

高イオン強度における  
圧縮ベントナイトに対する  
有機物の透過試験

(研究報告)

2005年8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

## 高イオン強度における圧縮ベントナイトに対する有機物の透過試験

( 研究報告 )

飛塚 早智子 菊池 広人\* 松本 一浩\* 飯島 和毅 佐藤 治夫

## 要 旨

深部地下環境に存在する天然有機物の模擬物質として、ポリアクリル酸(平均分子量 450,000) またはポリアクリル酸ナトリウム(平均分子量 15,000)を用い、高イオン強度における圧縮ベントナイトに対する有機物の透過挙動を評価した。また、圧縮ベントナイトから蒸留水および人工海水に溶出する有機物について調査した。

蒸留水または ASTM 法により調製した人工海水に、2 つの分子量のポリアクリル酸類をそれぞれ溶解させ、乾燥密度  $1.2 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  の圧縮ベントナイト(クニゲル V1<sup>®</sup> 100%)に送液し、透過させた。試験は最長 140 日行い、透過溶液中のポリアクリル酸類の濃度やベントナイトから溶出した有機物について分析した。

人工海水系では蒸留水系よりも一日あたりの透水量が多く、かつポリアクリル酸の濃度も高かった。分子量 15,000 の場合、人工海水系では試験開始後 52 日目、蒸留水系では 70 日目にポリアクリル酸の破過が認められた。分子量 450,000 の場合はどちらの溶媒でも破過しなかった。よって、イオン強度にかかわらず、圧縮ベントナイトによりフィルトレーションされる分子量の下限値は 450,000 より小さいことがわかった。分子量 15,000 程度であっても分子構造を直線的に変化できるような有機物は、フィルトレーションされにくいと考えられる。

また、圧縮ベントナイトから溶出する有機炭素濃度は、どのイオン強度においても経過時間とともに減少した。圧縮ベントナイトから低イオン強度の地下水等に溶出する有機炭素濃度は  $7.4 \sim 12.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、高イオン強度では  $4.2 \sim 6.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  であると考えられる。ベントナイトから溶出する有機物は、蒸留水系、人工海水系ともにほぼ同じ種類であった。溶出有機物の分子量は腐植物質の分子量に比べ非常に小さかった。

東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 放射化学研究グループ

\* 検査開発株式会社

# Permeation Behavior of Organic Matter in the Compacted Bentonite under Saline Condition

(Research Document)

Sachiko TOBITSUKA, Hirohito KIKUCHI\*, Kazuhiro MATSUMOTO\*,  
Kazuki IJIMA and Haruo SATO

## Abstract

The permeation behavior of organic matter through a compacted bentonite was evaluated in low and high ionic strength condition (deionized distilled water (W) and artificial ocean water (SW)). For simulating humic substances which exist in geological environment, poly(acrylic acid) (average molecular weight,  $MW_{ave}$ : 450,000) and poly(acrylic acid, sodium salt) ( $MW_{ave}$ : 15,000) were used. In this experiment, the organic matters which elute from bentonite were also investigated.

Polyacrylic acid solutions in W or SW system permeated the compacted bentonite (Kunigel V1®, 100%) at dry density  $1.2 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ . The permeation has been continued during maximum 140 days. The concentration of polyacrylic acid and the eluted organic matters from bentonite in the permeated solution were analyzed.

In the experiment of W system, poly(acrylic acid, sodium salt) ( $MW_{ave}$ : 15,000) was detected in the permeated solution after 70 days. In that of SW system, it was detected after 52 days. Poly(acrylic acid) ( $MW_{ave}$ : 450,000) didn't permeate in the both of system. It indicates that organic matters less than  $MW:450,000$  aren't filtrated by bentonite. It is supposed that the organic compound which can change its conformation (molecular structure) to a chain-like structure, are not likely to be filtrated, even if its molecular weight is more than 15,000.

The concentration of total organic carbon which elutes from bentonite decreased against experimental time. In low ionic strength condition (W system), the concentration of eluting organic carbon from bentonite was  $7.4 \sim 12.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . In high ionic strength condition (SW system) it was  $4.2 \sim 6.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . In the both of systems, almost same kinds of organic matters were eluted from bentonite to the permeate solution. Comparing with the molecular weight distribution of humic substances, the molecular weights of organic matters from bentonite is quite small.

Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

\* Inspection and Development Company

青色の項目をクリックすると当該ページへジャンプします

## 目 次

1	はじめに	1
2	予備調査	2
2.1	文献調査	2
2.1.1	Put et al.	2
2.1.2	Wold and Eriksen	2
2.1.3	Put et al. [2]	3
2.2	有機物の検討	3
3	実験	4
3.1	装置	4
3.2	試料	5
3.2.1	人工海水	5
3.2.2	ベントナイト	5
3.2.3	ポリアクリル酸	6
3.3	試験方法と条件	7
3.4	分析	8
4	結果	9
4.1	目視による表面観察	9
4.2	表面分析	10
4.3	積算透過溶液量	12
4.4	ベントナイトから溶出した有機物のキャラクタリゼーション	12
4.5	透過溶液中のポリアクリル酸濃度	13
5	考察	14
5.1	ポリアクリル酸に対するベントナイトのフィルター効果の確認	14
5.2	ベントナイトからの溶出有機物	15
6	おわりに	17
	謝辞	
	参考文献	18

表 目 次

Table 2.1-1 Molecular structure and molecular weights of Polyacrylic acids ..... 20

Table 3.2-1 Chemical composition of substitute ocean water based on ASTM D 1141-98  
..... 21

Table 3.3-1 Experimental matrix ..... 22

Table 3.3-2 Experimental conditions..... 23

Table 3.4-1 Measurement conditions of Size Exclusion Chromatography  
(Gel Permeation Chromatography) ..... 24

Table 3.4-2 Measurement conditions of Thermal Desorption – Gas Chromatography / Mass  
Spectrometry ..... 25

Table 4.4-1 Comparison of total organic concentration in the permeating sample ..... 26

Table 4.4-2 Molecular formula and molecular weights of organic matters eluted from  
Na-type bentonite ..... 27

図 目 次

Fig.3.1-1 Apparatus of the experiment of polyacrylic acid through a compacted bentonite  
..... 28

Fig.4.1-1 Overview of the experimental column and bentonite disk  
distilled water, without PAA (W-B) ..... 29

Fig.4.1-2 Inlet and outlet side of the bentonite disk (W-15)  
distilled water, PAA : MW 15,000 ..... 30

Fig.4.1-3 Inlet and outlet side of the bentonite disk (W-45)  
distilled water, PAA : MW 450,000..... 31

Fig.4.1-4 Inlet and outlet side of the bentonite disk (SW-15)  
artificial ocean water, PAA : MW 15,000 ..... 32

Fig.4.1-5 Inlet and outlet side of the bentonite disk (SW-45)  
artificial ocean water, PAA : MW 450,000..... 33

Fig.4.1-6 Inlet side of stainless steel column and porous filter (W-45)  
distilled water, PAA : MW 450,000..... 34

Fig.4.1-7 Inlet and outlet side of the stainless steel column (SW-15)  
artificial ocean water, PAA : MW 15,000 ..... 35

Fig.4.2-1 The SEM photo and the qualitative analysis of PAA by EDS ..... 36

Fig.4.2-2(1) The SEM photo of W-B bentonite disk  
bentonite disk surface, inlet side ..... 37

Fig.4.2-2(2) The SEM photo of W-B bentonite disk  
cross-sectional surface, inlet side..... 38

Fig.4.2-2(3)	EDS charts of W-B bentonite disk.....	39
Fig.4.2-3(1)	The SEM photo of W-15 bentonite disk cross-sectional surface, inlet side.....	40
Fig.4.2-3(2)	The SEM photo of W-15 bentonite disk cross-sectional surface, outlet side .....	41
Fig.4.2-3(3)	EDS charts of W-15 bentonite disk .....	42
Fig.4.2-4(1)	The SEM photo of W-45 bentonite disk bentonite disk surface, inlet side .....	43
Fig.4.2-4(2)	The SEM photo of W-45 bentonite disk cross-sectional surface, inlet side.....	44
Fig.4.2-4(3)	EDS charts of W-45 bentonite disk .....	45
Fig.4.2-5(1)	The SEM photo of SW-B bentonite disk bentonite disk surface, inlet side .....	46
Fig.4.2-5(2)	The SEM photo of SW-B bentonite disk cross-sectional surface, inlet side.....	47
Fig.4.2-5(3)	EDS charts of SW-B bentonite disk .....	48
Fig.4.2-6(1)	The SEM photo of SW-15 bentonite disk cross-sectional surface, inlet side.....	49
Fig.4.2-6(2)	The SEM photo of SW-15 bentonite disk cross-sectional surface, outlet side .....	50
Fig.4.2-6(3)	EDS charts of SW-15 bentonite disk .....	51
Fig.4.2-7(1)	The SEM photo of SW-45 bentonite disk bentonite disk surface, inlet side .....	52
Fig.4.2-7(2)	The SEM photo of SW-45 bentonite disk cross-sectional surface, inlet side.....	53
Fig.4.2-7(3)	EDS charts of SW-45 bentonite disk .....	54
Fig.4.3-1	The cumulative effluent volume of polyacrylic acids solution with relation of time dependence .....	55
Fig.4.3-2	Comparison of permeability with relation of time dependence .....	55
Fig.4.4-1	The chromatograms of W-B and SW-B with relation of time dependence ... .....	56
Fig.4.5-1	The chromatograms of W-15 and SW-15 with relation of time dependence. .....	57
Fig.4.5-2	The breakthrough curve of PAA solution with relation of time dependence .....	58

## 1 はじめに

天然有機物は、地下水、土壌、河川や湖沼水などの自然環境や、地層処分の緩衝材として用いられるベントナイト中などに広く存在している。高レベル放射性廃棄物の地層処分の実施が想定されるような深部地下環境にも存在することが知られている<sup>1), 2)</sup>。

地層処分の多重バリアシステムでは、処分から長時間経過したのち、地下水がベントナイトや腐食したオーバーパックを透過してガラス固化体に接触し、そこで地下水に溶出した放射性核種が、地下水に含まれる天然有機物と相互作用する可能性が考えられる<sup>1)</sup>。天然有機物が放射性核種と共存する場合、特に、腐植物質と呼ばれる高分子かつ不均質な有機物が共存すると、核種の溶解度上昇や母岩やベントナイトに対する核種の分配係数の低下などが起こることが報告されており(例えば長尾<sup>2)</sup>, Kim. et al.<sup>3)</sup>, Boggs and Seitz<sup>4)</sup>)、これは地層処分の被ばく線量を評価する際、初期設定に影響する可能性があることを示している。したがって、地下水中の天然有機物がベントナイトを透過するのか、透過する場合、ガラス固化体近傍での有機物の種類や濃度、分子量などを評価する必要がある。

「第2次取りまとめ」では、地下水が緩衝材を透過する際に、緩衝材の微細間隙構造に起因するフィルター効果によりコロイドや微生物、高分子量の天然有機物の移行は抑制されるとしている<sup>1)</sup>。具体的には、乾燥密度  $1.2 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  の圧縮ベントナイト(クニゲル V1: 70wt%, 3号ケイ砂: 30wt%) に対し、pH9 の蒸留水系溶液において分子量が10万を超える有機物は透過しないとされている<sup>5)</sup>。また粒径15nmの金コロイドは、乾燥密度  $1.0 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、ケイ砂混合率40 wt%から成る圧縮ベントナイトを透過できない<sup>6)</sup>。しかしながら、高いイオン強度では圧縮ベントナイトの微細間隙構造が変化し、大きな間隙が生じる可能性があるとの報告がある(例えばPusch et al.<sup>7)</sup>)。この場合、高イオン強度では低イオン強度よりもさらに分子量の大きな有機物が透過し、核種移行に大きく影響を及ぼすことが懸念される。しかし高イオン強度におけるベントナイトのフィルター効果についてはデータがなく、透過し得る分子量を把握することが必要である。

一方、ベントナイト(クニゲル V1)に含まれる全有機炭素量は、測定方法により若干の差はあるが0.31~0.34 wt%であると報告されている<sup>8)</sup>。このベントナイトと蒸留水とを液固比  $10 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ 、窒素雰囲気下で混合し、固液分離した溶液中の可溶性有機炭素濃度は、210日間ほぼ一定で約  $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であったという<sup>8)</sup>。これに対し、固液分離時により小さな孔径のろ過を行うと、溶出有機炭素濃度は  $3 \sim 4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と報告されている<sup>9)</sup>。このように、蒸留水にベントナイトから溶出する有機炭素濃度は得られているが、人工海水に対するデータはなく、溶出有機物の定性・定量分析も行われていない。

以上を踏まえ、本研究では、天然有機物の一種である腐植物質の模擬物質としてポリアクリル酸を用い、高イオン強度において圧縮ベントナイトに対するポリアクリル酸の透過挙動を評価することとした。また圧縮ベントナイトから蒸留水および人工海水に溶出する



有機炭素濃度および溶出有機物について調査した。

## 2 予備調査

### 2.1 文献調査

INIS (発表年 1993 年以降) および NUCLEN (日本科学技術振興機構による原子力文献データベース, 発表年 1995 年以降) について, 掲載雑誌や言語は限定せずに文献を検索した。INIS には英語による要約がない報告は含まれないため, 日本語による報告を網羅するために NUCLEN も利用した。

INIS の場合, 検索キーワード [bentonite and organic] について検索した場合, 新規の関連文献は 1 報であった。NUCLEN においても [粘土 and 有機物] について検索したところ新規関連文献は 2 報であった。

新規の関連文献 3 報のうち 2 報は同じ著者らによるもので, Boom Clay に関する試験である<sup>10), 11)</sup>。残る 1 報は, MX-80 に対する有機コロイドの拡散試験報告であった<sup>12)</sup>。これらの概要を以下に示す。

#### 2.1.1 Put et al.<sup>10)</sup>

ベルギーの深地層研究所を利用し, Boom Clay 層から直接採取した粘土間隙水を利用した。間隙水を濃縮し C-14 でラベリングしたのち, 低分子領域 (MWCO < 1,000), 高分子領域 (MWCO > 10 万), 全分子サイズの 3 つに溶液をろ過後, それぞれ Boom Clay を透過させた。透過セルは [ 負荷を一定に保持, 液圧に応じて体積可変 ], [ 体積を一定に保持, 負荷が可変 ] となる 2 タイプで行った。C-14 濃度を測定することにより透過性を評価したところ, 全分子サイズの溶液ではわずかな遅延が見られ, 見かけの拡散定数は  $3E - 11 \text{ m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$  程度であった。また, 低分子の溶液ほどより多く透過し, 分子量 10 万を超える高分子溶液の透過量は C-14 濃度比で低分子溶液の約 1.6% しか透過しなかった。したがって, Boom Clay は大きな分子を保持する性質とろ過する性質があり, 分子が大きいほど保持される量は増える, と結論づけられている。

なお, この報告と同時に Dierckx et al.<sup>11)</sup>らが発表した別報では, C-14 でラベリングした有機物錯体の安定性は, 実験室でのカラム試験を行う上で支障はなかったと報告している。

#### 2.1.2 Wold and Eriksen<sup>12)</sup>

ベントナイトの一つである MX-80 (The American Colloid Co type のワイオミング Na 型ベントナイト) を乾燥密度  $1.8 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  に圧縮, セルに充填し, フミン酸(HA)

トリグニンスルホン酸 (LS) のコロイドを拡散させた。試験は透過拡散法を基本とした 2 種類のセルで行った。イオン強度は  $\text{NaClO}_4$  により 0.01 および 0.1 とし、pH7~9 において 169 日間試験した。HA は国際腐植物質学会が頒布している標準土壌フミン酸  $0.1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  NaOH 溶液) であり、LS は Lignotech Sweden から供給されている Wanin SL と呼ばれるものを用いた。LS を選定した理由については、中性 pH においてコロイド状多電解質を形成すること、また、HA が分解するとリグニンになるが、LS はそのリグニンがスルホン化されたものであるため、本試験において複雑さを低減することができることを挙げている。

試験の結果、拡散データにはかなり不確実性があるものの、高イオン強度において HA と LS の輸送能力 は比較的上昇し、より小さなサイズのものが早く移行する一方で、大きなサイズのものは遅延されると述べている。実際に拡散したコロイドのサイズを決定することはかなり難しい、として、具体的なサイズの値は記述されていない。著者らはこの原因として、透過後の溶液に MX-80 由来の有機コロイドや無機コロイドが混合しているため、と主張している。なお HA や LS の粒径測定では、イオン強度、pH、HA 濃度を揃えても測定値のばらつきが大きかったが、高イオン強度ではコロイドがコイル状に丸まり、分子サイズが小さくなる傾向がある、と述べている。

### 2.1.3 Put et al.[2] <sup>13)</sup>

2.1.1 の文献に関連して調査した。

この試験は PNC (当時) と CEC プロジェクト MIRAGE (1986 年に開始されたフミン酸の特性評価と核種との錯形成に関するヨーロッパの 6 機関による共同研究活動) との契約に基づいて行われた。

Boom Clay コアに、粘土間隙水 (Boom Clay 層から直接採取) と合成粘土水 (有機物を含まない) とを連続的に送液し、透過溶液中の有機物濃度を測定することにより、有機物の移動度を求めた。また、透過時に新しい小分子量有機物が自然発生するかどうか、その場合の有機物濃度についても検討した。この結果、自然発生した有機物はなく、溶存有機物の拡散定数は  $5\text{E} - 7 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$  程度であり、やや遅延したとされている。

粘土コアをどのようなセルに充填したかなど、装置の詳細情報はない。

## 2.2 有機物の検討

本試験の目的の一つは、イオン強度の高い条件でベントナイトを透過できる有機物の最大分子量を確認することである。既報によると、低イオン強度では分子量 10 万を超える有機物は圧縮ベントナイトを透過しないが <sup>5)</sup>、イオン強度が高くなるとさらに大きな分子量の有機物が透過する可能性があることから <sup>7)</sup>、分子量 10 万以上の有機物を使う必要があると考えられる。通常有機化合物は分子量が大きいほど水に溶けにくい、水への溶

解度と安定性がある程度高く、分子構造が既知の高分子化合物を選ばなければならない。

in situ な試験を目指すならば、天然有機物をそのまま透過させる方法が最も良い。特に天然有機物のうち腐植物質は前述のように核種との相互作用が大きいと考えられることから、直接腐植物質を透過させる方法が考えられる<sup>2), 3), 4)</sup>。しかしフミン酸やリグニンスルホン酸を直接透過させた Wold and Eriksen による試験では、実際に拡散したコロイドのサイズは決定されておらず、データの解釈も難しいと予想される<sup>12)</sup>。先に述べた C-14 でラベリングした有機物を透過させる方法が明確で簡便であると考えられるが、ラベリングの方法や試験条件など、既報には不明な点がある。“有機物の官能基とベントナイトとの相互作用”と“有機物の分子サイズによる効果”とに区別できる試験結果を得るには、分子構造が明確な高分子を用いることがより定量的な評価につながると考えられる。

腐植物質は、その表面にカルボキシル基やフェノール性水酸基などの官能基を持っている。腐植物質が核種などの正電荷を帯びた金属イオンと錯形成する際は、官能基からプロトンが放出され負電荷を帯びる。したがって、腐植物質の挙動を模擬するためには陰イオン系有機物が良いと考えられる。

これらの条件を満たす候補として、既報で用いられたポリアクリル酸が最も適すると判断した<sup>5)</sup>。ポリアクリル酸の分子量や構造式等を Table 2.1-1 に示す。ポリアクリル酸は炭素の二重結合を持たず、官能基はカルボキシル基のみである。水溶液中ではカルボキシル基の解離により分子全体が負の電荷を帯びる。ベントナイト層間や表面は負の電荷を帯びていることから、ポリアクリル酸のベントナイトに対する収着は小さいと考えられる。

### 3 実験

#### 3.1 試験方法と装置

既報と同様の緩衝材透水試験装置を用いた<sup>5)</sup>。装置の概要を Fig.3.1-1 に示す。

圧縮成形したベントナイトをステンレス製ホルダーに充填し、ポラスフィルターと PTFE フィルターとでベントナイトディスクの両側を挟む。これをカラムに組み、カラムの一方からリザーバーに入ったポリアクリル酸溶液に一定圧力をかけて送液する。カラムからの透過溶液を容器に受け、一定日数ごとに透過溶液の液量を測定、分取する。

本試験の目的は高イオン強度における圧縮ベントナイトに対するポリアクリル酸の透過挙動を調査することであるが、既報の条件を参考に、イオン強度が低い蒸留水をベースにした溶液についても対照実験を行うこととした<sup>5)</sup>。

なお、ステンレスカラムの材質は、塩濃度の高い溶液に対して耐腐食性の高い NAS64 とした。

ポーラスフィルター；(株)日本金剛砥石製作所製，平均孔径 5  $\mu\text{m}$   
 製品名 “ WHITE ABRAX(WA)全粒度 ” を焼結させたもの。  
 主成分： -アルミナ (酸化アルミニウム)  $-\text{Al}_2\text{O}_3$   
 PTFE フィルター；テフロン®，平均孔径 3  $\mu\text{m}$ ，厚さ 0.18 mm

### 3.2 試料

#### 3.2.1 人工海水

本試験ではイオン強度が高く，海水系還元性高 pH 地下水 (SRHP 地下水) を模擬するものとして，ASTM D 1141-98 基準 (pH 8.2 (0.1 N NaOH 水溶液による調整後)，イオン強度 約 0.7) により調製した人工海水を使用することにした。その化学組成を Table 3.2-1 に示す。本試験に用いた人工海水の pH は約 8.1 であった。人工海水にはポリアクリル酸類と競合するような有機物は含まれていない。

#### 3.2.2 ベントナイト

ベントナイトはクニミネ工業(製)クニゲル V1 (官能基末端 Na 型) を使用した。第 2 次とりまとめのレファレンスケースで考慮する緩衝材仕様は，乾燥密度  $1.6 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，ケイ砂混合率 30 wt% であるが<sup>14)</sup>，本試験では含水比 10% 程度のクニゲル V1 のみを用い，乾燥密度  $1.2 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  において直径 50mm × 厚さ 5mm の円板形に圧縮成型した。これまでの人工海水に対するベントナイトの透水係数データから，透水係数の差は乾燥密度が低い領域においてより大きくなることわかっている<sup>15)</sup>。

本試験で用いるベントナイトはクニミネ工業(製)クニゲル V1 (官能基末端 Na 型) であり，これに含まれるスメクタイトは約 50 wt% に過ぎず，様々な鉱物や有機物，化石等の不純物が含まれている。したがって不純物の存在比を考慮してクニゲル V1 内での粘土成分であるスメクタイトの存在比を求め，粘土の間隙径や層間距離に関する考察を行う必要がある。

本試験におけるスメクタイト部分の部分密度  $\rho_{dm}$  ( $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) は，次式から求めることができる<sup>16)</sup>。本試験ではケイ砂を混合しないので，ケイ砂に関する項は省いている。

$$\rho_{dm} = \frac{f_m \cdot \rho_d}{1 - \left\{ \frac{(1 - f_m) \cdot \rho_d}{\rho_{im}} \right\}}$$

スメクタイト以外の不純物は粒子中に間隙を持たず，粒子間にも間隙は存在しないと仮定する。また，クニゲル V1 中の間隙はクニゲル V1 に約 50 wt% 含まれるスメクタイト部分にすべて存在すると仮定する。

クニゲル V1 におけるスメクタイト含有率  $f_m$  : 0.5

ベントナイトディスクの乾燥密度  $\rho_d$  :  $1.2 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$

クニゲル V1 中の不純物の平均真密度 (真比重)  $\rho_{im}$  :  $2.7 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$

この計算によると、本試験で用いた乾燥密度  $1.2 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  のベントナイトディスクにおけるスメクタイトの部分密度は、 $0.771 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  となる。これは、既報における乾燥密度  $1.6 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、ケイ砂混合率 30 wt% の場合の部分密度： $0.911 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  に比べ、やや小さい値であった<sup>5)</sup>。

### 3.2.3 ポリアクリル酸

分子量 10 万よりも大きな有機物として Aldrich 社製ポリアクリル酸 (粉末, 平均分子量 450,000) を、比較のため Aldrich 社製ポリアクリル酸ナトリウム (35 wt% 溶液, 粘度平均分子量 15,000) を用意した。ポリアクリル酸ナトリウムはカルボキシル基末端が Na に置換されており、水溶液中では Na が  $\text{Na}^+$  イオンとして解離すると考えられる。解離度は pH によって変化するものの、解離した末端は  $[-\text{COO}^-]$  である。またクニゲル V1 の官能基末端も Na 型であるため、ポリアクリル酸ナトリウムの使用による試験への影響は無視できると考えられた。

これらのポリアクリル酸は混合せずにそれぞれ単独で溶解させた。既報では、平均分子量の異なるポリアクリル酸 3 種類を混合した水溶液を透過させたため<sup>5)</sup>、溶液中での凝集や分解などによる分子量の変動を十分には考慮できていないと考えられる。また高分子化合物は、通常ある単独の分子量のみで合成することは難しく、既製品のポリアクリル酸を購入しても、分子量は平均値をピークにした正規分布をとる。そこで本試験では異なる分子量分布を持つものを混合しないことにした。

これらの溶解性について予備試験を行ったところ、ポリアクリル酸はポリアクリル酸ナトリウムよりも溶解しにくく、特に人工海水に  $0.5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  溶かすと溶液は pH4.5 付近の酸性を示し、大抵の場合透明なゲル状の沈殿が生じた。また、ポリアクリル酸は蒸留水に対してもやや溶けにくかった。既報では  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  NaOH 水溶液に溶かして用いていたことから<sup>5)</sup>、本試験でも同様の方法をとることにした。

一方、ポリアクリル酸ナトリウムの溶解性は蒸留水、人工海水ともに良好であったので、溶媒には蒸留水と人工海水をそのまま用いることにした。

以下に試験溶液調製の詳細を示す。

[ポリアクリル酸 分子量 450,000]

1 g · l<sup>-1</sup>とした。

蒸留水系試料：0.01 mol · l<sup>-1</sup> NaOH 水溶液 1 リットルに 1.002 g を加えた。

人工海水系試料：人工海水 1 リットルに pH10 となるまで 0.1 mol · l<sup>-1</sup> NaOH を加え (50 ml) , 1.001 g のポリアクリル酸を加えた。SRHP 地下水を模擬するため再度 0.1 mol · l<sup>-1</sup> NaOH を加え (65 ml) , およそ pH8 に調整した。十分な時間をおいても溶けきらなかったので , 孔径 0.45 μm のセルロースアセテートフィルターにより吸引ろ過し , ろ液を試験に用いた。

[ポリアクリル酸ナトリウム 分子量 15,000]

0.5 g · l<sup>-1</sup>とした。

蒸留水系試料：蒸留水 1 リットルに 1.217 ml(ポリアクリル酸ナトリウム重量に換算して 0.5g 相当)を加えた。

人工海水系試料：人工海水 1 リットルに 1.217 ml(ポリアクリル酸ナトリウム重量に換算して 0.5 g 相当)を加えた。

### 3.3 試験方法と条件

各試料とその分析項目を Table 3.3-1 , 試験条件を Table 3.3-2 に示す。分析内容とその詳細は 3.4 において後述する。

送液圧力や圧縮ベントナイトディスクの作製条件は , 地層処分環境を模擬するため「第 2 次取りまとめ」におけるレファレンスケースを参考に設定した<sup>14)</sup>。試験に用いるポラスフィルターや PTFE フィルターには , ベントナイトから溶出するベントナイトコロイドにより , 透過溶液の通り道となるジョイント部やテフロンチューブの目詰まりを防ぐ役割がある。また , フィルター類の孔径や材質から , 有機物との相互作用は無視できると考えられる。

ポリアクリル酸溶液の送液圧力は圧縮ベントナイトの膨潤応力に応じて設定した。膨潤応力は圧縮ベントナイト中のスメクタイト部分の部分密度に比例して大きくなり , イオン強度等によって変動する<sup>14)</sup>。ベントナイトのみの場合 , 人工海水における膨潤応力は約 0.087MPa であることから , これを相殺するため , 試料溶液の送液圧力を約 0.08MPa (0.8kg · cm<sup>-2</sup> 相当)とした。蒸留水についても同様に考え , 膨潤応力が約 0.31MPa であることから送液圧力を約 0.3 MPa (3.2 kg · cm<sup>-2</sup> 相当)とした。

圧縮ベントナイトディスクには , 各試料の溶媒に合わせて蒸留水または人工海水で予め飽和させ , 通水が確認されたのちにポリアクリル酸類の溶液を透過させた。透過期間は試料により多少異なるが最長 140 日間とした。

透過溶液のサンプリングは、透過開始後 52 日目までは蒸留水系：約 10 日間隔、人工海水系：約 7～10 日間隔で行い、それ以後は 14 日～21 日間隔で同時に行った。これは、サンプリングを人工海水系と蒸留水系とで同じ時間間隔で行うと、蒸留水系では分析に必要な液量を確保できない可能性があるためである。蒸留水と人工海水とでは透水係数が約 1 桁異なる<sup>15)</sup>。この係数を基に単位時間当たりの透水量を求めると<sup>14)</sup>、蒸留水系の透水量は人工海水系の約 10 分の 1 となる。また、既報によると蒸留水系ではポリアクリル酸の破過が明確に見られたのは約 11 日後で<sup>5)</sup>、それ以前ではポリアクリル酸が測定できていない。よって蒸留水系での初回のサンプリングは 10 日以上空けることにした。これに対し、人工海水系では蒸留水系よりも破過が早いと予想されることから、10 日より短い間隔でサンプリングすることとした。

一方、ベントナイトから溶出する天然有機物の種類や各有機物の溶存濃度に関する報告はなく、人工海水に溶出する有機炭素濃度のデータもない。この有機物を定量し、有機炭素濃度や分子量分布を求め、バックグラウンドとして評価するため、ポリアクリル酸を含まず、蒸留水や人工海水のみを透過させたブランク試料[W-B, SW-B]を用意した。

また、ポリアクリル酸水溶液を長時間静置した場合、水溶液中でのポリアクリル酸の凝集や縮合による分子量の変化が懸念された。ポリアクリル酸溶液の調製に NaOH を用い、液性をアルカリ側に傾けることである程度凝集を避けられると考えられるが、実際の溶液変化を確認するため、透過試験の水溶液を一部分取し、ブランク試料とした[W-15B, W-45B, SW-15B, 試料番号末尾に B を付与]。これは圧縮ベントナイトを透過させずに静置し、ベントナイトの透過溶液のサンプリングと同時にサンプリングした。これらのブランク試料の分子量変化を分析し、凝集などの影響把握を試みた。

### 3.4 分析

ステンレスカラム内におけるポリアクリル酸の分布を検討するため、試験終了後、ベントナイトディスク及びポーラスフィルターを走査電子顕微鏡(株)トプコン製 DS-130L、以下 SEM と略す)により観察した。その際同時に発生する特性 X 線を利用して、エネルギー分散型 X 線分析装置(PV-9100, PHILIPS, 以下 EDS と略す)による分析を行った。ポリアクリル酸は炭素骨格と水素からなる化合物であるため、炭素濃度について定性、定量分析を試みた。

また、Table 3.3-1 に示す分析を実施した。以下にその詳細を述べる。

ベントナイトを透過した溶液中のポリアクリル酸について、サイズ排除クロマトグラフィー(通称 ゲル浸透クロマトグラフィー、以下 SEC と略す)によって測定し、透過溶液中のポリアクリル酸の分子量分布や濃度を求めた。測定条件を Table 3.4-1 に示す。

ブランク試料[W-B, SW-B]の透過溶液に含まれる有機炭素濃度は、全有機体炭素計(東レエンジニアリング製、東レアストロ TOC 自動分析装置、以下 TOC と略す)を用い、

JIS K0551-4.3 湿式酸化 - 赤外線式 TOC 自動分析法に準拠して測定した。有機炭素濃度の定義および測定方法は、大別すると燃焼酸化-赤外吸収法や湿式酸化-赤外吸収法があり、湿式酸化法の中には NPOC 法と呼ばれるものもある<sup>9, 17)</sup>。測定方法が異なると全有機炭素濃度が測定誤差により異なってしまう。本試験では既報 8)や 9)と比較することを念頭に置き、JIS K0551-4.3 湿式酸化 - 赤外線式 TOC 自動分析法とした。さらに、試料溶液をろ過した場合、フィルターの孔径によってはフミン酸濃度が変化することが報告されている<sup>18)</sup>。よって、本試験の溶出有機物のうちフミン酸のような高分子有機物がろ別されることで有機炭素濃度が過小評価されることを防ぐため、ベントナイトから透過溶液をろ過せずに測定した。

また、ベントナイトから溶出した有機物について、熱脱着ガスクロマトグラフィー (Gestel 製熱脱着機器及び Agilent Technologies 製 GC・MS から成る Thermal Desorption - Gas Chromatography / Mass Spectrometry, 以下 TDGC-MS と略す) による定性・定量分析を行った。TDGC-MS の測定条件を Table 3.4-2 に示す。

溶出有機物の分子量分布については SEC による測定を試みた。その測定条件を Table 3.4-3 に示す。

## 4 結果

### 4.1 目視による表面観察

透過試験終了後のステンレスカラムを解体し、ベントナイトディスク及びカラムを構成する物品の表面を目視で確認した。蒸留水のみ、または人工海水のみを透過させたカラムでは、ベントナイトやポラスフィルター、PTFE フィルターには変化が見られなかった。

また、ポリアクリル酸類 (以下、ポリアクリル酸およびポリアクリル酸ナトリウムをまとめて PAA と略す) の溶解性を事前に確認した結果から、分子量の大きな PAA の場合は溶解性が低いため、ベントナイトを透過する前、または透過後のチューブ内で沈殿する可能性があった。しかし試験期間中、透過前の PAA 溶液の入ったリザーバーや、リザーバーとカラムとをつなぐテフロンチューブ内は無色透明であり、溶液の色の変化や沈殿などの固相は目視では観察されなかった。

カラム解体時のベントナイトディスクの様子を以下のように示す (カラムの内部構造は Fig. 3.1-1 を参照)。比較のため、蒸留水系ブランクのベントナイトディスクの様子を合わせて Fig.4.1-1 に示す。



蒸留水系カラム	蒸留水のみ（蒸留水系ブランク）	Fig.4.1-1
	W-15	Fig.4.1-2
	W-45	Fig.4.1-3
人工海水系カラム	SW-15	Fig.4.1-4
	SW-45	Fig.4.1-5

PAA と考えられる物質がもっとも顕著に確認された箇所は、W-45 のポラスフィルター（液入り側）表面であり、無色透明のゲルがステンレスカラムとポラスフィルター間に留まっていた。Fig.4.1-6 にその様子を示す。溶解していた PAA がなんらかの要因によりポラスフィルター上で固化したと考えられる。

なお、SW-15 のステンレスカラムでは、液出側のポラスフィルターとの接触面に腐食が原因と考えられる変色が見られた（Fig.4.1-7）。人工海水系のカラムは腐食に強い NAS64 製であるが、カラム解体時の観察では、溶液がステンレスカラム面に広がって溜まっていた。溶液の流れは速くないため、その結果長期間塩濃度の高い溶液と接触し、カラムが腐食したと考えられる。

#### 4.2 表面分析

各試料のベントナイトディスクの表面または断面において PAA の存在を確認するため、ベントナイトディスクを SEM により観察し、同時に EDS による定性分析を行った。

PAA の透過によるベントナイトの変化を比較調査するため、PAA を含まず、蒸留水または人工海水のみを透過させた試料 W-B, SW-B についても同様に分析した。また、PAA の観察試料を別途作製し、その SEM 観察や EDS 分析の結果を PAA の主成分である炭素の指標とした。

SEM 観察、EDS 定性分析の結果を以下の通りに示す。

		SEM	EDS
PAA のみ(比較試料)		Fig.4.2-1	
蒸留水系	W-B	Fig.4.2-2(1), 4.2-2(2)	4.2-2(3)
	W-15	Fig.4.2-3(1), 4.2-3(2)	4.2-3(3)
	W-45	Fig.4.2-4(1), 4.2-4(2)	4.2-4(3)
人工海水系	SW-B	Fig.4.2-5	
	SW-15	Fig.4.2-6(1), 4.2-6(2)	4.2-6(3)
	SW-45	Fig.4.2-7(1), 4.2-7(2)	4.2-7(3)

W-45 では、4.1 で前述したように、ステンレスカラムとポラスフィルターとの接触面に PAA と考えられるゲルが見られた ( Fig.4.1-6 )。ブランクである W-B と比べても ( Fig.4.2-2(1) ~ (3) )、ベントナイトディスク表面や断面に変化はなく、EDS による定性分析によっても PAA の主成分である炭素は検出されなかった ( Fig.4.2-4(1) ~ (3) )。したがって W-45 では、PAA がベントナイト表面まで到達していなかったか、到達しても PAA の平均分子量が 450,000 よりも小さかった可能性がある。またベントナイトに到達していた場合でもその PAA 濃度は初期濃度より低く、炭素濃度が EDS の検出限界よりも低かったために検出されなかったと考えられる。

また、分子量 15,000 の PAA を透過させた W-15 や SW-15 のベントナイトディスクの断面を観察した ( Fig.4.2-3(1) ~ (3), 4.2-6(1) ~ (3) )。カラムから分解したポラスフィルター表面や断面も合わせて観察したが、PAA と考えられる物質は観察されなかった。

一方、SW-45 (人工海水系、PAA 450,000) のベントナイトディスク表面・液入り側に、糸状の物体が観察された。その SEM 写真を Fig.4.2-7(1) に示す。この糸状物体に対して EDS のスポット測定による定性分析を行ったところ、炭素のエネルギー位置にピークが検出された ( Fig.4.2-7(3) の (b) )。

同じベントナイトディスク表面において、糸状物体以外の箇所で EDS 分析を行っても炭素のエネルギー位置にピークは見られない ( Fig.4.2-7(3) の (a), (c) )。また、ブランクである SW-B や他の試料における EDS 分析結果と比較しても ( Fig.4.2-5 など)、このような炭素に該当するチャンネルにピークは見られない。

PAA の EDS チャート ( Fig.4.2-1 ) では、炭素のエネルギー位置に 1182 カウントのピークが検出された。これに対し SW-45 の糸状物体に対する EDS チャート ( Fig.4.2-7(3) の (b) ) では 670 カウントである。測定値を比較すると、糸状物体表面に炭素は有意に存在すると考えられる。しかし、炭素のエネルギー位置には、他の元素の弱いピークが重なって検出される可能性があるほか、互いに質量数の近い炭素、ベリリウム、ホウ素によるピークを分離できない。したがって炭素は精度良く定量できるとは言えない。また、この糸状物体に炭素が含まれているとしても、この物体が PAA 以外の有機物である可能性があり、PAA であるという断定はできない。

SW-45 のベントナイトによって PAA がろ過されていると仮定すると、ベントナイトディスク表面や内部で PAA が観察されるか、または炭素が検出されると考えられる。しかしベントナイトディスク表面・液出側でも炭素は検出されなかった。またベントナイトディスクを切断し、断面における炭素の検出と濃度測定を試みたが、炭素のピークは検出されなかった ( Fig.4.2-7(2), (3) )。

#### 4.3 積算透過溶液量

PAA 溶液の透過開始日から 126 日 (W 系), 及び 136 ~ 139 日 (SW 系) までの積算透過溶液量を Fig.4.3-1 に示す。透過溶液の溶出速度を 1 日あたりの透過溶液量 ( $\mu\text{l} \cdot \text{day}^{-1}$ ) として比較すると, Fig.4.3-2 のように, イオン強度が高い人工海水系の試料: SW-15, 45 では, イオン強度が低い蒸留水系試料: W-15, 45 を透過させた場合よりも明らかに溶出速度が大きかった。この傾向は既報 14), 15) に示された傾向と一致する。

既報 5) では, 乾燥密度  $1.6 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , ケイ砂混合率 30 wt%, クニゲル V1 のベントナイトに対し, 蒸留水系 PAA 混合溶液 (分子量 2,100, 15,000, 450,000 の混合) を透過させたが, その溶出速度は約  $1 \text{ ml} \cdot \text{day}^{-1}$  である。これに比べ, 本試験の蒸留水系試料 W-15, 45 の溶出速度はやや小さい。3.2.2 項に述べたように, 既報のベントナイトにおけるスメクタイトの部分密度:  $0.911 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  に比べ, 本試験で用いたベントナイトにおけるスメクタイトの部分密度は  $0.771 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  となり, やや小さい値であった。

#### 4.4 ベントナイトから溶出した有機物のキャラクタリゼーション

ベントナイトに蒸留水, または人工海水のみを接触させたカラムからの透過溶液 [W-B, SW-B] について, ベントナイトから溶出した有機物を定性分析し, 有機炭素濃度及び分子量分布を求めた。

透過時間に対する溶出する有機物の変化を調査するため, PAA 透過試験を行うカラムでの PAA 接触開始日を基準として透過溶液をサンプリングした。

TOC による有機炭素濃度を Table 4.4-1 に示す。PAA 透過開始後 5 日目では, 蒸留水系における有機炭素の溶出量は  $12.5 \sim 12.4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , 人工海水系においては  $6.46 \sim 6.55 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  であり, 蒸留水系の透過溶液には人工海水系よりも約 2 倍多い有機炭素が含まれていた。一方, PAA 透過開始後 52 日目では, 蒸留水系の有機炭素は  $7.44 \sim 7.35 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , 人工海水系においては  $4.19 \sim 4.28 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  であった。すなわち, 蒸留水系, 人工海水系ともに, 透過溶液中の有機炭素は試験開始直後に比べ約 40% 減少しており, ベントナイトから溶出する有機炭素量は経過時間とともに減少することを示している。

次に, ブランク試料の透過溶液に含まれる有機物の定性, 定量分析を TDGC-MS により行った。測定の結果, ピーク強度の大きい順に 5 つの有機物を Table 4.4-2 に示す。蒸留水系, 人工海水系のどちらにも共通して存在する有機物が多くあったが, 最も多く存在する有機物は異なっていた。蒸留水系では 2-tert-ブチル-4-メチルフェノール (分子量 164), 人工海水系ではトリブチルホスフェート (分子量 266) がそれぞれ最も多く存在した。

また, ブランク試料の透過溶液に含まれる有機物を対象として SEC の測定を行った。Fig.4.4-1 にクロマトグラムを示す。溶媒に由来するピーク以外のピークは検出されず, 溶存する有機物の分子量分布の情報は得られなかった。ブランク試料の透過溶液中に存在する溶出有機物の濃度が SEC の検出限界以下であったためと考えられる。

#### 4.5 透過溶液中のポリアクリル酸濃度

SECにより透過溶液中のPAA濃度を測定した。

低イオン強度のW-15では、送液開始後70日目以降にPAA濃度が増加した。高イオン強度の条件であるSW-15では、送液開始後52日目にPAA濃度の増加が初めて認められた。これらのクロマトグラムをFig.4.5-1に示す。W-15, SW-15のどちらにおいても、試験期間が長くなるとともにクロマトグラムのピーク強度は大きくなり、透過溶液に含まれるPAA濃度が高くなる様子が現れている。しかし蒸留水系W-15のPAA濃度は、試験期間を通じ、人工海水系SW-15よりも非常に低い。

またFig.4.5-1のどちらのクロマトグラムにおいても、試験期間が長くなるとともにピークトップの出現時刻がより早い方へシフトしている。特に(b)SW-15ではその傾向が顕著である。SECではその測定原理により、分子量の大きなものほど早く検出される。よって透過溶液中に存在するPAAの分子量は、試験期間が長くなるとともに、高分子の割合が大きくなったことがうかがえる。

なお、本試験の条件において、PAAの器壁吸着や凝集などの影響があるか確認するため、ブランク試料[W-15B, SW-15B, 試料番号末尾にBを付与]のSEC測定も行った(試料の詳細はTable 3.3-2参照)。このブランクは、圧縮ベントナイトを透過させず静置し、ベントナイトの透過溶液のサンプリングと同時にサンプリングしたものである。

W-15, 140日目では、静置したブランクのピークトップは透過溶液のそれよりも約0.46分早く出現した。よって、透過溶液中のPAAは、透過しない場合に比べ、より低分子側に分布していると考えられる。(透過溶液中のPAA濃度に対しブランク中のPAA濃度が非常に高いため、同じクロマトグラム上で比較できず、ブランクのクロマトグラムをFig.4.5-1に載せていない。)

SW-15, 139日目では、静置ブランクのピークトップは、透過溶液よりも約0.067分早く出現した。よって、透過溶液中のPAAは、やはり透過しない場合に比べ、より低分子側に分布しているが、その差はW-15に比べ非常に小さいことから、ブランクと透過溶液中とで分子量分布は大きく異ならないと考えられる。

SECのクロマトグラムにピークが検出されたW-15およびSW-15の測定データを基に、破過曲線を求めた。これをFig.4.5-2に示す。W, SWどちらの場合においても、透過溶液中のPAA濃度は時間とともに増加するが、その増加はW-15に比べSW-15において顕著である。経過日数138~140日目で比較すると、高イオン強度における透過溶液中のPAA濃度は、低イオン強度における濃度の約53倍に達した。即ち、低イオン強度の場合に比べ高イオン強度の溶液条件ではPAAの破過が速いと考えられる。

一方、PAA 450,000を透過させたW-45やSW-45では、全試験期間を通じてPAAが検出されなかった。よって、この分子量におけるPAAはベントナイトを破過できなかったと考えられる。

4.4 項による TOC の結果を見ると、ベントナイトから溶出する有機炭素濃度は透過させた PAA 溶液の初期濃度  $0.5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  に比べて非常に小さい。よって PAA 透過試験において、透過溶液中に存在する有機炭素の起源は主に PAA であり、PAA 透過試験のバックグラウンドとして考えた場合、ベントナイトから溶出する有機炭素の影響は小さいと考えられる。

## 5 考察

### 5.1 ポリアクリル酸に対するベントナイトのフィルター効果の確認

人工海水における透水係数が蒸留水のそれよりも 1 桁高いことから<sup>15)</sup>、人工海水系では蒸留水系よりも多量の PAA が透過すると予想されたが、本試験でその傾向が明確に現れた (Fig.4.5-1~3)。同じ分子量の PAA が存在する場合、どちらのイオン強度においても透過溶液中の PAA 濃度は時間とともに増加するが、その増加は低イオン強度 (W-15) に比べ高イオン強度 (SW-15) において顕著である。即ち、低イオン強度の場合に比べ、高イオン強度の環境条件では PAA の破過が速いと考えられる。

この要因としてベントナイトの主成分であるスメクタイトとその近傍の構造変化が考えられる。イオン強度が増大すると、スメクタイト結晶面近傍の電気二重層が減少することにより、スメクタイト粒子の凝集が促進される。これによりスメクタイトの底面間隔が短くなり、スメクタイト粒子間の外部間隙はより広くなるため、高分子であっても比較的容易にスメクタイト中を透過できるようになると推察される<sup>19)</sup>。このようなイオン強度の変化に伴うスメクタイトの底面間隔や外部間隙構造の変化は、スメクタイト部分の部分密度が  $0.911 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  においても起こることから、本試験のスメクタイトの部分密度:  $0.771 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  においても起こり得ると考えられる。

一方、黒澤らは、膨潤圧を上回る透水圧を長期間にわたってかけることがベントナイトの間隙構造を変化させ、人工的な透水経路が形成される可能性を報告している<sup>20)</sup>。乾燥密度  $1.6 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、混合ケイ砂の混合率 30 wt% (3 号ケイ砂及び 5 号ケイ砂を重量比 1:1 で含む) のクニゲル V1 に対し、海水系地下水を模擬した 3.5 wt% NaCl 含有の金コロイド溶液を透過させた。その透水圧は本試験よりも一桁高い 0.8MPa である。試験開始後約 1600 時間を超える付近から透水量が大幅に増加したが、その後透水圧を 0.1MPa に低下させると透水量も減少した。しかしながら、本試験ではベントナイトにケイ砂を含まず、本試験の透水圧は各試験条件におけるベントナイトの膨潤圧に相応している。したがって、スメクタイト内部に人工的な移行経路が形成されたとは考えにくく、ポリアクリル酸は高イオン強度環境によって広がったスメクタイトの外部間隙を透過したと考えられる。

また、PAA のように直鎖状の炭素骨格を持ち、その炭素に二重結合がない物質は、分

分子量が大きなポリマーでも炭素結合を軸に回転でき、分子構造を直鎖状に変えることができると考えられる<sup>5)</sup>。したがって PAA のように分子構造を比較的自由に变化でき、分子量 15,000 程度の有機物はフィルトレーションされにくいと考えられる。

4.4 および 4.5 に示した透過溶液中の PAA 濃度 (Fig.4.4-1, 4.5-1, 4.5-2) から考察すると、少なくとも人工海水系試料 SW-15 では PAA がベントナイトを透過したと考えられるが、SEM 観察において PAA と考えられるような物体は見られなかったほか (Fig.4.2-6(1), (2))、EDS 分析でもその濃度プロファイルを得られなかった (Fig.4.2-6(3))。この原因として、PAA が破過していたとしても、ベントナイト表面または断面における炭素濃度が極めて低く、検出限界以下だったために定量できなかった可能性が考えられる。

また W-45 では、Fig.4.1-6 及び 4.2 に示したように、PAA がベントナイト表面まで到達していなかったか、到達しても PAA の平均分子量が 450,000 よりも小さく、小分子量の PAA がベントナイトを透過した可能性がある。しかし透過溶液中の炭素濃度は、4.5 で前述したように SEC の検出限界以下であった。よって平均分子量 450,000 の PAA はベントナイトを透過できないと考えられる。

SW-45 では、透過溶液中に PAA が検出されず、ベントナイトの表面や断面において PAA の存在を確認できなかった。但し、PAA が破過していたとしても、明らかに破過した SW-15 でさえ炭素が検出されないことから、炭素が検出限界以下であった可能性がある。

以上の結果を総合すると、イオン強度はベントナイトのフィルター効果に対して明らかに影響すると考えられる。高イオン強度では、低イオン強度に比べ 1 日あたりの透過溶液量が約 2 倍である (Fig.4.3-2)。同じ分子量の PAA を透過させた W-15 と SW-15 とで比較すると、透過溶液中の PAA 濃度はどちらのイオン強度においても時間とともに増加するが、その増加は低イオン強度に比べ高イオン強度において顕著であり、試験開始後 138 ~ 140 日目では、高イオン強度における透過溶液中の PAA 濃度は、低イオン強度における濃度の約 53 倍であった。

また、高イオン強度のみならず低イオン強度においても、少なくとも分子量 15,000 の PAA が圧縮ベントナイトを透過でき、分子量 450,000 の PAA は透過できないと考えられる。即ち、分子量 15,000 程度の高分子有機物であっても、PAA のように分子構造を直鎖状に変えられるような有機物はベントナイトを透過しやすく、圧縮ベントナイトによりフィルトレーションされる最小分子量は 450,000 未満であると考えられる。

## 5.2 ベントナイトからの溶出有機物

本試験においてベントナイトから溶出した有機炭素濃度は、試験中 5 日目および 52 日目の平均値が、蒸留水系では  $12.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $7.4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , 人工海水系では  $6.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $4.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  であった (Table 4.4-1)。人工海水系においては、蒸留水系よりもベントナイトが

ら有機物の溶出量が少ない事が示唆されている。

試験開始後の経過時間に対し、溶出した有機炭素濃度を比較すると、蒸留水系、人工海水系ともに、透過溶液中の有機炭素は試験 5 日目比に 52 日目には約 40%減少しており、ベントナイトから溶出する有機炭素量は経過時間とともに減少することを示している。このような経時変化は、ベントナイトに存在する有機物が有限であることを示すと考えられる。

本試験によるベントナイトから溶出する有機炭素濃度を、これまでに報告されたデータと比較する。岡野らの実験では、蒸留水にベントナイト（クニゲル V1 100%）から溶出する可溶性有機炭素濃度は、210 日間ほぼ一定で約  $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  であったという<sup>8)</sup>。これは、本試験の蒸留水系における値と同等である。岡野らの試験条件はベントナイトと蒸留水との液固比が  $10 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$  であり<sup>8)</sup>、本試験とはベントナイトの状態が大きく異なるが、そのような条件の相違はベントナイトからの有機物の溶解性にほとんど影響しない可能性が考えられる。

一方、金持・佐藤が報告している有機炭素濃度は  $3 \sim 4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  であり<sup>9)</sup>、岡野ら<sup>8)</sup>とほぼ同条件で蒸留水に対するベントナイトの浸漬試験を行ったにもかかわらず、本試験や岡野らの値よりも低い。この原因として、固液分離時のろ過孔径の相違が考えられる。

フィルター孔径の差がろ液中の有機炭素濃度について影響を及ぼすことについては、田中らがフミン酸溶液の濃度変化を報告している<sup>18)</sup>。分画分子量が小さくなるとともにろ液中のフミン酸濃度が低下し、特に分画分子量 10,000 では初期濃度の約 20%となったという。

岡野らは孔径  $0.8 \mu\text{m}$  のフィルターを用いたが<sup>8)</sup>、金持らは分画分子量 10,000（孔径  $1.5 \text{ nm}$  相当）の限外ろ過を行っている<sup>9)</sup>。ベントナイトから溶出する有機物のうち分子量 10,000 を超える有機物があれば、このろ過により除去され、溶液中の有機炭素濃度が実際よりも低く測定されることとなる。よって金持らの場合、有機炭素濃度が本来の濃度よりも低く評価されていると考えられる<sup>9)</sup>。

これらをまとめると、圧縮ベントナイトから低イオン強度の地下水等に溶出する有機炭素濃度は  $7.4 \sim 12.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、高イオン強度では  $4.2 \sim 6.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  であると考えられる。

また本試験において、ベントナイトから溶出した有機物の分子量や構造を TDGC-MS により分析したところ、主に溶出する有機物は、蒸留水系と人工海水系とでほとんど同じ種類の有機物であり、それらの分子量は数百程度であると考えられた（Table 4.4-2）。これらの分子量は、腐植物質の一般的な分子量分布と比べて非常に小さい<sup>2)・3)・4)</sup>。よって天然有機物と核種との相互作用を考慮する際は、より大きな分子量と異なる種類の官能基を持つ腐植物質に注目する必要があると考えられる。

## 6 おわりに

本試験の結果，以下の結論が得られた。

- ・ イオン強度にかかわらず，圧縮ベントナイト(乾燥密度  $1.2 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  ,クニゲルV1 100%)によりフィルトレーションされる分子量の下限値は 450,000 より小さいと考えられる。
- ・ 本試験の圧縮ベントナイトの条件では，分子量 15,000 程度の高分子有機物であっても，分子の立体構造を直鎖状に変えることができるポリアクリル酸のような有機物は，ベントナイトによりフィルトレーションされにくい。
- ・ 高イオン強度においては，低イオン強度の場合に比べ溶液，有機物の透過速度がともに速いと考えられる。よって，イオン強度はベントナイトのフィルター効果に対して明らかに影響すると考えられる。同じ分子量の PAA を透過させた試料と比較すると，どちらのイオン強度においても，透過溶液中の PAA 濃度は時間とともに増加するが，その増加は低イオン強度に比べ高イオン強度において顕著である。試験開始後 138～140 日目では，高イオン強度における透過溶液中の PAA 濃度は，低イオン強度における濃度の約 53 倍であった。
- ・ 圧縮ベントナイトから溶出する有機炭素濃度は，低イオン強度において  $7.4 \sim 12.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ，高イオン強度において  $4.2 \sim 6.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  であると考えられる。
- ・ 圧縮ベントナイトから溶出する有機物は，イオン強度にかかわらず，分子量が数百程度であり，有機物の種類も類似していると考えられる。

しかしながら，本試験で用いたポリアクリル酸は，あくまでもフミン酸やフルボ酸などの腐植物質の模擬物質であることに注意が必要である。腐植物質の構造はその生成起源や存在環境によって異なり，ポリアクリル酸のように均質ではない。したがって圧縮ベントナイトを腐植物質が透過する場合の詳細な挙動は，別途検討する必要があると考えられる。

## 謝辞

本試験の実施にあたり，処分バリア性能研究グループ 棚井憲治チームリーダーには試験装置の使用および共同作業の実施を快く許可して頂きました。同氏のご協力なしでは本試験を実施できませんでした。ここに厚く御礼申し上げます。



## 参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構：“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 地層処分システムの安全評価”；核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN1400 99-023 (1999)
- 2) 長尾誠也：“地下水に存在する腐植物質の特徴と TRU 元素との錯体形成能”，放射性廃棄物研究, Vol.1, No.2, pp.231-242 (1995)
- 3) J.I. Kim, et al.：“Humic colloid generation of transuranic elements in groundwater and their migration behaviour”，Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 84, pp. 747-756 (1987)
- 4) S. Boggs Jr., and M.G. Seitz,：“The Influence of Dissolved Organic Substances in Groundwater on Sorption Behavior of Americium and Neptunium”，Argonne National Laboratory, ANL-83-84(1984)
- 5) 金持真理子, 他：“圧縮ベントナイトに対する有機物の透過試験”，核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN8400 99-080 (1999)
- 6) S. Kurosawa, et al.：“Experimental Study of Colloid Filtration by Compacted Bentonite”，Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.465, pp.963-970(1997)
- 7) R. Pusch, et al.：“GMM - A General Microstructural Model for Qualitative and Quantitative Studies of Smectite Clays”，Clay Technology, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., SKB Technical report TR 90-43(1990)
- 8) 岡野誠司, 他：“緩衝材中の天然有機物の分析”，第11回日本腐植物質研究会講演集, pp.13-14(1995)
- 9) 金持真理子, 佐藤治夫：“圧縮ベントナイトを通過できるベントナイト起源の可溶性有機炭素の定量”，サイクル機構技術資料, PNC TN8410 98-102(1998)
- 10) M.J. Put, et al.：“Mobility of the Dissolved Organic Matter through Intact Boom Clay Cores”，Radiochim. Acta, Vol.82, pp.375-378(1998)
- 11) A. Dierckx, et al.：“Stability of  $^{125}\text{I}$  and  $^{14}\text{C}$  Labeled Boom Clay Organic Matter”，Radiochim. Acta, Vol.82, pp.379-384(1998)
- 12) S. Wold, and T.E. Eriksen,：“Diffusion of organic colloids in compacted bentonite -The influence of ionic strength on molecular size and transport capacity of the colloids”，Svensk Kärnbärenslehantering AB, SKB Technical Report, TR-00-19(2000)
- 13) M.J. Put, et al.：“Mobility of the Dissolved Organic Material in the Internstitial Boom Clay Water”，Radiochim. Acta, Vol. 58/59, pp.315-317(1992)
- 14) 核燃料サイクル開発機構：“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 地層処分システムの安全評価”；核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN1400 99-023 (1999)

- 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”, 核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN1400 99-022(1999)
- 15) 菊池広人, 他:“ 緩衝材の飽和透水特性 - 海水性地下水が緩衝材の透水性に及ぼす影響- ”, サイクル機構技術資料, JNC TN8430 2003-002(2003)
- 16) H. Sato, and S. Suzuki, :“ Fundamental study on the effect of an orientation of clay particles on diffusion pathway in compacted bentonite ”, Applied Clay Science, Vol.23, pp.51-60(2003)
- 17) 日本分析化学会北海道支部編: 水の分析, 第 3 版, 化学同人, pp.354-358 (1981)
- 18) 田中忠夫, 他:“ 海岸砂中における  $^{85}\text{Sr}$  の吸着・移行挙動への共存フミン酸の関与”, 放射性廃棄物研究, Vol.1, No.2, pp.169-176(1995)
- 19) S. Suzuki, et al. :“ *IN SITU* observations of the swelling of bentonite aggregates in NaCl solution for interpretation of water permeability in compacted bentonite ”, Korea-Japan Joint Work shop on Radioactive Waste Disposal 2004 : The Role of Geology, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, pp.103-118(2004)
- 20) 黒澤進, 他:“ 圧縮成型ベントナイト中のコロイドの移行試験 - 3 wt% NaCl 溶液及び Ca 型ベントナイトを用いた検討 - ”, サイクル機構技術資料, JNC TN8430 2003-006(2003)

以上

Table 2.1-1 Molecular structure and molecular weight of Polyacrylic acids

Sample name	Molecular structure	Average molecular weight	condition
Poly(acrylic acid)	$\left[ - \text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) - \right]_n$ $\left( \begin{array}{c} \text{--- CH}_2 \text{ --- CH ---} \\   \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array} \right)_n$	450,000	powder
Poly(acrylic acid, sodium salt)	$\left[ - \text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Na}) - \right]_n$ $\left( \begin{array}{c} \text{--- CH}_2 \text{ --- CH ---} \\   \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{ONa} \end{array} \right)_n$	15,000	35 wt% aqueous solution

“*n*” denotes the number of molecules.

Table 3.2-1

Chemical composition of substitute ocean water based on ASTM D 1141-98.

The pH is 8.2 (after adjustment with 0.1 N NaOH solution).

Compound	Concentration [ g l <sup>-1</sup> ]
NaCl	24.53
MgCl <sub>2</sub>	5.20
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.09
CaCl <sub>2</sub>	1.16
KCl	0.695
NaHCO <sub>3</sub>	0.201
KBr	0.101
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.027
SrCl <sub>2</sub>	0.025
NaF	0.003
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000994
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000340
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000308
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000096
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000066
AgNO <sub>3</sub>	0.00000049

Table 3.3-1 Experimental matrix

Sample	System	Sample name*	Concentration of Polyacrylic acids (media)	Analyses		
				SEC	TOC	TDGC-MS
Permeating solution	H <sub>2</sub> O base	W-15	0.5 g $\text{L}^{-1}$ (H <sub>2</sub> O)		-	-
		W-45	1 g $\text{L}^{-1}$ (0.01 mol $\text{L}^{-1}$ NaOH)		-	-
		W-B (Blank)	(H <sub>2</sub> O)			
	SW	SW-15	0.5 g $\text{L}^{-1}$ (SW)		-	-
		SW-45	1 g $\text{L}^{-1}$ (SW controlled pH with 0.1 mol $\text{L}^{-1}$ NaOH and filtrated in 0.45 $\mu\text{m}$ )		-	-
		SW-B (Blank)	(SW)			
Without permeation	H <sub>2</sub> O base	W-15B	0.5 g $\text{L}^{-1}$ (H <sub>2</sub> O)		-	-
		W-45B	1 g $\text{L}^{-1}$ (0.01 mol $\text{L}^{-1}$ NaOH)		-	-
	SW	SW-15B	0.5 g $\text{L}^{-1}$ (SW)		-	-
		SW-45B	1 g $\text{L}^{-1}$ (SW controlled pH with 0.1 mol $\text{L}^{-1}$ NaOH and filtrated in 0.45 $\mu\text{m}$ )		-	-

Sampling at 7 ~ 10 days each during the permeation experiment

Sampling before and after the permeation of polyacrylic compounds

Sampling before the permeation of polyacrylic compounds

\*The numbers mean the average molecular weights of Poly(acrylic acid) or Poly(acrylic acid, sodium salt) ; 15 : 15,000 , 45 : 450,000.

Table 3.3-2 Experimental conditions

Bentonite	Kunigel V1® (Na-smectite )	
Dry density	1.2 Mg m <sup>-3</sup>	
Water content of the bentonite	approx. 10 %	
Size of compacted bentonite disk	50mm × H 5mm	
Organic matter and the molecular weights	Poly(acrylic acid, sodium salt) : average 15,000 Poly(acrylic acid) : average 450,000	
Media	H <sub>2</sub> O or 0.01 mol l <sup>-1</sup> NaOH aq. (W) , Artificial ocean water made by ASTM method (SW)	
pH of solution	8 ~ 9 The pH of SW-45 was controlled with 0.1mol l <sup>-1</sup> NaOH	
Saturated porewater	H <sub>2</sub> O base : distilled water SW : artificial ocean water	
Compressor pressure	H <sub>2</sub> O base : 0.3 MPa SW : 0.08 MPa	
Experimental Period	W-15 : 140 d W-45 : 140 d W-B(Blank) : 133 d	SW-15 : 139 d SW-45 : 138 d SW-B(Blank) : 136 d
Sampling	H <sub>2</sub> O base : approx. 10days each SW : approx. 7days each	
Atmosphere	In air	
Temperature	Room temperature (approx. 20 °C)	
Column	Stainless steel, NAS 64	
Filter	Porous stone and PTFE filter	

Table 3.4-1  
Measurement conditions of Size Exclusion Chromatography  
(Gel Permeation Chromatography)

		Permeation samples of 0 ~ 52 d, W-B, SW-B	Permeation samples of 53 ~ 140 d	
Instrument	Unit	Tosoh Gel Permeation Chromatograph System GPC 8020		
	Detector	Tosoh differential refractive index detector, RI-8020		
		Sensitivity : 32 time	Sensitivity : 128 times	
	Column	Tosoh TSK gel GMPWXL × 2 , G2500 PWXL × 1	Tosoh TSK gel GMPWXL × 1	
	Column Temperature	40 degrees		
Measuring condition	Media	0.01 mol l <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O 0.2 mol l <sup>-1</sup> NaCl Acetonitrile 5 v % <sup>-1</sup>	0.42 mol l <sup>-1</sup> NaCl 0.055 mol l <sup>-1</sup> MgCl <sub>2</sub> 0.03 mol l <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.011 mol l <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub> 0.001 mol l <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	
	Flow rate	1.0 ml min. <sup>-1</sup> (constant flow)		
	Injection volume	200 μl	100 μl	
	Standard for Molecular Weight	Tosoh Poly(ethylene oxide) (PEO) Poly(ethylene glycol) (PEG)	None	
	Pretreatment before measuring	None (No filtration)		

Table 3.4-2 Measurement conditions of  
Thermal Desorption – Gas Chromatography / Mass Spectrometry

Instrument	Thermal desorption Unit	Desorption unit + Cryo-Focus Injection + Column Focus Unit (Gestel)
	GC	6890 Plus (Agilent Technologies)
	MS	5973 N (Agilent Technologies)
	Column	DB-5 (J&W) Length : 30 m Inner diameter : 0.25 mm Film thickness : 0.25 $\mu$ m Phase : 5% Phenyl-95% methylsiloxane
Measuring condition	Thermal desorption	Desorption temperature : 20 degrees (hold 2 min.) 60 degrees $\text{min}^{-1}$ 200 degrees (hold 5 min.) Flow : 50 ml $\text{min}^{-1}$ Mode : Splitness
	Cryo-Focus Injection	Temperature : -150 degrees (hold 2 min.) 12 degrees $\text{sec}^{-1}$ 300 degrees (hold 5 min.) Flow rate : 1.0 ml $\text{min}^{-1}$ Mode : Splitness (hold 7.0 min.) Split 1/20
	Column Focus Unit	Cooling temperature : 40 degrees (hold 0 min.) -25 degrees $\cdot \text{sec}^{-1}$ -30 degrees (hold 6.5 min.) Desorption temperature : 0.3 degrees $\text{sec}^{-1}$ 300 degrees (hold 18min.)
	Column	Flow rate : 1.0 ml $\text{min}^{-1}$ (constant flow) Oven temperature : [ Initial ] 40 degrees (hold 12.0min.) [ Final ] 300 degrees (hold 15.0min.) Heating rate : 15 degrees $\text{min}^{-1}$ , linear gradient GC run time : 61.0 min.
	MS	Ionization / Polarity : EI+ Ionization voltage : 70eV Scanning range of m/z : 29 - 500



Table 4.4-1 Comparison of total organic concentration in the permeating sample

Sample	5 d		52 d	
	TOC concentration [mg l <sup>-1</sup> ]	変動係数 CV (%)*	TOC concentration [mg l <sup>-1</sup> ]	変動係数 CV (%)*
蒸留水系ブランク W-B (n=2)	12.50	0.6	7.44	0.9
	12.40		7.35	
人工海水系ブランク SW-B (n=2)	6.46	1.0	4.19	1.5
	6.55		4.28	

\*Coefficient of variation

Table 4.4-2 Molecular formula and molecular weight of organic matters  
eluted from Na-type bentonite

(a) W-B : deionized distilled water

Organic matter	Molecular formula	Molecular weight
2-tert-Butyl-4-methylphenol (2-tert-ブチル-4-メチルフェノール)	$C_{11}H_{16}O$	164
2,6-Di-tert-butyl-4 hydroxy-4 methyl -2,5-cyclohexadiene-1-one (2,6-ジ tert-ブチル-4 ヒドロキシ-4 メチル-2,5- シクロヘキサジエン-1-オン)	$C_{15}H_{24}O_2$	236
N-Butylbenzenesulfonamide (N-ブチルベンゼンスルホンアミド)	$C_{10}H_{15}NO_2S$	213
-Cadinol ( -カディノール)	$C_{15}H_{26}O$	222
N-Ethylaniline (N-エチルアニリン)	$C_8H_{11}O$	121

(b) SW-B : artificial ocean water

Organic matter	Molecular formula	Molecular weight
Tributylphosphate (トブチルホスフェート)	$C_{12}H_{27}O_4P$	266
N-Butylbenzenesulfonamide (N-ブチルベンゼンスルホンアミド)	$C_{10}H_{15}NO_2S$	213
2,6-Di-tert-butyl-4 hydroxy-4 methyl -2,5-cyclohexadiene-1-one (2,6-ジ tert-ブチル-4 ヒドロキシ-4 メチル-2,5- シクロヘキサジエン-1-オン)	$C_{15}H_{24}O_2$	236
2-tert-Butyl-4-methylphenol (2-tert-ブチル-4-メチルフェノール)	$C_{11}H_{16}O$	164
N-Ethylaniline (N-エチルアニリン)	$C_8H_{11}O$	121

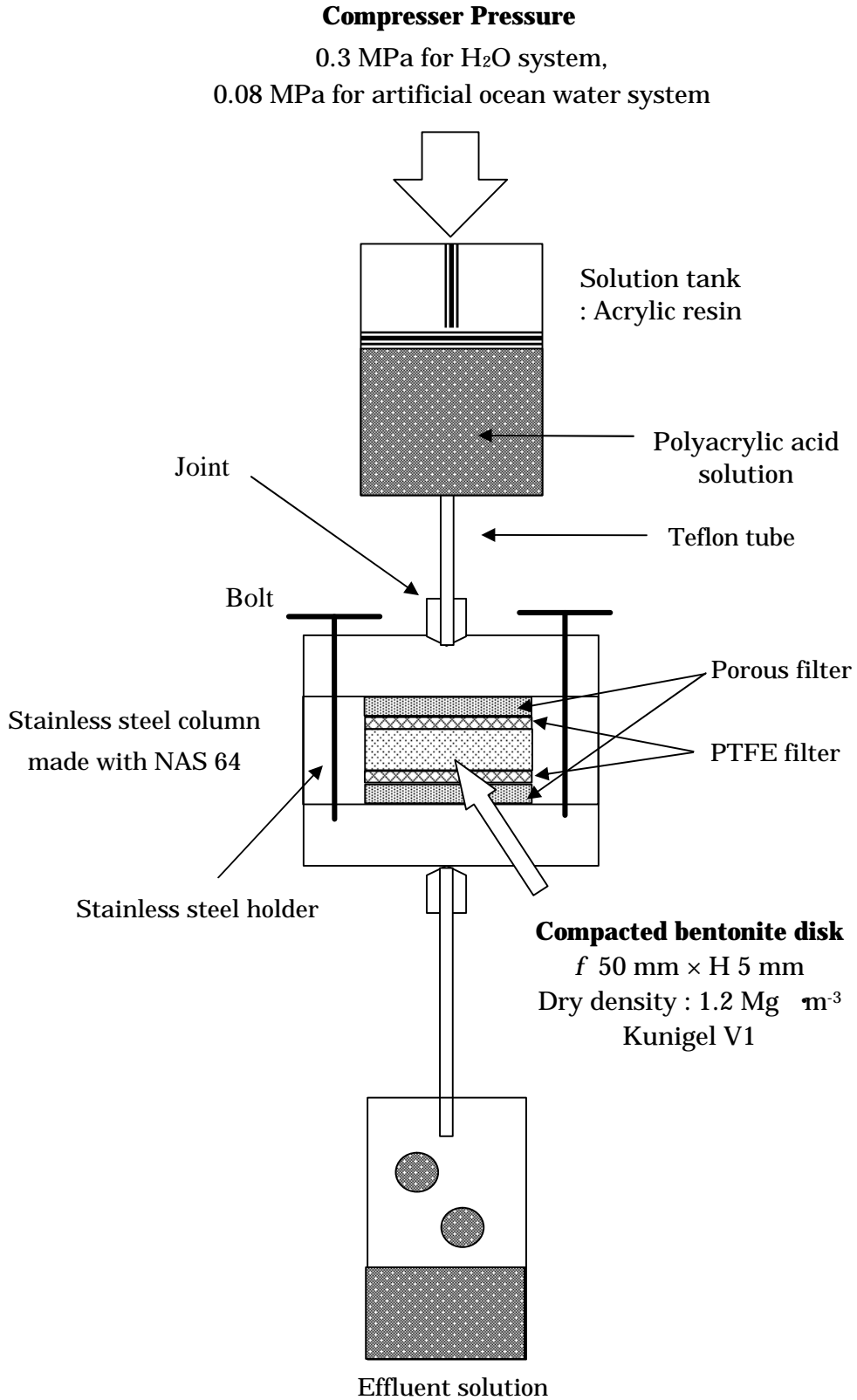


Fig.3.1-1 Apparatus of the experiment of polyacrylic acid through a compacted bentonite



Fig. 4.1-1 Overview of the experimental column and bentonite disk  
distilled water, without PAA (W-B)  
upper part : inlet side (contacted PTFE filter)



(a) ベントナイトディスク液入り側 (PTFE フィルター接触面)  
(a) Inlet side (contacted PTFE filter)

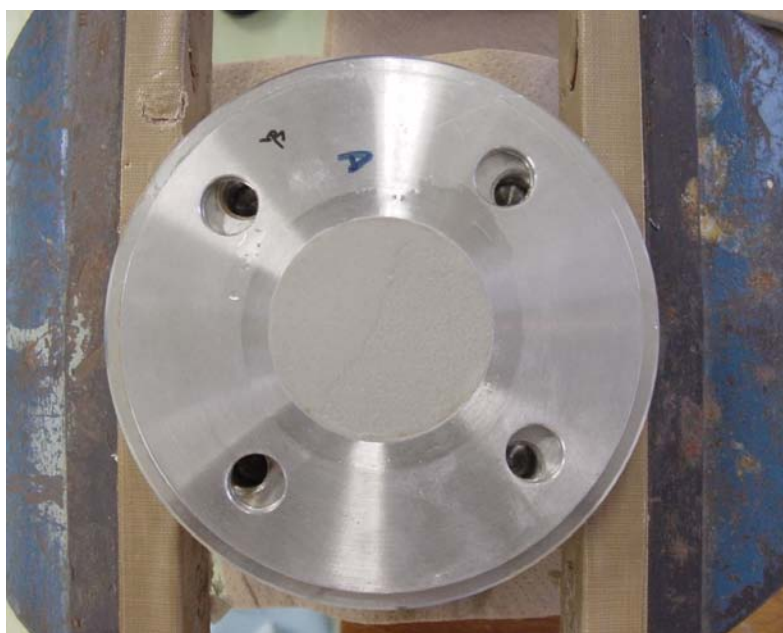


(b) ベントナイトディスク液出側 (PTFE フィルター接触面)  
(b) Outlet side (contacted PTFE filter)

Fig. 4.1-2 Inlet and outlet side of the bentonite disk (W-15)  
distilled water, PAA : MW 15,000

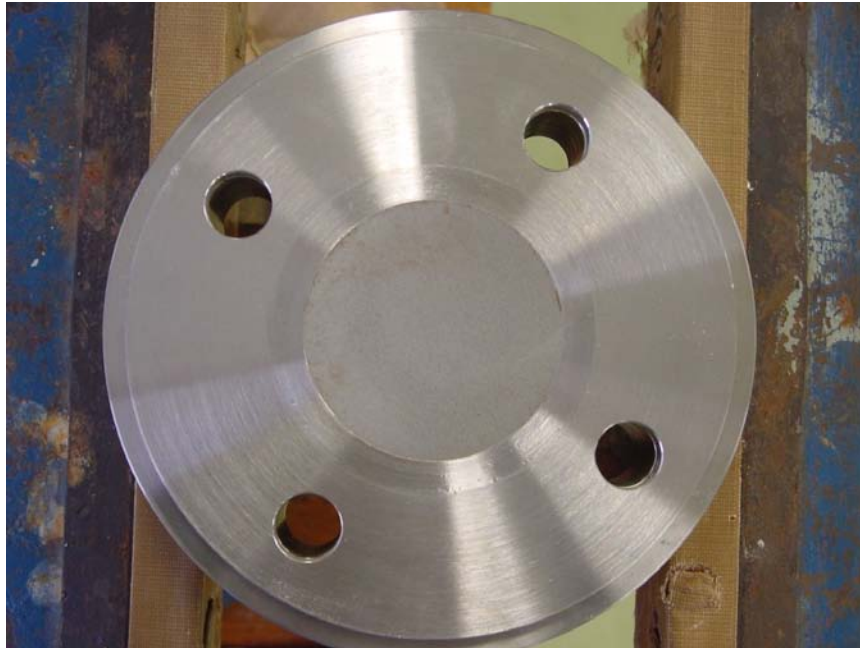


(a) ベントナイトディスク液入り側 (PTFE フィルター接触面)  
(a) Inlet side (contacted PTFE filter)

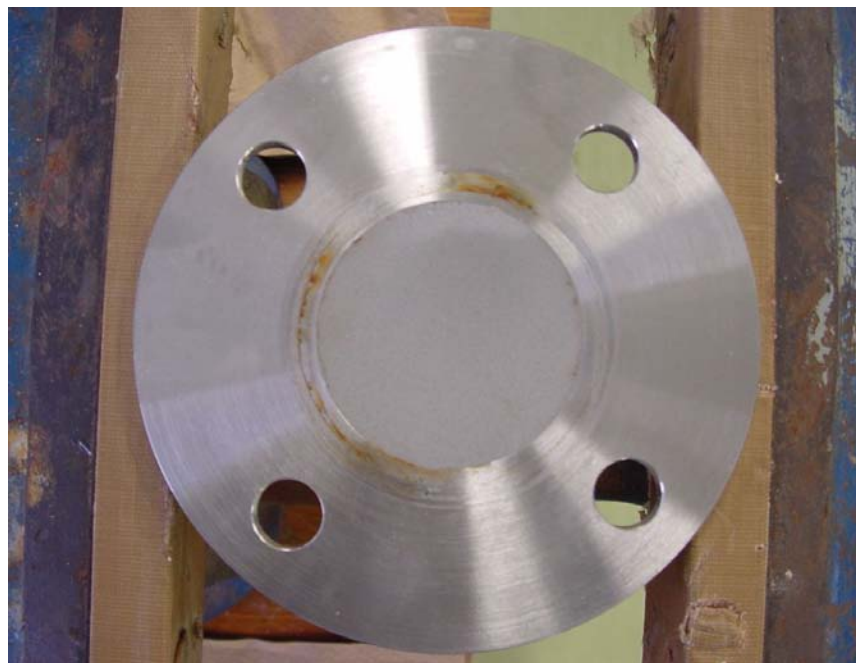


(b) ベントナイトディスク液出側 (PTFE フィルター接触面)  
(b) Outlet side (contacted PTFE filter)

Fig. 4.1-3 Inlet and outlet side of the bentonite disk (W-45)  
distilled water, PAA : MW 450,000



(a) ベントナイトディスク液入り側 (PTFE フィルター接触面)  
(a) Inlet side (contacted PTFE filter)



(b) ベントナイトディスク液出側 (PTFE フィルター接触面)  
(b) Outlet side (contacted PTFE filter)

Fig. 4.1-4 Inlet and outlet side of the bentonite disk (SW-15)  
artificial ocean water, PAA : MW 15,000





(a) ベントナイトディスク液入り側 (PTFE フィルター接触面)  
(a) Inlet side (contacted PTFE filter)



(b) ベントナイトディスク液出側 (PTFE フィルター接触面)  
(b) Outlet side (contacted PTFE filter)

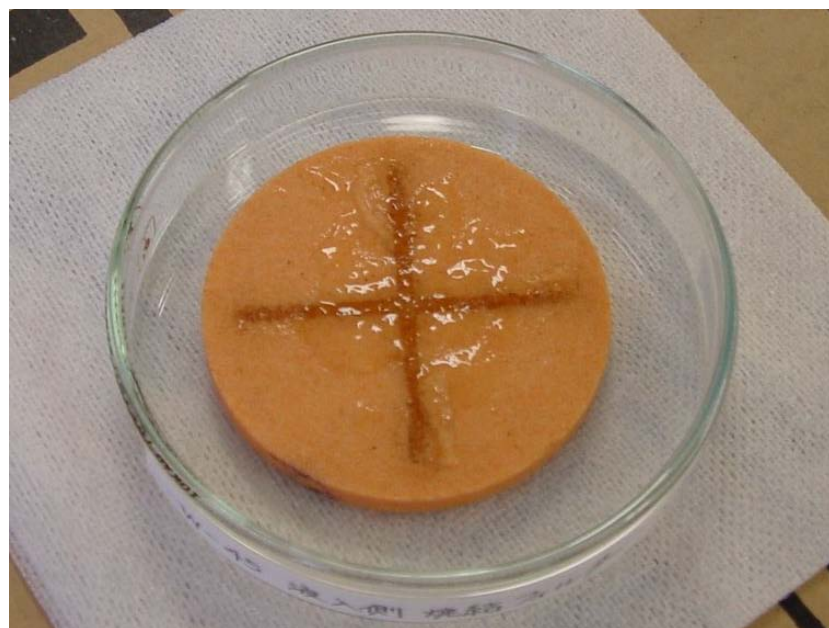
Fig. 4.1-5 Inlet and outlet side of the bentonite disk (SW-45)  
artificial ocean water, PAA : MW 450,000





(a) ステンレスカラム液入り側 (ポラスフィルター接触面)

(a) Stainless steel column, inlet part (contacted porous filter)



(b) ポラスフィルター液入り側 (写真(a)との接触面)

(b) Porous filter, inlet side (contacted surface with the side of photo (a))

Fig. 4.1-6 Inlet side of stainless steel column and porous filter (W-45)  
distilled water, PAA : MW 450,000

We observed colorless gel on the stainless column and the porous filter.



(a) ステンレスカラム液入り側 (ポラスフィルター接触面)

橙色の付着物はポラスフィルターの断片

(a) Stainless column, inlet side (contacted porous filter)

Orange thing is powder of porous filter



(b) ステンレスカラム液出側 (ポラスフィルター接触面)

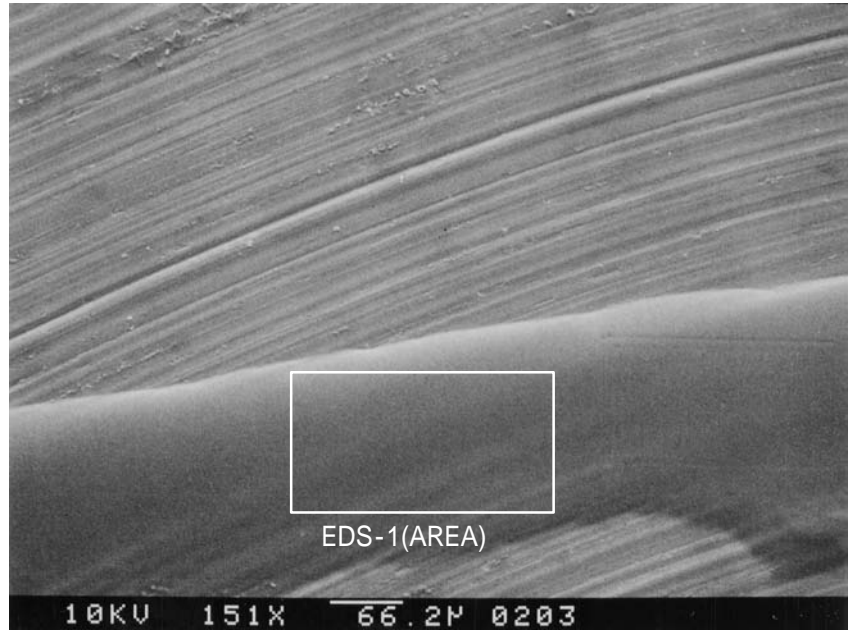
表面に変色が見られる

(b) Stainless column, outlet side (contacted porous filter)

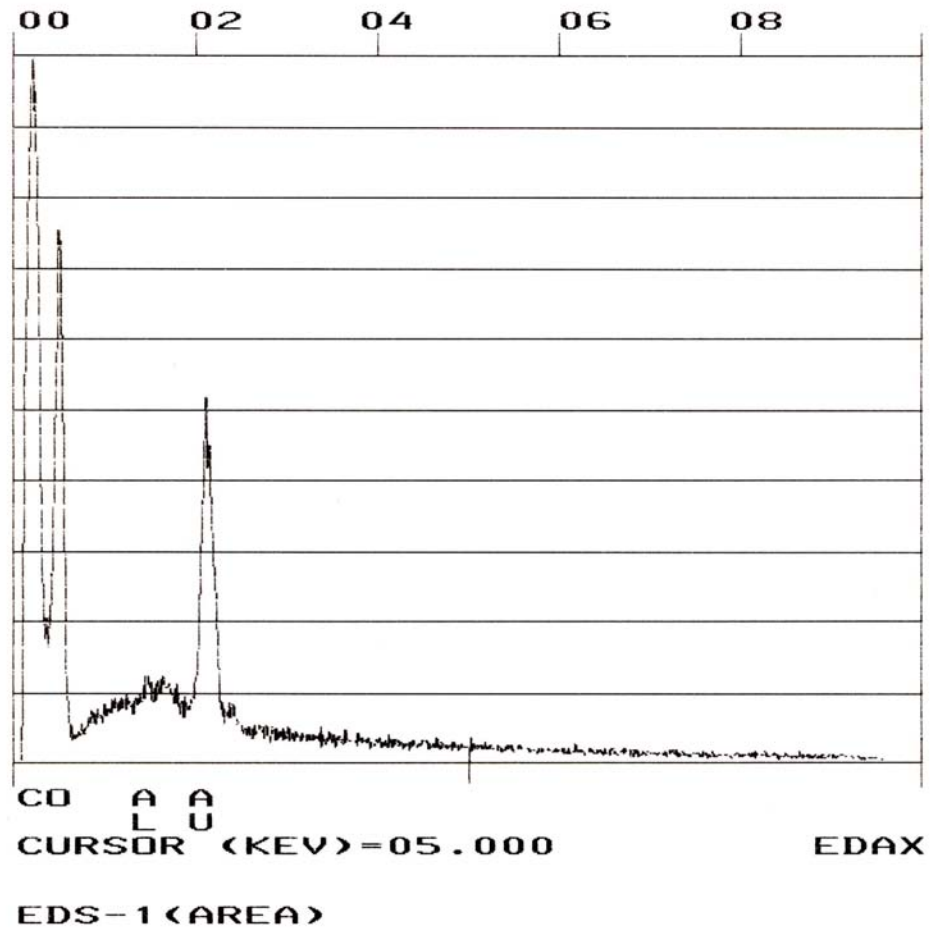
The column surface colour changed partly

Fig. 4.1-7 Inlet and outlet side of the stainless steel column (SW-15)  
artificial ocean water, PAA : MW 15,000

FILM-1  
全体像を撮影  
倍率 :151 倍  
EDS 分析実施  
チャート  
EDS-1(AREA)参照  
EDS 結果  
C,O,Al



(a) SEM



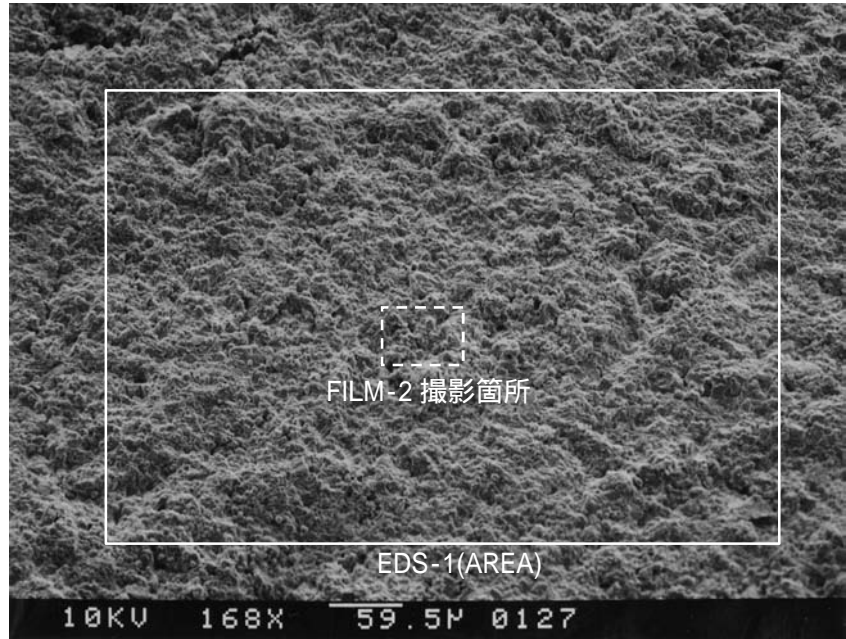
(b) EDS chart (Full Scale : 1182 counts)

Fig. 4.2-1 The SEM photo and the qualitative analysis of PAA by EDS



FILM-1

全体像を撮影  
倍率 :168 倍  
EDS 分析実施  
チャート  
WB EDS-1(AREA)参照  
EDS 結果  
O,Na,Mg,Al,Si



FILM-2

FILM-1 の拡大写真  
倍率 :1680 倍

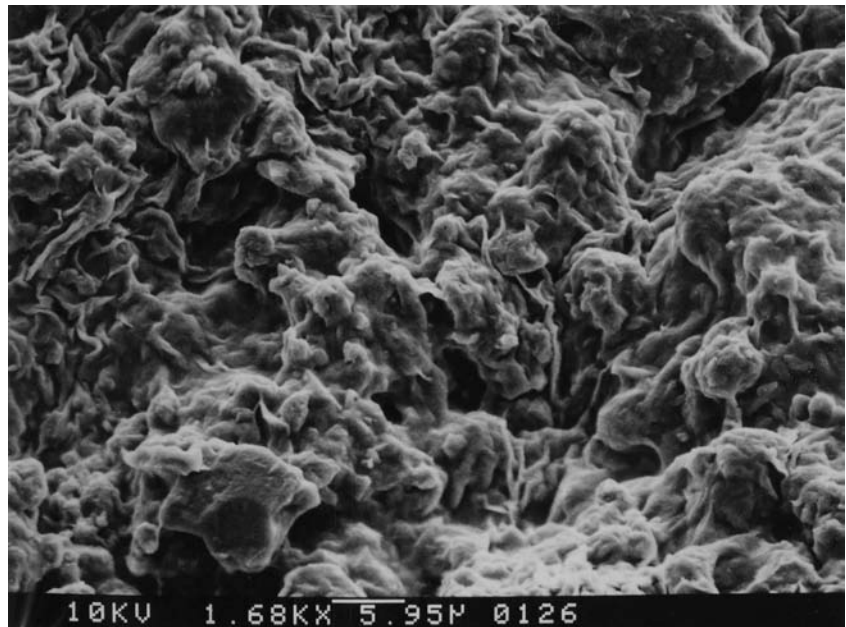
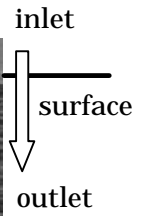
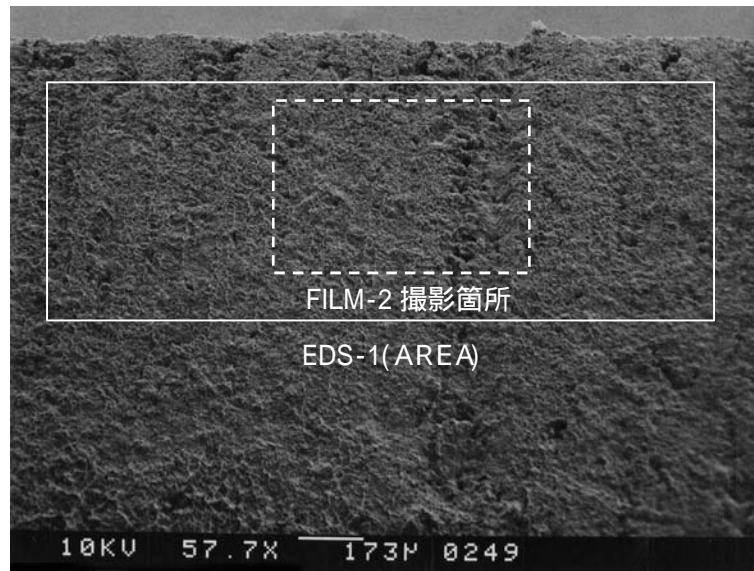


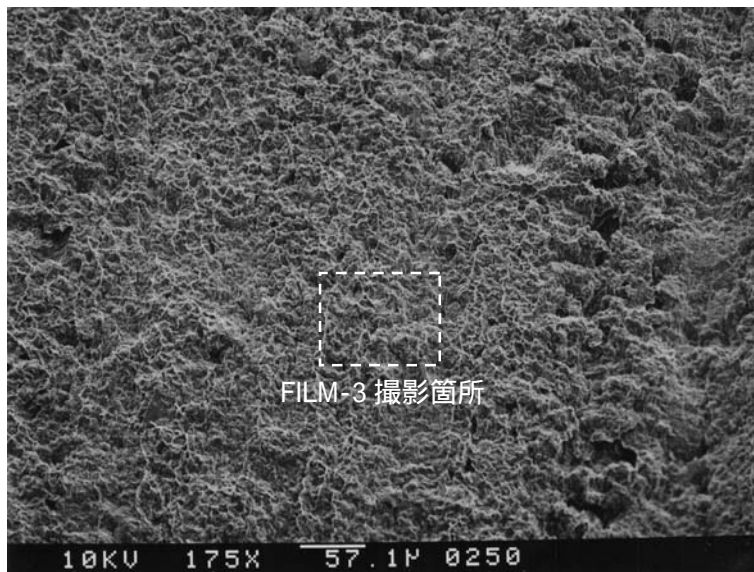
Fig. 4.2-2(1) The SEM photo of W-B bentonite disk  
bentonite disk surface, inlet side



FILM-1  
 全体像を撮影  
 倍率 57.7 倍  
 EDS 分析実施  
 チャート  
 WB ( DANMEN : UE )  
 EDS-1(AREA)参照  
 EDS 結果  
 O,Na,Mg,Al,Si



FILM-2  
 FILM-1 の拡大写真  
 倍率 :175 倍



FILM-3  
 FILM-2 の拡大写真  
 倍率 :1170 倍

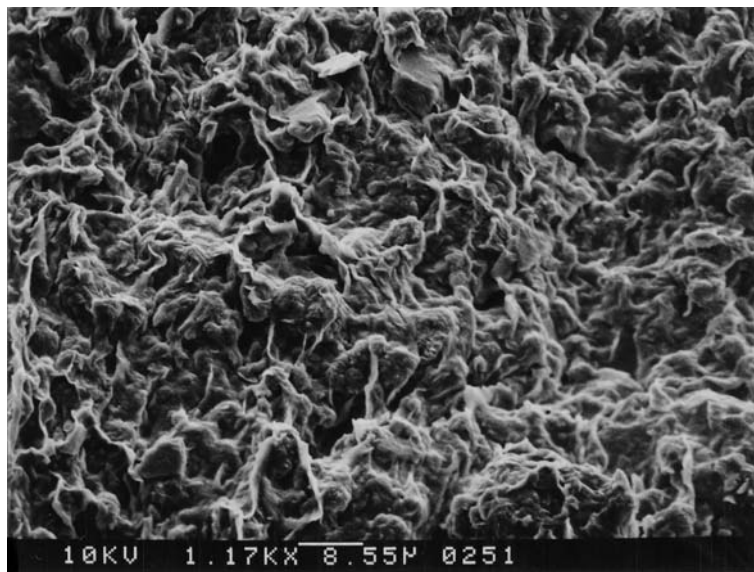
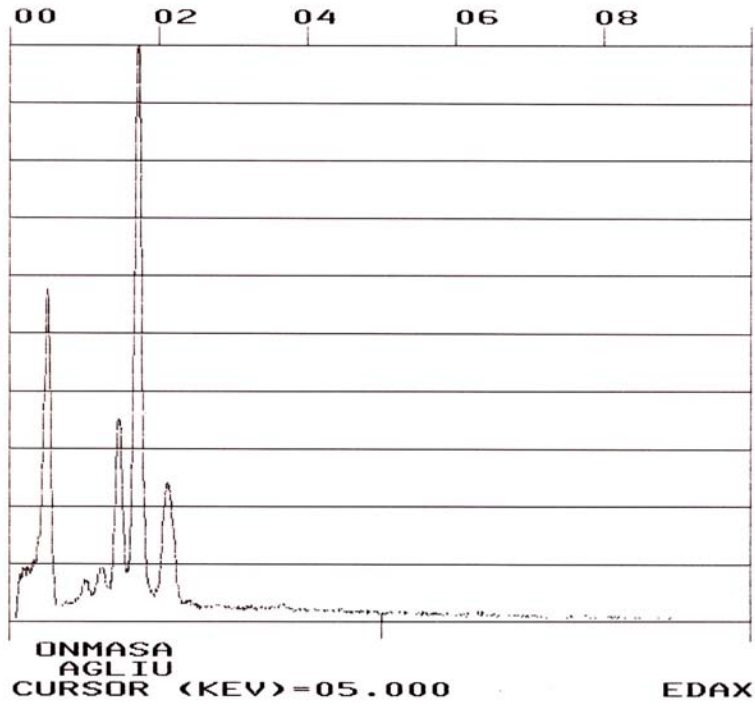
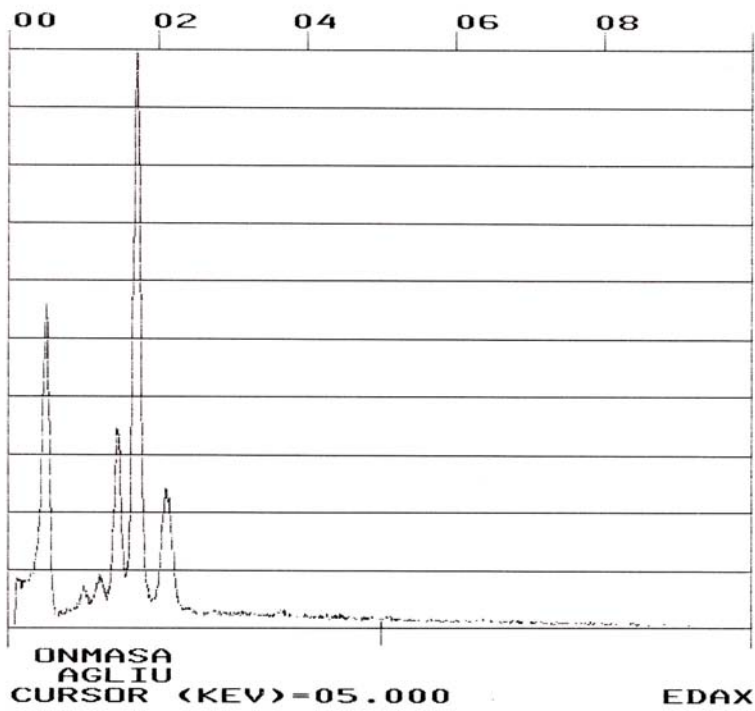


Fig. 4.2-2(2) The SEM photo of W-B bentonite disk cross-sectional surface, inlet side



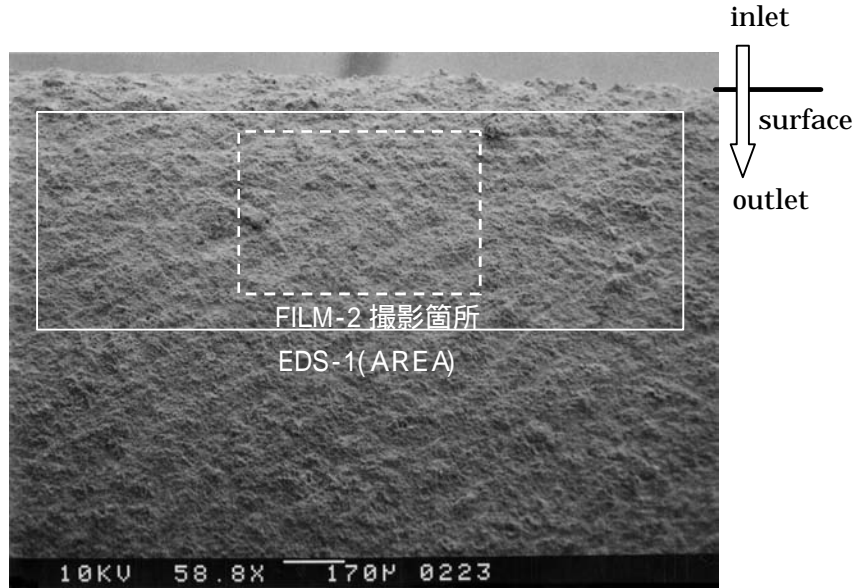
(a) Surface, inlet side  
WB EDS-1 (AREA) (Full Scale : 4485 counts)



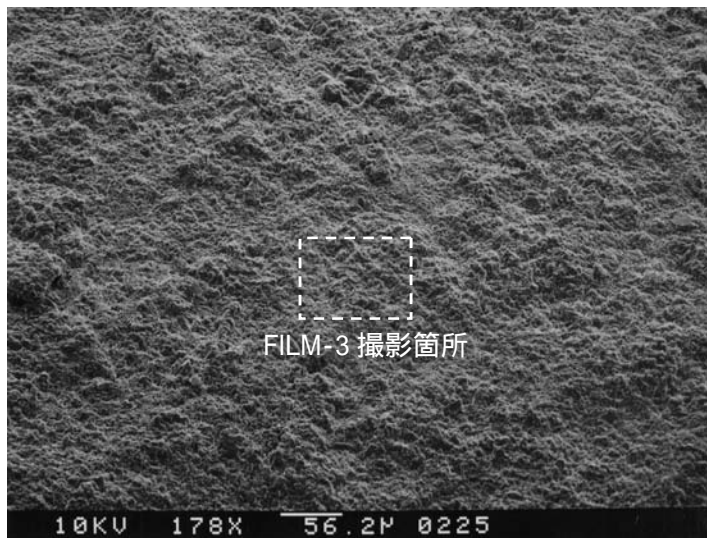
(b) Cross-sectional surface, inlet side  
WB (DANMEN:UE ) EDS-1 (AREA)  
(Full Scale : 4295 counts)

Fig. 4.2-2(3) EDS charts of W-B bentonite disk  
(a) surface, inlet side, (b) cross-sectional surface, inlet side

FILM-1  
 全体像を撮影  
 倍率 :58.8 倍  
 EDS 分析実施  
 ・チャート  
 W15 (DANMEN .JE)  
 EDS-1(AREA)参照  
 ・EDS 結果  
 O,Na,Mg,Al,Si



FILM-2  
 FILM-1 の拡大写真  
 倍率 :178 倍



FILM-3  
 FILM-2 の拡大写真  
 倍率 :1190 倍

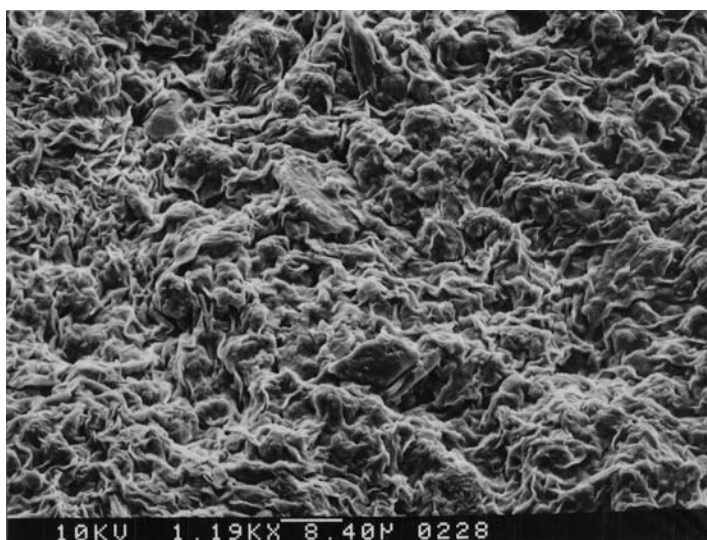
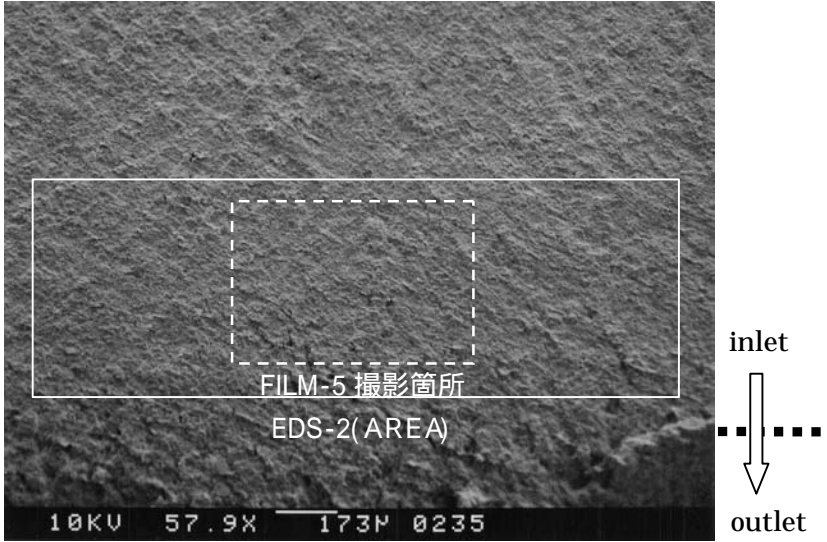
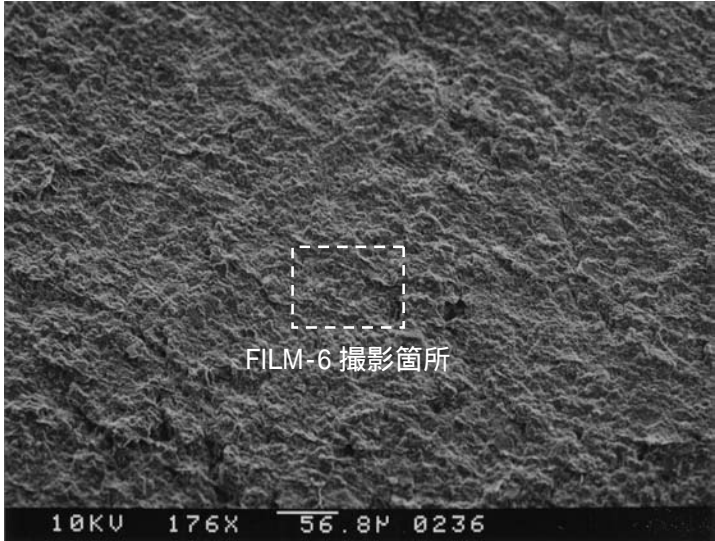


Fig. 4.2-3(1) The SEM photo of W-15 bentonite disk cross-sectional surface, inlet side

FILM-4  
 全体像を撮影  
 倍率 :57.9 倍  
 EDS 分析実施  
 チャート  
 W15 (DANMEN ,SITA )  
 EDS-2(AREA)参照  
 EDS 結果  
 O,Na,Mg,Al,Si



FILM-5  
 FILM-4 の拡大写真  
 倍率 :176 倍



FILM-6  
 FILM-5 の拡大写真  
 倍率 :1760 倍

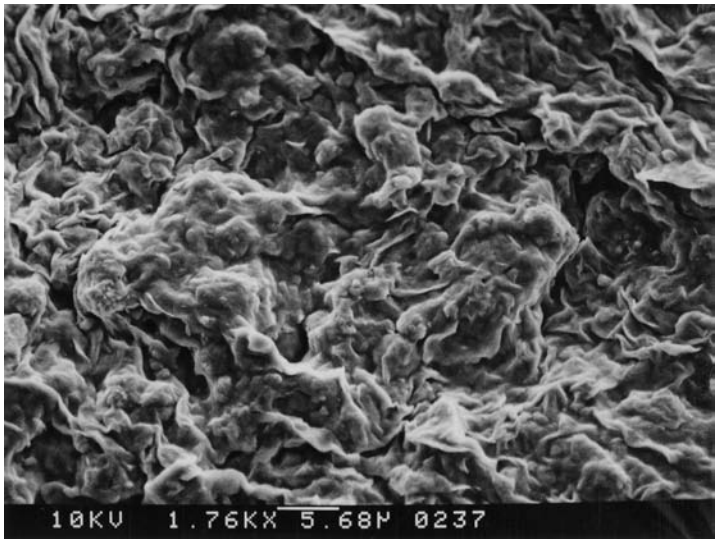
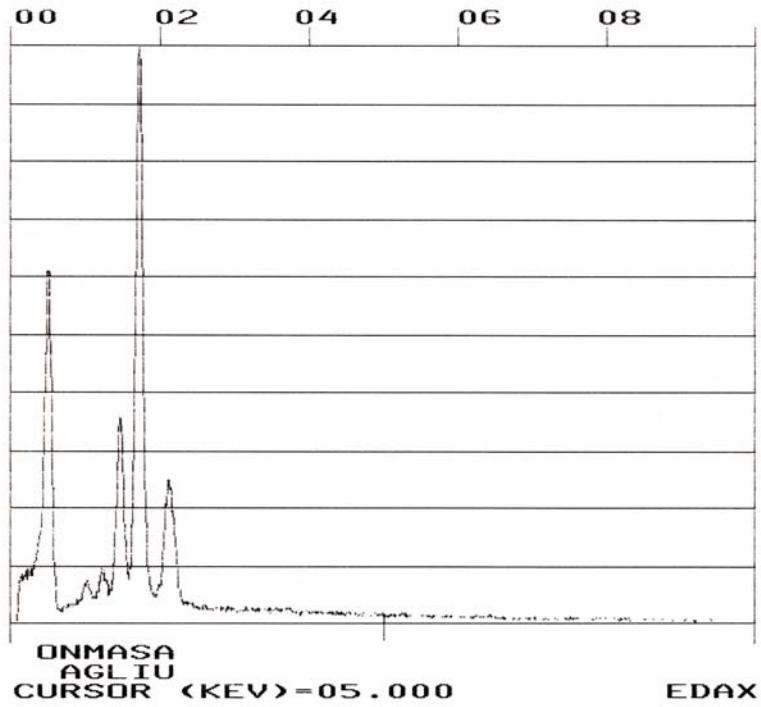
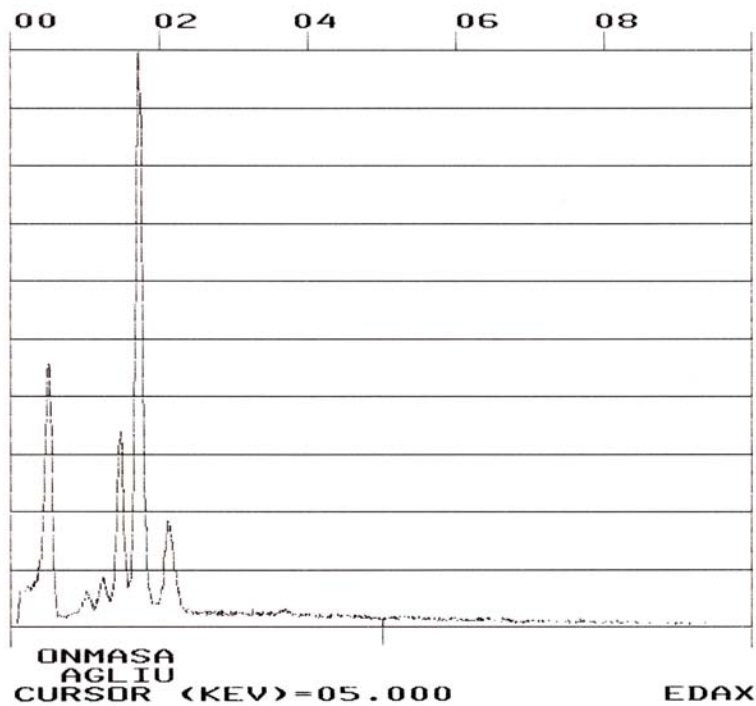


Fig. 4.2-3(2) The SEM photo of W-15 bentonite disk cross-sectional surface, outlet side





(a) Cross-sectional surface, inlet side  
W15 (DANMEN:UE ) EDS-1 (AREA)  
(Full Scale : 3408 counts)

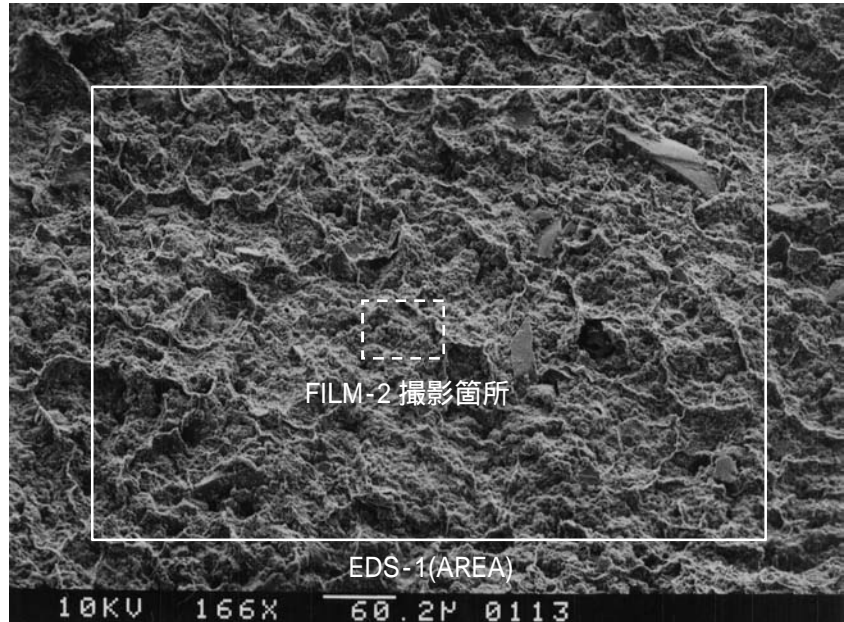


(b) Cross-sectional surface, outlet side  
W15 (DANMEN:SITA ) EDS-2 (AREA)  
(Full Scale : 3380 counts)

Fig. 4.2-3(3) EDS charts of W-15 bentonite disk  
(a) cross-sectional surface, inlet side  
(b) cross-sectional surface, outlet side

FILM-1

全体像を撮影  
倍率 :166 倍  
EDS 分析実施  
・チャート  
W45 EDS-1(AREA)参照  
EDS 結果  
O,Na,Mg,Al,Si



FILM-2

FILM-1 の拡大写真  
倍率 :1660 倍

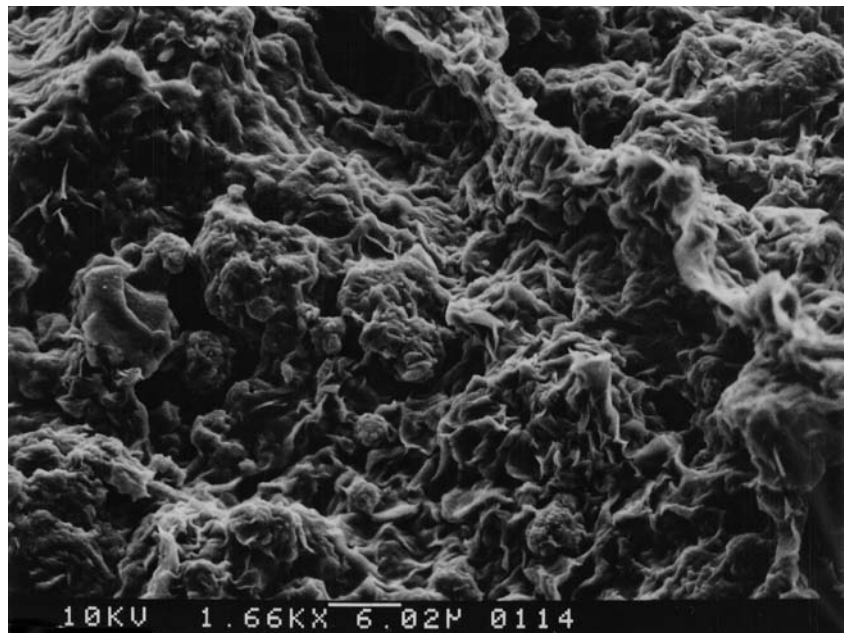
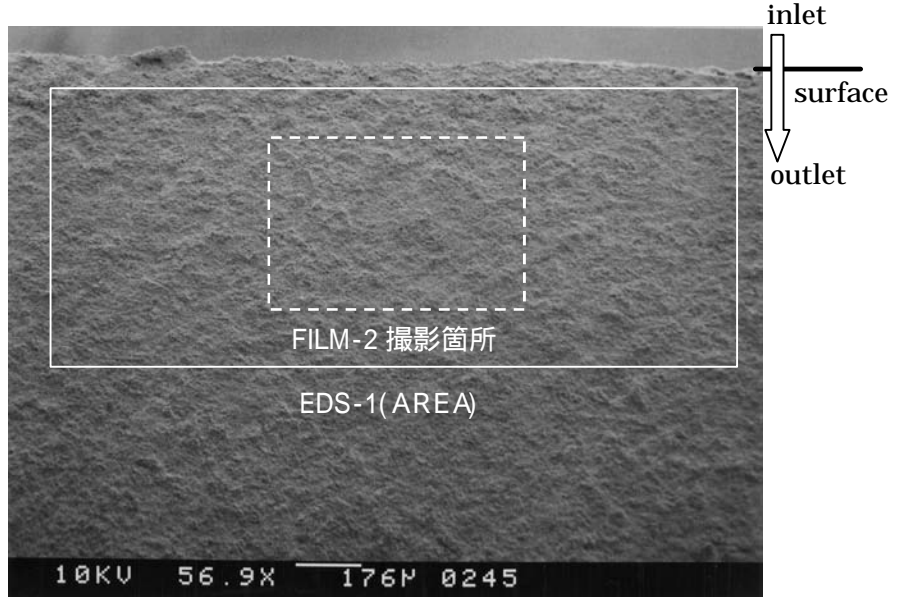
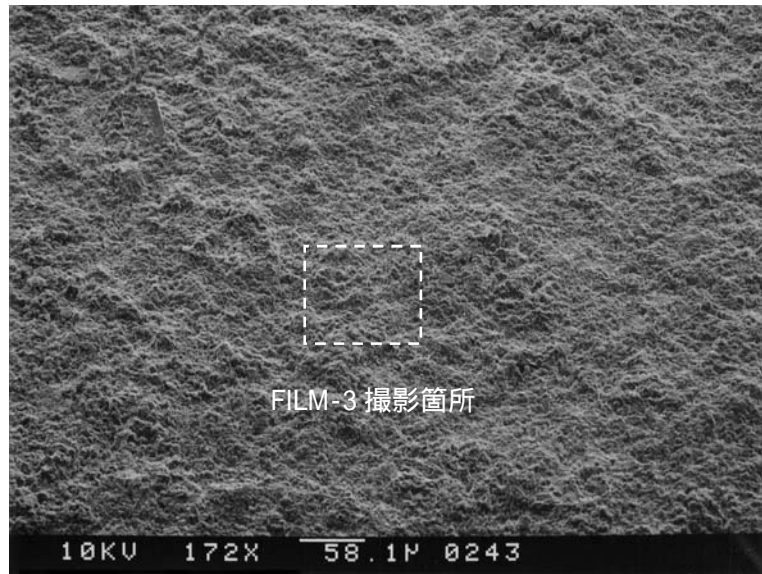


Fig. 4.2-4(1) The SEM photo of W-45 bentonite disk  
bentonite disk surface, inlet side

FILM-1  
 全体像を撮影  
 倍率 :56.9 倍  
 EDS 分析実施  
 チャート  
 W45 (DANMEN :JE )  
 EDS-1(AREA)参照  
 EDS 結果  
 O,Na,Mg,Al,Si



FILM-2  
 FILM-1 の拡大写真  
 倍率 :172 倍



FILM-3  
 FILM-2 の拡大写真  
 倍率 :1150 倍

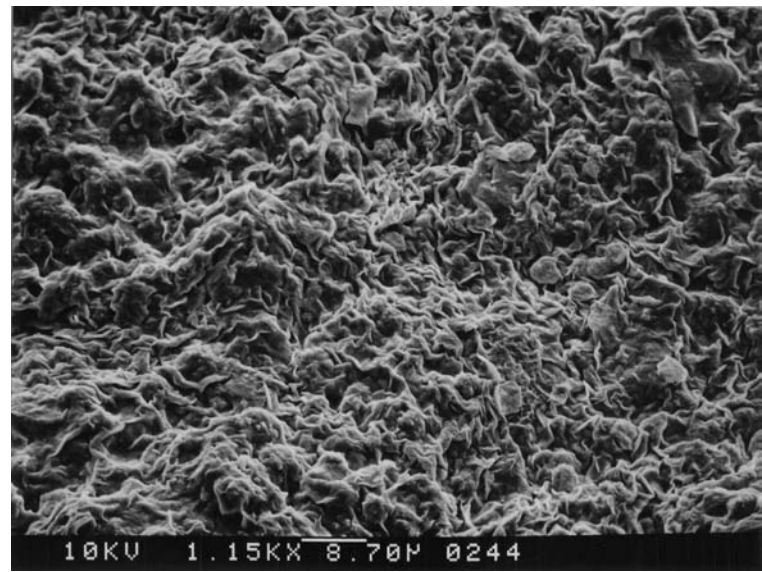
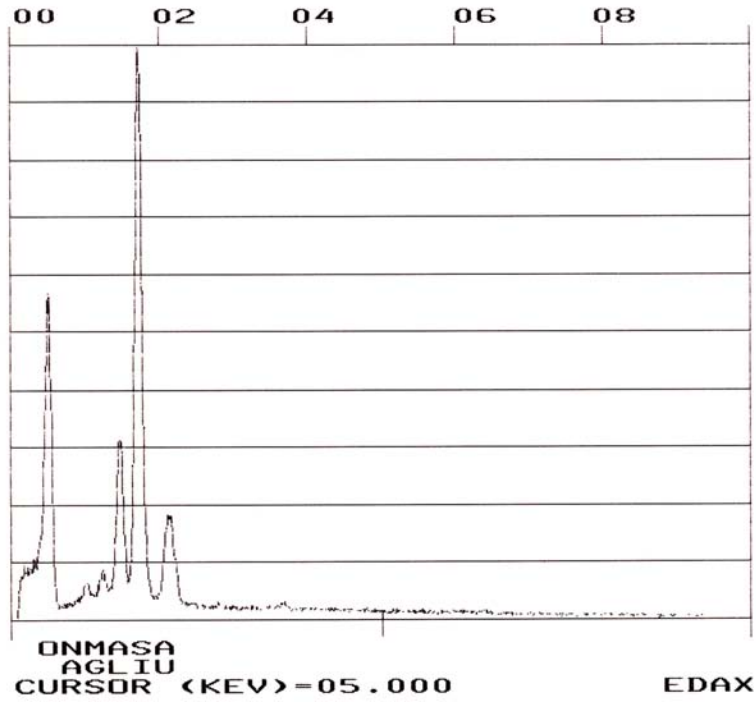
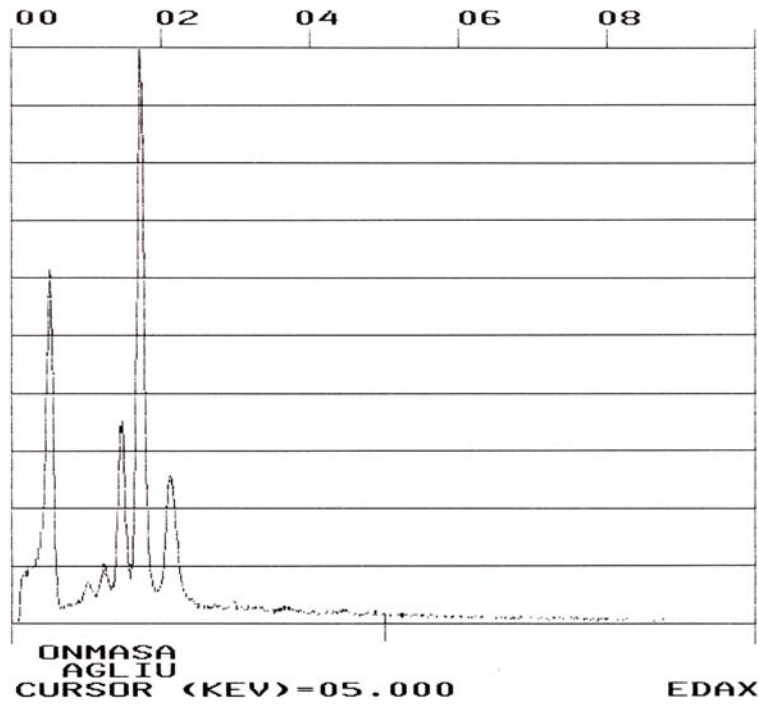


Fig. 4.2-4(2) The SEM photo of W-45 bentonite disk cross-sectional surface, inlet side



(a) Surface, inlet side  
W45 EDS-1 (AREA) (Full Scale : 2943 counts)

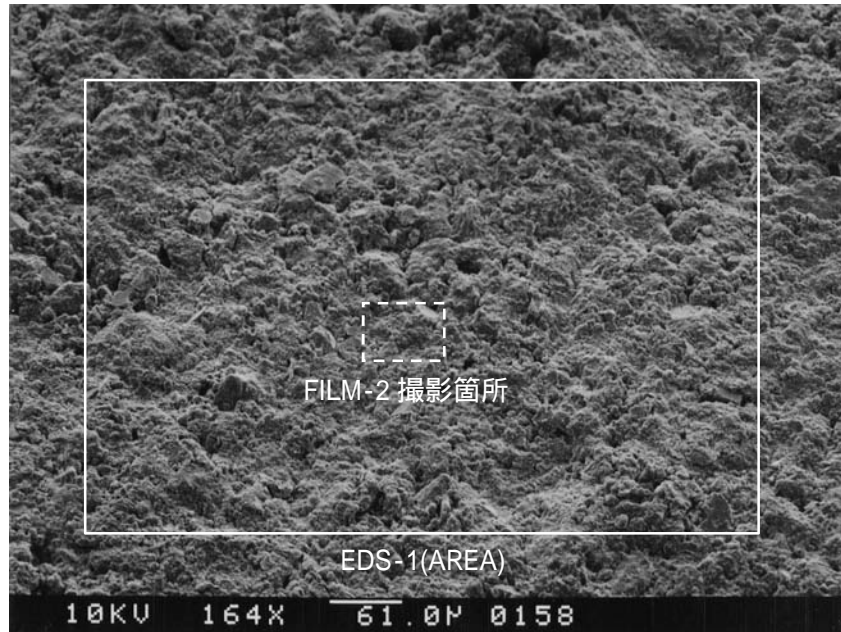


(b) Cross-sectional surface, inlet side  
W45(DANMEN:UE) EDS-1 (AREA)  
(Full Scale : 4824 counts)

Fig. 4.2-4(3) EDS charts of W-45 bentonite disk  
(a)surface, inlet side, (b)cross-sectional surface, inlet side

FILM-1

全体像を撮影  
倍率 :164 倍  
EDS 分析実施  
・チャート  
SWB EDS-1(AREA)参照  
EDS 結果  
O,Na,Mg,Al,Si



FILM-2

FILM-1 の拡大写真  
倍率 :1650 倍

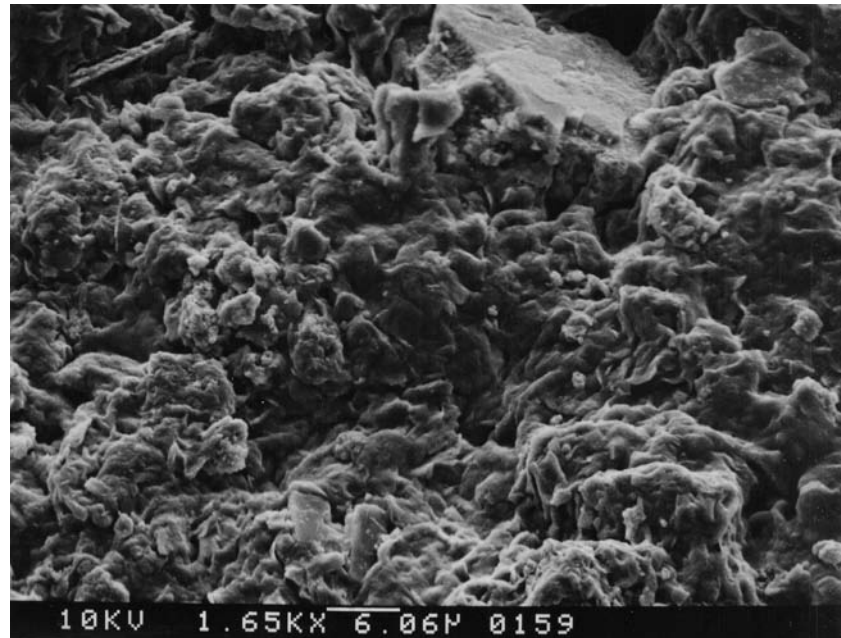
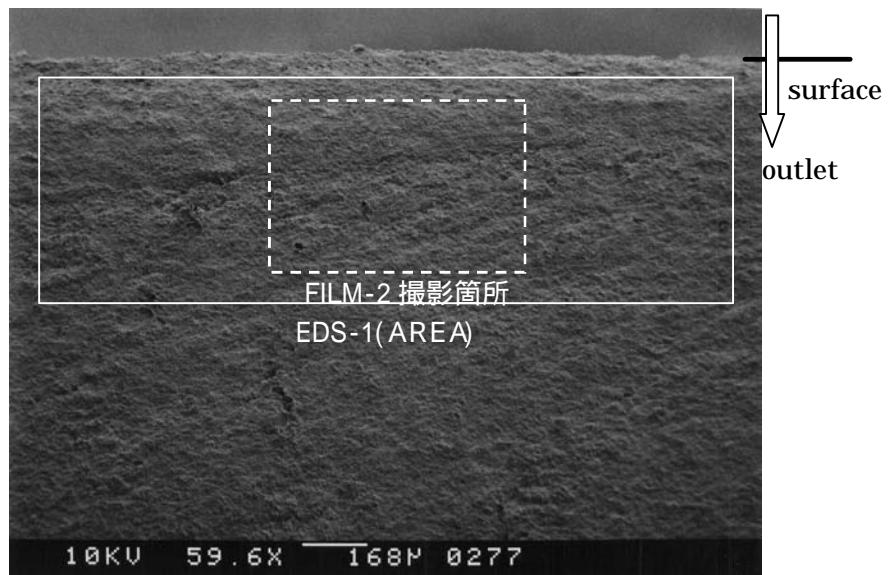
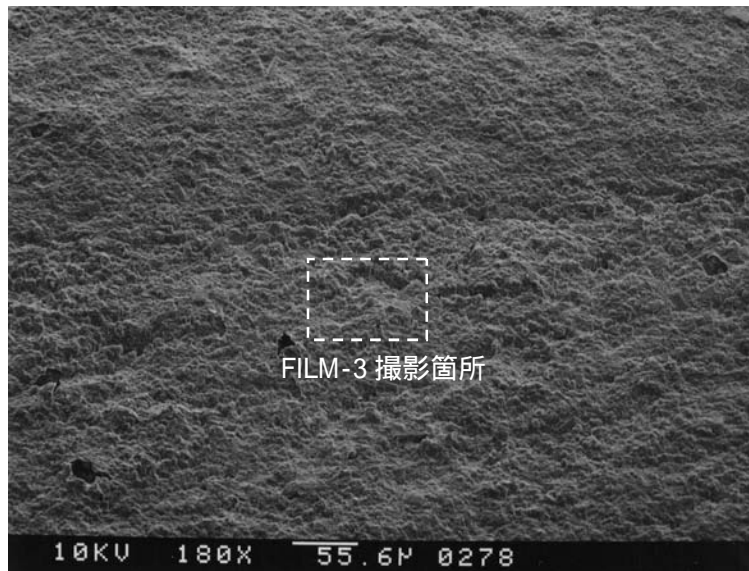


Fig. 4.2-5(1) The SEM photo of SW-B bentonite disk  
bentonite disk surface, inlet side

FILM-1  
 全体像を撮影  
 倍率 :59.6 倍  
 EDS 分析実施  
 チャート  
 SWB (ANMEN .JE )  
 EDS-1(AREA)参照  
 EDS 結果  
 O,Na,Mg,Al,Si



FILM-2  
 FILM-1 の拡大写真  
 倍率 :180 倍



FILM-3  
 FILM-2 の拡大写真  
 倍率 :1200 倍

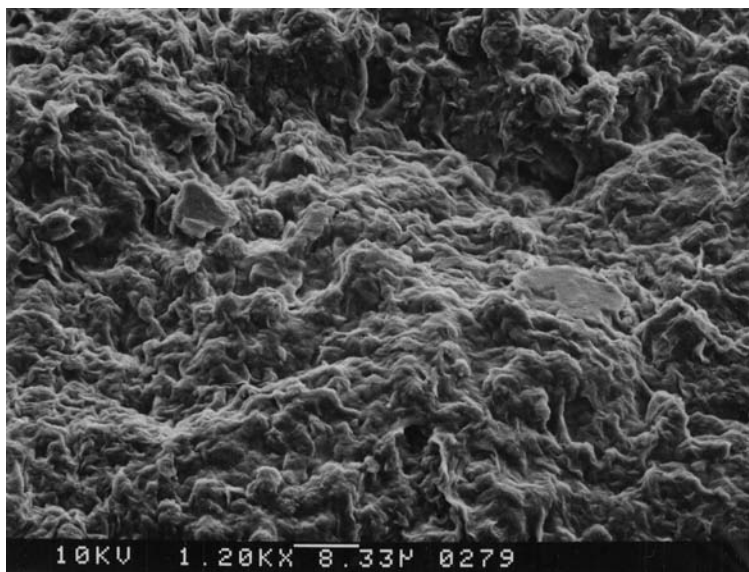
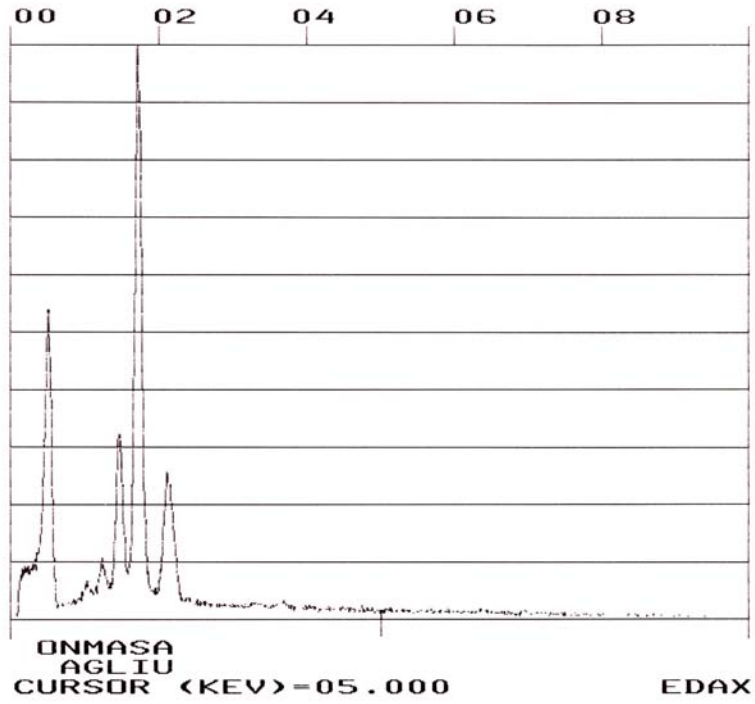
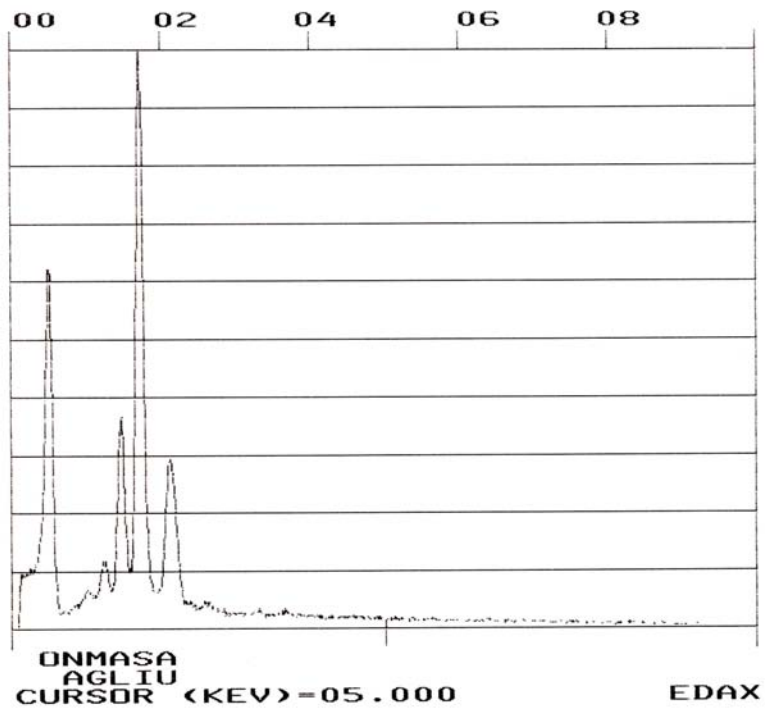


Fig. 4.2-5(2) The SEM photo of SW-B bentonite disk cross-sectional surface, inlet side





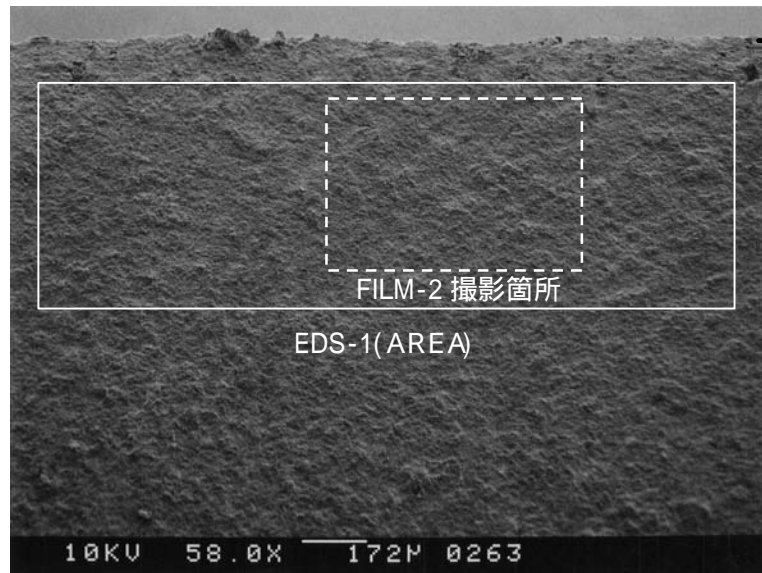
(a) Surface, outlet side  
SWB EDS-1(AREA) (Full Scale : 2841 counts)



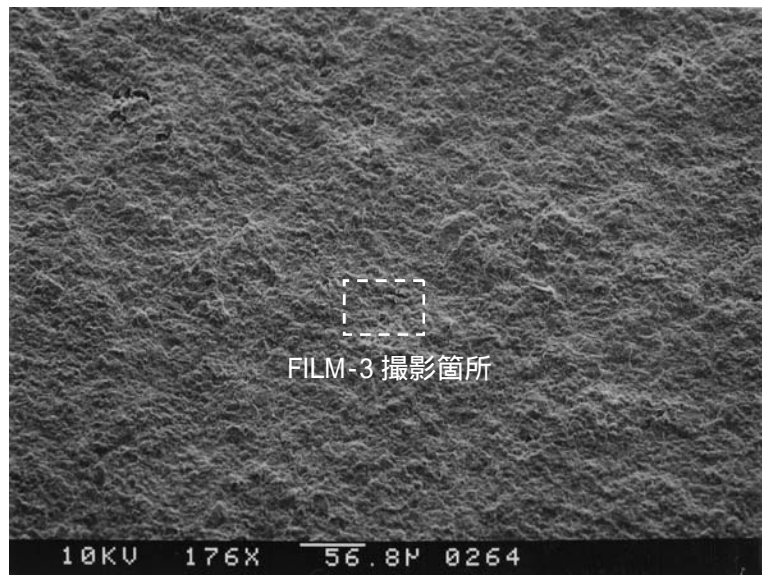
(b) Cross-sectional surface, inlet side  
SWB (DANMEN:UE)EDS-1 (AREA)  
(Full Scale : 4697 counts)

Fig. 4.2-5(3) EDS charts of SW-B bentonite disk  
(a) surface, inlet side, (b) cross-sectional surface, inlet side

FILM-1  
 全体像を撮影  
 倍率 :58 倍  
 EDS 分析実施  
 チャート  
 SW15 (DANMEN :JE )  
 EDS-1(AREA)参照  
 EDS 結果  
 O,Na,Mg,Al,Si



FILM-2  
 FILM-1 の拡大写真  
 倍率 :176 倍



FILM-3  
 FILM-2 の拡大写真  
 倍率 :1170 倍

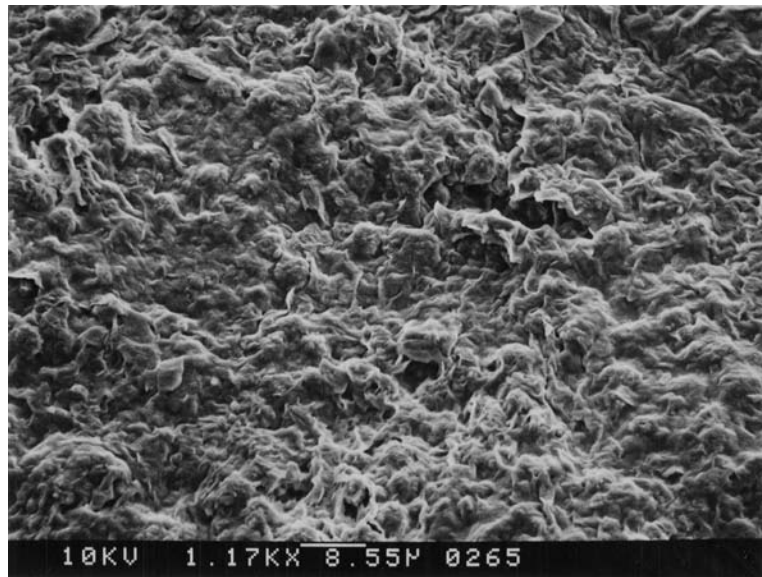
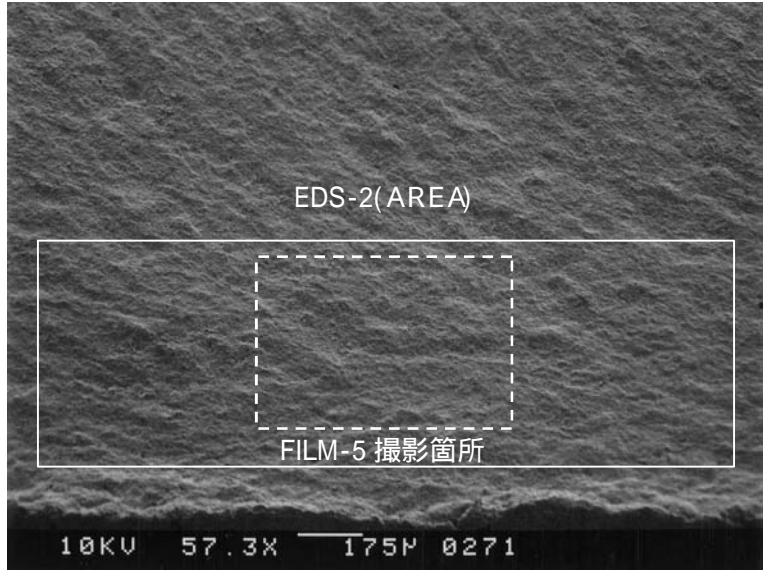


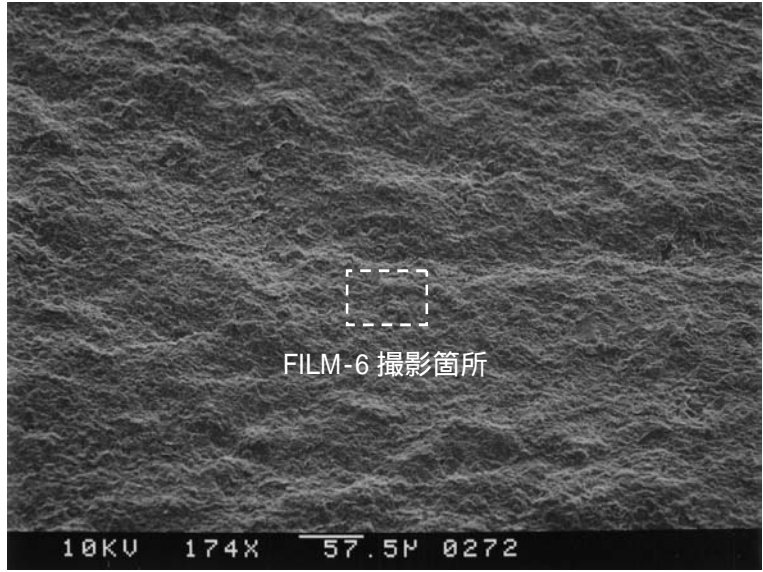
Fig. 4.2-6(1) The SEM photo of SW-15 bentonite disk cross-sectional surface, inlet side



FILM-4  
 全体像を撮影  
 倍率 :57.3 倍  
 EDS 分析実施  
 チャート  
 SW15 (DANMEN SITA )  
 EDS-2(AREA)  
 参照  
 EDS 結果  
 O,Na,Mg,Al,Si



FILM-5  
 FILM-4 の拡大写真  
 倍率 :174 倍



FILM-6  
 FILM-5 の拡大写真  
 倍率 :1160 倍

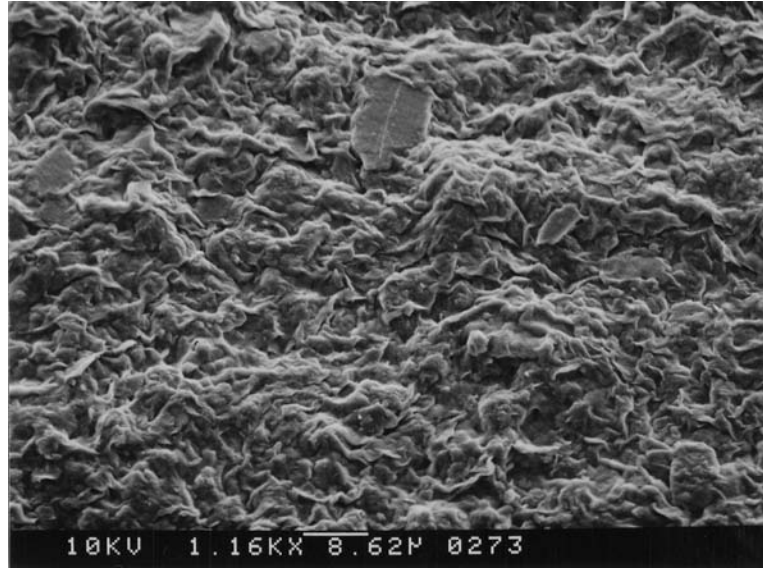
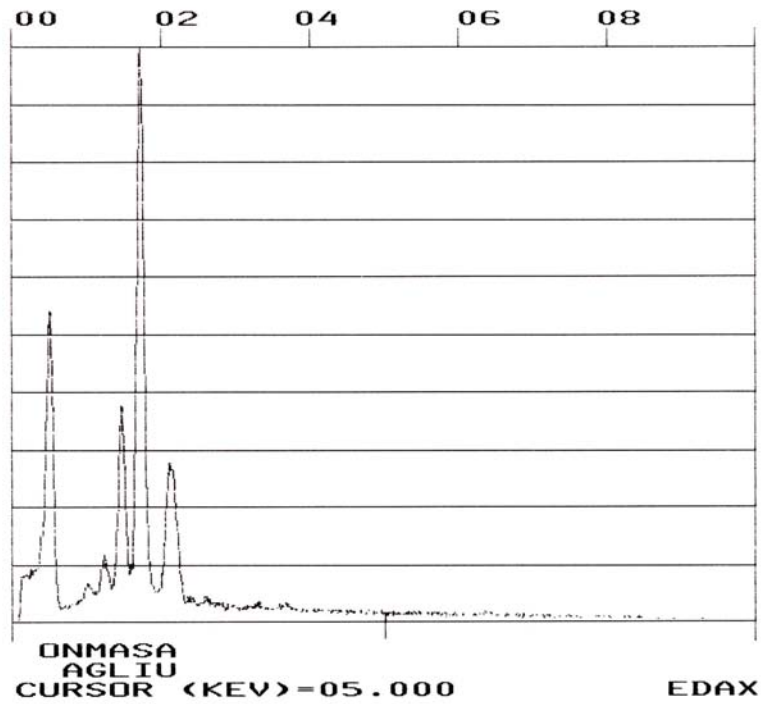
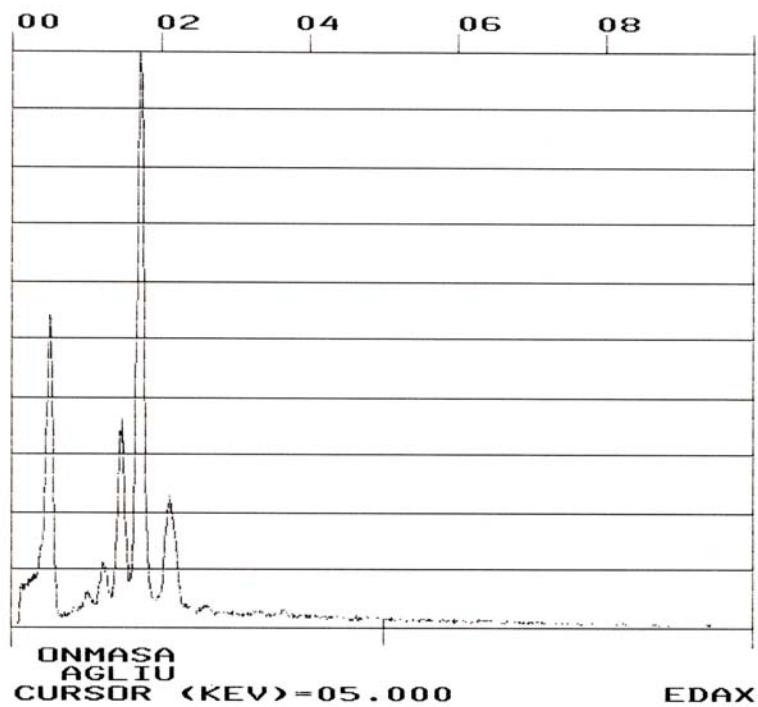


Fig. 4.2-6(2) The SEM photo of SW-15 bentonite disk cross-sectional surface, outlet side



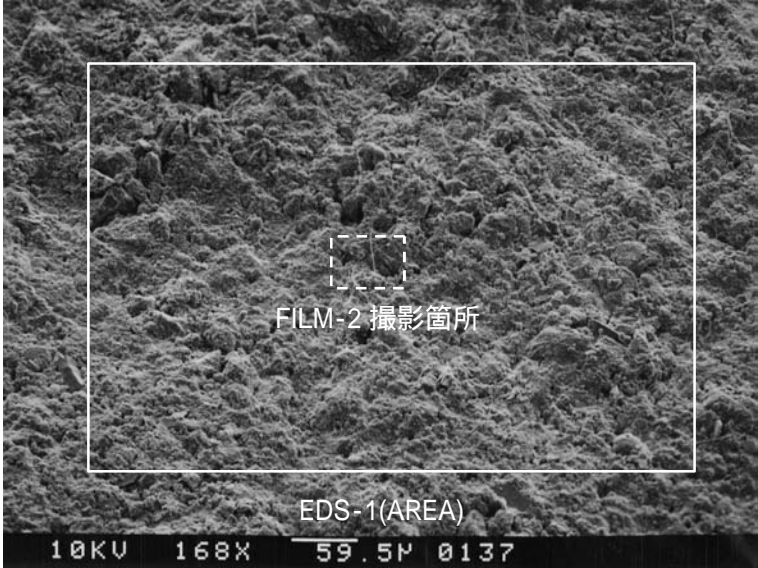
(a) Cross-sectional surface, inlet side  
SW15(DANMEN :UE) EDS-1(AREA)  
(Full Scale : 3725 counts)



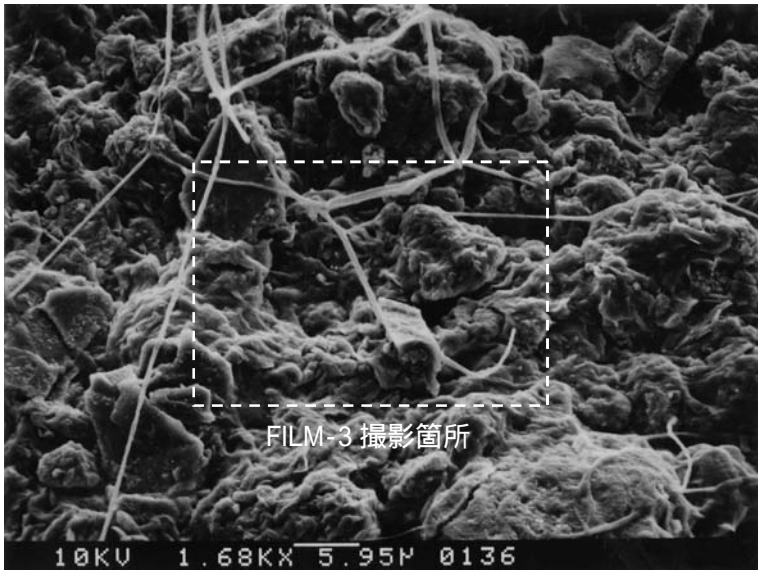
(b) Cross-sectional surface, outlet side  
SW15(DANMEN SITA) EDS-2(AREA)  
(Full Scale : 4191counts)

Fig. 4.2-6(3) EDS charts of SW-15 bentonite disk  
(a) cross-sectional surface, inlet side  
(b) cross-sectional surface, outlet side

FILM-1  
 全体像を撮影  
 倍率 :168 倍  
 EDS 分析実施  
 ・チャート  
 SW45 EDS-1(AREA)参照  
 EDS 結果  
 O,Na,Mg,Al,Si



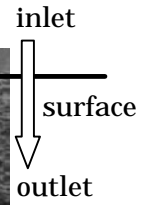
FILM-2  
 FILM-1 の拡大写真  
 倍率 :1680 倍



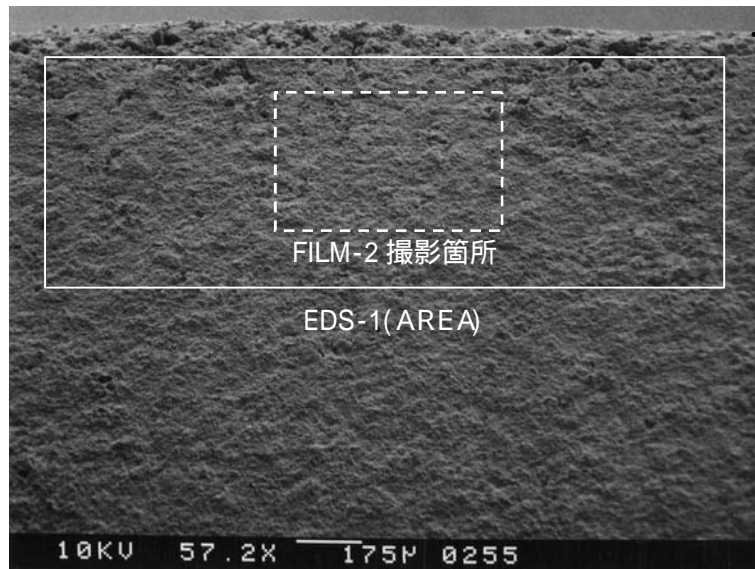
FILM-3  
 FILM-2 の拡大写真  
 倍率 :3360 倍  
 EDS 分析実施  
 ・チャート  
 SW45 EDS-2(SPOT)参照  
 EDS 結果  
 O,Na,Mg,Al,Si



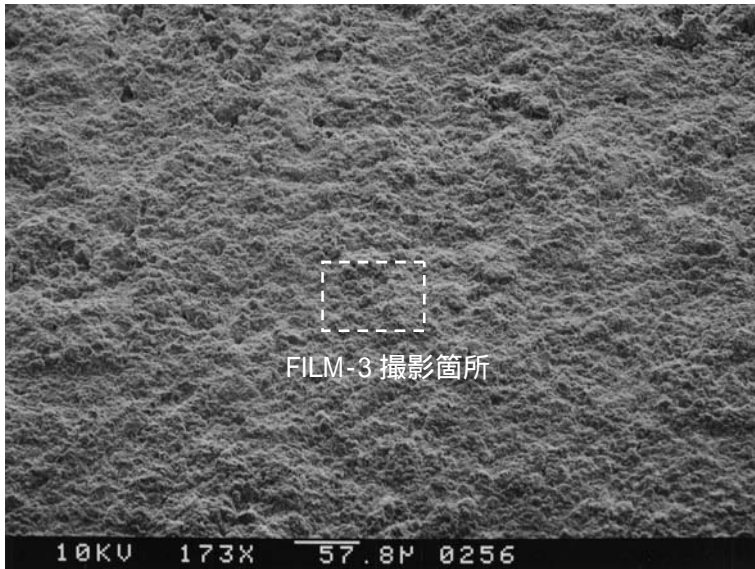
Fig. 4.2-7(1) The SEM photo of SW-45 bentonite disk bentonite disk surface, inlet side



FILM-1  
 全体像を撮影  
 倍率 :57.2 倍  
 EDS 分析実施  
 チャート  
 SW45 (DANMEN :JE )  
 EDS-1(AREA)  
 EDS 結果  
 O,Na,Mg,Al,Si  
 写真上方が液入り側



FILM-2  
 FILM-1 の拡大写真  
 倍率 :173 倍



FILM-3  
 FILM-2 の拡大写真  
 倍率 :1160 倍

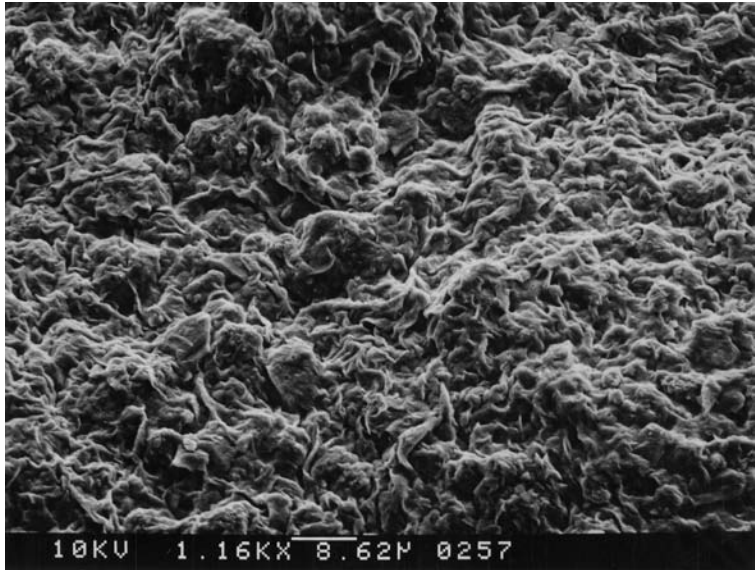
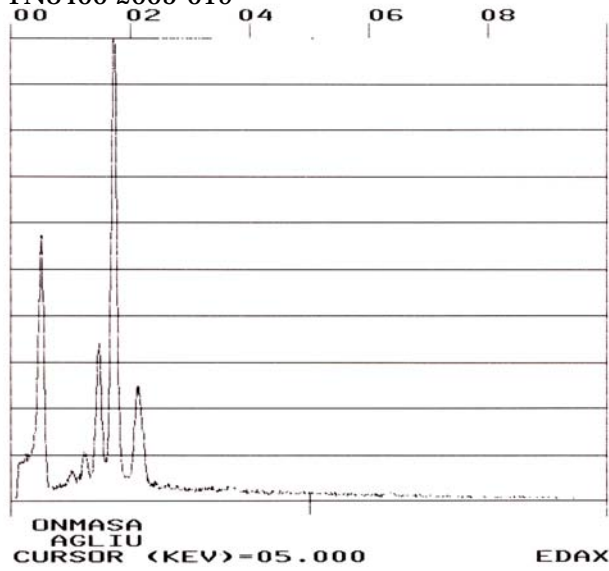
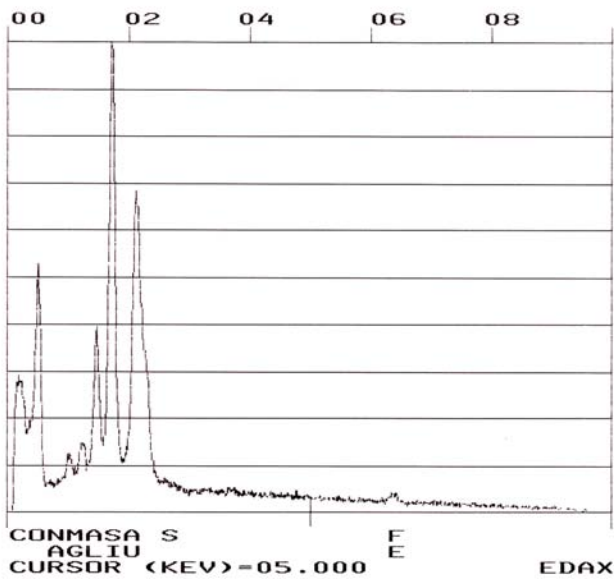


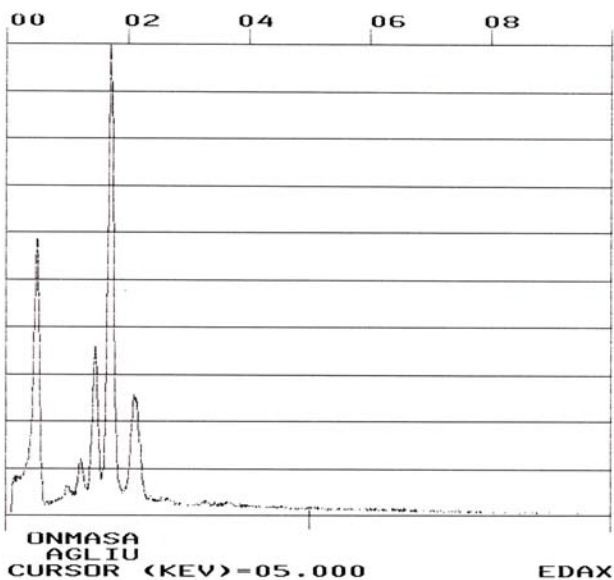
Fig. 4.2-7(2) The SEM photo of SW-45 bentonite disk cross-sectional surface, inlet side



(a) Surface, inlet side  
SW45 EDS-1(AREA)  
(Full Scale : 3839 counts)



(b) Surface, inlet side  
Spot measurement of string-like material.  
SW45 EDS-2(SPOT)  
(Full Scale : 2234 counts)



(c) Cross-sectional surface, inlet side  
SW45 (DANMEN:UE) EDS-1(AREA)  
(Full Scale : 4267 counts)

Fig. 4.2-7(3) EDS charts of SW-45 bentonite disk  
(a) surface, inlet side, (b) string-like material, inlet side  
(c) cross-sectional surface, inlet side

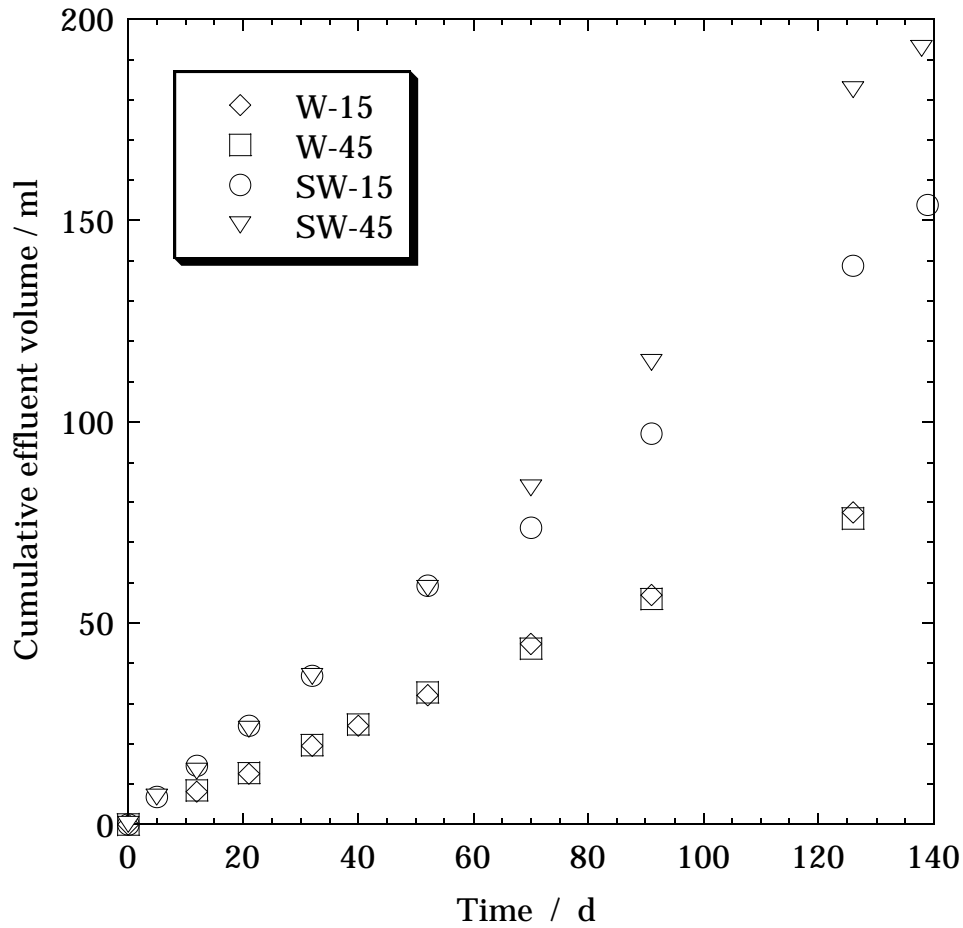


Fig.4.3-1 The cumulative effluent volume of polyacrylic acids solution with relation of time dependence

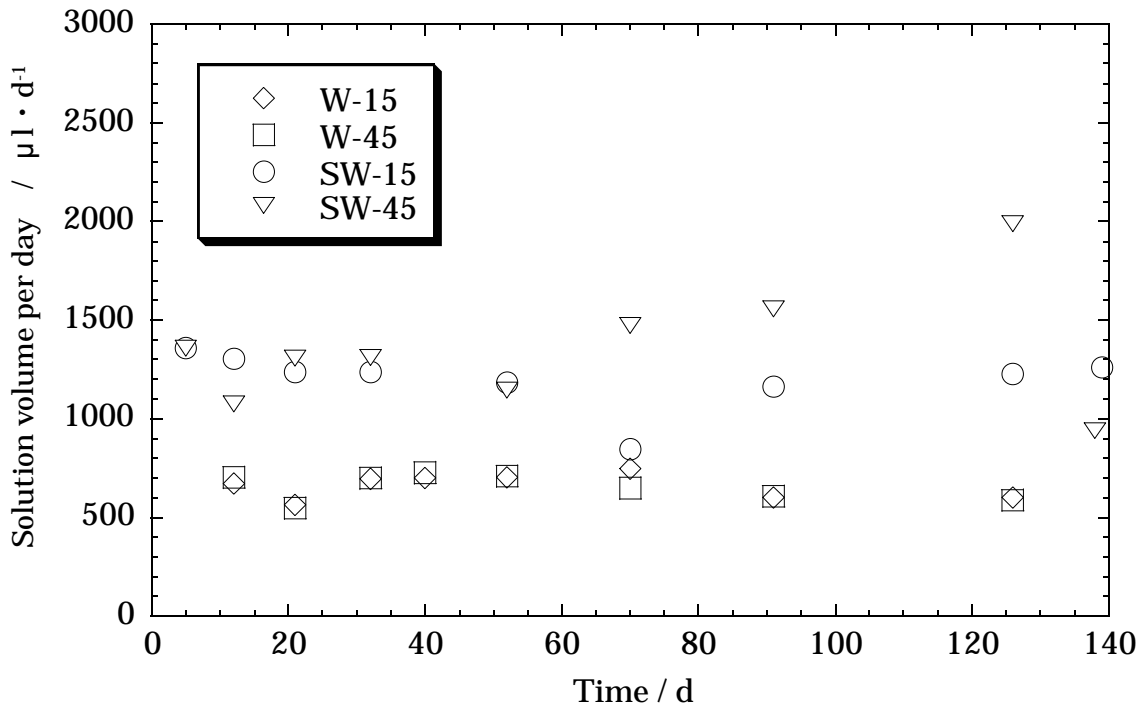


Fig.4.3-2 Comparison of permeability with relation of time dependence

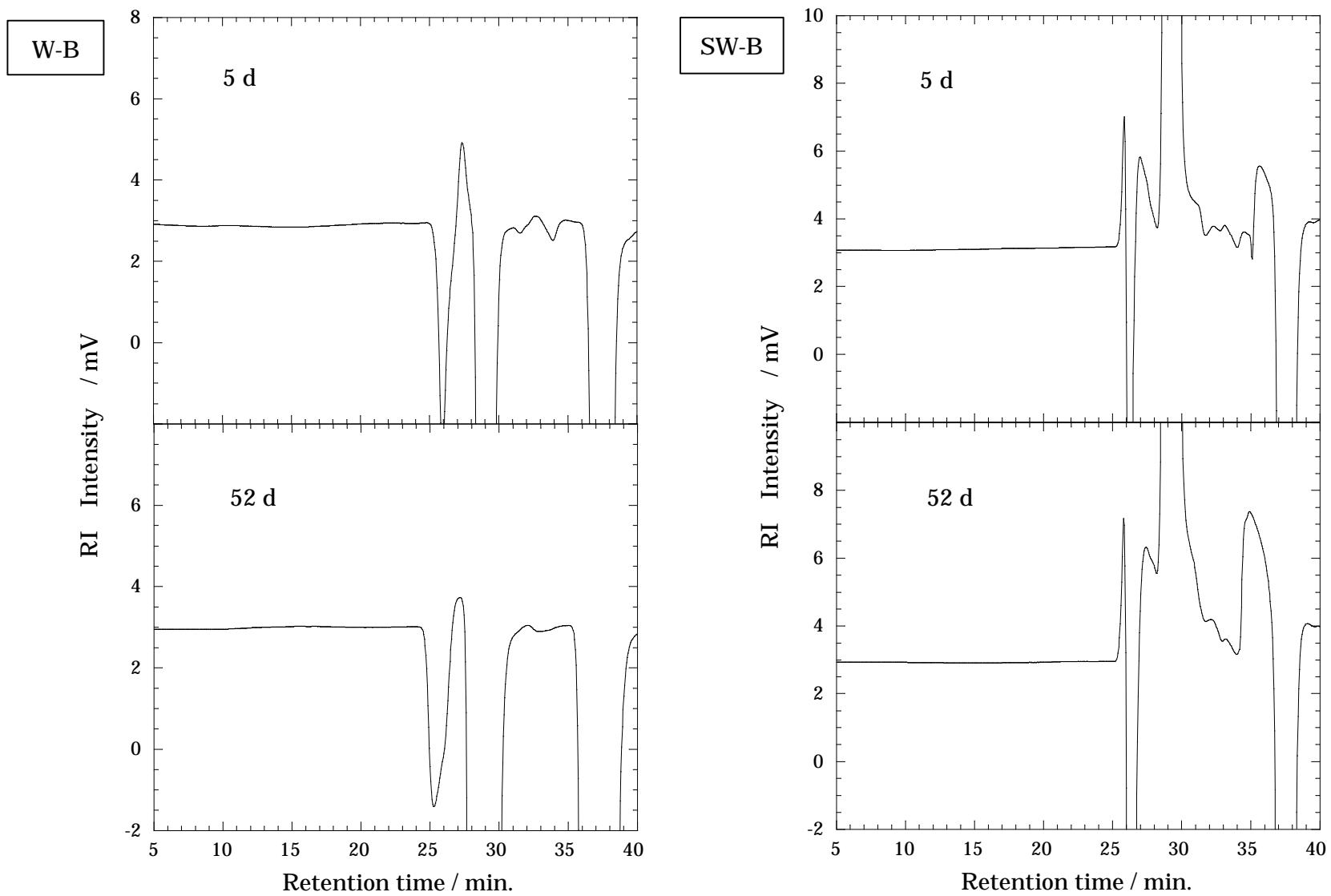


Fig.4.4-1 The chromatograms of W-B and SW-B with relation of time dependence

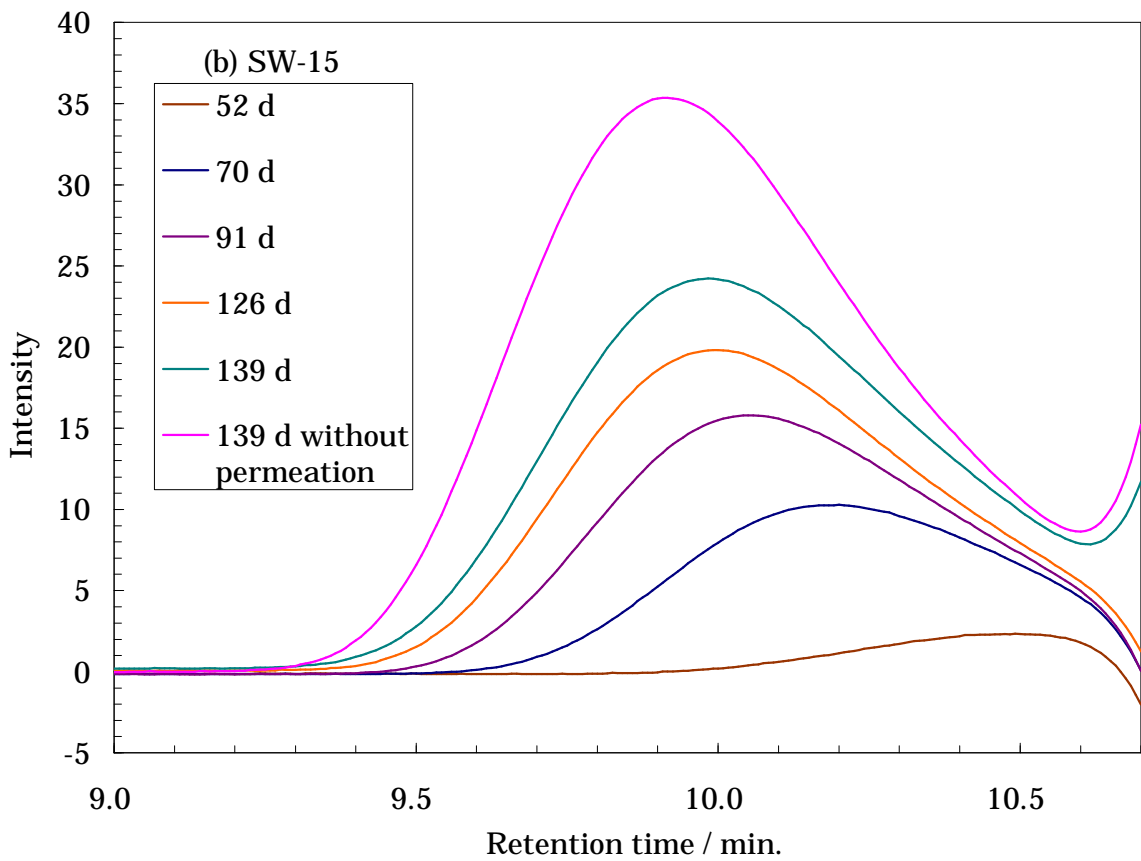
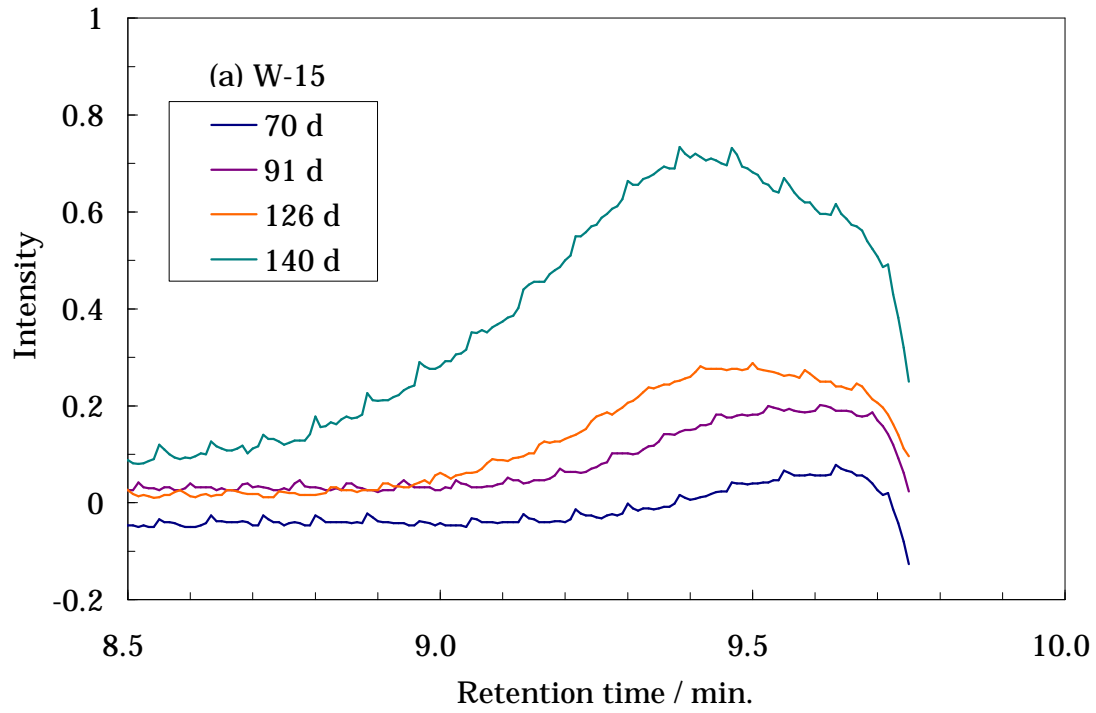


Fig.4.5-1 The chromatograms of W-15 and SW-15 with relation of time dependence  
PAA : MW 15,000



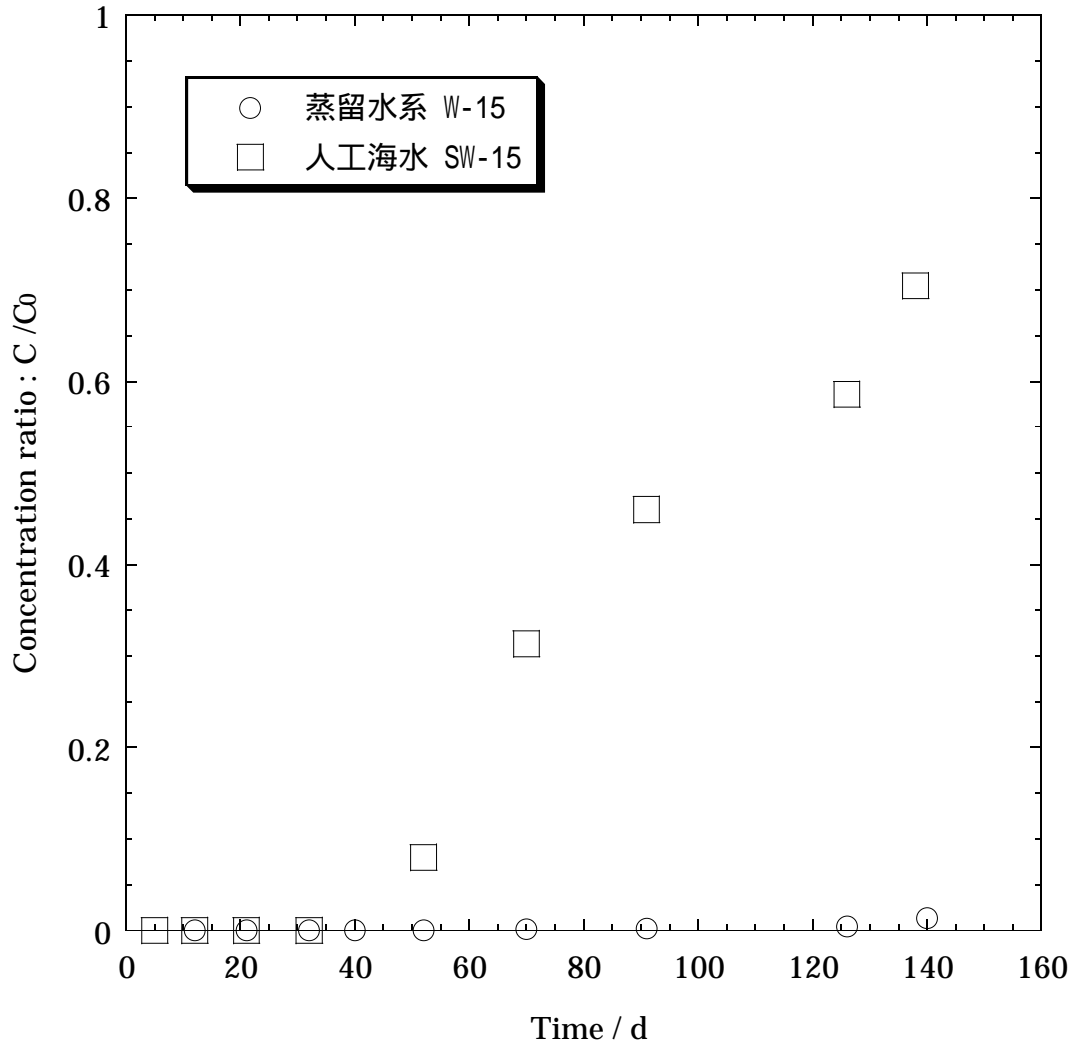


Fig.4.5-2 The breakthrough curve of PAA solution with relation of time dependence  
 PAA : MW 15,000  
 $C_0$  : the initial concentration of PAA,  
 $C$  : the concentration of PAA in the sample at sampling day.