

JNC TJ8400 2005-002

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)

2004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
電話：029-282-1122(代表)
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

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)
2004

2004年2月

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* 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、圧密試験と透水試験に基づく研究を行った。また、これまでの実験結果を基にモデル化の研究を行った。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圧密試験による透水係数の評価に関して、交換性陽イオン置換処理を実施した3種類のベントナイトに各々ケイ砂30wt%混合した試料を用いて、段階載荷の圧密試験を行った結果、無処理のベントナイトに比べ40~200倍程度透水係数が大きいことが認められた。

高アルカリと硝酸塩によるベントナイトの水理特性変化の評価に関して、アルカリ溶液の通水では、蒸留水と比較して透水係数の変化は認められなかった。硝酸塩を含む溶液により通水すると透水係数は大きくなり、硝酸塩のイオン強度が強い程、透水係数は大きくなった。

高アルカリの影響によるベントナイトと岩石モデルの評価に関して、凝灰岩のカラム試験とバッチ試験をシミュレートし実験結果とフィッティングすることにより、短期試験の結果を統合的に説明するとともに、凝灰岩の溶解速度定数および二次鉱物沈殿の影響を評価した。また、ベントナイトの溶解に関する2つの速度論モデルのオプションを用い、バッチ試験とカラム試験をシミュレートすることにより、それぞれのモデルの妥当性を評価した。

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

February, 2004

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

(Document Prepared by Other Organization, Based on the Trust Contract)

K.IRIYA* 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 changes ground water chemistry to high ion strength. Consolidation test and permeability test are carried out in order to assess quantitatively permeability of bentonite altered by hyper alkaline and nitrate. Modeling is progressed based on experimental results. The following results are obtained.

- 1) Consolidation test was carried out in 3 types of bentonite and 30% sand mixture in which kation exchanged with nitrate. It is noted that permeability of bentonite increased at from 40 to 200 times by kation exchange.
- 2) Permeability of hyper alkaline solution is almost same to water. Permeability of hyper alkaline solution with nitrates increased corresponding to rising ion strength.
- 3) The results of batch of column test were simulated. The model can explain clearly the results in short period. This can estimate leaching ratio and secondary minerals. The model can simulate the experimental results by two types of velocity theory on altering bentonite.

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

JNC Liaison : Materials Research Group

Waste Isolation Research Division of Tokai works

* OBAYASHI CO.

目 次

はじめに.....	1
1. ベントナイト圧密試験による透水係数の評価	2
1.1 概要.....	2
1.2 ベントナイトの交換性陽イオンの置換処理	2
1.2.1 使用材料.....	2
1.2.2 置換処理ケース	2
1.2.3 分析装置と分析条件.....	3
1.2.4 交換性陽イオン置換処理.....	4
1.2.5 分析結果.....	7
1.3 圧密試験方法	14
1.3.1 混合試料の準備	14
1.3.2 供試体の作製.....	14
1.3.3 圧密試験装置.....	15
1.3.4 供試体の飽和膨潤	17
1.3.5 供試体の圧密試験	17
1.3.6 試験ケースと繰り返し数.....	18
1.3.7 圧密試験から透水係数の算出	18
1.4 圧密試験結果	19
1.4.1 供試体の作製（圧縮成形）	19
1.4.2 膨潤応力.....	24
1.4.3 圧密沈下量の経時変化	28
1.4.4 $e - \log p$ 関係（間隙比と圧密応力の関係）	30
1.4.5 透水係数.....	35
1.5 まとめ.....	43
2. 硝酸塩の影響を受けたベントナイトの水理特性変化の評価.....	44
2.1 使用材料	44

2.2 試験ケース.....	44
2.3 分析装置と分析条件	45
2.4 通水試験	46
2.4.1 試験フロー	46
2.4.2 通水液の作製.....	47
2.4.3 試料準備.....	49
2.4.4 通水試験.....	50
2.5 試験結果	52
2.5.1 透水係数.....	52
2.5.2 X線回折.....	60
2.5.3 SEM観察	70
2.5.4 熱分析	78
2.5.5 メチレンブルー吸着量	83
2.5.6 浸出陽イオン.....	85
2.5.7 液相分析.....	90
2.6 透水性評価.....	94
2.7 まとめ.....	105
3. バッチ試験およびカラム通水変質試験のモデル化.....	107
3.1 バッチ変質試験のモデル化.....	107
3.1.1 ベントナイトのバッチ変質試験.....	107
3.1.2 凝灰岩のバッチ変質試験.....	121
3.2 カラム通水試験のモデル化.....	131
3.2.1 ベントナイトのカラム試験.....	131
3.2.2 凝灰岩のフロースルー試験.....	147
3.2.3 凝灰岩の通水試験	156
3.3 凝灰岩の初期状態の分析	168
3.3.1 概 要	168
3.3.2 凝灰岩初期状態に関する既往の分析結果	169
3.3.3 初期状態の分析	170

3.4 カラム通水試験後の固相の分析	174
3.4.1 分析方法および評価方法.....	174
3.4.2 考 察	180
4. モデル化に向けた課題の整理.....	181
4.1 ベントナイトのモデル化における課題.....	181
4.2 凝灰岩のモデル化における課題	181
おわりに.....	182
参考文献.....	183

目 次

図 1.2-1	交換性陽イオン置換処理フロー	4
図 1.2-2	陽イオン置換処理した試料のDTA曲線	10
図 1.3-1	圧密試験装置の概要	16
図 1.4-1	乾燥密度と間隙比の関係	22
図 1.4-2	圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(DW)	23
図 1.4-3	圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(AW)	23
図 1.4-4	圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(CW)	23
図 1.4-5	圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(AWN)	23
図 1.4-6	乾燥密度と平衡膨潤圧	25
図 1.4-7	膨潤圧力の経時変化(DW)	26
図 1.4-8	膨潤圧力の経時変化(CW)	26
図 1.4-9	膨潤圧力の経時変化(AW)	27
図 1.4-10	膨潤圧力の経時変化(AWN)	27
図 1.4-11	圧密試験結果(載荷時間と圧縮量の関係)	29
図 1.4-12	DW試料の $e - \log p$ 関係	30
図 1.4-13	$e - \log p$ 関係	31
図 1.4-14	$\rho_d - \log p$ 関係	33
図 1.4-15	圧縮指数	34
図 1.4-16	膨潤指数	34
図 1.4-17	圧密降伏応力と平衡膨潤圧	34
図 1.4-18	沈下量 d と \sqrt{t} の関係(DW)	36
図 1.4-19	沈下量 d と \sqrt{t} の関係(CW)	37
図 1.4-20	沈下量 d と \sqrt{t} の関係(AW)	38
図 1.4-21	沈下量 d と \sqrt{t} の関係(AWN)	39
図 1.4-22	乾燥密度と透水係数の関係(DW)	40
図 1.4-23	乾燥密度と透水係数の関係(CW)	40
図 1.4-24	乾燥密度と透水係数の関係(AW)	40

図 1.4-25	乾燥密度と透水係数の関係(AWN).....	41
図 1.4-26	透水係数のまとめ	42
図 2.4-1	通水試験フロー	46
図 2.4-2	通水試験用カラム	49
図 2.4-3	通水試験のシステム概要	50
図 2.5-1	透水係数および圧力の変化 (通水液: CW)	54
図 2.5-2	積算注水量と透過液pHの変化 (通水液: CW)	54
図 2.5-3	透水係数および圧力の変化 (通水液: AW)	55
図 2.5-4	積算注水量と透過液pHの変化 (通水液: AW)	55
図 2.5-5	透水係数および圧力の変化 (通水液: DW N - H)	56
図 2.5-6	積算注水量と透過液pHの変化 (通水液: DW N - H)	56
図 2.5-7	透水係数および圧力の変化 (通水液: DW N - L)	57
図 2.5-8	積算注水量と透過液pHの変化 (通水液: DW N - L)	57
図 2.5-9	透水係数および圧力の変化 (通水液: N - H)	58
図 2.5-10	積算注水量と透過液pHの変化 (通水液: N - H)	58
図 2.5-11	透水係数および圧力の変化 (通水液: N - L)	59
図 2.5-12	積算注水量と透過液pHの変化 (通水液: N - L)	59
図 2.5-13	X線回折チャート: クニゲルV 1 (通水前)	63
図 2.5-14	X線回折チャート: 通水液 CW (流入側 3mm厚)	64
図 2.5-15	X線回折チャート: 通水液 CW (中央 3mm厚)	64
図 2.5-16	X線回折チャート: 通水液 CW (流出側 3mm厚)	64
図 2.5-17	X線回折チャート: 通水液 AW (流入側 3mm厚)	65
図 2.5-18	X線回折チャート: 通水液 AW (中央 3mm厚)	65
図 2.5-19	X線回折チャート: 通水液 AW (流出側 3mm厚)	65
図 2.5-20	X線回折チャート: 通水液DW N-H (流入側 5mm厚)	66
図 2.5-21	X線回折チャート: 通水液DW N-H (流出側 5mm厚)	66
図 2.5-22	X線回折チャート: 通水液DW N-L (流入側 5mm厚)	67
図 2.5-23	X線回折チャート: 通水液DW N-L (流出側 5mm厚)	67
図 2.5-24	X線回折チャート: 通水液N - H (流入側 5mm厚)	68

図 2.5-25	X線回折チャート：通水液N-H（流出側 5mm厚）	68
図 2.5-26	X線回折チャート：通水液N-L（流入側 5mm厚）	69
図 2.5-27	X線回折チャート：通水液N-L（流出側 5mm厚）	69
図 2.5-28	DTA曲線（CW通水後および通水前のクニゲルV1）	79
図 2.5-29	DTA曲線（AW通水後および通水前のクニゲルV1）	79
図 2.5-30	DTA曲線（DW N-H通水後および通水前のクニゲルV1）	80
図 2.5-31	DTA曲線（DW N-L通水後および通水前のクニゲルV1）	80
図 2.5-32	DTA曲線（N-H通水後および通水前のクニゲルV1）	81
図 2.5-33	DTA曲線（N-L通水後および通水前のクニゲルV1）	81
図 2.5-34	浸出イオンの抽出方法のフロー	86
図 2.6-1	圧密試験および通水試験で得られた透水係数の比較	97
図 2.6-2	透水係数測定結果（通液の種類）	98
図 2.6-3	透水係数測定結果（硝酸ナトリウム溶液）	99
図 2.6-4	CW通水によるベントナイトの浸出陽イオン量の変化	101
図 2.6-5	AW通水によるベントナイトの浸出陽イオン量の変化	101
図 2.6-6	イオン強度と透水係数の関係	102
図 2.6-7	通水液の陽イオン電荷濃度と透水係数の関係	103
図 2.6-8	透過液の陽イオン電荷濃度と透水係数の関係	104
図 3.1-1	解析モデルの概念図	110
図 3.1-2	ケース 1、2、3 の液相のpH変化	112
図 3.1-3	ケース 1、2、3 の液相中のCa濃度変化	112
図 3.1-4	ケース 1、2、3 の液相中のNa濃度変化	113
図 3.1-5	ケース 1、2、3 の液相中のK濃度変化	113
図 3.1-6	ケース 1、2、3 の液相中のMg濃度変化	114
図 3.1-7	ケース 1、2、3 の液相中のSi濃度変化	114
図 3.1-8	ケース 1、2、3 の液相中のAl濃度変化	115
図 3.1-9	ケース 4、5、6 の液相中のpHの変化	115
図 3.1-10	ケース 4、5、6 の液相中のCa濃度変化	116
図 3.1-11	ケース 4、5、6 の液相中のNa濃度変化	116

図 3.1-12 ケース 4、5、6 の液相中のK濃度変化	117
図 3.1-13 ケース 4、5、6 の液相中のMg濃度変化	117
図 3.1-14 ケース 4、5、6 の液相中のSi濃度変化	118
図 3.1-15 ケース 4、5、6 の液相中のAl濃度変化	118
図 3.1-16 液相のpHの経時変化	125
図 3.1-17 液相中のNa濃度の経時変化	125
図 3.1-18 液相中のK濃度の経時変化	126
図 3.1-19 液相中のCaの経時変化	126
図 3.1-20 液相中のSi濃度の経時変化	127
図 3.1-21 液相中のAl濃度の経時変化	127
図 3.1-22 鉱物量の時間変化	128
図 3.2-1 カラム試験解析モデルの概念図	131
図 3.2-2 Ca-Montmorillonite濃度分布の時間変化(DW)	133
図 3.2-3 Na-Montmorilloniteの時間変化(DW)	133
図 3.2-4 総Montmorillonite濃度の時間変化(DW)	134
図 3.2-5 Calcite濃度の時間変化(DW)	134
図 3.2-6 Chalcedony濃度の時間変化(DW)	135
図 3.2-7 Tobermorite濃度の時間変化(DW)	135
図 3.2-8 pHの時間変化(DW)	136
図 3.2-9 空隙率の時間変化(DW)	136
図 3.2-10 Ca-Montmorilloniteの濃度変化(AW)	137
図 3.2-11 Na-Montmorilloniteの濃度変化(AW)	137
図 3.2-12 総Montmorillonite濃度の時間変化(AW)	138
図 3.2-13 Calcite濃度の時間変化(AW)	138
図 3.2-14 Chalcedony濃度の時間変化(AW)	139
図 3.2-15 Tobermorite濃度の時間変化(AW)	139
図 3.2-16 pHの時間変化(AW)	140
図 3.2-17 空隙率の時間変化(AW)	140
図 3.2-18 Ca-Montmorillonite濃度分布の時間変化(AWN)	141
図 3.2-19 Na-Montmorilloniteの時間変化(AWN)	141

図 3.2-20	総Montmorillonite濃度の時間変化(AWN).....	142
図 3.2-21	Calcite濃度の時間変化(AWN).....	142
図 3.2-22	Chalcedony濃度の時間変化(AWN).....	143
図 3.2-23	Tobermorite濃度の時間変化(AWN).....	143
図 3.2-24	pHの時間変化(AWN).....	144
図 3.2-25	空隙率の時間変化(AWN).....	144
図 3.2-26	液相化学種濃度の分布とイオン積の分布.....	146
図 3.2-27	凝灰岩フロースルー試験の解析モデル概念図.....	147
図 3.2-28	鉍物の濃度分布(DW).....	149
図 3.2-29	空隙率の分布(DW).....	150
図 3.2-30	pHの分布(DW).....	150
図 3.2-31	鉍物の濃度分布(AW).....	151
図 3.2-32	空隙率の分布(AW).....	152
図 3.2-33	pHの分布(AW).....	152
図 3.2-34	鉍物の濃度分布(AWN).....	153
図 3.2-35	空隙率の分布(AWN).....	154
図 3.2-36	pHの分布(AWN).....	154
図 3.2-37	凝灰岩通水試験の解析モデル概念図.....	156
図 3.2-38	鉍物濃度の分布(DW).....	158
図 3.2-39	pHの分布(DW).....	159
図 3.2-40	空隙率の分布(DW).....	159
図 3.2-41	総鉍物量の時間変化(DW).....	160
図 3.2-42	流出液のpHの時間変化(DW).....	160
図 3.2-43	鉍物濃度の分布(AW).....	161
図 3.2-44	pHの分布(AW).....	162
図 3.2-45	空隙率の分布(AW).....	162
図 3.2-46	総鉍物量の時間変化(AW).....	163
図 3.2-47	流出液のpHの時間変化(AW).....	163
図 3.2-48	鉍物濃度の分布(AWN).....	164
図 3.2-49	pHの分布(AWN).....	165

図 3.2-50	空隙率の分布(AWN)	165
図 3.2-51	総鋳物量の時間変化(AWN)	166
図 3.2-52	流出液のpHの時間変化(AWN)	166
図 3.3-1	凝灰岩のX線回析パターン(Otuff)	171
図 3.3-2	凝灰岩のX線回析パターン(tuff)	171
図 3.3-3	凝灰岩のX線回析パターン(ftuff)	172
図 3.3-4	凝灰岩のX線回析パターン(ftuff336)	172
図 3.4-1	ゼオライトの分布(pH9=OH)	175
図 3.4-2	ゼオライトの分布(pH9=NaOH)	176
図 3.4-3	ゼオライトの分布(pH10.5=KOH)	176
図 3.4-4	ゼオライトの分布(pH10.5=NaOH)	177
図 3.4-5	ゼオライトの分布(pH11.5=KOH)	177
図 3.4-6	ゼオライトの分布(pH11.5=NaOH)	178
図 3.4-7	ゼオライトの分布(pH12.5=KOH)	178
図 3.4-8	ゼオライトの分布(pH12.5=NaOH)	179
図 3.4-9	ゼオライトの分布(pH13.5=KOH)	179
図 3.4-10	ゼオライトの分布(pH13.5=NaOH)	180

表 目 次

表 1.2-1	使用材料と薬品の一覧.....	2
表 1.2-2	陽イオン置換処理に使用する溶液.....	2
表 1.2-3	分析装置と条件.....	3
表 1.2-4	置換処理溶液の濃度.....	5
表 1.2-5	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.....	7
表 1.2-6	温度範囲ごとの重量減少率（110 乾燥質量*に対する比率）.....	10
表 1.2-7	陽イオン交換容量測定結果.....	11
表 1.2-8	浸出陽イオン測定結果.....	13
表 1.2-9	メチレンブルー吸着量試験の結果.....	14
表 1.3-1	圧密試験のケースと繰り返し数.....	18
表 1.4-1	試料の初期含水比.....	19
表 1.4-2	各試料の平衡膨潤圧力.....	25
表 1.4-3	圧密荷重.....	28
表 1.4-4	圧縮指数Cc.....	34
表 1.4-5	膨潤指数 Cs.....	34
表 1.4-6	圧密降伏応力 Pc.....	34
表 1.4-7	乾燥密度 $d=1.6\text{g/cm}^3$ における透水係数一覧.....	42
表 2.1-1	使用材料.....	44
表 2.2-1	通水試験の試験ケース.....	44
表 2.3-1	分析装置と条件.....	45
表 2.4-1	通水液のpHと化学組成.....	48
表 2.4-2	注水圧力.....	51
表 2.4-3	必要通水量.....	51
表 2.5-1	通水試験前後のベントナイトのX線回折データ.....	62
表 2.5-2	蛍光X線回折による化学組成（%）.....	63
表 2.5-3	温度範囲ごとの重量減少率.....	82

表 2.5-4	メチレンブルー吸着量測定結果	84
表 2.5-5	酢酸アンモニウム抽出による浸出陽イオン量	87
表 2.5-6	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量	88
表 2.5-7	浸出陽イオンのイオン組成比	89
表 2.5-8	通水液および透過液のpHと化学組成	91
表 2.5-9	ベントナイト固相の分析結果のまとめ	92
表 2.5-10	ベントナイト固相および透過液の分析結果のまとめ	93
表 2.6-1	圧密試験による透水係数算定結果（本試験）	94
表 2.6-2	通水試験結果（本試験）	94
表 2.6-3	通水試験結果のまとめ（既往の試験 ¹⁾ ）	95
表 2.6-4	圧密試験および通水試験での試験条件	96
表 2.6-5	浸出陽イオン測定結果	100
表 2.6-6	イオン交換処理したベントナイトを用いた混合試料の透水係数	104
表 3.1-1	ベントナイトの初期鉱物組成	108
表 3.1-2	初期鉱物の反応式および熱力学定数	108
表 3.1-3	二次鉱物の反応式および熱力学定数	108
表 3.1-4	鉱物の表面積	109
表 3.1-5	液相中の化学種の濃度	109
表 3.1-6	液相化学種の反応式および平衡定数	110
表 3.1-7	解析ケースの設定	111
表 3.1-8	凝灰岩の鉱物の初期濃度	121
表 3.1-9	凝灰岩の初期鉱物の反応式および平衡定数	122
表 3.1-10	二次鉱物の反応式および平衡定数	122
表 3.1-11	鉱物の反応速度定数（溶解時 / 沈殿時）	123
表 3.1-12	液相中の化学種の濃度	124
表 3.2-1	解析ケースの設定	131
表 3.3-1	凝灰岩の化学組成	169
表 3.3-2	分析をおこなった凝灰岩の状態	170
表 3.4-1	カラム通水試験ケース	174

写 真 目 次

写真 1.2-1	未処理試料のSEM写真（クニゲルV1 未処理）	8
写真 1.2-2	陽イオン置換処理試料のSEM写真（処理液：CW）	8
写真 1.2-3	陽イオン置換処理試料のSEM写真（処理液：AW）	9
写真 1.2-4	陽イオン置換処理試料のSEM写真（処理液：AWN）	9
写真 1.3-1	膨潤中の供試体(8連)	15
写真 1.4-1	圧密試料用圧縮成形治具	20
写真 1.4-2	圧密リングへの試料の投入	20
写真 1.4-3	試料投入後の上部載荷板の設置	20
写真 1.4-4	上部載荷板の設置状況	21
写真 1.4-5	圧縮成形後の試料	21
写真 1.4-6	圧縮試験機への設置	21
写真 1.4-7	圧縮試験状況	22
写真 1.4-8	圧縮成形後の供試体と圧密リング	22
写真 1.4-9	膨潤中の供試体	24
写真 2.4-1	通水試験状況	50
写真 2.5-1	N - H試験体表面	63
写真 2.5-2	N - H試験体断面	63
写真 2.5-3	クニゲルV1（通水前）	71
写真 2.5-4	通水液CW（流入側 3mm厚）	72
写真 2.5-5	通水液CW（中央 3mm厚）	72
写真 2.5-6	通水液CW（流出側 3mm厚）	72
写真 2.5-7	通水液AW（流入側 3mm厚）	73
写真 2.5-8	通水液AW（中央 3mm厚）	73
写真 2.5-9	通水液AW（流出側 3mm厚）	73
写真 2.5-10	通水液DW N-H（流入側 5mm厚）	74

写真 2.5-11	通水液DW N-H (流出側 5mm厚)	74
写真 2.5-12	通水液DW N-L (流入側 5mm厚)	75
写真 2.5-13	通水液DW N-L (流出側 5mm厚)	75
写真 2.5-14	通水液 : N-H (流入側 5mm厚)	76
写真 2.5-15	通水液 : N-H (流出側 5mm厚)	76
写真 2.5-16	通水液 : N-L (流入側 5mm厚)	77
写真 2.5-17	通水液:N-L(流出側五mm厚).....	77
写真 3.4-1	試料のサンプリング	174

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およびベントナイトを構成するケイ酸塩鉱物など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、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周辺岩盤の水理特性の評価を、定量的に把握するために実験的な研究を行った。

1. ベントナイト圧密試験による透水係数の評価

1.1 概要

圧密試験によって、ケイ砂 30wt%混合ベントナイトの透水係数を評価する。本測定では、バッチ法で各溶液を処理したベントナイトを用い、圧密試験を実施する。処理したベントナイトの分析を行い、陽イオン交換以外の鉱物組成等が変化していないことを確認する。

1.2 ベントナイトの交換性陽イオンの置換処理

1.2.1 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 1.2-1 に示す。

表 1.2-1 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	"	"

1.2.2 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 1.2-2 に示す。

表 1.2-2 陽イオン置換処理に使用する溶液

液 種	内 容	使用薬剤
CW	水酸化カルシウム飽和溶液	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

1.2.3 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 1.2-3 に示す。

表 1.2-3 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)マツサイエンス 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（セミ知）	
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 法）		定量下限値	NO ₃ ⁻ ：0.1 mg/L

1.2.4 交換性陽イオン置換処理

交換性陽イオン置換処理は、図 1.2-1 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。

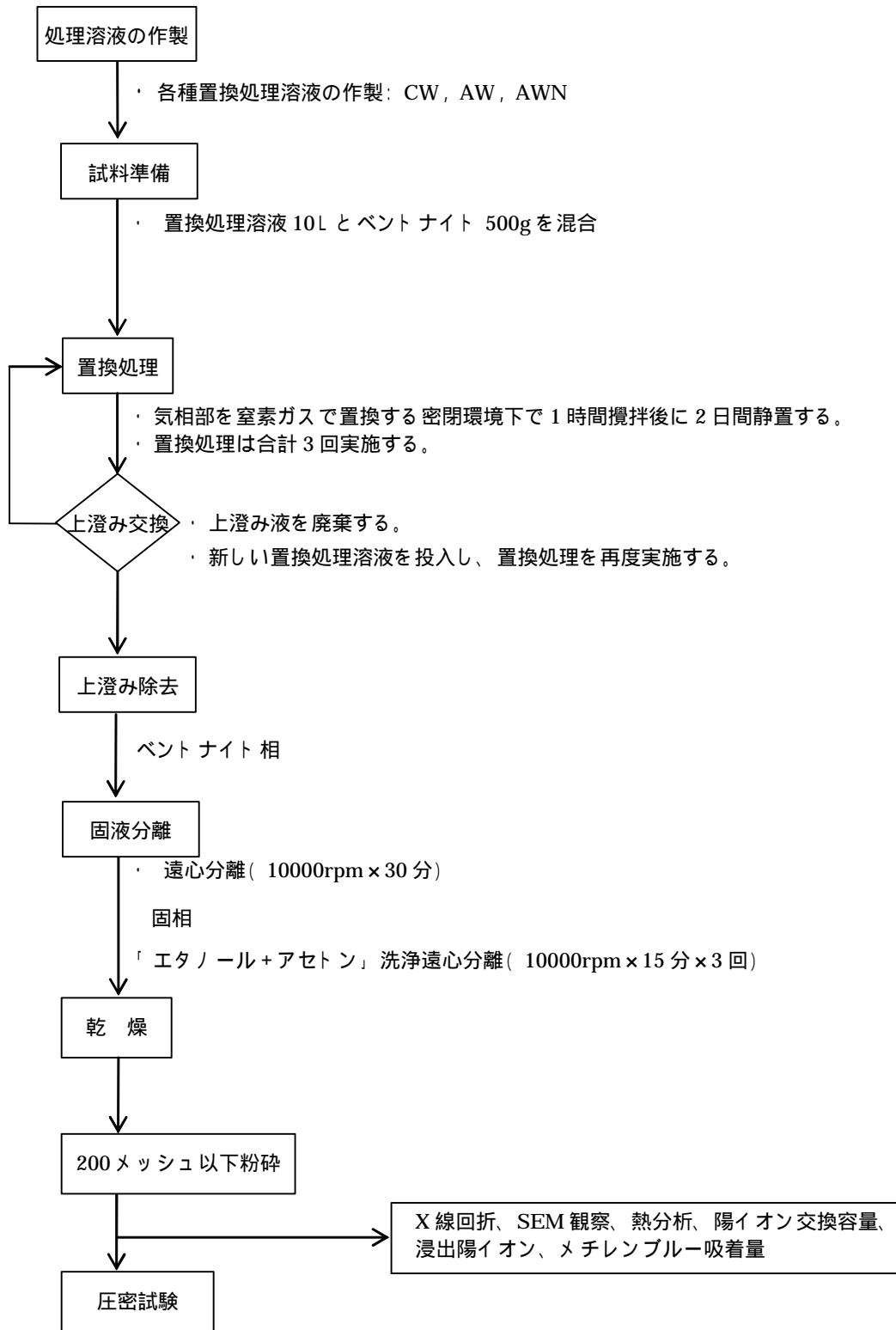


図 1.2-1 交換性陽イオン置換処理フロー

(1) 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 1.2-4 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。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。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。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 1.2-4 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 ⁻	
CW	0.2	0.06	1540	ND	ND	0.66	-	12.62
	0.01	0.002	38	ND	ND	0.02	-	
AW	2310	4550	145	ND	ND	0.96	-	13.24
	100	116	3.6	ND	ND	0.03	-	
AWN	73500	2700	130	ND	ND	1.04	167,00	12.99
	3200	69	3.2	ND	ND	0.04	2693	

ND：定量限界以下（定量下限値は表 1.3 を参照）

(2) 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、膨潤圧の測定および透水試験に使用する。

(3) 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
- ・ SEM 観察
- ・ 熱分析
- ・ 陽イオン交換容量
- ・ 浸出イオン濃度 : Na、K、Ca、Mg、NO₃⁻
- ・ メチレンブルー吸着量

1.2.5 分析結果

(1) X線回折

交換性陽イオン置換処理した試料の X 線回折による鉱物の同定結果を、表 1.2-5 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 12.6 Å から 15.4Å 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、ほぼ同様の傾向を示しているといえる。

表 1.2-5 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 3.4	F 長石 3.2	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 V1	+++ 2615 12.6 Å	++++ 11487	+	+	±	±	++
CW による 置換処理試料	++++ 5214 15.4 Å	++++ 10508	+	±	±	±	++
AW による 置換処理試料	++ 1436 12.5 Å	++++ 10549	+	±	±	±	+
AWN による 置換処理試料	++ 2089 12.4 Å	++++ 11182	+	+	±	±	+
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	+++ 4520 15.3 Å	++++ 9500	+	±	±	±	++
AW による 置換処理試料	++ 1250 12.3 Å	++++ 9860	+	±	±	-	+
AWN による 置換処理試料	++ 2560 12.5 Å	++++ 10890	+	+	±	±	++

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：++++

(2) 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 1.2-1～写真 1.2-4 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、ベントナイトが全般的にやや微細化しているといえる。

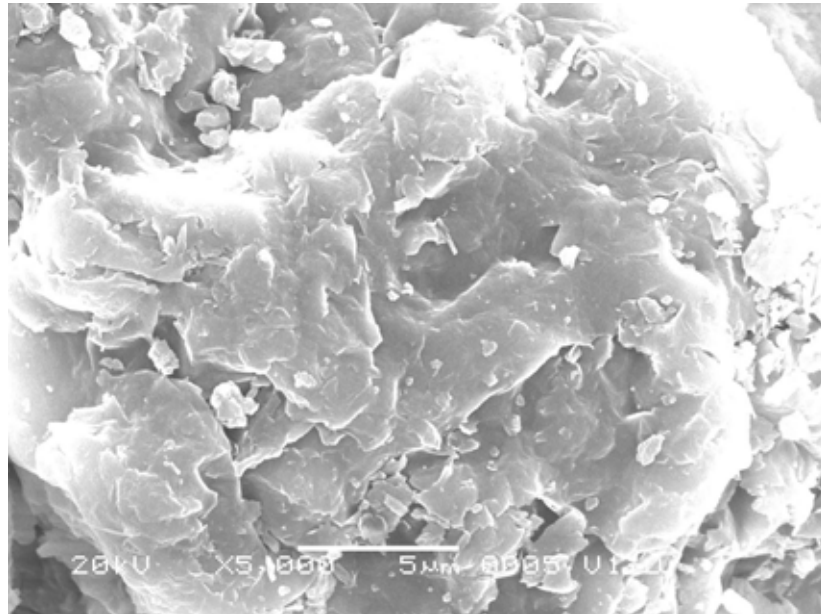


写真 1.2-1 未処理試料のSEM写真（クニゲル V1 未処理）

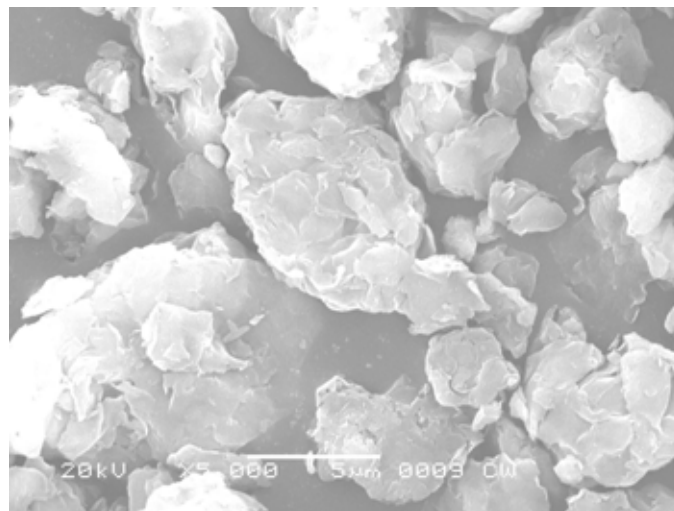


写真 1.2-2 陽イオン置換処理試料のSEM写真（処理液：CW）

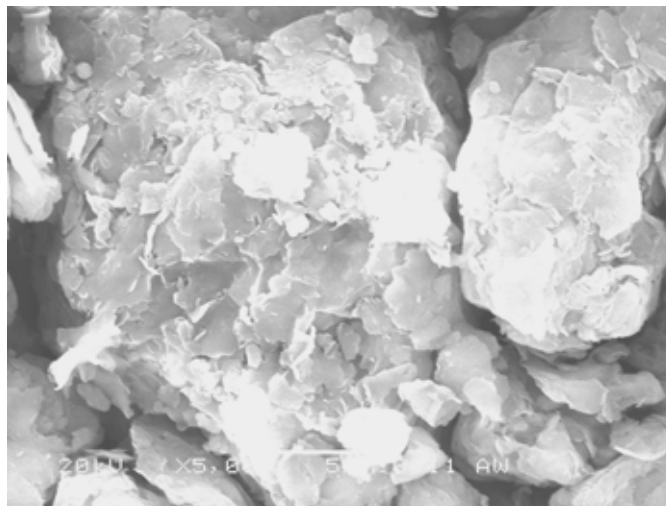


写真 1.2-3 陽イオン置換処理試料の SEM 写真（処理液：AW）

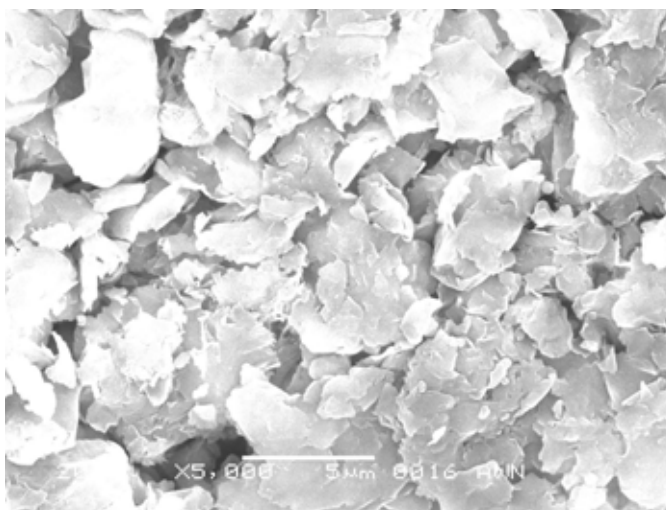


写真 1.2-4 陽イオン置換処理試料の SEM 写真（処理液：AWN）

(3) 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 1.2-2 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 1.2-6 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 での処理試料で特に小さくなっており、CW、AWN でも減少が見られる。また 700 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、いずれの交換処理溶液でも小さくなっており、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。

既往の変質試験で認められたようなAWNによる交換試料のNaNO₃によるピークは確認されず、短期間の処理では、NaNO₃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大きく増加したが、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は、110～250 の質量減少量が大きく影響している。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。

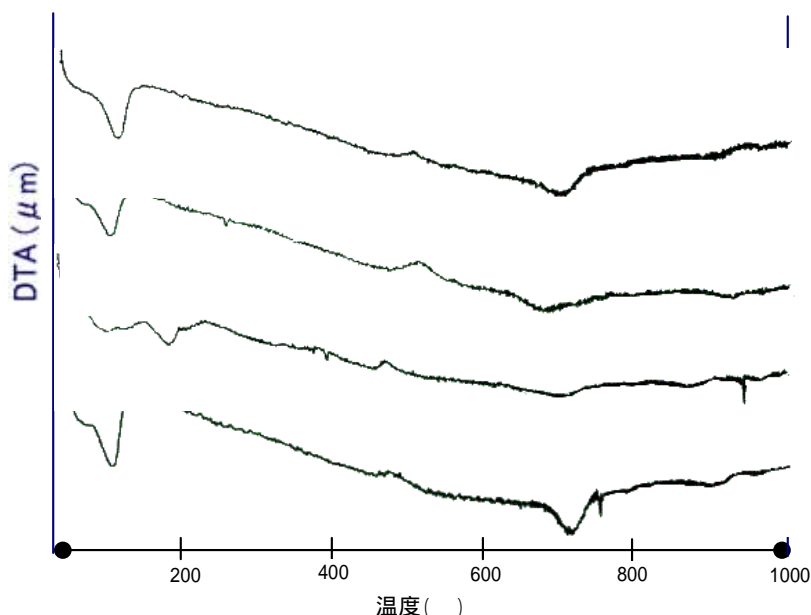


図 1.2-2 陽イオン置換処理した試料の DTA 曲線

表 1.2-6 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	6.9	0.7	0.5	3.2	0.6	11.9	5.0
CW	4.1	4.1	1.4	3.3	1.4	14.3	10.2
AW	4.3	0.9	0.5	3.1	1.0	9.8	5.5
AWN	4.6	0.8	0.6	3.0	0.8	9.9	5.3

* 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。

(4) 陽イオン交換容量

未処理のクニゲル V1 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 1.2-7 に示す。

置換処理を実施した試料の陽イオン交換容量は、ほとんど変化がなかった。平成 14 年度の既往試験¹⁾やX線回折で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陽イオン交換容量の減少は見られなかった。

表 1.2-7 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	62.9	-
CW	62.4	- 0.5
AW	63.6	0.7
AWN	65.7	2.8
参考：既往の試験 ²⁾ による測定結果		
未処理	73.0	-
CW	71.5	- 1.5
AW	66.9	- 6.1
AWN	68.1	- 4.9

(5) 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 1.2-8 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、ベントナイトに付着している難水溶性 Ca 塩に起因するものと判断できる。

これはベントナイトに付着している難水溶性 Ca 塩の影響が少ない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付着している難水溶性 Ca 塩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 1.2-8 浸出陽イオン測定結果

項目		浸出陽イオン (meq / 100g)					NO ₃ ⁻ (meq / 100g)
		Na	K	Ca	Mg	計	
酢酸アンモニウム による抽出法	クニゲルV1 (無処理)	73.4	1.42	76.3	2.50	153.62	-
	CW	4.96	1.05	315	2.68	323.69	-
	AW	14.4	59.8	135	2.43	211.63	-
	AWN	70.7	4.80	123	2.88	201.38	ND
	参考：既往の試験 ²⁾ による測定結果						
	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
	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V1 (無処理)	59.4	0.45	14.4	0.93	75.18
CW		2.10	0.26	110	0.10	112.46	-
AW		11.8	53.1	9.34	0.10	74.34	-
AWN		60.2	6.68	12.4	0.14	79.42	ND
参考：既往の試験 ²⁾ による測定結果							
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 1.2-3 を参照）

(6) 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 1.2-9 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。

CW、AW では若干メチレンブルーの吸着量が減少したが、AWN ではほとんど変化がなかった。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、メチレンブルー吸着量でも高アルカリである AW の吸着量が減少しており、溶解・変質の影響があったと考えられる。

表 1.2-9 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/100g 乾土)	メチレンブルー吸着量比 (%)
クニゲルV 1		57.9	100
置換処理試料	CW	54.8	95
	AW	54.0	93
	AWN	59.0	102
	参考：既往の試験 ¹⁾ による測定結果		
	CW	53.3	88
	AW	55.0	91
	AWN	53.2	88

*: 既往の試験¹⁾測定結果における吸着量比は、当時のクニゲルV1 測定結果に対する比率。

1.3 圧密試験方法

1.3.1 混合試料の準備

未処理のベントナイト（クニゲルV1）および前述の処理をした 3 種類のベントナイトにケイ砂を乾燥質量比 7 : 3 混合したものを試料とした。

ケイ砂は、3 および 5 ケイ砂を乾燥重量比 1 : 1 したものを使用した。

なお、ベントナイトとケイ砂の混合は、1 試体当たりの乾燥重量分の試料をビニール袋に取り込み、ほぼ均一になるまで十分に手揉みで行った。

1.3.2 供試体の作製

供試体の寸法は、上記の混合試料を用いて以下の条件で作製した。

- ・ 充填時乾燥密度：1.45 g/cm³程度
- ・ 供試体寸法：直径 6.0cm × 高さH 1.0 cm

- ・ 供試体作製時含水比：自然含水比（事前に測定）
- ・ 作製方法：圧縮成形

1.3.3 圧密試験装置

圧密試験装置の概要を、写真 1.3-1 および図 1.3-1 に示す。「JIS A1217:2000 土の段階載荷による圧密試験方法」に準ずる構造となっているが、供試体膨潤過程における供試体上部載荷板の固定と膨潤圧力の計測を行えるよう加工を施している。



写真 1.3-1 膨潤中の供試体(8連)

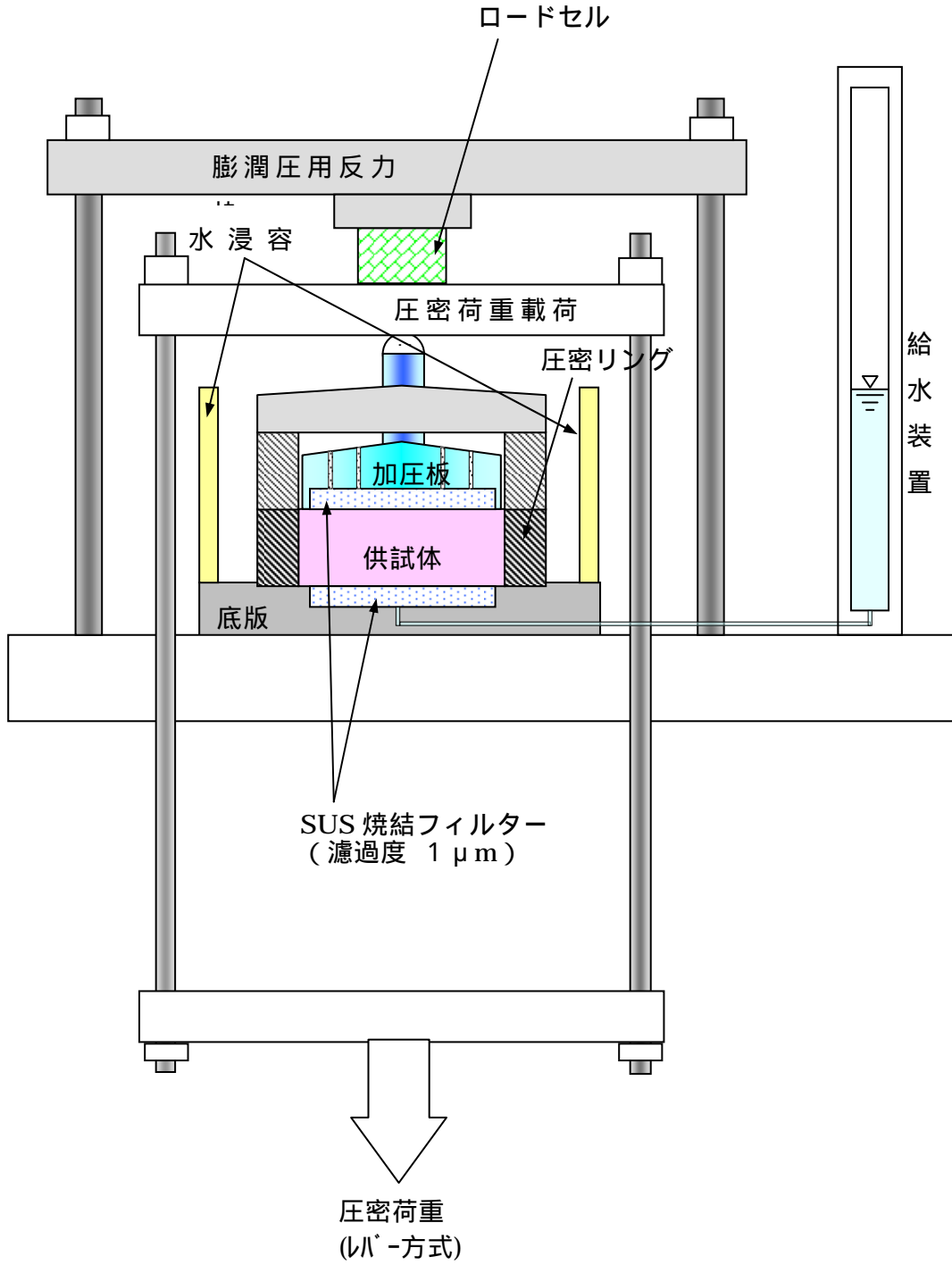


図 1.3-1 圧密試験装置の概要

1.3.4 供試体の飽和膨潤

供試体を設置した後、上部載荷板を固定し、供試体下部から指定の溶液を供給する。溶液の供給圧力は特に与えず、30cm 程度の水位差で吸水するものとする。飽和膨潤中は、

- ・ 溶液の吸水量を給水側の水位変化量で計測
- ・ 上部載荷板上に設置したロードセルを用いて膨潤圧力を計測

を行い、膨潤過程の進行程度を観察し、ほぼ膨潤圧が一定値に収束するのを確認してから、次の圧密過程に進むものとした。

1.3.5 供試体の圧密試験

圧密試験方法は、「JIS A1217:2000 土の段階載荷による圧密試験方法」に準じて、所定の荷重の増減を行い、圧密試験を行う。透水係数は間隙比の依存性が大きい。そのため乾燥密度 1.6 g/cm^3 付近 ($1.5 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$)での透水係数を圧密試験から求めるため、初期乾燥密度 1.45 g/cm^3 の試料を準備し、単調増加で荷重を増加させて圧密試験を行い、透水係数を評価する。

圧密荷重は、乾燥密度 $d_s = 1.5 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ の範囲内で透水係数を求めるため、荷重増分比一定 (=1.6)での段階載荷とする。また、試料条件ごとに膨潤応力が異なる場合、各試料の膨潤圧を考慮して圧密荷重の設定を行った。

初期状態 : 膨潤応力

Step1 : 膨潤応力 × 1.6 倍 程度

Step2 以降 : 前段階の圧密応力 × 1.6 倍

各ステップの圧密段階では、3 t 法等で圧密完了を確認した。

1.3.6 試験ケースと繰り返し数

圧密試験の試験ケースと繰り返し数を、表 1.3-1 に示す。

表 1.3-1 圧密試験のケースと繰り返し数

試験ケース	置換処理溶液	飽和溶液の種類	繰り返し数
1	DW (未処理)	蒸留水	2
2	CW	同左	2
3	AW	同左	2
4	AWN	同左	2

1.3.7 圧密試験から透水係数の算出

「JIS A1217:2000 土の段階載荷による圧密試験方法」に準じて各圧密段階で圧密曲線を整理し、透水係数を算出する。

1.4 圧密試験結果

1.4.1 供試体の作製（圧縮成形）

ケイ砂 30wt%混合ベントナイトを、一定速度(1mm/min)で圧縮成形することにより、圧密試験に用いる供試体（充填時乾燥密度：1.45 g/cm³、直径 6.0cm×高さH 1.0 cm）を作製した。

供試体作製状況を、写真 1.4-1～写真 1.4-8 に示す。圧密リングの上下に、載荷板とカラーを取り付け、圧縮試験機を用いて載荷速度 1mm/min で圧縮成形した。圧縮成形時の試料高さは、試料高さがちょうどリング高さ（1.0cm）となるように作製したカラーを用いることで管理するとともに、圧縮成形後の試料高さを確認した。

圧縮成形時の各試料の含水比は、表 1.4-1 に示すとおりであった。ケイ砂は、3号、7号とも含水比 0.0%、一方ベントナイトは各々4.9%～8.7%の含水比を示した。ケイ砂 30wt%混合ベントナイト試料作製時は、各々の含水比を用い、湿潤重量を計算、計量して、混合試料を作製した。

図 1.4-1 に、土粒子密度 $s=2.68$ g/cm³を用いて計算した間隙比と乾燥密度の関係を示す。充填時乾燥密度 1.45 g/cm³は充填時間隙比 0.848 に相当する。

図 1.4-2～図 1.4-5 は、圧縮成形時における圧縮応力～間隙比の関係を示した。なお、間隙比は、土粒子密度 $s=2.68$ g/cm³を用いて計算した値を使用した。所定の高さまで圧縮が完了すると、カラーと載荷板が接触することで圧縮荷重は見かけ上急激に増加する。そのため、図中に直線と矢印で付記したように、所定密度に到達した時点の圧縮応力を試料成形に要した最大圧縮応力と考えると、無処理の試料(DW)で 1.5 MPa程度を示し、ケイ砂 30wt%混合ベントナイト（クニゲルV1）を用いた既往の計測結果⁹⁾と同様の結果を示した。一方、イオン交換処理した試料では、CW：6.5MPa、AW：3.0MPa、AWN：3.4MPa程度を示し、無処理試料（DW）に比べ大きな圧縮成形時圧縮応力を示した。

表 1.4-1 試料の初期含水比

試料		初期含水比
ケイ砂 3号		w = 0.0%
ケイ砂 5号		w = 0.0%
ベントナイト (クニゲル V1)	DW	w = 8.7%
	CW	w = 8.6%
	AW	w = 4.9%
	AWN	w = 6.5%



写真 1.4-1 圧密試料用圧縮成形治具



写真 1.4-2 圧密リングへの試料の投入



写真 1.4-3 試料投入後の上部載荷板の設置



写真 1.4-4 上部载荷板の設置状況

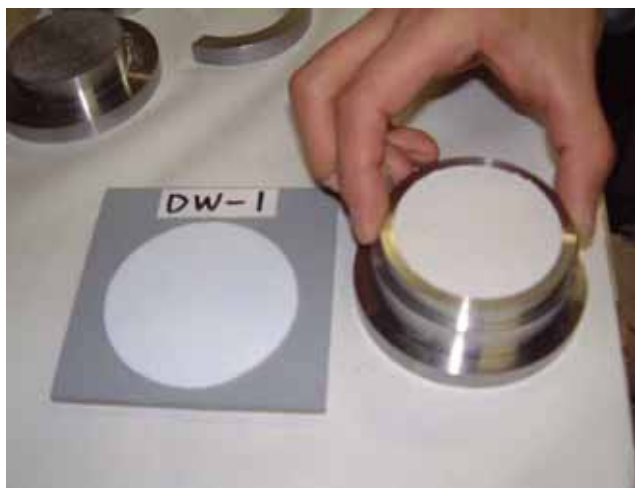


写真 1.4-5 圧縮成形後の試料



写真 1.4-6 圧縮試験機への設置



写真 1.4-7 圧縮試験状況



写真 1.4-8 圧縮成形後の供試体と圧密リング

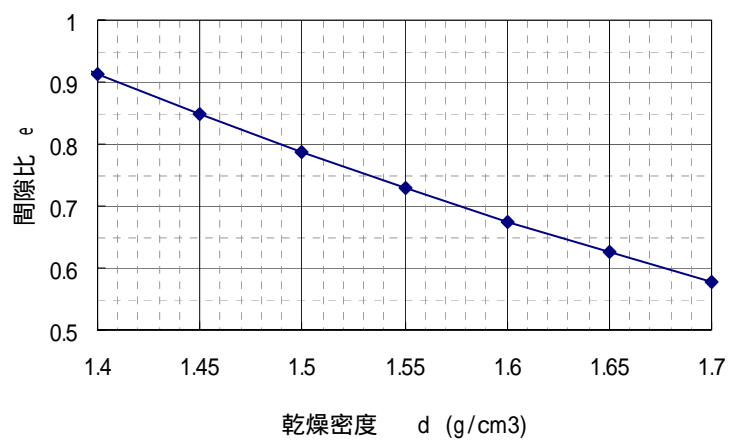


図 1.4-1 乾燥密度と間隙比の関係

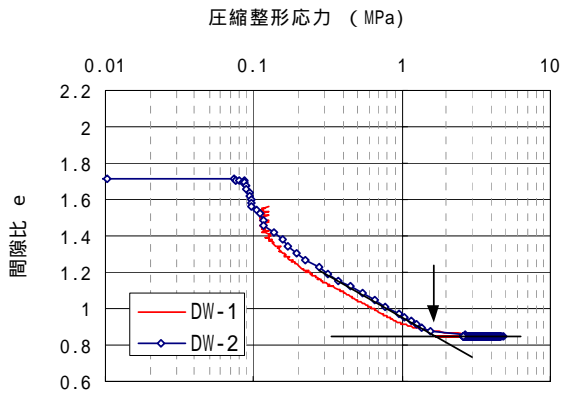


図 1.4-2 圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(DW)

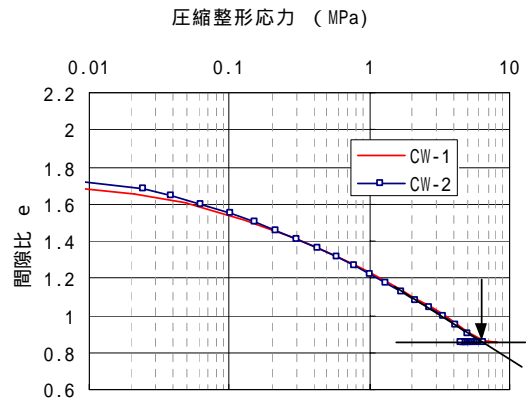


図 1.4-4 圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(CW)

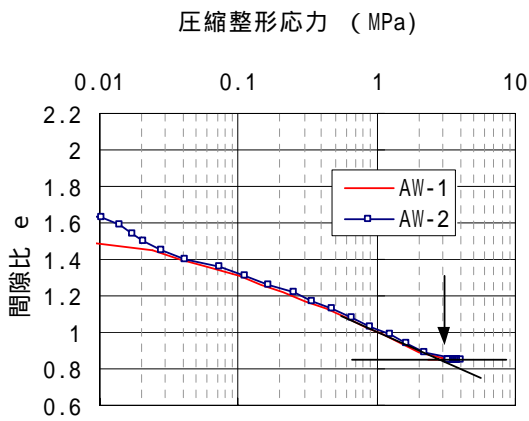


図 1.4-3 圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(AW)

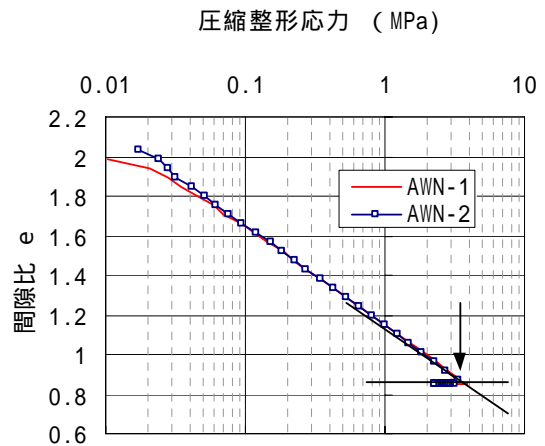


図 1.4-5 圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(AWN)

1.4.2 膨潤応力

供試体を設置した後、上部載荷板を固定し、供試体下部から間隙水を供給する。間隙水は、各試料のイオン交換処理した溶液を各々供給した。供給圧力としては、30cm 程度の水位差のみとした。写真 1.4-9 に、膨潤過程の供試体の状況を示す。

飽和膨潤中は、上部載荷板上に設置したロードセルを用いて膨潤応力を計測した。図 1.4-6 ~ 図 1.4-9 に、各試料ごとの膨潤圧力の経時変化を示す。2 供試体ずつ試験実施した各試料ごとの膨潤応力は、すべての試料で同様の膨潤応力の経時変化を示している。膨潤圧が平衡した状況を確認して、膨潤過程を完了、圧密段階に進んだ。

各試料の平衡膨潤圧力を、表 1.4-2 に示す。CW は未処理 (DW) に比べて大きな膨潤圧を示すが、AW、AWN については未処理に比べて小さな膨潤圧を示している。

図 1.4-10 に既往の乾燥密度と平衡膨潤圧を示したが、今回の試験結果を既往の膨潤圧力のデータ³⁾と比較しても、同様の膨潤圧力が計測されていることが確認できる。

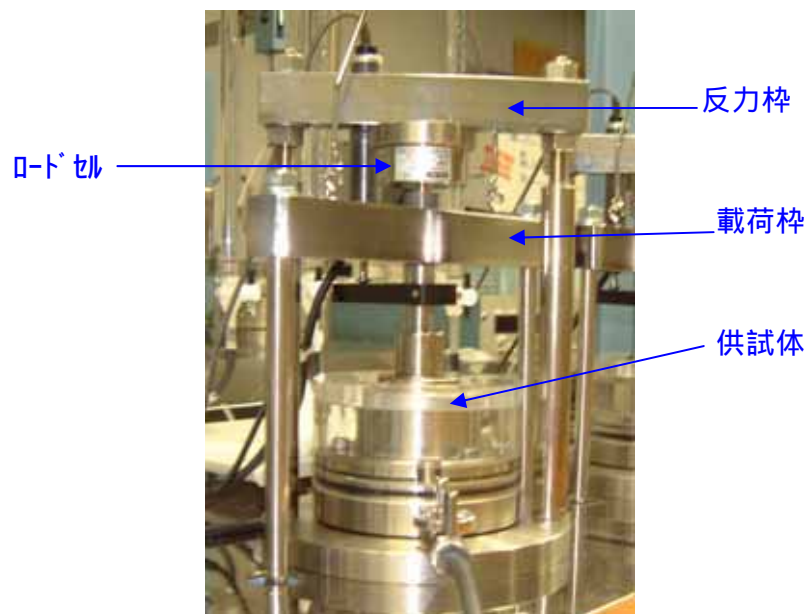
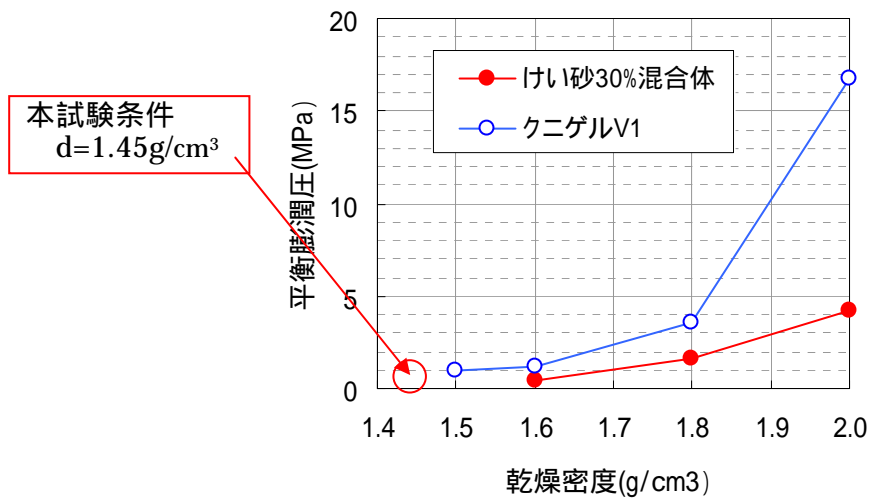


写真 1.4-9 膨潤中の供試体

表 1.4-2 各試料の平衡膨潤圧力

置換処理溶液の種類	平衡膨潤圧 (MPa)	
	No.1	No.2
DW (未処理)	0.26	0.27
CW	0.45	0.45
AW	0.071	0.075
AWN	0.091	0.090



(既往データ：並河ほか、1997、高治ほか、1999)³⁾⁴⁾

図 1.4-6 乾燥密度と平衡膨潤圧

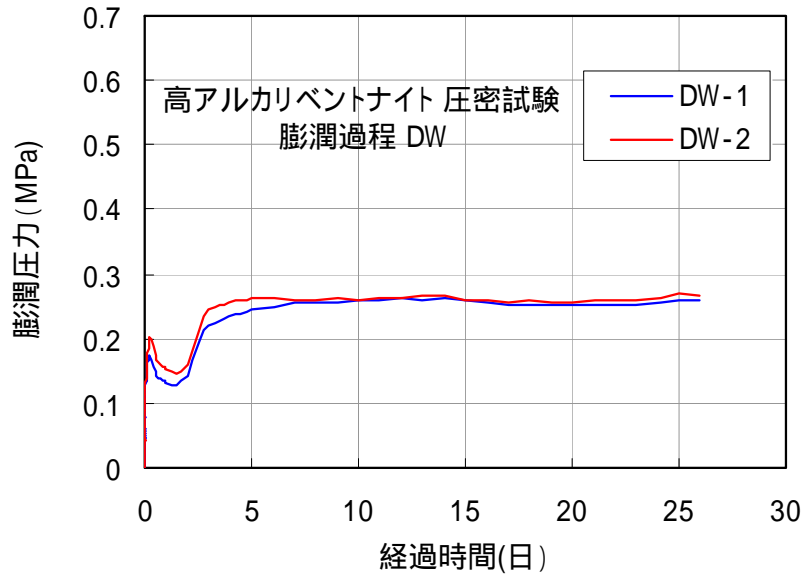


図 1.4-7 膨潤圧力の経時変化 (DW)

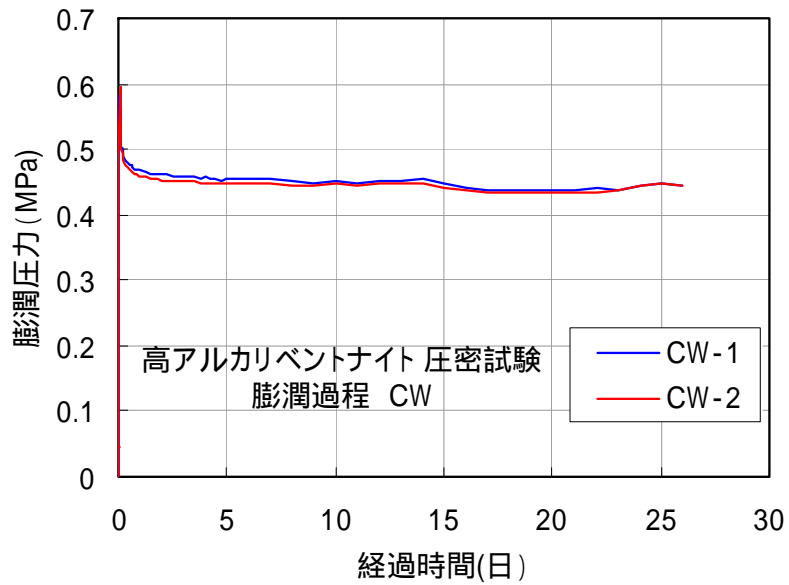


図 1.4-8 膨潤圧力の経時変化 (CW)

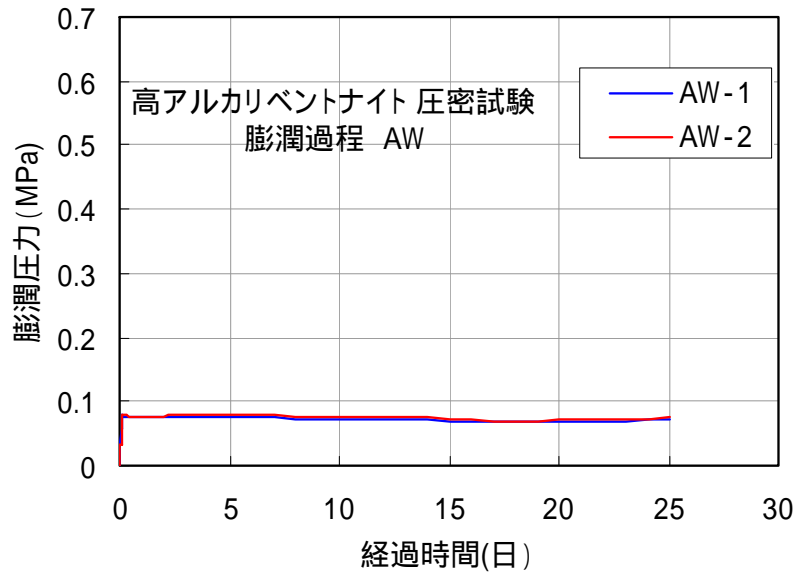


図 1.4-9 膨潤圧力の経時変化 (AW)

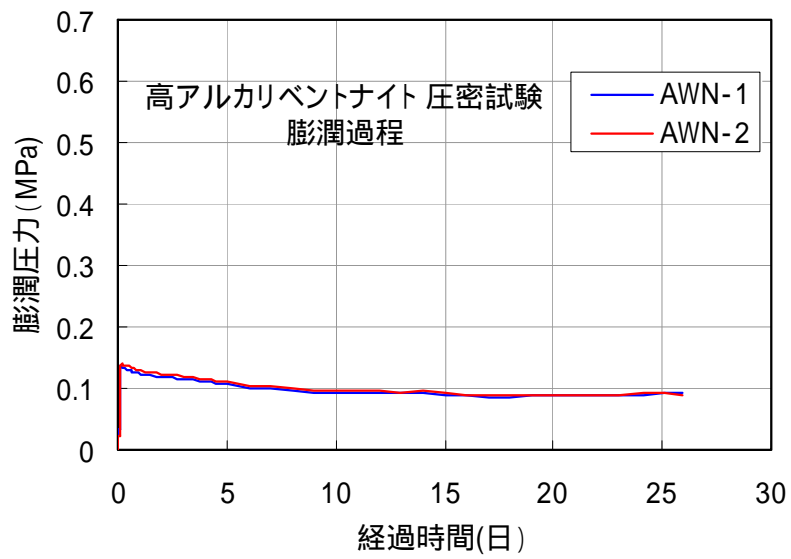


図 1.4-10 膨潤圧力の経時変化 (AWN)

1.4.3 圧密沈下量の経時変化

圧密試験では、前述の計測された膨潤応力を各試料の初期荷重荷重として考え、荷重増分比 1.6 として 3 段階の圧密荷重用の分銅を製作して、試験装置に載荷した。各ステップでの圧密終了は、3 t 法で確認した。各ステップの圧密荷重と載荷期間を、表 1.4-3 に示す。載荷期間は、約 2 日間～7 日間であった。

図 1.4-11 には、計測した圧密沈下量のうち、Step1～Step3 における経時変化を示す。

表 1.4-3 圧密荷重

試料	載荷時間	DW		CW		AW		AWN	
		No.1	No.2	No.1	No.2	No.1	No.2	No.1	No.2
膨潤	26日	0.26	同左	0.44	同左	0.08	同左	0.10	同左
Step 1	2日	0.42	"	0.70	"	0.13	"	0.16	"
Step 2	7日	0.66	"	1.12	"	0.21	"	0.26	"
Step 3	7日	1.06	"	1.79	"	0.34	"	0.42	"
Step 4	7日	1.70	"	2.86	"	0.54	"	0.67	"
Step 5	7日	2.72	"	1.79	"	0.86	"	1.07	"
Step 6	7日	1.70	"	1.12	"	1.38	1.38	1.71	"
Step 7	7日	1.06	"	0.70	"	0.86	2.21	1.07	"
Step 8	7日	0.66	"			0.54	1.38	0.67	"
Step 9	7日	0.42	"			0.34	0.86	0.42	"
Step 10	7日					0.21	0.54	0.26	"
Step 11	7日					0.13	0.34	0.16	"
Step 12	10日						0.21		
Step 13	7日						0.13		

□ で囲んだ荷重は各供試体の最大圧密荷重（単位：MPa）

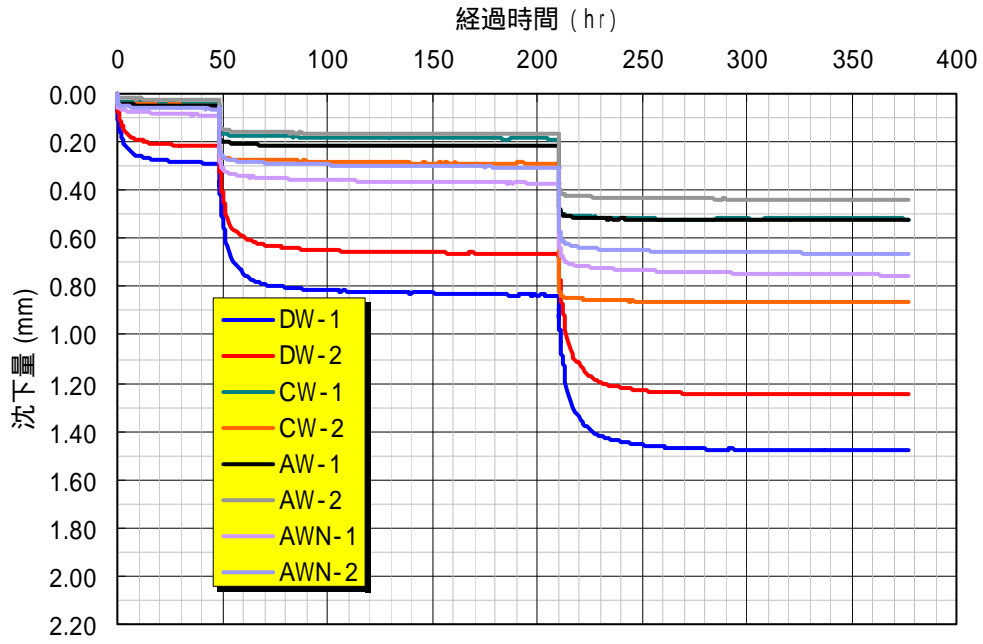


図 1.4-11 圧密試験結果(載荷時間と圧縮量の関係)

1.4.4 e -log p 関係 (間隙比と圧密応力の関係)

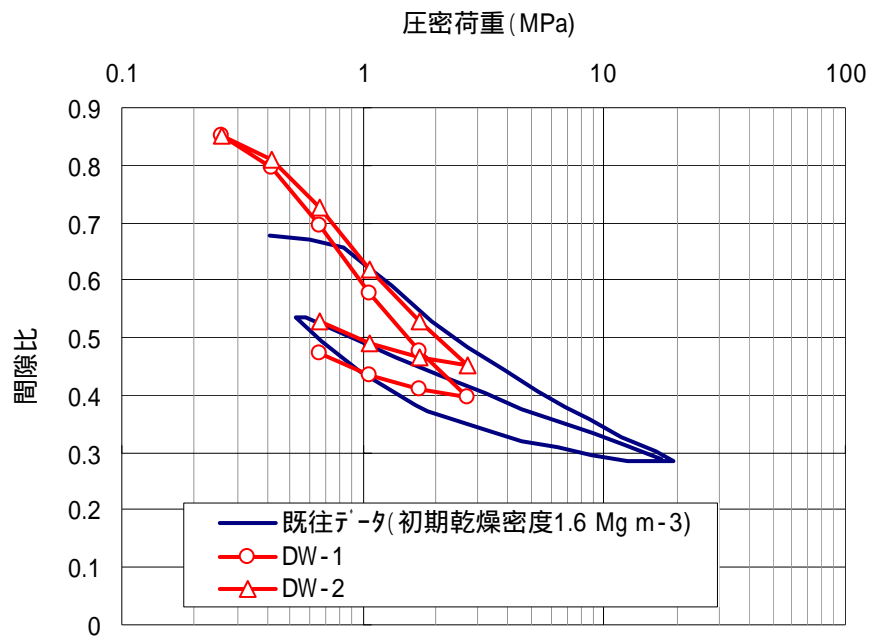
図 1.4-12 には、無処理試料 (DW) の試験結果を e -log p 関係で示した。間隙比は、土粒子密度として

ベントナイト (クニゲルV1): 2.7g/cm³

ケイ砂 : 2.64 g/cm³

(30%ケイ砂混合体としては 2.68g/cm³)

として計算した値を示した。各試料 2 ステップ荷重辺りで圧密降伏応力Pcを示し、この値は圧密開始時の各膨潤圧より若干大きい値となっている。図中に付記したイオン交換処理しないDW試料を用いた既往の圧密試験結果⁴⁾とほぼ同様の傾向が確認できる。また、イオン交換処理した試料に関しては、圧密降伏応力の差が生じているが、各膨潤圧に比べて若干大きなPcを示す同様の傾向が確認できる。



(既往データ : 高治ほか、1999) ⁴⁾

図 1.4-12 DW 試料の e -log p 関係

図 1.4-13 には、 e - $\log p$ 関係を示した。図中には、図 1.4-12 で示した DW 試料の結果を含む全ての試料の試験結果を示した。各々の試料で 2 供試体ずつの試験結果はほぼ同様の結果を示しているが、AW 試料の Step6、および Step7 荷重における試験結果は、Step1 から Step5 までの e - $\log p$ の直線関係から大きく離れた後、Step8 では延長線上に復帰してくる結果を示している。試験機では、載荷板の載荷面の水平を維持する機能を備えていたものの、何らかの影響に載荷板の動きにスムーズさを欠いた状態での載荷状態と一旦なってしまう、その後、Step 8 の載荷時にその影響が解消したものと考えられる。そのため Step 6、Step 7 の載荷時のデータに関しては図中破線で記入した。

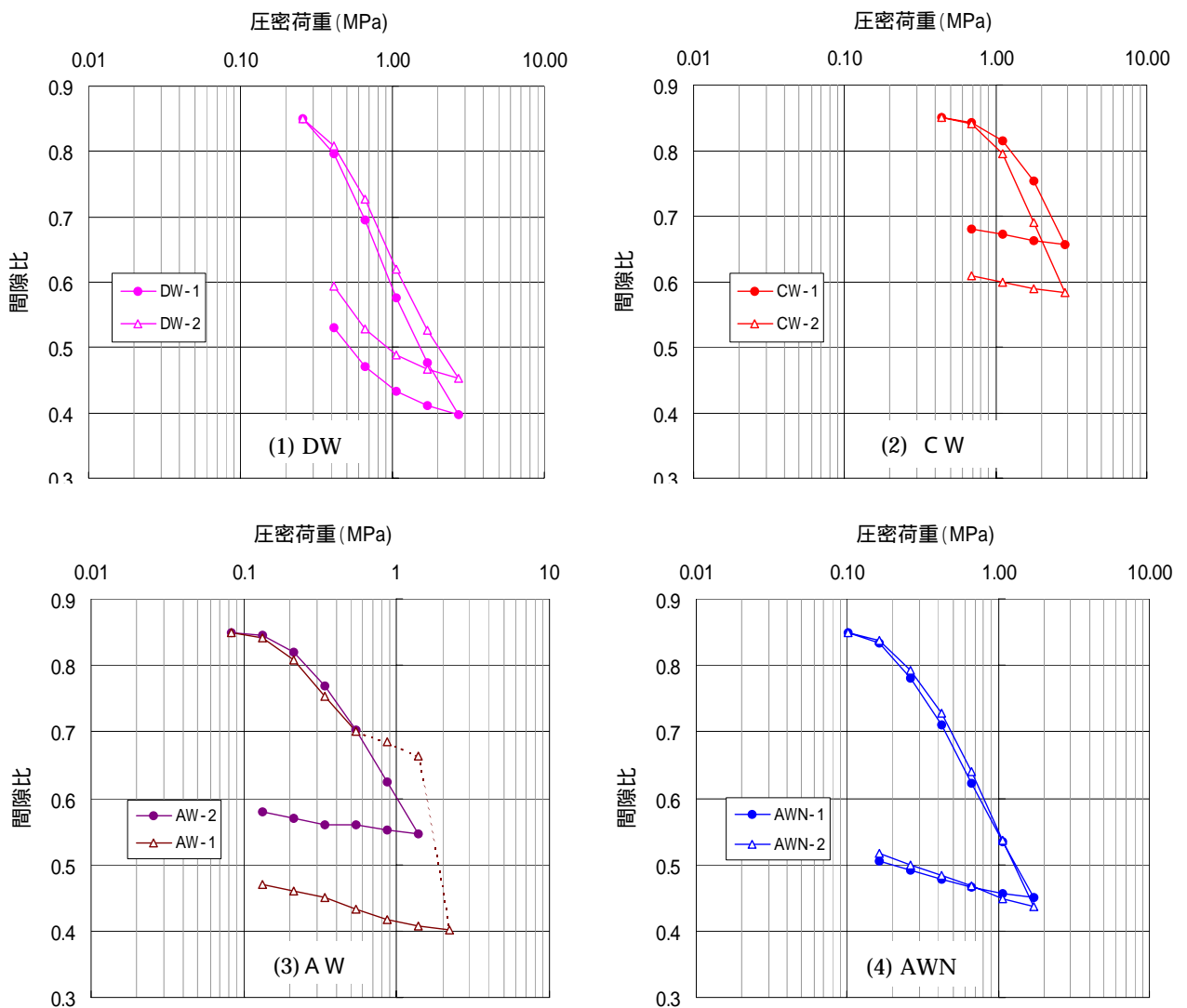


図 1.4-13 e - $\log p$ 関係

図 1.4-14 は、乾燥密度 ρ_d と圧密荷重 p の関係で整理した結果である。今回の圧密試験によって初期乾燥密度 1.45g/cm^3 から最大 1.7g/cm^3 までの範囲内の試験結果が得られた。なお、AW No.1 供試体の結果については、前述の e - $\log p$ 関係と同様、Step 6、Step 7 の載荷時の挙動が不連続となっていることからデータに関しては図中破線で記入している。

表 1.4-4、図 1.4-15 には e - $\log p$ 関係を整理して求まる圧縮指数 C_c を示した。DW 試料では、平均 $C_c=0.47$ に対して、AW では $C_c=0.3$ と若干小さな値をものの、他の CW および AWN では DW とほぼ同様の値を示している。一般的な海成粘性土では、堆積地域の特性が指摘されているが、その目安として液性限界 w_L を用いた以下の関係が提案されている⁵⁾。

$$C_c = 0.009 \times (w_L - 10)$$

$$C_c = 0.015 \times (w_L - 19)$$

クニゲル V 1 単体試料の液性限界 416% ⁶⁾ を参考として、上式を用いて圧縮指数 C_c を試算すると $C_c = 3.7 \sim 6.0$ の値が得られる。ケイ砂 30wt% 混合による液性限界の低下の影響は考えられるものの、一般的な海成粘土の特徴から推定されるよりも低い圧縮性も示すことがわかる。

表 1.4-5、図 1.4-16 には、除荷時の e - $\log p$ 関係を整理して求まる膨潤指数 C_s を示した。除荷過程では、載荷時に比べて e - $\log p$ 関係の非線形性が大きく現れていることから、膨潤指数は各々の除荷段階の初期荷重（最大荷重）と除荷完了後の荷重（最小荷重）を結んだ勾配で整理した。

表 1.4-6、図 1.4-17 には、同様に e - $\log p$ 関係を整理して求まる圧密降伏応力 P_c を示した。図中には、各々の試料における試料圧縮成形時の圧縮応力、飽和過程における平衡膨潤応力も付記した。 P_c は、CW は DW に比べ大きな P_c を値を示しているのに対して、AW、AWN は DW よりも小さな P_c を示した。すべての試料で膨潤圧よりも大きな P_c を示し、膨潤圧の大きさの傾向に応じた P_c となっている。また、圧縮成形応力の大きさは、直接 P_c の大きさの傾向になっていない。

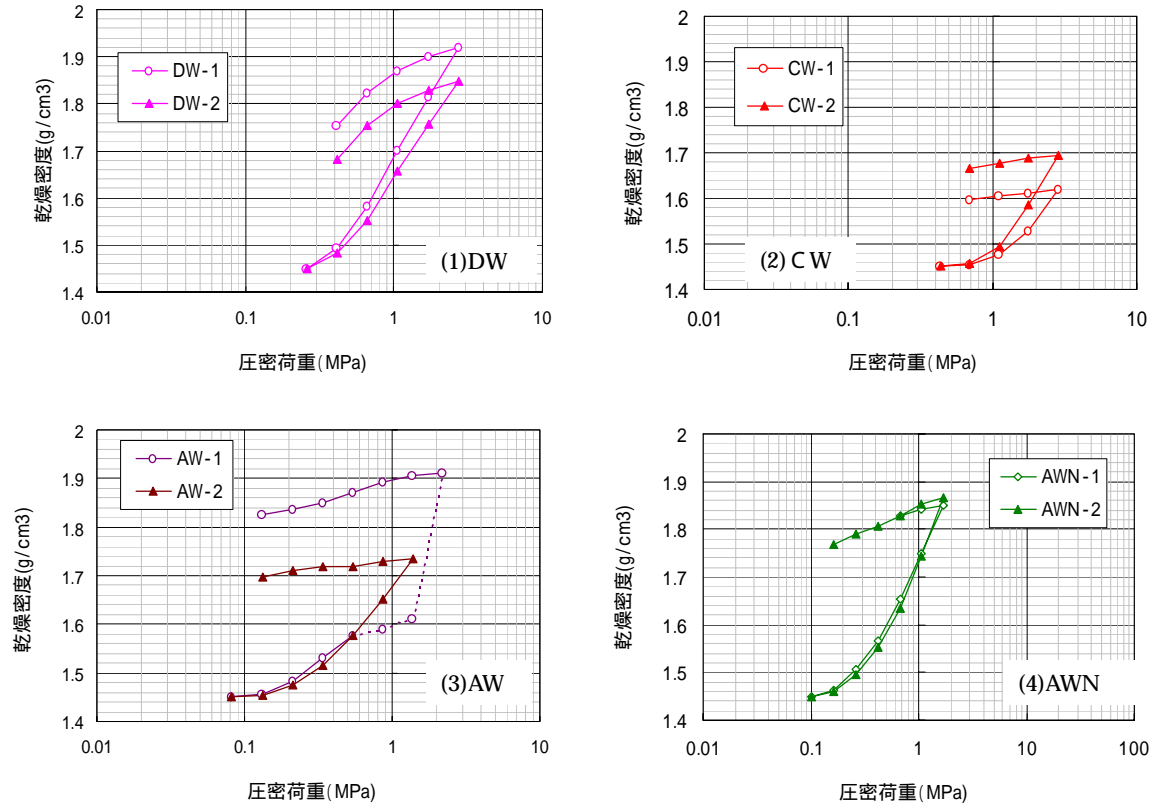


図 1.4-14 d -log p 関係

表 1.4-4 圧縮指数 Cc

試料	No.1	No.2
DW	0.48	0.46
CW	0.46	0.50
AW	0.24	0.35
AWN	0.43	0.51

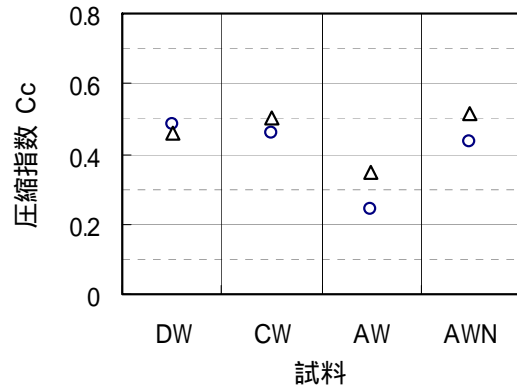


図 1.4-15 圧縮指数

表 1.4-5 膨潤指数 Cs

試料	No.1	No.2
DW	0.16	0.17
CW	0.04	0.04
AW	0.06	0.03
AWN	0.05	0.08

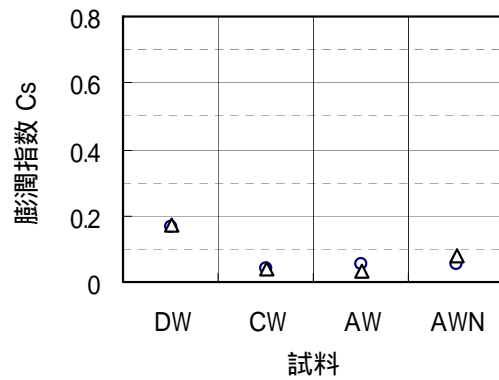


図 1.4-16 膨潤指数

表 1.4-6 圧密降伏応力 Pc

試料	No.1	No.2
DW	0.44	0.48
CW	1.0	1.3
AW	0.22	0.15
AWN	0.25	0.30

(MPa)

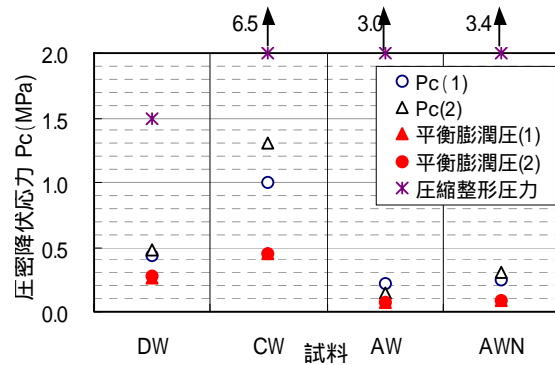


図 1.4-17 圧密降伏応力と平衡膨潤圧

1.4.5 透水係数

圧密試験結果を沈下量 d と \sqrt{t} の関係を図 1.4-18 ~ 図 1.4-21 に示した。透水係数は、この曲線を「JIS A1217:2000 土の段階載荷による圧密試験方法」に準じて整理して算定した。具体的な算出方法は次の通りである。同図の初期の部分で現れる直線部分の 1.15 倍の横距を持つ直線を描き、 $d - \sqrt{t}$ 曲線との交点を理論圧密度 90% の点として時間 t_{90} を求め、その段階における平均供試体高さ H を用いて圧密係数 C_v が式(1.1)で算出できる。

$$C_v = 0.848 \left(\frac{\bar{H}}{2} \right)^2 \frac{1440}{t_{90}} \quad (1.1)$$

上式(1.1)は、各圧密段階における $m_v (= m_{v1})$ を整理に用いているのに対して、一次圧密過程における $m_v (= m_{v2})$ と k を用いるという考え方がある。この場合上式で得られた C_v 値に一次圧密比 $r (= m_{v1}/m_{v2})$ で補正して $C_v' = r C_v$ として算出する。この結果、圧密試験で得られる一次圧密量の取り扱い方によって、式(1.2)、式(1.3)を用いて、透水係数 k 、 k' を算出することができる。

$$k = C_v \cdot m_v \cdot w \quad (1.2)$$

$$k' = r \cdot C_v \cdot m_v \cdot w \quad (1.3)$$

ここに、 k' ：透水係数

r ：一次圧密比 (= (各段階の一次圧密量) / (各段階の圧密量))

C_v ：圧密係数

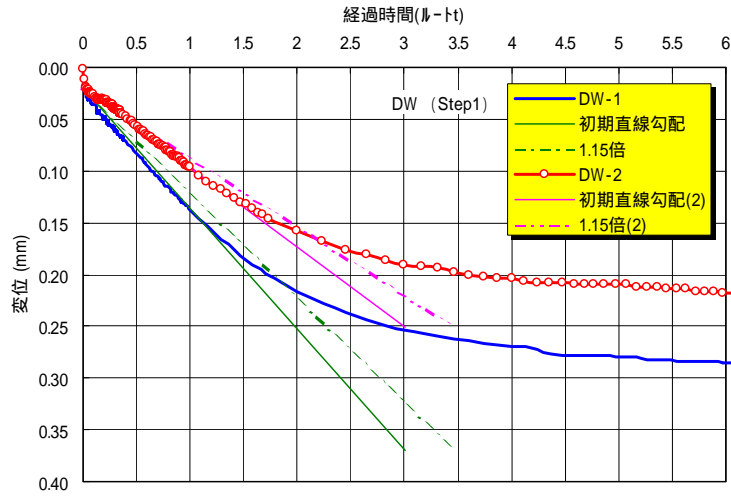
m_v ：体積圧縮係数

w ：間隙水の単位体積重量

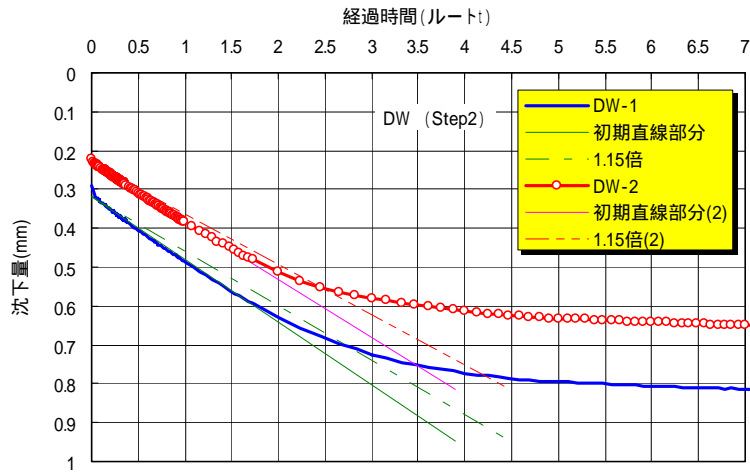
この 2 つの考え方の相違は二次圧密を含む試験結果に粘性を考慮しない圧密理論をどのように適用するか起因すると考えられるが、現時点ではいずれを採用すべきかの明確な結論は得られていない。なお、一次圧密比 $0 < r < 1$ の範囲であるため、 $k > k'$ の関係となり、透水量試算にあたっては k の方が安全側となる。

エラー！参照元が見つかりません。 ~ 図 1.4-25 には、各供試体の乾燥密度 ρ_d と透水係数 k 、 k' の関係を示した。

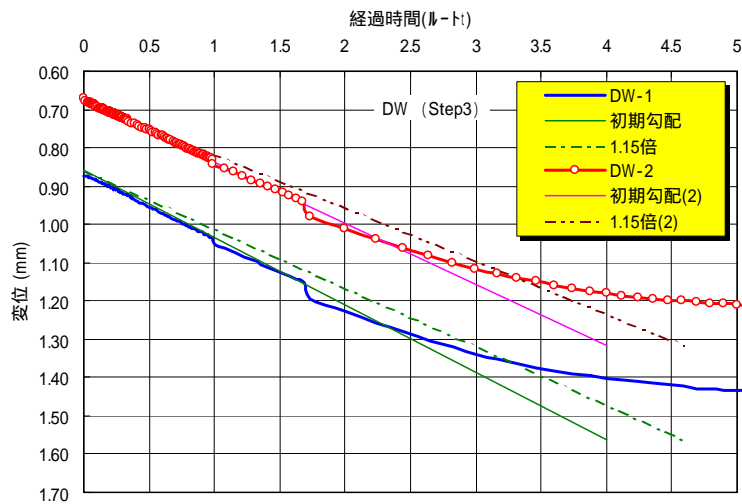
圧密試験から得られた透水係数の対数は、乾燥密度にほぼ直線関係となっていることがわかる。試料 DW の透水係数は、既往の研究と同様の傾向を示している。これに対して、イオン交換処理した試料は、DW 試料に比べ $10^2 \sim 10^3$ 程度大きい傾向が認められる。また透水係数は、 $DW < CW \cdot AWN < AW$ の順の大きい。



(1) Step1

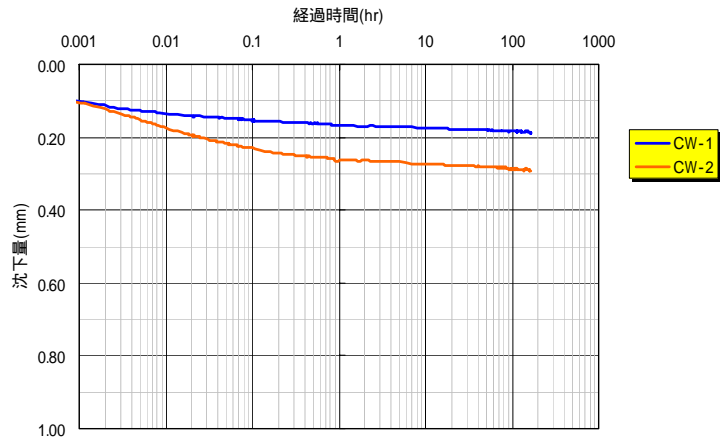


(2) Step2

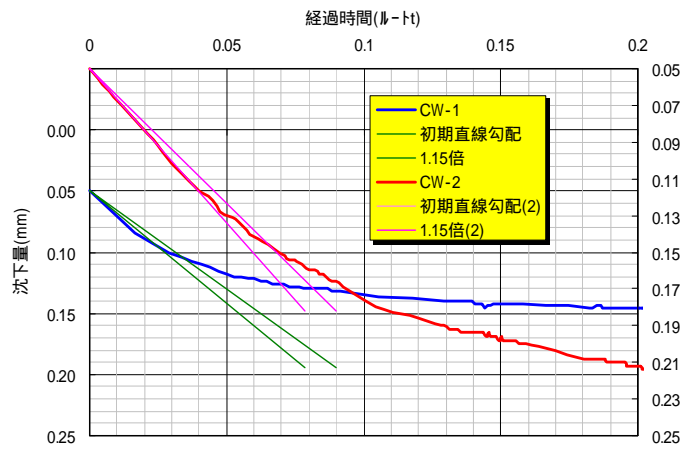


(3) Step3

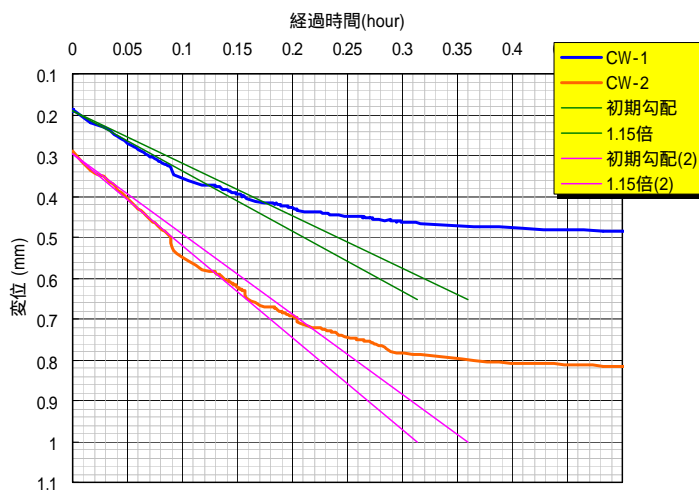
図 1.4-18 沈下量 d と \sqrt{t} の関係 (DW)



(1) Step1

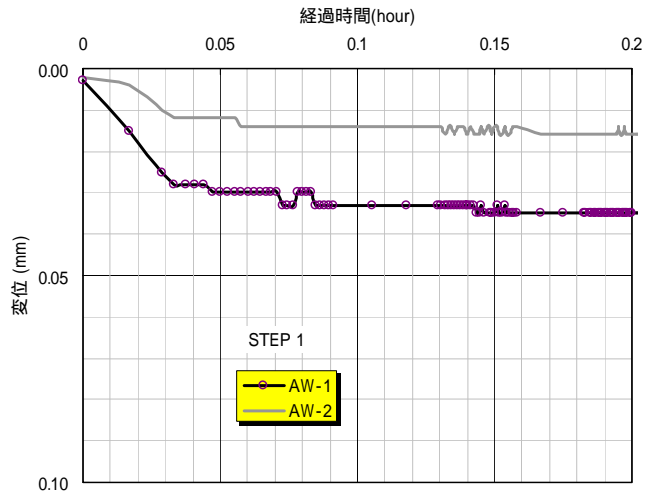


(2) Step2

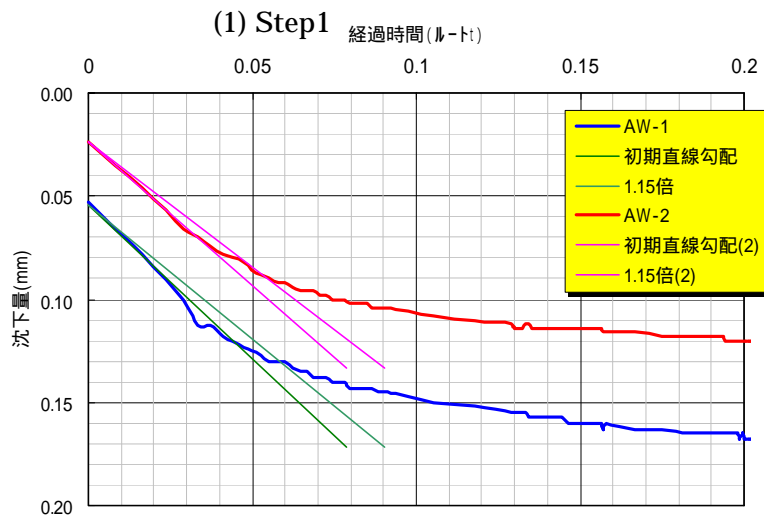


(3) Step3

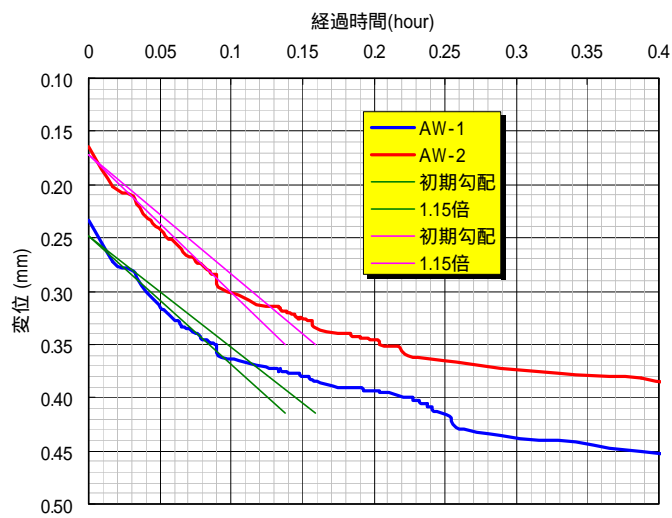
図 1.4-19 沈下量 d と \sqrt{t} の関係 (CW)



(1) Step1



(2) Step2



(3) Step3

図 1.4-20 沈下量 d と \sqrt{t} の関係 (AW)

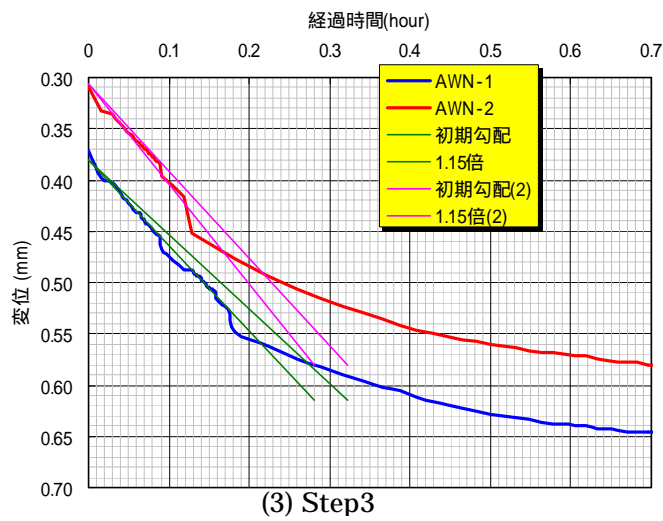
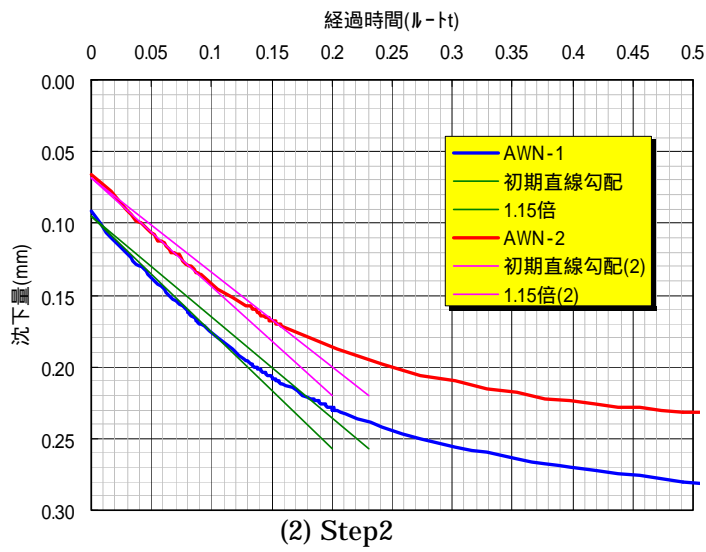
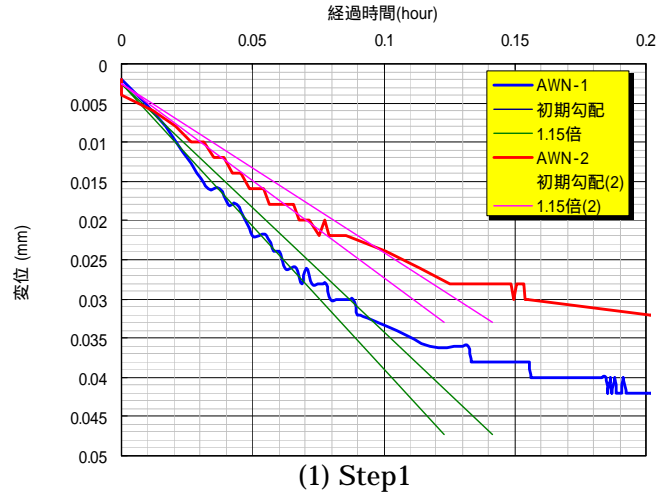


図 1.4-21 沈下量 d と \sqrt{t} の関係 (AWN)

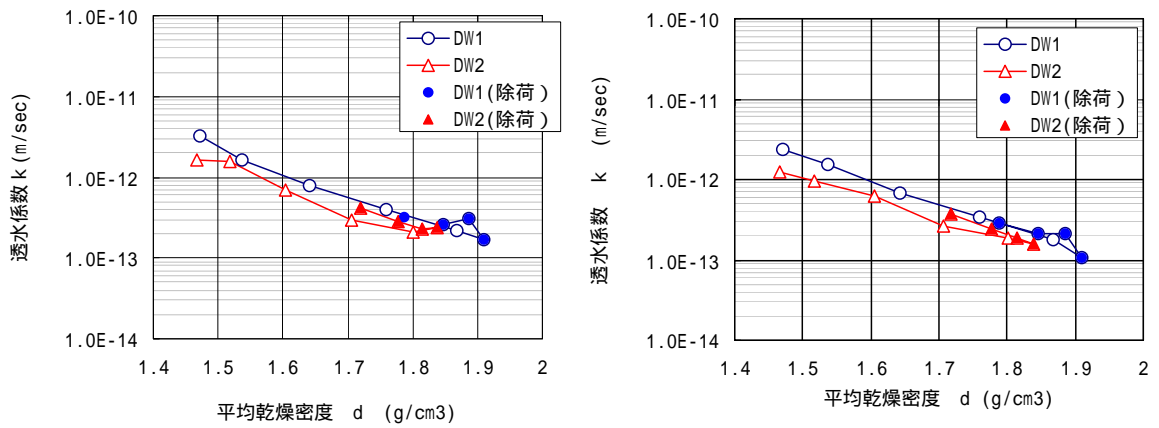


図 1.4-22 乾燥密度と透水係数の関係 (DW)

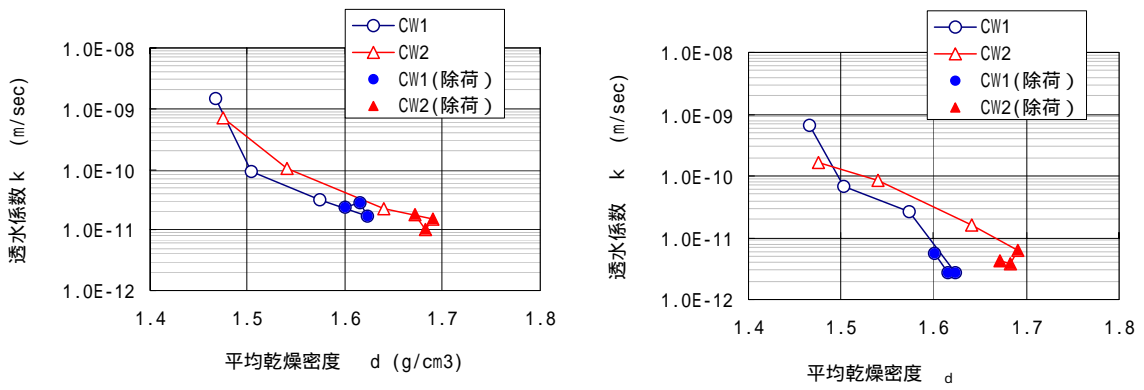


図 1.4-23 乾燥密度と透水係数の関係 (CW)

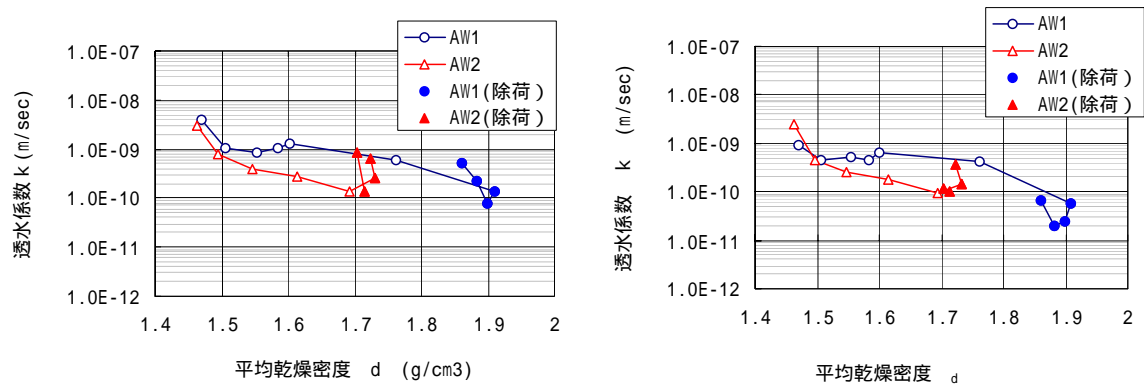


図 1.4-24 乾燥密度と透水係数の関係 (AW)

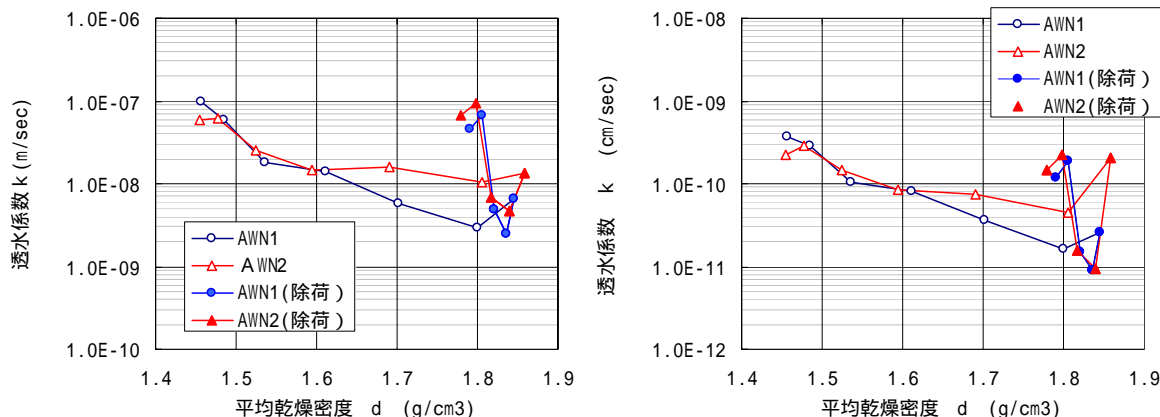


図 1.4-25 乾燥密度と透水係数の関係(AWN)

表 1.4-7、および図 1.4-26 には、先に示した平均乾燥密度と透水係数の関係から平均乾燥密度 $d=1.6\text{g/cm}^3$ における透水係数を示した。図中には、既往の置換処理ベントナイトにDWを通水した透水試験の結果も付記している。DWの透水係数は、既往の試験条件と同様の同様の条件であるが、得られた透水係数の結果は、透水係数 k 、 k' とも既往の透水試験結果^{1),2)}とほぼ同じ値を示しており、試験方法が異なる算出方法でも同様の透水係数評価となることが確認できる。また透水係数 k 、 k' の差違は認められない。一方、置換処理した試験結果は、DWに比べて、 $10^2 \sim 10^3$ 程度大きな透水係数が得られている。この傾向は、既往の置換処理した試料にDW通水した透水試験結果でも認められた傾向と同じであるが、溶液をDWではなく、各々の置換処理した溶液を利用した今回行った圧密試験結果では、その傾向がより顕著になっていることが認められる。

表 1.4-7 乾燥密度 $d=1.6g/cm^3$ における透水係数一覧

		圧密試験結果 k		圧密試験結果 k'		既往の試験結果 ¹⁾	
		No.1	No.2	No.1	No.2	上限値	下限値
1	無処理	1.0E-12	7.0E-13	1.0E-12	6.2E-13	8.0E-13	4.0E-13
2	CW処理	2.3E-11	4.0E-11	8.0E-12	3.0E-11	3.0E-11	1.0E-11
3	AW処理	1.0E-09	3.0E-10	6.0E-10	2.0E-10	7.0E-12	5.0E-12
4	AWN処理	1.4E-10	1.4E-10	9.0E-11	9.0E-11	2.0E-12	1.0E-12

1) 置換処理ベントナイトにDWを通水した場合の透水試験の結果(平成14年度)

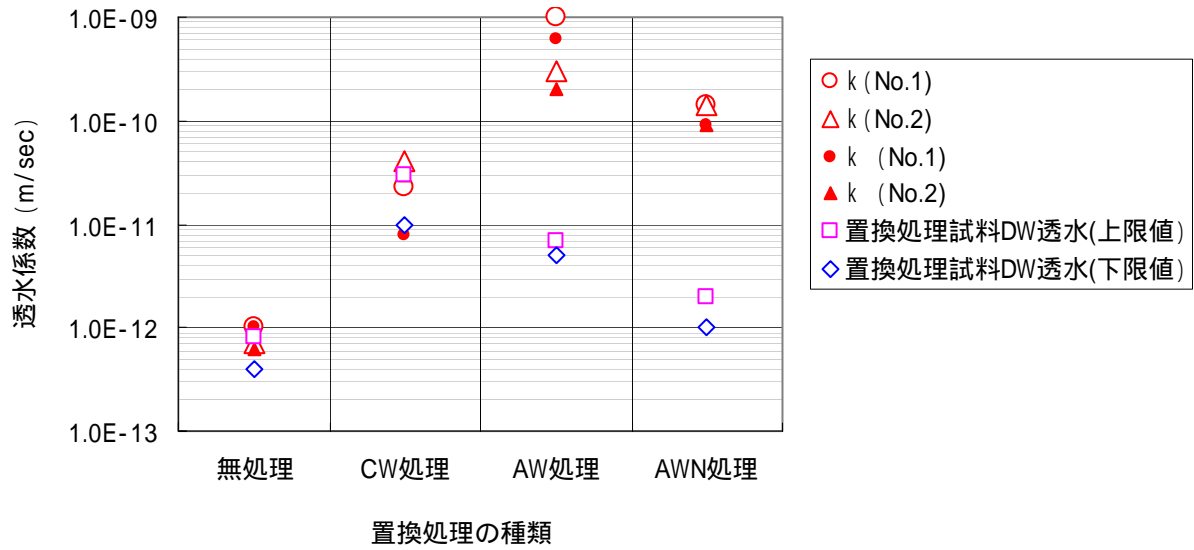


図 1.4-26 透水係数のまとめ

1.5 まとめ

本研究は、圧密試験によってケイ砂 30wt%混合ベントナイトの透水係数を評価することを目的としている。この報告書では、バッチ法で各溶液を処理したベントナイト 3 種類および無処理の合計 4 種を対象にして行った圧密試験結果について報告する。

- 1) 処理したベントナイトの分析を行い、陽イオン交換以外の鉱物塑性等が変化していないことを確認した。
- 2) 圧密試験の前段階で行う膨潤応力の計測結果では、イオン交換処理した試料のうち、AW、AWN については、無処理の DW に比べて小さな膨潤応力を示したのに対して、CW は DW に比べて大きな値を示した。
- 3) 圧密試験の $e - \log p$ 関係から求められる P_c は、膨潤応力の大きさに応じて、AW, AWN $<$ DW $<$ CW の順に大きい。
- 4) 圧密時間と沈下量の関係から求めた透水係数の結果では、試験を行った 3 種類のイオン交換処理した試料すべてにおいて、DW 試料に比べ $10^2 \sim 10^3$ 程度大きくなっている傾向が認められる。その透水係数の大きさの順序としては、DW $<$ CW・AWN $<$ AW の順に大きい。

2. 硝酸塩の影響を受けたベントナイトの水理特性変化の評価

2.1 使用材料

本試験で使用したベントナイトは、クミネ工業社製の Na 型ベントナイト「クニゲル V1」で、これにケイ砂を混合してベントナイト・ケイ砂混合試料を作製した。通水液は、脱気した脱イオン水に試薬を所要量溶解して調製した。使用材料を表 2.1-1 に示す。

表 2.1-1 使用材料

		仕 様	備 考
混合 試料	ベントナイト	Na 型ベントナイト	クミネ工業製 クニゲル V1
	ケイ砂	3号及び5号	核燃料サイクル開発機構の提供品
通水液	Ca(OH) ₂ 水溶液	特級試薬	脱気した脱イオン水に試薬を溶解
	NaOH 水溶液 (1M)	"	"
	KOH 水溶液 (1M)	"	"
	NaNO ₃ 水溶液	"	"

2.2 試験ケース

通水試験では、化学性状の異なる 5 種類の通水液 (DW、CW、AW、N - H、N - L) を使用した。試験ケースと使用した通水液を表 2.2-1 に示す。

表 2.2-1 通水試験の試験ケース

ケースNo.	通水液	繰返し数	通水液の種類	備 考
	CW	1	Ca(OH) ₂ 飽和溶液	
	AW	1	CW に NaOH、KOH 水溶液を添加した高アルカリ溶液	
	DW N - H	1	DW : 脱気した脱イオン水 N - H : 3M 硝酸ナトリウム水溶液	DW 透水係数の測定後、通水液を切替
	DW N - L	1	DW : 脱気した脱イオン水 N - L : 0.6M 硝酸ナトリウム水溶液	DW 透水係数の測定後、通水液を切替
	N - H	1	3M 硝酸ナトリウム水溶液	
	N - L	1	0.6M 硝酸ナトリウム水溶液	

2.3 分析装置と分析条件

ベントナイト試料及び透過液の定量分析に用いた装置及び分析条件を表 2.3-1に示す。

表 2.3-1 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)マツサイエンス 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（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ィー法）		定量下限値	NO ₃ ⁻ ：0.1 mg/L

2.4 通水試験

2.4.1 試験フロー

図 2.4-1に示す試験フローの要領で試験を実施した。

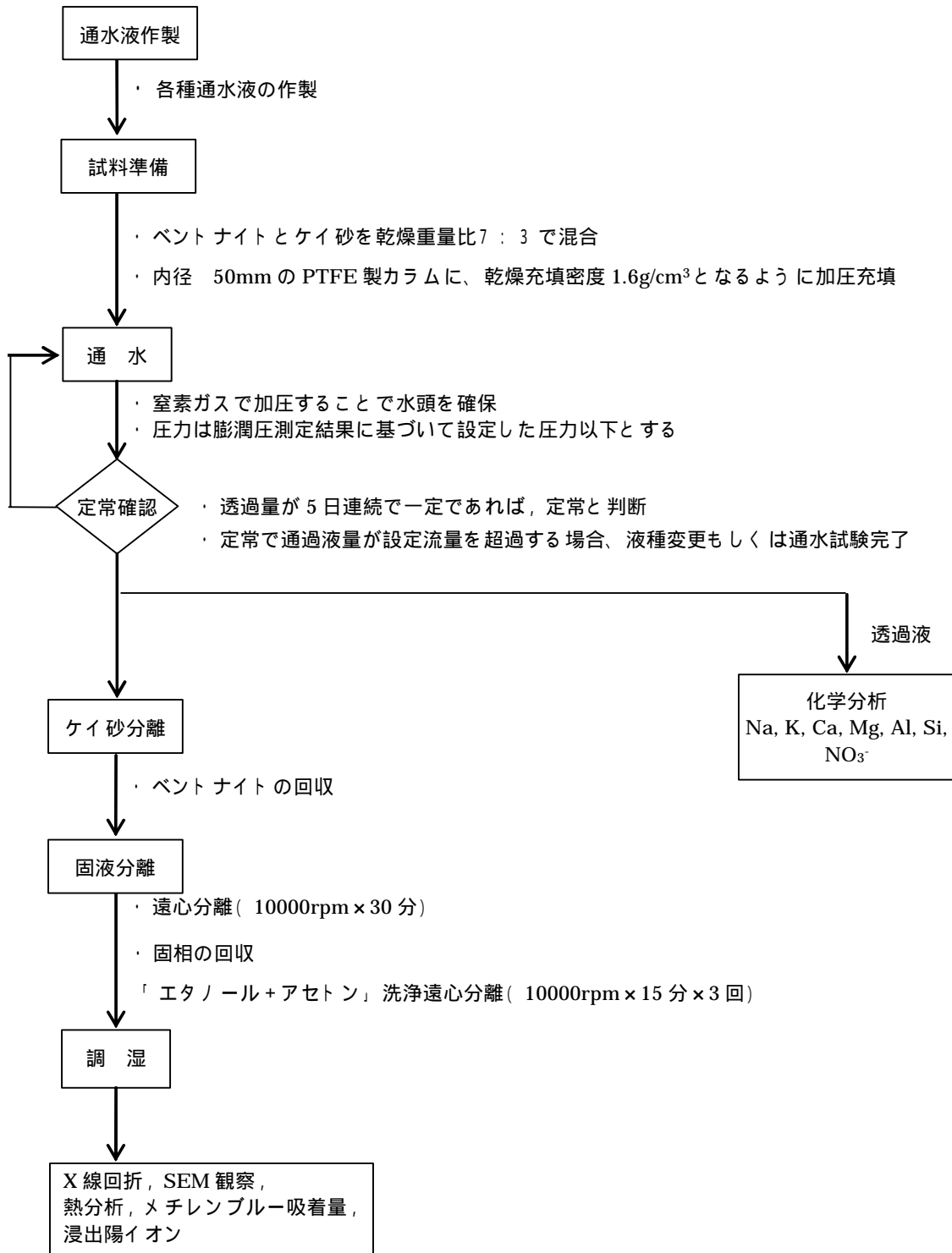


図 2.4-1 通水試験フロー

2.4.2 通水液の作製

通水試験用の通水液を下記の方法で作製した。作製した通水液の pH およびイオン濃度を表 2.4-1に示す。

DW

脱イオン水に対して、窒素ガスによる脱気を十分に行った。

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DWを 15 L 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製した。10 分間の攪拌の後、2 時間静置して、上澄み液を別の 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した。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た。

AW

20 L のポリエチレン容器に、DWを 15 L 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製した。10 分間の攪拌の後、2 時間静置して、上澄み液を別の 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した。1MのNaOH水溶液と 1MのKOH水溶液を等量混合した溶液を添加混合し、pH13.2 に調整した。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部を窒素ガスで置換し続けた。

N - H

20 L のポリエチレン容器に、窒素ガスにより十分に脱気したDWを 15 L 入れ、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 $3\text{mol}/\text{dm}^3$ の溶液を作製した。2 時間の攪拌の後、1 日間静置して、別の 10 L ポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取した。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部を窒素ガスで置換し続けた。

N - L

20 L のポリエチレン容器に、窒素ガスにより十分に脱気した蒸留水 15 L を入れ、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 $0.6\text{mol}/\text{dm}^3$ の溶液を作製した。2 時間の攪拌の後、1 日間静置して、上澄み液を別の 10 L ポリエチレン容器にサイフォンを用いて静かに採取した。攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部を窒素ガスで置換し続けた。

表 2.4-1 通水液の pH と化学組成

液種	pH	濃度 (上段 : mg/L、下段 : mmol/L)						
		Na	K	Ca	Mg	Al	Si	NO ₃ ⁻
DW	6.95	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CW	13.05	ND	ND	880	ND	ND	ND	ND
		ND	ND	22	ND	ND	ND	ND
AW	13.20	1,125	1,670	188	ND	ND	ND	ND
		49	43	4.7	ND	ND	ND	ND
N - H	5.90	69,000	1.94	0.10	ND	ND	0.62	168,000
		3,001	0.050	0.002	ND	ND	0.02	2,709
N - L	6.02	15,200	6.64	0.06	ND	ND	0.45	38,800
		661	0.17	0.01	ND	ND	0.02	626

ND : 定量限界以下 (定量下限値は表 2.3-1 を参照)

2.4.3 試料準備

通水試験用の試料調整と試験準備を以下の手順で実施した。

クニゲル V1 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 31.4 g (110 乾燥質量として) 秤量し、密閉容器に入れて、ほぼ均一になるまで十分に混合する。

内径 50mm の PTFE 製セルの内部に混合試料を詰め、これを静的加圧法により圧密充填する。試料の充填密度は 1.6g/cm^3 とする。試料上下面に孔径 $1\mu\text{m}$ のステンレス製焼結フィルターを介してセル内に固定する。

セルを図 2.4-2に示すアクリル製の通水試験用カラムにセットする。

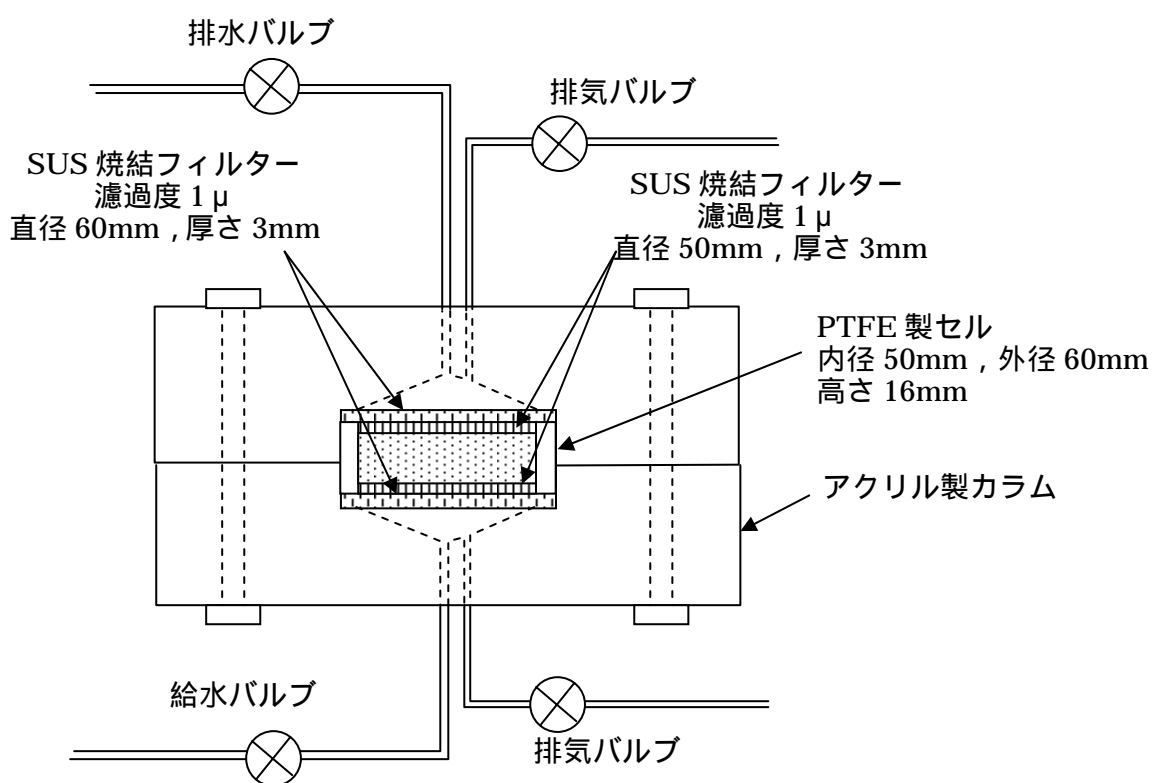


図 2.4-2 通水試験用カラム

2.4.4 通水試験

(1) 通水試験装置

通水試験装置の概要を図 2.4-3に示す。また、試験状況を写真 2.4-1に示す。

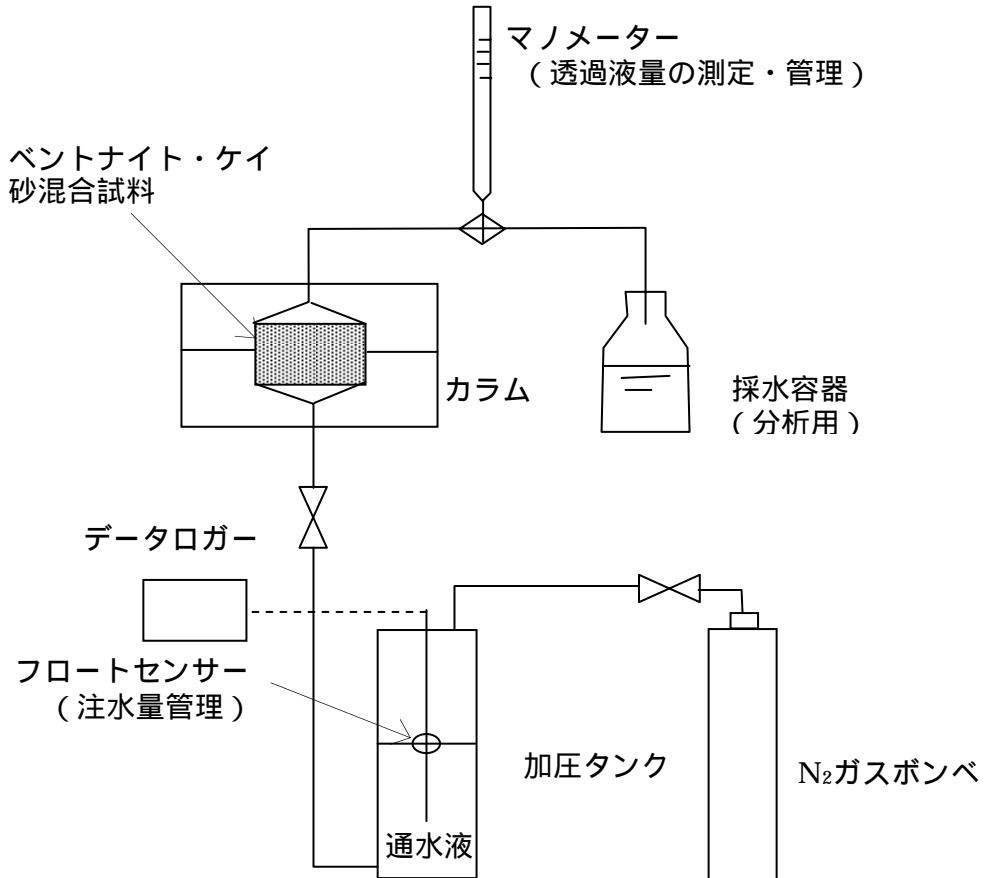


図 2.4-3 通水試験のシステム概要



写真 2.4-1 通水試験状況

(2) 通水試験注水圧力

通水試験の注水圧力は、既往の試験 2)の膨潤圧測定結果、通水試験結果および仮定条件 (120 日間で分析必要量 50mL 以上の通水量を採取) から算出した。

表 2.4-2 注水圧力

通水液 ケース	設定透水係数 (m/s)	必要水頭 (cm)	注水圧力 (MPa)	備考
CW	6.5×10^{-13}	3779	0.4	
AW	8.5×10^{-13}	2890	0.3	
DW N - H	DW : 6.0×10^{-13} N-H : 2.0×10^{-11}	N-H : 123	0.3 (DW) 0.05 (N-H) 0.2 0.3	・ DW 通水期間 83 日間 ・ 0.05MPa で透水量が極端に低下したため、0.2MPa まで昇圧。 ・ 透水係数が安定しないため、0.3MPa に昇圧。
DW N - L	DW : 6.0×10^{-13} N-L : 2.0×10^{-11}	N-L : 123	0.3 (DW) 0.05 (N-L) 0.2 0.3	・ DW 通水期間 83 日間 ・ 0.05MPa で透水量が極端に低下したため、0.2MPa まで昇圧し、さらに 0.3MPa まで昇圧。
N - H	2.0×10^{-11}	123	0.05 除圧 0.02	・ ベントナイトの膨潤を促すため、約 10 日間除圧した。その後、0.02MPa まで昇圧し、通水試験を再開した。
N - L	2.0×10^{-11}	123	0.05	

(3) 通水期間

通水試験の試験期間は、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え、なおかつ、通水液の透過量が定常になるまでを目安とした。クニゲル V1 の陽イオン交換容量と等価なイオンを含む通水量を表 2.4-3に示す。ここでは、クニゲル V1 の陽イオン交換容量を 52 (meq/100g)として計算した。なお、通水液の透過量が定常であるかどうかの判断は、時間当たりの透過量を指標とし、5 日間以上ほぼ一定の透水量で推移した場合を定常と判断した。

表 2.4-3 必要通水量

ベントナイト			通水液		
陽イオン 交換容量 (meq/100g)	混合試料の ベントナイト 含有量(g)	交換性 陽イオン量 (meq)	溶液の 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	CW	44	260
			AW	101	113
			N-H	3001	4
			N-L	661	17

2.5 試験結果

2.5.1 透水係数

CWを通水した通水試験における通水圧と透水係数の経時変化を図 2.5-1に、積算注水量と透過液の pH の経時変化を図 2.5-2に示す。試験期間を通じて透水係数は $5E-13 \sim 8E-13$ m/sec (約 $7E-13$ m/sec) でほぼ安定していた。透過液の pH は、通水液が試料を通過した時点で 10.5 程度であったのが徐々に上昇し、約 12 で安定していた。

AWを通水した通水試験における通水圧と透水係数の経時変化を図 2.5-3に、積算注水量と透過液の pH の変化を図 2.5-4に示す。透水係数は $9E-13$ m/sec 前後で安定していた。透過液の pH は、通水液が試料を透過した時点で 12.5 を上回っており、その後、試験期間中ほぼ一定値を示した。

最初 DW を通水し、透水係数が安定した後に通水液を N - H に切替えた通水試験における通水圧と透水係数の経時変化を図 2.5-5に、積算注水量と透過液の pH の変化を図 2.5-6に示す。DW 通水時の透水係数は $4E-13$ m/sec で、その後、通液を N - H に切替えて、通水圧を 0.2MPa にすると、徐々にではあるが透水係数が 1 オーダー以上増加した。これより、DW でベントナイトを膨潤させた後、電解質濃度の高い溶液を通水すると透水係数が増加することが明らかとなった。さらに、N - H 通水時に通水圧を 0.2MPa から 0.3MPa に変化させたところ、通水圧の増加に伴い透水係数が著しく増加し、試験期間中に定常状態に至らなかった。この結果から、通水圧の大きさに応じて間隙率等、透水経路の構造状態が変化した可能性も考えられる。DW 通水時の透過液は pH9 程度であったのに対し、N - H に切替えた後の透過液は pH7 ~ 8 に低下した。これは、ベントナイトの間隙水が DW から N - H に置き換わっていったことを示している。

最初に DW を通水し、透水係数が安定した後に N - L に切替えた通水試験における通水圧と透水係数の経時変化を図 2.5-7に、積算注水量と透過液の pH の経時変化を図 2.5-8に示す。DW 通水時の透水係数は $4E-13$ m/sec で、その後、通液を N - L に切替えると徐々にではあるが透水係数が増加した。DW N-H の場合と同様、DW でベントナイトを膨潤させた後、電解質濃度の高い溶液を通水すると透水係数が増加すること、濃度が高いほど透水係数が大きくなることが明らかとなった。

DW 通水時の透過液は pH9 程度であったのに対し、通水液を N - L に切替えた後の透過液については pH8 弱まで低下した。これは、ベントナイトの間隙水が DW から N - L に置き換わっていったことを示している。

N - H を通水した通水試験における通水圧と透水係数の経時変化を図 2.5-9に、積算注水量と透過液の pH の経時変化を図 2.5-10に示す。当初通水圧を 0.05MPa に設定して通水試験を行ったが、ベントナイトが十分膨潤した状態になっているかどうかを確認するため、途中で 10 日間除圧し、通水圧 0.02MPa で通水試験を開始した。そ

の結果、透水係数はほぼ $4E-10$ m/sec で安定しており、透水性に変化は見られなかった。透過液の pH は、通水液が試料を透過した時点において pH8.5 で、pH9 まで上昇した後は試験期間中ほぼ一定値を示した。通水液の pH5.9 に対して pH が 3 程度上昇しているが、これはベントナイトの化学的緩衝による影響と考えられる。

N - L を通水した通水試験における透水係数と通水圧の変化を図 2.5-11 に、積算注水量と透過液の pH の変化を図 2.5-12 に示す。透水係数は試験期間中ほぼ $2E-11$ m/sec で安定していた。透過液の pH は、通水液が試料を透過した時点から pH8 前後を安定的に推移した。通水液の pH6.0 に対して pH が 2 程度上昇したが、これはベントナイトの化学的緩衝による影響と考えられる。

(1) CW

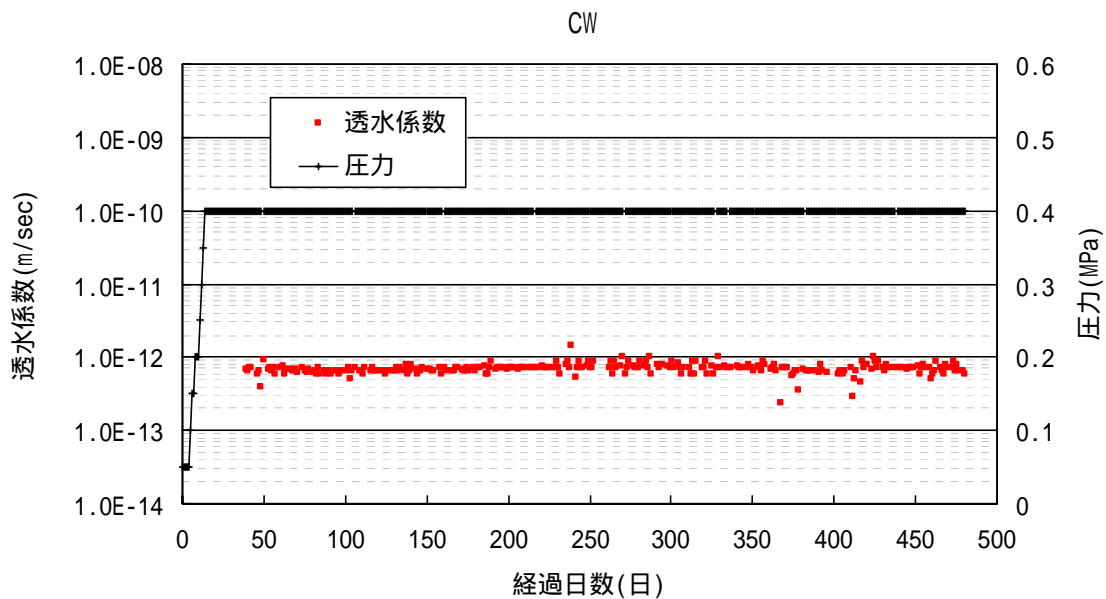


図 2.5-1 透水係数および圧力の変化（通水液：CW）

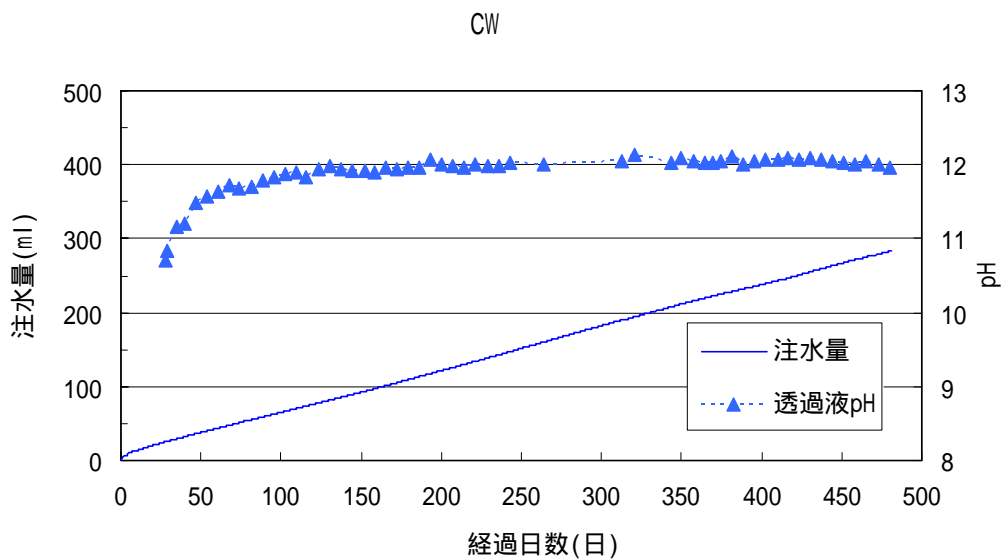


図 2.5-2 積算注水量と透過液 pH の変化（通水液：CW）

(2) AW

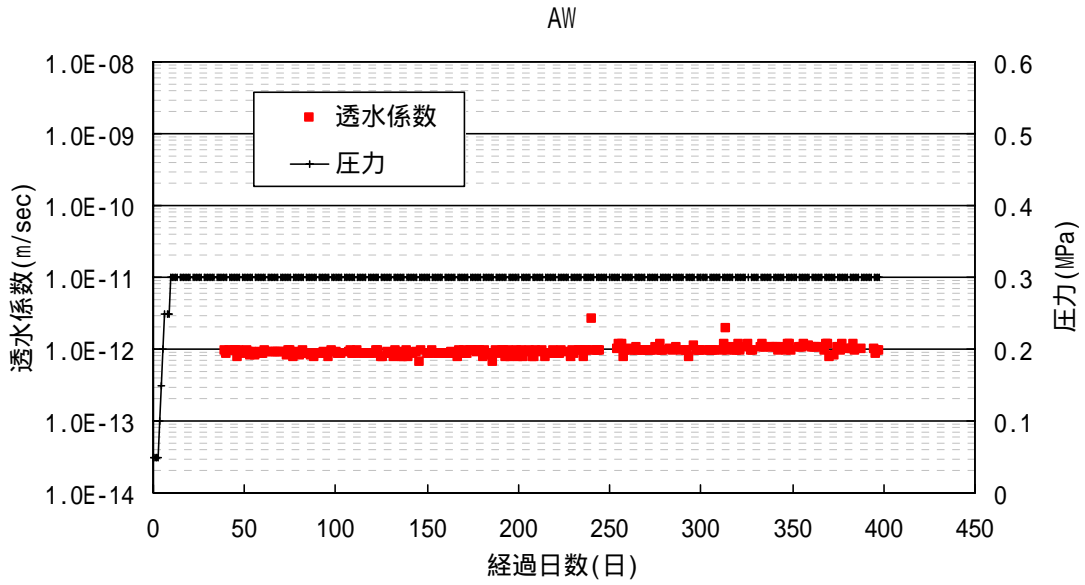


図 2.5-3 透水係数および圧力の変化 (通水液 : AW)

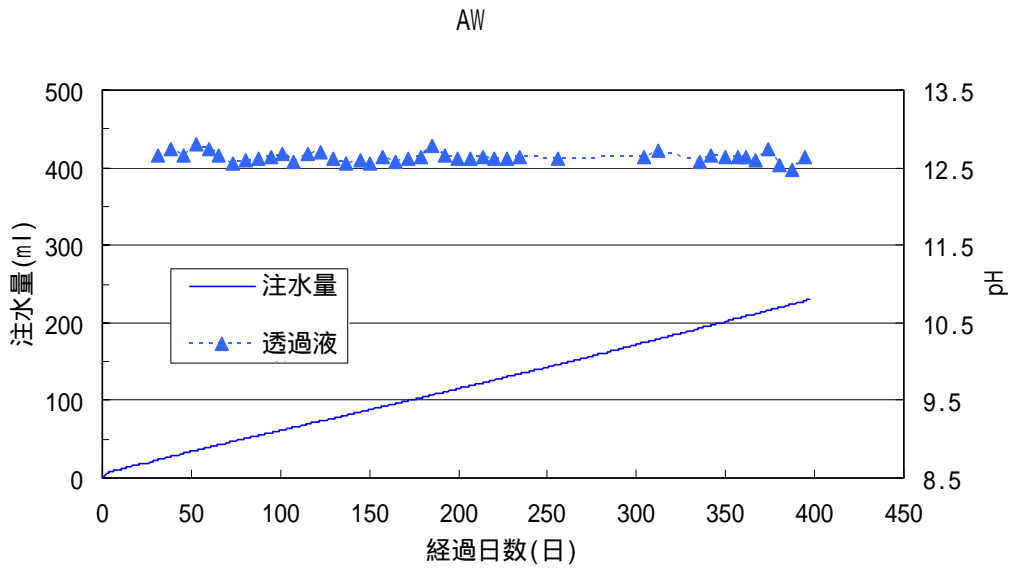


図 2.5-4 積算注水量と透過液 pH の変化 (通水液 : AW)

(3) DW N - H

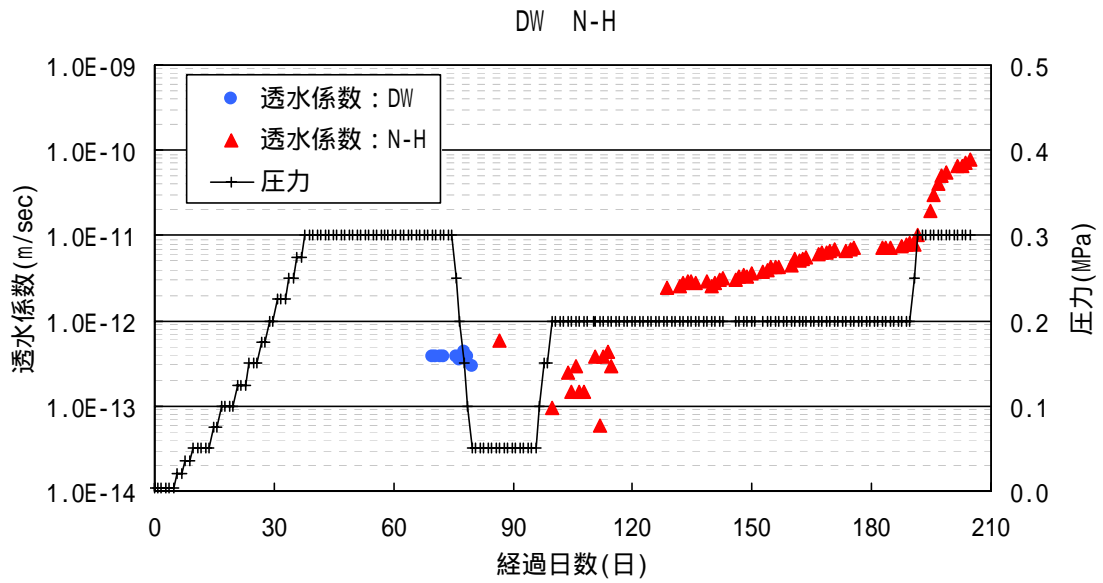


図 2.5-5 透水係数および圧力の変化 (通水液 : DW N - H)

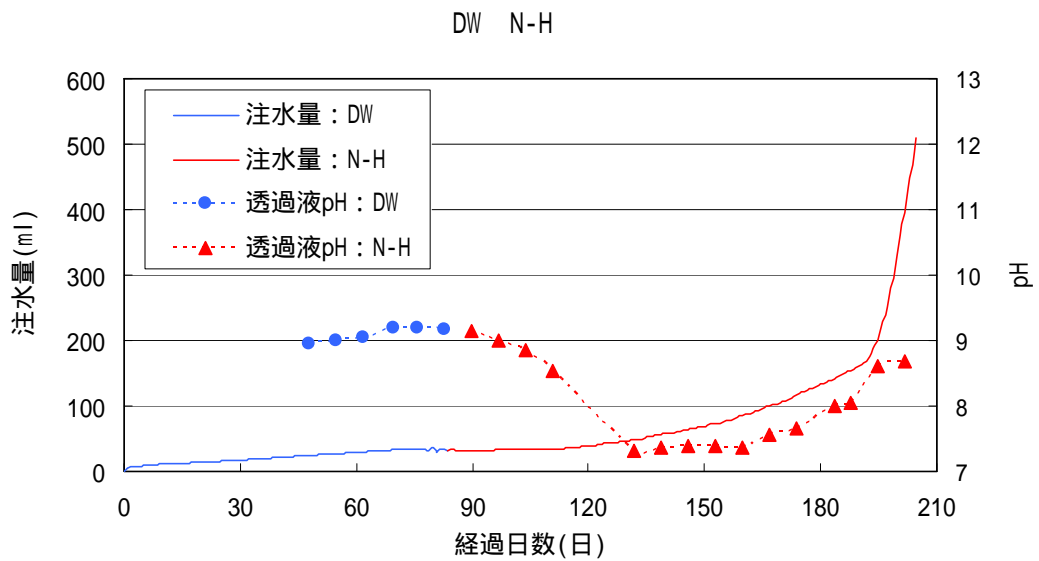


図 2.5-6 積算注水量と透過液 pH の変化 (通水液 : DW N - H)

(4) DW N - L

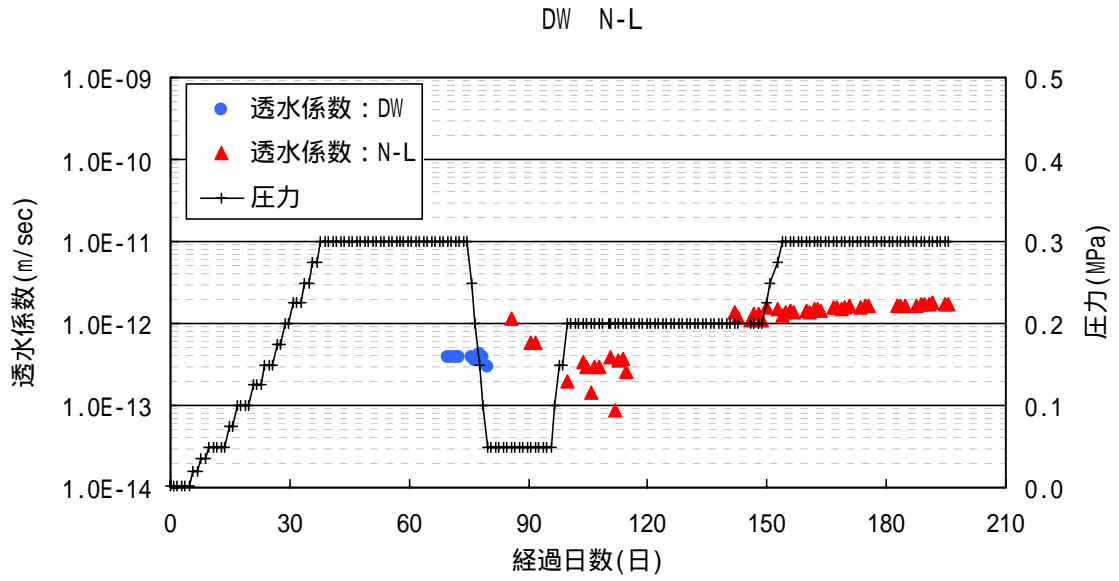


図 2.5-7 透水係数および圧力の変化 (通水液 : DW N - L)

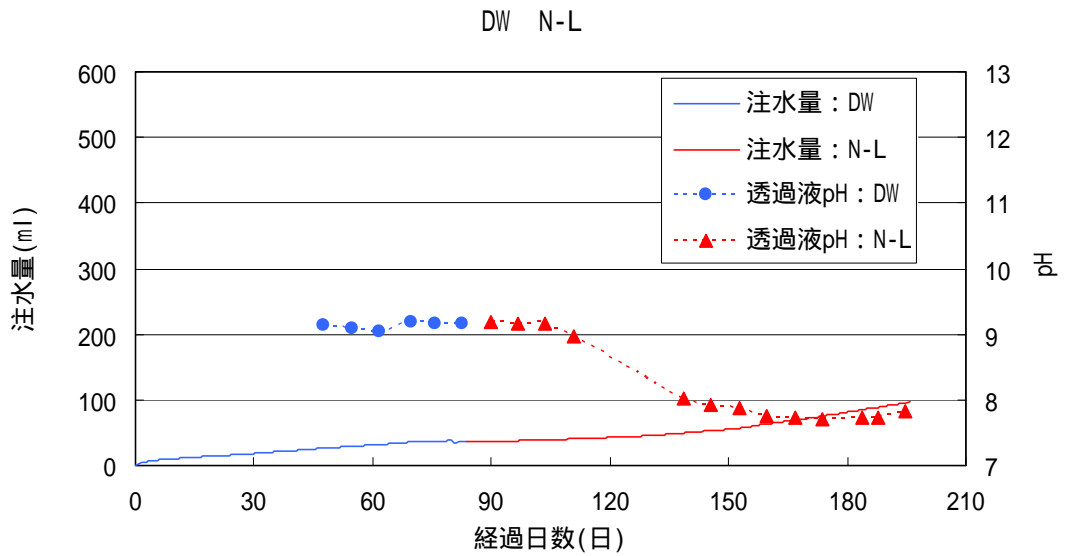


図 2.5-8 積算注水量と透過液 pH の変化 (通水液 : DW N - L)

(5) N - H

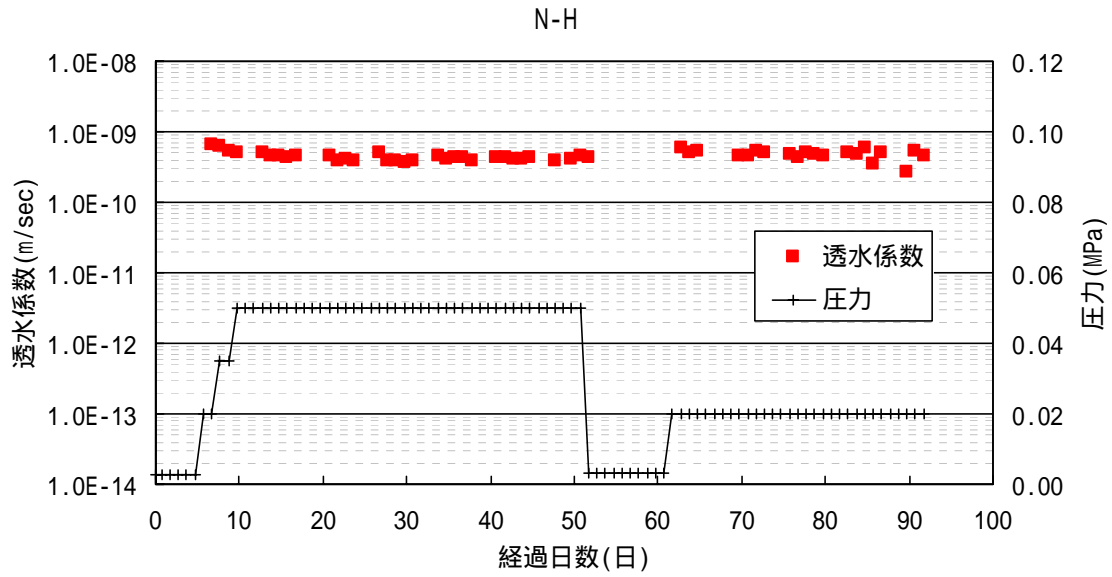


図 2.5-9 透水係数および圧力の変化 (通水液 : N - H)

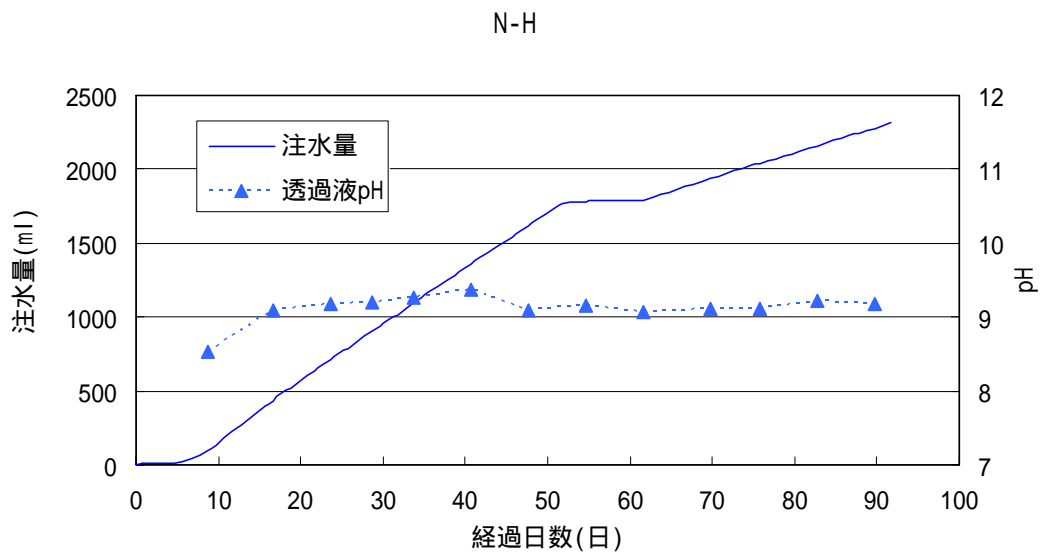


図 2.5-10 積算注水量と透過液 pH の変化 (通水液 : N - H)

(6) N - L

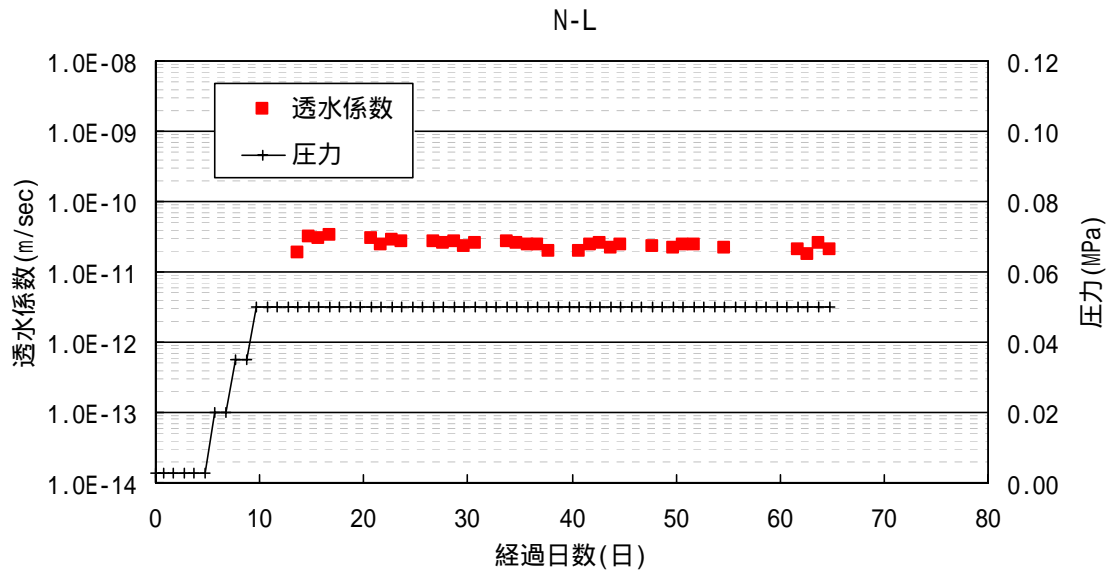


図 2.5-11 透水係数および圧力の変化 (通水液 : N - L)

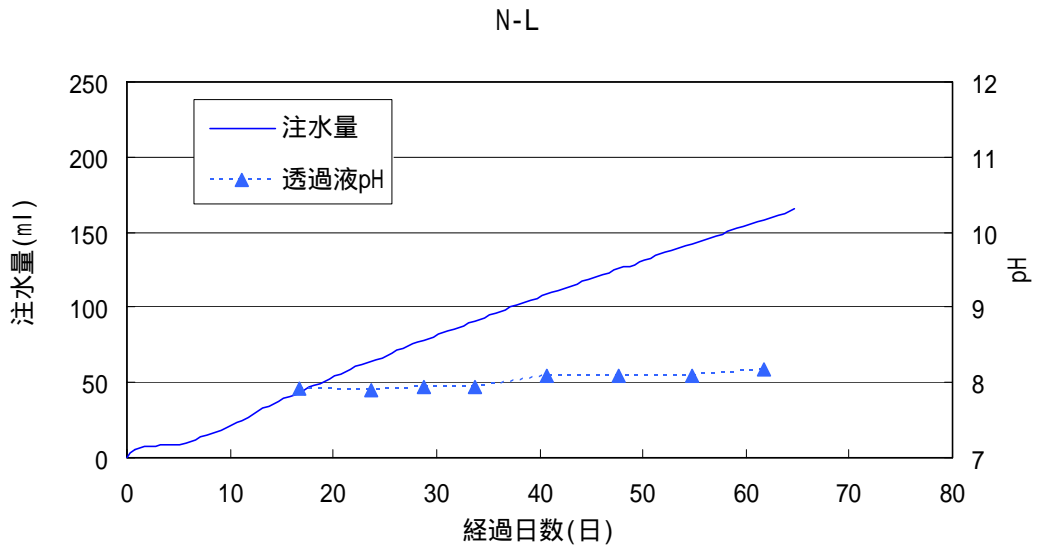


図 2.5-12 積算注水量と透過液 pH の変化 (通水液 : N - L)

2.5.2 X線回折

クニゲル V1 および通水試験後に回収されたベントナイト試料のX線回折分析データを表 2.5-1に、X線回折チャートを図 2.5-13～図 2.5-27にそれぞれ示す。これらの結果から、モンモリロナイトや随伴鉱物の溶解や、新たな鉱物の生成の有無について以下に考察する。

(1) モンモリロナイトの溶解・変質

CWを通水した試料については、通水前のクニゲル V1 と比較するとモンモリロナイトの(001)面の底面間隔が 12.6 から約 15 に増加していた。これは、モンモリロナイトの層間イオン種の変化を反映したもので、CW 通水により、モンモリロナイトの交換性陽イオンが Na 支配型から Ca 支配型に変化したと判断される。流入側と流出側の面間隔を比較すると、流入側の方が若干大きい。正確には交換性陽イオンの組成分析が必要であるが、流入側の Ca 型化がより進行している可能性が考えられる。(001)面のピーク回折強度は通水前と同程度であることから、モンモリロナイトの溶解や変質はほとんど生じていないと考えられる。

AWを通水した試料については、各部位とも通水前のクニゲル V1 に比べてモンモリロナイトの(001)面の回折強度が低下していた。したがって、pH13.2 の高アルカリ溶液との接触によりモンモリロナイトの一部が溶解した可能性があると推定される。なお、モンモリロナイト以外の随伴鉱物については、回折強度は通水前と比べて著しい変化はなく、これらの鉱物の溶解はX線回折では特定されなかった。以上について、部位による差は認められなかった。

DW N - H及びDW N - L

モンモリロナイトの(001)面の底面間隔は 12.6 程度で、クニゲル V1 と同等であった。その回折ピーク強度は、クニゲル V1 と同等かそれ以上であることから、モンモリロナイトの溶解はなかったものと判断される。

N - H及びN - L

モンモリロナイトの(001)面の底面間隔は 12.6 で、クニゲル V1 と同じであった。その回折ピーク強度は、クニゲル V1 を上回っていることから、モンモリロナイトの溶解はなかったものと判断される。

(2) 新たな鉱物の生成

全試料について、通水前のクニゲル V1 で検出された石英、長石等の鉱物以外の新規鉱物や二次的に生成した鉱物は認められなかった。ちなみに、既往の試験 1)、 2)では、AW溶液に NaNO₃ 水溶液を 3mol/L 添加した溶液(AWN)にクニピア F を高温・高アルカリ条件下で浸漬したバッチ試験においてケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)等の生成が確認され、さらに、セメント硬化体の浸出液を模擬したアルカリ溶液を使用したバッチ試験 4)ではC-S-Hなどの新たな鉱物が確認されている。しかしながら、本試験のように常温での

通水試験では、このような鉱物はほとんど生成しなかったものと判断される。

N - Hの試験体については、写真 2.5-1 ~ 写真 2.5-2に示すように流入面の一部が茶褐色に変色し、試験体断面の流入側において約 1mm 程度の変色層が観察された。そこで、流入側 1mm 部分と、その対照として流出側 1mm 部分を削り取り（ケイ砂分を含む）蛍光 X 線回折分析を行った。化学組成を表 2.5-2に示す。流入側及び流出側試料の化学組成比を比較した結果、Ca 以外の元素についてほぼ一致しており、ベントナイト・ケイ砂混合試料の変色の原因となるような元素は特定できなかった。

表 2.5-1 通水試験前後のベントナイトのX線回折データ

試料		構成鉱物						C CaCO ₃ 3.0
		S モンモリロナイト	Q 石英 3.4	F 長石 3.2	Cl 斜方沸石 沸石 9	A 方沸石 2.9	Py FeS ₂ 2.7	
クニゲルV1 (通水前)		+++ 2615 12.6 Å	++++ 11487	+	+	±	±	++ 1076
通水液 CW	流入側 (3mm厚)	++ 2341 15.0 Å	++++ 11334	+	±	±	±	+
	中央 (3mm厚)	+++ 2538 14.9 Å	++++ 11097	++	±	±	±	++
	流出側 (3mm厚)	++ 2283 14.6 Å	++++ 10660	+	±	±	±	++
通水液 AW	流入側 (3mm厚)	++ 1548 12.3 Å	++++ 10362	+	+	±	±	+
	中央 (3mm厚)	++ 1497 12.4 Å	++++ 11357	+	+	±	±	+
	流出側 (3mm厚)	++ 1697 12.4 Å	++++ 10321	+	+	±	±	++
通水液 DW	流入側 (5mm厚)	+++ 3373 12.6 Å	++++ 11624	+	+	±	±	++
	N - H 流出側 (5mm厚)	++ 2477 12.7 Å	++++ 11215	++	+	±	±	++
通水液 DW	流入側 (5mm厚)	++ 1908 12.5 Å	++++ 11608	+	±	±	±	++
	N - L 流出側 (5mm厚)	++ 1980 12.6 Å	++++ 11223	++	+	±	±	++
通水液 N - H	流入側 (5mm厚)	+++ 3811 12.6 Å	++++ 11938	++	+	±	±	±
	流出側 (5mm厚)	+++ 3494 12.6 Å	++++ 11287	+	±	±	±	+
通水液 N - L	流入側 (5mm厚)	+++ 3275 12.6 Å	++++ 14369	++	+	±	±	+
	流出側 (5mm厚)	+++ 3786 12.6 Å	++++ 11560	+	+	±	±	+

1) 表中の数字は、各構成鉱物のピーク回折強度(CPS)を示す。

2) 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



流入面 流出面
写真 2.5-1 N - H 試験体表面



写真 2.5-2 N - H 試験体断面

表 2.5-2 蛍光 X 線回折による化学組成 (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	MnO ₂
N-H 流入側	82.7	10.0	3.2	1.6	0.95	0.89	0.31	0.20	0.087	0.040
N-H 流出側	82.0	10.1	3.1	1.6	0.96	1.5	0.26	0.25	0.089	0.040

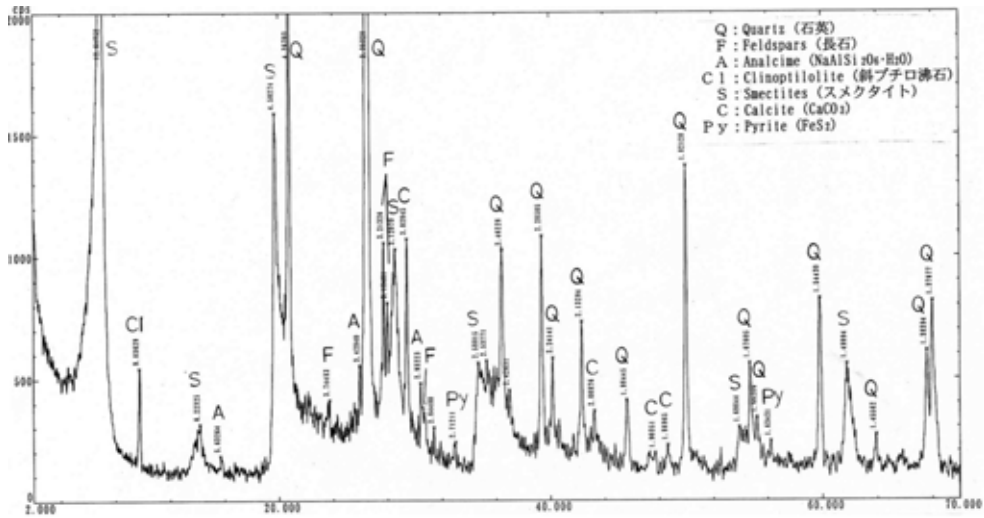


図 2.5-13 X 線回折チャート：クニゲルV 1 (通水前)

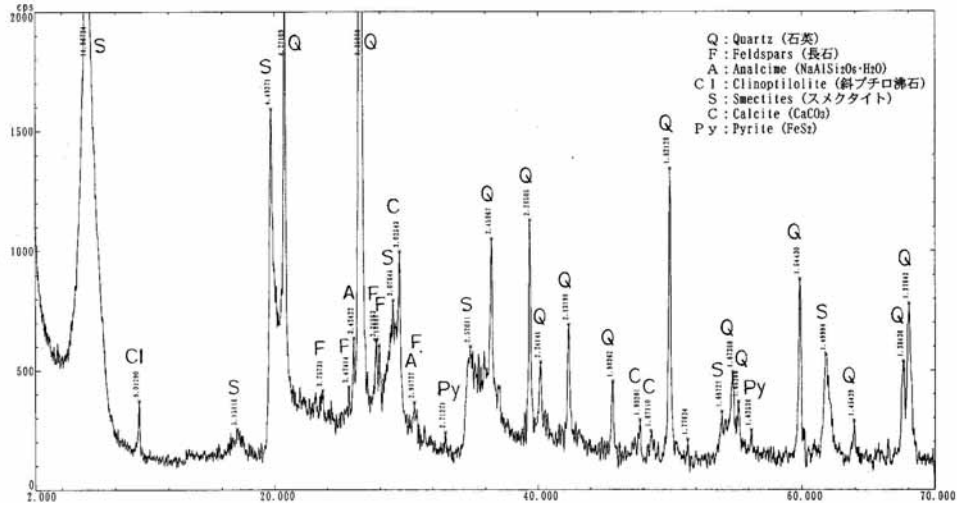


図 2.5-14 X線回折チャート：通水液 CW（流入側 3mm 厚）

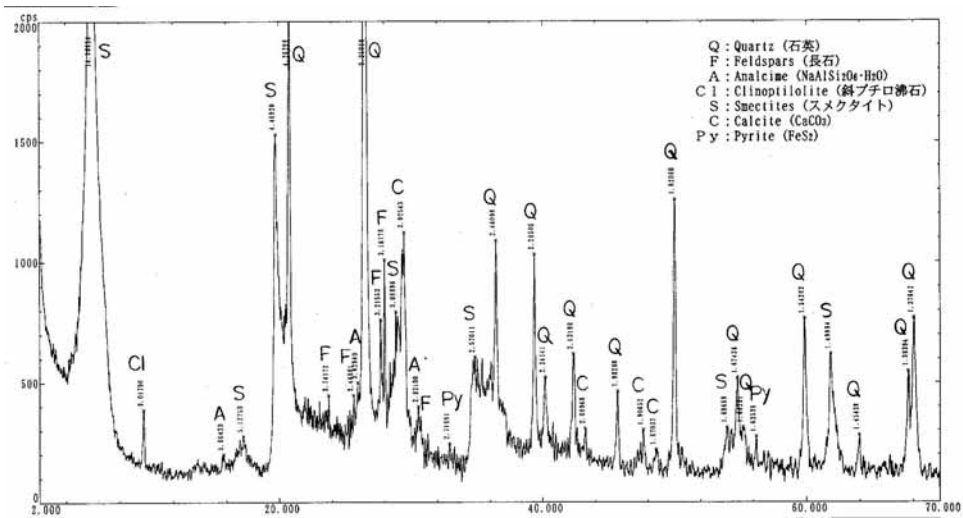


図 2.5-15 X線回折チャート：通水液 CW（中央 3mm 厚）

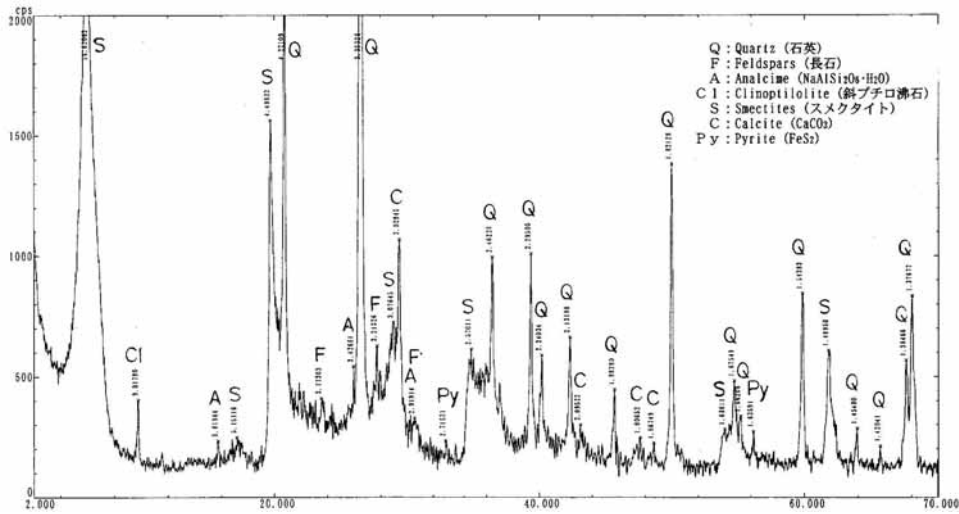


図 2.5-16 X線回折チャート：通水液 CW（流出側 3mm 厚）

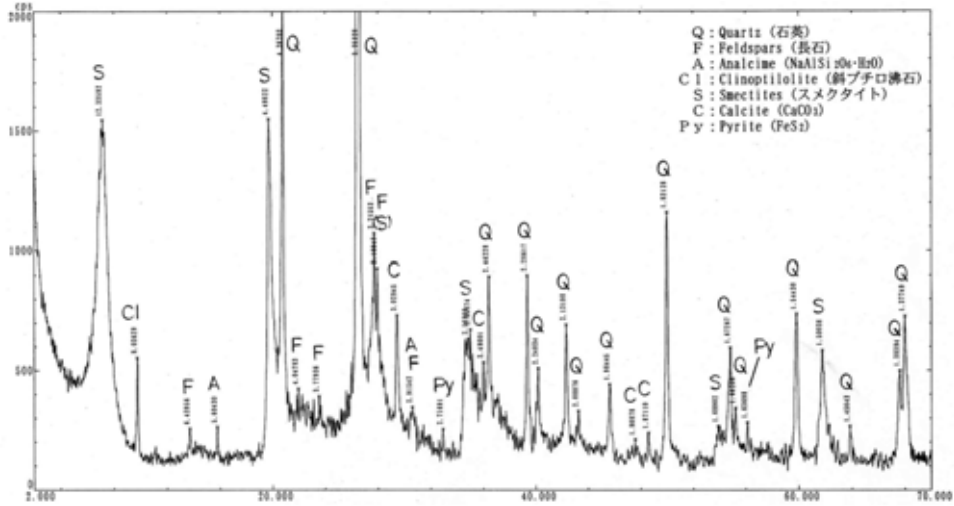


図 2.5-17 X線回折チャート：通水液 AW（流入側 3mm 厚）

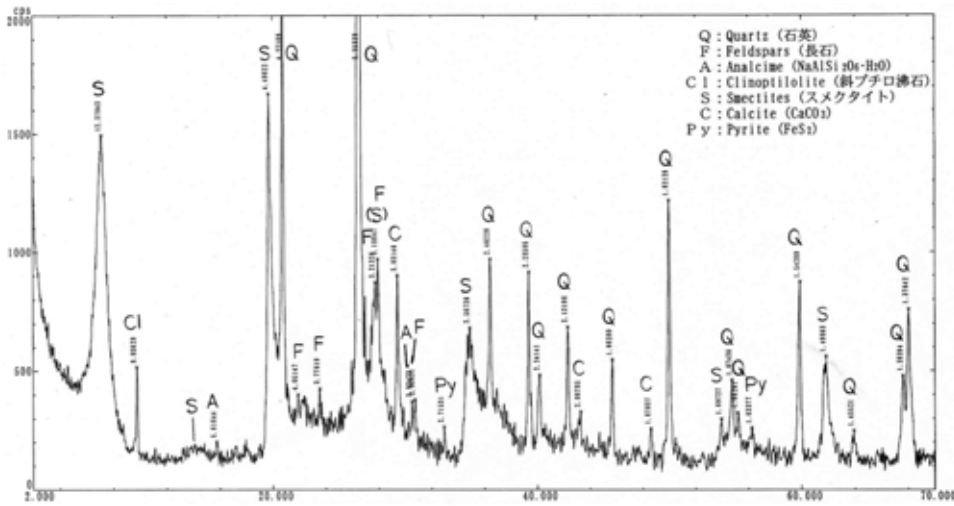


図 2.5-18 X線回折チャート：通水液 AW（中央 3mm 厚）

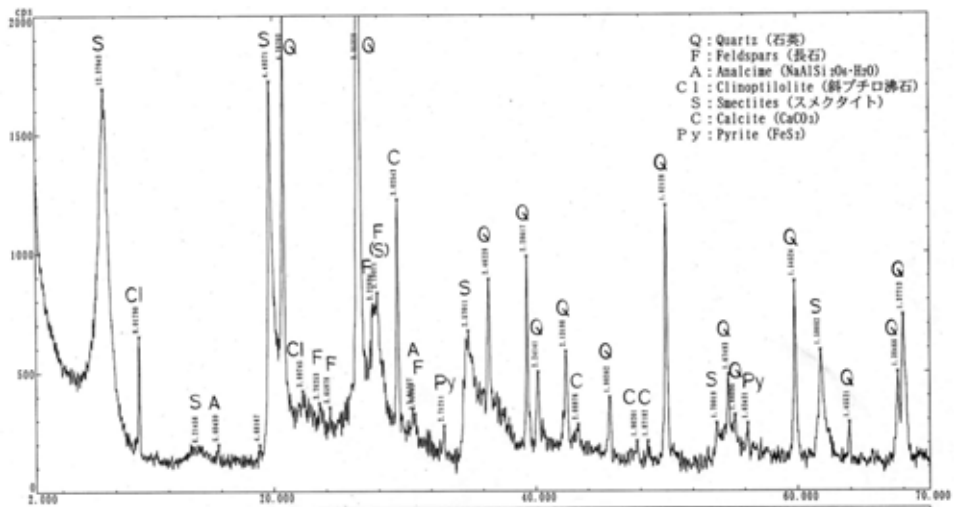


図 2.5-19 X線回折チャート：通水液 AW（流出側 3mm 厚）

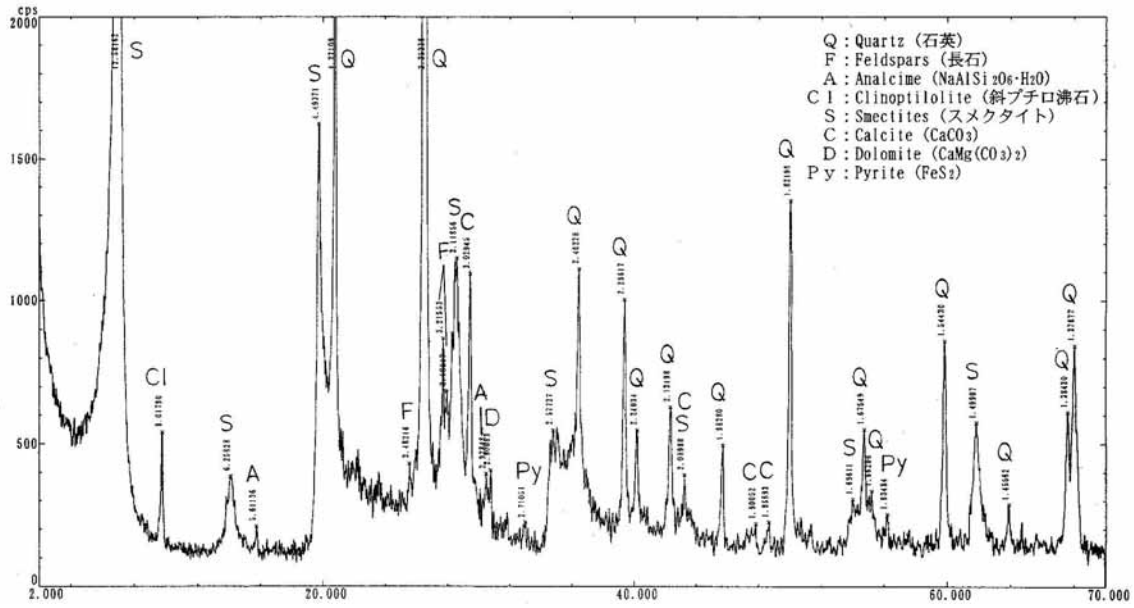


図 2.5-20 X線回折チャ-ト：通水液DW N-H（流入側 5mm厚）

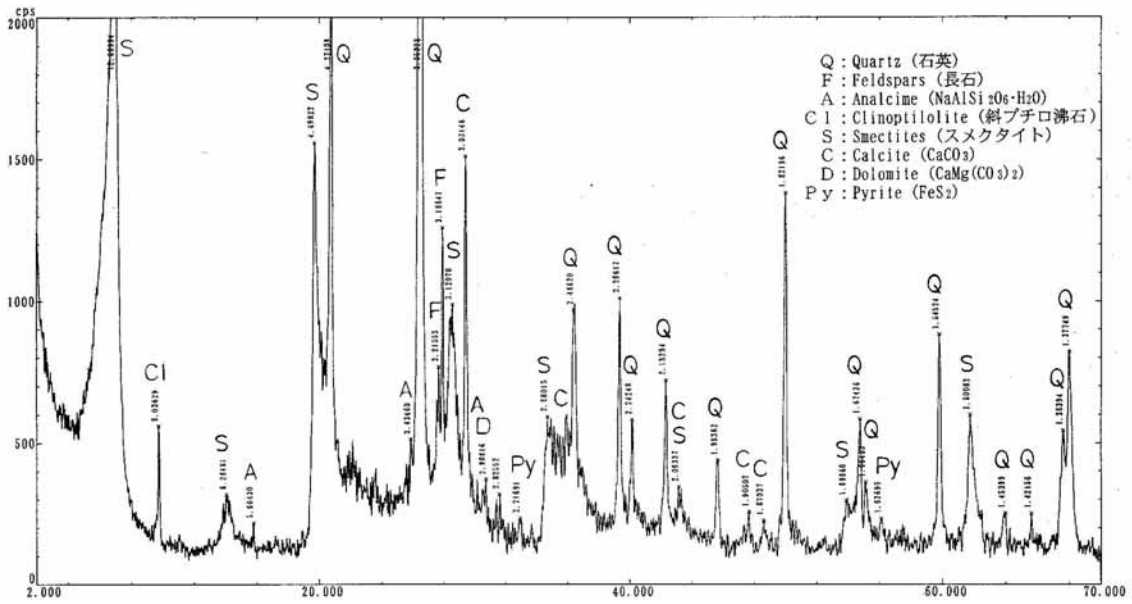


図 2.5-21 X線回折チャ-ト：通水液DW N-H（流出側 5mm厚）

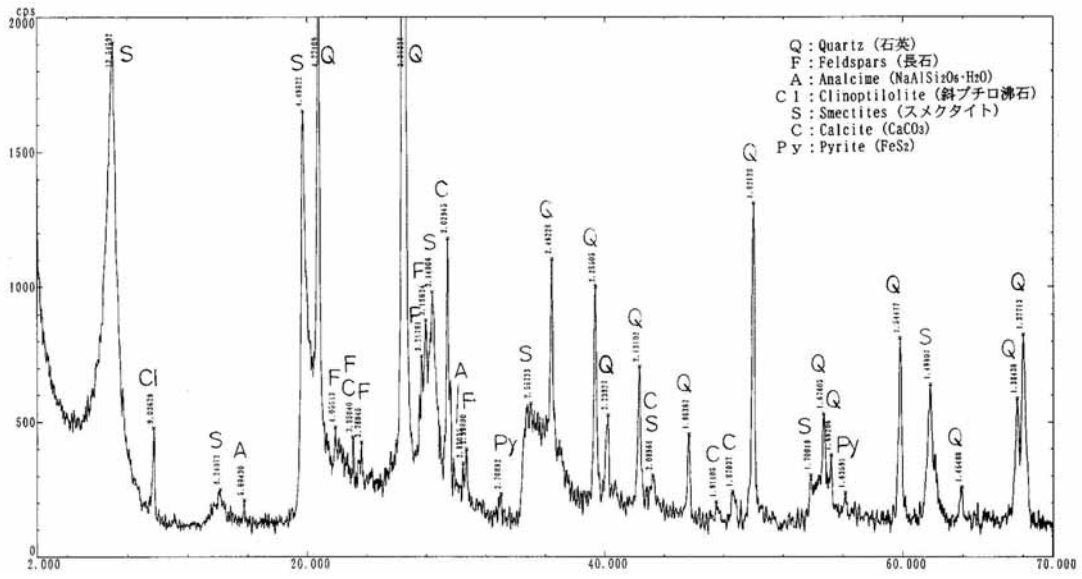


図 2.5-22 X線回折チャート：通水液 DW N-L（流入側 5mm 厚）

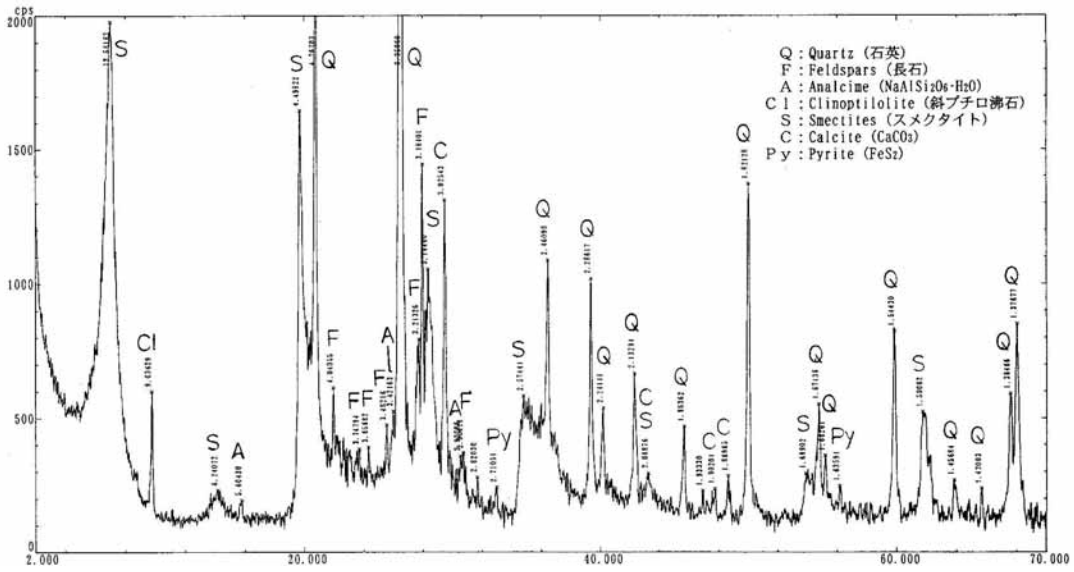


図 2.5-23 X線回折チャート：通水液 DW N-L（流出側 5mm 厚）

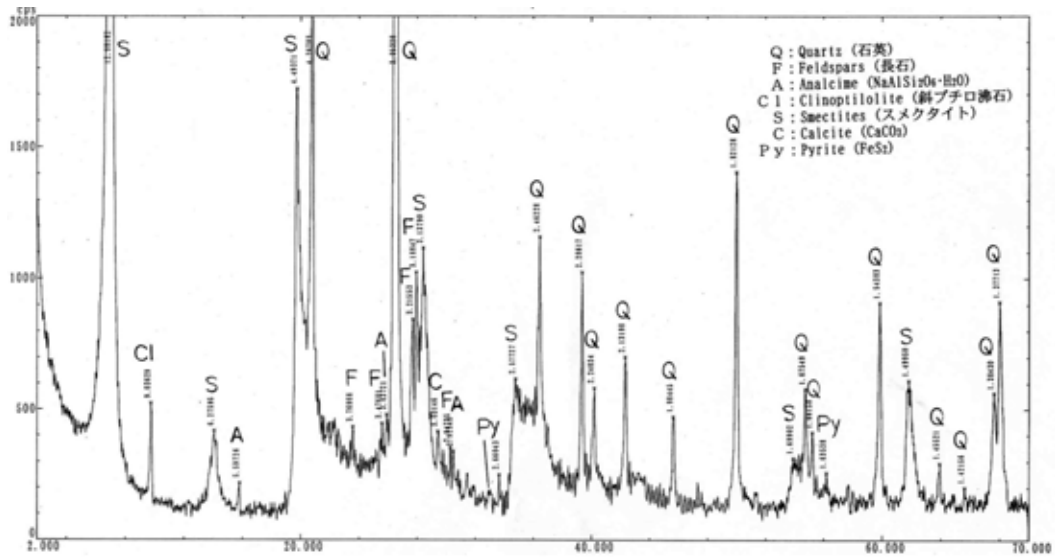


図 2.5-24 X線回折チャ - ト：通水液 N - H（流入側 5mm 厚）

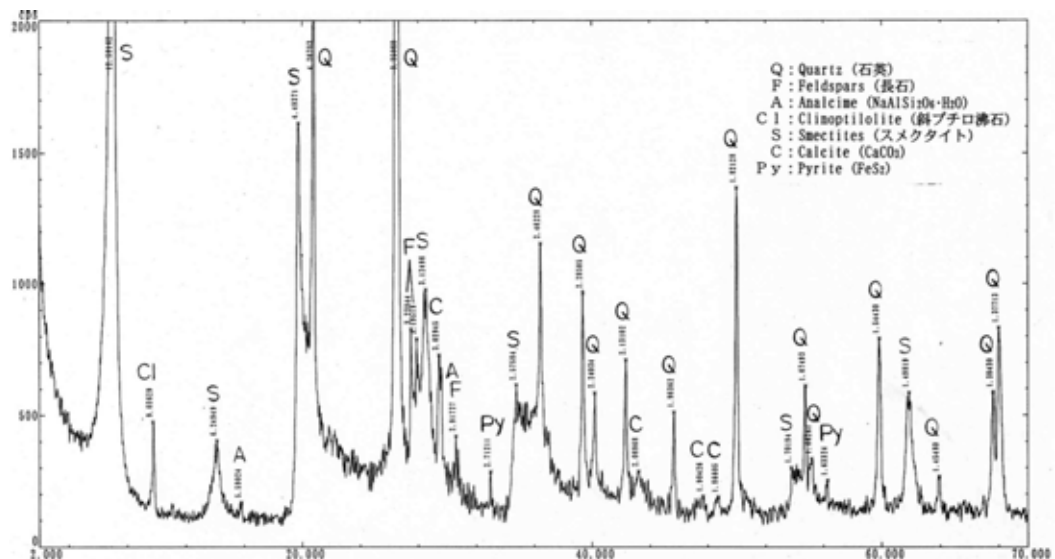


図 2.5-25 X線回折チャート：通水液 N H（流出側 5mm 厚）

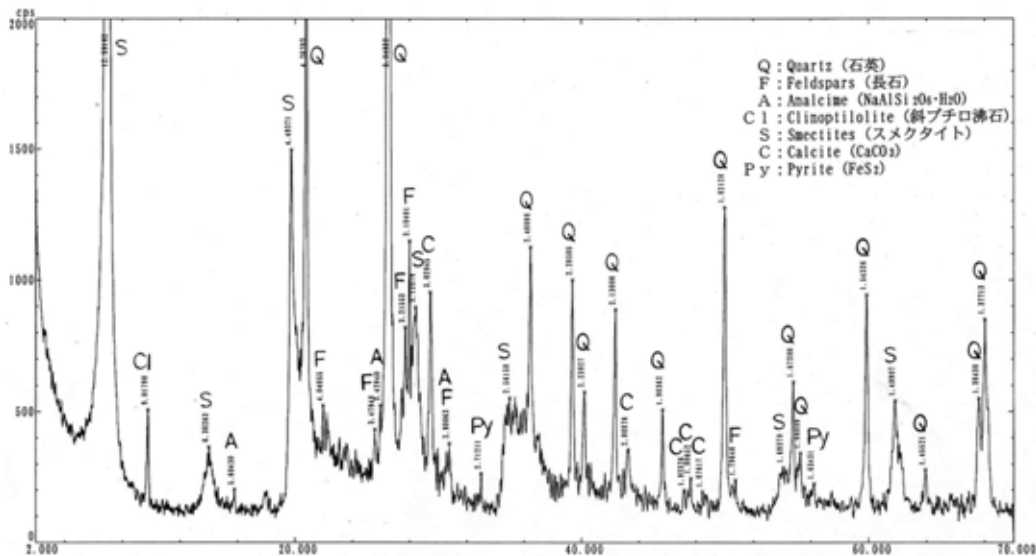


図 2.5-26 X線回折チャ - ト : 通水液 N - L (流入側 5mm 厚)

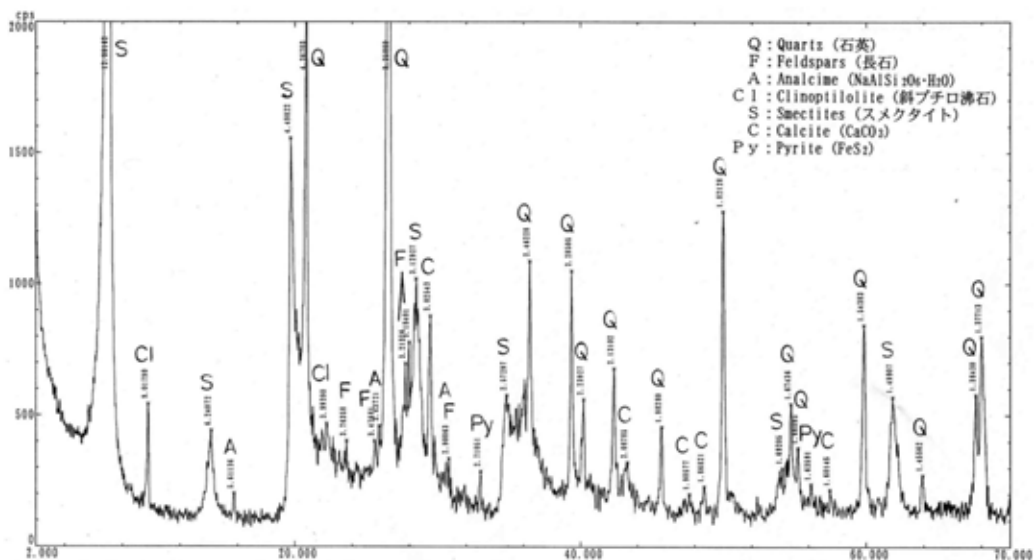


図 2.5-27 X線回折チャ - ト : 通水液 N - L (流出側 5mm 厚)

2.5.3 SEM 観察

ベントナイト固相表面の形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察を行った。クニゲル V1 の SEM 観察結果を写真 2.5-3に、通水試験後の試料の SEM 観察結果を写真 2.5-4 ~ 写真 2.5-17に示す。

通水前のクニゲル V1 については、ベントナイト特有の薄片 (糊が乾燥し、薄く剥がれたような状態) が認められた。以下に各試料の観察結果を述べる。

C W

通水前の試料と比較すると、C Wを通水した試料では、流入側、中央および流出側のいずれの部位もベントナイト粒子が凝集している状態が見られることから、C Wの通水に伴いモンモリロナイトの層間イオンの Ca 型化が進んだ可能性がある。

A W

通水前の試料と比較すると、A Wを通水した試料では、流入側、中央部および流出側のいずれの部位もベントナイト粒子の凝集化が進行しているとともに、粒子が部分的に薄片状になっている特徴が認められる。これは、高アルカリ溶液によりベントナイトの一部が溶解したことを示している可能性がある。

D W N - H

流出側ではベントナイトの表面形態が通水前のクニゲル V1 と類似しているのに対し、流入側ではベントナイト粒子が凝集化した状態になっている。この一因として、流入側の方が、高濃度の硝酸イオンに直接的かつ長時間接したことにより、粒子の分散・凝集状態が変化したことが考えられる。

D W N - L

流入側および流出側ともにベントナイト粒子が凝集した状態が認められる。

N - H

流入側および流出側ともにベントナイト粒子が凝集した状態を呈しており、電解質濃度の高い溶液 (特に硝酸イオン) と接触した影響が表面形態に表れたものと考えられる。

N - L

N - Hと同様に、流入側と流出側ともに、ベントナイト粒子が凝集した状態を呈しており、電解質濃度の高い溶液 (特に硝酸イオン) と接触した影響が表面形態に表れたものと考えられる。

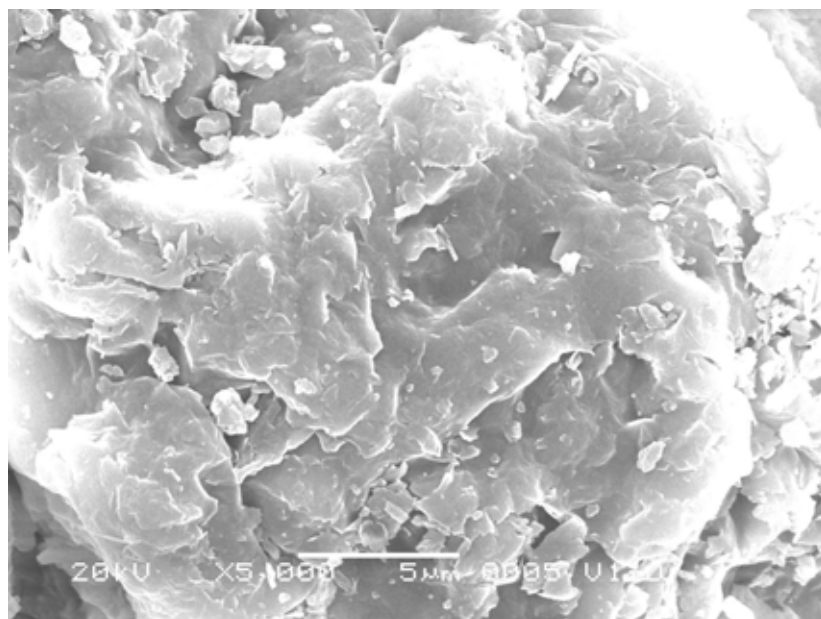


写真 2.5-3 クニゲル V1 (通水前)

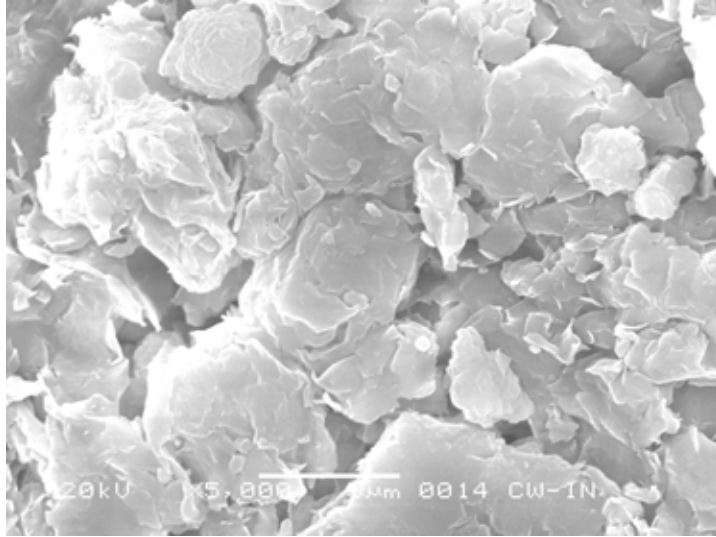


写真 2.5-4 通水液 CW (流入側 3mm 厚)

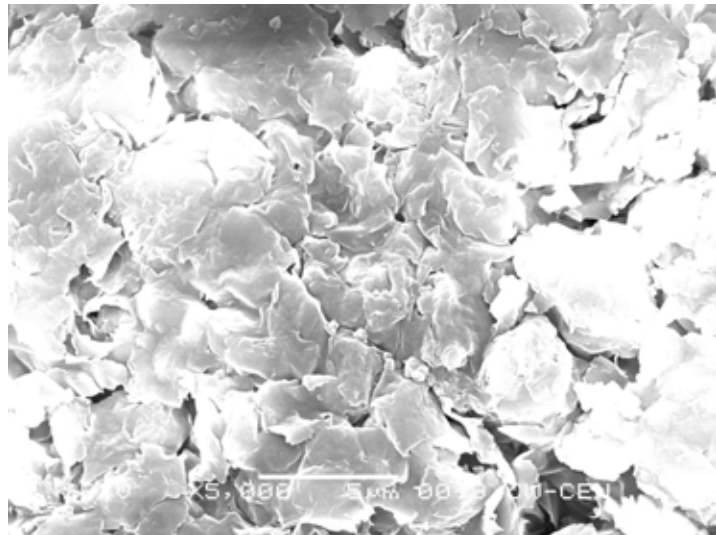


写真 2.5-5 通水液 CW (中央 3mm 厚)

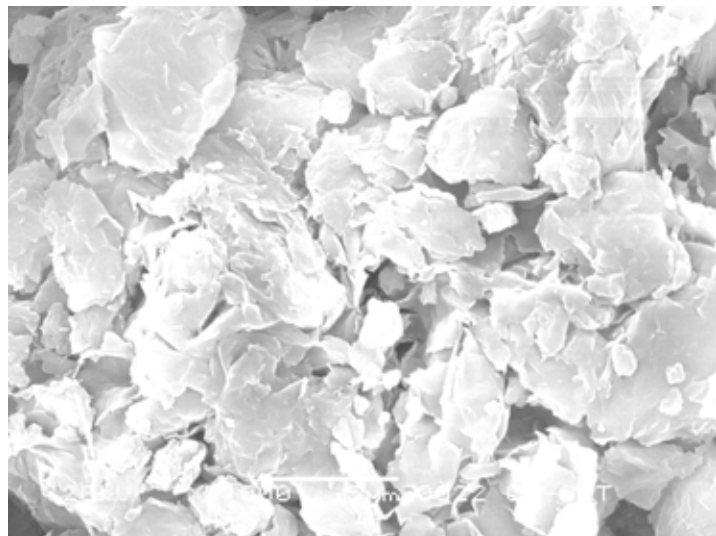


写真 2.5-6 通水液 CW (流出側 3mm 厚)

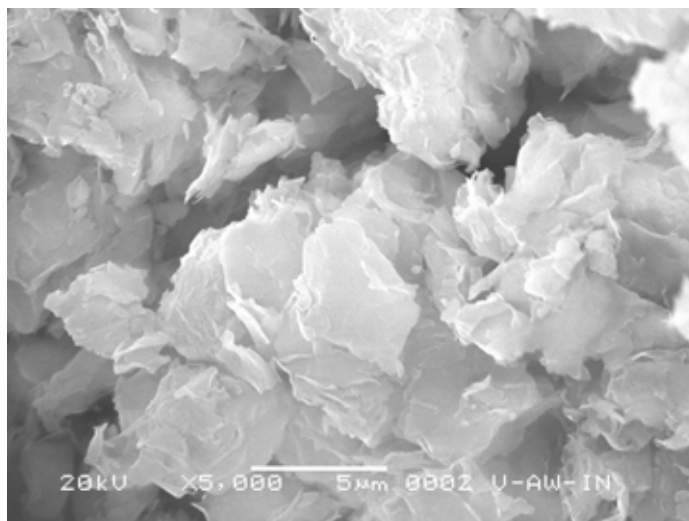


写真 2.5-7 通水液 AW (流入側 3mm 厚)

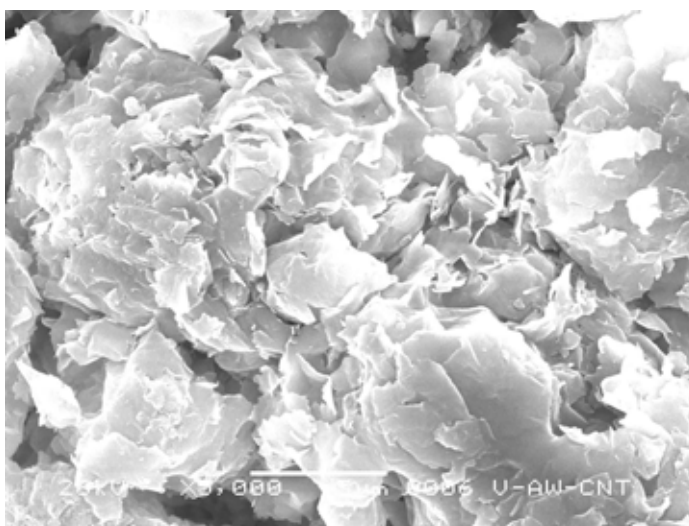


写真 2.5-8 通水液 AW (中央 3mm 厚)

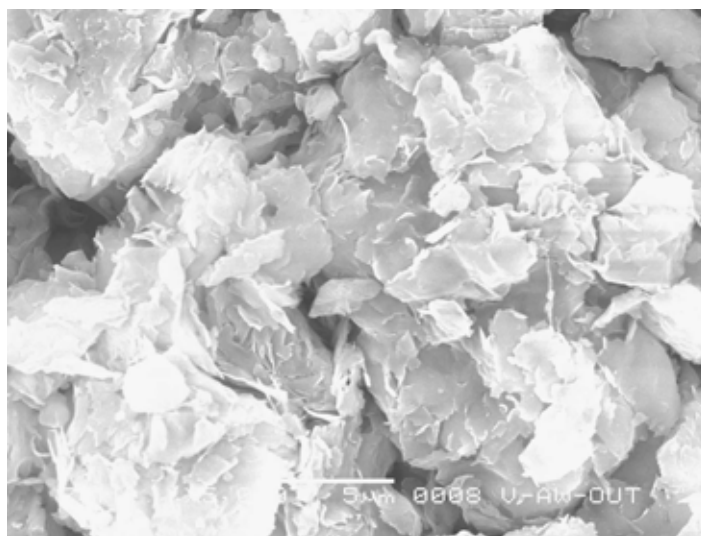


写真 2.5-9 通水液 AW (流出側 3mm 厚)

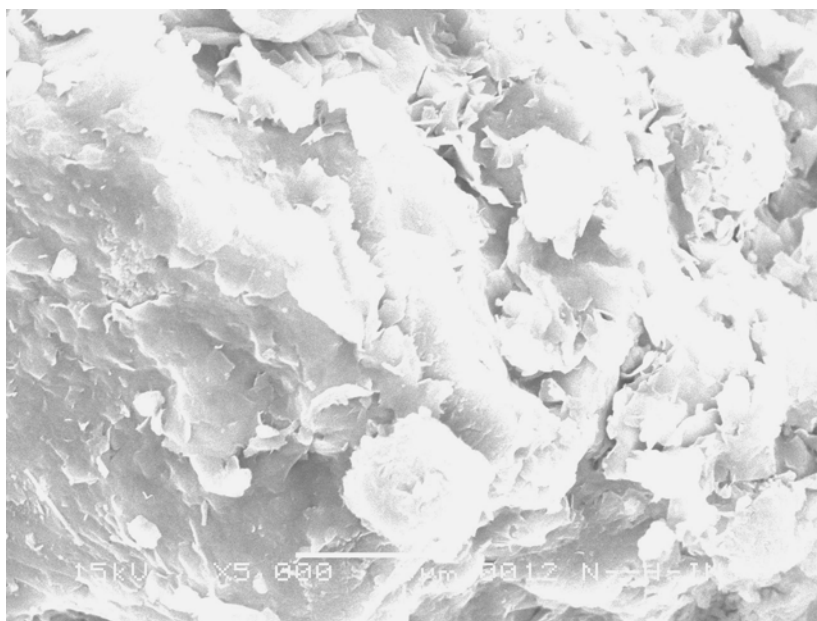


写真 2.5-10 通水液 DW N H (流入側 5mm 厚)

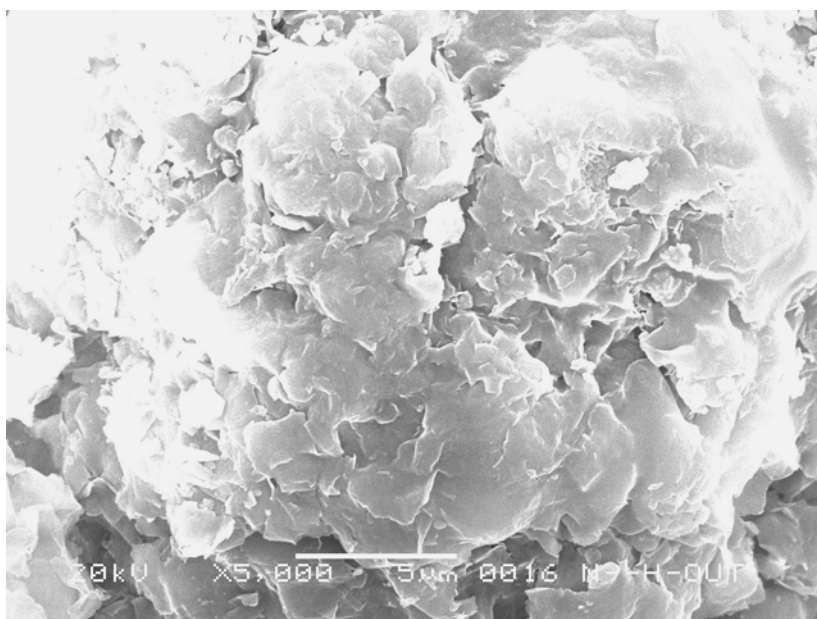


写真 2.5-11 通水液 DW N H (流出側 5mm 厚)

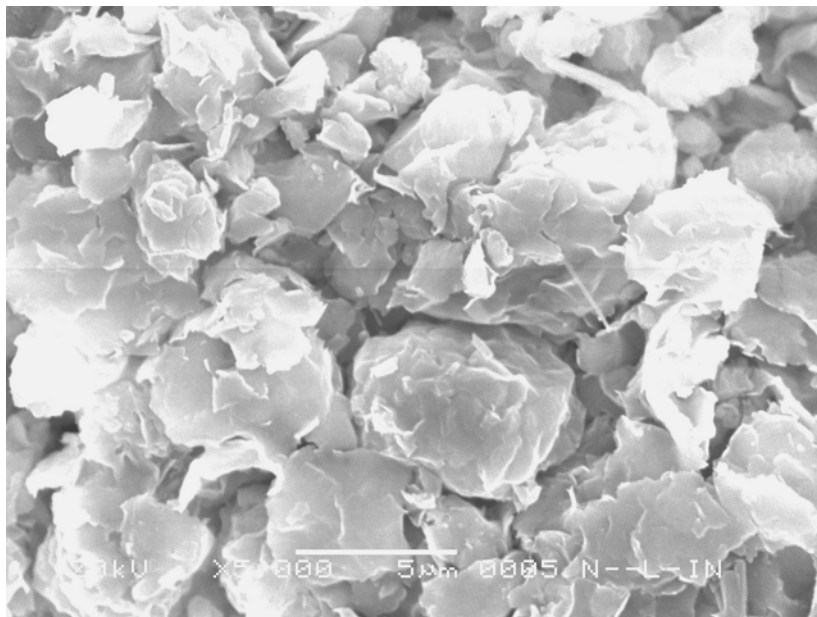


写真 2.5-12 通水液 DW N L (流入側 5mm 厚)

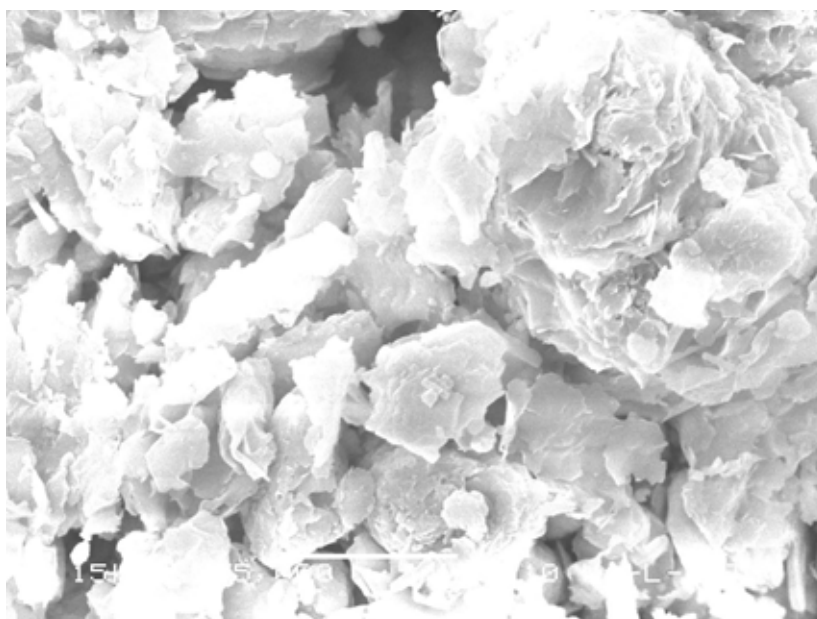


写真 2.5-13 通水液 DW N L (流出側 5mm 厚)

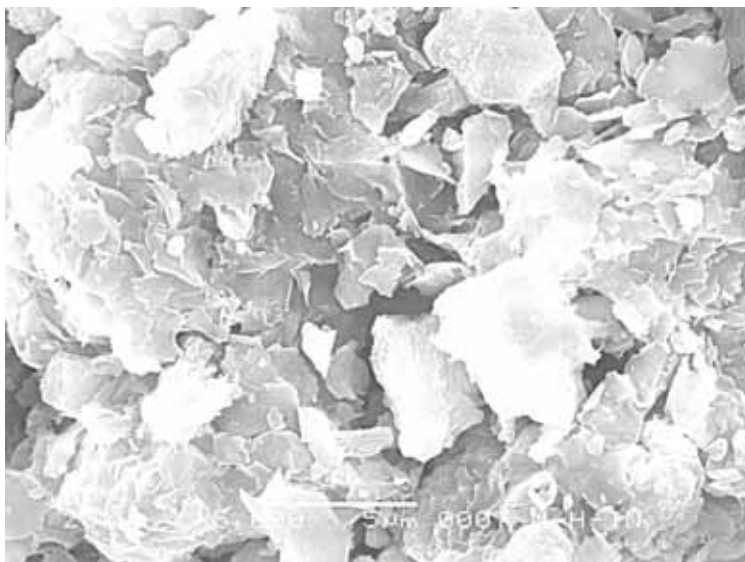


写真 2.5-14 通水液：N H（流入側 5mm 厚）

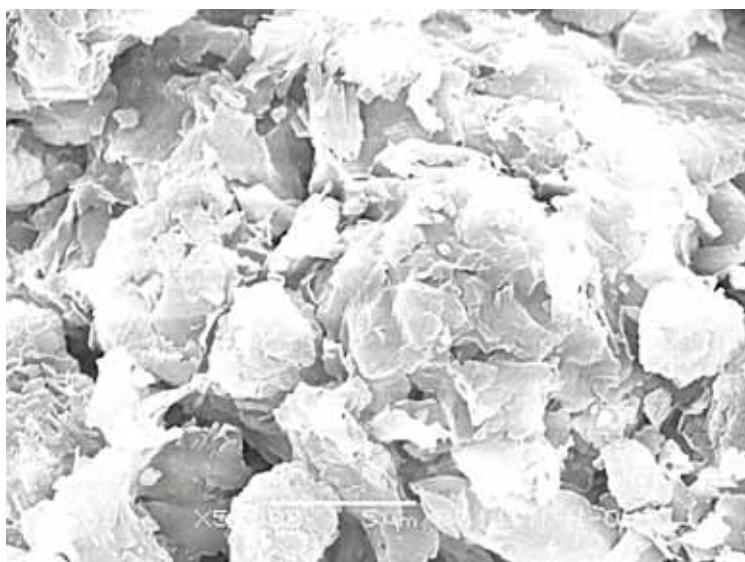


写真 2.5-15 通水液：N H（流出側 5mm 厚）

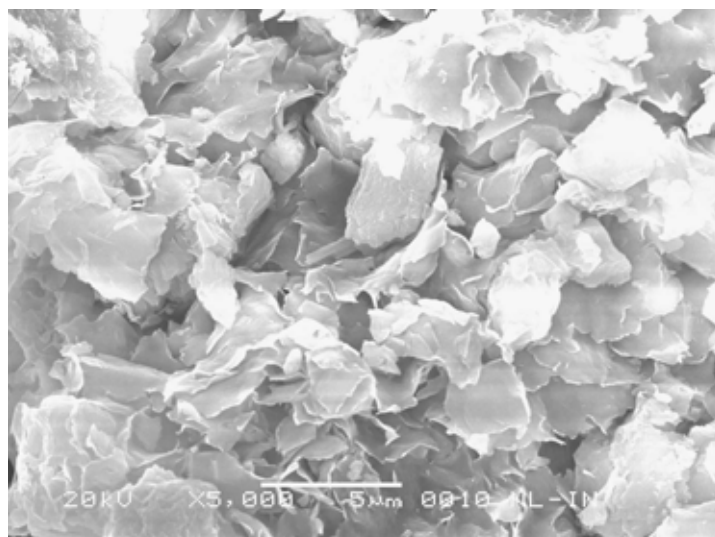


写真 2.5-16 通水液 : N L (流入側 5mm 厚)

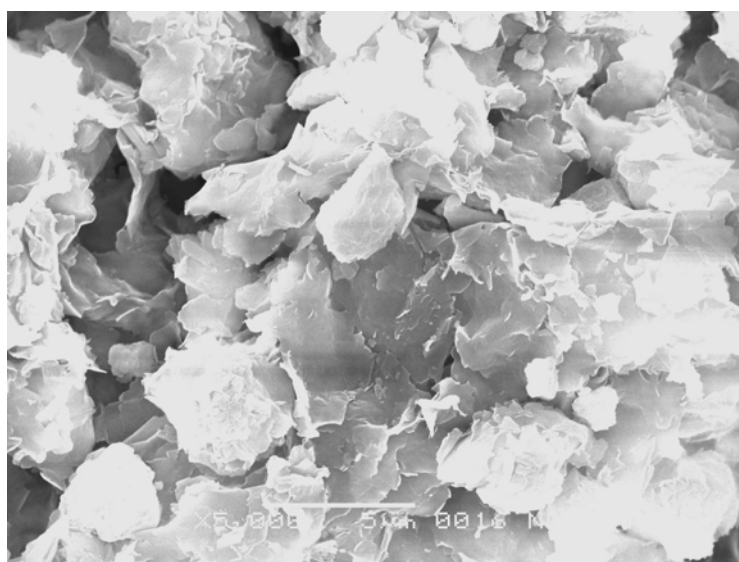


写真 2.5-17 通水液:N L(流出側五 mm 厚)

2.5.4 熱分析

熱分析の結果について、各試料の DTA 曲線を図 2.5-28～図 2.5-33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 2.5-3にそれぞれ示す。

クニゲル V1 については、100 付近に付着水および層間水の脱水による吸熱ピーク、700 付近でモンモリロナイトの OH 脱水による吸熱ピーク、900 付近での 2:1 層構造の崩壊によるピークが現われている。

CWの試料については、100 付近の吸熱ピークに加えて、180 付近でも吸熱ピークがわずかに見られる。前者は、付着水および層間の 1 価陽イオン (Na^+ など) の周りの配位水の脱水、後者は、層間の 2 価陽イオン (Ca^{2+} など) の周りの配位水の脱水を示している。110 ~ 250 の重量減少率は 2% と、クニゲル V1 の 0.7% に比べて大きく、層間の Ca イオンの配位水の脱水に伴う減少に相当すると考えられる。これは、通水前は Na 支配型であったモンモリロナイトの交換性陽イオンが CW 通水後に Ca 支配型に変化したことを示唆しており、X 線回折の結果の裏付けになっている。

AW の試料については、クニゲル V1 に比べて 100 付近の吸熱ピークが低下していること、常温から 110 までの熱重量減少量が少ないなどの特徴が見られる。これらの特徴は、試料の含水状態に左右されるため一概に言えないものの、モンモリロナイト含有量の減少を示唆している可能性がある。

DW N-H、DW N-L の試料については、クニゲル V1 と類似した吸熱ピークが現れているが、900 付近での 2:1 層構造の崩壊によるピークはさほど見られない。

N-H の試料については、クニゲル V1 と類似した吸熱ピークが現れているが、900 付近での 2:1 層構造の崩壊によるピークはあまり現われていない。

N-L の試料については、クニゲル V1 と比較すると、500 付近に発熱ピーク、900 付近に吸熱ピークがクニゲル V1 と同様に現われているが、900 付近での 2:1 層構造の崩壊によるピークはさほど見られない。各温度範囲の重量減少率は、800 ~ 1000 の重量減少がクニゲル V1 に比べて少なかった。

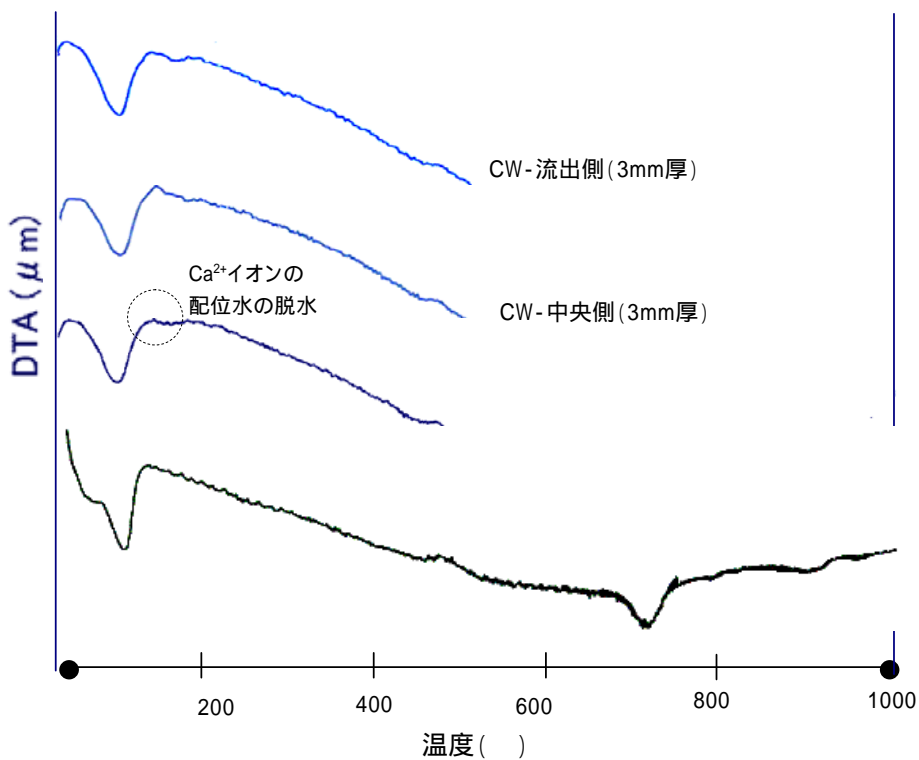


図 2.5-28 DTA 曲線 (CW 通水後および通水前のクニゲル V1)

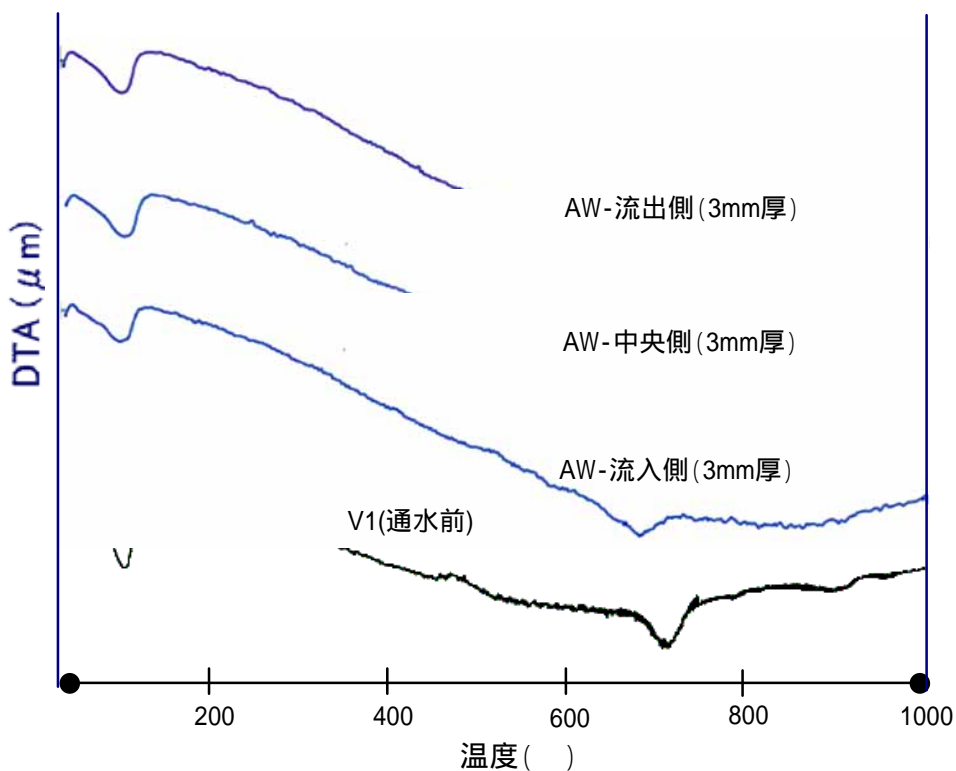


図 2.5-29 DTA 曲線 (AW 通水後および通水前のクニゲル V1)

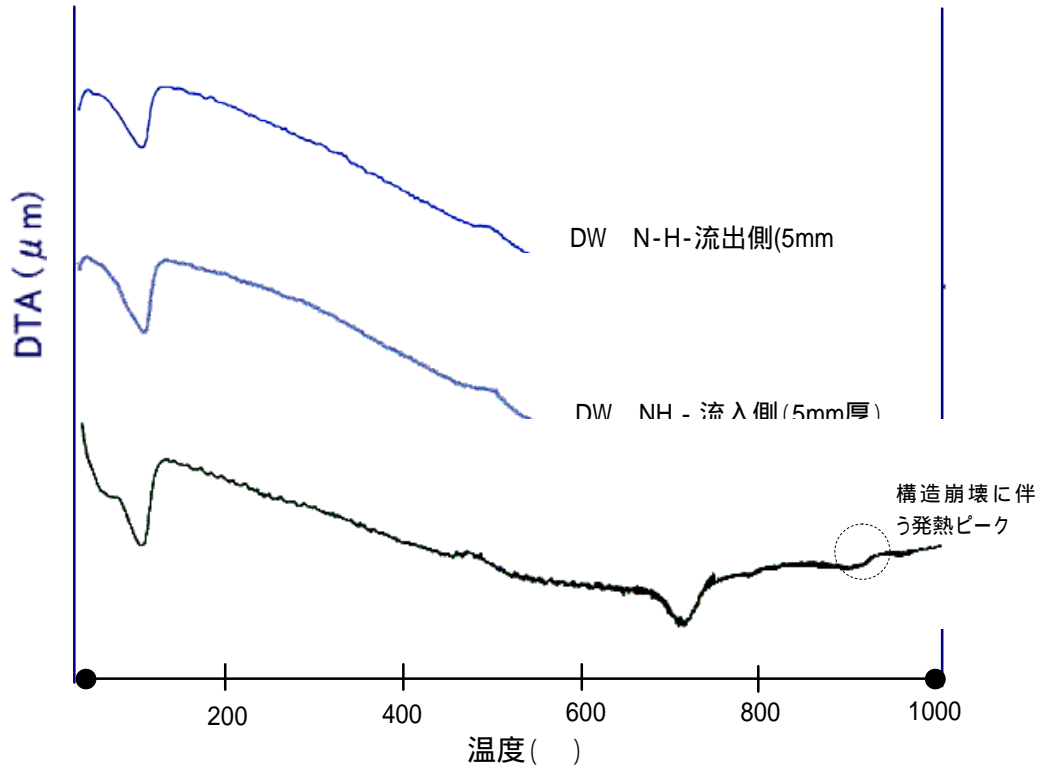


図 2.5-30 DTA 曲線 (DW N-H 通水後および通水前のクニゲル V1)

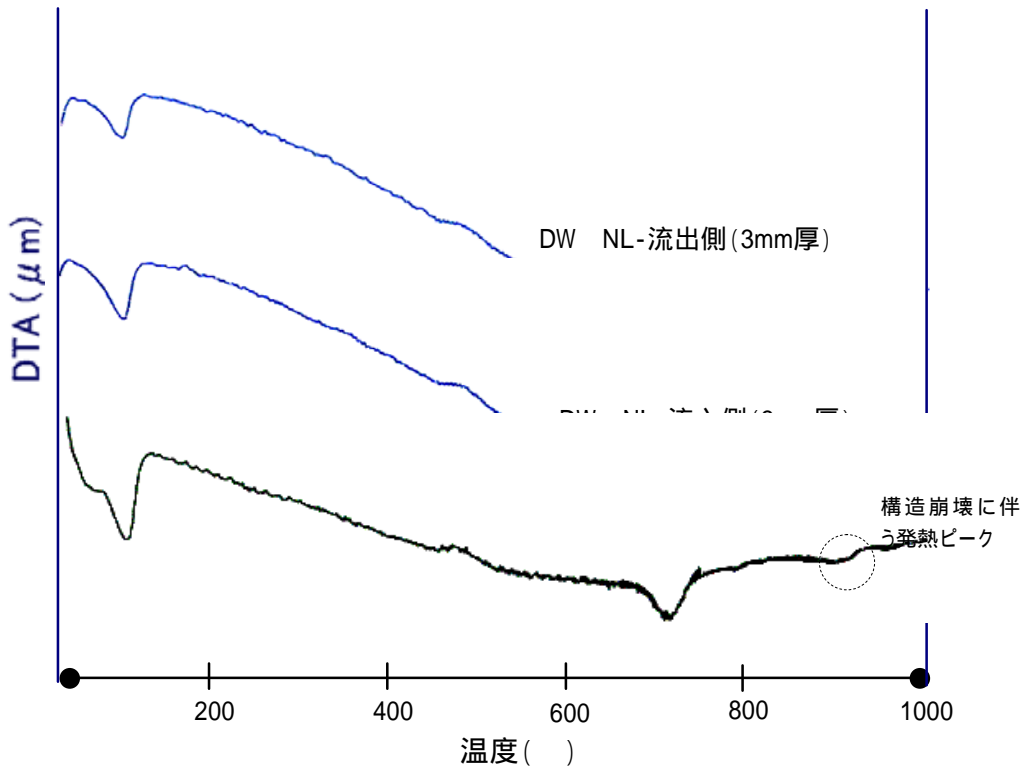


図 2.5-31 DTA 曲線 (DW N-L 通水後および通水前のクニゲル V1)

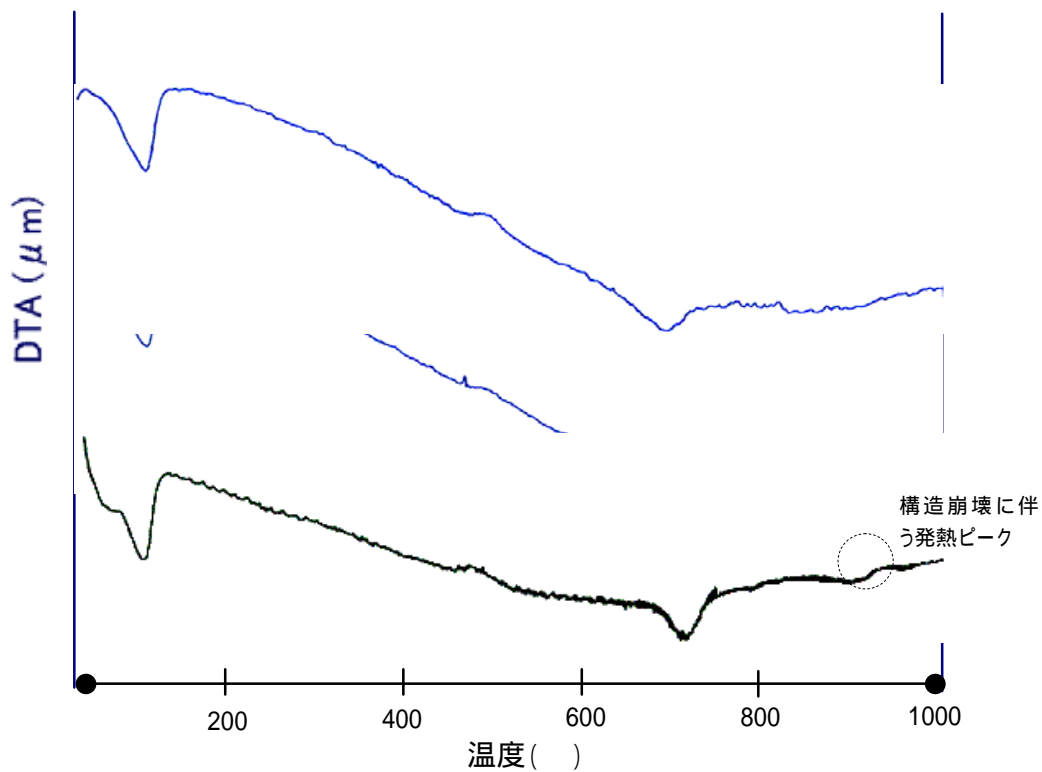


図 2.5-32 DTA 曲線 (N-H 通水後および通水前のクニゲル V1)

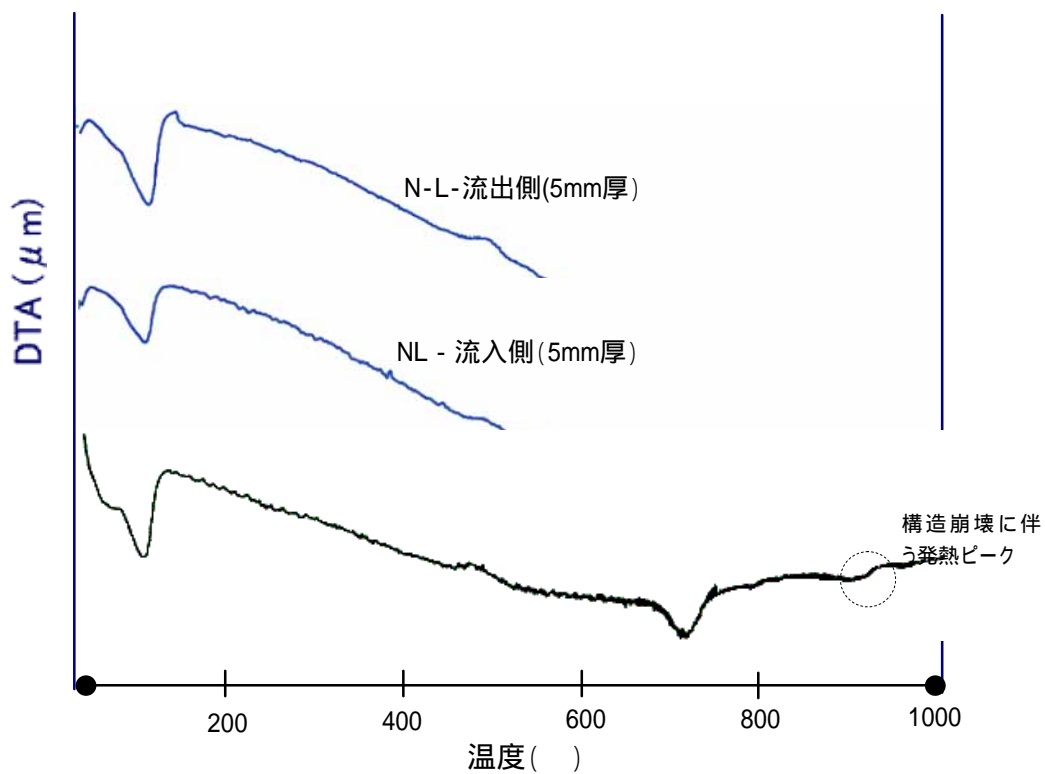


図 2.5-33 DTA 曲線 (N-L 通水後および通水前のクニゲル V1)

表 2.5-3 温度範囲ごとの重量減少率

		各温度範囲の重量減少率 * (%)					常温 ~ 1000 の 合計(%)	110 ~ 1000 の 合計(%)
		常温 ~ 110	110 ~ 250	250 ~ 500	500 ~ 約800	約800 ~ 1000		
クニゲルV1 (通水前)		6.9	0.7	0.5	3.2	0.6	11.9	5.0
C W	流入側 3mm 厚	6.2	2.1	0.7	4.3	0.0	13.3	7.1
	中央 3mm 厚	6.4	1.9	0.7	4.1	0.0	13.1	6.7
	流出側 3mm 厚	6.0	2.0	0.7	4.2	0.0	13.0	7.0
A W	流入側 3mm 厚	4.6	0.6	0.7	4.0	0.1	10.0	5.4
	中央 3mm 厚	4.4	0.6	0.9	4.2	0.3	10.3	6.0
	流出側 3mm 厚	4.6	0.6	0.5	4.2	0.0	9.9	5.3
D W	流入側 5mm 厚	7.0	0.5	0.6	4.2	0.1	12.4	5.4
N - H	流出側 5mm 厚	6.1	0.5	0.5	4.1	0.0	11.2	5.1
D W	流入側 5mm 厚	4.3	0.6	0.5	4.1	0.0	9.5	5.2
N - L	流出側 5mm 厚	4.1	0.5	0.5	4.2	0.0	9.3	5.2
N - H	流入側 5mm 厚	7.3	1.3	0.5	3.9	0.1	13.0	5.8
	流出側 5mm 厚	6.0	1.0	0.4	4.0	0.0	11.4	5.4
N - L	流入側 5mm 厚	6.2	0.5	0.7	4.4	0.4	12.1	6.0
	流出側 5mm 厚	6.5	1.2	0.5	4.4	0.1	12.7	6.2

*) 重量減少率とは、110 乾燥質量に対する比率を示す。ここで、110 乾燥質量は、110 までの質量減少量を湿潤試料質量から差し引いた値とした。

2.5.5 メチレンブルー吸着量

メチレンブルー吸着量試験は、負に帯電した粘土表面に吸着している陽イオンをメチレンブルーで置き換えることにより、粘土表面の荷電量を定量する試験で、粘土の結晶構造が崩壊するか、もしくは、粘土粒子表面を何らかの物質で強力にコーティングされた場合はメチレンブルー吸着量が減少する。

メチレンブルー吸着量試験の結果を表 2.5-4に示す。表中のメチレンブルー吸着量比は、無処理のクニゲル V1 のメチレンブルー吸着量を 100 とした場合の比率である。以下、メチレンブルー吸着量を MB 吸着量と称する。

CWを通水した試料の MB 吸着量は通水前と同程度であり、ベントナイト試料のモンモリロナイト含有量はさほど変化していないと判断される。

一方、CWよりアルカリ性の高いAWを通水した場合、MB 吸着量は通水前に比べ若干減少していた。両者の差は試験の測定誤差の範囲と見方もできるが、一方でアルカリ溶解によりモンモリロナイト含有量が減少した可能性も示唆している。

次に、ベントナイト試料をまず DW で飽和した後、N - HもしくはN - Lを通水した場合については、MB 吸着量の変化はほとんどなく、モンモリロナイトの含有量はさほど変化していないと判断される。

硝酸ナトリウム溶液を通水したケースについては、N - Lでは、MB 吸着量はほとんど減少しておらず、モンモリロナイトの溶解・変質は生じなかったと考えられる。一方、N - HではMB 吸着量が若干減少していたが、X線回折では、モンモリロナイトの回折強度の低下など、モンモリロナイト含有量の減少を示唆する結果は得られていないため、実質的にはモンモリロナイトの溶解・変質はなかったと判断される。

表 2.5-4 メチレンブルー吸着量測定結果

		メチレンブルー吸着量 (meq/100g 乾土)				MB 吸着量比 (対クニゲル V1) (%)
クニゲル V 1		55	57	56	56	100
CW	流入側 3mm 厚	-	-	56	-	100
	中央 3mm 厚	-	-	56	-	100
	流出側 3mm 厚	-	-	56	-	100
AW	流入側 3mm 厚	53	-	-	-	96
	中央 3mm 厚	53	-	-	-	96
	流出側 3mm 厚	53	-	-	-	96
DW	流入側 5mm 厚	-	-	-	56	100
N - H	流出側 5mm 厚	-	-	-	58	104
DW	流入側 5mm 厚	-	-	-	56	100
N - L	流出側 5mm 厚	-	-	-	58	104
N - H	流入側 5mm 厚	-	55	-	-	96
	流出側 5mm 厚	-	55	-	-	96
N - L	流入側 5mm 厚	56	-	-	-	102
	流出側 5mm 厚	54	-	-	-	98

2.5.6 浸出陽イオン

浸出陽イオンの抽出法として、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 種類の抽出法を採用した。各抽出法のフローを図 2.5-34 に示す。

2 種類の抽出法により抽出された浸出イオンは、水溶性イオンと交換性陽イオンを含んでいる。通水試験後の試料の浸出陽イオン濃度の分析結果について、酢酸アンモニウムによる抽出結果を表 2.5-5 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を表 2.5-6 に示す。

酢酸アンモニウムで抽出した場合、抽出された Ca イオンには、モンモリロナイトの交換性陽イオンの他に、ベントナイトに付着または含有されるカルシウム塩（炭酸カルシウム等）から抽出された Ca イオンも含んでいる可能性があることから、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法による結果で比較し、その他のイオンは酢酸アンモニウム抽出法の結果で比較する。浸出陽イオンをイオン組成比で表した結果を表 2.5-7 に示す。

CW 通水の場合、クニゲル V1 と比較して Na イオンが 1/3 程度まで減少し、Ca イオンが 3 倍程度増加している。これより、CW 通水に伴い、モンモリロナイトの交換性 Na イオンが通水液の Ca イオンに置換されたと考えられる。次に、通水前後の陽イオン組成比を比較すると、Na イオンの減少分が Ca イオンの増加分とほぼ等しい。Na イオンの組成比が通水前後で約 55% 低下していることから、Na イオンの約 55% が Ca イオンに置換されたものと考えられる。これより、交換性陽イオン組成は、Na 支配型から Ca + Na 混合型に変化したものと推察される。

AW 通水の場合、クニゲル V1 と比較して、Na イオンが 1/2 程度まで減少しているのに対し、K イオンが約 20 倍増加しており、Na イオンとともに陽イオン組成の主体となっている。これより、モンモリロナイトの層間 Na イオンが AW 通水液の K イオンと交換されたことが推察される。次に、通水前後の陽イオン組成比を比較すると、Ca イオンの変化は小さく、K イオンの減少分が Na イオンの増加分とほぼ等しい。Na イオンの組成比が通水前後で約 40% 低下していることから、Na イオンの約 40% が K イオンに置換されたものと考えられ、交換性陽イオン組成は、Na 支配型から Na + K 混合型に変化したと推察される。

DW N - H および DW N - L 通水の場合、通水前のクニゲル V1 と比較して、Na イオンが多少減少していた。その他の陽イオンについてはさほど変化していなかった。イオン組成比を見ると、Na イオンが約 8 割を占めており、通水前クニゲル V1 と同様、モンモリロナイトの層間陽イオンは Na 支配型であると考えられる。

N - H 通水の場合、通水前のクニゲル V1 と比較すると Ca イオンが若干減少しており、特に流入側がその傾向が高い。N - H 通水液の Na イオン濃度がかなり高かったため、層間の Ca イオンが Na イオンに置換されたことが一因として考えられる。

N - L 通水の場合、通水前のクニゲル V1 に比べて Na イオンが 1 割程度増加していたものの、その他の陽イオン濃度はほとんど変化していなかった。

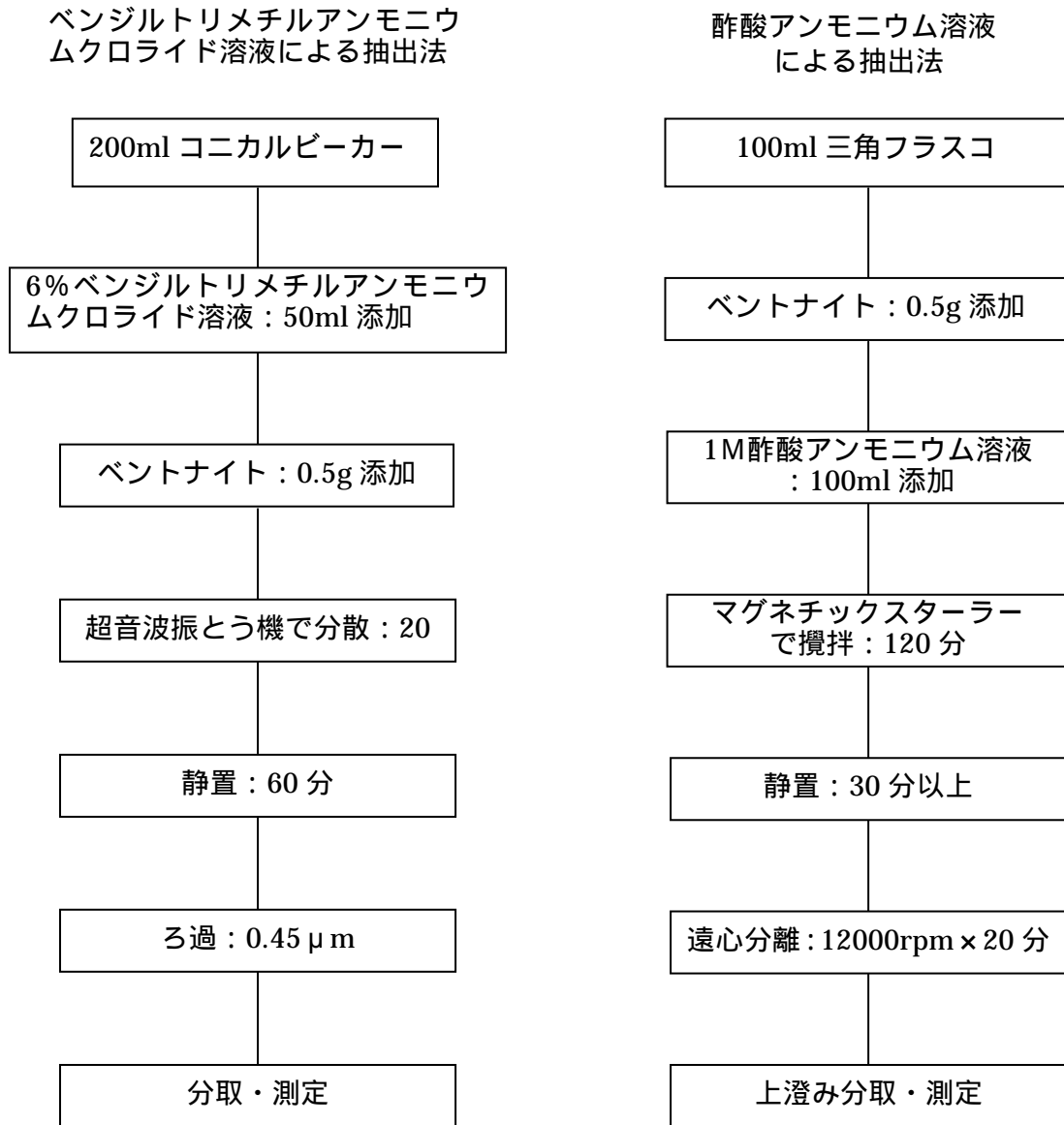


図 2.5-34 浸出イオンの抽出方法のフロー

表 2.5-5 酢酸アンモニウム抽出による浸出陽イオン量

		浸出陽イオン (meq/100g)				
		Na	K	Ca	Mg	計
通水前クニゲルV 1		73.4	1.42	76.3	2.50	154
C W	流入側 3mm 厚	28.2	1.9	135.2	1.65	167
	中央 3mm 厚	29.1	1.9	137.2	1.65	170
	流出側 3mm 厚	28.5	2.1	125.2	1.56	157
A W	流入側 3mm 厚	40.0	28.9	103	1.89	174
	中央 3mm 厚	40.0	27.9	99.4	1.98	169
	流出側 3mm 厚	42.6	32.2	93.9	2.06	171
DW	流入側 5mm 厚	67.9	0.8	68.4	1.98	139
N - H	流出側 5mm 厚	67.9	0.6	71.9	2.06	142
DW	流入側 5mm 厚	60.5	1.3	76.8	3.05	142
N - L	流出側 5mm 厚	60.0	1.4	78.3	3.21	143
N - H	流入側 5mm 厚	71.8	0.4	17.2	0.91	90
	流出側 5mm 厚	70.9	0.4	64.8	1.56	138
N - L	流入側 5mm 厚	81.3	0.82	83.1	2.06	167
	流出側 5mm 厚	85.7	0.87	87.1	2.06	176

表 2.5-6 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量

		浸出陽イオン (meq/100g)				
		Na	K	Ca	Mg	計
クニゲルV1 (通水前)		59.4	0.45	14.4	0.93	75.2
C W	流入側 3mm 厚	33.1	1.3	47.7	0.04	82.1
	中央 3mm 厚	34.4	1.3	48.2	0.04	83.9
	流出側 3mm 厚	34.8	1.3	46.2	0.04	82.3
A W	流入側 3mm 厚	34.6	33.5	12.8	0.04	80.9
	中央 3mm 厚	35.0	30.7	12.2	0.04	78.0
	流出側 3mm 厚	35.2	32.7	11.8	0.04	79.8
DW	流入側 5mm 厚	59.4	0.2	9.0	0.33	79.1
N - H	流出側 5mm 厚	58.9	0.3	9.5	0.37	80.1
DW	流入側 5mm 厚	52.6	0.5	10.8	1.11	77.5
N - L	流出側 5mm 厚	51.3	0.5	13.2	1.23	75.8
N - H	流入側 5mm 厚	67.0	0.2	4.2	0.16	71.5
	流出側 5mm 厚	67.0	0.2	8.6	0.25	76.0
N - L	流入側 5mm 厚	61.8	0.23	14.6	0.49	77.1
	流出側 5mm 厚	67.4	0.23	15.1	0.53	83.3

表 2.5-7 浸出陽イオンのイオン組成比

		上段：陽イオン当量 (meq/100g)				
		下段：イオン組成比および通水前クニゲルV1に対する増減 (%)				
		Na	K	Ca	Mg	計
クニゲルV1 (通水前)		73.4 (80.0)	1.42 (1.5)	14.4 (15.7)	2.5 (2.7)	91.7 (100)
C W	流入側 3mm 厚	28.2 (35.5: 44.5)	1.9 (2.4: +0.8)	47.7 (60.0: +44.3)	1.65 (2.1: 0.6)	79.5 (100)
	中央 3mm 厚	29.1 (36.0: 44.0)	1.9 (2.4: +0.8)	48.2 (59.6: +43.9)	1.65 (2.0: 0.7)	80.9 (100)
	流出側 3mm 厚	28.5 (36.4: 43.6)	2.1 (2.7: +1.2)	46.2 (59.0: +43.3)	1.56 (2.0: 0.7)	78.4 (100)
A W	流入側 3mm 厚	40.0 (47.9: 32.1)	28.9 (34.6: +33.1)	12.8 (15.3: 0.4)	1.89 (2.3: 0.5)	83.6 (100)
	中央 3mm 厚	40.0 (48.7: 31.3)	27.9 (34.0: +32.5)	12.2 (14.9: 0.8)	1.98 (2.4: 0.3)	82.1 (100)
	流出側 3mm 厚	42.6 (48.0: 32.0)	32.2 (36.3: +34.8)	11.8 (13.3: 2.4)	2.06 (2.3: 0.4)	88.7 (100)
N - H	DW 流入側 5mm 厚	67.9 (85.2: +5.2)	0.8 (1.0: 0.5)	9.0 (11.3: 4.4)	1.98 (2.5: 0.2)	79.7 (100)
	流出側 5mm 厚	67.9 (84.8: +4.8)	0.6 (0.7: 0.8)	9.5 (11.9: 3.8)	2.06 (2.6: 0.1)	80.1 (100)
N - L	DW 流入側 5mm 厚	60.5 (80.0: ±0)	1.3 (1.7: +0.2)	10.8 (14.3: 1.4)	3.05 (4.0: +1.3)	75.7 (100)
	流出側 5mm 厚	60.0 (77.1: 2.9)	1.4 (1.8: +0.3)	13.2 (17.0: +1.3)	3.21 (4.1: +1.4)	77.8 (100)
N - H	流入側 5mm 厚	71.8 (92.9: +12.9)	0.4 (0.5: 1.0)	4.2 (5.4: 10.3)	0.91 (1.2: 1.5)	77.3 (100)
	流出側 5mm 厚	70.9 (87.0: +7.0)	0.4 (0.5: 1.1)	8.6 (10.6: 5.1)	1.56 (1.9: 0.8)	81.5 (100)
N - L	流入側 5mm 厚	81.3 (82.3: +2.3)	0.82 (0.8: 0.7)	14.6 (14.8: 0.9)	2.06 (2.1: 0.6)	98.8 (100)
	流出側 5mm 厚	85.7 (82.6: +2.6)	0.87 (0.8: 0.7)	15.1 (14.6: 1.1)	2.06 (2.0: 0.7)	103.7 (100)

注記) 浸出イオン組成比の計算にあたり、Na、K、Mg は酢酸アンモニウム抽出の結果を、Ca はベンジルトリメチルアンモニウムクロライド抽出の結果を採用した。

2.5.7 液相分析

通水液および通水試験終了後の透過液の各種イオン濃度の測定結果を表 2.5-8に示す。なお、透過液は、通水試験期間中に透過した液を全量合わせた溶液である。

CW を通水した透過液は、Ca イオンが著しく減少し、通水液で定量下限値以下であった Na イオンが著しく増加していた。交換性陽イオン以外に水溶性の付着イオンを考慮する必要があるものの、当量濃度で考えると Ca イオンの減少量が 44meq/L に対し、Na イオンの増加量が 63meq/L とおおむね当量収支がバランスしている。これより、透過液中の Ca イオンがモンモリロナイトの交換性 Na イオンと交換されたと推定される。

AW を通水した透過液は、K イオンと Ca イオンが減少しており、一方、Na イオンが増加している。当量濃度で考えると、K イオンおよび Ca イオンの減少量がそれぞれ 25meq/L と 9meq/L (合計 34meq/L) に対し、Na イオンの増加量が 46 meq/L とおおむね当量収支がバランスしている。したがって、通水液の K イオンと Ca イオンがモンモリロナイトの交換性 Na イオンと置き換わったと推定される。さらに、通水液で検出されなかった Al と Si が透過液に含まれていたことから、ベントナイトの構成鉱物がアルカリ溶解したことが示唆される。

DW N - H、DW N - L では、通水液と透過液では、透過液中の Na イオンは低下し、逆に K、Ca および Mg イオンが増加している。これより、NaNO₃ 水溶液の通水によって、モンモリロナイトの交換性陽イオンの K、Ca および Mg が Na イオンと交換したものと考えられる。また、DW N - L の透過液中の NO₃-イオン濃度が通水液に比べて低下しているが、ベントナイト粒子の空隙に満たされていた DW によって希釈されたためと推察される。

N - H および N - L についても、透過液中の K、Ca および Mg イオンが増加していた。これより、NaNO₃ 水溶液の通水によって、モンモリロナイトの交換性陽イオンの K、Ca および Mg イオンが Na イオンと交換したものと考えられる。なお、N - L について、Na イオンが増加した原因については明らかでないが、イオン濃度が高いことによる分析誤差が一因として考えられる。

表 2.5-8 通水液および透過液の pH と化学組成

液種		濃度 (上段 : mg/L、下段 : mmol/L)						pH	透過 液量 (mL)	
		Na	K	Ca	Mg	Al	Si			NO ₃ ⁻
CW (通水液)		ND	ND	880	ND	ND	ND	ND	13.05	-
		ND	ND	22	ND	ND	ND	ND		
CW (透過液)		1,440	3.20	2.70	ND	ND	16.05	-	10.35	237
		62.6	0.08	0.07	ND	ND	0.57	-		
AW (通水液)		1,125	1,670	188	ND	ND	ND	ND	13.20	-
		49	43	4.7	ND	ND	ND	ND		
AW (透過液)		2,180	700	1.0	ND	0.3	928	-	12.37	191
		95	18	0.02	ND	0.01	33	-		
DW N - H (通水液)		69,000	1.94	0.10	ND	ND	0.62	168,000	5.90	-
		3,001	0.050	0.002	ND	ND	0.02	2,709		
DW N - H (透過 液)	通水圧 0.2MPa	45,700	104	321	34.0	0.07	2.0	141,000	7.83	134
		1,987	2.7	8.0	1.4	0.003	0.07	2,274		
	通水圧 0.3MPa	59,200	3.2	111	0.7	0.15	0.54	174,000	8.21	350
		2,574	0.08	2.8	0.03	0.01	0.02	2,806		
DW N - L (通水液)		15,200	6.64	0.06	ND	ND	0.45	38,800	6.02	-
		661	0.17	0.01	ND	ND	0.02	626		
DW N - L (透過液)		8,500	55.0	210	17.3	ND	3.61	24,300	8.19	63
		370	1.41	5.24	0.72	ND	0.13	392		
N - H (通水液)		69,000	1.94	0.10	ND	ND	0.62	168,000	5.90	-
		3,001	0.050	0.002	ND	ND	0.02	2,709		
N - H (透過液)		66,500	11.3	38.2	2.4	ND	1.35	200,000	8.44	2,283
		2,891	0.3	0.95	0.1	ND	0.05	3,226		
N - L (通水液)		15,200	6.64	0.06	ND	ND	0.45	38,800	6.02	-
		661	0.17	0.01	ND	ND	0.02	626		
N - L (透過液)		16,200	52	341	20	0.8	4.7	36,000	7.91	135
		704	1.3	8.5	0.8	0.03	0.17	581		

注 1) 通水試験期間中に透過した液を全量合わせた溶液について分析を行った。

注 2) ND : 定量限界以下 (定量下限値は表 2.3-1 を参照)

上述のベントナイト固相および透過液の液相分析の主な結果を表 2.5-9、表 2.5-10にまとめると。

表 2.5-9 ベントナイト固相の分析結果のまとめ

	X線回折	SEM 観察	熱分析
CW	<ul style="list-style-type: none"> モンモリロナイトの(001)面の底面間隔が、CW 通水により 12.6 から 15 に増加した。モンモリロナイトの交換性陽イオンがNa 支配型から Ca 支配型に変化したと判断される。 	<ul style="list-style-type: none"> ベントナイト粒子が凝集している状態が見られることから、CW 通水によりモンモリロナイトの Ca 型化が進んだ可能性がある。 	<ul style="list-style-type: none"> 100 付近の吸熱ピークに加え、180 付近にも吸熱ピークがわずかに現われた。後者は、層間の 2 価陽イオン(Ca²⁺など)の周りの配位水の脱水を示しており、モンモリロナイトがCa 支配型に変化したことを裏付けている。
AW	<ul style="list-style-type: none"> 通水後、モンモリロナイトの(001)面の回折強度が低下しており、モンモリロナイトの一部がアルカリ溶解した可能性がある。 	<ul style="list-style-type: none"> ベントナイト粒子の凝集化が進行し、粒子が部分的に薄片状になっている特徴が認められた。これは、ベントナイトの一部がアルカリ溶解したことを示している可能性がある。 	<ul style="list-style-type: none"> クニゲル V1 に比べて 100 付近の吸熱ピークが低下していること、常温から 110 までの熱重量減少量が少ないという特徴が見られる。
DW N-H	<ul style="list-style-type: none"> モンモリロナイトの溶解などは特に認められなかった。 	<ul style="list-style-type: none"> 流出側ではベントナイトの表面形態が通水前のクニゲル V1 と類似しているのに対し、流入側ではベントナイト粒子が凝集化した状態が認められた。 	<ul style="list-style-type: none"> クニゲル V1 と比べてほぼ同様の吸熱ピークが現れた。900 付近での 2:1 層構造の崩壊によるピークはさほど見られない。
DW N-L	<ul style="list-style-type: none"> 同上 	<ul style="list-style-type: none"> 流入側、流出側もベントナイト粒子が凝集した状態が認められた。 	<ul style="list-style-type: none"> 同上
N-H	<ul style="list-style-type: none"> モンモリロナイトの溶解などは特に認められなかった。 	<ul style="list-style-type: none"> 流入側、流出側のいずれもベントナイト粒子が凝集した状態が認められた。 	<ul style="list-style-type: none"> クニゲル V1 と比べてほぼ同様の吸熱ピークが現れた。900 付近での 2:1 層構造の崩壊によるピークはさほど見られない。
N-L	<ul style="list-style-type: none"> 同上 	<ul style="list-style-type: none"> 同上 	<ul style="list-style-type: none"> 同上

表 2.5-10 ベントナイト固相および透過液の分析結果のまとめ

	MB 吸着量	浸出陽イオン	透過液の液相分析
CW	・ 通水前と同程度であり、ベントナイト試料のモンモリロナイト含有量はさほど変化していないことを示した。	・ クニゲル V1 に比べ、Na イオンが 1/3 程度まで減少し、Ca イオンが 3 倍程度増加した。これより、CW 通水に伴い、モンモリロナイトの交換性 Na イオンが通水液の Ca イオンに置換されたと考えられる。	・ Ca イオンが著しく減少し、定量下限値以下であった Na イオンが著しく増加した。これより、透過液中の Ca イオンがモンモリロナイトの交換性 Na イオンと交換されたと推定される。
AW	・ 通水前に比べ若干減少していた。	・ クニゲル V1 に比べ、Na イオンが 1/2 程度まで減少しているのに対し、K イオンが約 20 倍増加しており、Na イオンとともに陽イオン組成の主体であった。これより、モンモリロナイトの層間 Na イオンが AW 通水液の K イオンと交換されたことが推察される。	・ K イオンと Ca イオンが減少しており、一方、Na イオンが増加した。これより、通水液の K イオンと Ca イオンがモンモリロナイトの交換性 Na イオンと置き換わったと推定される。 ・ 透過液に Al、Si が含まれていた。ベントナイト鉱物の一部がアルカリ溶解したと考えられる。
DW N-H	・ MB 吸着量の変化はほとんどなく、モンモリロナイトの含有量はさほど変化していないことを示した。	・ イオン組成比を見ると、Na イオンが約 8 割を占め、通水前クニゲル V1 と同様、モンモリロナイトは Na 支配型であると考えられる。	・ Na イオンが低下し、逆に K、Ca および Mg イオンが増加した。モンモリロナイトの交換性陽イオンの K、Ca および Mg イオンが Na イオンと交換したものと考えられる。
DW N-L	・ 同上	・ 同上	・ 同上
N-H	・ MB 吸着量が若干減少していたが、X 線回折では、モンモリロナイト含有量の減少を示唆する結果が得られていないため、実質的には溶解・変質はなかったものと判断される。	・ 通水前のクニゲル V1 と比較すると Ca イオンが若干減少しており、特に流入側がその傾向が高かった。通水液の Na イオン濃度が極めて高く、層間の Ca イオンが Na イオンに置換されたと考えられる。	・ K、Ca および Mg イオンが増加した。モンモリロナイトの交換性陽イオンの K、Ca および Mg イオンが Na イオンと交換したものと考えられる。
N-L	・ MB 吸着量の変化はほとんどなかった。	・ 通水前のクニゲル V1 に比べて Na イオンが多少増加したが、その他の陽イオン濃度はほとんど変化がなかった。	・ 同上

2.6 透水性評価

本試験および既往の試験 1) で得られた透水係数を表 2.6-1 ~ 表 2.6-3 にまとめる。

表 2.6-1 圧密試験による透水係数算定結果 (本試験)

		供給した溶液の種類				備考
		DW	CW	AW	AWN	
ベントナイトの種類	クニゲル V1 (無処理)	1E-12 6E-13				
	CW 置換処理		3E-11 8E-12			
	AW 置換処理			6E-10 2E-10		
	AWN 置換処理				9E-11 9E-11	

注記 1) 試料乾燥密度 $d=1.6\text{g/cm}^3$ における透水係数 k' (m/sec) を示す。
 2) 上段は上限値、下段は下限値をそれぞれ示す。

表 2.6-2 通水試験結果 (本試験)

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	CW	AW	N-H	N-L	
クニゲル V1 (無処理)	1		7E-13 (5 ~ 8E-13)				
	2			9E-13 (7 ~ 10E-13)			
	3	4E-13			8E-12 (0.2MPa) 8E-11* (0.3MPa)		DW N-H *透水係数が増加途中で試験終了。
	4	4E-13				2E-12	DW N-L
	5				4E-10		
	6					2E-11	

表 2.6-3 通水試験結果のまとめ (既往の試験¹⁾)

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	CW	AW	AWN		
クニゲル V1 (無処理)	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			本試験と共通	
	5		5.0 ~ 8.0E-13				
	6		5.0 ~ 8.0E-13				
	7			7.0E-13 ~ 1.0E-12		本試験と共通	
	8			7.0E-13 ~ 1.0E-12			
	9			7.0E-13 ~ 1.0E-12			
	10				1.0 ~ 3.0E-11	AWN DW AWN	
	11	1.0 ~ 2.0E-12			2.0 ~ 4.0E-10 1.0 ~ 2.0E-11		
	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				DW AWN DW AWN AWN DW	
	20	1.0 ~ 2.0E-12					
	21	1.0 ~ 2.0E-12					
	22	2.0 ~ 3.0E-11					
	23						5.0 ~ 7.0E-11 閉塞
	24						2.0 ~ 4.0E-10 閉塞

(1) 圧密試験と通水試験で得られた透水係数の比較

第1章の圧密試験では、まずベントナイトを各種溶液で膨潤させた後、加圧圧密を行い、その圧密曲線から得られたパラメータを用いて透水係数を算定した。圧密試験で得られた透水係数と既往の通水試験で得られた透水係数を比較し、2つの試験方法で得られた透水係数の整合性について検討する。

試験に用いたベントナイト試料と、給水または通水した溶液との対応関係を表 2.6-4に示す。圧密試験では、無処理ベントナイトには DW を、置換処理したベントナイトには置換処理に用いた溶液をそれぞれ給水している。圧密試験と通水試験との間で、ベントナイトと溶液の組合せが一致している試験ケースは、【無処理ベントナイト + DW】と【AWN 置換処理ベントナイト + AWN】の2ケースである。

なお、CW および AW 置換処理ベントナイトを対象とした通水試験では DW を通水しており、圧密試験での給水液種とは異なる。そこで、CW と AW については参考として扱うこととする。

表 2.6-4 圧密試験および通水試験での試験条件

		供給または通水した溶液			
		DW	CW	AW	AWN
ベント ナイト	無処理				
	CW 置換処理				
	AW 置換処理				
	AWN 置換処理				

凡例) □ : 圧密試験 (本試験) □ : 通水試験 (既往の試験)

図 2.6-1に圧密試験及び通水試験で得られた透水係数をまとめて示す。無処理ベントナイトにDWを給・通水したケースについては、両者とも透水係数は 10^{-13} オーダーの後半を示している。AWN置換処理ベントナイトにAWNを給・通水したケースについては、両者とも透水係数は 10^{-11} オーダーの後半を示している。このように、ベントナイトと溶液の組合せが同じケースでは、圧密試験と通水試験で得られた透水係数は互いに類似しており、両者の結果について整合性が確認できた。

次に、給水液と通水液の液種が異なる CW、AW のケースについて述べる。CW 置換処理ベントナイトに CW 溶液を吸水した圧密試験と、DW を通水した通水試験について、両者の透水係数は類似していた。一方、AW 置換処理ベントナイトについては、AW 給水の圧密試験の透水係数が、DW 通水の通水試験のそれよりも1オーダー以上高く、この傾向は、AWN 処理ベントナイトについても同様であった。

このように、CW 置換ベントナイトでは、給水・通水液の種類が透水性に及ぼす影響は

ほとんどなかったのに対し、AW および AWN 置換処理ベントナイトについては、給水・通水液の種類が透水性に及ぼす影響が著しかった。この原因としては、CW 置換処理ベントナイトは、モンモリロナイトの交換性陽イオンが Ca 支配型のため分散性が低く、給水・通水液種が透水性に及ぼす影響が小さかったものと考えられる。一方、AW 置換処理ベントナイトのモンモリロナイトは Na + K 支配型、AWN 置換処理ベントナイトのモンモリロナイトは Na 支配型と、いずれも Ca 支配型に比べて分散性が高い。DW を通水した通水試験では分散性が高い状態であったのに対し、高塩類溶液を給水した圧密試験ではベントナイトが凝集して、結果的に DW を通水した通水試験に比べて透水係数が大きくなったものと推察される。

以上より、ベントナイトの分散性は、「モンモリロナイトの交換性陽イオンの支配型」と「給水・通水液の種類」との組合せに応じて異なり、これがベントナイトの透水性に影響を及ぼすことが示された。

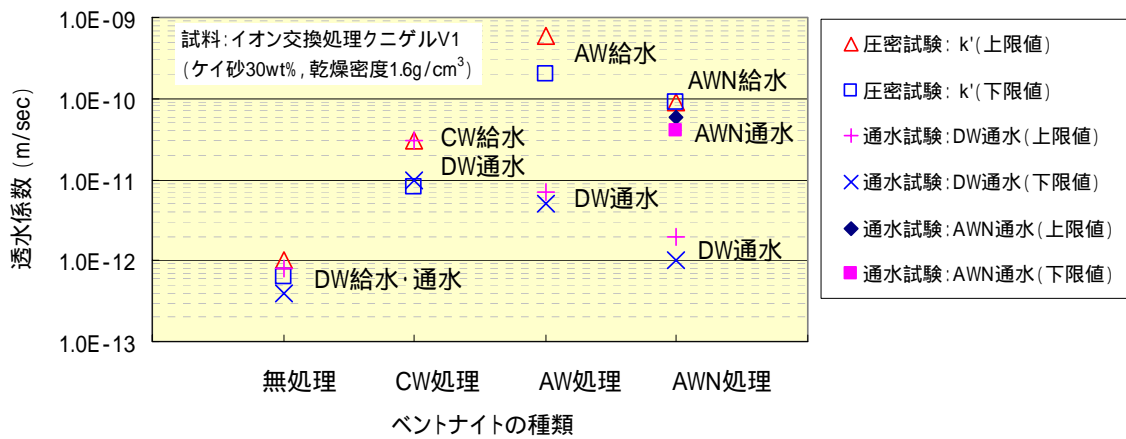


図 2.6-1 圧密試験および通水試験で得られた透水係数の比較

(2) 高アルカリおよび硝酸塩水溶液が透水性に及ぼす影響

無処理ベントナイト試験体に各種溶液を通水した結果について、既往の試験で行った DW、CW および AWN の透水係数と、本試験で行った CW、AW、N-H および N-L の透水係数を図 2.6-2 にまとめて示す。本試験の CW、AW の透水係数は約 $1E-12$ m/sec で、既往の試験と同様の値であった。一方、硝酸ナトリウム水溶液の透水係数は N-H が $4E-10$ m/sec、N-L が $2E-11$ m/sec と、CW や AW に比べて 1 ないし 2 オーダー高い値を示した。このことは、溶液のイオン濃度が高いほど、透水係数が大きくなることを示唆している。

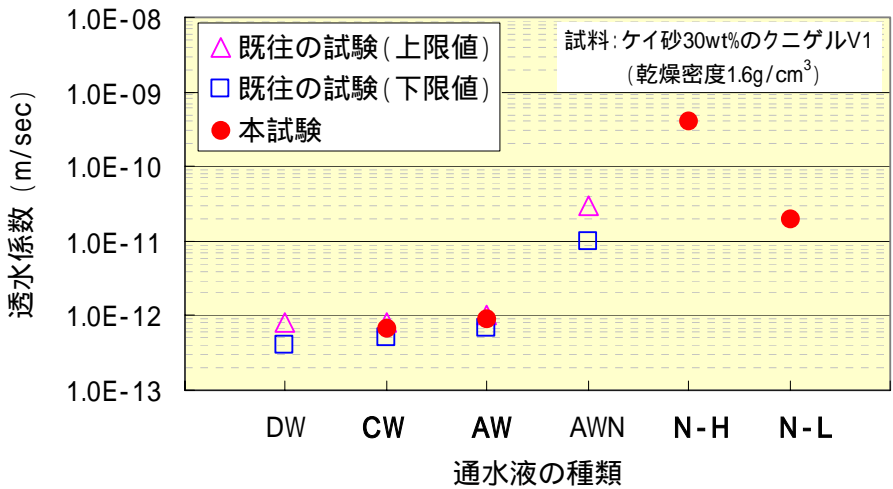


図 2.6-2 透水係数測定結果 (通液の種類)

(3) 通水液の変化が透水性に及ぼす影響

硝酸ナトリウム水溶液を用いた通水試験 (N - H、N - L) については、最初からこれらの溶液を通水する試験に加えて、最初 DW を通水してベントナイトを膨潤させた後に、硝酸ナトリウム水溶液に切替えた試験 (DW N-H、DW N-L) を行い、通水液種の変化がベントナイトの透水性に及ぼす影響について検討した。

透水係数の測定結果を図 2.6-3 に示す。試験開始時から N - H を通水したときの透水係数は $4E-10$ m/sec であった。一方、DW N - H の場合は、DW 通水時の透水係数が $4E-13$ m/sec であったのに対し、通水液を N - H に切替えた後、通水圧 0.2MPa での透水係数は $8E-12$ m/sec まで増加し、DW 通水に比べて 1 オーダー以上増加した。さらに、通水圧を 0.3MPa まで昇圧したところ、透水係数は時間とともに増加し、 $8E-11$ m/sec になった時点で通水試験を終了した。このように、通水液を DW から N - H に切替えた場合、透水係数は次第に増加したが、最初から N - H を通水した場合の透水係数には達しなかった。

試験開始時から N - L を通水したときの透水係数は $2E-11$ m/sec であった。一方、DW

N - L の場合は、DW 通水時の透水係数が $4E-13m/sec$ であったのに対し、通水液を N - L に切替えた後、透水係数は $2E-12m/sec$ まで約 1 オーダー増加した。この値は、N - L に比べると 1 オーダー低かった。

以上のように、ベントナイトが DW で十分に飽和・膨潤した後に、イオン濃度の高い溶液を通水したときの透水係数は、最初から高濃度溶液を通水したときの透水係数を下回った。これは、ベントナイト粒子の外部間隙および内部間隙に DW が残存し、ある程度分散性を維持していたためと推察される。なお、この状態が長期的に維持されるかどうかを明確にするためには、さらに長期間の通水試験が必要となるが、それには相当長期間を要すると推察される。

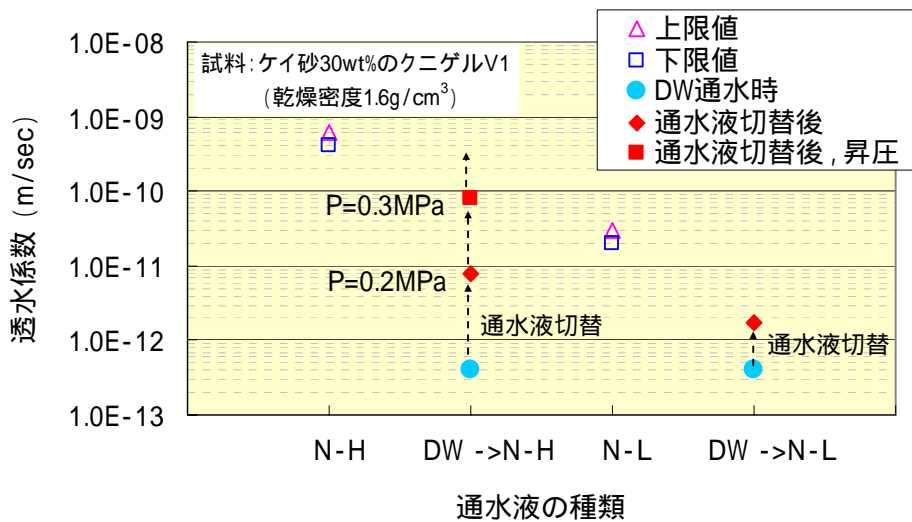


図 2.6-3 透水係数測定結果 (硝酸ナトリウム溶液)

(4) CW 及び AW 通水における通水期間の影響

既往の試験²⁾におけるCWとAWの通水期間は約 160 日であったのに対し、本試験では通水期間をさらに延長し、CWは 480 日間、AWは 400 日間通水した。通水期間が長期化したことに伴い、ベントナイトの物性やベントナイト・ケイ砂混合試料の水理特性がどのように変化したかについて、以下に整理する。

透水係数

通水期間中、CW、AW とともに透水係数はほぼ一定値を示し、CW は約 $7E-13m/sec$ 、AW は約 $9E-13m/sec$ であった。通水期間が透水性に及ぼす影響は認められなかった。

X 線回折

CW については、モンモリロナイトの 001 底面間隔が、流入側で 13.8 から 15.0 に、流出側で 13.2 から 14.6 にそれぞれ拡大した。これより、通水期間が長期化したのに伴い、モンモリロナイトの層間イオンが Ca 支配型にさらに近づいた

ことを示唆している。AW については、通水期間 160 日及び 400 日のいずれも、モンモリロナイトの 001 底面間隔は約 12 を示し、そのピーク回折強度はクニゲル V1 に比べて低下していた。通水期間による差異はさほど認められなかった。

SEM 観察

CW、AW のいずれのケースも、通水期間にかかわらずベントナイト粒子が凝集した状態が観察された。通水期間による差異はほとんど認められなかった。

メチレンブルー吸着量 (MB 吸着量)

CW 通水試験体の流入側の MB 吸着量比は、160 日通水で 84%であったのが 480 日通水で 100%を示した。AW 通水試験体の流入側の MB 吸着量比は、160 日通水で 83%であったのが 96%を示した。CW、AW のいずれも通水期間の長期化に伴い MB 吸着量比が増加したが、高アルカリ溶液の通水によってモンモリロナイトの含有量が増加することは考えられず、原因は明らかでない。

浸出陽イオン

通水前及び通水後のベントナイトから抽出された Na、K、Ca 及び Mg を表 2.6-5 に示す。Na、K 及び Mg は酢酸アンモニウム抽出の結果を、Ca はベンジルトリメチルアンモニウムクロライド抽出の結果をそれぞれ用いた。参考として、CW、AW 溶液によってイオン交換処理したベントナイトの測定結果も併記する。浸出陽イオン量の合計に対する各イオンの割合を算定した結果を図 2.6-4、図 2.6-5 に示す。CW については、通水に伴って Na が減少し、Ca が増加する傾向にあることがわかる。AW については、通水に伴って Na が減少し、K が増加する傾向にあることがわかる。これより、浸出陽イオンの構成割合は、通水期間が長いほど、イオン交換処理したベントナイトのそれに近づくものと推察できる。

表 2.6-5 浸出陽イオン測定結果

		浸出陽イオン (meq/100g)				
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	合計
クニゲルV1 (通水前)		73.4 (0.80)	1.42 (0.02)	14.4 (0.16)	2.50 (0.03)	91.7
CW	160 日 (流入側)	46.5 (0.55)	3.2 (0.04)	33.1 (0.39)	2.1 (0.02)	84.9
	480 日 (流入側)	28.2 (0.35)	1.9 (0.02)	47.7 (0.60)	1.65 (0.02)	79.5
	CW 置換処理	4.96 (0.04)	10.5 (0.08)	110 (0.86)	2.68 (0.02)	128
AW	160 日 (流入側)	51.7 (0.62)	17.3 (0.21)	12.0 (0.14)	2.1 (0.03)	83.1
	400 日 (流入側)	40.0 (0.48)	28.9 (0.35)	12.8 (0.15)	1.89 (0.02)	83.6
	AW 置換処理	14.4 (0.17)	59.8 (0.70)	9.34 (0.11)	2.43 (0.03)	86.0

注記 1) 括弧内の数値は、浸出陽イオン量の合計に対する各イオンの含有割合を示す。

2)クニゲル V1、CW 及び AW 置換処理ベントナイトの測定値は、1 章の結果を引用した。

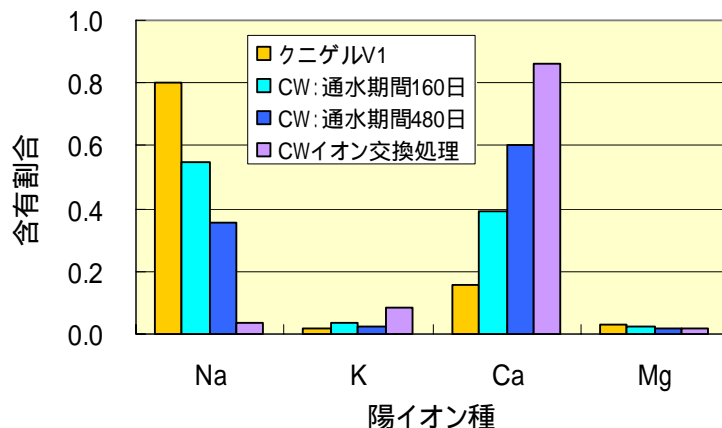


図 2.6-4 CW 通水によるベントナイトの浸出陽イオン量の変化

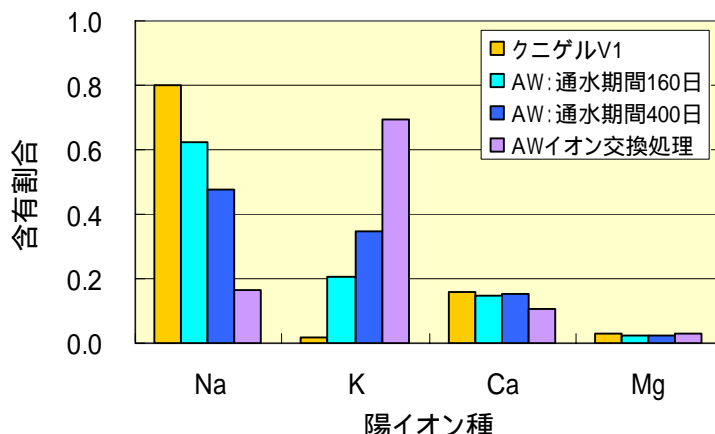


図 2.6-5 AW 通水によるベントナイトの浸出陽イオン量の変化

(5) 通水液の電解質濃度が透水性に及ぼす影響

図 2.6-2に示したように、通水液のイオン濃度が高いほど、透水係数が高くなる傾向が見られた。これまでに、イオン濃度がベントナイトの透水性に及ぼす影響を評価するため、溶液のイオン強度と透水係数の関係について論じられている(勝見ら、2002)7)。そこで、本試験について、各種溶液のイオン強度と透水係数の関係を調べることにする。なお、イオン強度 I は次式で定義される。

$$I = 0.5 \sum c_i \cdot X_i^2$$

ここで、 c_i : 溶液のモル濃度 [mol/L]

X_i : 電解質イオンの価数

既往の試験 1)および本試験で得られた結果について、通水液のイオン強度 I を算定した。各溶液のイオン強度は CW と AW が約 0.1 mol/L であるのに対し、AW に硝酸ナトリウムを添加した AWN は約 1.8mol/L と高かった。また、硝酸ナトリウム溶液のイオン強度は、

N-L が約 0.6 mol/L、N-H が約 2.9mol/L であった。なお、DW のイオン強度は 0 であるが、ここでは、便宜的に透過液のイオン強度を用いた。

イオン強度と透水係数との関係を図 2.6-6に示す。参考として、菊池ら 8)の行った人工海水を用いた通水試験結果（ベントナイト・ケイ砂混合試料、乾燥密度 1.6g/cm³、温度 25 ）もデータに加えた。図より、イオン強度が大きいほど透水係数が大きくなり、両者の相関性が高いことがわかる。

この理由としては、溶液中の電解質濃度が高い場合、電気二重層の厚さが圧縮されて薄くなり、電気二重層の電荷間の反発力が粒子間のファンデルワールス引力を下回り、その結果、粒子が凝集すること 9)、高濃度の電解質の存在によって粘土粒子の拡散電気二重層の形成が阻害され、透水性が高くなるためと考えられている 7)。さらに、ベントナイトの透水性に及ぼす人工海水の影響評価において、人工海水の浸潤によってモンモリロナイトの一次構造（パケット）内の内部間隙が狭くなり、外部間隙の占める割合が多くなることによって水の移行経路が拡大し、その結果、ベントナイトの止水性が低下すると考えられている 8)。

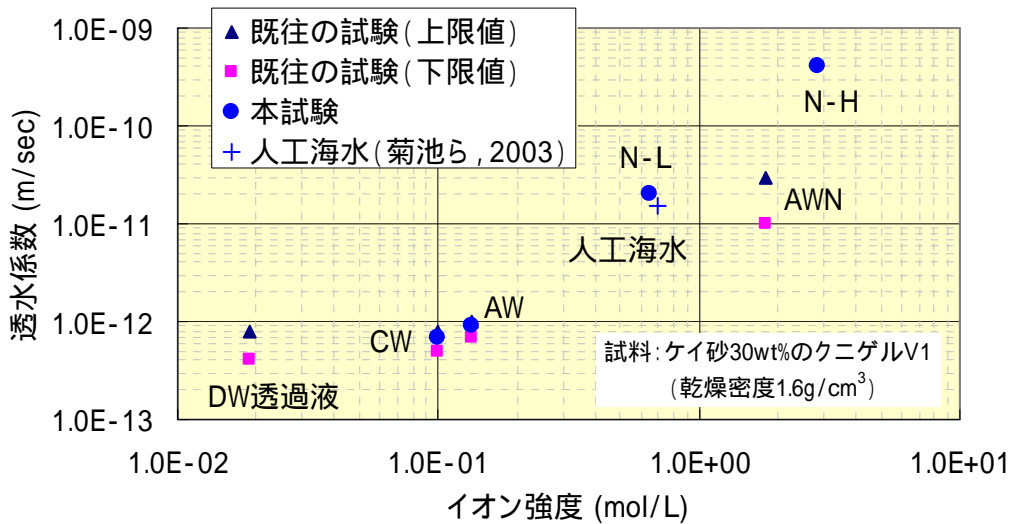


図 2.6-6 イオン強度と透水係数の関係

次に、イオンの種類が透水性に及ぼす影響について考察する。モンモリロナイトの表面は負に帯電し、これを取り巻いて外側に陽イオンが分布している。溶液中の陽イオン濃度が高くなると、電気二重層の厚さが圧縮されて薄くなり、粒子は分散性を失い、凝集性が増す。これより、モンモリロナイトの膨潤に影響を及ぼすのは、主として陽イオンであると推論できる。

そこで、通水液の陽イオン濃度にイオンの価数を乗じたものを指標として（以下、便宜的に「陽イオン電荷濃度」と称する）これと透水係数の関係について調べる。全陽イオンに関するイオン電荷濃度は、次式で表される。

$$\text{陽イオン電荷濃度} = C_i \cdot z_i \quad [\text{eq/L}]$$

ここに、 C_i : 陽イオン i の濃度 [mol/L]
 z_i : 陽イオンの価数

陽イオン電荷濃度と透水係数の関係を図 2.6-7に示す。図より、陽イオン電荷濃度と透水係数との間に高い相関性が認められる。

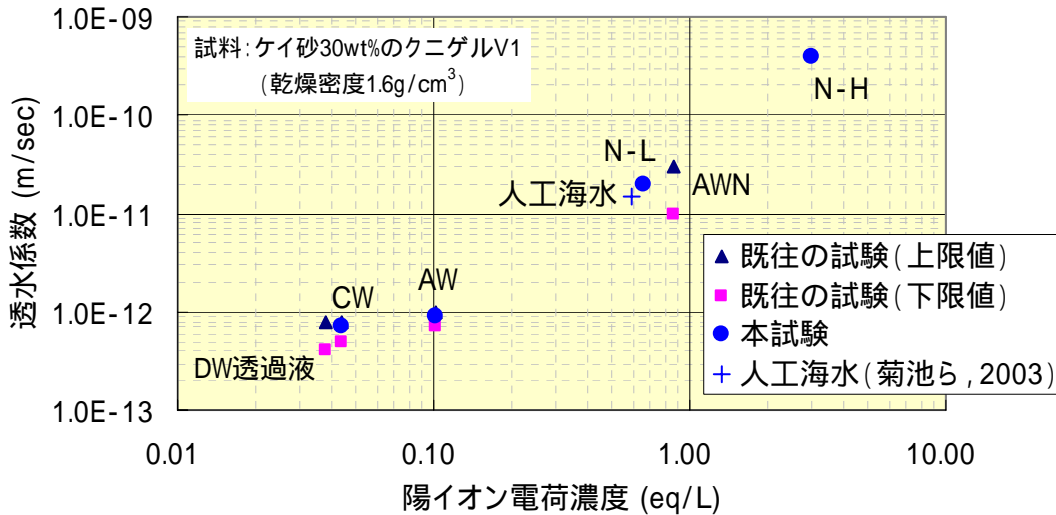


図 2.6-7 通水液の陽イオン電荷濃度と透水係数の関係

以上より、クニゲルV1 とケイ砂の混合試料 (乾燥密度 1.6kg/cm³) に各種溶液を通水したときの透水係数は、通水液のイオン強度もしくは陽イオン電荷濃度との相関性があることが明らかとなった。特に、陽イオン電荷濃度と透水係数との相関性が高いことが示された。

(6) イオン交換処理したクニゲル V1 の透水性

クニゲルV1 をCW、AWおよびAWN溶液でイオン交換処理を行ったベントナイトを用いた既往の通水試験¹⁾について、透過液の陽イオン電荷濃度と透水係数の関係を調べる。ベントナイト試料と通水液の関係を表 2.6-6に、透過液の陽イオン電荷濃度と透水係数の関係を図 2.6-8にそれぞれ示す。

CW、AW でイオン交換処理したベントナイト (それぞれ、CW+、AW+と称する) にDW を通水した場合、透過液の陽イオン電荷濃度は、クニゲル V1 (KV1 と称する) にDW を通水したときの透過液よりも低いものの、透水係数は大きい。この理由として、モンモリロナイトの層間陽イオンが Na 支配型である KV1 が、各種イオン交換処理に伴って、CW+は Ca 支配型、AW+は Na + K 支配型にそれぞれ変化し、膨潤性が低下したことが考えられる。

一方、AWN でイオン交換処理したベントナイト (AWN+と称する) にDW、AWN を通

水した場合、陽イオン電荷濃度が高いほど透水係数が大きく、KV1 に DW、AWN を通水した場合と類似していた。この理由として、AWN+は、イオン交換処理後も KV1 と同様に Na 支配型を維持したためと推察される。

以上より、モンモリロナイトの層間陽イオンの支配型が異なるベントナイトについては、透過液の陽イオン電荷濃度と透水係数の関係は一律でなく、ベントナイトの種類によって異なる可能性があることが示された。この場合、ベントナイトの膨潤性に着目した透水性評価が必要と考えられる。

表 2.6-6 イオン交換処理したベントナイトを用いた混合試料の透水係数

ベントナイト試料		通水液の種類	透水係数 (m/sec)
略称	イオン交換処理に使用した液種		
KV1	-	DW	6E-13
		AWN	2E-11
CW+	CW	DW	2E-11
AW+	AW	DW	6E-12
AWN+	AWN	DW	1E-12
		AWN	5E-11

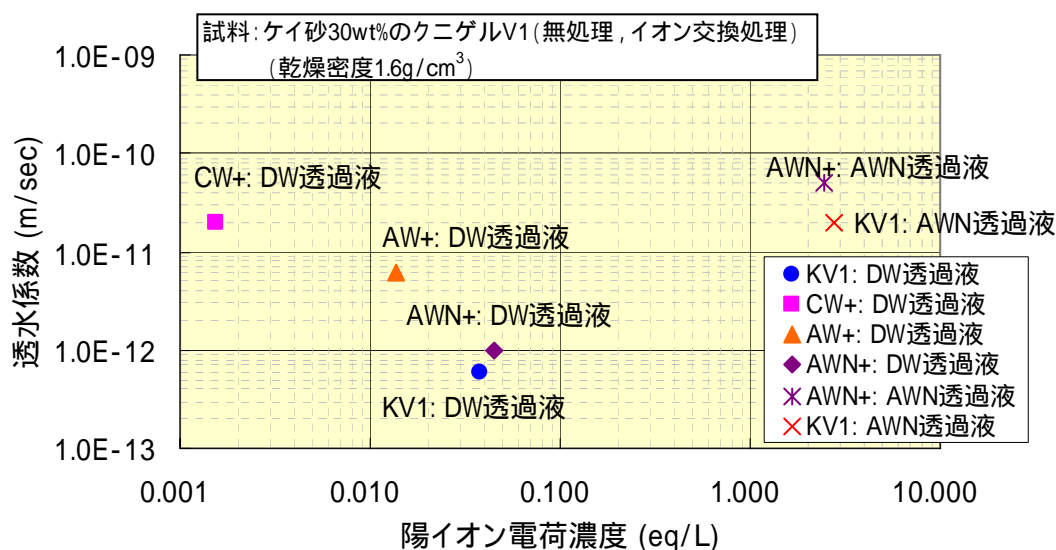


図 2.6-8 透過液の陽イオン電荷濃度と透水係数の関係

2.7 まとめ

本研究は、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を定量的に評価することを目的としている。本報告では、高アルカリ溶液および硝酸ナトリウム水溶液をベントナイト・ケイ砂混合試料に通水したときのベントナイトの物理化学的变化を各種分析により調査するとともに、その透水性を定量的に評価した。調査および水理特性の評価の結果を以下にまとめる。

(1) 高アルカリ溶液および硝酸塩水溶液の通水によるベントナイトの物理化学的变化

CW 通水の場合

モンモリロナイトの交換性陽イオンは、Na 支配型から Na + Ca 混合支配型に変化した (X線回折、熱分析、浸出陽イオン、液相分析)。モンモリロナイトの溶解および新たな鉱物の生成には特に認められなかった (X線回折、SEM、MB 吸着量)。

AW 通水の場合

モンモリロナイトの交換性 Na イオンの一部が Ca、K イオンに置き換えられ、Na 支配型から Na + K 混合支配型に変化した (液相分析)。モンモリロナイトの溶解が示唆されたが、新たな鉱物の生成は特に認められなかった (X線回折、SEM、MB 吸着量)。

DW を通水した後、N - H と N - L をそれぞれ通水した場合

モンモリロナイトの交換性陽イオンについて、Ca イオンが Na イオンに置き換わったことが示唆された (液相分析)。モンモリロナイトの溶解や新たな鉱物の生成は認められなかった (X線回折、SEM、熱分析、MB 吸着量)。

N - H と N - L をそれぞれ通水した場合

モンモリロナイトの交換性陽イオンの内、Ca イオンが Na イオンに置き換わったことが示唆された (液相分析)。モンモリロナイトの溶解や新たな鉱物の生成は認められなかった (X線回折、SEM、熱分析、MB 吸着量)。

以上より、本試験条件下でセメント間隙水を模擬した溶液 (CW、AW)、あるいは硝酸ナトリウム水溶液を通水した場合、通水液の液種によっては、モンモリロナイトの交換性陽イオンの支配型が変化する可能性があるが、ベントナイトがアルカリで著しく溶解したり、新たな鉱物が生成したりする可能性は低いことが明らかとなった。

(2) 高アルカリ溶液および硝酸塩水溶液がベントナイトの水理特性に及ぼす影響

圧密試験及び通水試験に基づいた透水係数

無処理ベントナイトに DW を給水・通水したケース、および AWN 処理ベントナイトに AWN を給水・通水したケースに関して、圧密試験及び通水試験で得られた透水係数は互いに類似しており、両者の結果について整合性が認められた。

高アルカリおよび硝酸ナトリウム水溶液が透水性に及ぼす影響

CW および AW を通水したときの透水係数はそれぞれ $7E-13m/sec$ と $9E-13m/sec$ と類

似しており、DW の透水係数 ($4E-13\text{m/sec}$) とオーダー的には差異はなかった。一方、硝酸ナトリウム水溶液を通水した場合、3M 水溶液の透水係数は $4E-10\text{m/sec}$ 、0.6M 水溶液の透水係数は $2E-11\text{m/sec}$ と、CW や AW に比べて 2~3 オーダー大きかった。これより、硝酸ナトリウム水溶液について、電解質濃度が透水係数に及ぼす影響が大きいことが明らかとなった。

通水液の変化が透水性に及ぼす影響

最初に DW を通水して膨潤・飽和させた後、N - H と N - L をそれぞれ通水した場合、通水液の切替えに伴い透水係数は次第に増加することが明らかとなった。通水液を切替えた場合の透水係数を、最初から硝酸ナトリウム水溶液を通水した場合の透水係数と比較すると、N - H では透水係数は定常状態にまで至らなかったが、N - L に関しては 1 オーダーほど低い結果となった。これより、電解質濃度の高い溶液を通水する場合、ベントナイトが事前に DW で飽和、膨潤した状態にあれば、膨潤前に通水する場合に比べて透水性が低くなる可能性があることが示された。

通水期間がベントナイトの物性、透水性に及ぼす影響

CW 及び AW の通水試験については、1 年以上通水を行った (CW : 400 日、AW : 480 日)。既往の試験 (通水期間 160 日) の透水係数や試験後のベントナイトの物性を比較した結果、透水係数に顕著な差は生じなかったものの、ベントナイトの浸出イオン量に変化が認められた。CW 通水では、Na が減少し、Ca が増加し、AW 通水では Na が減少し、K が増加した。これより、通水期間が長くなるにしたがって、モンモリロナイトの層間陽イオンの構成割合が変化したと推定される。

通水液の電解質濃度が透水性に及ぼす影響

ベントナイト・ケイ砂混合試料に各種溶液を通水した場合について、通水液のイオン強度と透水係数との関係を調べたところ、イオン強度が高いほど透水係数が高くなる傾向を示した。特に、通水液の陽イオン濃度にイオンの価数を乗じた指標 (便宜的に、陽イオン電荷濃度と称する) と透水係数との間に高い相関性が認められた。

イオン交換処理したクニゲル V1 の透水性

ベントナイトのモンモリロナイトの層間陽イオンの支配型が異なる場合、透過液の陽イオン電荷濃度と透水係数の関係は、ベントナイトの種類によって異なることが示された。

3. バッチ試験およびカラム通水変質試験のモデル化

3.1 バッチ変質試験のモデル化

3.1.1 ベントナイトのバッチ変質試験

(1) 固相モデル

ベントナイトの初期鉱物組成は表 3.1-1 に示す通りとする。初期鉱物の反応式および平衡定数は表 3.1-2 の通りとする。生成する二次鉱物は実験により観察された Tobermorite11 とする。二次鉱物の反応式および平衡定数は表 3.1-3 に示す通りとする。また、各鉱物の表面積は表 3.1-4 の通りとする。Montmorilloniteの表面積は標準的な値を用い、Chalcedonyはデータがないので $5.0 \text{ m}^2 / \text{mol}$ とする。Calciteの表面積は $100 \mu\text{m}$ 径の粒子を仮定して算出した。Tobermorite11 の表面積はEQ3/6 による。

Montmorilloniteの溶解速度式は不確実性を考慮するために、式(3-1)のTST(Transition State Theory)と式(3-2)¹⁰⁾について検討を行う。

$$R = kA \left(\frac{Q}{K} - 1 \right) \quad (3.1)$$

$$R = kA \left[\exp \left(-6.0 \times 10^{-10} \times \left(\log \frac{Q}{K} \right)^6 \right) - 1 \right] \quad (3.2)$$

ただし、 k は反応速度定数、 A は鉱物の表面積である。 Q はイオン積であり、

$$Q = \frac{[C(t)]^c [D(t)]^d}{[A(t)]^a [B(t)]^b} \quad (3.3)$$

で与えられる、 $[X(t)]$ は各時刻 t における X のモル濃度である。反応速度定数はSato等による値をアレニウスプロットにより外挿して得た値として、 $1.88 \times 10^{-10} [\text{OH}]^{0.305}$ を用いる。

Calciteの溶解速度式はpH依存性を考慮して拡張したNTSTPH(式(3-4))を適用する。

$$R = kA [H^+]^p \left[\left(\frac{Q}{K} \right) - 1 \right]^n \quad (3.4)$$

ただし、 $p=-0.65$ 、 $n=0.9$ 、とする。Chalcedonyの溶解速度式はTSTとする。また、二次鉱物の沈殿速度は瞬時平衡とする。

表 3.1-1 ベントナイトの初期鉱物組成

鉱物名	初期濃度(mol)
Na-Montmorillonite	2.0×10^{-3}
K-Montmorillonite	2.4×10^{-5}
Ca-Montmorillonite	5.9×10^{-4}
Mg-Montmorillonite	5.4×10^{-5}
Chalcedony	8.3×10^{-5}
Calcite	5.0×10^{-5}

表 3.1-2 初期鉱物の反応式および熱力学定数

鉱物	反応式	平衡定数 (80)
Na-Montmorillonite	$\text{Na}_{.33}\text{Mg}_{.33}\text{Al}_{1.67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2.68\text{H}_2\text{O} =$ $0.33\text{Na}^+ + 0.33\text{Mg}^{2+} + 1.67 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{SiO}_2(\text{aq}) + 0.68\text{H}^+$	-34.482*
K-Montmorillonite	$\text{K}_{.33}\text{Mg}_{.33}\text{Al}_{1.67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2.68\text{H}_2\text{O} =$ $0.33\text{K}^+ + 0.33\text{Mg}^{2+} + 1.67 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{SiO}_2(\text{aq}) + 0.68\text{H}^+$	-34.680*
Ca-Montmorillonite	$\text{Ca}_{.165}\text{Mg}_{.33}\text{Al}_{1.67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2.68\text{H}_2\text{O} =$ $0.165\text{Ca}^{2+} + 0.33\text{Mg}^{2+} + 1.67 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{SiO}_2(\text{aq}) + 0.68\text{H}^+$	-34.674*
Mg-Montmorillonite	$\text{Mg}_{.495}\text{Al}_{1.67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2.68\text{H}_2\text{O} =$ $0.495\text{Mg}^{2+} + 1.67 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{SiO}_2(\text{aq}) + 0.68\text{H}^+$	-34.884*
Chalcedony	$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_2(\text{aq})$	-3.029*
Calcite	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	1.051*

(出典 : *吉田、油井、2003)¹¹⁾

表 3.1-3 二次鉱物の反応式および熱力学定数

鉱物	反応式	平衡定数 (80)
Tobemoritite 11A	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{H}_{21}\text{O}_{27.5} + 10\text{H}^+ = 5\text{Ca}^{2+} + 6\text{SiO}_2(\text{aq}) + 15.5\text{H}_2\text{O}$	57.0430*

(出典 : *EQ3/6)¹¹⁾

表 3.1-4 鉱物の表面積

鉱物	表面積(m ² / mol)
Na-Montmorillonite	11011
K-Montmorillonite	11011
Ca-Montmorillonite	11011
Mg-Montmorillonite	11011
Chalcedony	5.0
Calcite	2.17
Tobemorite 11A	830.0532

(2) 液相モデル

解析を行う溶液はベントナイトバッチ変質試験と同様、蒸留水(DW)、人工セメント間隙水(AW)、AWにNaNO₃が3 mol / dm³となるように添加した溶液(AWN)について行う。解析で考慮する液相が各種の各溶液における初期の濃度は表 3.1-5 に示す通りとする。解析で考慮する液相化学種の平衡および平衡定数は表 3.1-6 に示すとおりとする。

表 3.1-5 液相中の化学種の濃度

液相化学種	DW	AW	AWN
	mol / l	mol / l	mol / l
Al ³⁺	1.54 x 10 ⁻²⁷	3.26 x 10 ⁻⁴⁷	1.65 x 10 ⁻⁴⁷
Al(OH) ₄ ⁻	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.00 x 10 ⁻²⁰
Ca ²⁺	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.18 x 10 ⁻³	1.65 x 10 ⁻³
CaOH ⁺	2.87 x 10 ⁻²⁵	2.08 x 10 ⁻³	2.74 x 10 ⁻³
H ⁺	6.31 x 10 ⁻⁷	6.30 x 10 ⁻¹²	4.54 x 10 ⁻¹²
K ⁺	1.00 x 10 ⁻²⁰	3.14 x 10 ⁻²	4.84 x 10 ⁻²
SO ₄ ²⁻	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.00 x 10 ⁻²⁰
Mg ²⁺	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.00 x 10 ⁻²⁰
Na ⁺	1.00 x 10 ⁻²⁰	2.86 x 10 ⁻²	3.68 x 10 ⁻⁰
NaHSiO _{3(aq)}	2.74 x 10 ⁻⁴²	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.00 x 10 ⁻²⁰
CO ₃ ²⁻	1.29 x 10 ⁻²⁴	2.77 x 10 ⁻¹⁹	7.23 x 10 ⁻¹⁹
HCO ₃ ⁻	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.00 x 10 ⁻²⁰
SiO _{2(aq)}	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.27 x 10 ⁻²²	7.11 x 10 ⁻²⁵
HSiO ₃ ⁻	1.30 x 10 ⁻²³	4.30 x 10 ⁻²⁰	2.58 x 10 ⁻²²
H ₂ SiO ₄ ²⁻	1.34 x 10 ⁻²⁹	5.36 x 10 ⁻²¹	1.49 x 10 ⁻²²

表 3.1-6 液相化学種の反応式および平衡定数

液相化学種	反応式	Log K(80 °C)
Al(OH)_4^-	$\text{Al(OH)}_4^- + 4\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	17.988
$\text{NaHSiO}_3(\text{aq})$	$\text{NaHSiO}_3(\text{aq}) + \text{H}^+ = \text{Na}^+ + \text{SiO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	7.762
OH^-	$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$	12.604
HSiO_3^-	$\text{HSiO}_3^- + \text{H}^+ = \text{SiO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	9.087
HCO_3^-	$\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	-10.089
CaOH^+	$\text{CaOH}^+ + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	10.743
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SiO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	21.274

(出典：吉田、油井、2003)¹¹⁾

(3) 解析モデル

解析は単一セル中に 1 の溶液と 1g の鉱物が存在するものとして行う。液相中は瞬時に均一化するものとする。図 3.1-1 に解析モデルの概念図を示す。

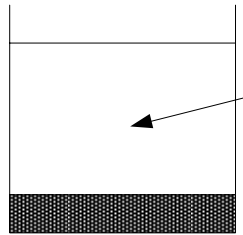


図 3.1-1 解析モデルの概念図

(4) 解析ケース

解析ケースは表 3.1-7 に示す通りとする。

表 3.1-7 解析ケースの設定

	ベントナイト 溶解速度式	溶液	温度 ()
解析ケース 1	Cama	DW	80
解析ケース 2	Cama	AW	80
解析ケース 3	Cama	AWN	80
解析ケース 4	TST	DW	80
解析ケース 5	TST	AW	80
解析ケース 6	TST	AWN	80

(5) 解析結果

解析ケース 1、2、3 の結果をあわせて示す。

図 3.1-2 に液相の pH の変化を示す。

図 3.1-3 に液相中の Ca 濃度の変化を示す。

図 3.1-4 に液相中の Na 濃度の変化を示す。

図 3.1-5 に液相中の K 濃度の変化を示す。

図 3.1-6 に液相中の Mg 濃度の変化を示す。

図 3.1-7 に液相中の Si 濃度の変化を示す。

図 3.1-8 に液相中の Al 濃度の変化を示す。

解析ケース 4、5、6 の結果をあわせて示す。

図 3.1-9 に液相の pH の変化を示す。

図 3.1-10 に液相中の Ca 濃度の変化を示す。

図 3.1-11 に液相中の Na 濃度の変化を示す。

図 3.1-12 に液相中の K 濃度の変化を示す。

図 3.1-13 に液相中の Mg 濃度の変化を示す。

図 3.1-14 に液相中の Si 濃度の変化を示す。

図 3.1-15 に液相中の Al 濃度の変化を示す。

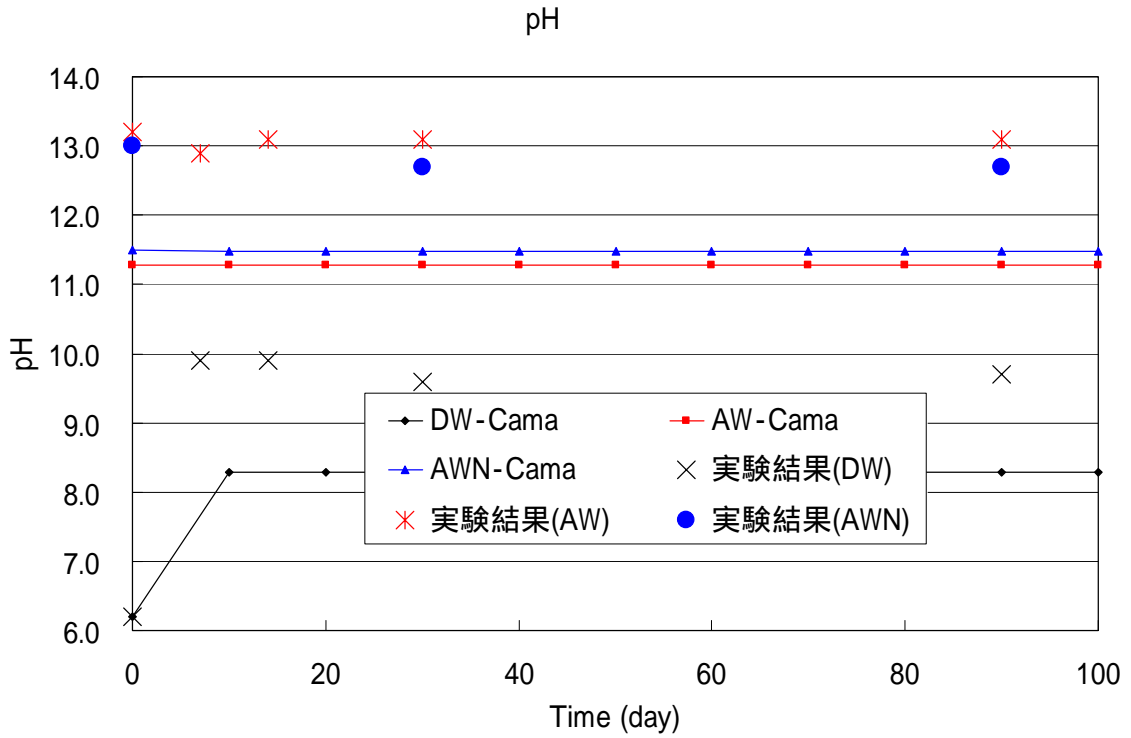


図 3.1-2 ケース 1、2、3 の液相の pH 変化

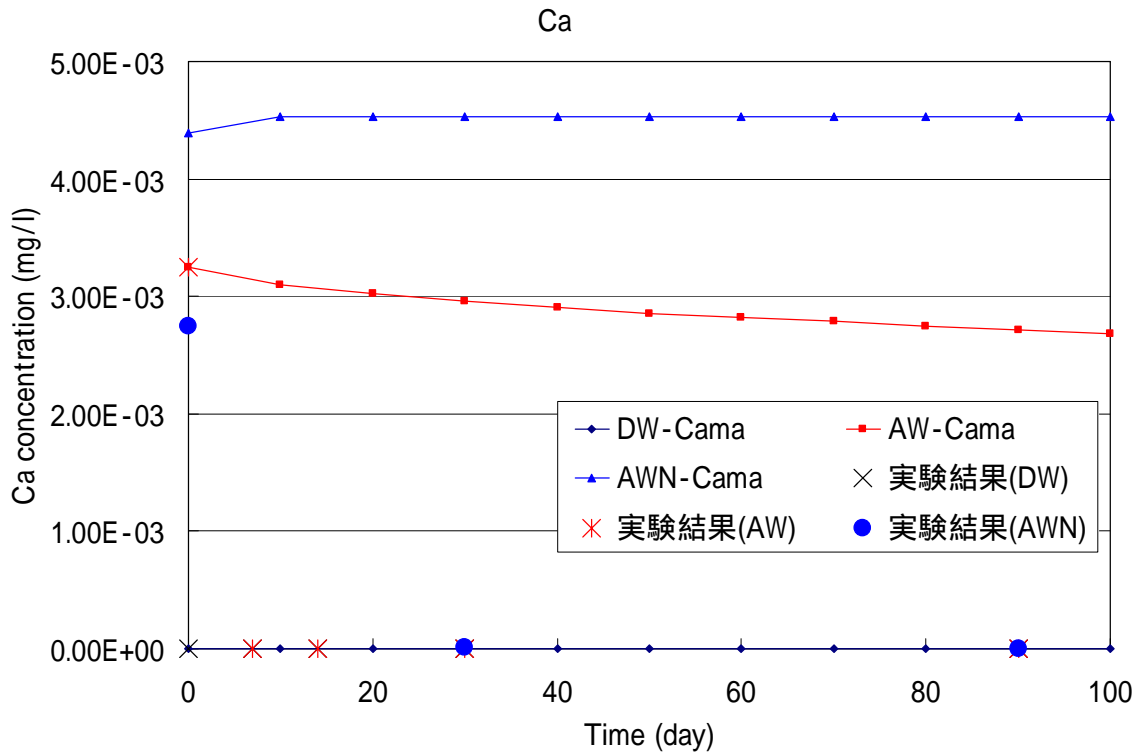


図 3.1-3 ケース 1、2、3 の液相中の Ca 濃度変化

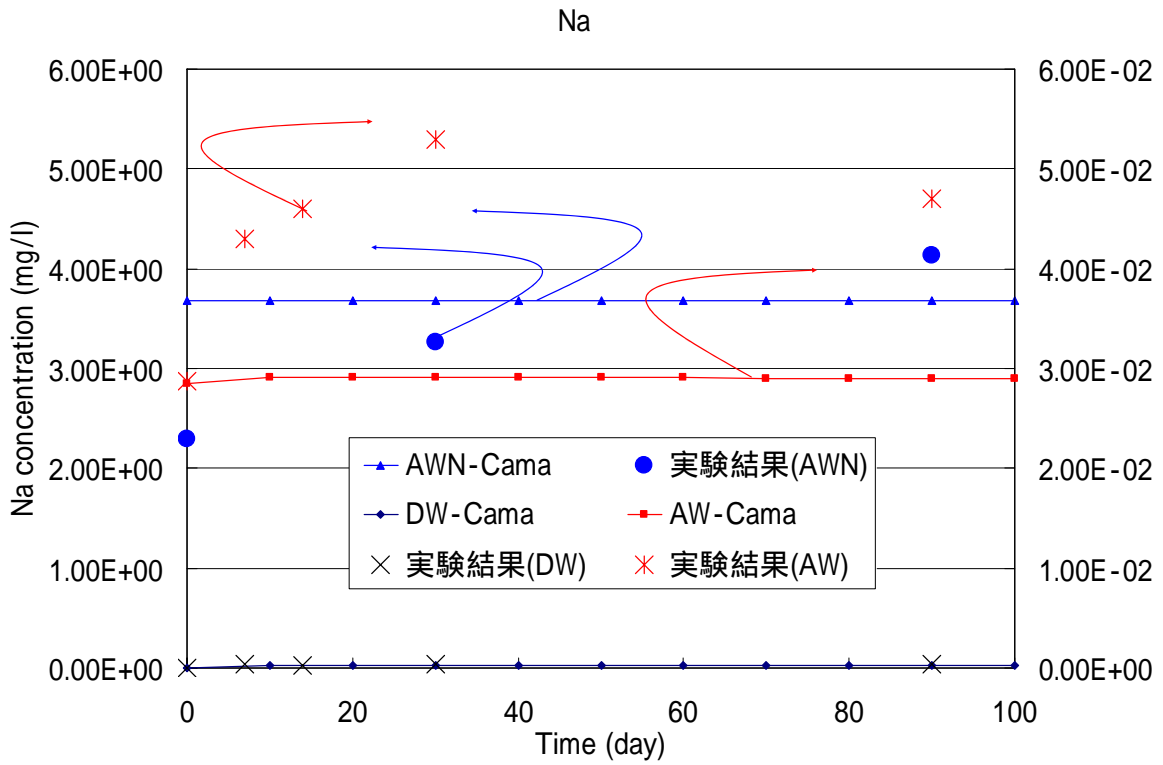


図 3.1-4 ケース 1、2、3 の液相中の Na 濃度変化

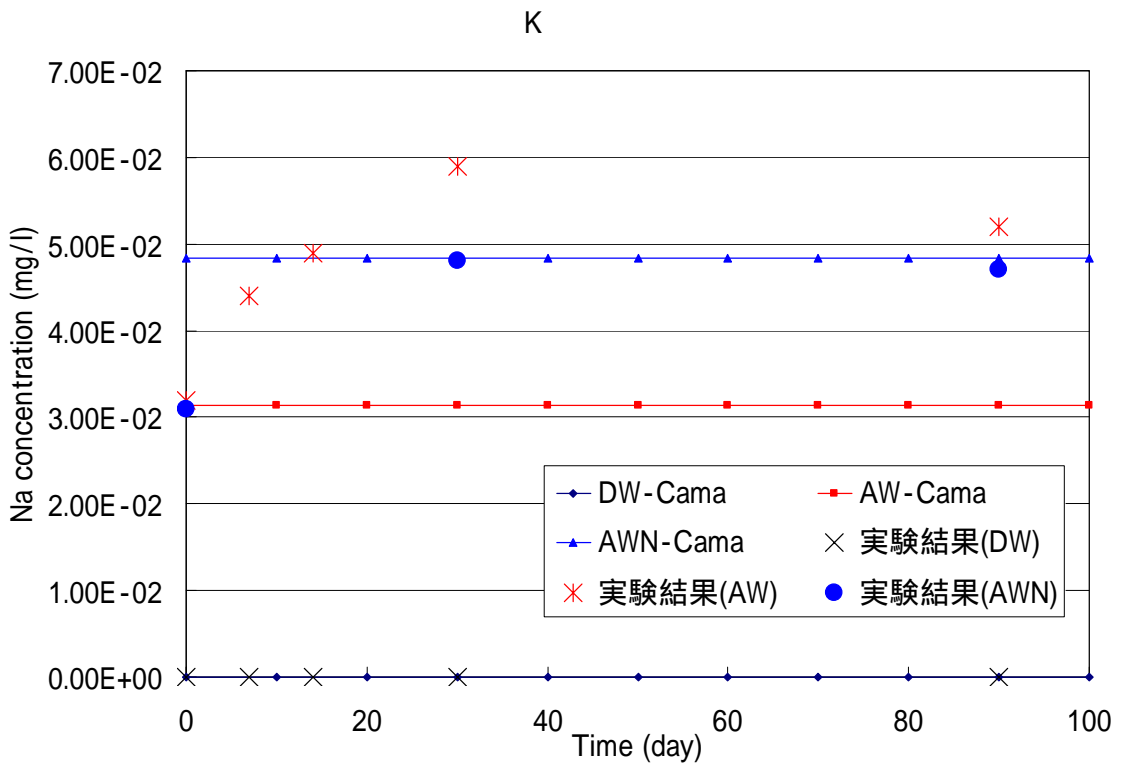


図 3.1-5 ケース 1、2、3 の液相中の K 濃度変化

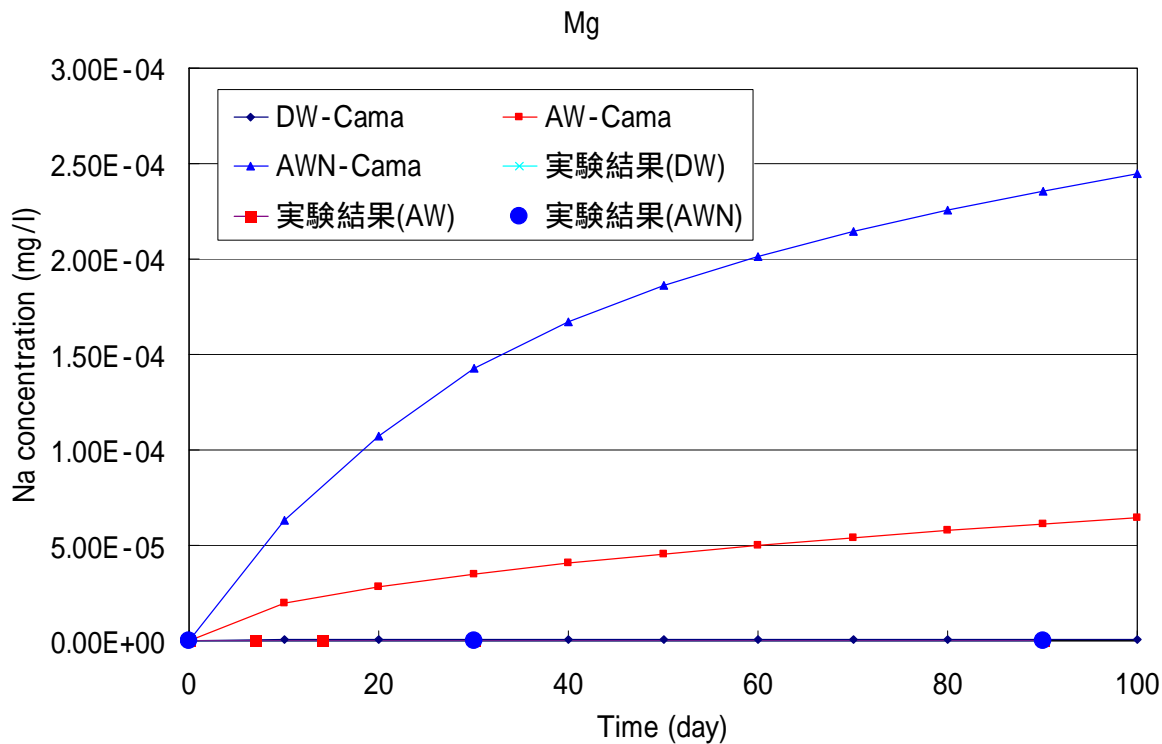


図 3.1-6 ケース 1、2、3 の液相中の Mg 濃度変化

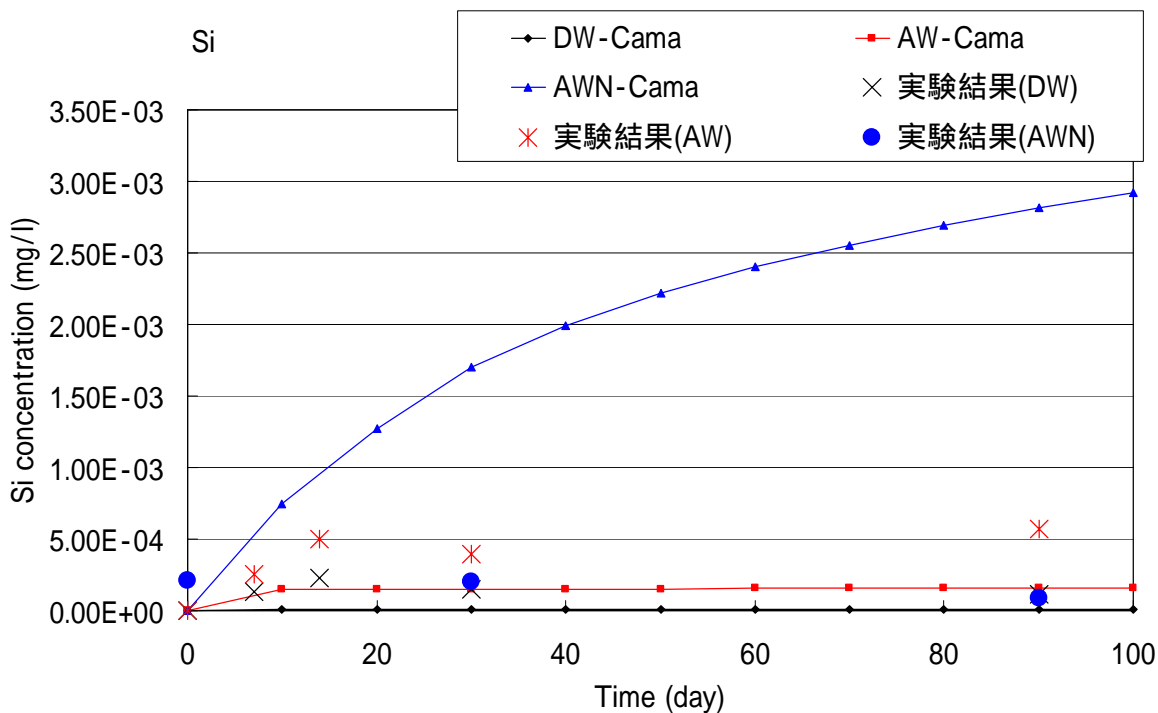


図 3.1-7 ケース 1、2、3 の液相中の Si 濃度変化

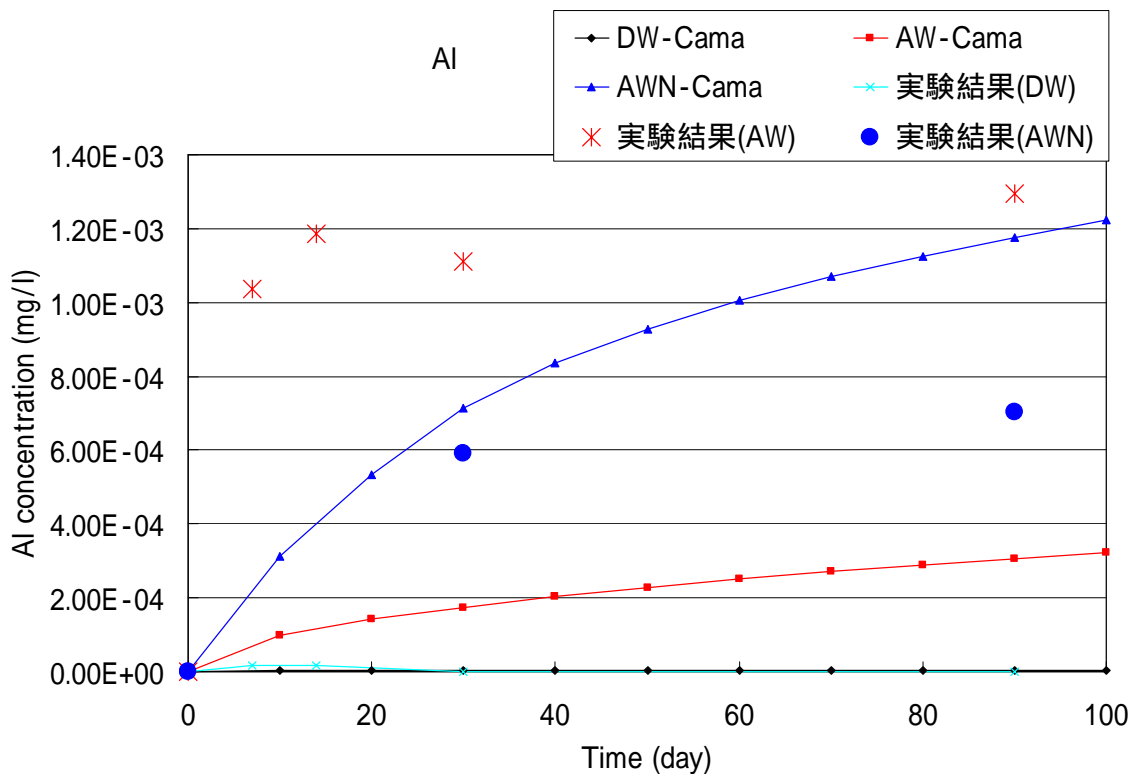


図 3.1-8 ケース 1、2、3 の液相中の Al 濃度変化

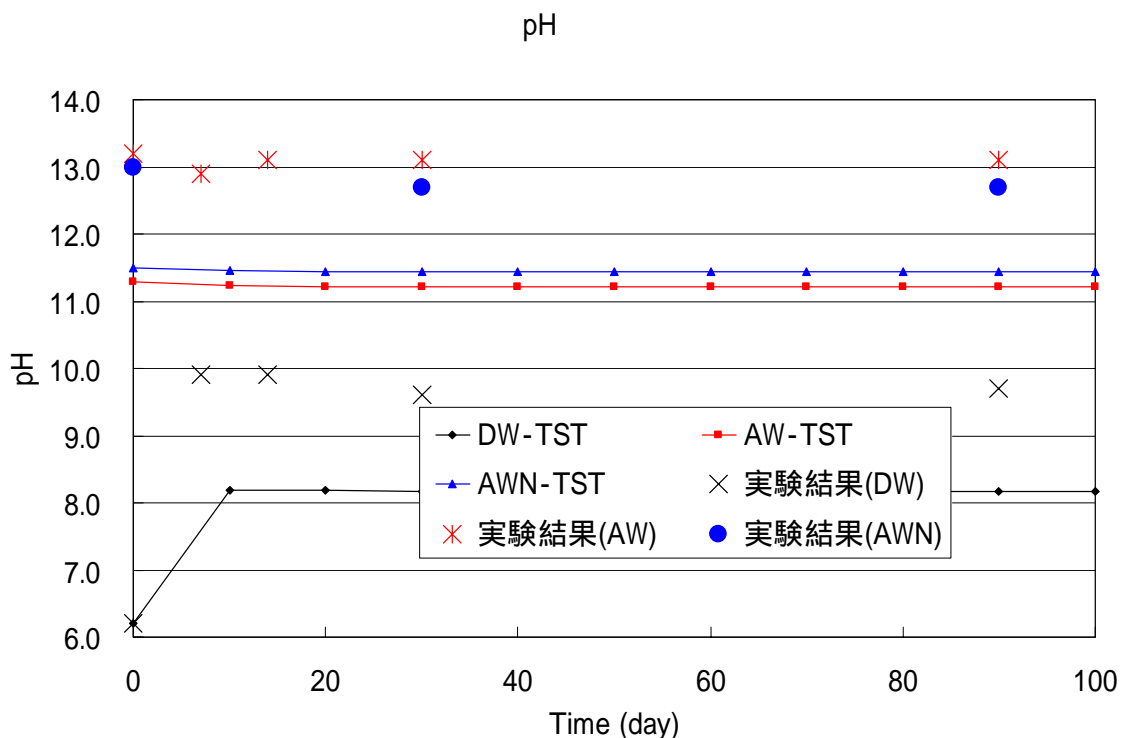


図 3.1-9 ケース 4、5、6 のに液相中の pH の変化

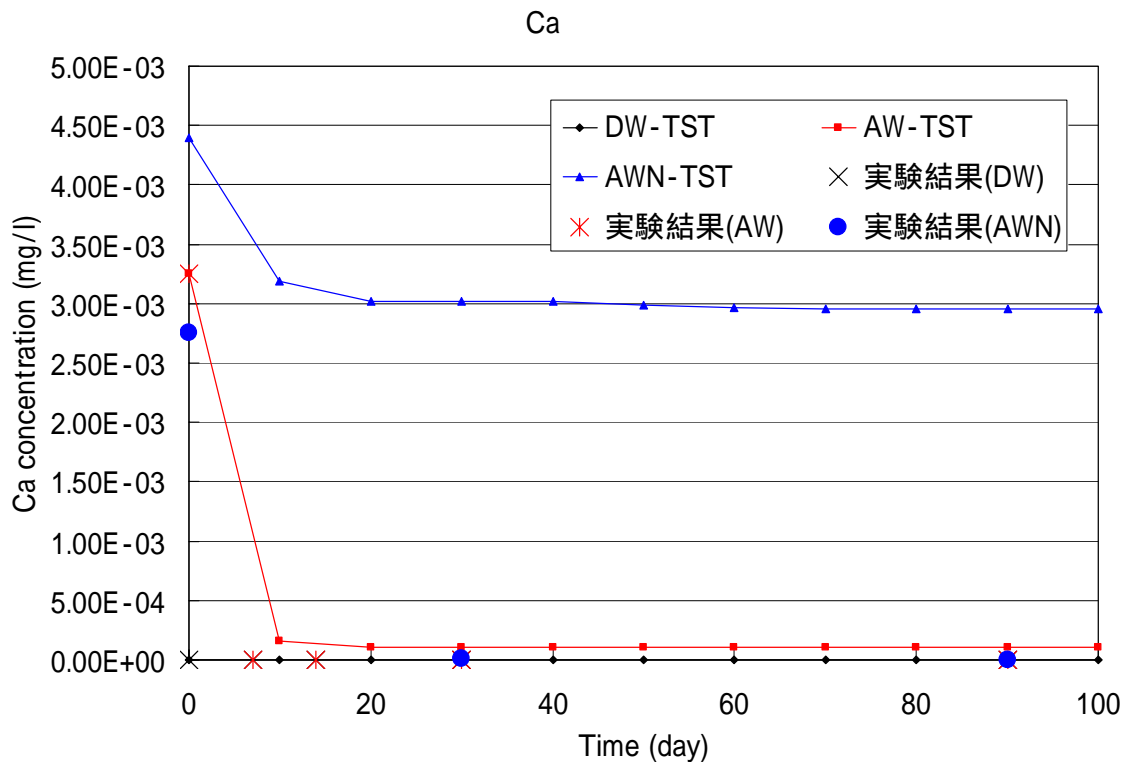


図 3.1-10 ケース 4、5、6 の液相中の Ca 濃度変化

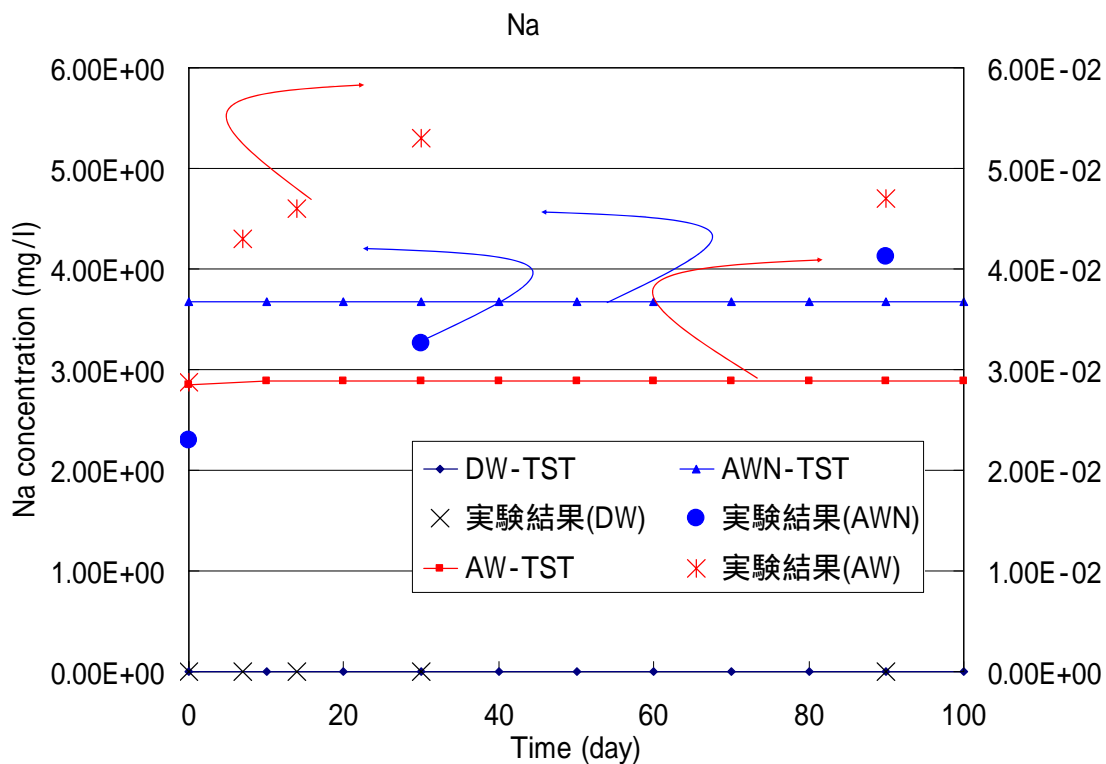


図 3.1-11 ケース 4、5、6 の液相中の Na 濃度変化

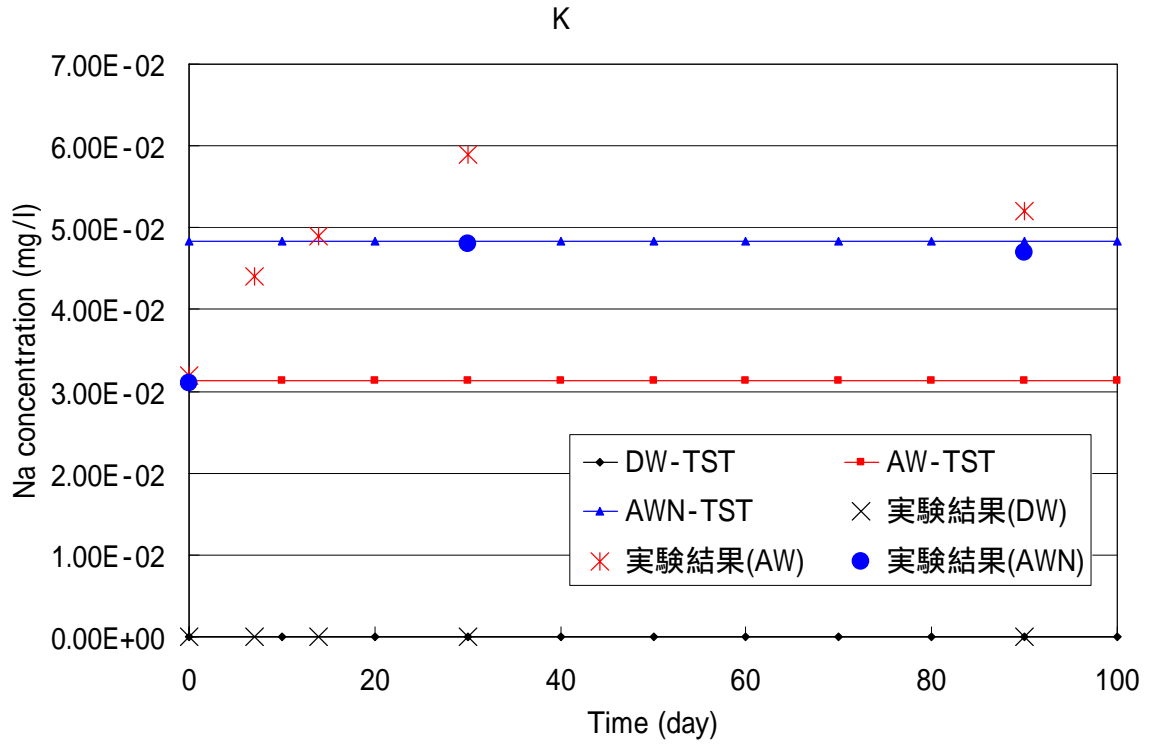


図 3.1-12 ケース 4、5、6 の液相中の K 濃度変化

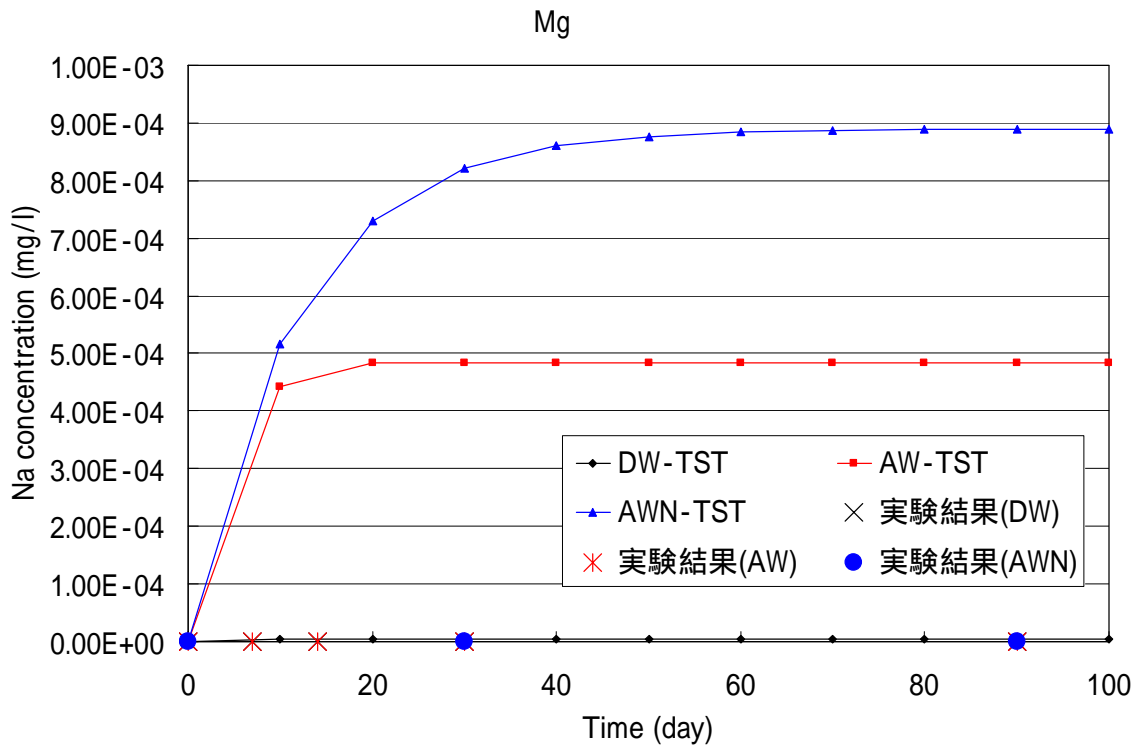


図 3.1-13 ケース 4、5、6 の液相中の Mg 濃度変化

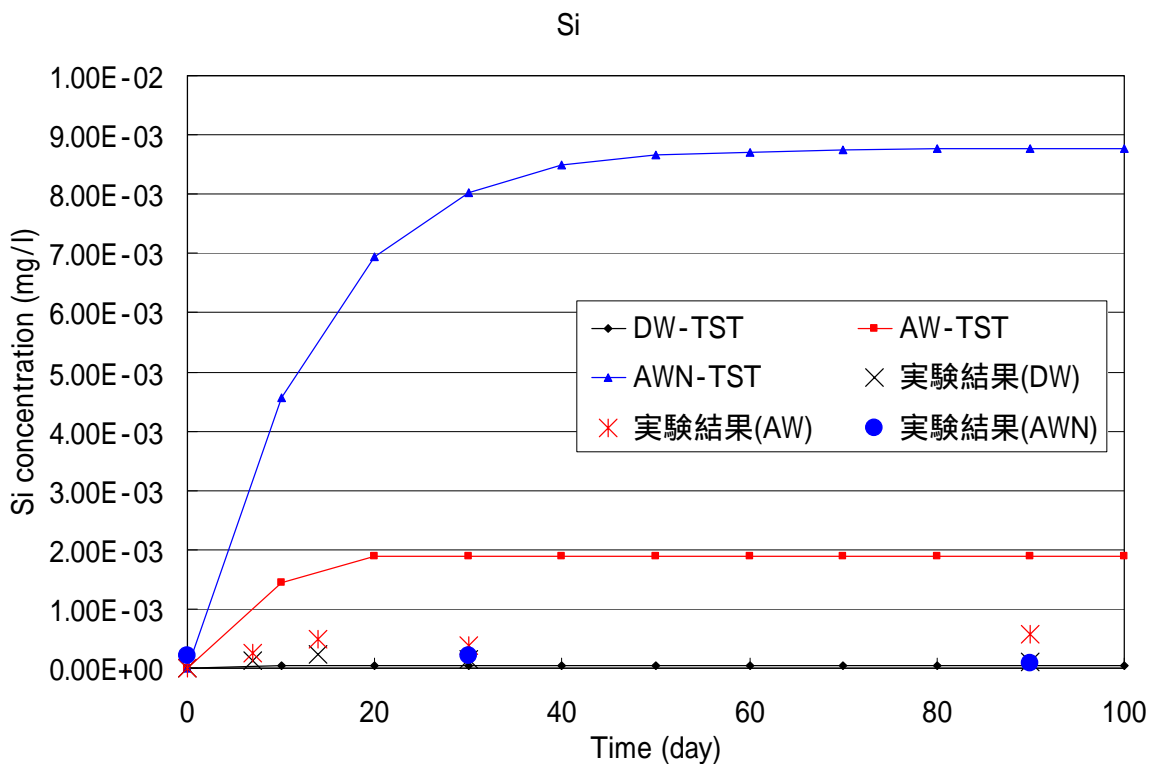


図 3.1-14 ケース 4、5、6 の液相中の Si 濃度変化

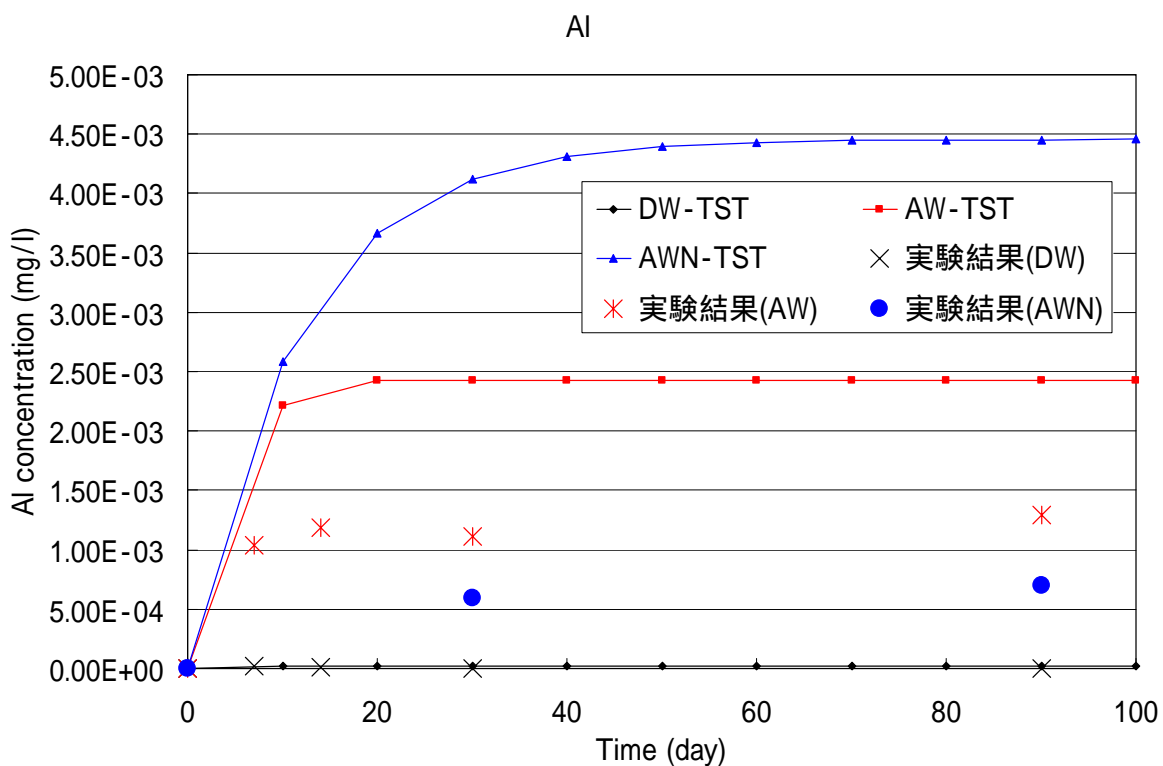


図 3.1-15 ケース 4、5、6 の液相中の Al 濃度変化

(6) まとめ

高アルカリおよび硝酸塩によるベントナイトの変質挙動の再現を試みた。その評価は以下の通りである

(i) Cama モデルを用いた解析

図 3.1-2 に示した pH の変化の解析結果と実験結果はよく一致している

図 3.1-3 に示した Ca 濃度の解析結果は実験結果に比べてはるかに大きい。ひとつの原因は Ca 型 Na 型以外のモンモリロナイトのイオン交換が考慮されていないことであると考えられる。

図 3.1-4 に示した Na の濃度、図 3.1-5 に示した K 濃度についてもイオン交換の影響があると考えられる。

図 3.1-6 に示した Mg 濃度については実験結果と解析結果は一致していない。これは、実験では Brucite のような Mg を含む二次鉱物が沈殿していると考えられ、モデル化ではこれが欠落しているためであると考えられる。あるいは、Na-Montmorillonite が次式のように Mg を含む Na-saponite に変化しているということも考えられる。

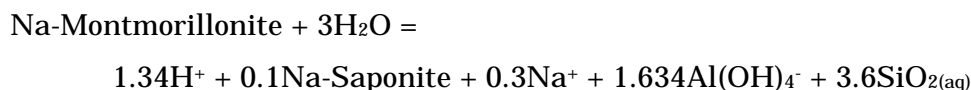


図 3.1-7 に示した Si 濃度は溶解 - 沈殿反応の妥当性を見るうえで最も重要な指標である。モンモリロナイトの溶解速度は DW と AW では妥当であるが、AWN では一致しない。これは AWN の解析に使用した平衡定数が高いためであると考えられる。しかし、Si 濃度の変化の様子は解析によりよく再現されている。

図 3.1-8 に示した Al 濃度は Si 濃度と平行になるはずだが、実験結果は異なっている。Si 濃度と Al 濃度を比較するとストイキオメトリーから外れていることが明白である。Al の方が Si に対して多く溶解している。これは Si が CSH 系の二次鉱物に過大に取り込まれている可能性が考えられる。Si 濃度と Al 濃度の比を時間に対してプロットすることにより、より詳細に議論することが可能である。

(ii) TST モデルを用いた解析

図 3.1-9 に示した pH は解析結果と実験結果はよく一致している。

図 3.1-10 に示した Ca 濃度は実験結果ではほとんど 0 に近い値となっているが、解析結果は概してこれより大きい値になっている。初期から急速に Ca 濃度が低下するのは Tobermorite の沈殿による。解析結果と実験結果が一致しないのは Ca 型 Na 型以外のモンモリロナイトのイオン交換が考慮されていないためであると考えられる。

図 3.1-11 に示した Na 濃度、図 3.1-12 に示した K 濃度は Cama モデルを用いた解析結果と同じである。解析結果と実験結果の違いは Ca 型 Na 型以外のモンモリロナイトのイオン交換が考慮されていないためであると考えられる。

図 3.1-13 に示した Mg 濃度も Cama モデルでの解析結果と同じである。解析結果と実験結果の違いは Mg を含む二次鉱物が考慮されていないためである。

図 3.1-14 に示した Si 濃度は Cama モデルの場合と同じように、Si 濃度が高い。この結果からは Cama モデルと TST モデルについて評価することは困難である。

図 3.1-15 に Al 濃度を示す。解析結果は実験結果よりも大きな値となっている。時間に対する変化からこの場合、TST モデルの方がよく一致しているようである。モンモリロナイトの溶解が過大に評価されているか、二次鉱物の設定に問題があると考えられる。

3.1.2 凝灰岩のバッチ変質試験

(1) 固相のモデル

表 3.1-8 に凝灰岩の鉱物及び初期濃度を示す。凝灰岩は Quartz、Plagioclase 及び Clinoptiloliet (Zeolite) よりなるものと考えられる。Clinoptiloliet は陽イオン交換容量のデータに基づき Na 型、K 型、Ca 型に分類した。ただし、Mg 型については、割合が小さいことと、熱力学データが存在しないことから、ここでは無視した。その結果、Na 型、K 型、Ca 型の比率はそれぞれ 69%、11%、30%とした。

表面積については JNC で実施された水銀圧入法による測定結果として $1.84 \times 10^7 \text{ cm}^3$ という値が得られている。しかし、凝灰岩のような岩体と水の反応表面積としては大きすぎる。したがって、本解析では直径 5 cm、高さ 3 cm の円柱の表面積の値、 86.4 cm^3 を用いるものとする。

鉱物の反応式および平衡定数は表 3.1-9 の通りとする。また、二次鉱物については最尤のものとして表 3.1-10 に示したのものについて考慮する。二次鉱物の反応式および平衡定数もあわせて表 3.1-10 に示す。しかし、短期間の実験であるため、これらの二次鉱物はアモルファス状態であると想定される。また、Al イオンを含む二次鉱物として Katoite を選定した。実際には CASH 相であることが予想されるが、熱力学データが存在しないことから、Katoite で代用する。

初期鉱物および二次鉱物の反応速度は TST (式(3-1)) で与えられるものとする。また反応速度定数は

表 3.1-11 に示す通りとする。Quartz および Plagioclase について反応速度が pH 依存性をもつと考えられるので NTSTPH (式(3-2)) を適用する。ただし、Quartz、Plagioclase とともに $p=-0.5$ 、 $n=1.0$ とする。

表 3.1-8 凝灰岩の鉱物の初期濃度

鉱物名	初期濃度(mol / m ³)
Clinoptilolite-Na	927.5
Clinoptilolite-K	151.8
Clinoptilolite-Ca	269.8
Quartz	1417
Plagioclase(albite)	792.6

表 3.1-9 凝灰岩の初期鉱物の反応式および平衡定数

鉱物名	反応式	Log K (80)
Clinoptilolite-Na	$\text{Clinoptilolite-Na} + 13.868\text{H}^+ =$ $0.017\text{Fe}^{2+} + 3.45\text{Al}^{3+} + 3.467\text{Na}^+ + 14.533\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 17.856\text{H}_2\text{O}$	-9.3276
Clinoptilolite-K	$\text{Clinoptilolite-K} + 13.868\text{H}^+ =$ $0.017\text{Fe}^{2+} + 3.45\text{Al}^{3+} + 3.467\text{K}^+ + 14.533\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 17.856\text{H}_2\text{O}$	-11.4982
Clinoptilolite-Ca	$\text{Clinoptilolite-Ca} + 13.868\text{H}^+ =$ $0.017\text{Fe}^{2+} + 3.45\text{Al}^{3+} + 1.7335\text{Ca}^+ + 14.533\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 17.856\text{H}_2\text{O}$	-11.3895
Quartz	$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_{2(\text{aq})}$	-3.2386
Plagioclase	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ = \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.9311

(出典 : EQ3/6) ¹¹⁾

表 3.1-10 二次鉱物の反応式および平衡定数

鉱物	反応式	Log K
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
Chalcedony	$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_{2(\text{aq})}$	-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
Katoite	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{12} + 12\text{H}^+ = 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 12\text{H}_2\text{O}$	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
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
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	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
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

(出典 : 吉田、油井、2003、EQ3/6) ¹¹⁾

表 3.1-11 鉱物の反応速度定数 (溶解時 / 沈殿時)

鉱物	Log k_0 (mol cm ⁻² s ⁻¹)	n
Clinoptilolite-Na	-15	-
Clinoptilolite-K	-15	-
Clinoptilolite-Ca	-15	-
Quartz	-17	-0.5
Plagioclase	-19	-0.5
Analcite	-18/-20	-
Chalcedony	-14/-16	-
Gyrolite	-14/-16	-
Katoite	-14/-16	-
Leucite	-18/-20	-
Muscovite	-18/-20	-
Portlandite	-14/-16	-
Scolecite	-18/-20	-
Tobermorite	-14/-16	-

(2) 液相モデル

解析を行う溶液はベントナイトバッチ変質試験と同様、蒸留水(DW)、人工セメント間隙水(AW)、AWにNaNO₃が3 mol / dm³となるように添加した溶液(AWN)について行う。溶液中の液相化学種濃度は表 3.1-12 に示す通りとする。解析で考慮する液相化学種の平衡および平衡定数は表 3.1-6 に示すとおりである。

表 3.1-12 液相中の化学種の濃度

液相化学種	DW	AW	AWN
	mol / l	mol / l	mol / l
Al ³⁺	9.78 x 10 ⁻²⁹	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.00 x 10 ⁻²⁰
Al(OH) ₄ ⁻	5.20 x 10 ⁻²¹	2.45 x 10 ⁻⁴⁹	4.28 x 10 ⁻⁴⁸
Ca ²⁺	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.68 x 10 ⁻⁴	4.20 x 10 ⁻⁴
CaOH ⁺	1.00 x 10 ⁻¹²	9.56 x 10 ⁻⁴	1.05 x 10 ⁻³
OH ⁺	5.03 x 10 ⁻⁷	3.15 x 10 ⁻¹	1.38 x 10 ⁻¹
K ⁺	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.49 x 10 ⁻¹	1.56 x 10 ⁻¹
Na ⁺	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.65 x 10 ⁻¹	2.96 x 10 ⁰
NaHSiO _{3(aq)}	2.74 x 10 ⁻⁴²	1.00 x 10 ⁻²⁰	1.00 x 10 ⁻²⁰
SiO _{2(aq)}	1.00 x 10 ⁻²⁰	5.51 x 10 ⁻²⁴	6.34 x 10 ⁻²⁵
HSiO ₃ ⁻	1.08 x 10 ⁻²³	5.76 x 10 ⁻²¹	3.22 x 10 ⁻²²
H ₂ SiO ₄ ²⁻	1.00 x 10 ⁻²⁰	9.54 x 10 ⁻²¹	2.58 x 10 ⁻²²

(3) 解析モデル

解析モデルはベントナイトバッチ変質試験 (図 3.1-1) と同じとする。

(4) 解析結果

DW、AW、AWNでの経時変化を各液相化学種について合わせて示す。

液相のpHの経時変化を図 3.1-16 に示す。

液相中のNa濃度の経時変化を図 3.1-17 に示す。

液相中のK濃度の経時変化を図 3.1-18 に示す。

液相中のCa濃度の経時変化を図 3.1-19 に示す。

液相中のSi濃度の経時変化を図 3.1-20 に示す。

液相中のAl濃度の経時変化を図 3.1-21 に示す。

鉱物濃度の時間変化を図 3.1-22 に示す。

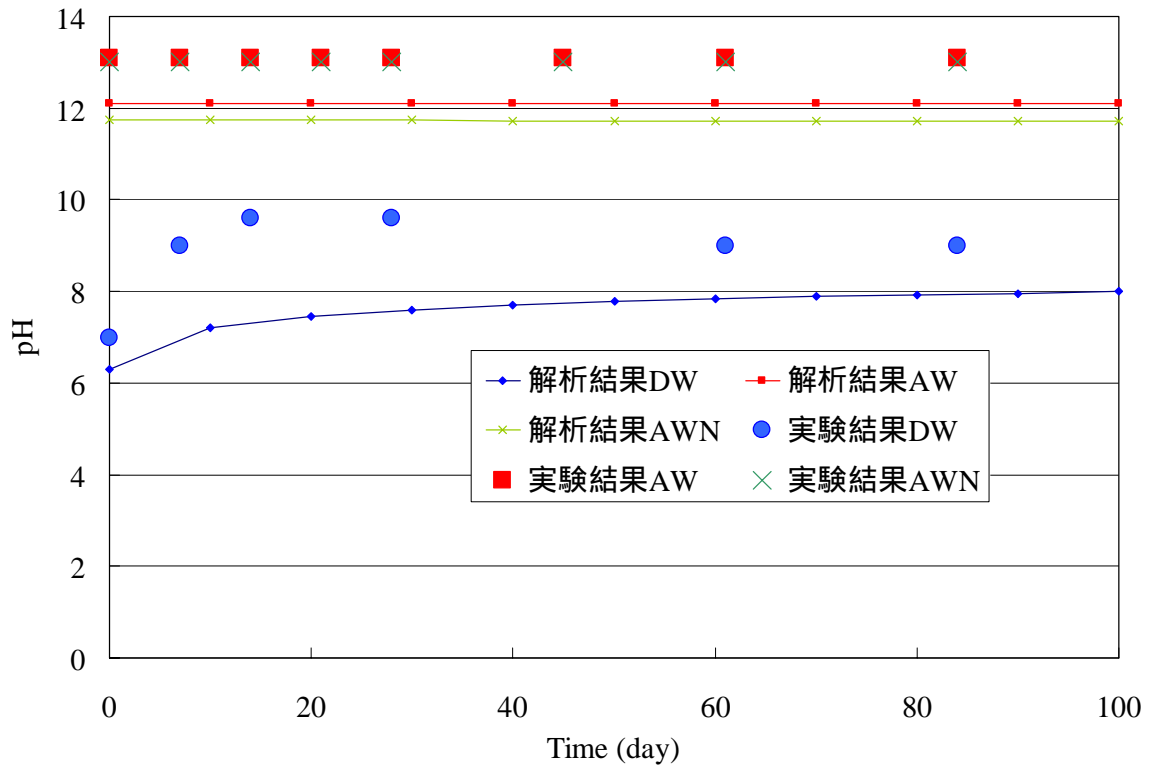


図 3.1-16 液相の pH の経時変化

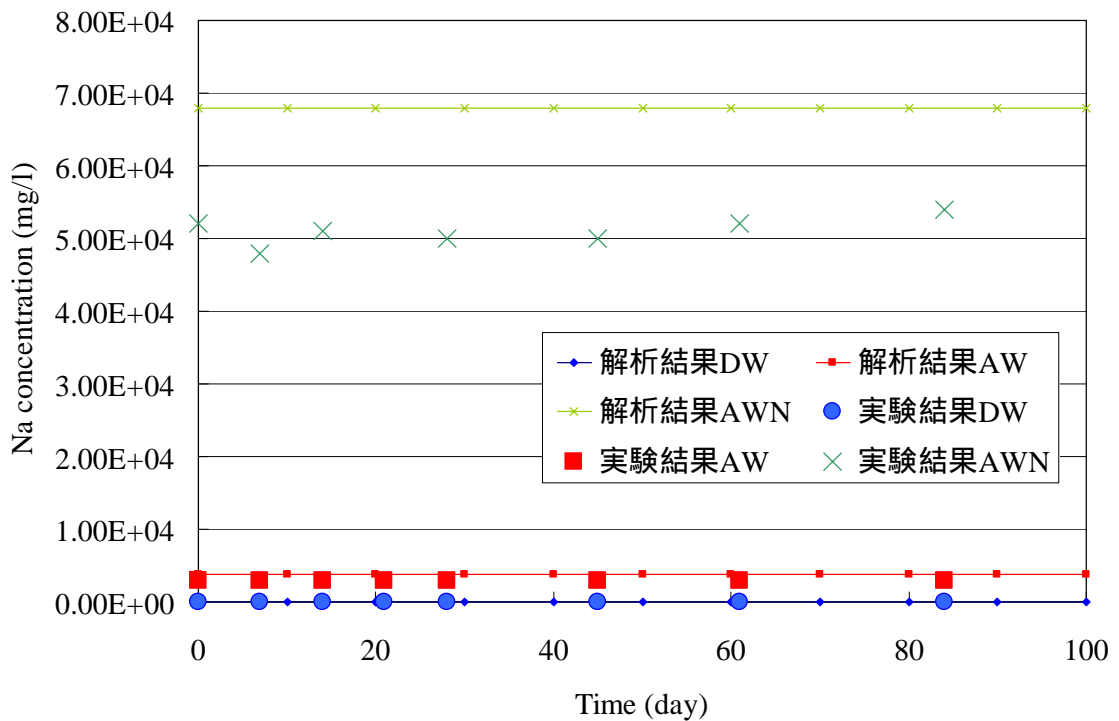


図 3.1-17 液相中の Na 濃度の経時変化

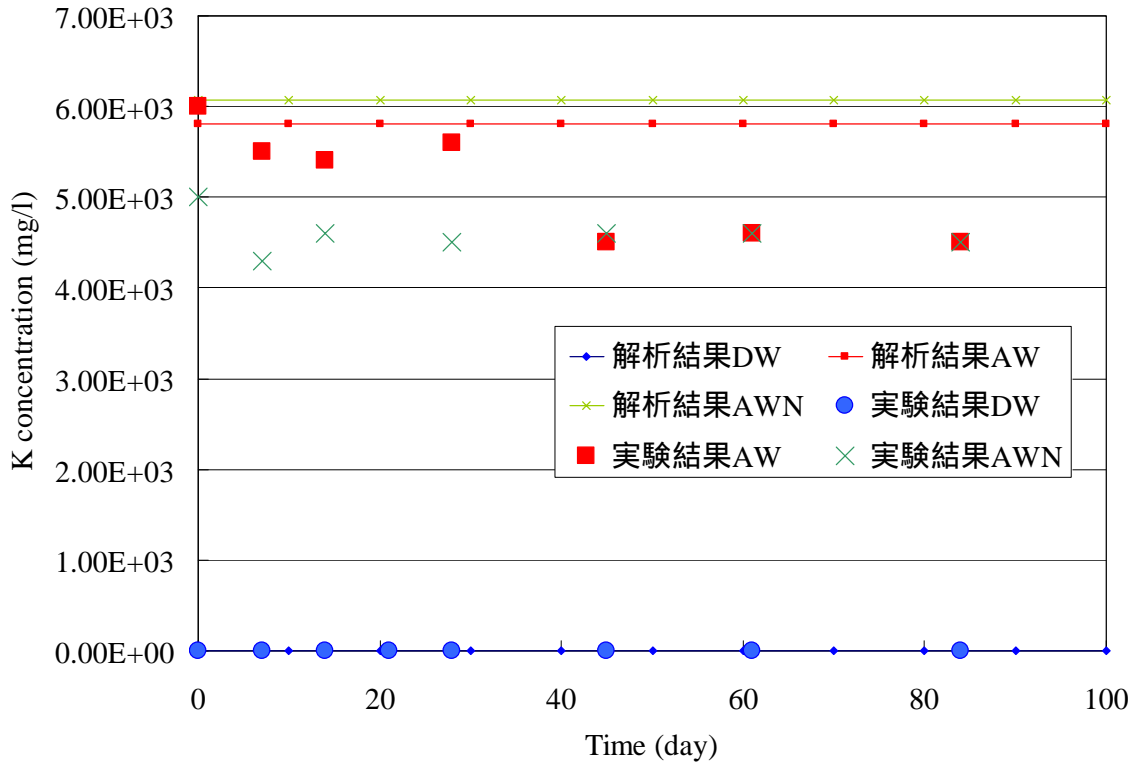


図 3.1-18 液相中の K 濃度の経時変化

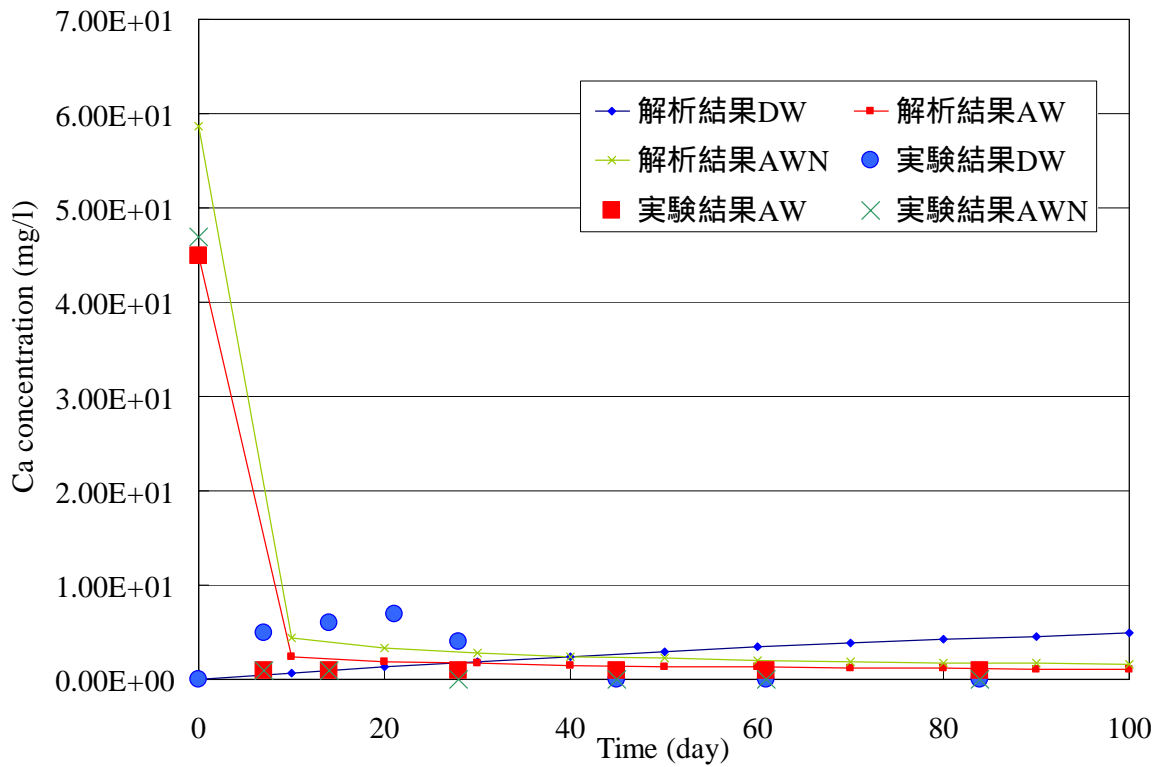


図 3.1-19 液相中の Ca の経時変化

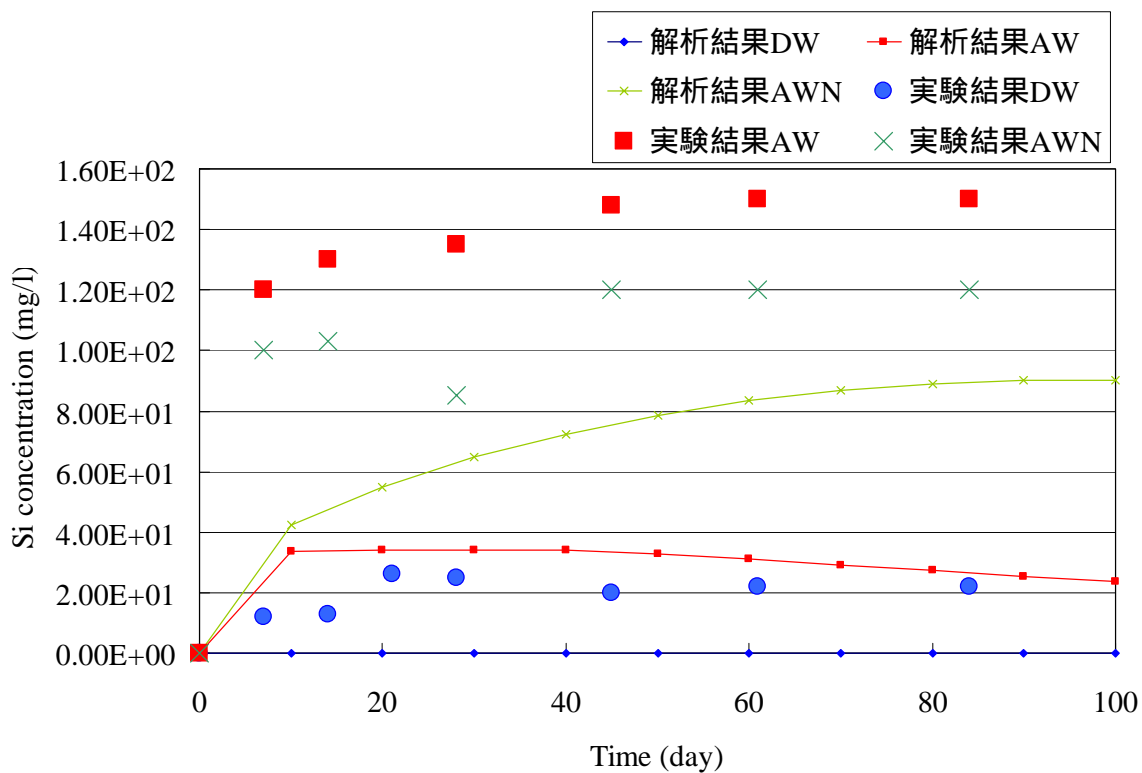


図 3.1-20 液相中の Si 濃度の経時変化

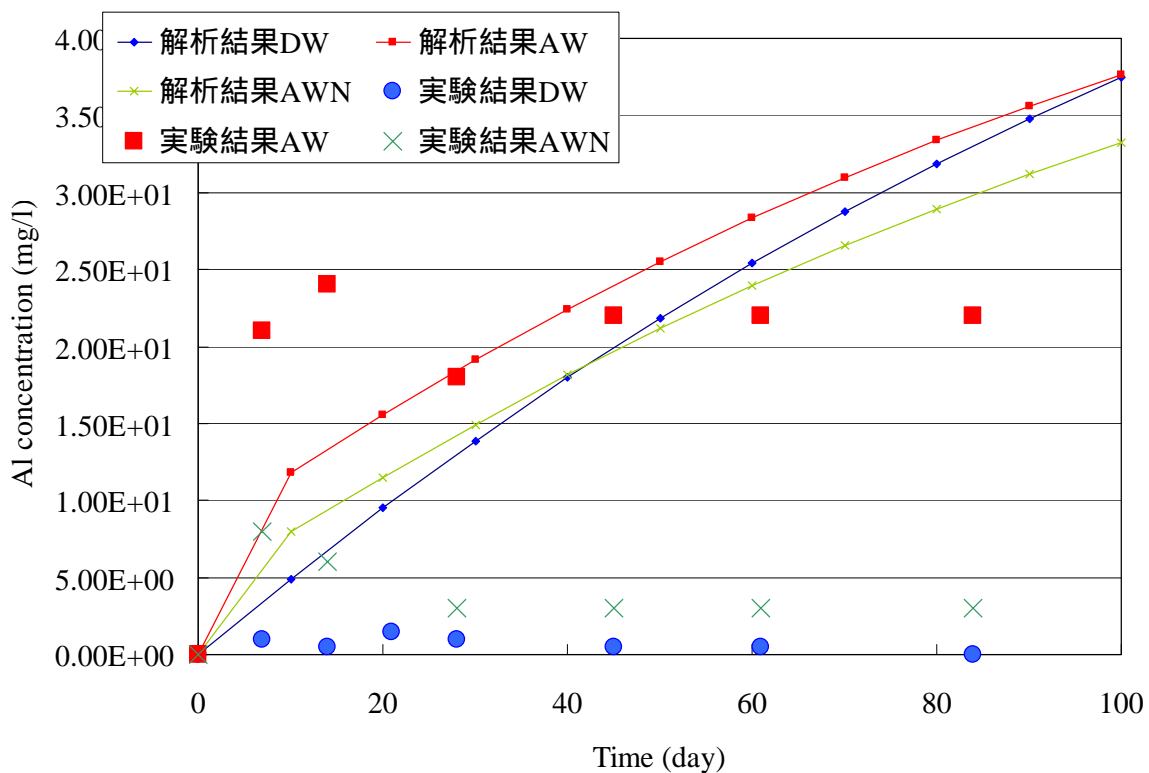
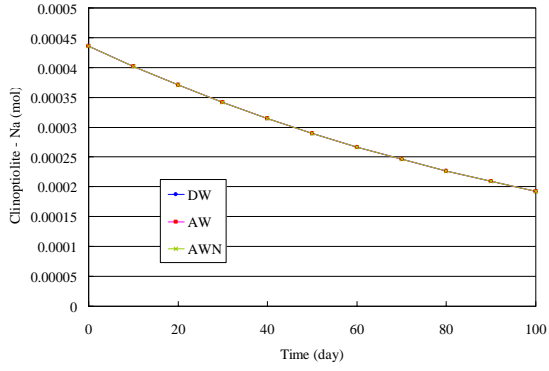
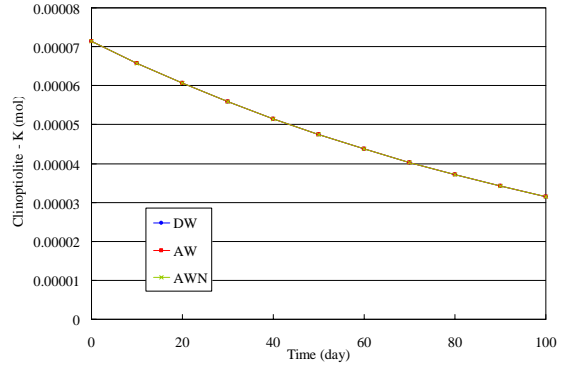


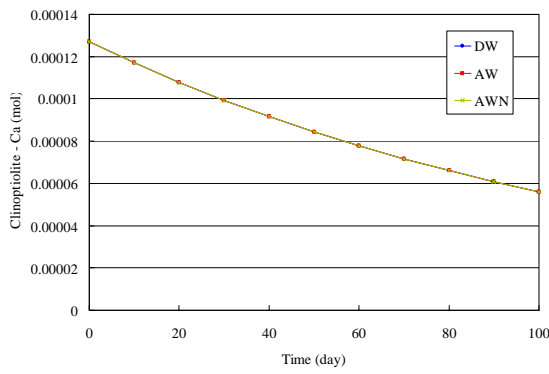
図 3.1-21 液相中の Al 濃度の経時変化



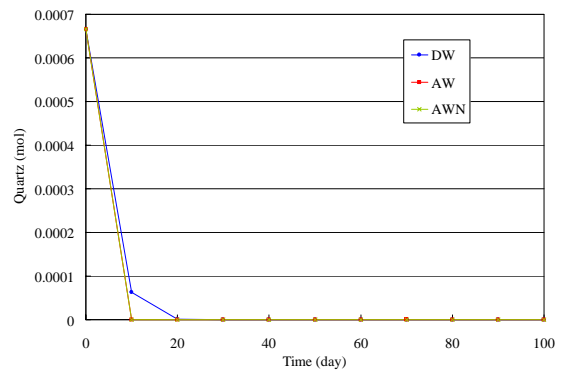
(a)Clinoptilolite-Na



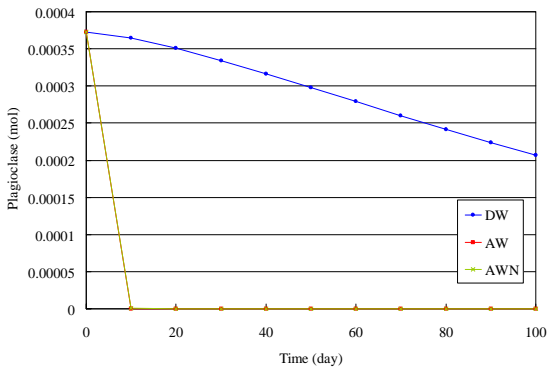
(b)Clinoptilolite-K



(c)Clinoptilolite-Ca



(d)Quartz



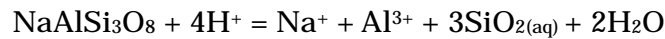
(e)Plagioclase

図 3.1-22 鉍物量の時間変化

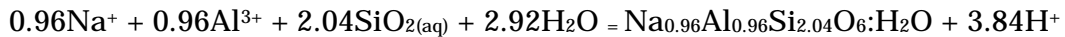
(5) まとめ

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た。

図 3.1-16 に示した pH の解析結果と実験結果はだいたい一致している。AW と AWN では pH の値はほぼ一定で、DW では 40 日ほどで一定の値に到達する。AW と AWN では初期の溶液の pH そのものの値となる。DW では pH が 1~2 程度増加するが、これは



のように Plagioclase が溶解するため pH が上昇していると考えられる。また、次式の Analcite のような二次鉱物の沈殿との釣り合いにより



pH は一定値に落ち着くようになる。

図 3.1-17 に示した Na 濃度は解析結果、実験結果ともに一定となっている。DW と AWN ではその値はほぼ一致しているが、AWN では解析結果は実験結果に対して 1.4 倍ほどの値となっている。これは Plagioclase がもともと存在しなかったか、熱力学データほど溶解しないものと考えられる。

図 3.1-18 に示した K 濃度の解析結果は一定である。実験結果では DW と AWN では一定であるが、AW では減少している。これは K を含む二次鉱物の沈殿を示唆している。計算結果でも AW では K を含む Leucite が二次鉱物として沈殿しているが、一定濃度に達したときの濃度は実験結果の方が小さい。解析結果の定常状態での濃度は実験結果に対して 30%ほど大きい。

図 3.1-19 に示した Ca 濃度は、実験結果では AW と AWN では 10 日ほどの間に急速に減少し、DW では 10 日ほどの間に少し増加して、その後 10 日ほどの間に逆に減少している。これは、AW と AWN では CSH 鉱物が沈殿したことを示唆し、DW では Ca-Clinoptiolite が溶解して、その後、Calcite が沈殿したと考えられる。

AW と AWN の解析結果は実験結果をよく再現している。これは二次鉱物 (Portlandite、Tobermorite、Gyrolite、Katoite) の設定が妥当であることを示している。DW の解析結果は実験結果で一旦濃度が上昇してから減少するという振る舞いを再現できていない。これは、Ca を含む二次鉱物の設定が適切でない可能性を示唆している。

図 3.1-20 に示した Si 濃度の実験結果は解析結果よりもはるかに大きくなっている。しかし、実験結果で初期に急速に上昇してから、その後は変化が緩やかになるという点は解析によりよく再現されている。これは Si を含む鉱物の溶解度を過小評価しているためである。解析結果では Chalcedony は定常に達することなく増加し続けている。実験での Si の濃度は pH12 における Chalcedony や Quartz が平衡に達する濃度よりも明らかに低い。したがって、Clinoptiolite の溶解と Chalcedony の沈殿以外に、Si の濃度をバッファーする機構が何か存在するものと考えられる。このように考えると、実験結果において Si 濃度が高いのは計算における Chalcedony の沈殿速度が高すぎるためであると説明することができる。CSH の沈殿による Si 濃度のバッファー効果は実験結果よりももっと小さい。

図 3.1-21 に示した Al 濃度は、実験ではおよそ 10 日後に一定値に達するが、計算結果では鉱物の溶解により上昇を続ける。実験結果は二次鉱物の沈殿により Al 濃度がバッファリングされていることを示唆しているが、解析ではこの機構が欠落している。Al のバッファー機構としては、CASH 鉱物、Zeolite、Clay などが考えられる。

3.2 カラム通水試験のモデル化

3.2.1 ベントナイトのカラム試験

(1) 固相モデル

固相モデルはベントナイトバッチ変質試験と同じとする。(表 3.1-1、表 3.1-2、表 3.1-3、表 3.1-4)

モンモリロナイトの反応速度定数は $1.88 \times 10^{-10} [\text{OH}^-]^{0.305}$ とし、反応速度式は Cama を用いる。

(2) 液相モデル

液相モデルはベントナイトバッチ変質試験と同じ DW、AW、AWN とする。

(3) 解析モデル

解析モデルの概念図を図 3.2-1 に示す。解析モデルは長さ 2 cm の一次元モデルとし、要素数は 20 個とする。両端を濃度固定境界とし、物質移動は拡散のみを考慮する。

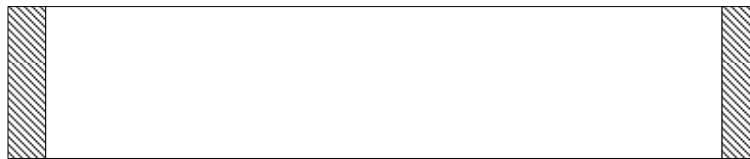


図 3.2-1 カラム試験解析モデルの概念図
・解析ケースの設定

解析ケースは表 3.2-1 に示す通りとする。

表 3.2-1 解析ケースの設定

解析ケース	溶液	温度 ()
解析ケース 1	DW	80
解析ケース 2	AW	80
解析ケース 3	AWN	80

(4) 解析結果

- 図 3.2-2 に DW の場合のカラム中の Ca-Montmorillonite 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-3 に DW の場合のカラム中の Na-Montmorillonite 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-4 に DW の場合のカラム中の総 Montmorillonite 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-5 に DW の場合のカラム中の Calcite 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-6 に DW の場合のカラム中の Chalcedony 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-7 に DW の場合のカラム中の Tobermorite 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-8 に DW の場合のカラム中の pH 分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-9 に DW の場合のカラム中空隙率分布の時間変化を示す。

- 図 3.2-10 に AW の場合のカラム中の Ca-Montmorillonite 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-11 に AW の場合のカラム中の Na-Montmorillonite 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-12 に AW の場合のカラム中の総 Montmorillonite 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-13 に AW の場合のカラム中の Calcite 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-14 に AW の場合のカラム中の Chalcedony 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-15 に AW の場合のカラム中の Tobermorite 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-16 に AW の場合のカラム中の pH 分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-17 に AW の場合のカラム中空隙率分布の時間変化を示す。

- 図 3.2-18 に AWN の場合のカラム中の Ca-Montmorillonite 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-19 に AWN の場合のカラム中の Na-Montmorillonite 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-20 に AWN の場合のカラム中の総 Montmorillonite 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-21 に AWN の場合のカラム中の Calcite 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-22 に AWN の場合のカラム中の Chalcedony 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-23 に AWN の場合のカラム中の Tobermorite 濃度分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-24 に AWN の場合のカラム中の pH 分布の時間変化を示す。
- 図 3.2-25 に AWN の場合のカラム中空隙率分布の時間変化を示す。

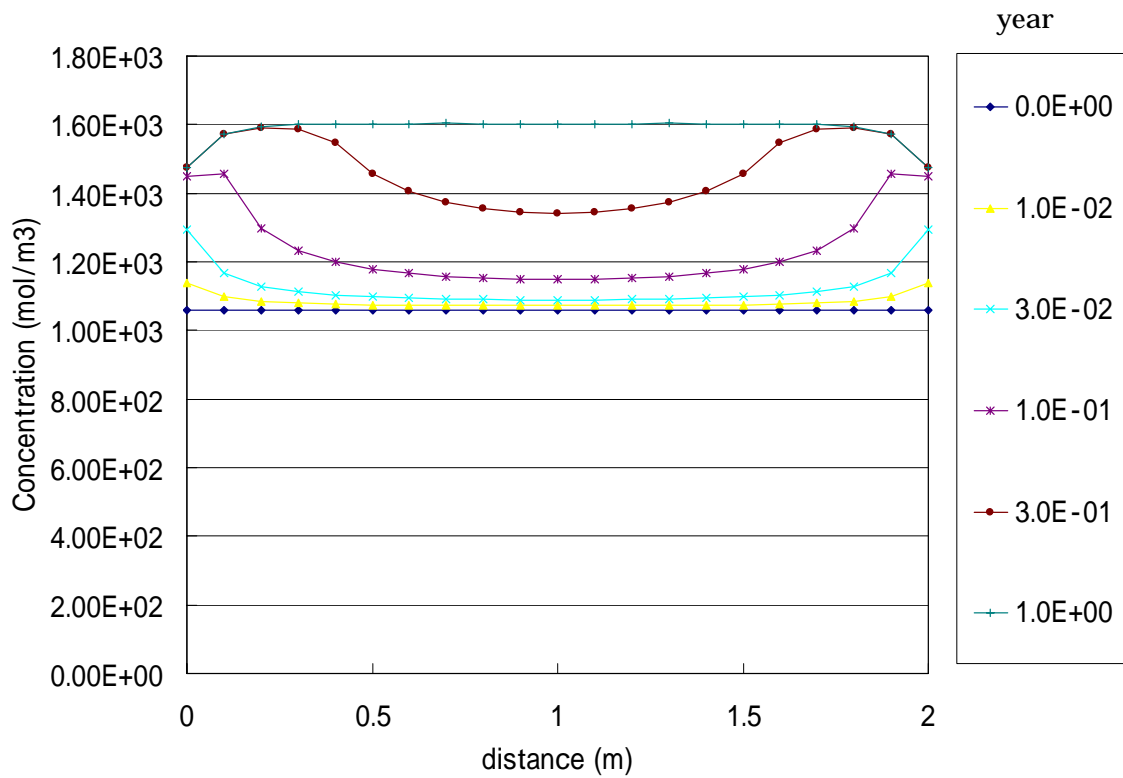


図 3.2-2 Ca-Montmorillonite 濃度分布の時間変化(DW)

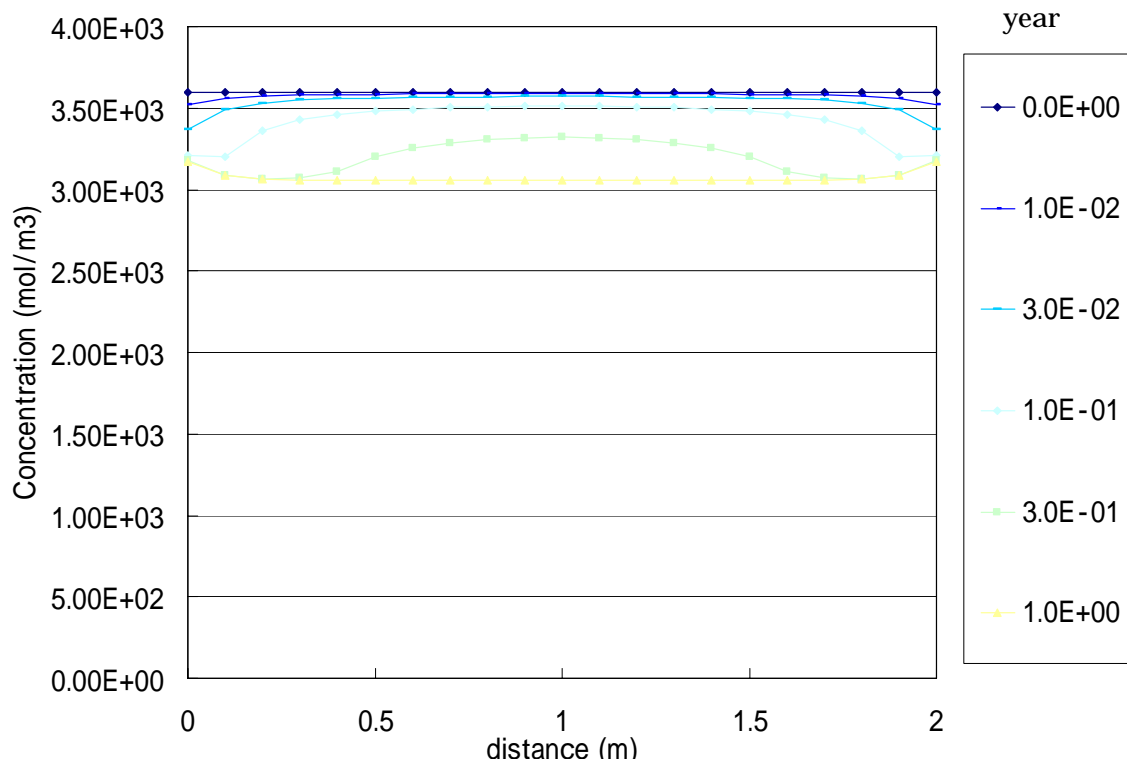


図 3.2-3 Na-Montmorillonite の時間変化(DW)

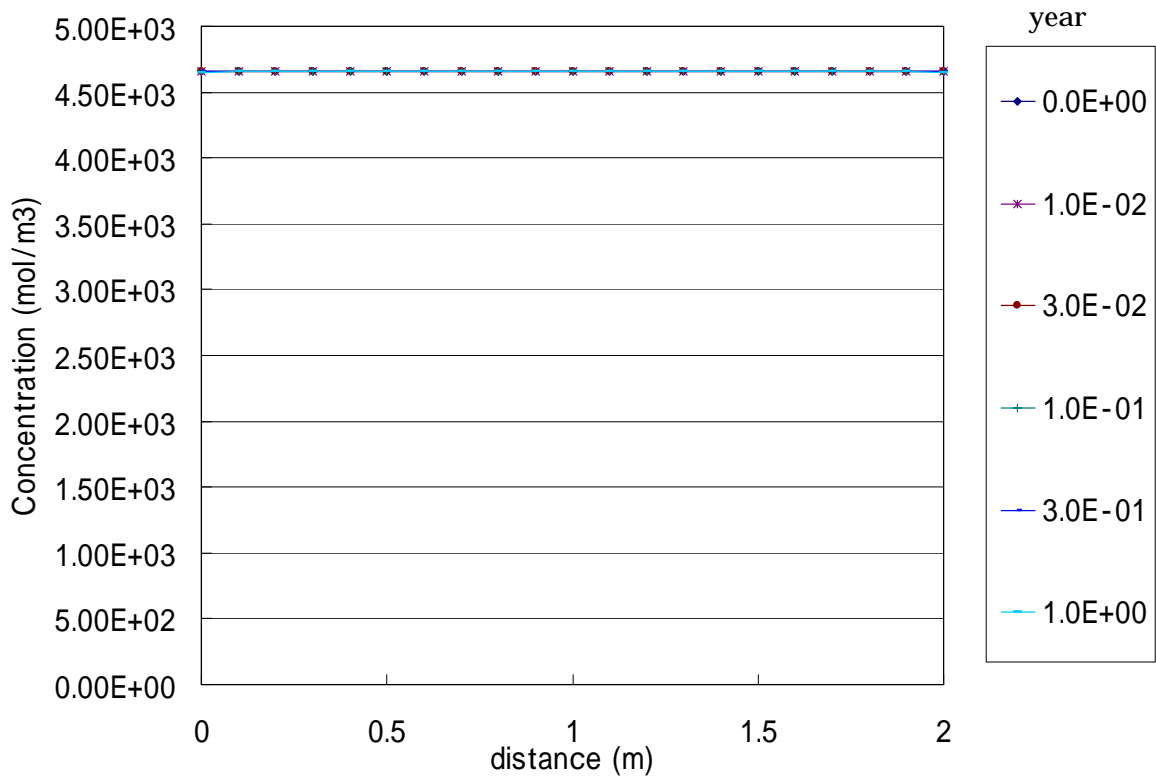


図 3.2-4 総 Montmorillonite 濃度の時間変化(DW)

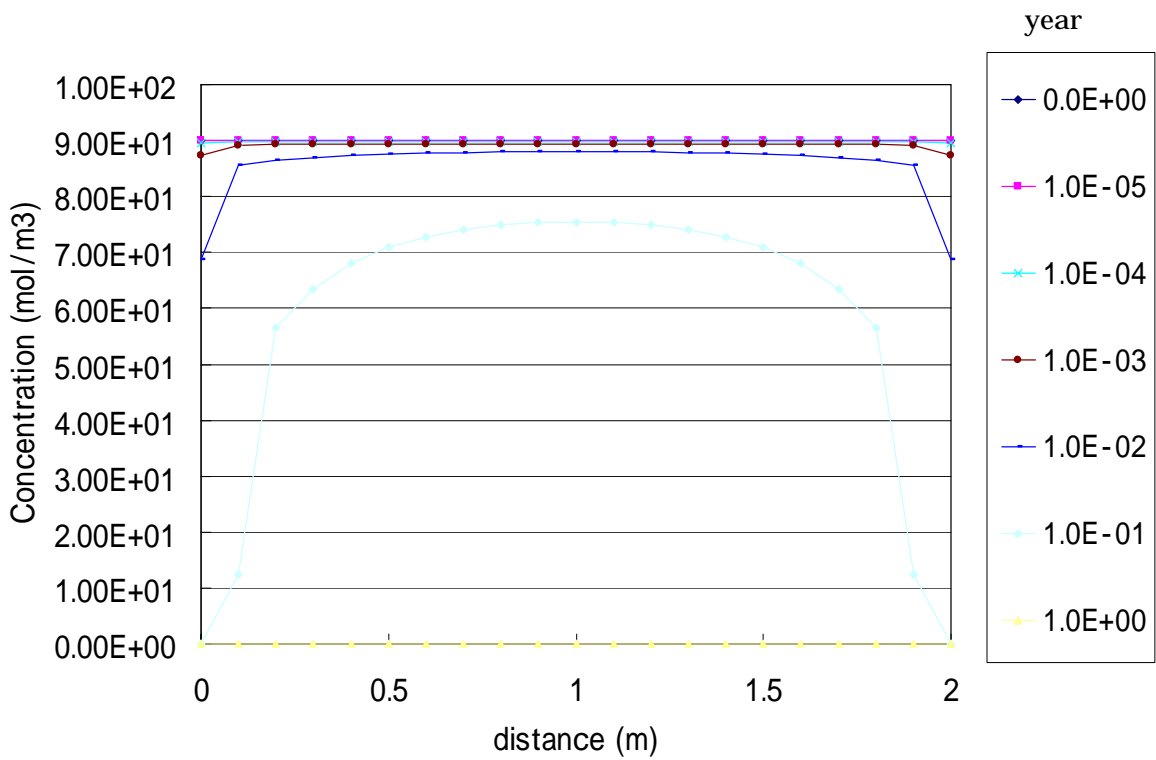


図 3.2-5 Calcite 濃度の時間変化(DW)

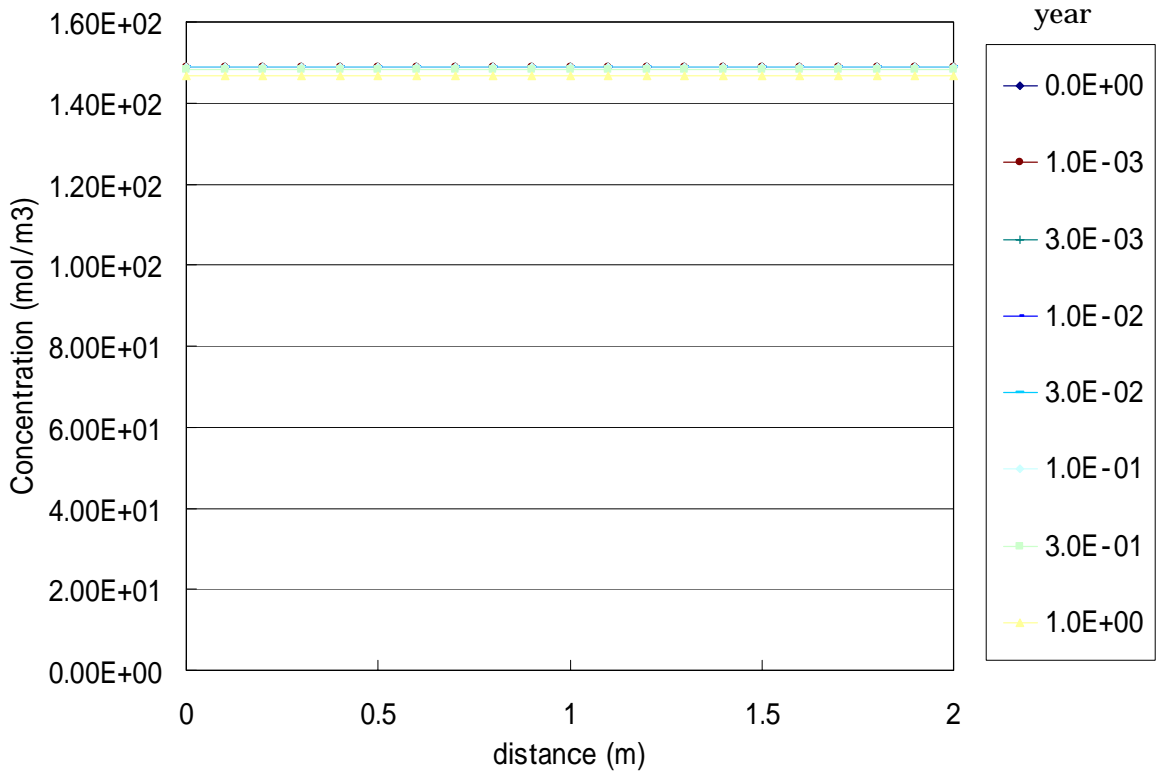


図 3.2-6 Chalcedony 濃度の時間変化(DW)

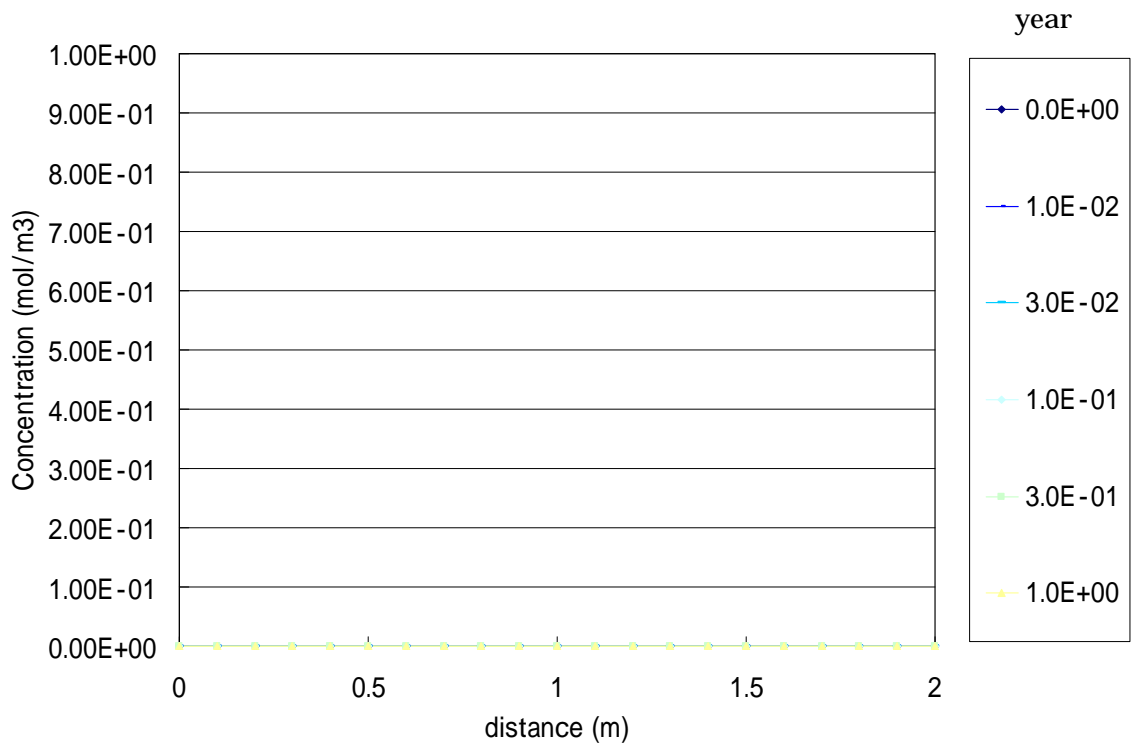


図 3.2-7 Tobermorite 濃度の時間変化(DW)

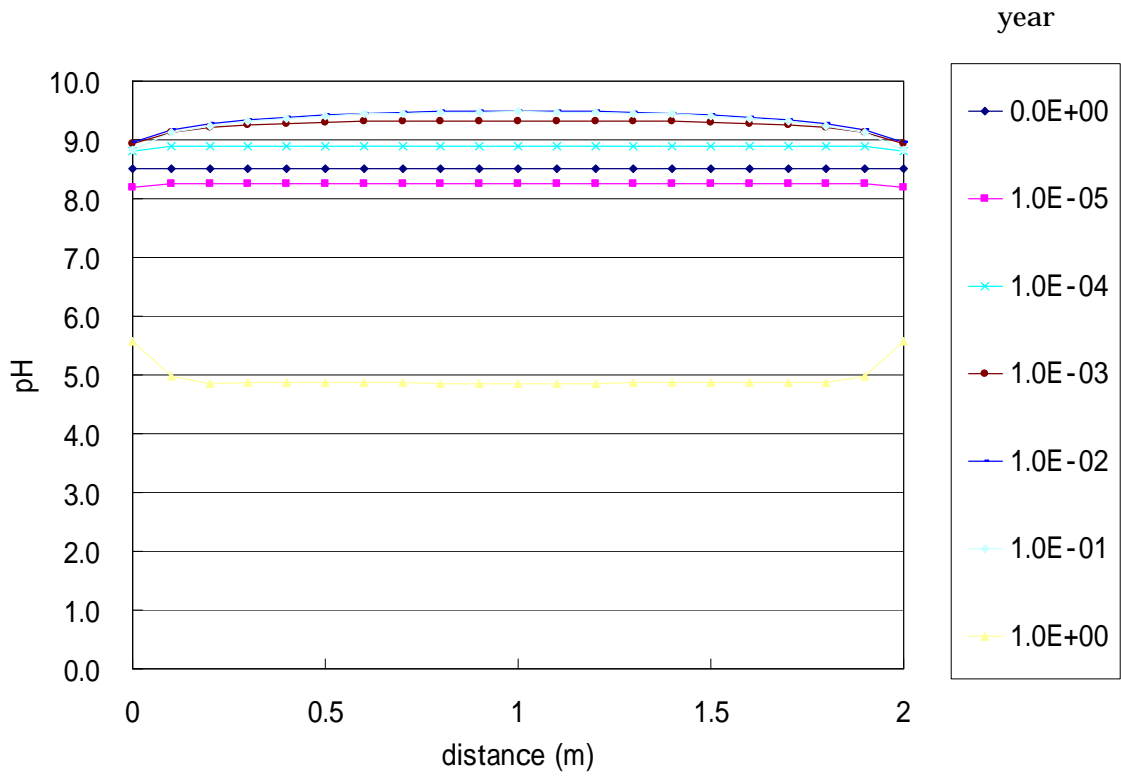


図 3.2-8 pH の時間変化(DW)

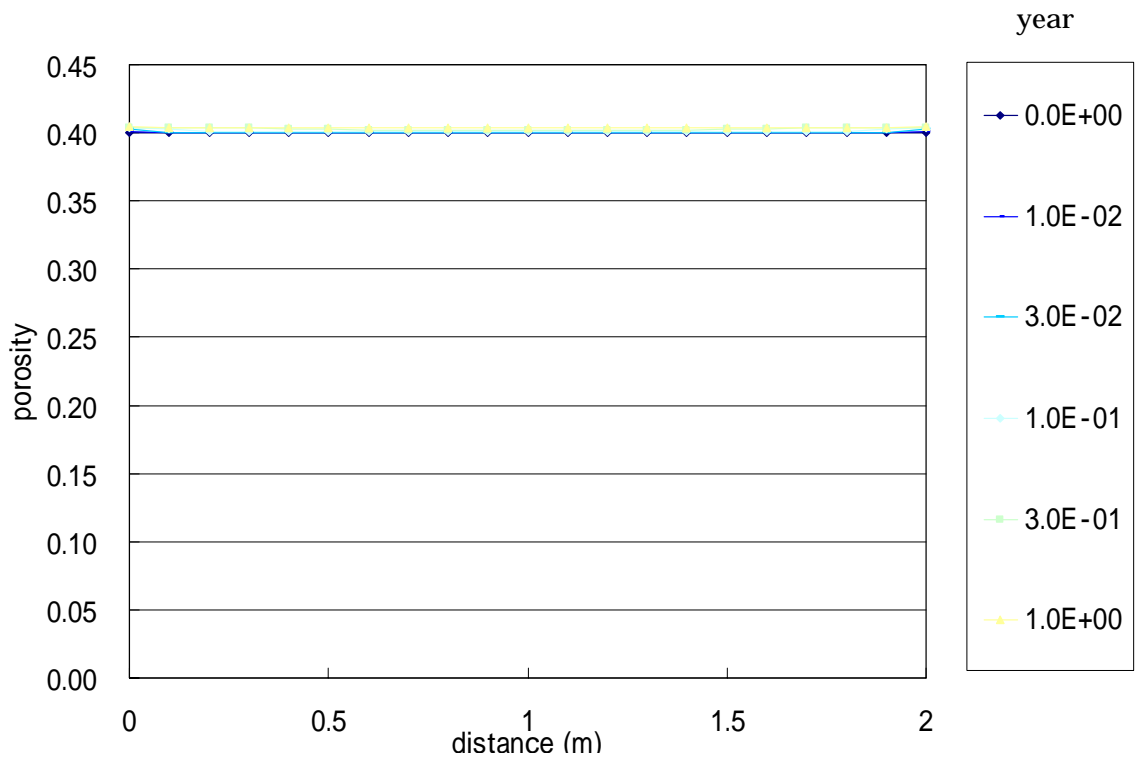


図 3.2-9 空隙率の時間変化(DW)

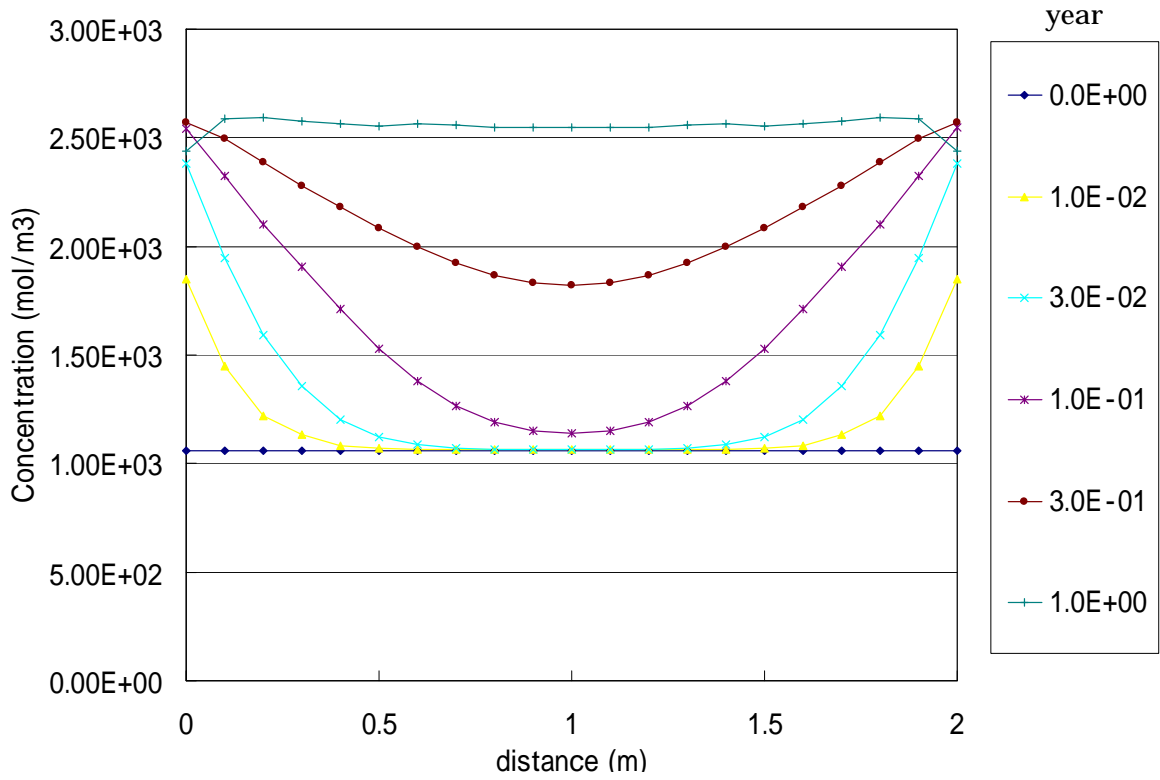


図 3.2-10 Ca-Montmorillonite の濃度変化(AW)

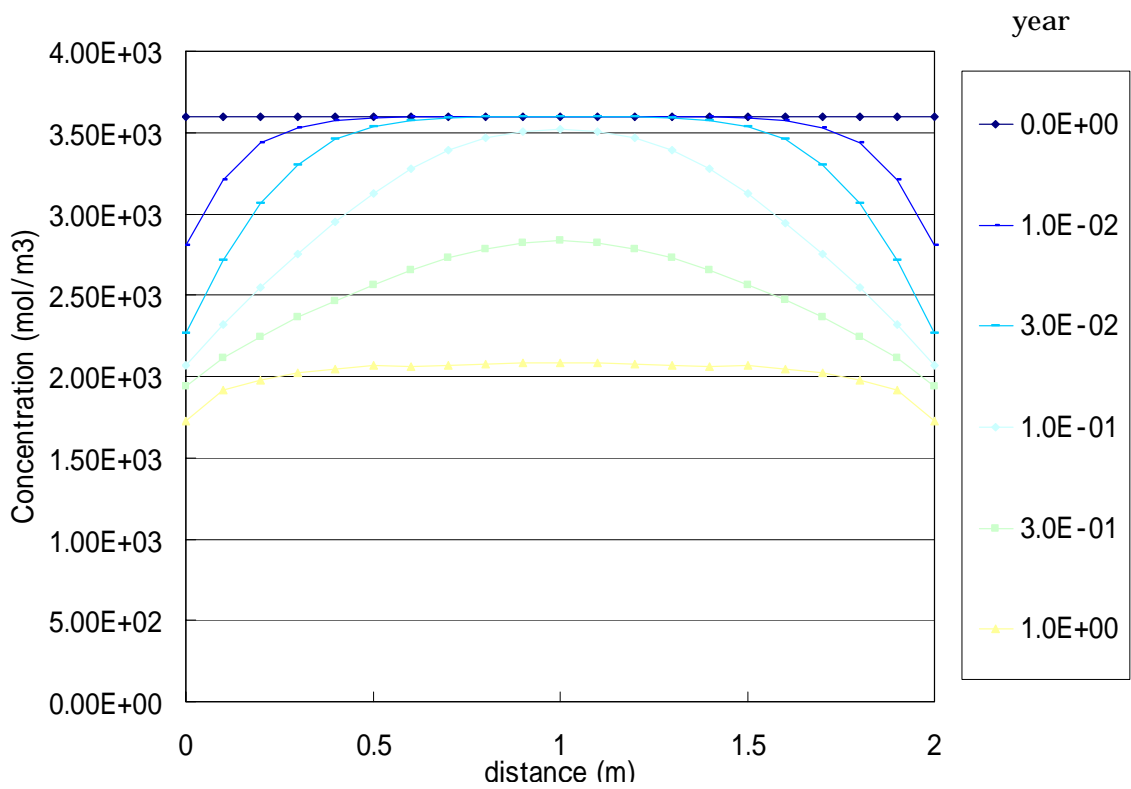


図 3.2-11 Na-Montmorillonite の濃度変化(AW)

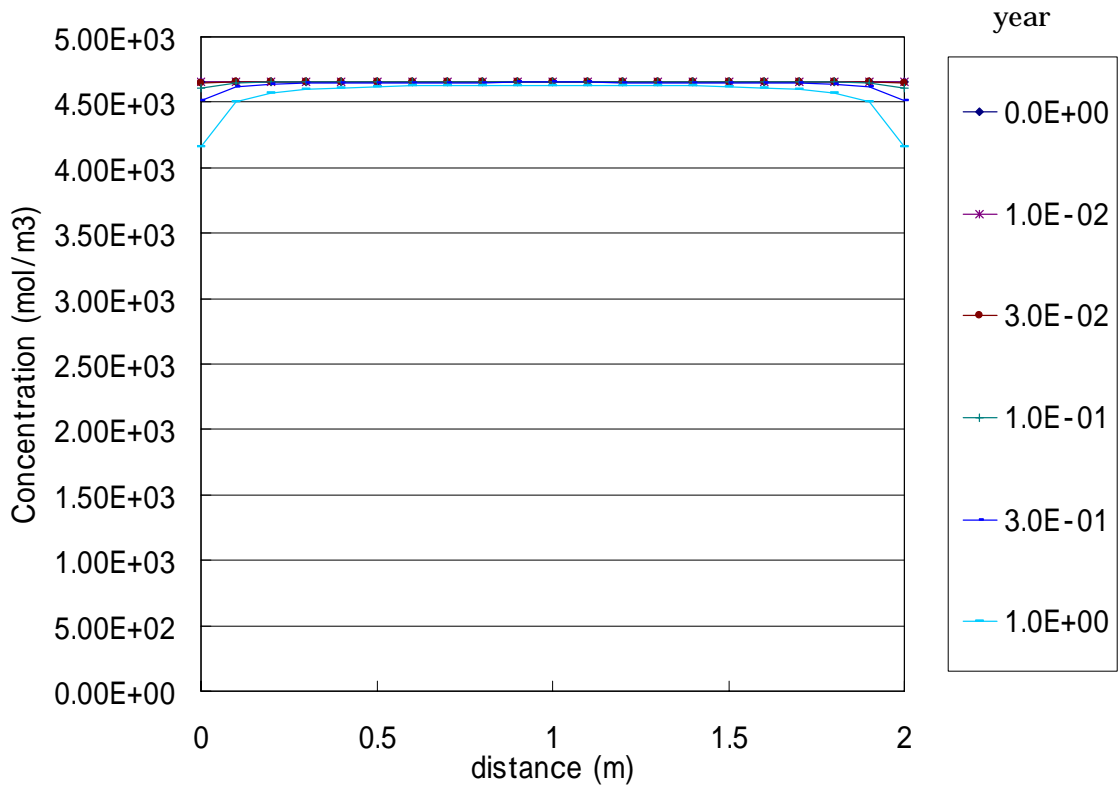


図 3.2-12 総 Montmorillonite 濃度の時間変化(AW)

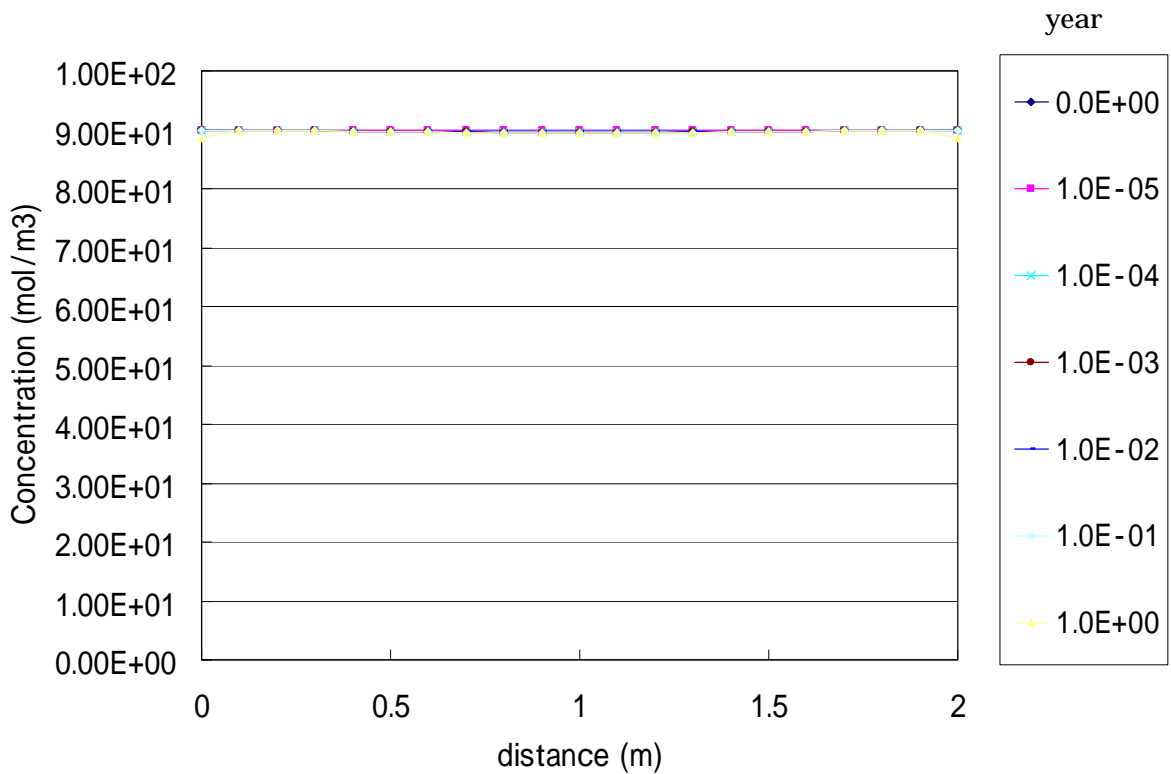


図 3.2-13 Calcite 濃度の時間変化(AW)

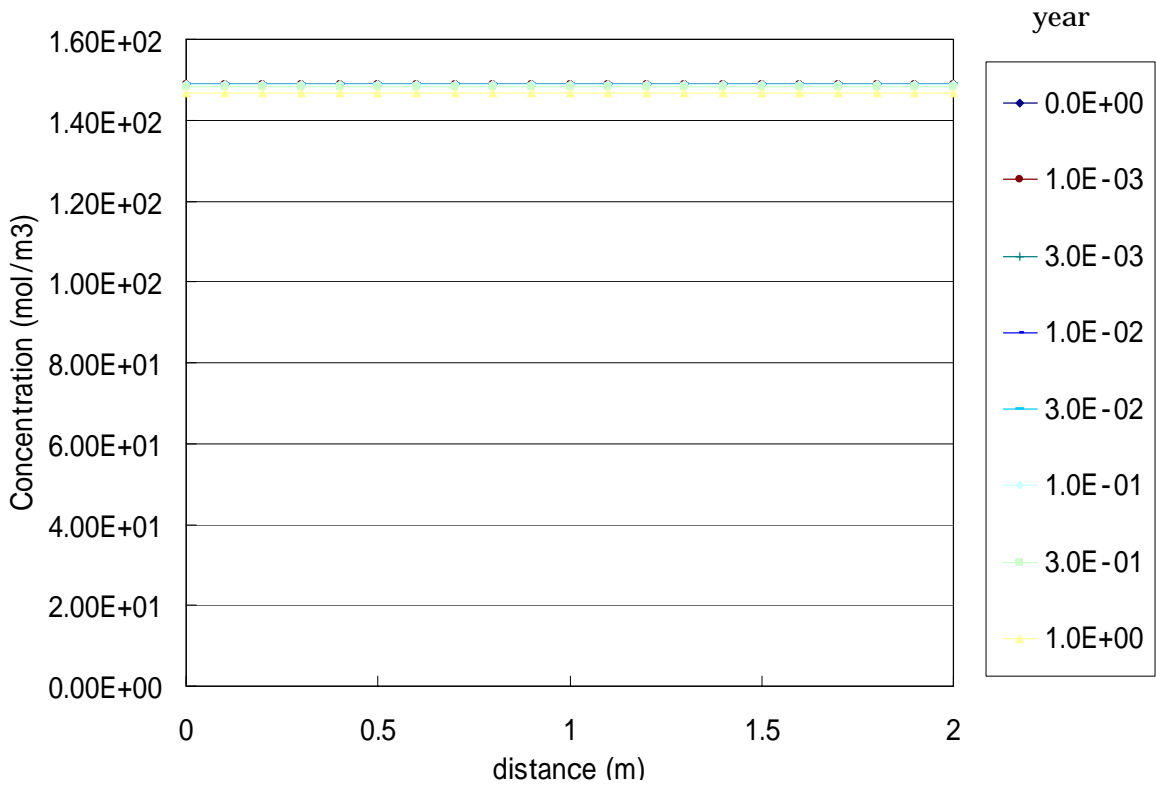


図 3.2-14 Chalcedony 濃度の時間変化(AW)

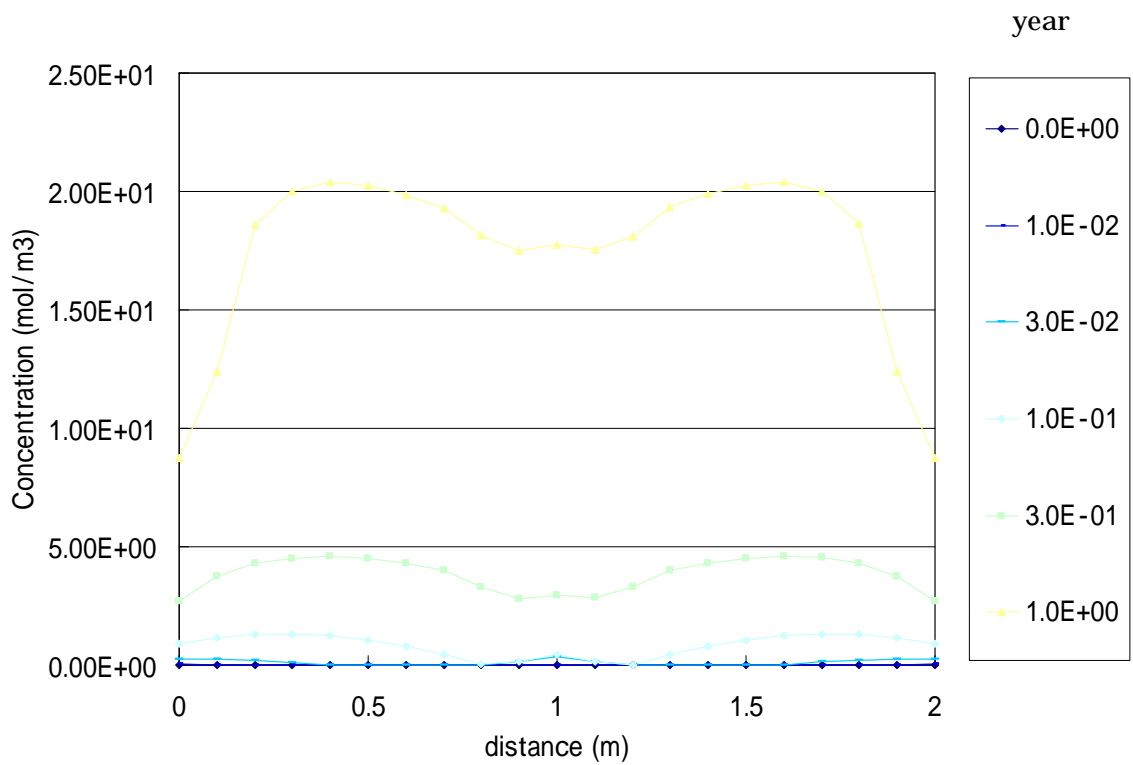


図 3.2-15 Tobermorite 濃度の時間変化(AW)

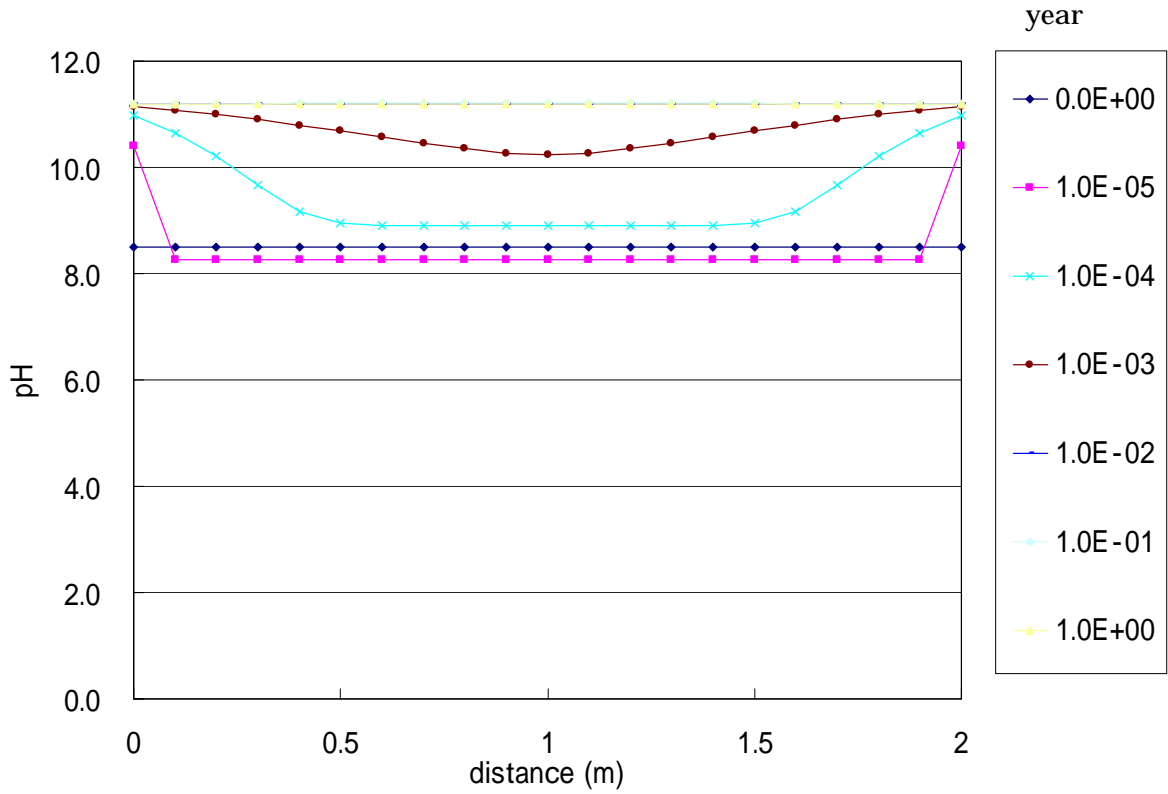


図 3.2-16 pH の時間変化(AW)

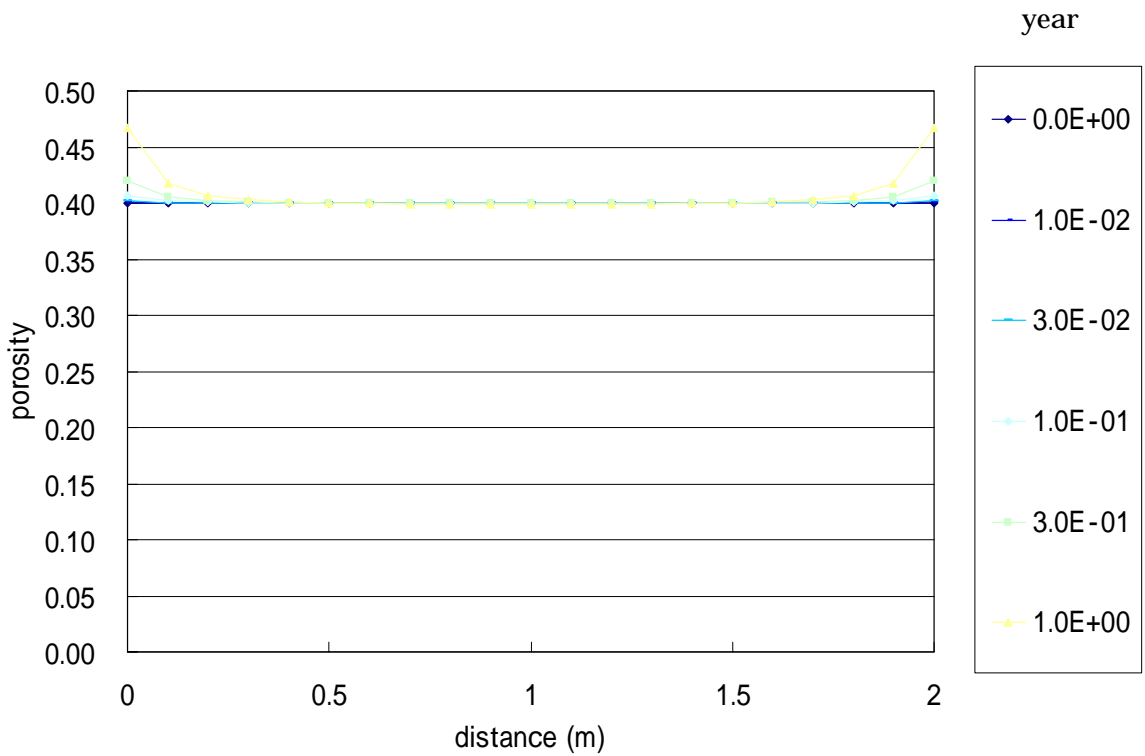


図 3.2-17 空隙率の時間変化(AW)

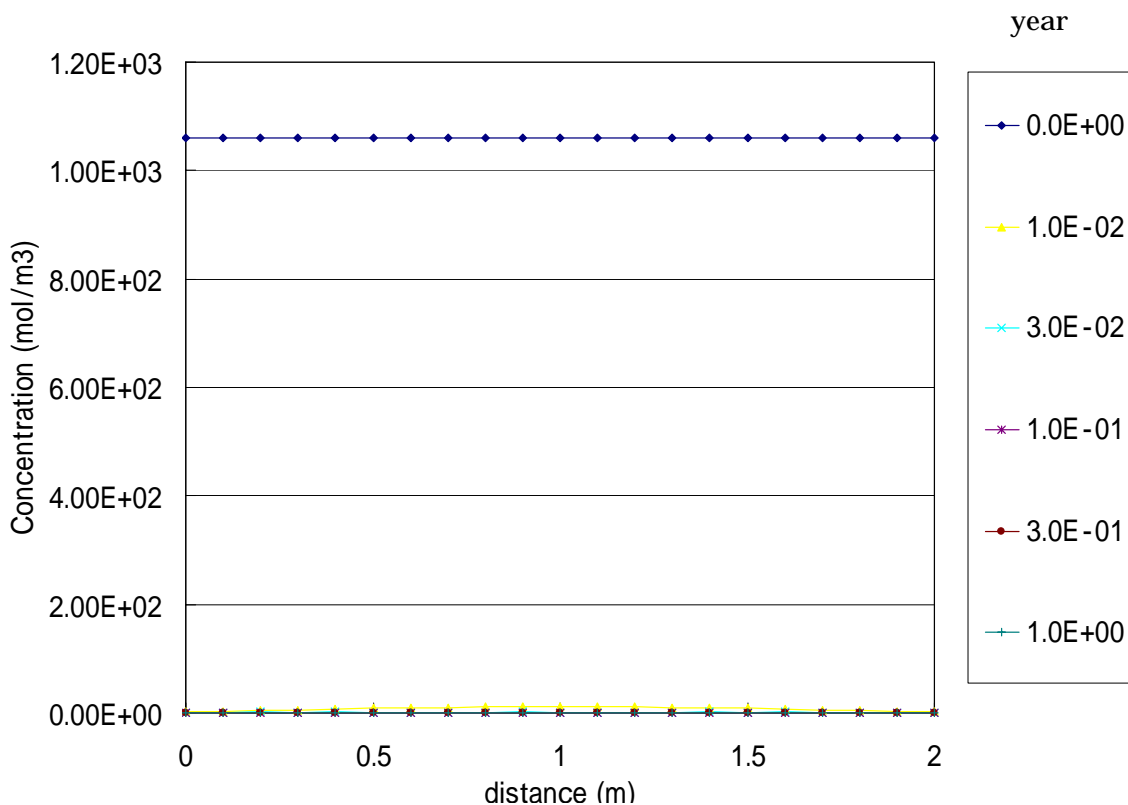


図 3.2-18 Ca-Montmorillonite 濃度分布の時間変化(AWN)

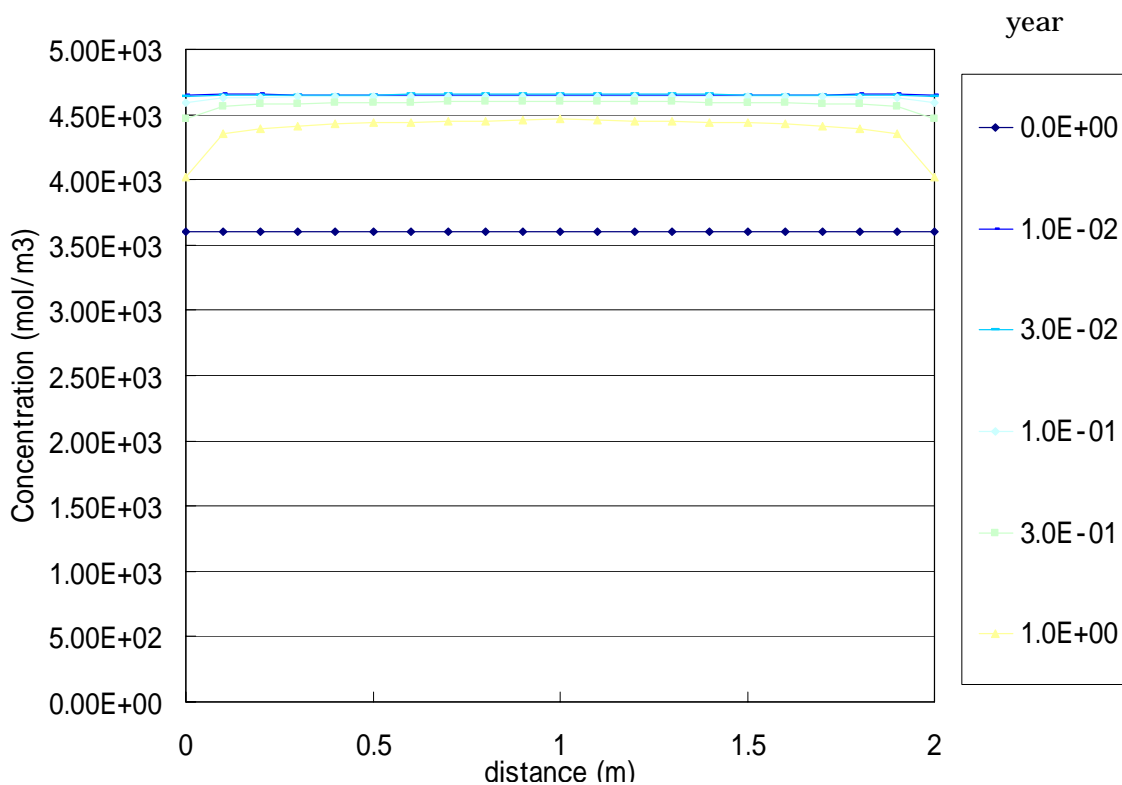


図 3.2-19 Na-Montmorillonite の時間変化(AWN)

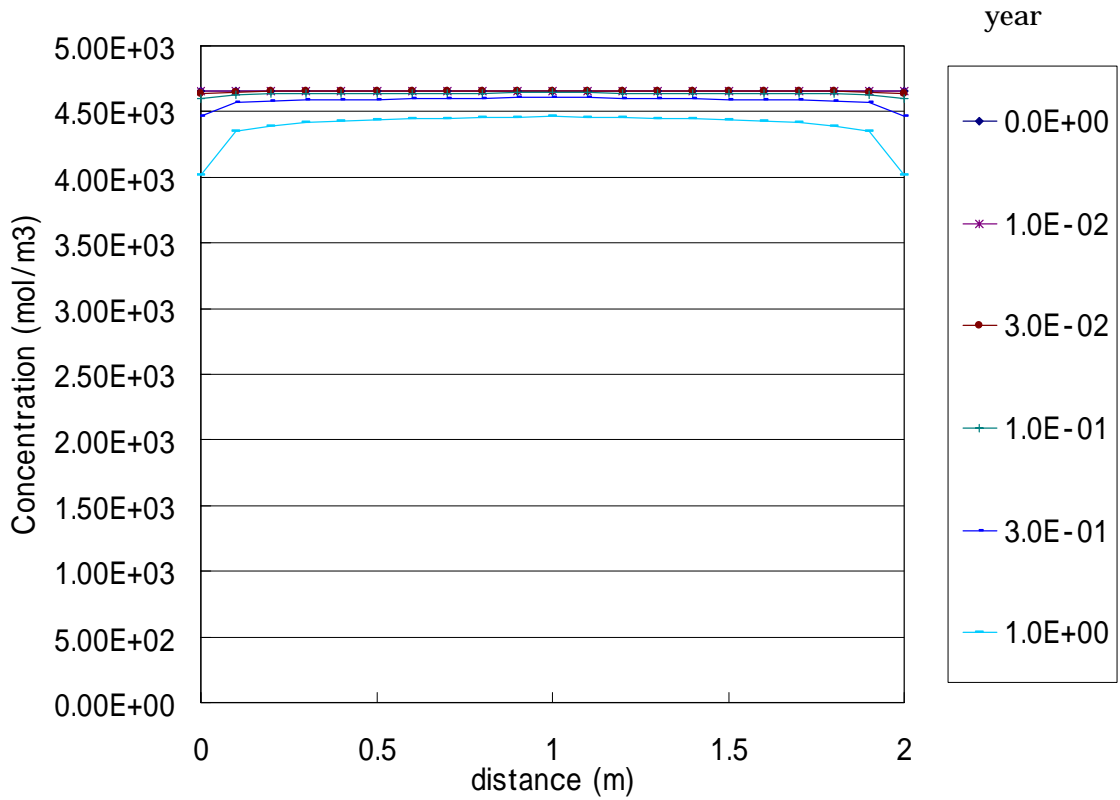


図 3.2-20 総 Montmorillonite 濃度の時間変化(AWN)

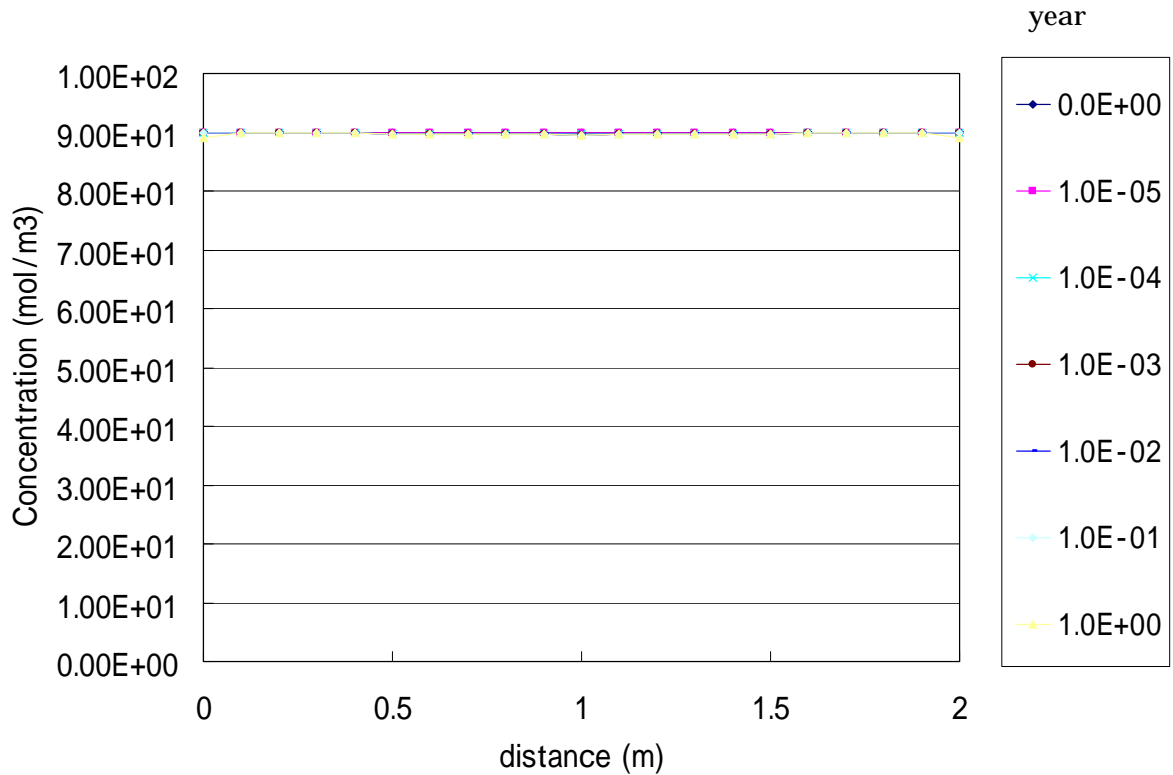


図 3.2-21 Calcite 濃度の時間変化(AWN)

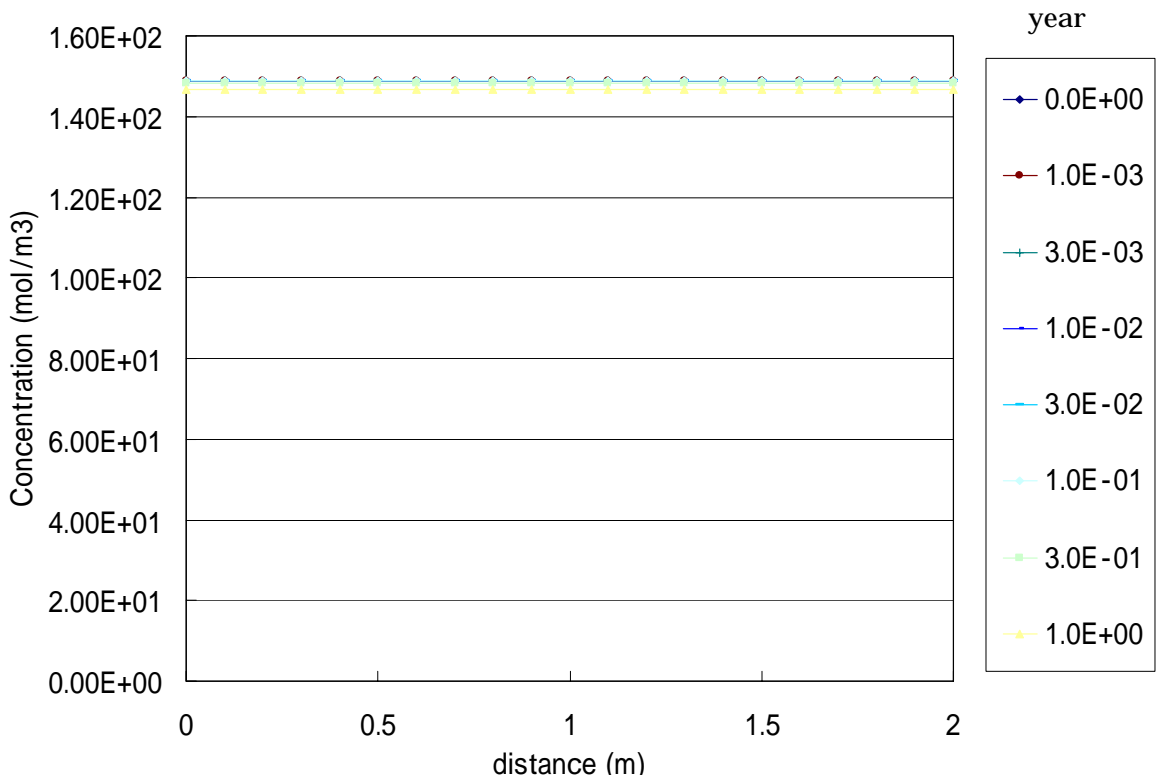


図 3.2-22 Chalcedony 濃度の時間変化(AWN)

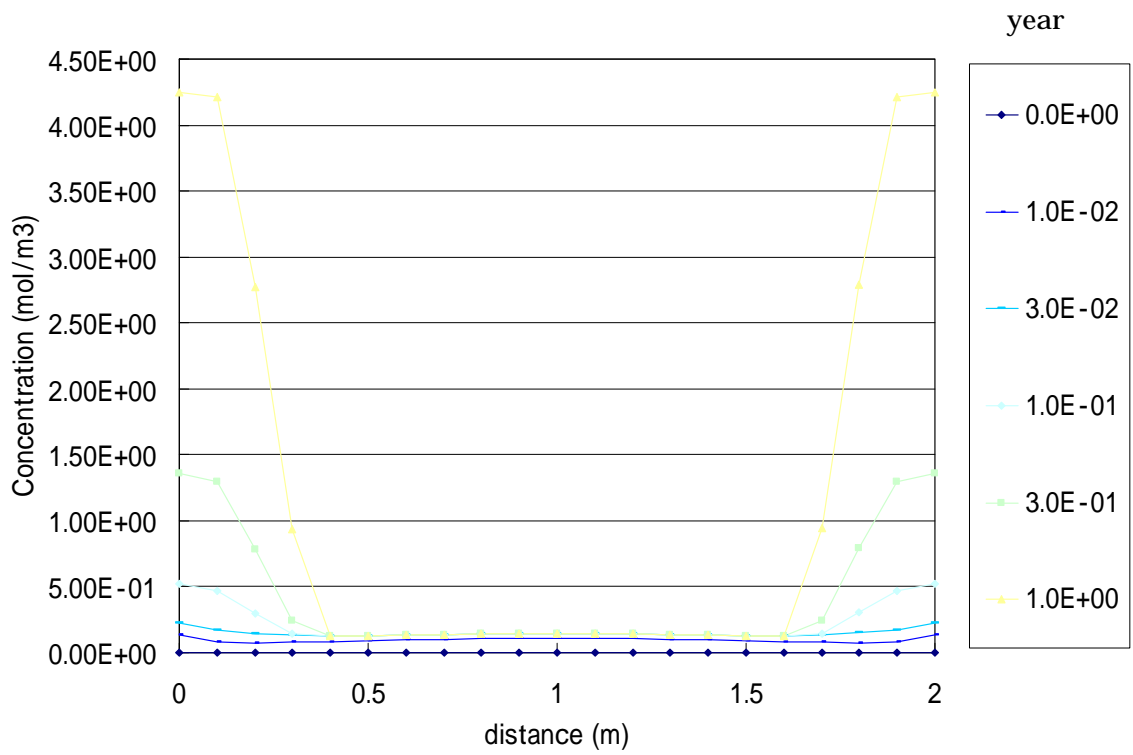


図 3.2-23 Tobermorite 濃度の時間変化(AWN)

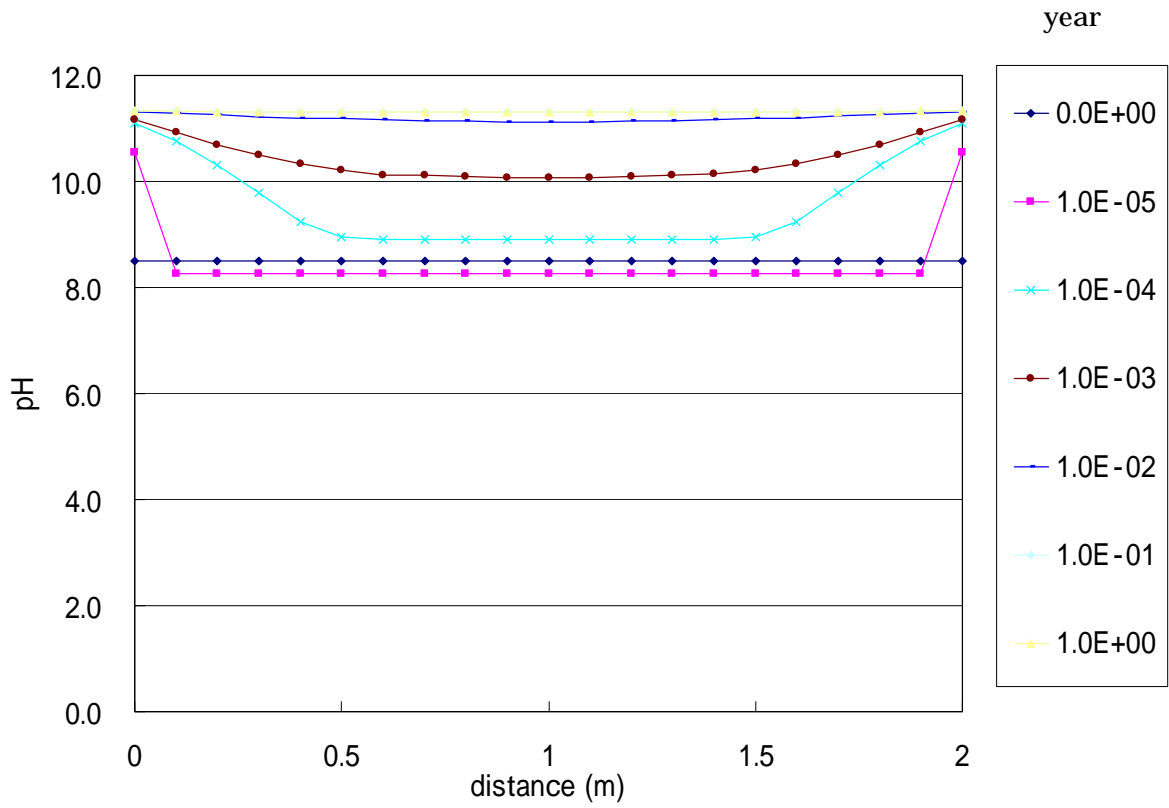


図 3.2-24 pH の時間変化(AWN)

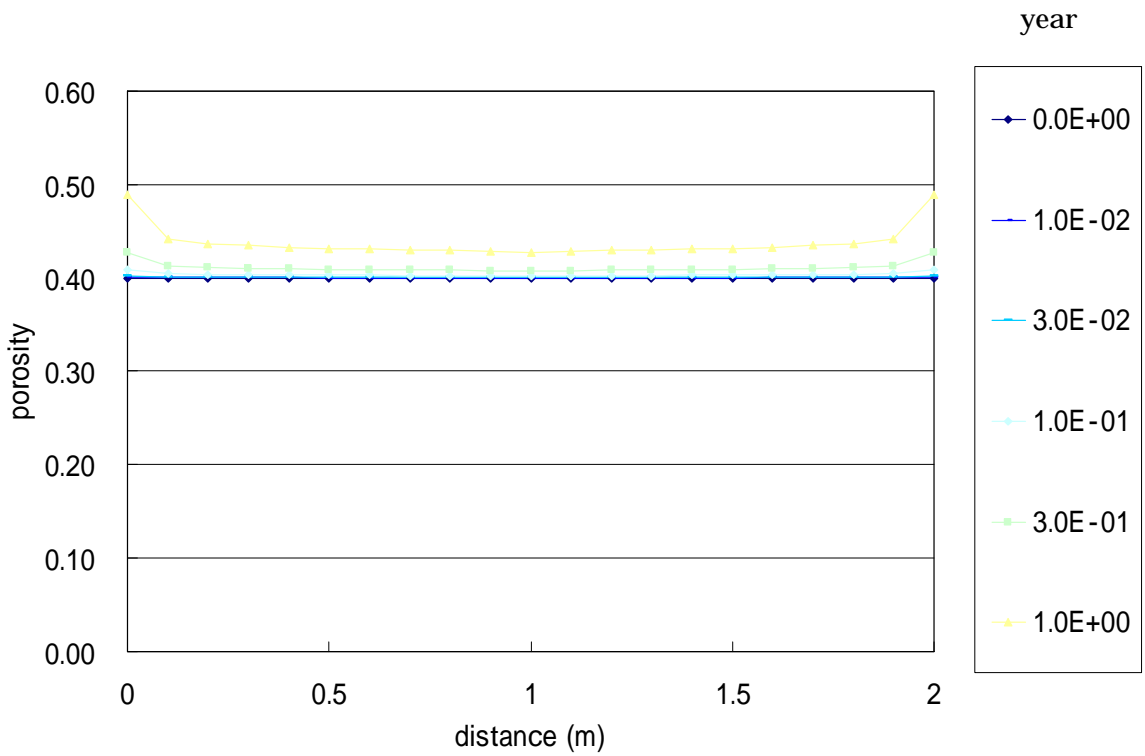


図 3.2-25 空隙率の時間変化(AWN)

(5) まとめ

Montmorillonite のイオン交換に関して

DW では Ca 化がゆるやかに進み、Ca-Montmorillonite が増加、Na-Montmorillonite が減少する。AW では両端より急速に Ca 化が進み、Ca-Montmorillonite が増加、Na-Montmorillonite が減少する。AWN では逆に急速に Na 化がゆるやかに進み、Ca-Montmorillonite が一気に減少、Na-Montmorillonite が急速に増加する。

Montmorillonite の溶解について

DW では Montmorillonite は溶解しない、AW、AWN では端部で少し溶解する。1 年での溶解量は DW、AW、AWN でそれぞれ 0.0%、2.1%、5.8%である。

Calcite の溶解について

DW では急速に溶解して、消失する。AW、AWN ではほとんど溶解しない。

Chalcedony の溶解について

いずれの溶液でもほとんど溶解しない。Calcite の反応速度式は NTSTPH としているが、Chalcedony の反応速度式は TST としているため、反応速度に大きな違いが生じる。

Tobermorite の沈殿について

DW では沈殿しない。AW、AWN では沈殿する。また、AW での Tobermorite の分布が双峰状になっているが、これは図 3.2-26 に示すように、 $\text{SiO}_{2\text{aq}}$ の濃度が中心部で少し高く、 Ca^{2+} の濃度が少し低く、 $\text{SiO}_{2\text{aq}}$ の濃度の 6 乗と Ca^{2+} の濃度の 5 乗の積が図に示すように双峰状になるためである。

pH の変化について

DW では初期に Calcite の溶解により pH が少し上昇するが、その後、外部の DW の侵入により pH が低下する。AW、AWN では高アルカリが両端より侵入により pH が上昇する。いずれの溶液でも 1 年後には外部の溶液の pH 値になる。

空隙率の変化について

AW、AWN では Montmorillonite の溶解に伴って端部で空隙率が少し上がる。

3.2.2 凝灰岩のフロースルー試験

(1) 液相モデル

固相モデルは凝灰岩のバッチ変質試験と同じものとする。ただし、ここでは二次鉱物は沈殿しないものとする。(表 3.1-8、表 3.1-9、表 3.1-10)

(2) 液相モデル

液相は DW、AW、AWN とし、溶液の組成は表 3.1-6 の通りとする。液相モデルは凝灰岩のバッチ変質試験と同じものとする。

(3) 解析モデル

解析モデルの概念図を図 3.2-27 に示す。解析モデルは長さ 2.6cm の一次元モデルとし、要素数は 13 個とする。両端の境界条件は液相中の化学種濃度による濃度固定境界とする。拡散係数は $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2 / \text{year}$ とする。



図 3.2-27 凝灰岩フロースルー試験の解析モデル概念図

(4) 解析結果

図 3.2-28(a)に通水液を DW とした場合の Clinoptilolite – Na の濃度分布を示す。

図 3.2-28 (b)に通水液を DW とした場合の Clinoptilolite – K の濃度分布を示す。

図 3.2-28 (c)に通水液を DW とした場合の Clinoptilolite – Ca の濃度分布を示す。

図 3.2-28 (d)に通水液を DW とした場合の Quartz の濃度分布を示す。

図 3.2-28 (e)に通水液を DW とした場合の Plagiolase の濃度分布を示す。

図 3.2-29 に通水液を DW とした場合の pH の分布を示す。

図 3.2-30 に通水液を DW とした場合の空隙率の分布を示す。

図 3.2-31(a)に通水液を AW とした場合の Clinoptilolite – Na の濃度分布を示す。

図 3.2-31 (b)に通水液を AW とした場合の Clinoptilolite – K の濃度分布を示す。

図 3.2-31 (c)に通水液を AW とした場合の Clinoptilolite – Ca の濃度分布を示す。

図 3.2-31 (d)に通水液を AW とした場合の Quartz の濃度分布を示す。

図 3.2-31 (e)に通水液を AW とした場合の Plagiolase の濃度分布を示す。

図 3.2-32 に通水液を AW とした場合の pH の分布を示す。

図 3.2-33 に通水液を AW とした場合の空隙率の分布を示す。

図 3.2-34 (a)に通水液を AWN とした場合の Clinoptilolite – Na の濃度分布を示す。

図 3.2-34 (b)に通水液を AWN とした場合の Clinoptilolite – K の濃度分布を示す。

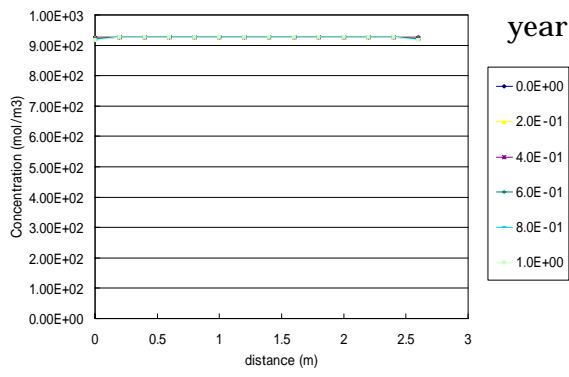
図 3.2-34 (c)に通水液を AWN とした場合の Clinoptilolite – Ca の濃度分布を示す。

図 3.2-34 (d)に通水液を AWN とした場合の Quartz の濃度分布を示す。

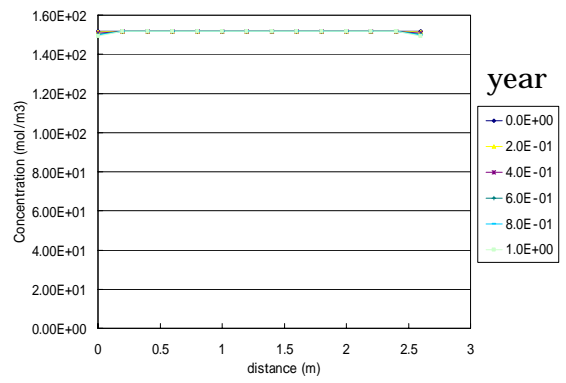
図 3.2-34 (e)に通水液を AWN とした場合の Plagiolase の濃度分布を示す。

図 3.2-35 に通水液を AWN とした場合の pH の分布を示す。

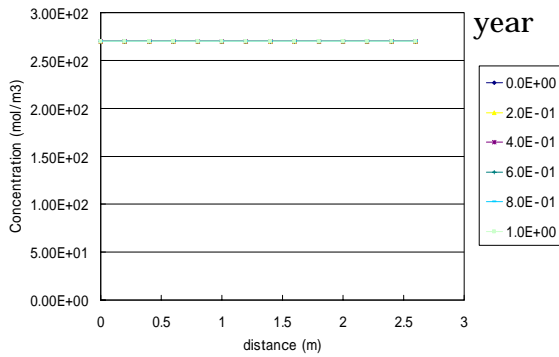
図 3.2-36 に通水液を AWN とした場合の空隙率の分布を示す。



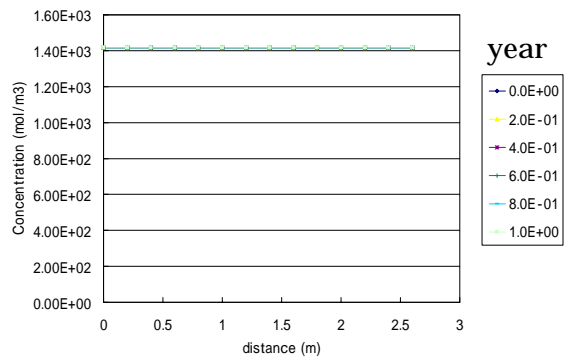
(a)Clinoptilolite-Na



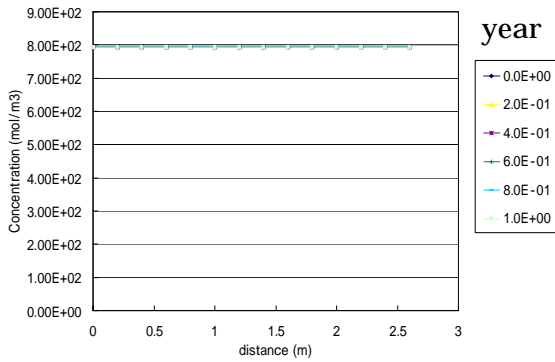
(b)Clinoptilolite-K



(c)Clinoptilolite-Ca



(d)Quartz



(e)Plagioclase

図 3.2-28 鉍物の濃度分布(DW)

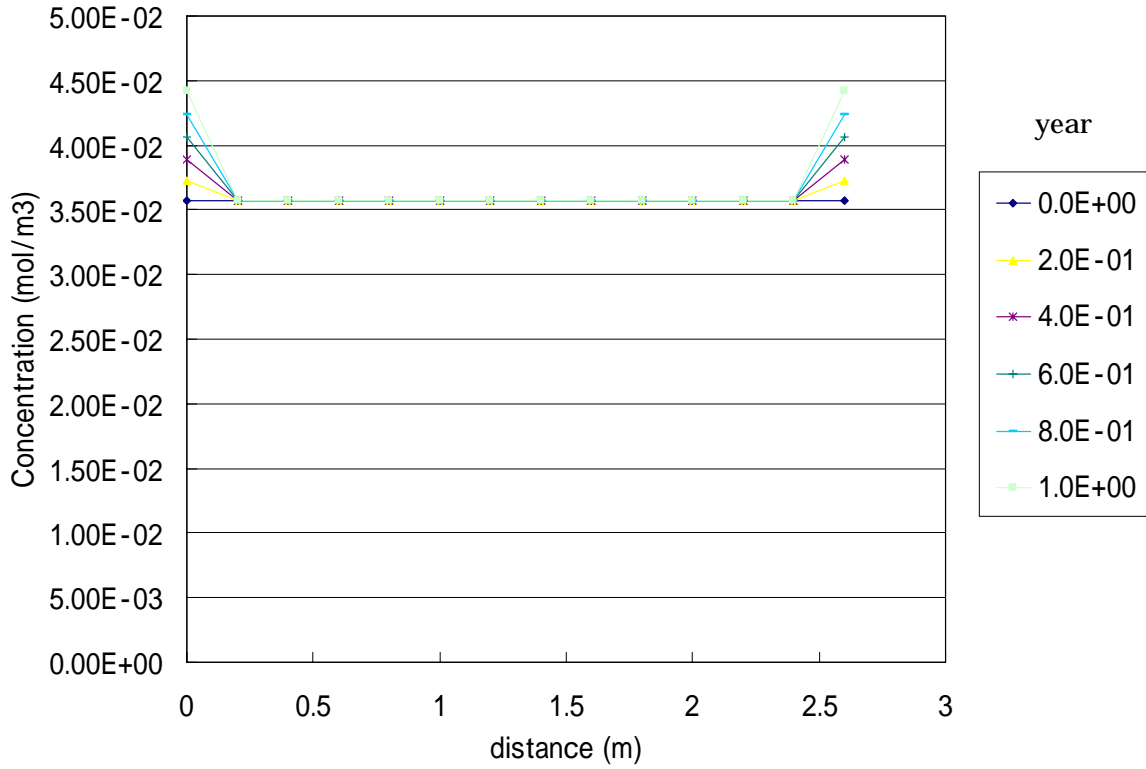


図 3.2-29 空隙率の分布(DW)

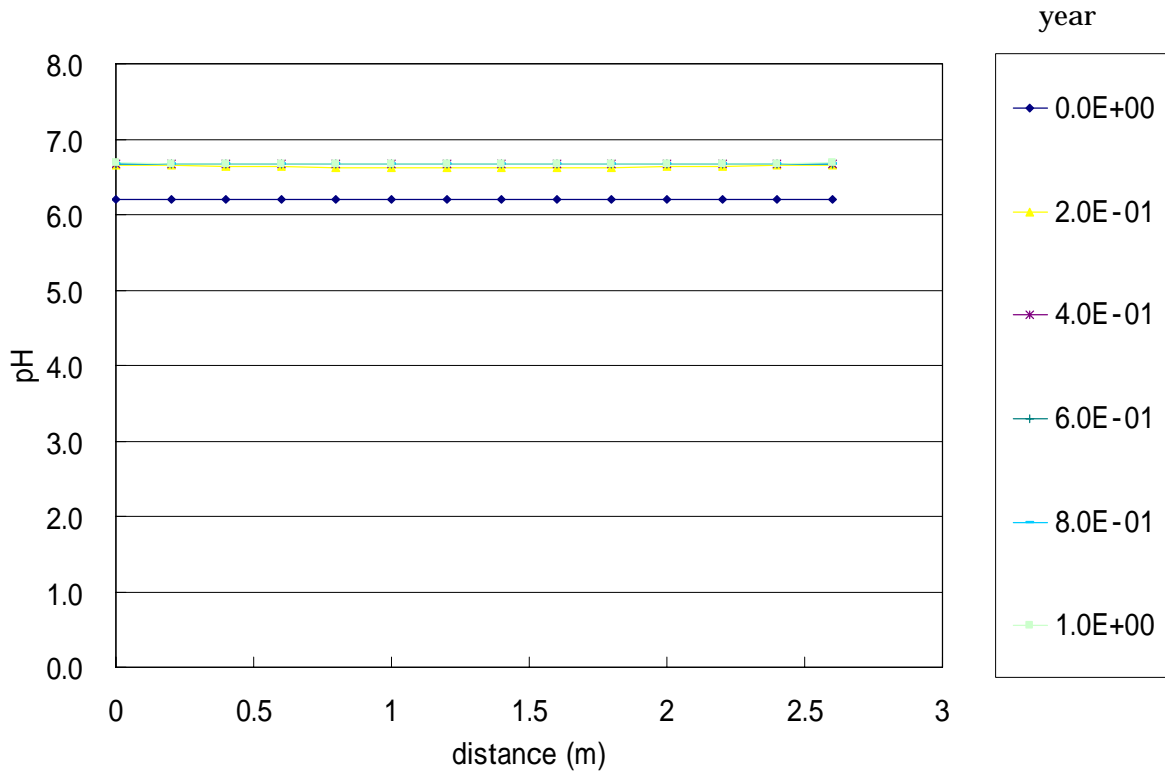
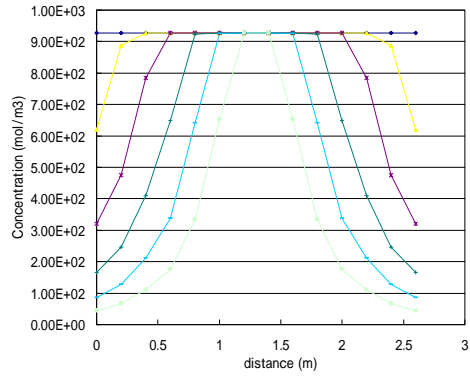
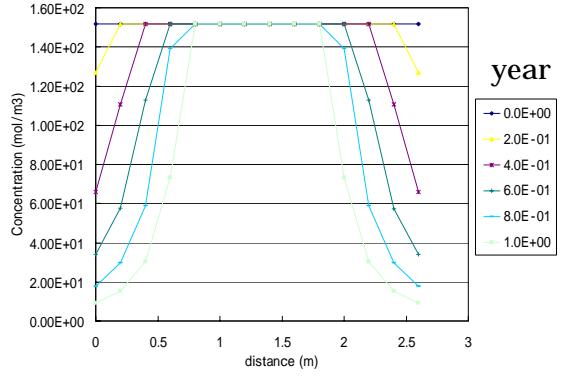


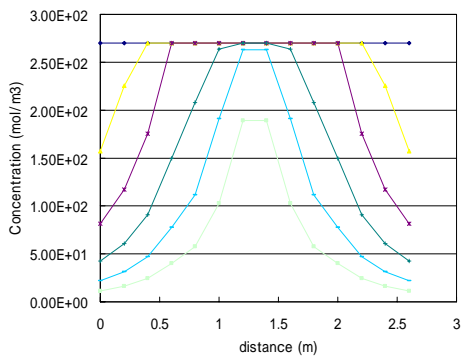
図 3.2-30 pH の分布(DW)



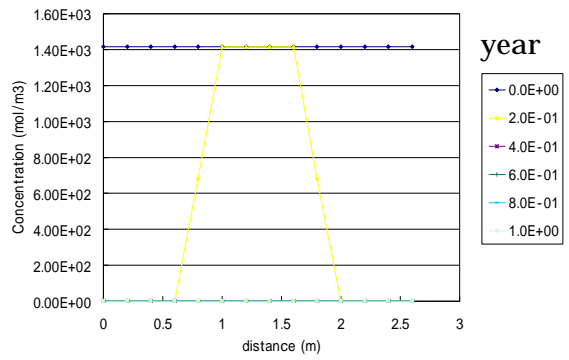
(a)Clinoptilolite-Na



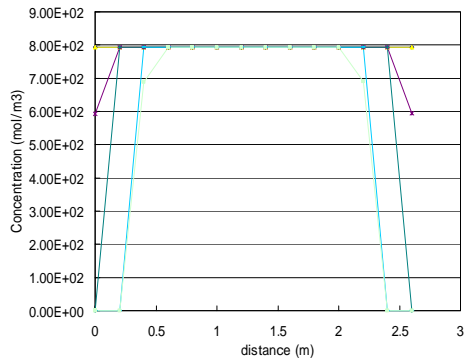
(b)Clinoptilolite-K



(c)Clinoptilolite-Ca



(d)Quartz



(e)Plagioclase

図 3.2-31 鉱物の濃度分布(AW)

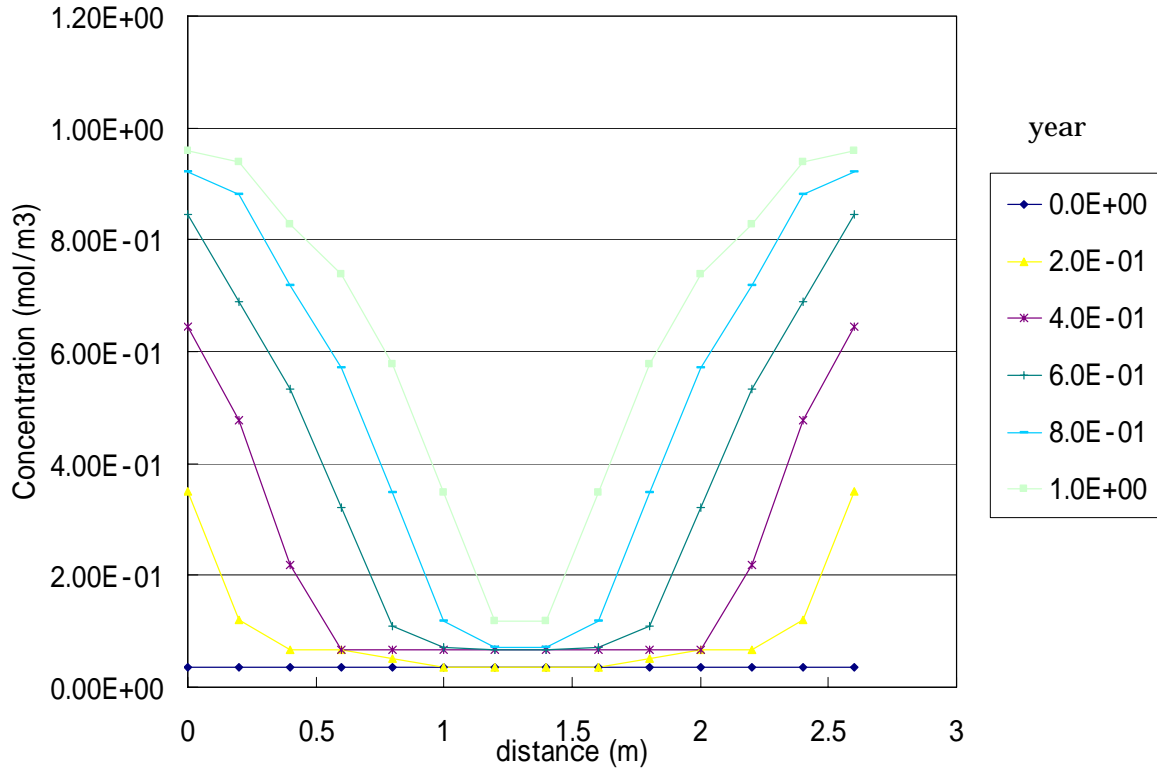


図 3.2-32 空隙率の分布(AW)

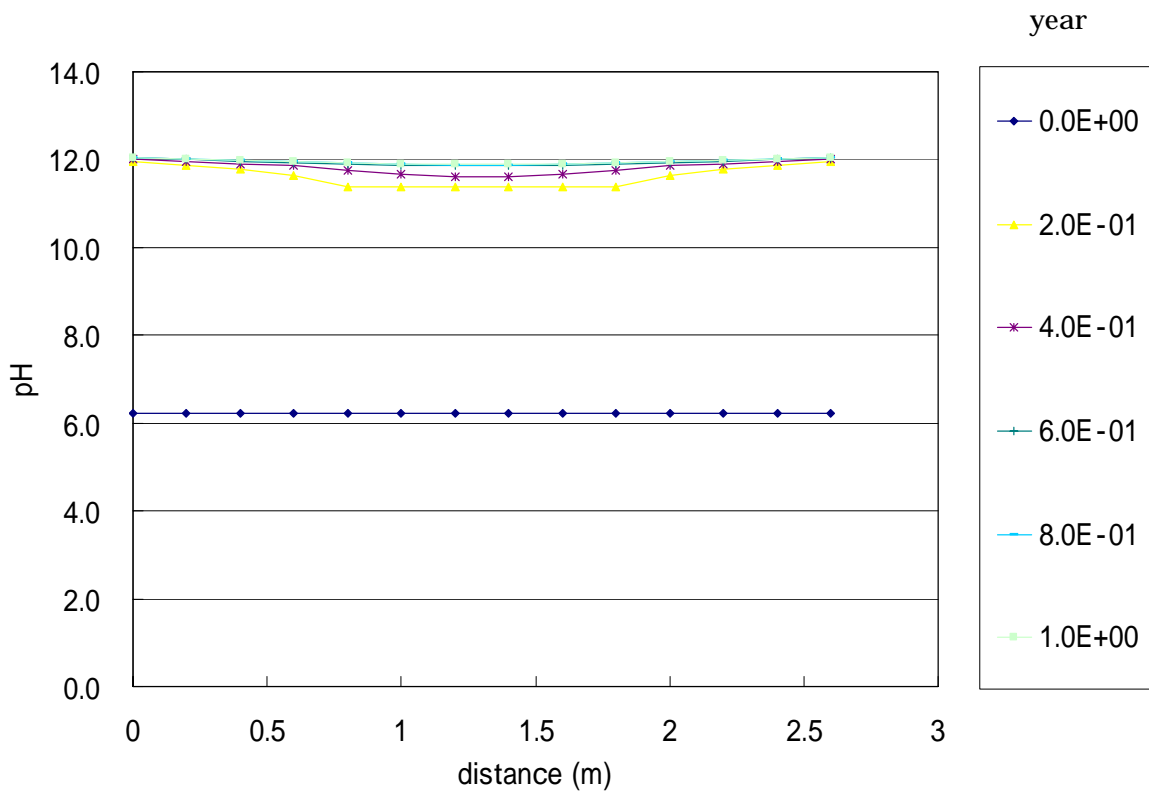
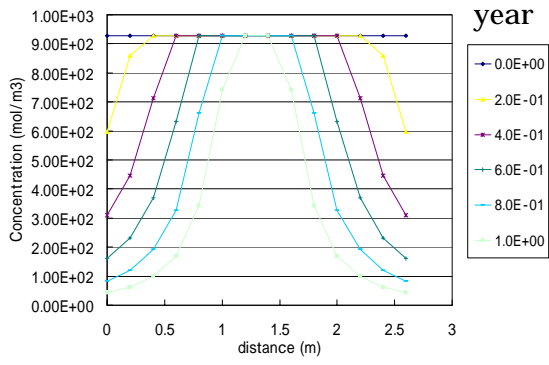
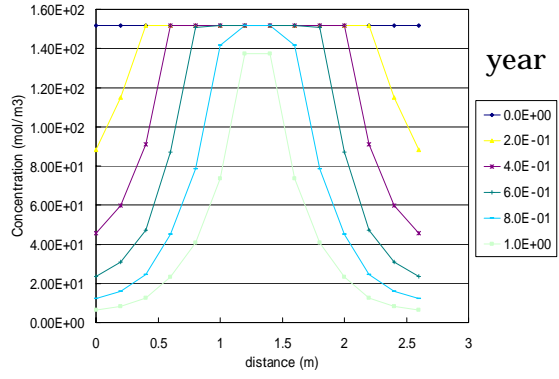


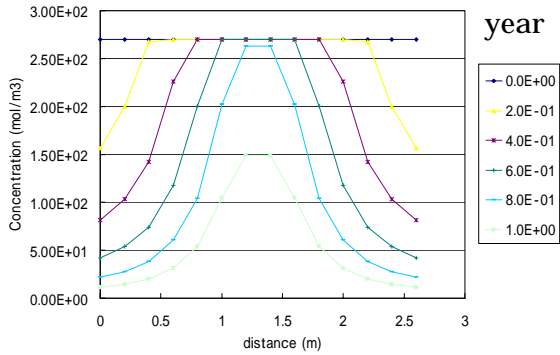
図 3.2-33 pH の分布(AW)



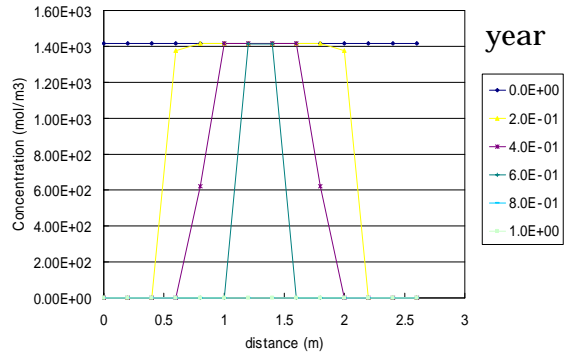
(a)Clinoptilolite-Na



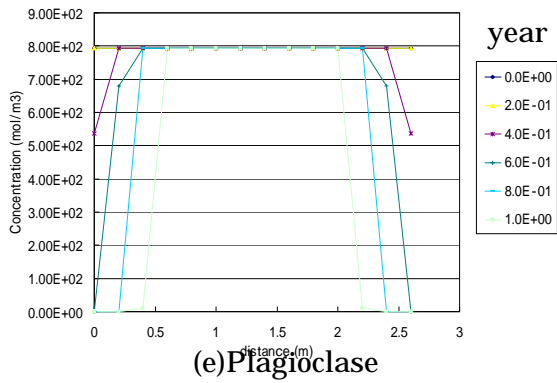
(b)Clinoptilolite-K



(c)Clinoptilolite-Ca



(d)Quartz



(e)Plagioclase

図 3.2-34 鉱物の濃度分布(AWN)

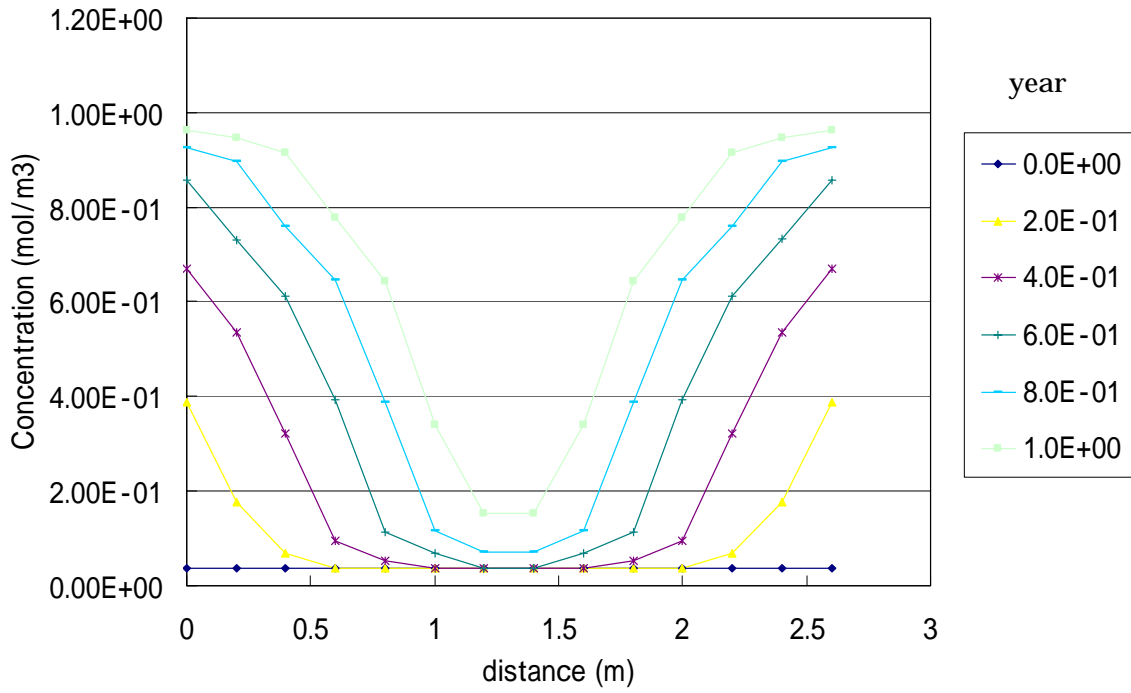


図 3.2-35 空隙率の分布(AWN)

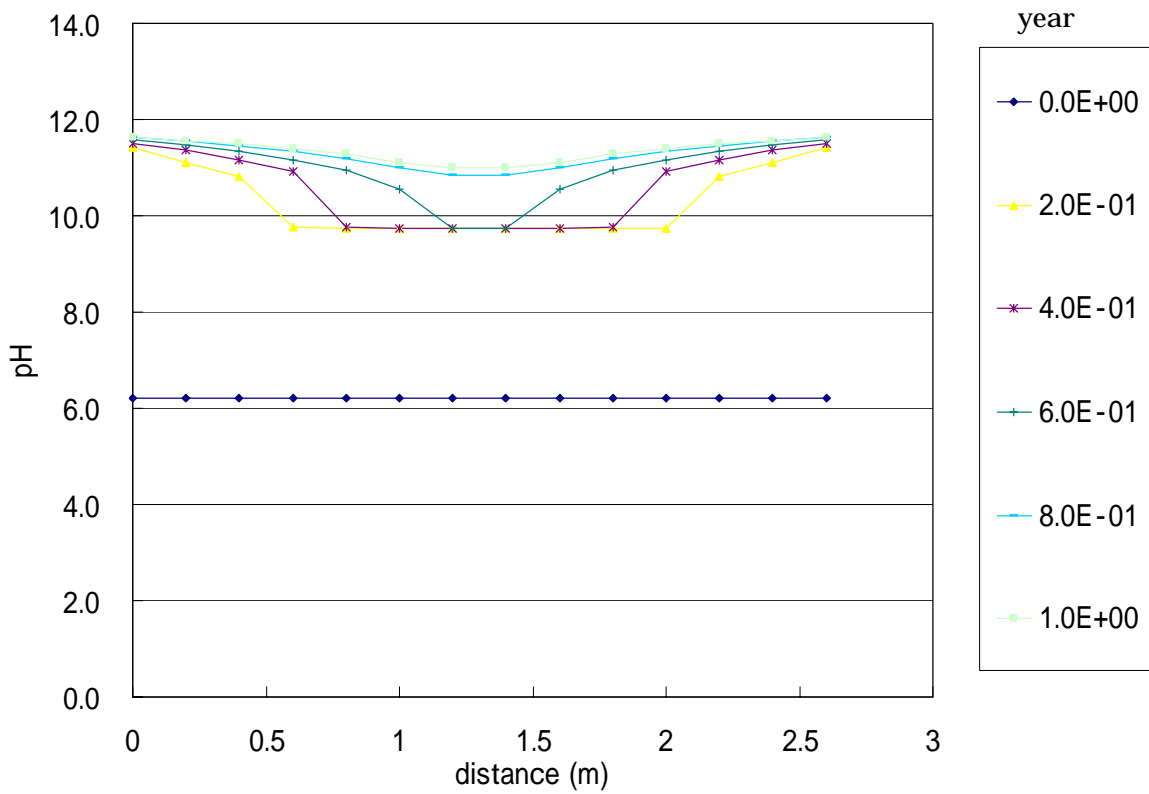


図 3.2-36 pH の分布(AWN)

(5) まとめ

凝灰岩のフロースルー試験の再現を試みた。液相化学種の移動はフロースルー試験では拡散のみとしている。

フロースルー試験の解析では溶液と接する両端より鉱物の溶解が進行する。DWでは1年ではほとんど反応が進行しないが、AWとAWNでは溶解が急速に進む。AW、AWNではQuartzの溶解が急速に進む。Clinoptiloliteは1年の間に徐々に溶解する。Plagioclaseの溶解は遅い。

3.2.3 凝灰岩の通水試験

(1) 固相モデル

固相モデルは凝灰岩のバッチ変質試験と同じものとする。ただし、ここでは二次鉱物は沈殿するものとする。(表 3.1-8、表 3.1-9、表 3.1-10)。

(2) 液相モデル

液相モデルは凝灰岩のバッチ変質試験と同じものとする。

(3) 解析モデル

解析モデルの概念図を図 3.2-37 に示す。解析モデルは長さ 2.6cm の一次元モデルとし、要素数は 13 個とする。入り口側より液相化学種濃度に応じた溶液が一定流速で流れ込むものとする。流速は 6×10^4 m/year とする。



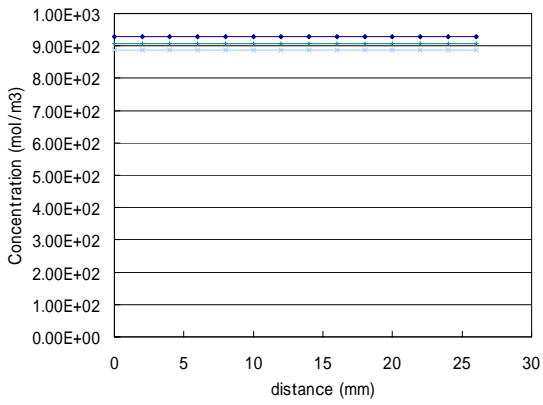
図 3.2-37 凝灰岩通水試験の解析モデル概念図

(4) 解析結果

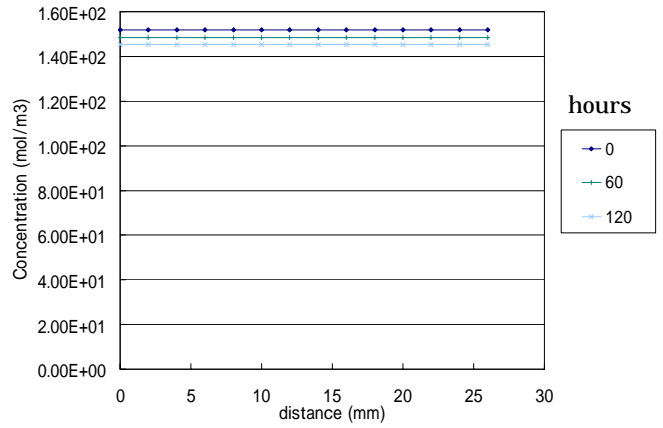
- 図 3.2-38 (a)に通水液を DW とした場合の Clinoptilolite – Na の濃度分布を示す。
- 図 3.2-38 (b)に通水液を DW とした場合の Clinoptilolite – K の濃度分布を示す。
- 図 3.2-38 (c)に通水液を DW とした場合の Clinoptilolite – Ca の濃度分布を示す。
- 図 3.2-38 (d)に通水液を DW とした場合の Quartz の濃度分布を示す。
- 図 3.2-38 (e)に通水液を DW とした場合の Plagiclase の濃度分布を示す。
- 図 3.2-39 に通水液を DW とした場合の pH の分布を示す。
- 図 3.2-40 に通水液を DW とした場合の空隙率の分布を示す。
- 図 3.2-41 に通水液を DW とした場合の各鉱物量の時間変化を示す。
- 図 3.2-42 に通水液を DW とした場合の流出液の pH の時間変化を示す。

- 図 3.2-43(a)に通水液を AW とした場合の Clinoptilolite – Na の濃度分布を示す。
- 図 3.2-43 (b)に通水液を AW とした場合の Clinoptilolite – K の濃度分布を示す。
- 図 3.2-43 (c)に通水液を AW とした場合の Clinoptilolite – Ca の濃度分布を示す。
- 図 3.2-43 (d)に通水液を AW とした場合の Quartz の濃度分布を示す。
- 図 3.2-43 (e)に通水液を AW とした場合の Plagiclase の濃度分布を示す。
- 図 3.2-44 に通水液を AW とした場合の pH の分布を示す。
- 図 3.2-45 に通水液を AW とした場合の空隙率の分布を示す。
- 図 3.2-46 に通水液を AW とした場合の各鉱物量の時間変化を示す。
- 図 3.2-47 に通水液を AW とした場合の流出液の pH の時間変化を示す。

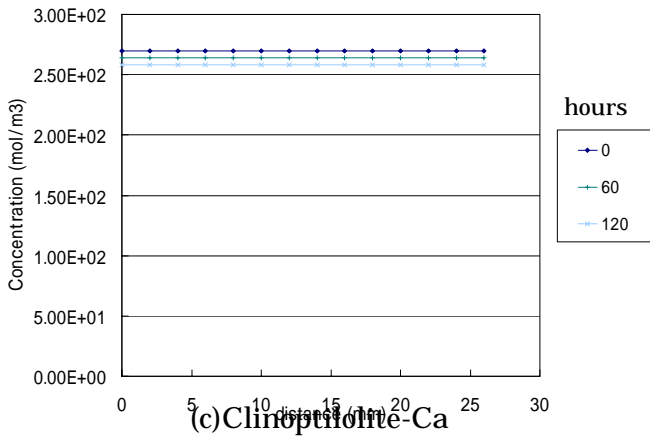
- 図 3.2-48 (a)に通水液を AWN とした場合の Clinoptilolite – Na の濃度分布を示す。
- 図 3.2-48 (b)に通水液を AWN とした場合の Clinoptilolite – K の濃度分布を示す。
- 図 3.2-48 (c)に通水液を AWN とした場合の Clinoptilolite – Ca の濃度分布を示す。
- 図 3.2-48 (d)に通水液を AWN とした場合の Quartz の濃度分布を示す。
- 図 3.2-48 (e)に通水液を AWN とした場合の Plagiclase の濃度分布を示す。
- 図 3.2-49 に通水液を AWN とした場合の pH の分布を示す。
- 図 3.2-50 に通水液を AWN とした場合の空隙率の分布を示す。
- 図 3.2-51 に通水液を AWN とした場合の各鉱物量の時間変化を示す。
- 図 3.2-52 に通水液を AWN とした場合の流出液の pH の時間変化を示す。



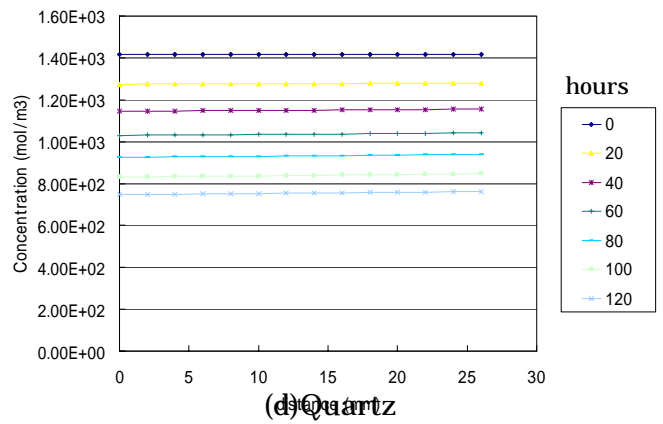
(a) Clinoptilolite-Na



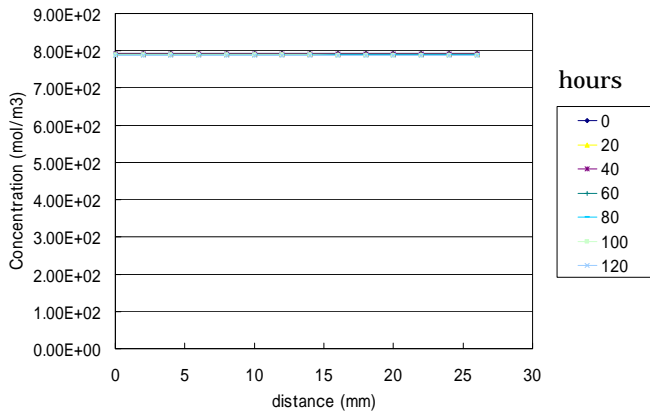
(b) Clinoptilolite-K



(c) Clinoptilolite-Ca



(d) Quartz



(e) Plagioclase

図 3.2-38 鉱物濃度の分布(DW)

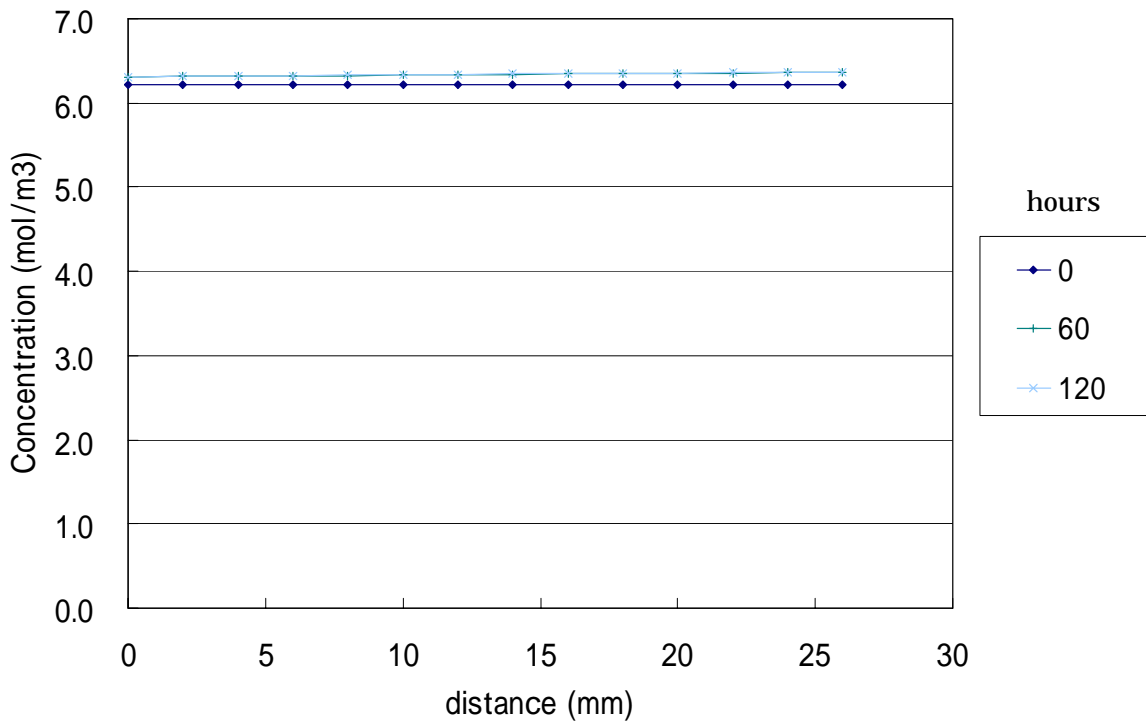


図 3.2-39 pH の分布(DW)

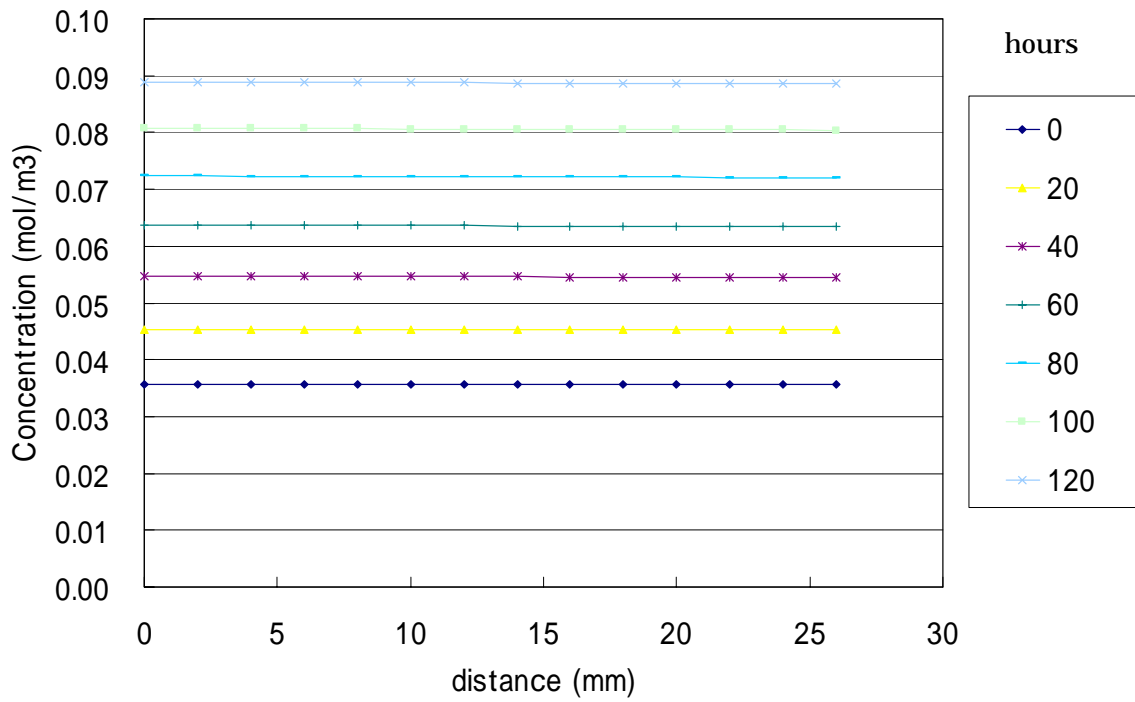


図 3.2-40 空隙率の分布(DW)

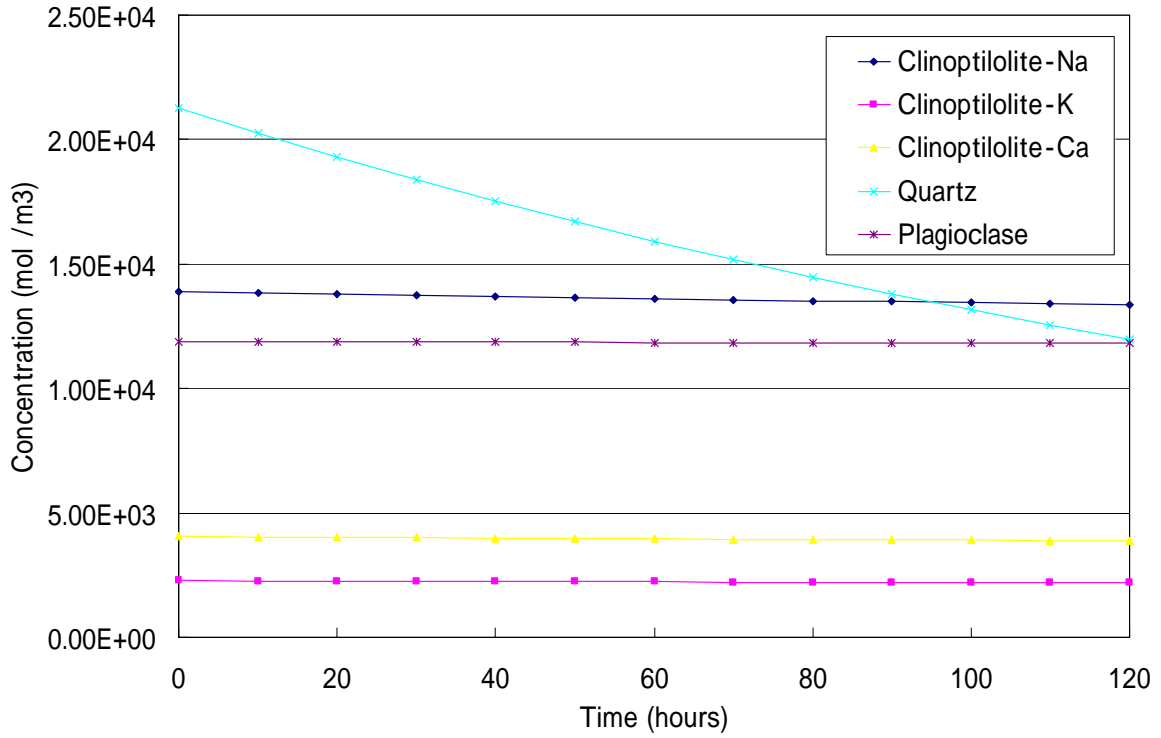


図 3.2-41 総鉍物量の時間変化(DW)

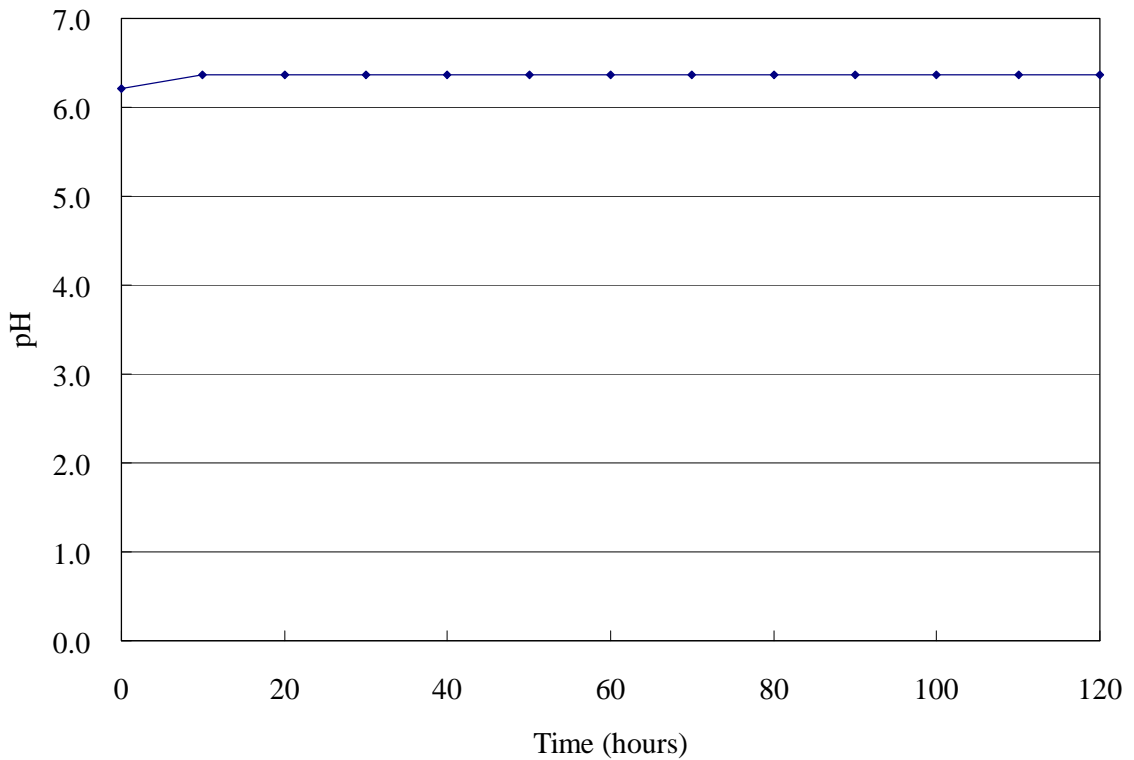
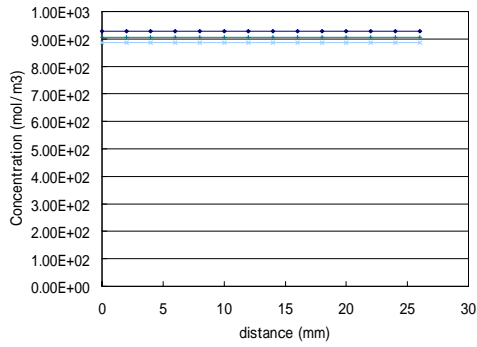
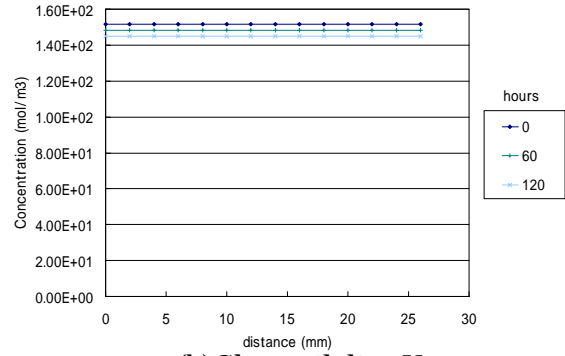


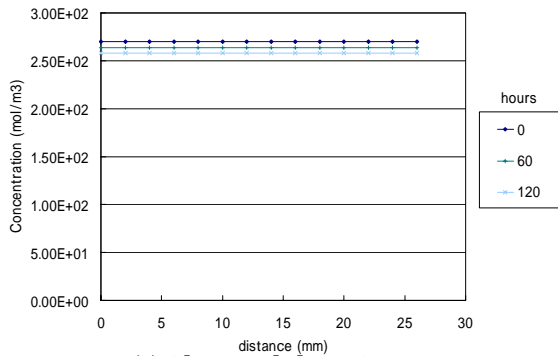
図 3.2-42 流出液の pH の時間変化(DW)



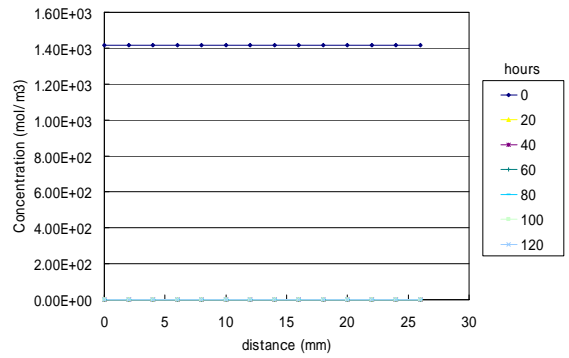
(a) Clinoptilolite-Na



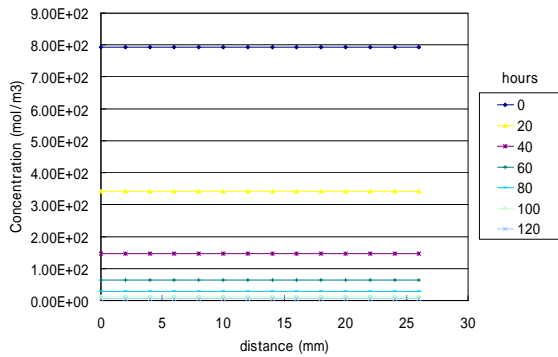
(b) Clinoptilolite-K



(c) Clinoptilolite-Ca



(d) Quartz



(e) Plagioclase

図 3.2-43 鉱物濃度の分布(AW)

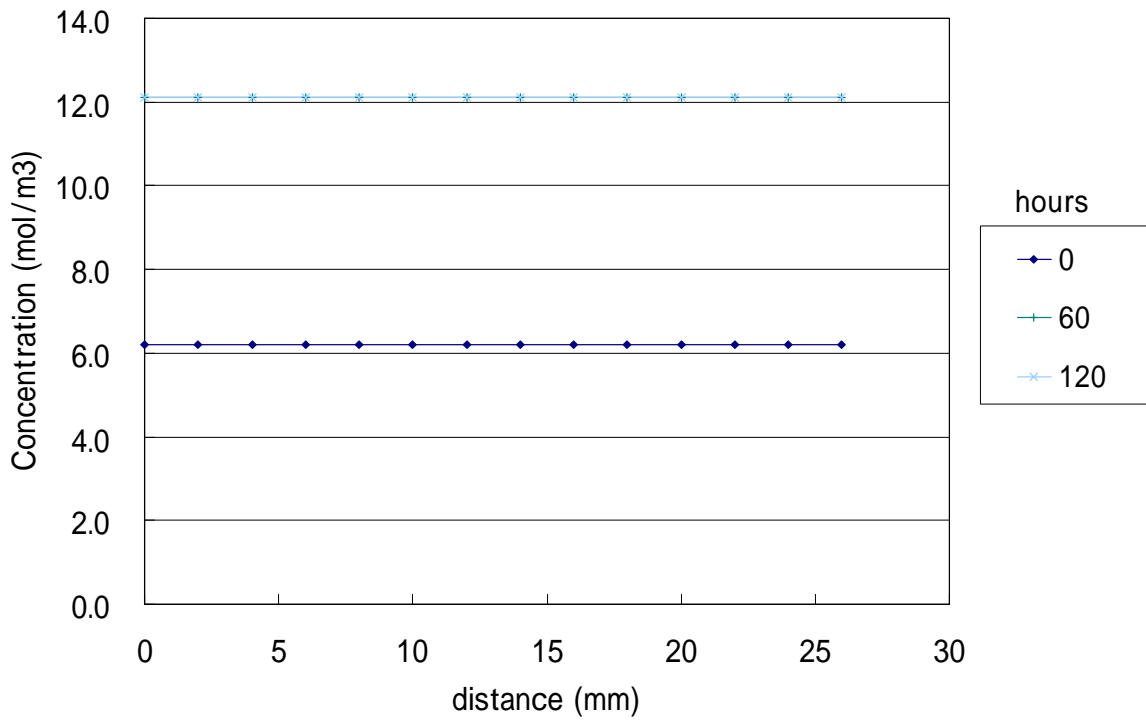


図 3.2-44 pH の分布(AW)

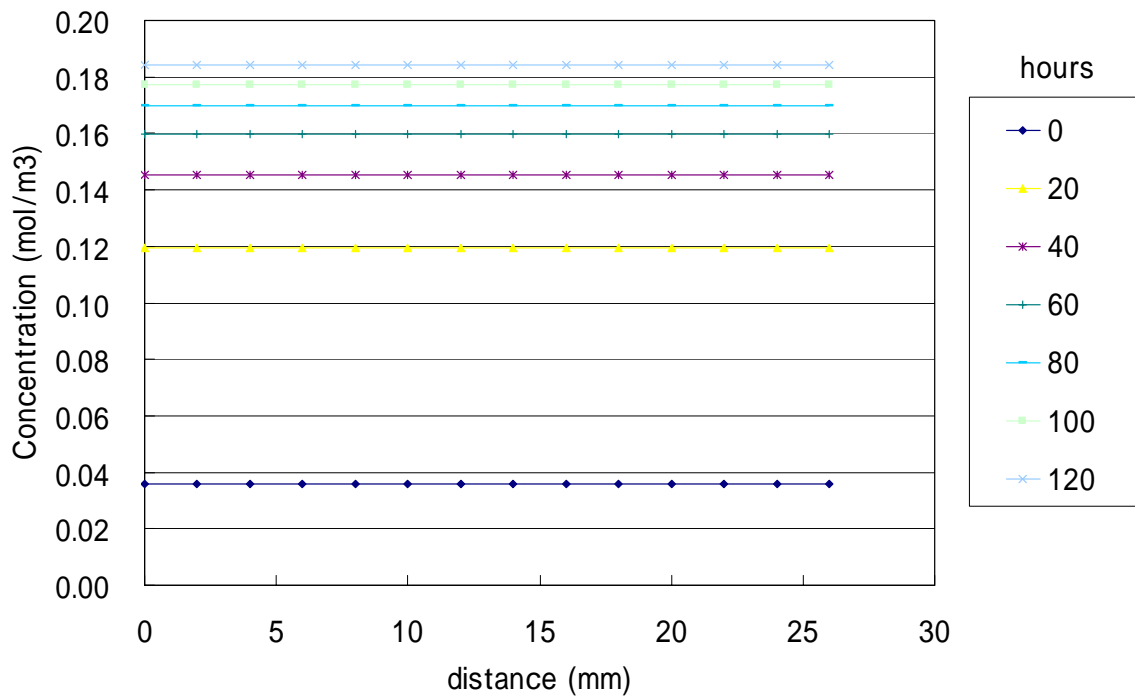


図 3.2-45 空隙率の分布(AW)

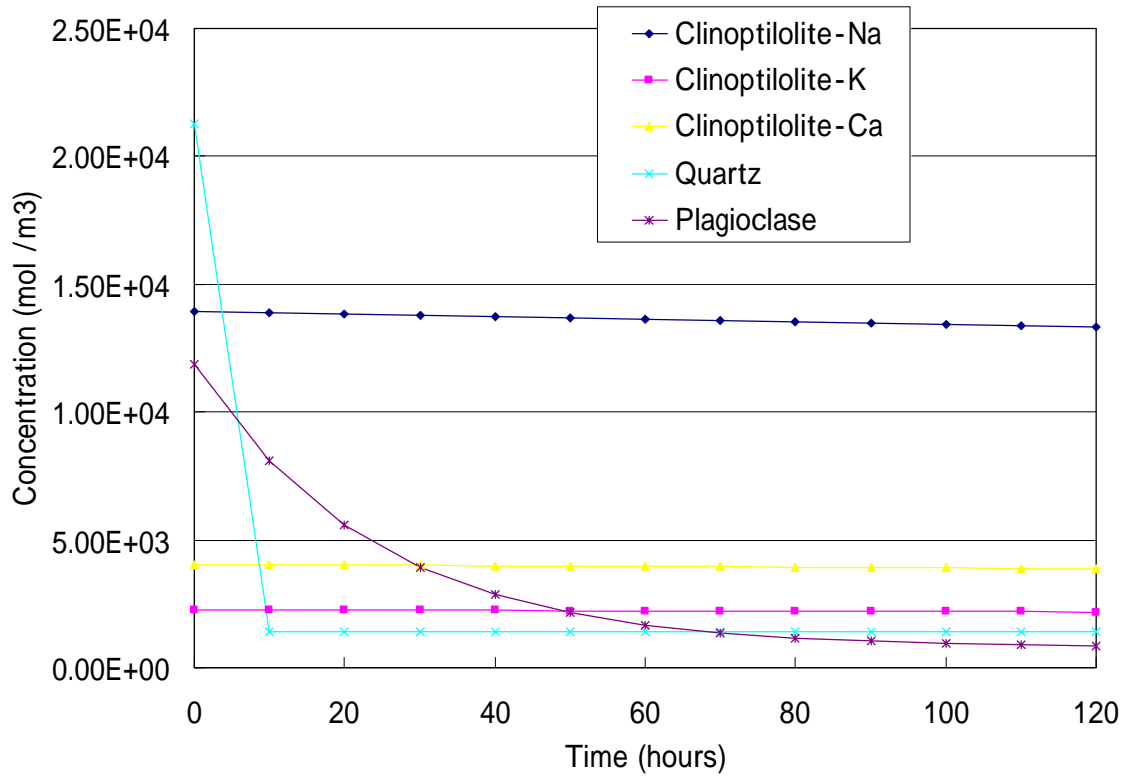


図 3.2-46 総鉍物量の時間変化(AW)

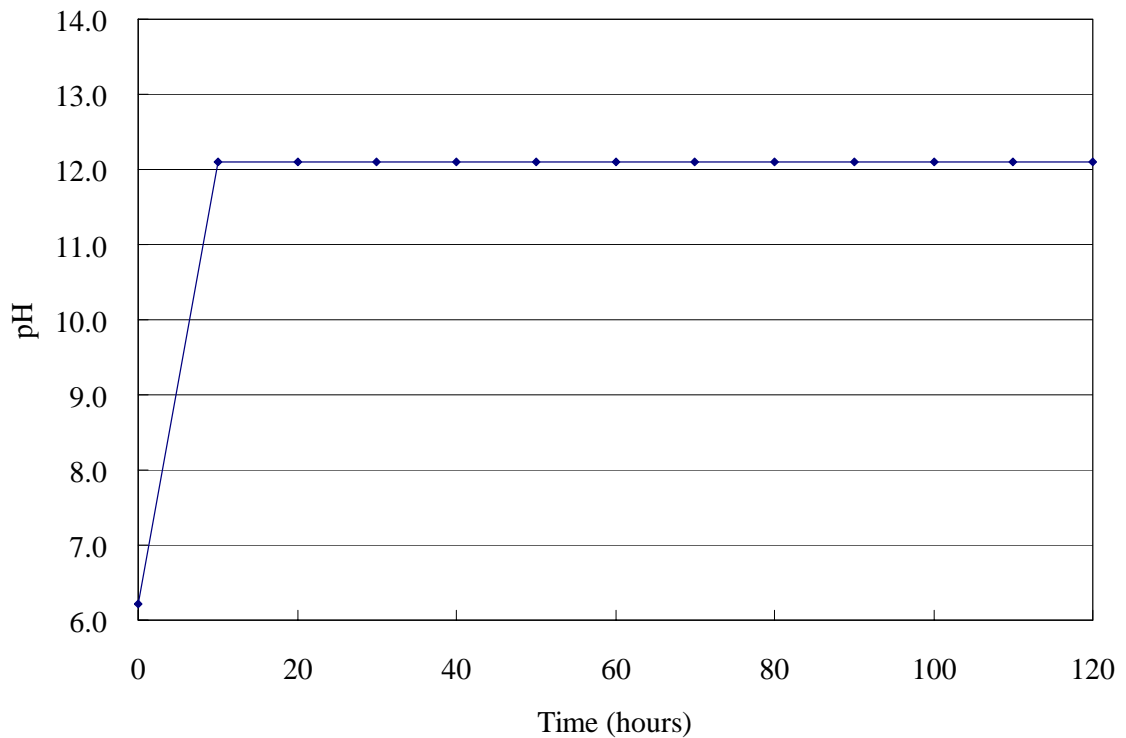


図 3.2-47 流出液の pH の時間変化(AW)

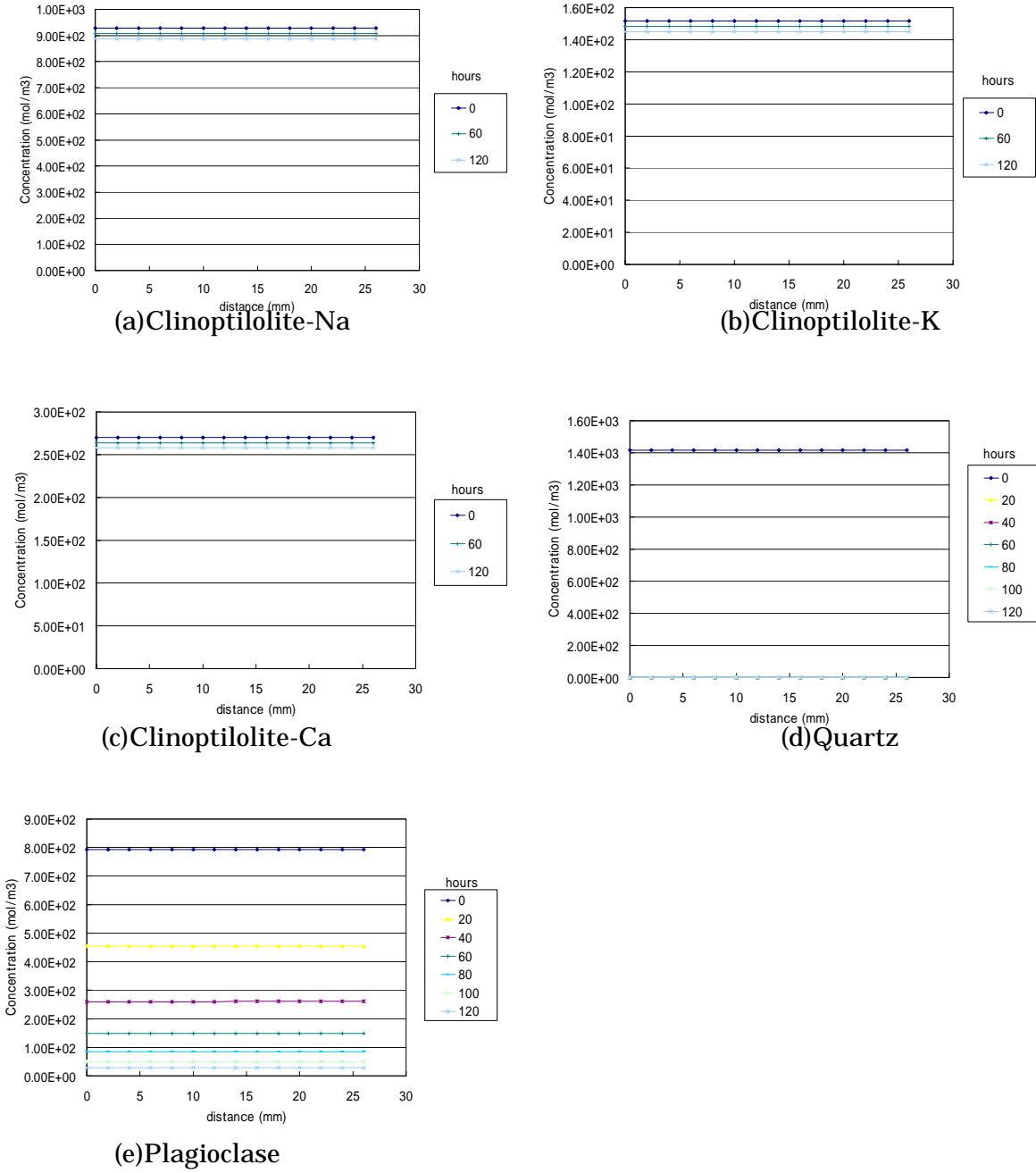


図 3.2-48 鉍物濃度の分布(AWN)

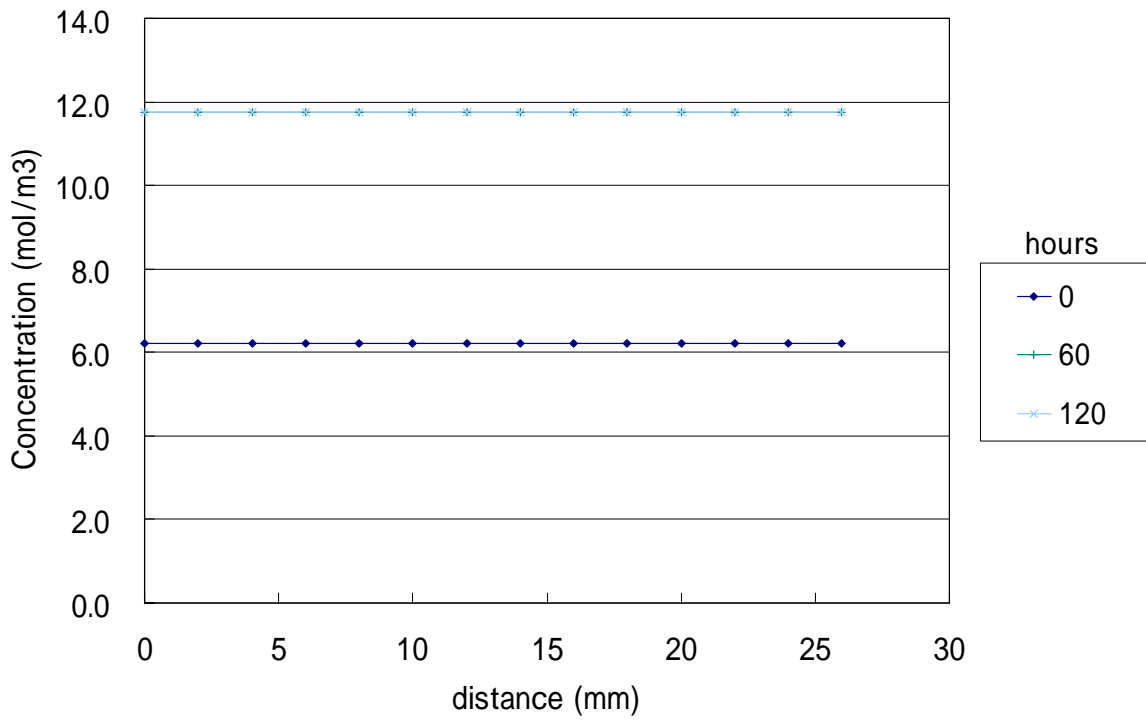


図 3.2-49 pH の分布(AWN)

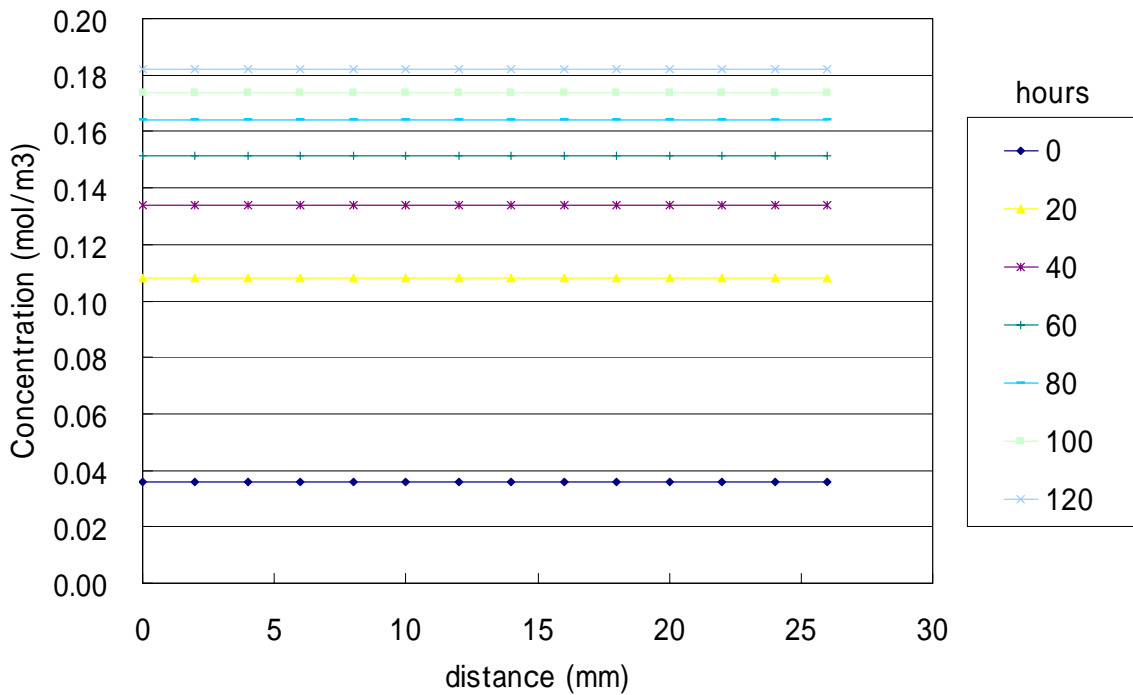


図 3.2-50 空隙率の分布(AWN)

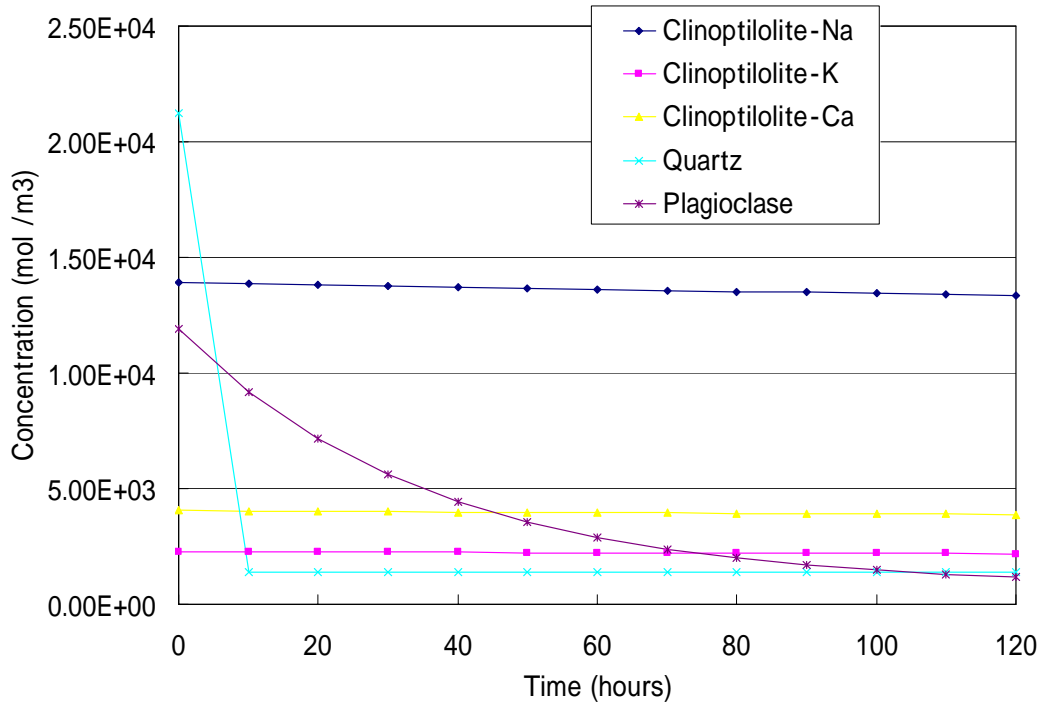


図 3.2-51 総鋳物量の時間変化(AWN)

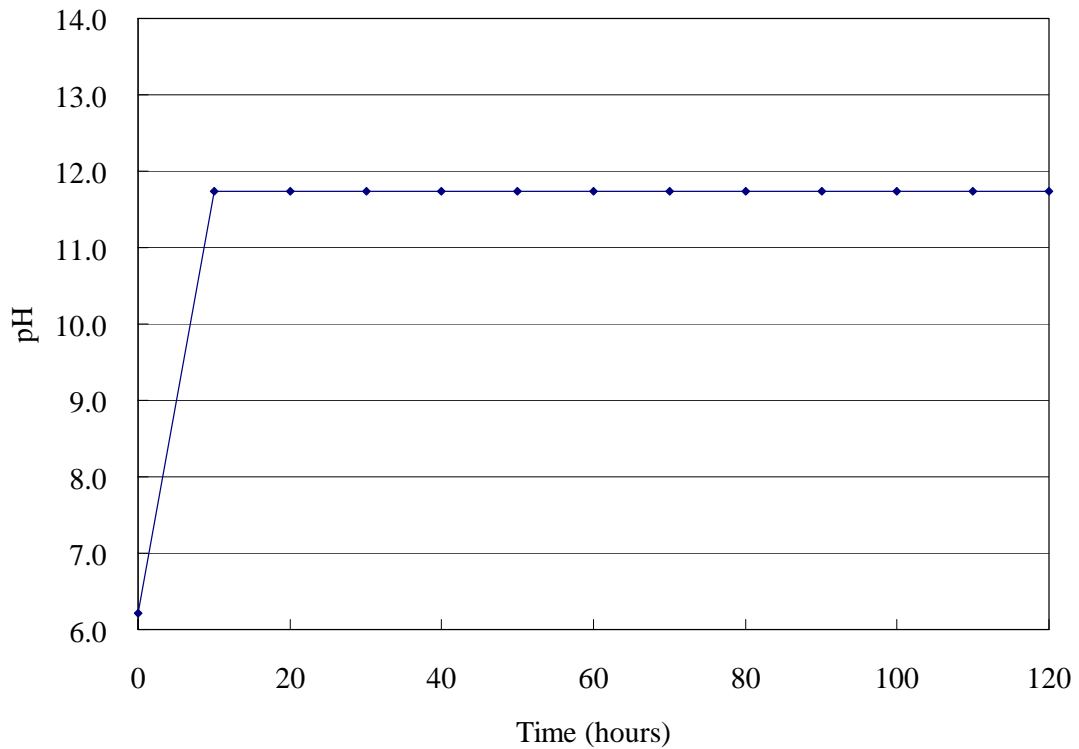


図 3.2-52 流出液の pH の時間変化(AWN)

(5) まとめ

凝灰岩の通水試験の再現を試みた。液相化学種の移動は通水試験では移流のみとしている。

解析結果を要約すると

流速が大きいため、反応液が全領域に浸透し、どの鉱物も全領域で一様に反応が進行する傾向にある。

Quartz と Plagioclase は急速に溶解するが、Clinoptilolite の溶解量は小さい

Quartz と Plagioclase の反応速度定数は pH に依存するため、pH が高いほど溶解速度、溶解量が大きい。一方、Clinoptilolite の反応速度定数は pH に依存しないため、各溶液での溶解速度、溶解量に差がみられない。

実験結果との比較において

実験結果では pH7.0 で 10%程度、pH13.2 で 78%もの重量損失が起きている。解析結果では Clinoptilolite の溶解量が小さいため、重量損失は DW、AW、AWN で 5.3%、16.3%、16.1%程度である。

3.3 凝灰岩の初期状態の分析

3.3.1 概 要

(1) 分析の目的

既往の研究^{1),2)}では、使用した凝灰岩の高アルカリ変質のモデル化に必要な詳細な分析が実施されていなかった。ここでは、モデル化に必要な初期条件を取得するために、以下に示す試験を実施した。

- 1) ガラスの組成と定量化
- 2) ゼオライトの組成
- 3) 細孔率、細孔の連続性および鉱物の表面に関する観察

(2) 分析の方法に関する予備試験

既往の研究^{1),2)}で使用した凝灰岩の試料を用いて分析を行った。

凝灰岩を粉砕し、X線回折による分析を行った。X線回折で分析評価する場合、バックグラウンドの形とゼオライトの存在に関するピークを見分けやすくするために、粉砕試料を選別処理することが必要がある。ふるい分けや液体を使用しての比重選別などでガラスとゼオライトを分離し、各々を詳細に分離することを試みたが、ガラスとゼオライトを分けることは、不可能であった。その原因は、ゼオライトとガラス相が細粒化してお互いに共存して凝灰岩のマトリックス内部で成長していることにある。したがって、両者を分離しないで評価する方法を採用した。

3.3.2 凝灰岩初期状態に関する既往の分析結果

凝灰岩に関する既往の分析結果を以下に示す。

凝灰岩の化学組成を表 3.3-1 に示す。

表 3.3-1 凝灰岩の化学組成

成分	含有量 (wt%)	成分	含有量(ppm)
SiO ₂	72.80	Ba	621
TiO ₂	0.09	Cr	<5
Al ₂ O ₃	12.14	Cu	300
Fe ₂ O ₃	1.63	Nb	8
MnO	0.06	Ni	4
MgO	0.49	Pb	12
CaO	1.64	Rb	84
Na ₂ O	3.05	Sr	128
K ₂ O	3.24	V	9
P ₂ O ₅	0.07	Y	36
LOI	5.03	Zn	51
合計	99.86	Zr	137

X線回折による鉱物分析の結果、次のことが確認されている。

- ・石英----多い
- ・ plagioclase/anorthite -----多い
- ・ heulandite{Ca(Si₇Al₂)O₁₈6H₂O} -----非常に多い。
- ・ clinoptiolite {KNa₂Ca₂(Si₂9Al₇)O₇₂32H₂O}---- 非常に多い。
- ・ siderite -----非常に多い。
- ・ K-feldspar----光学顕微鏡から確認。
- ・ 斑晶および捕獲結晶としての鉱物---- 石英、plasioclase、K-feldspar、大きく変質した苦鉄質シリカ

ゼオライトの含有率に関して次のことが確認されている。

- ・ Heulandite と LOI の合計が全体の 33wt%であると計算される。

3.3.3 初期状態の分析

(1) 試料の調整

X線回折は表 3.3-1 に示す 4 つの試料により実施した。

試料調整に当たっては、

- ・タングステンカーバイドミルにより慎重に粉砕した。
 - (ア) 粒径 0.125mm 以下、0.125mm-0.250mm、0.250mm 以上に分類した。
 - (イ) アルコール中で手動粉砕した。
 - (ウ) シリコン版上のスメアーマウントにセットした。
 - (エ) ステップサイズを小さくして自動的に回折分析を行った。

新しく 4 つの試料を準備し分析をおこなった。分析をおこなった試料を表 3.3-2 に示す。

表 3.3-2 分析をおこなった凝灰岩の状態

試料番号	粒子の大きさあるいは範囲
O _{tuff}	すりつぶさないもの
t _{tuff}	すりつぶし後 0.125mm 以下のもの
f _{tuff}	すりつぶし後 0.125 ~ 0.25mm の範囲のもの
f _{tuff336}	既往の試験用にすりつぶしたものの残り ¹⁾ すりつぶし後 0.125 ~ 0.25mm の範囲のもの

(2) 分析結果

Clinoptilinite は自然状態でゼオライト中に大量にあり、産業的にも広く利用されている。結晶形状に関して、hyuranndaite の溶解したもの一種として観察され、主として clinoptilolite-Na、clinoptilolite-k、clinoptilolite-Ca、heulandite-Na、heulandite-Ca、の中に見られる。また、Ba、Sr、アンモニウムもその構造中に含まれる。

化学式は、 $(K,Na,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36}12H_2O$ としてあらわされる。

Clinoptilolite-heulandite シリーズは X 線回折の参考パターンにおいて、22-12368(clinoptilolite)、21-0131(heulandite)としてあらわされる。この形状は凝灰岩の初期試料においても見られる。この 2 つの形状は本来は 2 つではなく、何かの中間構造を持つ 1 つの固相として判定されるべきである。しかし、凝灰岩の主要なゼオライト相の正しい組成や X 線回折パターンは良くわかっていないのが現状である。

X 線回折の結果を図 3.3-1 ~ 図 3.3-4 に示す。

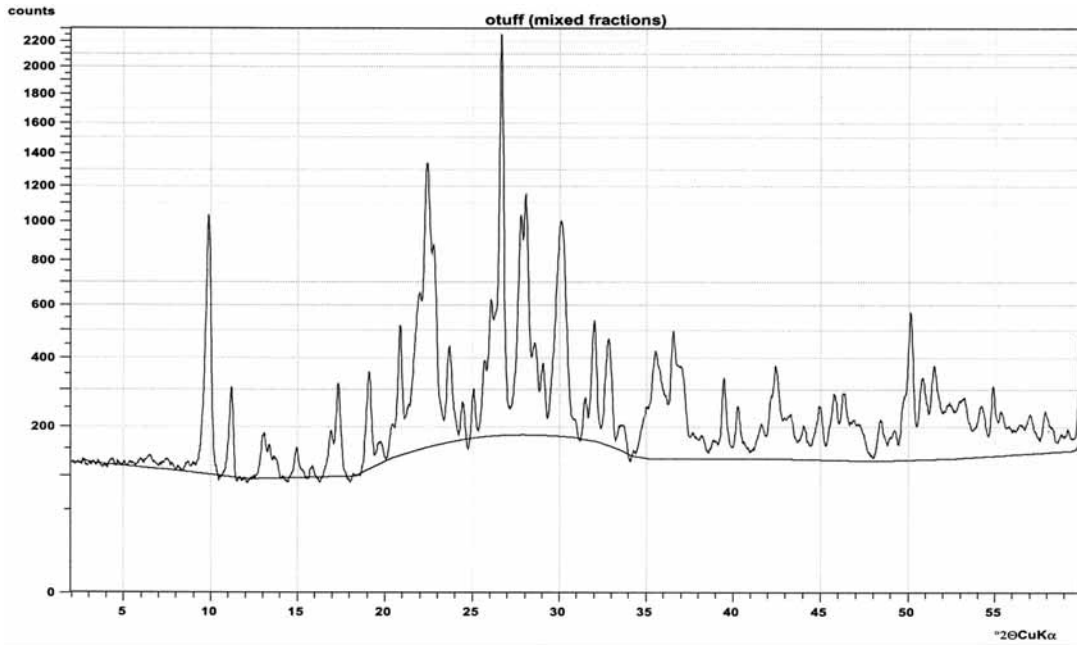


図 3.3-1 凝灰岩の X 線回析パターン(Otuff)

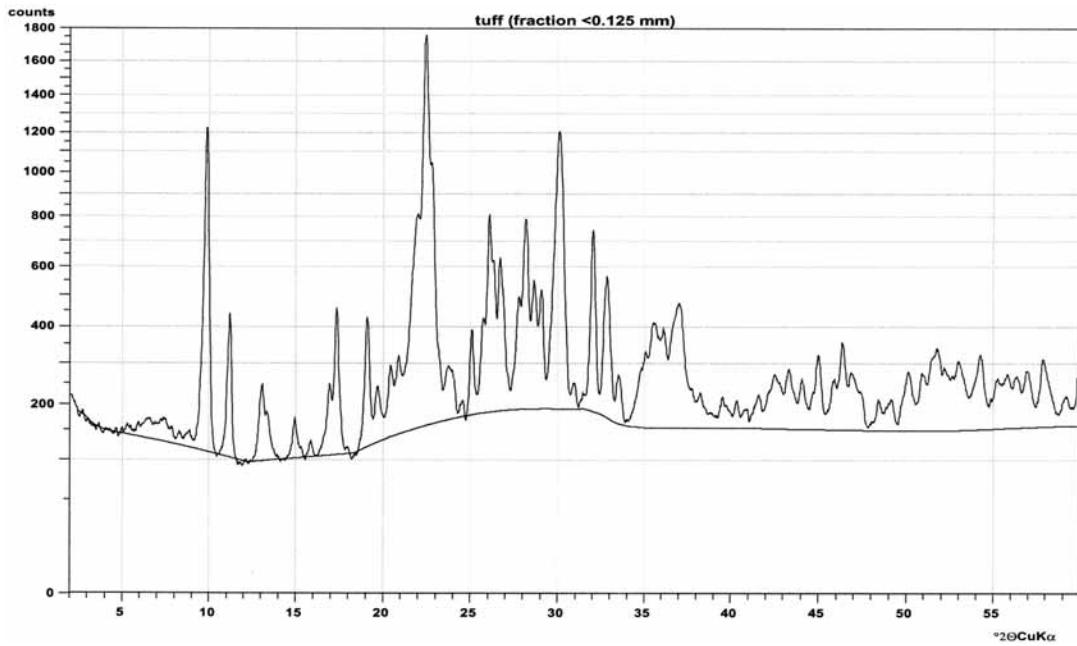


図 3.3-2 凝灰岩の X 線回析パターン(tuff)

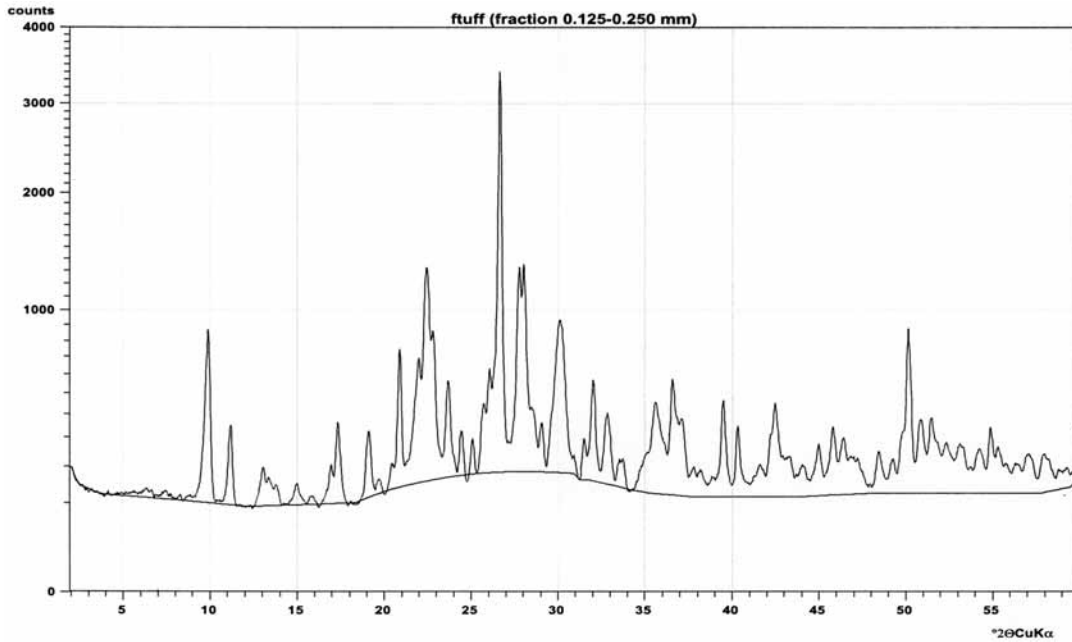


図 3.3-3 凝灰岩の X 線回折パターン(ftuff)

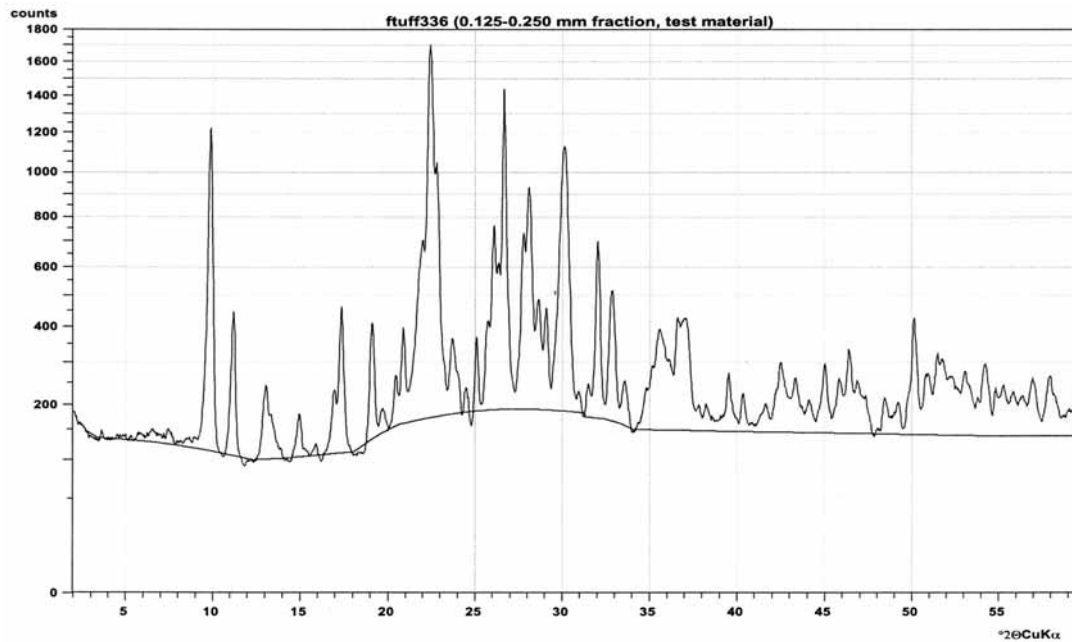


図 3.3-4 凝灰岩の X 線回折パターン(ftuff336)

もとの試料“O_{tuff}”と 0.125 ~ 0.250mm(t_{tuff})にふるった試料の回折パターンは、よく似ており、既往の研究²⁾での回折パターンと比較することが可能である。細かい粒子の部分(t_{tuff})では、ゼオライトやfeldsparに関連する石英(主ピーク 26.7° 2θ)が比較的是っきりと消滅している。このことから、粒径 0.125-0.250mm範囲の試料であれば全体の凝灰岩を代表しているものと判断できる。このサイズの試料はカラム通水試験に使用している。

既往の試験に使用した試料 ftuff336 は粒径 0.125-0.250mm と記録されていたが、O_{tuff}

とは異なり、feldspar にゼオライトを加えたものに比べて極端に石英が少ない。これは、凝灰岩の岩塊の中でもセンチ単位で鉱物組成にばらつきがあることを表している。凝灰岩の化学組成を決定する試料はこれらのばらつきを考慮した合成試料を使用するべきであると思われる。

凝灰岩を構成する plagioclase、feldspar、k-feldspar、clinoptilolite-heulandite、石英を単純に定量化することは困難であった。その理由は、石英と feldspar の複数のピークが重なりゼオライトの回折パターンが複雑であるためである。唯一の解決策は定量化された鉱物を混ぜ合わせた状態で回折線を作り、比較により定量化する方法である。

補正ができないことからガラスの定量化も困難であった。図に示した X 線回折図にはバックグランド強度の概略値を示している。バックグランドにはガラスの存在を示す約 17° と 35° (2 θ) 間の明確なブロードの変化が見られる。しかし、ピーク間の最小値を厳密に結んでいないので、ガラスのバックグランドを過大評価している。またこのバックグランドの線はいくつも重なり合うピークの線を非常に良く見えるものだけ結んだものである。この結果から、かなり大まかな推定であるが、凝灰岩中にガラスは存在しているものの、その量は多くなく、5-10%以下であると結論付けた。このガラスの組成は流紋ガラスで、非常に変質したものであろうと推定される。

結果からモデル化に当たって、凝灰岩の初期条件を設定するに当たって、次のことが推奨される。

(流紋岩) ガラスの存在が認められるがその量は 5-10%以下である。

主要なゼオライト相は Clinoptilolite-heulandite である。他のゼオライトも少量であるが存在する。ゼオライトの量はおよそ 30%程度であると推定される。

粘土鉱物は確認されなかった。

存在する主要な鉱物は石英、plagioclase,k-feldspar である。シリカのアモルファスの存在は認められない。siderite の存在も明確ではない。

総細孔率は 40%台の値であると思われる。水銀圧入試験結果は過小評価していると思われる。

高アルカリ溶液透水試験においてアルカリ水が流れていない、大きな空隙が見られる。

高アルカリ通水試験において小さな透水係数が得られたことから、細孔の連続性は少ないと考えられる

鉱物の表面には反応を抑制するものはほとんど見られなかった。

3.4 カラム通水試験後の固相の分析

3.4.1 分析方法および評価方法

既往の研究¹⁾で実施したカラム通水試験後の固相を試料の量に応じて長さ方向に 2~4 個に分割し各々の試料のX線回折を実施した。表 3.4-1 に試験ケースを示す。

表 3.4-1 カラム通水試験ケース

カラム名称	通水液	通水液の pH
A	KOH	9
B	KOH	12.5
C	DW	7
D	KOH	10.5
E	KOH	11.5
F	KOH	13.5
G	NaOH	12.5
H	NaOH	11.5
I	NaOH	9
J	NaOH	10.5
K	NaOH	13.5

試料のサンプリングを写真 3.4-1 に示す。

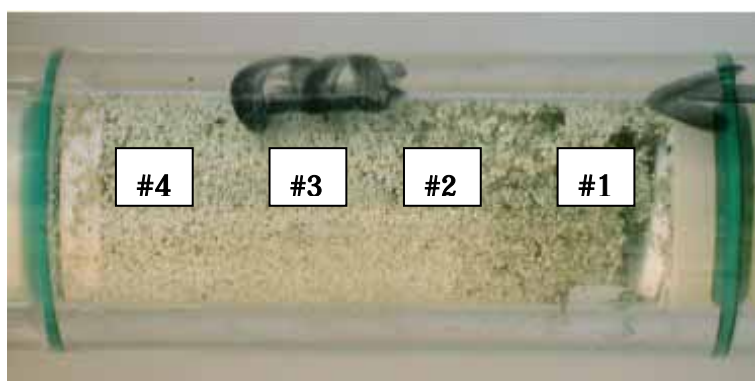


写真 3.4-1 試料のサンプリング

X線回折結果から、評価対象の鉱物として Clinoptilolite-heulandite と石英を選び、そのピーク強度の比をとって残存する鉱物の定量化をおこなった。凝灰岩中で石英は最も反応性の低い鉱物と考え、また、Clinoptilolite-heulandite は最も反応性の高い鉱物と考えた。Clinoptilolite-heulandite の回折角は 2θ で 11,17,19 度である。石英は 21,26,40 度であるので、このピーク強度の比をとって残存鉱物の定量をおこなった。Feldspars についてもおこなったが、多くのピークが重なっているために評価できなかった。

図 3.4-1 ~ 図 3.4-10 に各カラム通水試験後の固相の分析結果を示す。

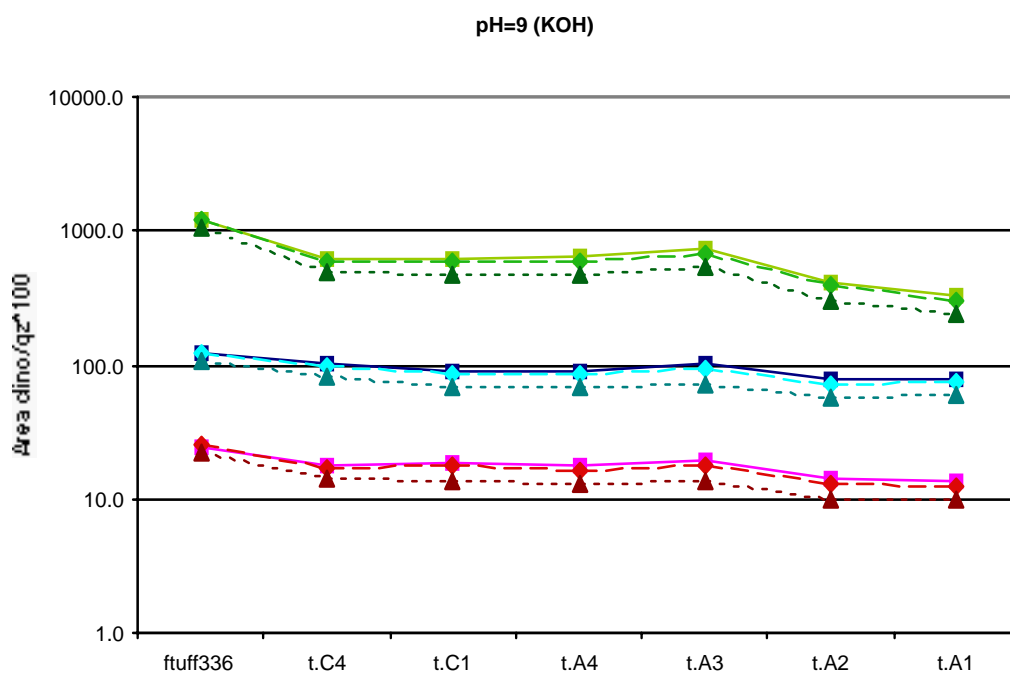


図 3.4-1 ゼオライトの分布(pH9=OH)

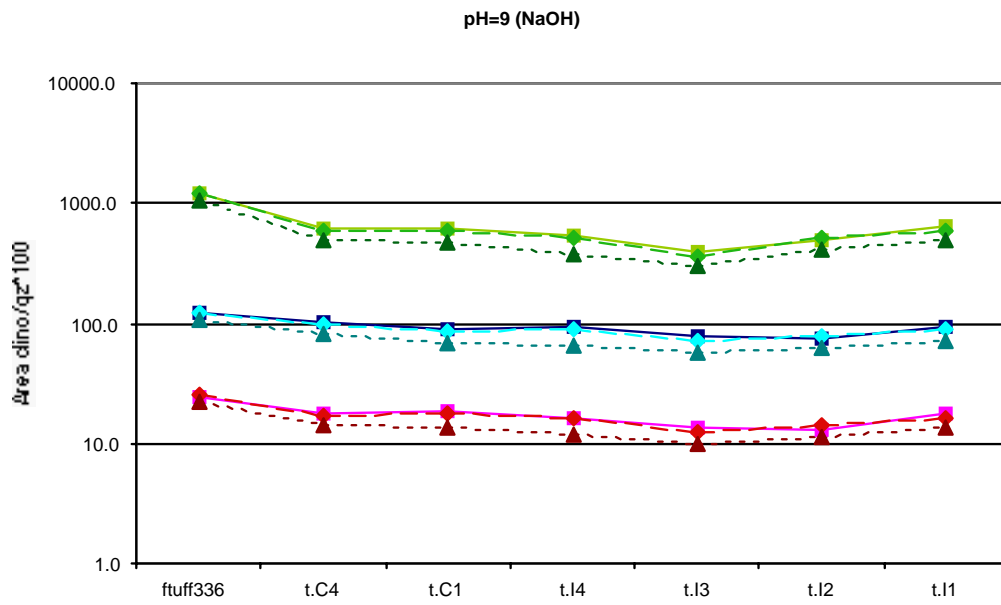


図 3.4-2 ゼオライトの分布(pH9=NaOH)

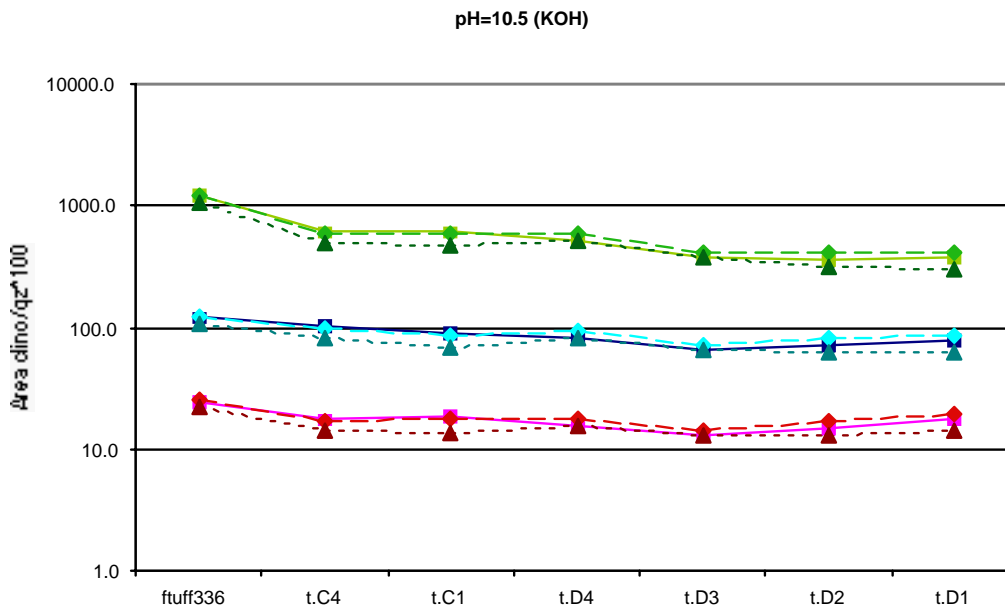


図 3.4-3 ゼオライトの分布(pH10.5=KOH)

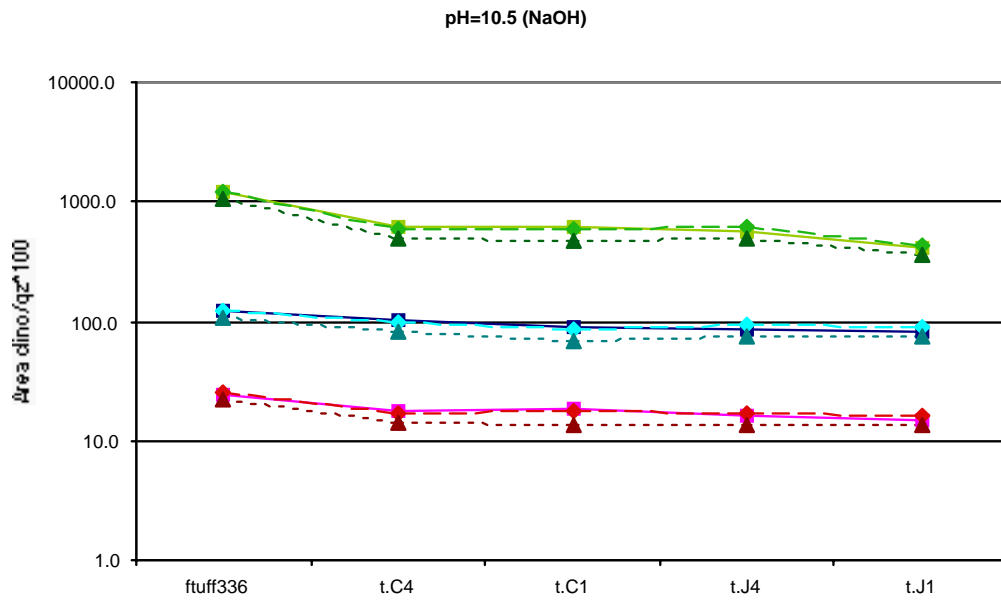


図 3.4-4 ゼオライトの分布(pH10.5=NaOH)

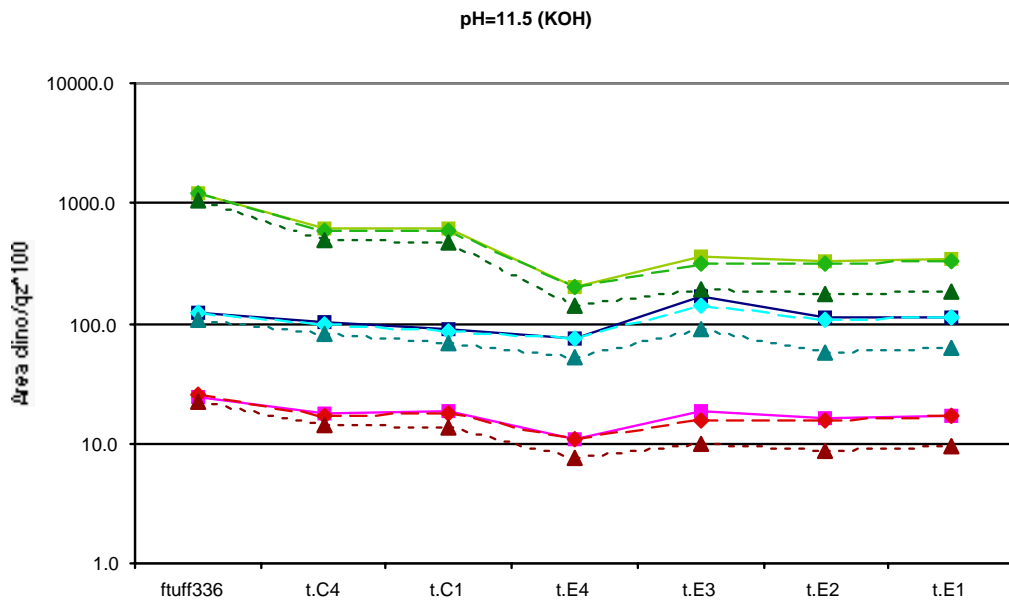


図 3.4-5 ゼオライトの分布(pH11.5=KOH)

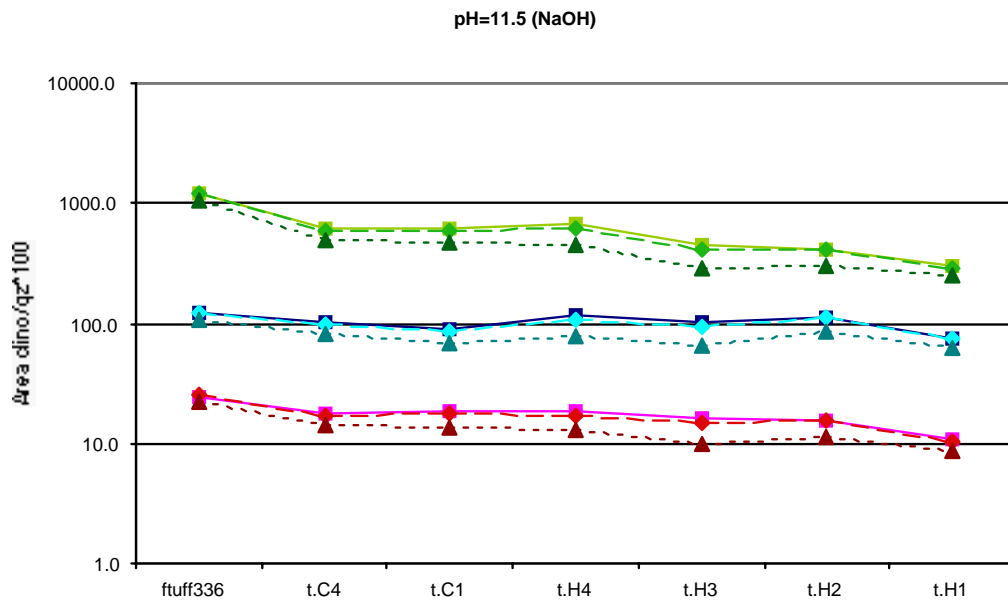


図 3.4-6 ゼオライトの分布(pH11.5=NaOH)

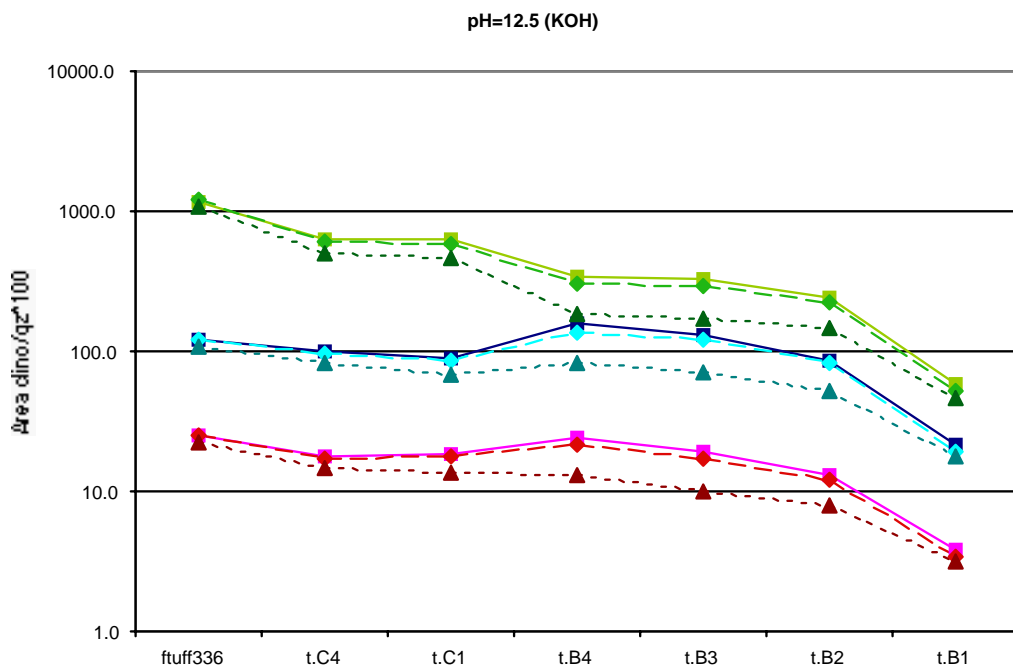


図 3.4-7 ゼオライトの分布(pH12.5=KOH)

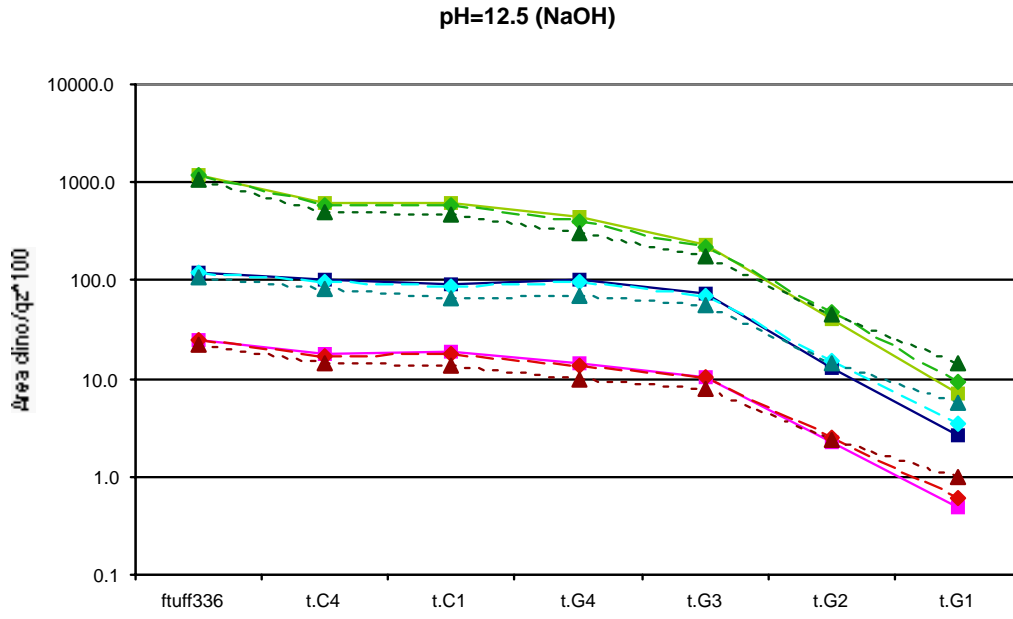


図 3.4-8 ゼオライトの分布(pH12.5=NaOH)

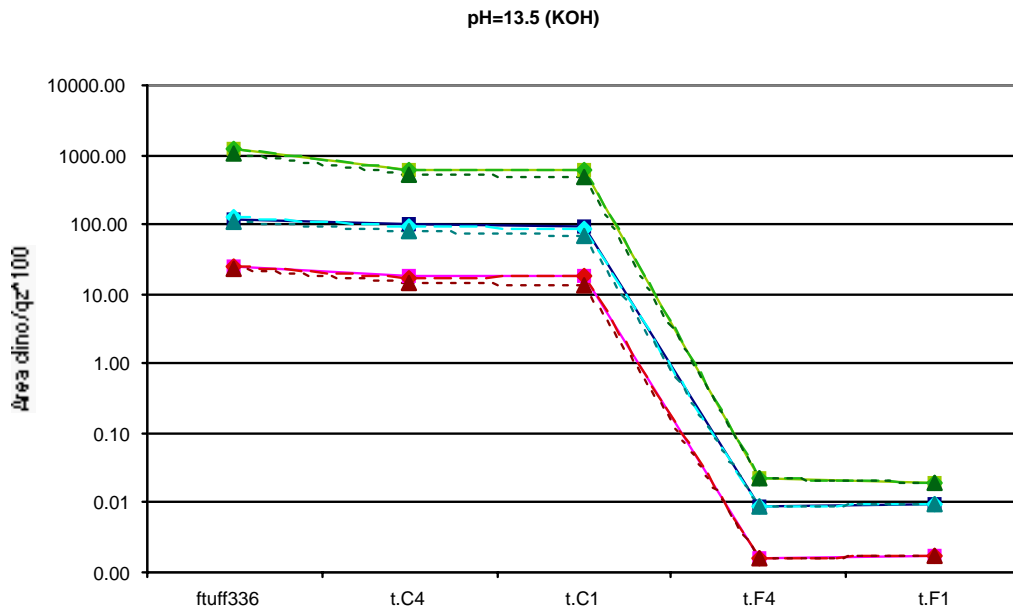


図 3.4-9 ゼオライトの分布(pH13.5=KOH)

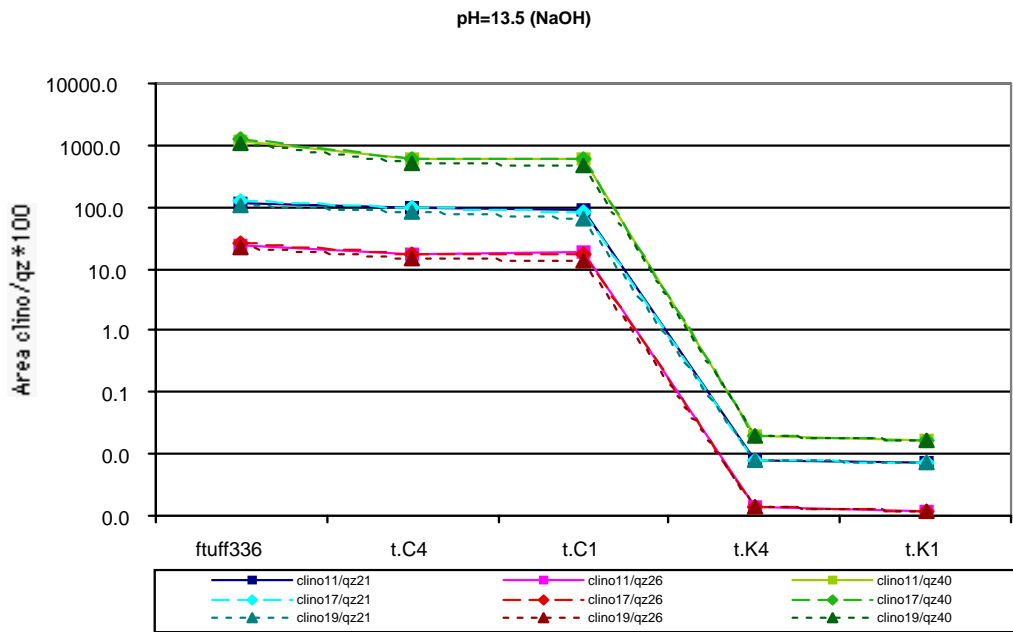


図 3.4-10 ゼオライトの分布(pH13.5=NaOH)

3.4.2 考 察

この分析により、次結論が得られた。

石英に対する clinopilolite(ゼオライト)の量の変化を回折線から求めることにより
 カラム通水試験でのゼオライトの溶解を定量化することができた。

石英や長石の溶解に関していくつかの仮定が必要であるが、カラム通水試験をモデ
 ル化する上でこのデータを利用することができる。

4. モデル化に向けた課題の整理

4.1 ベントナイトのモデル化における課題

pH の値は Cama モデルでも TST モデルでも解析結果と実験結果はよく一致した。Na 濃度、Ca 濃度、K 濃度、Mg 濃度についてはよく一致しなかった。これは Ca 型 Na 型以外のモンモリロナイトのイオン交換が考慮されていないこと、Mg を含む二次鉱物が考慮されていないことが原因であると考えられる。Si 濃度と Al 濃度の変化の傾向は TST モデルでの解析結果の方が実験結果とより整合した。

したがって、課題としては

- ・ 解析で Ca 型 Na 型以外のモンモリロナイトのイオン交換を考慮する
- ・ 解析で Brucite など Mg を含む二次鉱物を考慮する

ことがあげられる。

4.2 凝灰岩のモデル化における課題

pH、Na 濃度、K 濃度、Ca 濃度など地球化学で重要なパラメータについては解析により実験結果がほぼ再現された。一方、Si 濃度と Al 濃度については解析結果と実験結果は一致しなかった。Si 濃度については時間に対する変化の傾向は整合していたが、値としては実験結果の方が大きかった。これは初期鉱物の溶解速度と Si を含む二次鉱物の沈殿速度の相対的な関係によって決まる。実際には、Chalcedony の沈殿速度を小さくすることによって一致すると考えられる。Al の濃度については、傾向も値も一致しなかった。これは、まず、解析で Al を含む CASH 系の二次鉱物が考慮されていないためと考えられる。また、Katoite の溶解速度を増加することによっても整合させることができるかもしれない。

したがって、課題としては

- ・ 解析で Si を含む二次鉱物の沈殿速度を遅くする
- ・ 解析で Al を含む CASH 系の二次鉱物を考慮する

ことがあげられる。

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圧密試験による透水係数の評価に関して、交換性陽イオン置換処理を実施した 3 種類のベントナイトに各々ケイ砂 30wt% 混合した試料を用いて、段階载荷の圧密試験を行った結果、無処理のベントナイトに比べ 40 ~ 200 倍程度透水係数が大きいことが認められた。

高アルカリと硝酸塩によるベントナイトの水理特性変化の評価に関して、アルカリ溶液の通水では、蒸留水と比較して透水係数の変化は認められなかった。硝酸塩を含む溶液により通水すると透水係数は大きくなり、硝酸塩のイオン強度が強い程、透水係数は大きくなった。

高アルカリの影響によるベントナイトと岩石モデルの評価に関して、凝灰岩のカラム試験とバッチ試験をシミュレートして、実験結果とフィッティングすることにより、短期試験の結果を統合的に説明するとともに、凝灰岩の溶解速度定数および二次鉱物沈殿の影響を見積った。また、ベントナイトの溶解に関する 2 つの速度論モデルのオプションを用い、バッチ試験とカラム試験をシミュレートすることにより、それぞれのモデルの妥当性を評価した。

【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()”、JNC TJ 8400 2003-067、(2003)
- 2)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”、JNC TJ 8400 2002-044、(2002)
- 3)並河努、菅野毅：“緩衝材の圧密特性”、PNC TN8410 97-051(1997)
- 4)高治一彦、鈴木英明：“緩衝材の静的力学特性”、PNC TN8400 94-041(1999)
- 5)田中洋行、榊原基生：“港湾地域における土の一次的性質の統計解析”、港湾技研資料、N0.719(1991)
- 6)鈴木英明、柴田雅博、山形順二、広瀬郁郎、寺門一馬：“緩衝材の特性試験()”、PNC TN8410 92-057(1992)
- 7)勝見武、小河篤史、横井正人、深川良一：“改質ベントナイトの一価および二価カチオン混合溶液に対する膨潤特性と遮水性能”、第37回地盤工学研究発表会、p.2375-2376(2002)
- 8)菊池広人、棚井憲治、松本一浩、佐藤治夫、上野健一、鐵剛志：“緩衝材の飽和透水特性 - II - 海水性地下水が緩衝材の透水性に及ぼす影響 - ”、JNC TN8430 2003-002(2003)
- 9)白水晴雄：粘土鉱物学 - 粘土科学の基礎 - 、朝倉書店(1988)
- 10) J. Cama, J. Ganor, C. Ayora, C.A. Lasaga.: Smectite dissolution kinetics at 80 and pH 8.8, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.64, No.15, p.2701-2717, (2000)
- 11)吉田泰、他：“地球化学計算で利用可能な JNC 熱力学データベース”、JNC TN8400 2003-005 (2003)

JNC TJ8400 2005-002

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（ ）

二〇〇四年二月