

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
()
(概 要)

(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()(概要)
(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、短期試験の結果を整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。

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() (Summary)**

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

K.IRIYA* and H.KUBO *

Abstract

- 1) 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 as . 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
1.3 圧密試験方法.....	7
1.4 圧密試験結果.....	9
1.5 まとめ	18
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	19
2.1 使用材料.....	19
2.2 試験ケース	19
2.3 分析装置と分析条件	19
2.4 通水試験	20
2.4.1 試験フロー	20
2.4.2 通水液の作製	21
2.4.3 試料準備	22
2.4.4 通水試験	23
2.5 試験結果	24
2.5.1 透水係数	24
2.5.2 X線回折	26
2.5.3 SEM観察	28
2.5.4 熱分析	31
2.5.5 メチレンブルー吸着量	32
2.5.6 浸出陽イオン	33
2.5.7 液相分析	35
2.6 透水性評価	39
2.7 まとめ	44

3. バッチ試験およびカラム通水変質試験のモデル化	46
3.1 バッチ変質試験のモデル化	46
3.1.1 ベントナイトのバッチ変質試験.....	46
3.1.2 凝灰岩のバッチ変質試験	54
3.2 カラム通水試験のモデル化	61
3.2.1 ベントナイトのカラム試験.....	61
3.2.2 凝灰岩のフロースルー試験.....	68
3.2.3 凝灰岩の通水試験	72
4. モデル化に向けた課題の整理	75
4.1 ベントナイトのモデル化における課題.....	75
4.2 凝灰岩のモデル化における課題	75
おわりに	76
【参考文献】	77

図 目 次

図 1.2-1	交換性陽イオン置換処理フロー	3
図 1.3-1	密試験装置(8 連)	8
図 1.4-1	圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(DW)	11
図 1.4-2	圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(AW)	11
図 1.4-3	圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(CW)	11
図 1.4-4	圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(AWN)	11
図 1.4-5	膨潤圧力の経時変化 (DW)	12
図 1.4-6	膨潤圧力の経時変化 (AW)	12
図 1.4-7	膨潤圧力の経時変化 (CW)	12
図 1.4-8	膨潤圧力の経時変化 (AWN)	12
図 1.4-9	乾燥密度と平衡膨潤圧 (既往結果)	13
図 1.4-10	e -log p 関係	14
図 1.4-12	乾燥密度と透水係数の関係 (DW)	16
図 1.4-13	乾燥密度と透水係数の関係 (CW)	16
図 1.4-14	乾燥密度と透水係数の関係 (AW)	16
図 1.4-15	乾燥密度と透水係数の関係 (AWN)	16
図 1.4-16	透水係数のまとめ	17
図 2.4-1	通水試験フロー	20
図 2.4-2	通水試験用カラム	22
図 2.4-3	通水試験のシステム概要	23
図 2.5-1	透水係数および圧力の変化	25
図 2.5-2	積算注水量と透過液pHの変化	25
図 2.5-3	透水係数および圧力の変化	25
図 2.5-4	積算注水量と透過液pHの変化	25
図 2.5-5	透水係数および圧力の変化	25
図 2.5-6	積算注水量と透過液pHの変化	25
図 2.5-7	透水係数および圧力の変化	25

図 2.5-8 積算注水量と透過液pHの変化	25
図 2.5-9 透水係数および圧力の変化	26
図 2.5-10 積算注水量と透過液pHの変化	26
図 2.5-11 透水係数および圧力の変化	26
図 2.5-12 積算注水量と透過液pHの変化	26
図 2.5-13 DTA曲線 :	31
図 2.5-14 DTA曲線 :	31
図 2.5-15 DTA曲線 :	32
図 2.5-16 DTA曲線 :	32
図 2.5-17 DTA曲線 :	32
図 2.5-18 DTA曲線 :	32
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	41
図 2.6-2 透水係数測定結果 (硝酸ナトリウム溶液)	42
図 2.6-3 イオン強度と透水係数の関係	43
図 2.6-4 通水液の陽イオン電荷密度と透水係数の関係	43
図 3.1-1 解析モデルの概念図	47
図 3.1-2 ケース 4、5、6 の液相中のpHの変化	49
図 3.1-3 ケース 4、5、6 の液相中のCa濃度変化	49
図 3.1-4 ケース 4、5、6 の液相中のNa濃度変化	50
図 3.1-5 ケース 4、5、6 の液相中のK濃度変化	50
図 3.1-6 ケース 4、5、6 の液相中のMg濃度変化	51
図 3.1-7 ケース 4、5、6 の液相中のSi濃度変化	51
図 3.1-8 ケース 4、5、6 の液相中のAl濃度変化	52
図 3.1-9 液相のpHの経時変化	56
図 3.1-10 液相中のNa濃度の経時変化	56
図 3.1-11 液相中のK濃度の経時変化	57
図 3.1-12 液相中のCaの経時変化	57
図 3.1-13 液相中のSi濃度の経時変化	58
図 3.1-14 液相中のAl濃度の経時変化	58

図 3.1-15	鉍物量の時間変化	59
図 3.2-1	カラム試験解析モデルの概念図	61
図 3.2-2	Ca-Montmorilloniteの濃度分布の時間変化(AW)	63
図 3.2-3	Na-Montmorilloniteの濃度分布の時間変化(AW)	63
図 3.2-4	総Montmorillonite濃度分布の時間変化(AW)	64
図 3.2-5	Tobermorite濃度分布の時間変化(AW)	64
図 3.2-6	pHの時間変化(AW)	65
図 3.2-7	カラム中空隙率分布の時間変化(AW)	65
図 3.2-8	液相化学種濃度の分布とイオン積の分布	67
図 3.2-9	凝灰岩フロースルー試験の解析モデル概念図	68
図 3.2-10	(a) ~ (e) 鉍物の濃度分布(AW)	69
図 3.2-11	空隙率の分布(AW)	70
図 3.2-12	pHの分布(AW)	70
図 3.2-13	凝灰岩通水試験の解析モデル概念図	72
図 3.2-14	(a) ~ (e) 鉍物の濃度分布(AW)	73

表 目 次

表 1.2-1	陽イオン置換処理に使用する溶液	2
表 1.2-2	置換処理溶液の濃度	4
表 1.3-1	圧密試験のケースと繰り返し数	9
表 1.4-1	試料の初期含水比	10
表 1.4-2	各試料の平衡膨潤圧力	12
表 1.4-3	圧密荷重	13
表 1.4-4	乾燥密度 $\rho_d=1.6\text{g/cm}^3$ における透水係数一覧	17
表 2.1-1	使用材料	19
表 2.2-1	通水試験の試験ケース	19
表 2.3-1	分析装置と条件	20
表 2.4-1	通水液のpHと化学組成	21
表 2.4-2	通水試験完了までの通水量	23
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	27
表 2.5-2	メチレンブルー吸着量測定結果	33
表 2.5-3	酢酸アンモニウム抽出による浸出陽イオン測定結果	34
表 2.5-4	ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド抽出による浸出陽イオン測定 結果	34
表 2.5-5	通水液および透過液のpHと化学組成	36
表 2.5-6	ベントナイト固相の分析結果のまとめ	37
表 2.5-7	ベントナイト固相および透過液の分析結果のまとめ	38
表 2.6-1	圧密試験による透水係数算定結果（本試験）	39
表 2.6-2	通水試験結果（本試験）	39
表 2.6-3	通水試験結果のまとめ（既往の試験 ³⁾ ）	40
表 2.6-4	圧密試験および通水試験での試験条件	40
表 3.1-1	ベントナイトの初期鉱物組成	47
表 3.1-2	解析ケースの設定	48

表 3.1-3	凝灰岩の鉱物の初期濃度	54
表 3.1-4	二次鉱物の反応式および平衡定数	54
表 3.2-1	解析ケースの設定	62

写 真 目 次

写真 1.4-1 圧密試料用圧縮成形治具.....	10
写真 1.4-2 上部載荷板の設置状況	10
写真 1.4-3 試料投入後上部載荷板設置	10
写真 1.4-4 圧縮成形.....	10
写真 1.4-5 膨潤中の供試体	12
写真 2.5-1 クニゲル V1 (通水前)	29
写真 2.5-2 通水液 CW (流入側 3mm 厚)	29
写真 2.5-3 通水液 CW (流出側 3mm 厚)	29
写真 2.5-4 通水液 AW (流入側 3mm 厚)	29
写真 2.5-5 通水液 AW (流出側 3mm 厚)	29
写真 2.5-6 通水液 DW→N—H	30
写真 2.5-7 通水液 DW→N—H	30
写真 2.5-8 通水液 DW→N—L.....	30
写真 2.5-9 通水液 DW→N—L.....	30
写真 2.5-10 通水液 N—H.....	30
写真 2.5-11 通水液 N—H	30
写真 2.5-12 通水液 N—L	30
写真 2.5-13 通水液 N—L	30

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) 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。

(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 1.2-1 に示す。

表 1.2-1 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

(3) 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。

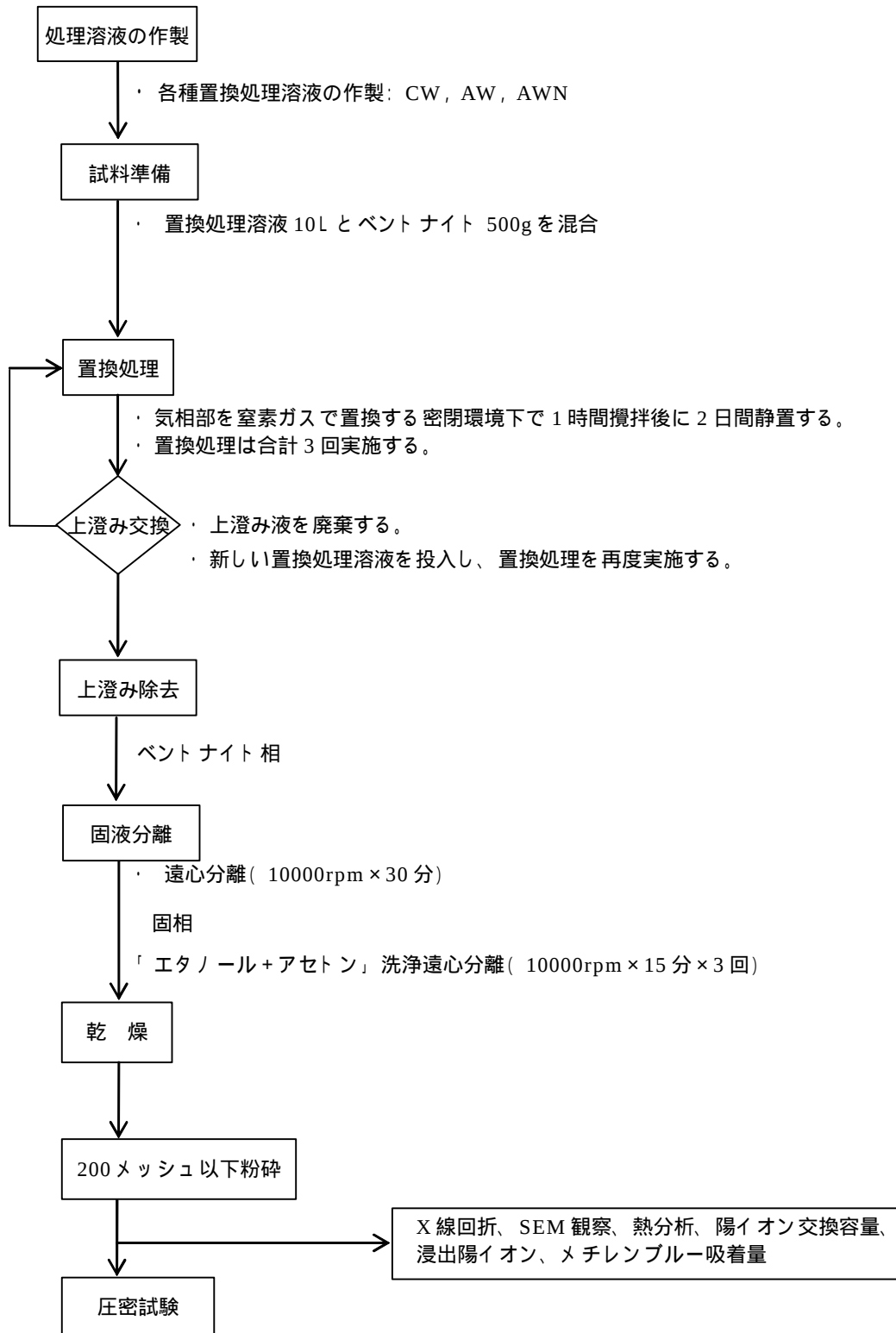


図 1.2-1 交換性陽イオン置換処理フロー

(i) 交換性陽イオン置換処理溶液の作製

交換性陽イオン置換処理溶液は、下記の方法で作製した。作製した溶液の濃度を、表 1.2-2 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、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 NaNO_3 を添加し、十分に攪拌機で攪拌して NaNO_3 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 1.2-2 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	167,000	12.99
	3200	69	3.2	ND	ND	0.04	2693	

(ii) 置換処理方法

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

(iii) 置換処理後の試料分析

置換処理を行った試料について下記の項目の分析を実施し、品質の確認を行った。

- ・ X 線回折 ・ 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

(4) 分析結果

(i) X 線回折

交換性陽イオン置換処理した試料の X 線回折による鉱物の同定を行った。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。

(ii) 電子顕微鏡観察

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

(iii) 熱分析

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 付近におけるモンモリロナイトの結晶水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 NaNO_3 によるピークは確認されず、短期間の処理では、 NaNO_3 の析出や吸着の影響はほとんどなかったと考えられる。

110～1000 の質量減少量を未処理試料と比較すると、CW で置換処理した試料は大きく増加したが、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。

(iv) 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した結果、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。

(v) 浸出イオンの分析

浸出陽イオンの抽出法は、酢酸アンモニウム 1M 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

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とため、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。

(vi) メチレンブルー吸着量

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。

1.3 圧密試験方法

(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 で混合したものを試料とする。

ケイ砂は、3 号および 5 号ケイ砂を乾燥重量比 1：1 で混合したものを使用する。

なお、ベントナイトとケイ砂の混合は、1 供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う。

(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する。

- ・ 充填時乾燥密度：1.45 g/cm³程度
- ・ 供試体寸法：直径φ 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

(3) 圧密試験装置

圧密試験装置の概要を、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。

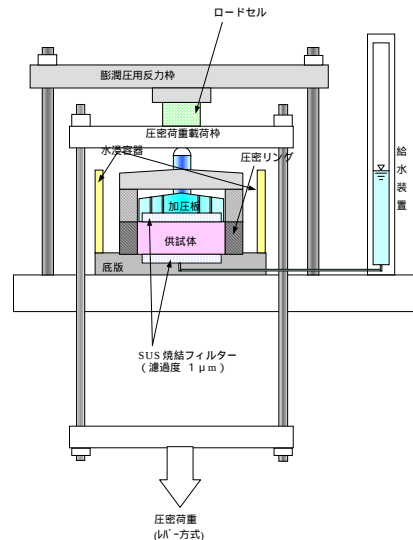


図 1.3-1 密試験装置(8 連)

(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。

(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高い。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 $\rho_d = 1.5 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ 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 : Step 1 圧密応力 × 1.6 倍

Step3 : Step2 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。

(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

(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) 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φ6.0cm×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 1.4-4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 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～図 1.4-4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 $\rho_s=2.68\text{g/cm}^3$ 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V 1）を用いた既往の計測結果¹⁾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、最大圧縮応力 2.5～7 MPa程度を示し、無処理試料(DW)に比べ大きな圧縮応力を示した。

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 V 1)	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 1.4-3 試料投入後上部載荷板設置



写真 1.4-2 上部載荷板の設置状況



写真 1.4-4 圧縮成形

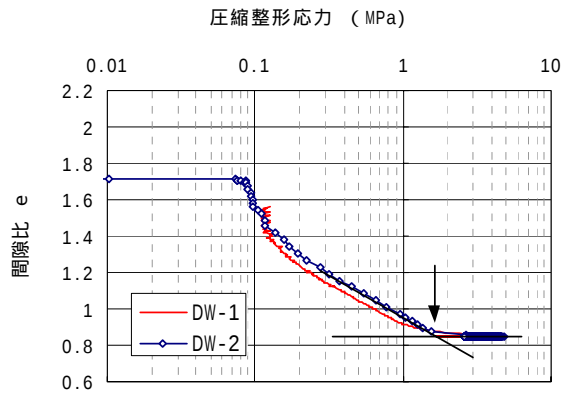


図 1.4-1 圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(DW)

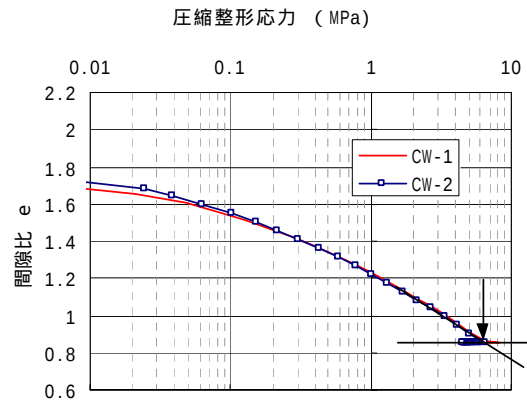


図 1.4-3 圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(CW)

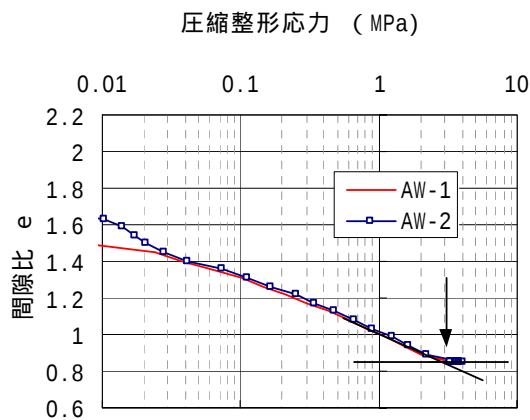


図 1.4-2 圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(AW)

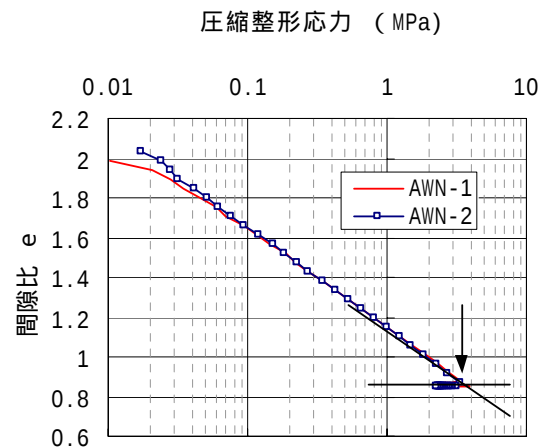


図 1.4-4 圧縮成形時の圧縮応力～間隙比の関係(AWN)

(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 1.4-5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 1.4-5～図 1.4-8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を表 1.4-2に示す。図 1.4-9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。

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	0.26	0.27
CW	0.45	0.45
AW	0.071	0.075
AWN	0.091	0.090

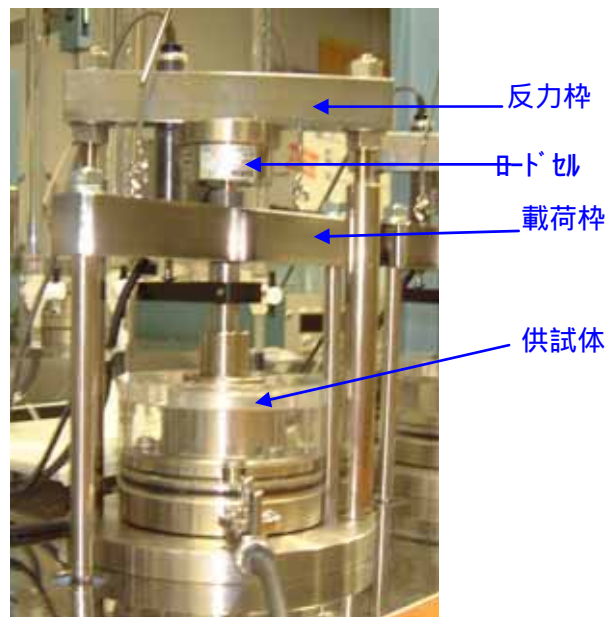


写真 1.4-5 膨潤中の供試体

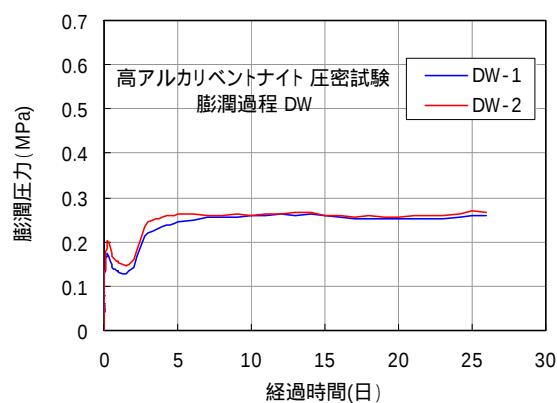


図 1.4-5 膨潤圧力の経時変化 (DW)

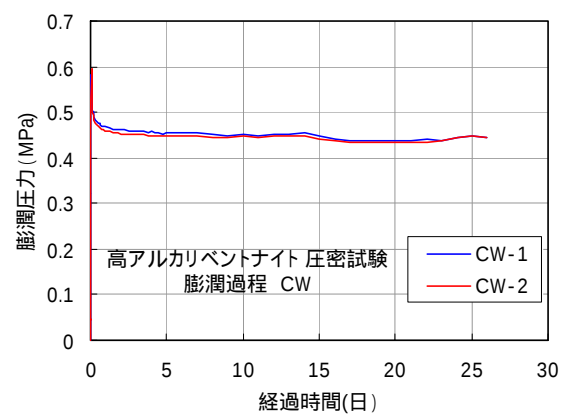


図 1.4-7 膨潤圧力の経時変化 (CW)

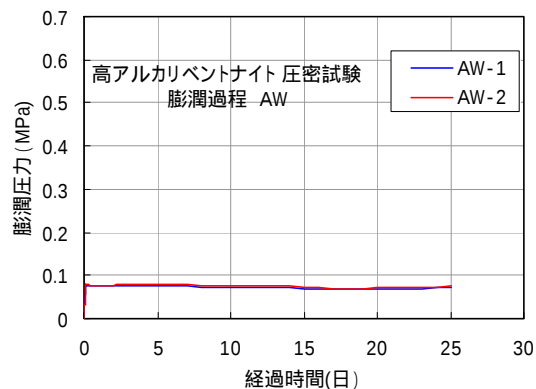


図 1.4-6 膨潤圧力の経時変化 (AW)

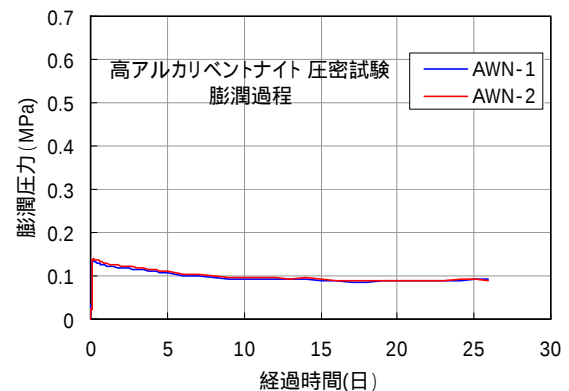


図 1.4-8 膨潤圧力の経時変化 (AWN)

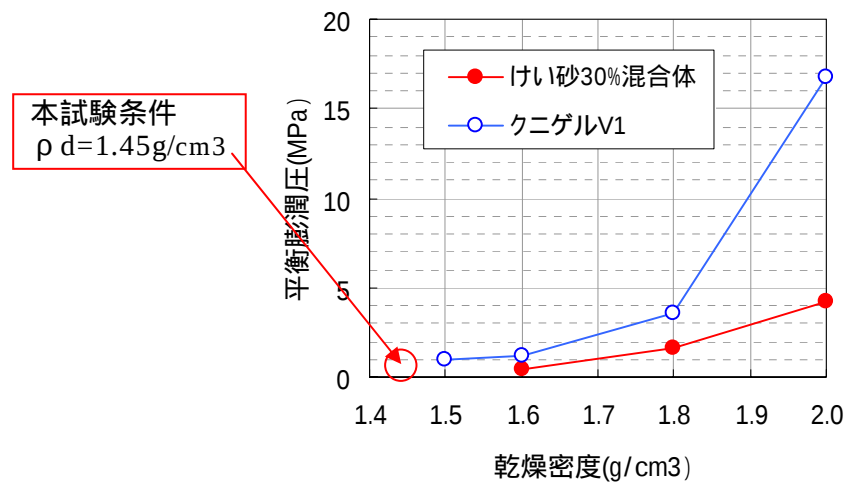


図 1.4-9 乾燥密度と平衡膨潤圧（既往結果）

(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 示す。載荷期間は、約 2 日間～7 日間であった。

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）

(4) e-log p 関係 (間隙比と圧密応力の関係)

図 1.4-10には、試験結果を e-log p 関係で示した。なお、間隙比は、ベントナイト (クニゲル V 1) 2.70g/cm^3 、ケイ砂土粒子密度 2.64g/cm^3 、30%ケイ砂混合体としては 2.68g/cm^3 として計算した値を示した。各試料 2 ステップ荷重周辺で圧密降伏応力 P_c を示し、圧密開始時の各膨潤圧より若干大きな値を示した。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¹⁾と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 P_c を示す同様の傾向が確認できる。なお、乾燥密度としては、初期乾燥密度 $1.45\text{g/cm}^3 \sim 1.70\text{g/cm}^3$ の範囲となる。なお、AW試料のStep6、およびStep7 荷重における試験結果は、Step1か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。

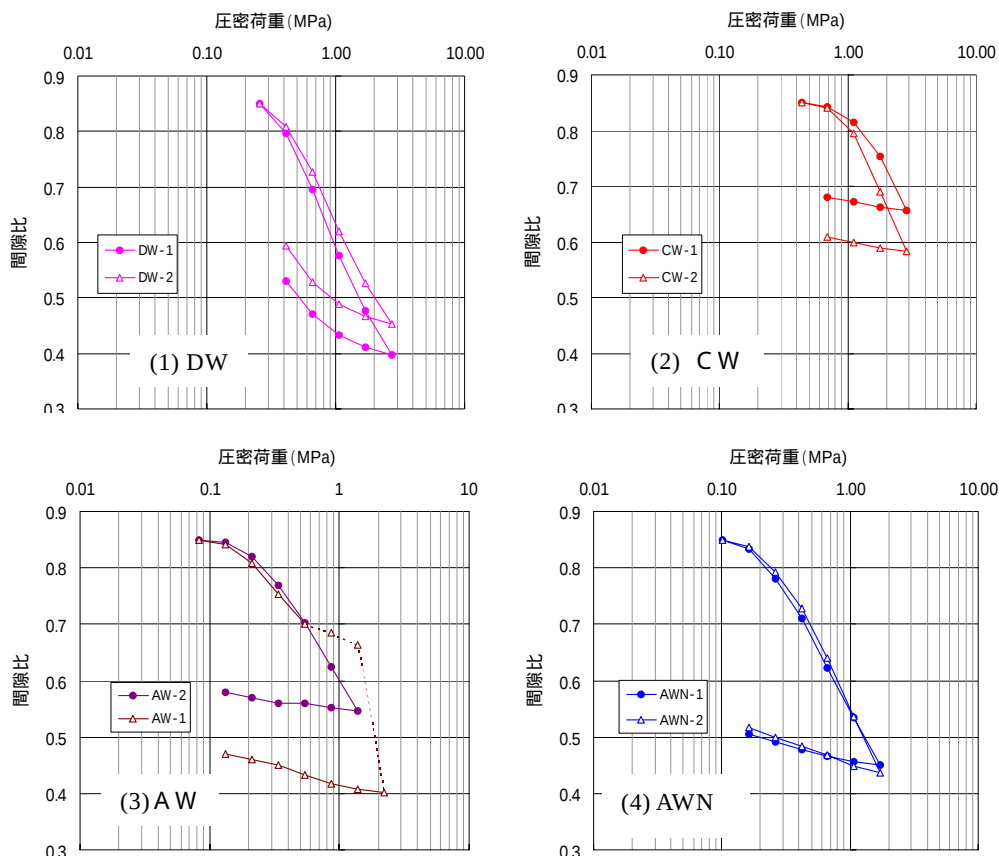


図 1.4-10 e-log p 関係

(5) 透水係数

圧密試験結果を沈下量 Δd と $\sqrt{t}$ の関係を図 1.4-11 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、 $\Delta d - \sqrt{t}$ 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 $\bar{H}$ 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。

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

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

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

γ_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。

図 1.4-12 ～ 図 1.4-15 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 102 ～ 103 程度大きい傾向が認められる。また透水係数は、DW < CW・AWN < AW の順の大きい。

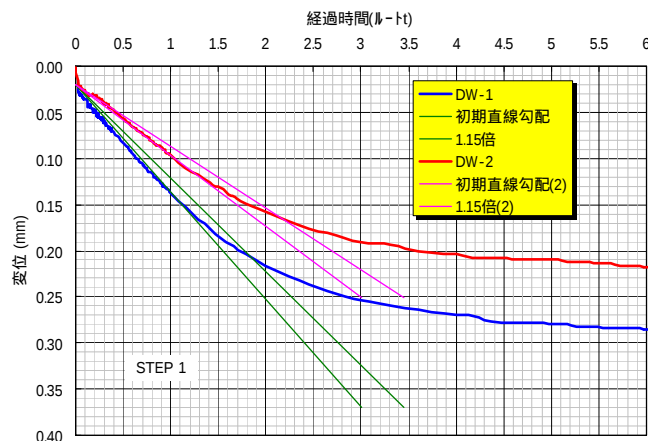


図 1.4-11 沈下量 Δd と $\sqrt{t}$ の関係 (DW)

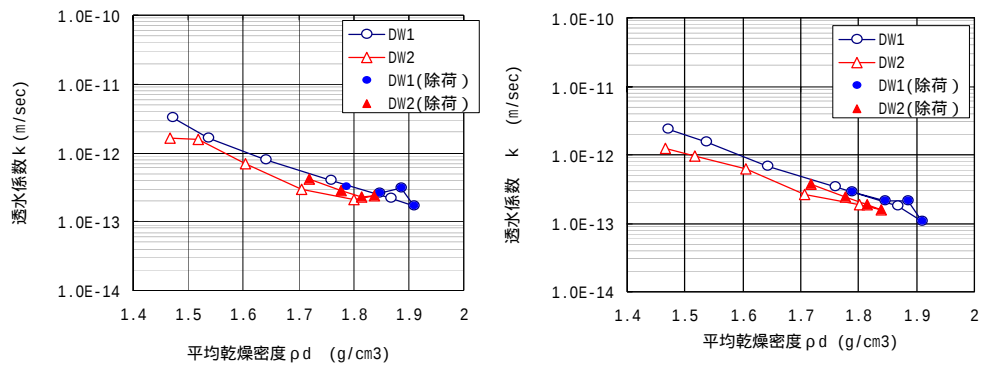


図 1.4-12 乾燥密度と透水係数の関係 (DW)

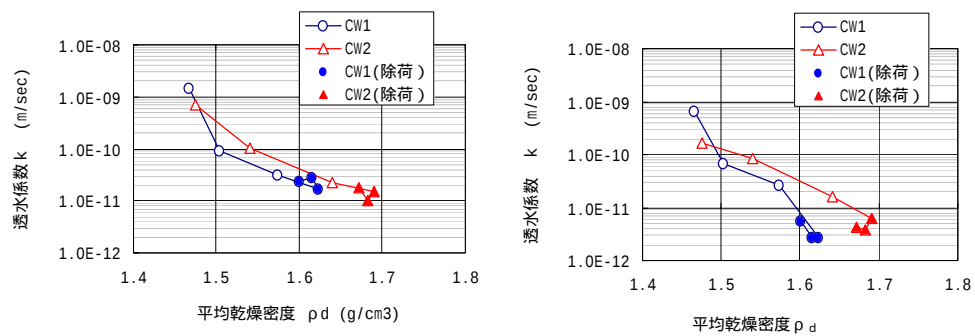


図 1.4-13 乾燥密度と透水係数の関係 (CW)

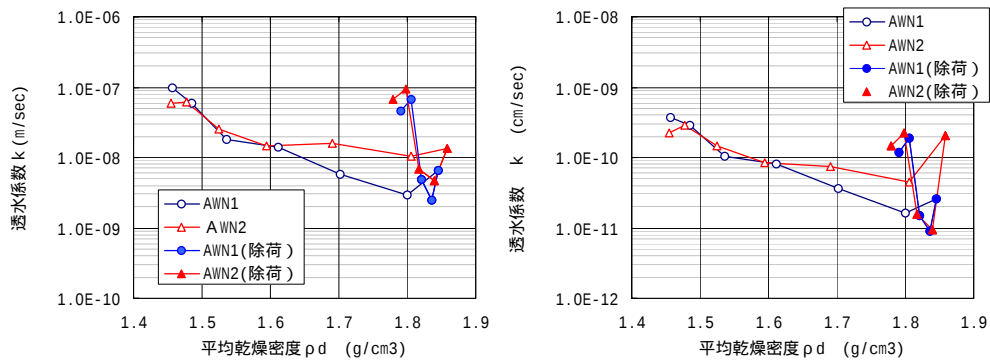


図 1.4-14 乾燥密度と透水係数の関係 (AW)

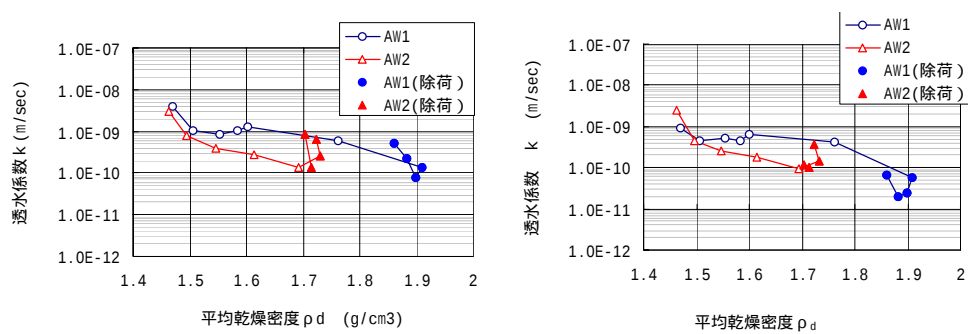


図 1.4-15 乾燥密度と透水係数の関係 (AWN)

表 1.4-4、および図 1.4-16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 $\rho_d=1.6\text{g/cm}^3$ 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^{2),3)}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 1.4-4 乾燥密度 $\rho_d=1.6\text{g/cm}^3$ 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 1.4-16 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 $< CW \cdot AWN < AW$ 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

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	クニミネ工業社製 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（飽和）	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 種類の通水液を使用した。試験ケースを表 2.2-1に示す。

表 2.2-1 通水試験の試験ケース

ケース番号	通水液	繰返し数	通水液の種類
	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→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
	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

通水試験後のベントナイト試料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	粉末法（不定方位） 管球：CuK α ，電圧：40kV	
熱分析	株式会社 DTA-TG 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 偏光型原子吸光 分光光度計 Z6000	定量下限値	Na：0.05 mg/L Mg：0.03 mg/L K：0.05 mg/L Al：0.10 mg/L Ca：0.03 mg/L Si：0.15 mg/L
化学分析 （イオンクロマトグラフ法）		定量下限値	NO ₃ ⁻ ：0.1 mg/L

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。

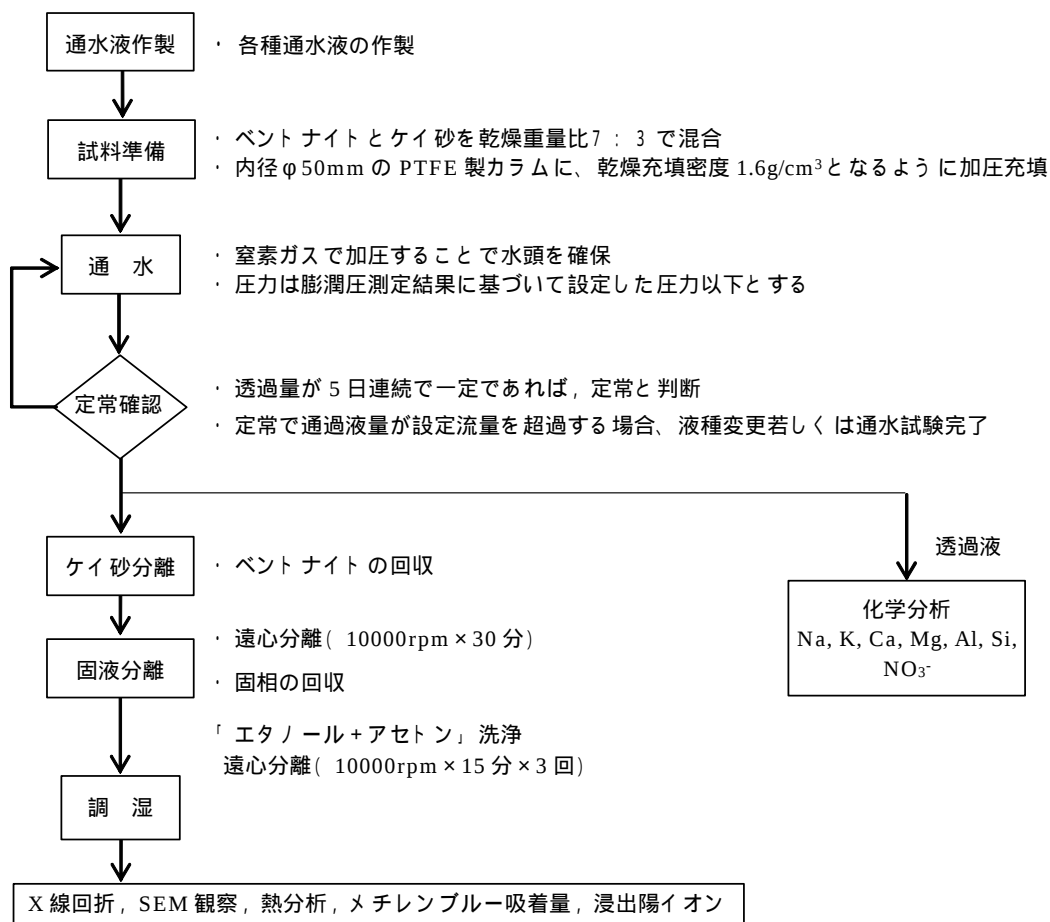


図 2.4-1 通水試験フロー

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。なお、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。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：窒素ガスによる脱気を行ったDW15 LにCa(OH)₂を添加し、攪拌機で十分に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、サイフォンを用いて上澄み液を静かに採取した。

AW：DWを 15 LにCa(OH)₂を添加し、攪拌機で十分に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、サイフォンを用いて上澄み液を静かに採取した。NaOHとKOHを等量混合した溶液を添加混合し、pH13.2に調整した。

N - H：窒素ガスにより十分に脱気したDWを 15 Lに硝酸ナトリウムを添加し、攪拌機で十分に攪拌して濃度が3mol/dm³の溶液を作製した。2時間の攪拌の後、1日間静置して、サイフォンを用いて上澄み液を静かに採取した。

N - L：窒素ガスにより十分に脱気した蒸留水 15 Lに硝酸ナトリウムを添加し、攪拌機で十分に攪拌して濃度が0.6mol/dm³の溶液を作製した。2時間の攪拌の後、1日間静置して、サイフォンを用いて上澄み液を静かに採取した。

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 $\phi 50\text{mm}$ の PTFE 製セルの中に混合試料を詰め，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 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 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。

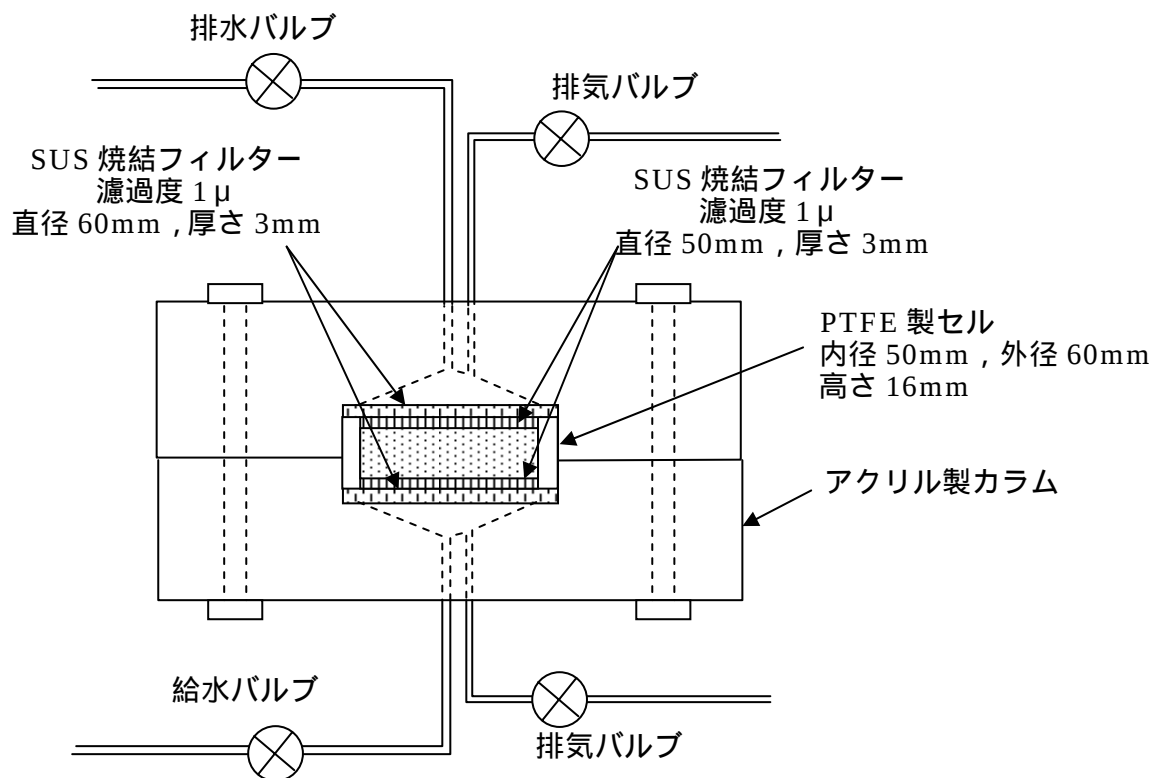


図 2.4-2 通水試験用カラム

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。

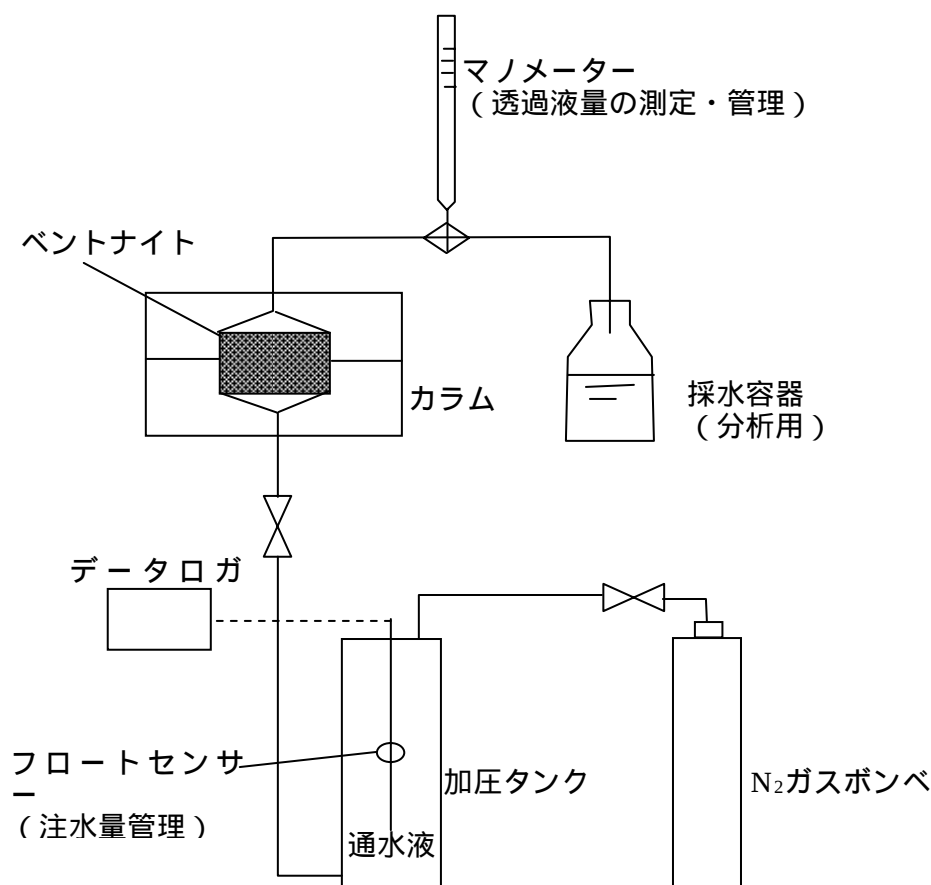


図 2.4-3 通水試験のシステム概要

(2) 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 2.4-2に示す。

表 2.4-2 通水試験完了までの通水量

ベントナイト			通水液		
陽イオン交換容量 (meq/100g)	通水試料中 ベントナイト 含有量(g)	必要交換 陽イオン量 (meq)	溶液の 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：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約 $7\text{E-}13\text{m/sec}$ でほぼ安定していた。透過液の pH は約 12 で安定していた。

AW：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 $9\text{E-}13 \text{ m/sec}$ 前後で安定していた。透過液の pH は，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。

DW→N - H：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 $4\text{E-}13\text{m/sec}$ で，通液を N - H に切替えると，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。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 に替わったことを示している。

DW→N - L：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 $4\text{E-}13\text{m/sec}$ で，通液を N - L に切替えると徐々に透水係数が増加した。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 に置き換わったことを示している。

N - H：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。透水係数はほぼ $4\text{E-}10\text{m/sec}$ 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 9 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：通水圧と透水係数の変化を図 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 $2\text{E-}11 \text{ m/sec}$ で安定していた。透過液の pH は，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。

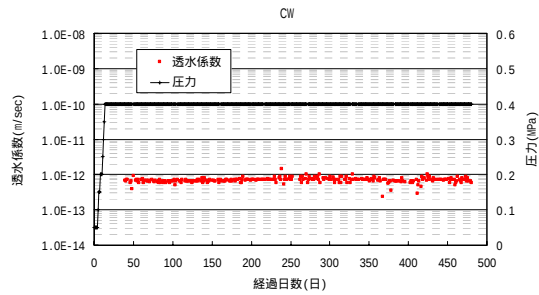


図 2.5-1 透水係数および圧力の変化
(通水液: CW)

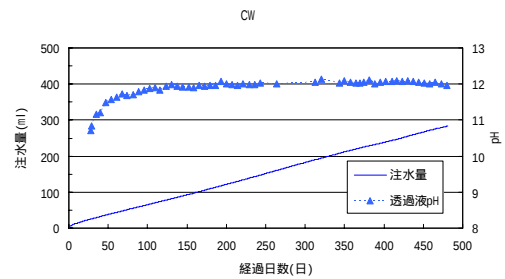


図 2.5-2 積算注水量と透過液 pH の変化
(通水液: CW)

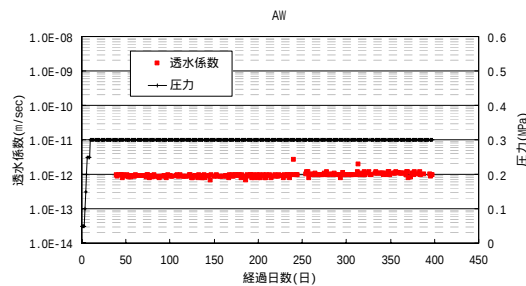


図 2.5-3 透水係数および圧力の変化
(通水液: AW)

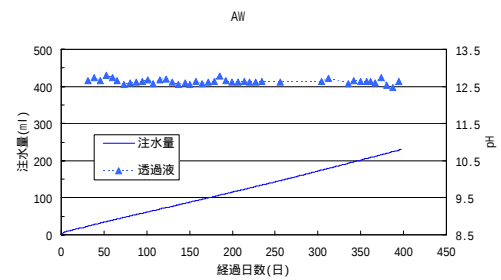


図 2.5-4 積算注水量と透過液 pH の変化
(通水液: AW)

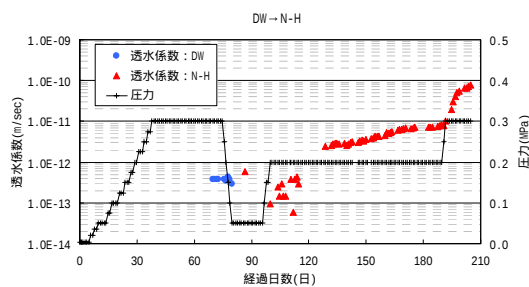


図 2.5-5 透水係数および圧力の変化
(通水液: DW → N - H)

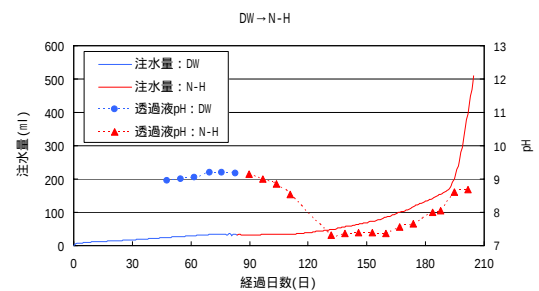


図 2.5-6 積算注水量と透過液 pH の変化
(通水液: DW → N - H)

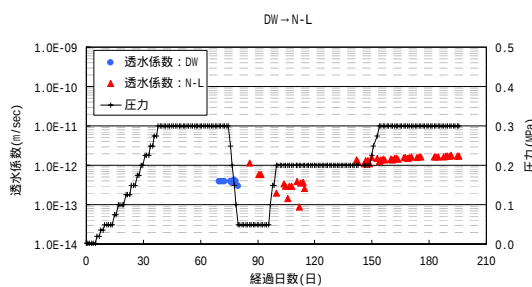


図 2.5-7 透水係数および圧力の変化
(通水液: DW → N - L)

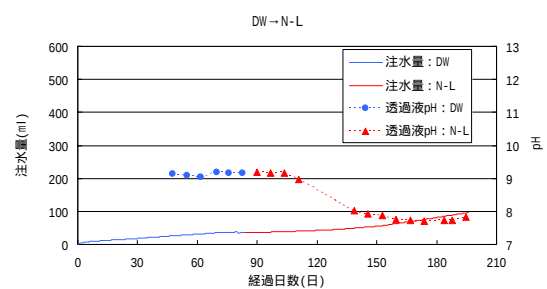


図 2.5-8 積算注水量と透過液 pH の変化
(通水液: DW → N - L)

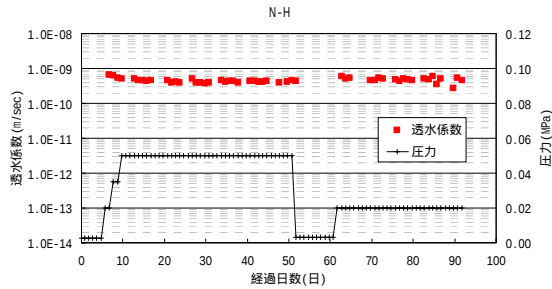


図 2.5-9 透水係数および圧力の変化
(通水液：N - H)

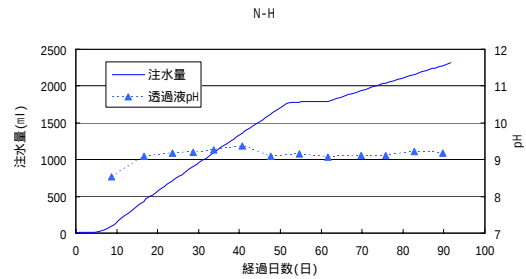


図 2.5-10 積算注水量と透過液 pH の変化
(通水液：N - H)

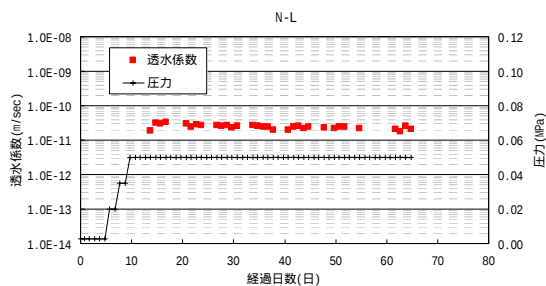


図 2.5-11 透水係数および圧力の変化
(通水液：N - L)

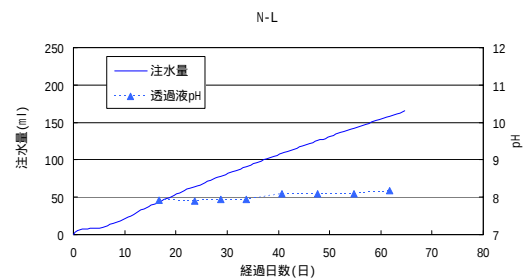


図 2.5-12 積算注水量と透過液 pH の変化
(通水液：N - L)

2.5.2 X 線回折

クニゲル V1 および通水試験後のベントナイトの X 線回折結果を表 2.5-1に示す。

(1) モンモリロナイトの溶解・変質

CW：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。モンモリロナイトの交換性陽イオンが Na 支配型から Ca 支配型に変化したことを反映している。なお、(001)面のピーク回折強度は通水前と同程度で、モンモリロナイトの溶解はほとんどないと考えられる。

AW：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。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と考えられる。随伴鉱物は、回折強度は通水前と比べて著しい変化はなかった。

DW→N - H および DW→N - L：モンモリロナイトの回折強度は、いずれも通水前クニゲル V1 よりも若干小さいが、ピーク面積が大きいことから、モンモリロナイトの溶解はなかったと考えられる。

N - H および N - L：モンモリロナイトの回折強度は、通水前クニゲル V1 のそれよりも高かった。モンモリロナイトの溶解や変質は生じていないと判断される。

(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、他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。

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						
		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	C CaCO ₃ 3.0
クニゲルV 1 (通水前)		+++ 2615 12.6 Å	++++ 11487	+	+	±	±	++
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 ↓ N - H	流入側 (5mm 厚)	+++ 3373 12.6 Å	++++ 11624	+	+	±	±	++
	流出側 (5mm 厚)	++ 2477 12.7 Å	++++ 11215	++	+	±	±	++
通水液 DW ↓ N - L	流入側 (5mm 厚)	++ 1908 12.5 Å	++++ 11608	+	±	±	±	++
	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

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 2.5-1 に、通水試験後の試料の SEM 観察結果を写真 2.5-2 ~ 写真 2.5-13 に示す。

CW：通水前の試料と比較すると、CW を通水した試料では、流入側及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。これより、CW 溶液の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。

AW：通水前の試料と比較すると、AW を通水した試料では、流入側及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可能性があることを示している。

DW→N - H：流出側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。この原因として、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触したため、粒子の分散・凝集状態が変化したことが考えられる。

DW→N - L：流入側及び流出側ともに、ベントナイト粒子の凝集化が認められた。

N - H：流入側及び流出側のいずれも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と接触した影響が粒子表面形態に表れたと考えられる。

N - L：N - H と同様に、流入側と流出側のいずれもベントナイト粒子の凝集した状態が見られ、電解質濃度の高い溶液と接触した影響が表れたものと考えられる。

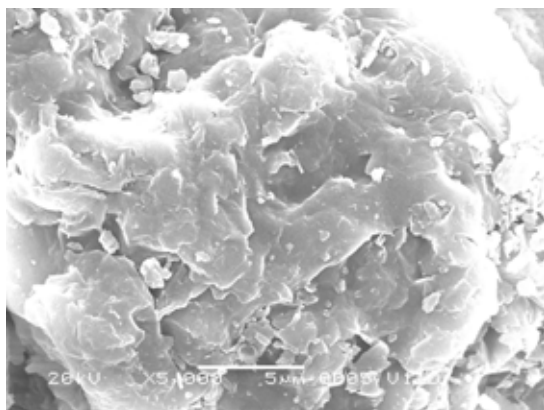


写真 2.5-1 クニゲル V1 (通水前)

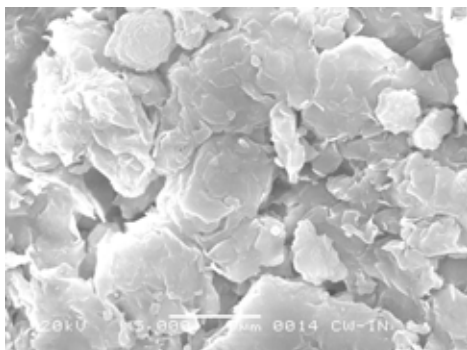


写真 2.5-2 通水液 CW (流入側 3mm 厚)



写真 2.5-3 通水液 CW (流出側 3mm 厚)

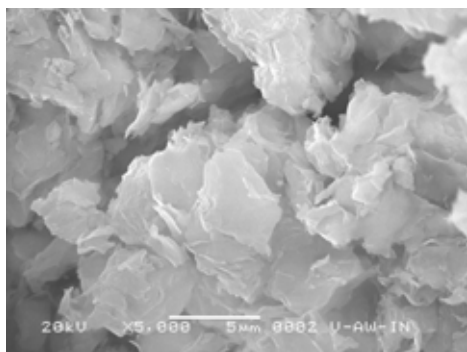


写真 2.5-4 通水液 AW (流入側 3mm 厚)

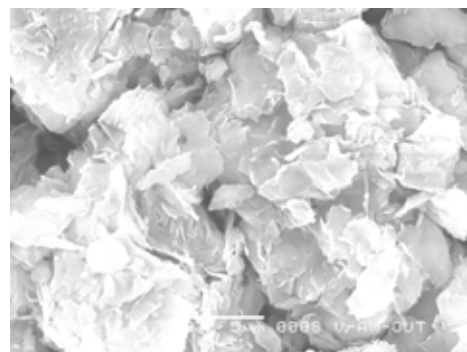


写真 2.5-5 通水液 AW (流出側 3mm 厚)

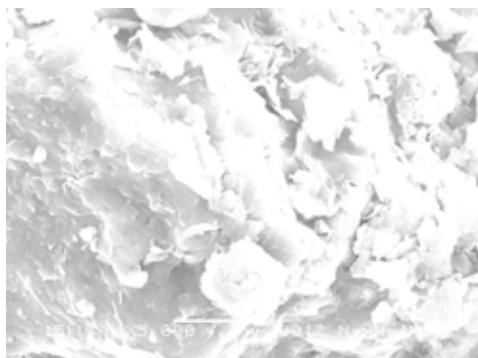


写真 2.5-6 通水液 DW→N—H
(流入側 5mm 厚)

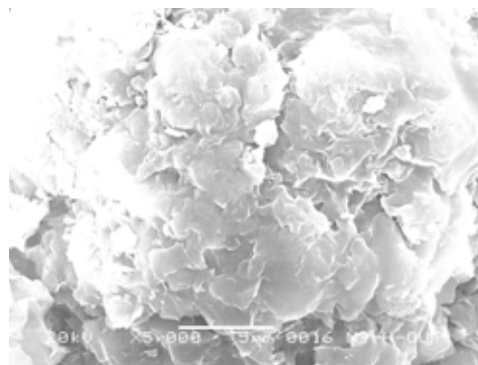


写真 2.5-7 通水液 DW→N—H
(流出側 5mm 厚)

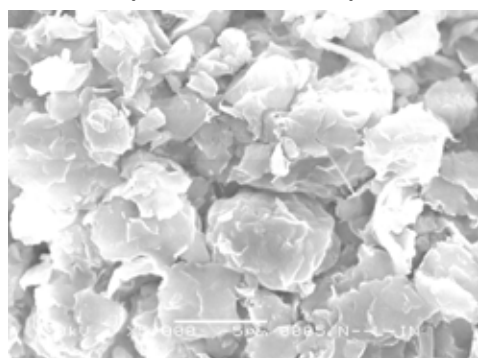


写真 2.5-8 通水液 DW→N—L
(流入側 5mm 厚)



写真 2.5-9 通水液 DW→N—L
(流出側 5mm 厚)



写真 2.5-10 通水液 N—H
(流入側 5mm 厚)



写真 2.5-11 通水液 N—H
(流出側 5mm 厚)

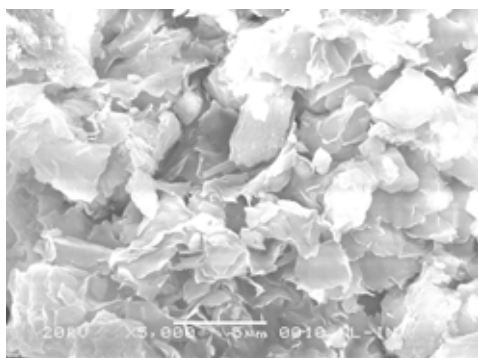


写真 2.5-12 通水液 N—L
(流入側 5mm 厚)



写真 2.5-13 通水液 N—L
(流出側 5mm 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 2.5-13～図 2.5-18に示す。

- ・クニゲル V1：100 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 2：1 層構造の崩壊によるピークが現われている。
- ・CW：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。これは，Na 支配型であったモンモリロナイトが CW 通水後に Ca 支配型に変化したことを示唆している。
- ・AW：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。これより，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と考えられる。
- ・DW→N - H，DW→N - L：クニゲル V1 と類似した吸熱ピークが現れている。ただし，900 付近での 2：1 層構造の崩壊によるピークはさほど現われていない。
- ・N - H：クニゲル V1 と類似した吸熱ピークが現れている。ただし，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：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。

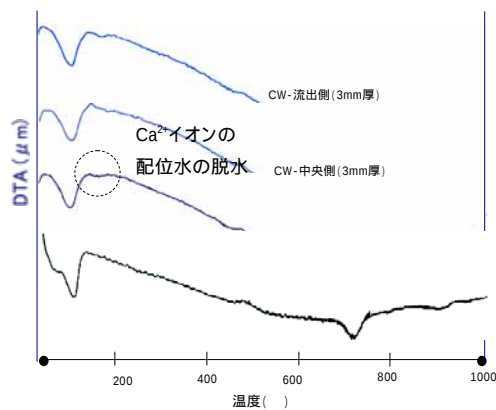


図 2.5-13 DTA 曲線：
CW 通水後，通水前クニゲル V1

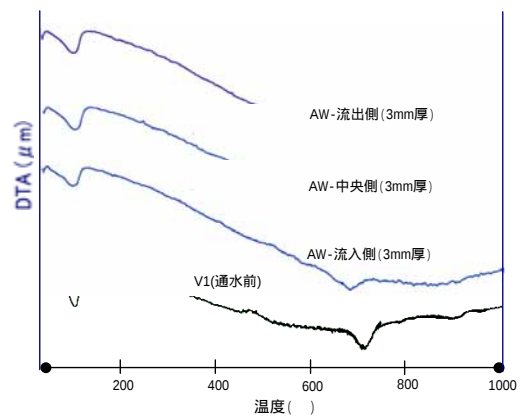


図 2.5-14 DTA 曲線：
AW 通水後，通水前クニゲル V1

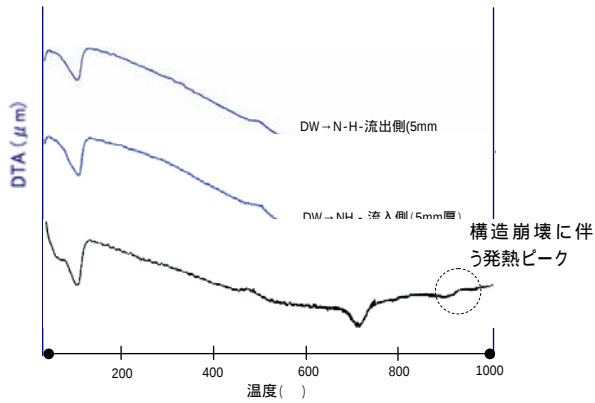


図 2.5-15 DTA 曲線：
DW→N-H 通水後，通水前クニゲル V1

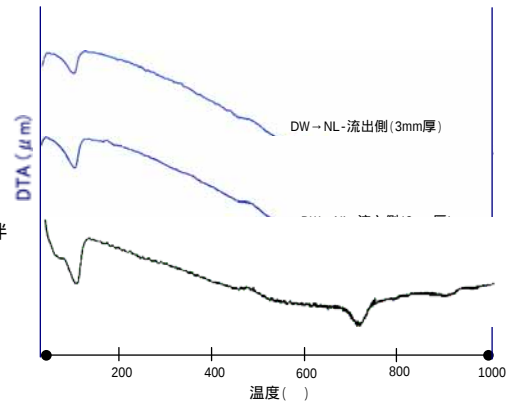


図 2.5-16 DTA 曲線：
DW→N-L 通水後，通水前クニゲル V1

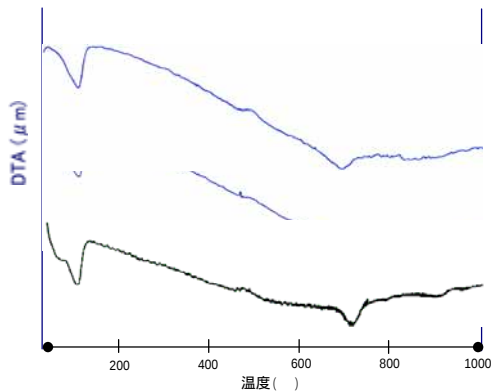


図 2.5-17 DTA 曲線：
N-H 通水後，通水前クニゲル V1

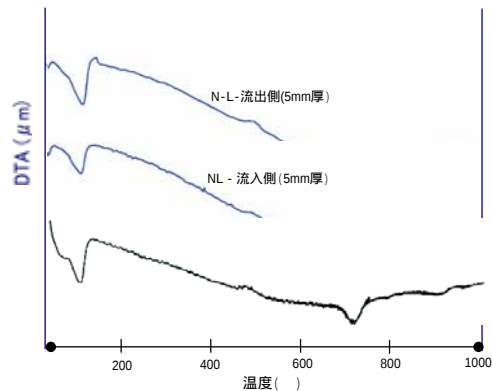


図 2.5-18 DTA 曲線：
N-L 通水後，通水前クニゲル V1

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の結果を表 2.5-2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。

- ・ CW：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ことを示している。
- ・ AW：MB 吸着量は通水前に比べわずかに減少していた。モンモリロナイトがアルカリ溶解して含有量が減少した可能性があることを示唆している。
- ・ DW→N - H，DW→N - L：MB 吸着量の変化はほとんどなかった。
- ・ 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は特に認められないため，実質的には溶解・変質はなかったものと判断される。
- ・ N - L：MB 吸着量はほとんど変化がなかった。

表 2.5-2 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
A W	流入側 3mm 厚	53	-	-	-	96
	中央 3mm 厚	53	-	-	-	96
	流出側 3mm 厚	53	-	-	-	96
DW → N - H	流入側 5mm 厚	-	-	-	56	100
	流出側 5mm 厚	-	-	-	58	104
DW → N - L	流入側 5mm 厚	-	-	-	56	100
	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

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。各溶液による抽出結果を表 2.5-3 および表 2.5-4 に示す。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を、その他のイオンは酢酸アンモニウム抽出法の結果を検討に用いる。

- ・ CW：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。これは、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 イオンに交換されたことを示していると考えられる。
- ・ AW：クニゲル V1 と比較して、Na イオンが 1/2 程度まで減少したのに対し、K イオンは約 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。モンモリロナイトの層間 Na イオンが通水液の K イオンと交換されたと考えられる。
- ・ DW → N - H および DW → N - L：通水前のクニゲル V1 と比較して、Na イオンおよび Ca^{2+} イオンが減少していた。その他の陽イオンはさほど変化していなかった。
- ・ N - H：通水前のクニゲル V1 に比べて 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。通水液の Na イオン濃度が極めて高いため、層間の Ca イオンが Na イオンに交換されたことが考えられる。
- ・ N - L：通水前のクニゲル V1 に比べて Na^+ イオンが多少増加していたが、その他の陽イオン濃度はほとんど変化していなかった。

表 2.5-3 酢酸アンモニウム抽出による浸出陽イオン測定結果

		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 → N - H	流入側 5mm 厚	67.9	0.8	68.4	1.98	139
	流出側 5mm 厚	67.9	0.6	71.9	2.06	142
DW → N - L	流入側 5mm 厚	60.5	1.3	76.8	3.05	142
	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 2.5-4 ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド抽出による浸出陽イオン測定結果

		浸出陽イオン (meq / 100g)				
		Na	K	Ca	Mg	計
通水前クニゲル V 1		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 → N - H	流入側 5mm 厚	59.4	0.2	9.0	0.33	79.1
	流出側 5mm 厚	58.9	0.3	9.5	0.37	80.1
DW → N - L	流入側 5mm 厚	52.6	0.5	10.8	1.11	77.5
	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

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 2.5-5に示す。透過液は、通水試験期間中に透過したすべての液を合わせた溶液である。

- ・ CW：Ca イオンが著しく減少したのに対し、定量下限値以下であった Na イオンが著しく増加した。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、モンモリロナイトの層間 Na イオンが透過液中の Ca イオンに交換されたと推定される。
- ・ AW：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、モンモリロナイトの層間 Na イオンが通水液の K イオンと Ca イオンに交換されたと推定される。通水液中に検出されなかった Al と Si が透過液に含まれていたことから、ベントナイト構成鉱物の一部がアルカリ溶解したことが示唆される。
- ・ DW→N - H，DW→N - L：通水液と透過液では、透過液中のNaイオンは減少し、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イオンがNaイオンに交換され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、ベントナイト間隙に満たされていたDWによってNaNO₃水溶液が希釈されたためと推察される。
- ・ N - HおよびN - L：通水液と透過液でそれほど大きな変化はなかったが、透過液中の K，CaおよびMgイオンがわずかに増加していた。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イオンに交換されたものと考えられる。

表 2.5-5 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		
CW (通水液)		ND	ND	880	ND	ND	ND	13.05	-
		ND	ND	22	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	13.20	-
		49	43	4.7	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	5.90	-
		3,001	0.050	0.002	ND	ND	0.02		
DW→ N - H (透過 液)	通水圧 0.2MPa	45,700	104	321	34.0	0.07	2.0	7.83	134
		1,987	2.7	8.0	1.4	0.003	0.07		
	通水圧 0.3MPa	59,200	3.2	111	0.7	0.15	0.54	8.21	350
		2,574	0.08	2.8	0.03	0.01	0.02		
DW→N - L (通水液)		15,200	6.64	0.06	ND	ND	0.45	6.02	-
		661	0.17	0.01	ND	ND	0.02		
DW→N - L (透過液)		8,500	55.0	210	17.3	ND	3.61	8.19	63
		370	1.41	5.24	0.72	ND	0.13		
N - H (通水液)		69,000	1.94	0.10	ND	ND	0.62	5.90	-
		3,001	0.050	0.002	ND	ND	0.02		
N - H (透過液)		66,500	11.3	38.2	2.4	ND	1.35	8.44	2,283
		2,891	0.3	0.95	0.1	ND	0.05		
N - L (通水液)		15,200	6.64	0.06	ND	ND	0.45	6.02	-
		661	0.17	0.01	ND	ND	0.02		
N - L (透過液)		16,200	52	341	20	0.8	4.7	7.91	135
		704	1.3	8.5	0.8	0.03	0.17		

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)

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 2.5-6～表 2.5-7にまとめる。

表 2.5-6 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	・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。	・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。	・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れた。後者は、層間のCa ²⁺ などの2価陽イオンの周りの配位水の脱水を示し、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	・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。	・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。	・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	・モンモリロナイトの溶解などは特に認められなかった。	・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。	・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	・同上	・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。	・同上
N-H	・モンモリロナイトの溶解などは特に認められなかった。	・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。	・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	・同上	・同上	・同上

表 2.5-7 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 イオンと交換されることが推察される。	・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 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 イオンに置換されることが考えられる。	・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 3) 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	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) 乾燥密度 $\rho_d = 1.6 \text{ g/cm}^3$ における透水係数 (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	
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 *増加途中で終了
	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³⁾）

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	
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 ~ 2.0E-12			1.0 ~ 3.0E-11	AWN → DW → AWN
	11				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				
	20	1.0 ~ 2.0E-12			2.0 ~ 3.0E-11	DW → AWN
	21	1.0 ~ 2.0E-12			2.0 ~ 3.0E-11	DW → AWN
	22	2.0 ~ 3.0E-11			4.0 ~ 6.0E-11	AWN → DW
	23				5.0 ~ 7.0E-11 → 閉塞	
	24				2.0 ~ 4.0E-10 → 閉塞	

(1) 圧密試験と通水試験で得られた透水係数の比較

本試験に用いたベントナイト試料と、給水もしくは通水した溶液の関係を表 2.6-4に示す。圧密試験と通水試験との間で、ベントナイトと溶液の種類の組合せが一致しているのは、【無処理ベントナイト + DW】と【AWN 置換処理ベントナイト + AWN】である。

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に示すように、無処理ベントナイトに DW を給・通水したケースおよび AWN を給・通水したケースについては、圧密試験およ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確認できた。

CW 置換処理ベントナイトでは，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。一方，AW および AWN 置換処理ベントナイトでは，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 Ca 支配型で分散性が低く，給水・通水液種が透水性に及ぼす影響が小さいと考えられる。一方，AW 置換処理ベントナイトは Na + K 支配型，AWN 置換処理ベントナイトは 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た結果，DW 通水の通水試験に比べて透水係数が大きくなったと推察される。

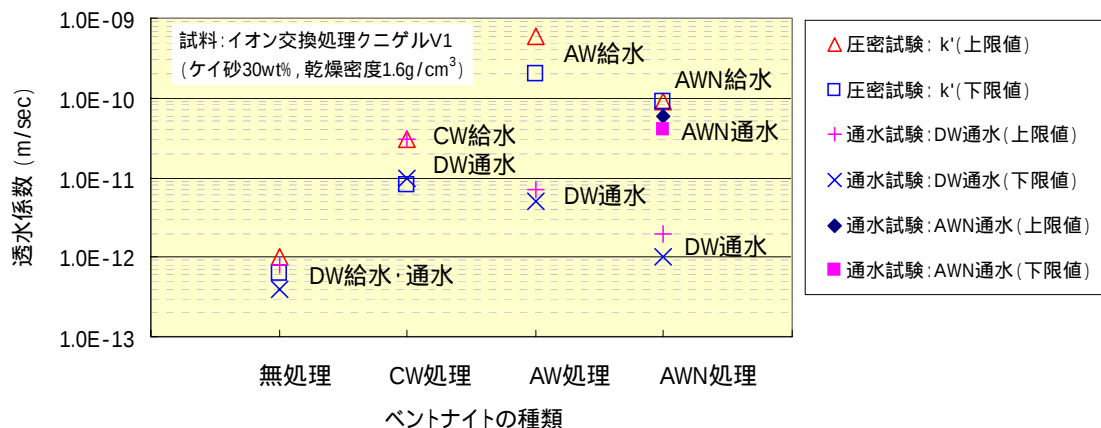


図 2.6-1 圧密試験および通水試験で得られた透水係数の比較

(2) 通水液の変化が透水性に及ぼす影響

試験開始時から N - H を通水したときの透水係数は $4\text{E-}10\text{m/sec}$ であった。一方，DW → N - H の場合は，DW 通水時の透水係数が $4\text{E-}13\text{m/sec}$ で，通水液を N - H に切替えた後，通水圧 0.2MPa で透水係数は $8\text{E-}12\text{ m/sec}$ まで増加し，さらに，通水圧 0.3MPa で透水係数が $8\text{E-}11\text{ m/sec}$ に増加した。透水係数は次第に増加したが，最初から N - H を通水したときの透水係数に達しなかった。

試験開始時から N - L を通水したときの透水係数は $2\text{E-}11\text{m/sec}$ であった。一方，DW → N - L の場合，DW 通水時の透水係数が $4\text{E-}13\text{m/sec}$ で，通水液を N - L に切替えた後， $2\text{E-}12\text{m/sec}$ まで増加したものの，N - L に比べて 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場合の透水係数は，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，ベントナイトがある程度分散性を維持したためと推察される。

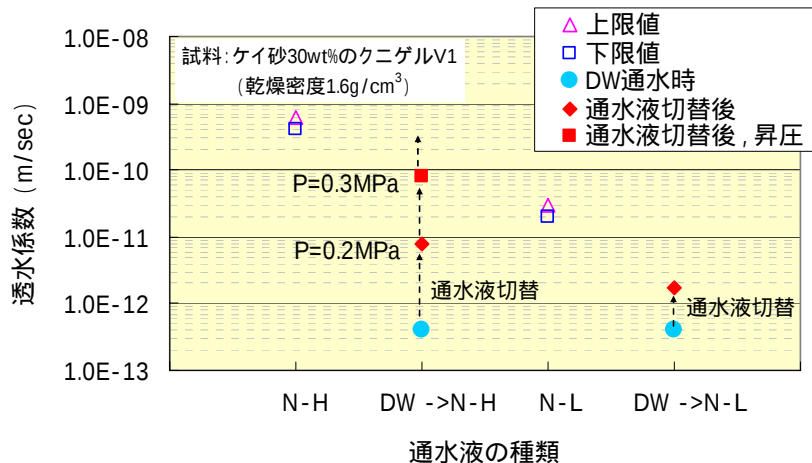


図 2.6-2 透水係数測定結果 (硝酸ナトリウム溶液)

(3) 溶液の電解質濃度が透水性に及ぼす影響

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⁴⁾。ここに, イオン強度は $I = 0.5 \sum C_i \cdot X_i^2$ で定義され, C_i は溶液のモル濃度, X_i は電解質イオンの価数である。

既往の研究³⁾および本研究で得られた結果について, イオン強度と透水係数との関係を図 2.6-3に示す。参考として, 菊池ら⁵⁾の行った人工海水を用いた試験結果も加えた。図より, イオン強度と透水係数の相関性が認められる。

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, 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⁶⁾, 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⁴⁾。さらに, 人工海水の浸潤によってモンモリロナイトの一次構造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, ベントナイトの止水性が低下すると考えられている⁵⁾。

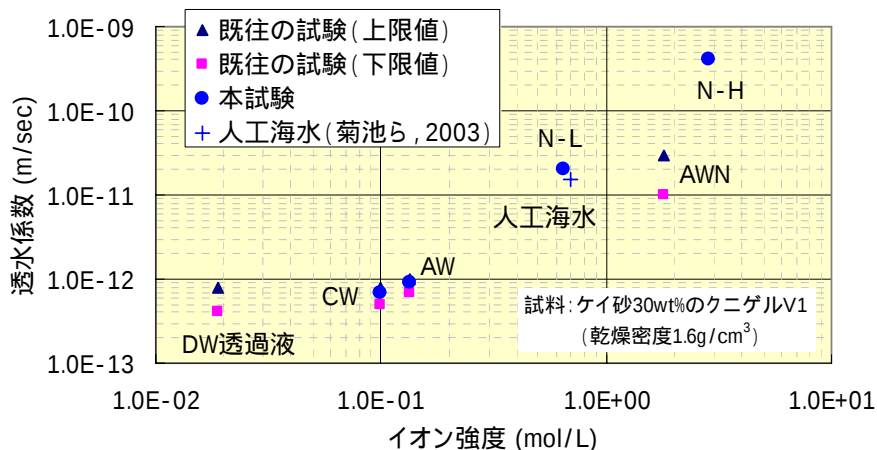


図 2.6-3 イオン強度と透水係数の関係

モンモリロナイトの表面は負に帯電し、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、電気二重層は圧縮されて薄くなり、粒子は分散性を失い、凝集性を増す。ここで、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）、この指標と透水係数の関係について調べる。全陽イオンのイオン電荷濃度は $\sum C_i \cdot z_i$ [eq/L] で表される。ここに、 C_i はイオン i の濃度 [mol/L]、 z_i はイオンの価数である。陽イオン電荷密度と透水係数の関係を図 2.6-4 に示す。図より、陽イオンの電荷濃度と透水係数との間に高い相関性が認められる。

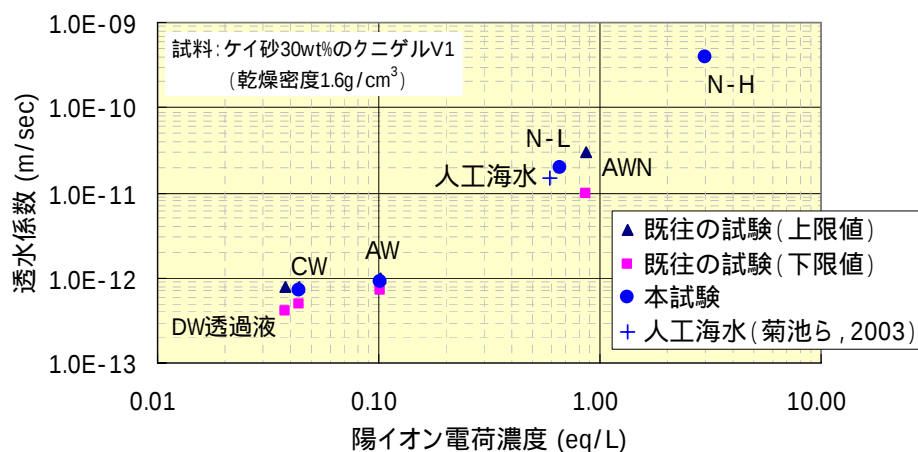


図 2.6-4 通水液の陽イオン電荷密度と透水係数の関係

以上より、クニゲルV1 とケイ砂の混合試料（乾燥密度 1.6kg/cm^3 ）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また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かった。

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利特性を定量的に評価することを目的とし、高アルカリ溶液および硝酸塩水溶液をベントナイトとケイ砂の混合試料に通水したときのベントナイトの変質状態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。これら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通水によるベントナイトの物理化学性の変化

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ていた。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。

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。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。

DW を通水した後、N - H, N - L を通水した場合：モンモリロナイトの交換性陽イオンの Ca イオンが Na イオンに置き換わったことが示唆された。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。

N - H, N - L を通水した場合：モンモリロナイトの交換性陽イオンの Ca イオンが Na イオンに置き換わったことが示唆された。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。

以上より、本試験条件下では、通水液の種類によっては、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場合があるが、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) 高アルカリ溶液及び硝酸塩水溶液がベントナイトの水利特性に及ぼす影響

圧密試験及び通水試験で得られた透水係数の比較

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、圧密試験およ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塩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類似しており、DW の透水係数とオーダー的に類似していた。一方、硝酸ナトリウム溶液を通水したときの透水係数は、CW, AW に比べて 2~3 オーダー大きかった。これより、通水液の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, N - L をそれぞれ通水すると透水係数は次第に増加した。最初から NaNO₃ 水溶液を通水した場合の透水係数と比較

すると、N - L に関しては 1 オーダーほど低かった。これより、ベントナイトがDWで飽和、膨潤した後に電解質濃度の高い溶液を通水すると、膨潤前に電解質濃度の高い溶液を通水する場合に比べて透水性が低くなる可能性がある。

通水液の電解質濃度が透水性に及ぼす影響

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と透水係数との間に高い相関性が認められた。

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（吉田、油井、2003）⁷⁾による。生成する二次鉱物は実験により観察された Tobermorite11 とする。

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)⁸⁾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}

(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 NaNO_3 が $3 \text{ mol} / \text{dm}^3$ となるように添加した溶液(AWN)について行う。液相化学種の平衡および平衡定数は(吉田、油井、2003) ⁷⁾による。

(3) 解析モデル

解析は単一セル中に 1ℓ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。

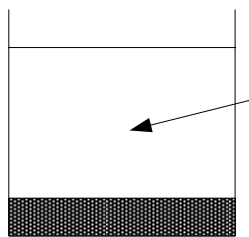


図 3.1-1 解析モデルの概念図

(4) 解析ケース

解析ケースは表 3.1-2 に示す通りとする。

表 3.1-2 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 4、5、6 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。

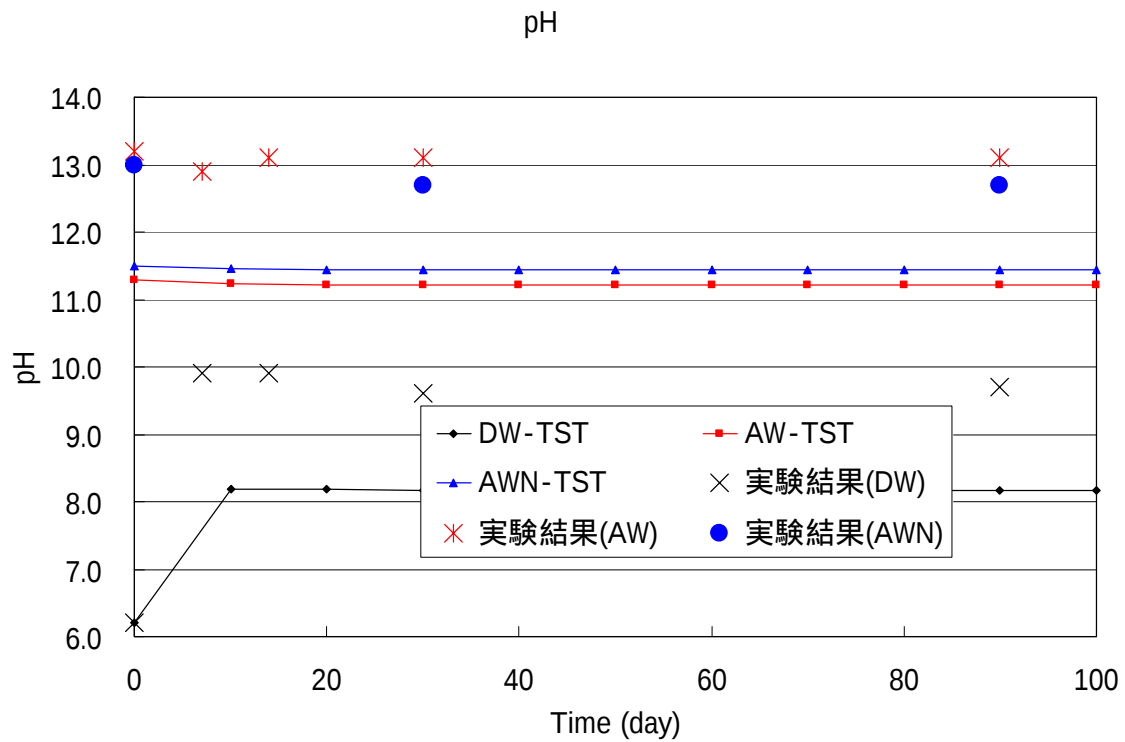


図 3.1-2 ケース 4、5、6 の液相中の pH の変化

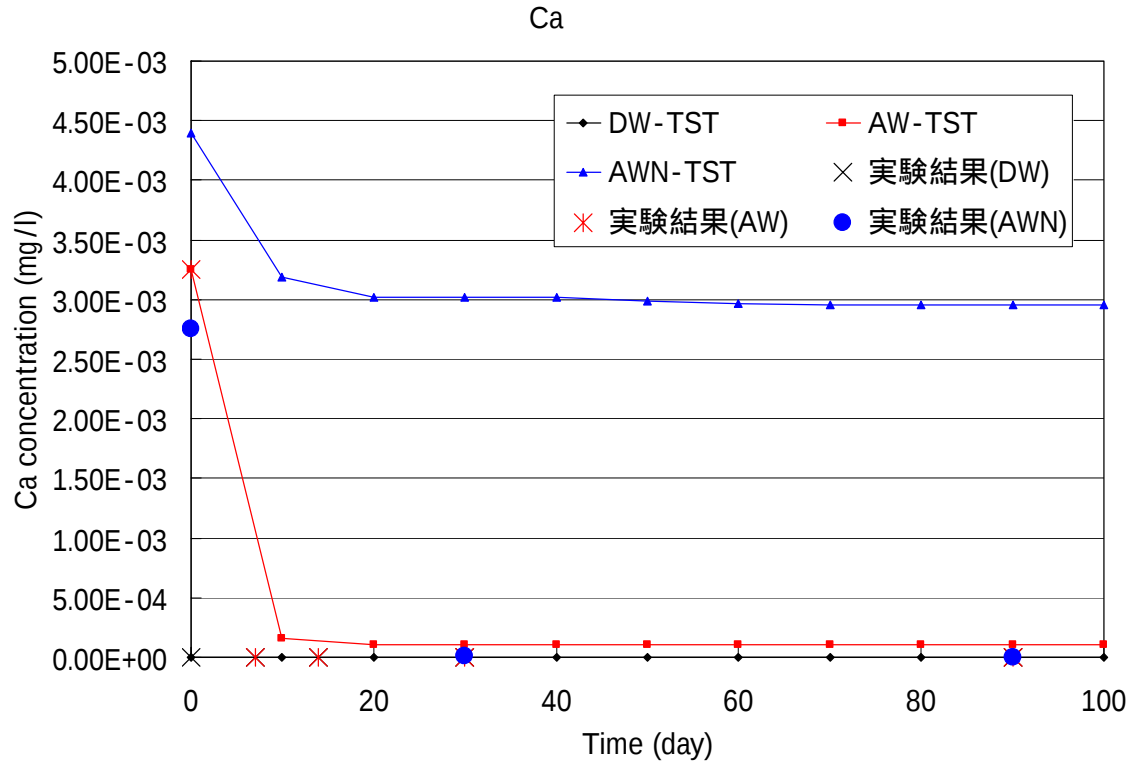


図 3.1-3 ケース 4、5、6 の液相中の Ca 濃度変化

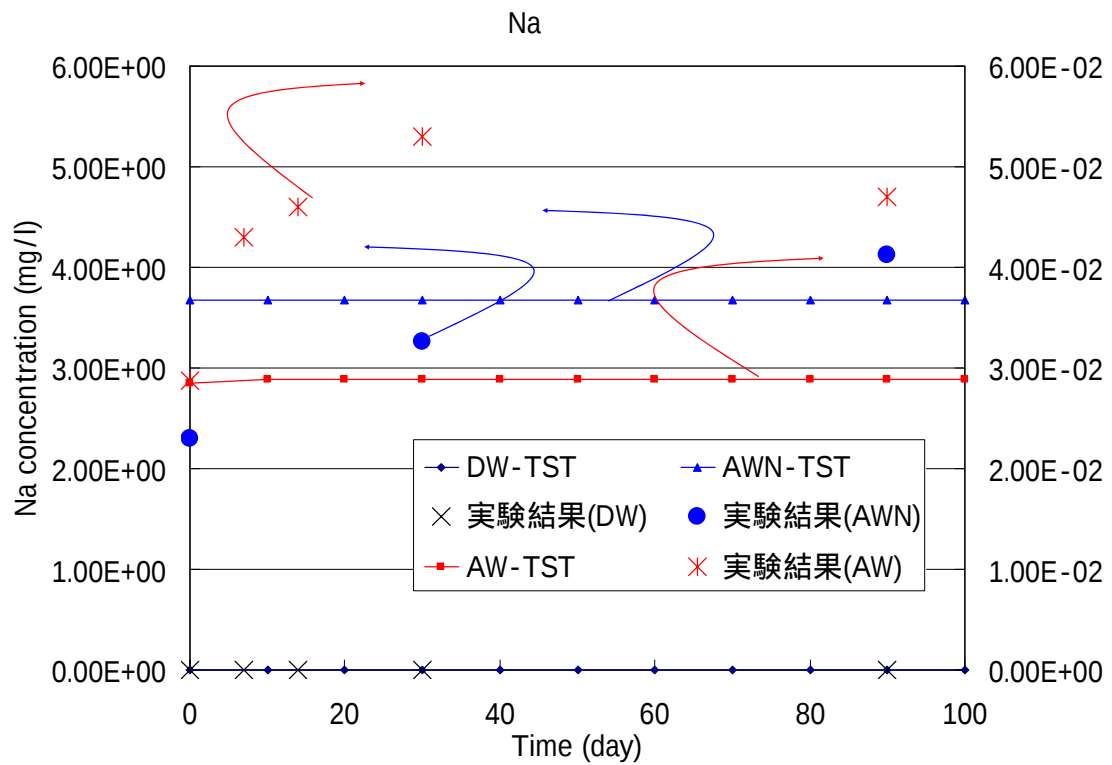


図 3.1-4 ケース 4、5、6 の液相中の Na 濃度変化

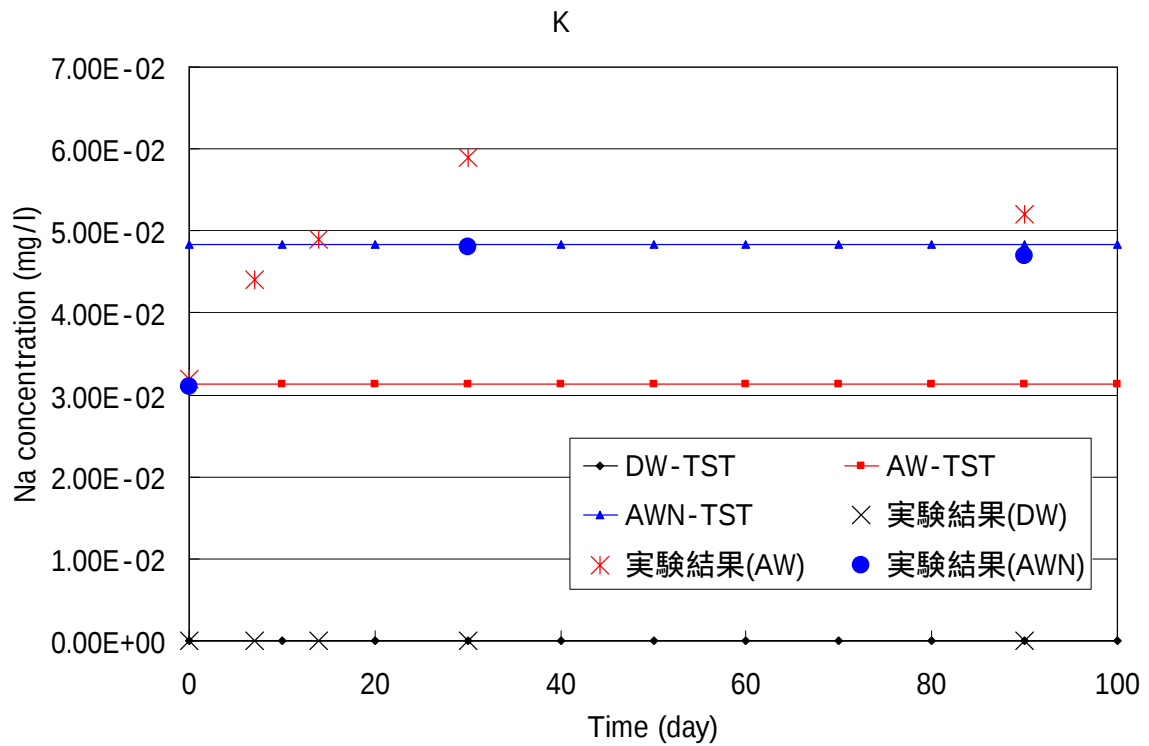


図 3.1-5 ケース 4、5、6 の液相中の K 濃度変化

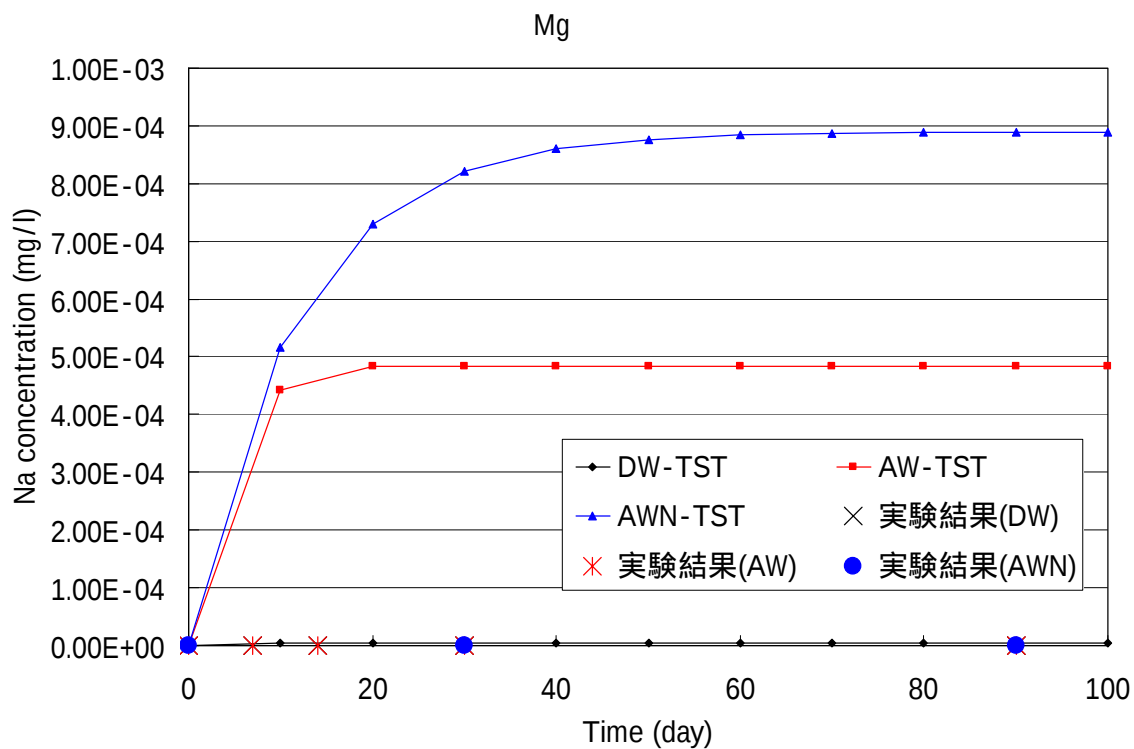


図 3.1-6 ケース 4、5、6 の液相中の Mg 濃度変化

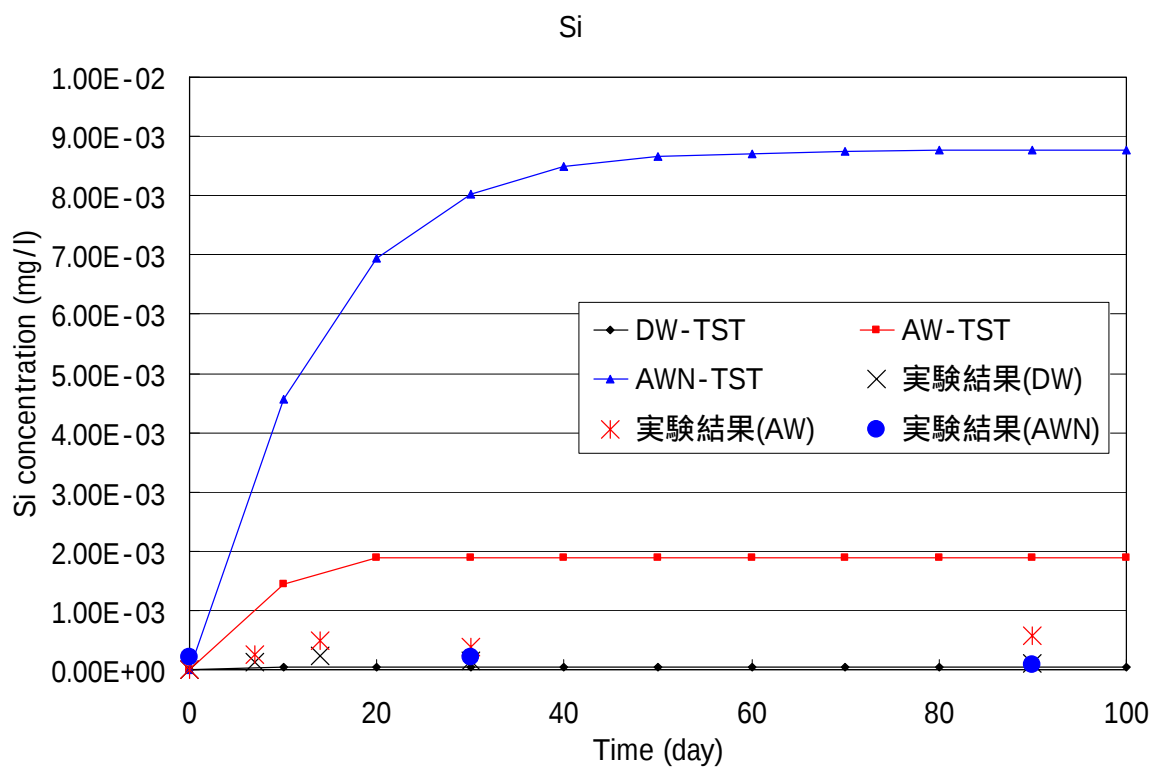


図 3.1-7 ケース 4、5、6 の液相中の Si 濃度変化

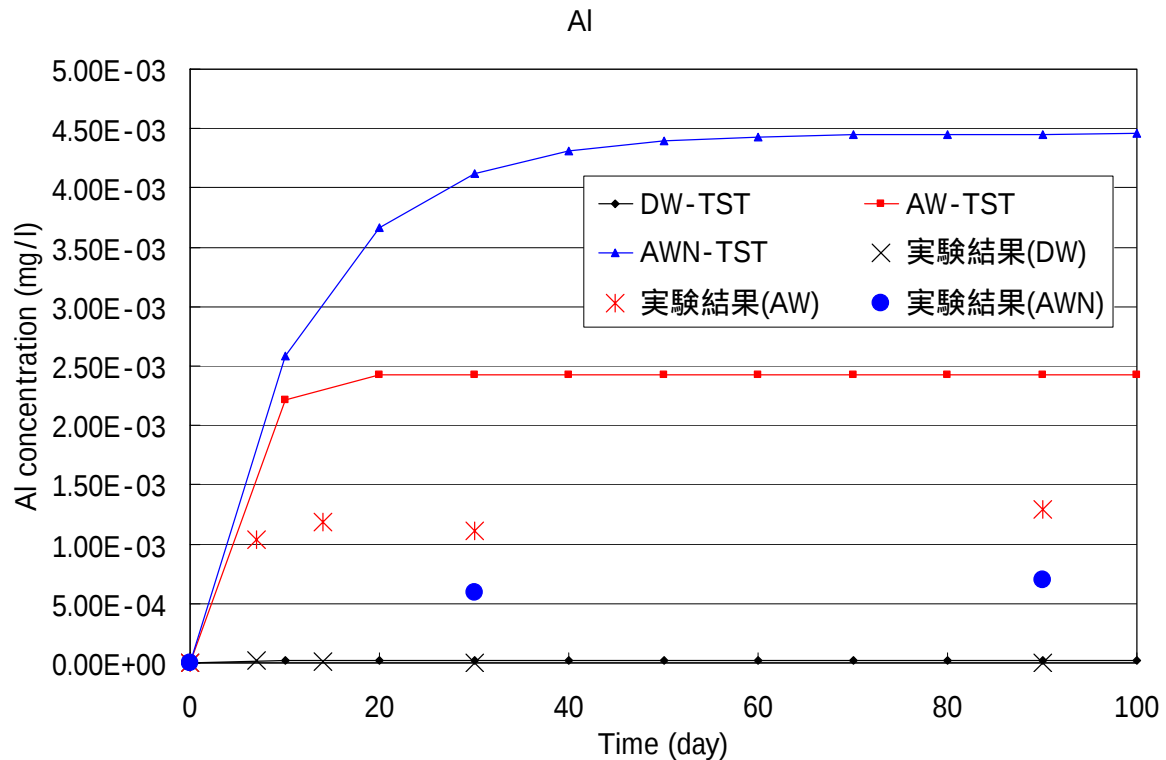


図 3.1-8 ケース 4、5、6 の液相中の Al 濃度変化

(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。

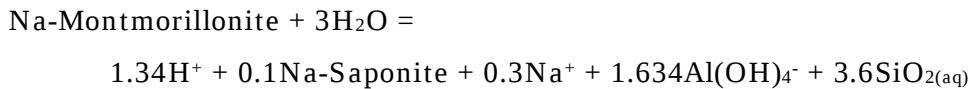


図 3.1-7 に示した Si 濃度は溶解 - 沈殿反応の妥当性を見るうえで最も重要な指標である。モンモリロナイトの溶解速度は DW と AW では妥当であるが、AWN では一致しない。これは AWN の解析に使用した平衡定数が高いためであると考えられる。しかし、Si 濃度の変化の様子は解析によりよく再現されている。

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

pH は解析結果と実験結果はよく一致している。

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。

Na 濃度、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。

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。

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。

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 3.1-3 に凝灰岩の鉱物及び初期濃度を示す。鉱物の平衡定数は（吉田、油井、2003）⁷⁾による。また、二次鉱物については最尤のものとして表 3.1-4 に示したもののについて考慮する。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。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 3.1-3 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 3.1-4 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）⁷⁾

(1) 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 NaNO_3 が 3 mol / dm^3 となるように添加した溶液(AWN)について行う。液相化学種の平衡定数は(吉田、油井、2003)⁷⁾による。

(2) 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。

(3) 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 3.1-9 に示す。

液相中の Na 濃度の経時変化を図 3.1-10 に示す。

液相中の K 濃度の経時変化を図 3.1-11 に示す。

液相中の Ca 濃度の経時変化を図 3.1-12 に示す。

液相中の Si 濃度の経時変化を図 3.1-13 に示す。

液相中の Al 濃度の経時変化を図 3.1-14 に示す。

鉱物濃度の時間変化を図 3.1-15 に示す。

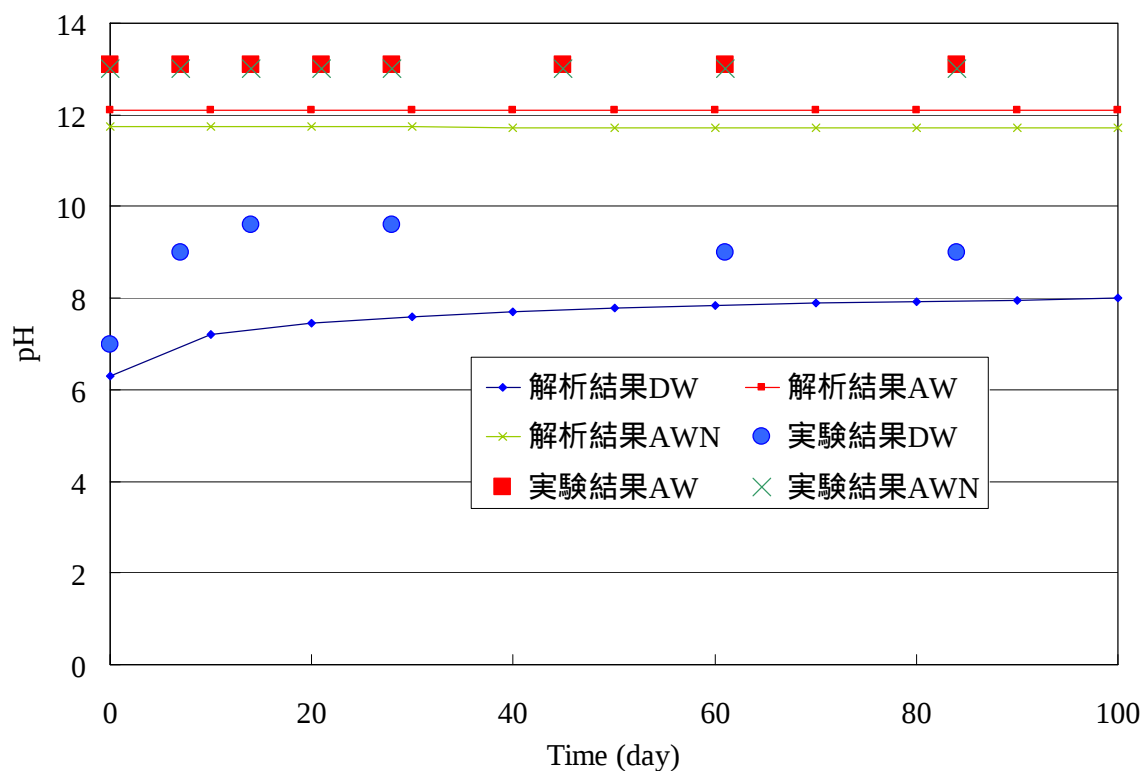


図 3.1-9 液相の pH の経時変化

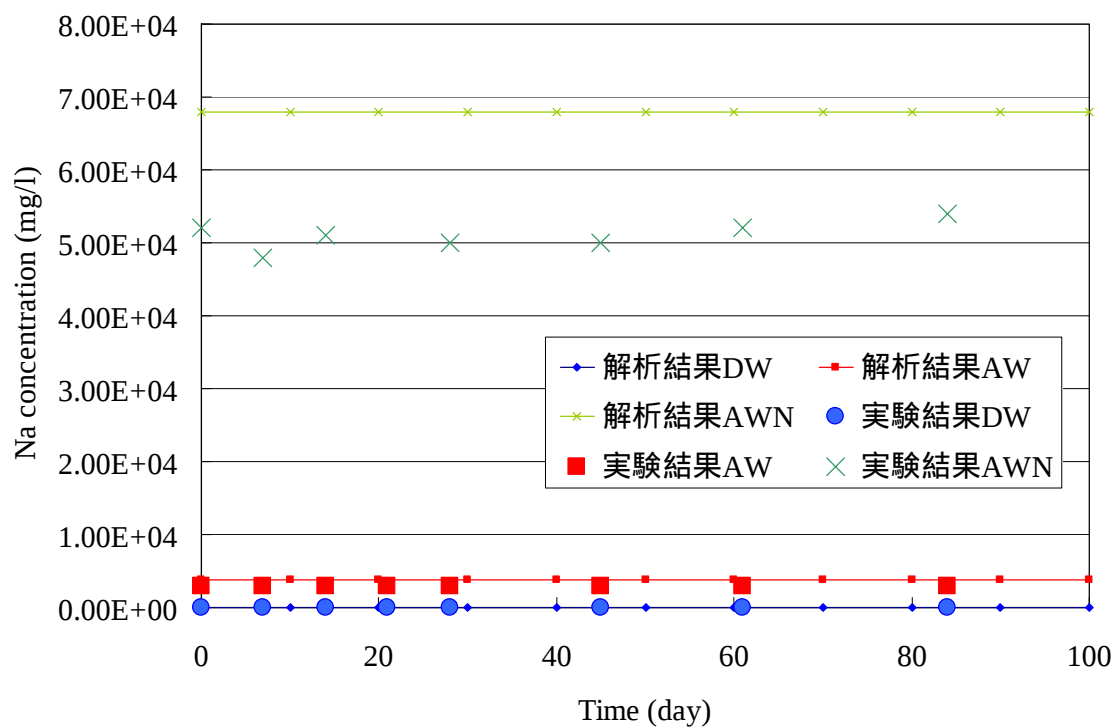


図 3.1-10 液相中の Na 濃度の経時変化

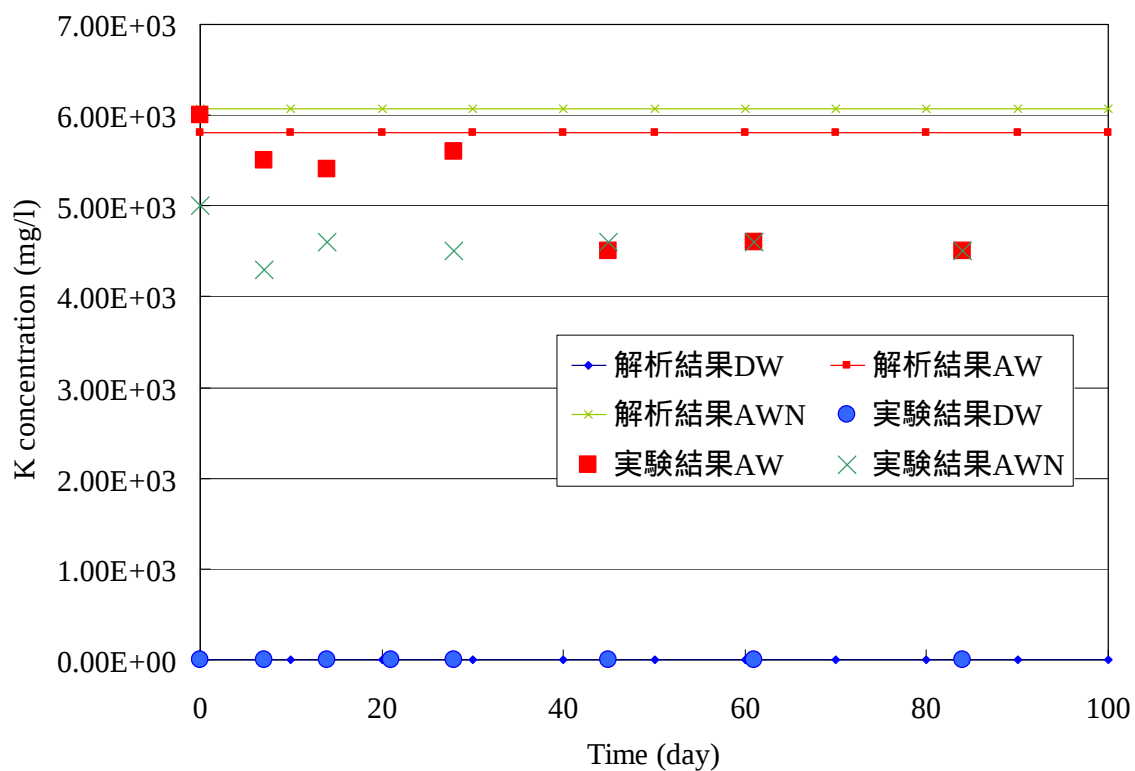


図 3.1-11 液相中の K 濃度の経時変化

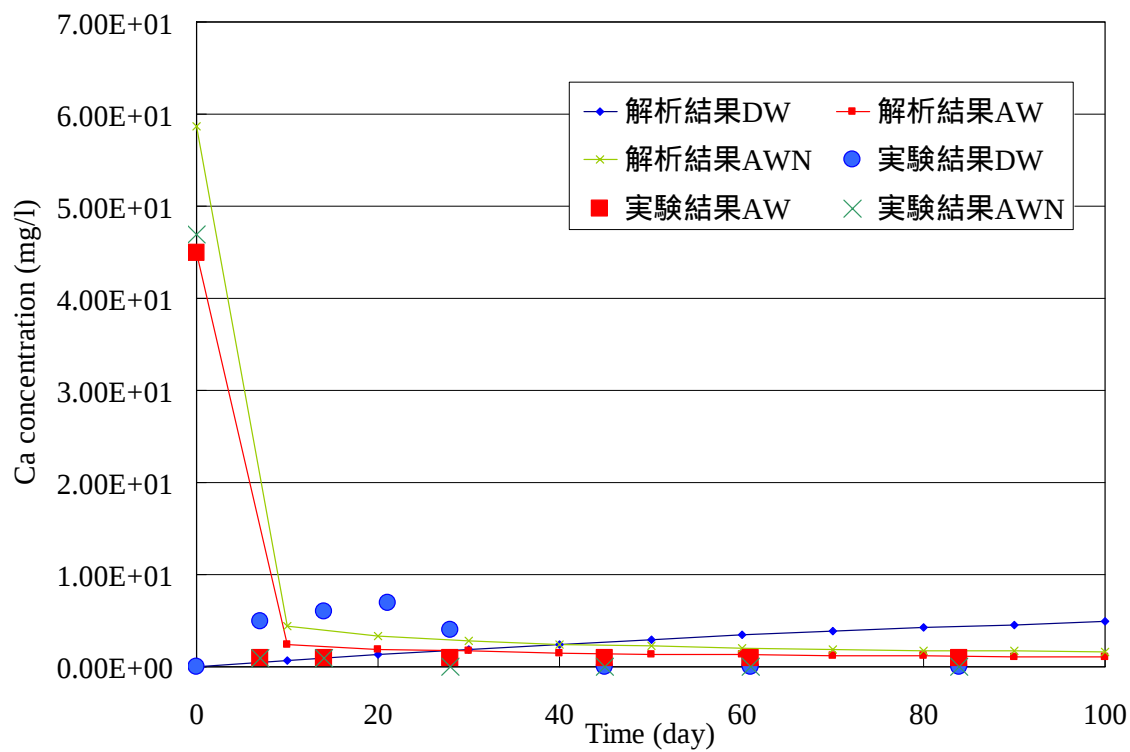


図 3.1-12 液相中の Ca の経時変化

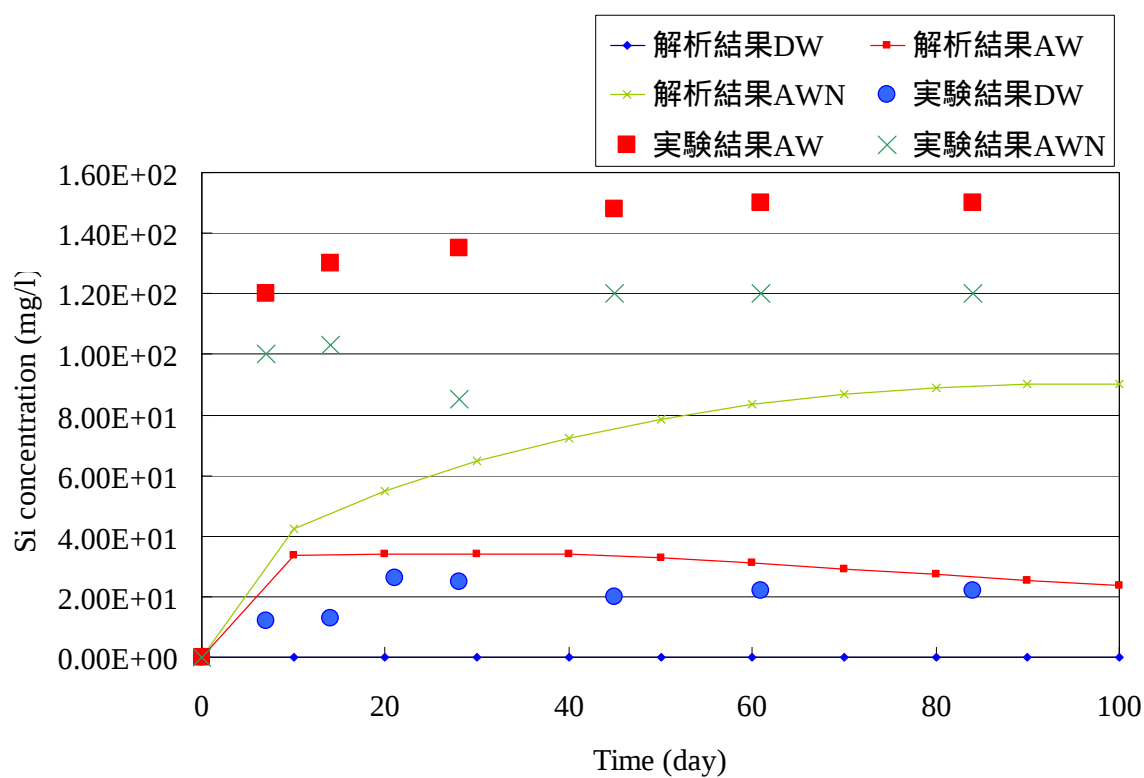


図 3.1-13 液相中の Si 濃度の経時変化

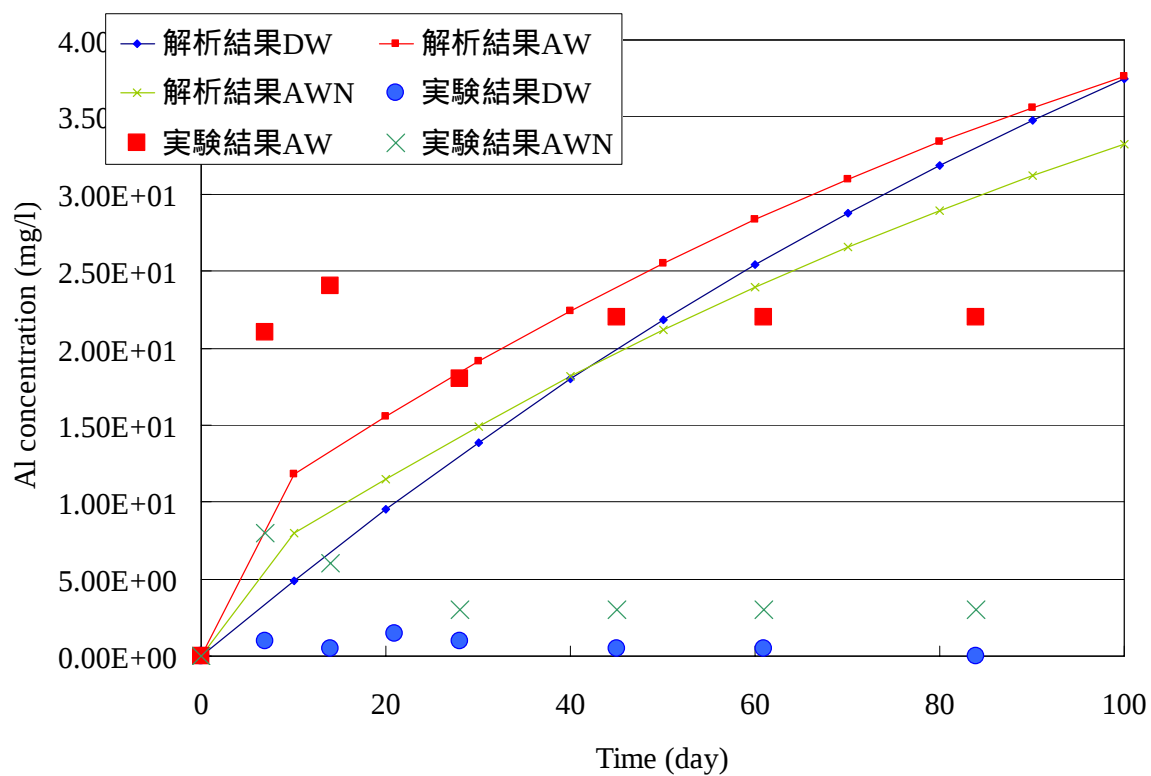
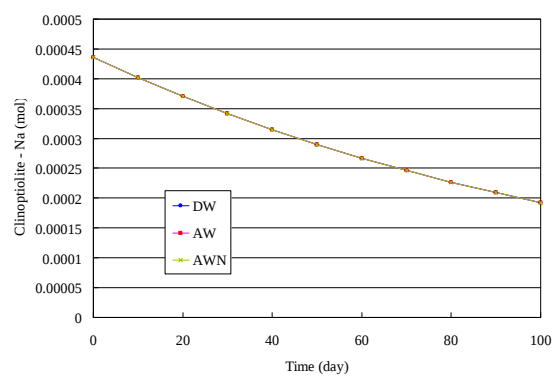
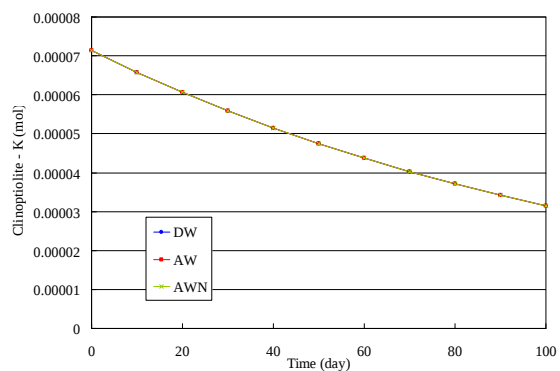


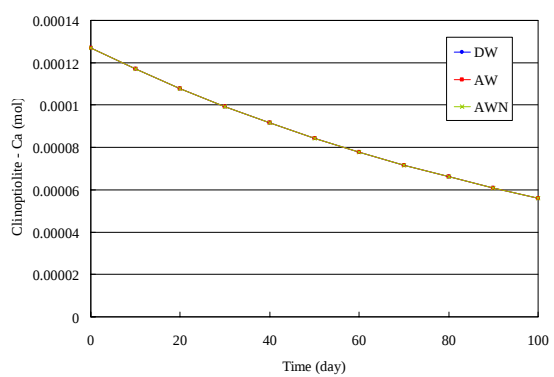
図 3.1-14 液相中の Al 濃度の経時変化



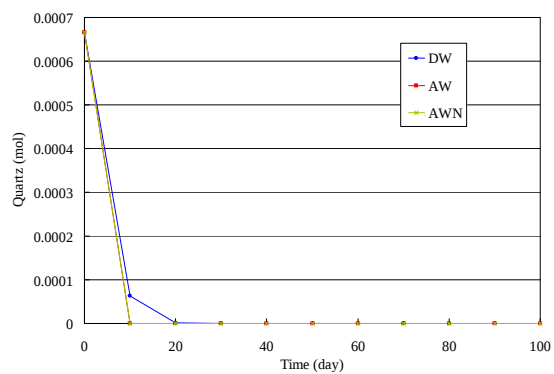
(a)Clinoptilolite-Na



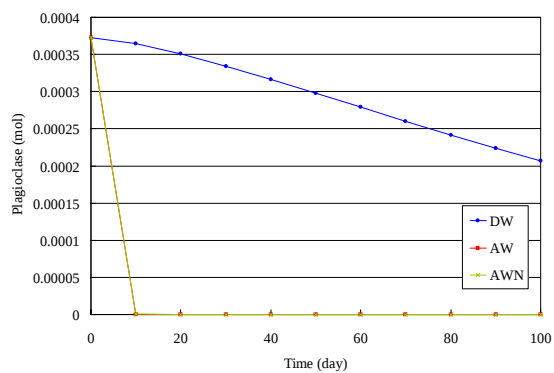
(b)Clinoptilolite-K



(c)Clinoptilolite-Ca



(d)Quartz



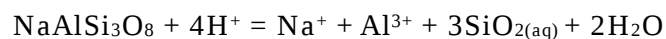
(e)Plagioclase

図 3.1-15 鉍物量の時間変化

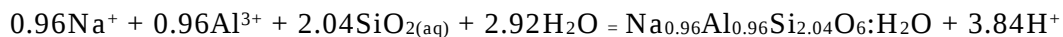
(4) まとめ

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 3.1-9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 3.1-10 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 AW 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 3.1-11 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 3.1-12 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 3.1-13 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、Clinoptilolite 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 3.1-14 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。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

(4) 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

(5) 解析結果

図 3.2-2 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 3.2-3 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 3.2-4 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 3.2-5 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 3.2-6 に AW の場合のカラム中の pH 分布の時間変化を示す。

図 3.2-7 に AW の場合のカラム中空隙率分布の時間変化を示す。

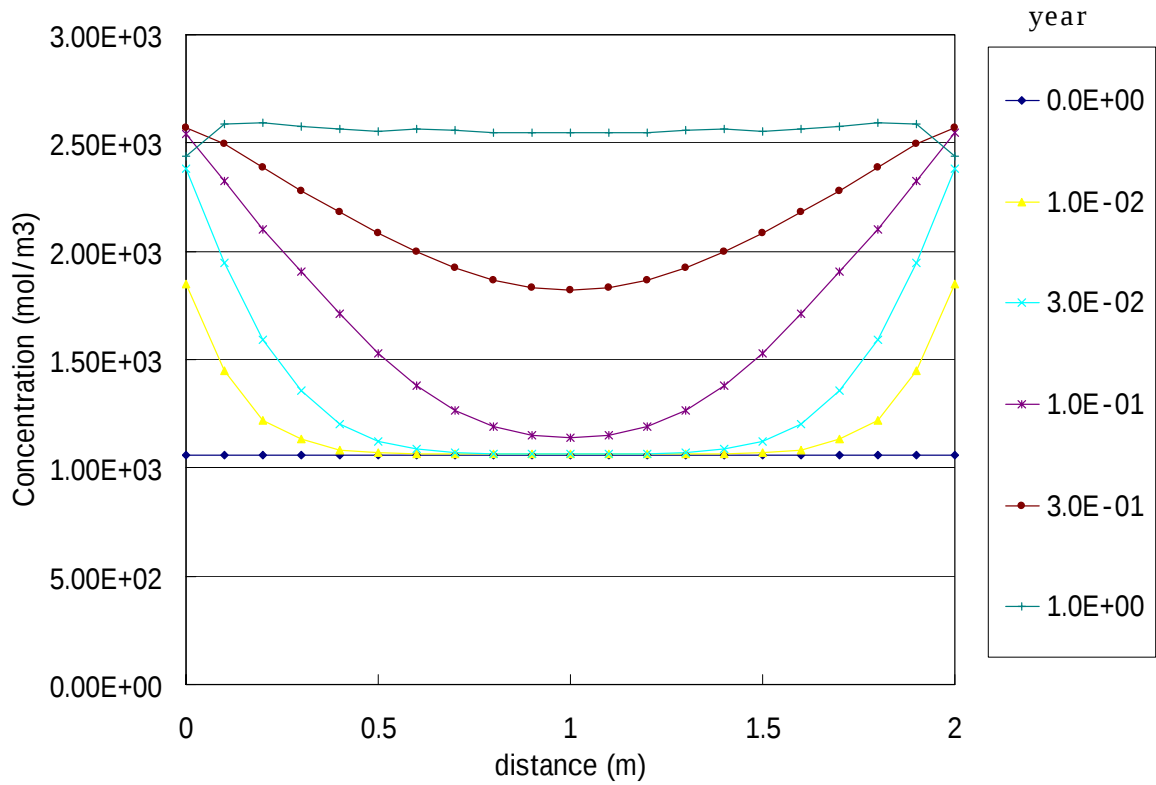


図 3.2-2 Ca-Montmorillonite の濃度分布の時間変化(AW)

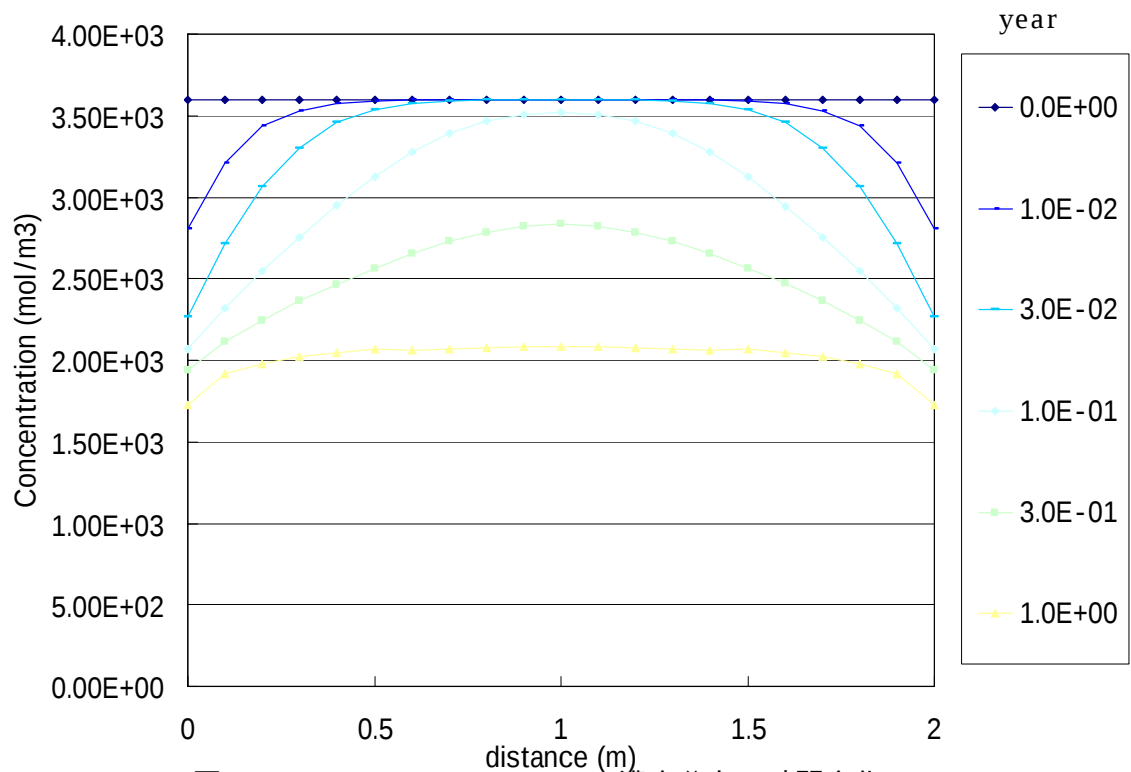


図 3.2-3 Na-Montmorillonite の濃度分布の時間変化(AW)

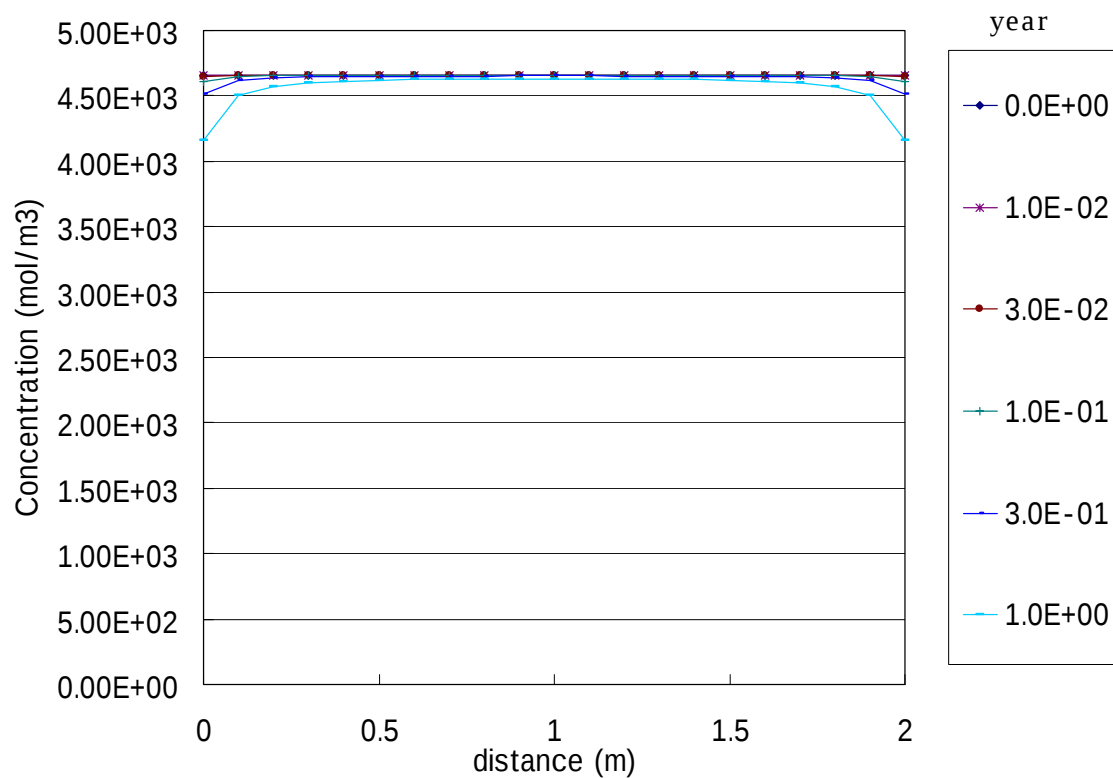


図 3.2-4 総 Montmorillonite 濃度分布の時間変化(AW)

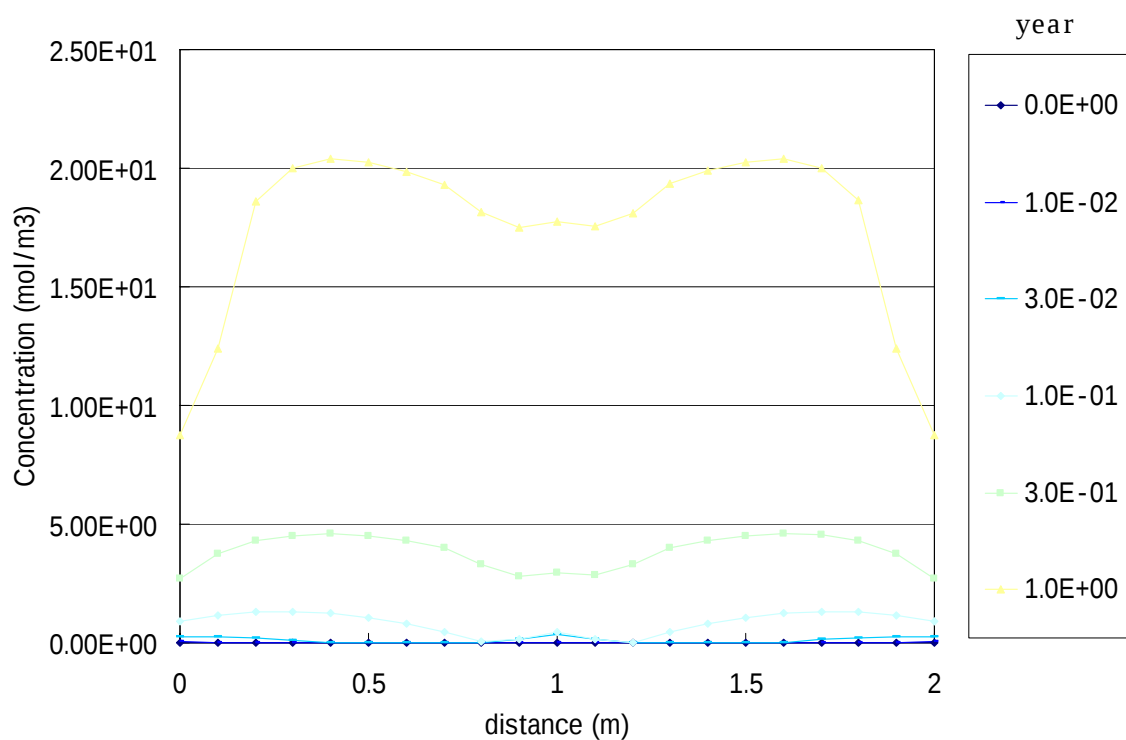


図 3.2-5 Tobermorite 濃度分布の時間変化(AW)

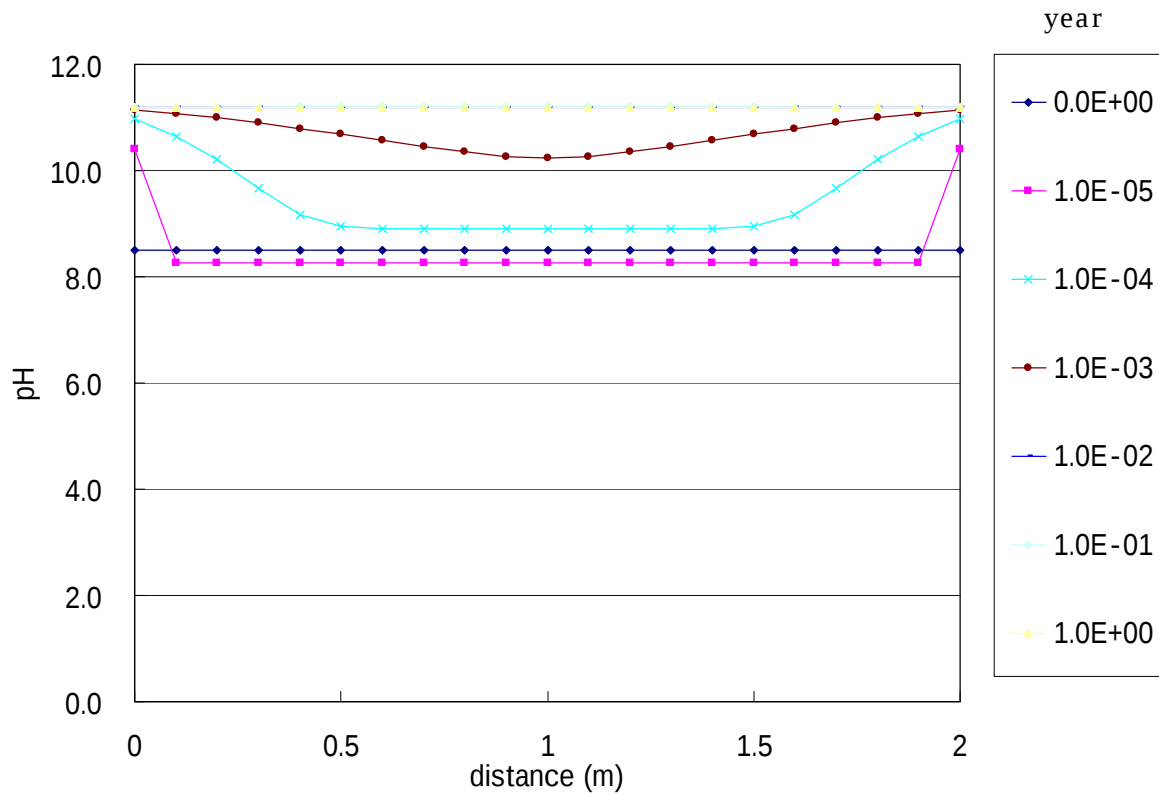


図 3.2-6 pH の時間変化(AW)

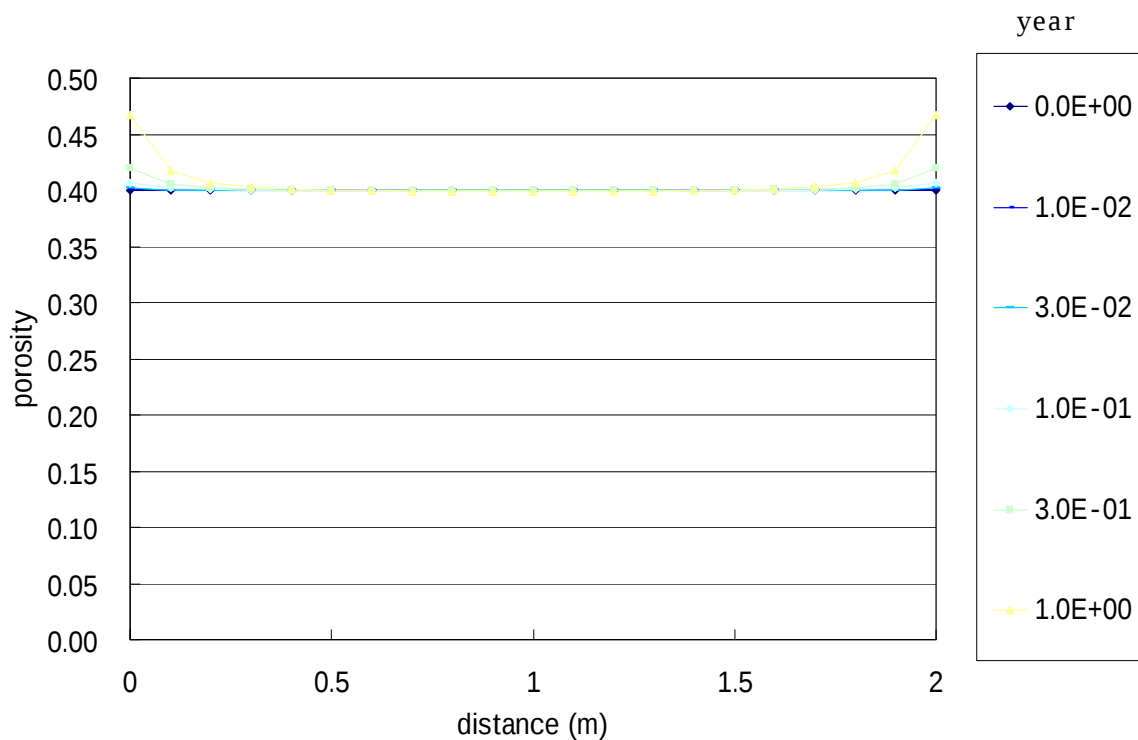


図 3.2-7 カラム中空隙率分布の時間変化(AW)

(6) 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 3.2-8 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。

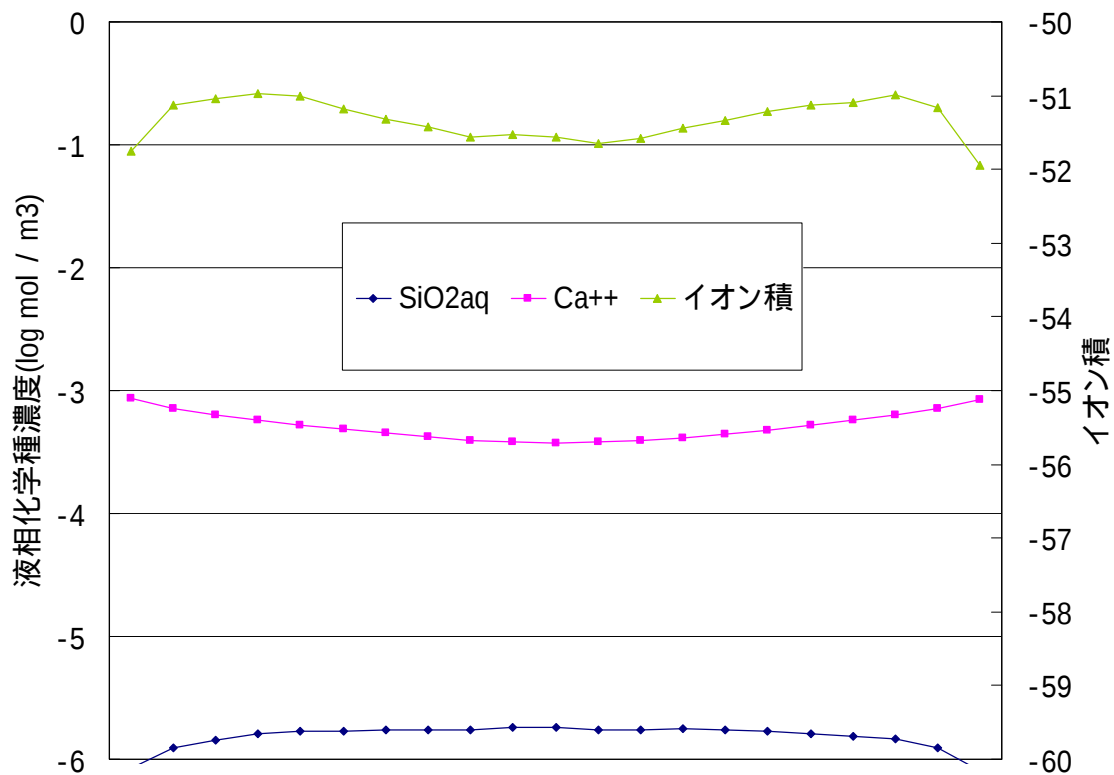


図 3.2-8 液相化学種濃度の分布とイオン積の分布

3.2.2 凝灰岩のフロースルー試験

(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しないものとする。

(2) 液相モデル

液相は DW、AW、AWN とし、溶液の組成はバッチ変質試験と同じものとする。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 3.2-9 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 3.2-9 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 3.2-10(a)に通水液を AW とした場合の Clinoptilolite – Na の濃度分布を示す。

図 3.2-10 (b)に通水液を AW とした場合の Clinoptilolite – K の濃度分布を示す。

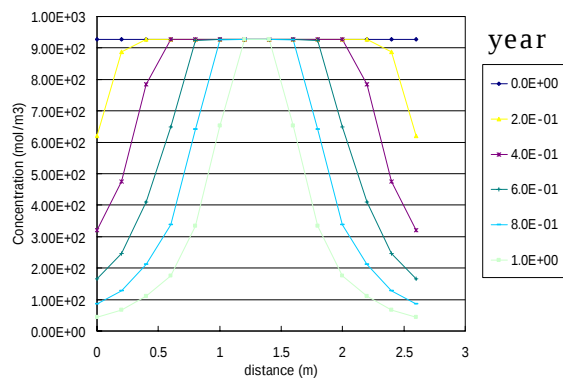
図 3.2-10 (c)に通水液を AW とした場合の Clinoptilolite – Ca の濃度分布を示す。

図 3.2-10 (d)に通水液を AW とした場合の Quartz の濃度分布を示す。

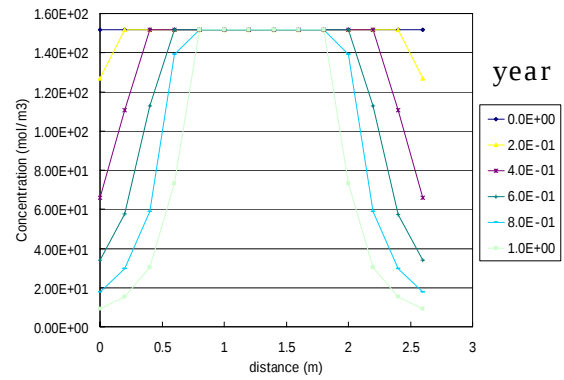
図 3.2-10 (e)に通水液を AW とした場合の Plagioclase の濃度分布を示す。

図 3.2-11 に通水液を AW とした場合の pH の分布を示す。

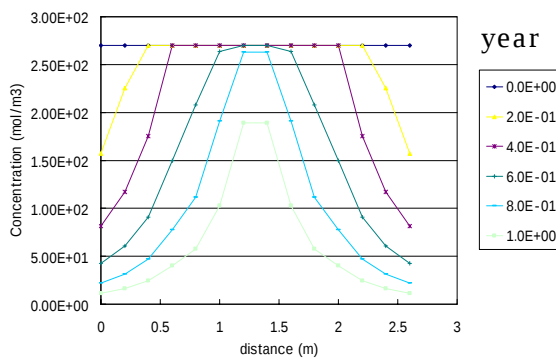
図 3.2-12 に通水液を AW とした場合の空隙率の分布を示す。



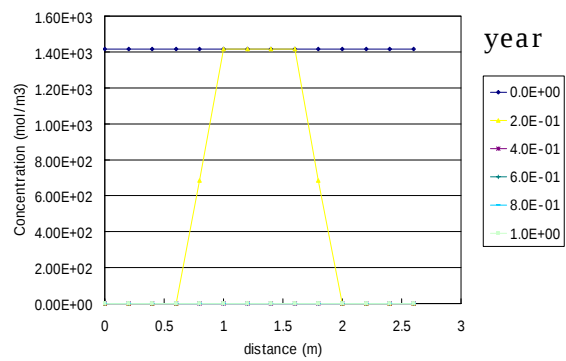
(a)Clinoptilolite-Na



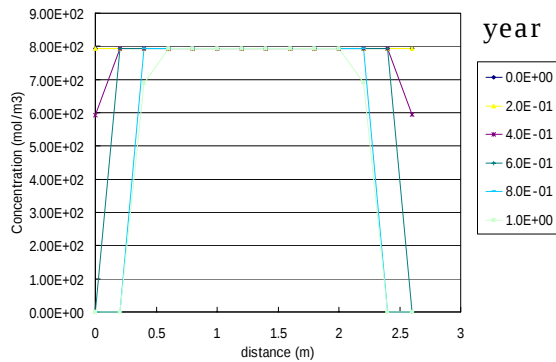
(b)Clinoptilolite-K



(c)Clinoptilolite-Ca



(d)Quartz



(e)Plagioclase

図 3.2-10 (a) ~ (e) 鉱物の濃度分布(AW)

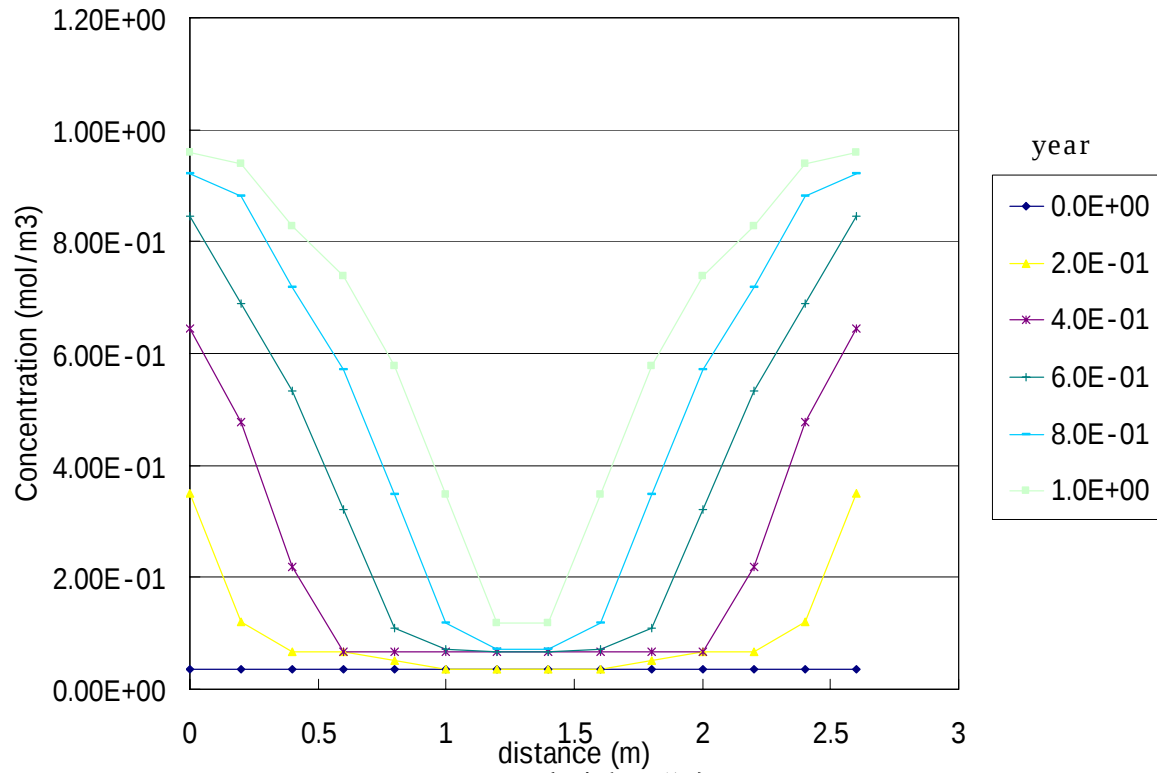


図 3.2-11 空隙率の分布(AW)

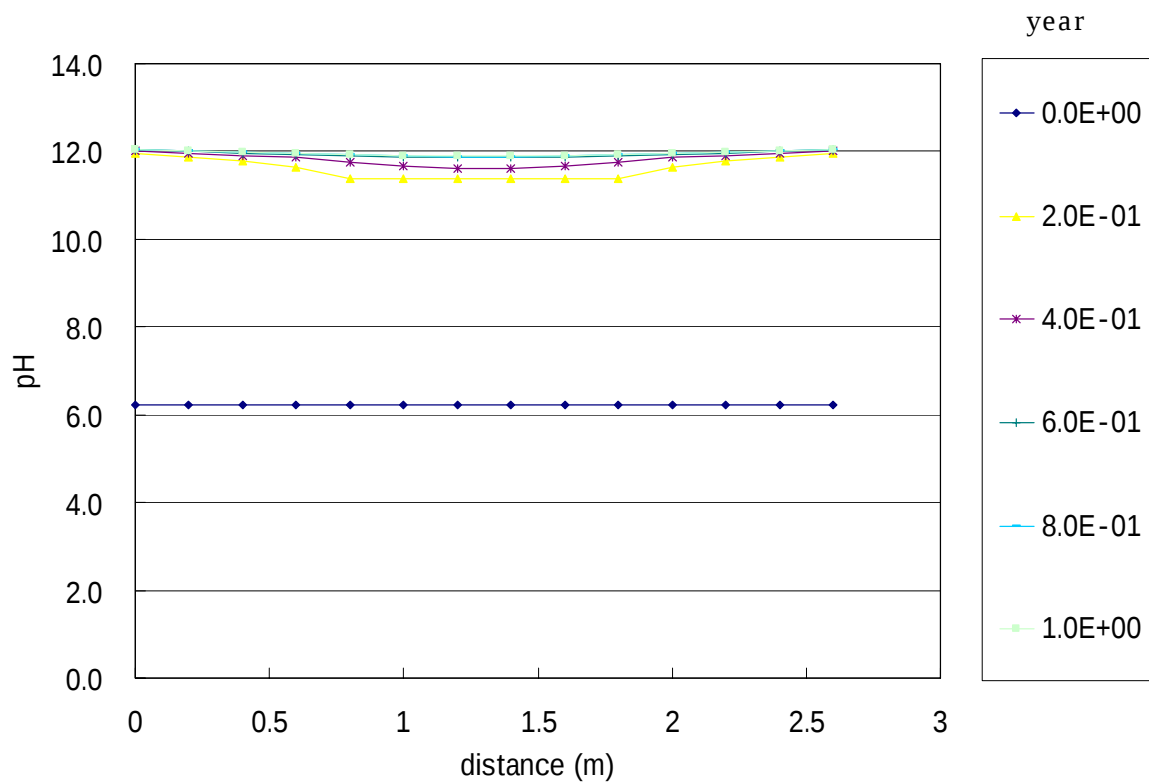


図 3.2-12 pH の分布(AW)

(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。

(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 3.2-13 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 3.2-13 凝灰岩通水試験の解析モデル概念図

(4) 解析結果

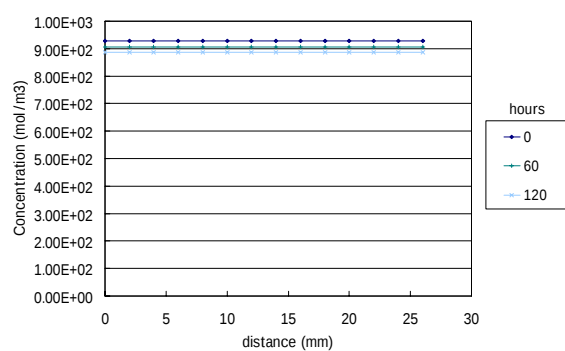
図 3.2-14 (a)に通水液を AW とした場合の Clinoptilolite – Na の濃度分布を示す。

図 3.2-14 (b)に通水液を AW とした場合の Clinoptilolite – K の濃度分布を示す。

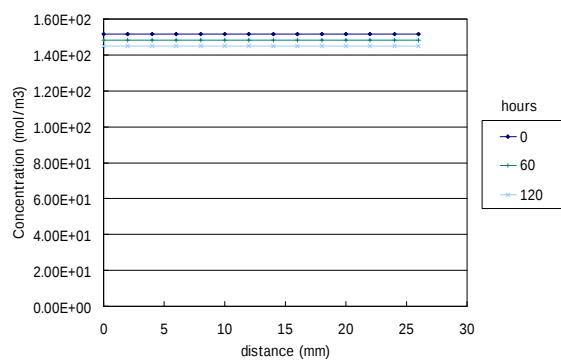
図 3.2-14 (c)に通水液を AW とした場合の Clinoptilolite – Ca の濃度分布を示す。

図 3.2-14 (d)に通水液を AW とした場合の Quartz の濃度分布を示す。

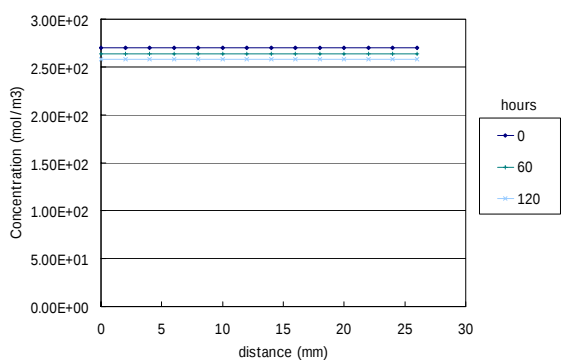
図 3.2-14 (e)に通水液を AW とした場合の Plagioclase の濃度分布を示す。



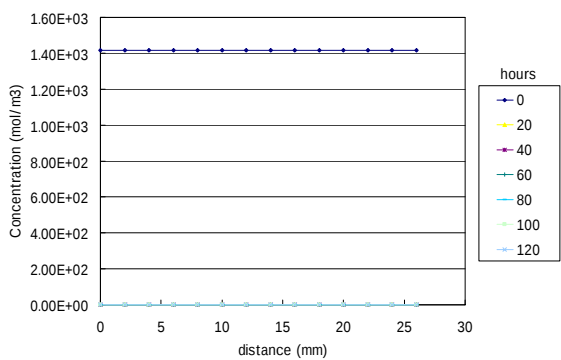
(a)Clinoptilolite-Na



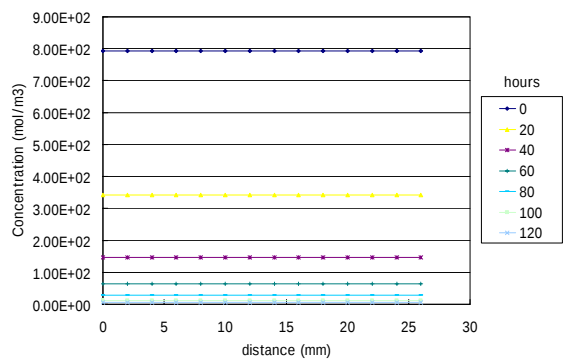
(b)Clinoptilolite-K



(c)Clinoptilolite-Ca



(d)Quartz



(e)Plagioclase

図 3.2-14 (a) ~ (e) 鉱物の濃度分布(AW)

(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、溶解量が多い。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。

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 濃度の变化の傾向は 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、短期試験の結果を整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)高治一彦、鈴木英明：“緩衝材の静的力学特性”、PNC TN8400 94-041(1999)
- 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)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)
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 白水晴雄：粘土鉱物学 - 粘土科学の基礎 - ，朝倉書店 (1988)
- 7) 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)
- 8) 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)

JNC T38400 2005-003

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（概要）

二〇〇四年二月