

高アルカリと硝酸塩の影響を受けた
ベントナイトおよび岩石の水理特性評価()

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2003年2月

株式会社 大林組

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせ
ください。

〒319 - 1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2003

高アルカリと硝酸塩の影響を受けたベントナイトおよび岩石の水理特性評価()

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

入矢桂史郎* 藤井健介* 久保博*

要 旨

TRU 廃棄物処分施設における環境は、セメント系材料の溶出によりアルカリ性となる。また、廃棄物の中には、可溶性の硝酸塩を多量に含むものも存在しており、イオン強度の高い地下水となることが想定される。

本研究では、高アルカリと硝酸塩の影響を受けたベントナイトの水理特性の評価を定量的に把握するための、実験的な研究を行った。また、岩石に関しては昨年度の実験結果を基にモデル化の研究を行い、モデル化で出された課題を踏まえて実験を行った。得られた結果は以下のとおりである。

硝酸塩共存下におけるベントナイトの変質二次鉱物の同定に関して、

AWNによるモンモリロナイトの溶解とCSH()およびCAHの生成が確認された。

また、 NaNO_3 の析出の増加が認められた。

浸漬期間 90 日において ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2$) が生成しはじめ、360 日でも認められた。

高アルカリと硝酸塩によるベントナイトの膨潤圧及び水理特性変化の評価に関して、

水酸化カルシウム飽和溶液と高アルカリ溶液を通水によって透水係数は大きく変化しなかった。硝酸ナトリウムアルカリ溶液を通水した試料の透水係数は大きく増加した。

高アルカリ溶液で置換処理したベントナイトの透水係数は無処理に比較して増大した。AWN を通水することによって、その透水係数はさらに大きくなった。

高アルカリの影響による岩石モデルの評価に関して、

ガラスの溶解速度を把握する必要があり、“flow-through”試験によってデータが得られる。

二次鉱物の組成についての情報が必要であり、ATEM によって定性的な情報が得られる。

本報告書は、(株)大林組が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当課室：東海事業所環境保全・研究開発センター処分研究部処分材料研究グループ

* (株)大林組

**Evaluation of hydraulic conductivities of bentonite and rock
under hyper alkaline and nitrate conditions()**

(Document Prepared by Other Institute, Based on the Trust Contact)

K.IRIYA, * K.FUJII * and H.KUBO *

Abstract

Circumstance of TRU waste repository shows alkaline condition due to leaching of cementitious materials. The waste containing significant soluble nitrate may change ground water chemistry to high ion strength. Several experimental studies have been carried out in this study in order to assess quantitatively water conductivity of bentonite which is altered by hyper alkaline and nitrate. Modeling for previous results is carried out and several requirements to be defined are proposed. The conclusion of this study is summarized as below.

Secondary minerals of bentonite alteration due to hyper alkaline with nitrate

- 1) CSH and CAH were observed corresponding to solving montmorillonite in AWN solution.
- 2) $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2$ generated from 90 days in batch experiment and it was observed in 360 days.

Assessment of swelling and water conductivity changing by hyper alkaline with nitrate

- 1) Little changing of water conductivity of bentonite was observed by saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution and hyper alkaline solution. The conductivity significantly increased by penetrating sodium nitrate solution.
- 2) Water conductivity of ion exchanged bentonite by hyper alkaline solution significantly increased. It increased more by penetrating AWN solution.

Modeling of tuff alteration by hyper alkaline solution

- 1) Flow through test is proposed since soluble velocity to hyper alkaline solution should be defined.
- 2) ATEM analysis by which qualitative analysis can be done is proposed to define chemical composition of secondary minerals.

This work was performed by ODAYASHI Co. under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute

JNC Liaison : Materials Research Group

Waste Isolation Research Division of Tokai works

目 次

はじめに.....	1
1. 硝酸塩共存下におけるベントナイトの変質二次鉱物の同定.....	2
1.1 目的.....	2
1.2 使用材料.....	2
1.3 試験ケース.....	3
1.4 試験方法.....	4
(1) 変質試験用浸漬溶液の作製.....	4
(2) 試料の浸漬.....	5
(3) 浸漬後の試料分析.....	5
1.5 試験結果.....	8
(1) X線回折.....	8
(2) 熱分析.....	14
(3) 電子顕微鏡観察.....	17
(4) メチレンブルー吸着量.....	22
(5) 液相の分析.....	23
1.6 まとめ.....	25
2. 高アルカリと硝酸塩によるベントナイトの膨潤圧及び水理特性変化の評価.....	26
2.1 通水液組成の変化.....	26
2.1.1 膨潤圧の測定.....	26
(1) 使用材料.....	26
(2) 試験ケース.....	26
(3) 膨潤圧の測定.....	27
(4) 膨潤圧測定結果.....	31
2.1.2 透水試験.....	37
(1) 使用材料.....	37
(2) 試験ケース.....	37
(3) 透水試験.....	38
(4) 試験結果.....	43
2.2 交換性陽イオンの変化.....	72
2.2.1 ベントナイトの交換性陽イオンの置換処理.....	72
(1) 使用材料.....	72
(2) 置換処理ケース.....	72

(3) 分析装置と分析条件	73
(4) 交換性陽イオン置換処理	74
(5) 分析結果	78
2.2.2 膨潤圧の測定	88
(1) 使用材料	88
(2) 試験ケース	88
(3) 膨潤圧の測定	89
(4) 膨潤圧測定結果	92
2.2.3 透水試験	98
(1) 使用材料	98
(2) 試験ケース	98
(3) 透水試験	99
(4) 試験結果	102
2.3 まとめ	126
(1) 通水液組成の変化試験	126
(2) 交換性陽イオンの変化試験	127
3. 高アルカリの影響による岩石変質のモデル評価	129
3.1 高アルカリ溶液による凝灰岩の化学的変質モデル	129
3.1.1 化学反応モデル	129
(1) 固相の化学反応モデル	129
(2) 液相の化学反応モデル	135
3.1.2 数学的定式化	135
3.2 試験研究への適用	142
3.2.1 バッチ試験結果の解析	142
3.2.2 カラム試験結果の解析	148
3.3 今後の試験研究の課題	155
3.3.1 データ取得試験の課題	155
(1) 凝灰岩の特性	155
(2) ガラス溶解速度	155
(3) 二次鉱物の種類	156
3.3.2 確証試験の課題	156
(1) 固相の分析	157
(2) 複数条件でのカラム試験の実施	157
4. 岩石のカラム通水試験	158

4.1 試験方法	158
(1) 試験方法	158
(2) 実験装置	158
(3) 流水速度の決定	162
(4) 凝灰岩試料の調整	162
(5) 溶液の準備	163
4.2 流量の評価	166
4.3 試験結果	172
4.3.1 流出水の pH	172
4.3.2 カラム通水試験における重量損失	178
4.3.3 カラム通水試験後のカラム内の状況	179
4.3.4 溶液の分析	185
(1) 試料の準備	185
(2) 分析方法	185
(3) 分析結果	186
(4) Column D: KOH, pH=10.5	191
4.4 考 察	214
5. SEM および ATEM による凝灰岩の変質評価	216
5.1 変質試料の作成方法	216
(1) 試験装置	216
(2) 初期溶液のろ過	216
(3) 液固比	217
(4) 溶液のサンプリング	217
(5) 固液の分離	217
(6) 浸漬期間	217
5.2 凝灰岩の初期状態	218
5.3 ATEM および ESEM の概要	219
5.3.1 CSH を構成する鉱物を調べるための ATEM の使い方	219
(1) TEM 分析	219
(2) CSH の分析への適用に関する理論的背景と既往の研究	220
5.3.2 セメントと岩の相互作用研究における TEM の利用	221
5.3.3 まとめ	222
5.4 X 線回折による凝灰岩と CSH の分析	223
5.4.1 試料の準備	223
5.4.2 分析結果	223

5.4.3 X線回折分析結果.....	224
5.5 ATEM および ESEM 分析用の試料の加工.....	228
5.5.1 試料と保存方法	228
(1) 試料の準備.....	228
(2) ESEM 用の試料の準備	228
(3) ATEM 用の試料の準備.....	228
5.5.2 まとめ.....	230
5.6 ESEM 分析の結果	231
5.6.1 設備	231
5.6.2 分析結果	231
(1) AW1 試料の分析.....	231
(2) AW1b の分析	235
(3) AW2 a の分析	238
5.6.3 まとめ.....	241
5.7 ATEM による分析.....	243
5.7.1 分析機器	243
5.7.2 分析結果	243
(1) AW1C における分析.....	243
(2) AW1b の分析	248
(3) AW1b の EDX 分析	254
5.7.3 結 論	259
おわりに	260
参考文献	261

図目次

図 1.1	変質試験フロー	6
図 1.2	試験容器と浸漬装置の概略図.....	7
図 1.3	既往の試験の試験浸漬日数 90 日の X 線回折チャート.....	10
図 1.4	既往の試験（継続）の浸漬日数 360 日の X 線回折チャート	10
図 1.5	本試験の試験浸漬日数 90 日の X 線回折チャート.....	11
図 1.6	本試験の試験浸漬日数 120 日の X 線回折チャート.....	11
図 1.7	DTA 曲線（本試験、未処理および 90・120 日浸漬）	15
図 1.8	DTA 曲線（既往の試験及び継続試験、未処理および 30・90・360 日浸漬）..	15
図 2.1	膨潤圧測定フロー	27
図 2.2	膨潤圧測定装置	29
図 2.3	膨潤圧測定システム概要.....	30
図 2.4	溶液 DW による膨潤圧測定結果.....	32
図 2.5	溶液 DW による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移	32
図 2.6	溶液 CW による膨潤圧測定結果	33
図 2.7	溶液 CW による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移	33
図 2.8	溶液 AW による膨潤圧測定結果.....	34
図 2.9	溶液 AW による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移.....	34
図 2.10	溶液 AWN による膨潤圧測定結果.....	35
図 2.11	溶液 AWN による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移.....	35
図 2.12	透水試験フロー	38
図 2.13	透水試験用カラム.....	40
図 2.14	透水試験のシステム概要.....	41
図 2.15	透水係数および圧力の変化（通水液：DW AW AWN）	45
図 2.16	積算注水量と通過液 pH の変化（通水液：DW AW AWN）	45
図 2.17	透水係数および圧力の変化（通水液：DW AWN）	46
図 2.18	積算注水量と通過液 pH の変化（通水液：DW AWN）	46
図 2.19	透水係数および圧力の変化（通水液：DW）	47
図 2.20	積算注水量と通過液 pH の変化（通水液：DW）	47
図 2.21	透水係数および圧力の変化（通水液：CW）	48
図 2.22	積算注水量と通過液 pH の変化（通水液：CW）	48
図 2.23	透水係数および圧力の変化（通水液：AW）	49
図 2.24	積算注水量と通過液 pH の変化（通水液：AW）	49
図 2.25	透水係数および圧力の変化（通水液：AWN）	50
図 2.26	積算注水量と通過液 pH の変化（通水液：AWN）	50

図 2.27	透水係数および圧力の変化（通水液：AWN DW AWN）	51
図 2.28	積算注水量と通過液 pH の変化（通水液：AWN DW AWN）	51
図 2.29	浸出イオンの抽出方法のフロー	55
図 2.30	X 線回折チャート：クニゲル V1	64
図 2.31	X 線回折チャート：DW AW AWN 通水後	66
図 2.32	X 線回折チャート：DW AWN 通水後	66
図 2.33	X 線回折チャート：DW 通水後	66
図 2.34	X 線回折チャート：CW 通水後（流入側 4mm 厚）	67
図 2.35	X 線回折チャート：CW 通水後（流出側 6mm 厚）	67
図 2.36	X 線回折チャート：CW 通水後（流入側 4mm 厚）	67
図 2.37	X 線回折チャート：AW 通水後（流入側 5mm 厚）	68
図 2.38	X 線回折チャート：AW 通水後（流出側 5mm 厚）	68
図 2.39	X 線回折チャート：AW 通水後（流入側 8mm 厚）	68
図 2.40	X 線回折チャート：AWN 通水後	69
図 2.41	X 線回折チャート：AWN 通水後	69
図 2.42	X 線回折チャート：AWN DW AWN 通水後	69
図 2.43	交換性陽イオン置換処理フロー	74
図 2.44	陽イオン置換処理した試料の DTA 曲線	83
図 2.45	膨潤圧測定フロー	89
図 2.46	CW 置換、溶液 DW による膨潤圧測定結果	93
図 2.47	CW 置換、溶液 DW による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移	93
図 2.48	AW 置換、溶液 DW による膨潤圧測定結果	94
図 2.49	AW 置換、溶液 DW による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移	94
図 2.50	AWN 置換、溶液 DW による膨潤圧測定結果	95
図 2.51	AWN 置換、溶液 DW による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移	95
図 2.52	AWN 置換、溶液 AWN による膨潤圧測定結果	96
図 2.53	AW 置換、溶液 DW による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移	96
図 2.54	透水試験フロー	99
図 2.55	透水係数および圧力の変化（置換処理：CW、通水液：DW）	104
図 2.56	積算注水量と通過液 pH の変化（置換処理：CW、通水液：DW）	104
図 2.57	透水係数および圧力の変化（置換処理：AW、通水液：DW）	105
図 2.58	積算注水量と通過液 pH の変化（置換処理：AW、通水液：DW）	105
図 2.59	透水係数および圧力の変化（置換処理：AWN、通水液：DW）	106
図 2.60	積算注水量と通過液 pH の変化（置換処理：AWN、通水液：DW）	106
図 2.61	透水係数および圧力の変化（置換処理：AWN、通水液：DW AWN）	107
図 2.62	積算注水量と通過液 pH の変化（置換処理：AWN、通水液：DW AWN）	107

図 2.63	透水係数および圧力の変化 (置換処理: AWN、通水液: AWN)	108
図 2.64	積算注水量と通過液 pH の変化 (置換処理: AWN、通水液: AWN)	108
図 2.65	透水係数および圧力の変化 (置換処理: AWN、通水液: AWN DW)	109
図 2.66	積算注水量と通過液 pH の変化 (置換処理: AWN、通水液: AWN DW)	109
図 3.1	バッチ試験結果 (1): pH の時間変化	142
図 3.2	バッチ試験結果 (2): Ca 濃度の時間変化	142
図 3.3	バッチ試験結果 (3): Si 濃度の時間変化	143
図 3.4	バッチ試験結果 (4): Al 濃度の時間変化	143
図 3.5	バッチ試験に対する解析結果 (1): pH の時間変化	145
図 3.6	バッチ試験に対する解析結果 (2): Ca 濃度の時間変化	145
図 3.7	バッチ試験に対する解析結果 (3): Al 濃度の時間変化	146
図 3.8	バッチ試験に対する解析結果 (4): Si 濃度の時間変化	146
図 3.9	バッチ試験に対する解析結果 (5): 初期固相組成の時間変化	147
図 3.10	バッチ試験に対する解析結果 (6): 二次鉱物組成の時間変化	147
図 3.11	カラム出口における pH (25 に補正後) の時間変化	152
図 3.12	カラム出口における液相組成の時間変化	152
図 3.13	28 日経過時点での凝灰岩中ガラス成分の空間分布	153
図 3.14	28 日経過時点でのガラス以外の凝灰岩中鉱物組成の空間分布	153
図 3.15	28 日経過時点での二次鉱物の濃度分布	154
図 4.1	カラム通水試験装置	159
図 4.2	流量の測定結果 (DW)	166
図 4.3	流量の測定結果 (KOH pH9.0)	167
図 4.4	流量の測定結果 (KOH pH 10.5)	167
図 4.5	流量の測定結果 (KOH pH 11.5)	168
図 4.6	流量の測定結果 (KOH pH 12.5)	168
図 4.7	流量の測定結果 (KOH pH 13.5)	169
図 4.8	流量率の測定結果 (NaOH pH 9.0)	169
図 4.9	流量率の測定結果 (NaOH pH 10.5)	170
図 4.10	流量の測定結果 (NaOH pH 11.5)	170
図 4.11	流量測定結果 (NaOH pH 12.5)	171
図 4.12	流量の測定結果 (NaOH pH 13.5)	171
図 4.13	pH の変化 (DW)	172
図 4.14	pH の変化 (KOH pH 9.0)	173
図 4.15	pH の変化 (KOH pH 10.5)	173
図 4.16	pH の変化 (KOH pH 11.5)	174
図 4.17	pH の変化 (KOH pH 12.5)	174

図 4.18	pH の変化 (KOH pH 13.5)	175
図 4.19	pH の変化 (NaOH pH 9.0)	175
図 4.20	pH の変化 (NaOH pH 10.5)	176
図 4.21	pH の変化 (NaOH pH 11.5)	176
図 4.22	pH の変化 (NaOH pH12.5)	177
図 4.23	pH の変化 (NaOH pH 13.5)	177
図 4.24	フロー試験後の重量損失	178
図 4.25	DW 溶液の注水試料の分析結果	187
図 4.26	DW 溶液の注水試料の分析結果	187
図 4.27	DW 溶液の注水試料の分析結果	188
図 4.28	KOH pH9.0 の分析結果	189
図 4.29	KOH pH9.0 の分析結果	189
図 4.30	KOH pH9.0 の分析結果	190
図 4.31	KOH pH10.5 の分析結果	191
図 4.32	KOH pH10.5 の分析結果	191
図 4.33	KOH pH10.5 の分析結果	192
図 4.34	KOH pH11.5 の分析結果	193
図 4.35	KOH pH11.5 の分析結果	193
図 4.36	KOH pH11.5 の分析結果	194
図 4.37	KOH pH12.5 の分析結果	195
図 4.38	KOH pH12.5 の分析結果	195
図 4.39	KOH pH12.5 の分析結果	196
図 4.40	KOH pH13.5 の分析結果	197
図 4.41	KOH pH13.5 の分析結果	197
図 4.42	KOH pH13.5 の分析結果	198
図 4.43	KOH pH13.5 の分析結果	198
図 4.44	NaOH pH9.0 の分析結果	200
図 4.45	NaOH pH9.0 の分析結果	200
図 4.46	NaOH pH9.0 の分析結果	201
図 4.47	NaOH pH10.5 の分析結果	202
図 4.48	NaOH pH10.5 の分析結果	202
図 4.49	NaOH pH10.5 の分析結果	203
図 4.50	NaOH pH11.5 の分析結果	204
図 4.51	NaOH pH11.5 の分析結果	204
図 4.52	NaOH pH11.5 の分析結果	205
図 4.53	NaOH pH12.5 の分析結果	206

図 4.54	NaOH pH12.5 の分析結果	206
図 4.55	NaOH pH12.5 の分析結果	207
図 4.56	NaOH pH13.5 の分析結果	208
図 4.57	NaOH pH13.5 の分析結果	208
図 4.58	NaOH pH13.5 の分析結果	209
図 4.59	NaOH pH13.5 の分析結果	209
図 4.60	通水後 2 日間のカルシウム濃度	211
図 4.61	通水後 7 日間のカルシウム濃度	211
図 4.62	通水後 2 日間のシリカ濃度	212
図 4.63	通水後 7 日間のシリカ濃度	212
図 4.64	通水後 2 日間のアルミニウム濃度	213
図 5.1	変質試料の作成容器	216
図 5.2	SEM と TEM の分析の違い (After Long, 1995.)	219
図 5.3	X 線回折結果 (黒線 : 浸漬前試料、青線 : AW 浸漬試料、赤線 : AW 浸漬試料のうち CSH+凝灰岩、緑線 AW 浸漬試料のうち CSH)	225
図 5.4	平成 13 年度実施した浸漬試料の X 線回折分析結果	225
図 5.5	浸漬前の凝灰岩の X 線回折結果	226
図 5.6	浸漬前の凝灰岩の X 線回折結果	226
図 5.7	AW 浸漬後の試料の CSH 相のみの部分の X 線回折結果:	227
図 5.8	EDX 分析結果	232
図 5.9	EDX 分析の結果	235
図 5.10	EDX 分析結果 (AW1b、EDX #22)	257
図 5.11	EDX 分析結果 (AW1b、EDX #32)	257
図 5.12	EDX 分析結果 (AW1b、EDX #36)	257
図 5.13	EDX 分析結果 (AW1b、EDX #37)	257
図 5.14	EDX 分析結果 (AW1b、EDX #38)	258
図 5.15	EDX 分析結果 (AW1b、EDX #39)	258
図 5.16	EDX 分析結果 (AW1b、EDX #40)	258
図 5.17	EDX 分析結果 (AW1b、EDX #41)	258
図 5.18	EDX 分析結果 (AW1b、EDX #42)	258
図 5.19	EDX 分析結果 (AW1b、EDX #43)	258
図 5.20	EDX 分析結果 (AW1b、EDX #44)	258

表目次

表 1.1	使用材料.....	2
表 1.2	変質試験用の溶液種.....	3
表 1.3	変質試験ケース.....	3
表 1.4	浸漬液の pH と組成.....	4
表 1.5	分析装置と条件.....	7
表 1.6	高アルカリ溶液によるベントナイト変質試験の X 線回折データ.....	12
表 1.7	新規鉱物と推測鉱物の比較結果.....	13
表 1.8	温度範囲ごとの重量減少率.....	16
表 1.9	SEMEDX による分析結果.....	21
表 1.10	メチレンブルー吸着量試験の結果.....	22
表 1.11	液相の成分分析結果.....	24
表 2.1	使用材料.....	26
表 2.2	膨潤圧測定の実験ケース.....	26
表 2.3	膨潤圧測定用溶液の濃度.....	28
表 2.4	溶液 DW による膨潤圧測定結果.....	32
表 2.5	溶液 CW による膨潤圧測定結果.....	33
表 2.6	溶液 AW による膨潤圧測定結果.....	34
表 2.7	溶液 AWN による膨潤圧測定結果.....	35
表 2.8	膨潤圧測定結果に基づく透水試験時の加圧最大値.....	36
表 2.9	使用材料.....	37
表 2.10	透水試験の実験ケース.....	37
表 2.11	透水試験用通水液の濃度.....	39
表 2.12	透水試験完了までの通水量.....	42
表 2.13	透水試験後の試料のメチレンブルー吸着量.....	53
表 2.14	抽出方法による試薬の測定結果.....	56
表 2.15	酢酸アンモニウム抽出による浸出陽イオン測定結果.....	57
表 2.16	ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド抽出による 浸出陽イオン測定結果.....	58
表 2.17	通水液組成を変化させた通水試験後のベントナイトの X 線回折データ.....	65
表 2.18	通過液の成分分析結果.....	71
表 2.19	使用材料と薬品の一覧.....	72
表 2.20	陽イオン置換処理に使用する溶液.....	72
表 2.21	分析装置と条件.....	73
表 2.22	置換処理溶液の濃度.....	75

表 2.23	陽イオン置換処理実施後のベントナイトのX線回折データ	79
表 2.24	温度範囲ごとの重量減少率	83
表 2.25	陽イオン交換容量測定結果	84
表 2.26	浸出陽イオン測定結果	86
表 2.27	メチレンブルー吸着量試験の結果	87
表 2.28	使用材料	88
表 2.29	膨潤圧測定の実験ケース	88
表 2.30	膨潤圧測定用溶液の pH とイオン濃度	90
表 2.31	CW 置換、溶液 DW による膨潤圧測定結果	93
表 2.32	AW 置換、溶液 DW による膨潤圧測定結果	94
表 2.33	AWN 置換、溶液 DW による膨潤圧測定結果	95
表 2.34	AWN 置換、溶液 AWN による膨潤圧測定結果	96
表 2.35	膨潤圧測定結果に基づく透水試験時の加圧最大値	97
表 2.36	使用材料	98
表 2.37	透水試験ケース	98
表 2.38	通水液の pH と組成	100
表 2.39	透水試験結果のまとめ (本試験、H14)	110
表 2.40	透水試験結果のまとめ (既往の試験、H13)	111
表 2.41	透水試験後の試料のメチレンブルー吸着量	113
表 2.42	酢酸アンモニウム抽出による浸出陽イオン測定結果	115
表 2.43	ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド抽出による 浸出陽イオン測定結果	116
表 2.44	通水試験後のベントナイトのX線回折データ	123
表 2.45	液相の成分分析結果	125
表 3.1	モデル化の対象とする凝灰岩の鉱物組成	129
表 3.2	凝灰岩の化学組成	130
表 3.3	凝灰岩のモデル組成	131
表 3.4	初期鉱物の溶解及び二次鉱物の沈殿反応に関する熱力学データ (80)	133
表 3.5	初期鉱物の溶解及び二次鉱物の沈殿反応に関する反応速度データ (80)	134
表 3.6	試験に用いた溶液の組成 (mol dm ³)	135
表 3.7	考慮すべき液相化学反応及びその平衡定数	135
表 3.8	カラム試験に対する解析形状及び解析条件	149
表 3.9	カラム試験における固相側の解析条件	150
表 3.10	カラム試験における液相側の解析条件	151
表 4.1	pH と使用アルカリの関係	163
表 4.2	アルカリ試薬	164

表 4.3	試薬に含まれる化学物質.....	164
表 4.4	準備した溶液の pH の測定結果.....	164
表 4.5	通水試験のカラムと通水溶液.....	180
表 4.6	分析方法.....	185
表 4.7	分析手法と分析限界.....	186
表 4.8	DW 注水試料の分析結果.....	188
表 4.9	KOH pH9.0 の分析結果.....	190
表 4.10	KOH pH10.5 の分析結果.....	192
表 4.11	KOH pH11.5 の分析結果.....	194
表 4.12	KOH pH12.5 の分析結果.....	196
表 4.13	KHO pH13.5 の分析結果.....	199
表 4.14	NaOH pH9.0 の分析結果.....	201
表 4.15	NaOH pH10.5 の分析結果.....	203
表 4.16	NaOH pH11.5 の分析結果.....	205
表 4.17	NaOH pH12.5 の分析結果.....	207
表 4.18	NaOH pH13.5 の分析結果.....	210
表 5.1	溶液中の沈殿物.....	216
表 5.2	初期状態の岩石の細孔径分布測定結果.....	218
表 5.3	EDX 分析結果(モル比).....	234
表 5.4	ESEM 分析を行った領域の EDX 分析結果.....	241
表 5.5	ATEM による CSH の EDX 分析結果.....	257

写真目次

写真 1.1	未処理試料の SEM 写真 (クニピア F®)	17
写真 1.2	本試験、浸漬期間 90 日	18
写真 1.3	本試験、浸漬期間 90 日	18
写真 1.4	本試験、浸漬期間 90 日	18
写真 1.5	本試験、浸漬期間 120 日	19
写真 1.6	本試験、浸漬期間 120 日	19
写真 1.7	本試験、浸漬期間 120 日	19
写真 1.8	既往の試験、浸漬期間 30 日	20
写真 1.9	既往の試験、浸漬期間 90 日	20
写真 1.10	既往の試験の継続、浸漬期間 360 日	20
写真 2.1	膨潤圧測定システム全景	30
写真 2.2	透水試験実施状況	42
写真 2.3	クニゲル V1 (通水前)	59
写真 2.4	通水液: DW AW AWN 通水後	60
写真 2.5	通水液: DW AWN 通水後	60
写真 2.6	通水液: DW 通水後	60
写真 2.7	通水液: CW 通水後 (流入側 4mm 厚)	61
写真 2.8	通水液: CW 通水後 (流出側 6mm 厚)	61
写真 2.9	通水液: CW 通水後 (流入側 4mm 厚)	61
写真 2.10	通水液: AW 通水後 (流入側 5mm 厚)	62
写真 2.11	通水液: AW 通水後 (流出側 5mm 厚)	62
写真 2.12	通水液: AW 通水後 (流入側 8mm 厚)	62
写真 2.13	通水液: AWN 通水後	63
写真 2.14	通水液: AWN 通水後	63
写真 2.15	通水液: AWN DW AWN 通水後	63
写真 2.16	未処理試料の SEM 写真 (クニゲル V1 未処理)	80
写真 2.17	陽イオン置換処理試料の SEM 写真 (処理液: CW)	81
写真 2.18	陽イオン置換処理試料の SEM 写真 (処理液: AW)	81
写真 2.19	陽イオン置換処理試料の SEM 写真 (処理液: AWN)	81
写真 2.21	置換処理: CW、通水液 DW 通水後	118
写真 2.22	置換処理: CW、通水液 DW 通水後	118
写真 2.23	置換処理: CW、通水液 DW 通水後	118
写真 2.24	置換処理: AW、通水液 DW 通水後	119
写真 2.25	置換処理: AW、通水液 DW 通水後	119

写真 2.26	置換処理：AW、通水液 DW 通水後	119
写真 2.27	置換処理：AWN、通水液 DW 通水後	120
写真 2.28	置換処理：AWN、通水液 DW AWN 通水後	120
写真 2.29	置換処理：AWN、通水液 DW AWN 通水後	120
写真 2.30	置換処理：AWN、通水液 AWN DW 通水後	121
写真 2.31	置換処理：AWN、通水液 AWN 通水後	121
写真 2.32	置換処理：AWN、通水液 AWN 通水後	121
写真 4.1	カラム通水試験装置	160
写真 4.2	カラム通水試験装置（ポンプの詳細）	160
写真 4.3	カラム通水試験装置（セル 80 に制御した温水バスの状況）	161
写真 4.4	カラム通水試験装置（pH 測定用のセルの状況）	161
写真 4.5	カラム通水試験装置（通水カラム部分）	162
写真 4.6	通水後のカラムの状況（カラム AF）	179
写真 4.7	通水後のカラムの状況(カラム GK)	179
写真 4.8	通水後のカラム内の状況	181
写真 4.9	KOH 溶液通水後のカラム内の詳細	182
写真 4.10	NaOH 溶液通水後のカラム内の詳細	183
写真 4.11	DW. 溶液通水後のカラム内の詳細	184
写真 5.1	TEM グリッド上で乾燥したアルコール中で分散した CSH 試料の ESEM	229
写真 5.2	FIB により切断した薄片の顕微鏡イメージ	230
写真 5.3	AW1 試料の CSH の ESEM (SE)画像	231
写真 5.4	AW1 試料の CSH の ESEM (SE)画像	231
写真 5.5	AW1 試料の CSH の ESEM (SE)画像	232
写真 5.6	AW1 試料の CSH(1mm 以下)の ESEM (SE)画像	232
写真 5.7	AW1 試料の CSH(1mm 以下)の ESEM (SE)画像	233
写真 5.8	AW1 試料の CSH(1mm 以下)の ESEM (SE)画像	233
写真 5.9	AW1 試料の CSH(1mm 以下)の ESEM (SE)画像	233
写真 5.10	AW1 試料の CSH(1mm 以下)の ESEM (SE)画像	234
写真 5.11	AW1b の ESEM (SE) 画像	235
写真 5.12	AW1b の ESEM (SE) 画像	236
写真 5.13	AW1b の ESEM 画像	236
写真 5.14	AW1b の ESEM 画像	236
写真 5.15	AW1b の ESEM 画像	237
写真 5.16	AW1b の詳細 ESEM (SE) 画像	237
写真 5.17	AW1b の詳細 ESEM (SE) 画像	238
写真 5.18	AW2a の詳細 ESEM (SE) 画像	238

写真 5.19	AW2a の詳細 ESEM (SE)画像	239
写真 5.20	AW2a の詳細 ESEM (SE)画像	239
写真 5.21	AW2a の詳細 ESEM (SE)画像	239
写真 5.22	AW2a の詳細 ESEM (SE)画像	240
写真 5.23	AW2a の詳細 ESEM (SE)画像	240
写真 5.24	AW2a の詳細 ESEM (SE)画像	240
写真 5.25	AW2a の詳細 ESEM (SE)画像	241
写真 5.26	薄層の顕微鏡写真	243
写真 5.27	TEM 画像	244
写真 5.28	TEM 画像	244
写真 5.29	TEM 画像	245
写真 5.30	TEM 画像	245
写真 5.31	TEM 画像	246
写真 5.32	TEM 画像(拡大像)	246
写真 5.33	TEM 画像	247
写真 5.34	TEM 画像	247
写真 5.35	TEM 画像	248
写真 5.36	TEM 電子回折画像	248
写真 5.37	AWb1 の ESEM 画像	249
写真 5.38	CSH の TEM 画像	249
写真 5.39	CSH の TEM 画像	250
写真 5.40	CSH の電子回折画像	250
写真 5.41	拡散試料の TEM 画像	251
写真 5.42	拡散試料の TEM 画像	251
写真 5.43	拡散試料の電子線回折画像	252
写真 5.44	拡散試料の TEM 画像	252
写真 5.45	拡散試料の TEM 画像	253
写真 5.46	操作型 TEM (STEM) の画像	254
写真 5.47	操作型 TEM (STEM) の画像	254
写真 5.48	操作型 TEM (STEM) の画像	255
写真 5.49	操作型 TEM (STEM) の画像	255
写真 5.50	操作型 TEM (STEM) の画像	256
写真 5.51	操作型 TEM (STEM) の画像	256

はじめに

TRU 廃棄物処分では、セメント系材料を処分施設の構造躯体や廃棄体間の充填材として使用することが考えられている。処分施設閉鎖後、処分施設が地下水で飽和され、セメント系材料の浸出液が周辺の緩衝材中（ベントナイト）に移行していくことが考えられる。このセメント系材料の浸出液は、カルシウムイオンを含む pH12 を超える高アルカリ性であり、このような環境では、ベントナイトの交換性陽イオンの変化及びベントナイトを構成するケイ酸塩鉱物の溶解が考えられる。また、TRU 廃棄物の中には、可溶性の硝酸塩を多量に含むものも存在しており、イオン強度の高い地下水となることが想定される。イオン強度の高い地下水では、ベントナイトの透水性が変化することも知られている。さらに、処分施設周辺岩盤についても、ベントナイトと同様に高アルカリと硝酸塩の影響を受けるものと考えられる。

本研究では、硝酸塩を含むアルカリ溶液がベントナイトおよび岩石と反応し、どのような変質を生じるか、そしてその結果、透水性にどのような影響を与えるかを検討するものである。報告書前半の部分で、硝酸塩環境下でベントナイトの変質によって生じる二次鉱物について検討した。次にアルカリ水により変質したベントナイトを使用して、硝酸塩アルカリ水による透水試験を行って、水理特性変化についての検討を行った。

昨年度実施した凝灰岩を対象とした岩石の変質試験結果を用いてモデル化を行い、試験によって確認すべき事項を明確にした。それを受けて、一部の試験によってデータを取得する実験に着手した。

1. 硝酸塩共存下におけるベントナイトの変質二次鉱物の同定

1.1 目的

既往の研究 1)で、硝酸塩を共存させた高アルカリ性溶液においてベントナイトの変質鉱物として、結晶格子面間隔 3.7 の鉱物が生成する可能性が示唆された。この鉱物はナトリウムを含むアルミとケイ酸塩の水和物と推定されるが明らかではない。

本試験では、既往の研究の内、硝酸ナトリウムを使用した溶液でのベントナイトのバッチ浸漬試験を 360 日まで継続するとともに、新たに同一条件での浸漬試験を実施し、結晶格子面間隔 3.7 の鉱物の再現と同定を行うことを目的とした。

1.2 使用材料

本試験で使用したベントナイトは、表 1.1 に示すようにクニミネ工業製のNa型ベントナイト「クニピアF®」である。

使用材料と薬品の一覧を表 1.1 に示す。

表 1.1 使用材料

	仕 様	備 考
ベントナイト	Na 型モンモリロナイト	クニミネ工業製 クニピアF®
Ca(OH) ₂ 溶液(飽和)	特級試薬	脱気した脱イオン水に試薬を溶解
NaOH 溶液 (1M)	"	"
KOH 溶液 (1M)	"	"
NaNO ₃	"	"

1.3 試験ケース

浸漬溶液として硝酸ナトリウム溶液（略称：AWN）を用いた試験を実施した。溶液の詳細を表 1.2 に、試験ケースを表 1.3 にそれぞれ示す。表 1.3 には本年度試験に加え、同種の溶液を用いた既往の試験（浸漬日数 30、90 日）及び浸漬を 360 日まで継続したケースを併記する。

表 1.2 変質試験用の溶液種

液種	内容	使用薬剤
DW	脱気した脱イオン水	
AWN	pH13.2 の高アルカリ溶液に硝酸ナトリウムを 3mol/L の割合で添加した溶液	Ca(OH) ₂ 、NaOH、KOH、NaNO ₃

表 1.3 変質試験ケース

試験	No.	溶液	液固比	温度 ()	pH 調整	浸漬日数 (試験体数)
H14 本試験		AWN	1000/1	80	無*	90 日 (2 体)
		"	"	"	"	120 日以上 (2 体)
H13 既往の試験		"	"	"	有**	30 日 (1 体)
		"	"	"	"	90 日 (1 体)
H13 既往の試験 の継続試験		"	"	"	無*	360 日 (1 体)

* 既往の試験結果から、調整は不要と判断。炭酸化の影響を除外するためにも調整無とした。

** pH 測定を 2~4 週ごとに行い、pH が 0.5 以上低下した場合は pH 調整を行った。

浸漬温度は、反応促進を目的として 80 とした。これは、地下数百mに建設される貯蔵施設の温度が約 50 程度と予測されることと、100 以上に設定すると圧力を大気圧以上に加えることになりベントナイト変質の化学反応が実際とは異なるものになる恐れがあることを考慮して設定した。³⁾

1.4 試験方法

試験は、図 1.1 に示す試験フローの要領で実施した。なお、同図には、試験項目も併記している。

(1) 変質試験用浸漬溶液の作製

各浸漬液の調整は、下記の内容で実験開始直前に実施した。それぞれの調整過程においては炭酸ガスの影響を排除するため、窒素ガスによる液相部の脱気および気相部の置換を行いながら調整した。

AWN： 20Lのポリエチレン容器に、窒素ガスにより十分に脱気した脱イオン水 15Lを入れ、水酸化カルシウムを添加し、十分に攪拌機で攪拌して飽和懸濁液を作成する。2時間の攪拌の後、1日間静置して、上澄液を別の20Lポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取する。水酸化ナトリウムと水酸化カリウムを等量混合した溶液を添加混合し、pH13.2に調整する。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部は窒素ガスで置換し続ける。

上記の方法で作成した溶液 5Lを 10Lのポリエチレン容器に入れ、窒素ガスにより十分に脱気したのち、硝酸ナトリウムを添加し、十分に攪拌機で攪拌して硝酸ナトリウム濃度が 3mol/Lの溶液を作成する。2時間の攪拌の後、1日間静置して、上澄液を別の 10Lポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取する。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部は窒素ガスで置換し続ける。

表 1.4 に試験を行う前の浸漬液の pH と化学組成を示す。

表 1.4 浸漬液の pH と組成

項目 試料名	試験	pH	濃度 上段：mg/L、下段：mmol/L ND：定量限界以下*						
			Ca	Na	K	Mg	Si	Al	NO ₃ ⁻
H14-AWN	H14 本試験	12.7	690 17	63000 2700	1340 34	ND	ND	ND	19100 0 3080
H13-AWN	H13 既往の試験	13.0	110 2.7	53000 2300	1190 30	ND	ND	ND	32100 0 5180

*) 定量下限値は表1.5を参照。

(2) 試料の浸漬

試料の浸漬は下記の方法で実施した。図 1.2 に試験容器と浸漬装置の概略図を示す。

ベントナイトを 2 g (110 乾燥質量として) 秤量する。各溶液 2L をメチルペンテン樹脂製の容器 (容量 2L) に入れ、窒素ガス雰囲気中においてベントナイトが溶液中で十分に分散するよう徐々に添加する。

樹脂容器を密閉して 80 の恒温槽に入れて静置する。

(3) 浸漬後の試料分析

浸漬後の試料分析は下記の方法で実施した。表 1.5 に分析に使用した装置と条件の一覧を示す。

浸漬終了後、遠心分離機を用いて試料を固液分離する。

固相は、80%エタノールで洗浄 (攪拌、遠心分離) し、アセトンで脱水 (攪拌、遠心分離) した後、RH60%のデシケータ中で調湿する。

調湿後の固相試料について、X線回折、熱分析、メチレンブルー吸着量試験および SEM 観察を行う。

液相については、限外ろ過して原子吸光法による成分分析を行う。

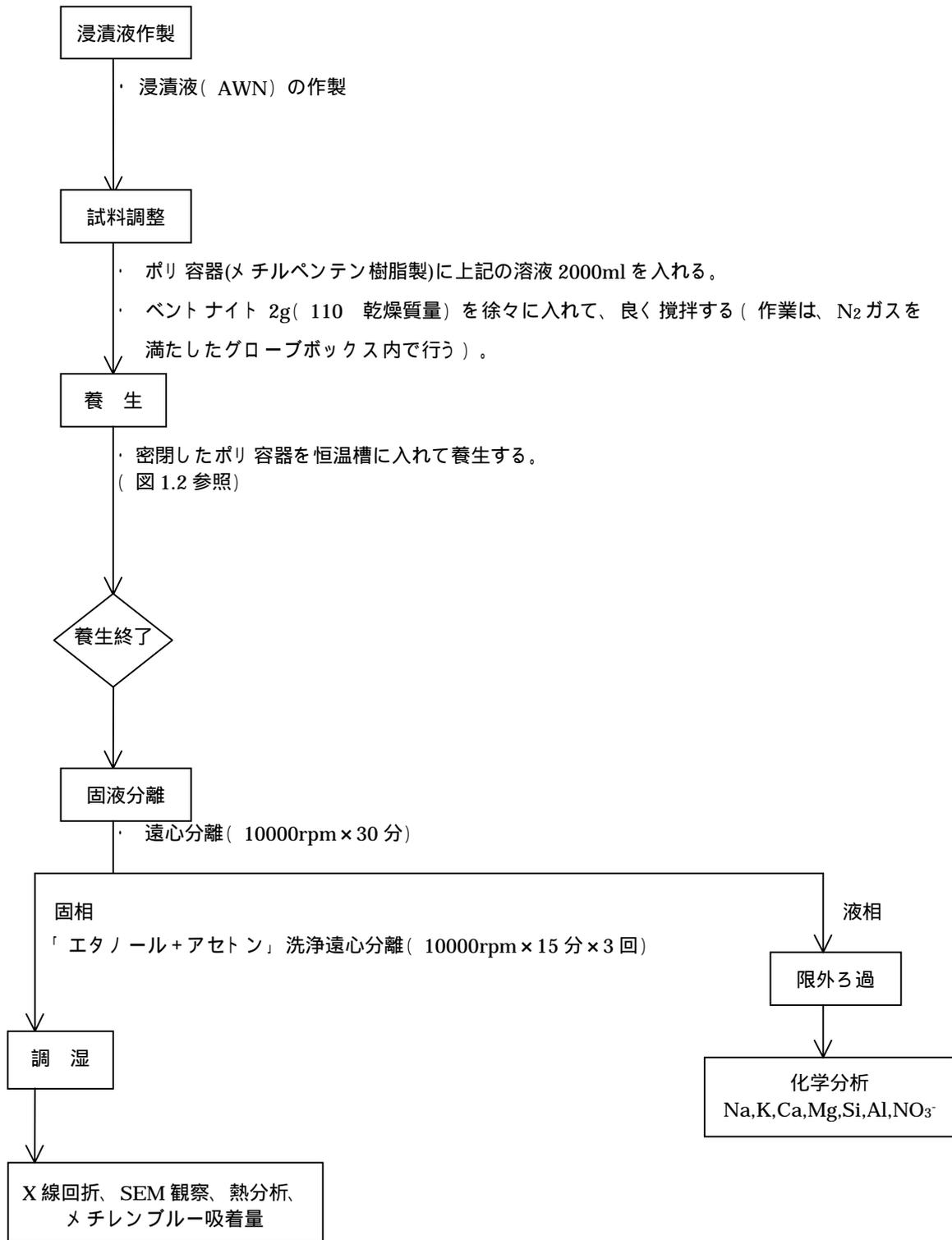


図 1.1 变质試験フロー

表 1.5 分析装置と条件

分析方法	装置	条件	
X線回折	理学 RINT 1500W 18KW 縦型 対陰極 X線回折装置	粉末法 (不定方位) 管球: CuK 電圧: 40KV スリット: $1/2^\circ$ - $1/2^\circ$ 、0.15m/m-0.45m/m スキャン速度: $2^\circ/\text{min}$	
熱分析	(株)マツサイエンス DTA-TG 分析装置 2000 型	Ref: Al_2O_3 熱伝対: PR 昇温速度: 10deg/min 試料: 10 ~ 30mg (セミ加)	
走査型電子顕微鏡	日本電子 JSM-5600	加速電圧: 15 ~ 20KV 倍率: 150 ~ 15000 倍 蒸着方法: 金蒸着	
メチレンブルー 吸着量	-	1/100M メチレンブルー-滴定法 (試料を超音波で水中に分散させて滴定)	
化学分析 (原子吸光法)	日立 偏光セマン原子吸光 分光光度計 Z 6000	定量下限値	Na : 0.05 mg/L Mg : 0.03 mg/L K : 0.05 mg/L Al : 0.10 mg/L Ca : 0.03 mg/L Si : 0.15 mg/L
化学分析 (イオンクロマトグラ フ法)		定量下限値	NO_3^- : 0.1 mg/L

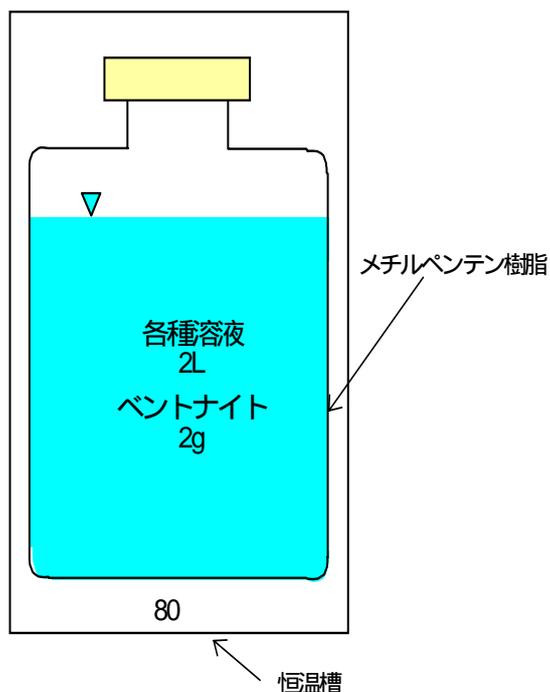


図 1.2 試験容器と浸漬装置の概略図

1.5 試験結果

(1) X線回折

本試験においては、浸漬期間 90 日の 2 試料および浸漬期間 120 日の 1 試料について、X 線回折分析をそれぞれ 3 回行った。

既往の試験の浸漬日数 90 日の X 線回折チャートを図 1.3 に、浸漬日数 360 日のチャートを図 1.4 に、本試験の浸漬日数 90 日のチャートの一例を図 1.5 に、浸漬日数 120 日のチャートの一例を図 1.6 にそれぞれ示す。

また、本試験の X 線回折分析結果による鉱物の同定結果を、既往の試験及び継続試験の結果とともに表 1.6 に示す。

本試験の浸漬期間 90 日の試料における、ベントナイトの主要鉱物であるモンモリロナイトは大幅に減少し、120 日の試料では、3 点分析したうち 2 点で 4.5 のモンモリロナイトの回折ピークが消失していた(001 面からの平面反射での他の回折線は他の鉱物と重複して判定困難であった)ことから、モンモリロナイトは浸漬期間の増加とともに溶解することが明らかとなった。

既往の試験結果から、回折強度の減少は浸漬期間 30 日までに急速に進み、それ以降は微量の減少となることが明らかとなっている。既往の試験の継続として測定した浸漬期間 360 日の結果でも、完全には溶解していないが、本試験の浸漬期間 120 日の結果から推測すると、浸漬液中の各元素の濃度とのバランスにもよるが、モンモリロナイトが完全に溶解変質する可能性は否定できない。

本試験において、モンモリロナイトの変質や溶解・再結晶化による生成鉱物は、12.5 の位置に C-S-H(I) ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が確認された。これは、アルカリ性の環境下で CaO とモンモリロナイトの SiO_2 が反応して、ケイ酸カルシウムを生成するポゾラン反応が生じたためと考えられた。また、さらに 8.6 の位置にアルミン酸カルシウム水和物 (C-A-H) が確認された。浸漬期間 90 日と 120 日の結果を比較すると、浸漬期間の長期化に伴い C-S-H(I) は再び溶解し、アルミン酸カルシウム水和物 (C-A-H) の生成が増大していることが認められた。

既往の試験では、11 トバモライト ($\text{Ca}_5(\text{OH})_2 \cdot \text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (CSH) のみが確認されており、ほぼ同じ pH 環境ではあるが、表 1.4 に示すようなわずかな溶液の組成の違いで変質の過程やモンモリロナイトの溶解速度や鉱物の生成速度に差が生じたと考えられる。Ca(OH)₂、NaOH、KOH の 3 種混合溶液による浸漬試験における 80 環境での既往の研究⁴⁾によれば、11 トバモライトの出現は C-S-H() よりも長期間を要していることから、やがては出現する可能性があるかと推測されるが、浸漬期間 120 日までの結果から 11 トバモライトは確認されていない。

既往の試験では 90 日浸漬試料で、3.7 の位置に ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) と推測される鉱物が確認されていたが、本試験の試料では確認されなかった。ただし、

既往の試験の継続である浸漬期間 360 日試料では同じ位置の回折線がより鮮明に出現しており、随伴する回折ピークから、既往の試験で推測された鉱物組成 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) と若干異なった鉱物 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot (1.7 \sim 1.8)\text{H}_2\text{O}$) であると確認された。

この鉱物の回折線をJCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard) データカードで検索すると、カードNo.31-1270 および 31-1271 のデータと良く一致している。これらのカードに記載されている鉱物は、 $(1.01 \sim 1.08)\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot (1.7 \sim 1.8)\text{H}_2\text{O}$ の組成で、固有の鉱物名は定められていない。この鉱物はオートクレーブ養生によって 100 ~ 200 前後の条件下で合成される鉱物で、Nosean - Cancrinite構造と呼ばれるものである。

この組成に類似した天然鉱物の代表例として、ノゼアン ($\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) とカンクリナイト ($\text{Na}_6\text{Ca}[\text{CO}_3 | (\text{AlSiO}_4)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が挙げられる。ノゼアンは準長石の一種で方ソーダ石グループの鉱物であり、Naの位置にはCaが、 SO_4 の位置にはCl、OH、Sが置換するとされている⁵⁾。カンクリナイトは灰かすみ石とも呼ばれ、 CO_3 は SO_4 、Clなどにより置換されるほか、Al : Si比も変化するとされている⁵⁾。

これらの鉱物についての比較結果を表 1.7 に示す。比較結果から、既往の試験で確認された未知鉱物は、回折線がノゼアンやカンクリナイトの回折線データとは完全には一致しないものの、高濃度 Na、強アルカリ、高温環境下で熱水合成した類似鉱物であると推測される。

なお、従来の浸漬試験³⁾で生成が確認されていた炭酸カルシウムについては、生成は認められなかった。これは、炭酸ガスと接触する可能性のあるpH調整を行わなかったためと考えられる。

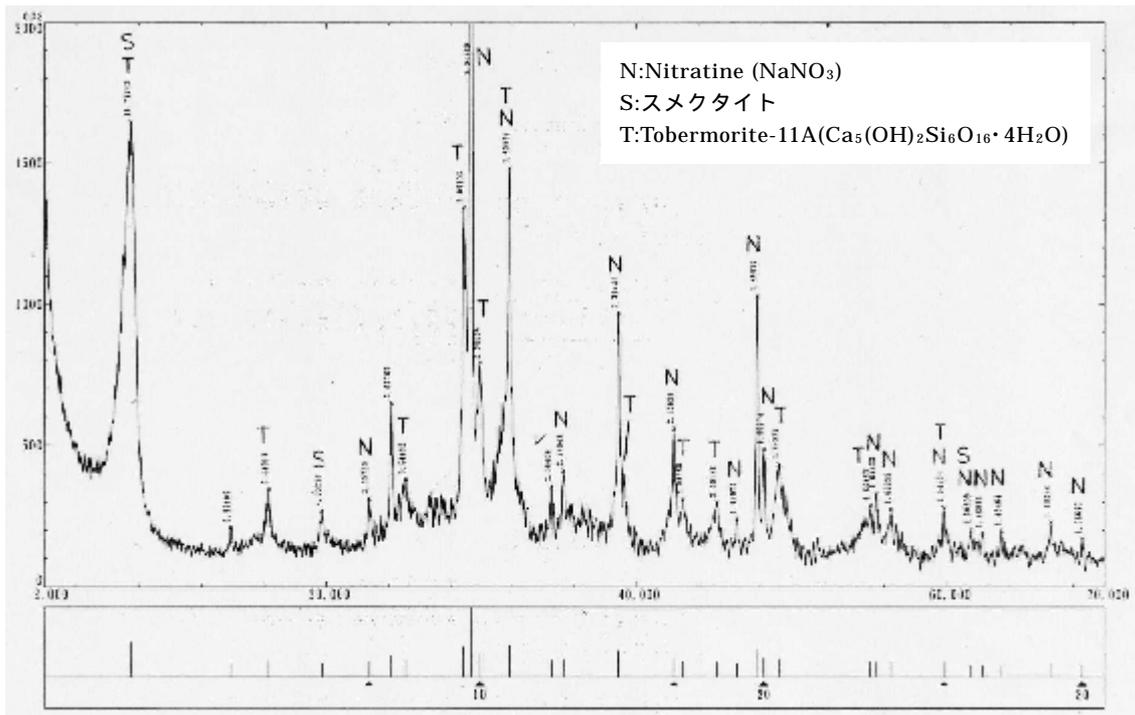


図 1.3 既往の試験の試験浸漬日数 90 日の X 線回折チャート

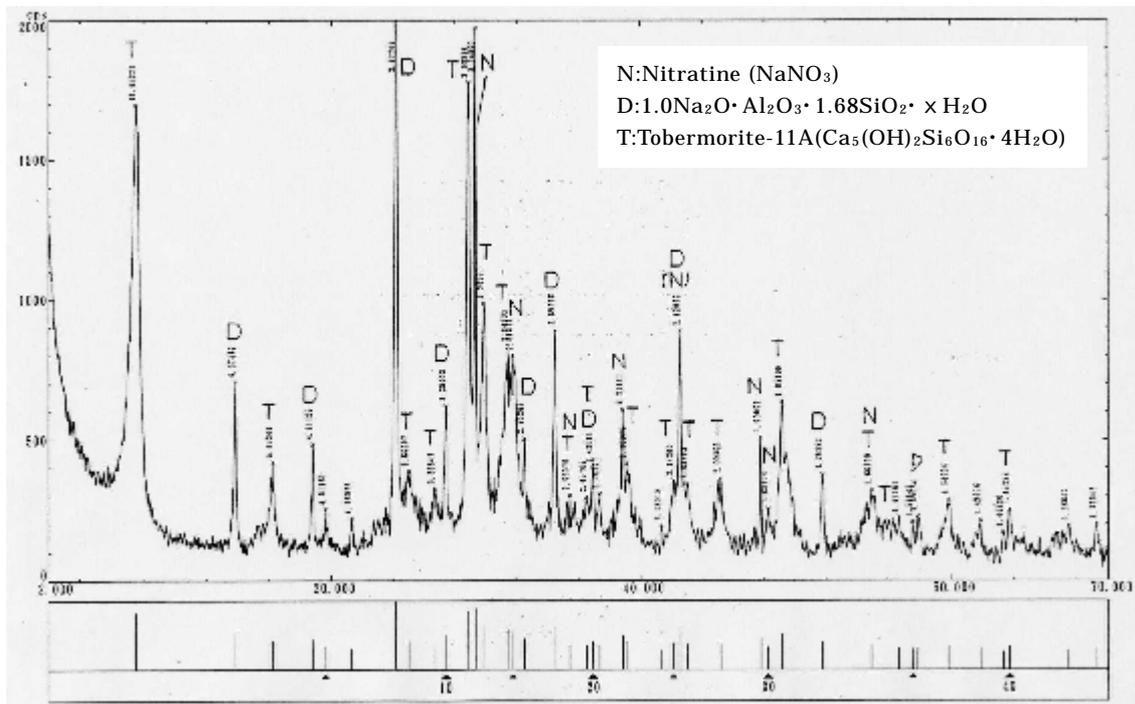


図 1.4 既往の試験（継続）の浸漬日数 360 日の X 線回折チャート

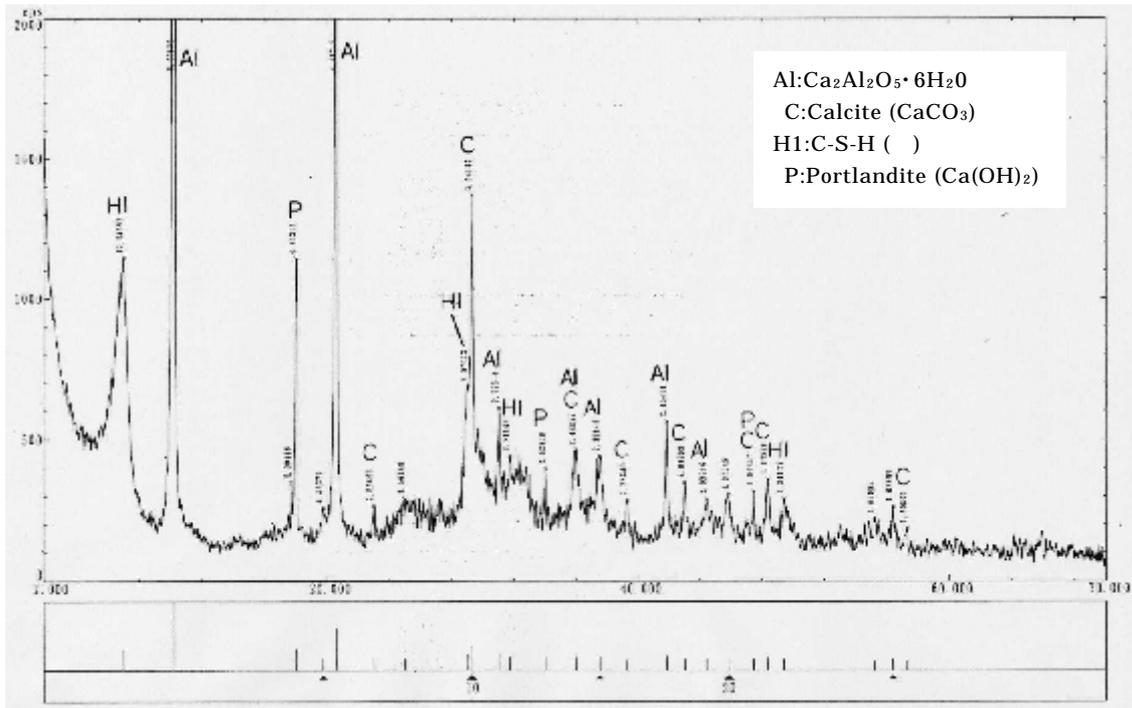


図 1.5 本試験の試験浸漬日数 90 日の X 線回折チャート

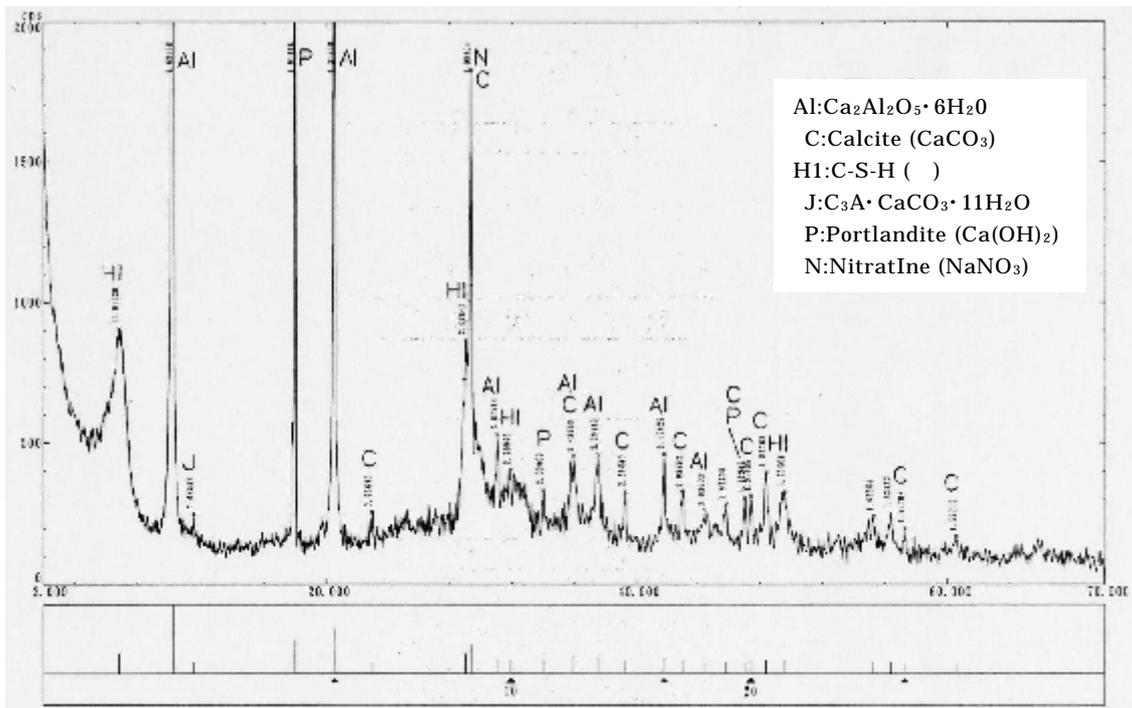


図 1.6 本試験の試験浸漬日数 120 日の X 線回折チャート

表 1.6 高アルカリ溶液によるベントナイト変質試験のX線回折データ

試験	溶液	浸漬温度 ()	浸漬日数 (日)	構成鉱物								
				S モンモリロナイト 4.5Å	T CSH tob 11	HI CSH(1)	Al Ca ₂ Al ₂ O ₅ -H ₂ O 8.6	P Ca(OH) ₂ 4.9	Q 石英 3.3	C CaCO ₃ 3.0	N NaN O ₃ 3.0	D Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -1.6 8SiO ₂ 3.7
H14 本試験	クニピアF® (未処理試料)			1430	-	-	-	-	770	-	-	-
	AWN	80	90日	270 (0.19)	-	12.9 1160	9330	7950	-	1360	-	-
			2	270 (0.19)	-	12.5 1140	8780	6920	-	1180	-	-
			3	270 (0.19)	-	12.5 1160	9200	7690	-	1190	-	-
			90日	280 (0.20)	-	12.7 1010	9850	1350	-	1430	-	-
			2	260 (0.18)	-	12.5 1150	12000	1140	-	1370	-	-
			3	260 (0.18)	-	12.8 1160	10500	930	-	1440	-	-
			120日	-	-	12.9 910	10300	2430	-	1830	-	250
			2	260 (0.18)	-	12.7 920	11600	3360	-	1530	-	230
			3	-	-	12.8 880	10200	2290	-	1730	-	240
H13 既往の 試験及 び継続 試験	クニピアF® (未処理試料)			1270	-	-	-	-	930	-	-	-
	AWN	80	30日	390 (0.31)	3760	-	-	-	-	1150	-	-
			90日	270 (0.21)	1650	-	-	-	-	6780	650	-
			360日	240 (0.19)	1640	-	-	-	-	2030	2560	-
			2	250 (0.20)	1670	-	-	-	-	2460	2460	-

数字は、各構成鉱物の回折強度(CPS)。

12Å モンモリロナイトと 11 Å トバモライトおよび C-S-H()の回折ピークは重なるため分離せず。

モンモリロナイトについては 4.5 Å の回折強度で判定し、未処理試料に対する比率をカッコ内に併記した。

表 1.7 新規鉱物と推測鉱物の比較結果

		新規鉱物		類似		類似		ノゼアン		カンクリナイト		カンクリナイト	
JCPDS カード		-		31-1270		31-1271		17-538		25-776		25-1500	
化学組成		-		1.01Na ₂ O·Al ₂ O ₃ · 1.68SiO ₂ ·1.73H ₂ O		1.08Na ₂ O·Al ₂ O ₃ · 1.68SiO ₂ ·1.81H ₂ O		Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ SO ₄		(Na、Ca、 K) _{7.4} Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (CO ₃) _{1.6} ·2.1H ₂ O		Na ₈ (Al、Si) ₁₂ O ₂₄ SO ₄ · 3H ₂ O	
構造		-		Cubic		Cubic		Cubic		Hexagonal		Hexagonal	
陽イオン 比率	Na	-		2.02		2.16		8		7.4		8	
	Ca	-		0		0		0				0	
	K	-		0		0		0				0	
	Al	-		2		2		6		6		12	
	Si	-		1.68		1.68		6		6			
回折強度比	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	
	6.37	29	6.36	75	6.36	65	6.45	70	6.28	5	6.5	70	
	3.68	100	3.67	100	3.67	100	3.71	100	3.64	70	3.72	100	
	3.25	25	3.24	40	-	-	-	-	3.21	100	3.26	100	
	2.60	36	2.59	45	2.59	55	2.63	75	2.61	30	2.63	80	
	2.12	36	2.11	40	2.11	50	2.14	45	2.10	70	2.12	100	
	-	-	-	-	-	-	9.09	65	4.64	90	4.83	100	
	-	-	-	-	-	-	-	-	10.9	40	-	-	

(2) 熱分析

熱分析試験の結果として、本試験における DTA 曲線を図 1.7 に、既往の試験における DTA 曲線を図 1.8 にそれぞれ示す。さらに、TG (熱質量変化) 曲線から求めた各温度範囲の 110 乾燥質量に対する質量減少率 (%) を表 1.8 に示す (110 乾燥質量は、室温から 110 までの質量減少量を湿潤質量から差し引いた値とした)。

120 付近に現れるモンモリロナイトの層間水の脱水による吸熱ピークおよび 700 ~ 800 付近のモンモリロナイトの結晶水の脱水によるピークが経時的に小さくなっており、X 線回折の結果と同じく、示差熱分析結果でもモンモリロナイトの減少が確認された。

本試験の浸漬期間 90、120 日および既往の試験の浸漬期間 90 日の試料において、300 付近に吸熱ピークが現れているが、これは X 線回折でも確認された NaNO_3 によるものである。また、600 ~ 700 付近の質量減少を伴う吸熱ピークについても NaNO_3 の影響と考えられる。なお、既往の試験の継続の浸漬期間 360 日の試料ではこれらの吸熱ピークは小さくなっており、X 線回折の結果と同様に NaNO_3 の吸着及び析出量が減少したためと考えられる。

110 ~ 1000 の質量減少量は、未処理試料に対して浸漬期間 30 日までに増加しており、モンモリロナイト以外の鉱物が生成したと考えられる。特に、250 ~ 500 の質量減少率は、CSH などの生成に起因するものと考えられるが、個々の鉱物の脱水領域を特定することはできない。ただし、500 ~ 800 での質量減少量が著しく増加しているのは、先に述べたように NaNO_3 の影響と考えられる。

NaNO_3 の影響を除外すると、変質した試料では浸漬期間 30 日から浸漬期間 360 日にかけて質量減少量が減少する傾向にあり、高アルカリや硝酸イオンの影響で、試料全体の溶解が変質などによる新たな鉱物の生成を上回っているためと考えられる。

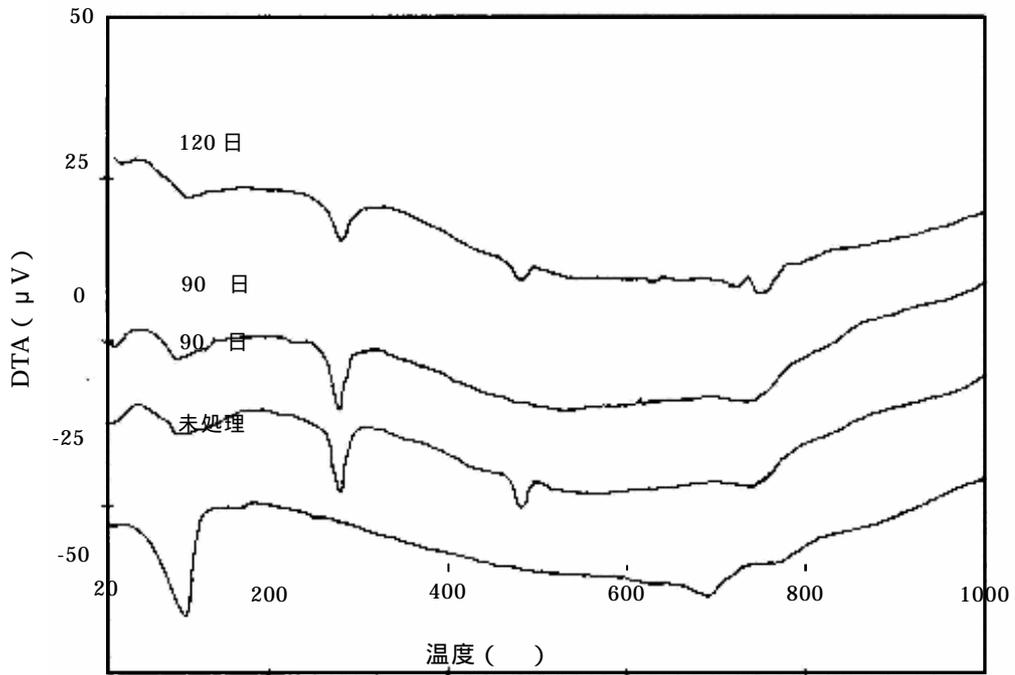


図 1.7 DTA 曲線 (本試験、未処理および 90・120 日浸漬)

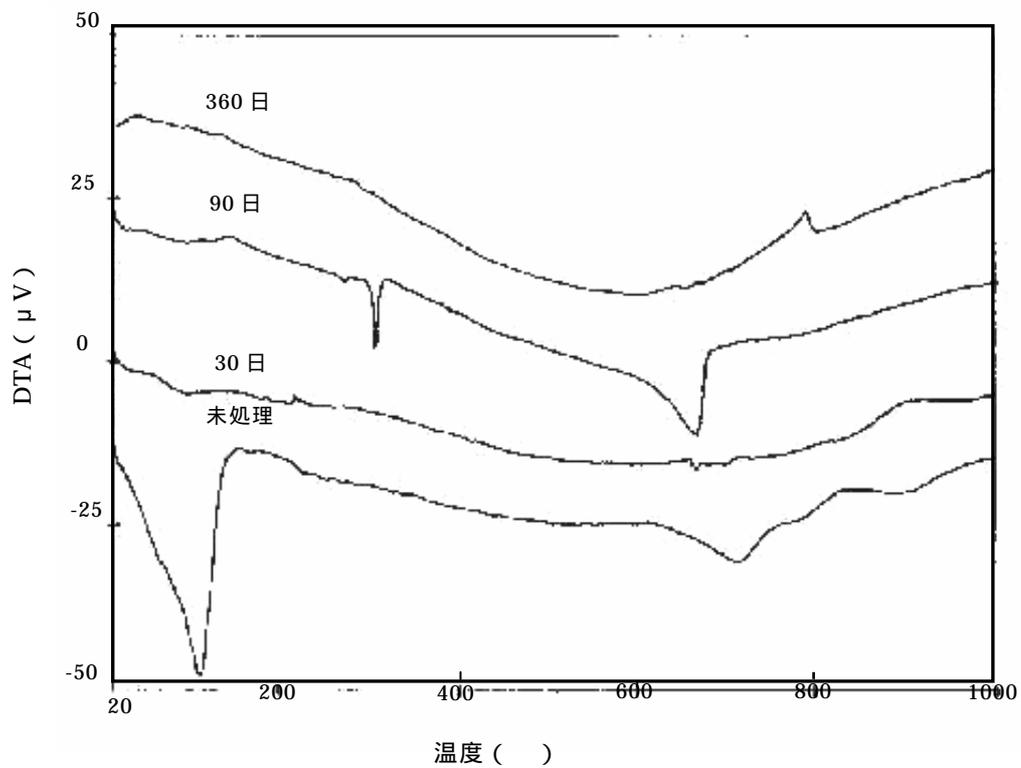


図 1.8 DTA 曲線 (既往の試験及び継続試験、未処理および 30・90・360 日浸漬)

表 1.8 温度範囲ごとの重量減少率

(110 乾燥質量* に対する比率)

試験	溶液	浸漬温度	浸漬日数	常温 ~ 110	110 ~ 250	250 ~ 500	500 ~ 約 800	約 800 ~ 1000	合計 (%)	110 ~ 1000 合計
H14 本試験	未処理試料			7.7	1.2	0.4	4.4	0.4	14.1	6.4
	AWN	80	90日	3.3	5.8	6.8	8.1	1.3	25.3	22.0
			90日	3.6	5.6	6.8	8.4	1.0	25.4	21.8
			120日	3.8	5.3	6.5	7.6	0.5	23.7	19.9
H13 既往の試験及び継続試験	未処理試料			6.1	4.4	0.4	4.0	0.6	15.5	9.4
	AWN	80	30日	5.0	4.4	2.1	2.9	0.7	15.1	10.1
			90日	3.2	4.4	4.3	15.9	0.2	28.0	24.8
			360日	3.1	5.2	4.4	5.3	1.1	19.1	16.0

* 110 までの質量減少量を湿潤質量から差し引いた値とした。

(3) 電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡（SEM）による観察結果として、未処理試料のSEM写真を写真1.1に示し、本試験の浸漬日数90日および120日の試料のSEM写真を写真1.2～1.7に示す。また、既往の試験の浸漬期間30日、90日及び継続試験の360日の各試料のSEM写真を写真1.8～1.10に示す。

本試験の浸漬日数90日の表面形態は、既往の試験の浸漬日数90日の状況と大きく異なっていた。微細形態としては、写真1.1に示すようなベントナイト特有の大きな薄片形状（糊が乾燥し薄く剥がれたような状態）が認められない点については同様であるが、既往の試験では11Åトバモライトと考えられる針状結晶が多く観察されたのに対し、本試験ではシート状の結晶が数多く観察された。これは変質に伴って生成した鉱物種の相異を示している。

本試験で見られたシート状の結晶を対象として、SEM-EDXによる元素分析を行った結果を表1.9に示す。分析では表面の元素濃度の比率を測定したが、ターゲット周辺の元素の影響も多分に受けていると考えられる。そこで、倍率を上げて分析範囲を絞ったところ、Alの比率が高くなりSiの比率が小さくなったことから、シート状の結晶はX線回折分析で確認されたCAHであると推測された。

なお、本試験の浸漬日数120日の状況は、X線回折の結果と同様に浸漬日数90日の状況と大きくは変わらなかった。

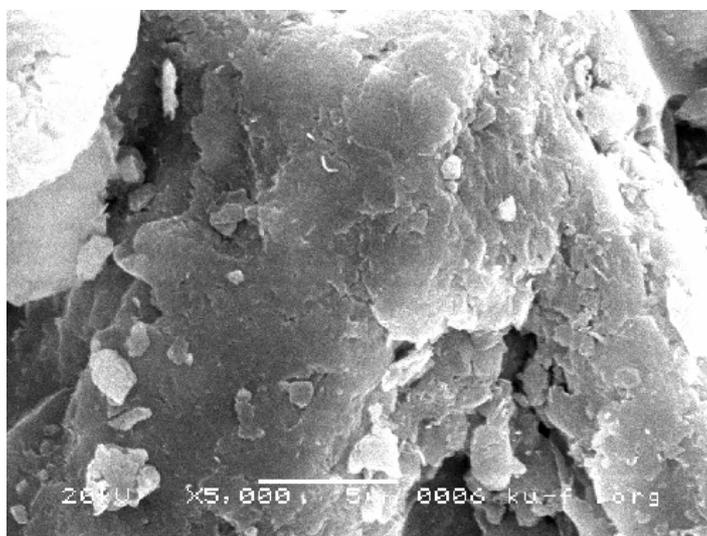


写真 1.1 未処理試料のSEM写真（クニピアF®）

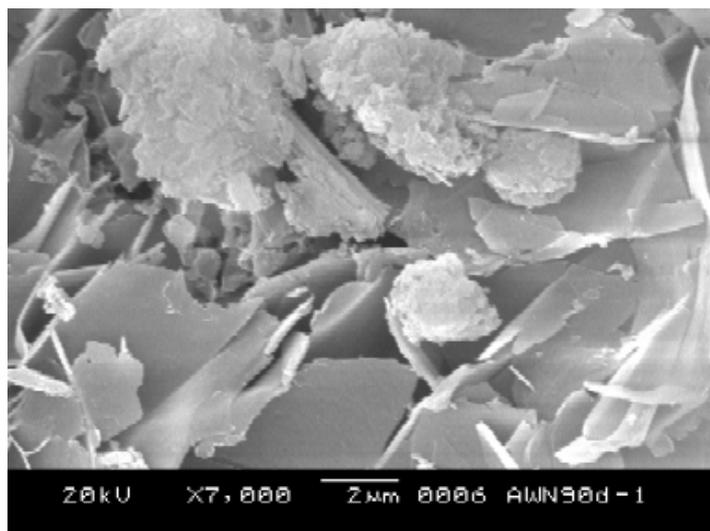


写真 1.2 本試験、浸漬期間 90 日

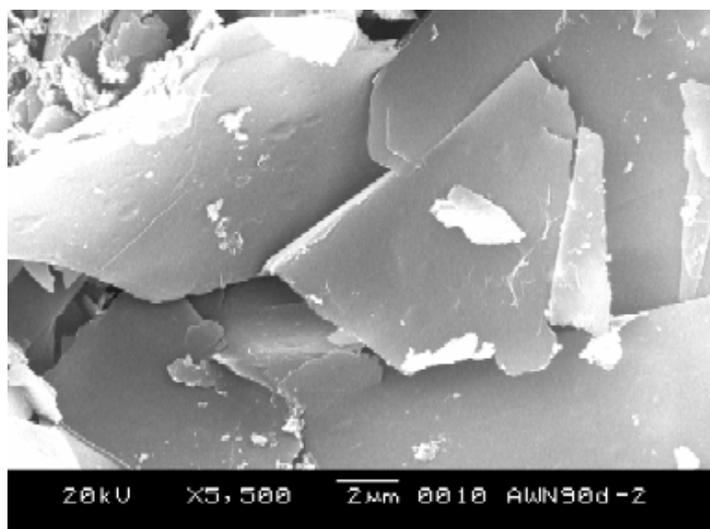


写真 1.3 本試験、浸漬期間 90 日

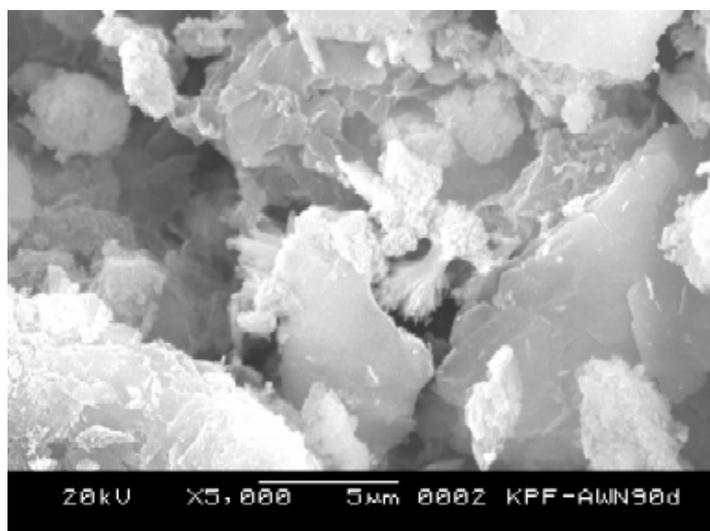


写真 1.4 本試験、浸漬期間 90 日

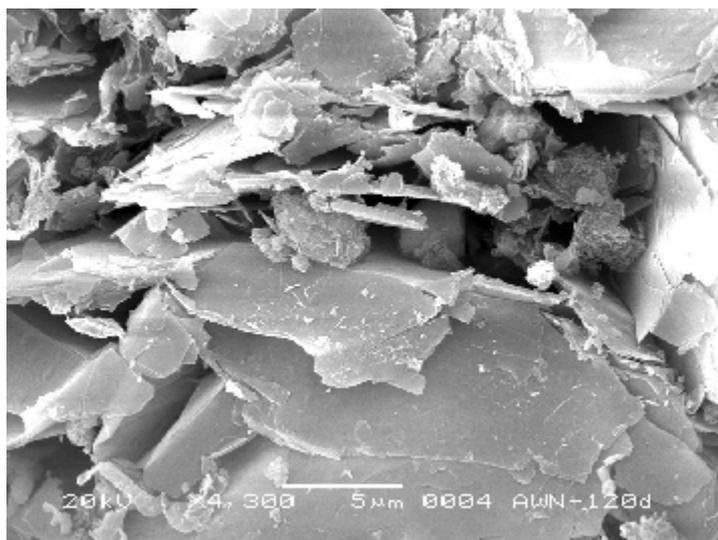


写真 1.5 本試験、浸漬期間 120 日

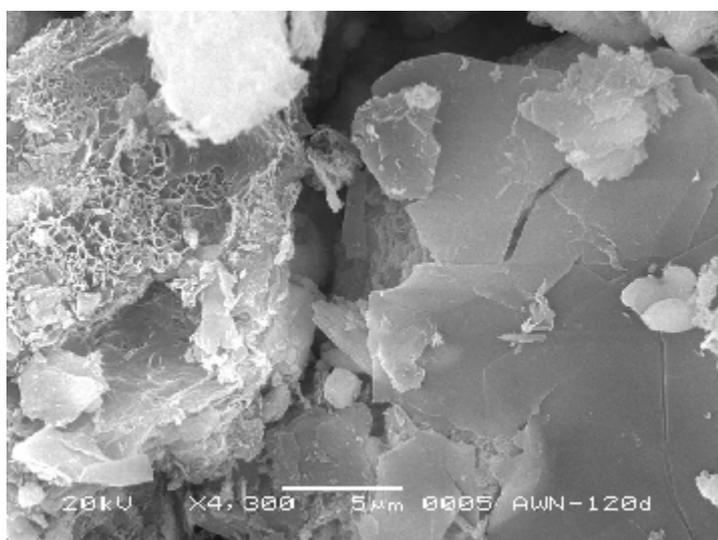


写真 1.6 本試験、浸漬期間 120 日

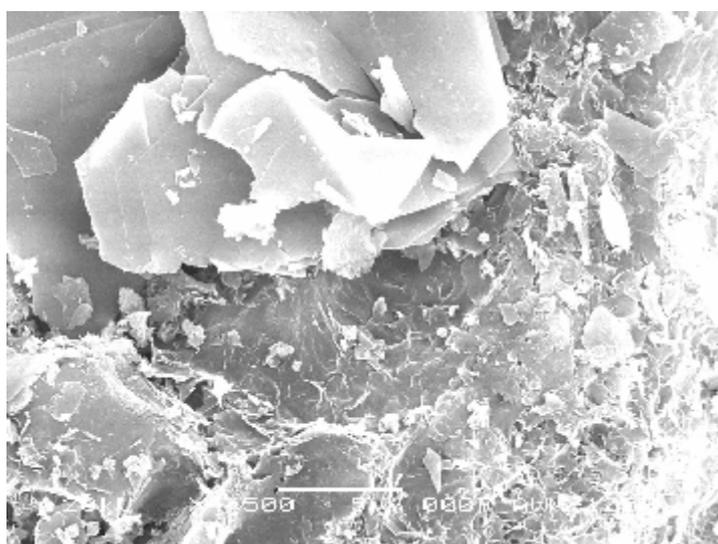


写真 1.7 本試験、浸漬期間 120 日

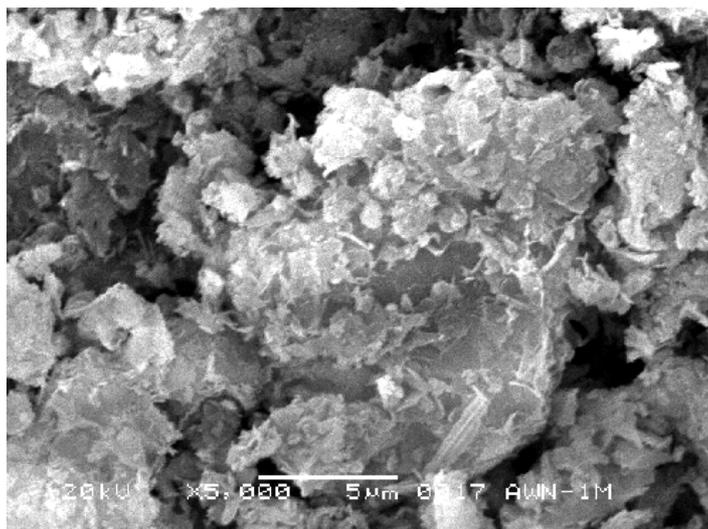


写真 1.8 既往の試験、浸漬期間 30 日

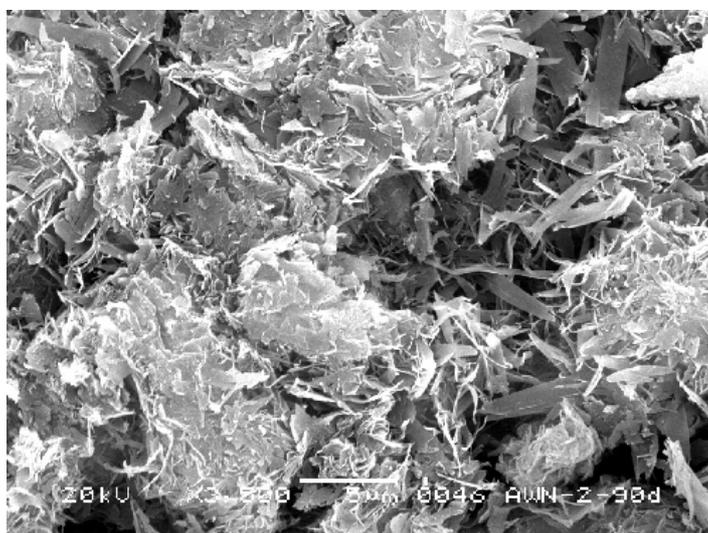


写真 1.9 既往の試験、浸漬期間 90 日

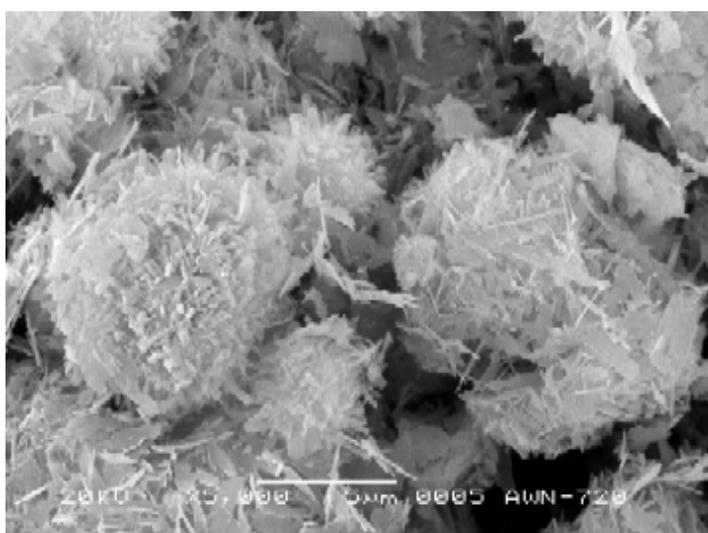


写真 1.10 既往の試験の継続、浸漬期間 360 日

表 1.9 SEM-EDX による分析結果

試料名称	観察倍率	分析対象	モル比 (Ca を 100 とした比率)			
			Na	Ca	Al	Si
本試験 AWN 浸漬 120 日	7500	シート状結晶	0	100	14	21
	10000	シート状結晶	0	100	17	13
	15000	シート状結晶	0	100	19	8
	15000	シート状結晶	0	100	21	7
参考 クニピアF 未処理	12000	表面	0	100	1200	5000
参考 モンモリロナイト化学分析値			0	100	1800	3200

(4) メチレンブルー吸着量

本試験、既往の試験及びその継続試験のメチレンブルー吸着量試験の結果を表 1.10 に示す。表中のメチレンブルー吸着量比は、未処理試料のメチレンブルー吸着量を 100 とした場合の比率である。

AWN 溶液で変質した試料のメチレンブルー吸着量は、いずれの試験についても、浸漬期間 90 日までに大きく減少しており、アルカリおよび硝酸塩によるベントナイトの溶解があったものと考えられる。

既往の試験において、メチレンブルー吸着量は浸漬期間 30 日までに大きく減少していることから、溶解は比較的短い期間で急速に進行し、以降も経時的に進むものと考えられる。

表 1.10 メチレンブルー吸着量試験の結果

試験	溶液	浸漬温度	浸漬日数	メチレンブルー 吸着量 (meq/g)				メチレンブルー 吸着量比 (%)
				0.94	1.02	1.01	1.03	
クニピア F®				0.94	1.02	1.01	1.03	100
H14 本試験	AWN	80	90 日	-	-	0.13	-	13
			90 日	-	-	0.12	-	12
			120 日	-	-	-	0.091	8.9
H13 既往の試験 及び継続試験	AWN	80	30 日	0.21	-	-	-	23
			90 日	0.13	-	-	-	14
			360 日	-	0.035	-	-	3.4

(5) 液相の分析

本試験、既往の試験（継続を含む）の液相の成分分析結果を表 1.11 に示す。

本試験では、Ca は大幅に減少し、Al がわずかに増加する傾向を示した。同じ浸漬期間 90 日について既往の試験と比較すると、K、Si、Al の増加量に差がある。Si は CSH の生成量の差であり、Al は CAH の生成の有無による差であると考えられるが、K の大きな差の原因については不明である。いずれの試験でも X 線回折の結果からモンモリロナイトが溶解していることが明らかたため、交換性陽イオンとしてのベントナイト固相への吸着量の差とは考えられない。

本試験及び既往の試験で NO_3^- が増減しており、なおかつ試料間にも差があることについては、X 線回折で確認された NaNO_3 の析出の影響も考えられるが、分析時の高倍率での希釈の影響も大きいと考えられる。

本試験及び既往の試験における浸漬液 AWN の陽イオン初期値を比較すると、Ca のみ明確な差が生じている。X 線回折の結果における両試験の差の原因が液相の Ca 濃度の差にあるとすると、以下のように推測できる。既往の試験でベントナイトから溶解・離脱した Si や Al の多くは液相中に多量に存在する Na と結合し、その一部が新規鉱物を生成したものの、多くは再溶解して液相中に存在したと考えられる。一方で、本試験でベントナイトから溶解・離脱した Si や Al は液相中に存在した Ca と結合して CSH や CAH として析出したと考えられ、Ca が不足したままでベントナイトからの Si や Al の供給が続くと既往の試験と同様の新規鉱物が生成されると推測される。これは、浸漬期間 90 日での液相中の Ca、Si、Al の濃度が、本試験では Ca は存在するものの Si と Al がほとんど存在しないのに対し、既往の試験では逆に Si と Al が存在するものの Ca が存在しないことから推測されるが、詳細は明らかではない。

液相濃度の変化はベントナイトの溶解・変質の影響を大きく受け、Si や Al の増加は溶解が生じたことを示唆しているが、ベントナイトの溶解による特定イオンの大幅な増減については確認されなかったことから、溶解した成分は分析で明らかになっていない非晶質を含む新規鉱物の生成に消費されていることも推測される。

表 1.11 液相の成分分析結果

試験	試料	pH	液量 (g)	濃度 (上段 : mg/L、下段 : mmol/L)						
				Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Si	Al	NO ₃ ⁻
H14 本試験	AWN 溶液	12.7	2298	690 17	63000 2700	1340 34	ND	ND	ND	19100 0
	90日	12.6	2158	68 1.7	59000 2600	1180 30	ND	ND	2.5 0.09	20700 0
	90日	12.7	2162	97 2.4	54500 2400	1160 30	ND	ND	1.3 0.05	16800 0
	120日	12.7	2087	62 1.6	48400 2100	1170 30	ND	1.6 0.06	10 0.39	29000 0
H13 既往の 試験及 び継続 試験	AWN 溶液	13.0	2283	110 2.7	53000 2300	1190 30	ND	ND	ND	32100 0
	30日	12.7	2278	0.49 0.01	75000 3300	1880 48	ND	5.7 0.20	16 0.59	17300 0
	90日	12.7	2157	ND	95000 4100	1840 47	ND	2.5 0.09	19 0.70	18900 0
	360日	12.7	1946	4.4 0.11	75500 3300	1880 48	ND	6.6 0.23	11 0.41	24800 0

ND : 定量限界以下 (定量下限値は表 1.5 を参照)

1.6 まとめ

本試験は、ベントナイトを一定条件下の硝酸塩溶液に浸漬し、その経時的変質挙動を把握すること、さらに、新規に生成した鉱物の同定を行い、ベントナイトの変質に及ぼす浸漬液組成の影響を評価することを目的としている。本報告書では、硝酸塩溶液 AWN に浸漬したベントナイトの変質に関する調査結果について報告する。

- 1) X線分析では、AWNによるモンモリロナイトの溶解とCSH()およびCAHの生成が確認された。また、 NaNO_3 の析出の増加が認められた。既往の試験において浸漬期間 30 日以降で確認されたCSH(11Åトバモライト)については本試験で確認されなかったが、これは浸漬液中のCa濃度のわずかな差に起因すると推測される。既往の試験の浸漬期間 90 日において面間隔 3.7Åに不明な鉱物の生成が確認されたが、浸漬期間 360 日でその生成が進み随伴する回折ピークが鮮明になったことで($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2$)の組成を持つNosean-Cancrinite構造の鉱物であると確認された。
- 2) 熱分析では、モンモリロナイトの経時的な溶解による減少と NaNO_3 の析出が確認された。CSHなどの生成によるものと考えられる質量減少率の増加も認められたが、個々の鉱物の特定はできなかった。
- 3) 電子顕微鏡観察では、AWNによるベントナイトの微細化が確認された。既往の試験の結果から、微細化は浸漬期間 30 日ですでにかなり進行しており、浸漬期間の経過とともに微細化が進行することが認められた。微細化した粒子の形状は既往の試験では針状の結晶が中心であったのに対し、本試験ではシート状の結晶が中心であった。ただし、観察された個々の鉱物の特定はできなかった。
- 4) メチレンブルー吸着量は浸漬によって著しく減少した。X線回折で NaNO_3 の析出が確認されていることから、試料中のベントナイトの含有割合の低下の影響が多少はあったと考えられるが、減少のほとんどはベントナイトの溶解によるものと考えられる。
- 5) 浸漬液の液相分析では、既往の試験との比較から、生成する鉱物量の差に起因すると思われる Ca、Si、Al の濃度の差異が確認された。ベントナイトの溶解に伴って供給された成分は、特に Ca 濃度に影響を受け、CSH や CAH のほか、非晶質を含む新規生成鉱物に消費されたと推測される。

2. 高アルカリと硝酸塩によるベントナイトの膨潤圧及び水理特性変化の評価

2.1 通水液組成の変化

2.1.1 膨潤圧の測定

(1) 使用材料

本試験で使用したベントナイトは、クミネ工業社製 Na 型ベントナイト「クニゲル V 1」である。使用材料と薬品の一覧を表 2.1 に示す。

表 2.1 使用材料

	仕 様	備 考
ベントナイト	Na 型ベントナイト	ベース：クミネ工業社製 クニゲル V1
Ca(OH) ₂ 溶液（飽和）	特級試薬	脱気した脱イオン水に試薬を溶解
NaOH 溶液（1M）	＼	＼
KOH 溶液（1M）	＼	＼
NaNO ₃	＼	＼

(2) 試験ケース

膨潤圧の測定では、化学性状の異なる 4 種類の膨潤圧測定用溶液を使用した。試験ケースを表 2.2 に示す。

表 2.2 膨潤圧測定の試験ケース

ケース番号	溶液	繰返し数
1	DW	3
2	CW	3
3	AW	3
4	AWN	3

(3) 膨潤圧の測定

(i) 測定のプロロー

膨潤圧の測定は、図 2.1 に示すフローの要領で実施した。

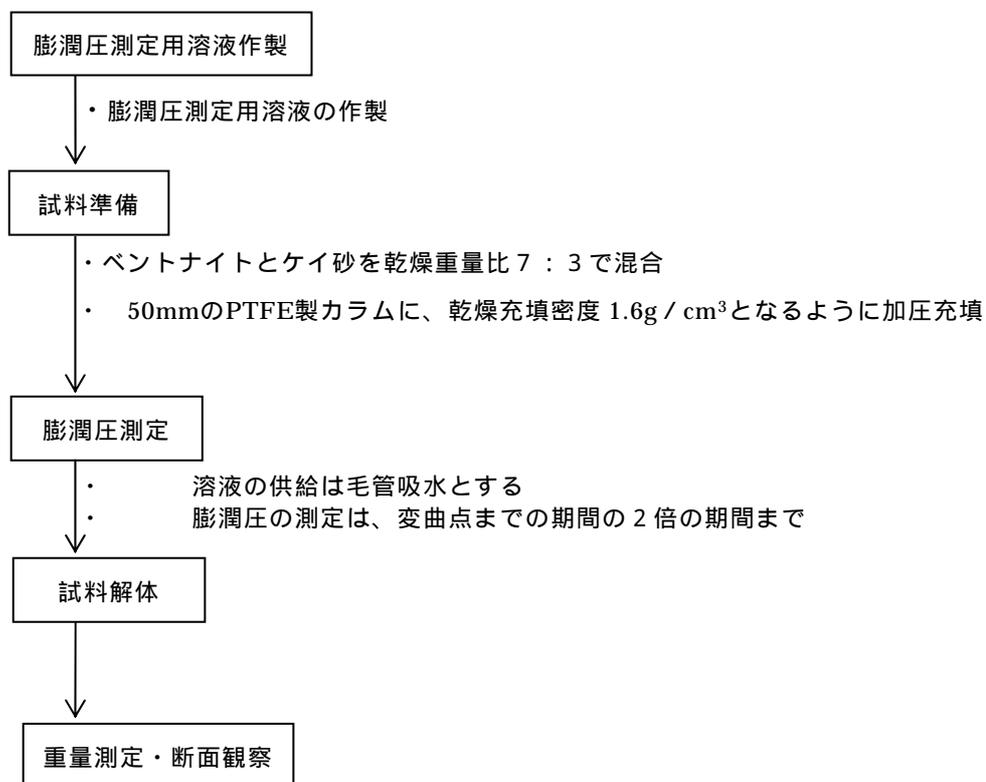


図 2.1 膨潤圧測定フロー

(ii) 膨潤圧測定溶液の作製

膨潤圧測定用の溶液は、下記の方法で作製した。作製した膨潤圧測定用溶液の pH とイオン濃度を表 2.3 に示す。

- ・ DW : 窒素ガスによる脱気を十分に行う。
- ・ CW : 20 L のポリエチレン容器に、窒素ガスによる脱気を十分に行った脱イオン水 15 L を入れ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し、十分に攪拌機で攪拌して飽和懸濁液を作成する。10 分間の攪拌の後、2 時間静置して、上澄液を別の 20 L ポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取する。必要に応じて NaOH と KOH を等量混合した溶液を添加混合し、pH 12.5 に調整する。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部は窒素ガスで置換し続ける。
- ・ AW : 20 L のポリエチレン容器に、DW 15 L を入れ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し、十分に攪拌機で攪拌して飽和懸濁液を作成する。10 分間の攪拌の後、2 時間静置して、上澄液を別の 20 L ポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取する。NaOH と KOH を等量混合した溶液を添加混合し、pH 13.2 に調整する。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部は窒素ガスで置換し続ける。
- ・ A WN : AW 15 L を 20 L のポリエチレン容器に入れ、窒素ガスにより十分に脱気したのち NaNO_3 を添加し、十分に攪拌機で攪拌して NaNO_3 濃度が 3 mol / L の溶液を作成する。10 分間の攪拌の後、2 時間静置して、上澄液を別の 20 L ポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取する。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部は窒素ガスで置換し続ける。

表 2.3 膨潤圧測定用溶液の濃度

溶液	濃度 (上段 : mg/L、下段 : mmol/L)							pH
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al	Si	NO ₃ ⁻	
DW	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.95
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
CW	0.4	ND	1070	ND	ND	ND	ND	12.98
	0.02	ND	26.3	ND	ND	ND	ND	
AW	303	435	659	ND	ND	ND	ND	13.20
	13.2	11.1	16.4	ND	ND	ND	ND	
AWN	32000	278	350	ND	ND	ND	170000	12.90
	1392	7.1	8.7	ND	ND	ND	2741	

ND : 定量限界以下 (定量下限値は表 1.5 を参照)

(iii) 試料調整と試験準備

膨潤圧測定用の試料の調整と試験準備は以下の手順で実施した。

陽イオン置換処理を行ったベントナイトとケイ砂（3号及び5号ケイ砂を乾燥重量で等量混合したもの）を乾燥重量比7：3で31.4g（110乾燥質量として）秤量し、密閉容器に取り、ほぼ均一になるまで十分に混合する。

50mmのPTFE製カラムに静的圧縮加圧法により充填する。試料の充填密度は 1.6g/cm^3 とする。試料の上下面に孔径 $1\mu\text{m}$ のステンレス製焼結フィルターを介してカラム内に固定する。

図2.2に示す膨潤圧測定装置にカラムをセットする。

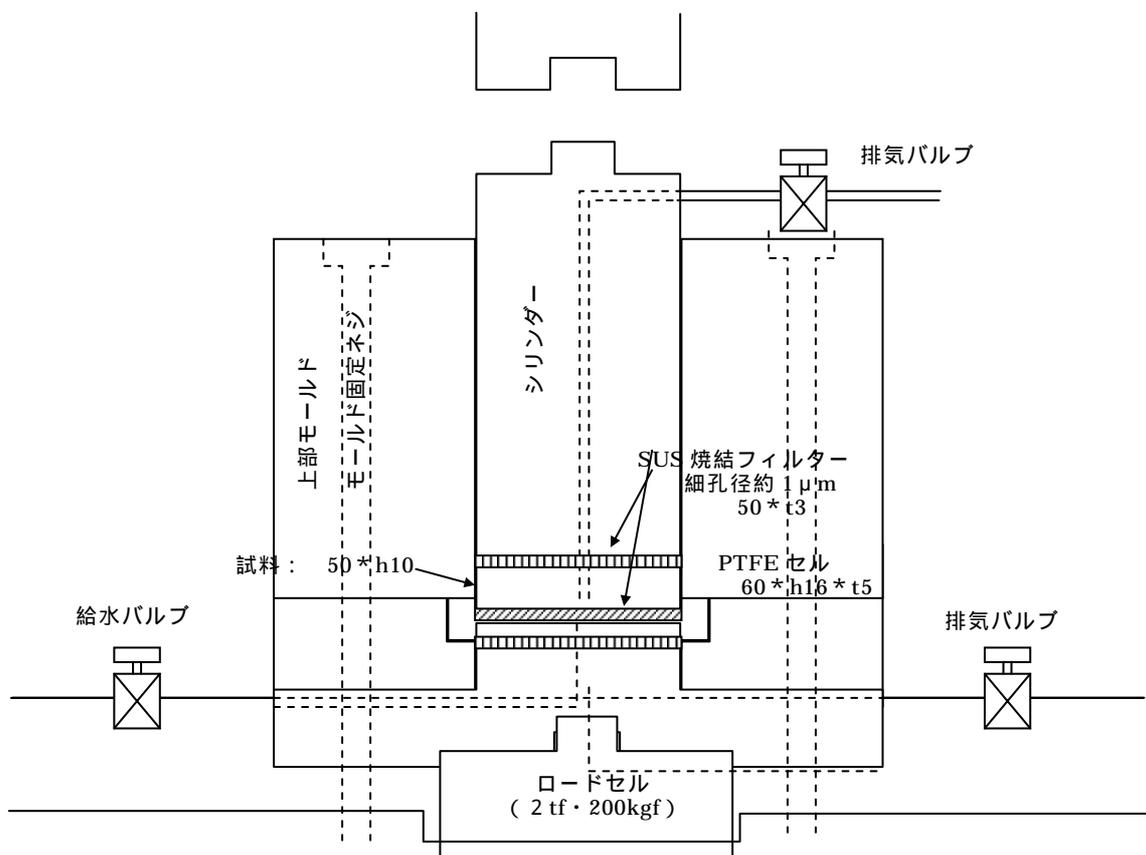


図 2.2 膨潤圧測定装置

(iv) 膨潤圧の測定

膨潤圧測定システム概要を図 2.3 に示す。また、全景を写真 2.1 に示す。

膨潤圧の測定時の溶液の供給は、毛管吸水により実施した。

また、膨潤圧の測定期間は、変曲点までの期間の 2 倍の期間までとした。

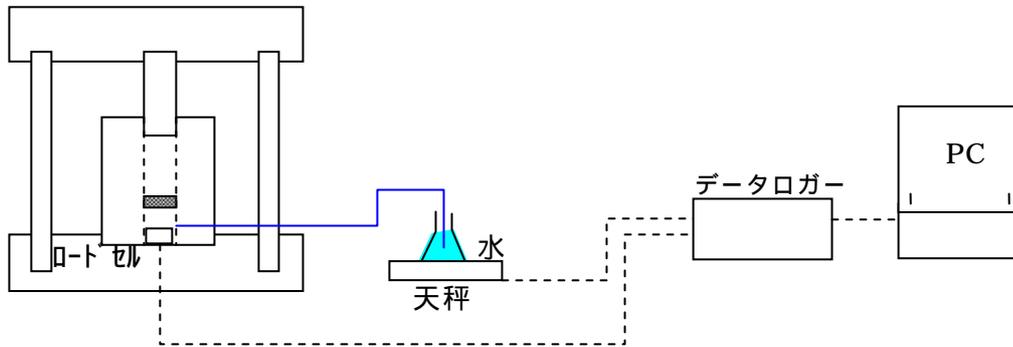


図 2.3 膨潤圧測定システム概要



写真 2.1 膨潤圧測定システム全景

(4) 膨潤圧測定結果

DW を使用した膨潤圧測定結果および試料推定飽和度の推移を図 2.4、図 2.5 および表 2.4 に、CW を使用した膨潤圧測定結果および試料推定飽和度の推移を図 2.6、図 2.7 および表 2.5 に、AW を使用した膨潤圧測定結果および試料推定飽和度の推移を図 2.8、図 2.9 および表 2.6 に、AWN を使用した膨潤圧測定結果および試料推定飽和度の推移を図 2.10、図 2.11 および表 2.7 にそれぞれ示す。

試料推定飽和度は、吸収した溶液量と試料の間隙容量から算出した値で、間隙容量はベントナイト及びケイ砂の真密度を 2.7g/cm^3 として供試体の乾燥密度から求めた。

各表における、最大膨潤圧到達時飽和度は吸収した溶液量から算出した値であり、最終飽和度は試験終了後解体時の試料重量から算出した値である。

発生する膨潤圧は、使用した溶液によって異なり、 $CW > DW > AW > AWN$ の順であった。また、各ケースとも試験による測定値のバラツキがあった。

最大膨潤圧到達時間の平均値を比較すると、 $DW > AW \cdot CW > AWN$ の順で、最大膨潤圧到達時飽和度の平均値を比較すると、 $AWN > DW > AW > CW$ であった。

使用した溶液によって差が生じた理由としては、交換性陽イオン組成の変化や溶液のイオン強度の影響が考えられ、特に、AWN がベントナイトの吸水・膨潤に与える影響は、他の 3 種類の溶液 (DW・CW・AW) と比較して特異的であった。AWN は表 2.3 に示すように非常にイオン濃度が高く、ベントナイトの膨潤性に極めて大きな影響を与えたと推測される。全体的にイオン濃度が高いほどベントナイト中の浸透速度が早く、最大膨潤圧に短時間で到達した。

同じケースの中でバラツキが生じた理由としては、成型後の試料におけるケイ砂の分布などが一様でなく、吸水性や膨潤性に固体差が生じたためと考えられた。ただし、同じ方法で成型は実施されており、試料中におけるベントナイト量も同一量であることから、バラツキは短期の測定であるために明確になったものであり、測定を長期化した場合にはやがて同じレベルに収束するものと推測された。

測定結果から、透水試験における加圧最大値は表 2.8 のとおりとして透水試験を開始することとした。表 2.8 には既往の試験¹⁾における透水試験時の圧力も併記した。

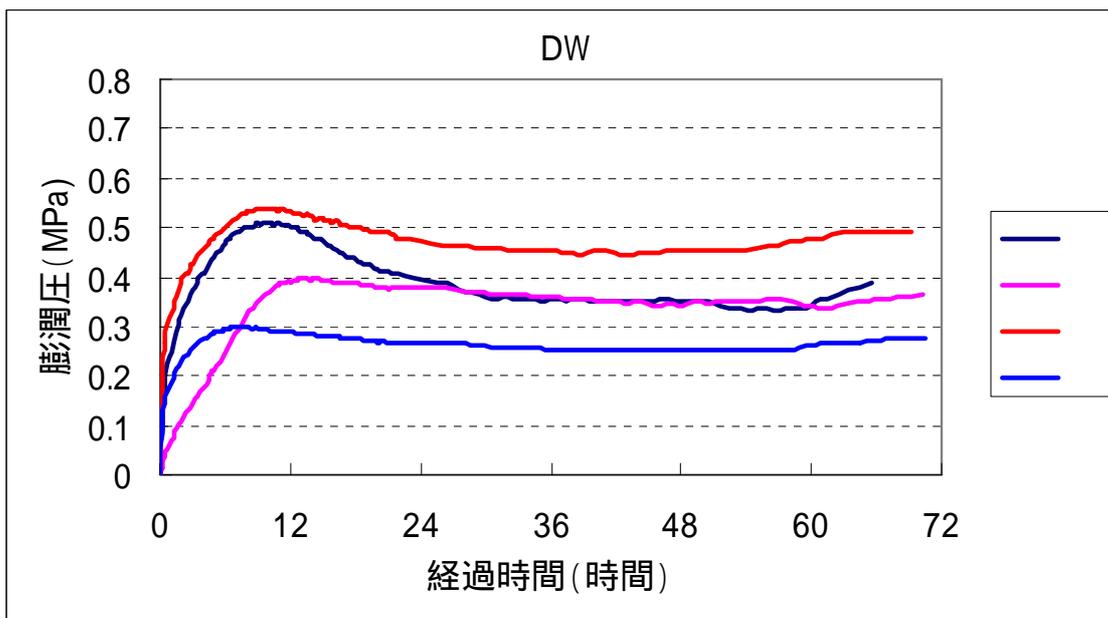


図 2.4 溶液DWによる膨潤圧測定結果

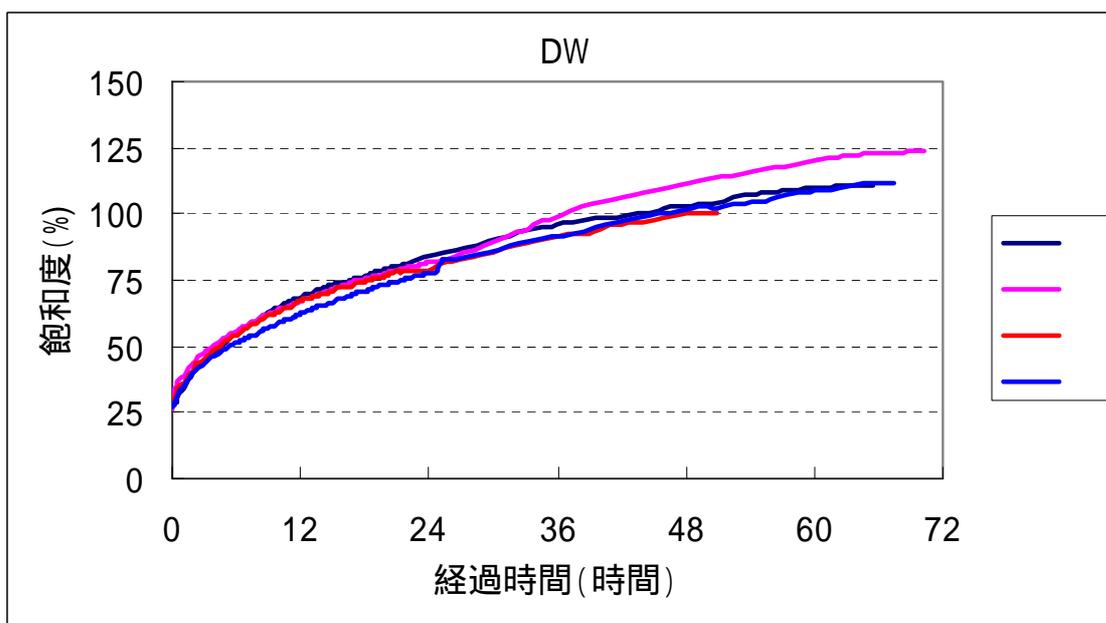


図 2.5 溶液 DW による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移

表 2.4 溶液 DW による膨潤圧測定結果

供試体乾燥密度(g/cm ³)	1.56	1.51	1.61	1.55
最大膨潤圧(MPa)	0.51	0.40	0.54	0.30
最大膨潤圧到達時間(h)	8.75	13.00	8.75	6.00
最大膨潤圧到達時飽和度(%)	62.3	68.4	60.8	51.3
最終飽和度(%)	108.2	105.1	111.3	108.2

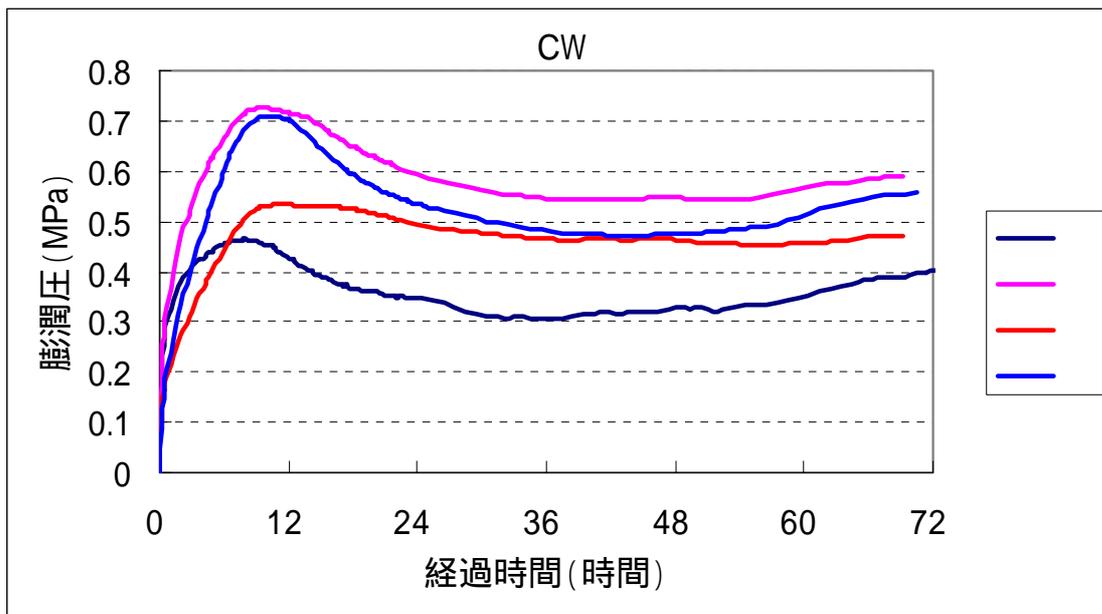


図 2.6 溶液 CW による膨潤圧測定結果

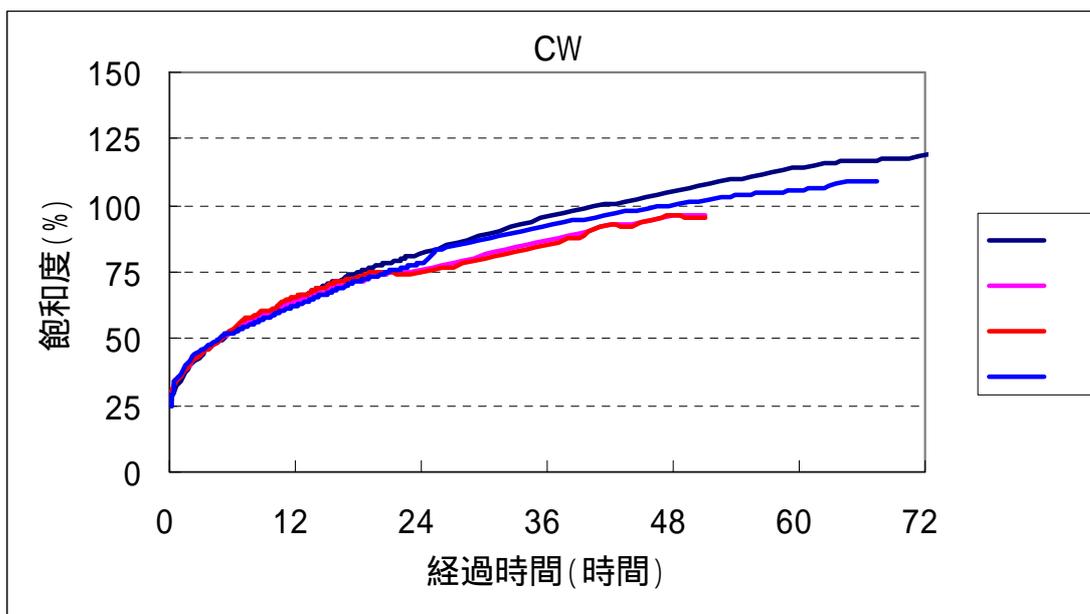


図 2.7 溶液 CW による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移

表 2.5 溶液 CW による膨潤圧測定結果

供試体乾燥密度(g/cm ³)	1.52	1.57	1.59	1.59
最大膨潤圧(MPa)	0.46	0.73	0.53	0.71
最大膨潤圧到達時間(h)	6.25	9.00	9.25	9.25
最大膨潤圧到達時飽和度(%)	52.9	56.9	59.2	55.1
最終飽和度(%)	105.7	107.5	107.9	108.7

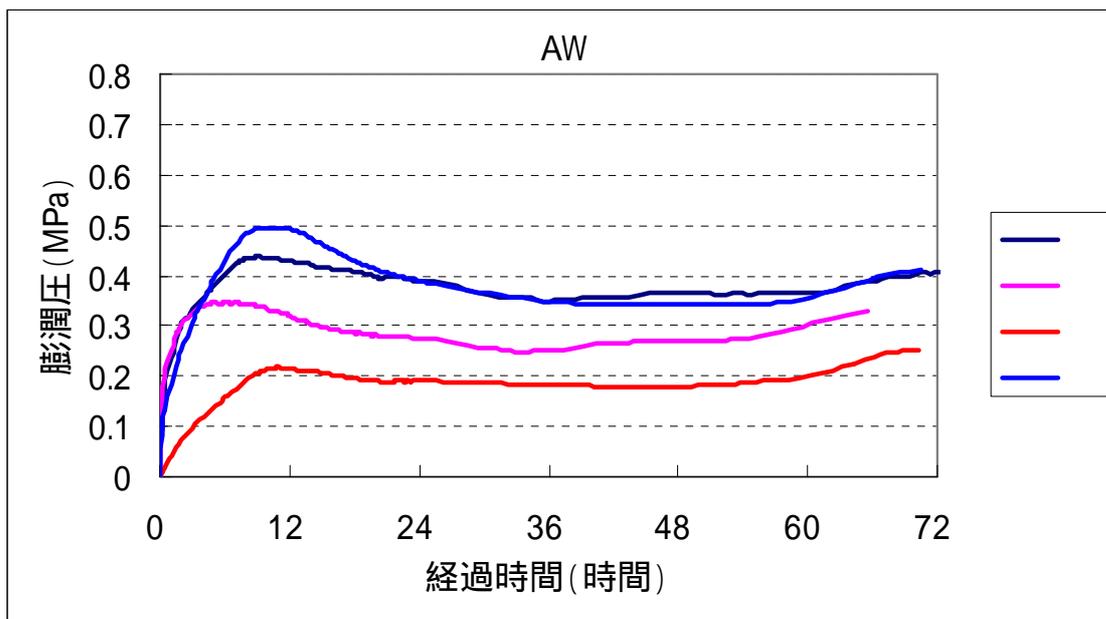


図 2.8 溶液 AW による膨潤圧測定結果

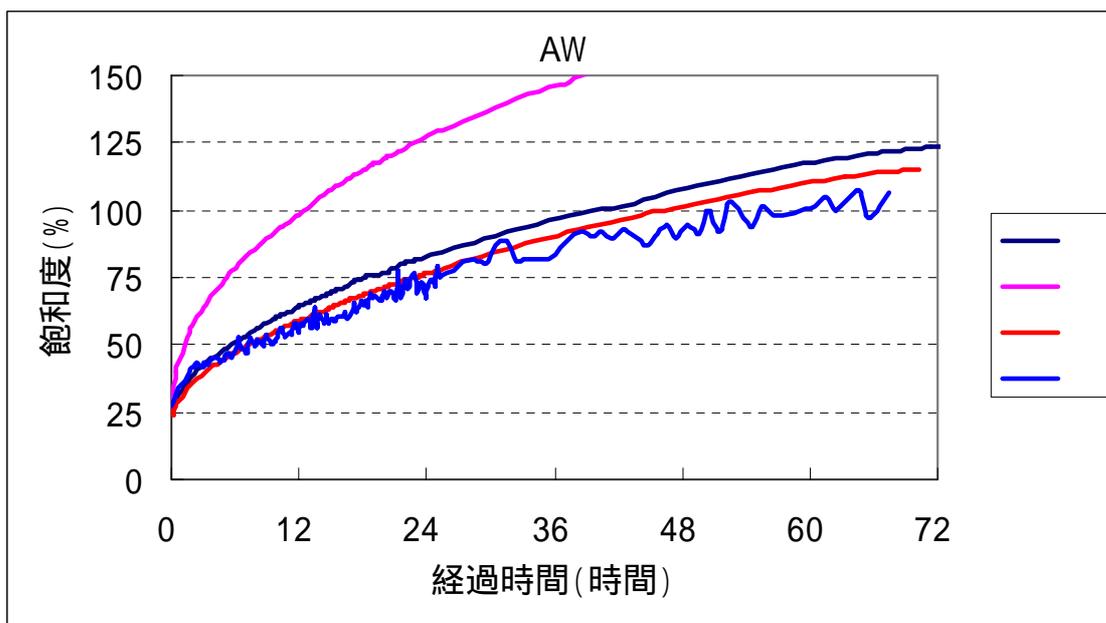


図 2.9 溶液 AW による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移

表 2.6 溶液 AW による膨潤圧測定結果

供試体乾燥密度 (g/cm ³)	1.51	1.56	1.53	1.55
最大膨潤圧 (MPa)	0.44	0.35	0.22	0.50
最大膨潤圧到達時間 (h)	8.50	5.00	10.75	9.50
最大膨潤圧到達時飽和度 (%)	57.1	74.2	56.7	51.1
最終飽和度 (%)	106.0	114.9	107.2	105.5

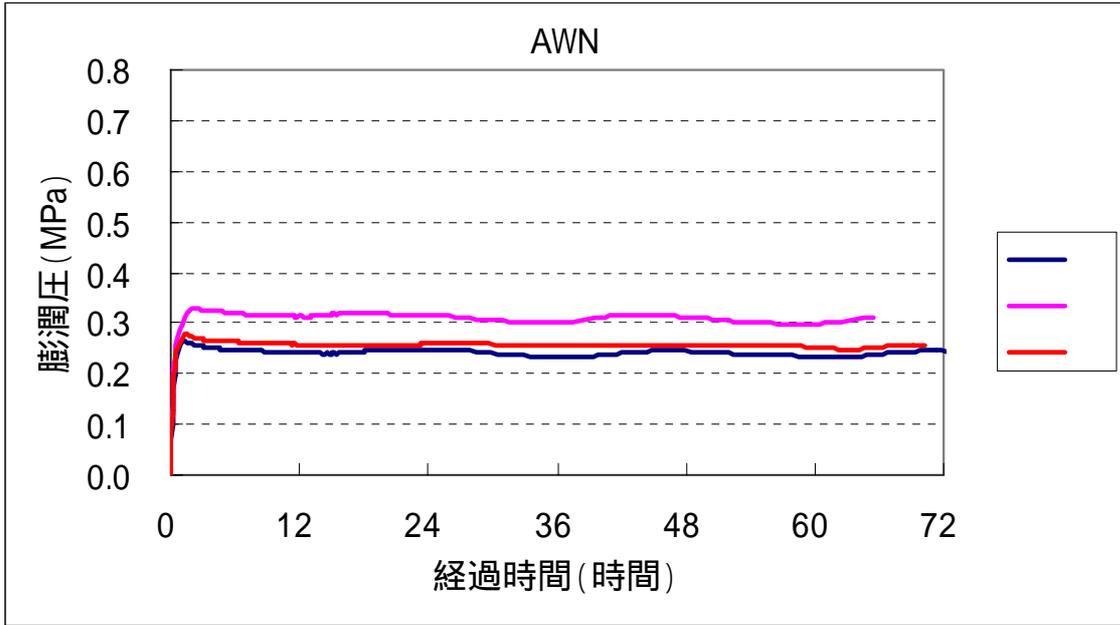


図 2.10 溶液 AWN による膨潤圧測定結果

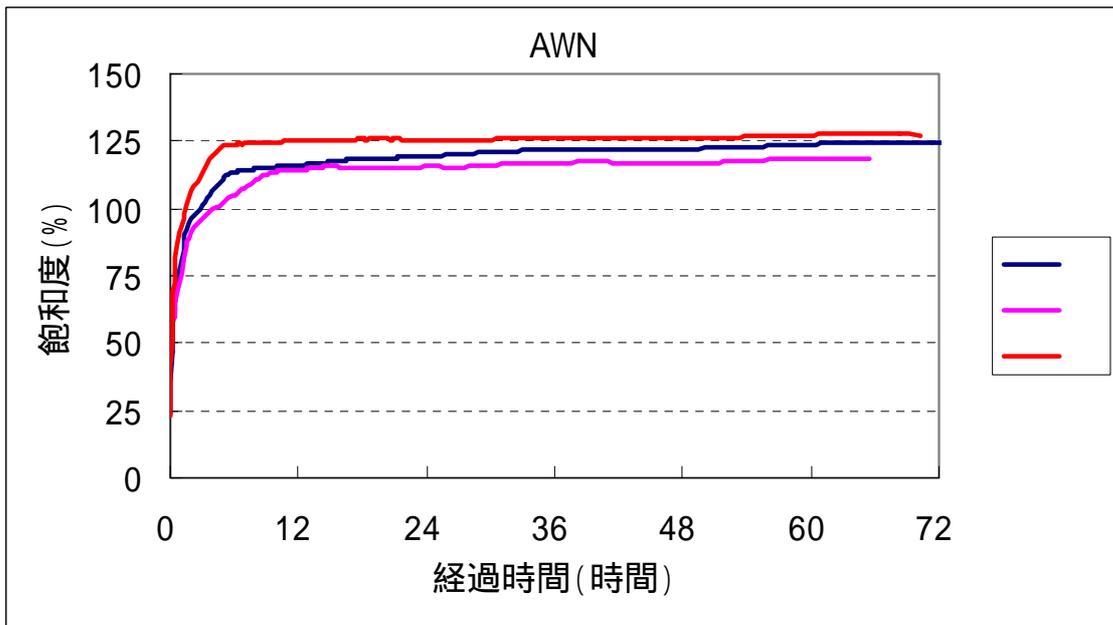


図 2.11 溶液 AWN による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移

表 2.7 溶液 AWN による膨潤圧測定結果

供試体乾燥密度(g/cm ³)	1.54	1.57	1.53
最大膨潤圧(MPa)	0.27	0.33	0.28
最大膨潤圧到達時間(h)	1.00	1.75	1.25
最大膨潤圧到達時飽和度(%)	81.1	88.7	98.4
最終飽和度(%)	104.1	101.3	101.1

表 2.8 膨潤圧測定結果に基づく透水試験時の加圧最大値

通水液種	設定加圧最大	参考：既往の試験 ¹⁾ 透水試験通水圧
DW	0.3MPa	0.4MPa
CW	0.4MPa	0.4 0.3MPa
AW	0.3MPa	0.4 0.3MPa
AWN	0.2MPa	0.02MPa

注) 本試験における透水試験の試料寸法は、直径 50mm、厚さ 10mm。
既往の試験での試料寸法は直径 100mm、厚さ 10mm。

2.1.2 透水試験

(1) 使用材料

本試験で使用したベントナイトは、クミネ工業社製 Na 型ベントナイト「クニゲルV1」である。使用材料と薬品の一覧を表 2.9 に示す。

表 2.9 使用材料

	仕 様	備 考
ベントナイト	Na 型ベントナイト	ベース：クミネ工業社製 クニゲルV1
Ca(OH) ₂ 溶液（飽和）	特級試薬	脱気した脱イオン水に試薬を溶解
NaOH 溶液（1M）	〃	〃
KOH 溶液（1M）	〃	〃
NaNO ₃	〃	〃

(2) 試験ケース

透水試験では、化学性状の異なる 4 種類の通水液を使用した。試験ケースを表 2.10 に示す。

表 2.10 透水試験の試験ケース

ケース番	通水液	繰返し数	備 考
1 -	DW AW AWN	1	通水液の測定は透水係数測定後
1 -	DW AWN	1	通水液の測定は透水係数測定後
1 -	DW	1	
2	CW	3	
3	AW	3	
4 -	AWN	1	
4 -	AWN	1	
4 -	AWN DW AWN	1	通水液の測定は透水係数測定後

(3) 透水試験

(i) 試験のフロー

試験は、図 2.12 に示す試験フローの要領で実施した。

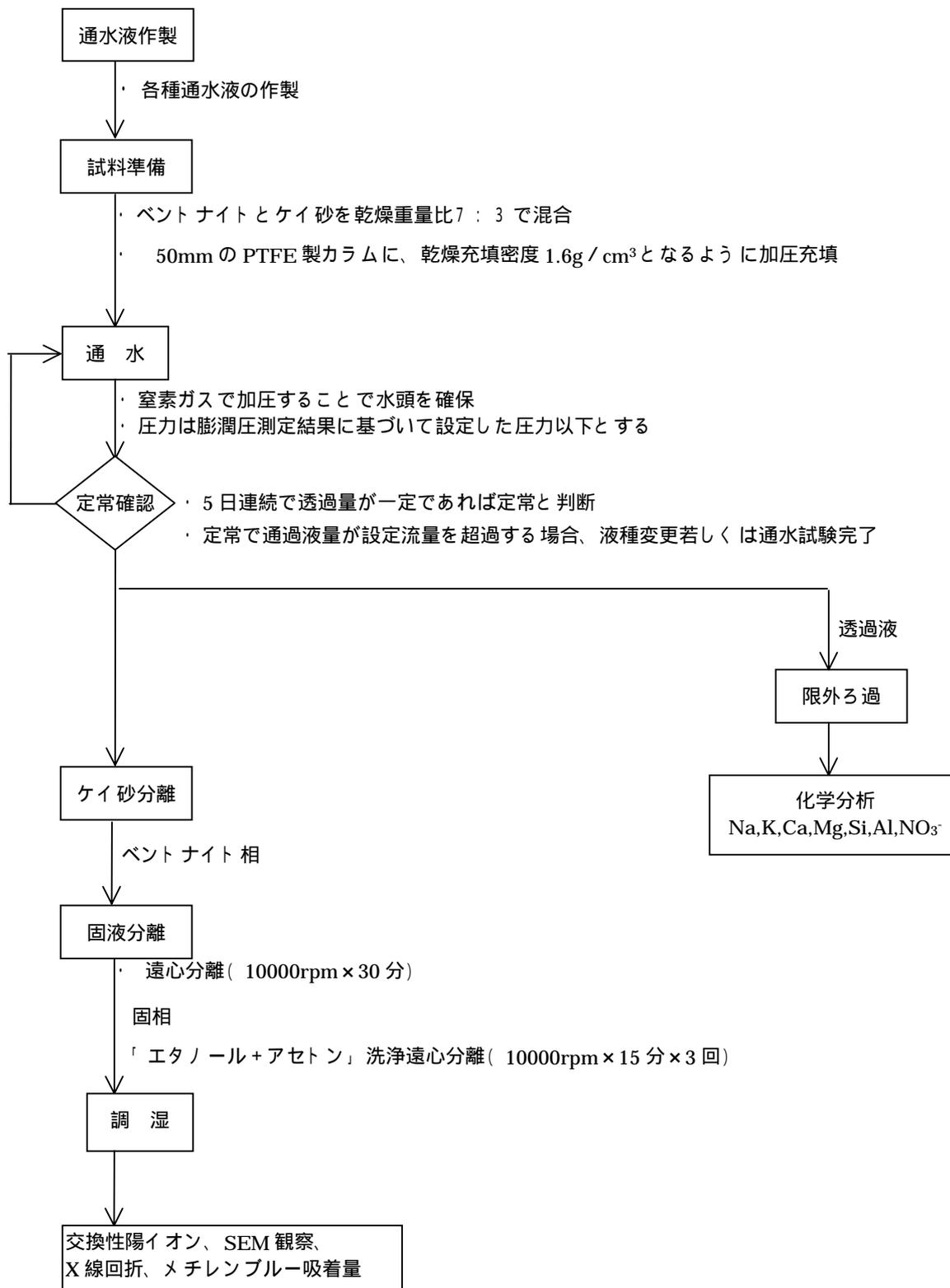


図 2.12 透水試験フロー

(ii) 通水液の作製

通水液は、下記の方法で作製した。作製した透水試験用通水液の pH とイオン濃度を表 2.11 に示す。

- ・ DW : 窒素ガスによる脱気を十分に行う。
- ・ CW : 20 L のポリエチレン容器に、窒素ガスによる脱気を十分に行った脱イオン水 15 L を入れ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し、十分に攪拌機で攪拌して飽和懸濁液を作成する。10 分間の攪拌の後、2 時間静置して、上澄液を別の 20 L ポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取する。必要に応じて NaOH と KOH を等量混合した溶液を添加混合し、pH 12.5 に調整する。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部は窒素ガスで置換し続ける。
- ・ AW : 20 L のポリエチレン容器に、DW 15 L を入れ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し、十分に攪拌機で攪拌して飽和懸濁液を作成する。10 分間の攪拌の後、2 時間静置して、上澄液を別の 20 L ポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取する。NaOH と KOH を等量混合した溶液を添加混合し、pH 13.2 に調整する。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部は窒素ガスで置換し続ける。
- ・ AWN : AW 15 L を 20 L のポリエチレン容器に入れ、窒素ガスにより十分に脱気したのち NaNO_3 を添加し、十分に攪拌機で攪拌して NaNO_3 濃度が 3 mol / L の溶液を作成する。10 分間の攪拌の後、2 時間静置して、上澄液を別の 20 L ポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取する。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部は窒素ガスで置換し続ける。

表 2.11 透水試験用通水液の濃度

溶液	各イオン濃度 (上段 : mg/L、下段 : mmol/L)							陽イオン量 meq/L	pH
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al	Si	NO ₃ ⁻		
DW	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	6.95
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
CW	ND	ND	880	ND	ND	ND	ND	44	13.05
	ND	ND	22	ND	ND	ND	ND		
AW	1125	1670	188	ND	ND	ND	ND	101	13.20
	49	43	4.7	ND	ND	ND	ND		
AWN	18750	1405	153	ND	ND	ND	160000	859	13.11
	816	36	3.8	ND	ND	ND	2580		

ND : 定量限界以下 (定量下限値は表 1.5 を参照)

(iii) 試料準備

透水試験用の試料の調整と試験準備は以下の手順で実施した。

陽イオン置換処理を行ったベントナイトとケイ砂（3号及び5号ケイ砂を乾燥重量で等量混合したもの）を乾燥重量比7:3で31.4g（110乾燥質量として）秤量し、密閉容器に取り、ほぼ均一になるまで十分に混合する。

50mmのPTFE製セルに静的圧縮加圧法により充填する。試料の充填密度は1.6g/cm³とする。試料上下面に孔径1μmのステンレス製焼結フィルターを介してセル内に固定する。

図 2.13 に示す透水試験装置にセルをセットする。

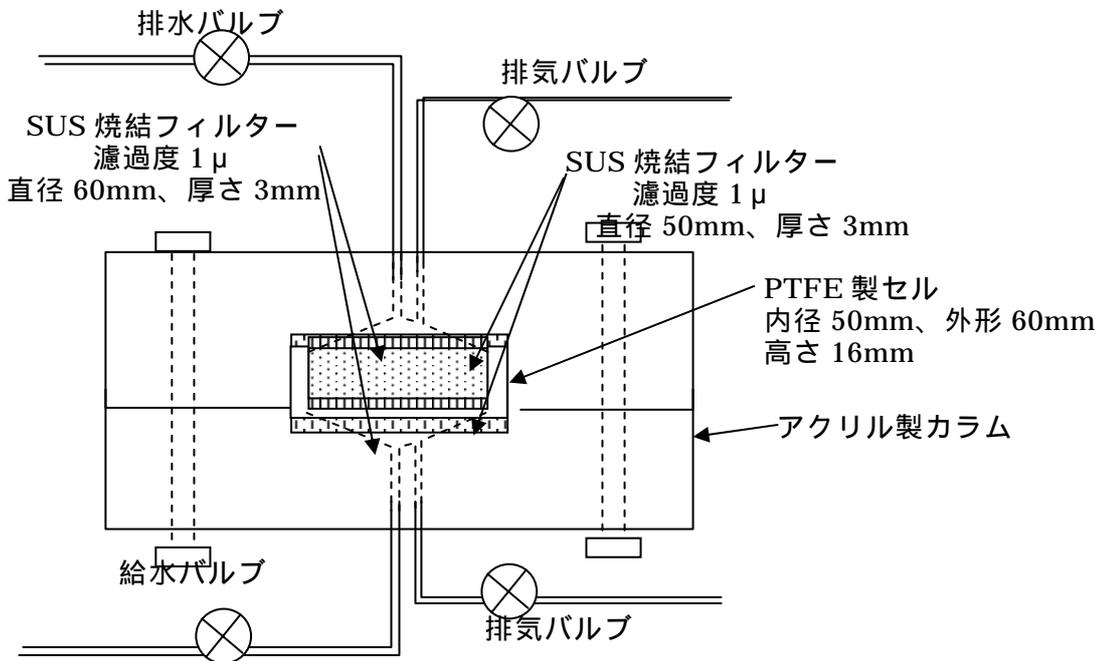


図 2.13 透水試験用カラム

(iv) 透水試験

透水試験のシステム概要を図 2.14 に示す。また、実施状況を写真 2.2 に示す。

透水試験の注水圧力は、膨潤圧測定結果により設定された圧力以下とした。

また、透水試験の測定期間は、通水液の積算陽イオン量がクニゲル V1 の陽イオン交換容量を超過するまでとした。超過する通水量を表 2.12 に示す。なお、クニゲル V1 の陽イオン交換容量は、52 (meq/100g)として計算を行った。

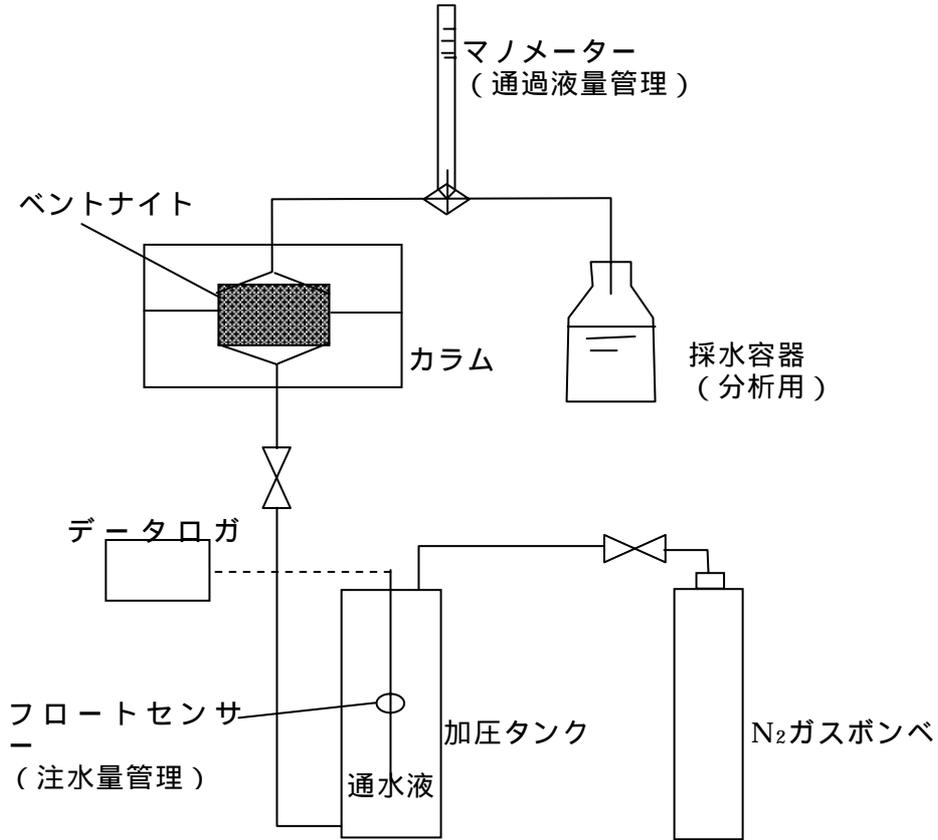


図 2.14 透水試験のシステム概要



写真 2.2 透水試験実施状況

表 2.12 透水試験完了までの通水量

ベントナイト			通水液		
陽イオン交換容量 (meq/100g)	通水試料中 ベントナイト含有量 (g)	必要交換 陽イオン 量 (meq)	溶液 種類	陽イオン濃度 (meq/L)	必要通水量 (ml)
52 (クニゲル V1)	22.0	11.4	DW	0	
			CW	44	260
			AW	101	113
			AWN	859	13

DW 通水時の通水完了は、連続して5測点以上同じ透水係数となった時点で定常と判断し、完了とする。

(4) 試験結果

(i) 透水係数

DW AW AWN と通水した透水試験における透水係数と通水圧の変化を図 2.15 に、積算注水量と通過液の pH の変化を図 2.16 に示す。

DW AWN と通水した透水試験における透水係数と通水圧の変化を図 2.17 に、積算注水量と通過液の pH の変化を図 2.18 に示す。

DW のみを通水した透水試験における透水係数と通水圧の変化を図 2.19 に、積算注水量と通過液の pH の変化を図 2.20 に示す。

CW を通水した透水試験における透水係数と通水圧の変化を図 2.21 に、積算注水量と通過液の pH の変化を図 2.22 に示す。

AW を通水した透水試験における透水係数と通水圧の変化を図 2.23 に、積算注水量と通過液の pH の変化を図 2.24 に示す。

AWN を通水した透水試験における透水係数と通水圧の変化を図 2.25 に、積算注水量と通過液の pH の変化を図 2.26 に示す。

AWN DW AWN と通水した透水試験における透水係数と通水圧の変化を図 2.27 に、積算注水量と通過液の pH の変化を図 2.28 に示す。

DW で通水を開始した 3 ケースは、DW 通水時の透水係数は $4.0 \sim 7.0E-13$ (m/sec) であったが、透水開始 60 日過ぎに AW 及び AWN に通水液種を変更したものは透水係数が変化した。

DW 以降 AW AWN と通水液種を変更した場合は、AW 通水時の透水係数は DW 通水時と変化がなかったものの、AWN 通水開始後に $1.0 \sim 2.0E-12$ (m/sec) と増加した。通水終了時の通過液 pH は定常ではなく、通水を継続した場合は AWN の影響で透水係数はさらに増加したものと推測される。

DW 以降 AWN を通水した場合は $2.0 \sim 3.0E-12$ (m/sec) に増加しており、DW AW AWN と通水した試験の結果とあわせて、ベントナイトが吸水膨潤した後も通水液の影響を受けることが明らかとなった。

CW を通水したケースの通水量は 100ml 程度で、必要通水量の 38% 程度である。透水係数は、 $5.0 \sim 8.0E-13$ (m/sec) と DW 通水のケースと差が生じないまま定常状態にある。透過液の pH もほぼ安定していることから、通水液中イオンのベントナイトへの吸着・交換は定常状態にあり、急激には透水係数が変化しないと考えられた。

AW を通水したケースの通水量は 100ml 程度で、必要通水量の 88% 程度である。透水係数は、 $8.0E-13 \sim 1.0E-12$ (m/sec) と DW 通水のケースよりやや高い状態で定常状態にある。透過液の pH は注水の pH よりやや低いものの変動が無く、通水液中イオンのベントナイトへの吸着・交換も定常状態にあるものと考えられる。

AWN を通水したケースはすべて必要通水量を超過したため、3 連の試験のうち 2 試験区はそのまま透水試験を終了し、残る 1 試験区で通水液種を変更した。AWN 通水時

の透水係数は $1.0 \sim 3.0E-11$ (m/sec) 及び $3.0 \sim 5.0E-10$ (m/sec) で、他の溶液の通水時と比較して 10 倍以上高い透水係数となる。これは、AWN の非常に大きなイオン濃度がベントナイトの膨潤性に影響を与えたことによると考えられる。

AWN の通水後に DW AWN と通水液種を変更した場合、DW 通水時には透水係数は $2.0 \sim 3.0E-12$ まで低下したが、初期から DW を通水した場合の $4.0 \sim 7.0E-13$ (m/sec) には到達しなかった。これは、AWN の通水によって非常に高くなった間隙中のイオン強度の影響が完全には排除されなかったためと考えられる。その後、AWN に通水液種を再度変更すると透水係数は再び増加し、通水終了時には $1.0 \sim 2.0E-11$ (m/sec) となったことから、透水係数は間隙水中のイオン強度の影響を大きく受けて膨潤性が低下することにより、増加すると推測される。

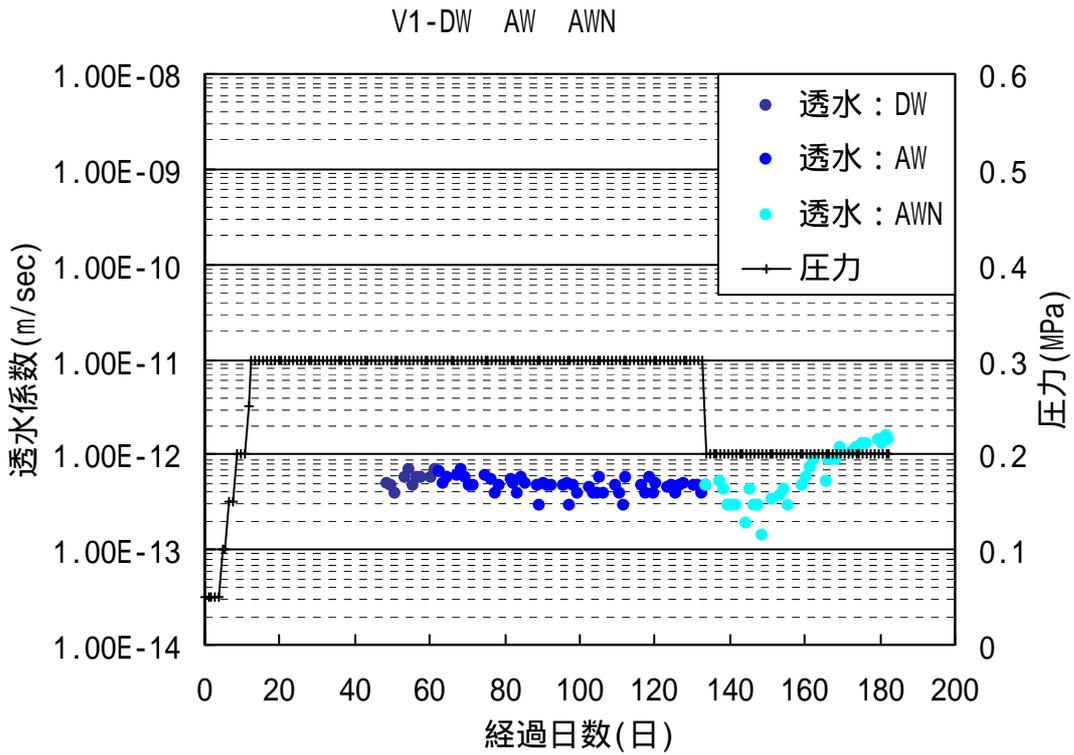


図 2.15 透水係数および圧力の変化 (通水液 : DW AW AWN)

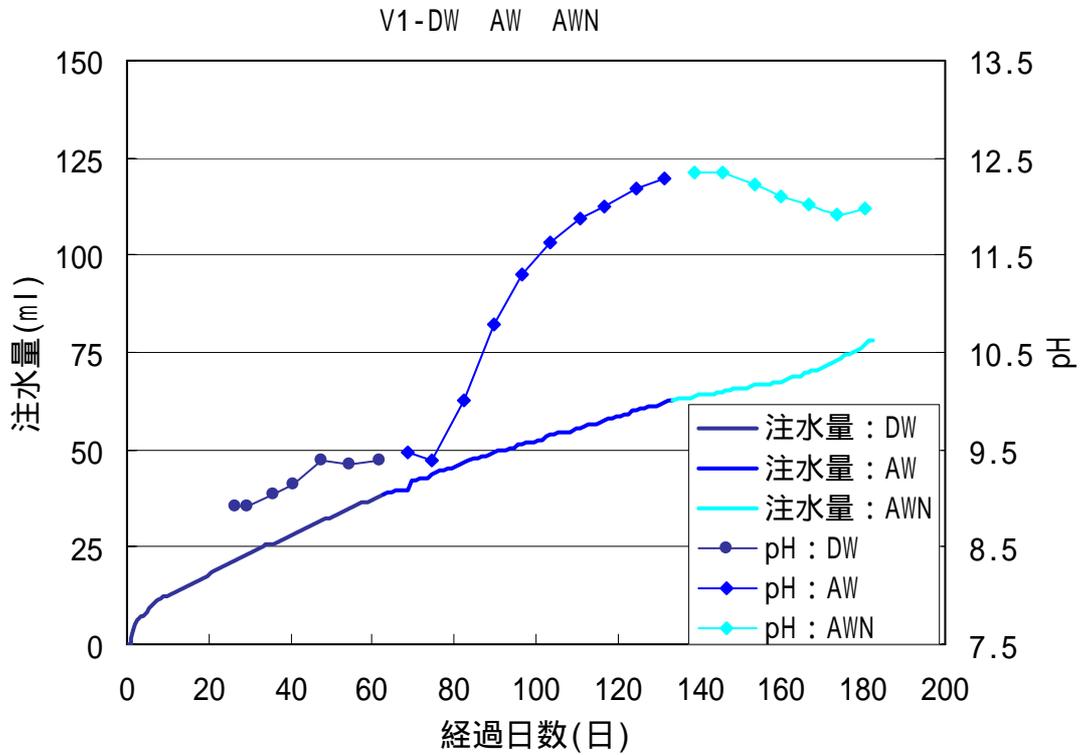


図 2.16 積算注水量と通過液 pH の変化 (通水液 : DW AW AWN)

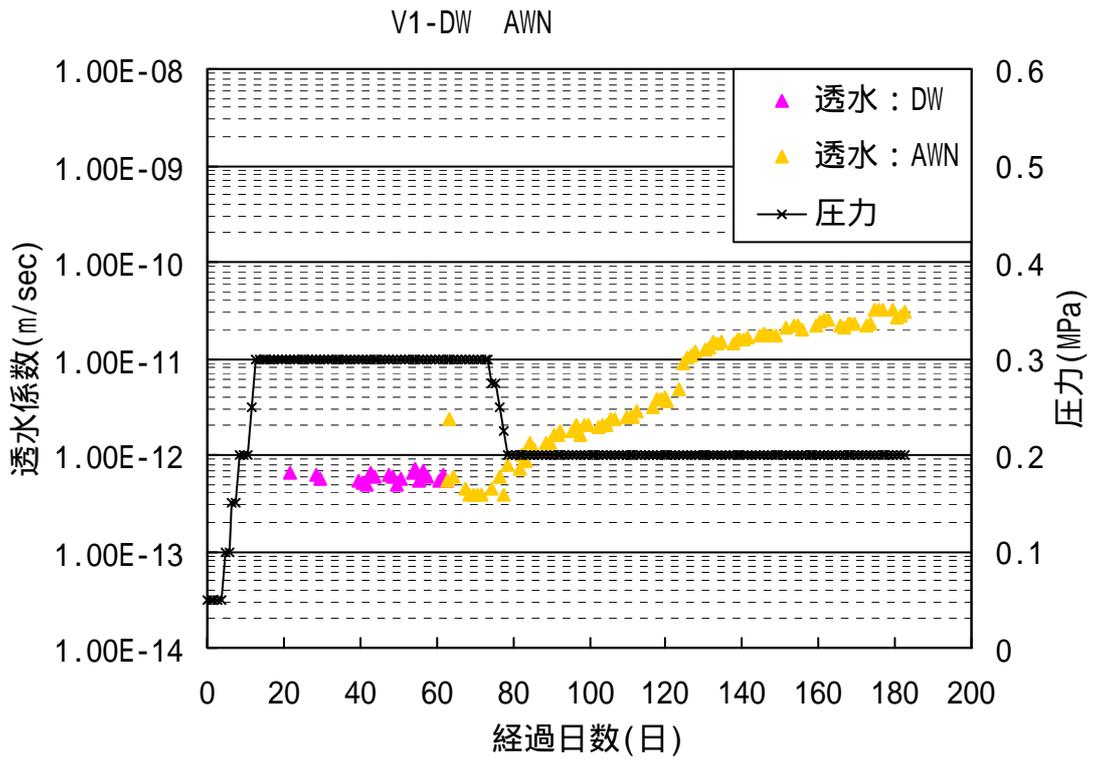


図 2.17 透水係数および圧力の変化 (通水液: DW AWN)

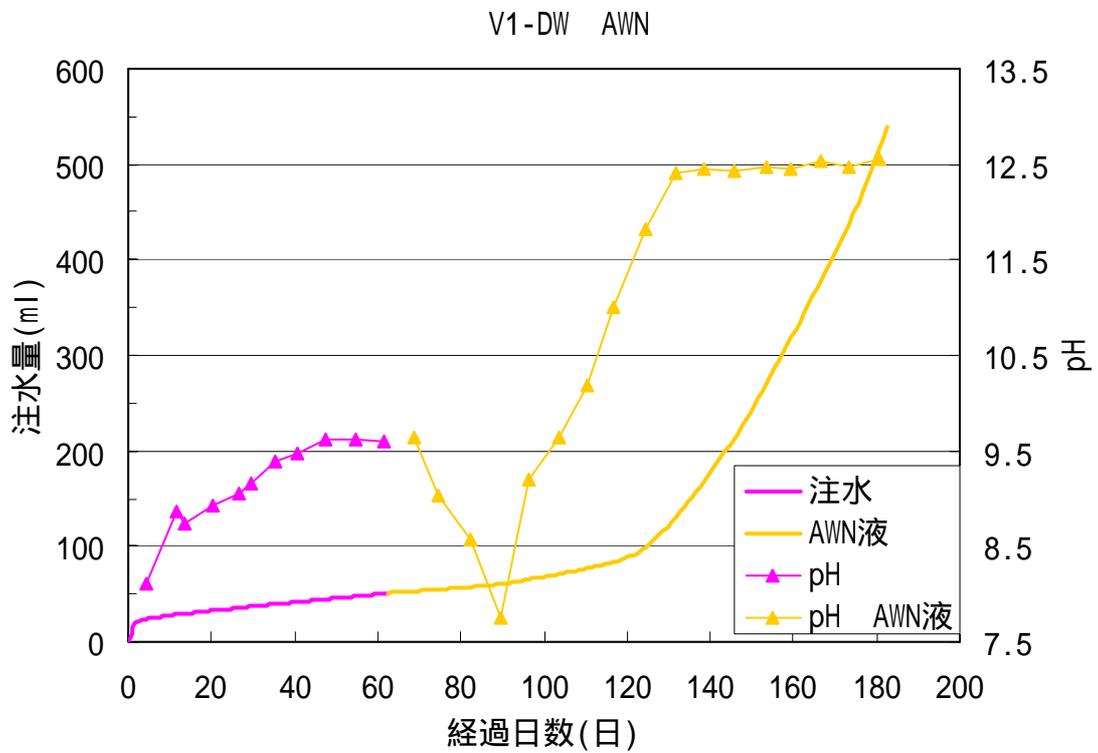


図 2.18 積算注水量と通過液pHの変化 (通水液: DW AWN)

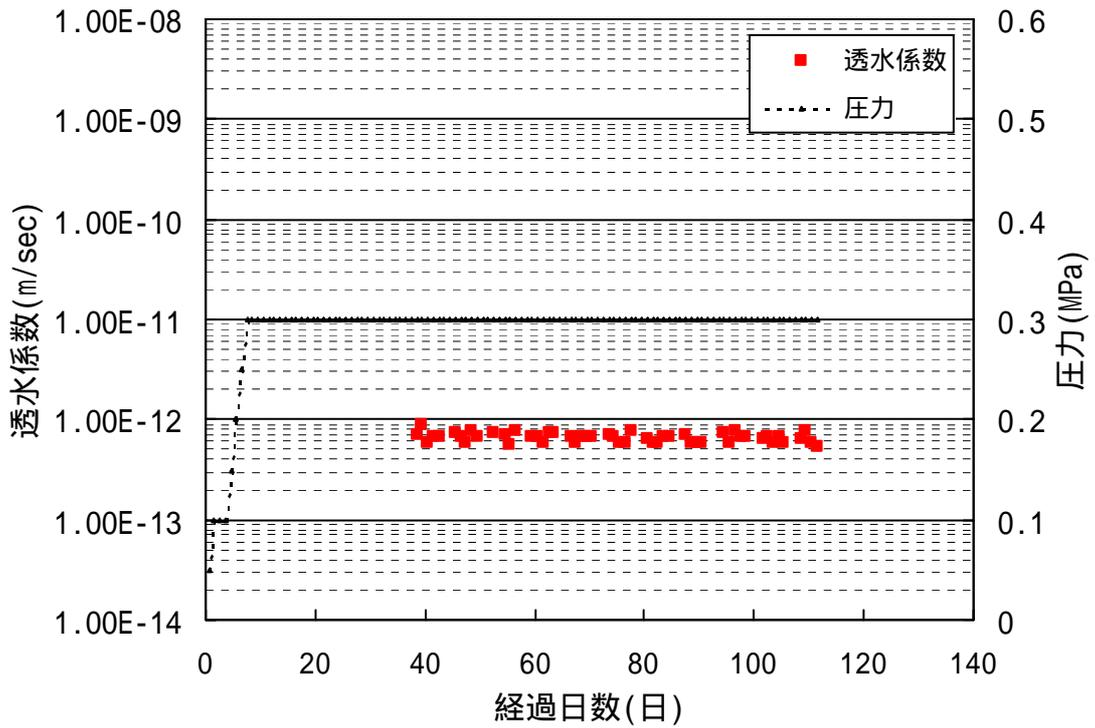


図 2.19 透水係数および圧力の変化 (通水液 : DW)

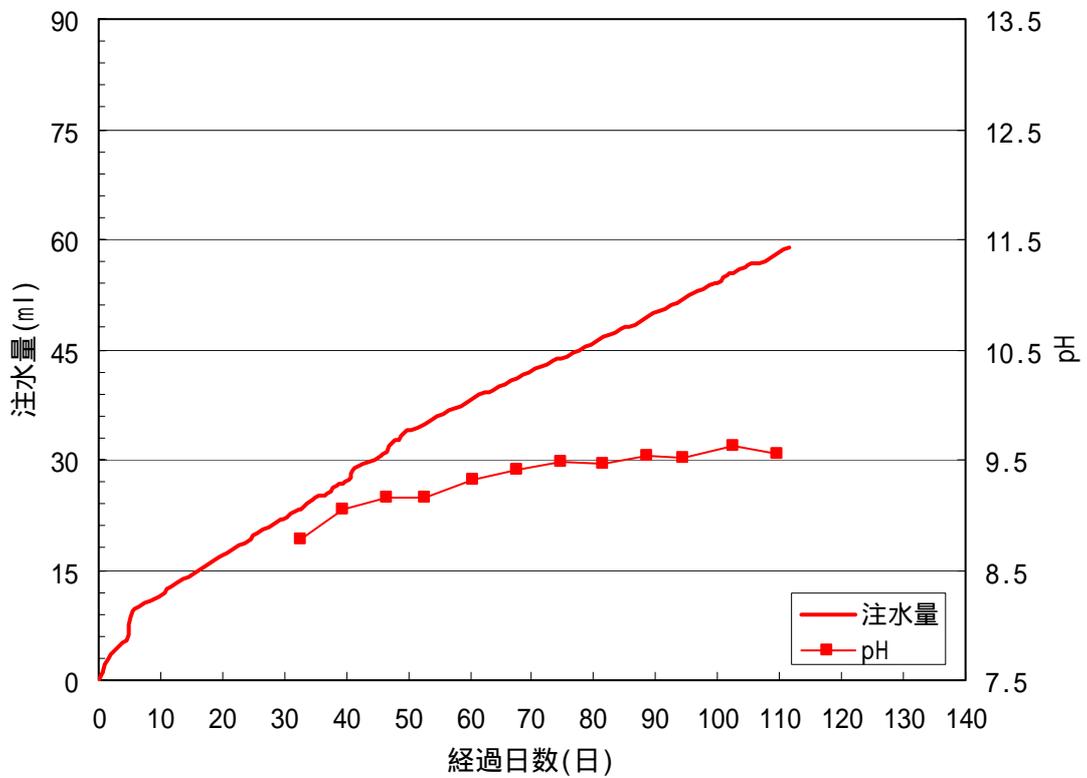


図 2.20 積算注水量と通過液 pH の変化 (通水液 : DW)

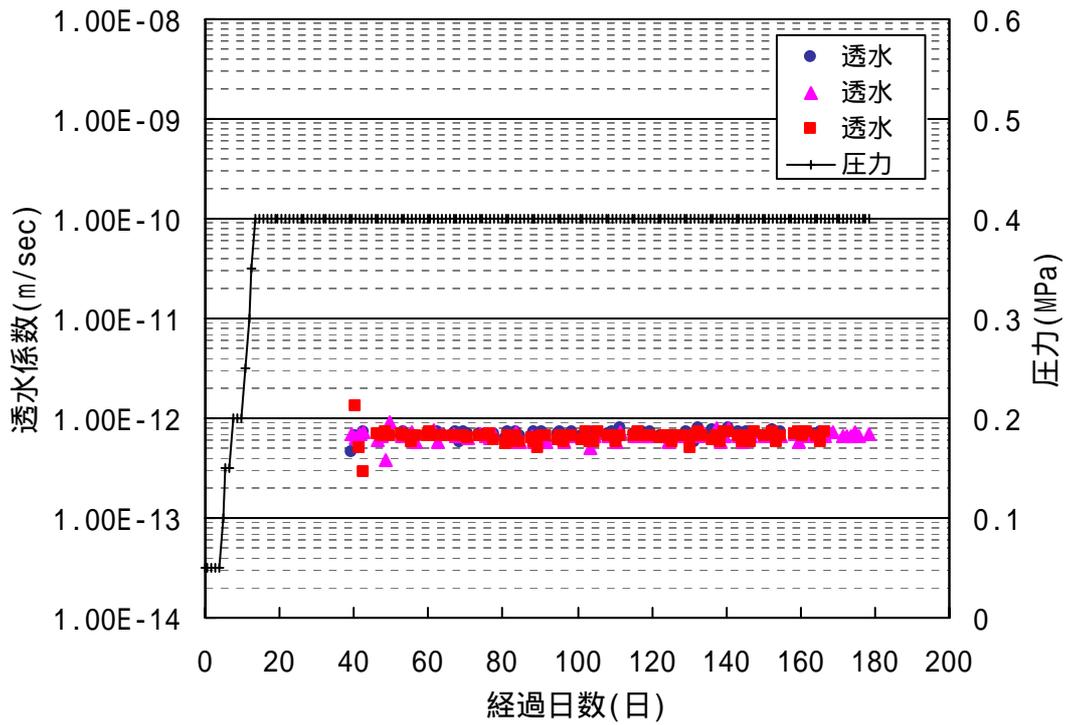


図 2.21 透水係数および圧力の変化 (通水液 : CW)

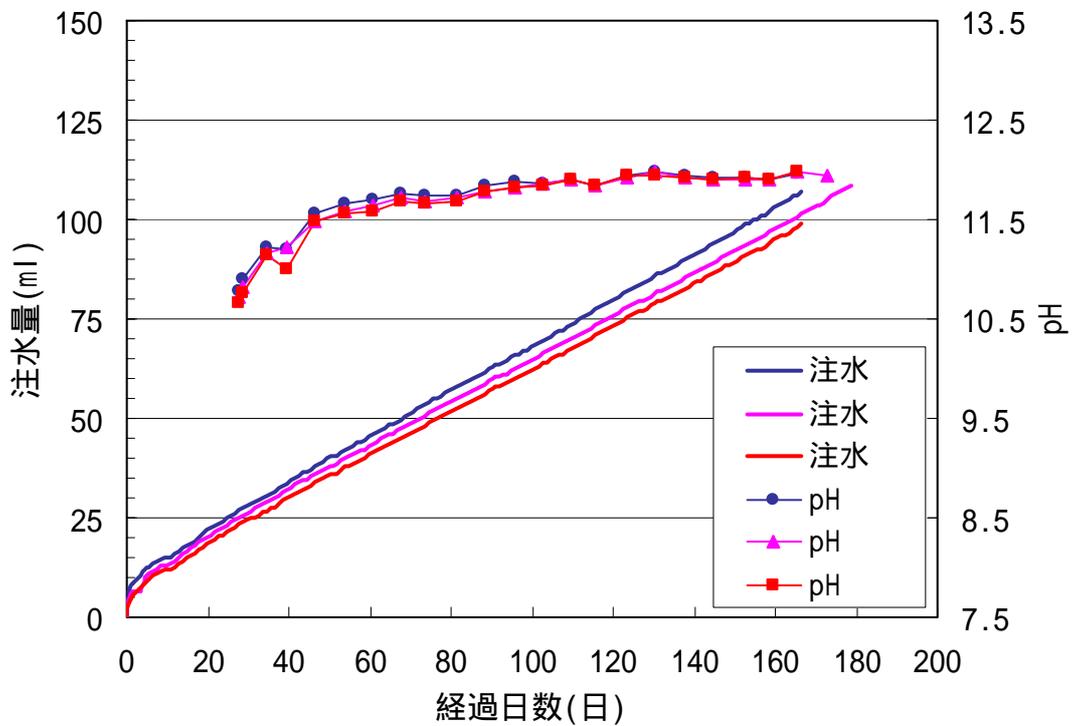


図 2.22 積算注水量と通過液 pH の変化 (通水液 : CW)

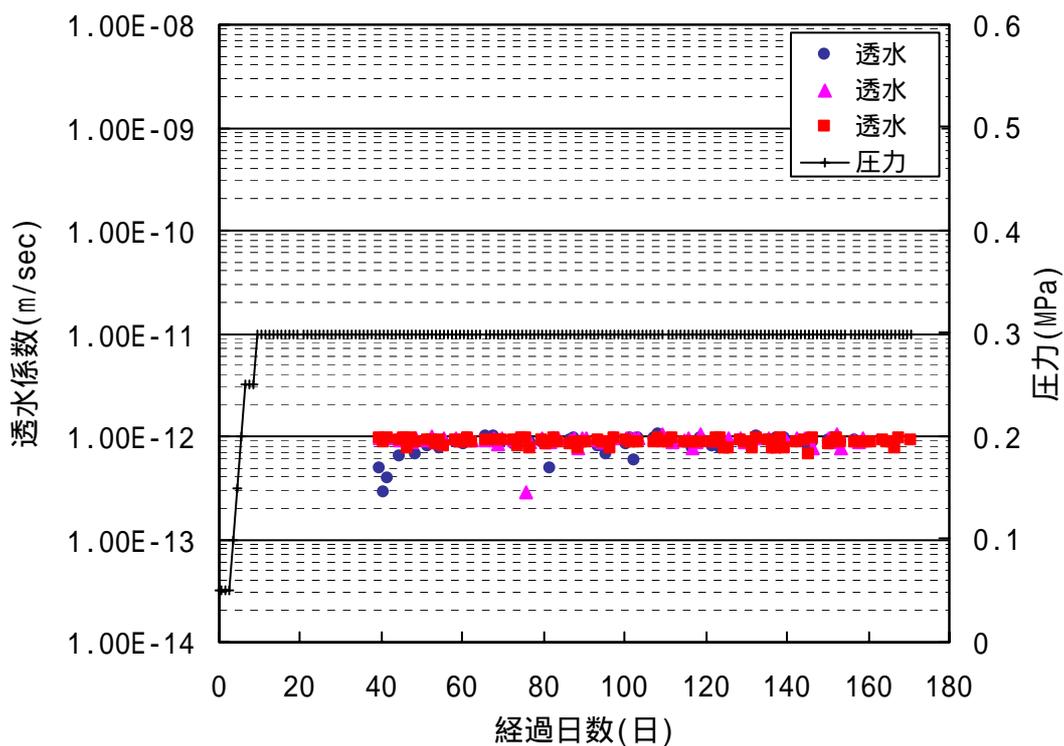


図 2.23 透水係数および圧力の変化 (通水液 : AW)

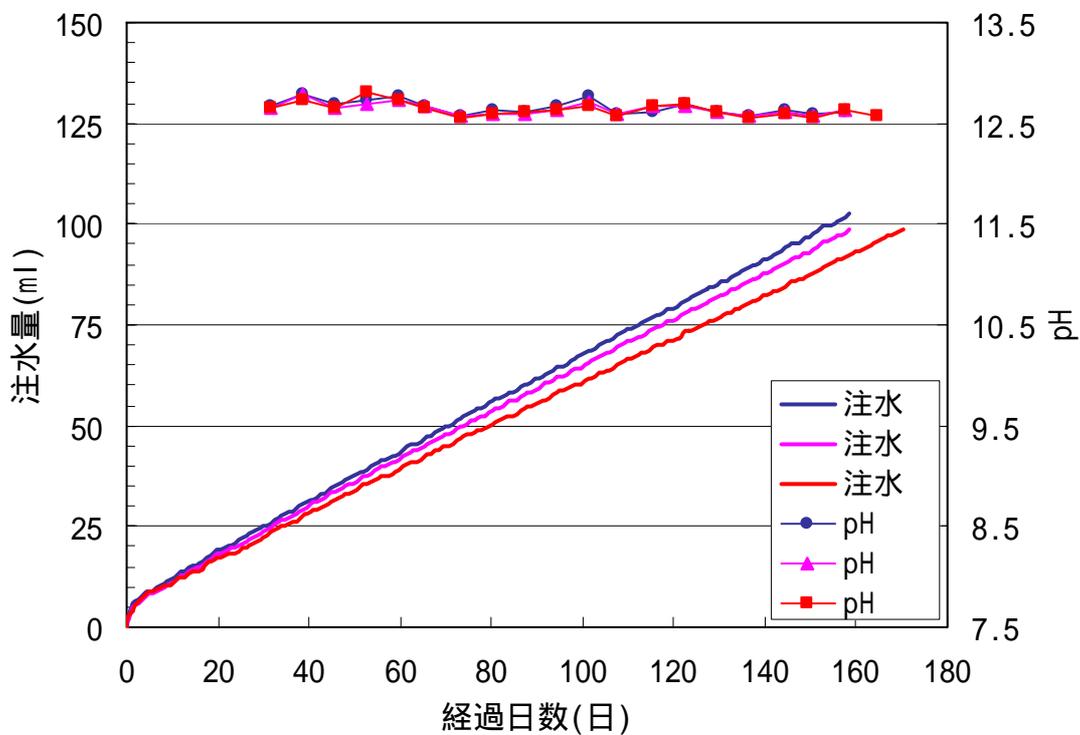


図 2.24 積算注水量と通過液 pH の変化 (通水液 : AW)

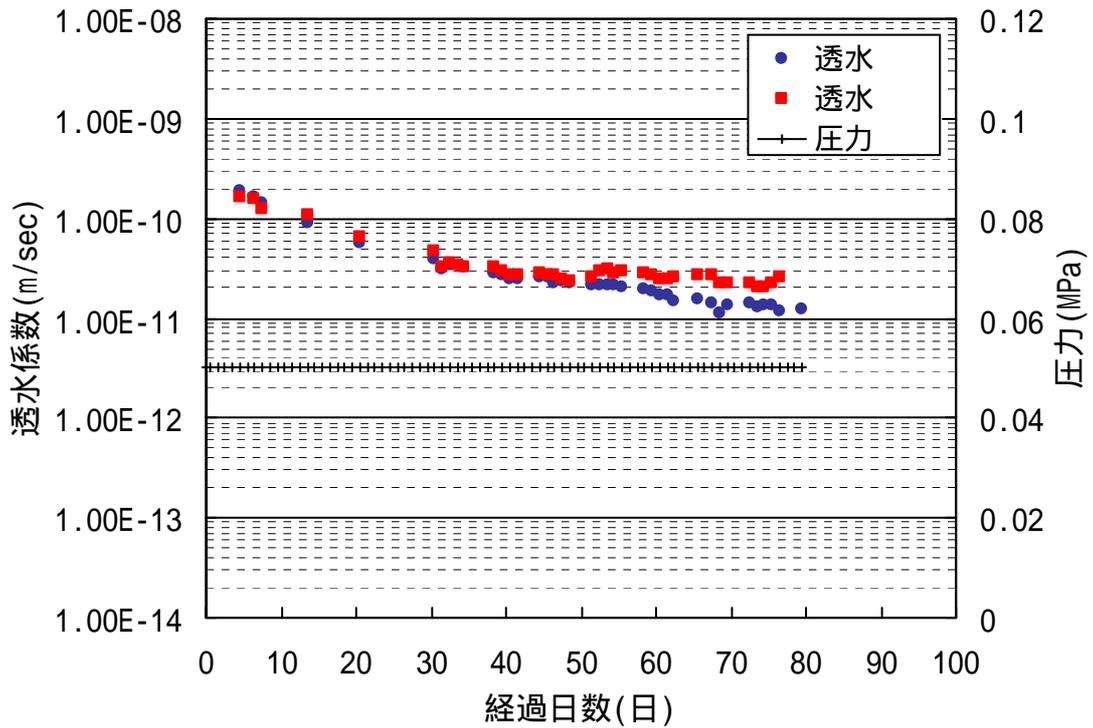


図 2.25 透水係数および圧力の変化 (通水液: AWN)

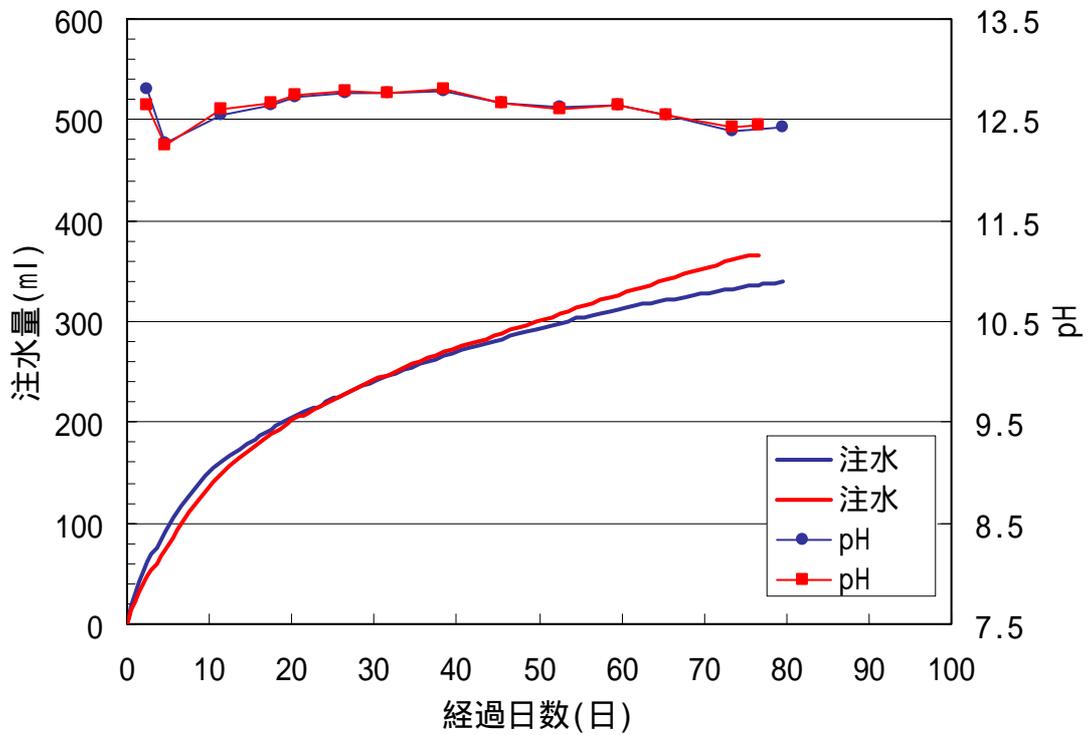


図 2.26 積算注水量と通過液 pH の変化 (通水液: AWN)

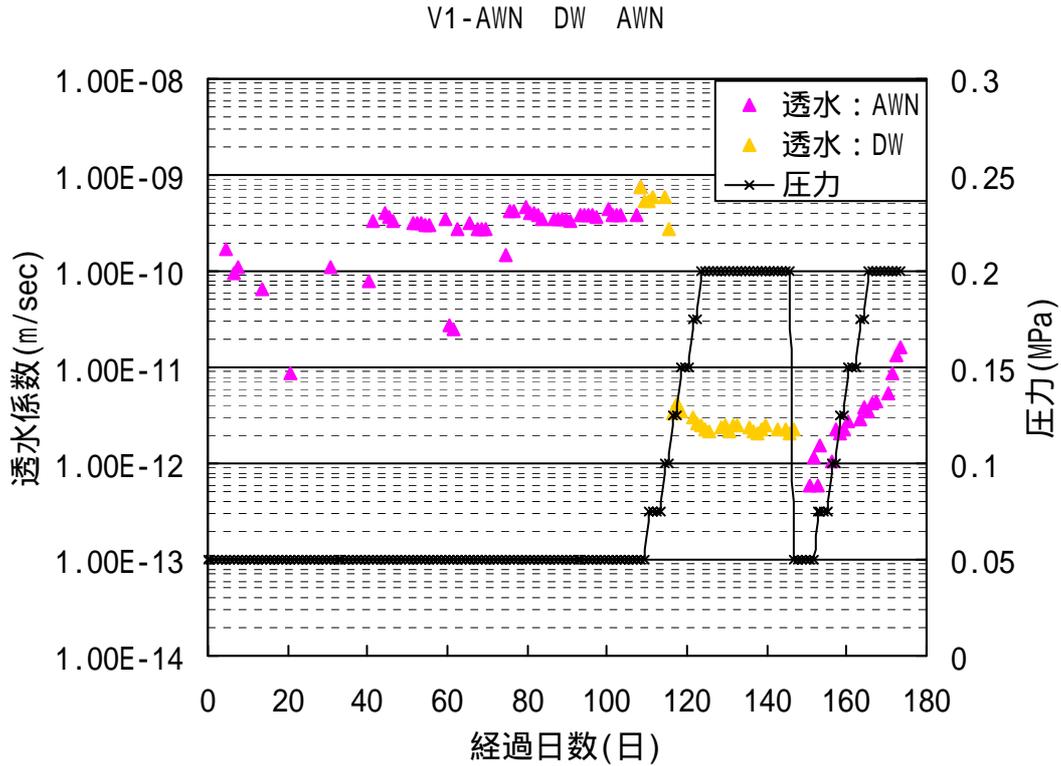


図 2.27 透水係数および圧力の変化 (通水液: AWN DW AWN)

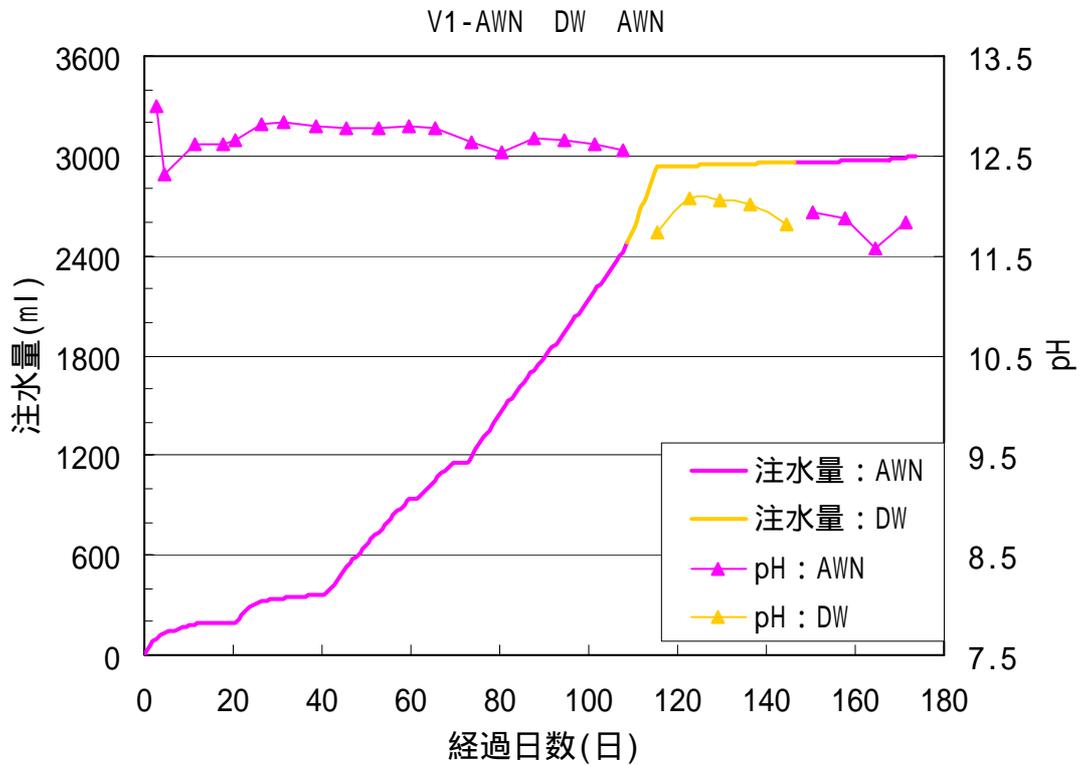


図 2.28 積算注水量と通過液 pH の変化 (通水液: AWN DW AWN)

(ii) メチレンブルー吸着量

透水試験後の試料のメチレンブルー吸着量測定結果を表 2.13 に示す。なお、通水量が設定流量に到達しなかった試験区の試料については、以下のように取扱った。

CW : ベントナイトの陽イオン交換容量に対する通水による陽イオン供給量の比率から換算し、流入面からの厚さ 4mm 分と、それ以外に区分した。

CW : ベントナイトの陽イオン交換容量に対する通水による陽イオン供給量の比率から換算し、流入面からの厚さ 4mm 分のみを分析試料とした。

AW : ベントナイトの陽イオン交換容量に対する通水による陽イオン供給量の比率を考慮し、流入面からの厚さ 5mm 分と、それ以外に区分した。

AW : ベントナイトの陽イオン交換容量に対する通水による陽イオン供給量の比率から換算し、流入面からの厚さ 8mm 分のみを分析試料とした。

メチレンブルー吸着量は、通水後はすべてのケースで通水前のクニゲル V1 と比較して減少していた。

AW を通水した試料はメチレンブルー吸着量が減少する傾向にあり、アルカリによってモンモリロナイトが溶解した影響と考えられる。特に流入側と流出側を区分した AW の結果を比較すると、より強いアルカリの通水液の影響を受け続けた流入側の吸着量は、流出側の吸着量と比較して減少していた。

CW を通水した試料でもメチレンブルー吸着量が減少する傾向にあり、流入側と流出側を区分した CW の結果を比較すると、通水液の影響を受け続けた流入側の吸着量は、流出側の吸着量と比較して減少していたものの、AW ほどの差は無かった。

AWN を通水した試料もまた、メチレンブルー吸着量が減少していたが、AW、CW と比較すると減少量は小さかった。

通水液の pH は、 $AW > AWN > CW$ の順であるが、メチレンブルー吸着量の減少量は、透過液量の多少によらず $AW > CW > AWN$ であった。アルカリによってモンモリロナイトが溶解・減少することで吸着量が減少すると考えられたが、そうならなかった原因としては、分析試料中にケイ砂分が含まれていたためと推測されるが、明らかではない。

表 2.13 透水試験後の試料のメチレンブルー吸着量

通水液	メチレンブルー 吸着量 (meq/g)				吸着量比 (%)
クニゲルV 1	0.587	0.570	0.571	0.572	100
DW AW AWN	-	-	-	0.446	78
DW AWN	-	-	-	0.481	84
DW	-	0.495	-	-	87
CW - 1 流入側 4 mm 厚	-	0.480	-	-	84
CW - 2 流出側 6 mm 厚	-	0.485	-	-	85
CW 流入側 4 mm 厚	-	-	-	0.499	87
AW - 1 流入側 5 mm 厚	-	-	0.473	-	83
AW - 2 流出側 5 mm 厚	-	-	0.494	-	87
AW 流入側 8 mm 厚	-	-	0.475	-	83
AWN	0.554	-	-	-	94
AWN	0.551	-	-	-	94
AWN DW AWN	-	-	-	0.498	87

(iii) 浸出陽イオン及び硝酸イオン

浸出陽イオンの抽出法は、酢酸アンモニウム 1 M 溶液による攪拌直接抽出と、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド 6% 溶液による超音波分散浸漬直接抽出の 2 種類を用いた。各抽出法のフローを図 2.29 に示す。また、各抽出法で標準試薬を用いて行った比較試験の結果を表 2.14 に示す。結果は、各試薬に含まれる Na および Ca イオンが全量抽出されたときの抽出率を 100% として比較した。ベンジルトリメチルアンモニウムクロライドによる抽出は、酢酸アンモニウムによる抽出と比較して、Na イオンの測定値は差が無いものの、Ca イオンでは大きく差があることから、Ca 化合物の溶解度が低いため試料中に混在する Ca 化合物をほとんど溶解せずにベントナイト中の交換陽イオンとしての Ca イオンを分析できると考えられる。

2 種類の抽出法により実施した、透水試験後の試料の交換性陽イオンを含む浸出陽イオン濃度の分析結果を、酢酸アンモニウムによる抽出結果は表 2.15 に、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライドによる抽出結果は表 2.16 に示す。

分析試料のうち、通水量が設定流量に到達しなかった試験区の試料については、メチレンブルー吸着量測定を試料と同様とした。

酢酸アンモニウムで抽出した場合、Ca イオンは付着している Ca 塩の影響を受けていると考えられるため、Ca イオンについてはベンジルトリメチルアンモニウムクロライド抽出での結果と比較し、その他のイオンは酢酸アンモニウム抽出の結果と比較した。

Na イオンは、AWN を通水した試料では通水前とほぼ同等か増加していたが、それ以外の通水液では減少しており、ベントナイトが Na 型から変化したことと、通水前試料に溶解性の Na 塩が含まれていたと考えられた。

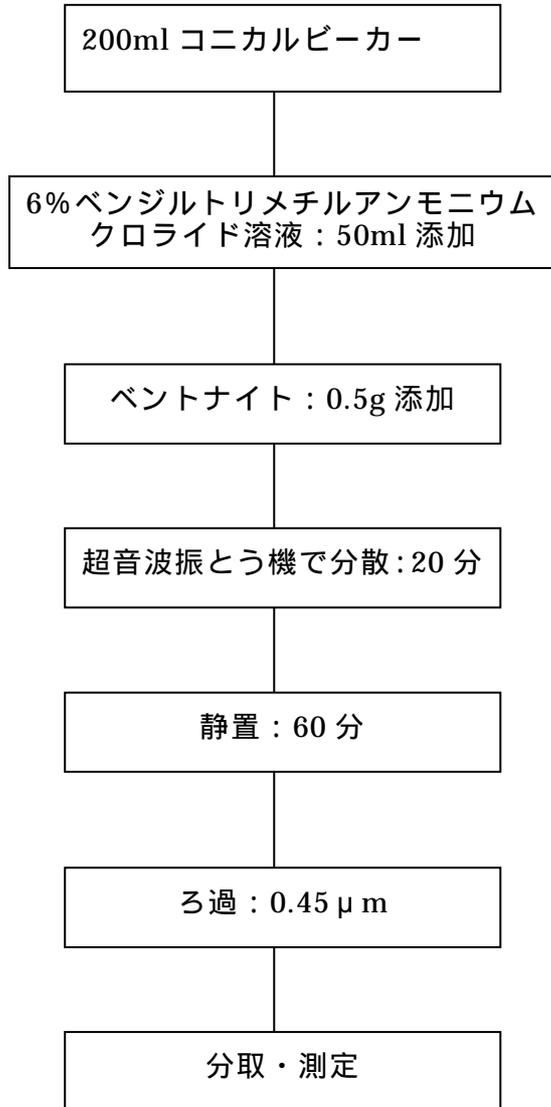
Ca イオンは、CW を通水した試料で増加しており、CW 通水によって Ca 型に変化したと考えられる。特に流入側で増加しており、通水液の影響が見られた。

K イオンは、AW を通水した試料で大きく増加しており、通水液中の K イオンの影響を受けているものと考えられた。

Mg イオンについては、通水の前後で大きな変化は見られなかった。

Si 及び Al は試料間によってバラツキが見られる。これは、分析試料に含まれるモンモリロナイトがアルカリで溶解して流出した Si や Al を含む非晶質の影響であると推測されるが明らかではない。

ベンジルトリメチルアンモニウム
クロライド溶液による抽出法



酢酸アンモニウム溶液による抽出法



図 2.29 浸出イオンの抽出方法のフロー

表 2.14 抽出方法による試薬の測定結果

試薬 (各 0.5g)	溶解度	抽出溶液	Na イオン 抽出率	Ca イオン 抽出率
CaCO ₃	ほぼ不溶	酢酸アンモニウム溶液	-	17%
		ヘンジルトリメチルアンモニウムクロライド溶液	-	0.5%
Ca(OH) ₂	水：0.14/100	酢酸アンモニウム溶液	-	103%
		ヘンジルトリメチルアンモニウムクロライド溶液	-	27%
CaCl ₂	水：55.9/100	酢酸アンモニウム溶液	-	139%
		ヘンジルトリメチルアンモニウムクロライド溶液	-	89%
NaNO ₃	水：73/100	酢酸アンモニウム溶液	94%	-
		ヘンジルトリメチルアンモニウムクロライド溶液	88%	-

表 2.15 酢酸アンモニウム抽出による浸出陽イオン測定結果

通水液	浸出陽イオン (meq / 100g)							NO ₃ ⁻ (meq / 100g)
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	計	Si	Al	
通水前クニゲルV 1	55.7	1.1	66.2	2.8	125.8	ND	ND	ND
DW AW AWN	56.0	7.5	73.1	2.8	139.3	8.9	1.9	ND
DW AWN	55.6	6.1	70.3	2.4	134.4	14.0	0.3	ND
DW	53.7	4.3	52.1	3.6	113.7	ND	ND	ND
CW - 1 流入側 4 mm 厚	46.5	3.2	63.3	2.1	115.1	ND	2.4	ND
CW - 2 流出側 6 mm 厚	48.9	3.4	71.1	2.3	125.7	3.9	2.8	ND
CW 流入側 4 mm 厚	60.8	2.5	63.3	2.0	128.6	ND	ND	ND
AW - 1 流入側 5 mm 厚	51.7	17.3	65.2	2.1	136.3	ND	1.9	ND
AW - 2 流出側 5 mm 厚	47.4	18.0	59.8	2.1	127.2	1.5	2.3	ND
AW 流入側 8 mm 厚	45.5	18.3	53.9	1.9	119.7	ND	1.2	ND
AWN	66.1	5.4	68.8	2.1	142.4	17.6	ND	ND
AWN	61.7	8.1	62.6	2.4	134.8	14.0	ND	ND
AWN DW AWN	62.0	4.9	73.9	2.1	142.9	15.1	ND	ND

ND:定量限界以下(定量下限界値は表 1.5 を参照)

表 2.16 ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド抽出による
浸出陽イオン測定結果

通水液	浸出陽イオン (meq / 100g)				
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	計
通水前クニゲル V 1	70.7	1.1	13.2	0.9	85.9
DW AW AWN	59.1	5.6	10.5	0.2	75.4
DW AWN	62.4	4.0	10.6	0.1	77.1
DW	38.0	8.2	18.6	1.5	66.3
CW - 1 流入側 4 mm 厚	41.7	1.1	33.1	0.9	76.8
CW - 2 流出側 6 mm 厚	37.5	1.1	29.0	0.9	68.6
CW 流入側 4 mm 厚	47.6	1.5	36.7	0.9	86.6
AW - 1 流入側 5 mm 厚	31.3	14.3	12.0	0.3	57.9
AW - 2 流出側 5 mm 厚	37.9	17.1	11.8	0.3	67.1
AW 流入側 8 mm 厚	30.6	14.7	13.4	0.5	59.2
AWN	72.9	7.1	14.1	ND	94.1
AWN	62.1	5.6	10.3	0.1	78.0
AWN DW AWN	75.2	6.6	14.2	ND	96.0

ND:定量限界以下(定量下限界値は表 1.5 を参照)

(iv) SEM 観察

クニゲル V1 の SEM 観察結果を写真 2.3 に、透水試験を完了した試料の SEM 観察結果を写真 2.4～15 に示す。

分析試料のうち、通水量が設定流量に到達しなかった試験区の試料については、メチレンブルー吸着量測定を試料と同様とした。

通水前の試料と比較すると、DW のみを通水した試料では差がないが、CW、AW 及び AWN を通水した各試料では表面の微細化が進行しており、アルカリによる試料の溶解があったと考えられた。

CW 通水試料および AW 通水試料で、流入側と流出側に区分した試料の観察を実施したが、SEM 観察で明らかな差は認められなかった。

また、全試料において、ベントナイト以外の未知の鉱物と考えられる結晶は観察されなかった。

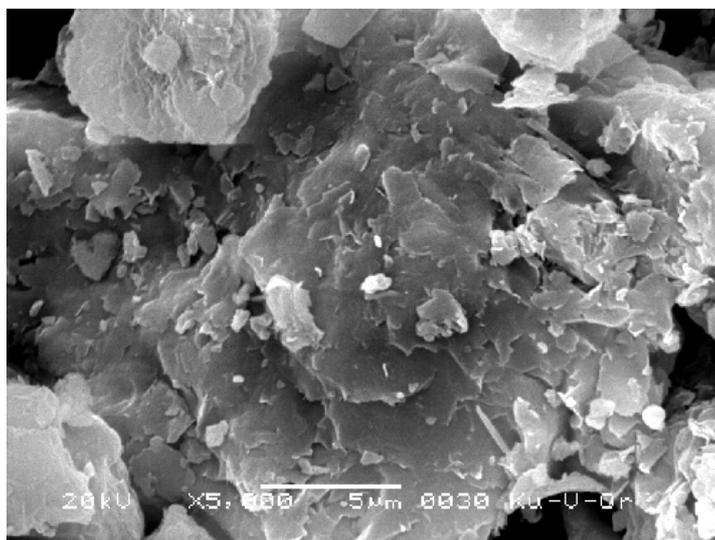


写真 2.3 クニゲル V1 (通水前)

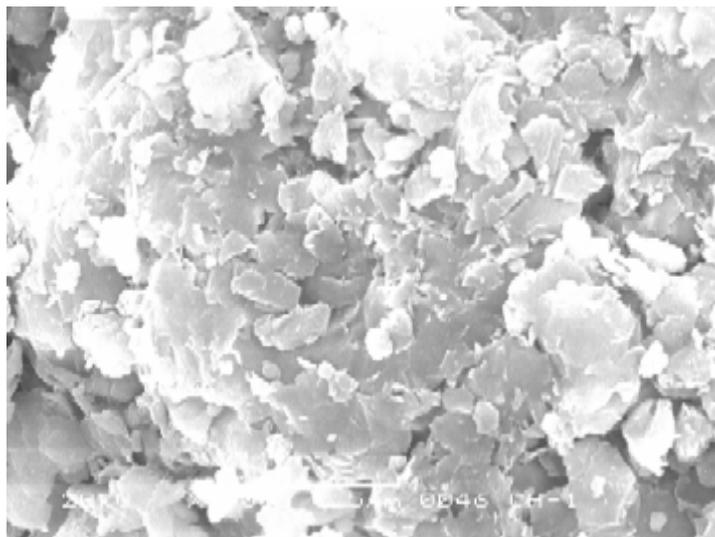


写真 2.4 通水液：DW AW AWN 通水後

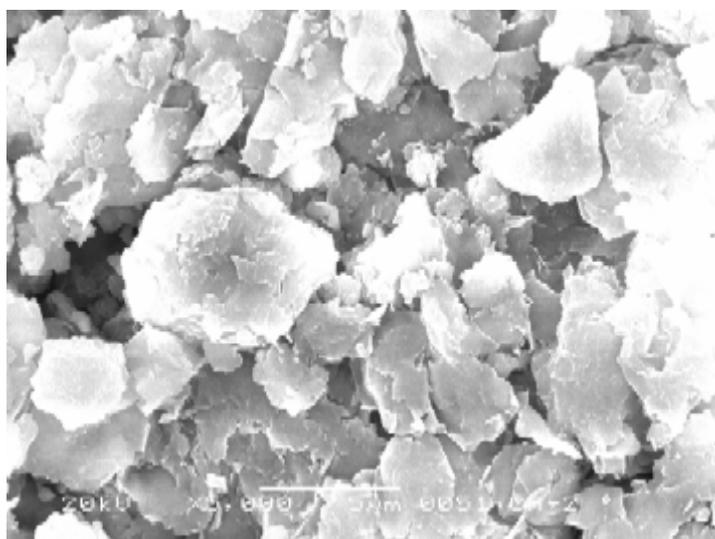


写真 2.5 通水液：DW AWN 通水後

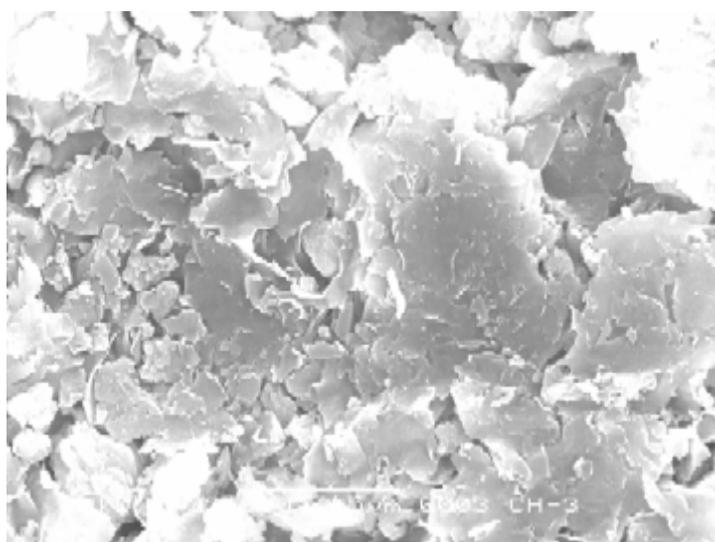


写真 2.6 通水液：DW 通水後

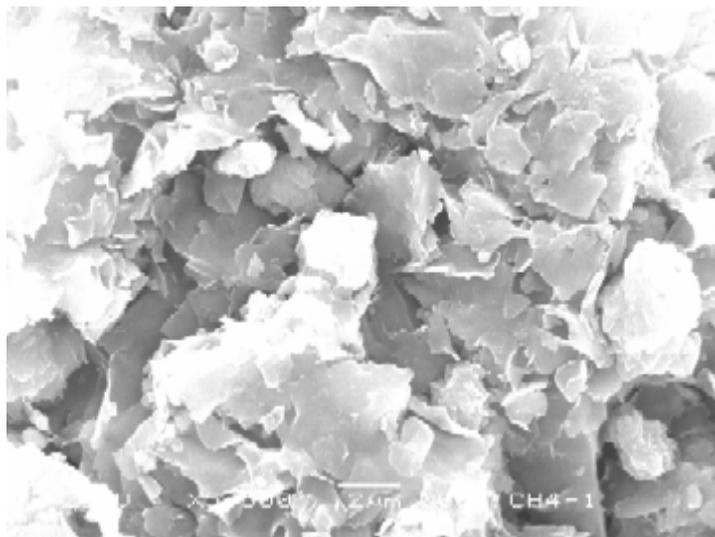


写真 2.7 通水液：CW 通水後（流入側 4mm 厚）

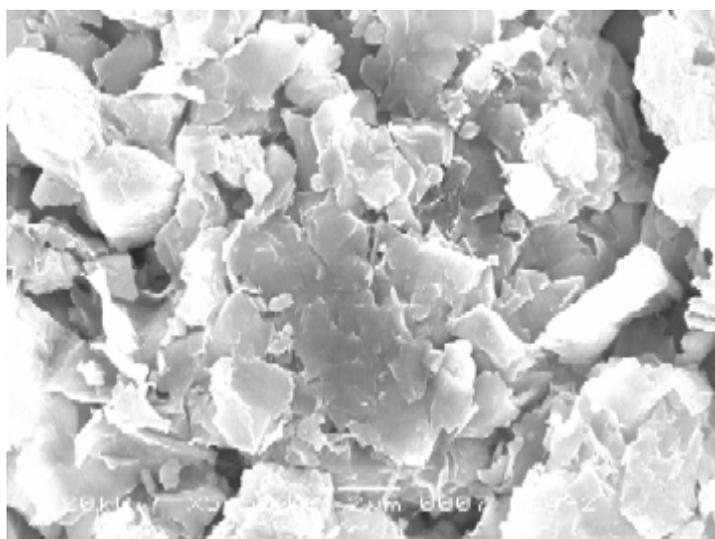


写真 2.8 通水液：CW 通水後（流出側 6mm 厚）

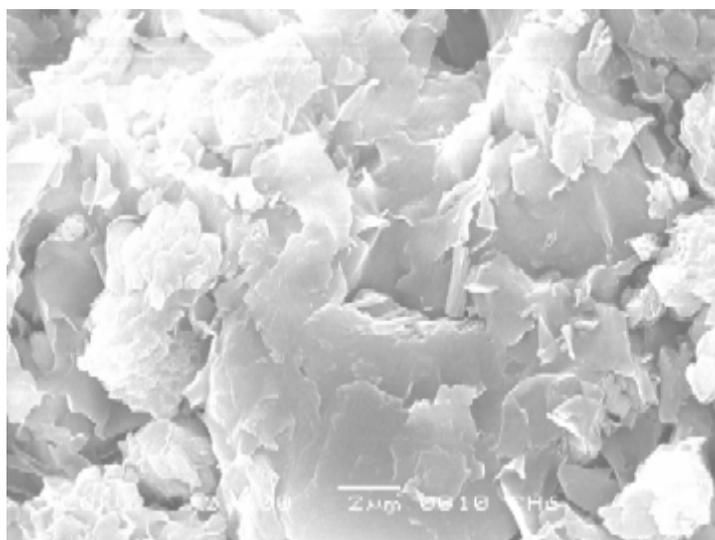


写真 2.9 通水液：CW 通水後（流入側 4mm 厚）

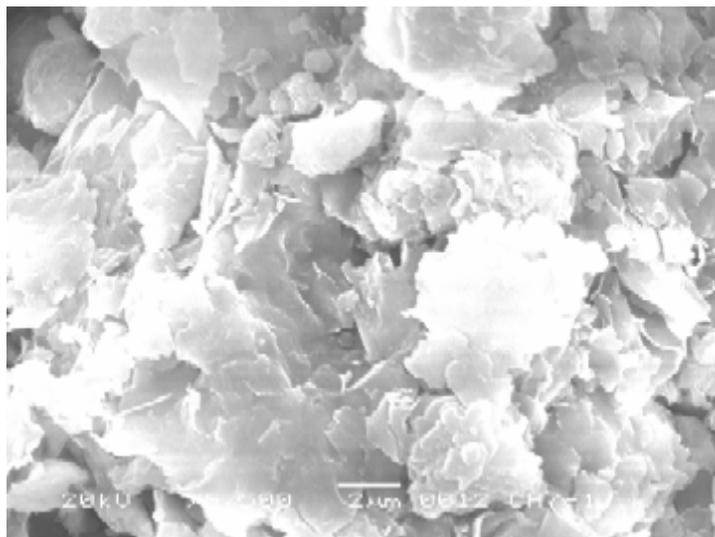


写真 2.10 通水液：AW 通水後（流入側 5mm 厚）

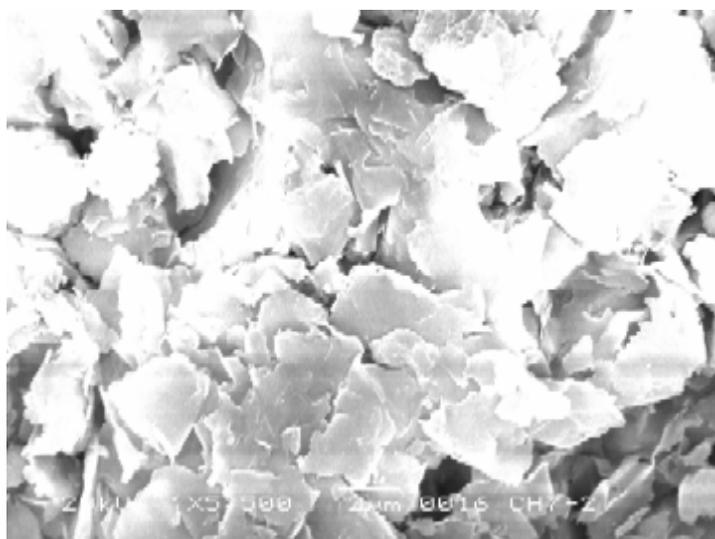


写真 2.11 通水液：AW 通水後（流出側 5mm 厚）

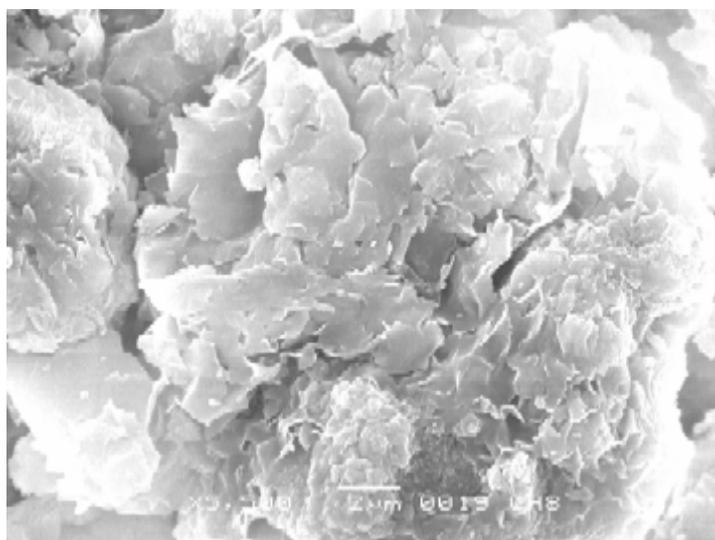


写真 2.12 通水液：AW 通水後（流入側 8mm 厚）

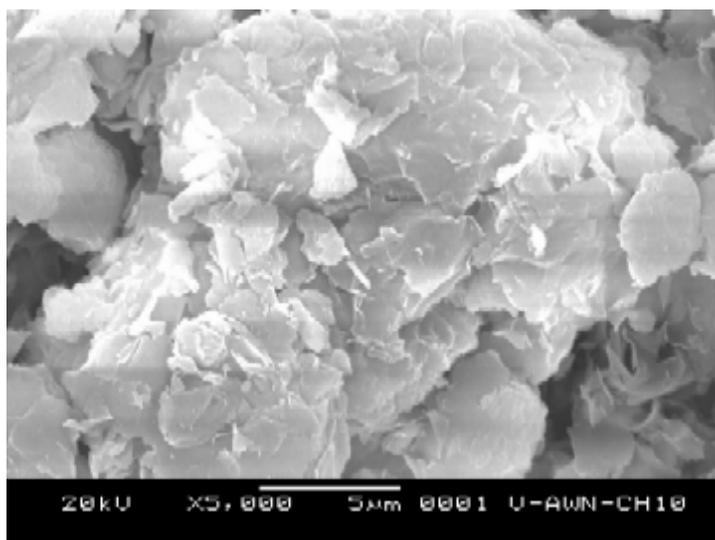


写真 2.13 通水液：AWN 通水後

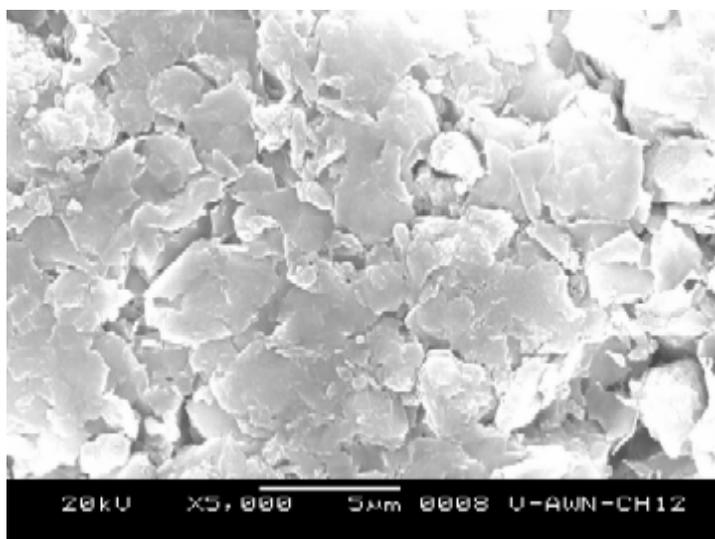


写真 2.14 通水液：AWN 通水後

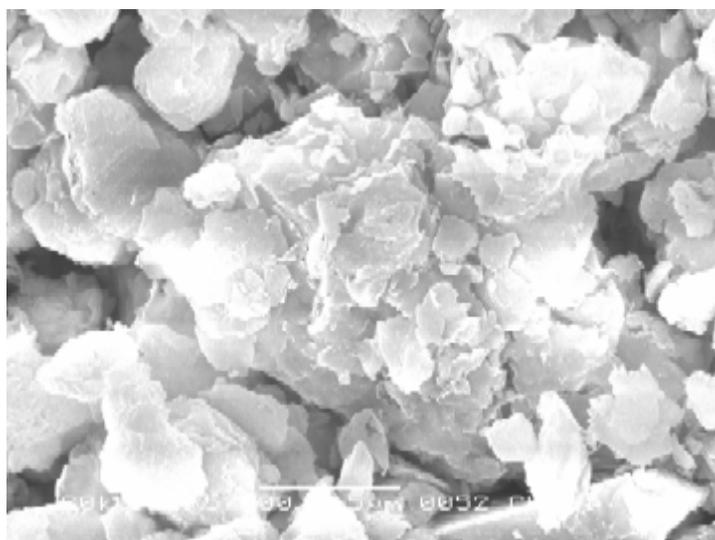


写真 2.15 通水液：AWN DW AWN 通水後

(v) X線回折

クニゲル V1 および透水試験を完了した試料の X 線回折分析結果を表 2.17 に、X 線回折チャートを図 2.30～42 にそれぞれ示す。分析試料のうち、通水量が設定流量に到達しなかった試験区の試料については、メチレンブルー吸着量測定を試料と同様とした。

DW AW AWN と通水した試料は、モンモリロナイトの回折強度が低下しており、AW や AWN の強アルカリによって溶解したものと考えられるが、DW AWN と通水した試料と比較するとモンモリロナイトの回折強度の低下が大きいことから、AWN よりアルカリの強い AW の影響が大きいものと判断できる。

CW を通水した試料は、モンモリロナイトの面間隔が 13\AA を超えており、ベントナイトが Na 型から Ca 型に変化したと判断された。特に、通水液量から通水液の流入側と流出側で区分した試料を比較すると、Ca 型への変化の程度が流入側で強くなっており、変化は流入側から徐々に生じていると考えられる。

AW を通水した試料は、モンモリロナイトの回折強度が通水前のクニゲル V1 の半分以上以下となっており、AW によってモンモリロナイトが溶解・消失したと考えられた。CW 通水試料と異なり、通水液の流入側と流出側で分析結果に差はなく、強アルカリの影響は通水液が通過する領域全体で受けていると考えられる。

AWN を通水した試料においても、モンモリロナイトの回折強度の低下が見られるが、その低下の程度は AW と比較して少なく、AWN の pH が AW よりも低いことによるものと考えられる。

全試料において新規鉱物や二次的に生成した鉱物は認められず、変質試験のような鉱物組成の変化は、常温での透水試験では短期間では生じないと判断される。

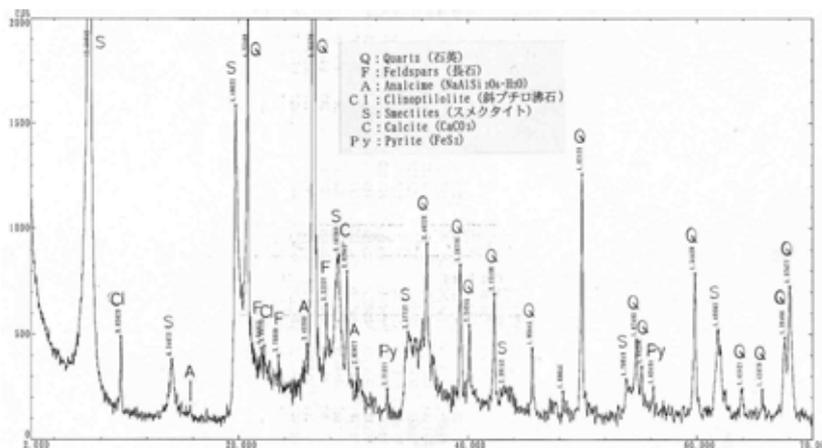


図 2.30 X線回折チャート：クニゲル V1

表 2.17 通水液組成を変化させた通水試験後のベントナイトのX線回折データ

試料	構成鉱物						
	S モンモリロナイト	Q 石英 3.3	F 長石 3.1	斜方沸石 9	A 方沸石 2.9	Py FeS ₂ 2.7	C CaCO ₃ 3.0
クニゲル V1	+++ 2950 12.5 Å	++++ 10210	+	±	±	±	+
DW AW AWN	+++ 1480 12.3 Å	+++++	++	+	±	±	++
DW AWN	+++ 2040 12.4 Å	+++++	+	+	±	±	++
DW	+++ 2480 12.9 Å	++++	+	+	±	±	+
CW - 1 流入側 4 mm 厚	+++ 1630 13.8 Å	++++	+	±	±	±	+
CW - 2 流出側 6 mm 厚	+++ 1540 13.2 Å	++++	+	+	±	±	++
CW 流入側 4 mm 厚	+++ 2090 13.7 Å	++++	+	±	-	±	+
AW - 1 流入側 5 mm 厚	+++ 1370 12.2 Å	++++	++	+	±	±	+
AW - 2 流出側 5 mm 厚	+++ 1320 12.3 Å	++++	+	+	±	±	+
AW 流入側 8 mm 厚	++++ 1330 12.3 Å	++++	+	+	±	±	+
AWN	+++ 1590 12.3 Å	++++	++	+	±	±	+
AWN	+++ 2090 12.5 Å	++++	+	±	±	±	++
AWN DW AWN	+++ 1710 12.5 Å	++++	++	±	±	±	+

数字は、各構成鉱物の回折強度(CPS)。回折強度の値から下記の5段階に判定した。

500未満：± 500～1000：+ 1000～2500：++ 2500～5000：+++ 5000以上：++++

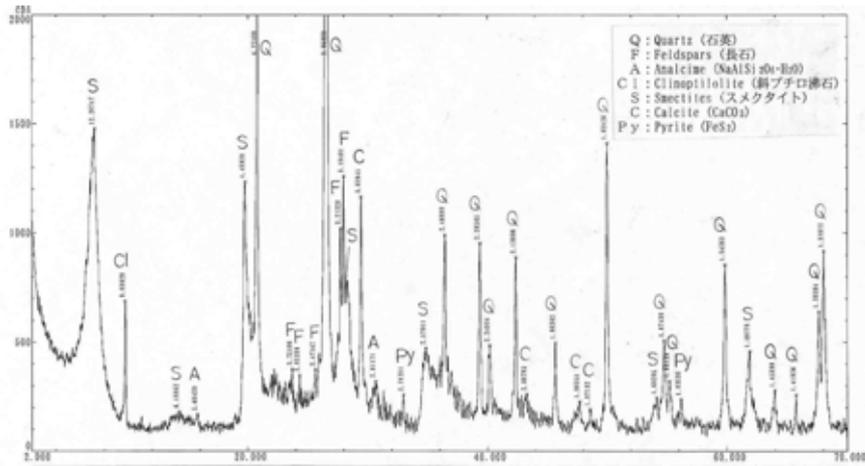


図 2.31 X線回折チャート：DW AW AWN 通水後

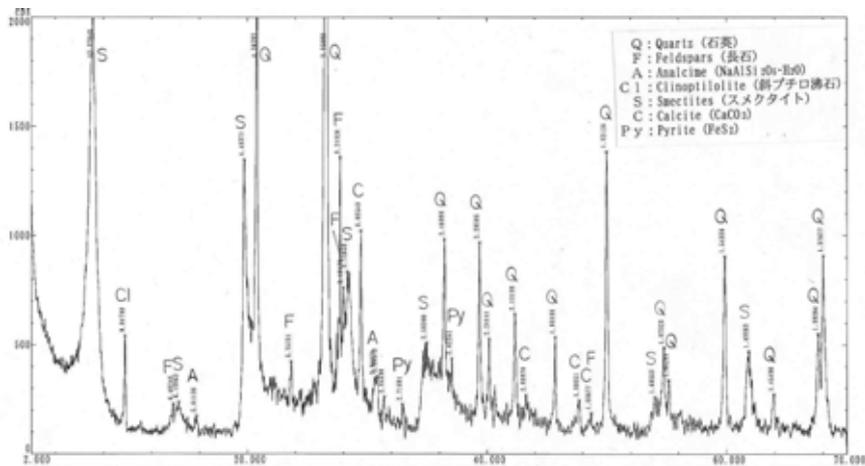


図 2.32 X線回折チャート：DW AWN 通水後

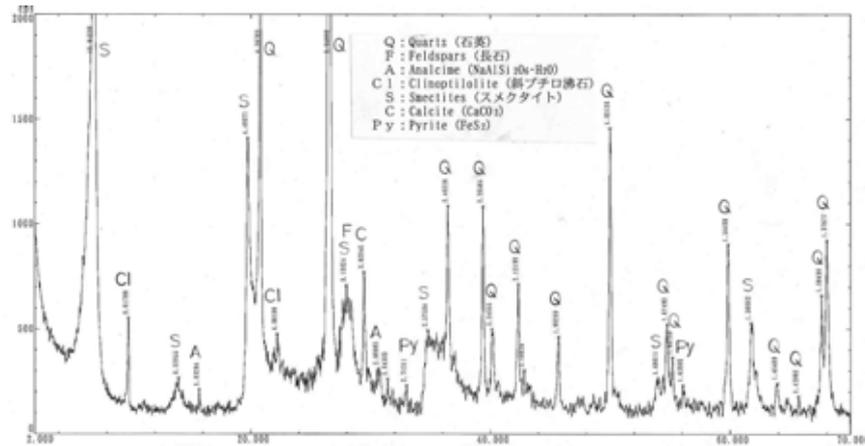


図 2.33 X線回折チャート：DW 通水後

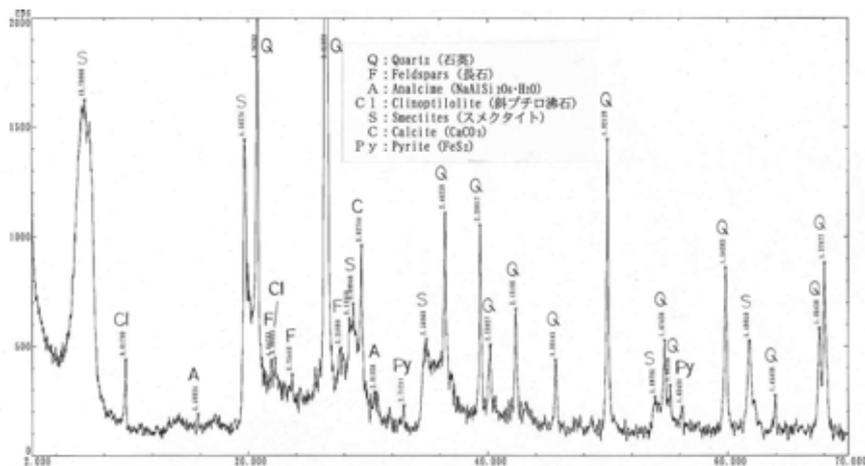


図 2.34 X線回折チャート：CW 通水後（流入側 4mm 厚）

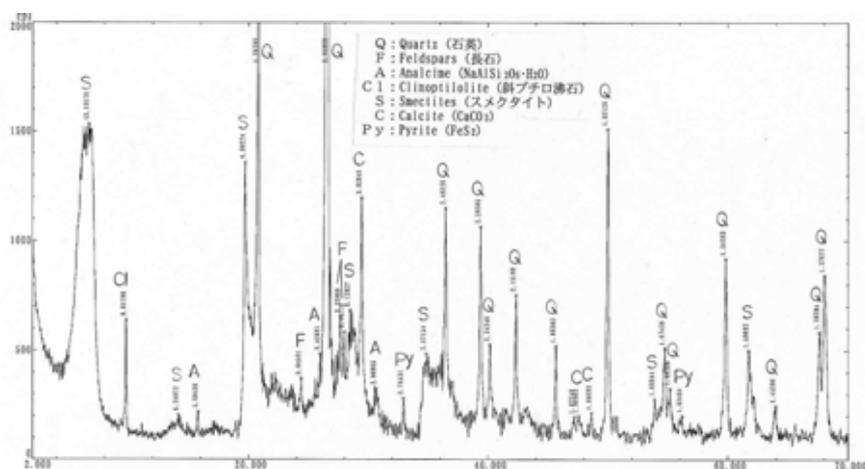


図 2.35 X線回折チャート：CW 通水後（流出側 6mm 厚）

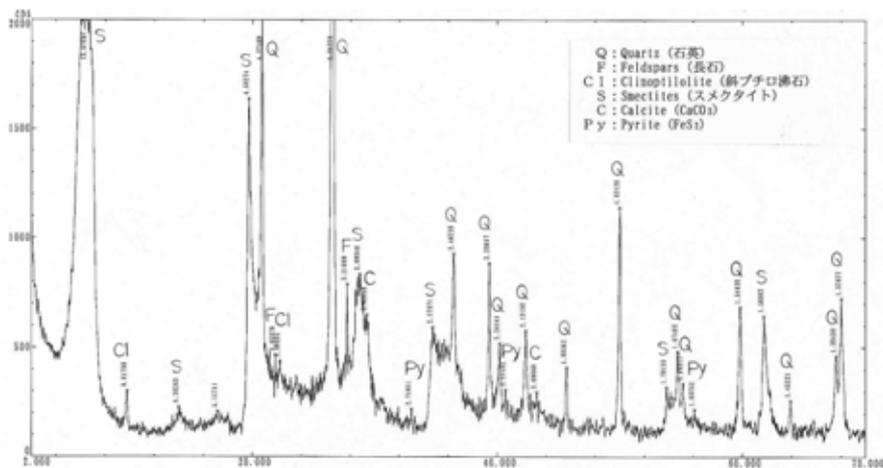


図 2.36 X線回折チャート：CW 通水後（流入側 4mm 厚）

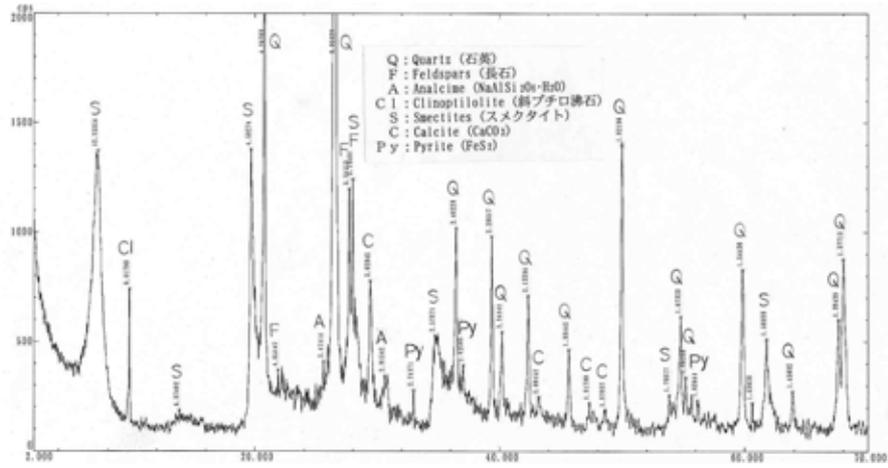


図 2.37 X線回折チャート：AW 通水後（流入側 5mm 厚）

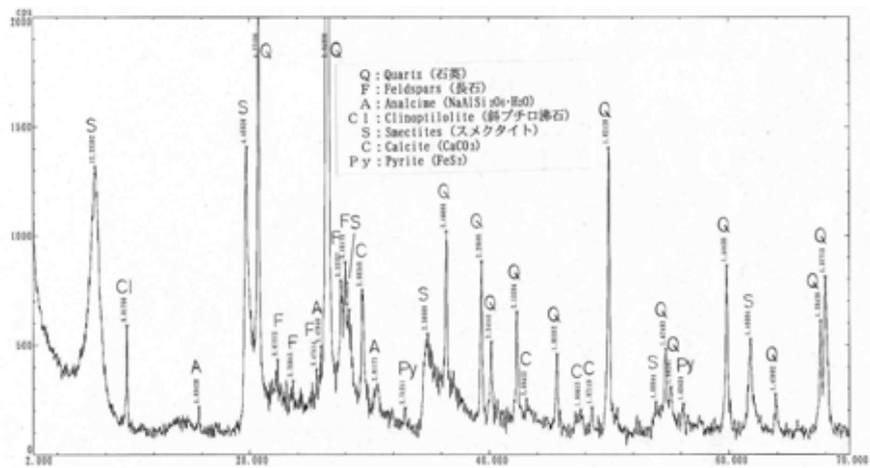


図 2.38 X線回折チャート：AW 通水後（流出側 5mm 厚）

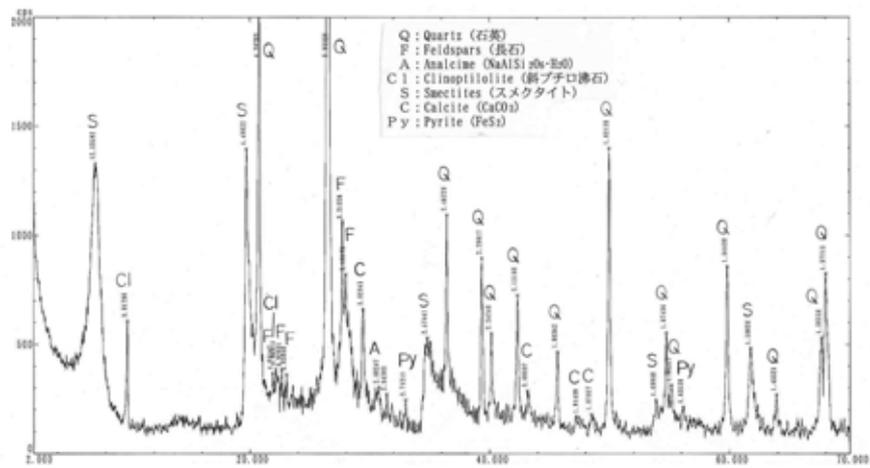


図 2.39 X線回折チャート：AW 通水後（流入側 8mm 厚）

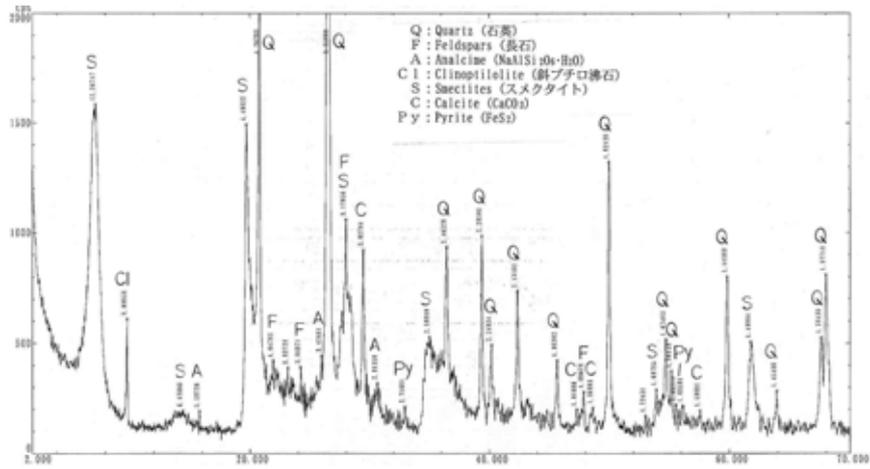


図 2.40 X線回折チャート：AWN 通水後

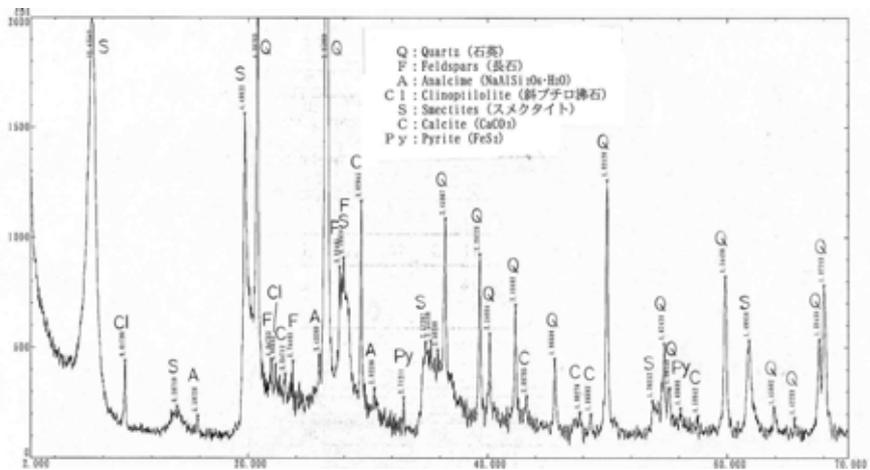


図 2.41 X線回折チャート：AWN 通水後

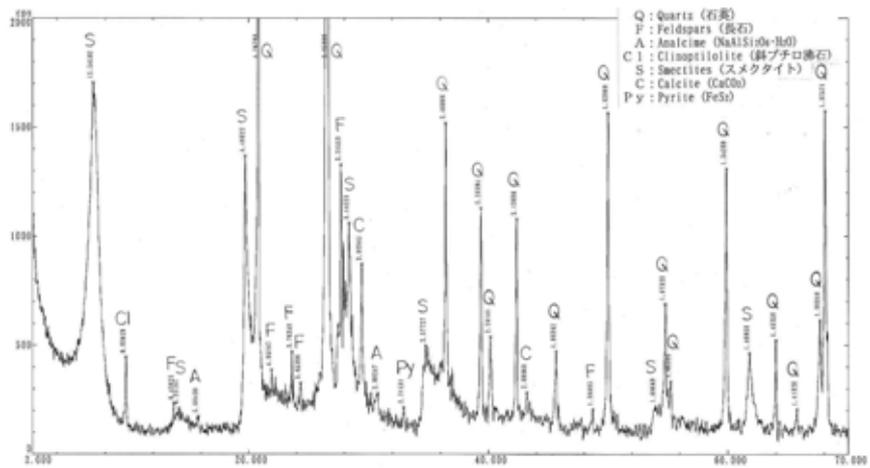


図 2.42 X線回折チャート：AWN DW AWN 通水後

(vi) 通水液中の各種イオン濃度

透水試験完了後の通過液の各種イオン濃度の測定結果を表 2.18 に示す。

複数種の通水液を使用した試験では、基本的には通水液種変更時に採取液も別試料としたが、採取液量が非常に少ない場合は分析が不可能であるため通水液種変更後も連続して採取した試料を分析に用いた。

通水液と通過液を比較すると、いずれの試料でも Ca イオン濃度が大きく減少しており、交換性陽イオンとしてベントナイトに取込まれたと推測される。

DW のみを通水した試料で通過液中に検出されたイオンは、クニゲル V 1 に含まれていた溶解性成分に由来するものと考えられ、特に Na イオンが多く含まれている。

通水液の pH の高さは $AW > AWN > CW$ の順であるが、通過液中の Si は各通水液の pH と同じ順で多くなっており、アルカリ性が強いほどベントナイトを溶解している。

なお、通水液に硝酸イオンを含まない、DW、CW、AW を通水した試料の通過液中に硝酸イオンが微量ながら検出された。クニゲル V 1 に含有されていたものか、透水試験時に 0.3 ~ 0.4MPa で液面を直接加圧していた窒素ガスが液中に溶解して何らかの要因で硝酸イオンに変化したものと考えられるが、明らかではない。

表 2.18 通過液の成分分析結果

通水液種		分析 流量 (ml)	pH	濃度(上段 : mg/L、下段 : mmol/L)						
				Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Si	Al	NO ₃ ⁻
DW AW AWN	DW AW	23.7	9.88	436 19	16 0.40	4.0 0.10	0.60 0.02	2.1 0.07	3.0 0.11	14 0.23
	AWN	24.0	11.84	6400 278	394 10	7.9 0.20	0.20 0.01	41 1.5	2.1 0.08	25000 403
DW AWN	DW AWN	506.4	12.47	55250 2403	2550 65	5.2 0.13	0.30 0.01	23 0.8	2.5 0.09	150000 2419
DW		36.8	9.04	850 37	8.4 0.21	5.6 0.14	0.60 0.02	ND	ND	2.1 0.03
CW		77.0	10.63	560 24	4.2 0.11	1.9 0.05	0.16 0.01	116 4.1	0.29 0.01	8.8 0.14
CW		72.4	10.16	520 23	3.7 0.10	1.8 0.04	0.12 0.005	106 3.8	0.29 0.01	8.6 0.14
AW		69.6	12.47	2350 102	318 8.1	0.62 0.02	0.06 0.002	582 21	0.48 0.02	10 0.16
AW		74.9	12.39	2250 98	304 7.8	0.68 0.02	0.06 0.002	547 19	0.35 0.01	12 0.19
AWN		293.3	12.46	61053 2656	2737 70	0.26 0.01	ND	205 7.30	0.72 0.03	190000 3064
AWN		327.8	12.46	62737 2729	2758 71	0.22 0.01	ND	200 7.12	2.8 0.10	180000 2903
AWN DW AWN	AWN	2289.8	12.53	72200 3140	3110 80	46 1.2	0.40 0.02	18 0.64	0.80 0.03	160000 2580
	DW	528.8	11.81	5900 257	223 5.7	12 0.30	0.70 0.03	ND	1.5 0.06	12000 194
	AWN	39.0	11.70	14650 637	920 24	13 0.32	0.20 0.01	10 0.34	1.7 0.06	49000 790
DW通水液		-	6.95	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CW通水液		-	13.05	ND	ND	880 22	ND	ND	ND	ND
AW通水液		-	13.20	1125 49	1670 43	188 4.7	ND	ND	ND	ND
AWN通水液		-	13.11	18750 816	1405 36	153 3.8	ND	ND	ND	160000 2580

ND : 定量限界以下 (定量下限値は表 1.5 を参照)

2.2 交換性陽イオンの変化

2.2.1 ベントナイトの交換性陽イオンの置換処理

(1) 使用材料

本試験で使用したベントナイトは、クニミネ工業社製の Na 型ベントナイト「クニゲル V1」である。

使用材料と薬品の一覧を表 2.19 に示す。

表 2.19 使用材料と薬品の一覧

	仕 様	備 考
ベントナイト	Na 型ベントナイト	クニミネ工業社製 クニゲル V1
Ca(OH) ₂ 溶液 (飽和)	特級試薬	脱気した脱イオン水に試薬を溶解
NaOH 溶液 (1M)	〃	〃
KOH 溶液 (1M)	〃	〃
NaNO ₃	〃	〃

(2) 置換処理ケース

化学性状の異なる 3 種類の溶液を用いて交換性陽イオン置換処理を実施した。置換処理溶液の詳細を表 2.20 に示す。

表 2.20 陽イオン置換処理に使用する溶液

液 種	内 容	使用薬剤
CW	pH12.5 の高アルカリ溶液	Ca(OH) ₂
AW	pH13.2 の高アルカリ溶液	Ca(OH) ₂ 、NaOH、KOH
AWN	AW に硝酸ナトリウムを 3mol/L の割合で添加した溶液	Ca(OH) ₂ 、NaOH、KOH、NaNO ₃

(3) 分析装置と分析条件

交換性陽イオンの置換処理で使用した分析装置と分析条件を表 2.21 に示す。

表 2.21 分析装置と条件

分析方法	装置	条件	
X線回折	理学 RINT 1500W 18KW 縦型 対陰極 X線回折装置	粉末法 (不定方位) 管球 : CuK 電圧 : 40KV スリット : 1/2° - 1/2°、0.15m/m-0.45m/m スキャン速度 : 2°/min	
熱分析	(株)マクサイエンス DTA-TG 分析装置 2000 型	Ref : Al ₂ O ₃ 熱伝対 : PR 昇温速度 : 10deg/min 試料 : 10 ~ 30mg (ヒミ知)	
走査型電子顕微鏡	日本電子 JSM-5600	加速電圧 : 15 ~ 20KV 倍率 : 150 ~ 15000 倍 蒸着方法 : 金蒸着	
メチレンブルー 吸着量	-	1/100M メチレンブルー-滴定法 (試料を超音波で水中に分散させて滴定)	
化学分析 (原子吸光法)	日立 偏光ゼーマン 分光光度計 Z 6000	定量下限値	Na : 0.05 mg/L Mg : 0.03 mg/L K : 0.05 mg/L Al : 0.10 mg/L Ca : 0.03 mg/L Si : 0.15 mg/L
化学分析 (イオンクロマトグラフ法)		定量下限値	NO ₃ ⁻ : 0.1 mg/L

(4) 交換性陽イオン置換処理

交換性陽イオン置換処理は、図 2.43 に示すフローの要領で実施した。なお、同図には、試験項目も併記している。

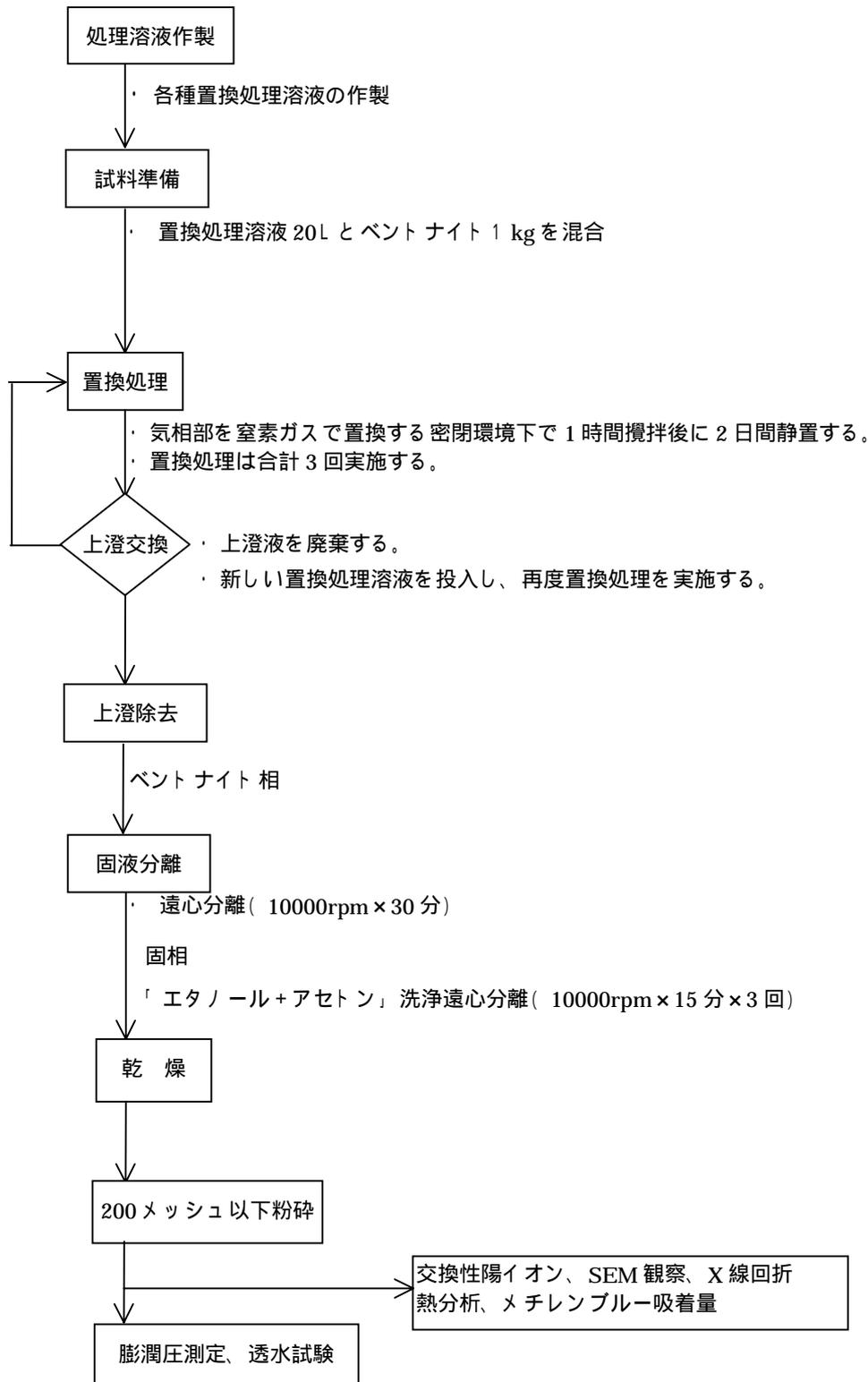


図 2.43 交換性陽イオン置換処理フロー

(i) 交換性陽イオン置換処理溶液の作製

交換性陽イオン置換処理溶液は、下記の方法で作製した。作製した溶液の濃度を表 2.22 に示す。

CW：20 L のポリエチレン容器に、窒素ガスによる脱気を十分に行った脱イオン水 15 L を入れ、Ca(OH)₂ を添加し、十分に攪拌機で攪拌して飽和懸濁液を作成する。10 分間の攪拌の後、2 時間静置して、上澄液を別の 20 L ポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取する。必要に応じて NaOH と KOH を等量混合した溶液を添加混合し、pH12.5 に調整する。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部は窒素ガスで置換し続ける。

AW：20 L のポリエチレン容器に、DW15 L を入れ、Ca(OH)₂ を添加し、十分に攪拌機で攪拌して飽和懸濁液を作成する。10 分間の攪拌の後、2 時間静置して、上澄液を別の 20 L ポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取する。NaOH と KOH を等量混合した溶液を添加混合し、pH13.2 に調整する。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部は窒素ガスで置換し続ける。

AWN：AW15L を 20 L のポリエチレン容器に入れ、窒素ガスにより十分に脱気したのち NaNO₃ を添加し、十分に攪拌機で攪拌して NaNO₃ 濃度が 3mol / L の溶液を作成する。10 分間の攪拌の後、2 時間静置して、上澄液を別の 20 L ポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取する。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部は窒素ガスで置換し続ける。

表 2.22 置換処理溶液の濃度

溶液	濃度 (上段 : mg/L、下段 : mmol/L)							pH
	Na	K	Ca	Mg	Al	Si	NO ₃ -	
C W	0.2	ND	935	ND	ND	ND	ND	12.78
	0.01	ND	23.3	ND	ND	ND	ND	
A W	1308	2025	225	ND	ND	ND	ND	13.20
	56.9	51.8	5.5	ND	ND	ND	ND	
A W N	53750	2060	207	ND	ND	ND	178000	12.93
	2338	52.7	5.2	ND	ND	ND	2871	

ND：定量限界以下（定量下限値は表 2.21 を参照）

(ii) 置換処理方法

交換性陽イオンの置換処理は以下の方法で実施した。

各置換処理溶液 10L とベントナイト 500g を、攪拌機で 1 時間攪拌後に 2 日間静置する。上澄み液を捨て、新たに置換処理溶液を補充してから再度攪拌・静置する。上澄液の交換数は 2 回とする。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部は窒素ガスで置換し続ける。上澄み液を除去した懸濁液を遠心分離し、固液分離・洗浄を行い処理済ベントナイトを回収する。乾燥したベントナイトを 200 メッシュ以下に粉碎したものを膨潤圧の測定及び透水試験に使用する。

(iii) 置換処理後の試料分析

置換処理を行った試料について下記の項目の分析を実施し、品質の確認を行った。

- ・ X線回折分析
- ・ SEM 観察
- ・ 熱分析
- ・ 陽イオン交換容量
- ・ 浸出イオン濃度：Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NO₃⁻
- ・ メチレンブルー吸着量

(5) 分析結果

(i) X線回折

交換性陽イオン置換処理した試料のX線回折分析による鉱物の同定結果を表 2.23 に示す。また、既往の試験 1)における置換処理試料の結果も併記する。

置換液 CW による交換性陽イオンの置換処理を行った試料は、モンモリロナイトの 001 面間隔が 12.5 Å から 15.3Å に移行しており、交換性陽イオンの組成が Na 型から Ca 型に変化したことを表している。

置換液 AW による交換性陽イオンの置換処理を行った試料は、モンモリロナイトの 001 面間隔は移行しなかったが、その強度は大きく減少しており、高アルカリによるモンモリロナイトの溶解があったことを表している。

置換液 AWN による交換性陽イオンの置換処理を行った試料についても、モンモリロナイトの 001 面間隔は移行しなかったが、その強度は減少しており、高アルカリによるモンモリロナイトの溶解があったことを表している。

なお、いずれの試料についても置換処理における新規鉱物の生成は確認されなかった。

既往の試験における置換処理試料の結果と比較すると、CW による置換処理試料でモンモリロナイトの 001 面間隔がやや異なることと、AW 及び AWN による置換処理試料で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークが発現しなかったことが違いであるが、全体的にほぼ同じ組成の試料となっている。

表 2.23 陽イオン置換処理実施後のベントナイトのX線回折データ

試料	構成鉱物						
	S モンモリロナイト	Q 石英 3.3	F 長石 3.1	Cl 斜方沸石 9	A 方沸石 2.9	Py FeS ₂ 2.7	C CaCO ₃ 3.0
クニゲルV 1	+++ 2950 12.5 Å	++++ 10210	+	± 490	± 340	± 240	+
CW による置換処理試料	+++ 4520 15.3 Å	++++ 9500	+	± 410	± 320	± 260	++ 1100
AW による置換処理試料	++ 1250 12.3Å	++++ 9860	+	± 590	± 310	-	+
AWN による置換処理試料	++ 2560 12.5 Å	++++ 10890	+	+	± 370	± 220	++ 1040
参考：既往の試験における測定結果							
CW による置換処理試料	+++ 2640 13.8 Å	++++ 8980	± 460	± 300	± 180	± 260	++ 660
AW による置換処理試料	++ 1030 12.0Å	++++ 7780	+	± 320	-	-	+
AWN による置換処理試料	++ 1480 12.0 Å	++++ 9260	+	+	-	± 200	++ 1010

数字は、各構成鉱物の回折強度(CPS)。回折強度の値から下記の5段階に判定した。

500未満：± 500～1000：+ 1000～2500：++ 2500～5000：+++ 5000以上：++++

既往の試験において、AW及びAWNで置換処理した試料については表以外にCa(OH)₂の回折ピークが発現した。(回折強度：AW；940、AWN；450)

(ii) 電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察結果として、未処理試料および交換性陽イオンの置換処理を行った試料の SEM 写真を写真 2.16 ~ 2.19 に示す。

置換処理後の試料では、X 線分析の結果と同じように、新規鉱物と考えられる鉱物は見られず、ベントナイト特有の薄くのりがはがれたような状態が確認された。未処理試料との比較では、ベントナイトがやや微細化しているが、変質試験で得られたような状態にはなっていない。

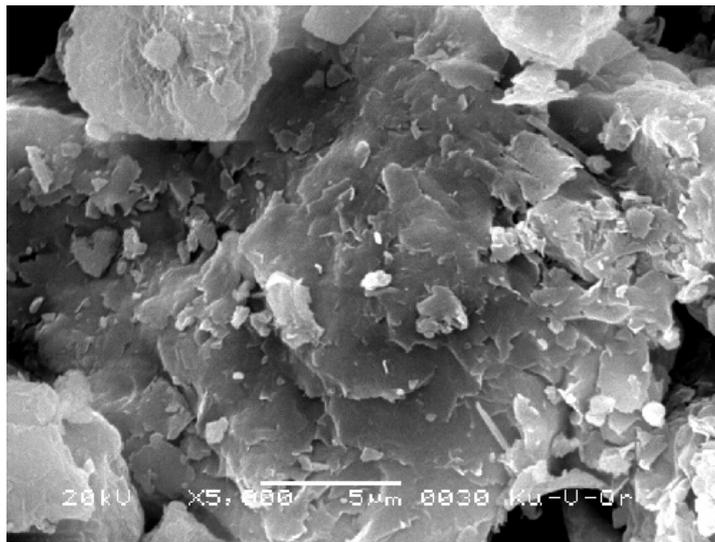


写真 2.16 未処理試料の SEM 写真 (クニゲル V1 未処理)

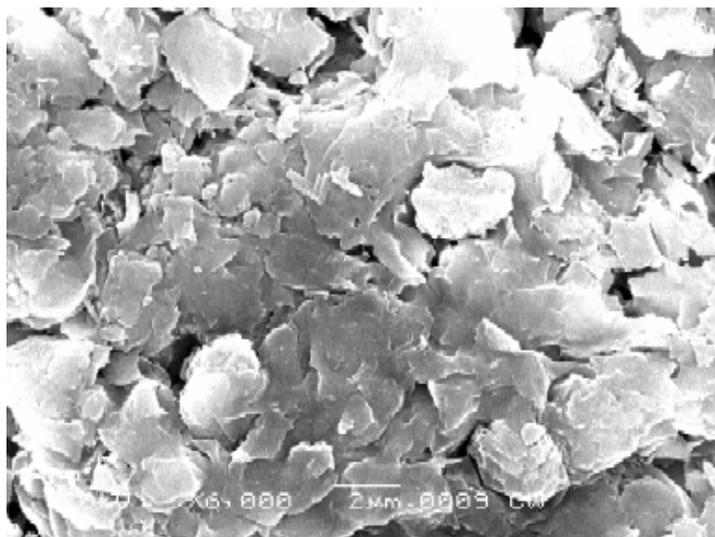


写真 2.17 陽イオン置換処理試料の SEM 写真 (処理液 : CW)

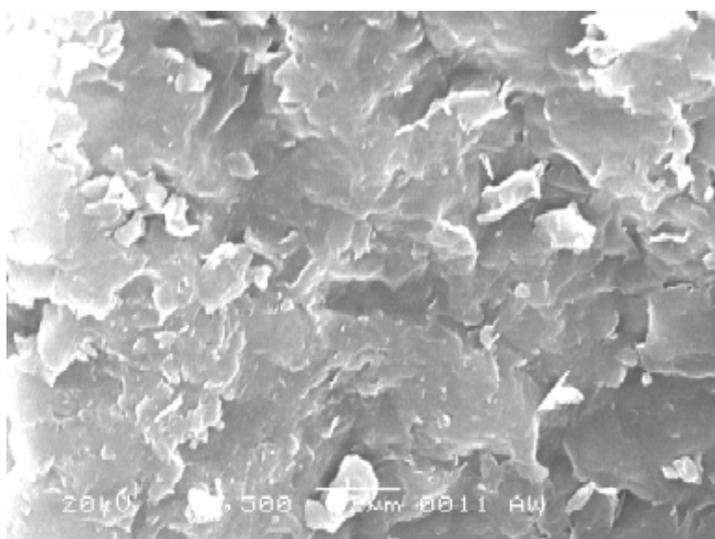


写真 2.18 陽イオン置換処理試料の SEM 写真 (処理液 : AW)

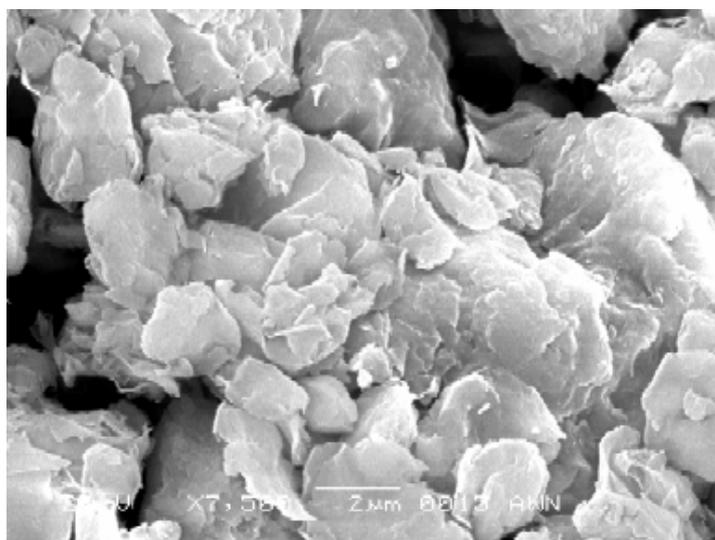


写真 2.19 陽イオン置換処理試料の SEM 写真 (処理液 : AWN)

(iii) 熱分析

熱分析試験の結果として、陽イオン置換処理液種ごとの DTA 曲線を図 2.44 に示し、TG (熱質量変化) 曲線から求めた各温度範囲の 110 乾燥質量に対する質量減少率 (%) を表 2.24 に示す (110 乾燥質量は、室温から 110 までの質量減少量を湿潤質量から差し引いた値とした)。

CW、AW、AWN による交換性陽イオン置換処理試料では、120 付近に現れるモンモリロナイトの層間水の脱水による吸熱ピークは、高アルカリ溶液である AW での処理試料のみが小さくなっていったが、700~800 付近のモンモリロナイトの結晶水の脱水によるピークは交換処理溶液の pH の高い順に小さくなっており、X 線回折の結果と同じく、示差熱分析結果でもモンモリロナイトの高アルカリによる低減があったものと考えられる。

変質試験で認められたような AWN による交換試料の NaNO_3 によるピークは確認されず、短期間の処理では NaNO_3 の析出や吸着の影響はほとんどなかったと考えられる。

110~1000 の質量減少量を未処理試料と比較すると、CW で置換処理した試料は増加したが、AW、AWN で置換処理した試料は大きな変化はなく、X 線回折の結果と同様、モンモリロナイト以外の鉱物の生成は無かったと考えられる。CW で置換処理した試料の質量減少量の増加については、110~250 の質量減少量のみの影響である。これは、モンモリロナイトの交換陽イオン組成が Ca (or Mg) 支配型である場合に認められる特徴で、110 付近と 200 付近で層間水が脱水するもので、 Na (or K) 支配型では 200 付近の脱水は生じない。

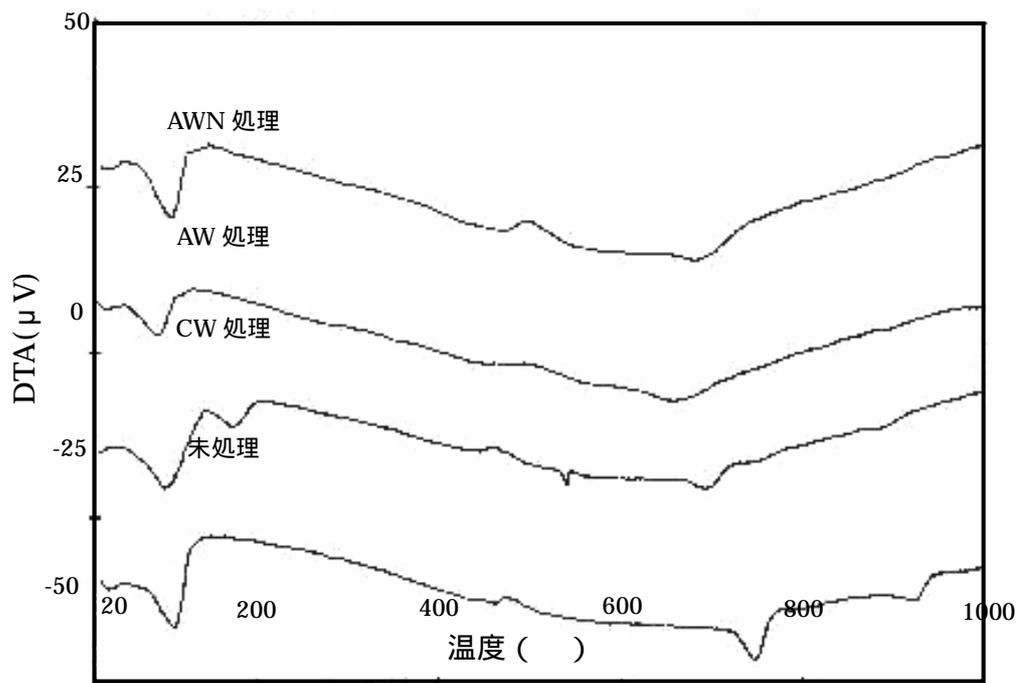


図 2.44 陽イオン置換処理した試料の DTA 曲線

表 2.24 温度範囲ごとの重量減少率

(110 乾燥質量*に対する比率)

置換処理溶液	常温 ~ 110	110 ~ 250	250 ~ 500	500 ~ 約 800	約 800 ~ 1000	合計 (%)	110 ~ 1000 合計
未処理試料	6.2	0.7	0.4	2.7	2.0	12.0	5.8
CW	7.4	3.9	0.7	3.9	0.4	16.3	8.9
AW	3.5	0.6	0.5	4.2	0.0	8.8	5.3
AWN	5.4	0.7	0.6	3.9	0.0	10.6	5.2

*110 までの質量減少量を湿潤質量から差し引いた値とした。

(iv) 陽イオン交換容量

未処理のクニゲルV 1 および各種溶液で置換処理を実施した試料の陽イオン交換容量測定結果を表 2.25 に示す。

置換処理を実施した試料の陽イオン交換容量は、液種に関わらず減少しており、減少量は置換処理液種 AW > AWN > CW の順であった。これは置換処理液の pH の順序と等しいことから、陽イオン交換容量の減少は、X線回折でも確認された高アルカリによるモンモリロナイトの減少によるものと考えられた。

表 2.25 陽イオン交換容量測定結果

置換処理液種	陽イオン交換容量 (meq/100g)	未処理試料との差 (meq/100g)
未処理	73.0	-
CW	71.5	1.5
AW	66.9	6.1
AWN	68.1	4.9

(v) 浸出イオンの分析

浸出陽イオンの抽出法は、酢酸アンモニウム 1 M 溶液による攪拌直接抽出と、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド 6% 溶液による超音波分散浸漬直接抽出の 2 種類を用いた。

2 種類の抽出法により実施した、置換処理試料の交換性陽イオンを含む浸出陽イオン濃度の分析結果を表 2.26 に示す。

酢酸アンモニウムによる抽出では、置換処理により浸出陽イオン濃度は大幅に増加した。特に Ca については置換処理溶液の種類に関係なく増加しているが、ベントナイトの陽イオン交換容量が増加するとは考えにくいため、大幅に増加した Ca は交換性陽イオンとしてベントナイトに取込まれたもの以外に、ベントナイトに吸着しているものも含まれていると判断できる。

ベンジルトリメチルアンモニウムクロライドによる抽出では、置換処理試料の浸出陽イオン濃度の合計値は未処理の試料と比較しても大きな変化はなく、陽イオン交換容量に近い値が得られた。特に酢酸アンモニウムでの抽出でいずれの置換処理試料でも大きく増加した Ca 濃度は、CW で処理した試料以外は増加しておらず、この抽出方法ではベントナイトに吸着している難水溶性 Ca 塩に起因するイオン濃度の影響は少ないと考えられた。

Ca 以外の陽イオン量は、いずれの抽出法によっても置換処理溶液の種類によって増減しており、AW による置換処理では K が、AWN による置換処理では Na がそれぞれ増加しており、陽イオン組成の主体となっている。

X 線分析の結果では、CW で置換処理した試料が Na 型から Ca 型に変化したことがモンモリロナイトの 001 面間隔で判明したこと以外は交換性陽イオンに関する大きな特徴は見られなかったが、浸出陽イオンの分析結果から AW による置換処理では Na 型から K 支配型に変化し、AWN による置換処理では Na 型のままであると考えられた。

表 2.26 浸出陽イオン測定結果

測定方法・置換液		項目	浸出陽イオン (meq / 100g)					NO ₃ - (meq / 100g)
			Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	計	
酢酸アンモニウム による抽出法	クニゲルV 1 (無処理)	55.7	1.1	66.2	2.8	125.8	ND	
	CW	4.3	0.8	232	5.8	243.1	ND	
	AW	18.5	42.5	110	5.6	177.1	ND	
	AWN	75.9	4.1	96.0	6.3	182.3	2.5	
	H13-CW	3.9	0.7	177.5	2.4	184.5	-	
	H13-AW	5.0	49.8	210.4	2.0	267.2	-	
	H13-AWN	62.0	5.5	150.0	2.5	220.0	16	
ベンジルトリメチル アンモニウムクロライド による抽出法	クニゲルV 1 (無処理)	70.7	1.1	13.2	0.9	85.9	-	
	CW	5.1	1.0	83.6	0.3	89.9	-	
	AW	27.9	51.4	9.5	0.1	89.0	-	
	AWN	81.9	3.7	6.8	0.1	92.5	-	

ND : 定量限界以下 (定量下限値は表 2.21 を参照)

(vi) メチレンブルー吸着量

メチレンブルー吸着量試験の結果を表 2.27 に示す。表中のメチレンブルー吸着量比は、未処理試料のメチレンブルー吸着量を 100 とした場合の比率である。

置換処理した試料ではいずれも吸着量が減少した。X 線回折の結果などでは高アルカリによる溶解・変質の影響があったと考えられたが、置換処理液の pH の高低と吸着量の減少量の関係は認められなかった。

表 2.27 メチレンブルー吸着量試験の結果

試 料		メチレンブルー吸着量 (meq/g)	メチレンブルー吸着量比 (%)
クニゲル V 1		0.607	100
置換処理 試料	CW	0.533	88
	AW	0.550	91
	AWN	0.532	88
	H13-CW	0.437	83 *
	H13-AW	0.350	66 *
	H13-AWN	0.415	79 *

* : 既往の試験 1)の測定結果における吸着量比は、当時のクニゲル V 1 測定結果に対する比率。

2.2.2 膨潤圧の測定

(1) 使用材料

本試験で使用したベントナイトは、クニミネ工業社製 Na 型ベントナイト「クニゲルV1」を陽イオン交換処理したベントナイトである。

使用材料と薬品の一覧を表 2.28 に示す。

表 2.28 使用材料

	仕 様	備 考
ベントナイト	陽イオン交換処理したベントナイト	ベース：クニミネ工業社製 クニゲルV1
Ca(OH) ₂ 溶液 (飽和)	特級試薬	脱気した脱イオン水に試薬を溶解
NaOH 溶液 (1M)	〃	〃
KOH 溶液 (1M)	〃	〃
NaNO ₃	〃	〃

(2) 試験ケース

化学性状の異なる 3 種類の溶液で交換性陽イオン置換処理を実施したベントナイトを使用し、2 種類の膨潤圧測定用溶液を使用した。試験ケースを表 2.29 に示す。

表 2.29 膨潤圧測定の試験ケース

ケース番号	変質液	溶液	繰返し数
1	CW	DW	3
2	AW	DW	3
3	AWN	DW	3
4	AWN	AWN	3

(3) 膨潤圧の測定

(i) 測定のプロロー

膨潤圧の測定は、図 2.45 に示すフローの要領で実施した。

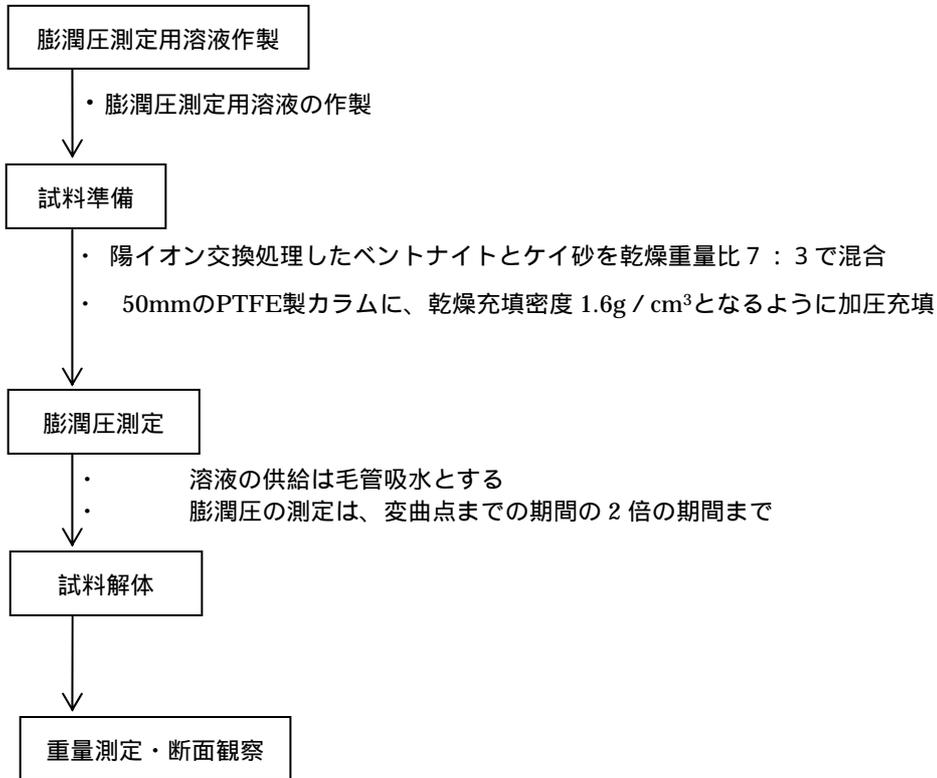


図 2.45 膨潤圧測定フロー

(ii) 膨潤圧測定溶液の作製

膨潤圧測定用の溶液は、下記の方法で作製した。作製した溶液のpHとイオン濃度を表2.30に示す。

DW：窒素ガスによる脱気を十分に行う。

AWN：20Lのポリエチレン容器に、DW15Lを入れ、Ca(OH)₂を添加し、十分に攪拌機で攪拌して飽和懸濁液を作成する。10分間の攪拌の後、2時間静置して、上澄液を別の20Lポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取する。NaOHとKOHを等量混合した溶液を添加混合し、pH13.2に調整する。静置後に上澄液15Lを20Lのポリエチレン容器に入れ、窒素ガスにより十分に脱気したのちNaNO₃を添加し、十分に攪拌機で攪拌してNaNO₃濃度が3mol/Lの溶液を作成する。10分間の攪拌の後、2時間静置して、上澄液を別の20Lポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取する。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部は窒素ガスで置換し続ける。

表 2.30 膨潤圧測定用溶液のpHとイオン濃度

溶液	各イオン濃度 (上段: mg/L、下段: mmol/L)							pH
	Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al	Si	NO ₃ ⁻	
DW	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.95
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
AWN	32000	278	350	ND	ND	ND	170000	12.90
	1392	7.1	8.7	ND	ND	ND	2741	

ND：定量限界以下（定量下限値は表 2.21 を参照）

(iii) 試料調整と試験準備

膨潤圧測定用の試料の調整と試験準備は以下の手順で実施した。

陽イオン置換処理を行ったベントナイトとケイ砂（3号及び5号ケイ砂を乾燥重量で等量混合したもの）を乾燥重量比7:3で31.4g（110乾燥質量として）秤量し、密閉容器に取り、ほぼ均一になるまで十分に混合する。

50mmのPTFE製カラムに静的圧縮加圧法により充填する。試料の充填密度は1.6g/cm³とする。試料上下面に孔径1μmのステンレス製焼結フィルターを介してカラム内に固定する。

図2.2に示した膨潤圧測定装置にカラムをセットする。

(iv) 膨潤圧の測定

膨潤圧測定時の溶液の供給は、毛管吸水により実施した。

また、膨潤圧の測定期間は、変曲点までの期間の2倍の期間までとした。

(4) 膨潤圧測定結果

CW で置換処理し、DW を使用した膨潤圧測定結果および試料推定飽和度の推移を図 2.46、図 2.47 および表 2.31 に、AW で置換処理し、DW を使用した膨潤圧測定結果および試料推定飽和度の推移を図 2.48、図 2.49 および表 2.32 に、AWN で置換処理し、DW を使用した膨潤圧測定結果および試料推定飽和度の推移を図 2.50、図 2.51 および表 2.33 に、AWN で置換処理し、AWN を使用した膨潤圧測定結果および試料推定飽和度の推移を図 2.52、図 2.53 および表 2.34 に示す。

各表における、最大膨潤圧到達時飽和度は吸水した溶液量から算出した値であり、最終飽和度は試験終了後解体時の試料重量から算出した値である。

発生する膨潤圧は、Ca 型に変化した CW 置換処理ベントナイトに DW を使用したケースが最も大きく、図 2.4 に示した未処理の DW 使用よりも大きい膨潤圧であった。平成 11 年 11 月に原子力委員会に提出された、「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 - 」では、Ca 型に変換した試料の膨潤応力は未処理の試料の膨潤応力と大きく変わらないとされている³⁾が、本試験では約 2 倍の膨潤圧が発生している。ベントナイトとケイ砂の混合方法、膨潤圧測定用試料の作製方法は同じであるため、これほどの差が生じた原因としては吸水速度の影響が考えられるが、明らかではない。

AW、AWN で置換処理したケースについてはほぼ同じ膨潤圧であった。交換性陽イオンの組成では AW で置換処理したベントナイトは K 型、AWN で置換処理したベントナイトは Na 型と異なる結果であったが、ともに X 線回折の結果等でモンモリロナイトの溶解が確認されたベントナイトであり、交換性陽イオンによる膨潤特性とモンモリロナイト量による膨潤圧への影響がほぼ同じであったと考えられる。

DW を使用した膨潤圧測定では、3 回の繰返し試験の結果に大きな差は生じなかったが、AWN で置換処理し AWN を使用したケースでは試験の結果に差が生じた。これは既往の研究¹⁾の透水試験でも個体差があったものと同じ傾向であり、AWN による膨潤には充填状況のわずかな違いが大きな影響として現れると推測された。

CW 置換処理 DW 使用の試験、AW 置換処理 DW 使用の試験、AWN 置換処理 DW 使用の試験結果で周期的に膨潤圧が変動しているが、これは温度変化によるものと考えられる。それまでの試験では実施環境の温度変化は 2℃ 以内であったが、この 3 試験を実施した期間は外気の最低気温が氷点下で空調が不十分となり温度変化が 4℃ 程度生じた。

測定結果から、透水試験における加圧最大値は表 2.35 のとおりとして透水試験を開始することとした。表 2.35 には既往の研究の透水試験時の圧力も併記した。

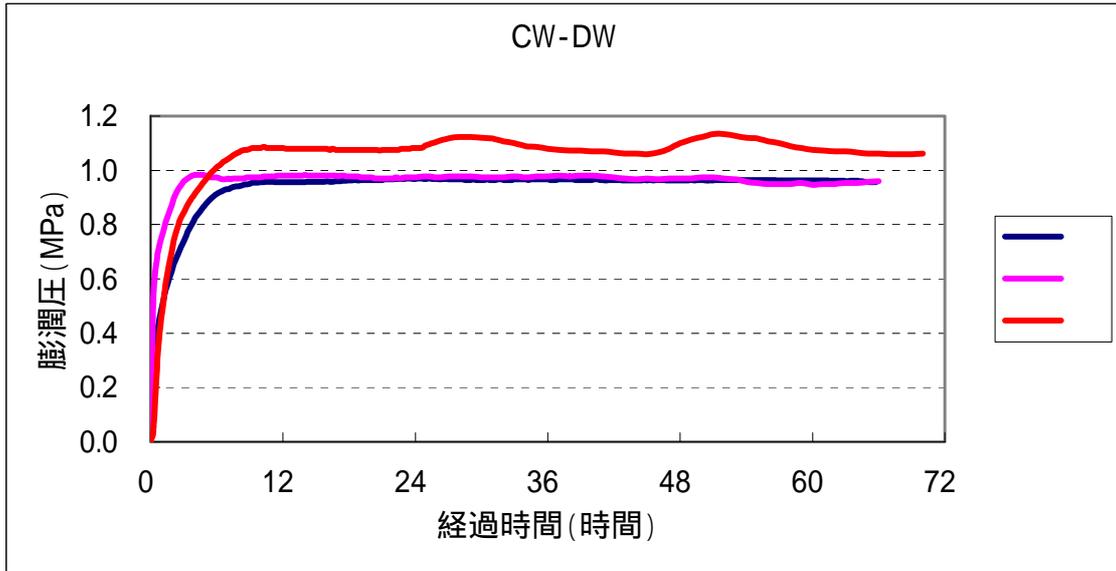


図 2.46 CW 置換、溶液 DW による膨潤圧測定結果

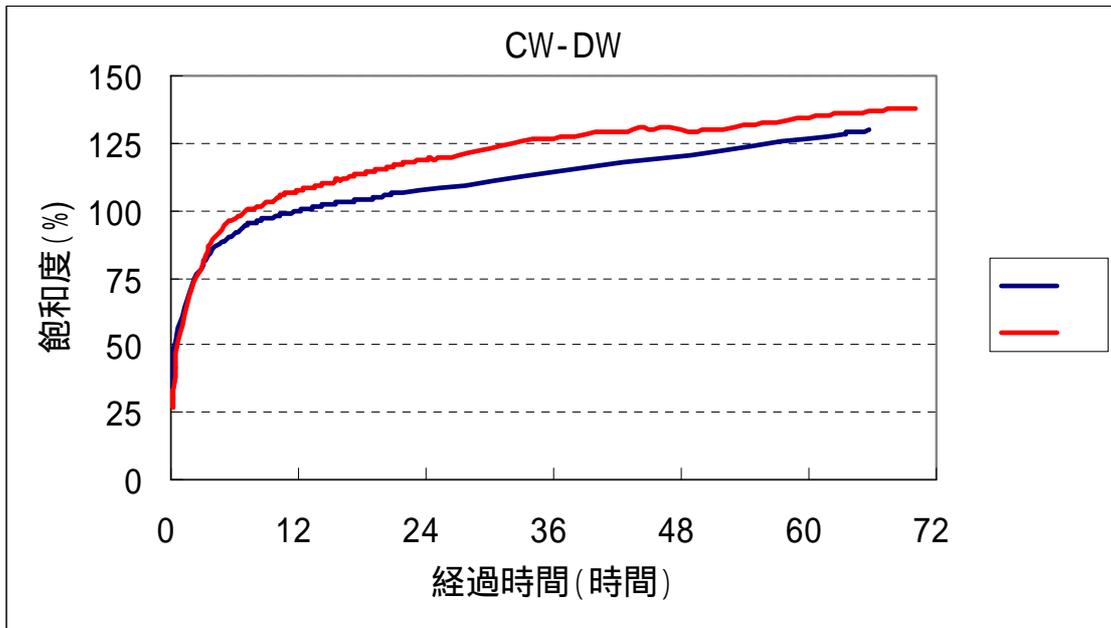


図 2.47 CW 置換、溶液 DW による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移

表 2.31 CW 置換、溶液 DW による膨潤圧測定結果

供試体乾燥密度(g/cm ³)	1.48	1.57	1.51
最大膨潤圧(MPa)	0.97	0.98	1.13
最大膨潤圧到達時間(h)	21.25	3.75	51.00
最大膨潤圧到達時飽和度	116.5	-	130.0
最終飽和度(%)	122.1	104.4	109.2

の最大膨潤圧到達時飽和度は計器の故障で測定できず

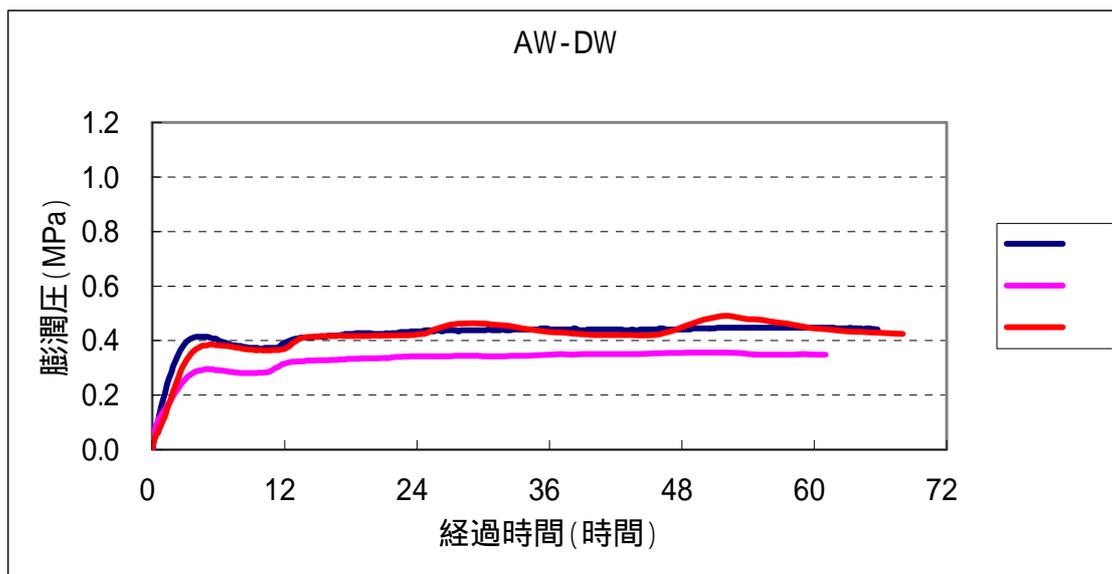


図 2.48 AW 置換、溶液 DW による膨潤圧測定結果

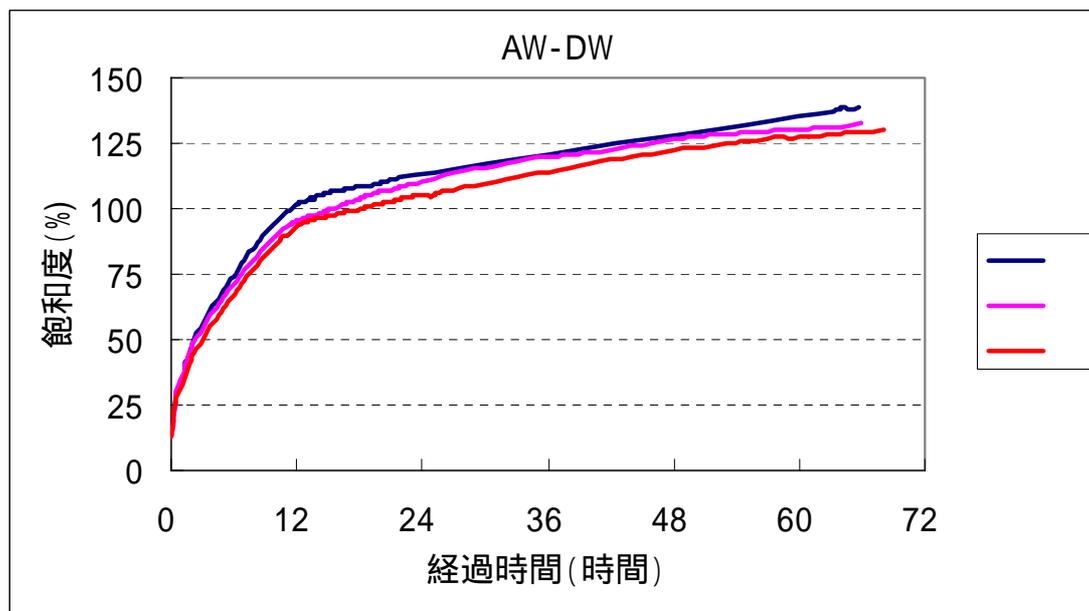


図 2.49 AW 置換、溶液 DW による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移

表 2.32 AW 置換、溶液 DW による膨潤圧測定結果

供試体乾燥密度(g/cm ³)	1.62	1.54	1.54
最大膨潤圧(MPa)	0.45	0.36	0.49
最大膨潤圧到達時間(h)	51.25	47.00	51.00
最大膨潤圧到達時飽和度(%)	-	125.9	123.7
最終飽和度(%)	98.3	109.7	109.5

の最大膨潤圧到達時飽和度は計器の故障で測定できず

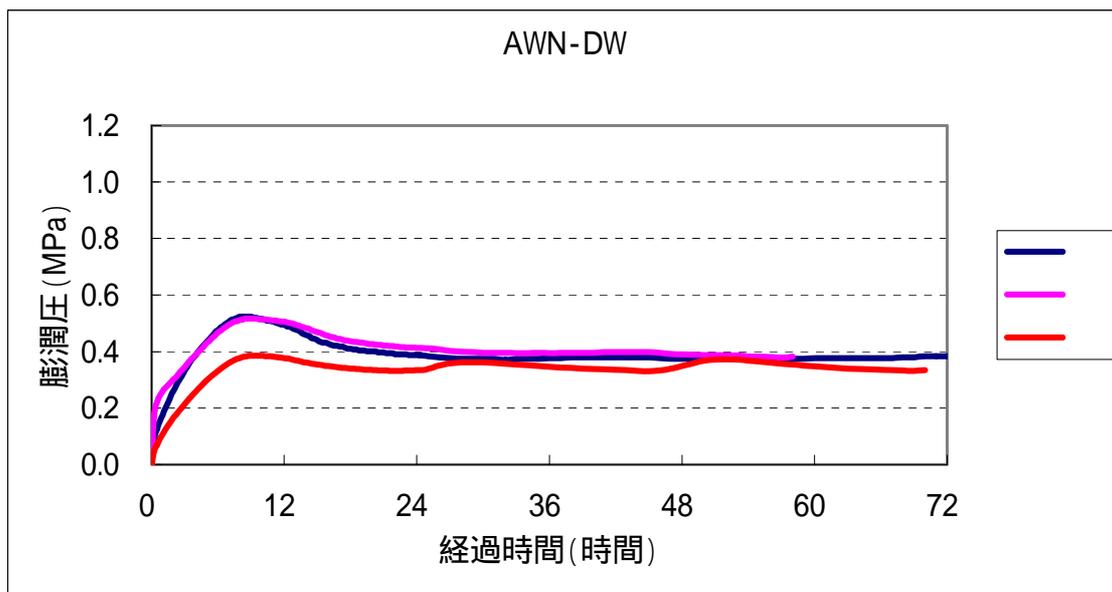


図 2.50 AWN 置換、溶液 DW による膨潤圧測定結果

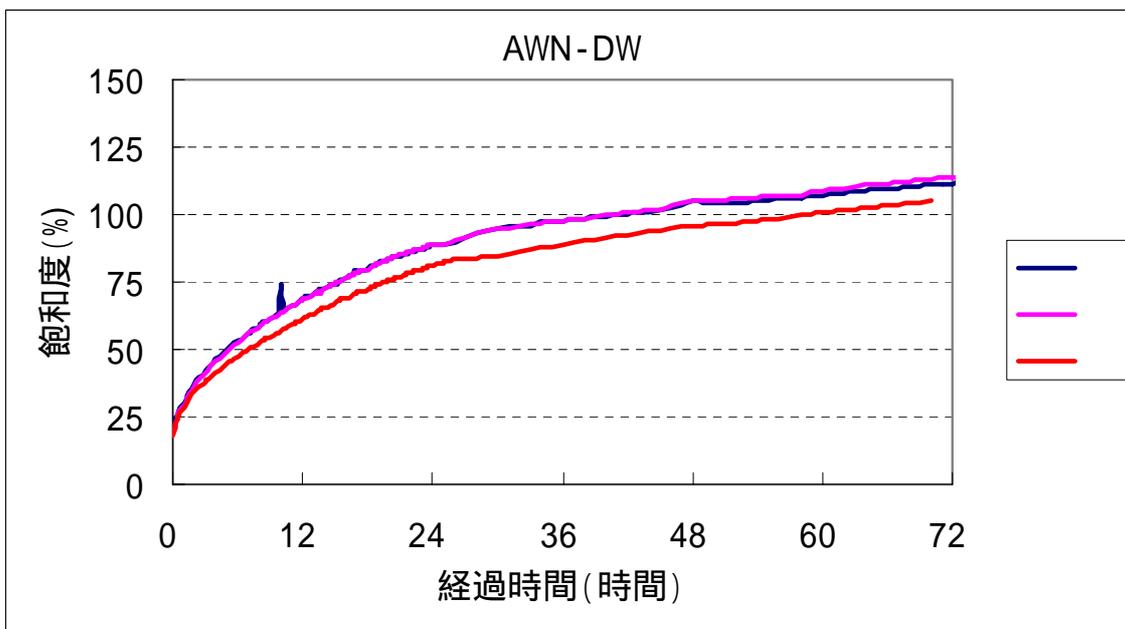


図 2.51 AWN 置換、溶液 DW による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移

表 2.33 AWN 置換、溶液 DW による膨潤圧測定結果

供試体乾燥密度(g/cm ³)	1.56	1.54	1.53
最大膨潤圧(MPa)	0.52	0.52	0.38
最大膨潤圧到達時間(h)	7.5	8.5	8.0
最大膨潤圧到達時飽和度(%)	57.5	60.0	52.4
最終飽和度(%)	104.7	107.0	101.0

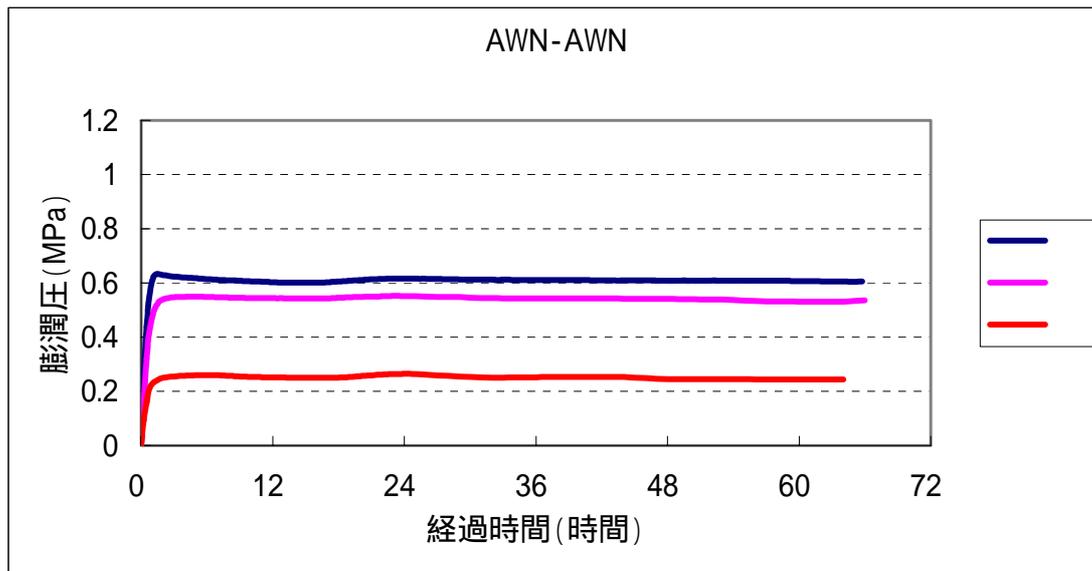


図 2.52 Awn 置換、溶液 Awn による膨潤圧測定結果

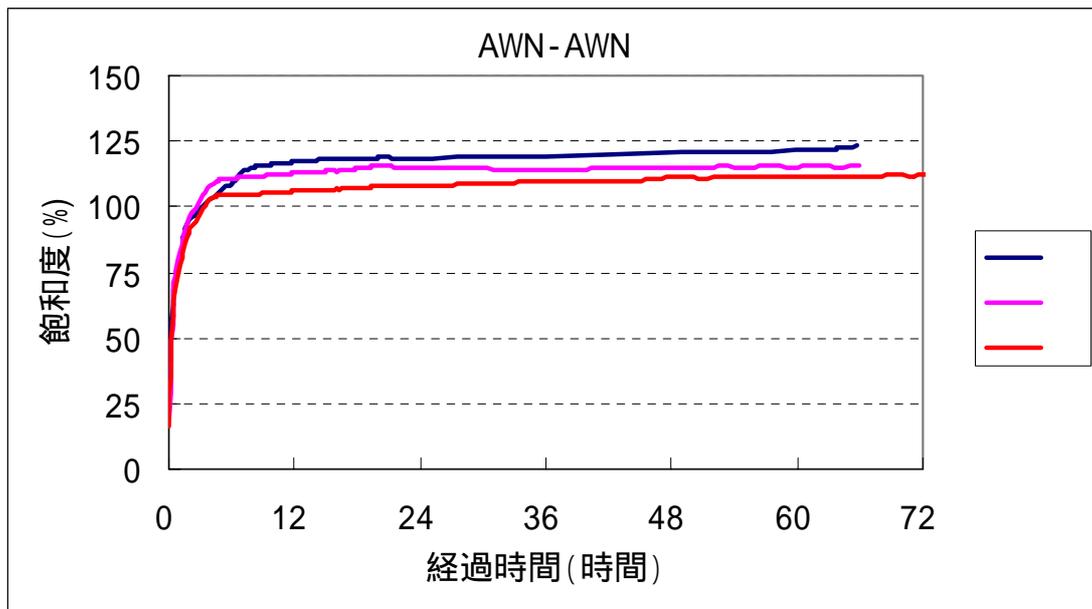


図 2.53 AW 置換、溶液 DW による膨潤圧測定時の試料推定飽和度の推移

表 2.34 Awn 置換、溶液 Awn による膨潤圧測定結果

供試体乾燥密度(g/cm ³)	1.64	1.61	1.55
最大膨潤圧(MPa)	0.63	0.55	0.26
最大膨潤圧到達時間(h)	1.25	2.75	3.25
最大膨潤圧到達時飽和度(%)	86.5	101.5	99.1
最終飽和度(%)	106.4	103.3	97.7

表 2.35 膨潤圧測定結果に基づく透水試験時の加圧最大値

置換処理液種	通水液種	設定加圧最大	参考：既往の試験 1) 透水試験時通水圧
CW	DW	0.5MPa	0.1MPa
AW	DW	0.3MPa	0.02MPa
AWN	DW	0.3MPa	0.02MPa
AWN	AWN	0.2MPa	0.02MPa

注) 本試験における透水試験の試料寸法は、直径 50mm、厚さ 10mm。既往の試験での試料寸法は直径 100mm、厚さ 10mm。

2.2.3 透水試験

(1) 使用材料

本試験で使用したベントナイトは、クニミネ工業社製 Na 型ベントナイト「クニゲルV1」を陽イオン交換処理したベントナイトである。

使用材料と薬品の一覧を表 2.36 に示す。

表 2.36 使用材料

	仕 様	備 考
ベントナイト	陽イオン交換処理したベントナイト	ベース：クニミネ工業社製 クニゲルV1
Ca(OH) ₂ 溶液(飽和)	特級試薬	脱気した脱イオン水に試薬を溶解
NaOH 溶液(1M)	"	"
KOH 溶液(1M)	"	"
NaNO ₃	"	"

(2) 試験ケース

化学性状の異なる 3 種類の溶液で交換性陽イオン置換処理を実施したベントナイトを使用し、2 種類の通水液を使用した。試験ケースを表 2.37 に示す。

表 2.37 透水試験ケース

ケース番号	変質液	通水液	繰返し数
1	CW	DW	3
2	AW	DW	3
3-1	AWN	DW	1
3-2、3	AWN	DW AWN	2
4-1、2	AWN	AWN	2
4-3	AWN	AWN DW	1

(3) 透水試験

(i) 試験のフロー

試験は、図 2.54 に示す試験フローの要領で実施した。

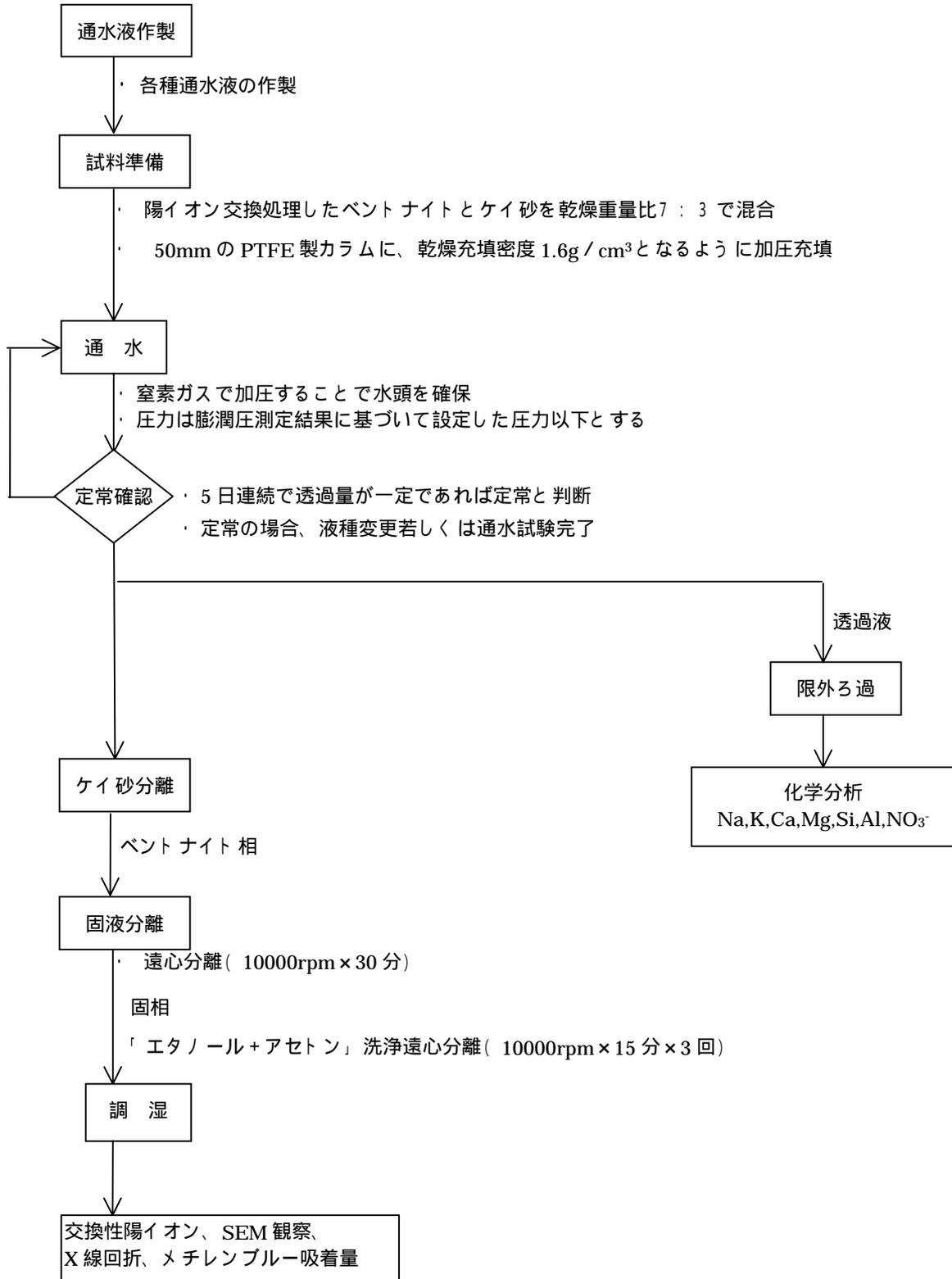


図 2.54 透水試験フロー

(ii) 通水液の作製

透水試験用の通水液は、下記の方法で作製した。作製した溶液の pH とイオン濃度を表 2.38 に示す。

- ・ DW : 窒素ガスによる脱気を十分に行う。
- ・ AWN : 20 L のポリエチレン容器に、DW15 L を入れ、Ca(OH)₂ を添加し、十分に攪拌機で攪拌して飽和懸濁液を作製する。10 分間の攪拌の後、2 時間静置して、上澄液を別の 20 L ポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取する。NaOH と KOH を等量混合した溶液を添加混合し、pH13.2 に調整する。静置後に上澄液 15L を 20 L のポリエチレン容器に入れ、窒素ガスにより十分に脱気したのち NaNO₃ を添加し、十分に攪拌機で攪拌して NaNO₃ 濃度が 3mol / L の溶液を作成する。10 分間の攪拌の後、2 時間静置して、上澄液を別の 20 L ポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取する。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部は窒素ガスで置換し続ける。

表 2.38 通水液の pH と組成

溶液	各イオン濃度 (上段 : mg/L、下段 : mmol/L)							pH
	Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al	Si	NO ₃ ⁻	
DW	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.95
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
AWN	18750	1405	153	ND	ND	ND	160000	13.11
	816	36	3.8	ND	ND	ND	2580	

ND : 定量限界以下 (定量下限値は表 2.21 を参照)

(iii) 試料準備

透水試験用の試料の調整と試験準備は以下の手順で実施した。

陽イオン置換処理を行ったベントナイトとケイ砂（3号及び5号ケイ砂を乾燥重量で等量混合したもの）を乾燥重量比7:3で31.4g（110乾燥質量として）秤量し、密閉容器に取り、ほぼ均一になるまで十分に混合する。

50mmのPTFE製セルに静的圧縮加圧法により充填する。試料の充填密度は1.6g/cm³とする。試料上下面に孔径1μmのステンレス製焼結フィルターを介してセル内に固定する。

図2.13に示す透水試験用カラムにセルをセットする。

(iv) 透水試験

透水試験は、図2.14に概要を示したシステムで実施した。

透水試験での圧力は、膨潤圧測定結果により設定された圧力以下とした。

また、透水試験の測定期間は、5日連続で透過量が一定であれば定常と判断し、定常の場合、通水試験完了とした。

(4) 試験結果

(i) 透水係数

CW で置換処理し DW を通水した透水試験における透水係数と通水圧の変化を図 2.55 に、積算注水量と通過液の pH の変化を図 2.56 に示す。

AW で置換処理し DW を通水した透水試験における透水係数と通水圧の変化を図 2.57 に、積算注水量と通過液の pH の変化を図 2.58 に示す。

AWN で置換処理し DW を通水した透水試験における透水係数と通水圧の変化を図 2.59 に、積算注水量と通過液の pH の変化を図 2.60 に示す。

AWN で置換処理し DW AWN と通水した透水試験における透水係数と通水圧の変化を図 2.61 に、積算注水量と通過液の pH の変化を図 2.62 に示す。

AWN で置換処理し AWN を通水した透水試験における透水係数と通水圧の変化を図 2.63 に、積算注水量と通過液の pH の変化を図 2.64 に示す。

AWN で置換処理し AWN DW と通水した透水試験における透水係数と通水圧の変化を図 2.65 に、積算注水量と通過液の pH の変化を図 2.66 に示す。

また、クニゲル V1 に各種溶液を通水した試験と置換処理を行ったクニゲル V1 を使用した試験の全ケースの透水係数を表 2.39 に示す。また、参考として既往の試験については表 2.40 に示す。

交換性陽イオンの置換処理を行った試料に DW を通水した場合の透水係数は、AWN で置換処理した試料を除いて、未処理の試料に各種溶液を通水した場合の透水係数に比較して大きく増加した。また、既往の試験でも同様の結果であった。これは、強制的に陽イオンの組成が変更された試料の吸水・膨潤の特性と、徐々に陽イオンの組成が変更する試料の吸水・膨潤の特性が大きく異なるためと考えられる。

CW および AW で置換した試料に DW を通水する試験ケースでは、透水係数が定常となった後に、通水圧を試験装置で実施可能な最大値：0.5MPa まで上昇させたが、透水係数に大きな変化は生じなかった。

AWN で置換処理した試料に DW を通水する試験ケースでは、透水係数は CW や AW で置換した試料に DW を通水したケースよりも小さくなった。未処理のベントナイトに AWN を通水したときは大きく透水係数が増加したとと比較すると、AWN はイオン交換によってベントナイトの膨潤性を変化させるよりも、常に強いイオンが流れる環境を作ることがベントナイトの透水性に対する影響が大きいと考えられた。このことは、通水液を DW や AW から AWN に変更した試験ケースの透水係数の変化からもうかがえる。

AWN で置換処理した試料に AWN を通水する試験ケースでは、試料間で測定結果に差が生じたが、既往の試験でも同じ現象が確認されていた。この原因としては、AWN によるベントナイトの膨潤への影響が特に大きいため、試料内での通水液の浸透・拡散が安定しないことや、AWN の成分が溶解・吸着を繰り返すことが考えられたが、明らかではない。なお、急激に透水係数が小さくなった原因は、試料流入側のステンレス焼結フィルターが

硝酸ナトリウムによって目詰まりしたことであり、微細な間隙に飽和に近い溶液を通過させた際に濃度差が生じ、硝酸ナトリウムが徐々に析出・固結したものと推測される。

AWN で置換処理した試料に AWN を通水する試験ケースの透水係数は、3 連の試験のうち 2 つの試験区で未処理試料に AWN を通水した試験ケースでの透水係数： $1.0 \sim 3.0E-11$ に近い値となっており、また、DW 通水後に AWN 通水に切り替えた試験ケースでも同様に $1.0 \sim 3.0E-11$ となったことから、AWN の通水の影響はベントナイトの置換処理の有無に関わらず大きいと考えられた。

AWN で置換処理した試料に AWN を通水する試験ケースの 1 つの試験区において、透水係数がほぼ定常となった後に通水液を DW に変えたが、透水係数は DW 通水のケースと同等まで低下しなかった。未処理のクニゲル V1 に AWN DW と通水したケースでも低下しなかったことから、AWN 通水がベントナイトの透水性に与える影響は極めて大きいと考えられる。

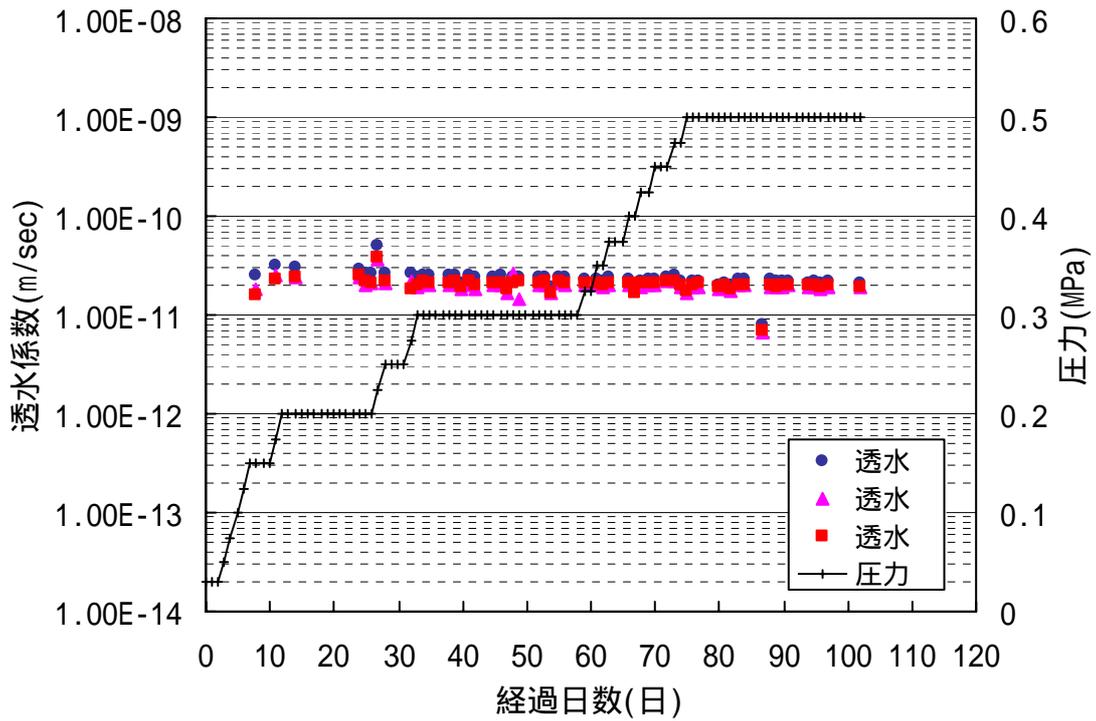


図 2.55 透水係数および圧力の変化 (置換処理 : CW、通水液 : DW)

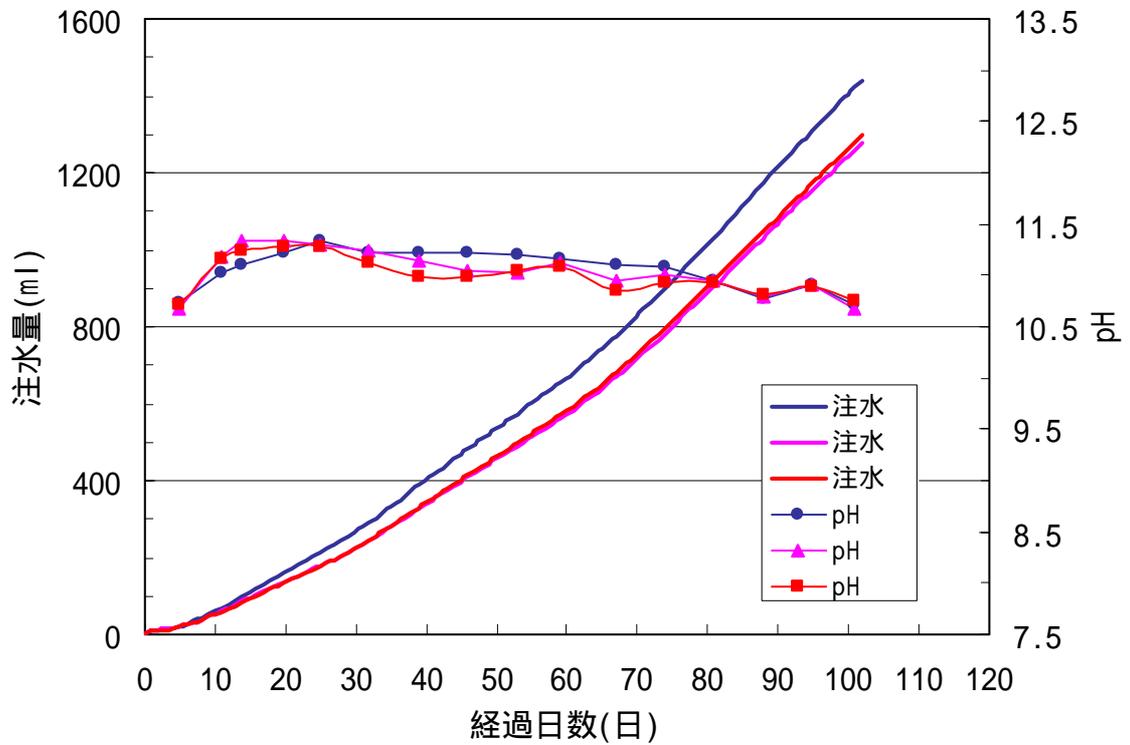


図 2.56 積算注水量と通過液 pH の変化 (置換処理 : CW、通水液 : DW)

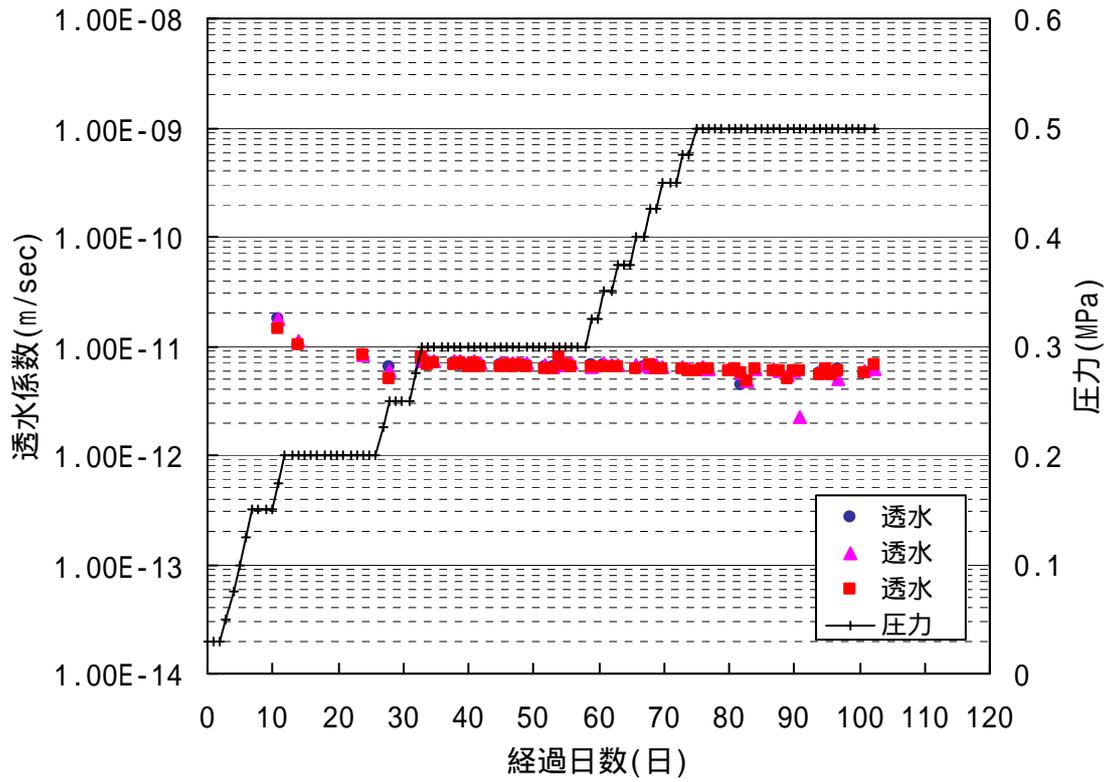


図 2.57 透水係数および圧力の変化 (置換処理 : AW、通水液 : DW)

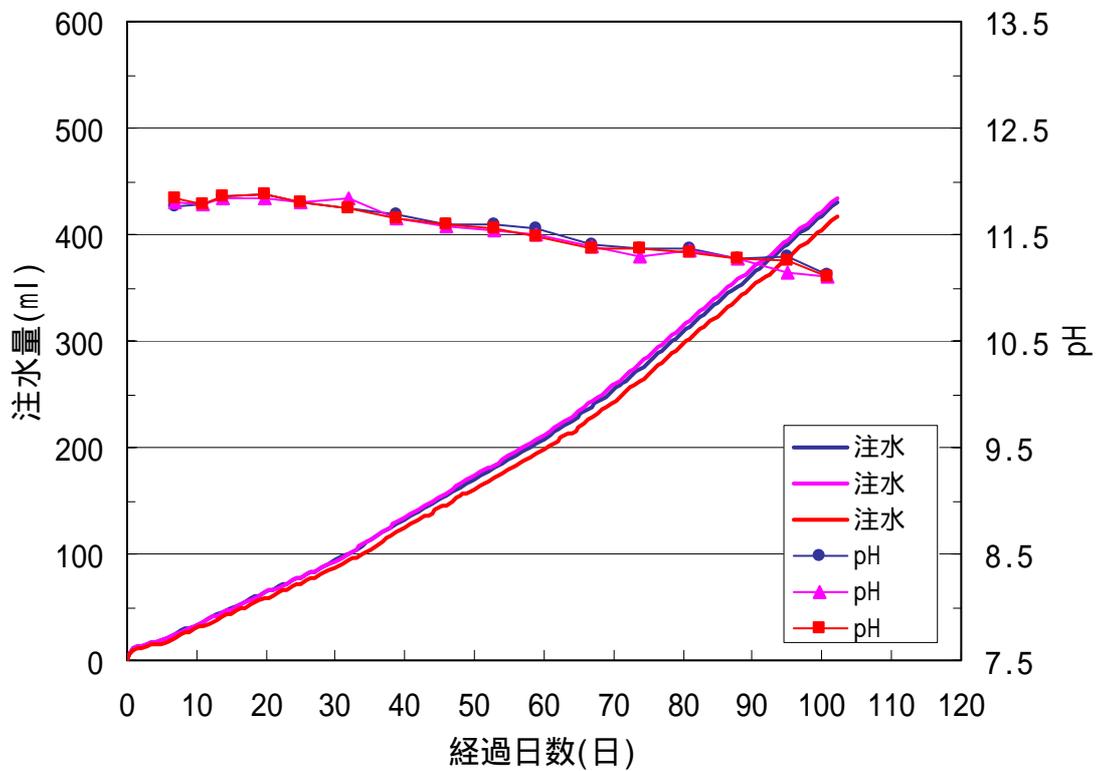


図 2.58 積算注水量と通過液pHの変化 (置換処理 : AW、通水液 : DW)

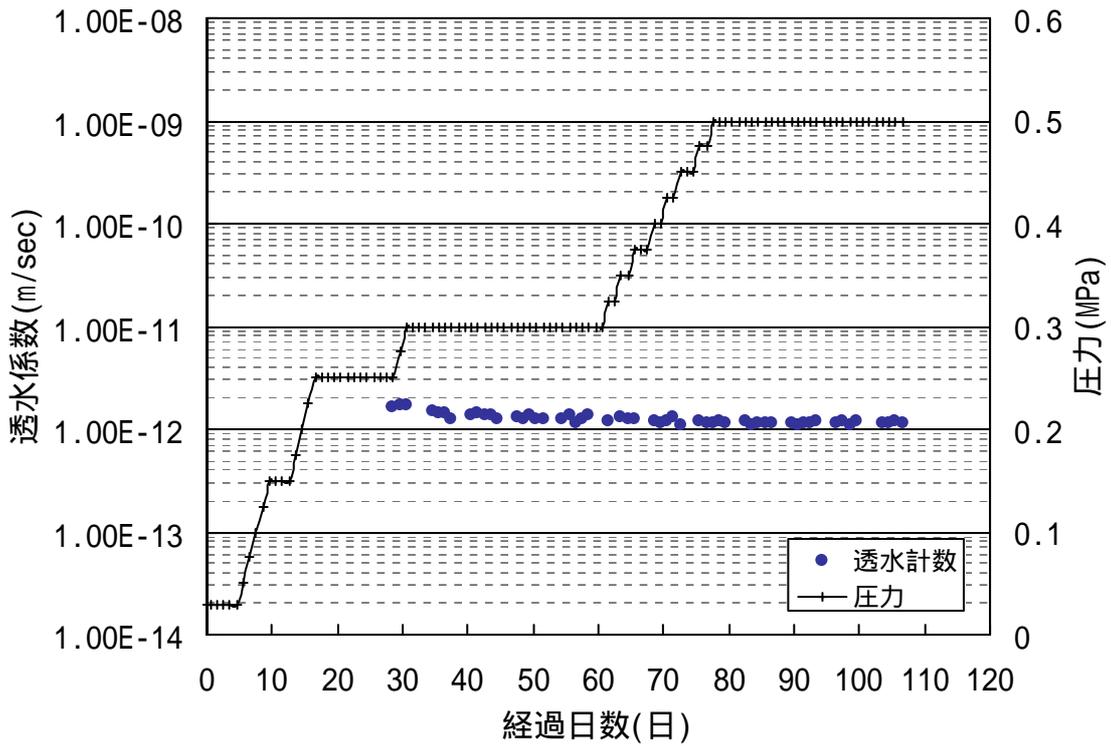


図 2.59 透水係数および圧力の変化 (置換処理 : AWN、通水液 : DW)

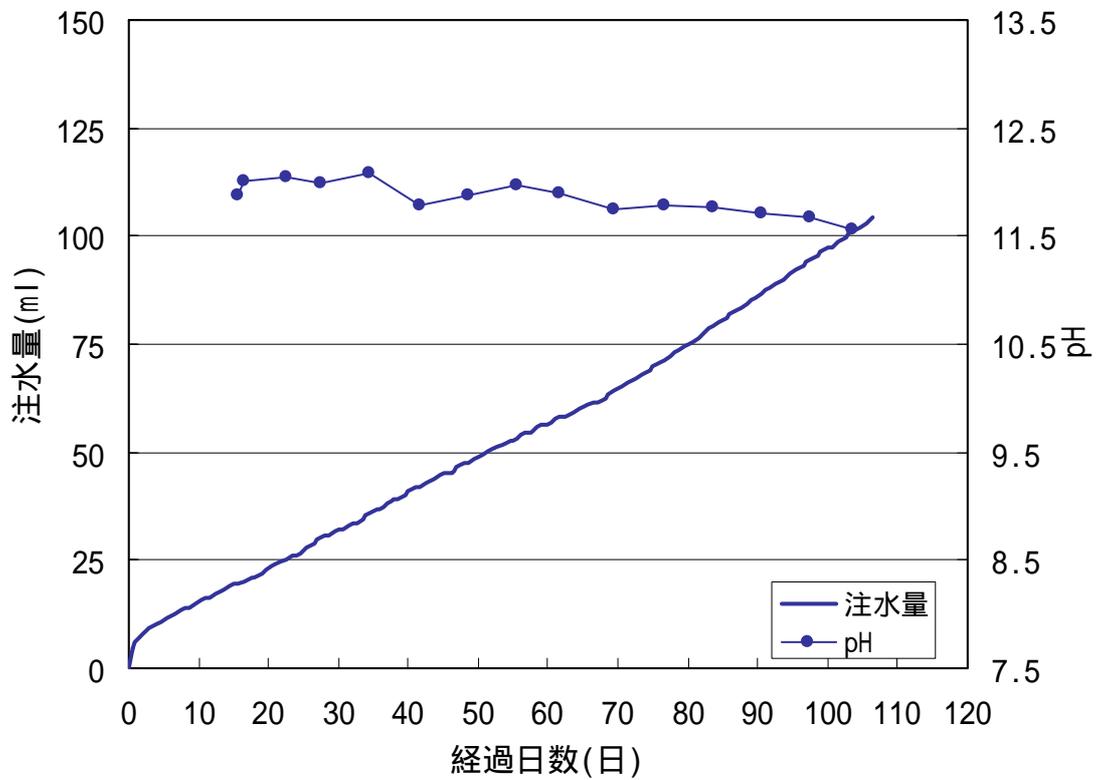


図 2.60 積算注水量と通過液 pH の変化 (置換処理 : AWN、通水液 : DW)

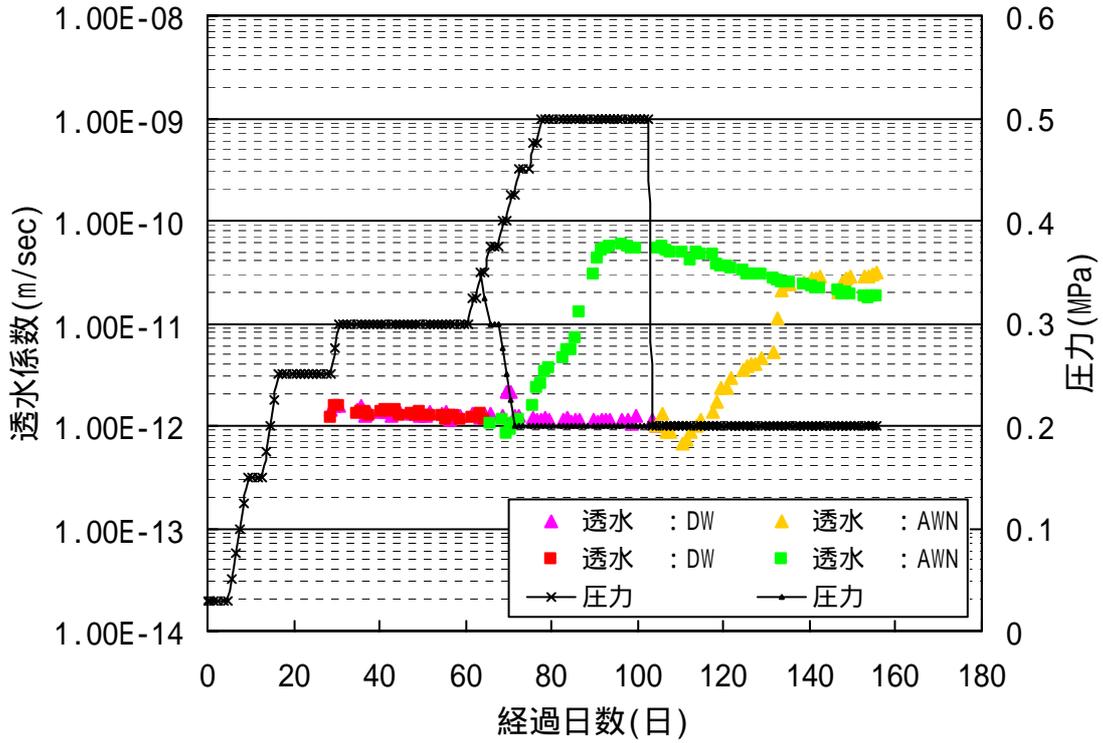


図 2.61 透水係数および圧力の変化（置換処理：AWN、通水液：DW AWN）

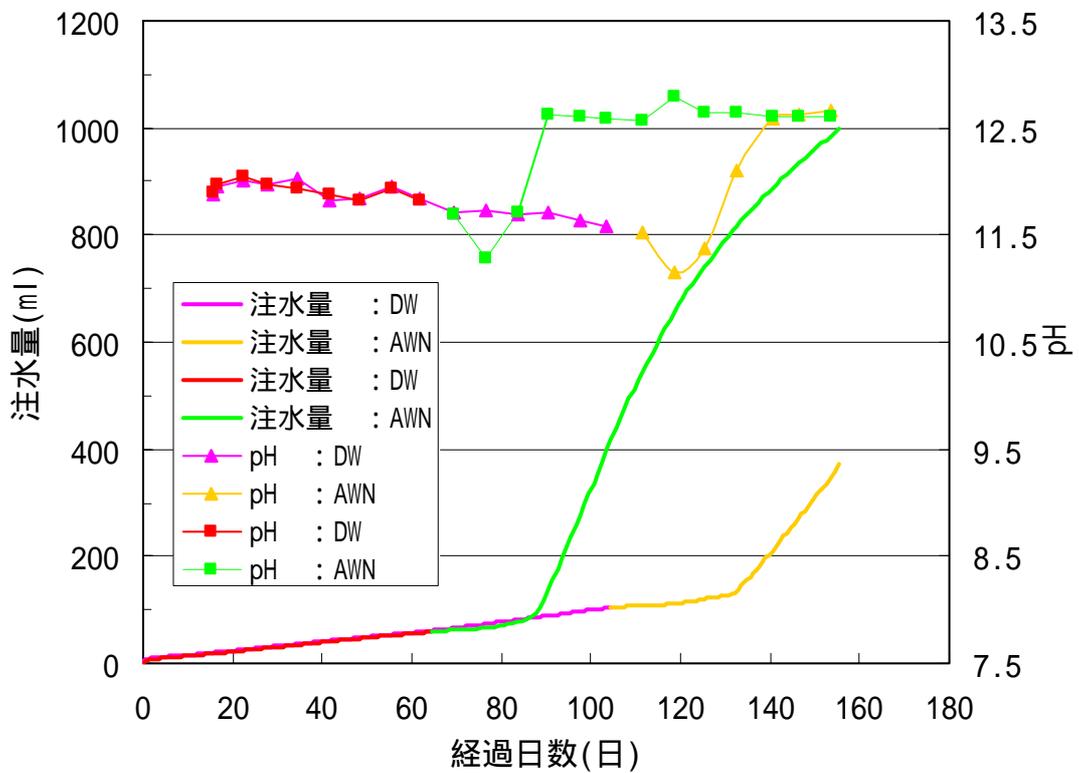


図 2.62 積算注水量と通過液 pH の変化（置換処理：AWN、通水液：DW AWN）

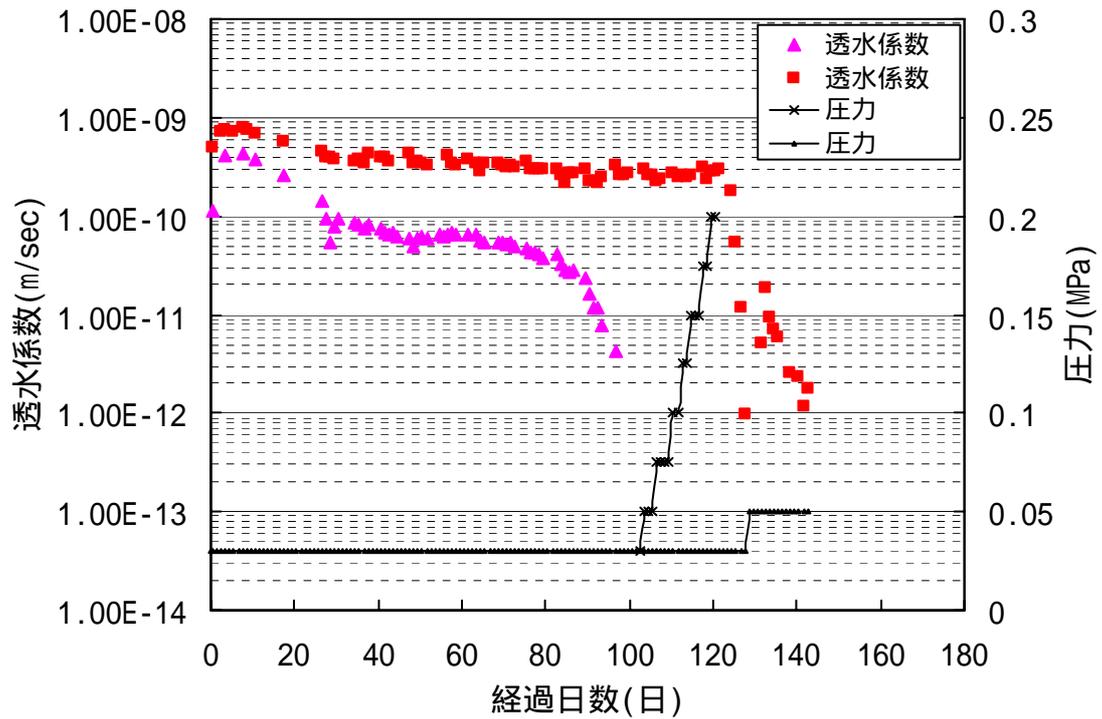


図 2.63 透水係数および圧力の変化（置換処理：AWN、通水液：AWN）

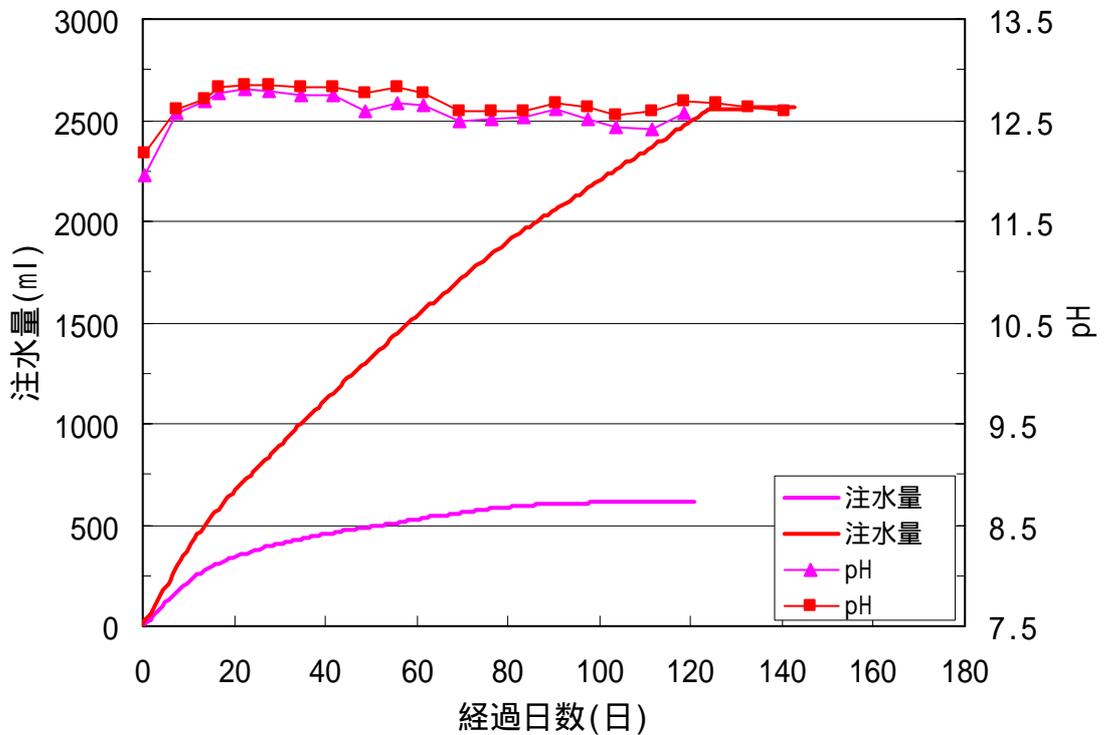


図 2.64 積算注水量と通過液 pH の変化（置換処理：AWN、通水液：AWN）

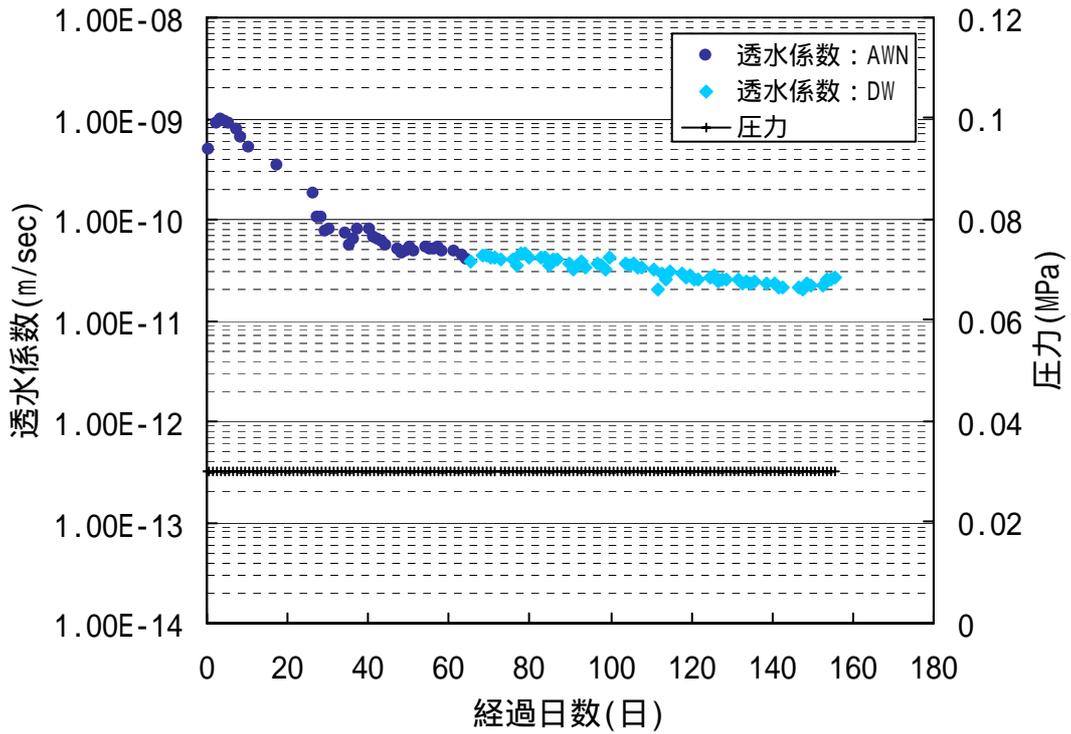


図 2.65 透水係数および圧力の変化 (置換処理: AWN、通水液: AWN DW)

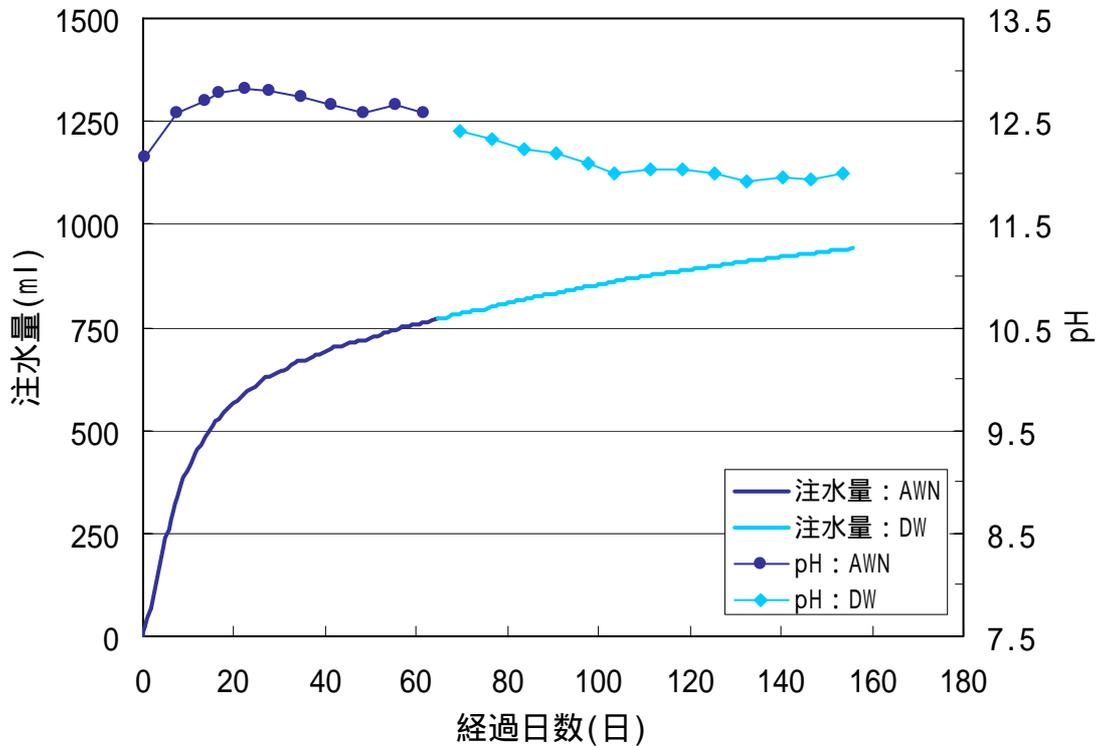


図 2.66 積算注水量と通過液 pH の変化 (置換処理: AWN、通水液: AWN DW)

表 2.39 透水試験結果のまとめ (本試験、H14)

ベントナイト試料	No.	各通水液の透水係数 (m/sec)				備考 (通水液種の変化)
		DW	AW	AWN	CW	
未処理	1	4.0 ~ 7.0E-13	4.0 ~ 7.0E-13	1.0 ~ 2.0E-12		DW AW AWN
	2	4.0 ~ 7.0E-13		2.0 ~ 3.0E-11		DW AWN
	3	5.0 ~ 8.0E-13				
	4				5.0 ~ 8.0E-13	
	5				5.0 ~ 8.0E-13	
	6				5.0 ~ 8.0E-13	
	7		7.0E-13 ~ 1.0E-12			
	8		7.0E-13 ~ 1.0E-12			
	9		7.0E-13 ~ 1.0E-12			
	10			1.0 ~ 3.0E-11		
	11	1.0 ~ 2.0E-12		2.0 ~ 4.0E-10 1.0 ~ 2.0E-11		AWN DW AWN
	12			1.0 ~ 3.0E-11		
CW 処理	13	1.0 ~ 3.0E-11				
	14	1.0 ~ 3.0E-11				
	15	1.0 ~ 3.0E-11				
AW 処理	16	5.0 ~ 7.0E-12				
	17	5.0 ~ 7.0E-12				
	18	5.0 ~ 7.0E-12				
AWN 処理	19	1.0 ~ 2.0E-12				
	20	1.0 ~ 2.0E-12		2.0 ~ 3.0E-11		DW AWN
	21	1.0 ~ 2.0E-12		2.0 ~ 3.0E-11		DW AWN
	22	2.0 ~ 3.0E-11		4.0 ~ 6.0E-11		AWN DW
	23			5.0 ~ 7.0E-11 閉塞		
	24			2.0 ~ 4.0E-10 閉塞		

表 2.40 透水試験結果のまとめ（既往の試験、H13）

ベントナイト試料	No.	各通水液の透水係数 (m/sec)				備考（通水液種の変化）
		DW	AW	AWN	CW	
未処理	1	6.0 ~ 8.0E-13	5.0 ~ 7.0E-13		5.0 ~ 8.0E-13	DW AW CW
	2	1.0E-13 ~ 1.0E-12		4.0 ~ 6.0E-10	1.0 ~ 3.0E-11	DW AWN CW
	3				6.0 ~ 8.0E-13	
	4				6.0 ~ 8.0E-13	
	5		7.0E-13 ~ 1.0E-12			
	6		7.0E-13 ~ 1.0E-12			
	7			1.0 ~ 5.0E-12		
	8			1.0E-12 ~ 1.0E-10		
CW 処理	9	1.0 ~ 3.0E-11				
	10	1.0 ~ 3.0E-11				
AW 処理	11	6.0 ~ 9.0E-10				
	12	1.0E-10 ~ 4.0E-9 1.0 ~ 3.0E-12				試験途中で急激に 透水係数が低下
AWN 処理	13	4.0E-10 ~ 2.0E-9				
	14	1.0 ~ 3.0E-10				
	15			1.0E-9 ~ 3.0E-8		
	16			5.0E-11 ~ 3.0E-9		

(ii) メチレンブルー吸着量

透水試験後の試料のメチレンブルー吸着量測定結果を表 2.41 に示す。

通水試験の前後で、メチレンブルー吸着量比が 10%以上減少した試験区は存在しなかった。

通水液や通過液の pH から考えると、モンモリロナイトの溶解は AWN 通水の試験区などでは少なからず存在するものと考えられるが、測定結果では逆に吸着量比が増加しているケースもある。

この原因は、通水前試料には置換処理液に由来する可溶性の Ca 化合物や Na 化合物が含まれており、ベントナイトの試料中に占める割合が低くなることで、通水前試料のメチレンブルー吸着量が少なくなった可能性が考えられる。可溶性の化合物は通水によって溶解・除去され、試験後の分析試料ではベントナイトの占める割合が高くなったため、実際には通水試験前よりもメチレンブルー吸着量は少なくなっているにもかかわらず、測定結果の数値は見かけ上、逆に増加したものと考えられる。

表 2.41 透水試験後の試料のメチレンブルー吸着量

置換処理液	通水液	メチレンブルー吸着量 (meq/g)				吸着量比 (%)
クニゲルV 1 (未処理)		0.607	0.591	0.591	0.571	100
C W	通水前	0.533	-	-	-	88
	DW	-	0.509	-	-	86
	DW	-	0.520	-	-	88
	DW	-	0.525	-	-	89
A W	通水前	0.550	-	-	-	91
	DW	-	0.532	-	-	90
	DW	-	0.503	-	-	85
	DW	-	0.502	-	-	85
A W N	通水前	0.532	-	-	-	88
	DW	-	0.481	-	-	81
	DW A W N	-	-	-	0.522	91
	DW A W N	-	-	-	0.542	95
	A W N DW	-	-	-	0.522	91
	A W N	-	-	0.501	-	85
	A W N	-	-	-	0.533	93

(iii) 浸出陽イオン及び硝酸イオン

浸出陽イオンの抽出法は、酢酸アンモニウム 1 M 溶液による攪拌直接抽出と、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド 6% 溶液による超音波分散浸漬直接抽出の 2 種類を用いた。

2 種類の抽出法により実施した、透水試験後の試料の交換性陽イオンを含む浸出陽イオン濃度の分析結果を、酢酸アンモニウムによる抽出結果は表 2.42 に、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライドによる抽出結果は表 2.43 に示す。

酢酸アンモニウムによる抽出では、ベントナイトに吸着している Ca 化合物の Ca 成分も抽出するため、各試料の Ca イオンは非常に高い結果となっており、その影響で陽イオンの組成比率の変化が明確でない結果となった。

ベンジルトリメチルアンモニウムクロライドによる抽出では、ベントナイトに吸着している Ca 化合物の影響を受け難いため、陽イオンの組成比率の変化は酢酸アンモニウムによる抽出よりも明確である。

CW で置換処理した試料は、通水前後も Ca 型を維持している。

AW で置換処理した試料は、通水前は K・Na 型であるが DW 通水後は K・Ca 型となっている。これは、通水によって試料に吸着していた Ca 化合物が溶解し、試料間隙中で Na イオンとの交換処理が生じているためと推測される。

AWN で置換処理した試料は、通水前は強い Na 型であるが、DW 通水後は AW で置換した試料と同様の理由で Ca 型への変化が生じるが、AWN を通水することで再び Na 型に戻ると考えられた。

酢酸アンモニウム抽出による分析結果で、Si が高い濃度となっているケースがあるが、これはベントナイト溶解後に非晶質として存在していた Si が抽出されたものと推測されるが明らかではない。

表 2.42 酢酸アンモニウム抽出による浸出陽イオン測定結果

試料		浸出陽イオン (meq / 100g)							NO ₃ - (meq / 100g)
置換液	通水液	Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	計	Si	Al	
クニゲルV 1(未処理)		55.7	1.1	66.2	2.8	125.8	ND	ND	ND
C W	通水前	4.3	0.8	232.2	5.8	243.1	29.5	ND	ND
	DW	3.8	2.4	218.7	2.2	227.1	26.8	ND	ND
	DW	3.9	3.3	184.4	2.2	193.8	48.2	ND	ND
	DW	6.5	3.2	204.2	2.7	216.5	41.8	ND	ND
AW	通水前	18.5	42.5	110.5	5.6	177.1	29.5	ND	ND
	DW	8.9	37.9	83.1	2.4	132.3	30.6	ND	ND
	DW	8.5	41.0	86.4	2.6	138.5	0.6	1.6	ND
	DW	9.4	36.8	87.3	3.1	136.5	ND	1.8	ND
AWN	通水前	75.9	3.1	96.0	6.3	182.3	24.8	ND	2.5
	DW	52.2	6.7	78.4	2.1	139.3	29.5	ND	ND
	DW AWN	66.1	10.2	78.7	1.7	156.7	17.9	ND	ND
	DW AWN	69.9	9.3	86.0	1.7	167.0	28.9	ND	ND
	AWN DW	63.8	8.4	88.9	1.9	163.1	23.5	ND	ND
	AWN	74.2	5.9	84.8	2.1	167.1	59.5	ND	ND
	AWN	72.9	6.7	93.1	2.3	174.9	ND	ND	ND

ND:定量限界以下(定量下限界値は表 1.5 を参照)

表 2.43 ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド抽出による浸出陽イオン測定結果

試料		浸出陽イオン (meq / 100g)				
置換液	通水液	Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	計
クニゲルV 1 (未処理)		70.7	1.1	13.2	0.9	85.9
C W	通水前	5.1	1.0	83.6	0.3	89.9
	DW	1.4	0.8	73.8	0.3	76.3
	DW	1.5	0.7	87.0	0.3	89.5
	DW	1.5	0.7	66.0	0.4	68.7
A W	通水前	27.9	51.4	9.5	0.1	89.0
	DW	6.7	8.8	24.6	0.3	40.3
	DW	6.2	9.1	24.3	0.3	40.0
	DW	6.3	9.2	24.1	0.3	39.8
A W N	通水前	81.9	3.7	6.8	0.1	92.5
	DW	42.7	21.6	17.2	0.3	81.8
	DW A W N	44.2	39.7	8.7	0.1	92.6
	DW A W N	63.5	37.4	9.4	0.1	110.3
	A W N DW	44.1	43.2	16.6	0.1	104.1
	A W N	53.5	42.9	8.8	0.1	105.2
	A W N	61.3	43.2	8.1	0.1	112.7

ND:定量限界以下(定量下限値は表 1.5 を参照)

(iv) SEM 観察

透水試験を完了した試料の SEM 観察結果を写真 2.20 ~ 31 に示す。

写真 2.16 ~ 19 に示した陽イオン置換処理を実施した通水前の試料と比較すると、通水によって形状が大きく変化した試料はなかった。いずれの試料もアルカリによるモンモリロナイトの溶解の影響と思われる微細化が進んだ状態であり、pH が最も高い AW はその傾向が顕著である。

なお、全試料において、ベントナイト以外の未知の鉱物と考えられる結晶は観察されなかった。

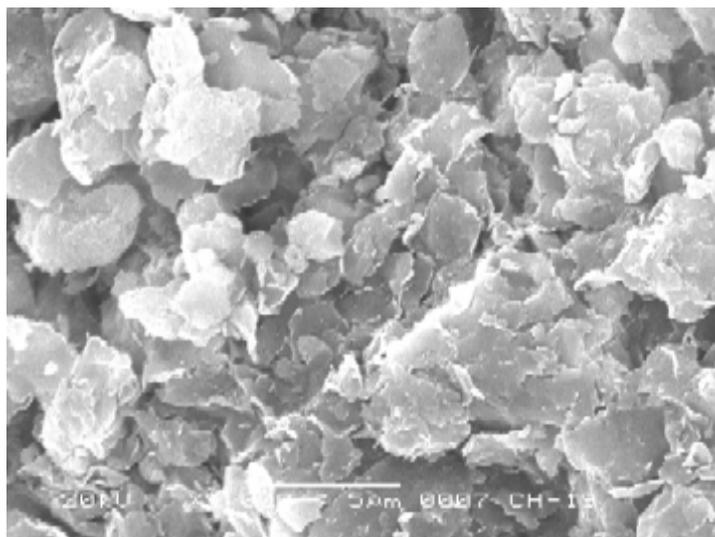


写真 2.21 置換処理：CW、通水液 DW 通水後

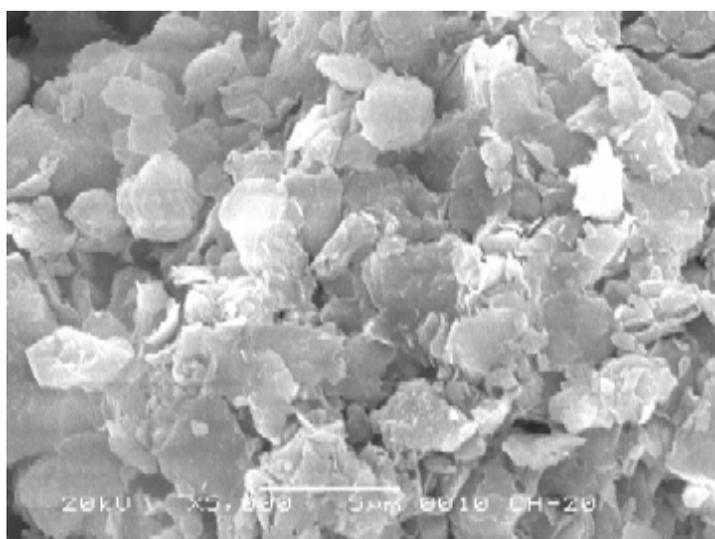


写真 2.22 置換処理：CW、通水液 DW 通水後

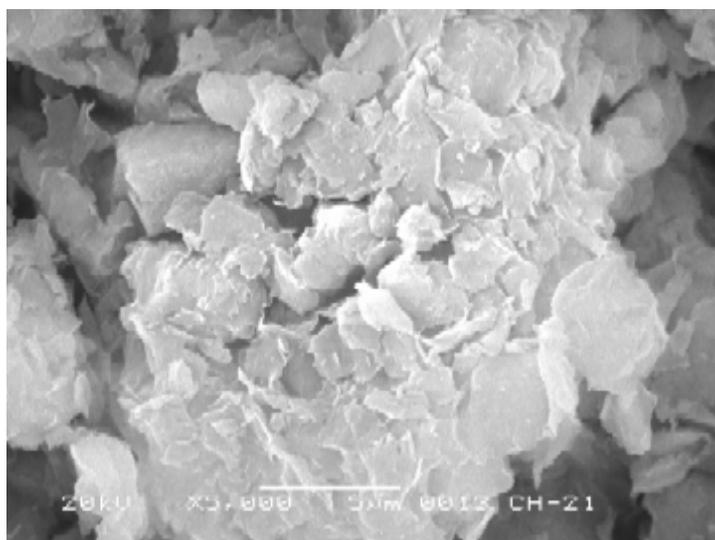


写真 2.23 置換処理：CW、通水液 DW 通水後

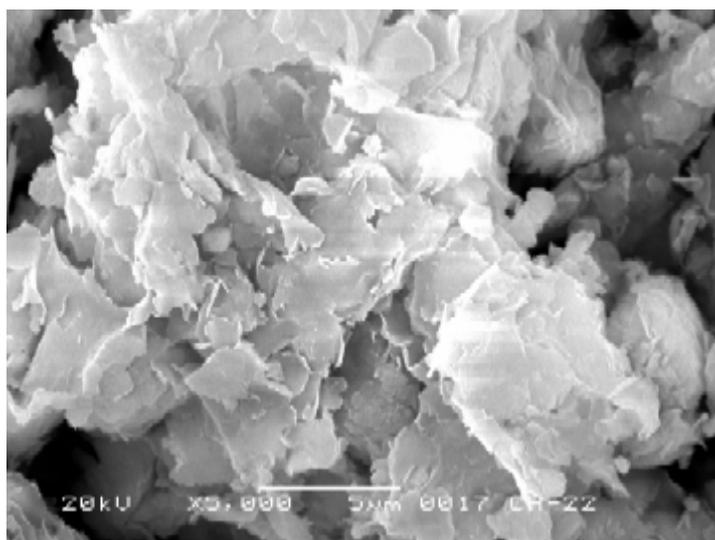


写真 2.24 置換処理：AW、通水液 DW 通水後

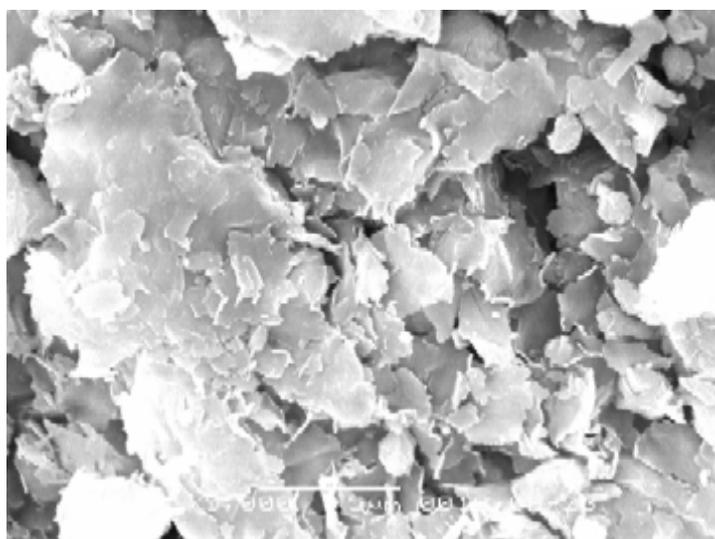


写真 2.25 置換処理：AW、通水液 DW 通水後

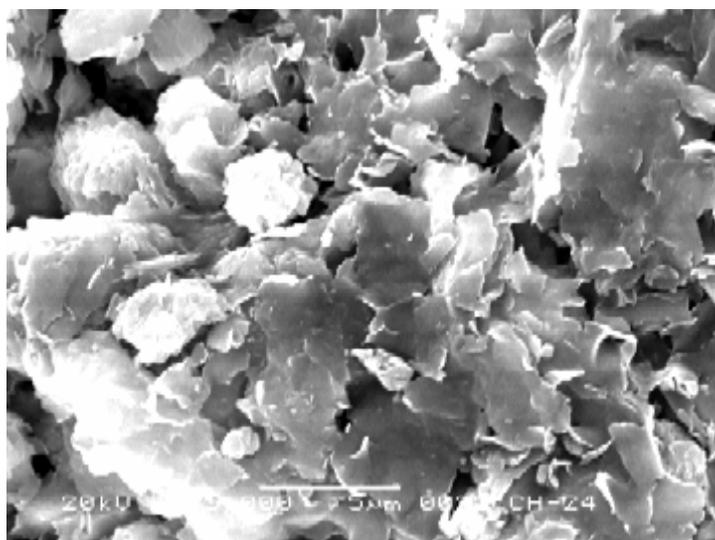


写真 2.26 置換処理：AW、通水液 DW 通水後

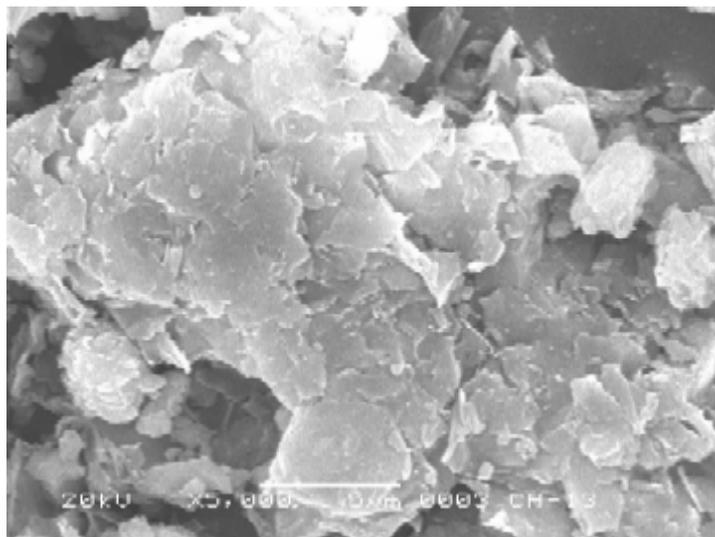


写真 2.27 置換処理：AWN、通水液 DW 通水後

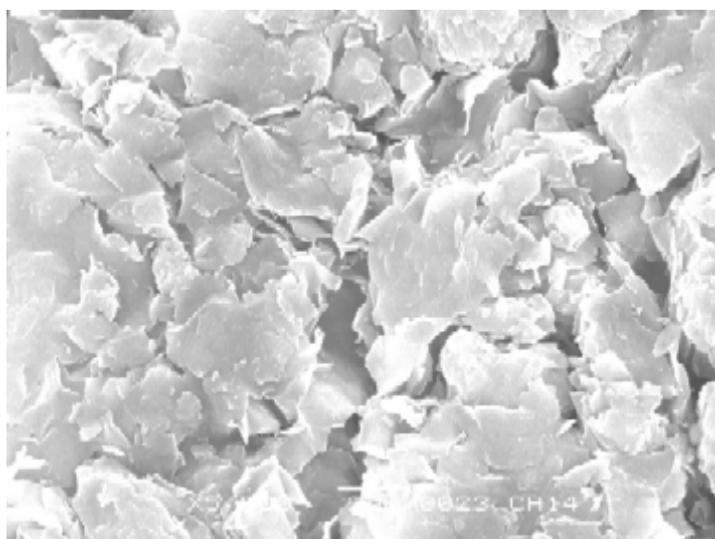


写真 2.28 置換処理：AWN、通水液 DW AWN 通水後



写真 2.29 置換処理：AWN、通水液 DW AWN 通水後

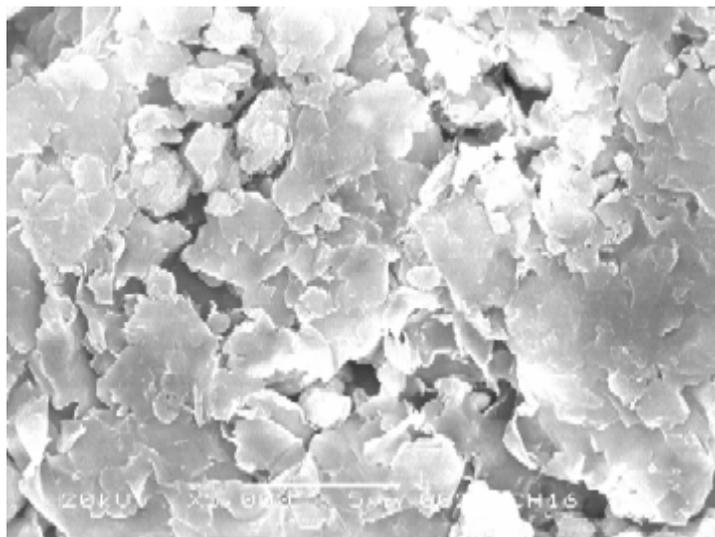


写真 2.30 置換処理：AWN、通水液 AWN DW 通水後

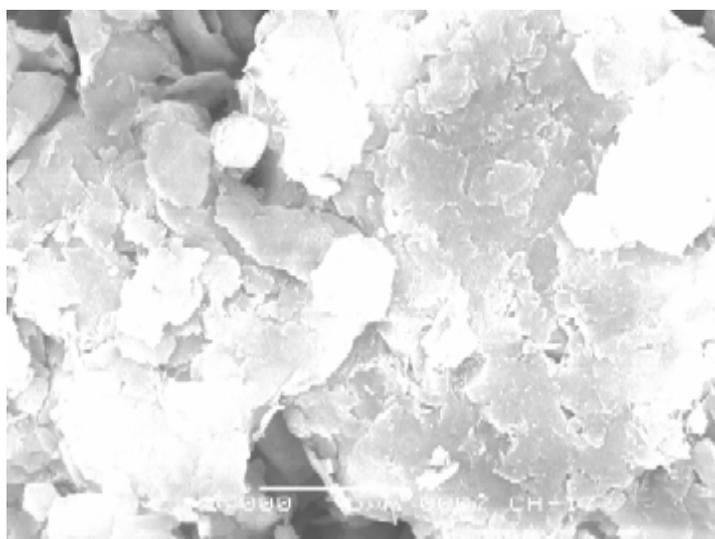


写真 2.31 置換処理：AWN、通水液 AWN 通水後



写真 2.32 置換処理：AWN、通水液 AWN 通水後

(v) X線回折

クニゲル V1 および各種溶液で陽イオンを置換処理した試料の透水試験前後のX線回折分析結果を表 2.44 に示す。

CW で置換処理を行い DW を通水したケースでは、置換処理によってモンモリロナイトの面間隔が 15Å 程度まで広がり完全に Ca 型となっていた試料は、DW 通水後も Ca 型のままであった。

AW で置換処理を行い DW を通水したケースでは、置換処理によってモンモリロナイトが AW の強アルカリで溶解していたが、通水試験後もさらにモンモリロナイトの回折強度が低下しており、さらに溶解が進んだと考えられた。これは、通水初期に試料中の溶解性のアルカリ成分が溶解し、図 2.44 に示すように通水液が一時的に強アルカリになった影響と推測される。

AWN で置換処理を行い DW や AWN を通水したケースでは、置換処理によって AWN のアルカリで溶解していたモンモリロナイトが、通水によってさらに溶解して回折強度が低下した。DW 通水でも回折強度が低下した原因としては、やはり通水液が一時的に強アルカリになった影響と推測される。

表 2.44 通水試験後のベントナイトのX線回折データ

試料		構成鉱物							
置換液	通水液	S モンモリロナイト	Q 石英 3.3	F 長石 3.1	Cl 斜方沸石 沸石 9	A 方沸石 2.9	Py FeS ₂ 2.7	C CaCO ₃ 3.0	N NaNO ₃ 2.8
クニゲルV 1		+++ 2950 12.5 Å	++++ 10210	+	±	±	±	+	-
CW	通水前	+++ 4520 15.3 Å	++++ 9500	+	±	±	±	++	-
	DW	+++ 3990 15.0 Å	++++ 9070	±	±	±	±	++	-
	DW	+++ 4740 15.2 Å	++++ 9880	+	±	±	-	++	-
	DW	+++ 3950 14.9 Å	++++ 8790	±	±	-	±	+	-
AW	通水前	++ 1250 12.3 Å	++++ 9860	+	+	±	-	+	-
	DW	++ 1210 12.6 Å	++++ 9940	±	+	±	-	+	-
	DW	++ 1090 12.6 Å	++++ 10300	+	+	±	±	+	-
	DW	++ 1050 12.5 Å	++++ 10310	±	+	±	±	+	-
AWN	通水前	++ 2560 12.5 Å	++++ 10890	+	+	±	±	++	-
	DW	++ 1730 12.7 Å	++++ 13020	+	+	±	±	++	-
	DW AWN	++ 1950 12.4 Å	++++ 9550	+	±	±	±	+	-
	DW AWN	++ 2060 12.5 Å	++++ 9950	++	+	±	±	+	-
	AWN DW	++ 1740 12.4 Å	++++ 10920	+	±	±	±	+	-
	AWN	++ 2180 12.4 Å	++++ 10320	+	+	±	±	+	-
	AWN	++ 2280 12.4 Å	++++ 9470	+	±	-	±	+	± 260

数字は、各構成鉱物の回折強度(CPS)。回折強度の値から下記の5段階に判定した。

500未満: ± 500~1000: + 1000~2500: ++ 2500~5000: +++ 5000以上: ++++

(vi) 通水液中の各種イオン濃度

透水試験完了後の通過液の各種イオン濃度の測定結果を表 2.44 に示す。

初期から DW を通水した試験ケースの通過液に含まれる各種イオンは、置換処理時にベントナイトに吸着していた溶解性成分に由来するものである。CW で置換処理した試料は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、AW で置換処理した試料では $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{NaOH} \cdot \text{KOH}$ 、AWN で置換処理した試料では $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{NaOH} \cdot \text{KOH} \cdot \text{NaNO}_3$ といったように、置換処理用の溶液作製に使用した化合物であると考えられる。また、溶解性成分が原因となって通水中に生じたベントナイトのイオン交換によって通水液中に溶脱した成分も含まれていると考えられる。

同じ置換処理試料と通水液を用いて複数の試験体で実施したケースにおいて各試料間に大きな差はなかったことから、均一な試験が実施されたと判断できる。

Al と Si は、通過液の pH の高さに比例して濃度も増加しており、アルカリによってモンモリロナイトが溶解すると考えられるとともに、モンモリロナイト以外に置換処理で生じた非晶質がアルカリで溶解していることも推測された。

表 2.45 液相の成分分析結果

試料		分析 液量 (ml)	pH	濃度 (上段 : mg/L、下段 : mmol/L)							
置換液	通水液			Na+	K+	Ca2+	Mg2+	Si	Al	NO3-	
CW	DW	1432.7	9.57	18.5 0.81	0.88 0.02	14.4 0.36	ND	18.3 0.65	0.27 0.01	ND	
	DW	1233.4	9.64	20.4 0.89	0.93 0.02	14.0 0.35	ND	18.1 0.64	0.31 0.01	ND	
	DW	1282.0	9.35	21.4 0.93	0.91 0.02	15.9 0.40	ND	18.2 0.65	0.29 0.01	ND	
AW	DW	408.6	10.37	209 9.1	182 4.7	0.63 0.02	ND	123 4.4	0.15 0.01	ND	
	DW	417.6	10.29	200 8.7	185 4.7	0.63 0.02	ND	114 4.1	0.16 0.01	ND	
	DW	397.5	10.50	205 8.9	189 4.8	0.61 0.02	ND	120 4.3	0.12 0.004	ND	
AWN	DW		84.1	10.74	1011 44	19 0.47	0.33 0.01	0.03 0.001	227 8.1	0.12 0.004	240 3.9
	DW AWN	DW	69.0	10.69	775 34	19 0.48	0.96 0.02	0.14 0.01	251 8.9	0.14 0.005	290 4.7
		AWN	260.4	12.48	55250 2403	3000 77	10 0.25	0.06 0.002	101 3.6	1.9 0.07	130000 2096
	DW AWN	混合	964.0	12.52	73000 3175	3550 91	8.1 0.20	0.04 0.002	57 2.0	1.4 0.05	140000 2258
	AWN DW	AWN	731.4	12.46	55000 2392	2830 72	11 0.27	0.40 0.02	78 2.8	8.1 0.30	160000 2580
		DW	172.4	11.98	15500 674	648 16.6	2.3 0.06	0.20 0.008	68 2.4	4.6 0.17	35000 564
	AWN		584.0	12.42	63200 2749	2832 72	1.9 0.05	ND	272 9.7	10 0.38	170000 2741
	AWN		2564.0	12.48	54500 2371	2500 64	41 1.0	0.04 0.002	12 0.42	2.3 0.09	160000 2580
DW 通水液		-	6.95	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
AWN 通水液		-	13.11	18750 816	1405 36	153 3.8	ND	ND	ND	160000 2580	

ND : 定量限界以下 (定量下限値は表 2.21 を参照)

2.3 まとめ

本研究では、高アルカリと硝酸塩の影響を受けたベントナイトの水利特性の評価を定量的に把握することを目的としている。この報告書では、高アルカリ及び硝酸塩溶液を用いてベントナイトの膨潤圧を測定し、通水圧を膨潤圧以下に制御して通水する試験結果と、高アルカリ溶液単独及び硝酸塩を含む高アルカリ溶液で交換性陽イオンの置換処理を行ったベントナイトを用いて膨潤圧を測定し、通水圧を膨潤圧以下に制御して通水する試験の結果について報告する。

(1) 通水液組成の変化試験

(i) 発生した膨潤圧は、使用した溶液によって異なり、CW（水酸化カルシウム飽和溶液）> DW > AW（pH13.2の高アルカリ溶液）> AWN（硝酸ナトリウムアルカリ溶液）の順であった。差が生じた原因としては、交換性陽イオン組成の変化や溶液のイオン強度の影響が考えられたが、特にイオン濃度が高い AWN は他の溶液と比較して特異的で、全体的にはイオン濃度が高いほど溶液の浸透速度が早く、最大膨潤圧に早く到達した。

(ii) CW を通水した試料の透水係数は $5.0 \sim 8.0E-13$ (m/sec)であり、DW のみを通水した試料の透水係数 $5.0 \sim 8.0E-13$ (m/sec)と同等であった。また、AW を通水した試料の透水係数は $7.0E-13 \sim 1.0E-12$ (m/sec)とやや高くなったものの、通水液による差は確認されなかった。しかし、AWN を通水した試料の透水係数は $1.0E-11 \sim 3.0E-11$ (m/sec)と大きく増加した。他の溶液を通水した後に AWN を通水した場合も透水係数は増加しており、溶液の影響が大きいことが明らかとなったが、その原因は Na イオンや硝酸イオンの特定イオンであるのか、通水液のイオン強度によるものかは明らかでない。

(iii) 通水試験後の試料の浸出陽イオン分析・X線回折分析の結果から、CW を通水したベントナイトが Na 型から Ca 型に徐々に変化していることが明らかとなった。また、通過液分析結果・メチレンブルー吸着量測定結果も併せて考察すると、強アルカリ溶液の通水によって、モンモリロナイトが溶解したと考えられる。

(2) 交換性陽イオンの変化試験

(i) 交換性陽イオン置換処理によって、Na 型ベントナイトであるクニゲル V1 は処理溶液の影響を受け、CW では Ca 型に、AW では K・Na 型に変化した。また、X 線回折分析結果から、強アルカリ溶液によって置換処理中にモンモリロナイトが溶解していると考えられた。

(ii) DW によって発生する最大膨潤圧は置換処理溶液の種類によって異なり、CW 処理 > AW 処理・AWN 処理の順であった。AWN で処理した試料について AWN を使用して最大膨潤圧を測定したところ、試験間に差が生じたことから、AWN での膨潤では試料内部の密度などのわずかな差が大きな影響として表れると考えられた。

(iii) CW と AW で陽イオン置換処理を行った試料に、DW を通水した場合の透水係数は、置換処理していない試料に各種溶液を通水したケースの透水係数に比較して大きく増加した。

(iv) AWN で置換処理を行った試料に脱イオン水 DW を通水した場合の透水係数は、置換処理していない試料に AWN を通水したケースに比べて透水係数は低かったが、AWN を通水した場合では透水係数が増加した。透水試験における圧力は膨潤圧測定で得られた膨潤圧以下としているため、通水圧がベントナイトの膨潤を完全に抑制している環境にはない。この状況下で透水係数が未処理の試料と比較して大きく増加している試験ケースは、AWN の影響を大きく受ける環境での試験であり、特に AWN の通水がベントナイトの膨潤性及び透水性に与える影響が大きいといえる。

(v) SEM による観察および X 線分析結果では、置換処理・通水試験による新規鉱物の生成や明瞭な変質は確認されなかった。変質試験と比較して、置換処理・通水試験は常温で短期間のうちに実施しており、ベントナイトに及ぼす影響は交換性陽イオンの組成に対しては大きかったが、鉱物の変化までは至らなかったと考えられる。

(vi) X 線分析結果、交換性陽イオン分析の結果、透過液の分析結果から、通水試験後の試料の交換性陽イオン組成は、CW 処理・DW 通水は Ca 型を維持し、AW 処理・DW 通水は K・Na 型から K・Ca 型に変化し、AWN 処理・DW 通水は Na 型を維持しつつも Ca 型に少し変化し、AWN 処理・AWN 通水では Na 型を維持することが確認されたが、これは溶解性の成分の影響と考えられる。また、膨潤性が低下するような交換性陽イオン組成の変化が透水係数に大きな影響を与えていると考えられる。

(vii) AWN の通水がベントナイトの透水性に与える影響は大きく、特に膨潤応力発生時に

与える影響は不均質で極めて大きいと考えられるが、実際の処分環境では、ベントナイト緩衝材周辺の間隙水が AWN に近い水質となる前に、DW や CW、AW に近い水質を経ると推測されるため、AWN のような水質の間隙水で緩衝材の初期膨潤応力が発生するとは考えられない。しかし、通水液種を DW や AW から AWN に変化したところ透水係数は 20 倍程度増加し、初期から AWN を通水した場合の透水係数 : $1.0 \sim 3.0E-11$ (m/sec) とほぼ同等となった。AWN 処理・DW 通水ではここまで透水係数が高くないことと、AWN 処理・AWN 通水では AWN 処理・DW 通水よりも 20 倍程度透水係数が増加したことから、ベントナイトの性質よりもイオン強度の高い液の通水の影響が大きいと考えられる。ただし、CW や AW によって置換処理された試料に AWN を通水する試験ケースや、AWN のイオン強度を変化させた試験ケースは実施されていないため、断定はできない。

3. 高アルカリの影響による岩石変質のモデル評価

高アルカリ溶液 - 岩石反応の例として、わが国において広く分布する凝灰岩を対象として、化学反応による液相組成及び鉱物組成の変化を予測するためのモデルを開発した。また、モデルに含まれるパラメータ中には、関連する知見が限られ、大きな不確実性を有するものもあるため、これらについては昨年度実施されたバッチ試験結果 1) を参考として調整を行った。また、この結果を踏まえて、今年度実施したカラム試験に適用した。

高アルカリ環境での岩石変質に関する研究は未だ端緒についた段階であり、このため、知見は限られ種々の不確実性要因が残されている。そこで、本章では、最後に、上記の解析事例を踏まえ、今後の試験研究の方向性についての提言をまとめることとした。

3.1 高アルカリ溶液による凝灰岩の化学的変質モデル

3.1.1 化学反応モデル

(1) 固相の化学反応モデル

本研究におけるモデル化の対象とする凝灰岩は、非晶質のガラス成分を多く含む岩石であり、その鉱物学的組成及び化学組成は、それぞれ表 3.1 及び 3.2 にまとめる通りである。

表 3.1 モデル化の対象とする凝灰岩の鉱物組成

	Vol. %
ガラス	36.0
基質部	30.7
ゼオライト	18.6
Plagioclase	8.0
石英	3.3
Fe-Ti 酸化物	0.1
空隙	3.5
合計	100.2

表 3.2 凝灰岩の化学組成

	Wt %
SiO ₂	69.7
TiO ₂	0.13
Al ₂ O ₃	11.75
Total Fe	1.17
Fe ₂ O ₃	1.27
FeO	0.36
MnO	0.05
MgO	0.38
CaO	1.57
Na ₂ O	2.92
K ₂ O	3.12
P ₂ O ₅	0.01
H ₂ O+	6.42
H ₂ O-	2.34
Total S	<0.01
SO ₃	<0.01
CO ₂	<0.01

この凝灰岩のモデル化にあたっては、核燃料サイクル機構殿よりの表 3.1 及び 3.2 情報を参考として、基質部を表 3.3 にまとめる鉱物組成を仮定することとした。また、ガラスについては、詳細な情報が欠如していることから、凝灰岩全体と同じ組成を持つものと仮定した。なお、モンモリロナイトについては、やはり情報の不足から、カリウム型を仮定することとした。

Epidote は、epidote 固溶体中の clinozoisite end-member として表現することにより、モデルの簡単化を図った。また、Clinoptilolite は 熱力学及び速度論データの入手可能な laumontite で代用するものとし、plagioclase は Na 型 (albite)であることを仮定した。

表 3.3 凝灰岩のモデル組成

鉱物 (モル体積 cm ³)	Formula	Vol %	体積 cm ³	モル 数
ガラス (47.86)	Si _{1.21} Al _{0.24} Mg _{0.01} Ca _{0.03} Na _{0.1} K _{0.07} O _{2.54} (OH) _{0.74}	46.2	45.35	0.95
モンモリロナイト (134.27)	K _{.33} Mg _{.33} Al _{1.67} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	10.2	10.01	0.08
Epidote [clinozoisite] (136.2)	Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)	10.2	10.01	0.07
石英 (22.69)	SiO ₂	3.3	3.24	0.14
Clinoptilolite [laumontite] (207.55)	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ :4H ₂ O	18.6	18.26	0.09
Plagioclase [albite] (100.25)	NaAlSi ₃ O ₈	8.0	7.85	0.08
空隙		3.5	6.81	

各鉱物の反応及び対応する平衡定数は表 3.4 にまとめる通りである。なお、凝灰岩の反応はここでは不可逆であるものと仮定する。laumontite 及び clinozoisite についての反応は、さらに、組成及び構造的に類似した epidote 及び clinoptilolite によってそれぞれ代替することにより、反応系から Fe を省略してモデルの単純化を行っている。

表 3.4 中の二次鉱物は、後述する実験条件において EQ3/6 の計算を行った結果、沈殿する可能性があるとして予想されたものである。しかしながら、実験期間の制約を考えれば、これらの鉱物の結晶が生成するのではなく、結晶性の低いアモルファスが沈殿するものと考えられる。また、比較的初期の反応系においては、Al を取り込んで沈殿する CASH 系の鉱物が予想されるため、その代表として、熱力学データの存在する katoite を考えることとした。ただし、ここでは、非晶質の CASH を想定すべきことから、実験的に得られた Al 濃度を再現することのできるように調整することとした。

初期鉱物の溶解速度及び二次鉱物の沈殿速度については、表 3.5 にまとめる入力値を用いることとした。また、溶解速度については、一般のケイ酸塩鉱物に適用される以下の形式の pH 依存性を仮定することとした。

$$rate = k_0 \cdot A \cdot (a_{H^+})^n \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \quad (3.1)$$

k_0 : pH = 0 における溶解速度定数 (mol cm⁻² s⁻¹)

A : 反応に寄与する表面積

N : 定数

Q : イオン積

K : 溶解度積

ガラスの溶解速度については、情報が存在しないことから、後述するように、バッチ試験結果に対してモデルをフィットすることによって決定される。また、各鉱物についての pH 依存性 n は Walther (1996)等によって提案された一般のアルミノケイ酸塩鉱物についての数値を用いることとした。各鉱物の溶解速度についての文献値は、モンモリロナイトについては(Huertas et al.,2001)、 epidote (Rose, 1991)、 石英(Knauss and Wolery, 1988)、 laumontite [for clinoptilolite] (Savage et al., 1993)、そして albite (Rose, 1991)を採用している。

高アルカリ環境での二次鉱物の沈殿挙動に関しては、既往の研究例がほとんど見当たらないことから、次の形式の一般的な一次反応速度式を仮定することとした。また、表面積についても何ら情報がないため、後述するカラム試験の外表面積である 86.4 cm² を仮定した。

$$rate = k \cdot A \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \quad (3.2)$$

k : 反応速度定数 (mol cm⁻² s⁻¹)

portlandite、 gyrolite、 katoite、 tobermorite、 brucite そして chalcedony についての反応速度定数としては、10-16 mol cm⁻² s⁻¹ とし、 analcite、 leucite、 muscovite、及び scolecite については 10-20 mol cm⁻² s⁻¹ とすることによって、過去の研究例 (Savage et al., 1992、 2001)で見られたように後者の鉱物グループの反応が遅いことを表現することとした。なお、関連する数少ない実験例 (Savage et al., 2001) では、analcite の溶解速度の上限として 70 °C、 pH 10 において 4x10⁻¹⁵ mol cm⁻² s⁻¹ としている。

なお、これまでに述べたように、以上の反応システムの設定には、現状の知見レベルに対応する多くの不確実性が含まれている。そこで、以下の次節の解析においては、バッチ試験結果との比較に基づくフィッティングを行い、入力値の調整を行うものとする。

表 3.4 初期鉱物の溶解及び二次鉱物の沈殿反応に関する熱力学データ (80)

Leucite (Savage et al. (2001).) 以外の鉱物については 'data1.com.R10' database (Wolery, 1992)に基づく

鉱物	反応	Log K EQ3/6	使用した Log K
初期鉱物			
ガラス	$\text{Si}_{1.21}\text{Al}_{0.24}\text{Mg}_{0.01}\text{Ca}_{0.03}\text{Na}_{0.1}\text{K}_{0.07}\text{O}_{2.54}(\text{OH})_{0.74} + 0.97\text{H}^+ = 1.21\text{SiO}_2(\text{aq}) + 0.24\text{Al}^{3+} + 0.01\text{Mg}^{2+} + 0.03\text{Ca}^{2+} + 0.1\text{Na}^+ + 0.07\text{K}^+ + 0.85\text{H}_2\text{O}$	-	-
モンモリロナイト	$\text{K}_{.33}\text{Mg}_{.33}\text{Al}_{1.67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ = 0.33\text{K}^+ + 0.33\text{Mg}^{2+} + 1.67\text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.8656	-0.8656
Epidote (clinozoisite)	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + 13\text{H}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 3\text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	30.2539	30.2539
石英	$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_2(\text{aq})$	-3.2386	-3.2386
Clinoptilolite (laumontite)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_2(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}$	8.0751	8.0751
Plagioclase (albite)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ = \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.9311	0.9311
二次鉱物			
Analcite	$\text{Na}_{0.96}\text{Al}_{0.96}\text{Si}_{2.04}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3.84\text{H}^+ = 0.96\text{Na}^+ + 0.96\text{Al}^{3+} + 2.04\text{SiO}_2(\text{aq}) + 2.92\text{H}_2\text{O}$	3.7990	3.7990
Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	13.2984	13.2984
Celadonite	$\text{KmgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ = \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	4.9165	4.9165
Chalcedony	$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_2(\text{aq})$	-3.0097	-3.0097
Gyrolite	$\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 3\text{SiO}_2(\text{aq}) + 4.5\text{H}_2\text{O}$	20.2994	20.2994
Katoite	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{12} + 12\text{H}^+ = 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 12\text{H}_2\text{O}$	78.9437	60.9437
Leucite	$\text{KAlSi}_2\text{O}_6 + 4\text{H}^+ = \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 2\text{SiO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	3.2408	3.2408
Muscovite	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ = \text{K}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}$	6.4623	6.4623
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	19.0595	19.0595
Scolecite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	9.8512	9.8512
Tobermorite	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{H}_{21}\text{O}_{27.5} + 10\text{H}^+ = 5\text{Ca}^{2+} + 6\text{SiO}_2(\text{aq}) + 15.5\text{H}_2\text{O}$	57.0430	57.0430

表 3.5 初期鉱物の溶解及び二次鉱物の沈殿反応に関する反応速度データ (80)

鉱物	Log 反応速度、 k0 (mol cm ⁻² s ⁻¹)	n
初期鉱物		
ガラス	-17	-0.6
モンモリロナイト	-19	-0.6
Epidote (clinozoisite)	-19	-0.6
石英	-20	-0.6
Clinoptilolite (laumontite)	-14.5	-
Plagioclase (albite)	-20	-0.6
二次鉱物		
Analcite	-20	-
Brucite	-16	-
Celadonite	-20	-
Chalcedony	-16	-
Gyrolite	-16	-
Katoite	-16	-
Leucite	-20	-
Muscovite	-20	-
Portlandite	-16	-
Scolecite	-20	-
Tobermorite	-16	-

(2) 液相の化学反応モデル

後述する試験に用いられた溶液の組成を表 3.6 に、また、前出の固相反応に関して考慮すべき液相化学種とその反応についての平衡定数を表 3.7 に示す。

表 3.6 試験に用いた溶液の組成 (mol dm⁻³)

	蒸留水	'AW'	'AWN'
Na	-	0.17	2.36
K	-	0.16	0.13
Ca	-	0.001	0.001
NO ₃	-	-	2.39
pH (25 °C)	7.00	13.2	12.9

表 3.7 考慮すべき液相化学反応及びその平衡定数

液相化学種	反応	Log K 80 °C
Al ³⁺		
Al(OH) ₄ ⁻	Al(OH) ₄ ⁻ + 4H ⁺ = Al ³⁺ + 4H ₂ O	17.4666
Ca ²⁺		
H ⁺		
K ⁺		
Mg ²⁺		
Na ⁺		
NaHSiO ₃ (aq)	NaHSiO ₃ (aq) + H ⁺ = Na ⁺ + SiO ₂ (aq) + H ₂ O	7.9452
NO ₃ ⁻		
OH ⁻	H ⁺ + OH ⁻ = H ₂ O	12.5977
SiO ₂ (aq)		
HSiO ₃ ⁻	HSiO ₃ ⁻ + H ⁺ = SiO ₂ (aq) + H ₂ O	9.2653

3.1.2 数学的定式化

前節に述べた化学反応モデルは、一般には（バッチ試験のような閉鎖系を除いて）、液相化学種の移動（拡散、移流、及び分散）と連成することによって、以下の、多成分系についての反応-分散-移流方程式によって定式化することができる。

まず、多成分系の方程式群をコンパクトに記述するために、次のようなベクトル表記を導入する。

$$u(x, t) = \{u_i(x, t)\}_{i \in I_A} \quad (3.3)$$

ただし、 I_A は解析対象とするすべての液相中の基本化学種のセットを示し、 $u_i(x, t)$ は、位置 x 、時刻 t における i 番目の液相中基本化学種の濃度 (mol dm^{-3}) を表す。したがって、ベクトル $u(x, t) = \{u_i(x, t)\}_{i \in I_A}$ は、当該位置および時刻におけるすべての液相基本化学種の状態を記述することとなる。また、同様に、基本化学種の複合形として表現される complex (本来の化学的用語とは異なるが、便宜的に、以下、「錯体」と呼ぶ) についても、

$$c(x, t) = \{c_i(x, t)\}_{i \in I_C} \quad (3.4)$$

が定義される。ただし、 I_C は解析対象とするすべての「錯体」のセットとし、また、 i 番目の「錯体」中の j 番目の基本化学種のストイキオメトリーを α_{ij} と表す。さらに、鉱物(解析対象とするすべての鉱物のセットを I_M とする)の濃度 (mol/m^3) について、

$$m(x, t) = \{m_i(x, t)\}_{i \in I_M} \quad (3.5)$$

とし、また、

$$z(x, t) = \{z_i(x, t)\}_{i \in I_Z} \quad (3.6)$$

によって交換性陽イオン(必要な場合、本研究では用いない)の占有割合(%)を表す。なお、鉱物中の基本化学種 i のストイキオメトリーを β_{ij} 、同じく陽イオン交換におけるストイキオメトリーを γ_{ij} とする。

以上のベクトル表記を用いて、反応、移流、そして分散に関する方程式系の全体は次のように定式化される。

$$\frac{\partial}{\partial t}(u_i \theta) = T(i, I_A, u_i, v) - \sum_{j \in I_C} \alpha_{ji} S_j - \sum_{k \in I_M} \frac{\beta_{ki}}{F_M \theta} R_k - \sum_{l \in I_Z} \frac{\gamma_{li}}{F_Z} W_l, \quad i \in I_A, \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(c_i \theta) = T(i, I_C, c_i, v) + S_i, \quad i \in I_C, \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(m_i) = R_i, \quad i \in I_M, \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(z_i) = W_i, \quad i \in I_Z, \quad (3.10)$$

ただし、 $R_i(x, t, u(x, t), m(x, t))$ (mol/m³/s) および $S_j(x, t, u(x, t), c(x, t))$ (mol/l/s) は、それぞれ鉱物 i および「錯体」 j の反応に対応するソースタームであり、陽イオン交換に対応するソースタームを $W_i(x, t, u(x, t), z(x, t))$ (%/s) とする。また、物質移動に関する微分演算子を形式的に $T(i, I_P, p_i(x, t), v(x, t))$ と書く。ただし $i \in I_P$ であり、 $P=A$ の場合には $p_i = u_i$ であり、また、 $P=C$ の場合には $p_i = c_i$ である。

なお、 F_M および F_Z は、鉱物と陽イオン交換の占有率における単位が基本化学種の濃度の単位と異なることを補正するための定数である。

次に、媒体空隙率の変化が、圧縮や膨張といった力学的な現象によらず化学反応に伴う鉱物学的な変化のみによるものであるとすると、次式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta) = - \sum_{j \in I_M} V_j R_j \quad (3.11)$$

ここで V_j は鉱物 j のモル体積である。

既に述べたように、液相中の「錯体」の反応は瞬時平衡を達成するものと仮定されており、このため、(3.7)及び(3.8)式中の S_j は有限ではなくなる可能性がある。そこで、上記の方程式系を数学的に解法することの可能な well-posed なものとするために、Grindrod and Takase (1994) にしたがって、ベクトル表記である各コンポーネントについて重み付

けをした後に加減することにより、すべての S_j を相殺する（この操作は常に可能である。証明は、Grindrod and Takase (1994)を参照）。この結果、(3.7) ~ (3.10)式は次の様な方程式に書き換えられる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(u_i\theta) + \sum_{j \in I_C} \alpha_{ji} \frac{\partial}{\partial t}(c_j\theta) + \sum_{k \in I_M} \frac{\beta_{ki}}{F_M\theta} \frac{\partial}{\partial t}(m_k) + \sum_{l \in I_Z} \frac{\gamma_{li}}{F_Z} \frac{\partial}{\partial t}(z_l) \\ = T(i, I_A, u_i, v) + \sum_{k \in I_C} \alpha_{ki} T(k, I_C, c_k, v) \end{aligned} \quad (3.12)$$

、 $i \in I_A$

また、「錯体」は常に瞬時平衡を達成するために、代数方程式である質量作用式

$$\prod_{i \in I_A} \frac{[u_i]^{\alpha_{ji}}}{K_j} = 1, \quad j \in I_C \quad (3.13)$$

に置き換えられる。ここで、 K_j は錯体 j の反応に関する平衡定数であり、 $[u_i]$ は、Davies の式で活量係数補正して得られる基本化学種 i の活量である。

最後に、空隙水の移動に関する支配方程式は次の通りである。

$$S_s \frac{\partial}{\partial t}(h) + \frac{\partial}{\partial t}(\theta) = \frac{\partial}{\partial x} \left(K(x, t, m(x, t), z(x, t)) \frac{\partial}{\partial x}(h) \right) \quad (3.14)$$

ただし、 $h = h(x, t)$ は水頭、 K は透水係数、 S_s は次式で定義される比貯留係数であり、 K は一般に鉱物組成およびイオン交換の程度に依存する。

$$S_s = \rho_w g \left(\kappa_M (1 - \theta_0) + \kappa_W \theta + \sum_{i \in I_M} \kappa_i V_i m_i \right), \quad (3.15)$$

ρ_w : 水の密度、 κ_M 、 κ_W および κ_i 、 $i \in I_M$ はそれぞれ各固相の圧縮係数

液相反応

既に述べたように、液相中の反応は瞬時平衡を達成するものと仮定し、したがって質量作用式

$$\prod_{i \in I_A} \frac{[u_i]^{\alpha_{ji}}}{K_j} = 1, \quad j \in I_C \quad (3.16)$$

によって反応が記述される。

遅い鉱物反応

遅い鉱物反応は、一般的に以下の形式の方程式によって表現される。

$$\frac{\partial}{\partial t}(m_i) = R_i, \quad i \in I_M \quad (3.17)$$

また、 R_i は一般に

- ・ 基本化学種濃度 (pH を含む)
- ・ 鉱物濃度
- ・ 反応に寄与する表面積
- ・ 温度

の関数である (本研究では、式(2.1)及び(2.2))。

速い鉱物反応

本研究では該当しないが、一般の問題において、ある鉱物 j の溶解・沈殿反応が物質移動に比して十分に速く、したがって瞬時平衡を達成すると仮定すべき場合には、上の微分方程式の代わりに

$$\frac{Q_j}{K_j} = 1, \quad (3.18)$$

$$Q_j = \prod_{i \in I_A} [u_i]^{\beta_{ji}}$$

を解くことが必要となる。(2.13) 式は、平衡多様体と呼ばれ、当該鉱物が存在する間は、

常に基本化学種の濃度が解空間の中で対応する部分領域（多様体）上にあることを要求するものである。しかしながら、数値解析上は、(2.13) 式を厳密に満足することは不可能であり、代わりに平衡エンベロープ条件と呼ぶ次式を用いる。

$$\left| \frac{Q_j}{K_j} - 1 \right| < \varepsilon_j \quad (3.19)$$

エンベロープの大きさを表す ε_j の値としては、通常、 10^{-3} 程度を用いる。この場合、鉱物が存在し続ける限り、当該反応は常に 99.9% から 100.1% の飽和状態にあることが確保されることとなる。なお、初期条件としては、鉱物反応が非平衡状態から出発する場合も考えられる。このような場合には、系の状態が平衡エンベロープに到達するまで、

$$R_j = k_j \left(\frac{Q_j}{K_j} - 1 \right) \quad (3.20)$$

という形式的な反応速度を定義し、 k_j をすべての遅い反応よりも十分に大きな値とすることによって速やかに平衡を回復させる。また、この操作は、基本的にはイオン交換反応を瞬時平衡として取り扱う場合にも同様であるが、上式の代わりに

$$Q_j = \prod_{i \in I_Z} z_i^{\gamma_{ji}} \prod_{k \in I_A} [u_i]^{\gamma_{jk}} \quad (3.21)$$

を用いる必要がある。

時間 t に関する S の微分を \dot{S} と表現することとすると、全体として次のような形式となる。

$$g(u, c, m, z, \theta, h, \dot{u}, \dot{c}, \dot{m}, \dot{z}, \dot{\theta}, \dot{h}) = f(u, c, m, z, \theta, h) \quad (3.22)$$

なお、 g は線形の演算子であり、 f は非線形の微分演算子である。

この式は、更に、すべての未知数を

$$\mathbf{u} = \mathbf{u} \cup \mathbf{c} \cup \mathbf{m} \cup \mathbf{z} \cup \mathbf{\theta} \cup \mathbf{h} \quad (3.23)$$

として統合すると、簡単に、

$$g(\mathbf{u}, \dot{\mathbf{u}}) = f(\mathbf{u}) \quad (3.24)$$

と書かれる。最後に、空間差分を行って微分演算子を差分演算子に置き換えることにより、

$$\mathbf{G}(\mathbf{U})\dot{\mathbf{U}} = \mathbf{F}(\mathbf{U}) \quad (3.25)$$

が得られる。ここで、 $\mathbf{U}(x_i, t)$ は、 i 番目の節点における未知数のベクトルであり、 \mathbf{G} および \mathbf{F} は差分後の演算子に対応している。

3.2 試験研究への適用

3.2.1 バッチ試験結果の解析

バッチ試験の結果を図 3.1 ~ 3.4 に示す。

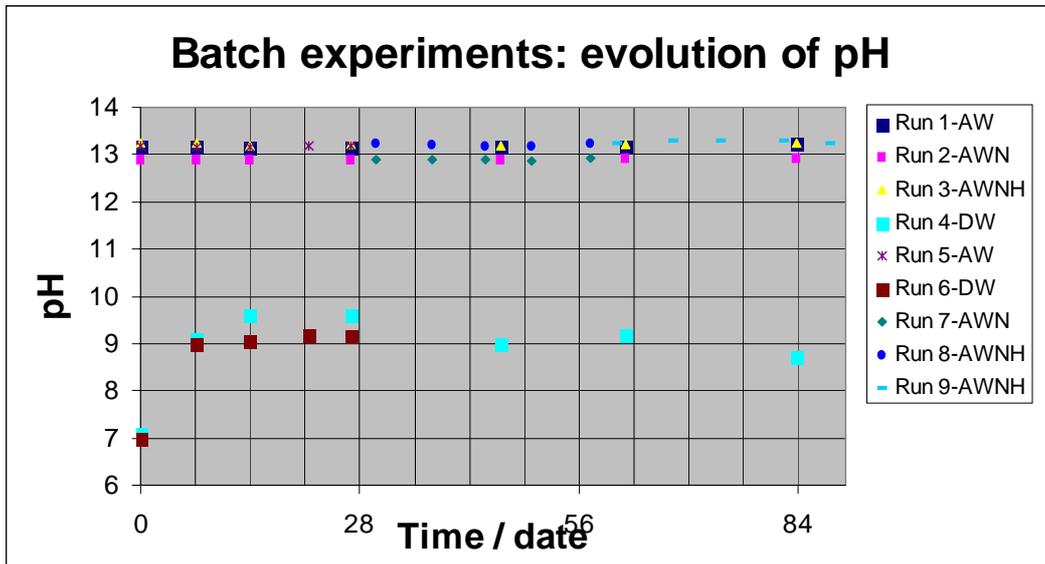


図 3.1 バッチ試験結果 (1): pH の時間変化

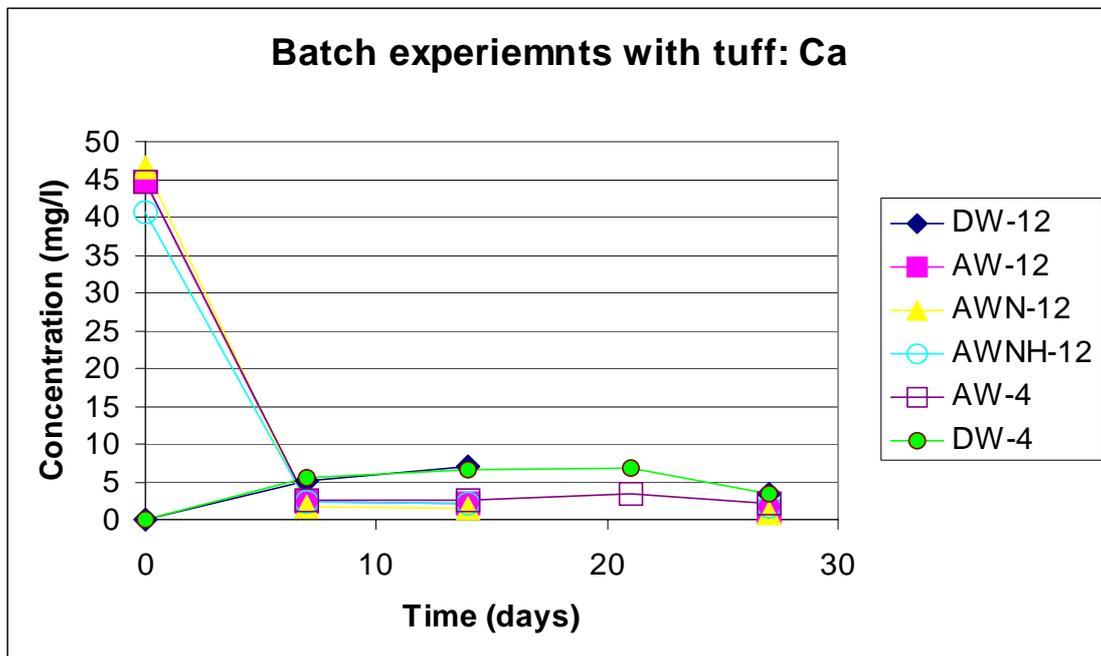


図 3.2 バッチ試験結果 (2): Ca 濃度の時間変化

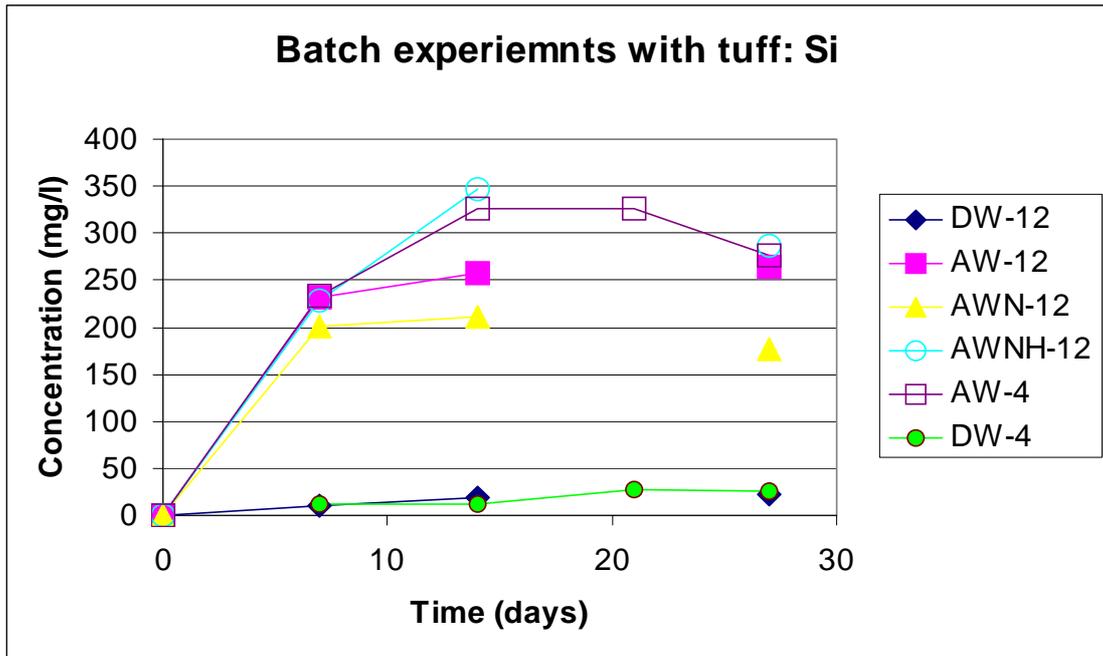


図 3.3 バッチ試験結果 (3): Si 濃度の時間変化

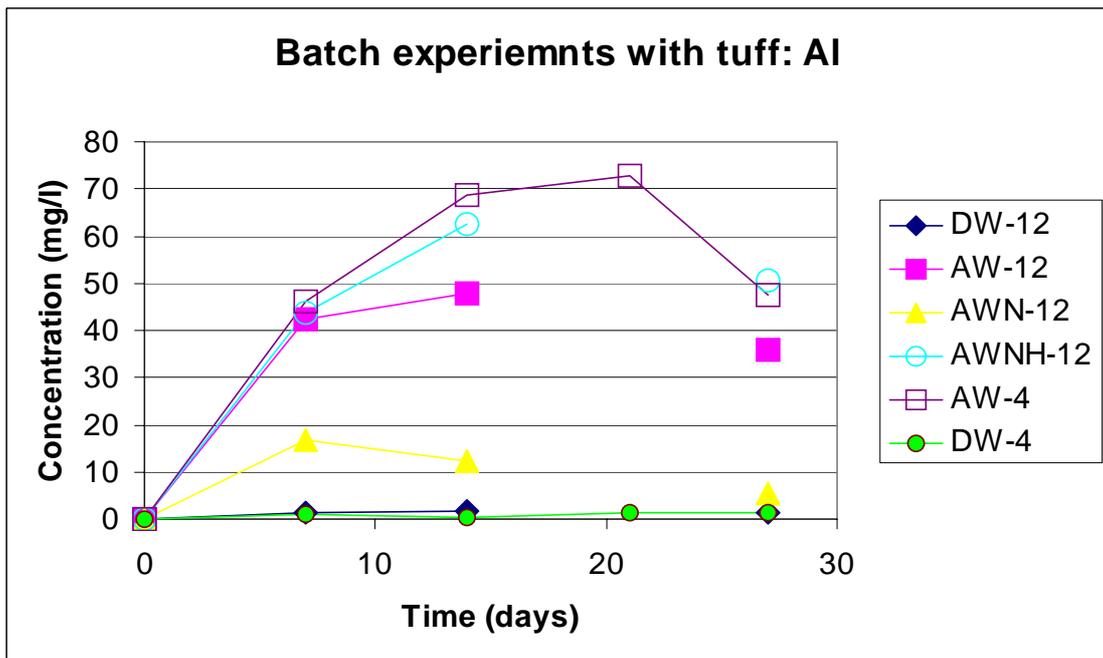


図 3.4 バッチ試験結果 (4): Al 濃度の時間変化

3.1.1 にまとめた高アルカリ溶液 - 凝灰岩反応モデルを上記のバッチ試験に適用することにより、試験結果の再現を試みるとともに、不確実な入力値の較正を行うこととした。表 3.4 及び 3.5 にまとめた入力データセットを初期の推定値として、解析そして実験結果との比較に基づく変更を反復的に行った結果、特に不確実性の高いガラス溶解速度及び二次鉱物である muscovite (熱力学データの見当たらない illite の代用) について以下のような変更を行うことにより、試験結果の傾向 (特にシリカ及びアルミニウム濃度が増加傾向から二次鉱物沈殿に伴い減少傾向に転ずること、及びその間の最大値) とを再現できることがわかった。

- ・ ガラスの速度定数を 3 桁下げる。
- ・ Muscovite の平衡定数を 10 桁下げる。

対応する解析結果を、図 3.5 ~ 3.10 にまとめる。温度補正後の pH (図 3.1 及び図 3.5) については、実験結果と解析結果とは一致しており、いずれも時期によらず 13 強で一定である。また、シリカ及びアルミニウムの最高濃度については、解析結果 (図 3.7 及び 3.8) がそれぞれ約 270 mg/l 及び 70 mg/l であるのに対して、実験結果 (図 3.3 及び 3.4) では約 320 mg/l 及び 70 mg/l とほぼ整合的である。また、実験においても解析結果においても、シリカとアルミニウムの濃度はピークに到達した後に低下する傾向を示すが、二次鉱物についての解析結果 (図 3.10) からは、これが (Illite の代用である) Muscovite の沈殿によるものであることが推察される。その他、解析結果に従えば、CASH 系鉱物の代表である Katoite 及び水酸化マグネシウム (Brucite) の生成が予想されるが、二次鉱物については、実験的には確認されておらず、以上は未だ推測の域を出るものではない。また、カルシウム濃度 (図 3.2 及び 3.6) については、実験及び解析とも開始後速やかに低下する傾向を示している。解析結果からは、この傾向は、Katoite の沈殿によるものと考えられる。

なお、実験結果に比して、解析によって推定された Ca 濃度が過小評価していることは、前節に述べたように、非晶質の CASH を代用している Katoite の平衡定数をさらに調整する必要があることを示唆している。また、シリカやアルミニウム濃度の低下が開始する時期について、実験結果と解析結果との間で若干差異が見られ、これを解消するためには、ガラス溶解速度を調整 (若干増加) するとともに、他のパラメータを再調整することが必要と考えられる。ただし、いずれにしても、このようなフィッティングには恣意性が残り、同様の傾向を再現することのできる入力データセットは多数存在する可能性がある。従って、今後の研究においては、現状のように不確実性が大きく、つまり自由度の大きい状況でモデルのフィッティングを繰り返すことよりも、上記のパラメータについての定量的データを取得することが至急の課題になるものと考えられる (詳しくは次節参照)。

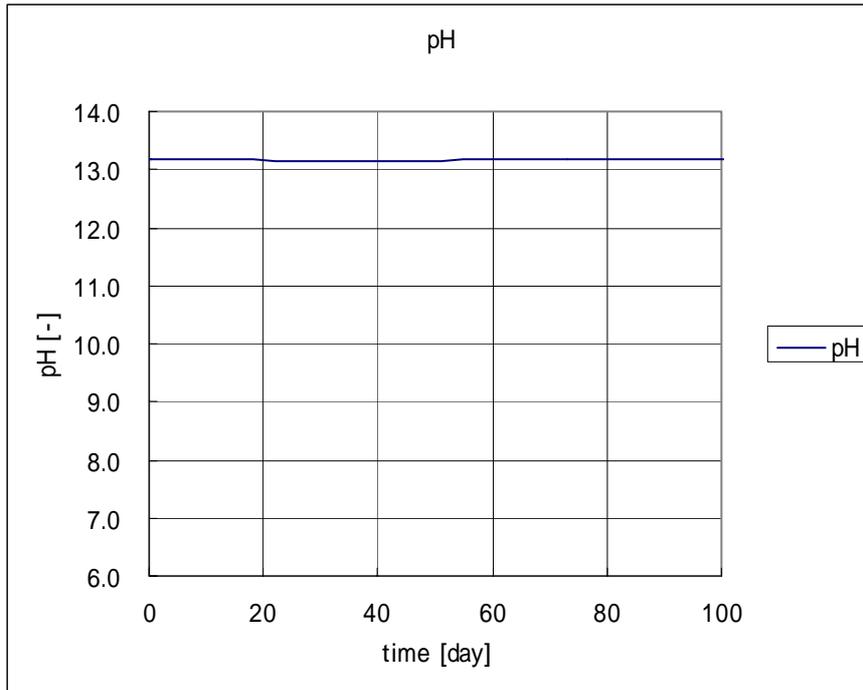


図 3.5 バッチ試験に対する解析結果 (1): pH の時間変化

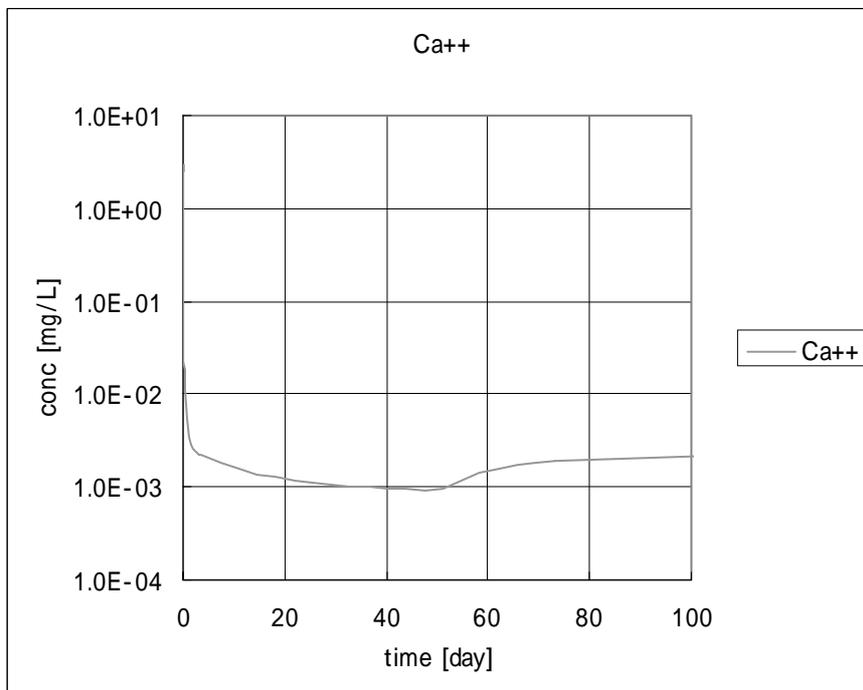


図 3.6 バッチ試験に対する解析結果 (2): Ca 濃度の時間変化

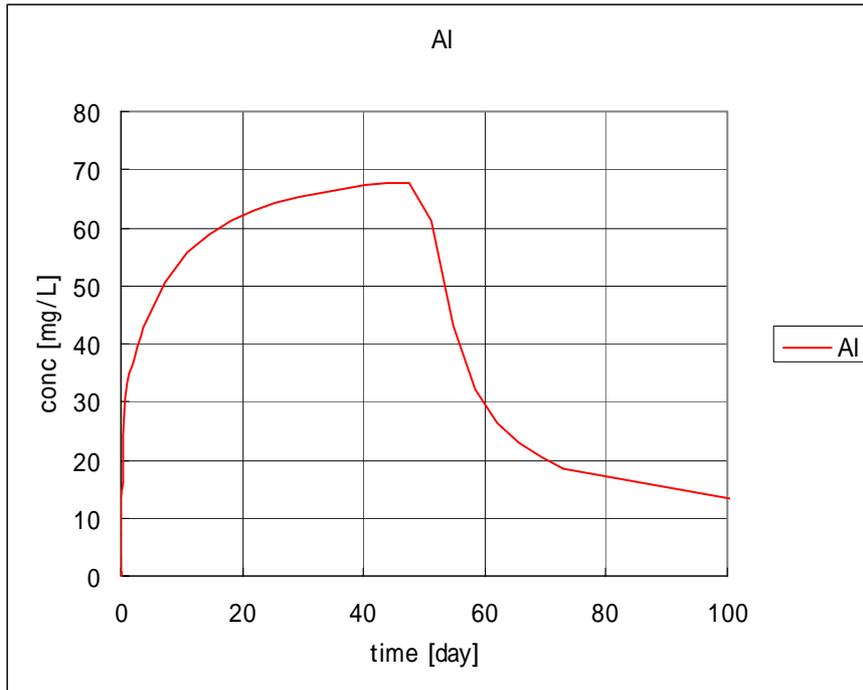


図 3.7 バッチ試験に対する解析結果 (3): Al 濃度の時間変化

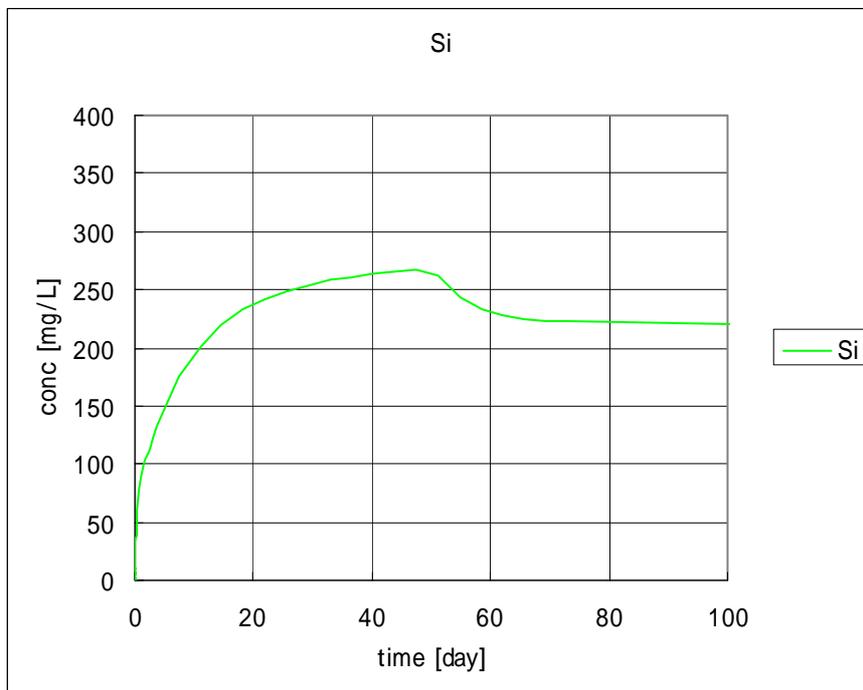


図 3.8 バッチ試験に対する解析結果 (4): Si 濃度の時間変化

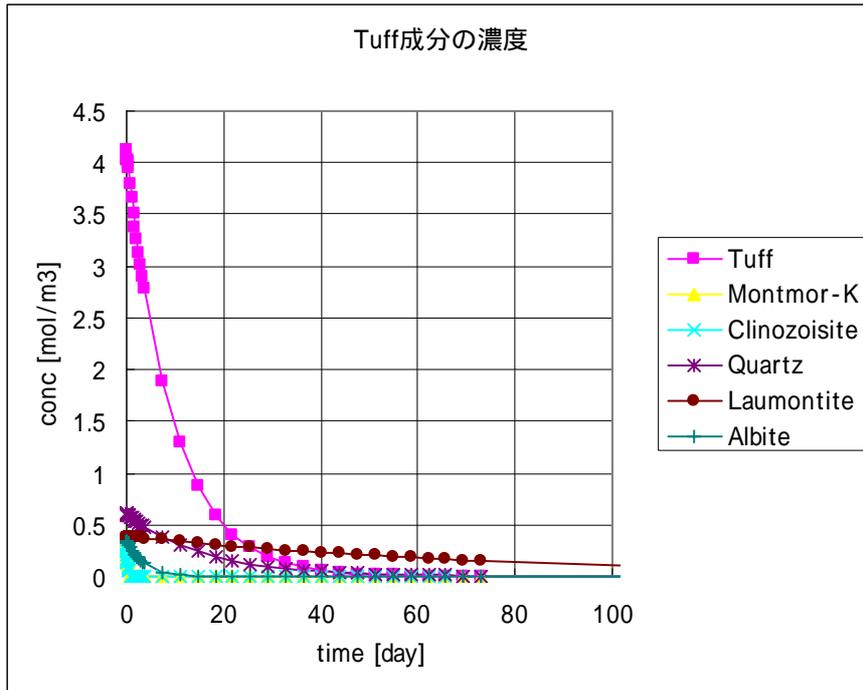


図 3.9 バッチ試験に対する解析結果 (5):初期固相組成の時間変化

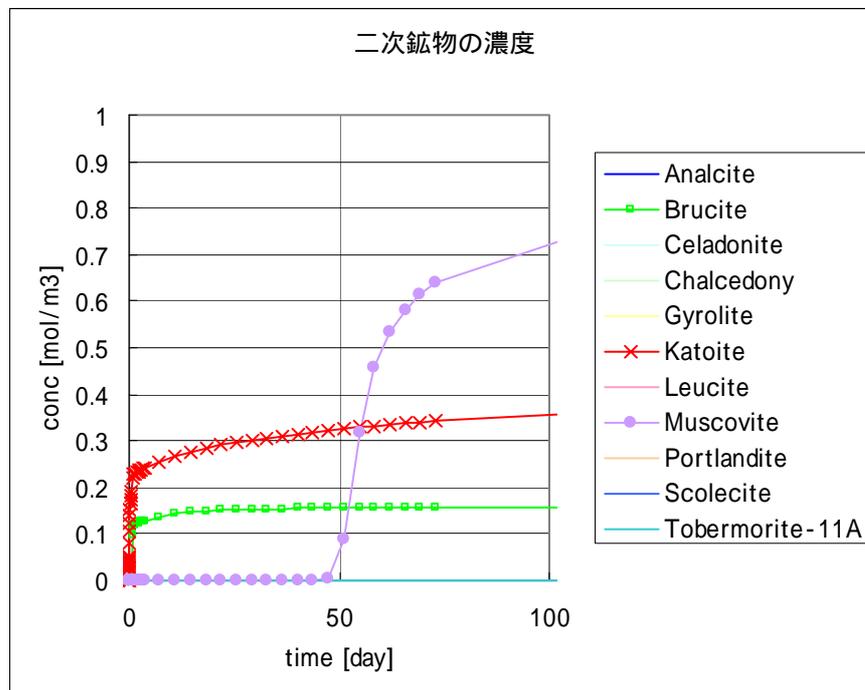


図 3.10 バッチ試験に対する解析結果 (6): 二次鉱物組成の時間変化

3.2.2 カラム試験結果の解析

バッチ試験に対して適用し、較正を行った後のモデル及び入力データセットを用いて、カラム試験についての予察解析を行った。解析条件は、表 3.8～3.10 にまとめる通りである。

解析結果は図 3.11～3.15 に示す通りである。カラムの下流側出口における pH の時間変化（図 3.11）は、初期の凝灰岩空隙水の値から速やかに上昇し、28 日経過時点で 11.5 程度にまで上昇するものと予想される。流出液の他の成分については（図 3.12）、バッチ試験の場合と同様、Ca 及び Al の濃度が初期段階から低下傾向に転じており、二次鉱物が生成していることがわかる（図 3.15 参照）。ただし、Si 濃度については、28 日経過時点においても低下傾向は示していない。バッチ試験とカラム試験においてこのように傾向が異なる理由としては、後者が開放系での試験であり二次鉱物の沈殿速度に比してカラム内の流れが速いため、凝灰岩の溶解生成物である Si が反応よりも先に流下してしまうことが考えられる。ただし、この Si 濃度の計算値は、不確実性の大きいガラス溶解速度に強く依存するものと考えられるため、やはり大きな不確実性を包含すると考えざるを得ない。

図 3.13 及び 3.14 に示す凝灰岩中の初期鉱物の残存量分布は、ガラス成分、モンモリロナイト並びに clinozoisite が選択的に溶解していることを示しており、特に試料の上流側では、28 日経過時点では一部これらの成分が欠損している可能性が示唆されている。また、上述した Ca 及び Al の濃度の低下傾向から推察される通り、カラム中で二次鉱物が生成していることがわかる（図 3.15 参照）。ただし、良く混合された閉鎖系であるバッチ試験の場合とは異なり、液相組成（特に pH）が位置によって顕著に異なることを反映して、上流側（高 pH）から下流側（比較的低 pH）まで、異なる二次鉱物が系列的に分布する様相を呈している。

以上の解析結果は、バッチ試験についての解析に付随する不確実性を反映して顕著な不確実性を含むものと考えられる。つまり、本節でまとめた解析結果は、前節において選定した、バッチ試験結果をある程度再現することのできるひとつの入力データを用いて行ったものであり、現在入手可能な情報が限られ多くの自由度が残されているために、バッチ試験結果を同様に説明できる入力データの組み合わせが他にも多数存在する可能性が否定できない以上、この結果は、カラム試験において観察される可能性のある挙動の一例と捉えるべきものと考えられる。

表 3.8 カラム試験に対する解析形状及び解析条件

セル形状	セル数	境界条件	空隙率	温度 []	拡散係数 [m ² /y]	分散長 [m]	透水係数 [m/y]
3cm × 5cm	10 等分割	上流側 濃度 一定	0.414	80	1.00E-03	0.003	0.000511

液相密度 [kg/m ³]	上流側水頭 [m]	下流側水頭 [m]
1000	50	10

表 3.9 カラム試験における固相側の解析条件

鉱物名		反応速度 定数 [mol/m ² /y]	係数 m	係数 n	係数 p	溶解沈殿の条件	比表面積 [m ² /g]	初期濃度 [mol/m ³]
一次 鉱物	Glass	3.16E-09	1	1	-0.6	溶解のみ	8.19	5657
	Montmor-K	3.16E-08	1	1	-0.6	溶解のみ	8.19	445
	Clinozoisite	3.16E-08	1	1	-0.6	溶解のみ	8.19	434
	Quartz	3.16E-09	1	1	-0.6	溶解のみ	8.19	852
	Laumontite	9.98E-04	1	1	-0.6	溶解のみ	8.19	525
	Albite	3.16E-09	1	1	-0.6	溶解のみ	8.19	468
二次 鉱物	Analcite	3.16E-07	-	-	-	可逆的	8.19	0
	Brucite	3.16E-03	-	-	-	可逆的	8.19	0
	Celadonite	3.16E-07	-	-	-	可逆的	8.19	0
	Chalcedony	3.16E-03	-	-	-	可逆的	8.19	0
	Gyrolite	3.16E-03	-	-	-	可逆的	8.19	0
	Katoite	3.16E-03	-	-	-	可逆的	8.19	0
	Leucite	3.16E-07	-	-	-	可逆的	8.19	0
	Muscovite	3.16E-07	-	-	-	可逆的	8.19	0
	Portlandite	3.16E-03	-	-	-	可逆的	8.19	0
	Scolecite	3.16E-07	-	-	-	可逆的	8.19	0
	Tobermorite-11A	3.16E-03	-	-	-	可逆的	8.19	0

表 3.10 カラム試験における液相側の解析条件

溶液中の化学種		活量補正	初期濃度 [mol/L]	上流側境界条件 [mol/L]
基本化学種	H+	Davies	4.78E-07	1.44E-12
	Ca ⁺⁺	Davies	0	0.001
	K+	Davies	0	0.16
	Mg ⁺⁺	Davies	0	Neumann
	Na+	Davies	0	0.17
	NO ₃ ⁻	Davies	0	Neumann
	SiO ₂ (aq)	Davies	0	Neumann
	Al(OH) ₄ ⁻	Davies	0	Neumann
	OH ⁻	Davies	-	Neumann
	Al ⁺⁺⁺	Davies	-	Neumann
	NaHSiO ₃ (aq)	Davies	-	Neumann
	HSiO ₃ ⁻	Davies	-	Neumann

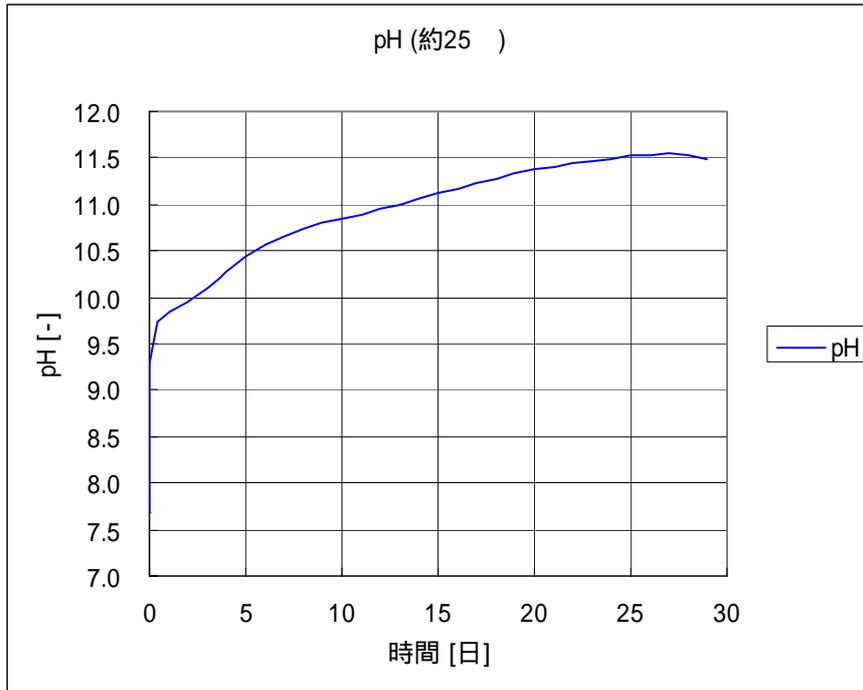


図 3.11 カラム出口における pH (25 に補正後) の時間変化

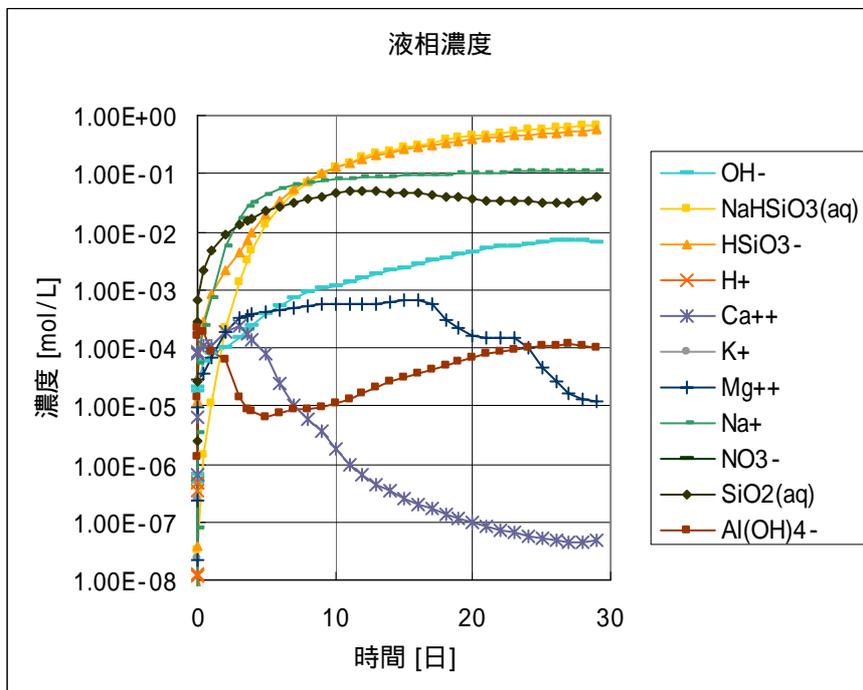


図 3.12 カラム出口における液相組成の時間変化

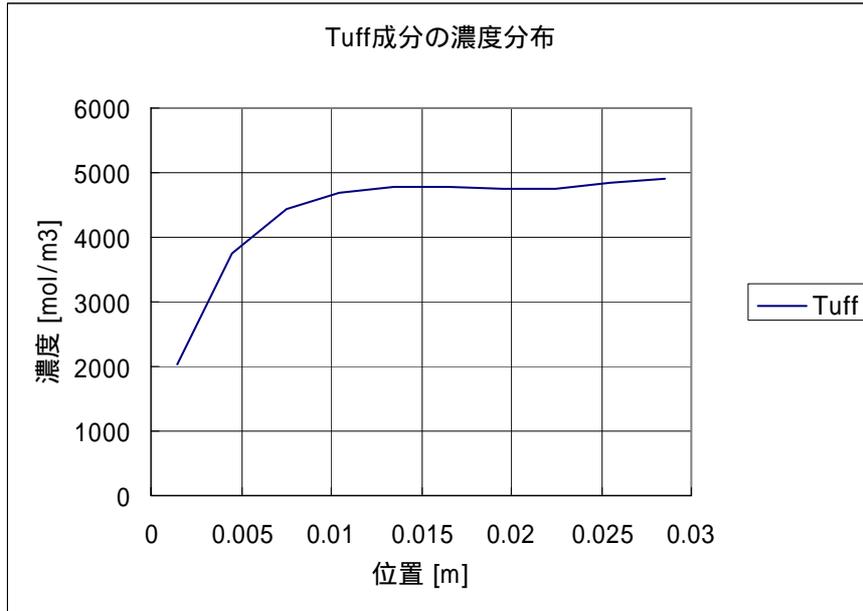


図 3.13 28 日経過時点での凝灰岩中ガラス成分の空間分布

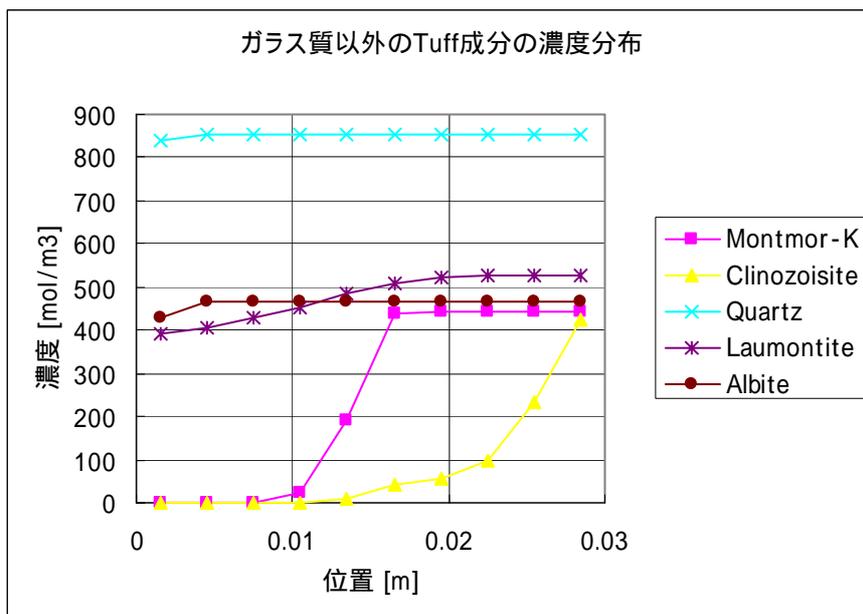


図 3.14 28 日経過時点でのガラス以外の凝灰岩中鉱物組成の空間分布

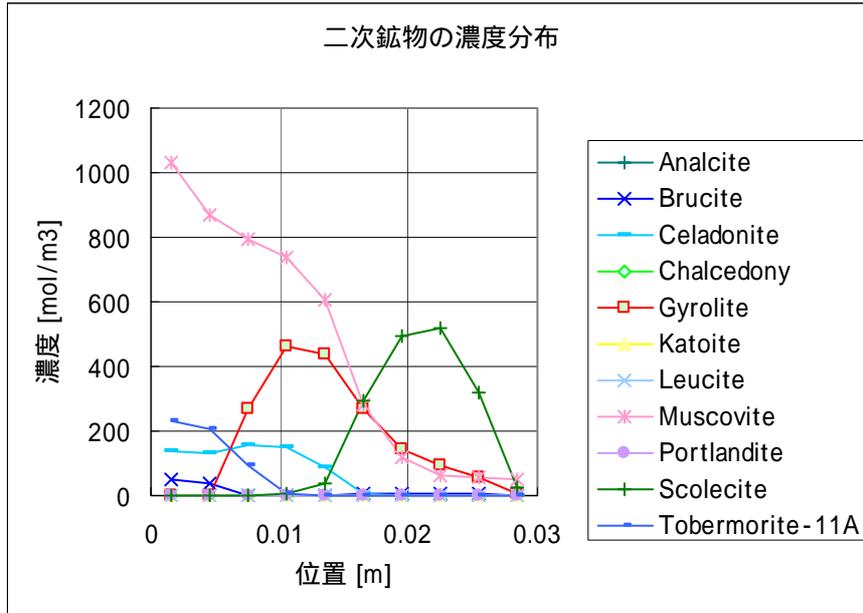


図 3.15 28 日経過時点での二次鉱物の濃度分布

3.3 今後の試験研究の課題

これまでに述べて来た様に、高アルカリ溶液による凝灰岩の化学的変質をモデル化するために必要な情報は、既往の研究に基づく知見やデータだけでは網羅することができない。このことは、現在行う ブラインド の解析には大きな不確実性が含まれざるを得ないことを意味し、解析結果と実験結果の乖離の解釈に残される大きな自由度は、その原因を究明し知見の向上とモデルの改良を図る上で多大な困難が予想されることを意味している。そこで、今後の試験研究においては、モデル化のために必要な知見やデータを供給するためのデータ取得試験と、その結果に基づく解析結果と比較することによりモデルや関連するデータベースの課題を抽出し改良を図るための確認試験とに役割を分化させていくことが必要と考えられる。以下では、それぞれの分野における試験研究の課題をまとめることとする。

3.3.1 データ取得試験の課題

(1) 凝灰岩の特性

凝灰岩の成分のうち、ガラスと基質部については定量的な組成についての情報が欠けており、これがモデル化にあたっての不確実性要因の一つとなっている。特にガラスについては、化学組成が未測定であり、凝灰岩全体と同じ組成が仮定されている。また、基質部については、粘土成分の詳細（モンモリロナイトであれば何型であるのか、等）についての情報が不足している。前者は、反応性の高いガラスの溶解によって液相に供給される各元素（特に、Si、Al、等）のモル比を規定することとなるため、生成する二次鉱物の種類にも影響を及ぼすものと考えられる。同様に、K型モンモリロナイトを選択した結果、Muscovite (Illite)が二次鉱物として支配的となっていることからわかる通り、基質部の鉱物組成も重要な不確実性因子と考えられる。以上から、データ取得の第一の課題として、凝灰岩自体の特性をさらに明らかにしていくことが挙げられる。

(2) ガラス溶解速度

非晶質であるガラスの溶解については、平衡論的な取り扱いが困難であり、速度論的なモデル化が必須となる。しかしながら、本研究で対象とする凝灰岩中のガラス質の成分については、溶解速度に関する定量的な情報が存在していない。勿論、3.2.1に述べたバッチ試験のデータは、ガラス溶解速度を反映するものであるが、Si及びAl濃度上昇の鈍化そして引き続く減少、さらに、解析結果から予想されるCASH等の二次鉱物の早期の沈殿を考慮すれば、バッチ試験におけるガラス溶解生成物の濃度上昇からガラス溶解速度を求めることは困難であると考えられる。実際、この方法で推定したガラス溶解速度を用いてバッチ試験に対する解析を行うと、溶解生成物の液相中濃度を顕著に過小評価する結果となった。以上から、ガラス溶解速度に付随する不確実性を低減するためには、バッチ試験とは異なり、全ての二次鉱物に関して far-from-equilibrium の状態を保持しつつ溶解を継続

することのできる flow-through 試験を実施することが必要と考えられる。ここで、データの精度を高めるためには、凝灰岩全体についての試験ではなく、ガラス成分あるいは他の成分のそれぞれを単独で用いた解析を行うことが好ましい。なお、カラム試験においては、カラム内の位置に応じて異なる条件(特に pH)下で初期の鉱物の溶解が生じることから、各成分の溶解挙動の pH 依存性を把握することも重要である。このためには、上記の flow-through 試験を複数の pH 条件で実施することが必要と考えられる。

本研究におけるモデル化では、ガラスの溶解挙動は不可逆であることを仮定した。この仮説の妥当性を確認するためには、flow-through 試験における通水液の初期組成(例えば Si 濃度)を種々に変化させて複数ケースの実験を行うことが有効となる可能性がある。

(3) 二次鉱物の種類

バッチ試験に対する解析結果からも明らかな通り、二次鉱物の生成は液相の組成に影響を及ぼすことを通じて、反応系全体の変遷を規定する重要な要因の一つと考えられる。しかしながら、これまでに行われたバッチ試験では、試験途中あるいは試験終了後の固相に関する情報が得られておらず、恐らくは非晶質のアモルファスであると考えられる二次鉱物についての定性的な情報を得るために、ATEM 等を用いた分析を行うことが課題として挙げられる。

バッチ試験においては、pH がほぼ 13 程度で一定であるのに対して、解析結果から予想されるカラム試験の pH は時間と位置に応じて様々に異なる。このため、3.2 において示したカラム試験についての解析結果では、全く同じモデルと入力データを用いているにもかかわらず、バッチ試験とは異なる二次鉱物の生成が見られる。このことから、今後の研究開発においては、カラム試験において想定される複数の pH 条件でバッチ試験を行い、それぞれの終端固相についての分析を行うことが必要と考えられる。

3.3.2 確証試験の課題

確証試験の役割は、データ取得試験結果に含まれる不確実性や、凝灰岩の変質現象全体のうちある断面にそれぞれ焦点を当てたデータ取得試験結果を統合して現象の全体像をモデル化する際に生じる不確実性の存在のために、複数存在せざるを得ない競合する仮説を検定し、考慮すべきモデルの選択肢を絞り込む(つまり不確実性を低減する)ことにある。そこで、今後行う確証試験としてのカラム試験においては、このような仮説検定をより効率的に行っていくために、個々の試験から得ることのできる情報の種類と量を拡充することが課題になると考えられる。具体的には、以下が挙げられる。

(1) 固相の分析

試験終了後の試料を軸方向に分割し、それぞれの固相について分析を行うことによって、初期鉱物及び二次鉱物のそれぞれについて定性的な傾向を知ることが可能と考えられる。例えば、各部での元素組成の初期値からの変化は、（各成分についての特性を明確化することを前提として）ガラス成分と基質部(モンモリロナイト等)との非調和的な溶解挙動についての情報を与えるものであり、翻って、それぞれの成分の溶解速度式に関する仮説を検定する機会を提供するものとなる。また、二次鉱物についての分析も可能であれば、これも、各 pH 条件に対応するバッチ試験結果から選定された二次鉱物の妥当性の検証に資するものとなる。なお、同条件でのカラム試験を複数実施し、異なる時点で試料を取り出し固相分析を行うことにより、初期鉱物溶解及び二次鉱物沈殿挙動の時間的変遷を把握できる可能性がある。

(2) 複数条件でのカラム試験の実施

カラム試験において生じる初期鉱物の溶解と二次鉱物の沈殿挙動は、それぞれの反応速度と物質移動速度とのバランスによって影響されるものと考えられる。そこで、不確実性の大きい各鉱物の反応速度定数、pH 依存性を含めた反応速度式についての仮説を検定するためには、試験条件、例えば流速や通水液組成の異なる条件で複数のカラム試験を行うことが有効と考えられる。

4. 岩石のカラム通水試験

4.1 試験方法

(1) 試験方法

ここで使用した試験方法は、過去にガラス固化体から重金属の溶出や長石の溶解度測定試験に使用したものを参考に新たに装置を製作した。

実験方法は次のとおりである。

決められた粒径にすりつぶした凝灰岩を一定の流量で、7日間80℃で溶出させる。

2次鉱物を生成させないように流量を調節する。(溶解平衡に達しないような流量を設定する)

溶出水を決められた時間間隔で採取し、化学分析とpH測定を行う。

溶液中の陽イオンと陰イオンに対して化学分析を行う。

ここでは、80℃という高温下で非常に速い溶解速度に対して、高pHを維持して溶解平衡に達しない条件で溶液を流すことが求められている。場合によっては非常に溶液の管理が難しいケースも想定される。いくつかの鉱物が交じり合って存在する実験の中で特定鉱物の溶解度を算出することは、かなり難しいと思われる。しかし凝灰岩の特徴から、特にゼオライトに関しては鉱物の物理的な分離は生じなかった。

(2) 実験装置

実験装置について図4.1に示す。また、実験装置の構成は次のようなものとした。

炭酸ガスの影響を避けるために高アルカリ溶液を供給する2ボトルには、ふたを取り付けた。

一定の流量で溶液を流すために16チャンネルのペリスタポンプを使用した。カラムはアクリル製とし、粒子の流出を防ぐためにテフロン製のポラス版を取り付けた。

温度は温水バスによりカラム中を80℃に制御した。

ふた付きPP製のサンプリング用の容器は、容器につながる流出側のラインに挿入し、炭酸ガスの影響を防ぐために、所定の時間以外は試料を採取しなかった。

カラム通水試験装置の概略を図4.1に示す。

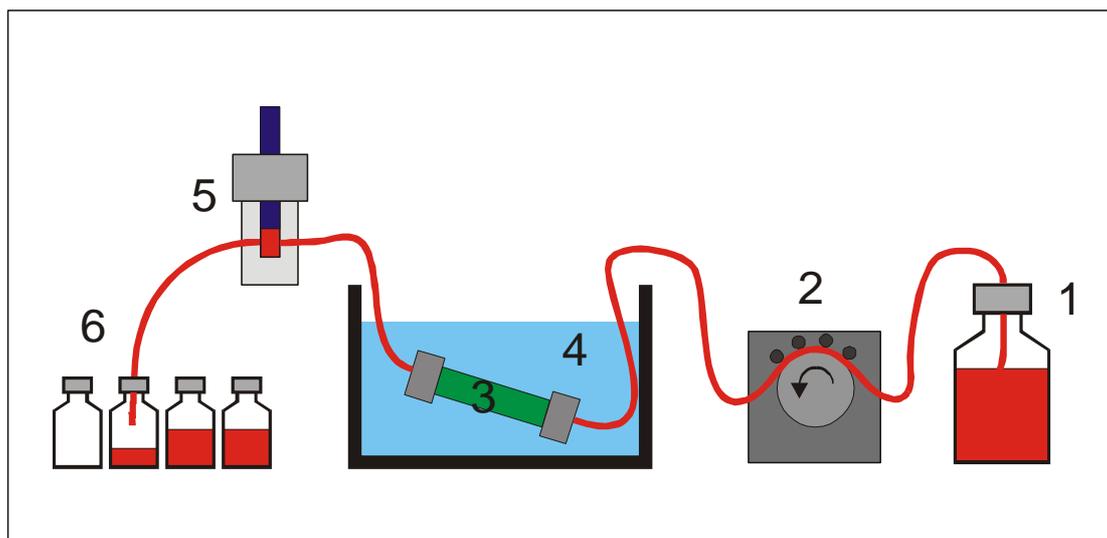


図 4.1 カラム通水試験装置

流入側の pH は、DW では pH 9 で試験中に精度良くかつ安定して計測できる状態に達してから測定した。測定間隔は 2～4 時間とした。pH の測定中は KCl の基準電解物によって汚染されるのを防止するために溶解物のサンプリングは実施しなかった。ここでは、これまでの研究から精度良く測定できることを確認している Hamilton 社のゲル電極を使用した。測定用のセルは、モンテリーやグリムセルなどの地下研究施設での高アルカリ試験で開発されたアルカリロッドを機械で削る方法により作成した。

写真 4.1 に実験装置の状況を示す。写真左上に 2 つ pH 測定用のセルが見える。



写真 4.1 カラム通水試験装置

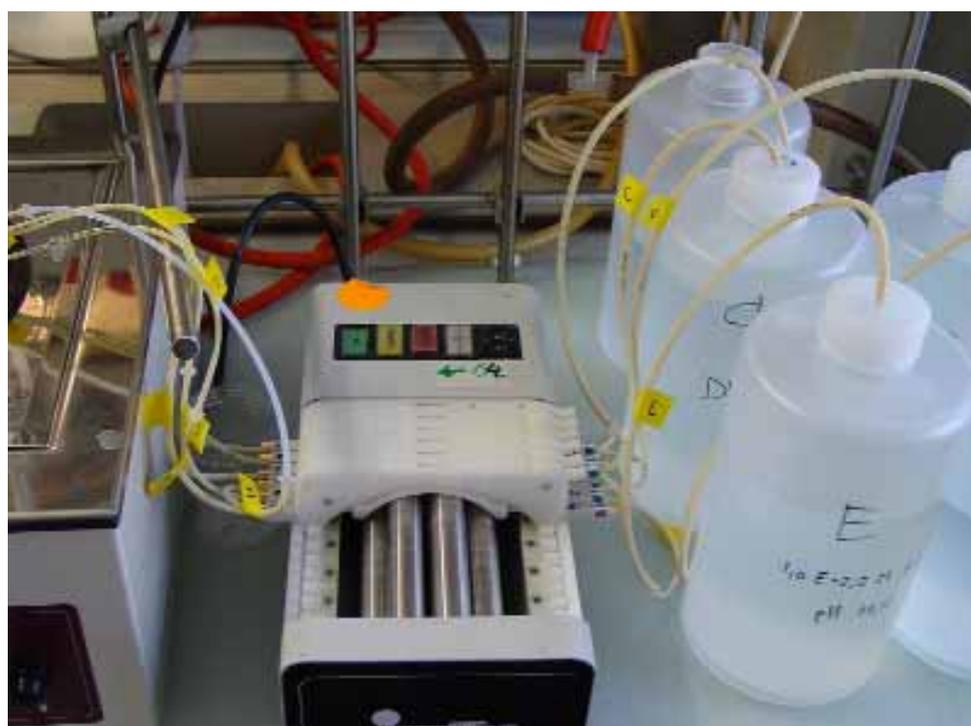


写真 4.2 カラム通水試験装置（ポンプの詳細）



写真 4.3 カラム通水試験装置（セル 80 に制御した温水バスの状況）



写真 4.4 カラム通水試験装置（pH 測定用のセルの状況）

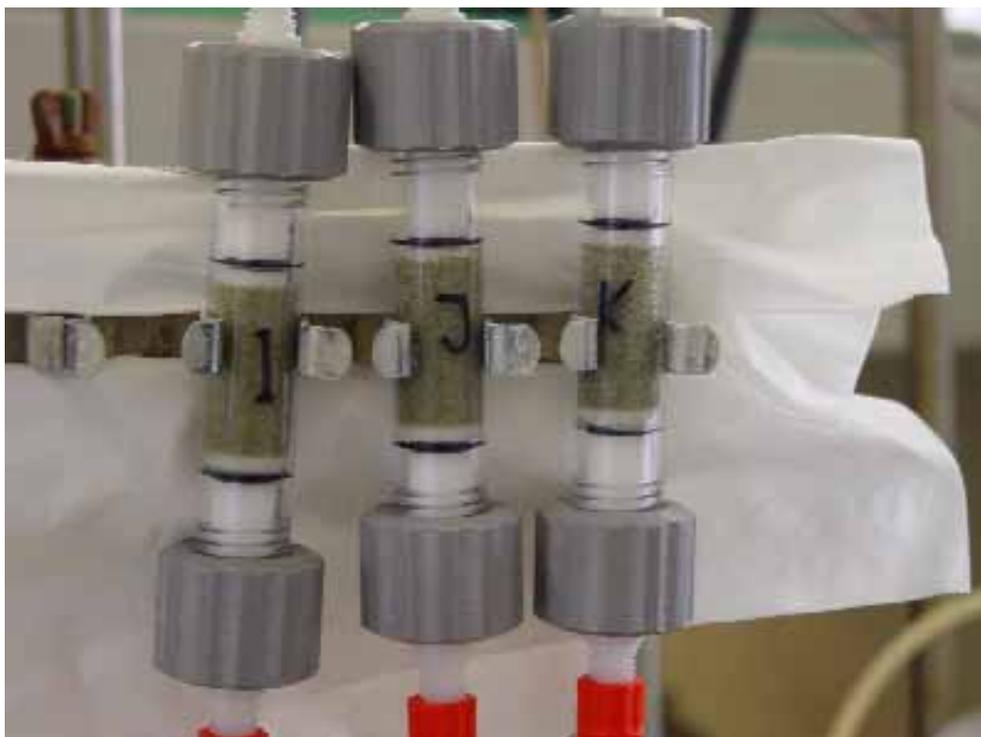


写真 4.5 カラム通水試験装置（通水カラム部分）

(3) 流水速度の決定

乾燥させた試料を一方のエンドプラグを取り付けた状態で、上からカラムに充填した。試料は超音波振動を用いて締め固めた。カラム通水試験中に凝灰岩粒子が流れ出ないように、エンドプラグにはテフロンのポラス版を取り付けた。

試験カラムを先に述べた温水バスに入れて、溶液を注水して試験を行った。溶液を流す速度については、事前に実験を行い、次の 2 種類の速度を定めた。

DW と pH 9-12.5 に対しては、6-9g/h

pH 13.5 に対しては 22g/h

(4) 凝灰岩試料の調整

平成 13 年度の実験に使用したのと同じ岩体から試料を採取し、タングステンカーバイド製のミルで短時間の内に微粉碎した。試料の粒径は 125 ~ 250 μm のものを使用した。試料はアセトンですばやく繰り返し洗浄し、カラム溶解試験で非常に早く反応する付着物を取り除いた。ここで使用した凝灰岩は、ESEM および ATEM 試験で使用したのと同じものである。

(5) 溶液の準備

KOH と NaOH 溶液を組み合わせて pH を 9.0,10.5,11.5,12.5,13.5 とした溶液を作成した。また、基準として pH 7.0 の蒸留水で試験数量になっている。溶液の pH は次式であらわされる。

$$\text{pH} = 14.00 - \log (\text{KOH or NaOH})$$

所定の pH を得るための KOH と NaOH の使用量を表 4.1 に示す。

表 4.1 pH と使用アルカリの関係

pH (25°C)	溶液の種類	混入量 (mol/l)	濃度 (mg/l)
7	H ₂ O	n.a.	n.a.
9	KOH	1.0 E-5.0	0.561
10.5	KOH	1.0 E-3.5	17.74
11.5	KOH	1.0 E-2.5	177.4
12.5	KOH	1.0 E-1.5	1774
13.5	KOH	1.0 E-0.5	17740
9	NaOH	1.0 E-5.0	0.400
10.5	NaOH	1.0 E-3.5	12.65
11.5	NaOH	1.0 E-2.5	126.5
12.5	NaOH	1.0 E-1.5	1265
13.5	NaOH	1.0 E-0.5	12650

実際に測定された溶液の pH は、上記の理論値と異なっていた。この原因として、試薬が完全に純粋でないことによる活性係数の存在や高 pH 下でイオンの結合が増加することなどが考えられる。以下にもう少し詳しく示す。

溶液は数時間アルゴンガスを封入し、同時に吸引することによってガスを取り除いて準備した。この状態で蒸留水には少量の炭酸ガスと酸素が含まれていた。

一般には pH 7 ~ 12.5 において 7 日間の 1 本のカラム試験を行うのに十分な溶液として、2l 準備した。pH 13.5 に対しては、流速が早いために 4 ~ 5l 用意する必要があった。pH 9 ~ 10.5 の溶液では非常に少量の化学物質を計量する際に誤差を最小限にするために希釈した。

次の試薬をアルカリ溶液として準備した。

表 4.2 アルカリ試薬

試薬	メーカー	製造番号	グレード	製造ロット
NaOH	Merck	1.06498.0500	pro analysi	B886298 128
KOH	Merck	1.05033.0500	pro analysi	B392033 952

試薬に含まれる化学物質を表 4.3 に示す。

表 4.3 試薬に含まれる化学物質

Component	NaOH	KOH
Ca(OH) ₂ [%]		
NaOH [%]	> 99	
KOH [%]		> 99
NaNO ₃ [%]		
NH ₃ [%]		
CaCO ₃ [%]		
Na ₂ CO ₃ [%]	< 1	
K ₂ CO ₃ [%]		< 1
CO ₂ [%]		
Ca [%]	< 0.0005	< 0.001
Cl [%]	< 0.0005	< 0.0005
SO ₄ [%]	< 0.0005	< 0.0005
SiO ₂ [%]	< 0.001	< 0.005
Fe [%]	< 0.0005	< 0.0005
Mg [%]	< 0.0005	

所要の各 pH と準備した試薬で測定された pH の関係を表 4.4 に示す。

表 4.4 準備した溶液の pH の測定結果

設定 pH (25 °C)	溶液の種類	濃度 (mg/l)	測定 pH (25 °C)
7	H ₂ O	n.a.	n.a.
9	KOH	0.561	n.a.
10.5	KOH	17.74	10.55
11.5	KOH	177.4	11.48
12.5	KOH	1774	12.33
13.5	KOH	17740	13.21
9	NaOH	0.400	n.a.
10.5	NaOH	12.65	10.41
11.5	NaOH	126.5	11.54
12.5	NaOH	1265	12.39
13.5	NaOH	12650	13.13

pH は電極棒で測定したが、pH9.0 では電解質の濃度が非常に小さいために測定が不安定となり精度良い測定ができなかった。また、その溶液の緩衝容量が非常に小さく、炭酸ガスの混入の影響を除外することができなかった。炭酸ガスが混入すると次式の関係により、pH が低下する可能性がある。



これはまた pH が 10.3 以上、ここでは溶解した二酸化炭素が炭酸イオンとなり水素イオンの生成を増加させることになり、次式の現象を引き起こす。



pH 12.5 と 13.5 のケースでは、測定された値はかなり低く外れた。

これは次の 3 つの理由によるものと考えられる。特にこの傾向は pH13.5 で著しい。

電極の反応が電極の勾配顕著に増加することにより、pH12.0 より高い領域で非線形となる。キャリブレーションを 11 ~ 13 で行っているのでこの現象がおきると pH13 以上で pH を低く評価してしまう。この値は 0.1 程度であろう。pH12.5 では無視できるほどの大きさである。

pH13.5 では活生係数が無視できないので、0.3 くらいの誤差がある。活性係数は化学的濃度と pH と関係がある活性度（熱力学的濃度）の関係である。この活性係数は 0.3 モルで KOH に対して 0.75、NaOH に対して 0.72 である。この結果、KOH に対して 0.12、NaOH に対して 0.14 ほど低い値を示す。

高い pH では、分離した Na⁺、K⁺、OH⁻からイオンの組み合わせとしての KOH と NaOH の形成が増加する。ある量の OH⁻が Na⁺や K⁺と結合することにより、pH が低下することとなる。この結果、理論的に予測したような pH にならない。KOH と NaOH の安定定数（logK）は、25 で 14.46 および 14.18 であり、結果的にこのうちの 5 ~ 10% が結合する。こうしてさらに pH が低下する。

以上から、pH 13.5 では多少のキャリブレーション誤差はあるものの、理論的に低い pH となることが実証された。高い pH の溶液は、組成的に十分拘束されているので、モデリングで使用する際には計測された pH を使用することも、計算された pH をイオンペアの生成や活性係数による補正を考慮して計算された pH を使用することも可能である。

4.2 流量の評価

流量は毎日あるいはその試料に要求された時間間隔集めた試料の重量を測定することによって計測した。各々の試料は同じようにポンプに直結したが、pH 13.5 については、流量率をあげ大きな径の配管とポンプスピードを大きくした。最初のカラム A と B はその他の試験に比べて、低いポンプスピードで試験を行った。いくつかのケースでカラムや配管が詰まるという問題が生じた。通常は配管をつなぎかえたり、溶液を流す方向をかえることによって解決できた。閉塞については、凝灰岩粉末がテフロン製のフィルター版に詰まることによって生じたと考えられる。溶液の流れを反対にすることによって、詰まった粒子が反対方向に動くことによりこの問題は解決した。この現象は最初の 30 分から 3 時間の間に生じており、カラム試験の評価に大きな影響を与えるものではない。Peristaltic ポンプは大きな圧力をかけないために、カラム中の溶液と壁面の摩擦やテフロン版と溶液などの機械的な摩擦に大きく影響を受ける。したがって、すべてのカラムが正確に同じ流速で溶液を流すことは不可能であるが、試験に影響がない程度に制御することはできた。

先に示した最初の 2 つのケースを除き、同じように制御できた。

図 4.2 ~ 4.12 に測定した流量の結果を示す。

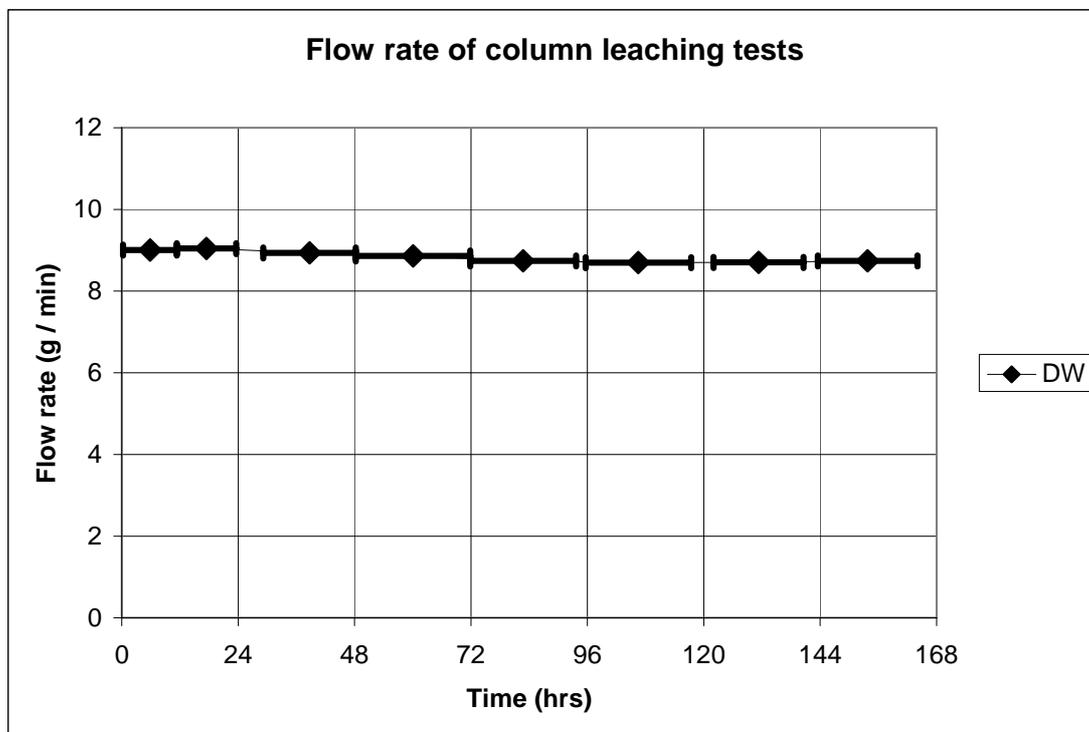


図 4.2 流量の測定結果 (DW)

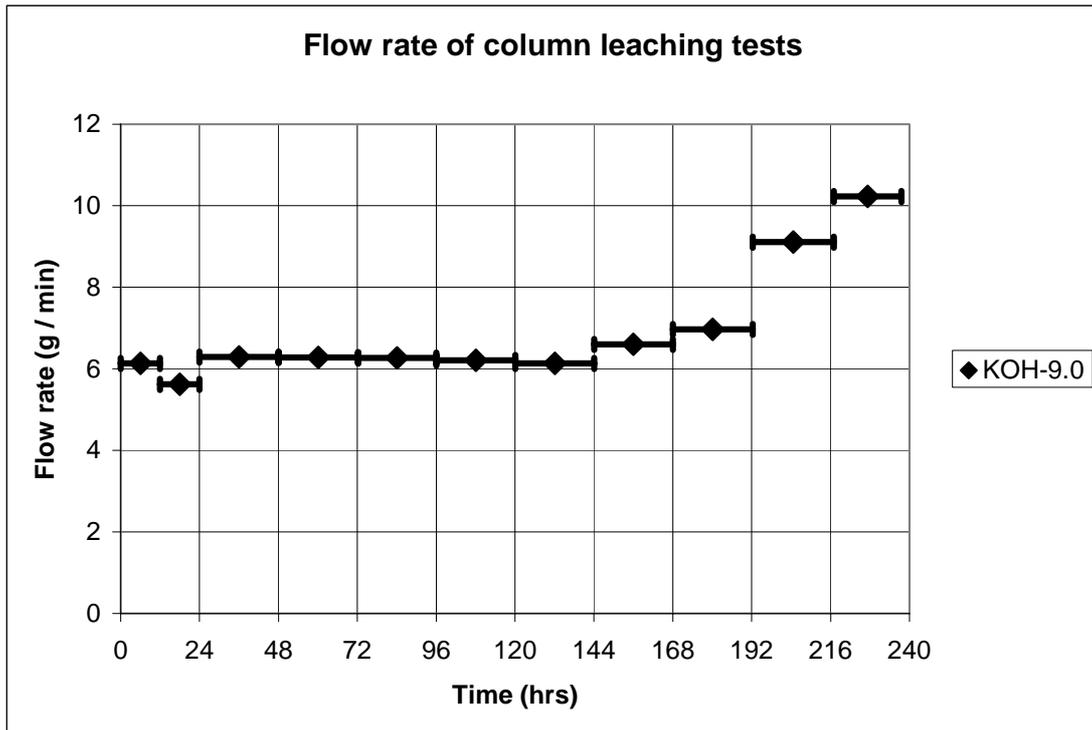


図 4.3 流量の測定結果 (KOH pH9.0)

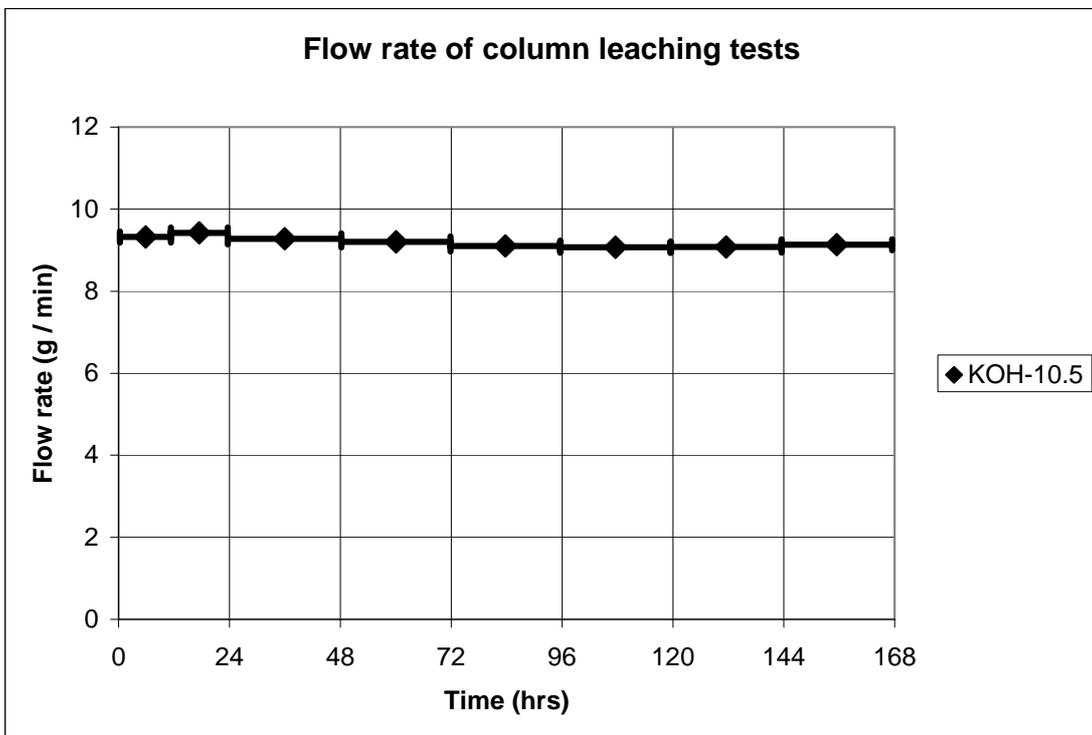


図 4.4 流量の測定結果 (KOH pH 10.5)

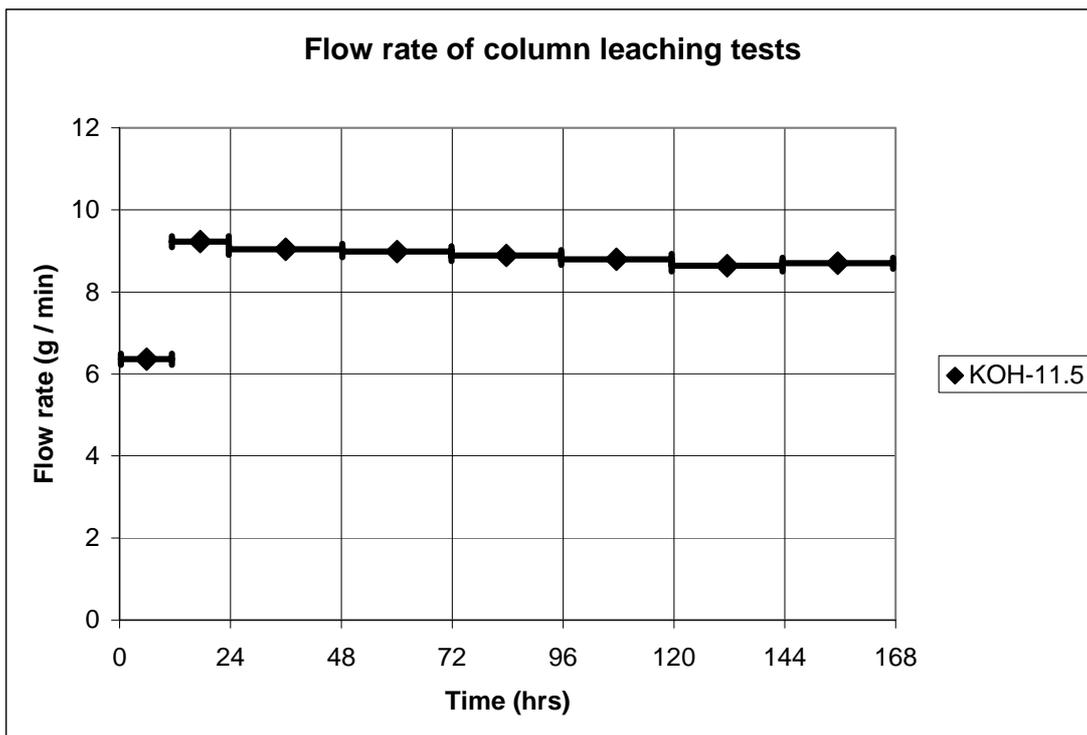


図 4.5 流量の測定結果 (KOH pH 11.5)

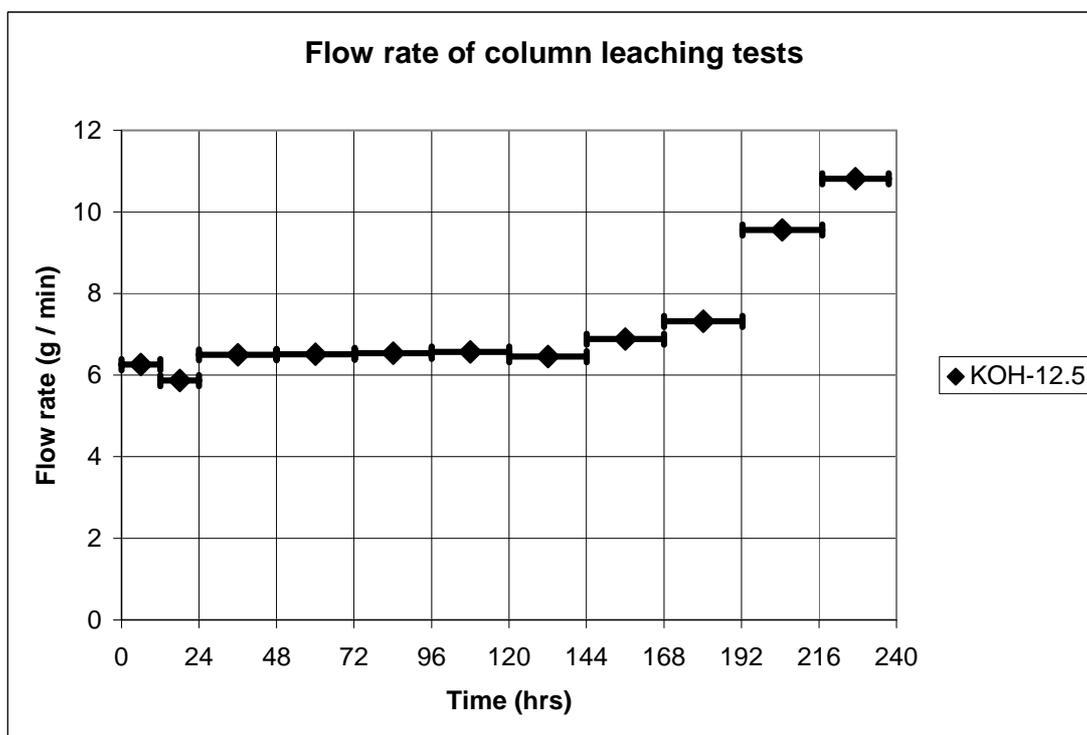


図 4.6 流量の測定結果 (KOH pH 12.5)

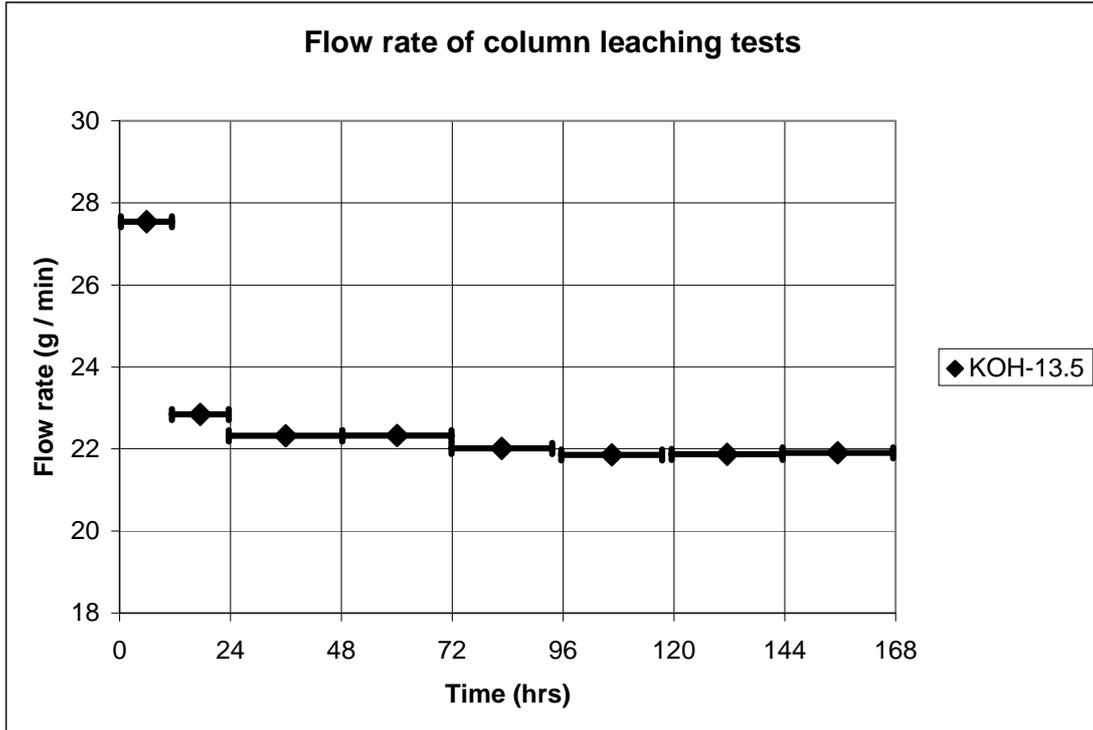


図 4.7 流量の測定結果 (KOH pH 13.5)

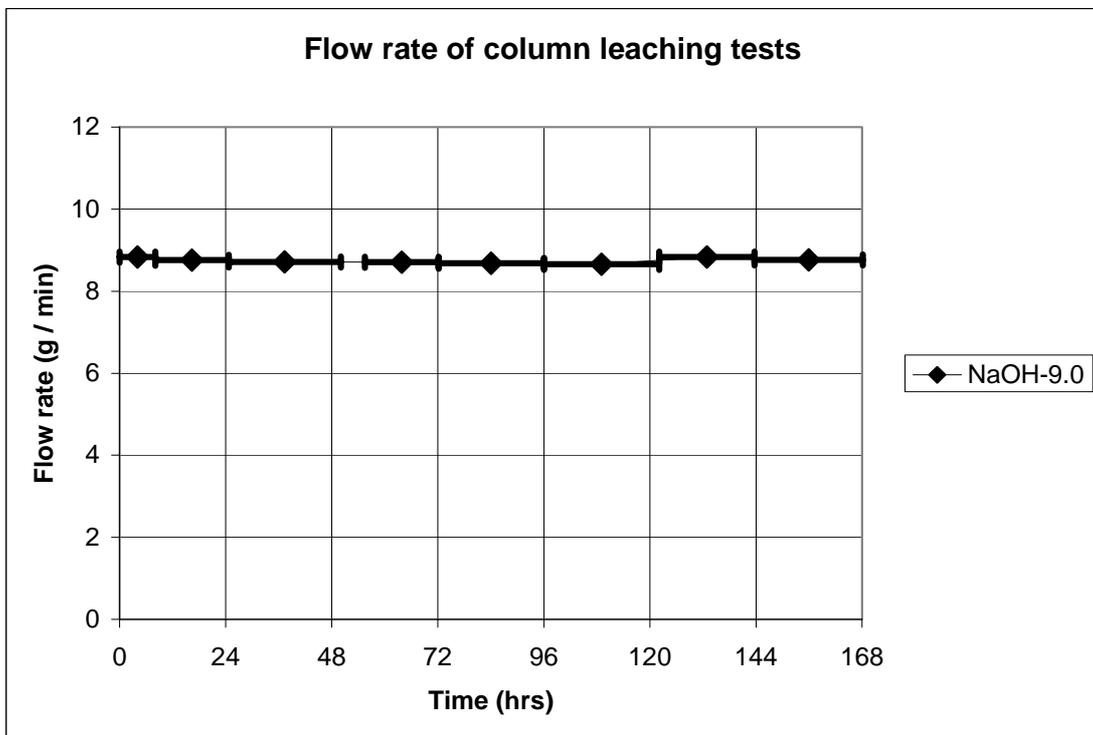


図 4.8 流量率の測定結果 (NaOH pH 9.0)

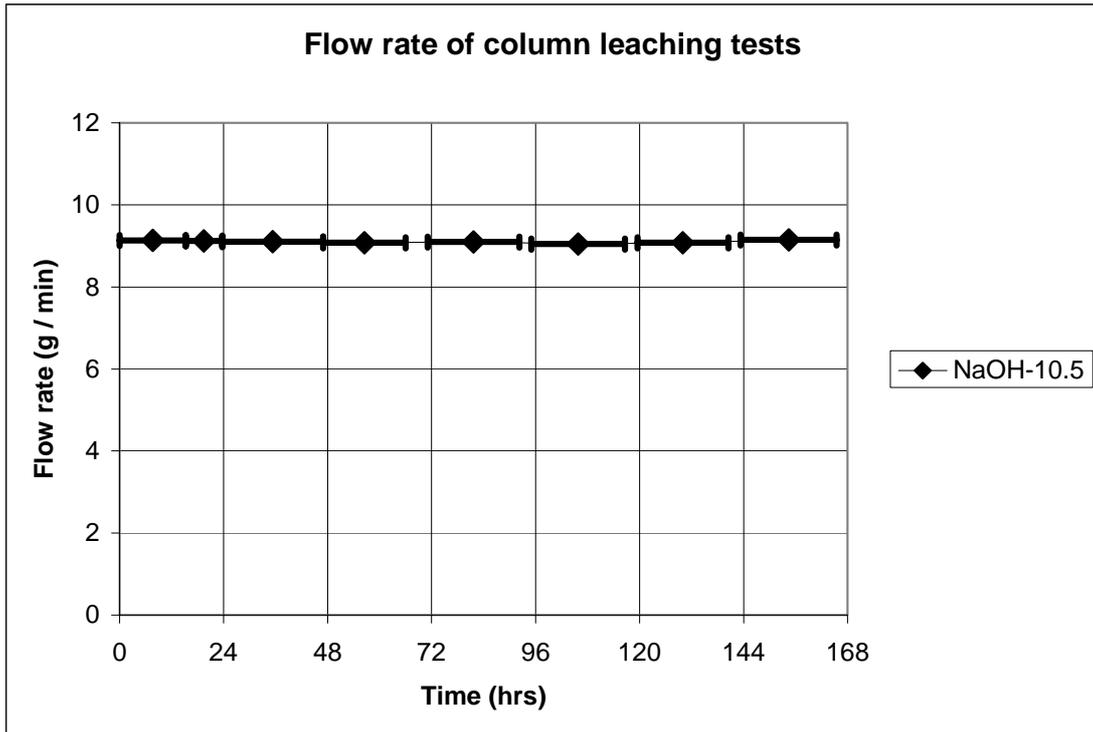


図 4.9 流量率の測定結果 (NaOH pH 10.5)

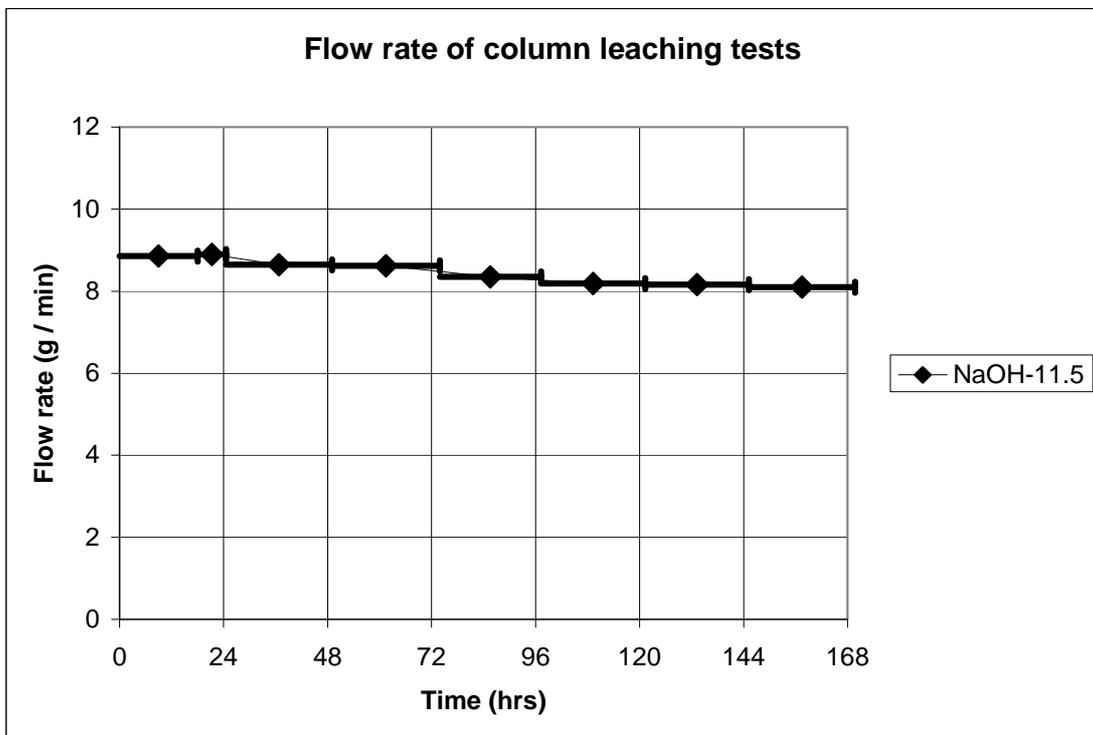


図 4.10 流量の測定結果 (NaOH pH 11.5)

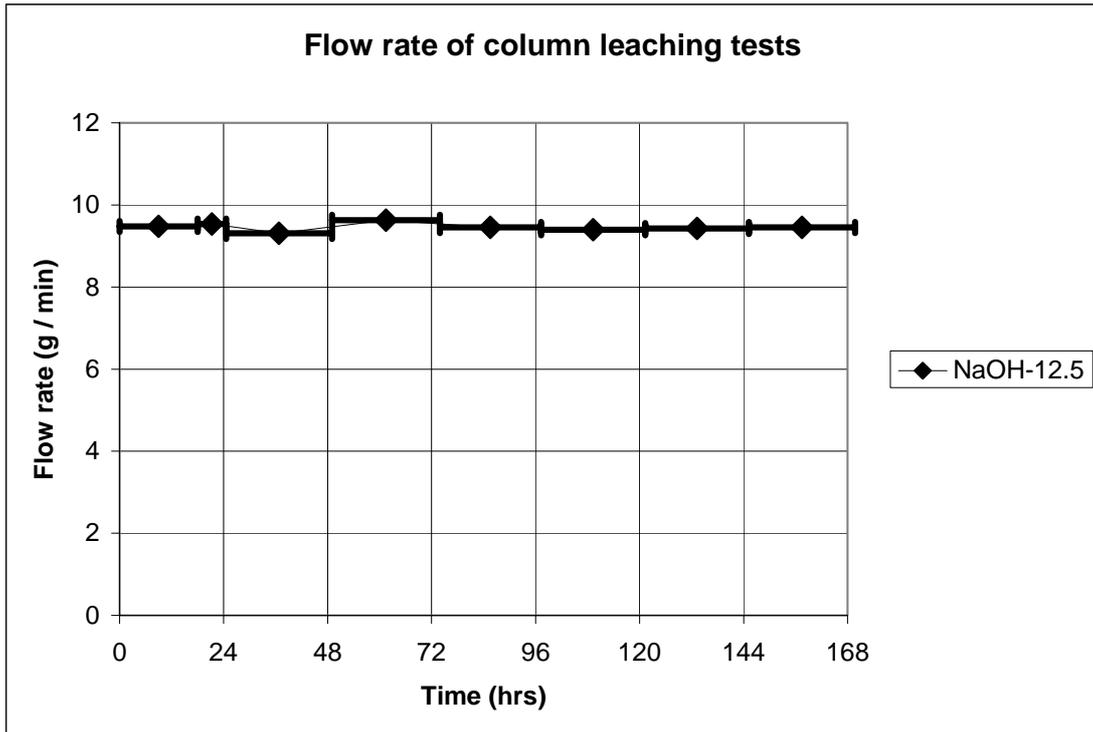


図 4.11 流量測定結果 (NaOH pH 12.5)

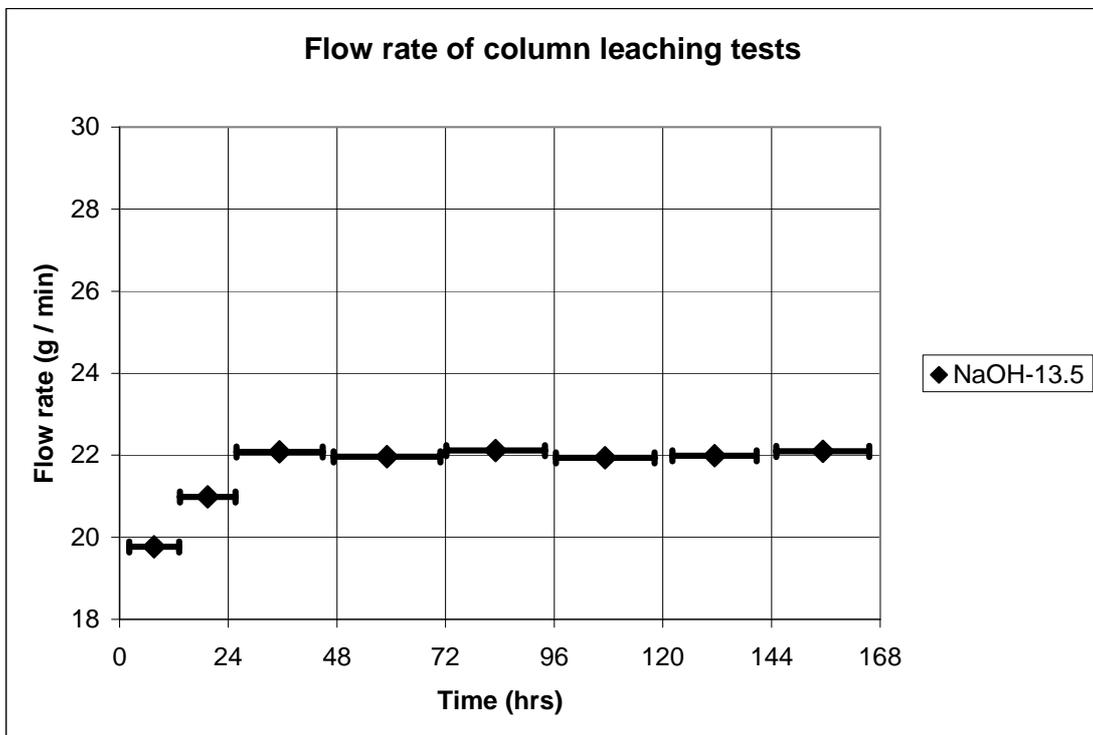


図 4.12 流量の測定結果 (NaOH pH 13.5)

4.3 試験結果

4.3.1 流出水の pH

pH の測定は、溶液の pH ごとに次の方法により分析した。

pH 11.5、12.5、13.5 では、オフラインで、Ross/Orion の電極により測定した。

pH7.0、9.5、10.5 では、Ag/AgCl Hamilton のゲル電極によりライン内に入れて自動計測した。

流出水はインラインで測定した場合、電極からの溶出物として少量の KCl を含んでいるので、集めて pH を測定した後、処分した。溶液の分析データには、pH 測定の影響はない。システムの技術的問題からインライン計測では一定の間隔での計測はできていない。しかし、計測されたデータは、実験結果を評価する上で十分であると考えられる。

図 4.13 ~ 4.23 に測定された pH の変化を示す。

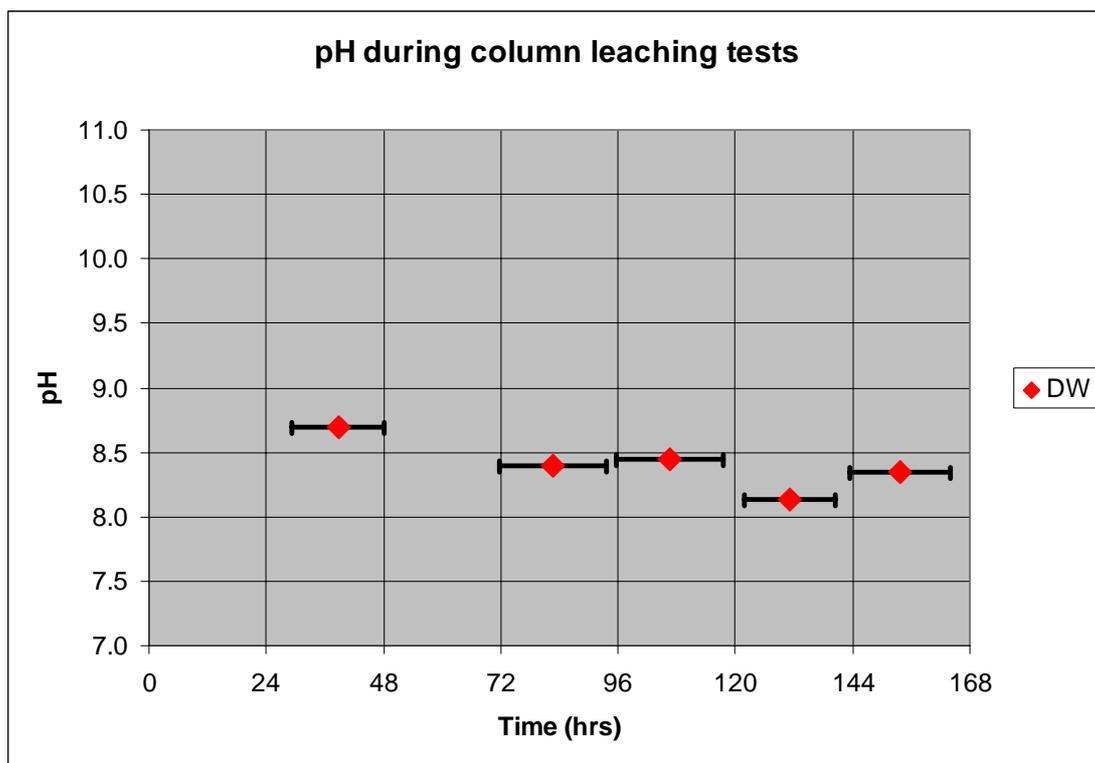


図 4.13 pH の変化 (DW)

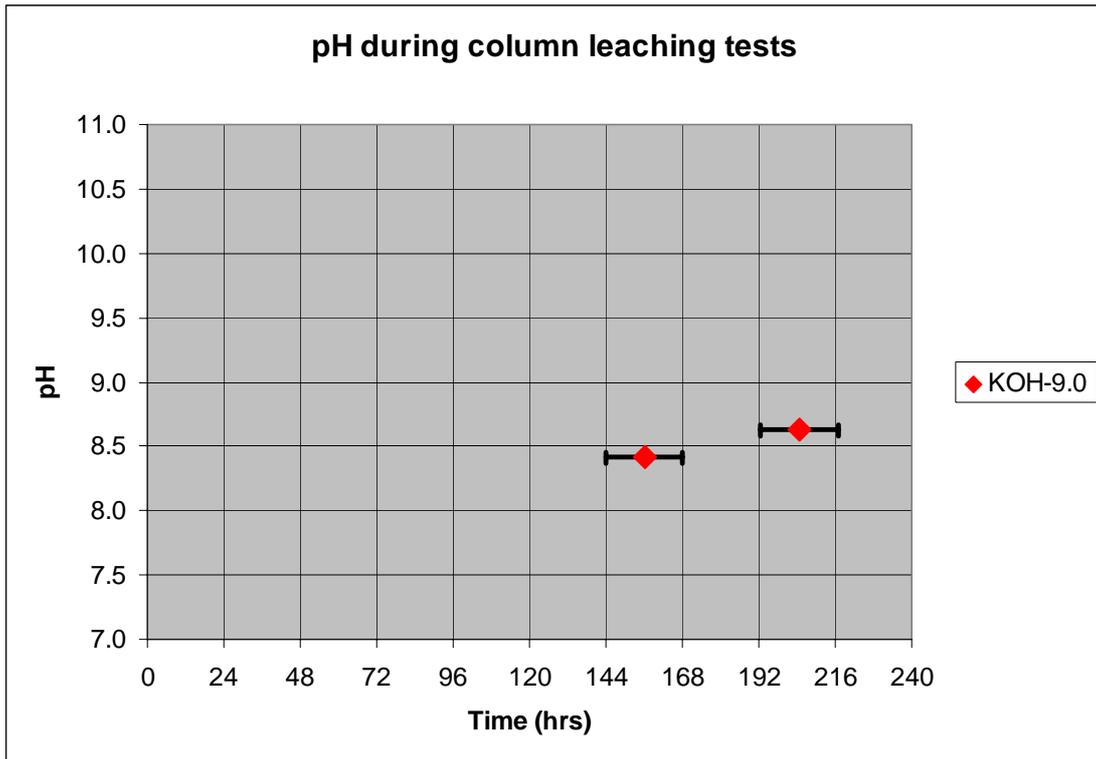


図 4.14 pH の変化 (KOH pH 9.0)

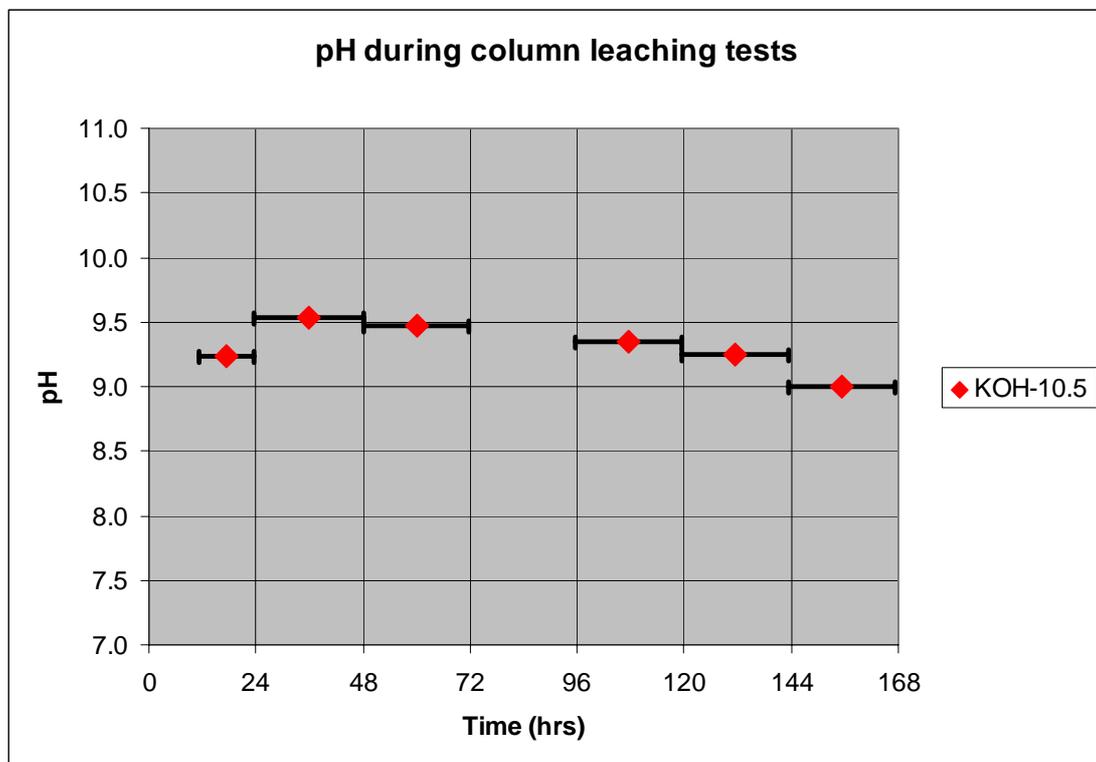


図 4.15 pH の変化 (KOH pH 10.5)

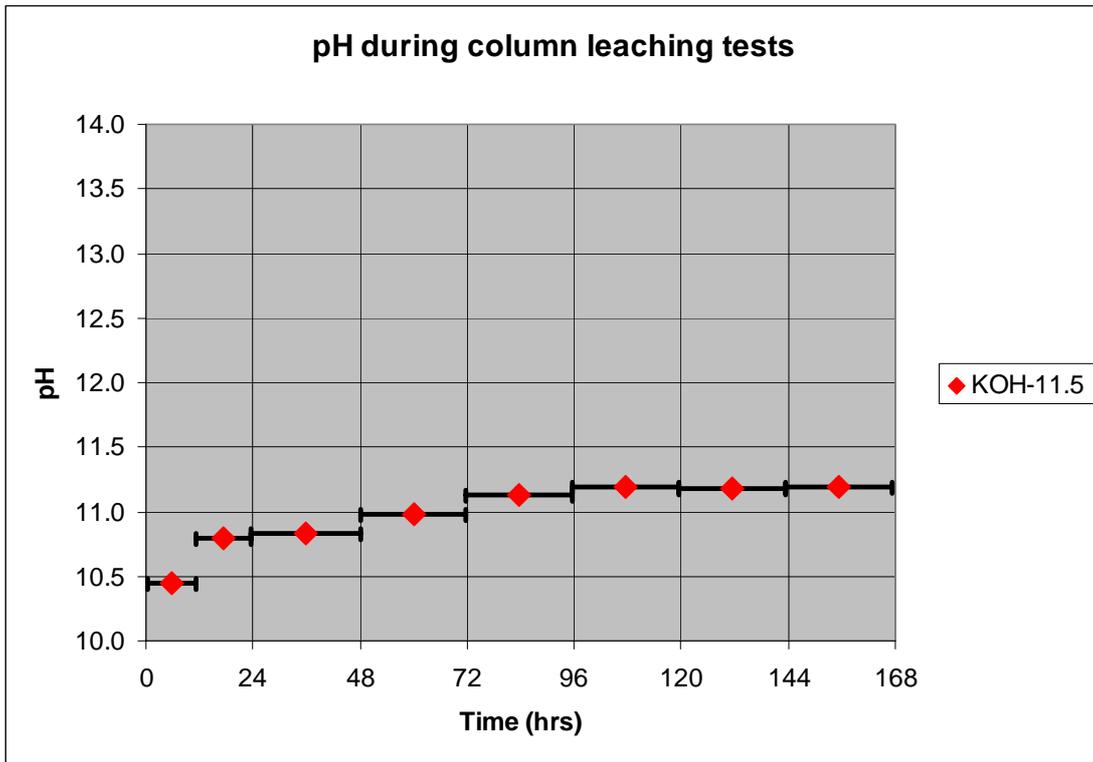


図 4.16 pH の変化 (KOH pH 11.5)

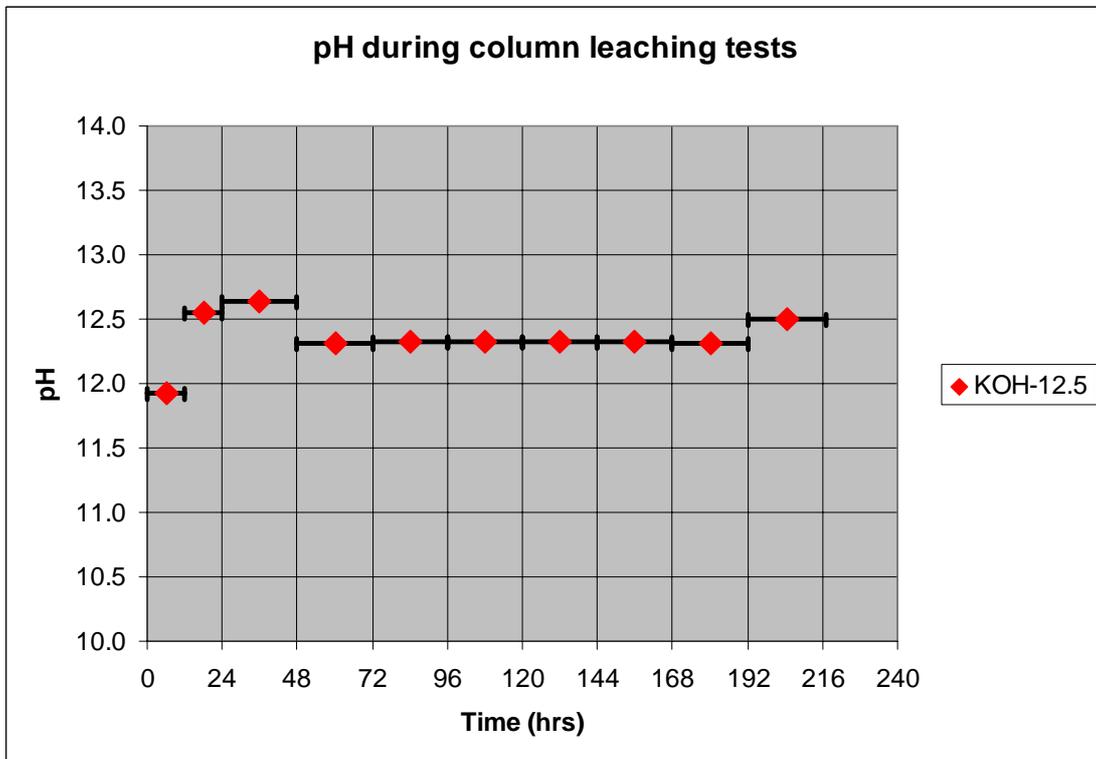


図 4.17 pH の変化 (KOH pH 12.5)

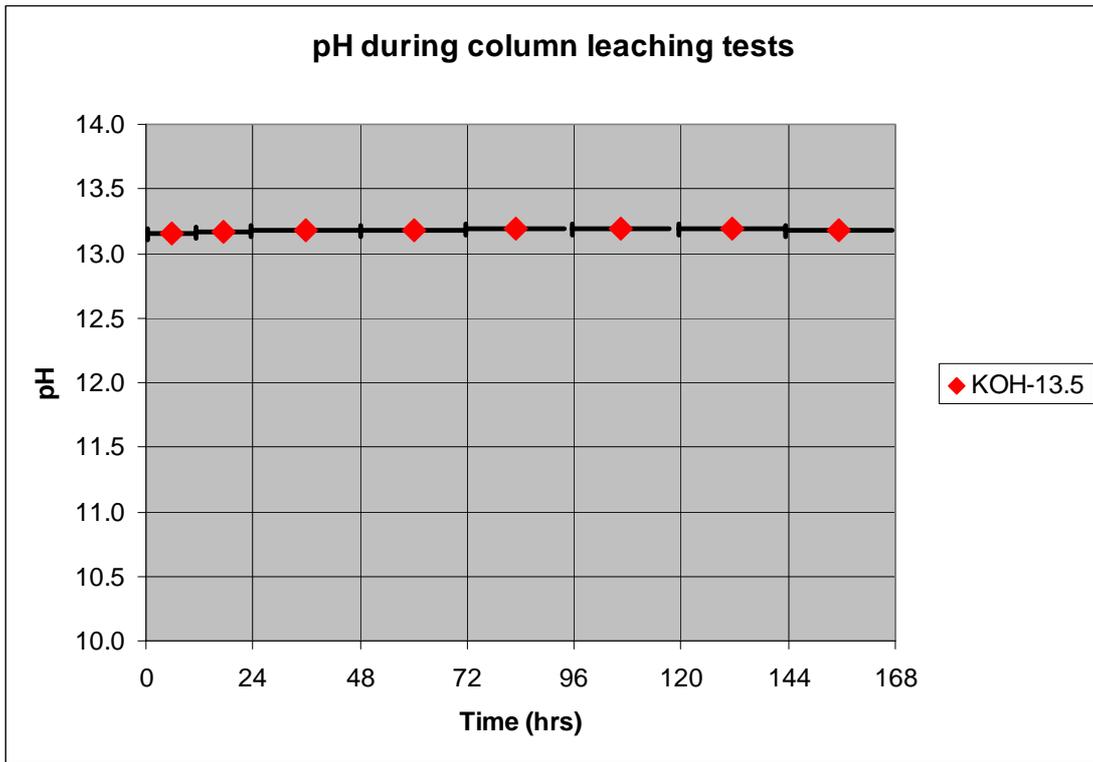


図 4.18 pH の変化 (KOH pH 13.5)

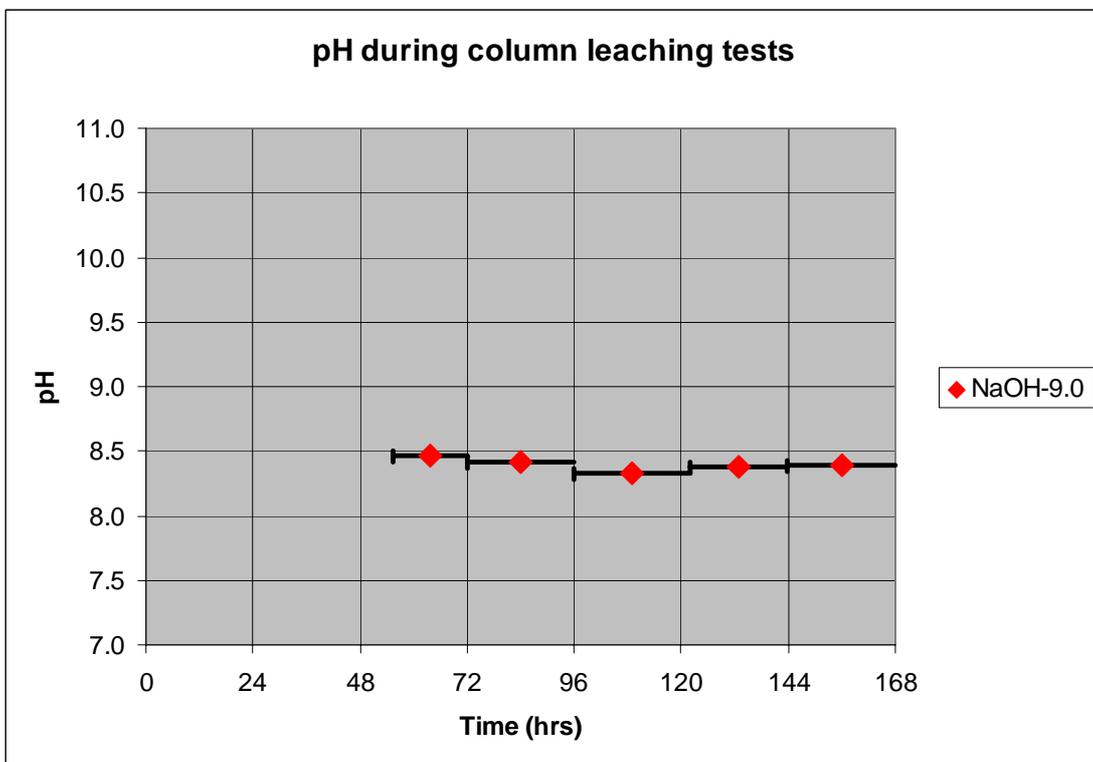


図 4.19 pH の変化 (NaOH pH 9.0)

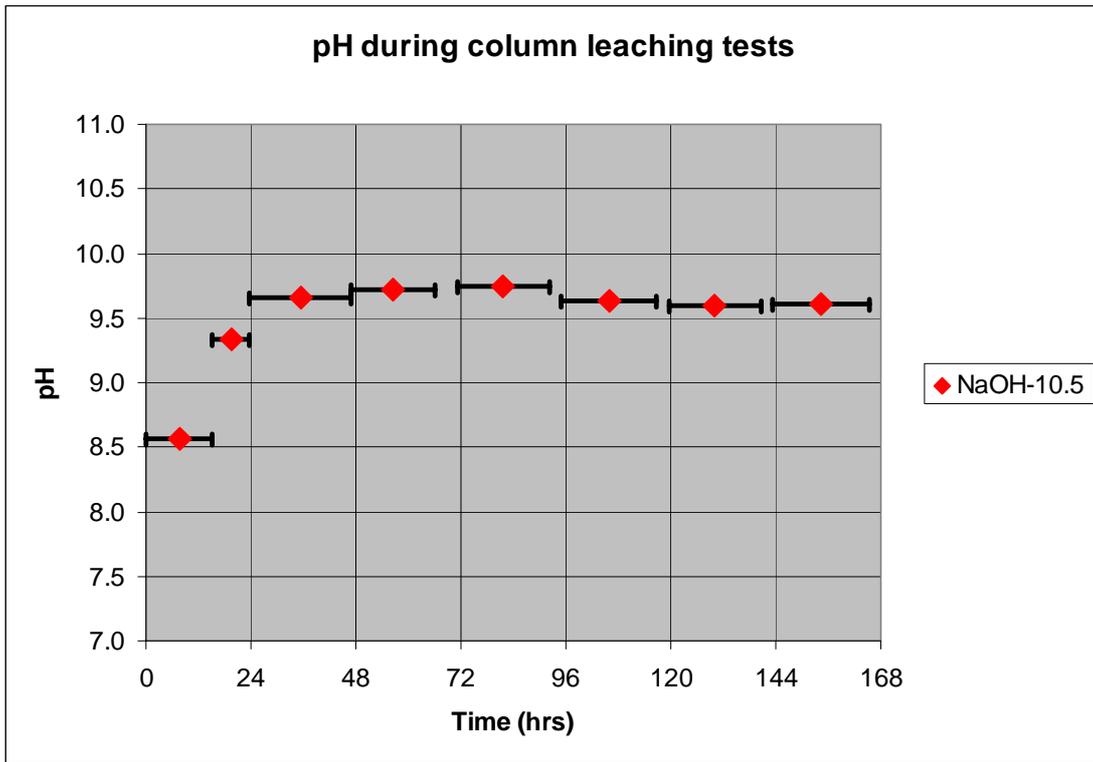


図 4.20 pH の変化 (NaOH pH 10.5)

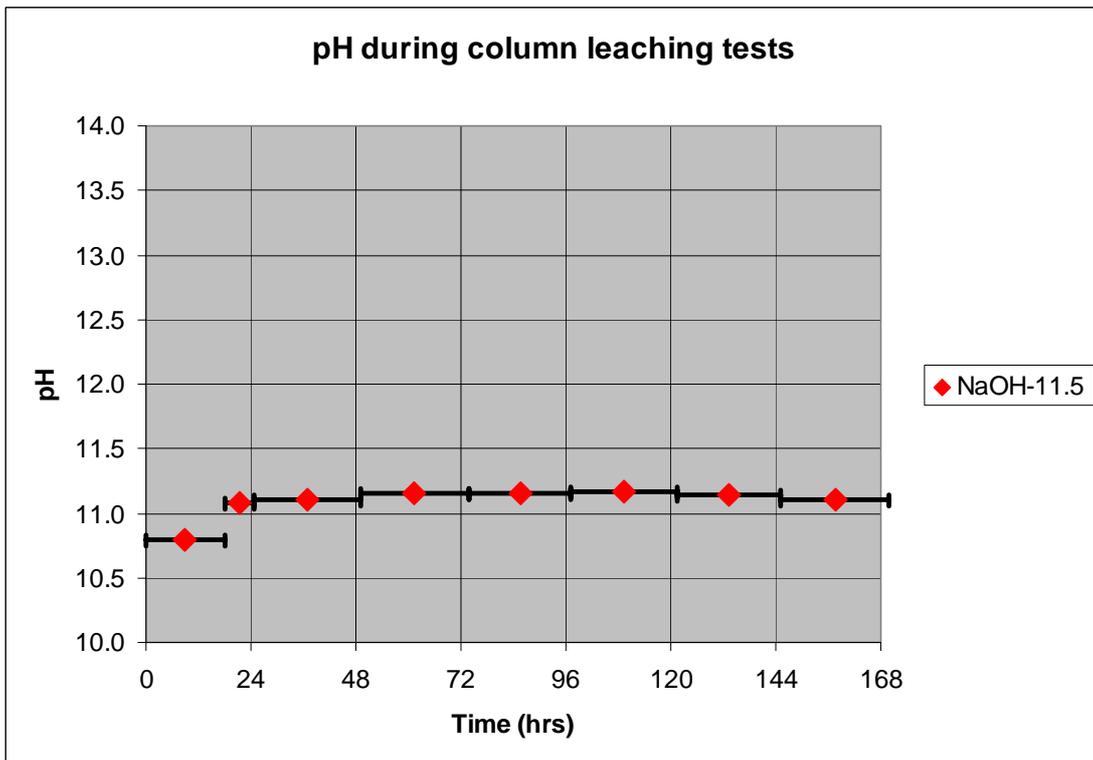


図 4.21 pH の変化 (NaOH pH 11.5)

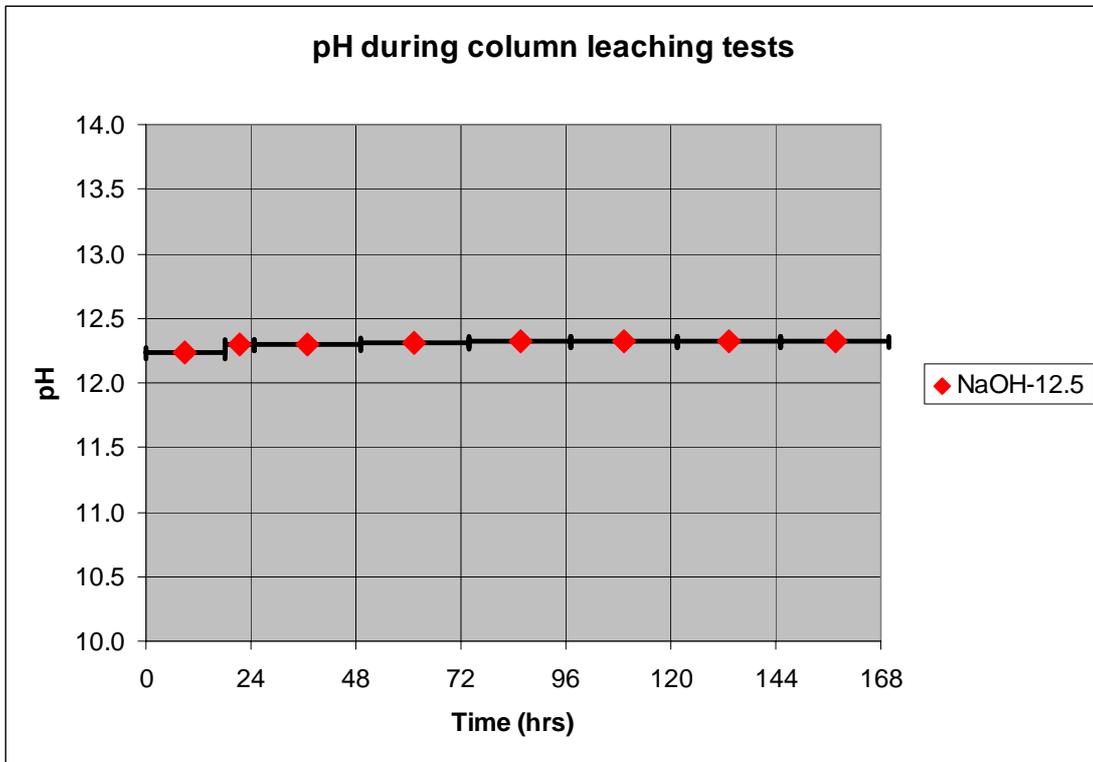


図 4.22 pH の変化 (NaOH pH12.5)

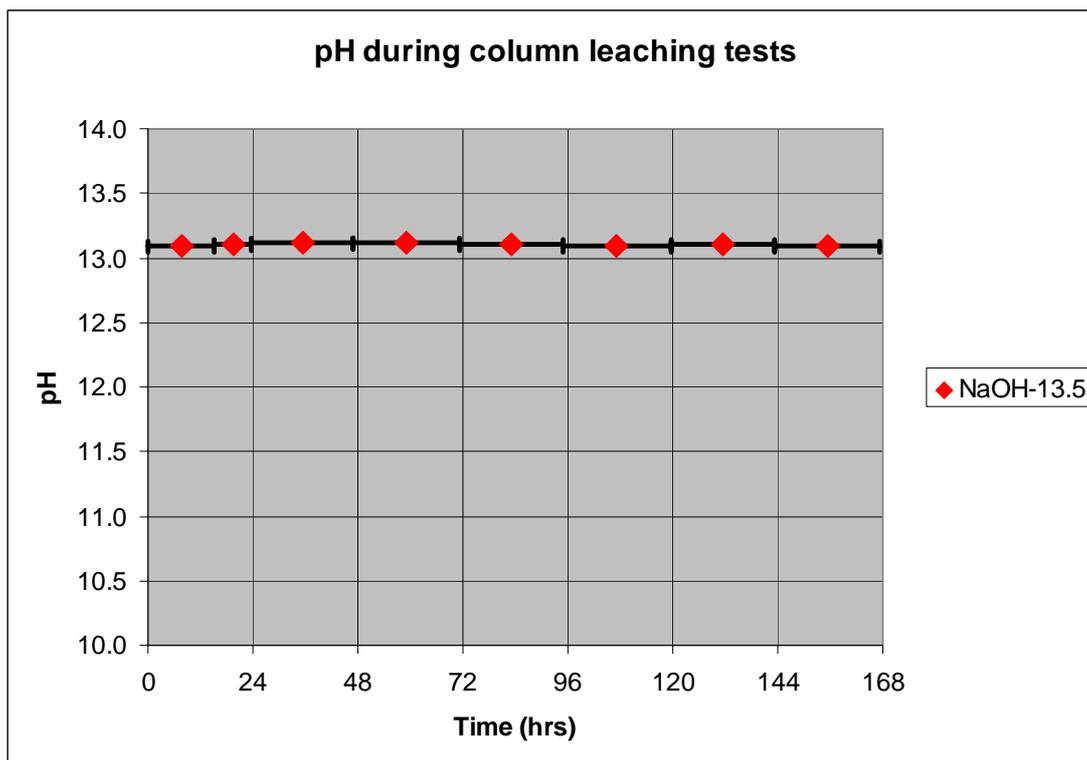


図 4.23 pH の変化 (NaOH pH 13.5)

4.3.2 カラム通水試験における重量損失

全体のマスバランスをチェックし、試験中の凝灰岩の溶解量を定めるために、カラムの重量を実験前後で測定した。二次鉱物が生成した場合には、このマスバランスに含まれ、凝灰岩の溶出を阻害する。重量損失は次式であらわされる。

$$\text{重量損失 (測定値)} = \text{凝灰岩の溶出量} - \text{二次鉱物生成の予測値}$$

実験後の重量測定は、105 でカラムを乾燥してから測定した。これによって実験中に形成した CSH についているすべての水は取り除かれたと考えられる。カラムについている水をすべて取り除くためにを、沸点以上の高温乾燥が必要である。カラムは今後固相部分の分析が行えるように解体しないで保存した。

重量損失に関するデータは、すべてパーセンテージで表示している。カラムに詰めた凝灰岩粉末の重量は正確に 2g である。pH13.5(測定値では 13.2 である)では 7 日間に 78%もの重量損失が生じた。pH9 や DW では 7~10%の累積重量損失が測定された。

重量損失に関する測定結果を図 4.24 に示す。

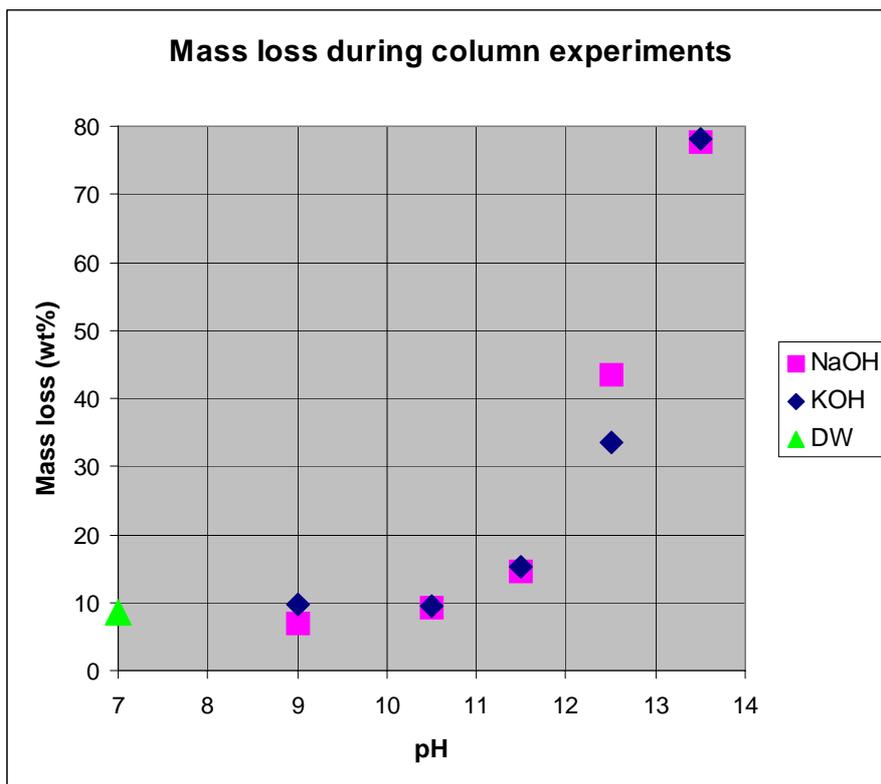


図 4.24 フロー試験後の重量損失

4.3.3 カラム通水試験後のカラム内の状況

写真 4.6 および 4.7 に通水後のカラム内の状況を示す。カラム C-K は 7 日間通水試験後のカラムの状況である。カラム A、B は 10 日間通水後の様子である。カラムは通水後 105 で 3~4 日間乾燥し、カラム内の水や付着した水、仮に CSH が生成していればそれに付着した水も完全に乾燥させた。この作業により、固相の重量損失が測定できるとともに、固相分析に対して物理的には変質させることなく保存できる。



写真 4.6 通水後のカラムの状況 (カラム A-F)



写真 4.7 通水後のカラムの状況(カラム G-K)

表 4.5 にカラムの番号と通水溶液、通水期間、pH などを示す。

表 4.5 通水試験のカラムと通水溶液

カラムラベル	通水液の種類	目標 pH	通水流速 [g / h]	通水期間 [days]
A	KOH	9	6.5	10
B	KOH	12.5	6.5	10
C	DW	7	8.7	7

D	KOH	10.5	9.2	7
E	KOH	11.5	8.8	7
F	KOH	13.5	22.0	7
G	NaOH	12.5	9.5	7
H	NaOH	11.5	8.2	7
I	NaOH	9	8.8	7
J	NaOH	10.5	9.2	7
K	NaOH	13.5	22.1	7

写真 4.8 に各通水液ごとに比較して、通水後のカラムの状況を示す。

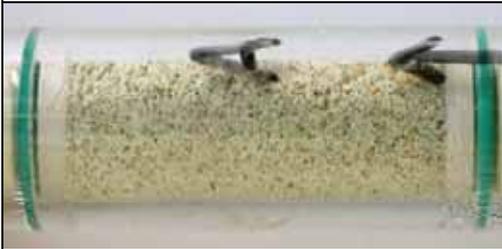
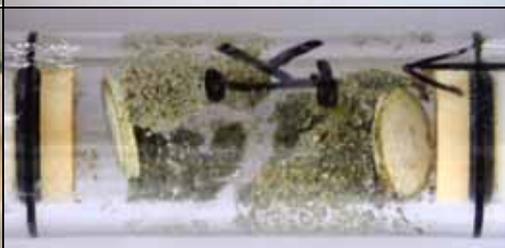
KOH	NaOH	pH
		9
		10.5
		11.5
		12.5
		13.5
		7 DW

写真 4.8 通水後のカラム内の状況

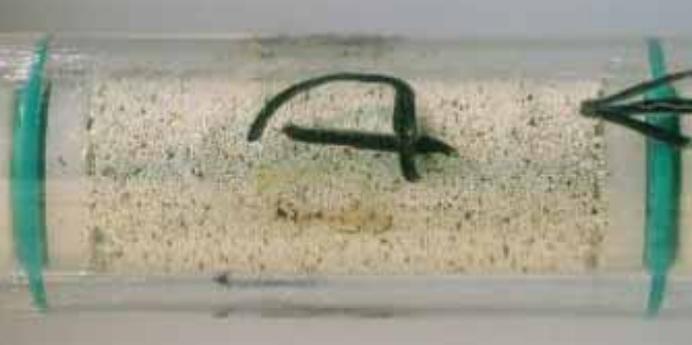
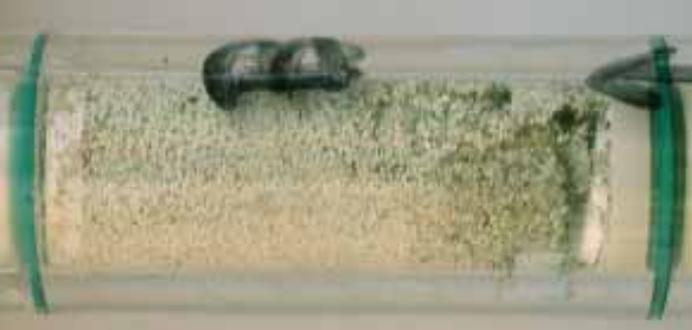
KOH	pH / features
	<p>pH: 9 重量損失: 9.7 wt%</p> <ul style="list-style-type: none"> - カラム内の空隙が増加 - 小さい粒子が溶出 - 短い水道が形成されている。
	<p>pH: 10.5 重量損失: 9.5 wt%</p> <ul style="list-style-type: none"> - カラム内の空隙が増加 - 小さい粒子が溶出 -水道はない
	<p>pH: 11.5 重量損失 15.3 wt%</p> <ul style="list-style-type: none"> - カラム内の空隙が増加 - 小さい粒子が溶出 - 短い水道が形成されている。
	<p>pH: 12.5 重量損失: 33.5 wt%</p> <ul style="list-style-type: none"> - 流入側の溶出が激しい - カラム内の空隙が増加 - 小さい粒子が溶出 - 短い水道が形成される テフロンフィルターが見えている。
	<p>pH: 13.5 重量損失: 78.2 wt%</p> <ul style="list-style-type: none"> - 凝灰岩は大きく溶出している - 流入側の溶出が大きい - 細かい粒子が溶出している -カラムのパッキングが壊れている

写真 4.9 KOH 溶液通水後のカラム内の詳細

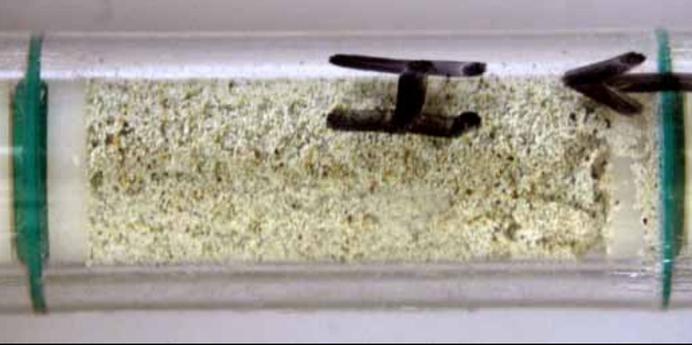
NaOH	Ph / features
	<p>pH: 9 重量損失: 7.0 wt%</p> <ul style="list-style-type: none"> - 空隙が増加している - 細かい粒子が溶出している - 短い水道ができています
	<p>pH: 10.5 重量損失: 9.1 wt%</p> <ul style="list-style-type: none"> - 流入側の溶出が激しい - カラム内の空隙が増加 - 小さい粒子が溶出 - 短い水道が形成される
	<p>pH: 11.5 重量損失: 14.5 wt%</p> <ul style="list-style-type: none"> - 空隙が増加している - 細かい粒子が溶出している - 水道がはっきり形成している - 流入側の溶出が激しい
	<p>pH: 12.5 重量損失: 43.5 wt%</p> <ul style="list-style-type: none"> - 流入側の損失が激しい - 空隙が増加している - 細かい粒子が溶出している - 水道が形成されている
	<p>pH: 13.5 重量損失: 77.6 wt%</p> <ul style="list-style-type: none"> - 凝灰岩は大きく溶出している - 流入側の溶出が大きい - 細かい粒子が溶出している

写真 4.10 NaOH 溶液通水後のカラム内の詳細

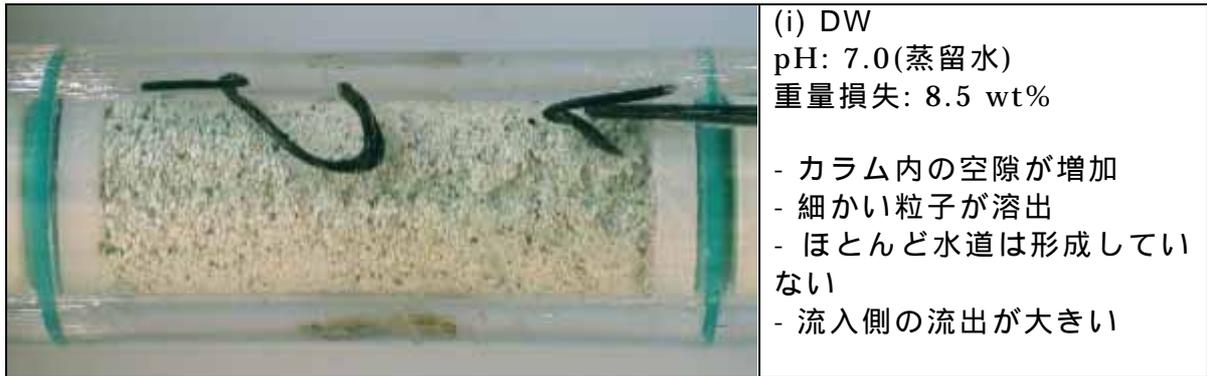


写真 4.11 DW. 溶液通水後のカラム内の詳細

30～40%の凝灰岩が溶出した pH 12.5 では、カラムのもともとのパッキングが残されていて、残存する凝灰岩の粒を取り込んだ二次鉱物の生成があるように思われる。鉱物の集合体は pH13.5 で 78%が溶出した後もまだ堅固である。

4.3.4 溶液の分析

(1) 試料の準備

溶液試料は次のような例外を除き、24 時間間隔で採取した。

通水を開始した日は 2 つの試料を採取

pH9 と DW において、インラインで pH を測定中はサンプリングを中断した。

溶液は 0.45 μm のフィルターでろ過し、30m のポリエチレン容器に移した。カラム内から粒子が流出しないようにセットしたポラステフロン版が詰まったために、初期のサンプルでは粒子が含まれていることがあった。それ以後は目で見える粒子の混入はなかった。粒子が混じった溶液は分析しなかった。報告書に記載した分析結果は、粒子混入の影響のないものである。試料は分析上の理由から、実験室で希釈され酸性とした。

(2) 分析方法

分析方法を表 4.6 に示す。

表 4.6 分析方法

元素	分析方法	図中のラベル
Ca	AAS	Ca-AAS
Al	AAS	Al-AAS
Si	Colorimetric test	Si-test
K, Na, Ca, Mg	IC	K, Na, Ca, Mg
Cl, SO ₄	IC	Cl, SO ₄
Si, Al	ICP-AES	Si, Al
Fe, Ti	ICP-AES	Fe, Ti

分析方法とその目的を以下に示す。

7 日通水後の Ca の分析は、特にナトリウムやカリウム濃度が高いケースにおいて、カルシウム濃度が低いことが予測されたために IC よりも精度が高い AAS を採用した。

Al の分析においても過去の実績から AAS 分析により行うこととした。

Si カロリーメータ法を試験的に最初に実験したカラム A および B に採用したが、大まかな値しかつかめないため、ICP-AES 分析で行うこととした。

元素ごとの分析手法と分析限界を表 4.7 に示す。

表 4.7 分析手法と分析限界

元素	分析方法	分析限界 (mg/l)	備考
Ca	IC	0.04	
Mg	IC	0.025	
Mg	IC	0.05	KOH,pH=13 の場合
Cl	IC	0.035	
SO ₄	IC	0.095	

(3) 分析結果

以下に分析結果の図と数値を表にして示す。図中に注水した溶液の組成(カリウムまたはナトリウム)は0時間の位置に塗りつぶした大きい丸で示している。また、検出限界以下の数値は0としてプロットした。分析において次の点が指摘される。

マグネシウムの分析に関してはほとんどが限界以下であった。

ICによるカルシウム分析は、多くの場合において検出限界以下であった。

AASによる7日のカルシウムの分析は、検出限界以上であった。

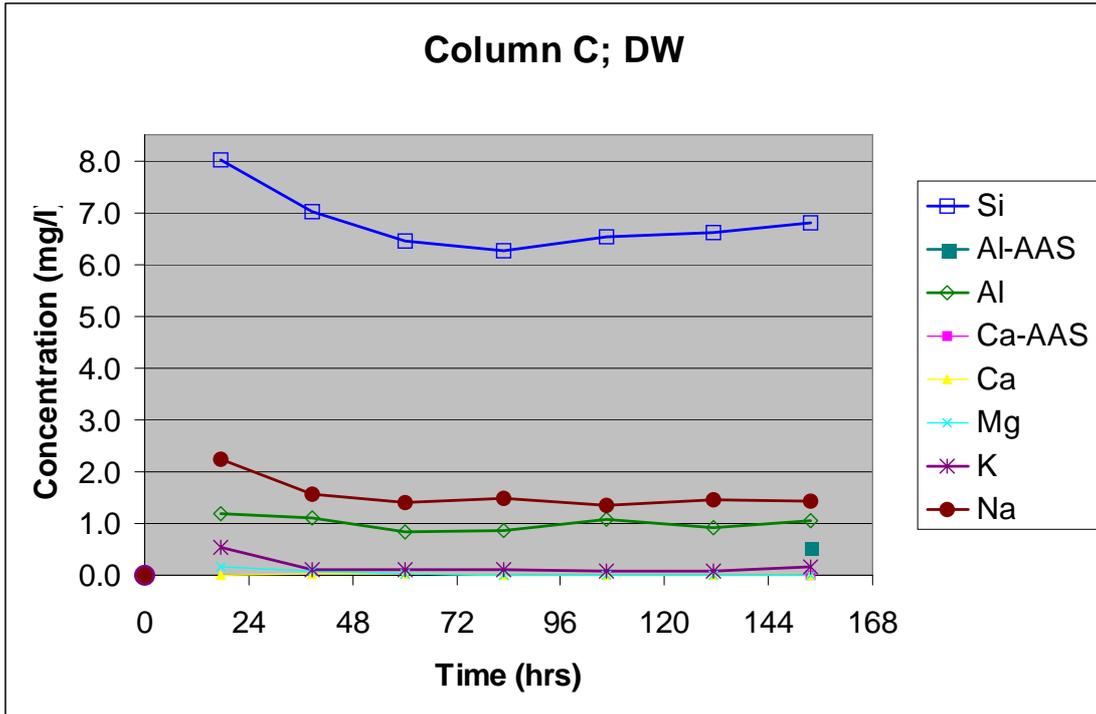


図 4.25 DW 溶液の注水試料の分析結果

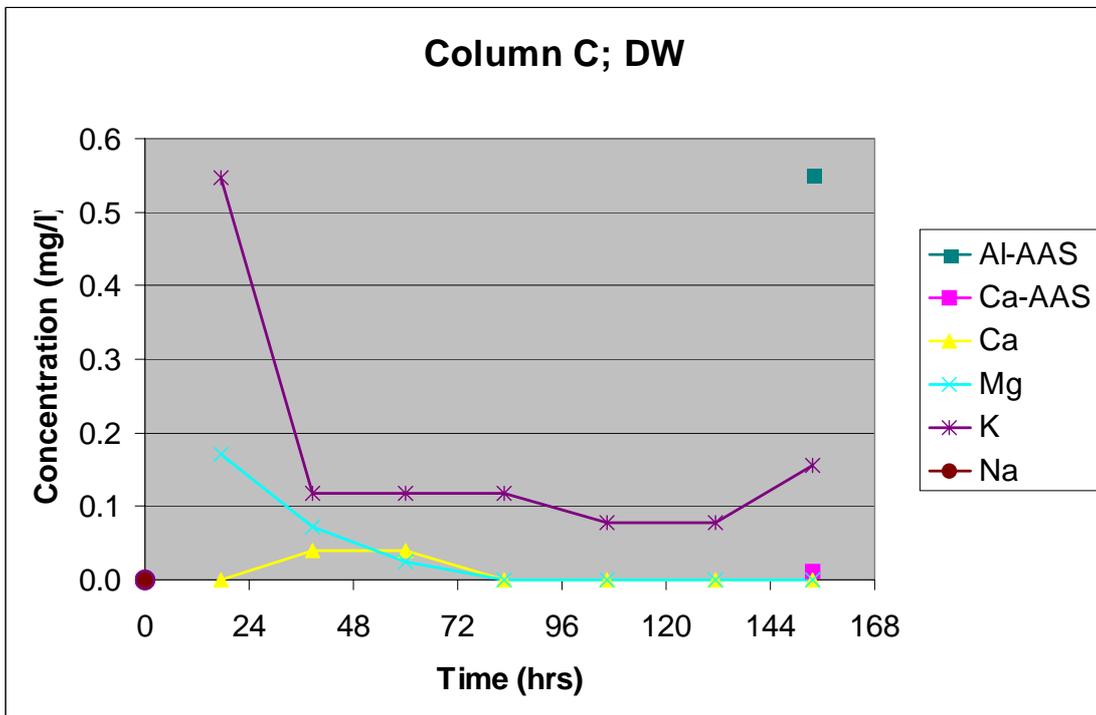


図 4.26 DW 溶液の注水試料の分析結果

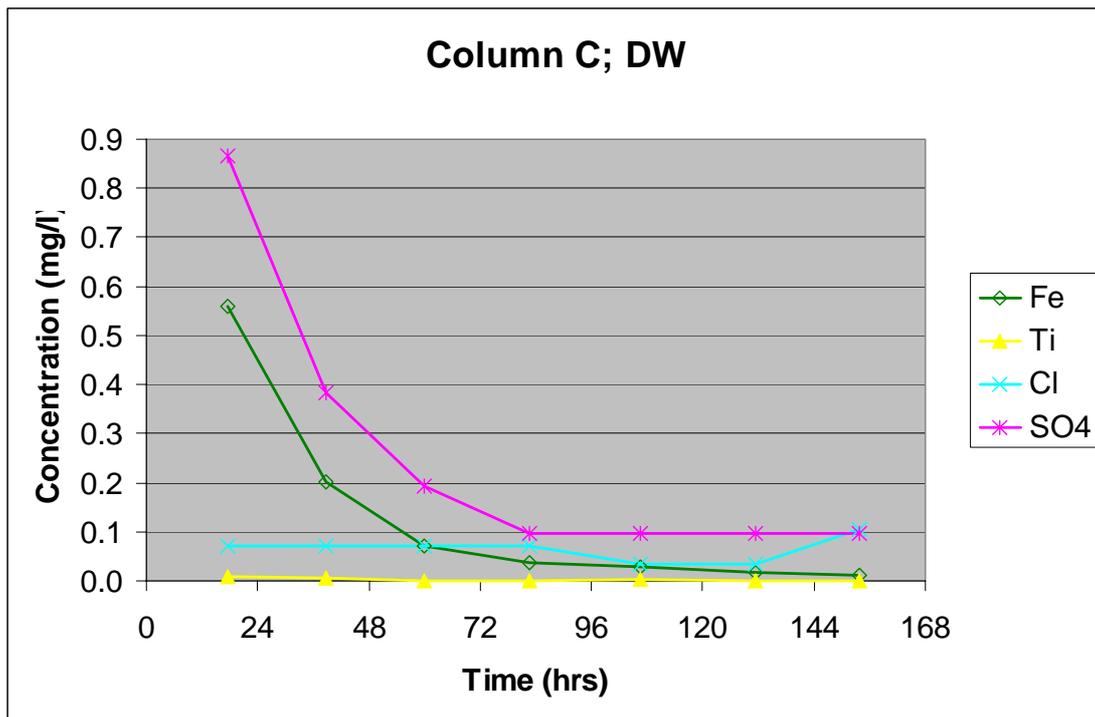


図 4.27 DW 溶液の注水試料の分析結果

表 4.8 DW 注水試料の分析結果

時間	Si-tes		Al-AAS		Ca-AAS		Mg	K	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cl
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l								
初期値							0.00	0.00						
C-12														
C-24					0.00	0.17	0.55	2.23	8.01	1.20	0.559	0.008	0.071	
C-48					0.04	0.07	0.12	1.56	7.02	1.10	0.202	0.006	0.071	
C-72					0.04	0.02	0.12	1.40	6.46	0.85	0.070	0.001	0.071	
C-96					0.00	0.00	0.12	1.47	6.25	0.87	0.036	0.001	0.071	
C-120					0.00	0.00	0.08	1.36	6.52	1.07	0.027	0.002	0.035	
C-144					0.00	0.00	0.08	1.45	6.62	0.92	0.017	0.000	0.035	
C-168		0.550	0.012		0.00	0.00	0.16	1.43	6.80	1.04	0.011	0.001	0.106	

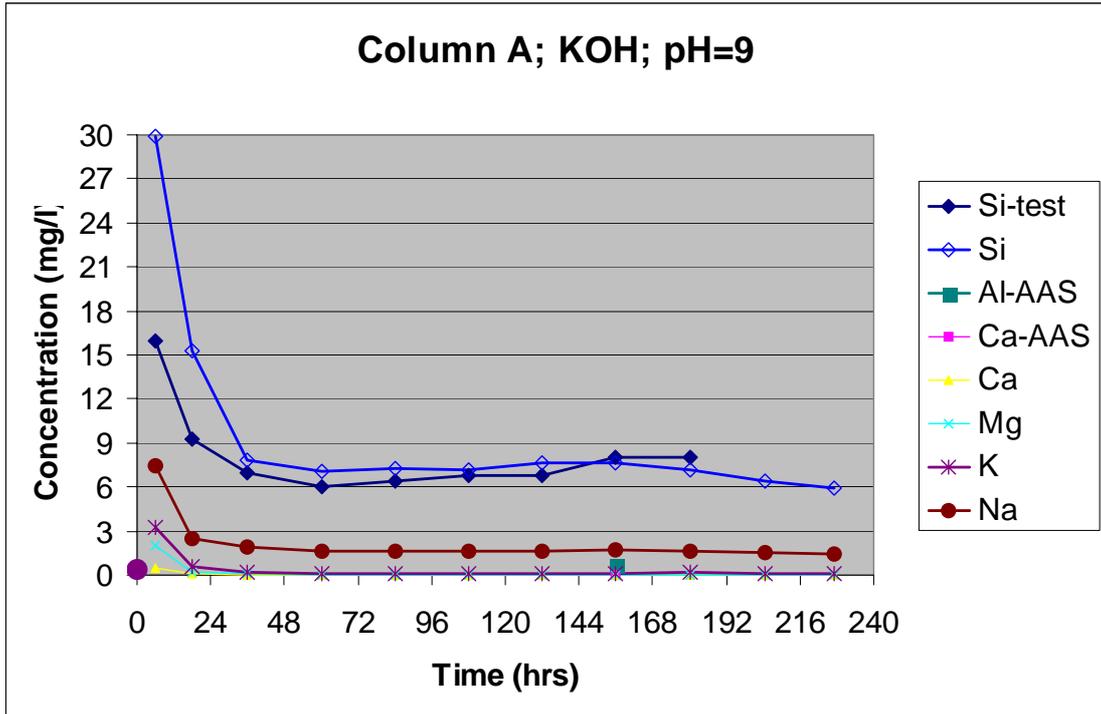


図 4.28 KOH pH9.0 の分析結果

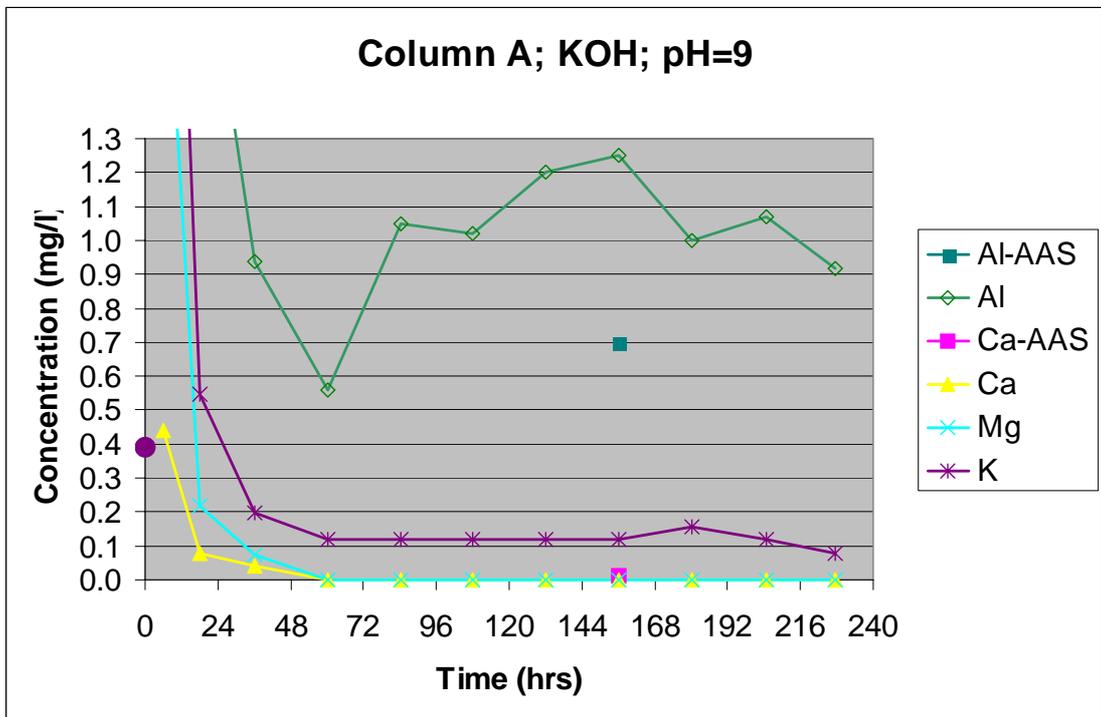


図 4.29 KOH pH9.0 の分析結果

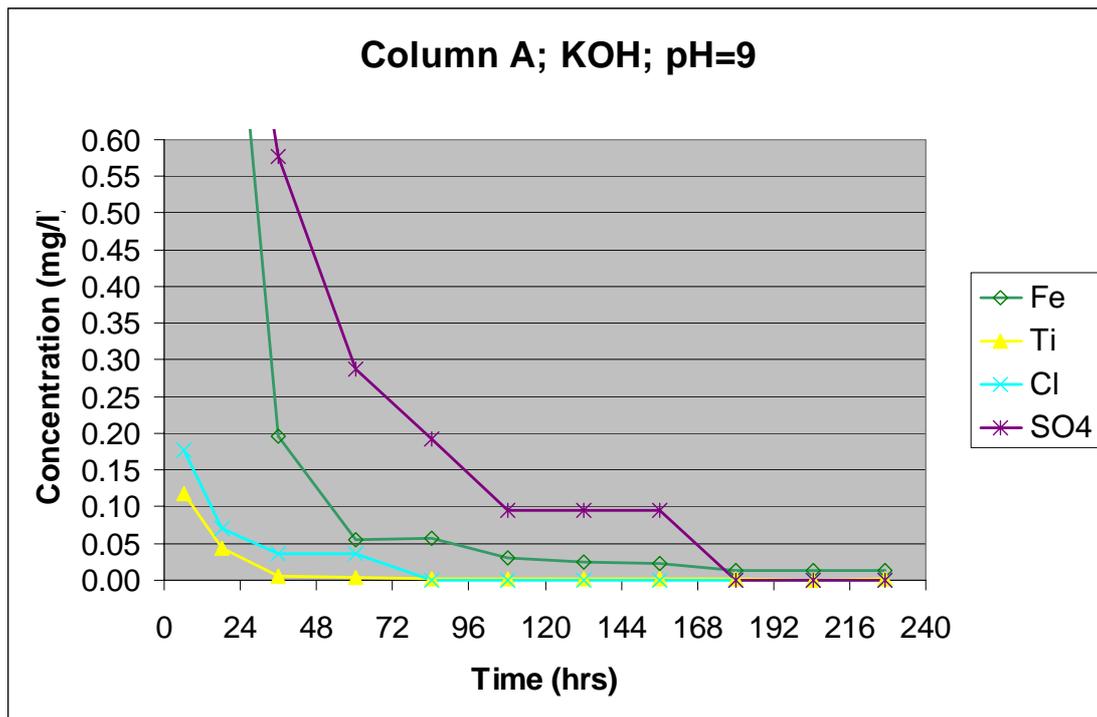


図 4.30 KOH pH9.0 の分析結果

表 4.9 KOH pH9.0 の分析結果

時間	Si-te	Al-AA	Ca-AAS										
	st	S		Ca	Mg	K	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cl	SO4
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
初期値													0.39
A-12	16.0			0.44	2.02	3.28	7.45	29.90	4.28	4.420	0.119	0.177	3.842
A-24	9.3			0.08	0.22	0.55	2.51	15.30	2.01	1.030	0.043	0.071	1.057
A-48	7.0			0.04	0.07	0.20	1.89	7.84	0.94	0.196	0.005	0.035	0.576
A-72	6.0			0.00	0.00	0.12	1.63	7.11	0.56	0.055	0.003	0.035	0.288
A-96	6.4			0.00	0.00	0.12	1.59	7.29	1.05	0.057	0.002	0.000	0.192
A-120	6.8			0.00	0.00	0.12	1.59	7.15	1.02	0.031	0.002	0.000	0.096
A-144	6.8			0.00	0.00	0.12	1.61	7.60	1.20	0.025	0.001	0.000	0.096
A-168	8.0	0.700	0.014	0.00	0.00	0.12	1.70	7.61	1.25	0.022	0.001	0.000	0.096
A-192	8.0			0.00	0.00	0.16	1.66	7.20	1.00	0.013	0.001	0.000	0.000
A-216				0.00	0.00	0.12	1.49	6.38	1.07	0.014	0.000	0.000	0.000
A-240				0.00	0.00	0.08	1.43	5.91	0.92	0.014	0.001	0.000	0.000

(4) Column D: KOH, pH=10.5

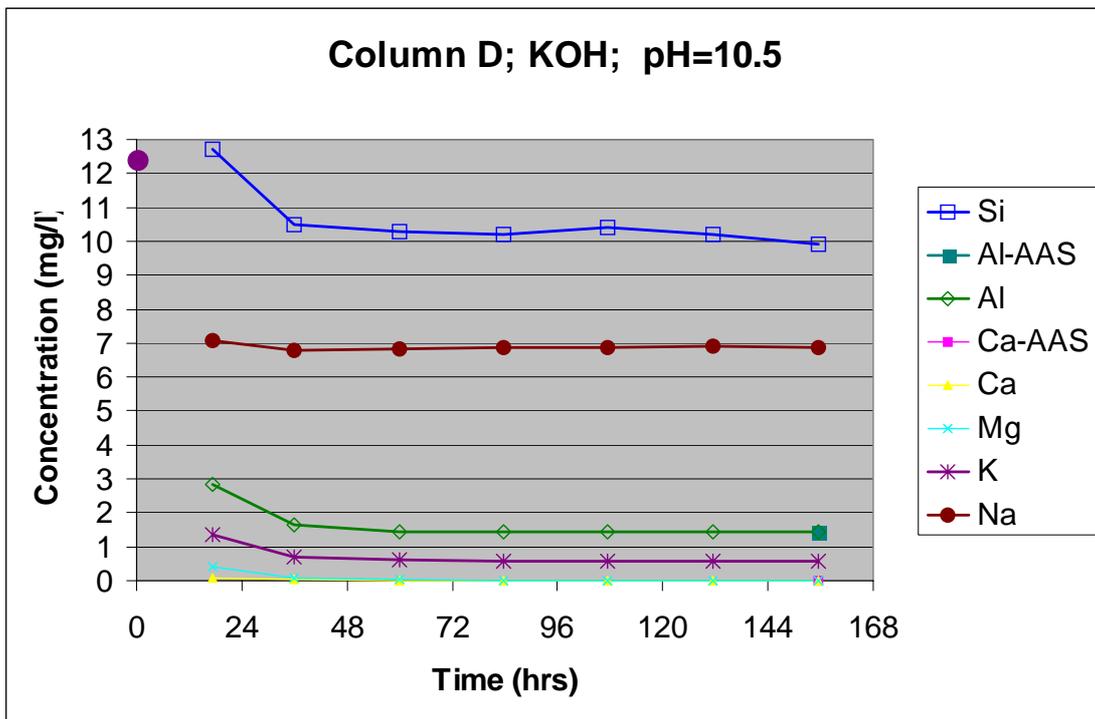


図 4.31 KOH pH10.5 の分析結果

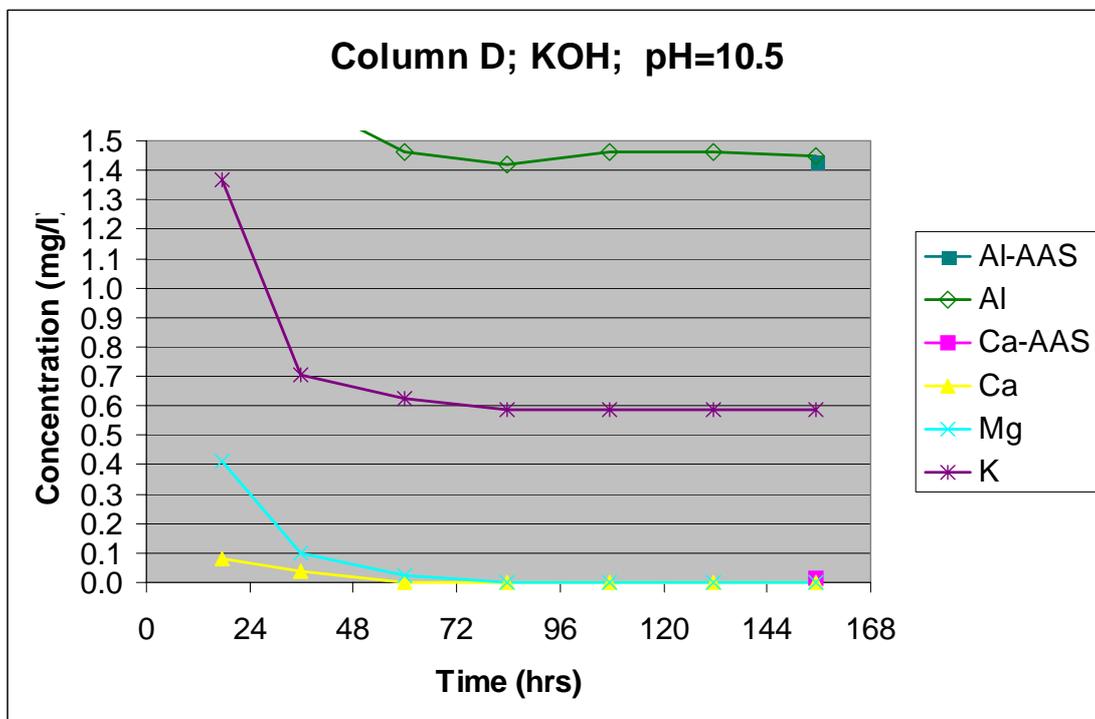


図 4.32 KOH pH10.5 の分析結果

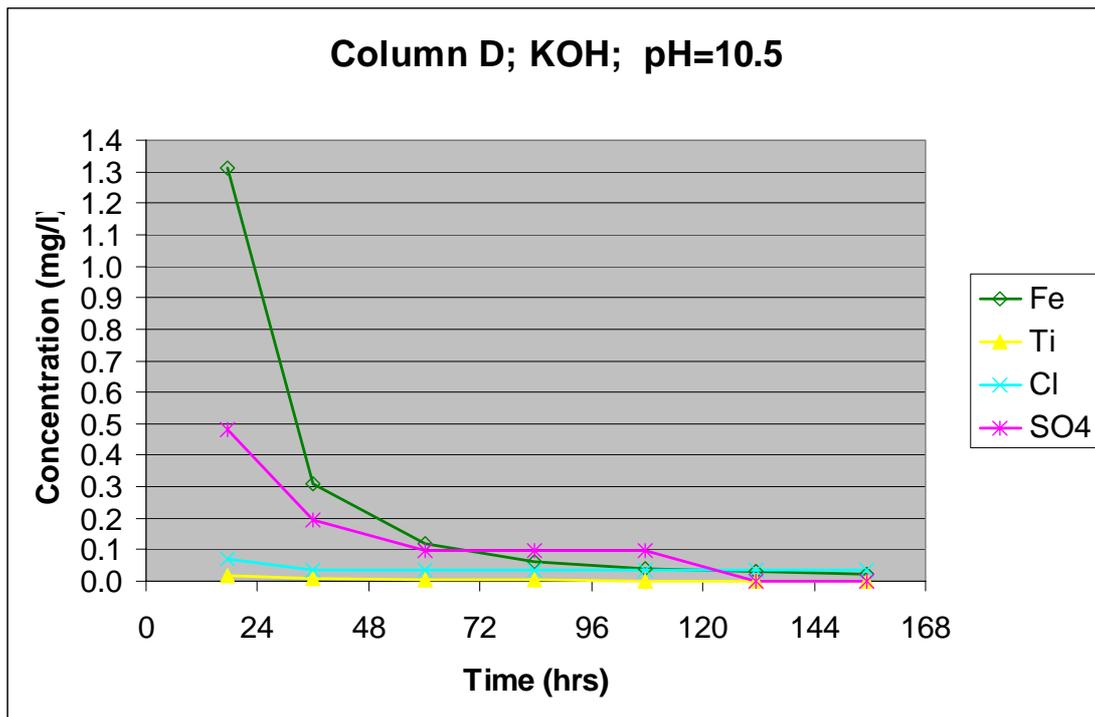


図 4.33 KOH pH10.5 の分析結果

表 4.10 KOH pH10.5 の分析結果

時間	Si-te	Al-AA	Ca-AAS		S								
	Si	Al	Ca	Ca	Mg	K	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cl	SO4
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
初期値													
D-12													
D-24				0.08	0.41	1.37	7.06	12.70	2.82	1.310	0.018	0.071	0.480
D-48				0.04	0.10	0.70	6.81	10.50	1.64	0.307	0.007	0.035	0.192
D-72				0.00	0.02	0.63	6.83	10.30	1.46	0.120	0.003	0.035	0.096
D-96				0.00	0.00	0.59	6.87	10.20	1.42	0.061	0.003	0.035	0.096
D-120				0.00	0.00	0.59	6.87	10.40	1.46	0.041	0.002	0.035	0.096
D-144				0.00	0.00	0.59	6.90	10.20	1.46	0.032	0.002	0.035	0.000
D-168		1.430	0.012	0.00	0.00	0.59	6.85	9.90	1.45	0.023	0.000	0.035	0.000

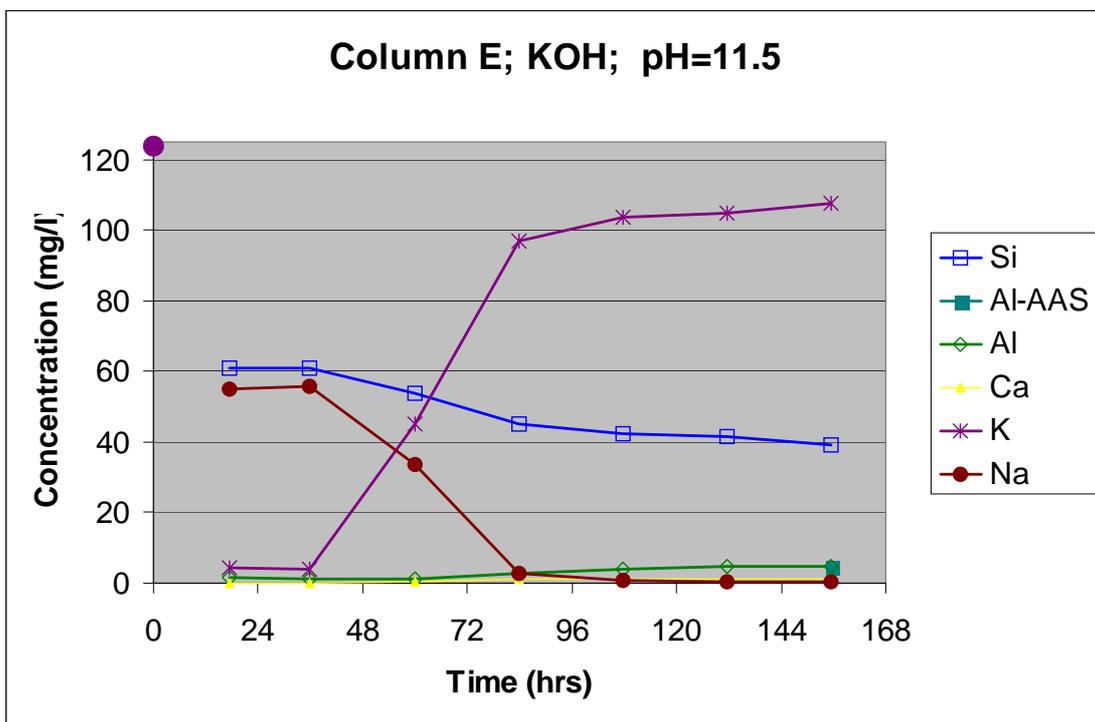


図 4.34 KOH pH11.5 の分析結果

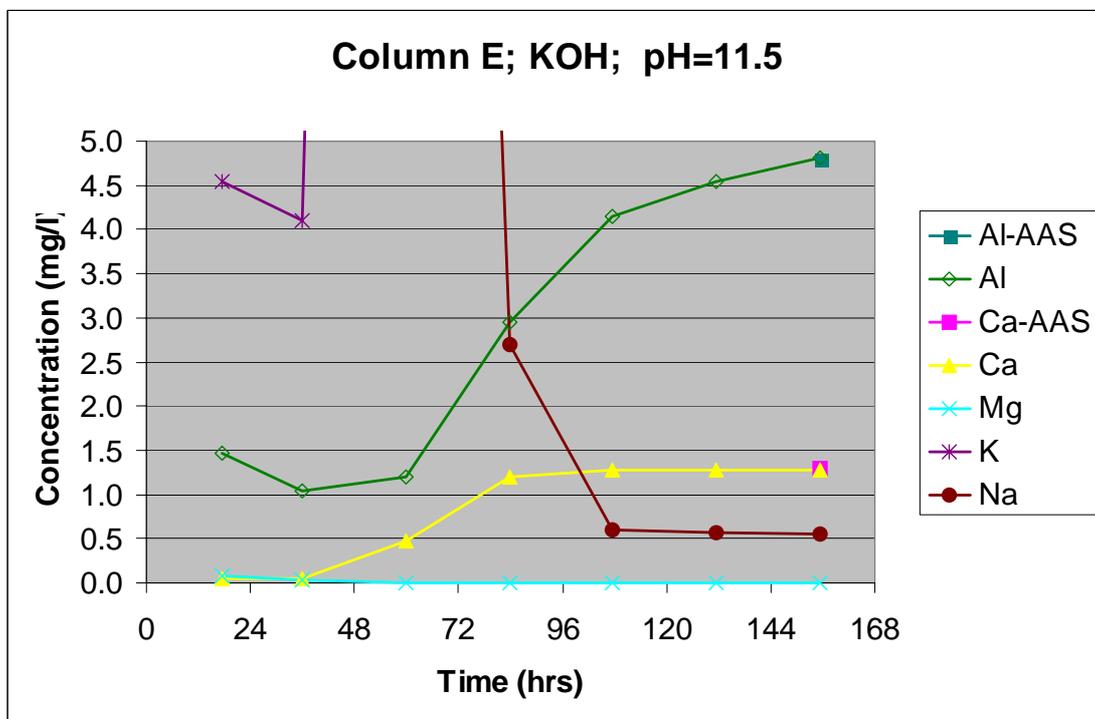


図 4.35 KOH pH11.5 の分析結果

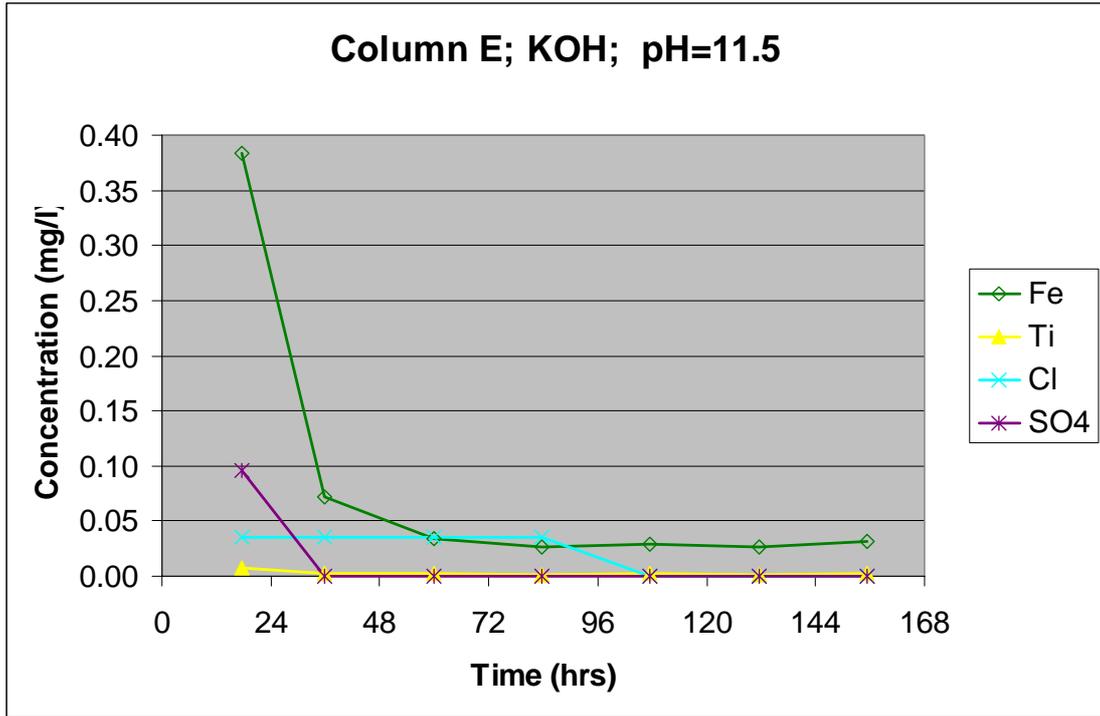


図 4.36 KOH pH11.5 の分析結果

表 4.11 KOH pH11.5 の分析結果

時間	Si - test		Al - AAS		Ca - AAS		Mg	K	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cl	SO4	
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l										
初期値																123.65
E-12																
E-24					0.04	0.07		4.54	55.18	60.80	1.47	0.38	0.01	0.04	0.10	
E-48					0.04	0.02		4.11	55.64	60.80	1.04	0.07	0.00	0.04	0.00	
E-72					0.48	0.00		44.97	33.57	53.70	1.20	0.03	0.00	0.04	0.00	
E-96					1.20	0.00		96.97	2.69	44.90	2.95	0.03	0.00	0.04	0.00	
E-120					1.28	0.00		103.62	0.60	42.40	4.15	0.03	0.00	0.00	0.00	
E-144					1.28	0.00		104.79	0.57	41.40	4.55	0.03	0.00	0.00	0.00	
E-168		4.800	1.300		1.28	0.00		107.53	0.55	39.20	4.81	0.03	0.00	0.00	0.00	

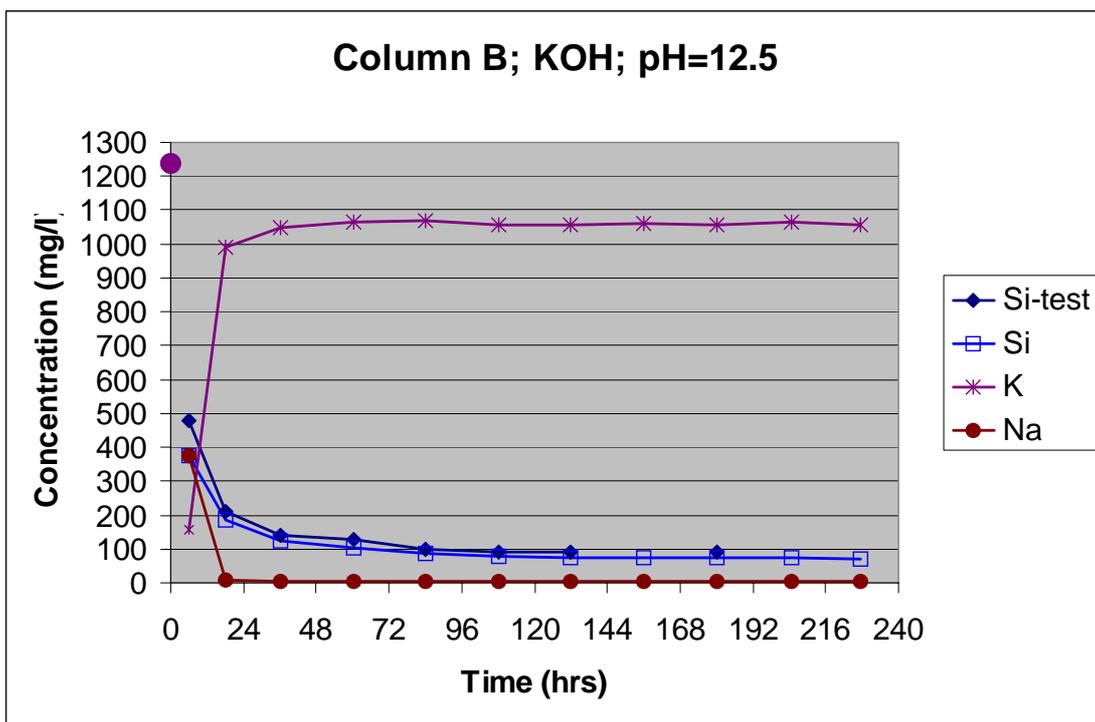


図 4.37 KOH pH12.5 の分析結果

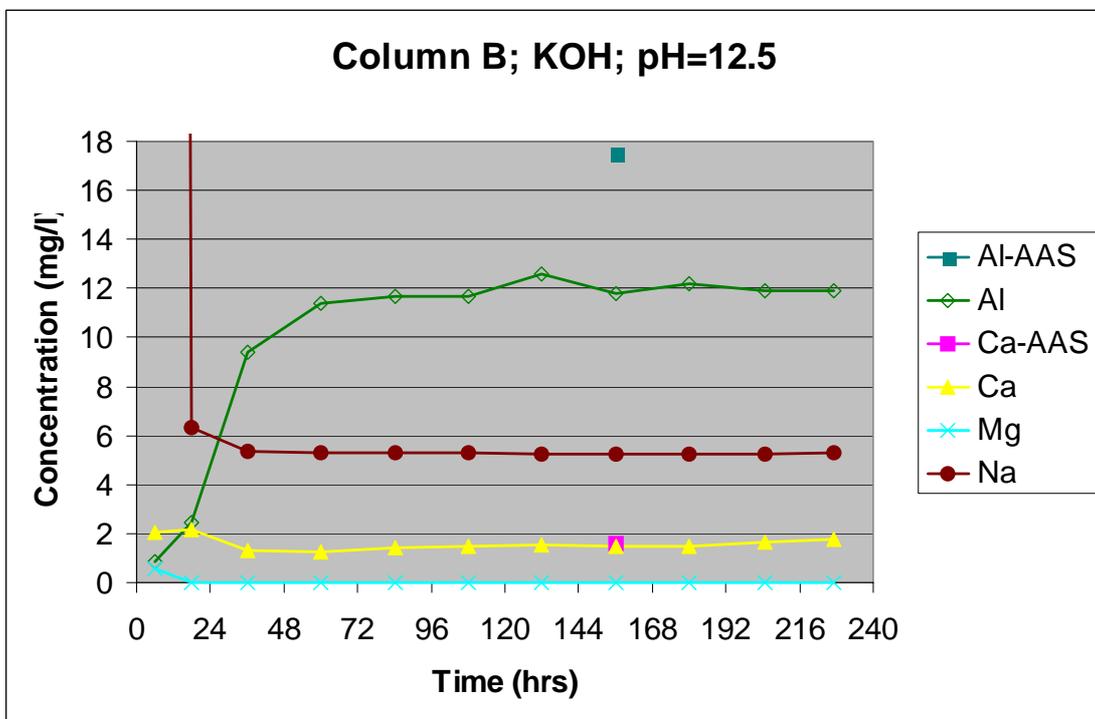


図 4.38 KOH pH12.5 の分析結果

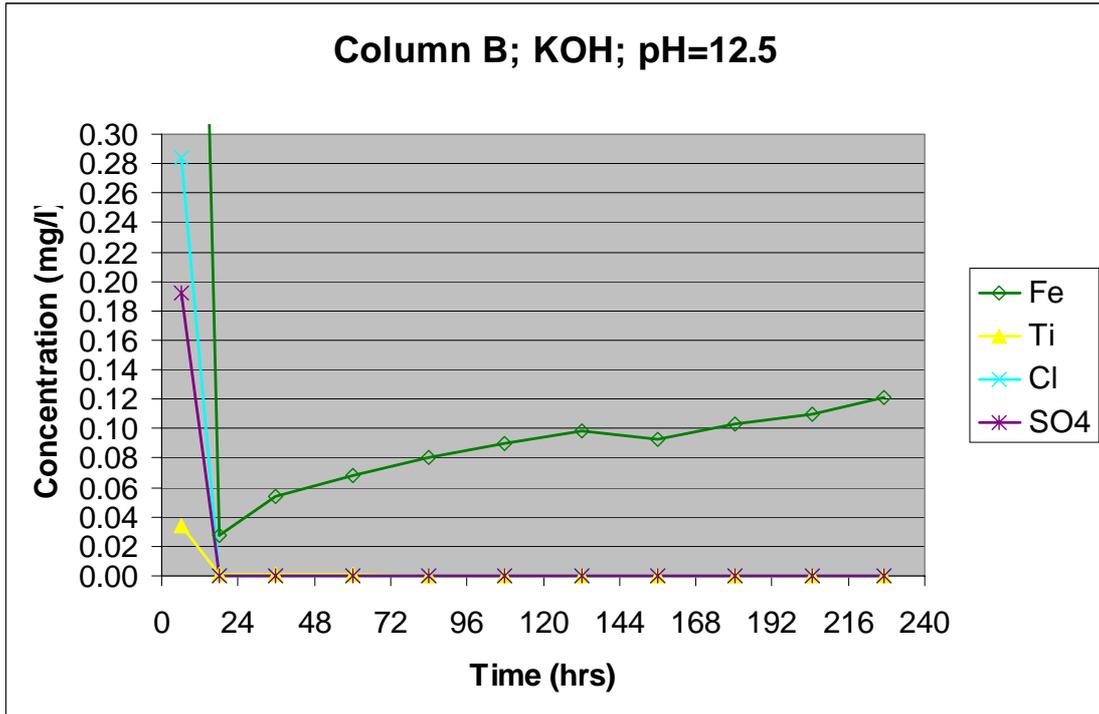


図 4.39 KOH pH12.5 の分析結果

表 4.12 KOH pH12.5 の分析結果

Sample	Si-te Al-AAS		Ca-A		Mg	K	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cl	SO4
	st	AS	Ca	AS									
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Input													
B-12	480			2.04	0.58	158	377.04	374.00	0.87	1.090	0.034	0.284	0.192
B-24	210			2.16	0.00	989	6.35	185.00	2.47	0.027	0.001	0.000	0.000
B-48	140			1.28	0.00	1048	5.36	123.00	9.38	0.054	0.001	0.000	0.000
B-72	130			1.24	0.00	1064	5.29	104.00	11.40	0.068	0.001	0.000	0.000
B-96	100			1.40	0.00	1067	5.29	88.20	11.70	0.080	0.000	0.000	0.000
B-120	90			1.48	0.00	1056	5.29	77.00	11.70	0.090	0.000	0.000	0.000
B-144	90			1.52	0.00	1056	5.26	75.60	12.60	0.098	0.000	0.000	0.000
B-168		17.500	1.600	1.48	0.00	1060	5.26	75.40	11.80	0.093	0.000	0.000	0.000
B-192	92			1.48	0.00	1056	5.24	74.20	12.20	0.103	0.000	0.000	0.000
B-216				1.64	0.00	1064	5.24	72.50	11.90	0.110	0.000	0.000	0.000
B-240				1.76	0.00	1056	5.29	69.40	11.90	0.121	0.000	0.000	0.000

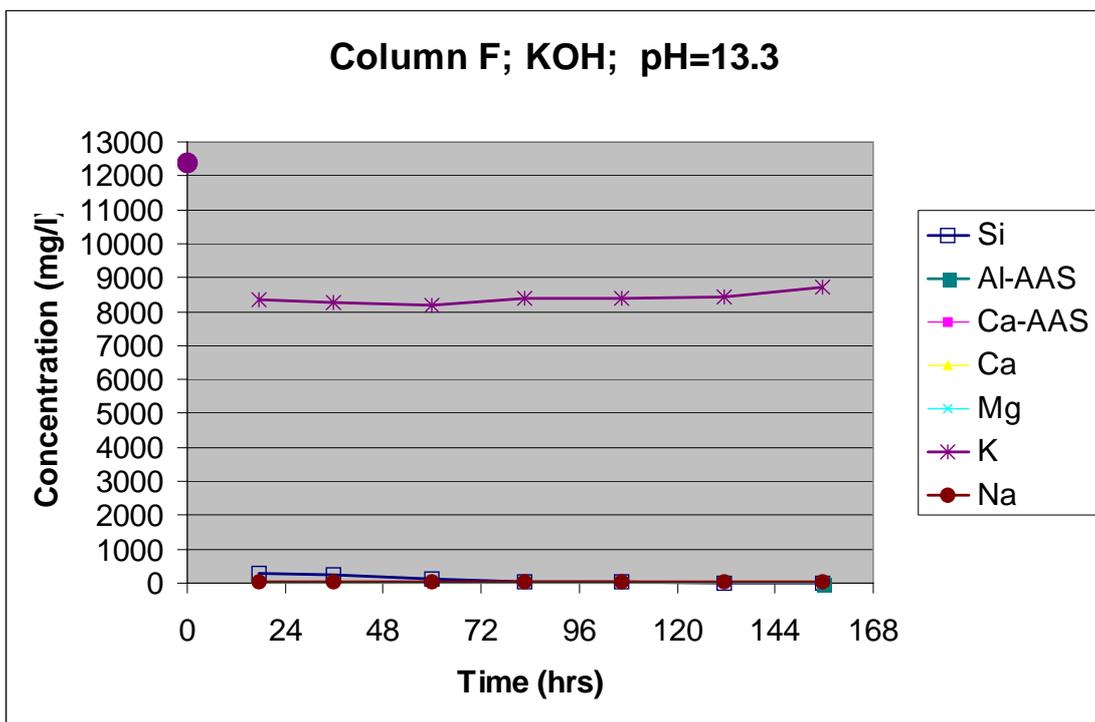


図 4.40 KOH pH13.5 の分析結果

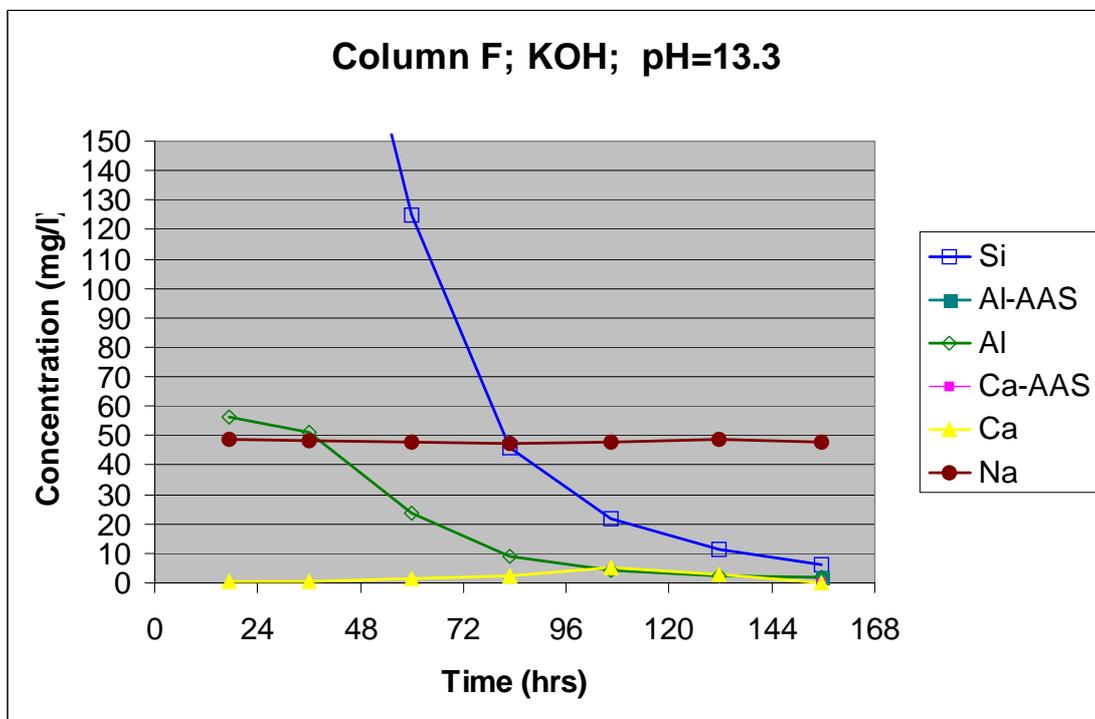


図 4.41 KOH pH13.5 の分析結果

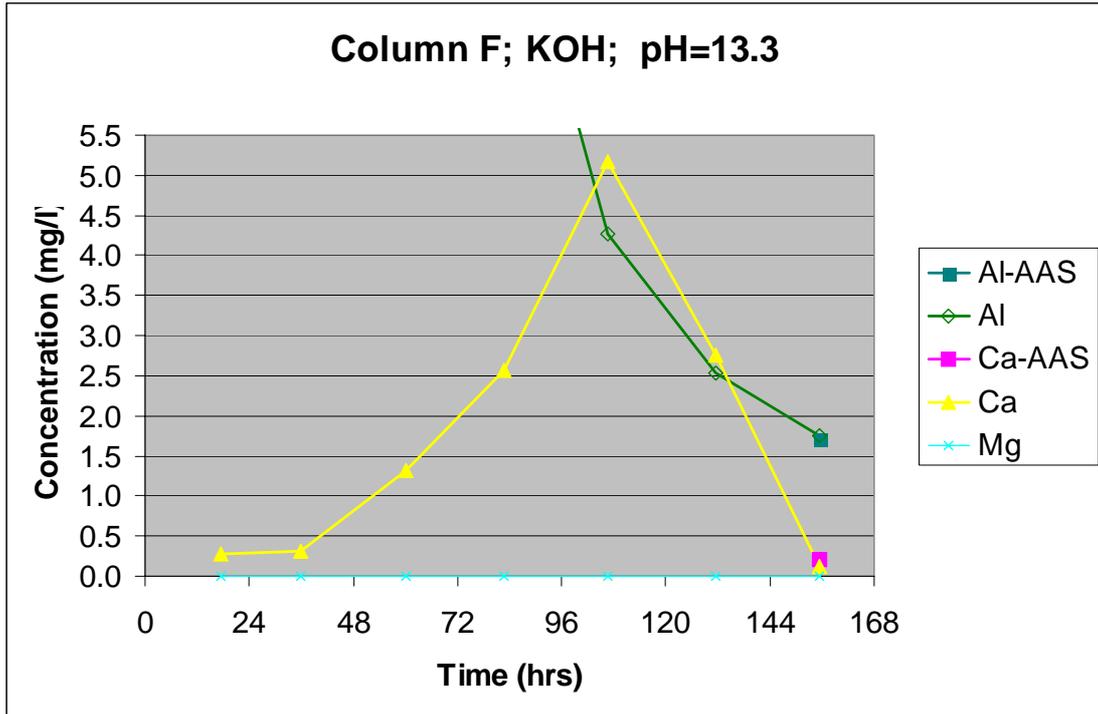


図 4.42 KOH pH13.5 の分析結果

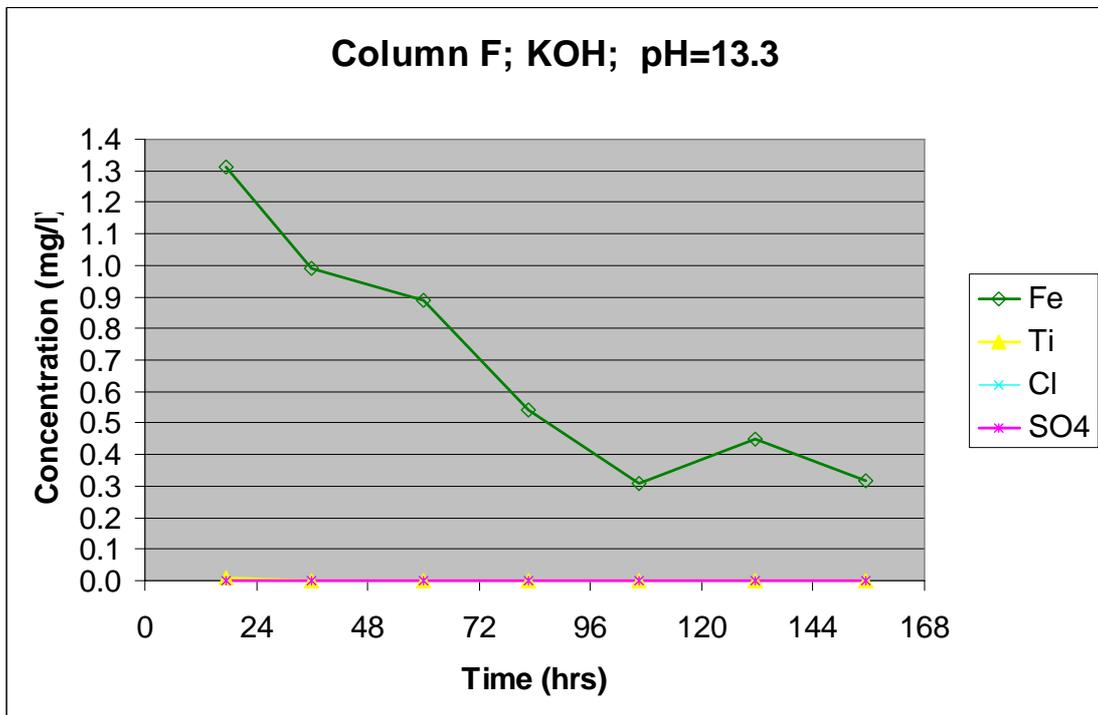


図 4.43 KOH pH13.5 の分析結果

表 4.13 KHO pH13.5 の分析結果

時間	Si-test	Al-AAS	Ca-AAS		Mg	K	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cl	S04
	Si	Al	Ca	Ca									
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
初期値													12365
F-12													
F-24				0.28	0.00	8367	48.74	302.00	56.30	1.310	0.010	0.000	0.000
F-48				0.32	0.00	8289	48.28	264.00	50.90	0.990	0.000	0.000	0.000
F-72				1.32	0.00	8172	47.59	125.00	23.60	0.891	0.000	0.000	0.000
F-96				2.57	0.00	8407	47.13	46.00	9.00	0.540	0.000	0.000	0.000
F-120				5.17	0.00	8407	47.82	21.80	4.26	0.306	0.000	0.000	0.000
F-144				2.77	0.00	8446	48.51	11.40	2.54	0.450	0.000	0.000	0.000
F-168		1.710	0.200	0.12	0.00	8719	47.59	6.19	1.76	0.315	0.000	0.000	0.000

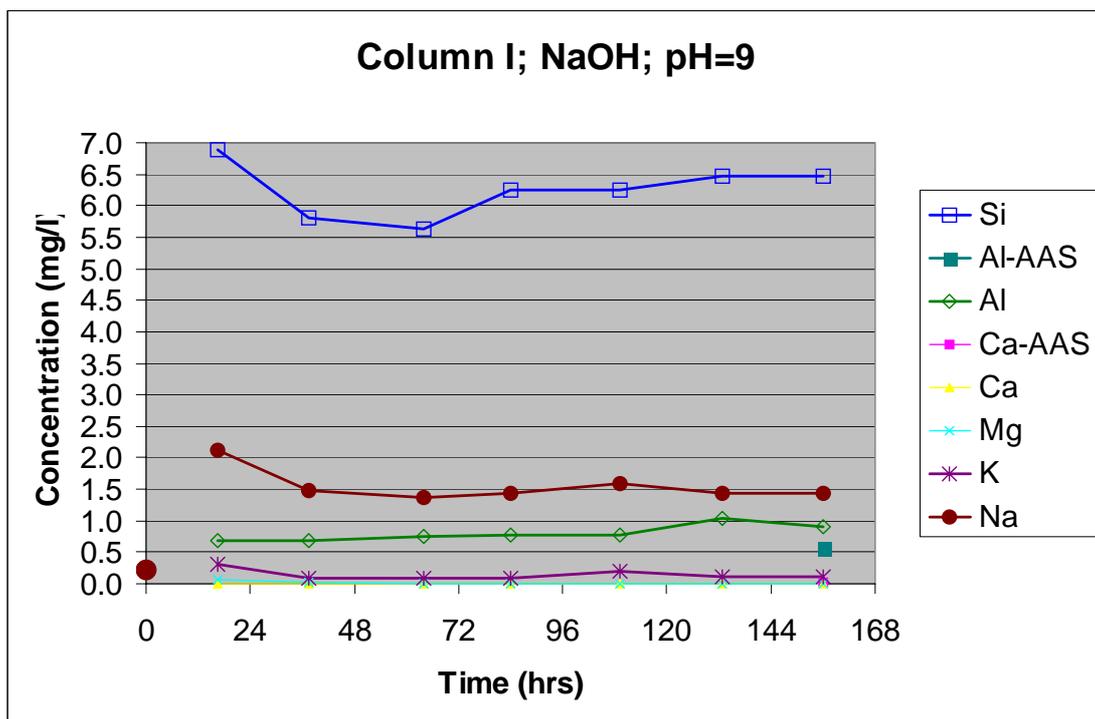


図 4.44 NaOH pH9.0 の分析結果

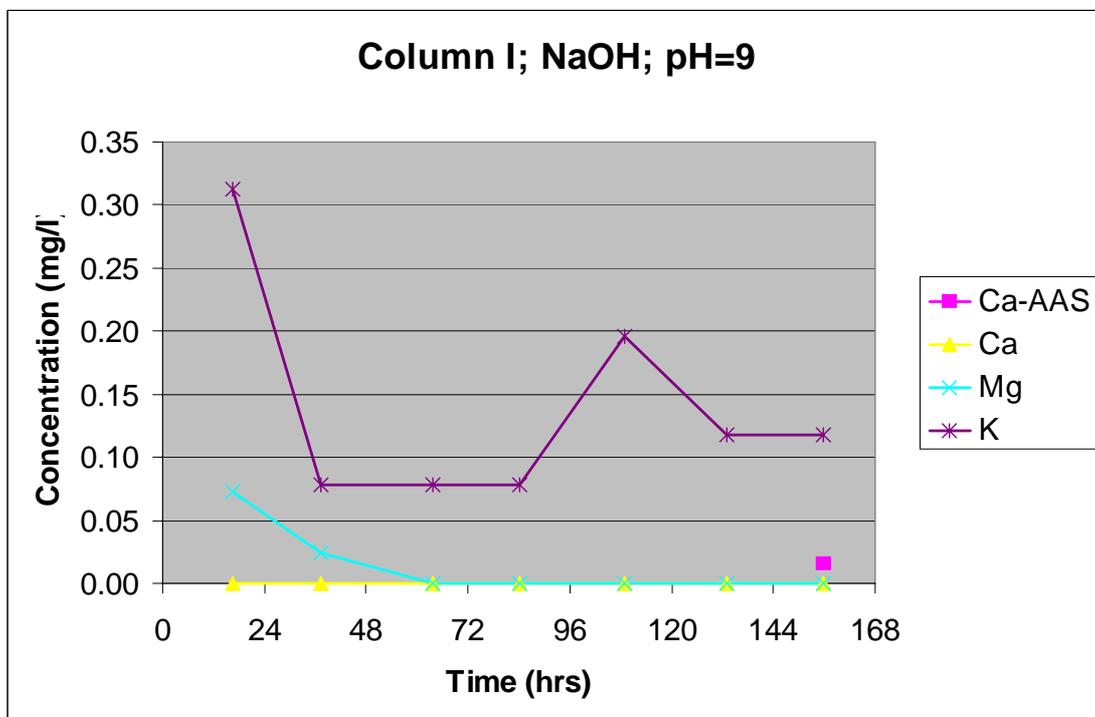


図 4.45 NaOH pH9.0 の分析結果

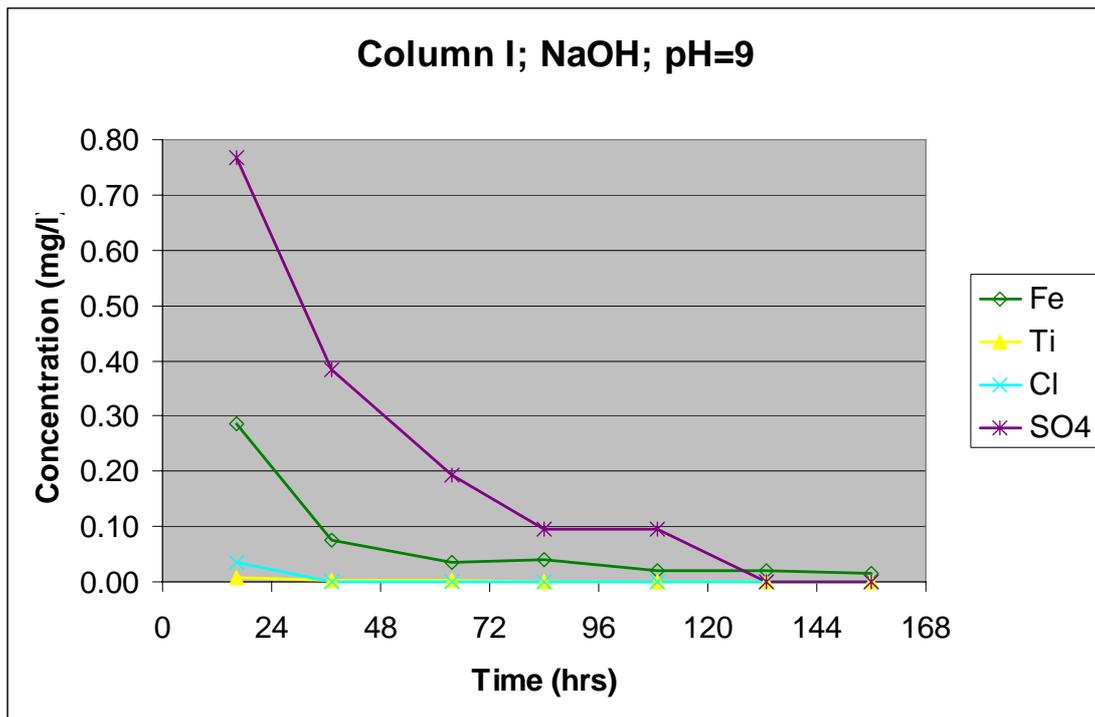


図 4.46 NaOH pH9.0 の分析結果

表 4.14 NaOH pH9.0 の分析結果

時間	Si-test	Al-AAS	Ca-AAS		Mg	K	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cl	SO4	
	mg/l	mg/l	Ca	Ca										mg/l
初期値														0.23
I-12					0.00	0.07	0.31	2.12	6.90	0.69	0.285	0.008	0.035	0.768
I-24					0.00	0.02	0.08	1.47	5.81	0.69	0.074	0.002	0.000	0.384
I-48					0.00	0.00	0.08	1.38	5.63	0.74	0.036	0.002	0.000	0.192
I-72					0.00	0.00	0.08	1.43	6.26	0.78	0.040	0.001	0.000	0.096
I-96					0.00	0.00	0.20	1.59	6.26	0.77	0.020	0.000	0.000	0.096
I-120					0.00	0.00	0.12	1.43	6.47	1.04	0.019	0.000	0.000	0.000
I-144					0.00	0.00	0.12	1.43	6.46	0.92	0.015	0.000	0.000	0.000
I-168		0.570	0.015	0.00	0.00	0.12	1.43	6.46	0.92	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000

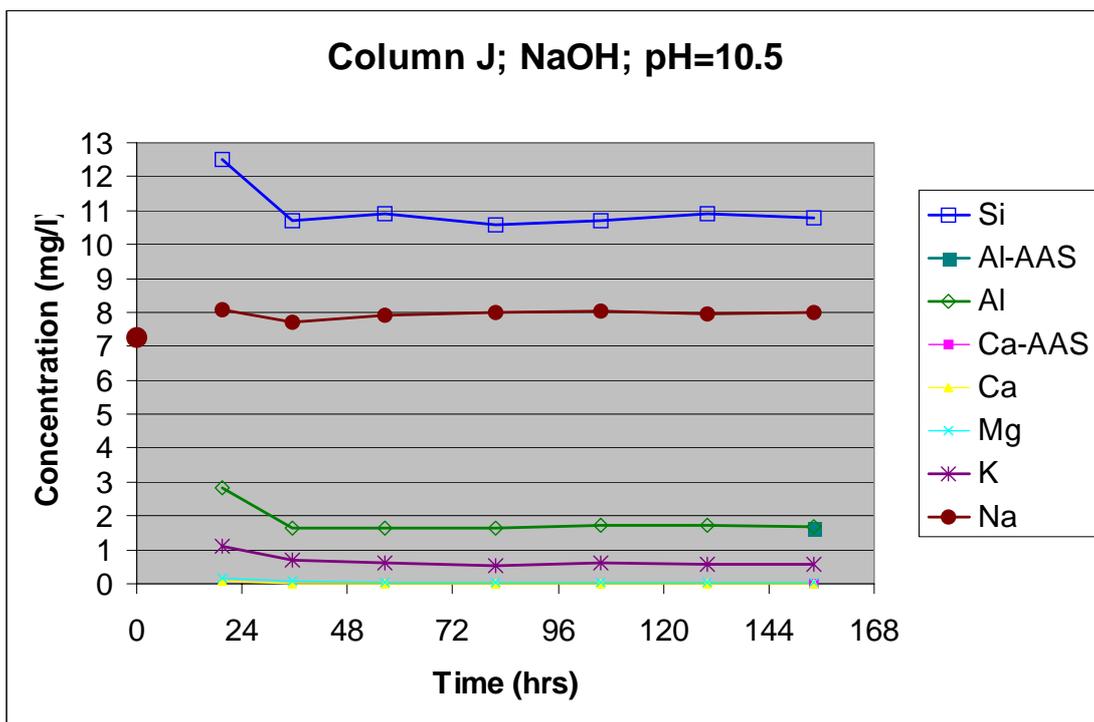


図 4.47 NaOH pH10.5 の分析結果

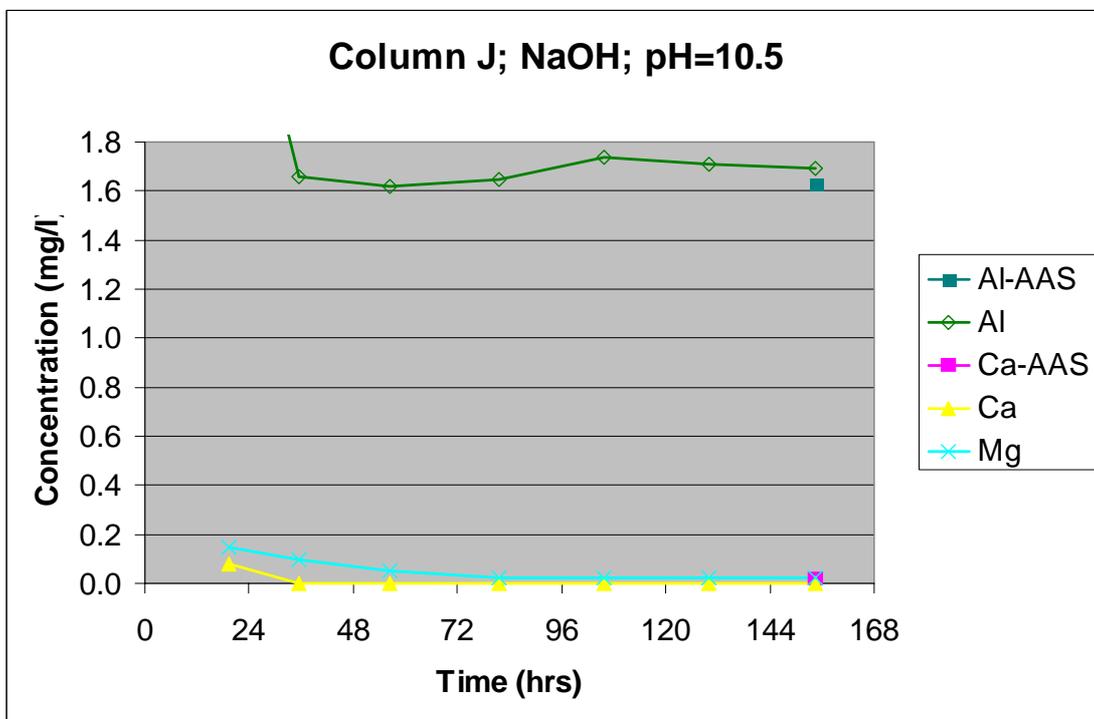


図 4.48 NaOH pH10.5 の分析結果

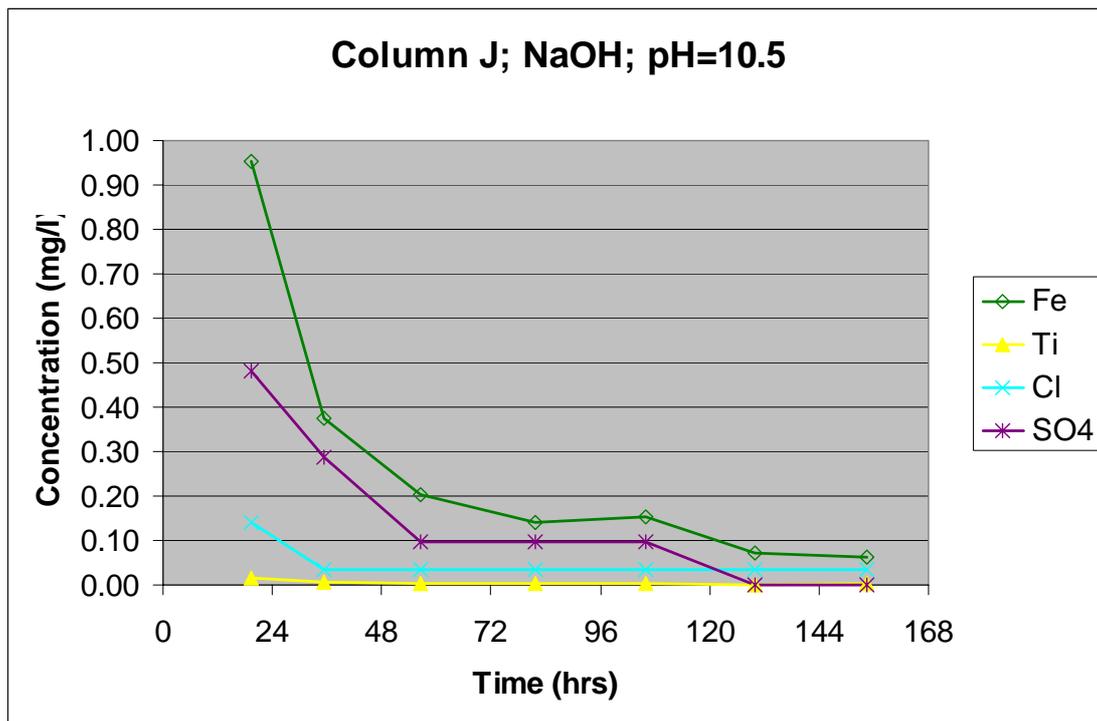


図 4.49 NaOH pH10.5 の分析結果

表 4.15 NaOH pH10.5 の分析結果

時間	Si-test	Al-AAS	Ca-AAS		Mg	K	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cl	SO4	
	mg/l	mg/l	Ca	Ca										mg/l
初期値														7.27
J-12														
J-24					0.08	0.15	1.09	8.07	12.50	2.81	0.954	0.016	0.142	0.480
J-48					0.00	0.10	0.70	7.70	10.70	1.66	0.376	0.007	0.035	0.288
J-72					0.00	0.05	0.63	7.93	10.90	1.62	0.203	0.003	0.035	0.096
J-96					0.00	0.02	0.55	7.98	10.60	1.65	0.140	0.004	0.035	0.096
J-120					0.00	0.02	0.63	8.05	10.70	1.74	0.153	0.002	0.035	0.096
J-144					0.00	0.02	0.59	7.95	10.90	1.71	0.073	0.001	0.035	0.000
J-168		1.630	0.017	0.00	0.02	0.59	7.98	10.80	1.69	0.062	0.002	0.035	0.000	

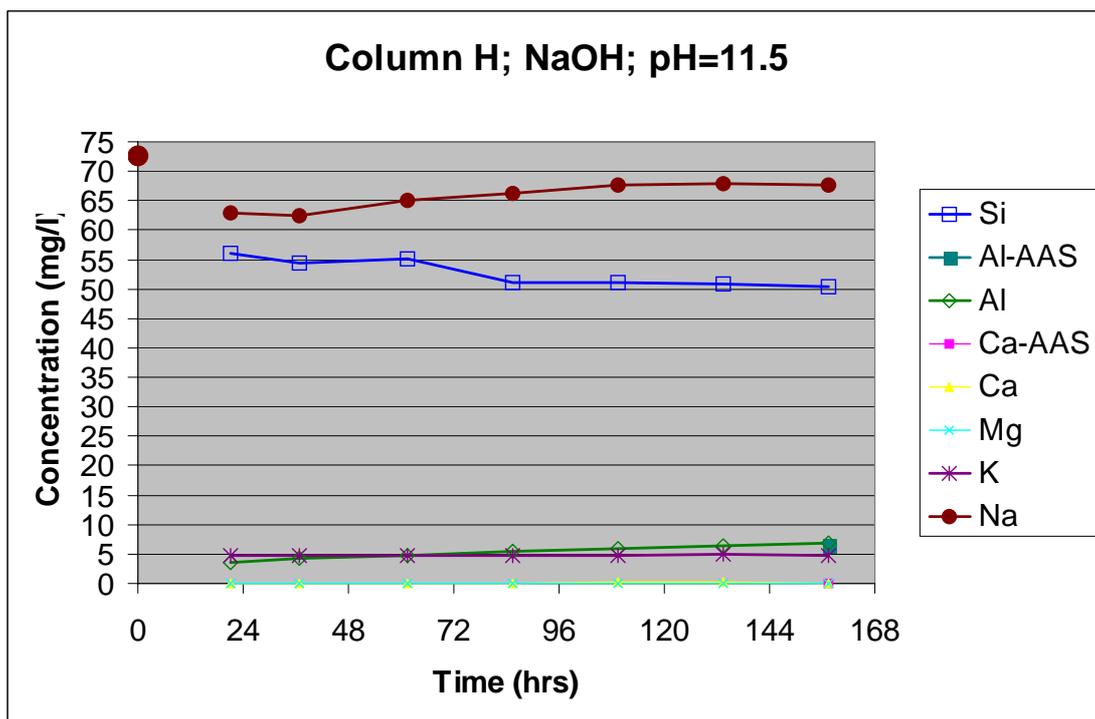


図 4.50 NaOH pH11.5 の分析結果

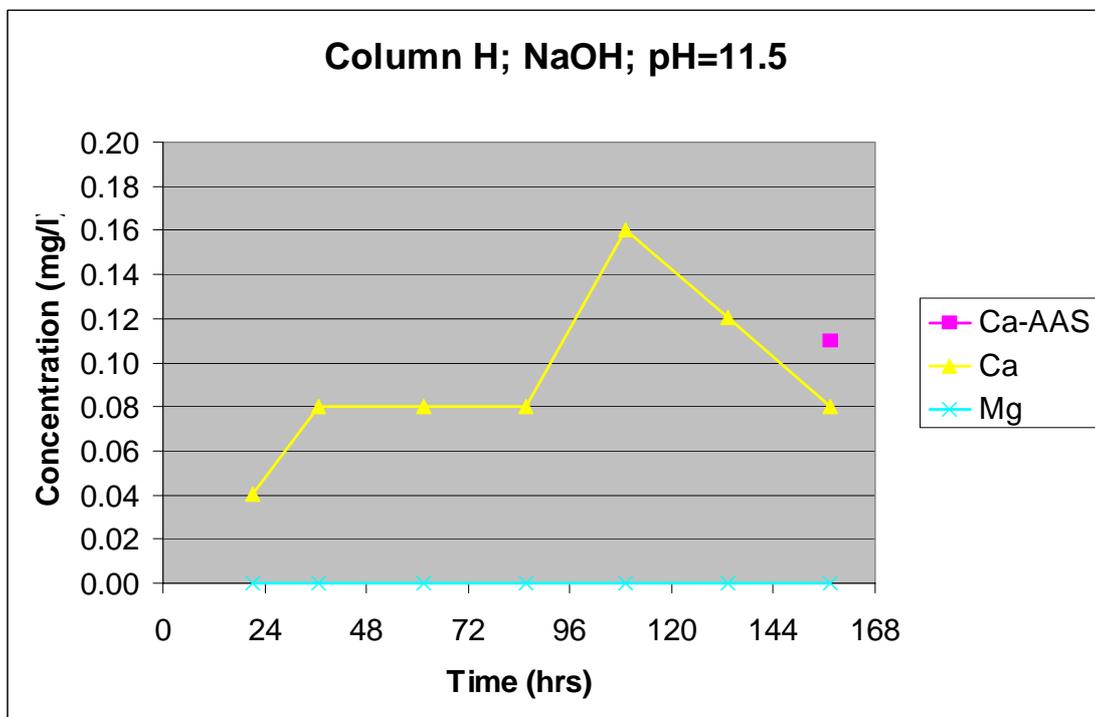


図 4.51 NaOH pH11.5 の分析結果

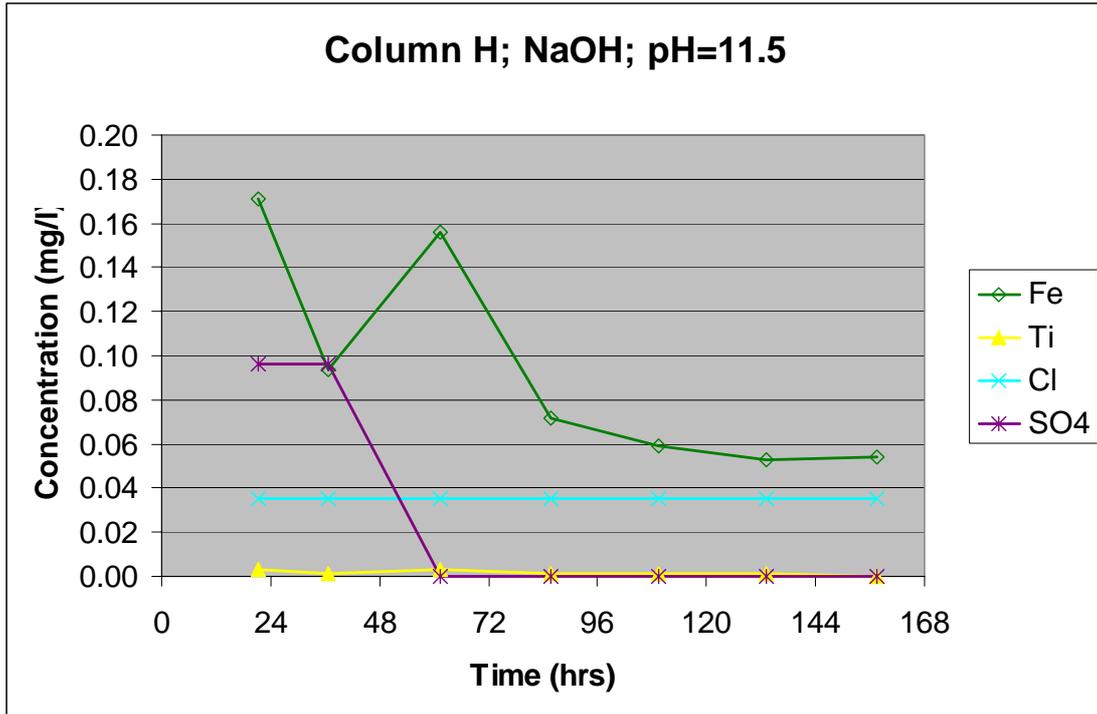


図 4.52 NaOH pH11.5 の分析結果

表 4.16 NaOH pH11.5 の分析結果

Sample	Si-test	Al-AAS	Ca-AAS		Mg	K	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cl	SO4
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l									
Input							72.70						
H-12													
H-24				0.04	0.00	4.73	62.99	56.00	3.47	0.171	0.003	0.035	0.096
H-48				0.08	0.00	4.73	62.53	54.40	4.21	0.094	0.001	0.035	0.096
H-72				0.08	0.00	4.61	65.06	55.20	4.72	0.156	0.003	0.035	0.000
H-96				0.08	0.00	4.73	66.21	51.00	5.42	0.072	0.001	0.035	0.000
H-120				0.16	0.00	4.81	67.59	51.20	5.90	0.059	0.001	0.035	0.000
H-144				0.12	0.00	4.93	67.82	50.80	6.38	0.053	0.001	0.035	0.000
H-168		6.600	0.110	0.08	0.00	4.81	67.59	50.40	6.87	0.054	0.000	0.035	0.000

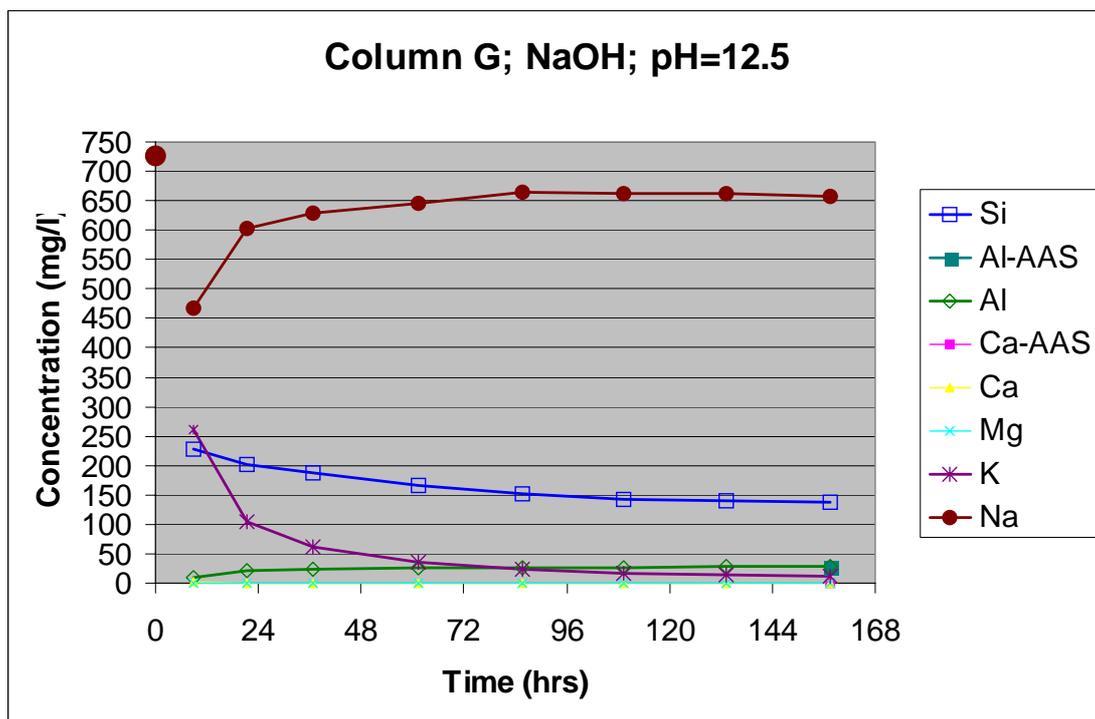


図 4.53 NaOH pH12.5 の分析結果

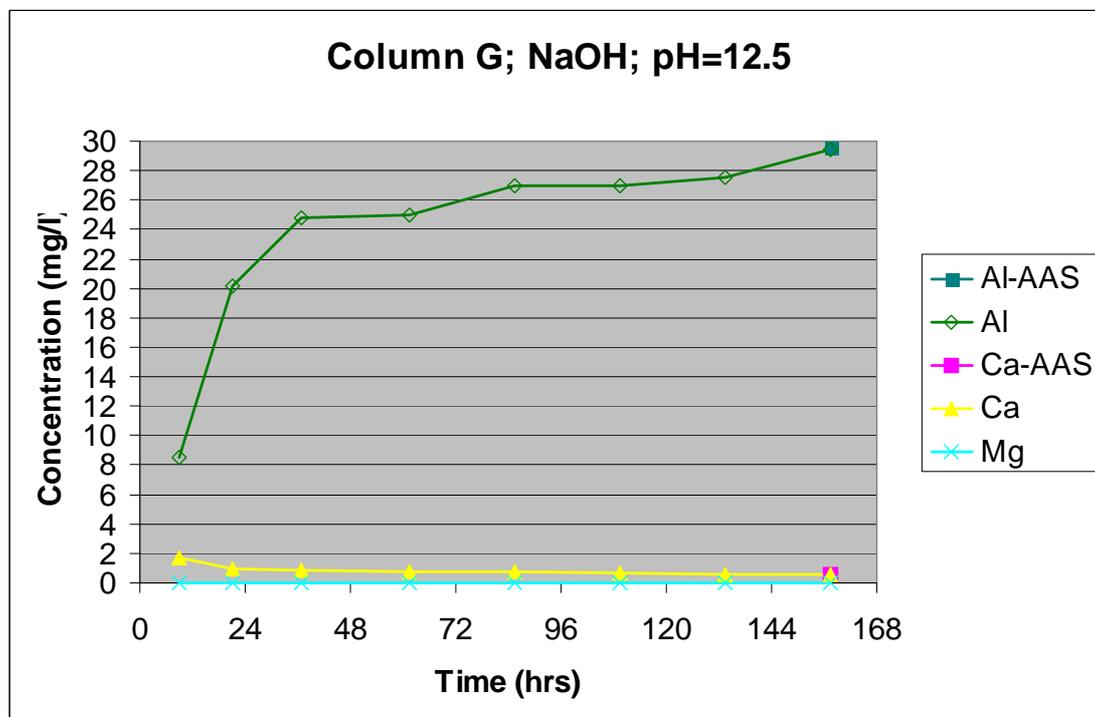


図 4.54 NaOH pH12.5 の分析結果

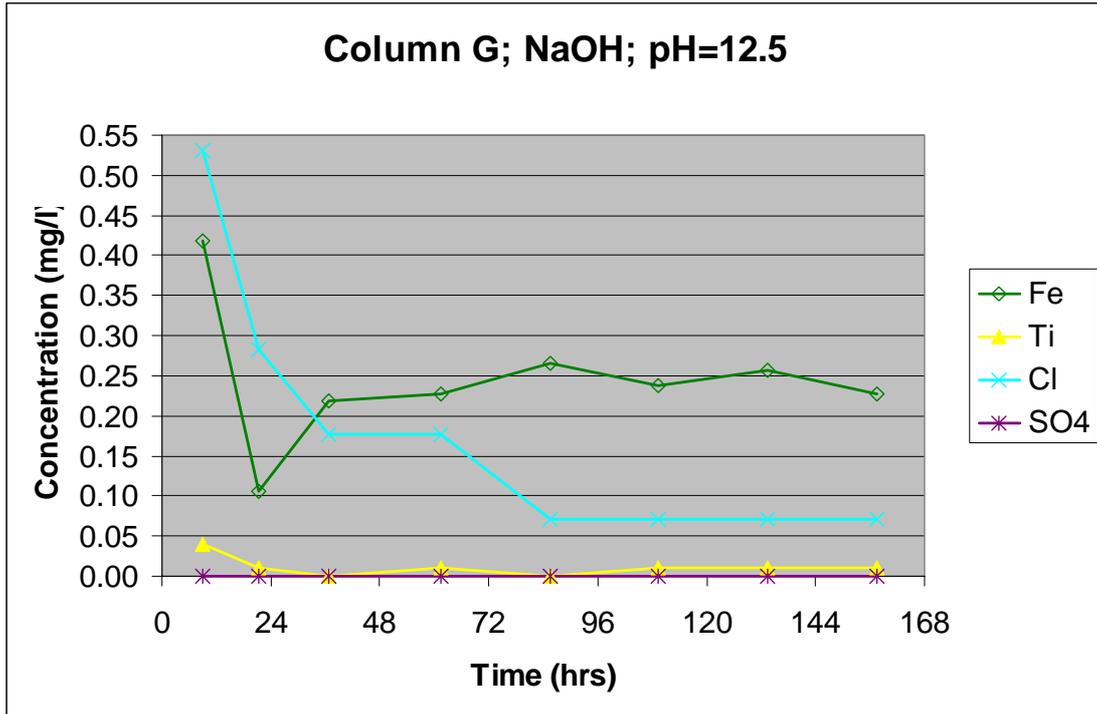


図 4.55 NaOH pH12.5 の分析結果

表 4.17 NaOH pH12.5 の分析結果

時間	Si-test	Al-AAS	Ca-AAS		Mg	K	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cl	SO4
	mg/l	mg/l	Ca	Ca									
初期値							727.0						
G-12				1.72	0.00	260.41	466.7	229.0	8.48	0.418	0.040	0.532	0.000
G-24				0.92	0.00	104.01	602.3	201.0	20.20	0.105	0.010	0.284	0.000
G-48				0.84	0.00	61.39	629.9	188.0	24.80	0.219	0.000	0.177	0.000
G-72				0.72	0.00	34.64	646.0	166.0	25.00	0.228	0.010	0.177	0.000
G-96				0.72	0.00	22.76	664.4	151.0	27.00	0.266	0.000	0.071	0.000
G-120				0.68	0.00	16.93	662.1	143.0	27.00	0.238	0.010	0.071	0.000
G-144				0.60	0.00	13.61	662.1	140.0	27.50	0.257	0.010	0.071	0.000
G-168		29.600	0.570	0.56	0.00	11.03	657.5	137.0	29.40	0.228	0.010	0.071	0.000

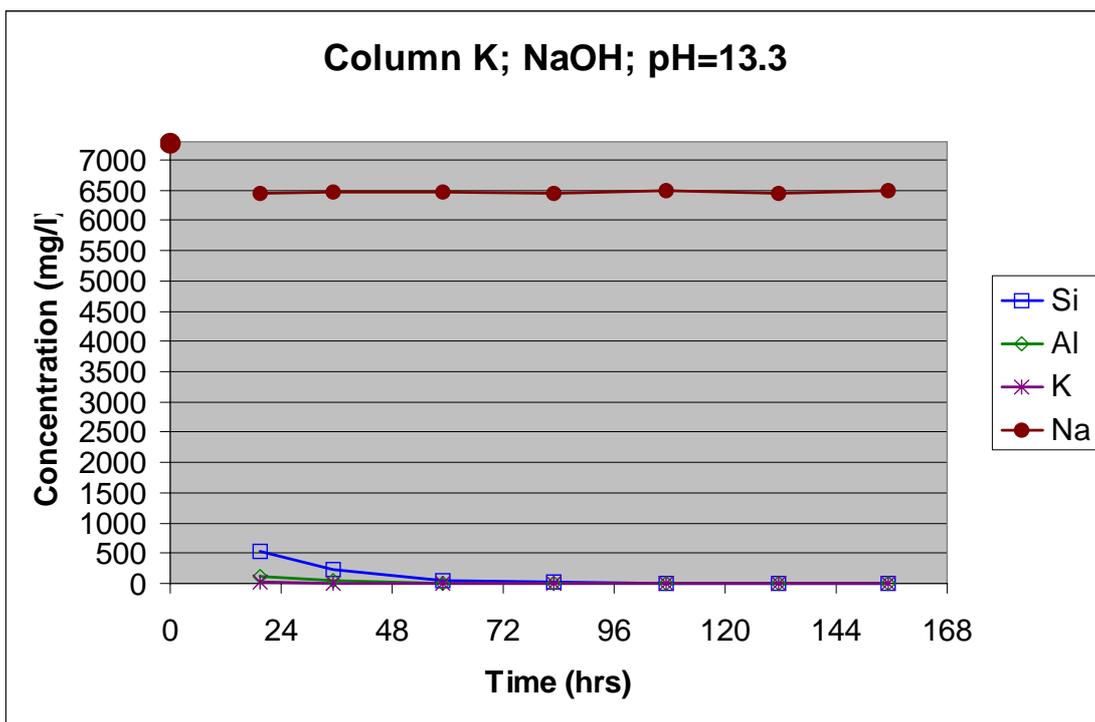


図 4.56 NaOH pH13.5 の分析結果

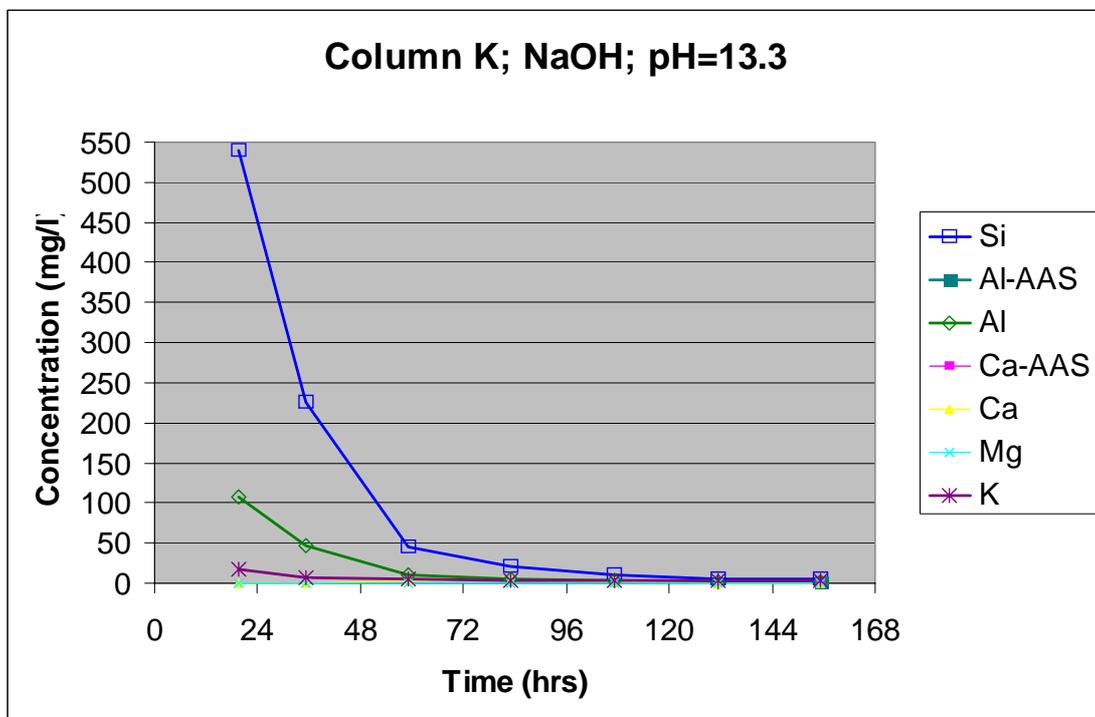


図 4.57 NaOH pH13.5 の分析結果

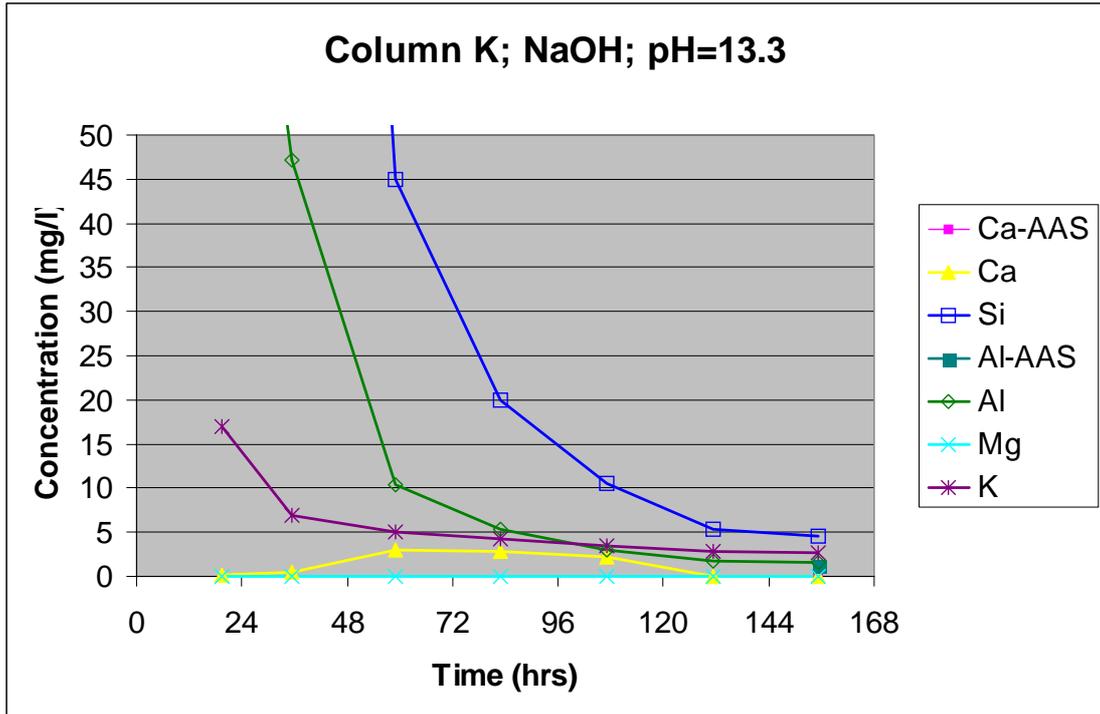


図 4.58 NaOH pH13.5 の分析結果

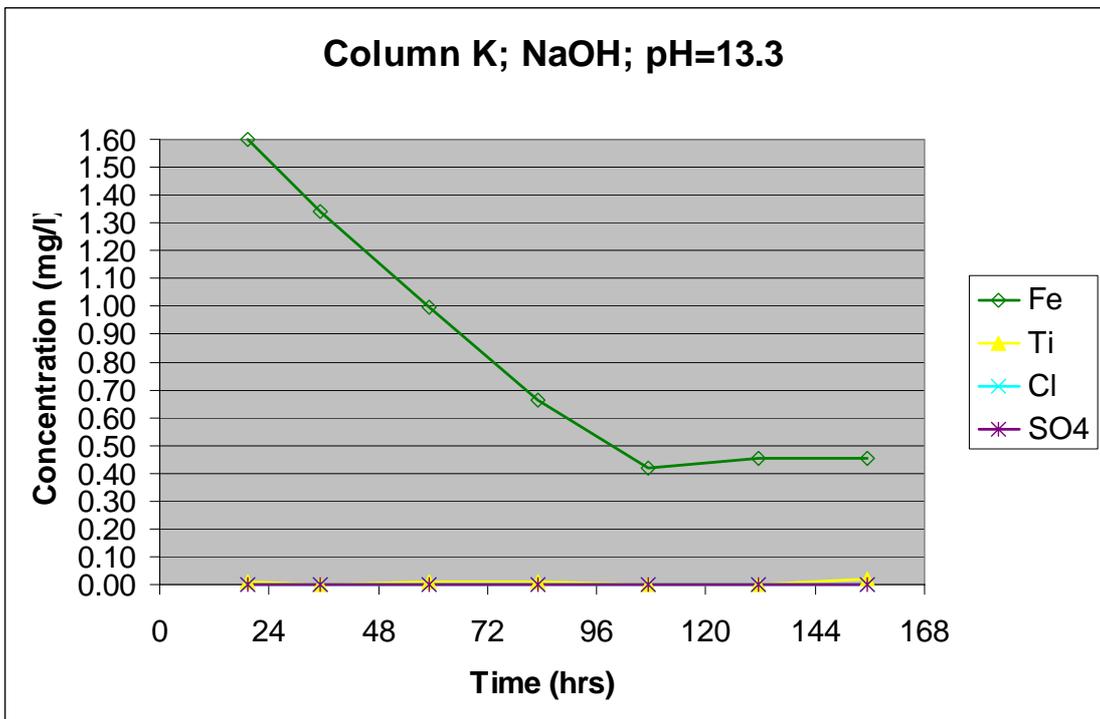


図 4.59 NaOH pH13.5 の分析結果

表 4.18 NaOH pH13.5 の分析結果

時間	Si-test	Al-AAS	Ca-AAS		Mg	K	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cl	SO4
	Si	Al	Ca	Ca									
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
初期値	7270												
K-12													
K-24				0.16	0.00	16.93	6437	540.00	108.00	1.600	0.010	0.000	0.000
K-48				0.52	0.00	6.88	6460	226.00	47.10	1.340	0.000	0.000	0.000
K-72				2.97	0.00	4.97	6460	45.00	10.40	0.998	0.010	0.000	0.000
K-96				2.77	0.00	4.18	6437	20.00	5.30	0.665	0.010	0.000	0.000
K-120				2.24	0.00	3.44	6483	10.50	2.91	0.418	0.000	0.000	0.000
K-144				0.00	0.00	2.85	6437	5.40	1.79	0.456	0.000	0.000	0.000
K-168		1.190	0.071	0.00	0.00	2.66	6483	4.59	1.56	0.456	0.020	0.000	0.000

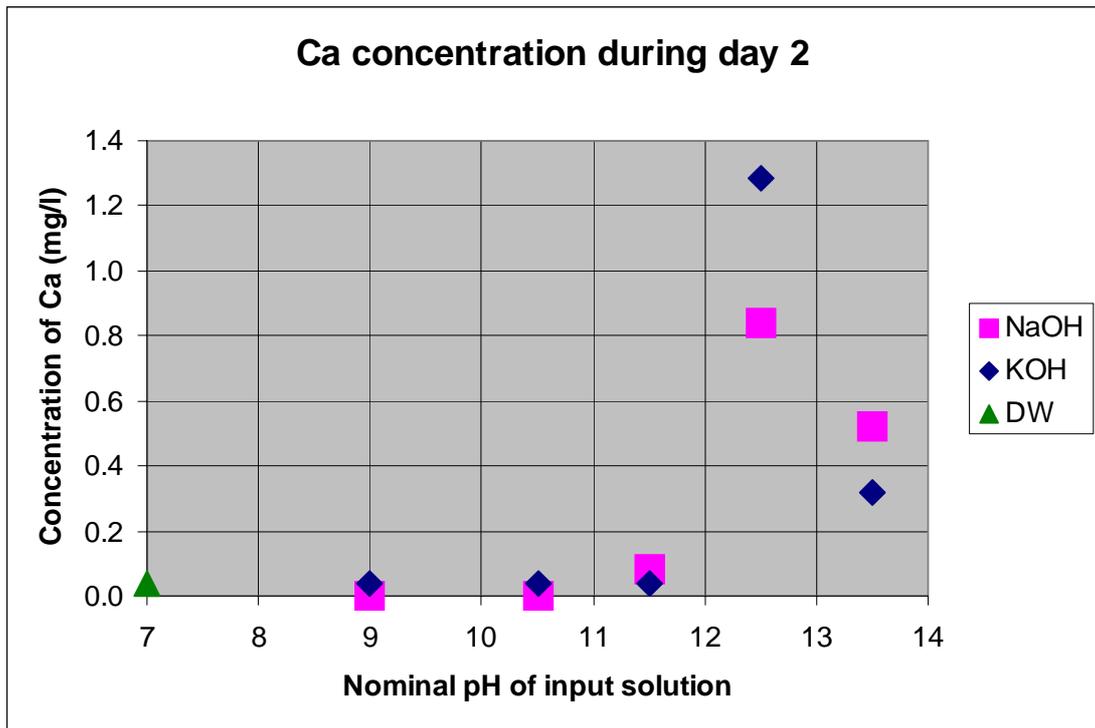


図 4.60 通水後 2 日間のカルシウム濃度

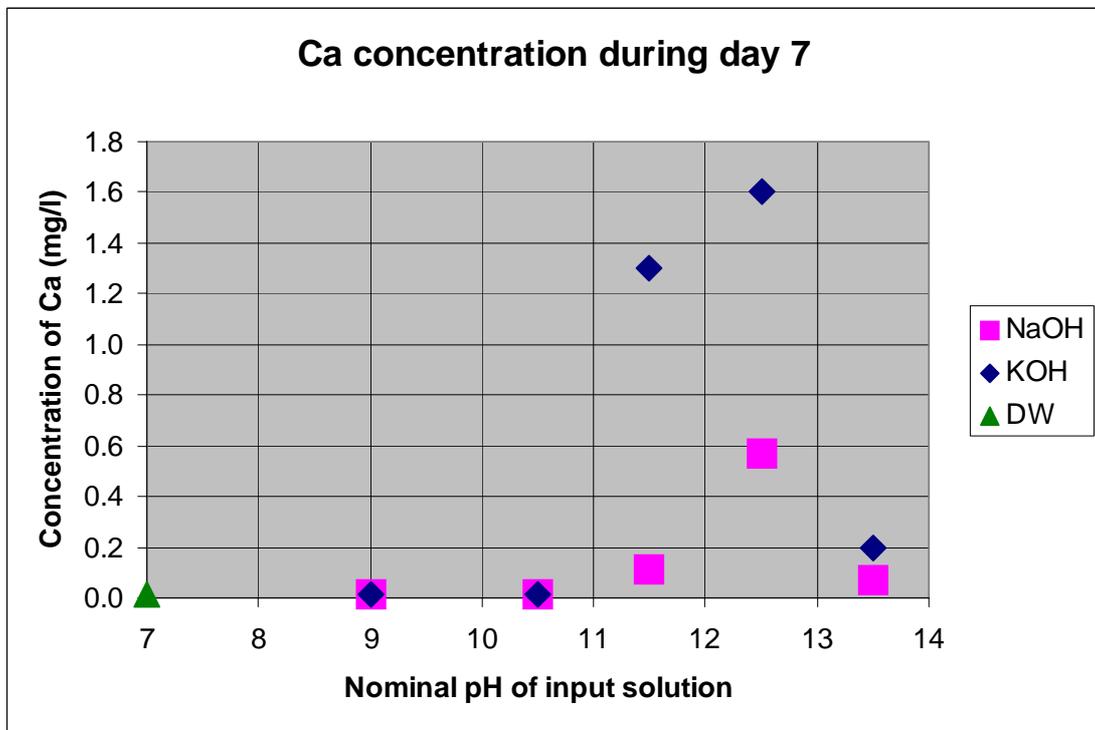


図 4.61 通水後 7 日間のカルシウム濃度

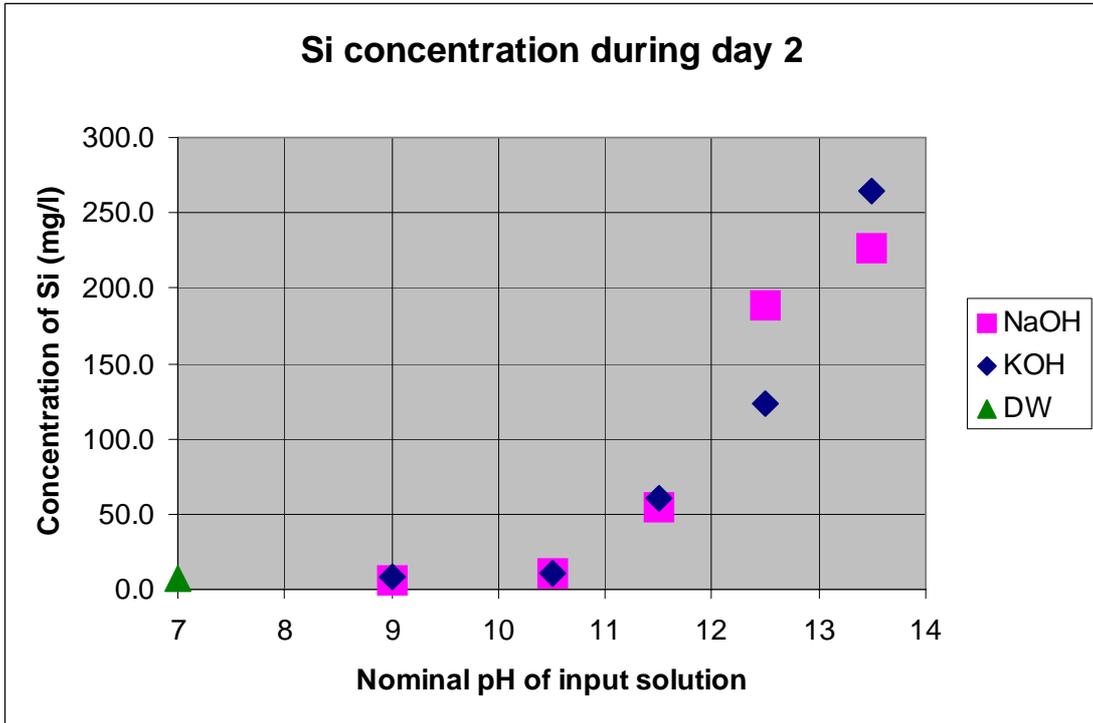


図 4.62 通水後 2 日間のシリカ濃度

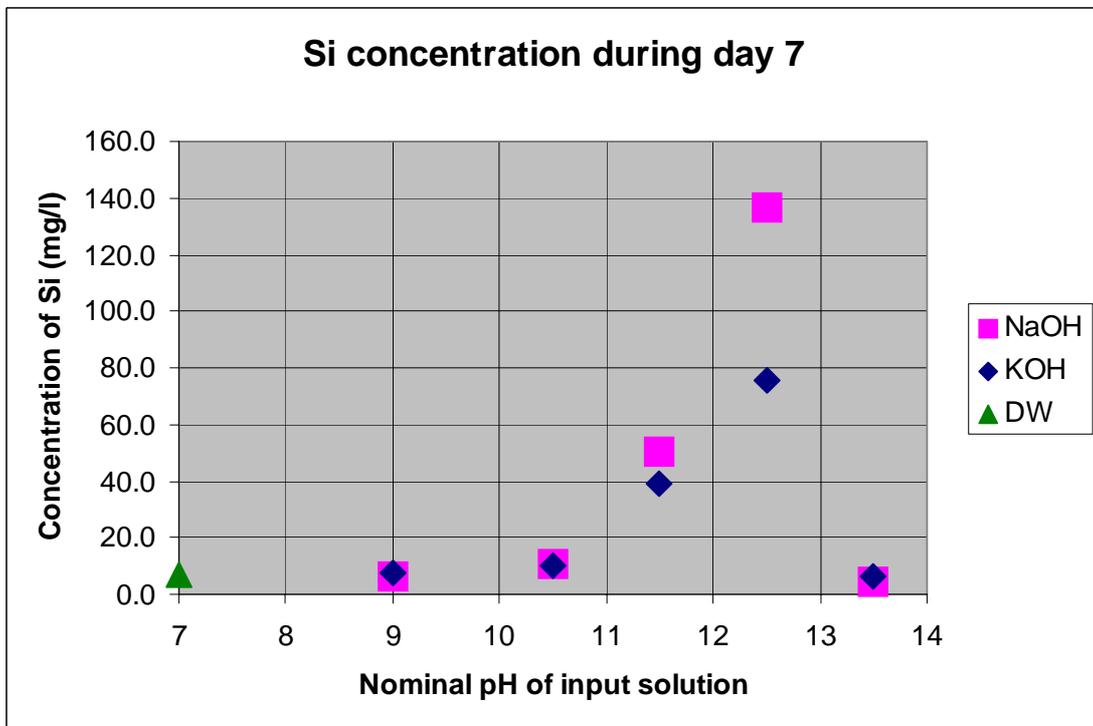


図 4.63 通水後 7 日間のシリカ濃度

Compositions of Al during day 2 and day 7

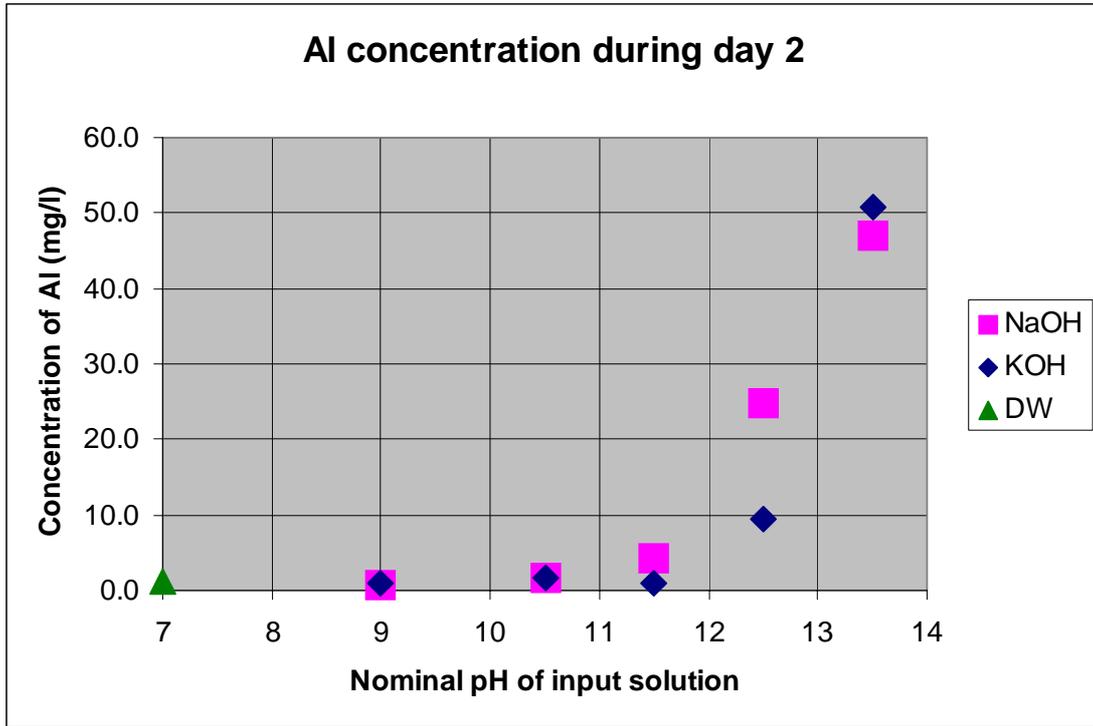


図 4.64 通水後 2 日間のアルミニウム濃度

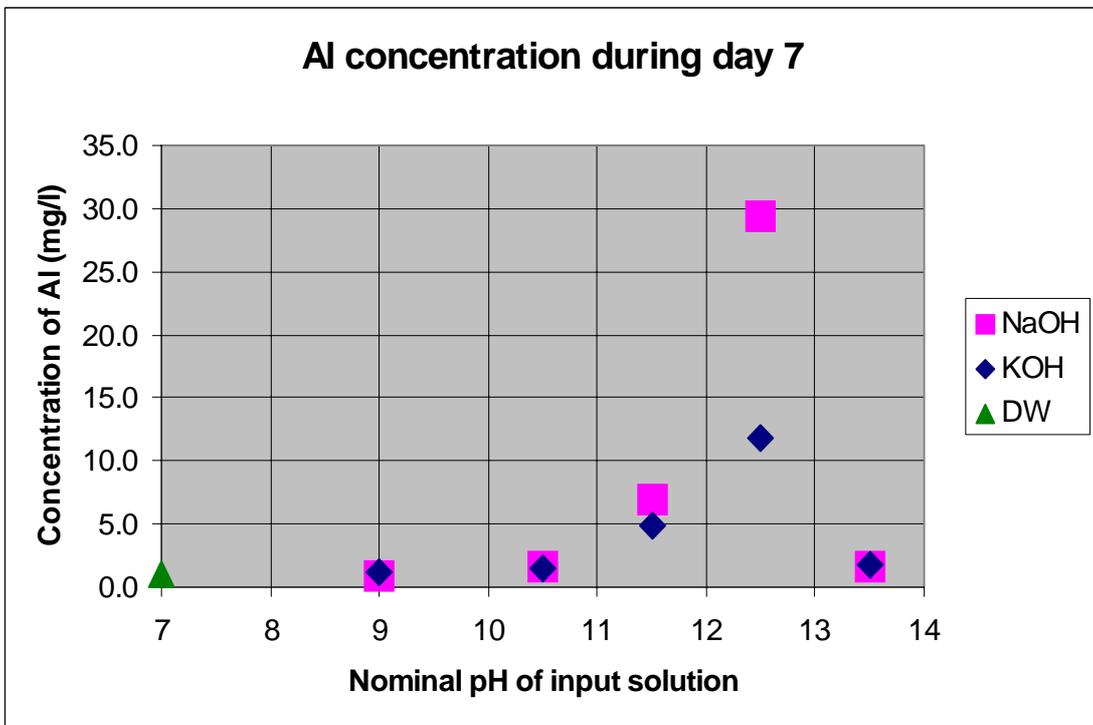


図 4.65 通水後 7 日間のアルミニウム濃度

4.4 考 察

カラム通水試験における考察を以下に示す。

溶出液の組成に関しては、すべてのカラムでほぼ定常状態に達した。

次の事項に関して、得られた溶解率を理解するために、カラム内で生じた現象に関してさらに検討が必要と思われる。

実験中の大きな重量損失

実験中の表面積の大きな減少

実験中の鉱物変化の可能性

二次鉱物生成の可能性（溶出液中にカルシウムとマグネシウムが少ない）

イオン交換と溶解反応が同時に存在する

すべての元素が比較的高い濃度で検出されたのは、DW と pH9.0 および 10.5 の溶出初期の試料である。これは、事前の洗浄過程で取り除けなかった非常に細かい粒子が溶出しているものと考えられる。これはカラム試験では一般に起こることである。この影響は pH が高い状態では最初の 12 時間サンプリングの後に完結するので値には現れていない。

イオン交換の影響は DW と pH13.3 を除いて、全てのケースで見られる。例えばカラム D の pH10.5 では、溶出液のカリウム濃度が放出されたナトリウムとのイオン交換により、注入したカリウム濃度に比べてかなり小さくなっている。カラム E の pH 11.5 では 48 時間から 96 時間後にはナトリウムに代わってカリウムと結合し、カリウムの交換容量が飽和に達しているのがわかる。カラム B の pH 12.5 では、この現象が 12 時間から 24 時間で生じている。pH13.5（および 12.5）の溶液を流したケースで測定されたカリウム濃度は、このカリウム濃度が非常に高くなる影響を受けてキャリブレーションの問題が生じ、低すぎる値となっていると思われる。アルカリシリカゲルは生成しないが、投入した全濃度でカリウムがブレイクスルーすることを期待する。キャリブレーションの幅を検討する必要がある。

現段階では、pH 9 や DW で測定された溶出水の濃度の条件で、ほぼ 10% 程度の重量損失が認められたものに関しては、測定精度が困難であると思われる。重量損失の一部は、ゼオライトが壊れたときに出るゼオライト中の水で、高 pH でゼオライトが完全に壊れれば、5% になると思われる。

主要相の溶解率を最適化するために、実験の詳細な反応モデルを作ることが可能であるが、例えば、鉱物変化の決定や表面積の変化およびマスバランス解析などより詳細な試料の分析が必要である。

高 pH 状態でのゼオライトの性状は、凝灰岩中のゼオライトと比較しながら、分離できる材料から局部的に得られた自然のゼオライトを研究することが必要である。

高 pH 状態での凝灰岩の反応は、放射性廃棄物処分場で想定されるの状況に比べ、直接的に見るとかなり早いものであった。本実験でこのように早い反応になったのは、80 という温度が影響しているものと思われる。

5. SEM および ATEM による凝灰岩の変質評価

5.1 変質試料の作成方法

(1) 試験装置

6 個の厚い樹脂性の 1 リットル容器で、変質試料を作成した。変質試料作成容器の概要を図 5.1 に示す。空気中の炭酸ガスの影響を排除するために、アルゴンガスの注入により溶液をサンプリングする構造とした。

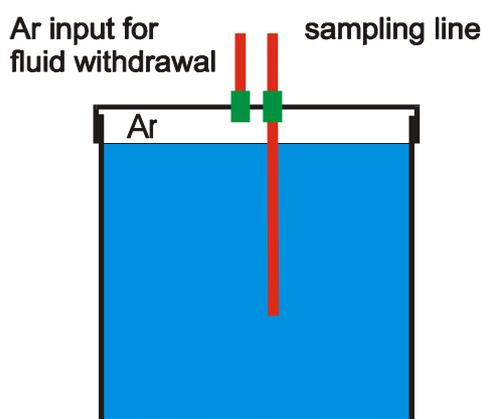


図 5.1 変質試料の作成容器

すべての試験は、温度を制御した温水中で機械的に攪拌しながら行った。

pH の測定は Ag-AgCl 電極を用いて、室温(25)にて測定した。pH 測定に先立ち pH が 9 , 11 , 13 の 3 点で pH のキャリブレーションを行った。

(2) 初期溶液のろ過

水酸化カルシウムが過飽和になっているために、試験に先立って溶液をろ過する必要がある。溶液が分離しないように絶えず攪拌しながら溶液を試験装置に投入した。特に硝酸ナトリウムについては、分離の影響が懸念されるために特に注意して作業を行った。さらに、ポリプロピレンの 2 重のメンブレンフィルターを注入側に取り付けろ過した。注入圧力は 1.0 ~ 1.2 気圧で、1 リットルを注入するために 30 分から 60 分を要した。

ろ過した残渣を初期の溶液の状態を知るために X 線回折により分析した。

表 5.1 溶液中の沈殿物

溶液	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	NaNO ₃
AW			
AWN			
AWNH			

(3) 液固比

液固比は 1000g/g とし、900ml の溶液に対して乾燥状態の岩石を 900mg 加えた。
溶液の比重の関係で一部特に AWN では若干の誤差が生じていると思われる。

(4) 溶液のサンプリング

溶液のサンプリングは一定の間隔で実施した。ここで採用した試験装置は、クローズドシステムを採用しており、大気に開放しない状態でサンプリングが可能であった。資料の採取口には 0.45 μm のフィルターを取り付け、ろ過した。

(5) 固液の分離

最終の溶液のサンプリングの後、固相を 0.45 μm の PTFE フィルターを用いて液層から分離した。ろ過後 1 ~ 2 分経過して、おおよそ乾燥した状態で固層の重量を測定した。

(6) 浸漬期間

4 試料(Run # 5-9)を 4 週間浸漬し、6 試料(Run # 1-4)を 12 週間浸漬した。

5.2 凝灰岩の初期状態

試験に使用した凝灰岩は、平成 13 年度の研究に使用したのと同じサンプルである。ここでは、今年度新たに、凝灰岩の初期状態を把握するために、MIP による細孔径分布測定と BET 比表面積の測定を実施した。

初期状態の細孔径分布測定結果を表 5.2 に示す。

表 5.2 初期状態の岩石の細孔径分布測定結果

項目	単位	E-13	E-17	E-28	F-30	F-14	F-32	F-33	F-29	F-31	Ave	Stdv
TIV	mL/g	0.20	0.19	0.19	0.16	0.25	0.19	0.23	0.20	0.24	0.21	0.027
TPA	sq-m/g	20.2	27.3	25.9	23.9	23.9	23.5	22.5	6.3	15.8	21.0	6.09
MPDV	μm	0.086	0.063	0.069	0.050	0.163	0.077	0.153	0.699	0.164	0.169	0.192
MPDA	μm	0.015	0.013	0.013	0.014	0.014	0.014	0.014	0.046	0.020	0.018	0.010
APD	μm	0.039	0.028	0.030	0.027	0.042	0.032	0.041	0.127	0.062	0.047	0.030
BD	g/mL	1.34	1.42	1.43	1.54	1.38	1.42	1.47	1.39	1.36	1.42	0.057
AD	g/mL	1.82	1.93	1.98	2.04	2.11	1.94	2.21	1.92	2.03	2.00	0.109
総細孔率	%	26.4	26.6	27.7	24.7	34.6	26.9	33.4	27.7	33.1	29.0	3.43

注: TIV= 全注入容積; TPA=全細孔面積; MPDV= 細孔半径の中央値 (体積); MPDA=細孔半径の中央値 (面積); APD=平均細孔半径(4V/A); BD= 単位容積質量; AD=スケルトン密度; 平均の総細孔率は標準偏差 3.4%に対して 29%であった。測定された総細孔率の範囲は 24.7% ~ 33.1%であった。サンプルの大きさが 1cm であり、サンプルの大きさから考えられる総細孔量のばらつきが上記程度であると判断できる。

5.3

ATEMおよびESEMの概要

5.3.1 CSHを構成する鉱物を調べるためのATEMの使い方

(1) TEM分析

透過型電子顕微鏡 (TEM) は、高い電圧の電子ビームを 100nm 以下の非常に薄い試料に当てる電子顕微鏡の 1 種である。

電子は試料をその密度に応じて透過し、直接画像スクリーンにイメージを映し出すことができる。この点が、固体試料が電子ビームの下に置かれて、反射したものを集める SEM との違いである。TEM では SEM に比べて、通常の TEM で 0.1nm、高精度 TEM で 0.2nm など、空間的なイメージが高精度で分析できる。分析用の TEM (ATEM) では、化学分析用に EDS を装備している。図 5.2 は、SEM や EPMA が表面に X 線を集中させるのに対して、TEM では薄い試料を透過させて分析する原理を示している。薄い試料での分析が表面のみの分析よりよく鉱物の状況を捉えることができる。

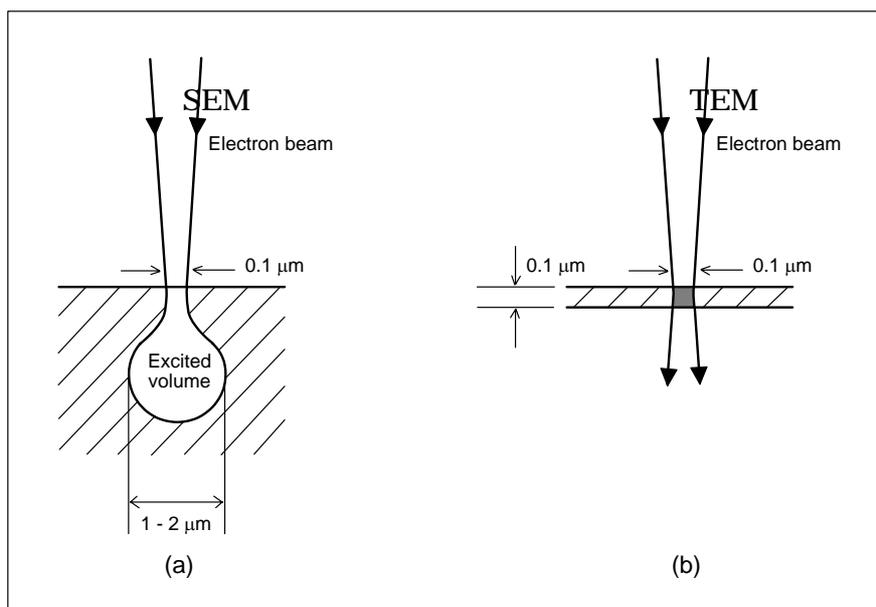


図 5.2 SEM と TEM の分析の違い (After Long, 1995.)

一般には ATEM によって 100nm の分析が可能である。また、限られた条件下では、1nm 程度の分析も可能である。(Leppard, 1992; Long, 1995). これは、SEM や顕微鏡でできる 1-2 μm の分析に比べ、はるかに小さいものである。そしてこれがミクロン以下の鉱物層の分析を可能とする。ATEM の欠点は、非常に狭い範囲を分析しているの、それが試料全体を代表しているかという点である。統計的に検討するには不向きな方法である。そのため EPMA に比べて、主要要素では約 5%、それ以外では約 10% と 10 倍精度が劣る結果となる。(Hodgkinson, 1998; Lorimer and Cliff, 1984).

ATEM の分析限界は、統計的な繰り返しとピーク値と一般値の比に依存しており、一般には 0.5 から 1.0 重量% である。(Lorimer and Cliff, *op. cit.*; Hughes *et al.*, 1990) 参考までに、EPMA の分析限界は、0.01 から 0.1 重量% である。(Peacor, 1992)

電子ビームが強すぎて分析対象を揮発させるような場合(特に Na や K)、要素に変化が生じる。この結果、試料の結晶構造に影響を与える。これによって長石の分析には問題が生じる。おそらくシリカ化合物の外郭構造を広げることによるものと思われる。(McGill and Hubbard, 1981) しかし大きな問題とは考えられていない。(Hughes 1987). CSH 中の Ca の拡散はかなり限定されていると考えられるが、CSH ゲルにおけるこの影響は検討されていない。(Viehland *et al.*, 1996).

最後に、試料が全

体を代表しているかどうか問題である。ATEM では試料の量が少ないために対象岩石全体の変質を捉えているかどうか問題がある。この問題を解決するために、もうひとつ大きな範囲を分析する SEM とあわせて評価することが望ましい。

(2) CSH の分析への適用に関する理論的背景と既往の研究

ATEM を使用することにより、近代セメントの CSH の構造や形態、構成などの本質的要素分析できることを示してきた。他の方法を用いた初期の研究は、例えば X 線回折で構造的な情報を得るなどでは、限られた情報しかえられなかった(Grudemo, 1962)。形態を観察する SEM (Jennings *et al.*, 1981; Goto *et al.*, 1976; Scrivener, 1984) や、化学組成を測定する SEM や EPMA(Diamond, 1976; Stucke and Majumdar, 1977; Rayment and Majumdar, 1982; Taylor and Newbury, 1984)などが用いられた。これらの電子ビームによる方法においては、スポット分析できる範囲は半径で 1 μ m 程度であった。近代セメントでは CSH に、ミクロ以下のスケールである他の鉱物(特に水酸化カルシウムとエトリンガイド)が加えられおり、またこれらの分析結果は、実際の純粋な CSH の分析ではなく不純物を分析している可能性が高かった。CSH は総細孔量はきわめて大きい、非常に小さな空隙が多く、SEM や EPMA で分析するには小さすぎることも問題であった。細孔は電子の動きを遅らせると考えられており、セメントペースト中の CSH ゲルに対しては電子量を小さく算出することが見出されている。(Kjellsen and Atlasi, 1998) この遅延現象は、原子数の大きな要素に対して特に顕著であると考えられており(Harrisson *et al.*, 1987)、不正確な組成を測定することにつながっている。

より正確な CSH の化学データを得る試みにおいて、一連のセメントペーストに関する ATEM 研究が 1980 年代頃行われた。(Gard *et al.*, 1980; Lachowski *et al.*, 1980; 1981; Mohan and Taylor, 1981). TEM を使用することによって、結晶質である水酸化カルシウム、エトリンガイド、モノサルフェートと非晶質のゲルを分離できることが可能となった。Groves らは、(1986) セメントペーストの ATEM 研究を行い、イオンの弱いセメントペーストの分析に ATEM が使用できることを示した。この研究では結晶相を含まないゲ

ル相が広い範囲に広がることが観察され、十分な精度を持って分析された。イオンの弱い OPC ペーストの研究が Richardson and Groves (1993)によって行われ、EPMA で分析された結果と比較された。この微細構造に関する室内試験からいくつかの相（水酸化カルシウム、エトリンガイド、モノサルフェート）とゲルが共存しており、EPMA 以下の精度で観察できることがわかった。

ゲルの形態は特に試料のゲルがアルゴンによるイオン粉碎によって薄くできる場合には TEM によって観察することができる。この試料準備の方法は、ペーストの微細構造を保存し、室内試験で異なる材料の関係を（たとえば水和相の混合や水和リムの生成）室内試験で調べることを可能にした。(Groves *et al.*, *op. cit.*; Richardson and Groves, *op. cit.*; Groves, 1987; Viehland *et al.*, *op. cit.*).

最後にセメントペースト中の CSH の結晶形態やナノ構造は高分解 TEM を使用することによって精度よく分析できる。電子回折や格子像法が Viehland *et al.* (*op. cit.*)行われ、セメントペースト中でゲルはアモルファスマトリックス中にナノスケールで存在する。また、決められた範囲では、知られている結晶質のカルシウムシリカ鉱物が同じような構造形態をもって存在する。

5.3.2 セメントと岩の相互作用研究における TEM の利用

近代工業セメントや地質材料やアルカリと鉱物反応実験での生成物におけるセメント材料は、放射性廃棄物処分場に存在すると期待されるカルシウムとシリカ相として観察することができる。この種の作業は、特に古いセメントや実験による生成物に関して、SEM や微生物分析などの透過型の光学顕微鏡の画像技術 (Braney *et al.*, 1993; Bateman *et al.*, 1996, 1998; Savage *et al.*, 2001)や XRD や熱分析などの技術に多くを依存してきた。(van Aardt and Visser, 1977a, b). これらの技術は一般の地質材料の分析に適用されているが、特に CSH ゲルのようなセメント材料の研究に適用するにはまだ多くの課題がある。これは、時には不確かであいまいな鉱物層の定義や化学分析につながる。ATEM は EPMA や SEM に比べてより詳しい空間的な分析が可能であり、微小範囲や個別の鉱物層に EDS を使って鉱物の構造情報も入手することができる。これによって XRD など得られた情報を改善できる。ATEM は鉱物とアルカリの実験を詳細に行うには、特に有効な手法であることがわかった。(Rochelle *et al.*, 1992; Savage *et al.*, 1992; Hughes *et al.*, 1995; Hodgkinson, 1998; Hodgkinson and Hughes, 1999).

Hodgkinson (*op. cit.*) は、ATEM をアルカリと鉱物反応生成物の研究に用いるばかりでなく、古いセメントと古代セメントの両方と地質的なアナログを結びつけることにも適用した。その試料は 1700 年前のハドリアンの壁の水和モルタルを含んでおり、北ヨルダンのマカリンのアナログから採取したアルカリと鉱物の反応性生物を含んでいた。この研究で ATEM がこれらの材料に対して高い分析能力と形態的な微細構造的な情報を得られる

ことを示した。また、広い画像的な状況と関連つけるために SEM と組み合わせることが有効であることを示した。

5.3.3 まとめ

A TEM による定量的な薄片分析は、顕微鏡の観察状況に関してある制限がおかれるならば精度良く実行することができる。これは EPMA に近い精度を持って分析できることを可能にするが、正確さは 10 倍悪いであろう。ビームの供試体中への広がりが制限されるために A TEM で得られた空間的分析結果は、少なくとも EPMA や SEM より 10 倍よいであろう。この微小部分での分析が CSH ゲルの定量的な分析や人工的に形成される細かい粒子のセメント鉱物の分析に必要である。

5.4 X線回折による凝灰岩とCSHの分析

5.4.1 試料の準備

試料の作成は次の手順によった。

0.125-0.250 mm に微粉碎した凝灰岩を変質試験に使用した。

DW による変質試料は 80 で 4 週間攪拌しながら変質させた。試料はろ過して固相のみ取り出した。ろ過した残渣は未反応凝灰岩と良く似た外観や特徴をしていた。

AW による変質試料は 80 で 4 週間攪拌しながら変質させた。試料はろ過により溶液と分離し、結果的に圧縮された層状のフィルターケーキとなった。このフィルターケーキから次の 2 つの試料を採取した。

- ・ 1 つは溶液中に浮遊している CSH 系の材料を代表する試料。ここには凝灰岩の粒はない。色は灰色で粘着性のゲルである。
- ・ ひとつは凝灰岩と反応した CSH 系の材料が沈殿している部分から採取した試料である。

すべての試料は、ゆっくり真空でろ過して少量の蒸留水で洗浄した後に、湿度を保つために、密閉した小さな容器に保存した。

次の 4 種類の凝灰岩使用を X 線回折により分析した。

初期状態の凝灰岩

DW に浸漬した凝灰岩

AW に浸漬した凝灰岩 (CSH ; 上記 a)

AW に浸漬した凝灰岩 (CSH と凝灰岩 ; 上記 b)

すべての試料は、小さな乳鉢中でアルコールを混ぜてすりつぶした。

懸濁液はシリカのサンプルホルダーに移され、台にセットされた。まわりの反射を防止するためにシリカ質のサンプルホルダーが有効である。

5.4.2 分析結果

X 線回折による分析を浸漬前試料、DW 4 週間、AW 4 週間の試料に関して、実施した。この分析は昨年度も実施したが、今年度は、AW 浸漬試料に関して反応試料を上層と下層で分離したことで、より詳細な反応性生物に関する情報が得られると考えられる。

本実験において得られた鉱物は次のようである。

浸漬前凝灰岩 :

Quartz, plagioclase, 少量の K-feldspar,

多量の zeolites: clinoptilolite/heulandite, analcime, 粘土鉱物は存在しない。

DW 浸漬凝灰岩：

X 線回折としては、浸漬前試料とまったく同じ結果であった。

AW 浸漬試料 (CSH 部分)：

多くは 11Å-トバモライト、少量の新しい鉱物 (二次的な CSH 系の鉱物と思われる。).

AW 浸漬試料 (CSH と凝灰岩 部分)：

Quartz, feldspars, ゼオライトは無く、多くの CSH が存在する。(ほとんどはトバモライト)

X 線回折の試験結果から、次のように結論つけられる。

AW による浸漬試験中にすべてのゼオライトは溶解し、CSH 相を形成する石英や長石となる。ほとんどの CSH は 11 Å のトバモライト構造をしている。DW による浸漬試験では、昨年度は若干の変質が見られたが、今年度は凝灰岩に鉱物的変質は認められなかった。

上記の結果に対して、弱い X 線の回折線をもつ多くの鉱物は同定されていない。この結果は、少量ではあるが同定されていない浸漬前から存在していた、あるいは二次鉱物として生成した鉱物があることを示している。長石や石英の X 線回折パターンは、特に結晶構造の対象性に起因して非常に複雑である。この事実が X 線回折による鉱物の同定において、回折線が重なったり他の鉱物が邪魔をしたりすることになる。

X 線回折でゼオライトや CSH 相を見出すにはもっと高度な技術が必要であると思われる。昨年度の浸漬試料の X 線回折分析では、試料を乾燥させなかった。しかし分析中に大気下で次第に乾燥していった。アモルファス相に対して回折のピークが無いことによって示されるように CSH は広く結晶化していると思われる。昨年度実施した変質試料に対する SEM 観察の結果は、構造的に少なくとも 2 種類の CSH 相が存在していることを示した。

5.4.3 X 線回折分析結果

X 線回折の結果を図 5.3 ~ 5.7 に示す。

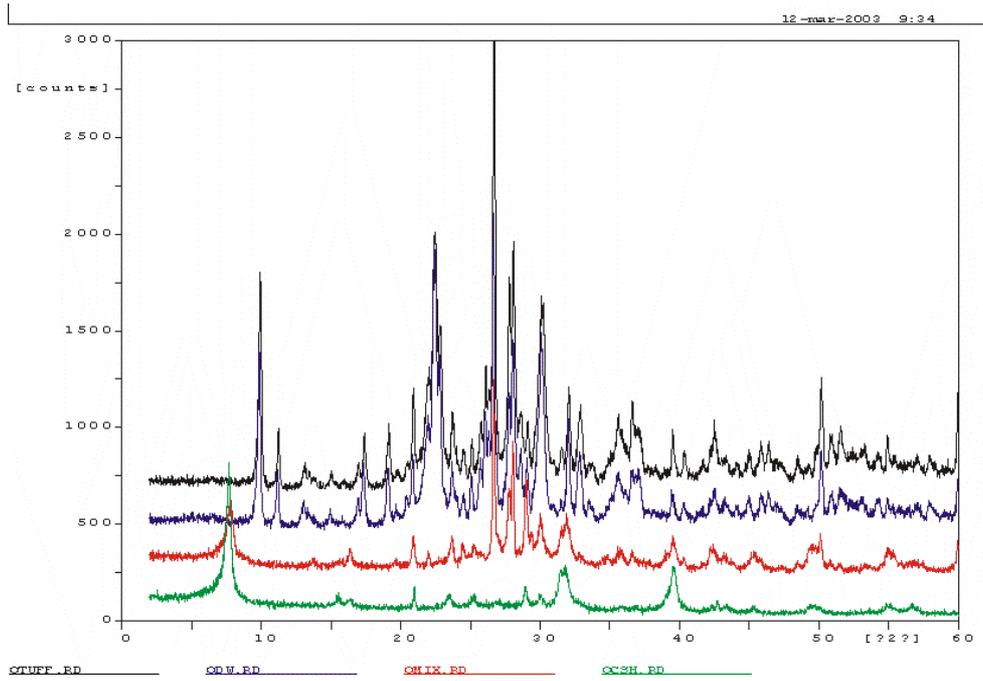


図 5.3 X線回折結果（黒線：浸漬前試料、青線：AW 浸漬試料、赤線：AW 浸漬試料のうち CSH+凝灰岩、緑線 AW 浸漬試料のうち CSH）

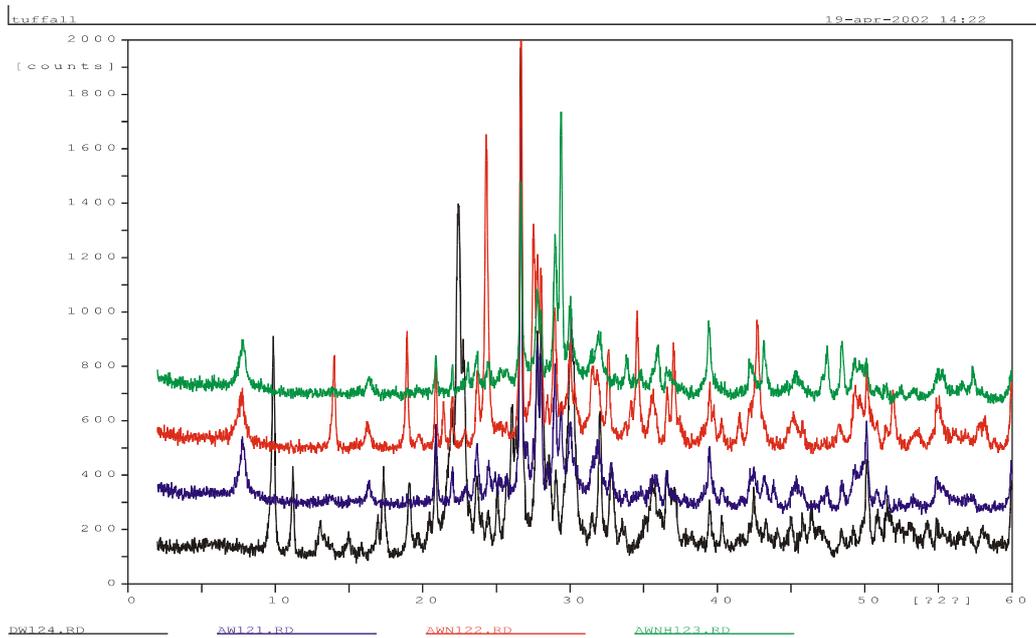


図 5.4 平成 13 年度実施した浸漬試料の X 線回折分析結果
 （黒線：浸漬前試料、青線：DW 浸漬試料、赤線：AW 浸漬試料、緑線 AWN 浸漬試料）

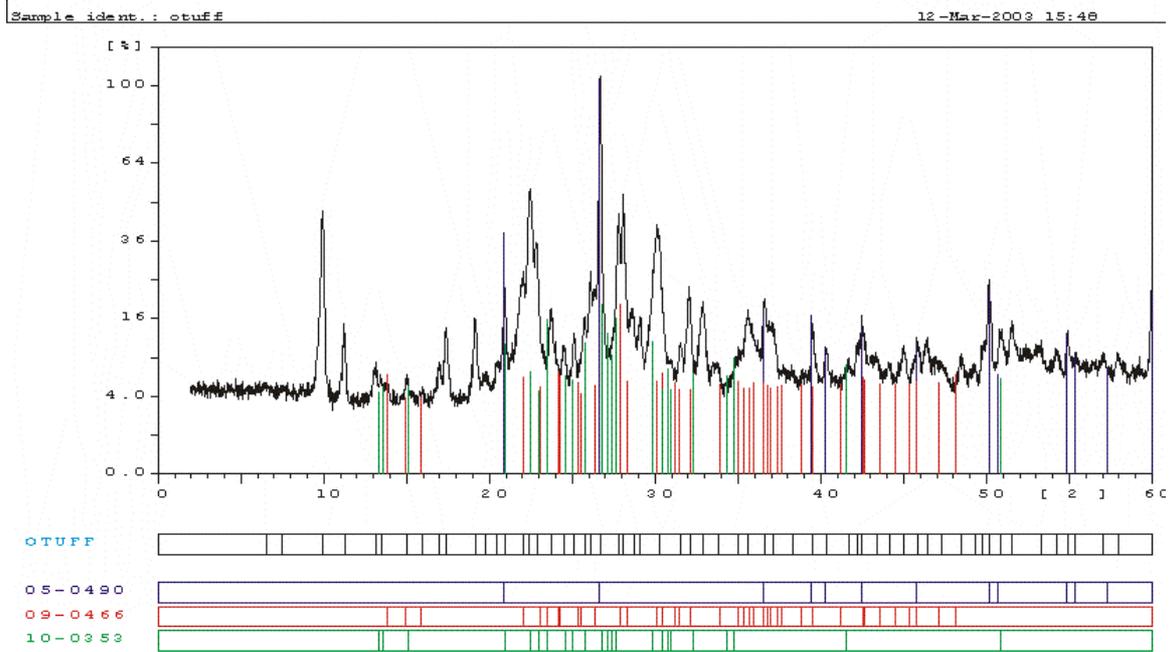


図 5.5 浸漬前の凝灰岩の X 線回折結果

(quartz (青色, 05-0490), plagioclase (赤色, 09-0466), and K-feldspar (緑、橙 10-0353).

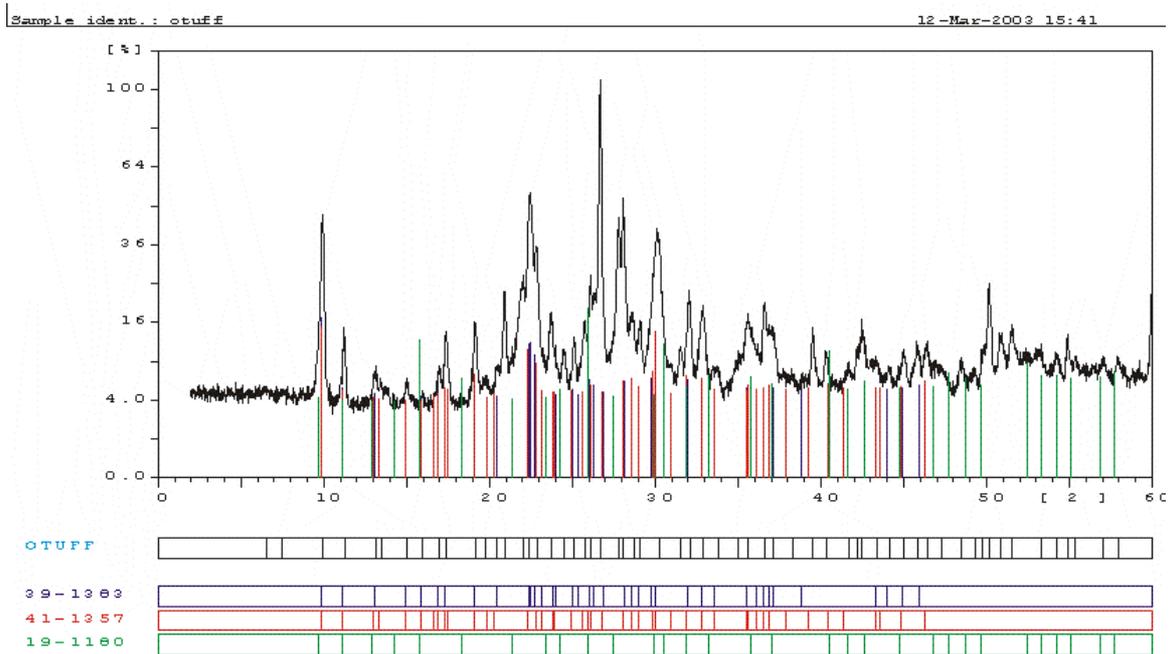


図 5.6 浸漬前の凝灰岩の X 線回折結果

(clinoptilolite (青色, 39-1383), heulandite (赤色, 41-1357), and analcime (緑, 19-1180).

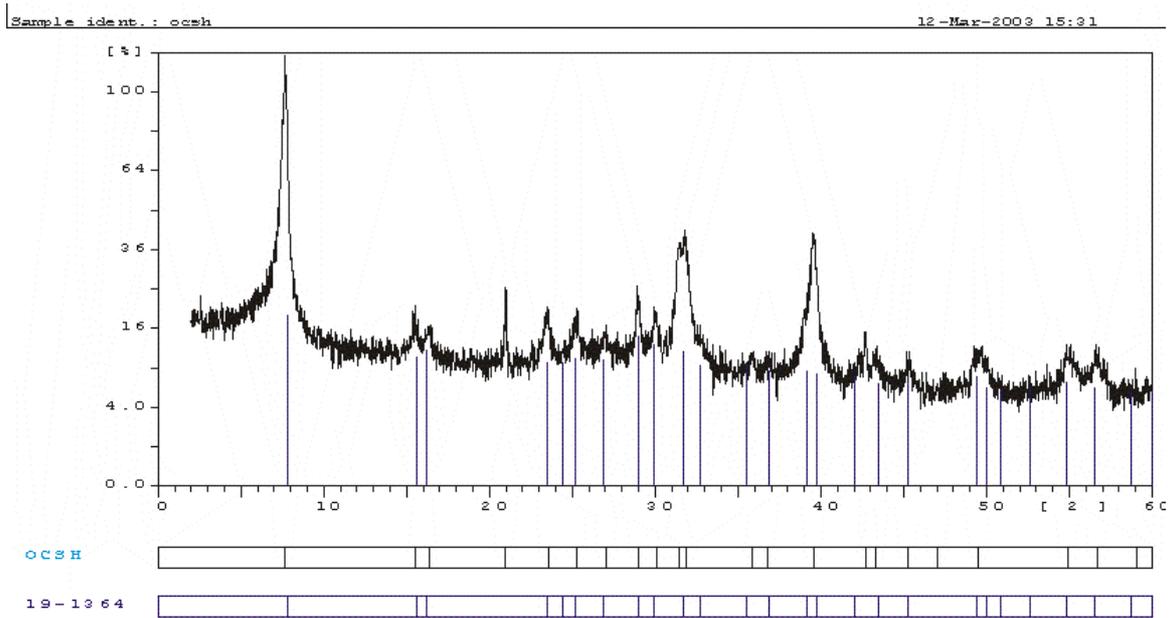


図 5.7 AW 浸漬後の試料の CSH 相のみの部分の X 線回折結果:

11Å-トバモライト (青色, 19-1364), 回折角度 21 度 31 度、43 度に不明な二次鉱物がある。

5.5 ATEM および ESEM 分析用の試料の加工

5.5.1 試料と保存方法

(1) 試料の準備

ろ過した残渣は小さな容器に移して水分が逸散しないように保存した。炭酸ガスの影響を排除するために、容器は完全に密閉状態とした。後に ATEM および ESEM の分析結果のところでも述べるが、炭酸化による生成物は検出されなかった。これは、OPC では CSH ゲルと炭酸カルシウムが一般の形態として認められることと比較して対照的である。これはおそらく、80 °C でのバッチ試験で生成した CSH の結晶の性質によるものと考えられる。フィルターに残った少量の固相をピンセットで密封した容器に取り保存した。今後分析ができる状態で保存する。すべての試料はゆっくりとした状態であるが次第に乾燥が進んでいく。ESEM 分析において低圧で吸引すること、また ATEM 分析で高圧で吸引することによって、局部的に乾燥するが、大きな影響は無いと考えられる。

(2) ESEM 用の試料の準備

ここで使用した ESEM はフィールドエミッションによって電子ビームを発生させる構造である。この方法の長所は表面の形状に電子ビームによる影響を低減し、コーティング技術（金や炭素）によって表面を伝導体にする必要なしに、非伝導材料（シリカや酸化物）が分析できることにある。この方法は、高い原子番号の元素は X 線を強く吸着し、カーボンコーティングは炭酸化合物のように炭素で覆われたものの分析を阻害するため、こういったものを分析するにはきわめて有効である。そのために CSH 系材料を針やピンセットで直接炭素製の台座に固定することが可能である。

それ以外の方法として、アルコール中に CSH を分散させて TEM のグリッドがあるいは試料のホルダーに小滴としておく方法を実施した。この方法では少量の CSH でも比較的広く分散し、大きな集合体として 1 つ 1 つの CSH を観察することができる。この手法は後に示すが ATEM による分析でも使用した。

両者にはそれぞれ特徴がある。最初の方法は CSH 集合体の本来の形やもし存在すればほかの形態を観察できる。後の方法は CSH のそれぞれの結晶体や小さな集合体の研究が可能となる。ESEM による分析では試料のコーティングは行わなかった。

(3) ATEM 用の試料の準備

ATEM による分析用試料の準備は材料の状態によって最適と思われる 2 種類の方法で行った。ATEM や ESEM 分析では、この試料の調整がかなり難しく、分析を支配するものとなる。原則として、電子ビームが透過するための薄さを持った試料だできるかどうかの問題である。この厚さはおおよそ 100nm 以下である。

試料を作成する方法として、可能であれば最も簡単な方法は拡散技術を使うことである。例えば結晶質やCSHのような非常に薄い薄層の材料に対しては、この手法は有効である。特にCSHの結晶はきわめて薄く引き伸ばされた薄層に成長する。

少量のCSHはアルコール中で分散する。一滴の懸濁液をピペットで取ってTEMのグリッド上に載せて乾燥した。堆積効果により基礎に平行にCSHの結晶が分散する。

ATEM分析においてはCSHの結晶が、電子が透過する適当な厚みになっているかどうかを探ることが唯一の問題となる。炭素の土台にあるTEMグリッド上に分散されたCSH試料のイメージを写真5.1に示す。

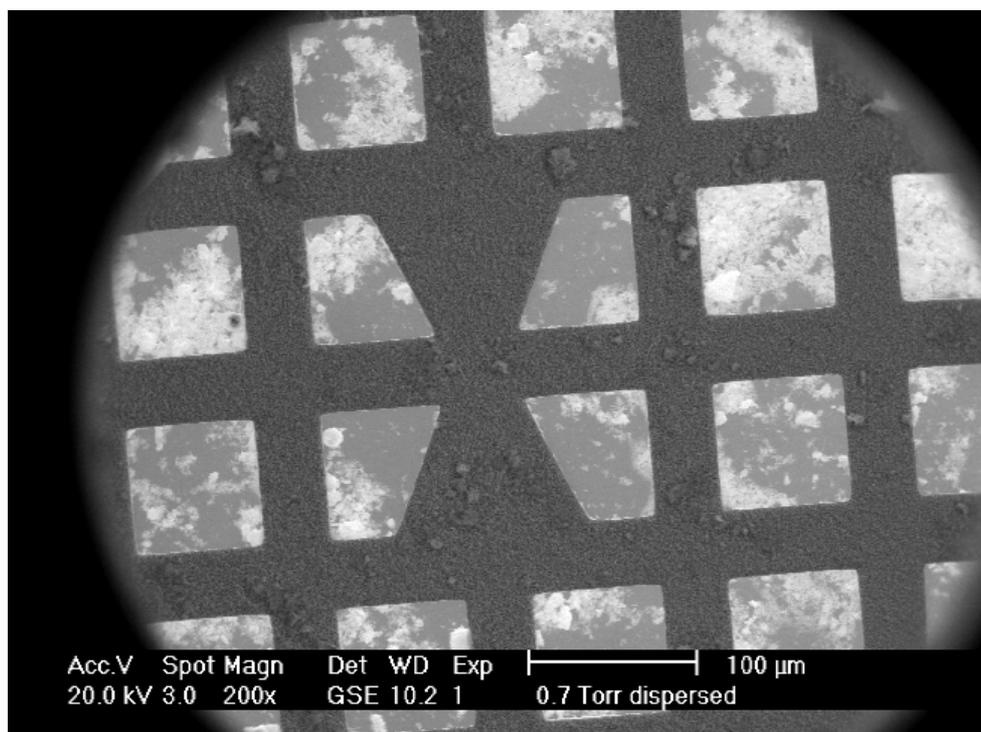


写真 5.1 TEMグリッド上で乾燥したアルコール中で分散したCSH試料のESEM

次に例えばエポキシ中に埋め込まれた試料あるいは標準的に研磨された小さな破片からイオン粉碎法により適当な厚さの薄いウェファーを作る方法について述べる。

ここでは、特別の半導体研究における材料科学者がよく用いる非常に特別な高い集中度を持つイオンビーム設備（FIB）を使用した。この施設は、古典的なイオン粉碎と比べ電子顕微鏡施設の中にあることによって非常に細かい粉碎制御を行うことができる。FIB技術はエポキシ充填したCSH試料を約 $20 \times 30 \mu\text{m}$ の大きさで、数 100 nm の厚さの薄片にすることができる。この研究に使用した薄片を写真5.2に示す。この薄片をTEMのサンプルホルダーに設置して分析を行った。

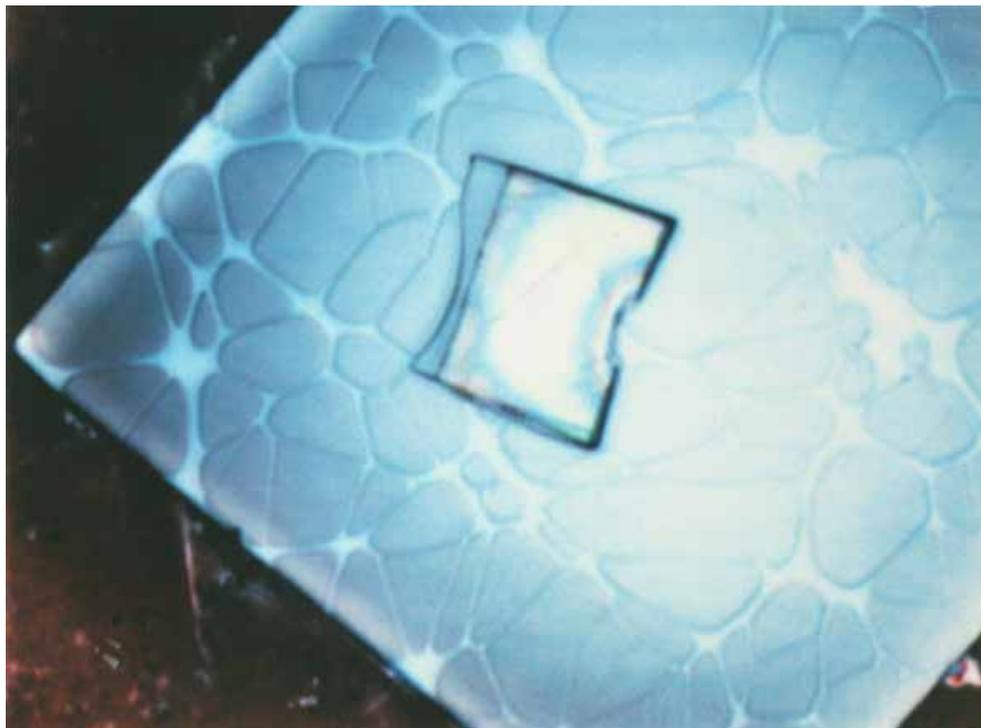


写真 5.2 FIB により切断した薄片の顕微鏡イメージ

この薄片はエポキシ樹脂で固めた CSH からなっている。黒い部分の背景は球形の炭素の原型の間をカーボンフィルムで埋めた TEM のグリッドである。TEM グリッドの幅はおよそ $80\ \mu\text{m}$ である。分散させた試料を TEM グリッド上に置く間や試料を TEM のホルダーにセットする間に生じる反応性生物についても把握する必要がある。この生成物は、セラミックのナノ粒子上で行われた過去の実験から同定されている。CSH 試料中のいくつかの球形なナノサイズの粒子は同定したが、この ATEM 分析に先立って実施した研究から明らかに合成された材料が存在していることがわかった。

5.5.2 まとめ

単純な分散技術で TEM や ATEM 用の十分な試料ができることが本研究より確認された。FIB を使ったイオン粉碎技術が高価ではあるが十分適用できることそして、CSH の結晶を分散技術から得られる結論とは異なる方向から分析することを可能とした。CSH をエポキシ中で固めることは何も人工的な影響を与えないと思われる。

5.6 ESEM 分析の結果

5.6.1 設備

ここで使用した機器は、電子ビーム発生のためのフィールドエミッションカソード (FEG) とエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 用の探知器を備えた周辺観察型電子顕微鏡 (ESEM) である。FEG の長所は伝導体で被覆する必要がないことである。さらに ESEM 分析と EDX 分析時に大きな吸引を必要としないこともあげられる。この機器は 2 年前くらいからセメント研究に広く使用されている。

5.6.2 分析結果

(1) AW1 試料の分析

試料 AW1 は AW 溶液中から 4 週間のバッチ試験の後、フィルターケーキからとったゲル試料で CSH が主体と思われる部分である。試料を少量、カーボン製の基礎にある SEM のサンプルホルダーに載せた。

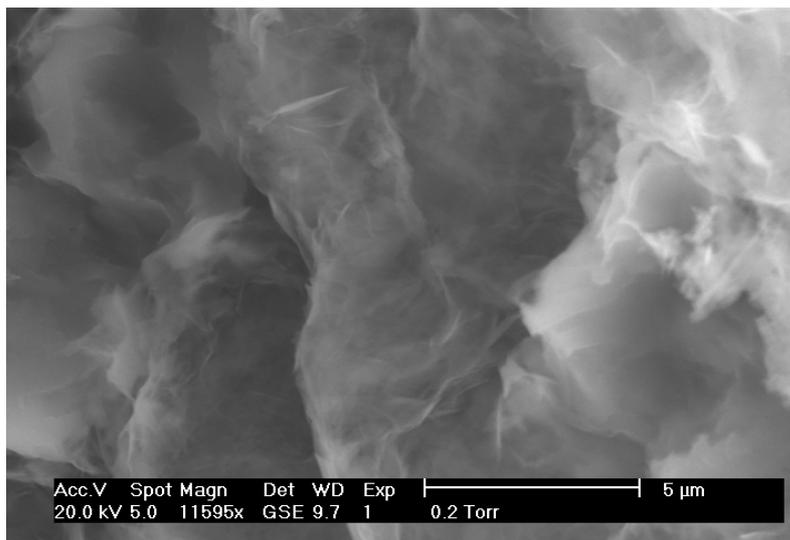


写真 5.3 AW1 試料の CSH の ESEM (SE) 画像

1mm の CSH の集合体を割って新鮮な面を観察した画像である。湿度は 5 ~ 10% である。下の写真は中央付近を拡大したものである。

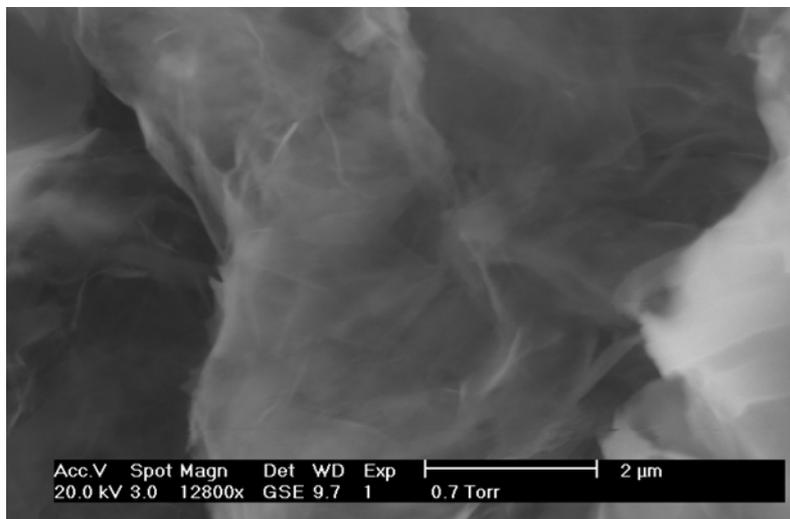


写真 5.4 AW1 試料の CSH の ESEM (SE) 画像

上記の拡大写真である。薄片状で繊維状な CSH 結晶の集合体が見える。

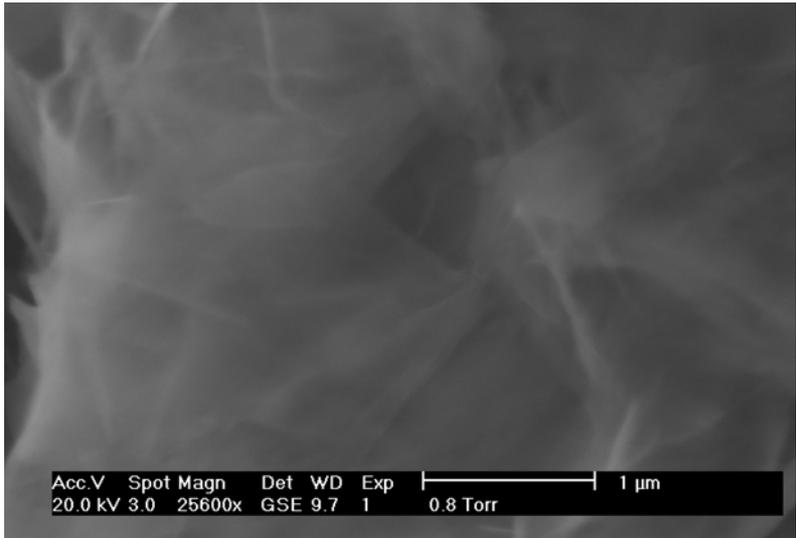


写真 5.5 AW1 試料の CSH の ESEM (SE)画像

比較的純粋な繊維状の薄層の鉱物形状をしている。EDX の分析パターンを以下に示す。

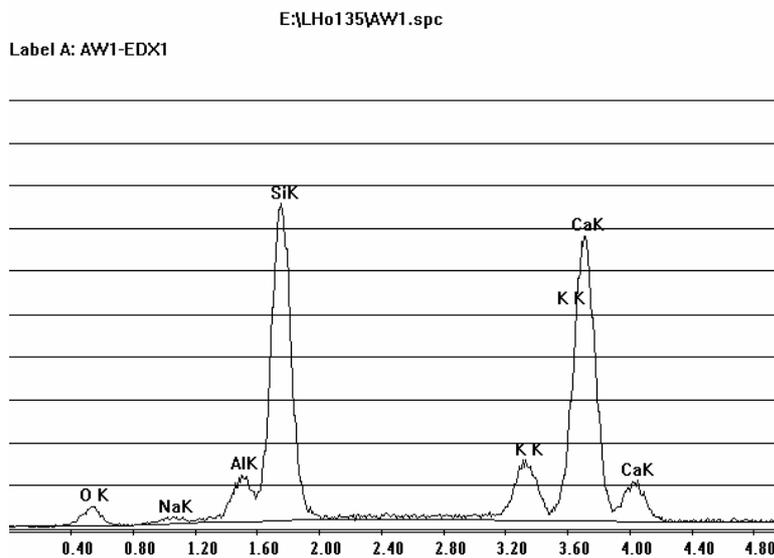


図 5.8 EDX 分析結果

SEM 画像の右側の部分を EDX 分析した結果である。カルシウム濃度が高く(40.9 mol%)、アルミニウム濃度が低い (3.9 mol%)。

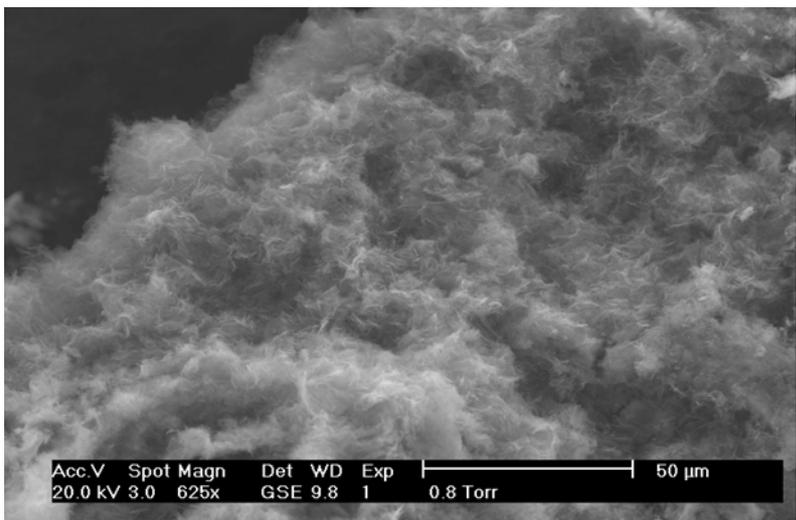


写真 5.6 AW1 試料の CSH(1mm 以下) の ESEM (SE)画像

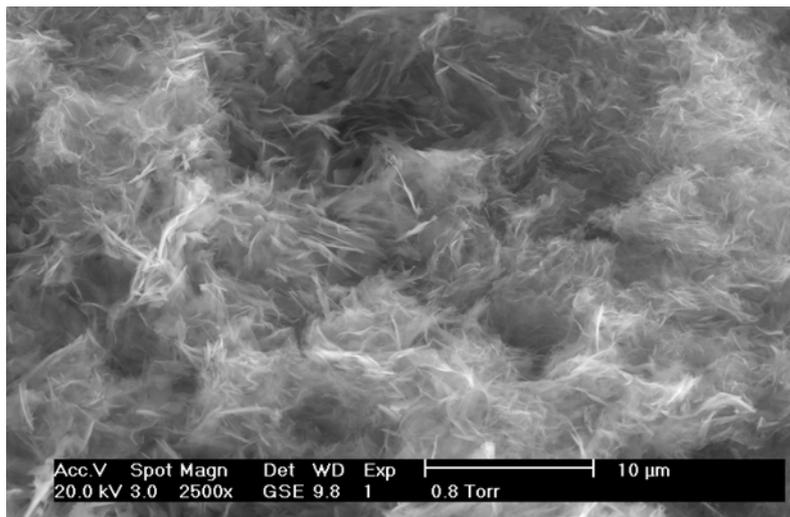


写真 5.7 AW1 試料の CSH(1mm 以下)の ESEM (SE)画像

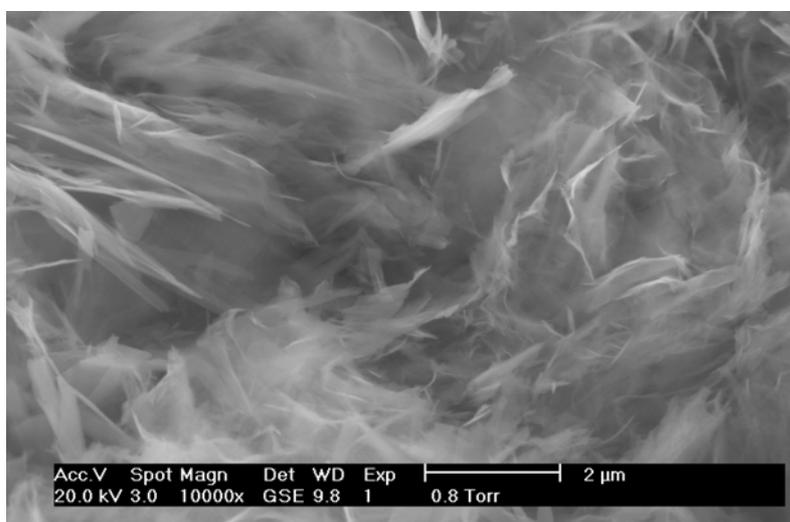


写真 5.8 AW1 試料の CSH(1mm 以下)の ESEM (SE)画像

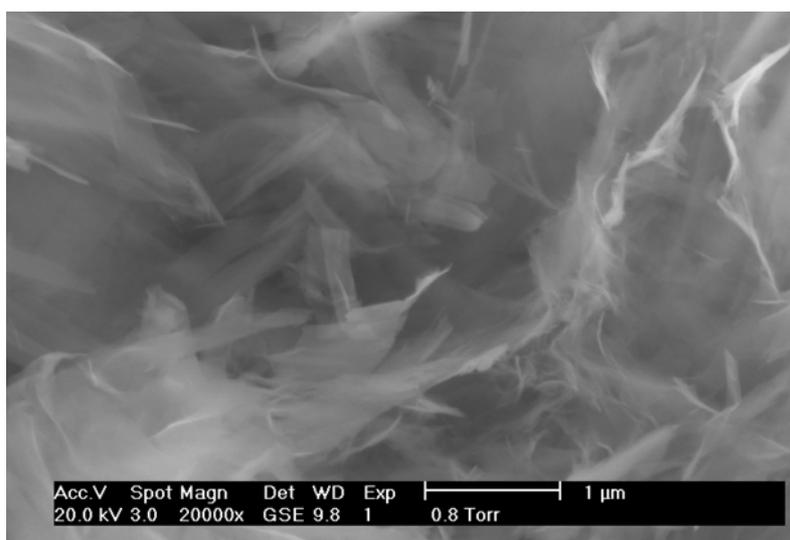


写真 5.9 AW1 試料の CSH(1mm 以下)の ESEM (SE)画像

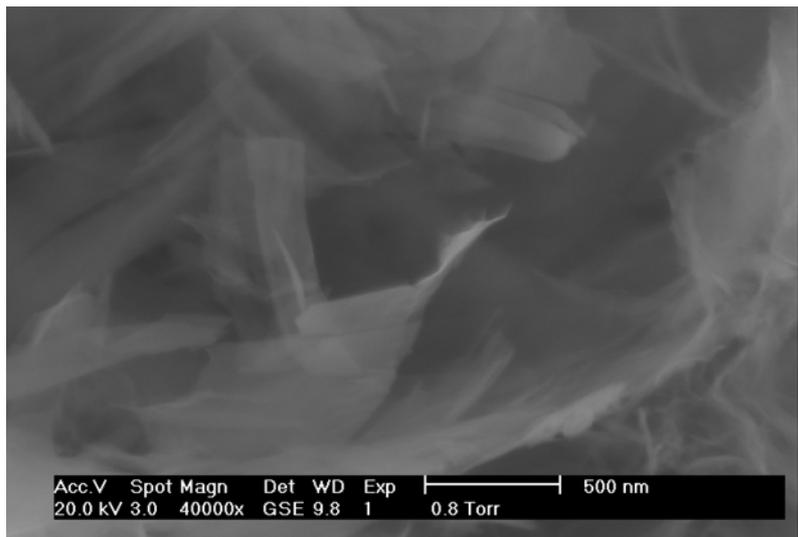


写真 5.10 AW1 試料の CSH(1mm 以下) の ESEM (SE)画像

各々の薄層はきわめて薄く 50 nm 以下であり、数箇所の C S H 結晶と連結した帯からなっている。
炭酸化している形跡はなく、結晶化した C S H を伴うゲル層が見られる。右側にはより繊維状の C S H がある。

図 5.9 に EDX による分析結果を示す。図中には、Al/Ca と Si/Ca のモル比の関係について示す。また比較として OPC の CSH を分析したデータも示した。データは分散しているが、セメント中の CSH の傾向と近いものが見られる。しかし、EDX データは組成に大きく影響を与える人工的な影響を受けた粗い表面の供試体からデータを集めており、誤差を含んでいる可能性が高い。一方、CSH はこの影響をなくした研磨した面を観察したデータである。Al/Ca と Si/Ca が線形関係である傾向は、各主要元素の合計が 100% であることからその推定が正しいことが誘導される。これが場所の影響でないということは ATEM 分析のところで詳しく述べる。

表 5.3 EDX 分析結果(モル比)

Mol%								
分子	EDX1	EDX2	EDX3	EDX4	EDX16	EDX17	EDX20	Element
Na ₂ O	1.5	1.2	2.9	3.4	3.1	4.3	6.7	Na ₂ O
Al ₂ O ₃	3.9	2.1	4.7	4.9	11.5	12.4	9.8	Al ₂ O ₃
SiO ₂	49.6	24.0	57.5	57.6	53.5	55.3	55.0	SiO ₂
K ₂ O	4.1	2.3	3.5	3.3	2.5	2.2	2.5	K ₂ O
CaO	40.9	70.4	31.5	30.8	29.5	25.7	26.1	CaO
Total	100	100	100	100	100	100	100	Total

Si/Ca	1.2	0.3	1.8	1.9	1.8	2.1	2.1
Al/Ca	0.2	0.1	0.3	0.3	0.8	1.0	0.7

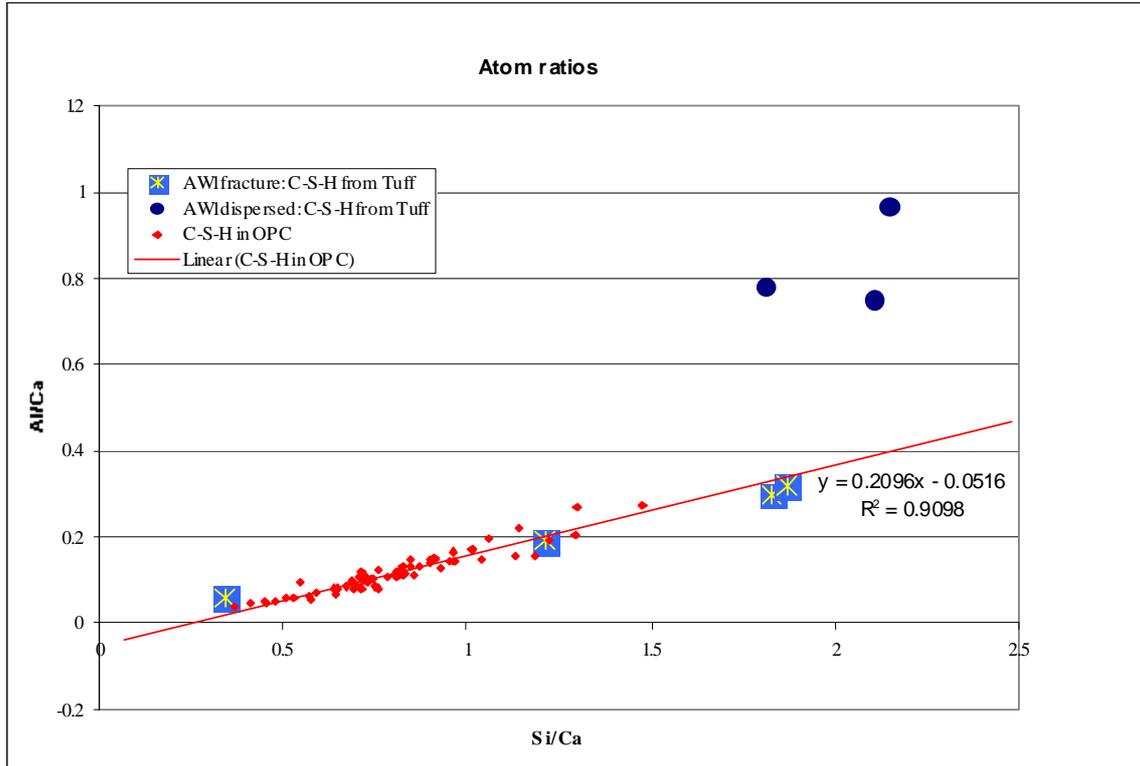


図 5.9 EDX 分析の結果

(*青い丸は、明らかにアルミ製のサンプルホルダーの影響をうけており、測定誤差を含んでいる。)

(2) AW1b の分析

AW1b は AW1 の試料を用いて CSH をアルコール中で分散し、TEM グリッド上で乾燥させたもので、ESEM と ATEM の両方で観察しようとするものである。

写真 5.11 ~ 5.15 に ESEM による観察像を示す。

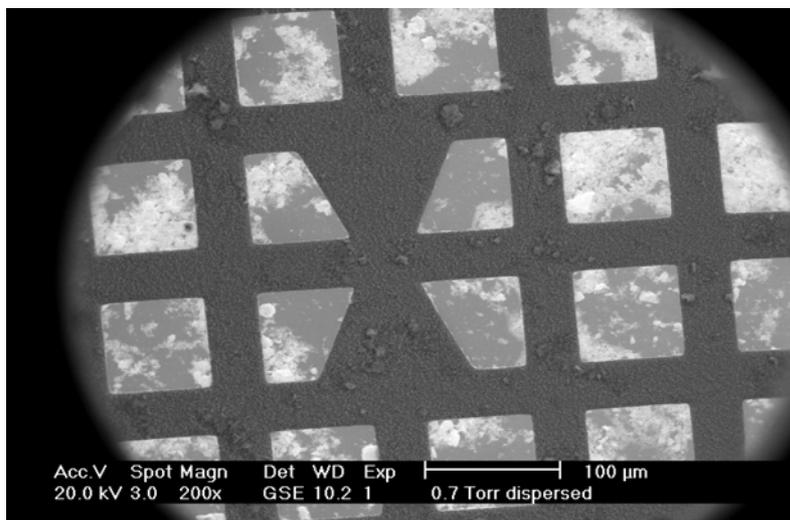


写真 5.11 AW1b の ESEM (SE) 画像

白い部位分が CSH である。

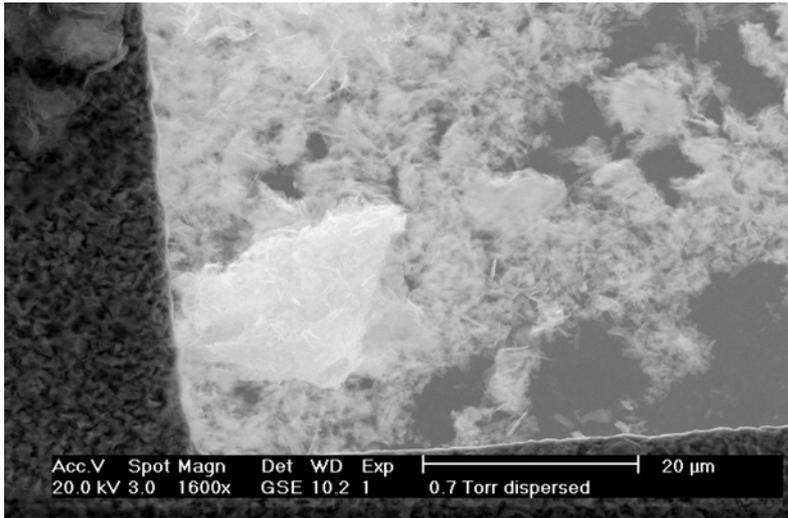


写真 5.12 AW1b の ESEM (SE) 画像

白い部分が CSH で黒い部分は TEM のグリッドである。グリッド間のカーボンフィルムは灰色に写っている。

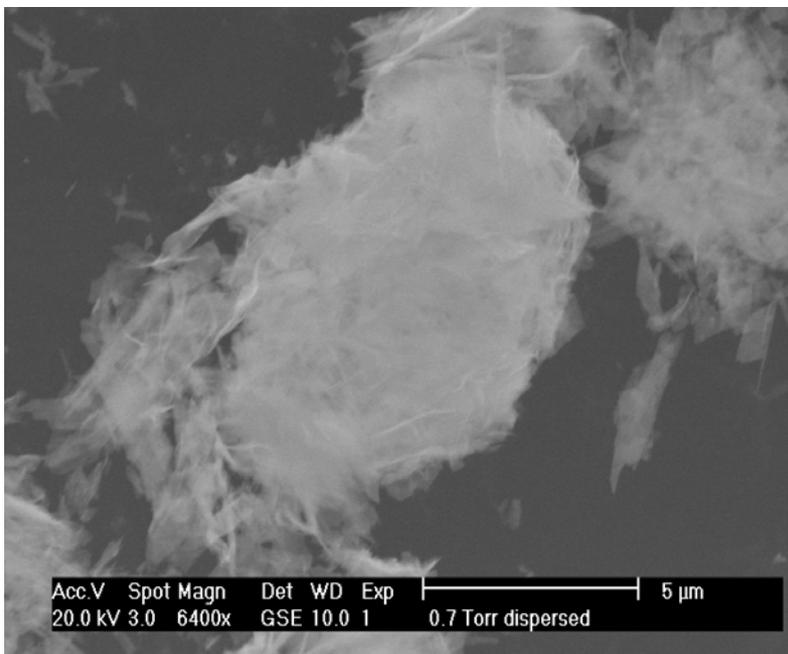


写真 5.13 AW1b の ESEM 画像

上段は CSH 集合体を SE モードで撮影したもの、下段は BSE モードで撮影したものである。SE モードは表面の情報を得られるが、BSE では密度の大小が強調して現れる。両画面の違いは密度の対比が可能であり BSE では CSH の繊維状および薄層の中のゲルの状態を示している。

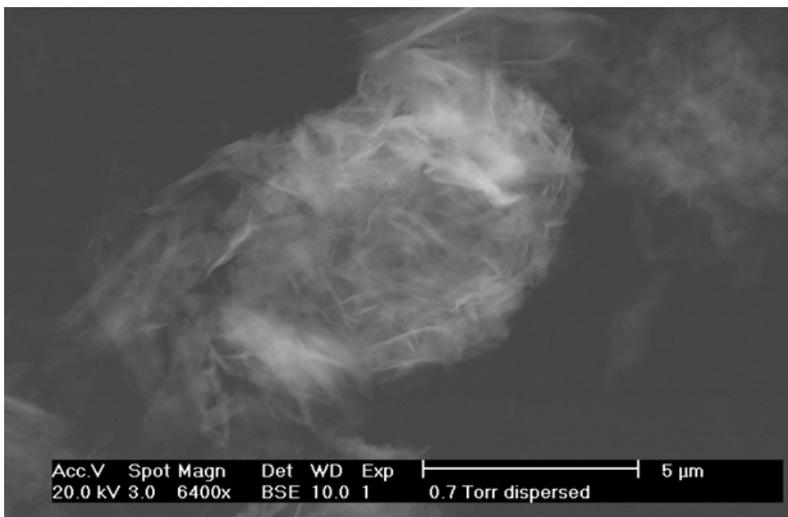


写真 5.14 AW1b の ESEM 画像

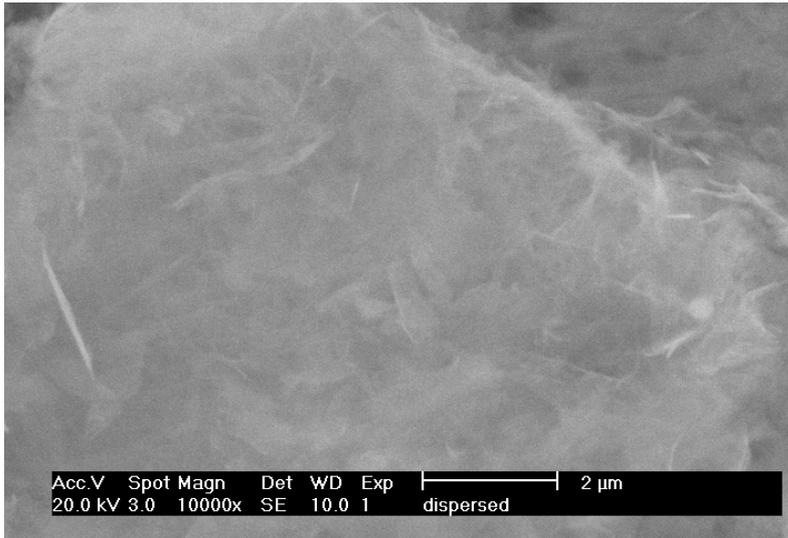


写真 5.15 AW1b の ESEM 画像

上段 SE イメージ、下段 BSE イメージ

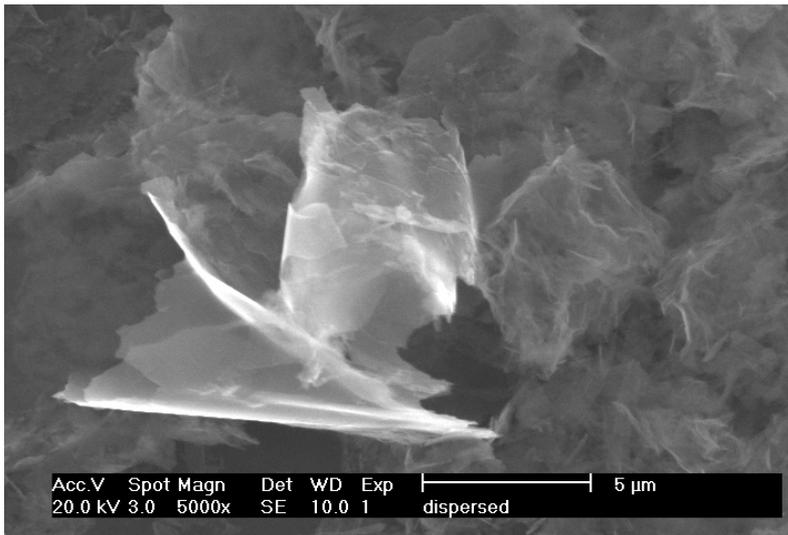
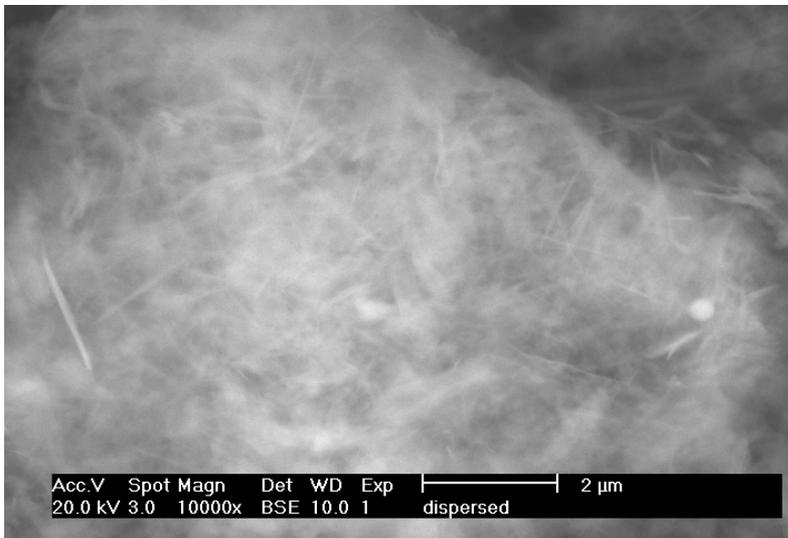


写真 5.16 AW1b の詳細 ESEM (SE) 画像

上記の BSE 画像で観察された密度の差によって示された CSH で被覆されたゲル層の情報だけであり、形態的な情報はない。

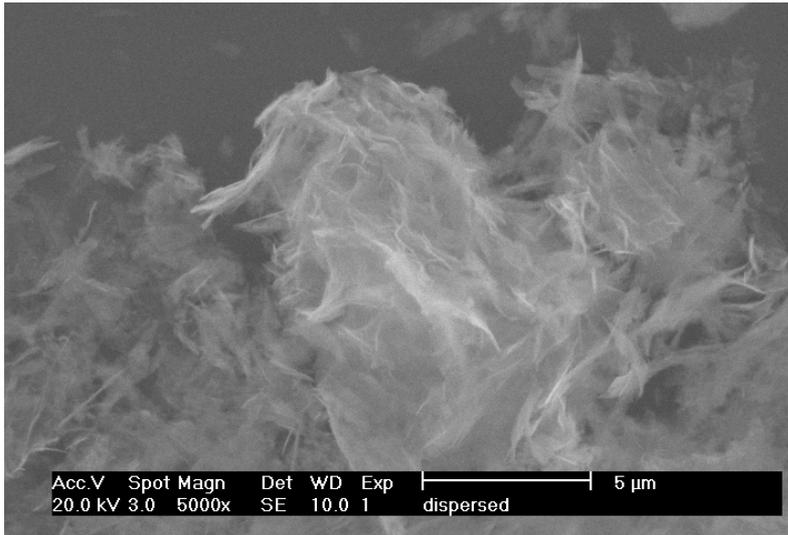


写真 5.17 AW1b の詳細 ESEM (SE) 画像

AW1bの試料では、SE と BSE モードを使用することによって、CSH 中のゲルの情報を得ることができた。しかし形態観察によって、推論した形を直接認めることはできなかった。残念ながら、EDX 分析は、サンプルホルダーのアルミニウムの影響によってアルミの濃度が大きくなり、精度的にはあまり良い結果が得られなかった。

(3) AW2a の分析

AW2 は、フィルターケーキの下層部分から採取したもので、CSH と凝灰岩の粒子を含む部分から採取した試料であり、AW2a はアルコール中で分散させて、SEM 分析を行ったものである。写真 5.18 ~ 5.25 に分析結果を示す。

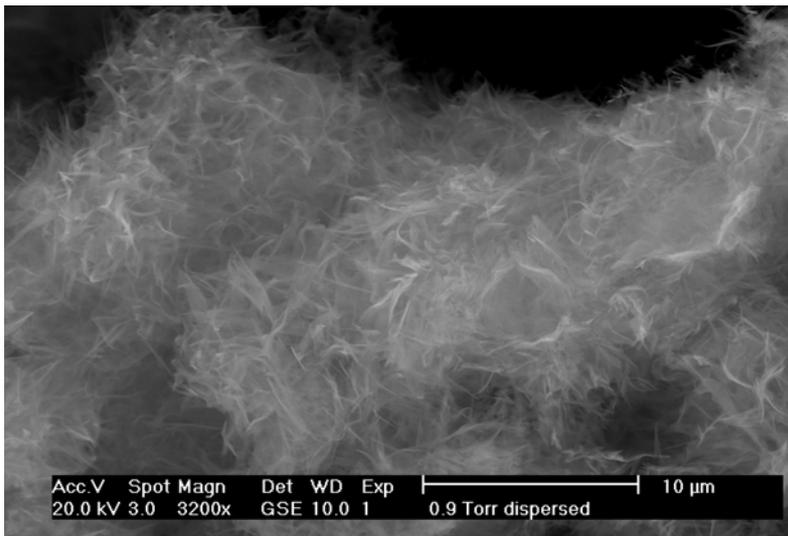


写真 5.18 AW2a の詳細 ESEM (SE) 画像

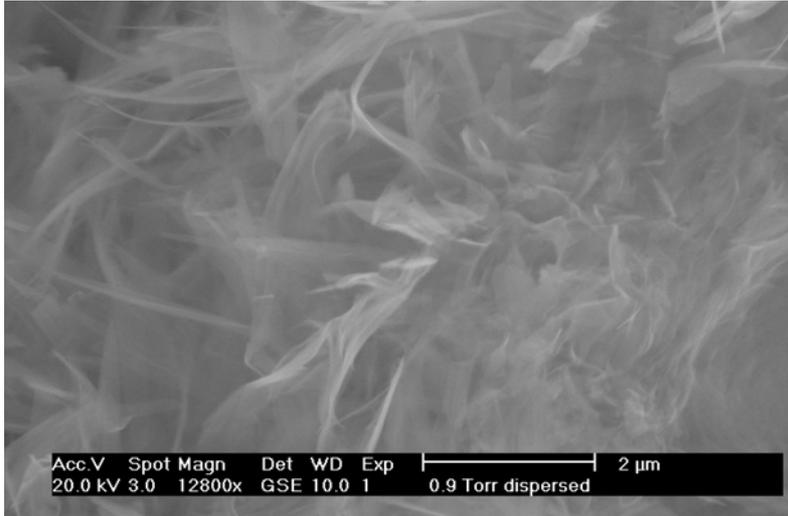


写真 5.19 AW2a の詳細 ESEM (SE)画像

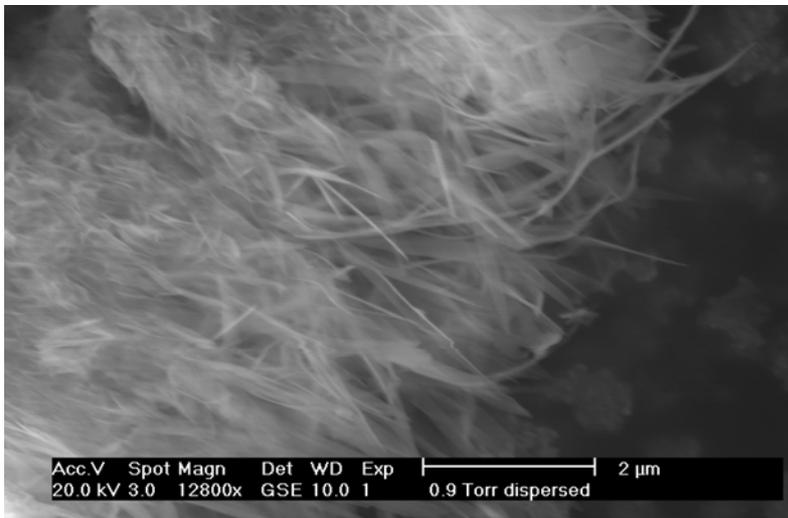


写真 5.20 AW2a の詳細 ESEM (SE)画像

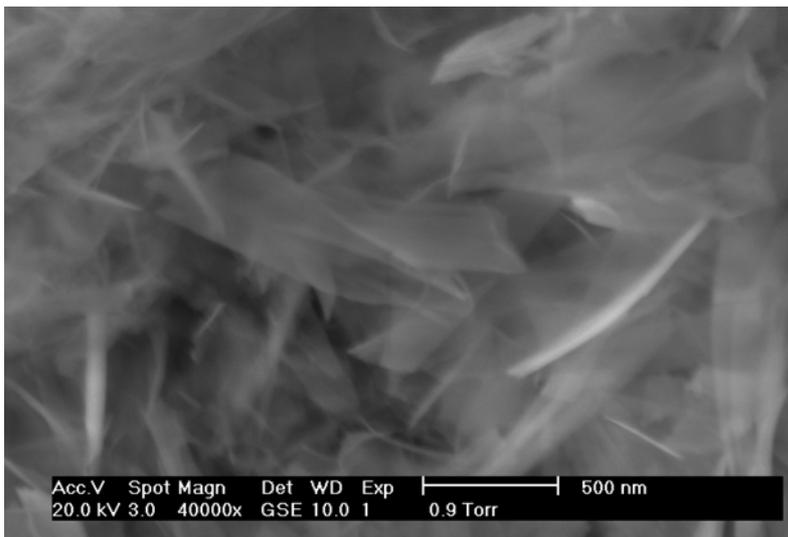


写真 5.21 AW2a の詳細 ESEM (SE)画像

高分解画像でほとんど薄層状の部分を捕らえている。

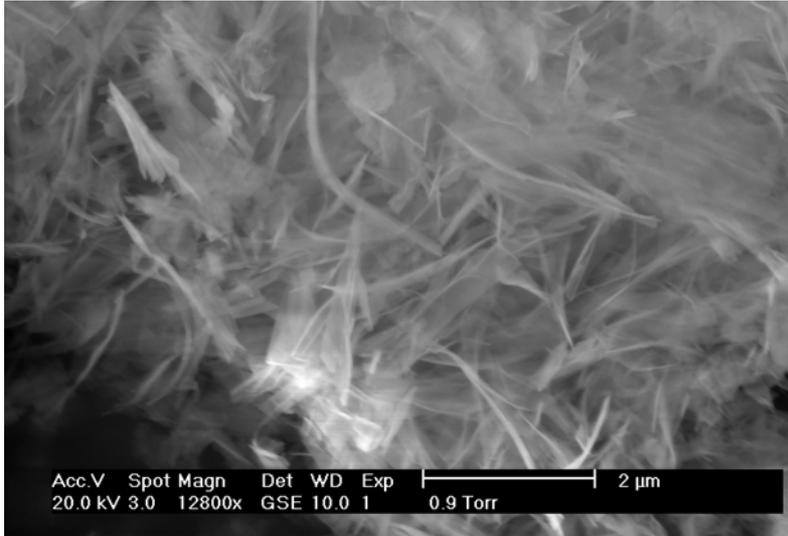


写真 5.22 AW2a の詳細 ESEM (SE)画像

ほとんど繊維状の部分の ESEM 画像。#08 の EDX 分析はこの部分を用いて行った。

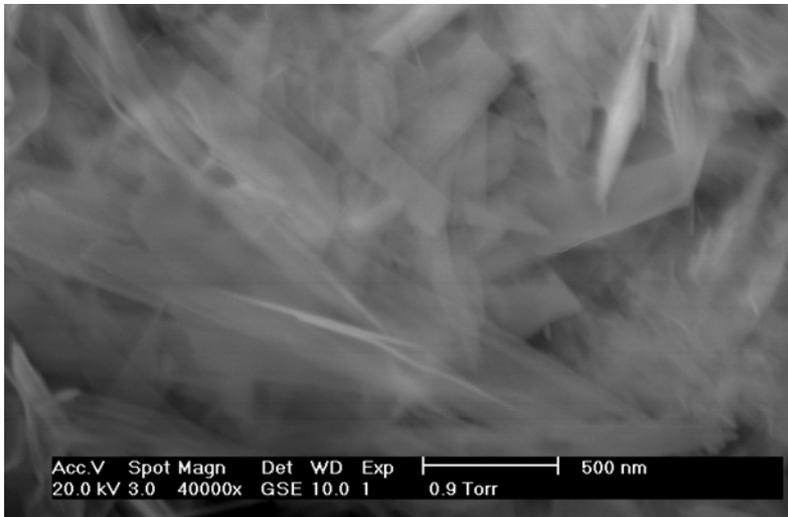


写真 5.23 AW2a の詳細 ESEM (SE)画像

#11 の EDX 分析はこの部分を用いて行った。

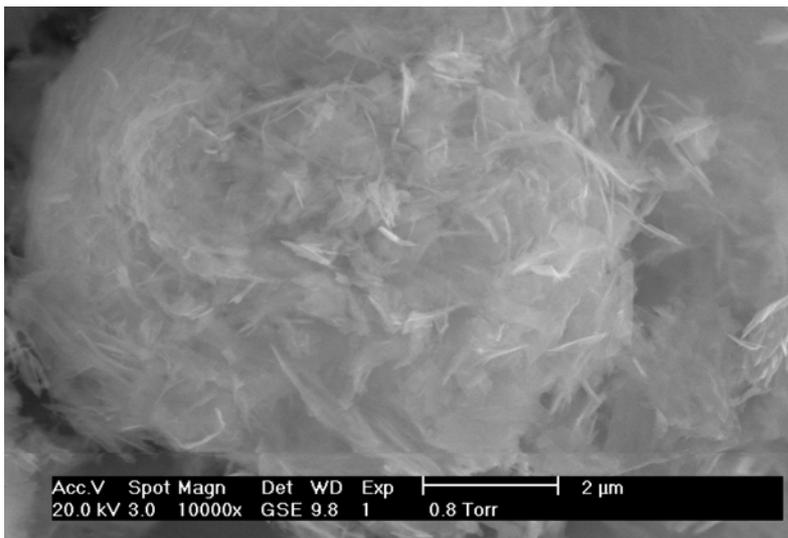


写真 5.24 AW2a の詳細 ESEM (SE)画像

繊維状薄層 CSH の球形集合体部分の画像。#12 の EDX 分析はこの部分から行った。ESEM (SE)

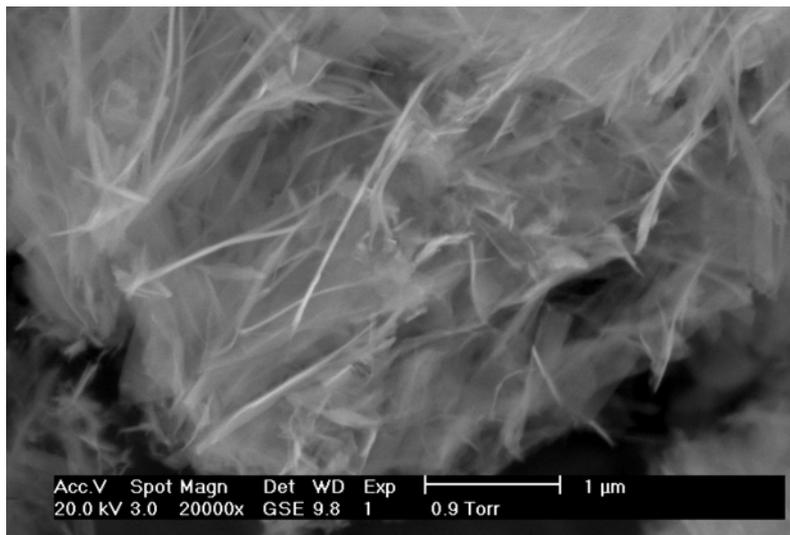


写真 5.25 AW2a の詳細 ESEM (SE)画像

#13 の EDX 分析はこの部分から行った。

上記画像の後ろの 4 画像部分について EDX 分析を行った。分析結果を表 5.4 に示す。研磨していない形態の EDX 分析は分析結果に誤差を生むいくつかの人工物が含まれている。ここでは、硫黄と塩素の濃度は保証できない。

表 5.4 ESEM 分析を行った領域の EDX 分析結果

Component	#08	#11	#12	#13
	Mol%	Mol%	Mol%	Mol%
Na ₂ O	2.48	4.12	2.57	1.15
MgO	1.17	1.69	1.27	1.12
Al ₂ O ₃	4.09	5.38	4.53	3.94
SiO ₂	52.32	58.09	58.36	53.97
SO ₃	2.72	3.66	0.53	0.56
Cl ₂ O	0.22	0.14	0.14	0.23
K ₂ O	4.12	2.41	3.92	4.52
CaO	32.16	23.99	28.07	34.14
Fe ₂ O ₃	0.73	0.52	0.59	0.38
Total	100	100	100	100

試料 AW2a は、残渣中の凝灰岩粒子と反応した CSH について AW1a や 1b で得られた結果と比較することによって形態的な考察を行うことができる。EDX で得られた結果は、この試料の範囲に比べて系統的にかなり狭い範囲のものである。これは、表面が粗いことや場所の特定の影響によるものと考えられる。

5.6.3 まとめ

分析された 3 つの異なる試料は、形も均一性もほとんどよく似ていた。それらは、X 線回折結果から得られるものとして、大きな結晶化した CSH であろうと推測される繊維状薄層の CSH から構成されている。個々の結晶は OPC の CSH の結晶と比較して大きく

(1-2 μm long) かつ薄い(< 20 nm)。また、アルコール中に拡散させても十分に形態を保っていた。大気開放に伴う炭酸化の影響も見受けられない。CSH 結晶を被覆する薄いゲル層が存在するのかどうかについては十分に解明できなかった。(500nm スケールの画像でもよくわからない)

SE と BSE の同じ試料のから得られた違いが間接的な証拠として、CSH の中に密度の違い(あるいは原子番号の違い)を示唆しているように思われる。

EDX 分析から得られた組成に関する情報は試料の視野の位置や表面の粗さの影響を考えるとおそらく結論とはなりにくいと思われる。分析面を平らにすることあるいはエポキシで固めて、研磨した面を分析するなど表面の加工をもっと検討する必要があると思われる。

熱力学モデルに関して、今回の結果は、1つの結晶質 CASH(少量の Na,K,Mg を含む)が解明されたこと(化学的な同定はできていないが)で材料の単純な代表化ができることとなり、かなり有益なものとなると思われる。

5.7 ATEM による分析

5.7.1 分析機器

TEM は通常の透過モードで通常の TEM 画像、電子回折および EDX 分析 (ATEM) を行うために使用した。EDX 分析は最も高い分解能を持つ操作型電子透過モード (STEM) でも試験的に行った。しかし、STEM モードでは、ビームのダメージが顕著すぎるということがわかったので、すべての EDX 分析は通常の TEM モードで行った。

ATEM 設備はまだ定量的な EDX 分析が行えるまでにはいたっていないことをまず述べたい。そのため得られたデータはいくつかの組成を示すことに効果的であるが組成を決めたり原子の割合を決めたりすることはできない。ATEM 設備の目盛りを決めることは極めて難しく、かなりの時間を要する。また、地質材料用にキャリブレーションされた TEM はきわめてまれである。

5.7.2 分析結果

(1) AW1C における分析

AW1C は CSH をエポキシ中で整形し、FIB でイオンビームで薄層に切断したものである。ここでは、TEM 分析に適切な厚さ (< 100 nm) を見出すこととした。

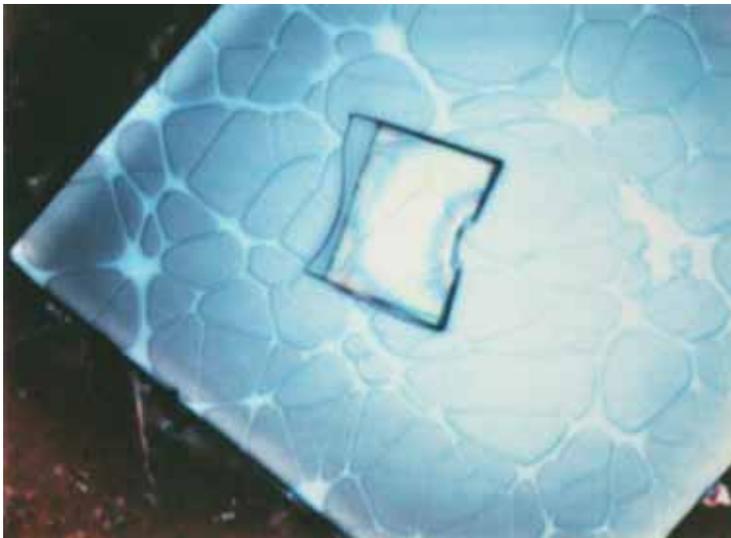


写真 5.26 薄層の顕微鏡写真

薄層はエポキシで固めた CSH 材料である。背景は TEM グリッドでカーボンコーティングしてある。TEM グリッドの間隔はおおよそ 80 μm である。

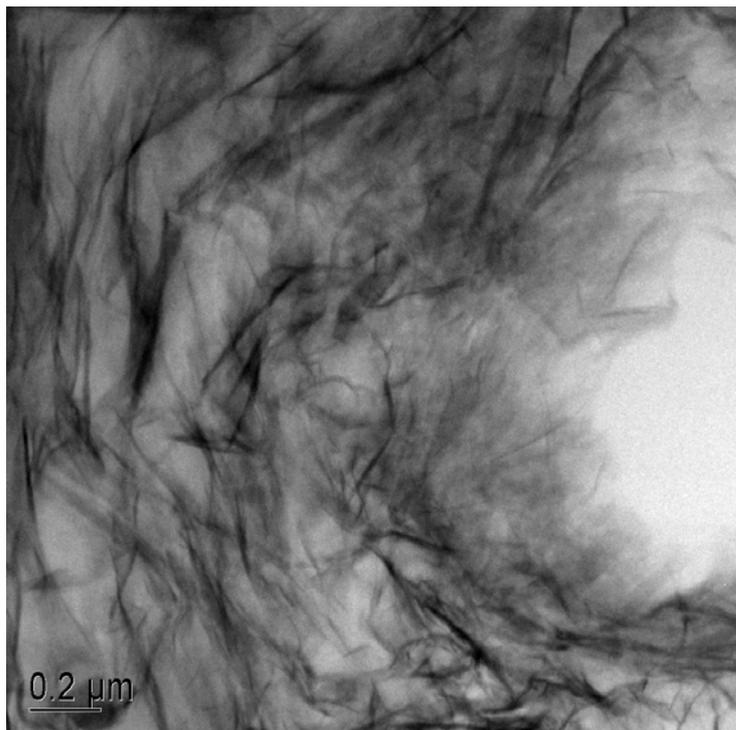


写真 5.27 TEM 画像

電子透過した薄片の画像。
ほとんど繊維状の形状がよく見える。

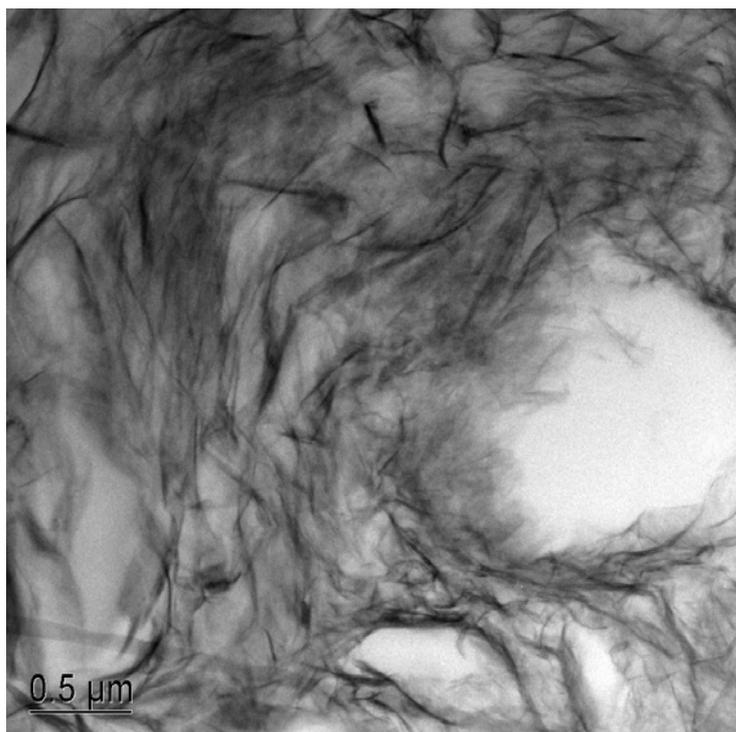


写真 5.28 TEM 画像

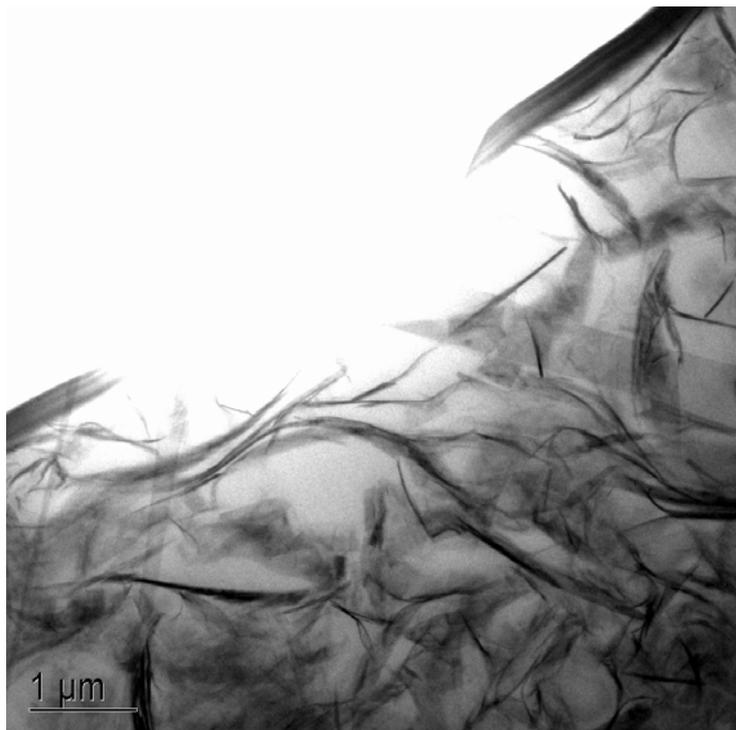


写真 5.29 TEM 画像

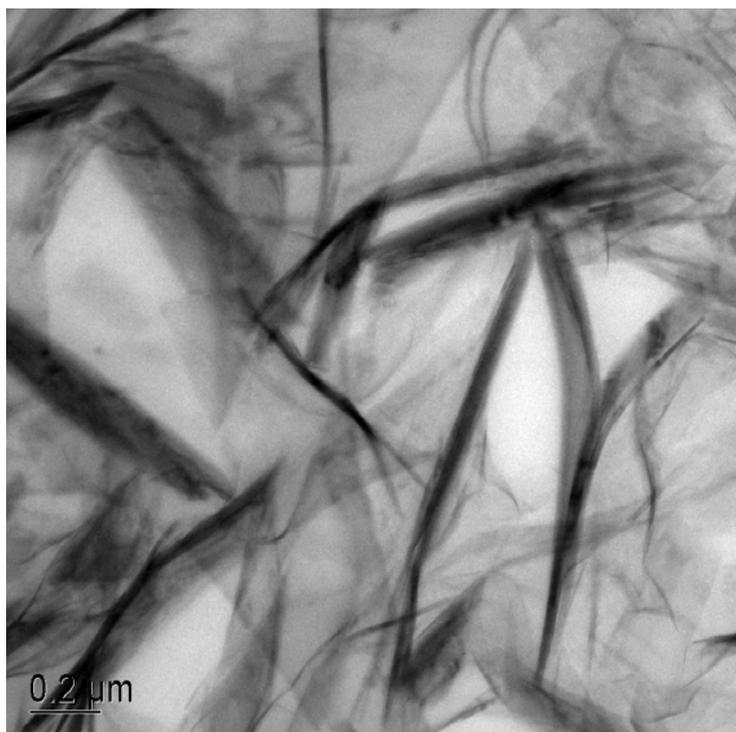


写真 5.30 TEM 画像

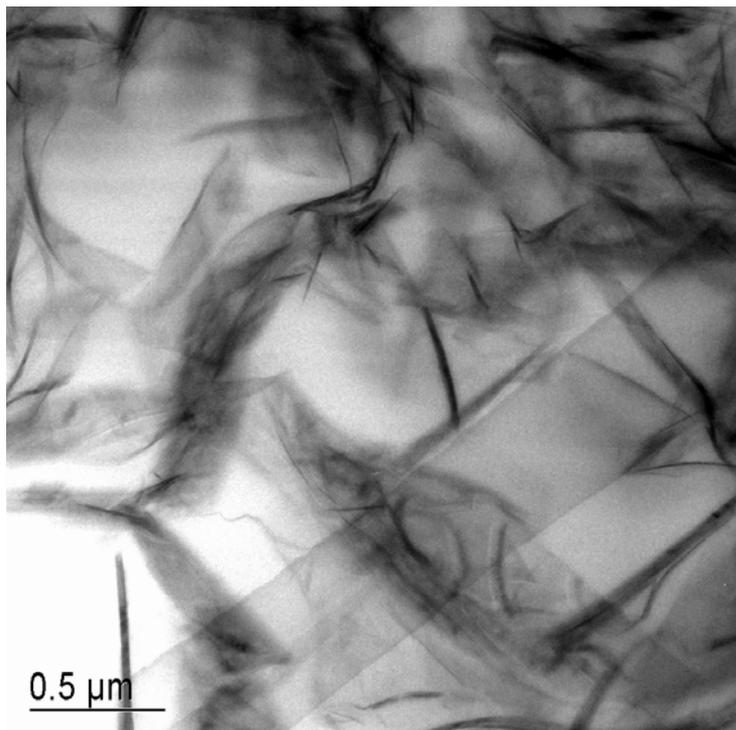


写真 5.31 TEM 画像

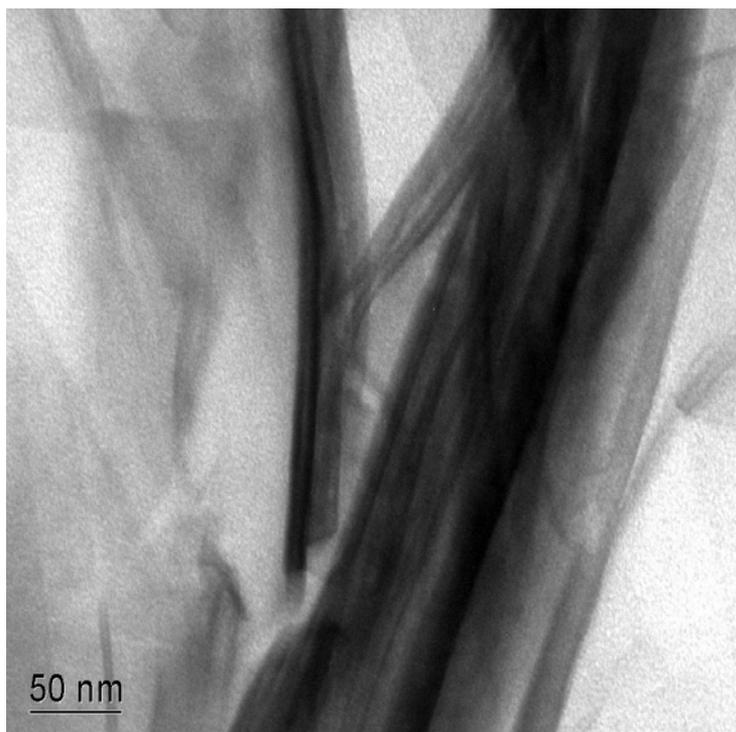


写真 5.32 TEM 画像(拡大像)

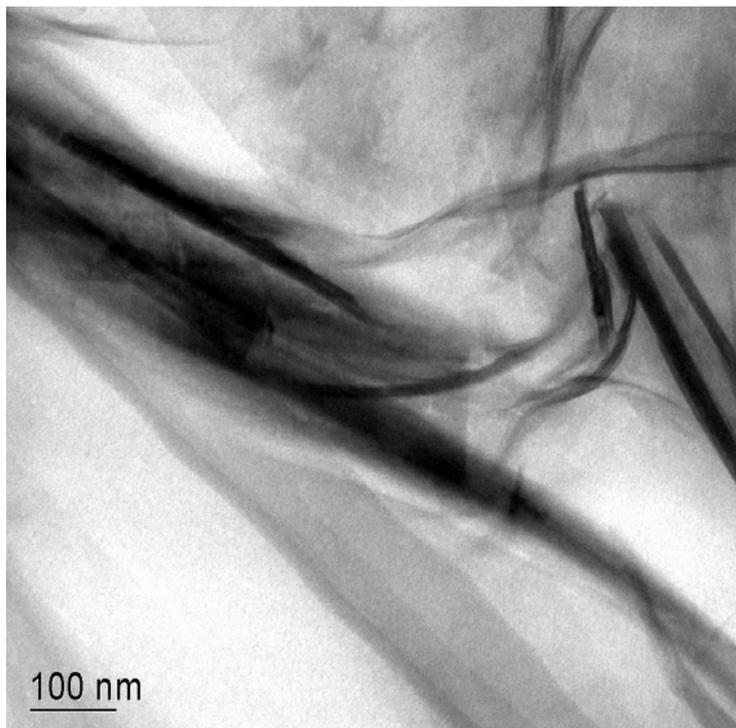


写真 5.33 TEM 画像

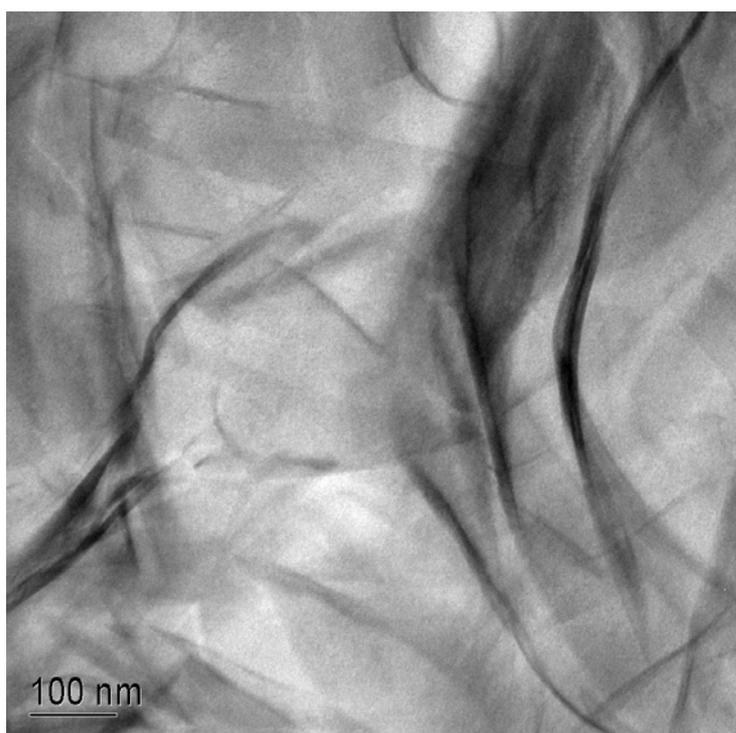


写真 5.34 TEM 画像

CSH が重なり合っている場所で
高密度な箇所。1つの CSH 薄層
あるいは繊維は詳細ははっきり
していない。

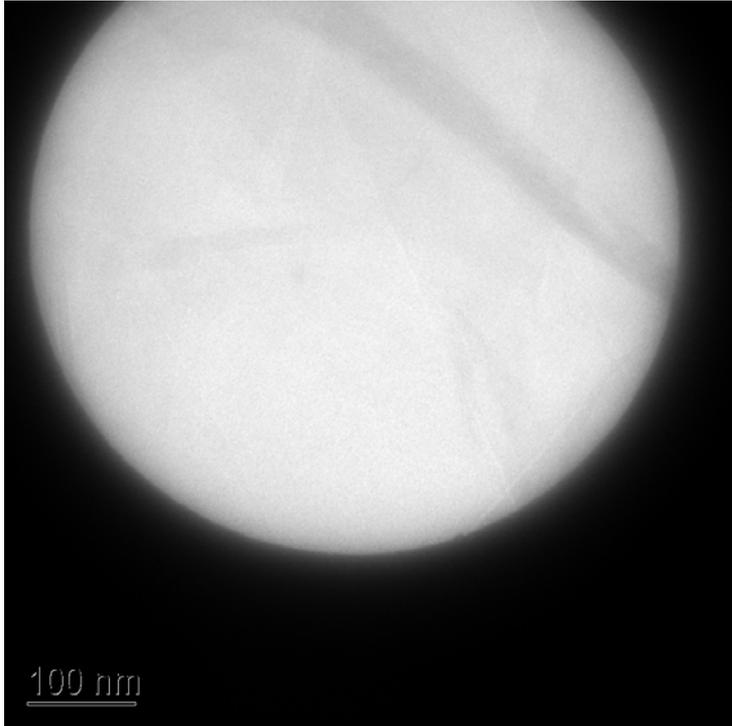


写真 5.35 TEM 画像

電子回折画像を得ることを使った TEM 画像。

CSH の層や繊維があまり多く重なっていないところを選んだ。しかし、灰色の形が見えるのみであり、重なっているために厚みがさまざまであることを示している。

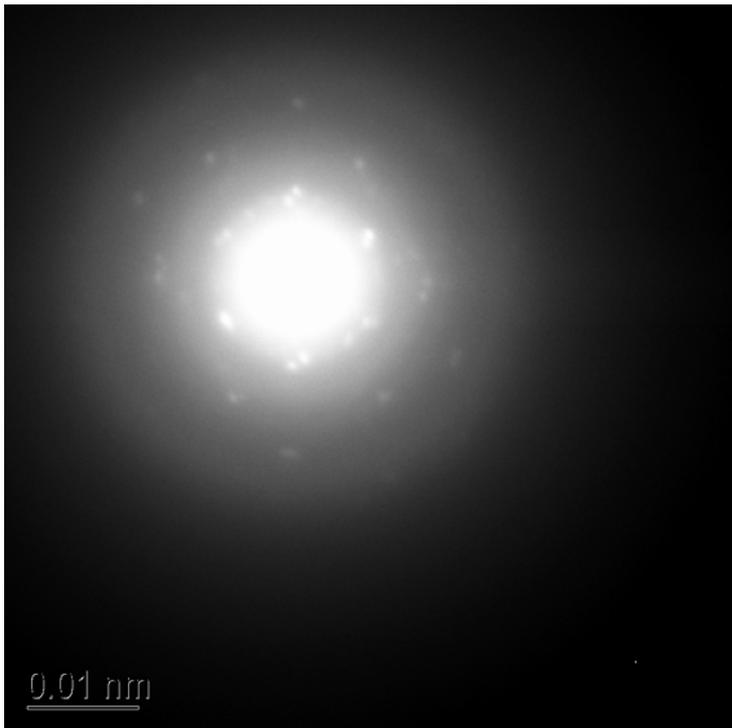


写真 5.36 TEM 電子回折画像

上記画面の電子回折写真。結晶が重なっているので複数の回折シグナルを受ける。ここでは、一方の回折ポイントを見た。これらの画像は CSH の広く結晶した状態をたしかめる。

(2) AW1b の分析

AW1b は CSH をアルコール中に分散させたものである。これにより CSH 薄層に台と平行に電子ビームと垂直の分析しやすくなるように分散した。ここでは、電子が透過可能な 1 本の結晶 CSH 薄片の厚さを見出すことと粒子間あるいは粒子内のいずれの CSH を分析することである。

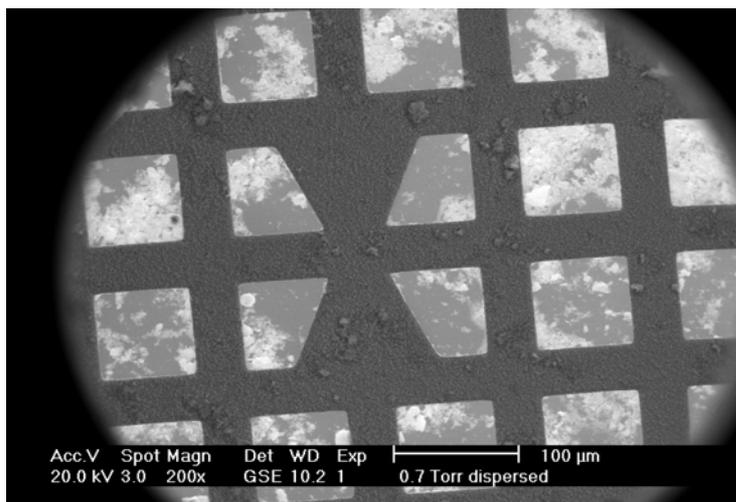


写真 5.37 AWb1 の ESEM 画像

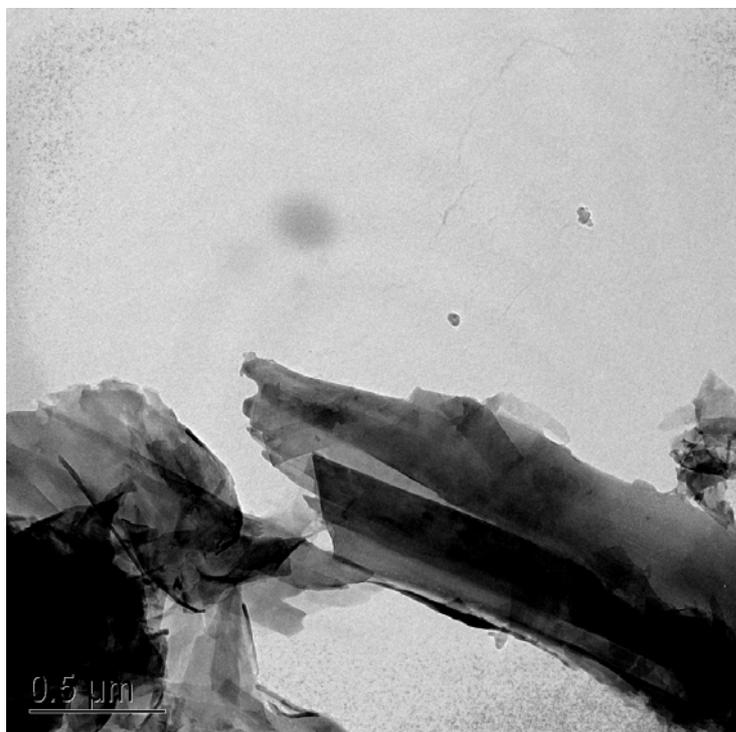


写真 5.38 CSH の TEM 画像

TEM グリッド上に分散した CSH の画像である。黒く見える部分は CSH の薄層が重なっているところである。

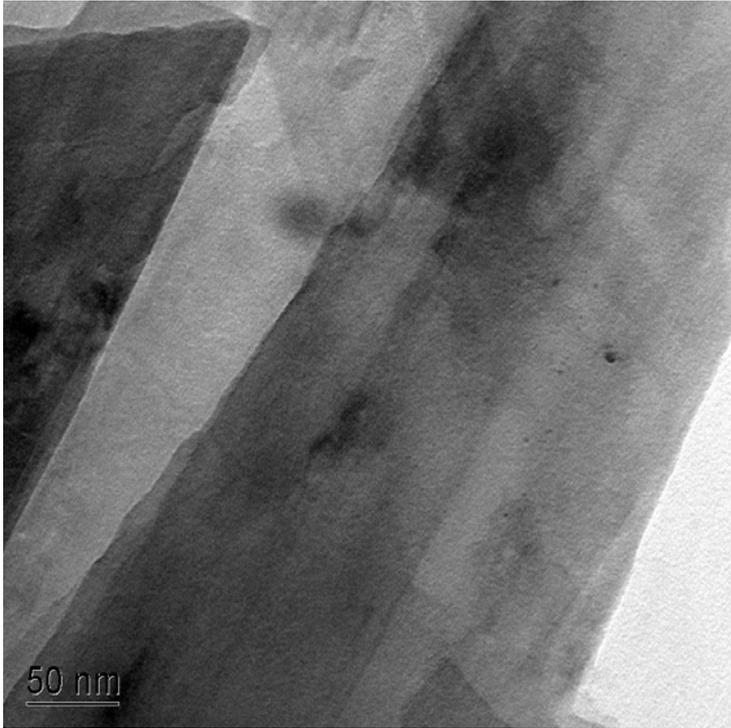


写真 5.39 CSH の TEM 画像

上記写真の拡大写真。#22 に EDX 分析を示す。

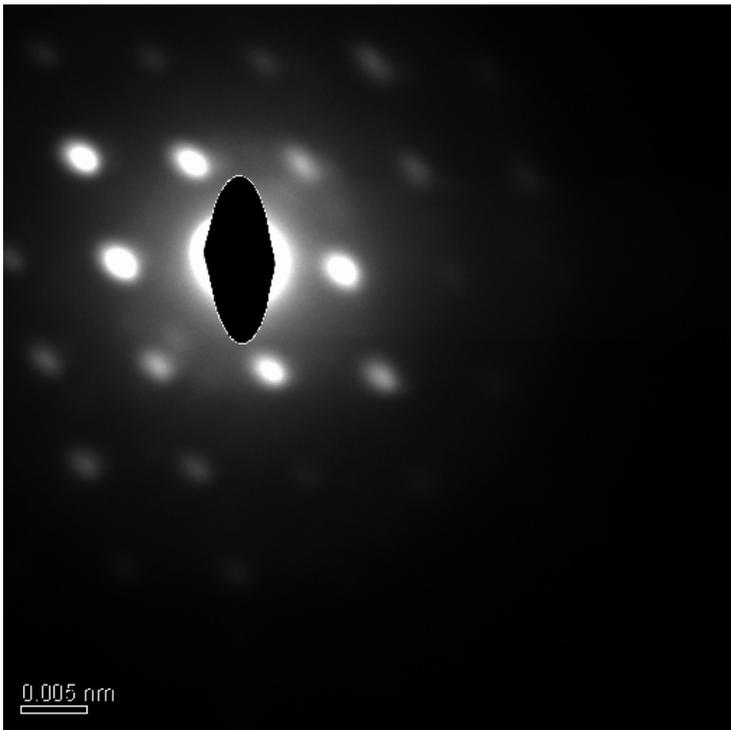


写真 5.40 CSH の電子回折画像

上記画像の電子回折パターンである。

この画像が CSH 広い結晶質の本質を示す。CSH の個々の帯や薄片が 1 つの結晶を示す。

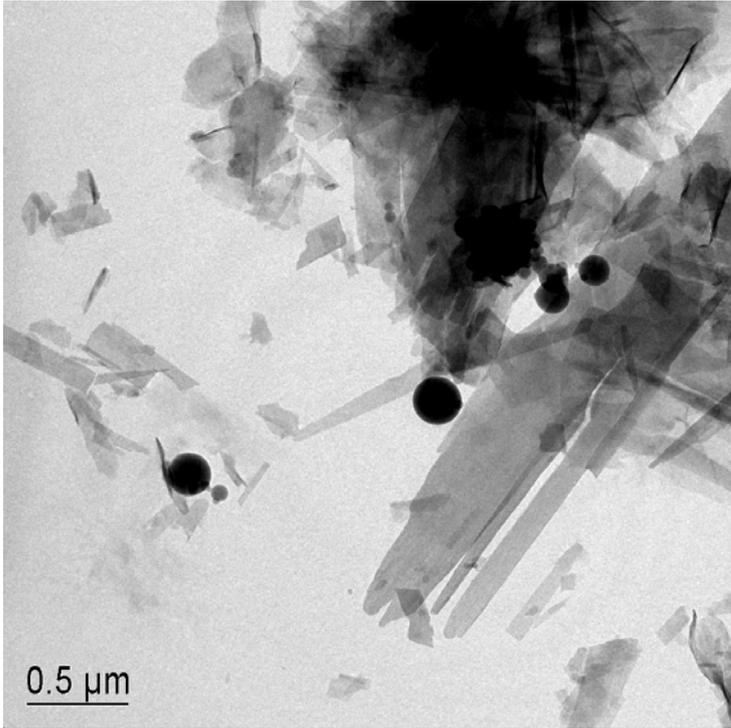


写真 5.41 拡散試料の TEM 画像

CSH が重なり合っている部分が黒く見える。いくつかの CSH 結晶はかなり大きい。(右側の平たい部分)幅はおおよそ 500 nm 長さ 4 μm であるがきわめて薄い (<< 20 nm). 丸い粒子は試料を調整中に生じたシリカのナノ粒子である。

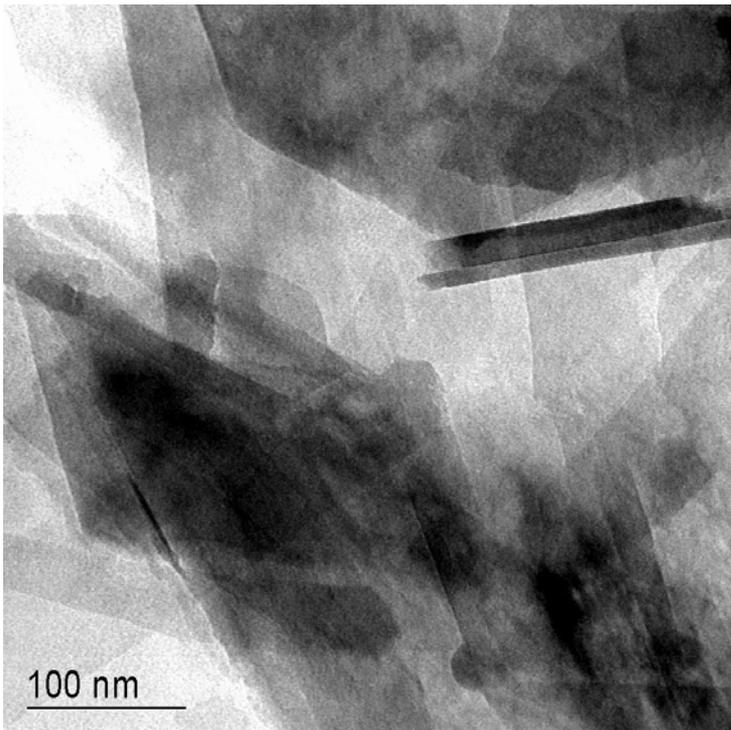


写真 5.42 拡散試料の TEM 画像

上記の拡大部分

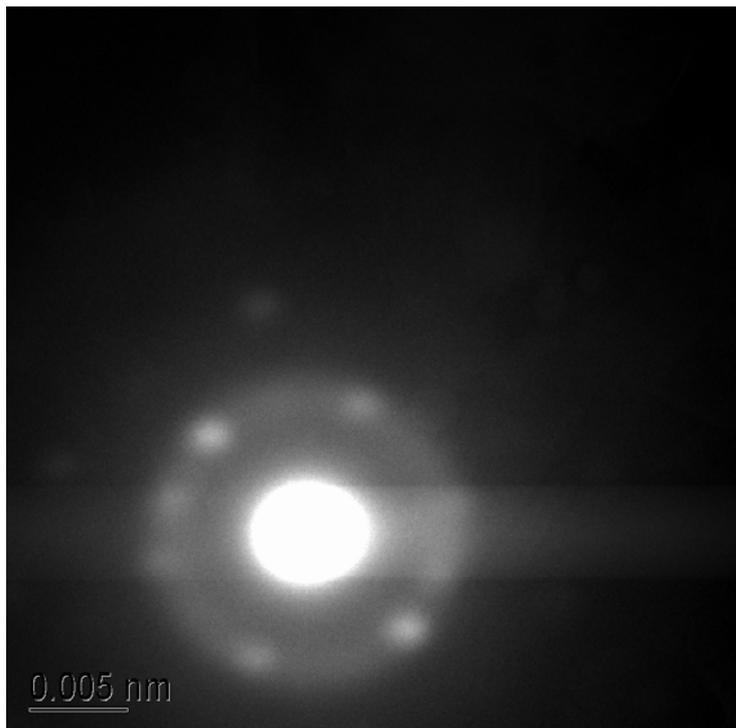


写真 5.43 拡散試料の電子線回折画像

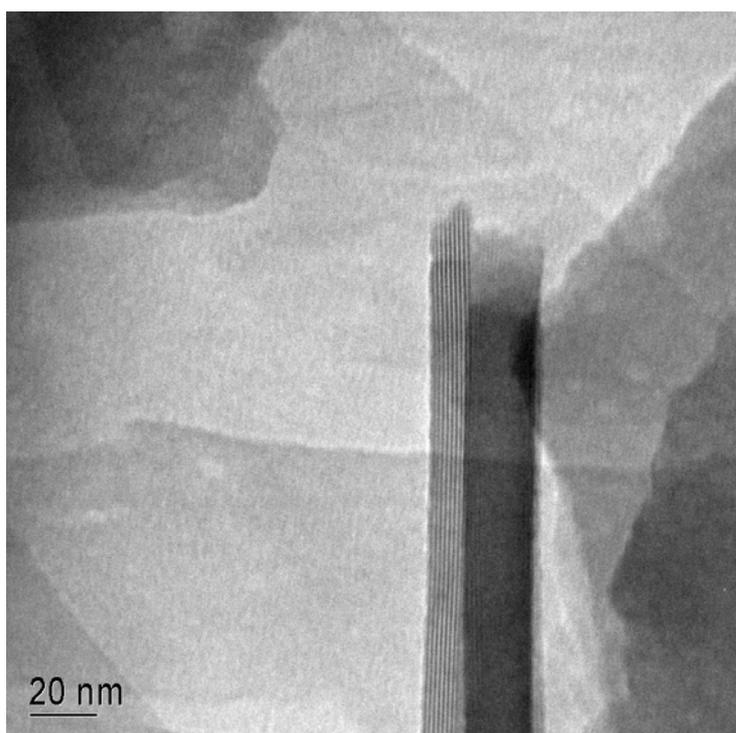


写真 5.44 拡散試料の TEM 画像

CSH 薄層が重なってエリアが黒くなっている。
たてに見えるのは工学的障害物ではしご構造の結晶ではない。

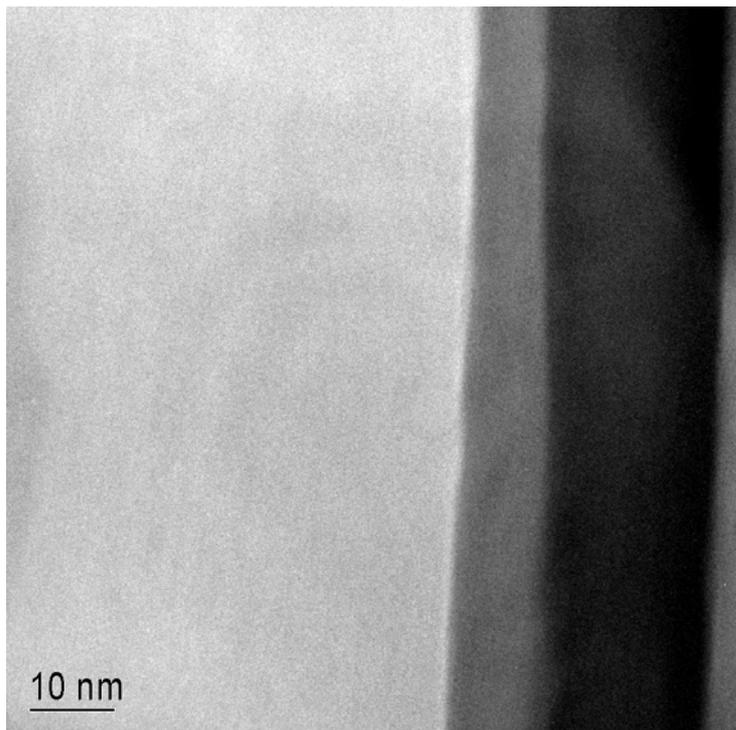


写真 5.45 拡散試料の TEM 画像

(3) AW1b の EDX 分析

ATEM は通常の TEM モードで EDX 分析を個々の CSH 結晶に対して行った。比較的大きな結晶が 1 つの CSH 結晶内の化学組成の分析を可能にする。走査モードでの ATEM 使用の試みが過度のビームによる損傷を与える結果となった。(下の写真で電子ビームによる CSH に穴があき白い開口として見える。

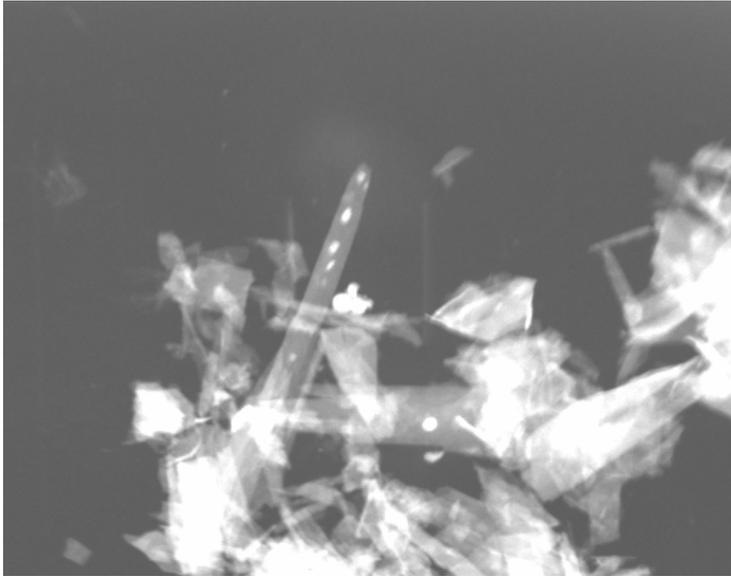


写真 5.46 操作型 TEM (STEM) の画像

白い点が電子ビームによって CSH に生じた穴である。

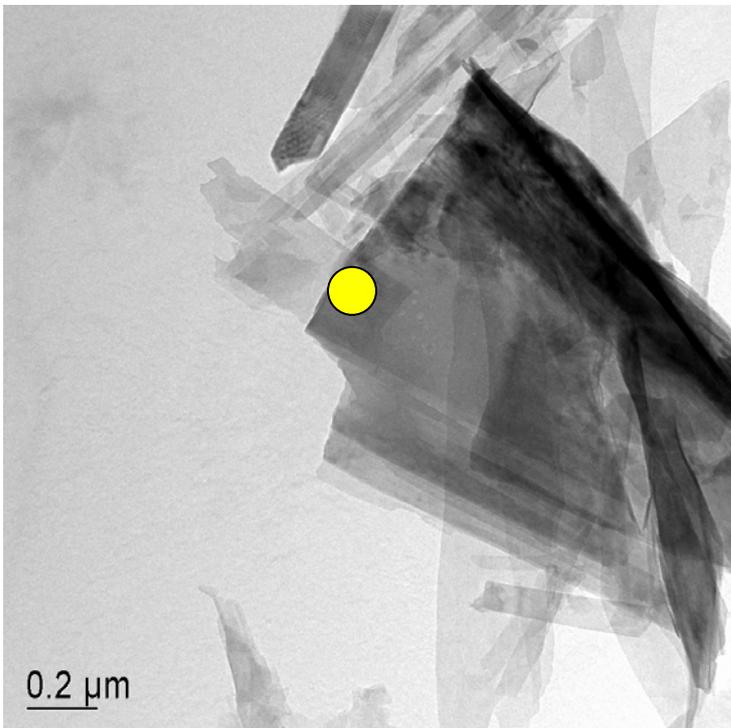


写真 5.47 操作型 TEM (STEM) の画像

複合した薄片状の CSH 結晶。EDX 分析結果を #31 に示す。黄色い部分が分析したポイントである。

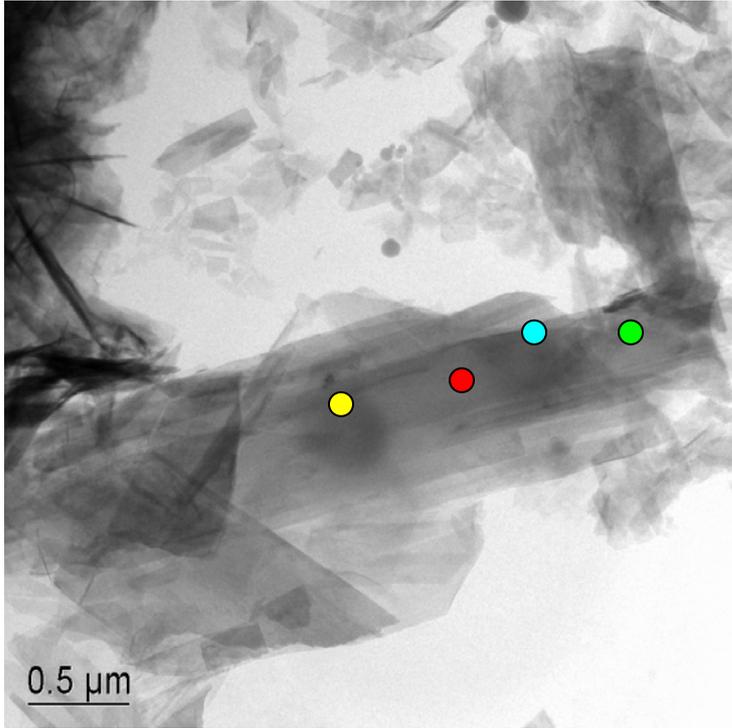


写真 5.48 操作型 TEM (STEM) の画像

32(黄色)、# 33(赤)、# 34(青)、# 35(緑)の点を EDX 分析した。電子ビームの影響で少し損傷を与えた。300 nm 程度の黒い穴が見える。

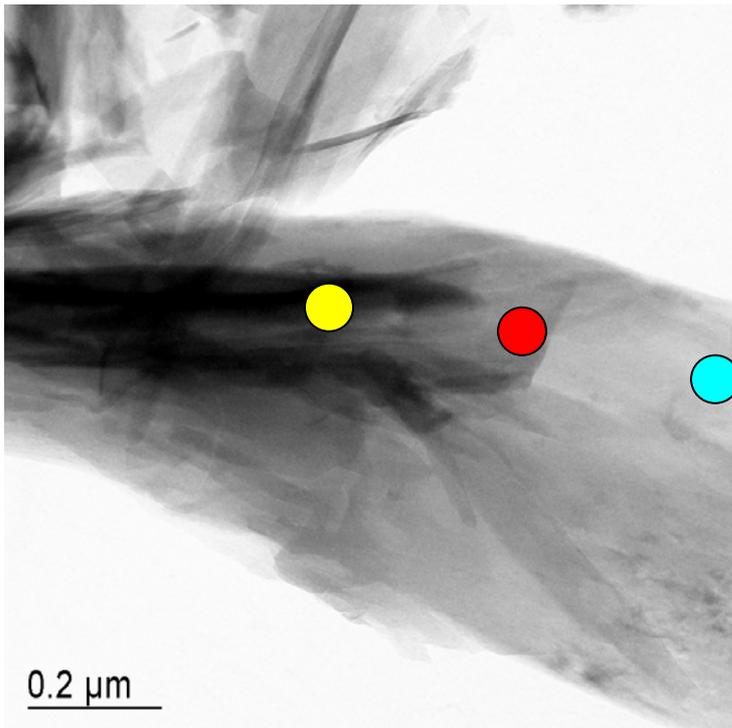


写真 5.49 操作型 TEM (STEM) の画像

35(黄色)、# 36(赤)、# 37(青)の点を EDX により分析した。

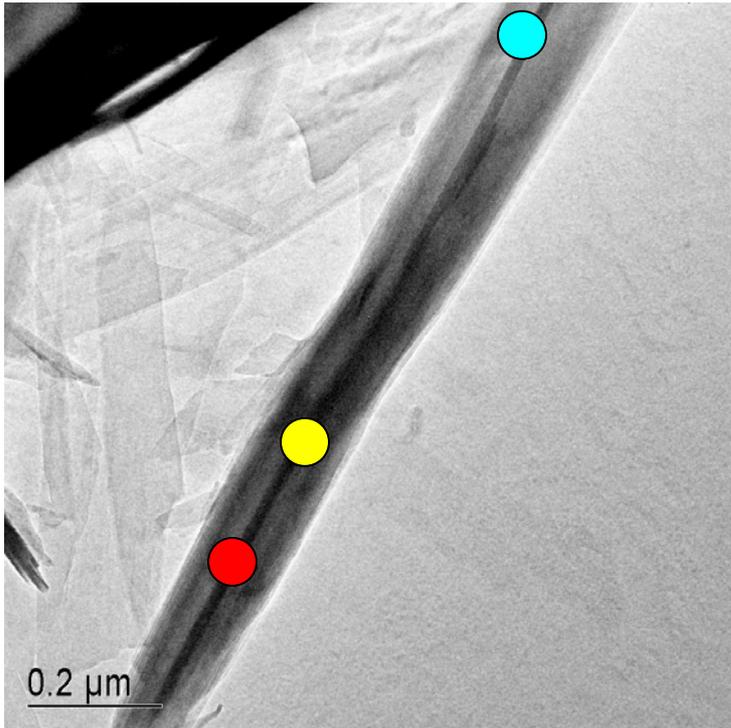


写真 5.50 操作型 TEM(STEM)の画像
38(黄色)、# 39 (画像に表れていないが薄層に沿って右側) # 40(赤)、# 41(青)の部分で EDX 分析した。

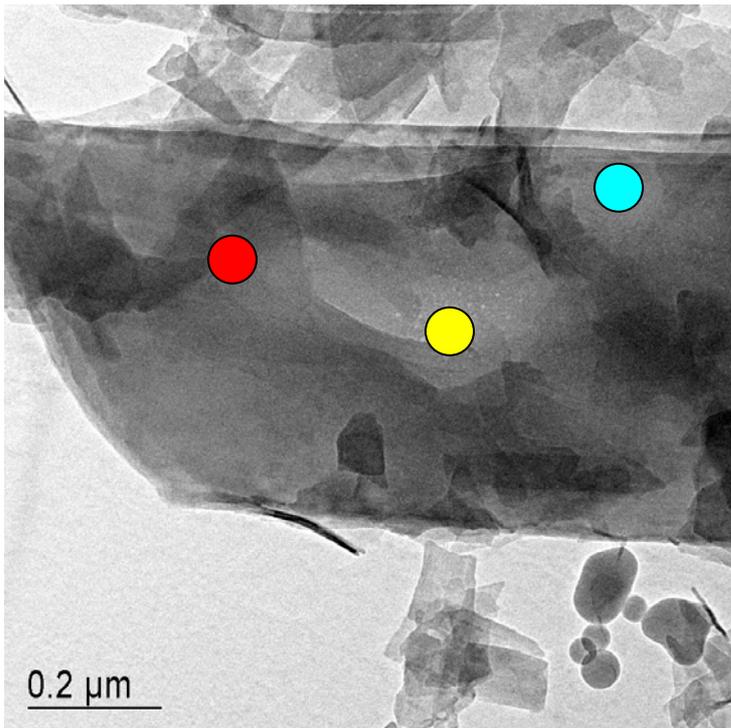


写真 5.51 操作型 TEM(STEM)の画像
42(黄色)、# 43(赤)、# 44 (青)について EDX 分析した。

EDX 分析結果を表 5.5 に示す。分析のポイントは TEM 画像中に示した。これらはキャリブレーションしていない ATEM 解析であり、比較における組織の違いのみが記述できる。EDX パターン図を以下に示す。

表 5.5 ATEM による CSH の EDX 分析結果

Element	#22	#31	#32	#33	#34	#35	#36	#37	#38	#39	#40	#41	#42	#43	#44
	wt%														
Na	10.3	1.9	1.8	2.0	1.6	2.5	2.1	1.8	1.3	2.2	1.8	1.6	2.6	2.9	2.4
Al	5.7	6.0	6.2	6.4	6.2	6.5	6.1	6.6	6.7	6.5	6.5	6.6	6.0	6.2	5.7
Si	39.1	42.4	43.0	42.6	44.0	44.1	43.9	43.3	42.9	43.0	42.3	43.5	43.1	42.7	43.3
K	10.1	6.7	6.4	5.5	5.9	6.5	6.4	6.0	6.0	6.5	7.4	4.8	7.2	7.3	6.9
Ca	33.2	41.9	41.9	42.5	41.6	39.8	40.7	41.5	42.7	41.0	41.2	42.4	39.6	39.6	40.4
Fe	1.6	0.9	0.5	0.8	0.6	0.4	0.6	0.5	0.3	0.6	0.5	0.5	0.6	0.3	0.8
Si/Ca	1.18	1.01	1.03	1.00	1.06	1.11	1.08	1.04	1.00	1.05	1.03	1.03	1.09	1.08	1.07
Al/Ca	0.17	0.14	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.15	0.16	0.14

Si/Ca and Al/Ca は、きわめて一定であり、CSH が均一のものであることがわかる。この試料中にあるものは、粒子間にあるものもほぼ同じ組成であることを示している。光学的観察とあわせた EDX 分析により、多少の無視できる損傷はあるものの、有効な結果が得られることがわかった。

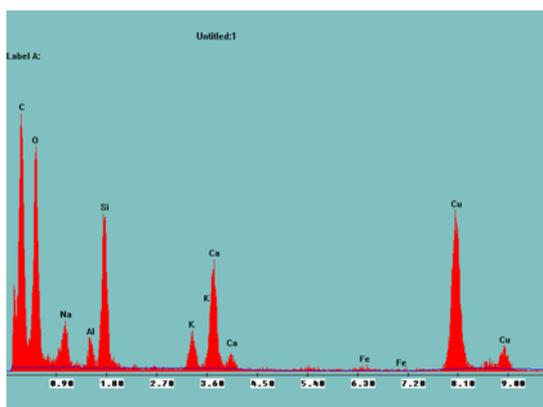


図 5.10 EDX 分析結果 (AW1b、EDX #22)

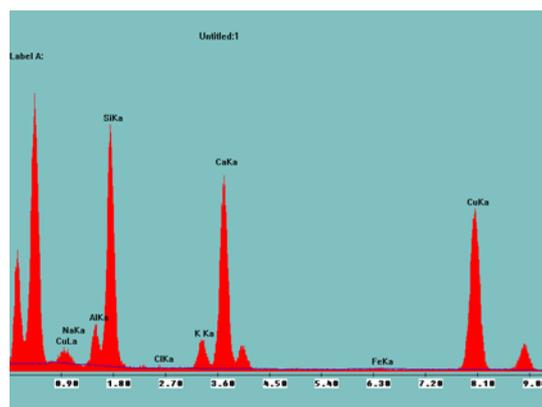


図 5.11 EDX 分析結果 (AW1b、EDX #32)

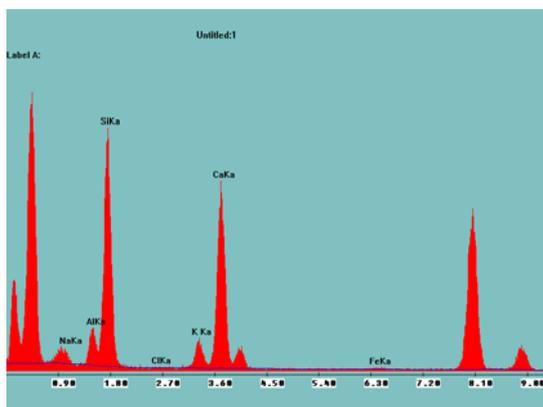


図 5.12 EDX 分析結果 (AW1b、EDX #36)

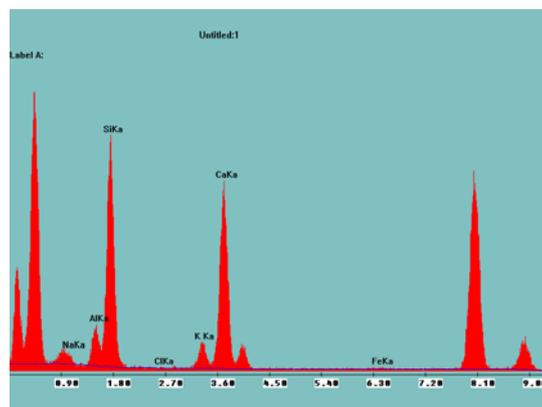


図 5.13 EDX 分析結果 (AW1b、EDX #37)

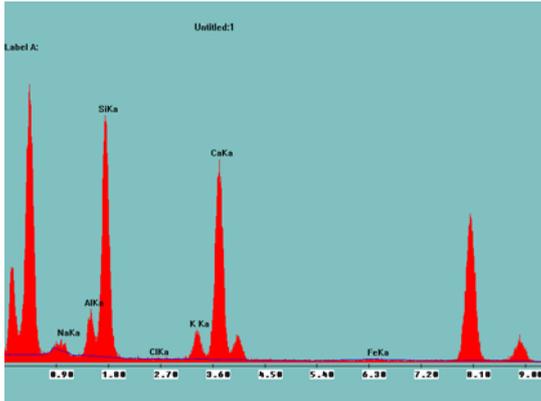


圖 5.14 EDX 分析結果 (AW1b、EDX #38)

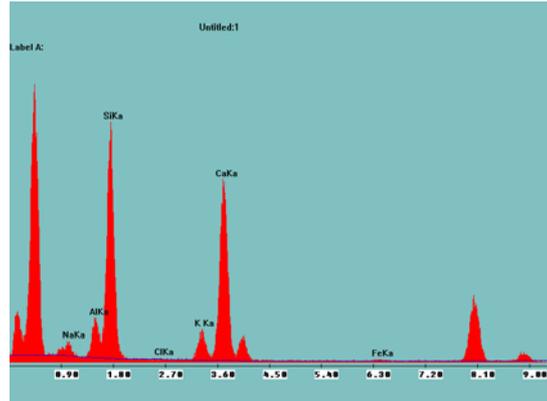


圖 5.15 EDX 分析結果 (AW1b、EDX #39)

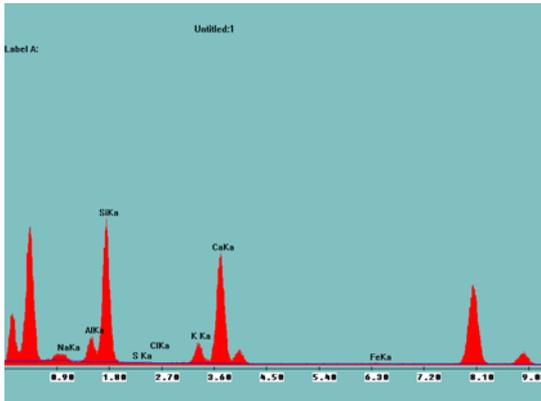


圖 5.16 EDX 分析結果 (AW1b、EDX #40)

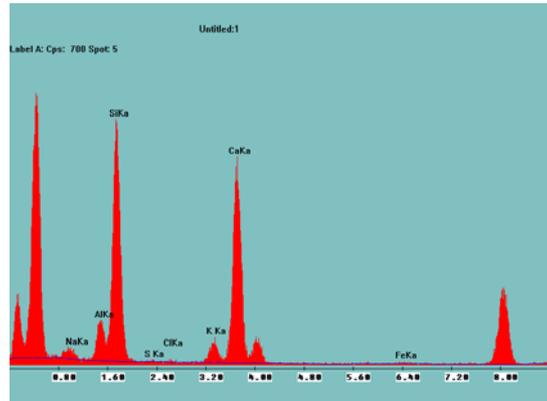


圖 5.17 EDX 分析結果 (AW1b、EDX #41)

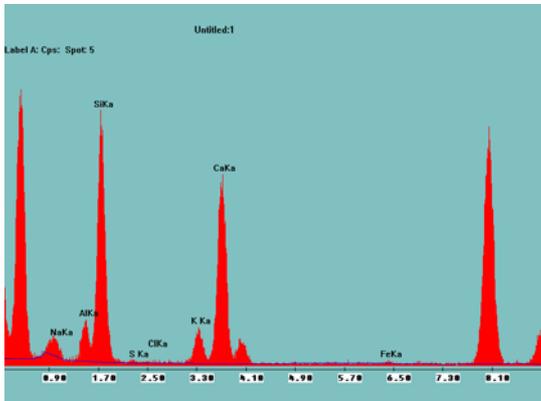


圖 5.18 EDX 分析結果 (AW1b、EDX #42)

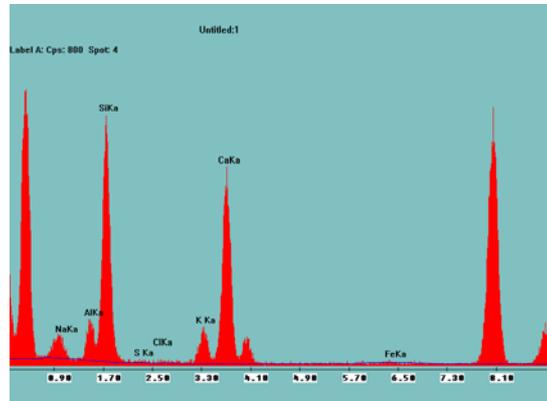


圖 5.19 EDX 分析結果 (AW1b、EDX #43)

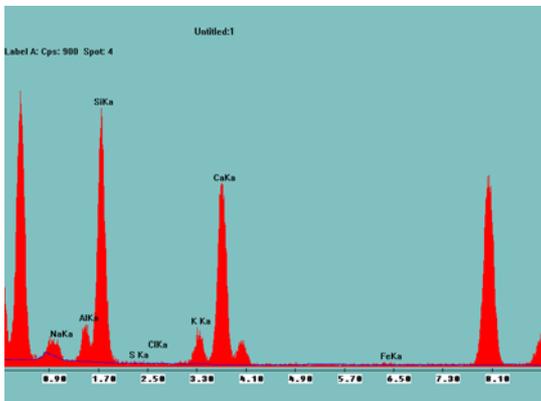


圖 5.20 EDX 分析結果 (AW1b、EDX #44)

5.7.3 結 論

TEM 分析および ATEM - EDX 分析ともに成功した。アルコールにより分散させる方法が、FIB でイオン粉碎切断する方法より優れており、特に ATEM 分析に適当な方法であることがわかった。本実験で生成した CSH はほとんど薄い薄片状の帯状の非常に薄い 1 つの結晶であることがわかった。この CSH は電子回折パターンを得ることによって示されたようにほとんど結晶質である。

粒子間および粒子内の CSH の化学的な違いは非常に小さく、Ca/Si and Ca/Al の違いは驚くべきほど小さい。キャリブレーションされた ATEM によって定量的な組成の計測が可能になり、電子ビームの元でいわゆる結晶の大きさや安定性なども分析できる。

おわりに

本研究は、高アルカリ溶液によりベントナイトや岩石がどのように変化し、その結果透水性にいかなる影響を与えるかを調査したものである。

本研究で得られた成果を要約すると以下のとおりである。

硝酸塩共存下におけるベントナイトの変質二次鉱物の同定に関して、

AWN によるモンモリロナイトの溶解と CSH()および CAH の生成が確認された。

また、NaNO₃ の析出の増加が認められた。

浸漬期間 90 日において (Na₂O · Al₂O₃ · 1.68SiO₂) が生成しはじめ、360 日でも認められた。

高アルカリと硝酸塩によるベントナイトの膨潤圧及び水理特性変化の評価に関して、

水酸化カルシウム飽和溶液と高アルカリ溶液を通水によって透水係数は大きく変化しなかった。硝酸ナトリウムアルカリ溶液を通水した試料の透水係数は大きく増加した。

高アルカリ溶液で置換処理したベントナイトの透水係数は無処理に比較して増大した。

AWN を通水することによって、その透水係数はさらに大きくなった。

高アルカリの影響による岩石モデルの評価に関して、

ガラスの溶解速度を把握する必要がある、"flow-through"試験によってデータが選られる。

二次鉱物の組成についての情報が必要であり、ATEM によって定性的な情報が得られる。

参考文献

- 1) 入矢桂史郎，他：“高アルカリと硝酸塩の影響を受けたベントナイトおよび岩石の水理特性評価”，核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書，JNC TJ 8400 2002-044 (2002)
- 2) 久保博，他：“ベントナイト系緩衝材のコンクリート間隙水による長期変質の基礎研究”，土と基礎，Vol.46，No.10，pp.31～34 (1998)
- 3) 核燃料サイクル開発機構：“わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第2次取りまとめ - ”，第2ドラフト，分冊2，JNC TN 1400 99-008 (1999)，
- 4) 入矢桂史郎，他：“セメントを起源とする処分環境の変遷に関する研究”，核燃料サイクル開発機構 委託内容報告書，JNC TJ8400 2001-034 (2001)
- 5) Huertas, F.J. et al.: “Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions”, Applied Geochemistry Vol.16, pp.397～407(2001)
- 6) Knauss, K.G. and Wolery, T.J.: “The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 25 and 70 °C”, Geochimica et Cosmochimica Acta Vol.52, pp.43～53 (1988)
- 7) Rose, N.M.: “Dissolution rates of prehnite, epidote, and albite”, Geochimica et Cosmochimica Acta Vol.55, pp.3273～3286(1991)
- 8) Savage, D. et al.: “Rate and mechanism of the reaction of silicates with cement pore fluids”, Applied Clay Science Vol.7, pp.33～45(1992)
- 9) Savage, D. et al.: “The reaction kinetics of laumontite under hydrothermal conditions”, European Journal of Mineralogy Vol.5, p.523～535(1993)
- 10) Savage, D. et al.: “Analcime reactions at 25-90 °C in hyperalkaline fluids”, Mineralogical Magazine Vol.65, pp.571～587(2001)
- 11) Walther, J.V.: “Relation between rates of aluminosilicate mineral dissolution, pH, temperature, and surface charge”, American Journal of Science Vol.296, pp.693～728(1996)
- 12) Wolery, T.J.: “EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0)”, Livermore, California, USA, Lawrence Livermore National Laboratory, pp.246(1992)
- 13) Wolery, T.J., and Daveler, S.A.: “EQ6, a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0)”, Livermore, Californai, USA, Lawrence Livermore National Laboratory, pp.338(1992)

- 14) Bateman, K. et al.: " Experimental simulation of the alkaline disturbed zone around a cementitious nuclear waste repository: numerical modelling and column experiments " ,Chemical containment of wastes in the geosphere conference, September 1996, British Geological Survey, Nottingham, UK(1996)
- 15) Bateman, K. et al.: " Numerical modelling and column experiments to simulate the alkaline disturbed zone around a cementitious radioactive waste repository", Materials Research Society Symposium: Proceedings, Vol.506, pp.605 ~ 611(1998)
- 16) Braney, M C, et al.: " A study of the effects of an alkaline plume from a cementitious repository on geological materials", Journal of Contaminant Hydrology, Vol.13, pp.379 ~ 402(1993)
- 17) Diamond, S.: " C/S mole ratio of C-S-H gel in a mature C₃S paste as determined by EDXA " , Cement and Concrete Research, Vol.6, pp.413 ~ 416(1976)
- 18) Gard, J A, et al.: G: " Analytical electron microscopy of cement pastes: I, Tricalcium silicate pastes", Journal of the American Ceramic Society, Vol.63, pp.336 ~ 337(1980)
- 19) Goto, S, et al.: " Composition and morphology of hydrated tricalcium silicate", Journal of the American Ceramic Society, Vol.59, pp.281 ~ 284,(1976)
- 20) Groves, G W. " TEM studies of cement hydration", Materials Research Society Symposium: Proceedings, Vpl85, pp.3 ~ 12(1987)
- 21) Groves, G W, et al.: "Transmission electron microscopy and microanalytical studies of ion-beam-thinned sections of tricalcium silicate paste", Journal of the American Ceramic Society, Vol 69, No.4, pp.353 ~ 356(1986)
- 22) Grudemo, Å.: " The microstructure of hardened cement paste", 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington DC, US Dept of Commerce(1962)
- 23) Harrisson, A M, et al.: " X-ray microanalysis of microporous materials", Journal of Materials Science Letters Vol.6, No.11, pp.1339 ~ 1340(1987)
- 24) Hodgkinson, E S.: "The mineralogy and geochemistry of cement/rock interactions", Unpublished PhD thesis, University of Manchester(1998)
- 25) Hodgkinson, E S and Hughes, C R.: " The mineralogy and geochemistry of cement/rock reactions: high-resolution studies of experimental and analogue materials", In: R Metcalfe and C A Rochelle (eds.) Chemical

- Containment of Waste in the Geosphere ,London: Geological Society Special Publication, Vol.157, p.195 ~ 211(1999)
- 26)Hughes, C R.: “ The composition and origin of layer silicates in iron-formations and ironstones: a preliminary analytical transmission electron microscopy study”, Unpublished PhD thesis, University of Sheffield(1987)
- 27)Hughes, C R, et al.: “ Selected applications of analytical electron microscopy in clay mineralogy”, In: I D R Mackinnon & F A MuMPTON (ed.), CMS Workshop Lectures, Vol. 2, Electron-optical methods in clay science. Evergreen, Colorado: The Clay Minerals Society(1990)
- 28)Hughes, C R, and Isaac, K P.:“ An experimental evaluation of the formation damage potential of cement filtrates and leachates”,Society of Petroleum Engineers SPE 30087, p.87 ~ 99(1995)Jenniogs, H M, et al.: “ Morphological development of hydrating tricalcium silicate as examined by electron microscopy techniques ” , Journal of the American Ceramic Society Vol.64, No.10, p.567 ~ 572(1981)
- 30)Kjellsen, K O and Atlassi, E H.:“ X-ray microanalysis of hydrated cement: is the analysis total related to porosity?”, Cement and Concrete ResearchVol.28, No.2, p.161 ~ 165(1998)
- 31)Lachowski, E E,et al. :“ Analytical electron microscopy of cement pastes: II, Pastes of Portland Cements and clinkers”, Journal of the American Ceramic Society Vol.63 No.7, p.447 ~ 452(1980)
- 32)Lachowski, E E, et al.: “ Analytical electron microscopy of cement pastes: III, Pastes hydrated for long times”, Journal of the American Ceramic Society, Vol.64, No.6, p.319 ~ 321(1981)
- 33)Leppard, G G.: “ Evaluation of electron microscope techniques for the description of aquatic colloids”, In: J Buffle and H P van Leeuwen (eds.), Environmental Particles, Vol.1, Environmental analytical and physical chemistry series, Michigan: Lewis(1992)
- 34)Long, J V P.:“ Microanalysis from 1950 to the 1990s”, In: P J POTTS, J F W BOWLES, S J B REED and M R CAVE (ed.), Microprobe techniques in the earth sciences. London: Chapman and Hall. Vol.6, p.1–48(1995)
- 35)Lorimer, G W and Cliff, G.: “ Quantitative X-ray microanalysis of thin sections”, Proceedings of the 25th Scottish School in Physics, University of Edinburgh(1984)

- 36) McGill, R J and Hubbard, F H.: " Thin film k value calibration for low atomic number elements using silicate mineral standards", In: G W Lorimer, M H Jacobs and P Doig (eds.), Quantitative microanalysis with high spatial resolution, The Metals Society, p.30 ~ 35(1981)
- 37) Mohan, K and Taylor, H F W.: " Analytical electron microscopy of cement pastes: IV, dicalcium silicate pastes", Journal of the American Ceramic Society Vol.64, p.717 ~ 719.(1981)
- 38) Peacor, D R.: " Analytical Electron Microscopy: X-Ray Analysis", In: P R BUSECK (ed.), Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy: Mineralogical Society of America. Vol.27: p.113 ~140(1992)
- 39) Rayment, D L and Majumdar, A J.: " The composition of the C-S-H phases in Portland Cement pastes", Cement and Concrete Research Vol.12, p.753 ~ 764(1982)
- 40) Richardson, I G and Groves, G W.: " Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes", Journal of Materials Science Vol.28, p.265 ~ 277(1993)
- 41) Rochelle, C A, et al.: " Reactions of cement pore fluids with rock: implications for the migration of radionuclides", In: Y K KHARAKA and A S MAEST (ed.), Water-Rock Interaction. Rotterdam: Balkema. Vol.1, p.423 ~ 426(1992)
- 42) Savage, D, et al. : "Rate and mechanism of the reaction of silicates with cement pore fluids" , Applied Clay Science Vol.7, p.33 ~ 45(1992)
- 43) Savage, D. et al.: " Analcime reactions at 25-90 °C in hyperalkaline fluids", Mineralogical Magazine, Vol.65, No5, p.571 ~ 588(2001)
- 44) Scrivener, K L and Pratt, P L.: " Characterisation of Portland cement hydration by electron optical techniques", Materials Research Society Symposium: Proceedings Vol.31, p.351 ~ 356(1984)
- 45) Stucke, M S and Majumdar, A J.: " The morphology and composition of an immature C₃S paste", Cement and Concrete Research Vol.7, p.711 ~ 718(1977)
- 46) Taylor, H F W and Newbury, D E. : " Calcium hydroxide distribution and calcium silicate hydrate composition in tricalcium silicate and-dicalcium silicate pastes", Cement and Concrete Research, Vol 14, No.1, p.93(1984)

- 47) Van Aardt, J H P and Visser, S.: " Calcium hydroxide attack on feldspars and clays: possible relevance to cement-aggregate reactions", Cement and Concrete Research Vol.7, p.643 ~ 648(1977)
- 48) Van Aardt, J H P and Visser, S.: " Formation of hydrogarnets: calcium hydroxide attack on clays and feldspars", Cement and Concrete Research, Vol.7, p.39 ~ 44(1977b)
- 49) Velde, B.: " Introduction to clay minerals", London, Chapman and Hall(1992)
- 50) Viehland, D, LI, J, et al.: " Mesostructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels in Portland Cement Paste: short range ordering, nanocrystallinity, and local compositional order", Journal of the American Ceramic Society, Vol.79, No.7, p.1731 ~ 1744(1996)