JNC TN8400 2004-024

熱-水-応力連成試験設備(COUPLE)における熱-水-応力-化学連成試験（Ⅱ）

（研究報告）

2005 年 2 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

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）
2005

Ⓢ

JNC TN8400 2004-024
2005 年 2 月

熱-水-応力連成試験設備(COUPLE)における熱-水-応力-化学連成試験（II）
（研究報告）

小田好博*，鈴木英明**，川上　進*，油井三和*

要　旨

高レベル放射性廃棄物地層処分システムにおける人工バリア設計評価や性能評価の信頼性向上のためのニアフィールド環境条件のリアリティ向上に向けて，熱的，水理学的，力学的，化学的なプロセスが相互に影響を及ぼし合うニアフィールド連成挙動の数値解析に関する研究が進められている。

本研究の一環として，人工バリアおよびその周辺岩盤における熱-水-応力-化学の連成現象を定量的に把握することを目的に，熱-水-応力連成試験設備(COUPLE)を用いて連成試験を実施した。試験は，モルタルで製作した模擬岩体中に緩衝材を設置し，廃棄体を模擬したヒーターを 100℃に，模擬岩体周囲を 70℃に加熱した。緩衝材中に浸潤する水は，モルタルと反応した高 pH の溶液である。

本報は，試験設備(COUPLE)を用いた熱-水-応力-化学連成試験のうち，連成試験終了後の緩衝材サンプリング試料のメチレンブルー吸着量，陽イオン交換容量，交換性陽イオンの組成分析，X 線回折，SEM 観察などの固相分析等の結果についてまとめたものである。これらの分析の結果，180 日間の連成試験の緩衝材において，スメクタイトの変質や 2 次鉱物の沈殿等の化学的な変質は認められなかった。

なお，X 線回折，SEM 観察／EDS 分析結果については，CD-R に収録し，本報告書に添付した。

*　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
**　検査開発株式会社

JNC TN8400 2004-024
February, 2005

Experimental studies on the coupled THMC processes by COUPLE equipment
- Part II -
(Research Document)

Yoshihiro Oda*, Hideaki Suzuki**, Susumu Kawakami*, Mikazu Yui*

Abstract

The research for numerical experiments on the coupled Thermo -Hydro -Mechanical and Chemical (THMC) processes in the near-field of a high-level radioactive waste repository has been initiated to improve reliability of the near-field environmental condition, which is assumed for the evaluation of engineered barrier design and performance assessment of the repository system.

As a part of these investigations, experimental studies have been carried out by using the "COUPLE" equipment, which simulates the coupled THMC process. The COUPLE equipment simulates the coupled processes in the near-field after emplacement of the engineered barrier. The materials of COUPLE equipment are composed of heater as the simulated container, buffer material and mortar block. In this experiment, temperature at the simulated container and at side surface of mortar block was kept at 100 and 70℃, respectively. High-pH water (pH~10), obtained from a reaction between distilled water and mortar, reacted with mortar infiltrates into the buffer material.

This report presents the results of investigate chemical changes of buffer material after the COUPLE experiment. The alteration of smectite and the precipitation secondary minerals were examined by using methylene blue adsorption test, measurement method of cation exchange capacity, X-Ray diffraction and SEM/EDS.

From these result, there is not confirm the chemical change of smectite and the precipitation secondary minerals in the buffer material.

There are the results of X-Ray diffraction and SEM/EDS in attached CD-R.

* Tokai Works, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Waste Isolation Research Division, Barrier Performance Group

** Inspection & Development Corporation

目　　次

1. はじめに 1
2. 試験概要 2
2.1 試験設備 2
2.2 試験体 4
2.2.1 模擬岩体 4
2.2.2 緩衝材試験体 5
2.3 連成試験条件 8
2.4 連成試験結果 9
2.5. 緩衝材試験体のサンプリング 13
3. 緩衝材サンプリング試料の分析項目と方法 16
3.1 メチレンブルー吸着量測定 16
3.2 陽イオン交換容量測定 16
3.3 交換性陽イオン組成分析 17
3.4 固相分析（X 線回折，SEM 観察／EDS 分析） 17
4. 分析結果 21
4.1 メチレンブルー吸着量測定 21
4.2 陽イオン交換容量 21
4.3 交換性陽イオン組成 21
4.4 固相分析 24
4.4.1 X 線回折（緩衝材） 24
4.4.2 X 線回折（モルタル） 30
4.4.3 SEM 観察／EDS 分析（緩衝材） 31
4.5 考察 37
5. 地球化学予察解析 38
5.1 解析条件 38

5.2 解析結果 41
5.3 考察 42
6. おわりに 43
7. 謝辞 45
8. 参考文献 46

図 目 次

図 2-1 熱-水-応力連成試験設備(COUPLE)の概要図 3
図 2-2 模擬岩体の概要図 5
図 2-3 緩衝材試験体の概要図 7
図 2-4 ケイ砂の透過重量百分率 8
図 2-5 熱-水-応力-化学連成試験における温度条件概略 9
図 2-6 大気およびモルタルと反応した循環水の pH の経時変化 10
図 2-7 試験体中の温度分布 10
図 2-8 緩衝材中の水分と間隙水 pH の変化 11
図 2-9 緩衝材間隙水 pH の分布 13
図 2-10 緩衝材のサンプリング 14
図 2-11 連成試験終了後の緩衝材のサンプリング位置 15
図 4-1 交換性陽イオン分布 23
図 4-2 X 線回折（不定方位）結果 25
図 4-3 X 線回折（定方位）結果 28
図 4-4 X 線回折（エチレングリコール処理）結果 29
図 4-5 X 線回折（湿度制御試験）結果（試料 No.5-N-1, 2, 3） 30
図 4-6 緩衝材 SEM 写真（38.8～38.9 倍） 32
図 4-7 緩衝材 SEM 写真（129～193 倍） 33
図 4-8 緩衝材 SEM 写真（2,560 倍） 34
図 4-9 緩衝材 EDS 分析結果 35

表 目 次

表 2-1 人工軽量骨材の成分 4
表 2-2 緩衝材試験体の原料 6
表 2-3 ケイ砂の成分 6
表 3-1 測定項目と測定数 17
表 3-2 緩衝材の変質シナリオと分析方法 18
表 3-3 X 線回折による測定 19
表 3-4 SEM 観察／EDS 分析 20
表 4-1 化学分析結果 22
表 4-2 浸出陽イオン分布の傾向 23
表 4-3 模擬岩体（モルタル）壁面の X 線回折結果 30
表 5-1 普通ポルトランダイトセメントの化学成分からの水和物量の見積もり 39
表 5-2 緩衝材で考慮した鉱物 40
表 5-3 緩衝材領域の表面錯体・イオン交換反応の設定 40
表 5-4 PHREEQC 解析結果 41

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における処分場閉鎖後のニアフィールドの挙動は，廃棄体からの放熱，地下処分施設の再冠水，緩衝材の膨潤および変質など，熱的，水理学的，力学的，化学的なプロセスの複合現象として取り扱う必要がある。このため，地層処分システムにおいて想定される熱-水-応力-化学連成挙動の予測を行なうための現象理解に基づく数値解析システムを構築し，様々な地質環境条件に対するニアフィールドの熱，水，応力，化学場の長期的変遷を数値実験により予測する研究が進められている（伊藤他，2001，2002，2003，2004）。

本研究の一環として，人工バリアおよびその周辺岩盤の熱，水理，応力，化学場の明確化の観点から，熱-水-応力-化学の連成現象を定量的に把握することを目的として，熱-水-応力連成試験設備(COUPLE)を用いて連成試験を実施した。

試験は，モルタルで製作した模擬岩体の中心に模擬人工バリア孔を削孔し，そこに，廃棄体を模擬したヒーターおよびベントナイトブロックで製作した緩衝材試験体を設置した。模擬岩体および緩衝材試験体中には，熱，水理，応力，化学場の変化を計測するためのセンサーを配置した。廃棄体を模擬したヒーターの温度を 100℃，模擬岩体の周囲の温度を 70℃に設定し，緩衝材試験体中に温度勾配を形成させた。緩衝材試験体に浸潤する水は，モルタルとの反応により高い pH を示す溶液である。試験は，平成 15 年 6 月 3 日に廃棄体を模擬したヒーターおよび模擬岩体の周囲に設置した載荷板ヒーターの加熱を開始してから，平成 15 年 12 月 1 日に加熱を停止までの 6 ヶ月間実施した。この間，模擬岩体および緩衝材試験体に配置した熱電対，間隙水圧計，サイクロメータ，湿度計，土圧計，pH 計による計測を実施した。また，試験中は，緩衝材試験体に浸潤するモルタルとの反応溶液の成分分析を定期的に行なった。試験終了後に，緩衝材試験体からサンプリングを行ない，含水比や pH を直接測定している。試験結果の第 1 報として，試験体中に配置したセンサーによって得られた計測結果および緩衝材試験体のサンプリング試料から得られた水分分布，pH の分布の測定結果，さらには，熱－水連成解析による緩衝材再冠水挙動に関する検討結果，地球化学解析および物質移行-地球化学連成解析による緩衝材／間隙水の化学的変遷に関する検討結果について取りまとめた（鈴木他，2003，2004）。

本報は，試験設備(COUPLE)を用いた熱-水-応力-化学連成試験のうち，連成試験終了後の緩衝材サンプリング試料の陽イオン交換容量，メチレンブルー吸着量，交換性陽イオンの組成分析，X 線回折，SEM 観察などの固相分析等の結果についてまとめたものである。

2. 試験概要

今回報告する熱－水－応力連成試験設備(COUPLE)および実験の詳細については，前報（鈴木他，2003，2004）に示されており。ここでは試験の概略と前回報告の概要を示す。

2.1 試験設備

熱－水－応力連成試験設備(COUPLE)の概要図を図 2-1 に示す。連成試験は，周辺岩盤を模擬した試験岩体に模擬人工バリア孔を削孔し，ここに緩衝材および廃棄体を模擬したヒーターを設置して実施した。

周辺岩盤を模擬した試験岩体（1m×1m×1m）は，反力枠内に設置され，計 6 台の油圧ジャッキによって側面 2 方向から加圧，あるいは，油圧ジャッキのシリンダーを固定することにより，試験岩体の変位を拘束することができる構造になっている。

試験岩体側面の 4 枚の載荷板には，それぞれ 6 本の電気ヒーターが組み込まれており，載荷板自体の温度を制御することによって，試験岩体の四側面の境界温度を固定する。

試験岩体下部の高さ 500mm の空間には断熱材が充填されている。一方，試験岩体上部は，所定の温度の水を循環させて温度を固定する。試験岩体上部の約 100ℓ の試験水と，これと接続された水槽内の 125ℓ の計 225ℓ の試験水がポンプにて循環する構造になっている。循環する試験水の温度は，水槽内のカートリッジヒーターにて制御を行なう（温水循環システム）。この循環水は，試験岩体上部の境界温度を固定するとともに，試験岩体の飽和を満たす役割を持つ。緩衝材中には，試験岩体と反応した溶液が浸潤し水分分布を形成することになる。

緩衝材試験体の中心には，廃棄体を模擬したヒーターが設置される。ヒーターは，ステンレス容器内に収められ，オイルを伝熱媒体として，ステンレス容器を加熱する構造となっている。

緩衝材試験体中心の廃棄体を模擬したヒーターと載荷板および試験岩体上部の循環水の温度を制御することにより，緩衝材試験体中に温度勾配を形成させた試験が可能である。

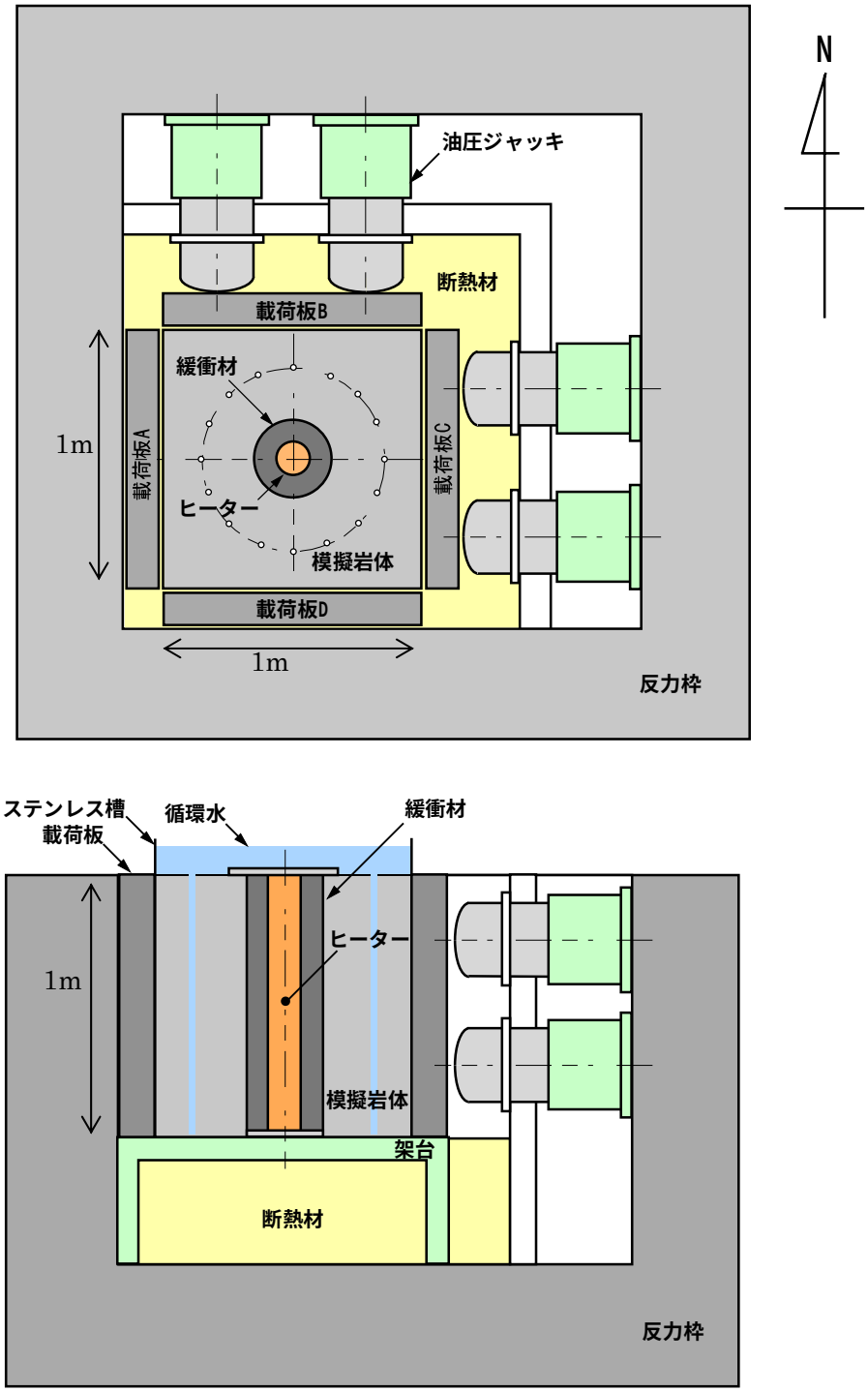


図 2-1 熱-水-応力連成試験設備(COUPLE)の概要図

2.2 試験体

連成試験に用いた試験体は，岩体，緩衝材および廃棄体を模擬したヒーターから構成される。

本試験における岩体は，モルタルによって作製した（以下，模擬岩体）。模擬岩体の寸法は，試験設備との取り合いから，一辺が 1,000mm の立方体とした。

第 2 次取りまとめにおける硬岩系岩盤廃棄体竪置き方式では，廃棄体一本あたりの専有面積が約 50m^2 に設定されている（サイクル機構，1999a）。

本試験設備における模擬岩体の寸法は，この 1/7 スケールとなる。したがって，緩衝材および廃棄体を模擬したヒーターの外径を第 2 次取りまとめ人工バリア仕様の 1/7 スケールとし，緩衝材の外形を 300mm，廃棄体を模擬したヒーターの外径を 100mm に設定した。

2.2.1 模擬岩体

模擬岩体の概略図を図 2-2 に示す。

模擬岩体は，一辺が 1,000mm の立方体である。模擬岩体は，厚さ 2mm の SUS316 製の槽内にモルタルを打設することにより作製し，連成試験では，SUS316 製の槽内に収めた状態で使用した。

モルタルの単位体積当りの配合重量比は，水 251／セメント 193／細骨材 1,001／発砲剤 0.6 である。

このうち，セメントには，普通ポルトランドセメント（比重 3.16），細骨材には，構造用人工軽量骨材（日本メサライト工業㈱，絶乾比重 1.68）を使用した。人工軽量骨材の成分を表 2-1 に示す。また，発泡剤にはファインフォーム 707（株式会社エヌエムビー）を使用した。

表 2-1 人工軽量骨材の成分

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3+FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
69.90	15.00	5.05	1.93	3.10	2.62	0.20

模擬岩体中央部には，緩衝材試験体を設置する模擬人工バリア孔（直径 300mm，高さ 1,000mm），および模擬人工バリア孔の周囲には計 16 本の注水孔（直径 30mm，高さ 1,000mm）を削孔した。これらの孔は，材齢 28 日後にダイヤモンドコアドリルにて削孔した。

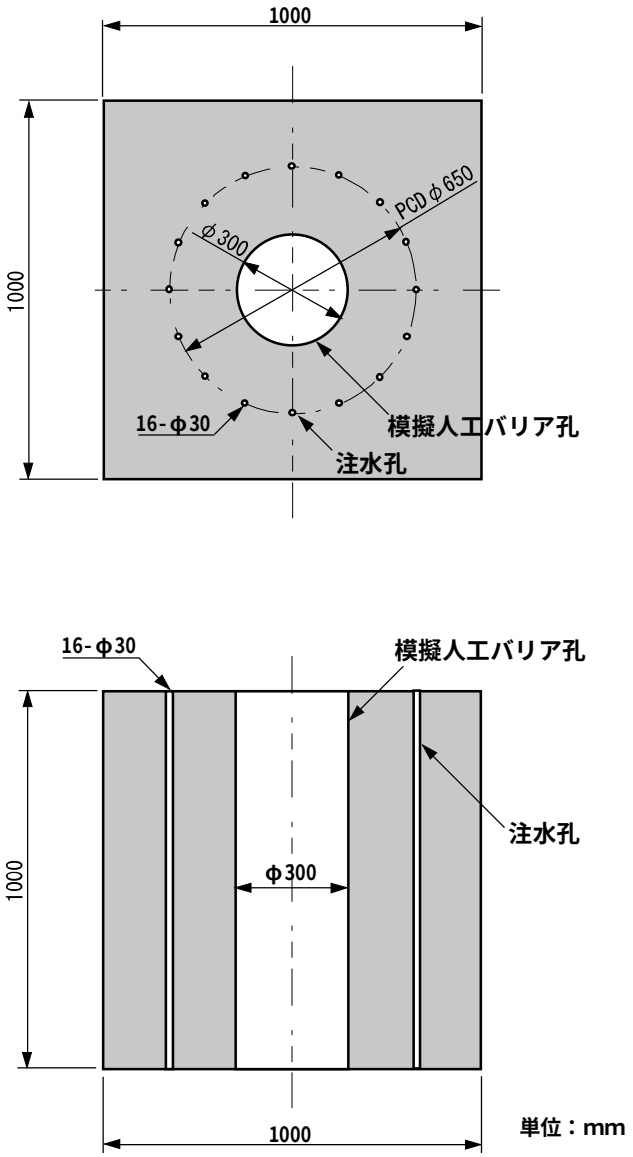


図 2-2 模擬岩体の概要図

2.2.2 緩衝材試験体

緩衝材試験体の概略図を図 2-3 に示す。緩衝材試験体の寸法は，直径 290mm，高さ 930mm である。

緩衝材試験体は，ベントナイトブロック 10 体を積重ねて作製した。ベントナイトブロックの原料を表 2-2 に示す。配合比は，無水状態でベントナイト 70wt%，5 号ケイ砂 15wt%，3 号ケイ砂 15wt%である。ケイ砂の成分を表 2-3 に，粒度分布を図 2-4 に示す。

原料を混合した状態において，含水比が 13%となるように水を加えミキサーで混合した。

ベントナイトブロックの形状は,外径 290mm,内径 100mm のドーナッツ型であり,乾燥密度は 1,600kg/m^3 に設定した。ベントナイトブロックは，金型とアムスラーを用いて，圧縮成型して作製した。

なお，図 2-3 中に示すベントナイトブロック No.は，化学分析等における試料のブロック No.に対応しており，各ベントナイトブロックの詳細な寸法等は，前報（鈴木他，2003）に詳しい。

表 2-2 緩衝材試験体の原料

原料	名称	産地など
ベントナイト	クニゲル V1	山形県月布産，クニミネ工業社製ロット No.304830
5 号ケイ砂	パールサンド	西豪州産トウチュウ社製
3 号ケイ砂	3 号 S	愛知県瀬戸産日陶連原料社製

表 2-3 ケイ砂の成分

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2
5 号ケイ砂	99.8	0.02	0.01	-	-	0.03
3 号ケイ砂	96.3	2.1	0.1	-	-	-

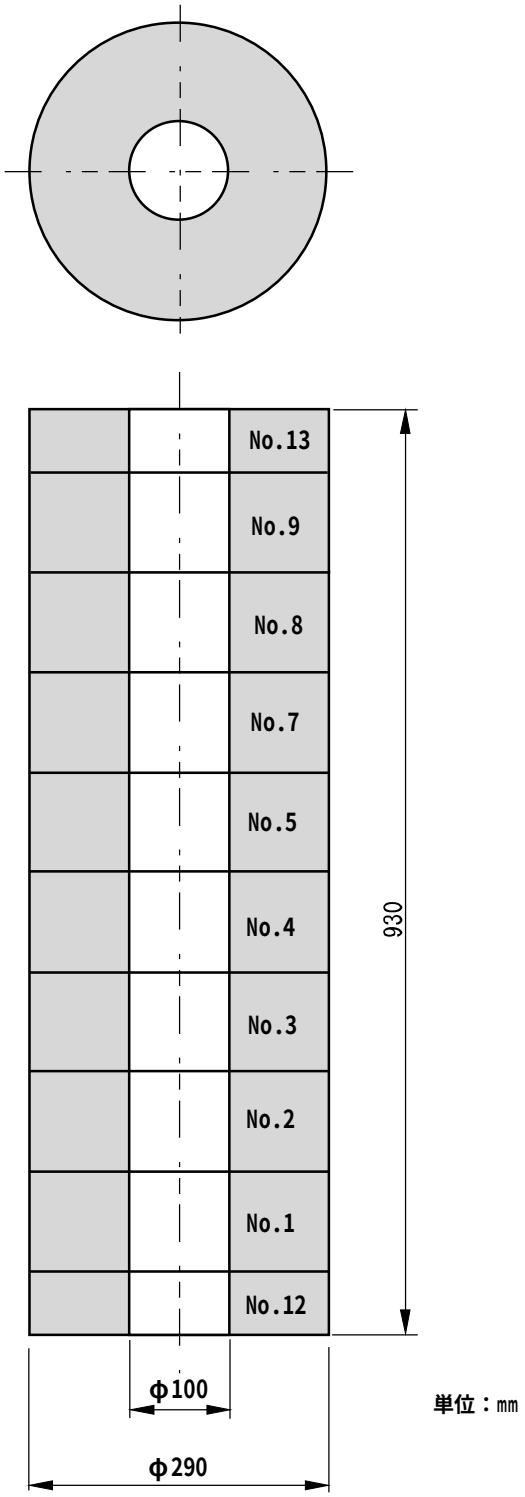


図 2-3 緩衝材試験体の概要図

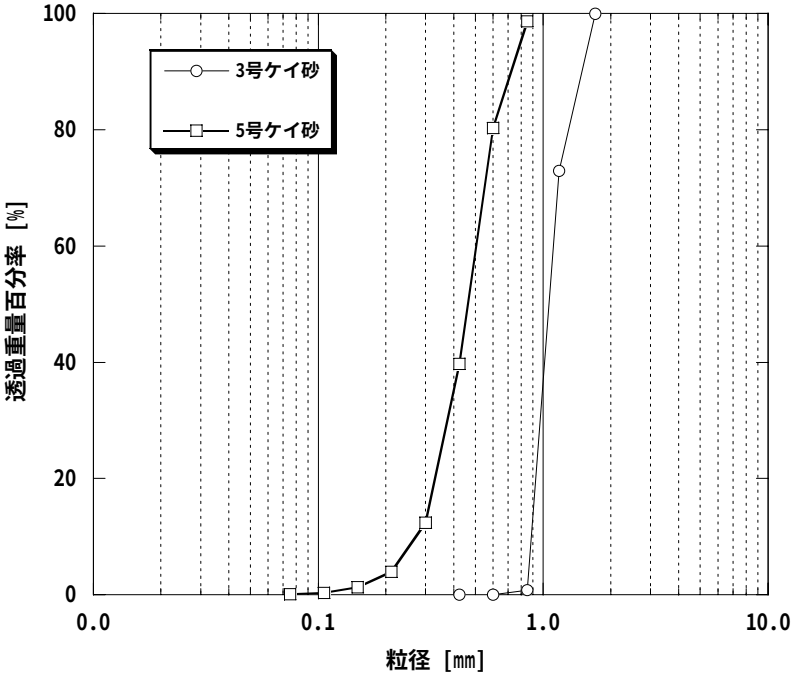


図 2-4 ケイ砂の透過重量百分率

2.3 連成試験条件

連成試験条件の概略を図 2-5 に示す。

廃棄体を模擬したヒーターを構成する伝熱オイルの温度は, 第 2 次取りまとめにおいて緩衝材の制限温度とされている 100℃に設定した。

第 2 次取りまとめで示された緩衝材仕様において，硬岩系岩盤，処分深度 1,000mの場合の緩衝材中に生じる最大温度勾配は 1℃/cm 程度となる。この温度勾配を緩衝材中に生じさせるための模擬岩体境界の温度を熱解析により求めた。その結果，模擬岩体境界の温度が 70℃程度必要なことから，載荷板および模擬岩体上部の循環水の温度を 70℃に設定した。

模擬岩体上部を循環する試験水には蒸留水を使用し，模擬岩体上部の水位が常に 10cm になるように温水循環システムの運転を行なった。

試験は，室温，大気下にて実施した。

試験は，平成 15 年 6 月 3 日 15:00 に載荷板，循環水，廃棄体を模擬した中心ヒーターを所定の温度になるよう加熱を開始し，平成 15 年 12 月 1 日 10:00 に中心ヒーターの加熱を停止するまでの 180 日間実施した。

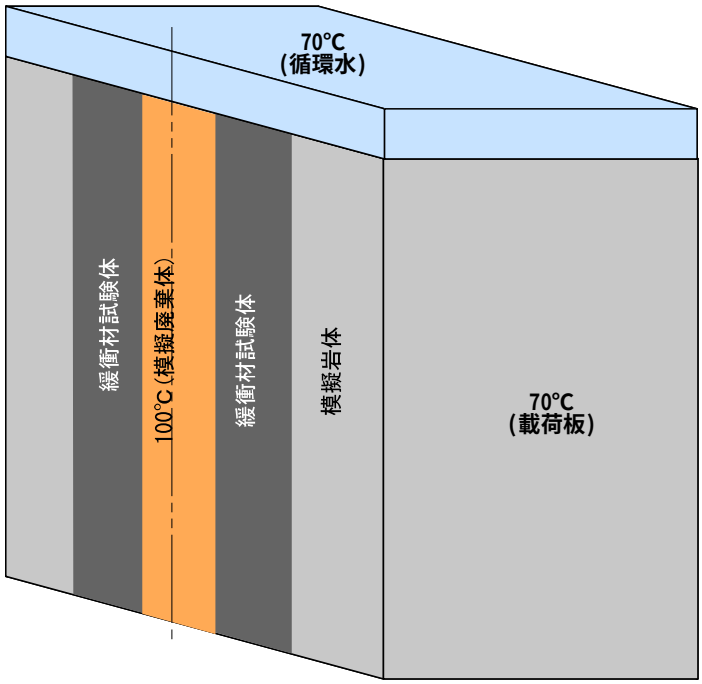


図 2-5 熱-水-応力-化学連成試験における温度条件概略

2.4 連成試験結果

模擬岩体および緩衝材試験体中に配置した熱電対，間隙水圧計，サイクロメータ等による計測結果および緩衝材冠水挙動解析，モルタル反応溶液組成の地球化学解析などの予察解析の結果は既に報告した通りである（鈴木他，2003）。このうち，代表的な測定結果および解析結果を以下に示す。

(1) モルタル反応溶液の pH

模擬岩体（モルタル）と反応した循環水の pH の計測結果および解析結果を図 2-6 に示す。計測には，Ion Sensitive Field Effect Transistor (ISFET) 電極 pH 計を用いた。循環水の pH は，試験期間中，10.5 から 10 に徐々に低下している。これは，連続的な Calcite の沈殿によるアルカリの消費によるもので，実際に循環水中には，Calcite の析出が確認されている。図中には，地球化学解析コード(PHREEQC)（Parkhurst, et al., 1999）により求めたモルタル－水反応の解析結果を合わせて示す。解析は，モルタルに含まれるセメント水和物量を算出し，そのセメント水和物がイオン交換水と反応するものとした。化学反応は平衡論を仮定し，二次鉱物として Calcite を仮定した。また，大気下の反応であることから，CO_2 ガスの影響を考慮した。解析の結果，モルタル反応溶液である循環水の pH は 10.4 であった（鈴木他，2003）。

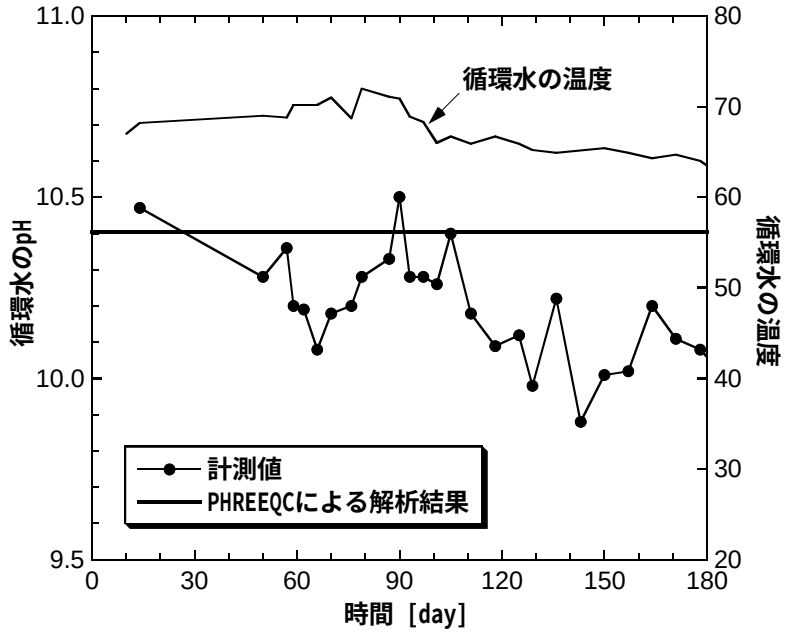


図 2-6 大気およびモルタルと反応した循環水の pH の経時変化

(2) 温度

一例として，試験開始 90 日後の温度分布を図 2-7 に示す。図中には，熱-水-応力連成解析コード THAMES-3D (Ohnishi, et al., 1985, Chijimatsu, et al., 2000)によって求めた温度の解析結果を合わせて示す。これより，熱電対による計測値と解析値は良く一致し，緩衝材中には，約 1℃/cm の温度勾配が形成されていることが分かる。

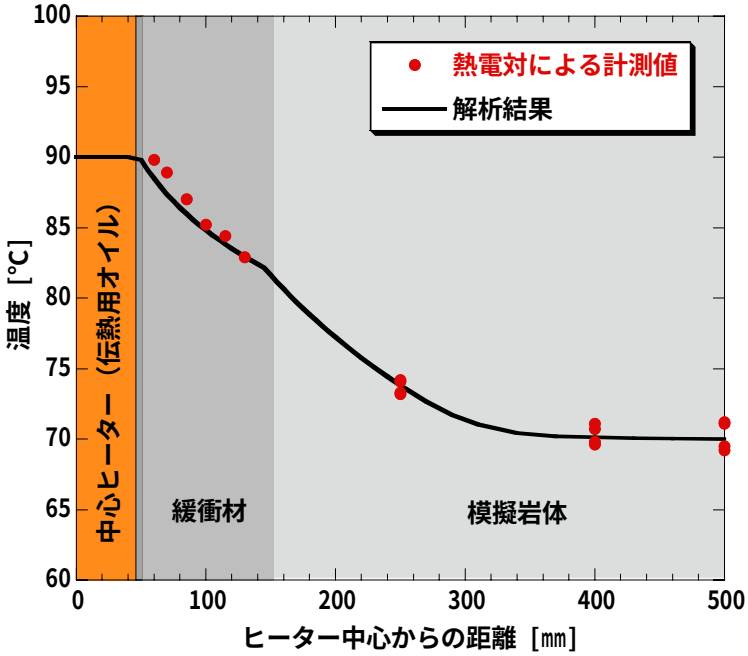


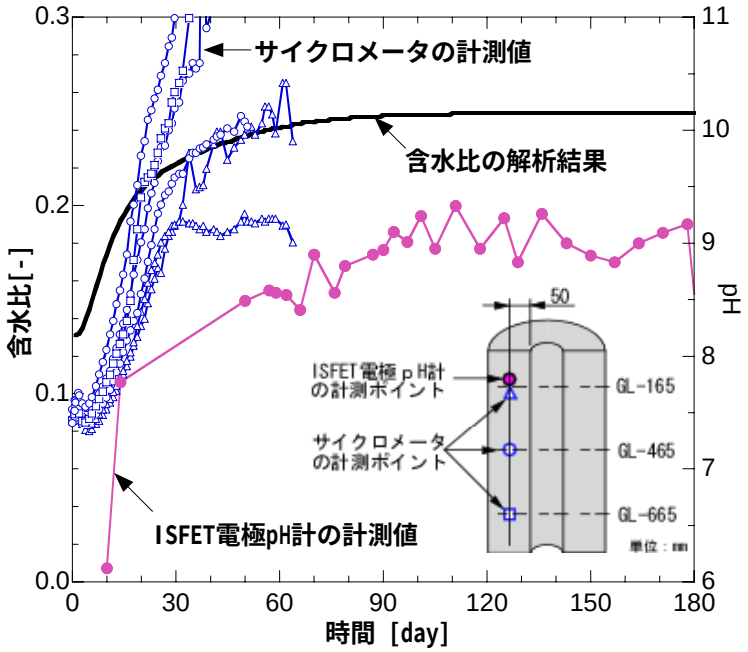
図 2-7 試験体中の温度分布

(3) 緩衝材中の水分および間隙水 pH

緩衝材中の水分と間隙水 pH の変化を図 2-8 に示す。図中には，熱-水-応力連成解析コード THAMES-3D による含水比の解析結果を合わせて示す。サイクロメータは，緩衝材が飽和したためと考えられる理由により，60 日程度で計測不能となったが，飽和に至るまでの浸潤過程は解析結果と概ね一致している。

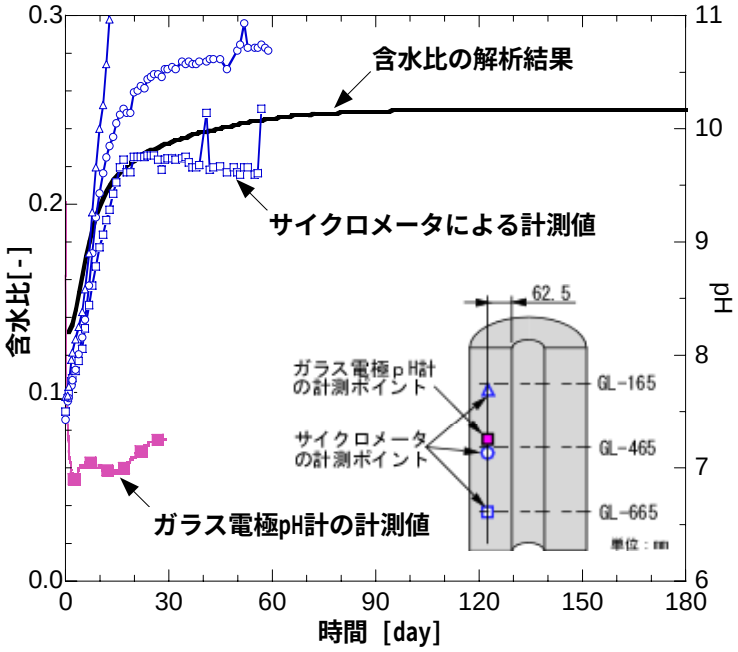
ISFET 電極 pH 計によって測定した緩衝材間隙水の pH は，緩衝材が飽和した 60 日以降，僅かながら上昇傾向にあり，また，模擬岩体（モルタル）に近いほうが大きくなっている。なお，緩衝材中に埋設したガラス電極製の pH 計は，約 30 日後に計測不能となった。

図 2-9 は，試験終了後の緩衝材サンプリング試料の間隙水 pH の測定結果の一例である。計測には，プローブ形状の異なる二種類の ISFET 電極 pH 計および pH 試験紙を用いた。pH 試験紙による測定は，窒素ガス雰囲気制御ボックス内で，緩衝材サンプリング試料を圧縮し，間隙水を圧密排水させて pH 試験紙を発色させた。その結果，ISFET 電極 pH 計と pH 試験紙による測定値は概ね一致しており，ISFET 電極 pH 計によって得られた値は妥当であると考えられる。この結果から，緩衝材中の間隙水 pH には勾配が生じていることが分かった。

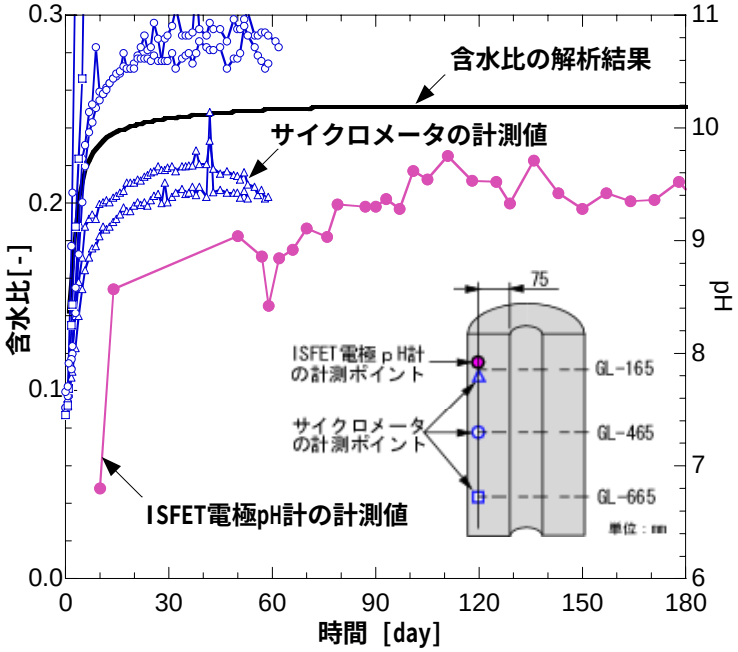


(a) ヒーター壁面より 50.0mm

図 2-8 緩衝材中の水分と間隙水 pH の変化



(b) ヒーター壁面より 62.5mm



(c) ヒーター壁面より 75.0mm

図 2-8 緩衝材中の水分と間隙水 pH の変化 (続)

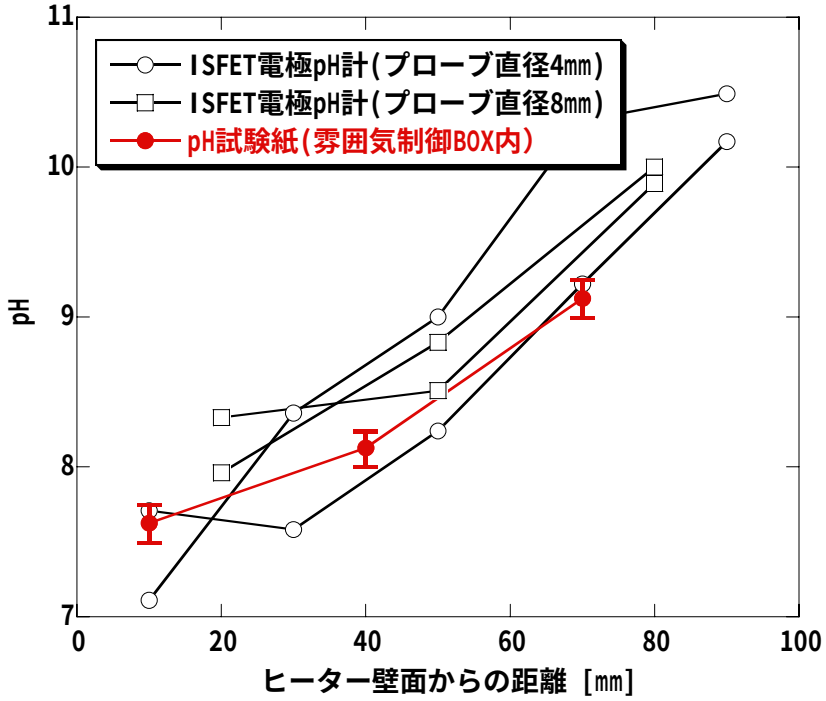


図 2-9 緩衝材間隙水 pH の分布

2.5. 緩衝材試験体のサンプリング

6 ヶ月間の連成試験終了後に，模擬岩体（モルタル）の模擬処分孔より緩衝材試験体を取り出し，サンプリングを実施した（図 2-10 参照)。緩衝材試験体は，ドーナッツ状のベントナイトブロック 10 段で構成されており，10 段積み重ねたそれぞれのベントナイトブロックをタガネにより 1/4 に分割し，計 40 のブロックに取り分けた。本作業は，緩衝材試験体上部より実施し，分割したブロックは速やかに食品用フィルムにて養生した。

その後，図 2-11 に示す場所より，サンプリング試料を採取した。

(a) 模擬岩体（モルタル）より緩衝材を取り出している様子

(b) サンプリングの様子

図 2-10 緩衝材のサンプリング

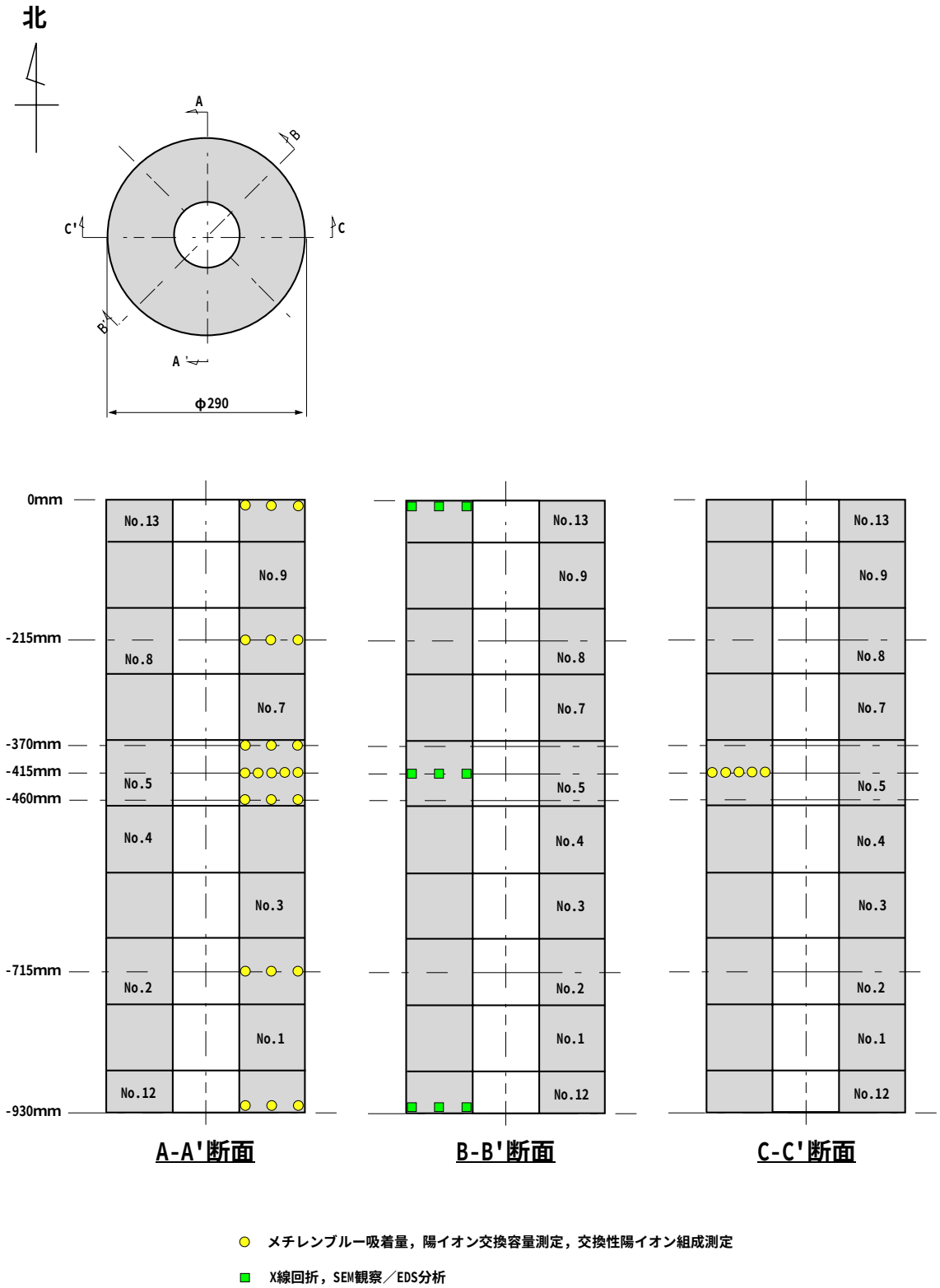


図 2-11 連成試験終了後の緩衝材のサンプリング位置

3. 緩衝材サンプリング試料の分析項目と方法

3.1 メチレンブルー吸着量測定

モンモリロナイト含有率の変化を把握するため，緩衝材サンプリング試料のメチレンブルー吸着量を測定した。本方法は，メチレンブルーの吸着量がモンモリロナイトの含有量に比例するとして含有量を計算するものであり，ここでは，モンモリロナイト含有率 100%のベントナイト（山形県月布産，クニミネ工業社製のクニピア F）のメチレンブルー吸着量 140mmol/100g を元に算定した。

日本ベントナイト工業会標準試験方法 JBAS-107-91 に従い，緩衝材サンプリング試料を 105～110℃で乾燥させた後，デシケータ中で放冷する。そして，0.5±0.001g を正確に秤量し，2%ピロリン酸ナトリウム溶液 50mℓに加え，超音波分散機に 10 分間かける。次に，予想される消費量の約 80%のメチレンブルー溶液を加え，2 分間攪拌する。コマゴメピペットを用いて液の一滴を濾紙上に置く。濃いブルーのスポットの周囲に明るいブルーのハローが観察されなければ，メチレンブルー溶液 1mℓずつ加え，添加毎に 30 秒攪拌し，液の一滴を濾紙上に置く。この操作を繰返し，濃いブルーのスポットの周囲に明るいブルーのハローが観察されたなら，さらに 2 分間攪拌し，もう一度，液の 1 滴を濾紙上に置く。もし，ハローが消失したなら，メチレンブルー溶液をさらに 1mℓ加え同様の操作を繰り返す。2 分間の撹拌後でも 1.5～2mm 幅のハローが残存したら，滴定の終点とする。1 試料当たりの測定繰り返し回数を 2 とする。次式により吸着量を計算する。

メチレンブルー吸着量[mmol/100g] = 0.01M メチレンブルー溶液消費量[mℓ] / 0.5

3.2 陽イオン交換容量測定

日本ベントナイト工業会標準試験方法 JBAS-106-77 に従って，以下に示す手順で緩衝材サンプリング試料の陽イオン交換容量測定を行う。

(a) 試料の入った浸出管に 1N 酢酸アンモニウム溶液を少しずつ入れ，試料中に完全に浸透したら浸出管を装置にセットし，100mℓの 1N 酢酸アンモニウム溶液を 4～24 時間で浸出が終了するように浸出溶液のコックを調節して流下させる。
(b) 浸出容器を充分に水洗した後，50mℓの 80%エチルアルコールを加え流下させて試料を洗浄する。
(c) 浸出液容器，受器を充分に水洗した後，浸出液容器に 100mℓの 10%塩化カリウム溶液を加え流下させ，試料中のアンモニウムイオンをカリウムイオンと交換させる。
(d) 受器の塩化カリウム溶液を蒸留装置に写し，ケルダール法に従って，アンモニ

アを蒸留する。流出液は 0.1N 硫酸に受け過剰の硫酸を 0.1N 水酸化ナトリウム溶液で滴定する。同時に，空試験を行い，次式により計算し，少数第一位までを乾燥試料 100g 当たりのミリ当量数[meq/100g]で表示する。1 試料当たりの測定繰り返し回数を 2 とする。

$$CEC(meq/100g) = \frac{10f(A-B)}{S(100-M)/100}$$

ここで, A:空試験に要した 0.1N NaOH[mℓ], B:実際に要した 0.1N NaOH[mℓ 数], f：0.1N NaOH のファクター，S：試料採取量[g]，M：試料の水分[%]，である。

3.3 交換性陽イオン組成分析

ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド 6%溶液を抽出液とした手法を用いる。ベントナイト試料片について, 試料 0.5g を正確に秤量し, 抽出液中に分散させ, 静置, ろ過を行った後，ろ過液中の Na, K, Mg, Ca の原子吸光分析により定量分析を行う。1 試料当たりの測定繰り返し回数を 2 とする。

これらの測定は，それぞれバックグラウンド（連成試験に使用していない同材料の緩衝材試料）の５点を含めて，図 2-11 に示す 28 箇所からのサンプリング試料に対して実施した。

表 3-1 測定項目と測定数

測定方法	測定数
メチレンブルー吸着量測定	33 (バックグラウンド 5 点含む)
陽イオン交換容量	
交換性陽イオン組成測定 SFSA 改良法	

3.4 固相分析（X 線回折，SEM 観察／EDS 分析）

固相分析では，緩衝材の化学的影響として，二次鉱物の生成や層間イオン種の Ca 型化への変化を把握するために，緩衝材サンプリング試料の X 線回折(X-Ray Diffraction, XRD)（(株）リガク RINT2100)，SEM(Scanning Electron Microscopy) 観察（(株）明石製作所 ISI-DS130）および EDS(Energy Dispersive Spectrometry) 分析（日本フィリップス（株）EDAX9100）を実施した。想定される緩衝材の変質シナリオと，それを把握するために有効とされる分析方法を表 3-2 に，X 線回折，SEM 観察／EDS 分析による具体的な測定方法を表 3-3，表 3-4 に示す。

表 3-2 緩衝材の変質シナリオと分析方法

層間イオン種の交換 (Ca 型)	セメント系材料から溶出する Ca イオンによって，層間イオン種が Ca イオンとなる。	XRD 温度制御 (定方位)
ゼオライト化 (アナルサイム生成)	モンモリトナイトの骨格を形成している Si の溶解，あるいは Si-O 結合の切断の経過を経てアナルサイム (方沸石) が生成する。	XRD 不定方位 SEM/EDS
C-S-H ゲル化	Ca と Si の水和反応によって形成 *セメント系材料から Ca が溶出しモンモリロナイトの骨格を形成する Si がセメント系材料に起因するアルカリによって溶解し，生成 C-S-H：カルシウムシリケート水和物 $xCaO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$	XRD 不定方位 ／定方位 SEM/EDS
バイデライト化	モンモリロナイトの骨格中の Si と Al の置換 バイデライト：層状ケイ酸塩鉱物 (スメクタイトの一種)	XRD 定方位
シリカセメンテーション	ベントナイト粒子の周囲にシリカが沈着 (バイデライト化により，モンモリロナイトの骨格中の Si が Al に置換され，Si が溶液中に溶出し沈着)	SEM/EDS
ポルトランダイト セメントの水和反応	ポルトランダイトセメントの水和反応では，ポルトランダイト($Ca(OH)_2$)が生成 大気中の二酸化炭素と迅速に反応してカルサイト($CaCO_3$)等に変質する	XRD 不定方位
トバモライトの生成	トバモライト($Ca_5Si_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$)，微細な繊維状，薄板柱状結晶の緻密な塊	XRD 不定方位 SEM/EDS
イライト化	セメント系材料から Ca イオンが溶出することによって，モンモリロナイト層間に Ca が浸入し固定されること	XRD エチレングリコール処理 (定方位)

表 3-3 X 線回折による測定

前処理	測定方法	測定目的	測定範囲	得られる結果
前処理をしない供試体 *1	定方位（沈降定方位）	ケイ酸塩鉱物の同定，2 次鉱物の同定	2～40 °	水ひを行い，ケイ酸塩鉱物の層状を揃え，回折線による層間の情報を取得する。d(001)の回折線により，ケイ酸塩鉱物の同定ができる。
	定方位（沈降定方位）をエチレングリコール処理*2	膨潤性を持たない層状のケイ酸塩鉱物の同定	2～25 °	ケイ酸塩鉱物の層間の水がエチレングリコールと置換することで，膨潤性のあるものは層間が約 2 Å 増大し，膨潤性を持たないケイ酸塩鉱物は層間の変化が見られない。 エチレングリコール処理を行った場合の層間の変化例 ・モンモリロナイト　15 Å ⇒17 Å ・イライト　10 Å ⇒10 Å
	湿度制御測定（定方位）*3	層間陽イオンの確認	2～15 °	層間陽イオンの種類により，湿度に対するモンモリロナイトの層間への水分子の取り込みが変化する。相対湿度(RH)を変化させながら測定することで，層間イオンの価数を確認する。
供試体を乾燥後，乳鉢により粉砕	不定方位*4	粘土鉱物種の同定 2 次鉱物の同定	2～70 °	粘土鉱物種および 2 次鉱物種の定性分析。
		八面体シートの陽イオンの確認	55～65 °	八面体シートには，Al が 2 個からなる「2-八面体」および Mg, Fe が 3 個からなる「3-八面体」がある。これらは回折線の d(060)により判定できる。 「2-八面体」は 1.49～1.50 Å，「3-八面体」は 1.52～1.54 Å に回折線が現れるため，この方法により八面体シートの種類を判定することができる。

*1 粉砕を行わないことにより，水ひ**時の不純物の混入を軽減する。　*2 水ひした試料をエチレングリコールの蒸気で湿らせ測定する。

*3 水ひした試料を湿度制御で測定（RH 0～100%，10%刻みで 11 段階）。　*4 粉砕した試料をガラス板に詰めて測定する。

** 試験管等により一定量の試料を取り，水を加えて攪拌分散させ，上澄みをスポイトで採取し，スライドグラス上で室温乾燥させる。

表 3-4 SEM 観察／EDS 分析

前処理	測定項目	得られる結果
乾燥後蒸着*	ベントナイト表面の結晶等の形状観察および元素分析	SEM 観察により，ベントナイト表面の結晶等の形状を観察する。 SEM 観察で確認された結晶等を，EDS を用いて元素分析する。 形状および元素から粘土鉱物種を推測する（XRD 分析結果との比較に用いる）。**

* 試料を乾燥後，カーボンホルダーにカーボンドータイトで固定し，カーボン蒸着を施す。

** 試験前のベントナイト試料も SEM 観察および EDS 分析を行い，試験後の試料と比較することで 2 次鉱物などが生成されているかどうかの判断に使用できる。

4. 分析結果

4.1 メチレンブルー吸着量測定

メチレンブルー吸着量測定ならびに陽イオン交換容量, 交換性陽イオン組成の分析結果を表 4-1 に示す。

メチレンブルー吸着量から求められる緩衝材サンプリング試料のモンモリロナイト含有率は, 同材料で試験に供していないブランク試料と同等であり, 連成試験期間中において, 緩衝材試験体のモンモリロナイト含有率の顕著な変化は見られなかった。

4.2 陽イオン交換容量

陽イオン交換容量についても, ブランク試料と比較すると, 大きな変化はなかったと考えられる。

4.3 交換性陽イオン組成

浸出陽イオンについて, トータル浸出陽イオンに対する各浸出陽イオンの割合で整理したものを図 4-1 に示す。これらの図から得られる主な傾向を表 4-2 に示す。

これより, 1 価のイオンについてはヒーターから遠くなるに従い浸出量が大きくなり, 2 価のイオンは逆の傾向を示す。そのため, 2 価のイオンは 1 価よりも陽イオン交換をせずに遠くまで（今回の場合は浸潤側からヒーター方向へ）運ばれると考えられる。モンモリロナイトの主要な陽イオンである Na^{+}と Ca^{2+}については, 深さ方向の変動が大きく傾向を見積もることは難しいが, 大きな傾向として Ca^{2+}, K^{+}, Mg^{2+}は縦方向について, 深いほど浸出量が大きく, Na^{+}は逆である。これはモンモリロナイトの初期の主要陽イオンである Na^{+}は深い位置であるほど他のイオンと交換され, 浅い側では交換が進んでいなかったことを示すものと考えられる。

表 4-1 化学分析結果

深度 [mm]	距離 [mm]*	ブロック No.	MB 吸着量** [mmol/100g]	モンモリロナイト含有率[%]	浸出陽イオン[meq/100g]					陽イオン交換容量 [meq/100g]
					Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Total	
GL-0	5	13 (南)	60	43	36.3	0.6	1.7	12.2	50.6	50.6
	45		60	43	40.4	0.6	1.4	12.4	54.8	50.2
	85		58	41	44.1	1.1	1.0	11.7	57.9	50.0
GL-215	5	8 (南)	60	43	40.1	0.4	1.4	12.0	53.9	50.6
	45		60	43	41.7	0.4	1.0	11.3	54.4	51.6
	85		60	43	43.9	0.6	0.9	11.2	56.6	52.0
GL-370	5	5 (南)	54	39	39.8	0.7	2.2	13.7	56.4	51.6
	45		56	40	43.3	0.7	1.4	13.1	58.5	52.0
	85		56	40	40.6	0.9	0.9	12.5	54.9	50.6
GL-415	5	5 (西)	56	40	41.8	0.8	1.9	15.9	60.4	50.9
	25		56	40	38.1	0.7	1.5	15.8	56.1	50.9
	45		58	41	39.8	0.8	1.3	15.2	57.1	48.5
	65		58	41	40.8	0.9	1.1	15.1	57.9	47.8
	85		58	41	46.3	0.9	0.8	13.9	61.9	48.1
	5	5 (南)	60	43	44.6	0.6	1.9	13.0	60.1	53.2
	25		58	41	45.2	0.7	1.5	12.6	60.0	52.0
	45		56	40	44.3	0.8	1.4	13.2	59.7	48.8
	65		58	41	48.0	1.0	1.0	13.1	63.1	50.2
	85		58	41	40.5	1.0	0.8	12.5	54.8	48.2
GL-460	5	5 (南)	58	41	38.9	0.4	1.8	12.6	53.7	50.8
	45		60	43	41.7	0.6	1.5	12.8	56.6	50.7
	85		56	40	34.2	0.7	0.7	12.3	47.9	45.4
GL-715	5	2 (南)	56	40	40.2	0.7	2.1	16.1	59.1	52.9
	45		56	40	43.9	0.9	1.6	15.0	61.4	52.5
	85		56	40	44.9	1.2	1.2	15.6	62.9	52.4
GL-930	5	12 (南)	58	41	39.4	0.5	2.5	14.0	56.4	51.3
	45		58	41	37.6	0.5	1.6	12.6	52.3	51.8
	85		60	43	37.2	0.5	1.2	16.1	55.4	52.1
ブランク試料			60	43	39.5	0.3	1.2	12.5	53.5	51.0
			60	43	40.1	0.3	1.2	12.6	54.2	49.5
			60	43	41.3	0.3	1.2	12.4	55.2	49.1
			60	43	43.1	0.3	1.2	13.1	57.6	49.8
			60	43	42.1	0.3	1.2	13.2	56.9	49.6

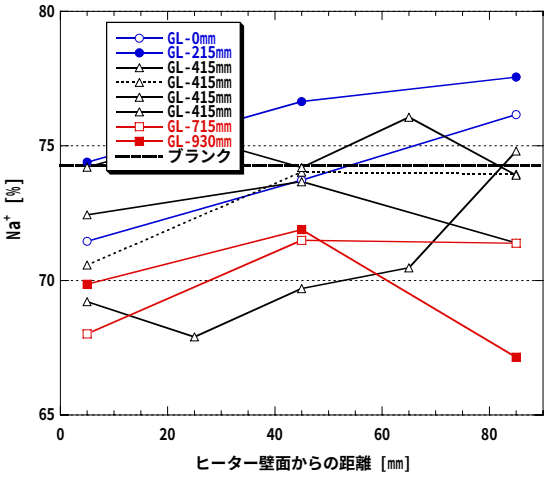
* ヒーター側面からの距離

** 100%モンモリロナイトのメチレンブルー(MB)吸着量 140mmol/100g を元に算出

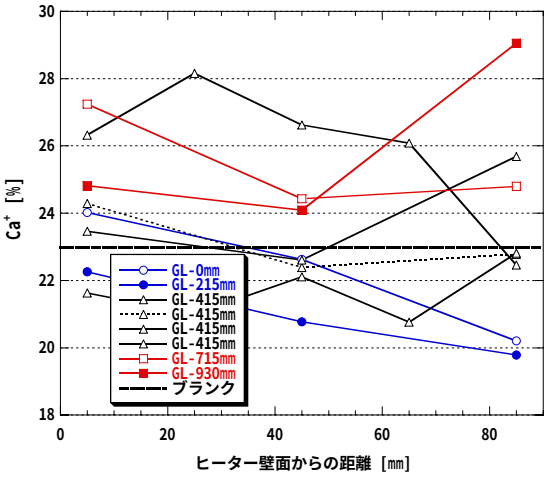
表 4-2 交換性陽イオン組成の分布傾向

	深度方向	径方向*
Na^{+}	深い側の浸出量が小さく，浅い側が大きく見えるが，違いは顕著ではない。	ヒーターから遠くなるに従い，浸出量が大きくなる傾向が若干見られる。
Ca^{2+}	深い側の浸出が大きく，浅い側が小さく見えるが，違いは顕著ではない。	ヒーターから遠くなるに従い，浸出量が小さくなる傾向が若干見られる。
K^{+}	深い側の浸出が大きく，浅い側が小さく見えるが，それほど顕著ではない。	ヒーターから遠くなるに従い，浸出量が大きくなる傾向が顕著に見られる。
Mg^{2+}	深い側の浸出が大きく，浅い側が小さく見えるが，それほど顕著ではない。	ヒーターから遠くなるに従い，浸出量が小さくなる傾向が顕著に見られる。

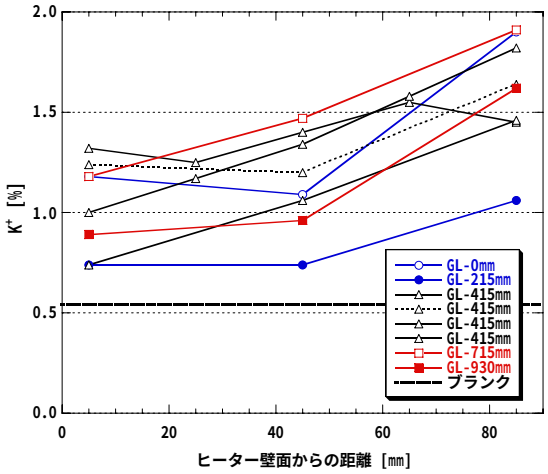
*径方向については，温度と浸潤の影響の 2 種類が考えられる。



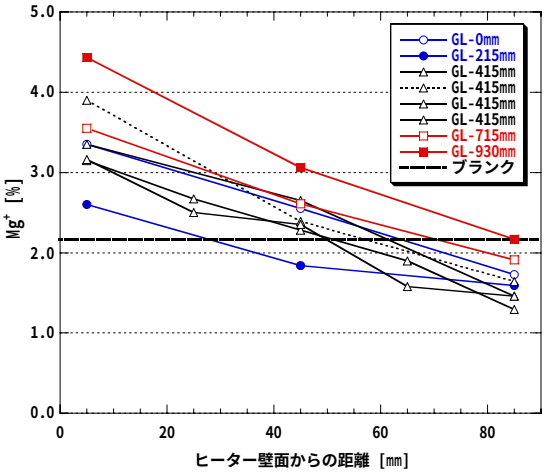
(a) Na^{+}浸出陽イオンの分布



(b) Ca^{2+}浸出陽イオンの分布



(c) K^{+}浸出陽イオンの分布



(d) Mg^{2+}浸出陽イオンの分布

図 4-1 交換性陽イオン分布

4.4 固相分析

緩衝材サンプリング試料のスメクタイトの変質，2 次鉱物の生成を調べるために行った X 線回折， SEM 観察の結果を示す。また，一部のモルタルについても X 線回折を実施した。

なお，X 線回折および SEM 観察の結果については，全て添付の CD-R に収録した。

4.4.1 X 線回折（緩衝材）

緩衝材の X 線回折の分析結果については，図 2-11 で示したサンプリング位置による差異がほとんど見られなかったため，緩衝材サンプリング試料（No.5-N-1）とブランク試料との比較を中心に議論を行う。ただし，異なる結果が得られたサンプリング試料については，その試料番号と結果を追記した。

(1) 不定方位測定結果（試料を粉砕して測定）

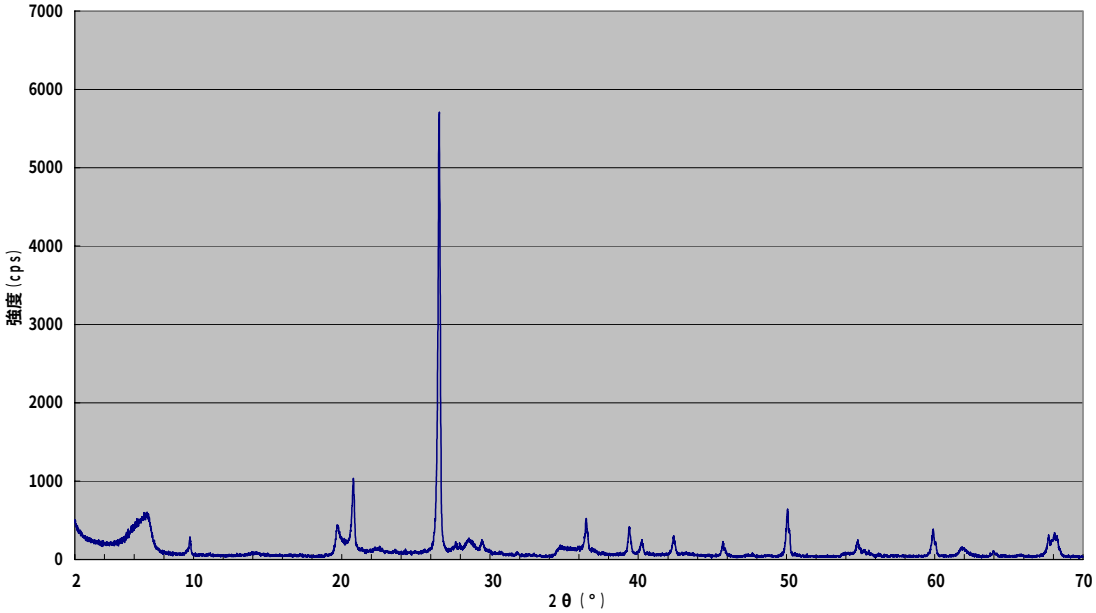
粘土鉱物種の同定，2 次鉱物の同定，八面体シートの陽イオンの確認を目的に実施した。「2-八面体」は 1.49～1.50Å，「3-八面体」は 1.52～1.54Å に回折線が現れるため，X 線回折により八面体シートの種類が判別可能である。不定方位測定の結果からは試験の前後で顕著な差異は見られなかった（図 4-2(a)～(d)）。

ブランク試料からは，スメクタイト群モンモリロナイト及びバイデライトが同定され，粘土鉱物以外では，石英が同定された（図 4-2 (a)）。

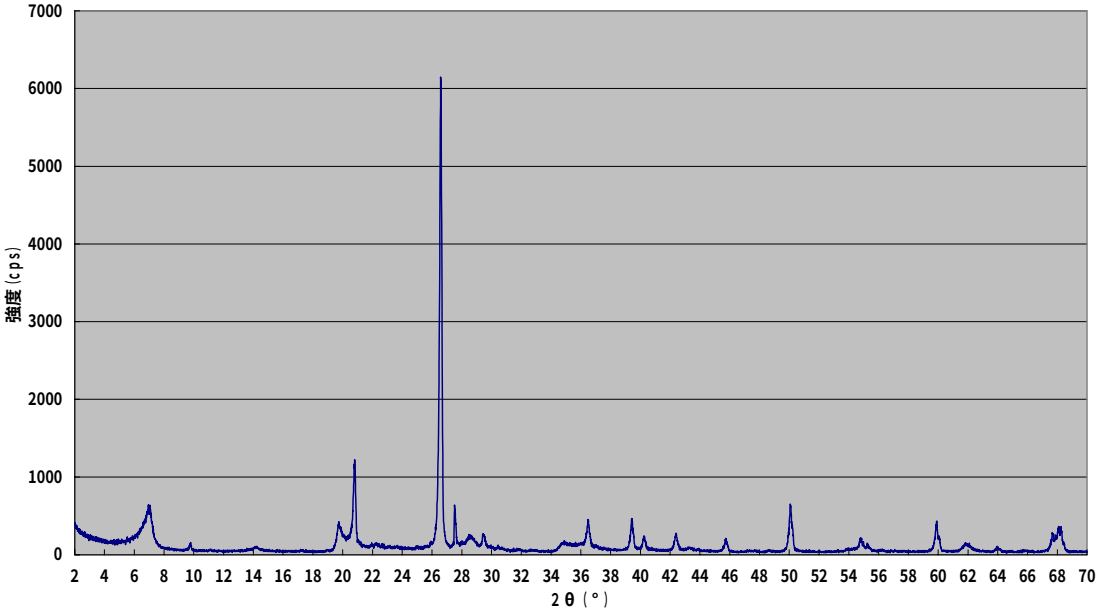
試験に供した全ての試料からは，粘土鉱物のスメクタイト群モンモリロナイト及びバイデライトが同定された（図 4-2 (b)）。試料番号 No.5-N-3 からは，粘土鉱物のスメクタイト群ノントロナイトが同定された。また，粘土鉱物以外では，全ての試料より石英が同定され，試料番号 No.12-NE-3Ｂ及び No.12-NE-3C からアノーサイト（斜長石）が同定された。

C-S-H(Ca-Si-Hydrate)ゲル等の 2 次鉱物は同定されなかった。

*試料番号 No.5-N-3 から同定されたノントロナイトは，モンモリロナイト及びバイデライトと同じスメクタイト群の粘土鉱物である為，試験に供したベントナイト中に含有されていたと考えられる。

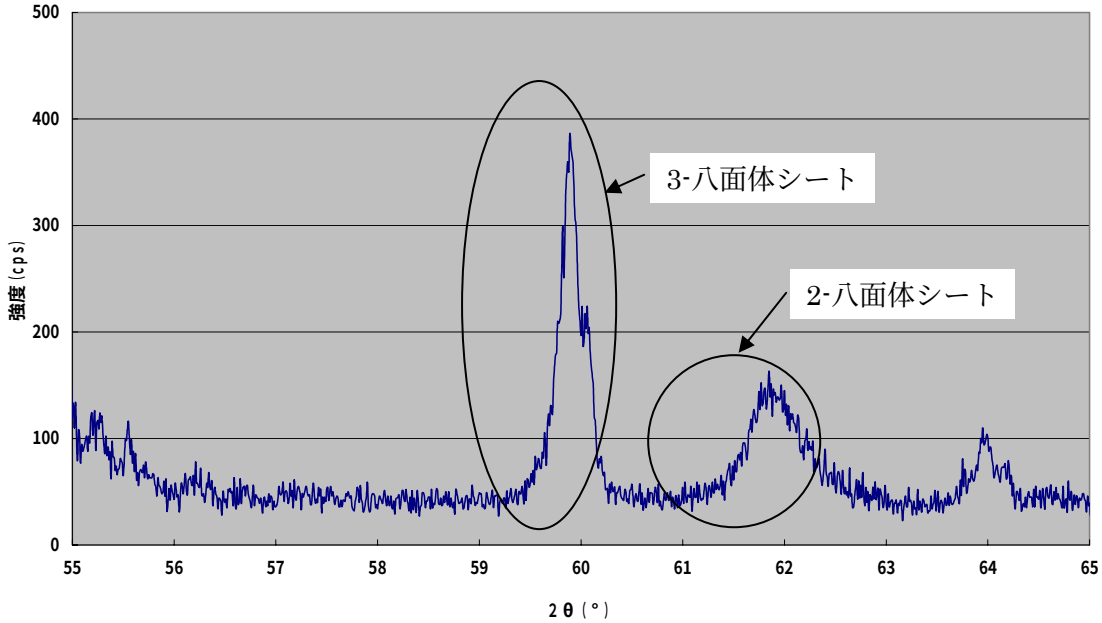


(a) 試験前の緩衝材（2～70°）

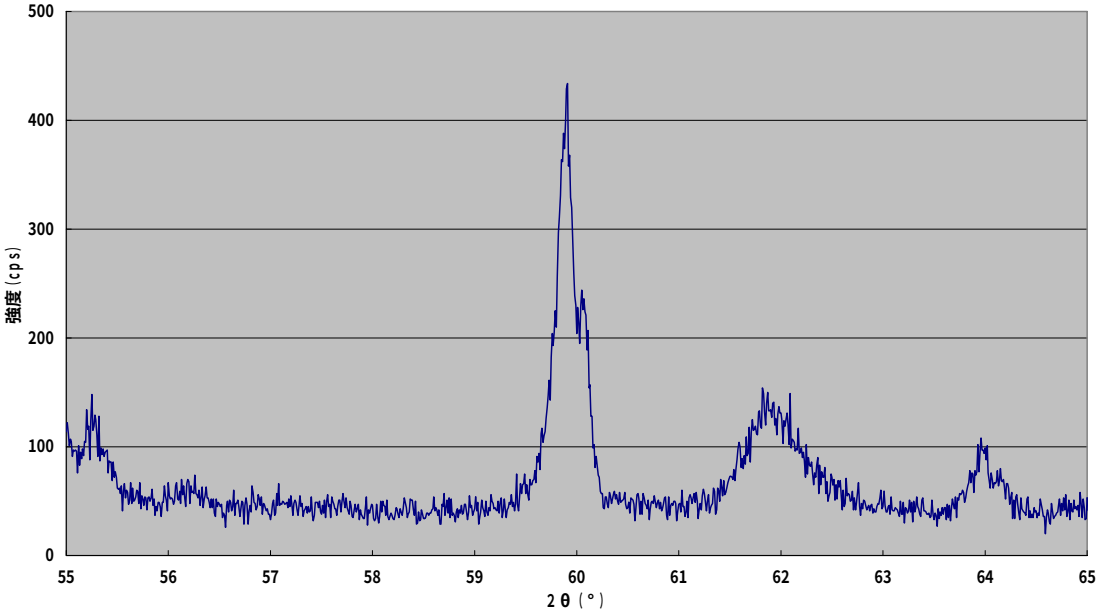


(b) 試験後の緩衝材（試料 No.5-N-1）（2～70°）

図 4-2 X 線回折（不定方位）結果



(c) 試験前の緩衝材（55～65°）



(d) 試験後の緩衝材（試料 No.5-N-1）（55～65°）

図 4-2 X 線回折（不定方位）結果（続）

(2) 定方位測定結果

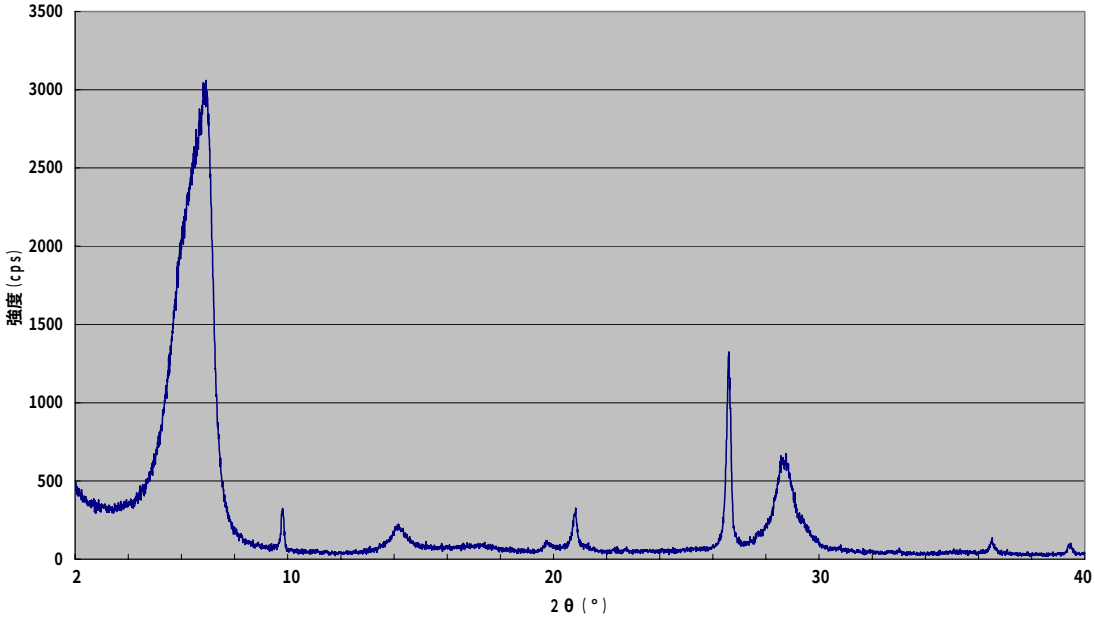
ケイ酸塩鉱物種の同定及び 2 次鉱物の同定を目的に実施した。定方位測定の結果からもサンプリング試料とブランク試料の間で顕著な差異は見られなかった（図 4-3)。

ブランク試料からは, スメクタイト群モンモリロナイト及びバイデライトが同定され, 粘土鉱物以外では，石英が同定された（図 4-3 (a))。

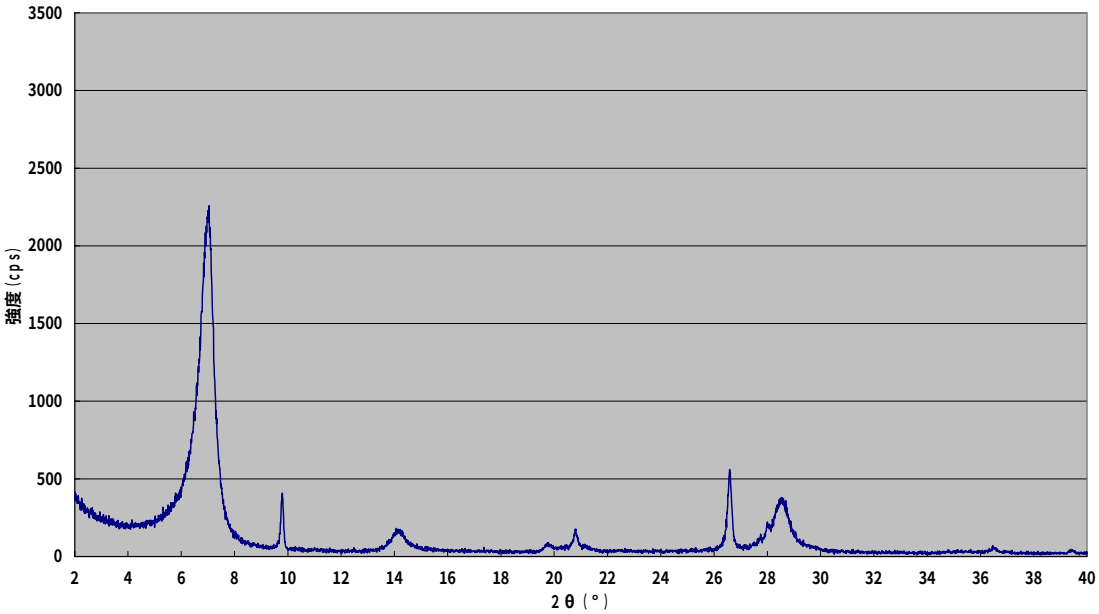
サンプリング試料からは, スメクタイト群モンモリロナイト及びバイデライトが同定された（図 4-3 (b))。また，粘土鉱物以外では，全ての試料より石英が同定された。試料番号 No.13-NE-2B からアルバイト（曹長石：斜長石の一種）が同定された。

また，定方位測定でも C-S-H ゲル等 2 次鉱物は同定されなかった。

*試料番号 No.13-NE-2B から同定されたアルバイトは，試験に供したベントナイト中に含有されていたと考えられる（クニゲル V1 には，長石が含有されている)。



(a) 試験前の緩衝材



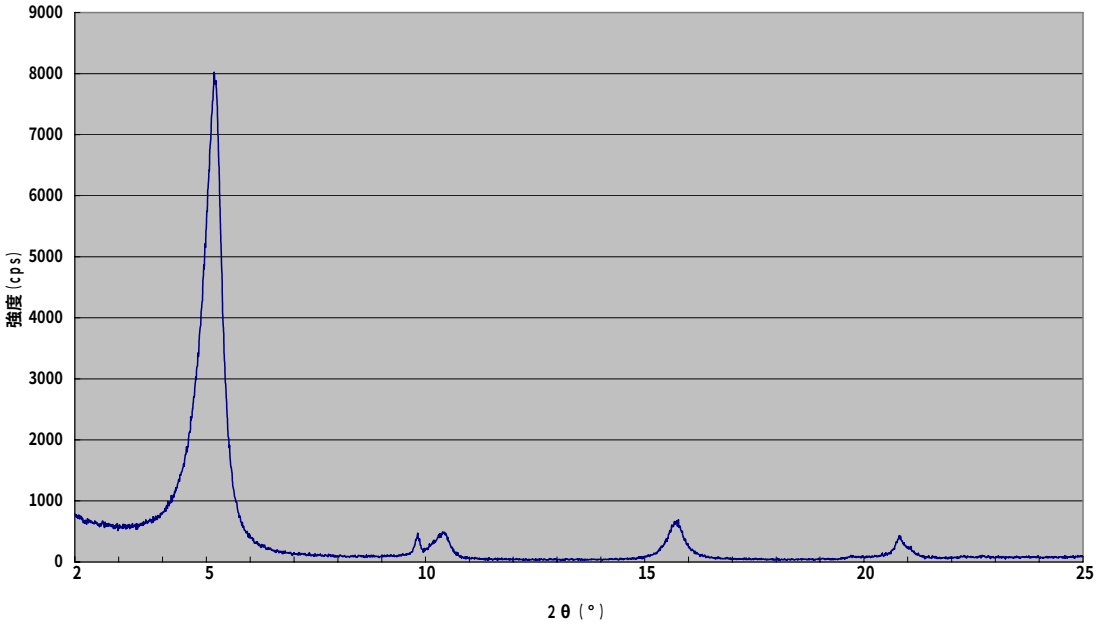
(b) 試験後の緩衝材（試料 No.5-N-1）

図 4-3 X 線回折（定方位）結果

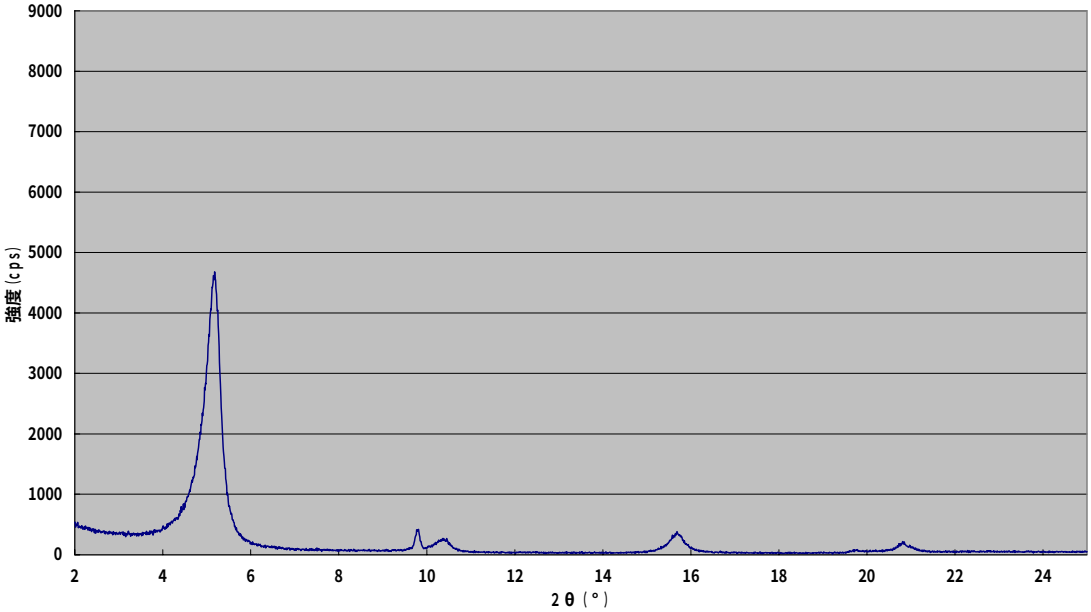
(3) 定方位のうちのエチレングリコール処理測定結果まとめ

膨潤性を持たない層状のケイ酸塩鉱物の同定を目的に実施した（図 4-4）。

定方位測定（図 4-3）と比較すると，エチレングリコール処理後，全ての試料の層間が，7Åから 5Åへ，15Åから 17Åにシフトした。この結果，膨潤性を持たない層状のケイ酸塩鉱物は同定されなかった。また試験前試料との差異は見られなかった。



(a) 試験前の緩衝材



(b) 試験後の緩衝材（試料 No.5-N-1）

図 4-4 X 線回折（エチレングリコール処理）結果

(4) 湿度制御測定結果まとめ

スメクタイト層間の陽イオン種の確認を目的に実施した。図 4-5 に示すように，全ての試料が Na 型の傾向を示したことから，層間陽イオンは 1 価であり，試験前試料と変らないと考えられる。

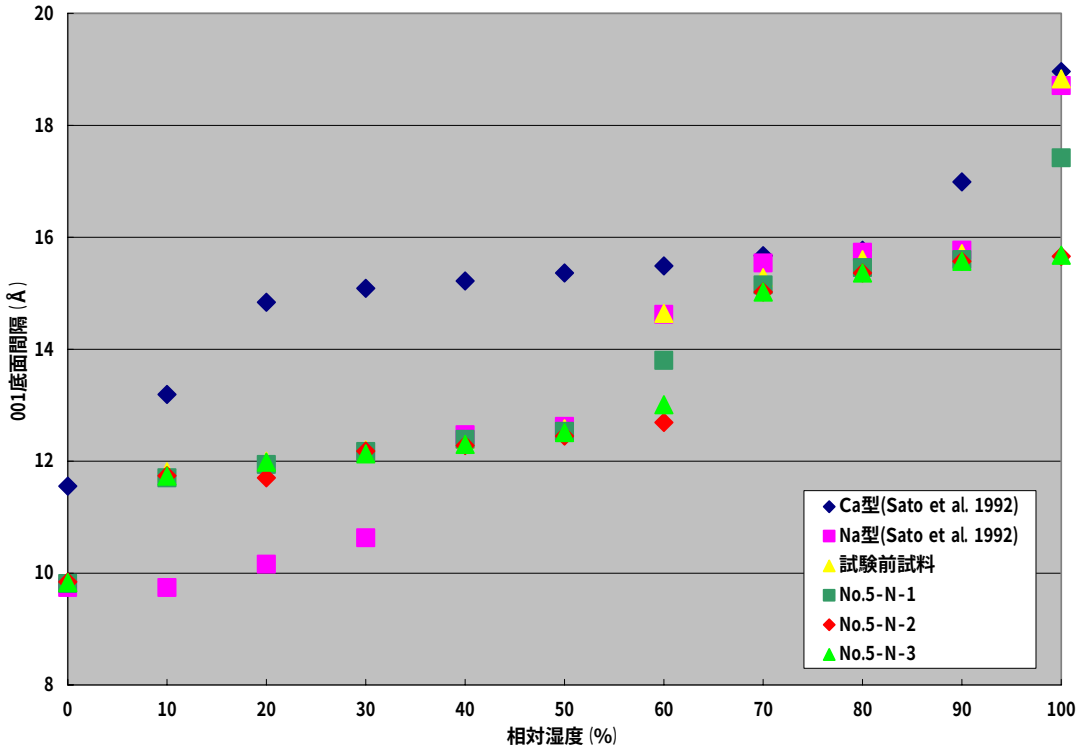


図 4-5 X 線回折 (湿度制御試験) 結果 (試料 No.5-N-1, 2, 3)

4.4.2 X 線回折（モルタル）

緩衝材と接していた模擬処分孔内壁面より，モルタルのサンプリングを行ない，X 線回折により定性分析を行なった。

サンプリングは，連成試験終了後に緩衝材を撤去した状態（壁面には緩衝材などが付着）と，壁面に付着した緩衝材を洗浄した後に実施し，模擬岩体（モルタル）打設時に製作したテストピース（連成試験の履歴を受けていないもの）との比較を行った。

析出鉱物の結果を表 4-3 にまとめて示す。連成試験終了後の模擬処分孔壁面からは，セメントの主成分であるポルトランダイトは検出されなかった。

表 4-3 模擬岩体 (モルタル) 壁面の X 線回折結果

	Portlandite	Calcite	Quartz
試験前試料	○	○	○
緩衝材撤去直後		○	○
緩衝材撤去+洗浄後		○	○

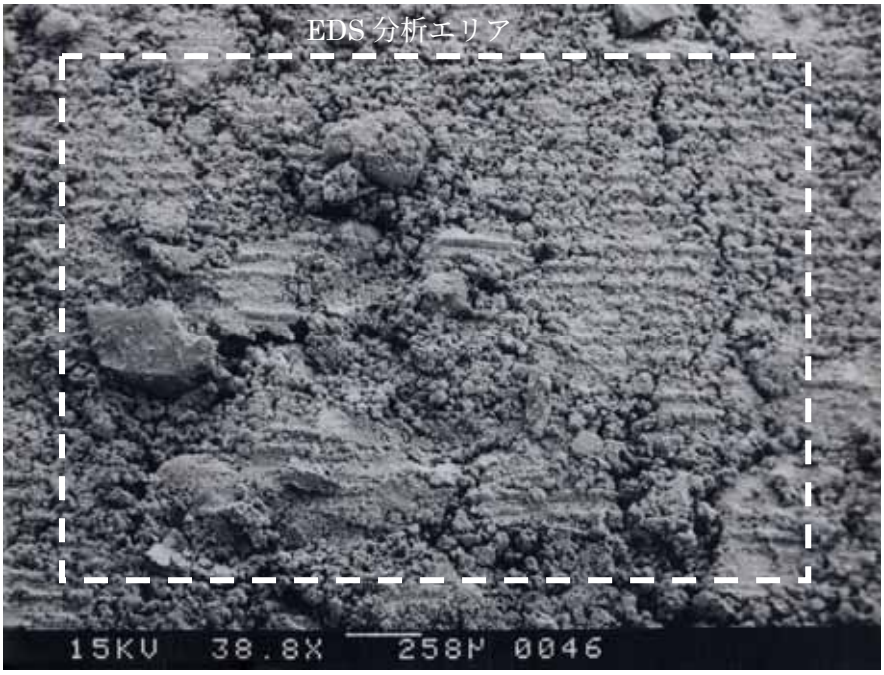
4.4.3 SEM 観察／EDS 分析（緩衝材）

ベントナイト表面の結晶等の形状観察及び元素分析，2 次鉱物生成について X 線回折の結果と比較することを目的に SEM 観察／EDS 分析を実施した。ここでも試験後の試料においてほとんど差異が見られなかったため，No.12-NE-3B 試料と試験前試料との比較を中心に議論を行う。その他の EDS の結果と No.12-NE-3C 試料の結果については，添付 CD-R に収録した。

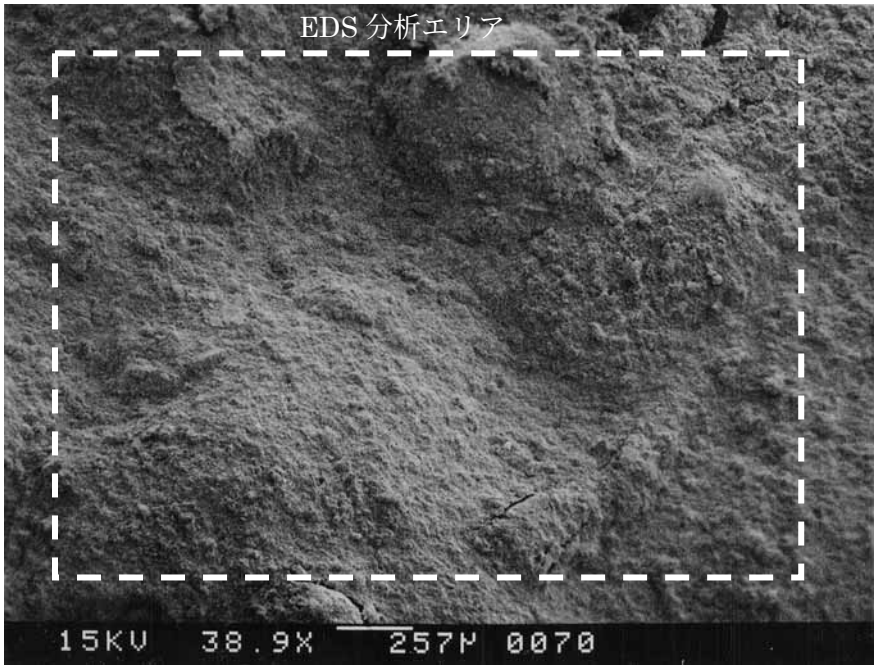
試験前試料と試験に供した試料の比較では, 試料表面の形状の変化は確認されなかった（図 4-6, 7, 8)。なお，試験前試料に見られる横縞は，試料採取時の切断痕と考えられる。

SEM 観察でも C-S-H ゲル等 2 次鉱物は観察されなかった。

また，SEM 観察写真から幾つか領域を選び EDS 測定を行ったが，検出された元素は, 試験前後でともに Si, Al, Mg でありこれらは粘土鉱物の基本的な構成元素である。また，試験の前後で EDS 分析結果に変化は確認されなかった（図 4-9)。試験前後の EDS 分析結果で, Si は強いピークを示すものの, Na も Ca もピークが見られず, Ca/Na 比および Ca/Si 比に有意な変化は見られなかった。

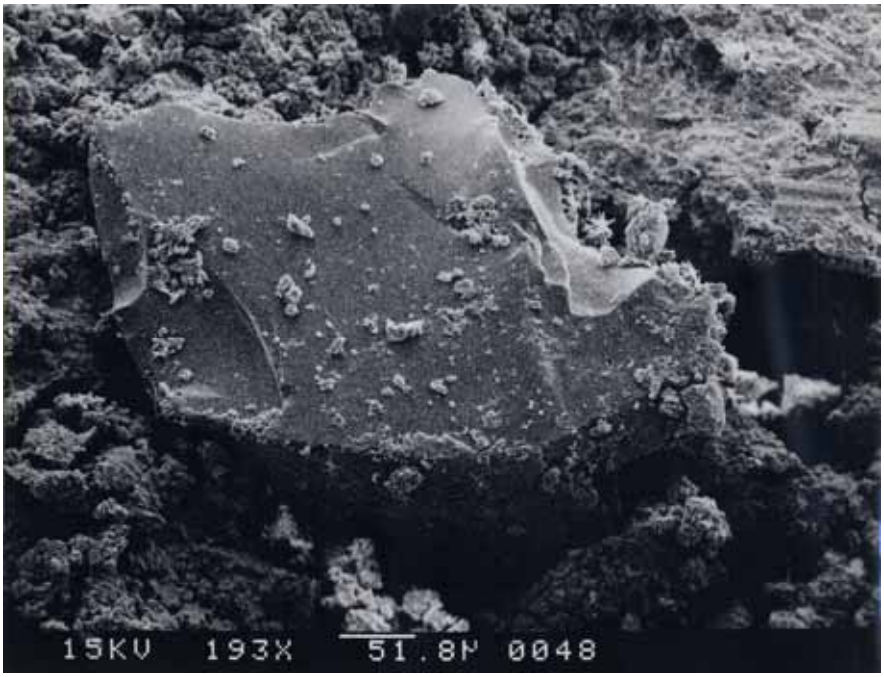


(a) 試験前試料 SEM 写真

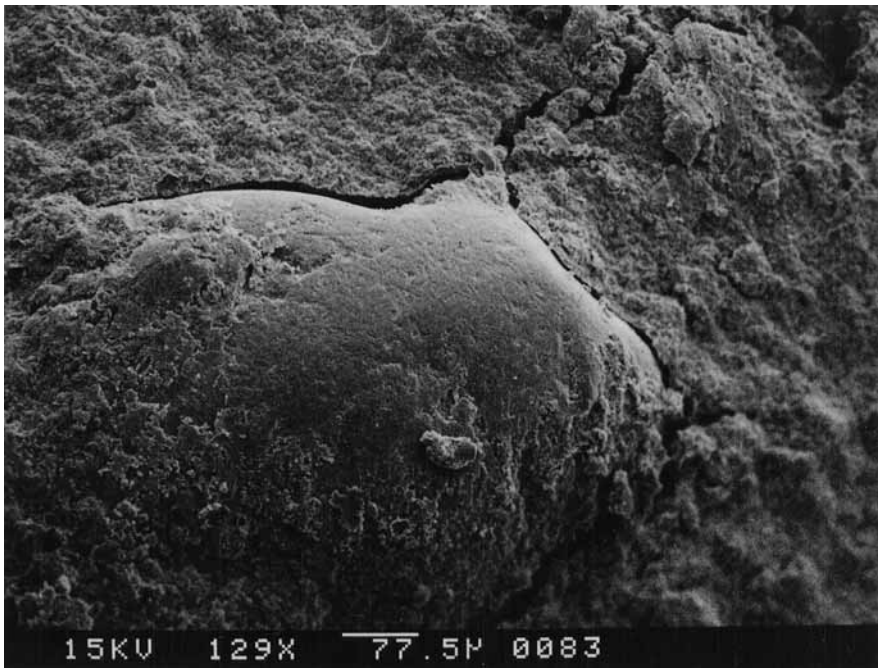


(b) 試験後試料 SEM 写真（試料 No.12-NE-3B）

図 4-6 緩衝材 SEM 写真（38.8～38.9 倍）

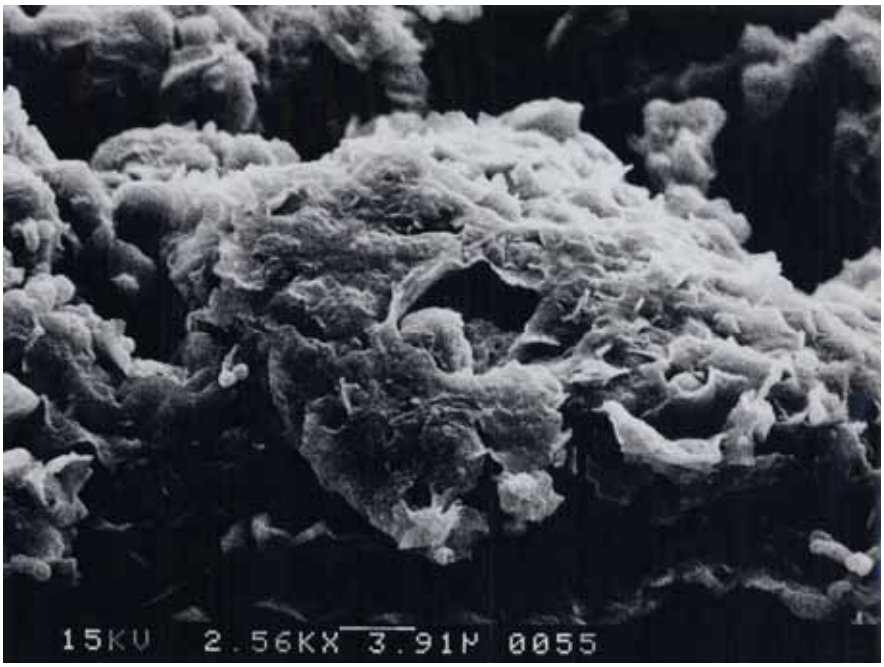


(a) 試験前試料 SEM 写真

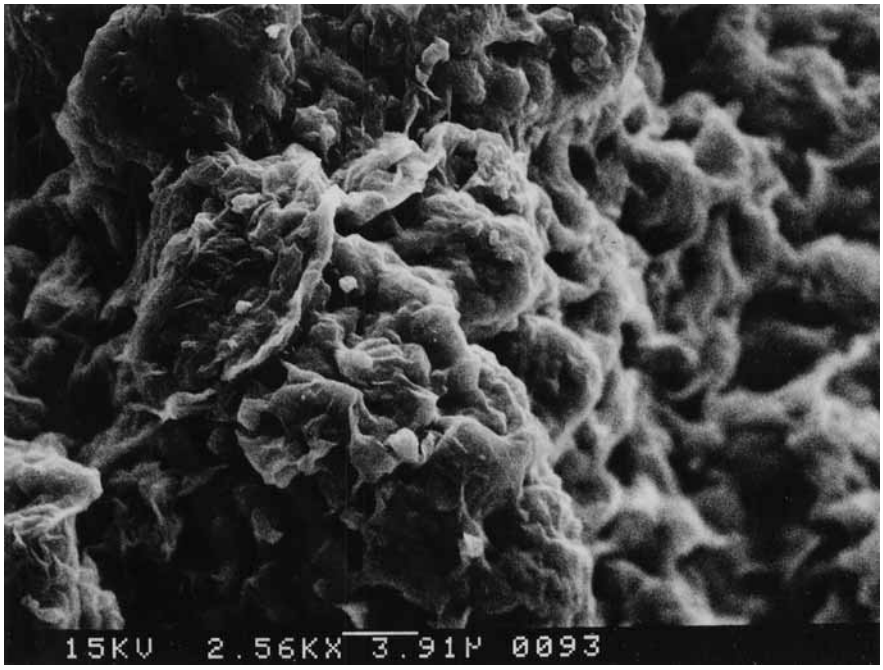


(b) 試験後試料 SEM 写真（試料 No.12-NE-3B）

図 4-7 緩衝材 SEM 写真（129～193 倍）

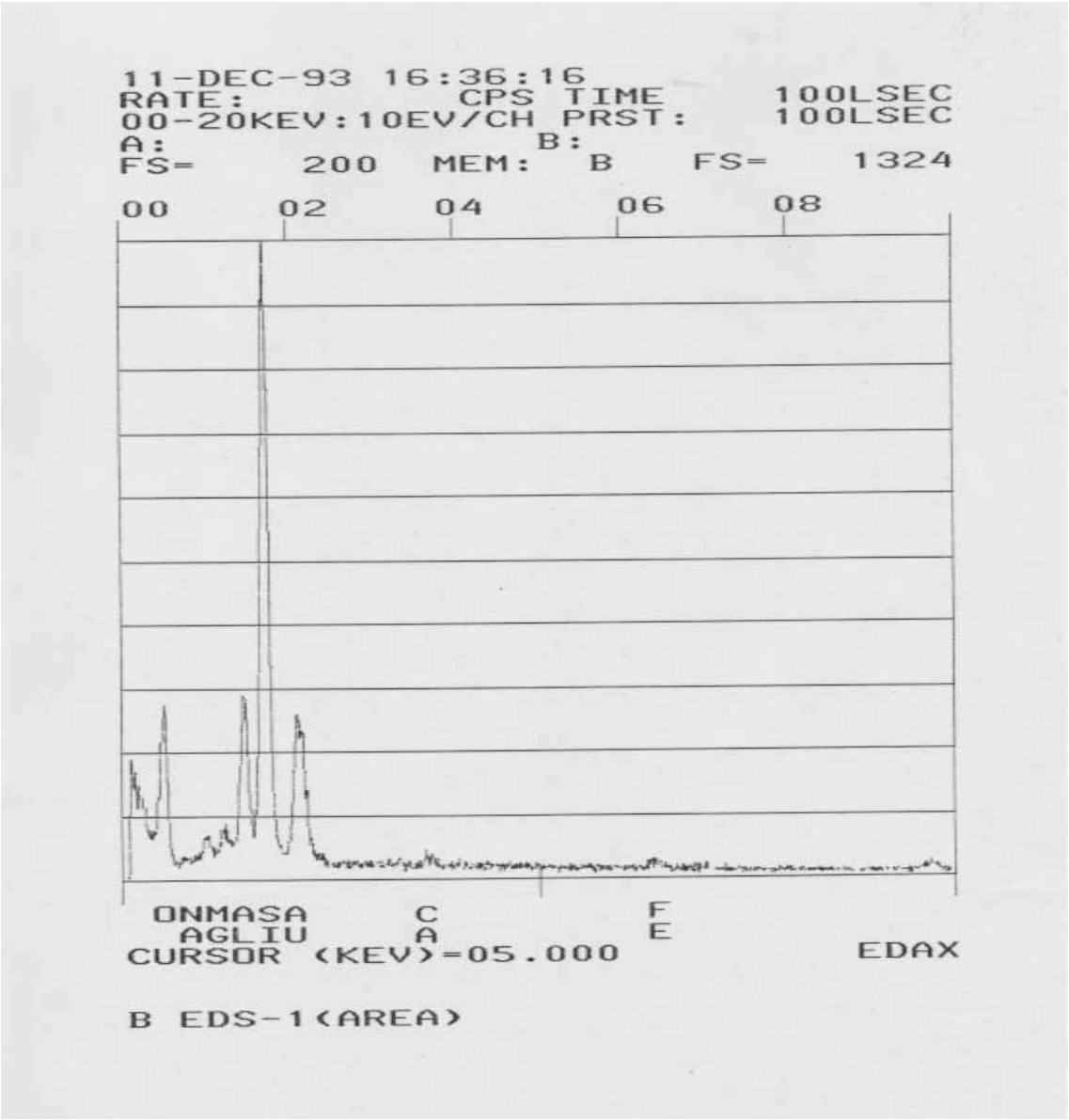


(a) 試験前試料 SEM 写真



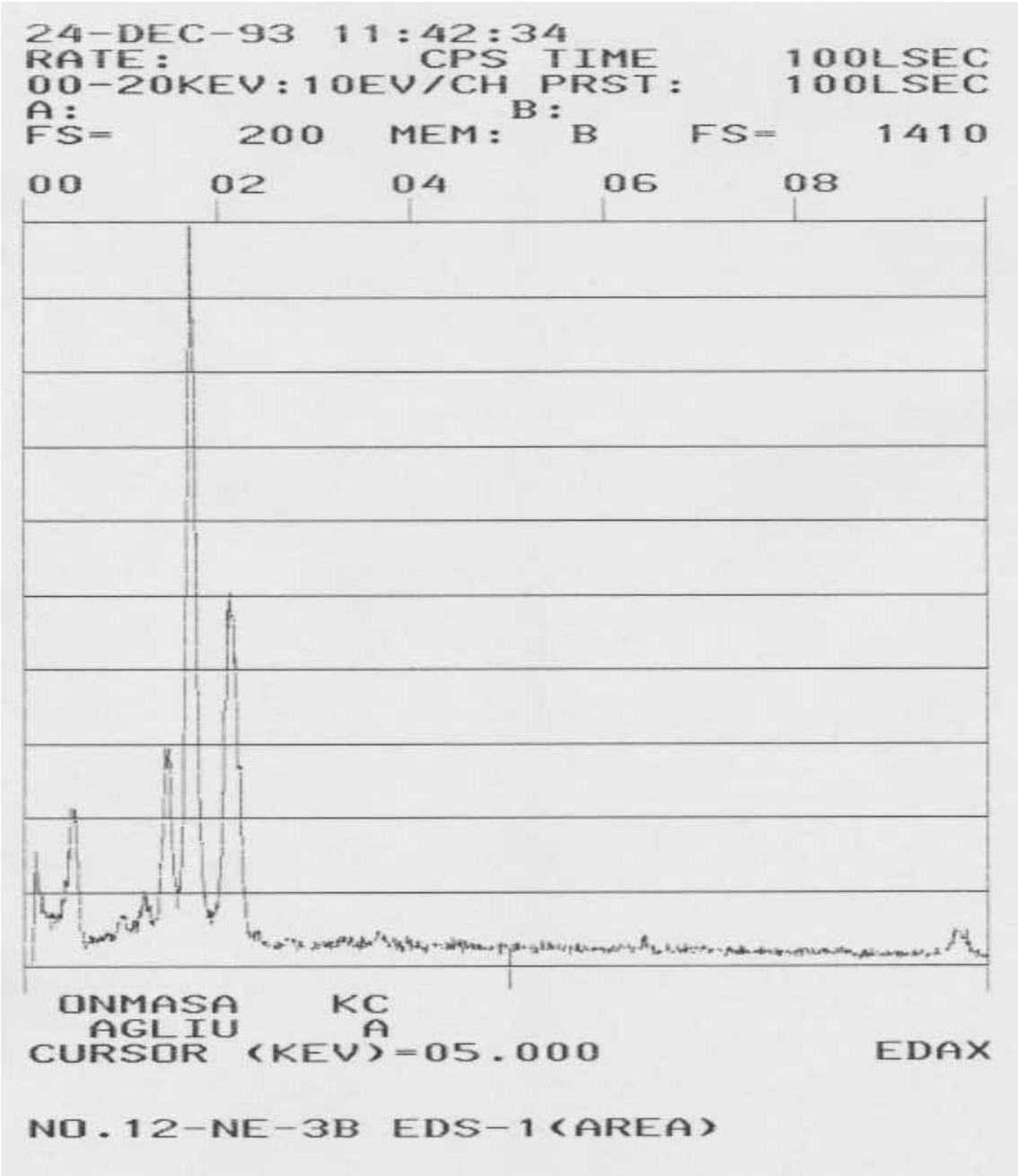
(b) 試験後試料 SEM 写真 (試料 No.12-NE-3B)

図 4-8 緩衝材 SEM 写真 (2,560 倍)



(a) 試験前試料 EDS 分析結果

図 4-9 緩衝材 EDS 分析結果



(b) 試験後試料 EDS 分析結果 (試料 No.12-NE-3B)

図 4-9 緩衝材 EDS 分析結果 (続)

4.5 考察

緩衝材サンプリング試料について，メチレンブルー吸着量測定，陽イオン交換容量，交換性陽イオン組成，X線回折，SEM 観察／EDS 分析を，モルタルについてはX線回折による分析を行った。

緩衝材中の2次鉱物の生成については，X線回折およびSEM 観察結果のいずれにおいても確認されなかった。C-S-H ゲルについては，pH>13 の系で生成した報告があるが, 試験期間 6 ヶ月で表面から約 5mm の範囲内に確認されている(Adler et al, 1999)。今回の試験では緩衝材中に浸潤するモルタル反応溶液の pH は最大でも 12 程度と考えられ，緩衝材がこの溶液と接触した時間は最長でも 6 ヶ月であったため，C-S-H ゲル等の2次鉱物が生成されなかったと考えられる。2次鉱物の生成を確認することを目的とする場合においては，より pH の高い試験条件，あるいはより長期の試験で実施する必要があると考えられる。また，試験後の緩衝材等の変質を検討する場合には，分析についてよりモルタル－緩衝材界面近傍で試料を採取して実施する必要があると考えられる。

粘土に含まれる八面体シートの種類については, X線回折結果から試験前後で変化は見られなかった。

同様にX線回折結果から緩衝材の膨潤性が試験後にも残っていることが確認された。

モルタルについては，試験後試料の X 線回折結果からポルトランダイトが認められず，溶出されたものと考えられる。

SEM 観察／EDS 分析においても，2次鉱物の生成を示すような結果は得られなかった。特に EDS 分析では，試験の前後共 Si，O，Al 以外にはピークが見られず，Ca/Na 比および Ca/Si 比の変化が確認できなかった。

緩衝材の固相分析に関しては，試験前後の試料において有意な差が見られなかった。そのため, 今後の試験においては, より緩衝材中の化学的変化が生じやすい（あるいは, より2次鉱物が生成しやすい）試験条件を設定するとともに，より界面近傍において精緻な分析方法を実施する必要があるものと考えられる。

5. 地球化学予察解析

緩衝材サンプリング試料の化学分析，固相分析の結果から，僅かながら交換性陽イオン組成の変化が認められたものの，スメクタイトの変質や緩衝材中での二次鉱物の生成は認められなかった。

ここでは，緩衝材中で生じる支配的な地球化学反応を同定するために，前述の分析結果を参考にして，地球化学解析コード PHREEQC (Parkhurst, 1999)を用いて予察解析を実施した。

連成試験では，図 2-1 に示すようにモルタルとの反応溶液が緩衝材中に浸潤する。モルタル内部は，大気の影響が少ないと考えられており，溶液のｐH は 12 程度と推測される（鈴木他，2003)。初期の緩衝材は不飽和であるが，計測および熱-水連成解析の結果から 90 日程度で飽和したものと推測され（図 2-8)，180 日後の緩衝材間隙水のｐH は，モルタル側で約 10.5，中心ヒーター側で約 7.5 と勾配を持つ結果であった（図 2-9)。緩衝材がモルタル反応水の高いｐH を緩衝する要因としては，試験を大気下で実施していることから，Calcite の沈殿によるアルカリの消費や，緩衝材のイオン交換反応・表面サイト反応が考えられる。

5.1 解析条件

連成試験では，モルタル打設後約 6 ヶ月間，蒸留水で養生を行っている。したがって，初期の段階でモルタル－水反応が生じ，その結果生成されるモルタル反応水が緩衝材に浸潤するものと考えられる。

連成試験では, 緩衝材中の温度は最高で 90℃, 模擬岩体であるモルタル中では 70℃であるが（鈴木他，2003)，地球化学反応を考慮する全ての鉱物に対して熱力学データの温度依存性が整備されていないことから，ここでは温度を 20℃として計算を実施した。熱力学データベースは 991231c0.tdb（吉田他，2003）を使用した。

モルタル反応溶液が，初期に不飽和状態にある緩衝材中に浸潤することを表現する手法として，緩衝材の初期飽和度が約 50%であることから，緩衝材初期間隙水とモルタル反応溶液を 1 対 1 で混合した。また，初期緩衝材中の不飽和領域の気相を大気と仮定し，この気相中に存在するガス（酸素分圧 -0.7atm，炭酸分圧 -3.5atm）をモルタル反応溶液と緩衝材初期間隙水を混合した溶液中に全溶解させ，緩衝材との平衡反応を計算した。地球化学反応の計算手順を以下に示す。

Step 1: モルタル反応溶液の平衡計算
Step 2: 緩衝材初期間隙水の平衡計算
Step 3: 上記 Step1 と Step2 の溶液を 1 対 1 で混合
Step 4: 緩衝材不飽和領域中に存在する酸素，炭酸ガスを考慮し，step3 の溶液中に溶込ます

Step 5:　　緩衝材と step4 の溶液との平衡計算

(1) モルタル反応溶液について

連成試験で使用した模擬岩体であるモルタルに含まれる化学成分から，モルタル－水反応によって生じる水和生成物は前報に詳しい（鈴木他，2003）。このうち，本解析で考慮した水和生成物を表 5-1 に示す。C-S-H ゲルについては，前報と同様，Ca/Si 比を 1.8 と仮定した。

ここでは，連成試験において大気の影響が少ないと考えられるモルタル内部での評価を行うこととし，大気の影響については，モルタルの打設時に持ち込まれたものだけを考慮することとした。すなわち，大気（酸素分圧 -0.7atm，炭酸分圧 -3.5atm）と平衡状態にある蒸留水と，水和生成物の平衡反応を計算した。なお，Calcite を二次鉱物として設定した。

表 5-1 普通ポルトランダイトセメント(OPC)の化学成分からの水和物量の見積もり

水和反応生成物	分子量 [mol/g]	水和反応生成物の真密度 [g/cm³]	OPC 1g 当たり		
			水和反応生成物の割付け mol 数	水和反応生成物重量 [g/g-OPC]	水和反応生成物体積 [cm³/g-OPC]
C_3AH_6	3.783×10^{2}	2.52	4.364×10^{-4}	1.651×10^{-1}	6.551×10^{-2}
Brucite	5.832×10^{1}	2.36	4.635×10^{-4}	2.703×10^{-2}	1.145×10^{-2}
$C_6As_3H_{32}$	1.255×10^{3}	1.78	8.538×10^{-4}	1.072×10^{-1}	6.021×10^{-2}
KOH	5.611×10^{1}	-	1.164×10^{-4}	6.531×10^{-3}	-
NaOH	4.000×10^{1}	-	7.535×10^{-5}	3.014×10^{-3}	-
C-S-H ゲル	1.342×10^{2}	2.35	3.589×10^{-3}	4.816×10^{-1}	2.049×10^{-1}
$Ca(OH)_2$	7.409×10^{1}	2.24	5.375×10^{-3}	3.982×10^{-1}	1.778×10^{-1}

(2) 緩衝材の初期間隙水について

緩衝材サンプリング試料の分析の結果，スメクタイトの変質が確認されていないことから，ここでは緩衝材中の鉱物として，Pyrite，Calcite，Chalcedony を設定した。また，スメクタイトのイオン交換反応・表面サイト反応を考慮した。初期鉱物濃度を表 5-2 に，イオン交換反応・表面サイト反応化学種濃度および熱力学データの設定を表 5-3 に示す。これらの値は第 2 次取りまとめの値（サイクル機構，1999b）を用いた。前報で示したように，反応時間が長ければ，10～14Å Tobermorite，CASH および CSH が析出する可能性があるが，緩衝材の間隙が初期に蒸留水で飽和していると

仮定した物質移行－地球化学連成解析結果，緩衝材中で二次鉱物が生じていないことや（鈴木他，2003），緩衝材サンプリング試料の分析でも二次鉱物は確認できていないことから，ここでは，二次鉱物は設定せずに解析を実施した。そして，大気（酸素分圧 -0.7atm，炭酸分圧 -3.5atm）と平衡状態にある蒸留水と，これらの鉱物およびイオン交換反応・表面サイト反応とが平衡状態にあるものを緩衝材初期間隙水として設定した。

表 5-2 緩衝材で考慮した鉱物

緩衝材中で設定した鉱物名	初期濃度 [mol/ℓ]
Pyrite: FeS_2	1.622×10^{-1}
Calcite: $CaCO_3$	7.222×10^{-1}
Chalcedony: SiO_2	1.758×10^{1}

表 5-3 緩衝材領域の表面錯体･イオン交換反応の設定

ベントナイト／間隙水比			2.78×10^{3}
スメクタイト含有率			48 wt%
イオン交換反応	陽イオン交換容 [meq/100g]		60.1
	初期交換性陽イオン組成 [meq/100g]	ZNa	51.4 (2.78g/ℓ ×51.4meq/100g=1.428×10^{0}mol/ℓ)
		Z_2Ca	7.4 (2.78g/ℓ ×7.4meq/100g/2=1.029×10^{-1}mol/ℓ)
		ZK	0.6 (2.78g/ℓ ×0.6meq/100g=1.668×10^{-2}mol/ℓ)
		Z_2Mg	0.7 (2.78g/ℓ ×0.7meq/100g/2=9.730×10^{-3}mol/ℓ)
	イオン交換反応選択係数 [$logK_{G\&T}$]	2ZNa-Z_2Ca	0.69
		ZNa-ZK	0.42
		2ZNa-Z_2Mg	0.67
		ZNa-ZH	1.88
反応 酸 塩基	表面サイト酸･塩基解離定数		logK(-)=-7.92, logK(+)=5.67
	表面サイト密度		6.5×10^{-5} [mol/g]
	表面サイト有効比表面積		29 [m^2/g]

() 内数字は，PHREEQC 入力用に変換した値，Z は任意のイオン交換サイトを表す。

(3) モルタル反応溶液－緩衝材反応

上記(1)で得られたモルタル反応溶液と，(2)で設定した緩衝材の初期間隙水を混合した溶液と緩衝材の平衡反応を計算した。

モルタル反応溶液が，初期に不飽和状態にある緩衝材中に浸潤することを表現する手法として，緩衝材の初期飽和度が約 50%であることから，緩衝材初期間隙水とモルタル反応溶液を 1 対 1 で混合させた。また，初期緩衝材中の不飽和領域の気相を大気

と仮定し，この気相中のガス（酸素分圧 -0.7atm，炭酸分圧 -3.5atm）が溶液中に全溶解するものとして計算を行った。

5.2 解析結果

(1) モルタル反応溶液

蒸留水と水和生成物との平衡計算では, 表 5-2 で示した水和生成物のうち, Brucite, $C_6As_3H_{32}$, $Ca(OH)_2$, C-S-H ゲルは溶解し，C_3AH_6 は沈殿した。モルタル反応溶液の pH は 12.894，pe は 7.706 であった。

(2) 緩衝材初期間隙水

緩衝材初期間隙水の計算では，設定した Pyrite，Calcite，Chalcedony は，いずれも溶解し，交換性陽イオン濃度については，Ca^{2+}が吸着したサイト(Z_2Ca)が増加している（Z は任意のイオン交換サイト）。緩衝材初期間隙水の pH は 8.501，pe は-4.498 となる。

(3) モルタル反応溶液－緩衝材反応

緩衝材初期間隙水と，モルタル反応溶液が１対１で混合し，緩衝材と反応した最終的な鉱物および吸着サイトは表 5-4 のようになる。これより，モルタル反応溶液と混合した後の緩衝材中の Pyrite および Chalcedony は溶解，Calcite は沈殿する結果となった。また，交換性陽イオンのうち，ZNa ，Z_2Ca ，Z_2Mg は減少し，ZK のみが増加する結果となっている。溶液の pH は 10.155，pe は-6.098 であり，モルタル反応溶液の pHを緩衝する結果となる。

表 5-4 PHREEQC 解析結果

鉱物名	最終的な間隙水中の濃度 [mol/ℓ]	初期間隙水中の濃度 [mol/ℓ]
Pyrite: FeS_2	1.596×10^{-1}	1.621×10^{-1}
Calcite: $CaCO_3$	7.151×10^{-1}	7.084×10^{-1}
Chalcedony: SiO_2	1.758×10^{1}	1.758×10^{1}
ZNa	1.381×10^{00}	1.401×10^{00}
Z_2Ca	1.124×10^{-1}	1.166×10^{-1}
ZK	4.491×10^{-2}	1.656×10^{-2}
Z_2Mg	9.712×10^{-3}	9.726×10^{-3}
Surf_sOH	3.578×10^{-2}	6.938×10^{-2}
Surf_sO^-	5.042×10^{-2}	1.517×10^{-2}
Surf_sOH^{2+}	1.428×10^{-4}	1.784×10^{-3}

5.3 考察

緩衝材中で生じる支配的な地球化学反応を同定するために，地球化学解析コードPHREEQC を用いた予察解析を実施した。

緩衝材の地球化学反応として，Pyrite，Chalcedony は溶解し，Calcite は沈殿する結果となった。

Calcite については，表 5-4 に示すように約 1%増加する結果になっているが，クニゲルＶ１中に含有する Calcite は, 2.1～2.6wt%とされており（サイクル機構, 1999a），サンプリング試料の固相分析によって，沈殿による Calcite の増加を検出することは困難であると考えられる。

また，交換性陽イオン組成については，緩衝材の Na^+，Ca^{2+}および Mg^{2+}が吸着したイオン交換サイト(ZNa，Z_2Ca，Z_2Mg)は減少し， K^+が吸着したサイト(ZK)が増加する解析結果となった。図 4-1 に示すサンプリング試料の分析結果から，Na^+，Ca^{2+}については, 空間的なばらつきが大きく, その変化を認めることはできないが， Mg^{2+}については，モルタル反応溶液との反応時間が長いモルタル境界側で減少傾向にある。一方, K^+については, ブランク試料に比べて K^+浸出陽イオン濃度は高くなっており，Mg^{2+}，K^+の浸出陽イオンの測定結果は，解析結果と一致する傾向にある。ただし，これらのイオン交換反応は，図 4-1 に示すように，モルタルに近いほど顕著であることから，モルタル側からの物質移行および地球化学反応が進行中であるものと推測される。

さらに，地球化学平衡計算における最終的な緩衝材間隙水のｐＨは， 10.155 であるが, 図 2-9 に示すように 180 日後の緩衝材間隙水のｐＨは, モルタル側で約 10.5, 中心ヒーター側で約 7.5 と空間分布を持つ結果となっている。これは，モルタル側からの物質移行が進行中であること，連続的な Calcite の沈殿によってｐＨが低下した溶液が順次緩衝材内部に浸潤すること，地球化学反応が平衡に達していないことなどが考えられる。

したがって，本連成試験系での地球化学プロセスの時間的・空間的な変遷を評価するためには，試験体に温度勾配が形成されていることや（図 2-7），緩衝材が不飽和から飽和状態に移行すること（図 2-8）に加え，モルタル側からの物質移行および地球化学反応が相互に影響し合うことから，これらのプロセスを複合現象として取り扱う連成解析手法が必要となる。

6. おわりに

本連成試験における緩衝材の化学的特性の変化を調べるため，緩衝材サンプリング試料のメチレンブルー吸着量測定, 陽イオン交換容量測定, 交換性陽イオン組成測定, X線回折，SEM 観察／EDS 分析を実施した。

その結果，メチレンブルー吸着量および陽イオン交換容量は，いずれも，連成試験前後のサンプリング試料に差異は見らなかった。

交換性陽イオン組成測定の結果から，1 価イオン(Na^+, K^+)はモルタルとの境界に近いほうが浸出量は大きく, 2 価イオン(Ca^{2+}, Mg^{2+})は反対に中心ヒーター側で浸出量が大きくなる傾向が得られた。また，モンモリロナイトの主要な陽イオンである Na^+と Ca^{2+}については，深度方向の変動が大きく傾向を見積もることは難しいが，大きな傾向として Ca^{2+}，K^+，Mg^{2+}は深いほど浸出量が大きく，Na^+は逆であった。浸潤がモルタル側から中心ヒーター側へ，また緩衝材下部から上部へと進んだと考えれば，モンモリロナイトの初期の主要陽イオンである Na^+が浸潤により順次置換されたものと考えることができる。2 価と 1 価で異なる分布傾向を示すことについては，2 価のイオンは 1 価よりも陽イオン交換をせずに遠方まで（低温側から高温側へ）運ばれると考えられる。しかしながら，いずれも緩衝材のそれぞれの位置における含水比の経時変化についてより詳細にデータを取得，あるいは THMC 解析コードを用いて 3 次元メッシュにより解析して比較・検討する必要があるものと考えられる。

X 線回折および SEM 観察のいずれにおいても，緩衝材中の 2 次鉱物の生成は確認されなかった。また，粘土に含まれる八面体シートの種類や緩衝材の膨潤性についても変化は見られなかった。

緩衝材の固相分析に関しては，いずれも定性分析であり，有意な差が認めにくいことも考えられるが，6 ヶ月間の連成試験での緩衝材中において，二次鉱物の生成やスメクタイトの変質など，緩衝材の化学的変化は生じていないものと考えられる。

一方，緩衝材との境界付近のモルタルについては，試験後のサンプリング試料の X 線回折の結果からポルトランダイトが認められず溶出したものと考えられる。

今後は，化学分析・固相分析および地球化学解析により得られた支配的な地球化学反応を参考情報として，本連成試験での熱－水－応力－化学連成解析を実施する予定である。

また，今回の連成試験は，透水性を向上させるため $Ca(OH)_2$ 含有率の低いモルタルを使用したことや, 試験を大気下で行ったためにモルタル反応溶液の pH が低下した。熱－水－応力－化学連成現象を定量的に把握する観点からは，緩衝材の化学的変遷が顕著となるような条件が望ましい。このため，$Ca(OH)_2$ 含有率の高いモルタルを使用することや，高 pH 環境を維持するための N_2 ガスによる雰囲気制御，また，より高温での連成試験を検討する。

さらに，緩衝材サンプリング試料の分析方法として，以下の手法を検討する。

赤外線分光法：	試料表面における OH あるいは H_2O に関する情報
メスバウアー分光法：	^{57}Fe 吸収スペクトルにより，鉄の酸化状態や結合状態を分析
核磁気共鳴法(NMR)：	層間水の状態，八面体陽イオン分布，Si, Al の配位や結合状態の分析
X 線光電子分光(XPS)：	試料表面における元素の定性・定量分析
広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)：	試料表面に吸着したイオンの状態，錯体の構造
透過電子顕微鏡(TEM)：	2 次鉱物の観察

7. 謝辞

研究計画 Gr. 根本一昭氏ならびに久保田満氏には X 線回折, SEM 観察／EDS 分析試験およびその議論において，処分バリア性能研究 Gr.の吉田泰氏には PHREEQC による解析とその議論において, 多大なご協力をいただいた。大変感謝しております。

8. 参考文献

伊藤彰，他："熱-水-応力-化学連成挙動研究の現状と今後の計画"，サイクル機構技術資料，JNC TN8400 2001-028 (2001)。

伊藤彰，他："熱-水-応力-化学連成挙動に関する数値解析コードの開発"，サイクル機構技術資料，JNC TN8400 2002-022 (2002)。

伊藤彰，他："高レベル放射性廃棄物地層処分におけるニアフィールドの熱-水-応力-化学連成挙動に関する数値解析の取り組み", 土木学会第 58 回年次学術講演会 CS7-041，pp.359-360 (2003)。

伊藤彰，他："高レベル放射性廃棄物地層処分におけるニアフィールドの熱-水-応力-化学連成挙動に関する数値解析の取り組み（第 2 報）"，土木学会第 59 回年次学術講演会，CS1-025，pp.49-50 (2004)

鈴木英明，他："熱-水-応力-化学連成試験設備(COUPLE)における熱-水-応力-化学連成試験(I)"，サイクル機構技術資料，JNC TN8400 2003-033 (2003)。

鈴木英明，他："高レベル放射性廃棄物地層処分におけるニアフィールドの熱-水-応力-化学連成挙動に関する室内試験(COUPLE)"，土木学会第 59 回年次学術講演会，CS1-024，pp.47-48 (2004)。

吉田泰，笹本広："OECD/NEA で整備された熱力学データベース利用環境の整備 その 1 -Np および Pu の熱力学データ-"，サイクル機構技術資料，JNC TN8400 2003-027 (2004).

サイクル機構："わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性，地層処分研究開発第２次取りまとめ, 分冊 2, 地層処分の工学技術", JNC TN1400 99-022 (1999a)。

サイクル機構："わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性，地層処分研究開発第２次取りまとめ, 分冊 3, 地層処分の安全評価", JNC TN1400 99-023 (1999b)。

M. Adler, et at.: "High-pH alteration of argillaceous rocks: an experimental study", Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. Vol. 79, pp.445-454 (1999).

M. Chijimatsu, T.Fujita, A. Kobayashi and M. Nakano: "Experiment and Validation of Numerical Simulation of Coupled Thermal, Hydraulic and Mechanical Behaviour in the Engineered Buffer Materials", International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics, Vol. 24, pp.403-424 (2000).

Y. Ohnishi, H. Shibata and A. Kobayashi: "Development of Finite Element Code for the Analysis of Coupled Thermo -Hydro -Mechanical Behaviors of a Saturated-Unsaturated Medium", Proc. Int. Symp. on Coupled Process

Affecting the Preformance of a Nuclear Waste Repository, Berkeley, pp.263-268 (1985).

D. L. Parkhurst, C.A.J. Appelo: "User's Guide to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations -", U.S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report 99-4259 (1999).

T. Sato, T. Watanabe and R Otsuka: "Effects of Layer Change, Charge Location, and Energy Change on Expansion Properties of Dioctahedral Smectites", Clays and Clay Material Vol. 40, No. 1, pp.103-113 (1992).