Science*, in press.

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
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	毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方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
量濃度 ^(a) , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の) 1	1
比透磁率 ^(b)	(数字の) 1	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学では物質濃度 (substance concentration) とよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表される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 ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz	1	s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ² kg ⁻¹ s ⁴ A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V	m ² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウエーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光束密度	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
照射度	ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酸素活性化	カタール	kat		s ⁻¹ mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。
 (b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。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である数字の1は明示されない。
 (c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
 (f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g) 単位シーベルト (PV, 2002, 70, 205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含む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
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m ¹ kg s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m ⁻¹ s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m ⁻¹ s ⁻²
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
熱伝導率	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
体積エネルギー	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
電界の強さ	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電荷密度	ジュール毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電表面積	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ³ s A
誘電率	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ² s A
透磁率	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ² s A
モルエネルギー	ファラド毎メートル	F/m	m ³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
モルエントロピー, モル熱容量	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
吸収線量率	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
放射強度	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
放射輝度	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
酵素活性濃度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ m ² kg s ⁻³ = m ² kg s ⁻³
	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)	m ² m ² kg s ⁻³ = kg s ⁻³
	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ³ s ⁻¹ mol

表5. SI接頭語

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

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

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=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、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単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1 MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322 Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1 nm=100 pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852 m
バロン	b	1 b=100 fm ² =(10 ⁻¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/6000) m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的な関係は、 対数量の定義に依存。
ベベル	B	
デシベル	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI単位で表される数値
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1 cd cm ⁻² =10 ⁻⁴ cd m ⁻²
フォトル	ph	1 ph=1 cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1 cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm ⁻² =10 ⁴ T
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe≈(10 ³ /4π) A m ⁻¹

(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「≈」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1 f=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット=200 mg=2×10 ⁻⁴ kg
Torr	1 Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858 J (「15°C」カロリ), 4.1868 J (「IT」カロリ), 4.184 J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1 μm=10 ⁻⁶ m

