JAEA-Research 2010-030



鉄共存下でのベントナイトの変質に関わる実験的研究

Experimental Study of Alteration of Bentonite Coexisting Iron Material

笹本 広 石井 智子 佐藤 久夫 九石 正美

Hiroshi SASAMOTO, Tomoko ISHII, Hisao SATOH and Masami SAZARASHI

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 September 2010

日本原子力研究開発機構

Japan Atomic Energy Agency

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(<u>http://www.jaea.go.jp</u>) 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, 2010

鉄共存下でのベントナイトの変質に関わる実験的研究

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, 石井 智子*, 佐藤 久夫*, 九石 正美**

(2010年7月7日受理)

鉄共存下におけるベントナイト(スメクタイト)の変質に関わる現象理解の向上を図るため, 鉄ーベントナイト反応に関わる室内試験を行った。試験にあたっては、文献調査により、既往の 知見を整理し、変質に影響を与える主要因を抽出し、それらをパラメータとした室内試験を実施 した。以下に主な成果をまとめる。

- ・ 鉄共存下でのベントナイト変質に関する既往知見の整理の結果,変質に影響を与えると考え られる主要因として,温度,溶液組成,鉄/粘度(I/C)比,スメクタイト組成が抽出された。
- 変質に影響を与えると考えられる主要因をもとに、これらをパラメータとした懸濁系での室内試験を行い、顕著な変質が生じる(X線回折分析で顕著な変化が認められる)条件が明らかになった。また、変質が認められた試料については、X線回折分析のほかに、原子間力顕微鏡分析およびメスバウアー分析も行い、変質生成物の同定を試みた。その結果、変質生成物と推定される鉱物は、蛇紋石と緑泥石の混合物であると推定された。
- 処分環境を模擬した圧縮系での試験では、懸濁系と同様な温度/試験期間であっても、試験 後の炭素鋼接触部のスメクタイトには顕著な変化は認められなかった。一方、炭素鋼の腐食 に伴い生じた Fe イオンは、炭素鋼と接するベントナイト中を移行し、60 日間程度で、炭素鋼 接触部から 60 µ m 程度の深さまで侵入した可能性が示唆された。
- 高精度位相シフト干渉計を用いて、ミクロレベルでの鉄ーベントナイト反応のその場観察試験を行い、溶液中に溶存するFeイオン等によるスメクタイトの変化(変質)について、変化の程度や速度を定量的に評価し、予察的ではあるが変質相の成長速度を見積もることが可能となった。

本報告は、経済産業省委託事業「処分システム化学影響評価高度化開発」の成果の一部である。

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 * 三菱マテリアル株式会社

※ 特定課題推進員

JAEA-Research 2010-030

Experimental Study of Alteration of Bentonite Coexisting Iron Material

Hiroshi SASAMOTO, Tomoko ISHII*, Hisao SATOH* and Masami SAZARASHI*

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

(Received July 7, 2010)

For the better understanding of phenomena caused by iron-bentonite(smectite) interactions, laboratory experiments were carried out. Before conducting the experiments, literature survey was performed to summarize the existing knowledge about iron-bentonite interactions and to identify the dominant factors affecting the alteration behavior. The factors extracted by literature survey were used as parameters in the experiments. Results are summarized below.

- Results of existing knowledge of alteration behavior by iron-bentonite interactions show that temperature, solution chemistry, iron/clay (I/C) ratio and smectite composition are believed to be the dominant factors.
- Considering the above factors affecting the alteration behavior, batch-type experiments were carried out and experimental conditions caused remarkable alteration (clear change of diffraction pattern was identified by X-ray diffraction analysis) were revealed. Additionally, with regard to remarkable alteration sample, atomic force microscope and Mössbauer analyses were conducted to identify the alteration products. As the result, mixture of serpentine and chlorite minerals were suggested as the alteration products.
 Results of column-type experiment simulated to disposal conditions indicated that no remarkable alteration behavior was observed close to the interface of iron-bentonite although the temperature/experimental duration were same as the batch-type experiments. Meanwhile, it was suggested that Fe ions derived from iron corrosion migrated into compacted bentonite about the depth of 60 µ m from the interface of iron-bentonite for 60 days.
- In order to understand the alteration behavior by iron-bentonite interactions in micro scale, an instrument of phase-shift interferometer was applied for in-situ observation. Result of observation and measurement suggested that it would be possible to evaluate the alteration behavior of smectite by coexisting dissolved Fe ions and alteration rate quantitatively. Provisional growth rate of alteration phase could be also estimated.

Keywords: Iron-bentonite Interactions, Smectite, Batch-type Experiments, Column-type Experiments, Phase-shift Interferometer

This study was performed as a part of project "Assessment Methodology Development of Chemical Effects on Geological Disposal System" funded by the Ministry of Economy, Trade and Industry. * Mitsubishi Material Corporation

[💥] Special Topic Researcher

目 次

1.	はじめに・・		1
2.	目的		$\cdot \cdot 2$
3.	研究のアプ	コーチ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	$\cdot \cdot 2$
4.	文献調査・・		• 3
5.	室内試験・・		• 3
5.	.1 懸濁系て	の鉄-ベントナイト反応試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 4
	5.1.1 試験	武料	· 4
	5.1.2 試験	访法	• 6
	5.1.3 分析	方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 8
	5.1.4 試験	.結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· 10
5.	 .2 圧縮系で 	の鉄-ベントナイト反応試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	24
	5.2.1 試験	武料	· 24
	5.2.2 試験	;方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· 24
	5.2.3 分析	方法	26
	5.2.4 試験	;結果······	· 27
5.	.3 ミクロレ	ベルでの鉄-ベントナイト反応のその場観察試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· 32
	5.3.1 試験	武料	· 32
	5.3.2 試験	;方法:	· 33
	533 解析	法法	· 34
	534 試験	/////	· 37
6	おわりに・・		· 54
0. 訓授	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· 54
が正義	⊤ ≤→盐		. 55
<i>》</i> 个	っへmへ ま1 単地士シ	との違いによる試験への影響の右無に関する検討	. 58
口咽	れ 1見1十八位 まり (台相ミノー	x^{ν} (たるのwww、 v^{ν})が音 v^{ν} (に因りる(限)) 7 し工連計 (DCI) にたるタ測字協議になける本位の時間亦の	. 50
刊玛	氷石 1辺作日ン /	~下丁砂司(151)による谷側圧固別にわける変化の时間変化・・・・・・・・・・	59

Contents

1.	Introdu	uction					
2.	Objectives						
3.	Approach of research ······						
4.	Literature survey ·····						
5.	Labora	tory experiments ······3					
5.	1 Bate	ch experiment of iron-bentonite interactions4					
	5.1.1	Samples for experiment ······4					
	5.1.2	Experimental methods ····································					
	5.1.3	Analytical methods ······8					
	5.1.4 Results of experiment ······						
5.	2 Colu	umn experiment of iron-bentonite interactions					
	5.2.1	Samples for experiment ····································					
	5.2.2 Experimental methods ······						
	5.2.3 Analytical methods ······						
	5.2.4	Results of experiment ······ 27					
5.	3 In-s	situ observation and experiment of iron-bentonite interactions					
	unde	er micron level······32					
	5.3.1	Samples for experiment					
	5.3.2	Experimental methods · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
	5.3.3 Analytical methods ······						
	5.3.4	Results of experiment and discussion					
6.	Summar	y					
Ackı	nowledge	ement					
Ref	erences						
Appe	endix 1	Consideration of effect on experimental results by difference of					
		agitating method ······58					
Appe	endix 2	Observed variation of phase shift with time for each measurement point by Phase					
		Shift Interfrometer (PSI) ······59					

表目次

表 4.1:既往文献における試験条件および同定された反応生成物の例 ・・・・・・5
表 5.1-1: ASTM による人工海水の組成 ······6
表 5.1-2:模擬地下水の組成(FRHP 地下水の組成を参考)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
表 5.1-3: 懸濁系での鉄-ベントナイト反応の試験条件8
表 5.1-4 : 溶液条件を変えた鉄-ベントナイト反応試験における試験後溶液の
pH, ORP の測定結果・・・・・ 16
表 5.1-5:メスバウアー吸収ピークの解析結果・・・・・ 22
表 5.1-6: 懸濁系での試験条件の詳細・・・・・ 22
表 5.1-7: 懸濁系での各試験における試験後溶液の測定・分析結果
表 5.1-8: XRD 分析により確認された顕著な変質の有無に関わる条件(蒸留水系) 23
表 5.2-1: クニピア F [®] およびクニゲル V1 [®] の主要構成鉱物······24
表 5.2-2: 飽和含水後のベントナイトの含水率測定結果
表 5.2-3:カラム試験試料に対する CEC/浸出陽イオン分析結果・・・・・ 29
表 5.3-1:粘土鉱物の屈折率の測定結果例・・・・・ 38
表 5.3-2:鉄片単独での試験条件・・・・・ 38
表 5.3-3:鉄片単独での試験から見積もられた溶解速度・・・・・・・・・・・・・43
表 5.3-4:鉄平衡液とスメクタイトの反応試験条件・・・・・ 44
表 5.3-5:鉄片とスメクタイトの反応試験条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
表 5.3-6: PSI による試験結果および各試験における変質相の成長速度に関わる試算結果・・・・ 51

図目次

図 5.1-9:鉄-ベントナイト反応の試験後試料の XRD 分析結果(クニピア P [®] :蒸留水,150℃,90 日程度経過後,I/C=0.1,0.2,0.5,1の場合) ···············14
図 5.1-10:鉄-ベントナイト反応の試験後試料の XRD 分析結果(クニピア P [®] :蒸留水、120℃、
90 日程度経過後, I/C=0.2, 0.5, 1 の場合) ····································
図 5.1-11:鉄-ベントナイト反応の試験後試料の外観の様子 (クニピア P [®] :150℃,96 日, I/C=1,
溶液条件=人工海水および模擬地下水) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 15
図 5.1-12:鉄ーベントナイト反応の試験後試料の XRD 分析結果 (クニピア P [®] :150℃,95 日程度,
I/C=1, 溶液条件=蒸留水および模擬地下水) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 15
図 5. 1-13:鉄-ベントナイト反応の試験後試料の XRD 分析結果(クニピア P [®] :150℃,96 日, I/C=1,
溶液条件=模擬地下水および人工海水) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 16
図 5.1-14:鉄-ベントナイト反応の試験後試料の XRD 分析結果(クニピア P [®] :蒸留水,80℃,45
日, I/C=1) ····································
図 5.1-15:鉄-ノントロナイト反応の試験後試料の XRD 分析結果(ノントロナイト:蒸留水,80℃,
45 日, I/C=1) ·······17
図 5.1-16:鉄-ノントロナイト反応の試験前試料の FESEM 観察結果
図 5.1-17:鉄-ノントロナイト反応の試験後試料の FESEM 観察結果
図 5.1-18:鉄ーベントナイト反応の試験後試料に対する AFM による変質層の単分子層厚さの測定
結果例
図 5.1-19:メスバウアースペクトルとそのピーク解析結果
図 5.2-1:カラム試験反応容器および耐圧容器
図 5.2-2:カラム試験後試料の外観・・・・・ 27
図 5.2-3:カラム試験後試料 XRD 測定結果(クニピア P [®] ,不定方位試料) ····· 28
図 5.2-4:カラム試験後試料 XRD 測定結果(クニゲル V1 [®] ,不定方位試料) ······28
図 5.2-5:カラム試験後試料の FESEM による観察結果 ······ 29
図 5.2-6: EPMA 分析用に樹脂含浸した試験後試料の外観······30
図 5.2-7: EPMA によるライン分析の結果(クニピア P [®] の試験後試料) ····································
図 5.2-8: EPMA によるライン分析の結果(クニゲル V1 [®] の試験後試料) ············ 31
図 5.3-1:試験前試料の FESEM 観察像(クニピア P [®]) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
図 5.3-2: 試料ホルダーに設置した観察用試料の様子
図 5.3-3:高精度位相シフト干渉計の外観 34
図 5.3-4:反応セルとセル内への送液系の概略図 ······ 34
図 5.3-5:変質相が生じた場合の位相強度 Iの X 成分の変化概念 ····································
図 5. 3-6 : 浸液中でのベントナイト(クニピア P [®])および変質相の位相差顕微鏡
による観察結果・・・・・・ 38
図 5.3-7:鉄片単独での試験における鉄の溶解の様子(80℃, PSIによる観察結果) ······ 39
図 5.3-8:鉄片単独での試験における各測定箇所の変位の時間変化
(80℃, PSI による観察結果) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
図 5.3-9:鉄片単独での試験における鉄の溶解の様子(120℃, PSIによる観察結果) ······40
図 5.3-10 : 鉄片単独での試験における各測定箇所の変位の時間変化
(120℃, PSI による観察結果) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
図 5.3-11:鉄片単独での試験における鉄の溶解の様子(150℃, PSI による観察結果) ····· 41

図 5.3-12:鉄片単独での試験における各測定箇所の変位の時間変化

(150℃, PSI による観察結果) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 42
図 5.3-13:鉄の溶解速度の温度依存性・・・・・ 43
図 5.3-14:鉄平衡液とスメクタイトの反応試験における様子(80℃, PSIによる観察結果)・45
図 5.3-15:鉄平衡液とスメクタイトの反応試験における様子(120℃, PSI による観察結果) 45
図 5.3-16:鉄平衡液とスメクタイトの反応試験における様子(150℃, PSI による観察結果) 46
図 5.3-17:鉄片とスメクタイトの反応試験における様子
(80℃/0.5 日, PSI による観察結果) ·················· 48
図 5.3-18:鉄片とスメクタイトの反応試験における様子
(120℃/1.1 日, PSI による観察結果)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 48
図 5.3-19:鉄片とスメクタイトの反応試験における様子
(120℃/4.9 日, PSI による観察結果) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
図 5.3-20: PSI による試験後試料の実体顕微鏡による観察結果・・・・・ 49
図 5.3-21: PSI による試験後試料の FESEM による観察結果······50
図 5.3-22:金被覆面-純鉄境界部での試験後試料の FESEM による観察結果 ····· 50
図 5.3-23: 試験温度と変質相の成長速度の相関関係 ······ 52

This is a blank page.

1. はじめに

我が国における高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおいては、第2次取りまとめ¹⁾で 示されたような、ガラス固化体、オーバーパック(炭素鋼)、緩衝材(ベントナイト)で構成され る人工バリア概念を主な対象とし、処分場の設計や性能評価が行われている。この様な人工バリ ア概念は諸外国でも同様であるが、近年、我が国も含め、工学的実現性、閉鎖後の長期安定性、 合理性、費用などの観点から、処分場概念オプションの検討も行われている。たとえば、スウェ ーデンやフィンランドにおいては、従来の処分孔竪置き方式(KBS-3V)よりも経済的に魅力があ るとされる処分坑道横置き方式(KBS-3H)の検討も進められている²⁾。

KBS-3Hの概念は、廃棄体とベントナイトを炭素鋼製の円筒セルに収め、モジュール化し、モジ ュール間をベントナイトブロックで閉塞し、処分坑道内に設置するものである。これにより、処 分場建設のために必要な岩盤掘削量が大幅に減少するため、経済的な面でのメリットが大きくな ると考えられている。ただし、KBS-3H 概念では、KBS-3V に比べて大量の炭素鋼(鉄)が用いられ るため、鉄とベントナイトの相互作用影響評価が KBS-3V 概念の場合よりも、より重要な課題とな る。我が国においても、人工バリアの搬送・定置性や品質保証の向上を図る等の観点から、同様 なモジュールタイプの人工バリア概念(PEM: Prefabricated EBS Module)も検討されており³⁾、 同様な課題が挙げられる。

また、これまでの処分場設計では、廃棄体からの熱による緩衝材の変質を抑制するため、オー バーパック/緩衝材境界での温度が 100℃を下回る様な処分場デザイン(廃棄体の設置間隔、坑 道間距離)が検討されているが、この様な保守的な温度制限では、緩衝材の熱変質は生じないこ とが諸外国も含め共通認識になってきている。しかしながら、100℃制限は、サイトの裕度拡大や 処分費用の面では合理的なクライテリアでは無いため、近年、温度制限の見直しが課題の1つと して検討されている⁴。

さらに,近年,欧州の研究者等により鉄共存下では,比較的低温(<100℃),短期間(数十日) でもベントナイトの主要構成鉱物であるスメクタイトの一部が非膨潤性の粘土鉱物に変質するこ とが示され^{5),6)},長期的な変質挙動評価の必要性が高まっている。

日本原子力研究開発機構(以下,「原子力機構」と略す)は、平成19年度より,経済産業省資源 エネルギー庁の地層処分技術調査等委託費 高レベル放射性廃棄物処分関連(処分システム化学影 響評価高度化開発)を受託し、その中で、バリア間の複合作用等の化学環境にかかわる不確実性 要因を対象とし、定量的な影響評価技術等の高度化開発(バリア複合化学環境影響調査)を行っ ている^{7),8}。バリア複合化学環境影響調査では、実際の処分環境や複数バリア共存下で想定され る複合化学環境におけるバリア性能を評価するため、多様な地下水の地球化学環境、廃棄体等に 起因する高温環境、オーバーパックと緩衝材の人工バリア共存環境等を念頭に、①塩濃縮・析出 現象、②高温環境下での人工バリア長期挙動、③オーバーパックと緩衝材の相互作用に着目し、 試験研究やモデル開発等を実施している。このうち、本報告書では、③に関わる調査として、平 成19年度および20年度に行った鉄共存下におけるベントナイトの変質に関わる実験的研究の詳細 について報告するものである。

なお、本報告書の作成にあたっては、石井は、5.1「懸濁系での鉄ーベントナイト反応試験」お よび5.2「圧縮系での鉄ーベントナイト反応試験」、佐藤は、5.3「ミクロレベルでの鉄ーベントナ イト反応のその場観察試験」を中心に執筆し、笹本および九石は、本報告書全体の執筆および取 りまとめを行った。

2. 目的

バリア複合化学環境影響調査におけるオーバーパックと緩衝材の相互作用に関する調査(人工 バリア相互作用影響評価調査)では、高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおいて想定さ れる複合的な化学環境下で、緩衝材の長期変質挙動を定量的に評価するための手法を開発し、設 計や安全評価に反映することを目的とする。本研究では、人工バリア材の一つであるベントナイ トを対象とし、ベントナイトに浸入する地下水との反応、ガラス固化体からの熱による影響(特 に100℃を超える温度条件での影響)、オーバーパック(およびその腐食生成物)との相互作用と いった要因が複合的に生じた場合の緩衝材の変質挙動に関わる現象理解の向上を図るため、鉄共 存下におけるベントナイトの変質に関わる室内試験を行った。

3. 研究のアプローチ

人工バリア相互作用影響評価調査における鉄とベントナイトの相互作用に関わる研究の全体ア プローチを図 3.1 に示す。



緩衝材の長期変質予測, 定量的評価のための手法提示

図 3.1 鉄とベントナイトの相互作用に関わる研究の全体アプローチ

本調査では、まず、鉄-ベントナイト相互作用に関する既往の知見を整理するため文献調査を 実施する。文献調査では、ベントナイトの変質に影響を与える主要因を推定するため、温度、鉄 /ベントナイト比等に着目し、既存情報を体系的に整理する。その結果を参考に、鉄-ベントナ イトのバッチ試験条件を検討するとともに試験を実施し、ベントナイトのマクロな変質挙動を調 査する。また、ミクロレベルでの変化を調べるため高精度位相シフト干渉計(Phase-Shift Interferometer: PSI)を用いた試験を行い、手法開発も行う。PSIは、広範囲にわたる pH 条件、 高温、高圧水溶液中での鉱物の溶解速度を数分~1 日程度の反応時間で測定することが可能な装 置であり、ミクロレベルでの鉱物の溶解に伴う二次鉱物の生成(沈殿)の様子も観察可能である。 本装置は、平成 15 年度~17 年度に実施された経済産業省による革新的実用原子力技術開発の中 の「セメント系材料が及ぼす処分場岩盤への影響評価に関わる技術開発」で開発された装置である⁹⁰。

これらの室内試験により,鉄共存下での短期における変質現象の理解向上を図るとともに,長期変質予測において必要となる変質速度定数の導出についても検討する。長期変質評価にあたっては,評価手法を開発する必要があるが,これについても既往の評価例を基に適切なコードを選定し,室内でのカラム試験結果のモデル化を行い,評価手法の検証を行う。また,ナチュラルアナログ(NA)調査により適切な事例が見つかれば,その事例を対象に変質事例の解釈を試み,評価手法の妥当性について検討する。これらを踏まえ,手法の適用性が確認された後,処分環境を想定した条件での事例解析を行い,緩衝材の長期変質予測,定量的評価のための手法を提示する。

本報告では、図 3.1 に示した研究のアプローチにおける「文献調査」および「室内試験」の部 分で実施した内容および成果について、以下に述べる。

4. 文献調査

鉄共存下でのベントナイトの変質に関する既往の知見を整理するため、まず、文献調査を行っ た。鉄ーベントナイト反応に関しては、近年、比較的多数の試験が行われており、鉄共存下での ベントナイトの変質に関する既往の知見がかなり蓄積されている^{5),6),10)~30)}。しかしながら、既 往の文献に基づくベントナイト(スメクタイト)の変化(鉄に富んだ粘土への変化)に関しては、 文献によってかなり異なっている(表 4.1)。これは、温度、pH、鉄/粘土比、液/粘土比等の違 いに関係していると考えられる。そこで、温度、溶液条件、鉄/粘土比等の観点から、既往の知 見や情報を体系的に整理した。その結果を要約すると以下の様になる。

- ・ 鉄共存下でのベントナイトは、高温(250℃以上)で変質を起こす報告例が多いが、100℃以下で変質する事例も報告されている。
- ・ 比較的低温(<100℃)で変質が生ずるのは、試験条件として、アルカリ性、還元的(低 Eh)、 鉄/粘土(Iron/Clay: I/C)比が大きい場合である。
- 変質し易いベントナイトは、2-八面体スメクタイトからなるものであり、特に Fe³⁺の含有量 が多いノントロナイトは変質し易い傾向がある。

これらを踏まえ,鉄共存下でのベントナイトの変質に影響を与える主要因として,以下を抽出 した。

- 温度による影響
- ・ 試験条件(溶液条件, I/C 比)による影響
- ・ スメクタイトの組成による影響(八面体中の Fe³⁺の含有量)

そこで、本研究では、上記の主要因をパラメータとした室内試験を行い、鉄共存下でのベント ナイトの変質現象を把握することとした。

5. 室内試験

鉄ーベントナイト反応に関わる室内試験としては、鉄共存下でどのような変質が生ずるかマクロな変化を把握するためのバッチ試験(懸濁系での試験)およびミクロな状態での変質挙動を観察する手法開発の一環としてPSIを用いた試験を実施した。また、バッチ試験やPSIを用いた試験は、固液比の小さい試験系であり、想定される処分環境(固液比の大きい系)とは条件が異なる

ため,処分環境に類似した圧縮系での挙動を把握するため,圧縮ベントナイト中に鉄片を挟んだ カラム試験も行った。以下に各試験における実施内容について述べる。

5.1 懸濁系での鉄-ベントナイト反応試験

懸濁系での試験の実施にあたっては、4 章に述べた文献調査に基づく既往の情報整理の結果を 踏まえ、鉄共存下でのベントナイトの変質に影響を与えると考えられる主要因をもとに、日本の ベントナイト(本試験では、モンモリロナイト含有量が最も多いクニピアP[®]を利用)を用いて 試験を行った。

試験条件の設定にあたっては,温度による影響,試験条件(溶液条件,I/C比)による影響およ びスメクタイトの組成による影響(八面体中のFe³⁺の含有量)に着目した条件設定を行った。詳細 については,5.1.2で述べる。なお,スメクタイトの組成による影響調査では,クニピアP[®]の主 成分であるモンモリロナイトよりも八面体中のFe³⁺の含有量の多い2-八面体の粘土鉱物との比較 を考え,ここではノントロナイトも用いた。

5.1.1 試験試料

懸濁系の試験で用いた試料(クニピアP[®],ノントロナイト,鉄粉)および試験溶液について,以下に述べる。

(1) クニピア P[®]

クニピア P[®]*は山形県月布鉱山より採取されたベントナイト原鉱石を粉砕し,水ひ精製された ベントナイトであり,99 wt%はモンモリロナイトである。クニピア P[®]よりも精製度は若干落ちる ものの,同様に水ひ精製されたベントナイトであるクニピア F[®]については,その主成分であるモ ンモリロナイトの構造式が以下のように報告されている³¹⁾。

 $(Ca_{0.068}Na_{0.42}K_{0.008}) (Si_{3.91}A1_{0.09}) (A1_{1.56}Mg_{0.31}Fe^{3+}_{0.09}Fe^{2+}_{0.01}) 0_{10} (OH)_{2}$

ここでは、クニピアP[®]もクニピアF[®]に含まれるモンモリロナイトも同一として、上式で示される構造式を参照した。

(2) ノントロナイト

ノントロナイトとしては、オーストラリアのBora Bora産試料を購入し、試験に供した。なお、 購入した試料には、不純物(黒色)と思われる物質が混入していたため、試験に供する前に試料 を粉砕し、実体顕微鏡を用いて緑色の中にある黒色の部分をピンセットで除去し、その後、エタ ノールで洗浄した。

本試験で用いたノントロナイトについては, EPMA (Electron Probe Micro Analyzer:電子線マ イクロアナライザー)を用いて組成分析を行い,分析値の平均値をもとに,以下のような構造式 を求めた。

 $(Na_{0.04}Ca_{0.15}Mg_{0.06})$ $(Al_{0.23}Mg_{0.03}Fe^{3+}_{1.75})$ $(Si_{3.52}Al_{0.48})O_{10}$ $(OH)_{2}$

上述したクニピア P[®]の主成分であるモンモリロナイトに比べて、八面体中に含まれるFe³⁺の量 が多いことがわかる。

(3) 鉄粉

鉄粉は、純度が高く、粒径の細かいものを選定した。本試験では、(株)高純度化学研究所製

[※] クニピア P[®]とクニピア F[®]の主な違いは、クニピア Pの方が不純物の含有量が少なく(精製度が高く)、粒子径が大きい点である。

²	· 文献	温度(°C)	粘土(岩石)	鉄の供給形態	鉄/粘土比	海液	液固比	共存物	試験期間	反応生成物
1	Wilson et al. ²⁸⁾	250	クニピアーF	Fc(0)	443/750=0.59	NaCl: 36mM	100	・共存物無し ・CaCO ₃₍ 37.5mg)を 添加	93 日 , 114日	磁鉄鉱、変質したモンモリロ ナイト
2	Wilson et al. ²⁸⁾	250	クニピアーF	$Fe(0) + Fe_{3}O_{4}$	443/750=0.59	NaCl:36mM	100	・共存物無し ・CaCO ₃₍ 37.5mg)を 添加		磁鉄鉱、赤鉄鉱、方沸石
3	Wilson et al. ²⁸⁾	80,150,250	クニピアーF	Fe(0)	443/750=0.59	FeCl ₂ : 18.0mM, 4.5mM	100		90日	-
4	Lantenois et al. ⁵⁾	80	精製スメクタイト	Fe(0)	1	dis.H ₂ O	25		1.5ケ月	磁鉄鉱、クロンステダイト
5	Habert ¹⁰⁾	200	スメクタイト	Fe(0)	1/30=0.03	CaCl ₂ , MgCl ₂	16.7		1ヶ月, 2ヶ月	-
9		80		$Fe_{3}O_{4}+Fe_{2}O_{3}(1:1)$				1	3ヶ月, 9ヶ月	Ι
7	C-31	300	08 AM	$Fe_{3}O_{4}+Fe_{2}O_{3}(1:1)$	1/10-01/1	U ^e UTIU ^e N	01		1,3ヶ月,9ヶ月	Ι
8		300	00-VIA	$Fe(0) + Fe_3O_4$	1/10-0.1/1	INAUT-CAU12	10		3ヶ月, 9ヶ月	緑泥石、サポナイト
6		300		Fe(0)+Fe ₃ O ₄ +鉄板					1,3ヶ月,9ヶ月	I
10	Papillon et al. ¹¹⁾	80	FoCa7	Steel plate	I	Granitic water	0.4		8ヶ月	I
11	Latrille et al. ¹²⁾	最高170	FoCa7	Steel cylinder	I	Granitic groundwater	0.3		6ケ月,48ケ月	Ι
12	Perronnet et al. ²⁵	80	FoCa7(Ca型)	Fe(0)	$0 \sim 1/3 = 0.33$	Evian	16.7		1.5ヶ月	Ι
13	Cathelineau et al. ¹³⁾	80,150,300	MX-80	Fe(0),Fe ₃ O ₄ ,Fe ₂ O ₃ ,鉄板	I	NaCl,CaCl ₂ 溶液	5 to 50		1年	バーチェリン
14	t Carlson et al. ¹⁴⁾	30, 50	MX-80(圧縮)	Fe(coupon, wire)	1		1/3.6		10ケ月	磁鉄鉱, 針鉄鉱
15	Comparison of al 15)	Uð	Calloro-Ovfordian	Fe(0)	-	Intra mine H.O	7/10		8 47 9	-
16	Comparieu et al.	06		Fe(0)+iron foil	-	una purcini20	01	I	C C.0	Ι
17	7 Chapentiera ²⁶⁾	80,150,300	ベントナイト	Fe(0)+Fe ₃ O ₄ +鉄板	1/10 = 0.1	アルカリ溶液	10	I	3, 6, 9ヶ月	鉄に富むバーミキュライト
18	Kamei et al. ¹⁶⁾	23	Na-XADA7F	I	I	NaCl+FeCl ₂ (1.8mmol/l)	50 to 500	I	10日	Fe型スメクタイト
19) 產業創造研究所 ¹⁷⁾	06	ケニゲルV1	I	I	蒸留水+FeCl ₂ (15mmol/dm ³)	Ι	I	1,10,20,44 日	鉄水酸化物
20) 藤島ほか ¹⁸⁾	삇	クニゲルV1(圧縮)	炭素鋼	I	海水	Ι		4年	I
21	笹本ほか ¹⁹⁾	唄	クニゲルV1	Fe(0)	1	dis.H ₂ O	5		6年	Fe型スメクタイト
22	: 大場 ²⁰⁾	250,300,400	クニピア-F	$\mathrm{Fe}_3\mathrm{O}_4$	0~1	dis.H ₂ O	0.5	1	8ヶ月	緑泥石/スメクタイト混合層
23	³ 陶山ほか ²¹⁾	250	Fe型化ベントナイト	なし	I	dis.H ₂ O	20	I	1ヶ月, 6ヶ月	ベリェチージィ
24	t 随山山王か ²²⁾	150	Fe型化ベントナイト	なし	I	dis.H ₂ O	20		1年,1年8ヶ月	(顕著な変化なし)

表4.1 既往文献における試験条件および同定された反応生成物の例

JAEA-Research 2010-030

の鉄粉であるFEE12PB(粒径:3~5µm)を購入し,試料とした。鉄粉の純度は,99.9%以上である。

(4) 試験溶液

試験溶液としては、既往の多数の試験でも用いられており、純粋な溶液である蒸留水を中心に 試験を行った。また、溶存するイオンによる鉄-ベントナイト反応に与える影響も把握し、蒸留 水の場合と比較するため、人工海水および模擬地下水を用いた試験も行った。なお、人工海水に ついては、ASTM (American society for testing and materials:米国材料試験協会)規格に基 づく海水組成を参考とし、模擬地下水については、第2次取りまとめにおける仮想的な深部地下水 組成の1つであるFRHP (Fresh reducing high pH:降水系高pH型)地下水の組成¹⁾を参考にした。 これらの溶液組成を表5.1-1および表5.1-2に示す。

濃度(ppm)
19, 990
2,768
144
1.4
69
26
11,028
397
418
1,328
61
7.58~8.07

表 5.1-1 ASTM による人工海水の組成

(注) * pH の目標値は8 とした。

表 5.1-2 模擬地下水の組成(FRHP 地下水の組成を参考)

成分	濃度(ppm)
Ca	2.85
Na	80.5
К	2.4
A1	0.01
Si	2.81
C1	14.1
Total C	35.5
Total S	4. 17
рН	8.47

5.1.2 試験方法

懸濁系での試験の実施に先立ち,試験における液固比を検討するための予備試験を行った。ベントナイトは含水すると膨潤し,流動性が低下する。液固比の大きい方が,より圧縮状態に近くなるものの,流動性に乏しく,均一に反応させることも困難になるため,ここでは,液固比を変えた試料を用い,バッチ試験に適した液固比(mL/g)を選定した。なお,既往の試験等から,液

固比50以下の条件であれば、バッチ試験に適していることが判っていたため、液固比50以下(50, 30, 20および10)の条件で適切な液固比を選定した。溶液の量は、全ての条件において一定量(20 mL)とした。

蒸留水を用いて液固比を変えて行った試験結果を図5.1-1に示す。図5.1-1は,懸濁後,一晩経 過した後の状況であり,液固比30以上の条件では,試験溶液の上部に液相部分が確認され,液固 が分離し,試験条件としては適さない。一方,液固比20以下の条件では,流動性はやや低下して いたものの,一晩経過後も懸濁した状態であり,試験条件としては適当である。そこで,本試験 では,液固比30を懸濁系での鉄-ベントナイト反応試験における条件として選定した。



図 5.1-1 液固比を変えた場合の懸濁状況の違い (試料はクニピア P[®], 図中の 10, 20, 30, 50 は各々の液固比 [mL/g] を示す)

また,試験にあたっては,温度による影響,試験条件(溶液条件,I/C比)による影響およびス メクタイトの組成による影響(八面体中のFe³⁺の含有量)に着目した試験結果が得られるように, 表5.1-3に示すような試験条件を設定した。

温度については、100℃を越える条件を基本とし、100℃、120℃の条件に加え、最高温度として は150℃*とした。また、既往の試験結果との比較の観点から、100℃以下ではあるが80℃の条件で も試験を行った。試験条件に関しては、溶液条件については、5.1.1に述べたような3つの異なる 溶液条件を考慮し、I/C比については、重量比で、0.1~1.0までの条件(0.1,0.2,0.5および1.0) を設定した。I/C比の設定にあたっても、懸濁系での鉄ーベントナイト反応試験で、I/C比の違い による変化の有無を調査していた既往の研究例²⁵⁾を参考にした。スメクタイトの組成による影響 については、5.1で述べたように、モンモリロナイトとノントロナイトの試験結果を比較すること で検討することとした。試験期間は、各試験において、基本的に45日および90日程度とした。

試験を行う際の試料の調整作業等は,基本的に低酸素濃度(<100ppm)に維持された雰囲気制 御グローブボックス中で行い,試験溶液もグローブボックス中で窒素ガスバブリングにより(約 一昼夜)脱気させた。

試験固相であるクニピア P[®]およびノントロナイトは、あらかじめ80℃で乾燥し、鉄粉とともに 雰囲気制御グローブボックス中で秤量し、その後、所定の重量の試験溶液を加え、試験容器中に 密閉後、撹拌させた。撹拌後の試料は、雰囲気制御グローブボックスから取り出し、加熱装置(恒 温槽)を用いて加熱した。

試験容器は、密閉製の高い容器として、テフロンおよびステンレス製の容器を用いた。80℃の 試験では、テフロン製の密閉容器((株)アイシス社製)を用いた。100℃、120℃および150℃の

[※] ここでは、スイスにおける性能評価報告書(EN2002)³²⁾での評価例における設定温度(最高温度 160℃)を参考に設定した。

試験の場合は、試験に伴い内圧が高くなるため、より気密性および耐圧製の高いテフロンの内部 容器をステンレス製の容器に入れ込んだ耐圧容器 (三愛科学(株)製)を用いた。100℃および120℃ の試験では、試料の反応を促進させるため、適宜(1~3日毎)、試験容器を恒温槽から取り出し、 手動で容器を振り、撹拌させた。一方、ステンレス製容器を用いた150℃の試験では、ローラー付 の恒温槽(2~4 rpmで回転)中で試験を行い、連続的に自動で撹拌させた。このように、容器の 撹拌方法が異なったため、撹拌方法の違いが試験に影響する可能性が無いかどうかを確認するた めの補足試験も別途行い、結果的には影響が無いことを確認した(付録1)。なお、試験前後での 液固比に顕著な違いが生じていないことを確認するため、試験期間中、適宜(1~3日毎)容器の 重量を量り、重量変化の有無を把握した。

試料	Iron/Clay	溶液	L/S	Temp. (°C)	Time (days)
クニピアP	0.1, 0.2, 0.5, 1.0	蒸留水	30	150	45,90
クニピアP	1.0	人工海水	30	150	90
クニピアP	1.0	模擬地下水	30	150	90
クニピアP	0.2, 0.5, 1.0	蒸留水	30	120	45,90
クニピアP	1.0	蒸留水	30	100	45,90
クニピアP	1.0	蒸留水	30	80	45
ノントロナイト	1.0	蒸留水	30	80	45

表5.1-3 懸濁系での鉄ーベントナイト反応の試験条件

5.1.3 分析方法

試験後試料については,試験後の固相や液相を調べるため,各種の分析を行った。図5.1-2に試 験後試料の分析手順を示す。試験終了後は,恒温槽から試験容器を取り出し,放冷後,重量測定 を行い,重量がほとんど変化していないこと(固液比の顕著な変化が無いこと)を確認した後, 雰囲気制御グローブボックス中で試験容器を開封した。容器の開封後,試料の概観観察を行い, 試料の色や流動性の変化の有無を確認するとともに,遠沈管に試料を分取/密閉した。密閉され た遠沈管は,雰囲気制御グローブボックスから取り出し,遠心分離器((株) コクサン社製)を 用いて,15000 rpmで60~120分間,遠心分離を行った。その後,再度,雰囲気制御グローブボッ クスの中に戻し,各種分析のための前処理を実施した。以下に,今回実施した固相および液相の 分析方法の概要をまとめる。

(1) 固相分析

試験前後での固相の状態や試験後の変質生成物を同定するため, XRD (X-ray diffraction:X 線回折)分析, FESEM (Field-Emission Scanning Electron Microscope:電界放射型走査電子顕 微鏡)分析, AFM (Atomic Force Microscope:原子間力顕微鏡)分析およびメスバウアー分光分 析を行った。各分析方法の概要は以下の通り。

① XRD分析

XRD分析装置としては、Macサイエンス社製のMPX-3型を用いた。分析にはCuの管球を用い、管電 圧-管電流:40 kV-30 mA, 走査速度:1°/min, DSスリット:1[1/2]°, SSスリット:1[1/2]°, RSスリット:0.15 mmの条件で行なった。定方位法の試料は、遠心分離後の固相上部に認められた 透明なゲル状の部分を雰囲気制御グローブボックス内で脱気水中に分散させ、ガラス板上に滴下 し、そのままボックス内で乾燥させた。雰囲気制御グローブボックスから試料を取り出す際には、 密閉容器に脱酸素剤を同封し、速やかにXRD分析装置まで移動し、測定した。



② FESEM観察

FESEM観察は、日本電子(株)社製のJSM-6700Fを用いた。分析にあたっては、チャージアップを防ぐため加速電圧を通常より低い3kVとし、電流は10μAとした。

③ AFM分析

AFM 分析にあたり, 試料は, 2 ml 遠沈管中に 1 mg 程度を分取し, 1 ml 純水とともに超音波振動させて分散溶液とした。そこへイオン交換樹脂を 1 ml 加え, 導電率 (EC 値) が 0 µS/cm になるまで脱イオン処理を行った。脱イオンされた分散溶液を 100 ul ピペットにて分取し, へき開した自雲母 {001} 面に滴下し, 相対湿度 20%, 室温 22℃のクリーンルーム内で一晩自然乾燥させたものを測定試料とした。AFM 分析には, Nanoscope III (Veeco 社)を用い, SiN チップを有するカンチレバーを用い, 測定モードはコンタクトモードを採用した。 測定データの画像解析にはSPIP(Image Metrology 社)を用いた。

④ メスバウアー分光分析

測定は島根大学総合理工学部,赤坂教授の研究室に設置されているメスバウアー分光装置を用いた。この実験装置は、 γ 線源(Source)、 γ 線源駆動部(Transducer)、吸収体(Absorber=Sample)、検出器(Detector)、データ処理部から構成される。 γ 線源としては、⁵⁷Coを用いた。

(2) 液相分析

液相については,試験前後に,pHおよび ORP(Eh) 電極を用い,溶液のpHおよび Eh の測定を 行った。これらの測定は,試験後グローブボックス中で,低酸素雰囲気を保った状態で測定した。 また,試験後の溶液については,Na,Ca,K,Mg,Fe,Al,Si 等の元素分析を行った。試験後の 溶液は、グローブボックス中で 0.45 µm のフィルターおよび限外濾過後,各種の液相分析に供した。Fe²⁺の分析にあたっては、グローブボックス中で発色操作までを行い、吸光光度法により定量した。一方、他に元素については、限外濾過後の試料を二分し、Na、Ca、K、Mg、Fe および A1 の分析用には (1+1) 塩酸を加え酸性にし、Si の分析用は、塩酸を加えず、そのまま分析に供した。これらの元素分析用に溶液は、グローブボックス中で密閉バイアル瓶中に封入し、分析の直前まで低酸素雰囲気を保った。元素の定量分析にあたっては、ICP-AES(日立製作所製 P-5200)を用いた。

5.1.4 試験結果

表5.1-3に示した試験条件に基づく試験結果について以下に述べる。なお、各々の結果について は、鉄ーベントナイト反応における「温度による影響」、「試験条件(I/C比、溶液条件)による 影響」および「スメクタイト組成による影響」の各観点で整理し、説明する。

(1) 温度による影響

試験後試料の外観を図5.1-3に示す。試験温度100℃および120℃の場合,試験後試料の外観は, 濃い茶褐色~緑黒色を呈するゲル状の状態であった。一方,試験温度150℃の場合,試験後試料 の外観は,黒色を呈する液状の状態であり,試験温度100℃および120℃の場合とは状態が異なっ た。



150 C

図 5.1-3 鉄ーベントナイト反応の試験後試料の外観の様子(クニピア P[®]:蒸留水, I/C=1, 90 日程度経過後): 100 および 120℃ではゲル状だが 150℃では液状の様態を示す

図 5.1-4 には、各温度における試験後試料の XRD 分析(定方位試料)の結果を示す。



図 5.1-4 鉄ーベントナイト反応の試験後試料の XRD 分析結果 (クニピア P[®]:蒸留水, I/C=1, 90 日程度経過後,温度=100,120 および 150℃の場合)

図 5.1-4 において,最下部の回折線は,試験前のクニピア P[®]のものである。100℃および 120℃ での試験後試料の XRD 回折線では,試験前のクニピア P[®]と比較すると,モンモリロナイトの d(001)に相当すると考えられる 2 θ = 5.8°付近のピーク強度がやや弱くなっているものの,XRD の回折線に顕著な変化は認められない。一方,150℃での試験後試料の XRD 回折線では,モンモリ ロナイトの d(001)に相当する箇所でのピークがほとんど認められず,新たに,2 θ = 12° (d=7.2 Å) および 2 θ = 26° (d=3.6Å) の箇所に弱いピークが認められた。

図 5.1-4 に示されるように、蒸留水・I/C=1 の条件では、試験期間 90 日程度で、150℃の場合 のみ、XRD 分析により、試験後試料に顕著な変化が認められた。そこで、150℃での試験試料につ いて、より試験期間の短い (47 日) 場合の試料との比較を試みた。図 5.1-5 に同一の試験条件で、 異なる試験期間の試験後試料に対する XRD 分析結果を示す。図 5.1-5 に示されるように、47 日後 と 95 日後の試料の XRD 回折線を比較しても大きな違いは無く、少なくとも 47 日程度で、クニピ ア P[®]に含まれるモンモリロナイトのピークが大きく変化したことが推察される。新たに認めら れた回折線のピークがどのような鉱物に相当する可能性があるかを検討するため、これまでに行 われた諸外国等における先行事例における試験結果を参考に、蛇紋石族(1:1型) に属するバー チェリンの標準回折線(JCPDS 粉末回折データベース) との比較を行った。比較の結果、試験後 に新たに生成が認められた弱いピークの位置(d=7.2Åおよび 3.6Å) は、バーチェリンの相対強 度の強いピーク位置とほぼ一致すると考えられた。これらのことから、鉄共存下でのスメクタイ ト (モンモリロナイト) との反応に伴い、変質生成物としてバーチェリンが生成した可能性が示 唆された。



図 5.1-5 鉄-ベントナイト反応の試験後試料の XRD 分析結果 (クニピア P[®]:蒸留水, I/C=1, 150°C, 試験期間=47 日および 95 日の場合)

また,図 5.1-6 には、上述した試験の試験期間 47 日後の試験後試料を FESEM を用いて観察した 結果を示す。FESEM 像において、下地のように見える部分は、クニピア P[®]の主成分であるモンモ リロナイトに相当する。一方、下地のように見える部分に、板状の粒子が重なっている様子がわ かる。この板状の粒子は、XRD 分析により示唆された変質生成物(バーチェリン)であると推定 された(図 5.1-6 の右図は、変質生成物の部分を拡大した図である)。なお、95 日後の試料にも、 同様な板状の粒子の生成が確認された。

以上述べたように、クニピアP[®]を用いて、蒸留水中で、I/C比=1の条件で行った試験では、 150℃の温度条件では、少なくとも47日程度で、XRD分析で明瞭な変化が確認できるようなスメ クタイトに顕著な変化が生じたことが判った。また、それに伴い、変質生成物としてバーチェリ ンと考えられる鉱物が生成したと推定された。



図 5.1-6 鉄-ベントナイト反応の試験後試料の FESEM 観察結果 (クニピア P[®]:蒸留水, I/C=1, 150°C, 47 日の場合)

(2) 試験条件による影響

試験条件としては, I/C 比および溶液条件を変えて行った。なお,基本となる試験条件は,ク ニピア P[®],温度=150 または 120℃,試験期間=90 日程度とした。以下に,I/C 比を変えた場合 の試験後試料の比較,溶液条件を変えた場合の試験後試料の比較の各々の結果について説明する。

① I/C 比を変えた場合

I/C比(重量比)としては、1,0.5,0.2,0.1と共存する鉄粉の量を変化させて試験を行った。 試験後試料の外観を図5.1-7に示す。図5.1-7は、150℃で、I/C比を0.1,0.2,0.5にした場合 の試験後試料の様子を示している。いずれの場合も、試験後試料の外観は、緑黒色を呈するゲル 状の状態であった。また、図5.1-7には試験後試料を遠心分離させ、遠沈管の底部に残った試料 の外観も示してある。遠沈管の底部に残った試料は、比較的均一な様態を示しており、鉄粉とベ ントナイトが均一の混合されていたことが推察される。



図 5.1-7 鉄-ベントナイト反応の試験後試料の外観の様子 (クニピア P[®]:蒸留水,150°C,90日程度経過後,I/C=0.1,0.2,0.5) : いずれの I/C の条件でも緑黒色を呈すゲル状の様態を示す

一方,参考までに、120℃の条件で、I/C 比を変えた(0.2,0.5,1) 試験後試料の外観につい ても図 5.1-8 に示す。いずれの場合も,試験後試料の外観は,緑黄色~茶褐色を呈するゲル状の 状態であり、150℃の場合のような黒色を帯びた試料は認められなかった。また、図 5.1-8 には試 験後試料を遠心分離させ、遠沈管の底部に残った試料の外観も示してある。この図からもわかる ように、遠沈管の底部では、褐色あるいは緑色を帯びた部分と黒色の部分に分離されていた。図 5.1-7 の遠心分離後の試料の様態と比較すると、これらの試料は、鉄粉とベントナイトの混合が 均一になされなかった可能性が高いことが示唆された。



図 5.1-8 鉄-ベントナイト反応の試験後試料の外観の様子 (クニピア P[®]:蒸留水,120℃,90日程度経過後,I/C=0.2,0.5,1) : いずれの I/C の条件でも緑黄色~茶褐色を呈すゲル状の様態を示す

図 5.1-9 に,150℃で I/C 比を変えた場合の試験後試料の XRD 分析(定方位試料)の結果を示す。 図 5.1-9 において,最下部の回折線は,試験前のクニピア P[®]のものである。I/C=0.1,0.2 および 0.5 での試験後試料の XRD 回折線では,試験前のクニピア P[®]と比較しても XRD の回折線にほ とんど変化は認められない。I/C=1 の場合は,「温度による影響」の部分で述べた通り,モンモリ ロナイトの d(001)に相当する箇所のピークがほとんど認められなくなった。

また,図 5.1-10 には、120℃で I/C 比を変えた場合の試験後試料の XRD 分析(定方位試料)の 結果を示す。図 5.1-10 においても同様に、最下部の回折線は、試験前のクニピア P[®]のものであ る。I/C=0.1、0.2 および 1 のいずれの場合においても、試験後試料の XRD 回折線は、試験前のク ニピア P[®]と比較すると、モンモリロナイトに特徴的なピーク位置での強度がやや低下している ものの、顕著な変化は認められない。

試験後試料の外観および XRD 分析結果に基づけば,今回の試験条件では,150℃程度で,I/C=1 という非常に鉄の多い条件では,スメクタイトに顕著な変化が生じると推定された。一方,その 他の条件(150℃でも I/C 比<1 の条件,120℃の条件)では,試験後試料の XRD 分析では,スメ クタイトに顕著な変化は確認されなかった。なお試料の外観が液状の様態を示している場合,XRD 分析でスメクタイトの回折線が認め難くなっていることから,ゲル状か液状かでも,顕著な変化 の有無を概略的に推定することも可能と考えられる。



図 5.1-9 鉄ーベントナイト反応の試験後試料の XRD 分析結果 (クニピア P[®]: 蒸留水, 150°C, 90 日程度経過後, I/C=0.1, 0.2, 0.5, 1 の場合)



図 5.1-10 鉄ーベントナイト反応の試験後試料の XRD 分析結果 (クニピア P[®]: 蒸留水, 120℃, 90 日程度経過後, I/C=0.2, 0.5, 1 の場合)

② 溶液条件を変えた場合

試験溶液として、蒸留水以外に模擬地下水および人工海水を用いた試験も行い、溶存するイオンによる鉄-ベントナイト反応への影響についても実験的に検討した。これらの試験は、クニピアP[®]、温度=150℃、I/C=1、試験期間=96日の場合のものである。試験後試料の外観を図5.1-11に示す。図5.1-11は、模擬地下水および人工海水の場合の試験後試料の様子を示している。いずれの場合も、試験後試料の外観は、黒色を呈する液状の状態であった。



図 5.1-11 鉄-ベントナイト反応の試験後試料の外観の様子 (クニピア P[®]: 150°C, 96 日, I/C=1, 溶液条件=人工海水および模擬地下水) : いずれの溶液条件でも黒色を呈す液状の様態を示す

図 5.1-12 に、蒸留水および模擬地下水の場合の試験後試料の XRD 分析(定方位試料)の結果を 示す。図 5.1-12 において、最下部の回折線は、試験前のクニピア P[®]のものである。模擬地下水 の場合も、蒸留水の場合と同様に、モンモリロナイトの d(001)に相当する箇所のピークが認め難 くなっている。蒸留水の場合の結果は、前述の「温度による影響」の部分で述べた結果と同一で あるが、蛇紋石族(1:1型)に属するバーチェリンと推定される新たなピーク(d=7.2Å)が認 められる。模擬地下水での試験後試料についても、ほぼ同様の位置に弱いピークが確認されるこ とから、蒸留水の場合と同様な変質生成物が生じている可能性が示唆される。



図 5.1-12 鉄-ベントナイト反応の試験後試料の XRD 分析結果 (クニピア P[®]: 150℃, 95 日程度, I/C=1, 溶液条件=蒸留水および模擬地下水)

次に,図 5.1-13 に,模擬地下水および人工海水の場合の試験後試料の XRD 分析(不定方位試料)の結果を示す。不定方位試料での分析結果のため,粘土鉱物の回折線ピークの詳細は不明である

が、人工海水の試験後試料には、モンモリロナイトのd(001)に相当すると推定される弱いピーク を確認することができる。また、いずれの試験後試料についても、蛇紋石族(1:1型)に属する バーチェリンと推定される新たなピーク(d=7.2Åおよび3.5Å)が認められる。なお、不定方位 試料であるため、混合した鉄粉やその腐食生成物も含まれている可能性があり、比較的高角(2 $\theta > 30^{\circ}$)の部分で認められる明瞭なピークは、腐食生成物である磁鉄鉱のピークであると推定 される。



図 5.1-13 鉄-ベントナイト反応の試験後試料の XRD 分析結果 (クニピア P[®]: 150°C, 96 日, I/C=1, 溶液条件=模擬地下水および人工海水)

図 5.1-12 および図 5.1-13 をもとに、蒸留水、模擬地下水および人工地下水の各溶液条件において、鉄共存下におけるスメクタイトの変質への影響の程度を定性的に比較してみた。いずれの場合も、試験後はスメクタイトのピークが不明瞭になり、新たな変質生成物の生成が示唆されるが、その程度は、XRD 分析による回線線のピークの明瞭さ(強弱)から推察すると、蒸留水>模擬地下水>人工海水の順になる。このような変質程度の差異は、溶液中に共存するイオンの多少と整合的な結果になっている。また、試験後の各溶液のpH(表 5.1-4)をみると、蒸留水と模擬地下水では、pH>11 程度まで上昇しているのに対し、人工海水では、pH=8 程度である。一般に、pHが高い方がスメクタイトは不安定になり、溶解する傾向が高いと考えられるため、このようなpHの上昇も影響していると推察される。なお、ORP もやや低く、鉄の溶解による影響が示唆される。

表5.1-4 溶液条件を変えた鉄ーベントナイト反応試験における試験後溶液のpH, ORP測定結果

固相	目	液相	温度	試験期間	pН	ORP
Clay	Clay/Fe	们又们日	(°C)	(days)		(mV)
クニピアP	1/1	蒸留水	150	95	11.6	-320
クニピアP	1/1	人工海水	150	96	8.2	-137
クニピアP	1/1	模擬地下水	150	96	11.3	-231

(3) スメクタイト組成による影響

スメクタイト組成による影響として、クニピアP[®]の主成分であるモンモリロナイト(八面体中

の F^{e3+}の量が少ないスメクタイトとして)と八面体中の F^{e3+}の量が多いノントロナイトを用いて, 同一の試験条件で比較試験を行った。Lantenois et al.⁵⁾によれば, 2-八面体スメクタイトであ れば,八面体中の Fe³⁺の量が多いスメクタイト(族)の方が鉄共存下では変化が生じ易い傾向が あることが報じられており,今回の試験では,このような見解の妥当性について実際に確認した。 試験条件は,蒸留水,80°C, I/C=1,試験期間=45 日とした。

図 5.1-14 にクニピア P[®](モンモリロナイト)の試験前後での XRD 分析結果(定方位試料)を示す。また、図 5.1-15 には、ノントロナイトの試験前後での XRD 分析結果(定方位試料)を示す。 図 5.1-14 から、この試験条件では、試験後のモンモリロナイトの回折線のピーク強度は低下する ものの、顕著な変化は生じていないことが推察される。一方、図 5.1-15 から、試験後はノントロ ナイト回折線のピークはほとんど認められず、蛇紋石族(1:1型)に属するバーチェリンと推定 される新たなピーク(d=7.2Åおよび 3.5Å)が認められる。また、腐食生成物としての磁鉄鉱も 検出された。これらのことから、Lantenois et al.⁵⁾の報告にあるように、鉄共存下では八面体 中の F^{e3+}の量が多いスメクタイトの方が顕著な変化が生じ易いことが確認された。



図 5.1-15 鉄-ノントロナイト反応の試験後試料の XRD 分析結果 (ノントロナイト:蒸留水,80℃,45日, I/C=1)

図5.1-16および図5.1-17に試験前後でのノントロナイトおよび鉄粉の表面状態をFESEMにより 観察した結果を示す。図5.1-16に示されるように試験前のノントロナイトの表面は、比較的大き な平板状の層が重なっている様子が認められ、一方、試験前の鉄粉の方は、表面が滑らかな球状 を示していることがわかる。図5.1-17は、試験後の表面状態であるが、ノントロナイトと推定さ れる部分では、細粒化し、積層した結晶のような形態を示している。このような細粒化は、ノン トロナイトの溶解に伴い生じた可能性があり、これらの中には、XRD分析で生成が示唆された変質 生成物(バーチェリン)の粒子も含まれていると推定される(粒子の形態は、図5.1-6のFESEM像 で認められた変質生成物と類似している)。また、鉄粉と考えられる粒子には、多数の微細な粒子 が鉄球表面を覆っている様子が認められる。これらの試験は80℃で行ったものであるが、粘土お よび鉄のいずれについても、比較的反応が進行した様子がFESEMによる表面形状の観察結果からも 確認された。



図 5.1-16 鉄-ノントロナイト反応の試験前試料の FESEM 観察結果



図 5.1-17 鉄ーノントロナイト反応の試験後試料の FESEM 観察結果

(4) 変質生成物の同定結果

上述した(1)~(3)の試験結果では,試験条件によっては,初期にクニピア P[®](モンモリロナイト)に含まれるスメクタイトの一部が蛇紋石族(1:1型)に属するバーチェリンに変化している可能性がXRD分析から示唆された。このような変質生成物と推定される鉱物の同定結果をXRD分析以外の手法でも確認するため,ここでは,AFM分析およびメスバウアー分光分析手法を用いた同定を試みた。その結果を以下にまとめる。

まず,XRD分析による推定結果の妥当性をチェックした。AFMでは,結晶の形状や厚さを観察・ 測定することができる。ここでは,単粒子の形状および厚さをAFMにより測定し,結晶層の単位格 子厚さをもとに,生成物の推定を試みた。

図5.1-18に変質試験後試料のAFMによる変質層の単分子層厚さの測定結果例を示す。この試料は, 蒸留水,150℃,I/C比=1で45日後の試料であり,XRDにより新たに7Å付近にピークが認められた ものである。この試料について,AFMにより変質層部分の単分子層を測定した。その結果,d001 面に相当する高さは0.67nm(約7Å)であることが判った。スメクタイト(2:1型)の単分子層の 高さ(厚さ)は1~1.2 nmであることから,変質により単分子層の厚さが小さくなり,1:1型の鉱 物に変化したと推察される。約7Åの高さを持つ鉱物としては,カオリナイト族-蛇紋石族が考え られる。今回の試料は鉄に富んだ条件での生成物であるため,この生成物は蛇紋石族の鉱物(た とえば,バーチェリン)であることが示唆された。



図 5.1-18 鉄ーベントナイト反応の試験後試料に対する AFM による変質層の単分子層厚さの測定結果例

さらに,メスバウアー分光分析を用いて,より詳細に変質生成物の同定が可能かどうかを調査 した。

メスバウアー分光分析は、⁵⁷Co線源から放射されるガンマ線を用いた分析手法である。ケイ酸 塩鉱物中のFeは極微少量であっても、⁵⁷Feにおいてメスバウアー共鳴吸収として感度よく検出さ れるために、鉱物中のFeの状態分析に広く用いられている。また、個々の結晶中のFe²⁺とFe³⁺ が、どの陽イオンサイトに存在しているかを1960年以降蓄積されてきたデータベースをもとに同 定することができる³³⁾。そこで、XRD分析により、試験後の試料でスメクタイトの一部に顕著な 変化が示唆された試料(クニピアP[®],蒸留水、150℃、I/C=1、95日間)を対象に、メスバウア 一分光分析により、試験後の試料に含まれるFeの化学状態や推定される変質鉱物について検討し た。

図 5.1-19 にメスバウアースペクトルとそのピーク解析結果の一例を示す。図 5.1-19 は、分析 された結果をドップラー速度と共鳴吸収率の関係でプロットし、各ピークをローレンツ曲線によ って近似された複数のダブレットとして分解し、それらをフィッティングした結果とピークとの 残差を示したものである。図 5.1-19 において、小さい四角の点は実測値をベースライン補正した 結果をプロットしたものであり、実線で示される曲線部分は分解されたダブレットのフィッティ ング曲線を示している。図 5.1-19 におけるピークは、原子核の化学結合、配位数、酸化還元状態 の違いに伴い生じる原子核のエネルギー準位差を示すメスバウアー吸収の位置の違いとしてあら われるアイソマーシフト(IS)および原子核の化学結合、配位数、酸化還元状態等が同じでも、結 晶中の電場勾配がある場合に核四極子の向きにより異なるエネルギー準位をとることで生じる四 極分裂(QS)を示している。QS はダブレットピークの間隔で示され(図 5.1-19 中で両矢印線で表 示される部分)、QS の中心位置が IS に相当する(図 5.1-19 中で◇で表示される部分)。

メスバウアー吸収スペクトルデータは、赤坂・海野³⁴⁾が開発したプログラムをもとにフィッティング解析を行い、その結果得られた5組のダブレットピーク(ピーク番号1-10)を表5.1-5に示した。ダブレットピークのうち、3-4は緑泥石(chlorite)の6配位 Fe²⁺ (^{VI}Fe²⁺)に帰属し³⁴⁾、23.7%を示した。その他の4組は、それぞれ蛇紋石族の各端成分(antigorite, chrysotile, lizardite)に帰属する³⁴⁾Fe²⁺および Fe³⁺ (^{VI}Fe³⁺)であると推定された。したがって、この解析によると、蛇紋石族に帰属される IS, QS 値が6配位 Fe²⁺, Fe³⁺として全 Fe 中、76.3%と支配的であることがわかる。また、それらを合計した Fe³⁺の存在比(X_{Fe}³⁺ = Fe³⁺/Fe_{total})は、0.57 であり対象とした変質生成物は、やや酸化的であることがわかる。

また、出発物質であるスメクタイト中の^{VI}Fe²⁺に帰属されるピークは、半値幅が 0.06 mms⁻¹と 非常に小さいという特徴があり³⁴⁾、今回の測定結果には同等なものは認められない。これらのこ とから、今回の測定対象にはスメクタイト由来のメスバウアー吸収のピークは、全く無いか、も し存在していたとしてもバックグラウンド以下で、検出されない程度の存在率であると推定され る。

以上のことから,今回,メスバウアー分光分析により測定した変質生成物と推定される鉱物は, 蛇紋石と緑泥石の混合物である可能性が高いことが示唆された。またその割合は,全鉄に対する 各鉱物に帰属する鉄の割合に基づき,蛇紋石が76%程度,緑泥石が24%程度であることも推察され た。

(5) 試験後溶液の分析結果

5.1の懸濁系での試験において,試験後の溶液について,pH/ORP(Eh)の測定や溶液分析を行った。試験後の各溶液がどの試験に対応するかを明示するため,表5.1-3に示した試験条件を詳細に示したものが表5.1-6になる。表5.1-6の各試験について,試験後溶液の測定・分析結果を表5.1-7

に示す。表5.1-7からわかるように、試験後溶液のpHは、pH>10の高アルカリ性を示す場合が多く、 試料によっては、pH12程度の値を示すものも含まれる。また、試験後溶液のpHは、試験条件とし てI/Cの大きい場合の方が相対的にpHの値が高い傾向が認められる。Ehについては、還元性(Eh<0 mV)の値を示す試料もあるが、多くは酸化的な値を示している。これらpH/Ehの値については、 試験後、溶液が室温程度に冷却した後での測定値であり、試験時の温度との違いや空気の混入等 による影響を受けている可能性がある。なお、試験時には容器中にガスの発生が認めらた(おそ らく、鉄の腐食に伴う水素ガスの可能性が示唆される)こと等も勘案すると、試験時は強還元状 態であったことも推察される。これらのことから、今回測定されたpH/Ehの値については、参考 値として考慮した。なお、試験後溶液の測定・分析結果をもとに、変質生成物の熱力学的安定性 について検討する場合には、Wilson et al.²⁸⁾の手法等を参考に、試験時の温度(圧力)で推定 される条件に補正したpH/Ehの値をもとに行うことが必要である。今回の試験データの一部につい ては、そのような補正も考慮し、予察的な変質生成物の熱力学的安定性の検討も試みられている ⁸⁾。熱力学的な検討の結果では, (4)で述べたような変質生成物の固相分析による結果から推定さ れる鉱物と同様の鉱物(蛇紋石族および緑泥石族)に加えて、Feに富んだスメクタイトの安定性 についても示唆されている。このような熱力学的検討には、変質生成物として想定される鉱物に 対する信頼性の高い熱力学データが重要となるが、現状では、データの信頼性については十分に 評価されていない。そのため、現状としては、固相分析や熱力学的な検討の結果等も幅広く考慮 しつつ、変質生成物の評価を行っていくことが必要であると考えられる。



図 5.1-19 メスバウアースペクトルとそのピーク解析結果

doublet	t peaks #	IS* (mms ⁻¹)	SD [§]	QS** (mms ⁻¹)	SD [§]	Area ratio	SD⁵	Assignment ¹	Assigned area serpentine	chlorite
1-2		1.1242	0.0064	2.6973	0.0127	28.048	5.098	^{VI} Fe ²⁺ in Chl., Antigo., Ch	ry 76.3 (X _{Fe} ³⁺ = 0.570)	23.7
3-4		1.0995	0.0228	2.4621	0.0456	23.73	6.484	^{VI} Fe ^{2⁺} in Chl.		
5-6		1.0241	0.1264	2.1402	0.2529	4.714	2.007	^{VI} Fe ²⁺ in Lizard.		
7-8		0.3666	0.0291	0.8274	0.0583	32.556	2.420	^{VI} Fe ³⁺ in Antigo., Chrys.		
9-10)	0.0204	0.1566	0.2032	0.3131	10.952	1.957	^{VI} Fe ³⁺ in Chrys.		

表 5.1-5 メスバウアー吸収ピークの解析結果

NOTE *: IS = isomer shift

**: QS = quadrupole splitting

§ : standard deviation

¶: Chl = chlorite, Antigo = antigorite, Chrys = chrysotile, Lizard = lizardite

0 1 "		Temperature	Duration	Iron mass	Clays mass	I/C mass ratio		Liquid volume	L/S ratio
Sample # Initial clay material		(°C)	(days)	(g)	(g)		Liquid type	(mL)	(Liquid/Solid)
K-1	Kunipia P (smectite)	80	47	5.0	5.0	1.0	Distilled water	150	15.0
K-2	Kunipia P (smectite)	150	47	2.5	2.5	1.0	Distilled water	75	15.0
K-3	Kunipia P (smectite)	150	54	0.25	2.5	0.1	Distilled water	75	27.3
K-4	Kunipia P (smectite)	150	95	2.5	2.5	1.0	Distilled water	75	15.0
K-5	Kunipia P (smectite)	150	95	0.25	2.5	0.1	Distilled water	75	27.3
K-6	Kunipia P (smectite)	150	45	1.25	2.5	0.5	Distilled water	75	20.0
K-7	Kunipia P (smectite)	150	91	1.25	2.5	0.5	Distilled water	75	20.0
K-8	Kunipia P (smectite)	150	45	1.25	2.5	0.5	Distilled water	75	20.0
K-9	Kunipia P (smectite)	150	45	1.25	2.5	0.5	Distilled water	75	20.0
K-10	Kunipia P (smectite)	150	45	0.5	2.5	0.2	Distilled water	75	25.0
K-11	Kunipia P (smectite)	150	91	0.5	2.5	0.2	Distilled water	75	25.0
K-12	Kunipia P (smectite)	100	45	2.5	2.5	1.0	Distilled water	75	15.0
K-13	Kunipia P (smectite)	100	90	2.5	2.5	1.0	Distilled water	75	15.0
K-14	Kunipia P (smectite)	120	46	2.5	2.5	1.0	Distilled water	75	15.0
K-15	Kunipia P (smectite)	120	90	2.5	2.5	1.0	Distilled water	75	15.0
K-16	Kunipia P (smectite)	120	46	1.25	2.5	0.5	Distilled water	75	20.0
K-17	Kunipia P (smectite)	120	90	1.25	2.5	0.5	Distilled water	75	20.0
K-18	Kunipia P (smectite)	120	46	0.5	2.5	0.2	Distilled water	75	25.0
K-19	Kunipia P (smectite)	120	90	0.5	2.5	0.2	Distilled water	75	25.0
K-20	Kunipia P (smectite)	150	96	2.5	2.5	1.0	Synthetic sea water	75	15.0
K-21	Kunipia P (smectite)	150	96	2.5	2.5	1.0	Similated FRHP-type water	75	15.0
N-1	Nontronite	80	47	5.0	5.0	1.0	Distilled water	150	15.0

表 5.1-6 懸濁系での試験条件の詳細

Sampla #	Color of sample	"П*	Eh*	Na	K	Ca	Mg	Fe (Total)	Fe(II)	Si	Al
Sample #	(bentonite)	hu.	(mV.vs SHE)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
K-1	brown	11.0	363	256.0	N.D.	0.42	N.D.	N.D.	N.D.	6.32	2.52
K-2	-	12.1	348	547.0	7.44	0.57	N.D.	0.36	N.D.	7.67	1.10
K-3	-	10.1	277	216.0	N.D.	0.91	N.D.	0.12	N.D.	52.20	1.55
K-4	black	11.6	-97	483.0	16.00	1.06	N.D.	0.21	N.D.	40.60	6.13
K-5	dark green	9.4	69	199.0	11.20	1.43	N.D.	0.13	N.D.	35.10	6.16
K-6	grey	10.4	90	239.0	N.D.	1.52	N.D.	0.16	N.D.	33.60	1.94
K-7	grey, partially green	10.3	153	232.0	N.D.	0.59	N.D.	0.14	N.D.	12.10	1.22
K-8	black-green	10.1	79	226.0	N.D.	0.81	N.D.	N.D.	N.D.	37.60	1.13
K-9	black-green	10.1	85	236.0	N.D.	0.96	N.D.	0.17	N.D.	40.60	1.30
K-10	grey	10.2	143	230.0	N.D.	0.86	N.D.	N.D.	N.D.	9.29	4.63
K-11	grey	10.1	161	228.0	N.D.	0.70	N.D.	0.12	N.D.	12.80	1.36
K-12	brown	11.3	95	234.0	N.D.	0.93	N.D.	N.D.	N.D.	33.60	1.39
K-13	brown, partially black	11.7	116	286.0	N.D.	1.19	N.D.	0.20	N.D.	3.68	3.38
K-14	brown	10.9	92	246.0	N.D.	1.12	N.D.	N.D.	N.D.	19.50	3.08
K-15	grey, partially black	11.9	97	274.0	N.D.	0.90	N.D.	0.14	N.D.	6.33	2.89
K-16	black-green	10.8	66	252.0	N.D.	0.97	N.D.	N.D.	N.D.	16.90	1.57
K-17	brown	11.4	131	281.0	N.D.	1.01	N.D.	0.21	N.D.	4.96	1.85
K-18	brown	10.4	108	220.0	N.D.	0.89	N.D.		N.D.	25.13	1.66
K-19	brown	10.9	105	241.0	N.D.	0.92	N.D.	0.13	N.D.	6.77	1.36
K-20	black	8.2	86	13500.0	664.00	326.00	484.00	0.12	N.D.	0.79	3.21
K-21	black	11.3	-8	550.0	16.50	1.25	N.D.	0.20	N.D.	18.50	6.52
N-1	black	10.8	483	39.9	N.D.	28.80	N.D.	N.D.	N.D.	5.08	0.75

表 5.1-7 懸濁系での各試験における試験後溶液の測定・分析結果

* pHおよびEhの値は、室温での測定値

** N.D.: 検出限界未満, K < 6 mg/L (分析結果の信頼性低); Mg < 0.1 mg/L; Fe(Total)および Fe(II) < 0.1 mg/L.

(6) XRD分析により顕著な変質が認められた条件

今回の試験結果をもとに、溶液条件としては最も顕著な変質が生じ易かった蒸留水系を対象と し、温度、I/C比および試験期間に着目し、どの様な条件の場合、XRDにより顕著な変質が認めら れるかを整理した(表5.1-8)。表5.1-8に示されるように、温度=120~150℃、I/C比=0.5~1.0 の条件において、45日程度で、XRDによりスメクタイトに顕著な変質が確認された。このような変 質条件は、鉄共存下でのスメクタイトの変質速度(5.3参照)と関係するため、今回の試験結果を もとに長期的な変質予測について議論することはできないが、顕著な変質の発生の可能性を議論 する上での一つの目安として参考にできると考えられる。

試験期間	温度 (℃)	I∕C=0.1	I∕C=0.2	I∕C=0.5	I∕C=1.0
	80				変化無し
45日	100				変化無し
程度	120		変化無し	変化無し	変化無し
	150	変化無し	変化無し	変化無し	変化有り
	80				変化無し
90日 程度	100				変化無し
	120		変化無し	変化無し	変化無し
	150	変化無し	変化無し	変化無し	変化有り

表 5.1-8 XRD 分析により確認された顕著な変質の有無に関わる条件(蒸留水系)

5.2 圧縮系での鉄ーベントナイト反応試験

5.1 で述べた懸濁系での試験は、固液比の小さい系であり、処分環境のような圧縮ベントナイトを用いる系(圧密系)とは環境条件が異なる。たとえば固液比は、固相の反応表面積と関係し、一般に固液比の小さい懸濁系の方が固液比の大きい圧密系よりも反応が促進されると考えられる。また、固液比の違いにより溶液組成(pH,溶存成分濃度)も異なると想定され、それに伴い変質挙動(変質生成物、変質速度等)も異なると考えられる。そこで、懸濁系の試験に加え、圧縮ベントナイトを用いた圧縮系での鉄ーベントナイト反応に関わる試験も行い、懸濁系の試験で認められた変質挙動と比較した。

5.2.1 試験試料

圧縮系の試験で用いた試料(ベントナイト,鉄片)および試験溶液について,以下に述べる。 (1) ベントナイト

ベントナイトとしては、クニピア P[®]およびクニゲルV1[®]を用いた。クニピア P[®]は精製された ベントナイトであり、その主成分の99%以上はスメクタイトであるが、クニゲルV1[®]はスメクタイ トを主成分とするものの、随伴鉱物として、玉随 (chalcedony)、方解石 (calcite)、黄鉄鉱 (pyrite) 等を含む。クニゲルV1[®]の主要構成鉱物³⁵⁾は、表5.2-1に示す通りである。

Mineral Content(%)	Kunigel-V1		
Smectite	46~49		
Quartz	0.5~0.7		
Chalcedony	37~38		
Plagioclase	2.7~5.5		
Calcite	2.1~2.6		
Dolomite	2.0~2.8		
Analcime	3.0~3.5		
Pyrite	0.5~0.7		

表 5.2-1 クニピア F[®]およびクニゲル V1[®]の主要構成鉱物

試験においては、クニピア P[®]の場合、全て(100 wt%)クニピア P[®]を用い乾燥密度を0.8 g/cm³ に圧縮し、一方、クニゲル V1[®]の場合、クニゲル V1[®]を70 wt%、ケイ砂を30 wt%とし、乾燥密度を 1.6 g/cm³に圧縮した。

(2) 鉄片

鉄片(炭素鋼試料)としてSMB400を用いた。試料片の大きさは、試験に使用するカラムの大きさ(Φ 45 mm×14 mm)を考慮し、30 mm×30 mm×2 mmの大きさに加工した。また、試料表面を#800 で表面研磨し、脱脂した。

(3) 試験溶液

試験溶液としては、5.1で述べた懸濁系での試験において、他の溶液に比べて、より顕著な変化 が認められた溶液条件として、蒸留水を選定した。

5.2.2 試験方法

試験は、5.2.1で述べた圧縮ベントナイトおよび鉄片をチタン製のカラム中に封入して行った。 試験に用いたカラムの仕様および試料の配置の様子を図5.2-1に示す。カラムの材料としてステン レスではなくチタンを選定したのは、含水に伴うベントナイトの膨潤応力への抵抗性、ベントナ イト外側からの鉄の供給の可能性を無くすためである。また、ベントナイト試料の上下に挟んだ テフロンフィルターは、同様にベントナイトの飽和膨潤に伴い、カラム外にベントナイトが流出 するのを防ぐために設けた。試験カラムへの試料の設置手順は以下の通りである。

- ・ チタン製カラムに所定量のベントナイトを入れ,圧縮後,鉄片を入れる。その後,残りのベントナイトを入れ,再度圧縮後,ボルトで締め付け,カラムを固定。
- フィルターには、孔径0.22µmのメンブランテフロンフィルターを利用。また、試験後の試料の取り出しを容易にするため、カラム内側にはテフロンシートを張り込んだ。

(1) 圧縮ベントナイト試料の飽和状態の確認

試験の実施に先立ち,試験系が飽和状態であることを把握するため,圧縮ベントナイト試料の みを用いた水中飽和法による予備試験を行った。予備試験では,圧縮ベントナイト試料を設置し た試験カラムを蒸留水に浸漬させ,デシケーター中で真空引き/窒素置換を3回以上繰り返し行い, その後,真空中のデシケーター内に2週間程度保管し,飽和含水させた。飽和含水の期間としては, 既往の試験例³⁶⁾を参考に2週間程度を設定し,事前にベントナイトのみを充填したカラムを準備 し,2週間程度の含水期間におけるベントナイトの飽和状態を調査した。飽和含水後のベントナイ ト(クニピアP[®]およびクニゲルV1[®])の含水率測定結果を表5.2-2に示す。クニピアP[®]およびク ニゲルV1[®]の含水率の平均値は,46.4 wt%および19.9 wt%であり,共に理想的な飽和含水率(46.8 wt%および20.3 wt%)と比べても差が無いことがわかった。なお,含水率は,次式により算出した。 含水率(wt%) = [水分量 (g) /全重量 (g)]×100



図5.2-1 カラム試験反応容器および耐圧容器

試料	含水率(wt%)	平均值
クニピアP①	48.7	
クニピアP②	44.2	
クニピアP③	43.0	46.4
クニピアP④	44.0	
クニピアP⑤	52.4	
クニゲルV1①	21.5	
クニゲルV1②	20.7	
クニゲルV1③	19.8	19.9
クニゲルV1④	19.5	
クニゲルV1⑤	18.1	

表 5.2-2 飽和含水後のベントナイトの含水率測定結果

(2) 圧縮系での試験

鉄片を挟み込んだ圧縮ベントナイト試料を封入したチタン製カラムを耐熱性の容器中に入れて 試験に供した(図5.2-1)。試験温度は、150℃であり、試験期間は、60日程度とした。耐熱性容器 は、内部はテフロン製の容器になっており、外部はステンレス製である。また、耐熱性容器に試 験カラムを入れ、脱気した蒸留水中に浸漬するとともに、不活性ガス(N₂)をパージ後、密閉し、 耐熱性容器中を低酸素雰囲気にした。試験に際しては、密閉した耐熱性容器を恒温槽中に設置し、 加熱して行った。なお、試験中、耐熱性容器には熱電対が設置されており、容器内の温度を150℃ に維持するように恒温槽を温度制御した。

5.2.3 分析方法

試験後試料については, 懸濁系での試験と同様, 試験後の固相の変化の有無を調べるため, 各種の分析を行った。以下に, 試験後試料の前処理方法および各種の固相分析方法をまとめる。

(1) 試験後試料の前処理方法

試験後試料を各種の固相分析用試料として分取するまでの手順は以下の通りである。

- 試験後の耐熱性容器を室温程度まで冷却後,雰囲気制御グローブボックス中に移動し,容器 を開封
- ・ 開封した容器から試験カラムを取り出し、液体窒素中で凍結
- ・ 凍結した試験カラムを解体し、凍結状態の試料(圧縮ベントナイト、鉄片)を分取
- 分取した凍結試料を木槌等で破断し、以下のように分析用試料として準備。なお、以下の作業は、試料を雰囲気制御グローブボックスから取り出して実施。
 - -比較的断面の形状が綺麗な試料:エポキシ樹脂で固化し,表面を研磨。EPMA (Electron Probe Micro Analyzer:電子線マイクロアナライザー)分析またはSEM-EDS分析用試料として利用
 - -鉄片近傍のベントナイト試料:小型ナイフにより試料を削ぎ落とし,真空乾燥後,FESEMによる分析用試料として利用
 - -鉄片近傍からベントナイト側に向けての深さ方向の断面試料:鉄片からの深さ(距離)に応じて,数試料に分取し,分取した試料について,CECおよび層間陽イオン分析を実施
 - -鉄片近傍部分およびベントナイト部分(鉄片から離れた部分)の試料:粉砕し,XRD分析用試 料として利用

(2) 固相の分析方法

(1)で述べた手順で分取した試料に対する固相の分析方法の概要を以下にまとめる。なお,XRD 分析,SEM-EDS分析およびFESEM分析については、5.1.3で述べた概要と同様であるため、ここでは 記述を省略し、EPMA分析およびCEC/浸出陽イオン分析の概要について述べる。

① EPMA分析

EPMA分析装置としては、日本電子製のJXA-8200を用いた。分析条件はラインモードで行った。 測定元素はFeおよびFeと置き換わると考えられるA1とした。

② CEC/浸出陽イオン分析

日本ベントナイト工業会標準試験法に準拠し、セミミクロSchollenberger法(酢酸アンモニウム法)で測定した。手順を以下に示す。

・ 岩石試料の交換性陽イオンを1N-酢酸アンモニウムでNH₄+と置換し、浸出させた後、エタノー ルで洗浄。
- ・ この1N-酢酸アンモニウム浸出液中の元素濃度をICP-AESで測定することにより浸出陽イオン を求めた。
- ・ 次いで、10wt% 塩化カリウム溶液で試料中のNH₄+とK⁺を置換することによりNH₄*を浸出。
- NH₄⁺をケルダール法(アンモニウムイオンを蒸留し,一定量の硫酸で捕集した後,過剰の硫酸 を水酸化ナトリウムで滴定)で定量することによりCECを求めた。

なお、試験後の固相の分析にあたっては、まず、鉄片と接触していたベントナイトの部分と非 接触のベントナイトの部分について、XRDやFESEM等を用い、比較的マクロな視点で、鉄片との接 触部と非接触部でのベントナイトの変質挙動の有無を調査した。その後、鉄片との接触部からの 距離に応じて、ベントナイトの変質挙動に違いがあるかどうかを調べるため、鉄片から離れた数 カ所のベントナイト試料を対象にCECおよび浸出陽イオン分析を行った。さらに、よりミクロな視 点で、鉄片近傍でのベントナイトの変質挙動を把握するため、EPMAを用いた元素ライン分析を行った。

5.2.4 試験結果

試験後試料については,雰囲気制御グローブボックス中で試験カラム解体後の試料の状況を確認した後,試験後試料に対して各種の分析を行った。これらの結果について以下にまとめる。

(1) 試験後試料の外観の観察結果

試験カラム解体後の鉄片と接触していたベントナイトの部分の外観を図5.2-2に示す。クニピア P° およびクニゲルV1[®]のいずれの場合も同様な外観を示していた。鉄片と接触していたベントナ イトは、黒色に変色しているのが認められた。一方、鉄片と非接触の部分については、薄い灰色 を呈しており、接触部との色の違いが明瞭であった。なお、鉄片との接触部で変色していた箇所 は、試料を破断し、深さ方向での変色の拡がりを確認してみたが、黒色に変色していた部分は表 面のみであり、肉眼で観察した限りでは、深さ方向には変色の拡がりはほとんど認められなかっ た。



図5.2-2 カラム試験後試料の外観

(2) XRDによる分析結果

鉄片との接触部および非接触部のベントナイト(クニピアP[®]およびクニゲルV1[®])試料を対象

に不定方位試料を作成し,XRDによる分析を行った。図5.2-3にクニピア P[®]の場合の分析結果,図 5.2-4にクニゲルV1の場合の分析結果を各々示す。上述したように,鉄片との接触部ではベントナ イトが黒色に変色しているのが観察されたが,これらの分析結果をみる限りでは,鉄片との接触 部および非接触部におけるベントナイトの変質の違いは認められなかった。



図5.2-3 カラム試験後試料のXRD測定結果(クニピアP[®],不定方位試料)



図5.2-4 カラム試験後試料のXRD測定結果(クニゲルV1[®],不定方位試料)

(3) FESEMによる分析結果

上述したXRD分析により,鉄片との接触部および非接触部において顕著な違いが認められなかったことから,ここでは,鉄片との接触部のベントナイト部分を対象にFESEMにより分析(観察)を行った。図5.2-5にFESEMによる観察結果を示す。観察の結果,いずれの試料についても,スメクタイトに特徴的に認められるシート状~フレーク状の形態が観察され,ミクロなレベルでの試料形態の点でも,試験後の試料に顕著な変化は認められなかった。



図5.2-5 カラム試験後試料のFESEMによる観察結果

(4) CECおよび浸出陽イオン分析結果

試験後試料の一部を用い,鉄片との接触部および非接触部の試料を対象に,CEC および浸出陽 イオンの分析を行った。分析結果を表 5.2-3 に示す。表 5.2-3 には参考として,クニピア $F^{(B_{36})}$ およびクニゲル $V1^{(B_{35})}$ の報告値も示した。表 5.2-3 に示されるように,浸出陽イオンに含まれる 鉄 (Fe) は検出限界以下であり,層間を含め,浸出した溶液には,ほとんど鉄は含まれていない。

クニピア P[®]では、鉄片との接触部の試料における CEC および浸出陽イオンは、クニピア F[®]の 報告値と比較的類似しており、鉄との接触により影響はほとんど認められない。非接触部の試料 では、浸出陽イオンの値と比較しても CEC の値が小さく、CEC の測定上、問題があった可能性が ある。クニゲル V1[®]では、既存の報告値と比べると、今回測定した CEC および浸出陽イオンの値 は、やや低い傾向がある。通常考えられている CEC の測定誤差(5~10%)を勘案すると、鉄片と の接触部および非接触部での違いは、ほとんど無いと考えられる。

						(meg/100g)
	Na^+	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2^+}	Fe^{3^+}	CEC
クニピアP 鉄片接触部	105.1	17.3	4.5	0.8	N.D.	107.9
クニピアP 非接触部	97.7	10.6	7.2	0.5	N.D.	64.1
クニピアF 報告値	114.9	20.3	1.1	2.6		116.5
クニゲルV1 鉄片接触部	38.3	29.4	0.0	1.0	N.D.	46.2
クニゲルV1 非接触部	45.1	35.9	0.0	1.8	N.D.	53.2
クニゲルV1 報告値	51.4	7.4	0.6	0.7		60.1

表 5.2-3 カラム試験試料に対する CEC / 浸出陽イオン分析結果

(5) EPMAによる分析結果

鉄片近傍でのベントナイト中での鉄の移行挙動を把握するため、EPMA を用いた線(ライン)分析を行った。EPMA 用の試料としては、凍結乾燥した試験後試料から、鉄片との接触部のベントナイトを取り出し、エポキシ樹脂を用いて含浸させた(図 5.2-6 参照)。その後、樹脂含浸した試料を切断し、分析用の断面を作成し、ライン分析に供した。なお、図 5.2-6 に示されるように、試料には凍結乾燥時に生じた空隙(クニピア P[®]は層状、クニゲル V1[®]ではスポット状)が生じており、試料表面は平滑ではなかったため、樹脂含浸した試料を表面研磨し、ライン分析の際には、できるだけ平滑な部分で分析を試みた。



図5.2-6 EPMA分析用に樹脂含浸した試験後試料の外観

EPMA によるライン分析の結果を図 5.2-7 (クニピア P[®]の試験後試料) および図 5.2-8 (クニゲ ν V1[®]の試験後試料) に各々示す。ライン分析では、Fe および Al を対象とし、鉄片との接触部 におけるこれらの元素のプロファイルを調べた。図 5.2-7 に示される通り、クニピア P[®]の試験 後試料では、鉄片との接触部では、Al に比べて相対的に Fe の強度が大きくなっており、鉄片か ら移行した Fe の影響が示唆された。今回の分析試料では、このような相対的に Fe の強度が大き い部分は、鉄片との接触部から約 60 μ m 程度であった。EPMA によるライン分析では、鉄片から移行した Fe がベントナイト中でどのような形態 (たとえば、スメクタイトの層間に含まれるのか,八面体中に Al を置換して含まれるのか,酸化物あるいは水酸化物として含まれるのか等)で存在 しているかは不明であるが、Fe と Al の間には反比例関係が認めれられることから、八面体中に Al を置換している可能性が推察される。また、クニゲル V1 の試験後試料についても、同様に、鉄片から移行した Fe の影響が示唆された (図 5.2-8)。なお、クニピア P[®]の場合と比べると、樹 脂含浸による試料調整がうまくいかなかった (一部、ベントナイトと樹脂の部分に隙間が生じた) ため、ライン分析の結果は参考値である。





3.2-0 EFINALCよるプイン力机の和木(アーケルVT の試験後試料

5.3 ミクロレベルでの鉄ーベントナイト反応のその場観察試験

5.1での懸濁系での試験および5.2における圧縮系での試験により,試験条件等の違いにより, 鉄共存下でのベントナイト(スメクタイト)の変質挙動の違いをマクロなレベルで把握すること ができた。これらの試験では,試験後の試料を対象に,主に XRD 分析や FESEM 等を用いた表面観 察をもとに,顕著な変質の有無を確認した。しかしながら,上述した分析/観察手法では,変質 に伴う変化が非常に微少な場合,その変化を把握することが困難な場合が想定される。地球化学 の分野では,これまでに,鉱物-水反応に伴う鉱物表面での微少な変化を捉えるため,反応(試 験)系で生ずるミクロレベルでの現象をその場観察するための手法開発が行われている。従来は, 比較的大型の装置を用いた測定が行われていたが,近年の技術革新に伴い,分析装置が小型化さ れ,比較的容易に高温/高圧系での試験におけるその場観察が可能になった。近年では,たとえ ば,Satoh et al.³⁷¹は,高温での反応系における長時間の測定の際に懸念される振動や熱歪みに よるドリフトの影響を低減させた高精度位相シフト干渉計(PSI)を開発している。ここでは,Satoh et al.³⁷¹が開発した PSI を用い,200℃,25MPa 程度までの高温高圧に対する耐久性を有する反応 セルを併用し、ミクロレベルでの鉄ーベントナイト反応のその場観察を行い、微少な変化の有無 を把握するとともに、変化が認められた場合、どの程度の速度で生じ得るかを見積もるため、予 察的ではあるが変質速度の導出も試みた。

5.3.1 試験試料

PSIによるその場観察試験で用いた試料について、以下に述べる。

試験試料として、ベントナイトとしてはクニピア P^{\otimes} を用い、鉄試料としては、純鉄板(ニラ コ、99.99%)を用いた。図5.3-1に、試験前のクニピア P^{\otimes} の表面状態をFESEMを用いて観察した 様子を示す。表面は比較的滑らかな状態であることがわかる。一方、鉄試料については、ワイヤー ソーを用いて、3.5×3.5×0.8 mmの大きさに切断し、片面を1 μ mのダイアモンドペーストを用 いて鏡面研磨した。また、鉄ーベントナイト反応と比較するため、鏡面研磨した鉄試料を金を用 いて部分的に被覆し、ベントナイトが鉄と直接接しない条件で試験が行える試料も準備した。PSI によるその場観察試験では、成型した鉄片基板上にクニピア P^{\otimes} のスメクタイト粒子を載せ、図 5.3-2に示すような状態で試料ホルダーに設置した。



図5.3-1 試験前試料のFESEM観察像(クニピアP[®]) (a:ミリメートル大のフレーク, b:スメクタイト表面の拡大像)



図5.3-2 試料ホルダーに設置した観察用試料の様子 (a:CVDダイヤモンド基板とスメクタイト, b:鉄片基板および金被覆上のスメクタイト)

5.3.2 試験方法

本試験で用いた装置(PSI)の外観を図 5.3-3 に示す。装置の詳細については,関連する文献 ³⁷⁾に記述されているため,割愛した。ここでは,本装置を用いて行った試験の手順等を中心に試 験方法について述べる。

まず,試験にあたっての試料は,温度制御,圧力制御,流速制御が可能な高温高圧反応セルに 設置した。反応セルとセル内への送液系の概略図を図5.3-4に示す。反応セルの接液部は,チタ ン,インコネル,金,ダイアモンド,PFA (テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニ ルエーテル共重合体)およびPEEK (ポリエーテルエーテルケトン)等,反応性が極めて小さい材 質を用いている。反応セル内は,インコネルスプリングによって試料ホルダー (チタン製)が CVD ダイアモンド窓に押しつけられる形で固定されている。試料ホルダー上には,金線および金プレー トにて固定された純鉄基板 (3.5×3.5 mm),鉄研磨面と金被覆面のそれぞれにスメクタイト粉末 を定置させた試料が設置されている。インコネルスプリングにより押しつけられる試料がうける 一軸圧縮強度は,試料の接地面積(12.25 mm²)とインコネルスプリングのバネ定数(3.346 N/mm) と変位量より求めた荷重 3.20 Nをもとに,0.26 MPa と推定された。ただし,鉄基板全体が荷重 を受けているわけではなく,通水可能な間隙も存在するため,実際の圧縮強度はこの値よりも大 きい (~0.5 MPa 程度)と予想される。このように設置された試験試料の部分に反応溶液として用 いる鉄を溶存する溶液を通水させた。

試験系への送液については、スメクタイトとの反応溶液として準備した鉄平衡水を収めたバイ アル瓶から、100 ml 分を速やかに PP 製シリンジに分取し、200 nm シリンジフィルターを通して ろ過した。鉄平衡水については、MilliQ 純水をホットスターラー上で He バブリングし、脱気し たものを 100 ml バイアル瓶に分取し、純鉄微粉末(高純度化学製純度 99.9%、サイズ 3~5 µ m) 約2gを1ヶ月以上分散させ(本試験では、約1ヶ月および1年程度分散させた試料を使用)、ブ チルゴム栓付きバイアル瓶内であらかじめ調整し、作製した。ろ過された溶液は、接液部が PEEK で構成される HPLC ポンプ(プランジャー式ポンプ)を用いて、PEEK 製キャピラリーを通じて、 反応セル内に流入させた。このような送液方法により、初期溶液を大気と接触させることなく反 応セル内に流入することができた。また、セルの下流(排液)側には、PEEK 製リリーフバルブが 接続されており、これによりセルの内圧が沸点を超えない圧力(0.4~0.9 MPa)に調整され、流速 も一定に維持することが可能である。排出された溶液は、PEEK 製キャピラリーに接続された遠沈 管に回収し、溶液組成の分析に供した。

試験後の固相試料(鉄およびベントナイト)は、試験後の状態のまま、原子間力顕微鏡 (AFM)

や(試料表面にPtコーティングを施した試料を用いた)高分解能FESEMによる表面観察に供した。



図5.3-3 高精度位相シフト干渉計の外観 (a:光学系および送液系の概略図, b:干渉計装置の外観)



図5.3-4 反応セルとセル内への送液系の概略図

5.3.3 解析方法

5.2.3で述べた試験方法で得られたデータについては, Satoh et al.³⁷⁾によるコンピュータプロ グラムによるバッチ処理で解析した。ここでは, PSIでの測定原理の概要と得られたデータの解析 方法の概要について以下にまとめる。

PSI は通常の干渉計の中では,動的干渉計と呼ばれるもので,文字通り参照ミラーを駆動させて干渉縞の位相をずらしながら,複数(たとえば3回)の干渉図形を取得し,演算により位相画像を求めるものである。干渉縞の強度分布をw(x,y)とすると,以下のように示される。

ここの $w_n(x, y)$ は、(x, y)における干渉縞強度(3 バケット方式の場合, n = 1, 2, 3), a はバッ クグラウンド、b は振幅、 ϕ は位相、 δ は位相シフト量((n-1)×2 π /3; n = 1, 2, 3)である。これら のデータから位相 I (x, y)を演算する式は次式となる(I (x, y)は 8 bit 階調: 0~255)。

$$I(x,y) = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{3} [w_3(x,y) - w_2(x,y)]}{2w_1(x,y) - w_2(x,y) - w_3(x,y)} \right) \dots 5.3-2 \mathbb{R}$$

位相画像 I (x, y)から高さに変換する際,反射光の干渉計の場合,干渉縞の間隔はλ/2 である。 標本の表面反射光での干渉縞測定の場合,固体内を透過する光はないため,屈折率は n_{solid} = 0, 面反射光の場合,固体の屈折率 n_{solid}の値が次式に入力される。

$$z(x,y) = \frac{I(x,y)}{255} \times \frac{-\lambda}{2(n_{solid} - n_{liquid})}$$
 5.3-3式

液中ベントナイトの場合,主成分のスメクタイトの表面反射光に対して干渉縞を得ることは, その非常に弱い反射率のため困難である。そこで,スメクタイトの背面に金などの反射率の高い 物体を用い,その背面物体上にある液体の光路長を液体よりも高屈折率であるスメクタイト粒子 がどれくらい延長しているかを位相差として測定する「背面反射法」を適用した。また,変質反 応が生じ,固体の屈折率が変質相の出現に伴い変化した場合,その変化量を定量化する必要があ る。変質相が初期相よりも高屈折の場合,5.3-3 式より位相強度は小さくなる。その際の模式図 を図 5.3-5 に示す。



図5.3-5 変質相が生じた場合の位相強度IのX成分の変化概念

たとえば,鉄の腐食測定の場合,表面反射光での測定が可能なため,溶液相の屈折率 n_{liquid}の みが高さのスケーリングに使用され,5.3-3 式により z(x, y)は容易に求められる。一方,スメク タイトの場合,干渉計で変質速度測定することは,位相強度 I の時間変化 dI/dt から推定される 屈折率の時間変化 dn/dt を求めることに等しい。仮に,測定対象であるスメクタイト(モンモリ ロナイト)の屈折率が変質に伴いより高屈折率の交代相に変化し,固相全体の屈折率が増加した 際,z(x,y)は維持されている(体積として不変である)と仮定すれば,位相強度 I は減少(負に 増大)することがわかる。この場合,固体の屈折率 n_{solid}を表す式は,

$$n_{solid} = \frac{I(x,y)}{255 \times 2} \times \frac{-\lambda}{z(x,y)} + n_{liquid} \qquad (5.3-4 \pi)$$

となる。ここで、z(x, y)は不変であるとするとき,屈折率 n_{solid}の時間変化 dn_{solid}/dt を式で表す と以下のようになる。

5.3-5 式における k は、定数項をまとめたものである。つまり、位相強度 I を、初期高さ z を 持つ測定領域 (z は不変とする)、溶液の屈折率(不変とする) $n_{solution}$,用いた波長 λ (=532 nm) を入力することによって、固相の屈折率の時間変化(dn_{solid}/dt : 屈折率速度)を得ることができ る。この固相の屈折率は、もとの Na モンモリロナイトの屈折率 $n_{Na-mont}$ と変質相 n_{Fe-alt} の屈折率の 2 成分混合であると考えられるので、両相のマスバランスより、測定している固相の屈折率 n_{solid} は、

$$n_{solid} = X_{Na-mont} \times n_{Na-mont} + X_{Fe-alt} \times n_{Fe-alt},$$

where

$$X_{Na-mont} = \frac{M_{Na-mont}}{M_{Na-mont} + M_{Fe-alt}}$$
$$X_{Fe-alt} = \frac{M_{Fe-alt}}{M_{Na-mont} + M_{Fe-alt}} = 1 - X_{Na-mont}$$
(M : mass)

となる。変質相の存在率は、両相の屈折率の分率を X_{Na-mont} および X_{Fe-alt} とするとき、変質相の出 現速度 (dX_{Fe-alt}/dt: 無次元化した成長速度) は、観測されるトータルの屈折率の変化速度 dn/dt と端成分の屈折率である n_{Fe-alt} および n_{Na-mont} を用いて、

と表される。また,鉄変質相の面変位速度(normal velocity)は,全体の高さ分布 z(x, y)に基 づき推定でき, V_{n Fe-alt}(x, y)とすると,

$$V_{n \ Fe-alt}(x,y) = \frac{\partial X_{Fe-alt}}{\partial t} \times z(x,y) \quad \dots \quad 5.3-7$$

として表される。また, 速度(m/s)からフラックス(rate: mol/m²/s)への変換は, 固体物質のモル 体積(mol/m³)をもとに,

と換算でき、高さは反応後も不変であるという仮定に基づき、最終的には成長速度まで計算する ことが可能である。

5.3.4 試験結果および考察

PSI を用いた試験の結果を以下に述べる。PSI を用いた試験としては、鉄片単独での試験、鉄平 衡液とスメクタイトの反応試験、鉄片とスメクタイトの反応試験の3つの系を対象に、温度を変 えて(80,120,150℃)行った。なお、5.3.3 で述べたように、鉄ーベントナイト反応に伴い変 質物が生成した場合、データの解析にあたり変質生成物の屈折率に関するデータが必要である。 そこで、5.1 のバッチ試験で認められた変質生成物と推定される反応生成物を用いた屈折率測定 を行ったので、その結果も併せて報告する。

(1) 変質相の屈折率測定

5.3.3 で述べた位相強度の時間変化 dI/dt に基づく変質相の成長速度 v_nは,溶液,出発物質で あるスメクタイト (Na 型モンモリロナイト),変質相の屈折率 n_{solution}, n_{Narmont}, n_{Fe-alt}を使って求 められる。鉄平衡溶液の屈折率は、Abbe 屈折計 (アタゴ, model 3)を用いた測定により、80,120 および 150 ℃の各々に対して, n_{solution}= 1.313651, 1.290956, 1.268674 という値が得られた。 モンモリロナイトの屈折率は、サリチル酸メチルーエタノール混合系の浸液によるベッケ線観察 により n_{Narmont} = 1.5003 と求められた。しかし、変質相の nFe-alt は未知のままである。そこで、 5.1 で述べた鉄ーベントナイト反応のバッチ試験の試験後試料(150℃,90 日反応)で変質相の生成 が示唆された試料を用い、位相差顕微鏡 (オリンパス IX71) と浸液(屈折液:ジョードメタン+ 1-プロモナフタレン混合液)を使った屈折率推定を実施した。温度は、観察した実験室(クリー ンルーム)の設定温度(22℃)であった。用いた浸液を Abbe 屈折計を用いて 22℃で確認したと ころ、n_b = 1.67571 であった。この浸液に分散させたベントナイト(クニピアP[®]と変質生成物 の顕微鏡観察による結果を図 5.3-6 に示す。

図 5.3-6 に示されるように、高屈折率の液体中では、変質生成物の輪郭に現れるベッケ線は弱 くなっていることがわかる。一方、クニピア P[®]のベッケ線は、ハレーションとして強く残って いる。このことから、この浸液の屈折率は変質相のそれに近いことがわかる。しかしながら、変 質相の輪郭を詳細に見ると、ベッケ線は消滅しておらず、この屈折液と変質相の屈折率は厳密に は一致しているとは言えないが、ここでは、以下の解析作業では近似値として、nFe-alt=1.67571 の値を採用した。この屈折率は、既往の文献値で報告されている緑泥石(chlorite)およびバー チェリン(bertherine)の屈折率 1.57-1.69 に比較的近い値を示しており(表 5.3-1)、5.1 にお ける変質生成物の推定結果(蛇紋石族に族するバーチェリン)とも調和的であることから,解析 に用いる近似値としては適切であると考えられる。



図5.3-6 浸液中でのベントナイト(クニピアP®)および変質相の位相差顕微鏡による観察結果

clay mineral	n _D	literature
Run product		
Fe-alt (150 °C, 90d)	1.6757	this study
2:1 layered		
Na-montmorillonite	1.5003	this study
1:1 layered		
kaolinite	1.559-1.569	Deer et al. (1992)
illite	1.57-1.61	do.
chlorite	1.57-1.69	do.
berthierine	1.64-1.65	Rivas-Sanchez et al. (2006)

|--|

(2) 鉄片単独での試験

試験に用いた初期溶液である鉄平衡水は、アンプル瓶中で約1年保管したものでは pH9.7,1ヶ 月保管したものでは10.1~10.2程度の値を示した。ORPの値については、いずれのサンプルも-720 mV 以下の強還元性を示した。これら初期溶液の屈折率は、80℃~150℃の温度では、1.3237~ 1.2910 であった。表 5.3-2 に試験条件の詳細を示す。

表5.3-2 鉄片単独での試験条件

Run#	compaction*	temp (°C)	pressure	solution	refractive	pH init.	ORP init.	pH fin.	ORP fin.	flow rate	period	duration
	(MPa)		(MPa)	composition	index**		(mV)		(mV)	(ul/min)	(min)	(day)
Fe												
80	0.0	80	1.0	Fe-H2O	1.313651	9.7	-729			5	506	0.4
120	0.0	120	1.0	Fe-H2O	1.290956	9.7	-729			5	299	0.2
150	0.0	150	1.0	Fe-H2O	1.268674	9.7	-729			5	171	0.1

*: calculated from spring constant. **: calculated from measured value by Abbe refractometry.

① 80℃での試験結果

純鉄-鉄平衡水における純鉄の溶解速度を80℃において測定した。PSIの明視野像による観察では、室温から純鉄平衡水を加熱することにより、磁鉄鉱の核形成が生じ、初期には平滑であった鉄片表面の一部を磁鉄鉱の沈殿物が覆っている様子が確認された(図5.3-7)。しかし、ある程度の時間が経過すると、顕著な沈殿は認められなくなり、鉄片表面での鉄の溶解(腐食)の様子

が観察され,鉄の溶解速度を測定することが可能であった。図 5.3-7 には,各測定箇所の位置と 各々における時系列の位相画像についても示してある。これらの測定箇所における変位(位相変 化)の時間変化をまとめた結果を図 5.3-8 に示す。

図 5.3-8 において,縦軸として示されている z は,試料表面の高さを示しており,傾きが右上がりの場合,試料表面への沈殿を示唆し,右下がりの場合,試料の溶解を示唆する。これらのデータを最小二乗法により回帰することで求められた傾きが溶解あるいは沈殿の速度として見積もられる。図 5.3-8 をもとに,鉄の溶解に関わる平均的な速度を見積もると,8.26E-5 nm/s となった。一方,測定箇所によっては,試料表面への沈殿に伴う高さ変化も観測されており,そのような場所では,1.41E-3 nm/s 程度と,鉄の溶解よりも速い沈殿速度が見積もられた。



図5.3-7 鉄片単独での試験における鉄の溶解の様子(80°C, PSIによる観察結果) (a: 初期の明視野像, b: 初期の位相画像 (2π位相), c: 解析地点1, 2上のラインの時系列位相 画像, d: 解析地点3, 4, 5, 6上のラインの時系列位相画像)

② 120℃での試験結果

80℃の場合と同様の測定方法により、120℃の温度条件での測定を行った。図 5.3-9 に PSI に よる観察結果を示す。鉄片表面には、80℃の場合に比べると、鉄の溶解を示唆する多数のエッチ ピットが認められる。また、鉄片表面に沈殿したと考えられる磁鉄鉱の粒子が80℃の場合に比べ ると大きいこともわかる。80℃の場合と比べると、全体的に反応が加速されている様子が認めら れた。図 5.3-9 には、各測定箇所の位置と各々における時系列の位相画像についても示してある。 これらの測定箇所における変位(位相変化)の時間変化をまとめた結果を図 5.3-10 に示す。

図 5.3-10 においては、いずれの測定箇所においても傾きは右下がりであり、試料の溶解が示唆された。図 5.3-10 をもとに、鉄の溶解に関わる平均的な速度を見積もると、2.45E-4 nm/s となり、80℃の場合と比べると1 桁程度、溶解速度が大きく見積もられた。



図5.3-8 鉄片単独での試験における各測定箇所の変位の時間変化(80°C, PSIによる観察結果) (a:地点1, b:地点2, c:地点3, d:地点4, e:地点5, f:地点6)



図5.3-9 鉄片単独での試験における鉄の溶解の様子(120℃, PSIによる観察結果) (a: 初期の明視野像, b: 初期の位相画像(2π位相), c: 解析地点1, 2上のラインの時系列位相 画像, d: 解析地点3, 4, 5上のラインの時系列位相画像)



図5.3-10 鉄片単独での試験における各測定箇所の変位の時間変化(120℃, PSIによる観察結果) (a:地点1,b:地点2,c:地点3,d:地点4,e:地点5)



図5.3-11 鉄片単独での試験における鉄の溶解の様子(150°C, PSIによる観察結果)

(a: 初期の明視野像, b: 初期の位相画像 (2π位相), c: 解析地点1, 2上のラインの時系列位相
 画像, d: 解析地点3, 4, 5上のラインの時系列位相画像)

③ 150℃での試験結果

120℃の場合と同様の測定方法により、150℃の温度条件での測定を行った。図 5.3-11 に PSI による観察結果を示す。鉄片表面には、120℃の場合と同様に、鉄の溶解を示唆する多数のエッチ ピットが認められる。また、鉄片表面に沈殿したと考えられる磁鉄鉱の粒子が 80℃の場合に比べ ると大きいこともわかる。高温条件では、溶液の加熱によりセル内の対流が促進されるため、位 相シフトの間に干渉縞が振動し、一般に高温ほどその周波数が大きい傾向がある。そのため、速 度解析に用いている時系列位相画像は、150℃での結果の方がより細かく水平方向に乱されている。 今回のデータはこの対流による擾乱を含んでいるものの、速度データとしては有意な変位を観測 しており、予察的な速度の見積もりにあたってはデータの精度としては十分であると判断し、こ れらのデータを利用した。

図 5.3-11 には、各測定箇所の位置と各々における時系列の位相画像についても示してあり、 これらの測定箇所における変位(位相変化)の時間変化をまとめた結果を図 5.3-12 に示す。

図 5.3-12 においては、試料の溶解および試料表面への沈殿を示唆するデータが認められる。 図 5.3-12 をもとに、鉄の溶解に関わる平均的な速度を見積もると、9.12E-4 nm/s となり、最も 大きな(速い)溶解速度が見積もられた。



図5.3-12 鉄片単独での試験における各測定箇所の変位の時間変化(150℃, PSIによる観察結果) (a:地点1,b:地点2,c:地点3,d:地点4,e:地点5)

以上述べたような鉄片単独での鉄平衡水との反応試験における試験結果をもとに、予察的に溶 解(腐食)速度を求めた結果を表 5.3-3 に示す。

Run#	analyzed	temp (°C)	pressure	solution	analyzed	rate	selected	precision*	molar
	point			composition	(min)	(nm(n)	rate (nm/n)	(222)	IIUX (mal/m2/a)
E. alata	#		(IVIPa)	composition	(11111)	(mm/s)	(nm/s)	(IIII/S)	(1101/112/8)
re-plate									
80	1	80	1.0	Fe-H2O	412	-7.743E-04			
	2					1.406E-03			
	3					-6.694E-04			
	4					-4.328E-04			
	5					9.013E-06			
	6					-3.426E-05			
	ave.					-8.258E-05	-8.258E-05	2.969E-04	-1.165E-08
120	1	120	1.0	Fe-H2O	258.5	-8.553E-04			
	2					-1.728E-05			
	3					-3.141E-04			
	4					-3.027E-06			
	5					-3.309E-05			
	ave.					-2.446E-04	-2.446E-04	1.460E-04	-3.449E-08
150	1	150	1.0	Fe-H2O	141.5	-1.105E-03			
	2					1.464E-03			
	3					-2.989E-04			
	4					5 854E-03			
	5					-1 353E-03			
	ave.					9.122E-04	-9.190E-04	2.598E-04	-1.296E-07
	2.70.								

表5.3-3 鉄片単独での試験から見積もられた溶解速度

NOTE: *: precision as 1s/(n)^0.5 **: based on Fe molar volume of 7.09 cc/mol.

鉱物の溶解・成長速度の一般式は、Lasaga (1998)により提唱されており、

である。ここで、 k_0 : 速度定数、 A_{min} : 鉱物の反応表面積、 E_a : 活性化エネルギー、a: 成分iの活 量、g(I): イオン強度関数、f(Δ Gr): 未(過)飽和度依存性関数である。今回の反応の場合、過 飽和度依存項はどの温度条件も同等に作用していると仮定すると、溶解速度の温度依存性を表す 活性化エネルギー E_a は、ln rate *vs.* 1/Tプロット(Arrhenius plot)によって得られる。したがっ て、図5.3-13より、 $E_a = 5.012 \times 8.31447 = 41.67 \text{ kJ/mol} となる。$



図 5.3-13 鉄の溶解速度の温度依存性 (a:T vs. dissolution rate, b:T vs. モルフラックス, c:アレニウスプロット)

(2) 鉄平衡液とスメクタイトの反応試験

試験に用いた初期溶液は、(1)の鉄片単独での試験の場合と同様である。鉄平衡液とスメクタイトの反応試験における試験条件の詳細を表 5.3-4 に示す。80℃での試験では、試験系における排出側の溶液を採取し、pH および ORP の測定を行い、通液前後での溶液の比較を試みた。その結果、pH については通液前後での変化はほとんど無かったものの、ORP については、通液前よりも酸化的な値を示した。ORP については安定した測定値を得るための測定自体が難しいという側面もあるが、反応セルから排出された溶液を採取するまでの過程で混入した大気(酸素)による酸化の影響も示唆される。

表5.3-4	鉄平衡液とスメクタイトの反応試験条件
10.0 1	

Run#	compaction* to	emp (°C)	pressure	solution	refractive	pH init.	ORP init.	pH fin.	ORP fin.	flow rate	period	duration
	(MPa)		(MPa)	composition	index**		(mV)		(mV)	(ul/min)	(min)	(day)
Na-mont on Au-coated diamond plate												
80_Au	0.5	80	0.9	Fe-H2O	1.313651	10.1	-728	10.0	80	20	2990	2.1
120_Au	0.5	120	0.9	Fe-H2O	1.290956	10.2	-736			20	1157	0.8
150_Au	0.5	150	1.0	Fe-H2O	1.268674	10.2	-736			5	3235	2.2
	*: calculated f	rom sprin	n constant									

**: calculated from measured value by Abbe refractometry.

以下に、PSI による観察/測定結果について述べるが、各測定箇所における変位の時間変化に 関する図については、類似した測定結果が並ぶため、一括して付録資料としてまとめた。したがっ て、本文中では、各温度での PSI 明視野像および各測定箇所の位置と各々における時系列の位相 画像の図のみについて掲載した。

① 80℃での試験結果

80℃での鉄平衡液とスメクタイトの反応試験におけるスメクタイトの変化の様子を観察/測定した。図5.3-14にPSIの明視野像による観察結果および各測定箇所の位置と各々における時系列の位相画像を示す。図5.3-14に示されるスメクタイトは、金蒸着(被膜)したダイヤモンド基板上におかれた粒子である。試験期間は2日程度であるが、PSIの明視野像では、反応初期と終期を比較してみても、スメクタイト部分での変化はほとんど認められない。また、各測定箇所における変位の時間変化を測定してみると(付録2-1),位相強度の時間変化は、dI/dt = +6.80E-5 ~ -1.34E-4であった。これは、dn/dt = -6.28E-8 ~ +1.71E-7に対応する。これらの値を平均すると、dn/dt = +2.53E-8となる。この微少な変化は、初期のスメクタイトの部分で溶解に伴う変位によるもの(z(x,y)の減少)とは考え難いことから、仮に、この微少な変化をスメクタイトの変質に伴う変化であると仮定した場合、高屈折率の変質相の非常にわずかな生成を表していると解釈される。しかし、その速度(屈折率の変化速度)は非常に小さく、今回のPSIによる変質観察/測定の結果では最も遅い値を示す。

② 120℃での試験結果

120℃での鉄平衡液とスメクタイトの反応試験におけるスメクタイトの変化の様子を観察/測定した。図5.3-15にPSIの明視野像による観察結果および各測定箇所の位置と各々における時系列の位相画像を示す。図5.3-15に示されるスメクタイトは、金蒸着(被膜)したダイヤモンド基板上におかれた粒子である。試験期間は0.8日程度であり、PSIの明視野像では、反応初期と終期を比較してみても、スメクタイト部分での変化はほとんど認められない。また、各測定箇所におけ

る変位の時間変化を測定してみると(付録2-2), dI/dt = +7.25E-5 ~ -5.46E-4であり,屈折率の時間変化に変換すると, dn/dt = -8.89E-8 ~ +1.90E-6が観測された。これらの値を平均すると, dn/dt = +1.60E-7となる。80℃の場合と同様に,この微少な変化をスメクタイトの変質に伴う変化(屈折率の変化)であると仮定した場合,これらの微少な変化は,高屈折率の変質相が非常にわずかに生成していると解釈される。



図5.3-14 鉄平衡液とスメクタイトの反応試験における様子(80°C, PSIIこよる観察結果) (a: 反応初期の明視野像, b:反応終期の明視野像, c:初期の2π位相画像と解析地点, d:終 期の2π位相画像と解析地点)



図5.3-15 鉄平衡液とスメクタイトの反応試験における様子(120℃, PSIによる観察結果) (a: 反応初期の明視野像, b:反応終期の明視野像, c:初期の2π位相画像と解析地点, d:終 期の2π位相画像と解析地点)

③ 150℃での試験結果

150℃での鉄平衡液とスメクタイトの反応試験におけるスメクタイトの変化の様子を観察/測

定した。図5.3-16にPSIの明視野像による観察結果および各測定箇所の位置と各々における時系列 の位相画像を示す。図5.3-16に示されるスメクタイトは、金蒸着(被膜)したダイヤモンド基板 上におかれた粒子である。試験期間は2.2日程度であるが、PSIの明視野像では、反応初期と終期 を比較してみても、スメクタイト部分での変化はほとんど認められない(詳細にみると、スメク タイト粒子の縁辺部で、薄く褐色を帯びているように見える部分がある)。また、各測定箇所にお ける変位の時間変化を測定してみると(付録2-3)、dI/dt = +9.28E-5 ~ -1.94E-4であり、屈折 率の時間変化に変換すると、dn/dt = -1.38E-7 ~ +3.12E-7が観測された。これらの値を平均す ると、dn/dt = +8.43E-8となる。80℃の場合と同様に、この微少な変化をスメクタイトの変質に 伴う変化(屈折率の変化)であると仮定した場合、これらの微少な変化は、高屈折率の変質相が 非常にわずかに生成していると解釈される。また、120℃の場合よりも、より屈折率が大きくなっ たことが示唆される。



図5.3-16 鉄平衡液とスメクタイトの反応試験における様子(150℃, PSIによる観察結果) (a: 反応初期の明視野像, b:反応終期の明視野像, c:初期の2π位相画像と解析地点, d:終 期の2π位相画像と解析地点)

(3) 鉄片とスメクタイトの反応試験

試験に用いた初期溶液は、(1)の鉄片単独での試験の場合と同様である。鉄平衡液とスメクタイトの反応試験における試験条件の詳細を表 5.3-5 に示す。この試験では、鉄とスメクタイトが直接接した条件でのスメクタイトの変化を把握するため、純鉄の研磨基板の上にスメクタイト粒子を載せて試験を行った。また、比較のため、純鉄の基板を部分的に金被膜し、金被膜上の配置したスメクタイト粒子の観察も行った。

Run#	compaction*	temp (°C)	pressure	solution	refractive	pH init.	ORP init.	pH fin.	ORP fin.	flow rate	period	duration
	(MPa)		(MPa)	composition	index**		(mV)		(mV)	(ul/min)	(min)	(day)
Na-mont o	n Fe-Au plate											
80_Fe	0.5	80	0.9	Fe-H2O	1.313651	10.2	-736			5	726.5	0.5
120_Fe	0.5	120	0.9	Fe-H2O	1.290956	10.2	-736			5	818.5	1.1
120_Fe_2	0.5	120	0.9	Fe-H2O	1.290956	10.2	-736			5	1280	4.9

表5.3-5 鉄片とスメクタイトの反応試験条件

*: calculated from spring constant.

**: calculated from measured value by Abbe refractometry.

以下に、PSIによる観察/測定結果について述べるが、(2)鉄平衡液とスメクタイトの反応試験 の場合と同様に、各測定箇所における変位の時間変化に関する図については、一括して付録資料 としてまとめた。本文中は、各温度でのPSI明視野像および各測定箇所の位置と各々における時 系列の位相画像の図のみについて掲載した。

① 80℃での試験結果

80℃での鉄片とスメクタイトの反応試験におけるスメクタイトの変化の様子を観察/測定した。図5.3-17にPSIの明視野像による観察結果および各測定箇所の位置と各々における時系列の位相画像を示す。図5.3-17に示されるスメクタイトは、金蒸着(被膜)した鉄基板上におかれた粒子である。試験期間は0.5日程度であるが、通水開始後、80℃に加熱してから1時間程度で、スメクタイトは緑色を帯びていた。727分間(0.5日程度)後の反応過程の位相強度の変化を詳細に調べた結果を付録2-4に示す。ほとんどの測定地点において、位相強度の時間変化には顕著な負の勾配が認められた。dI/dt = 1.23E-3 ~ -3.65E-3を示し、dn/dt = -7.46E-7 ~ +2.66E-6の大きな変化を示した。これらの値を平均すると、dn/dt = +7.49E-7であった。鉄平衡液とスメクタイトの反応の場合と同様に、このような変化をスメクタイトの変質に伴う変化(屈折率の変化)であると仮定した場合、これら変化は、高屈折率の変質相がわずかに生成していると解釈される。

② 120℃での試験結果

120℃での鉄片とスメクタイトの反応試験におけるスメクタイトの変化の様子を観察/測定した。図5.3-18にPSIの明視野像による観察結果および各測定箇所の位置と各々における時系列の位相画像を示す。図5.3-18に示されるスメクタイトは、金蒸着(被膜)した鉄基板上におかれた粒子である。試験期間は1.1日程度であり,80℃の場合と同様に、スメクタイトは緑色を帯びていた。測定箇所での位相強度の変化を詳細に調べた結果を付録2-5に示す。位相強度は、dI/dt = +3.51E-5~-5.23E-3であり、屈折率速度はdn/dt = -1.05E-7~+3.52E-6を示した。これらの値を平均すると、dn/dt = +1.66E-6となった。80℃の場合と同様に、このような変化をスメクタイトの変質に伴う変化(屈折率の変化)であると仮定した場合、これら変化は、高屈折率の変質相がわずかに生成していると解釈される。

なお、120℃の試験については、より長い期間での試験も行い、4.9日までのデータを取得した。 図5.3-19にPSIの明視野像による観察結果および各測定箇所の位置と各々における時系列の位相 画像を示す。4.9日後の試料についてもモンモリロナイトは強い緑色を呈していた。各測定箇所に おける位相強度の時間変化を付録2-6に示す。4.9日の試験でも、顕著な負のdI/dt値は認められず、 dI/dt = +5.09E-6 ~ -4.38E-4を示した。屈折率速度はdn/dt = -2.41E-9 ~ +1.83E-7, 平均す るとdn/dt = 6.16E-8と小さな値を示した。80℃の場合に比べると、120℃では屈折率の変化速度 (変質速度)は加速するものの、1日程度で減速傾向を示した。これらの試験結果は、今回の試験

系では,5日程度で鉄-スメクタイトの反応系は平衡に近づいていることを示唆している。



図5.3-17 鉄片とスメクタイトの反応試験における様子(80℃/0.5日, PSIによる観察結果) (a:反応開始後1hの明視野像, b:2π位相画像, c:2π位相画像と解析地点, d:2π位相画像と解析地点)



図5.3-18 鉄片とスメクタイトの反応試験における様子(120℃/1.1日, PSIによる観察結果) (a:反応開始後1hの明視野像, b:2π位相画像, c:2π位相画像と解析地点, d:2π位相画像と解析地点)





(4) 試験後試料の表面状態の観察

PSI による試験後試料(上述した 120℃での長期試験)を用い,FESEM により試料の表面状態の 観察を行った。試験後は、セル温度を室温に戻して減圧したのち、PEEK キャピラリー、熱電対な どの配管を解除してセル本体を回収した。図 5.3-20 にセル内部の実体顕微鏡観察結果を示す。



図5.3-20 PSIによる試験後試料の実体顕微鏡による観察結果

セル内部の鉄板試料は、取り出し後、速やかにエタノール中に移動させ試料保管をした。その後、試験後試料には白金コーティングを施し、FESEM 観察に用いた。図 5.3-21 に FESEM による表面観察の結果を示す。



 図5.3-21 PSIによる試験後試料のFESEMによる観察結果
 (a:金被覆CVDダイアモンド基板上のスメクタイト,b:その拡大図, c:金被覆純鉄基板上のスメクタイトと変質相,d:その拡大図)

図5.3-21のFESEM測定結果が示すように、金被覆CVDダイアモンド基板上にも変質相の微粒子が 沈殿していることがわかる。一方、金被覆純鉄基板では、基板は磁鉄鉱化しており、近接するス メクタイトは、金被覆ダイアモンド基板上に見られた変質相と同じ形状の変質相の成長が顕著で ある。金被覆 – 純鉄境界部における変質相と推定される粒子の拡大図を図5.3-22に示す。試験前 のスメクタイトとは粒子の形状等が明らかに異なっており、粒子周縁部が複雑に入り組んだ形状 を有し、粒子の厚みも増しているように見える。また、純鉄基板は概ね磁鉄鉱化している。さら に、周辺には不定形から多面体を呈する未判定の沈殿物状の粒子も認められる。





(5) 変質相の成長速度に関わる試算

上述した(1)~(3)の試験結果を表5.3-6にまとめる。また、これらの測定結果をもとに、変質相

の面成長速度V_n (nm/s)および成長フラックス (rate:mol/m²/s) を算出した。なお,成長フラッ クスについては、成長相をFe-chlorite (daphinite)とし、vm = 216.50 cm³/molを仮定し、rate = V_n / v_mの関係により導出した。

System time (min) ter	mp. (°C)	z (nm)	dl/dt	k *	dn/dt	X _{Fe-alt} /dt **	Vn (nm/s)	rate ¹ (mol/m ² /s)
on Au-CVD diamond								
	80	820	-1.342E-04	-1.272E-03	1.707E-07	9.731E-07		
	80	1130	6.798E-05	-9.231E-04	-6.275E-08	-3.578E-07		
	80	1400	-5.572E-05	-7.451E-04	4.152E-08	2.367E-07		
	80	1400	6.835E-06	-7.451E-04	-5.092E-09	-2.903E-08		
average	80	1188	-2.877E-05	-8.784E-04	2.527E-08	1.441E-07	1.711E-04	7.903E-10
	120	300	-5.459E-04	-3.477E-03	1.898E-06	1.082E-05		
	120	900	-2.005E-04	-1.159E-03	2.324E-07	1.325E-06		
	120	850	5.079E-05	-1.227E-03	-6.233E-08	-3.553E-07		
	120	880	4.294E-05	-1.185E-03	-5.090E-08	-2.902E-07		
	120	850	7.245E-05	-1.227E-03	-8.891E-08	-5.068E-07		
average	120	756	-1.160E-04	-1.380E-03	1.601E-07	9.128E-07	6.901E-04	3.188E-09
	150	700	0 281E-05	-1 400E-03	-1 383E-07	-7 884E-07		
	150	700	2 2165 05	1 400E 02	4 041E 09	2 017E 07		
	150	700	-3.310E-05	-1.490E-03	4.9412-00	2.017E-07		
	150	700	-0.321E-05	-1.490E-03	9.420E-00	5.370E-07		
	150	650	-1.942E-04	-1.605E-03	3.116E-07	1.///E-06		
	150	450	-6.087E-05	-2.318E-03	1.411E-07	8.044E-07		
average	150	640	-5 172E-05	-1 630E-03	8 431E-08	4 806F-07	3 076F-04	1 421F-09
avolugo	100	010	0.1122 00	1.0002 00	0.1012.00	1.0002 07	0.0702 01	1.1212.00
on Fe-plate								
	80	1270	-2.840E-03	-8.214E-04	2.332E-06	1.330E-05		
	80	1020	-2.572E-05	-1.023E-03	2.630E-08	1.499E-07		
	80	1820	2.652E-04	-5.732E-04	-1.520E-07	-8.665E-07		
	80	1920	-2.311E-03	-5.433E-04	1.256E-06	7.159E-06		
	80	1720	1 230E-03	-6 065E-04	-7 462E-07	-4 254E-06		
	80	1430	-3 646E-03	-7 295E-04	2 659E-06	1 516E-05		
	80	1480	-3.242E-04	-7.048E-04	2.285E-07	1.303E-06		
average	80	1523	-1.093E-03	-6.850E-04	7.487E-07	4.268E-06	6.500E-03	3.002E-08
	120	1700	2 0805 03	6 1365 04	1 2925 06	7 3095 06		
	120	1050	-2.009E-03	-0.130E-04	1.2020-00	7.5002-00		
	120	1050	-4.487E-04	-9.935E-04	4.458E-07	2.54 IE-06		
	120	350	3.514E-05	-2.980E-03	-1.047E-07	-5.970E-07		
	120	1550	-5.231E-03	-6.730E-04	3.520E-06	2.007E-05		
	120	2000	-1.551E-03	-5.216E-04	8.092E-07	4.613E-06		
	120	600	-3.371E-03	-1.739E-03	5.860E-06	3.341E-05		
	120	400	-3.530E-03	-2.608E-03	9.205E-06	5.248E-05		
	120	800	-7.650E-05	-1.304E-03	9.975E-08	5.687E-07		
	120	1200	-6.188E-05	-8.693E-04	5.379E-08	3.067E-07		
	120	1350	-1.213E-03	-7.727E-04	9.376E-07	5.345E-06		
	100	1100	4 7545 00	0 4005 04	1 6625 62	0 4045 00		
average	120	1100	-1.754E-03	-9.483E-04	1.663E-06	9.481E-06	1.043E-02	4.817E-08
on re-place (long-lenn)	120	1000	-1.639E-05	-1 043E-03	1.710E-08	9.746F-08		
	120	3550	-1 681E-04	-2 938E-04	4 938E-08	2 815E-07		
	120	2600		_4 012E_04	7 216 - 09			
	120	2000	-2 160 -04	-7.0120-04	7 5495 07	4 300E 06		
	120	500	1 1775 04	1 9075 04	1.072E-01	1 2725 07		
	120	2000	-1.17/E-U4	-1.09/E-04	2.2335-00	1.2/JE-U/		
	120	2000	-0.U00E-U5	-5.216E-04	4.21/E-U8	2.404E-07		
	120	1500	-3.661E-05	-6.954E-04	2.546E-08	1.451E-07		
	120	2500	-4.383E-04	-4.173E-04	1.829E-07	1.043E-06		
	120	2200	5.089E-06	-4.742E-04	-2.413E-09	-1.376E-08		
average	120	2350	-1.388F-04	-4 439F-04	6.163E-08	3.513E-07	8.256F-04	3.814F-09

表5.3-6 PSIによる試験結果および各試験における変質相の成長速度に関わる試算結果

Note:

*: k = λ/255/2/z **: based on n_{D Fealt} = 1.67571

¶: based on Vm = 216.5 cc/mol (Parra et al., 2005)

今回の試験結果から推察された変質相の成長速度は、試験系に鉄片が存在しない場合(上述し た試験の(2)に相当), 120℃の温度条件で6.9E-4 nm/sの成長フラックスが導出され,一方,試験 系に鉄片が存在する場合(上述した試験の(3)に相当),120℃の温度条件で1.04E-2 nm/sと1~2 桁程度も大きな成長フラックスが導出された(表5.3-5)。また,試験系に鉄片が存在する場合で は,試験期間が長くなると成長フラックスが小さくなることも明らかになった。

ここで、変質相の成長速度(変質速度)の温度依存性をアレニウスプロットにより評価した(図 5.3-23)。図5.3-23より、鉄片が共存する場合としない場合での反応の活性化エネルギーE_aは、各々、 13.56および13.25 kJ/molと算出された。両者の差はそれほど大きくないことから、両条件におけ る変質相の生成には同じ反応機構が作用していると考えられる(拡散の可能性が示唆される)。な お、鉄片の共存の有無で、変質速度が1桁以上異なる点については、両条件における溶液中の溶存 鉄濃度の違いに伴う変質相の過飽和度の違いが影響していると推察される。溶液中の溶存鉄濃度 は、鉄の溶解に伴い供給される溶存鉄(Fe²⁺, Fe³⁺)の供給速度および溶存鉄の酸化物(たとえば、 磁鉄鉱)としての沈殿速度のバランスにより影響されると予想される。今後、変質相の成長速度 をより詳細に評価する上では、これらの素反応に関わる速度の評価も必要になると考えられる。



図5.3-23 試験温度と変質相の成長速度の相関関係

(6) 鉄ーベントナイト反応における変質プロセスに関わる考察

上述した PSI を用いた試験における結果を参考に、鉄ーベントナイト反応におけるスメクタイトの変質プロセスについて、以下のような仮説を考えてみた。

まず,鉄ースメクタイトの反応系において,金属鉄の溶解に伴い生成するFe(OH)₂(水酸化鉄) を含んだ溶液系でのスメクタイトの溶解,変質相の沈殿が起きる可能性が考えられる。その場合, 初期において,

$$Fe^{0} + 2H_{2}O = Fe(OH)_{2} + H_{2(g)}$$

の反応により、準安定相として水酸化鉄の生成反応が通水による水素の系外への排除とともに起き、その後、熱分解によって脱水素による酸化反応へと移行する。水素の系外への排除が続く間は、

 $3\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 40\text{H}^- + 4\text{e}^- + \text{H}_{2(g)} = \text{Fe}_30_4 + 2\text{H}_20 + \text{H}_{2(g)}$

の反応により、磁鉄鉱化が進行すると考えられる。したがって、鉄の溶解速度、鉄の変質相(磁鉄鉱など)の成長速度(rate, mol/m²/s)は、一定の通水条件(流速 F (m/s))において、スメクタイトと接する溶液の組成(C_{Fe} = rate/F, mol/m³)を決定する上で重要な情報となる。

鉄ーベントナイト反応の試験系においては、5.3.1で述べたバッチ系での試験結果から示される ように、鉄の存在比(鉄/粘土:I/C比)に依存して反応速度は変化していることがわかった。 変質相の成長速度 V_n は、変質相の過飽和度に依存していると考えられる。遷移状態理論(TST: transition state theory)を仮定した場合、過飽和度依存性は下式で表される。

$$V_n = k_0 \times \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)\right)^n \dots 5.3-10$$

ここで, v_n: 面成長速度, k₀: 速度定数, ΔG: 反応の過飽和度, R: 気体定数, T: 絶対温度, n: 成長機構依存項(らせん成長のときn = 2)である。

この過飽和度 (ΔG) を生み出す系の成分の [Fe²⁺]および [Fe³⁺]の増加は、鉄近傍では大きいと推定される。また、純鉄単独系での試験で認められたように、金属鉄は容易に磁鉄鉱 (Fe₃0₄ = Fe0・Fe₂0₃) に変化し得る。したがって、試験系の [Fe²⁺]および [Fe³⁺]は、磁鉄鉱 – 水平衡反応で緩衝されているとも考え得る。なお、磁鉄鉱は観測中も成長していたため、鉄の溶解も継続していたと考えられる。

今回の試験の中で、PSIの明視野像でスメクタイトの緑色変化が認められ、比較的、変質が顕著 に生じていたと推定されたケースでも、短期的には比較的速く変化が進行したが、試験期間が長 くなるにつれて変化が遅くなる傾向が認められた。これは、スメクタイトの下に位置した鉄片(金 属鉄)が磁鉄鉱化することに伴い、溶液中に供給される[Fe²⁺]および[Fe³⁺]が時間とともに低下し、 変化が遅くなったことが示唆される。すなわち、試験の初期状態では、鉄の溶解に伴いスメクタ イトの変化(変質)は速く進行するが、同時に、鉄の磁鉄鉱化に伴い、溶液中の溶存鉄が消費さ れ、スメクタイトの変質が抑制される。ここで、Savage et al.³⁸⁾による知見を参考に、鉄共存下 でのスメクタイトの変質相として緑泥石を安定な固相と仮定した場合、たとえば、以下のような 変質反応が考えられる。

5Fe (OH)₂ + NaAl₂Si₃AlO₁₀ (OH)₂ = Fe₅AlSi₃AlO₁₀ (OH)₈ + NaOH + Al (OH)₃ 上式に従えば、1モルのスメクタイトが1モルの緑泥石に変質する際、5モルの水酸化鉄が必要 であり、その際に、水酸化物の生成(pHの上昇、Alの増加)が生じると考えられる。

処分場環境におけるベントナイトの変質シナリオの一つとして、オーバーパックである炭素鋼 の腐食とそれに伴うスメクタイトの変質が想定されるが、上述したような反応プロセスの仮説に 基づけば、磁鉄鉱の成長がスメクタイトの変質よりも速い場合、溶液中の鉄濃度は低下し、スメ クタイトの変質は抑制されると考えられる。このため、鉄共存下でのスメクタイトの変質評価に あたっては、粘土側のスメクタイトの変化だけでなく、鉄の腐食(すわなち、鉄側の変化:磁鉄 鉱の生成/沈殿)についても同時に評価していくことが重要である。

6. おわりに

4章の文献調査および5章の室内試験の結果をまとめると以下の通りである。

- ・鉄共存下でのベントナイトの変質に関する既往知見を整理するため、文献調査を行い、変質に 影響を与えると考えられる主要因(温度、溶液組成、I/C比、スメクタイト組成)を抽出した。
- ・文献調査で抽出された変質に影響を与えると考えられる主要因をもとに、これらをパラメータ としたバッチ系での室内試験を行い、顕著な変質が生じる(XRDで顕著な変化が認められる)条 件の明確化が図れた。変質が認められた試料については、XRDのほかに、メスバウアー分析も行い、変質生成物の同定を試みた。その結果、変質生成物と推定される鉱物は、蛇紋石と緑泥石 の混合物である可能性が示唆された。
- ・また、処分環境を模擬した圧縮系での試験では、バッチ系と同様な温度/試験期間であっても、 試験後の炭素鋼接触部のスメクタイトには顕著な変化は認められなかった。一方、炭素鋼の腐 食に伴い生じたFeイオンは、炭素鋼と接するベントナイト中を移行し、60日間程度で、炭素鋼 接触部から60μm程度の深さまで侵入した可能性が示唆された。
- ・高精度位相シフト干渉計(PSI)を用いて、ミクロレベルでの鉄ーベントナイト反応のその場観 察試験を行い、溶液中に溶存するFeイオン等によるスメクタイトの変化(変質)について、変 化の程度や速度を定量的に評価し、予察的ではあるが変質相の成長速度を見積もることが可能 となった。

上述した成果により、3章の研究のアプローチで示した「文献調査」および「室内試験」に関わる部分での知見やデータは一通り、整備されつつある。また、鉄共存下における長期でのベント ナイトの変質に関して天然での類似事例に基づいた知見も文献調査により整備されてきている³⁹⁾。 今後は、これらの知見やデータを参考にしつつ、長期的な影響評価のための手法開発を中心に調 査を進め、鉄共存下における緩衝材の長期変質予測の定量化に向けた手法を提示していくことが 必要である。

謝辞

本調査の実施にあたっては、三菱マテリアル株式会社の加藤博康氏には、試験の実施等にあた り、様々なご協力を頂いた。島根大学総合理工学部の赤坂正秀教授には、三菱マテリアル株式会 社を通じて、試験後試料の同定にあたりメスバウアー分析を行う際にご協力を頂いた。原子力機 構の油井三和副部門長には、経済産業省からの委託事業におけるプロジェクトリーダー(当時) として、調査方針やアプローチの検討等において、種々のご助言を頂いた。北海道大学大学院工 学研究科の佐藤 努准教授には、委託事業における委員会委員として、試験の計画/実施におい て種々のご意見を賜りました。これらの方々に、この場を借りて、深く感謝致します。

参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構(1999): "わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的 信頼性-地層処分研究開発第2次取りまとめ-分冊3 地層処分システムの安全評価", JNC TN1400 99-023.
- POSIVA (2003): "Nuclear waste management of the Olkiluoto and Loviisa Power Plants: Rrogramme for research, development and technical design for 2004-2006", TKS-2003.
- NUMO (2004): "Development of repository concepts for volunteer siting environments", NUMO-TR-04-03.
- 4) Wersin, P., Johnson, L.H., McKinley, I.G. (2007): "Performance of the bentonite barrier at temperature beyond 100°C: A critical review", Physics and Chemistry of the Earth, Vol. 32, pp. 780-788.
- 5) Lantenois, S., Lanson, B., Muller, F., Bauer, A., Jullien, M., Plancon, A. (2005) : "Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature:
 1. smectite destabilization", Clays and Clay Minerals, 53, pp. 597-612.
- 6) Perronnet, M., Jullien, M., Villieras, F., Raynal, J., Bonnin, D., Bruno, G. (2008): "Evidence of a critical content in Fe(0) on FoCa7 bentonite reactivity at 80°C", Applied Clay Science, 38, pp.18-202.
- 7) 日本原子力研究開発機構(2008): "平成 19 年度 処分システム化学影響評価高度化開発 報告書", http://www.enecho.meti.go.jp/rw/docs/library/rprt4/19fy6.pdf.
- 8) 日本原子力研究開発機構(2009): "平成20年度 処分システム化学影響評価高度化開発 報告書", http://www.enecho.meti.go.jp/rw/docs/library/rprt4/20fy6-2.pdf.
- 9) 三菱マテリアル株式会社,東北大学,金沢大学,核燃料サイクル開発機構(2003): "経済産業 省 革新的実用原子力技術開発費補助事業平成15年度成果報告書概要版 セメント系材料が 及ぼす処分場岩盤への影響評価に関わる技術開発",23p.
- Harbet, B. (2000): "Reactivite du fer dans les gels et les smectites", PhD Dissertation, Universite Paris 6, 227p.
- 11) Papillon, F., Jullien, M., Bataillon, C. (2003): "Carbon steel behavior in compacted clay: two long-term tests for corrosion prediction", In: Feron, D., Macdonald, D.D. (Eds), Prediction of long-term corrosion behavior in nuclear waste systems, European Federation of Corrosion Series Number, 36, pp. 439-454.
- 12) Latrille, C., Jullien, M., Pozo, C. (2001): "Element transfers in compacted clayey meterials under thermal gradient", In: Cidu-Rosa (Ed.), Water-rock interaction Sardaigne, Vol. 1, Swets & Zeitlinger publisher, pp. 291-294.
- 13) Cathelinau, M., Gullaume, D., Mosser-Ruck, R., Dubessy, J., Charpentier, D., Villieras, F., Michau, N. (2005): "Dissolution-crystallization processes affecting dioctahedral smectite in the presence of iron: implication o mineral distribution in clay barriers", ANDRA International Conference, 14-18 March 2005, Tours, France, p. 35.
- 14) Carlson, L., Karnland, O., Oversby, V. M., Rance, A. P., Smart, N. R., Snellman, M., Vahanen, M., Werme, L.O. (2007): "Experimenta studies of the interactions between anaerobically corroding iron and bentonite", Physics and Chemitrsy of the Earth, 32, pp. 334-345.

- 15) Cambarieu, C. D., Barboux, P., Minet, Y. 82007) : "Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argilite : From experiments to thermodynamic/kinetic modeling", Physics and Chemitrsy of the Earth, 32, pp. 346-358.
- 16) Kamei, G., Oda, C., Mitsui, S., Shibata, M., Shinozaki, T. (1999): "Fe(II)-Na ion exchange at interlayer of smectite: adsorption-desorption experiments and a natural analogue", Engineering Geology, 54, pp. 15-20.
- 17) 産業創造研究所 (2007): "平成 18 年度地層処分技術調査等バリア機能総合調査成果報告書".
- 18) 藤島 敦, 久保田満, 金 善永, 根本一昭, 柴田雅博, 佐藤 努(2000): "低酸素条件で鉄 と接触していたベントナイトの特性評価", 第44回粘土科学討論会講演要旨, pp. 68-69.
- 19) 笹本 広,陶山忠宏,柴田雅博(2003): "鉄粉―ベントナイト反応に関わる室内試験",サイ クル機構技術資料, JNC TN8400 2003-047.
- 20) 大場孝信(2003): "スメクタイトの緑泥石化に関する研究", サイクル機構技術資料(研究委 託報告書:上越教育大学)", JNC TJ8400 2003-004.
- 21) 陶山忠宏,柴田雅博,笹本 広(2006): "鉄型化ベントナイト水熱試験-低酸素雰囲気での 高温条件下における鉄型化ベントナイトの変化の同定-",原子力機構研究開発報告書, JAEA-Research 2006-064.
- 22) 陶山忠宏,柴田雅博,上野健一,笹本 広(2007): "鉄型化ベントナイト水熱試験(Ⅱ) 低酸素雰囲気,150℃における鉄型化ベントナイトの変化の同定-",原子力機構研究開発報告書, JAEA-Research 2007-018.
- 23) Guillaume, D., Neaman, A., Cathelineau, M., Mosser-Ruck, R., Pfeiffert, C., Abdeloula, M., Dubessy, J., Villieras, F., Michau, N. (2003): "Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300°C in the presence of metallic Fe", Clay Minerals, 38, pp. 281-302.
- 24) Guillaume, D., Neaman, A., Cathelineau, M., Mosser-Ruck, R., Pfeiffert, C., Abdeloula, M., Dubessy, J., Villieras, F., Michau, N. (2004): "Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300°C in the presence of Fe oxides", Clay Minerals, 39, pp. 17-34.
- 25) Perronnet, M., Jullien, M., Villieras, F., Raynal, J., Bonnin, D., Bruno, G. (2008): "Evidence of a critical content in Fe(0) on FoCa7 bentonite reactivity at 80°C", Applied Clay Science, 38, pp.18-202.
- 26) Charpentiera, D., Devineau, K., Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., Villieras, F. (2006):
 "Bentonite-iron interactions under alkaline condition : An experimental approach",
 Applied Clay Science, 32, pp. 1-13.
- 27) Wilson, J., Savage, D., Cuadros, J., Shibata, M., Ragnarsdottir, K. V. (2006a): "The effect of iron on montmorillonite stability. (I) Background and thermodynamic considerations", Geochim. Cosmochim. Acta, 70, pp. 306-322.
- 28) Wilson, J., Cressey, G., Cressey, B., Cuadros, J., Ragnarsdottir, K.V., Savage, D., Shibata, M. (2006b): "The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation", Geochim. Cosmochim. Acta, 70, pp. 323-336.
- 29) Cathelinau, M., MOsser-Ruck, R., Rousser, D., Gillaume, D., Charpentier, D., Devineau, K., Villieras, F., Michau, N. (2007) : "Effects of temperature, pH, iron/clay ratio and liquild/clay ratio on the conversion o di-octahedral smectite into iron-rich clays : A review of experimental studies", ANDRA International Conference, 17-20 September 2007, Lille, France, pp. 103-104.

- 30) Anastacio, A. S., Aouad, A., Sellin, P., Bergaya, F., Stucki, J. W. (2007): "Characterization of a redox-modified clay mineral with respect to its suitability as a barrier in radioactive waste confinement", ANDRA International Conference, 17-20 September 2007, Lille, France, pp. 109-110.
- 31) 伊藤雅和,岡本真由美,鈴木啓三,柴田雅博,佐々木康雄 (1994): "ベントナイトの鉱物組 成分析",日本原子力学会誌, Vol. 36, No. 11, pp. 1055-1058.
- 32) Nagra (2002) : "Project Opalinus Clay Safety Report, Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste", Technical Report 02-05.
- 33) de Coster, M., Pollak, H. and Amelinckx, S. (1963) : "A study of Mössbauer absorption in iron silicates", Phys. Stat. Sol., 3, pp.283-288.
- 34) 赤坂正秀,進野 勇(1992): "メスバウアー分光学の鉱物学への最近の応用状況-とくにケイ酸塩鉱物を例にして-",鉱物学雑誌,第21巻,第1号, pp. 3-20.
- 35) 鈴木英明,柴田雅博,山形順二 (1992): "緩衝材の特性試験 (I)",動燃事業団技術資料, PNC TN8410 92-057.
- 36) 磯貝武司, 笹本 広, 柴田雅博(2006): "圧縮ベントナイト中の間隙水組成の測定--間隙水 pHの空間変化に関する追加試験の結果-", JAEA Data/Code 2006-017.
- 37) Satoh, H. Nishimura, Y. Tsukamoto, K., Ueda, A., Kato, K. and Ueta, S. (2007) : "In-situ measurement of dissolution of anorthite in Na-Cl-OH solutions at 22℃ using phase-shift interferometry", American Mineralogist, Vol.92, pp. 503-509.
- 38) Savage, D., Watson, C., Benbow, S. and Wilson, J. (2010): "Modeling iron-bentonite interaction", Applied Clay Science, 47, pp.91-98.
- 39) 笹本 広,九石正美,石井智子,佐藤久夫,加藤博康(2009): "バリア複合化学影響調査(3) 鉄共存下でのベントナイトの変質-実験および天然での事例から示唆される現象-",日本原子力学会「2009 年秋の大会」要旨集, p. 667.

付録1 撹拌方法の違いによる試験への影響の有無に関する検討

バッチ系での鉄ーベントナイト反応試験において,試験温度の違いにより,使用した試験容器 が異なったため,試験期間中での試験容器の撹拌方法が異なった。具体的には以下の通りである。

- ・100℃および120℃の場合:テフロンの内部容器をステンレス製の容器に入れ込んだ耐圧容器を 用い,撹拌方法としては,適宜,手動で容器を振る方法で実施
- ・150℃の場合:ステンレス製容器を用い、ローラー付の恒温槽中で回転させて撹拌

上記のような撹拌方法の違いによる試験への影響について検討するため、以下の様な試験条件 で試験を行い、試験後試料の XRD 測定等により、影響の有無を確認した。

[試験条件]

- ·試験温度:150℃
- I/C 比: 0.5
- 試験期間:45日
- ・撹拌方法:ローラー付の恒温槽中での撹拌(2~20 rpm 程度)
 手動による容器の振とう(30分/日程度)
 振とう無し(静置)

[試験結果]

下図に試験後試料の XRD 分析結果(定方位試料)を示す。いずれの撹拌方法の場合でも、この 試験条件では、XRD の分析結果に顕著な差は認められなかった。



また,試験後の溶液組成を比較しても,撹拌方法の違いに伴う顕著な差は認められなかった(下 表)

ID	增 挫 古 注	Na	K	Ca	Mg	Fe(total)	Fe(Ⅱ)	Mn	Si	AI	ᆋ	ORP	color
10 1217774	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	pri	(mV)		
R07	回転反応器	239	<6	1.52	<0.1	0.16	<0.1	<0.1	33.6	1.94	10.4	-133	灰
C13	手動撹拌	226	<6	0.81	<0.1	<0.1	<0.1	-	37.6	1.13	10.1	-144	黒緑
C14	撹拌無し	236	<6	0.96	<0.1	0.17	<0.1	_	40.6	1.30	10.1	-138	黒緑

これらのことから、今回の試験で試みた撹拌方法では、方法の違いによる試験への影響については、試験結果に顕著な影響を及ぼすほどではないことを確認した。

付録2 位相シフト干渉計 (PSI) による各測定箇所における変位の時間変化

付録 2-1 鉄平衡液とスメクタイトの反応試験における各測定箇所の変位の時間変化(80℃, PSI による観察結果)(a:解析ラインの初期の高さ分布, b:解析ラインの時系列位相画像, c: 地点 1, d:地点 2, e:地点 3, f:地点 4, g:地点 5)



付録 2-2 鉄平衡液とスメクタイトの反応試験における各測定箇所の変位の時間変化 (120℃, PSI による観察結果) (a:解析ラインの初期の高さ分布, b:解析ラインの時系列位相画像, c: 地点 1, d:地点 2, e:地点 3, f:地点 4, g:地点 5)



付録 2-3 鉄平衡液とスメクタイトの反応試験における各測定箇所の変位の時間変化 (150℃, PSI による観察結果) (a:解析ラインの初期の高さ分布, b:解析ラインの時系列位相画像, c: 地点 1, d:地点 2, e:地点 3, f:地点 4, g:地点 5)



付録 2-4 鉄片とスメクタイトの反応試験における各測定箇所の変位の時間変化 (80℃, PSI による観察結果) (a:解析ラインの初期の高さ分布, b:解析ラインの時系列位相画像, c:地点1, d:地点2, e:地点3, f:地点4, g:地点5, h:地点6, i:地点7, j:地点8, k:地点9)


付録 2-5 鉄片とスメクタイトの反応試験における各測定箇所の変位の時間変化(120℃, PSI による観察結果)(a:解析ラインの初期の高さ分布, b:解析ラインの時系列位相画像, c:地点 1, d:地点 2, e:地点 3, f:地点 4, g:地点 5, h:地点 6, i:地点 7, j:地点 8, k:地点 9)



付録 2-6 鉄片とスメクタイトの反応試験における各測定箇所の変位の時間変化(120℃/長期試験, PSI による観察結果)(a:解析ラインの初期の高さ分布,b:解析ラインの時系列位相画像,c:地点1,d:地点2,e:地点3,f:地点4,g:地点5,h:地点6,i:地点7,j:地点8,k:地点9)



表 1. SI 基本单位				
甘木昌	SI 基本単位			
本平里	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	А		
熱力学温度	ケルビン	Κ		
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						
a d d d d d d d d d d d d d d d d d d d	基本単位					
和立重 名称	記号					
面 積 平方メートル	m ²					
体 積 立法メートル	m ³					
速 さ , 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 キログラム毎立法	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) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。
 (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

			SI 組立甲位	
組立量	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 鱼	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
· 血 // 立 体 鱼	ステラジア、/(b)	er ^(c)	1 (b)	m^{2/m^2}
周 波 数	ヘルツ ^(d)	Hz	1	s ⁻¹
力	ニュートン	Ν		m kg s ⁻²
压力, 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	С		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	$m^2 kg s^{\cdot 3} A^{\cdot 2}$
コンダクタンス	ジーメンス	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	Т	Wb/m ²	$\text{kg s}^{2}\text{A}^{1}$
インダクタンス	ヘンリー	Η	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	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
照度	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,	グレイ	Gv	J/kg	$m^2 s^{-2}$
カーマ		ay	ong	
線量当量,周辺線量当量,方向	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² e ⁻²
性線量当量,個人線量当量		51	Ong	
酸素活性	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

(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、ベクレルは放射性抜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。
 (e)セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度で表すために使用される。
 (f)数単位を種の大きさは同一である。したがって、温度差や温度問隔を表す数値はとどちの単位で表しても同じである。
 (f)数単性核種の放射能(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

	S	I 組立単位	
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方
粘质	E パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
表 面 張 九	コニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角 速 度	ミラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
角 加 速 度	E ラジアン毎秒毎秒	rad/s^2	$m m^{-1} s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度,放射照度	E ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
熱容量,エントロピー	- ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^{2} K^{1}$
比熱容量, 比エントロピー	- ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^2 s^{-2} K^{-1}$
比エネルギー	- ジュール毎キログラム	J/kg	$m^{2} s^{2}$
熱 伝 導 率	『ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ 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 kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電 荷 密 度	E クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ sA
表面電荷	ラクーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² sA
電 束 密 度 , 電 気 変 位	エクーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² sA
誘 電 率	『ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
透 磁 辛	ミ ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	- ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
モルエントロピー,モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^{2} kg s^{2} K^{1} mol^{1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ sA
吸収線量率	ミグレイ毎秒	Gy/s	$m^2 s^{-3}$
放射 強度	E ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3} = m^2 kg s^{-3}$
放射輝 度	E 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
酵素活性濃度	E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}	э 9	Y	10^{-1}	デシ	d
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	с
10^{18}	エクサ	Е	10^{-3}	ミリ	m
10^{15}	ペタ	Р	10^{-6}	マイクロ	μ
10^{12}	テラ	Т	10^{-9}	ナノ	n
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	р
10^{6}	メガ	М	10^{-15}	フェムト	f
10^3	キロ	k	10^{-18}	アト	а
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	z
10^{1}	デ カ	da	10^{-24}	ヨクト	У

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	1h =60 min=3600 s			
日	d	1 d=24 h=86 400 s			
度	۰	1°=(п/180) rad			
分	,	1'=(1/60)°=(п/10800) rad			
秒	"	1"=(1/60)'=(п/648000) rad			
ヘクタール	ha	1ha=1hm ² =10 ⁴ m ²			
リットル	L, 1	1L=11=1dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³			
トン	t	$1t=10^{3}$ kg			

_

表7.	SIに属さないが、	SIと併用される単位で、	SI単位で
	まとわて粉は	ぶ 中 瞬時 ほう や て そ の	

衣される奴他が夫缺的に待られるもの				
名称 記号		SI 単位で表される数値		
電子ボルト	eV	1eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J		
ダルトン	Da	1Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg		
統一原子質量単位	u	1u=1 Da		
天 文 単 位	ua	1ua=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	1	ル	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 ⁵ Pa	
水銀	柱ミリメー	トル	mmHg	1mmHg=133.322Pa	
オン	グストロー	- 4	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m	
海		里	М	1 M=1852m	
バ	-	\sim	b	1 b=100fm ² =(10 ⁻¹² cm)2=10 ⁻²⁸ m ²	
1	ツ	ŀ	kn	1 kn=(1852/3600)m/s	
ネ	-	パ	Np	ar送佐1	
ベ		ル	В	▶ 51 単位との 叙 値的 な 阕徐 は 、 対 数 量の 定 義 に 依 存.	
デ	ジベ	N	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	Р	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s			
ストークス	St	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{\cdot 1} = 10^{\cdot 4} \text{m}^2 \text{ s}^{\cdot 1}$			
スチルブ	$^{\mathrm{sb}}$	1 sb =1cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²			
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm ^{-2} 10 ⁴ lx			
ガル	Gal	$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm s}^{\cdot 2} = 10^{\cdot 2} \text{ms}^{\cdot 2}$			
マクスウェル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{ G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$			
ガウス	G	$1 \text{ G} = 1 \text{Mx cm}^{2} = 10^{4} \text{T}$			
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					
	3	名利	7		記号	SI 単位で表される数値
キ	ユ		IJ	ĺ	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
$\scriptstyle u$	\sim	ŀ	ゲ	\sim	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
ラ				ド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
$\boldsymbol{\nu}$				L	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガ		$\boldsymbol{\mathcal{V}}$		7	γ	1 γ =1 nT=10-9T
フ	I		N	11		1フェルミ=1 fm=10-15m
メー	- トル	采	カラゞ	ット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10-4kg
\mathbb{P}				ル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標	準	大	気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
÷	17		11	_	1	1cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J
13	Ц		<i>y</i>		cal	(「IT」カロリー)4.184J(「熱化学」カロリー)
Ξ	ク			\sim	μ	$1 \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$

この印刷物は再生紙を使用しています