

# 圧縮ベントナイト間隙水の pH 測定 (Ⅲ)

— 低アルカリ性セメント浸出溶液試験 —

(研究報告)

2000年9月

核燃料サイクル開発機構  
東海事業所

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村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

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

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2000

圧縮ベントナイト間隙水の pH 測定 (Ⅲ)  
— 低アルカリ性セメント浸出溶液試験 —  
(研究報告)

磯貝武司\*1 小田治恵\*2

要 旨

現在、地層処分システムを構成するプラグ、支保工材料として低アルカリ性セメントを用いることが検討されている。核種移行やオーバーパックの腐食挙動および緩衝材の長期安定性を評価する上では、緩衝材中の間隙水化学が重要となる。よって本報告では低アルカリ性セメント浸出溶液中での緩衝材間隙水の pH 測定を行った。緩衝材材料である Na 型ベントナイト (乾燥密度 1.6 [g/cm<sup>3</sup>], 直径 2 [cm], 高さ 4 [cm] の円柱状) の圧縮成型体に pH 指示薬含浸樹脂を埋め込み, Ar 雰囲気制御下 (酸素濃度 1ppm 以下) にて低アルカリ性セメント浸出溶液 (pH≒11) に浸漬させた。1, 3, 6ヶ月に取り出した樹脂の呈色状態より, 間隙水の pH はそれぞれ pH≒9, pH≒9, pH≒11 と判断した。本試験でみられたベントナイト間隙水の pH の経時変化は, 前報告での蒸留水や NaCl 水溶液を試験溶液 (pH≒9) として用いた場合の試験結果と同じ傾向であった。これより, 低酸素濃度条件下におけるベントナイト間隙水は, 接する溶液の pH が 9~11 の範囲にあるとき, 本試験に用いたベントナイト形状においては, 1~3ヶ月の試験期間ではカラム外側溶液の pH よりも低くなり, 6~7ヶ月以降にはカラム外側溶液の pH と同等かそれ以上となることが判った。

---

\* 1 検査開発 (株)

\* 2 東海事業所 環境保全・研究開発センター  
処分研究部 処分バリア性能研究グループ

**Direct pH Measurement of Porewater in Compacted Bentonite (III)  
-Influence of Low Alkalinity Cement on Bentonite Porewater-**

Takeshi Isogai\*1 Chie Oda\*2

**Abstract**

Porewater chemistry in compacted bentonite would affect a performance of engineered barrier system in a high-level radioactive waste repository, whereas there are little information of the porewater based on experimental data. The previous study provided a new method of direct pH measurement for highly compacted bentonite system and demonstrated some tests for compacted bentonite samples (the dry densities: 1.6 [g/cm<sup>3</sup>] and 1.8 [g/cm<sup>3</sup>]) both with the de-ionized water and with the NaCl solution. In this study, the solution equilibrated with low alkalinity cement were used in the direct pH measurement to see the effect of the composition of the external solutions, in which the bentonite column immersed.

The result showed that the pH value of porewater in the cementitious condition was around 9 during the immersed time 1 to 3 months, while after 6 months became the porewater pH 10.6, which was equal to pH of the external solution.

---

\*1 Inspection Development Co.

\*2 Waste Isolation Research Division, Japan Nuclear Cycle Development Institute

## — 目 次 —

1	目的	1
2	試験	
2.1	試験準備：低アルカリ性セメント浸出溶液の調整	3
2.2	試験手法	3
2.2.1	発色剤を用いた測定手法	3
2.2.2	pH 試験紙を用いた測定手法	7
2.3	使用器材等	
2.3.1	発色剤を用いた測定手法	8
2.3.2	pH 試験紙を用いた測定手法	12
2.4	試験条件	13
3	結果と考察	
3.1	飽和含水期間	14
3.2	測定結果	16
3.2.1	試験期間1ヶ月	18
3.2.2	試験期間3ヶ月	23
3.2.3	試験期間6ヶ月	28
3.2.4	試験全体の考察	33
3.3	ベントナイトの変色	35
4	まとめ	36
5	今後の課題	38
6	謝辞	40
7	参考文献等	41

## — 図 表 目 次 —

図 1-1	前報告における間隙水 pH の経時変化 1	2
表 1	前報告における間隙水 pH の経時変化 2	2
図 2-1	飽和含水時のカラム形状	4
図 2-2	発色剤の挟み込み	5
図 2-3	発色剤挟み込み後のカラム形状	6
図 2-4	pH 試験紙の挟み込み	7
図 2-5	セルロース： $(C_6H_{10}O_5)_n$ の構造	9
表 2	ガラスビーズ成分表	10
表 3	普通セメントと低アルカリ性セメントの浸出溶液 pH の比較	11
表 4	低アルカリ性セメントの化学成分	11
表 5	メンブランフィルターに含まれる金属元素量	12
図 3-1	溶液 pH の経時変化	15
表 6	セメント浸出溶液中のイオン濃度	15
図 3-2	試験結果 1	16
表 7	試験結果 2	17
図 3-3	試験溶液 (pH10.5~10.7) に浸して呈色させた発色剤	17
図 3-4	BXB の呈色 (1ヶ月)	18
図 3-5	BXB の色見本 (pH6.0~12.0)	18
図 3-6	緩衝液 A, B による BXB の分光スペクトルとの比較 (1ヶ月)	19
図 3-7	BXB の反射率より求めた間隙水 pH (1ヶ月)	19
図 3-8	CC の呈色 (1ヶ月)	20
図 3-9	CC の色見本 (pH7.0~11.0)	20
図 3-10	緩衝液 C による CC の分光スペクトルとの比較 (1ヶ月)	21
図 3-11	CC の反射率より求めた間隙水 pH (1ヶ月)	21
図 3-12	BXB の呈色 (3ヶ月)	23
図 3-13	XB の呈色 (3ヶ月)	23
図 3-14	緩衝液 A, B による BXB の分光スペクトルとの比較 (3ヶ月)	24
図 3-15	緩衝液 C による XB の分光スペクトルとの比較 (3ヶ月)	24
図 3-16	CC の呈色 (3ヶ月)	25

図3-17	緩衝液CによるCCの分光スペクトルとの比較（3ヶ月）	・・・	26
図3-18	CCの反射率より求めた間隙水pH（3ヶ月）	・・・	26
図3-19	BXBの呈色（6ヶ月）	・・・	28
図3-20	XBの呈色（6ヶ月）	・・・	28
図3-21	CCの呈色（6ヶ月）	・・・	29
図3-22	緩衝液A,BによるBXBの分光スペクトルとの比較（6ヶ月）	・	30
図3-23	緩衝液CによるXBの分光スペクトルとの比較（6ヶ月）	・・・	30
図3-24	緩衝液CによるCCの分光スペクトルとの比較（6ヶ月）	・・・	31
図3-25	CCの反射率より求めた間隙水pH（6ヶ月）	・・・	31
図3-26	pH試験紙（Nile Blue；変色領域：pH9.4～11.5）	・・・	32
図3-27	EDS分析結果	・・・	34
図3-28	XRD観察結果	・・・	35

## 1 目的

地層処分システムの構成要素のひとつとなるプラグ、支保工材料として低アルカリ性セメントを用いることが検討されている。低アルカリ性セメントは浸出液の pH を最大でも 11 程度に抑えることができ、緩衝材や周辺岩盤の顕著な変質を避けることが室内実験により確認されている（大和田ほか，2000<sup>1)</sup>；久保ほか，1998<sup>2)</sup>）。また、小田ほか（1999）<sup>3)</sup>は低アルカリ性セメント浸出液と緩衝材構成材料とするベントナイトを用いた水・ベントナイト反応実験（バッチ式実験，非圧縮系）を行い，ベントナイト／溶液比が高くなるほど反応液の pH が低くなることを示した。前報告（磯貝ほか，1999<sup>4)</sup>；小田ほか，1999<sup>5)</sup>）では，飽和圧縮ベントナイト間隙水の系を壊すことなく pH を測定する手法を開発し，pH 9 に調整した蒸留水あるいは 0.35M-NaCl 溶液に浸漬させた圧縮ベントナイト間隙水中の pH を測定した。その結果を図 1-1（0ヶ月時は，試験開始時の外側溶液の初期 pH 値をプロットした）および表 1（図 1-1 のデータをまとめた）に示す。乾燥密度 1.6 [g/cm<sup>3</sup>]では，試験期間 2ヶ月時において間隙水の pH が外側の試験溶液より低くなり，7ヶ月時になると外側の試験溶液の pH とほぼ等しくなった。その後は pH が上昇を続け，14.5ヶ月では試験溶液 pH より高くなっていた。また，乾燥密度 1.8 [g/cm<sup>3</sup>]では，試験開始から 7ヶ月経過時まで間隙水 pH が下がり続け，その後上昇に転じていた。乾燥密度による pH 変化の差異は，ベントナイト構成物質とベントナイト中に浸入してきた溶液との化学反応や，外側の試験溶液と間隙水との間の濃度勾配による溶質の拡散現象によって間隙水化学が支配されていることを示すものであった。

本報告では，試験溶液として低アルカリ性セメント浸出溶液を用いて圧縮ベントナイト中の間隙水の pH 測定を行い，間隙水化学に及ぼす外側溶液組成の影響やその経時変化について調べることを目的とする。



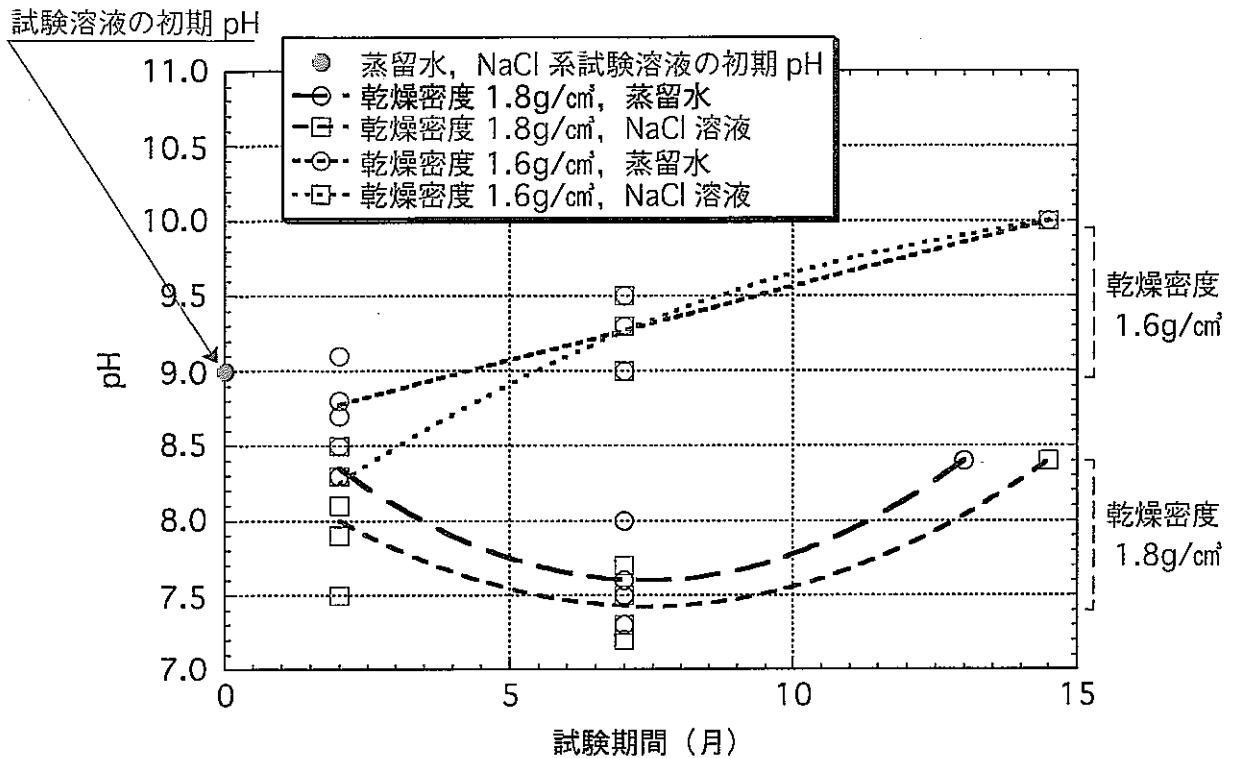


図 1-1 前報告<sup>4,5)</sup>における間隙水 pH の経時変化 1

表 1 前報告<sup>4,5)</sup>における間隙水 pH の経時変化 2

	乾燥密度 (g/cm <sup>3</sup> )	期間 (月)	試験溶液 pH	測定結果 pH	目視判断 pH	pH 試験紙
蒸留水 (≒ pH9 に調整)	1.8	2	9.0 ~ 9.1	8.3 ~ 8.6	7.0 ~ 8.5	8.3 ~ 8.5
		7	9.0 ~ 9.1	7.6 ~ 8.0	7.0 ~ 8.0	7.3 ~ 7.5
		13	8.9 ~ 9.2	約 8.4	7.5 ~ 8.0	7.4 ~ 7.8
	1.6	2	9.2 ~ 9.4	8.8 ~ 9.1	7.5 ~ 8.5	8.5 ~ 8.7
		7	9.3 ~ 9.5	9.0 以上	9.0 以上	9.3 ~ 9.5
		14.5	8.9 ~ 9.2	10.0 以上	約 10.0	9.4 ~ 9.6
0.35M- NaCl 溶液 (≒ pH9 に調整)	1.8	2	8.7 ~ 9.0	8.1 ~ 8.3	7.0 ~ 8.5	7.5 ~ 8.1
		7	8.8	7.2 ~ 7.7	7.0 ~ 7.5	7.3 ~ 7.5
		14.5	8.8 ~ 9.0	約 8.4	7.5 ~ 8.0	7.6 ~ 8.0
	1.6	2	8.9 ~ 9.0	8.3 ~ 8.5	7.5 ~ 8.5	7.9 ~ 8.3
		7	9.1 ~ 9.2	9.0 以上	9.0 以上	9.3 ~ 9.5
		14.5	8.9 ~ 9.2	10.0 以上	約 10.0	9.4 ~ 9.6

## 2 試験

### 2.1 試験準備：低アルカリ性セメント浸出溶液の調整

低アルカリ性セメント浸出溶液を調整するにあたり、Ar 雰囲気制御グローブボックス（酸素濃度 1ppm 以下）内にて脱気蒸留水 2 ℓ と低アルカリ性セメント片（OSF, 大和田ほか, 2000<sup>6)</sup>）40g（10 mm 角程度（5~15 mm）のサイズ）を PP（ポリプロピレン）製容器（3.1 ℓ 容量）に入れ、溶液の pH が安定するまで 2 ヶ月以上（今回は 3.5 ヶ月程度）浸漬させた。

なお、溶液の調整は PP 製容器 4 つで行い、その内 3 つをベントナイトカラム 9 対の飽和試験に割り当て、残りの 1 つは補充用として準備した。

### 2.2 試験手法

以下の各手法の詳細手順については、磯貝ほか（1999）<sup>4)</sup>を参照のこと。

#### 2.2.1 発色剤を用いた測定手法

試験カラムにベントナイト（クニゲル V1, クニミネ工業（株））を圧縮成型し、一晚真空脱気（数~数 10Pa）を行った後に Ar 雰囲気制御グローブボックスに搬入した。その後、吸着酸素や二酸化酸素の除去のため Ar ボックス内にて一晚以上曝し、予め調整しておいたセメント浸出溶液に浸漬させ、低真空（約  $6 \times 10^4 \text{ Pa} \approx 0.6$  気圧）にて一晚脱気を行って含水を促進させた。次に常圧に戻して飽和含水をさせた（図 2-1）。含水を行う間は、容器内を溶液で満たして蓋をした（容器内を閉鎖系と見なした）。飽和含水の終了したカラムを取り出して、片側の蓋（大）を取り、pH 指示薬担持樹脂（以下、発色剤とする）を透析膜（保護シート）で挟み込むようにしてカラムのベントナイト露出面に乗せて、2 個のカラムを 1 対として再度組み立てた（図 2-2：なお、挟み込む前の発色剤は、予め 2~3 日間透析膜に包んでセメント浸出溶液中に浸し、アルカリ溶液に反応して呈色したものを使用した）。この状態のカラムを試験溶液に戻して試験期間静置した。この時、『取り外した蓋（大）× 2 枚×カラム対の数』分の体積が減っているので、容器が満杯になるまで溶液で満たし、加えた溶液と 50 ml/1g になる様にセメント塊を足した。試験期間の終了したカラムを取り出して発色剤を採取、目視判定及び分光スペクトルの反射率変化から対象となる間隙水の pH を決定した。

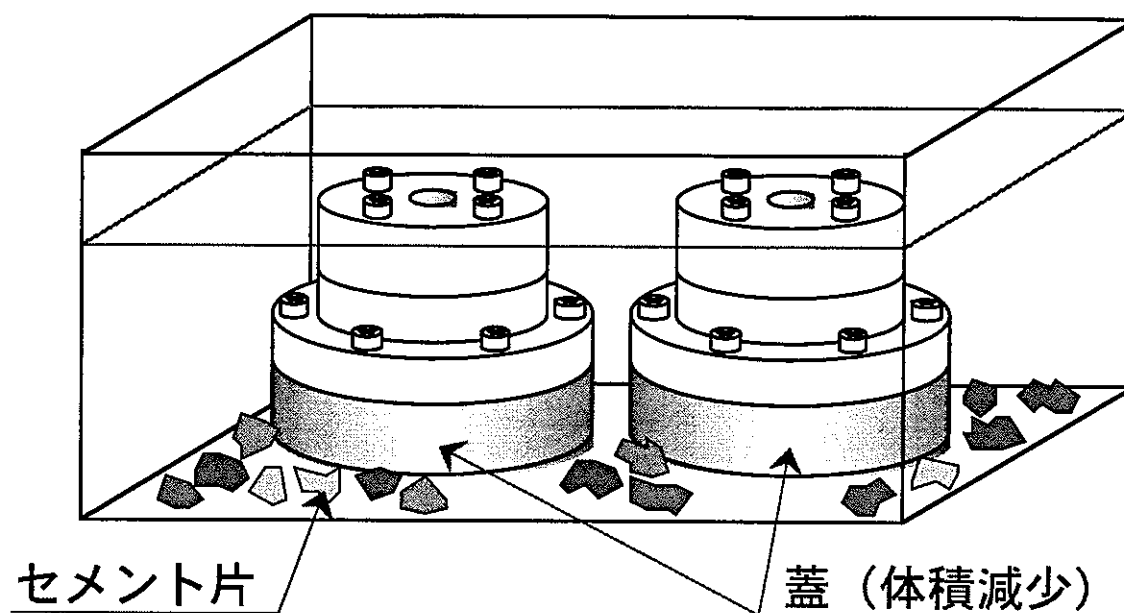
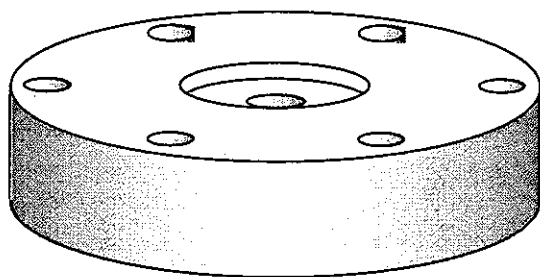
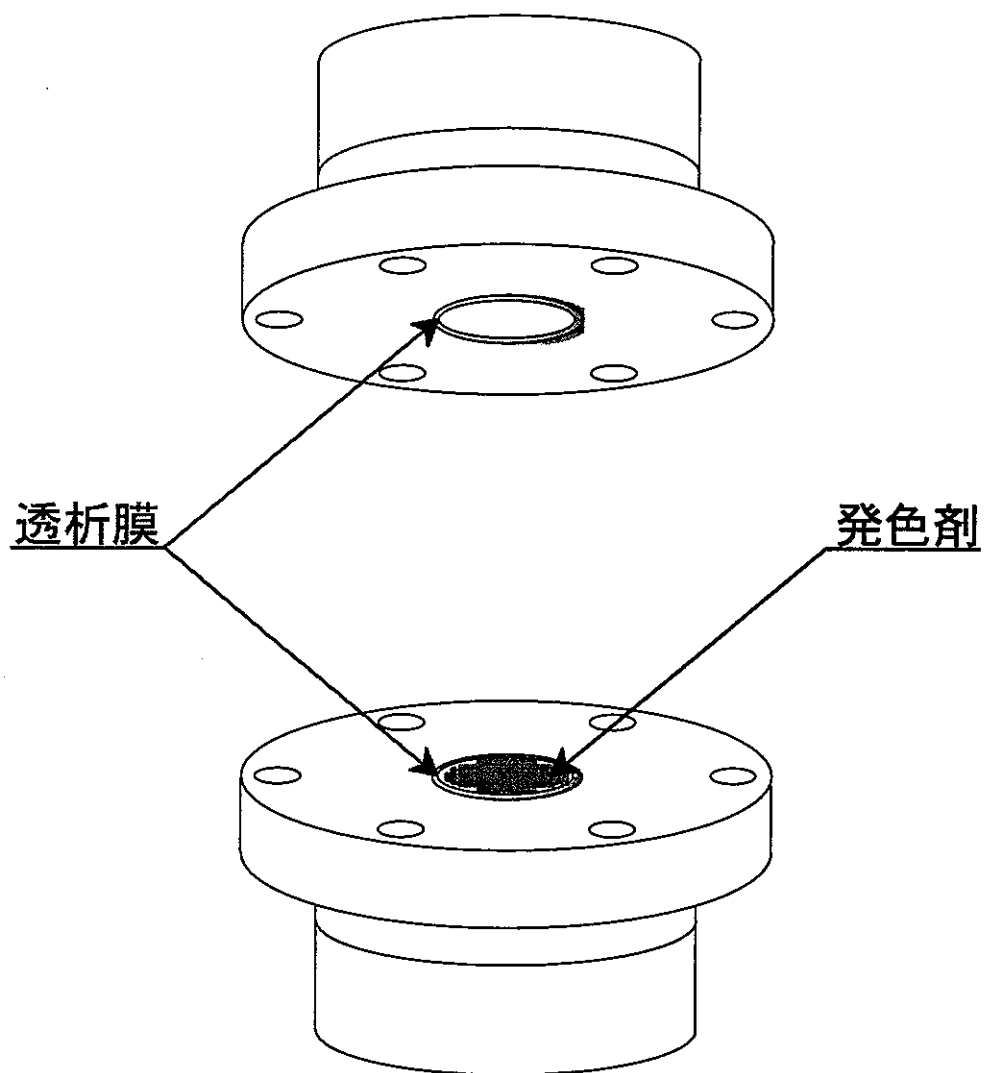


図 2-1 飽和含水時のカラム形状



体積減少；

蓋（大）× 2 枚×カラム対の数

図 2-2 発色剤の挟み込み

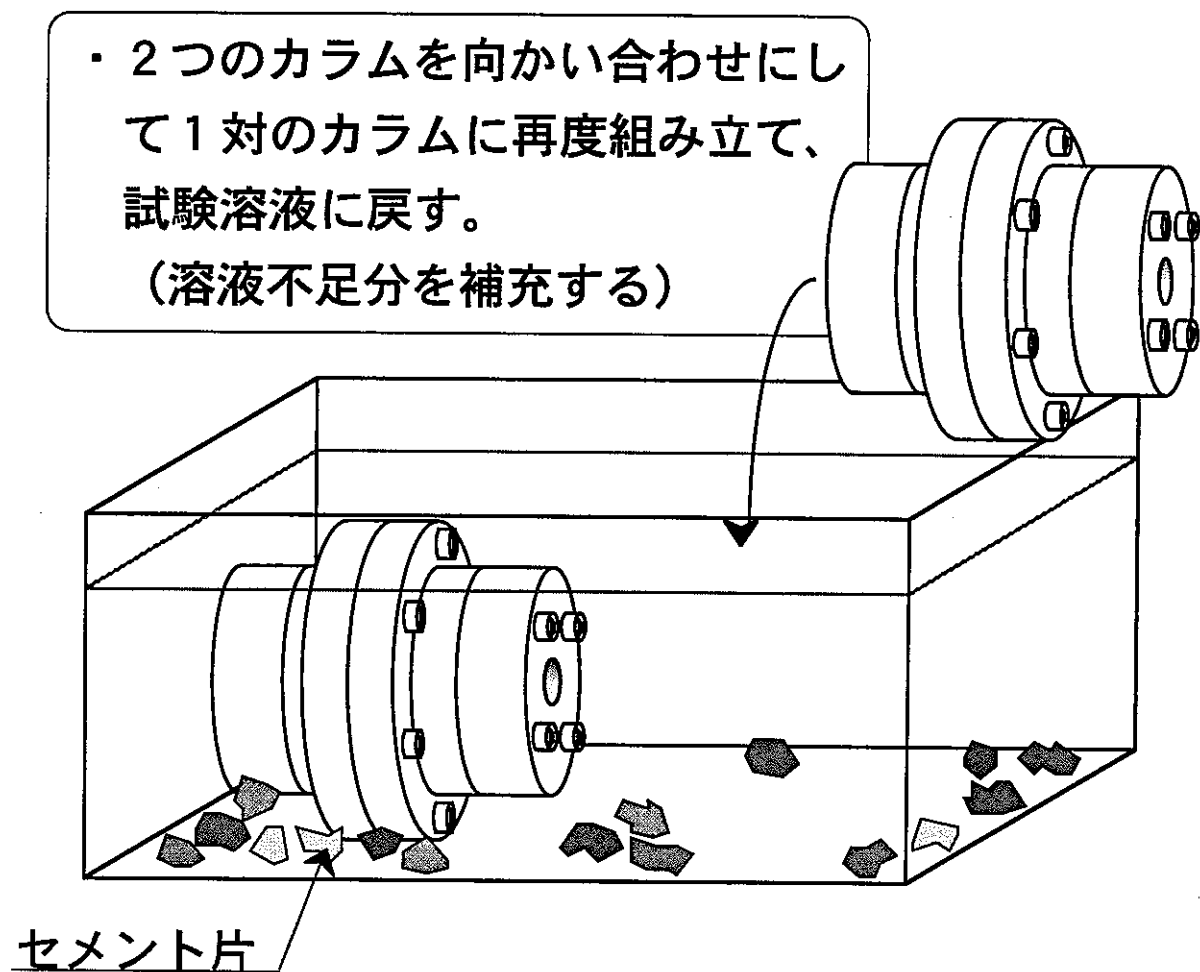


図2-3 発色剤挟み込み後のカラム形状

2.2.2 pH 試験紙を用いた測定手法

上記 2.2.1 項の発色剤を用いた測定終了後に pH 試験紙とカラープリントされた色見本をメンブランフィルター又はナイロンシート（以下、フィルター）で挟み込むようにしてカラムのベントナイト露出面に乗せて再度組み立てた。片側の蓋（小）をめくらタイプに交換し、もう片方の蓋は取り外す。蓋を取り外した側に押し棒をセットしてプレス機にて加圧（～800 kg f 程度）し、pH 試験紙が水分を吸ったところでカラムを解体して pH 試験紙を取り出して pH を判定した。

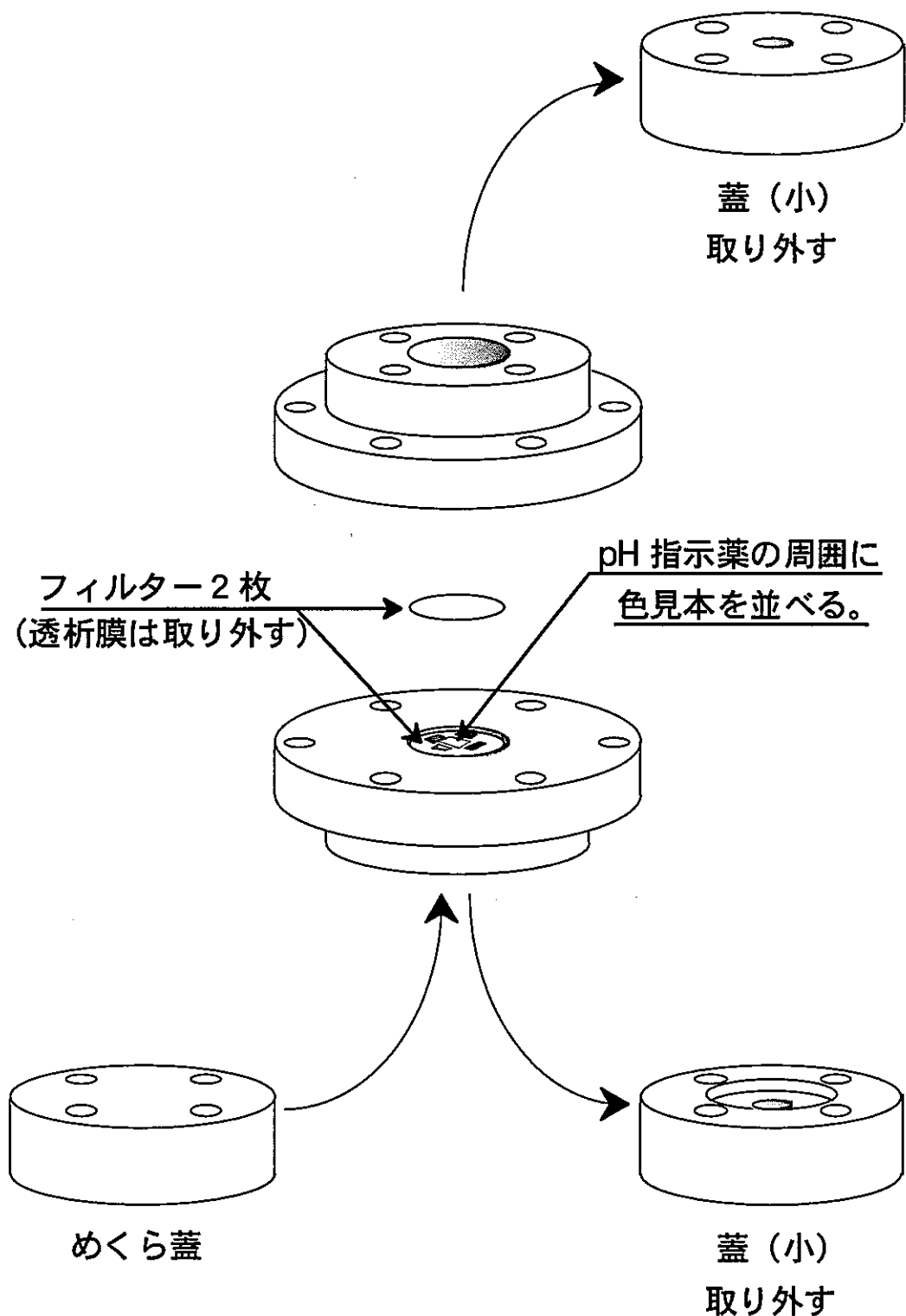


図 2-4 pH 試験紙の挟み込み

## 2.3 使用器材等

2.3.1, 2.3.2 に各測定手法に用いた器材等を記す。また、表 2 に普通ポルトランドセメント (OPC) と低アルカリ性セメント (OSF)<sup>6)</sup> の浸出溶液 pH の比較を、表 3 に低アルカリ性セメントの化学成分<sup>6)</sup>を示す。

## 2.3.1 発色剤を用いた測定手法

分光測色計：ミノルタ ; CM-2022

測定波長範囲 ; 400~700nm (長短波長を 2 つのセンサで測定)

短波長側 ; 400~500nm

長波長側 ; 500~700nm

測定波長間隔 ; 10nm

半値幅 ; 15nm

反射率測定範囲 ; 0~175%

反射率分解能 ; 0.01%

測定径 ;  $\phi 4$  mm

測定用光源 ; パルスキセノンランプ

観察条件設定 ; 光源 : A, C, D50, D65, F2, F6, F7, F8, F10, F11, F12

(本試験では、D65 光源 (最も昼光に近い) を選択)

視野 : 2, 10° (本試験では視野角を 2° とした)

合成吸着剤<sup>\*</sup>：オルガノ ; アンバーライト XAD-4

(製造元：ローム・アンド・ハース社)

樹脂母体 ; Styrene・DVB

比表面積 ; 784 m<sup>2</sup>/g

平均孔径 ; 5nm

骨格密度 ; 1.058g/cm<sup>3</sup>

極性 ; なし

pH 指示薬<sup>\*</sup>：Aldrich<sup>7)</sup> ; 測定対象の pH を考慮して以下の 3 種類を選定

・ Bromoxylenol Blue 変色領域 : pH5.7~7.4

・ Curcumin 変色領域 : pH7.4~8.6

・ Xylenol Blue 変色領域 : pH8.0~9.6

※：合成吸着剤 (以下、樹脂) に pH 指示薬を吸着させたものを発色剤と定義する。

透析膜 : 三光純薬 ; UC20-32-100

(製造元：VISKASE SALES CORP)

材質 ;  $\alpha$ -セルロース (99%) , (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>

透過分子量 ; 12,000~14,000

孔径 ; 2.4nm

厚さ ; 20.3  $\mu$ m

pH 安定範囲 ; 5~9

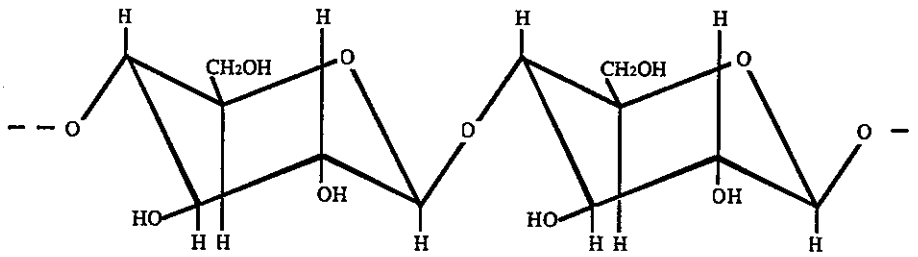


図2-5 セルロース： $(C_6H_{10}O_5)_n$ の構造

- pH 緩衝液\* :  $KH_2PO_4/NaOH$  系  
 pH6.0~7.5 (0.5 刻み)  
 $H_3BO_3-KCl/NaOH$  系  
 pH8.0~10.0 (0.5 刻み)  
 $H_3BO_3-C_6H_8O_7/Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  系  
 pH6.0~12.0 (0.5 刻み)

\* : 以後、 $KH_2PO_4/NaOH$  系緩衝液を 緩衝液A  
 $H_3BO_3-KCl/NaOH$  系緩衝液を 緩衝液B  
 $H_3BO_3-C_6H_8O_7/Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  系緩衝液を 緩衝液C  
 とする。

- pH 計 : 横河電機 ; PH82  
 ・測定範囲 ; pH = 0~14 (分解能 : 0.1)  
 ORP =  $\pm 1999mV$  ( " : 1mV)  
 温度 = 0~80°C ( " : 0.1°C)  
 ・自動校正 ; 1, 2 点  
 標準液 pH 4, 7, 9 (他の pH は手動校正)
- 東亜電波 ; HM-14P  
 ・表示範囲 ; pH = 0~14 (分解能 : 0.1)  
 ORP =  $\pm 1999mV$  ( " : 1mV)  
 温度 = 0~99.9°C ( " : 0.1°C)  
 ・自動校正 ; 1~3 点  
 標準液 pH 1, 4, 7, 9 (又は 10 (USA 仕様))
- HORIBA ; D-23, D-25  
 ・表示範囲 ; pH = -2~16 (分解能 : 0.1)  
 ORP =  $\pm 1999mV$  ( " : 1mV)  
 温度 = -10~100°C ( " : 0.1°C)  
 ・自動校正 ; 1~3 点  
 標準液 pH 2, 4, 7, 9 (又は 10 (USA 仕様)) , 12

ポンプ付 : クニミネ工業 ; クニゲル V1



ガラスビーズ\* : 不二製作所 ;  $\phi 0.1$  mm

- ・ビーズ径が均一であり、ホコリ等の不純物を含まないこと、及び他の試験においても圧縮度の調整に用いていることから、本試験に採用した。

\*ガラスビーズ ( $\phi \approx 0.1$  mm)

ソーダ石灰ガラス (ソーダガラス) を主成分として構成されている。

表2 ガラスビーズ成分表

成分	平均含有率 (%)
SiO <sub>2</sub>	70 ~ 73
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	13 ~ 16
CaO	7 ~ 12
MgO	1 ~ 4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 ~ 1.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1 ~ 0.15
その他	< 1.0

試験カラム : 材質

カラム本体 ; アクリル

ネジ, ナット, ワッシャー ; チタン

フィルター ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (焼結)

Oリング ; バイトン

試験容器 : 容積 ; 3.1 l

材質 : 本体 ; PP (ポリプロピレン)

ふた ; PE (ポリエチレン)

- ・PP, PE とも耐アルカリ性に優れている。

低アルカリ性セメント OSF<sup>6)</sup>

組成 ; 普通ポルトランドセメント (OPC) : シリキウム : フライアッシュ  
= 40 : 20 : 40 (wt%)

X線回折装置 : リガク ; RINT2100

Cu 管 ; 40kV, 20mA

スキャンスピード ; 1~10°/min (ステップ : 0.01~0.1°)

発散スリット ; 1deg.

散乱スリット ; 1deg.

受光スリット ; 0.3 mm

表3 普通セメントと低アルカリ性セメント<sup>6)</sup>の浸出溶液 pH の比較

セメントの種類	浸出液の pH
普通セメント (OPC)	12.5 ~ 13.5
低アルカリ性セメント (OSF)	10.6 ~ 11.2

表4 低アルカリ性セメントの化学成分<sup>6)</sup>

使用器材 (メーカー, 産地等)	化 学 成 分 (wt%)								比重	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>		
普通セメント (OPC) (秩父小野田社製)	21.4 ~~~~	5.2	3.2	64.8 ≈≈≈	0.9	0.3	0.3	2.1	3.17	3410
シリカヒューム (SF) (エカム社製 マイトリカ 983 - VSB)	98.3 ≈≈≈	0.2	0.1	0.3	0.1	0.1	0.2	0.0	2.21	213450
フライアッシュ (FA) (関西電力高砂産)	51.1 ~~~~	26.6 ≈≈≈	4.8	6.3	1.6	2.9	1.6	1.0	2.26	2430

OPC : 粒径 1~100 μm (ボールミル粉碎後)

シリカヒューム : 粒径 1 μm 以下

フライアッシュ : 粒径 数 μm~数十 μm

## 2.3.2 pH 試験紙を用いた測定手法

pH 試験紙：共立理化学；形式 PA を、測定対象の pH を考慮して選定

- ・ Cresol Red 変色領域：pH7.2～8.6
- ・ Thymol Blue 変色領域：pH8.2～9.6
- ・ Nile Blue 変色領域：pH9.4～11.5

メンブランフィルター：ADVANTEC；A010A047A

材質；セルロース混合エステル  
 孔径；0.1  $\mu\text{m}$   
 多孔度；65%  
 厚さ；110  $\mu\text{m}$

表5 メンブランフィルターに含まれる金属元素量<sup>③</sup>

元素	含有率 ( $\mu\text{g/g}$ )	元素	含有率 ( $\mu\text{g/g}$ )
K	1.70	Mn	0.5>
Na	3.90	Zn	0.68
Ca	45.2	Fe	0.51
Mg	8.90	Cu	0.83
Al	5.00	Si	5.00

発火点：180℃

耐熱性：130℃

ナイロスクリーン：NY1HD

孔径；1  $\mu\text{m}$   
 糸径；37  $\mu\text{m}$   
 メッシュ；699/470

ハンドプレス機：島津製作所；SSP-10A

使用最大圧力；10 トン (700  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 時)

加圧用治具：材質；SKD11

イカマトグラフ：DIONEX；DX-120

流速；0.5～4.5  $\text{ml}/\text{min}$

ろ過フィルター：ADVANTEC；DISMIC-25CS020AS

材質  
 メンブランフィルター；セルロースアセテート  
 ハウジング；アクリルスチロール  
 孔径；0.2  $\mu\text{m}$   
 滅菌済み

## 2.4 試験条件

以下に、今回行った試験条件を記す。なお、発色剤はある程度の範囲をカバーできるように3種類選定し、1対のカラムに1種類の発色剤を用いた。また、浸出溶液を準備した3つの容器をそれぞれ発色剤別に割り当てた。

乾燥密度 : 1.6g/cm<sup>3</sup> (クニゲルV1 : ガラスビーズ=70 : 30 (wt%))

試験溶液 : 低アルカリ性セメント浸出溶液

蒸留水/低アルカリ性セメント=50 ml/1g

溶液調整期間中 ; pH11.0~11.1

発色剤セット時 ; pH10.5~10.7

試験雰囲気 : Ar 雰囲気制御グローブボックス内 (O<sub>2</sub><1ppm)

試験温度 : 室温 (25℃)

含水期間 : 2ヶ月

試験期間 : 1, 3, 6ヶ月

pH 指示薬 : Bromoxyleneol Blue (以下、BXB) : 変色領域 5.7~7.4

Curcumin (以下、CC) : 変色領域 7.4~8.6

Xyleneol Blue\* (以下、XB) : 変色領域 8.0~9.6

\* XBは3,6ヶ月のみに適用した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 飽和含水期間

前報告<sup>4,5)</sup>で行った蒸留水、NaCl 溶液を用いた試験では飽和含水期間を1ヶ月としたが、今回のセメント浸出溶液を用いた試験では、含水開始後、試験溶液の pH が安定するまでに約2ヶ月を要した(図3-1)。また、前報告<sup>4,5)</sup>と同様、含水開始直後に溶液の pH が下がるが、前報告<sup>4,5)</sup>では0.1N-NaOH を少量添加して pH9 に調整したのに対し、今回は一切添加を行わず、セメントからの元素の浸出によって溶液の pH が安定するまで待った。しかし、含水開始前の pH (11.0~11.1) までは回復せず、0.4~0.5 程度低い値 (10.5~10.7) で安定した。含水開始前後の溶液組成をイオンクロマトグラフ(以下、IC)を用いて測定すると(表6)、Ca<sup>2+</sup>の減少が著しく、反対にNa<sup>+</sup>が増加していた。この原因として、ペントナイトへのCaの吸着とNaの溶出、また、pHの低下やCa<sup>2+</sup>の消費は、時間の経過に伴うCaCO<sub>3</sub>の析出等が考えられる。なお、溶液組成の測定は、0.2μmのフィルターでろ過を行った後にICで2回測定し、その平均値を採った。

また、発色剤セット後、溶液 pH が上昇しているものがある(発色剤;XB,CC)。これは、発色剤をセットする時に減少する体積(蓋(大)×2枚×カラム3対)分と同量の溶液を充填する際に、補充用に準備したセメント浸出溶液(図3-1中の緑色のプロット;溶液 pH=11.0~11.1)と浸出溶液中のセメント片を50 ml/1gになる割合で添加したためである。添加した分量は、容器1つ当たり溶液がおよそ300 ml、セメント片が6gで、添加後の溶液全体に占める割合は、およそ13%である。この後、使用済みとなった余りの補充用浸出溶液は廃棄した。

もう1つの容器(発色剤:BXB)については、浸出溶液中のセメント片を添加したが、浸出溶液の代わりに蒸留水を用いたため、他の2つの溶液より低い pH を示している。この溶液の pH 値が発色剤;CC をセットした溶液とほぼ同じ値になるまで約4ヶ月かかった。また、発色剤:XB をセットした溶液が常に若干高い pH (飽和含水期間中で+0.1~0.2, 試験終了時で+0.06~0.08) を維持している原因については判っていない。

また、試験期間1ヶ月の取り出し後に、溶液 pH が下がっている部分がある。これについては理由は判っていない。この期間は測定に使用する pH 計が異なっていたが、個体差による測定誤差がこれほど大きくなることは考えにくい。また、pH 標準液は3ヶ月程度で新しいものと交換しており、電極の校正に伴う誤差とも考えられない。その他、この期間に用いた pH 電極の汚れや比較内部液の劣化等も考えられる。そこで、pH 標準液を新しいものに交換し、取扱説明書に従って電極の洗浄と比較内部液を交換して再度測定したが、雰囲気制御ボックス搬入直後、及び数日後の測定においても pH のズレは殆どなく、0.1にも満たなかった(搬入直後とボックス雰囲気に曝して馴染ませた後では、測定値に0.05程度の誤差が生じることがある)。

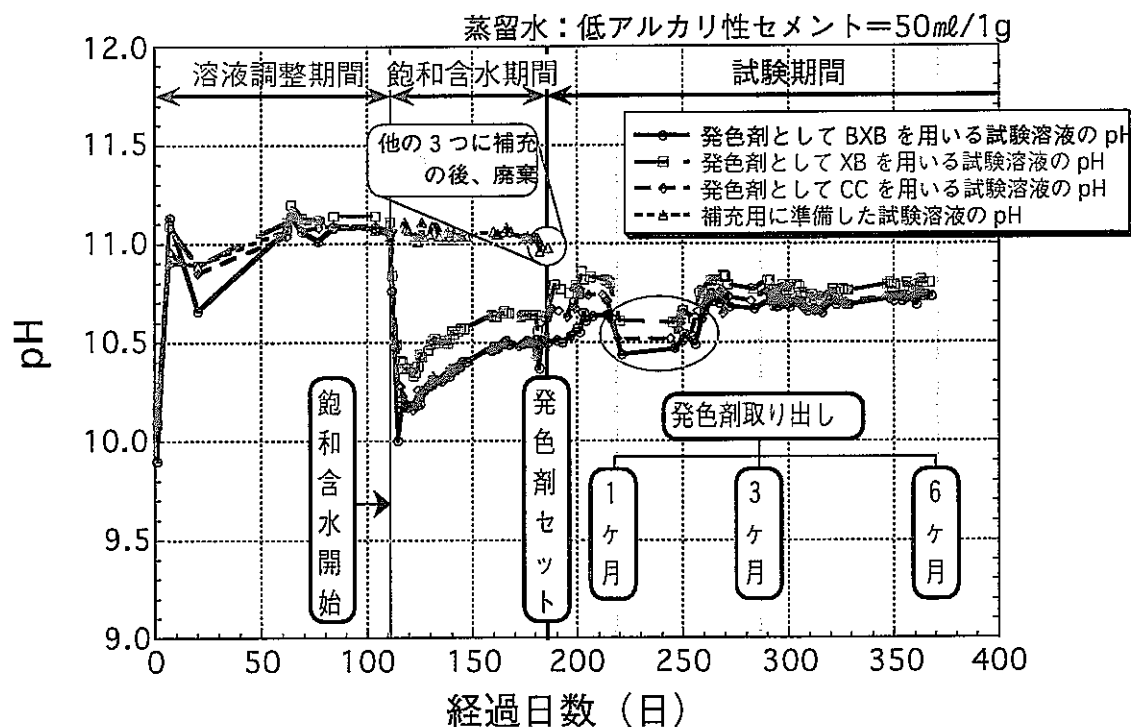


図3-1 溶液 pH の経時変化

表6 セメント浸出溶液中のイオン濃度

イオン種	濃度 (mol/l)		飽和前後の濃度変化(eq/l)
	飽和含水前	飽和含水後	
Na <sup>+</sup>	1.19×10 <sup>-4</sup>	1.87×10 <sup>-3</sup>	1.75×10 <sup>-3</sup>
K <sup>+</sup>	2.13×10 <sup>-4</sup>	6.17×10 <sup>-4</sup>	4.04×10 <sup>-4</sup>
Ca <sup>2+</sup>	1.79×10 <sup>-3</sup>	4.31×10 <sup>-4</sup>	-2.718×10 <sup>-3</sup>

イオン濃度測定時の条件等。

- ・イオンクロマトグラフィー (IC) による測定。
- ・セメント浸出溶液は 0.2μm のミリポアフィルターにてろ過。

### 3.2 測定結果

試験期間 1, 3, 6ヶ月の測定結果を図3-2（0ヶ月時は、試験開始時のセメント浸出溶液の pH 値をプロット）と表7（図3-2のデータ）に、また、それぞれの期間の測定結果に対する考察を 3.2.1～3.2.3 項に、全体の測定結果に対する考察を 3.2.4 項に示す。なお、磯貝ほか（1999）<sup>4)</sup>では発色剤の反射率を基に算出した pH 値を主とし、目視、pH 試験紙は補完的な位置付けとしたが、本試験においては試験期間 3, 6ヶ月の様に発色剤だけでは判断できない時があった（3.2.2, 3.2.3 項にて後述）。そこで、小田ほか（1999）<sup>5)</sup>でも試みた様に、目視、pH 試験紙による値と併せて総合的に判断を行い、間隙水の pH を推定した。

なお、今回用いた CC の検量線は、波長 600nm と 700nm の 2ヶ所ある<sup>4)</sup>が、分光測色計自体が 700nm までしか測定できないことから、700nm の反射率は多少誤差を含みやすいと考えられる。そこで、600, 700nm のどちらの波長からでも pH が求められる場合は 600nm を優先し、反射率が低すぎるなどの理由で 600nm からでは求められない時に 700nm の反射率を用いることにした。

また、発色剤をカラムに挟み込む準備段階として、透析膜に包んで試験溶液に浸して呈色させた BXB, CC, XB を図3-3に示す。以下の 3.2.1～3.2.3 項では、図3-3の呈色状態との比較を含めて記述する。

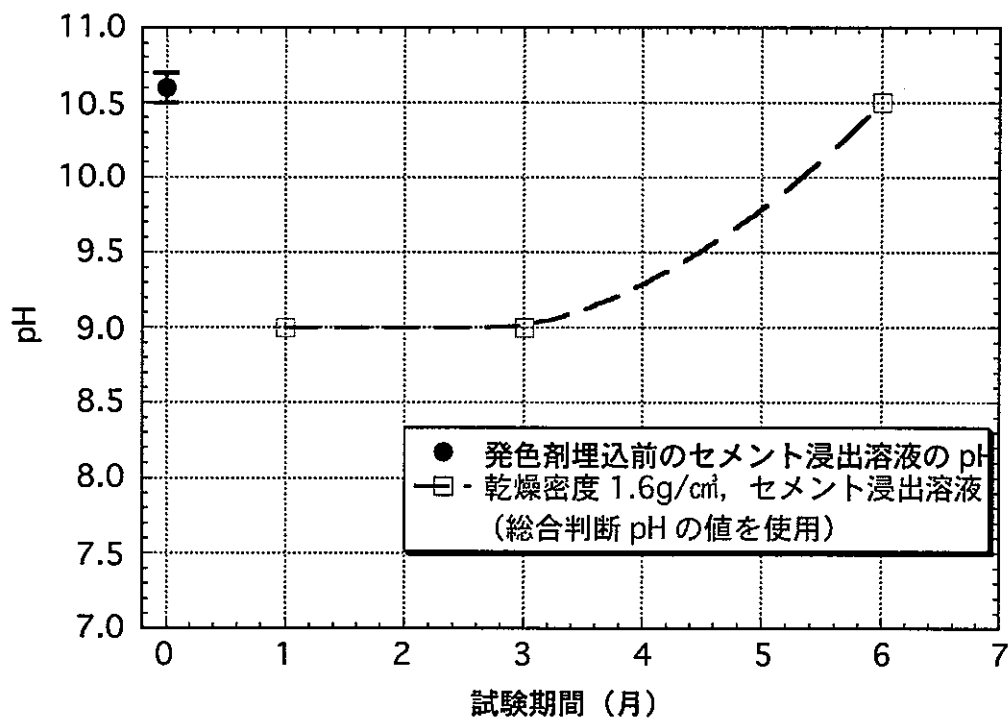


図3-2 試験結果 1

表7 試験結果2

試験期間 (月)	試験溶液 pH	測定結果 pH			目視判断 pH			pH 試験紙			総合判断 pH
		BXB	CC	XB	BXB	CC	XB	CR	TB	NB	
1	10.5 ~ 10.7	9.0	8.9	/	8.5	8.0~9.0	/	8.6以上*	/	/	約 9.0
3	10.7 ~ 10.8	9.6*2	9.3	9.9*2	*3	9.0	*3	8.5	*4	9.4以下*	約 9.0
6	10.7 ~ 10.8	10.0以上*	10.4(9.7)*	*3	*3	10.0~11.0	*3	8.6以上*	*4	9.7*7	約 10.5

\*1：変色領域を超えてしまった。

・ Cresol Red (CR) ；上限値以上 (変色領域 7.2~8.6)

・ Nile Blue (NB) ；下限値以下 (変色領域 9.4~11.5)

\*2：発色剤が赤～茶色味がかってしまい、測色計による正確な判断はできなかったため、参考値扱いとする。

\*3：発色剤が赤～茶色味がかってしまい、測色計，目視ともに判断ができなかった。

\*4：何故か pH 試験紙が変色せず、測定できなかった。

\*5：pH10.0 の反射率より低く、それ以上の pH 値としか判断できなかった。

\*6：( ) 内は参考値 (3.2.3 項参照)。

\*7：はっきり判断できるような変色をしなかった。

水分を含んだことによって pH 指示薬担持部分の色が濃く見えているだけという可能性があり、参考値扱いとした。

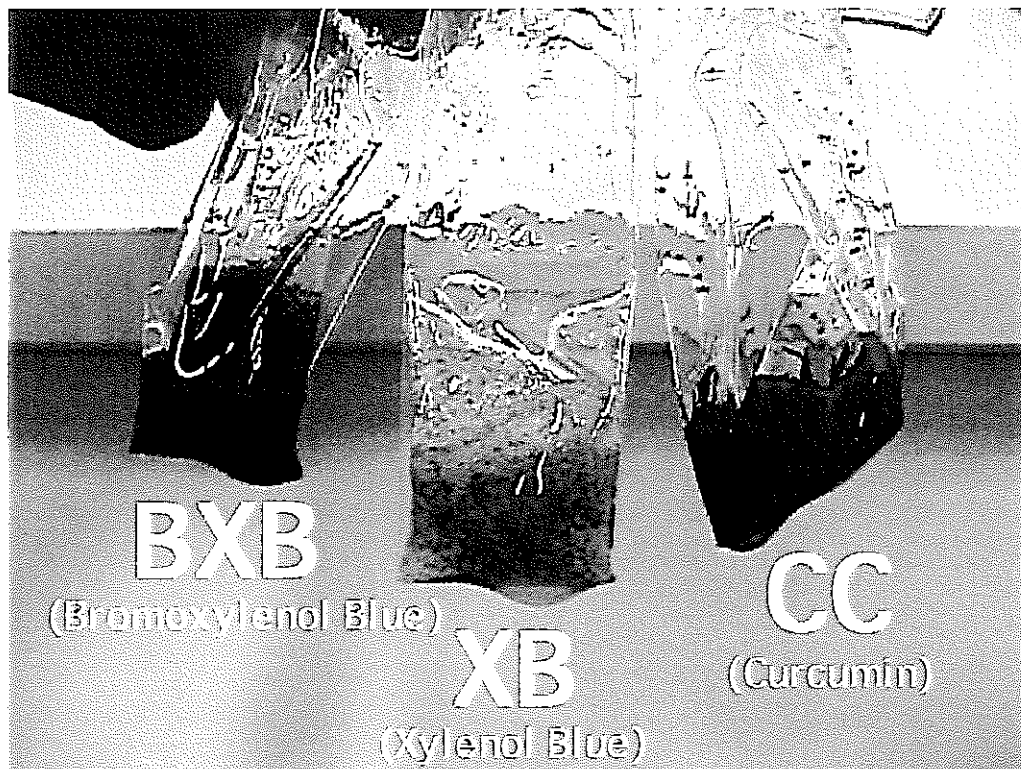


図3-3 試験溶液 (pH10.5~10.7) に浸して呈色させた発色剤



## 3.2.1 試験期間1ヶ月

- ・ BXB については変色領域 (pH5.7~7.4) から外れてしまったため、呈色状態が濃い緑色となり反射率がかなり低い値 (10%以下) となった。この様な検量線の傾きが緩やかになり始める部分では、pH の変動に対する反射率の変化が鈍くなり、分光スペクトル測定には適さない (図3-4~7)。また、図3-4の左上に図3-3中の BXB 部分のみの写真を重ねて1ヶ月経過時と比較すると (以降も左上に写真が重ねられている場合は、各発色剤の挟み込む前の呈色状態)、BXB の呈色が明るくなり、黄色味を帯びていることから、外側のセメント浸出溶液より低い pH となっていることが判る。また、3.2.2, 3.2.3 項にて詳しく後述するが、取り出した発色剤の分光スペクトルは検量線作製時のスペクトルと波形の変化が良く似ており、発色剤が正しく機能していることが判る。

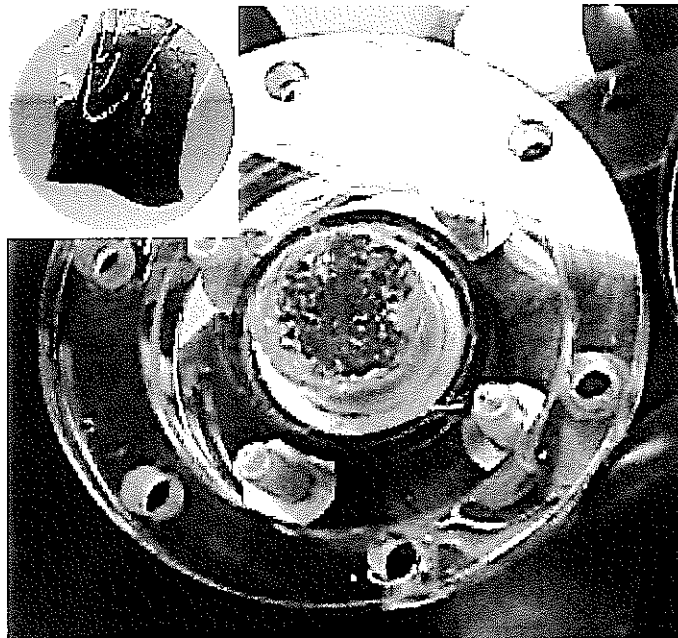


図3-4 BXB の呈色 (1ヶ月)

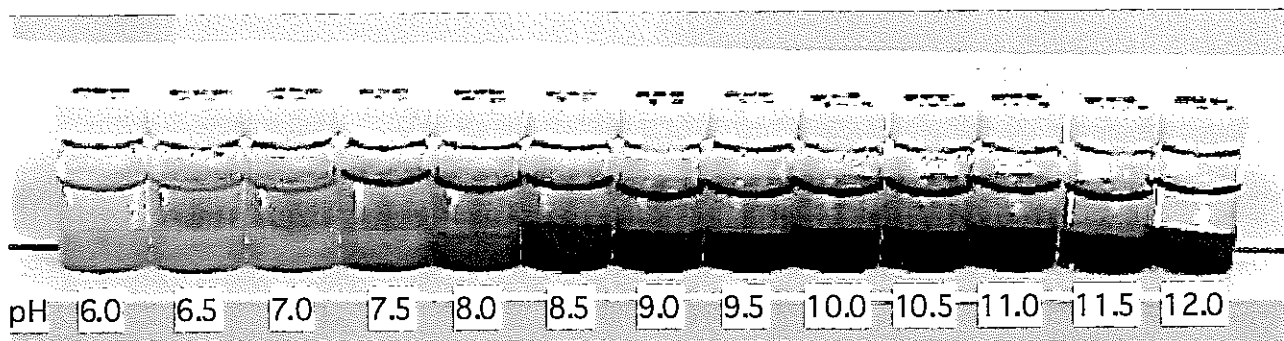


図3-5 BXB の色見本 (pH6.0~12.0)

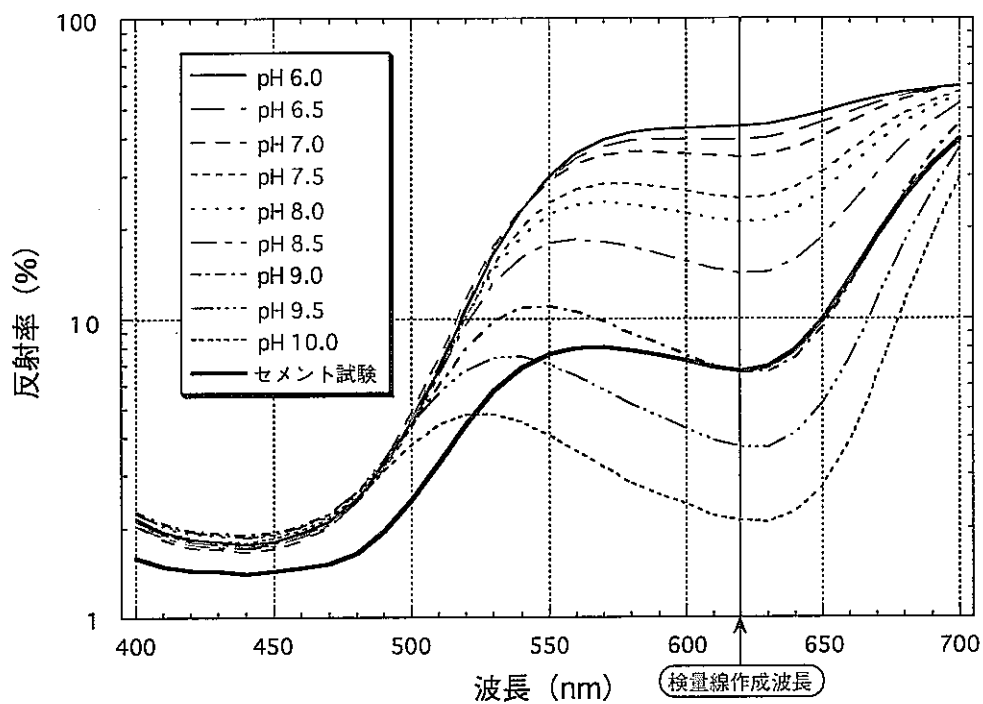


図3-6 緩衝液A,BによるBXBの分光スペクトルとの比較(1ヶ月)

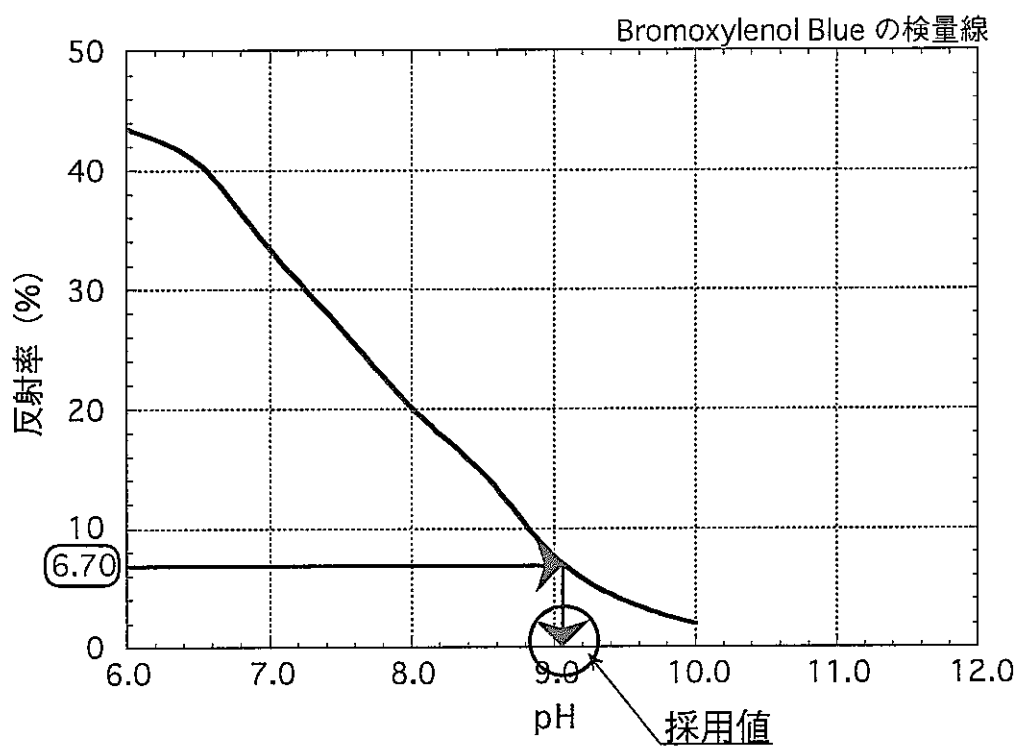


図3-7 BXBの反射率より求めた間隙水pH(1ヶ月)

- 次に、CCの呈色についてもやや濃い赤色となり、BxB同様あまり分光スペクトル測定には適さない状態であった(図3-8~11)。写真ではカラムから取り出した発色剤と色見本サンプルの呈色状態がかなり異なるように感じられるのは照明の関係で、実際に目視観察を行っている時はもっと明るく見えており、比較が充分できる。また、pH10以上の高pH色見本(図3-10)については、上澄みのpH緩衝液がやや呈色している。これは、樹脂のpH指示薬担持能力が充分ではないことを示しているが、試験カラムの中で発色剤に接する水は少量であり、さらに発色剤を挟み込むカラム中に水の流れが殆どないことから、pH指示薬の抜け落ちはほぼ無いと思われる。実際、発色剤を取り出す時に確認したところ、pH指示薬が抜け落ちた様子は観察されなかった。



図3-8 CCの呈色(1ヶ月)

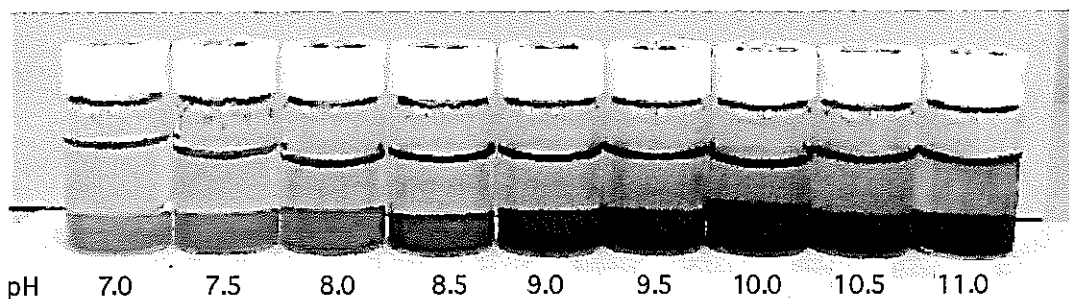


図3-9 CCの色見本(pH7.0~11.0)

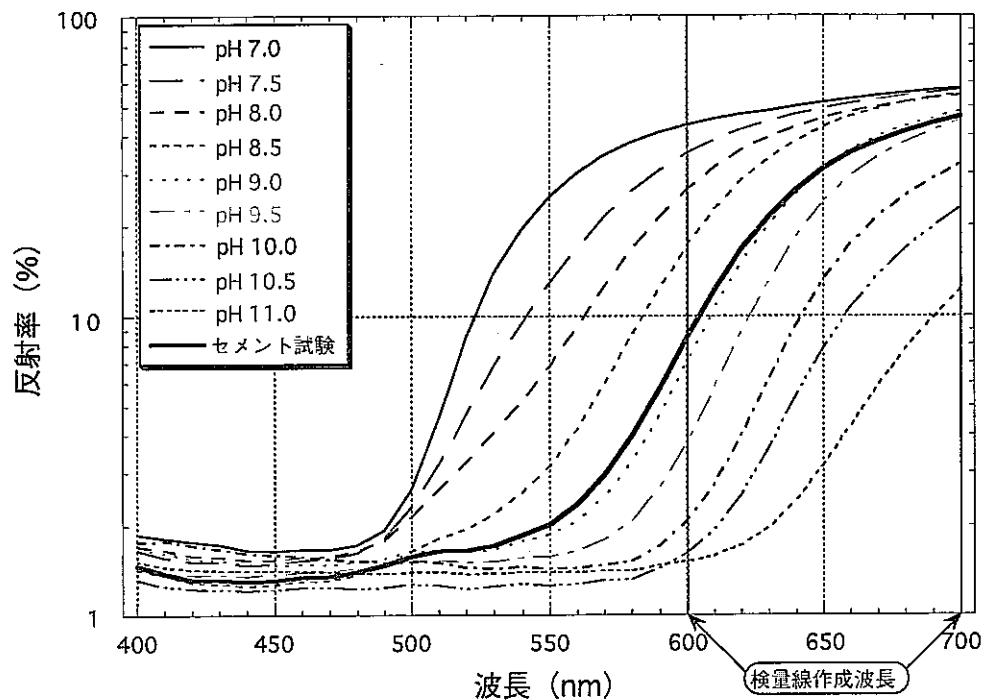


図3-10 緩衝液CによるCCの分光スペクトルとの比較（1ヶ月）

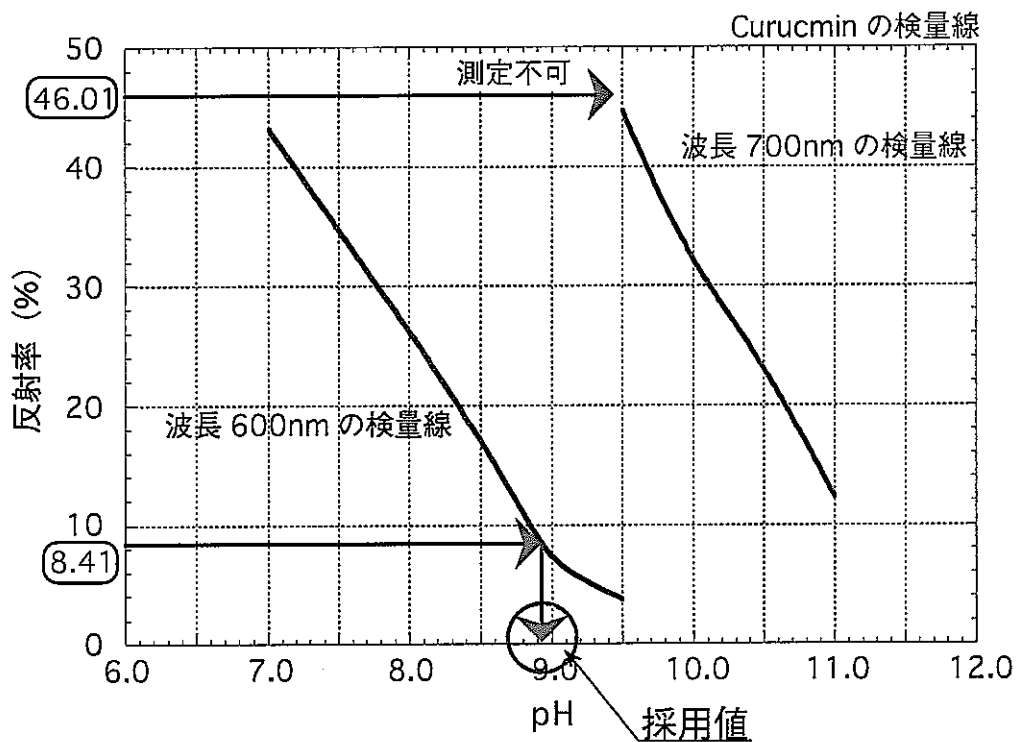


図3-11 CCの反射率より求めた間隙水 pH（1ヶ月）

- ・ XB については、色見本の不備により試験期間1ヶ月での使用を見合わせた。

以上に挙げたことから、発色剤の反射率低く検量線から読み取る値に誤差を含みやすいため、反射率のみから間隙水の pH を判定するには信頼性が充分ではない。そこで、BXB, CC の反射率データとともに、目視や pH 試験紙の結果も併せて判断することにした。判断の基準は、以下の3点とした。

- ・ 発色剤の反射率測定の結果、BXB, CC ともに pH はおよそ 9 (8.92~9.03)。
- ・ 目視判断では pH 8 ~ 9。
- ・ pH 試験紙で pH8.6 以上。

(使用した pH 試験紙 (Cresol Red) の変色領域 (pH7.2~8.6) を超えてしまったため、pH8.6 以上とした)

これらの結果から総合的に判断を行い、1ヶ月経過時の間隙水 pH を 9 とした。

### 3.2.2 試験期間3ヶ月

・写真では判りにくいものの、カラムを解体したところ BXB と XB がやや赤～茶色味がかっており（図3-12,13）、反射率の分光スペクトルも検量線を作製した時とは波形が異なるものとなった（図3-14,15）。しかし、BXB では比較的波形の差異が小さく、XB では大きく現れたことから、XB より濃い呈色を示している BXB においては、赤～茶色がかっていても緑色のスペクトルが支配的であると考えられる。

また、図3-12 において、試験前後の発色剤を比較すると呈色の色彩が変化しているが、明らかに呈色状態が低 pH 側にシフトしていることが判る。

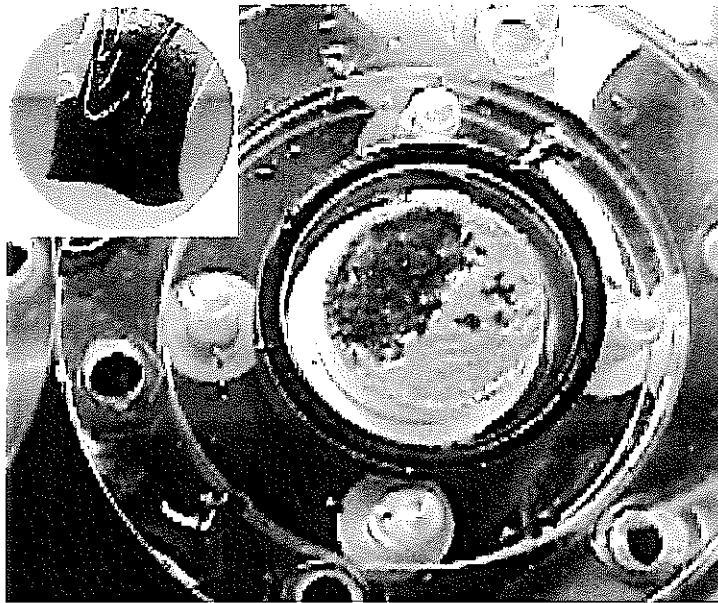


図3-12 BXB の呈色（3ヶ月）

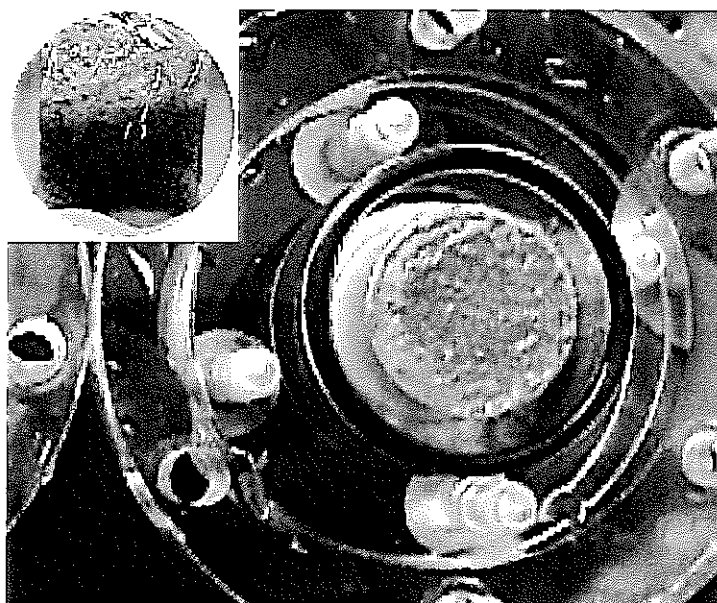


図3-13 XB の呈色（3ヶ月）

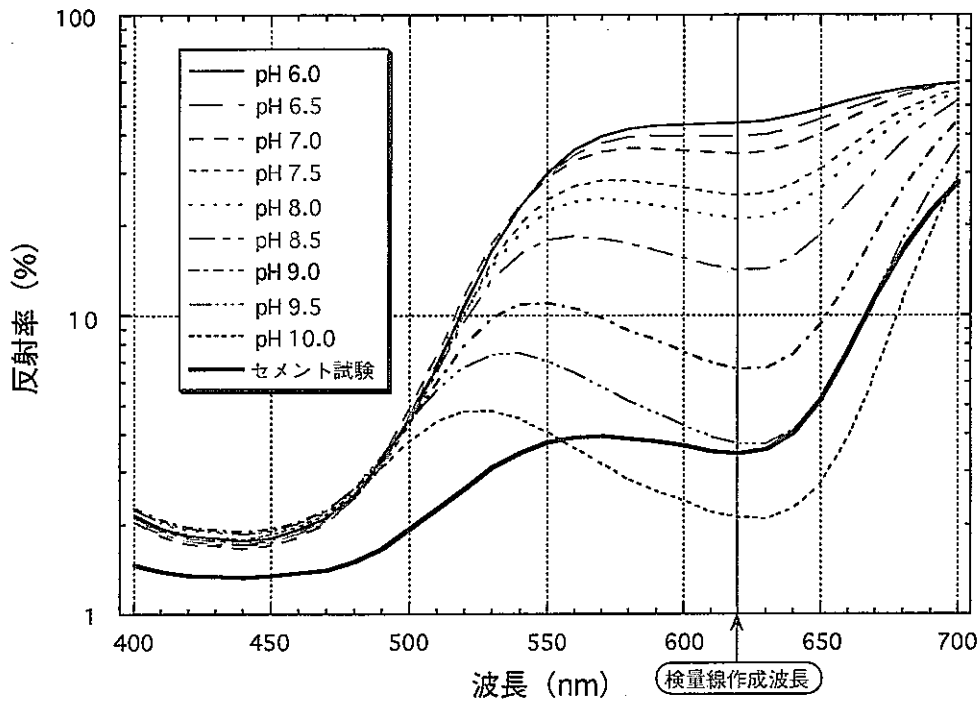


図 3-14 緩衝液 A, B による BXB の分光スペクトルとの比較 (3 ヶ月)

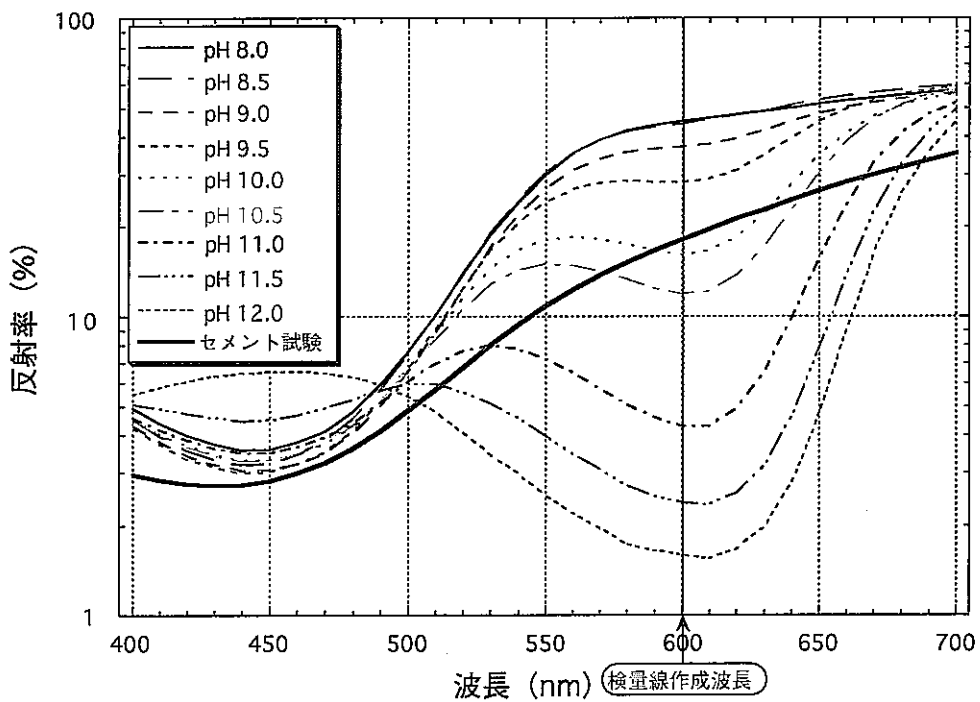


図 3-15 緩衝液 C による XB の分光スペクトルとの比較 (3 ヶ月)

- ・ CCについては、pH9 付近の呈色状態が元々赤いため、BXB の様に赤～茶色味がかかるという影響については目視による観察では殆ど確認されなかった（図3-16）が、分光スペクトルを見ると波形が少しズレているのが判る（図3-17）。しかし、BXB, XBと比較するとその影響は小さいので、pHの決定にはCCの反射率を用いることにした（図3-18）。ただし、BXBで見られた様な発色剤が赤～茶色味がかかり、波長700nmにおける反射率では色が重なり合っただけで本来とは異なった反射率となっていることが考えられる。そこで、反射率変化が小さく誤差を含みやすいが、赤～茶色と色彩の影響を受けにくい波長600nmの反射率を用いた。

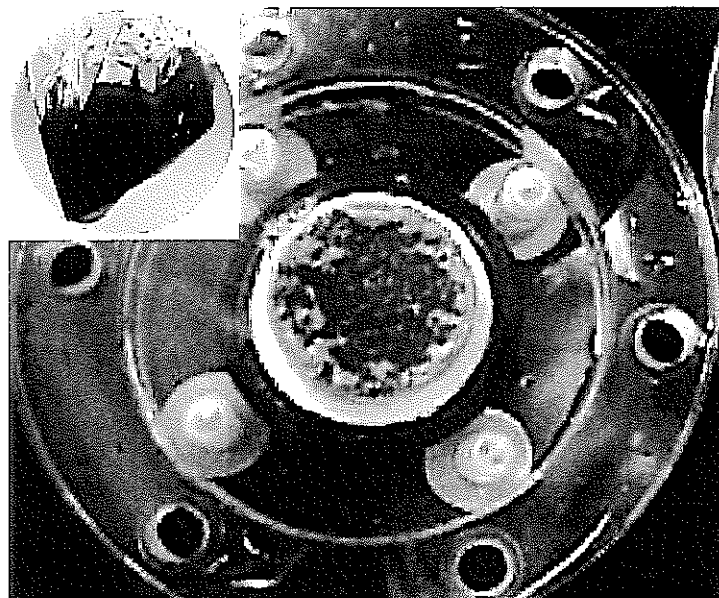


図3-16 CCの呈色（3ヶ月）



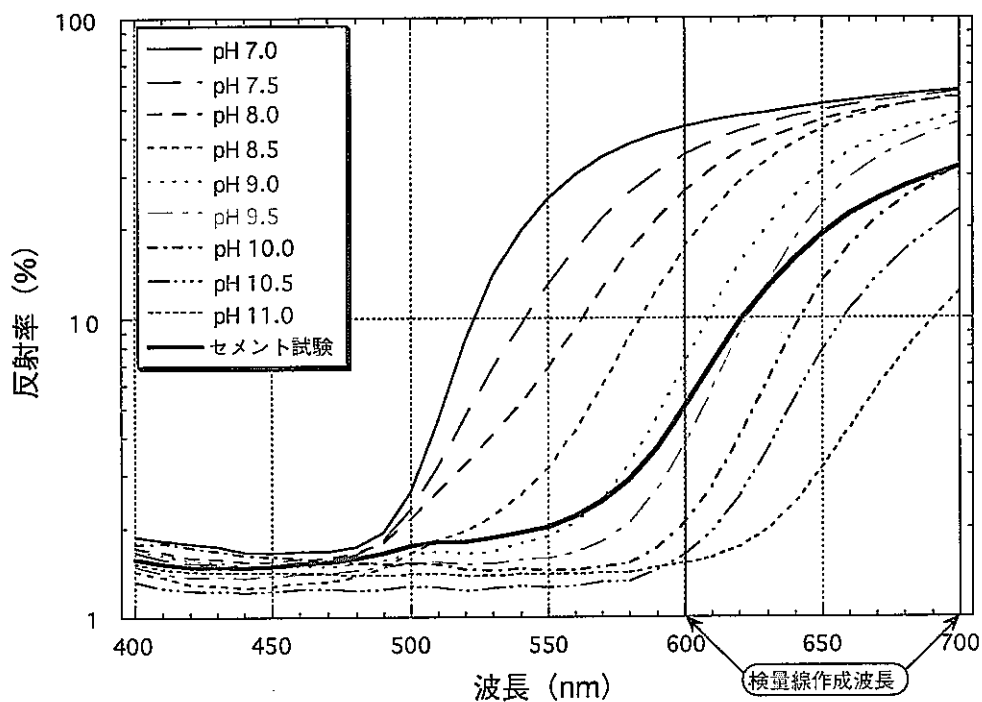


図3-17 緩衝液CによるCCの分光スペクトルとの比較（3ヶ月）

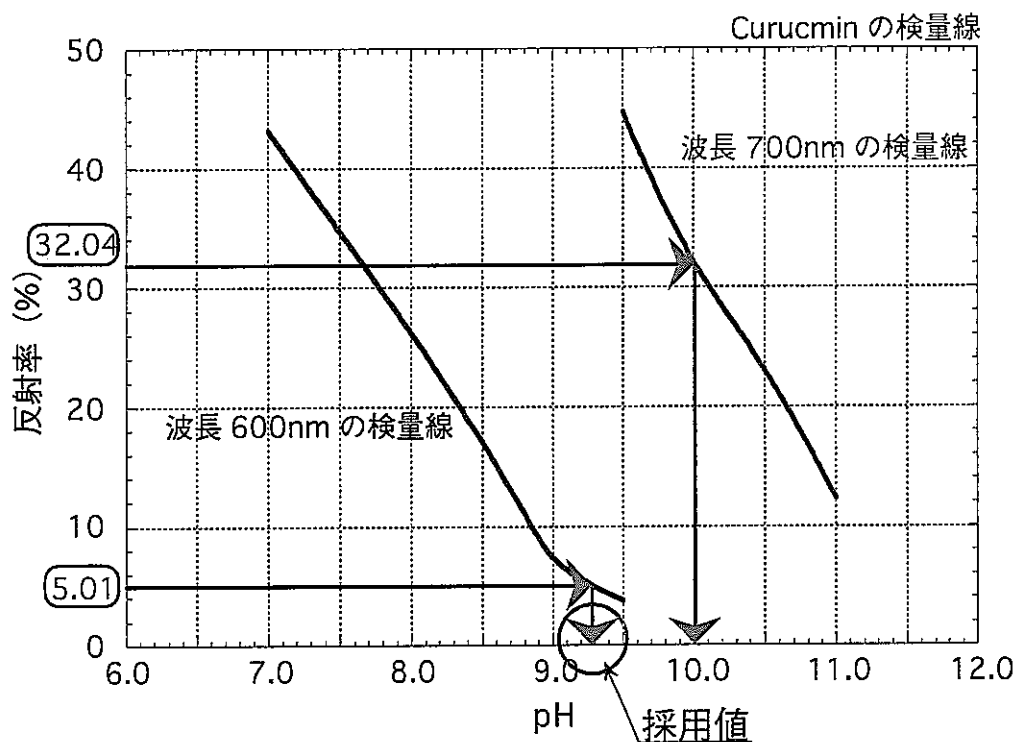


図3-18 CCの反射率より求めた間隙水 pH（3ヶ月）

以上の結果、3ヶ月を経過した段階における間隙水 pH は、分光測色計による測定から 9.2~9.3, 目視で9程度, pH 試験紙で 8.5~9.0 という値が得られた。発色剤が赤~茶色味がかかったことも考慮に入れると、実際には分光測色計によって求めたスペクトルより赤みの少ない呈色状態、即ちより低い pH のである可能性がある。この点を踏まえた上で、測色計による測定, 目視判断及び pH 指示薬の呈色から推定し、総合判断 pH は9とした。

1ヶ月及び3ヶ月経過時では発色剤の呈色状態が挟み込み時と比較して低 pH 側へシフトしていたが、この時点においてベントナイトの緩衝性が失われていないことが推察できる。一方、発色剤が赤~茶色味がかかった原因がベントナイトとセメント浸出溶液の反応にある場合は、その影響が3ヶ月の測定結果に寄与している可能性がある。

発色剤が赤~茶色味がかかった原因として以下の様なことが考えられる。

- i セメント浸出溶液とベントナイトが何らかの反応を起こして赤~茶色の物質が生成し、発色剤に色が付いた。
- ii 高 pH の間隙水と長期に渡って接触していたため、発色剤自体が変質した。
- iii 今回用いた透析膜は pH5~9 での使用を推奨しているが、セメント浸出溶液は pH10.6 程度であるため、セメント浸出溶液と透析膜とが何らかの反応を起こし、その生成物が発色剤に吸着した。
- iv アルカリに弱いバイトン製リングがセメント浸出溶液と反応し、その生成物が発色剤に吸着した。
- v i~ivが複数関与。

ただし、iについては、エネルギー分散型X線分析装置（以下、EDS）を用いて試験後のベントナイトを測定したが、特異な反応物は見られなかった。

また、iiiについては、使用前後の透析膜を走査電子顕微鏡（以下、SEM）で観察したが、これも特に変化は見られなかった。ただし、透析膜は熱に弱く、高解像度では電子ビームの熱で溶けてしまうため、あまり高倍率での観察は行えなかった。

### 3.2.3 試験期間6ヶ月

3ヶ月経過時と異なり、BXBでは呈色状態が濃くなり、目視では赤～茶色がかったか判断できない(図3-19)が、XBを見ると3ヶ月経過時より一層赤みが強くなっている(図3-20)。また、CCについては、やはり元々の呈色(赤)に隠れてしまい、目視による差異は確認できなかった(図3-21)。

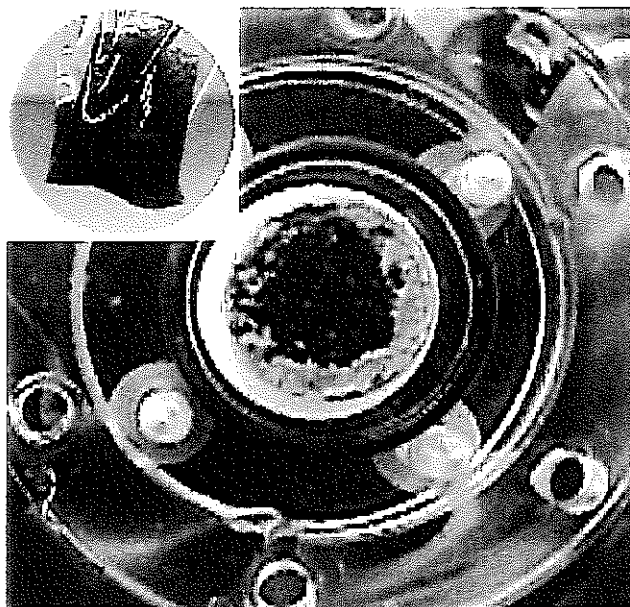


図3-19 BXBの呈色(6ヶ月)

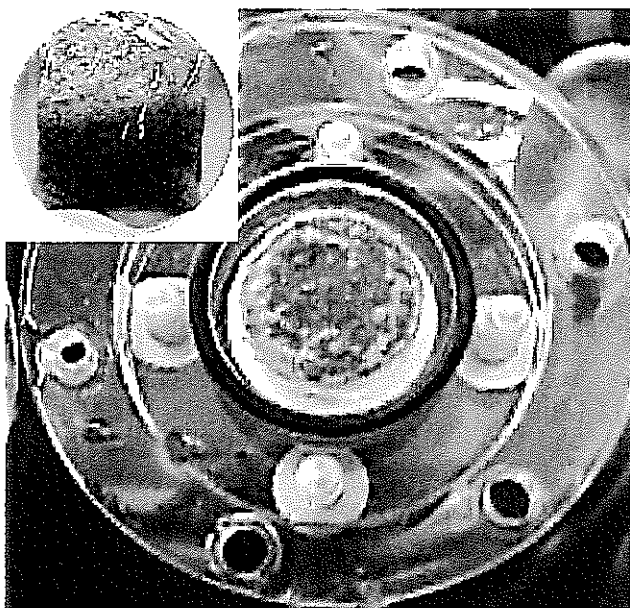


図3-20 XBの呈色(6ヶ月)

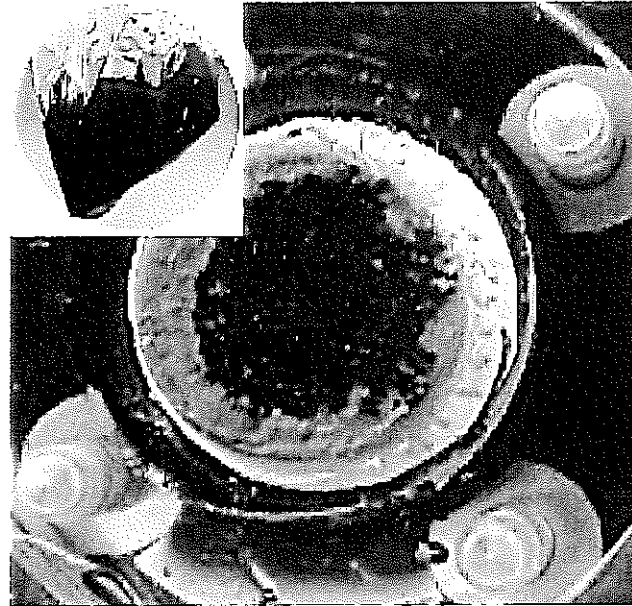


図3-21 CCの呈色（6ヶ月）

各発色剤の分光スペクトルを検量線作製時のスペクトルと比較すると、3ヶ月経過時と同様にXBの波形の変化が特に大きいことが判る（図3-22～24）。これらの内、BXBでは発色剤の呈色に隠れてスペクトルへの影響は確認できなかったが、一方、反射率が低くなりすぎ、pHは10以上としか判断することができなかった。XBについては、目視、測色計ともに判断ができなかった。CCも呈色が濃くなりすぎて波長600nmでは極めて低い反射率しか得られなかった（図3-25）。また、波長700nmについては高い反射率が得られているものの、3.2.2項にて述べた通り、発色剤が赤～茶色味がかかった状態の色と重なり合っている可能性がある。しかし、波長600nmでの低い反射率からでは得られた値の信頼性が低すぎることから、波長700nmの反射率を主に使用し、600nmについては参考値として載せた。なお、pH試験紙による測定については、対象となるpH範囲をカバーする試験紙が十分な呈色を示さず、pHはおおよそで判断した（図3-26；pH=～9.7）。

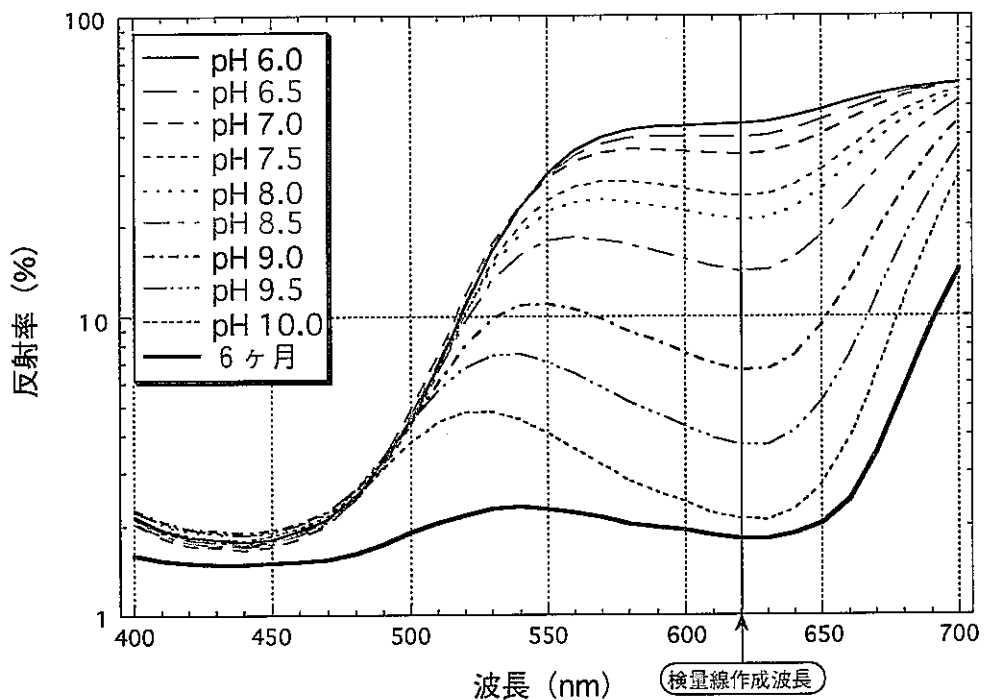


図3-22 緩衝液A,BによるBXBの分光スペクトルとの比較(6ヶ月)

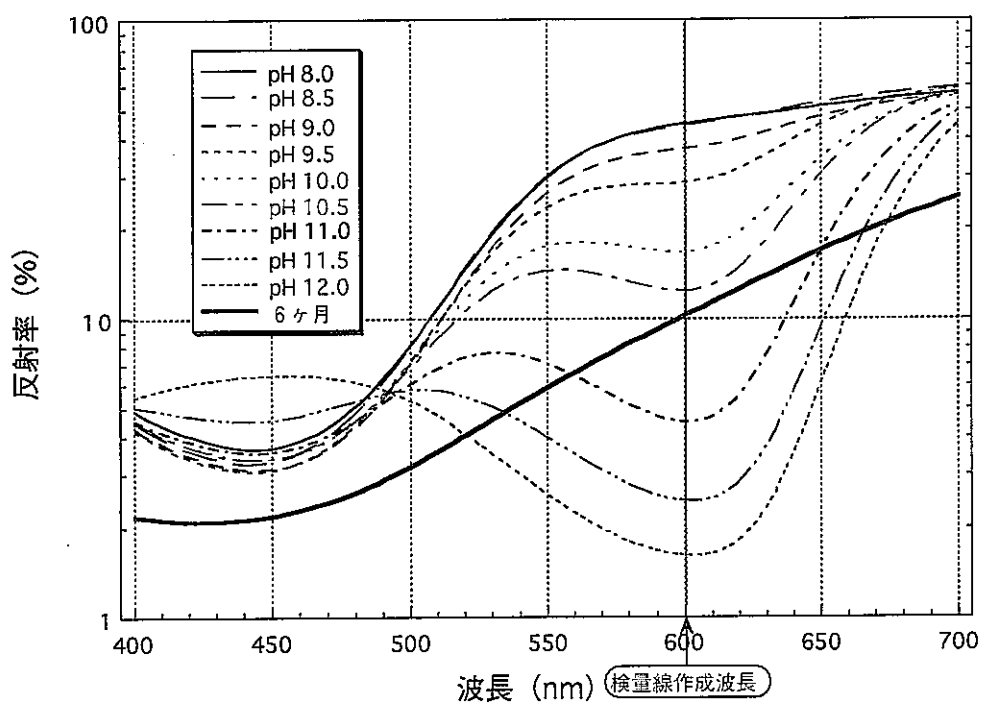


図3-23 緩衝液CによるXBの分光スペクトルとの比較(6ヶ月)

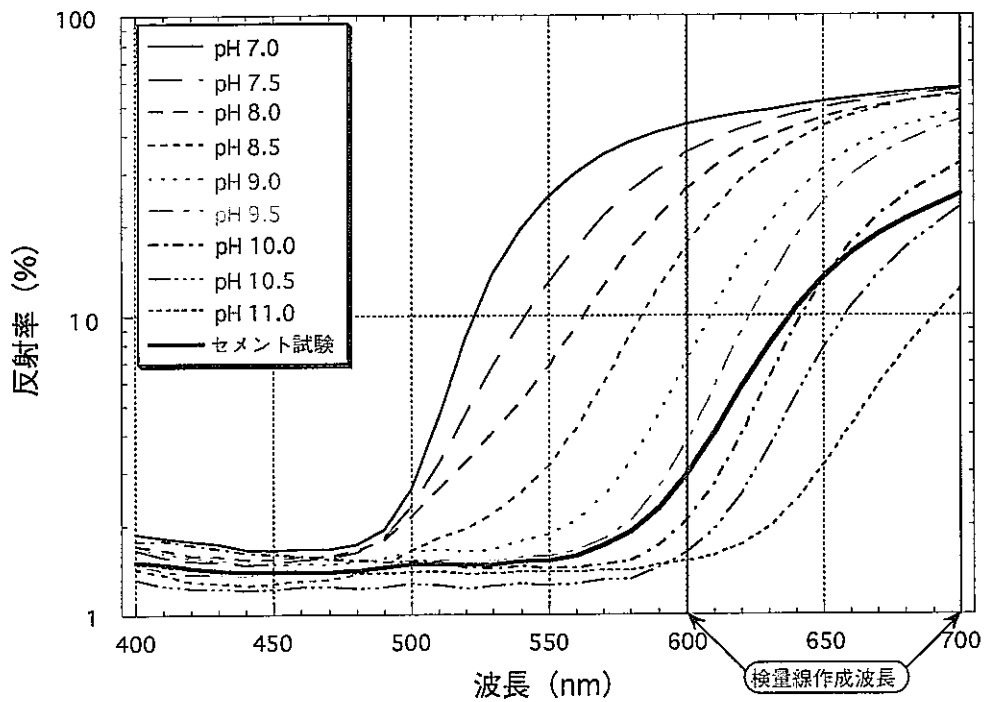


図 3-24 緩衝液Cによる CC の分光スペクトルとの比較 (6ヶ月)

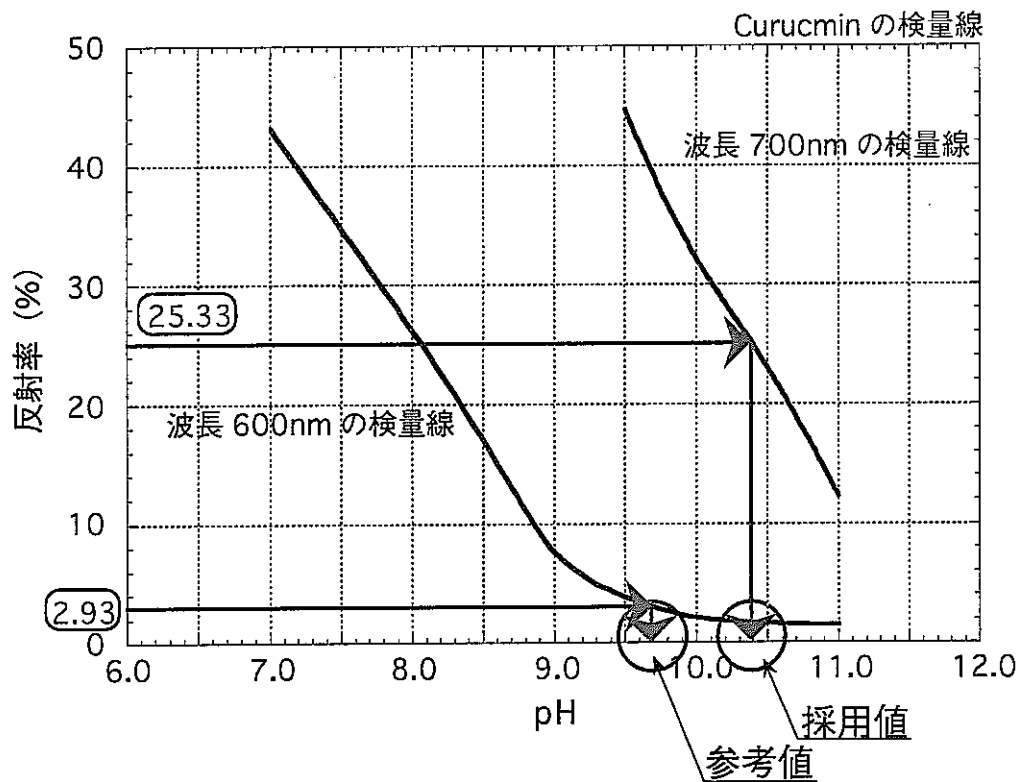


図 3-25 CC の反射率より求めた間隙水 pH (6ヶ月)

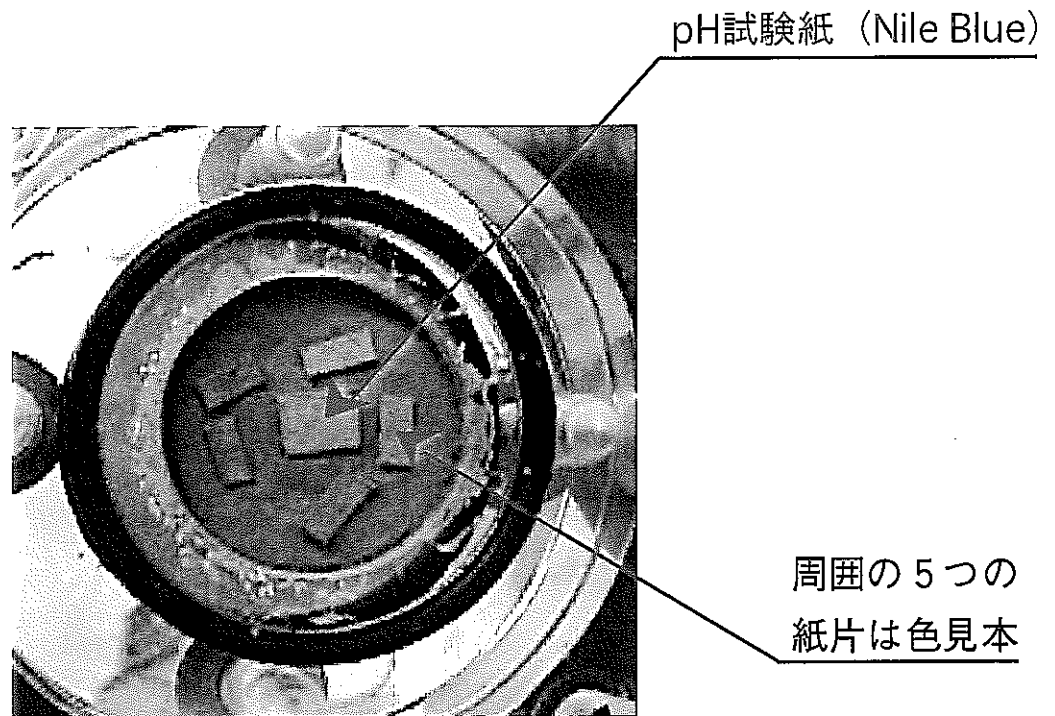


図3-26 pH試験紙 (Nile Blue ; 変色領域 : pH9.4~11.5)  
カラムに挟み込む前からあまり変化無し。  
(水分を含むことにより、やや色が濃く見える感じ)

以上の結果と目視判断 (pH=10.0~11.0) を併せて総合的に判断し、間隙水 pH はおよそ 10.5 とした。

また、赤~茶色味がかかったXB を、試験後セメント浸出溶液に直接浸したところ、セメント浸出溶液の pH から緑色を呈すると考えられたが、XB の呈色に変化が見られなかった (埋込前に浸した時は、黄緑色を呈した)。原因については、樹脂、又は pH 指示薬が変質して発色剤としての機能を喪失したか、発色剤の周囲を包んで赤~茶色がからせている物質がセメント浸出溶液との接触を妨げているのではないかと考えられる。

### 3.2.4 試験全体の考察

試験期間1, 3, 6ヶ月を通して、図1-1, 表1に示した前報告<sup>4,5)</sup>の結果と同様に、間隙水のpHは試験の初期では外側溶液のpHより低く、その後上昇していることが判った。本試験の6ヶ月経過時の値は、セメント浸出溶液のpHとほぼ等しくなっており、前報告<sup>4,5)</sup>で行った乾燥密度1.6g/cm<sup>3</sup>、蒸留水、NaCl溶液系試験(7ヶ月時)の結果(蒸留水、NaCl溶液とも、分光測色計による測定結果と目視判断ではpH9.0以上、pH試験紙ではpH9.3~9.5)と同様の傾向を示している。また、この現象は、地球化学物質移行連成コードを用いたモデル計算結果<sup>9)</sup>における間隙水pHの経時変化とも傾向が一致している。

また、今回は最長6ヶ月間までの試験しか行わなかったが、前報告<sup>1,2)</sup>やモデル計算の結果から、その後も時間と共に間隙水pHが変化することが推察される。

試験終了後、ベントナイトカラムを浸しておいたセメント浸出溶液をろ過フィルターにてろ過し、そのフィルター上に析出した元素をEDSにて測定した(図3-27; 赤線)。前報告<sup>4,5)</sup>と比較すると、セメントからの溶出分であるCaを除き、蒸留水(黒線)、NaCl溶液(青線)系とほぼ同じピークが得られた。また、3.1項で記述した様に溶液中のCaは試験前と比較して試験後には減少しており、ベントナイトへCaが吸着していると考えられる。なお、図中の蒸留水系についてもNa, Clのピークが現れているが、これは溶液のpHを調整する時に添加したHCl, NaOHや、ベントナイトから溶出したNaが析出したものである。



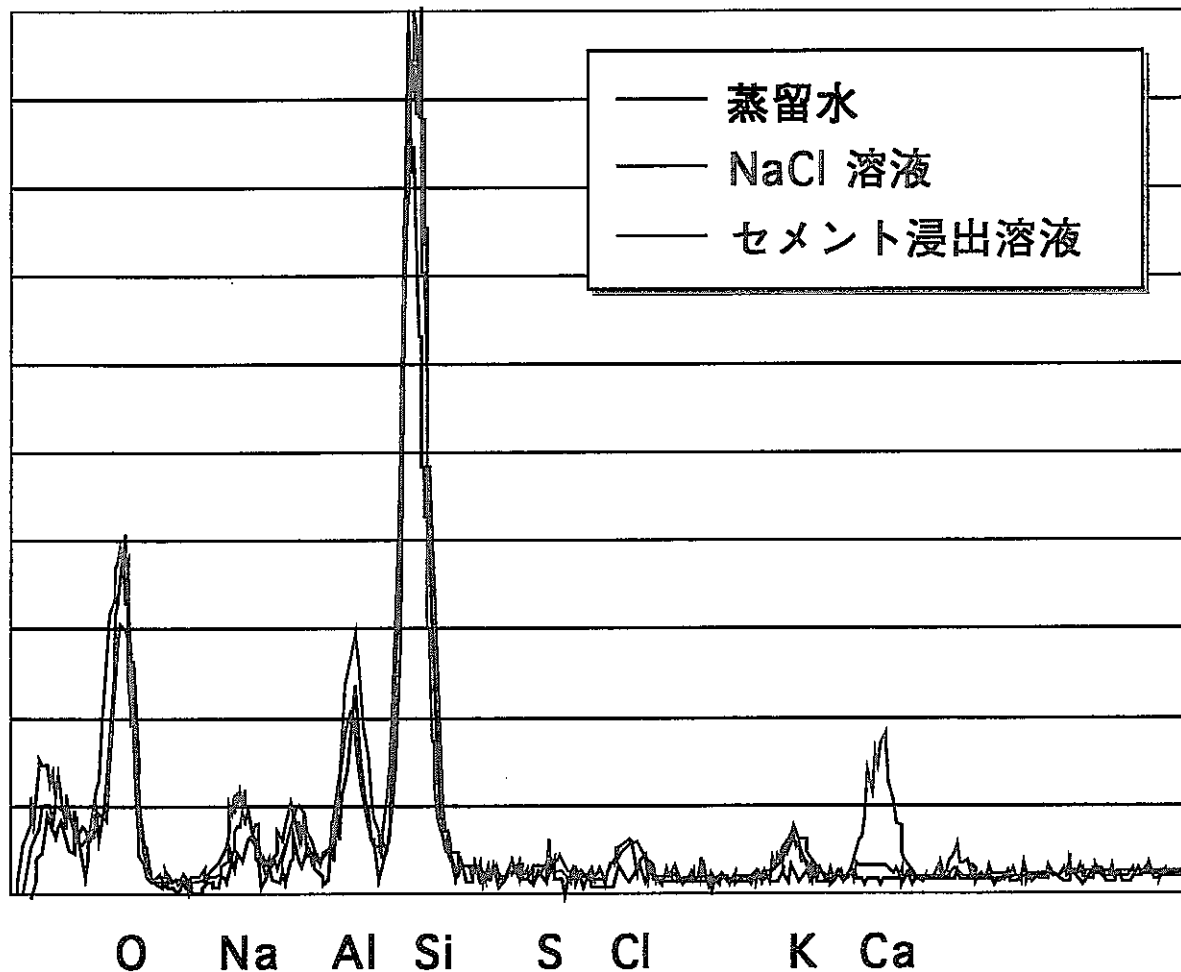


図 3-27 EDS 分析結果

### 3.3 ベントナイトの変色

発色剤を取り出す際に、発色剤と反対、即ち  $\text{Al}_2\text{O}_3$  フィルター側のベントナイトが茶色に変色していた。茶色部分が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  フィルターに接している部分に集中していることから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  若しくは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  フィルターに含まれる不純物がベントナイト等と反応して生じたものではないかと考えられた。そこで、この茶色部分を XRD 分析法を用いて調べたが、試験に未使用の乾燥ベントナイトと比較しても特に変化したところは見られなかった(図 3-28)。また、発色剤の埋込面側のベントナイトについても XRD 分析を行った。なお、図中の③/④(カラムの両端部分)のデータと②(未使用の乾燥ベントナイト)データとを比較すると、低角側のピークで若干のずれが生じているが、これはカラム対から取り出したベントナイトが湿っており、含水率が異なるために生じたものである。

また、3.2.2, 3.2.3 にて述べた発色剤が赤～茶色味がかかることを考察したが、変色部分が発色剤埋込面と反対である点から、発色剤とベントナイトの変色は関係がないと考えられる。

以上のことから、現在のところベントナイトが茶色く変色した原因は不明であるが、ベントナイトの鉱物組成に変化が見られないこと、発色剤埋込面側では変色がなかったことから、本試験に影響を及ぼしている可能性は無視できるものと考えられる。

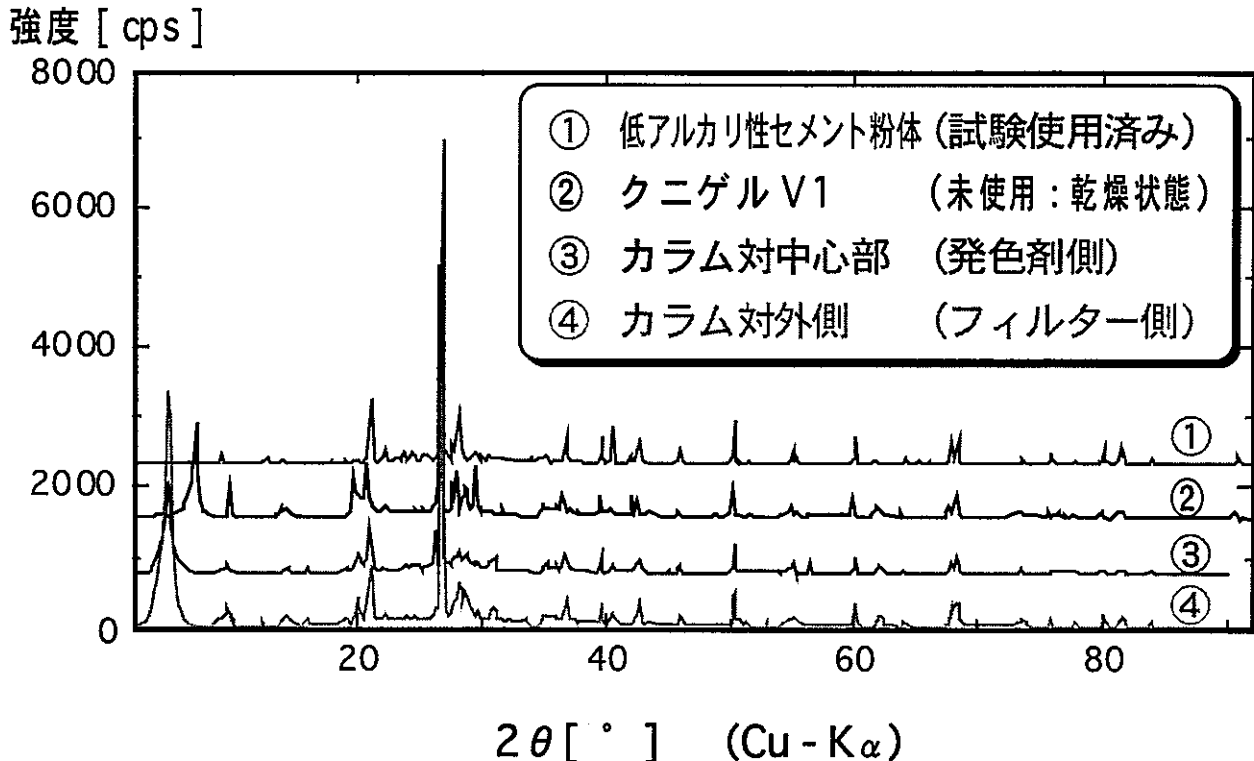


図 3-28 XRD 観察結果

## 4 まとめ

① 発色剤は、試験カラムに挟み込む前段階として、透析膜チューブに発色剤を入れてセメント浸出溶液中に浸し呈色させてある。しかし、1,3ヶ月の試験期間を終了して取り出した段階で、挟み込む前段階と比較して呈色状態が低い pH を示す色 (BXB と XB では黄緑, CC では朱色) に変化していた。このより、pH10 以上のセメント浸出溶液と3ヶ月間接触させても、間隙水 pH は9程度であると判断された。しかし、6ヶ月経過時の間隙水 pH はセメント浸出溶液とほぼ同じ値となった。

以上のことから、試験溶液に低アルカリ性セメント浸出溶液を用いた場合においても、前報告<sup>4,5)</sup>と同様に試験初期の間隙水 pH は試験溶液より低くなり、その後上昇することが確認された。

② 試験カラムを飽和含水させる前後のセメント浸出溶液中のイオン濃度を比較すると(表6)、 $\text{Ca}^{2+}$ の減少が著しく、逆に $\text{Na}^{+}$ が増加している。このことから、浸漬させたベントナイトへCaが吸着し、 $\text{Na}^{+}$ が溶出していると考えられる。

③ 試験期間1ヶ月の試料では問題なく測定できたが、3,6ヶ月になると発色剤がやや赤～茶色味がかかり、発色剤の呈色と重なってしまった。そのため、分光測色計を用いて測定したスペクトルから pH を正確に決定することができず、目視や pH 試験紙の結果と併せて推定した。ただし目視判断では、色見本との比較において発色剤の赤～茶色がかっている分だけ赤みを減じた状態を推定しており、また、pH 試験紙についても指示薬の抜け落ちが見られたり、十分な呈色を示さなかったものもあり、前報告<sup>4,5)</sup>と比較すると全体的に誤差を大きく含んでいるものと考えられる。

また、今回用いた pH 指示薬の内、BXB と CC については、発色剤として機能しているものの、発色剤取り出し時の呈色状態が濃い緑や赤となり、検量に適した反射スペクトルが得られなかったため、pH の決定に用いることが困難であった。XB については、変色領域は適しているはずであったが、他の2種類と比較して発色剤全体の赤～茶色味がかかりが強く、検量線作製時の分光スペクトルと全く異なるものとなった。また、6ヶ月試験終了後の使用済みのXBをセメント浸出溶液に直接浸しても呈色せず、発色剤としての機能自体を喪失していた。しかし、XBを担持させた樹脂は、緩衝液を用いて色見本用として作成した pH12 までの高 pH 条件下における20ヶ月以上の使用に対しても問題はなく、またXB自体も本来の変色領域が pH8.0～9.6 であるため、pH10～11 程度の溶液で構造が壊れるようなことはないと考えられる。

以上の点を含め、今後別の pH 指示薬、樹脂を用いる等の対策が必要である。

④ 試験中、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  フィルター側のベントナイトが茶色く変色していたが、XRD を用いて測定したところ、未使用の乾燥ベントナイトと比較しても特に変化したところはなかった。このことから、ベントナイトの変色は測定結果に影響を及ぼしていないものと考えられる。

なお、これまでの試験で得られた知見として、pH 試験紙を緩衝性の小さい溶液に浸

した場合、pH 電極による溶液の測定値と、pH 試験紙に付随している色見本から読み取る pH 測定値とは明らかに異なる場合がある。よって、ベントナイト中の間隙水 pH 測定の際には、間隙水のイオン強度や緩衝性に応じた色見本を必要とする。

## 5 今後の課題

## ① 発色剤の赤～茶色がかかり、及び機能喪失の原因調査

試験期間1ヶ月では特に問題の無かった発色剤による測定手法であったが、試験期間を長くすると発色剤が赤～茶色がかかるなどの現象が現れた。

ただし、前報告<sup>4,5)</sup>では14.5ヶ月間の試験でも使用に問題はなかったため、セメントからの浸出物質、又は浸出物質とベントナイト、透析膜等との反応生成物に原因があると思われる。この原因が何に起因するかを調査して、発色剤(pH指示薬の種類)を用いることのできる測定条件を確定する。

また、若干の影響は出たものの発色剤として機能したBXBと機能を喪失したXBとの違いは、Br基×2の有無であり、同じ関係を持つBTB(Bromothymol Blue)とTB(Thymol Blue)、BPR(Bromophenol Red)とPR(Phenol Red)等で同様な傾向が現れるか確認する。

## ② 長期、及び他の溶液を用いた試験データの取得

本報告を含むpH測定(I)～(III)において、圧縮ベントナイト間隙水のpHが試験開始当初は下がり、以後上昇に転じて外側溶液のpHより高くなることが確認された。そこで、さらに時間を経た場合の間隙水pHがモデル計算<sup>9)</sup>と一致するかを含めて、短期(週単位)～長期(年単位)まで、細かく測定期間を振った試験等を実施する。

- ・詳細な経時変化データの取得(温度による加速など)
- ・低pH側(pH=5程度)の試験溶液等におけるデータの取得
- ・降水系高pH型、高炭酸濃度模擬地下水を用いたデータの取得  
(前報告<sup>4,5)</sup>で行ったのは、蒸留水+NaOH/0.35M-NaCl+NaOHの単純系)

降水系の高pH模擬地下水はNaイオンを80ppm程度含んでおり、このNaイオンがセメントからのCaイオンの溶出を押さえるため、ベントナイトのNa型からCa型への変質が押さえられると考えられる。また、模擬地下水に含まれる炭酸イオンがCaイオンと反応してCaCO<sub>3</sub>を析出・沈殿するので、高炭酸濃度系の地下水においてもセメントからのCaイオンの溶出がかなり押さえられると考えられる。

## ③ 試験溶液組成の制御方法の改善

これまでは容器に試験溶液を満たして閉鎖系と見なした試験を行ってきた。しかし、地層処分を考えると、閉鎖系だけではなく、流水系も考慮に入れた試験を行う必要がある。

- ・試験溶液pHの制御方法の改善(自動滴定)
- ・試験溶液のフロー式体系の作製(加圧によるカラム内溶液交換方法等)

## ④ 測定精度の向上

今回用いた試験カラム等の器材は、本試験用に作製したものではなく、以前行われ

た拡散試験のカラムを代用しており、あまり操作性が良くないものであった。そこで、これまでに行った試験で明らかになった問題点を考慮し改善した器材一式を揃え、測定の正確性、作業の簡便化を図る。

- ・発色剤の密閉化；CO<sub>2</sub> ガス等からの隔離，発色剤の乾燥防止，取扱の簡便化
- ・操作性の改善；試験カラム，圧縮成型治具の形状等の変更  
発色剤を乗せる試料板の形状の変更  
発色剤を一定量測り取るための工具の作製

#### ⑤ 大気中の炭酸ガスの影響

今回のように雰囲気制御グローブボックス内にて試験を行う場合は問題ないが、大気中にて pH 試験紙を用いて測定する場合は、次のことに気を付けなければならない。

- ・ pH10 を超える溶液に対して試験紙を用いる場合、溶液に浸した試験紙を取り出すと、大気中の炭酸ガスの影響によって、呈色した指示薬の色が元の色の方へ戻り、数値の読み取りが困難となる。よって、大気中において微量のサンプルを測定する際には炭酸ガスの影響を押さえる等の工夫が必要となる（測定溶液が大量にある場合は、適当な容器に汲み取って試験紙を浸し、そのまま読み取ることを推奨しているが、間隙水の測定では困難である）。

#### ⑥ 材質の変更

カラムの材質であるアクリルは、弱アルカリに対する耐性に優れているが、強アルカリに対しては耐性が低い。今回の試験に用いたセメント浸出溶液の pH は、当初 11.0~11.1 で弱アルカリに分類されるが、弱アルカリの中では比較的 pH が高いものであった。そのため、アクリルカラムの表面が若干溶解した可能性もある。アルカリによる影響を防ぐためには、引張強さ等がアクリルと同等以上の性質で、耐アルカリ性に優れた材質（例：FR・EPT（ポリエステル 18% ガラス繊維）又はチタン等の耐腐食性に優れた金属）を用いる必要がある。なお、バイトン製の Oリングもアルカリに弱く、ブチルゴム、テフロン等の材質に変更する必要がある。

- ・カラム：アクリル → FR・EPT（ポリエステル 18% ガラス繊維），チタン等
- ・Oリング：バイトン → ブチルゴム，テフロン等
- ・保護シート：セルロース → 耐アルカリ性の半透膜等

#### ⑦ ベントナイトの変色の原因調査

3.3 項にて述べたが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フィルター近くのベントナイトが茶色く変色した。試験や XRD のデータから考察すると、この変色が本試験結果に対して特に影響を与えていないと思われるが、オーバーパック等の他の材質に対して影響を与えることも考えられる。そこで、引き続き原因調査を行い、処分環境全体の影響への有無を確認する。

## 6 謝辞

本試験を行うにあたり、佐藤光吉氏（現在、（株）東芝）には多方面に渡ってご協力いただきました。ここに誌面をお借りして感謝申し上げます。

7 参考文献等

- 1) 大和田ほか, サイクル機構公開技術資料 (2000, 準備中)
- 2) 久保ほか, ベントナイト系緩衝材のコンクリート間隙水による長期変質の基礎研究, 地盤工学学会誌 46-10. p31-34 (1998)
- 3) 小田ほか, ベントナイト-水相互作用実験とモデル化, サイクル機構公開技術資料 JNC TN 8400 99-032 (1999).
- 4) 磯貝ほか, 圧縮ベントナイト間隙水の pH 測定 (I), サイクル機構公開技術資料 JNC TN 8400 2000-006 (1999).
- 5) 小田ほか, 圧密ベントナイト間隙水の pH 測定 (II), サイクル機構公開技術資料 JNC TN 8400 99-015 (1999).
- 6) 大和田ほか, 放射性廃棄物地層処分システムにおけるセメント系材料の検討, サイクル機構公開技術資料 JNC TN 8400 99-057 (2000).
- 7) Aldrich カタログ
- 8) ADVANTEC 濾紙・科学機器カタログ
- 9) Neyama, A., M., Yui, M. and Kataoka, S., Geochemical modelling for the porewater evolution in the engineered barrier, The 7th International Conference Proceedings on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation (ICEM '99), (1999)