

ベントナイトの長期安定性の検討

ー セメント系材料の影響を受けた地下水中の

ベントナイト安定性の予備調査 ー

(試験報告)

2002年1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大字村松4-49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2002

ベントナイトの長期安定性の検討

—セメント系材料の影響を受けた地下水中のベントナイト安定性の予備調査—
(試験報告)

市毛 悟* 三原守弘** 大井貴夫**

要 旨

放射性廃棄物の地層処分では、廃棄物への地下水の浸入と廃棄物からの核種の溶出及び移行を抑制するため、低透水性で収着能を有したベントナイトと呼ばれる粘土の使用が検討されている。一方、処分施設の構造物や埋め戻し材等として、セメント系材料の使用が検討されている。セメント系材料と接触した地下水はアルカリ性を示し、膨潤特性の劣化などベントナイトの性能に影響を与えることが予想されている。そのため、処分システムの安全評価を行うためには、処分環境におけるベントナイトの変質について検討するとともに、ベントナイトの長期的な変遷挙動を予測することが重要となる。

本研究では、ベントナイトの変質の結果生じる鉱物を確認することを目的として、3種類の試験溶液 (pH=7,12.5,14) と粉末ベントナイトを用いた高温条件 (200℃) でのバッチ浸漬試験を実施し、セメント系材料の影響として報告されている層間陽イオン交換、ゼオライト化、バイデライト化、シリカセメンテーション及びC-S-Hゲル化の生成について検討した。

試験の結果、液相中のNaイオン濃度の増加とCaイオン濃度の減少からベントナイトのカルシウム化の可能性を確認するとともに、浸出陽イオン量を用いた概略的な解析からCa化を定量化した。また、液相分析の結果及び平衡論を用いたアナルサイムの安定性解析の結果から、アナルサイムの生成にはケイ素の溶出にかかわる溶液のpHに加え、溶液中のナトリウム濃度が影響を与えている可能性を具体的に示した。

今後はこれらの要素試験的な結果を踏まえ、処分環境下での長期的なベントナイトの変質挙動について検討していく。

* 検査開発株式会社

** 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部処分材料研究 Gr.

A study on long term stability of bentonite

-The preliminary study on the bentonite stability
in the groundwater influenced by cementitious material-

Satoru Ichige* Morihiro Mihara** Takao Ohi**

Abstract

In the geological disposal concept of radioactive wastes, a kind of clay with sorption ability and low permeability, called bentonite, is envisaged as an engineered barrier system in the geological repository. Also, the cementitious material is envisaged as the backfill material in the vaults and the structure material of the vaults.

The groundwater in contact with the cementitious material will promote hyperalkaline conditions in the repository environment and these conditions will affect the performance of the bentonite. Therefore, it is necessary to investigate the interaction between the cementitious material and the bentonite for the evaluation of long term stability of the disposal system.

In this study, for the identification and the investigation of the secondary minerals, the batch immersion experiments of the powder bentonite were carried out using synthetic cement leachates (pH=7, 12.5, 14) at 200°C.

As the results, it was confirmed that Na as exchangeable cations in the bentonite can exchange relatively easily with Ca in the solution from the experiment results. And the ratio of cation exchange was estimated to be about 25% based on the amount of exchangeable cations Ca^{2+} between layers. Furthermore, it was concretely shown that the generation of analcime might be affected by the Na concentration from results of the solution analyses and a stability analysis of analcime using the chemical equilibrium model, in addition to the pH in the solution.

* Inspection Development Company Ltd.

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

目次

1.	はじめに	1
2.	ベントナイト変質試験	2
2.1	試験概要	2
2.1.1	試験目的	2
2.1.2	試験材料	2
2.1.3	試験条件	2
2.1.4	試験操作	4
2.2	試験結果	6
2.2.1	固相の経時変化	6
2.2.2	液相の経時変化	11
2.3	考察	20
2.3.1	層間陽イオン種の交換	20
2.3.2	ゼオライト化	22
2.3.3	バイデライト／シリカセメンテーション	26
2.3.4	C-S-H ゲル化	26
3.	まとめ	28
4.	おわりに	29
	謝辞	30
	参考文献	31
	添付資料	
添付-1	X線回折分析測定データ	
添付-2	層間陽イオンの占有率の算出	
添付-3	「Geochemist's Workbench」の計算で使したデータ	

表目次

表-1	ベントナイト変質試験条件 -----	3
表-2	pH 及び溶出イオン濃度の経時変化 -----	15
表-3	解析条件 -----	25
表-4	変質挙動のまとめ -----	28

図目次

図-1	試験操作フロー -----	5
図-2	試験材料（クニピア F®）の X 線回折図 -----	5
図-3	浸漬後固相（ケース CW）の X 線回折図 -----	7
図-4	浸漬後固相（ケース AW）の X 線回折図 -----	8
図-5	浸漬後固相（ケース AW）の SEM 観察写真 -----	9
図-6	浸漬後固相（ケース DW）の X 線回折図 -----	10
図-7	pH 経時変化 -----	16
図-8	ナトリウム濃度経時変化 -----	16
図-9	カリウム濃度経時変化 -----	17
図-10	カルシウム濃度経時変化 -----	17
図-11	マグネシウム濃度経時変化 -----	18
図-12	アルミニウム濃度経時変化 -----	18
図-13	ケイ素濃度経時変化 -----	19
図-14	溶出イオン濃度と pH の関係 -----	19
図-15	相対湿度の変化に伴うナトリウム型、カルシウム型ベントナイトの底 面間隔の変化 -----	21
図-16	Na 型モンモリロナイト（Na 型モンモリロナイト（ $\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ）の溶解度（Si 濃度）の pH 依存性 -----	23
図-17	Si の pH-ナトリウム濃度安定領域図 -----	25
図-18	大型カラム試験設備を用いた高 pH プルームの岩盤への影響評価試験 で観察された CSH の XRD ピーク -----	27

1.はじめに

放射性廃棄物の地層処分においては、人工バリアと安定な地層とからなる天然バリアを組み合わせた多重バリアシステムにより、長期にわたって人間の生活環境から廃棄物を隔離することが考えられている [1]。この人工バリアには、廃棄物への地下水の浸入と廃棄物からの核種の溶出及び移行の抑制が期待されており、候補材料として低透水性で収着能力を有しているベントナイトと呼ばれる粘土の使用が検討されている [1]。

ベントナイトは、モンモリロナイトという鉱物を主成分とする粘土で、スメクタイトと呼ばれるシート状ケイ酸塩鉱物である [2]。ベントナイトはこのスメクタイトの層間に水分子が入り込むことで膨潤し、岩盤と廃棄体（あるいは構造物）間を充填することができる。また、圧縮されたベントナイトは低透水性を示し、地下水の動きを抑制することができる。地層処分の対象となっている放射性廃棄物には半減期が非常に長い核種が含まれている。そのため、ベントナイトを人工バリアとして使用するにあたっては、ベントナイトが長期にわたり健在し、これらの性能が保持されることを示す必要がある。

一方、放射性廃棄物処分施設の構造物や埋め戻し材等として、セメント系材料の使用が検討されている [3]。セメント系材料は、土木・建築の分野で構造物等に幅広く使用されている材料であり、ポルトランドセメントをはじめとするさまざまな種類のセメントが用いられている。セメント系材料の特徴としては、間隙水がアルカリ性であることが挙げられる。

そのため、処分システムの安全評価を行うためには、処分環境におけるベントナイトの変質について検討するとともに、ベントナイトの長期的な変遷挙動を予測することが重要となる。

本報告書では、ベントナイトの変質の結果生じる鉱物を確認することを目的として実施した、3種類の試験溶液（pH=7,12.5,14）と粉末ベントナイトを用いた高温条件（200℃）でのバッチ浸漬試験及びその結果に関する検討、具体的には、セメント系材料の影響として報告されている層間陽イオン交換、ゼオライト化、バイデライト化／シリカセメンテーション及びC-S-Hゲル化が起こる可能性、さらには定量化に関連した補足解析の結果について報告する。

2. ベントナイト変質試験

2.1 試験概要

2.1.1 試験目的

本試験は、セメント環境下でベントナイトがどのような鉱物に変質するのかを調べることを目的とし、試験を実施した。

2.1.2 試験材料

(1) ベントナイト

共存鉱物の影響を極力少なくするため、モンモリロナイトが高純度で含まれるナトリウム型ベントナイト（クニピア F®クニミネ工業社製、山形県月布産ベントナイトを精製しモンモリロナイト 95wt%以上としたもの）を用いた。

(2) 試験溶液

試験溶液にはコンクリート間隙水を模擬した溶液として下記の①、②と、比較のため、蒸留水の計 3 種類の溶液を使用した。

- ① ケース CW： 飽和水酸化カルシウム水溶液（pH=12.55）
- ② ケース AW： 飽和水酸化カルシウム水溶液+0.96mol/l 水酸化ナトリウム水溶液（pH=13.74）
- ③ ケース DW： 蒸留水（pH=6.70）

2.1.3 試験条件

(1) 試験手法

バッチ法。

(2) 温度

Johnson らの試験を参考にして [4]、ベントナイトの変質を促進させるために、オートクレーブを用いて 200℃に加熱した条件にて行った。

(3) 液固比

Johnson らの試験を参考にして [4]、変質試験容器として金チューブを用いた。液固比は 10/1ml/g（5ml:0.5g）とした。

(4) 浸漬期間

変質挙動の経時変化を観察するために、1 週、2 週、4 週、8 週、12 週、24 週の 6 点とした。

(5)雰囲気
大気。

(6)分析項目

①X線回折分析

X線回折分析では変質鉱物の同定のための定性分析を行った。

②走査型電子顕微鏡（SEM）観察

SEM観察では、X線回折分析では確認できないような鉱物の生成の確認を、ケースAWの浸漬期間24週の試料について行った。

③液相分析

液相の化学成分については固相の変化に伴う変化を調べるために、モンモリロナイトの骨格を構成する成分であるケイ素、アルミニウムとモンモリロナイトの層間陽イオンのナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムの分析を行った。

試験条件を表-1にまとめて示す。

表-1 ベントナイト変質試験条件

項目	条件
ベントナイト	クニピア F®
試験溶液	飽和水酸化カルシウム溶液（略称：CW） 0.96mol/l-NaOH + 飽和 Ca(OH) ₂ 混合溶液（略称：AW） 蒸留水（略称：DW）
試験手法	バッチ法
温度	200℃
液固比	5ml : 0.5g
浸漬期間	1週、2週、4週、8週、12週、24週
雰囲気	大気下
分析項目	固相：X線回折分析、SEM観察 液相：溶出イオン濃度の定量

2.1.4 試験操作

図-1 に試験操作フローを示す。

(1)ベントナイトの前処理

クニピア F® (：KF) (図-2 に X 線回折図を示す。) を 110℃、24 時間恒温槽中にて乾燥させた。

(2)金チューブへの封入

乾燥させたベントナイト 0.5g と 2.1.2(2)に示した試験溶液 5ml を金チューブ中に投入し、専用のペンチにてチューブの上部を封栓した。

(3)オートクレーブへのセッティング

金チューブをビーカーに入れ、ビーカーとともにオートクレーブのチタン製容器中に設置し、蒸留水を注入した。

(4)加熱処理

温度を 200℃に設定し、加熱した。

(5)サンプリング

所定の期間経過後、室温に冷却し金チューブを取り出した。取り出した金チューブを開封し、20,000rpm、1 時間遠心分離を行い、液相と固相を分離した。

(6)分析

固相については、110℃に設定した恒温槽を用いて 24 時間乾燥させた後、X 線回折分析、SEM 観察に供した。

液相については 0.45 μ m フィルターろ過後 pH を測定し、分析に供した。

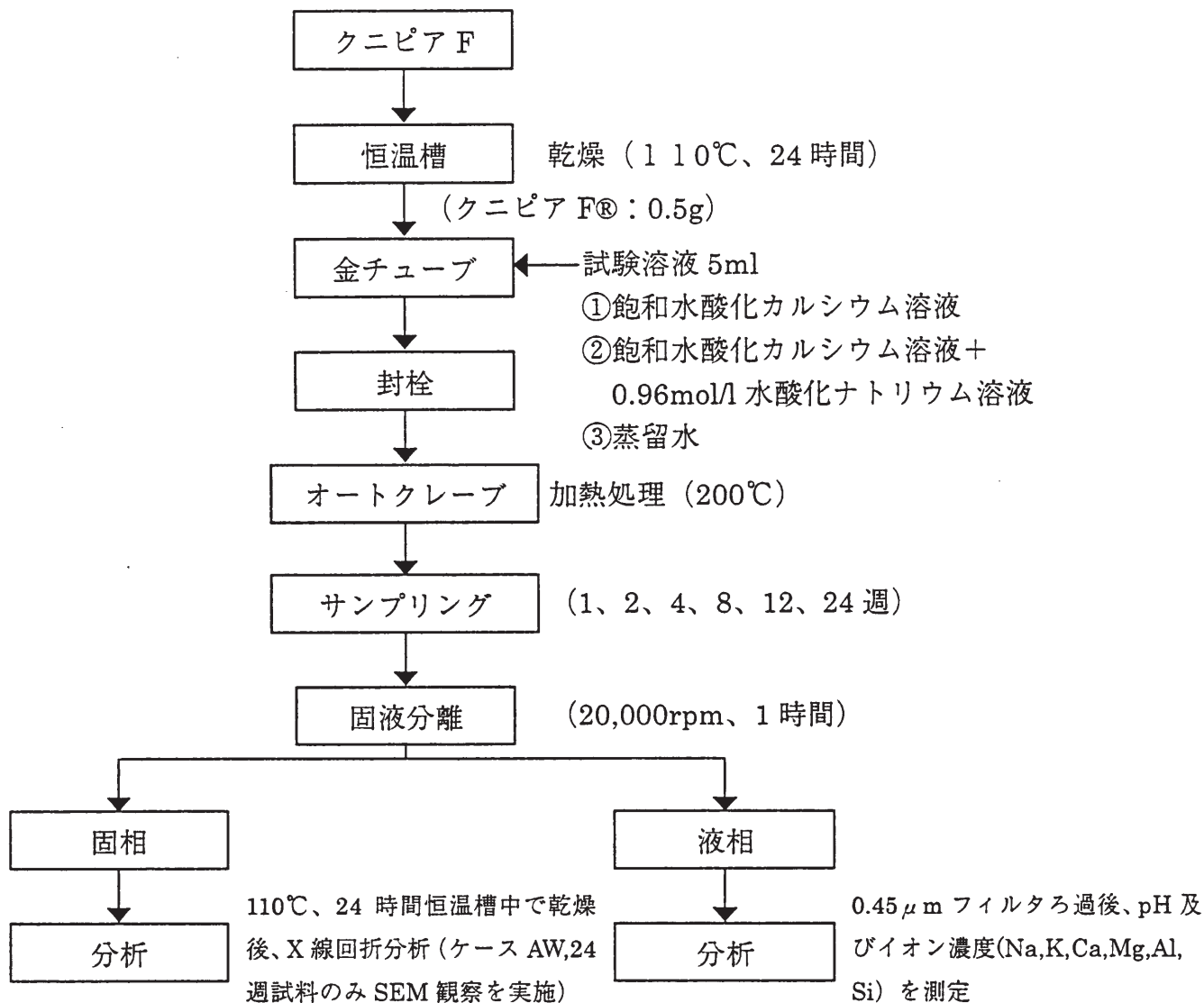


図-1 試験操作フロー

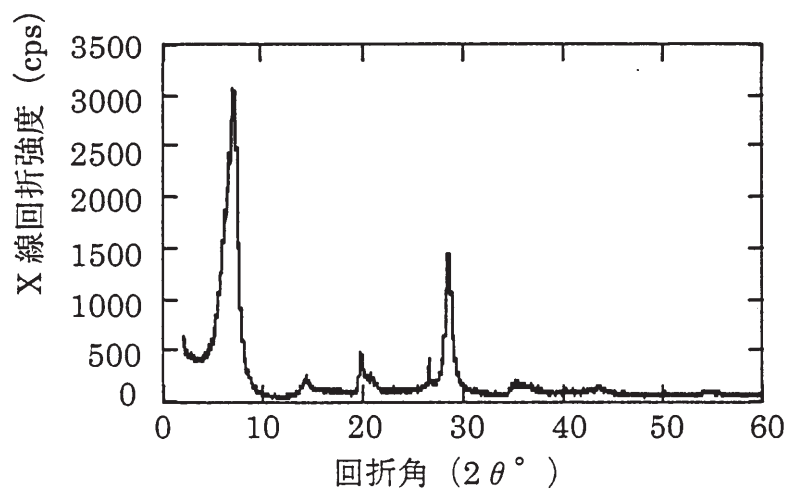


図-2 試験材料 (クニピア F®) の X 線回折図

2.2 試験結果

2.2.1 固相の経時変化

試験ケース毎に結果をまとめる。また、X 線回折分析の測定データを別添-1 に添付する。

(1) ケース CW (飽和水酸化カルシウム水溶液)

図-3 に各浸漬期間毎の X 線回折図を示す。図-3 に示すように時間の経過とともに An マークの X 線回折のピーク強度が大きくなる傾向にある。X 線回折のデータベース検索結果から、このピークはゼオライトの一種であるアナルサイム (Analcime, 和名: 方沸石) であることが推定された。浸漬期間 24 週間 (168 日) においてもモンモリロナイトの大きなピーク (Mt マーク、回折角 $2\theta^\circ \approx 7.0$) が見られる。

(2) ケース AW (0.96mol/l-NaOH + 飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合溶液)

図-4 に各浸漬期間毎の X 線回折図を示す。図-4 に示すように本ケースでは浸漬期間 1 週間目の試料から、図-2 に示すクニピア F® の X 線回折図とは全く違った回折パターンを示した。モンモリロナイトのピークはほとんど見られなくなり、ケース CW で観察されたアナルサイムと推定されるピーク (An マーク) が非常に強く見られるようになった。このケースでは時間の経過に関係なく、浸漬を開始して 1 週間でモンモリロナイトのピークがほとんど見られなくなり、非常にシャープなアナルサイムと推定されるピークが見られた。

図-5 に浸漬期間 24 週間の試料の SEM 写真を示す。試料中のほとんどが図-5 中の写真(a),(b)のような粒状の結晶であった。アナルサイムの結晶構造も粒状である [5]。このことから生成した物質がアナルサイムであることが示された。また、針状の結晶 (写真(c))、残存したモンモリロナイトと思われる結晶 (写真(d)) もわずかながら観察された。

(3) ケース DW (蒸留水)

図-6 に各浸漬期間毎の X 線回折図を示す。図-6 の X 線回折図及び図-2 のクニピア F® の X 線回折図より、浸漬後の試料のほとんどがモンモリロナイトであることが分かった (Mt マーク)。しかし、本試験ケースにおいてもアナルサイムのピーク (An マーク) が微小ながら確認された。また、それらのピークは浸漬期間が長くなるにつれてピーク強度が大きくなる傾向が確認された。

浸漬期間 24 週間の試料については、得られた固相が少量だったために X 線回折分析を行うことができなかった。

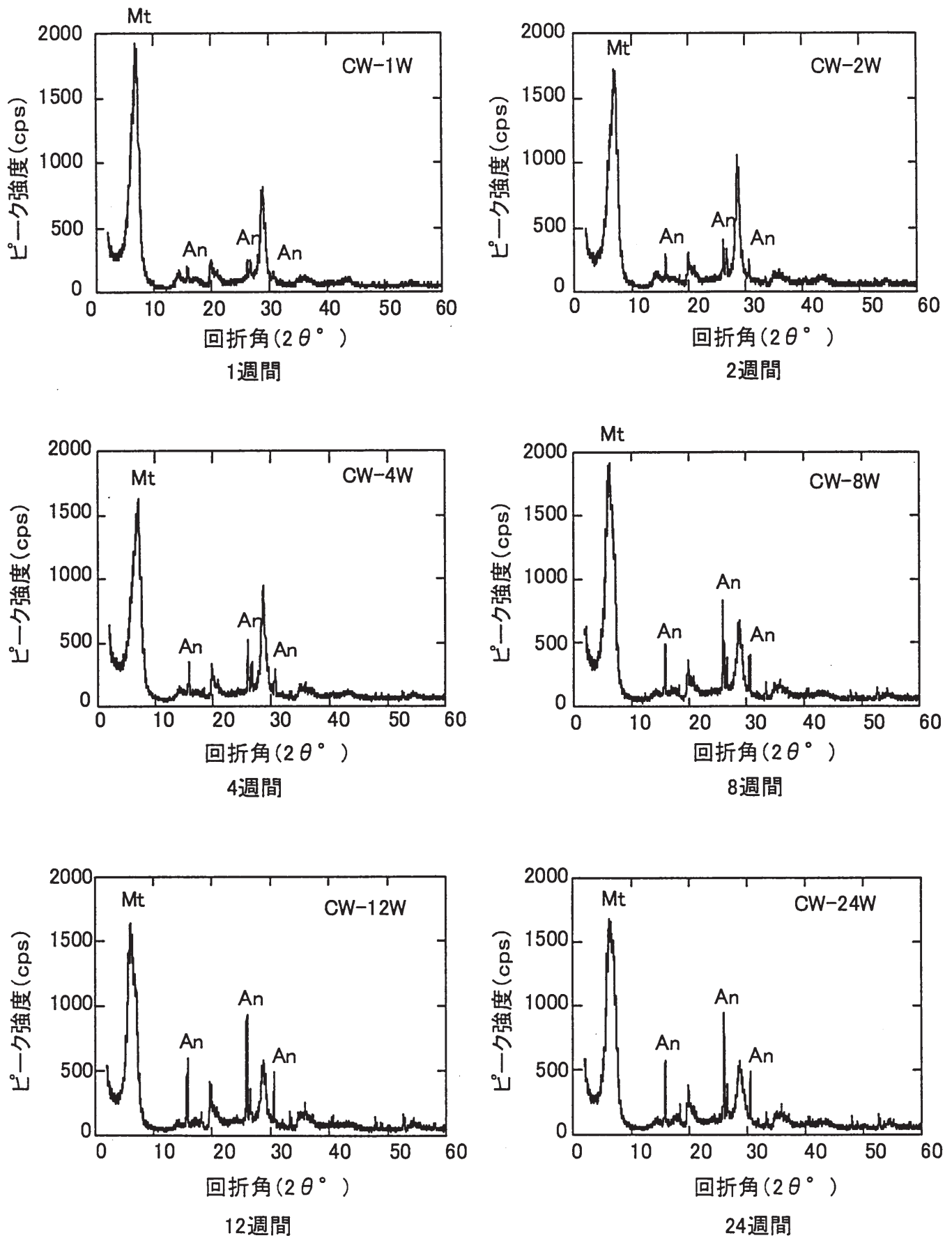


図-3 浸漬後固相(ケースCW)のX線回折図

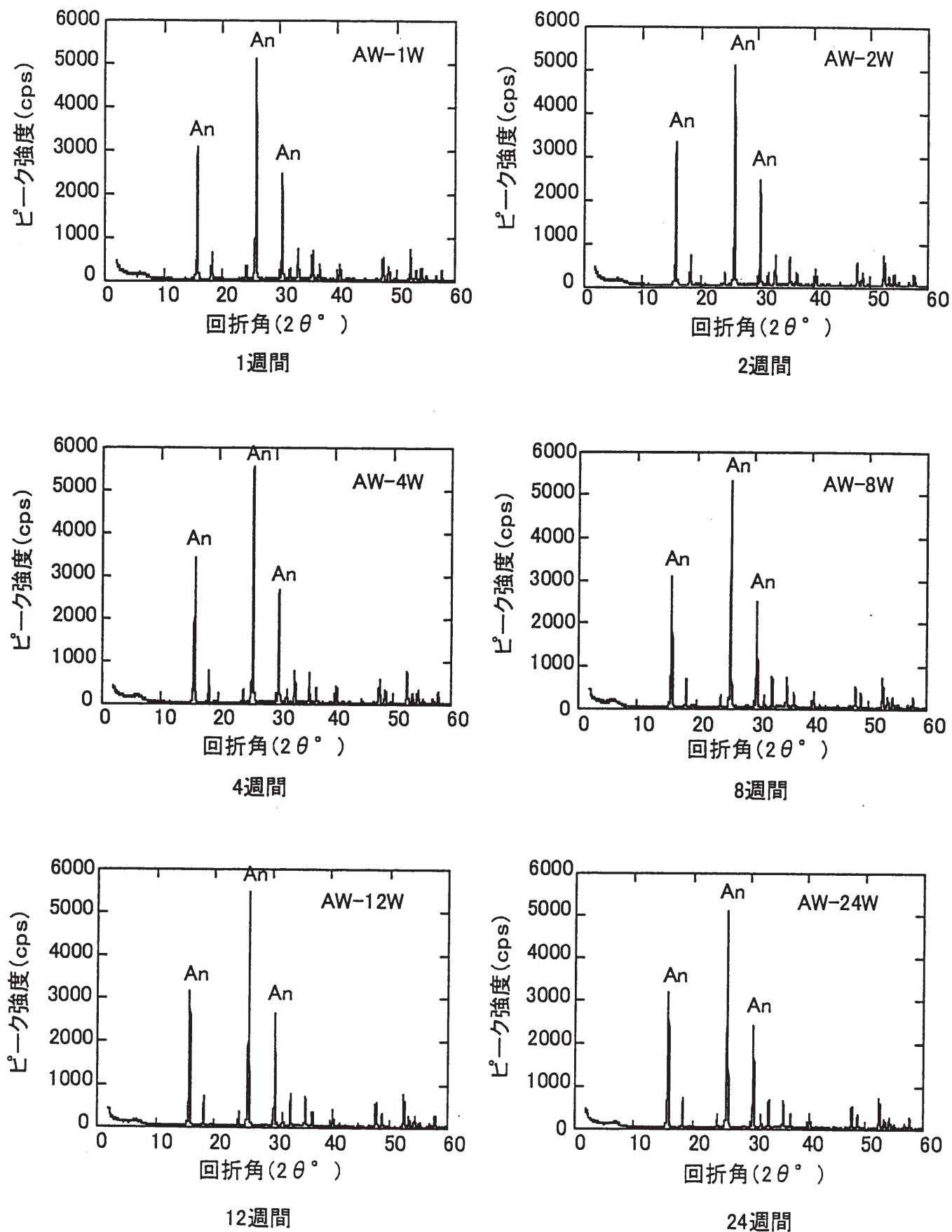
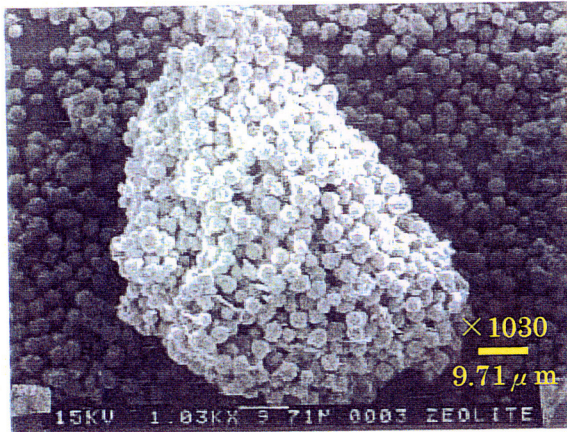
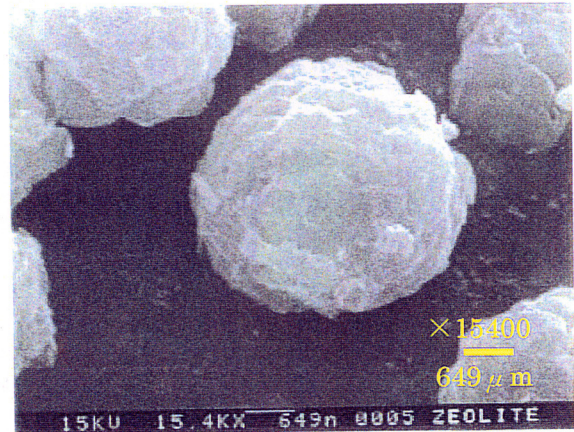


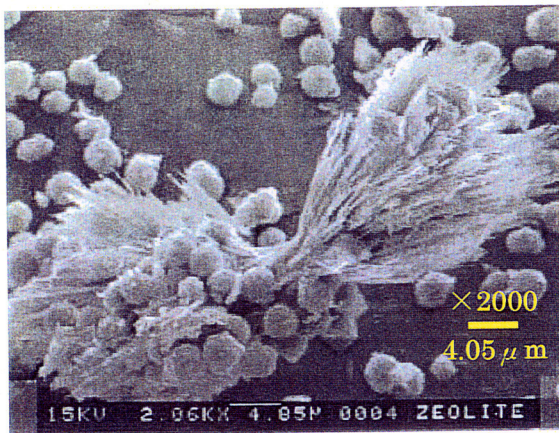
図-4 浸漬後固相(ケースAW)のX線回折図



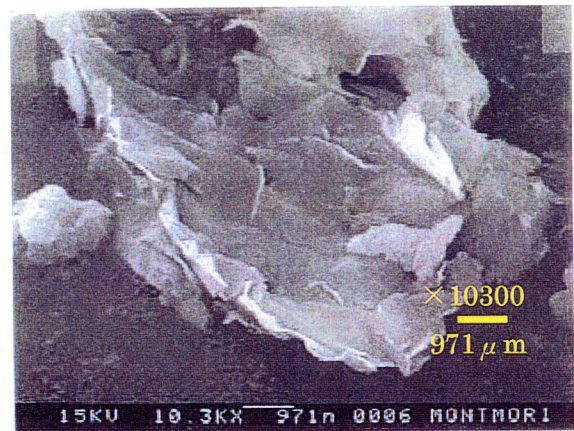
(a) ゼオライト(アナルサイム)結晶



(b) ゼオライト(アナルサイム)結晶(拡大)



(c) 針状結晶



(d) モンモリロナイト結晶

図-5 浸漬後固相(ケースAW)の SEM 観察写真

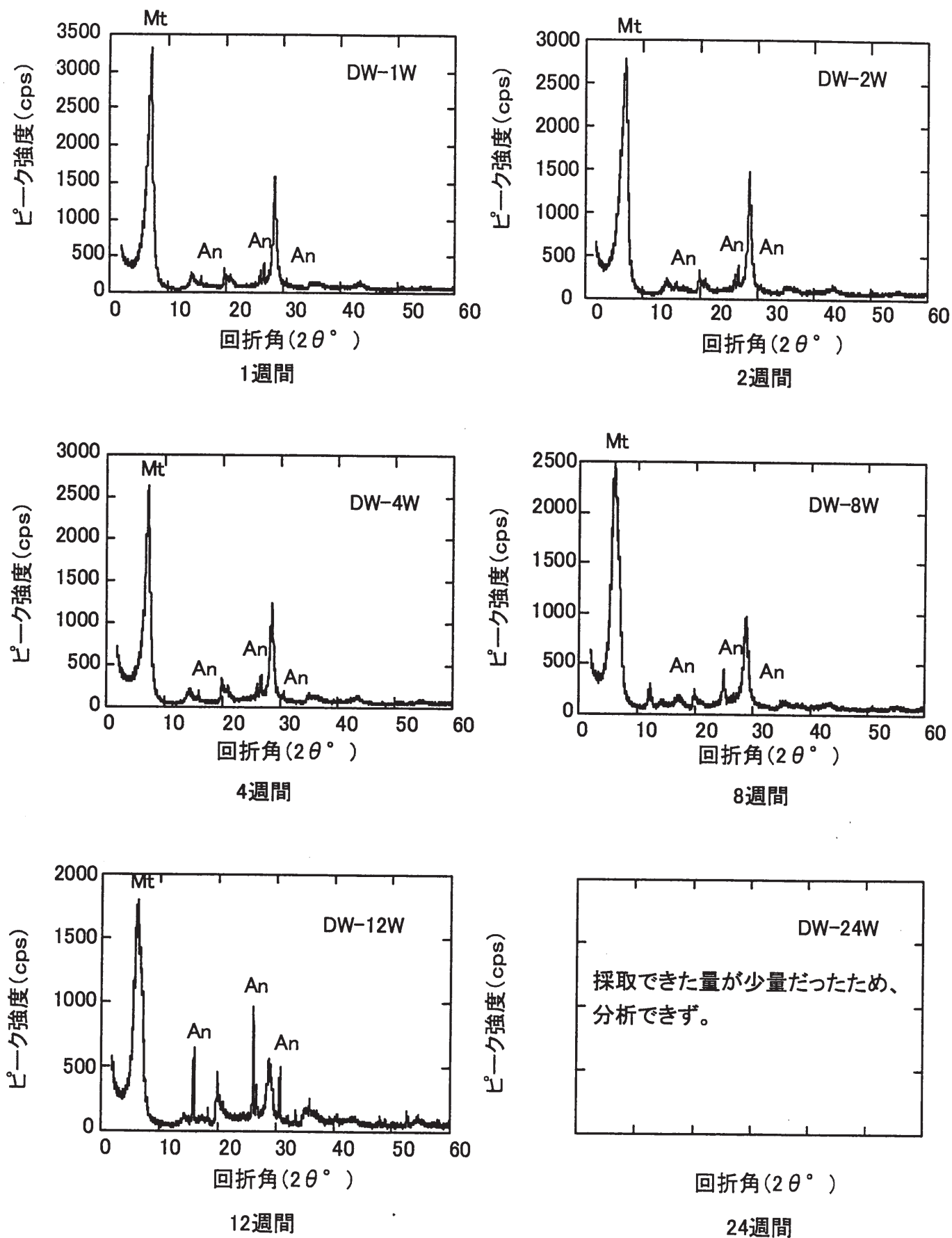


図-6 浸漬後固相(ケースDW)のX線回折図

2.2.2 液相の経時変化

pH 及びベントナイトを構成する主要な元素（ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素）のイオン濃度の経時変化を表-2 及び図-7～13 に示す。また、図-14 にナトリウム、カルシウム、アルミニウム及びケイ素の溶出イオン濃度と pH の関係を示す。以下に試験ケース毎に結果をまとめる。

(1) ケース CW

1) pH

試験開始後、浸漬液の pH は初期の値 (pH=12.5) よりも小さくなった。これはモンモリロナイト溶解のためにアルカリが消費されたためと考えられる。その後は pH=9.0 とほぼ一定の値を示した。

2) ナトリウムイオン

浸漬後、約 $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ と一定の値を示した（初期濃度 0.0mol/l ）。

3) カリウムイオン

浸漬期間 1 週間で $5.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ のカリウムが確認され、浸漬期間 8 週間まではその濃度が減少した。その後増加する傾向が観察され、浸漬期間 24 週間では約 10^{-3}mol/l であった（初期濃度 0.0mol/l ）。

4) カルシウムイオン

初期において $1.5 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ であったカルシウム濃度は、浸漬期間 4, 12, 24 週間では分析下限値となり、その他の試料についても約 10^{-5}mol/l と分析下限値付近であった（初期濃度 $1.52 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ ）。カルシウムについては、陽イオン交換、炭酸カルシウムの沈殿の形成や C-S-H の形成に伴い、濃度が減少した可能性がある。

5) マグネシウムイオン

全て分析下限値以下であった（初期濃度 0.0mol/l ）。

6) アルミニウムイオン

浸漬を開始してから浸漬期間 8 週間の試料までは、分析下限値以下であった。その後、約 10^{-5}mol/l の値を示したが分析下限値付近の値であり、顕著な傾向を得ることができなかった（初期濃度 0.0mol/l ）。

7) ケイ素イオン

浸漬期間にはあまり関係なく、約 $3.0 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ と一定の値を示した（初期濃度 0.0mol/l ）。図-14 の溶出イオンと pH の関係から、pH が大きくなるとケイ素濃度も高くなることが分かる。本ケースの pH は、モンモリロナイトの溶解により浸漬期間 1 週間で pH が低くなり、その後一定に保たれている。そのため、モンモリロナイトが溶解しなくなり、濃度も一定になったと考えられる。

(2) ケース AW

1) pH

時間の経過にともない値が小さくなる傾向が観察された（初期 pH=13.74）。図-14 に示すように、本ケースではナトリウム濃度と pH（水酸化物イオン濃度）がほぼ同じ値である。すなわち、初期に添加した水酸化ナトリウムによって pH が支配されており、pH の減少傾向はナトリウム濃度の減少に伴うものであると考えられる。

2) ナトリウムイオン

試験溶液に 0.96mol/l 水酸化ナトリウム水溶液を用いているので、初期の段階においては約 1mol/l と高い値を示した。浸漬期間 8 週間以後の試料では、濃度が $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{mol/l}$ の値を示した。本ケースでは固相分析の結果、アナルサイムの生成が確認されている。アナルサイムは高温、高アルカリ環境中で結晶が熟成されるという報告 [5] がある。そのため、浸漬期間 1 週間で生成したアナルサイムが、その後の熟成過程でナトリウムを固相中に取り込むことにより減少した可能性がある。

3) カリウムイオン

浸漬期間 2 週間、8 週間の試料が他の試料と比較してはばらついているが、ほぼ 10^{-3}mol/l とケース CW よりも高い値を示した（初期濃度 0.0mol/l ）。固相がアナルサイムへ変質したため、モンモリロナイト層間に存在しているカリウムが溶出したものと考えられる。そのため、ケース CW よりも高い値を示したものと考えられる。

4) カルシウムイオン

浸漬期間 2 週間の試料までは約 10^{-5}mol/l で、その後は分析下限値以下であった（初期濃度 $4.47 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ ）。

5) マグネシウムイオン

ほとんど分析下限値付近かそれ以下であった。浸漬期間 24 週間の試料は約 $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ と高い値を示した（初期濃度 0.0mol/l ）。

6) アルミニウムイオン

浸漬期間 8 週間まで高い値を示し、その後 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ まで急激に減少した。全体的には時間の経過とともに減少する傾向が観察された（初期濃度 0.0mol/l ）。アルミニウム濃度とゼオライトの生成速度の関係について、金はアルミニウムが高濃度であるとゼオライト化速度が速くなると報告している [6]。本試験でも液相分析結果で最もアルミニウムの濃度が高かった本ケースが最も早くアナルサイムの生成が確認された。浸漬期間 8 週間以降の濃度減少については、アルミニウムは溶液中で容易に水酸化アルミニウムの沈殿を形成するが、さらに高アルカリ環境下では $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 錯体を形成し溶出する。本結果で時間経過とともに濃度減少が確認されたのは、pH が低下し水酸化アルミニウムの沈殿を形成した可能性がある。

7) ケイ素イオン

浸漬期間 4 週間の試料が他の試料とは違う値を示したが、約 10^{-2}mol/l とほぼ一定の値を示した（初期濃度 0.0mol/l ）。ケース CW よりも値が大きくなったが、pH が高いとモンモリロナイトが溶解しやすいためと考えられる。

(3) ケース DW

このケースの浸漬期間 1 週間の試料では、サンプリングできた液量が微量であったため、pH 及び各イオン濃度を測定することができなかった。また、本ケースでは蒸留水を用いているため、各イオンの初期濃度はすべて 0.0mol/l である。

1) pH

かなりばらつきがあるものの初期の値よりも大きい値となった。

2) ナトリウムイオン

各試料でばらつきがあるものの $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{mol/l}$ の値を示した。

3) カリウムイオン

浸漬期間 4 週間の試料が分析下限値以下であったが、他の試料については時間の経過にともない増加する傾向が観察された。

4)カルシウムイオン

全て分析下限値以下であった。

5)マグネシウムイオン

ほとんど分析下限値付近か、それ以下であった。

6)アルミニウムイオン

各試料でかなりのばらつきがあり、顕著な傾向を観察することができなかった。

7)ケイ素イオン

浸漬期間 12 週間の試料までは、約 $3.5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ とほぼ一定の値を示した。浸漬期間 24 週間の試料で $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ と濃度が増加した。ケース CW と同じ程度の濃度となったが、これは試験後の浸漬液の pH が本ケースとほぼ同じためと考えられる。

表-2 pH 及び溶出イオン濃度の経時変化

< : 検出下限値以下

ケース	浸漬 期間 (週)	pH	溶出イオン濃度 (mol/l)					
			Na	K	Ca	Mg	Al	Si
CW	0	12.55	0.00E+00	0.00E+00	1.54E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
	1	8.98	1.33E-02	5.47E-04	2.50E-05	<2.06E-05	<3.71E-05	3.63E-03
	2	8.87	1.35E-02	5.63E-04	7.49E-05	<4.11E-06	<7.41E-05	3.82E-03
	4	8.89	1.34E-02	1.74E-04	<4.99E-05	<4.11E-06	<7.41E-05	3.74E-03
	8	9.05	1.18E-02	7.03E-05	2.47E-05	<1.89E-05	<2.45E-05	3.45E-03
	12	9.02	1.31E-02	1.92E-03	<1.02E-05	<1.73E-05	2.30E-05	3.67E-03
	24	8.78	1.42E-02	9.11E-04	<1.38E-05	<2.15E-05	7.17E-05	4.84E-03
AW	0	13.74	9.96E-01	0.00E+00	4.47E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
	1	13.33	4.52E-01	1.45E-03	1.25E-05	<4.11E-06	8.78E-04	3.50E-02
	2	12.91	1.07E-01	3.22E-04	1.50E-05	<4.11E-06	6.97E-04	2.50E-02
	4	12.36	4.35E-01	2.28E-03	<4.99E-05	<4.11E-06	1.10E-03	2.48E-03
	8	11.92	7.26E-03	7.83E-05	<1.05E-05	4.73E-06	6.49E-04	9.61E-03
	12	12.34	5.65E-02	1.83E-03	<1.17E-05	<9.05E-06	2.59E-05	1.53E-02
	24	10.27	4.18E-03	9.88E-04	<9.96E-05	1.45E-04	2.22E-05	7.75E-03
DW	0	6.70	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
	1	採取量が少量だったため、分析せず。						
	2	8.30	1.11E-02	6.14E-05	<6.24E-05	<1.03E-04	<1.85E-05	3.85E-03
	4	8.55	4.57E-03	<7.67E-06	<4.22E-05	<4.11E-06	<7.41E-06	3.36E-03
	8	7.82	7.57E-04	3.66E-04	<1.74E-05	5.72E-05	4.26E-04	3.56E-03
	12	9.09	1.00E-02	6.80E-04	<2.94E-05	<2.43E-05	<7.41E-06	3.77E-03
	24	8.22	2.31E-03	1.81E-03	<7.28E-05	<7.28E-05	1.97E-04	1.03E-02

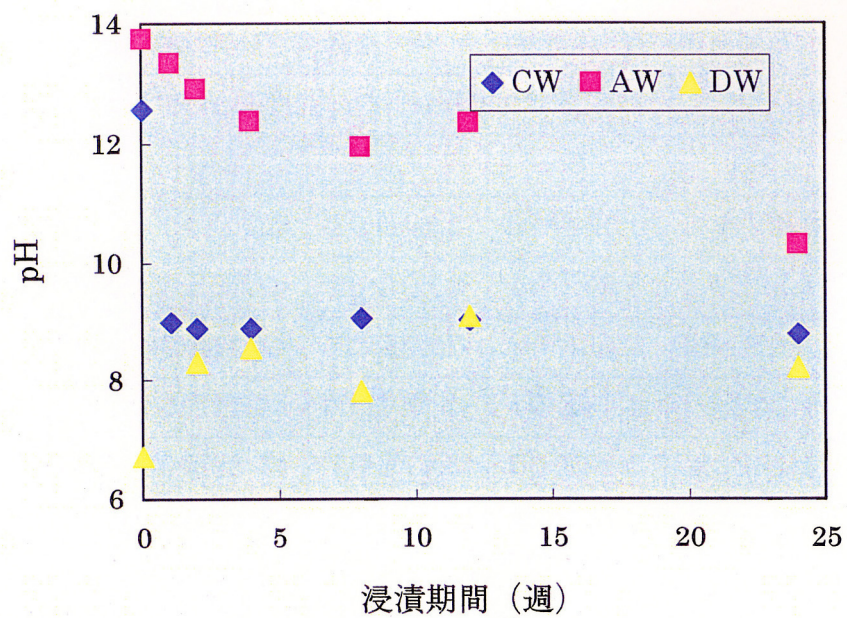


図-7 pH 経時変化

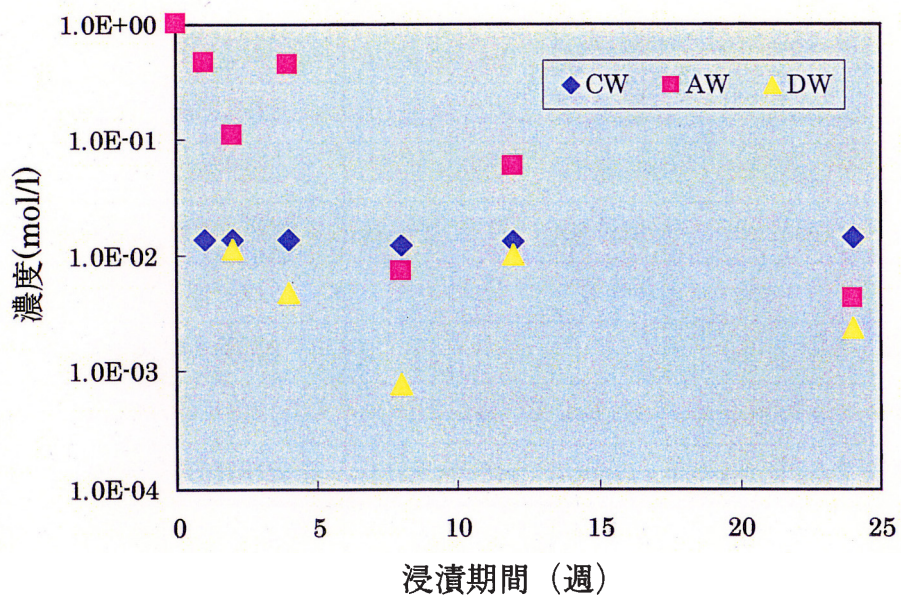


図-8 ナトリウム濃度経時変化

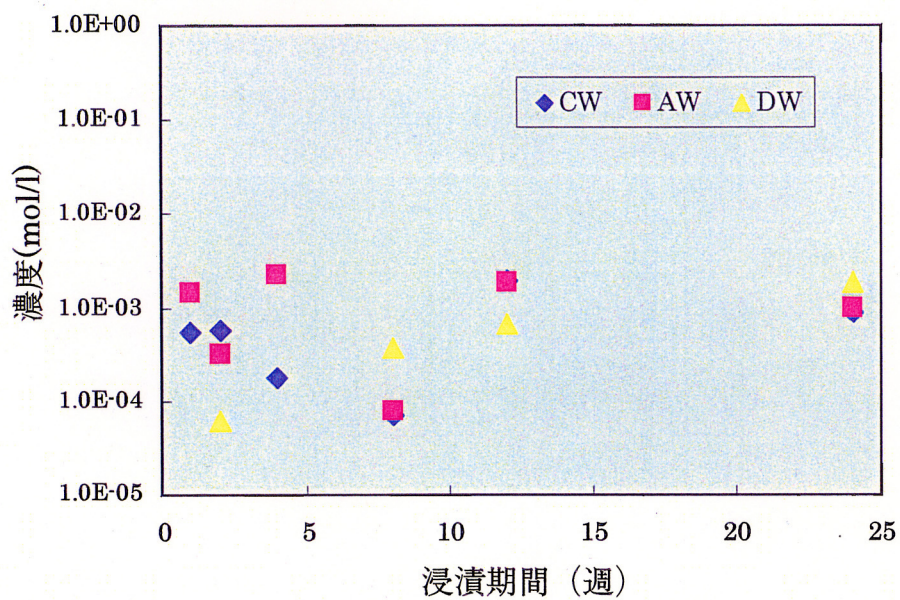


図-9 カリウム濃度経時変化

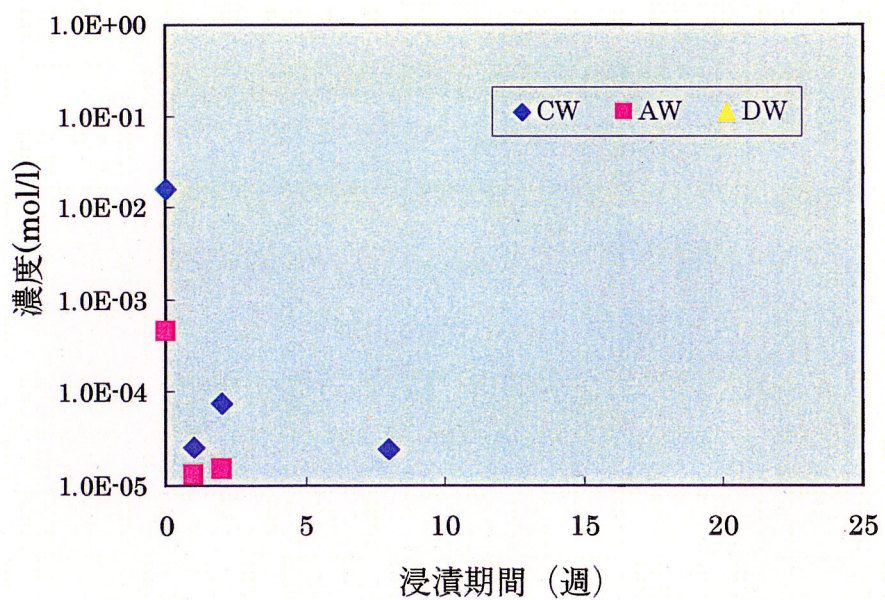


図-10 カルシウム濃度経時変化

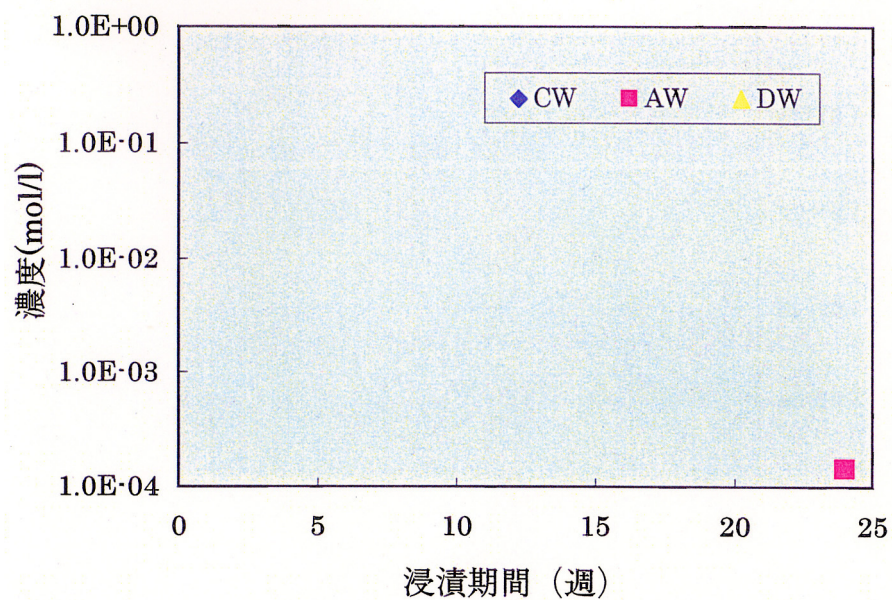


図-11 マグネシウム濃度経時変化

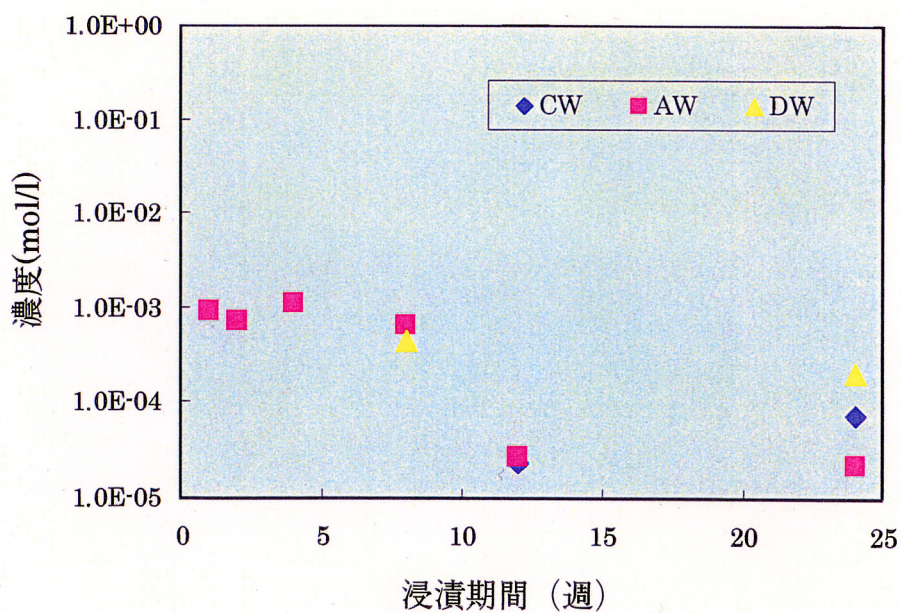


図-12 アルミニウム濃度経時変化

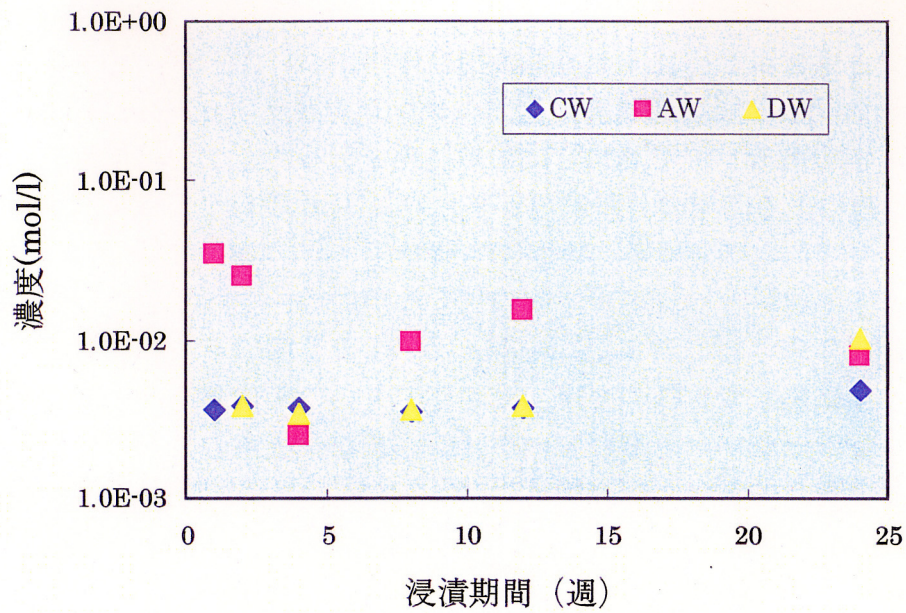


図-13 ケイ素濃度経時変化

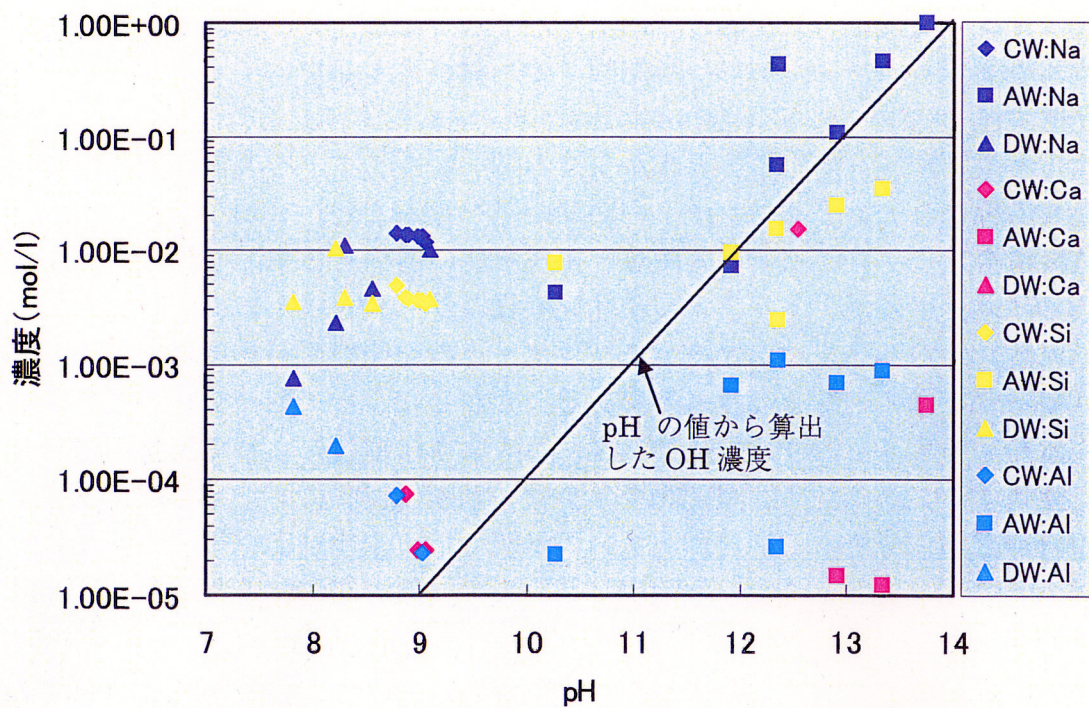


図-14 溶出イオン濃度と pH の関係

2.3 考 察

セメント系材料とベントナイトの相互作用について、セメント環境を模擬した2種類の試験溶液（飽和水酸化カルシウム溶液及び $0.96\text{mol/l}\cdot\text{NaOH}$ + 飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合溶液）中で 200°C に加熱処理を行ったところ、X線回折分析及びSEM観察による固相の分析結果から、ベントナイトはゼオライトの一種であるアナルサイムに変質することが示された。

セメント系材料とベントナイトの相互作用については、これまでにいくつかの研究例が報告されており、Duerden はアルカリ環境下でのベントナイトの変質として層間陽イオン種の交換、ゼオライトへの変化及びバイデライト化／シリカセメンテーションを挙げている [2]。また、土木の分野にて粘土地盤を改良することを目的とした研究等 [7] で、ベントナイトの C-S-H ゲル化も挙げられている。

本項ではここで挙げた4つの変質挙動について挙動ごとに考察を行い、変質の可能性を検討することとする。

2.3.1 層間陽イオン種の交換

放射性廃棄物の処分システムでは、層間にナトリウムイオンを多く含むナトリウム型ベントナイトを用いることが検討されている。セメント環境下での層間陽イオンの交換を考えた場合、降水系地下水ではセメント系材料から溶出するカルシウムイオンによって、層間陽イオン種がカルシウムイオンとなることが予想される。

ナトリウム型ベントナイトとカルシウム型ベントナイトをX線回折分析にて判断する場合、モンモリロナイトの層間距離を見ることが有効な手段である。図-15 にモンモリロナイト層間距離と相対湿度の関係を示す。これは、カルシウムのイオン半径がナトリウムのイオン半径よりも大きいため、層間にカルシウムイオンが取り込まれるとモンモリロナイトの層間が広がる現象を利用して、層間陽イオン種の判断を行うものである。しかしながらモンモリロナイトは層間に水分子を容易に取り込むため、図に示すように湿度によって層間距離が大きく変化する。そのため、層間陽イオン種の判断を行うにあたっては、湿度制御を行いながら分析する必要がある。本試験では、湿度制御を行っていないためX線回折分析結果からは、層間陽イオン種の交換の可能性を判断することはできなかった。

一方、モンモリロナイトのカルシウム化が起きているのであれば、層間に存在していたナトリウムがイオン交換反応によって液相中に溶出し、カルシウムイオンは層間に取り込まれる。そのため、ナトリウムイオンの濃度は増加し、カルシウムイオンの濃度が減少するものと思われる。ケース CW の本試験結果

をみると、ナトリウムイオンは初期濃度 0mol/l に対して 10^{-2}mol/l 程度まで増加し、カルシウム濃度は初期濃度 $1.54 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ から分析下限値付近の 10^{-5}mol/l 程度まで減少している。そのためカルシウム化が起こっている可能性が示唆される。ここでカルシウム濃度の減少はカルシウム化の他にも、炭酸カルシウムとしての沈殿の形成や $\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{H}$ の形成により起こりえるものである。そのため本試験結果のみからカルシウム化を定量することはできない。そこで、本検討では、クニピア F®の浸出陽イオン量と液相分析結果から得られる浸漬試験後の浸出陽イオン量からカルシウム化を定量することとした。ベントナイトの骨格構造が変化するような変質が大きいほど、上記方法で求める浸漬試験後の浸出陽イオン量の値は、浸出陽イオン量以外の影響を含むことになる。カルシウム化の定量の対象と考えているケース CW においても X線回折の結果アナルサイムの生成が確認されている。そのため上記方法にて算出されるカルシウム化の定量値は概算値であることに注意する必要がある。算出結果を添付-2に示す。

添付-2の結果は、クニピア F®を本試験条件において浸漬することで、層間陽イオンであるナトリウムが 10%程度減少し、カルシウムが 10%程度増加すること、すなわち、カルシウム化が 10%程度増加することを示すものであった。

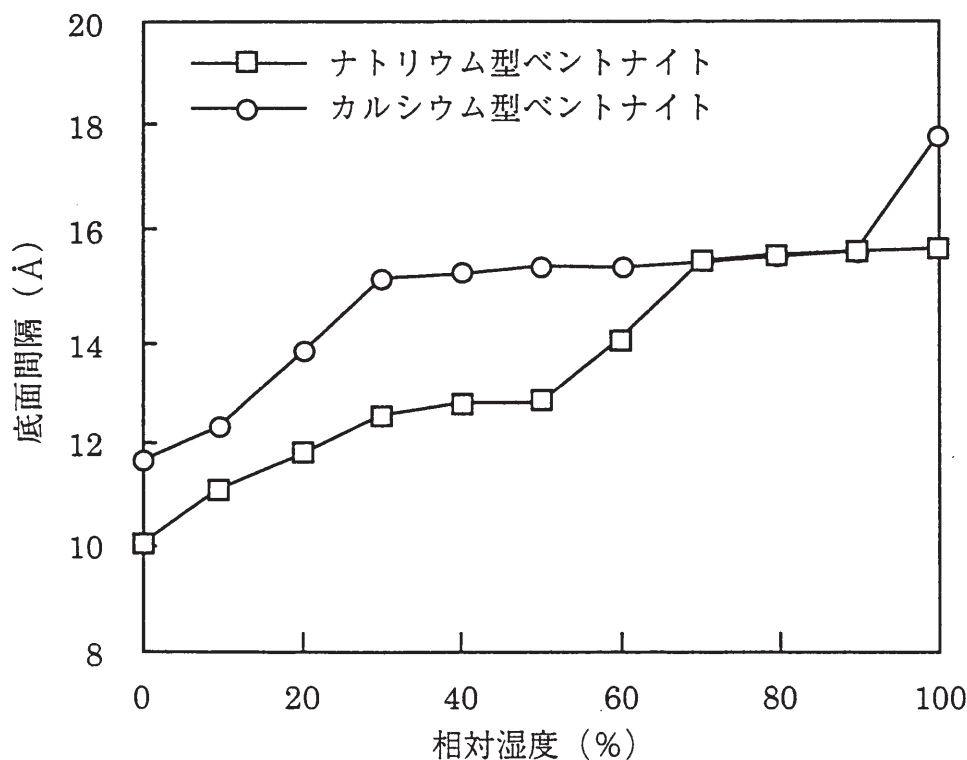


図-15 相対湿度の変化に伴うナトリウム型、カルシウム型ベントナイトの底面間隔の変化 [8]

2.3.2 ゼオライト化

本試験の固相の分析結果をみると、全ケースにおいてアナルサイムのピークが確認されたが、その傾向は、pHの高いケース AW でより顕著に表れていた。また、ケース AW では、浸漬期間 1 週間目でモンモリロナイトが消失し、アナルサイムが顕著に生成しているのが認められた。

一方、変化が顕著である浸漬期間 1～2 週間での液相分析の結果(表-2)をみると、モンモリロナイトが消失し、アナルサイムの生成が著しく認められる AW とそうでない CW、DW の間では次のような違いが見られた。

- ・ AW の pH が 13 前後であるのに対して CW、DW の pH はともに 8～9
- ・ AW のナトリウム濃度が $0.1\sim0.4\text{mol/l}$ であるのに対して、CW、DW のナトリウム濃度はともに一桁低い 0.01mol/l 程度
- ・ AW のアルミニウム濃度が $7.0\times10^{-4}\sim9.0\times10^{-4}\text{mol/l}$ であるのに対して、CW、DW のアルミニウム濃度はともに一桁程度低い検出限界以下の値
- ・ AW のケイ素濃度が $2.5\times10^{-2}\sim3.5\times10^{-2}\text{mol/l}$ であるのに対して、CW、DW のケイ素濃度はともに一桁低い $3.8\times10^{-3}\text{mol/l}$ 程度

試験条件によって変質の進行具合に差が生じた要因として、モンモリロナイトからのアナルサイムの生成過程が関係しているものと考えられる。

これまでの研究では、モンモリロナイトからアナルサイムの生成過程では、モンモリロナイトの骨格を形成しているケイ素の溶解あるいは Si-O 結合の切断の過程を経てアナルサイムが生成すると報告されている [5]。図-16 に示すように、Si 濃度は pH の上昇にともない大きくなる。本試験でも、試験溶液の pH が高く (pH=13.74)、ケイ素の溶出が起こりやすいケース AW が顕著にアナルサイムに変質している。

一方、試験溶液の pH が AW よりも低く、pH=12.55 であるケース CW と pH=6.7 のケース DW のアナルサイムの生成挙動は、初期溶液の pH が異なるにもかかわらずほぼ等しいものであった (ケース AW に比べて弱い (X 線回折の結果、図 3 及び図 6 より)、試験後の浸漬液の pH は両ケースとも 8～9)。ケース CW と DW の違いは初期溶液の pH とそれを調整するために用いた初期溶液中のカルシウムイオン濃度 (CW : $1.54\times10^{-2}\text{mol/l}$ 、DW : 0mol/l) である。

このことは、水酸化カルシウム溶液により調整されることによって生じた pH の違いやカルシウムイオンの濃度はアナルサイムの生成に顕著な影響を与えない可能性があること、とりわけ、アナルサイムの生成が、pH が高いことに起因して溶解したケイ素の取り込みだけでは説明できないことを示すものと考えられる。

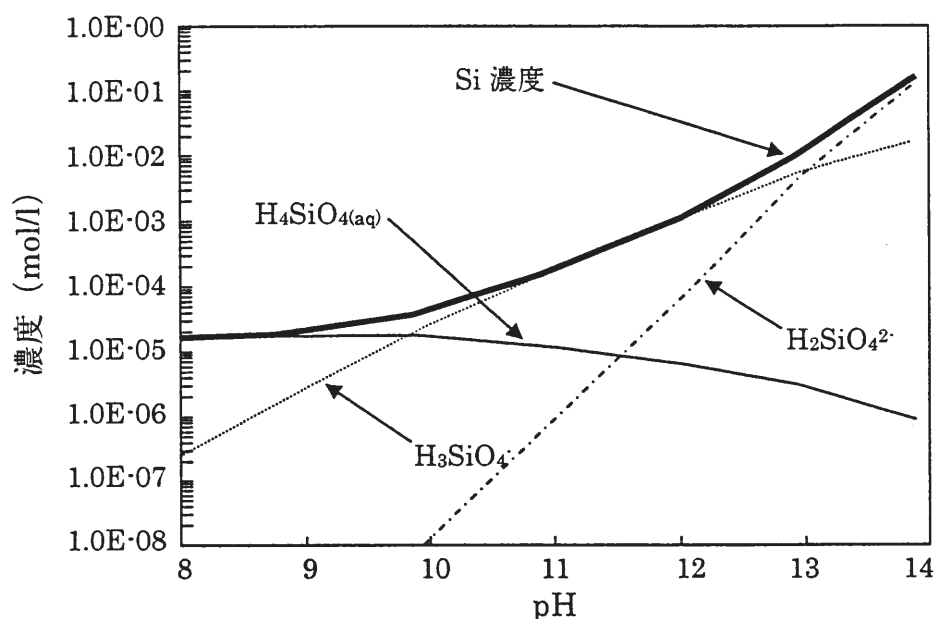


図-16 Na 型モンモリロナイト ($\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) の溶解度 (Si 濃度) の pH 依存性 (地球化学平衡計算 (PHREEQE) による試算結果 JNC-TDB 使用、モンモリロナイトのデータは Wolery, T.J. [9] のデータを使用)

アナルサイムの化学組成にはケイ素の他にナトリウムとアルミニウムが含まれている [$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$]。前述したように、AW のナトリウム濃度はともに同様の値を示す CW、DW に比べて一桁程度高い値になっている (アルミニウム濃度の場合も AW の濃度は CW、DW に比べて高い値であるが、CW、DW の値が検出限界以下であるため、定量化は困難)。この結果は、AW のアナルサイムの生成が CW、DW と比べて顕著で、CW、DW でアナルサイムの生成挙動がほぼ等しいことと調和的である。このことから、アナルサイムの生成にはケイ素の溶出にかかわる溶液の pH に加え、溶液中のナトリウム濃度が影響を与えていると考えることができる (アルミニウムの関与については、ケイ素の溶出に伴って溶解した骨格構造元素のアルミニウムの消費が関与している可能性もあるが、本試験結果からは明確に示すことはできなかった)。

この解釈に基づいた場合、CW、AW、DW のアナルサイムへの変質挙動は次のように考察することができる。

ケース CW におけるアナルサイムの生成は、初期のアルカリ環境において多量に溶出したケイ素の消費及び溶液中のカルシウムイオンとのイオン交換により増加した液相中のナトリウムイオンの消費との組み合わせにより説明できる。

ケース AW におけるアナルサイムの生成は、初期の高アルカリ環境において多量に溶出したケイ素の多量消費及び初期溶液中に多量に含まれるナトリウム

イオンの多量消費の組み合わせにより説明できる。

ケース DW におけるアナルサイムの生成は、モンモリロナイト層間ナトリウムイオンの溶出によるナトリウムイオンの増加及びアルカリ環境の生成、さらにはアルカリ環境におけるケイ素の溶出とアルカリ環境の緩衝との組み合わせにより説明できると考える。

上記の解釈を確認するために、ナトリウムの活量をパラメータとしたモンモリロナイトとアナルサイムの安定領域に関する解析を実施した。

(1) 概要

評価を行うに当たっては、熱力学的知見をもとに溶液中における鉱物、液中化学種、気体間の化学的反応を計算するためのコード「Geochemist's Workbench」[10]を使用した。ここでは、試験で使用したクニピア F®が液固比 10ml:1g の浸漬液中でナトリウム型モンモリロナイトとアナルサイムのどちらが支配的かを求めた。溶液組成のデータとしては、蒸留水中にクニピア F®を液固比 10ml:1g となるように浸漬させた溶液を模擬し、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素 ($\text{SiO}_2(\text{aq})$) を考えた。それぞれの濃度は、ケース CW と DW の浸漬期間 1~2 週間後の液相分析結果を参照し、 $\text{Mg}=\text{Al}=1.0 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ 、 $\text{SiO}_2(\text{aq})=1.0 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ とした。

パラメータとしたナトリウムの活量はケース CW と DW の液相分析結果を考慮し、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^5 \text{mol/l}$ とした。

ナトリウム型モンモリロナイトの熱力学データは SPRONS.JNC [11] のデータを使用し、アナルサイム及びその他の鉱物については「Geochemist's Workbench」付属のデータ (Wolery et al. 'data file data0. 3245r46 [10]) を用い、計算を行った。また今回の計算には、概念的な評価を行うためにモンモリロナイトとアナルサイム以外の物質が安定に存在する場合、その鉱物を除いて安定領域図を作成した。また、今回作成した安定領域図は 25℃におけるものである。解析条件を表-3 に示す。また、参考として計算に使用したデータを添付-3 に示す。

(2) 解析結果

支配領域図を図-17 に示す。図にはケース AW を含めた今回の試験ケースを○で示す。図から分かるように pH が高くナトリウムの活量が高い領域でモンモリロナイトよりもアナルサイムの方が支配的であり、ナトリウムの活量が小さくなると pH が高い条件でもモンモリロナイトが支配的となる。ケース DW は初期の pH が 6.7 でモンモリロナイトの安定な領域である。しかしながら、モンモリロナイトを浸漬することで pH=8~9 となり、アナルサイムが支配的となり、ケース CW とほぼ等しい位置になる。この結果はアナルサイムの

生成挙動がほぼ等しい固相の分析結果と一致する。

また、ナトリウムの活量が高いほどアナルサイムが生成しやすいことを示しているが、この結果は実験結果と一致するもので、アナルサイムの生成には、pH に依存するケイ素の溶解に加え、ナトリウム濃度が関与するとの考えを裏付けるものである。

表-3 解析条件

項目		
溶液組成	Mg	$1.0 \times 10^{-5} \text{mol/l}$
	Al	$1.0 \times 10^{-5} \text{mol/l}$
	$\text{SiO}_2(\text{aq})$	$1.0 \times 10^{-3} \text{mol/l}$
X 軸		pH : 1~14
Y 軸		$\log a \text{Na}^+ : -5 \sim 5$
温度		25℃

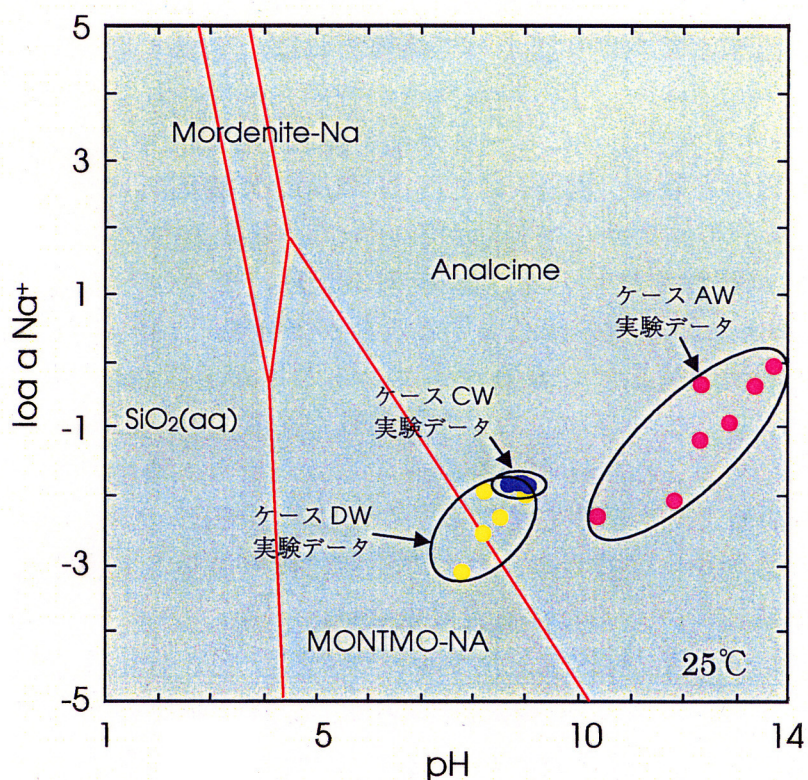


図-17 Si の pH-ナトリウム濃度安定領域図

(Geochemist's Workbench [10] による試算結果、計算コード付属のデータ使用、モンモリロナイトのデータは SPRONS.JNC [11] のデータを使用)

2.3.3 バイデライト化／シリカセメンテーション

バイデライトとモンモリロナイトは、いずれも層構造のシート状ケイ酸塩鉱物の群に属する鉱物である。したがって、モンモリロナイトのピークが観察されているケース CW 及び DW おいては、X 線回折分析結果からバイデライトの判別をすることは困難である。また、Pusch は、ベントナイト粒子の周囲に観察されたシリカの沈着（シリカセメンテーション）は、バイデライト化によりモンモリロナイト骨格中のケイ素がアルミニウムに置換され溶液中に溶出し、沈着したとしている [12]。しかし、モンモリロナイト骨格中のケイ素とアルミニウムの置換は、イライト化においても起こる現象である [13] ため、シリカの沈着がバイデライト化によるものと断定はできないと考えられる。

2.3.4 C-S-H ゲル化

C-S-H ゲル化はコンクリート中で観ることのできるセメント水和物で、カルシウムとケイ素の水和反応によって生成する。すなわち、水溶液中にカルシウムイオン、ケイ素イオンが存在すれば生成する。従って、セメント系材料からカルシウムイオンが溶出し、モンモリロナイトの骨格を形成するケイ素がセメント系材料に起因するアルカリによって溶解すれば、生成する可能性がある。C-S-H ゲルの X 線回折ピークは、結晶構造が強固に形成されないため非常に微弱であり、アナルサイムのようにピークが強く現れる鉱物と共存している場合、見つけることが困難となる。図-17 に C-S-H ゲルの X 線回折ピークを示す。従って、X 線回折の分析結果からは判断が不可能である。一方、SEM 観察の結果では針状の結晶が観察されている（図-5 写真(d)）。セメント水和物の形態を SEM で観察すると、繊維状の結晶を見ることができる [14] ことから、SEM 観察で観られた針状の結晶が C-S-H ゲルであることが予想される。しかし、結晶の成分分析を実施していないため、今後確認が必要である。

液相分析の結果では、C-S-H ゲルを構成するカルシウム濃度がすべてのケースにおいて、初期値よりも減少している。これについては、2.3.1 で示したカルシウム化に伴う減少や、炭酸カルシウムの沈殿に伴う減少も考えられるため、C-S-H ゲルの生成に伴うものとは断定できない。

一方で、アルカリ溶液（飽和水酸化カルシウム溶液及び 1mol/l 水酸化ナトリウム、1mol/l 水酸化カリウム、飽和水酸化カルシウム溶液の混合溶液）中に 100℃以下で浸漬させた試験 [15] において、C-S-H ゲルの生成が確認されている。C-S-H ゲル化については、生成反応を考慮するとありえそうである。C-S-H ゲル化変質を検討するためには、より詳細な試験を行う必要がある。

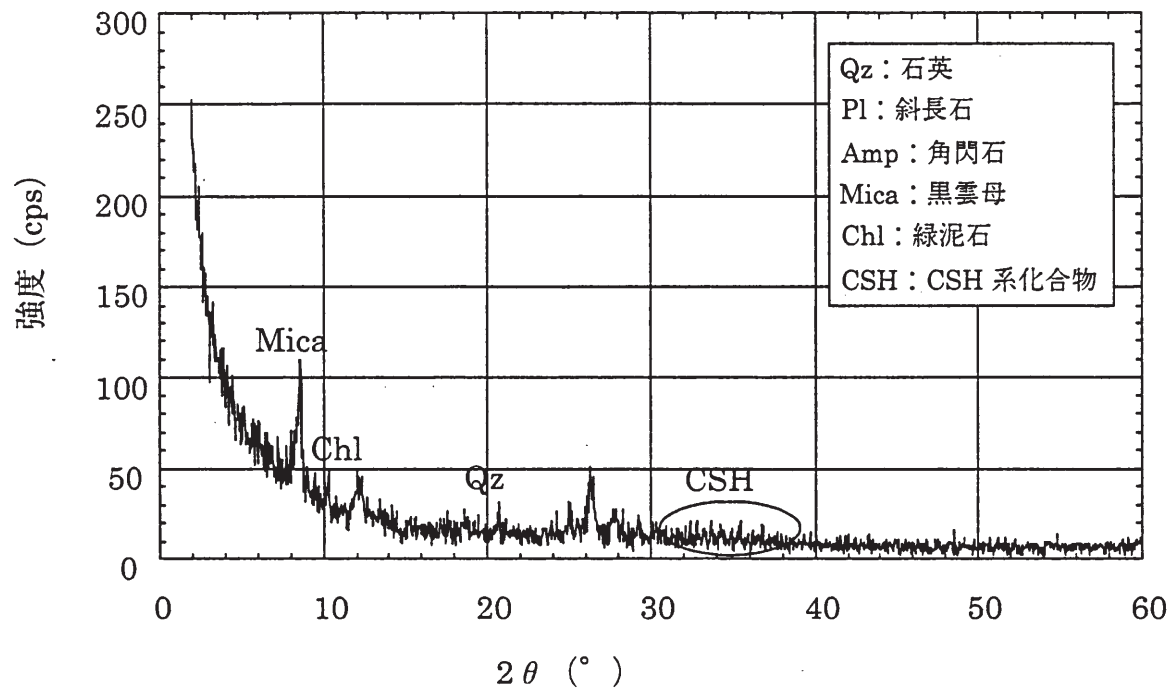


図-18 大型カラム試験設備を用いた高 pH プルーフの岩盤への影響
評価試験 [16] で観察された CSH の XRD ピーク

3.まとめ

本報告書では、セメント環境下でベントナイトがどのような鉱物に変質するのかを調べることを目的として試験及び解析を実施した。これまでの研究事例では、層間陽イオンの交換、ゼオライトへの変化、バイデライト化／シリカセメンテーション [2] 及び C-S-H ゲル化 [7] などが報告されている。本試験及び解析の結果をふまえ、セメント環境下での上記 4 つの変質挙動についてまとめると表-8 のようになる。

表-4 変質挙動のまとめ

変質挙動	判別
層間陽イオン交換	○
ゼオライト化	○
バイデライト化／ シリカセメンテーション	×
C-S-H 化	△

○：試験及び解析結果でも変質の可能性が高い。

×：確認のための詳細な試験が必要であるが、生成条件を考慮すると可能性は低い。

△：確認のための詳細な試験が必要なため、判別できず。

(1)層間陽イオンの交換

ナトリウム型ベントナイトのカルシウム化はもっとも早期に生じるものと考えられている [17]。本試験の固相の分析結果では、ベントナイトのカルシウム化を確認することはできなかった。一方、浸漬後の早い時期での液相分析の結果からは、飽和水酸化カルシウム溶液中に浸漬させたケース CW の試料ではナトリウム濃度の増加とカルシウム濃度の減少が示され、ナトリウム型ベントナイトのカルシウム化が示唆された。この定量化のための概算的な解析結果からは、層間イオンであるナトリウムが 10%程度増加しカルシウムが 10%程度減少していることが示された。以上のことから、粉末状の試料においては、ベントナイトのカルシウム化の現象は比較的早く、カルシウム濃度に依存して、起こることが確認された。

(2)ゼオライトへの変化

ベントナイトのゼオライトへの変化については、本試験の固相の分析結果が

らもゼオライトの一種であるアナルサイムの生成が確認された。本試験では、3種の試験溶液すべてでアナルサイムの生成が確認されている。最も pH の高いケース AW (pH=14) では、わずか 1 週間で変質することが分かった。また、試験溶液の pH が AW よりも低く、pH=12.55 であるケース CW と pH=6.7 のケース DW のアナルサイムの生成挙動は、初期溶液の pH が異なるにもかかわらずほぼ等しいものであった。このことから、液相分析の結果に着目し、アナルサイムの生成にはケイ素の溶出にかかわる溶液の pH に加え、溶液中のナトリウム濃度が影響を与えていると考えた。この考えを平衡論を用いて確認するために、ナトリウム濃度をパラメータとしたモンモリロナイトとアナルサイムの安定領域に関する解析を実施し、実験結果と一致する結果を得た。

(3) バイデライト化／シリカセメンテーション

バイデライト化／シリカセメンテーションについては、本試験の固相の分析結果から判別することはできなかった。

(4) C-S-H ゲル化

C-S-H ゲルはゲル状であるため、X 線回折分析では微弱なピークしか得られず、本試験のようにピーク強度の強い物質が共存する場合、そのピークを確認することは困難であった。液相の結果から、溶液中に C-S-H ゲルを構成するために必要なカルシウム、ケイ素、水が存在することは明確である。ベントナイトがゼオライトに変質する過程でベントナイトの溶解の過程を経由するならば、ゼオライト生成までの間に、C-S-H ゲルが生成する可能性は十分ある。

4. おわりに

本研究では、セメント系材料の浸出液を模擬した溶液中で変質試験を実施し、セメント系材料の影響によって生じるベントナイトの層間陽イオンの交換、ゼオライトへの変化、バイデライト化／シリカセメンテーション及び C-S-H ゲル化について、その可能性について検討を行った。

イオン交換については、直接同定することはできなかったが、液相分析の結果及び概算的な解析からその生成の可能性を定量的に示した。ゼオライトへの変質については、試験結果及びモンモリロナイトとゼオライトの安定領域に関する解析結果から、アナルサイムの生成にはケイ素の溶出にかかわる溶液の pH に加え、溶液中のナトリウム濃度が影響を与えている可能性を示した。バイデライト化／シリカセメンテーションについては、本試験の固相の分析結果から判別することはできなかった。C-S-H ゲル化については、生成が予想されたが、その可能性を断定するまでには至らなかった。

処分環境において起こるベントナイトの変質は処分システムの性能に有意な影響を与える可能性がある。そのため、ベントナイトの長期的な変遷挙動を予測することはきわめて重要である。長期予測には、pH 等をパラメータとしたベントナイトの溶解速度などの基礎的なデータを取得する必要があるが、そのためには、個々の変質挙動の詳細な把握が必要不可欠である。今後は、変質挙動を定量的に把握するため、温度や液性を変えた試験をより詳細に実施し、溶出イオン濃度の変化や固相の同定を厳密に行う必要がある。

謝辞

本報告書の作成にあたりまして、ベントナイト変質試験においての溶液の分析は、核燃料サイクル開発機構東海事業所先進リサイクル研究開発部先進再処理技術開発グループ（前動燃東海、アクチニドプロセス分析開発室）に分析をお願いしました。深く感謝申し上げます。

Si の安定領域図の計算、作成におきましては、核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター処分バリア性能研究グループ柴田雅博チームリーダー、検査開発株式会社の陶山忠宏氏、原子力システム株式会社の吉田泰氏に協力をいただきました。深く感謝申し上げます。

C-S-H のX線回折図におきましては、検査開発株式会社の加藤大生氏に作成をお願いしました。深く感謝申し上げます。

また、本試験を行うにあたりましては、核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター処分バリア性能研究グループ油井三和グループリーダーにご指導をいただきました。深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 動燃事業団：“高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度—”，PNC TN 1410 92-081, (1992)
- [2] Duerden S.L.：“Review of the Interactions between Bentonite and Cement”，DOE Report No. DoE/HIMP/RR/92/031, (1992)
- [3] 共同作業チーム：“TRU 廃棄物処分概念検討書”，JNC TY1400 2000-001・TRU TR-2000-01, (2000)
- [4] Johnston,R.M. and Miller,H.G.：“The effect of pH on the stability of smectite”，AECL-8366, (1984)
- [5] ゼオライトとその利用委員会：ゼオライトとその利用、1版、技報堂(1989)
- [6] 金善永：“ベントナイト構成鉱物のアルカリ溶液に対する影響—モンモリロナイト、長石、石英混合実験—”，JNC TN8410 2001-008, (2001)
- [7] 川村満紀、柳場重正、杉浦精治：“ソイルセメントにおける粘土鉱物とポルトランドセメントの相互作用”、土木学会論文報告集、No.169, pp.31～43 (1969)
- [8] Sato T., Watanabe T., Otsuka R.,：“Effect of layer charge,charge location,and energychange on expansion properties of dioctahedral smectites”，Clay and Clay Minerals, vol.40, No.1(1992)
- [9] Wolry, J.V.,：EQ3NR, “a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, users guide, and related documentation (Version 7.0) ”, Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-MA-110662 PT IV (1992)
- [10] Bethke C.,：“Geochmmical Reaction Modeling.”, Oxford Univ. Press, New York (1996)
- [11] Radolph C Arthur, Hitoshi Sasamoto, Masao Shibata, Mikazu Yui, Atsushi Neyama,：“Development of Thermodynamic Database for Geochemical Calculations.”, JNC TN8400 99-079 (1999)
- [12] Pusch R., Bögesson L., Fredrikson A., Markström I., Erlatröm M., Ramqvist G., Gray M., Coons W.,：“Rock Sealing - Interim report on the Rock Sealing Project (Stage 1)”, STRIPA PROJECT 88-11, (1988)
- [13] 柴田雅博、亀井玄人：“ベントナイトの長期安定性評価—スメクタイトのイライト化変質について—”，PNC TN 8410 92-165, (1992)
- [14] 荒井康夫：セメントの材料化学、2版、大日本図書 (1984)
- [15] 久保博、黒木泰貴、川地武：“ベントナイト系緩衝材のコンクリート間隙に伴る長期変質の基礎研究”、地盤工学会誌、第46巻、第10号 (1998)
- [16] 加藤大生、佐藤光吉、大和田仁、三原守弘、大井貴夫：“セメント系材料の浸出液の地質媒体への影響評価—大型カラム試験設備を用いた高 pH プルूमの岩盤への影響評価試験—”，JNC TN 8430 2000-008 (2000)
- [17] Pusch R.：“Chemical Interaction of Clay Buffer Materials and Concrete.”, SFR ARBETS RAPORT SFR 82-01 (1982)

添付資料

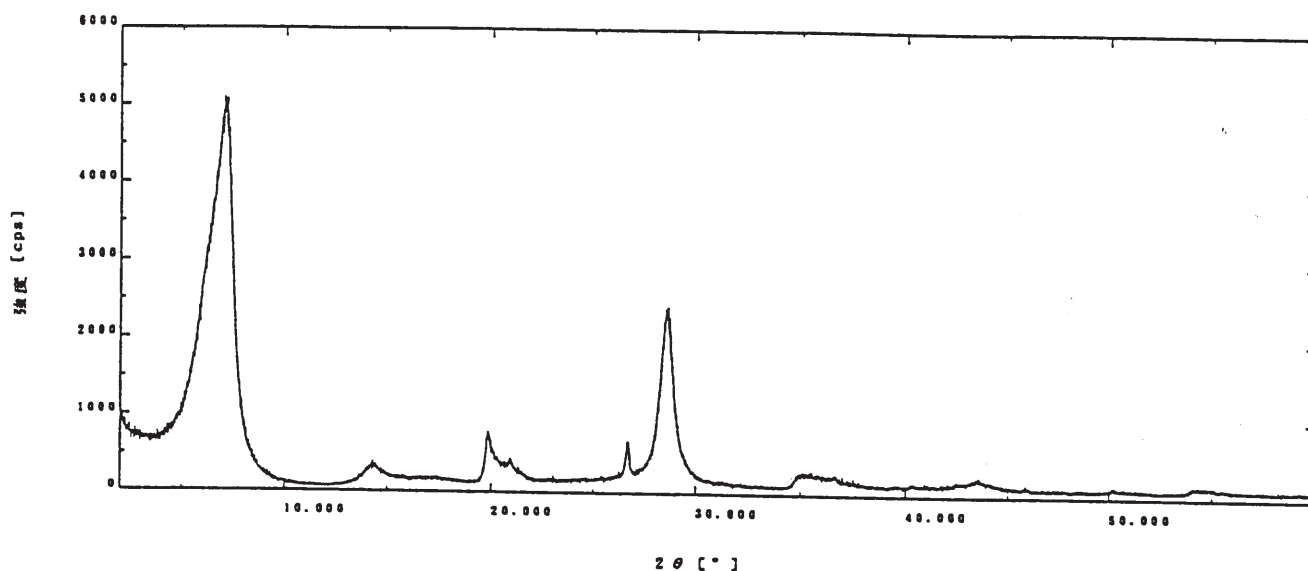
添付-1 X線回折分析測定データ

X線回折分析測定データリスト

試料番号	ケース	浸漬液	浸漬期間	ページ
クニピア F	試験使用材料	—	—	付-1(33)
CW-1W	ケース CW	Sat-Ca(OH) ₂	1 週間	付-1(33)
CW-2W	ケース CW	Sat-Ca(OH) ₂	2 週間	付-1(34)
CW-4W	ケース CW	Sat-Ca(OH) ₂	4 週間	付-1(34)
CW-8W	ケース CW	Sat-Ca(OH) ₂	8 週間	付-1(35)
CW-12W	ケース CW	Sat-Ca(OH) ₂	12 週間	付-1(35)
CW-24W	ケース CW	Sat-Ca(OH) ₂	24 週間	付-1(36)
AW-1W	ケース AW	Sat-Ca(OH) ₂ +0.96M-NaOH	1 週間	付-1(36)
AW-2W	ケース AW	Sat-Ca(OH) ₂ +0.96M-NaOH	2 週間	付-1(37)
AW-4W	ケース AW	Sat-Ca(OH) ₂ +0.96M-NaOH	4 週間	付-1(37)
AW-8W	ケース AW	Sat-Ca(OH) ₂ +0.96M-NaOH	8 週間	付-1(38)
AW-12W	ケース AW	Sat-Ca(OH) ₂ +0.96M-NaOH	12 週間	付-1(38)
AW-24W	ケース AW	Sat-Ca(OH) ₂ +0.96M-NaOH	24 週間	付-1(39)
DW-1W	ケース DW	蒸留水	1 週間	付-1(39)
DW-2W	ケース DW	蒸留水	2 週間	付-1(40)
DW-4W	ケース DW	蒸留水	4 週間	付-1(40)
DW-8W	ケース DW	蒸留水	8 週間	付-1(41)
DW-12W	ケース DW	蒸留水	12 週間	付-1(41)

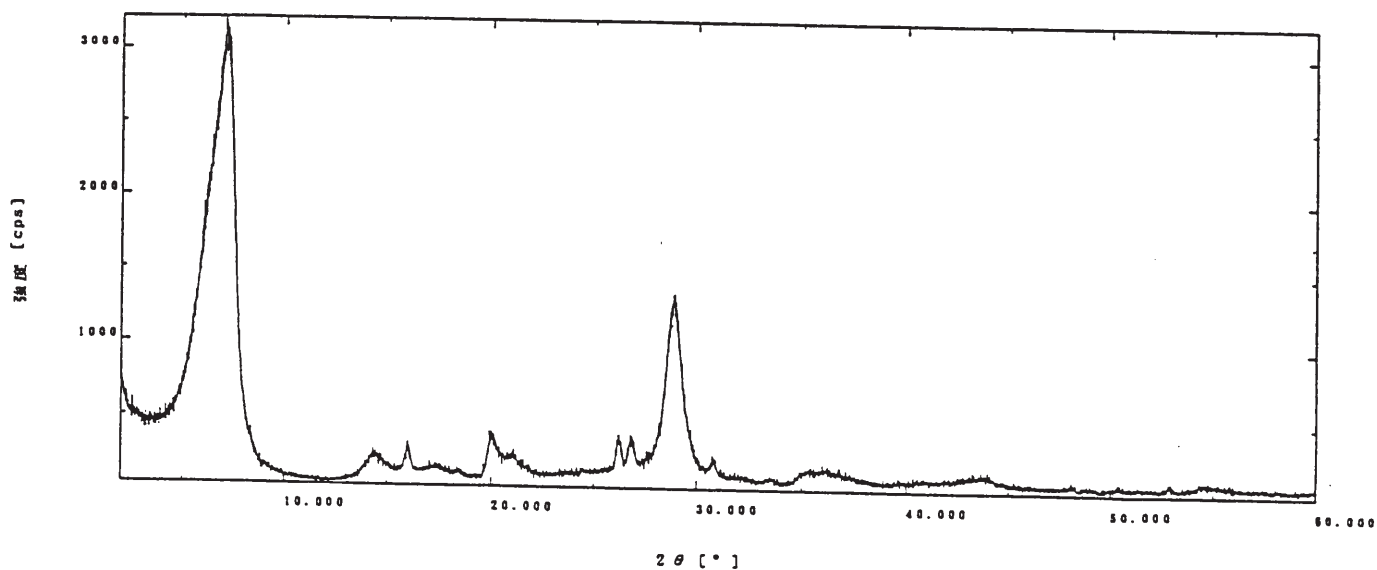
生データ

サンプル名 : クニピアF	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	検出器 : シンチレーションカウンタ
ファイル : S.lchige.0022	モニター : RINT2000 広角ゴニオメータ	
コメント : 試験使用材料	サンプラント : 標準試料ホルダー	
測定日 : 07-Jul-95 11:25	フィルタ : 使用しない	定速モード : 連続
測定者 : dmax	インテグレーション : 全自動モノクロメータ	スキャンスタート : 1.000 °/min.
	発散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	定速軸 : 2θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	定速範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θセット : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



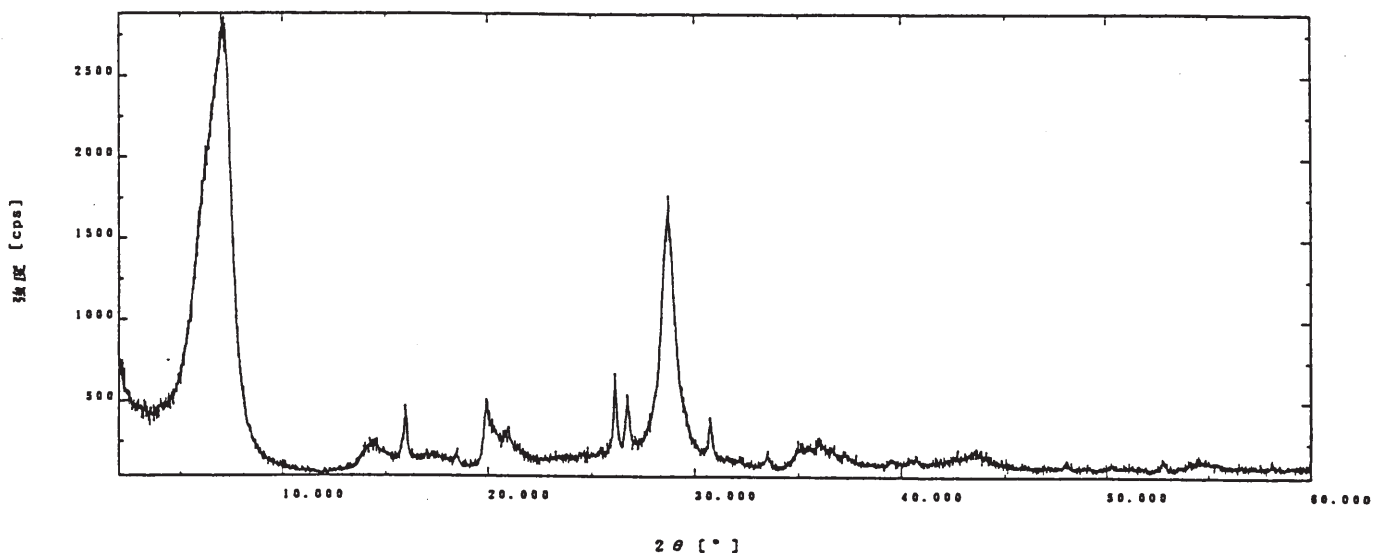
生データ

サンプル名 : CW-1W	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	検出器 : シンチレーションカウンタ
ファイル : S.lchige.0495	モニター : RINT2000 広角ゴニオメータ	
コメント : S-1.lv	サンプラント : 標準試料ホルダー	
測定日 : 14-Jun-95 11:36	フィルタ : 使用しない	定速モード : 連続
測定者 : dmax	インテグレーション : 全自動モノクロメータ	スキャンスタート : 1.000 °/min.
	発散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	定速軸 : 2θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	定速範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θセット : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



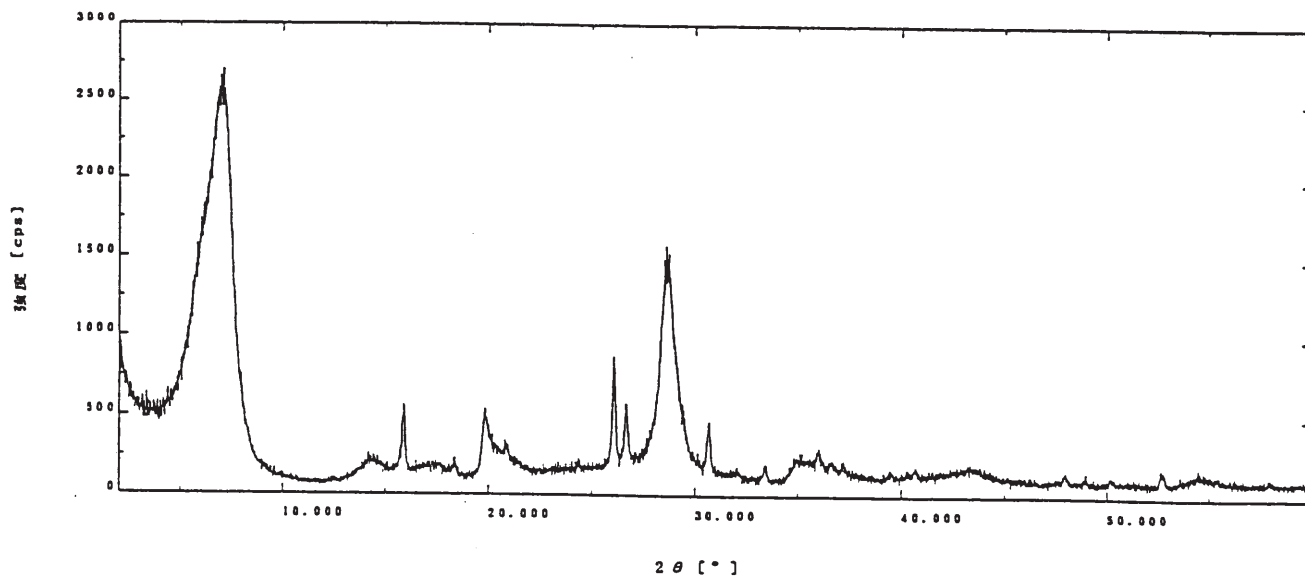
生データ

サンプル名 : CW-2W	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	検出器 : シンチレーションカウンタ
ファイル : S. Ichige. 0506	コンテナー : RINT 2000 広角ゴニオメータ	
コメント : S-1.2V.	ターゲット : 標準試料ホルダー	
測定日 : 21-Jun-95 12:31	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	インテグレーション : 全自動モノクロメータ	スキャンスピード : 1.000 °/min.
	分散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	走査軸 : 2θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θオフセット : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



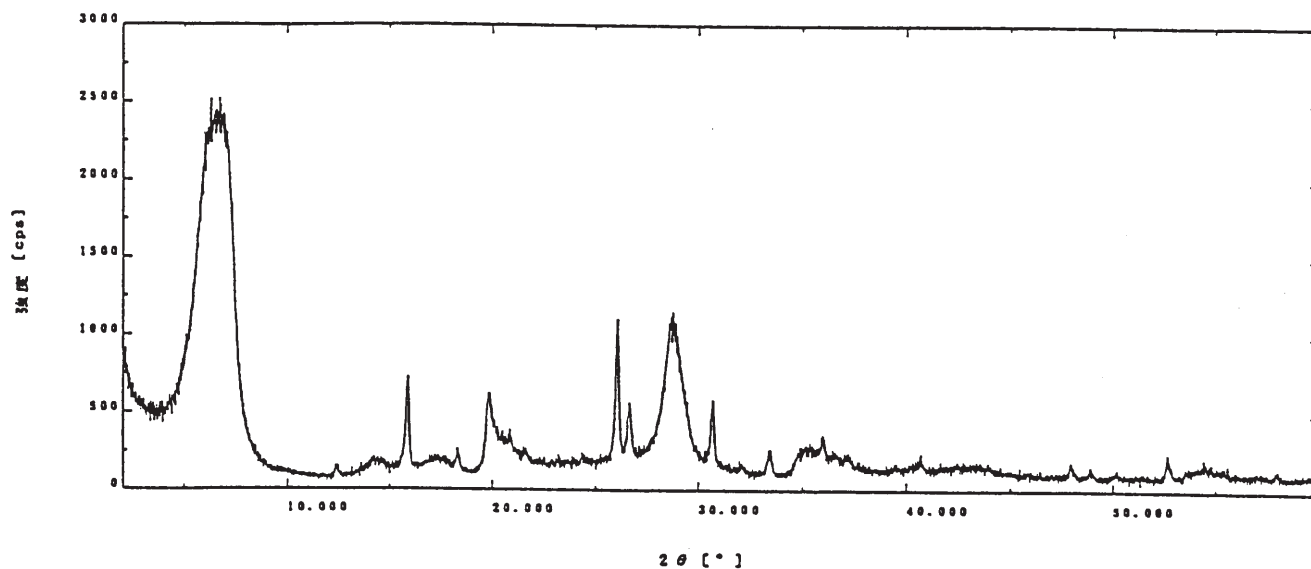
生データ

サンプル名 : CW-4W	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	検出器 : シンチレーションカウンタ
ファイル : S. Ichige. 0017	コンテナー : RINT 2000 広角ゴニオメータ	
コメント : S-1.4V.	ターゲット : 標準試料ホルダー	
測定日 : 05-Jul-95 12:09	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	インテグレーション : 全自動モノクロメータ	スキャンスピード : 1.000 °/min.
	分散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	走査軸 : 2θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θオフセット : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



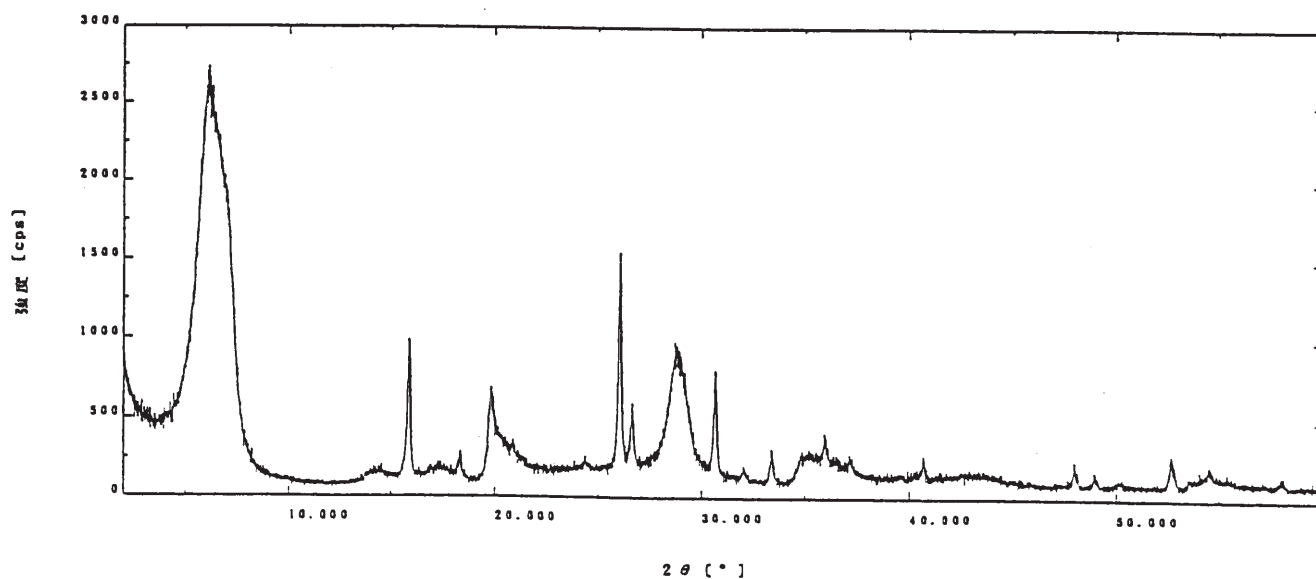
生データ

サンプル名 : CW-8W	X線 : Cu K-ALPHA / 40 kV / 20 mA	検出器 : シンチレーションカウンタ
ファイル : S.lchige.0053	コンティニア : R I N T 2 0 0 0 広角ゴニオメータ	
コメント : S-1.8V.	フィッティング : 標準試料ホルダー	
測定日 : 02-Aug-95 11:04	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	ソフトウェア : 全自動モノクロメータ	スキャンスピード : 1.000 °/min.
	発散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	走査軸 : 2 θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θ offset : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



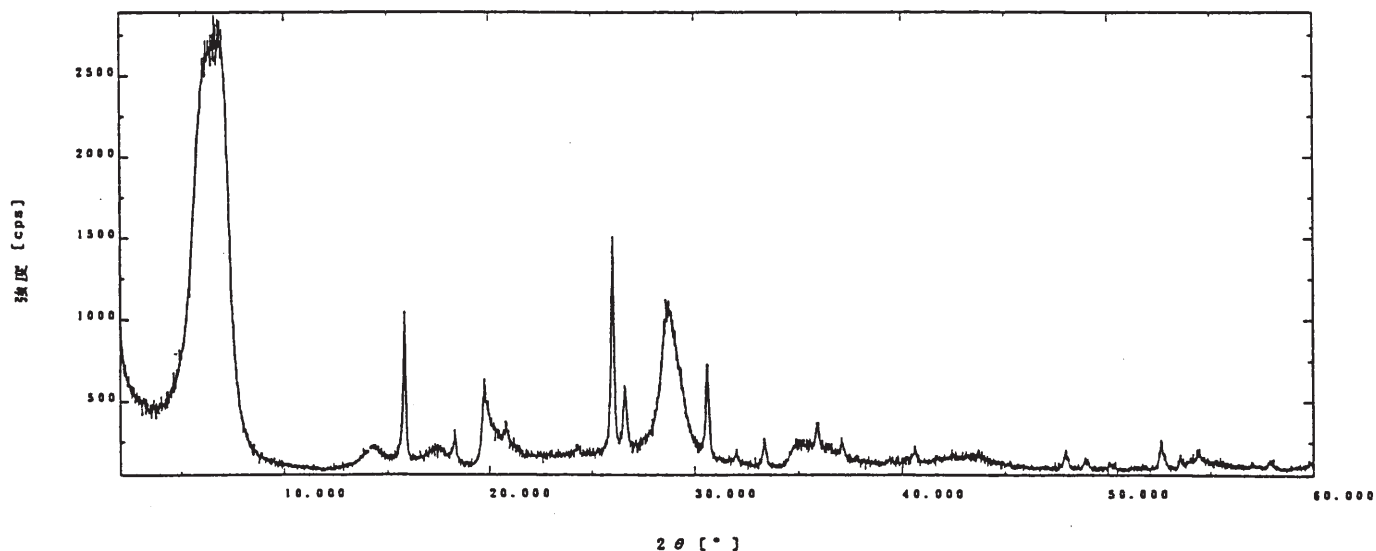
生データ

サンプル名 : CW-12W	X線 : Cu K-ALPHA / 40 kV / 20 mA	検出器 : シンチレーションカウンタ
ファイル : S.lchige.0076	コンティニア : R I N T 2 0 0 0 広角ゴニオメータ	
コメント : S-1.12V.	フィッティング : 標準試料ホルダー	
測定日 : 29-Aug-95 10:53	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	ソフトウェア : 全自動モノクロメータ	スキャンスピード : 1.000 °/min.
	発散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	走査軸 : 2 θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θ offset : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



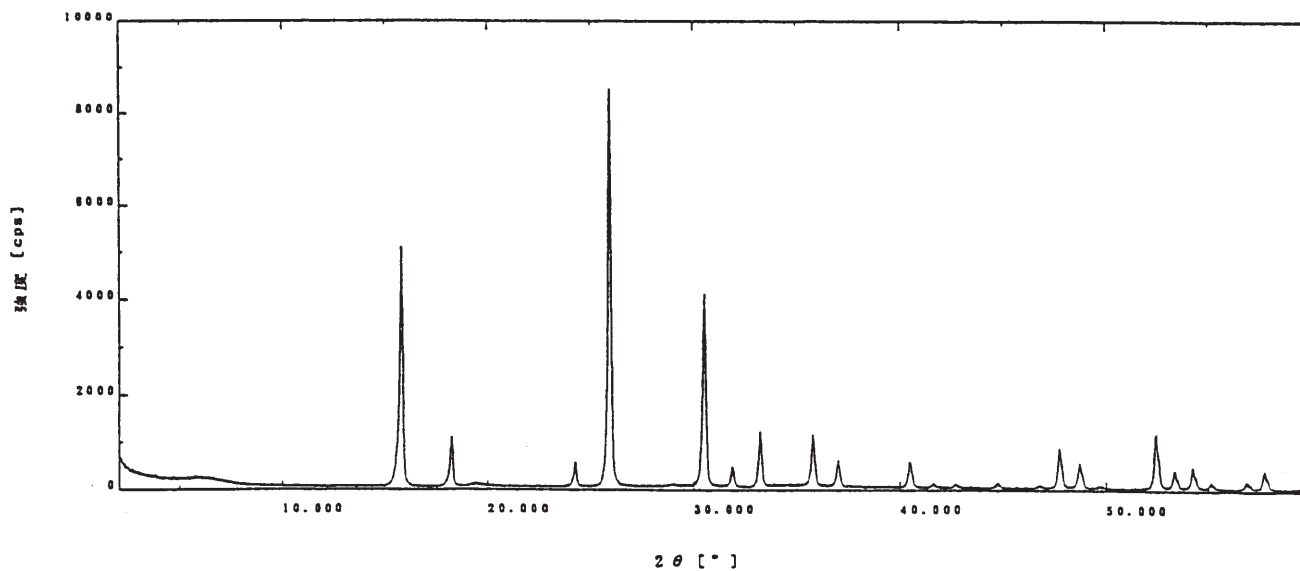
生データ

サンプル名 : CW-24W	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	カウンタ : シンチレーションカウンタ
ファイル : S. Ichige. 0139	ゴニオメータ : R I N T 2 0 0 0 広角ゴニオメータ	
コメント : S-1.24V.	フィッティング : 標準試料ホルダー	
測定日 : 04-Dec-95 11:29	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	インシデントモノクロ : 全自動モノクロメータ	スキャンスピード : 1.000 °/min.
	分散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	走査軸 : 2θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θオフセット : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



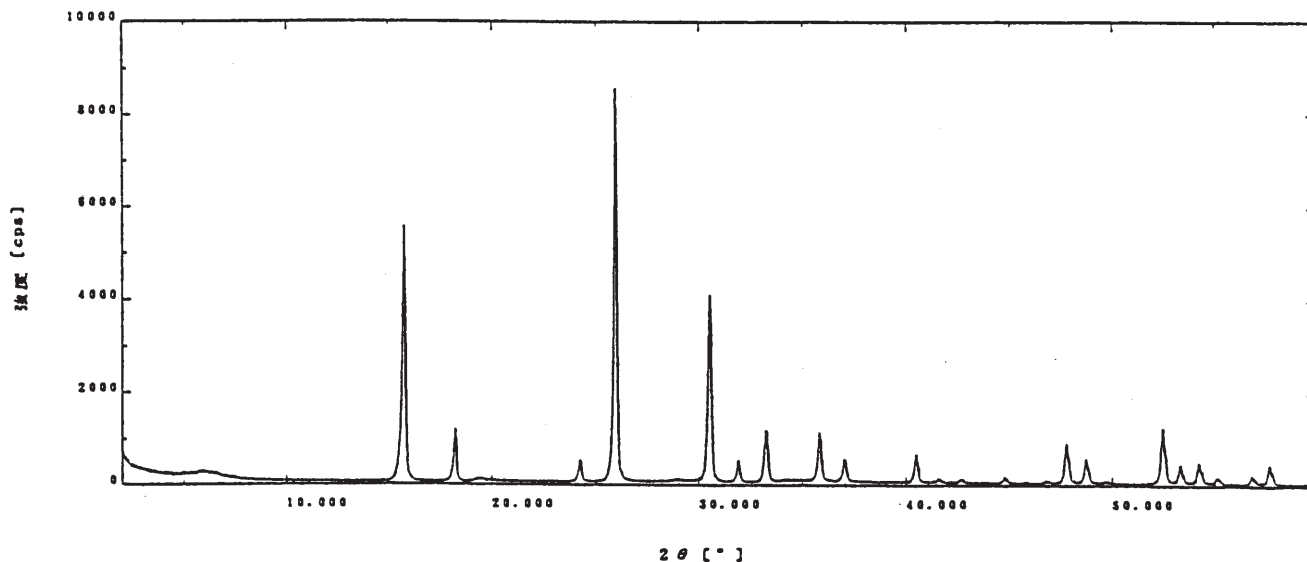
生データ

サンプル名 : AW-1W	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	カウンタ : シンチレーションカウンタ
ファイル : S. Ichige. 0009	ゴニオメータ : R I N T 2 0 0 0 広角ゴニオメータ	
コメント : S-2.1V.	フィッティング : 標準試料ホルダー	
測定日 : 30-Jun-95 10:44	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	インシデントモノクロ : 全自動モノクロメータ	スキャンスピード : 1.000 °/min.
	分散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	走査軸 : 2θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θオフセット : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



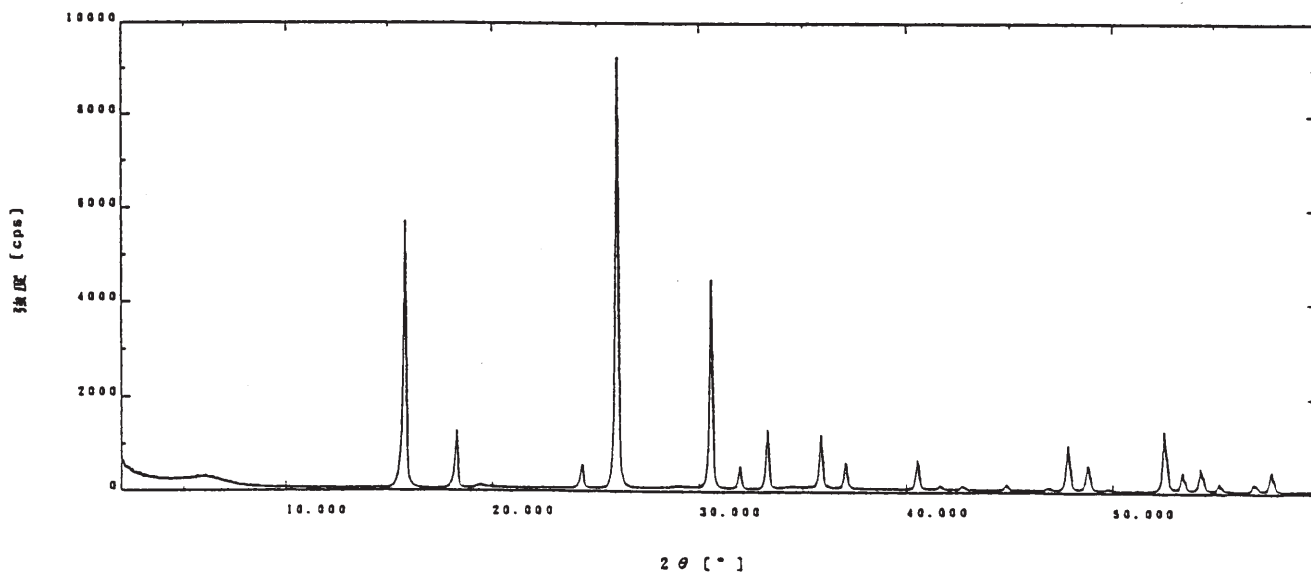
生データ

サンプル名 : AW-2W	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	検出器 : シンチレーションカウンタ
ファイル : S.Ichige.0006	コンテナー : R I N T 2 0 0 0 広角ゴニオメータ	
コリメ : S-2.2V.	サンプラント : 標準試料ホルダー	
測定日 : 29-Jun-95 11:27	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	インテグレーション : 全自動モノクロメータ	スキャンスピード : 1.000 °/min.
	発散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	走査軸 : 2 θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θオフセット : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



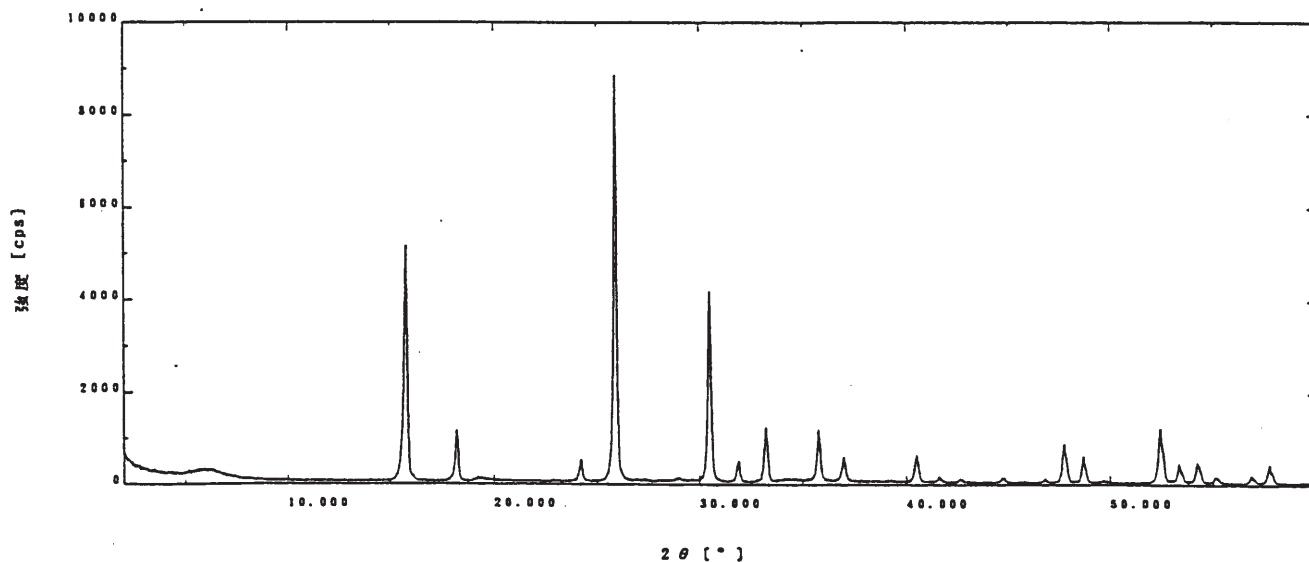
生データ

サンプル名 : AW-4W	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	検出器 : シンチレーションカウンタ
ファイル : S.Ichige.0035	コンテナー : R I N T 2 0 0 0 広角ゴニオメータ	
コリメ : S-2.4V.	サンプラント : 標準試料ホルダー	
測定日 : 13-Jul-95 12:36	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	インテグレーション : 全自動モノクロメータ	スキャンスピード : 1.000 °/min.
	発散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	走査軸 : 2 θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θオフセット : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



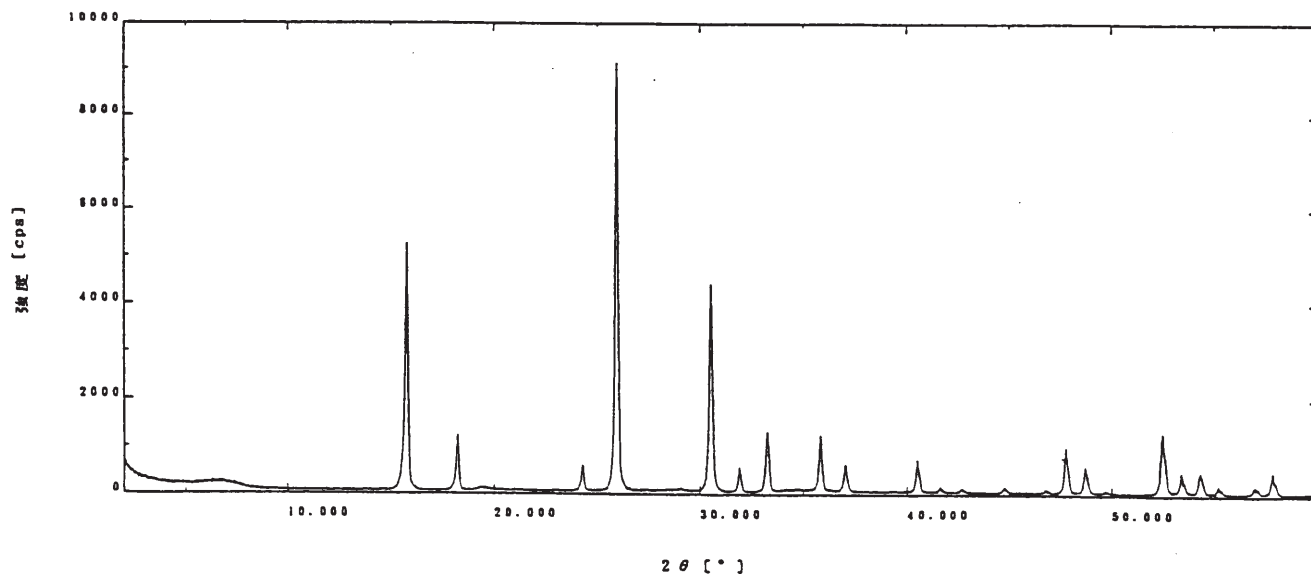
生データ

サンプル名 : AW-8W	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	カウンタ : シンチレーションカウンタ
ファイル : S.lchige.0064	コンニオメータ : R I N T 2 0 0 0 広角ゴニオメータ	
コメント : S-2.8V.	フィラメント : 標準試料ホルダー	
測定日 : 10-Aug-95 11:25	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	インテグレーション : 全自動モノクロメータ	スキャンスピード : 1.000 ° / min.
	分散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	走査軸 : 2 θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θオフセット : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



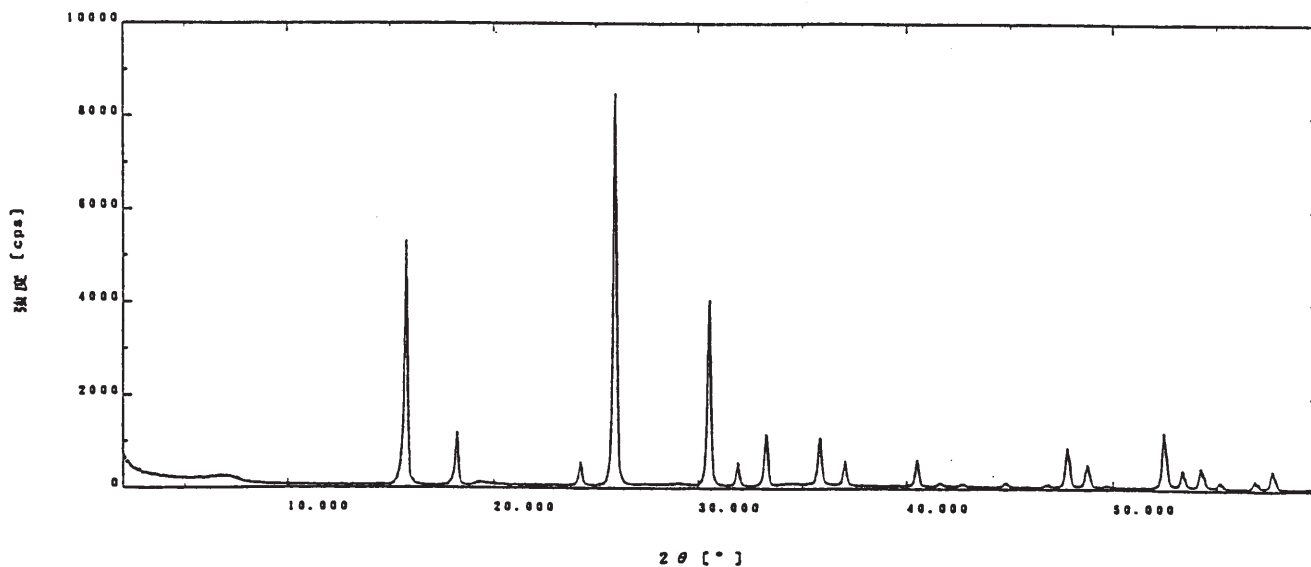
生データ

サンプル名 : AW-12W	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	カウンタ : シンチレーションカウンタ
ファイル : S.lchige.0078	コンニオメータ : R I N T 2 0 0 0 広角ゴニオメータ	
コメント : S-2.12V.	フィラメント : 標準試料ホルダー	
測定日 : 29-Aug-95 12:53	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	インテグレーション : 全自動モノクロメータ	スキャンスピード : 1.000 ° / min.
	分散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	走査軸 : 2 θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θオフセット : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



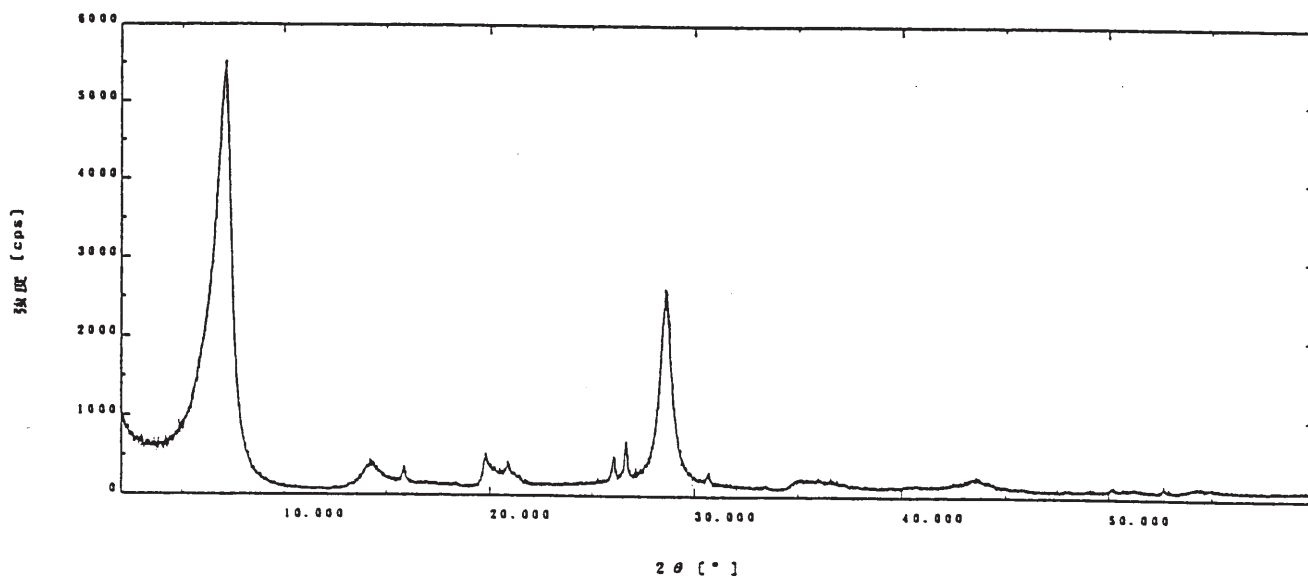
生データ

サンプル名 : AW-24W	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	検出器 : シンチレーションカウンタ
ファイル : S. Ichige. 0143	ゴニオメータ : RINT2000 広角ゴニオメータ	
コメント : S-2.24V.	試料ホルダー : 標準試料ホルダー	
測定日 : 05-Dec-95 12:12	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	ソフトウェア : 全自動モノクロメータ	スキャンスピード : 1.000 °/min.
	分散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	走査軸 : 2θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θステップ : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



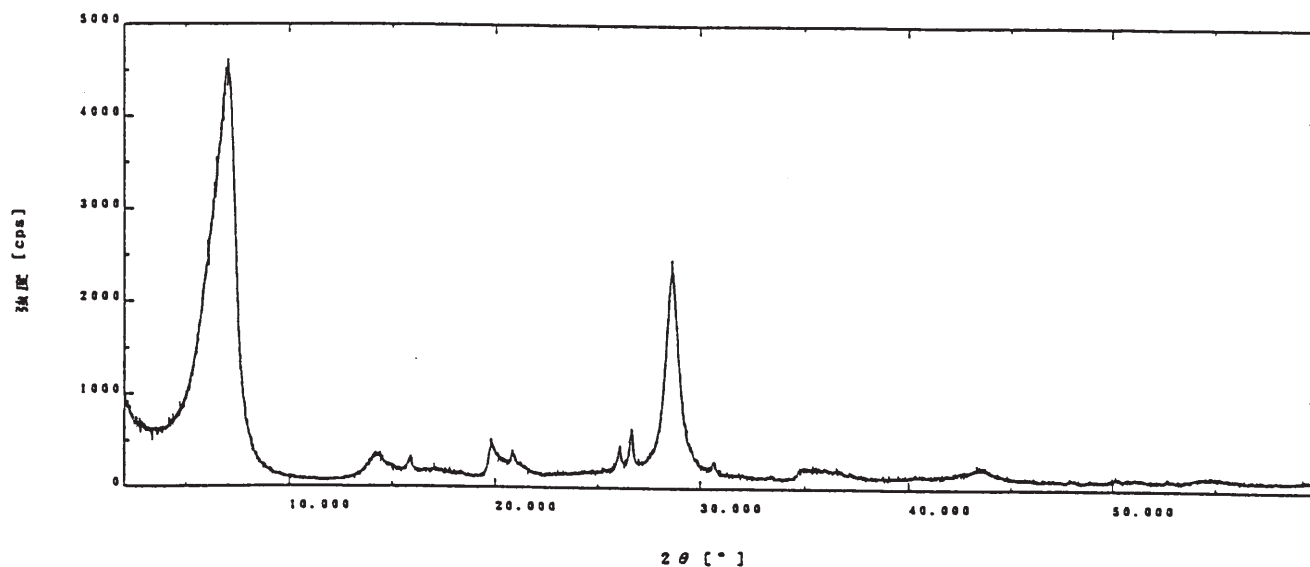
生データ

サンプル名 : DW-1W	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	検出器 : シンチレーションカウンタ
ファイル : S. Ichige. 0023	ゴニオメータ : RINT2000 広角ゴニオメータ	
コメント : S-3.1V.	試料ホルダー : 標準試料ホルダー	
測定日 : 07-Jul-95 12:26	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	ソフトウェア : 全自動モノクロメータ	スキャンスピード : 1.000 °/min.
	分散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	走査軸 : 2θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θステップ : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



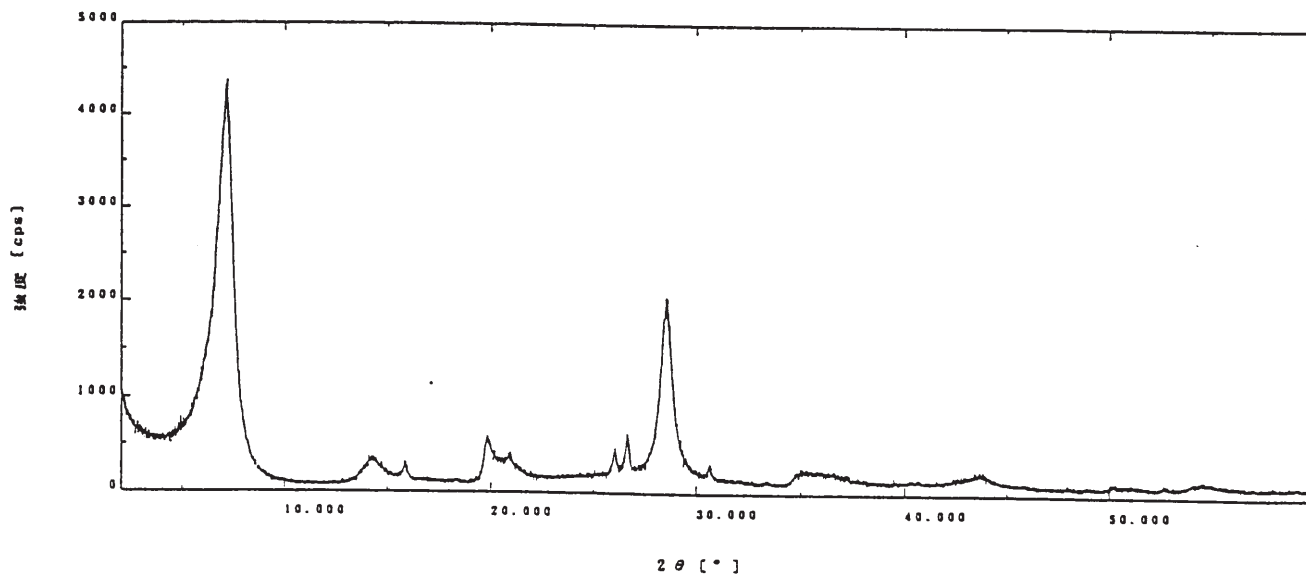
生データ

サンプル名	: DW-2W	X線	: Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	検出器	: シンチレーションカウンタ
ファイル	: S.lchige.0040	モニター	: R I N T 2 0 0 0 広角ゴニオメータ		
コメント	: S-3.2V.	ターゲット	: 標準試料ホルダー		
測定日	: 14-Jul-95 12:19	フィルタ	: 使用しない	走査モード	: 連続
測定者	: dmax	インテグレーション	: 全自動モノクロメータ	スキャンスピード	: 1.000 °/min.
		発散スリット	: "1deg."	スキャンステップ	: 0.010 °
		散乱スリット	: "1deg."	走査軸	: 2θ / θ
		受光スリット	: "0.3mm"	走査範囲	: 2.000 ~ 60.000 °
				θセット	: 0.000 °
				固定角	: 0.000 °



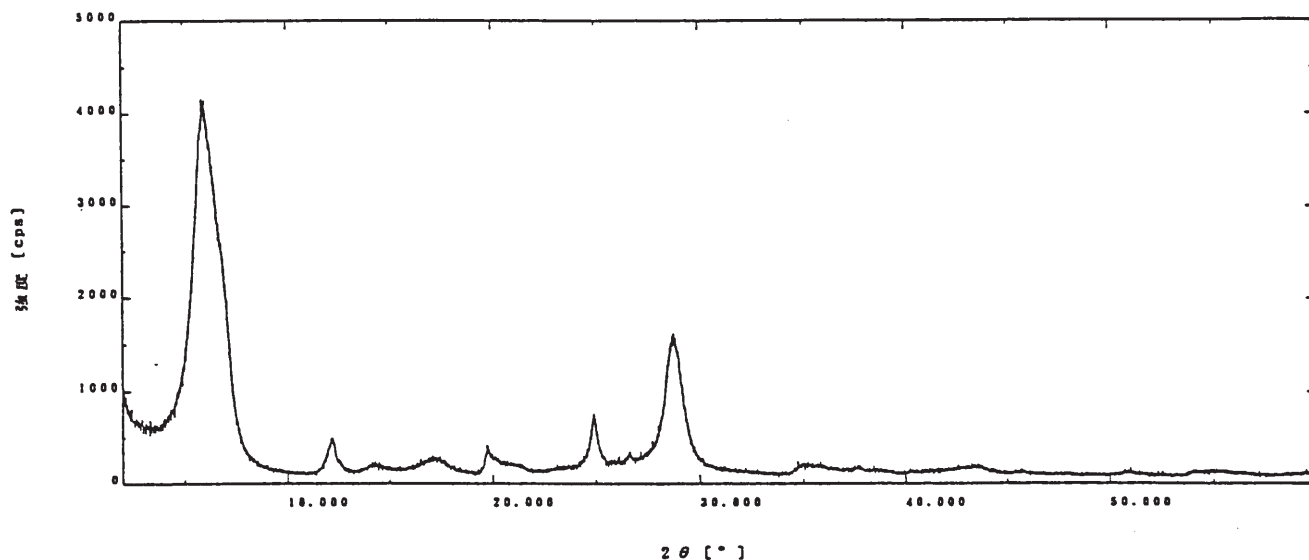
生データ

サンプル名	: DW-4W	X線	: Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	検出器	: シンチレーションカウンタ
ファイル	: S.lchige.0050	モニター	: R I N T 2 0 0 0 広角ゴニオメータ		
コメント	: S-3.4V.	ターゲット	: 標準試料ホルダー		
測定日	: 28-Jul-95 10:51	フィルタ	: 使用しない	走査モード	: 連続
測定者	: dmax	インテグレーション	: 全自動モノクロメータ	スキャンスピード	: 1.000 °/min.
		発散スリット	: "1deg."	スキャンステップ	: 0.010 °
		散乱スリット	: "1deg."	走査軸	: 2θ / θ
		受光スリット	: "0.3mm"	走査範囲	: 2.000 ~ 60.000 °
				θセット	: 0.000 °
				固定角	: 0.000 °



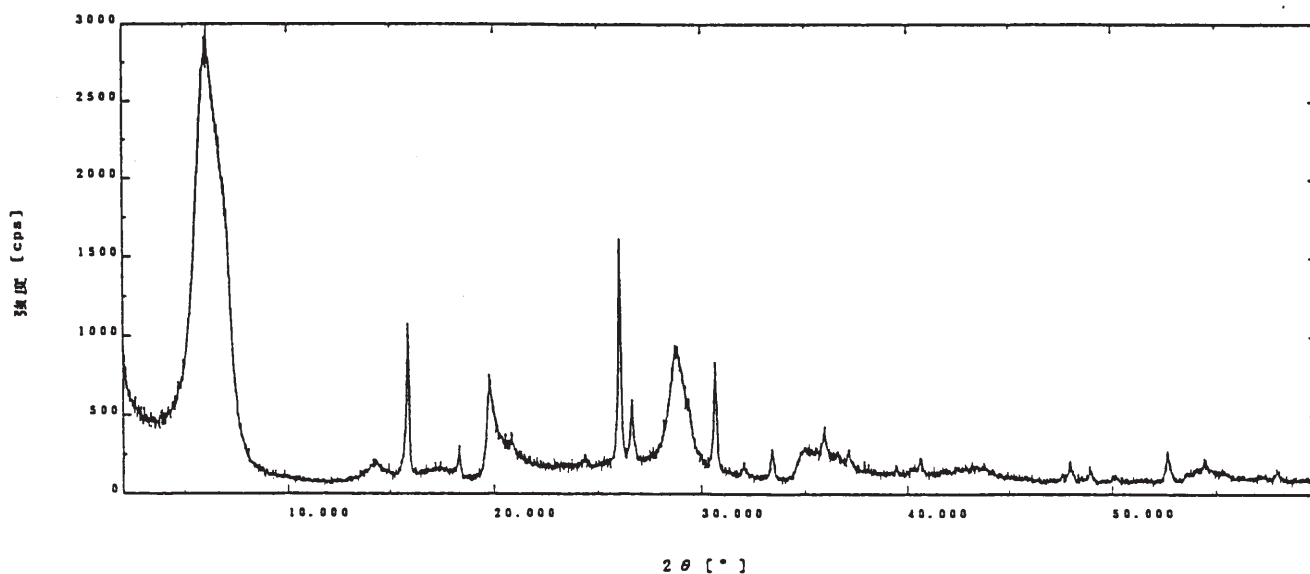
生データ

サンプル名 : DW-8W	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	検出器 : シンチレーションカウンタ
ファイル : S.lchige.0072	モニター : R I N T 2 0 0 0 広角ゴニオメータ	
コメント : S-3.8V.	フィッティング : 標準試料ホルダー	
測定日 : 25-Aug-95 12:11	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	インテグレーション : 全自動モノクロメータ	スキャンスピード : 1.000 °/min.
	分散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	走査軸 : 2 θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θ offset : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



生データ

サンプル名 : DW-12W	X線 : Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 20 mA	検出器 : シンチレーションカウンタ
ファイル : S.lchige.0079	モニター : R I N T 2 0 0 0 広角ゴニオメータ	
コメント : S-3.12V.	フィッティング : 標準試料ホルダー	
測定日 : 29-Aug-95 14:13	フィルタ : 使用しない	走査モード : 連続
測定者 : dmax	インテグレーション : 全自動モノクロメータ	スキャンスピード : 1.000 °/min.
	分散スリット : "1deg."	スキャンステップ : 0.010 °
	散乱スリット : "1deg."	走査軸 : 2 θ / θ
	受光スリット : "0.3mm"	走査範囲 : 2.000 ~ 60.000 °
		θ offset : 0.000 °
		固定角 : 0.000 °



添付資料

添付-2 層間陽イオンの占有率の算出

層間陽イオンの占有率の算出

(1)目的

固相の分析結果からは、層間陽イオン種の交換が起きていることは確認できなかった。しかしながら、三原らはナトリウム型ベントナイトを塩化カルシウム水溶液で攪拌することでカルシウム型ベントナイトを調整している[1]など、ベントナイトをコンクリート間隙水のようなカルシウムイオンを多く含む溶液が取り巻いた場合、層間陽イオンがカルシウムイオンに交換することが考えられる。そこで、液相の分析結果を用いモンモリロナイト中に存在しているカルシウムイオンが占める割合を算出する。

(2)概要

本試験のケース CW において、液相の分析結果からベントナイト層間中に存在するカルシウムイオン量がどの程度増加するのか、初期に固相に含まれる層間陽イオン種の含有量と浸漬後の量を比較することで検討を行うこととする。

モンモリロナイトの層間陽イオンの量を表す値として浸出陽イオン量が用いられる。浸出陽イオン量は、モンモリロナイトの陽イオン交換容量(CEC:Cation Exchange Capacity)を測定する際に同時に測定することができる。陽イオン交換容量の測定では、モンモリロナイトの層間陽イオンをアンモニウムイオンで置換するため、酢酸アンモニウム水溶液を滴下する。その際、得られる浸出液について浸出陽イオンの定量分析を行うことで、層間陽イオン量を求めることができる。浸漬後の試料について、同様に浸出陽イオン量を測定すれば、容易に層間中のカルシウムイオン量を知ることが出来るが、今回は浸出陽イオン量の測定を実施していない。したがってここでは、液相の分析結果を用いて、浸漬後の固相中に含まれる層間陽イオン量を算出し、カルシウム化の検討を行うこととした。

クニピア F®の浸出陽イオン量(層間陽イオンの量)は、表-1のように報告されている[2]。浸出陽イオン量は、試料 100g あたりのミリ当量 (meq/100g) で表される。計算を容易にするために試料 100g あたりの陽イオン量を 1 リットル中に添加した場合の濃度 (mol/l) として表現することとする。モンモリロナイトは固体であるが、便宜的に濃度単位とする。浸出陽イオン量の単位として使われる試料 100g あたりの当量は、試料 100g に吸着している一価のイオンの mol 数である。すなわち、浸出陽イオン量が 100meq/100g である場合、吸着イオンがナトリウムであれば 100g の試料に 0.1mol、カルシウムであれば 0.05mol 吸着していることになる。このように、浸出陽イオン量から初期において、固相が保持している各陽イオンの量を 1 リットル中に溶かした濃度として算出すると、同表固相含有量に示す値となる。さらに、ナトリウム、カリウム及びマ

グネシウムについては、初期において溶液中に添加してないため、固相含有量と初期量は同値となる。一方、水酸化カルシウムは $1.54 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 添加しているため、初期量は固相含有量との和で $2.57 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ となる。

表-1 本試験における層間陽イオン種の初期量

ケース	イオン種	浸出陽イオン量 (meq/100g)	固相含有量 (mol/l)	液相含有量 (mol/l)	初期量 (mol/l)
CW	Na	114.9	1.15E-01	0	1.15E-01
	K	1.1	1.10E-03	0	1.10E-03
	Ca	20.6	1.03E-02	1.54E-02	2.57E-02
	Mg	2.6	1.30E-03	0	1.30E-03
	Total	139.2	1.28E-01	1.54E-02	1.43E-01

* 1 : 浸出陽イオンの総和を、総浸出陽イオン量という。

次に、液相の分析結果から浸漬後の固相に各成分がどの程度含まれているか算出する。表-1 の初期量から、液相の分析結果で得られた値を差し引けば、浸漬後の固相に含まれる量が求められる。

(3)解析結果

今回は、浸漬期間 1 週間と 24 週間の試料について算出した。その結果を表-2 に示す。表中の液相分析結果に示されるくは分析下限値以下を表わし、算出には 0 として扱った。マグネシウムは層間陽イオンとして存在する他に、ケイ素、アルミニウムの酸化物から構成される骨格中にアルミニウムと置換されて存在するものもある。したがって、本来は骨格中に含まれるマグネシウムの量を考慮しなければならないが、ここではマグネシウムのすべてが層間陽イオンとして存在するものと仮定する。

表-2 本試験における層間陽イオン種の推定固相含有量

ケース	イオン種	初期量	期間	液相分析結果	推定固相含有量
CW	Na	1.15E-01	1週	1.33E-02	1.02E-01
			24週	1.42E-02	1.01E-01
	K	1.10E-03	1週	5.47E-04	5.53E-04
			24週	9.11E-04	1.89E-04
	Ca	2.57E-02	1週	2.50E-05	2.57E-02
			24週	<1.38E-05	2.57E-02
	Mg	1.30E-03	1週	<2.06E-05	1.30E-03
			24週	<2.15E-05	1.30E-03

※負の値についてはクニピア F®の初期量を推定固相含有量とする。

表-2 に示す推定固相の含有量を、固相 100g あたりのイオン交換容量単位 (meq/100g) で表わすと表-3 のようになる。

本試験結果 (表-3) に示すケース CW の浸漬後の固相の総浸出陽イオン量とクニピア F®の総浸出陽イオン量を比較すると、本試験結果の方が大きい値を示した。本試験結果は液相の分析結果から算出したため、炭酸カルシウムや C-S-H を形成するカルシウムも、層間陽イオンとしてモンモリロナイト固相中に含まれる量として算出される。したがって、表-3 本試験結果に示すカルシウムの浸出陽イオン量及び総浸出陽イオン量は、モンモリロナイト層間に含まれる量と炭酸カルシウムや C-S-H として固相を形成した量の合計となる。そのために、クニピア F®の総浸出陽イオン量と比較して大きい値を示したものと考えられる。総浸出陽イオン量については、ベントナイトがカルシウム化してもあまり変化しないことが報告されている[1]。ここでは、浸漬後の固相の総浸出陽イオン量がクニピア F®の値よりも大きくなった分を炭酸カルシウムの固相形成や C-S-H の形成と考え、カルシウムの浸出陽イオン量からその増加した分を差し引くことで、浸漬後の固相の総浸出陽イオン量をクニピア F®の値となるように、以下のように補正することとする。この時、固相の分析結果で確認されたアナルサイムの生成によるナトリウムの消費、マグネシウムの沈殿形成、その他カルシウム以外の陽イオンの総浸出陽イオン量への影響は無視するものとする。また、カルシウムイオンがモンモリロナイトのイオン交換容量中に占める割合の算出にも補正した値を用いることとする。

表-3 液相分析結果から算出した浸出陽イオン量
(meq/100g)

イオン種	クニピアF®	CW	
		1週	24週
Na	114.9	101.6	100.7
K	1.1	0.6	0.2
Ca	20.6	51.4	51.4
Mg	2.6	2.6	2.6
Total	139.2*1	156.1	154.9

* 1 : 浸出陽イオンの総和を、総浸出陽イオン量という。

クニピア F®の総浸出陽イオン量 139.2meq/100g (①)

浸漬後の固相の総浸出陽イオン量

浸漬期間 1 週間 156.2meq/100g (②)

浸漬期間 24 週間 154.9meq/100g (③)

増加分

浸漬期間 1 週間 17.0meq/100g (④=②-①)

浸漬期間 24 週間 15.7meq/100g (⑤=③-①)

浸漬後の固相のカルシウム浸出陽イオン量

浸漬期間 1 週間

51.4meq/100g (表-3) - 17.0meq/100g (④) = 34.4meq/100g

浸漬期間 24 週間

51.4meq/100g (表-3) - 15.7meq/100g (⑤) = 35.7meq/100g

次に、各成分の浸出陽イオン量から、各成分がモンモリロナイトのイオン交換容量中に占める割合を算出すると、表-4 のようになる。

表-4 層間陽イオンの占有率

(%)

	CW				クニピアF®
	1週		24週		
	占有率	増減*	占有率	増減*	
Na	72.99	9.55	72.34	10.20	82.54
K	0.40	0.39	0.14	0.65	0.79
Ca	24.75	△ 9.95	25.65	△ 10.86	14.80
Mg	1.87	0.00	1.87	0.00	1.87
Total	100		100		100

*：クニピア F®と比較しての増減

表-4 からクニピア F®を飽和水酸化カルシウム水溶液中に液固比 10:1 の割合で浸漬することで、層間陽イオンであるナトリウムは 10%程度、カリウムは極少量減少し、カルシウムが 10%程度増加することが分かった。また、浸漬期間が長くなるとカルシウムの占有率は高くなるが、浸漬期間 1 週間と 24 週間の値を比較しても大きな差はなく、モンモリロナイトのカルシウム占有率は比較的早く一定になるという結果となった。

(4)考察

本解析結果とクニピア F®を比較すると、飽和水酸化カルシウム溶液に浸漬することで、モンモリロナイト層間中の陽イオンは、ナトリウム成分が減少しカルシウム成分が増加することが示された。さらに、カルシウム成分が層間に取り込まれることで層間から浸出するイオン種のほとんどはナトリウム成分であることが分かった。しかしながら、カルシウム成分の増加は 10%程度で、浸漬期間 1 週間と 24 週間の両者の占有率に大きな差は見られなかった。これは早期にクニピア F®と試験溶液が平衡に達するためと考えられる。

これらの結果に基づき、処分場におけるベントナイトのカルシウム化について検討する。試験は粉末状の試料を用いているため、ブロック状に圧縮形成された処分場のベントナイトについて、そのまま当てはめることは出来ない。カルシウムがブロック状のベントナイトを拡散して内部に移行すると考えると、浸漬期間 1 週間と 24 週間の試料でカルシウム占有率に大きな差が見られなかった本解析結果よりも長くなると考えられる。一方、カルシウム占有率の程度については、液固比によって影響されると考えられる。ブロック状に圧縮成型されたベントナイトの液固比は、本試験条件である液固比 (10:1) よりも小さくなることが予想される。以上のことからブロック状ベントナイトが本試験条件

の飽和水酸化カルシウム水溶液程度のカルシウムを含む溶液に浸された場合でも、同一期間におけるカルシウム占有率は解析結果の 25% よりも小さくなると考えられる。

- [1] 三原守弘、伊藤勝、加藤博康、上田真三：“カルシウム型ベントナイトのトリチウム、セシウム、ヨウ素及び炭素の実効拡散係数の取得”，JNC TN 8430 99-011 (1999)
- [2] 伊藤雅和、岡本真由美、柴田雅博、佐々木康雄、壇原徹、鈴木啓三、渡辺隆：“ベントナイトの鉱物組成分析”，PNC TN 8430 93-003 (1993)

添付資料

添付-3 「Geochemist's Workbench」の計算で使ったデータ

MONTMO-NA

type=

formula= Na0.33Mg0.33Al1.67Si4O10(OH)2

mole vol.= 0 cc

mole wt.= 367.0149 g

6 species in reaction

0.330 Na+	1.670 Al+++	4.000 SiO2(aq)	
4.000 H2O	-6.000 H+	0.330 Mg++	
00.0000	2.4840	00.0000	00.0000
00.0000	00.0000	00.0000	00.0000

Radolph C Arthur, Hitoshi Sasamoto, Masao Shibata, Mikazu Yui, Atsushi Neyama, : "Development of Thermodynamic Database for Geochemical Calculations.", JNC TN8400 99-079 (1999)

Analcime

type= zeolite

formula= NaAlSi2O6·H2O

mole vol.= 97.100 cc

mole wt.= 220.1539 g

5 species in reaction

3.000 H2O	1.000 Na+	1.000 Al+++	
2.000 SiO2(aq)	-4.000 H+		
8.6163	7.2800	5.6735	4.2314
2.8879	1.8680	0.9663	-0.1538

Mordenite-Na

type= zeolite

formula= NaAlSi5O12·3H2O

mole vol.= 207.830 cc

mole wt.= 436.4372 g

5 species in reaction

5.000 H2O	1.000 Na+	1.000 Al+++	
5.000 SiO2(aq)	-4.000 H+		
-4.0700	-3.9400	-4.1200	-4.4000
-4.8300	-5.0500	-5.3100	-5.9500

Bethke C., : "Geochmmical Reaction Modeling.", Oxford Univ. Press, New York (1996)