

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
2007. 6. 6
変更する。

[技術情報室]

ベントナイトの基本特性調査

1989年6月

動力炉・核燃料開発事業団

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番地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)
2001

係者だけに配
い。なお、こ



ベントナイトの基本特性調査

雨宮 清* , 柴田雅博*
塚根健一** , 三谷広美***
石川博久* , 湯佐泰久*
佐々木憲明*

要 旨

高レベル放射性廃棄物地層処分システムにおける人エバリアの一つに緩衝材があり、ベントナイトがその候補材料と考えられている。我が国では、鉱山の規模は大きくないものの、多数のベントナイト鉱山があり、従来海外の緩衝材の研究で標準的に用いられている米国産ベントナイトMX-80と同等の性能を持った国産ベントナイトが期待される。

したがって国産ベントナイトについて、カタログ調査および基本特性として、止水性、熱特性、機械的特性等について試験、評価を行った。その結果、動燃における緩衝材に関する研究の標準的材料として、クニミネ工業のNa型ベントナイトであるクニゲルV1を選定した。

また、ベントナイトに関して文献調査等を実施し、その成因、分類、製造方法や、ベントナイトの主要成分であるモンモリロナイトの鉱物学的な構造、性質等をまとめた。

さらに緩衝材には処分環境で非常に長期の安定性が要求されるため、ベントナイトの変質挙動整理をした。そして、このうち最も重要と考えられるイライト化（熱変質のひとつ）について、変質メカニズムおよび変質評価方法を調査し有望な試験、評価方法を選んだ。

* 環境技術開発部 地層処分開発室
**現在、プルトニウム燃料部 検査課

***現在、住友金属鉱山

目 次

1. はじめに	1
2. 緩衝材に要求される性能	4
3. 緩衝材の候補材料	5
4. ベントナイト	6
4-1 ベントナイトの分類	6
4-2 ベントナイトの成因	9
4-3 ベントナイトの製造方法	10
4-4 我が国のベントナイト鉱床の分布	12
5. 粘土鉱物	14
5-1 粘土鉱物の分類	14
5-2 スメクタイトとモンモリロナイト	19
5-3 スメクタイトの性質	22
6. ベントナイトの基本特性と標準的材料の選定	27
6-1 国産ベントナイトの製品の調査	27
6-1-1 カタログ調査	27
6-1-2 代表的ベントナイト製品の選定	27
6-2 ベントナイトの基本特性の抽出	31
6-2-1 ベントナイトの基本特性	31
6-2-2 ベントナイトの基本特性試験方法	40
6-3 ベントナイトの基本特性試験結果	42
6-3-1 鉱物学的・化学的特性	42
6-3-2 機械的特性	66
6-3-3 膨潤特性	74
6-3-4 熱特性	80
6-3-5 水理特性	81
6-3-6 カタログ値との比較	83
6-4 ベントナイトの基本特性の比較と標準的材料の選定	86

7. ベントナイトの変質	89
7-1 イライト化に関わる因子	89
7-2 ベントナイトの変質メカニズム	92
7-3 ベントナイトの変質評価方法	94
8. おわりに	99
9. 謝 辞	100

引用文献

Appendix

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおいて人工バリアおよび天然バリアから成る多重バリアシステムを採用することは、各国でほぼ共通の認識になっている。しかし、バリア材の組合せや機能の要求には、各国の独自性が多少現れている。すなわち各国の立地条件に対応して人工バリアを構築している。

一方、我が国ではまだ処分場のサイトが決まっていないため、サイト特性が特定されていない。我が国の地下水文特性（透水係数、動水勾配、地下水量）をみると、アメリカのYucca Mountainのような地下水の未飽和領域や、ベルギーの Boom Clayのようにほとんど水の動かないサイトの存在する可能性は少ない。また、スイス、スウェーデンと比べ我が国の地下水文特性は、同等かそれ以下であろうと予測される。

したがって、我が国における廃棄物の地層処分人工バリア材（ガラス固化体、キニャスター、オーバーパックおよび緩衝材）へ期待される機能は諸外国と同等かそれ以上に大きいと考える。

こういった状況を踏まえ、我が国での処分に最も適合する緩衝材を選定し、その設計、製作技術を確立することは、非常に重要である。

本報告書は、緩衝材を選定するための第一ステップとして、一般に製品として販売されているベントナイトについてカタログ仕様の調査を行うとともに、膨潤性、熱伝導性および締固め性等の基本特性を比較し、検討を行ったものである。なお、これは、東海事業所で実施した研究、人形峠事業所環境資源開発部への依頼分析および外部委託研究の成果、さらに一般に公開されている文献から得た知見をとりまとめたものである。

本報告書では、巻頭に専門用語のうち重要なものについて説明を加えた後に本論に進むものとする。

緩衝材 (butter material) : 高レベル放射性廃棄物を処分孔に定置後、廃棄物とそのオーバーパックスの周囲に、地下水の浸入防止、放射性核種の漏出遅延等の目的で設けられる人工バリアをいう。粘土 (ベントナイト) を主原料とした高密度圧縮体が候補材料と考えられている。

ベントナイト (bentonite) : モンモリロナイトを主成分とする粘土岩。アメリカワイオミング州のFort Benton 層中にあるものを最初に発見したので、この名称がある。水を吸収して膨潤する性質やイオン交換性に富む。日本のベントナイトの多くは、凝灰岩やガラス質流紋岩が熱水作用や続成作用などによって変化して生じたものであり、鑄型の結合材、石油掘削泥水用、客土その他粉材として多重に採掘されている。

イライト (illite) : 雲母粘土鉱物の一種。泥岩およびケツ岩の主要粘土組成であり、モンモリロナイトが熱水あるいは続成作用により、変質しイライト化することが知られている。イライトはモンモリロナイトに比較し、膨潤性、止水性、イオン交換性が劣るため、イライト化はベントナイトの長期の安定性を評価するうえで重要な問題と考えられている。

メチレンブルー吸着量 (quantity of methylen blue adsorption) : 粉状のベントナイトに吸着するメチレンブルー量。メチレンブルーはベントナイトの構成鉱物中、モンモリロナイトに選択的に吸着されるため、モンモリロナイト含有量の指標としてメチレンブルー吸着量が用いられる。

含水比 (water content) : 土中の水分を表わす基本量。温度 110°C の炉乾燥によって求めた土の水分と固体部分の重量比をパーセントで表示したもの。

コンシステンシー限界 (consistency limits) : 土は水分が増すにつれて、固体、半固体、塑性体、液状とその状態を変化させる。この性質の変化する境界をコンシステンシー限界と呼び、含水比の値で表わす。

締固め試験 (compaction test) : ある含水比の試料土をモールド内で一定の仕事量で締固め、得られた密度を測定する試験。含水比を変えながら締固めを繰り返して最大乾燥密度を求める。

膨潤力 (swelling ratio)、膨潤度 (water sorved ratio) : 粉体のベントナイトの膨潤性を示す指標。膨潤力とは水中に投入したベントナイトの24時間後の容積を測定するもので、ベントナイトの膨潤性の試験方法として各国で採用されている。一方、膨潤度はベントナイトに24時間吸水させベントナイト1 g当りの吸水量を重量で表す方法である。

水分拡散係数 (water diffusivity) : 不飽和土中の地下水のフラックスは、水分ポテンシャル勾配に比例する。土中の含水比と水分ポテンシャルのあいだに1価関係が維持される場合、土中の水分の移動は、拡散現象を表す方程式と等しくなり、ここでの拡散係数を水分拡散係数と呼ぶ。これは、ベントナイト中への水の浸入速度の指標となる。

2. 緩衝材に要求される性能¹⁾

緩衝材に要求される性能は、埋設した固化体を固定することと、さらに緩衝材自身のもつ物理的および化学的な種々の機能により、放射性核種の放出と移行を抑えまたは遅延させることである。

緩衝材に要求される性質としては、固化体を固定する他に次のようなものが考えられる。

- ① 廃棄物パッケージを埋設した後、パッケージに地下水が接触するのを遅らせる能力をもたせる（止水性）。
- ② 緩衝材中の地下水の移動を出来るだけ小さくする（止水性）。
- ③ 固化体から放出される放射性核種の化学的保持能力を高め、その移行を出来るだけ遅延される（遅延能力）。
- ④ 化学的バッファ能を高め、地下水のPHおよび酸化還元電位を調整する（化学的緩衝性）。
- ⑤ 膨潤性および可塑性により自己シール性を持たせ、空隙および亀裂の開口部の充填をする（自己シール性）。
- ⑥ 母岩中に生じた応力（歪）を吸収する（応力緩衝性）。
- ⑦ 高い熱伝導性を持たせ、固化体からの熱を拡散させることによって緩衝材等の温度をある範囲に抑える（熱伝導性）。
- ⑧ 化学的安定性が高いこと（化学安定性）。
- ⑨ 機械的性質が優れていること（機械的安定性）。
- ⑩ 熱および放射線下での安定性が高いこと（熱安定性・放射線安定性）。

3. 緩衝材の候補材料

現在までのところ、単一の物質で緩衝材に要求される全ての性能を十分に満足しうる材料は見出されていない。そこで、第2章に示した要求性能のうち、なるべく多くを満足するものを基本材料とし、そこに、性能向上のために他の材料を添加することが考えられている。

これらの観点から、基本材料としては、膨張性、自己シール性および止水性等の性能に優れているベントナイトと呼ばれる粘土岩を利用することが考えられている。Na-ベントナイトの成形固化体を緩衝材として採用することはスウェーデン ASEA Atom社の Hannerzにより提案されて以来、KBSをはじめ²⁾、各国で検討され、その研究が進められている。

性能向上のための添加材としては、熱伝導性を向上することを目的にケイ砂の混合が考えられている。ケイ砂の混合は、熱伝導性以外にも締固め後の密度や強度の増加、乾燥収縮の減少といった機械的性能面からも有利であると報告されている³⁾。

さらに、要求される化学的性能としてEh調節機能、核種の吸着機能があげられる。前者についてはTRU核種を移行しにくい原子価に還元することが考えており、マグネタイト、Fe-クロライト等Fe(II)含有鉱物の添加が検討されている⁴⁾。

一方、吸着能に対してはアクチノイド核種に対して燐灰石(Apatite)、モナズ石(Monazite)、ヨウ素に対しては辰砂(Cinnaber)、セシウムに対してはゼオライト等が非常に良い吸着を示すことが知られており、添加が検討されている^{4) 5)}。

しかし、これらの添加材の検討を行う際は、他の材料との両立性、緩衝材の他の性能におよぼす影響などについて、十分考慮する必要がある。

動燃においても、緩衝材基本材料の第一候補としてベントナイトを考え、技術開発を進めている。

4. ベントナイト

4-1 ベントナイトの分類⁶⁾

ベントナイトは、アメリカ・ワイオミング州の Fort Beuton層中から発見されたのでベントナイトと呼ばれるようになった。

ベントナイトとは、火山噴出物に起源する凝灰岩やガラス質流紋岩が、弱アルカリ性環境下において、続成作用、熱水変質作用などの地球化学的変質作用を受けて生成した粘土岩である。ベントナイトを水に分散させた分散液は弱アルカリ性 (pH 9~10.5) を示す。ベントナイトの主成分は、モンモリロナイトという粘土鉱物であり、ベントナイトの示す特異な性質はモンモリロナイトの性質に由来する。ベントナイトは主成分であるモンモリロナイトの他に、副成分として、石英、 α -クリストバライト、オパール、長石、雲母、ゼオライト、カルサイト、ドロマイト、石膏、黄鉄鉱、菱鉄鉱などをふくむ。また、腐植質有機物を含むこともある。

ベントナイトの分類法としては、交換性陽イオン組成による方法、膨潤性による方法および用途による方法などがあるが、基本となるのは交換性陽イオン組成による方法である。ここでは、交換性陽イオン組成による分類について述べる。

① Na-ベントナイト

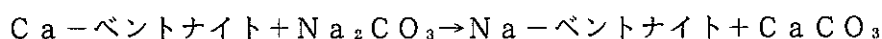
交換性陽イオンが主として Na^+ イオンであるNa-モンモリロナイトを主成分鉱物とするベントナイトである。水中における膨潤性、懸濁安定性、増粘性が大きいので、ボーリング泥水、土木基礎工専用泥水、農薬担体などに好んで用いられる。鋳物生型用粘結材としても耐熱劣化性等に優れているので大量に用いられている。放射性廃棄物処分の採用材候補材はNa-ベントナイトである。

② Ca-ベントナイト

交換性陽イオンが主として Ca^{2+} イオンであるCa-モンモリロナイトを主成分鉱物とするベントナイトである。水中における膨潤性、懸濁安定性、増粘性が小さいので用途は限られる。鋳物生型用粘結材として用いられる場合が多い。

③ Na交換ベントナイト (活性化ベントナイト)

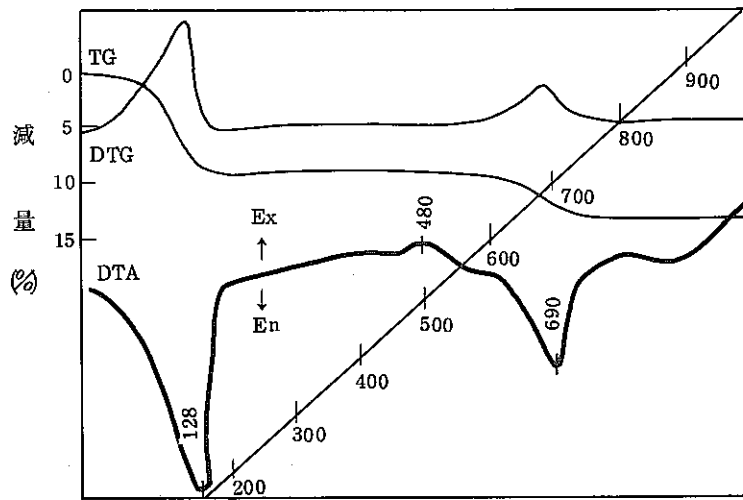
Ca-ベントナイトに炭酸ナトリウムを加えて $\text{Ca} = 2\text{Na}$ のイオン交換反応を起こさせ、人工的にNa型としたベントナイトのことである。



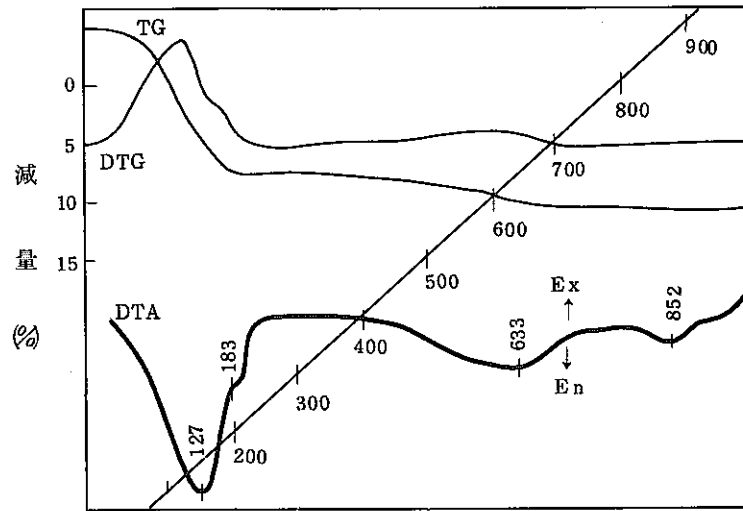
ヨーロッパにはNa-ベントナイトが産出せず、Ca-ベントナイトしか無い。Na交換ベントナイトの製造技術は第2次大戦中にドイツで開発され、現在ヨーロッパを中心に行なわれている技術である。

Na交換ベントナイトは、天然のNa-ベントナイトに近い特性を持つが異なった点もある。水中における膨潤性、増粘性は大きい、分散液はゲル化し易いので泥水としては使いにくい。主として鋳物生型用粘結材として用いられている。

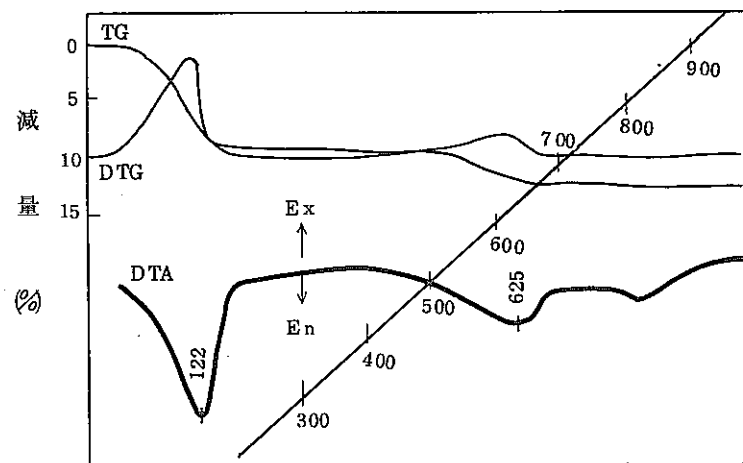
Na-ベントナイト、Ca-ベントナイトおよびNa交換ベントナイトのDTA（示差熱分析）曲線を図4-1に示す。ベントナイトでは層間水の脱水が250℃以下に見られ、層間イオンがナトリウムの場合は200℃以下のほぼ一回の脱水であり、カルシウムの場合には200℃を越えた2回目の脱水を伴う。またOH脱水は通常は700℃付近に起こることがわかる。



Na-ベントナイト



Ca-ベントナイト



Na交換ベントナイト

図4-1 ベントナイトの示差熱重量分析⁶⁾

4-2 ベントナイトの成因⁵⁾

モンモリロナイト (Smectite groupの一種) は地殻表層部のように低温、低圧部において、最も安定領域の広い鉱物である。従って、①風化作用；②続成作用；③熱水変質作用など種々の成因のものがあり、生成したモンモリロナイトの化学組成領域もそれに伴って広い。一般にはゼオライト、珪酸鉱物、炭酸塩鉱物などと共生し、モンモリロナイトが80～90%に達することはむしろまれである。

① 風化作用

ヨーロッパ各地にはボーキサイト・ラテライト型風化殻に伴うベントナイト鉱床がいくつ報告されている。それらの中には玄武岩、超塩基性岩を原石とし、Mg型モンモリロナイトやMg粘土を主成分としているものがある。しかし、風化作用の条件ではモンモリロナイトは中間生成物であって、カオリン鉱物に変化していく。従って不純物が多く、品質的に優れていない。

② 続成作用

世界的にみて大規模なベントナイト鉱床は続成作用によって酸性～中性凝灰岩類から生成したものである。また一部にはこれから二次的に移動した堆積鉱床もある。従ってベントナイト鉱床は火成活動の指標とみることができ、新規造山帯にはとくに多い。厚さ数m～数10mで数1000km²の規模をもつものが、北アメリカやソ連などに知られている。続成作用の場合でも地向斜性の海成堆積物と大陸内部の塩湖成堆積物では生成条件が著しく異っている。前者は埋設の進行に伴う温度上昇がベントナイト化をもたらす主要因であると考えられるのに対し、後者は蒸発作用が進むに伴う可溶性陽イオン濃度とpHの増大が主要因と考えられる。我国の場合は前者の代表例であり、北アメリカ中西部の場合は後者の代表例である。

③ 熱水変質作用

関与する溶液の化学的性質が広い領域を持ち、原岩も種々のものがあるが、変質殻の周縁部にベントナイトは生成する。とくにpH=5～7の中性付近の溶液が関与した場合にモンモリロナイト化は顕著である。しかし、熱水変質作用のみで生成したベントナイトは、一般に品質のばらつきがあり規模も小さい。これに対し、続成作用により生成したベントナイトに、更に低温熱水変質作用が重複したと考えられるものには大規模で品位の高い鉱床がみられる。

4-3 ベントナイトの製造方法⁷⁾

鉍石の採掘には露天掘と坑内掘とがある。そのいずれを用いるかは鉍床の種類、形態や立地条件による。一般に多雨地方では膨潤性の著しいベントナイトは露天掘には向かない。

ベントナイト鉍山の多くは坑内掘である。Ca-ベントナイトは塊状の場合が多いこともあって露天掘がふつうである。

かつては手掘りによる採掘が広く行われていたが、現在は機械化され、一般の金属鉍山と変わるところがない。

生産工場は鉍床に付随して建設されているがふつうであるが、立地条件などが違うので一様ではない。次のようなものがある。

- ① 鉍山と工場が同一敷地内にあるので原鉍の運搬の必要がないもの。
- ② 鉍山で採掘のみを行って、これを工場までトラックなどで運搬しているもの。
- ③ 鉍山で選鉍と一次粗砕程度までやってから工場へ運搬しているもの。
- ④ 鉍山で乾燥を行い、工場に運搬し、粉碎仕上げを行っているもの。

このうち、①がもっとも好条件であるが、多くは②、③の方式をとっている。とくに鉍床が狭隘な山岳地帯に存在するときは、②、③にならざるを得ない。

上記③の例としてクニミネ工業のNa-ベントナイトの製造工程のフローシートと②の例の同社のCa-ベントナイトのそれを、図4-2と図4-3に示した。

製造工程をまとめると、a採鉍、b粉碎、c乾燥、d粉碎・分級、e製品貯留、f包装・出荷という順になる。

このようにNa-ベントナイトとCa-ベントナイトの製造工程において化学的処理は行なわれておらず、ベントナイトの性質は各産地の特性にすることがわかる。

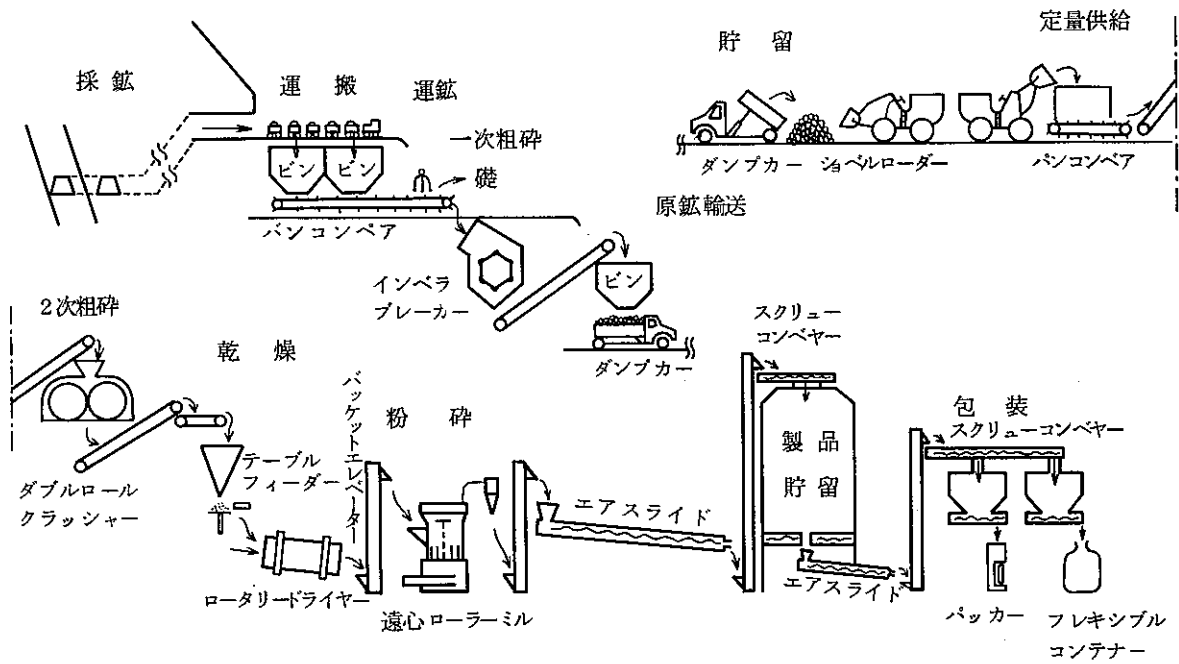


図4-2 Na-ベントナイト製造プロセス図

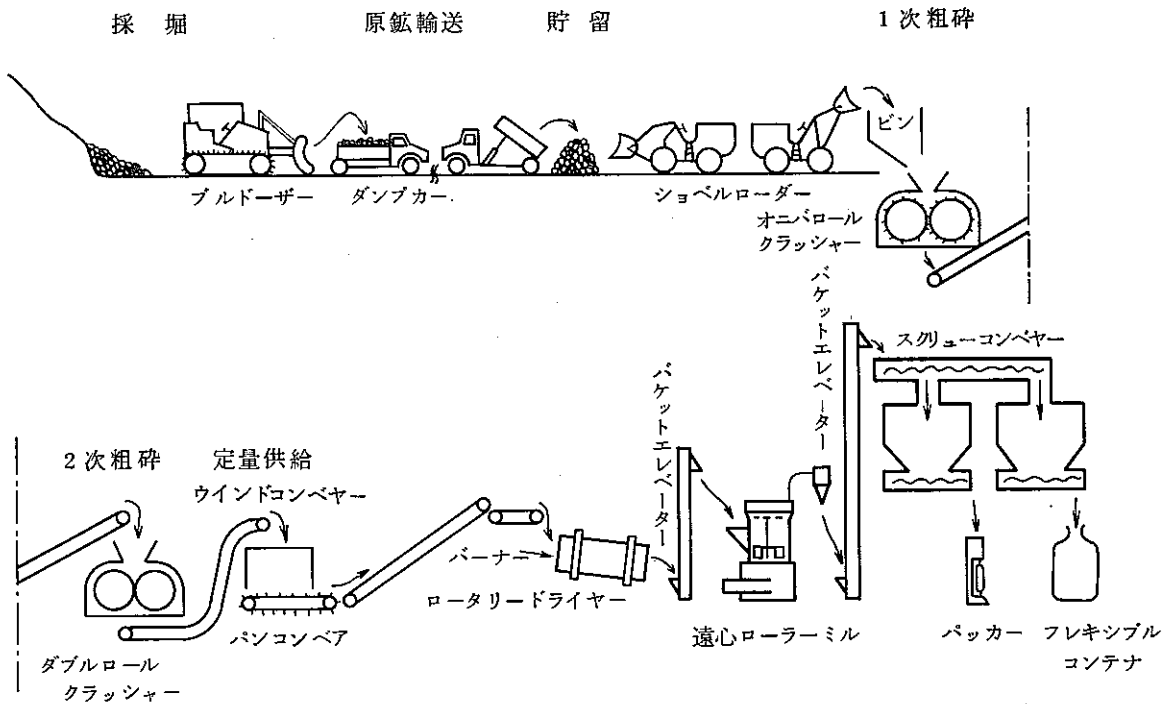


図4-3 Ca-ベントナイト製造プロセス図⁷⁾

4-4 我国のベントナイト鉱床の分布⁸⁾

ベントナイトの主成分鉱物であるモンモリロナイトは地表付近の低温、低圧、 O_2 および CO_2 分圧の高い領域で広い安定領域をもつため、最も広い産出する鉱物の一つである。わが国でもかって稼行されたベントナイト鉱床は 100ヶ所以上あり、現在、世界の総生産量 500万トンの約10%を生産しているとみられる。主要な鉱床は火山性物質を多く含む第三系中に胚胎し、低温熱水作用によるものが多い。

- ① 北海道は全域に分布しているが、小規模なものが多く、鉱石の物性について詳しく研究されたものはあまり無い。その中では、グリーントフ地域の発足は最も詳しい報告があるが、現在は休山中である。その他、見取潤、久遠、奥尻など小規模なものが多数ある。北見地区の開成と若松は古第三系堆積岩中に胚胎している。爽炭層中のベントナイト鉱床も多く、築別、小石、上羽幌、門別、釧路などがあり、上羽幌は比較的品質が優れている。
- ② 東北地方のグリーントフ地域には全域にベントナイト鉱床が存在し、稼行されているものも多数ある。それらの地質、鉱物については東北の工業用鉱物資源第1輯-第3輯にほとんど網羅されている。その中で主要なものをあげると青森県黒石、山形県月布、宮城県蔵王などの稼行中のものや、現在は休山しているが古くから調査報告の多い秋田県岩見三内や山形県柏倉門伝などがある。とくに山形県月布はNa-ベントナイトとして品質が優れており、現時点では最も留意されるべきものである。
- ③ 群馬県西部妙義山地区の松井田町から安中市にかけての地域もベントナイト鉱床の密集地である。新第三系凝灰岩中に胚胎する層状鉱床であるため鉱床の規模が大きく品質も比較的安定している。現在、7社が稼行しているが、その中では安中、富岡など数ヶ所で採掘している豊順鉱業がわが国で最大手のベントナイト鉱山である。主生産ベントナイトはNa-Ca型であるが、改質したNa型も製品化している。
- ④ 新潟県下には津川、三川付近に多数のベントナイト鉱床があり現在数ヶ所稼行されている。これはいずれも新第三紀層中に胚胎したもので、東北地方のグリーントフ地域のものと地質環境や成因は同じとみられる。
- ⑤ 長野県下にも数ヶ所の鉱床が稼行されたことがある。いずれも新第三紀層のもので、産状や成因は群馬県妙義山地区と類似している。
- ⑥ 山陰地方のグリーントフ地域にも小規模ながら多数のベントナイト鉱床がある。鳥取県下では上砂見、田河内、鹿野、伊木などがあるが現在稼行されているものはない。島

根県西部の大田市には朝山、紙屋、朝倉など数ヶ所にベントナイト鉱床が知られているが、朝倉ベントナイトは比較的近年に開発され稼行中である。鉱石はいずれも新第三系凝灰岩中に胚胎している。

- ⑦ 北九州のベントナイトは北海道地区と同様に古第三紀爽炭層中に産するもので、小倉炭田、筑豊炭田、粕屋炭田、唐津炭田などで知られているが、日本炭鉱坑内のものは福岡ベントナイトの名で年産12万トン以上生産されたことがある。

5. 粘土鉱物

ベントナイトは前述の様に粘土鉱物の一種であるモンモリロナイトを主成分とする。

粘土鉱物は、その結晶構造、化学組成などにより多くの種類に分類されている。そこで、粘土鉱物の分類を通じて、モンモリロナイトの結晶構造、化学的性質についてふれる。

5-1 粘土鉱物の分類

粘土鉱物は層状ケイ酸塩鉱物と非晶質鉱物に大別されるが、その大部分は前者である。層状ケイ酸塩鉱物の基本構造は、4面体シートおよび8面体シートと呼ばれる2種類のシートの組合せで決定される。

4面体シートとは、 SiO_4 4面体が3頂点の酸素を隣接する4面体と共有するかたちで、二次元的に連結された六角網状の層格子である(図5-1、2)。

8面体シートとは、図5-2に示すように、 Al^{3+} あるいは Mg^{2+} などの陽イオンを中心に8面体の各頂点の位置に $(\text{OH})^-$ を有するかたちで二次元的に連なっているものである。この8面体は陰イオン(酸素)を共有するかたちで4面体と結びつき、層状構造を形成する。

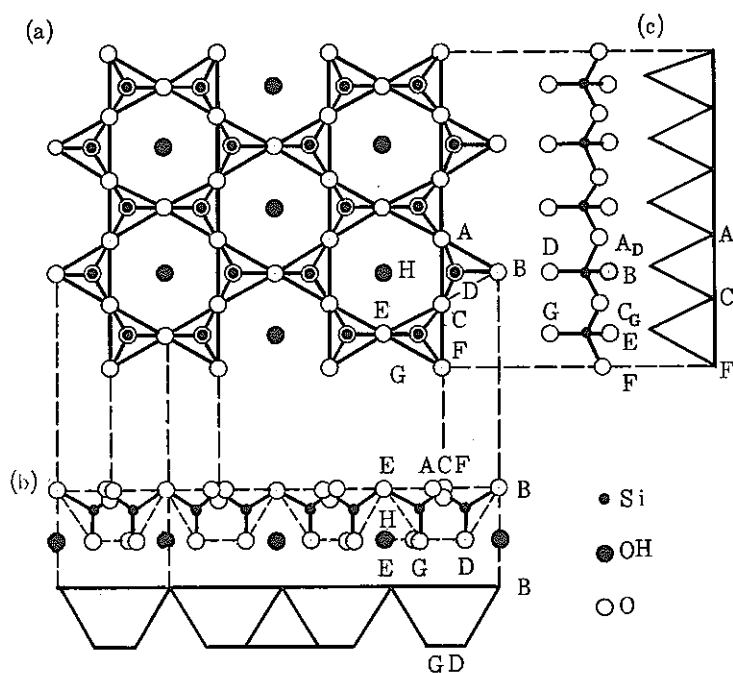
(1) シートの積層

シートの積層の仕方により、層状ケイ酸塩鉱物は、1:1型、2:1型、2:1:1型に分類される。

1:1型は、4面体層と8面体層が一層ずつ積層したもので、カオリナイト鉱物、蛇紋石鉱物がこれに属する。図5-3にはカオリナイトの結晶構造を例示する。

2:1型は、2つの4面体層に8面体層が挟まれたかたちになっており、スメクタイトと呼ばれる膨張性粘土鉱物、雲母粘土鉱物がここに分類される。

図5-4にはスメクタイト群に属するモンモリロナイトの、図5-5には、雲母粘土鉱物に属するイライトの結晶構造を示す。



(a) c 軸方向から見たもの
 (b) a 軸方向から見たもの
 (c) b 軸方向から見たもの
 3 角形および台形は 4 面体層を模式化したもの

図 5 - 1 ケイ酸 4 面体層の模式図⁹⁾

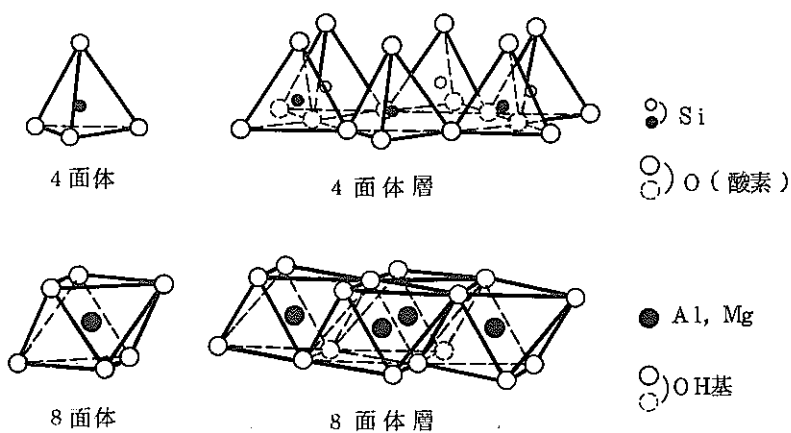


図 5 - 2 4 面体層と 8 面体層の模式図⁹⁾

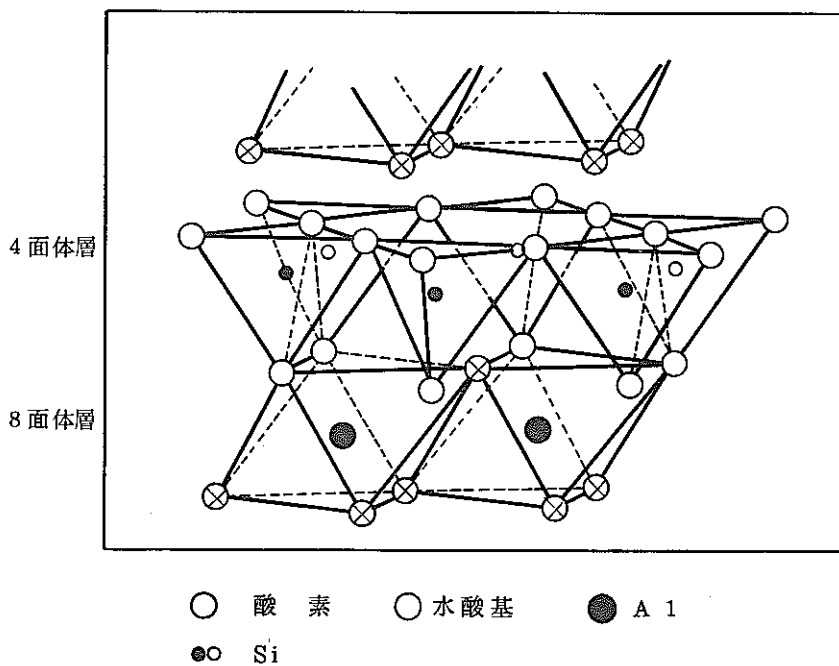


図 5 - 3 カオリナイトの結晶構造¹⁰⁾

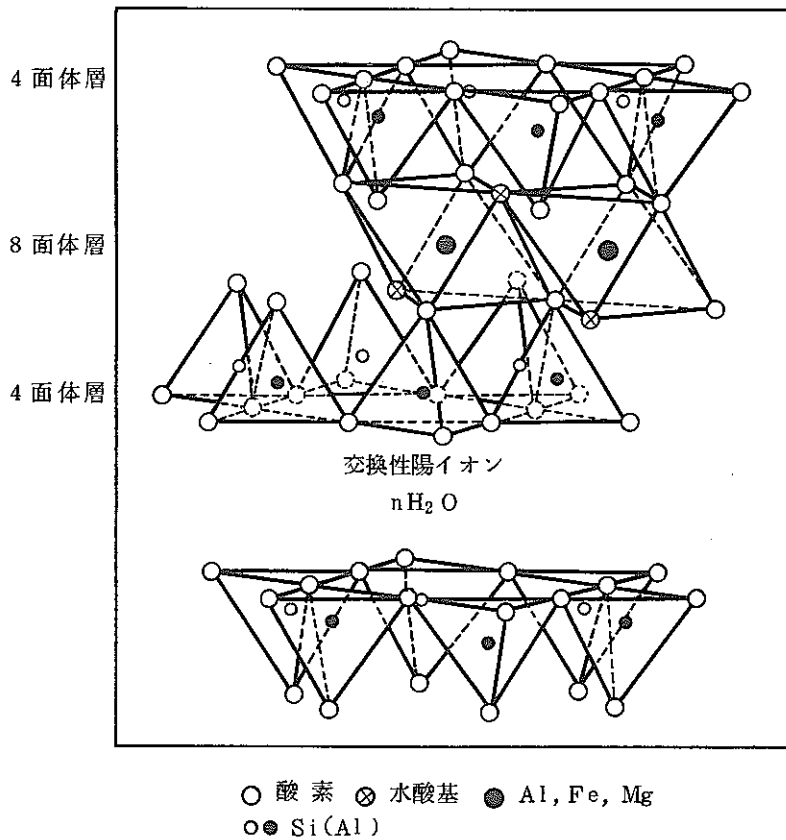


図 5 - 4 モンモリロナイトの結晶構造¹⁰⁾

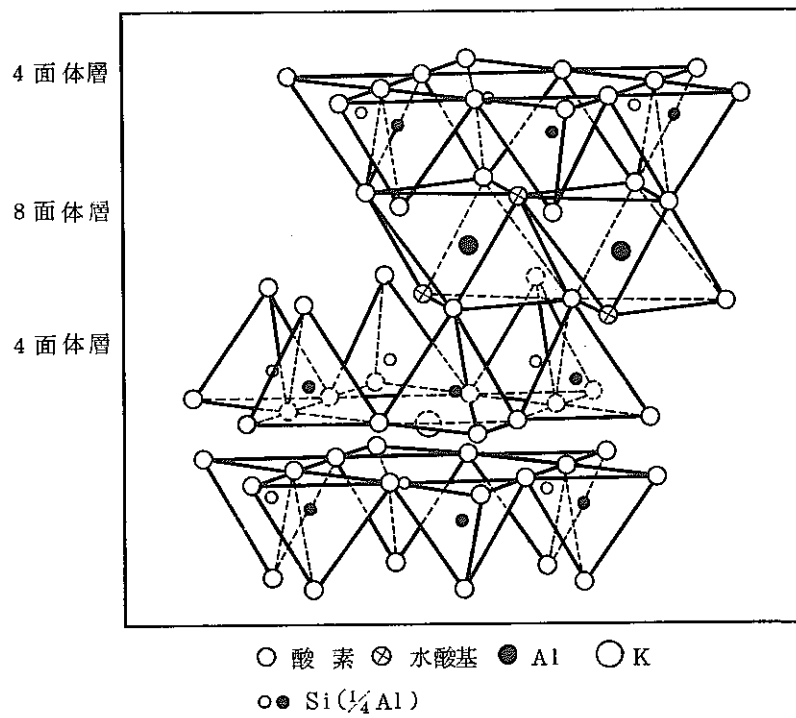


図 5-5 イライトの結晶構造¹⁰⁾

2 : 1 : 1 型は 2 : 1 型のケイ酸塩層の層間にさらに 1 層の 8 面体シートが挟まったもので、緑泥石がこれに分類される。

図 5 - 6 には緑泥石の結晶構造を示す。

これらの積層による分類は、層電荷によりさらに群に分類される（層電荷については後述する）。

さらに、これらは 8 面体の種類により亜群に分類され、化学組成、置換位置等によって、種に分類される。

(2) 2 - 8 面体型と 3 - 8 面体型

8 面体には「2 - 8 面体 (di-octahedral) 型」と「3 - 8 面体 (tri-octahedral) 型」がある。前者は、中心金属イオンが、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等主に 3 価の金属からなり、中心の 2 / 3 の位置にだけイオンが存在する。一方、後者は中心金属イオンが、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等、主に 2 価の金属からなり、すべての中心位置にイオンが存在している。

以上の規則に従った分類の一覧表を表 5 - 1 に示す。

(3) 層電荷 (Layer charge)

表 5 - 1 の群の分類で X で記述されているのが層電荷である。この値は、単位構造式あたりの、ケイ酸層の持つ陰電荷 (= 層間に存在する陽電荷) の値である。

この層電荷は 4 面体層、8 面体層の中心金属の同型置換の結果生ずるものである。

すなわち、4 面体層の中心金属がすべて Si である場合、4 面体シートの持つ電荷はゼロである。同様に、2 - 8 面体の中心金属がすべて 3 価で、2 / 3 の位置を占める、あるいは、3 - 8 面体の中心金属がすべて 2 価で、すべての位置を占めるといった、理想の場合にはシート内は電荷がゼロである。

ところが、4 面体の Si が Al に 8 面体中の 3 価の金属イオンが 2 価の金属にといった同型置換が起こることにより、ケイ酸塩シートは負の電荷を持つことになる。

そして、この負電荷に対応し、電荷バランスを取るかたちで層間に陽イオンが存在する。この層電荷の大きさは、層間の膨潤性能やイオン交換に影響を及ぼす。

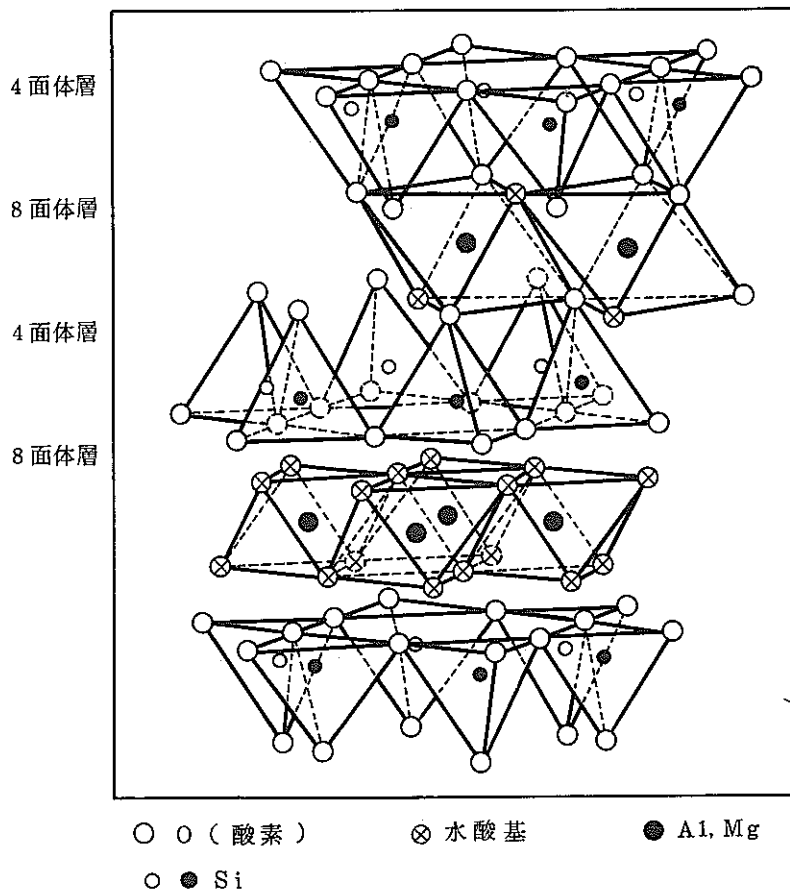


図 5 - 6 緑泥石の結晶構造¹⁰⁾

5-2 スメクタイトとモンモリロナイト

ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは表 5-1 に示すようにスメクタイト群に属する一つの種である。

スメクタイトとは、2 : 1 型粘土鉱物で、層電荷が $0.2 < X < 0.8$ 程度で、膨張性を持つ鉱物をいう。

その中で、モンモリロナイトは 2 - 8 面体型の 8 面体を持ち、理想式は次式で表される。

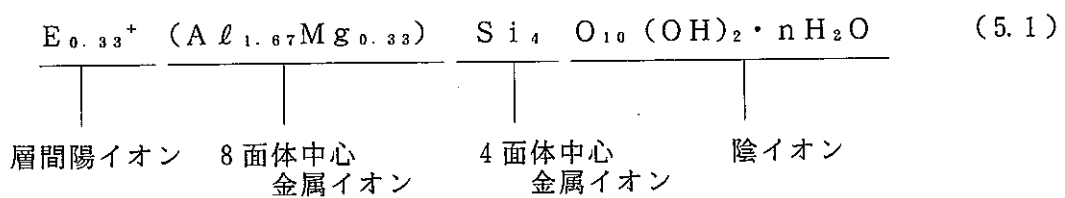


表5-1 粘土鉱物分類表⁽¹⁾

(I) 結晶性鉱物 (A) 層状構造			
層型	群 (単位化学式当たりの層電荷)	亜群 (Di. デイオクタヘドラル Tri. トリオクタヘドラル)	種
	パイロフィライト滑石 ($x \sim 0$)	Tri.	滑石 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
		Di.	パイロフィライト $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
	スメクタイト ($0.2 < x < 0.5$)	Tri.	サポナイト $E_{67}^{2+} Mg_3(Si_{3.67}Al_{0.33})C_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ 鉄サポナイト $E_{67}^{2+} (Mg, Fe^{2+})(Si_{3.67}Al_{0.33})C_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ヘクトライト $E_{67}^{2+} (Mg_{2.67}Li_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ソーコナイト $E_{67}^{2+} (Mg, Zn)_3(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ スティブンスサイト $E_{67}^{2+} Mg_3-xSi_4O_{10}(OH)_2$
		Di.	モンモリロナイト $E_{67}^{2+} (Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ バイデライト $E_{67}^{2+} Al_2(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ノントロナイト $E_{67}^{2+} (Fe^{3+})(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ボルコンスコアイト $D_{67}^{2+} (Al, Fe^{3+}, Cr)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
2 : 1	パーミキュライト ($0.6 < x < 0.9$)	Tri.	パーミキュライト $E_{68}^{2+} (Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
		Di.	パーミキュライト $E_{68}^{2+} Al_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
	雲母 ($x \sim 1$)	Tri.	金雲母 $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ 黒雲母 $K(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn)_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ リケア雲母 $K(Al, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$ チンワルド雲母 $K(Al, Li, Fe^{2+}, Fe^{3+})_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Di.	白雲母(イライト) $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ ナトリウム雲母 $NaAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ Al-雲母粘土鉱物 $K, (Al, Mg)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O (x < 1)$ Fe-雲母粘土鉱物 セラドナイト $KMgFe^{3+}Si_4O_{10}(OH)_2$ 海緑石 $K(R_{1.33}^{2+}R_{0.67}^{3+})(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$
	緑泥石 ($x \sim$ 変化あり)	Tri.	Mg-緑泥石 クリノクロア $(Mg_3Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ Fe-緑泥石 シャモサイト $(Fe^{3+}Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ Ni-緑泥石 ニマイト $(Ni_3Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ Mn-緑泥石 ペンナンタイト $(Mn_3^2+Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$

(つづく)

表5-1 つづき

層型	群 (単位化学式当たりの層電荷)	亜群	種
			(酸化緑泥石 ($Mg_{0-x}Fe^{2+}_xFe^{3+}_yAl_z$)($Si_{4-x}Al_x$) O_{10+x} (OH) $_{2-2x}$) Al-緑泥石
		Di.-Tri.	スドー石 ($Mg_{3-x}Al_{2+x}$)($Si_{4-x}Al_x$) O_{10} (OH) $_2$ クッケアイト (リチウムを含む) (Al_4Li)(Si_3Al) O_{10} (OH) $_2$
		Di.	Al-緑泥石 ドンバサイト $Al_{4+x/2}$ ($Si_{4-x}Al_x$) O_{10} (OH) $_2$
プリトル雲母 (x~2)		Tri.	クリントナイト $Ca(Mg_2Al)(Si,Al)_4O_{10}$ (OH) $_2$
		Di.	マーガライト $CaAl_2(Si_2Al_2)O_{10}$ (OH) $_2$
スーライト		Di.	スーライト $Pb(Pb,Ca)_{1-17}(CO_3)_2$ (Al,Fe^{2+},Mg) $_2(Si_{3-67}Al_{0-33})O_{10}$ (OH) $_2$
カオリナイト-蛇紋石 (x~0)		Tri.*1	Mg-蛇紋石 アンチゴライト, リザルダイト, クリソタイル $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ Mg-Al-蛇紋石 アメサイト (Mg_2Al)($SiAl$) $O_5(OH)_4$ 鉄-蛇紋石 クロンステダイト ($Fe^{2+}Fe^{3+}$)($SiFe^{3+}$) $O_5(OH)_4$ パーセリン ($Fe^{2+}Mg$) $_2(SiFe^{3+},Al)_{0.7}(Si_{1.4}Al_{0.6})O_5(OH)_4$ グリーンナイト ($Fe^{2+}_2Fe^{3+}_5$) $Si_2O_5(OH)_4$ Ni-蛇紋石 ガーニエライト (?)
		Di.**	カオリナイト、ディッカイト、ナクライト $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ハロイサイト (7 Å) $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ハロイサイト (10 Å) $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$
(B) 層-リボン-構造 セピオライト パリゴルスカイト			$Mg_5Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ $Mg_5Si_9O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$
(II) 非品質・低結晶質鉱物			
	アロフェン ヒシゲライト ペンウイサイト イモゴライト		1~2SiO ₂ · Al ₂ O ₃ · nH ₂ O .SiO ₂ · Al ₂ O ₃ · nH ₂ O .SiO ₂ · MnO · nH ₂ O 1~1.5SiO ₂ · Al ₂ O ₃ · 2~3H ₂ O (OH) ₃ Al ₂ O ₃ Si(OH)

- この表は粘土鉱物の分類表であるが、中には肉眼的の大きさの結晶も含まれている。この表の中で、層状構造の分類、緑泥石、セラドナイト、海緑石の命名については、AIPEAの命名委員会の勧告に従っている(Bailey, 1980)。
- 普通に見られる鉱物については、近似的な一般式または(ある群では端成分の式)を示し、比較的珍しい種については、経験的に出された式を示した(Brindley, 1961)。E*は1価陽イオンで代表させた交換性陽イオン。
- 層状構造を持つ鉱物の化学式は、単位構造の半分について示されている。
- セラドナイトでは、4面体のAl(またはFe³⁺)は、化学式単位で、0-0.2原子であり、d(060) < 1.510Å。海緑石については、変質していないものでは、Fe³⁺ >> Al, Mg > Fe²⁺、四面体のAl(またはFe³⁺)は、単位化学式当たり0.2原子より大きい。三価の八面体陽イオン(R³⁺)は1.2原子より大きい。d(060) > 1.510Å。
- セピオライト、パリゴルスカイトの化学式は単位胞の半分について示した。セピオライトの化学式は、Brauner-Preisingerのモデルに基づくもの、パリゴルスカイトのそれはBradleyのモデルに基づくものである。
- イモゴライトの化学式は、Cradwickら(1972)により結晶構造モデルから導かれたものである。
*1 蛇紋石鉱物、*2 カオリン鉱物

ここで、Eは層間の交換性の陽イオンを意味し、その種類によりモンモリロナイトはNa-あるいはCa-モンモリロナイトと呼ばれる。これらのイオンはモンモリロナイトの膨張性、核種吸着性等に重要な役割をはたす。

また、(5.1)式は以下のことを意味している。

- ① 4面体層の中心金属はすべてSiであり、置換は無い。
- ② 8面体の中心金属はAlであるが、その1/6だけがMgに置換している。
- ③ その結果、 O_{10} 、 $(OH)_2$ の陰イオンを持つ単位構造あたり、0.33の層電荷を持ち、層間にそれに対応する陽イオンを有している。

しかし、天然において産出するモンモリロナイトは、4面体にも同型置換を有しており、8面体の中心金属として Fe^{3+} 、 Fe^{2+} なども存在している。

また、層電荷の値も上述の通り、ある程度の広がりを持っている。

5-3 スメクタイトの性質

スメクタイトの性質とそれに影響をおよぼす要因について以下に説明する。

(1) 水成分

層間水は層間陽イオンに配位あるいは水和して存在する。このような水成分の存在量は外気の温度、湿度に大きく影響される。常温の大気中ではモンモリロナイトは、層間陽イオンの種類によって層間に1層あるいは2層の水分子層を持つ。2層の水分子層を形成する際には、一つの陽イオンに6個の水が配位し、陽イオンを挟む形で水の層が形成されている。この層間水は、 $\sim 300^{\circ}C$ までにはすべて脱水するが、常温に戻すことで、ただちに外部の水蒸気を層間に取り込み復水する。

水中に浸漬した場合、スメクタイトより層電荷の大きなパーミキュライトについては、層間には2層以上の水は入り込まないが、スメクタイトでは層間に多量の水が入る。

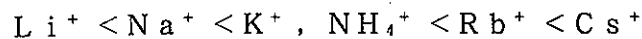
例えば、Na-モンモリロナイトは、層間陽イオンが一価の Na^{+} であるため、ケイ酸塩層を引付ける力が弱く、層間は無限膨張を起こすといわれている。そのため膨潤量が大きく水に分散してゾル状を呈する。これに対し2価の Ca^{2+} を層間に持つCa-モンモリロナイトは、 Ca^{2+} の電価が大きいためケイ酸塩層を引付ける力が強く、 Na^{+} の場合にくらべて膨潤量は小さく水中に分散もしにくい。その反面、 Ca^{2+} は Na^{+} より水和力が大きいため、水に浸漬後の膨潤速度はCa-モンモリロナイトの方がNa-モンモリロナイトより速いことが知られている。

一方、粘土鉱物の持つ水成分には層間水の他に構造水があるが、これは8面体に水酸基(OH)として存在するものである。前述の様に8面体シートの頂点で4面体と共有しない点は水酸基が占めている。この水酸基の存在は、1:1型粘土鉱物のケイ酸塩シート同士の結合に寄与している他、2:1型粘土鉱物においても、水酸基の向きにより水素原子の電荷が、ケイ酸塩シートと層間イオンとの静電的結合に影響を及ぼしている。

(2) 層間陽イオン

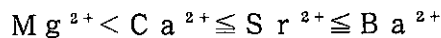
天然に産する多くのスメクタイトは、NaあるいはCaを層間イオンとして有している。しかし、これらイオンは容易にイオン交換を起こし、他の金属イオンのみならず、有機分子とも交換する。

イオンの選択性については、
一価のものについては



であり、

二価のものについては



である。

一価と二価の混合系においては、 K^+ と Mg^{2+} がほぼ同程度のイオン交換侵入力を示すことが知られている。

このことは、原子価の大きいものほど、水和イオン半径の小さいものほど交換吸着されやすいというイオン交換の一般原則と一致している。

ただし、パーミキュライトのように、負電荷が大きく電荷の大部分が4面体の同型置換によるものでは、 K^+ あるいは NH_4^+ が4面体シートの底面酸素の六角環の中に、幾何学的にはまり込むため、強い層電荷による静電引力とあいまって層間の K^+ あるいは NH_4^+ が非常に交換しにくくなり、イオン交換に非常に長時間を要する。この現象をイオン(K^+ 、 NH_4^+)の固定と呼ぶ。モンモリロナイトは水溶液中では K^+ や NH_4^+ を層間に吸収するが固定せず、乾燥によって層間の収縮が起こる。

層間陽イオン拡散は常温のパーミキュライト中で $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ 程度らしい。

陽イオン交換容量(CEC)は、パーミキュライトでは $100 \sim 150 \text{ meq}/100\text{g}$ 、スメクタイトでは $60 \sim 100 \text{ meq}/100\text{g}$ である。

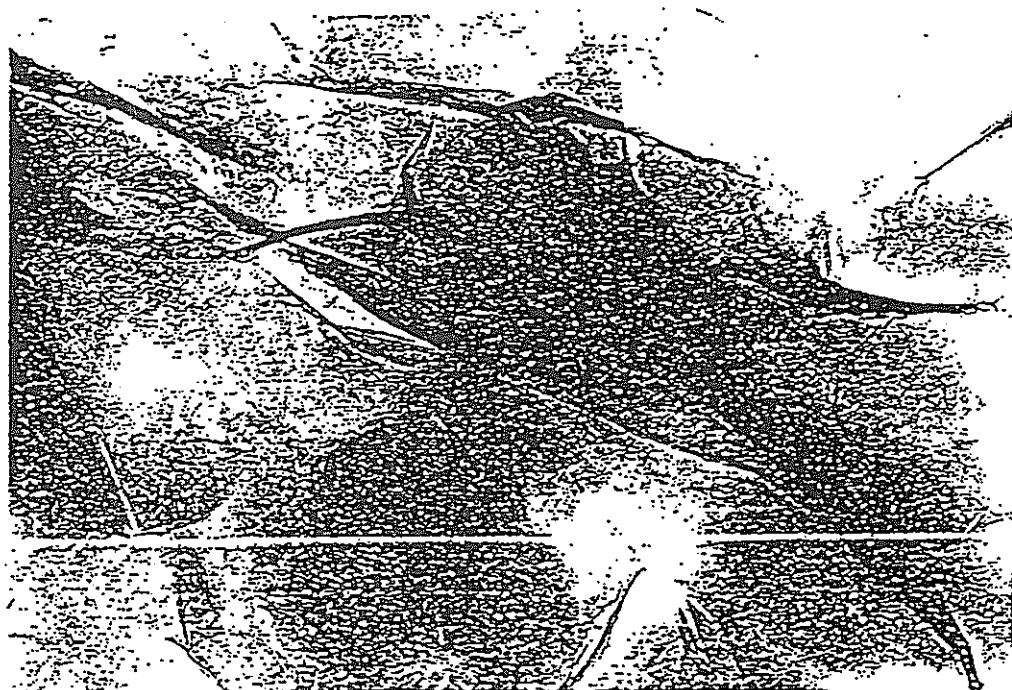


図5 モンモリロナイトの電子顕微鏡写真（4万倍）⁵⁾

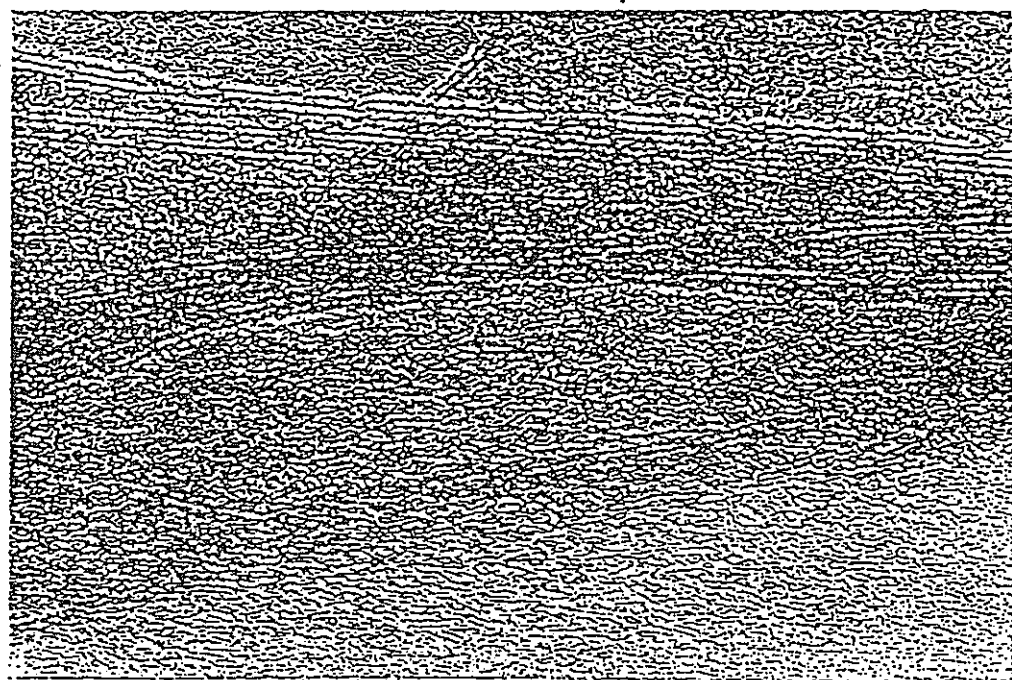


図6 モンモリロナイトの電子顕微鏡写真（100万倍）⁵⁾

また、イライトなどの雲母粘土鉱物においては層間陽イオンは高い層電荷により強く固定され、さらに K^+ の場合には上述の幾何学的はまり込みもあり、量的には多く層間陽イオンが存在するものの、ほとんど交換されない。

(3) 粒子形状

モンモリロナイトの電子顕微鏡写真を図5-7、8に示す。

図5-7は比較的低倍率(4万倍)で、モンモリロナイト粒子の全体像を示す。モンモリロナイト粒子は、単位層(厚さ1nm)が数枚~10枚程度積み重なっており、厚さ数nm~10nm、広がり100nm~1000nm(0.1~1 μ m)であり、形状異方性が極めて大きい薄片状粒子である。図5-8は高倍率の写真(100万倍)で、モンモリロナイトの積層構造(格子像)が見える。

(4) まとめ

最後にスメクタイトの中で緩衝材材料として着目しているモンモリロナイトの重要な性質をまとめると以下のとおりである⁹⁾。

① 膨潤性

モンモリロナイトは、単位層と単位層の間（層間）に水を取り込み膨潤する性質がある。膨潤性の大小（膨潤力）は、粉末試料 2 g が水中において占める沈降容積で表すが、Na-モンモリロナイトの膨潤力は、70~80ml / 2 g に達する。一方、Ca-モンモリロナイトでは、10ml / 2 g 以下である。

② 陽イオン交換性

モンモリロナイト層間に存在する Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等の陽イオンは交換性であり、交換性陽イオンと呼ばれる。交換性陽イオンが主として Na^+ であるモンモリロナイトを Na-モンモリロナイト、主として Ca^{2+} および Mg^{2+} であるモンモリロナイトを Ca-モンモリロナイトと呼んでいる。

③ コロイド性

モンモリロナイト粒子の大きさは、径 100~1000nm、厚さ 5~10nm であり、コロイド粒子の大きさである。Na-モンモリロナイトの水分散液は濾紙を通過する。

④ 形状異方性

モンモリロナイトは厚さと径との比が 1 : 100~200 あり、形状異方性が極めて大きい薄片状の粒子である。

⑤ 比表面積が極めて大きい

モンモリロナイトはコロイド粒子の大きさであり、しかも、形状異方性の大きな薄片状粒子であるため極めて大きな比表面積を有する。内部表面積の理論値は、750~800 m^2/g である。

6. ベントナイトの基本特性

緩衝材の開発を進める時、一般に製品として販売されているベントナイト製品が緩衝材の材料として適するか検討する必要がある。

ここでは、現在わが国で入手可能なベントナイト製品をカタログ等で調査し、品質と供給安定性の面から優れる8種類の製品を選出した。そして、緩衝材の材料としてベントナイトに望まれる基本特性を抽出、整理し、これらの製品に対し基本特性調査を行い、国産のベントナイト製品の緩衝材材料としての適性を評価した。

6-1 国内産ベントナイト製品の調査

6-1-1 カタログ調査

一般に製品として販売されているベントナイト製品を調査した。対象としたメーカーは日本ベントナイト工業会会員（表6-1参照）および積算資料（'88.11）掲載会社とした。その結果、国内の主なメーカーとして8社選択し、各社の代表的な製品11種類（Na型8種、Ca型3種）についてカタログや試験成績書を入手した。

また、海外で緩衝材の候補材料として考えられている¹²⁾¹³⁾アメリカワイオミング産の製品および、国内で標準試料として用いられている山形県産の純粋ベントナイトについても資料を入手した。

以上14種類のベントナイト製品のカタログ、試験成績書およびメーカーからの聞き取り調査の結果を表6-2にしめす。また、各製品の産地を図6-1に示す。

6-1-2 代表的製品の選定

基本特性調査に供する製品を選定した。

選定条件としては、次の2項目を考慮した。

- ① 4-4に示したわが国のベントナイト鉱床賦存地域を代表すること。
- ② 十分な供給安定性をもつこと。

まず、②供給安定性に関しては、メーカーからの聞き取り調査やカタログから得た採掘可能な鉱量（表6-2）から判断した。鉱量100万t（3000t/月の採掘で30年操業可能）以上を供給安定性に優れると考えるとNo.1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、14がこれに該当する。No.9、10、13は鉱床が小規模であり複数の鉱床のベントナイトを混合して製品とする場合があることがわかった。

これから、No. 9、10、13は基本特性調査の対象から除外した。

また、No.14は人工的に精製された高純度のベントナイトであり、参考試料として用いることとした。

残る10製品について①の条件を検討するといずれも各地域を代表するNa型あるいはCa型のベントナイト製品である。ただし、No. 5、6、7の安中市付近の大規模な同様な鉱床から産出される製品であり、No. 5で代表させることとした。

また、アメリカ ワイオミング産の製品としては各国で広く研究が進められているNo. 1を選定した。

以上の検討の結果、基本特性調査に供する製品として次の8種類を選定し各25kgのサンプルを入手した。

Na-ベントナイト No. 1、3、4、5、8

Ca-ベントナイト No.11、12

高純度ベントナイト No.14

表6-1 日本ベントナイト工業会会員名簿

昭和62年1月現在

会 員 名	代 表 者	住 所	電 話
関東ベントナイト鉱業(株)	取締役社長 松本 総一	〒170 東京都豊島区上池袋2-4-3	03-916-2371
クニミネ工業(株)	取締役社長 国峯 保彦	〒101 東京都千代田区岩本町1-10-5	03-866-7251
三立礦業(株)	代表取締役 松永 守司	〒379-03 群馬県碓氷郡松井田町大字入山486	0273-95-3811
サンベントナイト工業(株)	取締役社長 村松 金蔵	〒699-22 島根県大田市朝山町朝倉7	08548-5-8231
日本ベントナイト工業(株)	取締役社長 村松 金蔵	〒808-01 北九州市若松区大字二島 495番地142 (二島工業団地)	093-791-4231
豊洋ベントナイト鉱業(株)	代表取締役 寺島 鎮雄	〒371 群馬県前橋市若宮町1-6-5	0272-34-8400
(株)豊順洋行	取締役社長 中村 勝一	〒105 東京都港区虎ノ門1-18-1第10森ビル	03-503-4861

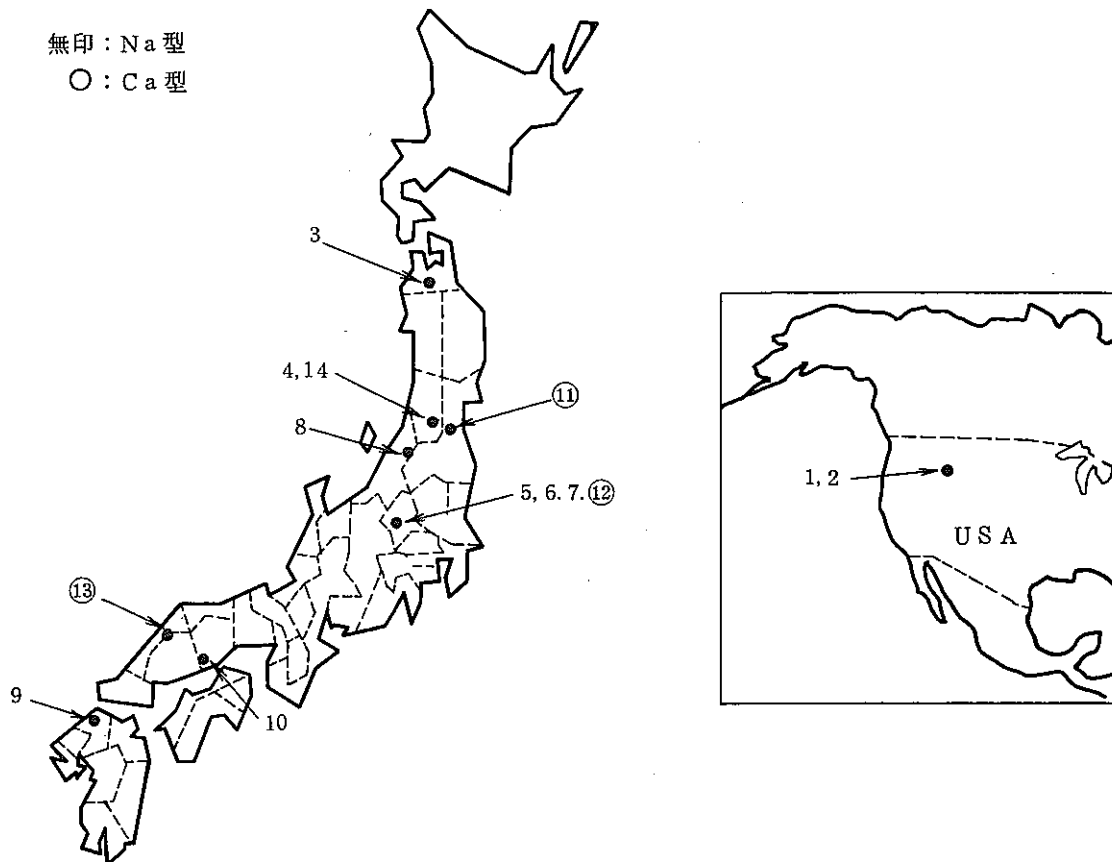


図6-1 ベントナイトの産地

(図中の数字は表6-2中の製品No.を示す。)

6-2 ベントナイトの基本特性の抽出

緩衝材に要求される性能は2章で示したとおりである。これは、鉱物学的、機械的、熱的、化学的、水理的、さらには工学的特性と係わりがある。

ここでは、表6-3に示すように緩衝材の要求性能をさらに具体化した。次に、ベントナイト製品のこれら要求性能に対する代用特性（以下、基本特性と呼ぶ）を抽出し、両者の関係を整理した。

以下に、各基本特性とその試験方法を述べる。

6-2-1 ベントナイト製品の基本特性

(1) 鉱物学的、化学的特性

1) 真比重 G_c

土の固相部分の質量と同体積の15℃の蒸留水の質量との比で定められる。真比重は、間隙率などの土の基本量を求めるのに使われるほか、ベントナイトの純度の指標ともなる（特に有機物を多量に含むと小さくなる）。

2) pH

2 g の試料を 100ml の水中に懸濁させたときの pH をさす。緩衝材の化学的緩衝性の基本的指標であり、核種の化学形を決定する基本要因である。

また、緩衝材の陽イオン交換容量 (CEC)⁹⁾ や、オーバーパックの腐食挙動は pH と関係が大きく、地下水が浸入した場合の pH を把握することが重要である。

3) 化学組成

酸化物重量比として主要元素の構成比を示す。ベントナイト中の不純物量の指標となる。また、化学的性能の基本的データである。

4) 陽イオン交換容量 CEC (meq/100g)

CEC は土の核種保持能力の大小を示す指標である。また、CEC と分配係数 (Kd) には相関がある事が報告されている¹⁴⁾ (図 6-2 参照)。

つまり、CEC が大きいほど浸入する地下水に対する緩衝能力が大きく、また、ガラス固化体から漏洩した放射性核種の移行を遅延する能力に富むと言える。

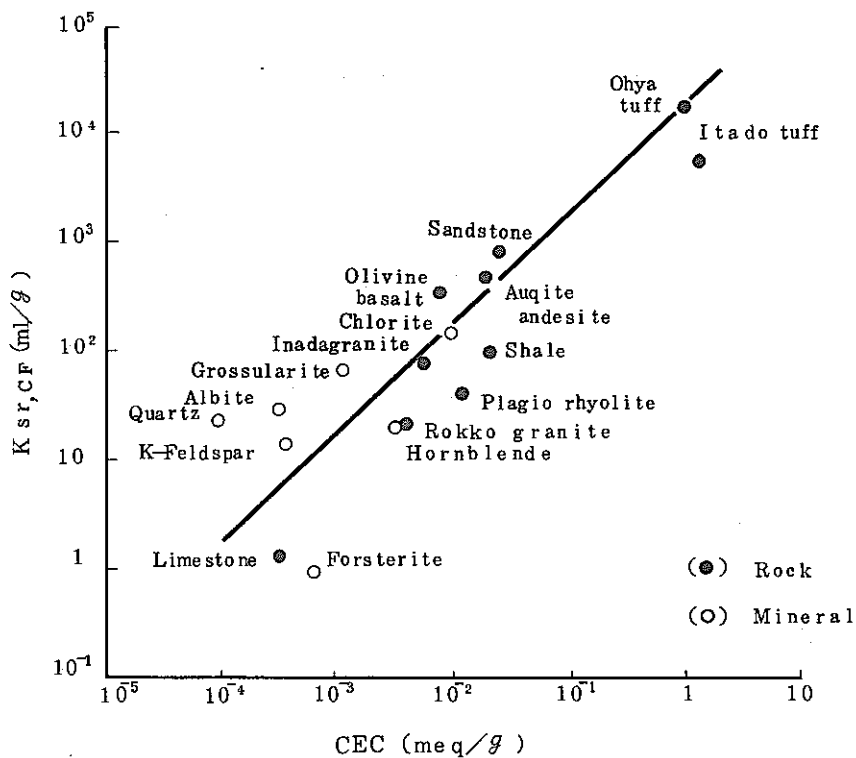


図 6-2 Sr の分配係数 Ksr と CEC との関係¹⁴⁾

5) 示差熱分析 (DTA)、重量分析 (TG)

粘土相の熱的安定性を検討する。また、吸着水、層間水、構造水の脱水温度と減量水量、有機物の燃焼温度等が測定される。

6) X線回析

ベントナイト中のモンモリロナイトおよび不純物として含まれる鉱物の同定。

7) メチレンブルー吸着量 MB (mmol/100g)

メチレンブルーはベントナイト中で、モンモリロナイトに選択的に吸着される。高純度の標準試料 (No.14) との比較によりモンモリロナイト含有量を概ね定量できる。

8) 有機物含有量 ORG (%)

不純物としての有機物量の測定。

ある種の有機物 (フミン酸、フルビン酸) は、アクチニドと錯体を形成し核種の固相への吸着を低下させることが知られている。

9) 硫酸イオン SO_4^{2-} (%)、全イオン量 total S (%)

不純物としての含有量の測定。

硫酸イオン、全イオン量はオーバーパックの腐食と関係する。硫酸イオンは炭素鋼の孔食と関係することや、硫化水素は腐食を著しく促進することが報告されている。¹⁵⁾

(2) 機械的特性

1) コンシステンシー限界試験

粘土のような細粒土は水を含む割合によって性質を著しく変える。ベントナイトを主原料とした緩衝材を人工バリアとして用いるとき、含水による緩衝材の状態の変化を検討する必要がある。ここで問題となる現象には、吸水による塑性化や液状化および強度低下とクリープ係数の増大、さらに、乾燥脱水によるひび割れの発生などがある。

コンシステンシー限界試験で得られるデータはこのような現象の生じやすさと関係が深い。以下に、各データを説明する。

① コンシステンシー限界

土は水を含むと一定の形を保つことができず液状を示し、水分が減少するに従って体積は縮小し、粘性を増して塑性状態となる。さらに水分が減少すると変形

に対して抵抗を示す半固体状態になる。さらに乾燥が進むと土は固体となり、ついに、それ以上乾燥しても体積は収縮しない状態になる。これらの性状の変わるところを限界と呼び、図6-3に示すように次の3つがある。

液性限界 w_L (%)、塑性限界 w_P (%)、収縮限界 w_s (%)

② 塑性指数 I_P (%)

塑性指数 I_P は、液性限界と塑性限界の差で土の塑性の範囲を示す指数である。

I_P が大きいほど塑性状態を呈する含水量の幅が広いことを意味する。

$$I_P = w_L - w_P \quad (6.1)$$

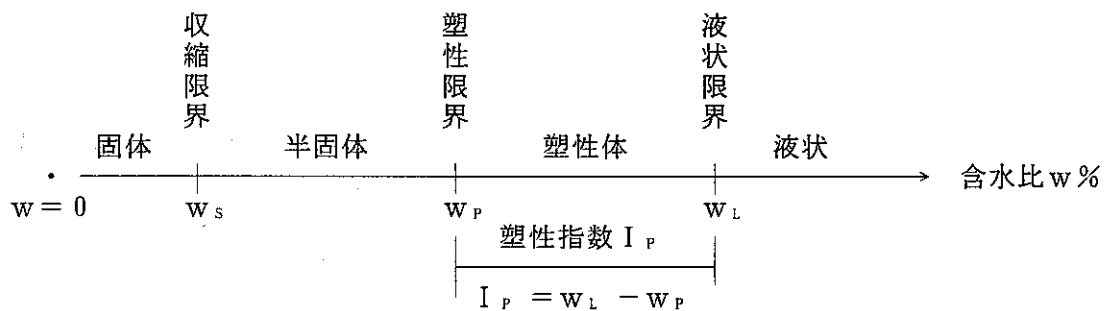


図6-3 コンシステンシー限界

③ 流動指数 I_f (%)

流動指数 I_f は液性限界試験の流動試験の傾きを表すもので、 I_f の小さい場合は含水量の少しの変化で土の状態の変化が起こることを意味する。また、 I_f の値が大きいほど含水量の減少に比べせん断抵抗の増大が少ないと言える。

④ タフネス指数 I_t

タフネス指数 I_t は、塑性指数 I_P と流動指数 I_f の比で表わされる。

$$I_t = I_P / I_f \quad (6.2)$$

I_t は塑性限界における土のせん断強さの度合いを示す指数である。

⑤ 収縮比 R

収縮比 R は収縮限界以上の含水量状態における体積変化と、それに対応する含水量の変化との比 ($\Delta V / \Delta w$) である。これは、乾燥した最後の状態における単位体積重量に等しい。

以上のコンシステンシー限界試験と緩衝材への要求性能との関係は表6-3に示したとおりであり、以下のようにまとめられる。

- ・ 液性限界、塑性指数が大きい製品は、モンモリロナイト含有量が多い。
- ・ 液性限界が大きい製品は、吸水による著しい流動化が生じにくい。
- ・ 塑性限界が大きい製品は変形に対して抵抗を示す半固体状態にある範囲が広い。また、塑性指数が大きい製品は、塑性体として粘性を示す範囲が広い。ただし、緩衝材として、固体、半固体、塑性体のいずれの状態が最適かは、今後明らかにすべき課題と考えられる。
- ・ 収縮限界が大きい製品は、乾燥収縮によるひび割れが生じにくい。また、収縮比が小さいものは、乾燥収縮の程度が小さい。
- ・ タフネス指数が大きい製品は塑性限界におけるせん断強さが大きい。

2) 締固め試験

最大乾燥密度 ρ_{dmax} (g/cm³)、最適含水比 w_{opt} (%)

緩衝材に優れた止水性や熱伝導性および機械的強度を持たせるためには、緩衝材の乾燥密度を大きくすることが望まれる。

土の締固めでは、最大の乾燥密度が得られる含水比が存在することが知られており、これを最適含水比と呼んでいる。

締固め試験は、ある圧力で土を圧縮した時の含水比と乾燥密度の関係を求める試験であり、ベントナイトの圧縮特性を知ることができる。本調査では一定の圧力(100MPa)でベントナイトを締固め、最大乾燥密度と最適含水比を求めた。

これから、ベントナイトの圧縮特性や緩衝材として処分孔に設置後に、乾燥あるいは地下水で飽和したときの状態をコンシステンシー限界とあわせ検討した。

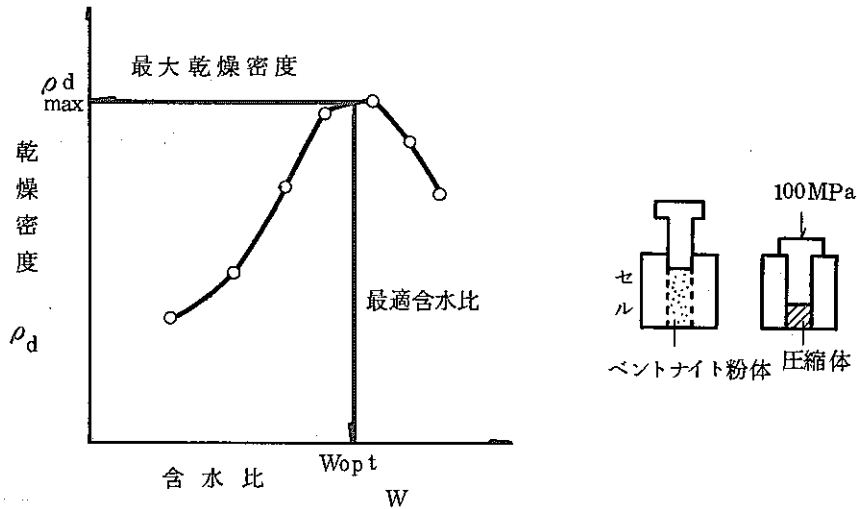


図 6 - 4 締固め曲線

(3) 膨潤特性

膨潤性は、緩衝材による処分孔の支保機能や、隙間、亀裂のシール機能の面から重要である。

粉状のベントナイト製品の膨潤性を定量的に測定する方法には次の2種類がある。

1) 膨潤力 V_s (ml/2g) : 容積法

2gのベントナイトを100mlの水中に投入し24hr後の容積を測定する。膨潤力測定はベントナイトの公的試験法として各国で採用されている。わが国でも大きな膨潤性を要求されるNa型ベントナイトの品質管理基準として各メーカーとも採用している。

ACC (American Colloid Company) のC. A. Sander は10ml/2g以下を低膨潤性、10~20ml/2gを中膨潤性、20ml/2g以上を高膨潤性と分類している。¹⁶⁾

また、本試験では、電解質溶液の膨潤性に対する影響を調査するために、試験溶液としてNaCl溶液も使用した。

2) 膨潤度 W_s (g/g): 重量法

ベントナイトに24hr吸水させ、ベントナイト1 gあたりの、吸水量を重量で表す方法である。

ベントナイトに吸収される付着水と層間水の量を直接測定する試験であり膨潤性能の良い指標となる。

本試験では、膨潤力試験と同様にNaCl溶液も使用した。

(4) 熱的特性

1) 熱伝導率 λ (W/m·C)

緩衝材には、固化体からの発熱を速やかに周辺岩盤に伝え、固化体および緩衝材自身の過度の温度上昇を防ぐような熱伝達特性が要求される。

熱伝達 (heat transfer) の機構には、伝導 (conduction)、ふく射 (radiation)、対流 (convection) の3つがある。高密度に圧縮された緩衝材の熱伝達は、主に伝導に支配されると考えられる。

物体中に温度勾配が存在する時の熱の伝導は次式 (Fourier's Law) で表わされる。

$$q = -\lambda A \frac{\partial T}{\partial x} \quad (6.3)$$

ここで、 q : 単位時間あたりの移動熱量 (W)

A : 断面積 (m^2)

T : 温度 ($^{\circ}C$)

x : 距離 (m)

(6.3) 式の比例定数 λ は熱伝導率と呼ばれ、物質中での熱の伝わりやすさを表す。

本試験では、各製品の熱伝導性を比較するために間隙率を約60%に一定化した粉末状態でベントナイトの熱伝導率 λ を測定した。

(5) 水理的特性

緩衝材に要求される止水性には次の2つがある。

① オーバーパックに対する止水

(ガラス固化体の発熱により乾燥した緩衝材中に地下水が浸潤する速度を遅らせることを意味する。)

② 放射性核種の移流速度の低減

(再冠水後に緩衝材中を、水が自然の動水勾配で移動する時の流速を遅らせることを意味する。)

本試験では、①の地下水浸潤速度の指標となる水分拡散係数を測定した。

1) 水分拡散係数 D_w (m^2/s)

不飽和状態の緩衝材中の地下水の動きは次式に表わされる。

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D_w \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (6.4)$$

ここで、 w : 含水比 (%)

t : 時間 (s)

x : 表面からの距離 (m)

(6.4) 式は拡散現象を表す方程式と形式的に等しい。式中の D_w は水分拡散係数と呼ばれ、緩衝材中への水の浸潤速度の指標となる。

(6.4) 式の解として次の誤差関数が与えられる。

$$\frac{w(x, t)}{w_0} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\eta^2) d\eta = \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (6.5)$$

ここで、 w_0 : 飽和部の含水比 (%)

本試験では、水分拡散セル (試料部 : 直径 2 cm、高さ 2 cm) 中のベントナイトに 1次元方向で水を浸潤させ (6.5) 式から水分拡散係数 D_w を求め、各製品の比較を行った。

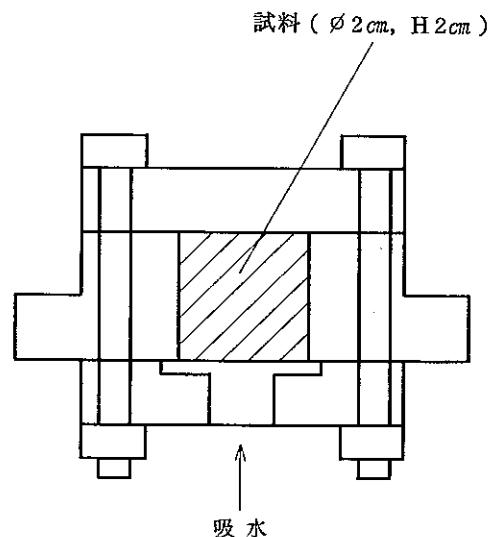


図 6-5 水分拡散セル

表 6-3 緩衝材に要求される性能と代用特性

緩衝材への 要求性能	鉱物学的・化学的特性									機 械 的 特 性						膨潤特性		その他			
	1. 真比重	2. PH	3. 化学組成	4. CEC	5. 示差熱分析	粘度量		8. 有機物量	9. 硫酸イオン・全イオン量	10. コンシステンシー (最大乾燥密度)						11. 膨潤特性		13. 熱伝導率	14. 水分拡散係数	15. 供給量	16. 価格
						6. X線回折	7. メチレンブルー吸着量			液性限界	塑性限界	収縮限界	塑性指数	流動指数	タフネス指数	収縮比	膨潤力				
1. 鉱物学的性質																					
1-1 モンモリロナイトを多く含む	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
1-2 モンモリロナイトの型(Ca, Na, H型)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
1-3 不純物が少ない	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
2. 機械的性能																					
2-1 岩盤・容器を支持する強度、膨潤圧力	○																				
2-2 岩盤の変形による容器の損傷を防ぐ粘性						○	○														
2-3 容器や岩盤とのすき間を充てんする膨潤性						○	○														
2-4 乾燥収縮のひび割れの生じにくさ																					
3. 熱的性能																					
3-1 容器や緩衝材の温度上昇を防ぐ熱伝達性			○			○	○														
3-2 熱的な安定性			○		○																
4. 化学的性能																					
4-1 容器に達する地下水のpH, Eh, 組成の調整		○	○	○																	
4-2 放射性核種の移行を遅延		○	○	○																	
4-3 放射線に安定																					
5. 水理的性能																					
5-1 緩衝材中の地下水の侵入、移動速度の抑制																					
5-2 岩体のクラックのシール性(2-3と同じ)																					
6. 工学的性能																					
6-1 設置が容易な形状への加工性																					
6-2 材料供給性																					
6-3 製作・設置の経済性																					

○ 関係大きい
 ○ 関係ある
 ○ やや関係ある
 ← 大きな値が望ましい
 ← 小さい値が望ましい

6-2-2 基本特性試験方法

各試験の試験方法、試料量、試料の処理方法を表6-4にまとめる。

また、試験方法の詳細資料をAppendix1に添付する。

表6-4 ベントナイトの基本特性試験方法

項 目	試 験 方 法	試 料	
		量	処理方法
1. 真比重	JIS A-1202 (Appendix1-1)	10g 以上	110℃ 炉乾燥
2. pH	JBAS-105-77(Appendix1-2) 「ベントナイト(粉状)のpH測定方法」 標準形ガラス電極式pH計 試料/水重量比=2/100	2g	自然状態 (w=4~10%)
3. 化学組成	Na ₂ O: 原子吸光法 MgO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , CaO : ICP法 I. L. (Ignition Loss): 熱重量分析(~1000℃)		110℃ 炉乾燥
4. 陽イオン交換容量(CEC)	JBAS-106-77(Appendix1-3) 「ベントナイト(粉状)の陽イオン交換容量(CEC)測定方法」	0.5g	110℃ 炉乾燥
5. 熱分析			
① 熱重量分析(TG)	理学電機(株)製 熱分析装置TAS 100	20mg	相対湿度 55% デシケータ (Mg(NO ₃) ₂ 飽和水溶液で調整) 中に 4日以上放置
② 示差熱分析(DTA)	プラチネルTC、昇温速度 10℃/min		
6. 鉱物同定	X線回折	少 量	ガラス試料板上で アセトン加湿
7. メチレンブルー吸着量	JBAS-107-77(Appendix1-4) 「ベントナイト(粉状)のメチレンブルー吸着量測定方法」 定量下限 2mmol/100g	2g	自然状態 (w=4~10%)
8. 有機物量	重クロム酸法 土質工学会「土の試験調査実習書」第14章 (Appendix1-5) 定量下限 0.03%	1g	自然状態
9. 硫酸イオン量	JIS R5202-1977 (Appendix1-6) イオンクロマトグラフ 定量下限 0.002%	1g	自然状態
10. 全イオン量	JIS M8122-1981 (Appendix1-7) イオン定量装置 定量下限 0.002%	100~ 150mg	自然状態

項 目	試 験 方 法	試 料	
		量	処理方法
11. 液性限界	JIS A-1205 (Appendix1-8)		110℃炉乾燥
12. 塑性限界	JIS A-1206 (Appendix1-9)		110℃炉乾燥
13. 収縮定数試験	JIS A-1209 (Appendix1-10)		110℃炉乾燥
14. 締固め試験	油圧圧縮機による一軸圧縮 締固め圧力 100Mpa、含水比 0~17% 試料直径 25mm	16 g	含水比 w 調整 (炉乾燥あるいは ヒュータ内で加湿)
15. 膨潤力	JBAS-104-77 (Appendix1-11) 「ベントナイト(粉状)の膨潤試験方法」 試験溶液として0、0.03、3%のNaCl溶液を 用いた。	2 g	自然状態 (w=4~10%)
16. 膨潤度	同 上	0.5, 2g	自然状態
17. 熱伝導率	プローブ法(非定常熱線法) 昭和電工(株)製 QTM迅速熱伝導率計および粉 体測定用容器 精度指示値の±5%以内	64~ 150 g	110℃炉乾燥
18. 水分拡散係数	浸透法(非定常法) 試料直径 20mm 高さ20mm 試料密度 1.2g/cm ³	7.54 g	110℃炉乾燥

6-3 試験結果

- Na-ベントナイト No.1 (米国産)、No.3、4、5、8
- Ca-ベントナイト No.11、12
- 高純度Na-ベントナイト No.14

これら、8種類の製品に対する基本特性の試験結果を以下に示す。また、各製品についての基本特性値の一覧を Appendix 2 に添付する。

6-3-1 鉱物学的、化学的特性

(1) 真比重 G_c

真比重の測定結果を図6-6に示す。図中には各製品の嵩比重も併せ示した。

真比重の値は、2.55~2.88の範囲にある。

ベントナイト中に不純物として含まれる石英や長石の比重は、2.653~2.654(石英)、2.56~2.58(正長石)、2.605~2.765(斜長石)である。¹⁷⁾

また、有機物の比重は2.0以下と小さく、これらの不純物の含有はベントナイト製品の比重の低下をもたらすものである。

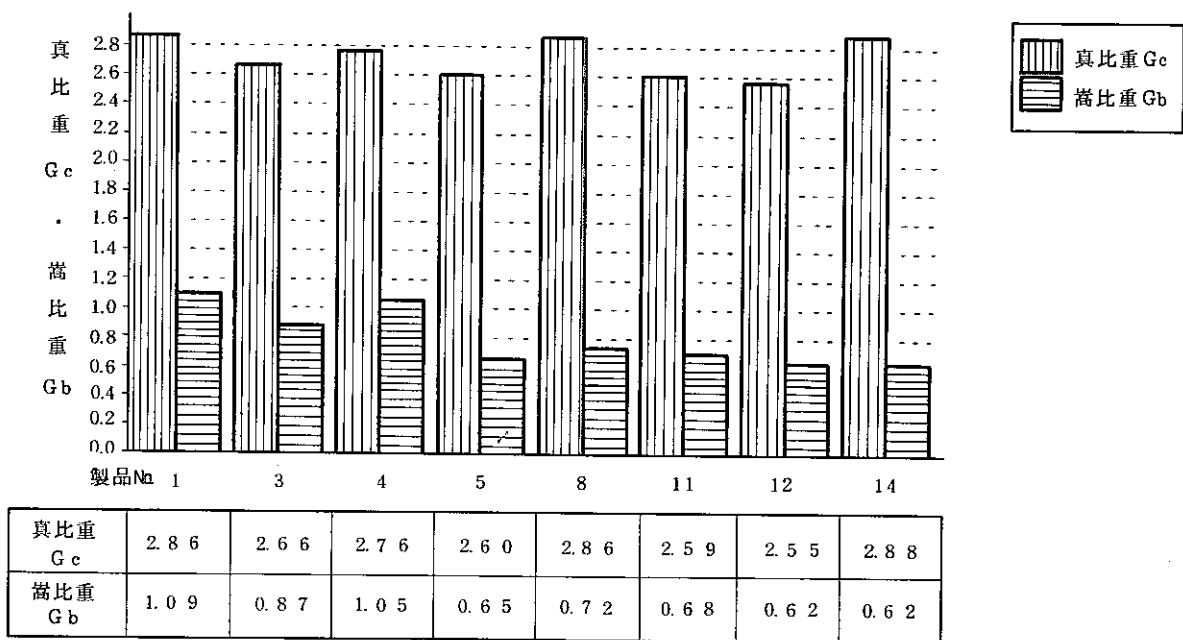


図6-6 ベントナイト製品の真比重・嵩比重

(2) pH

pHの測定結果を図6-7に示す。図中には0.03%および3%NaCl溶液中にベントナイトを懸濁させた時のpHも併せ示した。

純水中でのpH値は、9.2~10.5の範囲にある。また、溶液中のNaCl濃度が増大すると各製品ともpHは減少し、3%NaCl溶液中では0.7~1.0の減少で8.2~9.7の範囲となった。

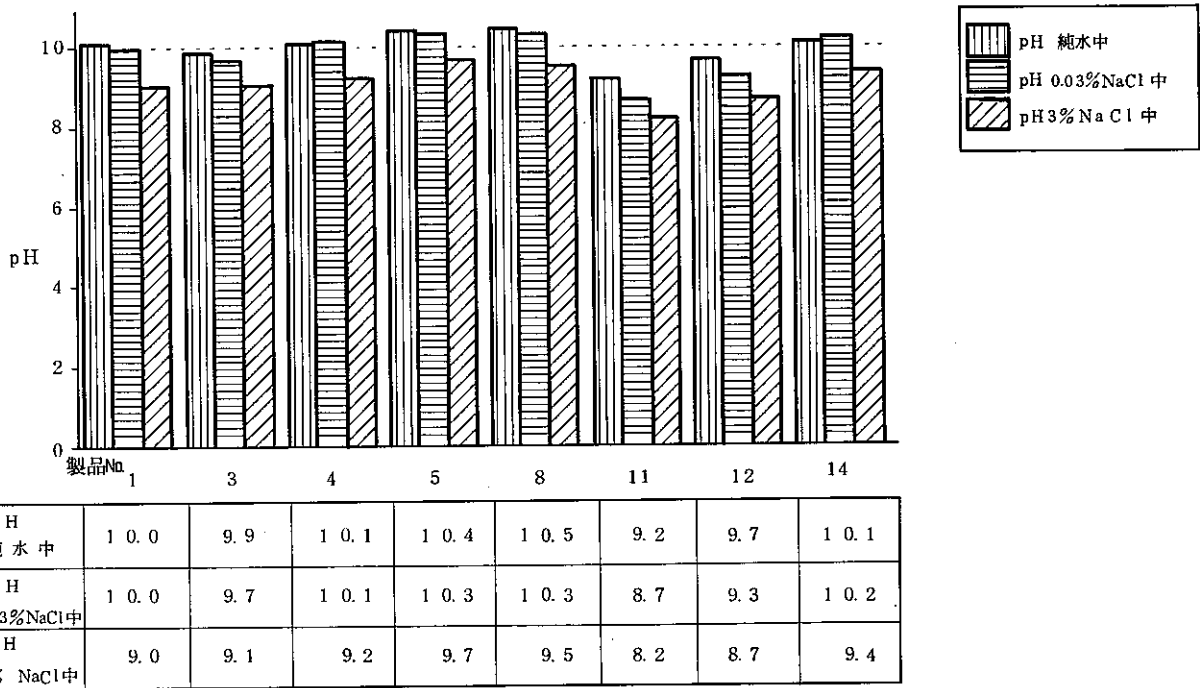
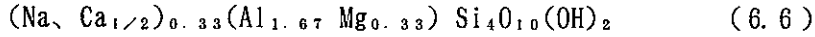


図6-7 ベントナイト製品のpH

(3) 化学組成

SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、H₂O⁺ (Ignition Loss) の重量比を図6-8に示す。

モンモリロナイトの理想構造式は、



と書かれる。

図中には、(6.6)式から計算されるモンモリロナイトの化学組成も併せ示した。

図6-8より次のことが言える。

- ・ 製品No.11、12はNa₂O含有量が少なく、CaOが多い。これはCa型の特徴を示していると言える。
- ・ 製品No.14は他の製品にくらべ主要元素の構成比が、純粋なNa型モンモリロナイトに近い。

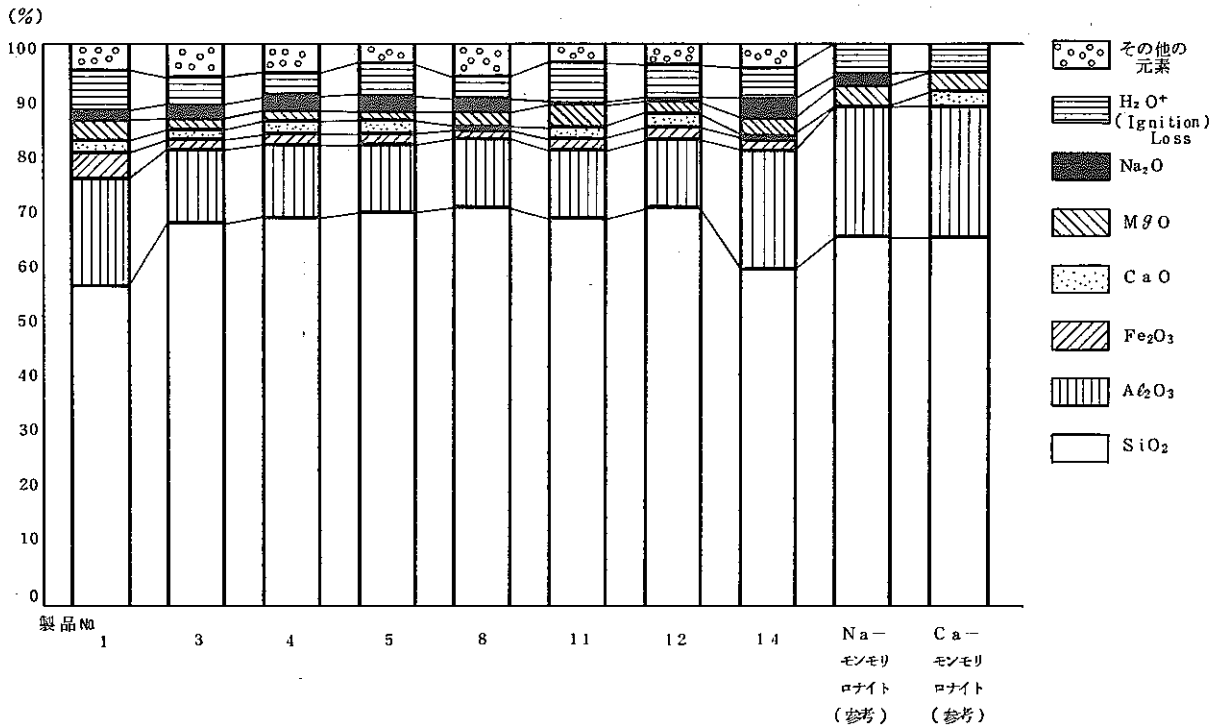


図6-8 ベントナイト製品の化学組成

(4) 陽イオン交換容量 C E C (meq/100g)

C E C の測定結果を図 6 - 9 に示す。

C E C の値は、62~106(meq/100g) の範囲にある。これを図 6 - 2 に示した岩石や造岩鉱物の C E C と比較すると、凝灰岩（大谷、板戸産）に近い値であることが分かる。

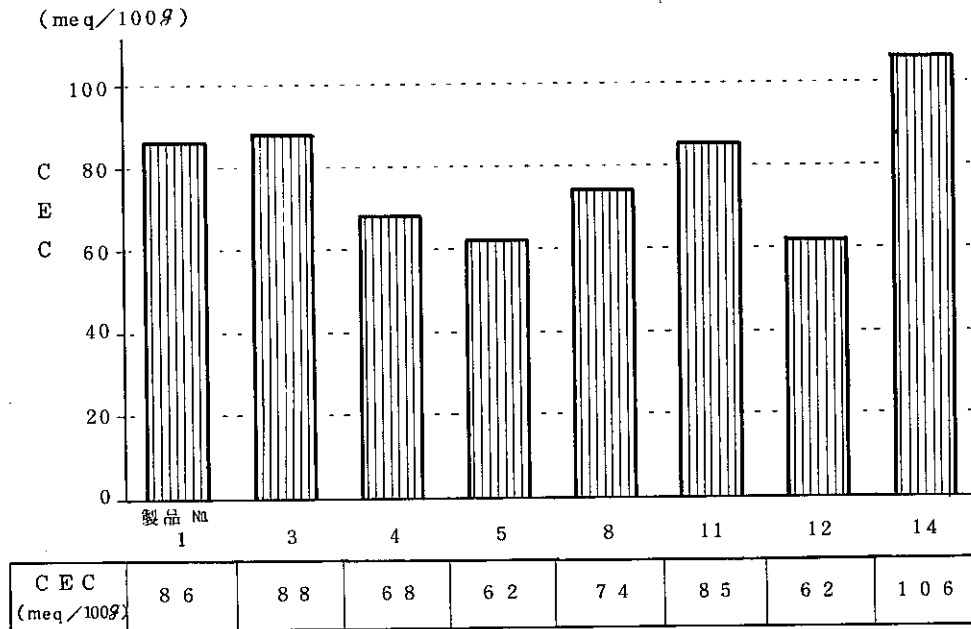


図 6 - 9 ベントナイト製品の C E C

(5) 示差熱分析 (DTA)、重量分析 (TG) ⁽⁸⁾

各製品のTG-DTA曲線を図6-10(1)~(8)に、DTAおよびTGの結果を表6-5、6に示す。

以下に各製品ごとの特徴を述べる。

① 製品No.1

TG曲線においては、室温~163℃、163~515℃、515~771℃に主に3段の減量が認められる。この減量は試料全体の10.9、0.9、5.1%にそれぞれ対応する。また、全減量は16.9%である。

DTA曲線では主に3つの吸熱ピークで特徴付けられる。低温側の不明瞭なショルダーと159℃に小さなピークを伴う100℃付近の大きな吸熱ピーク (ピーク温度: 89℃)、670℃付近のもの (ピーク温度: 679℃) 並びに890℃付近のもの (ピーク温度: 892℃) である。

これらの熱的挙動は主にモンモリロナイト^{注)}の脱水等に対応するものである。ただし、TG曲線において、515~771℃にかけての減量は518℃側に小さな減量を伴う2段の減量曲線として表れる。DTA曲線ではこれに対応する吸熱ピークは670℃付近のもののみであるが、この2段の減量はいずれも構造水の脱水に伴うものと考えられる。このような2段の減量は、ワイオミングタイプのモンモリロナイトでは時折認められている。

なお、120℃付近の小さな吸熱ピークはごく少量の石膏による脱水かもしれない。また、少量の雲母粘土鉱物に伴う熱的挙動はあまり認められない。

② 製品No.3

TG曲線においては、室温~432℃、432~727℃の2段の減量が認められる。この減量は試料全体の7.7、1.9%にそれぞれ対応する。また、全減量は9.6%である。

DTA曲線では吸熱ピークが低温側からピーク温度として84℃ (低温側にショルダーを伴う)、639℃、836℃に認められる。特に注意すべき点は、TGにおいて室温~432℃の減量は他の試料の場合のように2段に分かれず、またDTAにおける構造水の脱水温度が、他のNaタイプの中でいちばん低いことである。このよう

注) 本試験に供したベントナイト中のdi型スメクタイト (表4-1参照) はメーカーのカatalogや報告書の記述から、モンモリロナイトと考えられる。そのため本文中ではモンモリロナイトと記載する。

但し、本試験ではバイドライトとの区分は確認していない。

な熱的挙動は後述の X 線回析の結果、他の試料に比べて結晶度が低いと思われる。この点については、さらに電子顕微鏡等による解析が必要であろう。

なお、400℃付近（ピーク温度：409℃）の小さな発熱ピークはごく少量の有機物の燃焼によるものと推察される。また、モルデン沸石による熱的挙動は明瞭には認められない。

③ 製品No. 4

TG 曲線によると、3 段の減量が認められる。いずれも主にモンモリロナイトの脱水によるものである。室温から120℃にかけての急激な減量は、主に吸着水と一部の層間水の脱水によるものである。この減量は試料中の 5.6% に相当する。120℃から536℃にかけてのゆるやかな減量は主に層間水の脱水によるもので、さらに536℃から795℃にかけての比較的急激な減量はおもに構造水の脱水によるものである。これらの減量は試料全体の 0.7%、3.5% にそれぞれ相当する。従って、全減量は 9.8% となる。

DTA 曲線は、主に 3 つの吸熱ピークで特徴付けられる。低温側の不明瞭なショルダーを伴う 100℃付近の大きな吸熱ピーク（ピーク温度：89℃）、680℃付近（ピーク温度：681℃）の吸熱ピーク並びに 860℃付近（ピーク温度：866℃）のブロードな吸着ピークはモンモリロナイトの主に吸着水と一部の層間水の脱水、構造水の脱水並びに X 線的に無定形の状態への変化にそれぞれ対応するものと考えられる。この 100℃付近の吸熱ピークは Na 型のモンモリロナイトに認められるパターンと類似する。なお、460℃付近（ピーク温度：466℃）の小さな発熱ピークは、ごく少量の有機物の燃焼によるものと推察される。また、試料中の方解石と苦灰石の熱分解に伴う熱的变化（CO₂の発生による減量と吸熱ピーク）は含有量がごく少量のため、TG-DTA 曲線には認められない。また、方沸石の脱水に伴う変化も方沸石がごく少量のためか、あるいはモンモリロナイトの脱水に伴う熱的挙動と重複したためか、ほとんど認められない。

④ 製品No. 5

TG 曲線においては、室温～208℃、208～537℃、539～762℃の 3 段の減量が認められる。この減量は試料全体の 8.3%、1.3%、3.4% にそれぞれ対応する。また、全減量は 13.0% である。

DTA 曲線では吸熱ピークが低温側からピーク温度として 89℃（低温側に不明瞭

なショルダーを伴う)、679°C、852°Cに認められる。脱水温度、減量等が幾分異なるものの、これらの熱的挙動は主にモンモリロナイトの脱水によるためと考えられる。なお、530°C付近のブロードな発熱ピークはごく少量の有機物の燃焼によるものと推察される。また、炭酸塩鉱物の熱分解に伴う熱的变化は、含有量がごく少量のためか、熱分解曲線には認められない。

⑤ 製品No. 8

TG曲線においては、室温~160°C、160~487°C、487~732°Cの3段の減量が認められる。この減量は試料全体の8.2、0.7、2.3%にそれぞれ対応する。また、全減量は11.2%である。

DTA曲線では吸熱ピークが低温側からピーク温度として94°C(低温側にショルダーを伴う。)、646°C、835°Cに認められる。これらの熱的挙動はモンモリロナイト等の脱水によるものであるが、製品No. 3、4、14に比べると、構造水の脱水温度が幾分低いことがわかる。この原因はモンモリロナイトの化学組成等の鉱物的特徴並びにParticle size等のいずれによるものか、今後検討が望まれる。

なお、510°C付近(ピーク温度:513°C)の小さなピークはやはりごく少量の有機物の燃焼によるものであろう。また、ごく少量の雲母粘土鉱物による熱的挙動は認められない。

⑥ 製品No.11

TG曲線によると、3段の減量が認められる。これらはいずれも主にモンモリロナイトの脱水によるものである。室温から213°Cにかけての急激な減量は吸着水と一部の層間水の脱水によるものである。この減量は試料全体の14.6%に相当する。213°Cから432°Cにかけてのゆるやかな減量は、主に層間水の脱水によるものである。この減量は全体の1%に相当する。432°Cから700°Cにかけての比較的急激な減量は構造水の脱水によるもので、試料全体の2.6%に相当する。従って、全減量(すべて脱水に相当すると考えられる)は18.2%である。

DTA曲線は、3つの主な吸熱ピークで特徴付けられる。低温での大きな吸熱ピーク(ピーク温度:86°C)は、より高温側に小さな吸熱ピーク(ピーク温度:157°C)を伴う。この吸熱ピークは、室温から213°CにかけてのTG曲線において、157°C付近にわずかな減量を伴う。この100°C付近の吸熱ピークは、Ca型のモンモリロナイトに認められるパターンと類似する。高温側の吸熱ピークは2つある。1つ

は 620°C 付近（ピーク温度：626°C、外挿開始温度：432°C）のもので、主にモンモリロナイトの構造水の脱水によるものである。もう一つは 840°C 付近（ピーク温度：844°C）のもので脱水は伴わず、おそらく、構造水の脱水後、無水のモンモリロナイトが X 線的に無定形の状態になったためと推察される。なお、1000°C 付近までの加熱により、種々の新しい相（ β 石英、クリストバライト、スピネル等）を生じていると考えられる。

⑦ 製品 No.12

TG 曲線においては、室温～192°C、192～535°C、535～744°C の 3 段の減量が認められる。この減量は試料全体の 9.4、1.2、3.1% にそれぞれ対応する。また、全減量は 13.7% である。これらの減量は主にモンモリロナイトの脱水によるものである。DTA 曲線では、吸熱ピークが低温側からピーク温度として 78°C、157°C、677°C、897°C に認められる。脱水温度、減量等が幾分異なるものの、これらの熱的挙動は No.11 と比較的類似していることがわかる。なお、460°C 付近（ピーク温度：464°C）に認められる小さな発熱ピークはほとんど減量を伴わないため、試料中のわずかな有機物の燃焼によるものと推察される。また、ごく少量含まれる沸石による熱的挙動はこの TG-DTA 曲線では認められない。

⑧ 製品 No.14

TG 曲線においては、主に室温～150°C、150～583°C 並びに 583～820°C の 3 段の減量が認められる。この減量は試料全体の 10.9、1.3、3.8% にそれぞれ対応する。いずれも主にモンモリロナイトの脱水によるものである。また、全減量は 16.0% である。ただし、583～820°C にかけての比較的急激な減量は 820°C 側に小さな減量を伴う 2 段の減量として表れる。これらはいずれも主に構造水の脱水によるものと考えられる。

DTA 曲線では吸熱ピークが低温側からピーク温度として 98°C（低温側に不明瞭なショルダーを伴う）、675°C（外挿開始温度：583°C）770°C、887°C に認められる。675°C と 770°C の吸熱ピークは TG の変化と対応し、モンモリロナイトの構造水の脱水によるものと考えられる。構造水の脱水に伴う熱的挙動と脱水温度等が幾分異なるが、他の熱的挙動は製品 No.4 とほぼ同様である。本製品はもともと No.4 を精製したものであるが、モンモリロナイトの含有量、不純物量、試料粒度等が熱分析曲線に微妙に反映していることがわかる。

以上の試験結果から、次のことが言える。

- ① ほとんどの試料に、主に吸着水と一部の層間水の脱水、層間水の脱水および構造水の脱水に伴う熱分析曲線が認められる。しかしながら、吸着水と層間水、層間水と構造水の明確な区別は難しい。
- ② すべての試料とも835～897℃の範囲に、脱水を伴わない吸熱ピークが認められる。また、いずれもその後の発熱ピークはあまり明瞭でない。これらの特徴はモンモリロナイトがX線的無定形に変化し、その後新しい相を生じるものと考えられる。
- ③ Ca-ベントナイトとNa-ベントナイトは、100℃付近の吸熱ピークにそれぞれの特徴が認められる。この特徴は交換性陽イオンの水和エネルギーや電荷密度に関係すると言われている。
- ④ 8試料のベントナイト製品の熱分析の結果、No.11が一番減量が多く、No.3が一番少ない。
- ⑤ Na-ベントナイトにおいては、No.3が比較的低温で構造水の脱水が生じ、無水のdi型スメクタイトに変化するものと考えられる。
- ⑥ ベントナイトの熱安定性は熱分析のみでなく、今後、ベントナイトの加熱変化（高温X線回析など）について詳細な検討が必要である。
- ⑦ ベントナイトの熱的特性は鉱物種、化学組成（交換性陽イオンの相違も含む）、結晶度、試料調整（試料の粒度等）などにより、微妙に変化するため、各種の試料についてのバックデータが必要である。

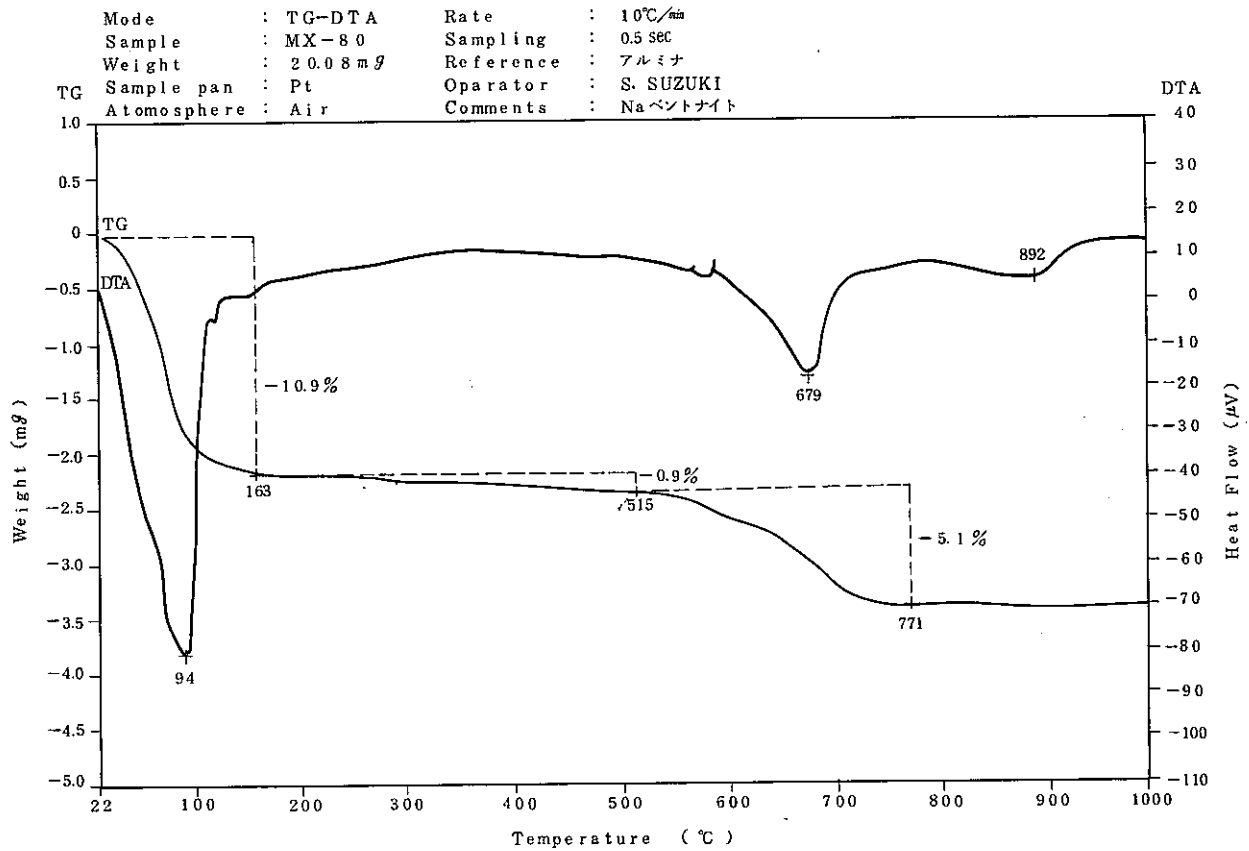


図 6-10(1) TG-DTA 曲線 製品 No. 1

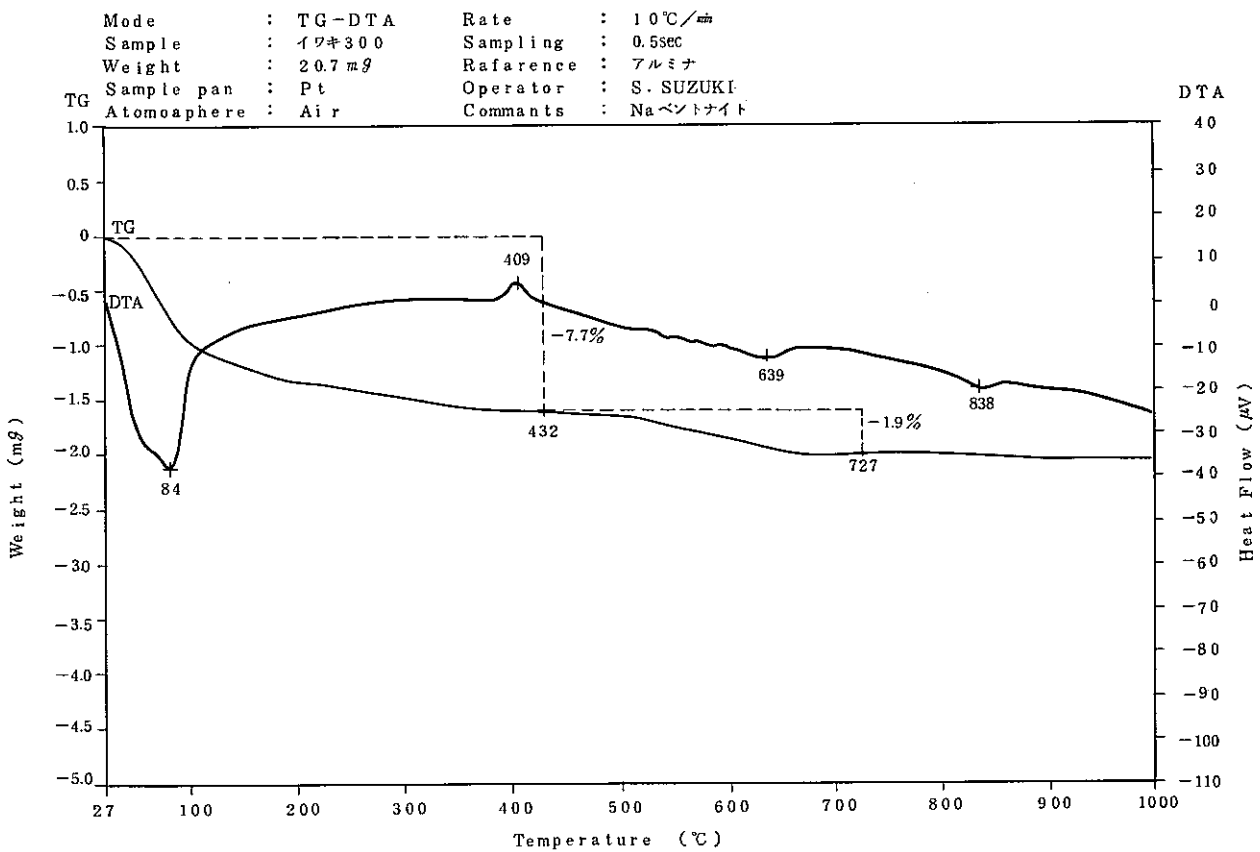


図 6-10(2) TG-DTA 曲線 製品 No. 3

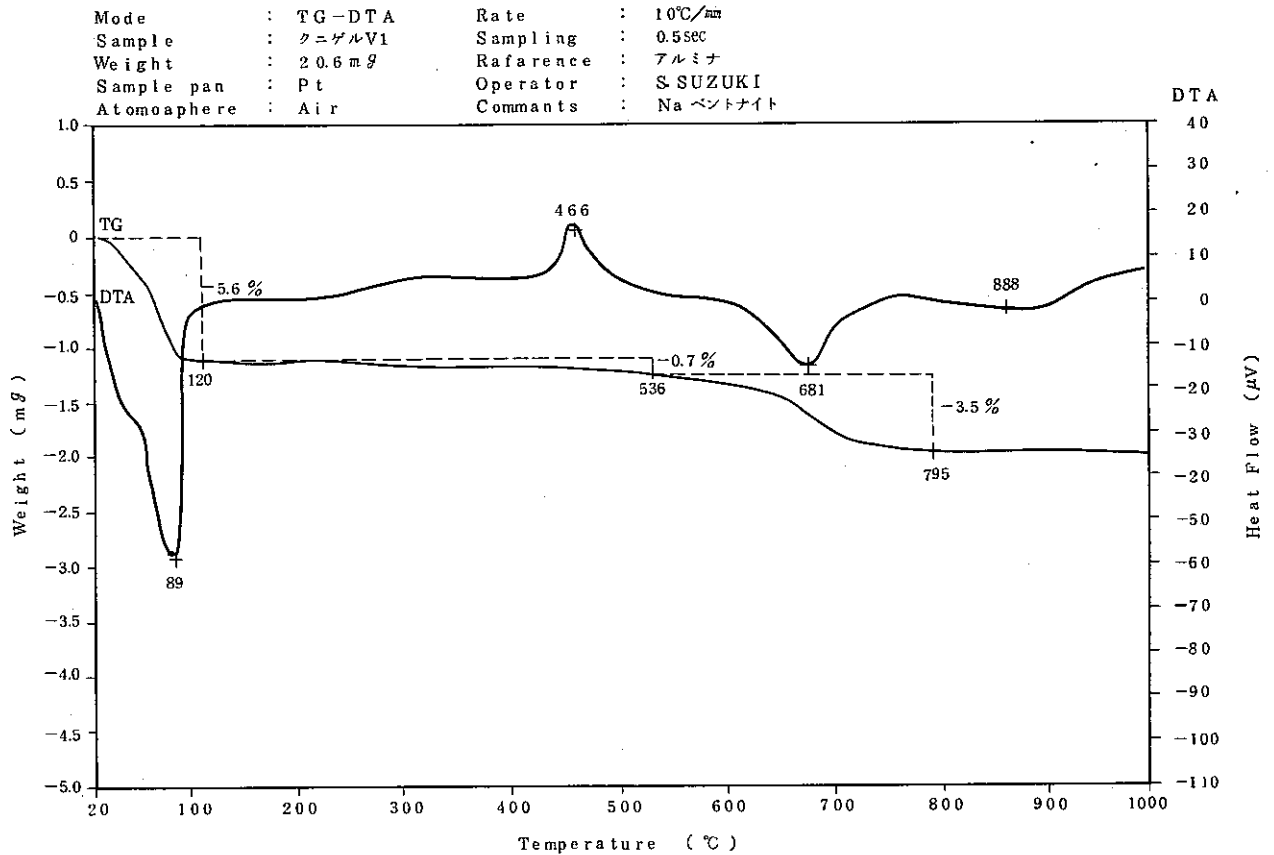


図 6-10(3) TG-DTA 曲線 製品 No. 4

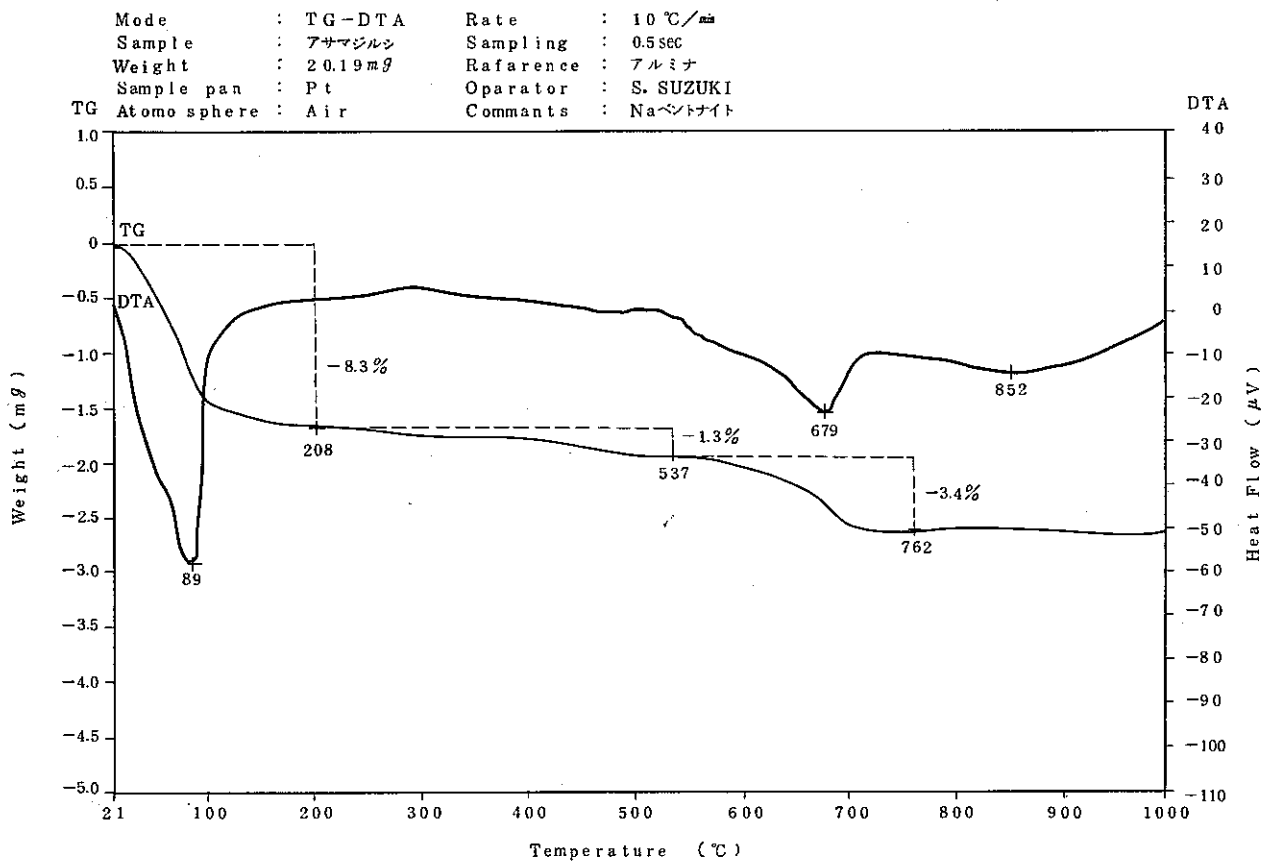


図 6-10(4) TG-DTA 曲線 製品 No. 5

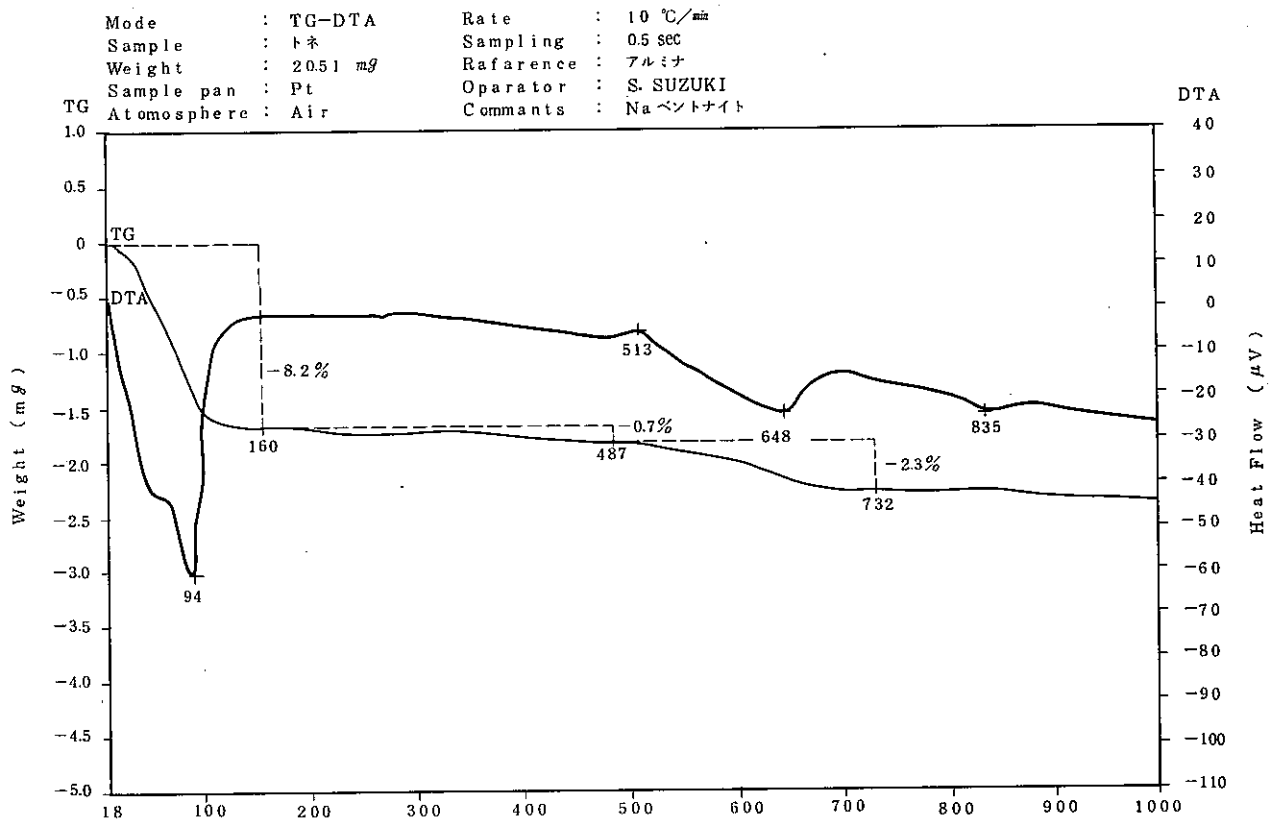


図 6-10(5) TG-DTA 曲線 製品 No. 8

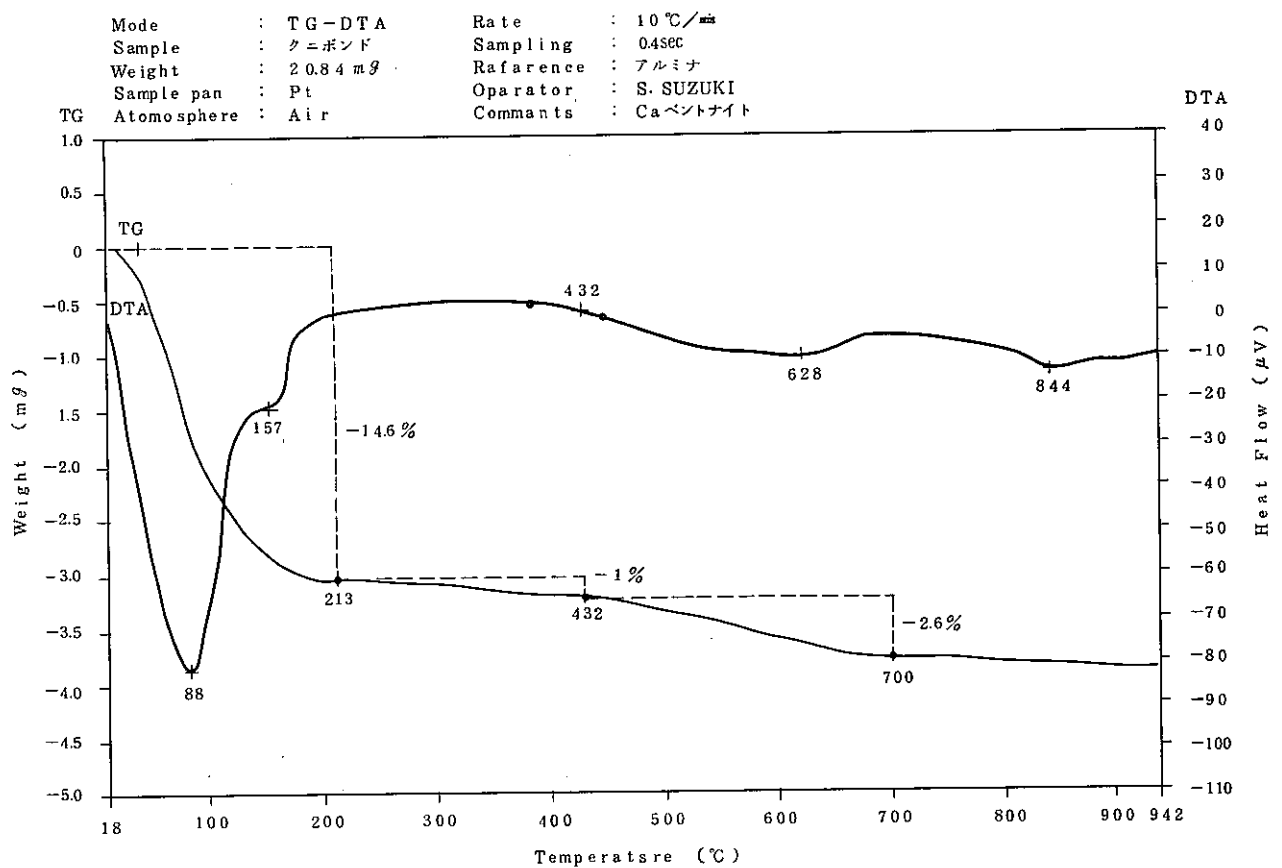


図 6-10(6) TG-DTA 曲線 製品 No. 11

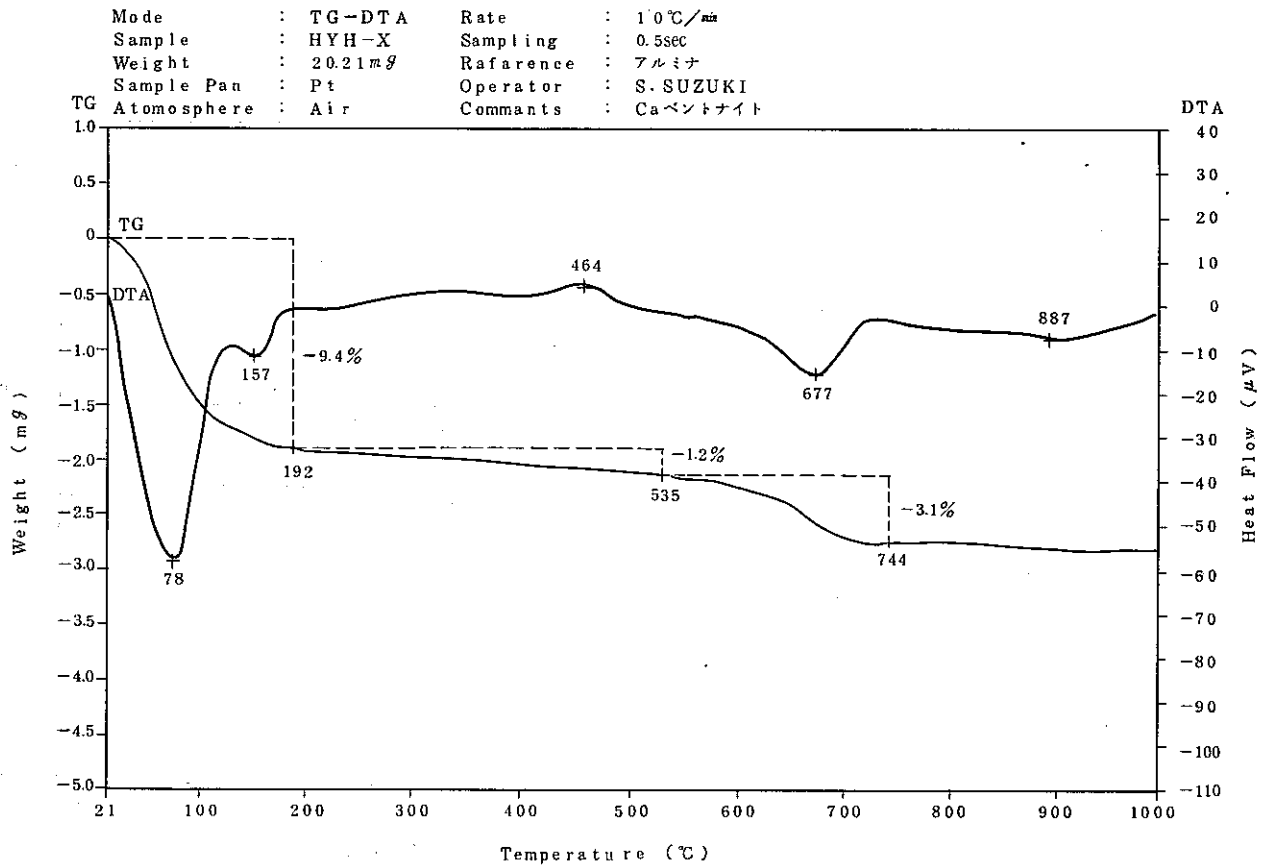


図 6-10(7) TG-DTA 曲線 製品 No.12

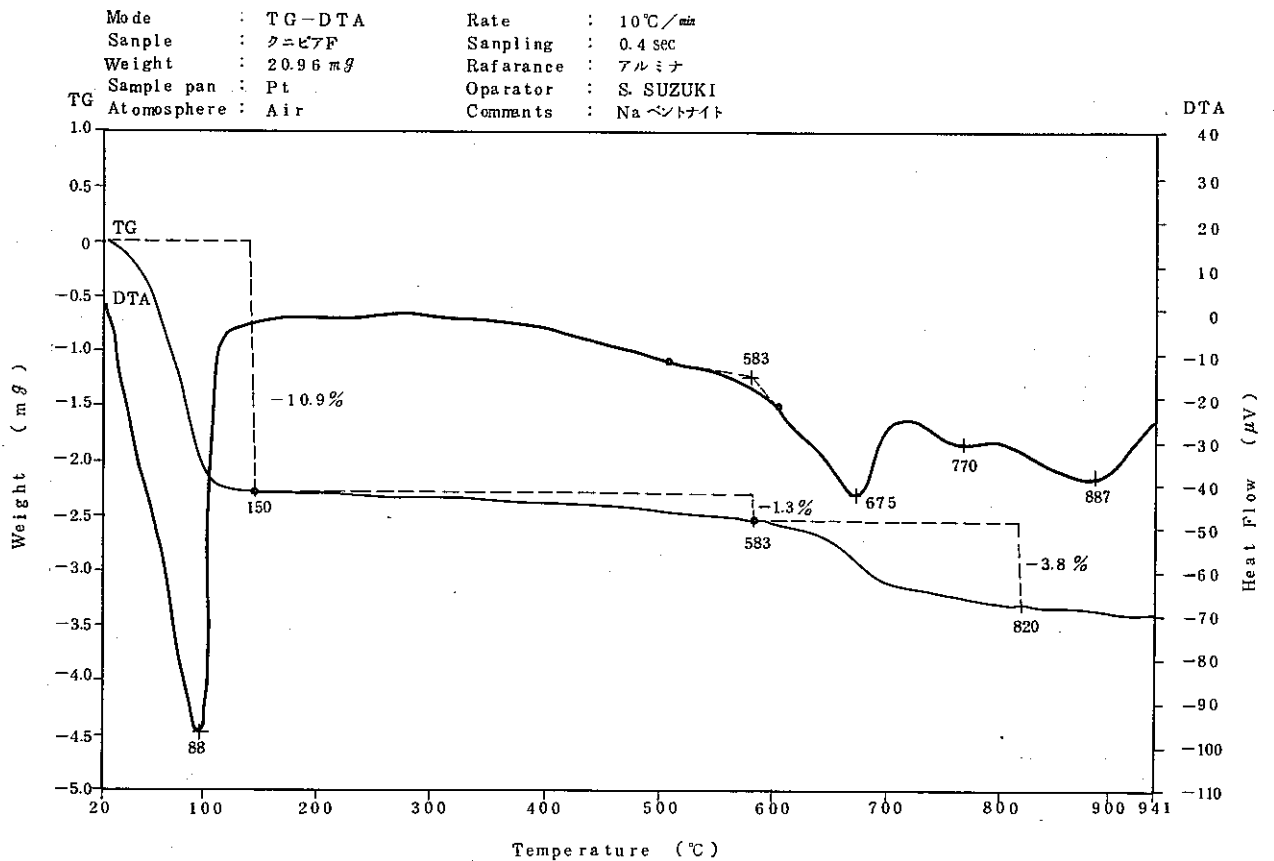


図 6-10(8) TG-DTA 曲線 製品 No.14

表 6-5 示差熱分析 (DTA結果)

製品 No.	型	吸熱ピーク温度			発熱ピーク温度
		A	B	C	
1	Na	94* (159)	679	892	
3	Na	84*	639	836	409
4	Na	89*	681	866	466
5	Na	89*	679	852	
8	Na	94*	646	835	513
11	Ca	86 (157)	626	844	
12	Ca	78 (157)	677	897	464
14	Na	98*	675 (770)	887	

A : 主に吸着水と一部の層間水の脱水に伴うもの

B : 主に構造水と脱水に伴うもの

C : 主にX線的無定形の変化に関するもの

* 低温側にショルダーを伴う。

表 6 - 6 重量分析 (TG) 結果

製品 No.	型	各温度範囲での減量 (%)			全減量 (%)
		A	B	C	
1	Na	室温~163 °C	163~515 °C	515~771 °C	16.9
		10.9	0.9	5.1	
3	Na	室温~432 °C		432~727 °C	9.6
		7.7		1.9	
4	Na	室温~120 °C	120~536 °C	536~795 °C	9.8
		5.6	0.7	3.5	
5	Na	室温~208 °C	208~537 °C	537~762 °C	13.0
		8.3	1.3	3.4	
8	Na	室温~160 °C	160~487 °C	487~732 °C	11.2
		8.2	0.7	2.3	
11	Ca	室温~213 °C	213~432 °C	432~700 °C	18.2
		14.6	1.0	2.6	
12	Ca	室温~192 °C	192~535 °C	535~744 °C	13.7
		9.4	1.2	3.1	
14	Na	室温~150 °C	150~583 °C	583~820 °C	16.0
		10.9	1.3	3.8	

A : 主に吸着水と一部の層間水の脱水によるもの

B : 主に層間水の脱水によるもの

C : 主に構造水の脱水によるもの

(6) X線回析

各製品のX線回析プロファイルと鉱物の同定結果を図6-11(1)~(8)に示す。さらに、不純物として含まれる鉱物の種類とその量の比較を表6-7に示す。

また、表6-7中には、X線回析のピーク面積から推定したモンモリロナイト以外の不純物鉱物の総量も参考として示した。

X線回析結果をまとめると次のとおりである。

- ① ベントナイトに含まれる主な不純物はSiO₂ 鉱物（石英、クリストバライト）、長石（アルバイト、アノーサイト）およびゼオライト（モルデン沸石、方沸石）であることがわかった。
- ② 試料の配向性や鉱物間の回析X線の強度比が把握出来ていないため、不純物量は定性的な比較におわった。
- ③ しかし、国内産のベントナイトは、米国産No.1に比べて不純物が多く含まれていること。また、Na型とCa型を比較すると、Ca型の製品の方が不純物が少ないことがわかった。

表6-7 X線回析法による不純物鉱物の同定結果

製品No.	石 英 (Q)	クリスト バライト (Cr)	モルデン 沸石 (Mo)	方 沸 石 (An)	長 石 類 (F)	方解石 (C)	イライト (I)	不純物鉱物 の総量 注)
1	++	—	—	—	—	—	+	少
3	++	++	+++	—	+?	—	—	多
4	++++	—	—	+	++	—	—	中
5	++	+++	—	+	+	+	—	多
8	+++	++++	+	—	+	—	++	多
11	+	++	—	—	++	++	—	少
12	++	++	—	—	+	—	—	中
14	++	—	—	—	—	—	—	僅か

—: なし、+: 認められる、++: 少、+++ : 中、++++: 多

注) X線回析のチャート上で、モンモリロナイトのピークとバックグラウンドを差し引いた残りの鉱物のピーク面積で比較した。

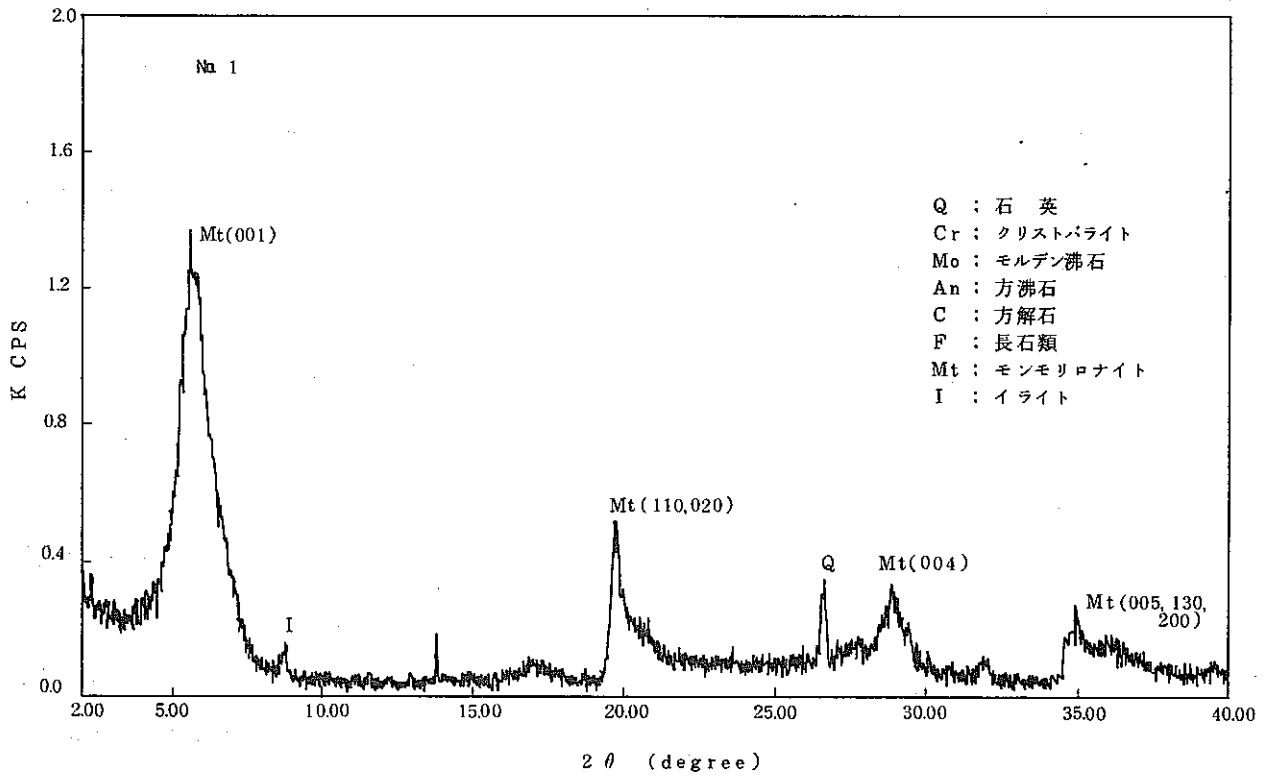


図 6-11(1) X線回折プロファイル 製品No. 1

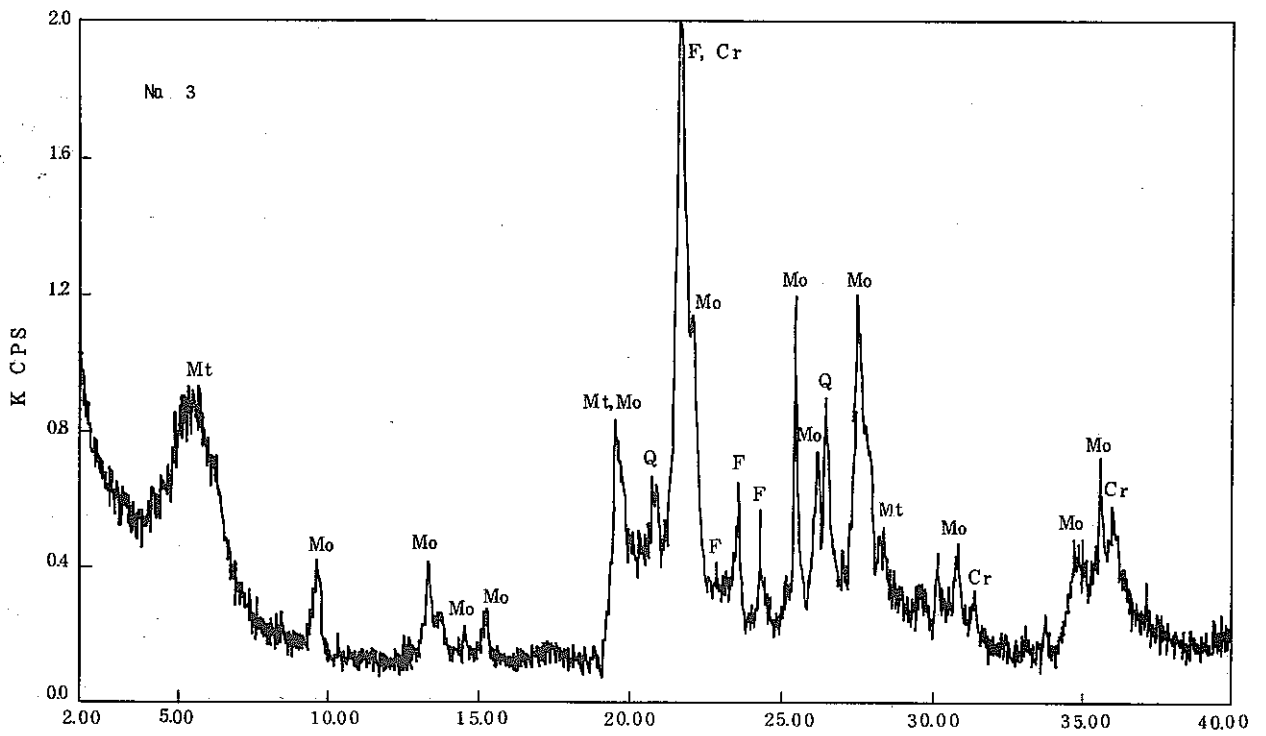


図 6-11(2) X線回折プロファイル 製品No. 3

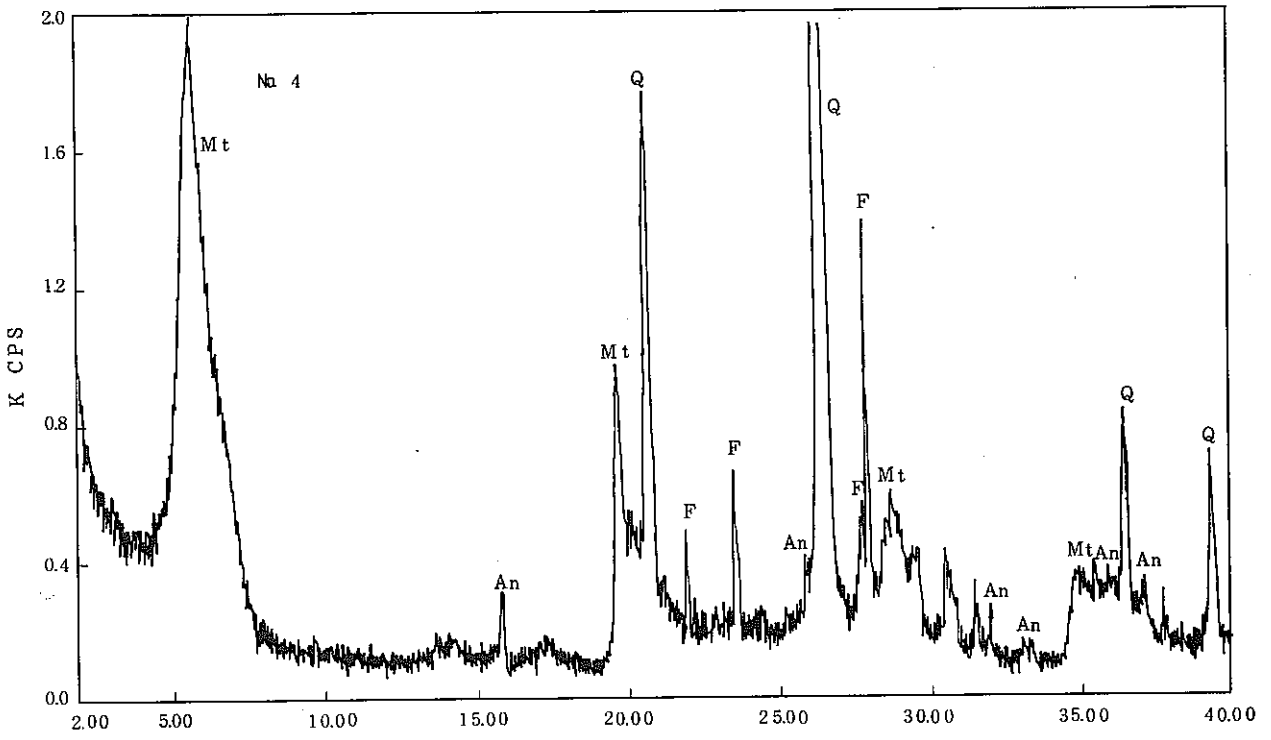


図 6-11(3) X線回折プロファイル 製品No. 4

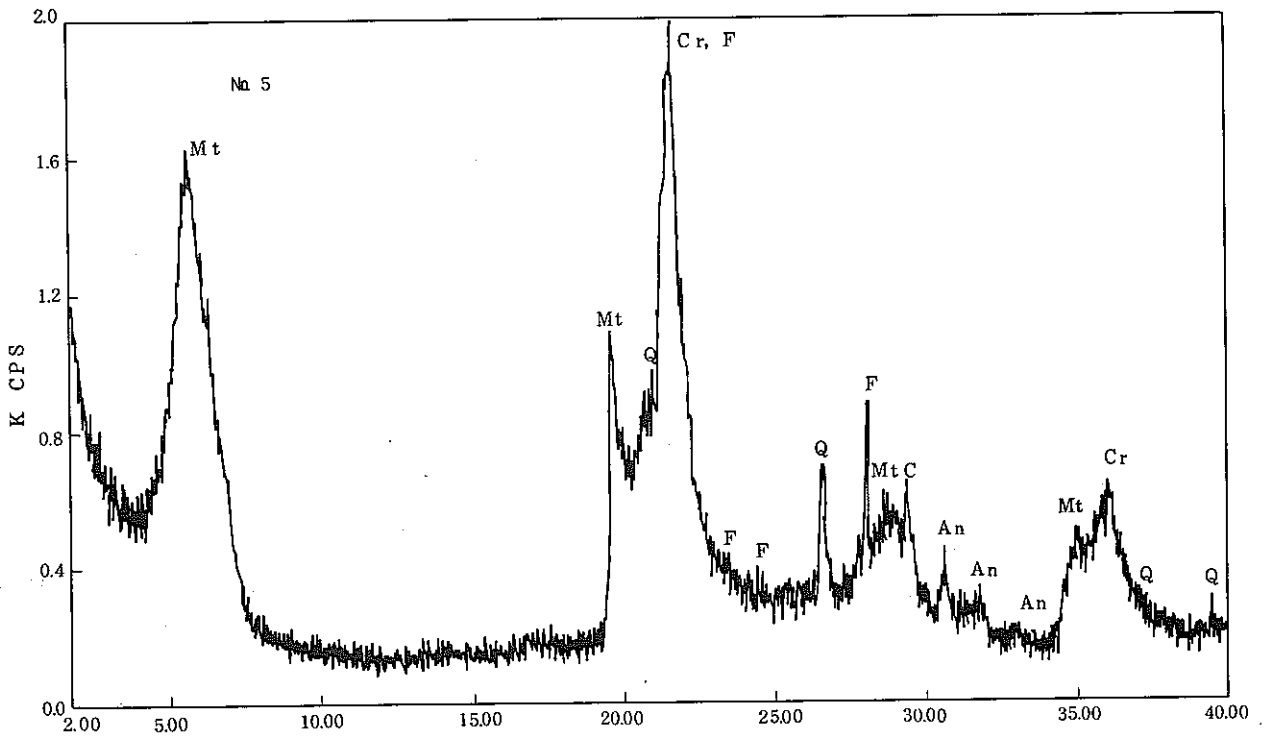


図 6-11(4) X線回折プロファイル 製品No. 5

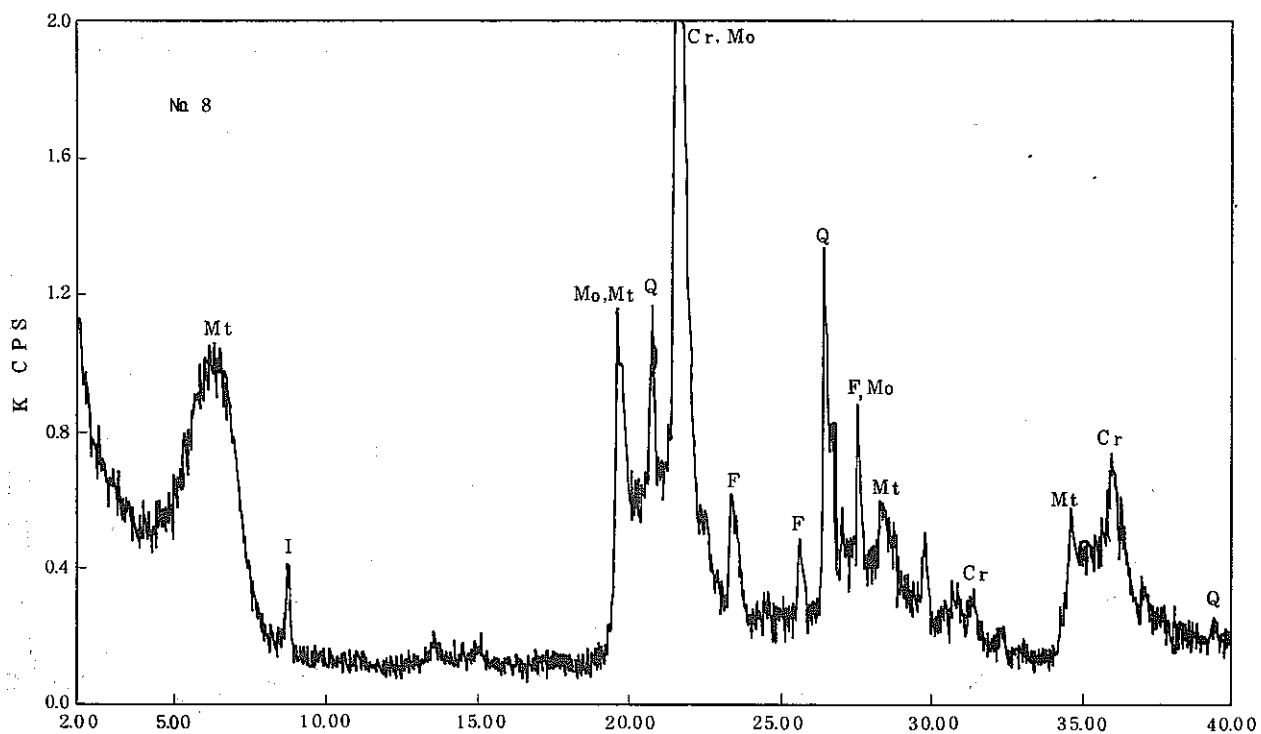


図 6-11(5) X線回折プロファイル 製品No. 8

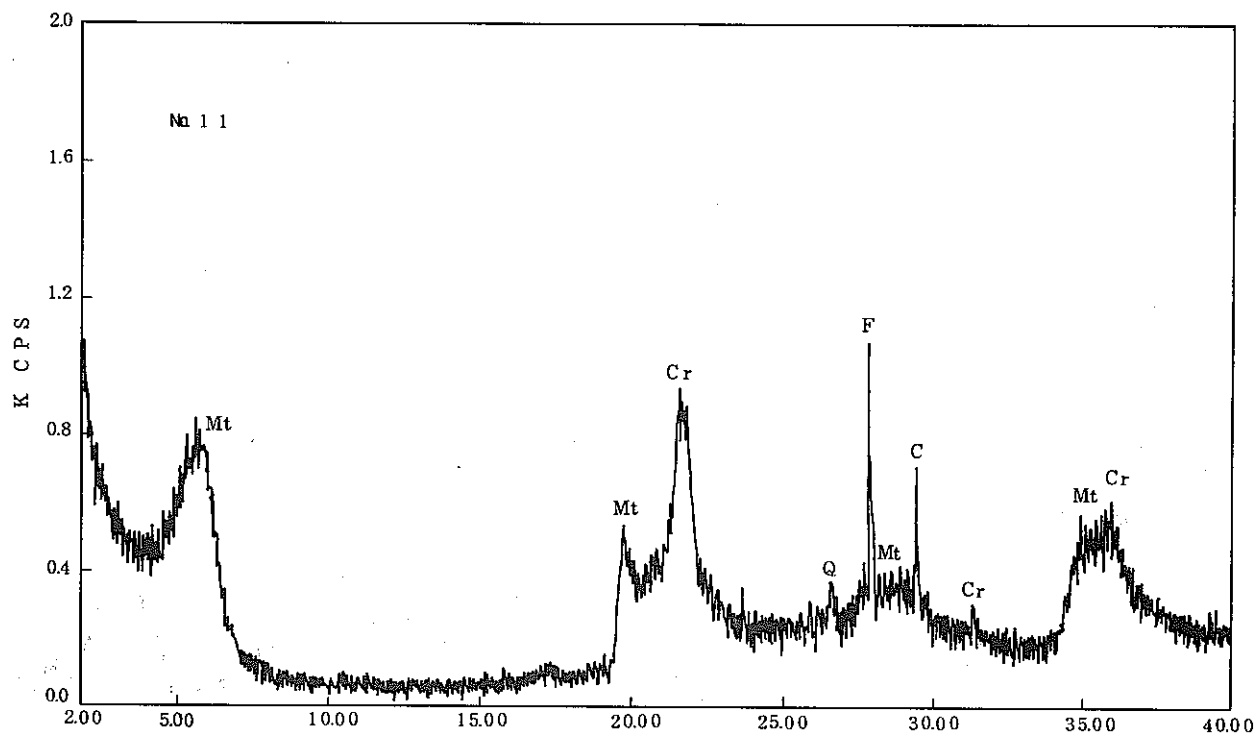


図 6-11(6) X線回折プロファイル 製品No.11

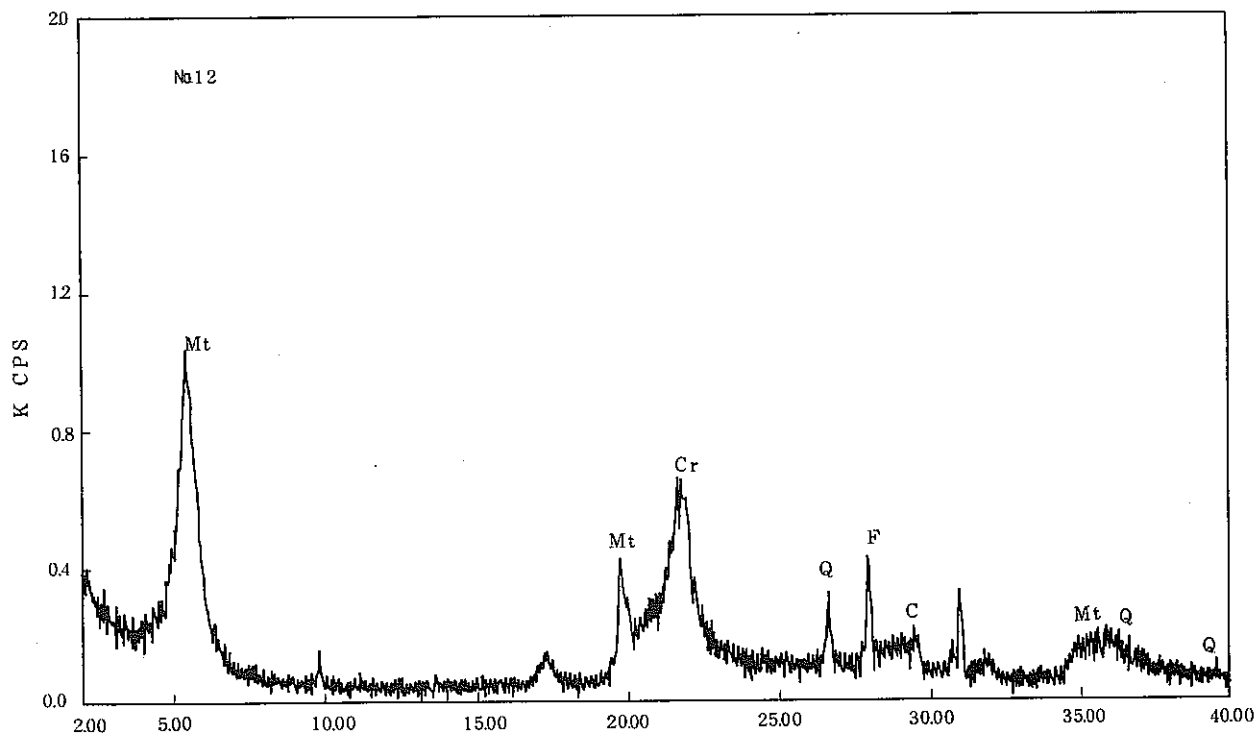


図 6-11(7) X線回折プロファイル 製品No.12

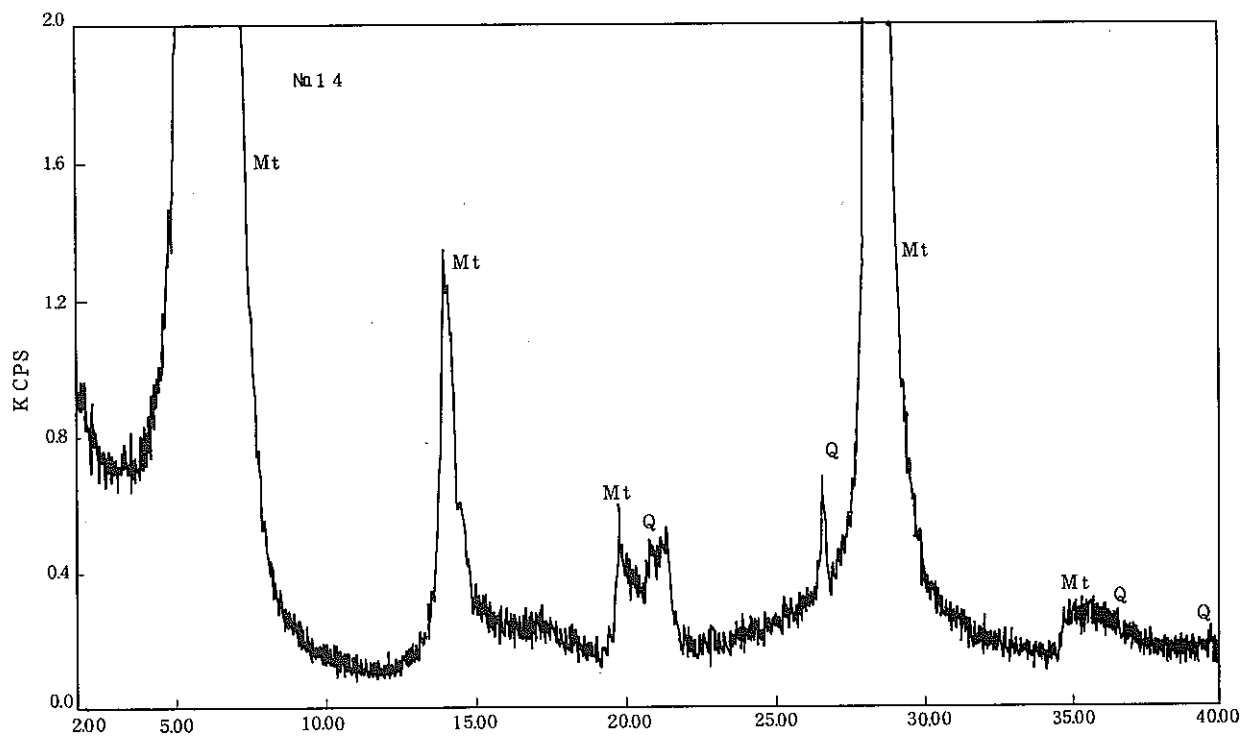


図 6-11(8) X線回折プロファイル 製品No.14

(7) メチレンブルー吸着量 MB (mol/100g)

メチレンブルー吸着量の測定結果を図6-12に示す。

メチレンブルーはモンモリロナイトに選択的に吸着され、同じ型のベントナイトではメチレンブルー吸着量がモンモリロナイト含有量の指標となる。

人工的にベントナイトを高純度化し、Na-モンモリロナイト含有率を100%に近づけた製品No.14では、メチレンブルー吸着量は131(mmol/100g)と大きい。仮にこの値を100%とした時の他の製品の比率は次のようになる。

$$\text{No.14}=100\% > \text{No.1}=63\% > \text{No.8}=56\% > \text{No.5}=43\% > \text{No.3,4,11}=40\% > \text{No.12}=29\%$$

この比率はNo.14が純粋なモンモリロナイトであるときの各製品のモンモリロナイト含有率を意味している。ただし、Ca型のモンモリロナイトのメチレンブルー吸着量はNa型より小さいため、Ca型のNo.11、12についてはモンモリロナイト含有率を低く示していると考えられる。

次に、(4)で述べたCECの値とメチレンブルー吸着量の関係を図6-13に示す。モンモリロナイト含有率の指標としてのメチレンブルー吸着量とCECの間には相関性があることが分かる。ただし、No.3はCECの大きい沸石類を不純物として含有するため、CECがメチレンブルー吸着量に比較して大きくなっていると考えられる。

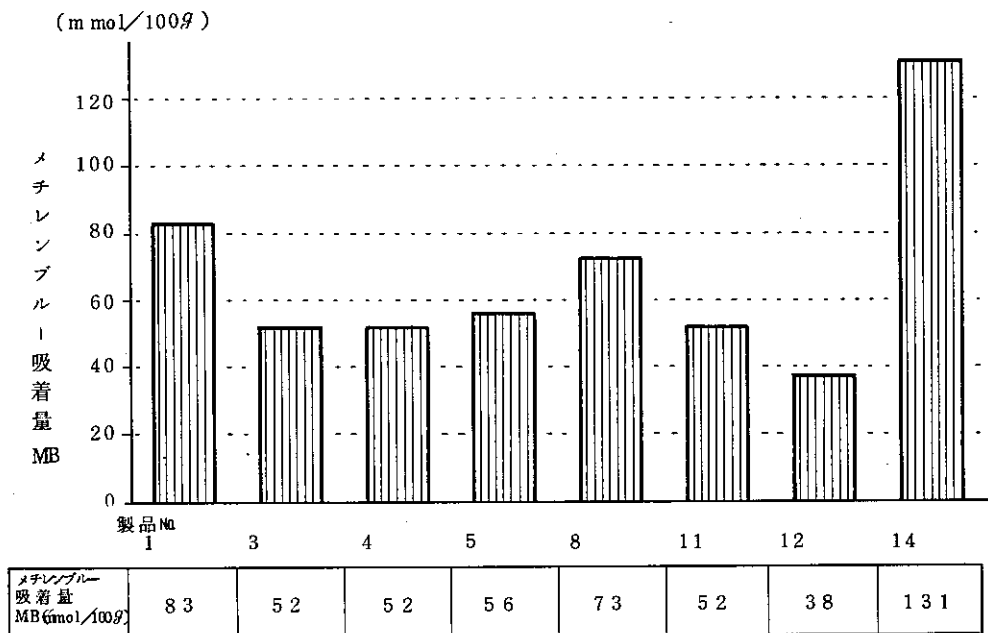


図6-12 ベントナイト製品メチレンブルー吸着量

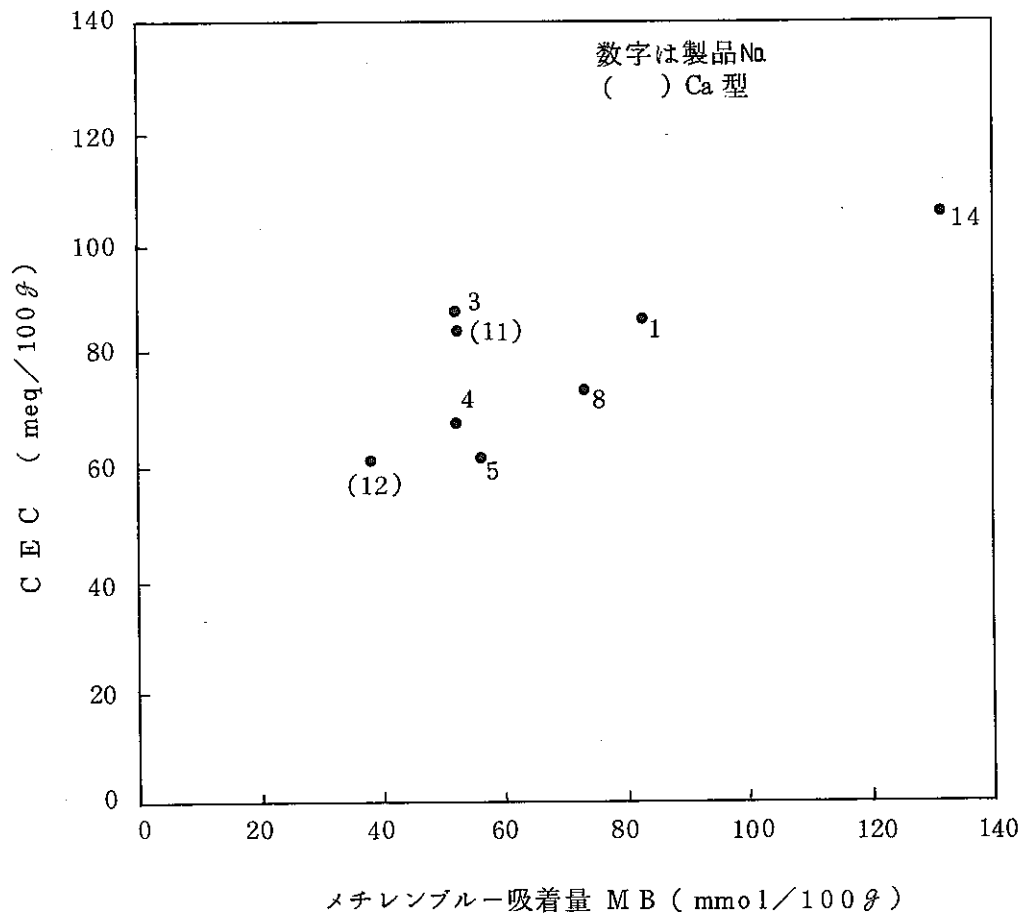


図6-13 CEC~メチレンブルー吸着量

(8) 有機物含有量 ORG (%)

有機物含有量の測定結果を図6-14に示す。

含有量の範囲は、0.03~0.80%と製品間のばらつきが大きい。フランスのANDRAが、自国内の18種類のベントナイトについて測定した有機物含有量は、0.09~0.68%の範囲にあり⁹⁾、ベントナイト中の有機物含有量は産地によってこの程度のばらつきが有るものと考えられる。

スウェーデンKBS-3¹²⁾では、有機物の許可含有量を200mg/kgと定め、これ以上含有するベントナイトは425℃で15hr加熱処理することを、指示している。有機物が燃焼する温度は、TG-DTA曲線(図6-10(1)~(8))に示したように各製品で異なるが、今後は含有量の基準とベントナイトが熱的に安定な範囲での加熱処理方法の検討が必要であろう。

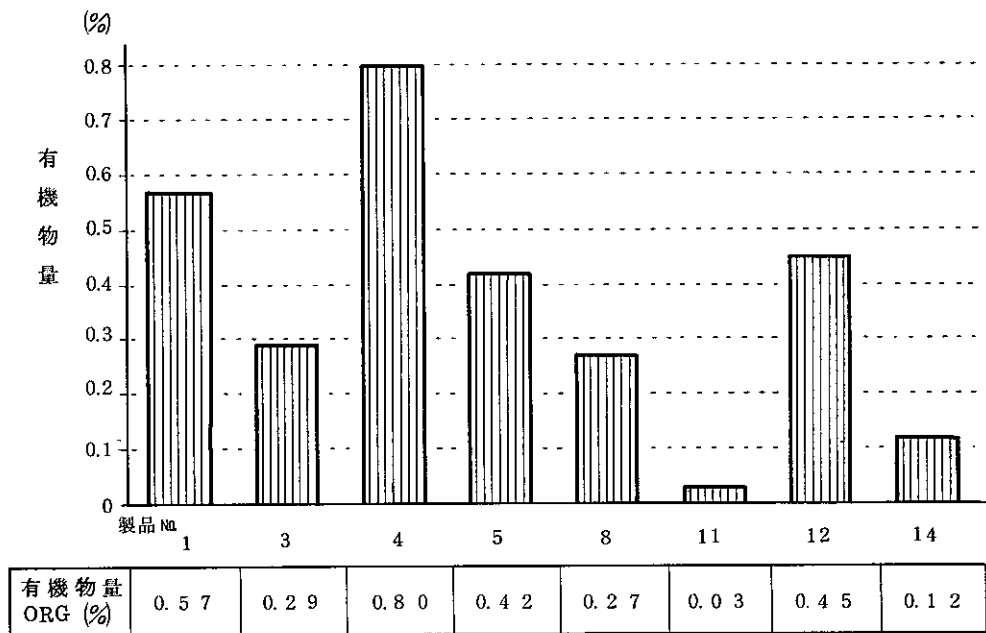


図6-14 ベントナイト製品中の有機物量

(9) 硫酸イオン SO_4^{2-} (%)、全イオン量 total S (%)

硫酸イオン、全イオン量の測定結果を図6-15に示す。

硫酸イオンはオーバーパックの腐食の重要な因子である。一方、陰イオンの金属の腐食への影響を考える時、陰イオン自体の濃度と同時に異種のイオンの存在比（例えば $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ ）なども考慮する必要がある。¹⁵⁾ つまり、今回の分析では不純物として各製品の硫酸イオン、全イオン量を把握したが、今後は、緩衝材を透過する地下水中のイオン濃度との関係で不純物の含有量を評価する必要があるだろう。

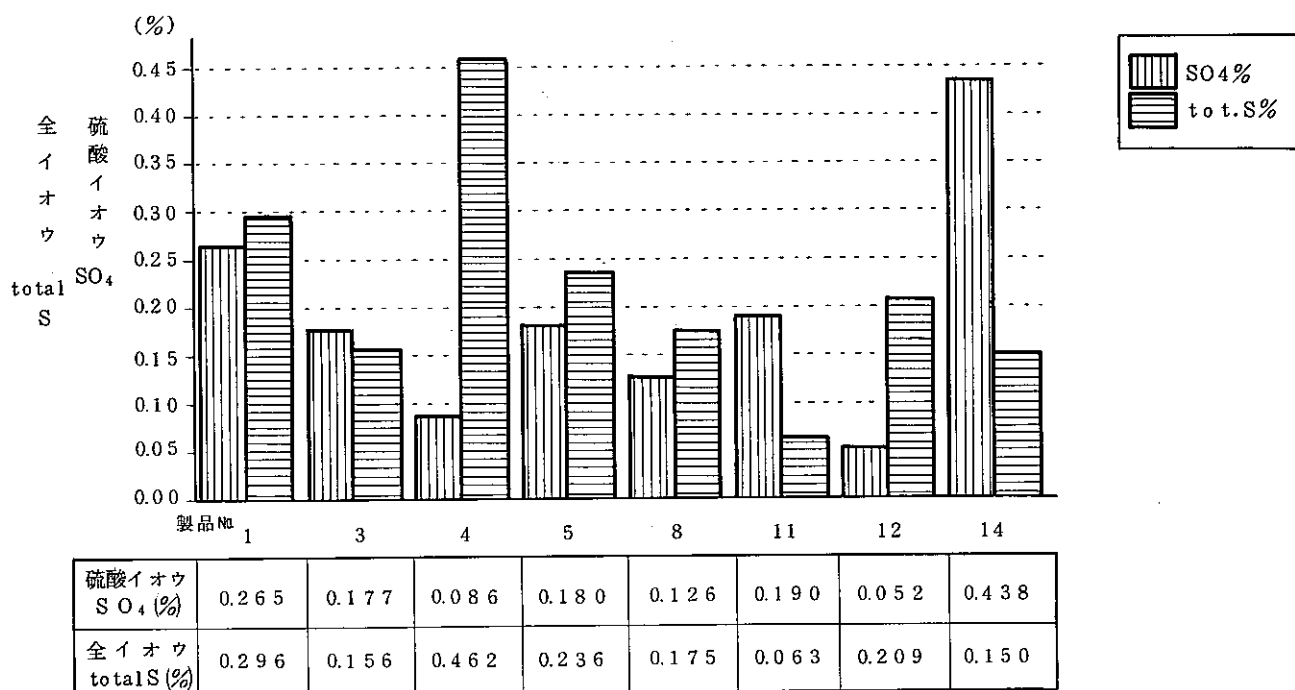


図6-15 ベントナイト製品中の硫酸イオン、全イオン量

6-3-2 機械的特性

(1) コンシステンシー限界試験

コンシステンシー限界試験結果（液性限界、塑性限界、収縮限界、塑性指数、流動指数、タフネス指数、収縮比）のを図6-16~21に示す。

液性限界と塑性指数（図6-16、17）をみると、各製品の値には、次の関係がある。

$$\text{No.14} \gg \text{No.1} > \text{No.4} > \text{No.5} > \text{No.3} > \text{No.8} \gg \text{No.12} > \text{No.11} \quad (6.6)$$

これに対し、収縮限界は

$$\text{No.11} \approx \text{No.12} > \text{No.5} > \text{No.3} > \text{No.8} > \text{No.1} > \text{No.4} \gg \text{No.14} \quad (6.7)$$

と、(6.6)式とほぼ反対の順位となっている。

また、塑性限界は

$$\text{No.11} > \text{No.8} > \text{No.14} > \text{No.1} > \text{No.5} > \text{No.12} > \text{No.3} > \text{No.4} \quad (6.8)$$

の順位にあり、(6.6)、(6.7)式との相関は見出せない。

次に液性限界、塑性限界、収縮限界とメチレンブルー吸着量との関係をまとめると、図6-22、23、24のようになる。

これから、メチレンブルー吸着量の大きいベントナイトは、液性限界が大きく反対に収縮限界が小さい傾向がある事が分かる。また、メチレンブルー吸着量と塑性限界の相関性は見出せない。

メチレンブルー吸着量をモンモリロナイト量の指標と考えると、モンモリロナイト含有量が多い製品ほど液性限界と塑性指数が大きい。これは、吸水による流動化が生じにくく、塑性体として粘性をしめす範囲も広いことを意味する。

一方、モンモリロナイト含有量が多いほど収縮限界は小さい傾向にあり、乾燥収縮によるひび割れが発生しやすいことを意味する。

また、Ca-ベントナイトは液性限界が130%程度と小さいため含水後の流動化や強度低下に注意する必要がある。

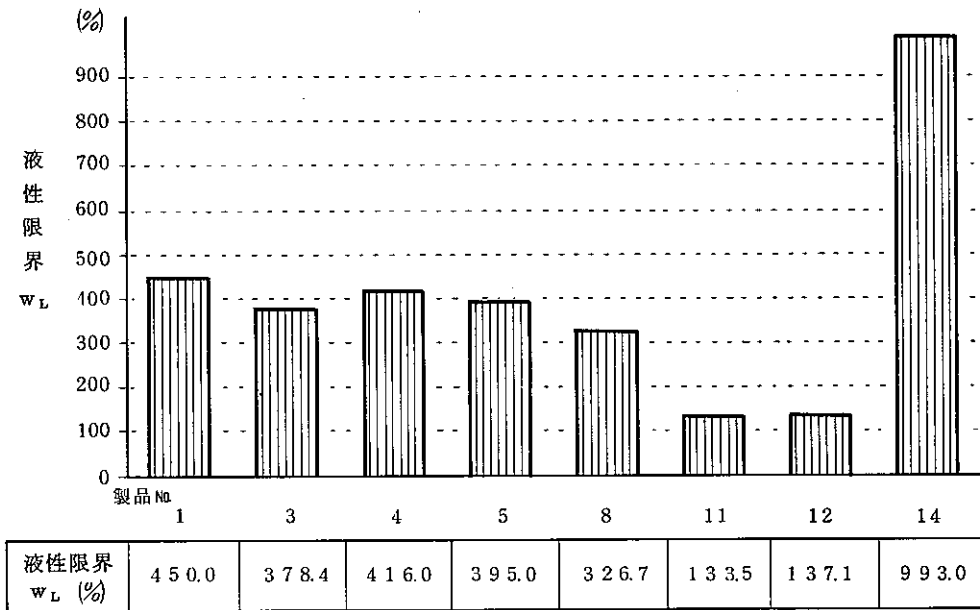


図 6-16 ベントナイト製品液性限界

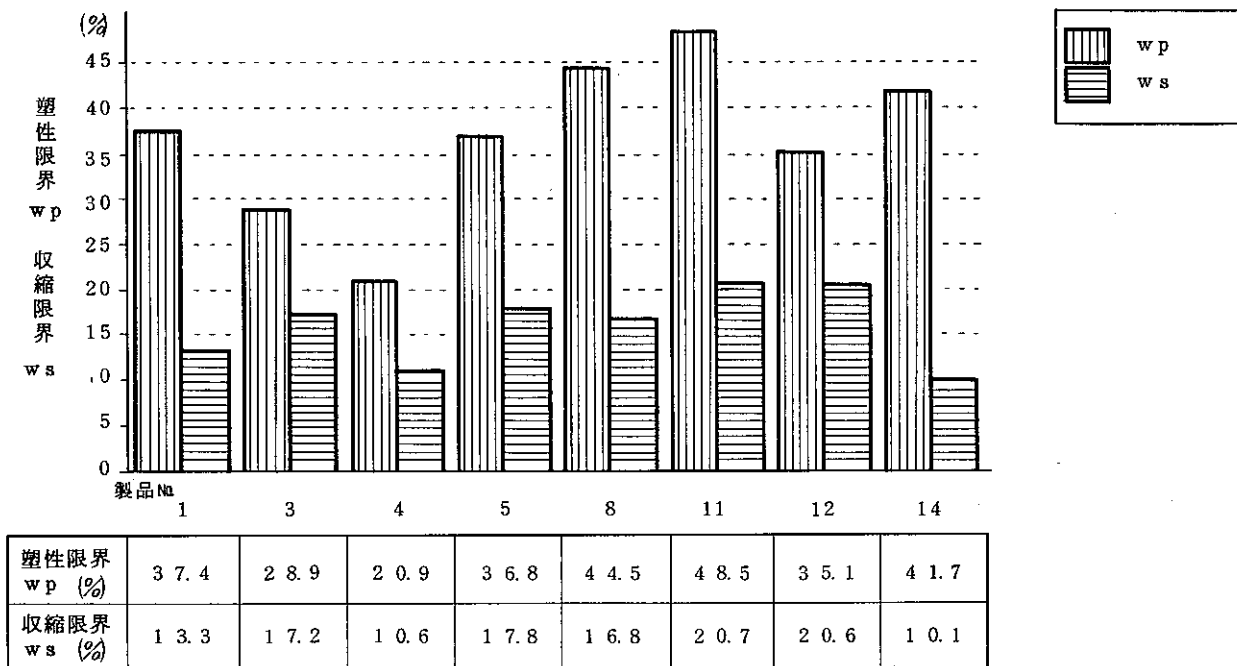


図 6-17 ベントナイト製品塑性・収縮限界

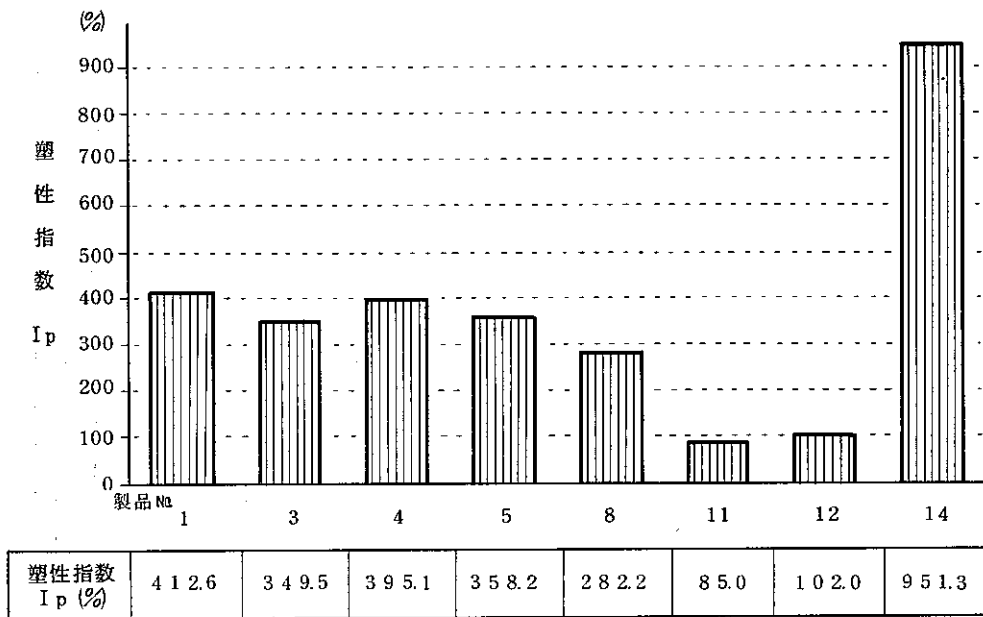


図 6-18 ベントナイト製品塑性指数

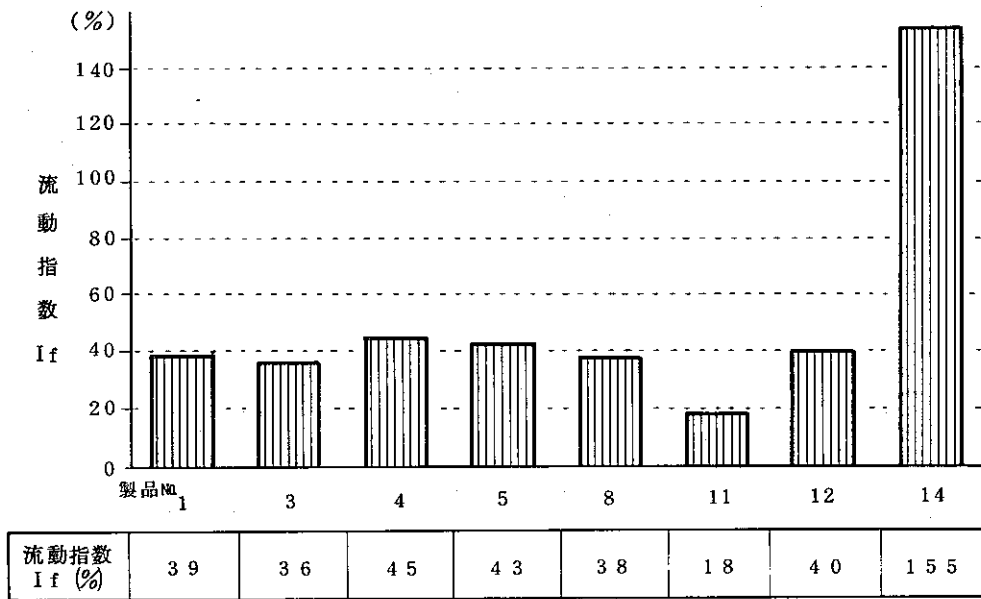


図 6-19 ベントナイト製品流動指数

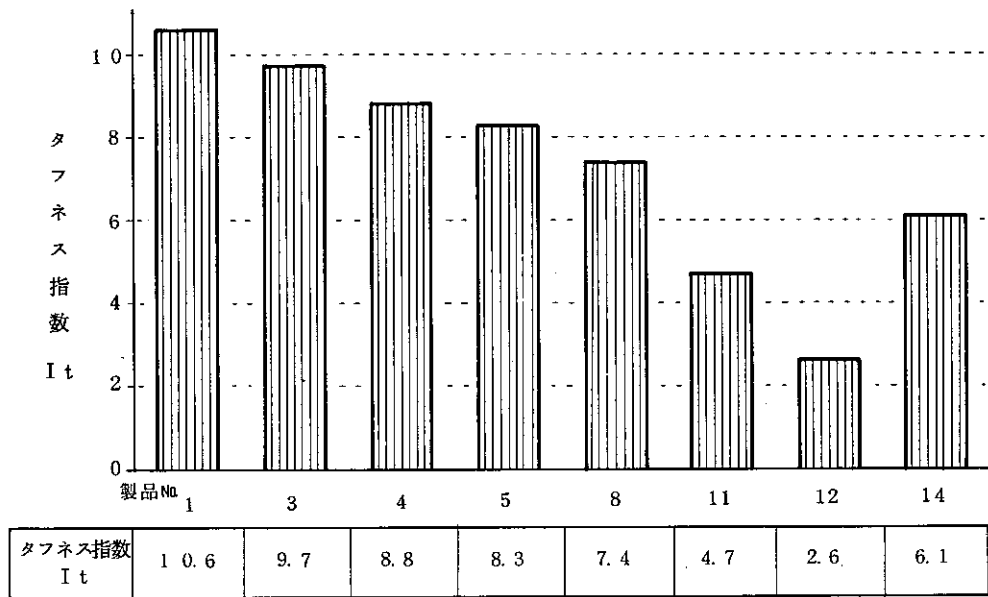


図6-20 ベントナイト製品タフネス指数

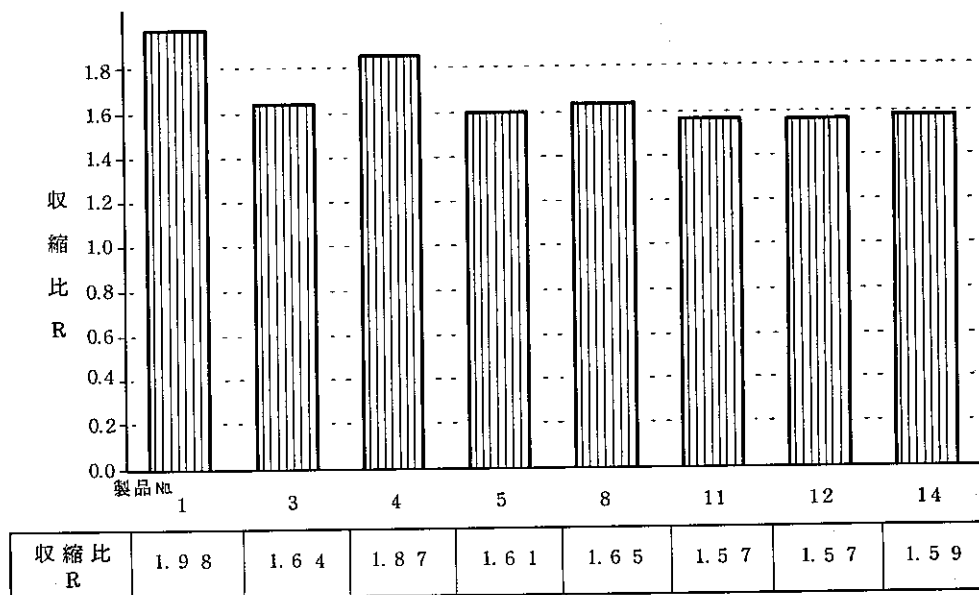


図6-21 ベントナイト製品収縮比

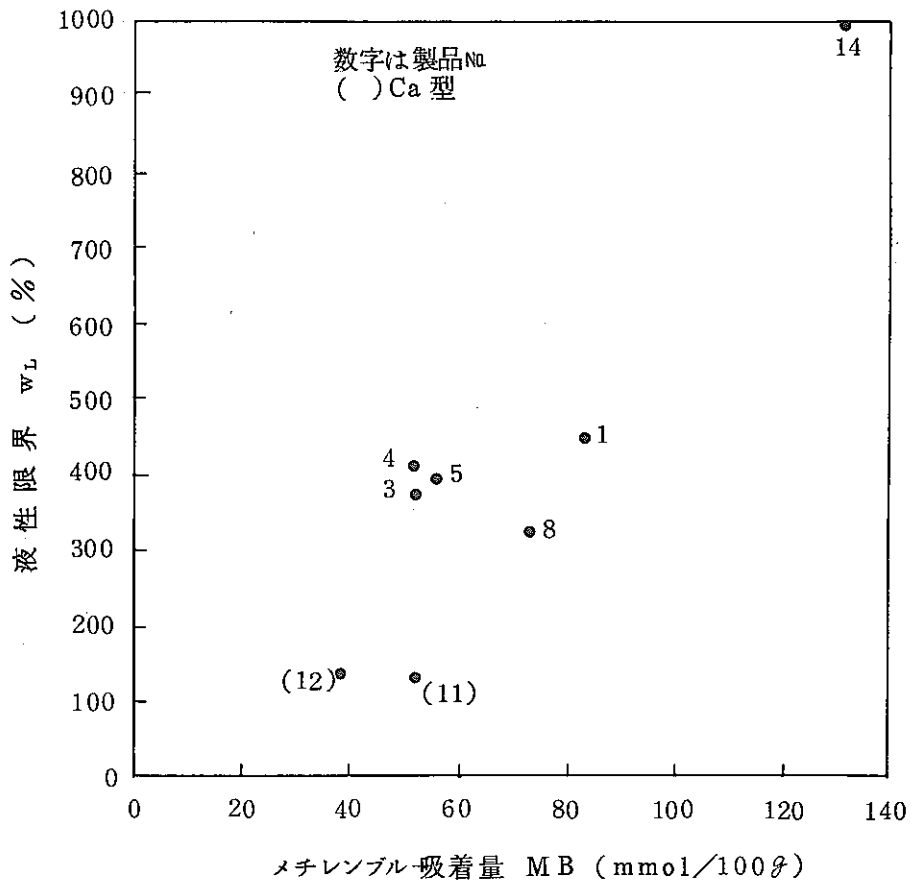


図 6-22 メチレンブルー吸着量～液性限界

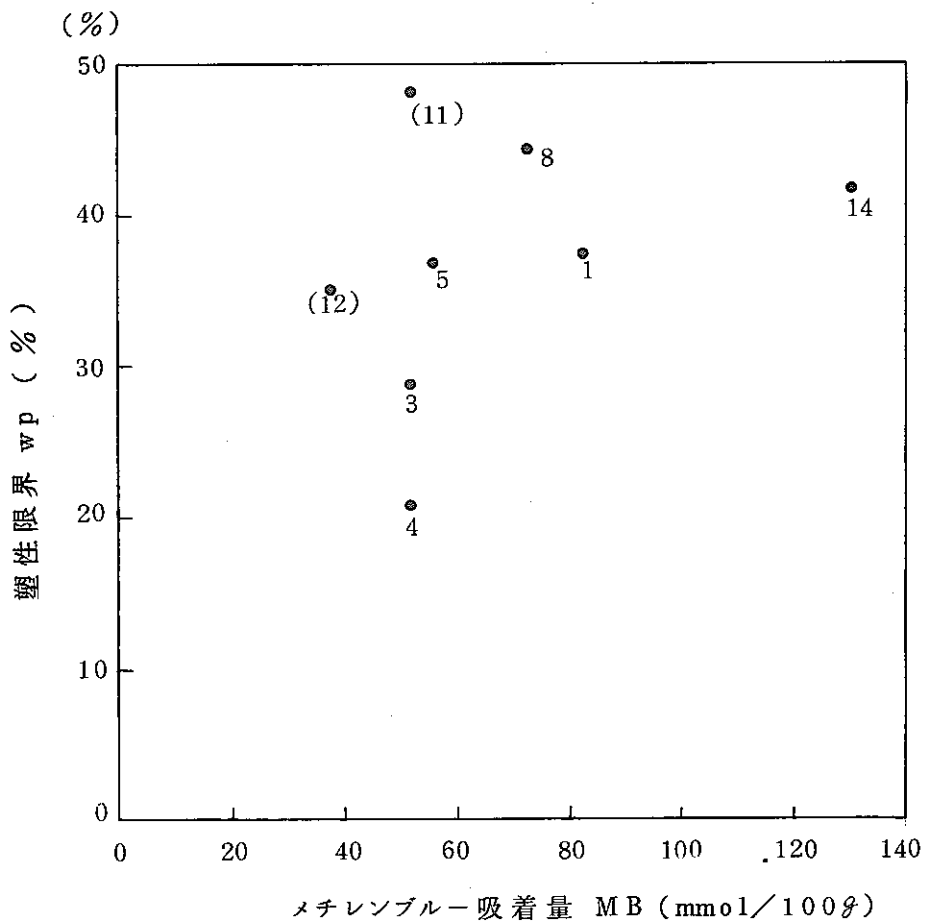


図 6-23 メチレンブルー吸着量～塑性限界

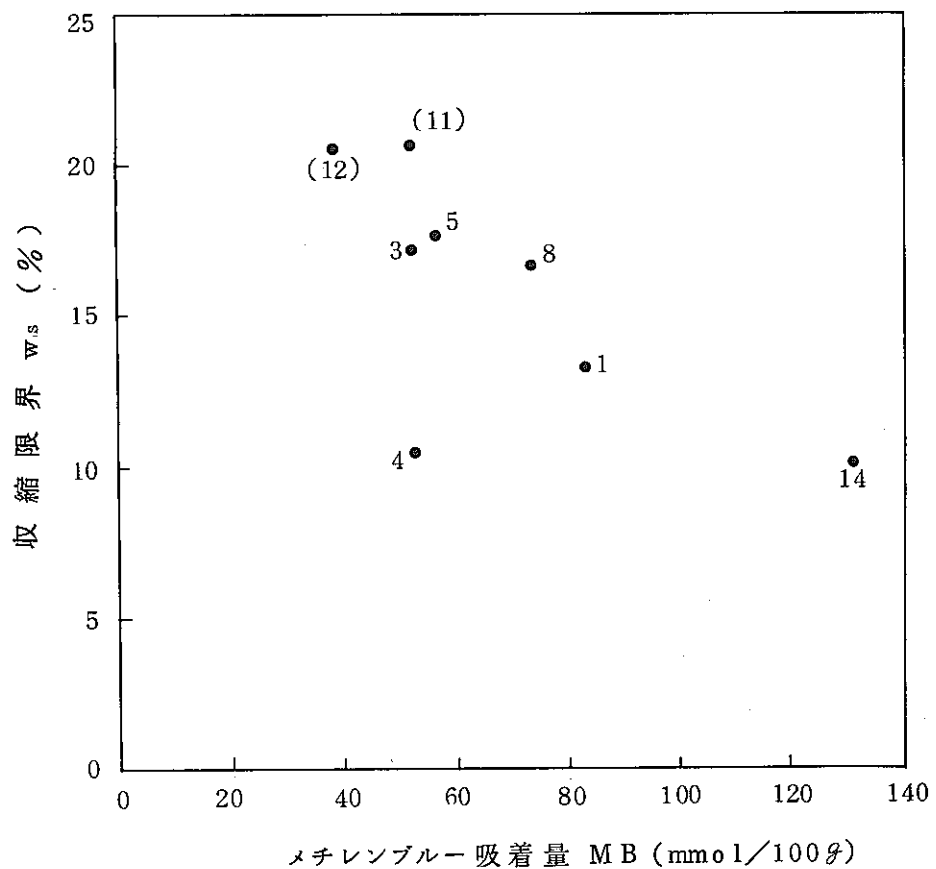


図6-24 メチレンブルー吸着量～収縮限界

(2) 締固め試験

各製品を、100MPaで締固めた時の、初期含水比と乾燥密度との関係（締固め曲線と呼ぶ）は、Appendix 2 に示すとおりである。

図中には、ある含水比で空気を全く含まない状態まで締固められたときの乾燥密度を示すゼロ空気間隙率曲線も記した。

この締固め曲線から、各製品が100MPaの圧力で締固められた時の最大乾燥密度と最小間隙率およびこの時の最適含水比を求めると図 6-25 のようになる。

ここで最小間隙率は次の順序である。

$$\text{No.14} < \text{No. 4} < \text{No. 1} < \text{No.12} < \text{No. 5} < \text{No.11} < \text{No. 3} < \text{No. 8} \quad (6.9)$$

間隙率の小さい材料ほど締固まっていることを意味し、各製品の締固めやすさは、(6.9) 式の順序となる。

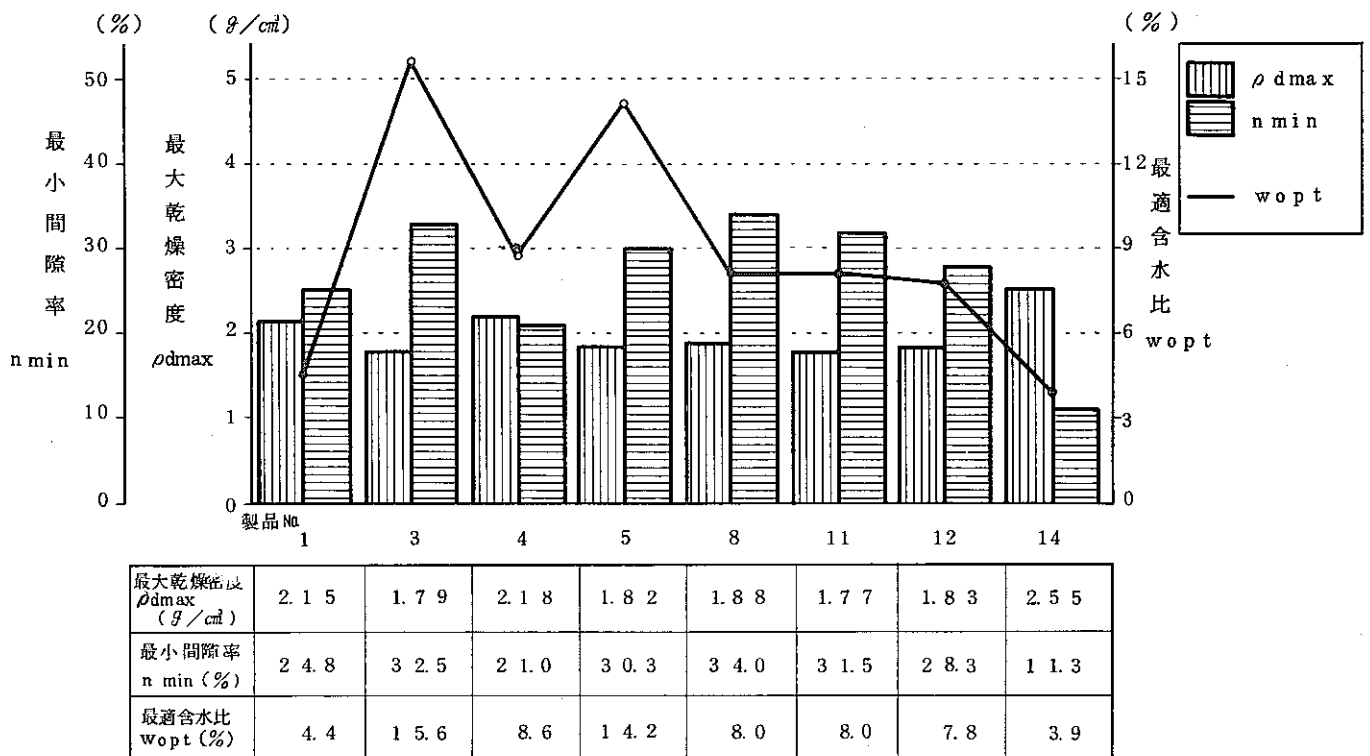


図 6-25 ベントナイト製品締固め試験結果

次に本試験条件で締固められた緩衝材が処分ピットに設置された後に、乾燥あるいは吸水・膨潤で含水比が変化したときの安定性を、各製品のコンシステンシー限界値から検討すると次のようになる。

① 乾燥収縮について

緩衝材はその含水比が収縮限界以下であれば、乾燥収縮によるひび割れは生じにくいと言える。

各製品の収縮限界と最適含水比は表6-8に示すとおりであり、いずれの試料も収縮限界のほうが大きい。つまり、この条件で製作された緩衝材は乾燥収縮によるひび割れが発生しにくいと考えられる。

表6-8 収縮限界と最適含水比

製品 No.	1	3	4	5	8	11	12	14
収縮限界 w_s (%)	13.3	17.2	10.6	17.8	16.8	20.7	20.6	10.1
最適含水比 w_{opt} (%)	4.4	15.6	8.6	14.2	8.0	8.0	7.8	3.9

② 吸水時の状態について

処分ピット中に設置された緩衝材は、地下水の浸潤により最終的には飽和状態となる。

締固め後の各製品の飽和含水比は表6-9に示すとおりである。これらの値はいずれの製品でも、その塑性限界よりも小さい。つまりこの状態の緩衝材は含水後も「変形に対して抵抗を示す半固体状態」にあり、容器などの上載荷重に対する耐力を持つとともに塑性的な流動は生じにくいと考えられる。

表 6 - 9 飽和時の含水比と塑性限界

製 品 No.	1	3	4	5	8	11	12	14
最小間隙率 n_{min}^* (%)	35.4	35.6	26.4	37.7	39.5	36.4	32.0	19.9
飽和含水比 w_{sat} (%)	19.1	20.8	13.0	23.2	22.8	22.1	18.5	3.9
塑性限界 w_p (%)	37.4	28.9	20.9	36.8	44.5	48.5	35.1	41.7

* 締固め試験で成型セルから試料取り出し後の最小間隙率

6 - 3 - 3 膨潤特性

粉状のベントナイト製品の膨潤性を定量的に測定できる 2 種類の試験の結果と、膨潤性に対する溶液中の NaCl 濃度の影響の調査結果を以下に示す。

(1) 膨潤力 Vs ($m\ell/2g$)

膨潤力試験の結果を図 6 - 26 に示す。図中には、蒸留水中の膨潤力とあわせ、0.03%、3% の NaCl 溶液中での膨潤力も示した。

蒸留水中での試験の結果、膨潤力は、6 ~ 25 ($m\ell/2g$) の範囲となった。

これを、C. A. Sander の方法¹⁾ で分類すると次のようになる。

- 高膨潤性ベントナイト : No. 1 (ワイオミング産 Na 型) No. 14 (高純度 Na 型)
- 中膨潤性ベントナイト : No. 3、4、5、8 (国産 Na 型)
- 低膨潤性ベントナイト : No. 11、12 (国産 Ca 型)

また、膨潤力とメチレンブルー吸着量の関係を図 6 - 27 に示す。モンモリロナイト含有率の指標としてのメチレンブルー吸着量と膨潤力の間には良い相関性があることがわかる。

一方、膨潤力に対する NaCl の濃度の影響は、表 6 - 10 のようにまとめられる。表中には蒸留水中での膨潤力を 100 とした時の膨潤力の変化も示した。この結果から NaCl 濃度が 0.03% では膨潤力に大きな変化はないが、3% の場合は、No. 11、12 以外のすべてのベントナイトの膨潤力が大きく低下した。その結果、各製品とも 10 ($m\ell/2g$) 以下の低膨潤性の範囲となることがわかった。

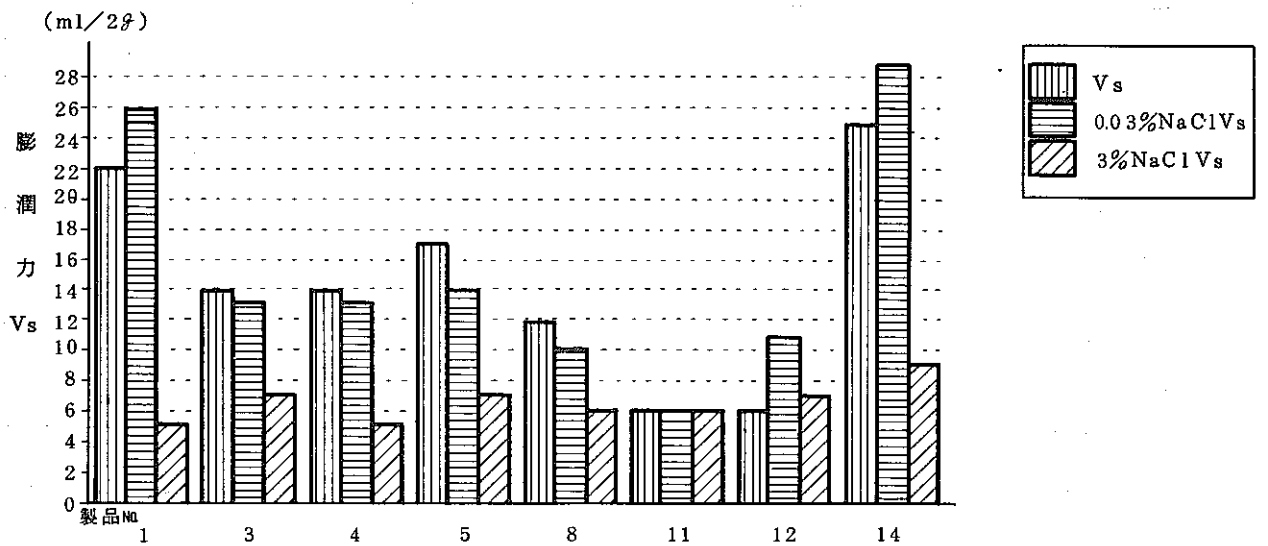
表 6-10 膨潤力に対するNaCl濃度の影響

試料		No. 1	No. 3	No. 4	No. 5	No. 8	No.11	No.12	No.14
A : 膨潤力 (蒸留水)	m1/2g	22	14	14	17	12	6	6	25
B : $\frac{\text{膨潤力}}{\text{B/A}}$ (NaCl 0.03%)	m1/2g	26	13	13	14	10	6	11	29
	%	118	93	93	82	83	100	183	116
C : $\frac{\text{膨潤力}}{\text{C/A}}$ (NaCl 3%)	m1/2g	5	7	5	7	6	6	7	9
	%	22	50	36	41	50	100	116	36

次に、水中のNaClによる膨潤力の低下をさらに詳細に調査した結果を図6-28示す。

ここでは、製品No.1を用いて、NaCl濃度0%~3%の範囲で膨潤力を測定した。また、同時に懸濁液のpHも測定した。

実験の結果、この固液比(固体/液体=2/100)では、NaCl濃度が0.01%を越えるとpHの値が低下し、0.1%を越えると膨潤力が急激に減少することが分かった。



膨潤力 Vs(ml/2g)	22	14	14	17	12	6	6	25
0.03%NaCl中 Vs(ml/2g)	26	13	13	14	10	6	11	29
3%NaCl中 Vs(ml/2g)	5	7	5	7	6	6	7	9

図 6-26 ベントナイト製品膨潤力

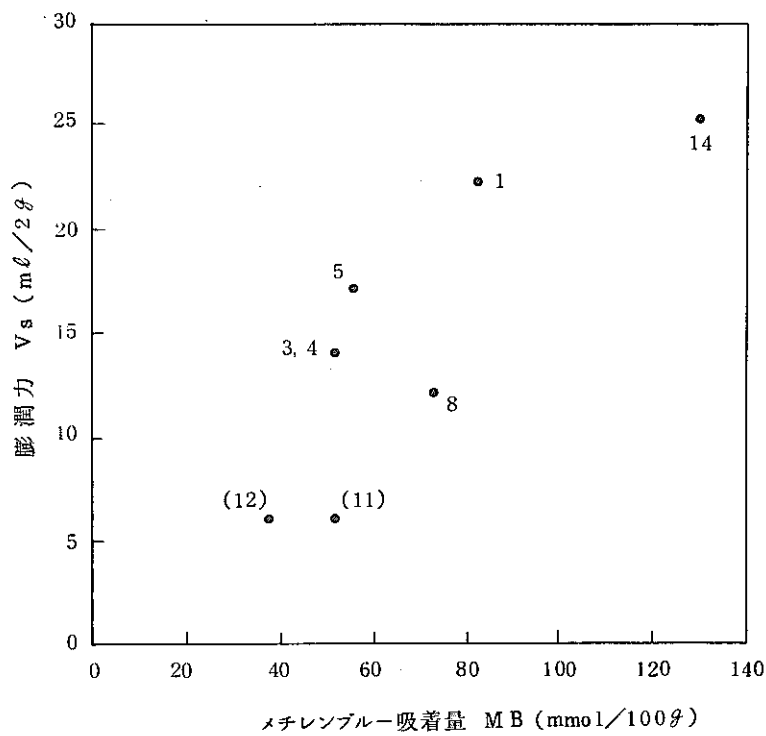


図 6-27 メチレンブルー吸着量～膨潤力

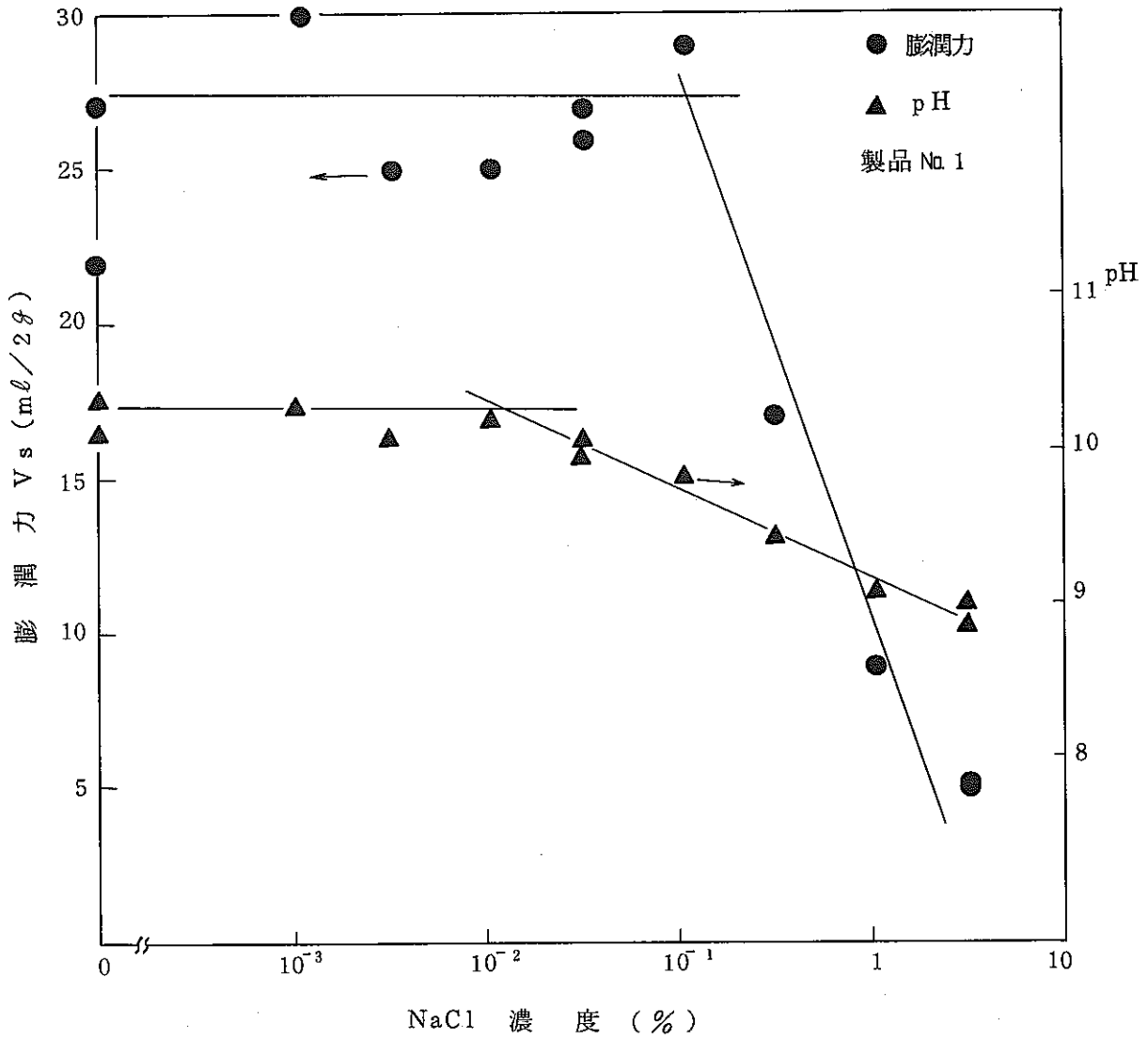


図 6-28 NaCl濃度～膨潤力、pH (製品No. 1)

(2) 膨潤度 W_s (g/g)

膨潤度試験の結果を図6-29に示す。図中には、0.03%および3%のNaCl溶液による膨潤度もあわせ示した。

蒸留水中での膨潤度は1.51~22.80(g/g)の範囲となった。この値で、各製品を区分すると次のようになる。

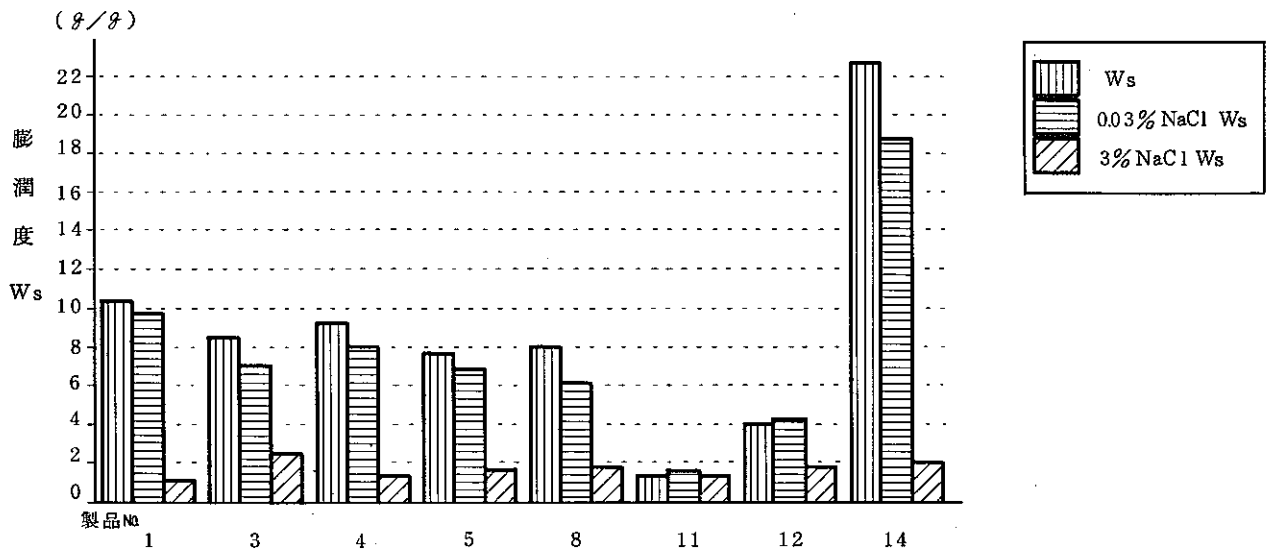
- $W_s > 10$: No. 1、14 高膨潤性ベントナイト
- $10 > W_s > 5$: No. 3、4、5、8 中膨潤性ベントナイト
- $W_s < 5$: No. 11、12 低膨潤性ベントナイト

この区分は、膨潤力測定結果による製品の分類と一致している。

また、各製品の膨潤力と膨潤度との関係は図6-30のようになる。これを見ると、両者は良い相関性を示している。

次に、膨潤度に対するNaCl濃度の影響を見ると、低膨潤性のベントナイト以外はすべてNaClの影響を受けており、3%水溶液中では、各製品はすべて低膨潤性を示している。これは膨潤力試験の結果と同様である。

以上から、ベントナイトの膨潤性の指標としては、膨潤力および膨潤度とも等しい結果がえられること。各製品は、高膨潤性、中膨潤性、低膨潤性の3つに区分されること。また、高膨潤性の製品ほどNaCl濃度の影響を受けることなどが分かった。



膨潤度 Ws(g/g)	10.40	8.54	9.33	7.69	8.02	1.51	4.01	22.80
0.03% NaCl中 Ws(g/g)	9.70	6.97	8.02	6.77	6.12	1.54	4.33	18.70
3% NaCl中 Ws(g/g)	1.18	2.50	1.39	1.59	1.74	1.51	1.76	2.00

図6-29 ベントナイト製品膨潤度

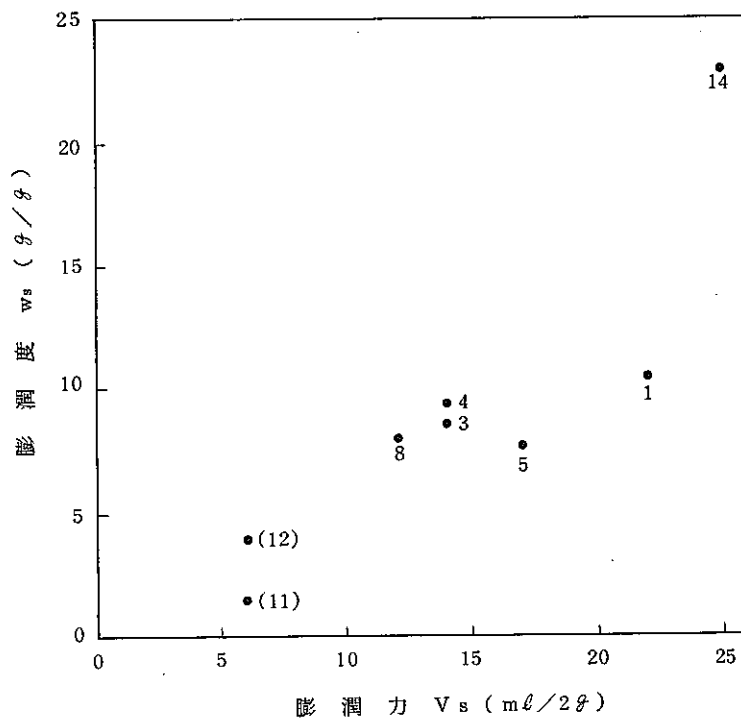


図6-30 膨潤力～膨潤度

6-3-4 熱的特性

(1) 熱伝導率 λ ($W/m \cdot ^\circ C$)

熱伝導率の測定結果を図6-31に示す。図中には各製品の密度もあわせて示した。

各試料の間隙率 n は60%を目標に調整したが、測定容器の強度上、十分に圧縮し間隙率を小さく出来ない製品もあった、その結果、試料の間隙率は59.6~70.2%の範囲となり、熱伝導率 λ の測定値は図6-30に示すように0.13~0.18 ($W/m \cdot ^\circ C$) となった。

緩衝材中の熱伝達には、空気のおよぼす影響が大きい。各製品の熱伝達特性の評価は、ベントナイト自体や珪砂を混合した時の締固め性と合わせて検討する必要がある。

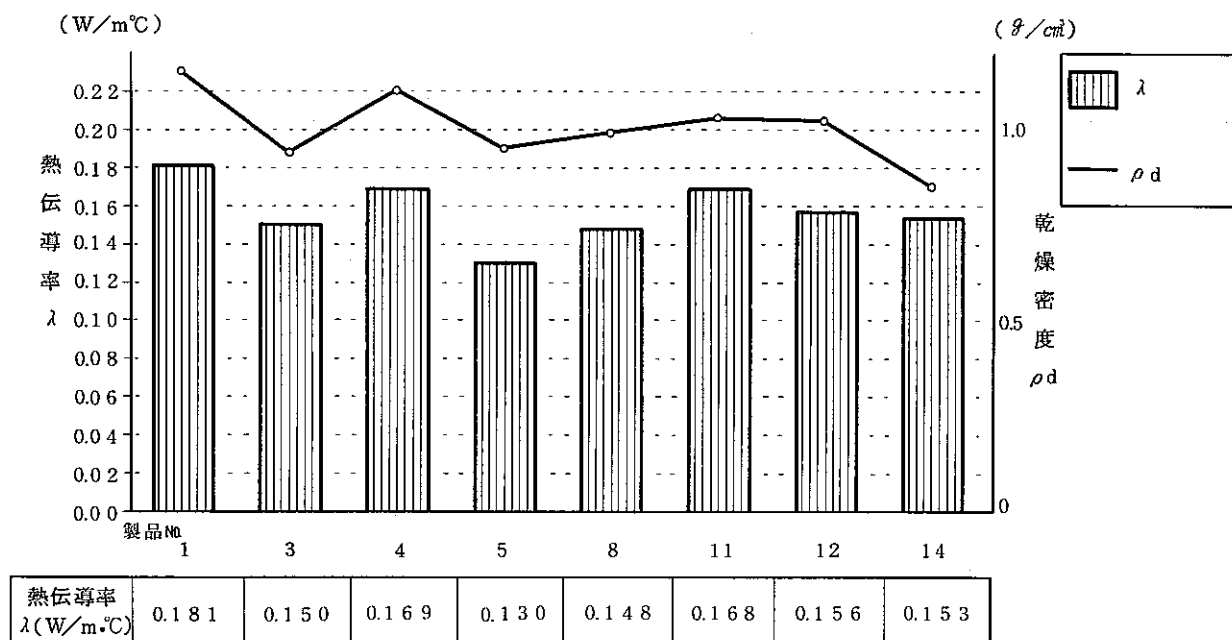


図6-31 ベントナイト製品熱伝導率

6-3-5 水理的特性

(1) 水分拡散係数 D_w (m^2/s)

水分拡散セル（図6-5）内に乾燥状態の各製品を密度 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ で充填し、3日間1次元方向に水を浸潤させた。その後、試料の含水比分布を求め、水分拡散係数 D_w を計算した。

まず、各製品中への水の浸潤速度の指標として、深さ方向の飽和度の変化を図6-32に示す。図中で飽和度が100%に近い製品ほど、水分の浸潤が速く、止水性に劣ることを意味する。

この試験結果から、各製品中への水の浸潤速度を比較すると次式の順序となる。

$$\text{No. 1} \approx 4 \approx 14 < \text{No. 3} \approx 8 \approx 11 \approx 12 < \text{No. 5} \quad (6.9)$$

次に、この試験結果から、(6.5)式を用いて水分拡散係数 D_w を計算すると、Appendix 2に示すように、No. 1、4、14の製品で $1.4 \sim 1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ の値を得た。

また、(6.5)式からベントナイト中の水分の移動速度を計算すると、例えば飽和度50% ($w(x, t)/w_0 = 0.5$)の含水部分は、 $x = 0.96 \sqrt{D_w \cdot t}$ の速度で移動することが分かる。これに、 $D_w = 1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ を代入すると、 $x = 1.2 \times 10^{-5} \sqrt{t}$ となり、この条件では飽和度50%の含水部は20年で30cm移動することが分る。

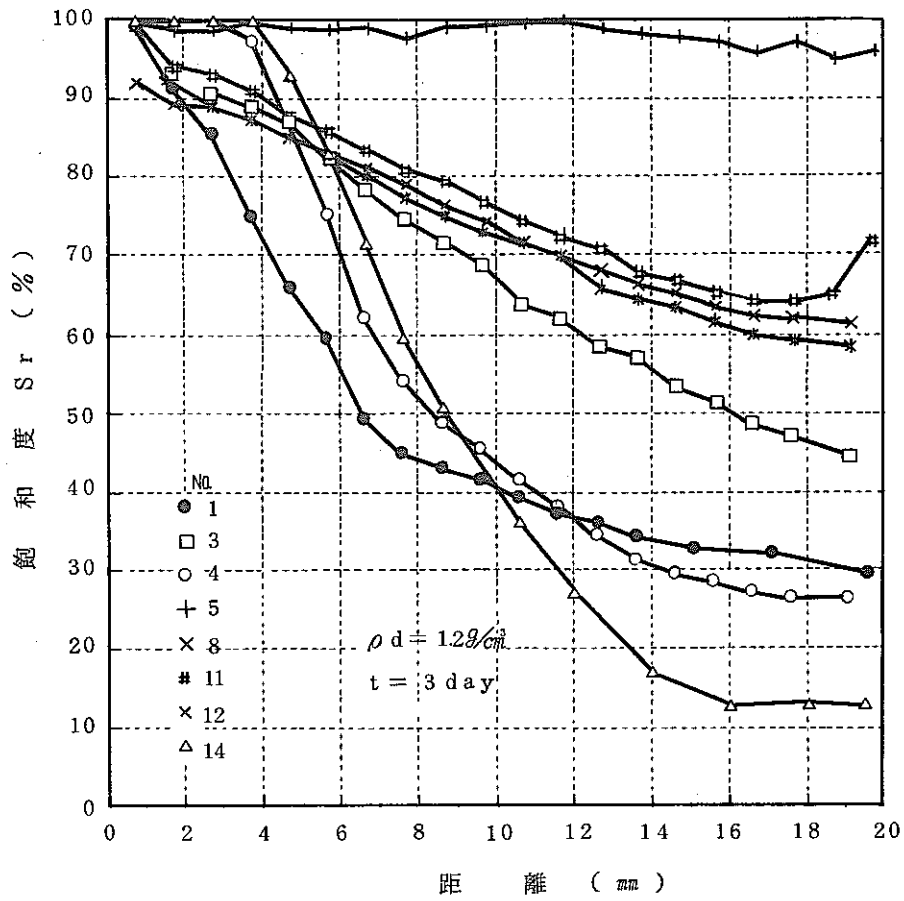


图 6-32 水分扩散试验结果

6-3-6 カタログ値との比較

ベントナイトは天然の鉱床から産出される製品であるため、品質のばらつきがある。そこで、メーカーがカタログや試験成績書に示す代表的な数値と今回の基本特性試験での各製品の実測値を比較し、その差を検討した。

試験項目の内、カタログ等でその代表値が示されているものには、化学組成、pH、CECがある。これらの値を実測値と比較すると、図6-33~35のようになる。

化学組成は、No.3、8の製品でCaO量の実測値がメーカーの示す値より大きな値を示しているが、その他の元素は両者はよく一致している。またpHやCECもおおむね等しい値にある。

このように、今回の試験に用いた製品はカタログ等と実測値との比較でおおむねの一致をみた。正確に各産地の製品を比較するためには数多くのサンプルのデータを得る必要がある。しかし、上記の結果や、今回のサンプルがメーカーの品質管理基準に基づき出荷された製品であることを考えると、各製品の基本特性を比較し、その性能が大きく劣る製品を緩衝材の研究開発の標準的材料から除外することは妥当であると考えられる。

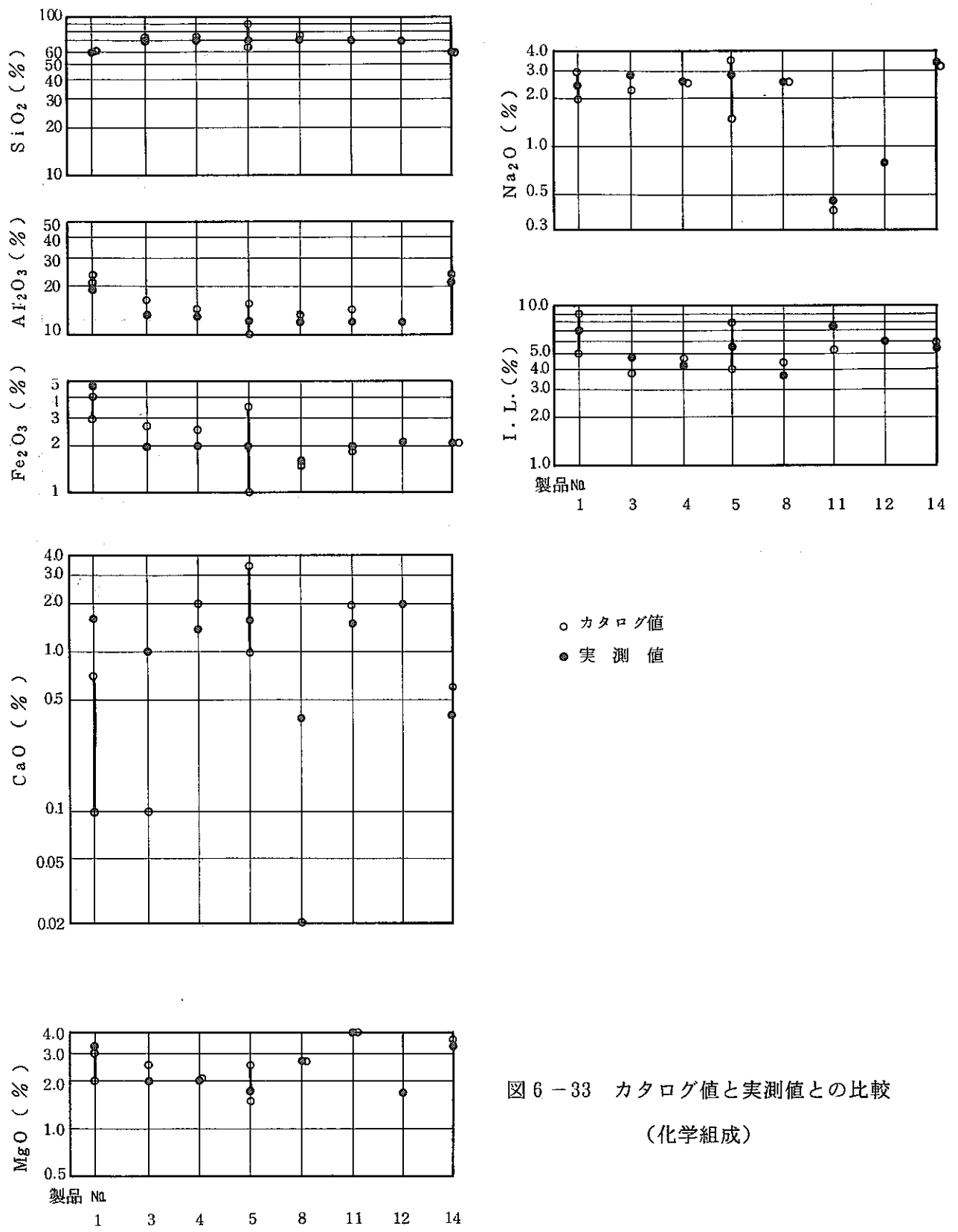


図 6-33 カタログ値と実測値との比較
(化学組成)

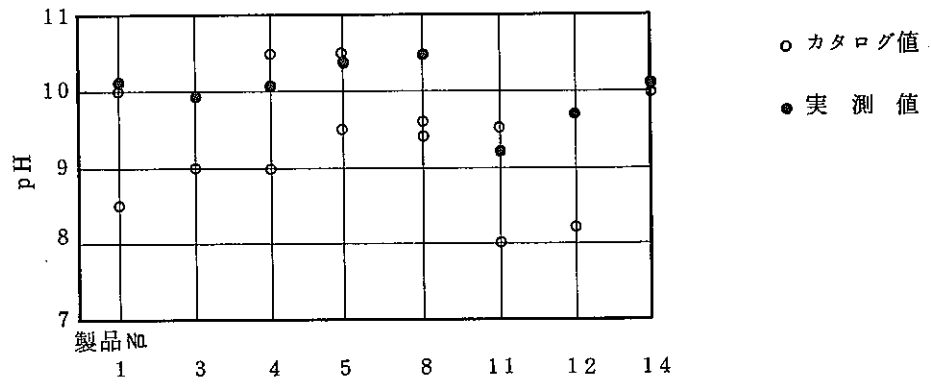


図 6-34 カタログ値と実測値との比較 (pH)

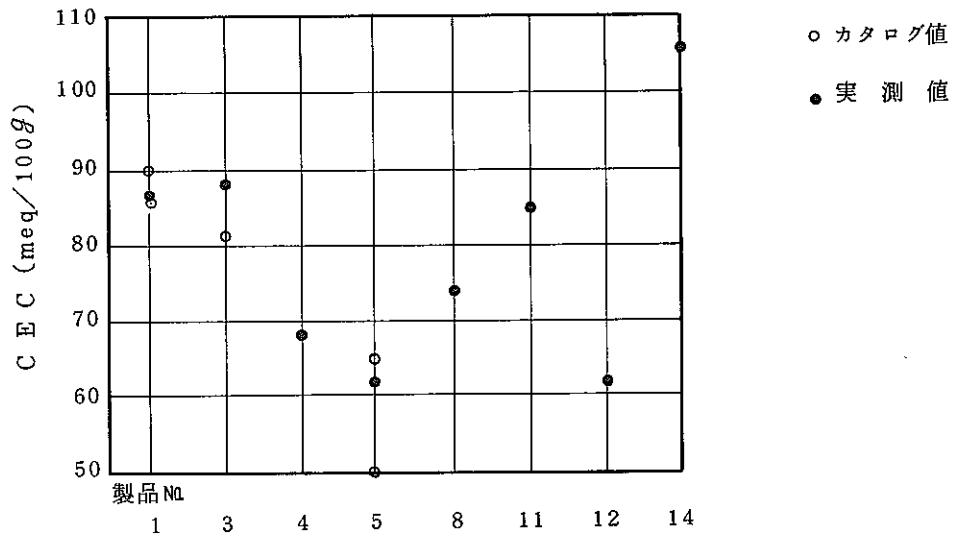


図 6-35 カタログ値と実測値との比較 (CEC)

6-4 基本特性の比較と標準的材料の選定

各製品の基本特性を比較し、国産のベントナイト製品から、今後緩衝材の研究開発に供する標準的材料を選定した。

米国産Na型の製品No.1 (MX-80)、国産Na型のNo.3 (岩木)、No.4 (クニゲルV1)、No.5 (浅間印)、No.8 (利根) および国産Ca型のNo.11 (クニボンド)、No.12 (HYH-X) の7製品について、基本特性を比較し表6-11に示す。製品No.14 (クニピアF) は人工的に精製した高純度のベントナイトであるため比較対象から除外した。また、比較の指標としては、7製品の平均値と標準偏差を用いた。

基本特性の比較結果を以下に述べる。

① 鉱物学的、化学的特性

モンモリロナイト量の指標となるメチレンブルー吸着量は、No.1と8が高い値を示した。また、X線回折からの不純物鉱物量はNo.1と11が優れ、No.3、8が劣っている。メチレンブルー吸着量はCa-モンモリロナイトではNa型に較べ低い値を示すことを考えると、モンモリロナイト含有量と不純物量を考慮した鉱物学的特性においてはNo.1および11が優れていると言える。

また、硫酸イオンや有機物含有量については、オーバーパックの腐食機構やベントナイトの前処理による除去方法とあわせ今後検討する必要がある。

② 機械的特性

一般にNa型は、塑性を示す範囲が広く含水による流動化が生じにくい反面、乾燥収縮が発生しやすい性質があることが分かった。流動化ではNo.11、12が乾燥収縮ではNo.4が劣る結果となった。

一方、締固め試験の結果、いずれの製品も収縮限界より低い初期含水比（乾燥によるひび割れが生じにくい状態）で製作が可能でかつ、これは処分ピット内で含水後も、「半固体状態」を示すことが分かった。ただし、緩衝材と地下水が接触する面では緩衝材の膨潤により高い含水比となることが予想されるので流動化の発生は今後さらに検討する必要があると考えられる。

③ 膨潤特性

メチレンブルー吸着量が多い製品は、膨潤性に優れることが分かった。一方、NaClが水中に0.1%以上含まれる場合は、高膨潤性のベントナイトでは膨潤性能が急激に低下することが分かった。

④ 熱的特性

熱伝導率測定では、No. 1 が優れNo. 5 が劣る結果となった。しかし、両者の差は $0.05 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$ と小さい。緩衝材中の熱伝達には空気のおよぼす影響が大きいため、緩衝材の締固め性とあわせ熱伝達特性を検討する必要があることが分かった。

⑤ 水理的特性

水分拡散試験の結果No. 1、4 が優れた止水性を示した。これ以外の製品は試料中を水分が破過しており、両製品よりベントナイト中への水分の浸潤速度が大きいことが分かった。

これら、基本特性調査の結果、今回試験に供した国産のNa-ベントナイトは、機械的、熱的および膨潤性能には大きな差は見られなかった。また、ベントナイト中への水分の浸潤速度は、No. 4 (クニゲルV1) が米国産のNo. 1 (MX-80) と同程度に小さいことが分かった。

以上から、国産のベントナイトは米国産MX-80と総合的に比較して著しく劣るものでないと判断し、当面製品No. 4 を国産の標準的材料として緩衝材に関する研究を進めるものとした。

また、参考材料として、Na型との性能対比の意味でCa型の製品No.11 (クニボンド) を、さらに、KBS、NAGRA で採用されている¹²⁾¹³⁾ 米国産の製品No. 1 (MX-80) を選定し、今後比較の対象とすることにした。

表6-11 各製品の基本特性の比較

基本特性		望れ い値	No.1	3	4	5	8	11	12	備 考
			MX-80	岩 木	カミカミV1	浅間印	利 根	カミカミF	HYH-X	
鉱物学・ 化学的 特性	フィンガー吸着量	大	○				○		△	フィンガー吸着量の指標 ¹⁾
	不純物鉱物量	小	○	△			△	○		X線回折の面積比
	CEC	大		○		△			△	化学的緩衝性、吸着性
	有機物含有量	小			△			○		加熱処理による除去 ^{1,2)}
	硫酸イオン量	小	△						○	オーバーパック腐食
	全イオン量	小			△			○		
機械的 特性	液性限界	大						△	△	流動化の指標
	収縮限界	大			△			○	○	乾燥収縮の指標
	タフネス指数	大	○						△	塑性限界でのせん断強さ
	収縮比	小	△		△					乾燥収縮の指標
	最大乾燥密度	大	○		○					締固め試験
	最小間隙率	小			○		△			
膨潤 特性	膨潤力	大	○					△	△	容積法
	膨潤度	大	○					△		重量法
	3%NaCl膨潤力低下率	小	△					○	○	地下水中の塩濃度の影響度
	3%NaCl膨潤度低下率	小	△					○		
特熱 性的	熱伝導率	大	○			△				
特水 理的 性的	水分拡散係数	小	○	—	○	—	—	—	—	地下水の浸潤速度
価 格		小	×							国内価格

- ◎ 特に優れている : 平均値から2σ以上良い値にある
- 優れている : 平均値からσ~2σ良い値にある
- 無印 普通 : 平均値±σの範囲にある
- △ 劣る : 平均値からσ~2σ悪い値にある
- × 特に劣る : 平均値から2σ以上悪い値にある

(注: 平均値とσ(標準偏差)は表中の7製品の測定等から算出)

* Ca型のモンモリロナイト(製品No.11、12)ではNa型にくらべメチレンブルー吸着量はやや低い値となる。

7. ベントナイトの変質

ベントナイトの変質は、ベントナイトの主要構成鉱物であるモンモリロナイトの鉱物学的な変化としてとらえることが出来る。

モンモリロナイトの変質の概要を図7-1に示す。モンモリロナイトの変質は、一様でなく、環境条件によってその挙動が異なると考えられるが、概ね次の3つの変質系列に区分される。

- ① イライト化
- ② カオリン化
- ③ その他の変化

本節では、多様なモンモリロナイトの変質系列のうち、地下深部での変質挙動を考える上で重要と思われる続成環境下あるいは熱水環境下での変質、即ちイライト化に着目し、イライト化に関わる因子、メカニズムおよび変質評価方法について記す。

7-1 イライト化に関わる因子

7-1-1 温度

モンモリロナイトのイライト化反応は、基本的に温度依存性反応であると言われている²⁰⁾。井上²⁰⁾は続成環境下における温度とイライト/モンモリロナイト混合層（以下I/M混合層という）中のモンモリロナイトの関係を図7-2に示すようにまとめ、イライト化は温度の上昇と共に進行し、イライト化の始まる温度は約50℃、イライト化の比率は75℃で約30%、95℃で約50%、140℃で約80%程度であろうと述べている。

室内試験で得られているイライト化の始まる温度は、表7-1に示したように250℃以上であり天然における場合よりも100℃以上高くなっている。

この差は、3)で述べる反応速度論的な効果に依るものかも知れない。

7-1-2 化学的因子

イライト化を促進する因子として、K⁺イオン、およびその濃度があげられる。これらは、Frank-Kametskiら²¹⁾やHerman²²⁾によって室内試験で確かめられている。

一方、イライト化を抑制する因子としてはNa⁺、Mg²⁺、Ca²⁺などの共存が報告されている。²²⁾

7-1-3 反応速度論的な効果

Velde²³⁾ は、40%イライトのI/M混合層の生成温度と堆積物の時代を比較して、古い時代のもの程低温でイライト化していることを指摘し反応速度論的な効果を示唆した。

EberlとHower²⁴⁾ は、室内試験の結果からイライト化は一次反応とみなす事ができ、得られた活性化エネルギーから変質速度を評価することができるかと述べている。

7-1-4 圧力

一般的に圧力はイライト化に影響しないようである。

Perry and Hower²⁵⁾ は、続成作用における圧力の影響は小さいと述べている。

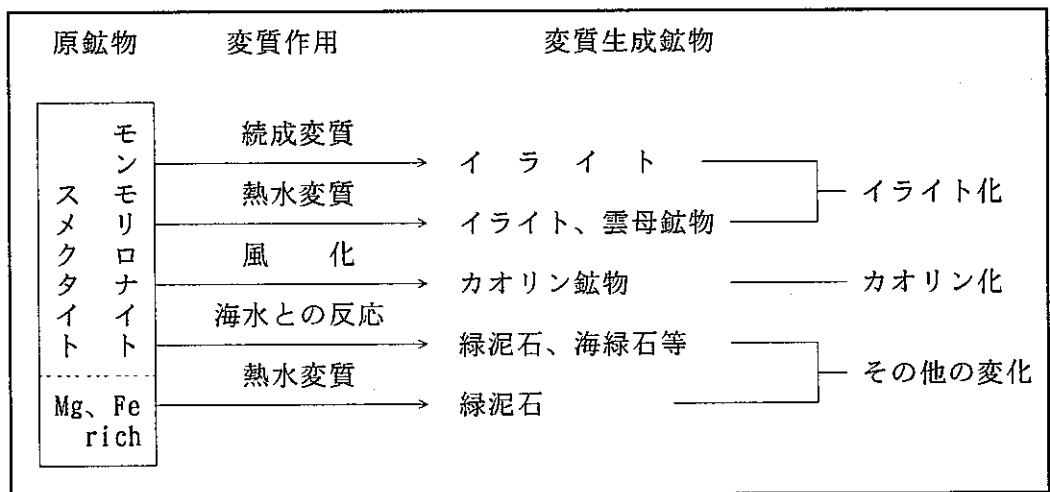


図7-1 モンモリロナイトの変質系列

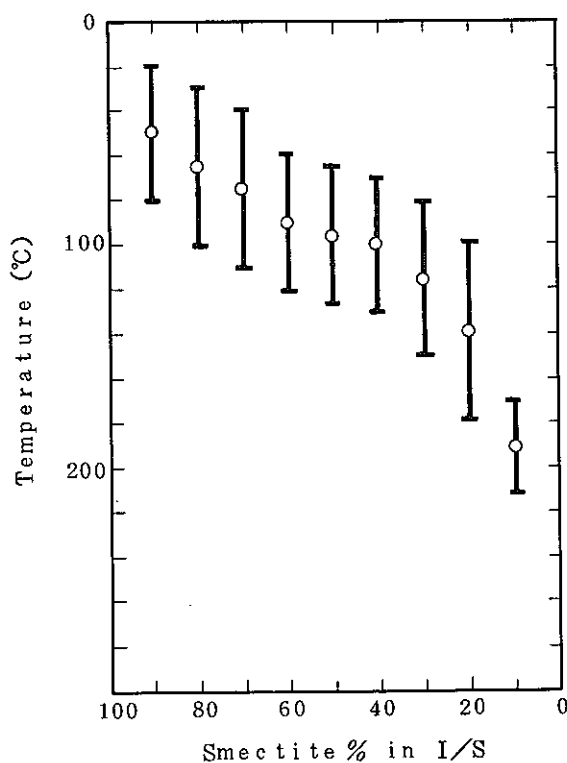


図7-2 温度とイライト/スメクタイト混合層鉱物中のスメクタイトの割合の関係²⁰⁾

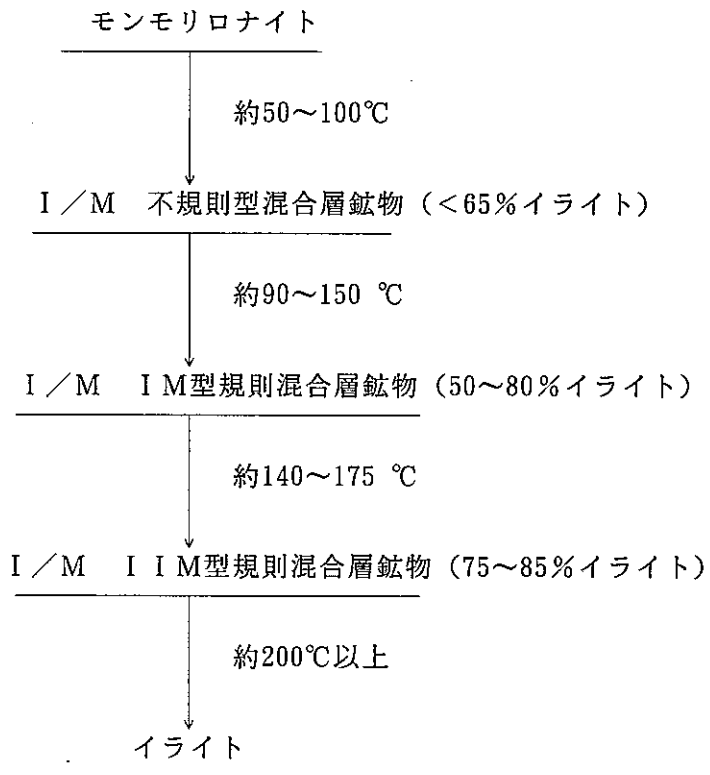
表7-1 室内試験におけるNa-ベントナイトのイライト化

試料	温度 (°C)	液組成	時間	結果	文献
Na-ベントナイト	285		74d	不規則型混合層生成	24)
"	330		74d	"	
"	379		169d	規則型混合層生成	
モンモリロナイト	400	モンモリロナイト:KCl =1:0.5	23h	混合層鉱物生成	21)
Na-モンモリロナイト	270	K:400ppm	24h	膨潤層の減少100%→50%	22)
"	350	K:400ppm	12h	" →40%	
"	"	"	7 d	" →25%	
"	270	Na:9400ppm K:400ppm	7 d	" →65%	
"	"	"	13d	" →55%	

7-2 変質メカニズム

7-2-1 イライト化における鉱物学的な変化

モンモリロナイトは続成環境下であるいは熱水環境下で次に示すように温度に対応してI/M混合層を経てイライトに変化することが知られている。²⁶⁾



なお、I/M不規則型混合層鉱物の生成には、次の2つのステップが必要であるといわれている。²⁵⁾

- ① 4面体シート中のけい素のアルミニウムとの置換による層負電荷の増加
- ② 層間へのカリウムの濃集と固定

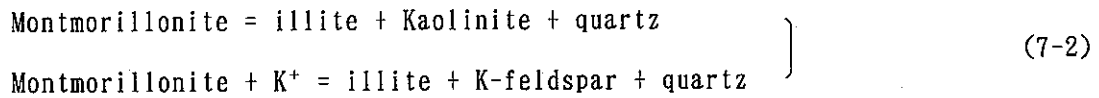
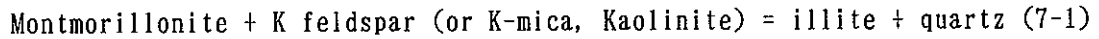
7-2-2 イライトの生成メカニズム²⁰⁾

イライト生成メカニズム、およびイライトの生成に必要なカリウムやアルミニウムの供給源については今だ不明な点が多い。現在提唱されている説は固相転位、および、ネオフォーメーションメカニズムの2つである。以下はその概要である。

(1) 固相転位メカニズム

Howerら²⁷⁾は、天然の埋没に伴うI/M混合層中のモンモリロナイトの減少と平行して碎屑性のK-長石、カオリナイトの減少や自生の緑泥石、石英の増加が起こることから、イライト化に必要なカリウムの供給源として碎屑性のK-長石やK雲母を考え(7-1)式の反応を考えた。 -92-

また、Bolesら²⁸⁾は火山ガラスから生成したモンモリロナイトの一部が分解して、その溶脱成分が残りのモンモリロナイトによって交換・吸着され、イライト化が進む反応として(7-2)式を考えた。



(7-1)、(7-2)式のいずれの場合でも、一部のモンモリロナイトの溶解を伴うものの、交換反応は基本的には母材としてのモンモリロナイトの骨格を残したままAl/Si置換を主とした元素置換によって進む反応と考えられている。

Pollatro²⁹⁾もSEMの形態観察の結果から、この固相転位説を支持している。

(2) ネオフォーメーションメカニズム

本説においては、イライト化は母材としてのモンモリロナイトあるいはカリウムを固定したモンモリロナイト自体が溶解し、新たに構造も形態も異なるイライトが沈殿・成長するものであるとしている。

図7-3にInoueら³⁰⁾が提唱し変質モデルを示す。

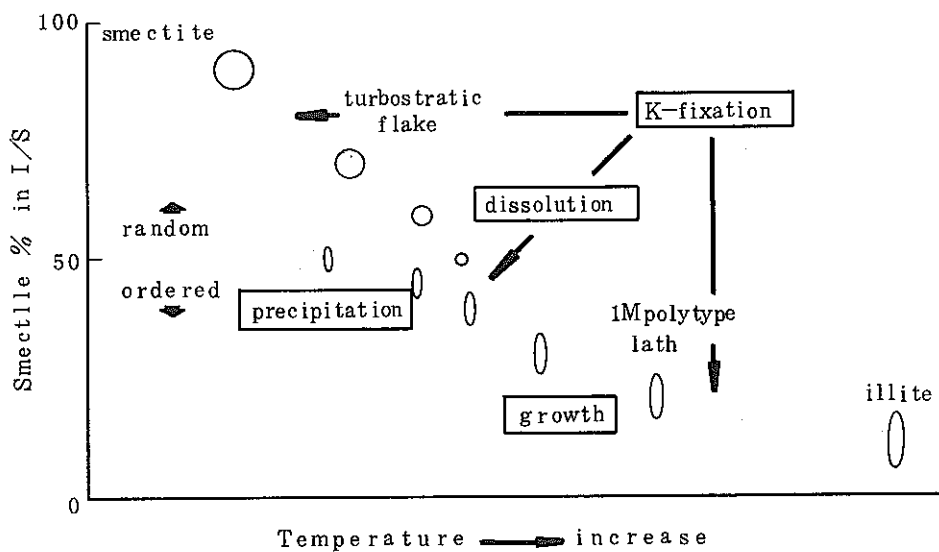


図7-3 スメクタイトがイライト/スメクタイト混合層を経てイライトに変化するメカニズムを示す概略図³⁰⁾

7-3 変質評価方法

7-3-1 変質に伴う組成および物性変化

モンモリロナイトのイライト化に伴って、化学組成は例えば図7-4の様に变化する。

その特徴は

- ① 四面体層でのSiの減少、Alの増加
- ② 八面体層でのMg、Feの減少、Alの増加
- ③ 層間でのCa、Na、H₂Oの減少、Kの増加

である。

これらの変化は、固体中のSi/Al比およびカリウム固定量の増加の形で把握することができる。

一方、物性変化は図7-5に示すように、イオン交換容量の変化となって現れる。

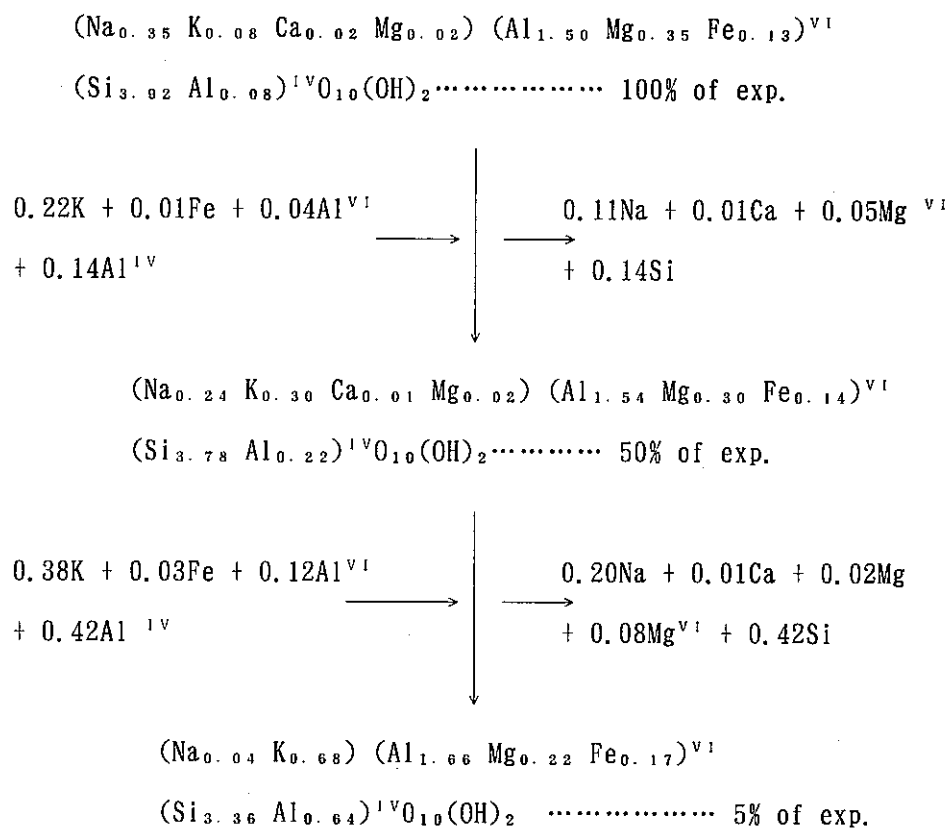


図7-4 モンモリロナイトのイライト化に伴う化学組成の変化⁶⁾

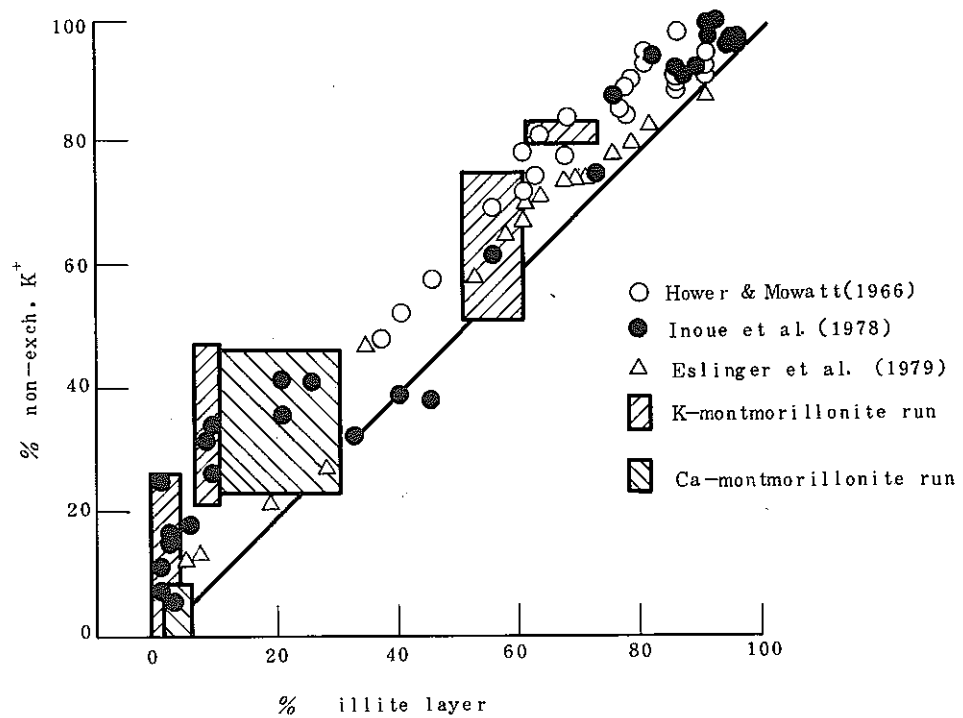


図7-5 天然産のイライト/モンモリロナイト混合層鉱物と合成実験で得られたイライト/モンモリロナイト混合層における非交換性 K^+ と非膨潤層成分の割合の関係³¹⁾

7-3-2 構造的な変化からの評価

モンモリロナイトのイライト化に伴う構造的な変化はイライトとモンモリロナイトの比率に応じて図7-6³²⁾に示すような特徴的なX線回折パターンとなって表れる。

この混合層の構造をX線により解析し、変質の程度を定量化する方法としては、①モンモリロナイトとイライトの存在比、成分層のつながり方、成分層のX線反射能などを仮定して回折パターンを計算によって求め、実在のパターンと比較する比較法と②実在の回折パターンから層構造因子を仮定して成分層、存在比、つながり方の概略を決定する次元フーリエ変換法などがあるが、現在、最も使われているのは、渡辺³³⁾が考案した、判定図法である。

この方法は比較法を発展させたもので、成分層の割合(存在確率)と成分層の重なり(規則性(推移確立とReihweiteg)からモデルのX線回折図形を求め、その結果に基づいて作成した構造判定図(図7-7)を使ってイライトとモンモリロナイトの比率を読み取るものである。この方法によれば、X線回折の測定値を何ら数学的処理をすることなく図表にあてはめるだけで変質の程度を読み取る事が出来るため、非常に迅速な評価ができる利点がある。また、この方法は、他の方法²⁹⁾に比べて高精度(誤差 $\pm 5\%$)であり、同時にReihweite ($g=n$)の値も読み取ることが出来るので、その有用性は高い。

一方、X線回折法以外にも、示差熱天秤法、赤外吸収法および透過電子顕微鏡による直接観察法などがあるが定量的な評価が困難である。

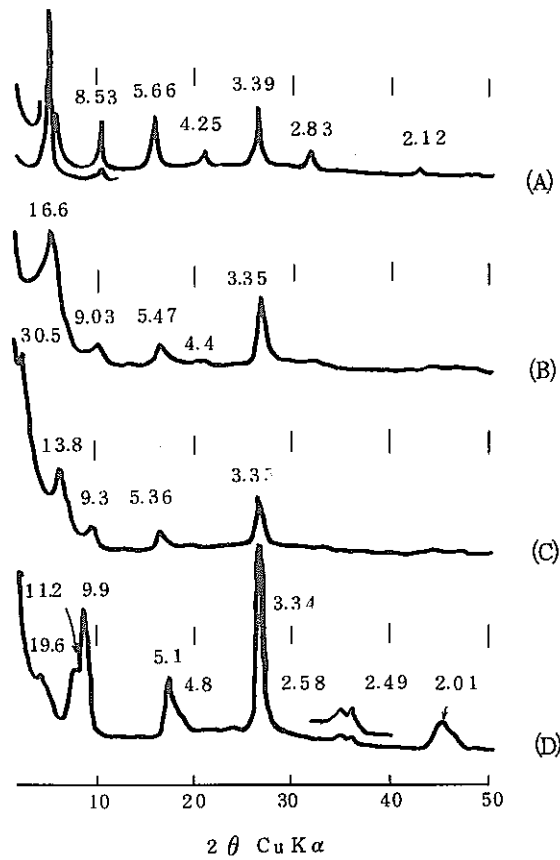


図7-6 イライト化に伴うX線回折パターンの（EG処理試料）変化³²⁾
 （イライトの比率 A:0% B:45% C:55% D:88%）

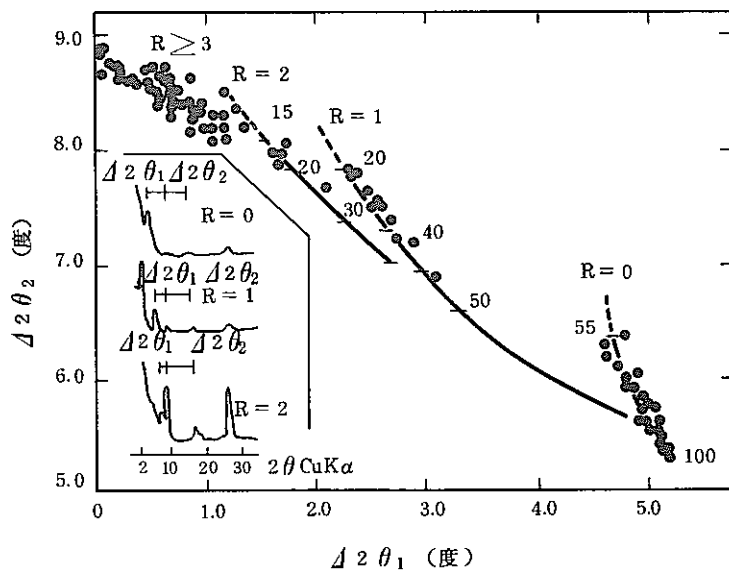


図7-7 イライト/スメクタイト（モンモリロナイト）混合層鉱物構造の判定図³²⁾
 （図中数字は膨潤層の割合を示す。）

7-3-3 変質速度の評価方法

スメクタイトが混合層を経てイライトへ変化する反応速度の実験的研究はEberlら²⁴⁾ Robersonら³²⁾によって行われている。

それによれば、イライト化反応は、一次反応で近似でき、次の手順で反応速度を求められると述べている。

- ① 実験で温度に対する時間と変質率の関係を求め(7-3)式から反応速度定数を求める。

$$\ln(M/M_0) = -kt \quad \dots\dots\dots (7-3)$$

- M : t時間後のスメクタイトの割合
- M₀ : 最初のスメクタイトの割合
- t : 時間
- k : 反応速度定数

- ② イライト化反応を一次反応と仮定し、反応速度定数を(7-4)式のアレニウスの式であらわし、活性化エネルギーを求める。

$$K = A \exp(-E/RT) \quad \dots\dots\dots (7-4)$$

- A : 頻度定数
- E : 活性化エネルギー
- R : ガス定数

- ③ (7-3)式と(7-4)式の関係から成立する(7-5)式がイライト化速度評価モデルである。これに基づいて、時間あるいは温度と変質率の関係を求める。

$$\ln(M/M_0) = -A \cdot t \cdot \exp(-E/RT) \quad \dots\dots\dots (7-5)$$

Eberl²⁰⁾らは、K-パイデライトと純水の反応から混合層形成の活性化エネルギーは19.6±3.5kcal/molであり、この値を使ってB)式で表されるモデルに基づいて計算すると図7-8のように80℃程度の温度条件では、100%膨潤層から20%膨潤層まで変化するのに10⁴~10⁵年要するとしている。

しかし、この時間は、天然の産状と比較すると速すぎるらしい。

天然環境で反応を遅らせる因子としては、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺などの陽イオンの共存が考えられる。実験的にもRoberson³⁴⁾らによってNa⁺が共存すると活性化エネルギーが大きくなることが報告されている。

この評価手法は、モンモリロナイトの変質速度評価に適用できるものとするが

処分条件での変質速度を見積もるために必要な信頼できるデータが乏しい現在、現実に近い条件下での実験を行ないデータを蓄積して行く必要があると考える。

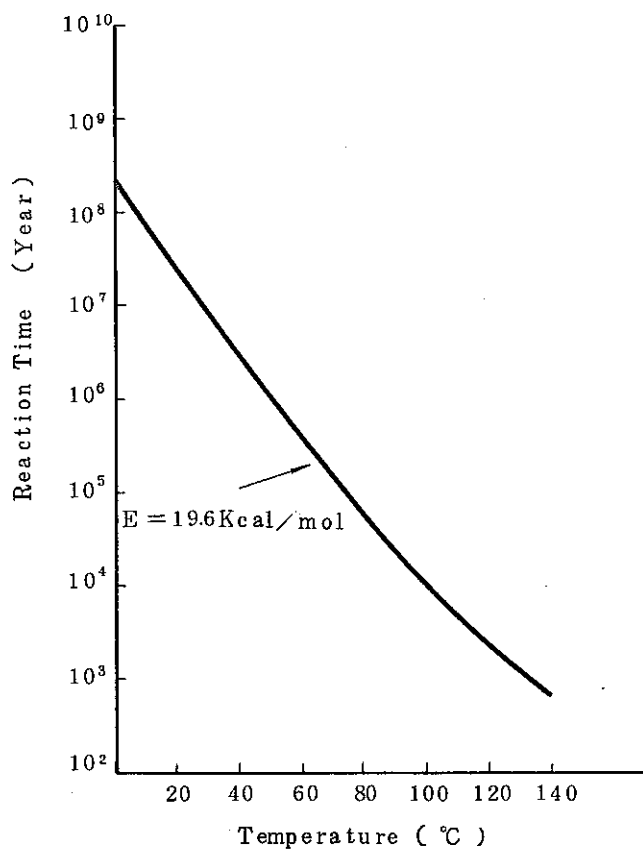


図7-8 100%スメクタイトが20%スメクタイトに変化する温度と時間の関係をイライト化モデルから計算により求めた図²⁴⁾

8. おわりに

我国の地質環境に適合する高レベル廃棄物地層処分システムにおける緩衝材の研究開発の一環として今年度は、国産のベントナイト製品の中から今後の研究開発に供する標準的材料を選定するとともに、ベントナイトの変質評価方法について検討を行った。

緩衝材に要求される、止水性、機械的安定性、応力緩衝性および熱伝導性等の基本特性を調査し、クニゲルV1（Na-ベントナイト、クニミネ工業製）を標準的材料として選定した。

今後は、ベントナイトを主原料とした緩衝材の密度や成型方法の検討および、我国の実際の処分環境下における緩衝材の性能の調査等を進める予定である。

9. 謝 辞

本調査を実施するにあたり、ベントナイトの熱分析と構成鉱物の同定を通し貴重なデータと御助言を提供いただいた人形峠事業所環境資源開発部 鈴木副主管に厚く御礼申し上げます。

また、再処理技術開発部プロセス分析開発室の皆様には、各種試料の元素分析で多大の御協力をいただき、ここに深謝いたします。

引用文献

- 1) 菅野 卓治 “工学バリアにおける緩衝材の性能と問題点” (1987)
- 2) Push, R “Highly Compacted Bentonite as Buffer Substance”
KBS TEKNISK RAPPORT 74 (1978)
- 3) Nuttall, k et al. “Engineered Barrier Research in Canada” IABA-SM-289/21 (1986)
- 4) Gary, W and Bert Allard (1982) Nucl. Tech. 59 405
- 5) 工業開発研究所 “地層処分における緩衝材に関する研究”
動燃委託研究報告書 PNC ST 199 82-10 (1982)
- 6) 鈴木 啓三 “ベントナイトの基本特性” 第3回放射性廃棄物セミナー資料集 (1987)
- 7) 日本鉱業会 “工学バリア材料に関する調査研究” 動燃委託研究報告書
PNC ST 199 84-49(2) (1987)
- 8) 工業開発研究所 “地層処分における緩衝材に関する研究 (IV)”
動燃委託研究書 PNC ST 199 85-12(2) (1985)
- 9) 前野 昌弘 “無機素材技術読本” 日本工業新聞社 昭和62年
- 10) Grim, R. E “Clay Mineralogy” Mc GrawHill (1968)
- 11) 須藤 俊男他 “粘土鉱物学の電子顕微鏡写真図鑑” 講談社サイエンティフィック
- 12) “Final Storage of Spent Nuclear Fuel KBS-3 (1963)
- 13) “Project Gewähr 1985” NGB 85-09
- 14) “岩石と核種の相互作用に関する研究 (IV)” (財)原子力安全研究協会(1987.6)
- 15) 小若 正倫 “金属の腐食損傷と防食技術” (1983) 憐アグネ
- 16) “ベントナイト工業会標準試験方法 ベントナイト (粉状) の膨潤試験方法”
IBAS-104-77 (1977)
- 17) “土の工学的性質と設計・施工への応用” 土質工学会編 (1974)
- 18) “国産ベントナイトの熱分析” 人形峠事業所 PNC I 1370 88-003
- 19) H. Coulon et al. “Choice of French Clays as Engineered Barrier Components for
Waste Disposal” Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 84, (1987) 813-824
- 20) 井上 厚行 (1986) 粘土科学、26、247-262
- 21) Eberl, D. and Hower, J (1976) Geol. Soc. Am. Bull. 87, 1326-1330
- 22) Frank-kamenetskij, V. A. et al. (1979) Kristall und Technik. 14, 303
- 23) Herman, E. R, Richard, E. L (1981) Clays clay Minerals. 29, 129

- 24) Perry, E. and Hower, J. (1970) Clays clay Minerals, 18, 165-177
- 25) Velde, B. (1977) Clays clay Minerals in Natural and Synthetic Systems, 211pp
- 26) Johnston, E. M. (1983) AECL-7792
- 27) Hower, J., Eslinger, E. V. et al. (1976) Geol. Soc Am. Bull., 87 725-737.
- 28) Boles, J. R. and Franks, S. G. (1979) Jour. Sediment. Petrol., 49, 55-70
- 29) Pollastro, R. M. (1985) Clays clay Minerals, 33, 265-274
- 30) Inoue, A. et al. (1987) Clays clay Minerals, 35, 111-120
- 31) Inoue, A. (1983) Clays clay Minerals, 31, 81-91
- 32) Inoue, A., Utada, M. (1983) Clays clay Minerals, 31, 401-412
- 33) 渡辺 隆 (1981) 鉱物学雑誌 15、特別号 32-41
- 34) Roberson, H. E. and Lahann, R. W. (1981) Clays clay Minerals, 29, 129-135

その他参考とした文献

神谷貞吉 “土質工学” 昭和49年 国民科学社

“土の試験調査実習書” 土質工学会 昭和50年

“土の物理学” 土壌物理研究会編 1979 森北出版(株)

“土を見つめる” 須藤談話会編 1986 三共出版

白水晴雄 “粘土鉱物学” 1988 朝倉書店

須藤俊男 “粘土鉱物学” 1974 岩波書店

A p p e n d i x

Appendix 1

- 1-1 土粒子の比重測定方法
J I S A 1 2 0 2
- 1-2 ベントナイト（粉状）のpH測定方法
J B A S - 1 0 5 - 7 7
- 1-3 ベントナイト（粉状）の陽イオン交換容量（CEC）測定方法
J B A S - 1 0 6 - 7 7
- 1-4 ベントナイト（粉状）のメチレンブルー吸着量測定方法
J B A S - 1 0 7 - 7 7
- 1-5 有機物含有量試験（重クロム酸法）
- 1-6 ポルトランドセメントの化学分析方法
J I S R 5 2 0 2
- 1-7 鉱石中の硫黄定量方法
J I S M 8 1 2 2
- 1-8 土の液性限界試験方法
J I S A 1 2 0 5
- 1-9 土の塑性限界試験方法
J I S A 1 2 0 6
- 1-10 土の収縮定数試験方法
J I S A 1 2 0 9
- 1-11 ベントナイト（粉状）の膨潤試験方法
J B A S - 1 0 4 - 7 7

土粒子の比重試験方法

A 1202-1978

Method of Test for Specific Gravity of Soils

1. 適用範囲 この規格は、土粒子の比重を求めるための試験方法について規定する。

2. 用語の意味

土粒子の比重 ある示された温度において土粒子が空气中で示す質量と、ある示された温度において土粒子と同体積の蒸留水が空气中で示す質量との比。

3. 試験用具

3.1 比重びん 比重びんは、JIS R 3505 (ガラス製化学用体積計) に規定する呼び容量 100 ml 以上のメスフラスコ、又は JIS R 3503 (化学分析用ガラス器具) に規定する呼び容量 50 ml 以上のゲーリュサック形比重びんとする。

3.2 はかり はかりは、メスフラスコを用いる場合は、感量 0.01 g のもの、ゲーリュサック形比重びんを用いる場合は、感量 0.001 g のものとする。

3.3 温度計 温度計は、精度 1°C のものとする。

4. 試験方法

4.1 比重びんの検定 比重びんの検定は、次のとおりとする。

(1) 比重びんを洗ってかわかした後、その質量 m_f (g) をはかる。比重びんに蒸留水を満たし、その全質量 m_s (g) と水温 T'' (°C) をはかる。

(2) 測定の結果から、任意の温度 T (°C) における蒸留水を満たした比重びんの質量 m_s (g) を、次の式から求める。

$$m_s(T^\circ\text{C}) = \frac{T^\circ\text{C} \text{ における水の比重}}{T''^\circ\text{C} \text{ における水の比重}} \times [m_s(T''^\circ\text{C}) - m_f] + m_f$$

ただし、水の比重は、表 1 による。

表 1 温度 4~30°C における水の比重と補正係数

温度 °C	水の比重	補正係数 K	温度 °C	水の比重	補正係数 K
4	1.000000	1.0009	18	0.998625	0.9995
5	0.999992	1.0009	19	0.998435	0.9993
6	0.999968	1.0008	20	0.998234	0.9991
7	0.999930	1.0008	21	0.998022	0.9989
8	0.999877	1.0007	22	0.997800	0.9987
9	0.999809	1.0007	23	0.997568	0.9984
10	0.999728	1.0006	24	0.997327	0.9982
11	0.999634	1.0005	25	0.997075	0.9979
12	0.999526	1.0004	26	0.996814	0.9977
13	0.999406	1.0003	27	0.996544	0.9974
14	0.999273	1.0001	28	0.996264	0.9971
15	0.999129	1.0000	29	0.995976	0.9968
16	0.998972	0.9998	30	0.995678	0.9965
17	0.998804	0.9997			

2.

A 1202-1978

4.2 試料

4.2.1 試料は、湿ったままのもの、空気乾燥したもの、又は炉乾燥したものでもよいが、その量は、メスフラスコを用いるときは、炉乾燥質量で 25 g 以上、ゲーリュサック形比重びんを用いるときは、同じく 10 g 以上とする。

4.2.2 湿ったままのもの、又は空気乾燥したものを試料として用いるときには、測定試験が終わってから、炉乾燥して質量 m (g) を求める。この場合、粘土質土では、比重びんに入れる前に JIS A 1204 (土の粒度試験方法) に規定する分散装置を用いて、蒸留水の中で粒子をよく分離させておかなければならない。

4.2.3 炉乾燥した試料を用いるときには、110°C で一定質量になるまで少なくとも 12 時間炉乾燥し、デシケターの中で室温までさました後に質量 m (g) をはかる。その後、この試料を 12 時間以上蒸留水に浸しておく。

4.3 試験順序 試験の順序は、次のとおりとする。

(1) 試料を比重びんに入れ、更に蒸留水を加えてその全量がメスフラスコなら約 $\frac{3}{4}$ 、ゲーリュサック形比重びんなら約 $\frac{1}{2}$ になるようにする。その場合に、質量をあらかじめはかった試料では、その微量をも失わないように注意しなければならない。

(2) 比重びん中の気ほうを除くには、気圧を水銀柱で 100 mm 以下に下げるか、10 分以上静かに煮る。ときどき比重びんを振り、気ほうの抜け出すのを助ける。

気圧を急に下げたときに、内容物が激しく沸き立たないように注意しなければならない。

加熱した試料は、室温になるまで放置する。

(3) 比重びんに蒸留水を満たし、外面を洗い、乾いた布でふいてから、全質量 m_s (g) と内容物の温度 T (°C) をはかる。

5. 計算

5.1 温度 T (°C) の水に対する温度 T (°C) の土粒子の比重 $G_s(T^\circ\text{C}/T^\circ\text{C})$ は、次の式から求める。

$$G_s(T^\circ\text{C}/T^\circ\text{C}) = \frac{m_s}{m_s + (m_s - m_f)}$$

ここに m_s : 炉乾燥した試料の質量 (g)

m_s : 温度 T (°C) の水を満たした比重びんの質量 (1) の測定値から (2) によって換算した値 (g)

m_s : 温度 T (°C) の水と土を満した比重びんの質量 (g)

T (°C): m_s をはかったときの比重びんの内容物の温度

5.2 特に指定されないときは、温度 15°C の水に対する土粒子の比重 $G_s(T^\circ\text{C}/15^\circ\text{C})$ を、次の式から求める。

$$G_s(T^\circ\text{C}/15^\circ\text{C}) = K \times G_s(T^\circ\text{C}/T^\circ\text{C})$$

ここに K : 補正係数、すなわち温度 T (°C) における水の比重を 15°C の水の比重で割った数 (表 1 参照)

5.3 温度 4°C の水に対する土粒子の比重を求めるには、温度 T (°C) における土粒子の比重に温度 T (°C) における水の比重をかければよい。

日本ベントナイト工業会標準試験方法

JBAS-105-77

ベントナイト(粉状)のpH測定方法

1. 適用範囲

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

2. 方法

300mlビーカーに精製水200mlを入れ、試料1) 4.0gを加えて攪拌機でカキマゼて均一分散状となし、直ちにガラス電極pHメーター2)で測定する。3) 小数第2位まで読み第1位まで表示する。

注-1) 試料は水分4.0~10.0%のものを用いる。水分が10.0%以上の試料については50~60℃の恒温乾燥器で乾燥し、水分4.0%以下の試料については大気中または湿度センサー中に放置して吸湿させ所定の水分に調整されなければならない。

注-2) 測定に先立ち、ガラス電極pHメーターは、pH7およびpH9の標準液で調整されなければならない。

注-3) 膨潤力測定(JBAS-104-77)ののち、共栓メスシリンダーをよく振盪し、均一分散状となし、100mlのビーカーに移し直ちにガラス電極pHメーターで測定してもよい。

【参 考】

- JPIX, ベントナイト, pH, 1g/50ml水
- USPXXVII, ベントナイト, pH, 1g/50ml水
- BP73, ベントナイト, Alkalinity, 2.0g/w/v
- BSCRA Spec. No. 3(1967), ベントナイト, pH, 8g/100ml水

ベントナイト(粉状)のpH測定方法

【解 説】

ベントナイトのpH測定に供するための懸濁液の濃度は【参考】に示したとおり、薬液方では2g/w/v、鋼管用ベントナイトとしての規格であるBSCRAでは8g/w/vを採用しているが、後者の場合、高膨潤性のベントナイトについてはゲル状に近い。農薬公定検査法の物理性検査方法に従えば20g試料/80g水と規定されており、膨潤性のあるベントナイトについては完全にゲル化し測定困難である。一方、泥水関係のAPI, OOMAでは試験項目に記載されていない。

次に、懸濁液を調整する場合の平衡に達するまでの時間の問題がある。そこで測定方法について検討した結果を次に示す。ただし、用いた試料はNa-ベントナイトおよび活性化ベントナイトである。

方法1: ビーカーに試料および水を入れ十分に攪拌分散して直ちに測定

方法2: 方法1の測定後、1昼夜放置後に測定

方法3: 膨潤力測定後に測定

表1 Na-ベントナイトのpH

試料/水重量比	方法 1	方法 2	方法 3
1 / 100	9.9	9.8	—
2 / 100	10.3	10.0	10.3
5 / 100	10.4	10.2	—
8 / 100	10.4	10.4	—

表2 活性化ベントナイトのpH

試料/水重量比	方法 1	方法 2	方法 3
1 / 100	10.7	10.3	—
2 / 100	10.8	10.6	10.9
5 / 100	10.9	10.7	—
8 / 100	10.9	10.7	—

以上の結果から、濃度については2g/w/vではほぼ一定値に近く、また懸濁液調整直後に測定する方法1と、膨潤力測定後の分散液を用いる方法3がよく一致しているといえる。

ベントナイト（粉状）の陽イオン交換容量（CEC）測定方法

1. 適用範囲

本試験方法はベントナイト（粉状）の陽イオン交換容量（CEC, Cation Exchange Capacity）の測定方法について規定する。ただし、数値の丸め方はJIS-Z-8401Kによる。

2. 方法

2.1 装置および準備

装置は図1に示すような脱出液容器、脱出管、受器よりなる。脱出管の下部に脱脂綿少量を上面が平らになるようにつめ、その上に乳化管理紙を2~3mmの厚さに敷き、試料の支持層とする。この支持層の上に試料(0.4~0.5g)と10倍量の石英粒とを均一に混合したものを充填し、石英粒としては粒度40~80メッシュ程度のもを母塩酸で煮沸処理したのち、十分に水洗し乾燥したものをを用いる。

注-1) 試料は0.1mmまで精篩する。

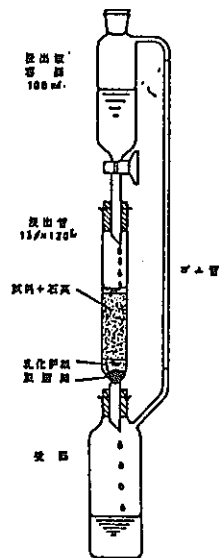


図1 CEC測定用装置

2.2 試薬¹⁾

1) pH7-1N酢酸アンモニウム溶液

2Nアンモニア水と、2N酢酸とを等量ずつ混合し、pH7となるように濃アンモニア水あるいは水酢酸で調整する。pHの測定はガラス電極PHメーターを用いて行う。

2) pH7-80%エチルアルコール

精製水20容とエチルアルコール80容を混合し、BTB試験紙で検しながらpH7となるように水酸化ナトリウム溶液で調整する。

3) 10%塩化カリウム溶液

塩化カリウム100gを精製水900mlに溶かす。

注-1) JIS試験等級を用いる。

2.3 脱出操作

1) 試料の入った脱出管に1N酢酸アンモニウム溶液を少しずつ入れ、試料中に完全に浸透したら脱出管を装置にセットし、100mlの1N酢酸アンモニウム溶液を4~24時間で脱出が終るように脱出容器のコックを調節して流下させる。

2) 脱出液容器を十分に水洗したのち、50mlの80%エチルアルコールを加え流下させて試料を洗浄する。

3) 脱出液容器、受器を十分に水洗したのち、脱出液容器に100mlの10%塩化カリウム溶液を加え、流下させ、試料中のアンモニウムイオンをカリウムイオンと交換させる。

4) 受器の塩化カリウム溶液を蒸留装置に移し、ケルダール法に従ってアンモニアを蒸発する。突沸を防ぐために至鉛粒を少量添加してかくとよい。溜出液は0.1N硫酸に受け過剰の硫酸を0.1N水酸化ナトリウム溶液で滴定する。同時に空試験を行い、次式より計算し、小数第1位までを乾燥試料100g当りのミリ当量数(meq/100g)で表示する。

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

ここに A: 空試験に要した0.1N・NaOHのml数

B: 実際に要した0.1N・NaOHのml数

f: 0.1N・NaOHのファクター

S: 試料採取量(g)

M: 試料の水分(%)

【参 考】

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

ベントナイト(粉状)の陽イオン交換容量(CEC)測定方法

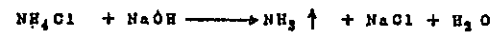
【解 説】

ベントナイトの陽イオン交換能は、この粘土の化学的性質の重要な特徴となっている。それは主に主成分鉱物であるモンモリロナイトに基づくものである。理想的なナトリウム・モンモリロナイト〔(OH)₂ Si₂ (Al_{1.334} Mg_{0.666}) O₁₀ · Na_{0.666}〕の化学式量は734であって660 meqのNa⁺イオンをもっている。このNa⁺イオンは交換性であって、化学式量から次式の計算によって理論CECが得られ、その値は90 meq/100gである。

$$\begin{aligned} \text{理論CEC (meq/100g)} &= \frac{0.66 \times 1000 \times 100}{734} \\ &= 90 \end{aligned}$$

しかしながら、ベントナイトのCECは単にモンモリロナイト含有量だけに支配されるのではなく、ベントナイトを構成している他の陽イオン交換性鉱物、たとえばゼオライトの寄与がある場合もある。

CECの測定方法としては、随程の方法が研究者により提案されているが、ここに収録した方法は、酢酸アンモニウム法またはSchollenberger氏法の準法として最も広く、かつ一応の標準的方法として周知されている方法である。CEC測定のプロセスを化学反応式で示すと次のとおり。



(以上)

日本ベントナイト工業会標準試験方法

JBAS-107-77

ベントナイト(粉状)のメチレンブルー吸着量測定方法

1. 適用範囲

本試験方法はベントナイト(粉状)のメチレンブルー吸着量の測定方法について規定する。

2. 方法

2.1 試薬

1) メチレンブルー溶液 (0.01N, 1ml=0.01ミリモル=0.01ミリ当量)
メチレンブルー-1) (C₁₆H₁₈N₃·8·Cl·nH₂O) (3.74g相当量²⁾ を精秤し精製水に溶解し正しく1000mlとする。

2) 0.5N硫酸

濃硫酸³⁾ 2.5gを精製水に溶解し1000mlにする。

注-1) 日本薬局方または試薬特級を用いる。

注-2) メチレンブルーの水分定量は、溶液調製時ごとに行なわれなければならない。メチレンブルー1.000gを秤量し、93±3℃で恒量になるまで乾燥する。次式より溶液調製に採取すべきメチレンブルー量を求める。ただし、結晶水を3分子もつ場合の分子量は374である。

$$\text{採取すべきメチレンブルー量} = \frac{0.855}{(3.74\text{g相当量})} \times 3.74$$

乾燥後の重さ(g)

注-3) 試薬特級を用いる。

2.2 操作

試料を105~110℃で十分に乾燥したのち、デシケーター中で冷却する。その0.500±0.001gを正確に秤量し、300ml三角フラスコに入れ精製水50mlを加え、時計皿でフタをして約10分間、静かに煮沸する。冷却後0.5N硫酸を2ml加える。

メチレンブルー溶液を1mlずつ加え、添加毎に30秒間かき混ぜる。各添加ののち、ガラス棒を用いて濾紙1)上に液の1滴を置く。濃いブルースポットの周囲に明るいブルーのハローが観察されたとき、溶液を2分間攪拌

し、もう一度スポットをつくる。もしもハローが消失したならばメチレンブルー溶液の滴下を続ける。2分間かき混ぜ後も1.5~2mm程度のハローが観察するに至ったときを滴定の終点とする。³⁾ 吸着量を次式より計算する。

$$\text{メチレンブルー吸着量} \left(\frac{\text{ミリモル}}{100\text{g}} \right) = \frac{0.01\text{Nメチレンブルー溶液の消費量 (ml)}}{0.5\text{g}}$$

注-1) 東洋濾紙、定性2号、11cm

注-2) 0.01Nメチレンブルー当量(ml/gベントナイト)として表示してもよい。

注-3) 図1の参照

2.3 許容範囲

異なる実験者によって試験された試料のメチレンブルー所要量は1mlを超えて差異を生じてはならない。

(参考)

- ・ 名工試, 国立機関技術開発研究事業成果普及発表会テキスト, 銅物砂の試験方法及び管理技術に関する研究 (昭51.3)
- ・ AFS, Molding and Core Test Handbook (Rev.73)
- ・ API, Rp13B 6th (1976), Section 9.

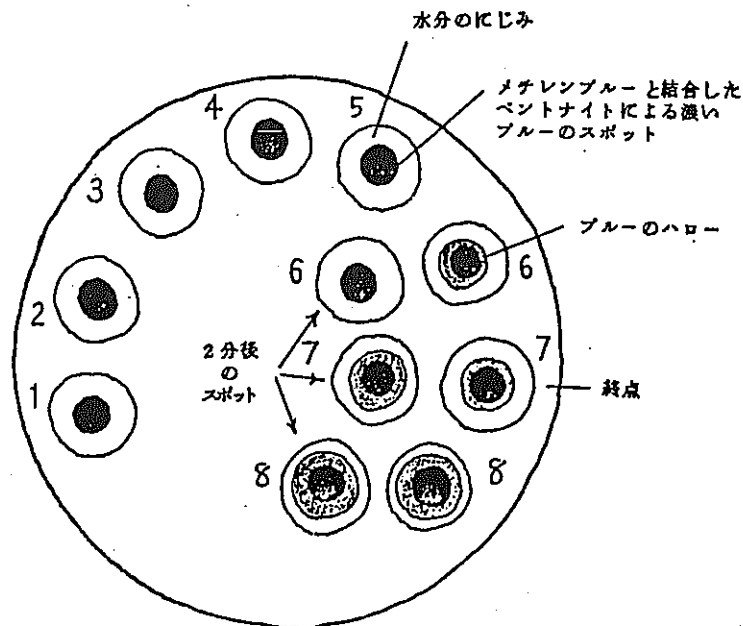
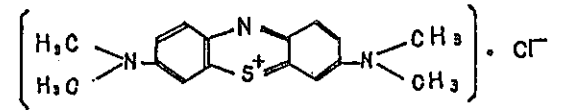


図1. メチレンブルー吸着量試験の濾紙によるスポットテスト

ベントナイト(粉状)のメチレンブルー吸着量測定方法

【解説】

メチレンブルーはその構造から明かたことより水溶液中で1価の有機陽イオンとなるので、ベントナイトと塩基交換反応によって有機ベントナイト複合体を生成する。



メチレンブルーの吸着量試験は、元来、ウエスタン・ベントナイトのO B Oの簡易測定方法として多年用いられてきた方法であるが、別に規定した酢酸アンモニウムによる陽イオン交換容量測定方法とは次の点で基本的に異なる。

- ・ 酢酸アンモニウム法
 - (1) 交換吸着したアンモニアを脱着させて定量する。
 - (2) 吸着平衡が十分に達成されている。
- ・ メチレンブルー吸着
 - (1) メチレンブルーの吸着量を直接に測定する。
 - (2) 吸着平衡が十分に達成されていない。
 - (3) 有機物の物理吸着も伴う。

従って、酢酸アンモニウム法で求めたO B Oとメチレンブルー吸着量(ミリモル数またはミリ当量数)とは必ずしも一致しない。メチレンブルー吸着量は飼料砂中の有効ベントナイト量や掘削泥水中のベントナイトの定量に応用されている。

本試験方法において、試料を105~110℃で乾燥することとしているが、これは飼料砂試料において、試料砂を105~110℃で乾燥することに関係づけているためである。

市販のメチレンブルーは結晶水が一定でない。したがって、メチレンブルー溶液を調製する場合には、メチレンブルーの純度を測定してかなければならない。その方法としてメチレンブルーの過塩素酸塩を生成させ、重量法により定量する方法が日本薬局方に記載されているが、本試験の目的ならびに許容誤差から考えて、必ずしもその必要はなく、薬局方あるいは試薬特級品を用いる場合には、水分定量だけで十分である。この点に關し、APIKには適切な説明が加えられているので、本試験方法2.1注-2)に引用した。

なお参考として、過塩素酸塩による定量方法を以下に記載しておく。

メチレンブルーの定量方法(第9改正日本薬局方、C-1357)

本品約0.1gを精密に計り、ビーカーに入れ、水70mlを加え、70℃に加熱して溶かし、冷後、過塩素酸カリウム飽和溶液30mlを加え、しばしば攪ぜ10分間放置する。沈殿を重量既知のガラスろ過器(0-4)を用いてろ取し、ビーカーはメチレンブルー・過塩素酸カリウム試液1)50mlで洗い込み、さらに沈殿はメチレンブルー・過塩素酸カリウム試液50mlで洗ったのち、105°で1時間乾燥し、重量を量り、過塩素酸メチレンブルー(C₁₆H₁₈O₄N₂S=383.85)の量とする。2)

注-1)過塩素酸カリウム溶液(1→1000)500mlに攪り混ぜながらメチレンブルー溶液(1→100)

をわずかに混濁が生じるまで滴下する。液を放置したのち、上澄液をろ過する。

注-2)本品100mgを水に溶かし過塩素酸カリウム飽和溶液を加え、懸濁性の過塩素酸メチレンブルー(水100ml中0.7mgしか溶けない)を生成させ、これをガラスろ過器でろ取し、沈殿の流出を防ぐため、メチレンブルー・過塩素酸カリウム試液で洗い、重量を量る。メチレンブルー1分子から過塩素酸メチレンブルー1分子を生成するから、次式の対応値0.8333によって計算し、メチレンブルーの量とする。

$$\frac{C_{16}H_{18}O_4N_2S}{C_{16}H_{18}O_4N_2S} = \frac{319.85}{383.85} = 0.8333$$

この値からつぎの式で、換算した乾燥物に対する量を求める。

メチレンブルー乾燥物の含量(%)

$$= \frac{0.8333 \times \text{過塩素酸メチレンブルーの量(呼)}}{\text{試料の量(呼)} \times \left(1 - \frac{\text{乾燥減量の数値(%)}}{100}\right) \times 100} \times 100$$

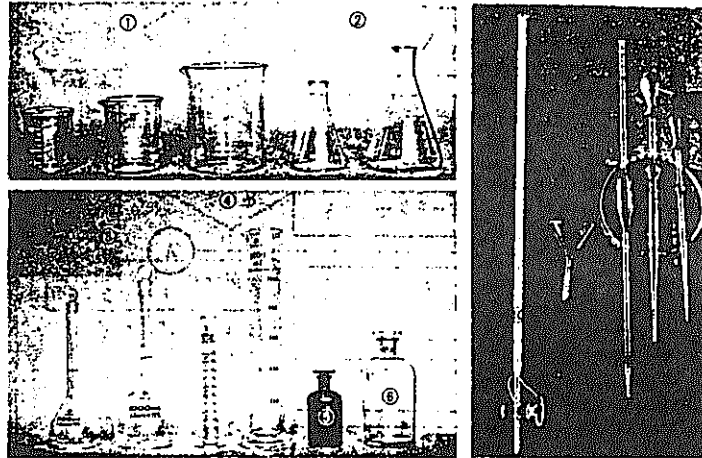
たとえば乾燥減量18.0%の試料100mgをとって定量を行ない、過塩素酸メチレンブルー96.93mgを得たとすると下式のようになり98.5%という値を得る。

$$\frac{96.93 \times 0.8333}{82.0} \times 100 = 98.5\%$$

(以上)

2B. 試験用具 (重クロム酸法)

(1) 用具



- ① ビーカー (1l, 300 ml, 200 ml)
- ② 三角フラスコ (500 ml, 200 ml)
- ③ ノスフラスコ (1 l, 500 ml)
- ④ ノスシリンダー (1 l, 100 ml)
- ⑤ 褐色試薬ビン
- ⑥ 試薬ビン
- ⑦ 駒込ビベット (10 ml, 2 ml)
- ⑧ ホールビベット (20 ml)
- ⑨ 漏斗
- ⑩ ビューレット

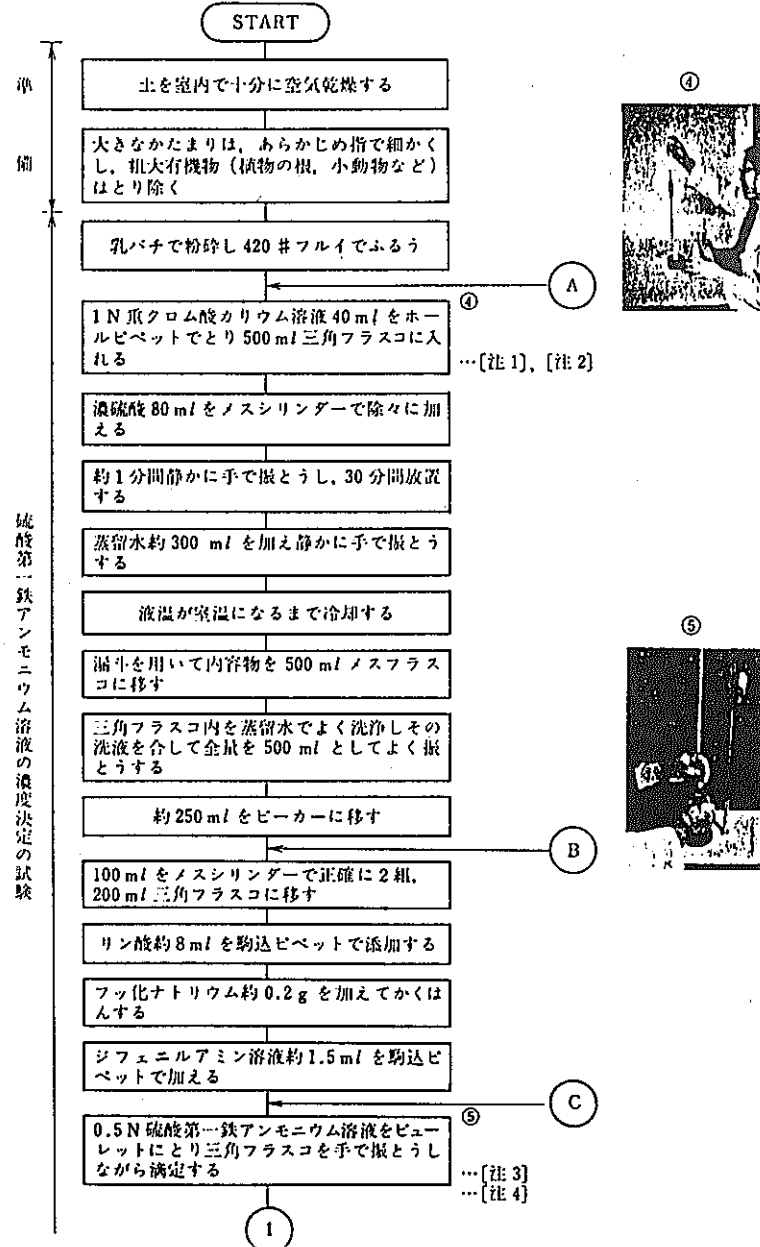
その他…ハカリ (感度 0.001 g), 恒温乾燥炉, フルイ (#420), 乳バチおよび乳棒, デシケーター, 試薬 (1N 重クロム酸カリウム溶液, 0.5N 硫酸第一鉄アンモニウム溶液, ジフェニルアミン溶液, 1級リン酸, 1級濃硫酸 (95%以上), 1級フッ化ナトリウム)

図-4 有機物含有量試験 (重クロム酸法) 用具

(2) 試薬の調製

- 1) 1N 重クロム酸カリウム溶液: 特級重クロム酸カリウム 49.04 g を約 800 ml の蒸留水に溶解したのち全量を正確に 1 l にする。
- 2) 0.5 N 硫酸第一鉄アンモニウム溶液: 約 800 ml の蒸留水に 30 ml の 1 級濃硫酸を加え, 次に 196 g の特級硫酸第一鉄アンモニウムを溶解したのち全量を正確に 1 l にする。
- 3) ジフェニルアミン溶液: 特級ジフェニルアミン 0.5 g を蒸留水 20 ml にとかし, さらに濃硫酸 100 ml を徐々に加える。褐色ビンに保存する。

3B. 試験方法 (重クロム酸法)



硫酸第一鉄アンモニウム溶液の濃度決定の試験

第14章 有機物含有量試験

第IV編 土の化学的性質の試験

- [注1] ホールピペット、メスシリンダーを用いて液を正確に測り取る際には、溶液のメニスカスの下端を目盛線と一致させる。このとき目の高さはピペット、メスシリンダーの目盛線と水平の位置におく。
- [注2] 濃硫酸を蒸留水（または水溶液）に急激に加えると発熱煮沸するのでフラスコ壁を利用して注意深く徐々に加える。
- [注3] 三角フラスコ内の溶液が青紫色から灰緑色に変わったときを終点とする。
- [注4] 滴下速度は毎秒0.5 ml以内にする。滴定の終点が近づくにつれて滴下速度を遅くする。
- [注5] 溶液の色が黄色または黄緑色であれば試料採取量を1.0 g前後にし、緑色であれば重クロム酸カリウム量の不足を示しているから試料採取量を0.5 g以下にする。試料採取量の標準は有機物含有量に応じてだいたい次のとおりである。

有機物含有量	試料採取量
15% 以下	1.0 g
30% 以下	0.5 g
50% 以下	0.3 g

4B. 結果の整理 (重クロム酸法)

(1) テーターシート記入例を図-6に示す。

試料番号	W _s (g)	S(ml)	T(ml)	S-T	S×W _s	$\frac{(S-T) \times 26.8}{S \times W_s}(\%)$
1 関東ローム(黒)	1.0000	25.2	16.5	8.7	25.2	9.3
2 " (褐)	1.0000	,	22.5	2.7	25.2	2.9
3 ヘドロ	1.0085	,	22.3	2.9	25.4	3.1

図-6 テーターシート記入例

(2) 有機物含有量の計算

結果は下式により算出しパーセントで表示する。

$$\begin{aligned} \text{有機物含有量} &= \frac{8}{S} \times 5(S-T) \frac{12}{4000} \times 1.72 \times \frac{1}{0.77} \times \frac{100}{W_s} (\%) \\ &= \frac{(S-T) \times 26.8}{S \times W_s} (\%) \end{aligned}$$

ここで S: 硫酸第一鉄アンモニウム溶液の濃度決定の際に要した硫酸第一鉄アンモニウム溶液の平均滴定量 (ml)

$\frac{8}{S}$: 硫酸第一鉄アンモニウム溶液の規定度

T: 重クロム酸カリウム溶液消費量測定の際に要した硫酸第一鉄アンモニウム溶液の平均滴定量 (ml)

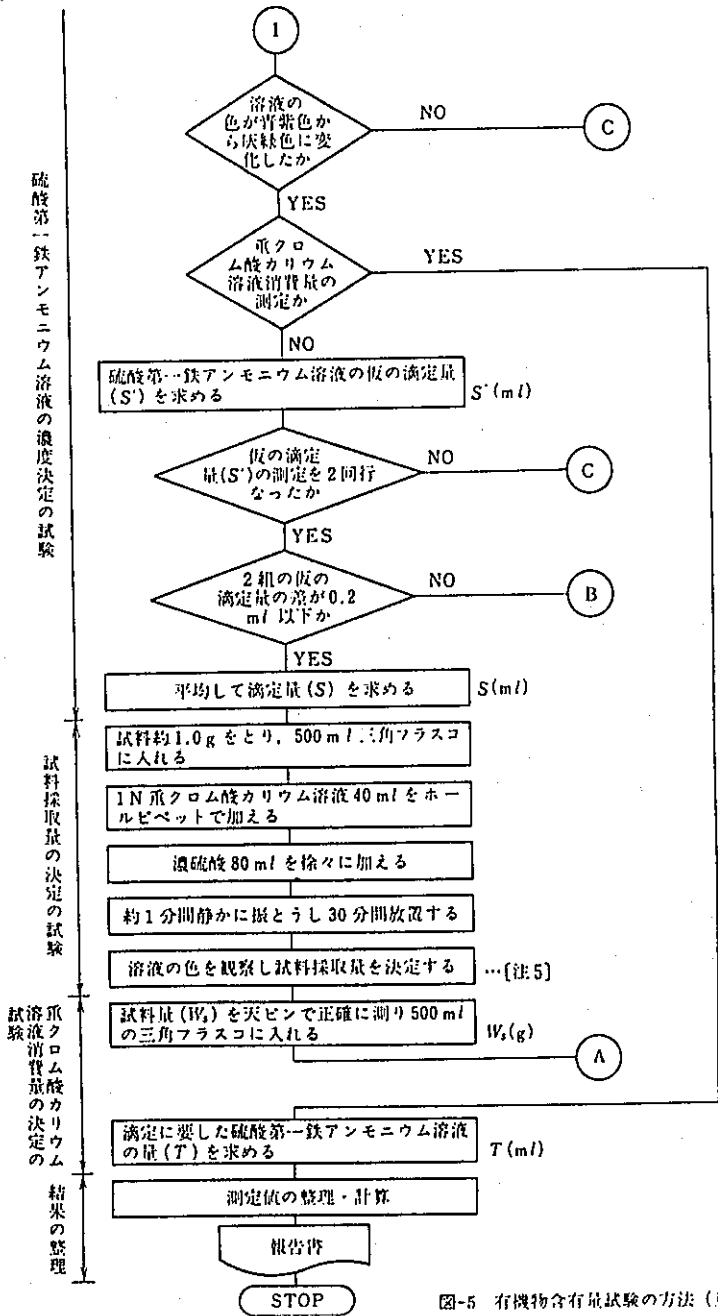


図-5 有機物含有量試験の方法 (重クロム酸法)

第14章 有機物含有量試験

5 (S-T): 試料量(g)中の有機物による重クロム酸カリウム溶液消費量

W_2 : 試料量(g)

1.72: 炭素から有機物への換算係数, 土中有機物の平均炭素率が58%であるとしている。

0.77: 本法では有機物分解度が77%であるとしている。

(3) データシートは 329 ページを使用する。

5. 結果の利用

土中の有機物含有量が多くなると、比重の減少、吸水性・保水性が増大し、土の物理的性質（コンシステンシー・収縮定数など）や力学的性質（圧密性・せん断性など）に大きな影響を及ぼす。また安定処理を施す場合の化学反応性にも影響するといわれている¹⁾。したがって、土中の有機物含有量を知ることにより、土の工学的諸性質の解釈ならびに土質改良の基礎的知見（安定剤の種類、添加量など）を得ることができる。

6. 注意事項

(1) 強熱減量法

1) 泥炭のような繊維質の有機質土の場合には、420 μ フルイでふるわずに粗大な無機質粒子をとり除く。

2) 土質工学で扱う土は一般に不均質であるため平均的試料を採取すること、およびなるべく多くの試料を試験することが必要である。

(2) 重クロム酸法

1) 重クロム酸に酸化される有機物以外の化合物（ある種のマンガン化合物、還元態の鉄、塩素イオンなど）の存在により有機物量が増す。

2) 本法では土中有機物の平均分解率を77%としたが有機物の種類、腐植化の程度および反応温度によって分解率が異なる^{2), 3)}。

3) 本法は土中の有機物の平均炭素率を58%とし、換算係数1.72を用いたが平均炭素率は、有機物の組成によってかなりのバラツキを示す。

7. 参考事項

(1) 試料を加熱する際、初めを徐々に加熱するのは粘土中にある有機物や化合水などの分解・放出による試料の飛散を防ぐためである。また、700~800°Cの温度は有機物の分解、粘土中の結晶水の分解・放出に十分な温度である。なお、この温度以上では鉄やマンガンの酸化、硫化物の硫酸塩化が起こり重量が増加する場合がある。

(2) 強熱中の化学変化：加熱中に試料は次のような変化を受けている。

- 1) 有機物はすべて酸化燃焼され、水と炭酸ガスなどになり、逸散する。
- 2) 110°Cでは逸散していない水分、たとえば結晶水などが逸散する。

第IV編 土の化学的性質の試験

3) 酸化第二鉄が四三酸化鉄に変化する。

4) 炭酸塩は分解され炭酸はガスとなって揮散する。

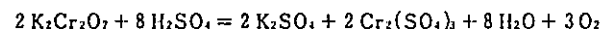
5) 塩素イオンが塩素ガスに変化して揮散することがある。

本法で求めたいのは1)による減量である。2), 3), 4), 5)の各反応はすべて得られる値を実際の有機物量より大きくする。これらのうち、2)による誤差は無機質土では大きくなるので、本法は泥炭あるいは有機物含有量50%以上の土についてのみに適用する。3), 4)による誤差はわが国の有機質土では鉄や炭酸カルシウムの含有量が特に少ないので無視しうる。しかし、貝殻などが分解しないで混入しているときは4)の影響を受けるため貝殻をとり除く必要がある。5)による誤差は、普通の有機質土では大きくない。

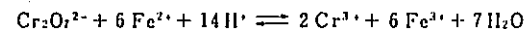
(3) 重クロム酸法は、硫酸酸性液中における重クロム酸の酸化力と濃硫酸の希釈熱を利用して有機物を酸化する。その際この反応に関与しない過剰の重クロム酸を硫酸第一鉄アンモニウム液で逆滴定。その値から有機物量を算出する。

なお、本法は次の反応により行なわれる。

有機物の酸化分解



重クロム酸と硫酸第一鉄アンモニウムの反応（滴定）



添加したリン酸は滴定の終点を明りょうにし、フッ化ナトリウムは土中にある二酸化マンガンなどが有機物含有量に与える誤差を除くためである。

(4) 土質工学会 土の化学的性質委員会が昭和42年度に実施した一斉試験結果を表-1に示す。

表-1 各種の土の有機物含有量

試料土	強熱減量法 (%)	重クロム酸法 (%)
泥炭	57.4	63.7
マサ土	3.8	0.3
ヘドロ	8.0	3.1
関東ローム (褐色)	16.2	2.9
関東ローム (黒色)	20.4	9.3
酸性白土	13.2	0.7
コウ質土	7.5	0.8

(5) 強熱減量法と重クロム酸法の比較・検討

1) 有機物の少ないマサ土、ヘドロ、関東ローム、酸性白土、コウ質土では強熱減量法による測定値が重クロム酸法より高くなる傾向が認められ、その差は特に関東ローム、コウ質土、酸性白土で大きい。これは強熱が粘土質物の吸着水・結晶水の揮散に影響し、かつのり損失による

第14章 有機物含有量試験

2) 有機物含有量の多い泥炭では強熱減量法に比べて重クロム酸法の値が高い。
以上のことから、重クロム酸法は有機物の少ない土に適用し、強熱減量法は有機物の多い土および泥炭に適用する必要がある。

8. 参考文献

- 1) 三木五三郎、山内豊穂：土質安定の理論と実際、pp.92~94、ナーム社 1958
- 2) Allison, L. E. : Wet combustion apparatus and procedure for organic and inorganic carbon in soil . Soilsoc. Am. Proc. 24 pp.36~40, 1960
- 3) Allison, L. E. : Organic carbon by reduction of chromic acid. Soil Sci. 40. pp.311~320, 1935

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD

Method for Chemical Analysis of Portland Cement

JIS

ポルトランドセメントの化学分析方法

JIS R 5202-1981

JIS R 5202-1981

Revised 1981-08-01

Investigated by

Japanese Industrial Standards Committee

Published by

Japanese Standards Association
1-24, Akasaka 4 Chome, Minato-ku
Tokyo, 107 JAPAN
Printed in Japan

Price 700*

昭和56年8月1日 改正

日本工業標準調査会 審議

(日本規格協会 発行)

シウム標準液のそれぞれの吸光度を測定し、検量線を作成する。

12.6 計算 12.5で作成した検量線から試料溶液中の酸化マグネシウム量を求め、試料中の酸化マグネシウムの含有率を次の式によって算出する。

$$\text{MgO} = \frac{c}{m} \times \frac{250}{v} \times 100$$

ここに MgO: 酸化マグネシウムの含有率(%)

c: 試料溶液(C)中の酸化マグネシウム量(g/100 ml)

m: 0.3の試料の質量(g)

v: 試料溶液(A)の分取量(ml)

13. 三酸化硫黄の定量方法

13.1 要旨 7.4(3)で保存したろ液に塩化バリウム溶液を加え、硫酸バリウムの沈殿を生成させる。沈殿をろ別した後、強熱して質量をはかる。

13.2 試薬 試薬は、次のものを用いる。

塩化バリウム溶液(10^{w/v}%)

13.3 操作 定量操作は、次の手順によって行う。

- (1) 7.4(3)で保存したろ液を水で約200 mlに薄め、加熱して煮沸しながら塩化バリウム温溶液(10^{w/v}%) 10 mlをピペットを用いて徐々に滴加し、更に数分間煮沸を続ける。
- (2) 煮沸に近い温度で約3時間静置する。この間、溶液の量がほぼ200 mlに保たれるように注意し、必要ならば適宜温水を加える。
- (3) 沈殿をろ紙(6種, 11.0 cm)を用いてろ過し、温水で8~10回洗浄する。
- (4) 沈殿はろ紙に入れて乾燥し、徐々に加熱して灰の出ないように注意しながらろ紙を灰化し、800±50°Cの電気炉で30分間強熱し、デシケーター中で放冷した後、質量をはかる。

13.4 計算 試料中の三酸化硫黄の含有率は、次の式によって算出する。

$$\text{SO}_2 = \frac{m' \times 0.343}{m} \times 100$$

ここに SO₂: 三酸化硫黄の含有率(%)

m': 沈殿の質量(g)

m: 7.3の試料の質量(g)

14. 酸化ナトリウム及び酸化カリウムの定量方法

14.1 要旨 8.4(4)で保存した試料溶液(A)の一部を分取し、原子吸光分析装置を用いて酸化ナトリウム及び酸化カリウムの吸光度を測定する。

14.2 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- (1) カルシウム原液 炭酸カルシウム^(*) 114.3 gに水300 mlを加え、かき混ぜながら過塩素酸(60%) 600 mlを徐々に加えて溶かす。これを室温まで冷却した後、メスフラスコ1000 mlに移し、標線まで水を加えて振り混ぜ、ポリエチレン製のびんに保存する。この溶液1 mlは、64 mgのCaOを含む。
- (2) アルカリ原液 塩化ナトリウム^(**) 1.886 g及び塩化カリウム^(**) 1.583 gを適量の水に溶かしてメスフラスコ1000 mlに移し、標線まで水を加えて振り混ぜ、ポリエチレン製のびんに保存する。この溶液1 mlは、それぞれ1 mgのNa₂O及びK₂Oを含む。
- (3) 酸化アルカリ調合原液 表2に従って調製する。カルシウム原液及びアルカリ原液は、メスフラスコ1000 mlにピペット又はビュレットで正確にはかり取り、標線まで水を加えて振り混ぜる。調合原液は、ポリエチレン製のびんに入れて保存する。

表2 調合原液の調合割合

番号	調合原液中のアルカリ量 (Na ₂ O, K ₂ Oとして) mg/l	調合割合	
		カルシウム原液 ml	アルカリ原液 ml
No. 1	100	100	100
No. 2	75	100	75
No. 3	50	100	50
No. 4	25	100	25
No. 5	10	100	10
No. 6	0	100	0

(4) 酸化アルカリ標準液 酸化アルカリ調合原液を正確に25倍に希釈する。

注^(*) アルカリ分析用試薬を用いる。

^(*) 500~650°Cに40~50分間保ち、硫酸デシケーター中で放冷したものを用いる。

^(**) 110°Cに2~3日間保ち、硫酸デシケーター中で放冷したものを用いる。

14.3 装置 原子吸光分析装置を用いる。

14.4 操作 定量操作は、次の手順によって行う。

- (1) 原子吸光分析装置のナトリウム用光源ランプを用いて、波長589.0 nmにおける10.4(1)の試料溶液(B)の吸光度を測定する。
- (2) 原子吸光分析装置のカリウム用光源ランプを用いて、波長766.5 nmにおける上記試料溶液(B)の吸光度を測定する。

14.5 検量線の作成 原子吸光分析装置のナトリウム及びカリウム用光源ランプを用いて589.0 nm及び766.5 nmにおける酸化アルカリ標準液のそれぞれの吸光度を測定し^(*)、検量線を作成する。

14.6 計算 14.5で作成した検量線から試料溶液中の酸化ナトリウム及び酸化カリウム量を求め、試料中の酸化ナトリウム及び酸化カリウムの含有率は、次の式によって算出する。

$$\text{Na}_2\text{O} \text{ 又は } \text{K}_2\text{O} = \frac{c}{m} \times \frac{250}{v} \times 100$$

ここに Na₂O 又は K₂O: 酸化ナトリウム 又は 酸化カリウムの含有率(%)

c: 試料溶液(B)中の酸化ナトリウム 又は 酸化カリウムの量
(g/100 ml)

m: 0.3の試料の質量(g)

v: 試料溶液(A)からの分取量(ml)

15. 二酸化チタンの定量方法

15.1 要旨 試料を塩酸で溶解し、ろ過した後、定容とする。この一部を分取し塩酸濃度を調節し、アスコルビン酸を加えて鉄を還元する。更に、ジアンチピリルメタン溶液を加えて試料溶液を呈色させ、吸光度を測定する。

15.2 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- (1) アスコルビン酸溶液(10^{w/v}%) ポリエチレン製のびんに入れて冷暗所に保存する^(**)。
注^(**) 調製後1か月を経過したものは使用しないほうがよい。
- (2) ジアンチピリルメタン溶液(2^{w/v}%) ジアンチピリルメタン2 gを塩酸(1+5)30 mlに溶かし、水で100 mlに希釈する。
- (3) 二酸化チタン標準原液(0.20 mg TiO₂/ml) 二酸化チタンをろ紙に取り、約1100°Cで1時間強熱してデシケーター中で放冷する^(**)。この中から0.200 gを白金ろ紙にはかり取り、ピロ硫酸カリウム4 gを加えて溶解する。冷却後、白金ろ紙をビーカーに入れ、硫酸(1+9)を加えて温め、50°C以下で溶解す

鉱石中の硫黄定量方法 M 8122-1981

Methods for Determination of Sulfur in Ores

表1 許容差*

定量方法	区分 %	同一分析室内 (繰り返し) %
硫酸バリウム重量法	10 未満	0.150
	10 以上 30 未満	0.250
	30 以上	0.350
燃焼中和滴定法	10 未満	0.100
	10 以上 40 未満	0.200
	40 以上	0.300

注* 2個の分析値が二つの区分にまたがるときは、2個の分析値の平均値の該当する区分の許容差を適用する。

1. 適用範囲 この規格は、鉱石中の硫黄定量方法について規定する。ただし、他の日本工業規格で硫黄定量方法が規定されている鉱石には適用しない。

2. 一般事項 定量方法に共通な一般事項は、JIS K 0050 (化学分析通則)による。

3. 分析試料の採り方及び取扱い方

3.1 試料の採取と調製 試料の採取と調製は、JIS M 8101 (銅鉱、鉛鉱、亜鉛鉱、すず鉱、金鉱、銀鉱などのサンプリング方法)及びJIS M 8083 (ばら積み非鉄金属浮選精鉱のサンプリング方法)による。

3.2 試料のはかり方 試料のはかり方は、次による。

- (1) 試料のはかり取りに際しては、試料をよくかき混ぜて平均組成を表すように注意し、また、異物が混入していないことを確かめなければならない。
- (2) 試料は、105±5°C に調節されている空気浴に入れて乾燥し、2時間ごとに空気浴から取り出し、デシケータ中で常温まで放冷する。乾燥は、乾燥減量が2時間につき0.1%以下になるまで繰り返す。ただし、変質しやすい試料の乾燥条件(温度、時間など)は、当事者間の協議による。
- (3) 試料のはかり取りには、原則として化学はかりを用いて規定された量を0.1mgのけたまではかりとる。

4. 分析値の表し方と操作上の注意

4.1 分析値の表し方 分析値の表し方は、次による。

- (1) 分析値は百分率で表し、JIS Z 8401 (数値の丸め方)によって小数第3位に丸める。
- (2) 分析は、同一分析室において2回繰り返して行い、これらの差が室内許容差(以下、許容差という。)未満のとき、その平均値を求め、JIS Z 8401によって小数第2位に丸めて報告値とする。
- (3) 2回繰り返して行った分析値の差が許容差を超えるときは、改めて2回の分析をやり直す。
- (4) 許容差は、表1による。

4.2 分析操作上の注意 分析に当たっては、全操作を通じて空試験を行い、分析値を補正しなければならない。

5. 定量方法

5.1 定量方法の区分 鉱石中の硫黄定量方法は、次のいずれかによる。

- (1) 硫酸バリウム重量法 この方法は、硫黄含有率1.00%以上の試料に適用する。
- (2) 燃焼中和滴定法 この方法は、硫黄含有率0.10%以上の試料に適用する。ただし、ひ素、セレン、ふっ素、塩素など、中和滴定に妨害を与える元素が共存する試料には適用できない。

5.2 硫酸バリウム重量法

5.2.1 要旨 試料を塩素酸カリウムと硝酸で分解して硫酸塩とし、アンモニア水を用いて鉄などを分離し、ろ液に塩酸を加えて酸性とした後、塩化バリウムを加えて硫酸バリウムを沈殿させ、こし分けて乾燥灰化し、その質量をはかる。

5.2.2 試薬 試薬は、次による。

- (1) 塩酸
- (2) 塩酸(1+1, 1+5, 1+200)
- (3) 硝酸
- (4) アンモニア水(1+1)
- (5) アンモニア洗浄液 アンモニア水(1+25)500mlに炭酸アンモニウム15gを加えて溶解したもの。
- (6) 塩化アンモニウム
- (7) 塩化バリウム溶液 塩化バリウム(2水塩)100gを水に溶解して1000mlとし、一夜開放後ろ過したもの。
- (8) 塩素酸カリウム(微粉状としたもの)
- (9) 硝酸銀溶液(0.5%w/v%)
- (10) 炭酸アンモニウム溶液(飽和、約36%)
- (11) 炭酸ナトリウム溶液(2%w/v%)
- (12) アルカリ合剤 炭酸ナトリウム(無水)と炭酸カリウム(無水)とを等質量ずつ混合し微粉砕して混和したもの。
- (13) 酸化性アルカリ合剤(A) 炭酸ナトリウム(無水)と硝酸カリウムを4:1の質量割合で十分に混合したもの。
- (14) 酸化性アルカリ合剤(B) 炭酸ナトリウム(無水)と過酸化ナトリウムを2:1の質量割合で十分に混合したもの。
- (15) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液(2%w/v%)

引用規格: JIS K 0050 化学分析通則

JIS M 8083 ばら積み非鉄金属浮選精鉱のサンプリング方法

JIS M 8101 銅鉱、鉛鉱、亜鉛鉱、すず鉱、金鉱、銀鉱などのサンプリング方法

JIS R 1306 化学分析用磁器燃焼ボート

JIS R 1307 化学分析用磁器燃焼管

JIS R 3503 化学分析用ガラス器具

JIS Z 8401 数値の丸め方

(16) メチルレッド溶液 メチルレッド 0.2g をエチルアルコール (95 V/V%) 90 ml に溶解して、水で 100 ml としたもの。

5.2.3 試料はかり取り量 試料は、硫黄の含有率に応じて表 2 に従ってはかり取る。

表 2

硫黄含有率 %	試料はかり取り量 g
10 未満	1.0 ~ 2.0
10 以上 30 未満	0.50
30 以上	0.20 ~ 0.30

5.2.4 操作 定量操作⁽¹⁾は、次の手順によって行う。

- (1) 試料をはかり取り、ビーカー (200~300 ml) に移し入れ、塩素酸カリウム 3~5g と少量の水を加え、振り混ぜて、でい状とし、硝酸 20~30 ml を加え、時計ざらで覆い、室温に約 2 時間静置して分解し⁽²⁾、静かに加熱して蒸発乾固する。
- (2) 放冷後、塩酸 約 5 ml を加えて加熱し、再び蒸発乾固して硝酸を追い出す。この操作を更に 2 回繰り返して硝酸を完全に除く⁽³⁾。
- (3) 塩酸 約 5 ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解し、温水を用いて時計ざら及びビーカーの内側を洗い、液量を約 150 ml にする。
- (4) この溶液をかき混ぜながら、アンモニア水 (1+1) を加えて中和し、更に 5~7 ml を過剰に加えて煮沸し、水酸化鉄などを完全に沈殿させた後、ろ紙 (5 種 A) を用いてろ過し、ろ紙上の沈殿を温水で数回洗浄し、ろ液及び洗液はビーカー (500 ml) に受け、主液として保存する⁽⁴⁾。
- (5) 沈殿は、温水で元のビーカーに洗い移し、少量の塩酸 (1+1) を加え加熱して水酸化鉄などを溶解し温水で液量を約 150 ml として (4) の手順に従ってアンモニア水 (1+1) を加えて沈殿分離操作を繰り返した後、ろ液及び洗液は (4) の主液に合わせる。
- (6) メチルレッド溶液滴数を指示薬として加え⁽⁵⁾、塩酸 (1+1) を加えて中和し、更に 5 ml を過剰に加えて水で液量を約 400 ml とし、かき混ぜた後、注意して加熱し、静かに煮沸する。
- (7) 溶液をかき混ぜながら加熱した塩化バリウム溶液 30~50 ml を徐々に加えて⁽⁶⁾硫酸バリウムを沈殿させ静かに煮沸した後、温所 (70~90°C) に 2 時間以上静置して沈殿を熟成させる。
- (8) 沈殿は、ろ紙 (5 種 C) を用いてこし分け、温塩酸 (1+200) で 2~3 回洗浄し、次に温水を用いて洗液中に硝酸銀による塩素イオンの反応が認められなくなるまで、十分に洗浄させる。
- (9) 沈殿は、ろ紙と共に磁器ろつぼ (PC1B 形 30 ml)⁽⁷⁾に移し入れ乾燥した後、始めは弱く加熱してろ紙を灰化し、次に 700~800°C で約 30 分間加熱する。デシケーター中で放冷してその質量をはかる。

5.2.5 計算 試料中の硫黄含有率を、次の式によって算出する。

$$\text{硫黄 (\%)} = \frac{(W_1 - W_2) \times 0.1374}{W} \times 100$$

ここに W_1 : 硫酸バリウムの入っているろつぼの質量 (g)

W_2 : ろつぼの質量 (g)

W : 試料のはかり取り量 (g)

注⁽¹⁾ この操作は、一般硫化鉱に適用する。ただし、鉛及びバリウムを含む鉱石及びタングステン、硫酸カルシウムなどを多量に含む鉱石については、それぞれ備考 1. 及び備考 2. を適用する。

⁽²⁾ 分解困難な試料は、一夜間放置して分解する。この時も遊離の硫黄が析出したならば、新たに試料を取り直し、塩素酸カリウムの添加量を増して完全に分解する。

また、硫黄の含有率が高く反応の激しい時は、冷所で分解する。

⁽³⁾ セレン、チアルなどのように塩酸ヒドロキシルアミンによる還元によって析出する不純物を含まない場合は、5.2.4(3)以降の操作を次のように行うことができる。

塩酸 (1+1) 5 ml を加え加熱して可溶性塩を溶解し、温水を用いて時計ざら及びビーカーの内側を洗い、液量を約 150 ml に薄め、ろ紙 (5 種 B) を用いて二酸化けい素などを過した後、塩酸 (1+200) で 2~3 回、次に温水で十分に洗浄する。ろ液及び洗液はビーカーに受ける。塩酸ヒドロキシルアミン溶液 20 ml を加え、水で液量を約 400 ml とし加熱して静かに煮沸し、鉄塩を還元して無色とした後、5.2.4(7)以降の手順によって操作する。

⁽⁴⁾ 主液の液量が多いときは、加熱して約 150 ml に濃縮する。

⁽⁵⁾ 試料中に銅を含むときは、これが指示薬の役目をするから、メチルレッド溶液を加える必要はない。この場合銅のアンミン錯イオンの青色が消える点を中和点とする。

⁽⁶⁾ 塩化バリウム溶液を添加する場合は、ビュレットなどを用い最初の約半量は滴下し、残りは自然滴下させる。

⁽⁷⁾ 磁器ろつぼは 700~800°C で 2 時間以上強熱し、デシケーター中で放冷してその質量をはかったものを用いる。

備考 1. 鉛及びバリウムを含む鉱石 本文 5.2.4(1)~(3)によって分解して得た塩酸性溶液に塩化アンモニウム 約 5g を加えて加熱し、5~10 分間煮沸した後、ろ紙 (5 種 B) を用いてろ過し⁽¹⁾、温水で数回洗浄する。ろ液及び洗液はビーカーに受け、加熱蒸発して濃縮後主液として保存する。

不溶性の残さはろ紙のままニッケルろつぼ⁽²⁾に入れて乾燥した後注意してろ紙を灰化する。放冷後、アルカリ合剤⁽³⁾ 3~5g を加えて混合し、徐々に加熱して溶解する。放冷した後、温水 約 100 ml を入れたビーカーにろつぼを入れ、加熱して可溶性塩を溶解し、ろ紙 (5 種 B) を用いてろ過し、温塩酸ナトリウム溶液で十分に洗浄する。

ろ液及び洗液には注意して塩酸を加えて微酸性とし、加熱濃縮した後⁽⁴⁾、主液に合わせる。溶液をかき混ぜながらアンモニア水 (1+1) を加えて中和し、過剰に 5~7 ml を加える。

炭酸アンモニウム溶液 10~20 ml を加えて加熱煮沸し、約 30 分間温所に静置した後、ろ紙 (5 種 A) を用いてろ過し、アンモニア洗浄液で洗浄する。水酸化鉄などの沈殿は元のビーカーに洗い移し、塩酸を加えて溶解し、前記の沈殿分離操作を再び繰り返してろ液及び洗液は合わせ、5.2.4(6)以降の手順により操作する。

注⁽¹⁾ 不純物として鉛だけを含む場合は、ろ過することなく直ちにアンモニア水と炭酸アンモニウム溶液添加以降の操作を行う。

⁽²⁾ ニッケルろつぼは純ニッケル製で、容量 約 30 ml のものを用いる。

⁽³⁾ 試料によって溶解困難な場合には、酸性アルカリ合剤 (B) を用いる。

⁽⁴⁾ 二酸化けい素が多くて硫酸バリウムを沈殿させるとき、沈殿に二酸化けい素が混入するおそれがある場合には、主液に合わせる前に蒸発乾固と塩酸添加とを繰り返した後、ろ過して二酸化けい素を除去する。

備考 2. タングステン、硫酸カルシウムなどを多量に含む鉱石試料をニッケルろつぼ⁽¹⁾にはかり取り⁽²⁾、酸性アルカリ合剤 (A)⁽³⁾ 5~10g を加えて混合した後ろつぼを軽く卓上に打ち当て、更に合剤 1~2g を散布して覆い、始めはゆるやかに加熱し、次第に温度を上げて強熱し⁽⁴⁾、完全に溶解する。放冷した後、温水 約 100 ml を入れたビーカーに移して加熱し、可溶性塩を溶解した後、ろ過して温塩酸ナトリウム溶液を用いて十分に洗浄する。

ろ液及び洗液に塩酸 約 5 ml を注意して加え酸性とし、加熱して炭酸ガスを追い出し、静かに蒸発乾固する。放冷後塩酸 約 5 ml を加えて蒸発乾固し、この操作を更に 2 回繰り返して硝酸を完全に追い出す。

塩酸 (1+1) 5 ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解し温水 100~150 ml を加えて薄め、析出した二酸化けい素などをろした後、塩酸 (1+5) で洗浄する。水で液量を約 400 ml として 5.2.4(6)以降の手順により操作する。

注⁽¹⁾ 試料のはかり取り量は、表 2 による。ただし、1.0g 以下とする。

⁽²⁾ 試料によって溶解困難な場合には、酸性アルカリ合剤 (A) の混合割合を変えたもの又は酸性アルカリ合剤 (B) を用いる。

⁽³⁾ 溶解に要する加熱時間は、通常 15~20 分である。

5.3 燃焼中和滴定法

5.3.1 要旨 試料を空気気流中で燃焼させ、発生する硫黄の酸化物を過酸化水素水に吸収させて硫酸とし、メチルレッド・メチレンブルーを指示薬として水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。

5.3.2 試薬 試薬は、次による。

(1) 硫酸

(2) クロム酸飽和硫酸 硫酸 (比重 1.82) に、重クロム酸カリウム又は無水クロム酸を飽和するまで溶解し、上澄み液を使用する。

- (3) 水酸化ナトリウム(粒状)
 (4) ソーダ石灰
 (5) 吸収液 過酸化水素水(30%) 10 ml を水で 300 ml に薄め、酸化触媒として塩化第二銅溶液(2水塩 0.001 W/v %) 30 ml を加え⁽¹⁾、メチルレッド・メチレンブルー混合溶液 3~5 滴を指示薬として加えて水酸化ナトリウム標準溶液を用いて正しく中和したもの。
 (6) N/10 水酸化ナトリウム標準溶液 水酸化ナトリウム 4.5 g を水約 200 ml に溶解し、1 l のメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄める。この溶液の標定は、次のように行う。

硫酸デシケター中で 24 時間以上静置した標準試薬スルファミン酸約 0.3 g を 0.1 mg のけたまではかり取り、約 25 ml の水に溶解し、メチルレッド・メチレンブルー混合溶液を指示薬として加え、水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し、N/10 に対するファクター(F)を次の式により算出する。

$$F = \frac{\text{スルファミン酸使用量 (g)} \times \text{純度 (\%)}}{\text{N/10 水酸化ナトリウム標準溶液使用量 (ml)} \times 0.009709 \times 100}$$

- (7) メチルレッド・メチレンブルー混合溶液 メチルレッド 0.1 g をエチルアルコール(95 V/v %) 90 ml に溶解し、水を加えて 100 ml にしたものと、メチレンブルー溶液(0.1 W/v %) を別々につくり、使用の日ごとに 2:1 の割合で混合して、かっ色滴びんに移す。メチレンブルー溶液は、かっ色滴びんに保存する。
 (8) 二酸化けい素(無水けい酸・沈降製)
 (9) 銅 約 3 mm 以下の細片状、粒状又は粉状で、硫黄のできるだけ少ないもの。

注⁽¹⁾ 過酸化水素水に亜硫酸の酸化を妨害する不純物を含まないときには、酸化触媒は加えなくてもよい。

5.3.3 装置 硫黄定量装置は、付図のものを標準とし、空気清浄装置、燃焼装置及び吸収装置からなる。

- (1) 空気清浄装置⁽¹⁾ クロム酸飽和硫酸を入れた洗びん(a)、水酸化ナトリウム又はソーダ石灰を詰めた塔(b)、硫酸を入れた洗びん(c)及びガラス繊維を詰めた塔(d)を順次連結する。
 (2) 燃焼装置 燃焼炉は、1350°Cまで昇温でき、長さ 250~350 mm の管状電気炉を使用する。磁器燃焼管⁽¹⁾は、長さ 600~650 mm、内径 20~25 mm で、吸収装置側を炉端から 30~35 mm 突き出す。キャップは、すり合わせ硬質ガラス製で、すり合わせの部分の長さは約 20 mm とする。

磁器燃焼ポートは、長さ 60~80 mm⁽¹⁾のもので、あらかじめ空気流中で 1250~1350°C で 30 分間以上空焼きし、デシケター中に保存する。

磁器燃焼ポートをそう入するための棒は、径約 7 mm の石英、径約 3 mm のステンレス、鉄棒などとし、その先端を円板状としたものを用いる。

そう入棒は、ゴムせんに差し入れてある T 字管の中を緩やかに通り、T 字管と燃焼管が気密になるようにゴム管で保持する(付図参照)。

- (3) 吸収装置 吸収装置は、硬質ガラス製円筒形吸収びん(内径約 35 mm、高さ約 190 mm) 3 個からなる。第 1 吸収びんは、共通すり合わせガス洗浄びん(JIS R 3503(化学分析用ガラス器具)の付図 47)と似た形で、第 2、第 3 吸収びんには、それぞれのガス放出口にガラスろ過板⁽¹⁾を付ける。

吸収びんには、おのおの吸収液約 100 ml ずつを入れ、ガラスろ過板上面から吸収液面までの高さが約 60 mm になるようにする⁽¹⁾。

注⁽¹⁾ 室内ふん囲気の影響がないことを確かめておけば、省略してよい。

⁽¹⁾ JIS R 1307(化学分析用磁器燃焼管)の CT0 又は CT1 が適当である(30×24×600 mm)。

⁽¹⁾ JIS R 1306(化学分析用磁器燃焼ポート)の CB1 又は CB2 が適当である。

⁽¹⁾ JIS R 3503(化学分析用ガラス器具)の 102 G1 又は 102 G2 が適当である。

⁽¹⁾ 吸収装置は、硬質ガラス製コニカル形吸収びん 2 本を使用してもよい。吸収びんは、高さ約 180 mm、口径約 50 mm、底径約 80 mm で、ガス放出口に直径約 30 mm のガラスろ過板 102 G1 又は 102 G2 を付ける。吸収液は、第 1 吸収びんに約 300 ml を入れ、ガラスろ過板上面から吸収液面までの高さは約 60 mm になるようにする。第 2 吸収びんの吸収液量は約 150 ml でよい。

5.3.4 試料はかり取り量 試料は、硫黄の含有率に応じて表 3 に従ってはかり取る。

表 3

硫黄含有率 %	試料はかり取り量 g
10 未満	0.50
10 以上 40 未満	0.20
40 以上	0.10

5.3.5 操作 定量操作は、次の手順によって行う。

- (1) 硫黄定量装置を付図のように気密に連結して燃焼管を加熱し、空気を毎分 600~800 ml の割合で吸引しながら⁽¹⁾その中央部の温度が 1250~1300°C⁽²⁾を保つようにする⁽³⁾。
 (2) 試料を磁器燃焼ポートにはかり取り⁽⁴⁾(⁽⁵⁾)(⁽⁶⁾)、これを燃焼管の入口に入れ気密にせんをし、そう入棒でポートを約 300°C の位置⁽⁷⁾に差し入れ 10 分間予熱する。
 (3) ポートを 1250~1300°C⁽²⁾の位置に移動させ、更に 10~15 分間⁽⁸⁾加熱して発生した硫黄の酸化物を吸収びんに導き、吸収液に吸収させる⁽⁹⁾。
 (4) 空気の吸引をやめ、吸収びん及びガラスキャップ⁽¹⁰⁾を取り外して、吸収液をビーカー(500 ml)に洗い移し⁽¹¹⁾ガラスキャップの内壁を洗浄し、洗液は主液に合わせ、メチルレッド・メチレンブルー混合溶液 2~3 滴を指示薬として加え水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し、溶液の色が赤紫から緑に変わった点を終点とする。

5.3.6 計算 試料中の硫黄含有率を、次の式によって算出する。

$$\text{硫黄 (\%)} = \frac{V \times F \times 0.0016035}{W} \times 100$$

ここに V: N/10 水酸化ナトリウム標準溶液使用量(ml)

F: N/10 水酸化ナトリウム標準溶液のファクター

W: 試料はかり取り量(g)

注⁽¹⁾ 以下、燃焼操作が終了するまで、常に空気の吸引を行う。

⁽²⁾ 試料中に硫酸バリウムを含む場合には、約 1350°C とする。

⁽³⁾ 定量前には必ず気密試験を行い、特にガラスキャップのすり合わせ部の気密に注意する。

また、ガラスキャップ球部入口の温度は、300°C 以上であるようにしなければならない。

⁽⁴⁾ 単体硫黄が特に多い試料は、同量の二酸化けい素で覆い、急激な揮散による不完全燃焼と試料の飛散などを防止する。

⁽⁵⁾ 試料中に硫酸バリウム又は硫酸カルシウムを含む場合には、試料と同量の二酸化けい素で覆い、更に燃焼を確実にするために約 1g の銅で覆う。ただし、試料中に硫酸バリウム及び硫酸カルシウムの約 2 倍量の二酸化けい素を含む場合には二酸化けい素の添加を省略してもよい。

⁽⁶⁾ 試料中にモリブデンを含む場合には、約 1g の銅で覆い、燃焼の際のモリブデンの揮散を防止する。

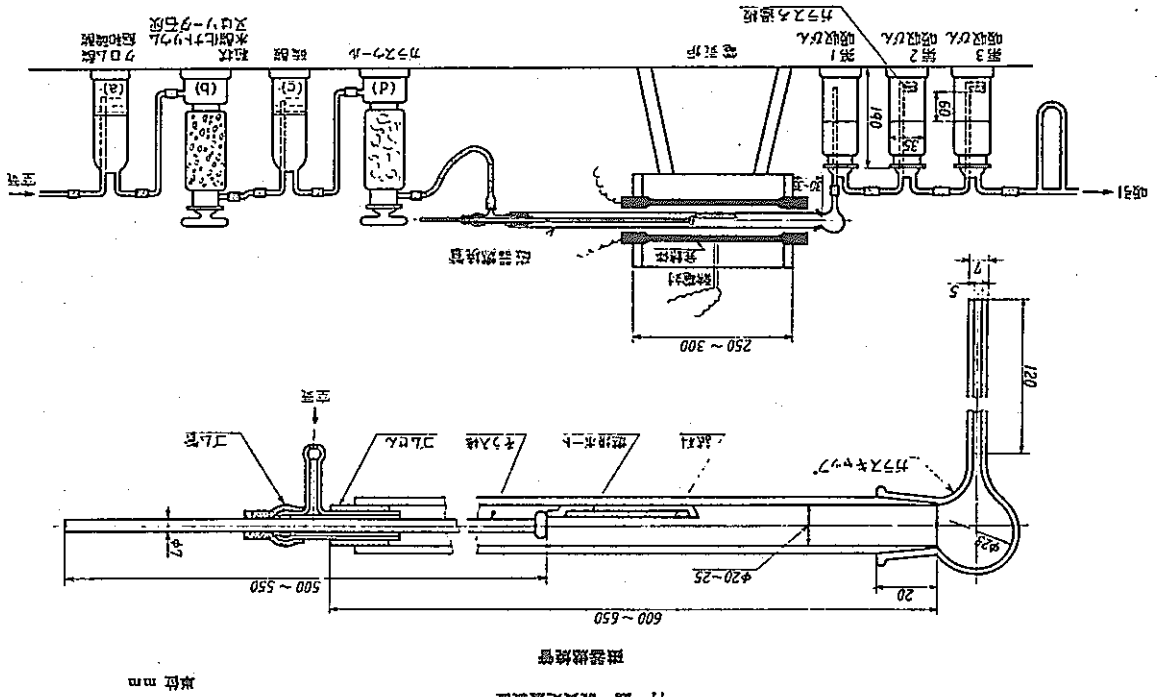
⁽⁷⁾ あらかじめ、使用する電気炉の温度分布をはかり、ポートそう入棒の長さや予熱部及び中央部との距離の関係を明らかにし、そう入棒に印を付けておき、目的の温度の位置にポート中の試料部分を移動させることができるようにしておく。

⁽⁸⁾ 試料中に硫酸バリウムを含む場合には、約 20 分間とする。

⁽⁹⁾ このとき、吸収びんに残っている白煙は、硫黄の定量値に影響しない。

⁽¹⁰⁾ 操作中、ガラスキャップに昇華硫黄が付着した場合は、再分析しなければならない。

⁽¹¹⁾ コニカル形吸収びんを使用したときは、ビーカーに移さなくてよい。



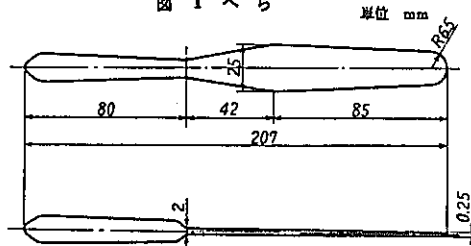
土の液性限界試験方法

A 1205-1980

Method of Test for Liquid Limit of Soils

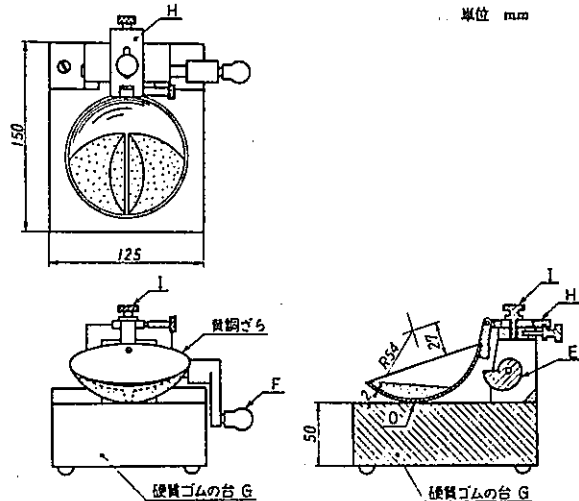
1. 適用範囲 この規格は、土の液性限界を求めるための試験方法について規定する。
2. 用語の意味
液性限界 試料を入れたさらを1cmの高さから1秒間に2回の割合で25回落としたとき、二分した部分の土がみぞの両側から流れ出し、約1.5cmの長さにわたって合流するときの含水比をいう。
3. 試験用具
 - 3.1. ガラス板 ガラス板は、試料を練り合わせるための厚い板ガラスとする。
 - 3.2. へら へらは、図1に示す鋼製の刃をもち、材質はばね鋼とする。

図1 へら



- 3.3 液性限界測定器 液性限界測定器は、図2に示す寸法の黄銅製のさら(以下、黄銅ざらという)、硬質ゴム及び衝動装置を備えたものとする。

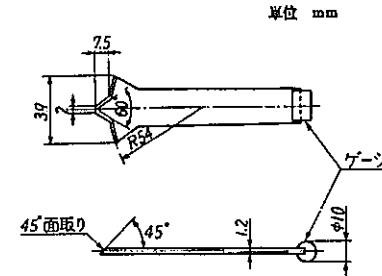
図2 液性限界測定器



引用規格：JIS A 1201 土の粒度試験及び物理試験のための試料調製方法
JIS A 1203 土の含水量試験方法

- 3.4 みぞきり みぞきりは、図3に示す形状及び寸法の鋼又は黄銅製のものとする。

図3 みぞきり

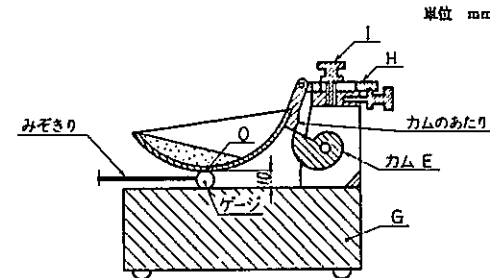


- 3.5 含水量測定用具 含水量測定用具は、JIS A 1203(土の含水量試験方法)に規定するものとする。

4. 試験方法

- 4.1 測定器の調節 調節板H(図2)のねじIをゆるめ、図4に示すように黄銅ざらと台との接触点Oと台との間にゲージ(10mm)を差し込み、O点が台から正確に1cmの高さになり、カムEがちょうどカムのあたりにすり合うように調節してから、調節板のねじIを締めつける。

図4 測定器の調節



4.2 試料

- 4.2.1 試料は、JIS A 1201(土の粒度試験及び物理試験のための試料調製方法)の4(4)で得られたもののうち、よく混じったところから約100gをとる。
- 4.2.2 試料をガラス板の上に置き、蒸留水を加えてパテ状になるまで十分に練り合わせ、蒸発を防ぎながら少時間放置する。

4.3 試験順序

- 4.3.1 4.2.2で準備した試料を黄銅ざらへ、へらを用いて最大厚さが約1cmになるように入れ、図2のように形を整える。
- 4.3.2 みぞきりを黄銅ざらの底に直角に保ち、カムのあたりの中心線を通る黄銅ざらの直径に沿って、試料を二つに分ける。
- 4.3.3 黄銅ざらを台にとり付け、クランクFを回転して1秒間に2回の割合で黄銅ざらを持ち上げては落とす。そして、みぞの底部で土が約1.5cmほど合流するまでこの操作を続ける。
- 4.3.4 みぞの下端が合流したときの黄銅ざらの落下回数を記録し、合流したみぞの周囲から試料をとり出し、JIS A 1203によって含水比を求める。
- 4.3.5 試料に蒸留水を加えて、更に4.3.1～4.3.4の操作を繰り返すが、この際落下回数35～25回のもの2個、25～10回のもの2個が得られるようにする。

5. 報告

5.1 流動曲線 半対数用紙の対数目盛に落下回数を、算術目盛に含水比をとって、上で求めた結果をプロットする。

これらの点にもっともよく適合する直線を求め、これを流動曲線とする。

5.2 液性限界 流動曲線において落下回数25回に相当する含水比を液性限界とする。

なお、液性限界が前記の操作で求められない場合には、NPの記号で報告する。

土の塑性限界試験方法 A 1206-1970

Method of Test for Plastic Limit of Soils

1. 適用範囲 この規格は、土の塑性限界を求めるための試験方法、および塑性指数の計算方法について規定する。
2. 用語の定義 塑性限界とは、土のかたまりをころがして直径3mmのひも状にしたとき、ちょうどきれぎれになるような含水比をいう。
3. 試験用具
 - 3.1 ガラス板 ガラス板は、試料を練り合わせるための厚い板ガラス、および土のひもをころがすための厚いすり板ガラスとする。
 - 3.2 へら へらは、JIS A 1205 (土の液性限界試験方法)の3.2に規定するものとする。
 - 3.3 含水量測定用具 含水量測定用具は、JIS A 1203 (土の含水量試験方法)に規定するものとする。
4. 試験方法
 - 4.1 試料
 - 4.1.1 試料は、JIS A 1201 (土の粒度試験および物理試験のための試料調製方法)の4.4で得られたものうち、よく混じったところから約15gをとる。
 - 4.1.2 この試料をガラス板の上に置き、蒸留水を加えて、かたまりにしやすくなるまでじゅうぶんに練り合わせる。
 - 4.2 試験順序
 - 4.2.1 じゅうぶんに練り合わせた土のかたまりを、手のひらとすり板ガラスとの間で押さえつけながらころがし(写真1参照)、写真2(a)のようにひも状にする。この土のひもが直径約3mmになったとき、ふたたびこね合わせて前記の操作を繰り返す。

写真1

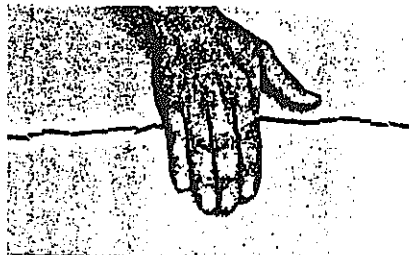
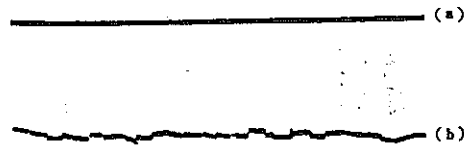


写真2



4.2.2 4.2.1により土が砕けやすくなって写真2(b)のようにひも状にすることができなくなったとき、きれぎれになった土を集めてJIS A 1203 (土の含水量試験方法)によって含水比を求める。

5. 報告

- 5.1 塑性限界 4.2.2で求めた含水比を塑性限界とする。
- 5.2 塑性指数 土の塑性指数 I_p とは、土の液性限界 w_L と塑性限界 w_p との差をいい、つぎの式から求める。

$$I_p = w_L - w_p$$

なお、つぎの場合はNPの記号で報告する。

A 4 (210×297)

2.

A 1206-1970

- (1) 塑性限界が求められない場合
- (2) 塑性限界が液性限界と等しいか、または塑性限界が液性限界より大きい場合

土の収縮定数試験方法

A 1209-1978

Method of Test for Shrinkage Factors of Soils

1. 適用範囲 この規格は、土の収縮限界と収縮比を求めるための試験方法と、体積変化、線収縮及び土粒子比重(近似値)の計算方法について規定する。

2. 用語の意味 この規格で用いる主な用語の意味は、次のとおりとする。

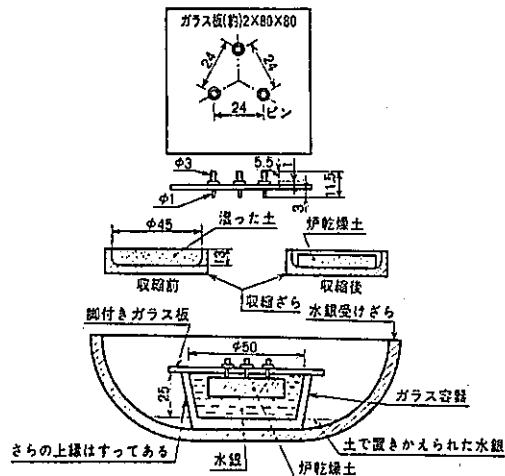
- (1) 土の収縮限界 含水量をある量以下に減じてその土の体積が減少せず、含水量がその量以上に増せば土の体積が増大するような含水量を含水比で表したものを。
- (2) 土の収縮比 収縮限界以上の部分における体積変化とそれに対応する含水量の変化量との比。
これは、乾燥土の見かけの比重に等しい。
- (3) 土の体積変化 ある含水量から収縮限界まで含水量を減じたときの体積の変化量を、土の乾燥体積の百分率で表したものを。
- (4) 土の線収縮 ある含水量から収縮限界まで含水量を減じたときの線収縮量を、もとの長さの百分率で表したものを。

3. 試験用具

3.1 水銀受けざら 水銀受けざらは、底が平らで、直径約150mmの磁器又はガラス製のものとする(図1参照)。

図1 収縮試験用具と試験方法

単位 mm



- 引用規格: JIS A 1201 土の粒度試験及び物理試験のための試料調製方法
 JIS A 1203 土の含水量試験方法
 JIS A 1205 土の液性限界試験方法
 JIS R 3505 ガラス製化学用体積計

A 1209-1978

3.2 へら へらは、JIS A 1205(土の液性限界試験方法)の3.2に規定するものとする。

3.3 収縮ざら 収縮ざらは、底が平らで直径約45mm、深さ約13mmの丸い形のものとする(図1参照)。

3.4 ストレートエッジ ストレートエッジは、長さ約300mmの鋼製のものとする。

3.5 ガラス容器 ガラス容器は、内径約50mm、深さ約25mmで、上縁を水平に滑らかにすってあるものとする。

3.6 ガラス板 ガラス板は、試料をすり合わせるための厚い板ガラス、及び収縮ざらの容量測定用の約2mm×80mm×80mmの薄い板ガラスとする。

3.7 脚付きガラス板 脚付きガラス板は、水銀の中に供試体を押し込むのに便利な金属製の3個の脚のあるガラス板とする(図1参照)。

3.8 メスシリンダー メスシリンダーは、JIS R 3505(ガラス製化学用体積計)に規定する呼び容量25mlの無せん形のものとする。

3.9 はかり はかりは、ひょう量100g未満、感量0.01gのものとする。

3.10 水銀 水銀は、約50ml用意する。

3.11 含水量測定用具 含水量測定用具は、JIS A 1203(土の含水量試験方法)に規定するものとする。

4. 試験方法

4.1 試料

4.1.1 試料は、JIS A 1201(土の粒度試験及び物理試験のための試料調製方法)の4.(4)で得られたもののうち、よく混じったところから約30gをとる。

4.1.2 この試料をガラス板の上に置き、完全に試料の間げきを満たすだけの蒸留水を加えてよくすり合わせ、気ほうを含まないで収縮ざらに詰め込みやすいペーストを作る。

4.2 試験順序

4.2.1 収縮ざら(以下、さらという。)の内面に、ワセリン又は濃いグリースなどを薄く塗って、土がさらにつくのを防ぐ。さらの容量の約 $\frac{1}{3}$ のペースト状の試料をさらの中央に入れ、そのさを数枚の吸取紙又は同じようなものをクッションにして堅い面に打ちつけ、土をさらの縁の方に流動させる。次に、前と同量ぐらいの土を加え、気ほうが表面に追い出され、土がよく締まるまで打ちつける。

なお、土を加えて、さが完全に満たされ、余分の土が縁からあふれるまで打ち続ける。

余分の土は、ストレートエッジで切りとり、さらの外側についた土をふきとり、直ちにその質量をはかる。

4.2.2 このさらの試料を、土が暗色から明色になるまで空気乾燥する。次に110°Cで一定質量になるまで炉乾燥して質量をはかり、さらだけの質量を差し引いて炉乾燥土の質量 m_1 とする。

湿潤土の体積は、次のようにして求める。水銀をさらにあふれるほど入れ、ガラス板をさらの上部にしっかりと押しつけながらすって余った水銀をとり去り、残った水銀の体積をメスシリンダーではかる。これを湿潤土の体積 V とする。

4.2.3 ガラス容器に水銀をあふれるほど満たし、脚付きガラス板をしっかりと容器の上縁に押しつけて余分の水銀を除く。ガラス容器の外側についた水銀もよくふきとる。これを水銀受けざらの中に入れてから、炉乾燥した供試体を水銀の表面に置く。それを水銀の中に押し込み、脚付きガラス板を容器の上縁に押しつける。このとき、供試体の下面に気ほうが残らないようにしなければならない。

排除した水銀の体積をメスシリンダーではかり、炉乾燥土の体積 V_1 とする。

5. 計算

5.1 収縮限界

$$w_s = w - \left[\frac{(V - V_s) \rho_w}{m_s} \times 100 \right] (\%)$$

- ここに w_s : 収縮限界 (%)
 w : 湿潤土の含水比 (%)
 V : 湿潤土の体積 (cm³)
 V_s : 炉乾燥土の体積 (cm³)
 m_s : 炉乾燥土の質量 (g)
 ρ_w : 水の密度 (g/cm³)

また、土粒子の比重 G 、及び 5.2 の収縮比 R が求めれば、収縮限界 w_s は、次の式から求めることもできる。

$$w_s = \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{G} \right) \times 100 (\%)$$

5.2 収縮比

$$R = \frac{m_s}{V_s \rho_w}$$

ここに R : 収縮比

5.3 体積変化

$$C = (w_1 - w_s) R (\%)$$

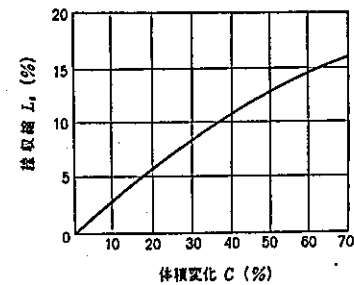
ここに C : 体積変化 (%)
 w_1 : ある含水比 (%)

5.4 線収縮 次の式又は図2から求める。

$$L_s = \left(1 - \sqrt{\frac{100}{C + 100}} \right) \times 100 (\%)$$

ここに L_s : 線収縮 (%)

図 2 線収縮を求める曲線



5.5 土粒子の比重 体積変化の試験から得た資料を用いて近似的に次の式から求める。

$$G_s = \frac{1}{\frac{1}{R} - \frac{w_s}{100}}$$

日本ベントナイト工業会標準試験方法

JBAS-104-77

ベントナイト（粉状）の膨潤試験方法

1. 適用範囲

本試験方法はベントナイト（粉状）の水中における膨潤性能を室温で測定する方法について規定する。ただし、数値の丸め方はJIS-Z-8401による。

2. 方法

2.1 膨潤力（容積法）

試料¹⁾ 2.0gを精製水100mlを入れた100mlの共投付メスシリンダーに約10回に分けて加える²⁾。ただし、さきに加えた試料がほとんど内腔に付着せず、スムーズにシリンダー底に沈着するように1回の加える量を加減する。さきに加えた試料がほとんど沈着してのち次の試料を加える。加え終ってから24時間放置し、容器内に堆積した試料の見掛け容積を視みとる³⁾。膨潤力の単位は（ml/2g）である。

注-1) 本試験に供するベントナイトは水分4.0～10.0%の範囲でなければならない。水分が10.0%以上の試料については50～60℃の恒温乾燥器で乾燥し、水分4.0%以下の試料については大気中または真空デシケーター中に放置して気湿度を所定の水分に調整されなければならない。

注-2) 全投入が終わったら栓をしなければならない。

注-3) 測定後は振盪して均一な分散液となしたものをpH測定に供することができる。

【参 考】

- JPIX, ベントナイト, 膨潤力, 2.0g/100ml/24時間
- USPXVⅡ, ベントナイト, Swelling power, 2.0g/100ml/2時間
- BP'73, ベントナイト, Swelling power, 2.0g/100ml-Na-ラウリルサルファートの0.1%溶液

2.2 膨潤度（質量法）

1) 装置および器具

• 膨潤セル 両端を水平に研削したリング¹⁾を用意し、その一端に伊紙²⁾を当て、伊紙のあまりはリングの外腔を包む如く規則正しく順次折り曲げ、ゴムバンド（14号）4本を2重にして伊紙を押える。次いで伊紙を水で潤らし、たるみが無くなるように張る。伊紙のあまりはカミソリで切り取る。

注-1) 試料0.50g用の膨潤セルには、内径約50mm、厚さ約1mm、高さ約25mmの大きさ、試料2.00g用

の膨潤セルには、内径約70mm、厚さ約1mm、高さ約1

量変化のない合成樹脂リングを用いる。

注-2) 京丹伊紙、定量4号

• 膨潤槽 直径250～300mm、厚さ20～40mmの通水板¹⁾を適当なガラス水槽²⁾の底に正しく水平になるように置き、通水板の上面より 2 ± 1 mm下まで精製水³⁾を入れておく。ガラス水槽にはガラスの適当なフタをのせる。

注-1) 研削用砥石草、粒度36番

注-2) 試料の膨潤によって水位がほとんど変動しない程度の十分な水量を入れられるもの。

注-3) 連続使用によって試料からの可溶性物質のちく積があるから適時交換しなければならない。

2) 操 作

膨潤セルを通水板上に伊紙面が密着するようにのせ、30分間静置して吸水させのち、10枚重ねた伊紙上に押し当て、5秒間経過したら位置を変え、再び5秒間押し当てる。この操作を1分間くり返して脱水する。直ちにセルの重量を10mg単位まで測定しておく。

次に、試料の規定量¹⁾を秤量し、セルの伊紙上に一様に拡げ、膨潤槽内の通水板上に密着させて置き、24時間吸水させのち、はじめと同様に余分の水を脱水し、直ちに秤量する。次式により膨潤度を計算し、小数第1位まで表示する。ただし、1試料について測定個数を3個とし、平均値との差が $\pm 0.1g/g$ 以内の2個以上の平均値をとる。

$$\text{膨潤度}(g/g) = \frac{W_2 - W_1}{S \times \frac{100 - M}{100}} - 1$$

ここに W_1 : 空の膨潤セルの吸水後の重量 (g)

W_2 : 試料入り膨潤セルの吸水後の重量 (g)

S : 試料採取量 (g)

M : 試料の水分 (%)

注-1) 膨潤力10ml/2g以上の試料については0.50g、10ml/2g以下の試料については2.00gとする。

【参 考】

- 内田宗義, 膨潤土(昭21, 北隆館)

ベントナイト(粉状)の膨潤試験方法

〔解 説〕

従来、ベントナイトの膨潤性質を定量的に測定する方法としては、薬局方で採用されている膨潤力(容積法)測定方法の他に、ベントナイトの吸水量を重量で測定する膨潤度測定方法および吸水量を容積で測定するフロイドドリッピの方法がある。膨潤性能の公定試験法としては、膨潤力(容積法)が各国とも薬局方ベントナイトに採用されている。このうち、〔参考〕に示したとおり、B P ' 73では精製水の代わりに1% Na・ラウリルサルフェート水溶液中で測定しているが、これはCa-ベントナイトについては高い値をもたらす。

American Colloid Company の O.A. Sanders は Foundry Sand Practice (1973)の中で、薬局方と同じ膨潤試験方法について述べており、10ml以下を低膨潤性、10~20mlを中膨潤性、20ml以上を高膨潤性と分類している。

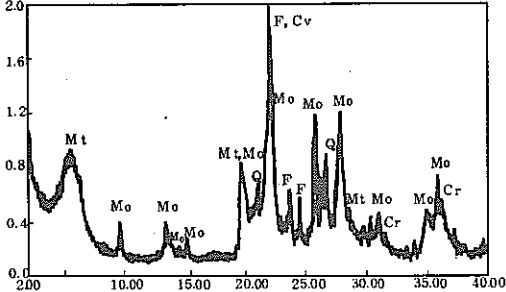
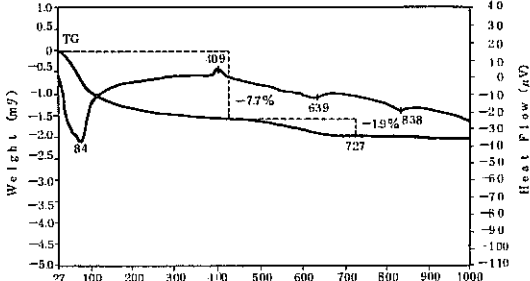
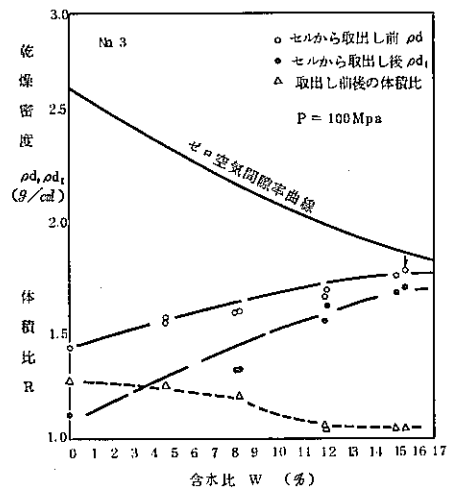
今日、ベントナイトは顕著な膨潤性を有するNa-ベントナイトから、膨潤性が目立たないCa-ベントナイトに至るまで、各種のものが、それぞれ目的に応じて各種の工業分野で利用されており、ベントナイト総てが高い膨潤性能を有するわけではない。

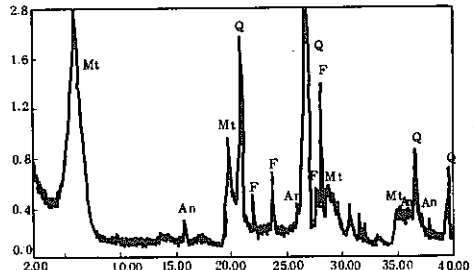
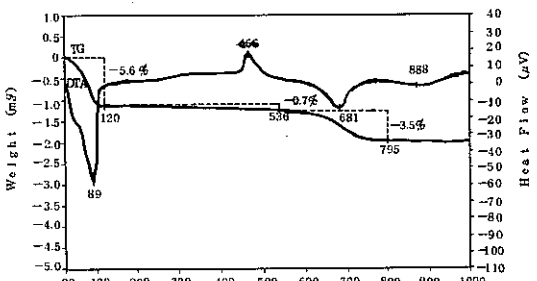
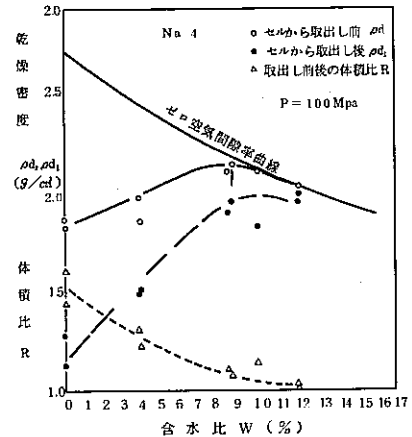
膨潤力測定後の分散液は、pH測定に供することができるが、ベントナイトのpHは大気中の炭酸ガスの影響を受け易いので、試料投入後、シリンダーには栓を付しておくことが必要である(pH測定方法を参照されたい)

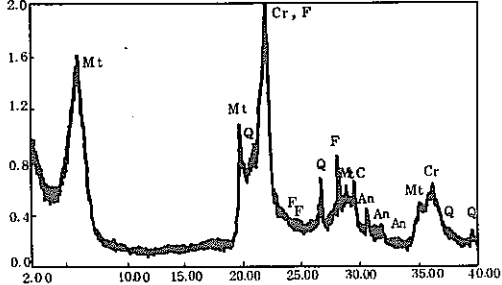
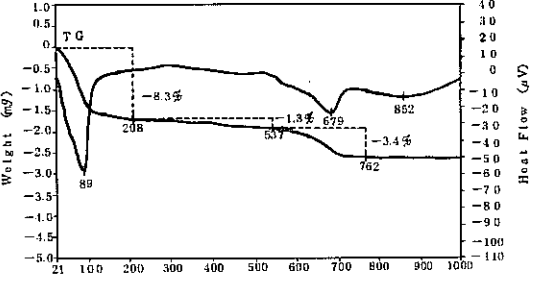
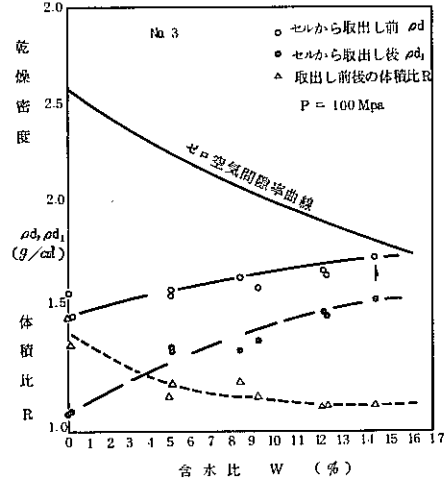
(以上)

Appendix 2

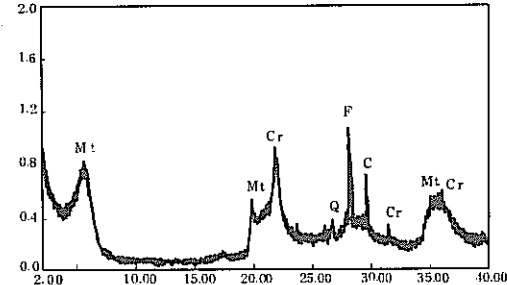
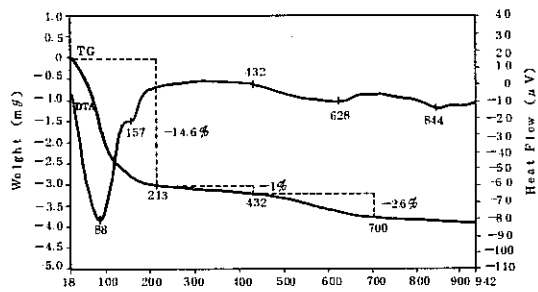
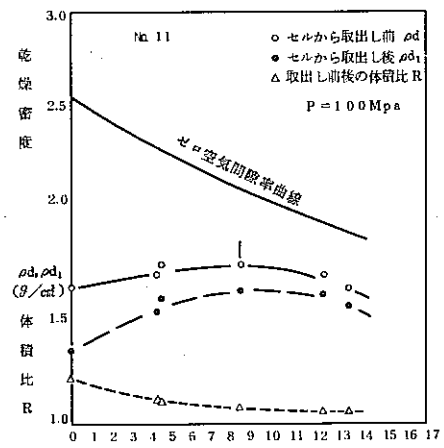
製品No.1		製品名 MX-80		メーカー アメリカン コロイドカンパニー			
産地：米国ワイオミング州ウプトン 型：Na				真比重	Gc	2.861	
鉱床：白亜紀 Mowry Shale、続成作用						(15°C)	
鉱量：1,000万ton 以上 価格：80,000円/ton				pH		10.1	
(S63.11)				CEC	meq/100g	86	
化学組成 (%)				メチルブルー 吸着量 MB	mmol/100g	83	
SiO ₂	57	Al ₂ O ₃	19	有機物量	ORG	%	0.57
Fe ₂ O ₃	4.6	CaO	2.2	硫酸イオン量 SO ₄ ²⁻		%	0.265
MgO	3.3	Na ₂ O	2.4	全イオン量 Total S		%	0.296
I.L	6.9			液性限界	W _L	%	450.0
その他	4.6			塑性限界	W _p	%	37.4
X線回折：				収縮限界	W _s	%	13.3
				塑性指数	I _p	%	412.6
示差熱分析：				流動指数	I _f	%	39.0
				タフネス指数	I _t		10.6
縮固め試験：				収縮比	R		1.98
最大乾燥密度 ρ _{dmax} = 2.15g/cm ³				膨潤力	V _s	ml/2g	22
最適含水比 w _{opt} = 4.4%				膨潤度	W _s	g/g	10.40
				熱伝導率	λ	w/m·°C	0.181
				水分拡散係数	D _w	m ² /s	1.5 × 10 ⁻¹⁰
				(間隙率n=59.6%) (温度T=29°C)			
				(乾燥密度ρ _d =1.2g/cm ³)			

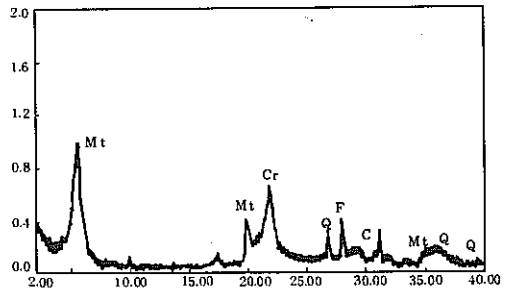
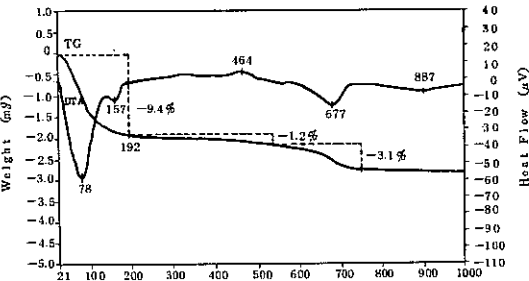
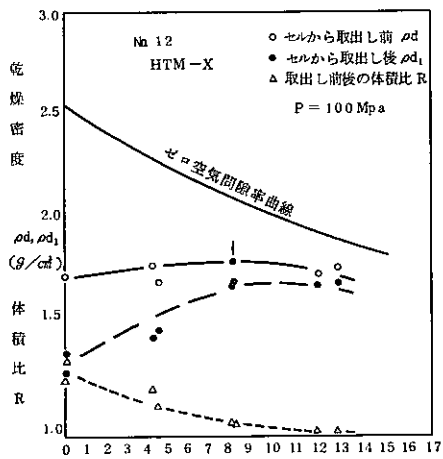
製品No.3		製品名 岩木		メーカー 日本 磁 研 (株)		
産地: 青森県黒石市		型: Na		真比重	Gc	2.660
鉱床: 第3紀 凝灰石、変質・温泉作用						(15°C)
鉱量: 1,400万ton		価格: 30,800円/ton		pH		9.9
		(S63.11東京)		CBC	meq/100g	88
化学組成 (%)				けん縮 吸着量 MB	mmol/100g	52
SiO ₂	68	Al ₂ O ₃	13	有機物量	ORG	%
Fe ₂ O ₃	2.0	CaO	1.4			0.29
MgO	2.0	Na ₂ O	2.8	硫酸イオン量 SO ₄ ²⁻	%	0.177
I.L	4.8			全イオン量 Total S	%	0.156
その他	6.0			液性限界	W _r	%
X線回折:				塑性限界	W _p	%
				収縮限界	W _s	%
示差熱分析:				塑性指数	I _p	%
				流動指数	I _f	%
締固め試験:				タフネス指数	I _t	9.7
最大乾燥密度 ρ _{dmax} = 1.79g/cm ³				収縮比	R	1.64
最適含水比 wopt = 15.6%				膨潤力	V _s	ml/2g
				膨潤度	W _s	g/g
				熱伝導率	λ	w/m・°C
				水分拡散係数	D _w	m ² /s
						0.150
						{ 間隙率n=64.5% }
						温度T=30°C
						>10 ⁻⁹
						(乾燥密度 ρ _d 1.2g/cm ³)

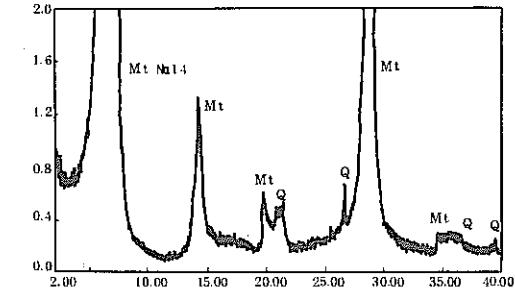
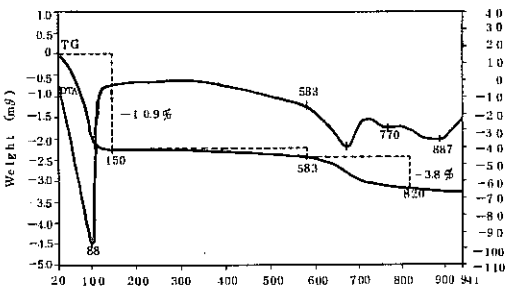
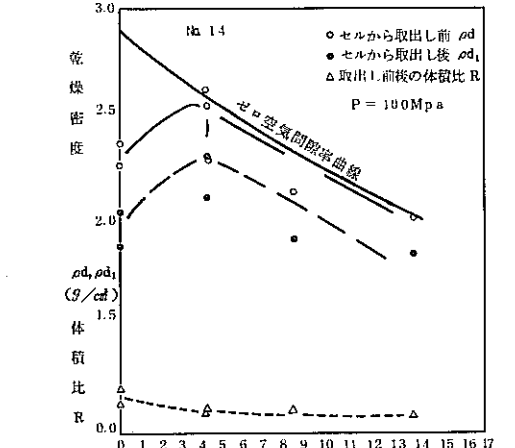
製品No.4		製品名 クニゲルV1		メーカー クニミネ工業(株)		
産地：山形県月布		型：Na	真比重	Gc	2.760	
鉱床：新第3紀中新世月布層(硬質頁岩)					(15°C)	
続成作用			pH		10.1	
鉱量：1,700万ton 価格：41,800円/ton (S63.11東京)			CEC	meq/100g	68	
化学組成(%)			メソグラー 吸着量 MB	mmol/100g	52	
SiO ₂	69	Al ₂ O ₃	13	有機物量	ORG %	0.80
Fe ₂ O ₃	2.0	CaO	2.0	硫酸イオン量	SO ₄ ²⁻ %	0.086
MgO	2.0	Na ₂ O	2.6	全硫黄量	Total S %	0.462
I.L	4.2			液性限界	W _r %	416.0
その他	5.2			塑性限界	W _p %	20.9
X線回折：			収縮限界	W _s %	10.6	
			塑性指数	I _p %	395.1	
示差熱分析：			流動指数	I _f %	45.0	
			タフネス指数	I _t	8.8	
縮固め試験：			収縮比	R	1.87	
最大乾燥密度 ρ _{dmax} = 2.18g/cm ³			膨潤力	V _s ml/2g	14	
最適含水比 w _{opt} = 8.6%			膨潤度	W _s g/g	9.33	
			熱伝導率	λ w/m·°C	0.169	
			水分拡散係数	D _w m ² /s	1.4 × 10 ⁻¹⁰	
					{ 間隙率n=59.8% } { 温度T=29°C }	
					(乾燥密度ρ _d =1.2g/cm ³)	

製品No.5		製品名 浅間印		メーカー (株) 豊 順 洋 行		
産地:群馬県安中市		型:Na		真比重	Gc	2.604
鉱床:新第3紀 凝灰岩中、続成作用						(15°C)
鉱量:156万ton 以上 価格:29,400円/ton (S63.11東京)				pH		10.4
化学組成 (%)				CEC	meq/100g	62
SiO ₂	70	Al ₂ O ₃	12	フリンガル 吸着量 MB	mmol/100g	56
Fe ₂ O ₃	2.0	CaO	2.2	有機物量	ORG %	0.42
MgO	1.7	Na ₂ O	2.9	硫酸イオン量 SO ₄ ²⁻	%	0.180
I.L	5.6			全硫量 Total S	%	0.236
その他	3.6			液性限界	W _r %	395.0
X線回折:				塑性限界	W _p %	36.8
				収縮限界	W _s %	17.8
示差熱分析:				塑性指数	I _p %	358.2
				流動指数	I _f %	43.0
縮固め試験:				タフネス指数	I _t	8.3
最大乾燥密度 ρ _{dmax} = 1.82g/cm ³				収縮比	R	1.61
最適含水比 wopt = 14.2%				膨潤力	V _s ml/2g	17
				膨潤度	W _s g/g	7.69
				熱伝導率	λ w/m·°C	0.130
				水分拡散係数	D _w m ² /s	>10 ⁻⁹
				(間隙率n=63.5%)		
				(温度T=30°C)		
				(乾燥密度ρ _d =1.2g/cm ³)		

製品No.8		製品名 利根		メーカー 関東ベントナイト鉱業(株)		
産地：新潟県三川村				真比重	Gc	2.859
型：Na						(15°C)
鉱床：第3紀石英粗面岩、石英粗面岩質凝灰岩				pH		10.5
熱水変質作用				CEC	meq/100g	74
鉱量：700万ton 価格：				メソプルー 吸着量 MB	mmol/100g	73
化学組成 (%)				有機物量	ORG	% 0.27
SiO ₂	71	Al ₂ O ₃	12	硫酸付与量 SO ₄ ²⁻	%	0.126
Fe ₂ O ₃	1.6	CaO	0.53	全付与量 Total S	%	0.175
MgO	2.7	Na ₂ O	2.6	液性限界	W _r	% 326.7
I.L	3.7			塑性限界	W _p	% 44.5
その他	5.9			収縮限界	W _s	% 16.8
X線回折：				塑性指数	I _p	% 282.2
				流動指数	I _f	% 38.0
示差熱分析：				タフネス指数	I _t	7.4
				収縮比	R	1.65
最大乾燥密度 $\rho_{dmax} = 1.88g/cm^3$ 最適含水比 $w_{opt} = 8.0\%$				膨潤力	V _s	ml/2g 12
				膨潤度	W _s	g/g 8.02
				熱伝導率	λ	w/m·°C 0.148
				水分拡散係数	D _w	m ² /s $>10^{-9}$
						(間隙率n=65%) (温度T=30°C)
						(乾燥密度 $\rho_d = 1.2g/cm^3$)

製品No.11		製品名 クニボンド		メーカー クニミネ工業(株)	
産地：宮城県蔵王町 型：Ca 鉱床：新第三紀硫紋岩、ガラス質火山灰の熱水 変質 鉱量：700万ton 以上 価格：28,500円/ton (S63.11仙台) 化学組成 (%) SiO ₂ 69 Al ₂ O ₃ 12 Fe ₂ O ₃ 2.0 CaO 2.1 MgO 4.0 Na ₂ O 0.46 I.L 7.4 その他 3.0 X線回折：		真比重 Gc			2.590 (15°C)
		pH			9.2
		CEC	meq/100g		85
		メソソル 吸着量 MB	mmol/100g		52
		有機物量 ORG	%		0.03
		硫酸イオン量 SO ₄ ²⁻	%		0.190
		全イオン量 Total S	%		0.063
示差熱分析：		液性限界 W _r	%		133.5
		塑性限界 W _p	%		48.5
		収縮限界 W _s	%		20.7
		塑性指数 I _p	%		85.0
		流動指数 I _r	%		18.0
締固め試験：		タフネス指数 I _t			4.7
最大乾燥密度 ρ _{dmax} = 1.77g/cm ³ 最適含水比 w _{opt} = 8.0%		収縮比 R			1.57
		膨潤力 V _s	ml/2g		6
		膨潤度 W _s	g/g		6
		熱伝導率 λ	w/m・°C		0.168 (間隙率n=60%) (温度T=27.5°C)
		水分拡散係数 Dw	m ² /s		>10 ⁻⁹ (乾燥密度 ρ _d =1.2g/cm ³)

製品No.12		製品名 HYH-X		メーカー 豊洋ベントナイト鉱業(株)		
産地：群馬県松井田町		型：Ca		真比重	Gc	2.550
鉱末：新第3紀凝灰石、続成作用						(15°C)
鉱量：100万ton		価格：19,000円/ton (S63.11)		pH		9.7
化学組成 (%)				CEC	meq/100g	62
SiO ₂	71	Al ₂ O ₃	12	メソゲル 吸着量 MB	mmol/100g	38
Fe ₂ O ₃	2.1	CaO	2.7	有機物量	ORG %	0.45
MgO	1.7	Na ₂ O	0.80	硫酸イオン量 SO ₄ ²⁻	%	0.052
I.L	5.9			全イオン量 Total S	%	0.209
その他	3.8			液性限界	w _r %	137.1
X線回折：				塑性限界	w _p %	35.1
				収縮限界	w _s %	20.6
示差熱分析：				塑性指数	I _p %	102.0
				流動指数	I _f %	40.0
縮固め試験：				タフネス指数	I _t	2.6
最大乾燥密度 ρ _{dmax} = 1.83g/cm ³				収縮比	R	1.57
最適含水比 w _{opt} = 7.8%				膨潤力	V _s ml/2g	6
				膨潤度	W _s g/g	4.01
				熱伝導率	λ w/m·°C	0.156
				水分拡散係数	D _w m ² /s	>10 ⁻⁹
						(間隙率n=59.6%) 温度T=29°C
						(乾燥密度ρ _d =1.2g/cm ³)

製品No.14		製品名 クニピアF		メーカー クニミネ工業(株)		
産地: 山形県月布		型: Na		真比重	Gc	2.880 (15°C)
鉱床: 新第三紀中新世月布層(硬質頁岩)中		価格: 160万円/ton		pH		10.1
化学組成(%)				CEC	meq/100g	106
SiO ₂	60	Al ₂ O ₃	21	メソソル 吸着量 MB	mmol/100g	131
Fe ₂ O ₃	2.0	CaO	0.60	有機物量	ORG %	0.12
MgO	3.3	Na ₂ O	3.4	硫酸イオン量	SO ₄ ²⁻ %	0.438
I.L	5.6			全イオン量	Total S %	0.150
その他	4.1			液性限界	w _L %	993.0
X線回折:				塑性限界	w _p %	41.7
				収縮限界	w _s %	10.1
示差熱分析:				塑性指数	I _p %	951.3
				流動指数	I _f %	155.0
締固め試験:				タフネス指数	I _t	6.1
最大乾燥密度 ρ _{dmax} = 2.55g/cm ³				収縮比	R	1.59
最適含水比 w _{opt} = 3.9%				膨潤力	V _s ml/2g	25
				膨潤度	W _s g/g	22.80
				熱伝導率	λ w/m·°C	0.153 (間隙率n=70.2%) 温度T=30.5°C
				水分拡散係数	D _w m ² /s	1.4 × 10 ⁻¹⁰ (乾燥密度 ρ _d =1.2g/cm ³)