第2章 緩衝材の化学変質に関する試験

人工バリアの長期挙動におけるセメント影響による緩衝材(ベントナイト)の化学変質は、モ ンモリロナイトの溶解に伴い二次鉱物の生成が起こることが予想される。二次鉱物の密度はモン モリロナイトと異なることから、緩衝材の密度(体積)の変化、それによる力学挙動の変化が予 想される。そのため、人工バリアの長期挙動評価のための水理力学化学連成解析(HMC 連成解 析)の構築には、緩衝材の化学的、力学的挙動の関連に重要な二次鉱物の生成に関する挙動につ いてモデル化し、これまでに構築してきた化学解析へ反映する必要がある。そこで、平成 25 年度 より、地下環境下での圧力及び緩衝材の圧密状態をも考慮した、二次鉱物の生成とそれに伴う体 積変化挙動についてモデル化のための試験を開始した。平成 25 年度は、予備的な試験を実施し、 5 カ年の研究計画を策定した[1]。平成 26 年度は、二次鉱物生成に関する干渉計を使用した試験及 び体積変化に関する試験について、アナルサイム及びクリノプチロライトの生成を想定して実施 した。加えて、現実的な状況での緩衝材の化学変質、二次鉱物生成についてモデル化へ反映、長 期挙動評価の信頼性の向上のため、セメントとベントナイトを接触させた長期浸漬試料の分析及 び、平成 25 年度に Nagra で採取したセメントーベントナイト接触試料の XAFS を使用した接触 界面の二次鉱物生成に関する分析を実施した。

2.1 圧縮系でのモンモリロナイトの変質による二次鉱物生成挙動に関する試験

平成25年度に実施した確証試験において、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトを封 圧したシリンジ内で多様な濃度のアルカリ溶液に飽和させ、一定の拘束圧力に維持することで、 モンモリロナイトの変質による状態変化をその体積の変化としてとらえる手法を確立した。その 結果として、モンモリロナイトは最初に体積収縮が起こり、その後緩やかに体積は増大する傾向 へと転じた。この現象の原因はまだ説明できておらず、モンモリロナイトの溶解によるものか、 層間イオン組成の変化によるものか、二次鉱物生成によるものかを詳細に調べる必要がある。こ こでは、干渉計を使用して、圧縮系でのモンモリロナイトの溶解に伴う二次鉱物の生成のモデル 化のための現象や生成条件を把握するために、アナルサイム及びクリノプチロライトを想定した 試験、及び二次鉱物となる中間過程の生成物と考えられるシリカリッチ相からの二次鉱物の生成 試験を実施した。

2.1.1 モンモリロナイトのアナルサイムへの変質観察試験

本試験では、二次鉱物であるアナルサイムへ変質する挙動(モンモリロナイトからの変質相の 出現、成長過程)を確認するために、様々な圧縮状態にあるモンモリロナイトを NaOH 溶液中で 反応させ、二次鉱物生成が開始する時間(待ち時間)と成長速度を干渉計により測定した。

- (1) 試験方法
 - 1) 試験条件

モンモリロナイト溶解と二次鉱物生成の干渉計によるその場観察の試験条件を表 2.1.1-1 に示す。モンモリロナイト試料は、クニピア F (いづれもクニミネ工業製) とした。平成 25 年度のシリンジ試験では、モンモリロナイトのアナルサイム変質は高密度状態では起こらな かったことから、低密度状態が期待される 0.1~1.0 MPa 圧縮にて実施した。変質の促進を確 認するため、試験溶液を 0.5M, 2.0M NaOH とし、温度を 70℃付近で一定温度とした。干渉 計によるその場観察試験での通水後の排出溶液及び観察試験終了後の固相試料の分析をした。

Temp (°C)	Solid	Comp. P (MPa)	Density	NaOH conc. (M)	Solid analysis
		0.1	low	$\begin{array}{c} 0.5\\ 2.0\end{array}$	• FESEM-EDS
70	Montmorillonite (Kunipia F)	0.5	middle	$\begin{array}{c} 0.5\\ 2.0\end{array}$	・μ-XRD ・AFM
		1.0	high	$\begin{array}{c} 0.5\\ 2.0\end{array}$	(after final run)

表 2.1.1-1 モンモリロナイトのアナルサイム変質観察試験の条件

2) 干渉計によるその場観察試験方法及び溶解速度の測定

試験に使用した垂直走査干渉計を図 2.1.1-1 に示す。通水、加圧をしながら観察するための反応セルを図 2.1.1-2 にそれぞれ示す。反応セルである自動圧縮セルの詳細図を図 2.1.1-3 に示す。干渉計試験で用いた溶液の屈折率を表 2.1.1-2 に示す。

圧縮圧力条件における干渉計試験結果よりモンモリロナイトの溶解速度を算定した。先ず、 測定した視野内で選んだ6つのAOI(area of interest)とそこで得られた時系列画像(AOIの下 辺を時間積層したもの)を使用し、AOIで取得されたモンモリロナイトの体積からモル量に変 換する。そして、その内部に存在する全分子層が持つ全面積(Whole Surface Area)を干渉計 のピクセル分解能において求めたものを時間に対しプロットした図を作成する。このプロッ トの勾配を溶解速度(mol/m²/s)とする。なお、この計算には、AFM で決めた XESA を使って WSA から全端面積を求めることで、単位端面積あたりの溶解量を計算する Satoh et. al. の 手法[2]に従った。



図 2.1.1-1 高温溶液反応のその場観察が可能な干渉計(垂直走査干渉計 VSI)



図 2.1.1-2 干渉計によるその場観察に用いた反応セル(自動圧縮セル)



図 2.1.1-3 自動圧縮セルの詳細図

表 2.1.1-2 干渉計測定に用いた溶液の屈折率

Solution	n70
0.5M NaOH	1.331059
2.0M NaOH	1.353570
Region-I	1.330190
Region-Ix4	1.345907

3) 排出溶液及び干渉計試験後の固相試料の分析

モンモリロナイトの溶解、生成した二次鉱物の同定のために、干渉計によるその場観察試 験での通水後の排出溶液の化学組成(Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K)の分析及び pHの測定を、 干渉計によるその場観察試験後の固相試料について、µ-XRD、AFM 測定、FESEM-EDS を 実施した。固相試料の各分析の方法を以下に示す。

a. *μ*-XRD 測定方法

干渉計による測定が終了した後に、自動圧縮セル内のダイヤモンド窓とダイヤモンド基 板の間に挟まれている試料を全量回収し、一部をμ-XRD 測定に供した。測定は、カーボ ンテープに吸着して回収した試料に 300 ミクロンの X 線(Cu Kα)を照射して行った。

b. AFM 測定

自動圧縮セルの CVD ダイヤモンド窓を、粘土試料を基板との間に挟在保存した状態で 回収し、表面に析出したアルカリ塩を純水で洗い流し、付着して残存していた試料を AFM で観察した。

c. FESEM-EDS

自動圧縮セルのダイヤモンド窓に付着していた変質モンモリロナイト試料を白金コート なしのまま及びダイヤモンド基板よりカーボンテープに吸着回収した試料を FESEM-EDS 分析に供した。

- (2) 試験結果
 - 1) 干涉計試験結果

干渉計試験の圧力、通水溶液の時間履歴を表 2.1.1-3 に示す。また、干渉計試験の圧力と 通水溶液の条件に関する時間履歴を図 2.1.1-4 に示す。

Run#	compaction*	NaOH conc	temp (°C)	refractive index	nH	flow rate	solution volume	duration	reaction
Kann	(MPa)	(M)	temp (e)	Terrateive maex	pri	(ul/min)	(ml)	(min)	period (hr)
	(1411 C)	(101)				(((), ((), ())))	()	()	penou (m)
0.1MPa 0.5M 1	0.07	0.5	70	1.331059	12.1	10	6.5	1390	23.2
0.1MPa 0.5M 2	0.07	0.5	70	1.331059	12.1	10	5.8	915	38.4
0.1MPa 0.5M 3	0.14	0.5	70	1.331059	12.1	10	3.5	156	41.0
0.1MPa 0.5M 4	0.14	0.5	70	1.331059	12.1	10	16.0	919	56.3
0.1MPa 0.5M 4	0.14	0.5	70	1.331059	12.1	10	27.2	5847	153.8
0.1MPa_2.0M_1	0.14	2.0	70	1.353570	12.1	10	0.0	2409	193.9
0.1MPa_2.0M_2	0.14	2.0	70	1.353570	12.1	10	5.0	371	200.1
0.1MPa_2.0M_3	0.14	2.0	70	1.353570		10	12.0	1076	218.1
0.1MPa_2.0M_4	0.14	2.0	70	1.353570		10	35.1		
0.1MPa_2.0M_4	0.14	2.0	70	1.353570		10	9.8	4331	290.2
0.1MPa_2.0-0.5M_5	0.14	0.5	70	1.331059	12.1	10	3.4	275	294.8
0.5MPa 0.5M 1	0.50	0.5	70	1 331059	12 1	10	2.0	200	298.2
0.5MPa_0.5M_2	0.50	0.5	70	1.331059	12.1	10	26.2	2280	336.2
0.5MPa_0.5M_3	0.50	0.5	70	1.331059	12.1	10	14.0		
0.5MPa_0.5M_3	0.50	0.5	70	1.331059	12.1	10	19.7	1934	368.4
0.5MPa 0.5M 4	0.50	0.5	70	1 331059	12.1	10	10.0		
0.5MPa 0.5M 4	0.50	0.5	70	1.331059	12.1	10	17.5	1660	396.1
	0.50	010		1001000		10	1/10	2000	00012
0.5MPa 2.0M 1	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10			
0.5MPa_2.0M_1	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10	6.5	672	407.3
0.5MPa 2.0M 2	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10	28.5	2942	456.3
0.5MPa 2.0M 3	0.50	2.0	70	1 353570	12.1	10	18 5		
0.5MPa 2.0M 3	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10	37.5		
0.5MPa 2.0M 3	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10	5.5	5999	556.3
0.5MPa 2.0M 4	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10	25.0		
0.5MPa 2.0M 4	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10	9.5	3713	618.2
0.5MPa 2.0M 5	0.50	2.0	70	1 353570	12.1	10	17.6	1911	650.0
0.5MPa 2.0M 6	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10	20.6	2354	689.2
0.1MPa 2.0M 1	0.07	2.0	70	1.353570		10	27.8	2882	
0.1MPa_2.0M_2	0.07	2.0	70	1.353570	12.1	10	5.5	580	698.9
0.1MPa_0.5M_1	0.07	0.5	70	1.331059	12.1	10	9.0	928	714.4
0.1MPa_0.5M_2	0.07	0.5	70	1.331059	12.1	10	18.0	1831	744.9
0.1MPa_0.5M_5new	0.50	0.5	70	1.331059	12.1	10		114	746.8
0.1MPa_0.5M_6new	0.50	0.5	70	1.331059	12.1	10	12.5	1117	765.4
0.5MPa_2.0M_7new	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10	12.5		765.4
0.5MPa_2.0M_7new	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10	17.5	2914	814.0
1.0040-2.004.4	1.00	2.0	70	1 252570	12.1	10		200	919 F
1.0MPa_2.0M_1	1.00	2.0	/0	1.353570	12.1	10	10 5	269	818.2
1.0MPa_2.0M_2	1.00	2.0	/0	1.353570	12.1	10	10.5	2200	956.9
1.UIVIPa_2.UIVI_2	1.00	2.0	70	1.353570	12.1	10	8.8	2298	836.8
1.0MPa_0.5M_1	1.00	0.5	70	1.331059	12.1	10	6.5		
1.0MPa_0.5M_1	1.00	0.5	70	1.331059	12.1	10	27.5		
1.0MPa_0.5M_1	1.00	0.5	70	1.331059	12.1	10	3.0	3662	917.8
1.0MPa_0.5M_2	1.00	0.5	70	1.331059	12.1	10	24.7	3999	984.4
1.0MPa_0.5M_3	1.00	0.5	70	1.331059	12.1	10	20.3		
1.0MPa_0.5M_3	1.00	0.5	70	1.331059	12.1	10	30.2	3039	1035.1

表 2.1.1-3 干渉計試験結果:アナルサイム変質(太字は速度測定を行った期間)



図 2.1.1-4 干渉計試験における圧力(a)と NaOH 濃度条件(b)の設定

干渉計試験の各圧力及び通水溶液条件での測定結果及び試験終了後の変質相の観察結果を を以下に示す。

a. 干渉計による測定結果

(a) P=0.1 MPa (0.5M NaOH) における干渉計測定結果

圧力 0.1MPa、通水溶液を 0.5M NaOH として干渉計試験を行い、測定した視野内で 選んだ 6 つの AOI(area of interest)とそこで得られた時系列画像(AOI の下辺を時間積層 したもの)を図 2.1.1-5 に示す。また、AOI で取得されたモンモリロナイトの体積から算 定した単位端面積あたりの溶解量を時間に対しプロットした結果を図 2.1.1-6 に示す。 このプロットの勾配が溶解速度(mol/m²/s)である。



図 2.1.1-5 干渉計データの解析結果(0.1MPa, 0.5M NaOH)



図 2.1.1-6 各 AOI における溶解速度プロット(0.1MPa, 0.5M NaOH)

(b) P=0.1 MPa (2.0M NaOH) における干渉計測定結果

圧縮圧力条件を保ったまま、通水溶液を 2.0M NaOH に入れ替えて測定した。測定した6つの AOI で得られた時系列画像を図 2.1.1-7 に、AOI で取得されたモンモリロナイト溶解速度プロットを図 2.1.1-8 に示す。



図 2.1.1-7 干渉計データの解析結果(0.1MPa, 2.0M NaOH)



図 2.1.1-8 各 AOI における溶解速度プロット(0.1MPa, 2.0M NaOH)

(c) P=0.5 MPa (0.5M NaOH) における干渉計測定結果

圧縮圧力を 0.5 MPa にし、通水溶液を 0.5M NaOH に入れ替えて測定した。測定した 6 つの AOI で得られた時系列画像を図 2.1.1-9 に、AOI で取得されたモンモリロナイト 溶解速度プロットを図 2.1.1-10 に示す。



図 2.1.1-9 干渉計データの解析結果(0.5MPa, 0.5M NaOH)



図 2.1.1-10 各 AOI における溶解速度プロット(0.5MPa, 0.5M NaOH)

(d) P=0.5 MPa (2.0M NaOH) における干渉計測定結果

圧縮圧力を 0.5 MPa に維持したまま、通水溶液を 2.0M NaOH に入れ替えて測定した。 測定した 6 つの AOI で得られた時系列画像を図 2.1.1-11 に、AOI で取得されたモンモ リロナイト溶解速度プロットを図 2.1.1-12 に示す。



図 2.1.1-11 干渉計データの解析結果(0.5MPa, 2.0M NaOH)



図 2.1.1-12 各 AOI における溶解速度プロット(0.5MPa, 2.0M NaOH)

(e) P=1.0 MPa (0.5M NaOH) における干渉計測定結果

圧縮圧力を 1.0 MPa に変更し、溶液を 0.5 M NaOH に入れ替えて測定した。測定した 6 つの AOI で得られた時系列画像を図 2.1.1-13 に、AOI で取得されたモンモリロナイト溶解速度プロットを図 2.1.1-14 に示す。なお、この試料では、ひも状の沈殿相が視野内に無数に出現している。解析はその沈殿相も含めて行っているが、沈殿相の屈折率 は不明であるため、モンモリロナイトと同等として行っている。



図 2.1.1-13 干渉計データの解析結果(1.0MPa, 0.5M NaOH)



図 2.1.1-14 各 AOI における溶解速度プロット(1.0MPa, 0.5M NaOH)

(f) P=1.0 MPa (2.0M NaOH) における干渉計測定結果

圧縮圧力を 1.0 MPa を維持したまま、溶液を 2.0 M NaOH に入れ替えて測定した。 測定した 6 つの AOI で得られた時系列画像を図 2.1.1-15 に、AOI で取得されたモンモ リロナイト溶解速度プロットを図 2.1.1-16 に示す。ひも状沈殿相はやや大きく、加えて 粒子状沈殿相も視野内に確認できる。解析はそれらが含められた AOI にて行っている。



図 2.1.1-15 干渉計データの解析結果(1.0MPa, 2.0M NaOH)



図 2.1.1-16 各 AOI における溶解速度プロット(1.0MPa, 2.0M NaOH)

b. 干渉計測定結果による固相試料の溶解速度の評価

1)の各溶液、圧縮圧力条件における干渉計試験結果より算定した速度測定結果を表 2.1.1-4 に示す。溶液のpHは、各溶液の70℃におけるPHRERQC計算値で示した。速度 測定は、すべて各条件における最後の、もしくはより長時間の測定におけるデータで代表 とした。速度データのエラー値は、速度プロットにおける直線回帰の標準誤差(SE: standard error)に基づいた。試験期間における溶解速度の変化を図 2.1.1-17 に示す。

NaOH 2.0M において溶解速度は加速していない。これは高濃度の NaOH にすることで、 モンモリロナイトが溶解によって失われず、その場で変質相に交代されていったためであ ると考えられる。今回の場合、解析データには屈折率などの光学特性が異なる変質相が含 まれているはずであるが、計算はすべてモンモリロナイトとして評価している。2.0M NaOH 変質を経たあとに 0.5M NaOH に戻した際、明らかに溶解が加速している。この原 因は不明であるが、変質がきっかけになって溶解が加速したか、生じた変質相そのものが 溶解しやすいためかが考えられる。

表 2.1.1-4 モンモリロナイトの干渉計測定結果

D#	compostion*	NaOllagas	tomp (%C)	sofractive index		flow roto	colution volume	duration	reation	Density	VCI	
KUN#	compaction*	NaUH conc.	temp (°C)	refractive index	рн	flow rate	solution volume	duration	reaction	Density (g (am 2)	VSI	error (+cr)
	(IVIPa)	(171)				(ui/min)	(mi)	(min)	period (nr)	(g/cm3)	rate (moi/m2/s)	(±SE)
0 1MPa 0 5M 1	0.07	0.5	70	1 331059	12.1	10	65	1390	23.2			
0.1MPa_0.5M_2	0.07	0.5	70	1 331059	12.1	10	5.8	915	38.4			
0.1MPa 0.5M 3	0.07	0.5	70	1 331059	12.1	10	3.5	156	41.0			
0.1MPa_0.5M_4	0.14	0.5	70	1 331059	12.1	10	16.0	919	56.3			
0.1MPa_0.5M_4	0.14	0.5	70	1 331059	12.1	10	27.2	5847	153.8	0 973	-7 805E-14	4 802E-14
0.1111 a_0.5111_4	0.14	0.5	70	1.551055	12.1	10	27.2	5047	155.0	0.575	-7.0052-14	4.0021-14
0.1MPa 2.0M 1	0.14	2.0	70	1.353570	12.1	10	0.0	2409	193.9			
0.1MPa 2.0M 2	0.14	2.0	70	1.353570	12.1	10	5.0	371	200.1			
0.1MPa 2.0M 3	0.14	2.0	70	1.353570		10	12.0	1076	218.1			
0.1MPa 2.0M 4	0.14	2.0	70	1.353570		10	35.1					
0.1MPa 2.0M 4	0.14	2.0	70	1.353570		10	9.8	4331	290.2	0.963	-1.486E-13	1.404E-13
0.1MPa_2.0-0.5M_5	0.14	0.5	70	1.331059	12.1	10	3.4	275	294.8			
0.5MPa 0.5M 1	0.50	0.5	70	1.331059	12.1	10	2.0	200	298.2			
0.5MPa_0.5M_2	0.50	0.5	70	1.331059	12.1	10	26.2	2280	336.2	0.903	-9.311E-13	6.336E-13
0.5MPa_0.5M_3	0.50	0.5	70	1 331059	12.1	10	14.0					
0.5MPa_0.5M_3	0.50	0.5	70	1 331059	12.1	10	19.7	1934	368.4			
0.5MPa_0.5M_4	0.50	0.5	70	1 331059	12.1	10	10.0	1554	500.4			
0.5MPa_0.5M_4	0.50	0.5	70	1 331059	12.1	10	17.5	1660	396.1	0 904	-9 912F-13	4 209E-13
0.5111 0_0.5111_4	0.50	0.5	70	1.551055	12.1	10	17.5	1000	550.1	0.501	515122 15	-112052 25
0.5MPa 2.0M 1	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10						
0.5MPa_2.0M_1	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10	6.5	672	407.3			
0.5MPa 2.0M 2	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10	28.5	2942	456.3			
0.5MPa 2.0M 3	0.50	2.0	70	1 353570	12.1	10	18.5	2312	450.5			
0.5MPa 2.0M 3	0.50	2.0	70	1 353570	12.1	10	37.5					
0.5MPa 2.0M 3	0.50	2.0	70	1 353570	12.1	10	55	5999	556.3	1 150	-1.350E-13	6 053E-14
0.5MPa 2.0M 4	0.50	2.0	70	1 353570	12.1	10	25.0	3333	550.5	1.150	1.5502 15	0.0552 14
0.5MPa 2.0M 4	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10	9.5	3713	618.2			
0.5MPa 2.0M 5	0.50	2.0	70	1 353570	12.1	10	17.6	1911	650.0			
0.5MPa 2.0M 6	0.50	2.0	70	1 353570	12.1	10	20.6	2354	689.2			
0.5.0.00	0.50	2.0	70	1.555570	12.1	10	20.0	2334	005.2			
0.1MPa 2.0M 1	0.07	2.0	70	1.353570		10	27.8	2882		0.828	-6.991E-14	8.790E-14
0.1MPa 2.0M 2	0.07	2.0	70	1.353570	12.1	10	5.5	580	698.9			
0.1MPa 0.5M 1	0.07	0.5	70	1.331059	12.1	10	9.0	928	714.4			
0.1MPa_0.5M_2	0.07	0.5	70	1.331059	12.1	10	18.0	1831	744.9	1.060	-2.618E-13	1.455E-13
0.1MPa 0.5M 5new	0.50	0.5	70	1.331059	12.1	10		114	746.8			
0.1MPa_0.5M_6new	0.50	0.5	70	1.331059	12.1	10	12.5	1117	765.4			
0.5MPa 2.0M 7new	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10	12.5		765.4			
0.5MPa 2.0M 7new	0.50	2.0	70	1.353570	12.1	10	17.5	2914	814.0	1.160	-2.255E-13	8.295E-14
1.0MPa 2.0M 1	1.00	2.0	70	1.353570	12.1	10		269	818.5			
1.0MPa 2.0M 2	1.00	2.0	70	1.353570	12.1	10	16.5					
1.0MPa 2.0M 2	1.00	2.0	70	1.353570	12.1	10	8.8	2298	856.8	0.926	-1.778E-13	8.165E-14
1.0MPa 0.5M 1	1.00	0.5	70	1.331059	12.1	10	6.5					
1.0MPa 0.5M 1	1.00	0.5	70	1.331059	12.1	10	27.5					
1.0MPa 0.5M 1	1.00	0.5	70	1.331059	12.1	10	3.0	3662	917.8			
1.0MPa 0.5M 2	1.00	0.5	70	1.331059	12.1	10	24.7	3999	984.4			
1.0MPa 0.5M 3	1.00	0.5	70	1.331059	12.1	10	20.3					
1.0MPa_0.5M_3	1.00	0.5	70	1.331059	12.1	10	30.2	3039	1035.1	0.819	-3.098E-13	1.000E-13



図 2.1.1-17 試験期間における溶解速度の変化

干渉計測定結果から計算した乾燥密度と溶解速度の関係を図 2.1.1-18 に示す。



図 2.1.1-18 乾燥密度と溶解速度の関係

モンモリロナイト(Kunipia-P)でこれまで求めてきた密度と溶解速度の関係と比較するに はデータの範囲が狭く、また液性も異なるため比較が難しいが、低密度で溶解速度がやや加速 する傾向が認められた。

c. 干渉計試験終了後の変質相の観察結果

本変質試験(Kunipia-F による)の終了後に、セル内の試料の変質相分布を観察した。 その結果を図 2.1.1-19に示す。溶液供給側(上流側)で変質相の核形成頻度が明らかに大 きいことが認められる。また粒子は配列する傾向があり、線状に密集して分布していた。



図 2.1.1-19 自動圧縮セル内の変質相の分布(a: 上流側; b: 下流側)

- 2) 干渉計試験後の固相分析結果
 - a. μ-XRD 測定

固相試料のμ-XRD 測定結果を図 2.1.1-20 に示す。回収した試料においても、CCD カメ ラで撮影した試料のイメージには微細な粒子状の変質相の存在が確認できる。XRD ピーク の解析より、変質したモンモリロナイトには新たに三面体スメクタイトのサポナイトと蛇 紋石族のクリソタイルが生成していることが示された。予想したゼオライトのアナルサイ ムのピークは認められず、粒子状の変質相の同定はできなかった。



図 2.1.1-20 干渉計測定試料(モンモリロナイト)のµ-XRD パターン

b. AFM 測定

出発試料の測定結果を図 2.1.1-21 に、干渉計試験後試料の結果を図 2.1.1-22 に示す。 出発試料(Kunipia-F)はこれまで用いてきた Kunipia-PのAFM 観察結果と異なり、無 数の微細な粒子が不純物として含まれていることがわかる。試験後試料は、ステップが発 達したダイヤモンド結晶上に 100 nm 以下の無数の粒子状の変質相の結晶と、板状を維持 したモンモリロナイト結晶が確認できる。粒子状変質相は凝集して線状に連なり、いたる ところで 1 µm 大に粗粒化している。



図 2.1.1-21 出発試料の AFM 像



図 2.1.1-22 干渉計による 0.5M NaOH におけるモンモリロナイト変質試験後試料の AFM 観察

c. FESEM-EDS 観察

自動圧縮セルのダイヤモンド窓に付着していた変質モンモリロナイト試料の FESEM-EDS 観察結果を図 2.1.1-23 及び図 2.1.1-24 に示す。薄膜状に付着した粘土の分 析値より、モンモリロナイトよりも Mg に濃縮した別のスメクタイトであることがわかる (図 2.1.1-23)。また粒子状の変質相は、Ca と Fe に富み、Al に乏しい組成を持っている

ことがわかる (図 2.1.1-24)。



図 2.1.1-23 自動圧縮セルから回収された固相試料(粘土)の FESEM-EDS 観察分析



図 2.1.1-24 自動圧縮セルから回収された固相(変質相)の FESEM-EDS 観察・分析

次に、ダイヤモンド基板よりカーボンテープに吸着回収した試料の FESEM-EDS 分析結果 を図 2.1.1-25 図 2.1.1-26 及び図 2.1.1-27 に示す。

粒子状変質相は組成的には緑泥石族のクリノクロアに近い(図 2.1.1-25)。しかし、Caに

富む組成が存在するのかどうか疑問が残る。また、この粒子状変質相を生成した後のモンモ リロナイトはサポナイトへと組成を変化させていることが EDS 分析によって明らかとなっ た(図 2.1.1-26)。また、変質相として干渉計観察でも確認できたカールしたひも状結晶は、 中空のチューブ状であり、化学組成によりクリソタイルが新たに生成していることを示した (図 2.1.1-27)。

これらのことから、通水状態で圧縮させて反応させた干渉計試験では、その大きな液/固 比によって反応が加速し、Si, Al 成分を失って、モンモリロナイトはサポナイトへ、またさ らにシリカの乏しい粘土鉱物であるクリソタイルへと組成変化を累進的に行ったと考えられ る。緩衝材へのアルカリ溶液の浸入は遅いと考えられるが、もしも局所的に速い流れがあっ た場合は、組成差のあまりないアナルサイムへの調和的変質ではなく、Si、Al 濃度が異なる サポナイト、クリソタイルへの不調和な変質が起きる可能性が示された。このことは溶液組 成の変化から予想できる。





ZAF法 簡易	」定量分析(酸	化物)						
フィッティ	ング係数:	0. 3401						
全酸素数:	14.0							
元素	(keV)	皙量%	誤差%	モル%	化合物	皙量%	カチオン数	K
0		36 72			10 1 1/3			
NaK	1 041	1 73	0.34	2 26	Na20	2 34	0.46	1 8094
Mg K	1 253	4 59	0.30	11 31	Man	7 61	1 15	4 6510
A K	1 486	2 50	0.32	2 88	1203	1 00	0.50	3 0200
	1 720	14 05	0.02	21 66	0:00	21 77	0.00	20 4000
	1.759	14. 00	0.35	31.00	3102	31.77	3.23	20.4000
N N								
CaK	3.690	22.62	0.38	33.79	Ca0	31.65	3.44	43.4609
FeK	6. 398	16.89	0.97	18.11	Fe0	21.73	1.85	26.5778
合計		100.00		100.00		100.00	10.71	

 $(\mathsf{Na}_{0.46}\mathsf{Mg}_{1.15}\mathsf{Fe}_{1.85}\mathsf{Ca}_{3.44})(\mathsf{Si}_{3.23}\mathsf{AI}_{0.59})\mathsf{O}_{10}(\mathsf{OH})_{\!8}$

図 2.1.1-25 粒子状変質相の FESEM-EDS 分析結果



図 2.1.1-26 粒子状変質相周辺のサポナイトの FESEM-EDS 分析結果



図 2.1.1-27 クリソタイル組成を示すチューブ状変質相の FESEM-EDS 分析結果

3) 通水後の排出溶液の分析結果

試験期間における排出溶液の組成変化について、表 2.1.1-5 にまとめて示す。

表	2.1.1-5	モンモ	Eリロナ	イト	、を用い	ヽた干渉計	試験におけ	「る排出液	「液の	化学組瓦	犮
---	---------	-----	------	----	------	-------	-------	-------	-----	------	---

Run#	рН	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	К	Si	Al
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(uM)	(uM)
Kuninia-F NaOH runs										
0.1MPa 0.5M 1	13 47	4 889	1 099	0 074	n d	n d	14180.0	106.8	174 08	40 71
0.1MPa 0.5M 2	13.57	2 122	0.58/	0.074	n.d.	n.d.	11/02 0	86.7	75 55	21.66
	13.52	2.122	1 026	0.011	n.u.	n.u.	11492.9	16.7	02.60	21.00
	15.00	2.005	1.020	0.050	n.u.	11.u.	11204.0	10.2	92.09	56.04
0.11VIPa_0.5IVI_4	42 50	2 4 7 7	0.007	0.050			44472.2	44.2	77 50	25.04
0.1MPa_0.5M_4	13.59	2.1//	0.697	0.053	n.a.	n.a.	114/2.2	14.2	//.52	25.84
0.1MPa_2.0M_1		8.676	2.730	0.044	n.d.	n.d.	11712.5	14.4	308.91	101.17
0.1MPa_2.0M_2										
0.1MPa_2.0M_3	13.91	5.109	1.585	0.217	n.d.	n.d.	41495.3	76.1	181.92	58.73
0.1MPa_2.0M_4	13.89	4.494	1.416	0.159	n.d.	n.d.	43308.4	81.3	160.00	52.49
0.1MPa_2.0M_4	13.69	3.901	1.165	0.149	n.d.	n.d.	43757.5	83.9	138.90	43.16
0.1MPa_2.0-0.5M_5							43684.8	84.5		
0.5MPa_0.5M_1										
0.5MPa_0.5M_2	13.69	1.808	0.477	0.032	n.d.	n.d.	13405.5	18.8	64.36	17.70
0.5MPa_0.5M_3										
0.5MPa 0.5M 3	13.63	1.270	0.314	0.028	n.d.	n.d.	11389.0	22.0	45.20	11.63
0.5MPa 0.5M 4										
0.5MPa_0.5M_4	13.83	1.000	0.273	0.066	n.d.	n.d.	12011.7	35.6	35.60	10.11
	10.00	1.000	0.275	0.000			1201117	5510	55100	10.11
0 5MPa 2 0M 1										
0.5MPa 2.0M 1	13 67	1 627	0 305	0 121	0.050	nd	20205 7	50.8	57 9/	14 64
	12.07	1.027	0.393	0.131	0.000 n d	n.u.	44222 0	07.1	20 02	10 10
$0.510Pa_2.010I_2$	12.01	1.955	0.490	0.177	n.u.	11.u. n.d	44255.0	02.1	60.05	10.10
0.5IVIPa_2.0IVI_5	13.45	1.092	0.400	0.154	11.u. 	11.U.	44076.0	01.7	40.61	10.05
0.5IVIPa_2.0IVI_3	13.63	1.393	0.277	0.135	n.a.	n.a.	39/33.8	84.7	49.61	10.25
0.5MPa_2.0M_3	13.53	1.4/2	0.214	0.132	n.d.	n.d.	410/4.4	85.8	52.40	7.92
0.5MPa_2.0M_4	13.69	1.533	0.202	0.252	n.d.	n.d.	51278.7	84.9	54.57	7.50
0.5MPa_2.0M_4	13.64	1.594	0.101	0.230	n.d.	n.d.	46685.6	81.6	56.77	3.75
0.5MPa_2.0M_5	13.73	1.829	0.114	0.191	n.d.	n.d.	47056.2	82.0	65.13	4.24
0.5MPa_2.0M_6	13.81	1.723	0.107	0.200	n.d.	n.d.	44182.2	80.4	61.37	3.96
0.1MPa_2.0M_1	13.73	1.024	0.068	0.145	n.d.	n.d.	45183.8	84.6	36.46	2.53
0.1MPa_2.0M_2		0.841	0.048	0.120	n.d.	n.d.	44935.7	86.4	29.96	1.77
0.1MPa_0.5M_1	13.81	0.753	0.038	0.077	n.d.	n.d.	31550.3	53.9	26.81	1.42
0.1MPa_0.5M_2	13.55	0.586	0.002	0.023	n.d.	n.d.	10163.1	17.1	20.85	0.07
0.1MPa_0.5M_5new										
0.1MPa 0.5M 6new	13.37	0.542	n.d.	0.020	n.d.	n.d.	10600.4	14.2	19.30	
0.5MPa 2.0M 7new	13.69	0.886	0.002	0.137	n.d.	n.d.	27596.4	51.8	31.53	0.07
0.5MPa 2.0M 7new	13.65	1.247	0.023	0.125	n.d.	n.d.	46939.0	83.3	44.41	0.84
1 0MPa 2 0M 1										
1.0MPa 2.0M 2	13.80	1 08/	0 160	0 108	nd	nd	181176	<u>85 8</u>	38 58	6.26
1.0MPa 2.0M 2	12.00	0.046	0.105	0.100	n.u. n.d	n.u.	40117.0	05.0 0F 0	22.50	0.20
1.01VIF a_2.01VI_2	13.02	0.940	0.012	0.102	n.u.	n.u.	30433.3	03.3	33.07	0.43
			0.040	0.004	ہ م	ام حر	25/70 1	71 -	24 14	1 70
1.0MP- 0.5M 1	40.47	0.959	0.046	0.084	n.a.	n.a.	354/8.1	/1.5	34.14	1.70
1.0IVIPa_0.5M_1	13.47	0.625	0.005	0.013	n.d.	n.d.	12729.9	16.9	22.27	0.20
1.0MPa_0.5M_1			.							
1.0MPa_0.5M_2	13.56	0.349	0.009	0.008	n.d.	n.d.	10159.1	14.9	12.43	0.34
1.0MPa_0.5M_3	13.44	0.283	0.061	0.006	n.d.	n.d.	11049.1	15.7	10.08	2.26
1.0MPa_0.5M_3	13.49	0.332	n.d.	0.005	n.d.	n.d.	10967.4	15.0	11.80	



図 2.1.1-28 排出溶液の化学組成変化(a: 溶液の NaOH 濃度設定; b: 圧縮圧力の設定; c: Si 濃度; d: Al 濃度)

試験の初期の低圧圧縮過程では NaOH 濃度が 0.5M から 2.0M へ増大させたとき、排出溶 液の Si 濃度は急上昇し、その後は低下傾向を示した。高い圧縮圧力では NaOH が 2.0M の

ときに Si, Al ともにわずかに高い濃度を示すが、全体的に低い濃度にとどまっていることが わかる。つまり、溶液組成からも干渉計測定結果とは矛盾しない組成変化として反映されて いることがわかる。さて、モンモリロナイトからサポナイトやクリソタイルへの組成変化が 起こるには溶液への不調和な Si, Al の放出が必要であるが、それを検討するために、Al vs. Si プロットを試みた。図 2.1.1-29 にその結果を示す。



図 2.1.1-29 排出溶液の Al vs. Si プロット

ほとんどの溶液で元のモンモリロナイトがもつ Si/Al 比= 2.48 より Si-rich を示す溶液が排 出されており、系から Si が不調和に放出されていたいことがわかる。特に、Al-Si が低濃度 での Si/Al 比のずれが大きい(Si/Al > 10)。これは高い圧縮過程では特に Si の放出が大きくな ることを示唆しており、モンモリロナイトは高い圧縮条件で溶解することでクリソタイル化 が促進したことを暗示している。それ以外の条件では Si/Al 比は 3.2 のラインに集中している ので、サポナイト化が進んだと考えられる。

モンモリロナイトは鉱物変化を伴っていたことを配慮する必要性が含まれるが、本試験の 溶液の化学組成とモンモリロナイトの溶解速度の関係を見てみると、図 2.1.1-30 に示すよう な組成依存性があることがわかる。



図 2.1.1-30 溶液の組成と溶解速度の関係(a: Si vs. rate; b: Al vs. rate)

エラーバーの大きい圧縮条件を変えた初期のデータを除くと、Si, Al 濃度が高い条件では 溶解速度が減速していることがわかる。

(3) モンモリロナイトのアナルサイムへの変質観察試験のまとめ

モンモリロナイトを用いた干渉計測定試験では、二次鉱物生成のモデル化のために、アナル サイムの変質相の核形成後、成長速度に関する測定を目的として平成 25 年度での試験条件を参 考に実施した。モンモリロナイト試料としてクニピア P を用いてきたこれまでの溶解速度測定 結果と、今回のモンモリロナイトでの結果は、密度 1.0 近傍で溶解速度は 1E-13 から 1E-12 mol/m²/s と大きく異なることはなかったが、変質相の種類がアナルサイムではなく、3 八面体 スメクタイトのサポナイトや、クリノクロアやクリソタイルなどの緑泥石から蛇紋石系の鉱物 であり異なっていた。これはモンモリロナイトに含まれている不純物が異なっていることが原 因と推察される。また、溶液条件が従来は 70°C、0.3M NaOH であったのを 0.5-2.0M NaOH へと変更したことも原因の一つと考えられる。クリソタイルの生成は、タイムスケールとして は 400 h 程度の時間(0.5 MPa, 2.0M NaOH 試験から 1.0MPa, 0.5M NaOH 試験までの期間)で 10 ミクロン大の粒子が確認できたことから、比較的短期間で始まる(核形成する)変質現象で あることもわかった。

このように Na 系アルカリ溶液での変質挙動については、モンモリロナイト試料の条件等に よって、従来より考えてきたアナルサイムへの変質だけではないことが確認された。現実的に は、ベントナイトには様々な随伴鉱物を含むことから、他の二次鉱物の生成が予想できる。生 成する二次鉱物の種類を想定し、生成に関する条件及び生成挙動に関する試験を行う必要があ る。 2.1.2 モンモリロナイトのクリノプチロライトへの変質を想定した観察試験

ベントナイトにはシリカ(玉髄、石英)とモンモリロナイトが含まれており、これらがセメン ト系材料からの浸出水(Na-K-OH 溶液)と反応した場合、アナルサイムよりもシリカや K に富 むゼオライトであるクリノプチロライト変質が起こることが、化学反応系から予想される。この クリノプチロライトは天然ベントナイト中にもしばしば確認される変質相である。本試験では、 ベントナイトの変質によりクリノプチロライトの生成が想定される条件で、圧縮系での干渉計に よる変質挙動に関する試験を実施した。

(1) 試験方法

1) 試験条件

本試験では、ベントナイト試料としてクニゲル V1 (クニミネ工業製)使用し、Na-K-OH 系 の Region-I 模擬溶液(0.3M KOH + 0.2M NaOH + 70µM Ca(OH)2)中で反応させ以下に示す条 件で測定を行った。本試験には出発試料として、試料(1):ベントナイト、試料(2):ベントナイ トにクリノプチロライト微粉末 (天然クリノプチロライト標本(図 2.1.2-1)から結晶を分離した ものを精製)を添加(10.19 wt.%)したものの2種類を使用した。試料(1)はクリノプチロライト への変質が開始する時間(待ち時間)と成長挙動観察を、試料(2)はベントナイトに添加したク リノプチロライトが過飽和となって成長するかを確認することを目的とした。表 2.1.2-1 に試 験の条件を示す。干渉計による試験を行った後に、その反応試料を回収して固相の分析をを行 った。通水後の排出溶液の分析も行った。



Succor Creek, Malheur County, Oregon, USA

図 2.1.2-1 天然クリノプチロライト鉱石標本

Temp (°C)	Solid	Comp. P (MPa)	Density	Region-I solution conc. (M)	Solid analysis	
		0.1	low			
70	Bentonite (Kunigel V1)	0.5	middle	0.5 (x1)	. FEGEN EDG	
	(110111901 + 1)	1.0	high		• μ-XRD	
	Bentonite	0.1	low		• AFM	
70	(Kunigel V1) +	0.5	middle	0.5 (x1)	(after final run)	
	CLP	1.0	high			

表 2.1.2-1 クリノプチロライトへの変質観察試験の条件

2) 干渉計によるその場観察試験方法

干渉計によるその場観察を 2.1.1(1)の 2)に示す方法で行った。ここでの干渉計試験では、 ベンントナイトに含まれている石英の粒子サイズが自動圧縮セルの測定限界を超えたために、 干渉縞の生成ができなかった。そのため、本試験では明視野像のその場観察で二次鉱物成長 の観察を行った。

3) 排出溶液及び干渉計試験後の固相試料の分析

モンモリロナイトの溶解、生成した二次鉱物の同定のために、干渉計によるその場観察試 験での通水後の排出溶液の化学組成(Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K)の分析及び pHの測定を、 干渉計によるその場観察試験後の固相試料について、μ-XRD、AFM 測定、FESEM-EDS を 実施した。固相試料の各分析は、2.1.1(1)3) a.~c.の方法で行った。

- (2) 試験結果(試料(1):ベントナイトの変質)
 - 1) 干涉計試験結果

試料(1)(ベントナイト)の干渉計試験の圧力、通水溶液及び pH の時間履歴を 表 2.1.2-2 に示す。

	Run#	Solution	compaction P	Temperature	duration	reaction
			(MPa)	(°C)	(min)	period (hr)
Kunigel-V1						
	Run1	R-I	0.1	70	2187	36.5
	Run2	R-I	0.1	70	2152	72.3
	Run3	R-I	0.1	70	252	76.5
	Run4	R-I	0.1	70	2979	126.2
	Run5	R-I	0.1	70	2453	167.1
	Run1	R-I	0.5	70	5998	100.0
	Run2	R-I	0.5	70	221	103.7
	Run3	R-I	0.5	70	851	117.8
	Run1	R-I	1.0	70	2444	40.7
	Run2	R-I	1.0	70	629	51.2

表 2.1.2-2 干渉計試験結果 (クリノプチロライト生成: 試料(1))

この過程における視野内の形状の時間変化を以下に示す。圧縮圧力が 0.1 MPa のときの様子 を図 2.1.2-2 に示す。粒子状を示す石英を主成分とする鉱物粒子が視野内に無数にあるが、こ れらの溶解によるサイズ変化は検出できなかった。これらの石英粒子の周囲でマトリクス状に 存在するモンモリロナイトについて形状変化はわからないが、視野内で移動していることがわ かる。圧縮圧力が小さい条件のため、膨潤などによって粒子の再配置が起きていると考えられ る。



図 2.1.2-2 ベントナイト変質試験(P = 0.1 MPa)の明視野観察(a: Run3, t = 72.3h; b: Run3, t = 76.5h; c: Run5, t = 126.2h; d: Run5, t = 167.1h)

次に、圧縮圧力が 0.5 MPa のときの観察結果を図 2.1.2-3 に示す。観察位置と撮影条件を t=100h で少し変更したが、粒子の相対的配置はほとんど不変で、全体的に安定化していること がわかる。



図 2.1.2-3 ベントナイト変質試験(P = 0.5 MPa)の明視野観察(a: Run1, t = 0h; b: Run1, t = 100.0h; c: Run3, t = 103.7h; d: Run3, t = 117.8h)

最後に、1.0 MPa での観察結果を図 2.1.2-4 に示す。撮影条件が t=40.7h 以降変わったよう に見えるのは焦点位置を最適化したためである。しかし、前条件と比較して、10 ミクロン以下 の微細な粒子単位へと形態が変化しているように見える。



図 2.1.2-4 ベントナイト変質試験(P = 1.0 MPa)の明視野観察(a: Run1, t = 0h; b: Run1, t = 40.7h; c: Run2, t = 40.7h; d: Run2, t = 51.2h)

このように、明視野観察によると、0.5 MPa までの試験には、含有する石英粒子の溶解に よる縮小の他、変質相の出現などの顕著な変化は認められなかった。そこで AFM や XRD な どの微細な観察の観察、分析による回収試料の評価を行った。

2) 干渉計試験後の固相分析結果

a. μ-XRD 測定

試験後に回収した試料のμ-XRD 測定結果を図 2.1.2-5 に示す。回収試料が少量であった ため、背景のカーボンテープの影響があると思われるが、新たな生成鉱物としてクリノプ チロライトのブロードなピークが弱く認められる。



図 2.1.2-5 ベントナイト変質試験後回収した試料のµ-XRD 測定結果

b. AFM 測定

回収した試料の AFM 測定結果を図 2.1.2-6 に示す。背景は CVD ダイヤモンド基板であるが、その表面に粒子状の固相が見られる。これらはシート状の単分散を呈するモンモリロナイトではないことが形状からわかる。



図 2.1.2-6 ベントナイト変質試験後回収した試料のAFM 観察結果

c. FESEM-EDS 観察

カーボンテープに回収した試料の FESEM-EDS 測定結果を以下に示す。粘土粒子につい ては化学組成が K-rich で Mg-rich のモンモリロナイトに変化している(図 2.1.2-7、図 2.1.2-8、図 2.1.2-9)。



図 2.1.2-7 モンモリロナイトの観察結果(a: FESEM 画像; EDS ピーク; c: 化学組成)



図 2.1.2-8 モンモリロナイトの観察結果(a: FESEM 画像; EDS ピーク; c: 化学組成)



図 2.1.2-9 モンモリロナイトの観察結果(a: FESEM 画像; EDS ピーク; c: 化学組成)

しかし、無数に出現している粒子状変質相の化学組成は図 2.1.2-10 に示すように、Ca, Fe に富む。この変質相の同定については化学組成から判断できなかった。



図 2.1.2-10 Ca に富む変質相の観察結果(a: FESEM 画像; EDS ピーク; c: 化学組成)

3) 通水後の排出溶液の分析結果

排出溶液の化学組成を表 2.1.2-3 に示す。排出溶液の化学組成は、2.1.4 の排出溶液の組成 によるベントナイト変質の検討に用いた。

Run# pH Si Al Fe Ca Mg Na K Si Al (ppm) (uM) (uM) (uM) Kunigel-V1 Run1 13.75 1.098 2.386 n.d. n.d. n.d. 6498.7 9786.6 39.09 88.43 Run2 13.75 1.266 1.188 n.d. n.d. n.d. 4174.6 8623.6 45.09 44.04 Run3 51.51 62.16 1.58 Run5 13.50 1.537 0.279 0.009 0.643 n.d. 5430.4 11979.0 54.74 10.33 Run1 13.60 1.322 0.565 0.004 0.948 n.d. 4280.3 8959.8 47.06 20.93 Run2 13.64											
(ppm)(ppm)(ppm)(ppm)(ppm)(ppm)(ppm)(uM)(uM)Kunigel-V1Run113.751.0982.386n.d.n.d.n.d.n.d.6498.79786.639.0988.43Run213.751.2661.188n.d.n.d.n.d.4174.68623.645.0944.04Run3 </th <th>Run#</th> <th>рН</th> <th>Si</th> <th>Al</th> <th>Fe</th> <th>Ca</th> <th>Mg</th> <th>Na</th> <th>К</th> <th>Si</th> <th>Al</th>	Run#	рН	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	К	Si	Al
Kunigel-V1 Run1 13.75 1.098 2.386 n.d. n.d. n.d. 6498.7 9786.6 39.09 88.43 Run2 13.75 1.266 1.188 n.d. n.d. n.d. 4174.6 8623.6 45.09 44.04 Run3			(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(uM)	(uM)
Run1 13.75 1.098 2.386 n.d. 4174.6 8623.6 45.09 44.04 Run3 Run4 13.55 1.746 0.043 n.d. 0.308 n.d. 4577.8 9547.7 62.16 1.58 Run5 13.50 1.537 0.279 0.009 0.643 n.d. 5430.4 11979.0 54.74 10.33 Run1 13.60 1.322 0.565 0.004 0.948 n.d. 4280.3 8959.8 47.06 20.93 Run2 13.64 1.215 1.267 0.003 1.001 n.d. 4214.8 8898.9 43.24 46.97 Run3 13.57 0.818 1.227 0.000 1.052 n.d. 3988.1 8234.5 29.11 45.48 Run2 <t< th=""><th>Kunigel-V1</th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th></t<>	Kunigel-V1										
Run2 13.75 1.266 1.188 n.d. n.d. n.d. 4174.6 8623.6 45.09 44.04 Run3 Run4 13.55 1.746 0.043 n.d. 0.308 n.d. 4577.8 9547.7 62.16 1.58 Run5 13.50 1.537 0.279 0.009 0.643 n.d. 5430.4 11979.0 54.74 10.33 Run1 13.60 1.322 0.565 0.004 0.948 n.d. 4280.3 8959.8 47.06 20.93 Run2 13.64 1.215 1.267 0.003 1.001 n.d. 4214.8 8898.9 43.24 46.97 Run3 13.57 0.818 1.227 0.000 1.052 n.d. 3988.1 8234.5 29.11 45.48 Run1 13.54 0.579 0.890 n.d. 1.383 n.d. 4725.2 9794.0 20.62 33.00 Run2 0.624 1.235 n.d. 1.643 n.d. 4321.6 8731.2 22.23 45.77	Run1	13.75	1.098	2.386	n.d.	n.d.	n.d.	6498.7	9786.6	39.09	88.43
Run3 Run4 13.55 1.746 0.043 n.d. 0.308 n.d. 4577.8 9547.7 62.16 1.58 Run5 13.50 1.537 0.279 0.009 0.643 n.d. 5430.4 11979.0 54.74 10.33 Run1 13.60 1.322 0.565 0.004 0.948 n.d. 4280.3 8959.8 47.06 20.93 Run2 13.64 1.215 1.267 0.003 1.001 n.d. 4214.8 8898.9 43.24 46.97 Run3 13.57 0.818 1.227 0.000 1.052 n.d. 3988.1 8234.5 29.11 45.48 Run1 13.54 0.579 0.890 n.d. 1.383 n.d. 4725.2 9794.0 20.62 33.00 Run2 0.624 1.235 n.d. 1.643 n.d. 4321.6 8731.2 22.23 45.77	Run2	13.75	1.266	1.188	n.d.	n.d.	n.d.	4174.6	8623.6	45.09	44.04
Run4 13.55 1.746 0.043 n.d. 0.308 n.d. 4577.8 9547.7 62.16 1.58 Run5 13.50 1.537 0.279 0.009 0.643 n.d. 5430.4 11979.0 54.74 10.33 Run1 13.60 1.322 0.565 0.004 0.948 n.d. 4280.3 8959.8 47.06 20.93 Run2 13.64 1.215 1.267 0.003 1.001 n.d. 4214.8 8898.9 43.24 46.97 Run3 13.57 0.818 1.227 0.000 1.052 n.d. 3988.1 8234.5 29.11 45.48 Run1 13.54 0.579 0.890 n.d. 1.383 n.d. 4725.2 9794.0 20.62 33.00 Run2 0.624 1.235 n.d. 1.643 n.d. 4321.6 8731.2 22.23 45.77	Run3										
Run5 13.50 1.537 0.279 0.009 0.643 n.d. 5430.4 11979.0 54.74 10.33 Run1 13.60 1.322 0.565 0.004 0.948 n.d. 4280.3 8959.8 47.06 20.93 Run2 13.64 1.215 1.267 0.003 1.001 n.d. 4214.8 8898.9 43.24 46.97 Run3 13.57 0.818 1.227 0.000 1.052 n.d. 3988.1 8234.5 29.11 45.48 Run1 13.54 0.579 0.890 n.d. 1.383 n.d. 4725.2 9794.0 20.62 33.00 Run2 0.624 1.235 n.d. 1.643 n.d. 4321.6 8731.2 22.23 45.77	Run4	13.55	1.746	0.043	n.d.	0.308	n.d.	4577.8	9547.7	62.16	1.58
Run1 13.60 1.322 0.565 0.004 0.948 n.d. 4280.3 8959.8 47.06 20.93 Run2 13.64 1.215 1.267 0.003 1.001 n.d. 4214.8 8898.9 43.24 46.97 Run3 13.57 0.818 1.227 0.000 1.052 n.d. 3988.1 8234.5 29.11 45.48 Run1 13.54 0.579 0.890 n.d. 1.383 n.d. 4725.2 9794.0 20.62 33.00 Run2 0.624 1.235 n.d. 1.643 n.d. 4321.6 8731.2 22.23 45.77	Run5	13.50	1.537	0.279	0.009	0.643	n.d.	5430.4	11979.0	54.74	10.33
Run1 13.60 1.322 0.565 0.004 0.948 n.d. 4280.3 8959.8 47.06 20.93 Run2 13.64 1.215 1.267 0.003 1.001 n.d. 4214.8 8898.9 43.24 46.97 Run3 13.57 0.818 1.227 0.000 1.052 n.d. 3988.1 8234.5 29.11 45.48 Run1 13.54 0.579 0.890 n.d. 1.383 n.d. 4725.2 9794.0 20.62 33.00 Run2 0.624 1.235 n.d. 1.643 n.d. 4321.6 8731.2 22.23 45.77											
Run2 13.64 1.215 1.267 0.003 1.001 n.d. 4214.8 8898.9 43.24 46.97 Run3 13.57 0.818 1.227 0.000 1.052 n.d. 3988.1 8234.5 29.11 45.48 Run1 13.54 0.579 0.890 n.d. 1.383 n.d. 4725.2 9794.0 20.62 33.00 Run2 0.624 1.235 n.d. 1.643 n.d. 4321.6 8731.2 22.23 45.77	Run1	13.60	1.322	0.565	0.004	0.948	n.d.	4280.3	8959.8	47.06	20.93
Run3 13.57 0.818 1.227 0.000 1.052 n.d. 3988.1 8234.5 29.11 45.48 Run1 13.54 0.579 0.890 n.d. 1.383 n.d. 4725.2 9794.0 20.62 33.00 Run2 0.624 1.235 n.d. 1.643 n.d. 4321.6 8731.2 22.23 45.77	Run2	13.64	1.215	1.267	0.003	1.001	n.d.	4214.8	8898.9	43.24	46.97
Run113.540.5790.890n.d.1.383n.d.4725.29794.020.6233.00Run20.6241.235n.d.1.643n.d.4321.68731.222.2345.77	Run3	13.57	0.818	1.227	0.000	1.052	n.d.	3988.1	8234.5	29.11	45.48
Run1 13.54 0.579 0.890 n.d. 1.383 n.d. 4725.2 9794.0 20.62 33.00 Run2 0.624 1.235 n.d. 1.643 n.d. 4321.6 8731.2 22.23 45.77											
Run2 0.624 1.235 n.d. 1.643 n.d. 4321.6 8731.2 22.23 45.77	Run1	13.54	0.579	0.890	n.d.	1.383	n.d.	4725.2	9794.0	20.62	33.00
	Run2		0.624	1.235	n.d.	1.643	n.d.	4321.6	8731.2	22.23	45.77

表 2.1.2-3 ベントナイトの変質観察試験の排出溶液の化学組成

(3) 試験結果(試料(2): クリノプチロライト添加ベントナイトの変質)

1) 干涉計試験結果

試料(2) (クリノプチロライト添加ベントナイト)の干渉計試験の圧力、通水溶液及び pH の時間履歴を表 2.1.2-4 に示す。

Run#	Solution	compaction P	Temperature	duration	reaction
		(MPa)	(°C)	(min)	period (hr)
Kunigel-V1+CLP (10.19 wt.%)					
Run1	R-I	0.1	70	637	10.6
Run2	R-I	0.1	70	1914	42.5
Run1	R-I	0.5	70	965	16.1
Run2	R-I	0.5	70	3180	69.1
Run3	R-I	0.5	70	1416	92.7
Run1	R-I	1.0	70	2820	47.0
Run2	R-I	1.0	70	1402	70.4

表 2.1.2-4 干渉計試験結果 (クリノプチロライト生成: 試料(2))

視野内の試料の変化を以下に示す。自動圧縮セル内に分厚く体積した試料にできた空隙内 (背面は CVD ダイヤモンド基板)にクリノプチロライトが見えている。この空隙は溶液で 満たされているため反応が起きればこの形状が変化して、変質反応をその場観察することが できる最適な場所である。この後圧縮圧力を増加させながら継続してこの視野を観察した。

圧縮圧力 0.1 MPa における観察結果を図 2.1.2-11 に示す。42.5h 経過後も空隙の形状には変化が認められないが、添加したクリノプチロライト粒子はやや小さくなったように見える。


図 2.1.2-11 Kunigel-V1+CLP 変質試験(P=0.1 MPa)の明視野観察(a: Run2, t = 10.6h; b: Run2, t = 42.5h)

自動圧縮セル内に分厚く堆積した試料にできた空隙内(背面は CVD ダイヤモンド基板) にクリノプチロライトを確認した。この空隙は溶液で満たされているため、反応が起きれば この形状が変化して、変質反応をその場観察することができる。圧縮圧力を増加させながら 継続してこの視野を観察した。その結果を図 2.1.2-12 に示す。



図 2.1.2-12 Kunigel-V1+CLP 変質試験(P = 0.5 MPa)の明視野観察(a: Run1, t = 0h; b: Run1, t = 16.1h; c: Run2, t = 16.1h; d: Run2, 69.1h; e: Run3, 69.1h; f: Run3, 92.7h)

最後に圧縮圧力を 1.0 MPa での観察結果を図 2.1.2-13 に示す。この条件では 70.4h の間、 空隙もクリノプチロライト結晶もほとんど不変である。



図 2.1.2-13 Kunigel-V1+CLP 変質試験(P = 1.0 MPa)の明視野観察(a: Run1, t = 0h; b: Run1, t = 47.0h; c: Run2, t = 47.0h; d: Run2, 70.4h)

観察により期待された顕著な変化が認められなかったが、クリノプチロライトの微量に外 形が縮小した様に視認したことから、この空隙内の溶液は未飽和であったと推定される。し かし、高圧縮条件では溶解が停止しているように見える。そこで微細観察によって成長の有 無を判定した。

2) 干渉計試験後の固相分析結果

a. μ-XRD 測定

干渉計試験後に回収した試料のµ-XRD 測定結果を図 2.1.2-14 に示す。クリノプチロラ イトは、回折線が干渉計試験前と同様で増減は少ないと考えられるが、石英は回折線が若 干小さくなった様であり、溶解による減少した可能性がある。



図 2.1.2-14 ベントナイト+CLP 変質試験後回収した試料のμ-XRD 測定結果

b. AFM 測定

AFM 測定結果を図 2.1.2-15 に示す。背景の CVD ダイヤモンド基板上には無数の粒子 状沈殿相が見られ、中には棒状の結晶相もある。モンモリロナイトは比較的しっかりとし た形状を保っており、それほど顕著な変質があったとは考えにくい。



図 2.1.2-15 ベントナイト+CLP 変質試験後回収した試料の AFM 観察結果

c. FESEM-EDS 観察

カーボンテープに回収した試料の FESEM・EDS の観察結果を図 2.1.2-16 に示す。モン モリロナイトと添加したクリノプチロライトが観察できる。クリノプチロライトは結晶周 囲に空隙が生じており、溶解してできた空間と思われる。化学組成は K-rich の組成を維持 している。モンモリロナイトは K-rich の組成へと変化しており、与えた模擬セメント浸出 溶液に Ca が含まれているために、やや Ca も含まれている。



図 2.1.2-16 ベントナイト+CLP 変質試験後試料の FESEM-EDS 観察分析結果

添加したクリノプチロライトの表面にはエッチピットが明瞭に確認できるものがある。したがって、この試験ではクリノプチロライトは成長しておらず、溶解のみであったことがわかった(図 2.1.2-17)。



図 2.1.2-17 溶解を示す添加したクリノプチロライト結晶

3) 通水後の排出溶液の分析結果

排出溶液の化学組成を表 2.1.2-5 に示す。排出溶液の化学組成は、2.1.4 の排出溶液の組 成によるベントナイト変質の検討に用いた。

表 2.1.2-5 クリノプチロライト添加ベントナイトの変質試験の排出溶液の化学組成

Run#	рН	Si	Al	Fe	Са	Mg	Na	К	Si	Al
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(uM)	(uM)
Kunigel-V1+	Kunigel-V1+CLP (10.19 wt.%)									
Run1							4568.9	9248.3		
Run2	13.51	6.459	3.898	0.002	0.998	n.d.	2081.9	3826.5	229.97	144.45
Run1 Run2	13.50	4.882	5.867	0.008	1.093	n.d.	4334.3	7769.0	173.81	217.44
Run3	13.60	5.280	5.583	0.004	1.129	n.d.	4560.7	9526.0	187.99	206.90
Run1	12 /5	3 081	2 104	0.006	1 167	n d	15126	05/17 2	100 71	77 07
Nulli Dura 2	12.45	3.001	2.104	0.000	1.107	n.u.	4342.0	<i>3</i> ,347.3	109.71	0.47
Kun2	13.44	2.128	0.228	0.003	1.210	n.a.	4469.0	9468.6	/5./8	8.47

(4) モンモリロナイトのクリノプチロライトへの変質を想定した観察試験のまとめ 本試験の干渉計による観察後の試料の XRD 分析により、ベントナイト(試料(1))とセメン ト浸出液(模擬 Region I 溶液)の反応により、わずかにクリノプチロライトを検出し変質の初 期の段階を確認したが、クリノプチロライトを添加した試料(試料(2))ではクリノプチロライ トの溶解を観測し、両者の挙動が異なった。ベントナイトを使用した本試験では、石英粒子が 大きいため干渉計では速度測定が難しく、分級処理によって微細な粒子だけを使って測定する 等の試験方法の検討が必要と考えられる。クリノプチロライトの生成挙動を確認していくには、

より生成量の多い試験条件を検討して試験をする必要がある。

2.1.3 シリカリッチ相の成長観察試験

平成 25 年度のカラム試験[1]では、圧縮等によって溶液の通水が不十分であれば、モンモリロ ナイト-Na-K 系アルカリ溶液での変質相はシリカに富むアモルファス相もしくは未同定の結晶 相であった。これらは、モンモリロナイトのゼオライト変質の準安定相である可能性があり、段 階的な変質反応の素過程を理解する上で重要な現象であると考えられる。そこで、本試験では二 次鉱物生成過程に関連すると考えられるシリカに富むアモルファス相(シリカリッチ相)の成長 観察を行った。

- (1) 試験方法
 - 1) 試験条件

本試験では、平成 25 年度のカラム試験(表 2.1.3-1 および表 2.1.3-2)で得られたモンモ リロナイト(クニピア F)の変質試料[1](変質モンモリロナイト試料)のうち、B-1_2 試料 (赤色文字)を用いて、変質相の over-growth を起こさせ、前述の 2.1.2(1)の試験方法を使 用して、その成長速度に関する計測をした。試験の通水溶液は Region-I 模擬溶液を用いた。 なお、出発試料の変質相粒子がナノサイズと小さいため、干渉計での観察ができない場合に は、回収した試料において FESEM による観察を行い、サイズと化学組成により、シリカリ ッチ相の成長速度に関する計測をした。

ケース	試料固体の締固め 乾燥密度(Mg/m ³)	その他条件(全ケース共通)
A-1	0.20	試料液 : 模擬セメント平衡水
A-2	0.20	透過流量 : 5cm ³ /day 程度
B-1	0.50	試験温度 :70℃
B-2	0.50	試験芬囲気:大気下芬囲気
BL	0.20	 試料液 : 純水 透過流量 : ゼロ 試験温度 : 室温 試験雰囲気 : 大気下雰囲気

表 2.1.3-1 カラム透水試験のケース(平成 25 年度)

乾燥密度(Mg/m ³)			0	.2		0.5			
試料名		A-1		A-2		B-1		B-2	
	重量(g)	28.	.29	27.98		30.56		36.08	
加工前の 計測項目	直径 (mm)	59.34		59.37		58.67		59.37	
	厚さ (mm)	9.03		9.36		8.29		10.14	
加工後の重量(g)		乾燥前	乾燥後	乾燥前	乾燥後	乾燥前	乾燥後	乾燥前	乾燥後
(液流出側)	1	6.86	1.93	7.07	1.94	5.07	3.31	6.00	3.38
	2	6.86	1.53	7.05	1.63	5.20	2.72	6.01	2.86
八宝山粉	3	6.96	1.40	7.13	1.48	5.04	2.34	6.01	2.48
刀刮剱	4	7.53	1.33	6.69	1.14	5.00	2.16	6.08	2.28
	5	—	—	—	—	5.01	2.01	6.02	2.00
(液流入側)	6	—	—		_	5.20	1.90	5.90	1.52
総量(g)		28.21	6.19	27.94	6.19	30.52	14.44	36.02	14.52

表 2.1.3-2 カラム透水試験試料の詳細(平成 25 年度)

表 2.1.3-3 シリカリッチ相の成長観察の試験条件一覧

Temp. (°C)	Solid	Comp. P (MPa)	Region-I conc. (M)	Solution analysis	Solid analysis
70	Alt + montmorillonite (Kunipia-F)	0.1	0.5 (x1)	ICP-AES	・FESEM-EDS ・μ-XRD

2) 干渉計によるその場観察試験方法

干渉計によるその場観察を 2.1.1(1)の 2)に示す方法で行った。ここでの干渉計試験での成 長観察は、明視野像のその場観察により行った。

3) 排出溶液及び干渉計試験後の固相試料の分析

モンモリロナイトの溶解、生成した二次鉱物の同定のために、干渉計によるその場観察試 験での通水後の排出溶液の化学組成(Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K)の分析及び pHの測定を、 干渉計によるその場観察試験後の固相試料について、µ-XRD、AFM 測定、FESEM-EDS を 実施した。固相試料の各分析は、2.1.1(1)3) a.~c.の方法で行った。ただし、AFM 測定は、 本試験では回収試料を白雲母基板上に分散滴下処理によって固定して観察を行った。

(2) 試験結果

1) 干涉計試験結果

シリカリッチ相の干渉計試験の圧力、通水溶液及びpHの時間履歴を表 2.1.3-4 に示す。

Run#	Solution	compaction P (MPa)	Temperature (°C)	duration (min)	reaction period (hr)
Alt-Kunipia-F (B-1_2)					
Run1	R-I	2.0	70	465	7.8
Run2	R-I	0.1	70	1470	32.3
Run1	R-I	0.5	70	1112	18.5
Run2	R-I	0.5	70	160	21.2
Run3	R-I	0.5	70	490	29.4

表 2.1.3-4 干渉計試験結果 (シリカリッチ相)

圧縮圧力 2.0-0.1 MPa の観察結果を図 2.1.3-1 に示す。最初に圧縮圧力を高めたのは、干 渉計での測定条件にするために、粒子の再配置を促すためであった。モンモリロナイト内部 には元々微細なドットが無数に認識され、これらはカラム試験での変質によって生じた微細 なシリカに富む微粒子であると考えられる。7.8h後に視野を移動させているが、相対的には モンモリロナイト粒子の形態には変化が認められない。膨潤による粒子の再配置も確認でき なかった。



図 2.1.3-1 変質モンモリロナイト試験の明視野観察(a: Run1, t = 0h; b: Run1, t = 7.8h, 2.0 MPa; c: Run2, t = 47.0h; d: Run2, 70.4h, 0.1 MPa)

続いて、圧縮圧力 0.5 MPa での観察結果を図 2.1.3-2 に示す。初期試料に含まれていた微細なシリカに富む粒子はサイズ変化を見せることなく試験期間ずっと安定に存在し続けた。 今回の試験条件ではこの微粒子はゼオライトなどの変質相へ相変化することは起こらなかった。



図 2.1.3-2 変質モンモリロナイト試験(0.5 MPa)の明視野観察(a: Run1, t = 0h; b: Run1, t = 21.2h; c: Run2, t = 21,2h; d: Run2, 29.4h)

初期試料に含まれていた微細なシリカに富む粒子はサイズ変化を見せることなく試験期間 ずっと安定に存在し続けた。今回の試験条件ではこの微粒子はゼオライトなどの変質相へ相 変化することは起こらなかった。以下に微細な観察を行いこの現象を検証した。

2) 干渉計試験後の固相分析結果

a. μ-XRD 測定

試験後に回収した試料のμ-XRD 測定結果を図 2.1.3-3 に示す。変質したモンモリロナイ トはクリノプチロライトを新たに生成していることが示された。しかし後に述べるが FESEM-EDS 分析ではクリノプチロライトは確認できていない。シリカリッチ相がクリノ プチロライトの核になっている可能性が平成 25 年度の検討で考えられており、今後詳細な 調査の必要性がある。



図 2.1.3-3 変質モンモリロナイト試験後回収した試料のµ-XRD 測定結果

b. AFM 測定

図 2.1.3-4 に AFM 測定結果を示す。微細な変質相がモンモリロナイトを縁取っている ことがわかる。これは試験前からあったものか干渉計観察中に生じたものか不明である。



図 2.1.3-4 変質モンモリロナイト試験後回収した試料の AFM 観察結果

c. FESEM-EDS 観察

FESEM-EDS 観察結果を図 2.1.3-5 に結果を示す。モンモリロナイトは非常に K-rich 組成 へと変化しており、雲母に近い含有量を示している。一方でセメント浸出液に含まれている Ca は分配されていないことがわかる。



図 2.1.3-5 FESEM-EDS 観察結果

3) 通水後の排出溶液の分析結果

排出溶液の化学組成を表 2.1.3-5 に示す。排出溶液の化学組成は、2.1.4 の排出溶液の組成 によるベントナイト変質の検討に用いた。

表 2.1.3-5 変質モンモリロナイトによる試験の排出溶液の化学組成

Run#	рН	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	К	Si	Al
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(uM)	(uM)
Alt-Kunipia	-F (B-1_2)									
Run1	13.62	1.679	0.578	0.004	1.219	n.d.	3862.5	8156.9	59.78	21.43
Run2	13.59	0.615	3.021	0.007	1.197	n.d.	4344.9	9219.0	21.89	111.98
Run1										
Run2	13.60	0.334	2.226	0.000	1.447	n.d.	4641.0	9855.2	11.90	82.48
Run3		0.483	7.079	0.002	1.634	n.d.	6359.0	8430.7	17.20	262.38

(3) シリカリッチ相の成長観察試験のまとめ

平成25年度のカラム試験後の試料で確認した、二次鉱物生成の中間生成物と推定していたシ リカリッチ相からの二次鉱物成長の観察を干渉計試験で行った。干渉計での観察では、シリカ リッチ相からの生成は確認できなかったが、XRD分析で明瞭なクリノプチロライトの生成を確 認し、変質したモンモリロナイトはクリノプチロライトを新たに生成していることが示された。 しかし FESEM-EDS 観察ではクリノプチロライトは確認できていない。シリカリッチ相がクリ ノプチロライトの核になっている可能性もあり、試験により確認していくことでクリノプチロ ライトの生成挙動が明らかになる可能性がある。この試験では、干渉計による速度測定が変質 した試料は層間の接着が強くなり、溶液中で再膨潤しなかったため成長速度測定が出来なかっ た。試料を乳鉢などですりつぶすことによって測定できる可能性があるが、すりつぶすことに よって変質の挙動へ影響する可能性もあるので試験方法を検討して、成長観察をする必要があ る。

2.1.4 排出溶液の組成によるベントナイト変質の検討

2.1.2 及び 2.1.3 の干渉計による二次鉱物生成の観察試験における排出溶液の組成分析結果より 二次鉱物生成の挙動について考察した。2.1.2 及び 2.1.3 で実施した模擬セメント浸出(模擬 Region-I)溶液によるベントナイト変質に関する試験は、ベントナイト試験、クリノプチロライ ト添加ベントナイト試験(以上 2.1.2)、シリカリッチ相の試験(2.1.3)の3種類ある。これ らの試験において、ベントナイトの溶解によって起こるゼオライトの出現、成長現象は、間接的 に溶液組成変化に反映されるはずである。そこで、試験期間における圧力条件と比較した排出溶 液の Si, Al 濃度の変化を図 2.1.4-1 に示す。

ベントナイトは圧縮が進むと Si, Al ともに濃度低下している。クリノプチロライトが添加され た系では、強い圧縮においても、純粋なベントナイトのときよりも Si, Al 濃度は高いことがわか る。これは添加されたクリノプチロライトが溶解して Si, Al 成分として寄与していることが考え られる。結果的にクリノプチロライトは成長していなかったため、この結果は整合的である。シ リカリッチ相をもつモンモリロナイト試料では初期に加圧しているが、その後の 0.5MPa 加圧の 時には Al 濃度は上昇を示したのに Si 濃度は低いままであった。おそらくこの試料中では Si 変質 相の成長が継続していた可能性がある。

2-52



図 2.1.4-1 ベントナイト変質試験における圧力条件と溶液組成変化(a: 圧力変化; b: Si 濃度; c: Al 濃度)

溶液の Al vs. Si プロット(図 2.1.4-2)においては、モンモリロナイト、クリノプチロライト に対して不調和な溶液組成変化が認められる。そのほとんどが Al-rich の溶液組成変化を示し、こ れは Si-rich 相の成長が関与している可能性がある。クリノプチロライト添加条件での溶解(単純 溶解を示している)においても組成トレンドが調和比を示していないことから、この時も溶解成 分はそのまま液相に留まらずに、シリカ相の成長に寄与していた可能性がある。



図 2.1.4-2 ベントナイト変質試験における排出溶液の Al vs. Si プロット

このように溶液組成の変化からもベントナイトの変質は間接的に予測することができると思われる。しかしながら、その実態を把握するにはその場観察などの手法は不可欠である。今後の試験では、干渉計測定はできないにしろ、その場観察で変質相を認識しやすくする工夫(例えば種結晶を視野に置いて観察するなど)が必要と考えられる。

本試験では、実際のベントナイトがセメント浸出液に対してどのような変質挙動を見せるのか をその場観察したが、今回の試験条件では、少なくとも明瞭にわかる程度のクリノプチロライト 成長は起きないこと、シリカの沈殿が潜在的に起きている可能性があることが、液相の挙動から も推察された。

2.1.5 圧縮系でのモンモリロナイトの変質による二次鉱物生成に関する試験のまとめ

干渉計を使用して、圧縮系でのモンモリロナイトの溶解に伴う二次鉱物の生成のモデル化のた めの現象や生成条件を把握するために、アナルサイム及びクリノプチロライトを想定した試験、 及び二次鉱物となる中間過程の生成物と考えられるシリカリッチ相からの二次鉱物の生成試験を 平成 25 年度までの成果を踏まえ試験を実施した。アナルサイム生成を想定した試験ではサポナイ トとクリソタイルが、クリノプチロライト生成想定の試験では、少量の生成が認められた。中間 生成物と考えられるシリカリッチ相については、その成長の可能性、クリノプチロライト生成に 関連することも確認した。本試験では、想定した二次鉱物に過飽和な状態ではなく、これはモン モリロナイト試料(クニピア F)に含まれる微量の石英の溶解、干渉計測定試験における液固比 が影響していることも考えられる。

二次鉱物の生成は、モンモリロナイト及び石英の溶解、イオン交換、それに伴う溶液組成、二 次鉱物の生成に関し過飽和度、核形成等が影響すると考えられる。圧縮系での二次鉱物生成のモ デル化に向け、これまでの試験結果から生成条件及び現実的に生成する可能性のある二次鉱物を 整理し、それらの二次鉱物の生成挙動について、試験方法、試験条件を検討し、確認して行く必 要性がある。 2.2 モンモリロナイトの変質過程の挙動試験

緩衝材の化学変質によるモンモリロナイトの溶解と二次鉱物の生成による密度変化は、緩衝材 の力学挙動に影響を与えることから、平成 25 年度に圧縮系での体積変化挙動を確認する試験を実 施した[1]。モンモリロナイトと NaOH 溶液をシリンジに入れ、圧力下で体積変化を確認した。 その結果、試験初期に体積減少しその後徐々に体積増加する挙動を確認した。体積変化の要因は、 (1)膨潤、(2)層間イオン交換による単位格子のサイズ変化、(3)積層構造など鉱物粒組織変化による 空隙率変化などがあげられ、化学環境との応答ではイオン交換効果が重要と考えられる。また、 平成 24 年度までは Na 系での試験を中心に行ってきたが、実セメント系材料からの浸出溶液の Region-I では K>Na 系のアルカリ溶液となるため、モンモリロナイトと K イオンの相互作用に ついても確認する必要がある。

平成 25 年度実施のシリンジ試験[1]では、初期に観測されたモンモリロナイトの体積収縮過程 が層間サイトへの Na 取り込みによるものと解釈でき、そのような体積収縮は、高いイオン強度 であれば、強く作用した。このイオン交換速度は、試料の密度にも依存するため、イオン交換に よる体積変化を加圧した状態で観測する必要がある。また K-Na-OH 系の Region-I 溶液中ではイ オン交換選択性も重要となる。

そこで、平成 26 年度は、現実的な溶液、ベントナイト材料の条件も加え、体積変化と二次鉱物 の生成条件、生成挙動について試験を実施した。試験の溶液組成は 0.5M NaOH, 0.5M KOH, Region-I 模擬溶液(2.1.2(1)参照)の 3 種とし、モンモリロナイトのイオン交換過程及び変質過程、 ベントナイトの変質過程それぞれの体積の経時変化を測定し、試験後の固相試料の分析を行なっ た。

2.2.1 モンモリロナイトのイオン交換過程の挙動試験

(1) 試験方法

1) 試験条件

モンモリロナイトのイオン交換過程の体積変化挙動を、シリンジを使用した試験により検討 した。試験の条件を 2.2.1-2 に示す。試験に使用した溶液は、0.5M の NaOH、0.5M の KOH 及び Region-I 模擬溶液(2.1.2(1)参照)を用い、圧力を 0.1MPa、5.0MPa の 2 水準とした。 Region-I 溶液組成の設定は、OPC 平衡組成の温度依存性を LLNL.dat の熱力学データベース を用いた PHREEQC による計算によって求め(表 2.2.1-2)、70℃における結果を考慮して、 沈殿の生じない濃度の 70 μ M を設定値とした(図 2.2.1-1)。

Run#	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Solid	Solution	Duration (d)	Analyses		
EX1	0.1	70		$0.5\mathrm{M}$				
EX2	5		Montmorillonite (Kunipia-F)	NaOH	0	• Density for each run		
EX3	0.1			$0.5 \mathrm{M}$	0	 μ-XRD AFM FESEM-EDS 		
EX4	5			КОН	$\frac{10}{20}$			
EX5	0.1			Docional	_ •	for final		
EX6	5			Region-1		ran producto		

表 2.2.1-1 イオン交換過程の挙動試験の条件

表 2.2.1-2 OPC 平衡溶液の化学組成推定

TDB	JNC-TN8400- 2005-024	llnl.dat	llnl.dat	llnl.dat	llnl.dat
Temp. (degC)	25	25	50	70	90
Equilibrated phase	OPC	Ca(OH)2	Ca(OH)2	Ca(OH)2	Ca(OH)2
рН	13.407	13.432	12.708	12.229	11.824
pe	-10.008	-10.007	-10.006	-10.005	-10.000
Conc. (mol/l)					
Al	1.4E-05	1.5E-05	1.5E-05	1.5E-05	1.5E-05
В	2.9E-04	3.0E-04	3.0E-04	3.0E-04	3.0E-04
С	3.2E-04	3.3E-04	3.3E-04	3.3E-04	3.3E-04
Ca	1.1E-03	5.1E-04	1.6E-04	7.2E-05	4.0E-05
CI	1.1E-02	1.1E-02	1.1E-02	1.1E-02	1.1E-02
F	5.4E-05	5.5E-05	5.5E-05	5.5E-05	5.5E-05
Fe	5.4E-10	5.5E-10	5.5E-10	5.5E-10	5.5E-10
К	3.1E-01	3.1E-01	3.1E-01	3.1E-01	3.1E-01
Mg	1.9E-09	1.9E-09	1.9E-09	1.9E-09	1.9E-09
N	2.3E-05	2.4E-05	2.4E-05	2.4E-05	2.4E-05
Na	2.0E-01	2.0E-01	2.0E-01	2.0E-01	2.0E-01
Р	2.9E-06	2.9E-06	2.9E-06	2.9E-06	2.9E-06
S	4.6E-02	4.7E-02	4.7E-02	4.7E-02	4.7E-02
Si	1.3E-05	1.4E-05	1.4E-05	1.4E-05	1.4E-05





図 2.2.1-1 Ca 濃度の温度依存性

2) シリンジ試験方法

5.0MPaの条件の試験の反応容器は、高温アルカリ条件に耐える PEEK およびアクリルの シリンジ型とした。試料は、モンモリロナイト(クニピア F)を用いた。シリンジ内にチタ ンフィルターを先端部に固定させ、そこに乾燥状態のこれらの試料を秤量して充填した。充 填後にシリンジのピストンを挿入し、粘土が最小体積になるように先端部からシリンジバル ブ経由で真空ポンプによって排気して、充分排気してからバルブを閉止した。その後、所定 の溶液をシリンジバルブから導入して、完全に飽和するまで一晩以上放置し、シリンジセル 先端にプラグしたものを試験試料とした。

5.0MPa の条件での試験は、高圧容器を使用し、容器内の加圧はプランジャー式ポンプに よって純水を 5.0MPa で充填することで行った。加熱はシリコンラバーヒーターによる外熱 式を用いて行い、PID 制御によって 70℃を維持した。(図 2.2.1-2)。試験中は、反応過程の 体積変化を定期的にモニターした。

0.1MPa の条件の試験は、短期間の反応であるイオン交換挙動試験では、ポリプロピレン 製の市販のテルモシリンジを用い(図 2.2.1-3)、常圧の恒温槽内で実施した。シリンジセル の初期状態を図 2.2.1-4 に示す。試験中は、定期的に試料チャンバーを開放し、シリンジ内 試料の体積を写真撮影によって観測した。



図 2.2.1-2 アクリル-PEEK シリンジと高圧容器を用いた変質試験装置の概念図



Syringe: EX1-6

図 2.2.1-3 イオン交換過程の挙動試験に用いたシリンジセルの概念図



図 2.2.1-4 イオン交換過程の挙動試験に用いたシリンジセルの初期状態

3) シリンジ試験後の固相試料の分析

シリンジ試験後のシリンジの質量測定を行った後、液体窒素冷却と真空デシケータ乾燥に よるフリーズドライに供した。モンモリロナイトの溶解、生成した二次鉱物の同定のために、 シリンジ試験後の固相試料について、μ-XRD、AFM 測定、FESEM-EDS を実施した。

a. *μ*-XRD 測定方法

乾燥後の試料のシリンジ先端部にあるチタンフィルターに接している部分をカッターナ イフ切断して回収した1ミリ大のチップについて、µ-XRD 測定を行った。使用した装置は Rigaku Rint Rapid であり、X 線スポットサイズは 300 ミクロンであった。

b. AFM 測定方法

試験試料はすべて個別に純水分散させて、イオン交換樹脂(Aldrich-SIGMA, MB-30)によって脱イオンをしたものを、白雲母基板に滴化し、数時間以上 30℃乾燥させたものを AFM (atomic force microscope), Veeco Dimension 3100 によってコンタクトモード測定を行った。

c. FESEM-EDS 観察方法

試験試料はすべて純水分散させたものを、HOPG(highly oriented pyrolytic graphite)基 板に滴化、乾燥させたものに白金スパッタコートを施した。これらを電界放出型走査電子 顕微鏡(FESEM: field emission scanning electron microscope; JEOL JSM-6700F)とエネ ルギー分散型 X 線分光分析機(EDS: energy dispersive X-ray spectrometer)によって観 察・簡易定量分析を行った。X 線強度は内部標準による oxide ZAF 補正法によって酸化物 定量値とし、それをもとに陽イオン組成を求めた。陽イオン組成は酸素数を 22 として(ス メクタイトの構造式)計算した。

- (2) 試験結果
 - 1) シリンジ試験結果(イオン交換過程の体積変化測定結果)

イオン交換過程のシリンジ内モンモリロナイトの体積変化のデータを表 2.2.1-3 に示し、 図 2.2.1-5 にはその変化をまとめて示す。

0.5M NaOH 試験(EX1, EX2)では、常圧、高圧条件ともに、シリンジの体積変化は小さい。 一方で、0.5M KOH 試験(EX3, EX4)においては、常圧条件では 280h までは体積は増大し続 け、その後収縮に転じているが、高圧条件では、徐々に体積は増大し続けていた。Region-I 溶液で飽和した EX5, EX6 試験試料でも、常圧試験の EX5 では 280h までの体積増大がその 後減少に転じているが、高圧試験の EX6 では体積は増大し続けている。概観すると、溶液が K を含んでいる場合は、イオン交換が進む過程でモンモリロナイトの体積は常圧では大きく 増大してその後緩和し、高圧では、徐々に増大することがわかる。Na 系溶液の場合は、体積 変化は常圧、高圧ともに小さい。これらの違いは、K 系溶液の方が変質しやすいことを反映 している可能性がある。シリンジ試験後の固相分析でその違いを検討する。

表 2.2.1-3 イオン交換過程の挙動試験の条件と測定結果

Sringe#	Run#	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Solution	Weight (g) & Density (g.cc)	Date&time	time (h)	Clay vol. (ml)	Clay density (g/cc)
					Syringe:	2014/8/20 17:30	0	1.22	0.766
				3.54772	2014/8/21 8:30	15	1.21	0.772	
					Syringe+Clay:	2014/8/26 9:00	135	1.21	0.772
12	51/4				4.48238	2014/9/1 9:30	280	1.22	0.766
13	EX1	0.1			Dry density:	2014/9/9 8:30	471	1.22	0.766
					0.76611				
					Syringe+Clay+solution				
				0.5M	5.47343				
				NaOH	Syringe:	2014/8/20 17:30	0	1.24	0.769
					3.50908	2014/8/21 8:30	15	1.21	0.788
					Syringe+Clay:	2014/8/26 9:00	135		
					4.46299	2014/9/1 9:30	280	1.23	0.776
14	EX2	5.0			Dry density:	2014/9/9 8:30	471	1.22	0.782
					0.76928				
					Syringe+Clay+solution				
					5.51474				
					Svringe:	2014/8/20 17:30	0	1.33	0.720
					3.55322	2014/8/21 8:30	15	1.35	0.709
			0.1		Svringe+Clav:	2014/8/26 9:00	135	1.41	0.679
					4.51041	2014/9/1 9:30	280	1.42	0.674
15	EX3	0.1			Dry density:	2014/9/9 8:30	471	1.35	0 709
					0.71969				011.00
					Svringe+Clav+solution				
					5.66772				
			70	0.5M KOH	Svringe [.]	2014/8/20 17:30	0	1 18	0.838
					3 50032	2014/8/21 8:30	15	1.16	0.853
					Svringe+Clav:	2014/8/26 9:00	13	1.10	0.000
		5.0			4 48945	2014/9/1 9:30	280	1 20	0 824
16	EX4				Dry density:	2014/9/9 8:30	471	1.20	0.817
					0.83825	2014/3/3 0.30	471	1.21	0.017
					Svringe+Clav+solution				
					5 1/1516				
					5.44510 Suringo:	2014/8/20 17:20	0	1 24	0.768
					2 51002	2014/8/20 17.30	15	1.24	0.700
					Suringo L Clay	2014/8/218.30	13	1.28	0.744
					Syringe+Cidy.	2014/8/20 9.00	135	1.35	0.705
17	EX5	0.1			4.40355	2014/9/19.30	280	1.37	0.095
						2014/9/9 8:30	4/1	1.30	0.755
					0.76807				
					Syringe+Clay+solution				
				Region-I	5.54902	2011/0/2017 20		4.07	0.740
				Syringe:	2014/8/2017:30	0	1.37	0.719	
					3.52376	2014/8/21 8:30	15	1.35	0.730
					Syringe+Clay:	2014/8/26 9:00	135		
18	EX6	5.0			4.50900	2014/9/1 9:30	280	1.40	0.704
					Dry density:	2014/9/9 8:30	471	1.41	0.699
					0.71915				
					Syringe+Clay+solution				
					5.66560				



図 2.2.1-5 イオン交換過程の挙動試験における体積変化

- 2) シリンジ試験後の固相分析結果
 - a. *μ*-XRD 測定結果

測定結果を、出発試料と共にまとめて図 2.2.1-6 に示す。出発試料の XRD パターンより、 今回のモンモリロナイト試料には少量の石英が含まれていることがわかる。この結果は FESEM-EDS の分析結果と矛盾しない。しかし、試験試料の EX1 から EX6 まででは、変 質相であるアナルサイムに相当するピークは認められない。また、石英のピークも非常に 弱くなっている。層間イオン組成に応じて変化する(001)回折のピーク位置もこの試料では 変化がわからない。詳細な分析のために、エチレングリコール処理を行って、通常の XRD における定方位測定に供する必要がある。XRD パターンの解析からは、変質相の存在は不 明瞭であった。



図 2.2.1-6 イオン交換過程の挙動試験におけるモンモリロナイトの XRD パターン

b. AFM 測定結果

出発試料の AFM 測定結果を図 2.1.1-21 に示す。回収したイオン交換過程の挙動試験試料 EX1 から EX6 についての AFM 観察結果を図 2.2.1-8 から図 2.2.1-13 に示す。シリンジ試験後の試料は、出発試料と比較して変化は少なく、変質は確認されなかった。



図 2.2.1-7 モンモリロナイト出発試料の AFM 観察



図 2.2.1-8 EX1のAFM 測定結果



図 2.2.1-9 EX2のAFM 測定結果



図 2.2.1-10 EX3 の AFM 測定結果



図 2.2.1-11 EX4のAFM 測定結果



図 2.2.1-12 EX5 の AFM 測定結果



図 2.2.1-13 EX6のAFM 測定結果

c. FESEM-EDS 観察結果

出発試料の FESEM-EDS 観察結果を図 2.2.1-14 に示す。モンモリロナイト試料には 1 ミクロン以下の無数の異質粒子が含まれていることがわかる。比較的均質な領域を分析すると、K, Ca を含んだ Na モンモリロナイトの化学組成を示した。視野中に確認される異質粒子を分析すると、図 2.2.1-15 に示す通り、シリカであることがわかる。



図 2.2.1-14 Kunipia-Fの FESEM-EDS 観察結果(a: FESEM 像; b: EDS チャート; c: 組成分析値)



図 2.2.1-15 Kunipia-F に含まれるシリカ粒子(a: FESEM 像; b: EDS チャート; c: 組成分析値)

常庄 0.1MPa, 70℃において、0.5M NaOH 溶液に飽和したシリンジ試験試料の EX1 試料 には異質な粒子はほとんど認められず、均質な粘土粒子が観察された。代表的な化学組成を 得るため、マクロな領域でモンモリロナイトの EDS 分析をした(図 2.2.1-16)。出発試料の モンモリロナイトよりも Na に富む化学組成が観測された。



図 2.2.1-16 EX1 試料のマクロ観察・分析結果(モンモリロナイト部分)

同じく 0.5M NaOH 溶液で飽和した 70℃、5.0 MPa 加圧条件でのシリンジ試験試料である EX2 についても同様に調べた。その結果を図 2.2.1-17 に示す。均質なモンモリロナイト領域 では常圧試料の EX1 と同様の Na に富む化学組成が検出された。しかし、HOPG 基板と粘土 の凝集体の境界部では、乾燥時に露出した異質な変質相と思われる微粒子が多く認められ、 その微粒子について詳細な分析を行った。その結果をに示す。Na に富み、また周囲のモンモ リロナイトにはほとんど含まれていない Ca も多く含んだ鉱物であることがわかる(図 2.2.1-18)。





図 2.2.1-18 EX2 試料の変質相の観察・分析結果

0.5M KOH 溶液に飽和した常圧のシリンジ試験である、EX3 試料の観察・分析結果を図 2.2.1-19 に示す。モンモリロナイト部分の EDS 分析で K を確認した。



図 2.2.1-19 EX3 試料のマクロ観察・分析結果(モンモリロナイト部分)

この試料における変質相の観察・分析を行った(図 2.2.1-20)。



図 2.2.1-20 EX3 試料の変質相の観察・分析結果

EX2 と同様に Na, Ca に富む EX4 の特徴を図 2.2.1-21 示す。次に 5.0 MPa シリンジ試験 試料の EX4 の観察・分析結果を図 2.2.1-22 に示す。EX3 と同じく、明瞭な K のピークが認 められる。この試料においても、変質相を確認した。EX5 及び EX6 の観察・分析結果を図 2.2.1-23 から図 2.2.1-26 に示す。



図 2.2.1-21 EX4 試料のマクロ観察・分析結果(モンモリロナイト部分)

この試料においても、NaとCaを含む変質相が確認できた(図 2.2.1-22)。



図 2.2.1-22 EX4 試料の変質相の観察・分析結果

模擬セメント浸出液(Region-I)に飽和した常圧のシリンジ試験である EX5 試料の観察・ 分析結果を図 2.2.1-23 に示す。わずかな K のピークが認められる。変質相は、他の試料と 同様に Ca に富む特徴を持っていることがわかる(図 2.2.1-24)。



図 2.2.1-23 EX5 試料のマクロ観察・分析結果(モンモリロナイト部分)



図 2.2.1-24 EX5 試料の変質相の観察・分析結果

模擬セメント浸出液(Region-I) に飽和した 5.0 MPa 加圧シリンジ試験である EX6 試料の観察・分析結果を図 2.2.1-25 に示す。K のピークが認められる。変質相は、他の試料と同様に Ca に富むことがわかる(図 2.2.1-26)。



図 2.2.1-25 EX6 試料のマクロ観察・分析結果(モンモリロナイト部分)



図 2.2.1-26 EX6 試料の変質相の観察・分析結果
モンモリロナイト層間イオンと変質相の化学組成を表 2.2.1-4 に、溶液とモンモリロナイトの層間イオン組成の関係図 2.2.1-27 に示す。



表 2.2.1・4 試験条件とモンモリロナイト層間イオンと変質相の化学組成

図 2.2.1-27 溶液とモンモリロナイトの層間イオン組成の関係(a: Na; b: K)

	EX2 alt EX3 alt		EX4 alt	EX5 alt	EX6 alt	
Oxide wt.	%					
SiO2	55.50	48.62	42.04	47.61	48.38	
AI2O3	11.65	8.08	7.45	9.37	3.96	
FeO		1.23			0.89	
MgO	2.83	2.67	3.83		1.25	
CaO	10.89	20.48	18.76	13.39	10.58	
Na2O	18.97	17.43	26.34	28.76	34.64	
К2О	0.15	1.48	1.58	0.87	0.29	
total	99.99	99.99	100.00	100.00	99.99	
Cation (at	oms per foru	mula unit)				
0	22.00	22.00	22.00	22.00	22.00	
Si	7.36	6.84	6.18	6.78	7.03	
Al	1.82	1.34	1.29	1.57	0.68	
Fe		0.15			0.11	
Mg	0.56	0.56	0.84		0.27	
Ca	1.55	3.09	2.96	2.04	1.65	
Na	4.88	4.76	7.51	7.94	9.75	
к	0.03	0.27	0.3	0.16	0.05	
total	16.20	17.01	19.08	18.49	19.54	
Cation (at	oms per foru	mula unit)				
0	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	
Si	2.01	1.87	1.69	1.85	1.92	
Al	0.50	0.37	0.35	0.43	0.19	
Fe	0.00	0.04	0.00	0.00	0.03	
Mg	0.15	0.15	0.23	0.00	0.07	
Ca	0.42	0.84	0.81	0.56	0.45	
Na	1.33	1.30	2.05	2.17	2.66	
К	0.01	0.07	0.08	0.04	0.01	
total	4.42	4.64	5.20	5.04	5.33	

表 2.2.1-5 変質相の化学組成

酸素数を6にして構造式計算した場合、陽イオン組成はアナルサイムに近いことがわかる。 しかしながら、純粋なアナルサイム組成よりもNaに富み、またCaを含む特徴をもつことが わかる。EX5,6試料はRegion-I溶液に飽和していたが、Ca濃度は70 μ Mと低く、変質相 のCa含有量はむしろKOH溶液飽和のEX3,EX4の方が高い。これらの変質相の化学組成 について、溶液組成との比較したプロットを図 2.2.1-28に示す。



図 2.2.1-28 溶液と変質相の化学組成の関係(a: モンモリロナイトの Na; b: K)

(3) モンモリロナイトのイオン交換過程の挙動試験まとめ

モンモリロナイトのイオン交換過程での体積変化挙動を確認するため、NaOH, KOH, Region-I(K-Na-OH: R-I)溶液での非圧縮(0.1MPa)および圧縮(5MPa)での変質試験を行 った。NaOH 系でのモンモリロナイトはほとんど体積が変わらないのに対し、KOH が含まれ る系(KOH, R-I)は膨張する傾向を示し、非圧縮のケースはその後収縮に転じた。圧縮したケ ースは膨張が継続した。これはイオン交換によって層間サイトに K を取り込むことによる収縮 以上の変質相の生成が考えられるが、固相分析では明確な二次鉱物生成は認められていない。 次の 2.2.2 の変質過程の挙動試験結果と合わせて総合的に考察をする。

2.2.2 モンモリロナイトのゼオライト変質挙動試験

アルカリ溶液に飽和したモンモリロナイトの反応状態は、反応によって増大する体積によって 認識することができる。もしもシリンジが高圧状態にあれば、膨潤圧が小さい場合、または溶解 によってモンモリロナイト量が減少すれば、固相体積は減少しピストンは前進する。この挙動は モンモリロナイトが単純溶解し続けた場合予想される状態である。しかし、一定期間をおいて、 あるいは外圧を緩和するなどして、溶解していたモンモリロナイトがその空隙内にアナルサイム などのゼオライト二次鉱物を生成させた場合、増大する体積によってピストンは後退するため、 間接的に変質反応の開始確認することができる。平成 25 年度のシリンジ試験では体積増大が試験 開始後 40-76 日で観測されたが、この増大はゼオライトによるものではなく、微結晶状のわずか に Na を含む Si-Al に富む変質相によるものであった[1]。平成 26 年度は、現実的な溶液、ベント ナイト材料の条件も加え、変質過程の体積の経時変化を測定し、試験後の固相試料の分析を行な った。

- (1) 試験方法
 - 試験条件

モンモリロナイト及びベントナイトの変質過程の体積変化挙動を、シリンジを使用した試 験により検討した。圧力、温度及び溶液の条件等の試験条件を表 2.2.2-1 に示す。試験に使 用した溶液は、試験に使用した溶液は、0.5M、2.0Mの NaOH、Region-I 模擬溶液(2.1.2(1) 参照)の1倍濃度液及び4倍濃度液を用い、圧力を0.1MPa、5.0MPaの2水準とした。試 験期間は60日とした。

表 2.2.2-1 シリンジ変質試験の条件

Run#	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Solid	Solution	Duration (d)	Analyses
ALT1	0.1	70	Montmorillonite	0.5M	$0 \\ 1 \\ 10 \\ 20 \\ 20 \\ 20 \\ 30 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 1$	 Density for each run μ-XRD
ALT2	5	70	(Kunipia-F)	МаОп		• AFM for final run-products
ALT3	0.1	70	Montmorillonite	2.0M	$\begin{array}{c} 0\\ 1\\ 10\\ 20 \end{array}$	
ALT4	5	70	(Kunipia-F)	NaOH	$30 \\ 40 \\ 50 \\ 60$	
ALT5	0.1	70	Montmorillonite	D . I	$0 \\ 1 \\ 10 \\ 20$	-
ALT6	5	70	(Kunipia-F)	Kegion-1	$30 \\ 40 \\ 50 \\ 60$	
ALT7	0.1	70	Montmorillonite	Region-I	$0 \\ 1 \\ 10 \\ 20$	
ALT8	5	70	(Kunipia-F)	x4	$30 \\ 40 \\ 50 \\ 60$	
ALT9	0.1	70	Bentonite	D . I	$\begin{array}{c} 0 \\ 1 \\ 10 \\ 20 \end{array}$	
ALT10	5	70	(Kunigel-V1)	Kegion-I	$30 \\ 40 \\ 50 \\ 60$	
ALT11	0.1	70	Bentonite	Region-I	$\begin{array}{c} 0 \\ 1 \\ 10 \\ 20 \end{array}$	
ALT12	5	70	(Kunigel-V1)	x4	$30 \\ 40 \\ 50 \\ 60$	

2) シリンジ試験方法

1)の試験条件に基づき、シリンジ試験を行った。試験で用いたシリンジセルの概念図を図 2.2.2-1 に示す。試験方法は 2.2.1(1)の 2)と同様とした。



図 2.2.2-1 シリンジ変質試験に用いたシリンジセルの概念図

3) シリンジ試験後の固相試料の分析

シリンジ試験後のシリンジの質量測定を行った後、液体窒素冷却と真空デシケータ乾燥に よるフリーズドライに供した。モンモリロナイトの溶解、生成した二次鉱物の同定のために、 シリンジ試験後の固相試料について、μ-XRD、AFM 測定、FESEM-EDS を実施した。

a. μ - XRD 測定方法

乾燥後の試料のシリンジ先端部にあるチタンフィルターに接している部分をカッターナ イフ切断して回収した1ミリ大のチップについて、µ-XRD 測定を行った。使用した装置は Rigaku Rint Rapid であり、X 線スポットサイズは 300 ミクロンであった。

b. AFM 測定方法

回収した固相試料はイオン交換樹脂を用いた純水分散によって単分散処理を行い、白雲 母へき開基板上に滴化し、40℃インキュベーター内で乾燥させ、コンタクトモードでの AFM 測定(Veeco Dimension 3100)に供した。測定されたデータは SPIP ソフトウェアにて 画像処理され、単分子粒子の外周距離、面積の測定を1 試料あたり 200 粒子近い測定を行 うことで、粒子のサイズ分布を調べた。

c. FESEM-EDS 観察方法

試験試料はすべて純水分散させたものを、HOPG(highly oriented pyrolytic graphite)基 板に滴化、乾燥させたものに白金スパッタコートを施した。これらを電界放出型走査電子 顕微鏡(FESEM: field emission scanning electron microscope; JEOL JSM-6700F)とエネ ルギー分散型 X 線分光分析機(EDS: energy dispersive X-ray spectrometer)によって観 察・簡易定量分析を行った。X 線強度は内部標準による oxide ZAF 補正法によって酸化物 定量値とし、それをもとに陽イオン組成を求めた。陽イオン組成は酸素数を 22 として(ス メクタイトの構造式)計算した。

- (2) 試験の結果
 - 1) シリンジ試験結果

この試験では二つの異なった粘土試料を反応させているため、変質過程の体積変化および 密度変化の測定結果を、モンモリロナイトについては図 2.2.2-2 に、ベントナイトについて は図 2.2.2-3 にそれぞれ示す。

まず、モンモリロナイト試料では、常圧試験における体積収縮が顕著であり、試験期間を 通してすべての常圧試験試料の体積は収縮し続けていた。一方で、高圧試験試料では、最初 の加圧によって体積が一旦縮小するが、その後は NaOH 系の ALT2,4 試料ではほとんど体積 変化しない状態を、KOH を含む Region-I 系の ALT6,8 試料ではわずかに増加傾向を示して いた。



図 2.2.2-2 モンモリロナイトの変質過程の体積変化

次にベントナイト試料では、常圧試験では長期間では体積減少を示したが、高圧試験では体積増加を示した。



図 2.2.2-3 ベントナイトの変質過程の体積変化

以上のことから、粘土試料の体積増加には溶液中の KOH の存在が重要であることがわかる。

- 2) シリンジ試験後の固相分析結果
 - a. μ-XRD 測定結果

変質状態を鉱物学的に確認するために、モンモリロナイト変質試験試料のμ-XRD 測定結 果を図 2.2.2-4 に示す。2.0M NaOH および、Region-I 溶液における試験試料 ALT3, 4, 5, 6 ではアナルサイムのピークが確認できる。またこれらの試料には非常に弱いがアルカリ 長石(サニディンと同定)のピークが認められる。



図 2.2.2-4 モンモリロナイト変質試験試料の XRD パターン

ベントナイト試料の XRD パターンを図 2.2.2-5 に示す。一方で、ベントナイト試料では、 アナルサイムやサニディンとは異なり、クリノプチロライトが検出された。また高濃度 Region-I 溶液での変質試料の ALT11, 12 ではサニディンのピークが認められる。



図 2.2.2-5 ベントナイト試料の XRD パターン

以上のことから、ベントナイトの Region-I 溶液での変質はクリノプチロライトとサニディンの生成を伴っていることがわかる。

b. AFM 測定結果

回収した固相試料はイオン交換樹脂を用いた純水分散によって単分散処理を行い、白雲 母へき開基板上に滴化し、40℃インキュベーター内で乾燥させ、コンタクトモードでの AFM 測定(Veeco Dimension 3100)に供した。測定されたデータは SPIP ソフトウェアにて 画像処理され、単分子粒子の外周距離、面積の測定を1 試料あたり 200 粒子近い測定を行 うことで、粒子のサイズ分布を調べた。シリンジ試験試料における粒子の円盤近似サイズ



(直径)と粒子の外周面積(Edge Surface Area: ESA)のヒストグラムを図 2.2.2-6 と図 2.2.2-7 にまとめて示す。

図 2.2.2-6 モンモリロナイトにおけるシリンジ試験試料(ALT1-8)の AFM 粒子解析結果



図 2.2.2-7 ベントナイトにおけるシリンジ試験試料(ALT9-12)の AFM 粒子解析結果

これらのデータを解析し、表面積について計算した結果を表 2.2.2-2 に示す。

AFM sample	ESA median (nm2)	BSA median (nm2)	TSA median (nm2)	Diameter median (nm)	Size median (nm)	SSA (m2/g)	SESA (nm2)	XESA
Kunipia-F_STM	1163.801	147459.324	148467.688	320.763	344.099	769.548	6.032	0.008
EX1	1049.146	120155.726	121253.953	276.575	292.315	771.307	6.674	0.009
EX2	1001.959	105633.593	106524.095	259.323	274.401	770.765	7.250	0.009
EX3	769.329	64653.328	65422.657	202.878	220.119	773.416	9.095	0.012
EX4	918.076	99665.594	100546.417	251.891	271.242	771.076	7.041	0.009
EX5	989.225	115182.392	116129.046	270.790	292.467	770.603	6.564	0.009
EX6	1009.179	112844.926	113983.426	268.027	293.830	772.033	6.835	0.009
ALT1	571.215	35545.405	36128.702	150.427	161.705	776.864	12.283	0.016
ALT2	519.184	32943.358	33565.290	144.818	150.605	778.751	12.046	0.016
ALT3	980.568	112795.192	113638.685	267.969	279.447	770.037	6.645	0.009
ALT4	930.271	101107.860	102038.694	253.701	274.569	771.358	7.032	0.009
ALT5	992.292	117121.992	118043.918	273.060	290.177	770.338	6.476	0.008
ALT6	892.264	100759.726	101604.004	253.270	266.754	770.726	6.768	0.009
ALT7	900.526	92901.860	93752.113	243.194	256.933	771.317	7.409	0.010
ALT8	849.237	88823.728	89848.625	237.796	256.540	773.141	7.308	0.010
Kunigel-V1_STM	921.637	93299.726	94285.853	243.714	267.480	772.400	7.550	0.010
ALT9	756.388	61520.129	62195.307	197.901	219.235	772.710	9.397	0.012
ALT10	724.686	58038.796	58775.754	192.214	209.489	774.027	9.543	0.012
ALT11	781.597	66344.262	67271.074	205.514	225.492	774.999	7.166	0.012
ALT12	878.814	86088.394	86926.599	234.106	255.620	771.763	6.209	0.010

表 2.2.2-2 AFM 粒子解析結果のまとめ

また、初期状態からの粒子サイズの変化を溶解によるものととらえると(実際は分割も あり得る)、反応時間から溶解速度を計算することも可能である。表 2.2.2-3 にはその計算 結果をまとめて示した。

表 2.2.2-3	AFM 粒子解析結果から求めた溶解速度

AFM sample	P (MPa)	Temp (degC)	Density final (g/cm3)	Duration (d)	NaOH (M)	кон (м)	Ca (mM)	Volume (nm3)	Vol. Dif. (nm3)	Mol. Dif. (mol)	Dissolution rate (mol/m2/s)
Kunipia-F_STM								70411.8	0.0		
EX1	0.1	70	0.766	i 19.6	0.5	0.0	0.0	57374.4	13037.5	-9.423E-20	-5.297E-11
EX2	5.0	70	0.782	19.6	0.5	0.0	0.0	50440.0	19971.8	-1.443E-19	-8.496E-11
EX3	0.1	70	0.709	19.6	0.0	0.5	0.0	30872.0	39539.9	-2.858E-19	-2.191E-10
EX4	5.0	70	0.817	19.6	0.0	0.5	0.0	47590.3	22821.5	-1.649E-19	-1.060E-10
EX5	0.1	70	0.733	19.6	0.2	0.3	0.0	54999.6	15412.2	-1.114E-19	-6.641E-11
EX6	5.0	70	0.699	19.6	0.2	0.3	0.0	53883.5	16528.4	-1.195E-19	-6.981E-11
ALT1	0.1	70	0.975	64.9	0.5	0.0	0.0	16972.9	53438.9	-3.862E-19	-1.206E-10
ALT2	5.0	70	1.010	64.9	0.5	0.0	0.0	15730.5	54681.4	-3.952E-19	-1.357E-10
ALT3	0.1	70	0.998	64.9	2.0	0.0	0.0	53859.7	16552.1	-1.196E-19	-2.175E-11
ALT4	5.0	70	0.999	64.9	2.0	0.0	0.0	48279.0	22132.8	-1.600E-19	-3.066E-11
ALT5	0.1	70	1.082	64.9	0.2	0.3	0.070	55925.8	14486.1	-1.047E-19	-1.881E-11
ALT6	5.0	70	0.953	64.9	0.2	0.3	0.070	48112.8	22299.1	-1.612E-19	-3.220E-11
ALT7	0.1	70	1.030	64.9	0.8	1.2	0.280	44360.6	26051.2	-1.883E-19	-3.728E-11
ALT8	5.0	70	1.096	64.9	0.8	1.2	0.280	42413.3	27998.5	-2.024E-19	-4.248E-11
Kunigel-V1_STM								44550.6			
ALT9	0.1	70	1.426	64.9	0.2	0.3	0.070	29375.9	15174.8	-1.097E-19	-2.585E-11
ALT10	5.0	70	1.498	64.9	0.2	0.3	0.070	27713.5	16837.1	-1.217E-19	-2.994E-11
ALT11	0.1	70	1.331	. 64.9	0.8	1.2	0.280	31679.4	12871.2	-9.303E-20	-2.122E-11
ALT12	5.0	70	1.451	. 64.9	0.8	1.2	0.280	41107.2	3443.4	-2.489E-20	-5.049E-12

この結果を使って、シリンジ試験のパラメータのうちの実測された試験後の密度と溶解 速度を比較したプロットを図 2.2.2-8 に示す。



図 2.2.2-8 シリンジ試験の反応後密度と溶解速度の関係

モンモリロナイトの KOH 溶液での試験では、速い溶解速度が観測されており、他とは 不調和であるが、密度が減少すると溶解速度が速くなる可能性がある。また、ベントナイ トについては、密度がモンモリロナイト換算ではないため、モンモリロナイトの重量比で ある 0.51 [3]を乗じる必要がある。換算をしても、ベントナイト試料の溶解速度は他と比 較するとかなり遅い結果である。

c. FESEM-EDS 観察結果

体積変化の原因となった変質相の出現を確認するために FESEM-EDS 分析を行った。図 2.2.2-9 から図 2.2.2-23 にモンモリロナイト試験試料 (ALT1 から ALT8) について、図 2.2.2-24 から図 2.2.2-33 にベントナイト試料について、モンモリロナイト及び二次鉱物を 観察した結果を示す。



図 2.2.2-9 ALT1 試料のモンモリロナイトの観察・分析結果



図 2.2.2-10 ALT2 試料のモンモリロナイトの観察・分析結果



図 2.2.2-11 ALT3 試料のモンモリロナイトの観察・分析結果



図 2.2.2-12 ALT3 試料のアナルサイム変質相の観察・分析結果



図 2.2.2-13 ALT4 試料のモンモリロナイトの観察・分析結果



図 2.2.2-14 ALT4 試料のアナルサイムの観察・分析結果



図 2.2.2-15 ALT5 試料のモンモリロナイトの観察・分析結果



図 2.2.2-16 ALT5 試料のアナルサイムの観察・分析結果



図 2.2.2-17 ALT6 試料のモンモリロナイトの観察・分析結果



図 2.2.2-18 ALT6 試料のアナルサイムの観察・分析結果



図 2.2.2-19 ALT7 試料のモンモリロナイトの観察・分析結果



図 2.2.2-20 ALT7 試料のクリノプチロライトの観察・分析結果



76.7%	(KCV)	只里/0	設左 //	- TV /0	16 - 19	貝里 0	カテオノ奴	K
0		46.28						
Na K	1.041	6.29	0.39	9.11	Na20	8.47	2.08	11.5497
Mg K	1.253	2.32	0.39	6.36	MgO	3.85	0.73	3.6477
AĪK	1.486	11.88	0.43	14.67	AĪ203	22.46	3.35	21.0980
SiK	1.739	26.72	0.53	63.39	Si02	57.16	7.24	48.9711
KK	3. 312	4.90	0.46	4.18	K20	5.91	0.95	11.1706
Ca K	3.690	0.81	0.62	1.35	Ca0	1.13	0.15	1.9314
Fe K	6. 398	0.80	1.50	0.95	Fe0	1.02	0.11	1.6316
合計		100.00		100.00		100.00	14.61	

図 2.2.2-21 ALT8 試料のモンモリロナイトの観察・分析結果



図 2.2.2-22 ALT8 試料のサニディンの観察・分析結果



図 2.2.2-23 ALT8 試料のアナルサイムの観察・分析結果



図 2.2.2-24 ALT9 試料のモンモリロナイトの観察・分析結果



図 2.2.2-25 ALT9 試料のサニディンの観察・分析結果



図 2.2.2-26 ALT9 試料の変質相の観察・分析結果



図 2.2.2-27 ALT10 試料のモンモリロナイトの観察・分析結果



図 2.2.2-28 ALT11 試料のモンモリロナイトの観察・分析結果



図 2.2.2-29 ALT11 試料のモンモリロナイトの観察・分析結果



図 2.2.2-30 ALT11 試料の Na 変質相の観察・分析結果



図 2.2.2-31 ALT11 試料のクリノプチロライトの観察・分析結果



図 2.2.2-32 ALT12 試料のモンモリロナイトの観察・分析結果



図 2.2.2-33 ALT12 試料の Na 変質相の観察・分析結果

ベントナイト試料は、常圧加圧にかかわらず、セメント浸出液との反応で板状の変質相を 生成していた。

これらの試料におけるモンモリロナイトの層間イオンの化学組成について、溶液の化学組 成と比較してまとめたものを図 2.2.2-34 に示す。



図 2.2.2-34 溶液とモンモリロナイトの層間イオン組成の関係(a: Na; b: K)

これより、モンモリロナイトの層間イオンの化学組成は、溶液の Na,K 濃度に支配されて おり、層間サイトと溶液の間には平衡分配係数が存在していることがわかる。しかし、ばら つきが大きい Na の分配よりも K の分配の方が明らかに強く表れており、スメクタイトの層 間には K に優先的なサイトが存在していることがわかる。また変質相についても、同様に溶 液組成との関係をプロットすると、図 2.2.2-35 のように示される。モンモリロナイトと同様 に変質相の K 組成は溶液の組成に強く支配されていることがわかる。しかし、これには変質 相がモンモリロナイトを変質させて成長している可能性があり、K 型化したモンモリロナイ ト由来であること可能性がある。



図 2.2.2-35 溶液と変質相の化学組成の関係(a: Na; b: K; c: Ca)

(3) モンモリロナイトのゼオライト変質過程の挙動試験のまとめ

モンモリロナイトとベントナイトについて NaOH, KOH, Region-I(K-Na-OH)系での非圧 縮圧縮変質試験を行ったが、両者ではイオン交換過程や変質過程での体積変化が異なってい た(図 2.2.2-36)。NaOH 系でのモンモリロナイトはほとんど体積が変わらないのに対し、 KOH が含まれる系(KOH, R-I)は膨張する傾向を示し、特に加圧している場合の膨張は試 験期間終盤でも継続していた。これはイオン交換によって層間サイトに K を取り込むことに よる収縮以上に変質相の生成による空隙の消費、すなわち全体の固相体積の増大を意味する。

一方でベントナイトでは常圧(0.1MPa)では試験期間終盤においてすべて体積が収縮して いた。つまり、単純にベントナイト中のモンモリロナイトのイオン交換による単位格子の収 縮と単純溶解などが全体の体積変化を支配しているものと考えられる。これは高圧(5.0MPa) での初期では顕著であり、短期間での収縮は今回の試験では最も顕著であった。しかしなが ら、この収縮はその後顕著な膨張へと転じ、試験期間の後半でわずかに後退するものの全体 の傾向としては一定速度での明瞭な膨張を示していた。そしてその試験後試料にはゼオライ ト質変質相が確認されたことから、顕著な膨張は変質相の生成が関わっていることが強く示 唆された。常圧(0.1MPa)で継続した収縮も、より長期間ではある時期に膨張に転じた可能性 がある。

変質現象とマクロな体積変化とを関連付けた試験は、平成25年度から開始した。このよう な物理的な体積変化挙動を鉱物化学反応の観点からとらえて、その知見をモデル計算に反映 させるためのデータが取得できた。シリンジ試験試料において観察された変質相を、分析に よって鉱物量比として表現し、サイズや空隙分布も反映すれば、体積の増減に対する固相側 からの検証になる。加えてこの現象を再現できるモデル計算の整備もモデルの検証や構築に 有効であると考えられる。



図 2.2.2-36 モンモリロナイトの短期変質とベントナイトの長期変質過程の体積変化

2.2.3 モンモリロナイトの変質過程の挙動試験のまとめ

モンモリロナイトの変質過程における体積変化挙動把握するためのシリンジ試験を行った。イ オン交換過程においては、溶液が K を含んでいる場合は、イオン交換が進む過程でモンモリロナ イトの体積は常圧では大きく増大してその後緩和し、高圧では、徐々に増大することを確認した。 Na 系溶液の場合は、体積変化は常圧、高圧ともに小さい。

モンモリロナイトのゼオライト変質過程においては、まず、モンモリロナイト試料では、常圧 試験における体積収縮が顕著であり、試験期間を通してすべての常圧試験試料の体積は収縮した。 一方で、高圧試験試料では、最初の加圧によって体積が一旦縮小するが、その後は NaOH 溶液 (ALT2,4 試料)ではほとんど体積変化しない状態を、KOH を含む Region-I 溶液(ALT6,8 試料)で はわずかに増加傾向を示した。2.0M NaOH および、Region-I 溶液における試験試料(ALT3,4,5, 6)ではアナルサイムが生成した。またこれらの試料には少量のアルカリ長石(サニディンと同定) が生成した。次にベントナイト試料では、常圧試験では長期間では体積減少を示したが、高圧試 験では体積増加を示した。これらでは、クリノプチロライトが生成した。また高濃度 Region-I 溶 液(ALT11,12)ではサニディン生成した。

溶液の種類および圧力によって生成する二次鉱物の種類、及び体積変化挙動が異なる。溶解過 程においても影響要因の整理が必要である。平成26年度の試験により、モンモリロナイトのイオ ン交換、化学変質過程での石英を含めた溶解、二次鉱物生成等のいくつかの影響要因が明らかに なった。2.1の二次鉱物生成の試験とも併せ、環境、二次鉱物の種類、体積変化挙動の関係を整理 し、圧縮系でのベントナイトの二次鉱物生成のモデル化を進める必要性がある。

2.3 長期挙動評価解析への影響因子の検討

セメント影響による緩衝材の変質挙動についてモデル化し、化学解析に反映していくにあたり、 現実的な条件での、二次鉱物生成等の変質挙動を把握する必要がある。また、平成 25 年度に実施 したセメント影響による緩衝材の変質に関するカラム試験では、モンモリロナイトの K型化の影 響が顕著であった[1]。本検討では、平成 19 年度より 60℃環境で浸漬している、現実的なセメン ト影響に近い試験であるセメントーベントナイトの接触試料の分析を行ない、ベントナイトの K 型化の状況、二次鉱物の生成状況について確認した。

2.3.1 試験方法

(1) セメントーベントナイト接触試料

長期間浸漬したセメントーベントナイト接触試料[4](平成 19 年より浸漬開始、60℃浸漬4 水準、図 2.3.1-1、表 2.3.1-1 参照)について、試料断面の変質状況についての分析を行った。 表中には今回分析する試料の試験条件を赤枠で囲んで示した。試料は B04, B08, B15, B20 である。

試料の外観写真を図 2.3.1-2 に示す。写真のセルは浸漬液に浸漬し、テフロン容器内に密封 して恒温槽内に静置した。



図 2.3.1-1 セメントーベントナイト接触試料の浸漬試験

表 2.3.1-1 分析試料一覧(赤枠が分析対象)

jel K	材料条件					室温	60℃浸漬			
	AP1 Ch	オナイ		乾燥 密度 (g/cm ³)	分析	分析実施材齢(月)			八折	浸
セメン ト種類	ナイト 種類	ホピメ ント比 (%)	ナイト 幅 (mm)		10	20	50	浸漬 試料	スが 実施 50ヶ月	漬 試 料
		45	10	1.6		0				
	クニゲ		5	1.6				•		
ODC	ルV1	60	10	1.2	\triangle	0				
OPC			10	1.6		0		•	23.2	
2.54	MV-90	<u>co</u>	10	1.2	\bigtriangleup		10.0			
	MA-80	60	10	1.6		0		•		
EAG	クニゲ	00	10	1.2	\bigtriangleup	1.1		•	je u Poslava	
FAC	ルV1	60	10	1.6		0	0	•	0	
DECO	クニゲ		10	1.2	\triangle		arte († 1911) - Angel	•		
BFSC	ルV1	60	10	1.6		0		•		

△:平成20年度に分析評価を実施済。

▲:平成21年度に分析評価を実施済。

◎:平成22年度に分析評価を実施済。

〇:平成 24 年度に分析評価を実施済(EPMA、XRD(セメント)、液相分析のみ)。

●:浸漬試験中の水準



セル解体前 図 2.3.1-2 試料の外観写真 EPMA 測定試料の調整

ブロック状全体の分析用試料として、セメント・ベントナイトを分割、調整した後元の状態(セ メント・ベントナイト・セメント)に再配置して、試料全体の元素分布の変化を測定可能な試料を 作製した。試料の調整は図 2.3.1・3 に示した手順で進めることとし、最初に試料全域の評価を 行うための EPMA 測定試料を作成した。同じ試料で、微小領域の評価を EPMA のスポット分 析で行い、さらに、全域の測定結果から変質の進展状況を推測して、XRD の分析箇所を決め、 試料を分割した。試料を拘束するセルを解体後、セメント相とベントナイト相を引きはがし、 それぞれ任意のサイズに調製した。調製試料は一度真空乾燥機で乾燥し、再びセメント相とベ ントナイト相を貼り合わせてエポキシ樹脂で包埋した。樹脂が完全に硬化したことを確認し EPMA 分析に適した表面状態になるまで研磨を行った。図 2.3.2・1 及び図 2.3.2・2 に作成した 試料の外観を示す。



図 2.3.1-3 評価のための試料作成のイメージ

(2) EPMA 観察方法(全面)

セメントーベントナイト接触試料の元素濃度分布を評価するため、EPMA 測定を実施した。 EPMA による分析は、前項で示した接触面に対して垂直方向の断面を対象とした。測定対象元 素は、Ca、Si、Al、Na、K、Mg、Fe、S とした。

本試料は 60℃で 6 カ年にわたり、浸漬したため、変質が非常に進んでいる。変質の進行はセ メント、ベントナイト双方でバンドとして観察することができ、OPC セメントを対象としてい るものは特に Ca の分布に顕著に見ることができる。また、Ca の分布に他の元素も追随してお り、界面からの距離によって、変質が区分されることが予想された。

研磨後の試料には炭素蒸着を施し EPMA 分析試料とした。測定には、電子線マイクロアナラ イザー(EPMA:日本電子データム株式会社製、JXA-8100)を使用して、試料断面の元素組成 分析を実施した。測定条件は加速電圧 15kV、照射電流 5×10⁻⁸A、ビーム径 40 μ m とし、測定対 象の成分は、CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、SO₃、Na₂O、K₂Oの8成分とした。EPMA による分析範囲は、約 30mm×20mm とした。1 ピクセルサイズは縦横 75 μ m とし 410×290 ピ クセルで面分析を実施した。 (3) 浸漬液分析方法

浸漬試験終了後の試料は、Ar 雰囲気のグローブボックス内で開封し、試験液の pH を測定した。その後、所定の容器に移し、密封保存し、各分析に供した。

(4) セメント硬化体の XRD 測定及び鉱物相の同定の方法

セメント相の XRD 測定試料は、図 2.3.1-4 に示す様にセメントの変質が顕著な B04 および B08 に関しては、ベントナイト相との接触部より 1 層と非接触部より 1 層分取した。変質が僅 かな B15 および B20 に関しては、ベントナイト相との接触部より 1 層と中心部から 1 層採取 した。(分割位置は表 2.3.1-2 参照)



図 2.3.1-4 セメント硬化体の XRD 測定位置

分析名	試料名		分割位置の詳細	分割イメージ図					
	OPC45	B04-C1	接触部から1/8量	↓非	接触部	ł	妾触剖	3↓	
	V1-1.6	B04-C2	非接触部から1/4量						~
	OPC60	B08-C1	接触部から1/8量	C:	2		C1 -		
セメント相の	V1-1.6	B08-C2	非接触部から1/4量					柏	B
XRD測定	FAC	B15-C1	接触部から1/5量	↓ 非:	接触部	ł	妾触剖 	3↑	
	V1-1.6	B15-C2	中心部から1/5量						
	BFSC V1-1.6	B20-C1	接触部から1/5量					- ナ イ ト	
		B20-C2	中心部から1/5量					竹	3
		B04-B1	接触部から1/8量						
	OPC45 V1-1.6	B04-B2	B1以深の1/8量		<i>,</i> 接触部		接角	虫部↓	,
		B04-B3	B2以深の1/8量	セメ					セメ
	OPC60 V1-1.6	B08-B1	接触部から1/8量	ント相			B3 B	2 B1	ン ト 相
ベントナイト相の XRD測定		B08-B2	B1以深の1/8量						
(エチレングリコール 処理後の分析)		B08-B3	B2以深の1/8量						
	FAC	B15-B1	接触部から1/5量		<i>,</i> 接触部		接角	虫部↓	
	V1-1.6	B15-B2	中心部から1/5量	セメ					セメ
	BFSC	B20-B1	接触部から1/5量	シト相		B2		B1	シト相
	V1-1.6	B20-B2	中心部から1/5量						

表 2.3.1-2 XRD 分析試料の分割位置一覧

(5) エチレングリコール処理による XRD 測定の方法

二次鉱物としての C-S-H の生成を確認するため、エチレングリコール処理を実施後、XRD 測定を実施した。測定試料は、2.3.2 (2)の EPMA 元素濃度分布の結果から判断して採取した。 XRD 分析試料の分割位置一覧を表 2.3.1-2 示す。表中にはセメント相の分割位置も示した。 各試料の分割位置は、EPMA の結果から得られたそれぞれの変質状況を勘案し設定した。図 2.3.1-5 に EPMA による Ca のライン分析結果と分割した試料の関係を示す。

ベントナイト相の XRD 測定試料は、B04 および B08 に関しては、セメント相との接触部よ り等間隔で3層分取した。B15 および B20 に関しては、セメント相との接触部より1層と中心 部から1層採取した。



図 2.3.1-5 ベントナイトの XRD 測定位置

(6) EPMA 観察方法(局所的観察)

EPMA観察により、モンモリロナイトの局所的なのイオン型を評価するための測定を行った。 測定はスポットでの元素分析を行い、その結果により、モンモリロナイトの Na,Ca,K の組成を 抽出してイオン型を検討した。観察に用いた試料は0項に示した EPMA 測定試料として作成し たものである。

(7) µ-XRD 測定方法

各試料について、µ-XRD を使用してデバイシェラーリングを測定し、解析して鉱物を同定した。装置は Rigaku RINT Rapid を用い、300 ミクロン径にコリメートされた X 線による分析を行った。

試料の一部を切り取ったものを µ-XRD 測定用試料とした。図 2.3.1-6 に分割方法を示す。デバイシェラーリングは X 線を透過させた方が強度の高いリングが得られるため、試料の先端の薄い部分に X 線を当てて測定した。図中の赤線で囲んだ部分が水平方向の測定箇所である。

厚さ方向には、EPMA で得られた分布図を元に、Ca 及び K の分布を主に考慮して変質、二 次鉱物の生成があると推定される場所を対象とした。



B04の測定箇所を図 2.3.1-7 に示す。Caの濃度分布図上に示している。

ベントナイトは、セメントとの接触面と、その内側の Ca が高いバンドを 2 箇所、バンドよ り内側の部分より 1 箇所を測定した。

セメント部分は、界面部分とその内側のほぼ均一な部分。さらに、Ca 濃度が高くなっている 部分の3箇所を測定箇所とした。



図 2.3.1-7 試料 B04 µ-XRD 測定箇所

B04 と B08 は EPMA の結果を比較すると、強度の差、Ca 濃度の高いバンドの幅に差はあ るものの、元素の分布傾向はほぼ同じである。B08 は、B04 と同様に測定点を決め、測定を 行った(図 2.3.1-8)。



図 2.3.1-8 試料 B08 µ-XRD 測定箇所

B15 はセメントが FAC であることに起因すると考えられる、Ca の溶脱が進んでおらず、ベントナイト部の変質も少ない試料である。そのため、変質がある部分と変化が少ない部分を測定対象とした(図 2.3.1-9)。



図 2.3.1-9 試料 B15 µ-XRD 測定箇所

B20の測定位置を図 2.3.1-10 に示す。B20 は、B15 と同様に明確なバンドでの変化はなく、 接触面から狭い範囲でなだらかな Ca の濃度変化が見られた。ただし、B20 よりも濃度の勾配 は大きいと思われる。µ-XRD の測定は接触面と濃度の勾配がある付近、その内側の濃度が一定 の部分について行った。


図 2.3.1-10 試料 B20 µ-XRD 測定箇所

2.3.2 試験結果

(1) セメントーベントナイト接触試料の調整結果

樹脂が完全に硬化したことを確認し EPMA 分析に適した表面状態になるまで研磨を行った。 図 2.3.2-1 及び図 2.3.2-2 に作成した試料の外観を示す。



図 2.3.2-1 EPMA 分析用試料(1)



図 2.3.2-2 EPMA 分析用試料(2)

試料の外観でセメントの変質を確認した。OPC セメントである B04 は変色しており、接水 面から 2mm 程度内側に帯状の白い部分があった。B08 も同様に黒色に変色しており、B04 よ りはコントラストは低いが色が薄く、幅は狭いが、帯状の部分が認められる。FAC である B15 の色の変化は他の試料に比べて少なく、界面部分がわずかに白くなっているのみであった。B20 は BFSC であるが、接液部分は色が薄いが、内部は黒色に変色していた。

ベントナイト部は B04、B08 でセメントとの接触部が変色していることが認められ、接触部 分に変質があることが推測された。

(2) EPMA 観察結果(全面)

分析結果は各成分の濃度を8色に区別した濃度プロファイルと、これらのプロファイルを客 観的に評価するため、セメントとベントナイトの接触面と平行方向の濃度データの平均値をグ ラフ化した平均濃度プロファイルを作成した。

B04 試料(図 2.3.2・3 および図 2.3.2・4)では、ベントナイトと接触するセメントの界面から約5mmの範囲で CaO 濃度の低下が確認された。界面から5mm以上で Ca 濃度が48mass%程度の部分は、浸漬開始後10か月の分析結果[5]と比較して大きく変化していなく、未変質の部分と考えられる。また、ベントナイトでは、原料のクニゲルV1の組成から考えて明らかに CaO 濃度が高く、その傾向はセメントとの接触面に近いほど顕著である。この結果からセメントとベントナイトの相互作用により、セメントのCaO がベントナイトに移動したと考えられる。セメントでは反応水と接触した表層のCaO 濃度の低下も確認されたが、これは、反応水に成分が溶脱したものと考えられる。B08 試料(図 2.3.2・5 および図 2.3.2・6)の分析結果もB04と同様であったが、セメントの界面からのCaO の変質領域は約7mmの範囲で、より相互作用の影響を顕著に受けている。接触界面より7mm以上の部分は、浸漬開始後10か月の分析結果[5]のCa 濃度が45mass%程度であったのに対し、本試験ではそれよりもCa 濃度が低下している

ことからセメント部分全体で変質が進行していると考えられる。また、B04 と B08 のセメント 材料は普通ポルトランドセメント(OPC)で同一であるが、B04 の方が、水セメント比が小さ く緻密であるため変質領域が狭かったと考えられる。

一方、セメント材料にフライアッシュを混合したセメント(FAC)を用いた B15 試料(図 2.3.2-7 および図 2.3.2-8)と高炉スラグ微粉末を混合したセメント(BFSC)を用いた B20 試料(図 2.3.2-9 および図 2.3.2-10)では、ベントナイトと接触するセメントの界面で僅かに CaO 濃度の低下が確認されたのみで、接触界面から 3mm 程度以上の部分は浸漬 10 か月の結果[5] と比較しても Ca 濃度に変化はなく、セメント材料の溶解変質は殆ど進行していないことが確認された。そのため、ベントナイトも大きな変化は確認されなかった。

以上の結果から、セメント材料が OPC の場合には、水セメント比が小さく緻密なほど、セメ ントとベントナイトの相互作用は緩やかに進行することを確認した。また、OPC に比べ混合セ メントの FAC、BFSC は、更に緩やかに相互作用が進行することを確認した。混合セメント結 果は、セメントに混和されたフライアッシュや高炉スラグ微粉末とセメント水和物の反応によ り溶脱し易い鉱物(Ca(OH)₂)が減少したことと、空隙構造が緻密になったことが原因と推察 される。



図 2.3.2-3 試料 B04 元素濃度分布 (ライン分析)



図 2.3.2-4 試料 B04 元素濃度分布 (マッピング分析)



図 2.3.2-5 試料 B08 元素濃度分布 (ライン分析)



図 2.3.2-6 試料 B08 元素濃度分布 (マッピング分析)



図 2.3.2-7 試料 B15 元素濃度分布 (ライン分析)



図 2.3.2-8 試料 B15 元素濃度分布 (マッピング分析)



図 2.3.2-9 試料 B20 元素濃度分布 (ライン分析)



図 2.3.2-10 試料 B20 元素濃度分布 (マッピング分析)

(3) 浸漬液分析結果

分析項目は Na, K, Ca, Mg, Si, Al, Fe, SO₄, pH である。表 2.3.2-1 に分析結果を示す。 溶液中に図 2.3.2-11 に示したような沈殿が生成していた。この沈殿は塩酸により発泡しなが ら溶解したことより、CaCO₃ だと考えられる。溶液組成は、pH からセメントと平衡になって いると考えられる。

	pH	定量值(ppm)							
		Si	Al	Ca	Mg	Na	К	Fe	${ m SO}_4$
B04	12.55	0.57	0.28	545	N.D.	203.5	111	N.D.	86.9
B08	12.50	1.44	0.40	550	N.D.	231.0	101	N.D.	99.8
B15	11.86	5.89	4.07	42.9	N.D.	69.6	367	N.D.	16.7
B20	12.06	1.20	3.95	206	N.D.	41.3	325	N.D.	86.4

表 2.3.2-1 浸漬液の組成分析結果



図 2.3.2-11 溶液中の沈殿

(4) セメント硬化体の XRD 測定及び鉱物相の同定の結果

セメント相の鉱物同定結果を表 2.3.2-2 に示す。また、セメント相の XRD 分析結果を図 2.3.2-12~図 2.3.2-15 にそれぞれ示す。

B04 試料(図 2.3.2-12)では、ベントナイトと接触するセメントの界面 B04-C1 で Ca(OH)₂ が消失しており、EPMA 分析で確認された CaO 濃度の低下の主要因と考えられる。反応水と 接触した表層 B04-C2 では Ca(OH)₂が残存しており、一部の Ca(OH)₂は溶脱しているが著しい CaO の濃度低下は生じていない部位と判断できる。B08 試料(図 2.3.2-13)も全く同様の結果 であった。

一方で、セメント材料に混合セメントを用いた B15 試料(図 2.3.2-14)と B20 試料(図 2.3.2-15)では、ベントナイトと接触するセメントの界面 C1 とセメントの中心部 C2 で同一の 鉱物が確認されており、両部位で Ca(OH)2が消失している。中心部では、ベントナイトとの相 互作用や反応水への成分の溶脱は影響しないと考えられることから、セメントに混合されたフ ライアッシュや高炉スラグ微粉末とセメント水和物との反応によりブランク試料で確認された Ca(OH)2が消費されたと推測される。界面 B15-C1 及び B20-C1 の Ca(OH)2の消失の原因は、 ベントナイトとの相互作用か反応消費であるかは XRD 分析では区別できない。

以上より、ベントナイトとの接触側のセメントの変質状況は、Ca(OH)2が溶解する過程である RegionII の終了時点か、C-S-H が溶解する過程の RegionIII であると考えられる。

試料名		C-S-H	$Ca(OH)_2$	モノサル フェート	ヘミカー ボネート	ታኑ アイト	未水和 FA
OPC45 V1-1.6	BL	\bigtriangleup	0	\bigtriangleup		\bigtriangleup	
	B04-C2	\bigtriangleup	\bigcirc			0	
	B04-C1	\bigtriangleup				0	
OPC60 V1-1.6	BL	\bigtriangleup	0	\bigtriangleup		\bigtriangleup	
	B08-C2	\bigtriangleup	0			0	
	B08-C1	\bigtriangleup				0	
FAC V1-1.6	BL	\bigcirc	0	\bigtriangleup		\bigtriangleup	0
	B15-C2	\bigcirc		\bigtriangleup		\bigtriangleup	\bigtriangleup
	B15-C1	0				\bigtriangleup	\bigtriangleup
BFSC V1-1.6	BL	\bigcirc	0		\bigtriangleup		
	B20-C2	0		\bigtriangleup		0	
	B20-C1	\bigcirc		\bigtriangleup		0	

表 2.3.2-2 セメント相の鉱物同定結果

◎:ピーク強度が非常に強い、○:ピーク強度が強い、△:ピーク強度が弱い

無印:ピークが確認できない



図 2.3.2-12 セメント相の XRD 分析結果(試料 B04)



図 2.3.2-13 セメント相の XRD 分析結果(試料 B08)



図 2.3.2-14 セメント相の XRD 分析結果(試料 B15)



図 2.3.2-15 セメント相の XRD 分析結果(試料 B20)

- (5) エチレングリコール処理による XRD 測定結果
 - 1) ベントナイト相の鉱物同定結果

ベントナイト相の鉱物同定結果を表 2.3.2-3 に示す。また、ベントナイト相の XRD 分析結 果を図 2.3.2-16~図 2.3.2-19 にそれぞれ示す。

B04 試料 (図 2.3.2-16) では、セメントと接触するベントナイトの界面 B04-B1 で石英(玉

髄)のピークは非常に小さく、B04-B2、B04-B3 と界面から離れるほど石英のピークが強く なることを確認した。しかし、B04-B3 においてもブランク試料のピークより小さく、セメ ントのアルカリの影響を受けて減少していると推察される。また、本試料はエチレングリコ ール処理を施しているにも関わらず、モンモリロナイトの主要ピークのシフト(20=6°が5° ヘシフト)が確認されず、モンモリロナイトもブランク試料とは性質が異なっている可能性 がある。B08 試料(図 2.3.2-17)も全く同様の結果であった。OPC を使用した試料(B04 及び B08)で K の濃集を確認したため、渡辺の方法[6][7]で XRD 回折線より確認したが、イ ライト化は認められなかった。

一方で、セメント材料に混合セメントを用いた B15 試料(図 2.3.2-18) と B20 試料(図 2.3.2-19) では、セメントと接触するベントナイトの界面 B1 とベントナイトの中心部 B2 で 鉱物相はブランク試料と同等であり、セメントの影響による鉱物相の変化を XRD 測定の結 果から確認することはできなかった。

試料	名	石英	モンモリ ロナイト	斜長石	クリノプチ ロライト	炭酸カル シウム	黄鉄鉱
クニゲル V1	BL	0	0	\bigtriangleup	\triangle	0	\bigtriangleup
OPC45 V1-1.6	B04-B3	0	0	\bigtriangleup	\bigtriangleup	0	
	B04-B2	0	0	\bigtriangleup		\bigtriangleup	
	B04-B1	\bigtriangleup	\bigtriangleup	\bigtriangleup		\bigtriangleup	
OPC60 V1-1.6	B08-B3	0	0	\bigtriangleup	\bigtriangleup	0	
	B08-B2	\bigcirc	0	\bigtriangleup	\bigtriangleup	\bigtriangleup	
	B08-B1	\bigcirc	\bigtriangleup	\bigtriangleup		\bigtriangleup	
FAC V1-1.6	B15-B2	0	0	\bigtriangleup	\bigtriangleup	0	\bigtriangleup
	B15-B1	0	0	\bigtriangleup	\bigtriangleup	0	\bigtriangleup
BFSC V1-1.6	B20-B2	0	0	\bigtriangleup	\bigtriangleup	0	\bigtriangleup
	B20-B1	0	0	\bigtriangleup	\triangle	0	\bigtriangleup

表 2.3.2-3 ベントナイト相の鉱物同定結果

◎:ピーク強度が非常に強い、○:ピーク強度が強い、△:ピーク強度が弱い

無印:ピークが確認できない



図 2.3.2-16 ベントナイト相の XRD 分析結果(試料 B04)



図 2.3.2-17 ベントナイト相の XRD 分析結果(試料 B08)



図 2.3.2-18 ベントナイト相の XRD 分析結果(試料 B15)



図 2.3.2-19 ベントナイト相の XRD 分析結果(試料 B20)

2) ベントナイト相の C-S-H 生成の有無の確認結果

ベントナイト相の C-S-H 生成の有無の確認結果を表 2.3.2-4 に示す。また、ベントナイト 相の XRD 分析結果を図 2.3.2-20~図 2.3.2-23 にそれぞれ示す。

本試験に用いたベントナイト材料にはピーク強度の非常に強い結晶が多く含まれており、 同じチャート上で結晶性が低く強度が弱い C-S-H を同定することは困難である。そこで本試 験では、エチレングリコール処理した試料の 27~32°の C-S-H のピークの同定を目的とした チャートを作成して評価した。

B04 試料(図 2.3.2・20)では、セメントと接触するベントナイトの界面 B04-B1 および B04-B2 で C-S-H のピークを確認した。B04-B3 では明確なピークは確認されないものの、 C-S-H のピーク位置(20=29.3°付近)のバックグランド(以下、BG)が高く、C-S-H が生 成している可能性があると考えられた。B08 試料(図 2.3.2・21)も全く同様の結果であった。 なお、本試料で確認された C-S-H と考えられるピークの位置は20=29.3°前後の広域であり、 相互作用の試験条件である加熱条件で長期間保管されていることからトバモライトのピーク である可能性もある。

一方で、セメント材料に混合セメント(FAC)を用いた B15 試料(図 2.3.2-22)では、セ メントと接触するベントナイトの界面 B1 とベントナイトの中心部 B2で鉱物相はブランク試 料と同一であり、セメントの影響による鉱物相の変化は確認されなかった。B20 試料(図 2.3.2-23)では B1 で C-S-H のピーク位置の BG が若干高く、C-S-H が生成している可能性 を否定できない結果となった。しかし、EPMAの測定結果からセメントとの相互作用は僅か であることが確認されており、C-S-H の生成量は僅かであると考えられる。

試料	名	C-S-H ピークの確認				
クニゲルV1	BL	(C-S-H 生成なし)				
OPC45 V1-1.6	B04-B3	ピーク位置の BG が BL より高く生成している可能性がある				
	B04-B2	ピークが明確に確認された。生成あり。				
	B04-B1	ピークが明確に確認された。生成あり。				
OPC60 V1-1.6	B08-B3	ピーク位置の BG が高く生成している可能性がある				
	B08-B2	ピークが明確に確認された。生成あり。				
	B08-B1	ピークが明確に確認された。生成あり。				
FAC	B15-B2	BLと同等。生成なし。				
V1-1.6	B15-B1	BL と同等。生成なし。				
BFSC	B20-B2	BLと同等。生成なし。				
V1-1.6	B20-B1	BGがBLより僅かに高く生成している可能性を否定できない				

表 2.3.2-4 ベントナイト相の C-S-H 生成の有無の確認結果



図 2.3.2-20 ベントナイト相の XRD 分析結果 (C-S-H の確認: 試料 B04)



図 2.3.2-21 ベントナイト相の XRD 分析結果 (C-S-H の確認: 試料 B08)



図 2.3.2-22 ベントナイト相の XRD 分析結果 (C-S-H の確認: 試料 B15)



図 2.3.2-23 ベントナイト相の XRD 分析結果(C-S-Hの確認: 試料 B20)

(6) EPMA 観察(局所的観察)

EPMA観察により、モンモリロナイトの局所的なのイオン型を評価するための測定を行った。 測定はスポットでの元素分析を行い、その結果により、モンモリロナイトの Na,Ca,K の組成を 抽出してイオン型を検討した。観察に用いた試料は 2.3.2(1)に示した EPMA 測定試料として作 成したものである。

各試料の結果をそれぞれ、図 2.3.2-24~図 2.3.2-27 に示す。測定は電子線のスポット径を最小にし、50µm ないしは 100µm 間隔でのライン分析で行った。元素濃度はモンモリロナイトの 組成を考慮して、酸素の原子数を 22 とした時のカチオン数で示している。厚さ 10mm のベン トナイト層全域をライン状に測定したため、図中の横軸はその位置を表している。

B04、B08 は Ca のカチオン数が非常に高く、モンモリロナイトの層間イオンとして含有し 得るカチオン数 0.35 をはるかに超えていた。これは、モンモリロナイトの層間以外にも Ca が 別の鉱物として存在していることを示す。(4) 項で述べたように、ベントナイト層で、C-S-H、 炭酸カルシウム、クリノプチロライト、斜長石の生成が確認されており、これらの鉱物がそれ ぞれ Ca を含んでいる。C-S-H については、セメントとの接触面に近いほどその量が多いこと が定性的に得られており、EPMA の観察でも接触面に近い位置の Ca のカチオン数が多いこと と整合する。そのため、Ca については、イオン型化率を今回の EPMA による結果から算出す ることはできない。

B15、B20 については、Ca のカチオン数は B04、B08 に比べて低くなっているが、0.35 よりは高く、他の鉱物中の Ca が含まれている。

Na については、斜長石に含まれている可能性もあるが、カチオン数は 1 以下であり、K に ついてはほとんどの値が 0.1 以下であった。このことは、モンモリロナイトのイオン型は、Na 型、K 型共にほとんどないか、あっても僅かであることを示しており、モンモリロナイトはほ とんどが Ca 型であると考えられる。

浸漬液の組成は、B04、B08 は Ca が 550ppm であるのに対し、Na が約 200ppm、K が 100ppm であり、Ca 量が多いため、モンモリロナイトが Ca 型になっていることと整合的である。B15 については、Ca が 43ppm であるのに対し、K が 367ppm であり、K が圧倒的に多いにも関わ らず、モンモリロナイトが K型になっていることは認められない。また、B20 は Ca が 206ppm。 Na が 41ppm、K が 325ppm と、K 濃度が最も高かったが、モンモリロナイトが K 型にはなっ ている形跡は見られなかった。



2 - 131



図 2.3.2-27 EPMA によるイオン型分析 (試料 B20)

(7) µ-XRD 測定結果

各試料について、µ-XRD を使用してデバイシェラーリングを測定し、解析して鉱物を同定した。 装置は Rigaku RINT Rapid を用い、300 ミクロン径にコリメートされた X 線による分析を行った。

1) 試料 B04 の µ-XRD 測定結果

a. 試料 B04 ベントナイト部分の µ-XRD 測定結果

図 2.3.2-28 には、実際の試料の CCD カメラでの画像の例を示す。

図 2.3.2-29 には接触面の 3 箇所の測定結果を、図 2.3.2-30 には定性結果の例を図示した。測定箇所によって、透過度の違いもあり、得られた解析ピークの強度比、ピークに違いが見られた。

C-S-H とトバモライトが同定され、その量比、結晶化度等はこの結果からは得ることは できないが、モンモリロナイトのピーク強度は低く、界面は C-S-H 等の二次鉱物がほとん どであると言える。また、29.4°付近のするどいピークは炭酸カルシウム (calcite) であり、 黄鉄鉱 (pyrite) のピークも見られた。この結果は(4) 項の XRD の結果と整合する。

図 2.3.2-31、図 2.3.2-33 は内側の箇所の回折像であり、図 2.3.2-32 と図 2.3.2-34 はそ れぞれの箇所の定性結果である。内側には、モンモリロナイトのピークが見られる。界面 から 1.2mm の部分では Ca 型モンモリロナイトが多いことが示唆されるが、今回の測定は 湿度制御をおこなっていないため、明確ではない。2mm 内側の Ca 量がより少ない部分で は、Na 型モンモリロナイトのパターンが見られ、モンモリロナイト量も多くなっているこ とが読み取れる。b5 試料の 60°より大きい位置にあるするどいピークは定性できていない。

図 2.3.2-35 に接触面からの距離ごとの比較を示す。炭酸カルシウムのピークが内側では 弱くなり、モンモリナイトのピークが強くなっていることがわかる。

これらの結果は EPMA での局所観察及び XRD による分析結果と整合する。



図 2.3.2-28 試料 B04 ベントナイトの CCD 像 (a:B04_b1, b:B04_b6)



図 2.3.2-29 試料 B04 ベントナイトーセメント接触面の X 線回折



図 2.3.2-30 試料 B04 ベントナイトーセメント接触面の µ-XRD パターンフィッティング



図 2.3.2-31 試料 B04_b5 ベントナイト部 1.2mm 内側の X 線回折



図 2.3.2-32 試料 B04_b5 ベントナイト部 1.2mm の µ-XRD パターンフィッティング



図 2.3.2-33 試料 B04_b6 ベントナイト部 2mm 内側の X 線回折



図 2.3.2-34 試料 B04_b6 ベントナイト部 2mm の µ-XRD パターンフィッティング



図 2.3.2-35 試料 B04_ベントナイトの X 線回折の変化

b. 試料 B04 セメント部分の µ-XRD 測定結果

図 2.3.2-36 にセメント試料の CCD 像を、図 2.3.2-37~図 2.3.2-42 に各測定箇所の回 折線と定性分析結果を示す。また、図 2.3.2-43 に 3 箇所の比較のための回折線を示した。 20=20 度付近のブロードなピークは水和したポルトランダイトと考えられるが、(4)に 示す XRD の結果とは整合が取れていない。µ-XRD のみに見られるこのブロードのピーク については明確な定性ができなかった。

定性ができた鉱物としては C-S-H もしくはトバモライトが見られる。接触面に近い方が より C-S-H 成分に富んでおり、ブロードなピークは小さかった。また、ベントナイトと同 様に接触面にはカルサイトのピークも見られた。



図 2.3.2-36 試料 B04_セメントの CCD 像 (a:B04_c1, b:B04_c3)



図 2.3.2-37 試料 B04_c1 セメント部接触面の X 線回折



図 2.3.2-38 試料 B04_c1 セメント部接触面の µ-XRD パターンフィッティング



図 2.3.2-39 試料 B04_c2 セメント部 2mm 内側の X 線回折



図 2.3.2-40 試料 B04_c1 セメント部 2mm 内側の µ-XRD パターンフィッティング



図 2.3.2-41 試料 B04_c3 接液面から 2.5mmの X 線回折



図 2.3.2-42 試料 B04_c3 接液面から 2.5mm の µ-XRD パターンフィッティング



図 2.3.2-43 試料 B04_セメントの X 線回折の変化 (強度に差があるため、強度を 1/2 に、5 倍にして表示している。)

2) 試料 B08 ベントナイト部分の µ-XRD 測定結果

a. 試料 B08 ベントナイト部分の µ-XRD 測定結果

各測定位置の結果をまとめて図 2.3.2-44 に、試料 B08_b2 ベントナイトの定性分析結果 を図 2.3.2-45 に示す。石英のピークが接触面以外の部分には見られた。B04 では検出され ておらず、これは測定した場所に石英の結晶があったことを示すが、全体を代表すること にはならないので、内側の方が石英に富むとは言い難いが、前述の XRD 測定では接触面 では石英が見られず内側では残っているという結果が得られており、この結果とは整合し ている。モンモリロナイトが接触面では少なく、内側では量が多くなり、傾向は B04 と同 じであった。



図 2.3.2-44 試料 B08 ベントナイトの X 線回折



図 2.3.2-45 試料 B08_b2 ベントナイトの µ-XRD パターンフィッティング

b. 試料 B08 セメント部分の µ-XRD 測定結果

B04 と同様の傾向を示している。接触面ではカルサイト、C-S-H が生成していた(図 2.3.2-46 及び図 2.3.2-47)。



図 2.3.2-46 試料 B08 セメントの X 線回折



図 2.3.2-47 試料 B08_c1 接液面の µ-XRD パターンフィッティング

- 3) 試料 B15 の µ-XRD 測定結果
 - a. 試料 B15 ベントナイト部分の µ-XRD 測定結果

接触面では C-S-H が生成している。また、内側ではモンモリロナイトのピークが強くなっている(図 2.3.2-48 及び図 2.3.2-49)。B04,B08 と比較すると測定箇所毎の変化は小さく、変質の度合いは小さいと言えるが、結晶性が高くなっているためかピークは鋭く、強度も高い。







図 2.3.2-49 試料 B15_b1 接液面の µ-XRD パターンフィッティング

b. 試料 B15 セメント部分の µ-XRD 測定結果

B15 のセメント部では、表面ではポルトランダイトの水和状態、量が少ないことは B04,B08 と同様であるが、カルサイト、C-S-H の生成量が少ないと考えられる(図 2.3.2-50 及び図 2.3.2-51)。



図 2.3.2-50 試料 B15 セメントの X 線回折



図 2.3.2-51 試料 B15_c1 接液面の µ-XRD パターンフィッティング
4) 試料 B20 の µ-XRD 測定結果

a. 試料 B20 ベントナイト部分の µ-XRD 測定結果

B15 とほぼ同じ結果が得られた。ベントナイトの変質の度合いは小さいと言える。C-S-H は接触面に多いが、内側の方が、結晶度が高いと考えられる(図 2.3.2-52 及び図 2.3.2-53)。



図 2.3.2-52 試料 B20 ベントナイトの X 線回折



図 2.3.2-53 試料 B20_b1 接液面の µ-XRD パターンフィッティング

b. 試料 B20 セメント部分の µ-XRD 測定結果

これまでのセメントに比べ、各測定位置での結果の変化が少ない。カルサイトのピーク 強度は接触面から離れるほど小さくなっているが、他のピークの変化は大きくはない。セ メントの変質が大きくないと考えられる(図 2.3.2-54 及び図 2.3.2-55)。



図 2.3.2-54 試料 B20_セメントの X 線回折



図 2.3.2-55 試料 B20_c1 接液面の µ-XRD パターンフィッティング

2.3.3 長期挙動評価解析への影響因子の検討のまとめ

平成 25 年度に実施したセメント影響による緩衝材の変質に関するカラム試験では、モンモリロ ナイトの K型化の影響が顕著であった[1]。この挙動が現実的な状態で起こるのかを確認するため、 平成 19 年度より 60℃環境で浸漬している、セメントーベントナイトの接触試料の分析を行った。

分析したセメントーベントナイト接触試料のうち、OPCを使用した試料はセメント及びベント ナイトの変質が進行していたのに対し、混合セメント(フライアッシュセメント及び高炉セメント) を使用した試料は、変質がほとんど進んでいなかった。ベントナイトとの接触側のセメントの変 質状況は、Ca(OH)2 が溶解する過程である RegionII の終了時点か、C·S·H が溶解する過程の RegionIII であった。OPCを使用した試料のベントナイトとセメントの接触部分には、二次鉱物 として C·S·H が生成し、熱影響を受けたためトバモライトの可能性もあった。モンモリロナイト のイオン型を確認したところ、Ca大半を占め、K及び Na は少量であった。このセメントーベン トナイト接触試料の試験条件は拡散場であり、この条件では Reigon I の過程でモンモリロナイト の K型化があり、その後 Ca型化した可能性もあるが、RegionII 以降で最終的には、モンモリロ ナイトは Ca 型と考えられる。これらの知見を緩衝材の化学変質のモデルに考慮すると共に、実 環境を想定し、他にベントナイトが K型となるケースも検討し、その可能性がある場合は、試験 により確認する必要性もある。

2.4 セメントーベントナイト接触試料の分析

セメントーベントナイトの相互影響によるベントナイトの変質挙動を評価するために、セメント とベントナイトが湿潤状態で長期間接触し、相互影響を受けた供試体を用いて、接触界面近傍の 詳細分析を実施した。本年度は、平成 25 年に採取した、Nagra のグリムゼルテストサイトより 採取したセメントーベントナイト接触試料[1]を用いて分析を行った。分析手法は、平成 24 年度 までに検討したセメントーベントナイト接触供試体の界面近傍の手法[4]を基に、界面近傍の詳細 分析を X 線吸収微細構造(XAFS)分析等により実施した。特に C-S-H 等の二次鉱物の分布につい てデータを拡充した。

2.4.1 セメントーベントナイト接触試料

(1) 試料概要

セメントーベントナイト接触試料には、Nagra のグリムゼルテストサイトに施工された Sand-boxes(箱型のコンクリート内にベントナイト混合土(クニゲル V1:砂=1:4)を施工し た供試体)から採取したコアを用いた。

Sand-boxes (B1 箱) は、ベントナイト混合土を締固め施工試験後飽和された後、上部に鉄 製フタを設置して養生されていた。この蓋は、鋼材によって坑道天井部に反力を取って一定の 位置を維持するとともに、内部のベントナイト混合土の乾燥を防いでいた。この Sand-boxes から採取したボーリングコア (Box-core-1~3) の概要を表 2.4.1-1 に示す。

本年度は、Box-core-1の壁側のコア試料用いて分析を実施した。

試料名	採取場所	採取方法	試料概要
Box-core-1		水平より 45°傾斜した ボーリング	・壁コンクリートとベントナイト混合 土が接触する部分
Box-core-2	Sand-boxes B1	水平より 30°傾斜した ボーリング	・コンクリートは OPC を使用
Box-core-3		ほぼ鉛直のボーリング	・床コンクリートとベントナイト混合 土が接触する部分 コンクリートは OPC を使用

表 2.4.1-1 ボーリングコアの概要

(2) 試料

1) コア試料

Box-core-1 の写真を図 2.4.1-2 に示す。コンクリートとベントナイト混合土は、接触した 状態を維持したまま、コアボーリングを実施するために、試料の周りを 6 本のガイドによる 保持されていた。このコア試料より、後述に分析に供する試料を採取した。



図 2.4.1-1 Box-core-1の写真

2) 分析試料

分析用試料を採取するため、コア試料は図 2.4.1-2 のように縦半分に切断した。切断した コア試料から図 2.4.1-3 に示すようコンクリートとベントナイト混合土の接触界面より EPMA 用の試料を採取した。EPMA 以外分析では、接触界面から 3mm ごとに試料を採取し 分析に供した。



図 2.4.1-2 コア切断状況



図 2.4.1-3 EPMA 用試料の採取状況

2.4.2 試験方法

セメントーベントナイト相互作用影響を把握することを目的に、セメント側(コンクリート) とベントナイト側(ベントナイト混合土)の接触界面近傍の試料を採取し、分析を実施した。試 験項目の一覧表を表 2.4.2-1 に示す。以下に各試験方法を示す。

表 2.4.2-1 試験項目の一覧表

分析項目	ベントナイト側 (ベントナイト混合土)	セメント側 (コンクリート)
EPMA	0	0
XRD	0	0
XAFS	0	×
化学組成分析(XRF)	0	×
二次鉱物定量	0	×
層間イオンの定量	0	×

(1) EPMA による元素濃度分布

セメントーベントナイト接触界面近傍の化学成分の移動状態を把握するために、EPMA によ る元素濃度分布を測定した。測定は、ベントナイト側およびセメント側について実施した。 測定元素: Ca、Si、Al、Fe、S、Mg、Na、K (2) XRD による鉱物の同定

XRD にによる鉱物の同定を実施した。ベントナイト側については、接触界面から約 3mm 間隔で、0-3、3-6、6-9、9-12、12-15mm までの 5 箇所について採取した。その他、ブランク(BL) 試料(健全部)となる試料として、1 か所接触界面から離れた箇所(接触界面から 15mm 以上) からも試料を採取した。XRD 測定用試料については、砂をできる限り取り除き、ベントナイト 部分のみを測定できるように前処理を実施した。

また、セメント側についても、鉱物組成を把握する目的で接触界面付近および接触界面から 離れた場所から骨材を取り除くように試料を採取し、測定に供した。

(3) XAFS による鉱物の定量

XAFS 分析により、セメントーベントナイト接触界面近傍のベントナイト側の鉱物の定量を 実施した。試料は、XRD で測定した試料と同一箇所とした。本試験の XAFS 分析では、均質ペ レット試料を用いて分析を実施し、二次鉱物としての C-S-H の生成を確認した。

XAFS 分析は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の放射光施設に設置されているビーム ライン 9A を使用し、透過法にて測定を実施した。測定時のシンクロトロン運転モードは、マ ルチバンチ 450mA Top-Up モードで、Ca の K 吸収端 XAFS 測定においてはもっとも X 線強度 が得られる条件で実施した。

なお、XAFS 測定を実施する試料においては、粉体の分析試料をチッ化ホウ素と混合し、ペレット中の Ca 含有量が約 0.5%となるように調製した。チッ化ホウ素と試料を混合する際、均一に混合されているか判断するために、微量の Fe₂O₃を添加した。均一に混合した粉体を加圧成型により、厚さ約 1mm、φ10mm のペレット試料とした。

XAFS 測定により得られたデータは、リガク社製 REX2000 にてバックグラウンドの除去お よび 4.14keV にて規格化した。さらに、パターンフィッティングにおいてはエクセルのソルバ 一機能を用いて実施した。

(4) 化学組成分析

(3)項、XAFS 分析の測定条件を決定するために、ベントナイトに含まれる Ca 量を把握する ため、化学組成分析を実施した。

分析項目: ig.loss, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, SO₃, Na₂O, K₂O

(5) 二次鉱物の定量

ベントナイト側に二次鉱物として生成した C-S-H の定量を実施した。測定試料は、XRD の 測定試料と同一とした。

ベントナイト中に生成した二次鉱物の定量分析は、ベントナイト試料を希塩酸で溶解し、溶 解成分を定量した。溶解成分から層間イオン量および健全ベントナイトに含まれる炭酸塩等の 希塩酸溶解成分を除いた成分を二次鉱物由来の成分とした。健全ベントナイトの成分は、BL 試 料の値を用いた。生成するに鉱物は C-S-H とした。また、ベントナイト中のモンモリロナイト 量は、希塩酸に溶解した元素のうち Al が全てモンモリロナイトに由来する成分と仮定して、化 学量論的に溶解したモンモリロナイト量を算出した。希塩酸に溶解した Si から、先に求めたモ ンモリロナイト量に相当する Si 量を差し引いた残りを変質した SiO2 量として求めた。

(6) 層間陽イオンの定量

ベントナイト側における Ca 型化の分布を把握するため、層間陽イオンの定量を実施した。 測定試料は、XRDの測定試料と同一とした。

モンモリロナイトの層間イオンを評価する方法としては、粘土鉱物の CEC (陽イオン交換容量)測定が一般的である。しかし、処理に用いる溶液種や処理工程の関係で二次鉱物の C-S-H に起因するイオンが溶解する恐れがある。そこで本試験では、C-S-H が溶解しないアルコール に層間イオンと置換効率が高い Mg イオン加えた溶媒を用いて、処理により溶出した陽イオン を分析した。

具体的には、ベントナイトに含まれるモンモリロナイトの層間イオンは、Na イオンおよび Ca イオンに比べ Mg イオンの選択性が高いことを利用し、塩化マグネシウムを用いて層間イオ ンを Mg イオンに置換し、溶出した Na イオンおよび Ca イオンの定量結果をモンモリロナイト の層間イオンとした。層間イオンの置換操作においては、メタノールを溶媒として用いて、Mg イオンがモンモリロナイトの層間陽イオンの約9倍のg等量となるように塩化マグネシウムを 添加した。スターラーで1時間攪拌した後、0.45µmのメンブランフィルターでろ過し、ろ液 を蒸発乾固した後、酸で溶質を回収して Na および Ca を定量した。

2.4.3 試験結果

(1) EPMA による濃度分布

ベントナイト混合土の接触界面近傍の EPMA による元素濃度分布の測定結果を図 2.4.3-1 に、 コンクリートの接触界面近傍の元素濃度分布を図 2.4.3-2 に示す。また、ベントナイト側とセ メント側の各元素の濃度プロファイルを図 2.4.3-3 及び図 2.4.3-4 に示す。

本試料では、セメントーベントナイト相互作用による変化が見られたのは、セメント側、ベ ントナイト側ともに接触界面に 1mm 程度と限られた範囲であった。CaO は、ベントナイト側 では、接触界面 1mm 程度の範囲でわずかに濃度が高くなっている。セメント側においても接 触界面で濃度低下が認められ、Ca がベントナイト側へ移動していることが確認された。Na2O および K2O は、ベントナイト側では変化が認められないが、セメント側の接触界面で濃度が高 く、ベントナイト側からセメント側へのアルカリ成分の移動が認められた。その他、セメント 側では、SO₃ 濃度の変化が認められる。SO₃ の濃度プロファイルから接触界面では濃度が低下 し、そのすぐ内側では SO₃ 濃度が高くなっている。ベントナイト側では変化は認められないが、 ベントナイトとの相互作用により、セメントが変質していると推定される。



図 2.4.3-1 ベントナイト混合土の接触界面近傍の元素濃度分布

⁽図の右面がセメントとの接触界面)





図 2.4.3-3 濃度プロファイル(1)



図 2.4.3-4 濃度プロファイル(2)

(2) XRD による鉱物の同定

ベントナイト側から採取した試料の XRD 測定結果を図 2.4.3-5、図 2.4.3-6 に示す。図 2.4.3-5 は、エチレングリコール処理前の試料であり、図 2.4.3-6 はエチレングリコール処理後 の試料である。また、図 2.4.3-7 は過去の成果(平成 22 年度[8]) で、C-S-H の最強ピークが 現れる範囲を拡大した図である。図 2.4.3-8 は、同様に評価した成 26 年度の成果である。接触 試料の条件を表 2.4.3-1 に示す。本年度成果の比較用に記載した平成22年度の試料においては、 セメントにはセメントペースト硬化体、ベントナイトには骨材を混合していない圧縮ベントナ イト成形体を用いている。これら、セメント・ベントナイト接触供試体を水中に浸漬した状態で 試験を行い、潤沢に水が存在する環境で反応させている。

衣 2.4.3・1 セメント・ヘントナイト按照試科の条件比較					
平成 22 年度試料	OPC ペーストとベントナイトの接触試料、水中に浸漬状態で保管				
平成 26 年度試料	OPC コンクリートとベントナイト混合土の接触試料、飽水状態のベン トナイト混合土をコンクリートボックス中に保管				

図 2.4.3-5 より、本年度の試料は、どの位置から採取した試料も、同定された鉱物は、石英、 モンモリロナイト、CaCO₃、斜長石であった。鉱物の種類とピークの強度比は、現行本研究で 用いているベントナイト(クニゲル V1: XAFSの標準試料)と同等であり、ベントナイト混合 土からベントナイト部分が分離できた結果を裏付けている。

エチレングリコール処理を実施すると C-S-H が生成している場合は、20=29°付近に C-S-H の最強ピークが確認される。図 2.4.3-7 に示す過去の成果から、接触界面に近いほど C-S-H の ピークが明瞭に確認できる。セメントからの Ca 成分の移動により、Ca がベントナイトと反応 し、C-S-H を生成することから、セメント接触面から遠くなるに連れて C-S-H の生成は少なく なる。C-S-H のピーク強度が、半定量的に C-S-H の生成量を反映し、接触面から離れると C-S-H 生成量が少なくなっていることを示している。本年度の試料では接触界面から 3mm で採取し た試料 (0-3mm) においても C-S-H のピークは検出されなかった。C-S-H は結晶性の低い鉱物 あり、その含有量が 5%に満たないと、C-S-H の生成に判定は困難である。EPMA の結果より、 Ca 濃度の高い範囲は、1mm 程度と狭い範囲に限られ、C-S-H が生成していた場合もその生成 量は少なく、5%に満たない量であることが考えられる。

セメント側については、ベントナイト接触界面と、接触界面から離れた内部の XRD 測定を 実施した。セメント側の XRD 測定結果を図 2.4.3-9 に示す。XRD のピークチャートはベント ナイトとの接触界面である試料表層と接触界面から離れた内部で概ね同様であり、図中に示す 水酸化カルシウムのピークの有無だけが明らかな変化として確認された。表層の水酸化カルシ ウムのピークが完全に消失している理由は 2 つ考えられる。ベントナイトとの相互作用で水酸 化カルシウムが溶解し、ベントナイト側へ移動したことが推測される。EPMA の結果から僅か な領域ではあるがベントナイト側には Ca 濃度の高い部位、コンクリート側には Ca 濃度の低い 部位が見られることから、セメント・ベントナイトの相互作用の影響はあったものと考えられる。 もう一つは、コンクリートの炭酸化による影響である。炭酸カルシウムのピークは、コンクリ ート内部から採取した試料にも確認されることから、炭酸化の影響を明確にすることは困難で ある。



XRD測定結果:H26 Sand-box core1

図 2.4.3-5 ベントナイト側の XRD 測定結果(EG 処理前)





図 2.4.3-6 ベントナイト側の XRD 測定結果(EG 処理後)



図 2.4.3-7 ベントナイト側の XRD 測定結果・2010 データ、拡大図(EG 処理後)



図 2.4.3-8 ベントナイト側の XRD 測定結果・2014 データ、拡大図(EG 処理後)



図 2.4.3-9 セメント側の XRD 測定結果

- (3) XAFS による鉱物の定量
 - 1) 平成26年度測定におけるデータの確認

平成 26 年度の測定結果(2014 データ)と平成 24 年度の測定結果[4](2012 データ)を、 鉱物のカルサイトの XANES 結果で比較した。鉱物カルサイトの XANES を図 2.4.3-10 に示 す。同じ波形を示し、変化がないことを確認した。



図 2.4.3-10 過去のデータと比較(鉱物カルサイトの XANES)

- 2) Box-core-1の XAFS 測定結果
 - a. XAFS 測定結果

Box-core-1 試料の接触界面から 3mm 間隔で 15mm まで採取した試料および接触界面から 15mm の部分のブランク試料の XANES 図 2.4.3-11 に示す。

場所ごとにおけるスペクトルの大きな違いは認められなかった。XRD 測定結果において も、3mm 間隔に採取した試料では C-S-H が認められないことから、接触界面において C-S-H が生成していたとしても、C-S-H の含有量が少なく、他の Ca 鉱物と分離できなか ったものと考えられる。



図 2.4.3-11 Box core-1 試料の XANES (BG 除去、規格化後)

b. パターンフィッティングによる鉱物定量

Box-core-1 の XANES の結果を用いて、パターンフィッティングによる鉱物定量を実施 した。前述の XRD の測定結果より、パターンフィッティングを実施する対象鉱物を決定 した。Ca を含有する鉱物である、Ca 型モンモリロナイト(Ca 型クニピア P)、カルサイ ト、斜長石に加え、二次鉱物として生成する可能性のある C-S-H を対象とした。本検討で 用いた C-S-H は、C/S=1.0 の合成 C-S-H である。フィッティングの結果を表 2.4.3-2 およ び図 2.4.3-12 に示す。この結果は、試料に含まれる Ca 中の鉱物割合となっている。 Box-core-1 試料のどの位置においても、XRD の結果では C-S-H は認めらられなかった。 パターンフィッティングの結果では、いずれの試料も試料中に含まれる Ca の 85%以上が カルサイト起源による Ca となっている。

Domesours 1	(%)						
Box-core-1 界面からの距離	C-S-H	Ca 型モンモリロナイト (Ca クニピア P)	カルサイト	斜長石	合計		
0-3mm	9.77	0.00	85.54	4.69	100		
3-6mm	1.38	8.57	90.04	0.00	100		
6-9mm	0.00	10.36	89.64	0.00	100		
9-12mm	13.29	0.00	86.71	0.00	100		
12-15mm	15.88	0.00	84.12	0.00	100		
BL	0.00	13.02	86.98	0.00	100		

表 2.4.3-2 パターンフィッティング結果(Ca 中の鉱物割合)



図 2.4.3-12 Ca 中の鉱物割合 (Box-core-1)

パターンフィッティングから得られた値から、ベントナイト中における鉱物割合を算出 することとした。

まず、各位置における試料中の Ca 量を求めた。本試験に用いたペレット試料は、各位 置において試料を採取した後に、骨材部分を除去し、ベントナイトのみを XAFS 用試料と して用いている。これらの処理を実施していることより、各位置における試料の採取量が 少ないため、XAFS 測定に用いたすべての試料についての Ca 量の測定は実施せず、BL 試 料のみの測定としている。本試験においては、この BL 試料の Ca 量からその他の試料中の Ca 量を推定することとした。後述する BL 試料の化学組成より、骨材除去の操作によりほ ぼベントナイト部分のみを抽出していると考えられる。ここでは、EPMA の測定結果から より求めた Ca 量(骨材を含むベントナイト混合土中の Ca 量)と骨材を除いた試料の Ca 量(ベントナイト中の Ca 量)の割合がすべての試料において BL 試料と同一と仮定し、各 位置の試料における Ca 量を算出した(表 2.4.3・3)。Ca 量とパターンフィッティングの結 果をもとにベントナイトの鉱物組成を求めた。計算結果を表 2.4.3・4 および図 2.4.3・13 に 示す。なお、鉱物組成は、パターンフィッティング対象とした Ca 型モンモリロナイト(Ca クニピア P)、カルサイト、斜長石、C-S-H とした。また、比較としてベントナイトの鉱物 組成も表中および図中に示した。

試料中における C-S-H の割合は 1%以下の試料が多く、前述の XRD の結果と同様にほ ぼ生成していないものと推測される。Ca 型モンモリロナイト 10%前後検出される試料と 検出しない試料に分かれている。また、ベントナイトの組成と比べると、カルサイト割合 が多く、斜長石の割合が少なく定量される傾向にあった。全体に含まれる Ca 量が少なく、 その Ca 中における鉱物組成を定量するには、さらなる工夫が必要と考えられる。

試料	EPMA で決定した Ca 量(%)	化学分析の Ca 量 (%)	計算より求めた Ca 量 (%)
blank	0.48	1.86	1.86
0-3mm	0.59	_	2.27
3-6mm	0.46	_	1.77
6-9mm	0.46		1.76
9-12mm	0.45	_	1.73
12-15mm	0.48	_	1.85

表 2.4.3-3 各試料の Ca 量

	(%)						
試料名	Ca モンモリロナイト	カルサイト	斜長石	C-S-H	合計		
0-3mm	0.00	5.83	3.32	0.95	10.11		
3-6mm	7.80	4.81	0.00	0.11	12.72		
6-9mm	9.38	4.76	0.00	0.00	14.13		
9-12mm	0.00	4.53	0.00	0.99	5.52		
12-15mm	0.00	4.69	0.00	1.26	5.95		
BL 試料	12.43	4.87	0.00	0.00	17.29		
クニゲル V1	(43.87*)	2.03	4.22	0.00	50.13		

表 2.4.3-4 試料中の鉱物組成

※: クニゲル V1 の Ca モンモリロナイトは、Na 型と Ca 型の区別なくモンモリロナイト量を示す。



図 2.4.3-13 試料の鉱物割合 (Box-core-1)

- 3) C-S-H の検出下限の把握
 - a. XAFS 測定結果

C-S-Hの検出下限を把握するために、Box-core-1のブランク試料に合成C-S-H(C/S=1.0) を混合し、模擬変質試料を作製した。C-S-Hは、1%、2%、3%、5%、10%と混合した。模 擬変質試料の配合およびCa量を表 2.4.3-5に示す。

模擬変質試料の XANES スペクトルを図 2.4.3-14 に示す。C-S-H を 1%および 2%混合 した試料は、ブランク試料とスペクトルに違いは見られないが、C-S-H3%以上混合すると 4050eV 付近の波形に違いが確認された。Ca 量として 3%以上含まれていないと波形には 明確な違いが現れない結果となった。

試料名	配合%		CaO%			С-S-H ф С. /
	BL	C-S-H (C/S=1.0)	BL 中	C-S-H 中	模擬試料中	模擬試料 Ca
CSH0%	100	0	2.6	0.0	2.6	—
CSH1%	99	1	2.6	0.4	2.9	0.13
CSH2%	98	2	2.5	0.8	3.3	0.23
CSH3%	97	3	2.5	1.1	3.6	0.31
CSH5%	95	5	2.5	1.9	4.3	0.43
CSH10%	90	10	2.3	3.8	6.1	0.62

表 2.4.3-5 模擬変質試料の配合および Ca 量



図 2.4.3-14 C-S-H 混合の模擬変質試料の XAFS (BG 除去、規格化後)

b. パターンフィッティングによる鉱物定量

Box-core-1のブランク試料にC-S-Hを混合した模擬試料のパターンフィッティングを実施した。対象とする鉱物は、前項と同一とした。C-S-H 混合模擬試料のパターンフィッテ

ィングの結果を表 2.4.3-6 および図 2.4.3-15 に示す。C-S-H の混合量の増加とともに、 C-S-H 割合が増加する結果が得られた。

	(%)				
模擬試料	C-S-H	C-S-H Ca 型モンモリロナイト (Ca クニピア P)		斜長石	合計
CSH0%(BL)	0.00	13.02	86.98	0.00	100
CSH1%	21.31	6.41	72.28	0.00	100
CSH2%	37.81	0.05	48.91	13.24	100
CSH3%	44.11	0.00	54.03	1.86	100
CSH5%	51.85	0.00	48.15	0.00	100
CSH10%	69.07	0.00	30.93	0.00	100

表 2.4.3-6 C-S-H 混合模擬試料のパターンフィッティング結果(Ca中の鉱物割合)



図 2.4.3-15 C-S-H 混合模擬試料の Ca 中の鉱物割合

次に、各試料の Ca 量を求め、パターンフィッティングの結果と併せて、各試料の Ca 型モンモリロナイト、カルサイト、斜長石および C·S·H の量を求めた。算出した結果を表 2.4.3-7 および図 2.4.3-16 に示す。C·S·H の混合量と定量結果の差は、2%程度であった。 この結果において一定の割合で含有していると考えられる斜長石の量は、あまり精度良く 定量されていない。斜長石はベントナイト中で大きく変質しないと考えられることから、 ベントナイトに含まれている斜長石と同一量が BL 試料に含まれていると仮定し、フィッ ティングにおいて斜長石量を固定してその他の鉱物のフィッティングを実施した。斜長石 量を固定して行ったフィッティング結果を図 2.4.3-17 に示す。また、その結果から算出し た鉱物組成の結果を表 2.4.3-8 および図 2.4.3-18 に示す。斜長石を固定してフィッティン グすることにより、C·S·H 量の差は、1%程度で定量され、混合量に近づく結果となった。 推定可能な鉱物量については、予め設定し、変化する鉱物量のみを対象としてフィティン グすることにより、定量精度を良くすることができる可能性が考えられる。

	(%)					
試料名	Ca 型モンモリロナイト (Ca クニピア P)	カルサイト	斜長石	C-S-H	合計	
クニゲル V1	(43.87**)	2.03	4.22	0.00	50.13	
CSH 0%	12.43	4.87	0.00	0.00	17.31	
CSH 1%	6.19	4.10	0.00	1.73	12.02	
CSH 2%	0.05	3.10	8.71	3.43	15.29	
CSH 3%	0.00	3.79	1.35	4.42	9.56	
CSH 5%	0.00	4.02	0.00	6.19	10.22	
CSH 10%	0.00	3.62	0.00	11.56	15.18	

表 2.4.3-7 C-S-H 混合模擬試料の鉱物組成

※: クニゲル V1 の Ca モンモリロナイトは、Na 型と Ca 型の区別なくモンモリロナイト量を示す。



図 2.4.3-16 C-S-H 模擬試料の鉱物割合



図 2.4.3-17 C-S-H 混合模擬試料の Ca 中の鉱物割合(斜長石量固定)

	(%)						
試料名	Ca モンモリロナイト	カルサイト	斜長石	C-S-H	合計		
クニ ゲル V1	(43.87**)	2.03	4.22	0.00	50.13		
CSH 0%	7.49	4.76	4.21	0.00	16.45		
CSH 1%	2.24	4.07	4.24	1.52	12.07		
CSH 2%	8.69	3.21	4.35	3.15	19.39		
CSH 3%	0.00	3.85	4.35	3.93	12.13		
CSH 5%	0.00	4.11	4.33	5.48	13.91		
CSH 10%	0.00	3.70	4.17	10.87	18.74		

表 2.4.3-8 C-S-H 混合模擬試料の鉱物組成(斜長石量固定)

※: クニゲル V1 の Ca モンモリロナイトは、Na 型と Ca 型の区別なくモンモリロナイト量を示す。



4) Box-core-1のパターンフィッティングによる鉱物定量の検討

Box-core-1の XAFS 測定結果を、斜長石を固定し、再度、鉱物の定量を試みた。斜長石の 量は、ベントナイトに含まれる斜長石量と同一と仮定した。斜長石を固定したパターンフィ ッティングの結果を図 2.4.3-19 を示す。パターンフィッティングの結果から求めた鉱物組成 を表 2.4.3-9 および図 2.4.3-20 に示す。BL 試料以外のすべての試料で C-S-H が検出される 結果となっているが、その量は 1%以下となっている。また、接触界面 0-3mmの試料は C-S-H 生成量が 3-12mmの範囲の試料よりわずかに多くなっている。しかしながら、12-15mmの 範囲では、さらに C-S-H 量が多くなっているため、有意な差とは判断できない。BL 試料で は、Ca 型モンモリロナイトが C-S-H の代わりに検出されるような結果となっている。 Box-core-1の試料では、いずれの位置の試料にも C-S-H および Ca 型モンモリロナイトの含 有量は少ないものと推測される。Ca 量として 3%程度含有した鉱物がパターンフィッティン グ対象となるものと考えられる。



図 2.4.3-19 Box-core-1のCa中の鉱物割合(斜長石量固定)

	(%)					
試料名	Ca 型モンモリロナイト (Ca ケニピア P)	カルサイト	斜長石	C-S-H	合計	
0-3mm	0.00	5.85	4.40	0.78	11.03	
3-6mm	0.00	4.68	4.09	0.38	9.15	
6-9mm	0.10	4.62	4.05	0.41	9.18	
9-12mm	0.00	4.59	3.91	0.35	8.86	
12-15mm	0.00	4.56	4.04	0.89	9.49	
BL	7.48	4.75	4.21	0.00	16.44	
クニゲ ル V1	(43.87**)	2.03	4.22	0.00	50.13	

表	2.4.3-9	Box-core-1	の鉱物組成	(斜長石量固定)
---	---------	------------	-------	----------

※: クニゲル V1 の Ca モンモリロナイトは、Na 型と Ca 型の区別なくモンモリロナイト量を示す。





5) BL15Aによる測定の適用(微小領域の測定適用性)

平成 24 年度においては、セメントーベントナイト接触界面の XAFS 分析において、薄片 試料を用いて、KEK の放射光施設に設置されている BL7C を用いて実施した[4]。この測定 では、幅 25μm のフォトダイオード検出器を用いることにより、分解能最少 25μm 幅で分析 することが可能であった。

同機構の放射光施設 BL15A に高分解能な XAFS 分析装置が設置された。BL15A は、差動 排気システムの導入により、窓材(Be)を排除し、低エネルギー域で強度が向上している。ビ ーム幅は集光することによりセミマイクロオーダーとなっている。この BL15A は薄片試料 を用いた原位置測定に有効と考えられたことから、試測定を実施した。BL15A を利用してベ ントナイト薄片試料を測定する上で明らかとなった課題を以下に示す。

- ・ビームの集光により、ビーム強度が強くなり長時間試料にビームを照射すると試料が変 質する可能性がある。
- ・薄片試料の厚さを再検討する必要がある。
- ・測定方法が異なる。(これまでは、測定位置を固定し、エネルギーを変化させたが、BL15A では、エネルギーを固定し、測定位置を稼働させる)これにより、測定時間が、これま でよりも 10 倍程度(本年度の段階では)要することとなる。
- (4) 化学組成分析

試料中の Ca 含有量を把握するために採取試料の化学組成を確認した。標準試料および採取 試料の化学組成を表 2.4.3-10 に示す。

XAFS 分析に用いる均一ペレット中の Ca 量を任意の量に調整することで同一条件のもと分 析を行うことができる。そのため、Ca 含有量を事前に把握することが分析を円滑に進めるため に重要である。EPMA 測定においても Ca 濃度を評価しているが、約 80%が骨材であるベント ナイト混合土から、ベントナイト中の Ca 含有量を精度よく把握することは困難である。そこ で、本試験では、XAFS に用いる試料のうち、BL 試料の化学組成を蛍光 X 線分析により確認 した。

BL 試料の比較結果として、XAFS 標準用のベントナイト (クニゲル V1) の化学組成を記す。 分析の結果、BL 試料は、SiO₂が全体の約 70%を占めており、次いで Al₂O₃を多く含む典型的 なベントナイトの化学組成であることを確認した。ベントナイト中の Ca は概ね炭酸カルシウ ム量に依存していることから、BL 試料にセメントコンクリートの Ca イオンの影響が及んでい ないと仮定すると、XAFS 標準用のベントナイトより若干、炭酸カルシウムが多い試料と推測 される。同様にベントナイト中の Na の多くはモンモリロナイトの層間イオンに依存している ことから、XAFS 標準用のクニゲル V1 と比較し Na₂O の含有量が少ない BL 試料は、層間イオ ン中の Na が少ないか、または、モンモリロナイトそのものの含有量が少ない試料であると考 えられる。ただし、これらの結果は、Sand-Box の施工に用いたベントナイトの代表的な化学 組成であるか、混合土に含まれる骨材を除去する操作で変動する鉱物量の影響を反映した結果 であるかは判断できない。

試料名	化学組成(%)								
	CaO	${ m SiO}_2$	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO_3	Na ₂ O	K ₂ O	ig-loss その他
H26Sand-box core1:BL	2.6	69.2	12.6	1.6	1.7	0.8	1.9	1.4	8.1
XAFS 標準用 クニゲル V1	2.1	67.6	14.4	1.9	2.3	0.8	2.4	0.3	8.1

表 2.4.3-10 標準試料および採取試料の化学組成

ig-loss、その他: 強熱減量と微量成分の総量

(5) 二次鉱物の定量

二次鉱物の生成量と二次鉱物の生成に寄与したベントナイト中の成分(鉱物)を把握するた めの分析を実施した。Box-core-1 試料については、XRDの測定結果より二次鉱物として生成す る可能性のある C-S-H は確認されていない。セメントとの接触界面において C-S-H が生成し ている場合においても、その生成量は XRD 測定において検出下限以下であると推測される。 本測定においては、少量の C-S-H が生成していると仮定し、その生成率を算出した。

希塩酸溶解成分の増加率と C-S-H 生成率を表 2.4.3-11 に示す。また、BL を基準とした際の 希塩酸溶解鉱物の増加率の図 2.4.3-21 に、BL を基準とした際の C-S-H の生成率をに図 2.4.3-22 示す。

分析の結果、各採取位置で C-S-H 生成率が 0.7~1.9%範囲で定量された。ここで、希塩酸の 溶解成分の増加率は、モンモリロナイトが溶解変質した量および SiO₂が溶解変質した量に相当 すると考えられる。モンモリロナイトはいずれの試料も 0.5%以下とわずかに増加し、SiO₂(玉 髄・石英)ではまったく溶解していない結果であった。次項の各採取位置の層間陽イオンの分 析結果より、セメント側からの Ca イオンがベントナイト側深部に拡散した可能性が低い結果 となっている。本試料では、モンモリロナイトおよび SiO₂(玉髄・石英)の溶解もほとんど確 認されず、接触界面においても C-S-H の生成が少ないことが確認された。

本分析で実施する二次鉱物の定量は、健全試料との分析値との差より求めている。従って、 二次鉱物として生成した C-S-H の分析精度を向上するためには、健全試料の値が極めて重要と なる。本実験で健全試料と仮定した BL 試料についても C-S-H 以外の鉱物量を精度よく分析す ることが重要である。しかし、本試料は約 80%が骨材であるベントナイト混合土から、ベント ナイトを分離回収しており、試料間における変動も大きくなった可能性が考えられる。接触界 面から離れた位置においても C-S-H が生成しているが、モンモリロナイトおよび SiO₂ がほと んど溶解していないことから二次鉱物として C-S-H が生成している可能性は低いと考えられる。

採取位置	希塩酸	C-S-H			
(mm)	モンモリロ ナイト	玉髄・石英 (SiO ₂)	ベントナイト (total)	生成率 (%)	
0-3	0.3	0.0	0.3	1.2	
3-6	0.5	0.0	0.5	1.9	
6-9	0.2	0.0	0.2	0.8	
9-12	0.1	0.0	0.2	0.7	
12-15	0.2	0.0	0.2	0.7	

表 2.4.3-11 希塩酸溶解成分の増加率と C-S-H 生成率

計算上、値がマイナスとなる場合は数値を「0」とする。



図 2.4.3-21 BLを基準とした際の希塩酸溶解鉱物の増加率



図 2.4.3-22 BLを基準にした際の C-S-H の生成率

(6) 層間陽イオンの定量

層間中の陽イオンの分析結果を表 2.4.3-12 および図 2.4.3-23 に示す。

分析の結果、検出された成分の殆どは Na であった。Na 型モンモリロナイトを多く含有する ベントナイトの分析値として妥当な結果と考えられる。一方で、Ca は採取位置に関係なく 0.01mmol/L の値を示し、モンモリロナイト中の Na と Ca のイオン交換はなかったと考えられ る。これは、ベントナイト内部に Ca の供給がほとんどなかったことを示している。各分析結 果において、ベントナイトの変質が接触界面に限定されていたことを裏付ける結果となった。

採取位置	層間陽イオンの溶出濃度(mmol/L)					
(mm)	Na	К	Ca			
0-3	0.45	0.05	0.01			
3-6	0.46	0.04	0.01			
6-9	0.48	0.03	0.01			
9-12	0.48	0.03	0.01			
12-15	0.47	0.02	0.01			
BL	0.44	0.03	0.01			

表 2.4.3-12 層間中の陽イオンの分析結果

層間陽イオン溶出濃度は、固相 100mg を溶媒 100ml で調製した結果



図 2.4.3-23 層間中の陽イオンの分析結果

2.4.4 セメントーベントナイト接触試料の分析のまとめ

Nagra のグリムゼルテストサイトで採取したコンクリートとベントナイト混合土が湿潤状態で 長期間接触した試料について、接触界面における相互作用を評価するために、接触界面近傍の試 料について詳細な分析を実施した。

その結果、ベントナイト側で接触界面から 1mm 程度の範囲のごくわずかな領域で Ca の増加が 確認され、コンクリート側においても、極表層でベントナイト成分が移動していることが確認さ れた。本節で述べた XAFS 測定において、薄片試料で測定できるビームライン 15A における測定 は有効な手段であると考えられるため、適用性を検討していく必要がある。

また、これまでの実験の多くは、砂等を混合していないベントナイトとセメントペーストを水 中で反応させる条件が主であり、実環境において実施工を模擬した規模の試料を詳細に評価した ケースは少ない。Nagra で採取した試料のうち平成 26 年度に分析した試料は比較的含水率が低 いもので変質の進行が遅かったものと考えられる。他の試料に関しては、含水率がより高く保た れていたものもあることから、分析を実施し、含水状態での変質状態の違い等、セメント影響に よるベントナイトの化学的変質に関するデータを拡充することで、二次鉱物生成のモデル化、 HMC 連成解析の信頼性向上に役立てていく必要性がある。 2.5 緩衝材の化学変質に関する試験のまとめ

人工バリアの長期挙動評価のための水理力学化学連成解析(HMC 連成解析)の構築に向け、 緩衝材の化学的、力学的挙動の関連に重要な二次鉱物の生成に関する挙動についてモデル化し、 これまでに構築してきた化学解析へ反映するために、圧密状態をも考慮した試験による二次鉱物 生成とそれに伴う体積変化の挙動についての確認、及びセメントーベントナイト接触試料による、 現実的な条件でのセメント影響による緩衝材の化学的な変質挙動を確認する試験を実施した。緩 衝材の変質時の二次鉱物の生成は、膨張性能の低下の抑制、間隙の充填による物質移行特性の抑 制効果が考えられる。人工バリアの長期挙動を把握する上で、これらの点も含め、緩衝材の性能 維持にどの程度までの変質が許容できるかを解析等で評価し確認する必要があり、化学的な挙動 についてモデル化を進めている。

現実的な条件として、圧縮系での二次鉱物の生成に関して、干渉計による生成挙動の確認試験、 シリンジ試験による体積変化の挙動試験を行った。これらの試験より、二次鉱物の生成は、モン モリロナイト及び石英の溶解、イオン交換、それに伴う溶液組成、二次鉱物の生成に関し過飽和 度、核形成等が影響すると考えられた。また、二次鉱物生成に伴う体積変化挙動に関しては、ク リノプチロライトの生成による圧力下で体積増加を確認し、溶解、沈殿過程でのイオン交換、溶 解による体積減少と沈殿による体積増加のバランスからなるものと考えられた。石英の圧力下で の溶解が二次鉱物生成への影響することがわかり、確認していく必要性がある。また、これまで に確認していなかったサニディン、クリソタイルが二次鉱物として生成を確認した。

セメントーベントナイト接触試料の分析では、60℃に7年間浸漬した試料より、平成25年度の試験で懸念された K型化の可能性は少ないこと、C-S-H や結晶化したトバモライトの生成等、 二次鉱物の生成挙動について、Nagra で採取した十数年経過した人工構造物の分析によりベント ナイトの変質挙動に関する知見が得られた。

圧縮系での二次鉱物生成のモデル化に向け、これまでの試験結果を基に、

- ・現実的に生成する可能性のある二次鉱物の整理
- ・圧縮系での生成条件の整理
- ・これまでの化学解析に二次鉱物の生成に関して付加すべきモデルの抽出
- 二次鉱物生成の確認試験の試験方法、試験条件の検討
- ・上記を踏まえた試験による二次鉱物の生成、体積変化挙動の確認

を進める必要性がある。加えて Nagra で採取したセメントーベントナイト接触試料の分析を実施 し、現実的な条件での緩衝材の変質挙動を把握し、モデル化及び長期挙動解析の信頼性向上に役 立てていく必要性がある。 2章の参考文献

[1] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター:平成 25 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発報告書(第4分冊) -人工バリア材料長期挙動評価・人工バリ ア評価の初期条件の設定-(2014)

[2] Satoh H., Ishii T. and Owada H: Dissolution of compacted montmorillonite at hyperalkaline pH and 70°C: in situ VSI and ex situ AFM measurements. Clay Minerals, 48, p.285–294 (2013)

[3] Nakayama S., Sakamoto Y., Yamaguchi T., Akai M., Tanaka T., Sato T. & Iida Y.: Dissolution of montmorillonite in compacted bentonite by highly alkaline aqueous solutions and diffusivity of hydroxide ions. Applied Clay Science, 27, p.53-65 (2004)

[4] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター:平成24年度地層処分技術調査等 TRU 廃 棄物関連処分技術調査 人工バリア長期性能評価技術開発 報告書(第1分冊)-人工バリアの長期 挙動の評価- (2013)

[5] (財) 原子力環境整備促進・資金管理センター:平成 20 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術人工バリア長期性能評価技術開発 報告書(第1分冊)人工バリアの長期挙動の評価(1/2)(2009)

[6] 渡辺隆: イライト/モンモリロナイト混合層鉱物の混合層構造の判定(風化作用と層状ケイ酸 鉱物の生成),鉱物学雑誌,15,32-41 (1981)

[7] Watanabe, T. : The structural model of illite/smectite interstratified mineral and the diagram for its identification, Clay Science, 7, 97-114 (1988)

[8] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター: 平成 22 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物関連処分技術調査 人工バリア長期性能評価技術開発 報告書(第1分冊)-人工バリアの長期挙動の評価-(2011)