

圧密ベントナイト間隙水の pH測定 (Ⅱ)

— 雰囲気制御下における樹脂埋め込み測定 —

(研究報告)

1999年3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
してください。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33
核燃料サイクル開発機構 東海事業所
運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Information Section,
Administration Division,
Tokai Works,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
1999

圧密ベントナイト間隙水の pH 測定 (Ⅱ)
— 雰囲気制御下における樹脂埋め込み測定 —
(研究報告)

小田治恵*1 磯貝武司*2 佐藤光吉*1 柴田雅博*1

要 旨

飽和圧密状態におけるベントナイト中の間隙水の pH を測定するために、pH 指示薬を含浸させた吸着剤粒子（樹脂）を用いた新たな手法を考案した。この手法では、樹脂を透析用セルロース（ α -セルロース）からなる保護シートで挟むようにして圧密ベントナイト（クニゲル V1）中に埋め込み、試験溶液に浸漬させたときの樹脂の呈色状態によって間隙水の pH を測定する。低酸素濃度雰囲気下における圧密ベントナイト中の間隙水の pH を測定したところ、pH は非圧密状態のベントナイト平衡液よりも低く、乾燥密度が高い程低くなること、ベントナイトカラム浸漬溶液の溶液組成に依存すること、さらに、経時変化を伴うことが確認された。

【含水期間 4 週間、試験期間 50 日後の測定結果】

乾燥密度	浸漬溶液組成 (初期)	pH 測定値
1.8 [g/cm ³]	0.35M-NaCl (pH 9 に調整)	7.0~8.0
1.6 [g/cm ³]**	0.35M-NaCl (pH 9 に調整)	7.5~8.5
1.8 [g/cm ³]	蒸留水 (pH 9 に調整)	7.5~8.5
1.6 [g/cm ³]**	蒸留水 (pH 9 に調整)	8.0~8.9

** 30%ガラスビーズを混合

また、樹脂を取り出した後、ろ紙を挟みこみ、再度圧縮することによって染み込んだ間隙水の成分を分析することによって、間隙水中のおよその元素濃度を推定できることを示した。

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

目 次

1. 目的	1
2. 予備実験と結果	1
3. 実験手法	2
3-1. pH 指示薬含浸樹脂の準備	2
3-2. 圧密ベントナイトカラムの準備	4
3-3. ベントナイトの飽和含水, 樹脂の埋め込み, 浸漬	4
3-4. pH・Eh 測定	7
3-5. 樹脂呈色の確認	7
3-6. ブランク試験	7
3-7. ろ紙および pH 試験紙を用いた試験	7
4. 実験結果と考察	10
4-A. pH 測定	10
4-A-1. 試験溶液の pH, Eh 変化, 濃度分析結果	10
4-A-2. ベントナイト間隙水の pH	13
4-A-2-1. BXB による pH 指示値	13
4-A-2-2. PR による pH 指示値	13
4-A-2-3. pH 試験紙による pH 指示値	23
4-A-2-4. ブランク試験について	23
4-A-2-5. 試験溶液, 乾燥密度, 経時変化の影響について	23
4-B. 硫酸濃度測定	23
4-B-1. 硫酸濃度のバックグラウンド測定および予察実験	23
4-B-2. 硫酸濃度測定結果	26
5. まとめ	29
6. 課題	29
参考文献	29
APPENDIX	30

1.目的

飽和圧密ベントナイトの間隙水の系を壊すことなく pH を測定することを目的とする。本報告では、pH 指示薬含浸樹脂を透析用セルロース (α -セルロース) からなる保護シートで挟むようにして圧密ベントナイト中に埋め込み、雰囲気制御条件下で試験溶液に浸漬させたときの樹脂の呈色状態によって間隙水の pH を推定する手法を用いた。本手法は、固液分離などの過程を経ず、圧密状態を維持したままの状態での pH 測定を意図したものであり、さらに、ベントナイトの膨潤性により、樹脂を挟んだ2枚の保護シートが密着し、樹脂がベントナイト粒子にまみれることを防ぎ、正確に樹脂の色を測るよう工夫したものである。

また、試験後の圧密ベントナイト中にろ紙あるいは pH 試験紙をメンブランフィルターで挟み込み、ろ紙および pH 試験紙に間隙水をしみ込ませ、間隙水中の硫酸イオン濃度および pH を測定する手法を試みたので併せて報告する。硫酸イオン濃度は、間隙水中でのベントナイト不純物溶解量を反映する重要な要素である。

2. 予備実験と結果

2-1. 試験手法の検討 (磯貝・佐藤, 1999)

樹脂に含浸させた pH 指示薬が pH 緩衝液 (pH 6~10) および pH を調整した 0.5M-NaCl 水溶液に対して示す呈色特性を、分光測色計を用いて反射スペクトルとして測定し、反射率と pH 値との検量線に表わした。検討の中で、指示薬の発色は pH の他にも溶液組成、測定時の大気溶け込みや乾燥などによる影響を受けることが確認された。よって、最適な検量線作成には、被検量溶液の液組成を反映させるため、嫌気下、湿度 100% の環境下で行わなければならない、現状では 1.0 [pH unit] 程度の誤差範囲を伴うことが判った。

さらに、試験に用いる器材 (ステンスカラム, アクリルカラム, 金属焼結フィルター, セラミックフィルター, ステンスカラム, フッポリなど) が水溶液と接触したときに pH へ影響を与えてしまうことから、材料の洗浄方法の検討、水溶液の pH の維持方法の検討およびそれらの標準化を行った

2-2. 大気下実験 (以降 97-1 シリーズとする)

大気下において、蒸留水で飽和させた圧密ベントナイト (ステンレス製カラムに保持) の端面に pH 指示薬 (BTB) 含浸樹脂の層 (約 2 [mm] 厚さ) を設け、ステンレス製の蓋をし (反対側の端面は、フィルターを介して開放) て浸潤させた (図 1-(A) 参照)。ベントナイト飽和含水時にカラムを浸していた蒸留水は 2 週間の含水期間中に pH 7.8-8.2 に上昇し、その後の浸潤期間 (2~8 週間) 中 pH 7.9~8.3 を示した。浸潤 2~8 週間後に樹脂を取り出し、測色したところ、pH 緩衝液に対する呈色指示値を基準にした場合に pH 8.2-8.5 と判定された。なお、用いたステンレスカラムは部分的に錆が見られた。

2-3. 雰囲気制御下実験 (以降 97-2 シリーズとする, APPENDIX 参照)

雰囲気制御下 (N_2 雰囲気グローブボックス, EDAS) において, ①蒸留水, ② 0.5 M-NaCl

水溶液, ③ (0.498 M-NaCl+1.0E-04 M-CaCl₂+1.0E-03 M-Na₂CO₃) 水溶液および ④ 1.0E-03 M-Na₂S₂O₄ (アニチオン酸ナトリウム) 水溶液を試験溶液 (pH 5, 7, 9 に調整した) とし, pH 指示薬含浸樹脂 (meta-cresol-purple) の層 (1[mm]程度) を圧密ベントナイト (ステンスカラムに保持) カラム対の間に設け, 再度湿潤飽和させた (図 1-(B))。①は降水系地下水を, ②, ③は海水系地下水を仮想した。③は圧縮ベントナイト中で方解石溶解度に過飽和となる条件を想定した。また, ④のみ還元性地下水を仮想し, アニチオン酸ナトリウムを還元剤として用いた。

ベントナイトカラムを湿潤させていた試験溶液には, pH, Eh に著しい変化がみられた。試験溶液には, ベントナイトの構成成分である Si, Mg, Fe, Na, K, Ca, SO₄²⁻, IOC 濃度の増加がみられ, さらに, 試験溶液をろ過したときのフィルター上の残渣物より, ベントナイト構成成分である Si, Al と, ステンレス構成成分である Fe, Cr, Ni 濃度の増加がみられた。これより, 焼結フィルターを介してベントナイト構成成分が溶出し, また, ステンレスカラムが腐食していたことが認められ, 試験溶液の pH 変動の原因であることが判った。

ベントナイトに埋め込まれた樹脂はベントナイト粒子 (やや褐色味を帯びた灰色) にまみれており, 分光測色計 (CM-2022, MINOLTA) を用いての反射スペクトル測定は不可能であった。さらに一部の試料は, カラムの密閉状態が悪く, 樹脂を挟み込んだカラム対のあわせ面より試験溶液が浸入した形跡が観察された。

カラムの密閉状態が健全であった試料に対し, 粘土まみれの樹脂の呈色状態を目視により暫定的に判定すると, 試験溶液種類に依らず pH 指示値は 7.5~8.5 であった。大気中での試験結果 (97-1 シリーズ) と較べても差がみられなかった。これより, 間隙水の pH にイオン強度の違いや還元剤の効果, および雰囲気による影響は確認されなかった。ただし, 97-1 および 97-2 シリーズの試験結果には, ステンレスカラムの腐食の影響が含まれており, pH 推定値へのその寄与を把握できていない。

3. 実験手法

ベントナイト圧縮成型操作および測色計を用いた測定操作を除いて, 本実験操作は全てアルゴン雰囲気グローブ グローブボックス内 (酸素濃度 < 1 ppm, 室温) にて行った。本実験 (98-1 シリーズ) では, 97-1, 97-2 シリーズの成果を受け, 以下留意点を反映させた。

- ① 樹脂の保護シート (透析膜) の採用
- ② 器材・材質の改善 (アクリルカラム, セラミックフィルター, チタンねじの採用)
- ③ 試験溶液の pH を, 維持しやすい pH 9 に維持
- ④ 検量線のイオン強度依存性を考慮 (0.5M-NaCl 水溶液を用いた検量線の採用)
- ⑤ 検量線の測定時間依存性を考慮

3-1. pH 指示薬含浸樹脂の準備

エタノールに飽和するまで溶かした Bromo-Xylenol-Blue (Aldrich, 以降 BXB) および Phenol-Red (関東化学, 以降 PR) を蒸留水で洗浄した樹脂 (ORGANO LTD. CO., 合成吸着剤

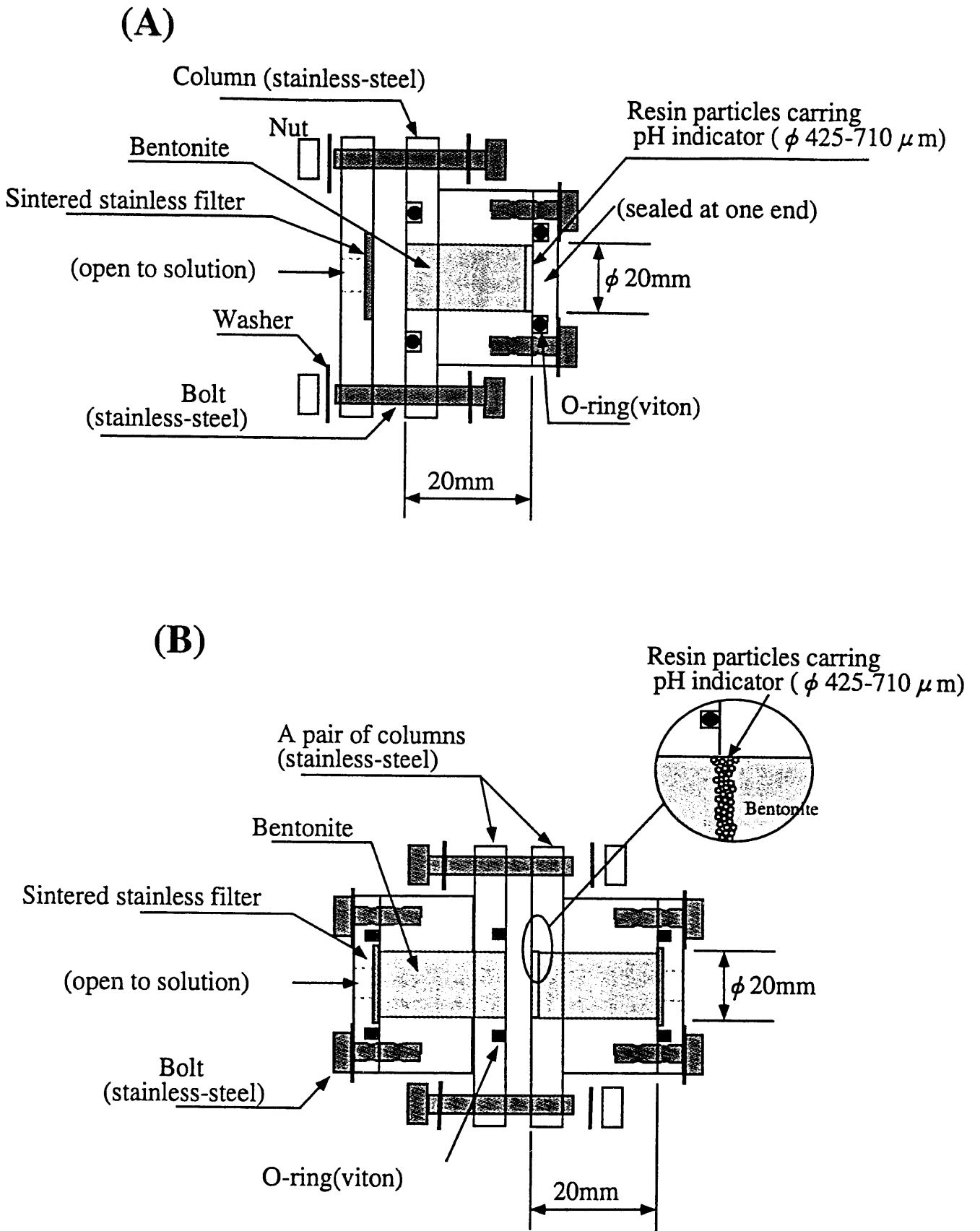


Fig.1(A)(B) Schematic figures of the experimental system for determination of porewater pH in compacted bentonite

AMBERLITE XAD-4, ϕ 0.425 [mm]~0.710 [mm]) に 12 時間以上含浸させ、蒸留水で洗浄した後、グローブ グローブボックス内に搬入した。なお、樹脂自体は乳白色を帯びた半透明、指示薬含浸後は BXB, PR のいずれも蒸留水中で黄~橙色の蛍光色である。pH 6~10 の緩衝液中で BXB は黄色・橙色から緑色へ、PR は赤紫色に変化する。

これら樹脂を、ベントナイトに挟み込む数日前からベントナイトカラムを浸漬させた試験溶液中に、チューブ状の透析膜に入れて浸し、それぞれ試験溶液（本報告では pH 9 に設定）に対応する呈色状態（pH 9 で BXB は緑、PR は赤紫）を初期状態としてベントナイトに挟み込んだ。

3-2. 圧密ベントナイトカラムの準備

97-2 シーズでは、雰囲気制御下の実験でもステンレス製カラムの腐食が確認された。カラムの腐食によるベントナイト空隙水組成への影響を除くために、アクリル製カラム、セラミックフィルター、チタン製ねじを用いた。カラム等材料やガラスビーズは、それらに接する蒸留水の pH を著しく変化させることが判ったので、洗浄に用いた蒸留水の pH が変化しなくなるまで洗浄を繰り返してから用いた。

クニゲル V1 を乾燥密度 1.8 [g/cm³] および 1.6 [g/cm³] (30 [wt/ [wt/wt%]]) のガラスビーズ（不二製作所, ϕ 0.1 [mm]) を含む) に圧縮成型した後、十分な脱気を行うため、0.1~数 [Torr] の真空下（グローブ グローブボックス搬入エリア部分）に圧縮成型体を一晚以上曝し、グローブボックス内に搬入し、吸着酸素や二酸化炭素の除去を目的としてさらに Ar 雰囲気数日曝した。

3-3. ベントナイトの飽和含水、樹脂の埋め込み、浸漬

操作フローを図 2 に示す。ポリプロピレン容器 (3.64 [l] 容量) にベントナイトカラムを密度別に入れ、試験溶液 (1), (2) (表-1) で満たし、低い真空に一晚曝し脱気を促進させた後、常圧に戻し約 4 週間含水させた。含水飽和後、図 1-(C) に示すように、対のベントナイトカラムの間に約 1 [mm] の層の樹脂を透析膜 (VISKASE SALES CORP, UC20-32-100; 蒸留水で 24 時間洗浄した) で挟み込むように投入し、組み立て、再度容器を水溶液で満杯にし、フタをし、浸潤させた (容器内を閉鎖系にみたてた)。

この後、浸漬期間 (以降、試験期間とする) 中、合わされたベントナイトカラム対の両端は、セラミックフィルターを介して試験溶液と接した状態に保たれた。

表-1 試験溶液種類	pH
(1) 脱気蒸留水 (NaOH 水溶液を用いて pH 調整)	9
(2) 0.35M-NaCl 水溶液* (NaOH 水溶液を用いて pH 調整)	9

* (2) は海水系地下水を見立て、0.5M-NaCl 水溶液を設定したのだが、操作誤差により 0.35M となった。

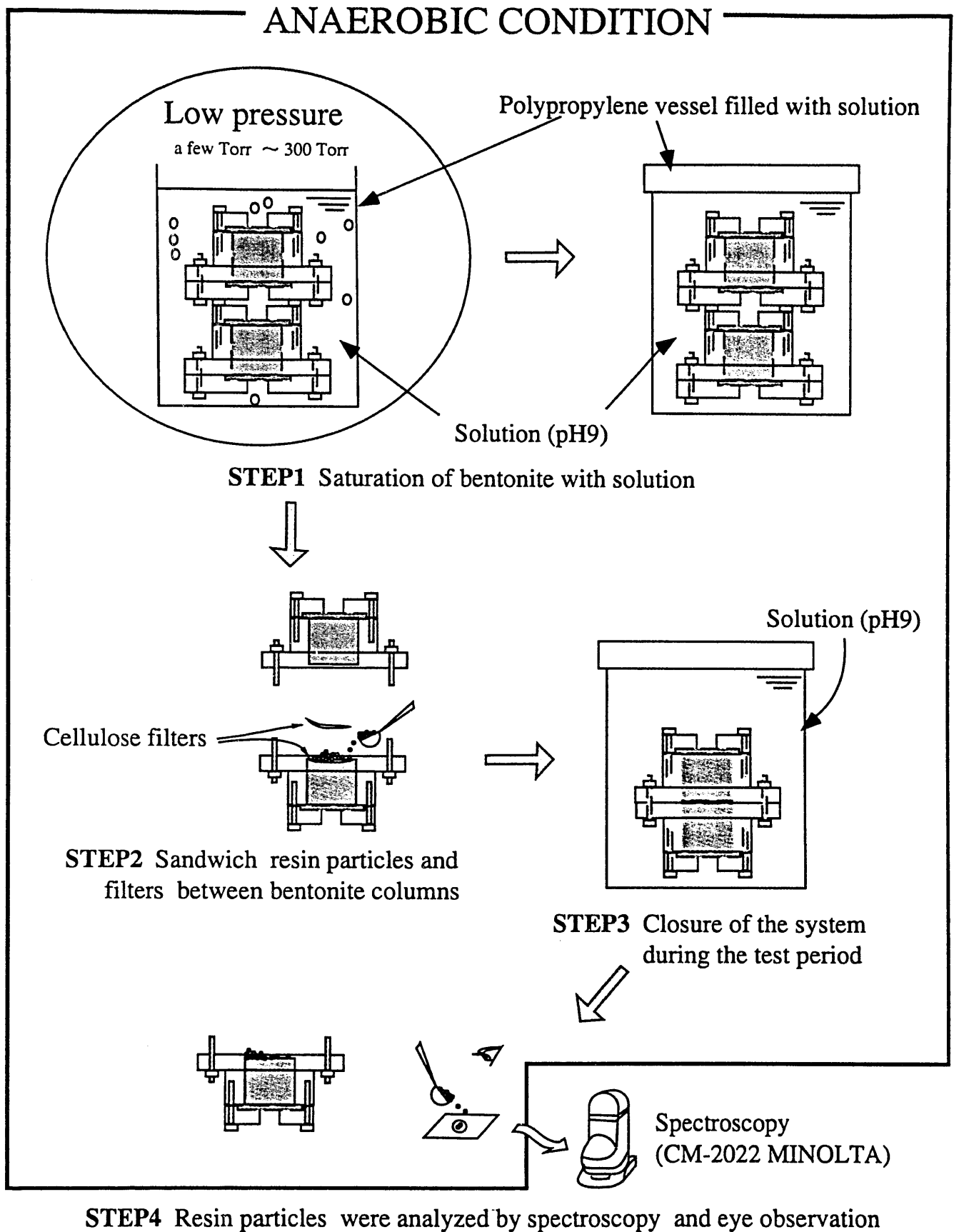


Fig. 2 Procedure of pH measurement under an anaerobic condition

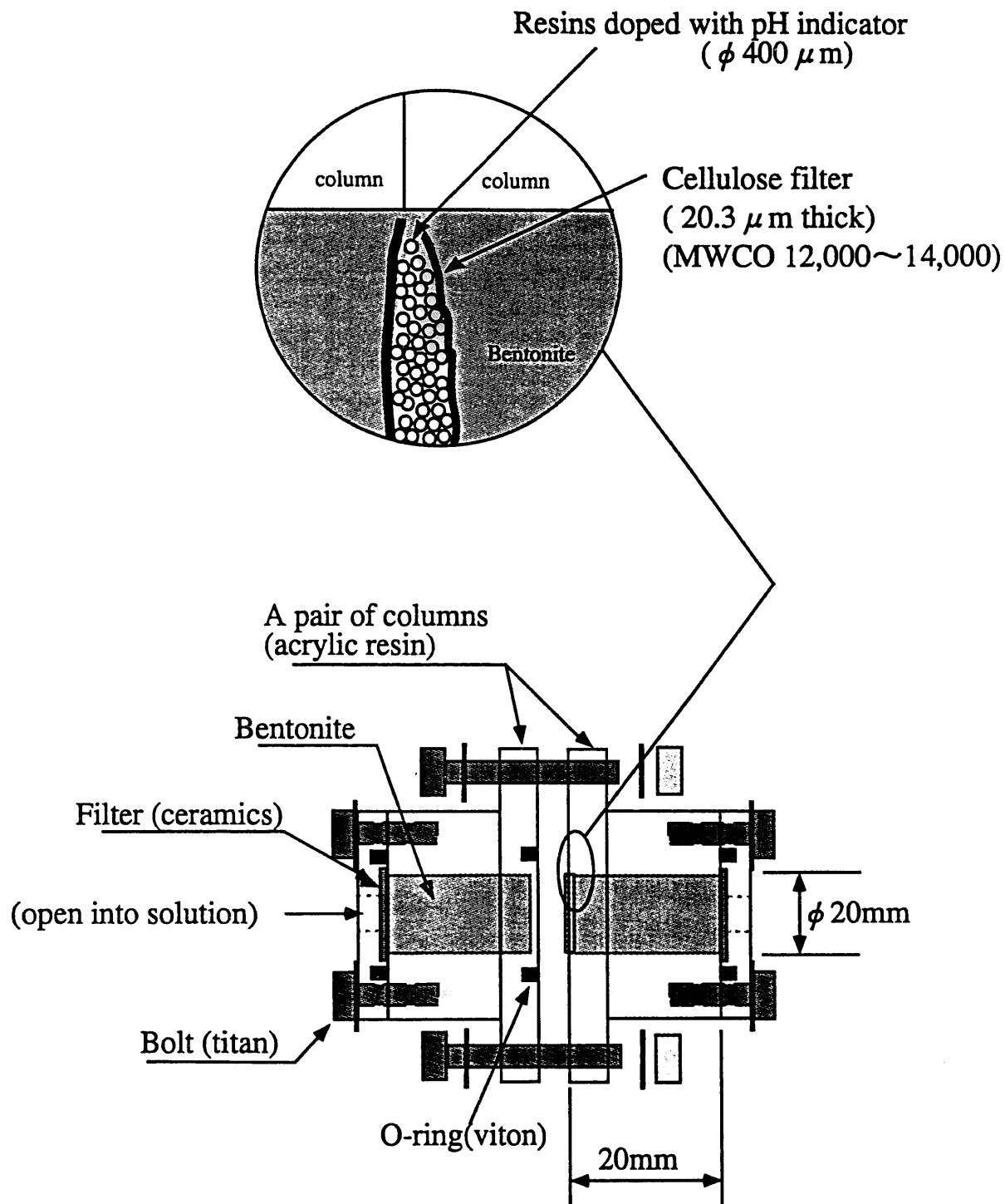


Fig. 1(C) Schematic view of columns

3-4. pH・Eh 測定

含水期間および試験期間中は週に約一度の割合で pH, Eh をそれぞれの容器について測定した（横河電機 pH メーター, HORIBA Eh メーター或いは東亜電波 Eh メーター）。本測定ではベントナイト外側の試験溶液を pH 9 と設定したが、含水期間および試験期間の間、容器中の試験溶液に pH の変化が見られた。このため、新規水溶液で容器内試験溶液を交換あるいは HCl, NaOH 水溶液をもって pH 9 に調整し、試験期間中の試験溶液を pH 8.7~9.4 に保った。

3-5. 樹脂呈色の確認

約 50 日, 200 日の浸漬後, ベントナイトカラム対を解体し, 樹脂を挟み込んだ面で分割し, 露出面上の樹脂の呈色を目視にて観察した。さらに, デジタルカメラによる撮影を行った。

なお, カラムを引き上げる直前に, 容器内の試験溶液をマイクロフィルター (0.45 [μ m] 孔径) に通し, 硝酸酸性に調整した後, 大気中に搬出した。ろ液をさらに限外ろ過 (分画分子量 10,000) でろ過した後, Na, K (原子吸光法), Ca, Mg, Fe, Cr, Ni (ICP), Cl, SO_4^{2-} (イオンクロマト法), IOC (赤外吸収法) 濃度を分析した。

3-6. ブランク試験

カラムなど材料およびガラスビーズの影響, さらには pH 含浸樹脂の健全性を確認するために, ベントナイトを用いないブランク試料を設けた。ブランク試料は, ベントナイトの代わりに蒸留水で洗浄した SiO_2 (WAKO, 粉末) を 70 [wt/wt%], 本試験に用いたのと同じガラスビーズを 30 [wt/wt%] で配合し, 乾燥密度 1.6 [g/cm³] になるようにカラムに詰めた。組み立てたブランク試料は, 含水期間および樹脂埋め後の試験期間 (50 日) とともに, 本試験の乾燥密度 1.6 [g/cm³] の試料が浸されている同一の試験溶液に浸した。カラムなど材料および試験手順は本試験を追随した。

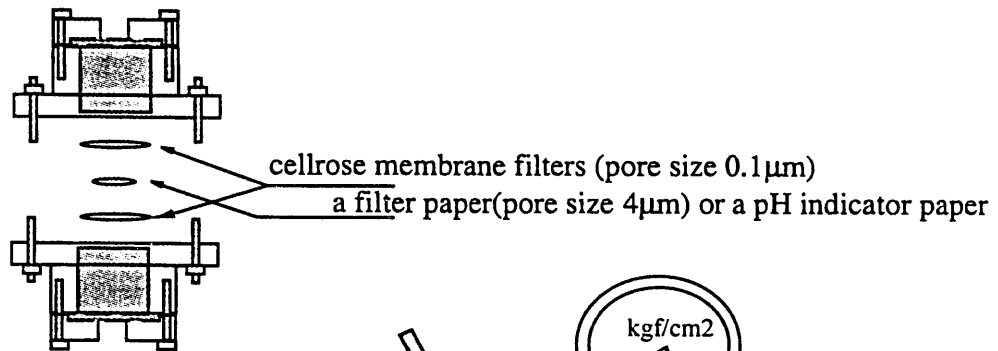
3-7. ろ紙および pH 試験紙を用いた試験

本手法は, 間隙水をろ紙や pH 試験紙に染み込ませ, それを取り出し, ろ紙は硝酸酸性溶液中に浸して溶出した硫酸濃度を測定し, また pH 試験紙は目視で指示値を読み取るものである。メンブランフィルターに挟み込みベントナイト中に投入することによって粘土粒子のコンタミを防ぐことができると考えた。

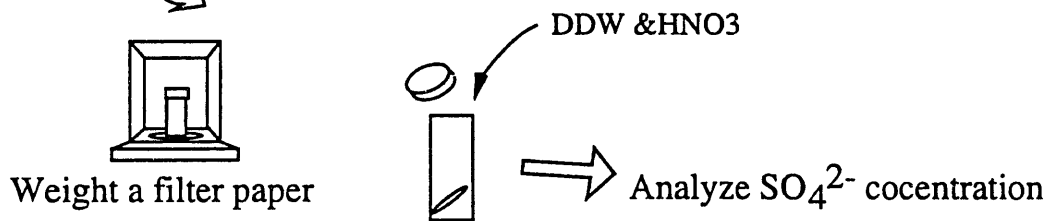
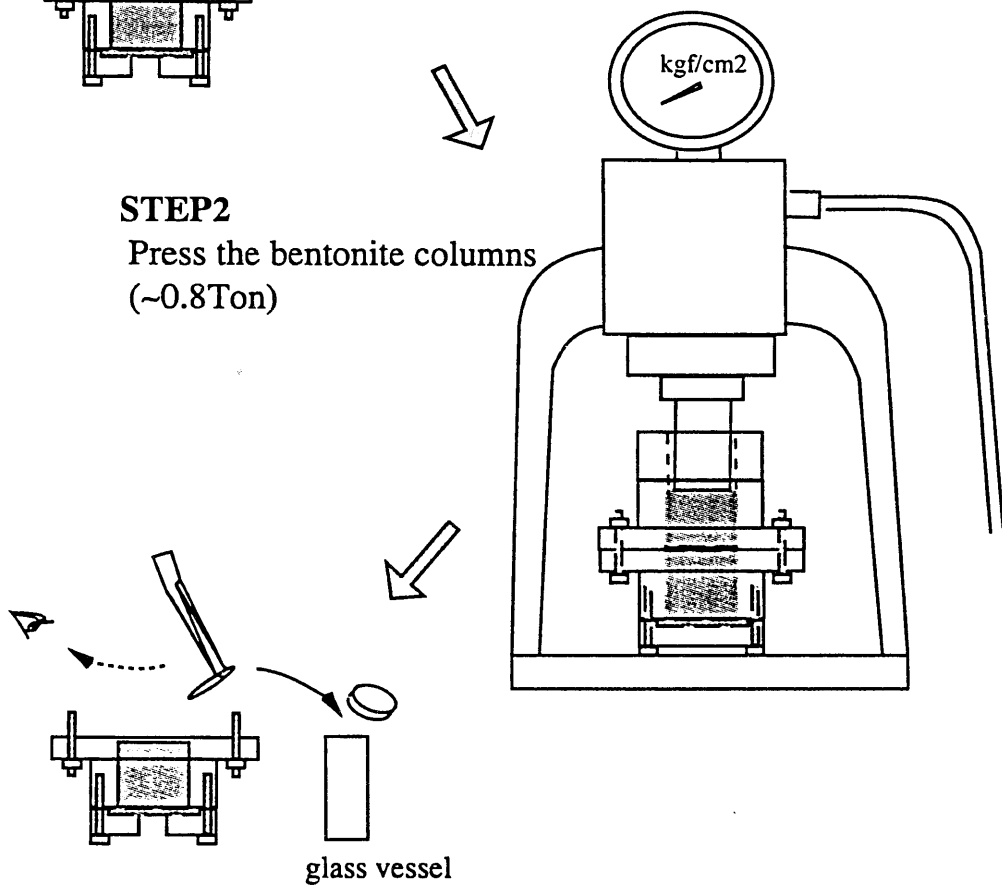
3-1.~ 3-5.項の 50 日の試験において, 樹脂を取り出した後, 引き続き雰囲気制御 グローブボックス中で, 迅速に保護シートと露出面のベントナイトを除き, メンブランフィルター (ADVANTEC, 0.1 [μ m]), ろ紙 (ADVANTEC, 5B) あるいは pH 試験紙 (共立理化学, 型式 PA), メンブランフィルターの順で再度ベントナイトカラム対に挟みこみ, 圧縮治具を用いておよそ 800 [kgf/cm²] の力で圧縮した (図 3 参照)。pH 試験紙は, 参照となる pH 指示色の見本と並べて一緒に挟み込んだ。圧開放後, 再び解体し, 取り出したろ紙をガラス容器に密閉し, 大気中に持ち出し重量を測定した。ろ紙の入ったガラス容器に, 4 [ml] の蒸留水と 3 [μ l] の濃硝酸を加え (以降, 溶出

ANAEROBIC CONDITION

STEP1 Set filters on bentonite surfaces after removing resins



STEP2
Press the bentonite columns
(~0.8Ton)



STEP3 Filter paper is analyzed by ion-exchange chromatography
and pH indicator paper is observed by eye observation

Fig. 3 Procedure of experiment

液とする)、その約 10 日後にマイクロフィルター (ADVANTEC, 0.2 [μm]) を通し、硫酸濃度測定を行った。pH 試験紙は解体したその場で参照色と比較し、目視で判断した。

なお、硫酸濃度を間隙水中濃度に換算するためには、ろ紙の試験前重量、試験後重量を正確に秤量することが重要である。そこで、しみ込んだ間隙水の蒸発による重量変化をふせぐために、グローブボックス内の湿度を約 90% に保たせ、また、正確な秤量はグローブボックス外の大気中で行わなければならなかったため、次のような手順を踏んだ。

- ① 試験前にろ紙とガラス容器をグローブボックス内の湿度に一晚以上なじませ、ふたをして搬出し秤量する。ふたをしたまま、再びグローブボックスに搬入し、試験に供する。
- ② ベントナイトカラムからろ紙を取り出した後、迅速にガラス容器内に密閉し、大気中へ搬出し秤量を行う。
- ③ 試験に供しない余分のろ紙、ガラス容器を用いて、圧縮・染み込ませ操作を除いた同操作にさらすことによって、グローブボックス内外の湿度差、グローブボックス搬出入時の気圧変化などによるろ紙の重量変化への影響を把握する。

4. 実験結果と考察

4-A. pH 測定

ベントナイトカラム含水飽和（4週間）後の試験溶液の pH, Eh, 樹脂挟み込み後, それぞれ新規溶液に交換した時の pH, Eh および 50 日の試験終了時の pH, Eh の測定結果を表-2 に示す。また, 樹脂挟み込み時から解体までの浸潤期間, 試験終了時の試験溶液の pH, Eh 値, ベントナイト中の樹脂の色, pH 指示値, pH 試験紙の読み値を表-3 に示す。

表-3 低酸素雰囲気下での試験溶液の pH, Eh, 樹脂の色, および間隙水 pH

試験溶液(pH9) 乾燥密度[g/cm ³]	浸潤期間 [日]	試験溶液 pH	試験溶液 Eh [mV] (vs SHE)	樹脂の色 BxB	間隙水 pH 指示値		
					目視	測色計	試験紙
(1)DDW							
1.8	55	9.0~9.1	150~200	黄色	7.0~8.5	8.3~8.6	8.3~8.5
	204	9.0~9.1	50~100	黄色	7.0<pH<8.0	7.6~8.0	7.3~7.5
1.6	56	9.2~9.4	100~170	黄色~黄緑	7.5~8.5	8.8~9.1	8.5~8.7
	204	9.3~9.5	70~140	緑	>9	>9	9.3~9.5
ブランク	49	9.3~9.4	100~110	緑	9~9.5	[**]	8.7~9.3
(2)0.35M-NaCl							
1.8	55	8.7~9.0	60~140	黄色	7.0~8.5	8.1~8.3	7.5~8.1
	204	8.8	80~150	黄色	7.0~7.5	7.2~7.7	7.3~7.5
1.6	56	8.9~9.0	40~120	黄色~黄緑	7.5~8.5	8.3~8.5	7.9~8.3
	204	9.1~9.2	80~140	緑	>9	>9	9.3~9.5
ブランク	49	9.0	40~70	緑	9~9.5	[**]	8.7~9.3

[**] 膨潤しないため, 保護シートと樹脂が定位置に維持されず, SiO₂粉末とまみれてしまい, スペクトロメータによる測色が不可能となった。

4-A-1. 試験溶液の pH, Eh 変化, 濃度分析結果

3-4 項に記したように, 試験溶液の pH コントロールを試みた結果, 試験期間中の試験溶液は pH 8.7~9.4 に保たれた (表-2)。試験溶液の Eh(vs S.H.E.)測定値は, およそ -50~ +200 [mV] の範囲 (グローブボックス内の水溶液 (還元剤を添加していない) に確認される通常値) であり, 顕著な酸化反応や還元反応は生じていなかった。

試験溶液の元素分析結果を表-4 に示す。初期 4 週間の含水後, および試験期間後, 溶液中にベントナイトの構成成分である Si, Mg, Fe, Na, K, Ca, SO₄²⁻, IOC 濃度の増加がみられ, セラミックフィルターを介してベントナイト粒子の流出あるいはベントナイト構成成分の溶出が認められた。これらも上記のような pH 変化に影響していたものと考えられる。

表2 含水期間および試験期間（50日まで）の試験溶液の pH, Eh 測定結果

<初期含水時の pH 変化>

	1.8g/ml-DDW					1.6g/ml-DDW					1.8g/ml-NaCl					1.6g/ml-NaCl				
	測定値		pH 調整後の値		測定・調整日	測定値		pH 調整後の値		測定・調整日	測定値		pH 調整後の値		測定・調整日	測定値		pH 調整後の値		測定・調整日
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)		pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)		pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)		pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	
含水開始時	9.02	-29	—	—	98/04/22	9.08	-10	—	—	98/04/27	9.01	-54	—	—	98/04/22	8.99	-45	—	—	98/04/27
1日後	8.01	—	9.01	—	98/04/23	8.39	—	9.00	—	98/04/28	6.7~7.0	—	9.01	—	98/04/23	7.68	—	9.00	—	98/04/28
3日後	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10日後	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14日後	—	—	—	—	—	8.66	—	9.04	-45	98/05/11	—	—	—	—	—	7.77	—	9.01	-17	98/05/11
16日後	9.15	-16	—	—	98/05/08	—	—	—	—	—	7.98	—	9.01	-6	98/05/08	—	—	—	—	—
17日後	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24日後	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26日後	9.29	-37	—	—	98/05/18	—	—	—	—	—	8.78	-34	9.01	-36	98/05/18	—	—	—	—	—
30日後	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.95	-43	8.99	-43	98/05/22	—	—	—	—	—
35日後	9.42	-35	8.99	88?	98/05/27	9.34	-49	9.33	-119	98/06/01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
36日後	8.98	-134	—	—	98/05/28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.72	-95	9.05	-126	98/06/02
37日後	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.88	-83	9.02	-169	98/05/29	—	—	—	—	—

↑
98/06/01 に蒸留水を足した

<発色剤セット後の pH 変化>

	1.8g/ml-DDW					1.6g/ml-DDW					1.8g/ml-NaCl					1.6g/ml-NaCl				
	測定値		pH 調整後の値		測定・調整日	測定値		pH 調整後の値		測定・調整日	測定値		pH 調整後の値		測定・調整日	測定値		pH 調整後の値		測定・調整日
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)		pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)		pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)		pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	
発色剤セット時	8.98	-134	—	—	98/05/28	9.33	-119	—	—	98/06/01	9.02	-169	—	—	98/05/29	9.05	-126	—	—	98/06/02
1週間後	9.12	-163	—	—	98/06/04	9.38	-61	—	—	98/06/08	8.98	-122	—	—	98/06/05	9.06	-103	—	—	98/06/09
2週間後	6.76	-7	9.04	-262	98/06/11	9.40	-63	—	—	98/06/15	8.94	-130	—	—	98/06/12	9.02	-112	—	—	98/06/16
3週間後	8.09	-103	9.06	-142	98/06/18	9.42	-78	9.02	-76	98/06/22	8.89	-116	9.01	-129	98/06/19	9.00	-120	—	—	98/06/23
4週間後	9.05	-219	—	—	98/06/25	9.10	-59	—	—	98/06/29	9.01	-138	—	—	98/06/26	9.02	-125	—	—	98/06/30
5週間後	9.06	-210	—	—	98/07/02	9.15	—	—	—	98/07/06	8.98	-130	—	—	98/07/03	9.03	-121	—	—	98/07/07
6週間後	9.06	-74	—	—	98/07/09	9.23	-99	—	—	98/07/13	8.97	-123	—	—	98/07/10	9.03	-133	—	—	98/07/14
7週間+α日後	9.01	—	—	—	98/07/21	9.44	—	—	—	98/07/21	8.71	—	—	—	98/07/21	8.89	—	—	—	98/07/21

↑
7週間+α日の測定後、順次発色剤の取り出し。2ヶ月試験終了。

↑
98/06/09 にブランク試験の含水開始

表-4 含水終了時および試験期間(50日)後の試験溶液の元素濃度分析結果

Solution	After Saturation				Final			
	DDW	NaCl			DDW	NaCl		
Density(g/cm ³)	1.8	1.6	1.8	1.6	1.8	1.6	1.8	1.6
Element (M)								
Na	3.032E-03	3.471E-01	3.371E-01		2.592E-03	2.518E-03	3.515E-01	3.428E-01
Mg	<4.1E-06	1.234E-04	9.461E-05		<4.1E-06	<4.1E-06	1.275E-04	8.227E-05
Al	2.224E-05	2.595E-05	2.224E-05		2.224E-05	4.448E-05	5.189E-05	4.077E-05
Si	1.495E-04	8.188E-05	9.612E-05		5.340E-05	1.424E-04	1.246E-04	1.673E-04
K	8.184E-05	2.890E-04	2.404E-04		2.199E-04	3.555E-04	4.885E-04	4.501E-04
Ca	7.485E-06	3.967E-04	3.917E-04		4.990E-06	9.980E-06	4.616E-04	3.992E-04
Fe	<1.8E-06	3.581E-06	3.581E-06		1.791E-06	1.791E-06	7.162E-06	5.372E-06
Cl-	1.382E-04	3.357E-01	3.329E-01		2.934E-04	5.275E-04	3.808E-01	3.836E-01
SO ₄ -2	8.941E-04	1.218E-03	7.880E-04		8.129E-04	6.235E-04	1.291E-03	1.228E-03
IC	5.000E-05	7.500E-05	6.667E-05		<5.0E-05	<5.0E-05	<5.0E-05	<5.0E-05
Cl- + SO ₄ -2[eq/l]	1.927E-03	3.381E-01	3.344E-01		1.919E-03	1.775E-03	3.834E-01	3.861E-01
pH	8.98	9.33	9.02	9.05	9.06	9.23	8.97	9.03
Eh(mV)	70	80	30	70	130	100	80	70

4-A-2. ベントナイト間隙水の pH

試験溶液 (1)の試料の解体面の様子を図 4～7, 図 14～17 (写真) に示す。写真に写されたように、保護シートに覆われた樹脂は、ベントナイトにまみれてはいなかった。

4-A-2-1. BXB による pH 指示値

BXB 含浸樹脂は pH6～10 において黄色・橙色から緑色に変化する。埋め込み時の緑色 (pH 9) に比較して、50 日後の取り出し時はどの試料もあきらかに黄色あるいは黄緑 (pH 7 以上 pH 9 未満) を帯びていた (図 4～7, 写真)。写真のように、どちらの試験溶液でも乾燥密度の高い方が明らかな黄色を示しており、pH が低いことが判った。一方、200 日を経た 1.6 [g/cm³]の試料は、どちらの試験溶液でも pH 9 以上を示す緑色に変化していた。1.8 [g/cm³]の試料は、50 日の試料と同様、あるいはやや中性よりの pH を示す呈色であった (表-3)。

分光測色計 (CM-2022, MINOLTA) を用いた反射スペクトル測定結果を 50 日の試料について図 12～15 に示す。また、緩衝溶液 (イオン強度 0.01～0.02M 程度) および 0.5M-NaCl 水溶液を用いた検量線を図 12, 13 に示す。(一般に、pH 指示薬や pH 試験紙は、呈色状態にイオン強度依存性を示すことが知られている。)

反射スペクトルから波長 620 [nm]での反射率を読み取り、試験溶液 (1)に対しては図 16 の、試験溶液 (2)に対しては図 16 および図 17 の検量線に照合することによって、各 pH 指示値を決定した (表-3)。測定に掛かる時間の影響や、検量線の不確実性が解決できていない (磯貝・佐藤, 1999) ため、指示値の絶対値は無効であると判断されるが、以下の pH の高低の関係を評価することができた。

$$50 \text{ 日} : 1.8 [\text{g/cm}^3]\text{-NaCl} < 1.6 [\text{g/cm}^3]\text{-NaCl} \approx 1.8 [\text{g/cm}^3]\text{-DDW} < 1.6 [\text{g/cm}^3]\text{-DDW}$$

$$200 \text{ 日} : 1.8 [\text{g/cm}^3]\text{-NaCl} \leq 1.8 [\text{g/cm}^3]\text{-DDW} < 1.6 [\text{g/cm}^3]\text{-NaCl} \approx 1.6 [\text{g/cm}^3]\text{-DDW}$$

以上より、本件では目視による判断と測色計による測定との結果を総合し、暫定的に以下の値を決定した (表-5)。

表-5

days	1.8[g/cm ³]-NaCl	1.6[g/cm ³]-NaCl	1.8[g/cm ³]-DDW	1.6[g/cm ³]-DDW
50	7.0～8.0	7.5～8.5	7.5～8.5	8.0～8.9
200	7.0～7.5	<9	7.3～7.7	<9

4-A-2-2. PR による pH 指示値

PR 含浸樹脂は pH 6～9 以上において黄色・橙色から赤紫色に変化するが、ベントナイトに埋め込まれた樹脂は、埋め込み時の赤紫色より黄色あるいは朱色を帯びていたが (図 18～21, 写真)、分光測色計を用いての反射スペクトルからは解析不可能 (検量線作成波長 570 [nm]での反射率が 10%未満) となった。PR 指示薬が反応しなかった原因は不明である。

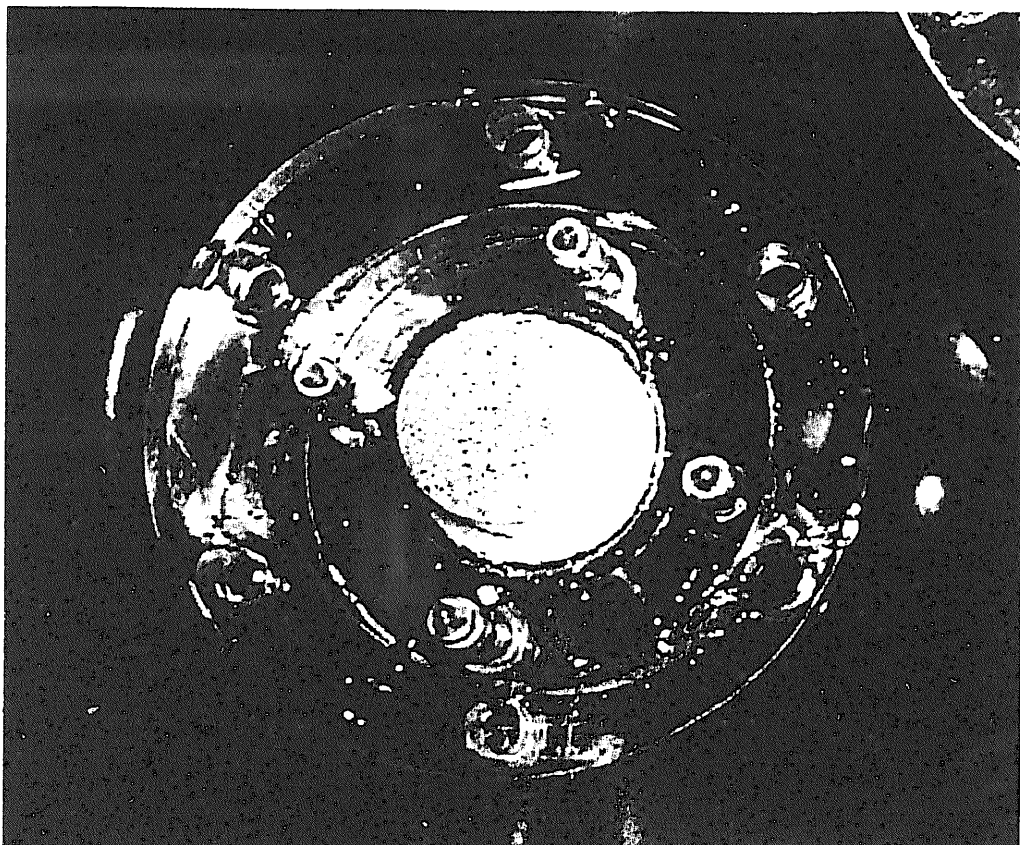


図4 1.8g/cm³-DDW (2ヶ月) の BXB

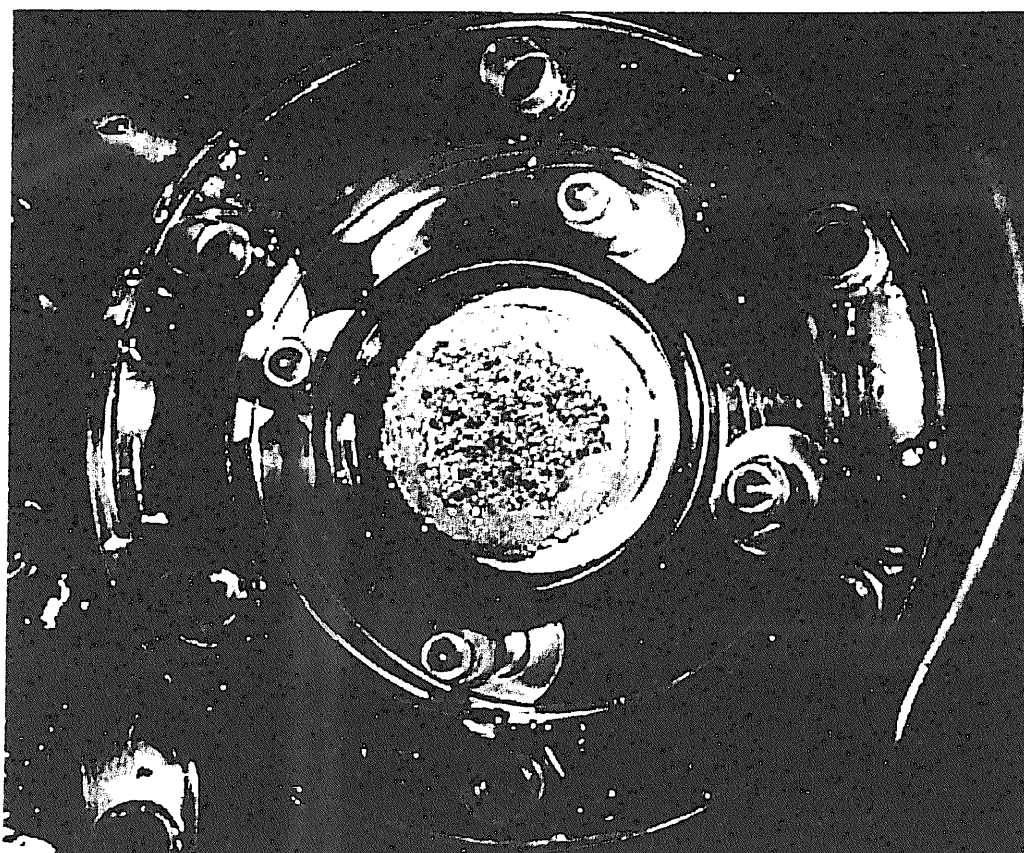


図5 1.6g/cm³-DDW (2ヶ月) の BXB

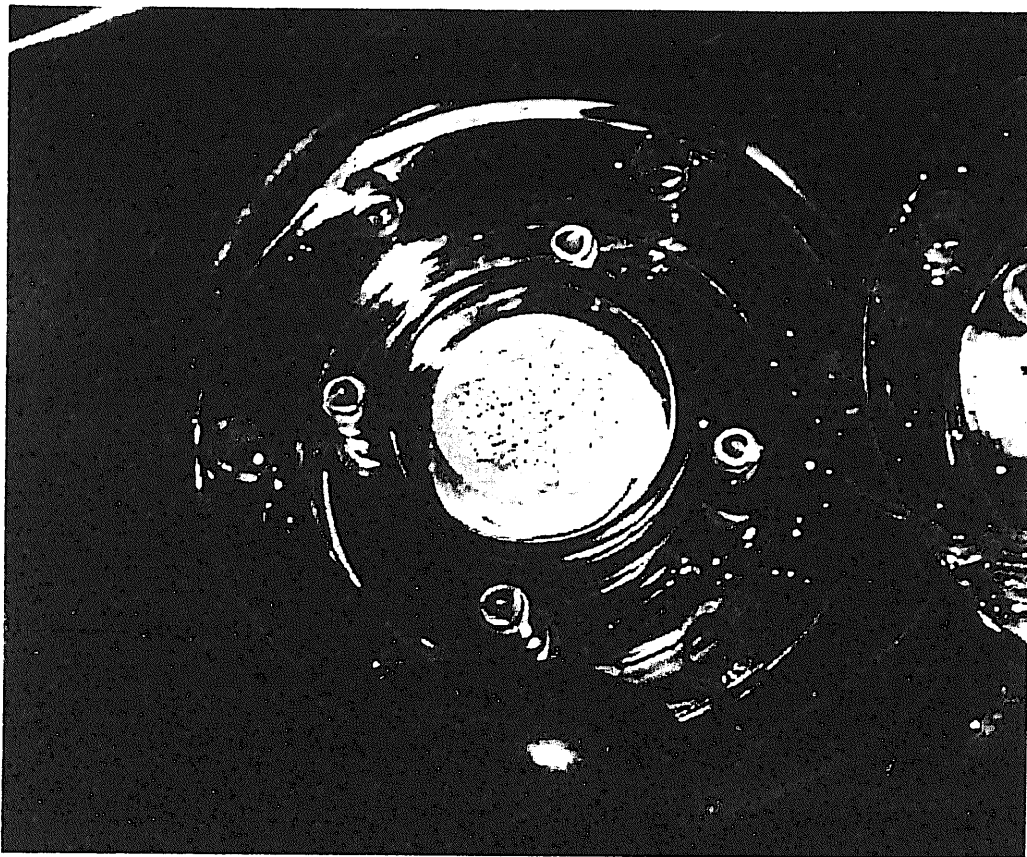


図6 $1.8\text{g}/\text{cm}^3\text{-NaCl}$ (2ヶ月) の BXB

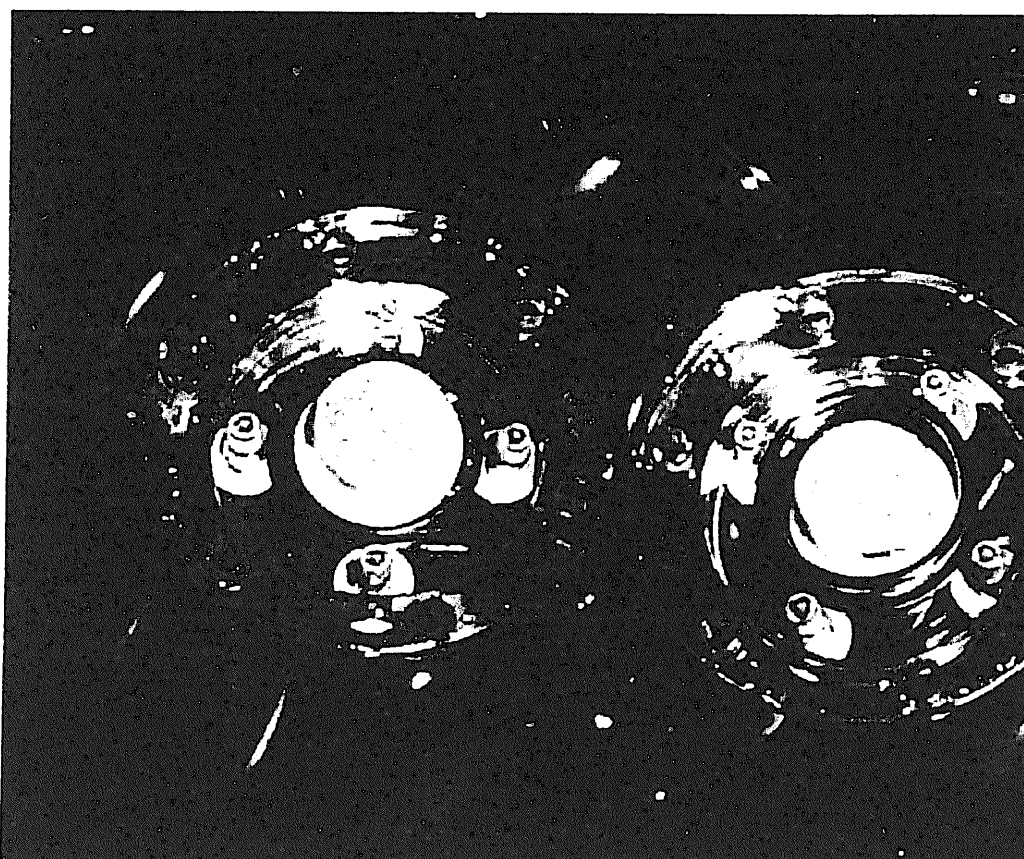


図7 $1.6\text{g}/\text{cm}^3\text{-NaCl}$ (2ヶ月) の BXB

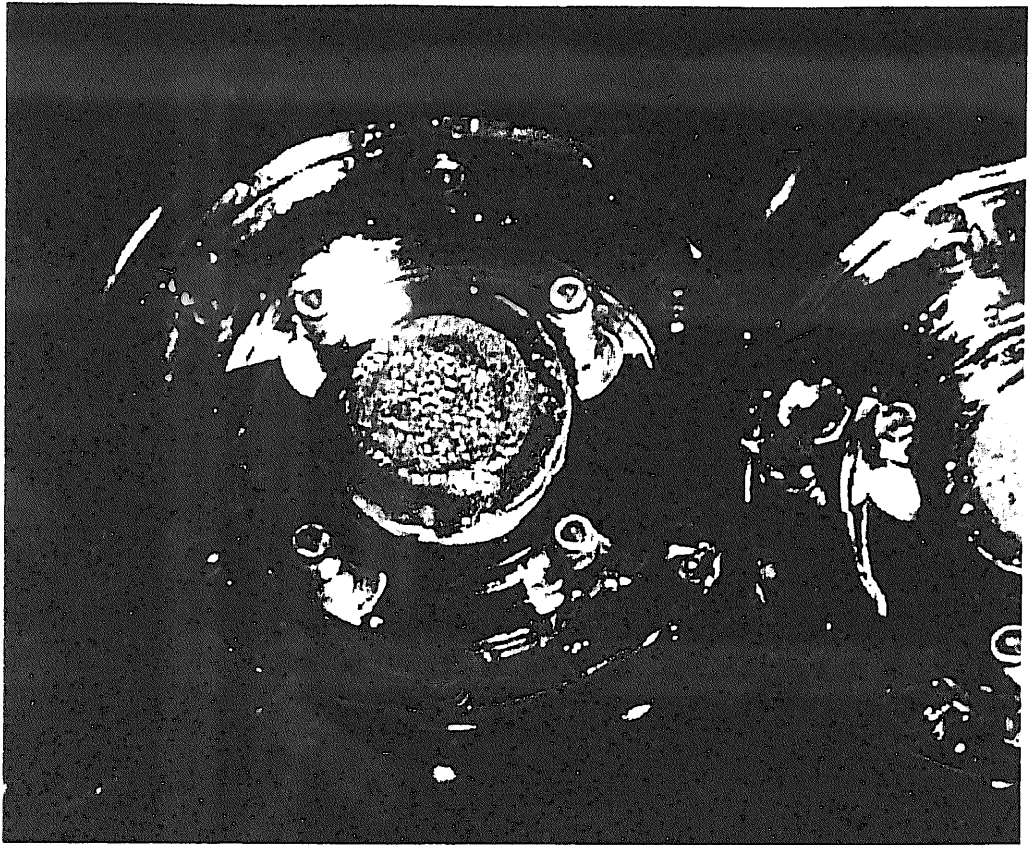


図 8 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ -DDW (7ヶ月) の BXB

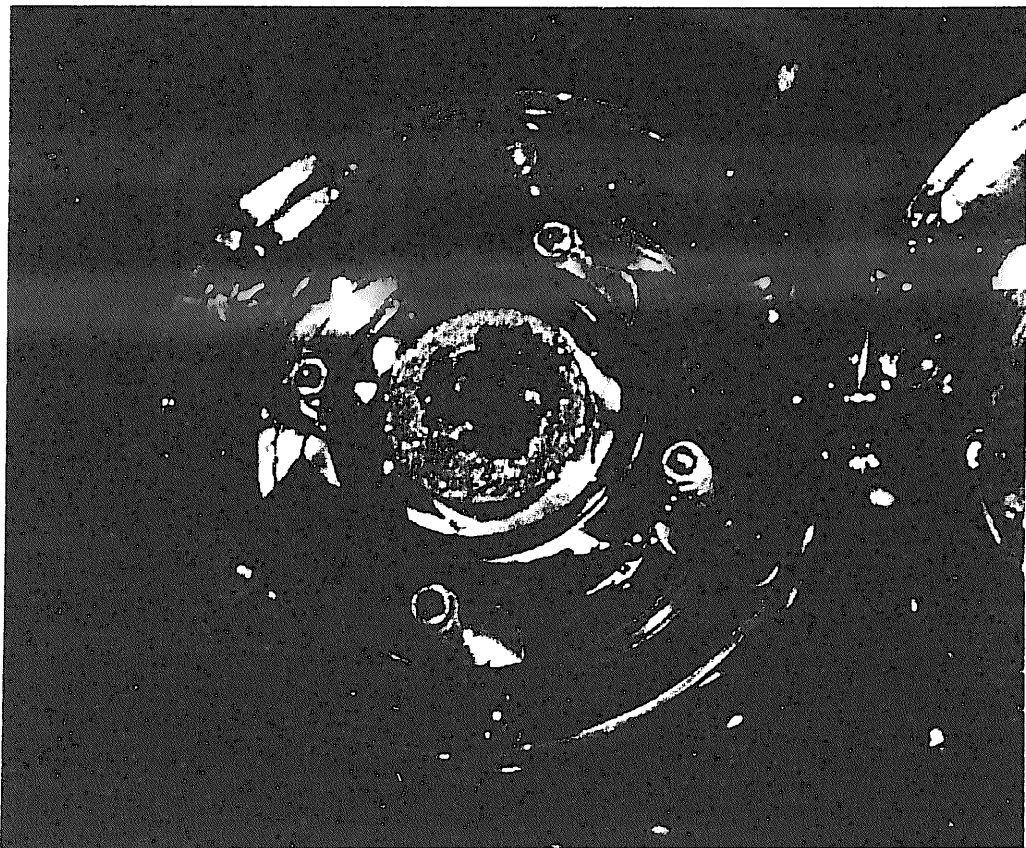


図 9 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ -DDW (7ヶ月) の BXB

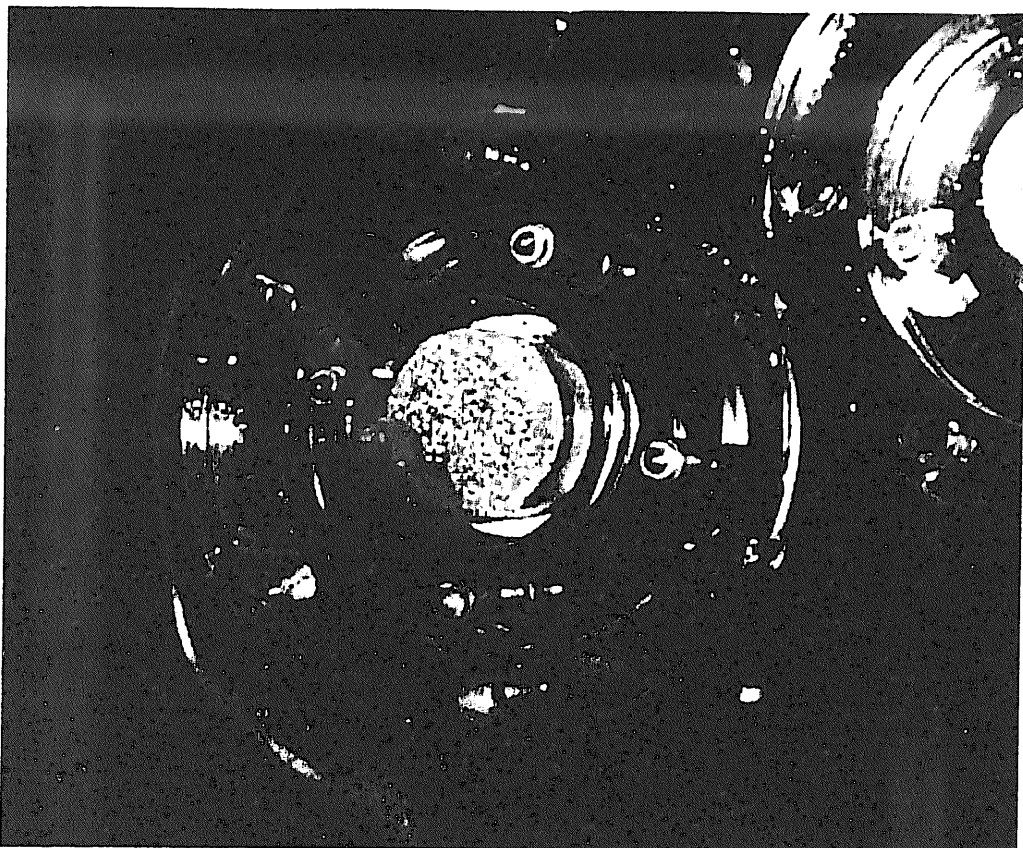


図10 $1.8\text{g}/\text{cm}^3\text{-NaCl}$ (7ヶ月) の BXB

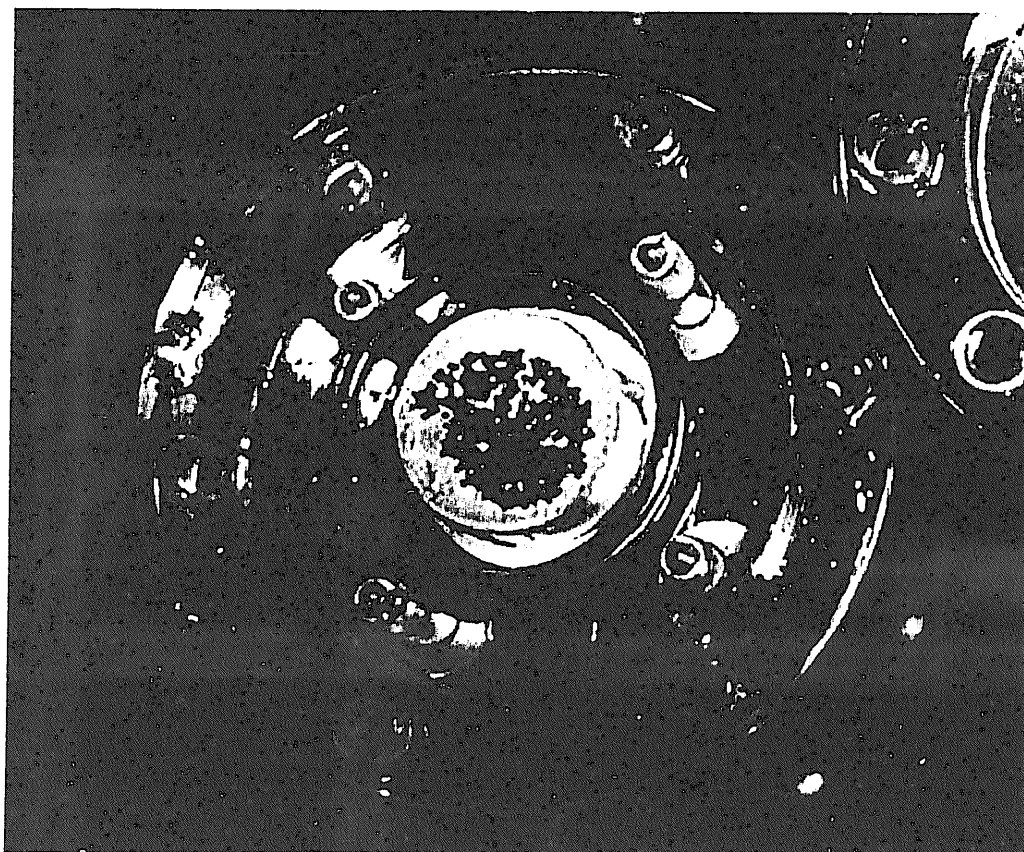


図11 $1.6\text{g}/\text{cm}^3\text{-NaCl}$ (7ヶ月) の BXB

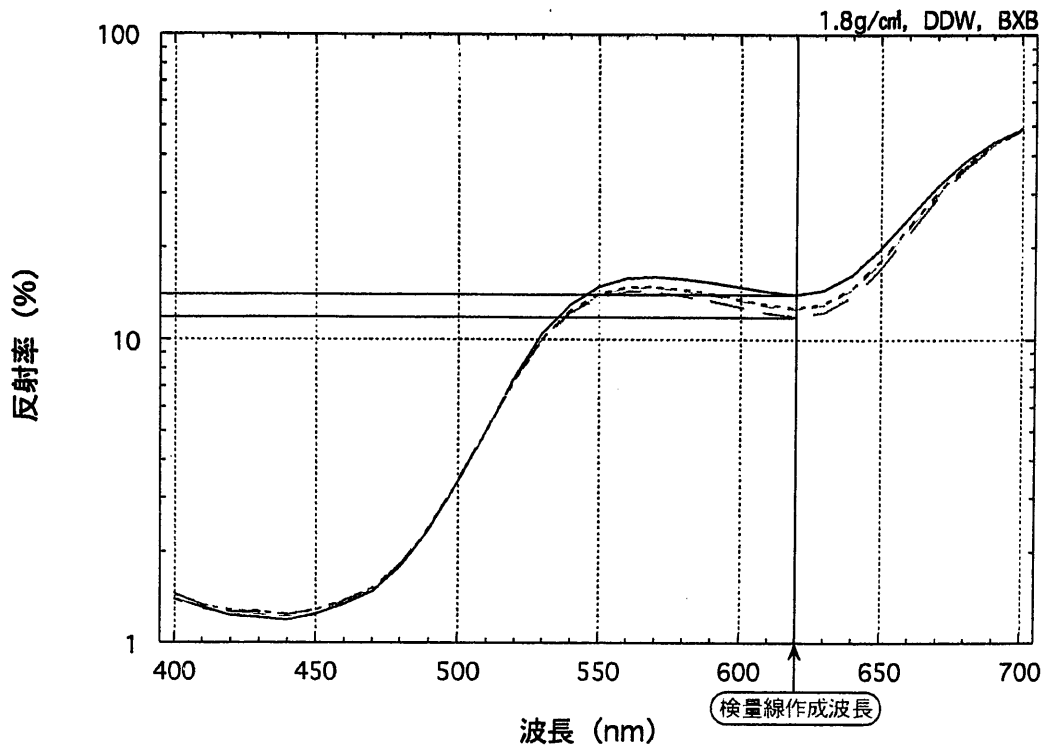


図12 1.8g/cm³-DDW の BXB のスペクトル
(スペクトル測定回数 5 ~ 10回, 以下同様)

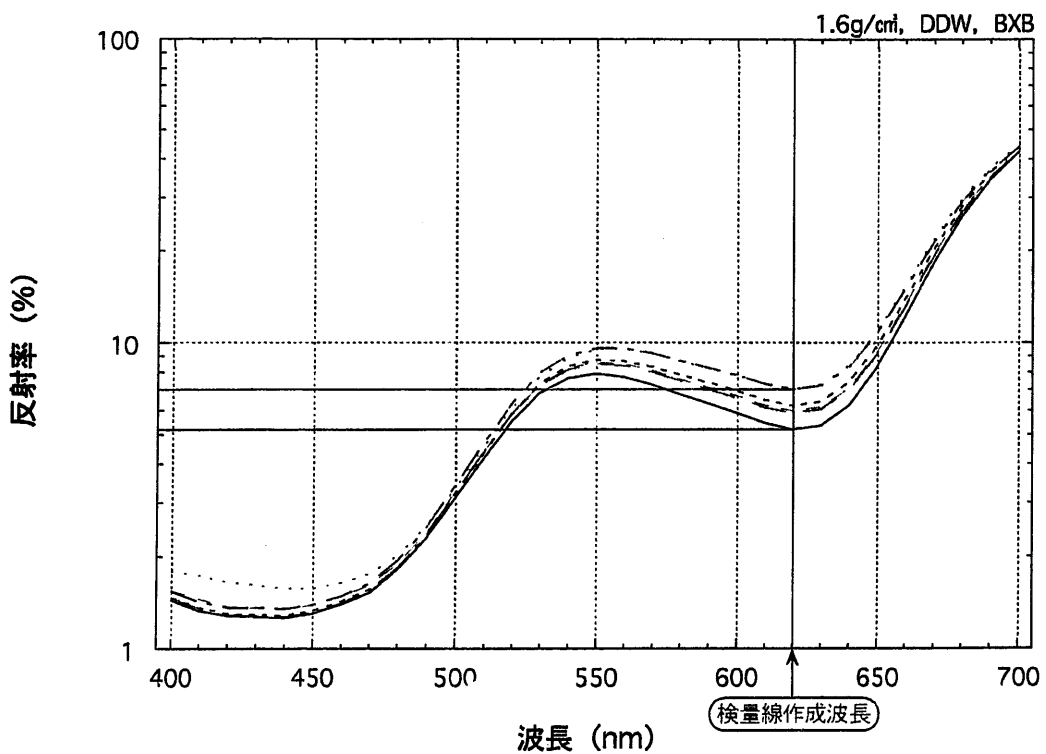


図13 1.6g/cm³-DDW の BXB のスペクトル

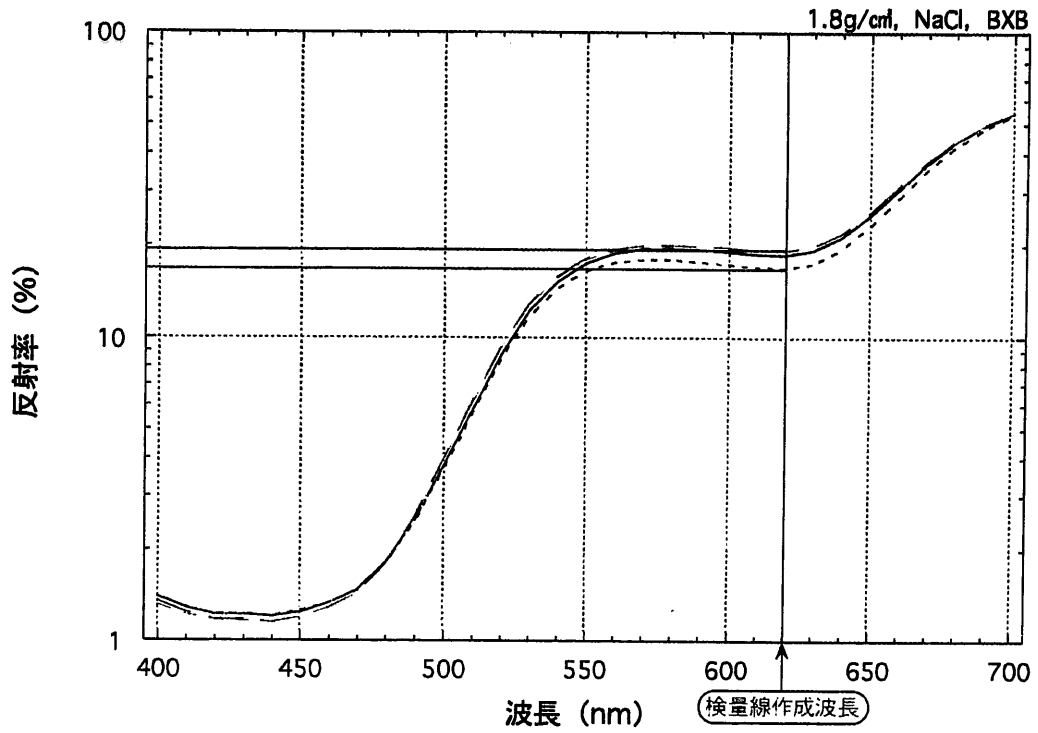


図14 1.8g/cm³-NaCl の BXB のスペクトル

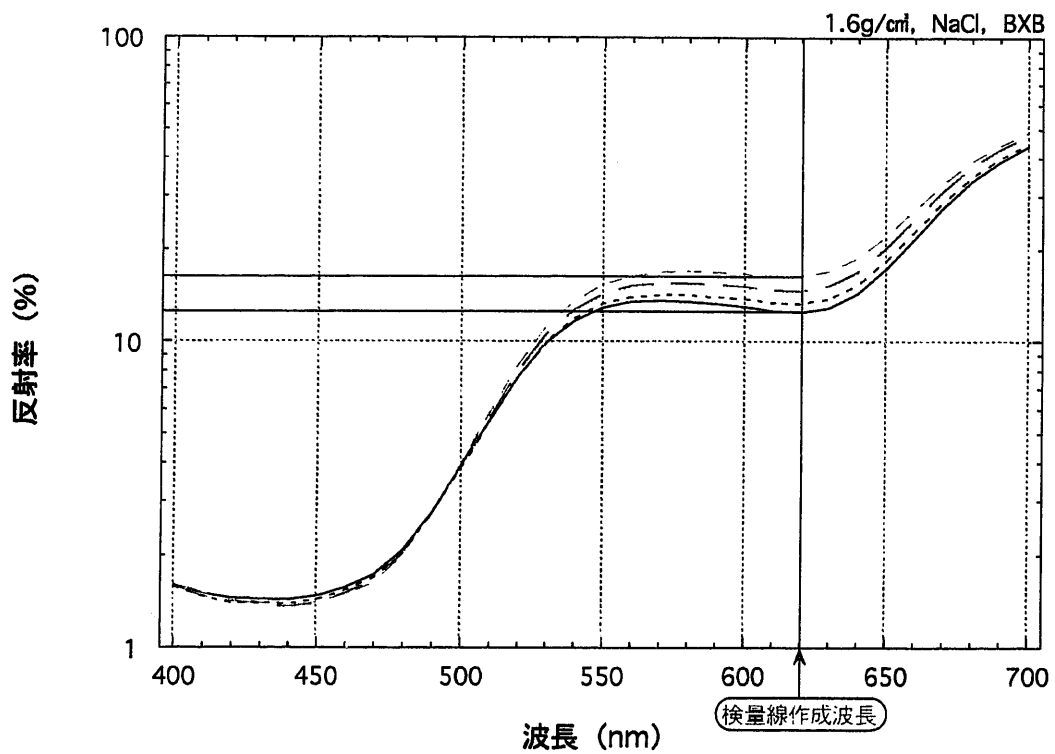


図15 1.6g/cm³-NaCl の BXB のスペクトル

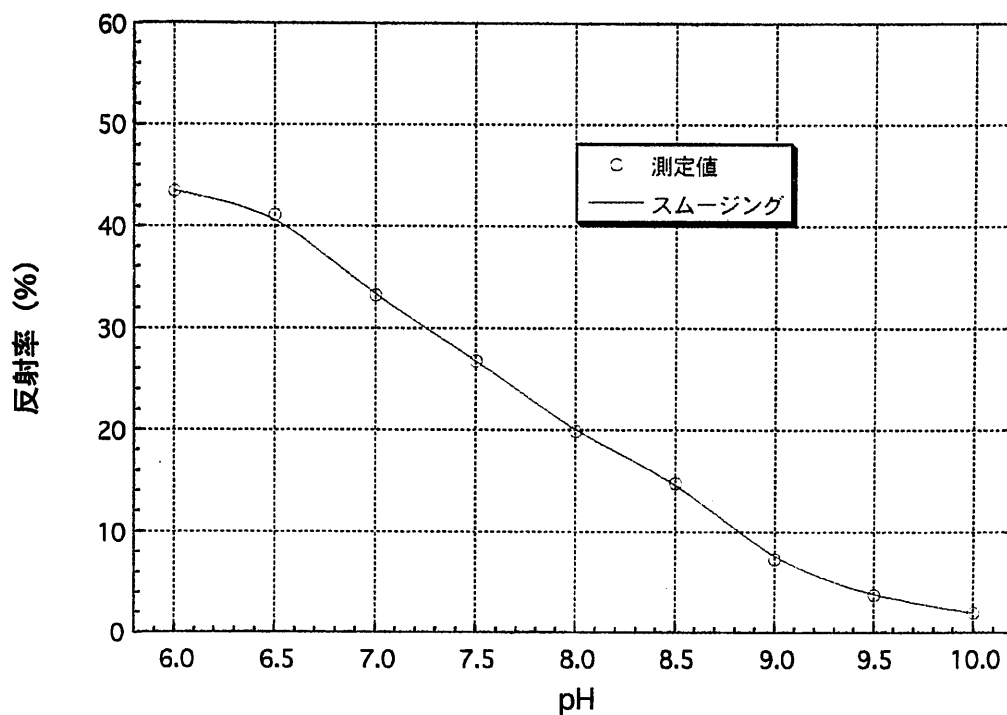


図16 緩衝液を用いた検量線 ; BXB

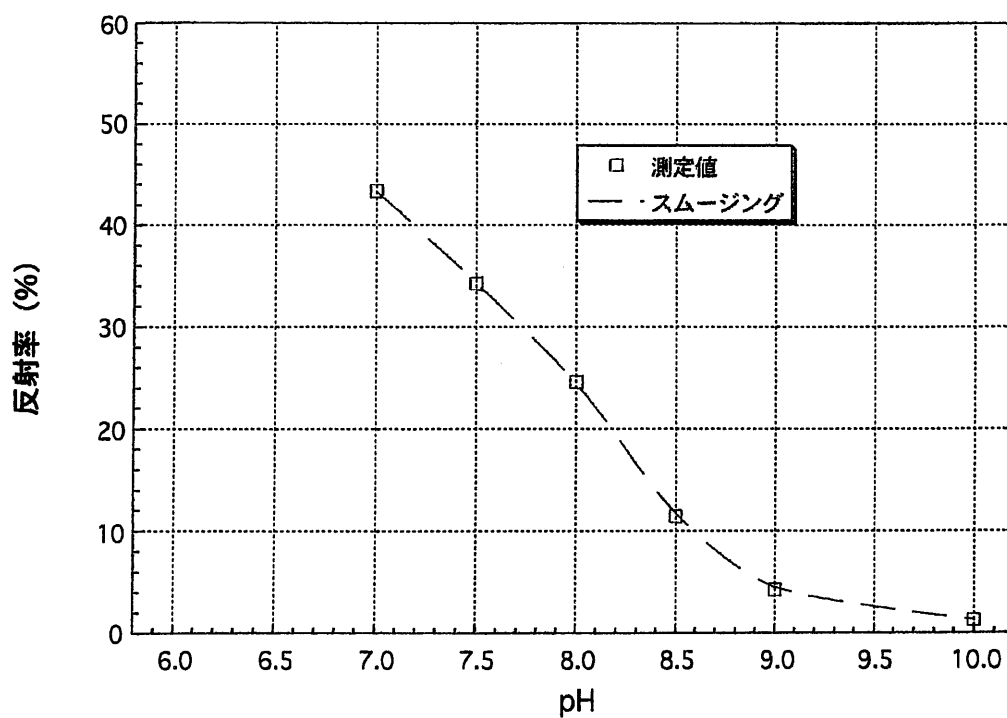


図17 0.5M-NaCl 溶液を用いた検量線 ; BXB

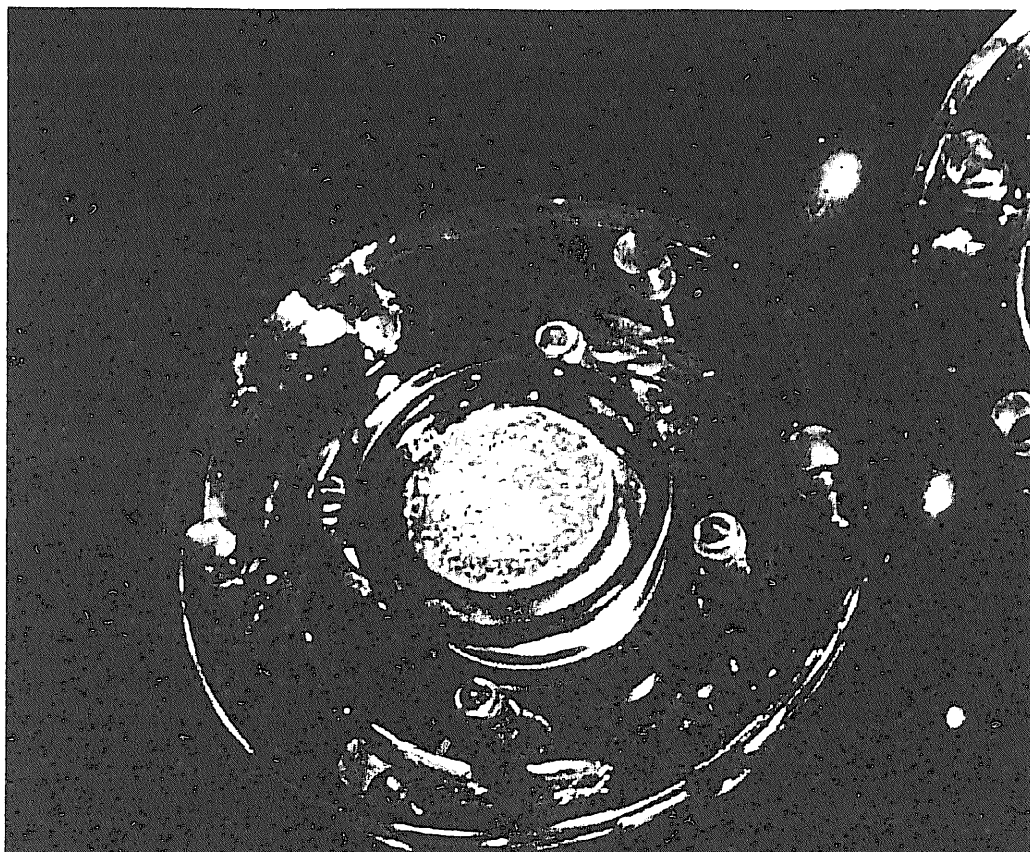


図18 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ -DDW (2ヶ月) の PR

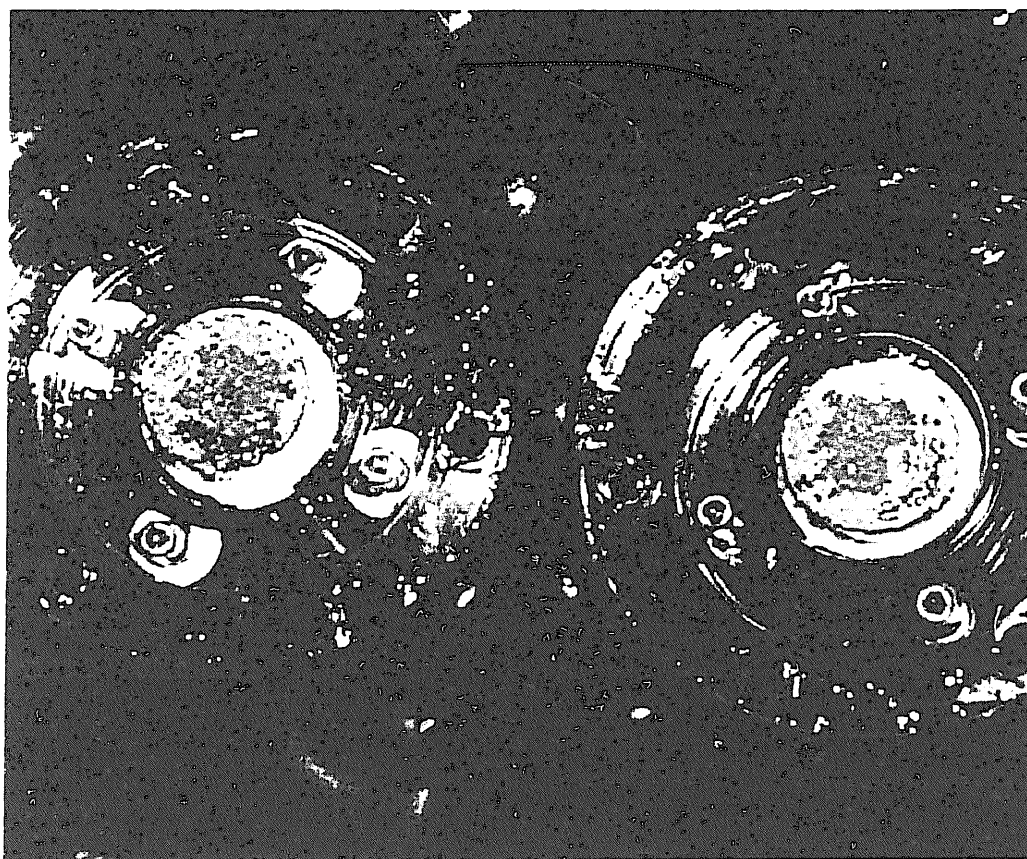


図19 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ -DDW (2ヶ月) の PR

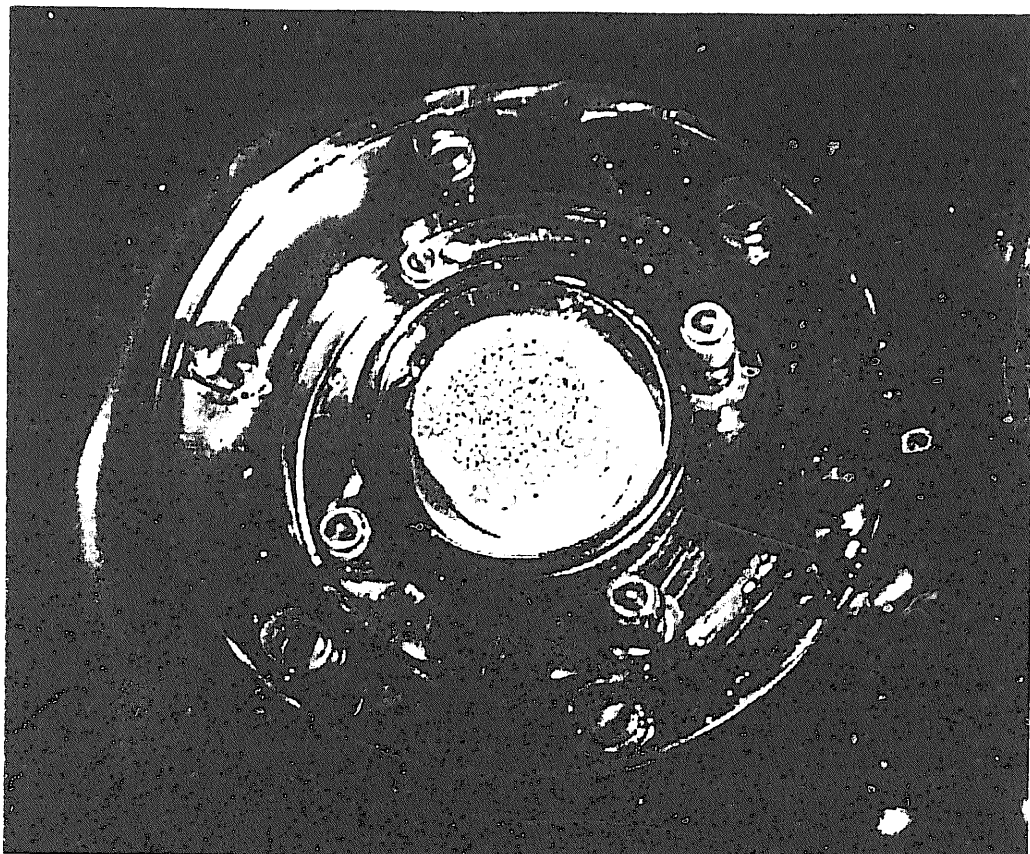


図20 $1.8\text{g}/\text{cm}^3\text{-NaCl}$ (2ヶ月) の PR

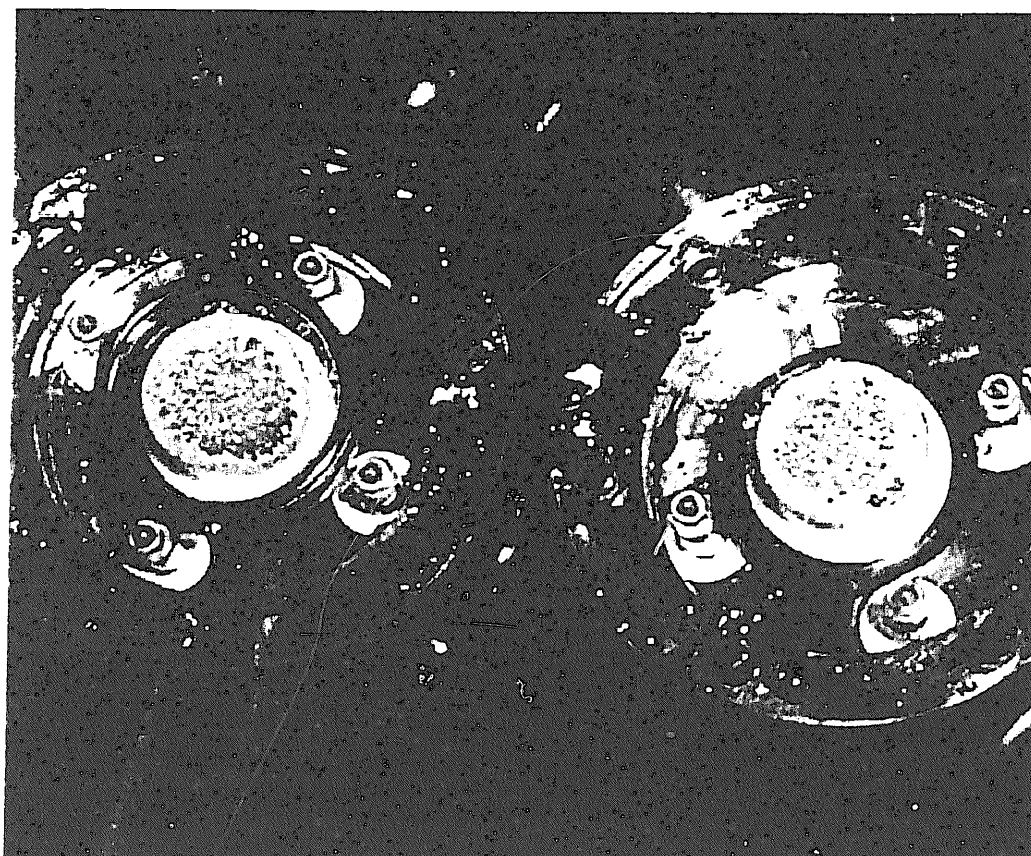


図21 $1.6\text{g}/\text{cm}^3\text{-NaCl}$ (2ヶ月) の PR

4-A-2-3. pH 試験紙による pH 指示値

一方、pH 試験紙は、指示薬成分がメンブランフィルターに移行してしまい、呈色の判定が困難であった（図 22）。pH 試験紙に使われているクレゾールレッドおよびチモールブルーは、指示色の見本（pH 参照値は 0.2 [pH unit] 間隔）によると、それぞれ pH 7.2~8.6, pH 8.2~9.6 において橙色~うす紫色、グレー色~青色へと変化する。目視による観察、色見本との比較から、各 pH 指示値を推定した（表-3）。pH 推定値は表-5 の評価を指示するものであった。ただし、pH 試験紙のメーカーの取り扱い説明文によると、pH 試験紙は雨水など希薄溶液には向かないこと、呈色に塩強度依存性を示すことが記述されているが、本件では詳細な検討は行わなかった。

4-A-2-4. ブランク試験について

表-3 注釈のように、ブランク試験については目視のみの判定となったが、いずれも埋め込み時と同じ濃い緑色を呈しており、また pH 試験紙による判定も試験溶液の pH に一致していた。本手法によって、ベントナイトがない場合には、外側の試験溶液の pH が、何ら影響されることなくカラム内部の溶液にそのまま反映されていることが示された。

4-A-2-5. 試験溶液、乾燥密度、経時変化の影響について

表-3 より、希薄水溶液である試験溶液 (1) の場合の間隙水 pH 測定値と、海水系を想定した試験溶液 (2) の場合の測定値との間で、試験溶液 (2) の方が低くなるという傾向がみられた。また、同じ試験溶液中で、乾燥密度が高い方が pH 測定値が低くなることが確認された。これらイオン強度および密度依存性は、ベントナイト・水反応モデルによる予測と一致し、モデルの妥当性を支持するものであった（小田・柴田, 1999）。さらに、乾燥密度の違いにより経時変化が異なっていたことから、ベントナイト溶出成分の拡散挙動が間隙水 pH に影響しているものと考えられる。さらに、化学平衡と拡散を考慮した間隙水組成の時空間分布に関する解析（根山ほか, 1999）では、間隙水 pH は時間と共に変化し、長期的には緩衝材外側の化学的環境に近づくことが示されており、本実験結果の傾向と一致している。

4-B. 硫酸濃度測定

4-B-1. 硫酸濃度のバックグラウンド測定および予察実験

試験に用いたろ紙（ADVANTEC, 5B）にはイオウがおおよそ 5 [μ g/ろ紙単位重量-g] 含まれている（ADVANTEC 聞き取り値、ただし、ろ紙型番 5A のデータであり、5B のデータはないとのこと）。溶出液中に溶け出すろ紙の不純物としての SO_4^{2-} 濃度を把握するため、以下のようなバックグラウンド測定を行った。

切り出したろ紙をガラスびんに入れ、重量測定後、蒸留水 5 [ml] を加え、9 日後に濃硝酸 3 [μ l] を添加し、さらにその 3 日後に SO_4^{2-} 濃度測定（イオンクロマト法）を行った。結果を表-6 に示す。なお、濃硝酸にも 0.5 [ppm] の SO_4^{2-} が含まれている（メーカーカタログ値）が、5000/3

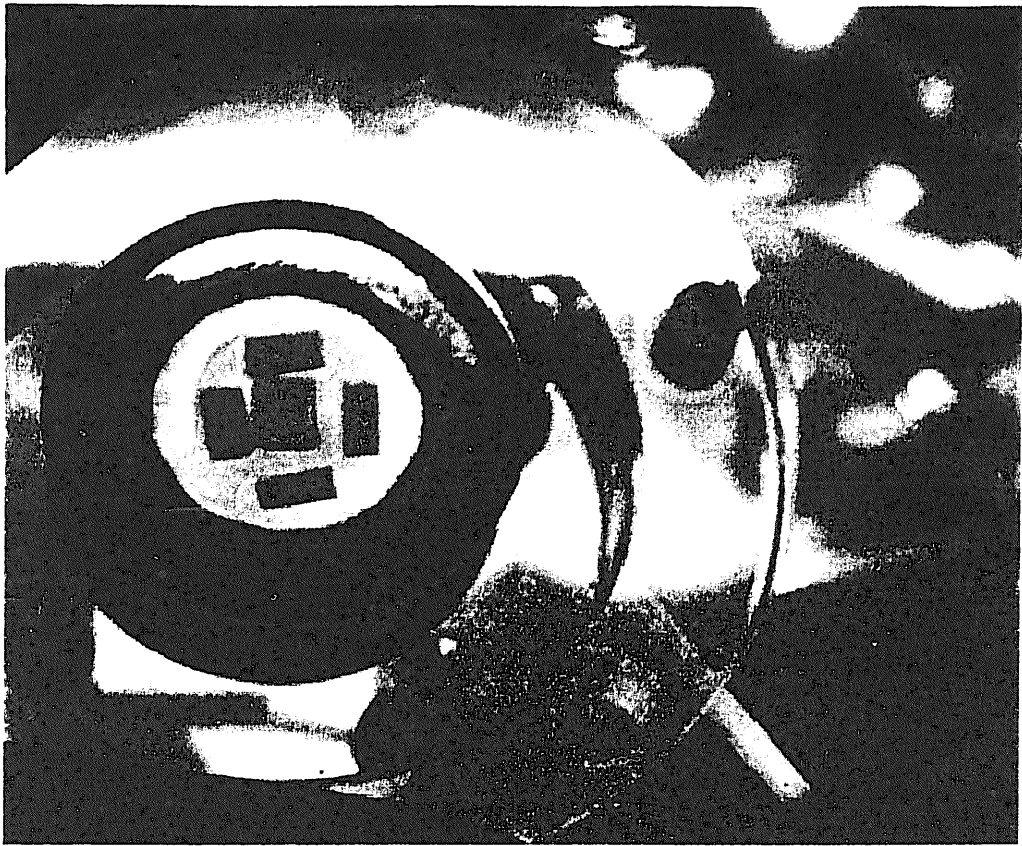


図22 pH 試験紙の発色

倍に希釈されるため、ここでは無視し得るものとする。

再現性 6 試料、測定の再現性 1~3 回を行った結果、平均値 0.0460 [SO₄²⁻-mg/ろ紙単位重量-g]を得た。この値は、イオウ量に換算するとおよそ 15 [μg/ろ紙単位重量-g]であり、メーカ聞き取り値の 3 倍に相当するが、差異の原因は不明である。ここでは、測定結果 0.0460 [SO₄²⁻-mg/ろ紙単位重量-g]をバックグラウンドとして用いることとする。

表-6 バックグラウンド測定結果

ろ紙重量[g]	0.0160	0.0132	0.0162	0.0132	0.0134	0.0123
測定値[ppm]	0.165 0.165	0.0918 0.0880	0.149 0.0852 0.117	0.143 0.136	0.183	0.129
ろ紙単位重量当たりの SO ₄ ²⁻ -溶出量[mg/g]	0.0516 0.0516	0.0348 0.0334	0.0459 0.0263 0.0360	0.0541 0.0517	0.0681	0.0523

さらに、3-7.手法における SO₄²⁻濃度換算値の誤差を求めるために、以下のような予察実験を行った。

バックグラウンド測定時の同程度の大きさに切り出したろ紙をガラスびんに入れ、重量測定後、10,000 [ppm]の SO₄²⁻濃度水溶液 (NaSO₄-0.7392 [g] / DDW-50 [ml]) を 2~5 [μl] 染み込ませ、再度重量を測定し、4 日後に蒸留水 4 [ml] を加え、さらに 10 日後に濃硝酸 3 [μl] を添加し、さらにその 3 日後に SO₄²⁻濃度測定 (A 棟でのイオンクロマト法) を行った。結果を表-7 に示す。ただし、予察実験ではろ紙自体の重量を測定しなかったため、上バックグラウンド測定時の重量測定値の平均値 0.0141 [g] を用いた。再現性 6 試料の測定を行った結果、規定値 10,000 [ppm] に対して、最大で 2.4 倍、最小で 0.76 倍の誤差範囲が得られた。

表-7 予察実験結果

ろ紙重量[g]	0.0141					
溶液添加前重量[g]	14.0693	14.3582	14.0039	18.2867	18.1380	18.0235
溶液添加後重量[g]	14.0709	14.3594	14.0067	18.2900	18.1426	18.0284
重量変化[g]	+0.0016	+0.0012	+0.0028	+0.0033	+0.0046	+0.0049
測定値[ppm]	6.1252	7.2559	7.4115	6.3836	10.420	10.658
全溶出液中の SO ₄ ²⁻ -量[mg]	2.45E-02	2.91E-02	2.97E-02	2.56E-02	4.18E-02	4.27E-02
バックグラウンド[mg]	0.0460[SO ₄ ²⁻ -mg/g] * 0.0141[g] = 6.486E-04[mg]					
添加溶液中の SO ₄ ²⁻ -濃度推定 値[ppm]	14925.9	23709.5	10375.5	7561.0	8946.0	8581.9

4-B-2. 硫酸濃度測定結果

表-8 に実験操作時毎の測定結果を示す。表中の諸換算には、予察実験に倣い、ろ紙重量を 0.0141 [g]、バックグラウンドを 0.0460 [SO₄²⁻-mg/ろ紙単位重量 g]として用いた。

表-8 に示すように、本手法によってろ紙にしみ込んだ液量はおよそ 3~5 [mg]であり、予察試験の表-7 の右 4 カラムの添加量 (重量変化) に相当する。したがって、表-7 の左 2 カラムを排除した予察実験結果より求まる 0.76~1.04 倍を誤差範囲をして考慮すると、4 週間の含水および 50 日後の浸漬後の間隙水中の SO₄²⁻濃度は表-9 のような幅をもって推定される。ただし、表-8(2/5)の測定値は何らかの操作ミスと考え、考慮しなかった。

表-8 硫酸濃度測定結果(1/5)

試料 (溶液-密度)	DDW-1.8		染み込ませ操作 ブランク	
	試験前重量[g]	14.0435	13.8931	18.2626
試験後重量[g]	14.0460	13.8953	18.2621	18.0401
変化量[g]	+0.0025	+0.0022	-0.0005	-0.0007
染み込み液量[g]*	0.0031	0.0028		
測定値[ppm]	4.8	3.6		
全溶出液中の SO ₄ ²⁻ 量[mg]	0.01923	0.01442		
B.G.[mg]			6.486E-04	
間隙水中の SO ₄ ²⁻ 濃度**推定値[ppm]	5994.0	4918.4		

* ブランクでの重量変化量 (平均値) を差し引く

** 染み込み液を比重 1 [g/ml]とし、染み込み液中の濃度を間隙水中の濃度と同じと見なす

表-8 硫酸濃度測定結果(2/5)

試料 (溶液-密度)	DDW-1.6	染み込ませ操作 ブランク	
	試験前重量[g]	13.5935	18.0415
試験後重量[g]	13.5962	18.0414	18.2631
変化量[g]	+0.0027	-0.0001	0.0000
染み込み液量[g]	0.00275		
測定値[ppm]	<0.4		
全溶出液中の SO ₄ ²⁻ 量[mg]	<0.0016		
B.G.[mg]		6.486E-04	
間隙水中の SO ₄ ²⁻ 濃度推定値[ppm]	<346.8		

表-8 硫酸濃度測定結果(3/5)

試料 (溶液-密度)	NaCl-1.8		染み込ませ操作 ブランク	
	試験前重量[g]	13.7688	13.8841	18.0418
試験後重量[g]	13.7728	13.8870	18.0414	18.2633
変化量[g]	+0.0040	+0.0029	-0.0004	0.0000
染み込み液量[g]	0.0042	0.0031		
測定値[ppm]	3.9	4.4		
全溶出液中の SO ₄ ²⁻ 量[mg]	0.0156	0.0176		
B.G.[mg]	6.486E-04			
間隙水中の SO ₄ ²⁻ 濃度推定値[ppm]	3714.3	5677.4		

表-8 硫酸濃度測定結果(4/5)

試料 (溶液-密度)	NaCl-1.6		染み込ませ操作 ブランク	
	試験前重量[g]	14.1182		18.0418
試験後重量[g]	14.1223		18.0415	18.2636
変化量[g]	+0.0041		-0.0003	0.0000
染み込み液量[g]	0.00425			
測定値[ppm]	3.5			
全溶出液中の SO ₄ ²⁻ 量[mg]	0.0140			
B.G.[mg]	6.486E-04			
間隙水中の SO ₄ ²⁻ 濃度推定値[ppm]	3294.1			

表-8 硫酸濃度測定結果(5/5)

試料 (溶液-密度)	DDW-1.6	NaCl-1.6	染み込ませ操作 ブランク	
	試験前重量[g]	14.0912	13.7668	18.0416
試験後重量[g]	14.0933	13.7710	18.0408	18.2623
変化量[g]	+0.0021	+0.0042	-0.0008	-0.0010
染み込み液量[g]	0.0030	0.0051		
測定値[ppm]	3.6	3.4		
全溶出液中の SO ₄ ²⁻ 量[mg]	0.01442	0.0136		
B.G.[mg]	6.486E-04			
間隙水中の SO ₄ ²⁻ 濃度推定値[ppm]	4542.5	2666.7		

表-9 硫酸濃度推定結果

試験条件		(表-8 での推定濃度) × (誤差範囲) = 推定濃度
DDW	1.8[g/cm ³]	(5.1E-02~6.2E-02)×(0.76~1.04)= 5.1E-02±0.009[M]
DDW	1.6[g/cm ³]	(4.7E-02) ×(0.76~1.04)= 4.2E-02±0.007[M]
0.34M-NaCl	1.8[g/cm ³]	(3.9E-02~5.9E-02)×(0.76~1.04)= 4.4E-02±0.011 [M]
0.34M-NaCl	1.6[g/cm ³]	(2.8E-02~3.4E-02)×(0.76~1.04)= 2.8E-02±0.005 [M]

ベントナイト中の硫酸塩 (CaSO₄) 含有量 0.172[wt/wt%] (小田・柴田, 1999) が全量溶解したと仮定した場合に, 以下の間隙水中硫酸濃度が見積もられる。

$$1.8 \text{ [g/cm}^3\text{]} : 9.67\text{E-}02 \text{ [M]}, \quad 1.6 \text{ [g/cm}^3\text{]} : 4.97\text{E-}02 \text{ [M]}$$

また, 50 日後のカラム外側の試験溶液中の硫酸濃度 (表-4) より, ベントナイト中の硫酸塩含有量の 2~4% (1.8 [g/cm³]), 4~7% (1.6 [g/cm³]) が溶出していることが推定される。また, 樹脂埋め込み時に少量のベントナイトが取り除かれていることとなどの実験操作上の誤差などを鑑みると, 総合的に, 50 日の試験に対する表-9 の推定値は妥当なものであると判断する。

一方, ベントナイト・水反応モデルを用いて間隙水組成を計算すると (小田・柴田, 1999), NaCl 系の試験条件においては, 硫酸塩が全量溶解すると石膏 (Gypsum, CaSO₄) の飽和溶解度を超えると予測される。石膏を溶解度制限固相とすると, NaCl 系における硫酸濃度は以下のように計算される。ただし, 蒸留水系の試験条件においては, 間隙水組成は石膏の溶解度に未飽和にあると計算される。

$$1.8 \text{ [g/cm}^3\text{]} : 4.5\text{E-}02 \text{ [M]}, \quad 1.6 \text{ [g/cm}^3\text{]} : 4.2\text{E-}02 \text{ [M]}$$

表-9 から, 1.8 [g/cm³] の条件では, NaCl 系での硫酸濃度推定値が溶解度計算値とほぼ一致し, また, 蒸留水系が NaCl 系よりも高い傾向が認められる。また, 1.6 [g/cm³] の条件においては, NaCl 系での推定値は溶解度計算値よりも低い, 蒸留水系が NaCl 系よりも高いという傾向は認められる。石膏の存在を, XRD などの手段によっては確認していないが, 溶解度の観点からは存在していた可能性がある。

なお, 本実験に供したカラム厚さと, 硫酸イオンの拡散速度を考慮し, 乾燥密度を 1.6 [g/cm³], 外側の試験溶液中の硫酸濃度を常に 0 とした場合の一次元拡散を仮定すると, 間隙水中の硫酸濃度平均値は, 50 日で初期濃度 (硫酸塩全量溶解を仮定) の 10% に, 200 日には 0% となると計算される。表-9 の推定値を妥当とすると, 拡散の予測計算結果とは合致しない。外側溶液中に常に 10⁻³~10⁻⁴[M] の硫酸濃度が滞留していることから, 実際の可溶性塩の逸脱は計算よりも遅いものと考えられる。一方, 200 日後の間隙水 pH が外側溶液と同じ程度に変化していたことは, 硫酸塩の逸脱に伴うベントナイト・水反応の進展を示唆する (200 日後の外側溶液の元素濃度は分析中)。

5. まとめ

pH 指示薬含浸樹脂を透析用セルロースからなる保護シートで挟むようにして圧密ベントナイト中に埋め込みむ方法により、飽和圧密ベントナイトの間隙水の系を壊すことなく pH を推定することができた。ただし、測色計を用いた測定における検量方法に未解決な部分が残されている現状では、およそ 1 [pH unit] の誤差範囲を考慮しなくてはならなかった。

樹脂を埋め込んだベントナイトカラムを pH9 の試験溶液に 50 日間浸漬させ、樹脂の色の変化から読み取った pH 推定結果は、イオン強度依存性と密度依存性を示し、蒸留水系試験溶液で 8.0~8.9 (1.6 [g/cm³]), 7.5~8.5 (1.8 [g/cm³]), NaCl 系試験溶液で 7.5~8.5 (1.6 [g/cm³]), 7.0~8.0 (1.8 [g/cm³]) となった。このような間隙水 pH のイオン強度・密度依存性は、ベントナイト・水反応モデルによる予測と一致し (小田・柴田, 1999), モデルの妥当性を支持するものであった。

また、圧密ベントナイト中にろ紙を挟み込み、しみ込んだ液を溶出、分析する手法により、50 日の試験期間後の間隙水中硫酸イオン濃度を、乾燥密度 1.6 [g/cm³] でおよそ (2~5)E-02 [M], 乾燥密度 1.8 [g/cm³] でおよそ (4~6)E-02 [M] と推定することができた。推定された硫酸濃度は、ベントナイト中の硫酸塩含有量が間隙水中に全量溶出したと仮定したときの計算値よりも低い値となっており、溶解した硫酸塩が拡散によって一部逸脱している、あるいは NaCl 系に限っては石膏の溶解度制限に支配されていることが示された。

200 日の試験期間後の pH 測定では、乾燥密度 1.6 [g/cm³] の試料の間隙水 pH が外側溶液 (pH 9) と同じ程度に変化したことが判った。乾燥密度 1.8 [g/cm³] の試料にはこのような経時変化はみられなかった。乾燥密度 1.6 [g/cm³] の条件では、元素の拡散現象などによって、200 日までにベントナイトの化学的緩衝性が変化していた可能性がある。

6. 課題

2 次とりまとめへの反映を鑑み、以下項目の検討を必要とする。

- ・経時変化データ取得 (加圧によるカラム内溶液交換方法, 温度による加速など)
- ・試験溶液のバリエーションデータ取得 (低 pH 試験溶液, 高炭酸濃度試験溶液など)
- ・SO₄²⁻濃度測定手法の改善 (ろ紙の材質検討) および他元素濃度測定
- ・試験溶液組成の制御方法の改善 (pH の制御方法, フロー式体系の製作)
- ・測定精度の向上, カラムおよび治具の改良 (操作性の改善)

【参考文献】

- 磯貝武司, 佐藤光吉, 1999, 圧密ベントナイト間隙水の pH 測定(I), サイクル機構公開技術資料 (準備中)
- 小田治恵, 柴田雅博, 1999, ベントナイト-水相互作用の実験とモデル化, サイクル機構公開技術資料 (準備中)
- 根山敦史ほか, 1999, サイクル機構公開技術資料 (準備中)

APPENDIX

圧密ベントナイト間隙水の pH 測定 (97-2 シリーズ)
— 雰囲気制御下における樹脂埋め込み測定 —

実験手法**1. pH 指示薬含浸樹脂の準備**

エタノールに溶かした meta-cresol-purple を樹脂 (合成吸着剤 AMBERLITE XAD-4, ORGANO LTD. CO., ϕ 0.425 [mm]~0.710 [mm]) に含浸させ、蒸留水で洗浄した後、一對の飽和ベントナイトカラムの間に挟み込んだ。なお、樹脂自体は乳白色を帯びた半透明、指示薬 (エタノール中で柿色) 含浸後は橙色であり、pH 6~10 の緩衝液中で黄色の蛍光から紫を帯びた緑褐色に変化する。

2. 圧密ベントナイトカラムの準備

ステンレス製カラムを用い、クニゲル V1 を乾燥密度 1.8[g/cm³]に圧縮成型した。十分な脱気を行うため、0.1~数[Torr]の真空下に圧縮成型体を一晚以上曝し、吸着酸素や二酸化炭素の除去を目的としてさらに N₂ 雰囲気数日曝した。

3. ベントナイトの飽和含水、樹脂の埋め込み、浸潤

以下の操作は全て N₂ 雰囲気のグローブボックス (EDAS) 内にて行った。テフロン容器 (500 [ml] 容量) に圧縮ベントナイト (ステンレスカラム保持) を入れ、試験溶液 (1)-(7) (表-1) で満たし、低い真空に一晩曝し脱気を促進させた後、常圧に戻し約 3 週間含水させた。含水飽和後、對のベントナイトカラムの間に約 1~2[mm]の層の樹脂を挟み込むように組み立て、容器を水溶液で満杯にし、シールテープを巻いてフタをし浸潤させた。このとき、合わされたベントナイトカラム對の両端を、ステンレス焼結フィルターを介して試験溶液と接した状態に保った。一部試料については、浸潤の間、テフロン容器中の試験溶液に pH の著しい変化が見られたため、新規水溶液を 2~3 回交換した。

表-1 試験溶液種類	pH
(1) 脱気蒸留水	7
(2) 脱気蒸留水 + NaOH 水溶液	9
(3) 脱気蒸留水 + HCl 水溶液	5
(4) 0.5M NaCl 水溶液 + NaOH 水溶液	9
(5) 0.5M NaCl 水溶液 + HCl 水溶液	5
(6) 0.498M NaCl + 1E-04M CaCl ₂ + 1E-03M Na ₂ CO ₃ + 6E-04M HCl 水溶液	9
(7) 0.001M Na ₂ S ₂ O ₄ 水溶液 + NaOH 水溶液	9

[解説] (4), (5), (6) は海水系地下水を仮想した。(6)は圧縮ベントナイト中で方解石溶解度に対して過飽和条件となるように想定した。また、(7)は還元性地下水を仮想し、アニチオン酸ナトリウムを還元剤として用いた。

4. 樹脂呈色の確認

40~50 日の浸潤後、ベントナイトカラム對を解体し、樹脂を挟み込んだ面で分割し、露出面上の樹脂の呈色を観察した。なお、テフロン容器からカラムを引き上げる直前に、容器内の試験溶液の pH, Eh を測定し、マイクロフィルター (0.45 [μ m] 孔径) に通したろ液の Na, Ca, K, Mg, Fe, Cr, Ni, Cl, SO₄²⁻, IOC 濃度を分析した。また、一部試料にみられたろ過フィルター上の残渣物についてエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) により元素分析を行った。

5. ブランク試験

含水期間、浸潤期間の試験溶液の pH に著しい変化がみられたため、ステンレスカラムのみを同様の手順で試験溶液 (2), (3) に浸し、pH の経時変化を測定した。

実験結果と考察

ベントナイトカラム含水飽和 (3 週間) 後の試験溶液の pH, Eh, 樹脂挟み込み後、それぞれ新規溶液に交換した時の pH, Eh および試験終了時の pH, Eh の測定結果を表-2 に示す。また、樹脂挟み込み時から解体までの浸潤期間、試験終了時の試験溶液の pH, Eh 値、ベントナイト中の樹脂の色、pH 指示値を表-3 に示す。

表-3 低酸素雰囲気下での試験溶液の pH, Eh (試験終了時), 樹脂の色, および間隙水 pH

試験溶液 種類, 初期 pH	浸潤期間 [日]	試験溶液 pH	試験溶液 Eh [mV]	樹脂の色	間隙水 pH (目視による推 定)	備考
(1) pH7	43	8.65-8.72	-170	黄色	8	溶液交換なし
	44	8.82-8.84	-170	黄色	8	溶液交換なし
(2) pH9	50	9.00	-280	黄色	8	溶液交換 3 回
(3) pH5	56	9.94	-20	黄色～黄緑	(9)**	溶液交換 3 回
(4) pH9	44	8.81	-100	黄色	7.5～8.5	溶液交換 3 回
(5) pH5	43	8.16	-40	黄色	(8～8.5)**	溶液交換 4 回
(6) pH9	47	9.08	-320	黄色	(8～8.5)**	溶液交換なし
(7) pH9	53	7.84	-500	黄色	7.5～8.5	溶液交換 4 回

注釈** : カラム組み立てが不良であったため、樹脂挟み込み面での過剰な水分保持の様子が観察された。樹脂挟み込み面から浸入した外部溶液と樹脂とが直接接していたと推定される。

1. 試験溶液の pH, Eh 変化, 濃度分析結果

表-2 に示すように試験溶液の pH, Eh に著しい変化がみられた。pH5 の溶液 (3), (5) は 3～4 回の交換にもかかわらず、それぞれ pH 9～10, pH 7～8 へと変化し、Eh は低下した。pH 9 の溶液 (2), (4), (7) は pH 7～9 の範囲に変化し、Eh も低下した。一方、ベントナイトを含まないブランク試験においても同様の pH 変化がみられた (表-2) ため、これら pH の変化は、主にステンレスカラムの腐食などによるものと推定される。さらに、試験溶液 (1) DDW-pH 7 をろ過したときのフィルター上の残渣物についての EDX 観察結果より、ベントナイトの構成成分である Si, Al と、ステンレス構成成分である Fe, Cr, Ni 濃度の増加がみられ、ステンレスカラムの腐食が確認された。

試験溶液の元素分析結果からは、初期 3 週間の含水後、溶液中にベントナイトの構成成分である Si, Mg, Fe, Na, K, Ca, SO_4^{2-} , IOC 濃度の増加がみられ、焼結フィルターを介してベントナイト粒子の流出あるいはベントナイト構成成分の溶出が認められた。これらも上記のような pH 変化に影響していたものと考えられる。一方、溶液中にはステンレス構成成分である Cr, Ni は検出されなかった。また、試験溶液 (3) については、K 濃度の過度の増加がみられ、KCl (pH 電極の内部溶液) のコンタミなどが推定される。

2. ベントナイト間隙水の pH (樹脂の pH 指示値)

試験溶液 (1) の試料の解体面の様子を図 1(写真) に示す。MP 含浸樹脂は pH 6～10 の緩衝液において黄色から緑褐色に変化するが、ベントナイトに埋め込まれた樹脂はベントナイト粒子 (やや褐色味を帯びた灰色) で汚されており、分光測色計 (CM-2022, MINOLTA) を用いての反射スペクトルは測定されなかった。

目視による観察において、同理由により樹脂の呈色状態の微妙な変化を判定することは困難であったが、pH 6～10 (0.5 [pH unit] 刻み) の緩衝液中での呈色状態と比較し、低酸素濃度雰囲気下でのべ

表-2

<低酸素下試験の pH と Eh の測定結果>

樹脂埋め込み

1997/12/15

液相	試料名	初期含水時		初期含水3週間終了時		溶液を新しく作成し浸漬												試験開始後1ヶ月																		
		pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	作成初期値		翌日測定値		1週目測定値		作成初期値		2週目測定値		作成初期値		3週目測定値		作成初期値		3週間分析採取時		測定時1		測定時2		試験開始	1ヶ月終了時	実際の試験期間	試験開始後2ヶ月		試験開始後4ヶ月			
						pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)			
(1)	DDW pH 7_1	6.9 (6.8~7.3)	290	8.02 (7.70)	-370																															
	DDW pH 7_2	"	"	7.56	-290																															
	DDW pH 7_3	"	"	7.40	-207																															
	DDW pH 7_4	"	"	7.64	-281																															
	DDW pH 7_5	"	"	7.59	-254																															
(2)	DDW pH 9_1	9.06 (8.93~9.08)	60	6.72	-102	9.00	6	7.58	-209	7.30	87	8.98	-38	8.73	-458	9.00	-434	8.91	-294																	
	DDW pH 9_2	"	"	6.71	-175					7.34	90			8.74	-497			8.95	-216																	
	DDW pH 9_3	"	"	6.88 (7.06)	-382					7.58	95			8.64	-473			8.90	-94																	
	DDW pH 9_4	"	"	6.52	-378					7.30	103			8.72	-452			9.02	-102																	
	DDW pH 9_5	"	"	6.63	-322					7.30	101			8.80	-473			8.99	-58																	
	DDW pH 9_6	"	"	6.93	-459					7.45	65			8.98	-467			9.24	-74																	
(3)	DDW pH 5_1	4.99 (4.96~5.00)	184	5.33	-321	5.00	83	8.09	-117	8.73	-217	5.03	-55	9.12	-130	5.01	190	9.15	-493	4.99	125	9.94	-223													
	DDW pH 5_2	"	"	5.35	-366			7.73	-156	9.05	-366			9.36	-139			9.14	-485																	
(7)	Red W pH 9_1	9.02	-352	7.12	-429	9.01	-498	8.38	-714	7.76	-606	9.00	-649	8.14	-630	9.01	-562	8.11	-602	9.01	-628	7.84	-704													
	Red W pH 9_2	"	"							7.81	-630			8.18	-627			8.19	-608																	
(5)	NaCl pH 5_1	5.02	73	8.45	-404	4.98	-88			8.01	-208	5.00	-77	7.54	-123	5.00	-69																			
	NaCl pH 5_2	"	"	8.19	-334					7.80	-206			6.94	-120																					
(4)	NaCl pH 9_1	9.02	10	8.32	-80	9.02	-136			8.67	-191	8.99	-103	8.85	-419	9.00	-43																			
	NaCl pH 9_2	"	"	8.50	-339					8.73	-215			8.80	-373																					
(6)	CaCl2 etc. _1	9.32	78	9.16	-307																															
	CaCl2 etc. _2	"	"	9.18	-346																															

※カッコ内は値が不安定だったため記載した

※カッコ内は翌日の測定値

※数値の記入されているものは、溶液を作りなおした

※数値の記入されているものは、溶液を作りなおした

※数値の記入されているものは、溶液を作りなおした

※数値の記入されているものは、溶液を作りなおした

※7_1は「1」の3:42後
7_2はカラムを取り出した後

※ XX/YY
XX-依り分析用試料採取時
YY-測定時1 & 2

<ブランク試験>

試料名	初期含水時		翌日測定値		翌々日測定値		1週目測定値		作成初期値		翌日測定値		2週目測定値		作成初期値		翌日測定値		3週目測定値		試験開始後1ヶ月	
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
DDW pH 9	9.01	-52	7.84	-271	7.70	-151			9.01	52	8.80	-422	8.67	107	9.01	52						
DDW pH 5	5.01	66	5.68	81			7.06	18	5.13	117	5.72	70	7.25	-62	5.07	75	5.35	83				

試験開始	1ヶ月終了時	実際の試験期間
10月21日		
10月22日		

ントナイト間隙水のおよその pH 推定値として、7.5～8.5 の値を得た（表-3）。

4-2-1. 試験溶液 (3), (5), (6)の試料について

表-3 訳注のようにステンレスカラムの組み立て不良により、外部溶液が直接樹脂に接していたため、ベントナイト間隙水中の pH 値を反映していないものと推定される。

4-2-2. 試験溶液 (1), (2), (4), (7)の試料について

初期の液組成に係らず、試験溶液の pH はおよそ 8～9 へと変化し、樹脂の pH 指示値は 7.5～8.5 の範囲にあった。第 1 次とりまとめでは、降水系高 pH 型モデル地下水 (pH 8.7, pe -4.8), 海水系高 pH 型モデル地下水 (pH 8.0, pe -5.2) に対するベントナイト間隙水中の pH を、それぞれ 10.3, 7.9 と予測していた。この予測に較べ、同じく pH 8～9 でなおかつ希薄水溶液である試験溶液 (1) および (2) と、海水系を模擬した試験溶液 (4) との間で、ベントナイト間隙水中の pH 推定値に違いがみられなかった。また、処分場を想定した試験溶液 (7) での還元効果も本試験結果には影響を及ぼさなかった。大気中での試験結果 (97-1 シリーズ) pH 8.2～8.5 と較べても差がみられず、雰囲気による影響も確認されなかった。ただし、97-1 および 97-2 シリーズの実験結果には、ステンレスカラムの腐食の影響が含まれており、pH 推定値へのその寄与を把握できていない。



図 1 (写真) 試験溶液(1)に湿潤させたベントナイトカラムの樹脂挟み込み面 (試験期間 : 6 週間)