

河川水と接触したベントナイト鉱床の
化学特性変化
－ 試料採取と分析結果 －
(研究報告)

2005 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

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



河川水と接触したベントナイト鉱床の
化学特性変化
— 試料採取と分析結果 —
(研究報告)

佐治 慎一*, 伊藤 雅和*, 柴田 雅博**, 神徳 敬***, 磯貝 武司****

要 旨

緩衝材間隙水組成は、高レベル放射性廃棄物処分場のオーバーパックの腐食挙動評価および緩衝材中の核種の溶解度・収着挙動等を決定する最も重要な基礎情報である。第2次取りまとめでは、この間隙水組成をバッチ試験の結果に基づくモデル計算により導出している。しかしながら、実際の間隙水組成は、処分場埋設後、拡散場を確保しつつ時間および空間変化を伴いながら変化すると考えられる。第2次取りまとめ以降、緩衝材間隙水水質の長期の時空間変化の評価を行うため、実験による変化の把握とそれに基づくモデル化を進めている。しかしながら、長期の評価は実験室による短期の試験結果に基づき得られた結果の外挿となるため、一般に天然類似現象の観察結果の比較によるモデルの信頼性確認が求められる。

本研究では、時空間変化モデルの検証データの取得を目的とし、天然類似条件下のベントナイト層からの試料の採取およびその化学特性変化の確認を行った。ベントナイト試料は、河川付け替え工事により、1987年以降ベントナイト層が河川水と接触している地点で深度（河川水との距離）をパラメータとして採取した。化学特性変化の確認は、ベントナイト中の鉱物組成、化学組成、層間陽イオン組成等について実施した。その結果、系統的な変化として河川水との接触による流出の可能性、pHの低下、硫酸イオン濃度の低下が確認されたが、ベントナイト含有率が低い層であったこと、および天然のベントナイト自体が持つ不均一性から、明確な傾向の把握までにはいたらなかった。

* クニミネ工業株式会社

** 東海事業所 環境保全センター 処分研究部 処分バリア性能研究グループ

*** 東海事業所 環境保全センター 処分研究部 処分バリア性能研究グループ
(現：石川島播磨重工業株式会社)

**** 検査開発株式会社

Depth Trend of Chemical Characteristics of Bentonite Deposit
in Contact with River Water
- Sampling and Analytical Results -

(Research Document)

Shinichi SAJI*, Masakazu ITO*, Masahiro SHIBATA**,
Takashi JINTOKU***, Takeshi ISOGAI****

Abstract

Porewater chemistry in buffer material is one of the most important information for assessment of corrosion behavior of the overpack, and of solubility and sorption of nuclides in the buffer etc. In the Second Progress Report of HLW in Japan (H12 Report), porewater chemistry is estimated by batch modeling calculation based on the batch experiment. However, it is expected that, in the disposal vault, temporal-spatial evolution of porewater chemistry occurs. After H12 report, JNC started experimental study and modeling work for further understanding of the chemical evolution. However, modeling for long term evaluation of porewater chemistry is calculated on the basis of the short term laboratory experiment. Thus, the long term reliability of the model should be verified by natural analogue study.

In this study, bentonite deposit under the riverbed was sampled as function of depth by boring. At the sampling point, the riparian work was carried out in 1987 and river water contact with bentonite deposit since then. Mineral composition, chemical composition, inter layer cation concentration, cation exchange capacity, methylene blue adsorption etc. of the sample are measured.

As a result, erosion of the bentonite, decreasing of pH and leaching out of SO_4 are observed. However, clear trend of the depth direction is not obtained for the reason of natural inhomogeneous system.

* Kunimine Industries Co., LTD.

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

*** Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works
(present :Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd)

**** Inspection Development Corporation

目 次

1 はじめに	1
2 試料の採取	2
2. 1 河川水	2
2. 2 ベントナイト	2
3 分析内容	4
4 分析方法および結果	5
4. 1 河川水	5
4. 2 ベントナイトコア試料	5
4. 2. 1 ベントナイトコアの物性	9
4. 2. 2 スメクタイト含有量	16
4. 2. 3 交換陽イオン組成	18
5 ベントナイトの特性変化に関する考察	20
5. 1 物理的变化	20
5. 2 化学的变化	22
5. 2. 1 Na イオン	22
5. 2. 2 Ca イオン	22
5. 2. 3 イオン組成以外の変化	23
6 おわりに	25
7 参考文献	26
添付資料 1 河川水およびベントナイトの成分分析	27
添付資料 2 ベントナイトコアのスライス片 (写真)	30
添付資料 3 ベントナイト (粉状) の pH 測定方法	47
添付資料 4 ベントナイト層の粉末 X 線回折チャート	48
添付資料 5 採取位置毎の示差熱分析チャート	58
添付資料 6 ベントナイトのメチレンブルー吸着量測定方法	73
添付資料 7 ベントナイト (粉状) の陽イオン交換容量(CEC)測定方法	76
添付資料 8 ベントナイト (粉状) の pH 測定方法	78
添付資料 9 SFSA 改良法による浸出陽イオン試験方法	79

図 目 次

図 1	ボーリング実施箇所および河川水採取箇所	3
図 2	ボーリングコア状態図および写真	7
図 3	ボーリングコアのカット・スライス方法について	8
図 4	ボーリングコア No.C-1 の XRD	13
図 5	No.C-1-3 の DTA チャート	14
図 6	SFSA 法による浸出陽イオンの深度変化	22
図 7	浸出 Ca イオン量（補正後）と交換性陽イオン容量の深度変化	23
図 8	pH と硫酸イオンの深度変化	24

表 目 次

表 1	河川水の化学組成分析結果	5
表 2	測定に用いた試料の深度	5
表 3	No.C ボーリングコアの密度および含水比の測定結果	9
表 4	No.C ボーリングコアの pH 測定結果	10
表 5	No.C ボーリングコアの化学組成分析結果	11
表 6	試料中の鉱物組成量比の推定	12
表 7	黄鉄鉱分解の発熱ピーク強度	15
表 8	No.C ボーリングコアの陽イオン交換容量およびメチレンブルー吸着量の測定結果	16
表 9	No.C ボーリングコアの膨潤力測定結果	17
表 10	No.C ボーリングコアの浸出陽イオン量の測定結果	18

1 はじめに

高レベル放射性廃棄物処分場における人工バリア中の核種移行評価において設定されるパラメータとして、緩衝材間隙水中の核種の溶解度、核種の緩衝材との分配係数、緩衝材中での核種の拡散係数などがある。その他、ガラスの浸出速度、オーバーパック腐食速度といったパラメータも、安全評価上の重要なパラメータである。これらの評価の前提条件として、緩衝材中の間隙水組成が用いられる。したがって間隙水組成は、非常に重要な基礎情報である。

第2次取りまとめでは、この間隙水組成をベントナイト-水反応のバッチ試験結果に基づくモデル計算により導出している。しかしながら、実際の間隙水組成は、処分場埋設後、拡散場を確保しつつ時間および空間変化を伴いながら変化すると考えられる。

緩衝材間隙水水質の長期の時空間変化の評価を行うため、実験による間隙水の取得およびpH測定結果に基づく変化の把握とその試験結果に基づくモデル化を第2次取りまとめ以降、進めている。しかしながら、長期の評価は実験室による短期の試験結果に基づき得られた結果の外挿となるため、一般に天然類似現象の観察結果との比較によるモデルの信頼性確認が求められる。

そこで、時空間変化モデルの検証データの取得を目的とした天然類似条件下のベントナイト層からの試料の採取、およびその化学特性変化の測定を行う。また得られた測定結果に対し、天然試料への測定方法の有効性および天然ベントナイト鉱床の不均一性の把握を行い、その解釈を進める。

本研究では、化学特性変化の把握の一環として、ベントナイト含有量（メチレンブルー吸着量、交換性陽イオン容量、粉末X線回折）、交換性陽イオン組成、およびベントナイト物性（試料水分、密度、膨潤力、pH、鉱物組成、示差熱分析、化学分析）を測定する。

2 試料の採取

分析に用いた試料の採取場所および採取時の問題点を以下に示す。

2. 1 河川水

河川水はボーリング実施箇所より数 m 上流にて、100ml のプラスチック容器 7 本に採取を行った。河川水採取時の問題点としては、以下の点が挙げられる。

- ・ ボーリング実施時期には、広葉樹の落葉時期であったため、河川に大量の葉が入り込んでおり、水の炭素質の量に影響を与えていると推測される。
- ・ 採取日前日は雨のため増水したことが確認されており、当日採取した河川水に雨水が影響を与えていた可能性が考えられる。

なお、採取時の河川水に濁りは確認されなかった。

2. 2 ベントナイト

ベントナイト層の取得は、以下の場所および日時のもと、ボーリングにて実施した。

ボーリング実施場所：山形県西村山郡大江町月布(クニマイン(株)横 月布川)

時期：平成 13 年 10 月 16 日～20 日

本数：3 本(3.3m(以後 No.A と表記)、2.2m(以後 No.B と表記)、5.0m(以後 No.C と表記))

ボーリング実施箇所は、昭和 62 年以前はベントナイト層が地表表面近くに露出し、さらに河川水に冠水していなかったが、月布川河川工事により、河川水に冠水するようになった場所から、河床に川向 #29 層※1があると思われる地点を選択した(詳細は図 1 参照)。ボーリングは地層の傾斜を考慮し、層と並行となるよう 60° の角度で斜めに実施した。なお、河川工事内容に関する情報は入手できなかった。また、水位変動データの取得できなかったため、ボーリング箇所が常に浸水していたか確認を行えなかった。採取後のコアは、水分の蒸発を防ぐため、分析操作を行うまでラッピングを施した。ボーリング時の問題点としては、以下の点が挙げられる。

- ・ 河川に水がある状態でボーリングを行ったため、川底の礫がボーリング時に噛み、礫によってコアが採取できなかった場合がある。
- ・ 採取できたコアに関しても、部分的に礫混じりの箇所が含まれている。

※1 月布鉱山は、頁岩とベントナイトの互層構造で 31 層からなっており、深部から順に番号が付けられている。#29 層とは、その 29 番目の層を指す。29 番層の層厚は 6～7 m である。なお、地層は背斜構造をもち、一方を川向(以下、川向#29 層)、他方を梅ノ木田(以下、梅ノ木田#29 層)と称している。

ボーリング実施箇所 平面図 S=1/1500

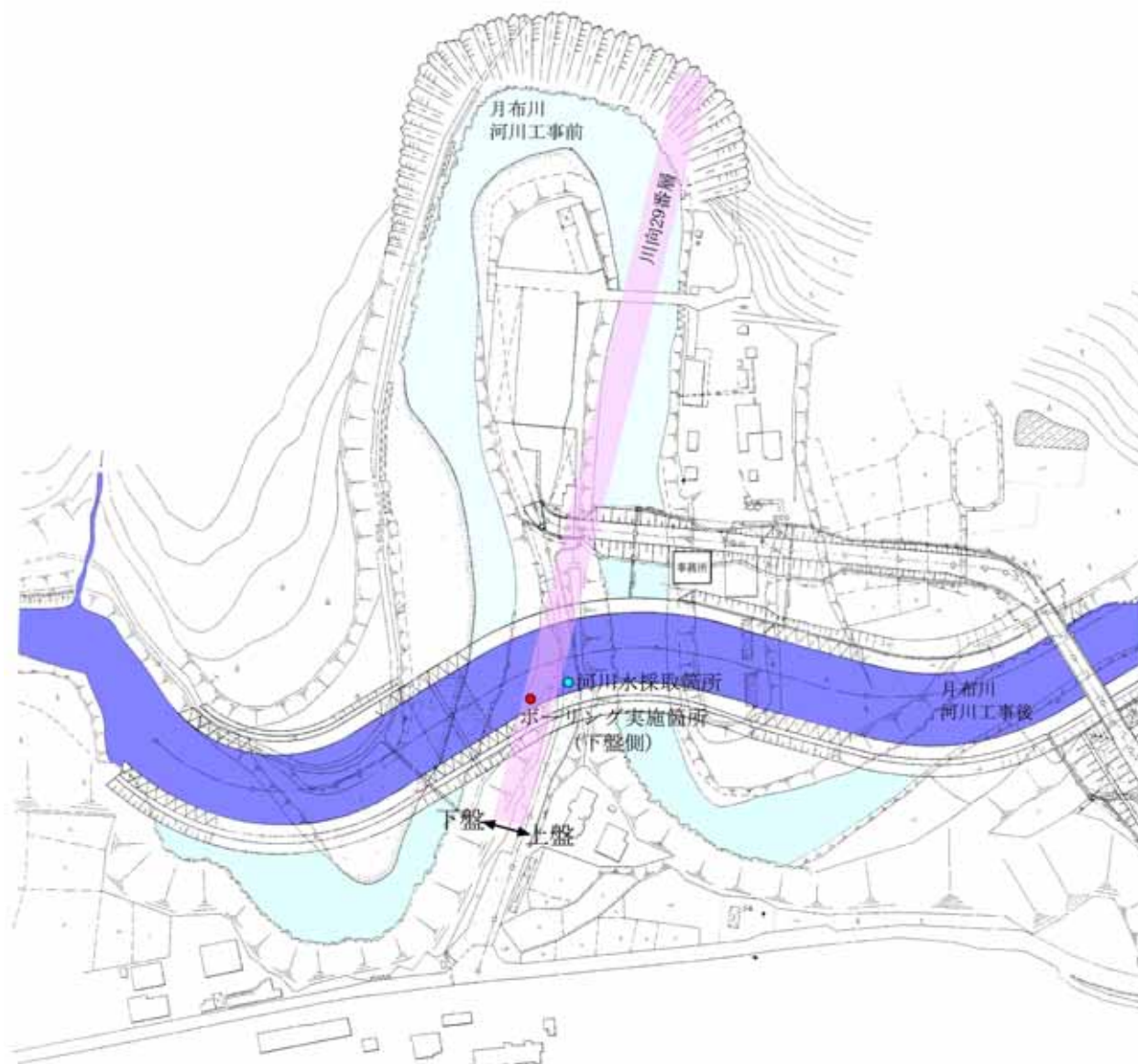


図1 ボーリング実施箇所および河川水採取箇所

3 分析内容

ベントナイト層中の時空間変化の評価を行うに当たって必要となる河川水とベントナイトの境界条件を設定するため、河川水中のイオン濃度および炭素量の化学分析を実施した。ただし、ベントナイト層に到達するまでに、河川床下数 10cm にわたって礫層が堆積しているため、実際の境界条件の溶液組成とは異なる可能性があった。

ベントナイト層中の時空間変化を把握するため、コア試料に対してベントナイト製品に一般的に用いられている鉱物学的・化学的特性に関する試験項目（雨宮ほか，1989¹⁾）である pH，化学組成，CEC，示差熱分析，X線回折，メチレンブルー吸着量，有機物量，全イオン量の測定を行った。加えてベントナイト含有量の補足情報として膨潤力の測定を行った。

測定結果およびクニミネ工業月布鉱山のベントナイト原鉱（ボーリング対象と同一層である #29 層）とのデータの比較検討結果を以下 4 章に示す。

4 分析方法および結果

4. 1 河川水

採取した河川水は、化学組成分析(Na, Ca, K, Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Al, Si, Cl⁻, S, SO₄²⁻, C, CO₂)に用いた。Na,Ca,K,Mg,Al,Si,全 Fe および全 S の定量には ICP 発光分光装置を、Fe²⁺の定量には比色法を、Cl⁻および SO₄²⁻の定量にはイオンクロマトグラフィーを、C, CO₂の定量には全有機炭素分析計を用いた。また、全 Fe から Fe²⁺量を差し引き、Fe³⁺量を求めた。試験内容の詳細は、添付資料 1 に示す。

分析結果を表 1 に示す。

表 1 河川水の化学組成分析結果

	Na	Ca	K	Mg	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al	Si	Cl ⁻	全 S	SO ₄ ²⁻	C	CO ₂
河川水	8	6	<1	1	<1	<1	<1	6	5	4	11	7	17

(mg/l)

なお、河川水の pH 測定は実施していない。

4. 2 ベントナイトコア試料

ボーリングにて採取したコア 3 本のうち No.C を選択し、川底から深さ方向に 10 点試料採取箇所を設定した(各ボーリングコアの状況および試料採取箇所については図 2 参照)。

設定した箇所は各 5cm にコア切断を行い、切断したコアはさらに 1cm ずつにスライスして、川底方向の試料 2 点(No.C-#-1,2 : # はサンプリング場所 1~10)を化学組成分析(Na, Ca, K, Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Al, Si, Cl⁻, S, SO₄²⁻, C, CO₂)に用い、残りの 3 点(No.C-#-3,4,5)を密度、含水比、メチレンブルー吸着量、陽イオン交換容量、浸出陽イオン量、pH、粉末 X 線回折および示差熱分析に用いた (測定試料の深度と試料 No.との関係については表 2 を、コアのカット・スライス方法については図 3 を参照)。

表 2 測定に用いた試料の深度

	No.C-1	No.C-2	No.C-3	No.C-4	No.C-5	No.C-6	No.C-7	No.C-8	No.C-9	No.C-10
川底からのボーリング深度 (cm)	75~ 80	85~ 90	90~ 95	110~ 115	130~ 135	180~ 185	225~ 230	275~ 280	345~ 350	450~ 455
ベントナイト層の深度 (cm)	0~5	10~ 15	15~ 20	35~ 40	55~ 60	105~ 110	150~ 155	200~ 205	270~ 275	375~ 380
ベントナイト層の深度 (試料の中心値) (cm)	2.5	12.5	17.5	37.5	57.5	107.5	152.5	202.5	272.5	377.5

※以後、本報告ではベントナイト層の深度にて記載する。

なお、スライスした試料は、表裏両面の写真撮影を行った(添付資料 2 : 写真 1~100 参照)後、各分析に供した。

ベントナイトコアの物性、スメクタイト含有量、交換性陽イオン組成の観点からまとめた試

験結果を 4. 2. 1 以下に示す。

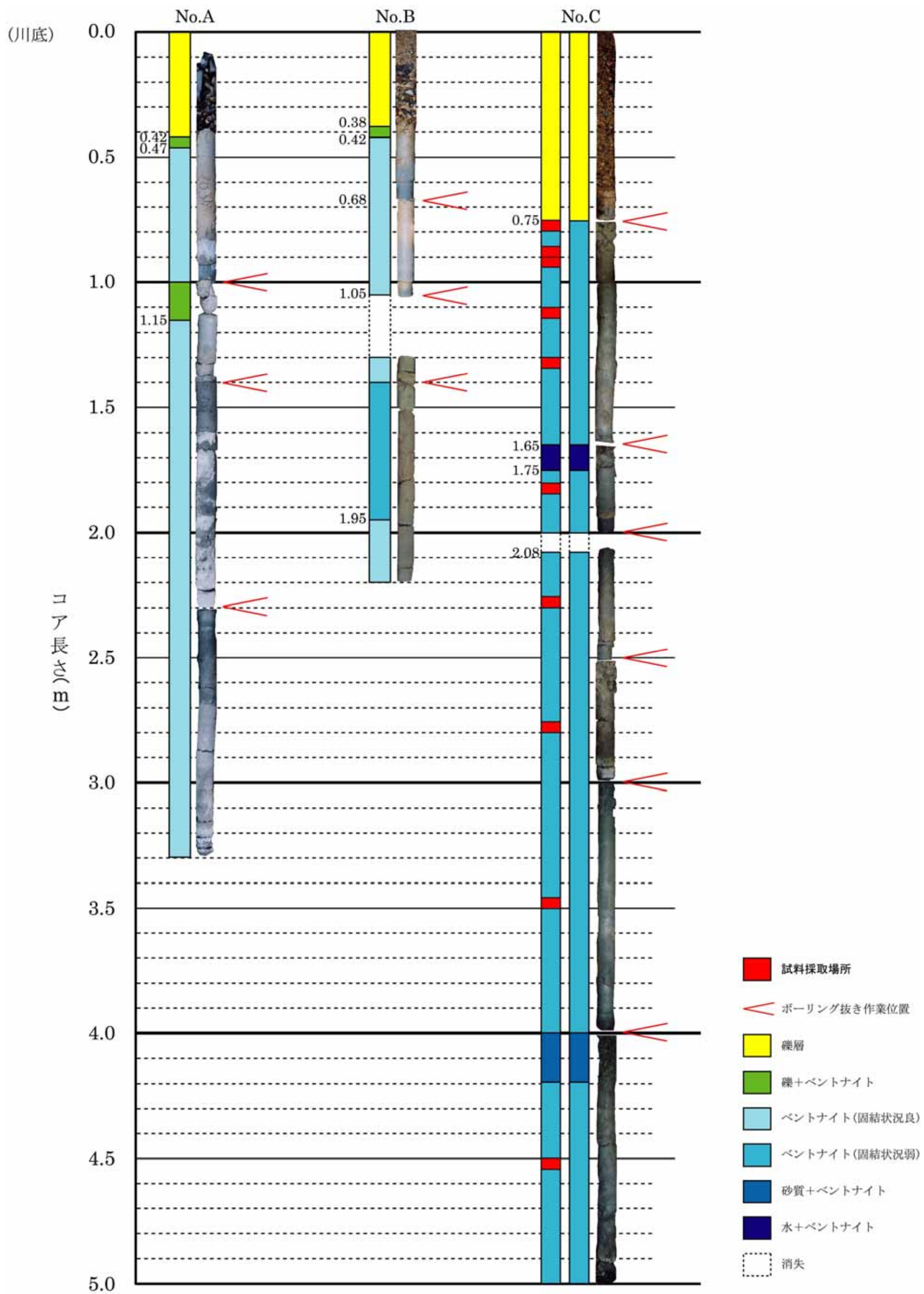


図2 ボーリングコア状態図および写真

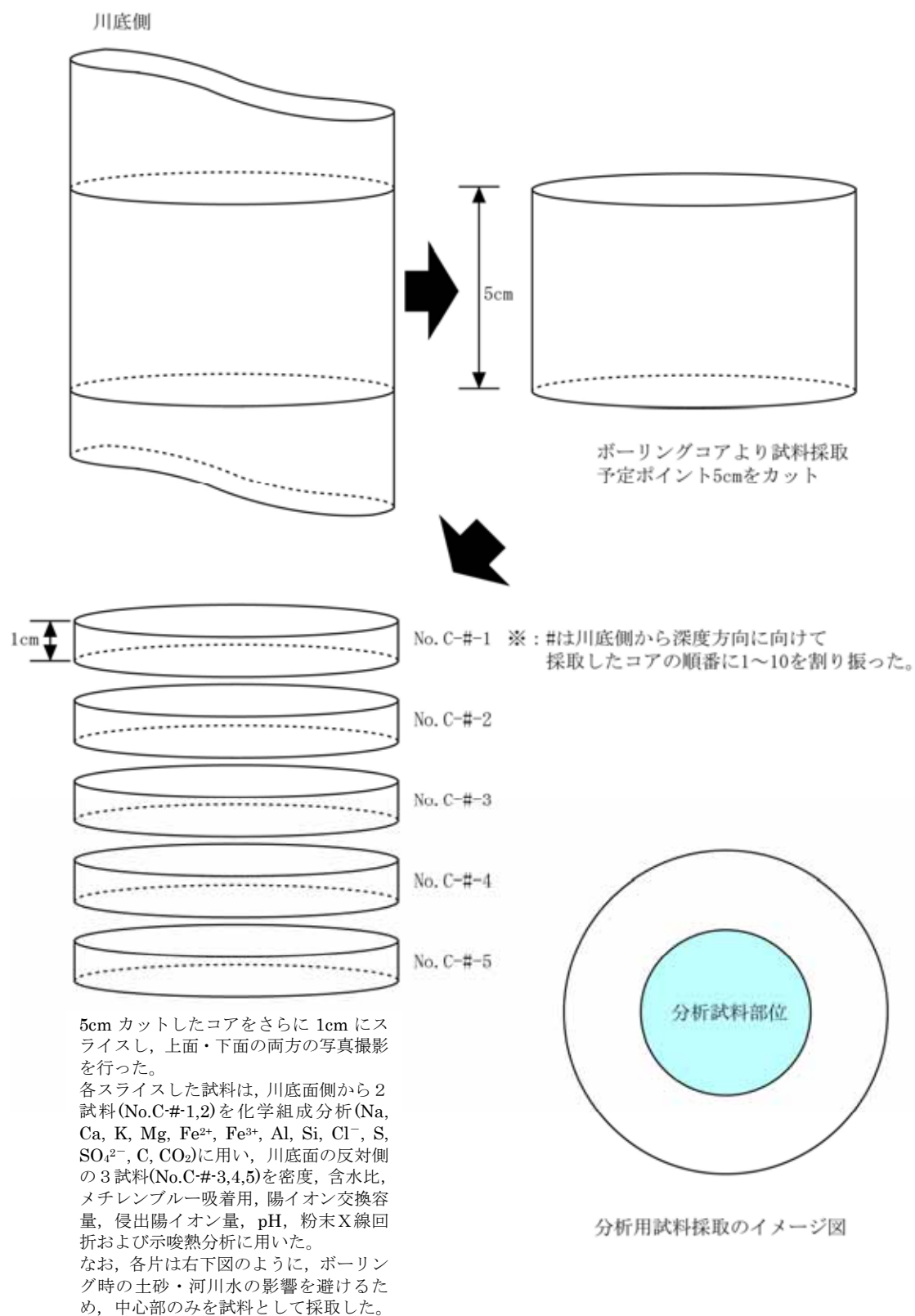


図3 ボーリングコアのカット・スライス方法について

4. 2. 1 ベントナイトコアの特性

(1) 密度・含水比

ベントナイト層の密度は、スライスした試料からボーリング時における河川水の影響を受けていないと判断される箇所(コア中心部)から任意の大きさの直方体を切り出し、その各辺の長さ、直方体の重量を測定して求めた。含水密度は、試料切り出し時の含水状態での測定値である。

ベントナイト層の含水比^{※2}は、上記のベントナイト層の密度測定時に切り出した試料片の乾燥前後の重量から計算によって導き出した。

なお、4. 2. 1 (2) 以降の分析に対しては、試料の前処理としてスライス片ごとに乾燥(105℃にて一昼夜)した後、FRITSCH 社製 振動カップミル(乳鉢はメノウ製を用い、750rpm, 90 秒)にて粉碎を行った。

含水密度および乾燥密度、含水比の測定結果を表 3 に示す。

表 3 No.C ボーリングコアの密度および含水比の測定結果

	ベントナイト 層の深度(cm)	含水密度 (g/cm ³)	乾燥密度 (g/cm ³)	含水比 (%)
No.C-1	0～5	1.76	1.47	20.1
No.C-2	10～15	2.22	1.86	19.6
No.C-3	15～20	2.16	1.82	18.7
No.C-4	35～40	2.05	1.72	19.5
No.C-5	55～60	2.12	1.81	17.1
No.C-6	105～110	2.12	1.88	12.9
No.C-7	150～155	2.07	1.83	13.3
No.C-8	200～205	2.05	1.83	12.0
No.C-9	270～275	2.10	1.82	15.3
No.C-10	375～380	2.10	1.88	11.8

※含水・乾燥密度、含水比はボーリングコア No.C-#-3, 4, 5 の 3 点の平均値である。

(#はサンプリング場所 1～10)

試料の含水密度は河川水との接触部では 1.76g/cm³であったが、No.C-2(10～15cm)以深の試料は 2.05～2.22g/cm³である。密度は測定方法により値に差がでると考えられるが、既存の#29

※2 含水比とは、ベントナイトの水分と固体部分の重量比を百分率(パーセント)で表示したものである。

層におけるベントナイト原鉱の浸潤密度データは $2.1 \sim 2.3 \text{g/cm}^3$ 程度（含水比 11～17.6%）であることから、河川水と接触膨潤して密度が小さくなっているのは接触部のみであり、No.C-2(10～15cm)以深では膨潤変形による密度変化はみられない。この傾向は乾燥密度についても同様であり、No.C-1 のみ 1.47g/cm^3 と低い値を示しているが、No.C-2 以深の試料が $1.7 \sim 1.9 \text{g/cm}^3$ である。

一方、含水比は浅部(No.C-1～5：0～60cm)の試料で高く(17.1～20.1%)、深部(No.C-6～10：105～380cm)になるに従い低くなる(11.8～15.3%)傾向が見られた。また、一般的に地表水などの影響を受けない深部におけるベントナイト含水比が 11～16%程度であることと比較すると、No.C-1～5(0～60cm)の浅部の含水比は特に高く、河川水の影響を受けている可能性があると考えられる。全深度において試料が飽和しており、固体の真密度が一定であるならば、含水比と乾燥密度および含水密度には相関があり、これらに変化が認められる深度は一致するはずであるが、含水比と密度との間における変化は対応していない。これは、測定精度および試料自体の不均一性に依存するものと考えら得る。

(2) pH

ベントナイト(粉末)の pH 測定は、日本ベントナイト工業会標準試験方法 (JBAS-105-77) に準拠して行った。試験内容の詳細は、添付資料 3 に示す。pH の測定結果を表 4 に示す。

表 4 No.C ボーリングコアの pH 測定結果

	ベントナイト 層の深度(cm)	pH
No.C-1	0～5	7.8
No.C-2	10～15	8.0
No.C-3	15～20	8.3
No.C-4	35～40	8.8
No.C-5	55～60	9.5
No.C-6	105～110	9.8
No.C-7	150～155	9.6
No.C-8	200～205	9.2
No.C-9	270～275	9.9
No.C-10	375～380	9.3

※測定値はボーリングコア No.C-# 3, 4, 5 の 3 点の平均値である(#はサンプリング場所 1～10)。

浅部(No.C-1 : 0～5cm)の pH は 7.8 程度と中性に近く、深部(No.C-5～10 : 55～380cm)は 9.2～9.9 までアルカリ側になっている。通常原鉱の pH は 9.5～10.0 程度であり、No.C-4(35～40cm)よりも浅い部分では河川水との接触などによる影響がみられる。

(3) 化学組成分析

4. 2で示された元素に対し、同様の手法を用いて化学組成分析を行った。試験内容の詳細は、添付資料 1 に示した。

分析結果を表 5 に示す。

表 5 No.C ボーリングコアの化学組成分析結果

	ベントナイト層の深度(cm)	Ig-Loss	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl ⁻	全 S	SO ₄ ²⁻	C	CO ₂
No.C-1	0～5	17.2	3.33	1.99	0.87	0.79	1.32	2.26	11.6	73.5	0.01	1.63	0.08	0.47	1.36
No.C-2	10～15	15.6	3.28	1.87	0.90	0.68	0.89	2.00	11.5	75.1	0.02	1.43	0.08	0.32	0.92
No.C-3	15～20	15.5	3.27	1.86	0.89	0.72	0.95	2.02	11.6	75.0	0.02	1.43	0.06	0.34	0.93
No.C-4	35～40	15.8	3.23	1.93	0.88	0.74	1.00	1.94	11.6	74.7	0.02	1.37	0.07	0.39	1.08
No.C-5	55～60	14.3	3.33	2.22	0.81	0.86	1.38	2.25	12.0	72.5	0.02	1.63	0.08	0.54	1.61
No.C-6	105～110	11.1	3.31	2.48	0.83	0.80	1.14	2.05	11.7	73.1	0.01	1.48	0.09	0.54	1.59
No.C-7	150～155	11.3	3.25	2.57	0.81	0.78	1.12	1.91	11.7	73.4	<0.01	1.36	0.11	0.56	1.70
No.C-8	200～205	10.3	3.35	2.23	0.90	0.76	1.06	1.85	11.6	74.2	<0.01	1.28	0.13	0.46	1.39
No.C-9	270～275	13.2	3.21	2.87	0.92	0.75	1.02	2.02	11.2	73.4	<0.01	1.44	0.12	0.62	1.95
No.C-10	375～380	9.21	3.32	2.42	0.85	0.81	1.16	1.91	11.5	73.6	0.01	1.29	0.17	0.55	1.66

(wt%)

各分析成分の中で明らかな深度方向の傾向が見られるものは CaO, SO₄²⁻, CO₂ で、いずれの成分においても深度が深くなるほど増加している。また、浅部の 4 試料 (No.C-1～4 ; 0～40cm) の分析値と他の区間 (No.C-5～10 : 55～380cm) との比較から、C が浅部でやや少ないが、その他の成分では多少のばらつきが見られるものの、ほぼ一定であることを確認した。

(4) 粉末 X 線回折

粉末 X 線回折の測定を、理学電機 (株) 製 RAD-1B ユニット・システム RINT2000 を用い、CuK α (20mA, 40kV), 測定範囲 3～65(2 θ) の条件下で行った。

測定は、全試料について実施した。チャートの一例を図 4 に示す。なお、チャート上の all と記載されている試料は、各試料のピークの平均を計算によって求めたものである。採取位置ごとのチャート結果は、添付資料 4 にまとめた。

添付資料4から次の点が確認できた。試料中の鉱物組成は、いずれも石英および斜長石を主とし、スメクタイト、方解石、黄鉄鉱を微量含んでいる。これらの鉱物のうち、方解石については、ピーク強度は深部の No.C-5～9(55～275cm)の試料で高い傾向が認められる。これは、化学組成分析の CaO, C の結果とも調和的である。また、石英と斜長石については、深度間における差異は大きいものの明確な深度依存性は認められなかった。月布ベントナイトの標準的な鉱物組成はスメクタイト、石英、斜長石、方解石、苦灰石、ゼオライトおよび黄鉄鉱からなるが、X線粉末回折では苦灰石とゼオライトの存在は確認できない。苦灰石は斜長石とピークが重なることもあり、X線粉末回折のみからは判断ができない。ただし、ゼオライトのピークは判定がしやすいにもかかわらず、川向#29 層の特徴である方沸石、梅ノ木田#29 層の特徴である斜プチロル沸石のピークの痕跡もないことから、本試料中にはゼオライトは含まれないと考えられる。

表6 試料中の鉱物組成量比の推定

	ベントナイト層の深度 (cm)	石英		斜長石		方解石		黄鉄鉱	
		相対量	3.34 Å XRD (cps)	相対量	3.2～3.18 Å XRD (cps)	相対量	3.03 Å XRD (cps)	相対量	1.633 Å XRD (cps)
No.C-1	0～5	◎	3243	◎	8496	±	137	±	158
No.C-2	10～15	◎	4458	◎	3569	+	251	±	144
No.C-3	15～20	◎	6079	○	1235	+	166	±	148
No.C-4	35～40	◎	4176	○	1686	±	130	±	132
No.C-5	55～60	◎	4780	○	1145	+	287	±	159
No.C-6	105～110	◎	6348	◎	3867	+	165	±	153
No.C-7	150～155	◎	5340	◎	2121	+	213	±	109
No.C-8	200～205	◎	3694	○	865	+	198	±	99
No.C-9	270～275	◎	11558	○	1620	+	635	±	121
No.C-10	375～380	◎	4650	◎	3287	+	167	±	121

◎:30%以上, ○:10～30%, +:3～10%, ±:3%以下

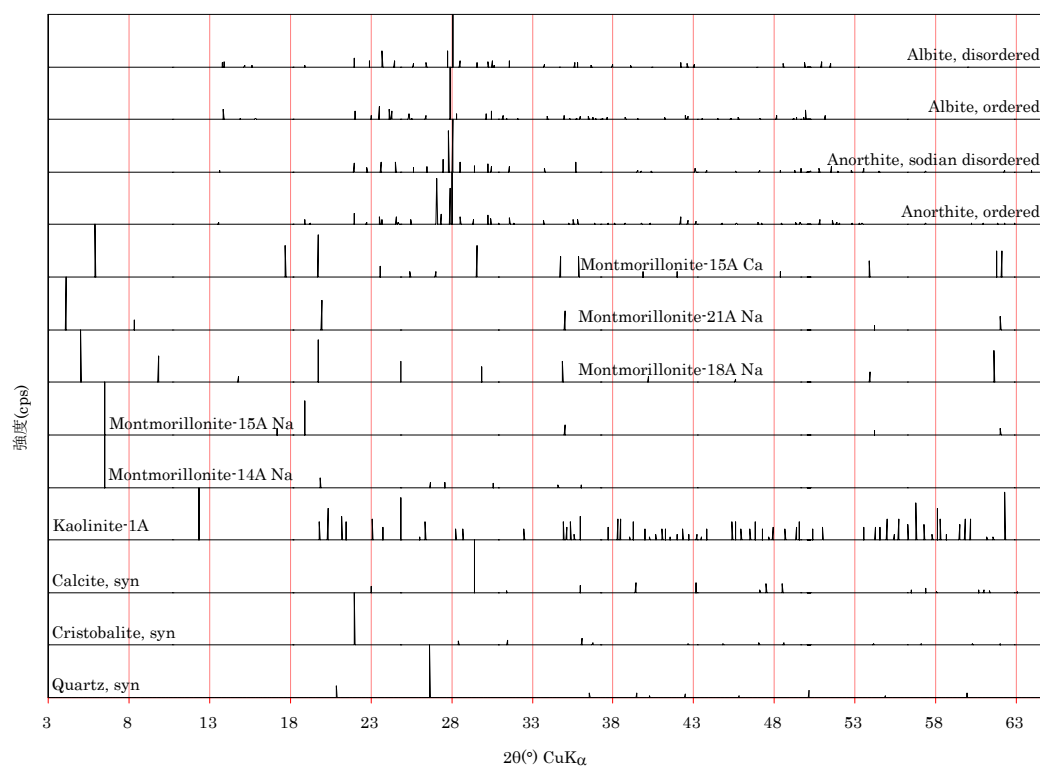
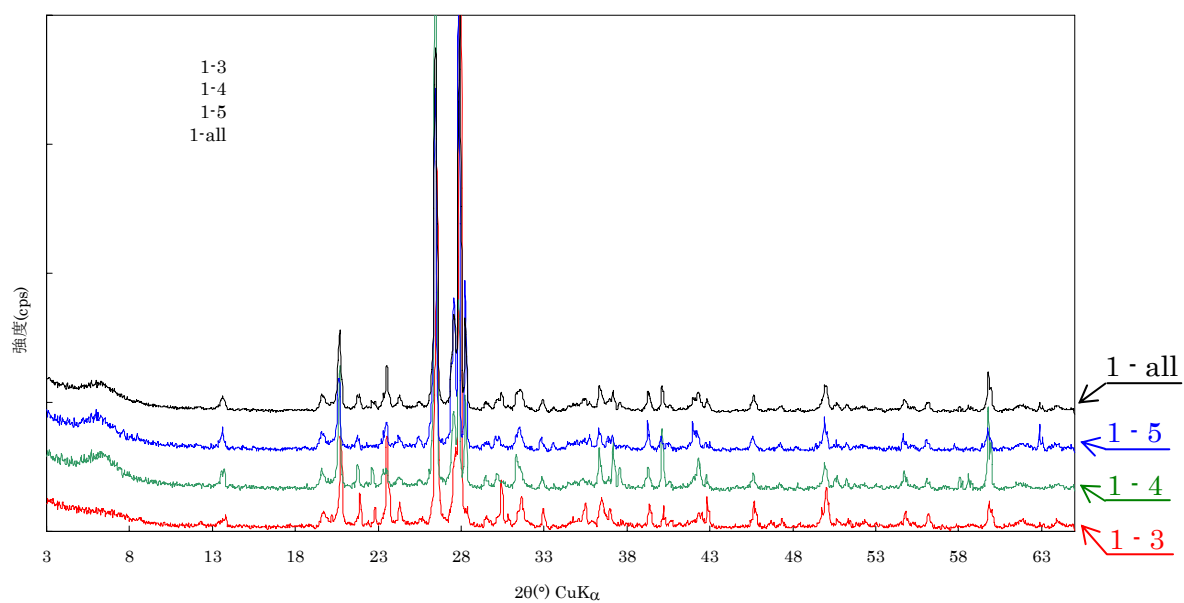


図4 ボーリングコア No.C-1 の XRD

(5) 示差熱分析

示差熱分析の測定を、セイコー電子工業(現セイコーインスツルメント(株))社製 TG/DTA320 ユニット・SSC/5200 システムを用い、空気雰囲気下、昇温速度 10°C/min で常温～1000°Cの範囲で行った。

示差熱分析は全試料について実施した。チャートの一例を図5に示す。また、採取位置ごとのチャート結果は、添付資料5にまとめた。

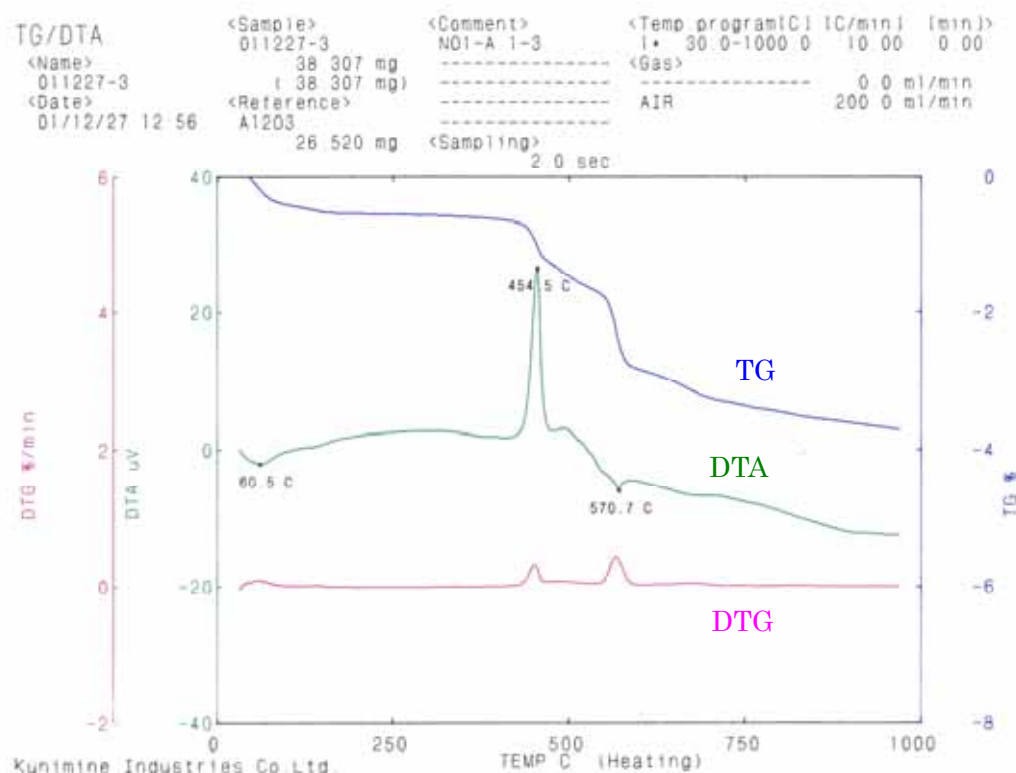


図5 No.C-1-3 の DTA チャート

添付資料5から次の点が確認できた。スメクタイト量が多い場合は、スメクタイトの交換性陽イオン組成や結晶構造などに関して示差熱分析により検討することも可能だが、本試料ではスメクタイト含有量が少ないため、100°C以下の付着水・層間水の脱水ピーク、450°C付近での黄鉄鉱の分解による発熱ピーク、573°Cでの α 石英から β 石英への転移による吸熱ピークのみであった。また、表7に示す黄鉄鉱の発熱ピーク強度からは、深度依存性は特に認められなかった。因みに、この値は表6に示した黄鉄鉱の XDR ピークとゆるい相関関係を示している。なお、Ca 型スメクタイトの脱水に伴う吸熱ピークは、ショルダーと呼ばれる弱い吸熱ピークが 150°C付近に重なって見られることがあるが、本試料ではスメクタイト量が少なく、脱水の吸熱ピーク自体も不明瞭であるため、ショルダーの存在は確認できない。

表 7 黄鉄鉱分解の発熱ピーク強度

	ベントナイト層の 深度(cm)	黄鉄鉱
		450℃発熱ピーク ($\mu\text{V}\cdot\text{S/g}$)
No.C-1	0～5	51
No.C-2	10～15	36
No.C-3	15～20	55
No.C-4	35～40	48
No.C-5	55～60	42
No.C-6	105～110	34
No.C-7	150～155	27
No.C-8	200～205	37
No.C-9	270～275	50
No.C-10	375～380	30

4. 2. 2 スメクタイト含有量

(1) メチレンブルー吸着量・陽イオン交換容量

ベントナイト(粉末)のメチレンブルー吸着量測定は、日本ベントナイト工業会標準試験方法 JBAS-107-91 に準拠して行った。試験内容の詳細は、添付資料6に示した。

ベントナイト(粉末)の陽イオン交換容量の測定は、日本ベントナイト工業会標準試験方法 JBAS-106-77 (CEC)測定方法に準拠して行った。試験内容の詳細は、添付資料7に示した。分析結果を表8に示す。

表8 No.C ボーリングコアのメチレンブルー吸着量および陽イオン交換容量の測定結果

	ベントナイト 層の深度(cm)	メチレンブルー 吸着量 (mmol/100g)	陽イオン 交換容量 (meq/100g)
No.C-1	0～5	17.3	14.1
No.C-2	10～15	18.3	14.9
No.C-3	15～20	18.9	14.3
No.C-4	35～40	18.6	18.4
No.C-5	55～60	19.3	16.2
No.C-6	105～110	19.5	18.2
No.C-7	150～155	18.8	16.6
No.C-8	200～205	18.3	16.6
No.C-9	270～275	18.7	15.4
No.C-10	375～380	19.4	15.6

※測定値はボーリングコア No.C-#3, 4, 5 の3点の平均値である。

(#はサンプリング場所1～10)

※メチレンブルー吸着量は、ボーリングコア No.C-#3, 4, 5 の3点について2回ずつ測定を行い、それぞれの平均値である3点をさらに平均した値である。

試料のメチレンブルー吸着量は17～19mmol/100gであり、スメクタイト量に換算すると12～14%程度である。これは、対象とした#29層のメチレンブルー吸着量が通常40～80mmol/100gであることと比較すると、かなり低いスメクタイト量である。深度間でのスメクタイト量の変化は少ない。ただし、試料中では河床との接触部では他の試料よりも若干メチレンブルー吸着量が低くなっている。

試料の交換性陽イオン容量は14.1～18.4meq/100gである。また、通常の#29層の交換性陽

イオン容量は 40～60meq/100g 程度であり，本試料の交換性陽イオン容量もメチレンブルー吸着量と同様に低い。深度間の交換性陽イオン容量の変化はメチレンブルー吸着量よりも大きい。No.C-1～2(0～15cm)の浅い部分の試料の交換性陽イオン容量は他より多少低くなっている。

(2) 膨潤力

ベントナイト(粉末)の膨潤力の測定は，日本ベントナイト工業会標準試験方法：ベントナイトの膨潤試験方法 (JBAS-104-77) に準拠して行った。試験内容の詳細は，添付資料 8 に示す。膨潤力の測定結果を表 9 に示す。

表 9 No.C ボーリングコアの膨潤力測定結果

	ベントナイト 層の深度(cm)	膨潤力 (ml/2g)
No.C-1	0～5	4.0
No.C-2	10～15	5.0
No.C-3	15～20	5.7
No.C-4	35～40	5.3
No.C-5	55～60	5.3
No.C-6	105～110	6.0
No.C-7	150～155	5.0
No.C-8	200～205	4.3
No.C-9	270～275	5.7
No.C-10	375～380	4.3

※測定値はボーリングコア No.C-#3, 4, 5 の 3 点の平均値である。

(#はサンプリング場所 1～10)

ベントナイトの特性である膨潤性は，ベントナイト中のスメクタイト含有量，交換性陽イオン組成などによって変化する。試料の膨潤力は 4～6ml/2g と測定下限ぎりぎりの値であり，試料間 (No.C-#3,4,5)，深度間での変化はみられない。なお，本試料のような低スメクタイト含有量のベントナイトの膨潤力が通常どの程度であるかについては明確ではないが，メチレンブルー吸着量が 40～50mmol/100g の通常原鉱の膨潤力は 10～20ml/2g 程度である。

(3) 粉末 X 線回折および示差熱分析

4. 2. 1 (4) および (5) で述べたように，本試料のスメクタイト含有量が少ないため，粉末 X 線回折ではスメクタイトの明確なピークは少なく，001 底面反射のピークもブロードに

なっている。また、深度間での差はみられない。また、示差熱分析についてもスメクタイトの脱水のピークは認められるものの、不明瞭でありイオン型の判定等を行えなかった。

4. 2. 3 交換陽イオン組成

浸出陽イオン量測定は、SFSA 改良法を用いて行った。試験内容の詳細は、添付資料 9 に示す。

陽イオン交換容量および浸出陽イオン量の測定結果を表 10 に示す。

表 10 No.C ボーリングコアの浸出陽イオン量の測定結果

	ベントナイト層の深度 (cm)	浸出陽イオン量(meq/100g)					陽イオン 交換容量 (meq/100g)
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total	
No.C-1	0～5	9.3	0.3	2.5	6.5	18.6	14.1
No.C-2	10～15	9.0	0.2	2.2	5.9	17.3	14.9
No.C-3	15～20	9.3	0.2	2.1	6.0	17.6	14.3
No.C-4	35～40	8.7	0.2	2.2	6.3	17.4	18.4
No.C-5	55～60	8.7	0.1	1.9	10.2	20.9	16.2
No.C-6	105～110	8.5	0.1	1.8	14.0	24.4	18.2
No.C-7	150～155	9.1	0.1	1.9	14.3	25.4	16.6
No.C-8	200～205	9.5	0.2	2.1	11.1	22.9	16.6
No.C-9	270～275	9.2	0.2	1.6	14.1	25.1	15.4
No.C-10	375～380	9.7	0.2	2.6	14.4	26.9	15.6

※測定値はボーリングコア No.C-#3, 4, 5 の 3 点の平均値である。

(#はサンプリング場所 1～10)

浸出 Na イオンは 8.5～9.7meq/100g であり、Na/交換性陽イオン容量比は 0.47～0.66 となっている。浸出 Na イオンは深度ごとの変化がみられない。試料間 (No.C-#3,4,5) での Na/交換性陽イオン容量比はばらつきがあるが、深度別の傾向はみられない。通常の#29 層の Na/交換性陽イオン容量比は 0.6～0.9 程度であり、本試料の Na イオンの割合は全体的に少ない。

浸出 K イオンはもともと量的に少ないため明確な傾向はみられないが、No.C-1～3(0～20cm)の浅い部分で若干 K イオン量が多くなっている。

浸出 Ca イオンは深度間に差があり、No.C-1～4(0～40cm)の浅い部分で少なく、No.C-5(55～60cm)よりも深い部分では多くなっている。

浸出 Mg イオンは 1.6～2.6meq/100g であり、深度間の変化は少ない。

浸出陽イオン量の合計を交換性陽イオン容量と比較すると、浸出陽イオン量の合計が交換性

陽イオン容量よりも多く、深度が深くなるほどその差が大きくなっている。両者の値に差が見られる原因としては、炭酸塩の溶解の影響を受けている可能性が考えられる。SFSA 法は酢酸アンモニウム法よりは炭酸塩の溶解の影響を受けにくい測定方法であるが、炭酸塩の溶解が皆無ではないと考えられる。また、SFSA 法では浸出 Na イオン量が酢酸アンモニウム法と比較して高くなる場合があり、この影響を受けている可能性もある。

5 ベントナイトの特性変化に関する考察

天然のベントナイト鉱床および様々な地質環境におけるベントナイトの変化として、含水比、密度などの物理的な変化、イオン組成、鉱物相などの鉱物化学的な変化およびこれらに伴う止水性や吸着性などの特性の変化があると考えられている。本分析ではベントナイトの鉱物化学的な変化のうち、特に化学的な変化（交換性陽イオン組成）に着目した検討を行った。ベントナイトの交換性陽イオン組成の変化は、地下水などとベントナイトが接触することにより比較的容易に生じると考えられ、イライト化や緑泥石化などの鉱物相変化の前段階的な変化とも考えられる。一般的に、地表に近いベントナイト鉱床では Na ベントナイトの交換性陽イオンが Ca または H イオンと交換している状況が観察されている。

月布ベントナイトの変化の状況に関しては、伊藤他(1993)²⁾、岡本他(1993)³⁾および伊藤(1995)⁴⁾が報告を行っている。これらの研究では、月布ベントナイト鉱床が地表付近に賦存する 2 つの地域（河川敷、丘陵地）でボーリングを行い、河川敷ではほとんど化学的に変化している部分はないが、丘陵地では数 10m 程度までは化学的に変化している部分があることを確認している。交換性陽イオン組成が Na から Ca を主とするように変化することにより、止水性も変化している。

また、黒石ベントナイト（Na-Ca 型ベントナイト）の化学的変質に関しては、伊藤、石井、大江らの一連の研究報告（1998, 1999）^{5),6),7)}がある。これら一連の研究では、ボーリングコア試料を用いた分析を行い、交換性陽イオン組成が変化している範囲が 10～25m であることを確認している。また、この結果に基づき拡散モデルなどによるシミュレーションを行い、化学的変質速度を数 10mm/1000 年程度であると推定した。ただし、これらの研究ではイオン供給メカニズムなどを限定するまでにはいたっておらず、また侵食などの地形の変化を取り込めていない。

本分析は、伊藤他(1993)²⁾が対象とした河川敷地域において、昭和 62 年の河川付け替え工事で以降に河川水の影響を受けるようになった、ベントナイト（#29 層）の変化から化学的变化を検討したものである。

5. 1 物理的变化

水との接触によるベントナイトの物理的变化は、ベントナイトの含水率、密度などであり、また膨潤・分散による流失の可能性もある。

No.C-5(55～60cm)から浅い部分で試料の含水率の変化がみられるが、密度は No.C-1(0～5cm)の河川水との接触部のみ変化している。水と接触したとしても、密度は間隙との関係で変化するため、水の影響を受けていると考えられる範囲は No.C-5(55～60cm)よりも浅い部分と考えられる。河川付け替え工事後約 14 年で 50cm 程度水が浸透したとすると、水の浸透の速度は $1.1 \times 10^{-7} \text{cm/s}$ 程度となる。

流失の影響は、ベントナイト中のスメクタイト量に表れる。メチレンブルー吸着量測定の結果、試料中のスメクタイト量は全体的に少ないが、No.C-1(0～5cm)の河川水接触部では他の深度より少なくなっている。ベントナイト層内におけるスメクタイト量の変化も考えられるが、スメクタイトが流失している可能性がある。ただし、スメクタイトの流失が考えられるとしても接触部のみであり、No.C-2(10～15cm)以深まで影響が及んでいるとは考えにくい。また、今回のボーリング対象と

なったベントナイトは河川水と直接接しておらず、スメクタイト層に至る間に **75cm** 程度の円礫部があることから、この礫の存在により流失が防がれている可能性がある。

5. 2 化学的变化

ベントナイト鉱床で通常みられる交換性陽イオン組成の変化は、 $\text{Na} \rightarrow (\text{Ca}, \text{Mg}) \rightarrow \text{H}$ である。これは **Na 型ベントナイト** である月布および **Na-Ca** または **Ca-Na 型ベントナイト** である黒石、川崎で共通してみられる。この交換性陽イオン組成の変化に対応して、膨潤力が低下し、また pH が弱アルカリから中性側に変化する。交換性 **Ca** イオンが多くなると、示差熱分析の脱水反応による吸熱ピークに 150℃付近に弱いショルダー状のピークが表れる。

5. 2. 1 Na イオン

今回のイオン組成分析結果（図 6 参照）をみると、従来の傾向とは異なり、**Na** イオン量は深度方向での変化はみられない。また、**Na/陽イオン交換容量比**の深度変化もみられない。

5. 2. 2 Ca イオン

層間 **Na** イオン量と同様に、通常層間 **Ca** イオン量は浅部が多く、深部で少なくなる傾向があるが、本試料では逆に浅部が少なく、深部が多くなっている（図 6 参照）。今回の測定は炭酸塩の溶解の影響を受ける酢酸アンモニウム法ではなく **SFSA 法** であるが、**SFSA 法** でも炭酸塩の溶解は皆無ではないと考えられる。この変化は化学分析値の CO_2 の変化ともほぼ対応している。方解石はベントナイト中に脈状、または炭酸塩のノジュール（玉石）として産し、ベントナイト中で炭酸塩は不規則に存在している。

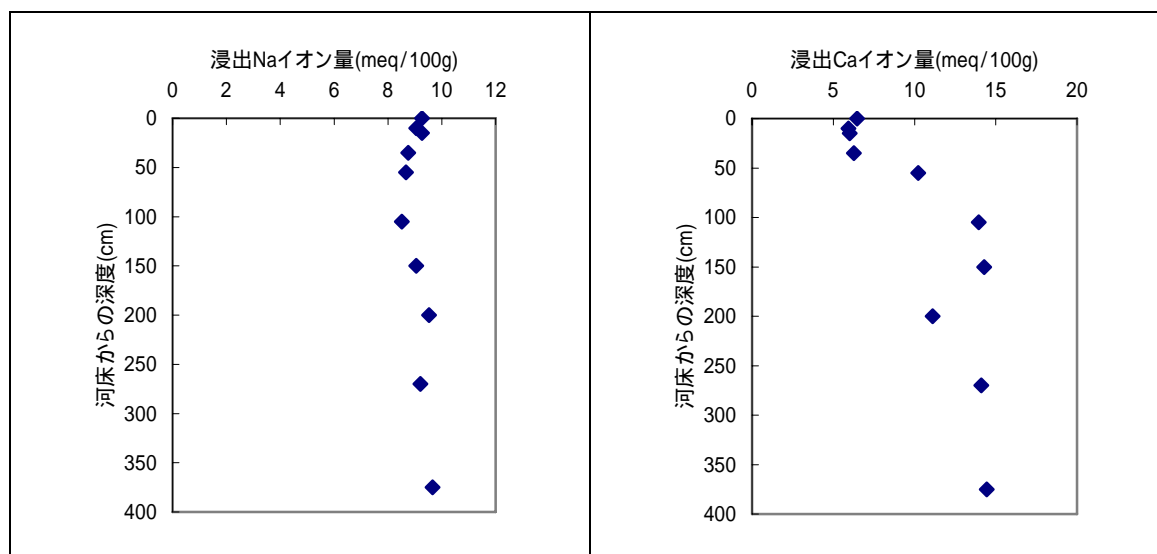


図 6 SFSA 法による浸出陽イオンの深度変化

これらのことから、層間 **Ca** イオン量の変化はベントナイト中の炭酸塩量の変化によるものと考えられる。ベントナイト中の炭酸塩量は、ベントナイト生成時点での不均一性または生成後の溶解などによって変化すると考えられる。ベントナイトの生成時点での炭酸塩量の不均一性では、今回のような深度方向の変化の傾向は表れにくいと考えられる。したがって、河川水との接触により浅部のベントナイト中の方解石が溶解した可能性も考えられる。

ベントナイトの交換性 **Ca** イオンの変化を検討するためには、浸出陽イオン組成に対する

ベントナイト中の炭酸塩の影響を補正する必要があるが、SFSA 法での炭酸塩の補正に関するデータはない。単純に炭酸塩が含まれなければ交換性陽イオン容量と浸出陽イオン量の計が一致するため、浸出陽イオン量の計が交換性陽イオン容量を上回る分が炭酸塩と仮定し、炭酸塩以外の浸出 Ca イオン量を推定すると、図 7 のように河川水との接触部から 15cm 程度の間の Ca イオン量は少なく、No.C-4(35~40cm)以深では比較的上部の部分で多くなった後、下部になるに従い漸減している。しかしながら、この傾向は交換性陽イオン容量と同様の変化である。従って、単純に交換性陽イオン容量の増減に伴い Ca イオン量も増減しており、交換性陽イオンが河川水との接触により変化しているとは考えられない。ただし、交換性陽イオン容量と同様にスメクタイト含有量を示す数値であるメチレンブルー吸着量には同様の変化はみられない。これはスメクタイト以外のゼオライト等の混在や、交換性陽イオン容量とメチレンブルー吸着量測定精度が影響している可能性があるが、X線回折ではゼオライトが同定できず、試料中のスメクタイト含有量も全体的に少ないためこの確認は難しい。

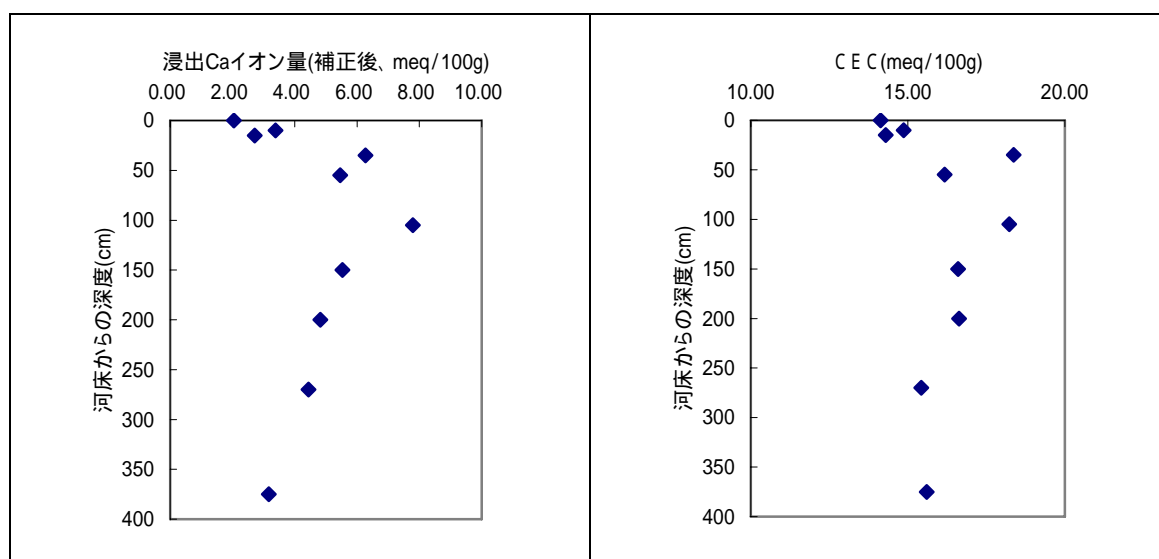


図 7 浸出 Ca イオン量（補正後）と交換性陽イオン容量の深度変化

5. 2. 3 イオン組成以外の変化

ベントナイトの pH は河川水との接触部(No.C-1 : 0~5cm)から No.C-4(35~40cm)程度まで中性側に多少シフトしている（図 8 参照）。pH の変化には、スメクタイトの交換性陽イオンとして水素が入ることや、ベントナイト中の黄鉄鉱の分解などが考えられるが、化学分析値および熱分析データからは黄鉄鉱の分解は観察されない。したがって、前述までの Na および Ca イオンの変化では捉えられなかったが、水素イオンが一部イオン交換していることが考えられる。 SO_4^{2-} が浅部で減少している傾向があり、この変化が水との接触によるものであると考えると、水との接触の際に SO_4^{2-} の減少と一緒に対イオンとして陽イオンが抜け、水素イオンと交換された可能性が考えられる。

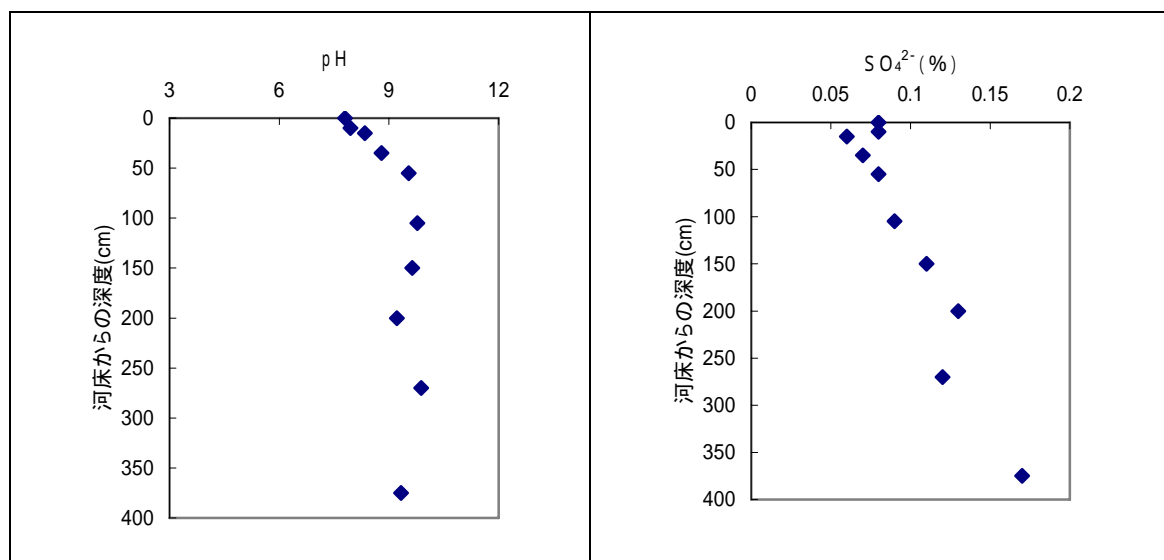


図8 pH と硫酸イオンの深度変化

6 おわりに

今回ボーリング調査を行った試料は全体的にスメクタイトの含有量が少ないため、河川水との接触の影響について明確な傾向を把握することが困難であった。交換性の Na イオンおよび Ca イオンには変化がみられないが、ベントナイトの pH は No.C-4(35~40cm)付近まで変化しており、交換性陽イオンの一部が水素となっている可能性がある。

今後は、より現実の処分場環境に近いと考えられる条件下における精度の高い天然類似現象の把握、および、得られた鉱物組成情報等に基づくモデル化を進めていく。

7 参考文献

- 1) 雨宮清, 他 : “ベントナイトの基本特性調査”, JNC TN8410 89-033 (1989).
- 2) 伊藤雅和, 他 : “ベントナイトの風化に関する検討(その 2)”, 日本原子力学会秋の大会, 神戸商船大学, 1993 年 10 月, p.640 (1993).
- 3) 岡本真由美, 他 : “ベントナイトの風化に関する検討(その 1)”, 日本原子力学会秋の大会, 神戸商船大学, 1993 年 10 月, p.639 (1993).
- 4) 伊藤雅和 : “月布ベントナイトの風化”, 粘土科学討論会, No. 39, pp. 44-45 (1995).
- 5) 伊藤雅和, 他 : “ベントナイトの成因・生成環境に関する一考察”; 粘土科学, 第38 巻, 第 3 号, pp. 181-187 (1999).
- 6) 石井卓, 他 : “天然ベントナイトの変質状況に基づく長期変質速度の推定”, 粘土科学, 第 38 巻, 第 1 号, pp. 10-22 (1998).
- 7) 大江俊昭, 他 : “陽イオン移流・拡散モデルによる Na 型ベントナイトの Ca 型への長期変質速度の考察”; 粘土科学, 第38 巻, 第 4 号, pp.220-232 (1999).

添付資料 1 河川水およびベントナイトの成分分析

1. 件 名

河川水およびベントナイトの成分分析

2. 試料および試料数

河川水

計 1 点

ベントナイト試料

No.1-1, No.1-2, No.2-1, No.2-2, No.3-1, No.3-2, No.4-1, No.4-2, No.5-1, No.5-2,
No.6-1, No.6-2, No.7-1, No.7-2, No.8-1, No.8-2, No.9-1, No.9-2, No.10-1, No.10-2

ただし、各試料の 1, 2 を合わせて一試料とする。

計 10 点

3. 装置および形式

ICP 発光分光分析装置

形 式 SPS4000 セイコーインスツルメンツ (株) 製

原子吸光分析装置

形 式 AA-640-12 (株)島津製作所 製

イオンクロマトグラフィー

形 式 IC7000 横河電機 (株) 製

全有機炭素分析計

形 式 TOC-500 (株)島津製作所 製

4. 分析方法

4. 1 河川水の分析

Na, Ca, K, Mg, Al, Si, Fe および全 S の定量

試料をメスフラスコに採取し塩酸およびイオン交換水を加え定容した後、各元素を ICP 発光分光装置により定量した。ただし、 Fe^{3+} の含有量はこの測定で得られた Fe の値から、 Fe^{2+} の値を差し引いた値を使用した。

Fe^{2+} の定量

試料を白金皿に取り、炭酸ガスを流して白金皿中の大気を置換させながら、イオン交換水、塩酸、硫酸および弗化水素酸を加えて加熱分解する。

放冷後、イオン交換水、リン酸およびジフェニルスルホン酸ナトリウム指示薬を加え、重クロム酸カリウム標準溶液により滴定し、 Fe^{2+} を求めた。

Cl⁻および SO₄²⁻の定量

試料をメンブランフィルターでろ過した後、イオンクロマトグラフィーを用いて定量した。

Cの定量

試料を分取し、全有機炭素分析計を用いて全炭素を定量した。

CO₂の定量

試料を分取し、全有機炭素分析計を用いて無機炭素量を求め、係数を掛けて CO₂ 量を求めた。

4. 2 ベントナイトの分析

乾燥減量

試料を秤量ビンに取り、秤量する。(A)

乾燥機中で 110℃、2 時間乾燥し、デシケータ中で放冷した後に秤量する。(B)

(A)から(B)を差し引いた値を乾燥減量とした。

SiO₂の定量

試料をニッケルるつぼに取り、過酸化ナトリウムを加えて加熱し融解する。放冷後ビーカーに移し、内容物を温水および塩酸により溶解し、ニッケルるつぼを取出した後に蒸発乾固する。さらに塩酸および温水を加え、塩を溶解して 1 回目のろ過を行う。ろ液に過塩素酸を加えて白煙が出るまで加熱濃縮させた後、塩酸および温水を加えて塩を溶解し、2 回目のろ過を行う。1 回目および 2 回目のろ過沈殿物をろ紙ごと白金るつぼに入れて加熱する。

るつぼ内容物を乾燥・灰化してから、さらにるつぼを強熱(1,200℃)した後、デシケータ中で室温まで冷却を行い、秤量する。(A)

沈殿物に過塩素酸および弗化水素酸を加えて加熱し、強熱(1,200℃)した後、デシケータ中で室温まで冷却を行い、秤量する。(B)

(A)から(B)を差し引いた値を元に SiO₂を算出した。

CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃および全 S の定量

試料を白金皿に取り、過塩素酸、硝酸および弗化水素酸を加えて加熱し、試料を溶解後、乾固する。塩酸およびイオン交換水を加えて溶解、放冷した後にメスフラスコに移し、ICP 発光分光装置を用いて各元素の定量を行った。ただし、Fe₂O₃の含有量はこの測定で得られた Fe の値から、FeO の値を差し引いた値を使用した。

FeO の定量

試料を白金皿に取り、炭酸ガスを流して白金皿中の大気を置換させながら、イオン交換水、塩酸、硫酸および弗化水素酸を加えて加熱分解する。放冷後、イオン交換水、リン酸およびジフェニルスルホン酸ナトリウム指示薬を加え、重クロム酸カリウム標準溶液により滴定し

て FeO を求めた。

Na₂O および K₂O の定量

試料をテフロン製ビーカーに取り，塩酸，硫酸および弗化水素酸を加えて加熱し，試料を溶解後，乾固する。塩酸および水を加えて溶解，放冷した後にメスフラスコに移し，Na は ICP 発光分光装置を，K は原子吸光装置を用いて定量した。

SO₄²⁻ の定量

試料をビーカーに取り，イオン交換水を加えて加熱する。室温に冷却後，メンブランフィルターでろ過した溶液をメスフラスコに移す。定容した後，イオンクロマトグラフィーを用いて定量した。

CO₂ の定量

試料をフラスコに取り，塩酸を加えて加熱攪拌し，発生したガスを過塩素酸バリウム溶液に吸収させる。ガスを吸収した過塩素酸バリウム溶液を電量滴定法により定量した。

添付資料2 ベントナイトコアのスライス片 (写真)

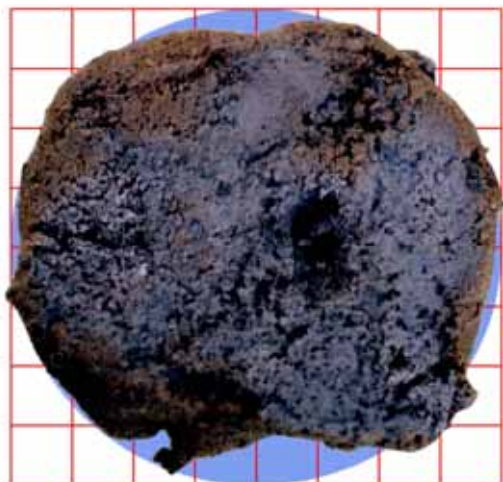


写真1 No.C-1-1 上側

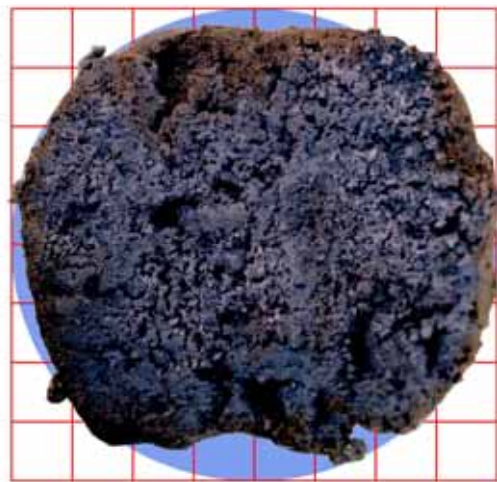


写真2 No.C-1-1 下側

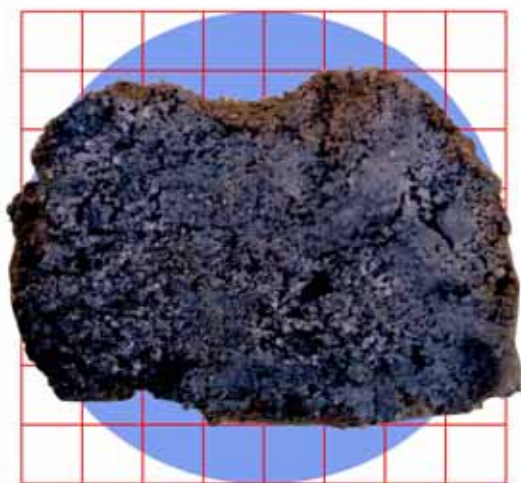


写真3 No.C-1-2 上側

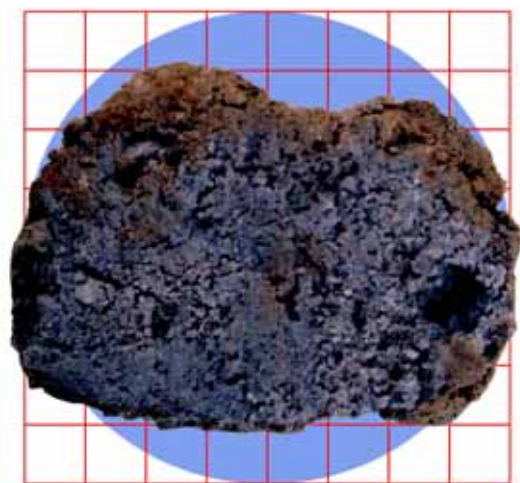


写真4 No.C-1-2 下側

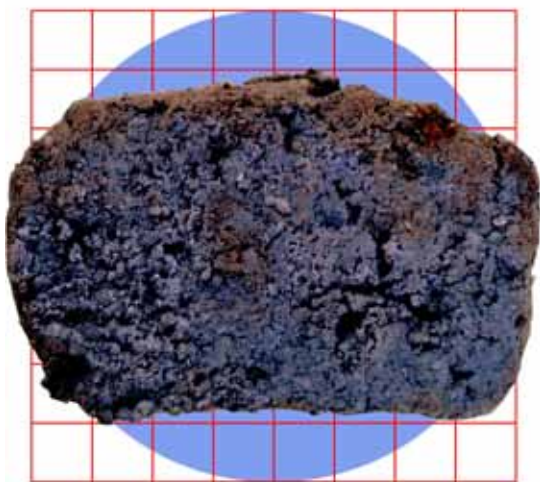


写真5 No.C-1-3 上側

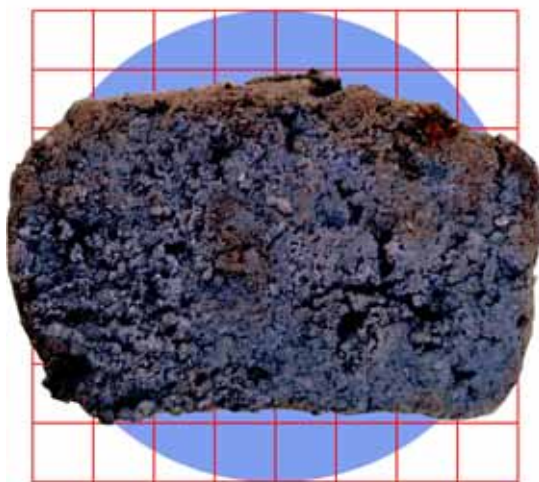


写真6 No.C-1-3 下側



写真 7 No.C-1-4 上側

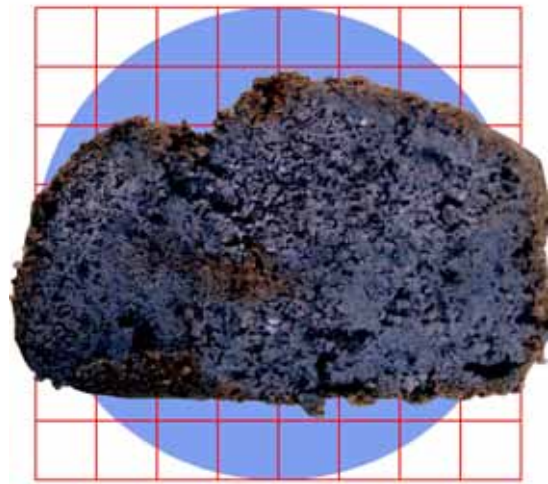


写真 8 No.C-1-4 下側

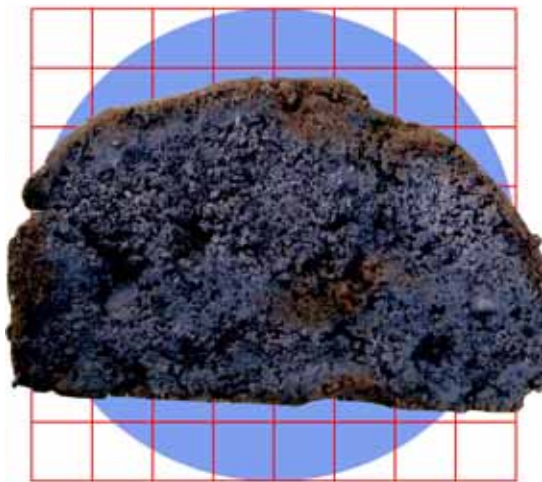


写真 9 No.C-1-5 上側

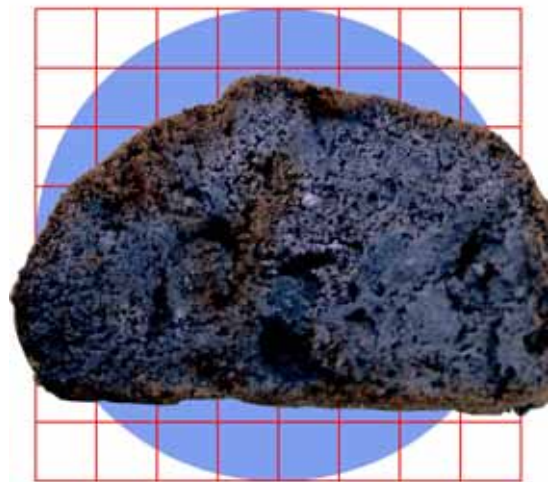


写真 10 No.C-1-5 下側

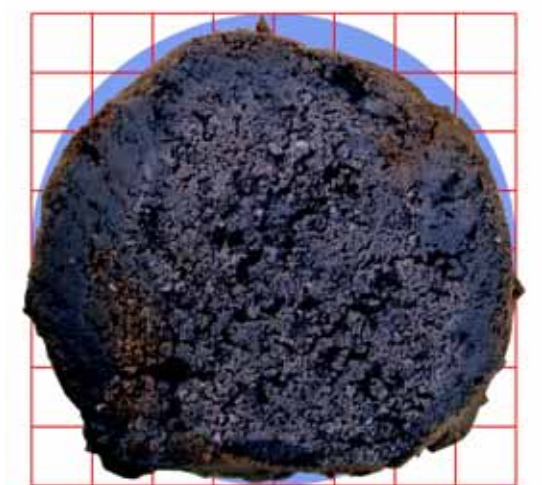


写真 11 No.C-2-1 上側



写真 12 No.C-2-1 下側



写真 13 No.C-2-2 上側

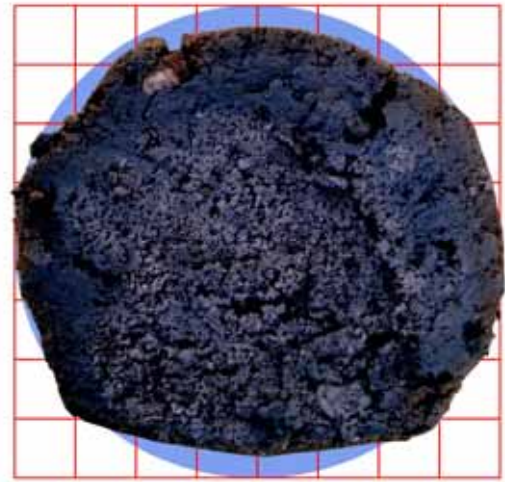


写真 14 No.C-2-2 下側



写真 15 No.C-2-3 上側

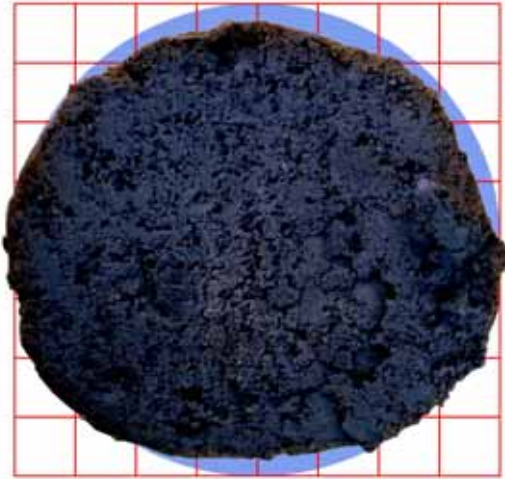


写真 16 No.C-2-3 下側

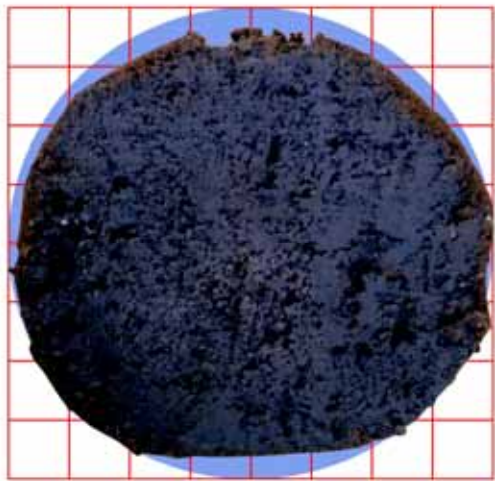


写真 17 No.C-2-4 上側

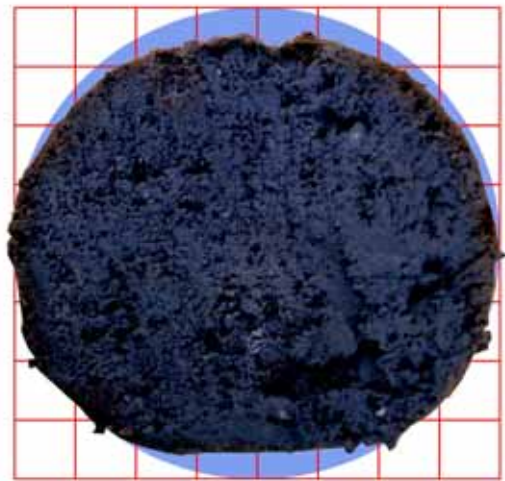


写真 18 No.C-2-4 下側



写真 19 No.C-2-5 上側



写真 20 No.C-2-5 下側

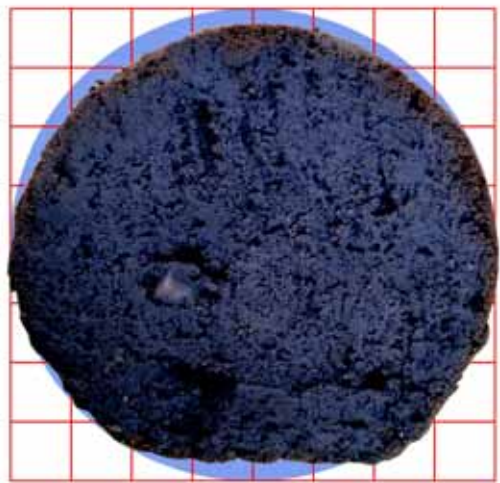


写真 21 No.C-3-1 上側

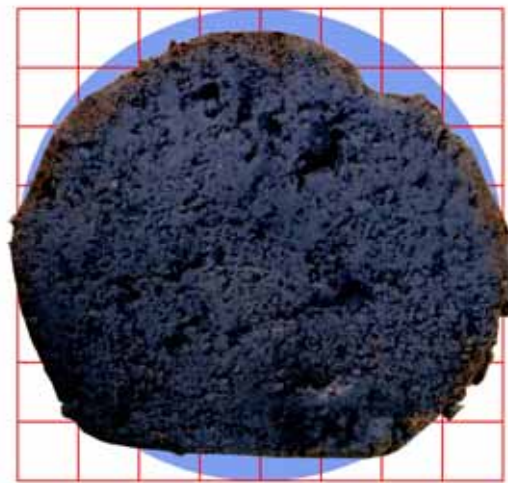


写真 22 No.C-3-1 下側

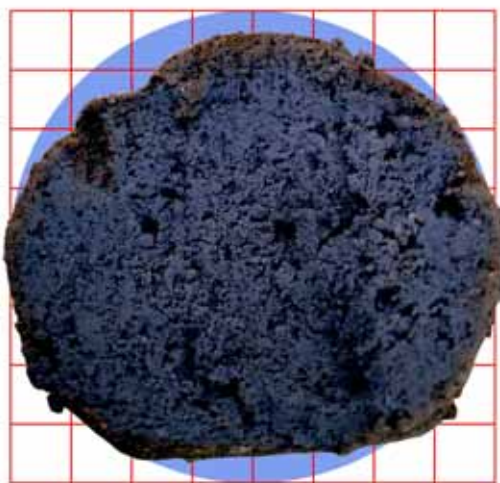


写真 23 No.C-3-2 上側

未撮影※

写真 24 No.C-3-2 下側



写真 25 No.C-3-3 上側

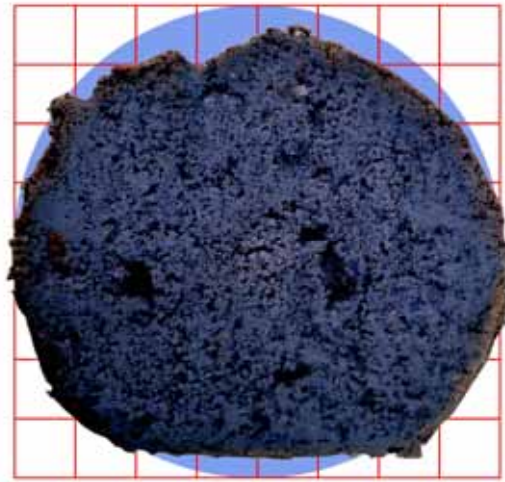


写真 26 No.C-3-3 下側



写真 27 No.C-3-4 上側

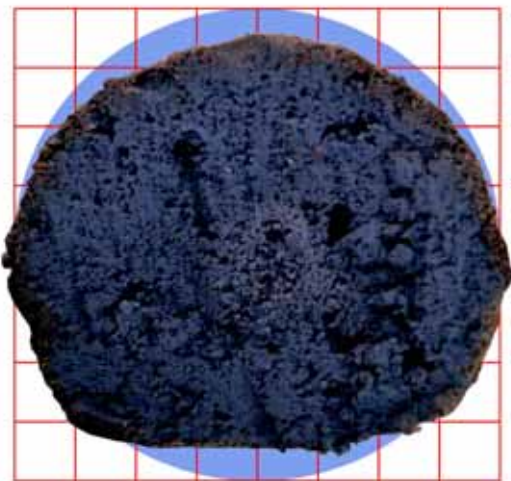


写真 28 No.C-3-4 下側



写真 29 No.C-3-5 上側

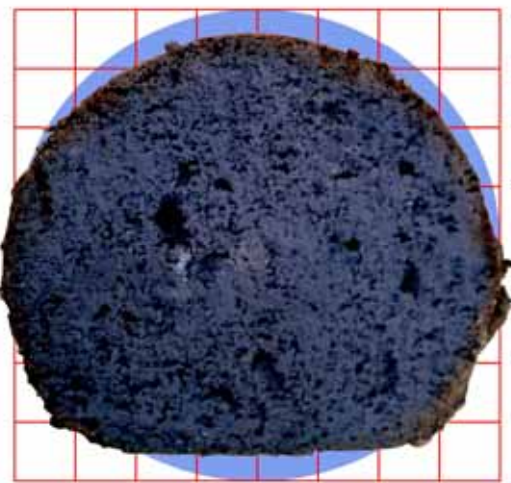


写真 30 No.C-3-5 下側

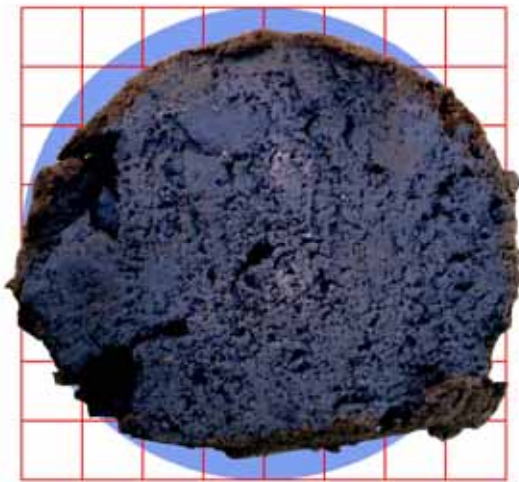


写真 31 No.C-4-1 上側



写真 32 No.C-4-1 下側



写真 33 No.C-4-2 上側

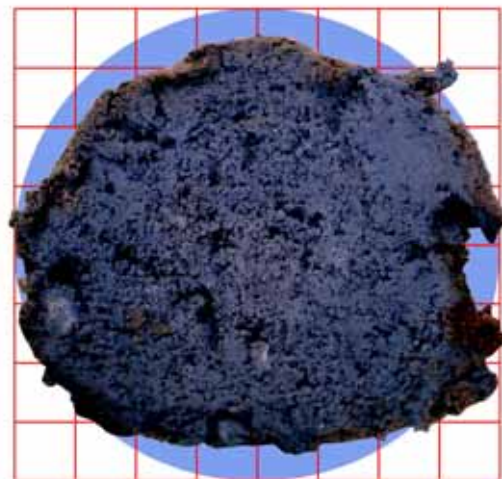


写真 34 No.C-4-2 下側

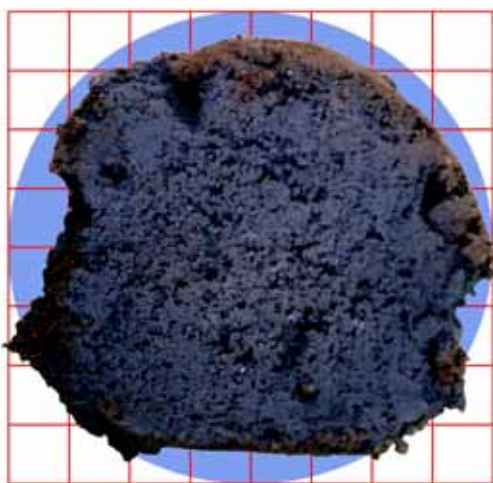


写真 35 No.C-4-3 上側

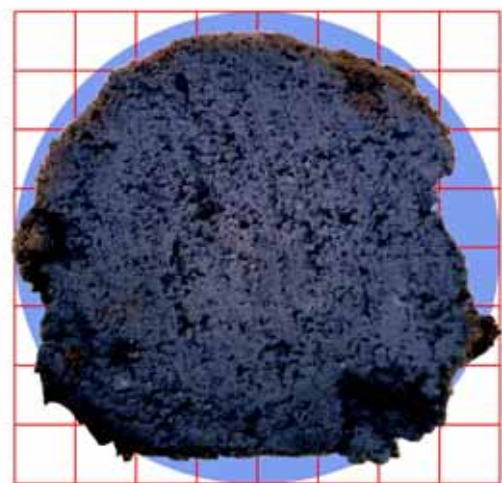


写真 36 No.C-4-3 下側



写真 37 No.C-4-4 上側



写真 38 No.C-4-4 下側



写真 39 No.C-4-5 上側



写真 40 No.C-4-5 下側

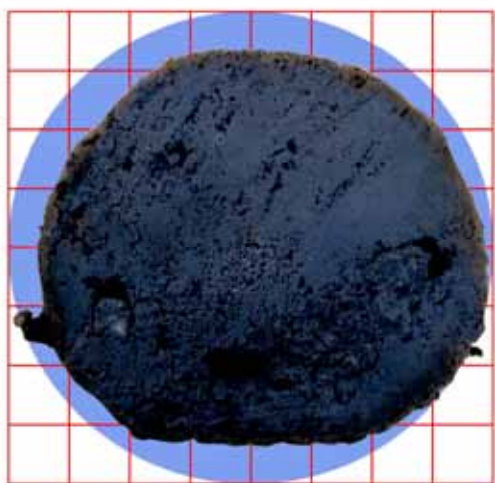


写真 41 No.C-5-1 上側



写真 42 No.C-5-1 下側



写真 43 No.C-5-2 上側

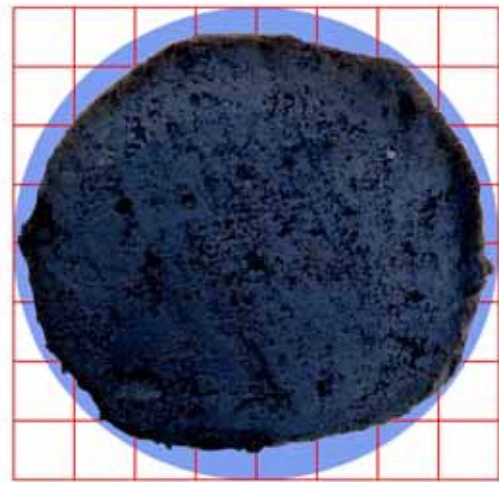


写真 44 No.C-5-2 下側

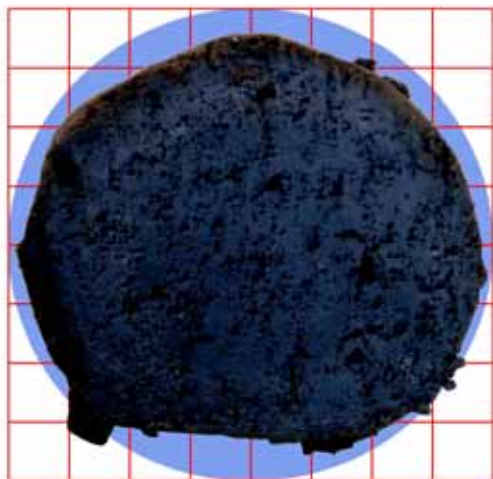


写真 45 No.C-5-3 上側

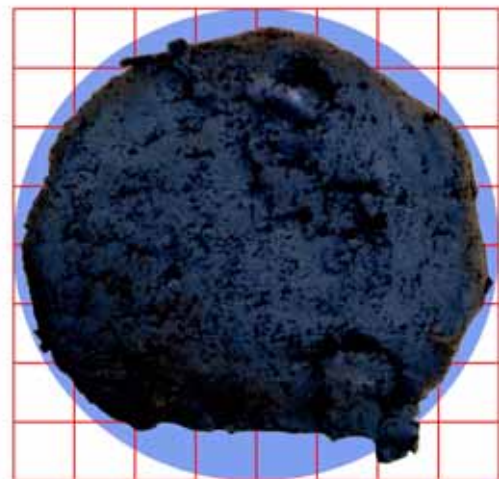


写真 46 No.C-5-3 下側

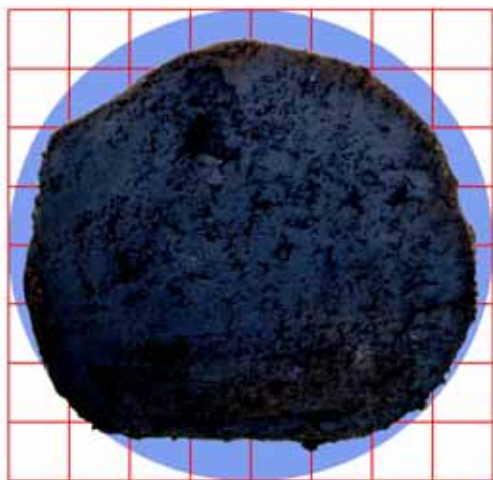


写真 47 No.C-5-4 上側



写真 48 No.C-5-4 下側

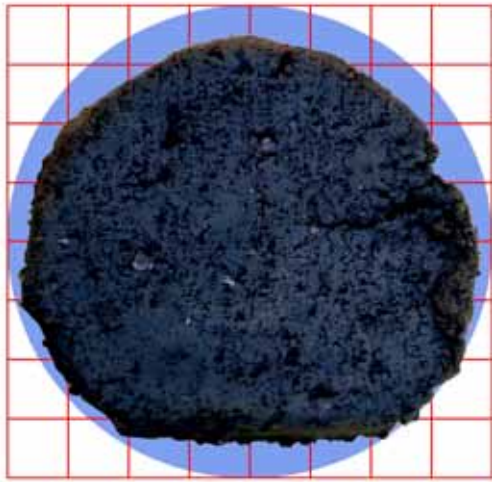


写真 49 No.C-5-5 上側



写真 50 No.C-5-5 下側

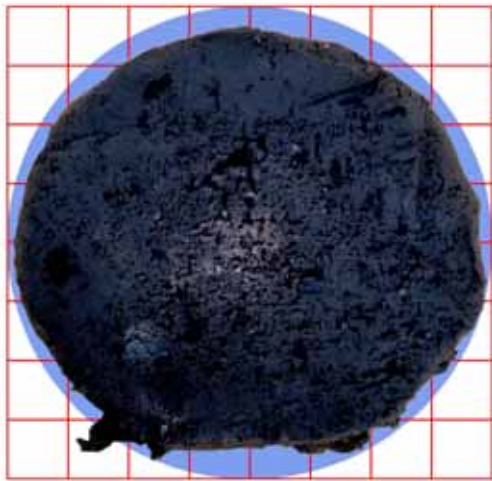


写真 51 No.C-6-1 上側

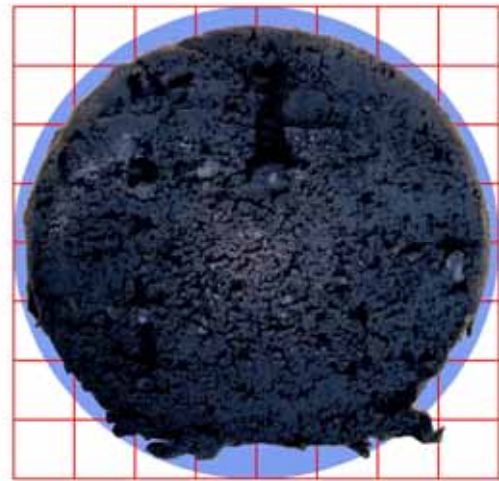


写真 52 No.C-6-1 下側

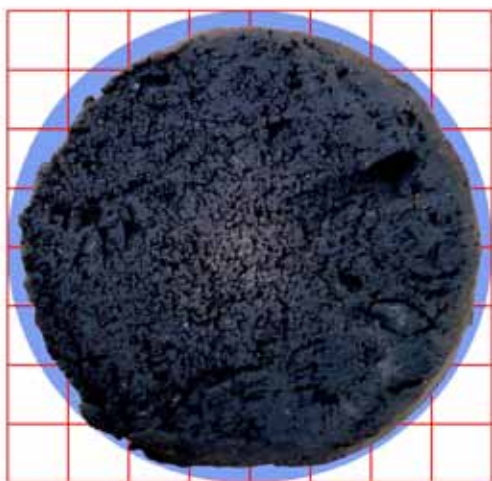


写真 53 No.C-6-2 上側

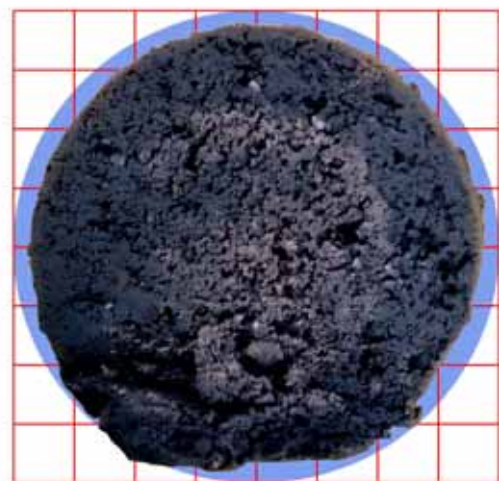


写真 54 No.C-6-2 下側



写真 55 No.C-6-3 上側

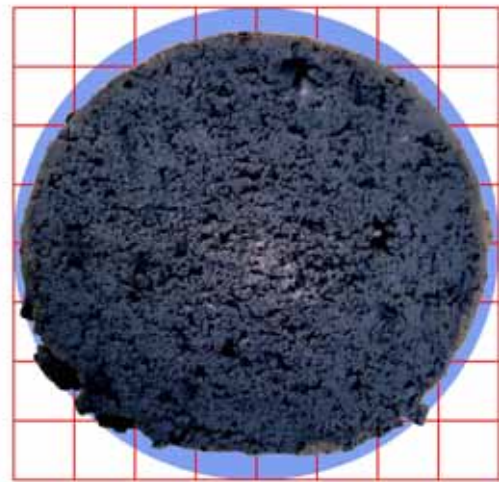


写真 56 No.C-6-3 下側

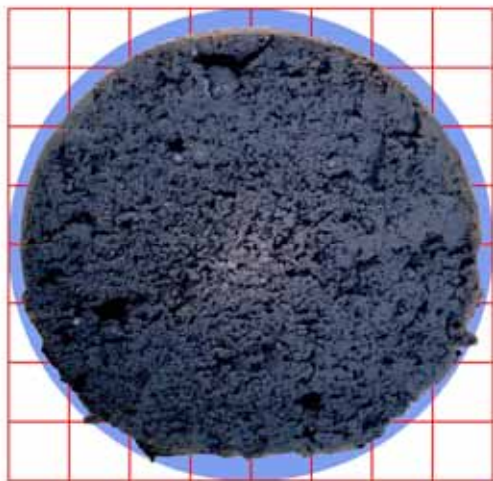


写真 57 No.C-6-4 上側

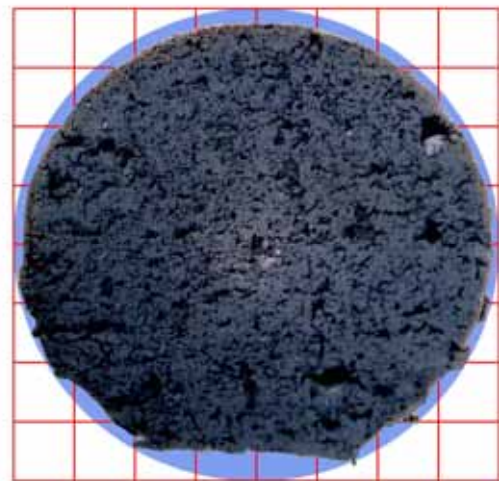


写真 58 No.C-6-4 下側

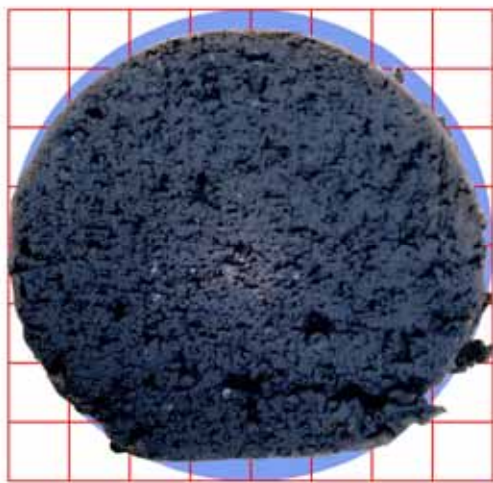


写真 59 No.C-6-5 上側

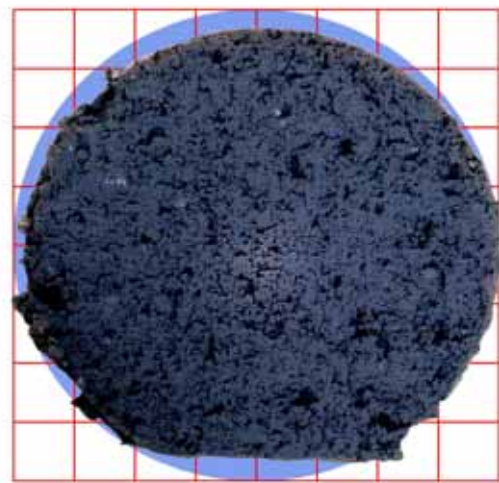


写真 60 No.C-6-5 下側

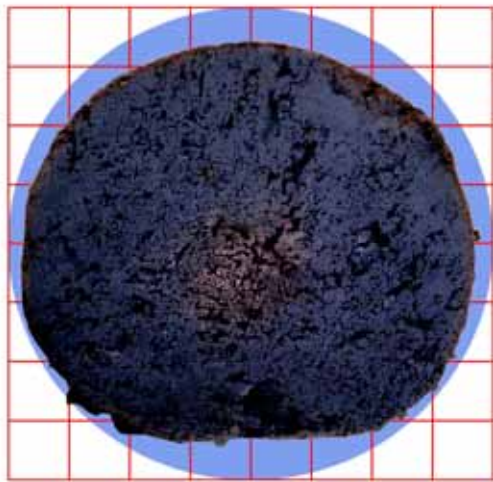


写真 61 No.C-7-1 上側

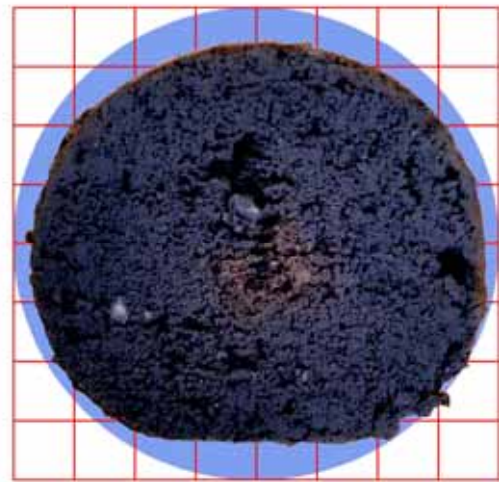


写真 62 No.C-7-1 下側

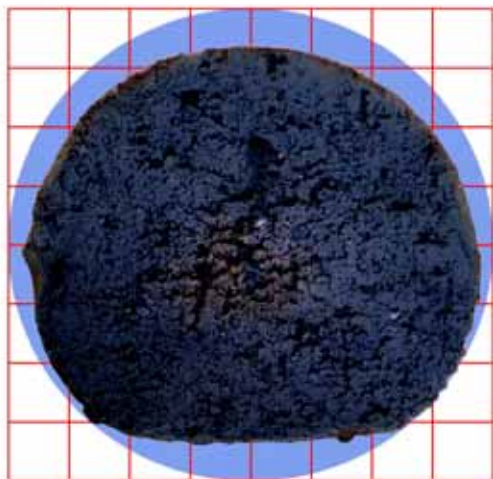


写真 63 No.C-7-2 上側

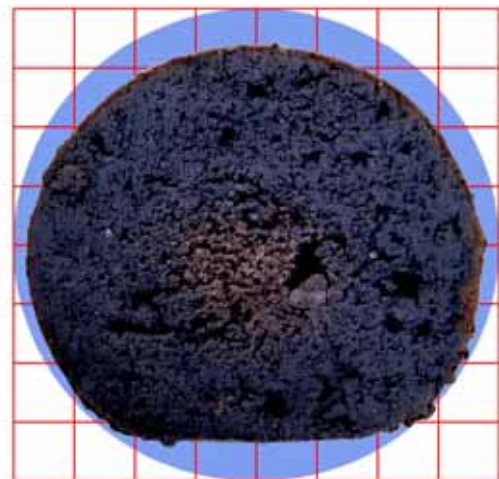


写真 64 No.C-7-2 下側

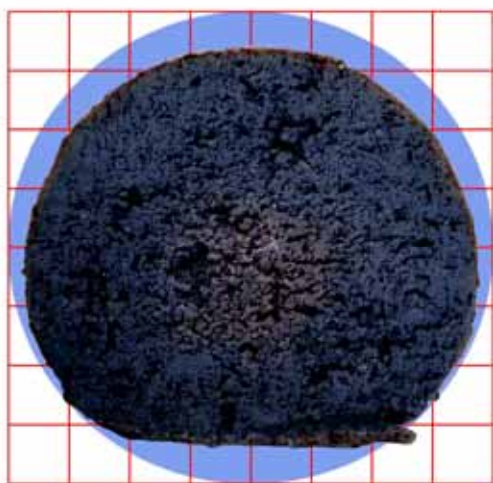


写真 65 No.C-7-3 上側

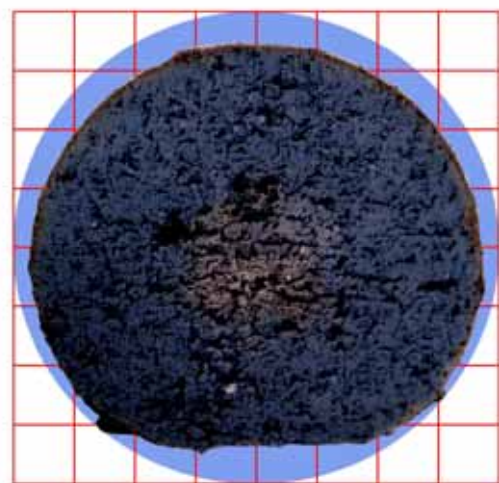


写真 66 No.C-7-3 下側

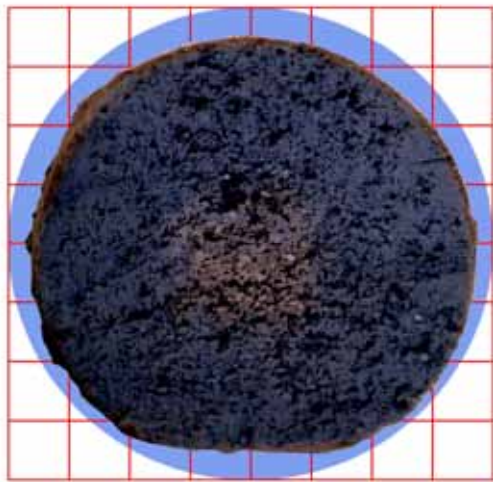


写真 67 No.C-7-4 上側

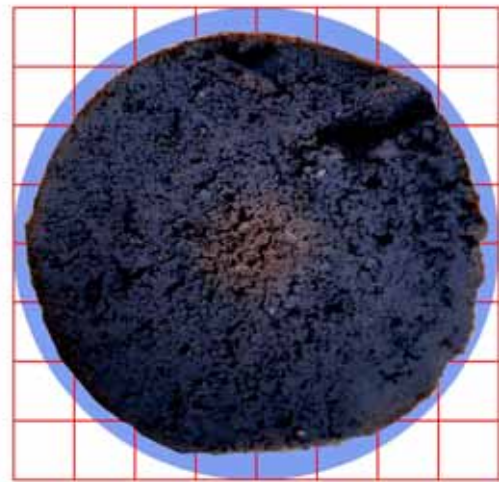


写真 68 No.C-7-4 下側

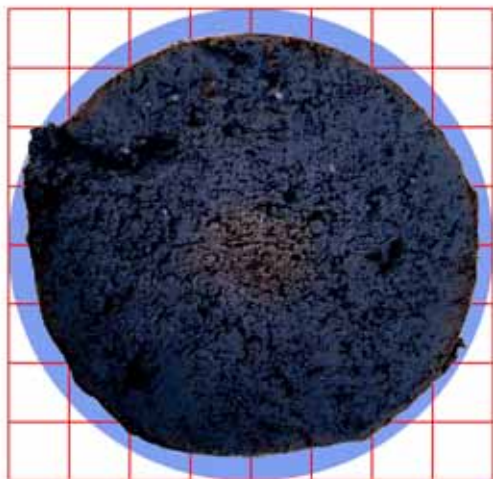


写真 69 No.C-7-5 上側

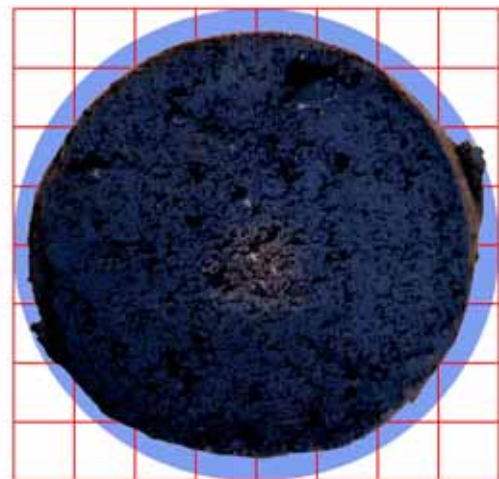


写真 70 No.C-7-5 下側

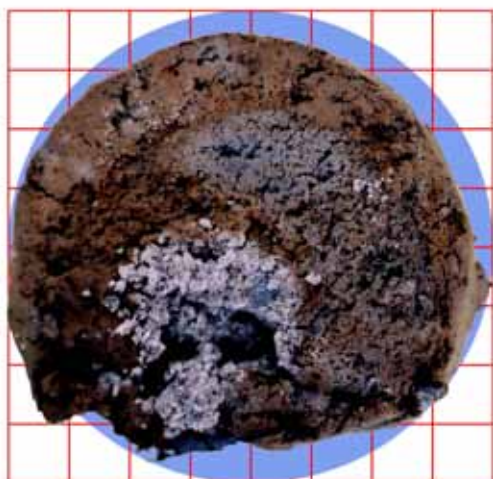


写真 71 No.C-8-1 上側

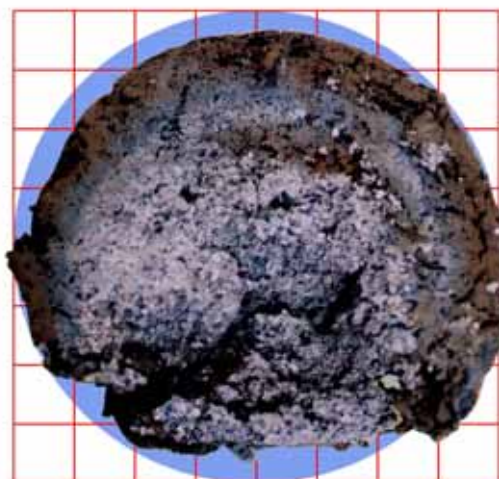


写真 72 No.C-8-1 下側

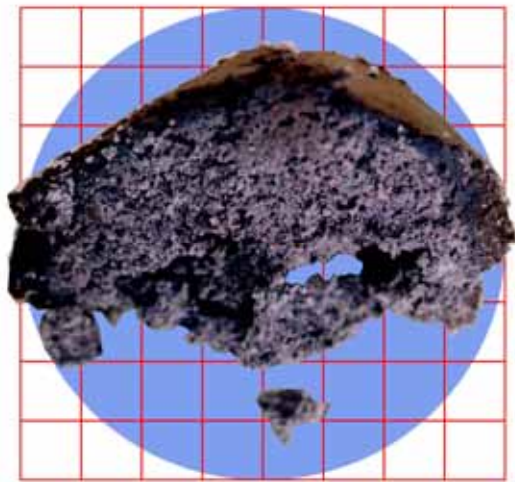


写真 73 No.C-8-2 上側

未撮影※

写真 74 No.C-8-2 下側

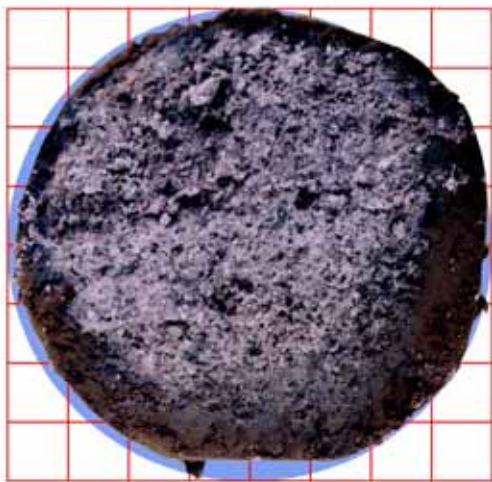


写真 75 No.C-8-3 上側



写真 76 No.C-8-3 下側

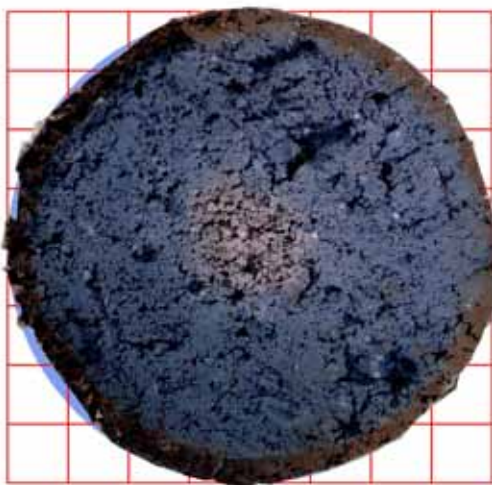


写真 77 No.C-8-4 上側



写真 78 No.C-8-4 下側



写真 79 No.C-8-5 上側

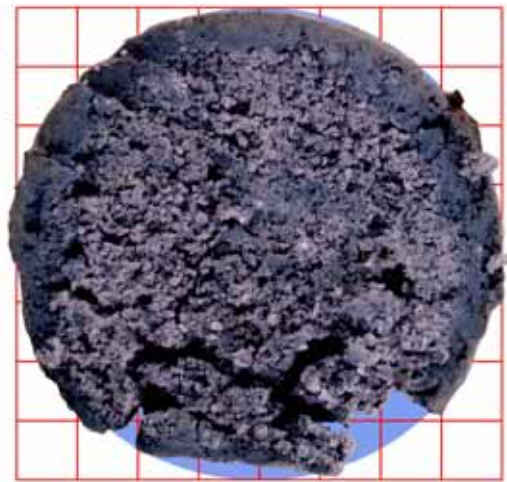


写真 80 No.C-8-5 下側

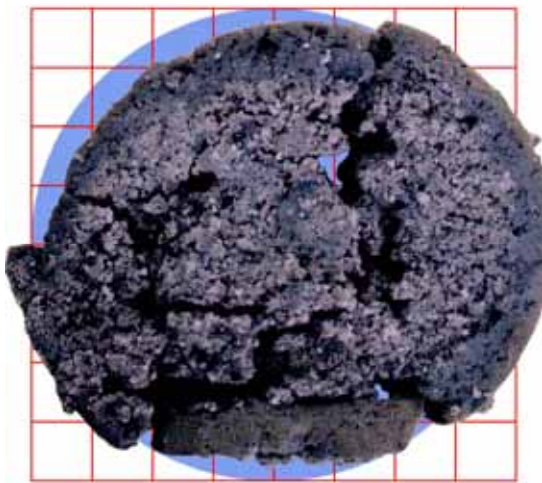


写真 81 No.C-9-1 上側



写真 82 No.C-9-1 下側

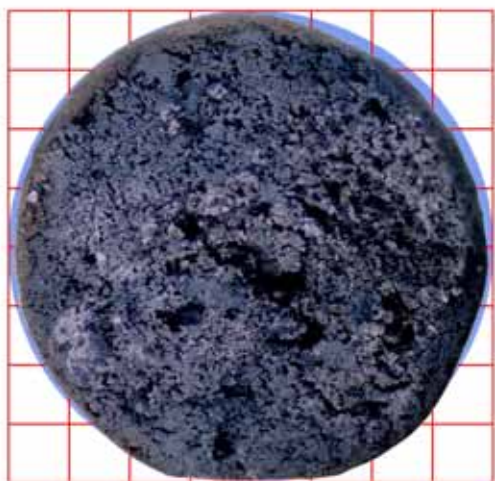


写真 83 No.C-9-2 上側

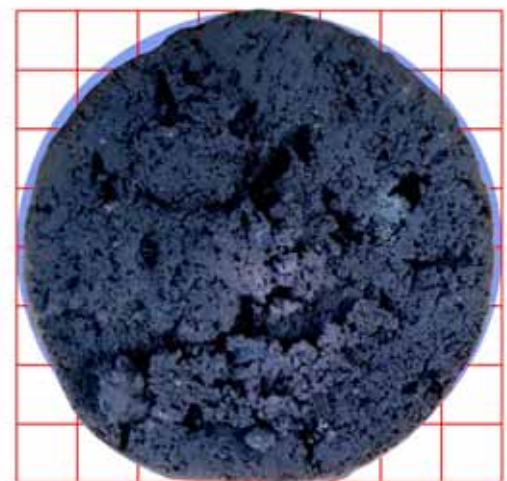


写真 84 No.C-9-2 下側

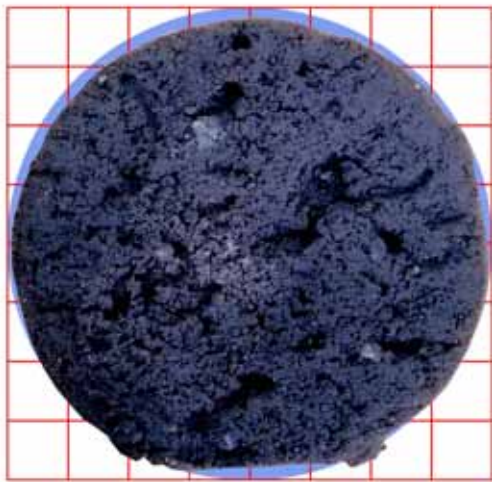


写真 85 No.C-9-3 上側

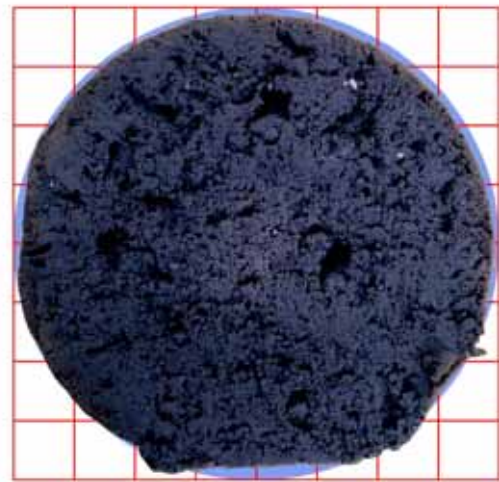


写真 86 No.C-9-3 下側

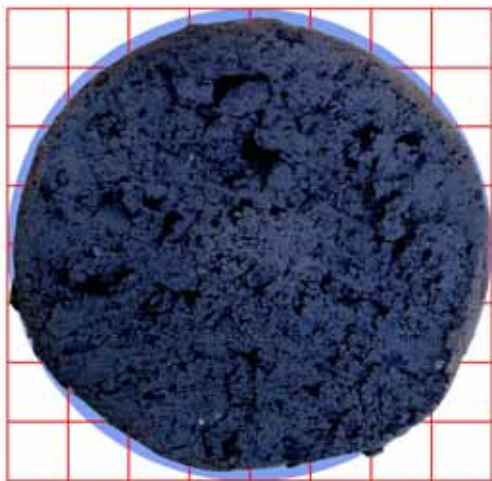


写真 87 No.C-9-4 上側

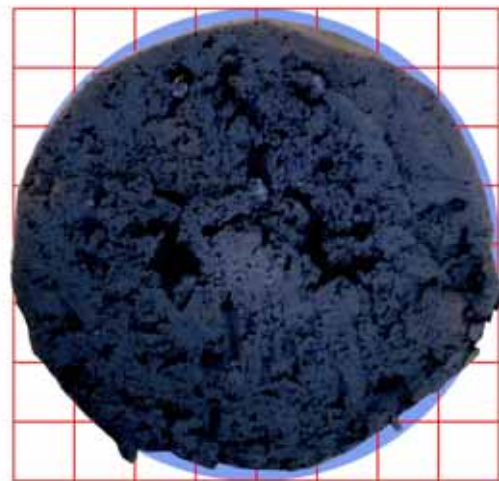


写真 88 No.C-9-4 下側

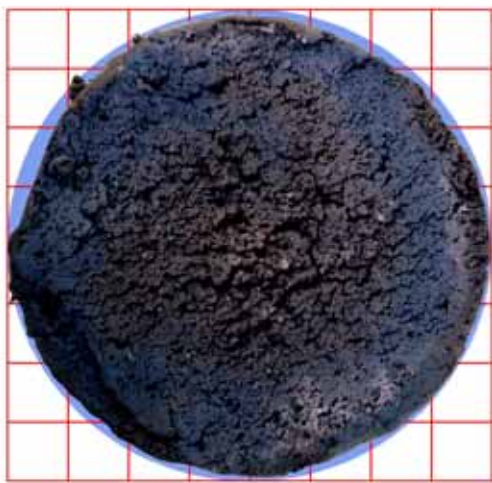


写真 89 No.C-9-5 上側

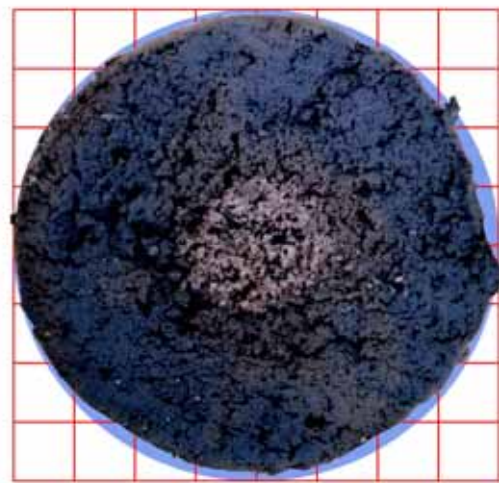
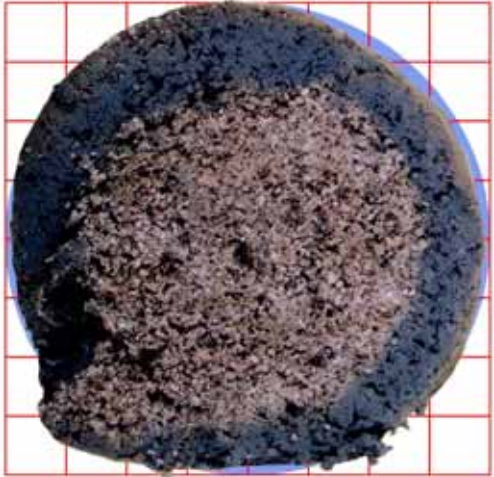
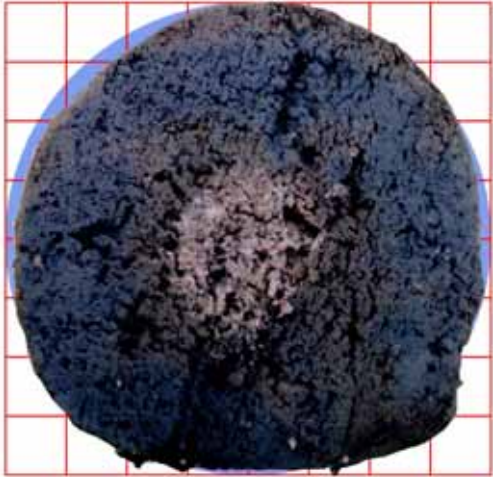
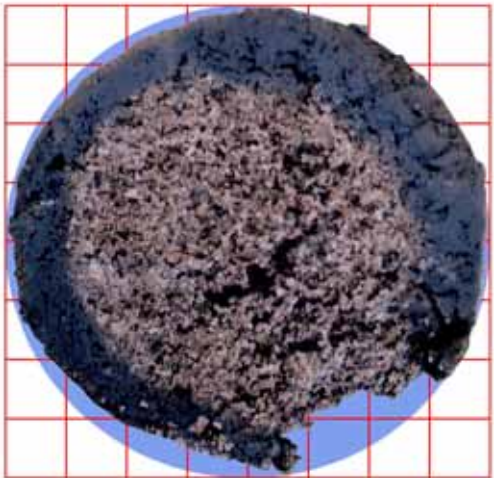
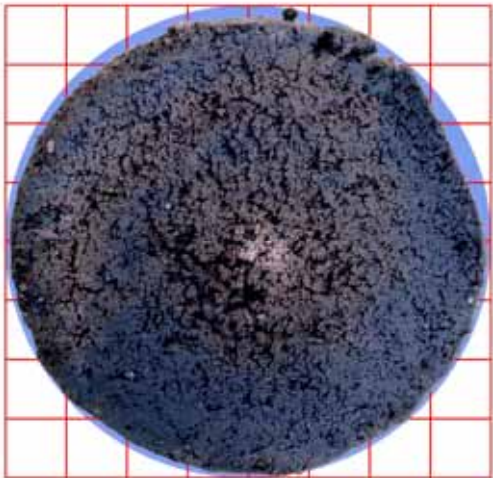
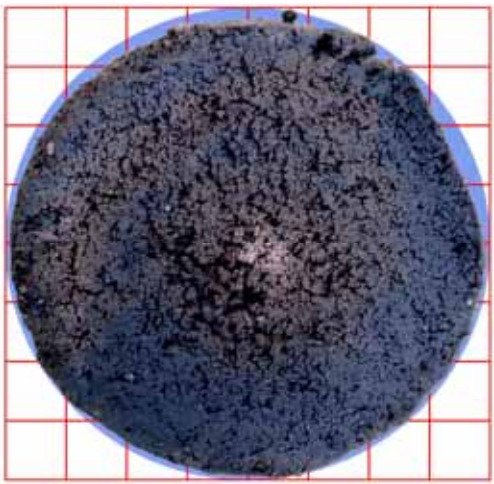
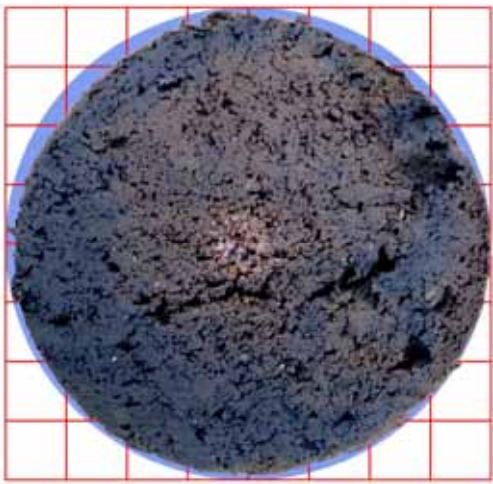
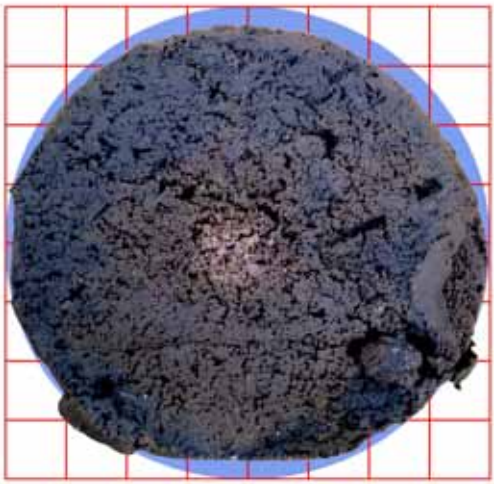
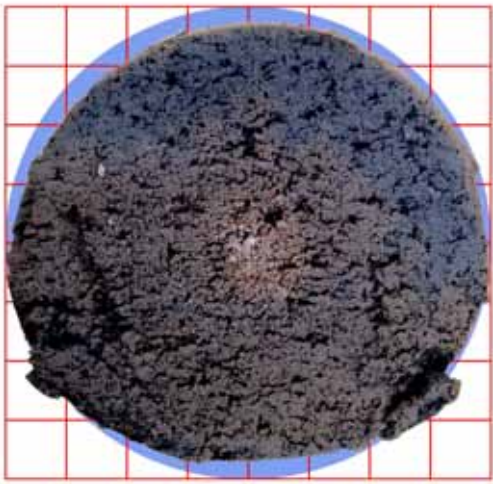


写真 90 No.C-9-5 下側

<p>未撮影※</p>	<p>未撮影※</p>
<p>写真 91 No.C-10-1 上側</p>	<p>写真 92 No.C-10-1 下側</p>
	
<p>写真 93 No.C-10-2 上側</p>	<p>写真 94 No.C-10-2 下側</p>
	
<p>写真 95 No.C-10-3 上側</p>	<p>写真 96 No.C-10-3 下側</p>

	
<p>写真 97 No.C-10-4 上側</p>	<p>写真 98 No.C-10-4 下側</p>
	
<p>写真 99 No.C-10-5 上側</p>	<p>写真 100 No.C-10-5 下側</p>

※：未撮影と記載した箇所は、サンプルの強度不足等により撮影不可能であったサンプル箇所を意味する

添付資料 3

日本ベントナイト工業会標準試験方法

JBAS-105-77

ベントナイト（粉状）のpH測定方法

1.適用範囲

本試験方法はベントナイト（粉状）の水懸濁液のpH測定方法について規定する。

ただし、数値の丸め方はJIS-Z-8401による。

2.方 法

300ml ビーカーに精製水 200ml を入れ、試料^{注-1)} 4.0g を加えて攪拌機を用いて攪拌して均一な分散状となし、直ちにガラス電極pHメーター^{注-2)} で測定^{注-3)} する。測定値は少数第2位で四捨五入し、第1位までで表す。

注-1) 試料は水分 4.0～10.0%のものを用いる。水分が 10.0%以上の試料については 50～60℃の恒温乾燥器を用いて乾燥し、水分 4.0%以下の試料については、大気中または恒湿デシケータ中に静置して吸湿させ、所定の水分(4.0～10.0%)に調整されなければならない。

注-2) 測定に先立ち、ガラス電極pHメーターは、pH 7 および pH 9 の標準液で校正されなければならない。

注-3) 膨潤力測定 (JBAS-104-77) ののち、共栓メスシリンダーを振盪して均一な分散状となし、100ml のビーカーに移して直ちにガラス電極pHメーターで測定してもよい。

[参 考]

- ・ JPIX, ベントナイト, pH, 1g/50ml 水
- ・ USP XV III, ベントナイト, pH, 1g/50ml 水
- ・ BP'73, ベントナイト, A l k a l i n i t y, 2.0%W/V
- ・ BSCRA Spec. No.3 (1967), ベントナイト, pH, 8g/100ml 水

添付資料 4 ベントナイト層の粉末 X 線回折チャート

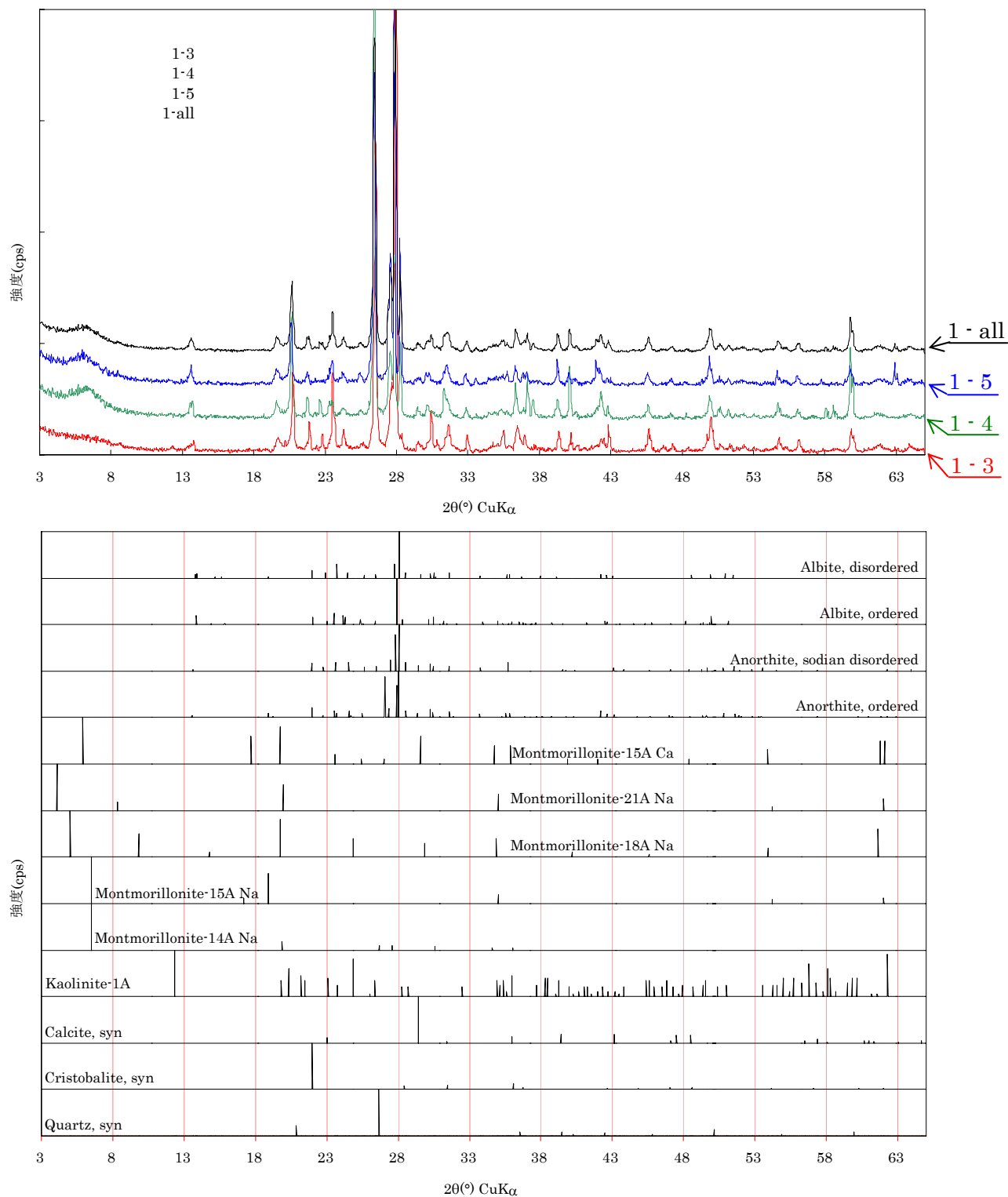


図1 ボーリングコア No.C-1 の XRD

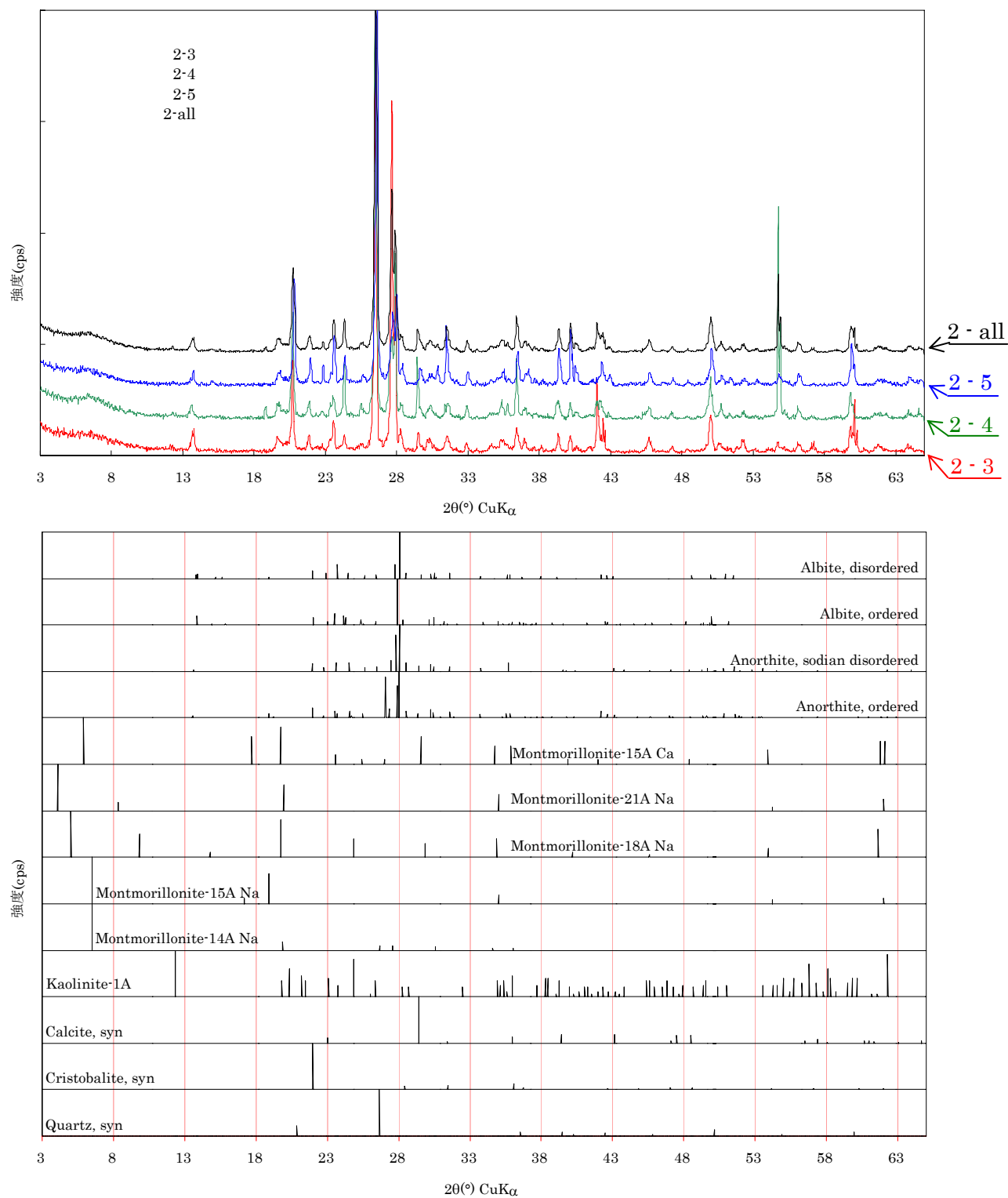


図2 ボーリングコア No.C-2 の XRD

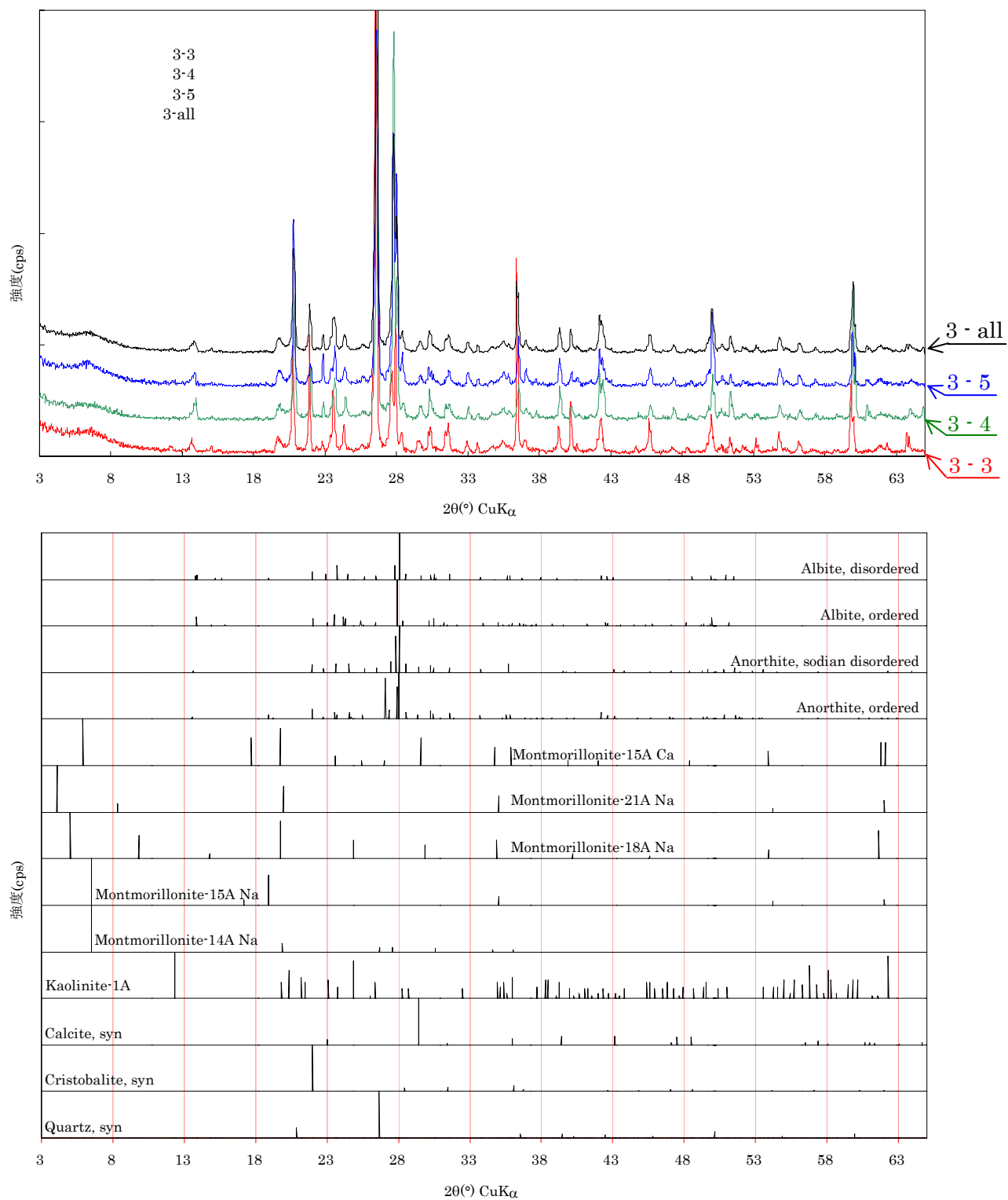


図3 ボーリングコア No.C-3 の XRD

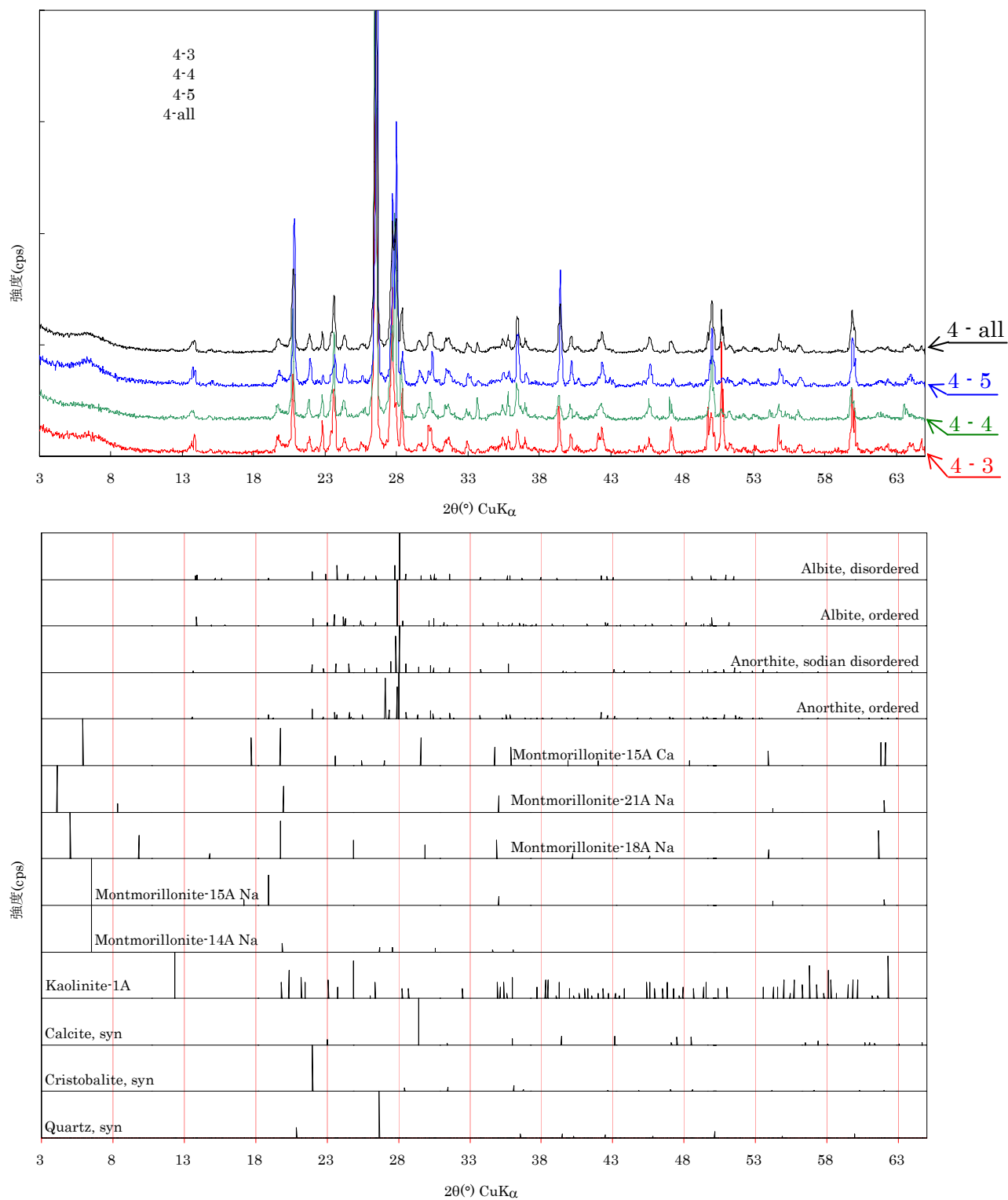


図4 ボーリングコア No.C-4 の XRD

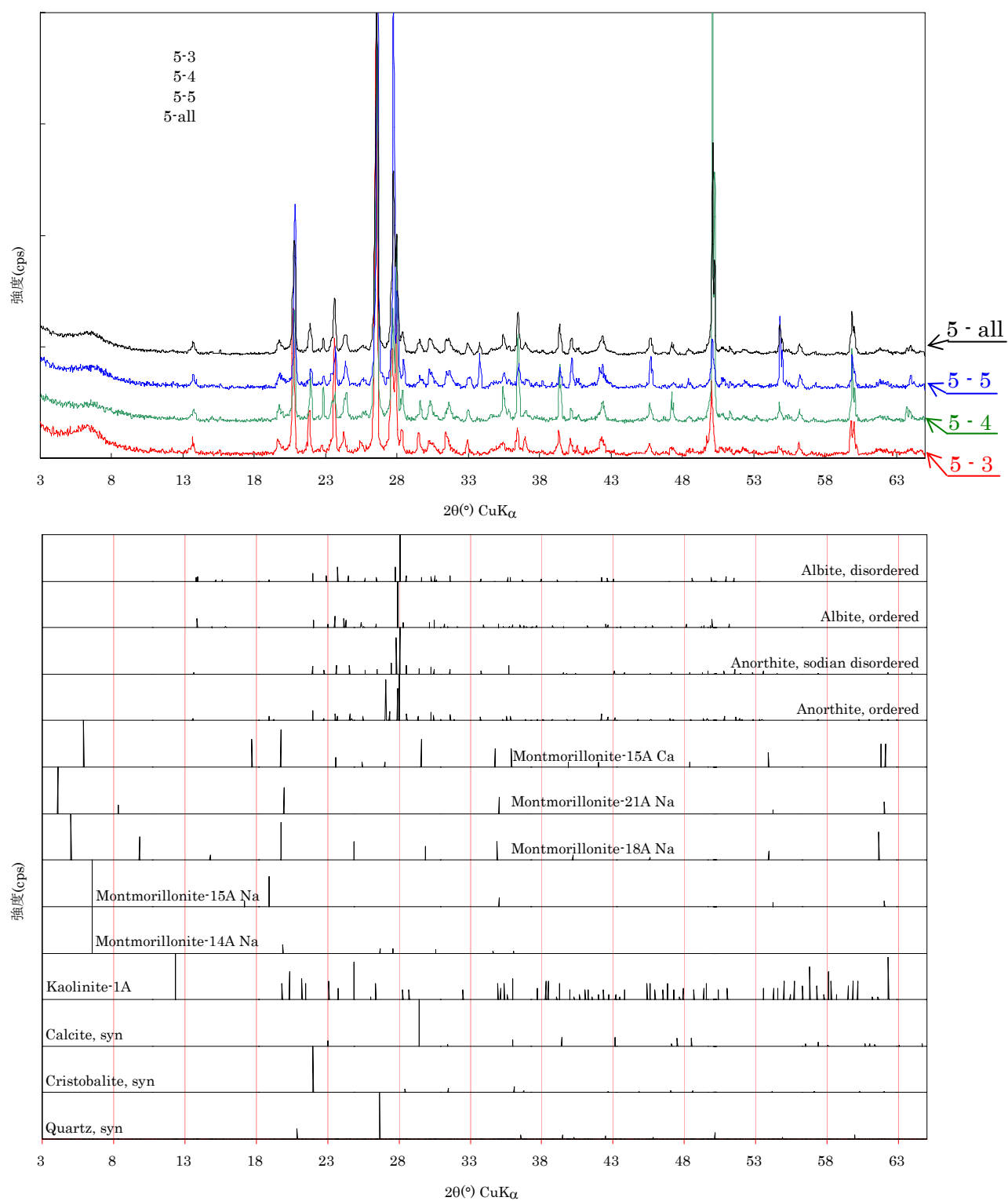


図5 ボーリングコア No.C-5 の XRD

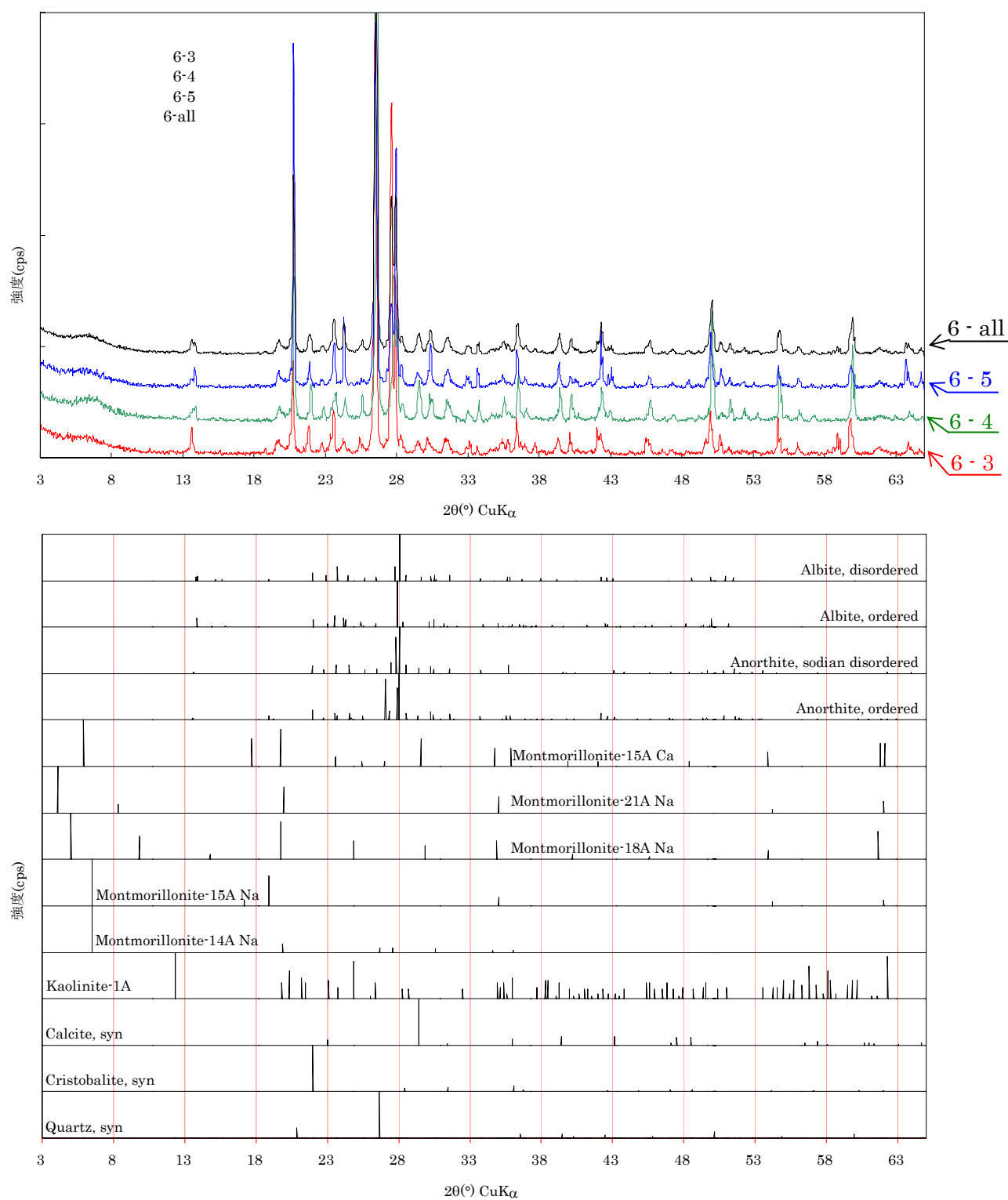


図6 ボーリングコア No.C-6 の XRD

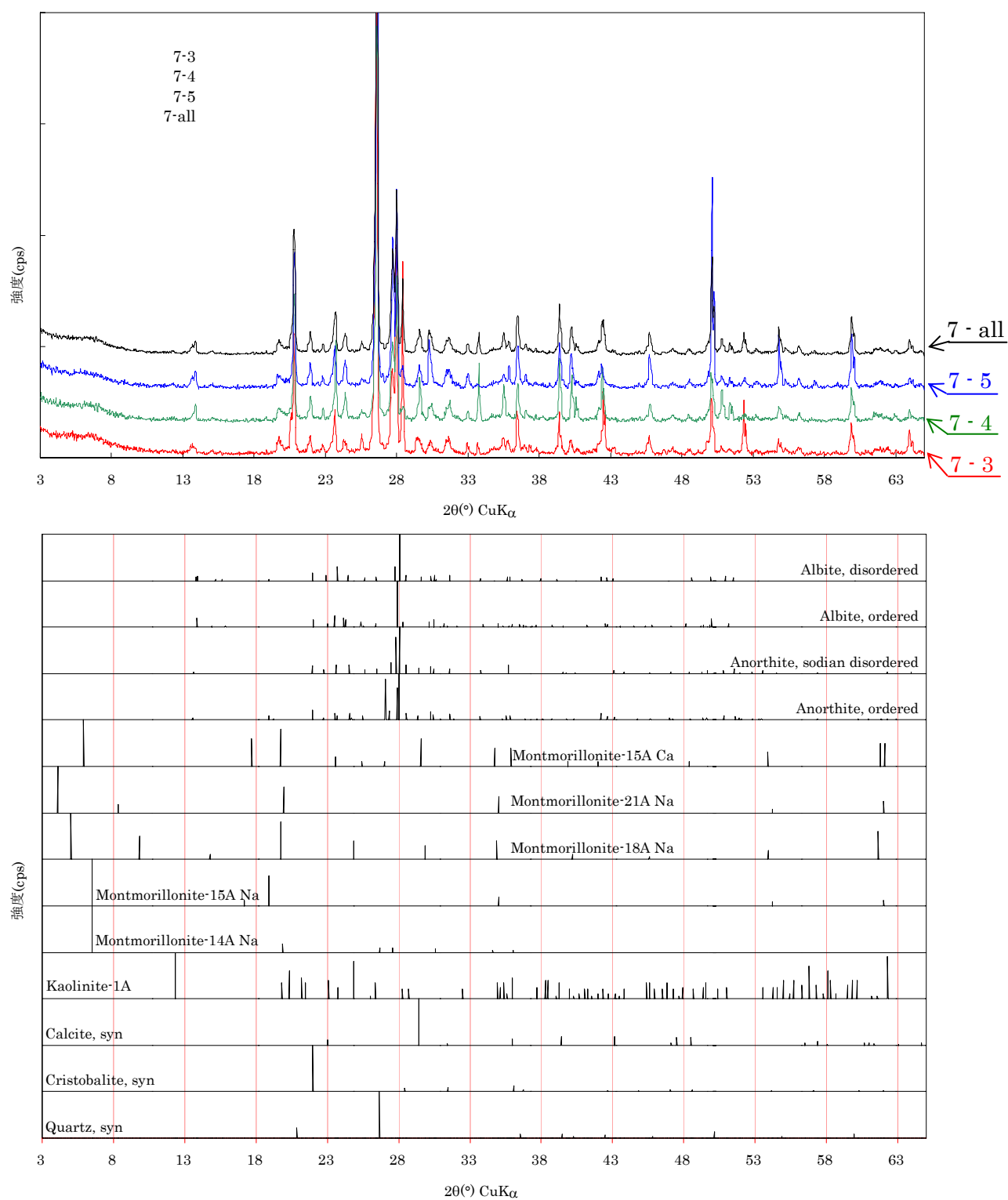


図7 ボーリングコア No.C-7 の XRD

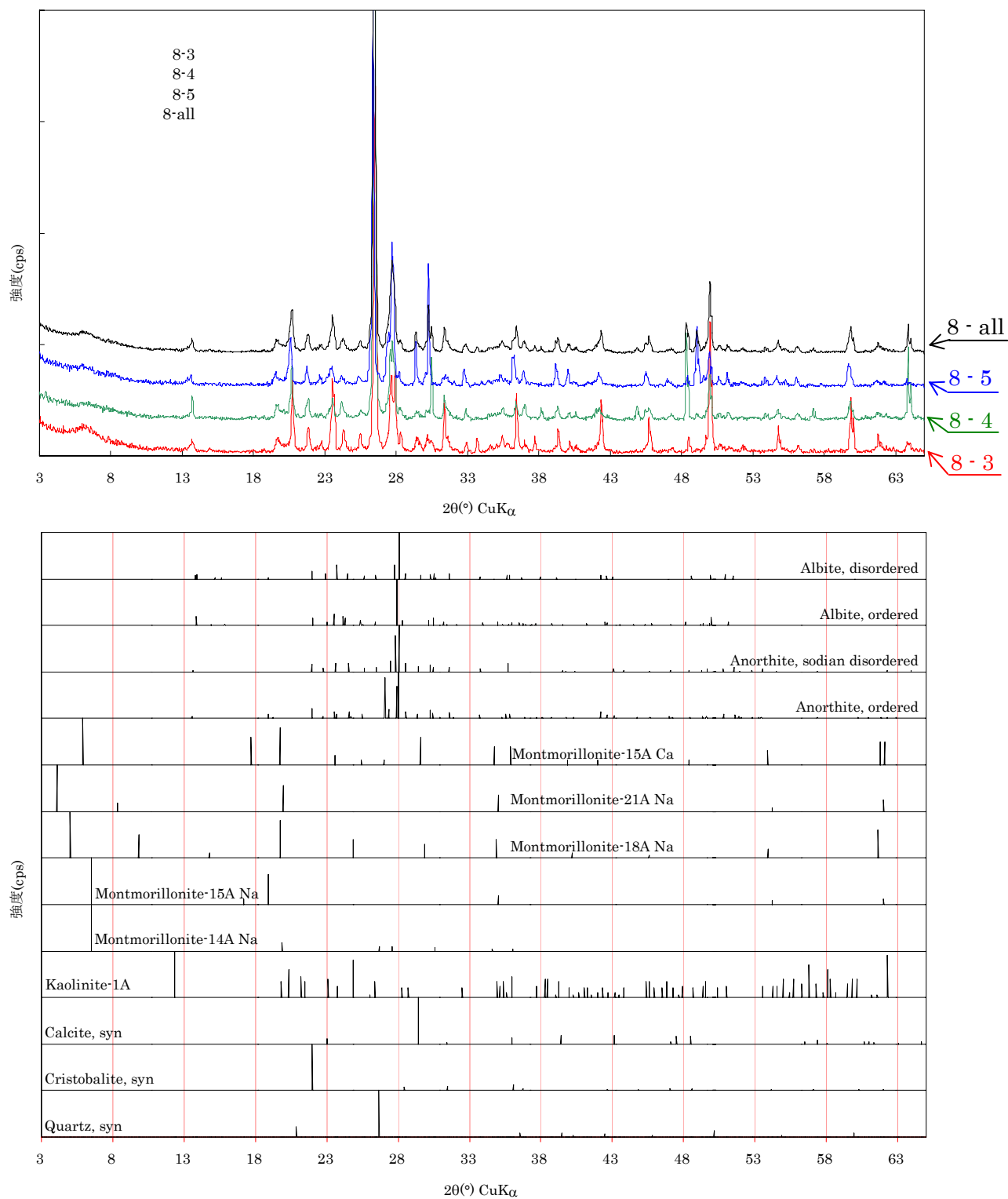


図8 ボーリングコア No.C-8 の XRD

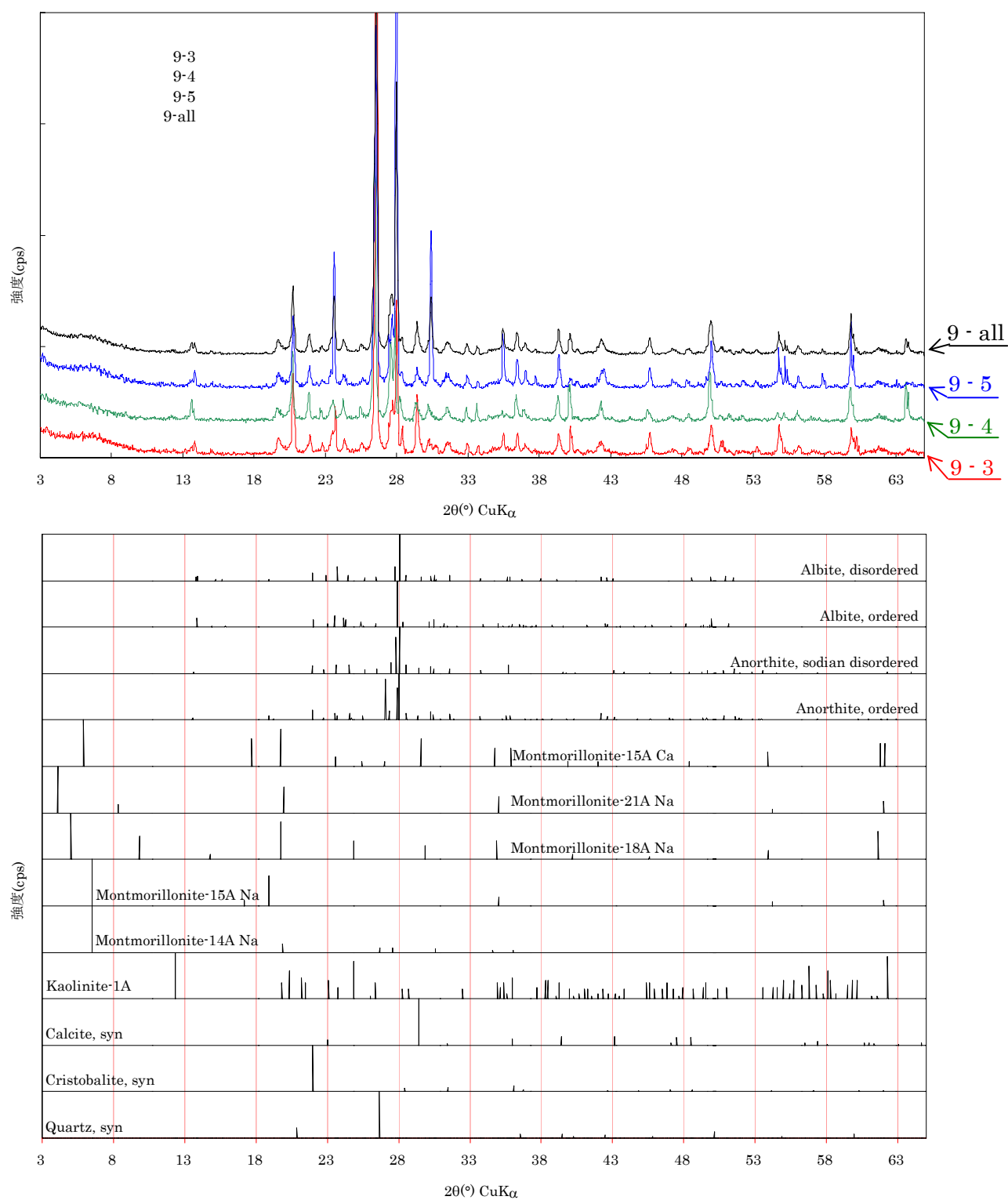


図9 ボーリングコア No.C-9 の XRD

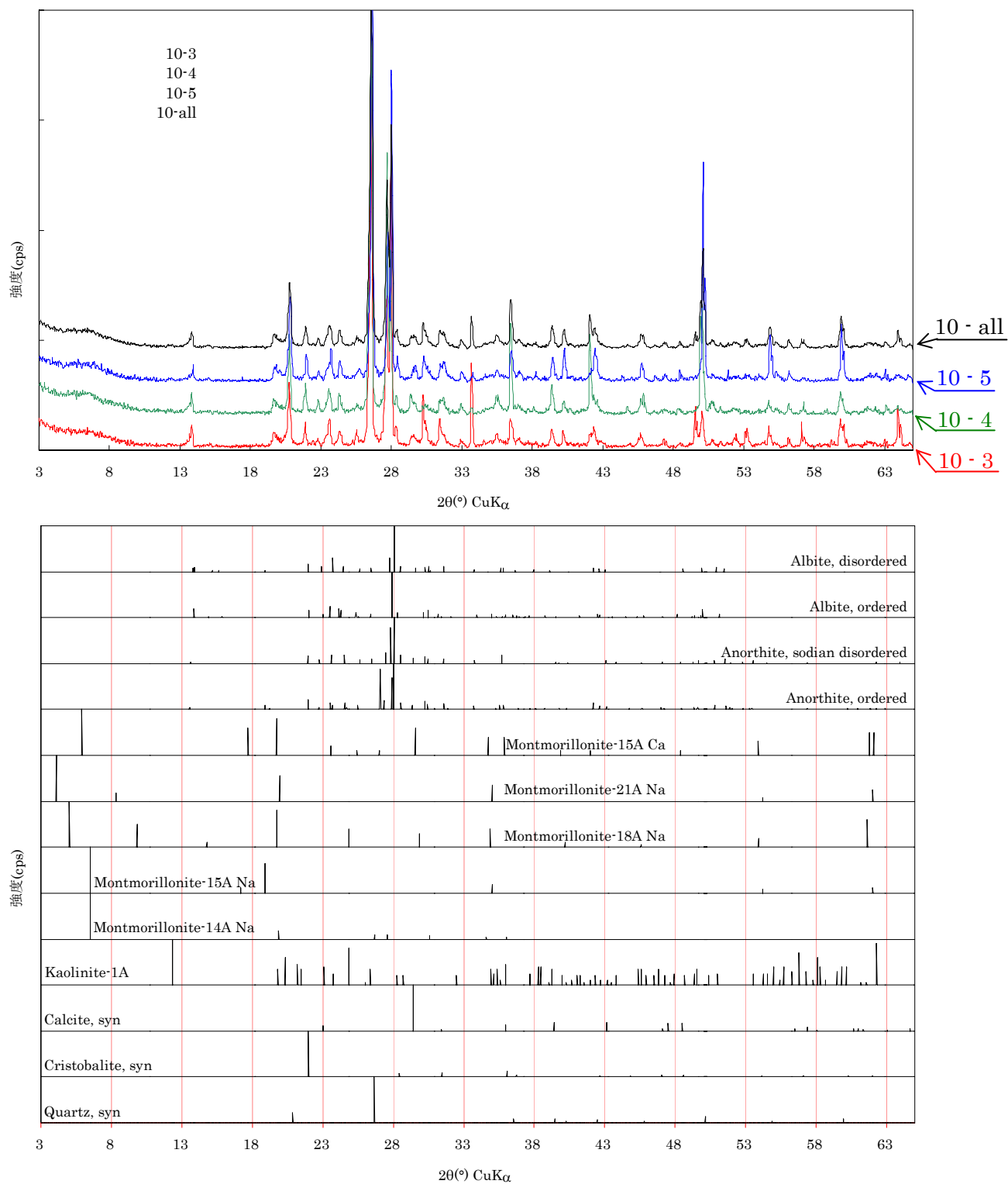


図 10 ボーリングコア No.C-10 の XRD

添付資料5 採取位置毎の示差熱分析チャート

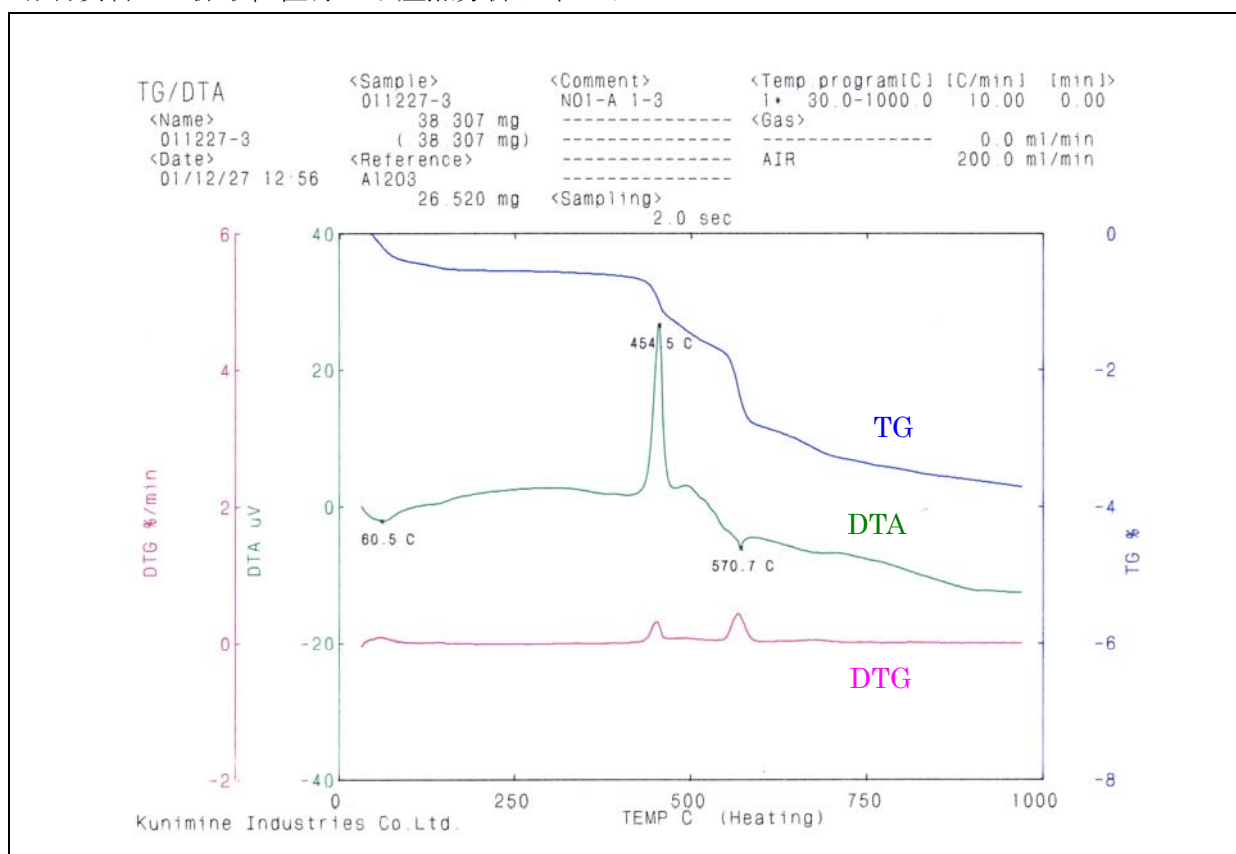


図1 No.C-1-3のDTAチャート

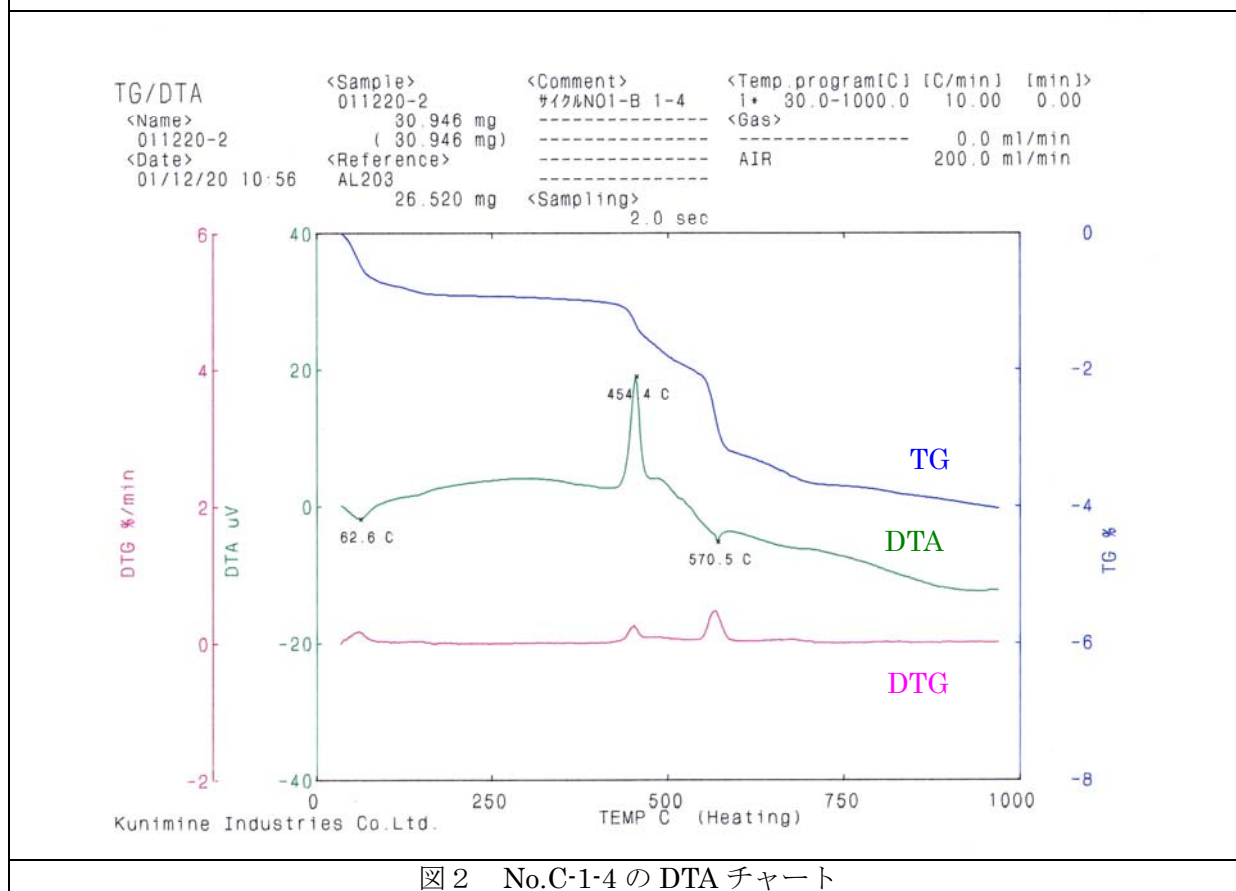


図2 No.C-1-4のDTAチャート

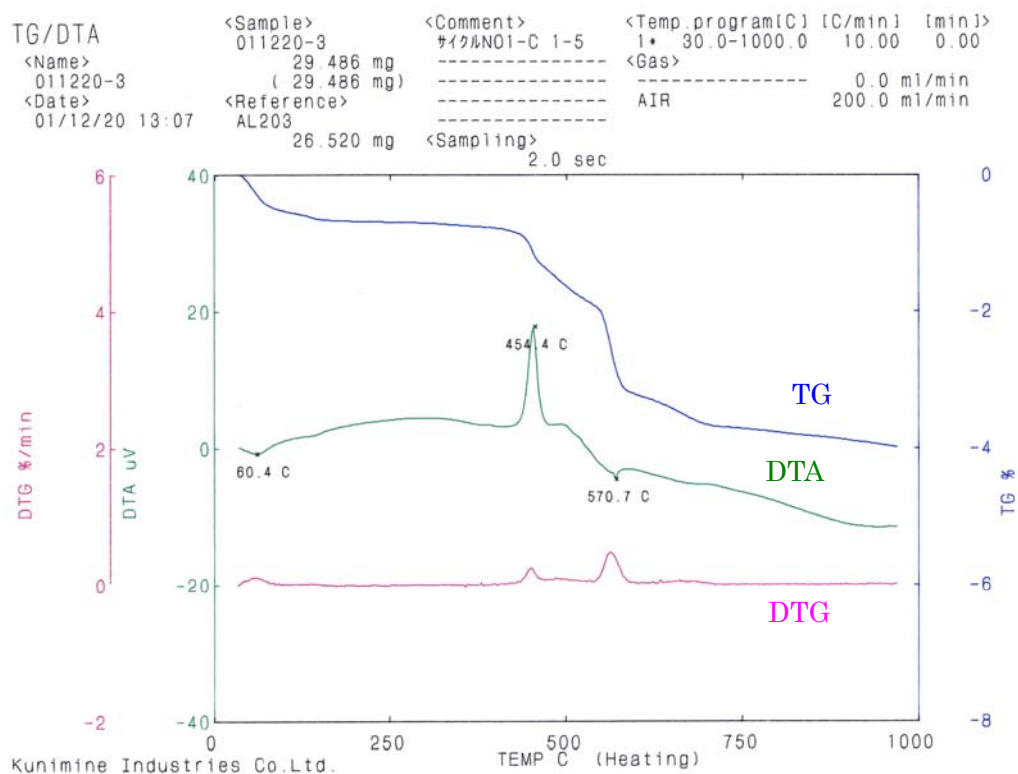


図3 No.C-1-5のDTAチャート

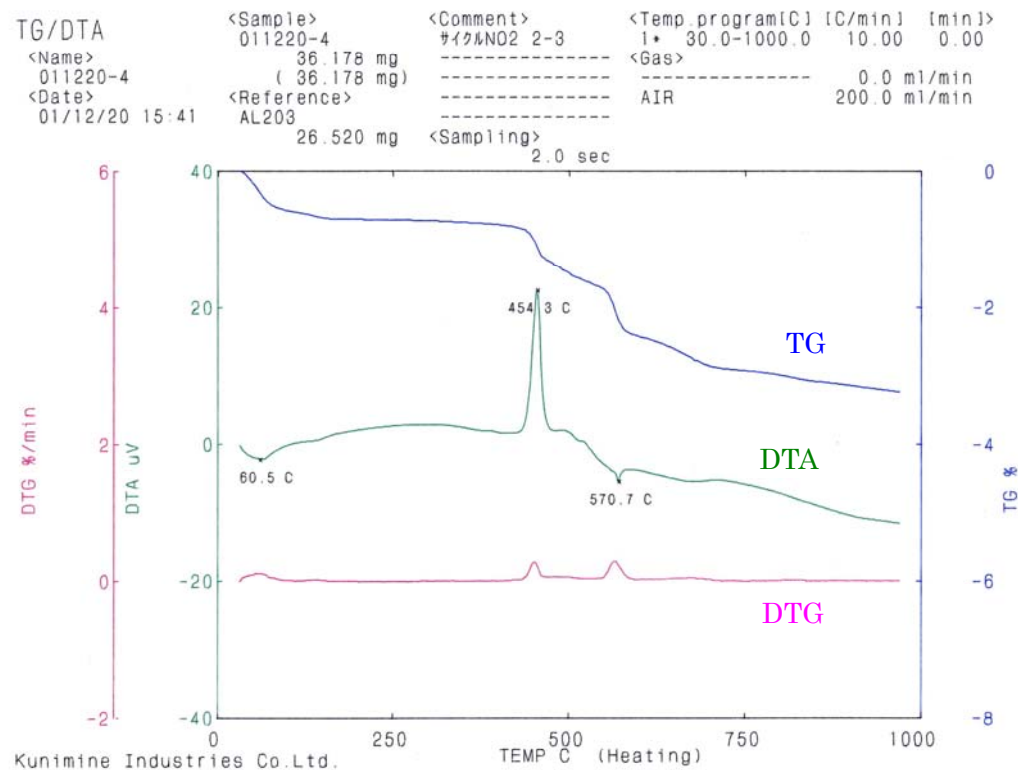


図4 No.C-2-3のDTAチャート

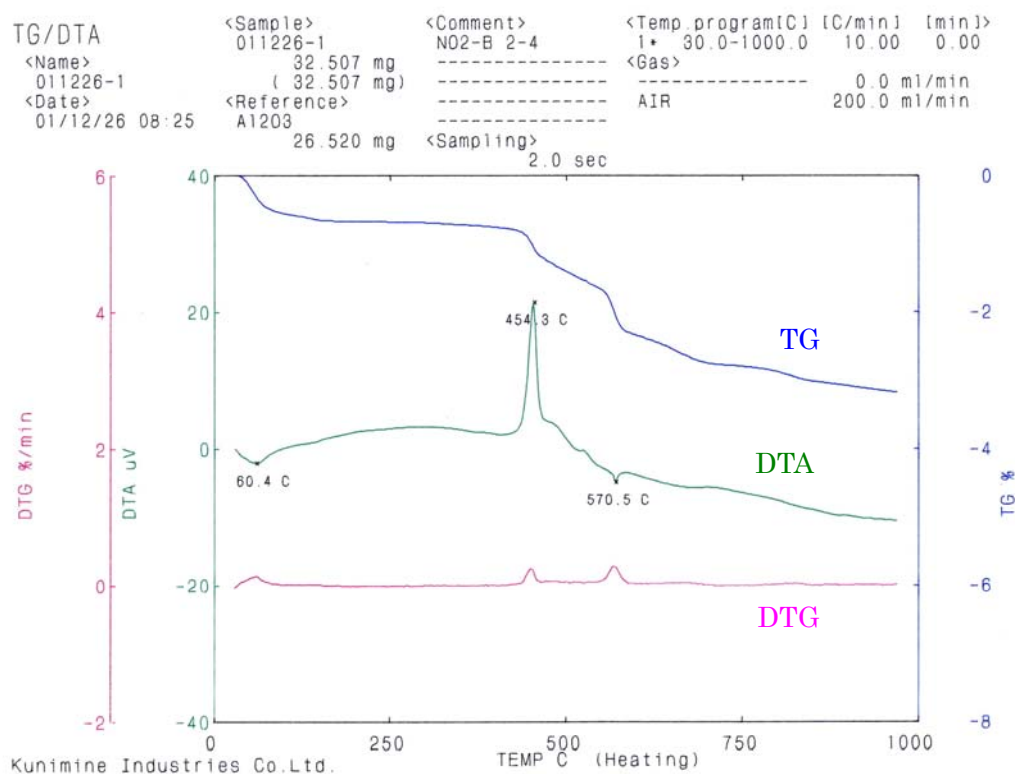


図5 No.C-2-4 の DTA チャート

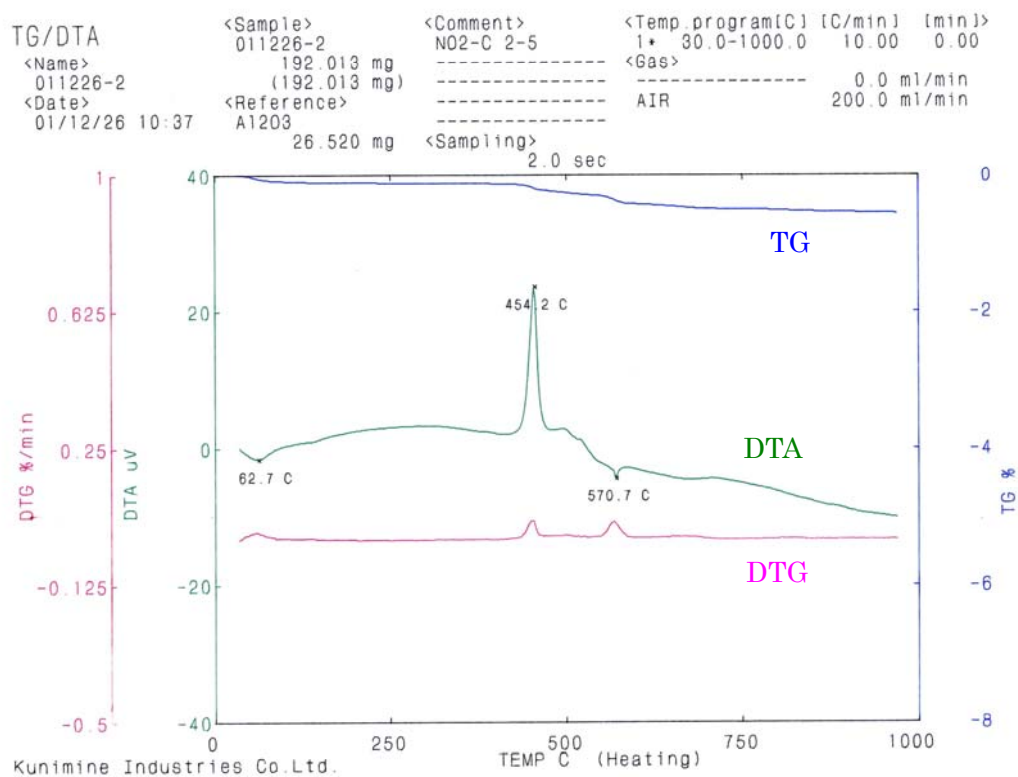


図6 No.C-2-5 の DTA チャート

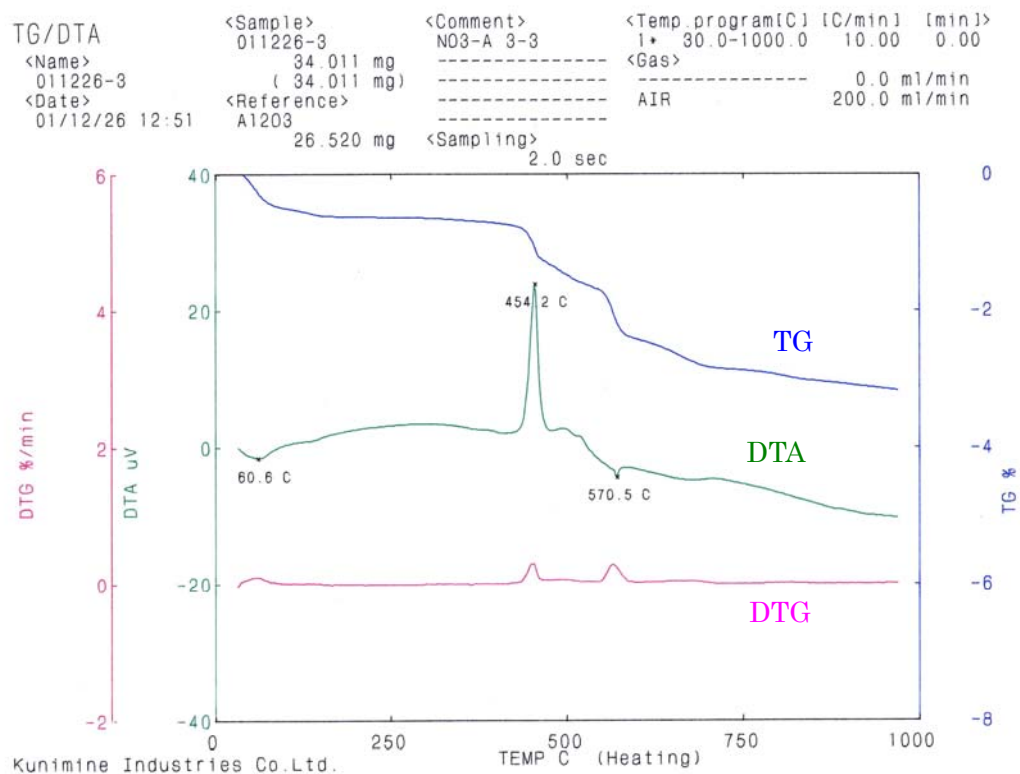


図7 No.C-3-3のDTAチャート

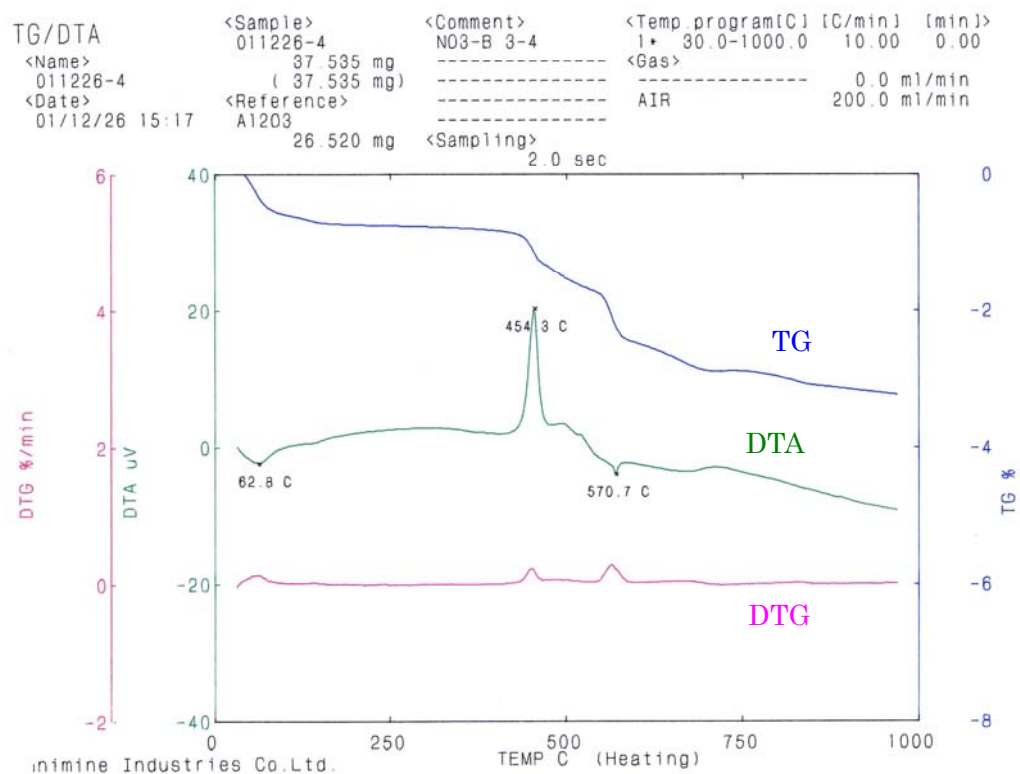


図8 No.C-3-4のDTAチャート

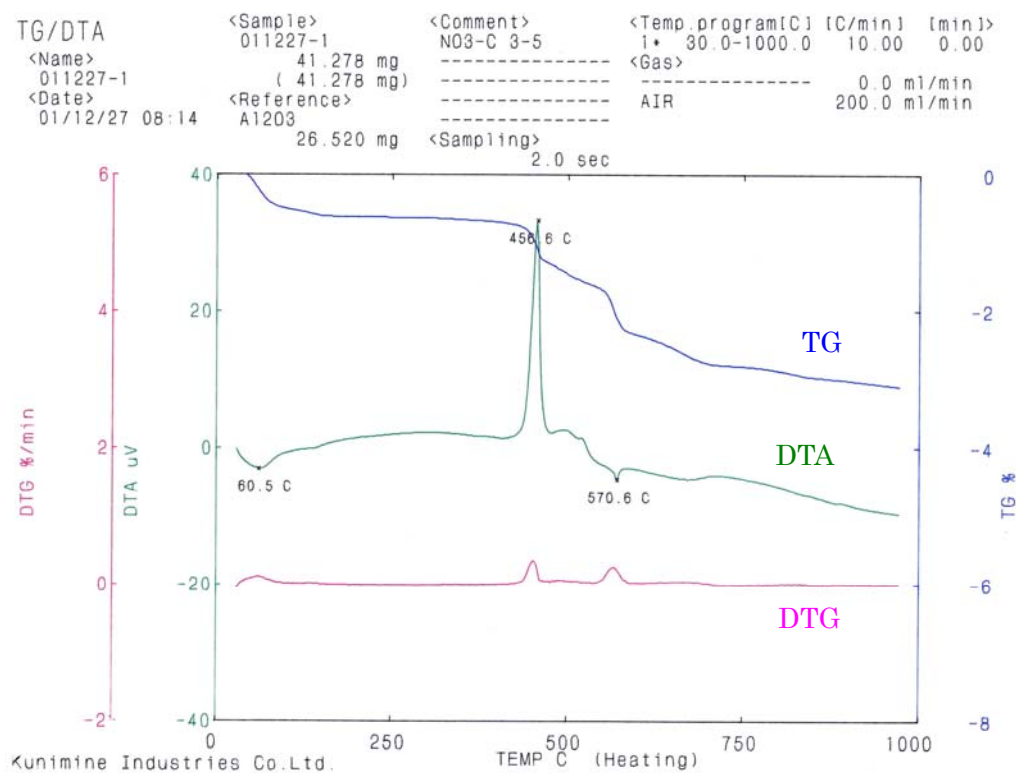


図9 No.C-3-5のDTAチャート

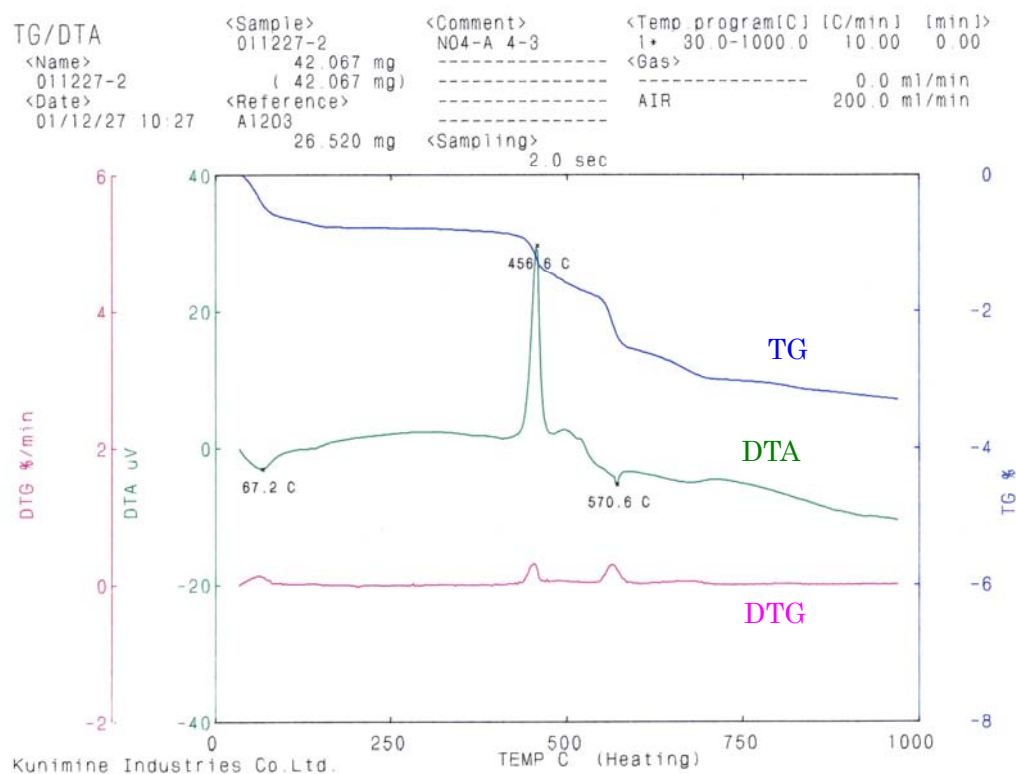


図10 No.C-4-3のDTAチャート

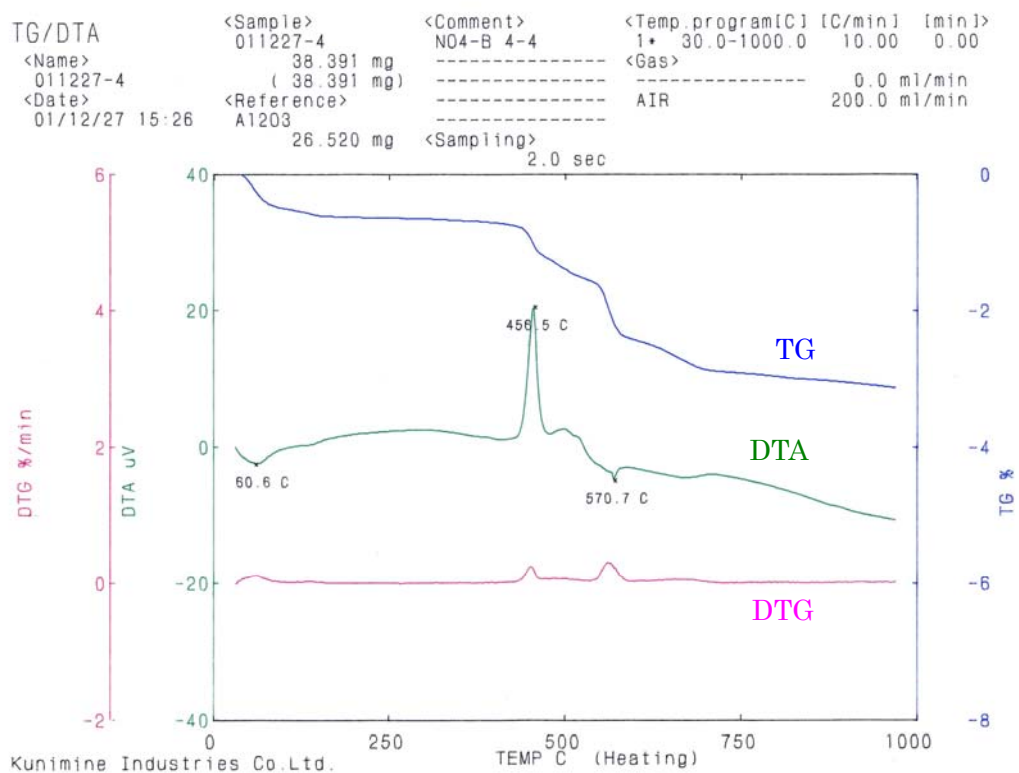


図 11 No.C-4-4 の DTA チャート

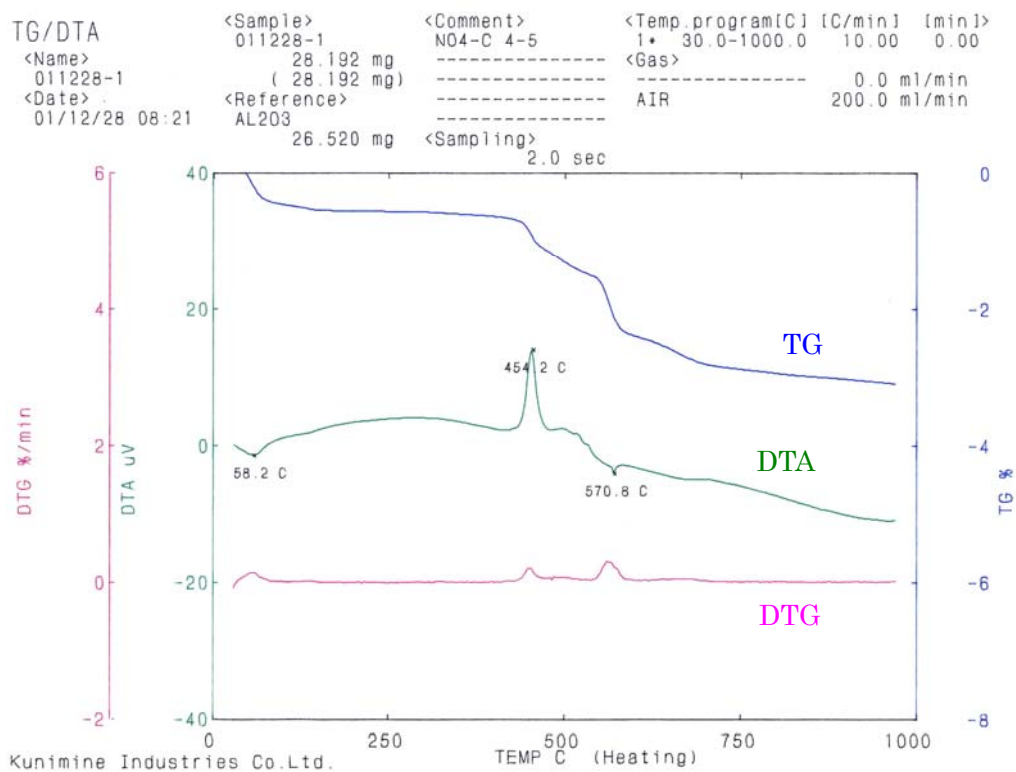


図 12 No.C-4-5 の DTA チャート

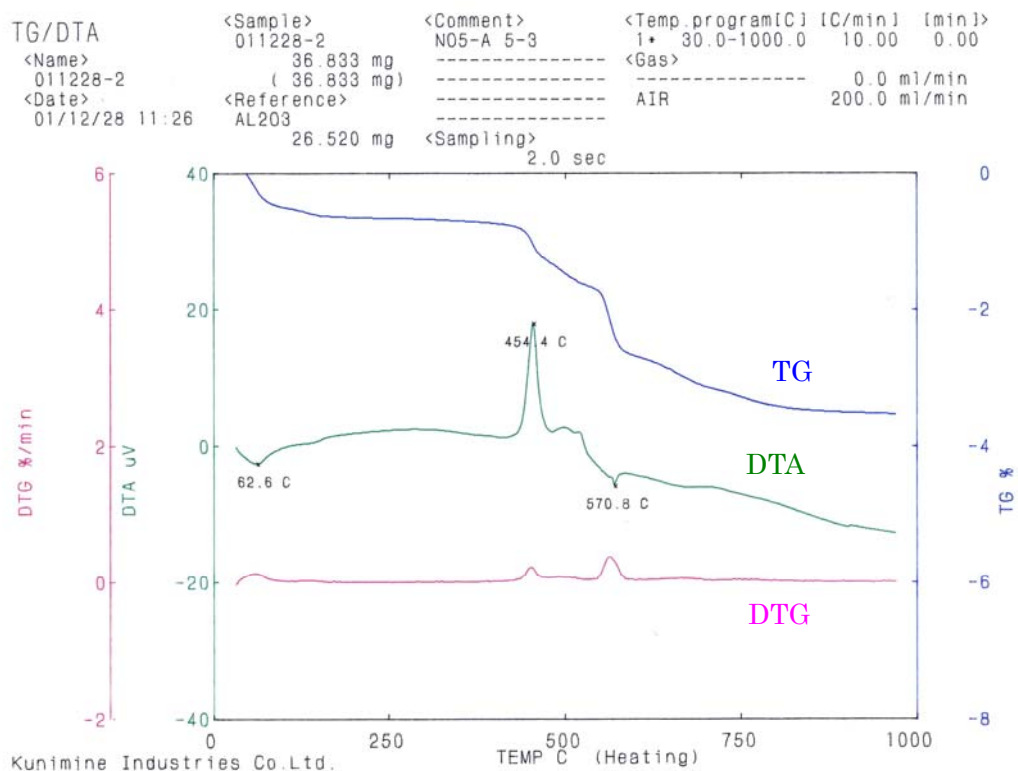


図 13 No.C-5-3 の DTA チャート

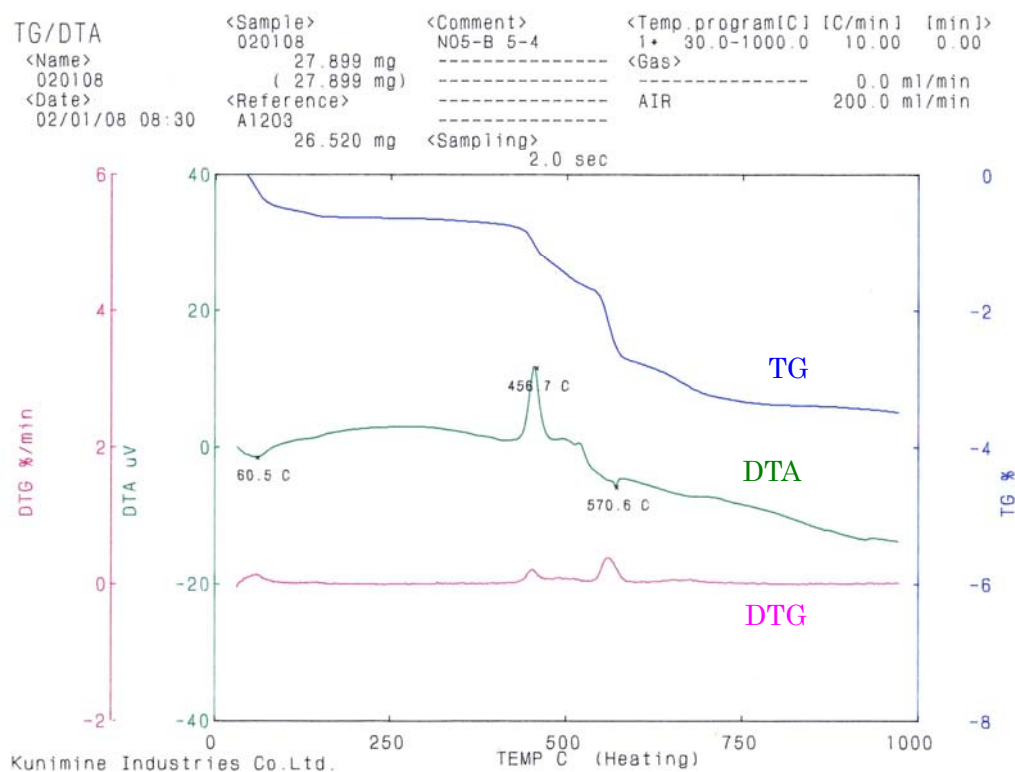


図 14 No.C-5-4 の DTA チャート

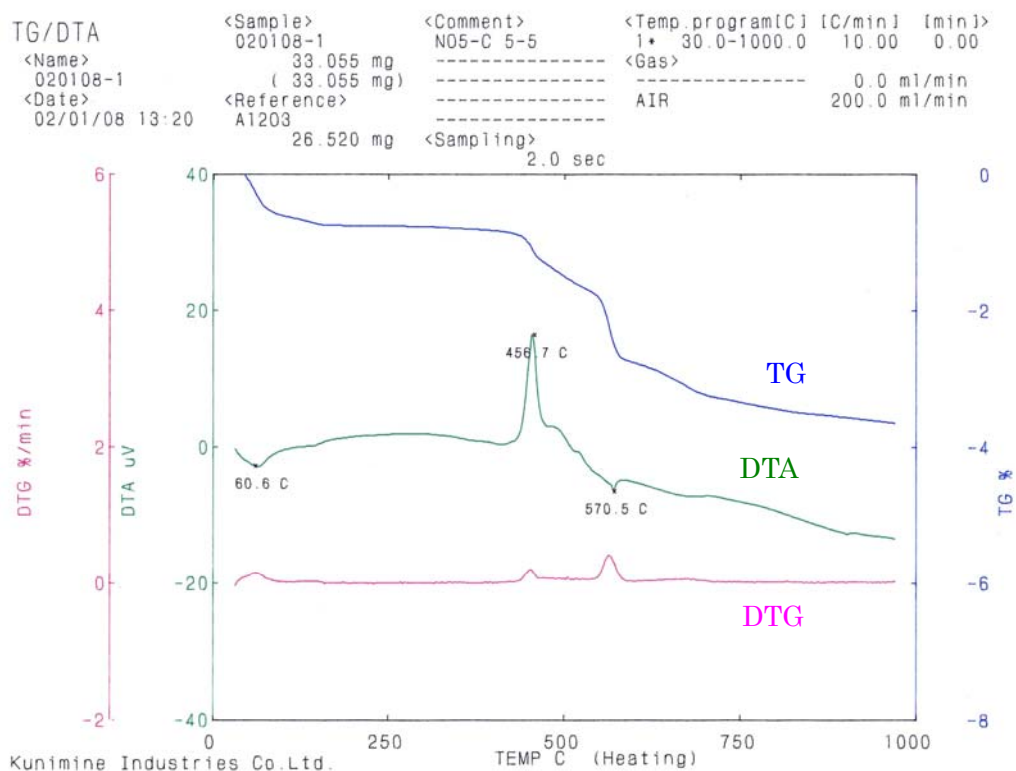


図 15 No.C-5-5 の DTA チャート

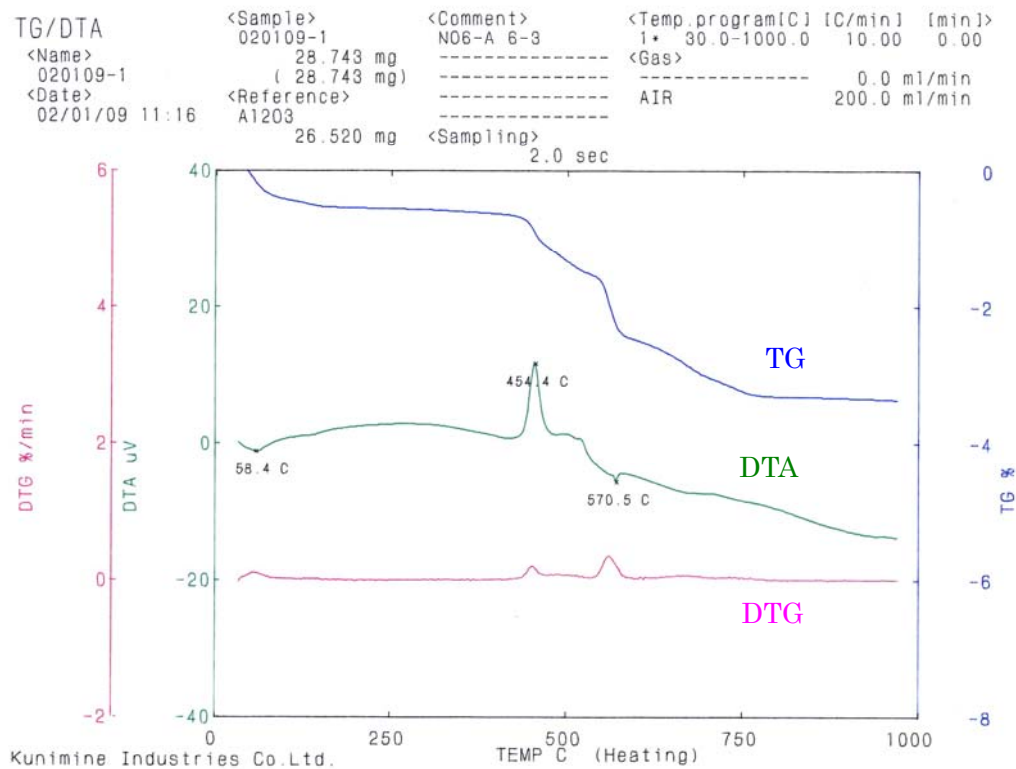


図 16 No.C-6-3 の DTA チャート

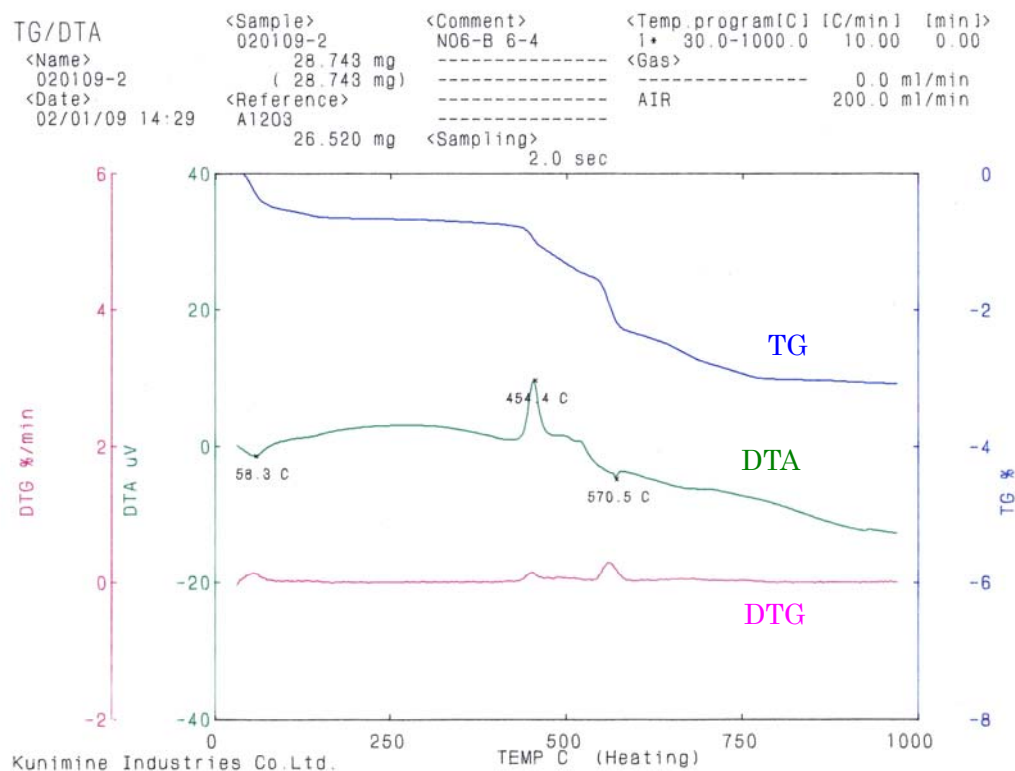


図 17 No.C-6-4 の DTA チャート

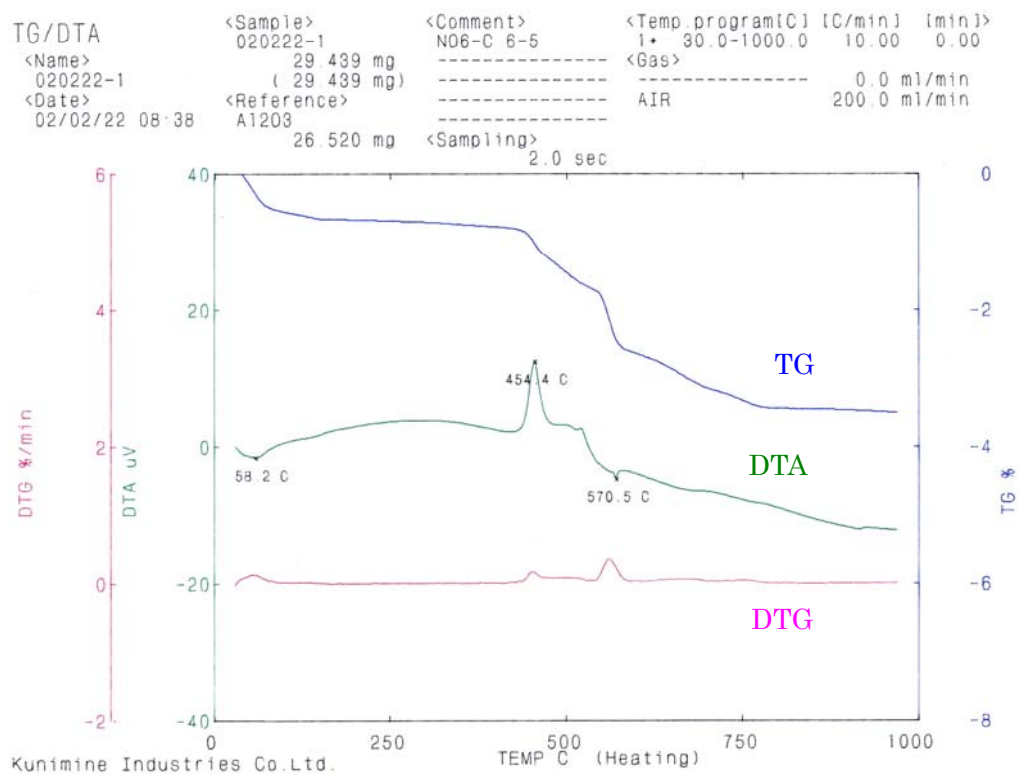


図 18 No.C-6-5 の DTA チャート

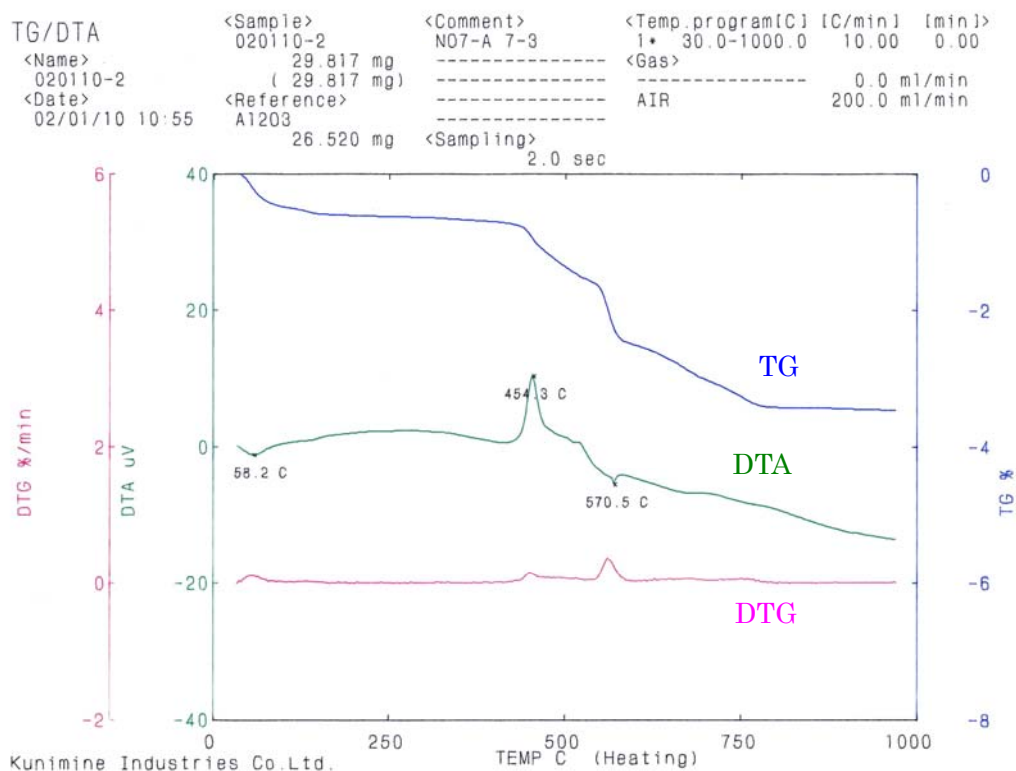


図 19 No.C-7-3 の DTA チャート

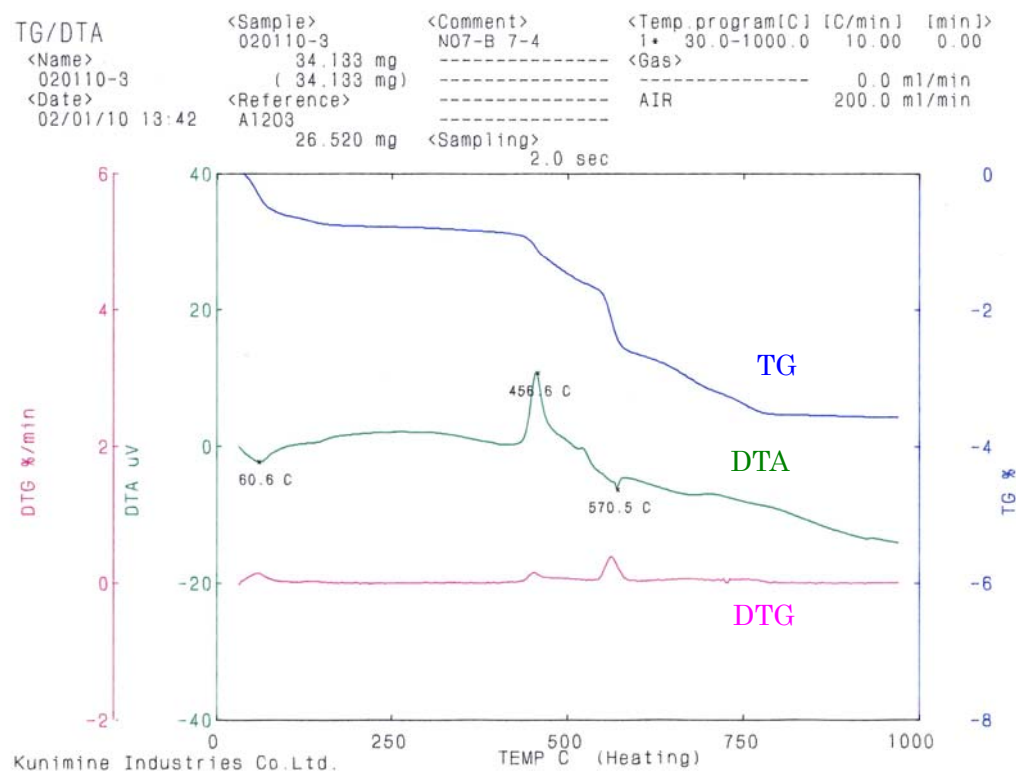


図 20 No.C-7-4 の DTA チャート

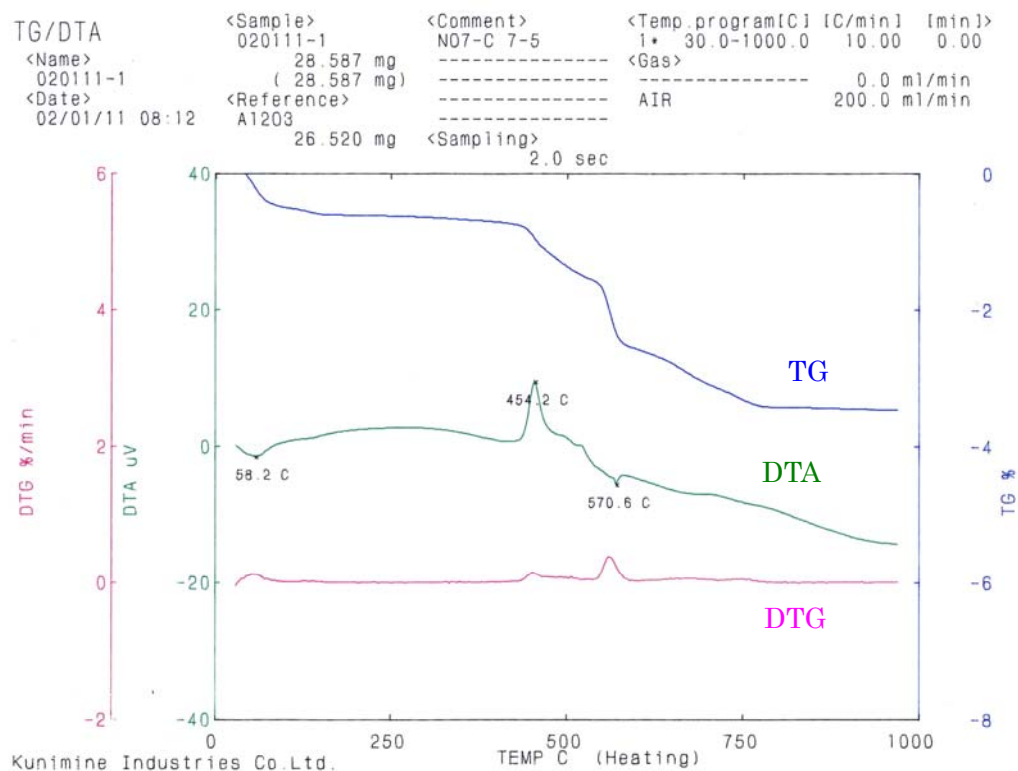


図 21 No.C-7-5 の DTA チャート

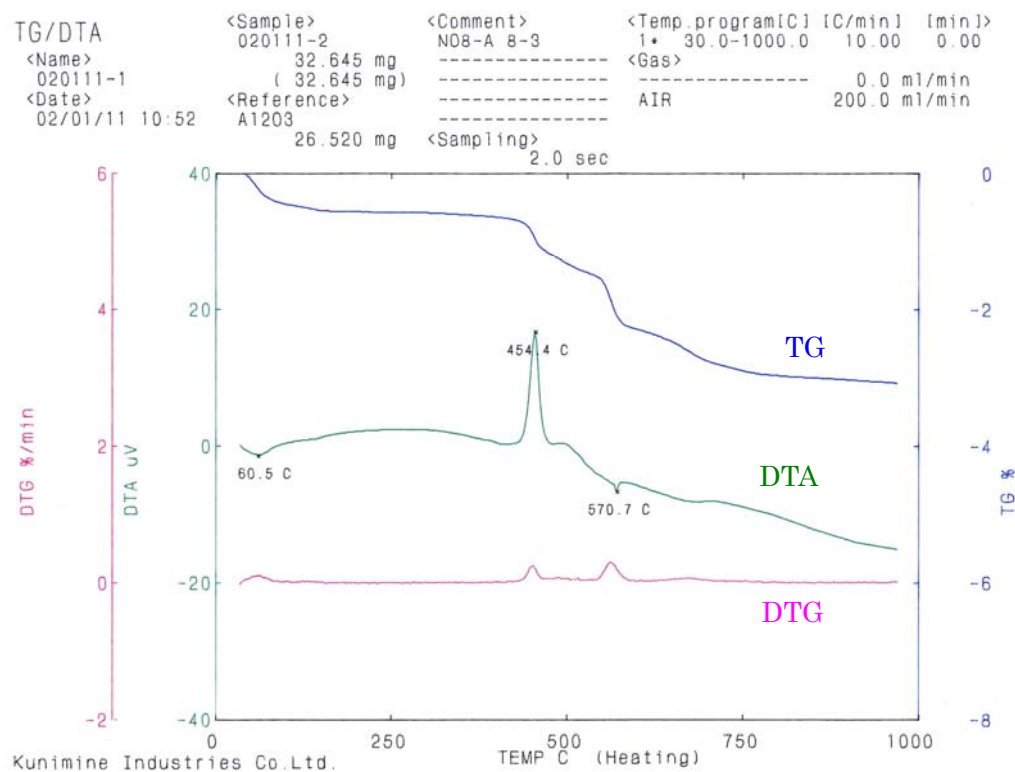


図 22 No.C-8-3 の DTA チャート

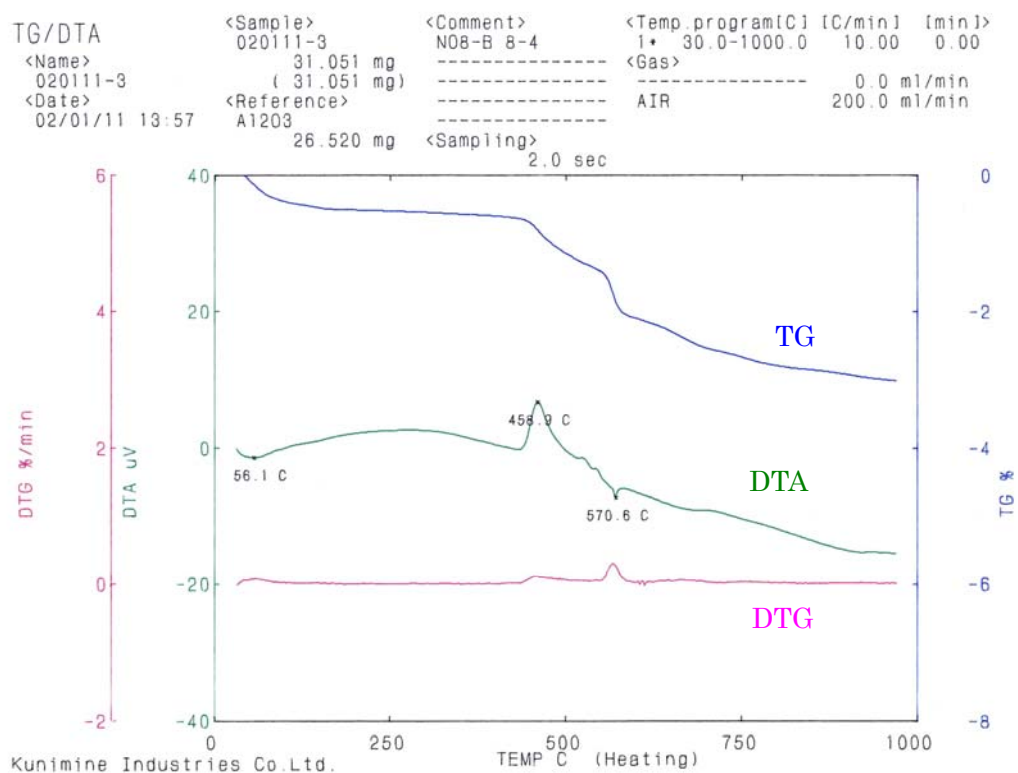


図 23 No.C-8-4 の DTA チャート

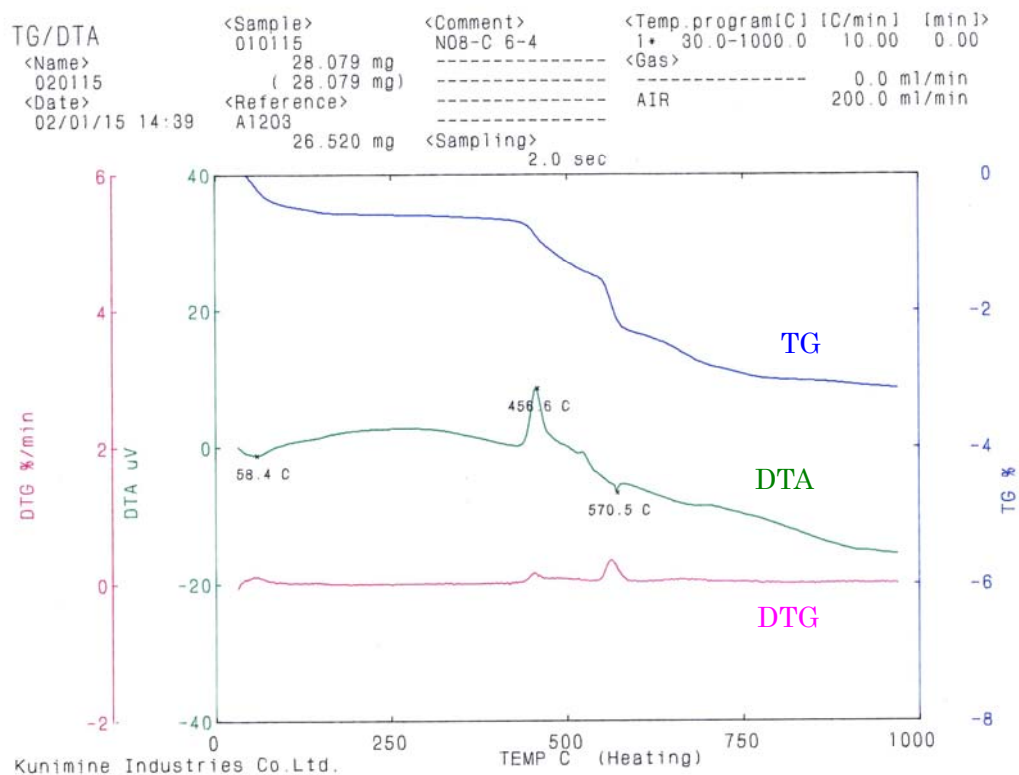


図 24 No.C-8-5 の DTA チャート

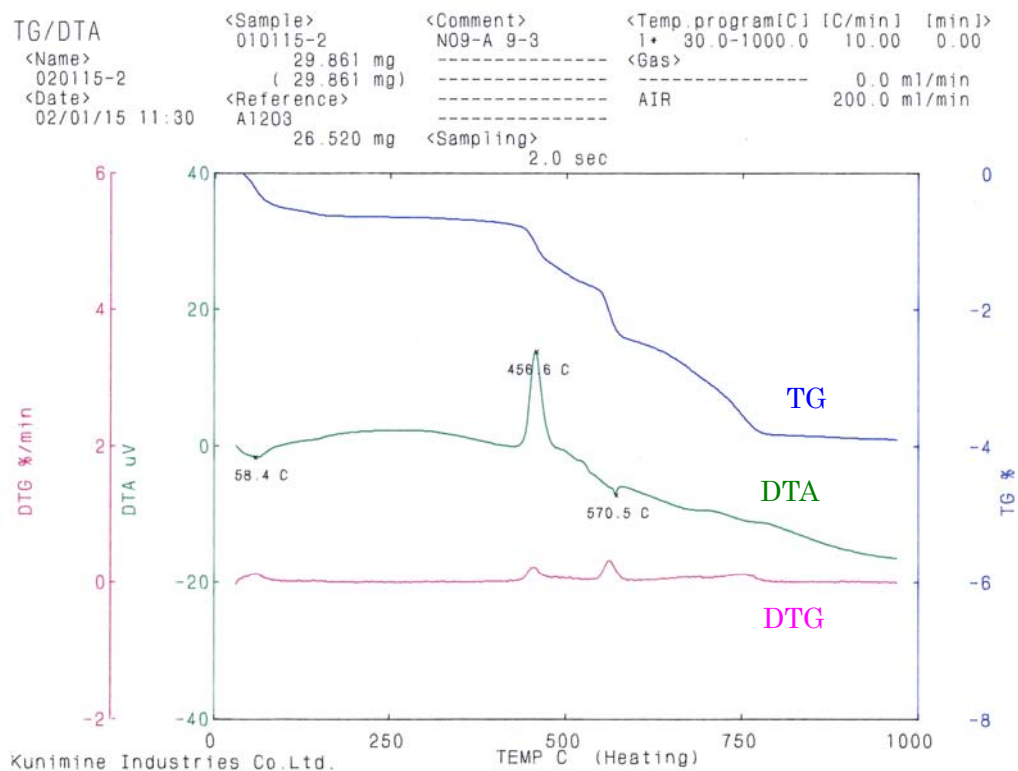


図 25 No.C-9-3 の DTA チャート

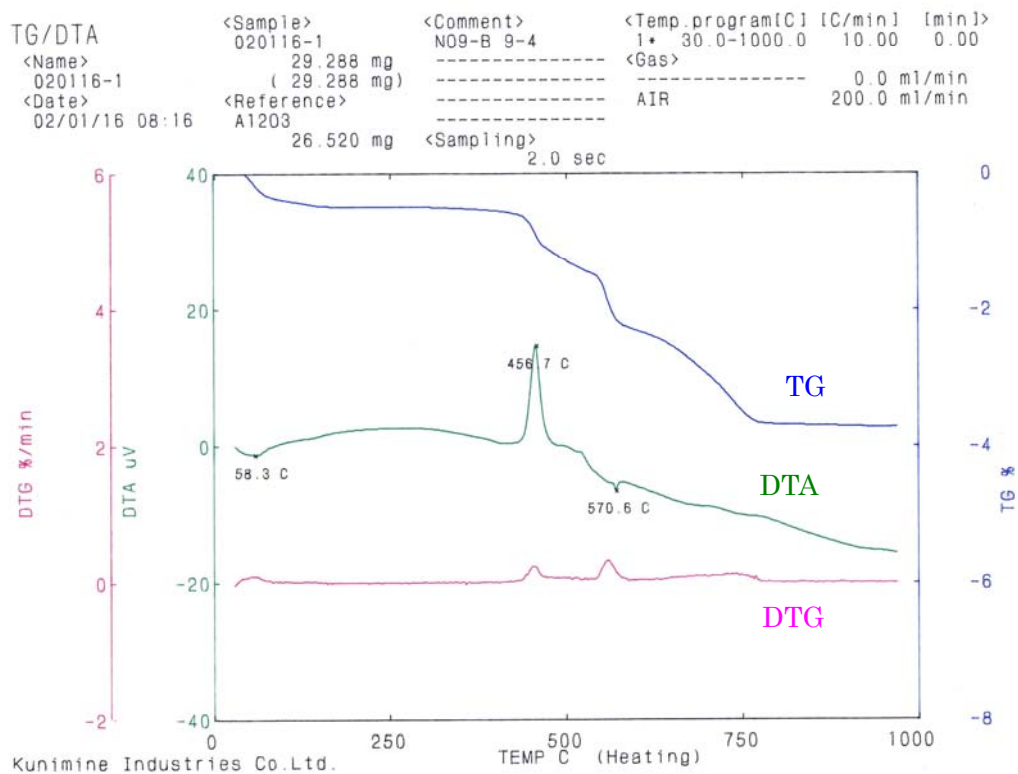


図 26 No.C-9-4 の DTA チャート

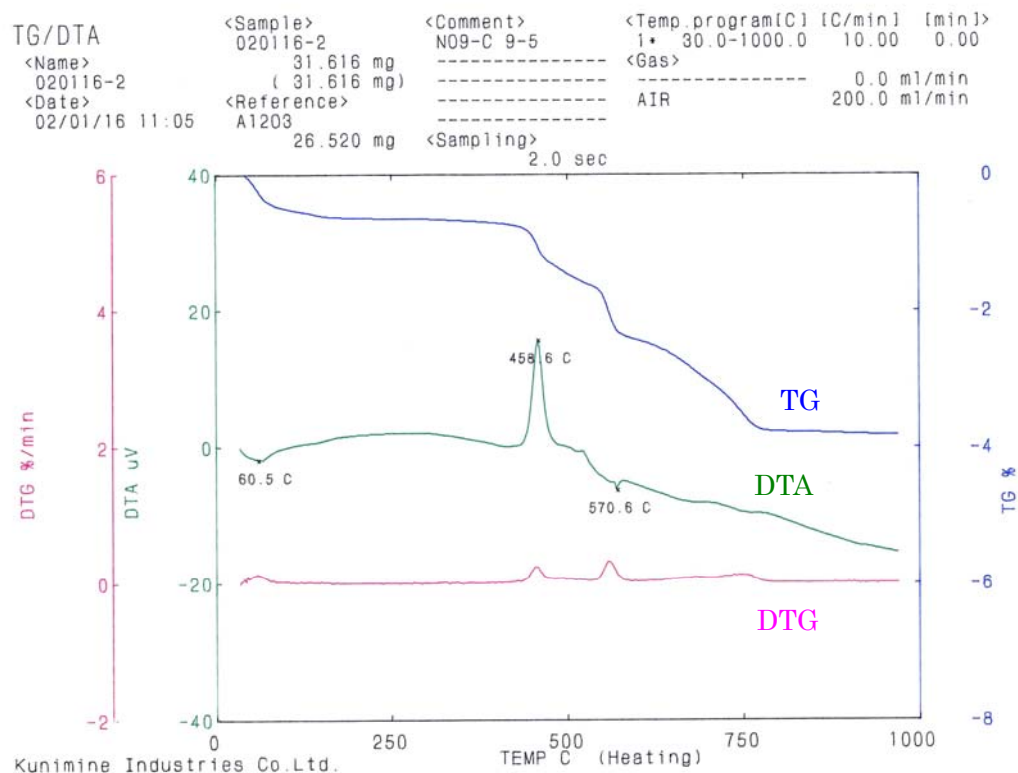


図 27 No.C-9-5 の DTA チャート

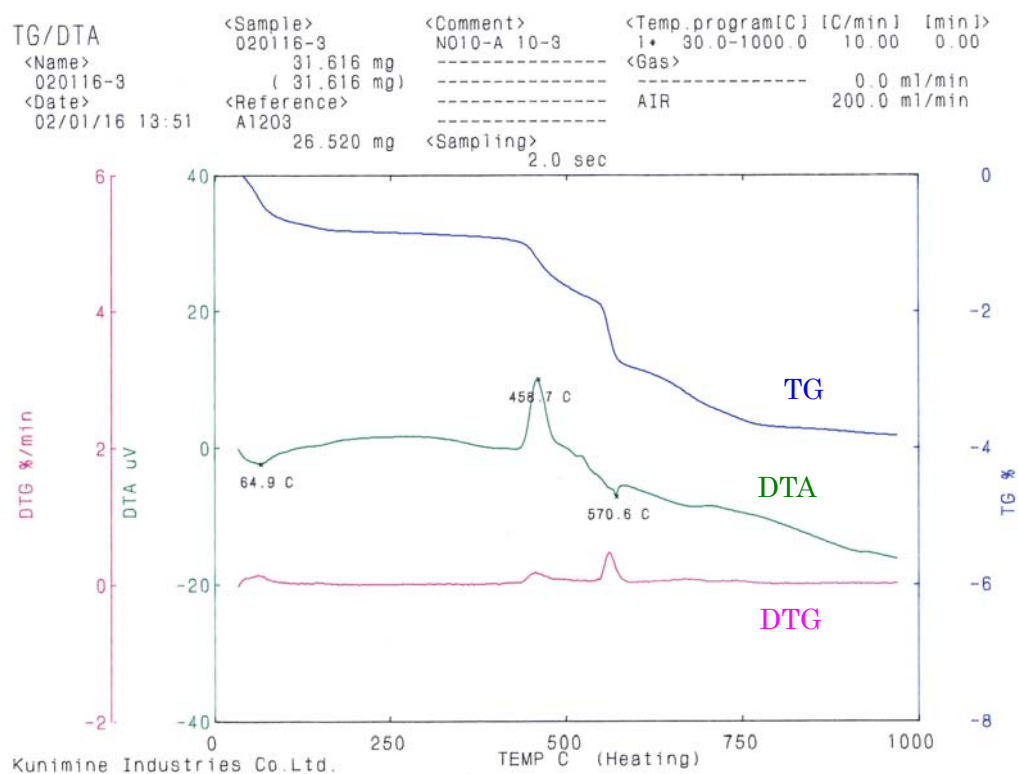


図 28 No.C-10-3 の DTA チャート

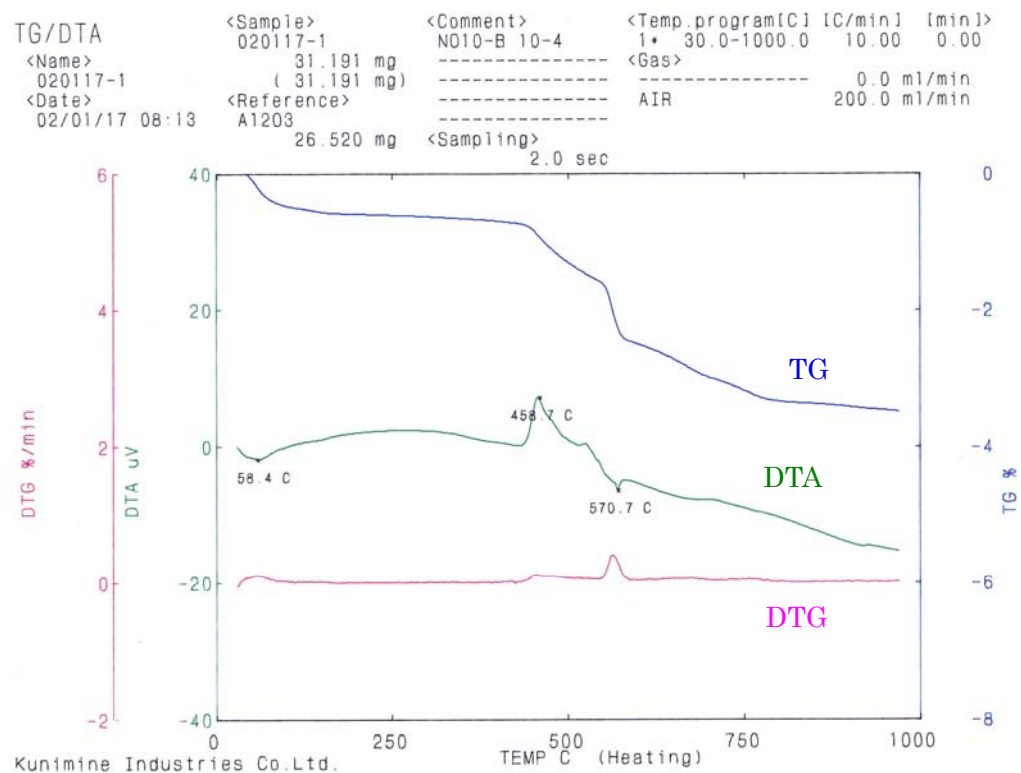


図 29 No.C-10-4 の DTA チャート

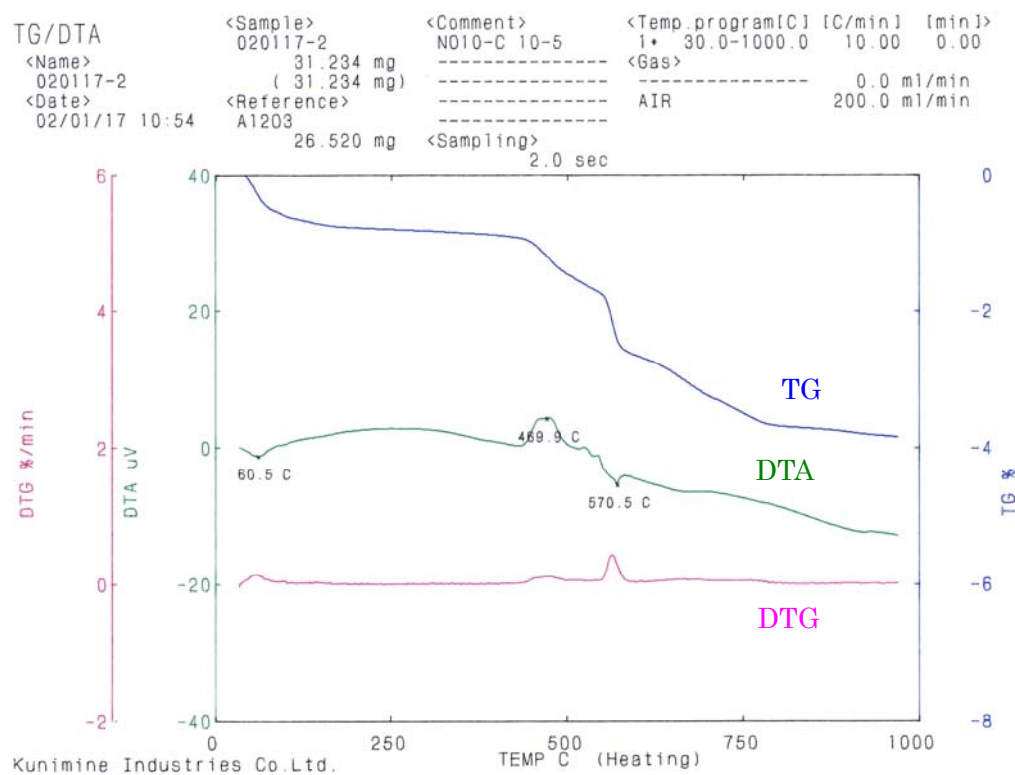


図 30 No.C-10-5 の DTA チャート

添付資料 6

日本ベントナイト工業会標準試験方法

JBAS-107-91

ベントナイトのメチレンブルー吸着量測定方法

1.適用範囲

本試験方法はベントナイトのメチレンブルー吸着量の測定方法について規定する。

2.方法

2.1 装置、器具および試薬

- ・天 秤 感度 0.0001g のもの
- ・乾燥器 105～110℃に温度制御可能な電気定温乾燥器
- ・円錐ビーカーまたは三角フラスコ 200～300ml のもの
- ・ビューレット 容量 50ml, 最小目盛り 0.1ml 自動ビューレットの場合は褐色のもの
- ・コマゴメピペット 2ml
- ・ろ 紙 東洋ろ紙 No.131, 直径 11cm
- ・マグネチックスターラー
- ・超音波分散機 周波数 25～30 k Hz, 出力 150～200W
- ・メチレンブルー溶液 (0.01M)
メチレンブルー^{注一1)} ($C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl \cdot 3H_2O$) 3.74g 相等量^{注一2)} を精秤し, 蒸留水に溶解して正確に 1000ml とする。
- ・ピロリン酸ナトリウム水溶液 (2%)
ピロリン酸ナトリウム ($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) 34g を蒸留水 1000ml に溶解する。

注一1) 試薬特級を用いる。

注一2) メチレンブルーの水分定量は, 溶液調製ごとに行わなければならない。メチレンブルー 1.0000g を秤量し, 105～110℃にて恒量になるまで乾燥する。次式により溶液調製に採取すべきメチレンブルー量を求める。ただし, 結晶水を 3 分子持つ場合の分子量は 374 である。

$$\text{採取すべきメチレンブルー量(g)} = \frac{0.855}{\text{乾燥後の重さ(g)}} \times 3.74$$

2.2 ピロリン酸ナトリウム法

試料を 105～110℃で十分に乾燥した後, デシケータ中で放冷する。その $0.500g \pm 0.001g$ を正確に秤量し, 2%ピロリン酸ナトリウム溶液 50ml の入っている円錐ビーカーに加え, 超音波分散機に 10 分間かける。超音波洗浄機が無い場合には, 時計皿で蓋をして 10 分間穏やかに煮沸した後, 室温まで冷却する。

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 1 滴をろ紙上に置く。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を 1ml ずつ加えて添加ごとに 30 秒攪拌し, 液の 1 滴をろ紙

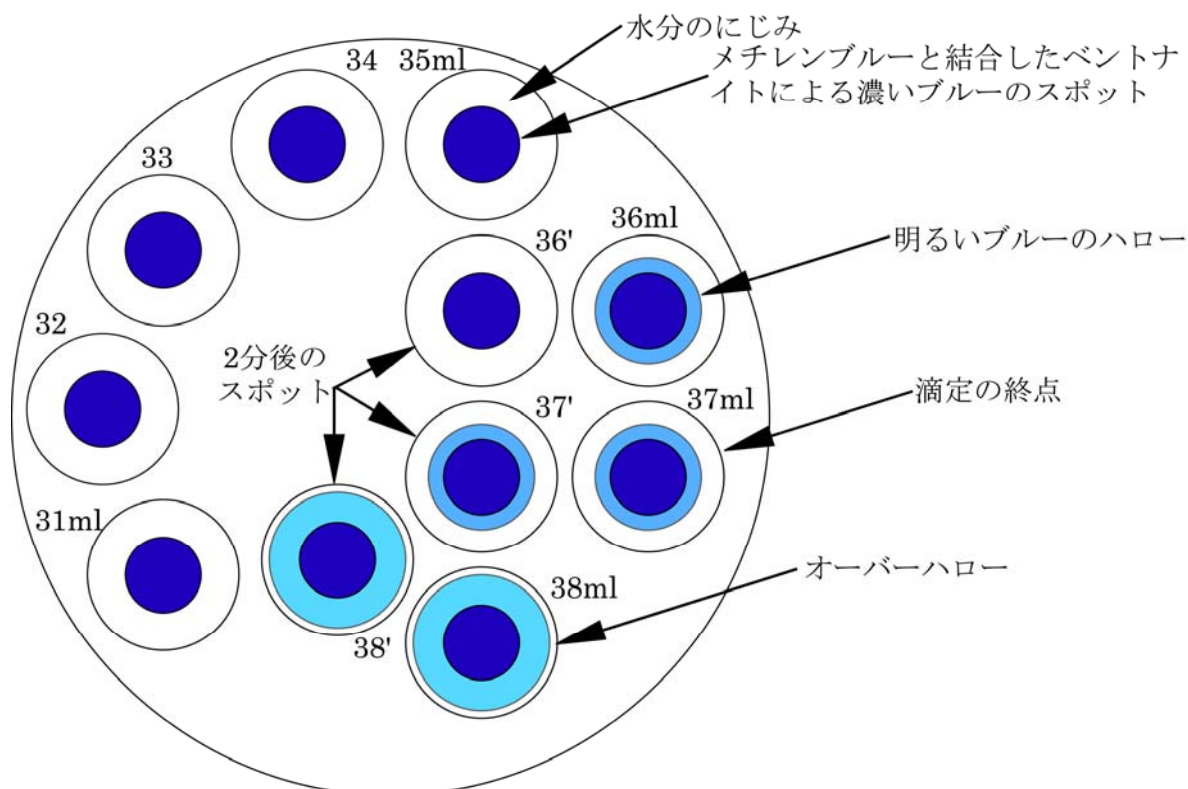
上に置く。この操作をくり返し、濃いブルーのスポットの周囲に明るいブルーのハローが観察された場合、さらに 2 分間攪拌し、もう 1 度液の 1 滴をろ紙上に置く。もしハローが消失したのであれば、メチレンブルー溶液をさらに 1ml 加えて同様の操作をくり返す。2 分間攪拌後でも 1.5～2mm 幅のハローが残存した場合は、滴定の終点とする。

次式により吸着量を計算する。

$$\text{メチレンブルー吸着量(P)}(\text{mmol}/100\text{g}) = 0.01\text{M} \text{ メチレンブルー溶液消費量} \times 2$$

2.3 許容範囲

異なった実験者によって試験された同一試料のメチレンブルー溶液消費量は、1ml を超えて差異を生じてはならない。



2.4 硫酸法

試料を 105～110℃で十分に乾燥した後、デシケータ中で放冷する。その 0.500g±0.001g を正確に秤量し、蒸留水 50ml の入っている円錐ビーカーに加え、時計皿で蓋をして 10 分間穏やかに煮沸する。室温まで冷却した後、0.5N 硫酸を 2ml 加える。

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 1 滴をろ紙上に置く。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を 1ml ずつ加えて添加ごとに 30 秒攪拌し、液の 1 滴をろ紙上に置く。この操作をくり返し、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場合、さらに 2 分間攪拌し、もう 1 度液の 1 滴をろ紙上に置く。もしハローが消失したのであれば、

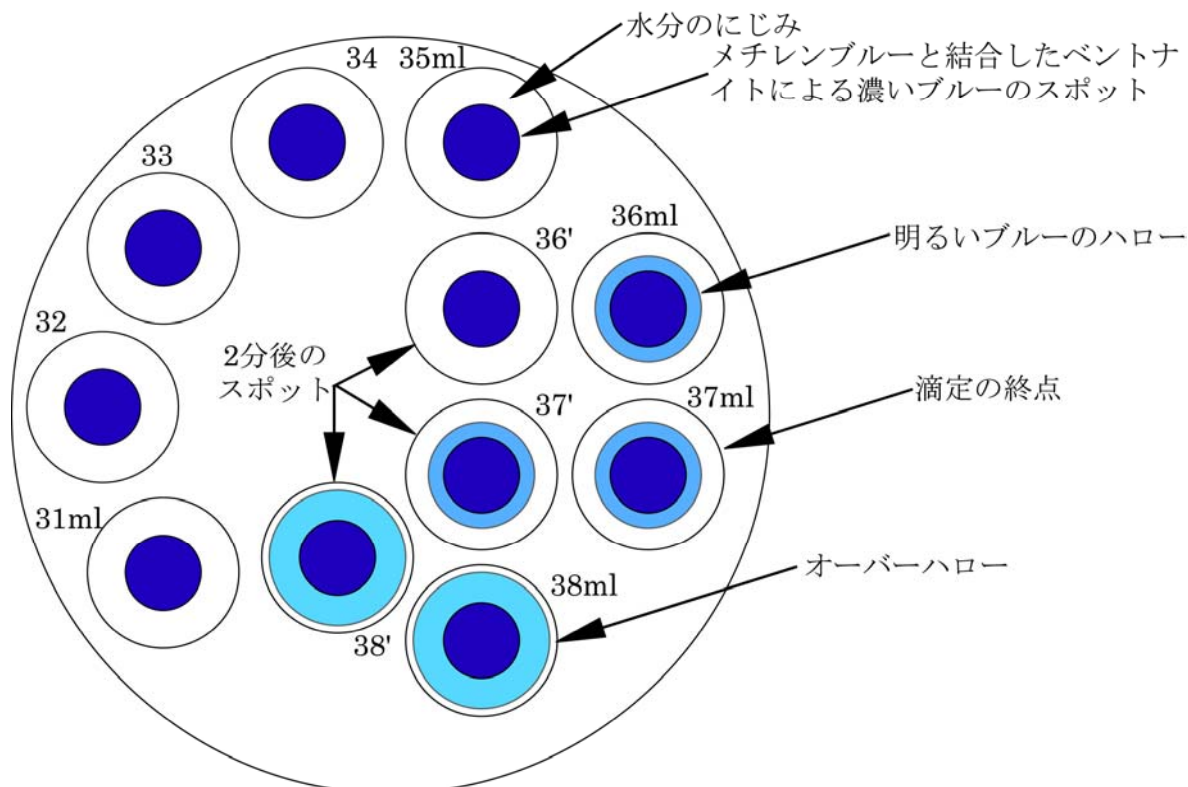
メチレンブルー溶液をさらに 1ml 加えて同様の操作をくり返す。2 分間攪拌後でも 1.5～2mm 幅のハローが残存した場合は、滴定の終点とする。

次式により吸着量を計算する。

$$\text{メチレンブルー吸着量}(S)(\text{mmol}/100\text{g}) = 0.01\text{M メチレンブルー溶液消費量} \times 2$$

2.5 許容範囲

異なった実験者によって試験された同一試料のメチレンブルー溶液消費量は、1ml を超えて差異を生じてはならない。



添付資料 7

日本ベントナイト工業会標準試験方法

JBAS-106-77

ベントナイト（粉状）の陽イオン交換容量(CEC)測定方法

1. 適用範囲

本試験方法はベントナイト（粉状）の陽イオン交換容量(CEC, Cation Exchange Capacity)の測定方法について規定する。

ただし、数値の丸め方は JIS-Z-8401 による。

2. 方法

2. 1 装置および準備

装置は図 1 に示すような浸出液容器、浸出管、受け器よりなる。

浸出管の下部に少量の脱脂綿を上面が平らになるように詰め、その上に乳化ろ紙を 2～3 の厚さに敷き、試料の支持層とする。この支持層の上に試料 0.4～0.5g^{注-1)} と 10 倍量の石英粒とを均一に混合したものを載せる。石英粒としては粒度 40～60 メッシュ程度のものを希塩酸で煮沸処理したのち、十分に水洗いして乾燥したものをを用いる。

注-1) 試料は 0.1mg まで精秤する。

2. 2 試薬^{注-2)}

1) pH 7 - 1 N 酢酸アンモニウム溶液

2 N アンモニア水と 2 N 酢酸とを等量ずつ混合し、pH 7 となるように濃アンモニア水あるいは氷酢酸で調整する。pH の測定はガラス電極 pH メーターを用いて行う。

2) pH 7 - 80% エチルアルコール

精製水 20 容とエチルアルコール容を混合し、BTB(Blomothymol Blue)試験紙で検しながら pH 7 となるように水酸化ナトリウム溶液で調整する。

3) 10% 塩化カリウム溶液

塩化カリウム 100g を精製水 900ml に溶かす。

注-2) JIS 試薬特級を用いる。

2. 3 浸出操作

- 1) 試料の入った浸出管に 1 N 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 1 N 酢酸アンモニウム溶液を 4～24 時間で浸出が終わるように、浸出容器のコックを調節して流下させる。

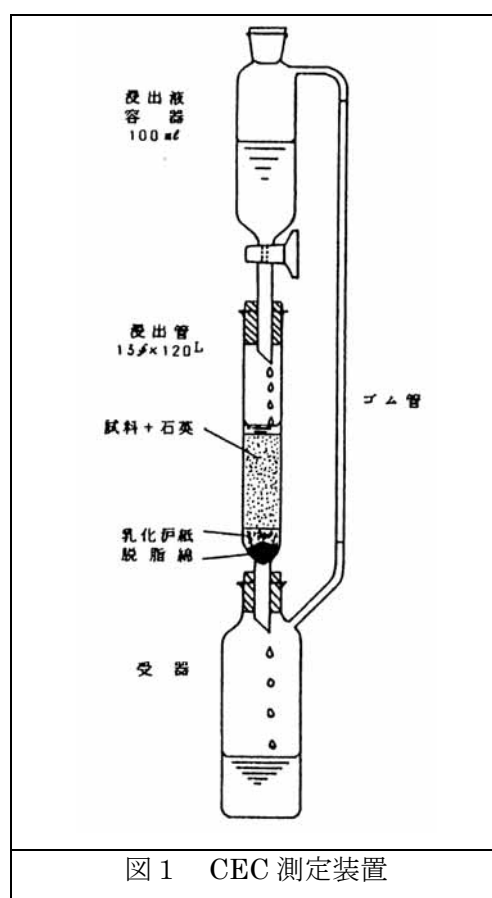


図 1 CEC 測定装置

- 2) 浸出液容器を十分に水洗いしたのち、50ml の 80%エチルアルコールを加えて流下させ、試料を洗浄する。
- 3) 浸出液容器、受け器を十分に水洗いしたのち、浸出液容器に 100ml の 10%塩化カリウム溶液を加えて流下させ、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。
- 4) 受け器の塩化カリウム溶液を蒸留装置に移し、ケルダール法に従ってアンモニアを蒸留する。
この際、突沸を防ぐために亜鉛粒を少量添加しておくといよい。留出液は 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、次式より計算し、小数第 1 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。

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

ここに A : 空実験に要した 0.1N・NaOH の量(ml)

B : 実際に要した 0.1N・NaOH の量(ml)

f : 0.1N・NaOH のファクター

S : 試料採取量(g)

M : 試料の水分(%)

[参 考]

- ・ 渡辺 裕 : 粘土の塩基置換容量の測定方法, 粘土科学, 1, [1], 23 (1961).
- ・ C.J.Scholleberger and R.N.Simon : Soil Sci., 59, 13-24 (1945).

添付資料 8

日本ベントナイト工業会標準試験方法

JBAS-105-77

ベントナイト（粉状）の pH 測定方法

1. 適用範囲

本試験方法はベントナイト（粉状）の水懸濁液の pH 測定方法について規定する。ただし、数値の丸め方は JIS-Z-8401 による。

2. 方 法

300ml ビーカーに精製水 200ml を入れ、試料^{注-1)} 4.0g を加えて攪拌機で掻き混ぜて均一な分散状となし、直ちにガラス電極 pH メーター^{注-2)} で測定する^{注-3)}。少数第 2 位まで読み第 1 位まで表示する。

注-1) 試料は水分 4.0～10.0%のものを用いる。水分が 10.0%以上の試料については 50～60℃の恒温乾燥器を用いて乾燥し、水分 4.0%以下の試料については大気中または恒湿デシケータ中に静置して吸湿させ、所定の水分(4.0～10.0%)に調整されなければならない。

注-2) 測定に先立ち、ガラス電極 pH メーターは、pH 7 および pH 9 の標準液で校正されなければならない。

注-3) 膨潤力測定 (JBAS-104-77) ののち、共栓メスシリンダーを振盪して均一な分散状となし、100ml のビーカーに移して直ちにガラス電極 pH メーターで測定してもよい。

[参 考]

- ・ JPIX, ベントナイト, pH, 1 g/50ml 水
- ・ USP XVIII, ベントナイト, pH, 1 g/50ml 水
- ・ B P ' 7 3, ベントナイト, Alkalinity, 2.0%W/V
- ・ BSCRA Spec. No. 3 (1967), ベントナイト, pH, 8 g/100ml 水

添付資料 9

SFSA 改良法による浸出陽イオン試験方法
(SFSA 法(Steel founder's society of America)をもとにした改良法)

クニミネ工業株式会社
黒磯研究所

1. 試験方法

試料 0.5g(乾試料)を正確に秤量し、これをベンジルトリメチルアンモニウムクロライド 6%溶液 50ml (ホールピペット)に加え、超音波分散機を用いて 20 分間分散させる。分散させた後、1 時間静置して室温に戻す。次に適量を 0.45 μ m フィルターでろ過し、ろ過液を 2ml のホールピペットで 50ml メスフラスコに採取して蒸留水で定容とし、原子吸光分析装置を用いて測定する。

図 1 に SFSA 改良法と LC 法のフローシートを示す。

SFSA 法で使用する試薬および器具

- ① ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド 6%溶液
- ② ホールピペット 2ml および 50ml
- ③ 200ml コニカルビーカー
- ④ 注射筒
- ⑤ 0.45 μ m フィルター
- ⑥ 50ml メスフラスコ
- ⑦ 試験管

2. 本試験の特徴

ベントナイト工業会 JBAS-106-77 に準拠した 1N 酢酸アンモニウム法 (Schollenberger 法) においては、炭酸塩鉱物の溶解による影響が大きい。しかし、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド溶液 (アンモニウム塩) は、炭酸塩鉱物の溶解度が小さいため、1 N 酢酸アンモニウム法に比ベスメクタイト層間の Ca および Mg イオンの定量精度が高い。また、Na および K についても定量は可能であるが、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライドそのものに Na が不純物として含有するため定量精度に問題を残す。

また SFSA 改良法は、陽イオン交換容量との関係において、非常に良好な結果を示す。

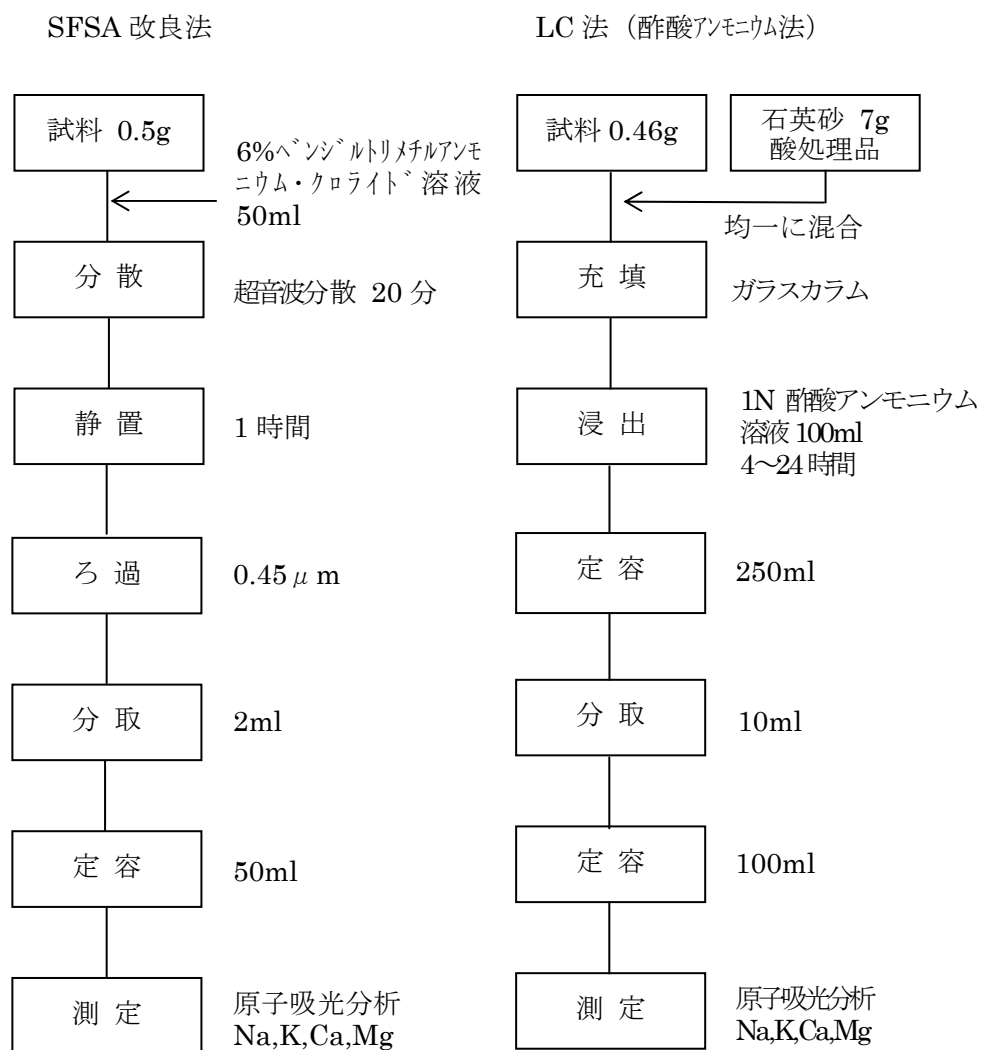


図1 イオン分析の流れ図