

## 第2章 人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化

第2章では、人工バリア材料であるベントナイト系材料及びセメント系材料の化学変質挙動に関し、人工バリアの長期挙動を評価するための HMC 連成解析で重要となる、化学変質に関わる現象、力学挙動との相互影響を考慮すべき現象等を取りあげ、そのモデル化について検討をした。ベントナイト系材料については、変質の長期挙動及び力学との相互影響に関わる二次鉱物の生成に関するモデル化(2.1 項)、セメントーベントナイト接触部の挙動把握(2.2 項)及びモンモリロナイトの溶解速度式に関わる圧密系での実効反応表面積のモデル化(2.3 項)について検討をした。セメント系材料については、変質に伴う物質移行特性(拡散係数)変化のモデル化(2.4 項)を検討した。

### 2.1 ベントナイト系材料の変質によるゼオライト系二次鉱物の生成に関するモデル化

人工バリアの閉鎖後の長期挙動において、どのような種類の二次鉱物がどのようなタイミングで生成するかは、化学解析での取り扱いにより、解析結果に大きな違いをもたらす可能性がある。加えて、これらの化学変質によってもたらされるベントナイトの膨潤挙動や体積変化(密度変化)は、長期の力学挙動での取り扱いによって解析結果に影響を及ぼす。そこで、ここでは、ベントナイトのセメント影響によりモンモリロナイトが溶解し、それに伴い生成する二次鉱物としてゼオライトを対象として二次鉱物の生成に関するモデル化を行う。このモデルは、化学解析及び力学解析それを連成した HMC 連成解析に考慮するもので、人工バリアの長期挙動の評価の信頼性を向上させることを目的とする。

ベントナイトの化学変質において生成する二次鉱物であるゼオライト鉱物は、図 2.1.1-1 に示すように第2次 TRU レポートで整理されている[1]。対象となる主なゼオライトは、フィリップサイト(PHI)、クリノプチロライト(CLP)、アナルサイム(ANA)及びローモンタイト(LAU)である。

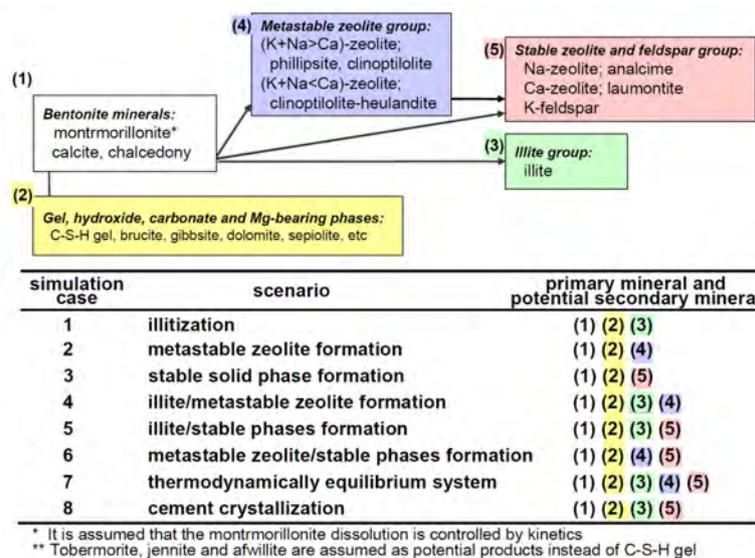


図 2.1.1-1 ベントナイトの変質に伴うゼオライト生成に関する知見[1]

これらのゼオライト鉱物の化学組成を整理すると図 2.1.1-2 の通りになる。ベントナイトの変質におけるゼオライトの生成種類は、地下水、セメント浸出水の成分、ベントナイトの溶解成分との関連により変化することが予想される。

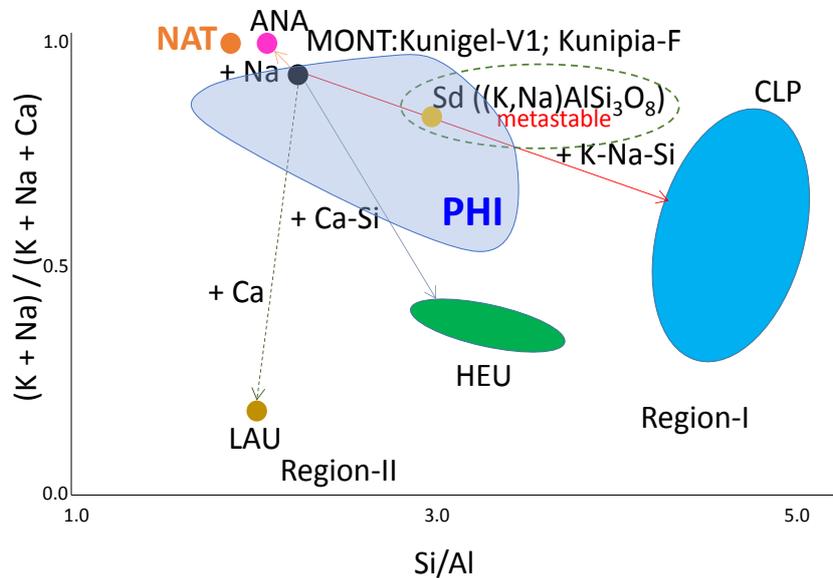


図 2.1.1-2 ベントナイト(モンモリロナイト)の溶解に伴い生成するゼオライトの変質  
 鉱物名の略称の内訳： ANA: アナルサイム、CLP: クリノプチロライト、HEU: ヒューランドイト、LAU: ローモンタイト、NAT: ナトロライト、MONT: モンモリロナイト、PHI: フィリップサイト、Sd: サニディン

本検討では、平成 27 年度までに、Na-OH 溶液でのアナルサイム生成を想定した試験及び Na-K-OH 溶液でのクリノプチロライト(CLP)の生成を想定した試験を行い、生成挙動を確認した。後者の試験では、干渉計で実施したその場観察試験で二次鉱物の粒子が成長する基本的な挙動を把握することができた。加えて、二次鉱物の生成挙動のモデル化案を策定(図 2.1.1-3)し、その主要な部分となる、二次鉱物の沈殿挙動に関して古典的核形成理論をもとに、化学解析へ適用する手法を提示した[2]。

平成 28 年度は、二次鉱物の生成モデルの沈殿挙動に関する古典的核形成理論を適用した手法について、干渉計による試験(2.1.1 節)及びシリンジでの圧密系での二次鉱物生成試験(2.1.2 節)を実施して、モデルの検証のために試験より取得したデータの整理を行った。二次鉱物の生成モデルは再検討を実施すると共に、試験データをもとに検証等を行った(2.1.3 節)。

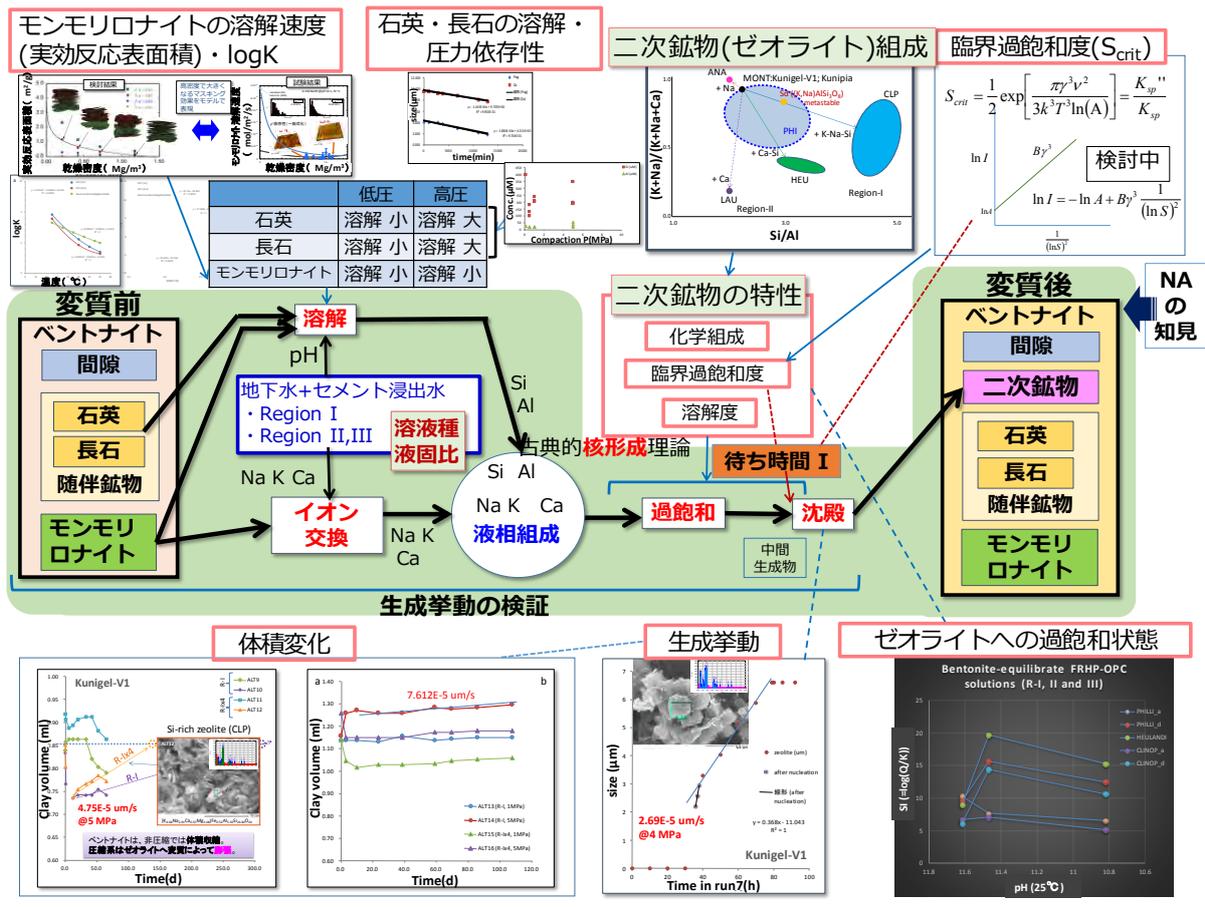


図 2.1.1-3 二次鉱物生成過程に関するモデル化案

### 2.1.1 ベントナイトからのゼオライト生成その場観察試験

平成 27 年度に実施した、4 MPa に加圧シクリノプチロライトを添加したベントナイトにおける、ゼオライトの生成及び成長観察は、Region I 相当のセメント溶出液へのシリカや長石の溶解による Si, Al 成分の添加とモンモリロナイトの溶解による成分の溶出がカップリングして、ややシリカに富むゼオライトのフィリップサイトが生成することを実験的に示した。これはアルカリ変質におけるゼオライトの不均質核形成挙動と考えられる。

平成 27 年度は、二次鉱物の生成の開始に関わる核生成までの待ち時間(核生成のしやすさ)が、各種ゼオライトで異なることを、界面自由エネルギーの違いにより説明できる可能性を定性的に示した。平成 28 年度は待ち時間をより定量的に確認する試験を、平成 27 年度と同様な干渉計その場観察用自動圧縮セルを使用して実施した。ベントナイトに添加したゼオライトは、平成 27 年度と同様にクリノプチロライトとした。圧縮状態にあるベントナイト間隙水の過飽和度の違いを、模擬セメント溶出液の濃度等を段階的に変えて制御した。これらの試験により得られたデータは、2.1.3 の古典的核形成理論に基づいた手法の適用性の確認へ供した。

(1) 試験方法

1) 干渉計による観察試験

ベントナイトの変質観察に使用した自動圧縮セルの試験体系を図 2.1.1-1 に示す。試験の条件を表 2.1.1-1 に示す。

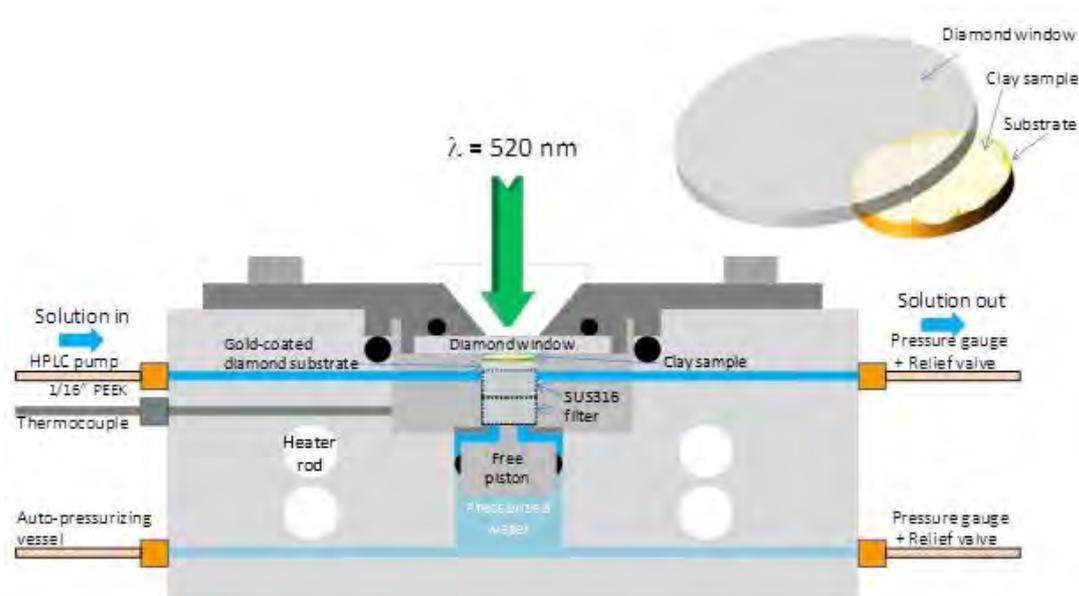


図 2.1.1-1 ゼオライト生成その場観察の試験体系

表 2.1.1-1 その場観察試験の条件

Sample ID	Comp. P (MPa)	Temp (°C)	Solid	Region I solution conc. (M)	Analyses
ALT-VSI5	4.0	70	Bentonite (KV1-fine + CLP)	0.5	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ FESEM-EDS</li> <li>▪ μ-XRD (x3)</li> <li>▪ AFM</li> <li>▪ ICP-AES</li> </ul>
ALT-VSI6			Bentonite (KV1-fine + CLP) <sub>95</sub> + (Qz+Ab) <sub>5</sub>		
ALT-VSI7			Bentonite (KV1-fine + CLP)	1.0	
ALT-VSI8			Bentonite (KV1-fine + CLP)	2.0	

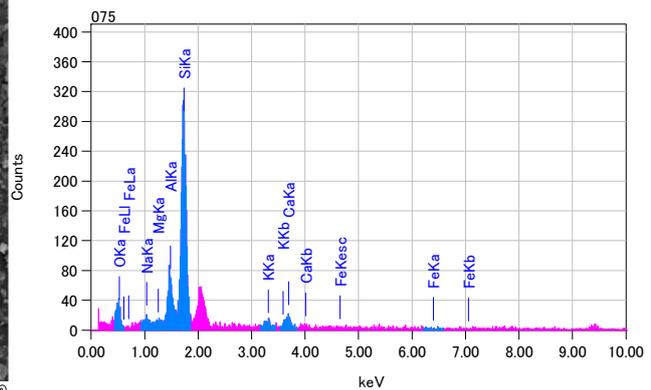
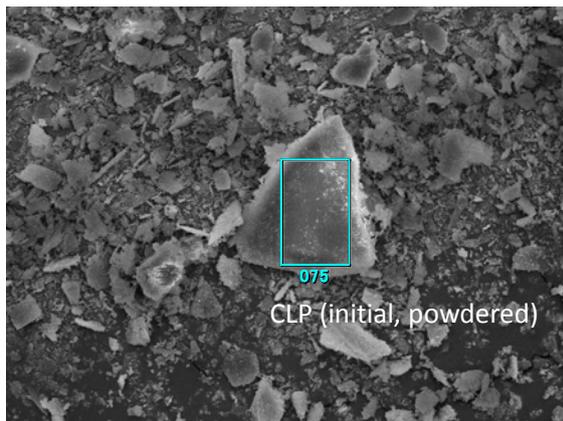
試験に使用したベントナイトは Kunigel-V1 (KV1)を、その場観察セル用（圧縮を均等に行うために粗粒な粒子の排除するため）に、エタノール中の水ひ処理によって均質化、細粒化した (KV1-fine)。その際にシンクとして得られた粗粒は随伴鉱物 (KV1-ACC) である。こ

これらの分離前後の試料の XRF 全岩分析値を表 2.1.1-2 に示す。また、分離した試料の比表面積を、真空ラインを用いた N<sub>2</sub>-BET 法により行った結果も合わせて示す（間隙水の化学組成の計算に用いる）。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> においてマスバランスの乖離が見られるが、これは分離段階に Fe 鉱物や長石等が流出した可能性が考えられる。

表 2.1.1-2 出発試料の全岩分析値

Oxide (wt.%)	KV1	KV1-fine	KV1-ACC
SiO <sub>2</sub>	75.76	74.98	80.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.11	13.78	8.20
TiO <sub>2</sub>	0.24	0.21	0.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.62	2.54	2.29
MnO	0.08	0.01	0.25
MgO	2.76	3.75	1.59
CaO	2.11	1.61	5.05
Na <sub>2</sub> O	2.01	2.50	0.95
K <sub>2</sub> O	0.30	0.36	0.61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.25	0.23
total	100.00	100.00	100.00
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)		73.18	112.91

干渉計による試験では、固相試料は KV1-fine (0.41711 g)と、粉碎したクリノプチロライト (0.00416 g)を混合し、一部の試験には、溶液の過飽和度に変化を与えるために、分離した随伴鉱物 (KV1-ACC) を添加した。KV1-ACC 試料には石英が 50.11、アルバイト質斜長石が 25.27 mass%含まれている。溶液は、Region I 溶液(KOH 0.3, NaOH 0.2, Ca(OH)<sub>2</sub> 70 mM) を基本とし、2 倍、4 倍の濃度として使用した。干渉計に反応容器内の溶液が充分置換されるまで 1-3 日間の通水を行った後に、送液を停止させ、セルの一軸圧縮状態と温度を一定に保持して、垂直走査干渉計における明視野撮影を 10 分おきに行うものとした。なお、添加した粉碎クリノプチロライトは、図 2.1.1-2 に示すとおりシリカに富む組成を持っており、新たに生成するゼオライトの組成と比較することで変質状態を認識する。



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.4464  
 全酸素数: 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		49.61						
Na K	1.041	1.00	0.35	1.39	Na <sub>2</sub> O	1.35	0.34	1.7540
Mg K	1.253	0.63	0.32	1.65	MgO	1.04	0.20	1.0196
Al K	1.486	7.09	0.34	8.38	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.40	2.03	13.1634
Si K	1.739	35.64	0.42	80.87	SiO <sub>2</sub>	76.25	9.82	70.1730
K K	3.312	2.40	0.39	1.95	K <sub>2</sub> O	2.89	0.47	5.3510
Ca K	3.690	3.62	0.53	5.76	CaO	5.07	0.70	8.5390
合計		100.00		100.00		100.00	13.57	

図 2.1.1-2 クリノプチロライト添加物の FESEM-EDS 観察分析

## 2) 溶液の分析

二次鉱物の生成現象において、溶液の過飽和度は極めて重要な情報である。干渉計試験後の通水液の化学組成を ICP-AES で測定した。分析した通水液の化学組成を元に二次鉱物の生成時の過飽和度の推定を行った。

## 3) 変質相の観察と分析

干渉計試験で試験後に回収した試料より、変質の状態を把握するために、生成した二次鉱物を観察及び分析により確認した。微細観察、分析を FESEM-EDS(JEOL JSM-6700F)で行った。結晶学的同定として、試験後試料の一部をエタノール洗浄で回収し、ガラスキャピラリー先端のカーボンテープ上に固定して、マイクロ XRD 分析(Rigaku Rint-Rapid)を行った。鉱物単分子層観察として、回収した試料を純水分散して白雲母基板に滴下固定し、AFM (Veeco 社製)で観察した。

## (2) 干渉計による観察結果

### 1) ALT-VSI5

視野の粒子の状態観察を行い、二次的な変化が確認されて、変質相で視野が覆い尽くされるまでの間の観察結果を図 2.1.1-3 に示す。試験開始後、477 h にセル内にある空隙（基板の金コートダイヤモンドが露出している場所）に微粒子が生成し、505 h までの間にそれらが大きくなって、急激に空隙が充填されていく様子を観察した。また、このうち、AOI(area of interest: 解析対象領域)の拡大観察結果を図 2.1.1-4 に示す。

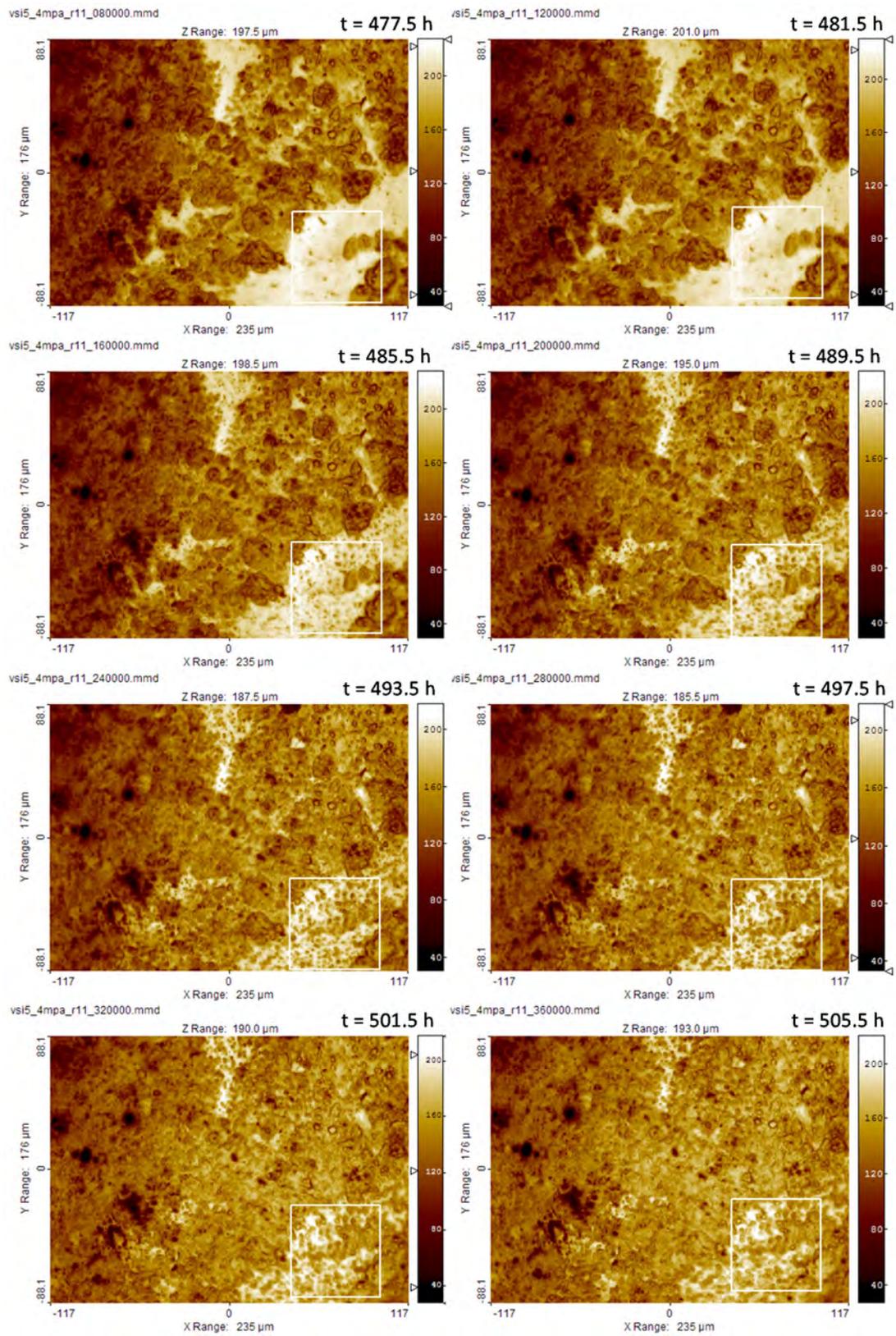


図 2.1.1-3 ALT-VSI5 の核形成過程のその場観察結果(477.5 h 以降)

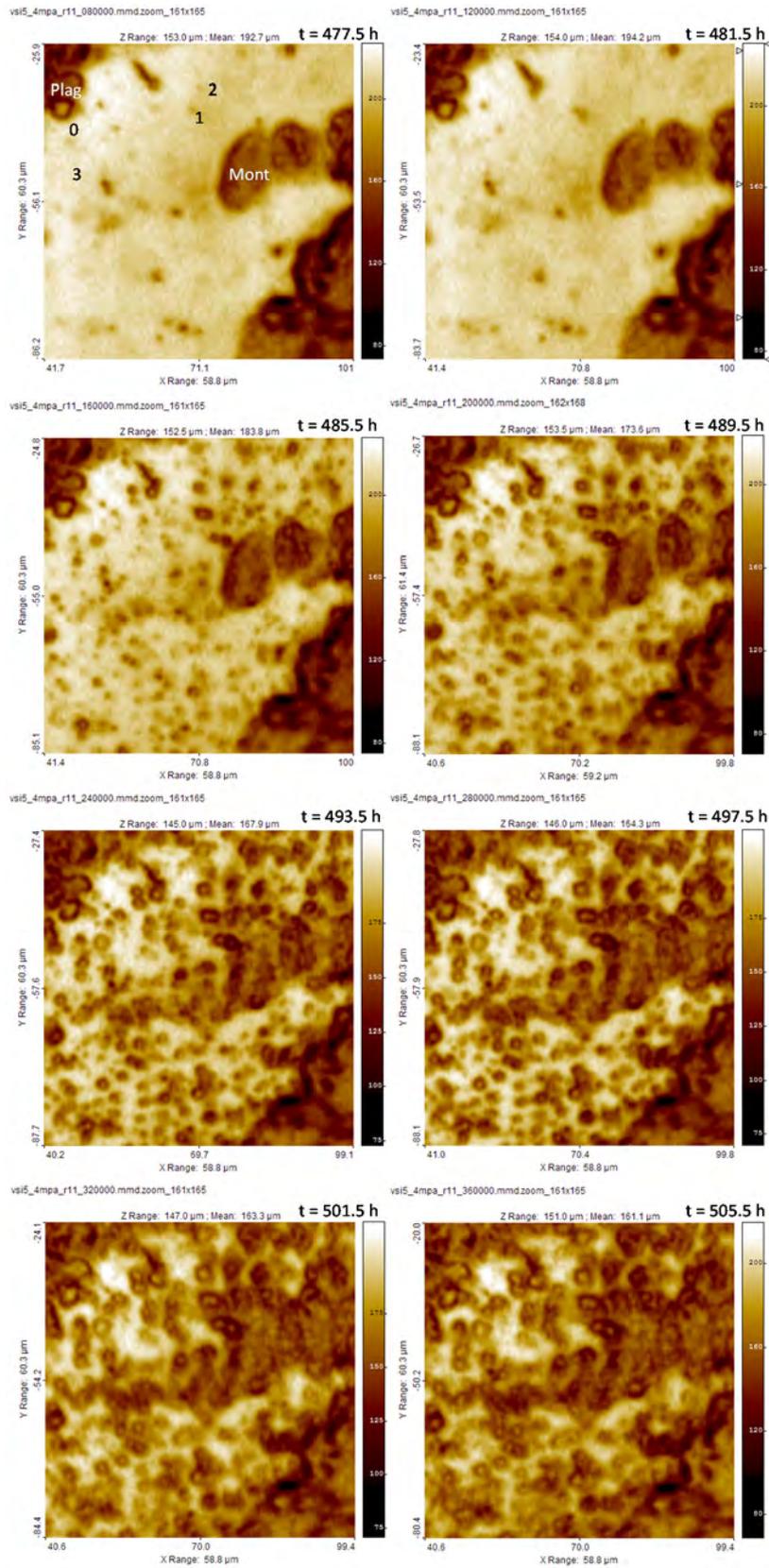


図 2.1.1-4 ALT-VSI5 の核形成過程のその場観察結果 (AOI 拡大)  
(Mont: モンモリロナイト、Plag: 斜長石)

観察により、新たに生成した二次鉱物の成長速度、また生成開始の時間情報を得た。これらを表 2.1.1-3 に示す。生成した鉱物の大きさは、円相当半径に換算した。

表 2.1.1-3 視野内の鉱物の溶解と成長速度(ALT-VSI5)

data time (hhmm)	reaction period (min)	Mineral size Plag (um)	Mineral size New zeolite (um)	Mineral size New zeolite (um)	Mineral size New zeolite (um)
8h00m	0	3.359	0.369	0.000	0.000
12h00m	240	3.3491	0.373	0.000	0.376
13h00m	300	3.336	0.378	0.3068	0.37989
14h00m	360	3.374	1.540	0.375	0.381
15h00m	420	3.349	1.937	0.373	0.378
16h00m	480	3.328	1.926	0.740	0.376
20h00m	720	3.354	2.3022	1.1179	1.1328
24h00m	960	3.3361	2.255	1.853	1.5078
28h00m	1200	3.3451	2.3045	2.2301	1.894
32h00m	1440	3.4335	2.651	2.289	1.9075
36h00m	1680	3.41	2.9735	2.2733	2.2733
		rate = 1.077E-03 nm/s	rate = 3.425E-02 nm/s	rate = 1.923E-02 nm/s	rate = 1.703E-02 nm/s

ALT-VSI5 の条件と二次鉱物生成の待ち時間を表 2.1.1-4 に示す。なお、セル内の初期のペントナイト間隙水を完全に置換するための送液中の Run6e, 6f において、流速の増大が観測されているが、これは HPLC ポンプの異常によるものである。核形成観察は、送液停止後に行ったので、この流速の増大の影響はない。以上の結果より、溶液の供給を停止した後から、最初に変質相の出現が確認できるまでの時間を求めると、15864 min の待ち時間が得られた。

表 2.1.1-4 ALT-VSI5 の試験条件と二次鉱物生成待ち時間のまとめ

Run#	Solution	compaction P (MPa)	Temperature (°C)	pH calc	solution volume (ml)	solution volume (ml)	flow rate (ul/min)	duration (min)	reaction period (hr)	Remarks
<b>Kunigel-V1 fine+CLP</b>										
Run1	R-I	4.0	70	12.3	3.0	3.0	3.5	1355	0.0	
Run2&3	R-I	4.0	70	12.3	3.0	6.0	3.6	2401	22.6	
Run6	R-I	4.0	70	12.3	3.4	9.4	0.4	8546	142.4	
Run6b	R-I	4.0	70	12.3	3.0	12.4	0.3	8676	144.6	
Run6c	R-I	4.0	70	12.3	6.0	18.4	0.7	8777	146.3	
Run6d	R-I	4.0	70	12.3	6.0	24.4	0.6	10226	170.4	
Run6e	R-I	4.0	70	12.3	22.0	46.4	2.0	10984	183.1	
Run6f	R-I	4.0	70	12.3	21.5	67.9	1.9	11284	188.1	
Run6g	R-I	4.0	70	12.3	3.0	70.9	0.3	11635	193.9	
Run7	R-I	4.0	70	12.3	5.0	75.9	0.4	13195	219.9	
Run8	R-I	4.0	70	12.3	0.0	75.9	0.0	20360	339.3	flow stopped
Run9	R-I	4.0	70	12.3	0.0	75.9	0.0	24330	405.5	
Run10	R-I	4.0	70	12.3	0.0	75.9	0.0	28169	469.5	
Run11	R-I	4.0	70	12.3	0.0	75.9	0.0	31889	531.5	14h50m: nucleation!
Induction period (min):									<b>15864</b>	

## 2) ALT-VSI6

随伴鉱物 KV1-ACC を 5%添加した試料における同溶液条件における変質観察結果を図 2.1.1-5 に示す。試験開始後、261 から 1646 h の長期間においてもセル内にある空隙（基板

の金コートダイヤモンドが露出している場所)において、二次鉱物が生成する変化が見られない。しかし、存在する随伴鉱物の溶解による形状変化は確認した。AOI(area of interest: 解析対象領域)の拡大観察結果を図 2.1.1-6 に示す。

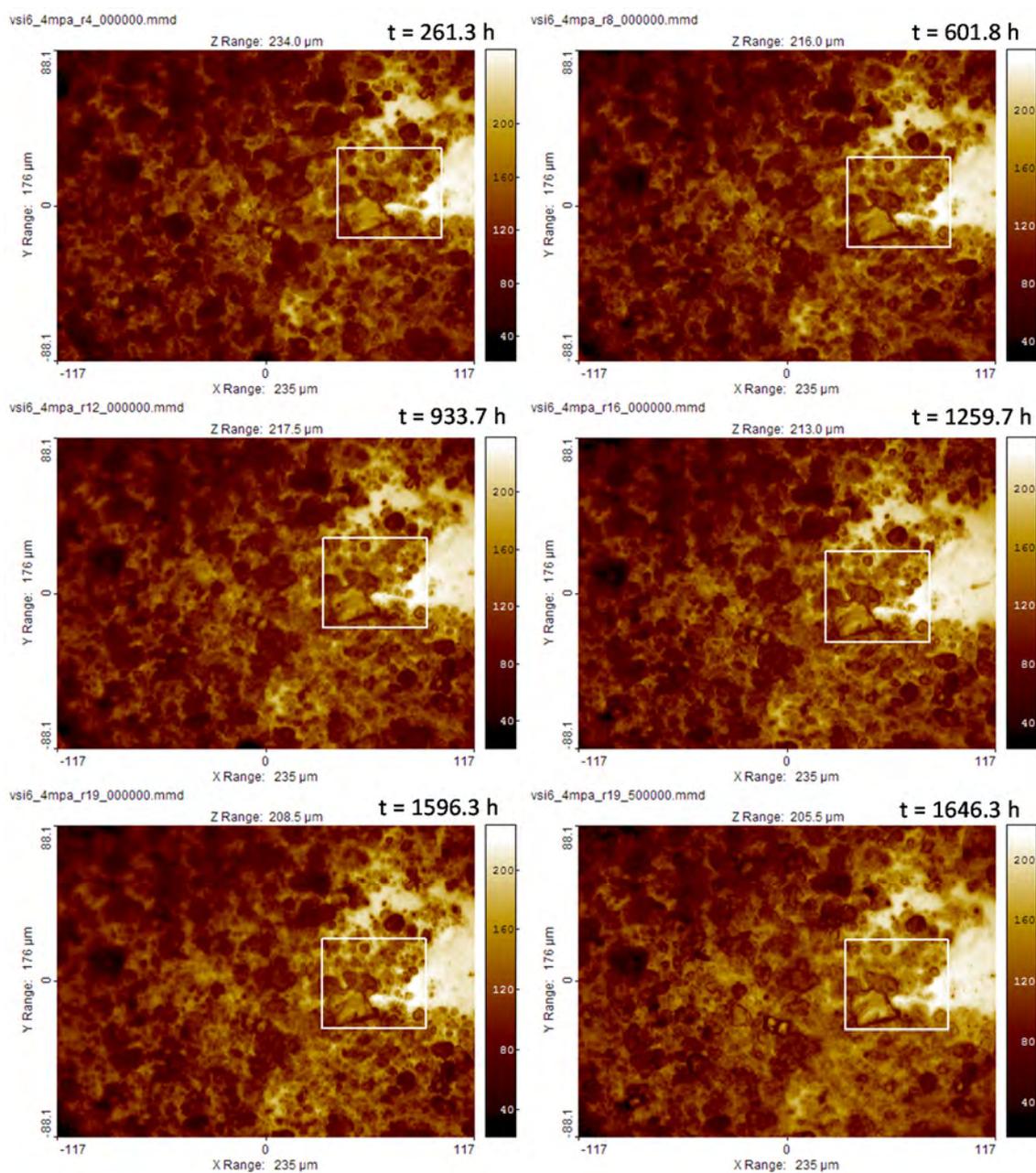


図 2.1.1-5 ALT-VSI6 の核形成過程のその場観察結果(261.3 h 以降)

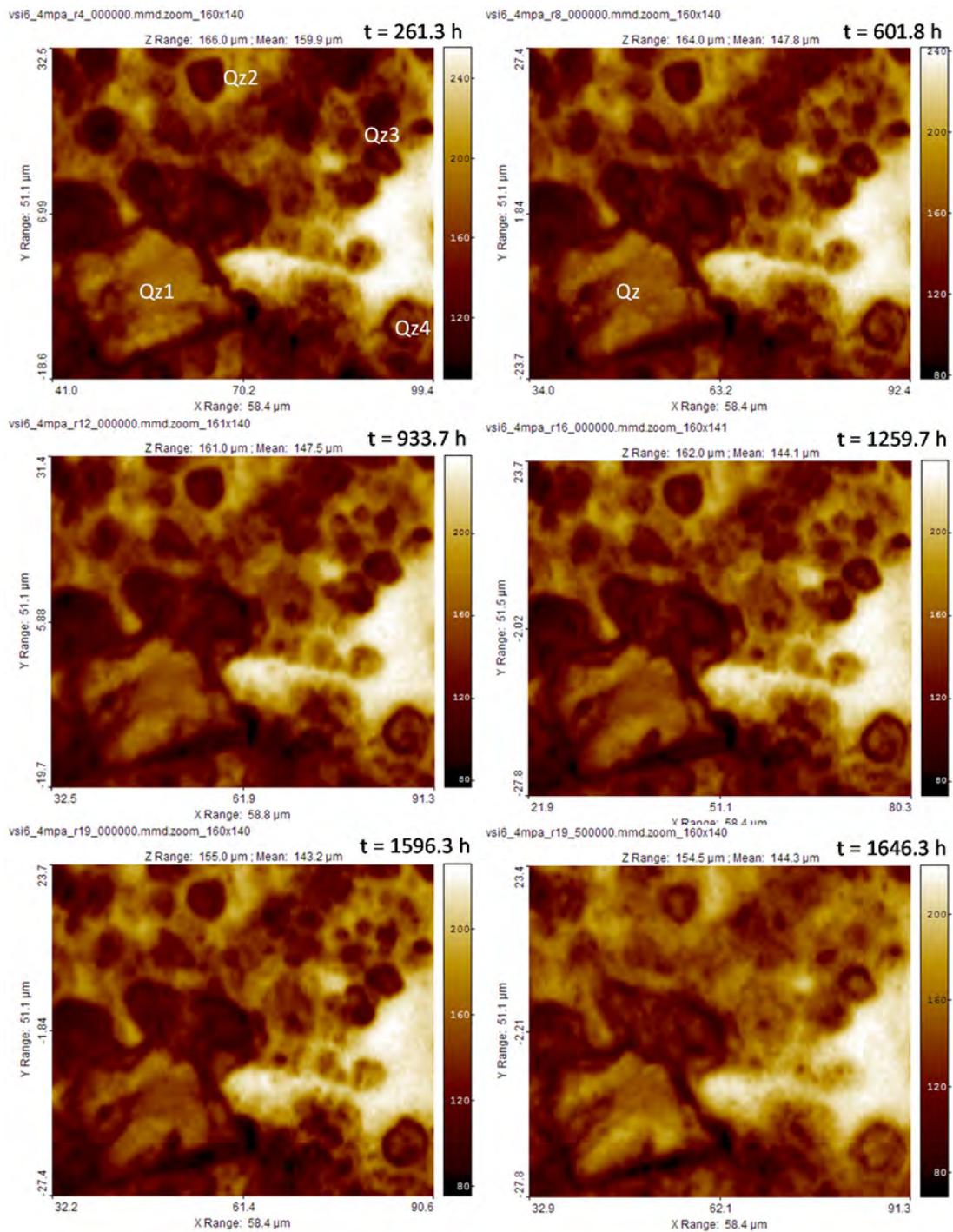


図 2.1.1-6 ALT-VSI6 の核形成過程のその場観察結果 (AOI 拡大)  
(Qz1~Qz4: 石英)

前述したように、二次鉱物の成長が認められなかったため、この試験では鉱物の溶解のみを観察した。表 2.1.1-5 にはその結果をまとめて示す。

表 2.1.1-5 視野内の鉱物の溶解と成長速度(ALT-VSI6)

data time (min)	reaction period (min)	Mineral size Qz (um)	Mineral size Qz (um)	Mineral size Qz (um)
15677	0	19.597	5.279	4.186
36108	20431	18.796	5.149	4.046
56020	40343	18.992	5.157	3.770
75581	59904	18.466	4.895	3.711
95775	80098	18.095	4.907	3.390
98775	83098	18.152	4.873	3.331
		rate = -1.349E-04	rate = -4.103E-05	rate = -8.450E-05

ALT-VSI6 試験の条件と鉱物溶解観察結果を表 2.1.1-6 に示す。

表 2.1.1-6 ALT-VSI6 の試験条件と観察結果

Run# ALT-VSI6	Solution	compaction P (MPa)	Temperature (°C)	pH calc	solution volume (ml)	flow rate (ul/min)	duration (min)	reaction period (hr)	Remarks
<i>(Kunigel-V1 fine+CLP)95+(ACC)5</i>									
Run6-1	R-I	4.0	70	12.3	17.6	17.6	22.4	787	13.1
Run6-2	R-I	4.0	70	12.3	38.0	55.6	13.7	3567	59.5
Run6-3	R-I	4.0	70	12.3	12.8	68.4	26.7	4047	67.5
Run6-4	R-I	4.0	70	12.3	26.5	94.9	27.6	5007	83.5
Run6-5	R-I	4.0	70	12.3	12.5	107.4	26.6	5477	91.3
Run2	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	10112	168.5
Run3	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	15677	261.3
Run4	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	18067	301.1
Run5	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	25767	429.5
Run6	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	30248	504.1
Run7	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	36108	601.8
Run8	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	44078	734.6
Run9	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	45407	756.8
Run10	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	50210	836.8
Run11	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	56020	933.7
Run12	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	58731	978.9
Run13	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	64753	1079.2
Run14	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	71356	1189.3
Run15	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	75581	1259.7
Run16	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	82781	1379.7
Run17	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	88955	1482.6
Run18	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	95775	1596.3
Run19	R-I	4.0	70	12.3	0.0	107.4	0.0	97248	1620.8
Induction period (min):									non-measurable

### 3) ALT-VSI7

ALT-VSI6 の条件の試験において、KV1-ACC (随伴鉱物) 添加の二次鉱物生成への効果が認められなかったため、ALT-VSI7 の条件の試験は、ALT-VSI5 と同じ試料とし、溶液を Region I の 2 倍 (IS = 1 M) の条件で観察した。これは、仮に間隙水の Si, Al の濃度が同じであれば、溶液の Na, K 濃度の分だけ過飽和度は大きくなる (Na, K はゼオライトの主要成分である) との予想に基づいた。400-479 h における変質観察結果を図 2.1.1-7 に示し、着目した視野 AOI における変質鉱物の成長観察結果を図 2.1.1-8 に示す。t=479.6h の写真に記載した Zeol1 から Zeol4 の位置に着目して t=400.6h からの経時変化に着目すると、核形成とその後の急激な成長過程がよくわかる。Zeol1 の成長結晶は、幾何学的な形状 (十字ブロック状) を呈していることがこの観察から読み取れる。

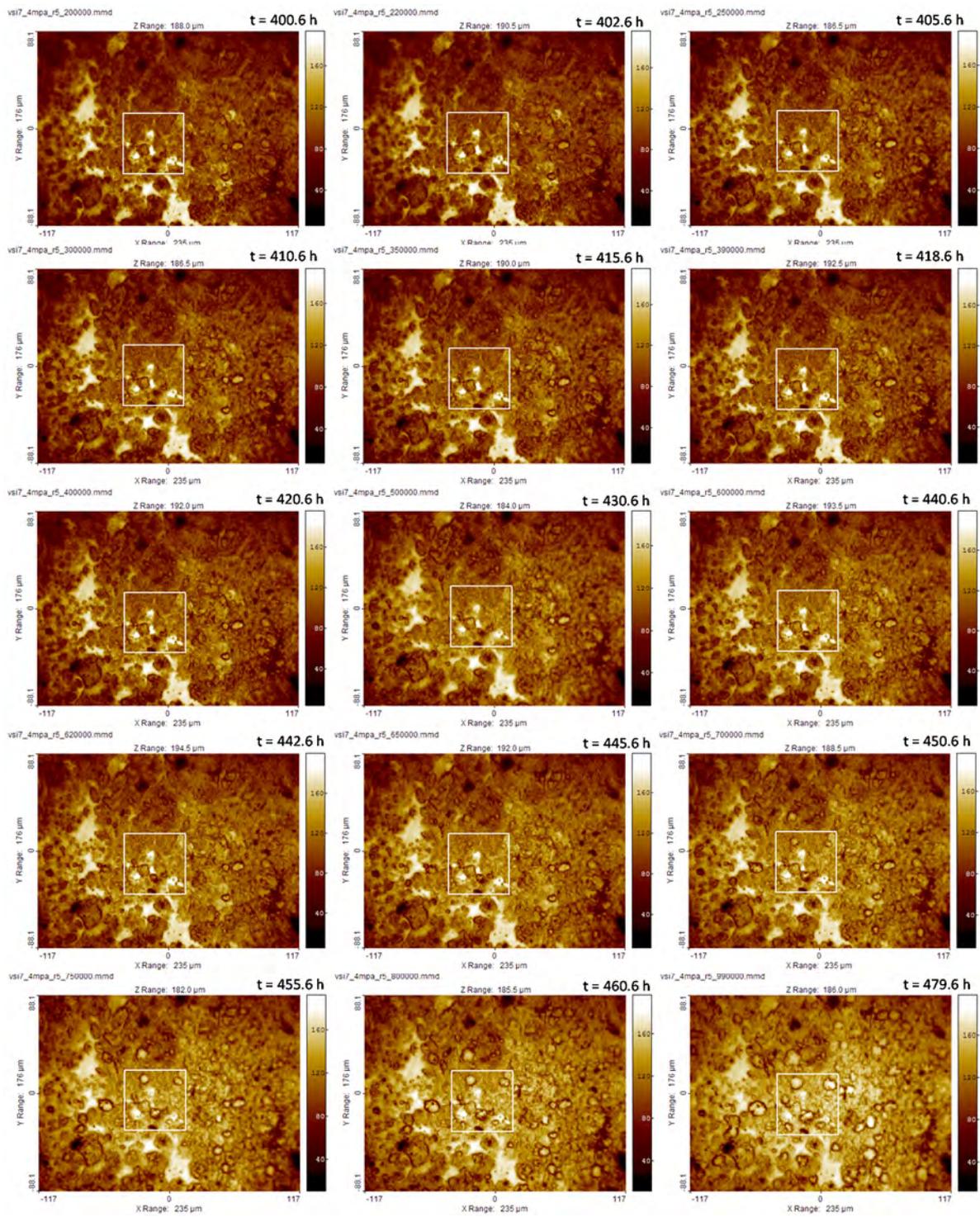


図 2.1.1-7 ALT-VSI7 の核形成過程のその場観察結果(400.6 h 以降)

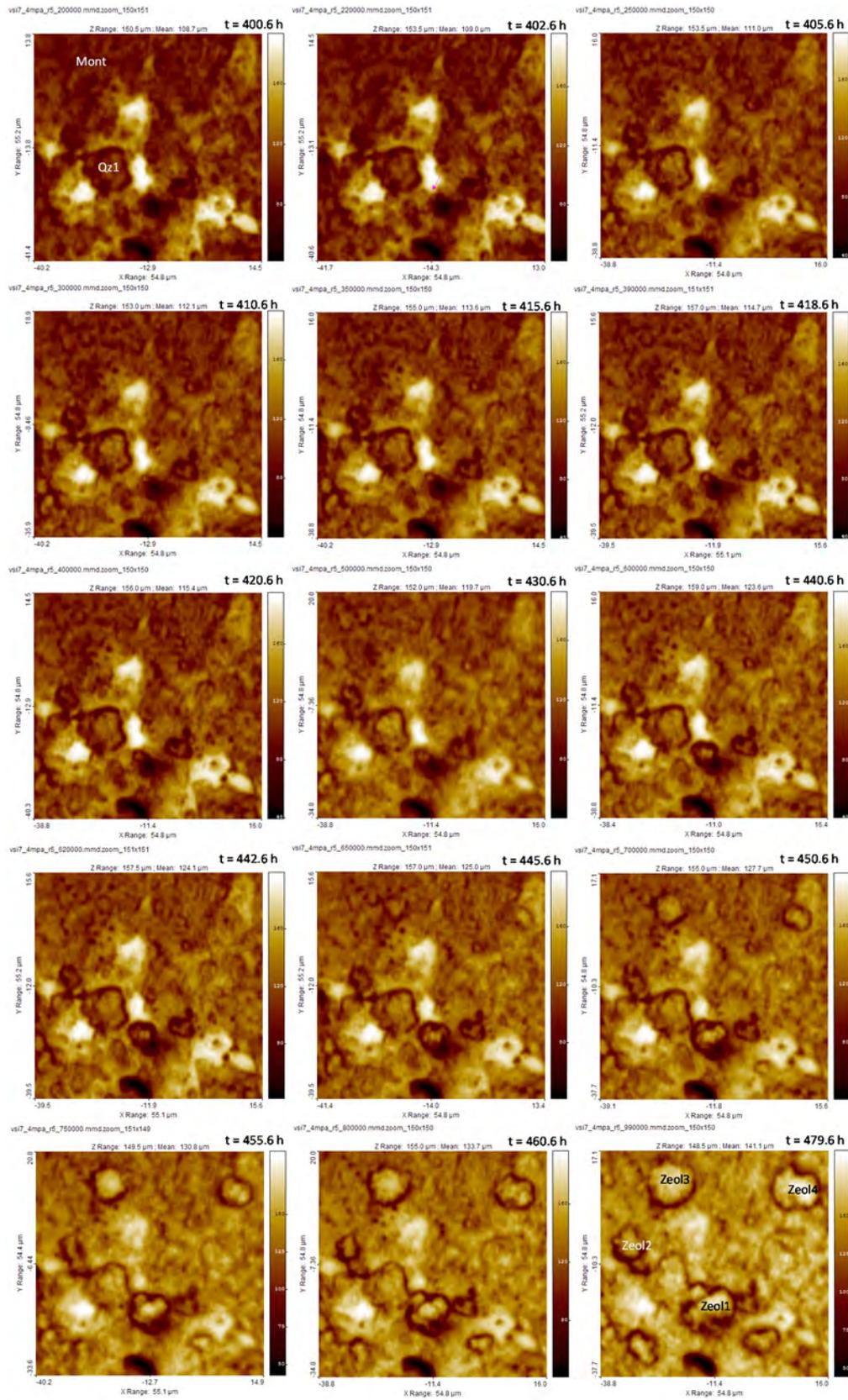


図 2.1.1-8 ALT-VSI7 の核形成過程のその場観察結果 (AOI 拡大)  
(Mont: モンモロロナイト、Qz: 石英)

ALT-VSI7 の観察結果を、表 2.1.1-7 にまとめて示す。石英では $\sim 1\text{E-}6$  nm/s の溶解が、またゼオライトについては $\sim 1\text{E-}2$  nm/s の速い成長速度が確認された。

表 2.1.1-7 視野内の鉱物の溶解と成長速度(ALT-VSI7)

data time (min)	reaction period (min)	Mineral size Qz ( $\mu\text{m}$ )	Mineral size New zeolite ( $\mu\text{m}$ )			
20h00m	24033	9.666	0.387	0.000	0.000	0.000
22h00m	24153	9.716	1.131	1.484	0.000	0.000
25h00m	24333	9.334	1.4705	1.4705	0.000	0.000
30h00m	24633	9.218	1.515	1.515	0.000	0.000
35h00m	24933	9.306	1.547	1.547	0.000	0.000
39h00m	25173	9.268	2.244	1.852	0.000	0.000
40h00m	25233	9.349	2.2698	1.8541	0.000	0.000
50h00m	25833	9.229	2.2196	2.2398	1.4932	1.1061
60h00m	26433	9.303	4.8092	2.6385	2.6385	3.0155
62h00m	26553	9.284	5.1737	2.6734	2.9411	3.3087
65h00m	26733	9.377	6.3483	2.2611	3.7685	5.2759
70h00m	27033	9.315	7.7693	2.9552	5.541	7.0816
75h00m	27333	9.233	9.2936	4.4787	6.3448	9.7038
80h00m	27633	8.940	10.333	4.8438	8.1972	10.805
99h00m	28773	9.196	13.082	6.6174	11.397	12.499
		rate =	rate =	rate =	rate =	rate =
		-6.788E-04	3.744E-02	1.748E-02	3.668E-02	6.303E-02

ALT-VSI7 試験の条件と核形成待ち時間観察結果を表 2.1.1-8 に示す。

表 2.1.1-8 Run ALT-VSI7 の試験条件と二次鉱物生成待ち時間のまとめ

Run#	Solution	compaction P (MPa)	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH calc	solution volume (ml)	flow rate ( $\mu\text{l}/\text{min}$ )	duration (min)	reaction period (hr)	Remarks
Run1-1	R-ix2	4.0	70	12.3	23.5	22.4	1050	17.5	
Run1-2	R-ix2	4.0	70	12.3	4.3	2.9	2514	41.9	
Run1-3	R-ix2	4.0	70	12.3	21.2	25.6	3341	55.7	
Run1-4	R-ix2	4.0	70	12.3	23.5	28.9	4153	69.2	
Run2	R-ix2	4.0	70	12.3	0.0	0.0	9915	165.3	
Run3	R-ix2	4.0	70	12.3	0.0	0.0	16362	272.7	flow stopped
Run4	R-ix2	4.0	70	12.3	0.0	0.0	22833	380.6	
Run5	R-ix2	4.0	70	12.3	0.0	0.0	28813	480.2	22h00m: nucleation!
Run6	R-ix2	4.0	70	12.3	0.0	0.0	33109	551.8	
Induction period (min):									14238

#### 4) ALT-VSI8

ALT-VSI8 の条件の試験では、溶液が Region I の 4 倍 (IS = 2 M) の条件での観察を行った。観察結果を図 2.1.1-9 に示す。また AOI における鉱物の溶解、成長観察結果を図 2.1.1-10 に示す。

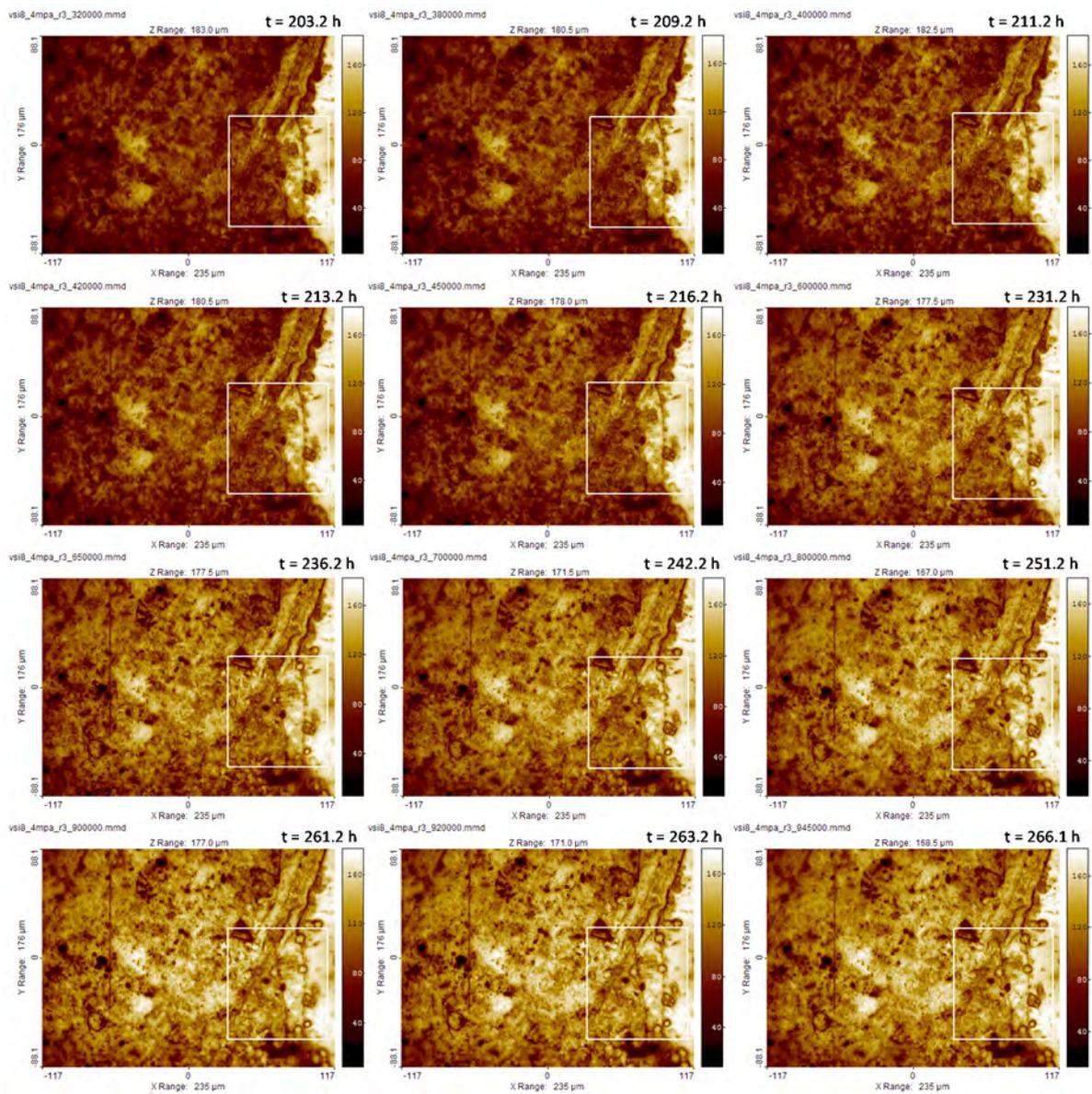


図 2.1.1-9 ALT-VSI8 の核形成過程のその場観察結果(203.2 h 以降)

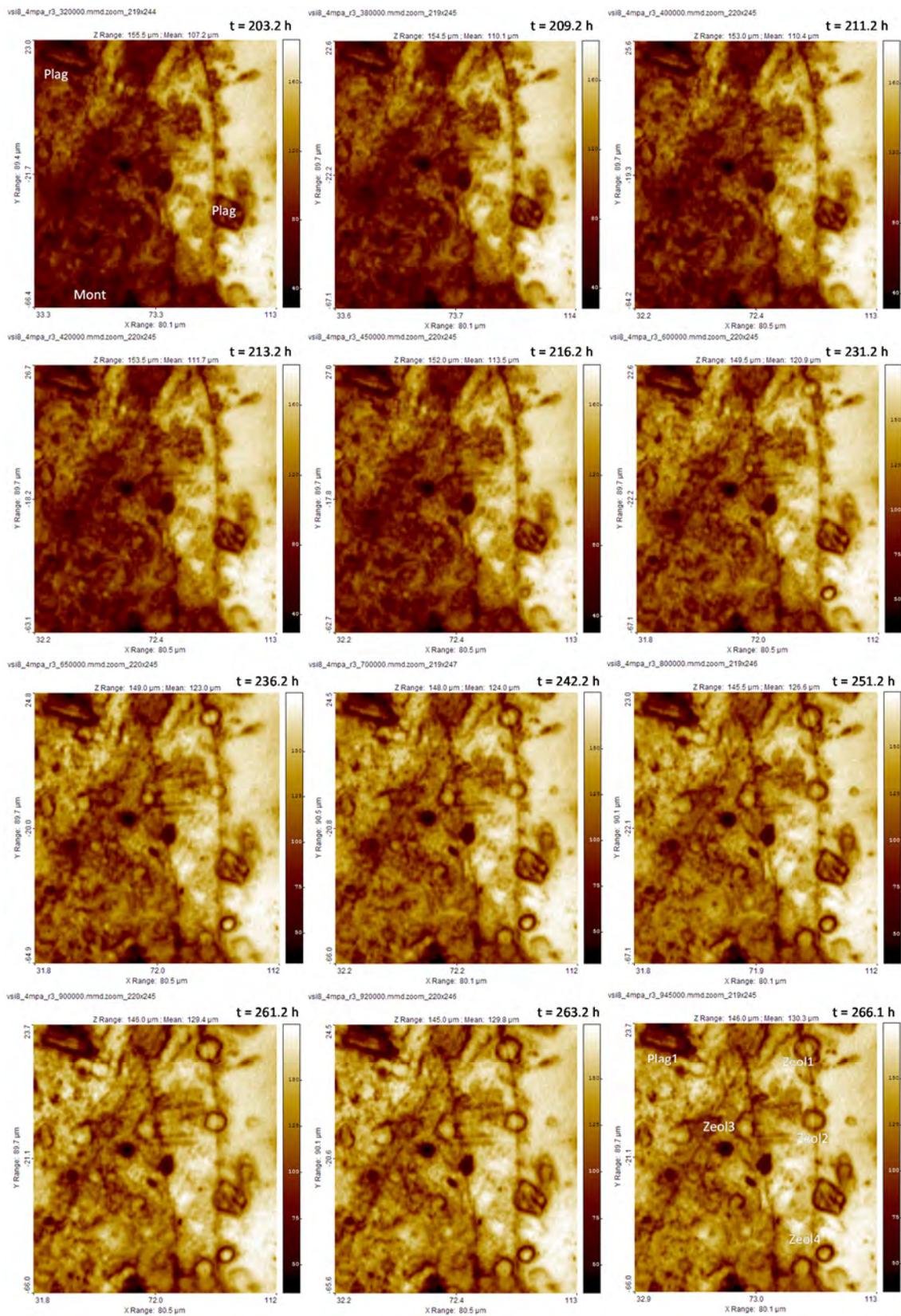


図 2.1.1-10 ALT-VSI8 の核形成過程のその場観察結果 (AOI 拡大)  
(Mont: モンモリロナイト、Plag: 斜長石、Zeol: ゼオライト)

ALT-VSI8 の条件での観察結果を、表 2.1.1-9 にまとめて示す。斜長石では $\sim 1\text{E}-3$  nm/s の溶解が、またゼオライトについては $\sim 1\text{E}-2$  nm/s の速い成長速度を確認した。

表 2.1.1-9 視野内の鉱物の溶解と成長速度(ALT-VSI8)

data time (min)	reaction period (min)	Mineral size Plag (um)	Mineral size New zeolite (um)			
32h00m	12189	15.178	0.000	0.000	0.000	0.000
38h00m	12549	15.079	0.000	0.000	0.000	0.736
40h00m	12669	14.842	0.000	0.000	0.000	0.741
42h00m	12789	14.342	0.000	0.000	0.000	1.839
45h00m	12969	14.497	0.000	0.000	0.000	2.602
60h00m	13869	14.459	3.337	1.854	5.191	4.078
65h00m	14169	13.803	4.8498	4.8498	5.969	4.477
70h00m	14469	13.284	5.1659	5.5349	5.9038	4.7969
80h00m	15069	13.005	6.3167	6.3167	6.6883	4.8304
90h00m	15669	12.955	6.6626	6.6626	7.4028	4.8118
92h00m	15789	12.238	6.6752	6.6752	7.4169	4.821
94h50m	15959	11.889	6.6873	6.6873	7.4304	4.8297
		rate = -6.470E-03	rate = 2.541E-02	rate = 5.113E-02	rate = 9.225E-03	rate = 5.041E-02

ALT-VSI8 試験の条件と核形成待ち時間観察結果を表 2.1.1-10 に示す。

表 2.1.1-10 Run ALT-VSI8 の試験条件と二次鉱物生成待ち時間のまとめ

Run# ALT-VSI8	Solution	compaction P (MPa)	Temperature (°C)	pH calc	solution volume (ml)	flow rate (ul/min)	duration (min)	reaction period (hr)	Remarks
<b>Kunigel-V1 fine+CLP</b>								0.0	
Run1-1	R-ix4	20.0	70	12.3	9.5	36.1	263	4.4	
Run1-2	R-ix4	20.0	70	12.3	32.1	46.0	961	16.0	
Run1-3	R-ix4	20.0	70	12.3	28.0	19.4	2404	40.1	
Run1-4	R-ix4	20.0	70	12.3	0.0	0.0	5740	95.7	flow stopped
Run2	R-ix4	20.0	70	12.3	0.0	0.0	10269	171.2	
Run3	R-ix4	20.0	70	12.3	0.0	0.0	15959	266.0	32h00m: nucleation!
Run4	R-ix4	20.0	70	12.3	0.0	0.0	17247	287.5	
									Induction period (min): <b>6449</b>

### (3) 溶液分析

二次鉱物の生成現象において、溶液の過飽和度は極めて重要な情報である。干渉計の自動圧縮セルの通水液の分析結果を用いて、二次鉱物生成に寄与する試料中のモンモリロナイトのゲル中の間隙の溶液の化学組成を推定した。セル全体を通水した溶液へのゲル中の間隙を通過した溶液の寄与は非常に小さい（希釈されている）と考えられることから、まず、この寄与の推定が必要である。表 2.1.1-11 から表 2.1.1-14 には ALT-VSI5 から VSI8 までの試験における通水溶液の化学組成を示す。それらの Si, Al 組成については図 2.1.1-11 のプロットで示す。セル内通水で Si, Al 濃度は定常に達したことを示し、またその時に流速ゼロにしてゼオライト変質を開始している。このときに間隙水組成がどうであったかを知るには、次の試験での送液過程で観測される Si, Al 濃度のピークが利用できる。つまり、送液する濃度との差が、間隙水の寄与分と考えることができる。計算すると、各試験ともおよそ 1%であった。セル内のベントナ

イトゲル中のナノポア流速が  $1E-11$  ul/s 以下であれば、ベントナイトは平衡に達して溶解しないと推定している[3]。今回の試験の流速はゼロであり、随伴鉱物についても同様の確認を行った。

随伴鉱物を含む KV1-ACC 試料には石英が 50.11、アルバイト質斜長石が 25.27 mass%含まれており、これらの溶解が間隙水の Si, Al 成分を大きく支配していると考えられる。そこで、KV1-ACC の添加量に対する単位時間あたりの Si, Al 供給量を、それらの溶解速度から計算した。鉱物の溶解速度は温度と pH の関数で表され、一般式は下式の通りとなる。

$$r(T_0) = k_{H^+} \cdot a^{n_{H^+}} + k_{OH^-} \cdot a^{m_{OH^-}},$$

$$r(T) = r(T_0) \exp(-E_a/RT) \quad (r: \text{mol/m}^2/\text{s}; E_a: \text{cal/mol}; R = 1.987 \text{ cal/K/mol})$$

まず間隙水に対して今回添加した随伴鉱物による Si, Al 成分の寄与を推定した。随伴鉱物は石英とアルバイト長石に近似し、表面積と組成は表 2.1.1-2 における値を適用し、溶解速度は、Brantley (2008)[4], Bandstra and Brantley (2008)[5]にコンパイルされている速度定数の pH 依存性と反応次数、活性化エネルギー  $E_a$  を元に計算した。表 2.1.1-15 にその計算結果を示す。核形成までの待ち時間 (VSI 試験の場合) および総試験時間 (2.1.2 項のシリンジ ALT 試験) と溶解速度定数から得た間隙水 Si, Al 濃度は 0.37-1.50 M となり、石英とアルバイトについては平衡に達しているとは推察される。

表 2.1.1-11 から表 2.1.1-14 に試験における最後の通水溶液の化学組成とそれに基づく PHREEQC[6]の計算による、フィリップサイト(PHI(K))の過飽和度も示す。

VSI5 試験では、高濃度の Si, Al 組成が、最後の溶液 (次の試験の通水で回収) で観測されていて、先に求めたセル内のゲル中を通過した間隙水の混合率 1%としてマスバランス計算すると、100 倍の高濃度の Si, Al 成分が得られ、通水溶液の Ca 濃度や pH が矛盾する。そこで、PHREEQC で 70 °C の 0.2M NaOH+0.3M KOH+0.01M CaOH 溶液における Na-montmorillonite+Quartz+Albite の平衡組成を計算すると、Si =  $2.45E-1$ , Al =  $6.58E-6$  M, pH = 11.51 が得られる。このとき、フィリップサイト(PHI(K))の過飽和度は 3.96 となる。

VSI6 は、高濃度の Si, Al 組成および核形成現象そのものが確認できなかったが、間隙水組成の計算からは、明らかに高濃度の Si, Al が期待されるにもかかわらず、核形成が確認されなかったのは、過飽和度計算では考慮されない Si/Al, (Na+K)/Si, (Na+K)/Al などの陽イオン活量比がゼオライト組成から大きく外れていた可能性がある。次の試験で観測された試験溶液の PHI(K)過飽和度は -4.11 と未飽和であることが示され、観察結果とは整合的である。溶液濃度を高めた試験の VSI7, 8 においては、溶液組成の Si, Al が希薄であったが、核形成は確認されているため、VSI5 試験の溶液組成に Na, K のみが 2 倍、4 倍で同様の平衡計算を行った。その結果、PHI(K)の過飽和度はそれぞれ 4.21, 4.54 となった。随伴鉱物の量を変えても、平衡計算上は変わらず、また速度論的に濃度を計算しても、液固比が小さい場合、容易に平衡に達するために、添加の効果は陽イオン活量比を変化させる寄与にとどまったと考えられる。その点、アルカリ濃度を変える手法は、セメント溶出溶液のイオン強度から逸脱するが、確かに過飽和度を増大させているので、今後の核形成試験に用いることができると考えられる。

表 2.1.1-11 ALT-VSI5 試験の排出溶液の化学組成

Run#	Solution	Compaction P (MPa)	Solution volume (ml)	pH 25degC	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Si (uM)	Al (uM)	pH calc.	Saturation index PHI	
<b>ALT-VSI5</b>																
<b>Kunigel-V1 fine+CLP</b>																
Run1	R-I	4.0	3.0	13.14	1.632	0.021	0.127	0.951	0.008	4193.4	9416.5	58.13	0.79			
Run2&3	R-I	4.0	6.0	13.16	6.278	0.474	0.037	0.196	0.008	4650.5	9645.4	223.53	17.57			
Run6	R-I	4.0	9.4	13.18	26.662	0.367	0.127	0.062	0.008	4540.8	9733.0	949.33	13.59			
Run6b	R-I	4.0	12.4	13.14	8.765	0.021	0.127	0.017	0.008	4411.8	9817.6	312.08	0.79			
Run6c	R-I	4.0	18.4	13.10	2.860	0.021	0.052	0.039	0.008	4367.5	9584.4	101.83	0.79			
Run6d	R-I	4.0	24.4	13.08	5.318	0.021	0.010	0.094	0.008	4353.1	9495.1	189.37	0.79			
Run6e	R-I	4.0	46.4	13.10	1.975	0.088	0.043	0.972	0.008	4307.2	9438.7	70.34	3.25			
Run6f	R-I	4.0	67.9	13.09	1.110	0.014	0.028	1.631	0.008	4249.0	9396.8	39.51	0.54			
Run6g	R-I	4.0	70.9	13.11	2.343	0.021	0.127	1.706	0.008	4415.7	9946.5	83.42	0.79			
Run7	R-I	4.0	75.9	13.11	2.053	0.021	0.127	1.525	0.008	4421.1	9656.2	73.10	0.79			
Porewater (Run6-1 of ALT-VSI6)				Dilution factor	13.08	1047.538	46.610	3.298	0.325	0.008	4479.1	9729.1	37298.83	1727.46	13.08	3.86

表 2.1.1-12 ALT-VSI6 試験の排出溶液の化学組成

Run#	Solution	Compaction P (MPa)	Solution volume (ml)	pH 25degC	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Si (uM)	Al (uM)	pH calc.	Saturation index PHI
<b>ALT-VSI6</b>															
<b>(Kunigel-V1 fine+CLP)95+(ACC)5</b>															
Run6-1	R-I	4.0	17.6	13.08	1047.538	46.610	3.298	0.325	0.008	4479.1	9729.1	37298.83	1727.46		
Run6-2	R-I	4.0	55.6	13.11	2.706	0.138	0.017	0.828	0.008	4153.8	9073.0	96.35	5.10		
Run6-3	R-I	4.0	68.4	13.11	1.454	0.053	0.008	1.818	0.008	4429.7	9515.9	51.77	1.95		
Run6-4	R-I	4.0	94.9	13.07	1.513	0.058	0.005	2.012	0.008	4361.1	9490.7	53.86	2.15		
Run6-5	R-I	4.0	107.4	13.14	1.565	0.049	0.005	2.101	0.008	4332.2	9486.2	55.73	1.83		
Run2	R-I	4.0													
Run3	R-I	4.0													
Run4	R-I	4.0													
Run5	R-I	4.0													
Run6	R-I	4.0													
Run7	R-I	4.0													
Run8	R-I	4.0													
Run9	R-I	4.0													
Run10	R-I	4.0													
Run11	R-I	4.0													
Run12	R-I	4.0													
Run13	R-I	4.0													
Run14	R-I	4.0													
Run15	R-I	4.0													
Run16	R-I	4.0													
Run17	R-I	4.0													
Run18	R-I	4.0													
Run19	R-I	4.0		13.23	65.304	7.764	0.032	2.171	0.008	5389.4	11441.8	2325.23	287.76	12.32	-4.11

表 2.1.1-13 ALT-VSI7 試験の排出溶液の化学組成

Run#	Solution	Compaction P (MPa)	Solution volume (ml)	pH 25degC	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Si (uM)	Al (uM)	pH calc.	Saturation index PHI
<b>ALT-VSI7</b>															
<b>Kunigel-V1 fine+CLP</b>															
Run1-1	R-lx2	4.0	23.5	13.24	15.902	0.486	0.128	3.969	0.008	9274.5	11399.4	566.23	18.01		
Run1-2	R-lx2	4.0	4.3	13.27	13.167	1.162	0.073	4.464	0.008	10467.0	11388.6	468.84	43.08		
Run1-3	R-lx2	4.0	21.2	13.32	5.551	0.444	0.054	4.201	0.008	10398.6	11448.2	197.66	16.46		
Run1-4	R-lx2	4.0	23.5	13.37	1.509	0.107	0.016	4.714	0.008	10200.8	22690.5	53.74	3.96		
Run2	R-lx2	4.0													
Run3	R-lx2	4.0													
Run4	R-lx2	4.0													
Run5	R-lx2	4.0													
Run6	R-lx2	4.0			54.049	4.210	0.081	5.319	0.010	12016.1	28213.5	1924.47	156.05	12.65	4.21

表 2.1.1-14 ALT-VSI8 試験の排出溶液の化学組成

Run#	Solution	compaction P (MPa)	Solution volume (ml)	pH 25degC	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Si (uM)	Al (uM)	pH calc.	Saturation index PHI
<b>ALT-VSI8</b>															
<b>Kunigel-V1 fine+CLP</b>															
Run1-1	R-lx4	4.0	9.5	13.43	0.282	0.043	0.253	10.674	0.016	20490.4	44739.3	10.05	1.58		
Run1-2	R-lx4	4.0	32.1	13.24	2.229	0.326	0.021	5.972	0.010	18926.6	42907.9	79.35	12.10		
Run1-3	R-lx4	4.0	28.0	13.26	1.819	0.203	0.019	6.742	0.010	18347.4	43063.5	64.77	7.53		
Run1-4	R-lx4	4.0													
Run2	R-lx4	4.0													
Run3	R-lx4	4.0													
Run4	R-lx4	4.0													

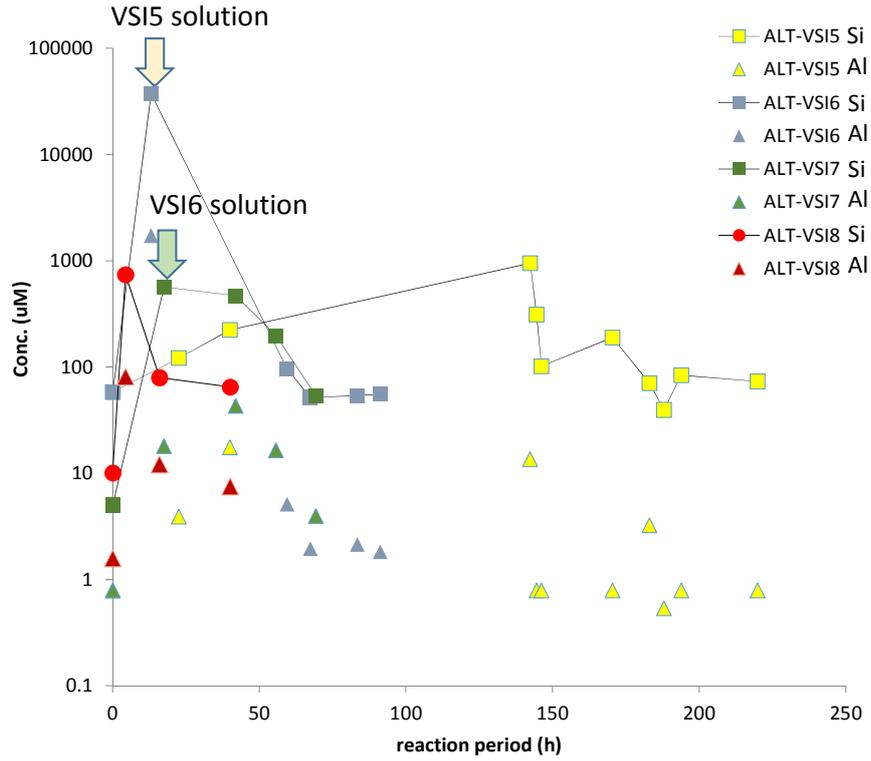


図 2.1.1-11 通水溶液の Si, Al 組成

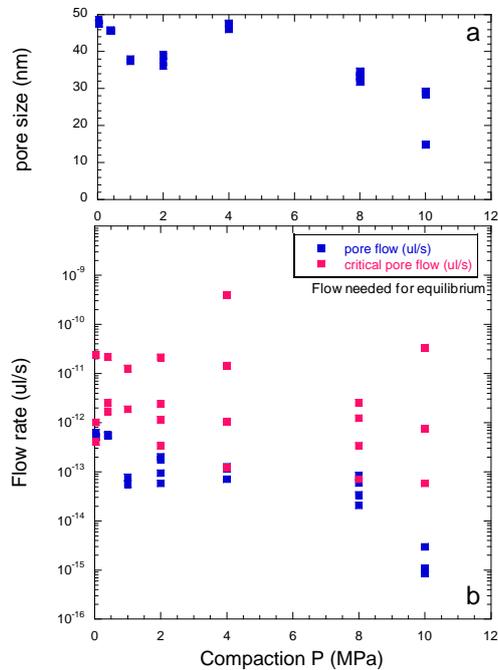


図 2.1.1-12 圧縮圧力とポア内の推定流速と平衡状態を維持するための臨界流速[3]

表 2.1.1-15 随伴鉱物の溶解による間隙水組成の評価

Oxide (wt.%)	KV1	KV1-fine1a	KV1-ACC
SiO2	75.76	74.98	80.62
Al2O3	16.11	13.78	8.2
TiO2	0.24	0.21	0.22
Fe2O3	0.62	2.54	2.29
MnO	0.08	0.01	0.25
MgO	2.76	3.75	1.59
CaO	2.11	1.61	5.05
Na2O	2.01	2.5	0.95
K2O	0.3	0.36	0.61
P2O5		0.25	0.23
total	100	100	100
Specific surface area (m2/g)			
		73.18	112.91
Run#	VSI5&6	ALT17-20	
Quartz wt.%	57.06	50.11	
Albite wt.%	2.18	25.27	
Rate qz 70°C	1.45E-08	mol/m2/s	
Rate ab 70°C	1.64E-09		
R Si	9.62E-07	mol/ACCg/s	
R Al	4.68E-08		
V bent VSI	1.26E-04	cm3	
M bent VSI	1.51E-04	g	
V pore VSI	6.98E-05	cm3	
V bent Syr	1.60E+00	cm3	
M bent Syr	1.92E+00	g	
V pore Syr	8.89E-01	cm3	
Run#	ACC wt.%	C Si (M)	C Al (M)
VSI5 (15864 min)	0.00	0.00E+00	0.00E+00
VSI6 (87136 min)	5.00	3.74E-01	1.24E-01
ALT17 (181.3d)	0.00	0.00E+00	0.00E+00
ALT18 (do.)	5.16	3.86E-01	2.54E-01
ALT19 (do.)	10.00	7.48E-01	4.93E-01
ALT20 (do.)	20.07	1.50E+00	9.90E-01

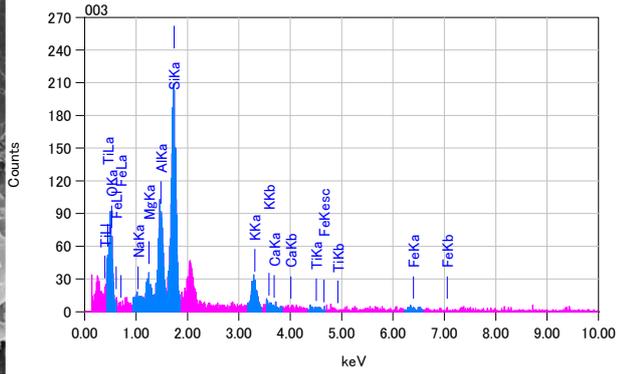
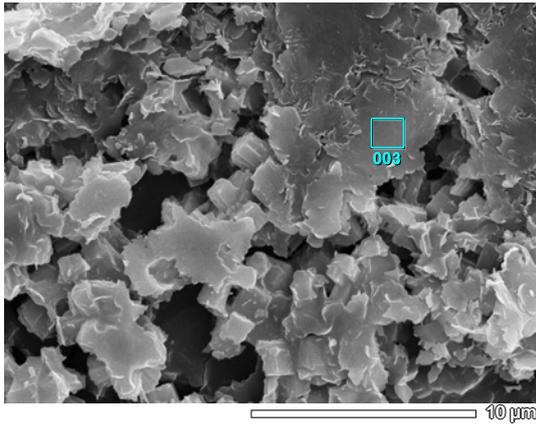
#### (4) 変質相の観察と分析

##### 1) FESEM-EDS による観察と分析

###### a. ALT-VSI5

ALT-VSI5 試料の FESEM-EDS 観察分析結果を図 2.1.1-13 から図 2.1.1-18 に示す。

図 2.1.1-13 によれば、もともとゲル状に分布していたモンモリロナイトは空隙部の多くは結晶質の変質相に交代されており、残存部を分析するとスメクタイトの構造式に近い組成を示すが、八面体サイトがやや不足した組成を示していて Mg に濃縮(1.17 apfu)している（オリジナル組成は 0.66 apfu based on O = 22）ことがわかる。この組成変化はアルカリ溶液の通水過程で起こるモンモリロナイトのクリソタイル（低温型蛇紋石）化の傾向によることが推測される。そのモンモリロナイトの変質と同時に空隙を中心に起きている変質相の結晶化は顕著で、空隙を充填するようにゼオライト状の結晶相が空隙の多くを充填しているが、完全に密に充填はしておらず、依然空隙を残していることがわかる。



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.4686  
 全酸素数: 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		46.80						
Na K	1.041	0.49	0.40	0.71	Na2O	0.66	0.16	0.8540
Mg K	1.253	3.77	0.37	10.31	MgO	6.25	1.17	6.1604
Al K	1.486	11.62	0.41	14.30	Al2O3	21.95	3.24	20.7735
Si K	1.739	27.79	0.51	65.74	SiO2	59.45	7.44	51.1260
K K	3.312	7.44	0.45	6.32	K2O	8.96	1.43	16.7542
Ca K	3.690	0.28	0.62	0.46	CaO	0.39	0.05	0.6515
Ti K								
Fe K	6.398	1.82	1.47	2.16	FeO	2.34	0.24	3.6805
合計		100.00		100.00		100.00	13.73	

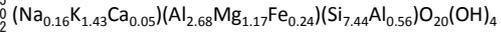
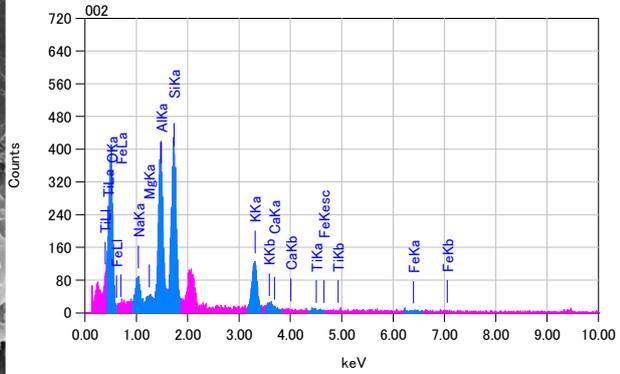
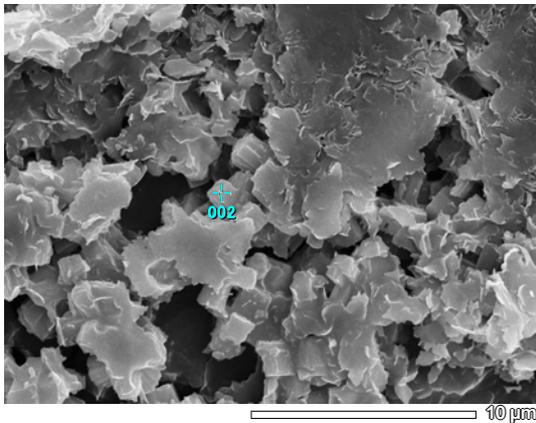


図 2.1.1-13 ALT-VSI5 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 1)

図 2.1.1-14 によれば、変質部分の化学組成は  $\text{Si}/\text{Al} = 6.35/5.82 = 1.09$ 、 $(\text{K}+\text{Na})/(\text{K}+\text{Na}+\text{Ca}) = (2.54+1.87)/(2.54+1.87+0.04) = 0.99$  であり、ゼオライトの分類では Ca に乏しいためナトロライトに属する。

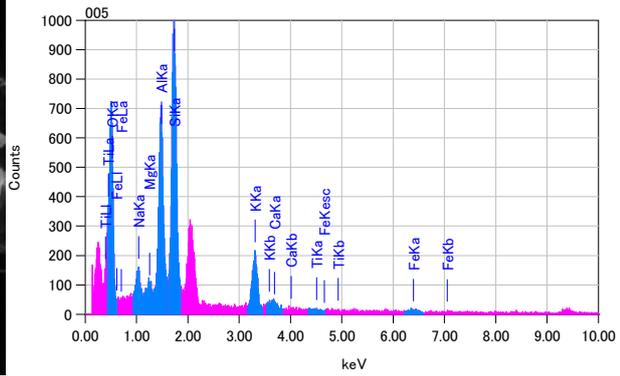
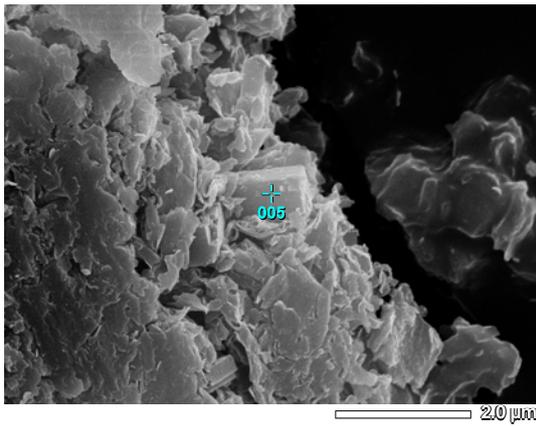


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.3102  
 全酸素数: 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		44.09						
Na K	1.041	4.93	0.26	7.94	Na2O	6.65	1.87	8.4860
Mg K	1.253	0.59	0.25	1.80	MgO	0.98	0.21	0.8874
Al K	1.486	18.04	0.27	24.74	Al2O3	34.09	5.82	31.0738
Si K	1.739	20.49	0.36	53.98	SiO2	43.84	6.35	34.0413
K K	3.312	11.39	0.30	10.77	K2O	13.72	2.54	24.5767
Ca K	3.690	0.18	0.41	0.33	CaO	0.25	0.04	0.3982
Ti K	4.508	0.28	0.62	0.44	TiO2	0.47	0.05	0.5366
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	16.89	

図 2.1.1-14 ALT-VSI5 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 2)

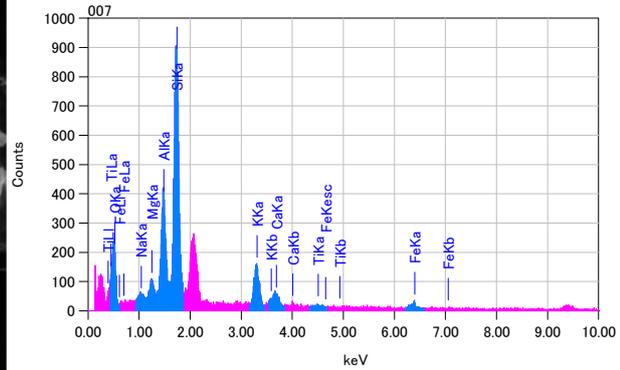
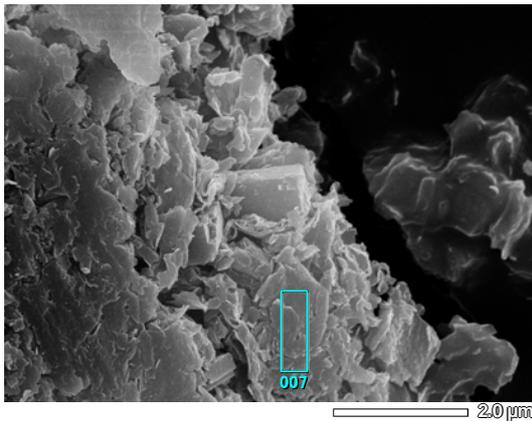
図 2.1.1-15 によると、変質部分の化学組成は Si に富み、 $\text{Si}/\text{Al} = 7.22/4.55 = 1.59$ 、 $(\text{K}+\text{Na})/(\text{K}+\text{Na}+\text{Ca}) = (1.98+1.38)/(1.98+1.38+0.38) = 0.90$  であり、ゼオライトの分類ではフィリップサイトに属する。



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.3175  
 全酸素数: 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		44.90						
Na K	1.041	3.71	0.32	5.67	Na2O	5.01	1.38	6.2925
Mg K	1.253	1.26	0.31	3.65	MgO	2.10	0.44	1.9135
Al K	1.486	14.35	0.33	18.65	Al2O3	27.11	4.55	24.7340
Si K	1.739	23.73	0.43	59.25	SiO2	50.76	7.22	40.9819
K K	3.312	9.06	0.36	8.12	K2O	10.91	1.98	19.7391
Ca K	3.690	1.76	0.51	3.08	CaO	2.46	0.38	3.9441
Ti K	4.508	0.19	0.76	0.27	TiO2	0.31	0.03	0.3562
Fe K	6.398	1.05	1.21	1.32	FeO	1.35	0.16	2.0387
合計		100.00		100.00		100.00	16.15	

図 2.1.1-15 ALT-VSI5 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 3)

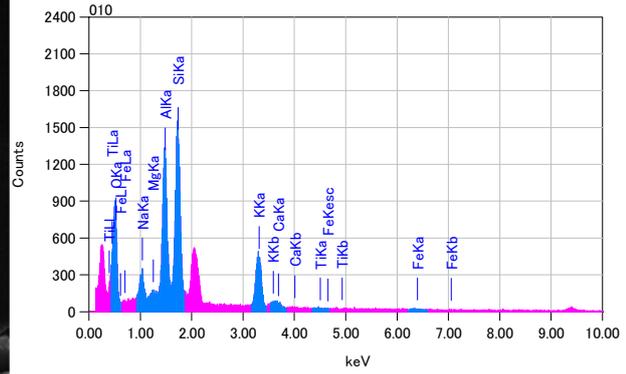
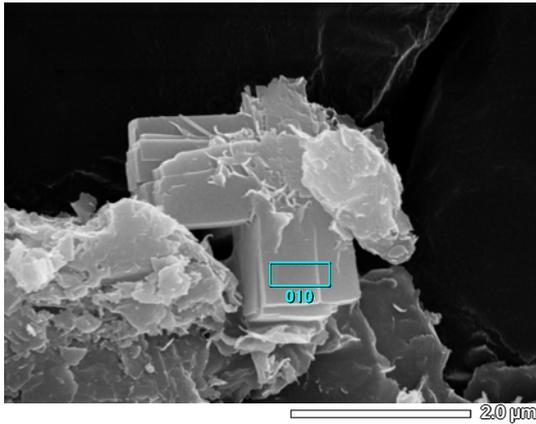


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.3457  
 全酸素数: 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		45.22						
Na K	1.041	0.98	0.31	1.43	Na2O	1.32	0.33	1.5607
Mg K	1.253	2.29	0.29	6.29	MgO	3.80	0.73	3.4144
Al K	1.486	10.08	0.31	12.49	Al2O3	19.05	2.91	16.9381
Si K	1.739	26.74	0.38	63.63	SiO2	57.20	7.41	47.1076
K K	3.312	8.23	0.33	7.04	K2O	9.92	1.64	17.7363
Ca K	3.690	2.87	0.46	4.79	CaO	4.01	0.56	6.3674
Ti K	4.508	0.22	0.70	0.31	TiO2	0.37	0.04	0.4226
Fe K	6.398	3.36	1.11	4.02	FeO	4.32	0.47	6.4527
合計		100.00		100.00		100.00	14.08	

図 2.1.1-16 ALT-VSI5 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 4)

図 2.1.1-17 によると、変質部分にフィリップサイトに典型的な十字ブロック型の結晶相が確認できる。しかし、化学組成は Si に乏しく、組成的には  $Si/Al = 6.59/5.24 = 1.26$ 、 $(K+Na)/(K+Na+Ca) = (2.74+1.71)/(2.74+1.71+0.31) = 0.93$  と、ナトロライトとフィリップサイトの中間の組成を示している。



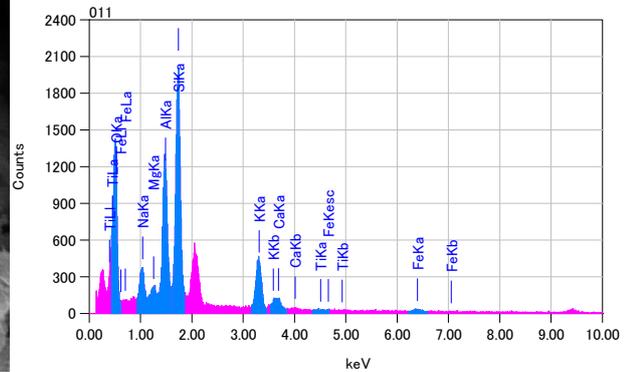
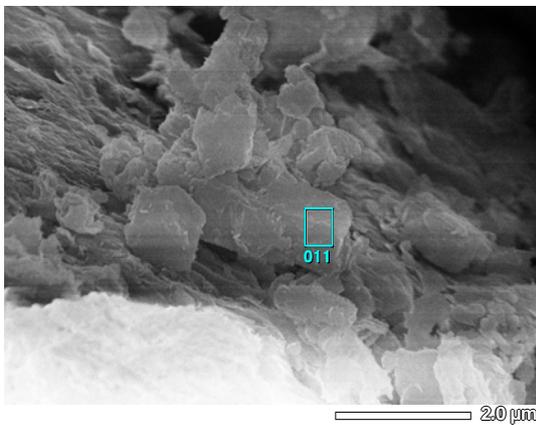
ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.3212  
 全酸素数: 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		43.51						
Na K	1.041	4.46	0.34	7.05	Na2O	6.01	1.71	7.3622
Mg K	1.253	0.74	0.33	2.21	MgO	1.23	0.27	1.0781
Al K	1.486	16.01	0.35	21.57	Al2O3	30.25	5.24	26.7777
Si K	1.739	20.97	0.46	54.30	SiO2	44.87	6.59	34.6009
K K	3.312	12.14	0.38	11.28	K2O	14.62	2.74	25.7253
Ca K	3.690	1.39	0.54	2.53	CaO	1.95	0.31	2.9945
Ti K	4.508	0.18	0.80	0.27	TiO2	0.30	0.03	0.3290
Fe K	6.398	0.60	1.27	0.78	FeO	0.77	0.10	1.1323
合計		100.00		100.00		100.00	16.98	

図 2.1.1-17 ALT-VSI5 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 5)

図 2.1.1-18 によれば、変質相は Si が多い組成を示し、 $Si/Al = 1.69$ ,  $(K+Na)/(K+Na+Ca) = 0.89$  と、ややフィリップサイトに近い組成であった。

以上の結果より、変質鉱物はゼオライトであり、化学組成上の分類ではフィリップサイトに近いものであることがわかった。



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.2649  
 全酸素数: 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		44.08						
Na K	1.041	4.96	0.26	7.52	Na2O	6.69	1.88	8.2461
Mg K	1.253	1.25	0.26	3.59	MgO	2.08	0.45	1.8298
Al K	1.486	13.22	0.27	17.07	Al2O3	24.97	4.27	22.1043
Si K	1.739	23.24	0.35	57.66	SiO2	49.71	7.21	39.5647
K K	3.312	9.67	0.29	8.62	K2O	11.65	2.15	20.7914
Ca K	3.690	2.11	0.41	3.66	CaO	2.95	0.46	4.6403
Ti K	4.508	0.15	0.61	0.21	TiO2	0.25	0.03	0.2788
Fe K	6.398	1.33	0.97	1.66	FeO	1.71	0.21	2.5447
合計		100.00		100.00		100.00	16.65	

図 2.1.1-18 ALT-VSI5 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 6)

b. ALT-VSI6

ALT-VSI6 試料の観察結果を図 2.1.1-19 から図 2.1.1-21 に示す。高濃度の Region I 溶液(1 M)による影響で、モンモリロナイトは Na-K に富む組成を示す。しかし、前述のように Mg 濃縮は顕著ではない。

図 2.1.1-19 によれば、内部には、添加物であるクリノプチロライトのみが確認され、新たなゼオライトの生成は干渉計観察と同様に確認されなかった。初期の組成と比べてイオン交換によるのか Na に富むことがわかる。

図 2.1.1-20 によれば、ベントナイトには空隙が観察される。これはゲル内にあった空隙が保存されていたものであるが、変質鉱物の生成により充填されることなく、そのまま保存されている。

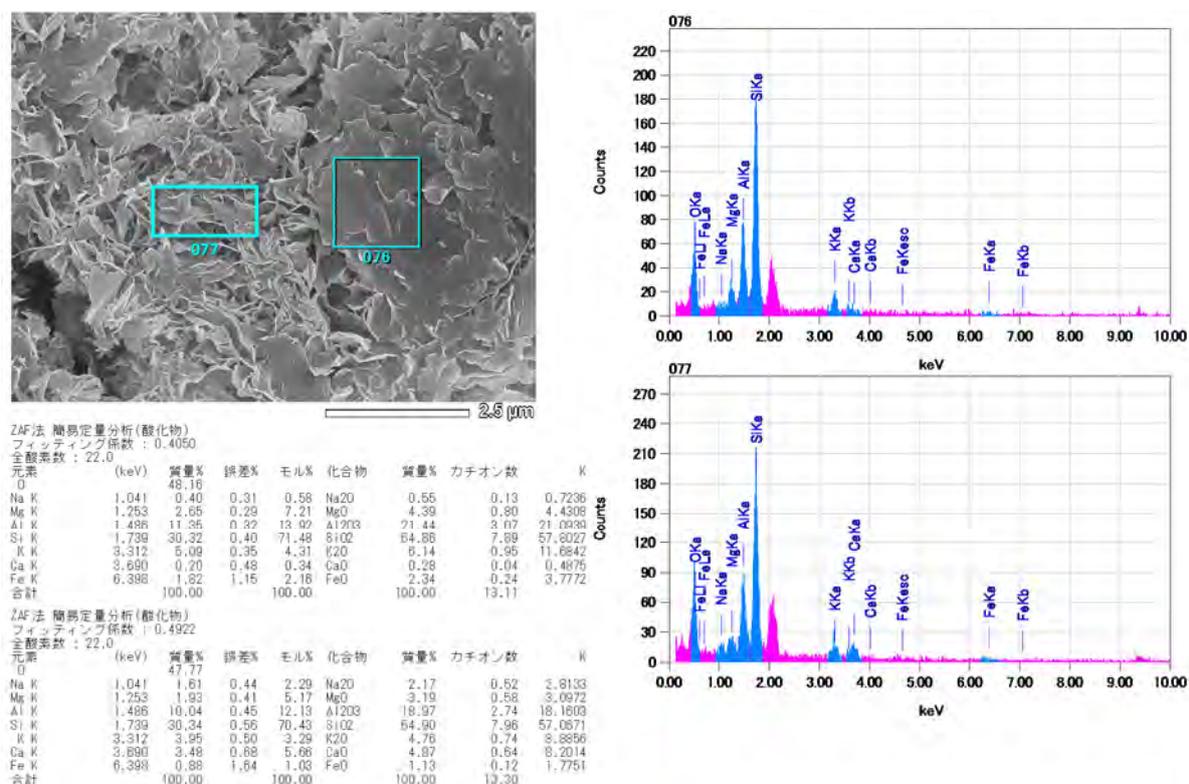


図 2.1.1-19 ALT-VSI6 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 1)

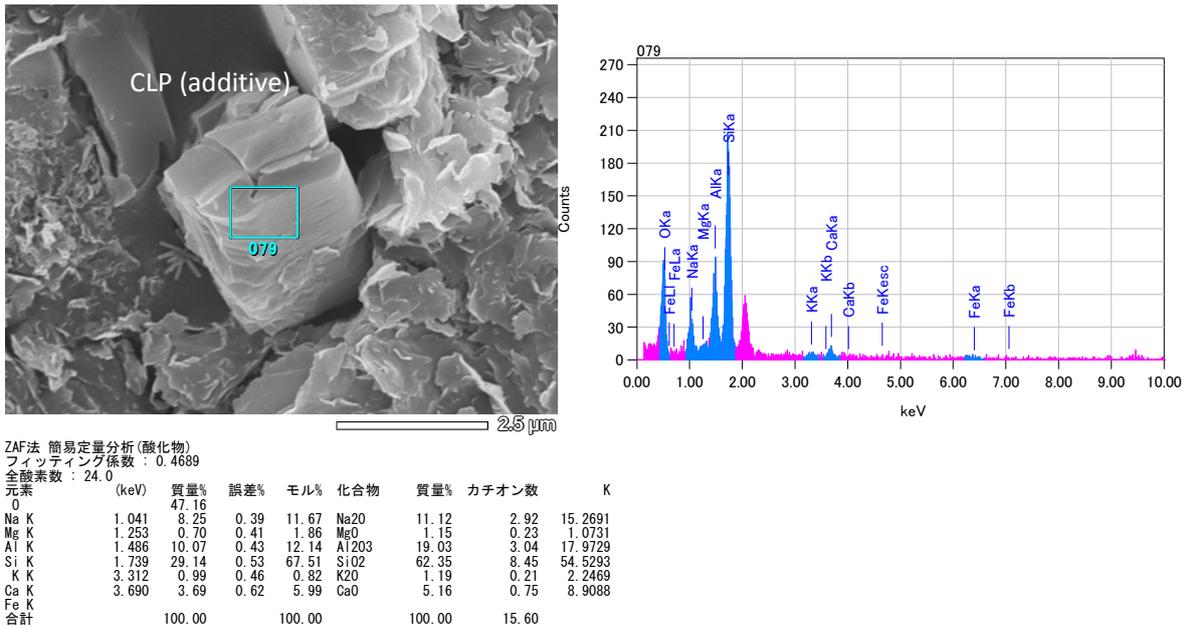


図 2.1.1-20 ALT-VSI6 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 2)

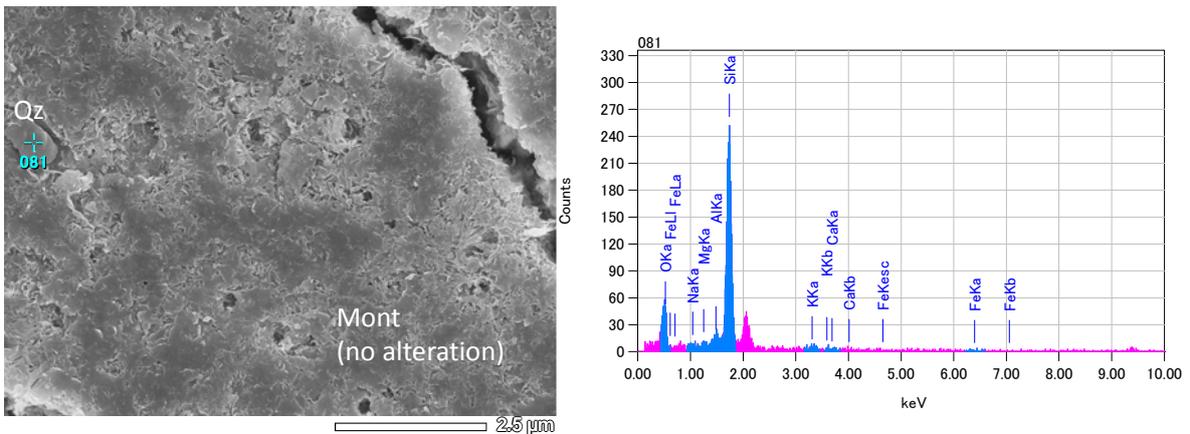
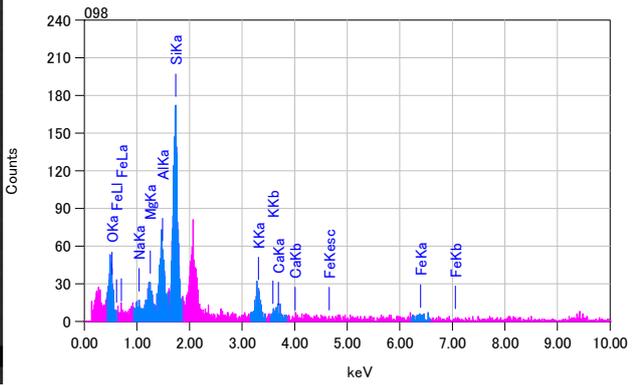
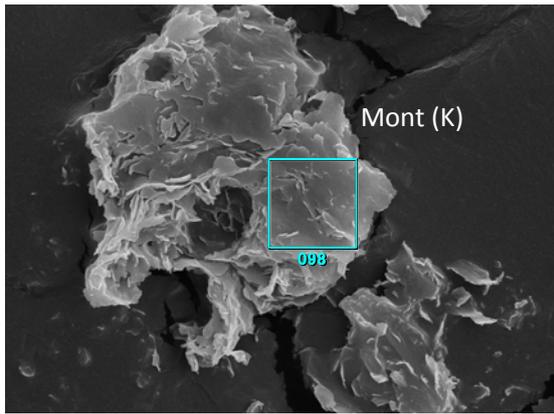


図 2.1.1-21 ALT-VSI6 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 3)

c. ALT-VSI7

ALT-VSI7 試料の観察結果を図 2.1.1-22 から図 2.1.1-27 に示す。高濃度 Region I(1 M) 溶液による変質試験試料である ALT-VSI7 では、溶液によりモンモリロナイトは特に K に富む組成を示している(図 2.1.1-22)。



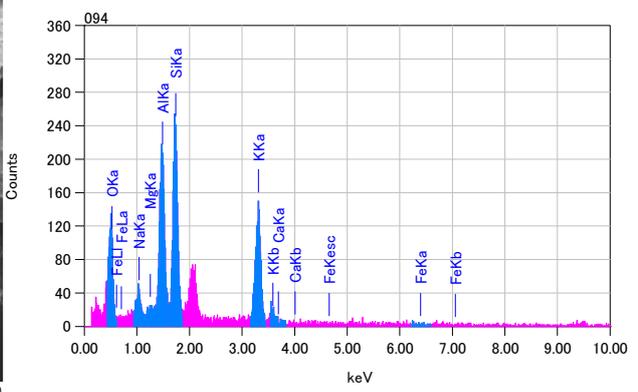
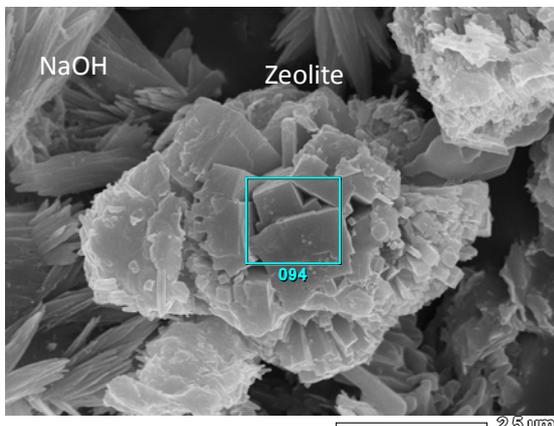
ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数 : 0.5004  
 全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		45.18						
Na K	1.041	1.58	0.44	2.21	Na2O	2.13	0.53	2.5737
Mg K	1.253	4.51	0.41	11.93	MeO	7.48	1.45	6.8211
Al K	1.486	8.40	0.46	10.01	Al2O3	15.87	2.42	13.9255
Si K	1.739	26.88	0.55	61.53	SiO2	57.51	7.46	47.8753
K K	3.312	7.49	0.48	6.16	K2O	9.03	1.49	16.3327
Ca K	3.690	2.89	0.66	4.64	CaO	4.05	0.56	6.5146
Fe K	6.398	3.06	1.58	3.53	FeO	3.94	0.43	5.9571
合計		100.00		100.00		100.00	14.34	

図 2.1.1-22 ALT-VSI7 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 1)

干渉計によるその場観察において、粒子状(球状)に見えていた沈殿相は、ゼオライトの多結晶または双晶であることがわかる(図 2.1.1-23 から図 2.1.1-27)。

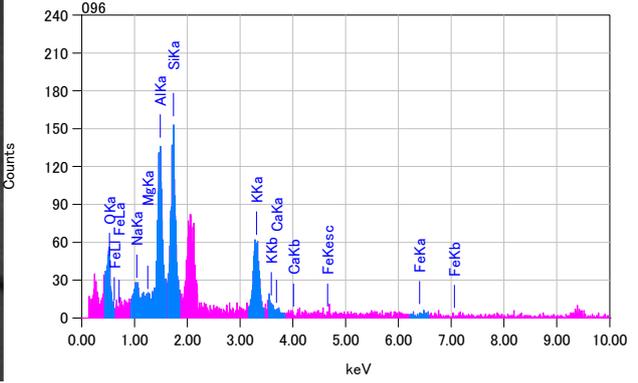
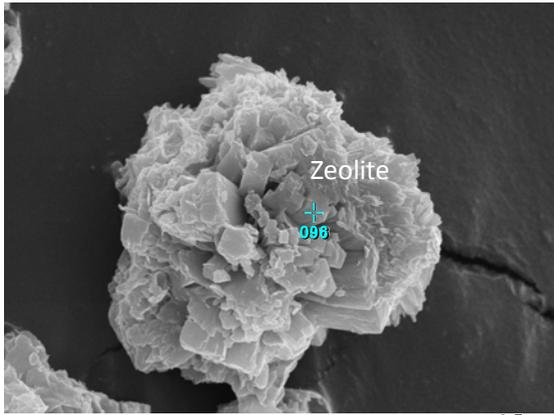
これらのゼオライトの組成は、 $Si/Al = 1.2$ ;  $(Na+K)/(Na+K+Ca) = 0.9$  の Ca に乏しい、ナトロライトに分類されるものである。



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数 : 0.3190  
 全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		41.36						
Na K	1.041	3.36	0.22	5.46	Na2O	4.53	1.36	5.0931
Mg K	1.253	0.49	0.21	1.52	MeO	0.82	0.19	0.6715
Al K	1.486	14.43	0.23	20.00	Al2O3	27.27	4.97	22.6034
Si K	1.739	20.02	0.29	53.29	SiO2	42.82	6.62	31.3667
K K	3.312	19.73	0.24	18.86	K2O	23.76	4.68	39.1781
Ca K	3.690	0.10	0.36	0.18	CaO	0.13	0.02	0.1867
Fe K	6.398	0.52	0.83	0.70	FeO	0.67	0.09	0.9104
合計		100.00		100.00		100.00	17.92	

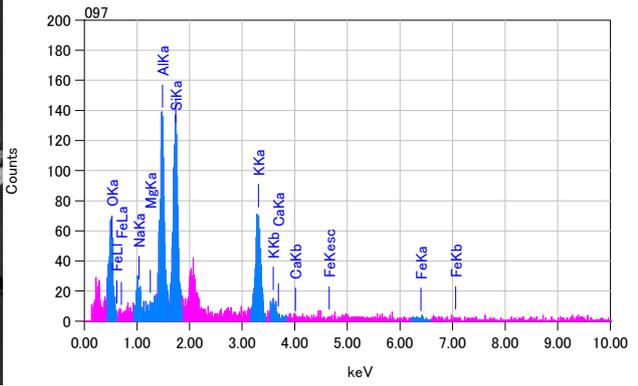
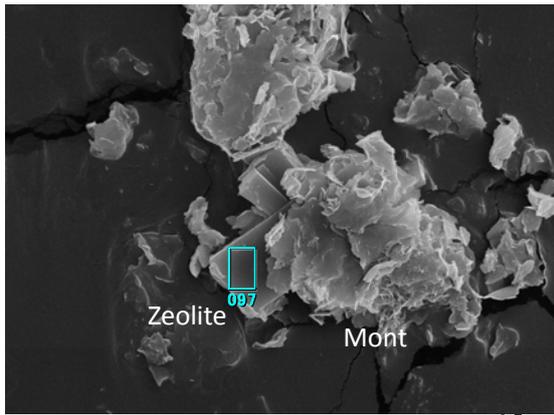
図 2.1.1-23 ALT-VSI7 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 2)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数 : 0.5064  
 全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		42.59						
Na K	1.041	3.37	0.48	5.56	Na2O	4.54	1.32	5.3611
Mg K	1.253	0.05	0.46	0.15	MgO	0.08	0.02	0.0666
Al K	1.486	17.21	0.49	24.21	Al2O3	32.52	5.75	28.3020
Si K	1.739	19.85	0.65	53.66	SiO2	42.47	6.37	31.6370
K K	3.312	16.92	0.54	16.43	K2O	20.39	3.90	34.6333
Ca K								
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	17.36	

図 2.1.1-24 ALT-VSI7 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 3)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数 : 0.3883  
 全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		41.79						
Na K	1.041	3.81	0.28	6.31	Na2O	5.13	1.52	5.8964
Mg K								
Al K	1.486	16.88	0.28	23.83	Al2O3	31.89	5.75	27.0622
Si K	1.739	18.92	0.38	51.30	SiO2	40.47	6.19	29.6276
K K	3.312	17.47	0.31	17.02	K2O	21.05	4.11	35.3910
Ca K								
Fe K	6.398	1.13	1.04	1.54	FeO	1.46	0.19	2.0227
合計		100.00		100.00		100.00	17.75	

図 2.1.1-25 ALT-VSI7 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 4)

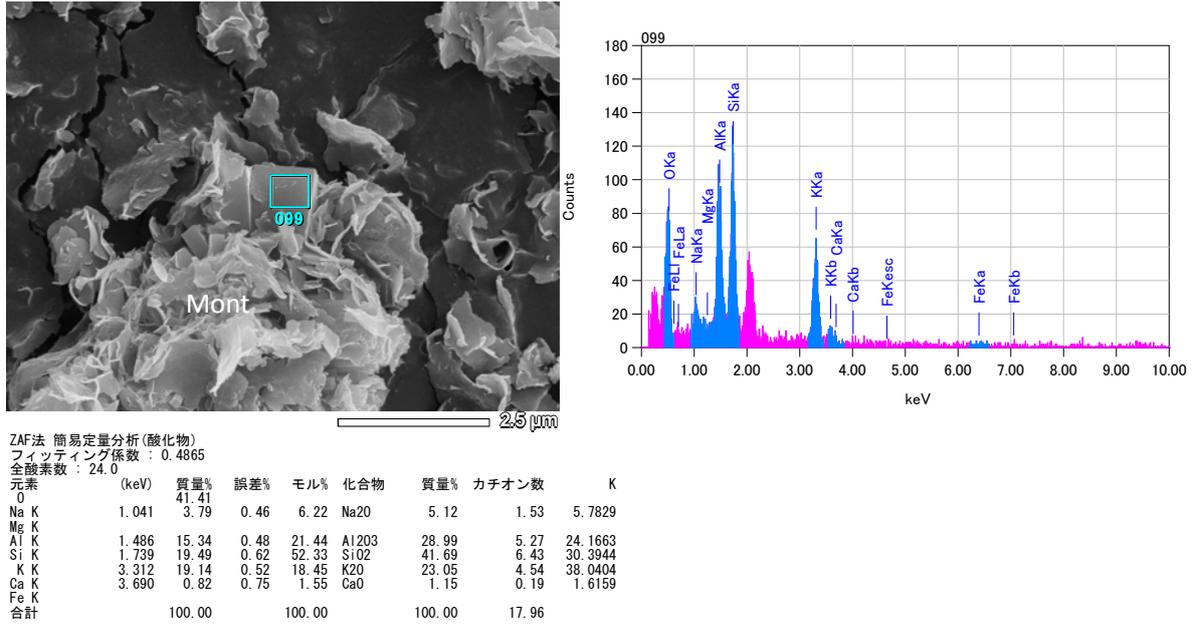


図 2.1.1-26 ALT-VSI7 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 5)

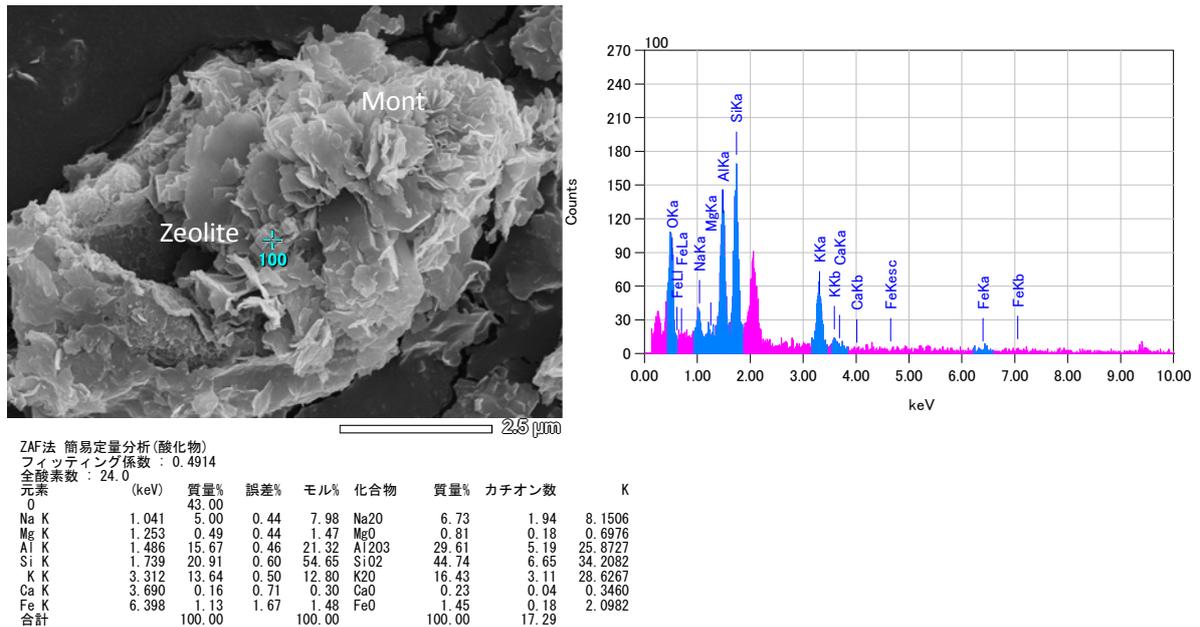
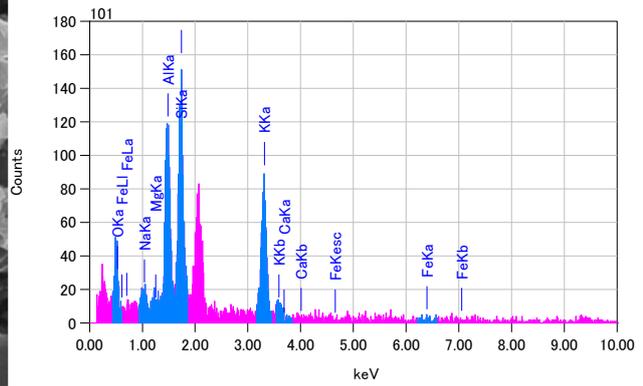
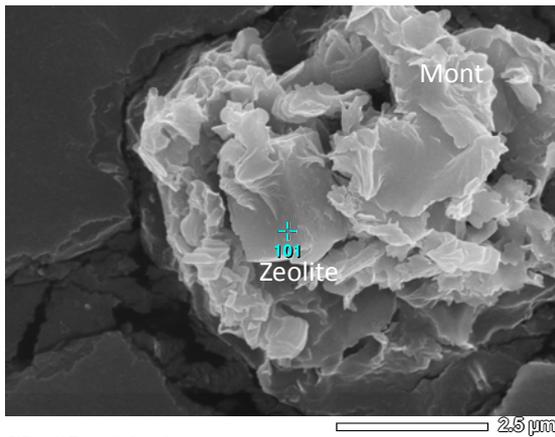


図 2.1.1-27 ALT-VSI7 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 6)

d. ALT-VSI8

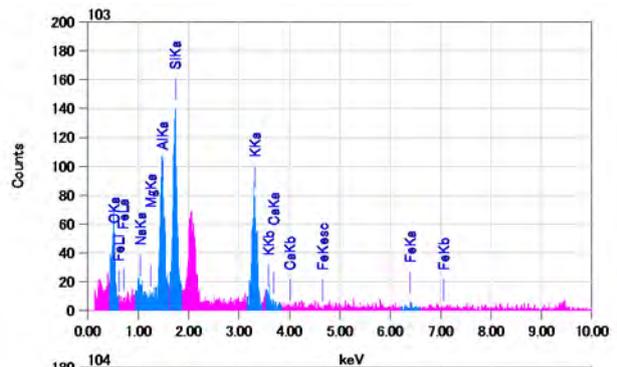
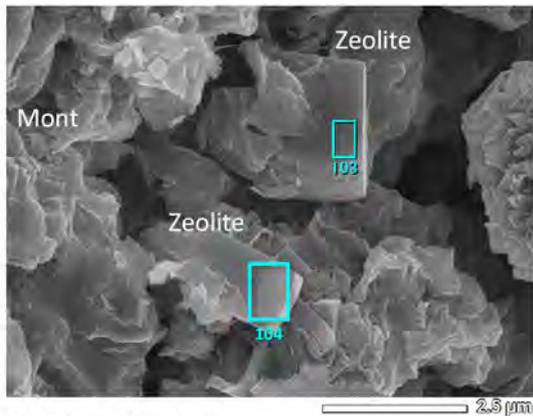
ALT-VSI8 試料の観察結果を図 2.1.1-28 から図 2.1.1-32 に示す。溶液が Region I (2 M) の ALT-VSI8 の試験では、ゼオライトの形態がやや異なる。多くは単結晶で産出している(図 2.1.1-28 から図 2.1.1-31)。



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.4473  
 全酸素数: 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		40.65						
Na K	1.041	2.07	0.42	3.43	Na2O	2.80	0.85	3.0221
Mg K	1.253	0.62	0.39	1.94	MgO	1.03	0.24	0.8327
Al K	1.486	15.01	0.42	21.12	Al2O3	28.36	5.26	23.0661
Si K	1.739	18.75	0.54	50.68	SiO2	40.10	6.30	28.6757
K K	3.312	21.49	0.45	20.87	K2O	25.89	5.19	41.9746
Ca K	3.690	0.11	0.66	0.20	CaO	0.15	0.02	0.2023
Fe K	6.398	1.30	1.52	1.77	FeO	1.67	0.22	2.2265
合計		100.00		100.00		100.00	18.09	

図 2.1.1-28 ALT-VSI8 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 1)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.4588  
 全酸素数: 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		39.91						
Na K	1.041	2.55	0.40	4.22	Na2O	3.44	1.07	3.5828
Mg K	1.253	13.49	0.39	19.01	Al2O3	25.49	4.81	20.1822
Al K	1.486	19.09	0.50	51.70	SiO2	40.86	6.54	28.3207
Si K	3.312	22.89	0.42	22.25	K2O	27.57	5.63	43.9461
Ca K								
Fe K	6.398	2.07	1.43	2.82	FeO	2.66	0.36	3.4680
合計		100.00		100.00		100.00	18.40	

ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.4446  
 全酸素数: 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		41.48						
Na K	1.041	2.81	0.32	4.27	Na2O	3.52	1.05	3.8856
Mg K	1.253	14.72	0.32	20.48	Al2O3	27.81	5.05	23.1243
Al K	1.739	20.09	0.42	53.71	SiO2	42.98	6.82	31.4494
Si K	3.312	18.99	0.35	18.23	K2O	22.87	4.50	37.6778
Ca K	3.690	0.91	0.51	1.70	CaO	1.22	0.21	1.7768
Fe K	6.398	1.20	1.18	1.81	FeO	1.54	0.20	2.0844
合計		100.00		100.00		100.00	17.63	

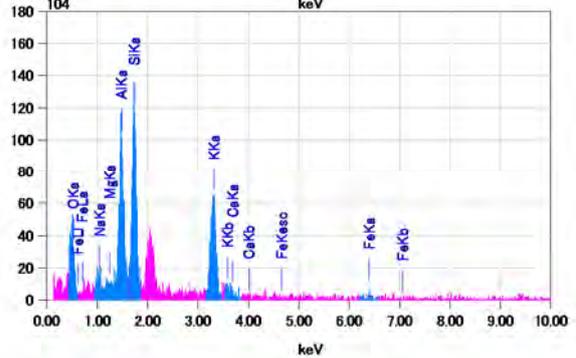
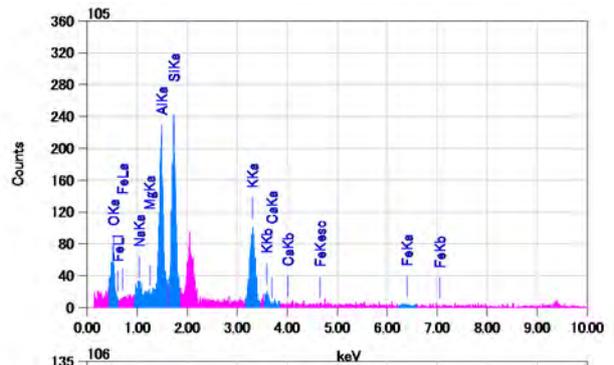
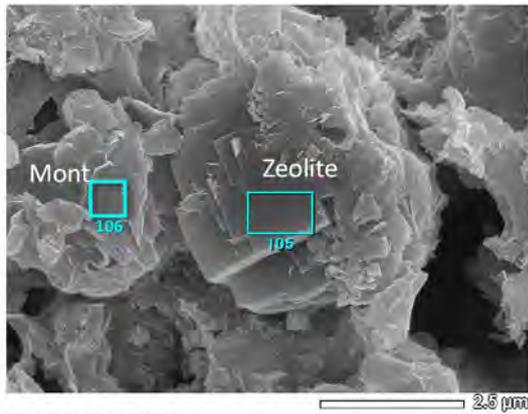


図 2.1.1-29 ALT-VSI8 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 2)



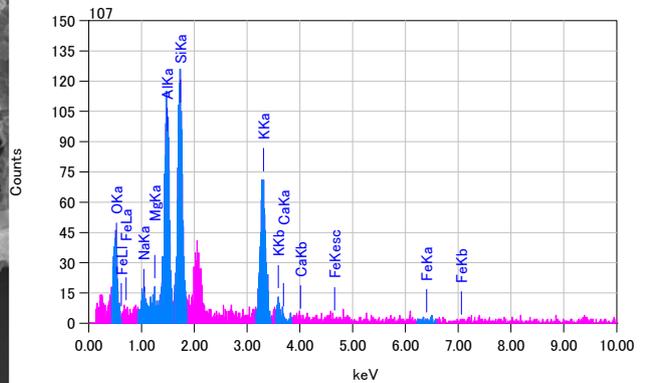
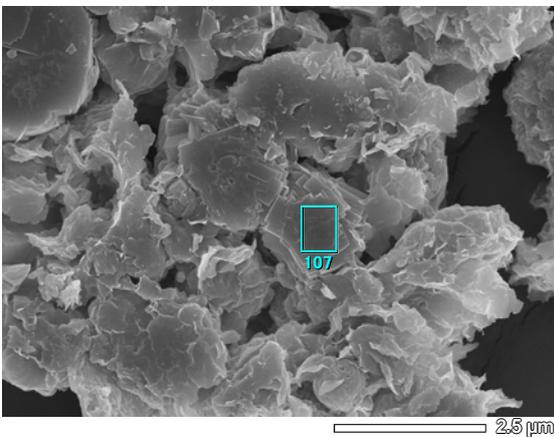
ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.3836  
 全酸素数: 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		43.19						
Na K	1.041	2.11	0.30	3.46	Na2O	2.84	0.82	3.3456
Mg K	1.486	16.80	0.30	23.60	Al2O3	31.75	5.54	26.0343
Al K	1.739	21.10	0.40	36.69	SiO2	45.14	6.69	34.1489
Si K	3.312	16.40	0.33	15.83	K2O	19.76	3.73	33.7523
Ca K								
Fe K	6.398	0.39	1.12	0.53	FeO	0.51	0.08	0.7188
合計		100.00		100.00		100.00		16.83

ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.5173  
 全酸素数: 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		45.32						
Na K	1.041	3.22	0.41	4.82	Na2O	4.34	1.09	5.4854
Mg K	1.253	3.59	0.39	9.71	MgO	5.95	1.16	5.4812
Al K	1.486	9.01	0.43	10.99	Al2O3	17.02	2.59	15.2226
Si K	1.739	27.53	0.52	64.95	SiO2	59.90	7.61	49.3710
K K	3.312	10.13	0.46	8.53	K2O	12.20	2.01	22.0003
Ca K	3.690	0.38	0.64	0.63	CaO	0.54	0.07	0.8525
Fe K	6.398	0.82	1.53	0.96	FeO	1.05	0.11	1.5870
合計		100.00		100.00		100.00		14.64

図 2.1.1-30 ALT-VSI8 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 3)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.4097  
 全酸素数: 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		41.40						
Na K	1.041	2.51	0.29	4.06	Na2O	3.38	1.01	3.7988
Mg K	1.253	1.14	0.27	3.50	MgO	1.89	0.44	1.5761
Al K	1.486	14.94	0.30	20.63	Al2O3	28.23	5.14	23.4326
Si K	1.739	19.42	0.38	51.50	SiO2	41.54	6.41	30.2978
K K	3.312	19.83	0.32	18.89	K2O	23.89	4.70	39.4068
Ca K	3.690	0.76	0.47	1.41	CaO	1.06	0.18	1.4879
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00		17.88

図 2.1.1-31 ALT-VSI8 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 4)

VSI8 におけるゼオライトの化学組成は、VSI7 試料とあまり大きな違いはなく、ナトロライト組成に分類される。またこの変質が進行したベントナイトは、支配的な変質相で構成鉱物であるゼオライトによって板状に固着し、終端がばらばらと壊れていく。比較的均質な岩石様の固体に変化していることがわかる。しかし、粒子の間隙は粒界として残存していることがわかる。

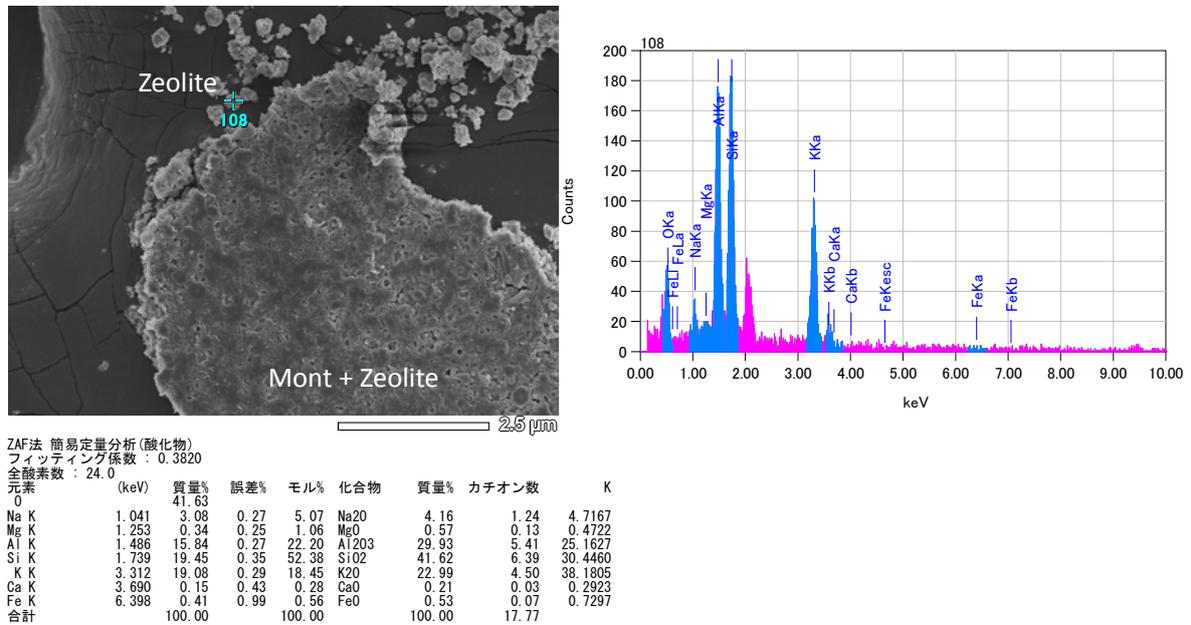


図 2.1.1-32 ALT-VSI8 変質相の FESEM-EDS 観察 (その 5)

## 2) マイクロ XRD 分析

マイクロ XRD 分析の結果を図 2.1.1-33 に示す。図 2.1.1-33 によれば、測定された XRD パターンにはモンモリロナイトの大きなピークと、添加したクリノプチロライトとは異なりフィリップサイトに帰属される回折ピークがはっきりと認識された。なお FESEM-EDS による観察と分析では、二次鉱物としてのゼオライトはナトロライト(Nat)組成が示されていたが、XRD ではピーク検出できていない。

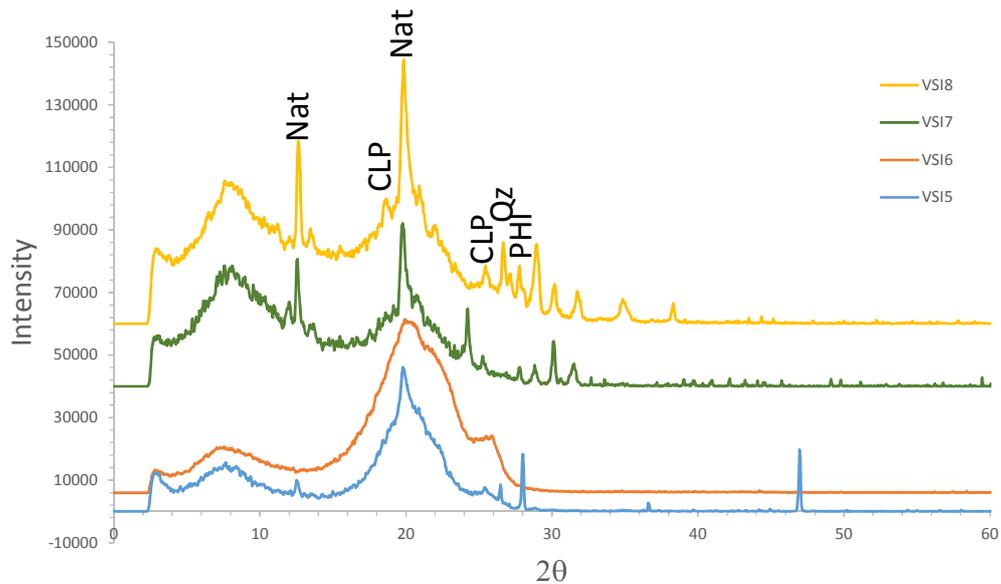


図 2.1.1-33 干渉計試験後試料のマイクロ XRD 分析

### 3) AFM 観察

AFM 観察の結果を図 2.1.1-34 に示す。図 2.1.1-34 によれば、単分子スメクタイト粒子がほとんど認められず（試料の分散状態が良くないと推定）、モンモリロナイト(001)面上に凝集した変質相と思われる 100 nm 大の粒子状結晶が観測された。

VSI7, VSI8 試験では顕著なゼオライト変質が確認できたので、試料を純水分散せずに、金コートダイヤモンド基板を直接 AFM 観察した（図 2.1.1-35, 図 2.1.1-36）。モンモリロナイトと共存するゼオライトの産状が確認できる。

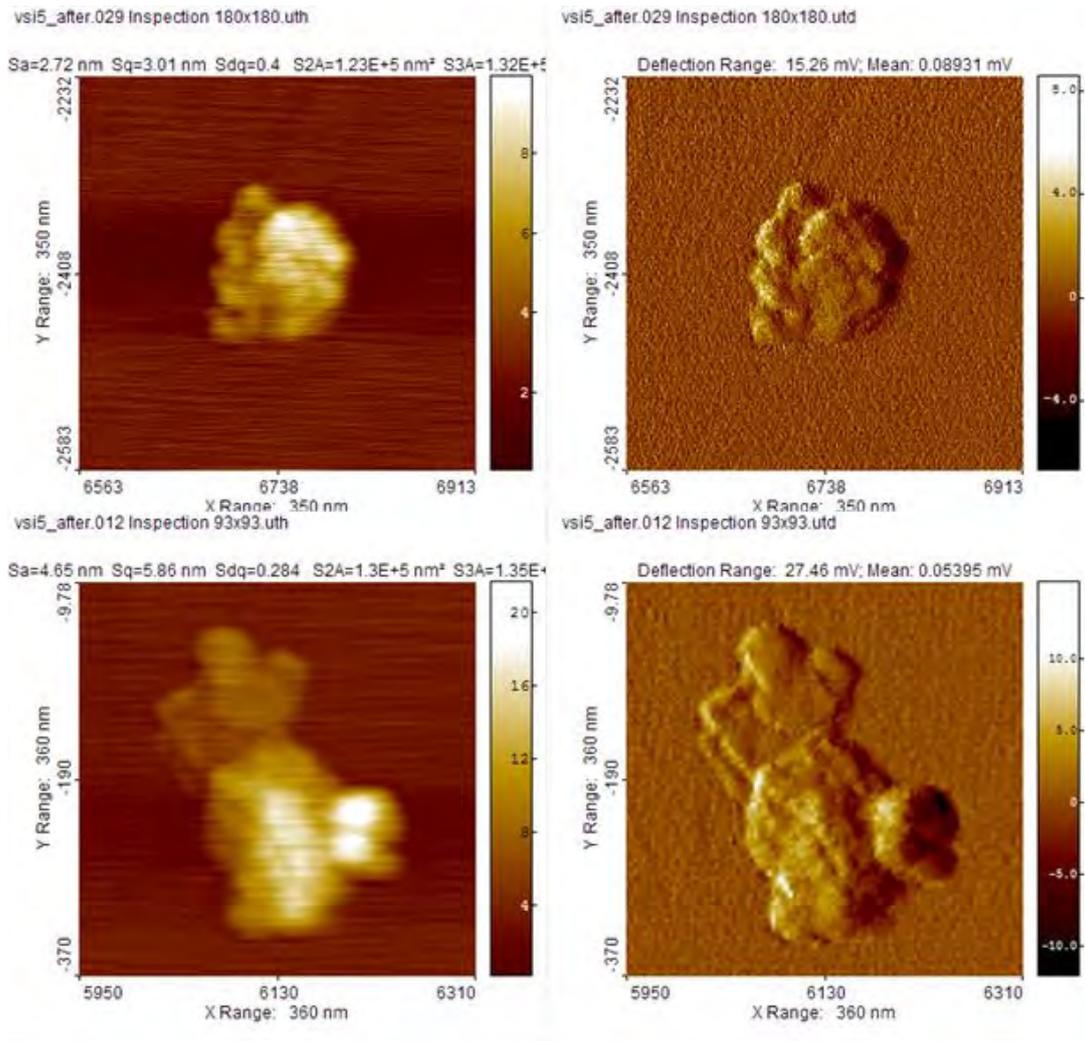


図 2.1.1-34 ALT-VSI5 試料の AFM 観察

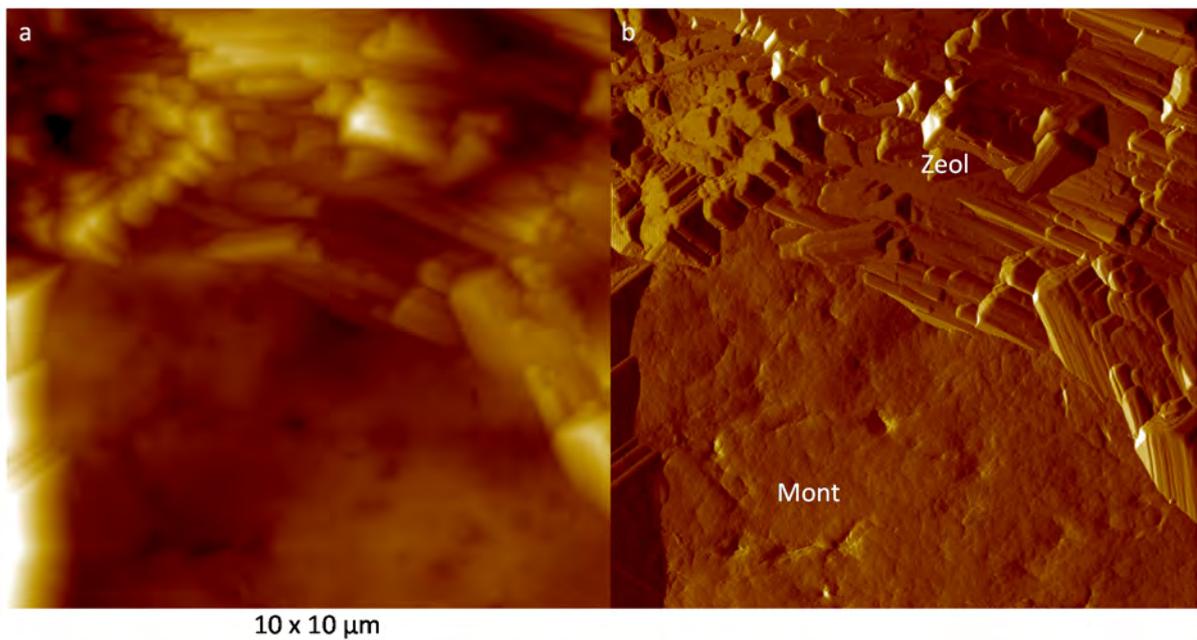


図 2.1.1-35 ALT-VSI7 試料の AFM 観察

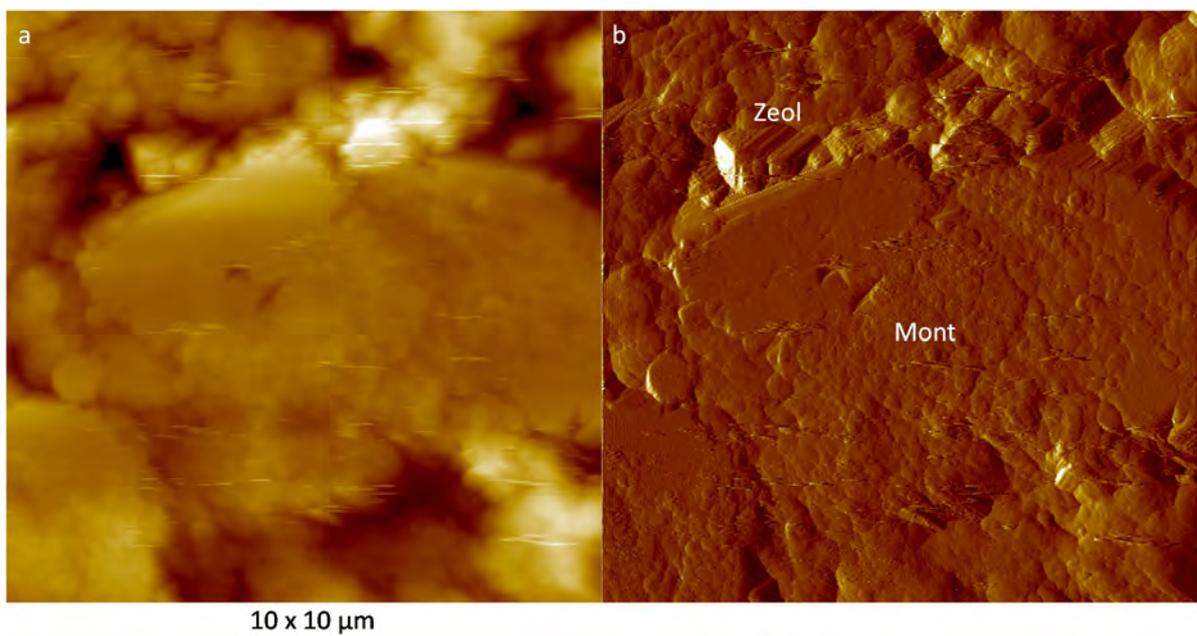


図 2.1.1-36 ALT-VSI8 試料の AFM 観察

(Mont: モンモリロナイト、Zeol: ゼオライト)

### (5) 過飽和度と核形成の待ち時間の関係

溶液の分析と観察中の随伴鉱物の溶解挙動より、視野内の間隙水の化学組成を予測することが可能である。これに基づき、(3)で得られた液相の情報をもとにして過飽和度を推定し、核形成の待ち時間の関係を比較することで、古典的核形成論に基づいた変質挙動の把握のための検討を行った。

VSI6の試験では、随伴鉱物の添加によって過飽和が得られず、逆に低下していたと考えられる。そのため、VSI5の試験(KV1-ACC無添加)で得られた溶液組成のうち、もっとも観察したゲル内の組成に近いものを代表組成とし、それに対してRegion Ix2 (1.0M), Region Ix4 (2.0M)組成の溶液を通水させたそれぞれの試験VSI7, 8の間隙水組成を推定した。Region Ix1 (0.5M)ではPHREEQCの計算により、Phillipsite(K)は $S.I. = \log Q/K = 1.50$ の過飽和と算出した。これをNa, Kそれぞれを2倍、4倍組成とした時に得られる値は、PHREEQCによる計算により、ベントナイト鉱物の平衡溶液組成としては、4.21, 4.54であった。

この計算で求めた過飽和度とゼオライト核形成待ち時間の関係をプロットしたものが図2.1.1-37である。この結果は、2.1.3節の二次鉱物の生成の検討にて比較データとして使用することとした。

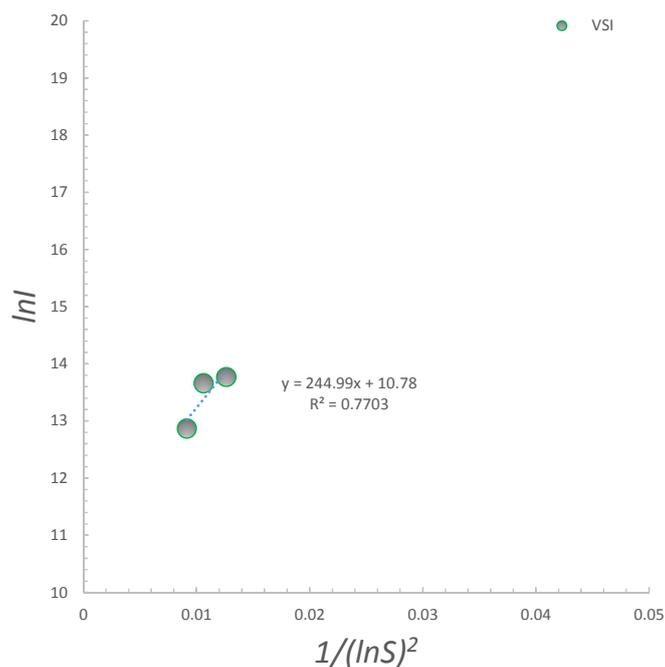


図 2.1.1-37 過飽和度と核形成待ち時間の関係

## 2.1.2 二次鉱物生成に関するシリンジ試験

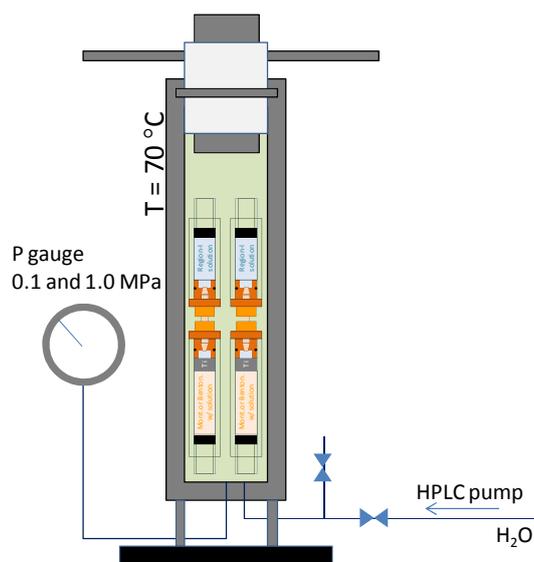
本検討では、干渉計での分散系の試験に対し、圧密系での二次鉱物の生成試験を、シリンジを用いて実施した。これまでに、シリンジ試験によりベントナイトの溶解や二次鉱物の生成挙動とそれによる体積変化を確認している[2]。平成 28 年度は、古典的核生成理論による二次鉱物生成モデルの検証や化学変質と力学挙動の関連について、現実的な場での変質に伴う二次鉱物生成挙動をシリンジのピストンの移動による体積変化や間隙水の分析、過飽和度の推定、二次鉱物の種類や生成量を試験結果より把握した。本節の成果は、次節の 2.1.3 にて二次鉱物の生成モデルに関する検討で使用した。

### (1) シリンジ試験方法

高密度ベントナイト (4.0 MPa 圧縮) を収めたシリンジ試験系 (図 2.1.2-1) において、二次鉱物の生成に関係する核形成挙動の検討を行った。本試験では、クリノプチロライトを添加したベントナイトに加えて、間隙水の過飽和度を制御するために、Si-Al の供給源であるシリカと斜長石の添加量を変化させたものを出発試料とし、試験期間におけるこれらの体積変化を観察し、変質挙動をモニターした。シリンジ試験の条件を表 2.1.2-1 に示す。なお、比較として常圧条件の試験を実施した (ALT21)。

変質後試料は回収し、固相の変質状態を真空乾燥後の試料で 2.1.1 と同様な方法により FESEM-EDS、XRD (マクロとマイクロ) 及び AFM 測定を行った。液相の分析は、シリンジから回収した固相を湿潤状態で質量測定を行い、真空乾燥によって乾燥質量を求め、乾燥試料の一部は純水洗浄によって溶出させて ICP-AES 分析により行った。その結果を初期の密度から求めた間隙率を用いて間隙水の化学組成を計算した。

シリンジの成長速度が、シリンジに充填されたベントナイトの変質によると考えると、特にモル体積の大きな変質相であるクリノプチロライト等のゼオライトの割合の増加が寄与していると考えられる。粉末 X 線回折 (XRD) データから鉱物の構造解析や定量的な評価が可能なリートベルト解析を用いて二次鉱物の生成挙動を検討した。XRD の測定に際し、シリンジから回収し真空乾燥したベントナイト試料を、接着剤とアセトンで練り固め、それを粉砕して、試料が完全にランダムに配置されるように調整した。測定は Bulker D2 Phaser を用い、 $0-70^\circ$  を  $0.1/\text{min}$  で走査した。リートベルト解析は Bulker 製 TOPAS ソフトウェアを使用し、アサインしたモデル回折ピークは ICDD データベースにある、quartz, albite, clinoptilolite-Na, calcite, dolomite, Na-montmorillonite を設定した。



圧力容器(高温高圧)

図 2.1.2-1 シリンジ試験の体系

表 2.1.2-1 シリンジ試験の条件

Syringe tests						
Run#	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Solid	Solution	Duration (d)	Analyses
ALT17	4.0	70	Bentonite (KV1+CLP)	Region I	0, 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80	<ul style="list-style-type: none"> <li>• FESEM-EDS</li> <li>• <math>\mu</math>-XRD</li> <li>• AFM</li> <li>• ICP-AES</li> </ul>
ALT18			Bentonite (KV1+CLP) <sub>95</sub> + (Qz+Ab) <sub>5</sub>			
ALT19			Bentonite (KV1+CLP) <sub>90</sub> + (Qz+Ab) <sub>10</sub>			
ALT20			Bentonite (KV1+CLP) <sub>80</sub> + (Qz+Ab) <sub>20</sub>			

(2) シリンジ試験結果

シリンジ試験における測定結果を表 2.1.2-2 にまとめて示す。

表 2.1.2-2 シリンジ試験の条件と測定結果

ALT#	Run#	Syr#	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Clay	Solution	Weight (g) & Density (g/cc)	time (d)	Syringe height (mm)	Bentonite vol. (ml)	Dry density (g/cc)	Porosity
17	ALT17 (R-I, 4MPa)	1	4.0	70	KV1+CLP	Region-I (0.5 M)	Syringe:	0.0	27.90	1.56	1.27	0.53
							9.85002	0.1	27.70	1.54	1.28	0.52
							Syringe+Clay:	8.0	27.70	1.54	1.28	0.52
							11.83308	15.9	27.90	1.56	1.27	0.53
							Dry density:	28.1	28.00	1.56	1.27	0.53
							1.27362	38.9	28.00	1.56	1.27	0.53
							1.98306	51.1	28.05	1.57	1.27	0.53
							ACC wt. %	67.0	28.10	1.57	1.26	0.53
							0.00000	97.9	28.40	1.59	1.25	0.54
								147.1	28.60	1.60	1.24	0.54
								181.3	28.70	1.61	1.24	0.54
							18	ALT18 (R-I, 4MPa)	2	4.0	70	(KV1+CLP)95 (Qz-Plag)5
9.90120	0.1	24.70	1.36	1.20	0.56							
Syringe+Clay:	8.0	24.90	1.37	1.19	0.56							
11.53620	15.9	25.00	1.38	1.18	0.56							
Dry density:	28.1	25.00	1.38	1.18	0.56							
1.18947	38.9	24.95	1.38	1.19	0.56							
1.63500	51.1	25.00	1.38	1.18	0.56							
ACC wt. %	67.0	25.10	1.39	1.18	0.56							
5.15811	97.9	25.30	1.40	1.17	0.57							
	147.1	25.40	1.40	1.16	0.57							
	181.3	25.60	1.42	1.15	0.57							
19	ALT19 (R-I, 4MPa)	3	4.0	70	(KV1+CLP)90 (Qz-Plag)10	Region-I (0.5 M)						
							9.91536	0.1	27.70	1.54	1.22	0.55
							Syringe+Clay:	8.0	27.75	1.55	1.22	0.55
							11.80365	15.9	27.95	1.56	1.21	0.55
							Dry density:	28.1	28.00	1.56	1.21	0.55
							1.22714	38.9	27.75	1.55	1.22	0.55
							1.88829	51.1	28.00	1.56	1.21	0.55
							ACC wt. %	67.0	28.10	1.57	1.20	0.55
							10.00146	97.9	28.20	1.58	1.20	0.56
								147.1	28.35	1.58	1.19	0.56
								181.3	28.35	1.58	1.19	0.56
							20	ALT20 (R-I, 4MPa)	4	4.0	70	(KV1+CLP)80 (Qz-Plag)20
9.87966	0.1	29.80	1.67	1.34	0.50							
Syringe+Clay:	8.0	29.95	1.68	1.33	0.51							
12.11728	15.9	29.97	1.68	1.33	0.51							
Dry density:	28.1	30.00	1.68	1.33	0.51							
1.32816	38.9	29.85	1.68	1.34	0.51							
2.23762	51.1	30.00	1.68	1.33	0.51							
ACC wt. %	67.0	30.10	1.69	1.32	0.51							
20.07113	97.9	30.15	1.69	1.32	0.51							
	147.1	30.08	1.69	1.32	0.51							
	181.3	30.15	1.69	1.32	0.51							
21	ALT21 (R-I, 0.1MP a)	9	0.1	70	KV1	Region-I (0.5 M)						
							9.88295	0.1	28.40	1.59	1.21	0.55
							Syringe+Clay:	8.0	28.50	1.59	1.20	0.55
							11.80209	15.9	28.70	1.61	1.20	0.56
							Dry density:	28.1	28.70	1.61	1.20	0.56
							1.16435	38.9	28.60	1.60	1.20	0.56
							ACC wt. %	51.1	28.65	1.60	1.20	0.56
							0.00000	67.0	29.00	1.62	1.18	0.56
								97.9	29.00	1.62	1.18	0.56
								147.1	29.00	1.62	1.18	0.56
								181.3	28.00	1.56	1.23	0.55

これらの測定データのうち、シリンジ体積の時間変化を図 2.1.2-2 に示す。常圧 0.1 MPa, 70°Cにおける試験 ALT21 は KV1 のみの変質試験であったが、初期に体積の増大があり、その後は全く変化していないことから、加圧条件でないと変質は起こらないことが示唆される。しかし、加圧試験試料である ALT17 から ALT20 については、ある時期から一定の速度で体積が増大していることがわかる。しかしその増大速度は、随伴鉱物(KV1-ACC)の再添加割合が小さいほど速く、かつ増大を開始する時期も早いことがわかる。増大を開始するまでの待ち時間は、シリンジの体積の測定が断続的なので正確にはわからないため、増大を開始する以前の体積と直線回帰で得た式から計算によって求めた。

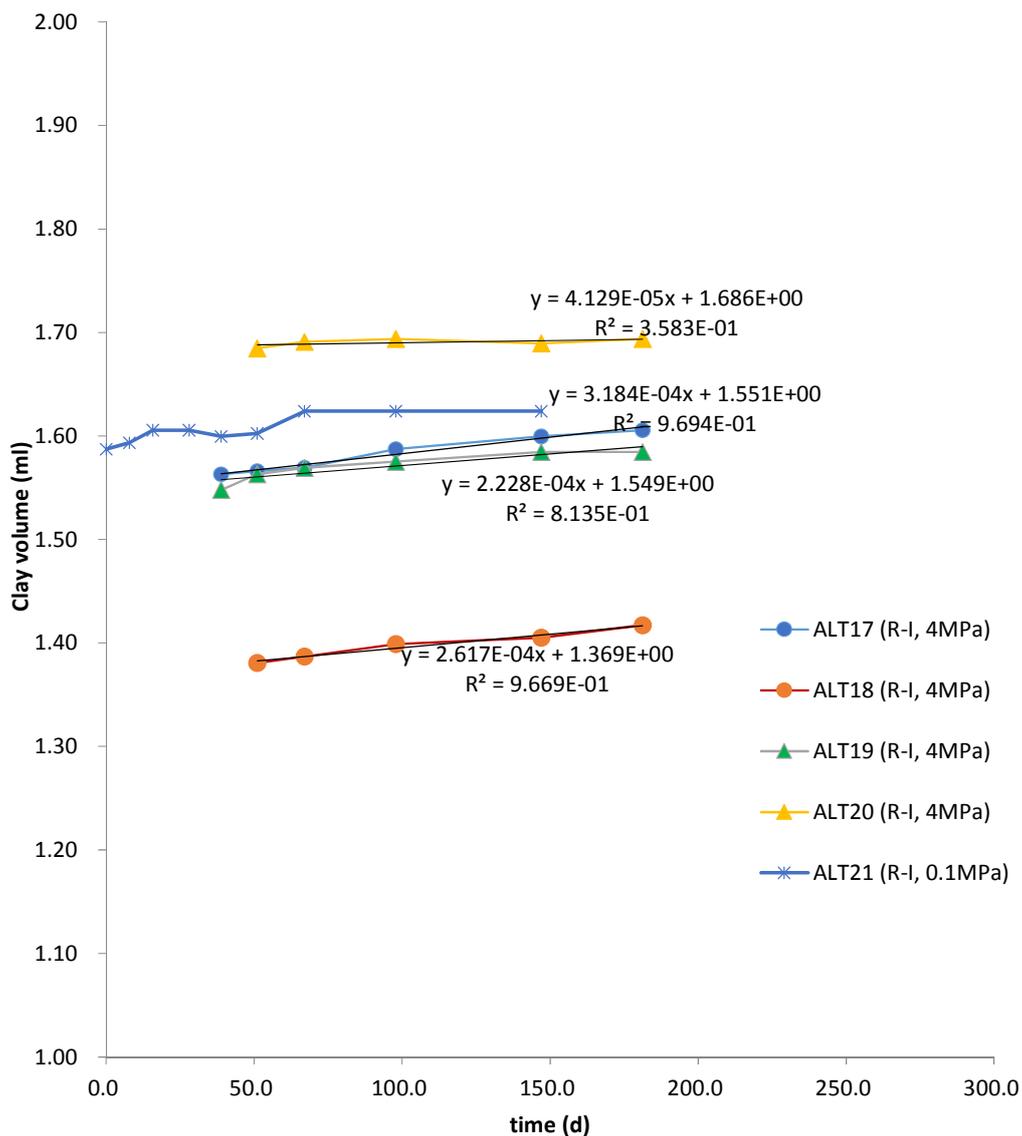


図 2.1.2-2 シリンジ体積の時間変化

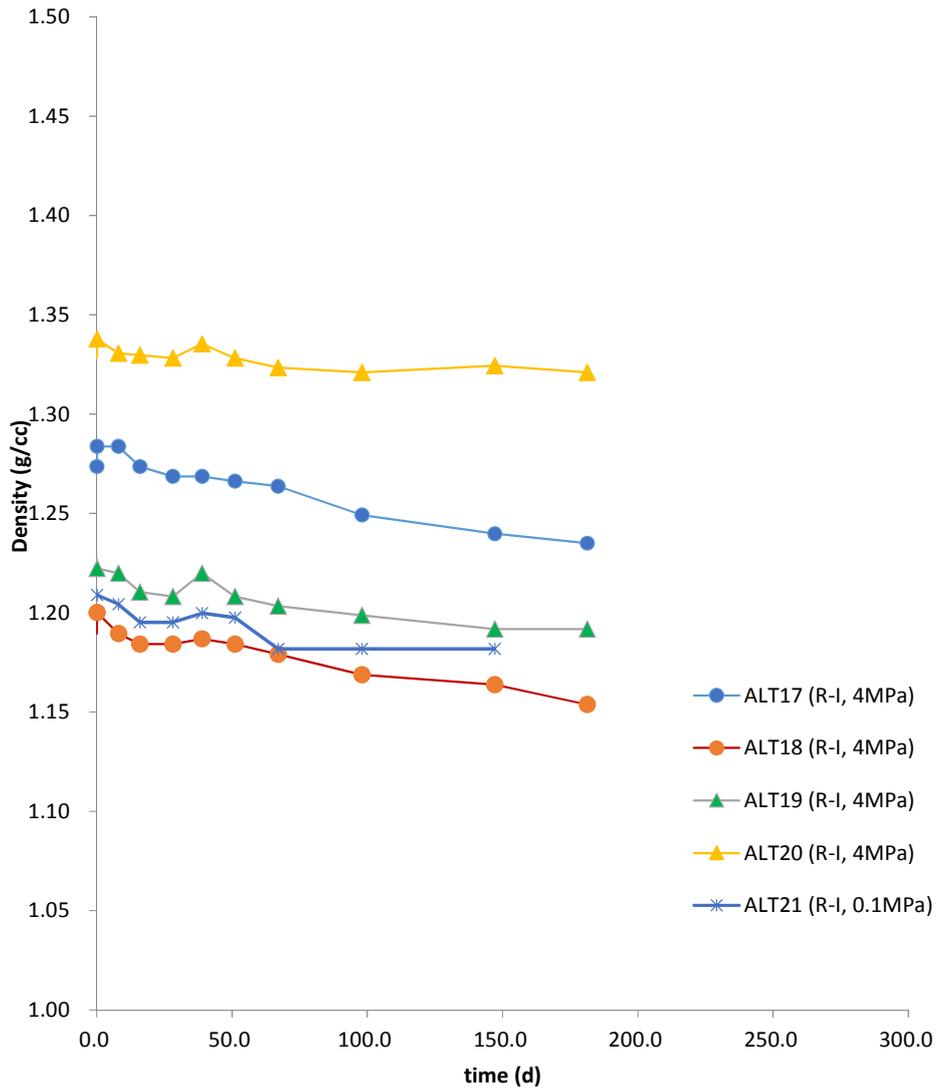


図 2.1.2-3 シリンジの試料乾燥密度の時間変化

表 2.1.2-3 シリンジ試験における変質速度と待ち時間の組成依存性

ALT#	KV1-ACC mass%	Rate (ml/d)	Rate (nm/s)	IP (d)
ALT17	0.00	3.18E-04	6.06E-02	18.9
ALT18	5.16	2.62E-04	4.98E-02	21.2
ALT19	10.00	2.23E-04	4.24E-02	49.7
ALT20	20.07	4.13E-05	7.86E-03	-324.9

これらを随伴鉱物再添加量でまとめると、図 2.1.2-4 に示す関係が得られる。

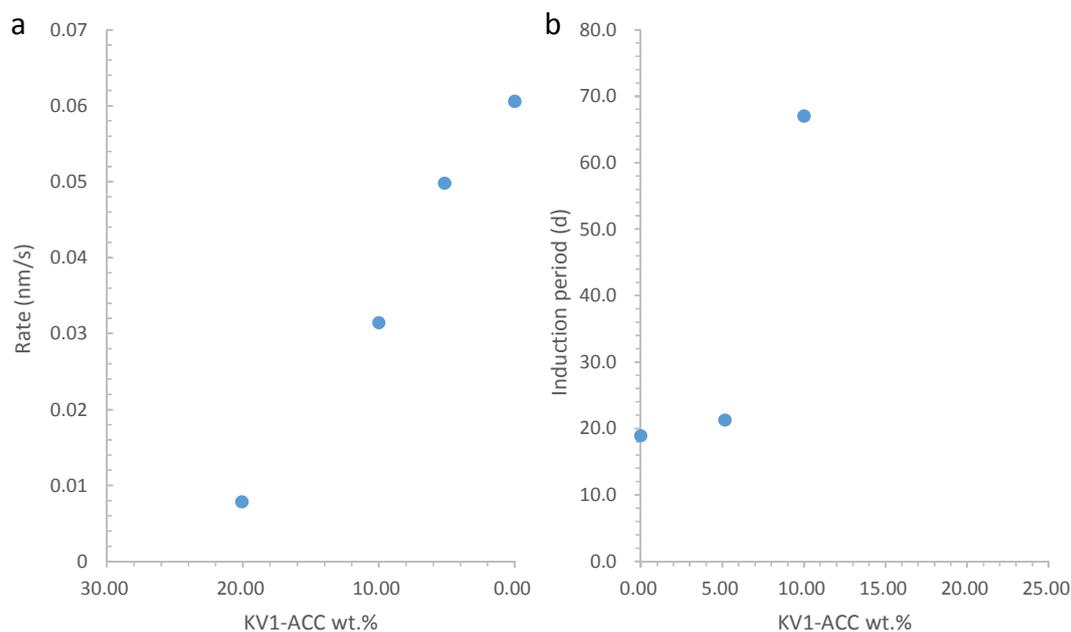


図 2.1.2-4 随伴鉱物の再添加量とシリンジ内試料の成長速度(a)と待ち時間(b)の関係

以上の結果より、随伴鉱物の添加量の増加は、それに伴い待ち時間が長くなり、無添加試料がもっとも待ち時間が短く、18d で変質相が出現したことになり、20mass%添加試料は 181d の長期試験期間においても核形成することはなかった。このことから、随伴鉱物の添加量増大による二次鉱物の過飽和度増大は起きておらず、緩和されていると推定される。

### (3) 変質相のマイクロ XRD 分析

マイクロ XRD 測定結果を図 2.1.2-5 に示す。常圧の変質試験であった ALT21 ではゼオライトのピークが顕著ではなく、ALT17 ではフィリップサイト(PHI)が検出されている。

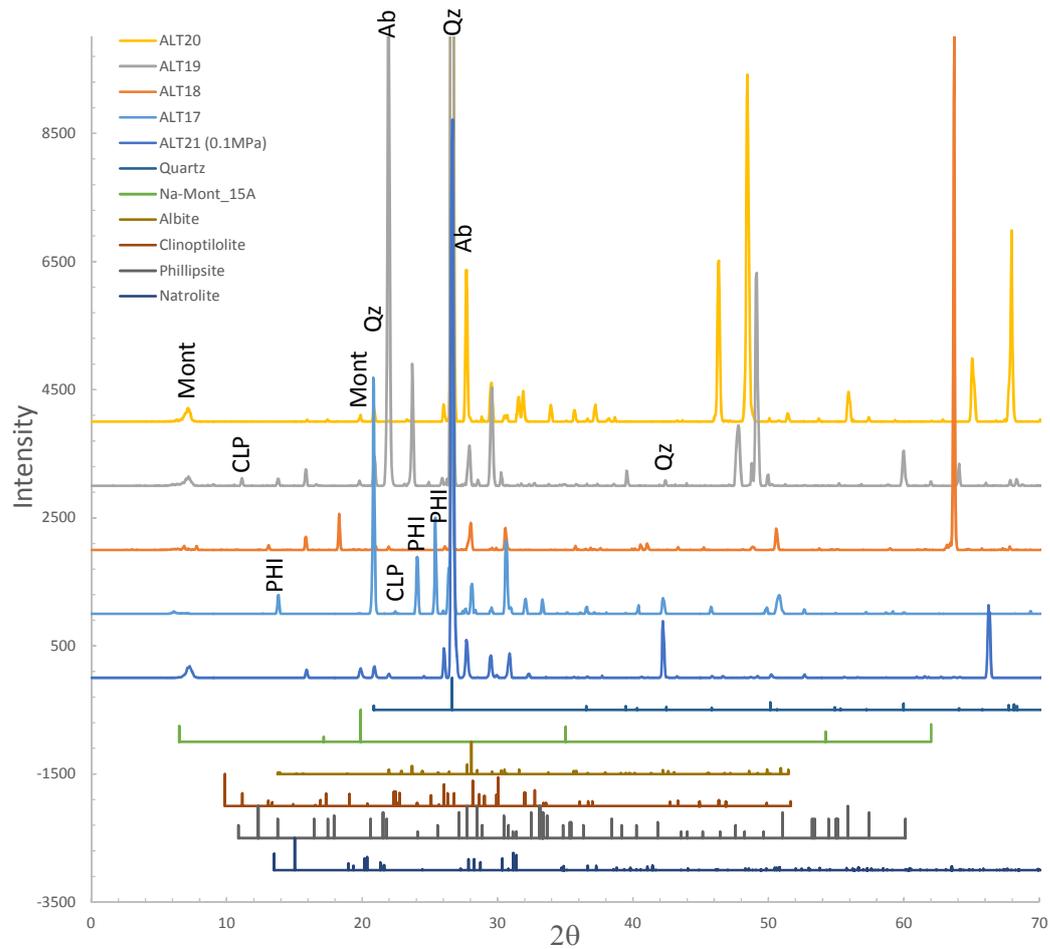
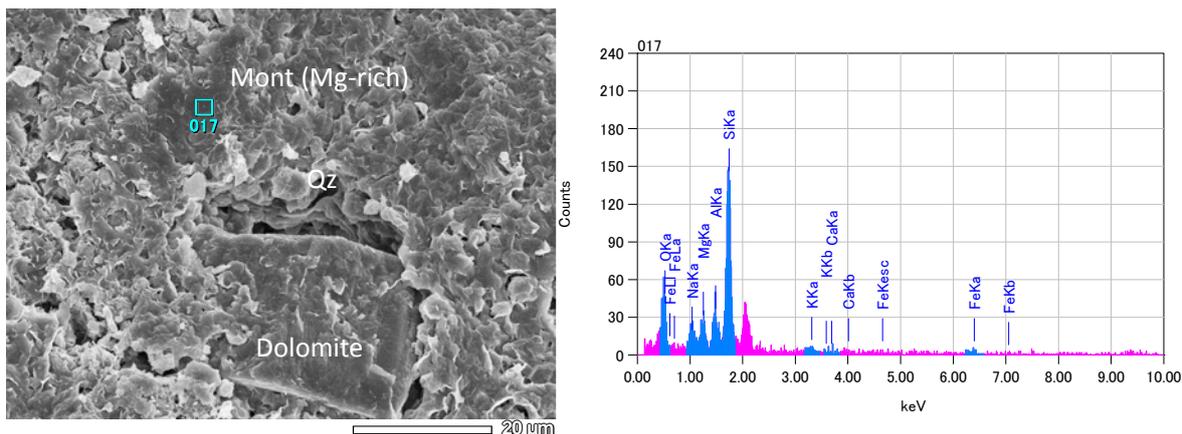


図 2.1.2-5 シリンジ試験試料のマイクロ XRD 測定結果

#### (4) 変質相の FESEM-EDS 観察

##### 1) ALT17

モンモリロナイトの組成には **Mg** に富むものがある (図 2.1.2-6)。これは変質の進行によって、**K-Na** 型化といった層間イオン組成が変化するだけでなく、八面体サイトの **Mg** も **Al** の溶脱によって濃縮していくことを示唆するものである。極端な例は、平成 26 年度の干渉計試験で得られたクリソタイル化、またはサポナイト化現象がある。モンモリロナイトのアルカリ変質ではこうした **Mg** リッチ組成への変化も無視できない。

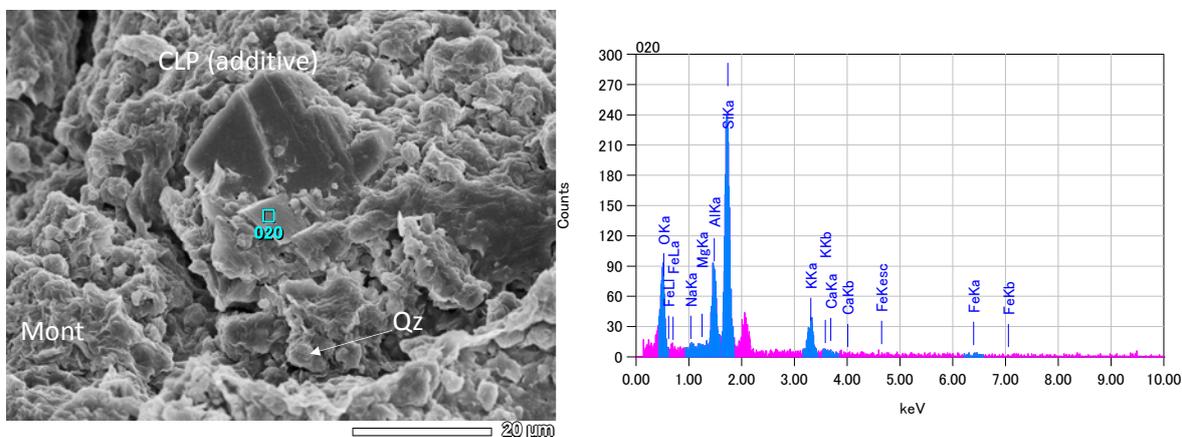


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数 : 0.4848  
 全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O	47.29							
Na K	1.041	5.12	0.37	6.81	Na2O	6.91	1.66	9.1803
Mg K	1.253	4.90	0.36	12.32	MgO	8.13	1.50	7.7352
Al K	1.486	5.23	0.40	5.92	Al2O3	9.88	1.44	9.0853
Si K	1.739	31.59	0.47	68.72	SiO2	67.59	8.37	61.2865
K K	3.312	1.03	0.41	0.80	K2O	1.24	0.20	2.3820
Ca K	3.690	0.33	0.56	0.50	CaO	0.46	0.06	0.8075
Fe K	6.398	4.51	1.35	4.93	FeO	5.80	0.60	9.5232
合計		100.00		100.00		100.00	13.83	

図 2.1.2-6 ALT17 試料の FESEM-EDS 観察分析 (その 1)

また、添加したクリノプチロライトが全く溶解もしないでそのままの形を維持して認められる (図 2.1.2-7)。しかし組成は、初期の  $Na=K<Ca$  の組成よりも明らかに K リッチ組成へと変化している。



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数 : 0.3389  
 全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O	47.70							
Na K	1.041	1.24	0.23	1.83	Na2O	1.67	0.43	2.1241
Mg K	1.253	0.18	0.22	0.50	MgO	0.30	0.06	0.2821
Al K	1.486	9.94	0.23	12.48	Al2O3	18.79	2.97	18.0757
Si K	1.739	31.92	0.29	76.97	SiO2	68.28	9.15	59.7758
K K	3.312	8.53	0.27	7.39	K2O	10.27	1.76	18.6161
Ca K	3.690	0.50	0.37	0.84	CaO	0.70	0.10	1.1262
合計		100.00		100.00		100.00	14.46	

図 2.1.2-7 ALT17 試料の FESEM-EDS 観察分析 (その 2)

しかし、これらの新鮮と思われるクリノプチロライトの表面も、溶解の痕跡を残している

ことがわかる (図 2.1.2-8)。また、一旦は溶解した表面は成長に転じていて、荒れた表面を再度ファセット面へと回復させている(recovery process)ことがこの表面観察によってわかる。回復後の表面の組成は、初期と同じであるが、わずかに Ca が多い。

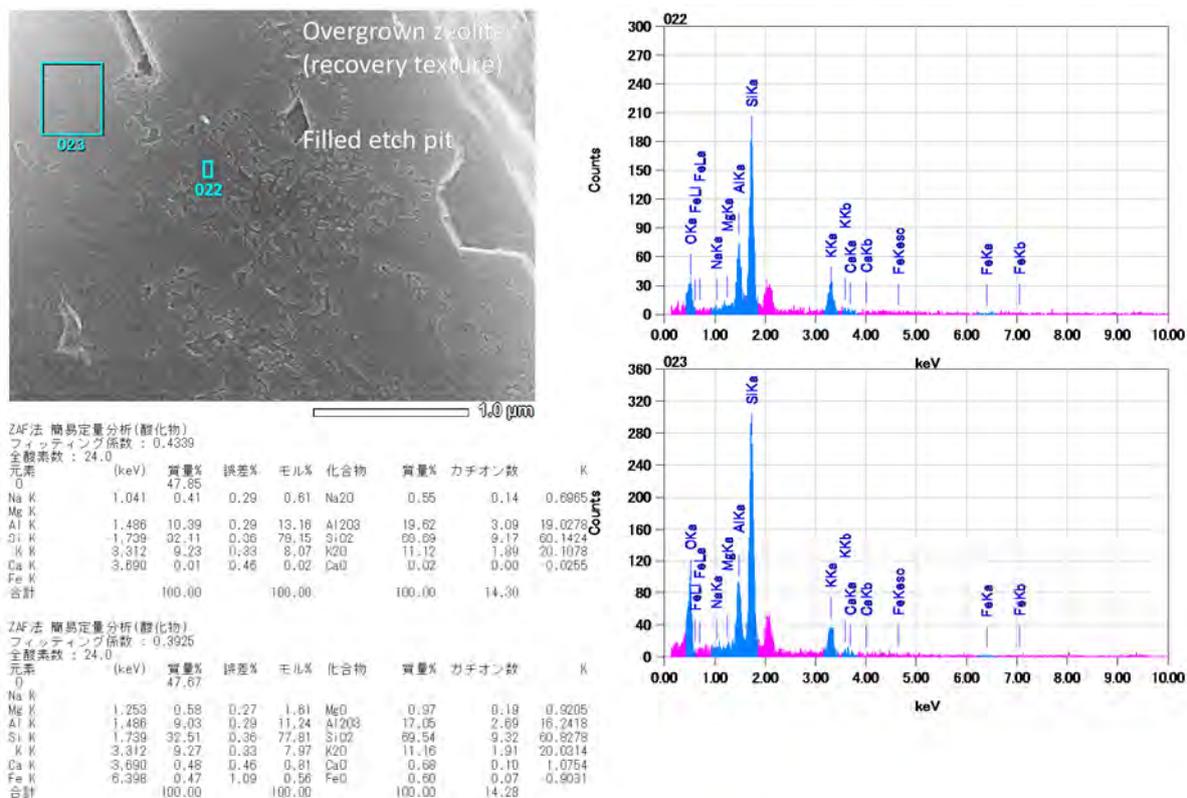


図 2.1.2-8 ALT17 試料の FESEM-EDS 観察分析 (その3)

主な構成鉱物であるモンモリロナイト中にも変質鉱物としてシリカが多数生成していることがわかる (図 2.1.2-9)。これらは球形に近い粒子状の形が特徴であり、もとはアモルファスシリカであった可能性がある。しかし、XRD では石英のピークが強く、石英と考えられる。

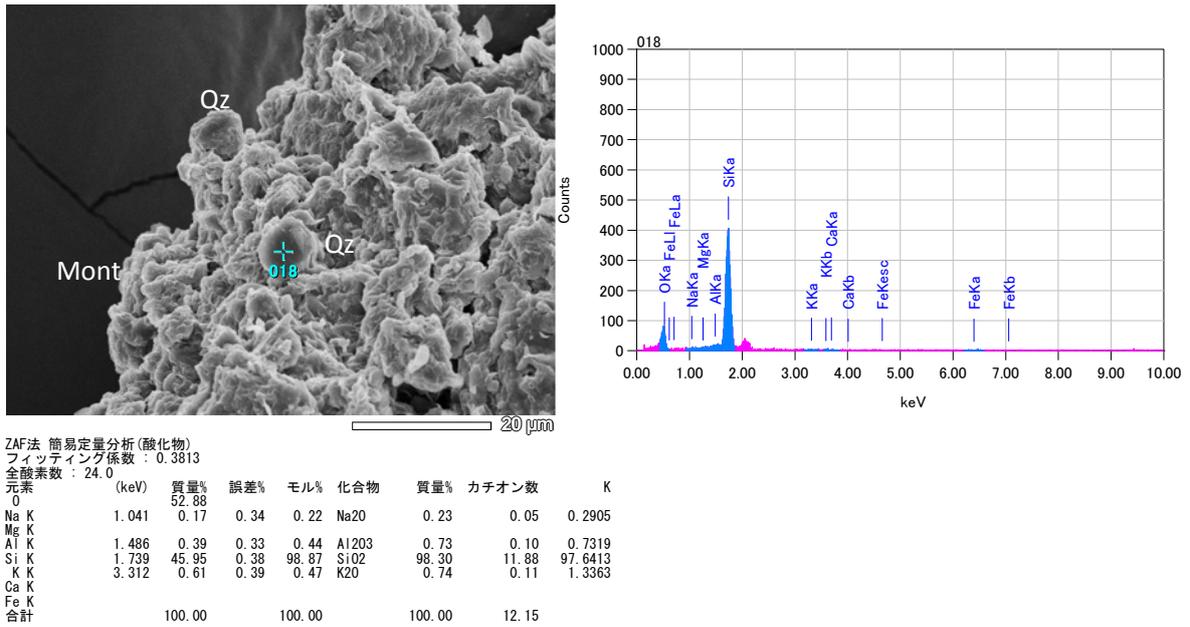


図 2.1.2-9 ALT17 試料の FESEM-EDS 観察分析 (その 4)

2) ALT18

随伴鉱物を添加している ALT18 試料では、モンモリロナイトは初期の組成的特徴を維持している (図 2.1.2-10)。

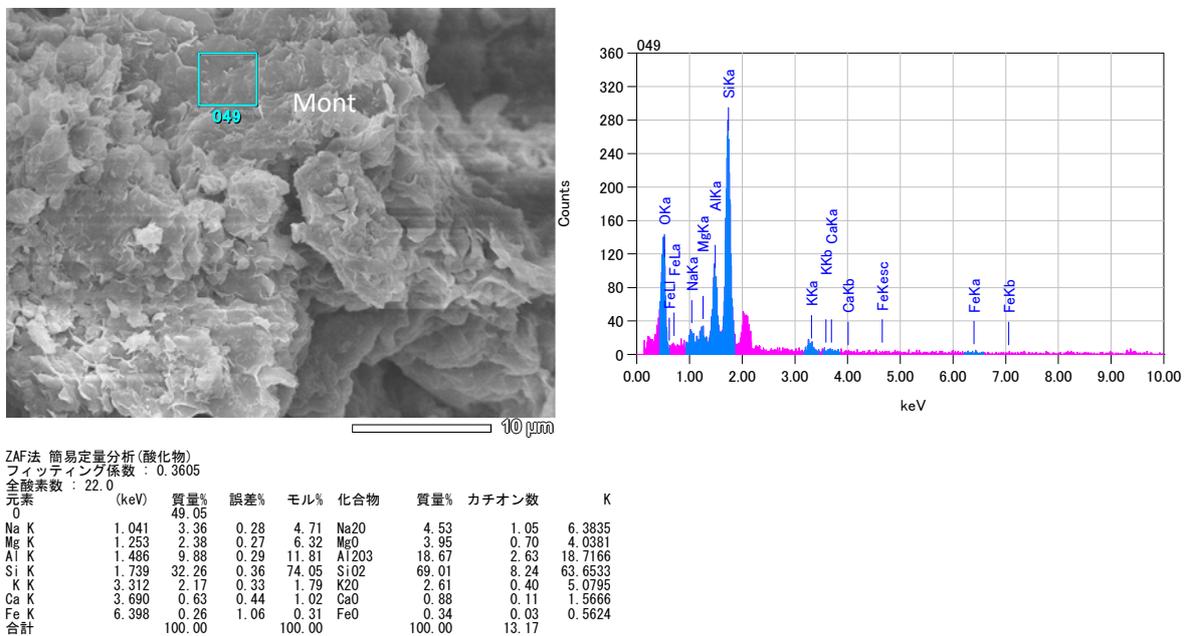


図 2.1.2-10 ALT18 試料の FESEM-EDS 観察分析 (その 1)

しかし、多くの場所で、粒子状の変質鉱物が生成していて、これらの多くは、シリカである。ゼオライトは添加したクリノプチロライト組成以外のものは見つからない（図 2.1.2-11、図 2.1.2-12）。

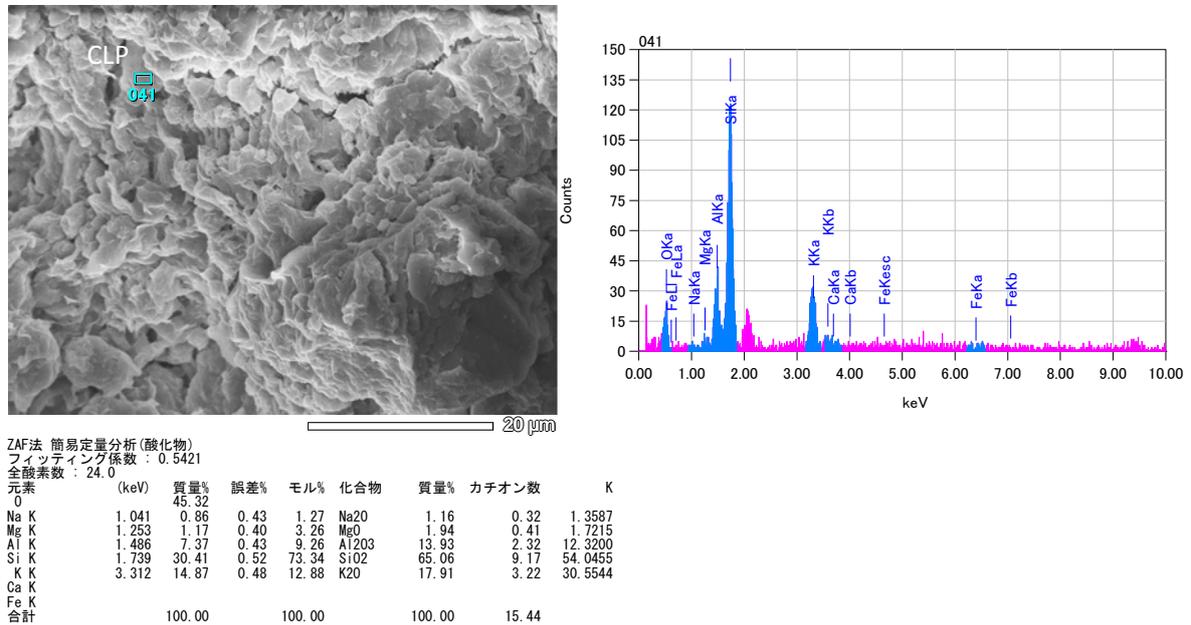


図 2.1.2-11 ALT18 試料の FESEM-EDS 観察分析 (その 2)

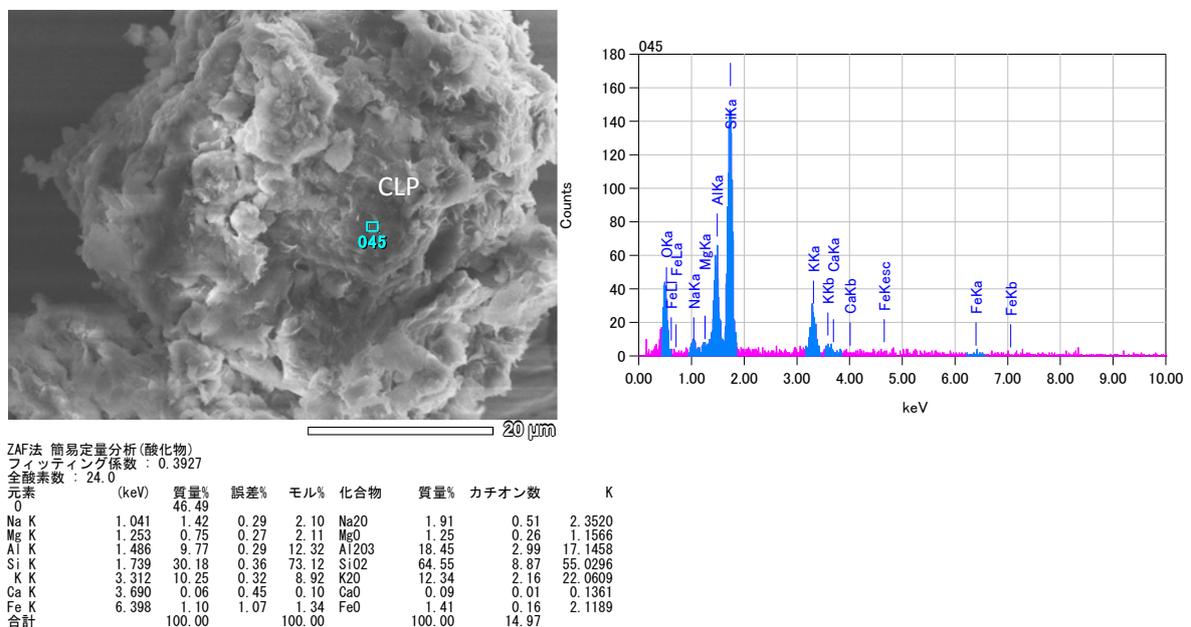


図 2.1.2-12 ALT18 試料の FESEM-EDS 観察分析 (その 3)

### 3) ALT19

二次的に生成したゼオライトが確認された。これは、組成はその場観察の場合と異なりクリノプチロライト組成を示す (図 2.1.2-13)。

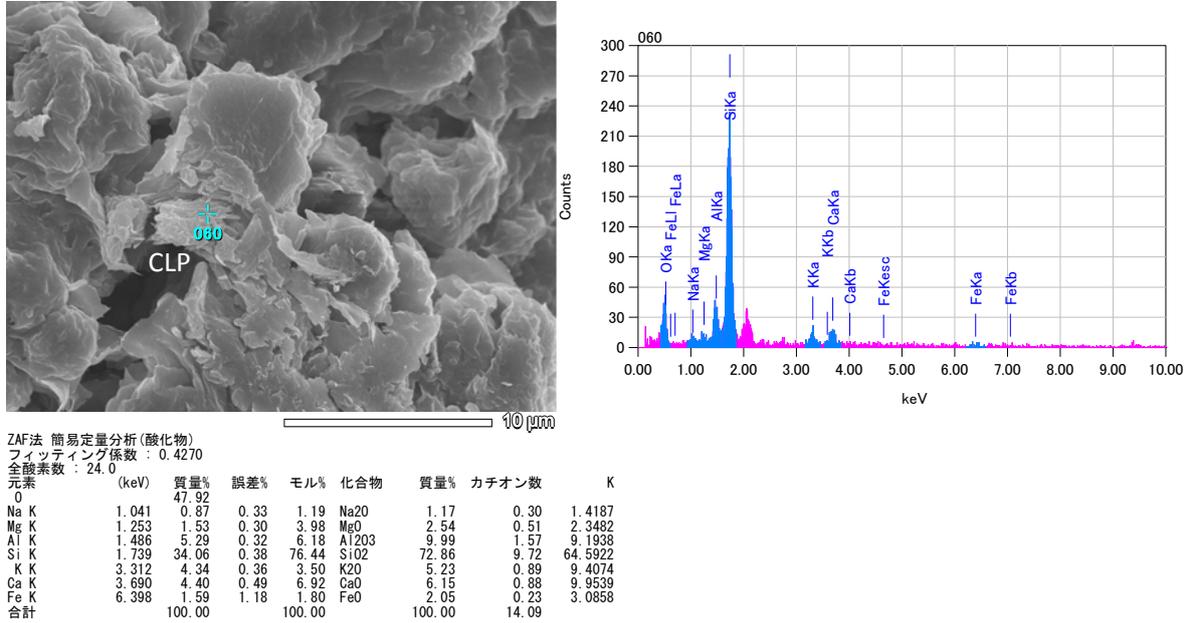


図 2.1.2-13 ALT19 試料の FESEM-EDS 観察分析 (その 1)

モンモリロナイトの組成はどの試料もシリカに富むが、それ以外は大きな変化はない (図 2.1.2-14)。

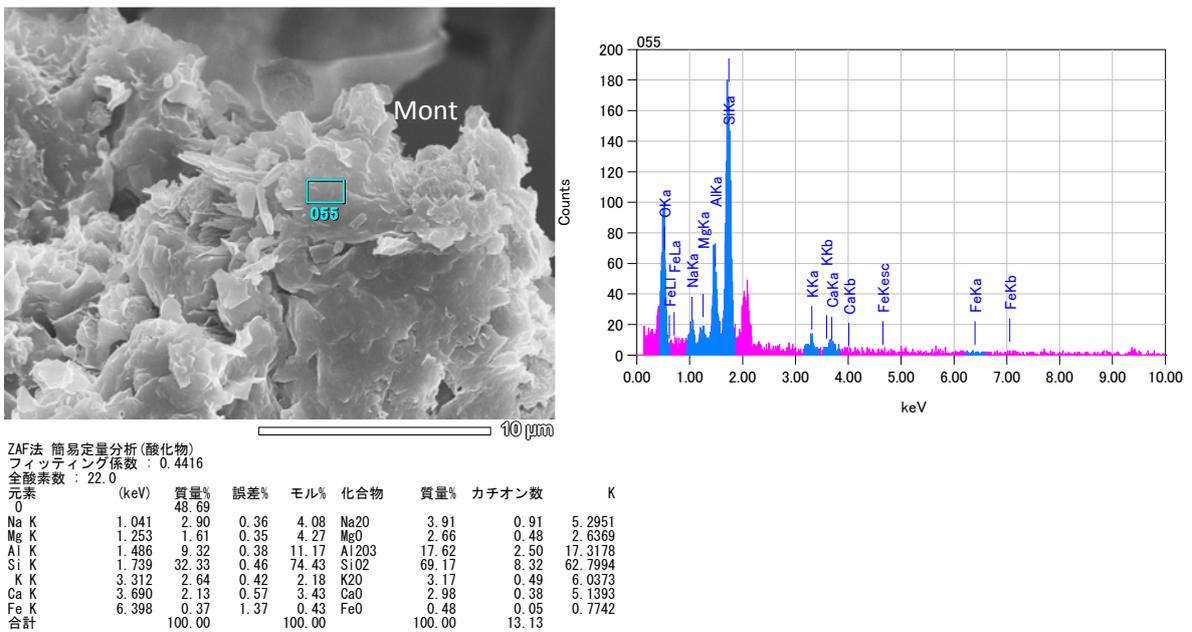


図 2.1.2-14 ALT19 試料の FESEM-EDS 観察分析 (その 2)

#### 4) ALT20

モンモリロナイトはおおむね初期の組成を維持している（図 2.1.2-15）、大きな変質は起きていないと考えられる。

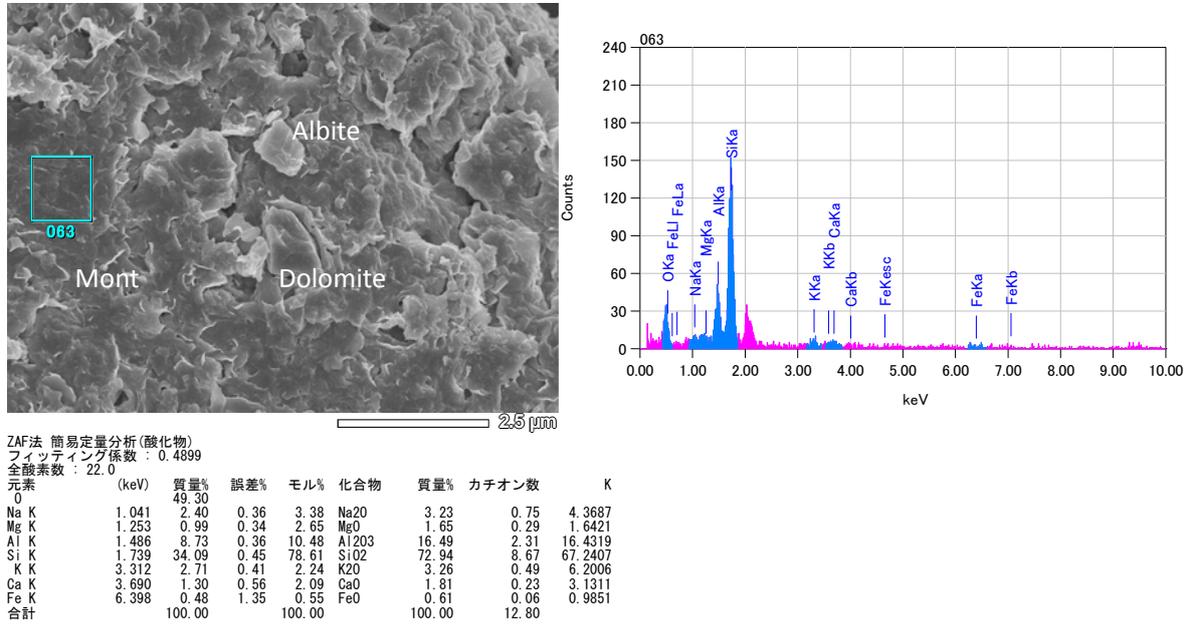


図 2.1.2-15 ALT20 試料の FESEM-EDS 観察分析

#### 5) ALT21

常圧試験試料であり、溶解は最小に抑えられているためか、モンモリロナイトは初期の組成をよく維持している（図 2.1.2-16）。

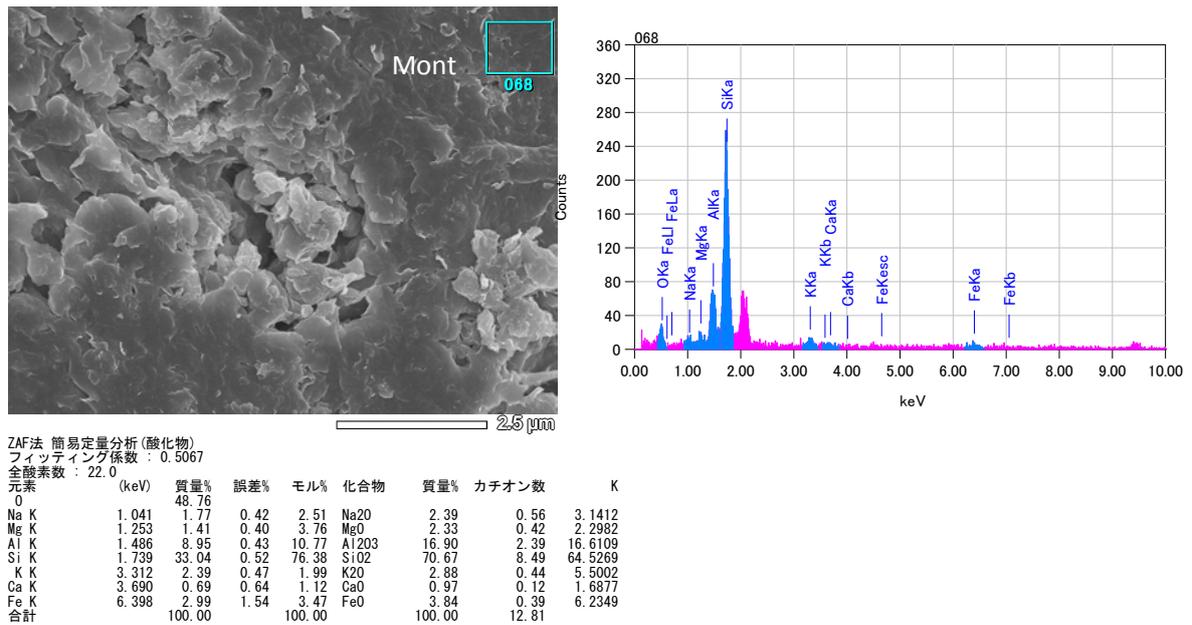


図 2.1.2-16 ALT21 試料の FESEM-EDS 観察分析

(5) AFM 観察

AFM 観察結果を図 2.1.2-17 から図 2.1.2-21 に示す。

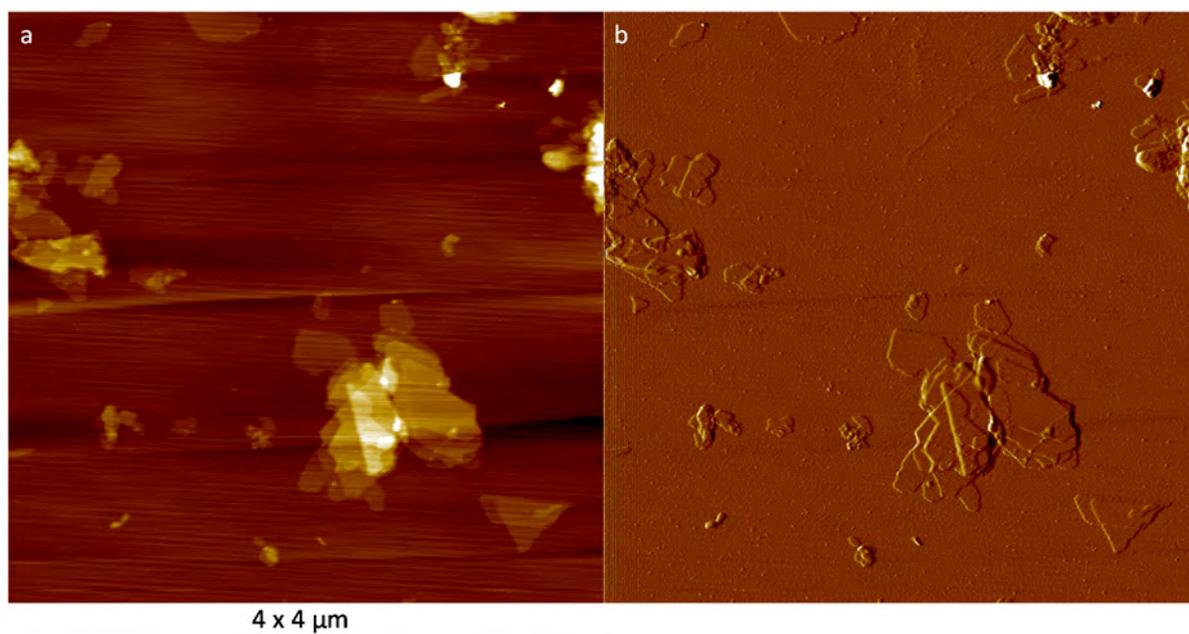


図 2.1.2-17 ALT17 試料の AFM 観察(a: 高さ像 ; b: 微分像)

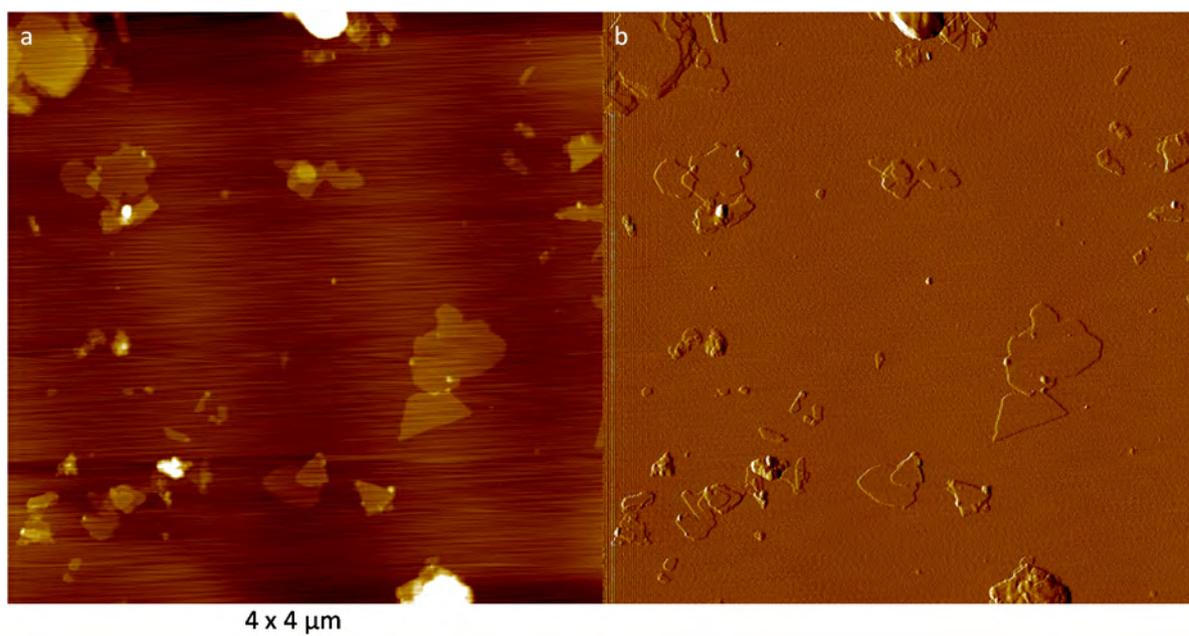


図 2.1.2-18 ALT18 試料の AFM 観察(a: 高さ像 ; b: 微分像)

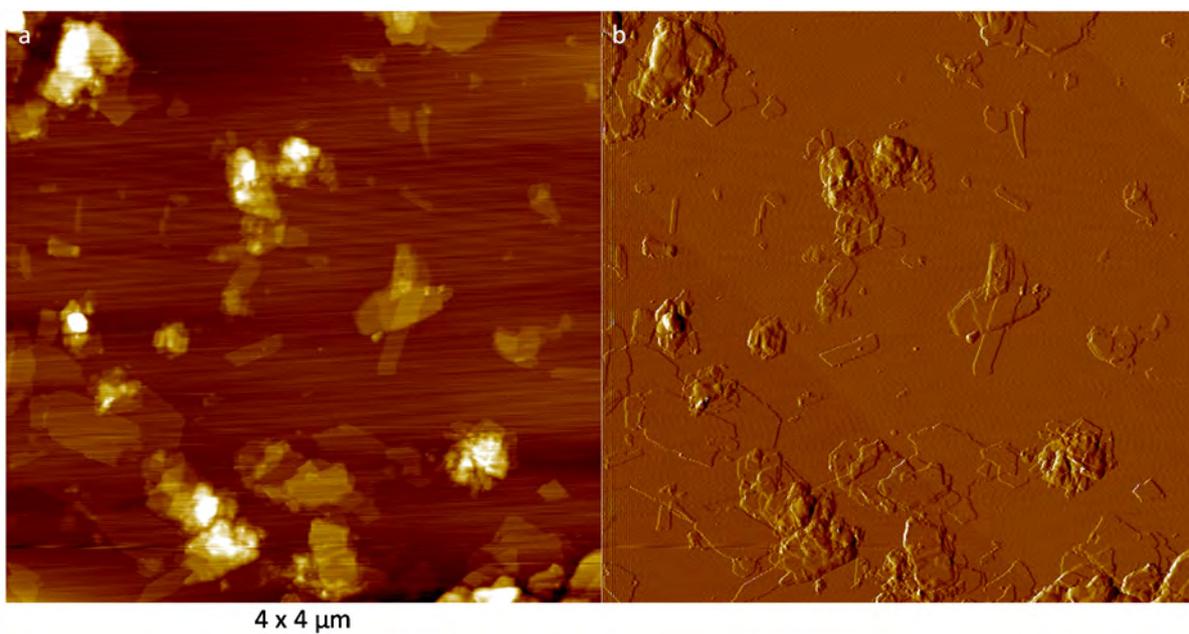


図 2.1.2-19 ALT19 試料の AFM 観察(a: 高さ像 ; b: 微分像)

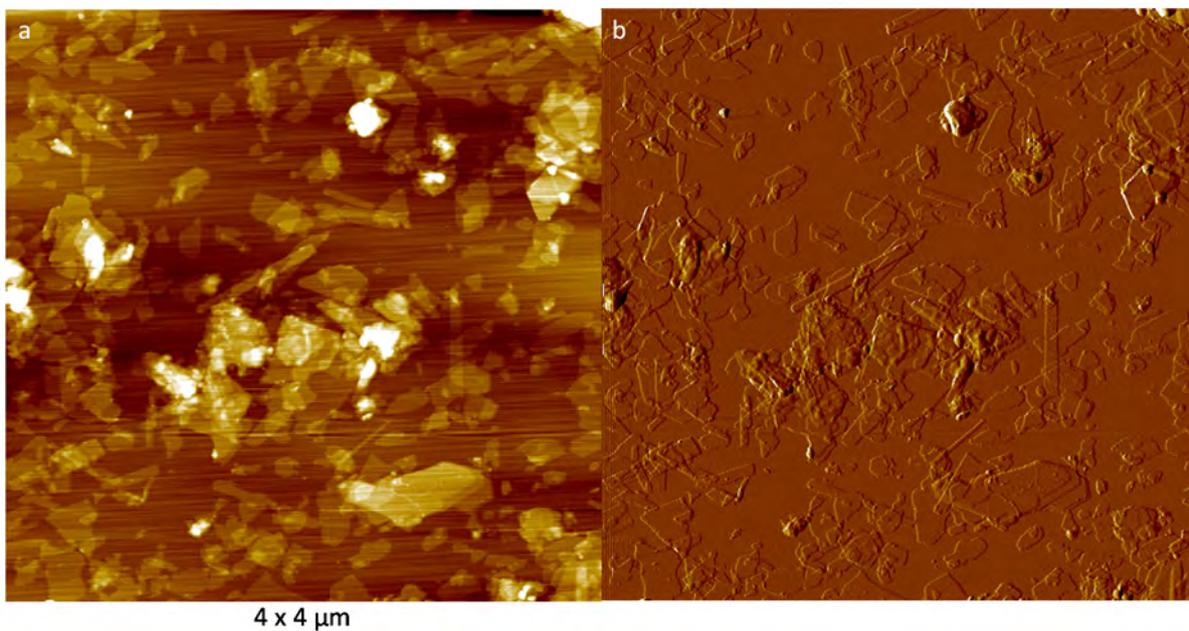


図 2.1.2-20 ALT20 試料の AFM 観察(a: 高さ像 ; b: 微分像)

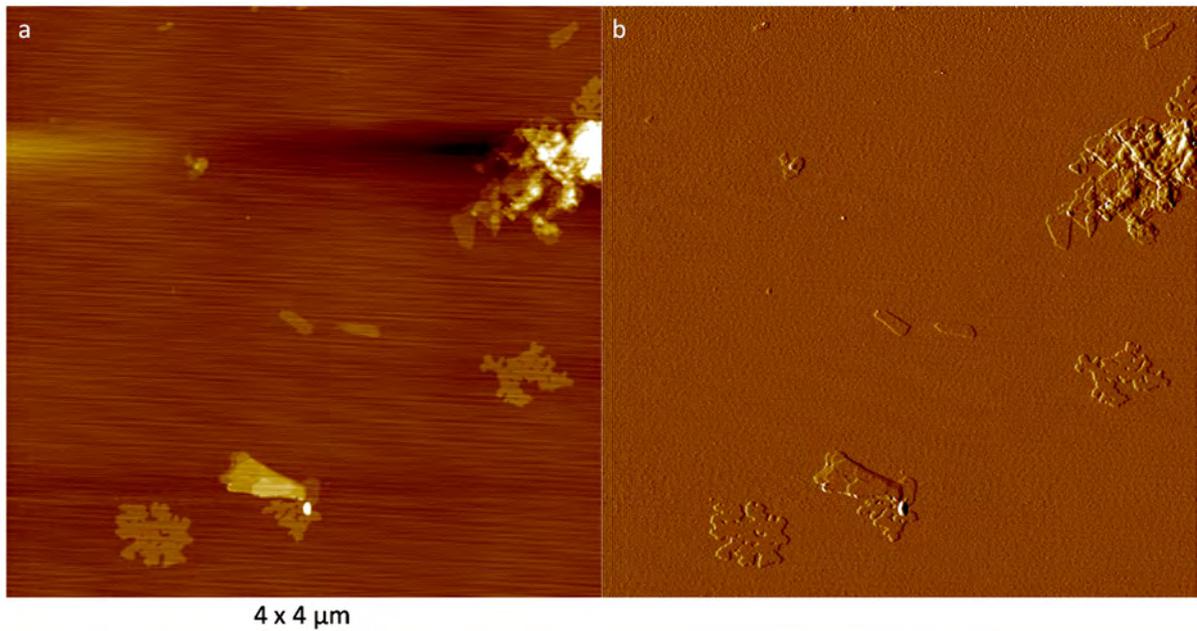


図 2.1.2-21 ALT21 試料の AFM 観察(a: 高さ像 ; b: 微分像)

(6) 間隙水の化学組成

液相分析結果から間隙水の化学組成を計算した結果を表 2.1.2-4 に示す。

表 2.1.2-4 間隙水の化学組成

ALT#	Run#	Syr#	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Clay	Solution	Porosity	Porewater chemistry	pH	Si (ppm)	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K					
17	ALT17 (R-I, 4MPa)	1	4.0	70	KV1+CLP	Region-I (0.5 M)	0.53														
							0.52														
							0.52														
							0.53														
							0.53														
							0.53														
							0.53														
							0.54														
							0.54	Washing H2O (60 ml)	10.60	13.92	0.01	0.00	0.07	0.01	39.59	0.97					
							0.54	Porewater	13.45	9771.91	9.76	3.09	48.79	7.30	27803.13	677.73					
								Phreeqc	PHI(K)	1.50											
18	ALT18 (R-I, 4MPa)	2	4.0	70	(KV1+CLP)95 (Qz-Plag)5	Region-I (0.5 M)	0.56														
							0.56														
							0.56														
							0.56														
							0.56														
							0.56														
							0.56														
							0.57														
							0.57	Washing H2O (60 ml)	10.55	17.32	0.01	0.00	0.14	0.01	48.23	2.11					
							0.57	Porewater	13.27	9088.49	4.51	2.31	74.91	5.46	25309.53	1105.64					
								Phreeqc	PHI(K)	1.23											
19	ALT19 (R-I, 4MPa)	3	4.0	70	(KV1+CLP)90 (Qz-Plag)10	Region-I (0.5 M)	0.55														
							0.55														
							0.55														
							0.55														
							0.55														
							0.55														
							0.55														
							0.56														
							0.56	Washing H2O (60 ml)	10.30	14.15	0.01	0.00	0.11	0.01	41.96	1.00					
							0.56	Porewater	13.08	8803.19	5.35	2.74	70.05	6.47	26113.31	619.61					
								Phreeqc	PHI(K)	1.13											
20	ALT20 (R-I, 4MPa)	4	4.0	70	(KV1+CLP)80 (Qz-Plag)20	Region-I (0.5 M)	0.51														
							0.50														
							0.51														
							0.51														
							0.51														
							0.51														
							0.51														
							0.51														
							0.51	Washing H2O (60 ml)	10.30	13.87	0.01	0.00	0.08	0.01	44.62	0.88					
							0.51	Porewater	13.01	7917.59	4.91	2.51	45.27	5.94	25466.61	503.59					
								Phreeqc	PHI(K)	0.87											
21	ALT21 (R-I, 0.1MP a)	9	0.1	70	KV1	Region-I (0.5 M)	0.57														
							0.55														
							0.55														
							0.56														
							0.56														
							0.56														
							0.56														
							0.56														
							0.56	Washing H2O (60 ml)	10.44	27.49	0.01	0.15	0.20	0.01	82.61	8.16					
							0.55	Porewater	13.15	14722.90	4.61	81.92	109.23	5.57	44247.11	4368.88					
								Phreeqc	PHI(K)	0.57											

この組成から随伴鉱物の異なるシリンジ内間隙水組成におけるゼオライト（Na ヒューランダイトを設定）の過飽和度を PHREEQC によって計算した。表 2.1.2-5 にシリンジ成長速度と間隙水の過飽和度をまとめて示し、随伴鉱物依存性を図 2.1.2-22 に示す。

表 2.1.2-5 シリンジ変質試験の過飽和度の計算結果

ALT#	KV1-ACC wt.%	Rate (ml/d)	Rate (nm/s)	IP (d)	S.I. HEU(Na)	ln I	1/(lnS)^2
ALT17	0.00	3.18E-04	6.06E-02	18.9	1.65	14.3068723	0.06928
ALT18	5.16	2.62E-04	4.98E-02	21.2	1.1	14.4228765	0.15588
ALT19	10.00	2.23E-04	4.24E-02	49.7	0.85	15.2719787	0.26105
ALT20	20.07	4.13E-05	7.86E-03	-324.9	0.26		2.79011

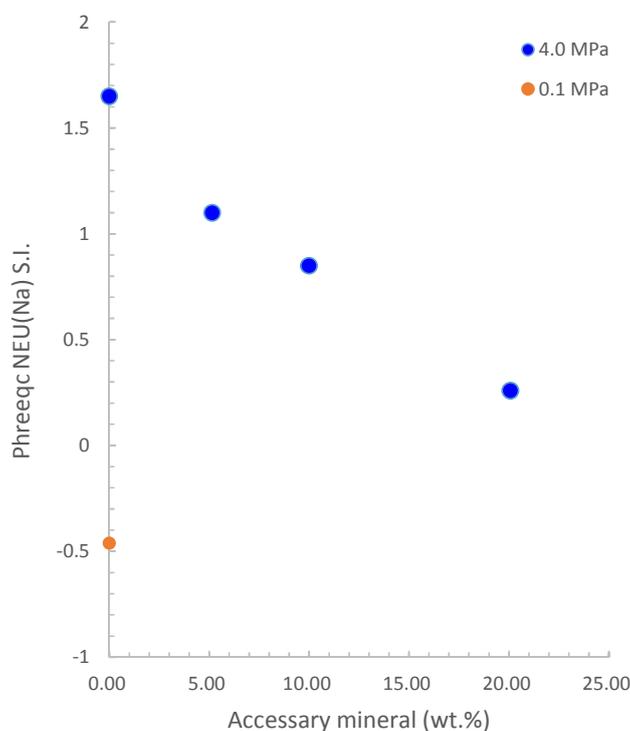


図 2.1.2-22 シリンジの随伴鉱物組成と間隙水のゼオライト過飽和度指数

随伴鉱物の添加によって、シリンジ内の間隙水のゼオライト過飽和度は緩和した。これは、過飽和度は溶液のアルカリ濃度で変わると考えられる。常圧試験では過飽和度が低く二次鉱物が生成しにくく、圧力の高い系ではベントナイト試料の加圧溶解により溶液の過飽和度が大きくなることがわかった。

また、得られた間隙水のクリノプチロライトと同種であるヒューランダイトに対する過飽和

度とシリンジ成長速度を比較してみたところ、良好な線形関係が得られた（図 2.1.2-23）。このことは、シリンジ内でのゼオライト鉱物成長が生じた過飽和度によって駆動されて起きていたことを表していると考えられる。また、成長速度ゼロにおける過飽和度も 0.01 近傍に示されており、この現象がある種の臨界過飽和度を持っていたことを暗示している。

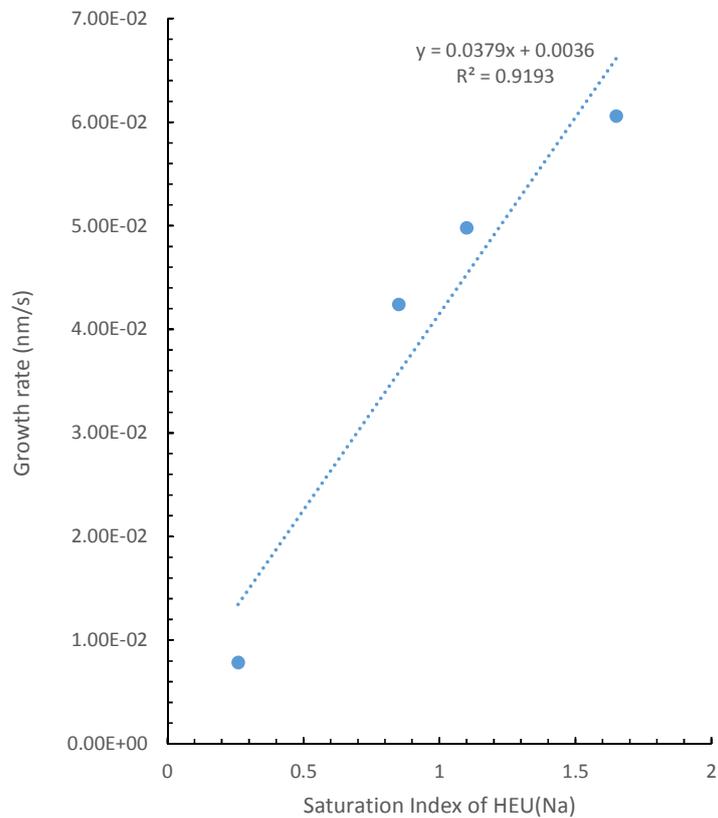


図 2.1.2-23 フィリップサイトの過飽和度とシリンジの成長速度の関係

(7) リートベルト解析を用いたシリンジ内ベントナイトの鉱物量比測定

図 2.1.2-24 に参照試料として、KV1, KV1\_ACC, KV1-CLP の 3 試料の XRD 分析結果を示す。

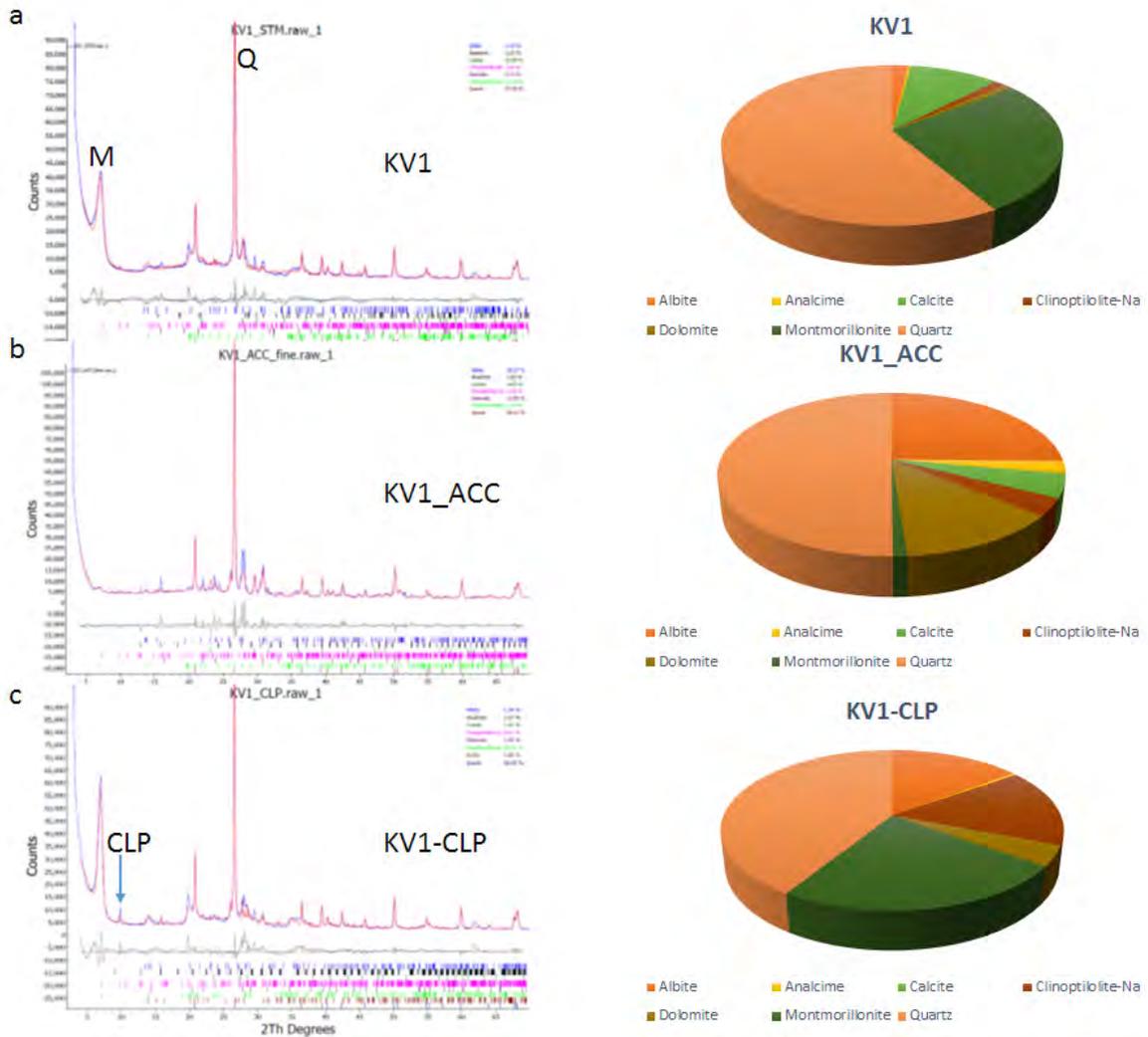


図 2.1.2-24 参照試料の XRD 測定とそのリートベルト解析結果

それぞれの鉱物量比は、モンモリロナイトを除去して随伴鉱物濃度を高めた KV1\_ACC やクリノプチロライトを添加した KV1-CLP において、それらの量的な変化が反映されていることがわかる。

次に、シリンジ試料データの解析結果を示す。一例として ALT17 の XRD ピークとその解析結果を図 2.1.2-25 に示す。

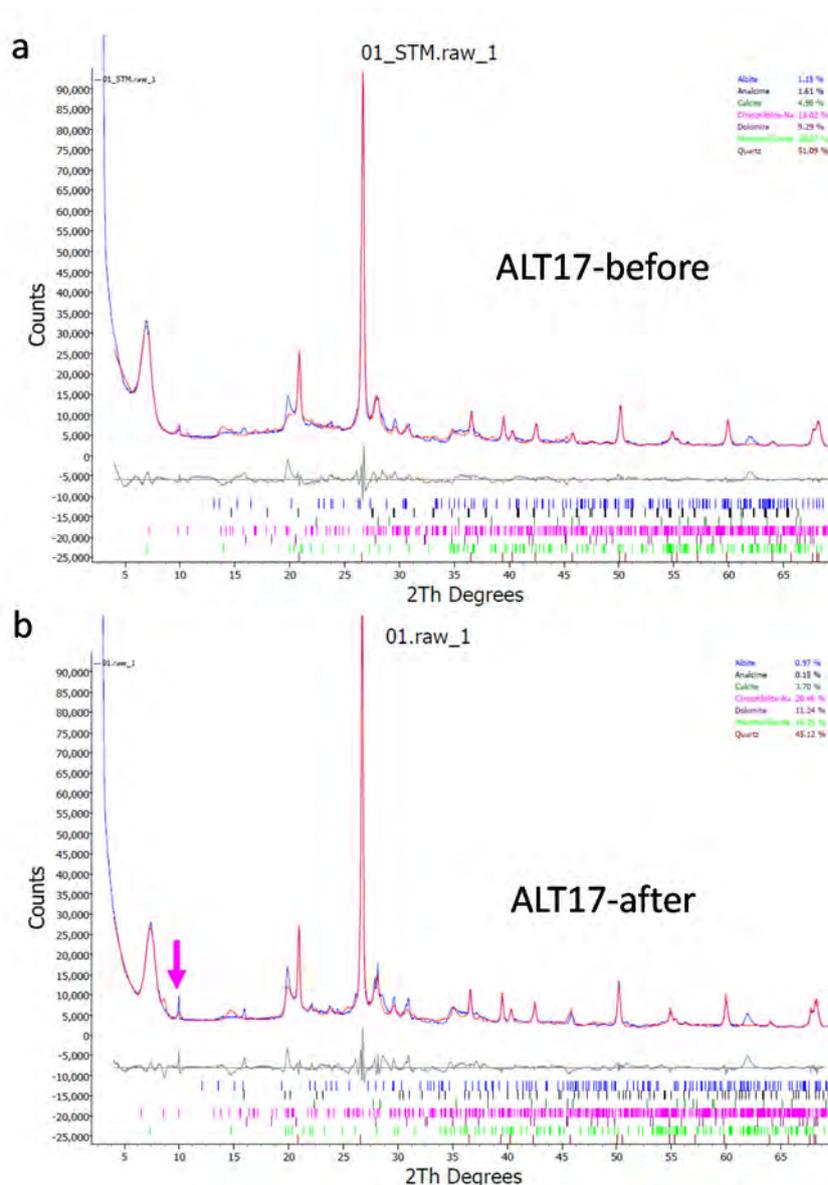


図 2.1.2-25 シリンジ試験試料 ALT17 の試験前後の XRD 測定とそのリートベルト解析結果(a: 試験前; b: 試験後)

試験後にはクリノプチロライトのピークが強く現れていることがわかる。一連のシリンジ試験試料の XRD 測定結果を元にそれらの強度から定量評価(mass%)すると、図 2.1.2-26 のように表される。ドロマイトの解析結果にはらつきがあるが、赤で示したクリノプチロライトは反応後に増加していることがわかる。またその増加量には、初期の随伴鉱物(KV1\_ACC)添加量との相関があり、添加するにしたがって、クリノプチロライトの mass%としての増加量は従って小さくなっていった。その関係を図 2.1.2-27 に示す。この結果は、随伴鉱物の添加で間隙水の過飽和度が小さくなっていった事実(図 2.1.2-22)と矛盾しない。従って間隙水の過飽和度とリートベルト解析で求めたクリノプチロライト量の増加は対応するはずである。表 2.1.2-6 には、リートベルト解析で得たクリノプチロライトとアナルサイムの組成の変化と、それらをもとに、

密度に基づき計算したクリノプチロライトの成長速度をまとめたものを示す。

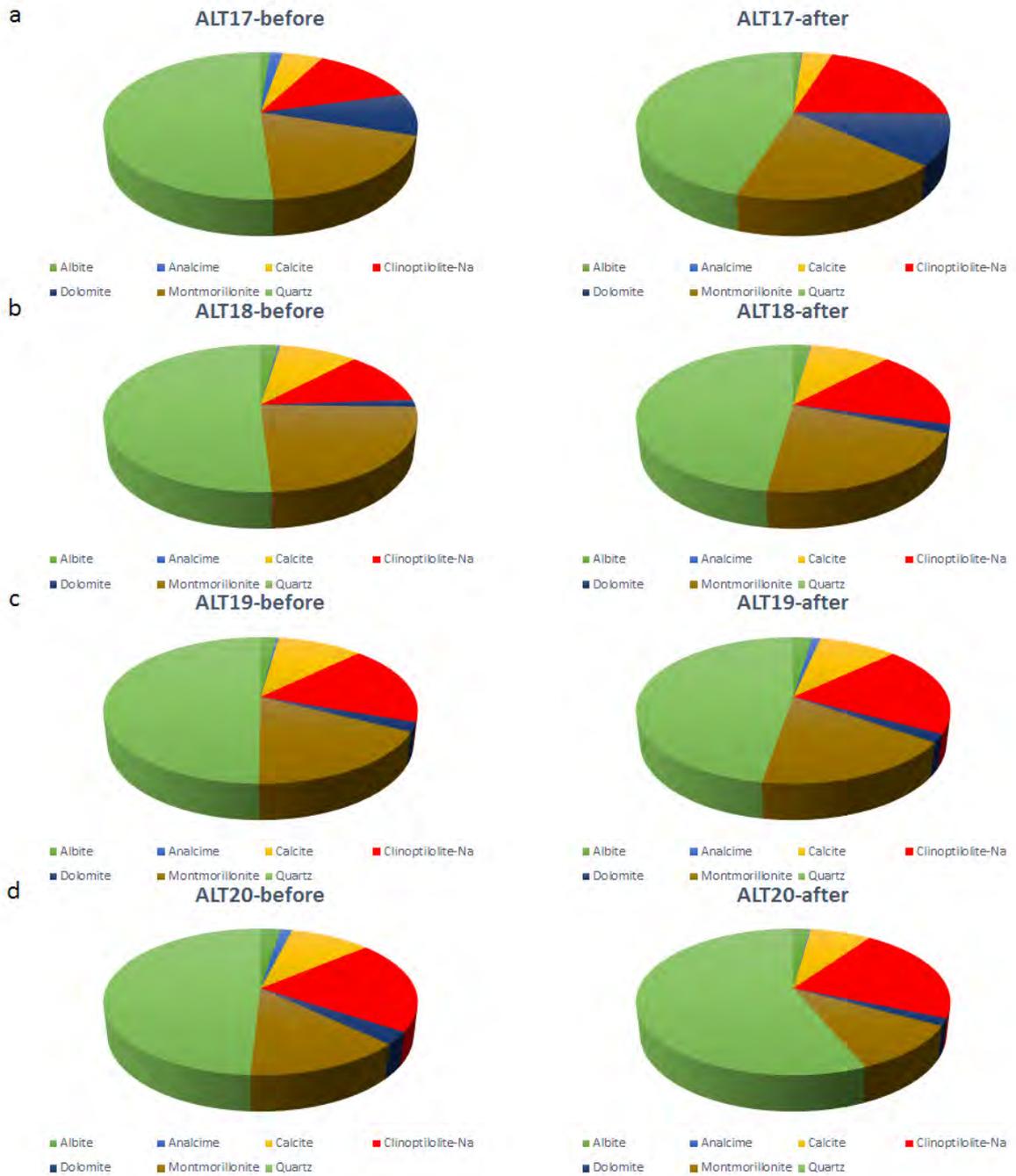


図 2.1.2-26 シリンジ試験の反応前後の鉱物量比の比較

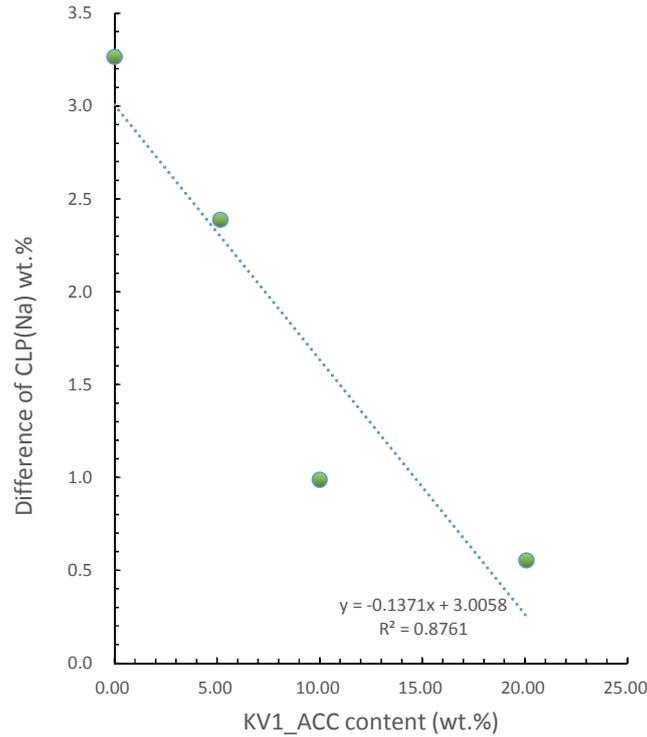


図 2.1.2-27 随伴鉍物添加量とクリノプチロライト増加量(mass%)

表 2.1.2-6 リートベルト解析によるゼオライト量測定結果とクリノプチロライト成長速度およびシリンジ全体の体積変化とその速度

ALT#	dVCLP (cc/100g)	dVANA (cc/100g)	dVtot (cc/100g)	$\Delta$ (CLP) (cc)	$\Delta$ Vtotal (cc)	CLP Growth (cm)	rate (nm/s)	V rate (ml/d)
ALT17	3.3	-0.66	2.6	0.06	0.021	0.25	0.32	1.17E-04
ALT18	2.4	-0.08	2.3	0.04	0.006	0.21	0.27	3.10E-05
ALT19	1.0	0.33	1.3	0.02	0.002	0.16	0.21	1.31E-05
ALT20	0.6	-0.59	0.0	0.01	-0.009	0.14	0.18	-5.15E-05

シリンジ内でのクリノプチロライトは間隙水の過飽和度（ヒューランダイトを設定）に駆動されて成長していたことが、図 2.1.2-28 に示すプロットからわかる。図 2.1.2-28 にシリンジ試験による二次鉍物の成長速度とリートベルト解析によるクリノプチロライト成長速度を比較して示す。リートベルト解析による成長量は結晶の組成変化として計算したものである。シリンジ試験による成長速度は、二次鉍物が間隙を充填するだけでなく、成長する際にモンモリロナイト粒子間を広げる様に成長すること等により、リートベルト解析の成長速度と異なる場合があると推定される。

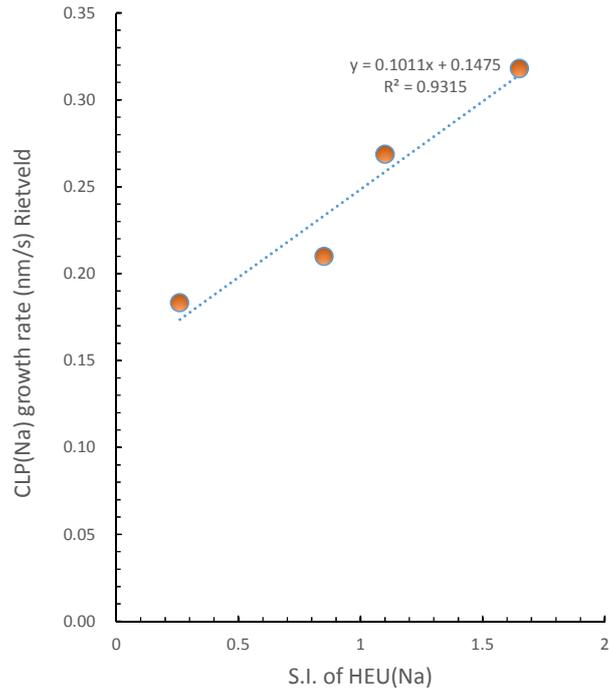


図 2.1.2-28 間隙水の過飽和度に対するリートベルト解析によるクリノプチロライト成長速度の関係

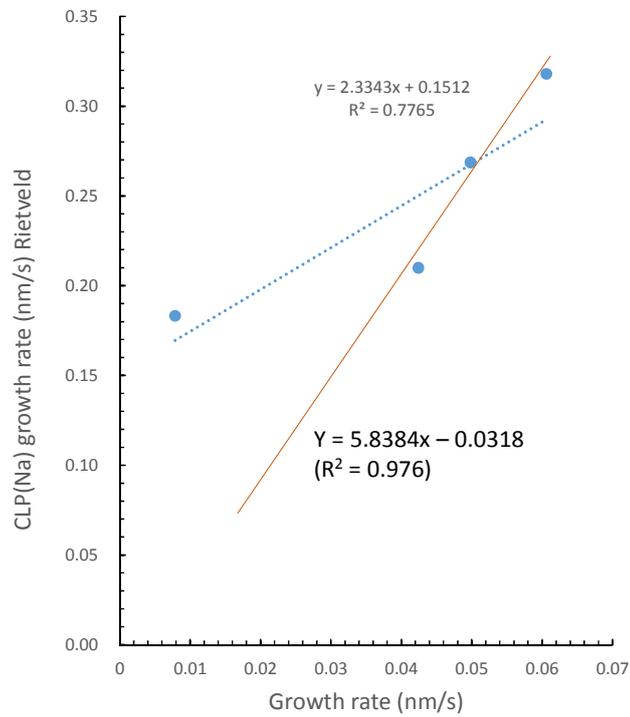


図 2.1.2-29 シリンジの成長速度とリートベルト解析によるクリノプチロライト成長速度の比較

以上の解析と試験結果の比較から、シリンジ内のベントナイトは、ベントナイト間隙水に生じた過飽和度に応じて種結晶として添加したクリノプチロライトにオーバーグロースが起こり、その結果として体積膨張が起きたことが支持される。実際には、ゼオライト化が起こるためには構成鉱物の溶解が必要なため、全鉱物種の体積増減が、シリンジ全体の体積変化として反映されていることになる。リートベルト解析で得られた全構成鉱物の質量組成と、それらの精密化された結晶構造に基づく真密度から体積を求めれば、シリンジあたりの体積変化量に変換できる。その結果はすでに表 2.1.2-6 に表されている。シリンジの膨張速度(ml/d)とリートベルト解析で推定した全鉱物の体積変化速度(ml/d)とを比較したものを図 2.1.2-30 に示す。

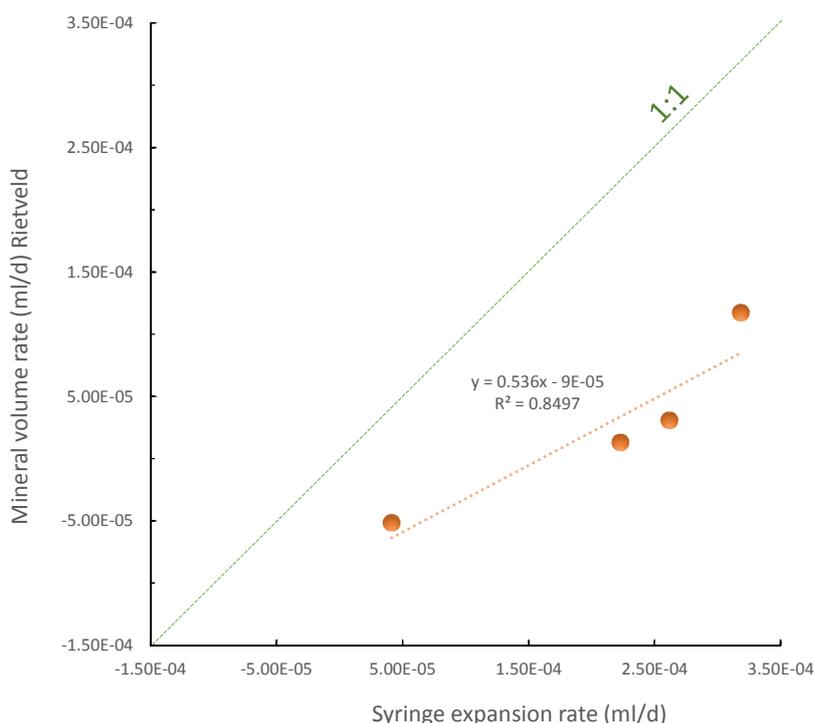


図 2.1.2-30 シリンジ膨張速度とリートベルト解析による鉱物体積変化速度の比較

傾向としては、両データは整合的であるが、シリンジ膨張速度の方が 2 倍ほど速い値を示している。この原因としては、すでに議論したゼオライトだけでなく、他の鉱物も溶解や沈殿過程では粒子の異方性などによる空隙の増加を伴い、実際の系の方が体積としては速く増大していくものと推察される。

今回はこのような最終的な鉱物体積変化の定量というアプローチからベントナイトのアルカリ変質挙動を考察することを行ったが、その体積膨張に最も寄与しているゼオライトがいつどのような機構で核形成し、その現象が古典的核形成モデルで説明可能であるのかを次節で検証する。

### 2.1.3 二次鉱物生成挙動のモデル化に関する検討

二次鉱物の生成挙動に関して、平成 27 年度までに干渉計による試験及びシリンジ試験等の成果に基づき現象を整理し、モデル案を策定した[2]。平成 28 年度は、古典的核生成理論に基づいた沈殿挙動に関して、再検討を行うと共に、2.1.1 及び 2.1.2 の成果をもとに適用性の検証を行った。

#### (1) 均質核形成モデル

過飽和状態にある溶液中から結晶核を生成する場合、系が一相であるために、均質核形成を呼ぶ。この場合、核形成に必要なエネルギーは、液中にあるクラスター界面がもつ界面自由エネルギーに基づくギブズ自由エネルギー $\Delta G_s$ と、クラスター体積に基づく化学ポテンシャルのギブズ自由エネルギー $\Delta G_v$ の総和で表され、これがある臨界核半径  $r_c$  を超えるサイズに達してからは、系に支配的な $\Delta G_v$ に従って自由成長が可能となる。これは以下の式に表せて、最終的な臨界核形成のための自由エネルギー $\Delta G_{crit}$ は、相の過飽和度  $\ln S$  の二乗に反比例し、界面自由エネルギー $\gamma$ の三乗に比例することになる。なお、文字の説明は、本節(2)の最後に示す。

Free energy for homogeneous nucleation :

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$$

Free energy for critical nuclei :

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r \gamma + 4\pi r^2 \Delta G_v$$

At a critical  $r$  of  $\Delta G(r)$ ,

$$r = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v}$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4\pi r^2 \gamma}{3}$$

Gibbs – Thomson equation :

$$\ln S = \frac{2\gamma v}{kTr}$$

$$-\Delta G_v = \frac{2\gamma}{r} = \frac{kT \ln S}{v}$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT \ln S)^2}$$

このときの核形成速度  $J$  は $\Delta G_{crit}$  で表せる。またその逆数  $1/J$  は、1 個の核が形成するときの時間(待ち時間,  $I$ )であることから、待ち時間  $I$  は過飽和度  $\ln S$  で表される。

Nucleation rate :

$$J = A \exp\left[-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right] = A \exp\left[-\frac{\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

Induction period

$$I = \frac{1}{J} = \frac{1}{A} \exp\left[\frac{\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right]$$

$$\ln I = -\ln A + \left[\frac{\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right]$$

$$\ln I = -\ln A + B\gamma^3 \frac{1}{(\ln S)^2}$$

この式より、実験によって、過飽和度を変化させて、その待ち時間との関係を調べれば、に示すプロットによって、速度定数  $A$  と温度と形成核の幾何学情報に基づく  $B$  がそれぞれ求まることになる。

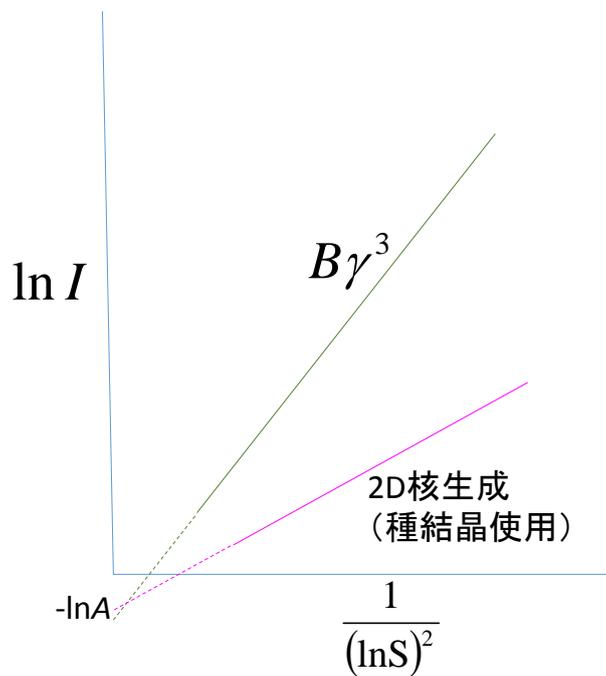


図 2.1.3-1 核形成の待ち時間と過飽和度の関係

この臨界面が形成されるときにフラックス  $J$  (核形成速度) は、 $J$  が過飽和度  $S$  で駆動されると考えると、臨界面の瞬時形成 ( $J = 1/s$  となるような) に必要な過飽和度として  $S_{crit}$  を求めることができる。これまで化学平衡計算において扱ってきた過飽和度は濃度積  $Q$  が溶解度  $K_{sp}$  に対してどれくらい大きいかを過飽和度としてきたが、核形成理論の観点から整理すると、この平衡計算上の過飽和度は常に  $S_{crit}$  を用いていたことになる。また実際の系における過飽和度  $S$  は、

瞬時形成するバルク相の溶解度  $K_{sp}$  よりも大きな値となっているような見かけの溶解度  $K_{sp}'$  が存在し、その際の過飽和度と考えることができる。以下にその導出過程を示す。

Critical nucleation rate :

$$J = A \exp\left[-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right] = A \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right] (\text{s}^{-1})$$

Critical supersaturation :

$$\ln S = \left[\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 \ln(A/J)}\right]^{1/2}$$

$$\ln S_{crit} = \left[\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 \ln(A/1)}\right]^{1/2}$$

$$S_{crit} = \frac{1}{2} \exp\left[\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 \ln(A)}\right]$$

For heterogeneous nucleation,

$$S_{crit} = \frac{1}{2} \exp\left[\frac{\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 \ln(A)}\right] = \frac{Q}{K_{sp}}$$

$$\frac{S}{S_{crit}} = \frac{\frac{Q}{K_{sp}'}}{\frac{Q}{K_{sp}}} = \frac{K_{sp}}{K_{sp}'}$$

従って、実際の系では  $S/S_{crit}$  は 1 以下となり、それは溶解度の比である  $K_{sp}/K_{sp}'$  に等しい。

## (2) 不均質核形成モデル

しかし、これは現実の系では一般的であるが、もし系が均質な一相の液体でなく、すでに固相が先に存在する不均質な系である場合は、臨界核形成に必要なエネルギー  $\Delta G_{crit}$  は少なくて済むことになる。なぜなら、核の形成が均質系の場合は、液相界面で覆われる球体として生成しなくてはならないが、不均質系の場合は、固体上の濡れ性を利用し、例えば半球状に生成することが可能だからである。この場合を模式化するとのように示せる。

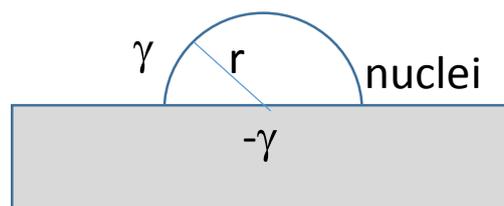


図 2.1.3-2 不均質核形成の模式図

数式化すると、

Free energy for heterogeneous nucleation :

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_x + \Delta G_v = 2\pi r^2 \gamma - \pi r^2 \gamma + \frac{2}{3} \pi r^3 \Delta G_v$$

Free energy for critical nuclei :

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 2\pi r \gamma + 2\pi r^2 \Delta G_v$$

At a critical  $r$  of  $\Delta G(r)$ ,

$$r = \frac{-\gamma}{\Delta G_v}$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{\pi \gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{\pi r^2 \gamma}{3}$$

Gibbs – Thomson equation :

$$\ln S = \frac{\gamma v}{kTr}$$

$$-\Delta G_v = \frac{\gamma}{r} = \frac{kT \ln S}{v}$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{\pi \gamma^3 v^2}{3(kT \ln S)^2}$$

Nucleation rate :

$$J = A \exp\left[-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right] = A \exp\left[-\frac{\pi \gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

Critical supersaturation :

$$\ln S = \left[\frac{\pi \gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 \ln(A/J)}\right]^{1/2}$$

$$\ln S_{crit} = \left[\frac{\pi \gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 \ln(A/1)}\right]^{1/2}$$

$$S_{crit} = \frac{1}{2} \exp\left[\frac{\pi \gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 \ln(A)}\right] = \frac{K_{sp}'}{K_{sp}}$$

For heterogeneous nucleation,

$$S_{crit} = \frac{1}{2} \exp\left[\frac{\pi \gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 \ln(A)}\right] = \frac{Q}{K_{sp}}$$

と表せて、臨界核形成に必要な自由エネルギーは均質核形成の場合の 1/16 で済むことになる。以上の式に使用した文字の説明を以下に示す。

$\Delta G$ :核形成の自由エネルギー(1粒子あたり)[J]

$\Delta G_s$ :臨界核の界面自由エネルギー(1粒子あたり、正の値)[J]

$\Delta G_x$ :臨界核と下地間の界面自由エネルギー(1粒子あたり、正の値)[J]

$\Delta G_v$ :クラスターの化学ポテンシャル(1粒子あたり、負の値)[J]

$r$ :クラスターの半径[m]

$\gamma$ :界面自由エネルギー[J/m<sup>2</sup>]

$S$ :過飽和度[-]

$v$ :1分子あたりの体積[m<sup>3</sup>]

$k$ :ボルツマン定数[1.38064852×10<sup>-23</sup> J/K]

$T$ :絶対温度[K]

$J$ :1秒あたりのクラスタ生成数[1/s]

$I$ :クラスター1個の生成時間(待ち時間)[s]

$\Delta G_{crit}$ :臨界核形成自由エネルギー(1粒子あたり)[J]

Gibbs-Thomson effect:液体中の固体のGibbs自由エネルギーはそのサイズに反比例する。

$\Delta g_v$ :不均質核の単位体積当たりの自由エネルギー(化学ポテンシャル)[J/m<sup>3</sup>]

$S_{crit}$ :臨界過飽和度

### (3) ベントナイトのゼオライト化の核形成モデル

シリンジ試験結果より得られたゼオライト生成待ち時間と、推定された過飽和度の関係を 2.1.1 の干渉計試験の結果と合わせて図 2.1.3-3 に示す。シリンジ試験での結果だけに着目すると、勾配は  $B\gamma^3 = 5.140$ ;  $\ln A = -13.834$  (臨界核形成の速度定数を表す) が得られる。干渉計試験の過飽和度は、鉱物平衡計算に基づくためにシリンジ試験とデータの信頼性が下がるが、両試験での結果は大きく乖離していないことがわかる。以上より、二次鉱物の沈殿挙動は、式で示した待ち時間と過飽和度の関係が試験結果より概ね成立し、臨界過飽和度により整理ができるものと考えられる。環境条件やゼオライト種類によるパラメータの変化等把握し、化学解析に反映する臨界過飽和度のモデルの高度化を進める必要がある。

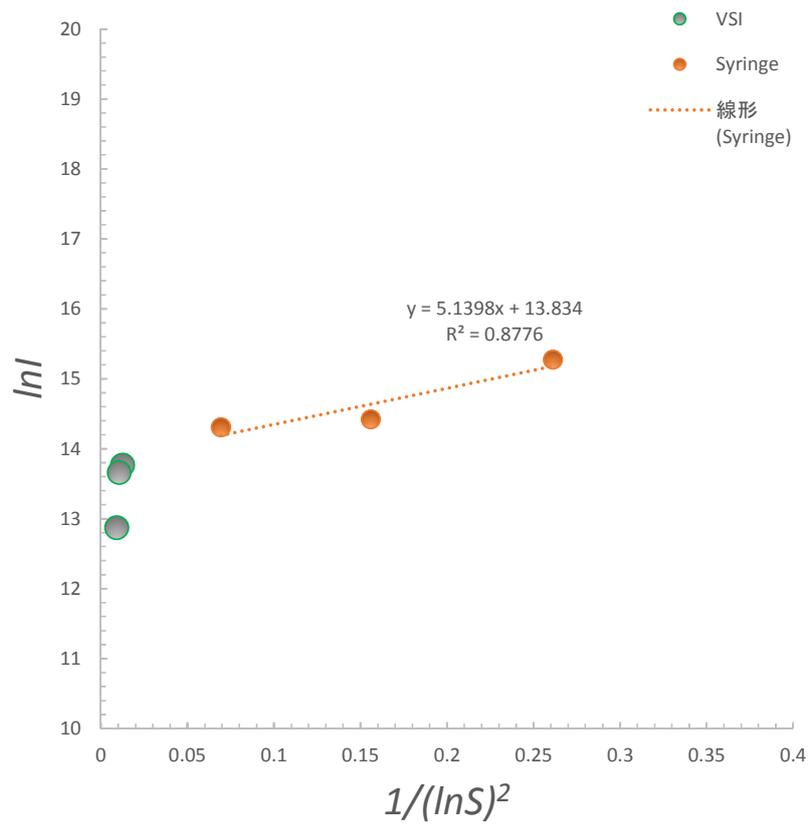


図 2.1.3-3 過飽和度と核形成の待ち時間の関係

#### 2.1.4 ベントナイト系材料の変質によるゼオライト系二次鉱物の生成に関するモデル化のまとめ

ベントナイト系材料のセメント系材料からの影響で変質により生成するゼオライト系二次鉱物の生成に関して、平成 27 年度までの検討成果を元に干渉計によるその場観察試験及びシリンジを使用した体積変化試験を行い、これらの結果から二次鉱物生成挙動に関するモデル化の検討を行った。

2.1.1 のベントナイトからのゼオライト生成その場観察試験では、ベントナイト試料(細粒化してクリノプチロライトを添加)に模擬 Region I 溶液(溶液濃度を 1 倍、2 倍、4 倍で実施)を通水し、ゼオライト(フィリップサイト及びナトロライト)の生成を干渉計でその場観察をすることが出来た。観察したゼオライトの生成速度から算定した、核形成が開始するまでの待ち時間が短くなると、通水液の化学組成の分析結果を元に推定した間隙水のゼオライトに対する過飽和度は大きくなる傾向があり、主には 2.1.3 で検討した二次鉱物の生成開始のモデル化に重要な情報となる待ち時間と過飽和度の関係を確認した。

2.1.2 の二次鉱物生成に関するシリンジ試験では、圧密系でのベントナイトでの二次鉱物の生成挙動を検討すると共に、力学挙動に関わる化学変質に伴う体積変化挙動について考察した。本試験では、ベントナイトにクリノプチロライトを添加した試料に対し随伴鉱物の添加量を変えて、Region I 模擬溶液を作用させることで生成条件を変化させ、シリンジ内のベントナイトの変質に伴いクリノプチロライトが生成し体積が増加する挙動を確認した。この変質による体積増加速度より推定した二次鉱物生成の待ち時間は、随伴鉱物の添加量の増加に伴い長くなり、間隙水組成から算出した過飽和度は低下することから、現実的な圧密系での二次鉱物の生成も過飽和度が駆動力になっていることを確認した。また、変質による間隙を含むベントナイト試料の体積増加は、固相の体積増加速度に比べて約 2 倍速く、これは化学的な変質が力学的な挙動に与える影響が固相量の変化だけではない可能性を示している。なお、シリンジ試験により、ベントナイトの化学変質による二次鉱物の生成挙動及び体積変化が把握できたが、シリンジの目盛に対してピストンの移動量が少ないため、体積増加速度に誤差を与えた可能性があることから、測定方法を検討してこれらの挙動を確認してモデル化を進める必要がある。

2.1.3 の二次鉱物生成挙動のモデル化に関する検討では、二次鉱物の沈殿開始の挙動に関して不均質核形成モデルを適用し、臨界過飽和度で整理することで解析へ反映する手法を提案した。本手法で重要な待ち時間と過飽和度の関係は、2.1.2 に加え 2.1.1 の試験においてベントナイトの変質によるゼオライト生成においても認められ、本手法が適用できることを確認した。環境条件やゼオライト種類によるパラメータの変化等把握し、化学解析に反映する臨界過飽和度のモデルの高度化を進める必要がある。

## 2.2 セメントーベントナイト接触部の挙動把握

セメント系材料およびベントナイト系材料の界面近傍では地下水を介した化学的相互作用により二次鉱物の沈殿やモンモリロナイト等の鉱物溶解が生じ、ベントナイト系材料の物質移行特性等が変化することが想定される。処分施設における長期間に亘る人工バリア変質挙動評価の精度向上のためには、セメント系材料およびベントナイト系材料の界面近傍で生じる変化を解明し、ベントナイトの化学変質挙動の詳細なデータをモデルへ反映すること、さらに、そのモデルを検証することが重要となる。

平成 16 年度より、処分環境を模擬した試料によりベントナイトの化学変質を把握することを目的に、セメントペースト硬化体と圧密した圧縮ベントナイトを接触させたセメントーベントナイト接触試料を作製し、多様な模擬地下水に浸漬した浸漬試験を実施している[7]。平成 24 年度までにこのセメントーベントナイト接触試料を用いて、セメントーベントナイト相互作用により生じる接触界面のベントナイトの鉱物変質等について検討してきた[8]。また、平成 27 年度までに、現実的な条件でのベントナイトの化学変質挙動を把握する事を目的として、Nagra のグリムゼルテストサイトにおいて採取された試料について、XAFS 等によるセメントーベントナイト接触界面近傍の分析を実施した[2]。平成 27 年度の結果においては、ベントナイト側にわずかな C-S-H 生成を確認したが、深さ方向に 3mm 間隔の分析であった。そのため、より高分解能な線分析によるセメントーベントナイト接触界面近傍の詳細な分析を実施した。

平成 28 年度は、セメントーベントナイト接触試料（模擬試料）を用いて、二次鉱物として生成する C-S-H の分布やセメントーベントナイト接触界面近傍で生じる鉱物変化等のベントナイト変質のデータを拡充し、人工バリアの長期挙動評価に寄与するデータを取りまとめた。また、平成 27 年度よりも微小な領域におけるベントナイトの鉱物定量を実施するために、セメントーベントナイト接触試料にて詳細な XAFS 分析によりデータを拡充すると共に、手法の妥当性を検証し、Nagra のグリムゼルテストサイトにおいて採取された試料のベントナイトの化学変質状況の分析を行った。

### 2.2.1 セメント-ベントナイト接触試料浸漬試験及び分析

セメントペースト硬化体と圧縮ベントナイトを接触させた供試体（セメントーベントナイト接触試料）を多様な溶液に浸漬した浸漬試験を長期間継続して実施している[7]。この長期浸漬試験の試料を用いて、セメントーベントナイト接触界面近傍の分析を実施し、ベントナイトの変質挙動を検討した。

#### (1) 分析試料

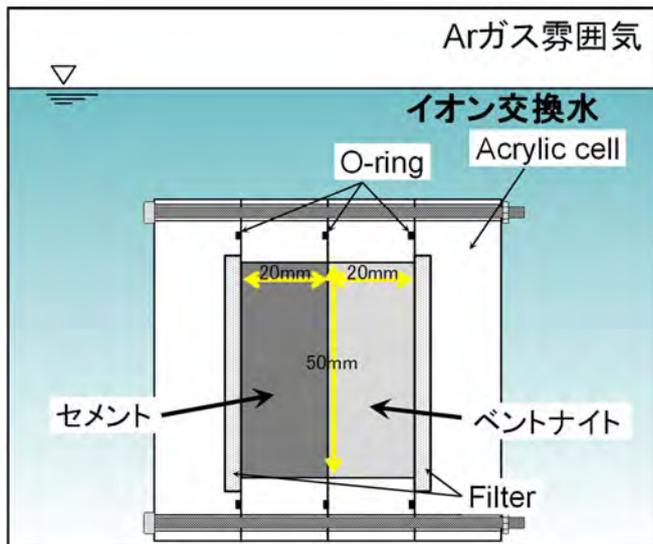
平成 16 年度に開始したセメントーベントナイト接触試料の長期浸漬[7]を平成 28 年度についても継続して実施している。浸漬試験の水準を表 2.2.1-1 に示す。

表 2.2.1-1 セメントーベントナイト接触試料浸漬試験の水準

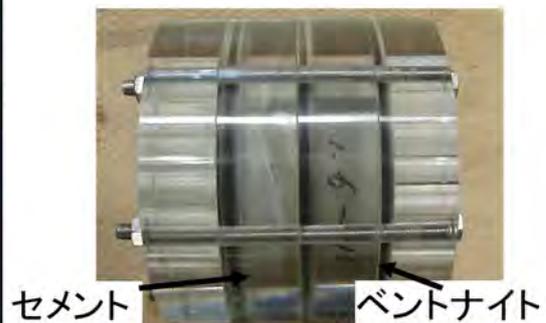
試料 No.	ベントナイト		セメント硬化体		浸漬液	浸漬試験開始日	試料数継続
	ベントナイト	乾燥密(g/cm <sup>3</sup> )	セメント	水/セメント比			
①	クニゲル V1	1.6	OPC	0.6	純水	2004年4月23日	2
②		0.8		+	純水	2004年4月23日	0
③		1.6		0.6	FRHP	2004年5月 2日	0
④		1.6		0.6	海水系	2004年5月 2日	0
⑤		0.8		+	FRHP	2004年6月11日	0
⑥		0.8		+	海水系	2004年5月 2日	0
⑦	MX80	1.6	OPC	0.6	FRHP	2004年5月24日	1
⑧					海水系	2004年5月27日	2
⑨	クニゲル V1	1.6	FA30	0.6	FRHP	2004年9月 2日	1
⑩					海水系	2004年9月 2日	2
試料数							8

セメントーベントナイト接触試料のうち、本年度は、試料①のクニゲル V1(乾燥密度 1.6g/cm<sup>3</sup>)ー普通ポルトランドセメント (OPC) ペースト硬化体 (W/C=0.6) 接触試料を対象に分析した。

セメントーベントナイト接触試料の浸漬試験の模式図および浸漬液より取り出した試料①の写真を図 2.2.1-1 に示す。試料①は、W/C=0.6 の OPC セメントペースト硬化体と乾燥密度 1.6 g/cm<sup>3</sup> の圧縮ベントナイトを接触させた状態でアクリルセルに固定し、イオン交換水に 150 ヶ月浸漬した試料である。浸漬前の試料形状は、OPC 硬化体および圧縮ベントナイトともに直径 50mm×厚さ 20mm であったが、浸漬終了時には、ベントナイトは 2mm 程度セメント側に膨潤した状況であった。セルから取り出した試料を接触界面からセメント側とベントナイト側に分けて、次項に示す分析に供した。



(a) 接触試料の浸漬試験模式図



(b) 接触試料①の写真

図 2.2.1-1 セメントーベントナイト接触試料①

(2) 分析方法

分析項目の一覧表を表 2.2.1-2 に示す。また、セメント-ベントナイト接触試料の分析位置を図 2.2.1-2 に示す。

ベントナイト側の XRD、二次鉱物定量、層間イオンの定量及び高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光施設 (フォトンファクトリー) のビームライン 9A (BL9A) による XAFS 分析では、接触界面から 10mm までを約 1mm 間隔で採取した検体と Ca 濃度の最も低い接触界面から 12~14mm の位置から採取した検体を用いた。セメント側についても、鉱物組成を把握する目的でベントナイト接触界面近傍、0~1mm および 2~3mm と接触界面から離れた 10~11mm から検体を採取した。

また、KEK のビームライン 15A1 による XAFS 分析では、試料形状を保持した薄片による線分析を実施した。

表 2.2.1-2 分析項目の一覧表

評価部位	接触界面からの距離 (mm)		XAFS 分析		XRD 分析		二次鉱物	層間陽イオン	EPMA
			BL9A	BL15A1	通常測定	エチレングリコール処理			
ベントナイト	①	0-1	○	○	○	○	○	○	○
	②	1-2	○	○	○	○			
	③	2-3	○	○	○	○			
	④	3-4	○	○	○	○			
	⑤	4-5	○	○	○	○			
	⑥	5-6	○	○	○	○			
	⑦	6-7	○	○	○	○			
	⑧	7-8	○	○	○	○			
	⑨	8-9	○	○	○	○			
	⑩	9-10	○	○	○	○			
	⑪	12-13	○	○	○	○			
セメント	Ⓐ	0-1			○				○
	Ⓑ	2-3			○				
	Ⓒ	10-11			○				

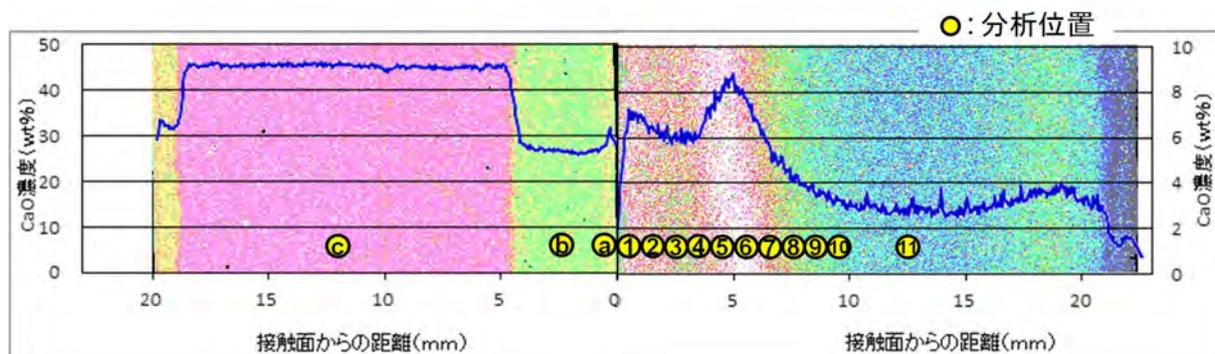


図 2.2.1-2 セメント-ベントナイト接触試料の分析位置  
(CaO 濃度分布図, 左側: セメント, 右側: ベントナイト, 図中央部が接触界面)

1) 電子線マイクロアナライザー (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。測定条件を表 2.2.1-3 に示す。

表 2.2.1-3 EPMA の測定条件

使用装置	JXA-8100(日本電子社製)
加速電圧	15kV
照射電流	$5 \times 10^{-8}$ A
測定時間	40msec/ピクセル
分析元素	Ca、Si、Al、Fe、S、Na、K
分光結晶	TAP:Si、Al、Na PET:Ca、S、K LIF:Fe
標準試料	Ca、Si:Wollastonite (CaO:48.3mass%、SiO <sub>2</sub> :51.7mass%) S:Anhydrite (SO <sub>3</sub> :58.8mass%) Fe:Hematite Al、K、Na: K-Feldspar (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =20.4%、K <sub>2</sub> O=5.6%、Na <sub>2</sub> O=7.1%)
プローブ径	25 μm
ピクセルサイズ	50 × 50 μm

2) 粉末 X 線回折 (XRD) による鉱物の同定

XRD による鉱物の同定を実施した。測定対象とする検体の採取位置を上記 EPMA の測定結果を基に決定した。ベントナイト側では、接触界面から約 1mm 間隔毎に 10mm までと接触界面から 12~13mm の位置から採取した 11 検体とした。これらベントナイト側は、通常の XRD 測定に加え、二次鉱物として生成する C-S-H を同定するためチレングリコール処理後の検体についても XRD を測定した。セメント側では、接触界面から 0~1mm、2~3mm および 10~11mm について通常の XRD 測定を行った。測定条件を表 2.2.1-4 に示す。

表 2.2.1-4 XRD 測定条件

使用装置	X'Pert PRO MPDP (パナリティカル社製)
管電圧	45kV
管電流	40mA
走査範囲	5~60°
ステップ幅	0.02°

3) 二次鉱物の定量

変質前のベントナイトに含まれる鉱物等は炭酸塩鉱物やモンモリロナイトの層間イオンを除き、希塩酸に不溶である。セメント影響により二次鉱物として C-S-H が生成した場合、C-S-H は希塩酸に溶解する。この希塩酸への溶解性の違いを利用し、二次鉱物を定量した。

定量分析には 1mm 毎に採取した検体では少量過ぎるため、接触界面から約 2mm 間隔毎に 10mm までの 5 検体および 12~14mm の領域から採取した検体を用いた。

ベントナイトの希塩酸で溶解する成分を定量し、この溶解成分から層間イオン量および変

質前の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てその量を算出した。ここでは、二次鉱物として生成する鉱物はC-S-Hのみと仮定し、ここで求められた二次鉱物量をC-S-H量とした。なお、本試料では、浸漬前の未変質ベントナイトが入手できないことから、平成24年度に未変質ベントナイト（ブランク試料）として用いた試料No.9の分析値[8]を用いて算出した。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溶解SiO<sub>2</sub>量として求めた。この希塩酸に溶解したモンモリロナイト量およびSiO<sub>2</sub>量は、セメント影響により変質して生成したC-S-H量に相当する。

#### 4) 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。分析検体は、二次鉱物の定量と同様な位置で採取したベントナイトを用いた。

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イオンを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倍のグラム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、0.45 $\mu$ m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。

#### 5) X線吸収微細構造（XAFS）分析

##### a. BL9Aによる分析

BL9AによるXAFS分析は、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。CaのK吸収端XAFS測定においては最もX線強度が得られる条件で実施した。

BL9Aによる分析では、XRDの検体と同一の箇所から採取したベントナイトを分析対象とした。BL9Aで用いるペレット作製方法を以下に記す。まず、ベントナイトとチッ化ホウ素を、ペレット中のCa含有量が約0.5%となるよう秤量し、均一になるまで混合した。チッ化ホウ素とベントナイトを混合する際、均一に混合されているか判断するために、微量のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した。均一に混合した粉体を加圧成型により、直径10mm×厚さ約1mmのペレット状にした。

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、鉱物定量を行なうパターンフィッティングに

においてはエクセルのソルバー機能を用いて実施した。

#### b. BL15A1 による分析

セメントーベントナイト接触界面の XAFS 分析において、形状を保持した状態の薄片を用いた原位置測定を KEK の放射光施設に設置されている BL15A1 にて実施した。BL15A1 では、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 (約 20 $\mu\text{m}$ ) となっている。この BL15A1 を利用し、薄片を用いてセミマイクロオーダーで透過法により XAFS 分析を実施した。セメントーベントナイト接触試料①の薄片を図 2.2.1-3 に示す。ベントナイト側を厚さ約 40 $\mu\text{m}$  の薄片に調製した。

また、XAFS 測定を行う際には、セメントーベントナイト接触界面よりベントナイト側を連続でライン分析を行うため、Ca の蛍光 X 線マッピングを行い、この結果を参考にライン分析の位置を決定した。

XAFS 測定により得られたデータは、XANES データ解析ソフト Athena を用いて解析した。

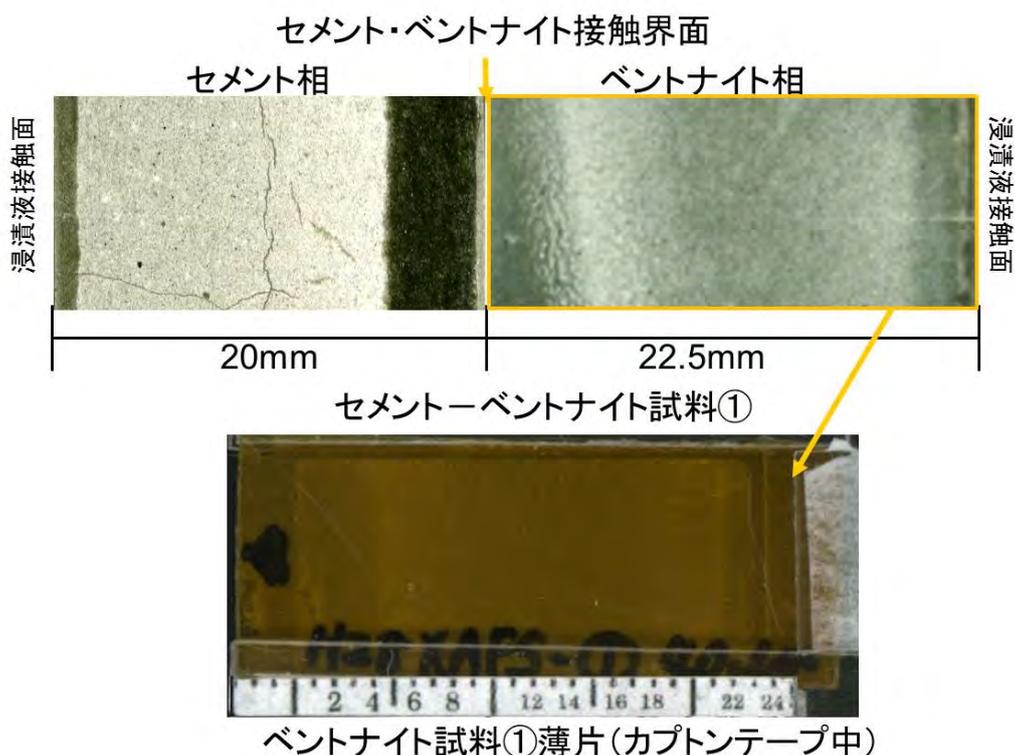


図 2.2.1-3 セメントーベントナイト接触試料①の薄片

### (3) 分析結果

#### 1) EPMA による元素濃度分布

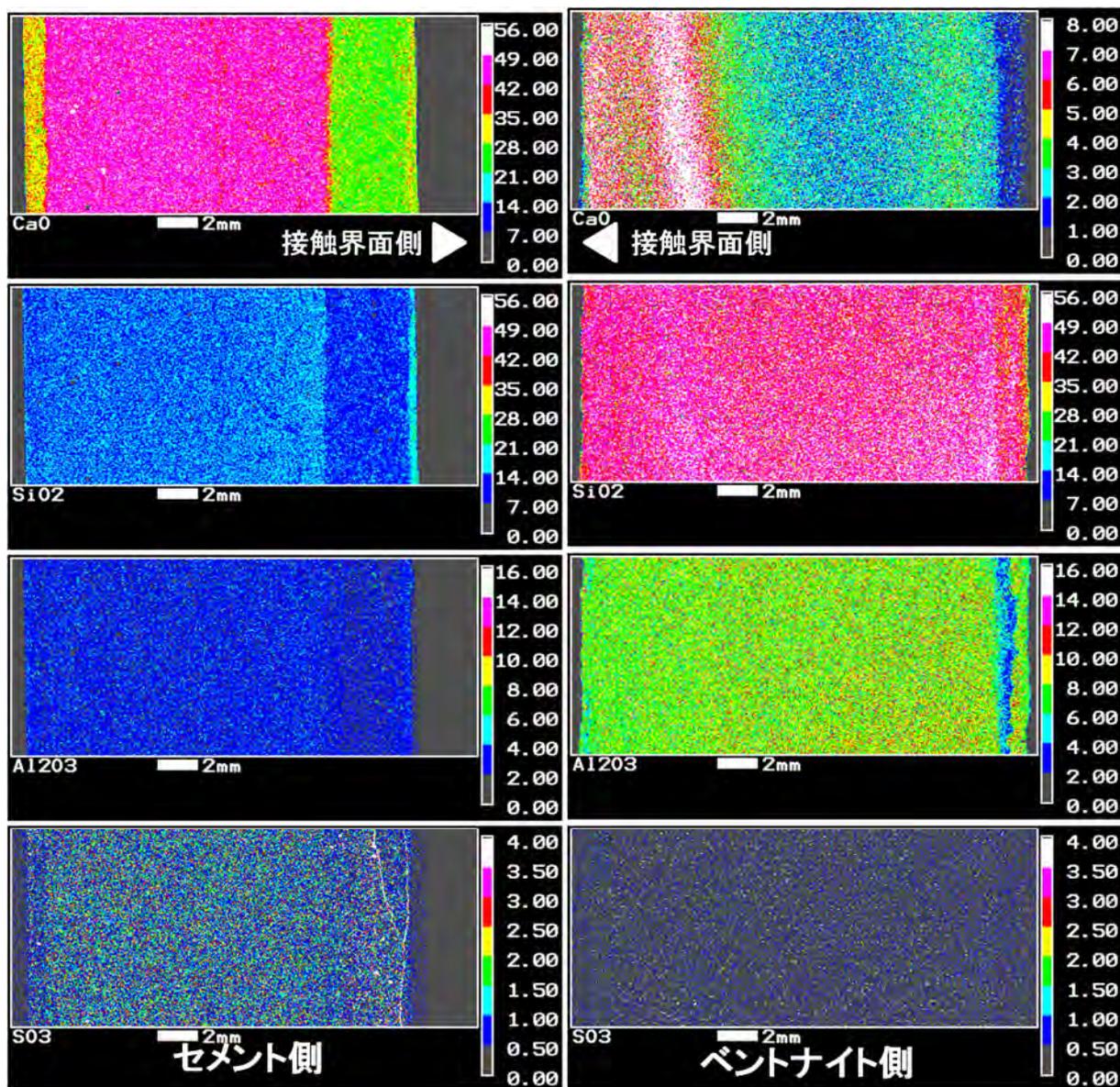
EPMA による元素濃度分布の結果を図 2.2.1-4 および図 2.2.1-5 に、平均濃度分布の結果を図 2.2.1-6 および図 2.2.1-7 に示す。左側列がセメント側、右側列がベントナイト側の結果

である。

セメント側においてはセメントーベントナイト接触界面（以下、接触界面）より約 5mm の範囲で Ca 濃度の低下した領域が確認され、Ca がセメントより溶脱していることがわかった。5～18mm の範囲では、Ca 濃度は高く Ca の濃度変化は見られなかった。接触界面の反対側 2mm 程度の領域でも Ca 濃度が低下していた。これは浸漬液に Ca が溶脱したと考えられる。ベントナイト側の Ca 濃度は、接触界面から約 7mm 程度まで濃度の高い領域が確認された。特に、接触界面から 5mm 程度の領域において Ca 濃度が高くなっていた。以上、接触界面から約 7mm 程度まで、セメントから溶脱した Ca がベントナイトへと移動していることが確認された。接触界面の反対側、ベントナイトと浸漬液が接触している面においても Ca 濃度の高い範囲が見られた。反対側においては、浸漬液中からベントナイトへと Ca が移動したものと考えられる。Ca の影響が最も小さい領域は、中心部分の接触界面から約 12mm 程度の範囲であった。

Si 濃度においては、セメント側で接触界面から約 5mm の範囲の Ca 濃度低下領域で濃度低下が見られた。一方、ベントナイト側では Si 濃度変化は見られなかった。ベントナイト中の Si 含有量はセメント中の Si 量よりも多いため、セメント側からベントナイト側へ Si が移動しているとは考えにくい。セメント側における Si 濃度の低下領域においては、Ca が溶脱し、密度が小さくなっていることが考えられる。密度が小さくなったことにより、見かけ上その領域の Si 濃度が低下しているような結果となって現れているものと考えられる。セメント側の Al 濃度分布の結果においても、Si 濃度分布と同様に接触界面より 5mm 程度の領域で濃度が低下している傾向が確認されるが、Si と同様に密度の影響であると考えられる。

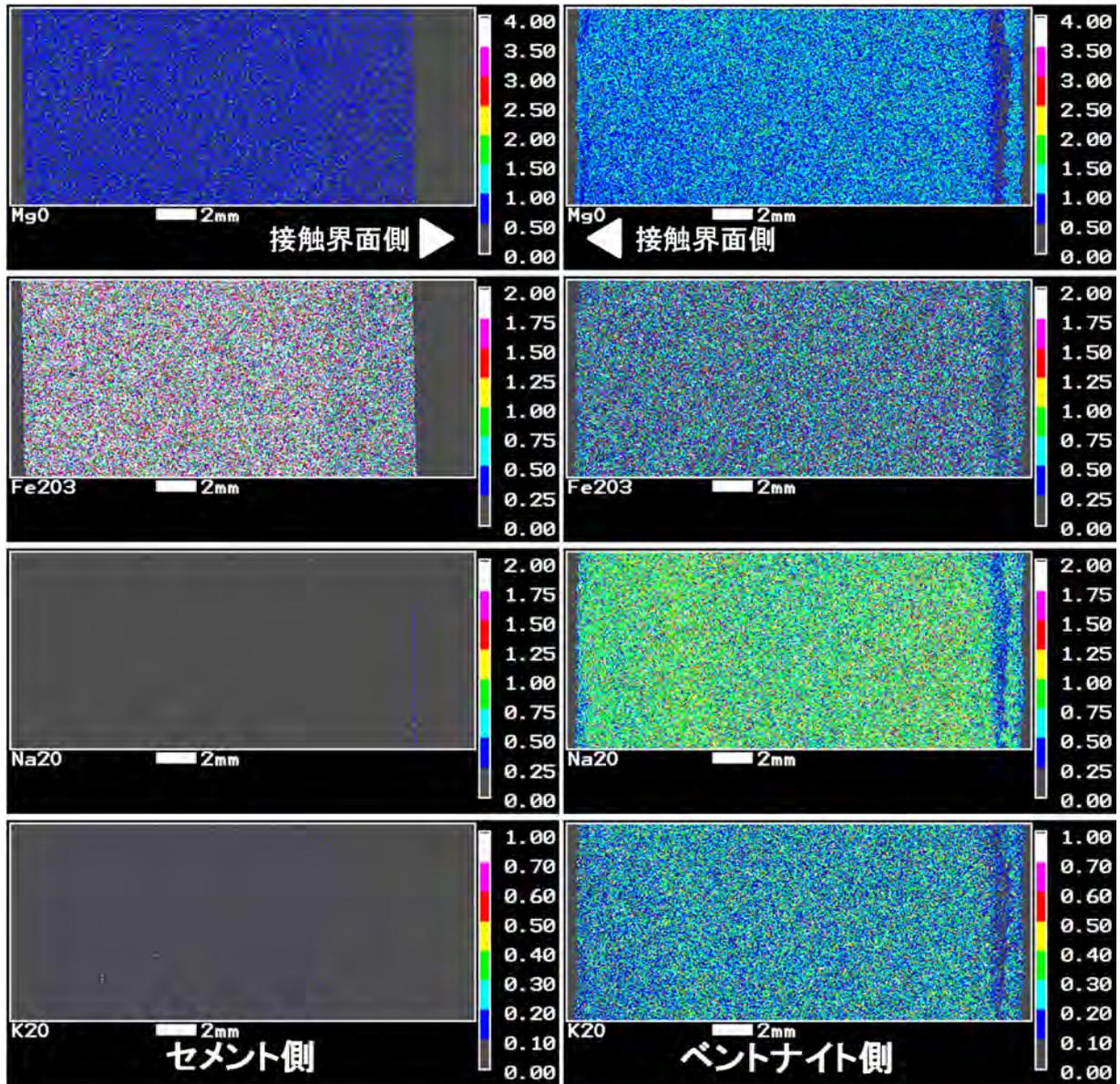
ベントナイト側において Ca 以外の他の元素では、顕著な濃度分布の変化は見られなかった。



(カラーバー: mass%)

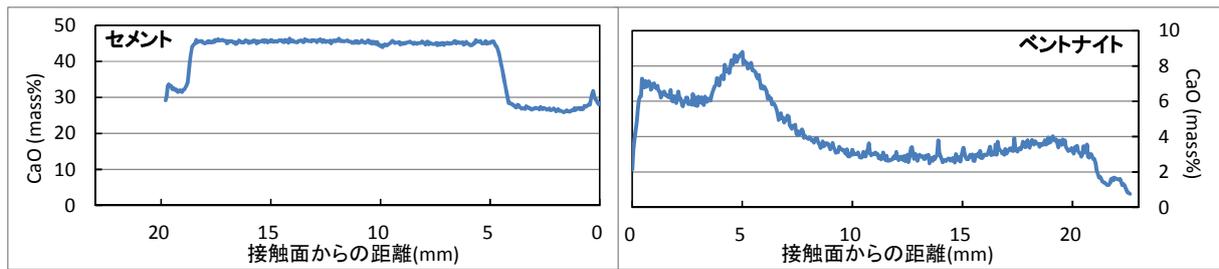
図 2.2.1-4 セメントーベントナイト接触試料の元素濃度分布(1)

(左列: セメント, 右列: ベントナイト)

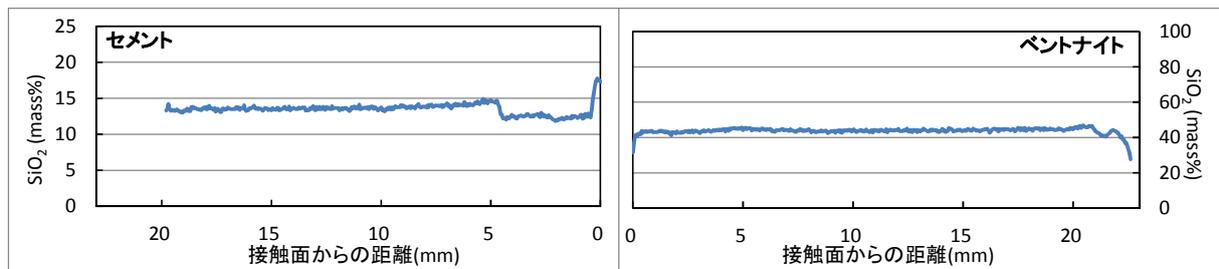


(カラーバー: mass%)

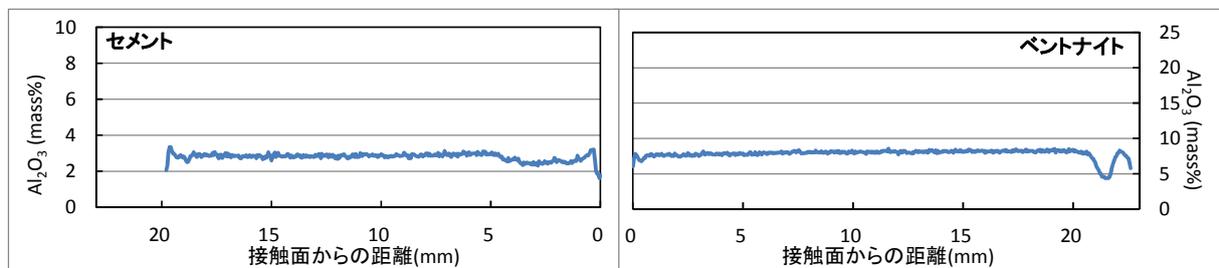
図 2.2.1-5 セメントーベントナイト接触試料の元素濃度分布(2)  
(左列: セメント, 右列: ベントナイト)



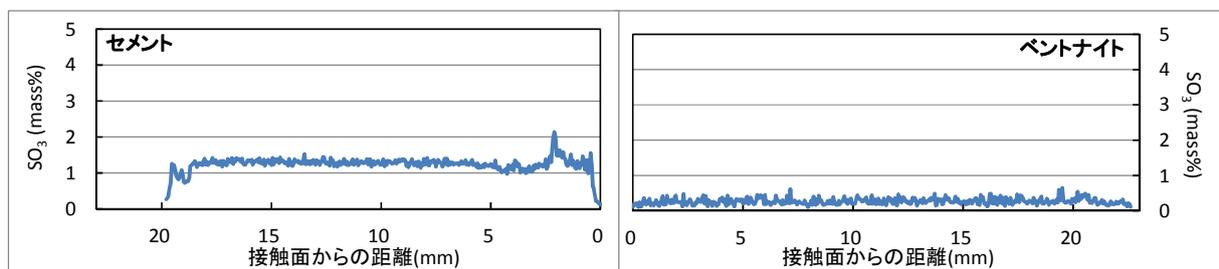
(a) CaO 平均濃度分布



(b) SiO<sub>2</sub> 平均濃度分布



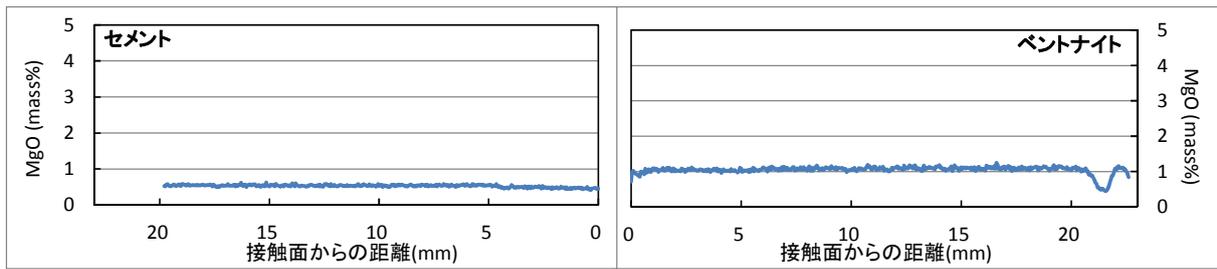
(c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平均濃度分布



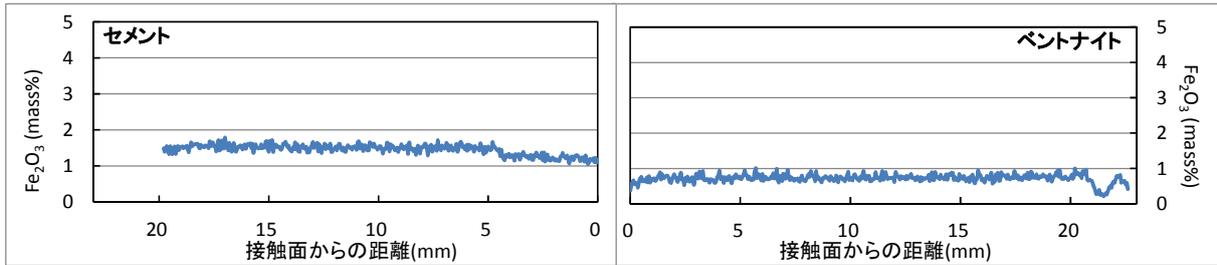
(d) SO<sub>3</sub> 平均濃度分布

図 2.2.1-6 セメントーベントナイト接触試料の平均濃度分布(1)

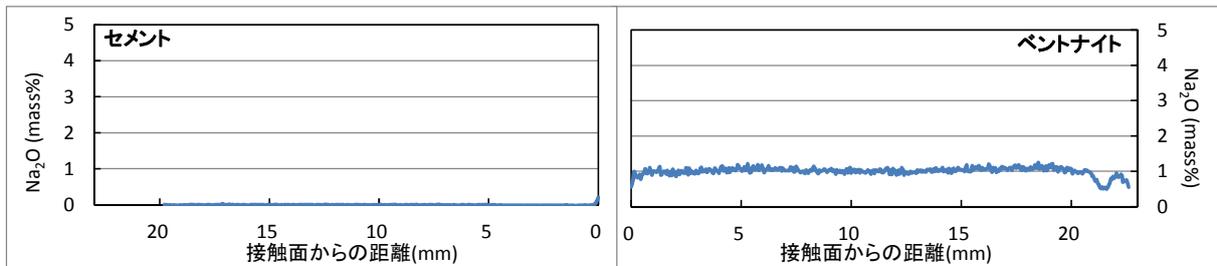
(左列：セメント，右列：ベントナイト)



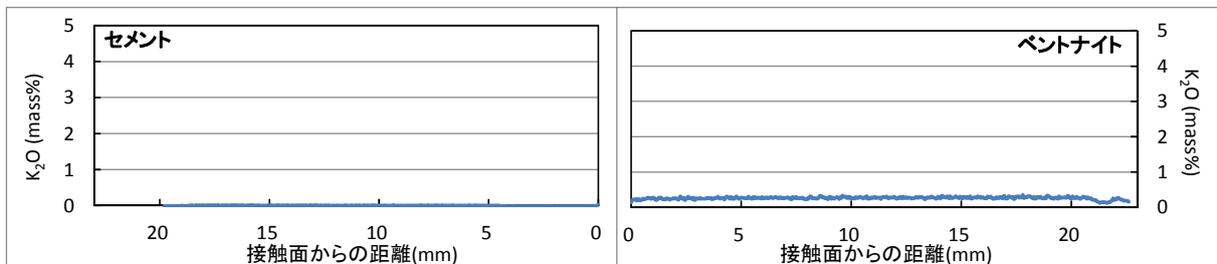
(e) MgO 平均濃度分布



(f) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平均濃度分布



(g) Na<sub>2</sub>O 平均濃度分布



(h) K<sub>2</sub>O 平均濃度分布

図 2.2.1-7 セメントーベントナイト接触試料の平均濃度分布(2)

(左列：セメント，右列：ベントナイト)

## 2) XRD による鉱物同定

セメント側の XRD 測定結果を図 2.2.1-8 に示す。接触界面から 0～1mm および 2～3mm はいずれも EPMA において確認した Ca の溶脱領域であり、接触界面から 10～11mm は、Ca の溶脱が認められない領域である。0～1mm では、Ca(OH)<sub>2</sub> のピークは不鮮明であり、カルサイトのピークが検出された。2～3mm では、わずかに Ca(OH)<sub>2</sub> が残存し、カルサイトのピークは確認されなかった。EPMA で認められた Ca 溶脱領域においても、接触界面から約

2mm の領域では  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が残存し、濃度勾配があることがわかった。接触界面から 10～11mm では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が確認され、カルサイトの生成は認められなかった。OPC 硬化体の内部には、カルサイトは含有されておらず、OPC 硬化体内部は炭酸化していないことが確認された。

エチレングリコール処理を未処理のベントナイト側の XRD 測定結果を図 2.2.1-9 に、エチレングリコール処理後の XRD 測定結果を図 2.2.1-10 に示す。なお、図 2.2.1-11 は、C-S-H とカルサイトのピークを明確に区別するために、図 2.2.1-10 の  $2\theta = 27 \sim 32^\circ$  の拡大した図である。図 2.2.1-9 より、いずれの位置においても確認されたピークは、モンモリロナイト、石英、斜長石、アナルサイム、カルサイトであり、ベントナイトの構成鉱物であった。C-S-H の生成については、エチレングリコール処理後の XRD 測定結果 (図 2.2.1-11、図 2.2.1-10) より、接触界面より 6mm までは、同程度のピーク強度を持つ C-S-H のピークが明確に認められた。6mm より離れた領域では、接触界面から離れるに伴い C-S-H のピークが小さくなることが確認された。

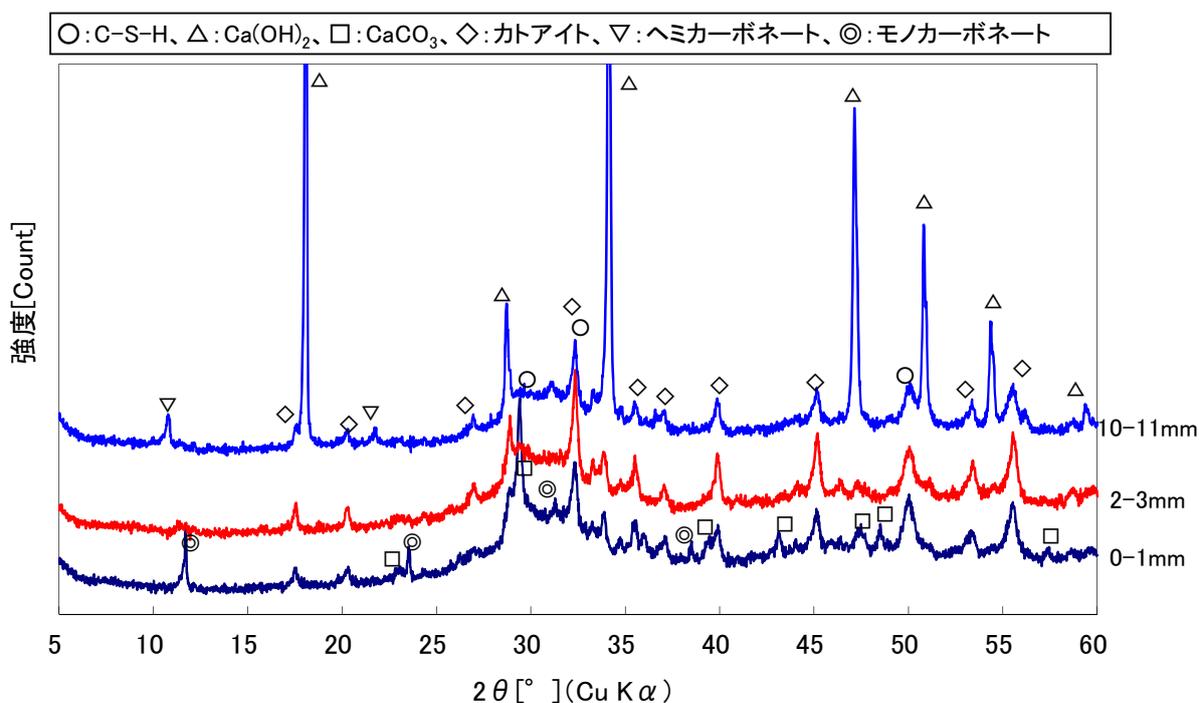


図 2.2.1-8 セメント側の XRD 測定結果

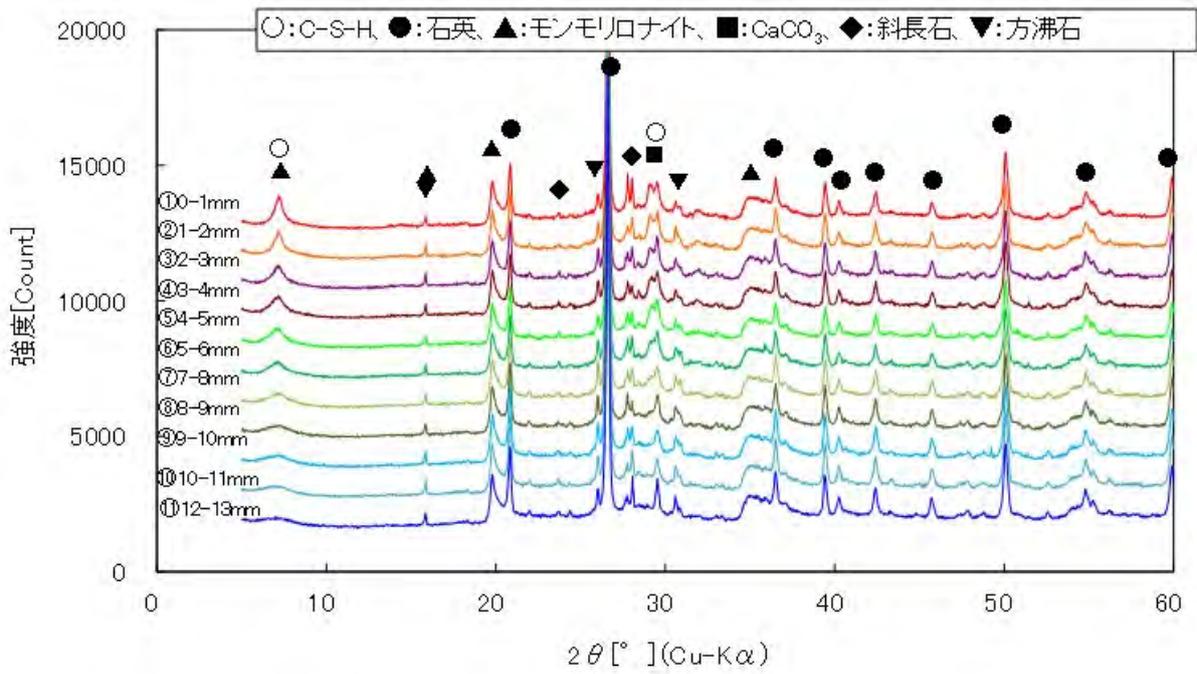


図 2.2.1-9 ベントナイト側の XRD 測定結果 (未処理)

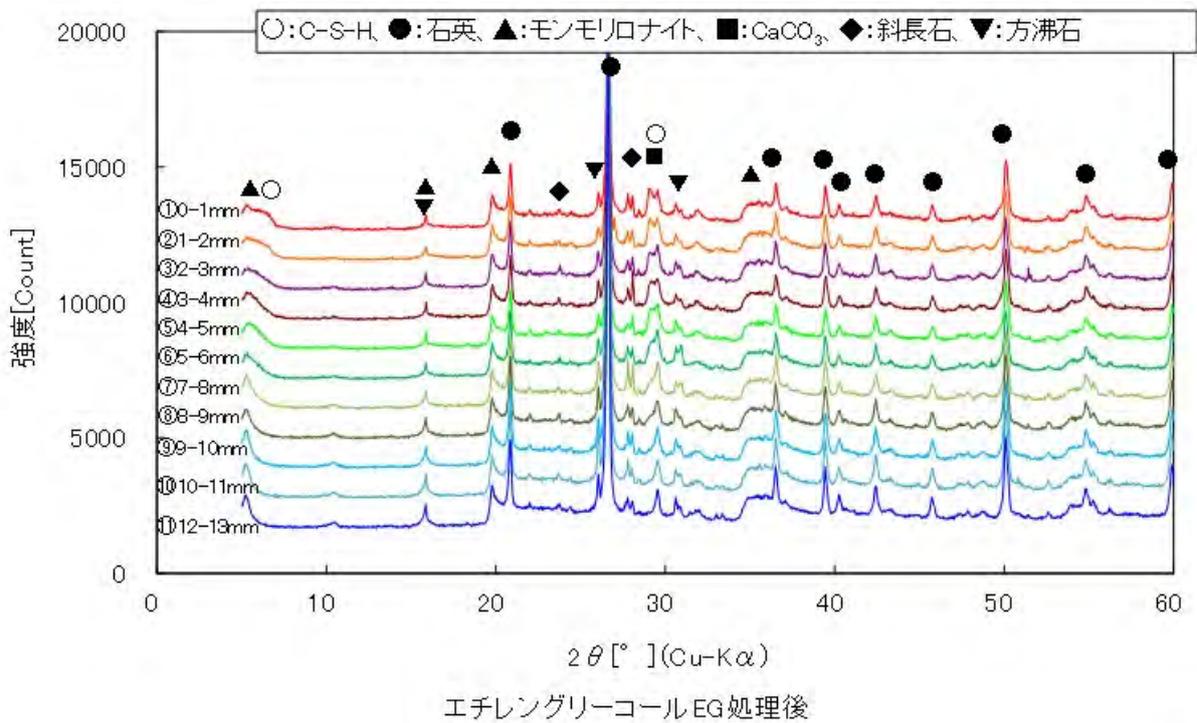


図 2.2.1-10 エチレングリコール処理後のベントナイト側の XRD 測定結果

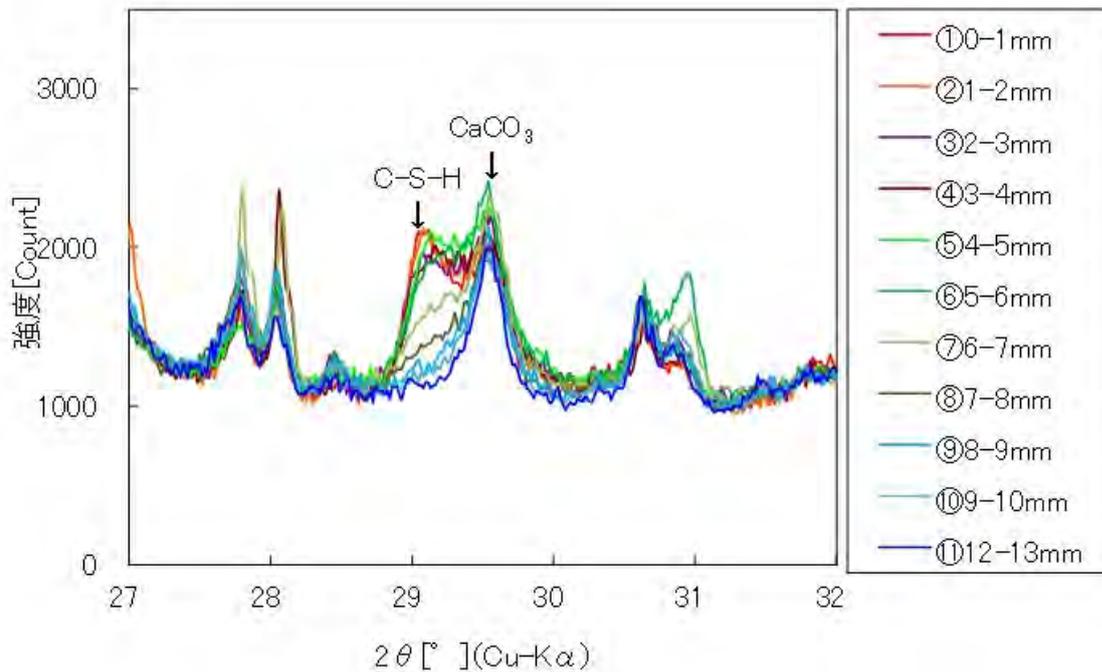


図 2.2.1-11 エチレングリコール処理後のベントナイト側の XRD 測定結果 (拡大図)

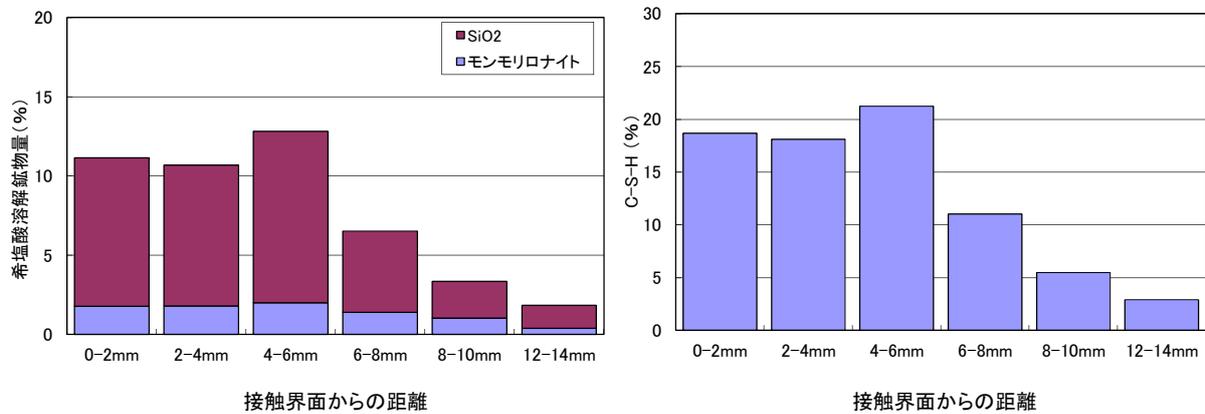
### 3) 二次鉱物の定量

希塩酸に溶解した鉱物量および二次鉱物として生成した C-S-H の定量結果を表 2.2.1-5 および図 2.2.1-12 に示す。

希塩酸で溶解したモンモリロナイトおよび SiO<sub>2</sub> は、変質したベントナイト量であり、C-S-H 生成に寄与した量となる。接触界面から 6mm までの溶解鉱物量および C-S-H 量はともに同程度で多くなっていた。6~8mm、8~10mm および 12~14mm では、徐々に溶解鉱物量および C-S-H 量が減少していた。6mm より離れた領域では、C-S-H の生成が 6mm 以内の接触界面近傍より少なく、この定量結果は、前項の XRD の測定結果と整合する結果となった。また、モンモリロナイトよりも SiO<sub>2</sub> の溶解量が多いことから、ベントナイトにおける C-S-H の生成においては、モンモリロナイトよりも SiO<sub>2</sub> の溶解が大きく寄与している結果となった。

表 2.2.1-5 希塩酸溶解鈣物量および C-S-H の定量結果

セメント接触界面からの距離	希塩酸溶解鈣物量(%)			C-S-H (%)
	モンモリロナイト	SiO <sub>2</sub>	ベントナイト (total)	
0-2mm	1.8	9.4	11.2	18.7
2-4mm	1.8	8.9	10.6	18.1
4-6mm	2.0	10.8	12.7	21.2
6-8mm	1.4	5.1	6.5	11.0
8-10mm	1.0	2.3	3.3	5.5
12-14mm	0.4	1.4	1.8	2.9



(a)希塩酸溶解鈣物量

(b)C-S-H

図 2.2.1-12 希塩酸溶解鈣物量および C-S-H 量

#### 4) 層間陽イオンの定量

層間陽イオンの定量結果を表 2.2.1-6 および図 2.2.1-13 に示す。参考として、平成 24 年度にブランク試料として分析した試料 No.9 の分析値も併記した。

すべての領域でブランク試料よりも Ca の割合が多く、接触界面から最も離れた 12~14mm の位置においても、モンモリロナイトは Ca 型化していると考えられる。また、Na イオンもすべての領域に含まれていた。接触界面に近い 0~2mm においても Na が含まれていることから、セメントから Ca が供給される状態においても圧縮ベントナイトでは、Na 型モンモリロナイトとして残存していることがわかった。

表 2.2.1-6 層間陽イオンの定量結果

セメント接触界面からの距離	陽イオン量 (mg/100mg 乾燥検体) <sup>※</sup>		
	Na	K	Ca
0-2mm	0.77	0.06	0.51
2-4mm	0.77	0.07	0.63
4-6mm	0.79	0.06	0.67
6-8mm	0.75	0.08	0.77
8-10mm	0.70	0.08	0.72
12-14mm	0.70	0.09	0.71
ブランク試料	0.87	0.08	0.29

※真空乾燥した検体 100mg に対する層間陽イオン量

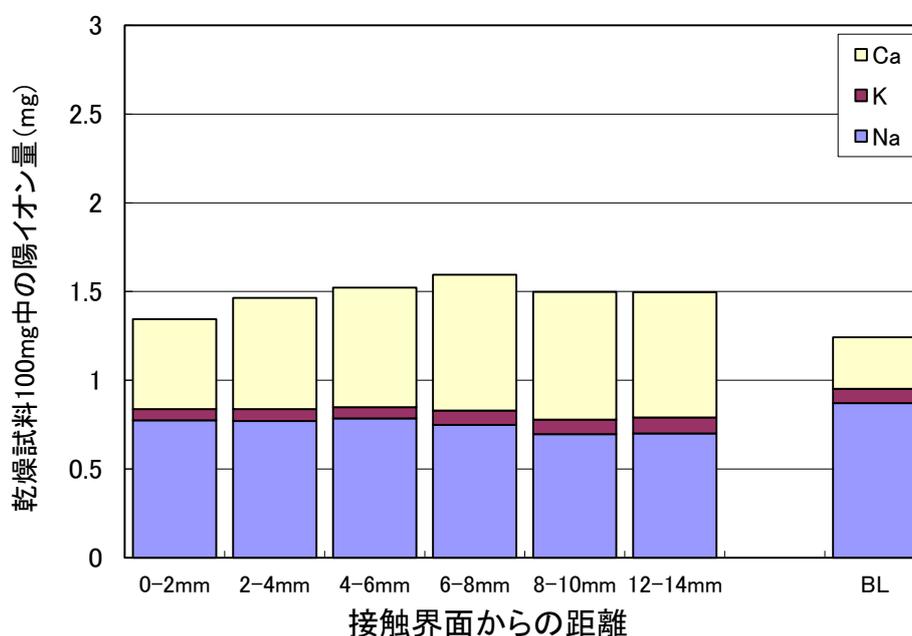


図 2.2.1-13 層間陽イオン量

## 5) XAFS

### a. BL9A による鉍物定量

ベントナイトの XANES スペクトルを図 2.2.1-14 に、4035eV~4070eV を拡大した図を図 2.2.1-15 に示す。

試料①の XANES スペクトルを比較すると、接触界面から 9mm までは、ほぼ同様なスペクトルを示した。9~10mm および接触界面から最も離れた 12~13mm の XANES スペクトルは、他の波形に比較して 4050-4060eV 付近で違いが見られた。

これら得られた XANES スペクトルは、ベントナイト中の Ca を含む鉍物であるカルサイト、Ca 型モンモリロナイトおよび斜長石 (Plagioclase) と二次鉍物として生成する C-S-H の XANES スペクトルを用いてパターンフィッティングを実施した。

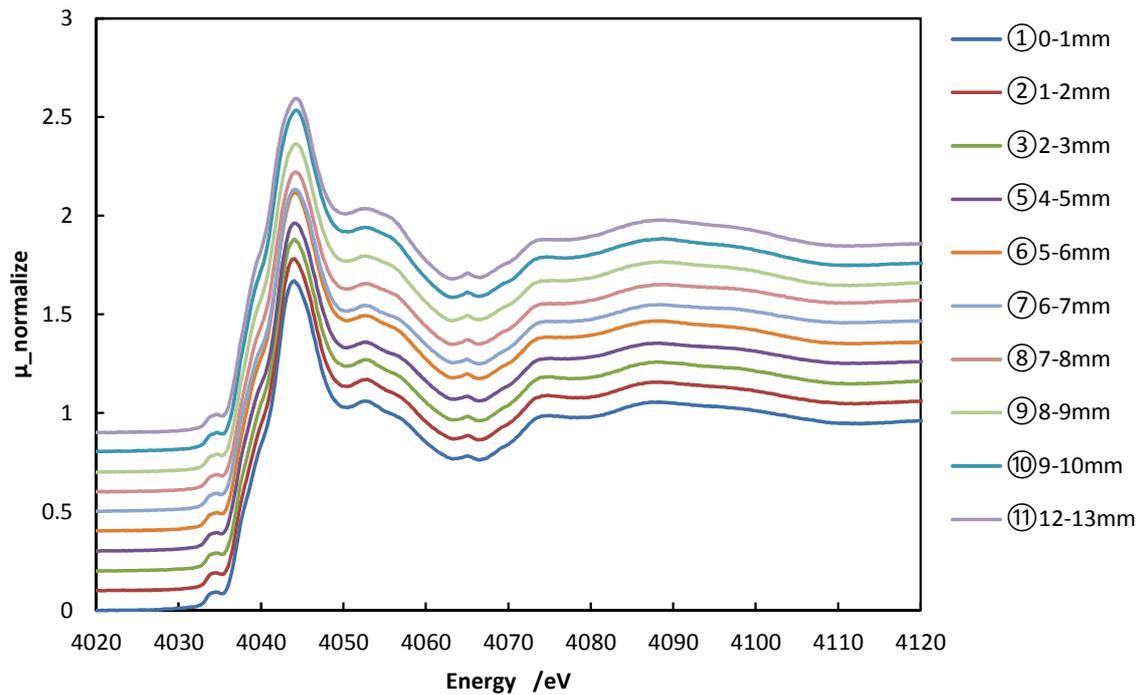


図 2.2.1-14 XANES スペクトル測定結果

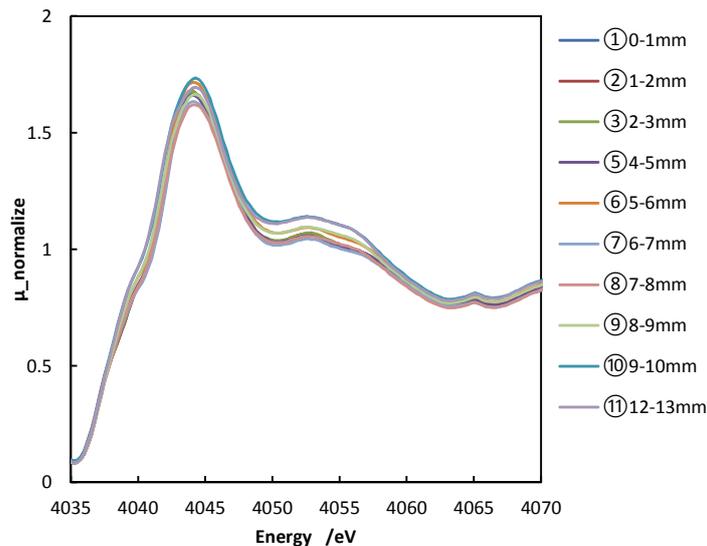
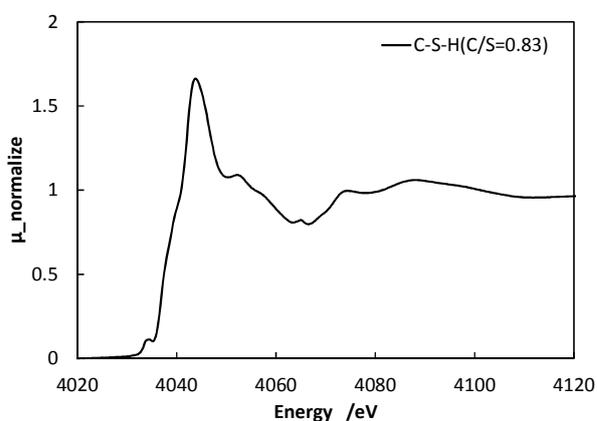


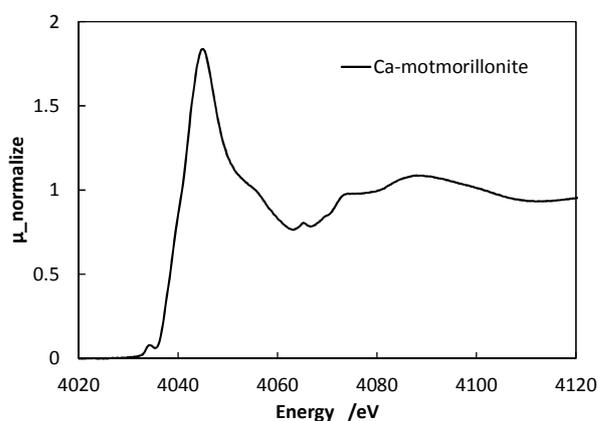
図 2.2.1-15 XANES スペクトル測定結果 (拡大図)

パターンフィッティングに用いた標準試料（カルサイト、Ca 型モンモリロナイト、斜長石、C-S-H (C/S=0.83)）の XANES スペクトルを図 2.2.1-16 に示す。パターンフィッティングでは平成 27 年度までのデータと同様に、クニゲル V1 の鉱物割合を参考に予め含有している斜長石の量を設定し、フィッティングを実施した。3~4mm のパターンフィッティングの結果を図 2.2.1-17 に例示する。パターンフィッティングの結果を表 2.2.1-7、図 2.2.1-18 に示す。パターンフィッティングの結果より、接触界面から 7mm までは、C-S-H の割合が多く占めていることが確認された。これらパターンフィッティングの結果を試料

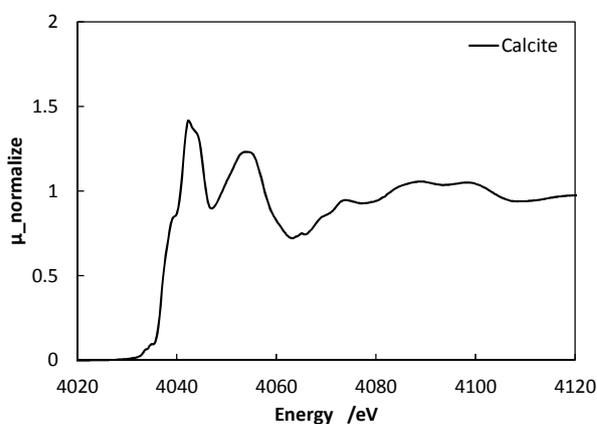
①に含まれる CaO に割り付け、ベントナイト中の CaO に含まれる鉍物量を求めた。なお、ベントナイト中の CaO 量は、EPMA 測定結果の Ca 平均濃度分布より各位置における Ca 量算出した。接触界面から 7mm までについては、C-S-H の生成量は多く、7mm より離れた範囲では、C-S-H 量の低下が見られた。これは、二次鉍物の分析で求めた C-S-H の定量結果と同様な傾向であることが確認された。また、接触界面からはなれた 12~13mm においても、C-S-H および Ca 型モンモリロナイトが含有する結果が示された。この結果においても、二次鉍物および層間イオンの定量にて示された結果と一致した。



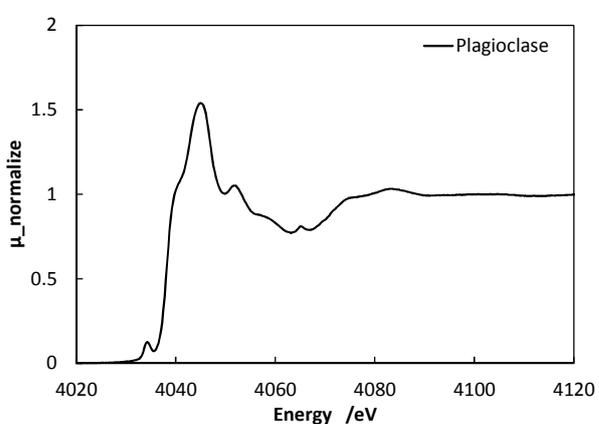
(a) C-S-H (C/S=0.83)



(b) Ca 型モンモリロナイト



(c) カルサイト



(d) 斜長石

図 2.2.1-16 標準試料の XANES スペクトル (BL9A)

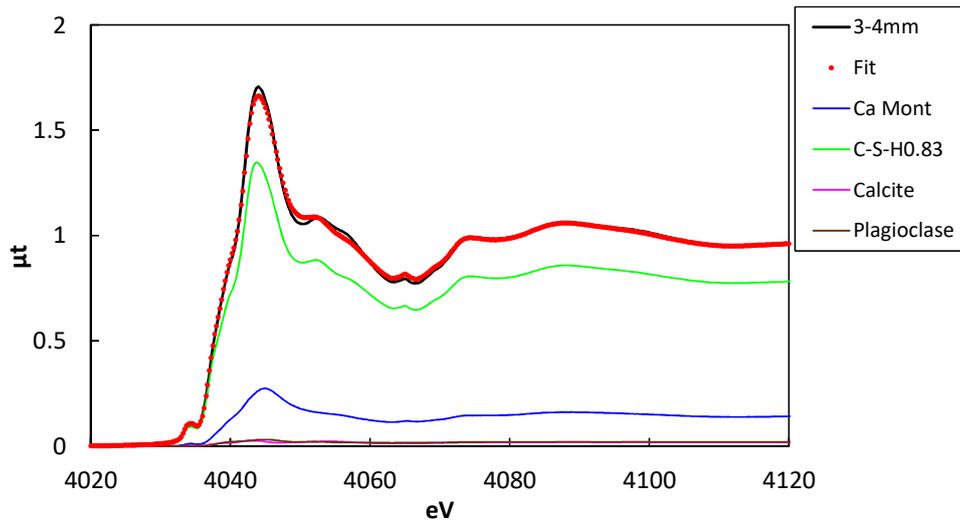


図 2.2.1-17 3~4mm のパターンフィッティング結果

表 2.2.1-7 パターンフィッティングの結果

ベントナイト 試料①	Ca 中の鉱物割合 (%)				
	Ca montmorillonite	C-S-H	Calcite	Plagioclase	Total
①0-1mm	15.2	81.6	1.1	2.1	100
②1-2mm	16.8	78.6	2.6	2.0	100
③2-3mm	19.7	74.5	3.7	2.1	100
④3-4mm	14.9	81.2	1.8	2.0	100
⑤4-5mm	14.6	83.5	0.2	1.7	100
⑥5-6mm	16.3	73.0	8.9	1.7	100
⑦6-7mm	15.6	79.5	2.5	2.4	100
⑧7-8mm	25.4	59.3	12.4	3.0	100
⑨8-9mm	28.9	50.9	16.9	3.4	100
⑩9-10mm	34.4	42.6	19.3	3.7	100
⑪12-13mm	34.1	36.3	25.4	4.17	100

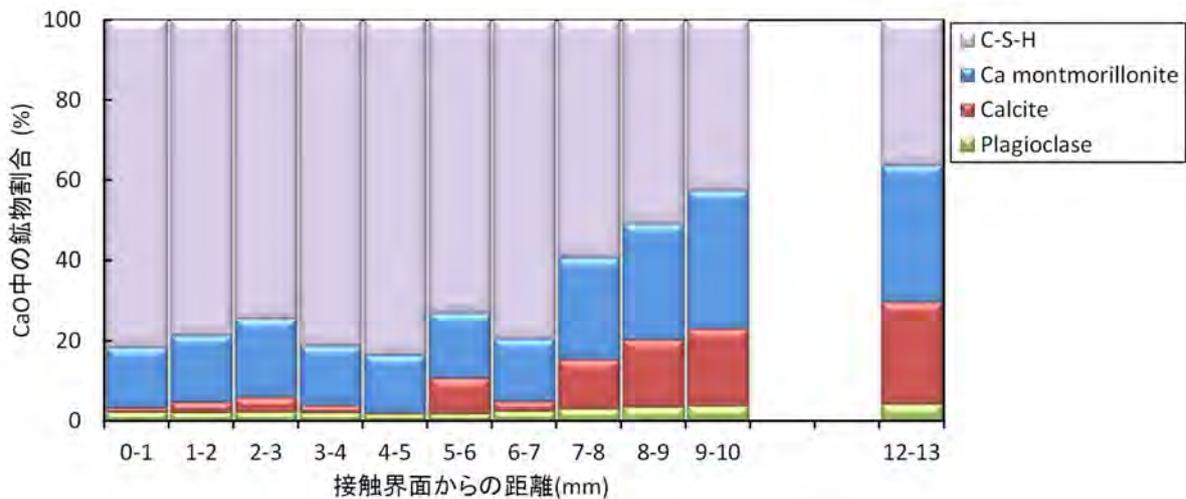


図 2.2.1-18 パターンフィッティングの結果 (Ca 中の鉱物割合)

表 2.2.1-8 試料①中の CaO を含む鉱物量

ベントナイト 試料①	試料に含まれる CaO (mass%)	CaO 中の鉱物量[CaO 換算]			
		Ca montmorillonite	C-S-H	Calcite	Plagioclase
①0-1mm	5.9	0.9	4.8	0.1	0.1
②1-2mm	6.4	1.1	5.1	0.2	0.1
③2-3mm	6.0	1.2	4.5	0.2	0.1
④3-4mm	6.4	1.0	5.2	0.1	0.1
⑤4-5mm	8.0	1.2	6.7	0.0	0.1
⑥5-6mm	7.7	1.3	5.6	0.7	0.1
⑦6-7mm	5.7	0.9	4.5	0.1	0.1
⑧7-8mm	4.4	1.1	2.6	0.5	0.1
⑨8-9mm	3.7	1.1	1.9	0.6	0.1
⑩9-10mm	3.2	1.1	1.4	0.6	0.1
⑪12-13mm	5.9	0.9	4.8	0.1	0.1

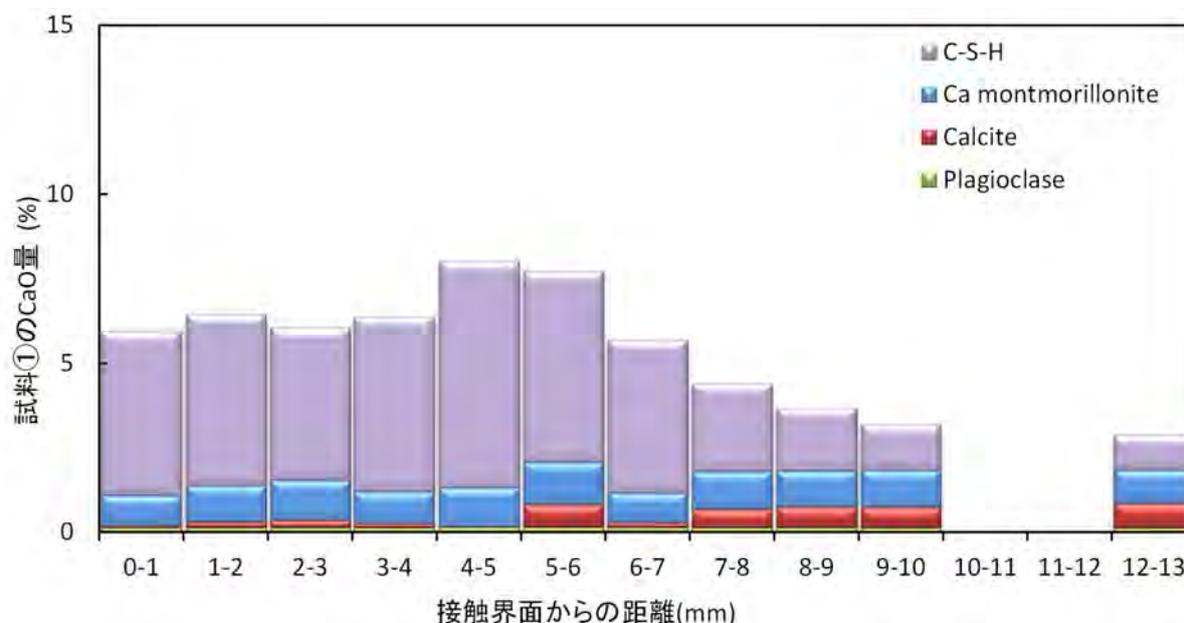


図 2.2.1-19 試料①中の CaO を含む鉱物量 (CaO 換算)

b. BL15A1 による鉱物定量

BL15A1 による分析では、ライン分析を実施する位置を決定するために、蛍光 X 線による Ca マッピング分析を行った。Ca マッピングの位置を図 2.2.1-20 に、Ca マッピング結果を図 2.2.1-21 に示す。マッピング分析では青から赤へと色が変化するにつれ Ca の強度が高く、その箇所において Ca 濃度が高くなっていることを示す。なお、白い部分は、Ca 濃度が高すぎたためにデータが取得できていない部分に当たる。Ca の濃度差が少ないため、EPMA ほどは明確には示されていないが、接触界面において Ca 濃度が高いことが現れている。このマッピング結果を基に XANES のライン分析は、接触界面から 100 $\mu$ m 間隔で、12mm まで分析を行った。図 2.2.1-21 中の赤点線で示した位置 (L1, L2, L3) のライン分析を行った。

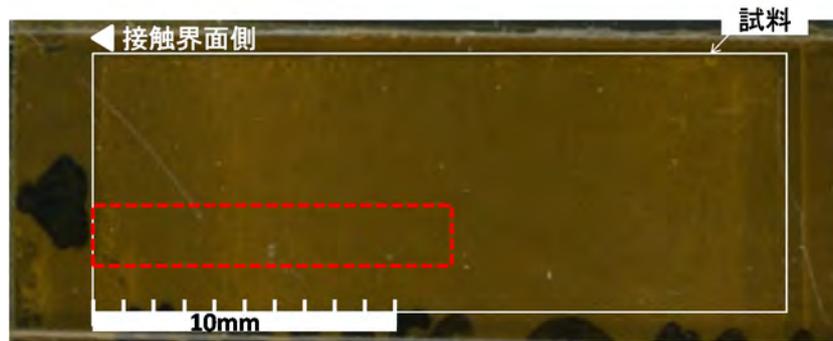


図 2.2.1-20 試料①薄片の Ca マッピング位置  
(赤点線内がマッピング位置)

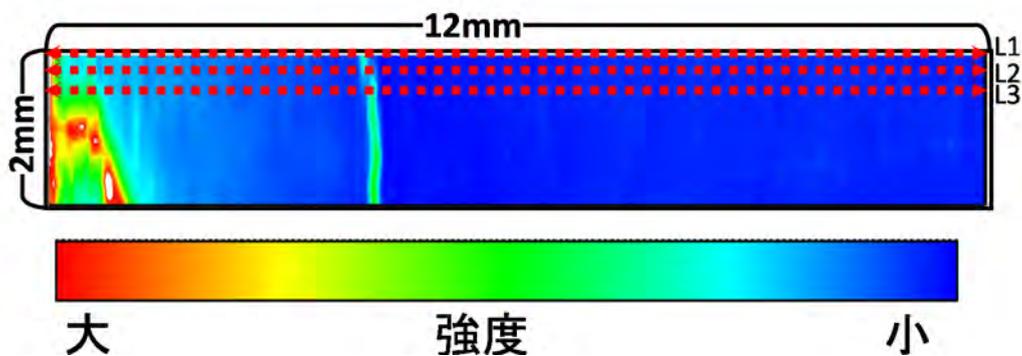


図 2.2.1-21 試料①薄片の Ca マッピング結果

接触界面から 12mm までの L1 の XANES スペクトルを図 2.2.1-22 に示す。接触界面から 100 $\mu$ m 間隔で連続的に XANES スペクトルが取得できた。取得した L1 および L2 スペクトルについてパターンフィッティングを実施した。パターンフィッティングに用いた標準試料は、BL9A で取得したデータ解析のケースと同様に、C-S-H、Ca 型モンモリロナイト、カルサイト、斜長石とした。BL15A1 で取得した標準試料のデータを図 2.2.1-23 に示す。Ca 型モンモリロナイトおよび斜長石は若干 SN 比が低下しているものの、BL9A にて取得した標準試料のデータと同じスペクトルが BL15A においても取得できた。

XANES スペクトルのパターンフィッティングを行なった結果を図 2.2.1-24 に例示する。図は、分析位置 L1 の接触界面より 1mm におけるスペクトルとフィッティング結果を比較したものである。測定結果と一致するフィッティング結果となった。

L1 および L2 の XANES スペクトルのフィッティング結果を図 2.2.1-25 および図 2.2.1-26 に示す。接触界面から 100 $\mu$ m 間隔でフィッティング結果を図示した。このフィッティング結果より求められた鉱物割合を EPMA の Ca 濃度分布より求めた CaO のデータに割り付けた結果を図 2.2.1-27 および図 2.2.1-28 に示す。L1 および L2 の個々のスペクトルの解析結果は完全に一致しないものの、C-S-H 量等の接触界面からの鉱物の変遷に関する傾向は概ね一致しているものと判断している。セメントの接触界面から 6mm 程度までは同程度の C-S-H の生成量であり、6mm から以降接触界面から離れるに従い C-S-H の

生成量が低下した。6mm より離れた位置では、カルサイトが占める割合が増加した。ベントナイト中の Ca において、二次鉱物である C-S-H 起因の Ca 量が低下し、ベントナイト中に元々含まれるカルサイト起因の Ca が占める割合が増加していることが現れている。また、12mm の位置においても C-S-H および Ca 型モンモリロナイトを含有する結果となった。

なお、以上の結果より、BL15A1 での分析結果は、これまでに実績のある BL9A で取得した鉱物量と同様な傾向が得られたため、BL15A1 の 100 $\mu\text{m}$  間隔での原位置測定結果は妥当であると判断される。

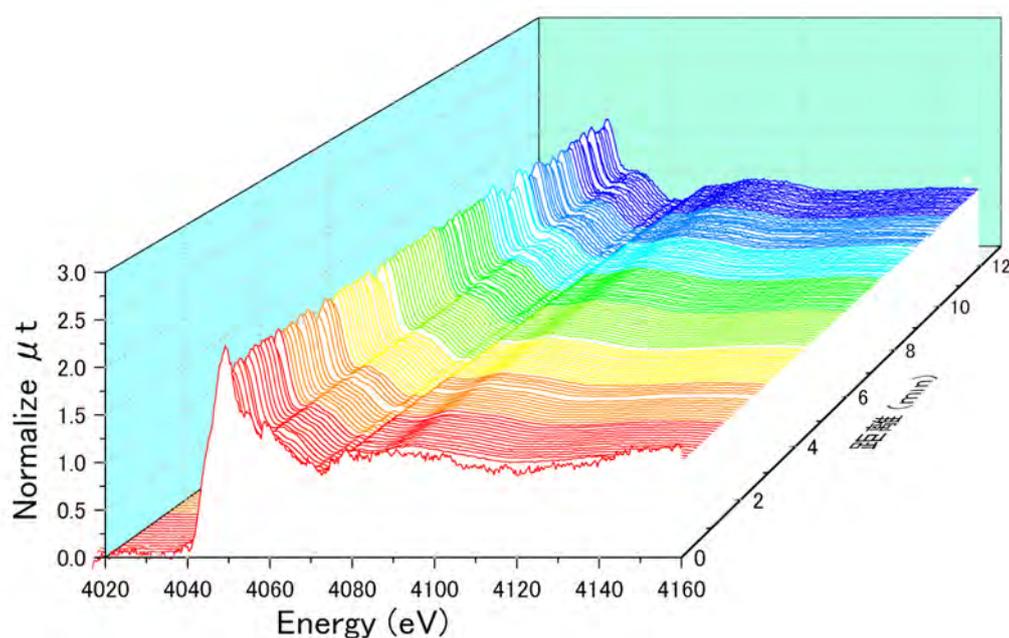
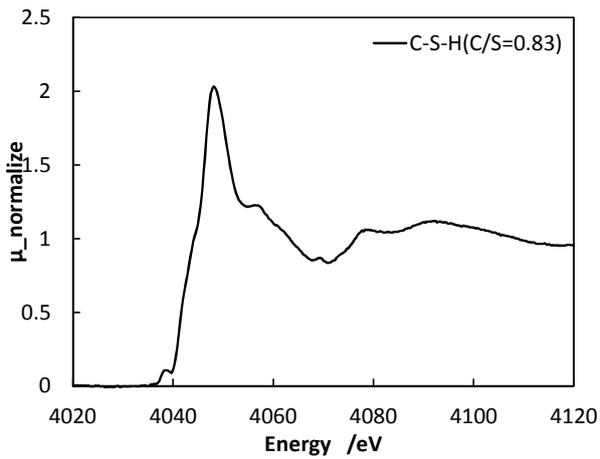
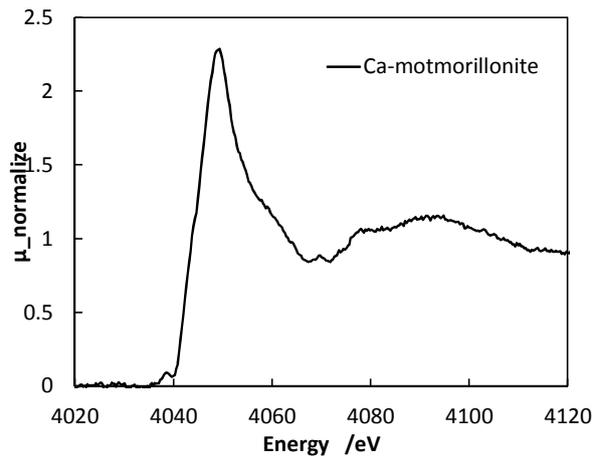


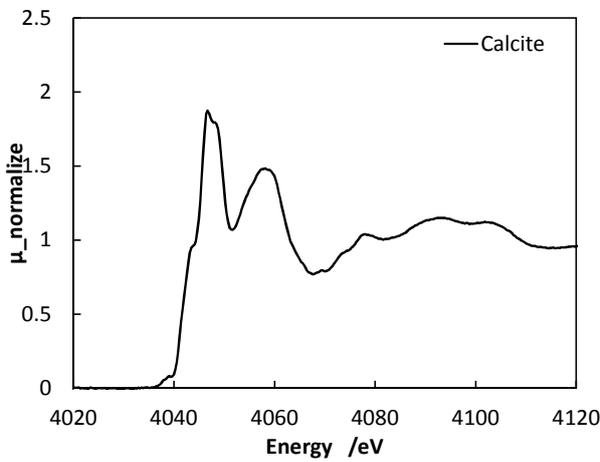
図 2.2.1-22 試料①薄片 L1 の XANES スペクトル (接触界面から 12mm まで)



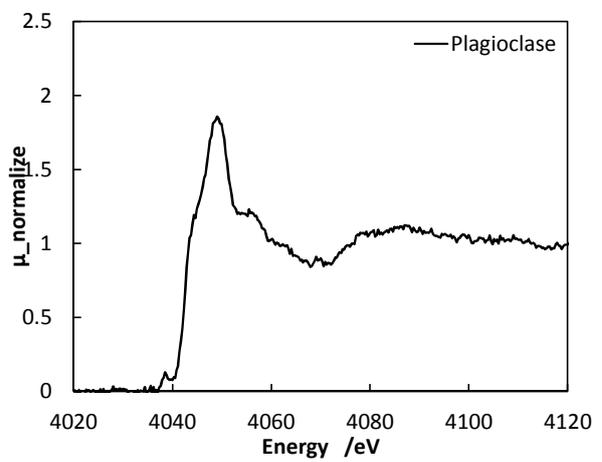
(a) C-S-H (C/S=0.83)



(b) Ca型モンモリロナイト



(c) カルサイト



(d) 斜長石

図 2.2.1-23 標準試料の XANES スペクトル (BL15A1)

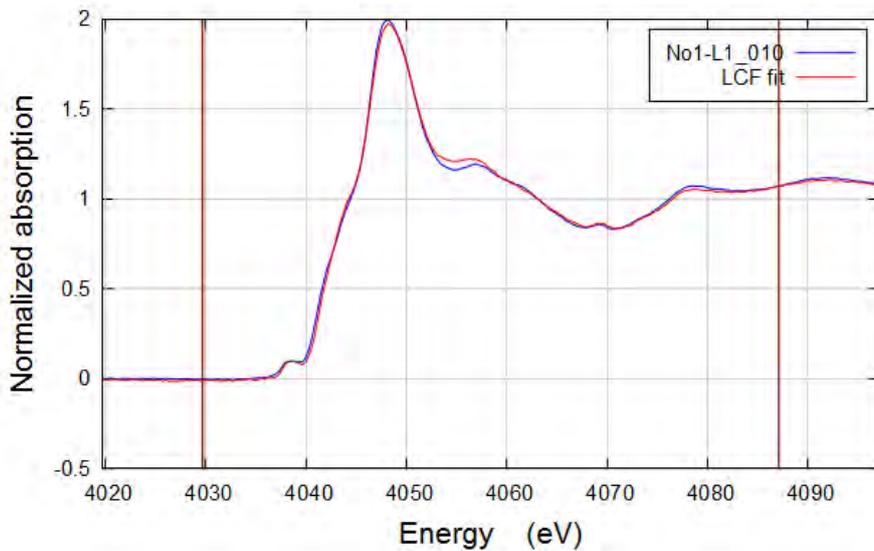


図 2.2.1-24 接触界面から 1mm のパターンフィッティング結果

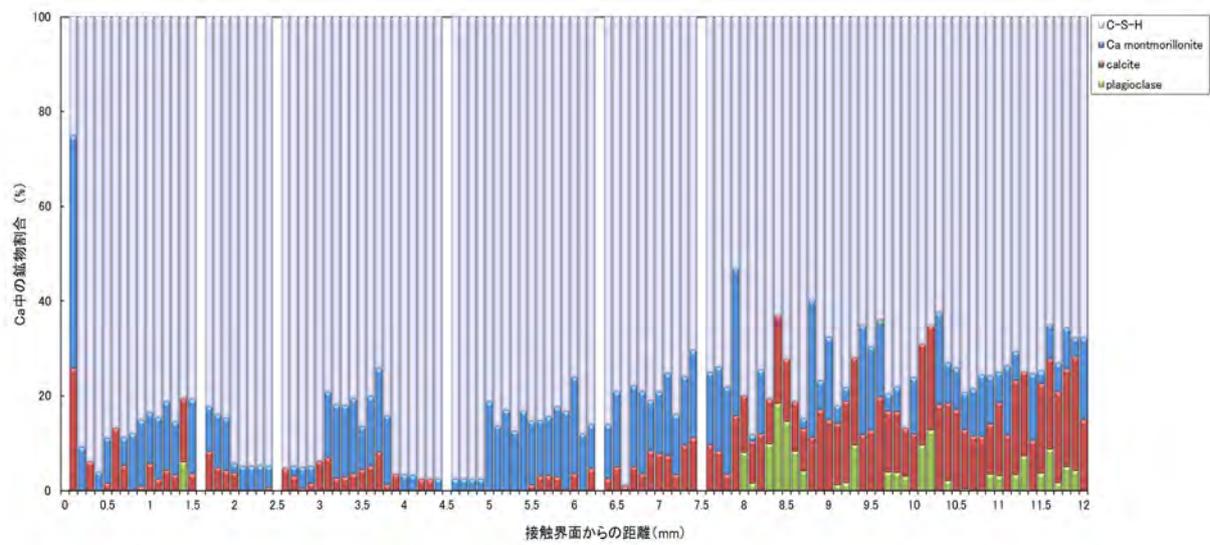


図 2.2.1-25 L1 のパターンフィッティング結果 (CaO 中の鉱物割合)

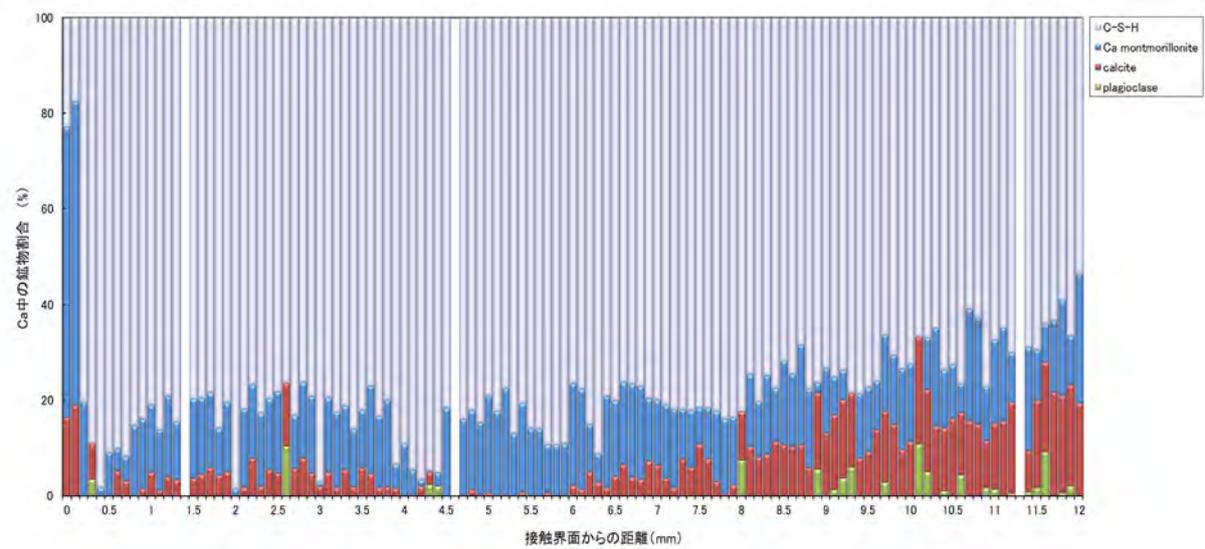


図 2.2.1-26 L2 のパターンフィッティング結果 (CaO 中の鉱物割合)

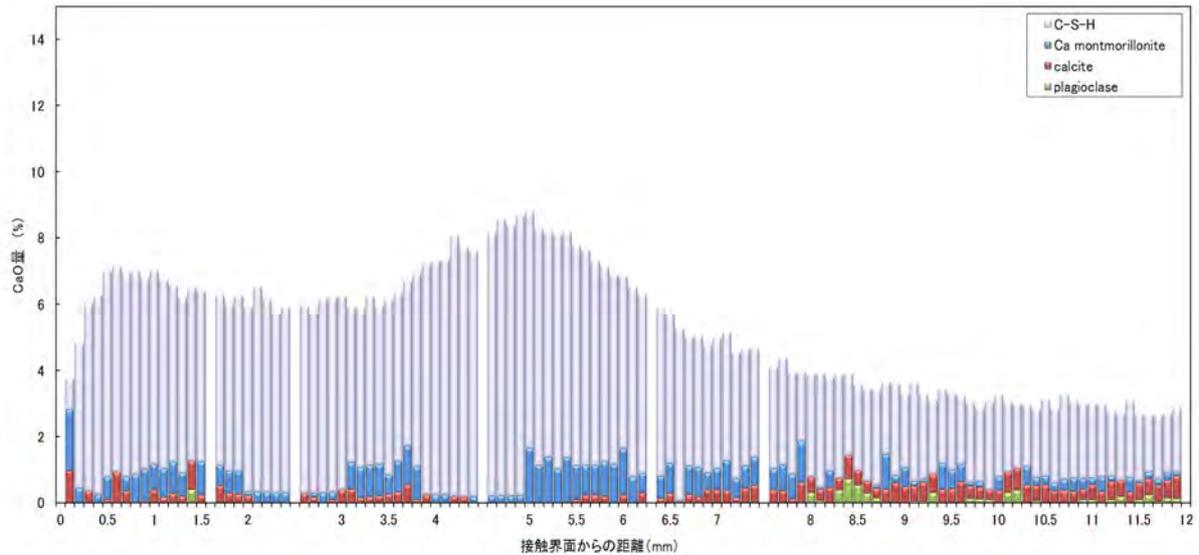


図 2.2.1-27 L1 の CaO を含む鉱物量 (CaO 換算)

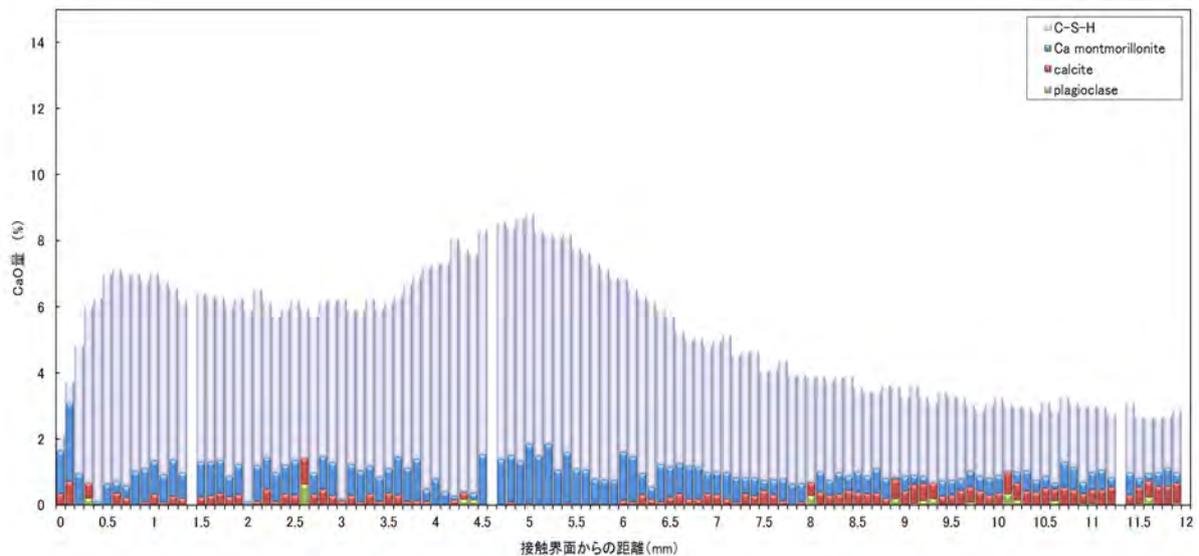


図 2.2.1-28 L2 の CaO を含む鉱物量 (CaO 換算)

(4) セメント-ベントナイト接触試料の浸漬試験及び分析のまとめ

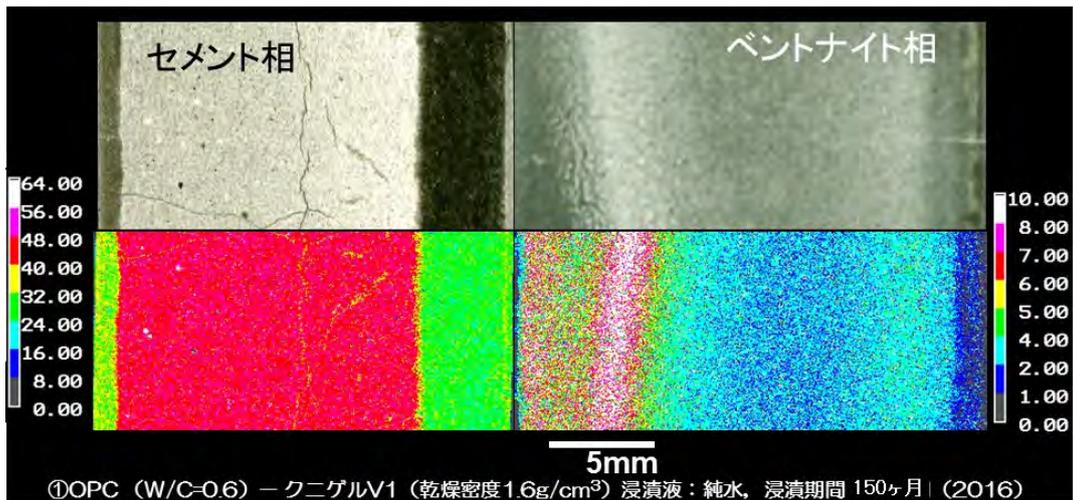
セメント-ベントナイト相互作用により生じるベントナイトの変質挙動のデータを取得するため、イオン交換水に約 12 年間浸漬したセメント-ベントナイト接触試料の界面近傍の分析を行った。セメント側の Ca が溶脱し、接触界面から約 7mm の範囲まで Ca がベントナイト側へと移行していることが確認された。この約 7mm の範囲では、二次鉱物として C-S-H が生成していることがわかった。C-S-H の生成には、モンモリロナイトよりもベントナイト中に随伴鉱物として存在する SiO<sub>2</sub> の寄与が大きいことが確認された。また、本検討のベントナイトでは、Ca 濃度が最も少ない範囲においても二次鉱物としての C-S-H および Ca 型モンモリロナイトの生成を確認した。一方、層間陽イオンの分析結果においては、接触界面に近い 0~2mm においても Na 型モンモリロナイトが含有していた。このことから、セメントから Ca が十分に供給

され、C-S-H が生成する環境においても圧縮ベントナイト中に Na 型モンモリロナイトとして残存するような状況が生じる可能性があることが示唆された。

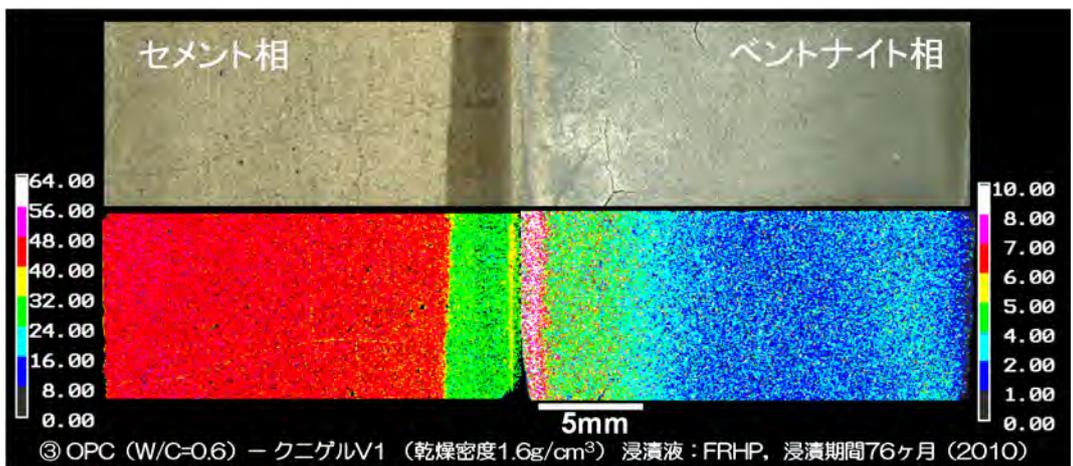
これまで分析を実施したセメント-ベントナイト接触試料の EPMA による Ca 濃度マッピングの結果を図 2.2.1-29 および図 2.2.1-30 に示す[8] [9]。図 2.2.1-29 は、OPC ペースト硬化体とクニゲル V1 を接触させた試料であり、図 2.2.1-30(a)は OPC ペースト硬化体と MX-80 を、(b)は FAC 硬化体とクニゲル V1 を接触させた試料である。

図 2.2.1-29 により、OPC 側からは Ca が溶脱し、ベントナイト側へと移行し、ベントナイト側のセメント接触界面近傍には Ca の高い濃度領域が見られている。OPC 側では、Ca 濃度の低下領域が明確に見られ、試料①および③については、Ca(OH)<sub>2</sub> が溶解している領域であることを測定結果より確認している。ベントナイトと接触した OPC ペースト硬化体の変質過程では、Ca(OH)<sub>2</sub> の選択的な溶解が見られた。ベントナイト側においては、①、③および⑤のいずれの試料も接触界面から 10mm 程度まで二次鉱物としての C-S-H が生成することが XAFS 分析等の結果より確認された。C-S-H 生成は、接触界面に近いほど多く、接触界面から離れるに従い少なくなっていた。また、C-S-H の生成には、モンモリロナイトよりもベントナイト中に随伴鉱物として存在する SiO<sub>2</sub> の寄与が大きいことも①、③および⑤の分析より確認された。なお、C-S-H による Ca 移行等の変質の抑制については、ベントナイトの変質過程を経時的に分析する等更なる検討が必要である。その他、Ca 濃度が低い範囲においても Ca 型モンモリロナイトは確認され、モンモリロナイトの一部は Ca 型へと変化していた。一方で、セメントとの接触界面近傍においても Na 型モンモリロナイトが存在する結果が得られている。乾燥密度 0.8g/cm<sup>3</sup> のクニゲル V1 を用いた⑤試料においても接触界面近傍に Na 型モンモリロナイトが確認された。乾燥密度 0.8g/cm<sup>3</sup> 以上の圧縮ベントナイトにおいては、すべての Na 型モンモリロナイトが Ca 型へと置換せずに Na 型として存在することが確認された。

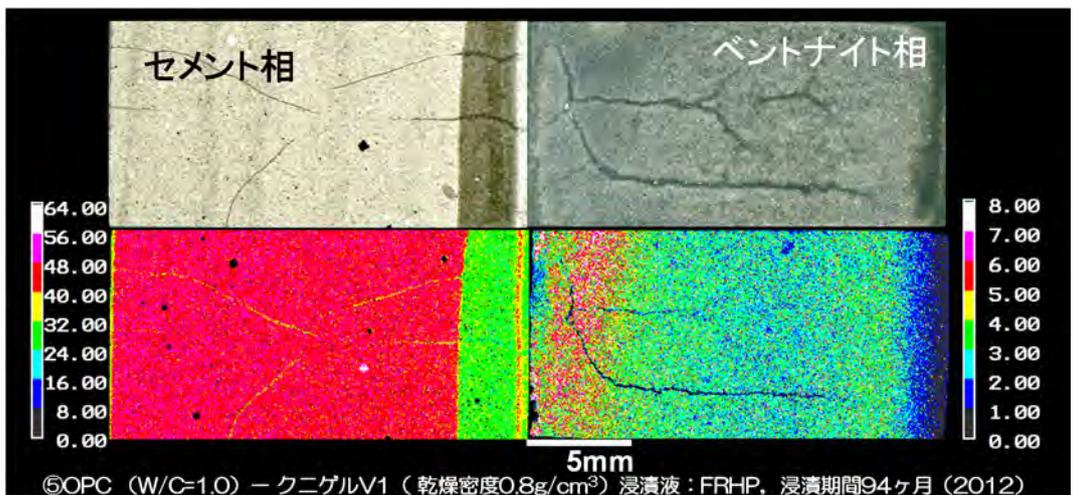
図 2.2.1-30 より、MX-80 を用いた試料⑦は、同じ浸漬期間のクニゲル V1 試料③よりもセメント側からの Ca 溶出範囲が少なく、ベントナイト側においても接触界面から数 mm の範囲のみで Ca 濃度の増加が見られた。Ca 供給源となるセメント材料は OPC (W/C=0.6) の同じ条件の硬化体であるが、ベントナイトの種類により変質速度が異なることが確認された。⑦の接触界面では、随伴鉱物である SiO<sub>2</sub> の溶解が確認され、二次鉱物としての C-S-H の生成も検出されているが、C-S-H の生成割合は③よりも少なかった。また、モンモリロナイトの Ca 型化も進んでいなかった。セメント側の条件が同じことを考慮すると、MX-80 の方がクニゲル V1 より Ca が移行しにくく、変質が抑制されていると考えられる。セメントに FAC を用いた試料⑨では、セメント側の接触界面 1mm 程度において、Ca 濃度の低下領域が確認されるが、ベントナイト側では Ca 濃度の上昇は確認されなかった。セメント側の Ca(OH)<sub>2</sub> が少ない FAC の方が OPC に比べ、ベントナイトの変質が抑制されることが確認された。また、試料⑨では、未変質ベントナイトの採取を目的としたため、接触界面近傍の分析を実施していないが、接触界面から離れた試料の中心部分においても Ca 型モンモリロナイトが確認された。圧縮ベントナイト中では、すべての Na 型モンモリロナイトが Ca 型へ変化するわけではないが、Ca の移行が少ない場合にも接触界面から離れた領域で Ca 型モンモリロナイトへと変換することがわかった。



(a) ①OPC(W/C=0.6)-クニゲル V1(乾燥密度 1.6g/cm<sup>3</sup>), 純水浸漬, 浸漬期間 150 ヶ月

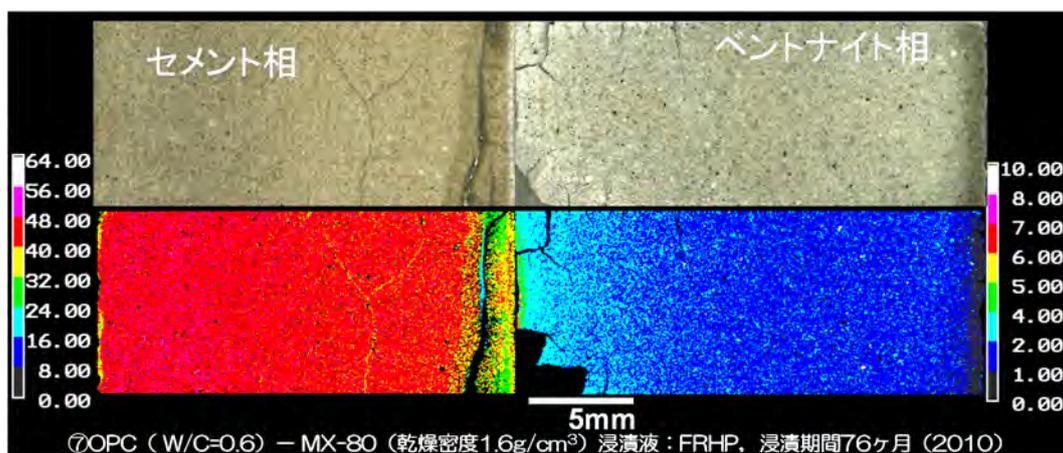


(b) ③OPC(W/C=0.6)-クニゲル V1(乾燥密度 1.6g/cm<sup>3</sup>), FRHP 浸漬, 浸漬期間 76 ヶ月

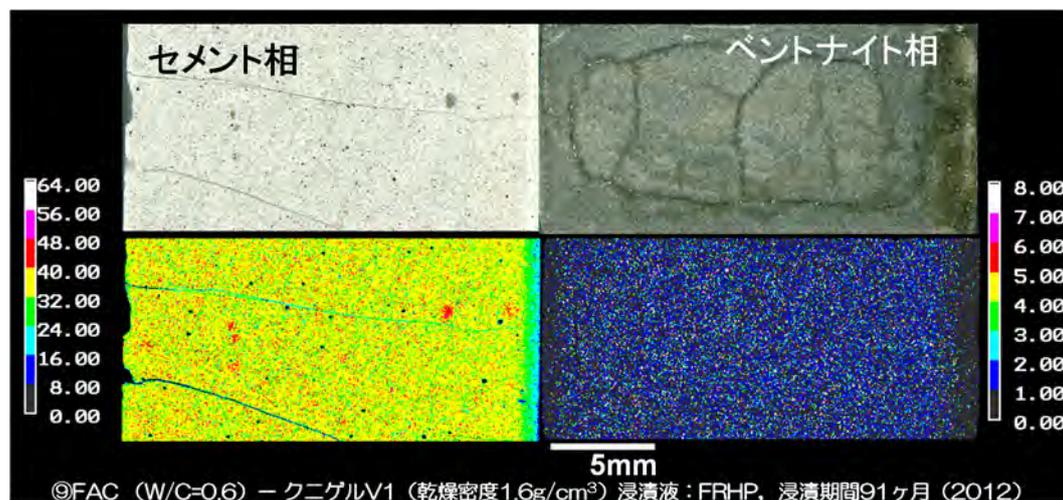


(c) ⑤OPC(W/C=1.0)-クニゲル V1(乾燥密度 0.8g/cm<sup>3</sup>), FRHP 浸漬, 浸漬期間 94 ヶ月

図 2.2.1-29 セメント-ベントナイト接触試料の Ca 濃度マッピング(1)



(a) ⑦OPC(W/C=0.6)-MX80(乾燥密度 1.6g/cm<sup>3</sup>), FRHP 浸漬, 浸漬期間 76 ヶ月



(b) ⑨FAC(W/C=0.6)-クニゲル V1(乾燥密度 1.6g/cm<sup>3</sup>), FRHP 浸漬, 浸漬期間 91 ヶ月

図 2.2.1-30 セメント-ベントナイト接触試料の Ca 濃度マッピング(2)

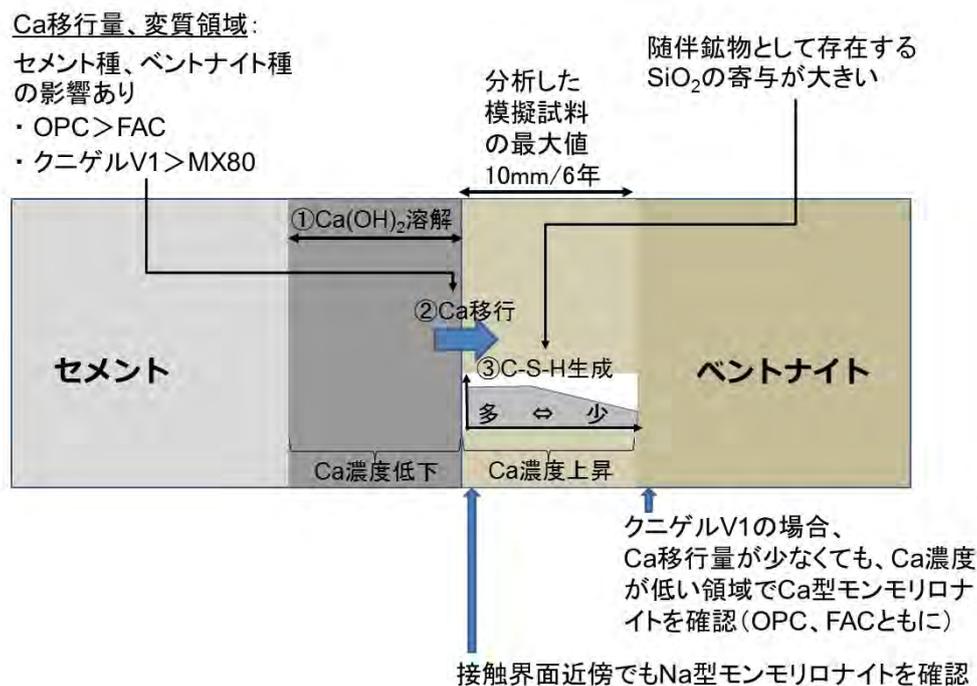


図 2.2.1-31 セメントーベントナイト相互作用により生じるベントナイトの変質挙動の概念図

## 2.2.2 セメントーベントナイト接触供試体（Nagra 試料）の分析

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を施工した供試体）から採取したコア[10]を用いて、セメントーベントナイト接触界面近傍の微小領域におけるベントナイト中の鉱物定量を実施するために XAFS 分析を実施した。Sand-boxes（B1 箱）は、ベントナイト混合土を締め固め施工試験後に飽和され、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。施工後 12 年経過後にこの Sand-boxes から採取したボーリングコア（Box-core-1～3）の概要を表 2.2.2-1 に示す。平成 26 年度 [11]に分析を実施した Box core1 の試料を分析に供した。Box core1 は、水平より 45° 傾斜で採取したコアである。

表 2.2.2-1 ボーリングコアの概要

試料名	採取場所	採取方法	試料概要
Box core1	Sand-boxes B1	水平より 45° 傾斜	・壁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
Box core2		水平より 30° 傾斜	
Box core3		ほぼ鉛直	・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
GMT サイロ		—	コンクリートは混合セメントを使用

(1) 分析試料

コンクリート-ベントナイト混合土 Box core1 の研磨前写真を図 2.2.2-1 に、Box core1 の薄片を図 2.2.2-2 に示す。Box core に使用されているベントナイトには、数 mm 程度の砂が使用されているため、数 10 $\mu\text{m}$  の厚さの薄片を作製することは困難であった。本年度は、厚さは約 270 $\mu\text{m}$  の薄片を作製し、XAFS 分析に使用した。

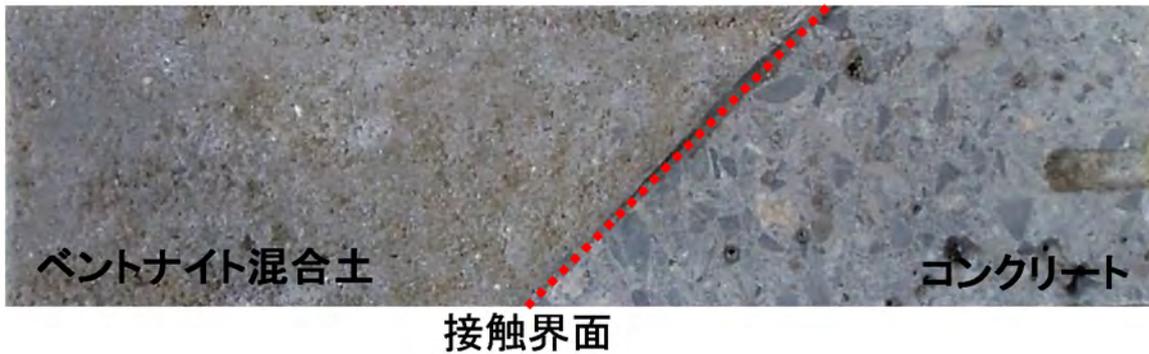
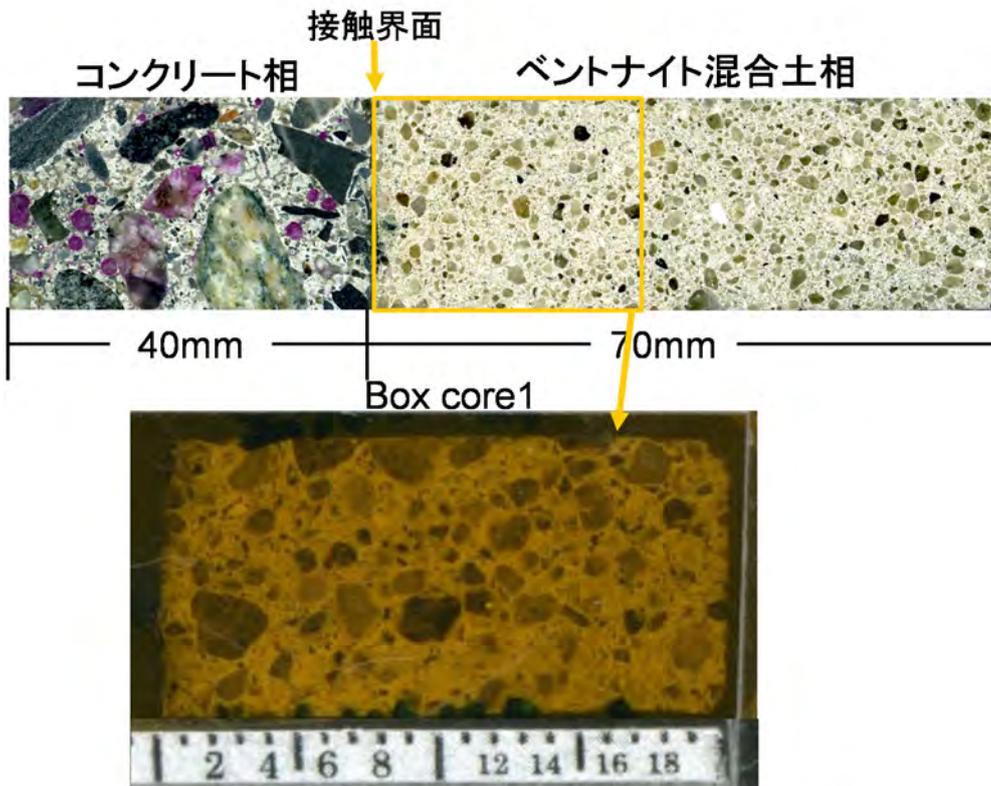


図 2.2.2-1 コンクリート-ベントナイト混合土 Box core1 の研磨前写真



Box core1ベントナイト薄片(カプトンテープ中)

図 2.2.2-2 Box core1 の薄片

## (2) BL15A1 による XAFS 分析

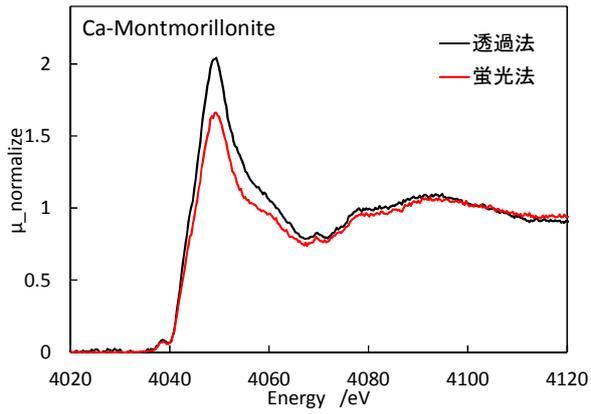
Box core1 の薄片の BL15A1 による XAFS 分析では、Ca の蛍光 X 線マッピングを行い、マッピング結果より、砂を除いた位置の XAFS 分析を実施した。

XAFS は試料による X 線の吸収から得られる信号であり、その原理に忠実に従った実験法が透過法である。透過法の場合、測定試料による X 線吸収は目的による原子の吸収およびそれ以外の吸収が足し合わせられることから、目的原子の含有量が少ない場合にも測定試料の厚さが厚くなると、X 線は吸収され透過しなくなる。Box core1 の薄片では、薄片に含まれる Ca 含有量は少ないことが予測されるが、薄片厚さが 270 $\mu\text{m}$  と厚く X 線が試料を透過せず、透過法による測定では XAFS スペクトルを取得することができなかった。そこで、今回の Box core1 の薄片では、蛍光法で取得したスペクトルを基に、Athena を用いて解析を行った。蛍光 XAFS 法の場合、物質が X 線を吸収して内殻に空孔が生じると、その空孔を埋めるために外殻から電子が落ちてくる。その時蛍光 X 線が放出され、この蛍光 X 線を検出することによって XAFS 信号を求める方法である[12]。BL15A1 では、透過した X 線を検出する検出器と蛍光 X 線を検出する検出器を備え、同時に透過と蛍光のスペクトルを測定することが可能である。蛍光法による解析を適用するのに先立ち、試料①の薄片について、透過法で取得したスペクトルと蛍光法のスペクトルについてそれぞれ解析を行い、その違いを検討した。

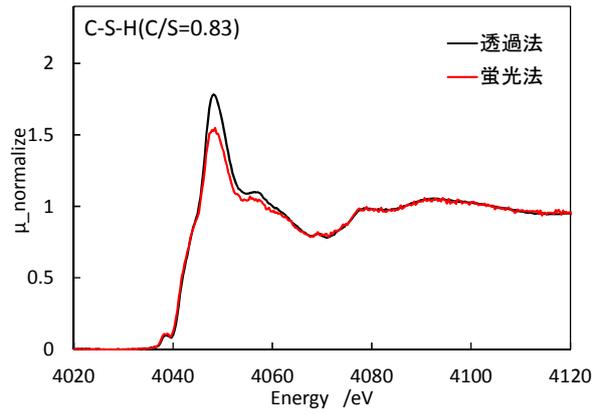
### 1) 透過法および蛍光法の XANES スペクトル

透過法および蛍光法で取得した標準試料の XANES スペクトルを図 2.2.2-3 に示す。標準試料のスペクトル波形では、蛍光法によるスペクトルの SN 比が透過法に比較して若干劣るが、同様な形状を示している。しかし、蛍光法によるスペクトルのピークジャンプが透過法よりも小さく現れ、特に Ca 型モンモリロナイトではそれが顕著であった。

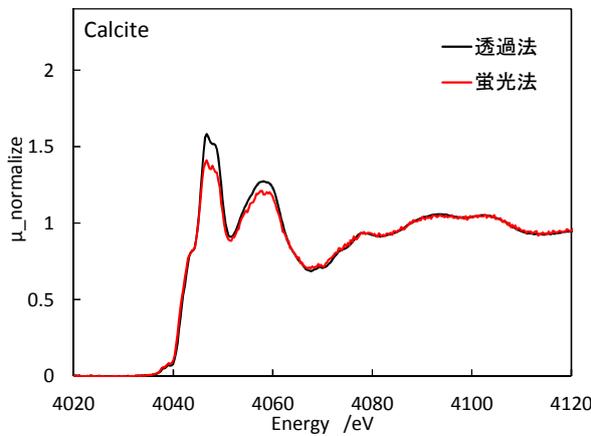
次に、試料①薄片の透過法および蛍光法の XANES スペクトルを比較した。試料①薄片の図 2.2.1-21 で示した L2 分析の結果を用いた。接触界面から 0.5mm の XANES スペクトルを図 2.2.2-4 に、0.9mm の XANES スペクトルを図 2.2.2-5 に、11.5mm の XANES スペクトルを図 2.2.2-6 に示す。試料①の XANES スペクトルでは透過法に比較して蛍光法は SN 比がかなり劣る結果となった。特に、11.5mm と接触界面から遠く、Ca 含有量の少ない範囲では SN 比が悪い状況であった。また、ピークジャンプの大きさも蛍光法では透過法に比較して小さくなっていた。



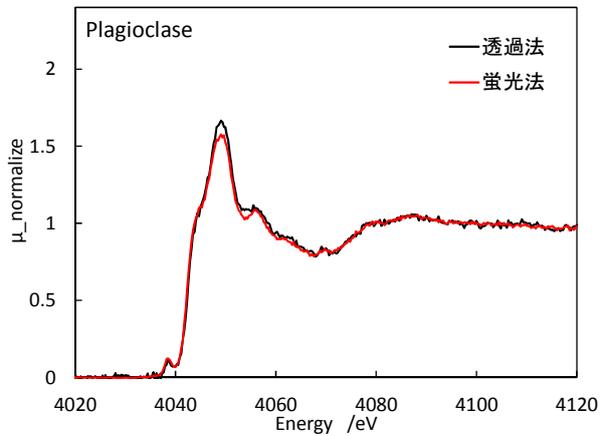
(a) Ca 型モンモリロナイト



(b) C-S-H



(c) カルサイト



(d) 斜長石

図 2.2.2-3 透過法および蛍光法による標準試料の XANES スペクトル

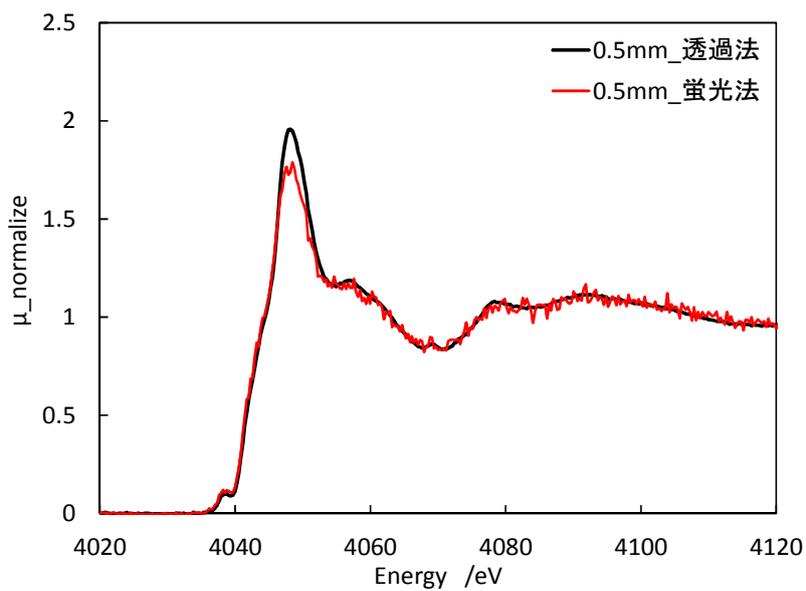


図 2.2.2-4 試料①L2 接触界面から 0.5mm の XANES スペクトル

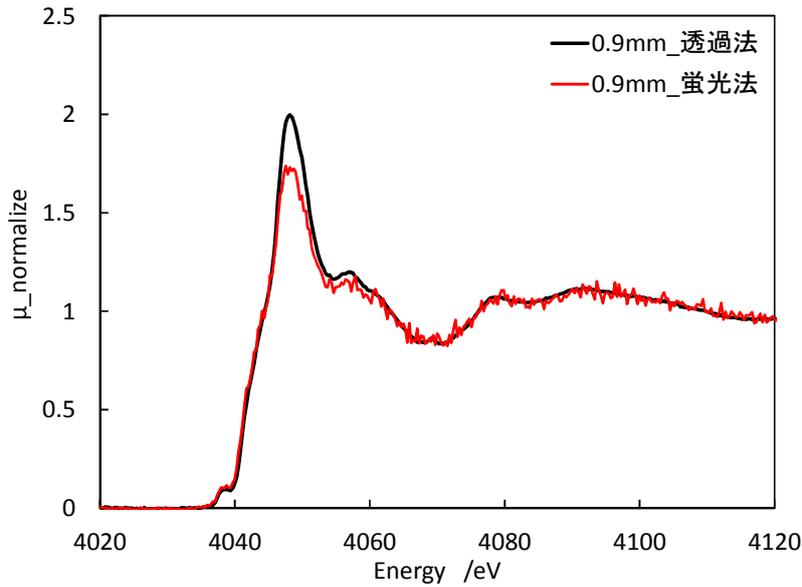


図 2.2.2-5 試料①L2 接触界面から 0.9mm の XANES スペクトル

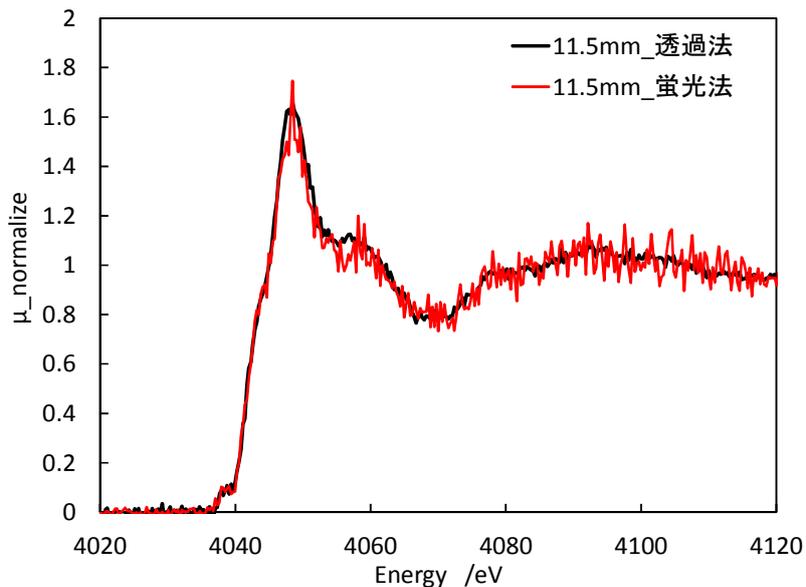


図 2.2.2-6 試料①L2 接触界面から 11.5mm の XANES スペクトル

## 2) 透過法および蛍光法のパターンフィッティング

試料①の L2 分析における接触界面から 0.9mm までおよび接触界面から離れた 11.0～11.9mm について、透過法と蛍光法で取得したスペクトルのフィッティングを行なった。透過法のスペクトルから解析した結果を図 2.2.2-7 に、蛍光法のスペクトルから解析した結果を図 2.2.2-8 に示す。接触界面付近 0.2～0.9mm では Ca 中の C-S-H の占める割合が多く、接触界面から 11mm 以上離れた位置ではこの割合が小さくなり、接触界面からの位置におけ

る C-S-H の変化は、透過法と蛍光法で同様な傾向が見られていると判断される。しかし、含有量においては、透過法の結果と比較すると、蛍光法では C-S-H が占める割合が少なく、その代わりに斜長石やカルサイトが占める割合が多くなっていた。定量対象としているベントナイトに含まれる Ca 鉱物の XANES 波形は、互いに非常に類似しているが、わずかに異なるピークトップの位置や 4050~4070eV に現れる波形の違いがフィッティング結果を大きく左右している。透過法と蛍光法の SN 比の違い等が影響し、定量結果に違いが現れているものと考えられる。以上より、比較的 SN 比の良いデータが取得可能な透過法のスペクトルを解析する方が、精度よく定量できるものと考えられる。しかしながら、今回実施しているような砂を混合したベントナイトの薄片への加工は、困難な場合が多いと考えられる。蛍光法による解析手法の精度をさらに向上することも検討が必要であると考えられる。なお、後述の Box core1 の XAFS 分析では、まだ検討課題を含んでいるが、蛍光法で取得したスペクトルより解析を実施した。

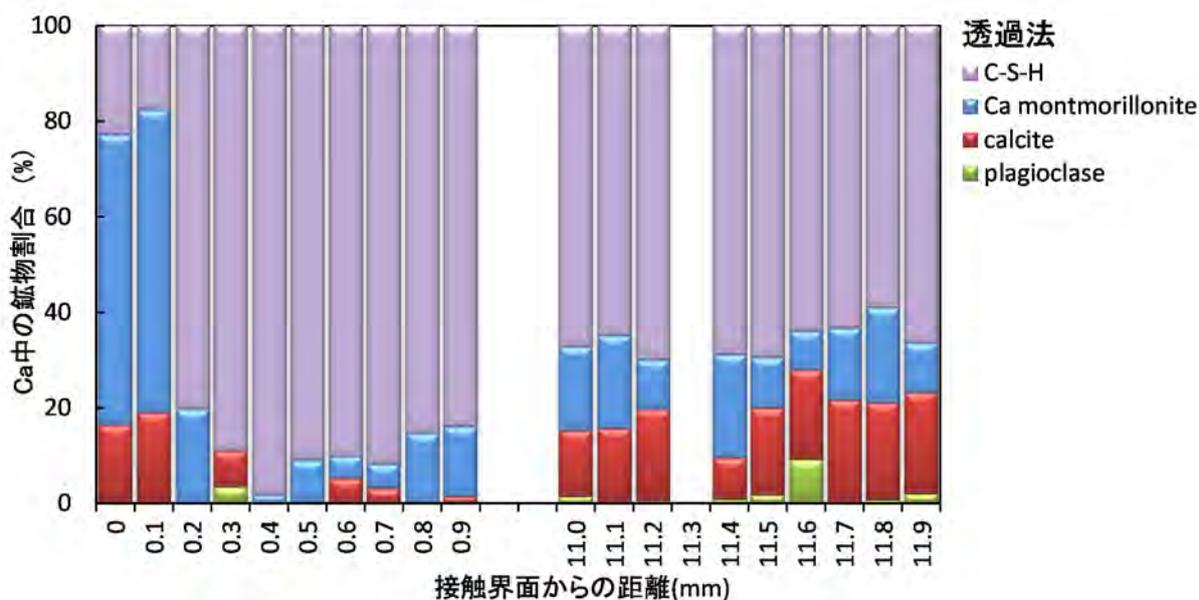


図 2.2.2-7 透過法のスペクトルによる解析結果 (試料①L2)

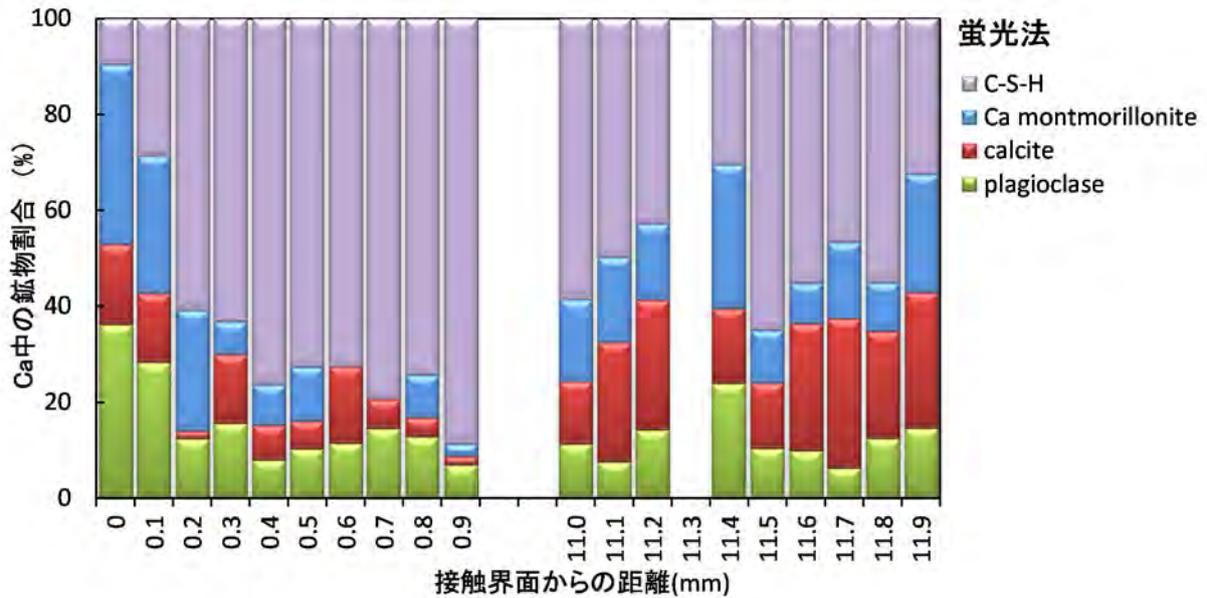
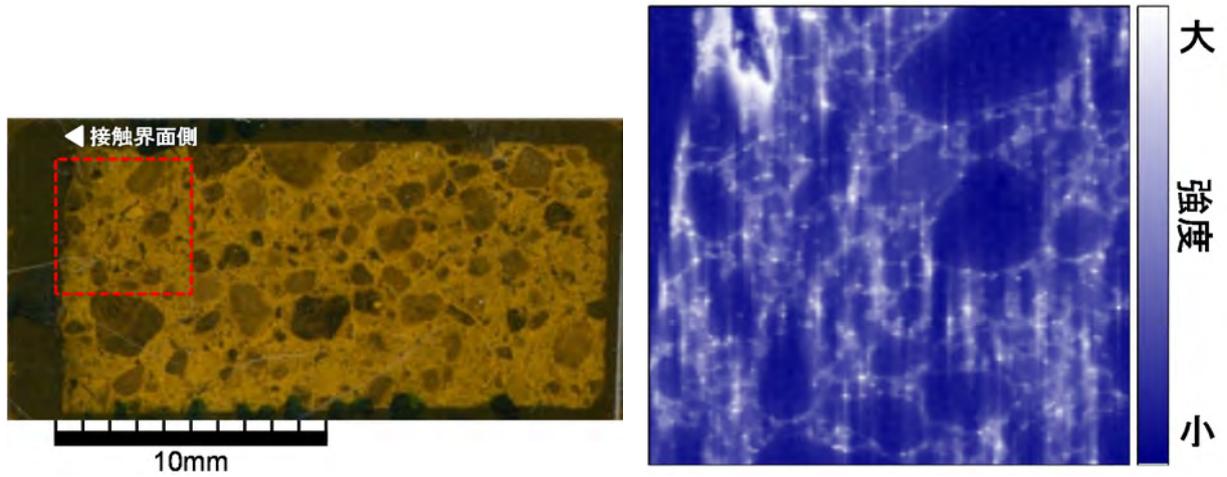


図 2.2.2-8 蛍光法のスペクトルによる解析結果 (試料①L2)

### (3) Box core1 の XAFS 分析結果

#### 1) 測定位置の決定

XANES 測定的位置を決定するために行った Ca マッピングの測定位置および Ca マッピングの結果を図 2.2.2-9 に示す。青色の部分ほど Ca 強度が低く、白色に近づくほど Ca 強度が高く現れている。つまり、白色に表わされている部分が砂を含まずにベントナイトのみで存在している範囲である。この Ca マッピングの結果を基に、ベントナイト部分を抽出して XAFS 測定を実施した。スペクトルの取得は 1 点の間隔を 40 $\mu\text{m}$  とした。XAFS の測定位置を図 2.2.2-10 に示す。赤番号は、今回解析まで実施した測定点である。XAFS 測定位置①において取得した XANES スペクトルを図 2.2.2-11 に示す。位置①は、接触界面から 40 $\mu\text{m}$  間隔で 960 $\mu\text{m}$  まで測定したスペクトルを示した。得られた XANES スペクトルは、パターンフィッティング解析が可能であると判断した。BL15A1 におけるビーム径は 20 $\mu\text{m}$  と小さいため、砂を多く含む試料においても、マッピングデータ等から予め測定位置を決定することにより、微小領域のデータを取得できることを確認した。



(a) 薄片の Ca マッピングの位置(赤点線内)

(b) Ca マッピング結果

図 2.2.2-9 Ca マッピング位置および Ca マッピング結果 (Nagra Box core1)

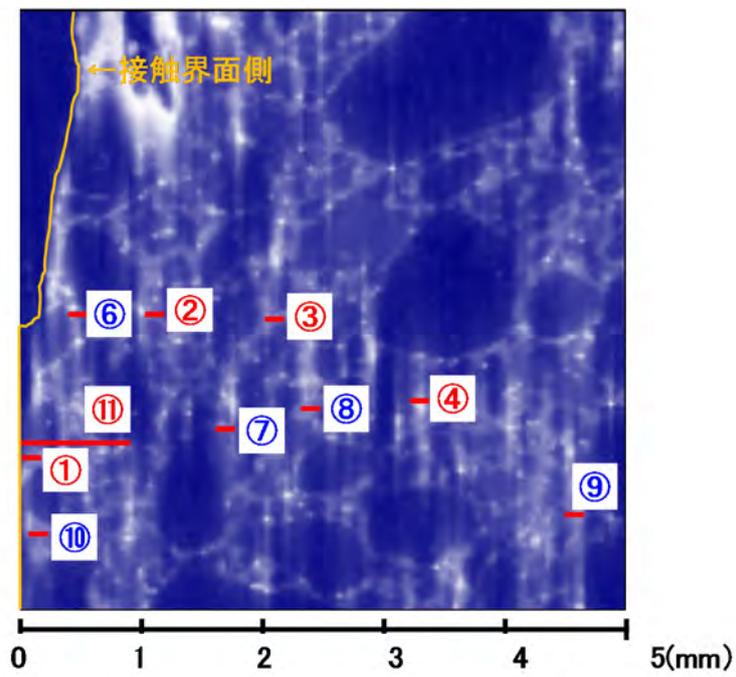


図 2.2.2-10 薄片の XAFS 測定位置 (Nagra Box core1)

(赤線が測定位置, ①、②、③、④、⑪の解析を実施)

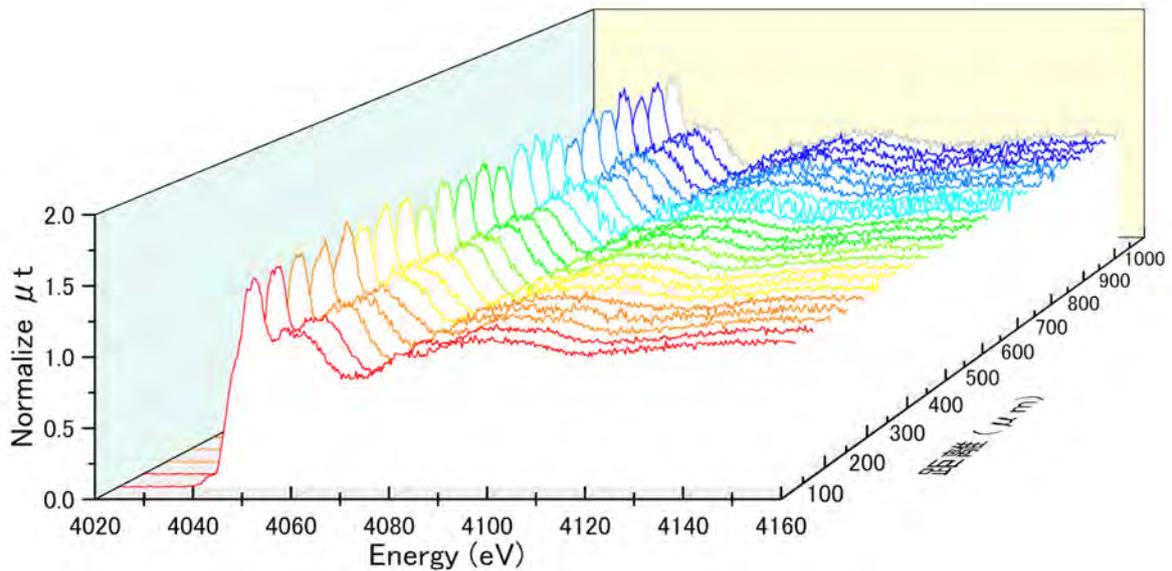


図 2.2.2-11 Nagra Box core1 位置①の XANES スペクトル

2) BL15A1 による薄片の鈷物定量

位置①のスペクトルに関して、パターンフィッティングを実施した結果を図 2.2.2-12 に、6 点ごとに図示した XANES スペクトルを図 2.2.2-13 に示す。図 2.2.2-13 より、Box core1 の XANES スペクトルは、パターンフィッティングは可能であったが、かなり SN 比が悪い波形であった。フィッティング結果では、Ca 型モンモリロナイトは含有されず、ほとんどカルサイトと斜長石で構成されている結果となった。蛍光法においては、斜長石やカルサイトが多くフィッティングされる傾向が見られたことから、解析においてはさらに検討する必要がある。

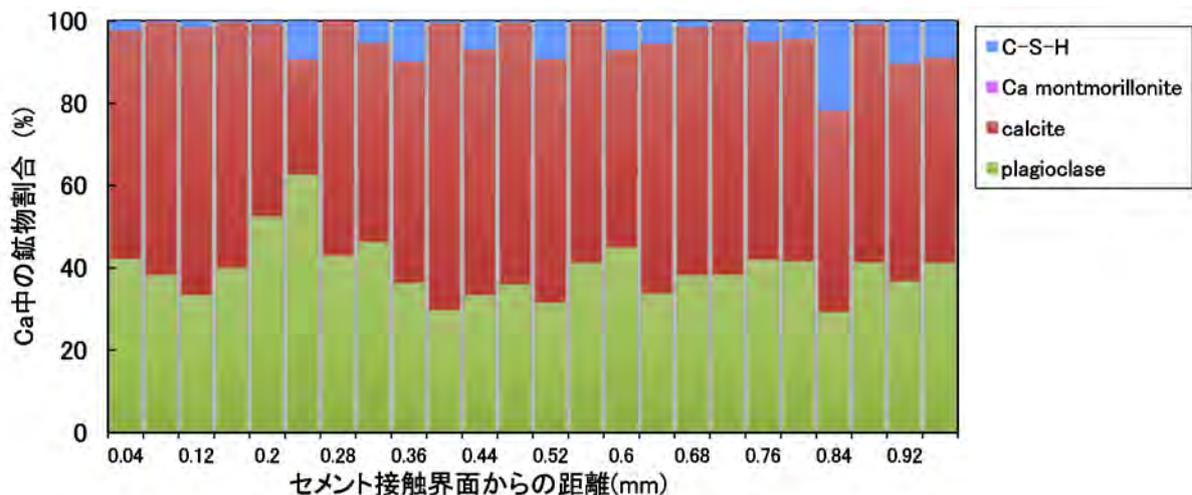


図 2.2.2-12 Nagra Box core1 位置①のパターンフィッティング結果

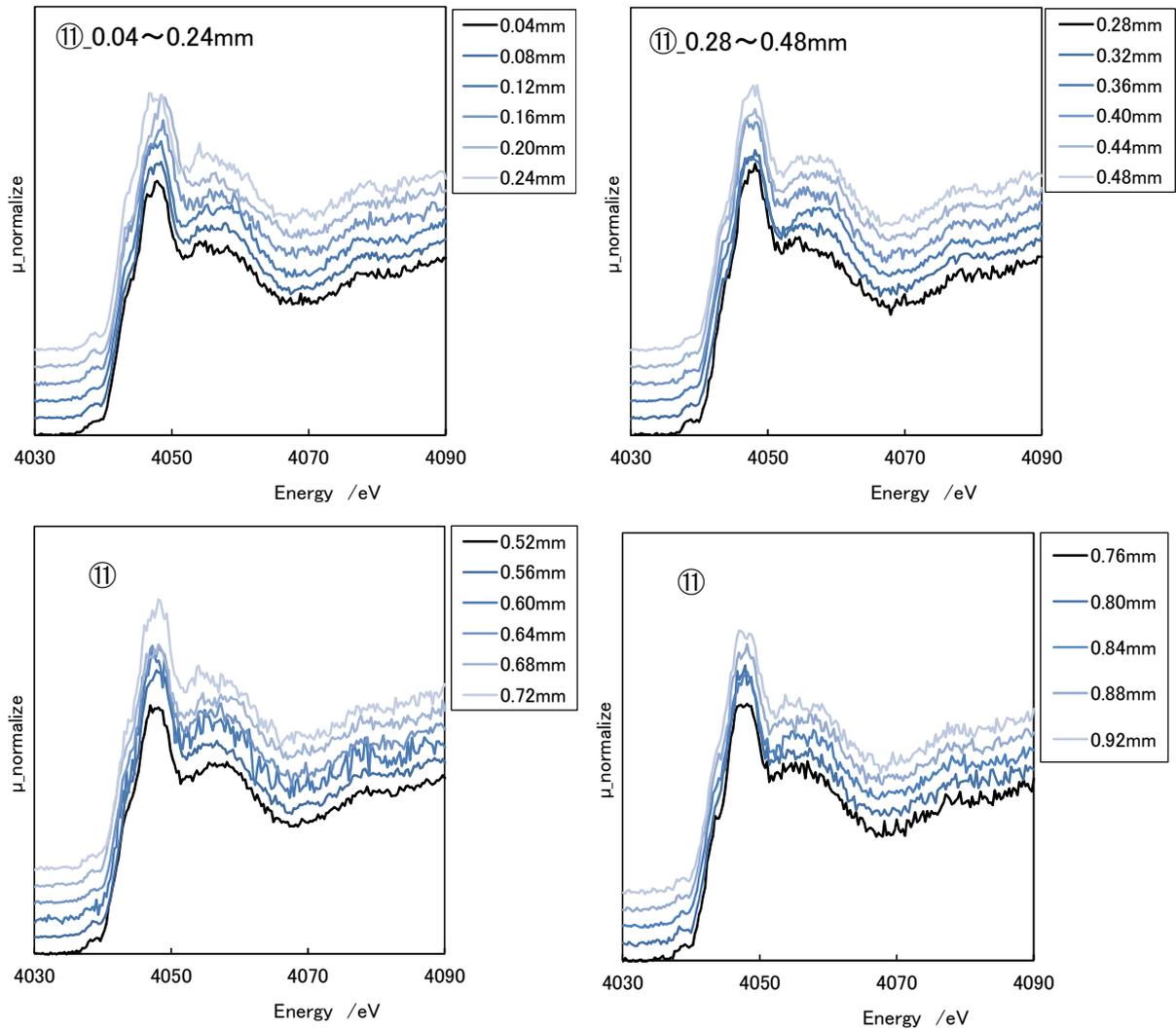


図 2.2.2-13 Nagra Box core1 位置①の XANES スペクトル

その他の位置①～④についても、同様にパターンフィッティングを実施した。位置①～④は、 $40\mu\text{m}$  ごとに接触界面と垂直方向に連続して 4 点のスペクトルを取得した。①～④の測定位置の接触界面から距離を表 2.2.2-2 に示す。①は接触界面近傍であり、約  $1\text{mm}$  間隔で②から④までスペクトルを取得した。①および②のパターンフィッティング結果を図 2.2.2-14、に、③および④のパターンフィッティング結果を図 2.2.2-15 に示す。接触界面から離れた③および④において、C-S-H が含有されている結果を示した。ここで、C-S-H が最も多く含有される結果となった④-3.4 の XANES スペクトルと、C-S-H が含まれない結果となった①-0.12 の XANES スペクトルのデータを図 2.2.2-16 に示す。両者を比較すると波形が明らかに異なっていることがわかる。①-0.12 は、 $4060\text{eV}$  を中心とした波形がカルサイトに類似し、④-3.4 は C-S-H のスペクトルに似た形状である。接触界面から  $3.4\text{mm}$  と比較的離れた位置で、二次鉱物である C-S-H が接触界面近傍より多く生成していることは考えにくい。しかし、波形を反映したフィッティング結果が得られているものと思われる。しかし、今回取得した Box core1 の蛍光法による XANES スペクトルは、SN 比の影響等からスペクトルが

歪んでいる可能性も考えられる。

蛍光法による精度向上のためには、SN 比が良好で波形が明瞭な XANES スペクトルが必要であり、そのためには積算回数や測定方法を工夫する必要があると考えられる。

表 2.2.2-2 測定位置と接触界面からの距離 (Nagra Box core1)

No.	接触界面からの距離(mm)			
	①	②	③	④
①	0.08	0.12	0.16	0.20
②	1.08	1.12	1.16	1.20
③	2.08	2.12	2.16	2.20
④	3.28	3.32	3.36	3.40

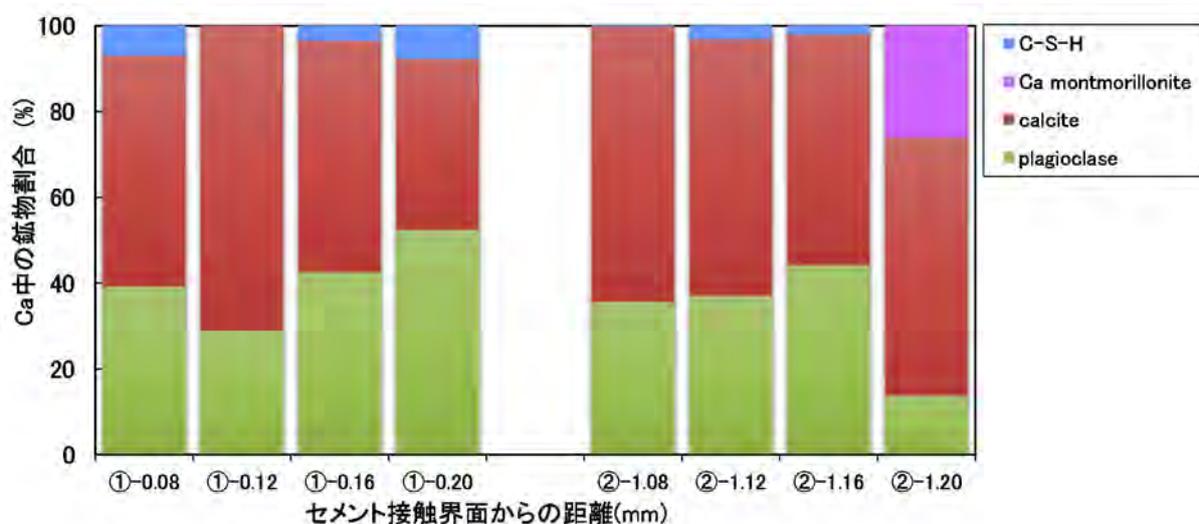


図 2.2.2-14 Nagra Box core1 位置①および②のパターンフィッティング結果

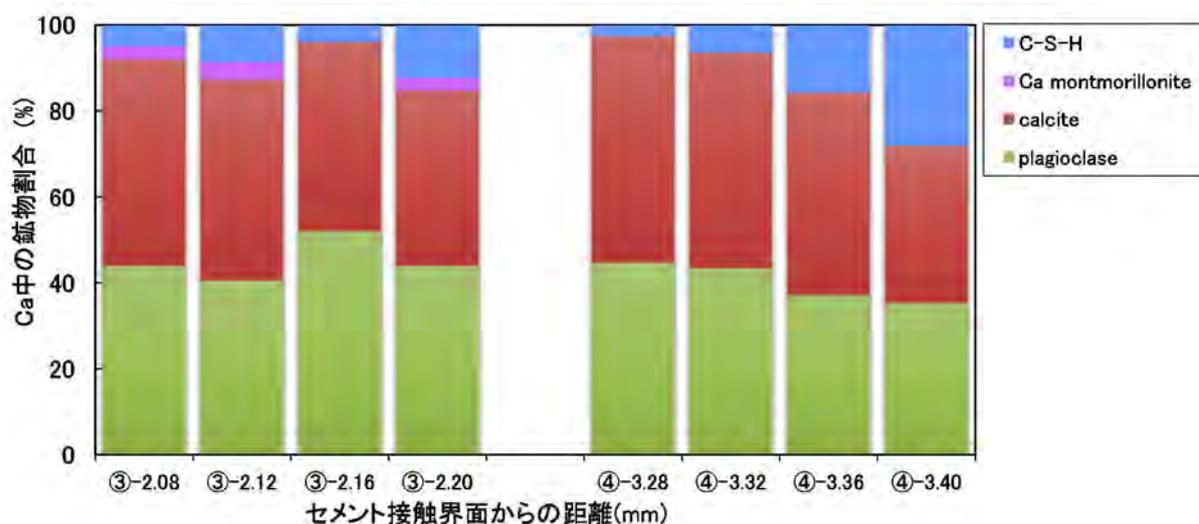


図 2.2.2-15 Nagra Box core1 位置③および④のパターンフィッティング結果

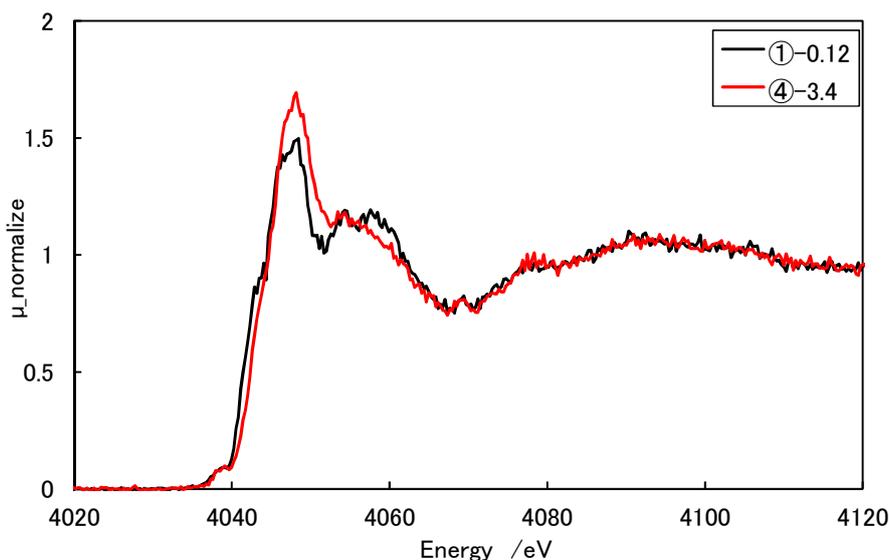


図 2.2.2-16 Nagra Box core1 ①-0.12 と④-3.4 の XANES スペクトルの比較

(4) セメントーベントナイト接触供試体 (Nagra 試料) の分析のまとめ

コンクリートーベントナイト砂混合土 Box core1 の試料に関して、形状を保持した状態でコンクリート接触界面近傍におけるベントナイト砂混合土の XAFS 分析を実施した。Box core1 の薄片の XAFS 測定では、Ca 分布のマッピングデータを予め取得し、そのマッピングデータをもとにベントナイト部分を推測し、そのポイントにおける XANES スペクトルを取得する方法を適用した。空間分解能 40 $\mu\text{m}$  のサブミクロンオーダーでの領域のデータを取得できることがわかった。また、これまでの XAFS によるベントナイト鉱物定量においては、透過法により取得したスペクトルの解析を行い、定量方法を確立してきた。しかしながら、Box core1 の薄片は、X 線を透過可能な厚さまで加工することが非常に難しかったことから、蛍光法によりスペクトルを取得し、パターンフィッティングによる解析を行った。解析結果では、カルサイトと斜長石が多くを占める結果となった。また、C-S-H を含有する結果も含まれていたが、接触界面より離れた位置で接触界面より多いという定量結果であるため、その位置に C-S-H が多く生成していることは考えにくい結果であった。この要因としては、透過法と同一の測定条件で得られた蛍光法のスペクトルは SN 比が悪く、XANES の波形を明瞭に測定できていないことが挙げられる。透過法による測定が望ましいと考えられるが、加工することが困難な試料については蛍光法による測定も必要になると思われる。蛍光 XAFS 法の精度向上のためには、SN 比が良好で波形が明瞭な XANES スペクトルが不可欠となってくる。スペクトルの SN 比を向上させるには、積算回数の増加だけでなく、測定経路の空気を除去することも有効であると考えられる。このように測定条件および測定方法を検討し、解析を行うことで妥当な結果が得られるものと考えられる。

### 2.2.3 セメントーベントナイト接触部の挙動把握のまとめ

セメント系材料およびベントナイト系材料の界面近傍では地下水を介した化学的相互作用により二次鉱物の沈殿やモンモリロナイト等の鉱物溶解が生じ、ベントナイト系材料の物質移行特性等が変化することが想定される。処分施設における長期間に亘る人工バリア変質挙動評価の精度向上のためには、セメント系材料およびベントナイト系材料の界面近傍で生じる変化を解明し、モデルへ反映させることが重要となる。

セメントーベントナイト界面で生じる化学的变化を詳細に分析するためセメントーベントナイト接触試料界面近傍の分析を実施した。平成 28 年度までの結果から、セメント側から Ca が溶脱し、ベントナイト側へ接触界面から Ca が移行することがわかった。また、ベントナイトと接触したセメントの変質過程においては、Ca(OH)<sub>2</sub> の選択的な溶解が見られた。ベントナイト側では、二次鉱物として C-S-H が生成することが確認された。C-S-H の生成には、モンモリロナイトの溶解およびベントナイト中の随伴鉱物として存在する SiO<sub>2</sub> の溶解が寄与しているが、二次鉱物生成には SiO<sub>2</sub> の溶解の方が大きく寄与していた。なお、C-S-H による Ca 移行の抑制については、ベントナイトの変質過程を経時的に分析する等更なる検討が必要である。Na 型モンモリロナイトの Ca 型化については、Ca が少ない接触界面から離れた領域においても生じるが、圧縮ベントナイトにおいてはすべてのモンモリロナイトが Na 型から Ca 型へと置換するわけではなかった。Ca の供給が十分な接触界面においても Na 型モンモリロナイトとして残存する結果となった。加えて、形状を保持した薄片によるサブミクロンオーダー間隔での XAFS 線分析の実施により、セメント系材料との接触界面近傍のベントナイト中の鉱物を定量した結果、これまでより詳細なデータが得られた。

Nagra GTS サイトから採取した試料 Box core1 について、平成 28 年度は、形状を保持した状態でコンクリート接触界面近傍におけるベントナイト砂混合土の XAFS 分析を実施した。分析面に占める砂の割合が多く、ベントナイト部分が少ないことから、Ca 分布のマッピングデータを取得後、その情報を基に測定点を抽出し、サブミクロンオーダーの XANES スペクトルを取得する方法を適用した。また、これまで透過 XAFS 法によるベントナイトの鉱物定量を実施してきたが、本年度は蛍光 XAFS 法によるベントナイト鉱物の分析を検討した。その結果、SN 比の良い XANES スペクトルを取得することができず、そのスペクトルの解析結果については、課題が残るものとなった。XAFS 分析は、変質したベントナイト鉱物変化を解析することが可能であり、重要な情報を得ることができることから、薄片への加工が容易ではないベントナイト砂混合土のような試料に対して蛍光 XAFS 法は有効な手段の一つと考えられる。この方法を検討し、精度を向上することで、セメントーベントナイト相互作用の解明に有効なデータを取得できるものと考えられる。

今後、課題となった Nagra GTS サイトの試料のセメントーベントナイト界面で生じる化学的变化を詳細に分析し、処分施設における長期間に亘る人工バリア変質挙動評価の精度向上のために、モデルに反映する情報としてこれまでに得られた成果を取りまとめる事が必要である。

## 2.3 ベントナイト系材料の溶解モデルの高度化

ここでは、人工バリアの長期挙動の化学解析におけるモンモリロナイトの溶解速度式の高度化を目的とし、圧密状態での実効反応表面積についてモデル化を行う。平成 24 年度までに圧縮系でのベントナイトの溶解速度に関する試験で把握した、圧密状態でのモンモリロナイトの粒子端面のマスクングによる溶解速度の低下[8]について、モンモリロナイトの溶解速度式の実効反応表面積を試験結果に基づく数学モデルにすることにより信頼性を向上させる。

平成 27 年度までに、モンテカルロシミュレーションで円盤状粒子の積層の平衡状態を計算し、円盤端面が他の円盤状粒子によりマスクングされることを考慮して実効反応表面積を算出した[2][10][11]。平成 25 年度の検討による乾燥密度  $0.05\text{Mg/m}^3$  以下での分散系における再現に加え、平成 26 年度は  $1.2\text{Mg/m}^3$  程度までの現実的な圧密系の乾燥密度での再現ができ、実効反応表面積の定式化した(図 1.5.1-3)。この定式化の結果を用いた長期の化学解析結果は、従来の実効反応表面積( $7\text{m}^2/\text{g}$ )のケースと比較してモンモリロナイトの溶解量が減り、長期評価の不確実性を低減した(図 1.5.1-4)。平成 27 年度は、円盤状粒子のモンテカルロシミュレーションによる積層構造の再現性等を検討してモデルの信頼性を高めた。ただし、圧密状態の粒子間のポテンシャルの設定には、密な積層構造を形成するために仮定をおいたため、ポテンシャルの設定等のモデルの理論的な根拠等は明確にしていく必要がある。

平成 28 年度は、粒子間ポテンシャルの設定についての検討を行い、実効反応表面積の定式化に関しての信頼性を向上させることとした。分散系の低密度領域では四重極ポテンシャルによる解析、圧密系の現実的な高密度領域では剛体ポテンシャルのみの解析となっているため、両者のポテンシャルの設定の連続性について検討することとし、2.3.1 において検証のための試験データを取得した。そして 2.3.2 において解析におけるポテンシャルの設定について試験結果をも踏まえ検討を行った。

### 2.3.1 低乾燥密度領域のモンモリロナイト溶解挙動の試験データ取得

これまでに検討を進めてきた、モンテカルロシミュレーションによるモンモリロナイトの実効反応表面積のモデル化において、乾燥密度との関係で定式化を行った。前述した分散系の解析と圧密系の解析が切り替わる乾燥密度での溶解速度に関する試験データがないため、解析手法の検討のため検証データとして、乾燥密度が  $0\sim 0.2\text{Mg/m}^3$  程度における溶解速度に関するデータを取得した(図 2.3.1-1 参照) 低密度のモンモリロナイト溶解速度は AFM による粒子測定で測定ができるため、バッチ式反応系を用いて測定した。

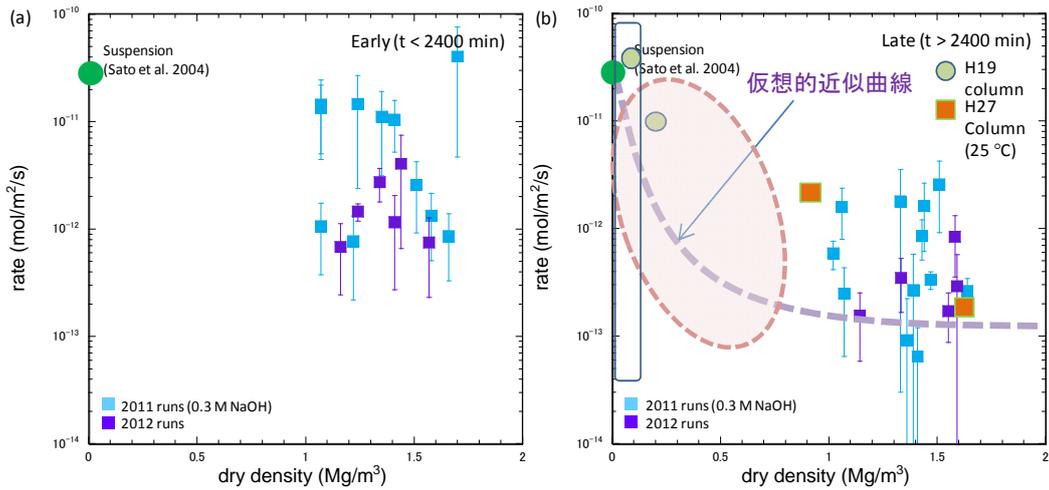


図 2.3.1-1 低密度から高密度までのモンモリロナイト溶解速度試験結果

(1) 試験方法

本試験は、秤量した粉末状モンモリロナイト（クニピア P : KP）を小型の遠沈管に収め、そこに 0.3M NaOH 溶液を所定の乾燥密度（0.0 から 0.2Mg/m<sup>3</sup> 程度の範囲で 7 水準）になるように 4~7 mL を加え、溶液が充分浸透し、全体がゲル状態に達したときの密度を体積測定して乾燥密度とした。遠沈管に入れた試料の状況を図 2.3.1-2 に示す。試料を入れた遠沈管は、70℃ のホットウォーターバスに 900 分以上定置してモンモリロナイトを溶解させた後、試料の一部を取り出して、純水で分散して脱イオン処理を行い、白雲母基板上に滴下乾燥後に、コンタクトモード AFM で粒子測定を行った。粒子の解析は、イメージ解析ソフトウェア(SPIP : イメージメトロロジー社)および画像処理ソフトウェア(ImageJ : National Institutes of Health)を用いて行った。

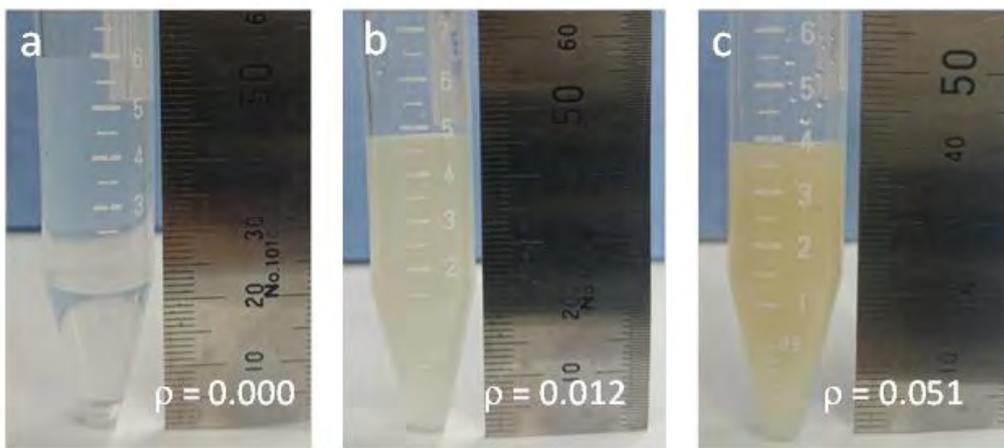


図 2.3.1-2 モンモリロナイトの溶解速度測定試料  
(a: 乾燥密度 0.00017; b: 0.012; c: 0.051 Mg/m<sup>3</sup>)

## (2) 試験結果

モンモリロナイトの溶解速度の試験結果を表 2.3.1-1 に示す。なお、遠沈管内で溶解させ、回収した試料のモンモリロナイト粒子のサイズは、ある程度の頻度分布を示すため、統計処理して粒子サイズの反応前後の変化とその反応時間から溶解速度を算定した。

表 2.3.1-1 の試験結果を、乾燥密度と溶解速度の関係、及び乾燥密度と反応表面積比  $ESA/ESA_0$  との関係で過去に実施した溶解速度測定結果と合わせて図 2.3.1-3 に示す。

表 2.3.1-1 AFM 粒子測定による低密度モンモリロナイトゲルの溶解速度

Sample#	0	1	2	3	4	5	6	7	2007-c1	2007-c2
Solution	H2O	0.3M NaOH								
Volume (ml)	6.0	7.0	5.0	6.0	5.0	4.0	4.0	4.0		
KP (mg)	1.00	34.78	55.80	118.05	174.49	200.75	691.17	965.25		
Gel volume (ml)	6.00	6.76	4.84	5.98	4.71	3.91	4.50	4.70		
Density calc (g/ml)	0.00017	0.005	0.011	0.020	0.035	0.050	0.173	0.241		
Density obs (g/ml)	0.00017	0.005	0.012	0.020	0.037	0.051	0.154	0.205	0.1	0.2
Temperature (°C)	25	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Duration (min)	0	925	925	925	925	925	990	990		
ESA (um <sup>2</sup> )	773.636	652.746	581.801	566.981	689.376	738.859	756.619	759.926		
BSA (um <sup>2</sup> )	68176.270	45593.262	40039.062	39916.992	57128.906	54504.395	67260.742	68054.199		
TSA (um <sup>2</sup> )	68948.615	46221.931	40693.226	40498.769	57872.221	55286.785	67580.734	68828.243		
diameter (nm)	208.331	170.367	159.655	159.411	190.708	186.275	206.929	208.145		
size median (nm)	225.481	184.735	169.713	169.295	198.665	200.414	221.110	218.778		
volume (nm <sup>3</sup> )	3.238E+10	2.166E+10	1.902E+10	1.896E+10	2.714E+10	2.589E+10	3.195E+10	3.233E+10		
rate (mol/m <sup>2</sup> /s)	0.000E+00	1.085E-09	1.517E-09	1.564E-09	5.027E-10	5.805E-10	3.547E-11	4.708E-12	3.16E-11	1.00E-11

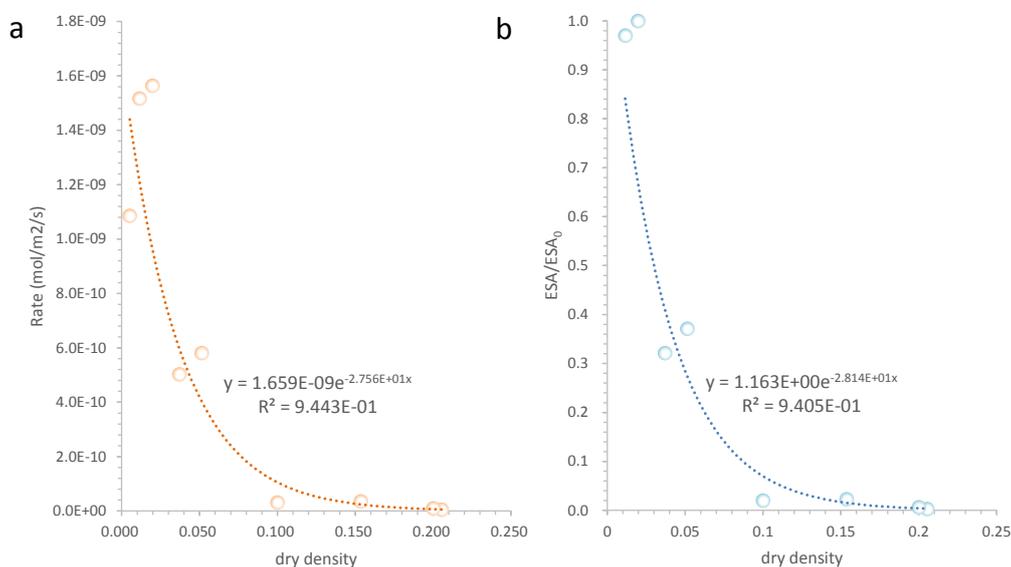


図 2.3.1-3 低密度モンモリロナイトゲルの溶解速度の密度依存性(a: 乾燥密度 vs.溶解速度実測値; b: 乾燥密度 vs. 規格化された端面積比)

なお、溶解速度は反応表面積に比例するため、モンモリロナイトの端面積  $ESA$  を、最も速度の速い乾燥密度  $0.02 \text{ Mg/m}^3$  における速度  $rate_0$  が  $ESA_0$  において得られたとすると、その速度で規格化したものが相対的な反応表面積となる(反応表面積比  $rate/rate_0 = ESA/ESA_0$ )。

図 2.3.1-3 によると、本試験の測定結果と過去に実施した測定の結果は整合的であり、乾燥密度の増加に伴い溶解速度はほぼ指数関数的に減少していた。これによると、乾燥密度が  $0.15 \text{ Mg/m}^3$  までの圧密では、反応表面積は 2%程度にまで低下していることになり、 $0.1 \text{ Mg/m}^3$  程度の低密度の圧縮でも溶解速度は、分散系に比べて 2 桁近い減少が予測された。回帰する関数は、これまで  $\text{ESA}(\rho)$  は自然対数  $\text{Ln}(\rho)$  であり、低密度でも、高密度と同様な反応表面積を示していた。しかし、本試験の低密度での溶解速度測定により、乾燥密度の増大による指数関数的な反応表面積の減少を確認したため、回帰する関数は指数関数とした。

## 2.3.2 モンモリロナイトの反応表面積評価に関する数学的アプローチによる検討

### (1) 緒論

高密度条件におけるモンモリロナイト粒子層では、反応サイトである粒子端面が別の粒子に遮蔽されるため、実効的な反応表面積が減少し、溶解速度が分散状態のような低密度条件と比べて大幅に減少することが知られている。このような高密度条件における平板状のモンモリロナイト粒子の平衡構造は、複雑な積層構造を有していると考えられ、良く知られている分散系のモンモリロナイト粒子の面一端構造 (house card 構造) とは異なることが推察される。したがって圧密状態のような高密度条件のモンモリロナイト粒子層がどのような平衡構造を示し、粒子端面が他の粒子によってどの程度遮蔽されるのかを調べることで、溶解速度の予測に重要となる。

以上の背景から、これまでの研究[2][10][11]では円板形状を仮定したモンモリロナイト粒子のモンテカルロ解析を行ってきた。低密度条件 ( $\sim 0.02 \text{ Mg/m}^3$  程度) においては粒子間相互作用に四重極ポテンシャルを仮定し、分散状態でのモンモリロナイト粒子の平衡構造を求め、他粒子との干渉による実効端面積の減少について調べた [10]。四重極ポテンシャルは粒子間相互作用の非等方性を表し、実際に見られる分散系の面一端構造を適切に再現するが、モデルとしての性質上、電気二重層同士の干渉が生じるような高密度条件では適用できないという問題点がある。したがって、電気二重層同士の干渉が生じるような高密度条件でのモンモリロナイト粒子の平衡構造に関して、粒子間相互作用に剛体ポテンシャルを仮定したモンテカルロ解析を行い、乾燥密度換算で  $1.2 \text{ Mg/m}^3$  程度までの積層構造を求め、実効比端面積の試算を行った [11]。さらに初期粒子配置の依存性や粒子の多分散性の影響を確認するために高密度条件の平衡構造の詳細解析を行い、粒子層内部に存在する空隙の幾何学的特性を定量化した。その結果、初期配置条件によって平衡状態とは別の準安定状態のような構造を示す可能性があること、高密度条件では粒子の多分散性が実効比端面積に及ぼす影響は小さいことが示唆された [2]。

以上の研究から、剛体ポテンシャルを適用した解析にも関わらず、高密度条件における実効端面積の減少は、四重極ポテンシャルを仮定した低密度条件の解析結果の変化の傾向と矛盾せず、これまで実験により得られてきた溶解速度の大幅な減少を説明し得る結果となった。しかしながら、最も実効端面積の変化が大きいと考えられる中密度条件 ( $0.1 \sim 1.0 \text{ Mg/m}^3$  程度) で実効端面積がどのように変化するのかについては明らかにされていない。これまでの四重極ポテンシャルを用いた低密度条件の解析結果と、剛体ポテンシャルを仮定した高密度条件の解析結果が中密度条件で整合的であるかどうか、さらに両条件の解析から求めた実効端面積が中密

度条件で連続的に接続されるのかどうかは、条件やモデルの異なる両解析から得られた結果の妥当性を確認する上で重要になる。したがって本研究では、剛体ポテンシャルを用いた解析を低-中密度条件まで拡張し、解析結果が四重極ポテンシャルを用いた低密度の解析結果にどのように漸近するのかについて調べる。さらに両ポテンシャルを用いた解析結果から、同一の遮蔽モデルを用いて実効端面積を試算し、実験から得られた溶解速度の結果と比較することにより本解析の妥当性を検証するとともに、最も変化の大きい中密度条件での実効端面積減少のメカニズムについて明らかにする。

## (2) 解析方法

### 1) 解析の概要

モンテカルロ法は、ある統計集団の微視的状态を出現確率に応じた乱数により生成させ、最終的な平衡状態を求めるものであり、分子・粒子集団の熱力学的平衡構造の解析に用いられる [13][14]。本研究では、粘土粒子 (モンモリロナイト粒子) を厚みのない円板状粒子 (platelet) と仮定し、密度条件に応じた粒子間相互作用モデルを仮定した平衡構造の解析を行う。粒子間相互作用の詳細については後に詳述する。

モンテカルロ解析により得られた円板状粒子の平衡構造の結果から、各粒子の表面間距離や相対角度の情報を用いて粒子端面における遮蔽領域をモデル計算により同定する。さらに、得られた遮蔽領域と全端面積の比から実効比端面積を算出する。この物理的マスキングによる実効比端面積の減少から、高密度条件における溶解速度の減少に関する考察を行う。

### 2) 解析条件

図 2.3.2-1 に、本解析で仮定した円板状粒子の概要を示す。粒子はモンモリロナイト粒子を想定して直径  $\sigma = 450\text{nm}$ 、厚さ  $d = 1\text{nm}$  とする。ただしモンテカルロ解析による構造計算では厚みのない円板 (platelet) を仮定して平衡構造を求めるが、実効端面積などの諸量を求める際には、上に示した厚さを考慮して計算を行う。

モンテカルロ解析の計算領域は全ての方向で周期境界を仮定した。円板状粒子の粒子数は、剛体ポテンシャルを用いた解析では  $N = 400$  とし、四重極ポテンシャルを用いた解析では計算負荷の観点から  $N = 100$  とした。粒子の大きさが一定の単分散系を仮定し、密度条件に応じて計算領域の大きさを変化させて解析を行った。初期条件 (計算開始条件) は、一様乱数により粒子の位置ベクトルおよび法線ベクトルの成分を与え、交差判定を行うことにより粒子同士がオーバーラップしないように粒子を配置した。モンテカルロ解析では粒子の位置および姿勢を乱数によって更新し、メトロポリスの方法に基づく推移確率から推移後の状態を求めた。本解析では、1 並進移動の最大移動量  $\Delta r = 0.02\sigma$ 、法線ベクトルの各成分の最大変化量  $\Delta v = 0.02$  とした。

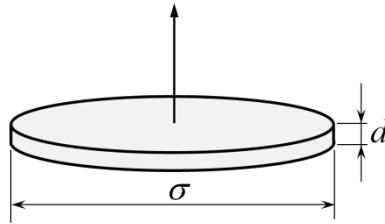


図 2.3.2-1 円板状粒子の形状

系が平衡に達したかどうかの判定は、四重極ポテンシャルを用いた解析では系全体のエネルギーが一定になったかどうかで行った。しかしながら剛体ポテンシャルを用いた解析では、粒子が交差しない場合は、エネルギーは 0、交差した場合はエネルギー差が無限大となるため、系全体のエネルギーをモニタリングすることによって平衡状態を判定することができない。したがって本解析では、粒子層内部の空隙構造の特性量をモニタリングすることによって平衡状態の判定を行った高密度条件の構造解析 [2] の結果を参考にし、最大のモンテカルロ step を 600 万回に設定して解析を行った。

### 3) 粒子間相互作用

#### a. 分散系の粒子間ポテンシャル

本解析では低密度条件（ $\sim 0.02\text{Mg/m}^3$  程度）の分散状態にあるモンモリロナイト粒子の構造解析に対して、粒子間相互作用に Dijkstra et al. [15] によって構築された四重極ポテンシャルを用いている。この四重極ポテンシャルは円板状粒子の非等方な相互作用を表すものであり、粒子を均一な電荷分布を持つ粒子と周囲の電気二重層との“囲われた”セル (Wigner-Seitz cell) に置き換え、各セルが有する電気二重層の影響を含めた実効的なポテンシャルを、厚みのない円板 (platelet) に作用させるというものである。これらの仮定が成立するには、電気二重層同士が干渉せず、他の粒子が有する電荷によって別の粒子の電気二重層が乱されない程度の希薄な系が前提である。Dijkstra et al. の論文では上記の仮定の成立範囲については特に述べられていないが、モデル上の問題から生じる非現実な相互作用を回避するために、platelet の中心間距離が  $\sigma/2$  を下回る場合に斥力の障壁を設けている。したがってこの四重極ポテンシャルを用いた非希薄条件の解析は、物理的にもモデル上も制約が存在する。したがって本研究では、モンモリロナイト粒子の乾燥密度換算で約  $0.02\text{Mg/m}^3$  以下の条件のみで四重極ポテンシャルを用いた解析を行う。

以下では四重極ポテンシャルの粒子間相互作用の計算方法について示す。各粒子 (platelet) の中心の位置ベクトルを  $\mathbf{R}_i$ 、単位法線ベクトルを  $\mathbf{n}_i$  とすると、 $\{\mathbf{X}_i\} = \{\mathbf{R}_i, \mathbf{n}_i\}$  ( $1 \leq i \leq N$ ) の配置を有する  $N$  体の platelet 問題における系の総ポテンシャルエネルギー  $V_N$  は次式のように表すことができる。

$$V_N(\{\mathbf{X}_i\}) = \sum_{i < j} \sum v_{QQ}(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) \quad (2.3-1)$$

$$v_{QQ}(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) = -\frac{1}{9} \mathbf{Q}_i : \mathbf{T}_{ij}^{(4)} : \mathbf{Q}_j \quad (2.3-2)$$

ここで  $\mathbf{Q}_i$  は四重極テンソルとよばれる 2 階のテンソルであり、次式で与えられる。

$$\mathbf{Q}_i = \frac{Q}{2} (3\mathbf{n}_i \mathbf{n}_i - \mathbf{I}) \quad (2.3-3)$$

ここで  $Q$  は四重極モーメントとよばれるスカラー定数であり、 $[\text{C m}^2]$ の単位を持つ。四重極モーメント  $Q$  は個々の platelet およびその周囲の電気二重層の影響を含む見かけのポテンシャルの大きさを表す。また式(2.3-2)に現れる  $\mathbf{T}_{ij}^{(4)}$  は 4 階のテンソルであり、platelet の相対位置ベクトル  $\mathbf{R}_{ij} (= \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$  を用いて次式で表される。

$$\mathbf{T}_{ij}^{(4)} = -\nabla_i^{(4)} \frac{1}{\varepsilon |\mathbf{R}_{ij}|} \quad (2.3-4)$$

ここで  $\Phi^{224}(i, j)$  は誘電率である。Blum and Torruella [16]によれば、式(2.3-2)で与えられる 2 体間の相互作用ポテンシャルは、2 体間の相対的な位置関係から次のような形式で表される。

$$v_{QQ}(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{n}_i, \mathbf{n}_j) = \frac{3Q^2}{4\varepsilon |\mathbf{R}_{ij}|^5} \Phi^{224}(i, j) \quad (2.3-5)$$

ここで  $\Phi^{224}(i, j)$  は platelet  $i$  および  $j$  に関する回転不変量である。図 2.3.2-2 に示すように、各 platelet の法線ベクトル  $\mathbf{n}_i$  および  $\mathbf{n}_j$  を相対位置ベクトル  $\mathbf{R}_{ij}$  を軸とした極座標  $\Omega_i = (\phi_i, \varphi_i)$  および  $\Omega_j = (\phi_j, \varphi_j)$  として表した場合、 $\Phi^{224}(i, j)$  は次式で与えられる。

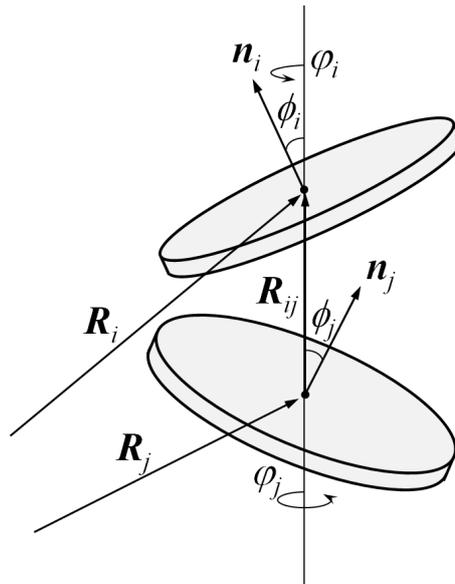


図 2.3.2-2 2つの platelet の位置関係

$$\Phi^{224}(i, j) = 1 - 5 \cos^2 \phi_i - 5 \cos^2 \phi_j - 15 \cos^2 \phi_i \cos^2 \phi_j + 2 [\sin \phi_i \sin \phi_j \cos(\phi_i - \phi_j) - 4 \cos \phi_i \cos \phi_j]^2 \quad (2.3-6)$$

式(2.3-5)および式(2.3-6)より、2つの platelet 間の相対位置および相対角度から、式(2.3-2)の相互作用ポテンシャルが算出できる。

実際の解析では、ポテンシャルの大きさを表す四重極モーメント  $Q$  は無次元ポテンシャル  $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5$  として与えられる。Dijkstra et al. [15] は解析対象であるラポナイト ( $\sigma=25\text{nm}$ )を前提とした四重極モーメントの試算を行っており、 $700e$ 程度の表面電荷を有するラポナイトが  $10^{-4}\text{M}$ 程度の電解質溶液中に存在する場合、次元ポテンシャル  $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5$ は  $0.065$ 程度になると報告している。

四重極ポテンシャルの非等方性について明らかにするために、2体間のポテンシャル計算を行っている [10]。図 2.3.2-4 および図 2.3.2-5 は、図 2.3.2-3 に示すような位置関係を仮定して得られた四重極ポテンシャルの計算結果である。図 2.3.2-4 は platelet を縦に配置して、相対距離  $l$  および相対角度  $\theta$  を変化させた場合の結果、また図 2.3.2-5 は粒子間距離  $l$  を固定し、配置角度  $\alpha$  および相対角度  $\theta$  を変化させた場合の結果を示している。これらの結果より、四重極ポテンシャルでは2つの platelet が直交し、T字状の配置を形成する場合がエネルギー的に有利になり、粘土粒子特有の面一端構造を取りやすくなることを表している。

実際の解析では、四重極ポテンシャルのみを考慮した場合、粒子のオーバーラップが生じる場合があるため、次節で述べる剛体ポテンシャルを併用して低密度条件の解析を行っている。

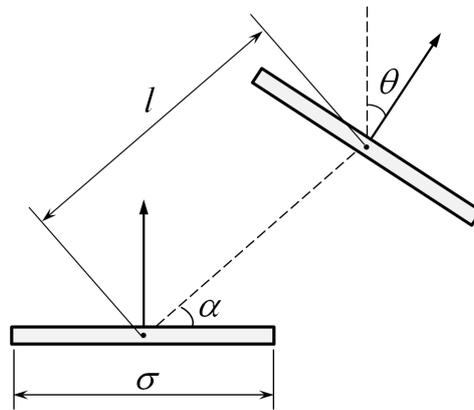


図 2.3.2-3 platelet の配置に関する変数の定義

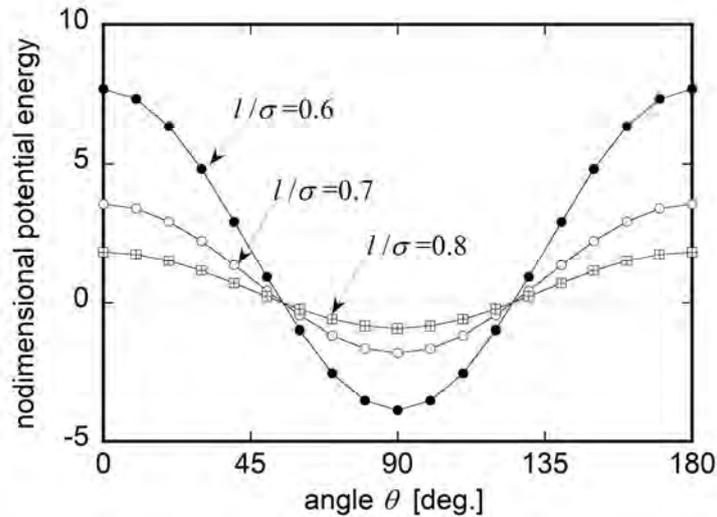


図 2.3.2-4 相対距離および相対角度と無次元ポテンシャルとの関係 (配置角度 $\alpha=90\text{deg.}$ ) [10]

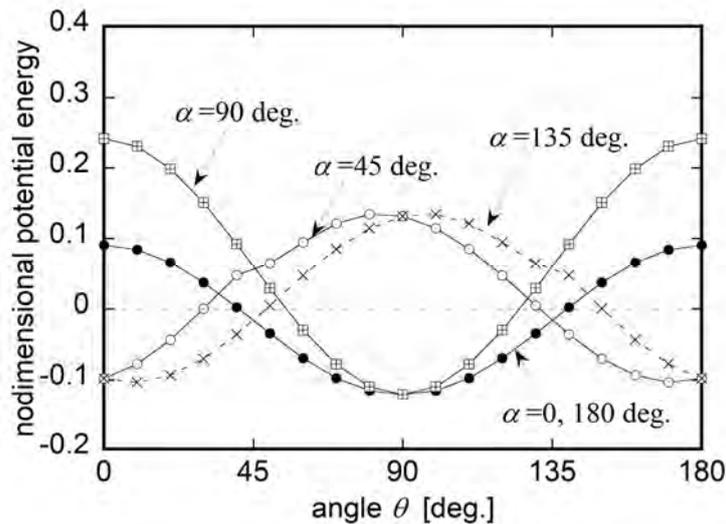


図 2.3.2-5 配置角度および相対角度と無次元ポテンシャルとの関係 (距離  $l/\sigma=1.2$ ) [10]

#### b. 圧密系の粒子間ポテンシャル

前節で述べたように、四重極ポテンシャルには物理的、あるいはモデル上の制約があり、圧密状態のような高密度条件に適用することはできない。したがって本解析では、円板表面の剛体ポテンシャルのみを仮定した高密度条件の構造解析を行った。この仮定は、前節で示した無次元ポテンシャル  $Q/\epsilon k_B T \sigma^5 = 0$  の条件に相当し、したがって粒子間ポテンシャルと比較して十分高温 ( $k_B T$  が大きい) 条件の解析と解釈することもできる。実際に、圧密状態では電気二重層のオーバーラップにより実効的なポテンシャルの大きさが減少すると考えられるため、高密度条件の無次元ポテンシャル  $Q/\epsilon k_B T \sigma^5$  は小さくなることが予想される。

一般的な剛体球ポテンシャル(hard sphere potential) は、その等方性から粒子間距離のみの関数として与えられるが、platelet のような円板状粒子の場合には 2 体間の相対的な

姿勢関係にも依存するため、距離の関数として与えることは不可能である。そこで本解析では、2 円板間の相対位置に関する幾何学的な計算から交差判定を行い、交差と判定されたら過大なポテンシャルエネルギーを作用させることにより、剛体ポテンシャルを導入した。

以下に本解析で導入した円板状粒子に対する剛体ポテンシャル（交差判定）の計算方法について述べる。図 2.3.2-6 のように、厚みのない 2 つの円板状粒子の中心座標の位置ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{p}$  および  $\mathbf{q}$ 、円板の法線ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{m}$  および  $\mathbf{n}$  とする。それぞれの円板が含まれる平面を考え、その交線を  $L$  とすると、交線  $L$  の方向ベクトル  $\mathbf{e}$  は次式で与えられる。

$$\mathbf{e} = \mathbf{m} \times \mathbf{n} \quad \text{or} \quad (e_x, e_y, e_z) = (m_y n_z - m_z n_y, m_z n_x - m_x n_z, m_x n_y - m_y n_x) \quad (2.3-7)$$

ただし  $\mathbf{e}$  は単位ベクトルではない。また各円板を含む 2 つの平面の方程式はそれぞれ次式で与えられる。

$$m_x x + m_y y + m_z z = d_m \quad (2.3-8)$$

$$n_x x + n_y y + n_z z = d_n \quad (2.3-9)$$

ここで  $d_m$  および  $d_n$  は定数である。 $d_m$  および  $d_n$  は、それぞれの円板中心が平面に含まれることから次のように求めることができる。

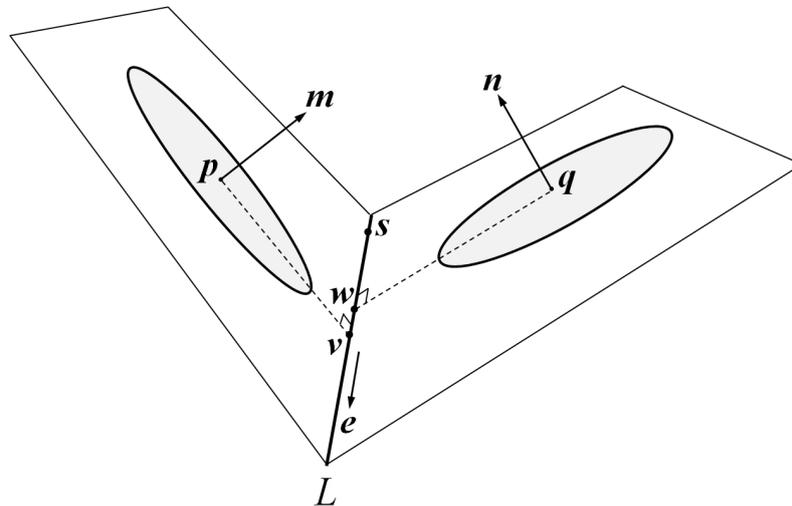


図 2.3.2-6 2 つの platelet の位置関係

$$d_m = m_x p_x + m_y p_y + m_z p_z \quad (2.3-10)$$

$$d_n = n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z \quad (2.3-11)$$

次に、交線  $L$  上の任意の点の位置ベクトル  $\mathbf{s}$  を求める。点  $\mathbf{s}$  には任意性があり、例えば点  $\mathbf{s}$  が  $x$ - $y$  平面に存在すると仮定すると、式(2.3-8)～式(2.3-11)から位置ベクトル  $\mathbf{s}$  の各

成分がそれぞれ次のように求められる。

$$s_x = \frac{d_m n_y - d_n m_y}{m_x n_y - m_y n_x} = \frac{1}{e_z} (d_m n_y - d_n m_y) \quad (2.3-12)$$

$$s_y = \frac{d_m n_x - d_n m_x}{-(m_x n_y - m_y n_x)} = -\frac{1}{e_z} (d_m n_x - d_n m_x) \quad (2.3-13)$$

$$s_z = 0 \quad (2.3-14)$$

点  $\mathbf{s}$  が  $x$ - $y$  平面に存在しない場合 ( $e_z=0$ ) は  $s_y=0$  として、

$$(s_x, s_y, s_z) = \left( -\frac{1}{e_y} (d_m n_z - d_n m_z), 0, \frac{1}{e_y} (d_m n_x - d_n m_x) \right) \quad (2.3-15)$$

さらに  $e_y=0$  および  $e_z=0$  の場合は、

$$(s_x, s_y, s_z) = \left( 0, \frac{1}{e_x} (d_m n_z - d_n m_z), -\frac{1}{e_x} (d_m n_y - d_n m_y) \right) \quad (2.3-16)$$

として任意の点  $\mathbf{s}$  を求めることができる。 $e_x, e_y$  および  $e_z$  が全て 0 の場合は 2 つの円板は平行であり、交線は存在しない。次に、 $\mathbf{s}=(s_x, s_y, s_z)$  および  $\mathbf{e}=(e_x, e_y, e_z)$  を用いて交線  $L$  のパラメータ表示を行う。点  $\mathbf{s}$  を始点とした場合、交線  $L$  上の任意の点の位置ベクトル  $\mathbf{x}=(x, y, z)$  は次式で表される。

$$\mathbf{x} = \mathbf{s} + t\mathbf{e}, \quad \text{or} \quad (x, y, z) = (s_x + te_x, s_y + te_y, s_z + te_z) \quad (2.3-17)$$

ここで  $t$  は任意の定数である。片方の円板の中心  $\mathbf{p}$  から交線  $L$  上の任意の点に向かうベクトル  $\mathbf{s} + t\mathbf{e} - \mathbf{p}$  が交線  $L$  の方向ベクトル  $\mathbf{e}$  と直交した場合、そのベクトルが点  $\mathbf{p}$  から下ろした垂線の足  $\mathbf{v}$  を表す。したがって 2 つのベクトルの内積からベクトル  $\mathbf{v}$  が次のように表される。

$$\mathbf{v} = \mathbf{s} + \frac{\mathbf{e} \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{s})}{\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}} \mathbf{e} \quad (2.3-18)$$

円板の中心  $\mathbf{p}$  と垂線の足  $\mathbf{v}$  の間の距離が円板半径  $R$  よりも小さければ、交線  $L$  と円板  $\mathbf{p}$  の表面は交わらない。したがって次式の条件が満たされれば、少なくとも 2 つの円板の交差は起こり得ないということがわかる。

$$|\mathbf{p} - \mathbf{v}| > R \quad (2.3-19)$$

同じように、もう 1 つの円板中心  $\mathbf{q}$  から下ろした垂線の足を  $\mathbf{w}$  とすると、ベクトル  $\mathbf{w}$  は次式で表される。

$$\mathbf{w} = \mathbf{s} + \frac{\mathbf{e} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{s})}{\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}} \mathbf{e} \quad (2.3-20)$$

式(2.3-19)と同様に、円板  $\mathbf{q}$  が交線  $L$  と交差しない条件は次のようになる。

$$|\mathbf{q} - \mathbf{w}| > R \quad (2.3-21)$$

2 つの円板に対して、式(2.3-19)および式(2.3-21)の両方の条件を満たさなかった場合は、交差が起こり得る。各円板が交線  $L$  と交差する範囲は、交線  $L$  上のそれぞれ次の範囲であ

る。

$$v - \sqrt{R^2 - (p-v)^2} \mathbf{e} < \mathbf{x} < v + \sqrt{R^2 - (p-v)^2} \mathbf{e} \quad (2.3-22)$$

$$w - \sqrt{R^2 - (q-w)^2} \mathbf{e} < \mathbf{x} < w + \sqrt{R^2 - (q-w)^2} \mathbf{e} \quad (2.3-23)$$

したがって、式(2.3-22)および式(2.3-23)で示されるそれぞれ範囲がオーバーラップした場合に、2つの円板が交差すると判定される。円板が交差した場合には、前の状態からのエネルギー差を無限大、交差しない場合にはエネルギー差0とすることにより、剛体ポテンシャルの導入を行う。

#### 4) 遮蔽領域のモデル化

これまでの研究 [2][10][11] において、モンテカルロ解析で得られたモンモリロナイト粒子の平衡構造に関して実効反応表面積の試算を行うために、他の粒子に遮蔽される端部領域を簡易的な計算モデルにより求めていた。分散系（低密度条件）の解析 [10] では、遮蔽する粒子と遮蔽される粒子のペアを予め同定し、粒子間距離に応じて遮蔽される端部領域の面積を計算するというモデルを用いていた。しかしながら、この方法をそのまま圧密系（高密度条件）に用いると、粒子間距離が非常に接近しているために遮蔽する側とされる側の粒子が判別できない、粒子がほぼ並行に配向しているために、2つの粒子の表面と端部間の距離計算が正確にできない、などの問題が生じたため、圧密系の解析 [2][11] では、遮蔽する粒子とされる粒子を判別せず、全ての粒子の端部から別の粒子の表面へ下ろした垂線の長さがある値以下であれば、その端部は遮蔽されていると判別するような新たなモデルを用いた。

本解析の目的は、四重極ポテンシャルを用いた低密度条件の解析結果と剛体ポテンシャルを用いた高密度条件の解析結果の整合性について確認を行うことであるため、同じ遮蔽領域の計算モデルを用いる必要がある。したがって本解析では、高密度条件の解析と同じ計算モデルを用いて、四重極ポテンシャルによるモンテカルロ解析結果に対する遮蔽領域の再検討を行った。今回用いた遮蔽領域の計算モデルの具体的な計算手順を以下に示す。

図 2.3.2-7 のように2つの円板を考える。各円板の中心座標の位置ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{p}$  および  $\mathbf{q}$ 、法線ベクトルを  $\mathbf{m}$  および  $\mathbf{n}$  とする。式(2.3-8)~(2.3-11)で示したように、それぞれの円板を含む平面の方程式はそれぞれ次のように与えられる。

$$m_x x + m_y y + m_z z = m_x p_x + m_y p_y + m_z p_z \quad (2.3-24)$$

$$n_x x + n_y y + n_z z = n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z \quad (2.3-25)$$

ここで、片方の円板中心  $\mathbf{p}$  から外縁に向かう任意の始点ベクトル  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  を定義する。この始点ベクトル  $\mathbf{k}$  の  $x$  座標  $k_x$  を強制的に0とおくと、法線ベクトル  $\mathbf{m}$  と垂直である条件から次式が得られる。

$$(k_x, k_y, k_z) = \left( 0, -\frac{m_z}{m_y} \frac{1}{\sqrt{1+m_z^2/m_y^2}}, \frac{1}{\sqrt{1+m_z^2/m_y^2}} \right) \quad (2.3-26)$$

ただし法線ベクトル  $\mathbf{m}$  の  $y$  成分  $m_y=0$  である場合には、始点ベクトル  $\mathbf{k}$  を次のようにおく。

$$(k_x, k_y, k_z) = \left( -\frac{m_z}{m_x} \frac{1}{\sqrt{1+m_z^2/m_x^2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{1+m_z^2/m_x^2}} \right) \quad (2.3-27)$$

次に、図 2.3.2-7 に示すように、円板  $\mathbf{p}$  の外縁上でベクトルを微小角度  $\Delta\varphi (=1 \text{ deg.})$  ずつ回転させる。回転角度が  $\varphi$  に達した場合の外縁ベクトル  $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$  の各成分は以下のようになる。

$$u_x = a[k_x \cos\varphi + (m_y k_z - m_z k_y) \sin\varphi] \quad (2.3-28)$$

$$u_y = a[k_y \cos\varphi + (m_z k_x - m_x k_z) \sin\varphi] \quad (2.3-29)$$

$$u_z = a[k_z \cos\varphi + (m_x k_y - m_y k_x) \sin\varphi] \quad (2.3-30)$$

ここで  $a = \sigma/2$  である。外縁ベクトル  $\mathbf{u}$  から円板  $\mathbf{q}$  が存在する平面への垂線の足の座標  $\mathbf{w} = (w_x, w_y, w_z)$  の各成分は、式(2.3-25)で示した平面の方程式を用いて次のように与えられる。

$$w_x = u_x + n_x(n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z - n_x u_x - n_y u_y - n_z u_z) \quad (2.3-31)$$

$$w_y = u_y + n_y(n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z - n_x u_x - n_y u_y - n_z u_z) \quad (2.3-32)$$

$$w_z = u_z + n_z(n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z - n_x u_x - n_y u_y - n_z u_z) \quad (2.3-33)$$

この垂線の足の座標  $\mathbf{w}$  と円板  $\mathbf{q}$  の中心との距離を計算し、距離が円板の半径  $a$  以上であれば垂線の足は円板  $\mathbf{q}$  の表面上に存在しないと判定され、この場合、遮蔽候補からは除外する。一方、距離が半径  $a$  以下であれば垂線の足は円板  $\mathbf{q}$  の表面上に存在することになり、この場合は垂線の足と端部の座標間の距離 (図の太線部) を求める。この距離が解析条件で設定した遮蔽パラメータ  $\delta$  以下であれば、この外縁は遮蔽されていると判定する。

以上の計算方法により、全ての円板状粒子の端部において、他の粒子に遮蔽されている領域 (物理的マスキング領域) を同定し、その面積を算出する。先に述べたように、モンテカルロ解析は厚みのない円板 (platelet) を想定しているため、この過程において実際のモンモリロナイト粒子の厚さ  $d=1\text{nm}$  を計算に導入し、面積の算出を行う。得られた面積をモンモリロナイト粒子の乾燥密度 (乾燥密度の計算にも実際の厚さ  $d=1\text{nm}$  を用いる) 当たりに換算し、実効比端面積を算出する。

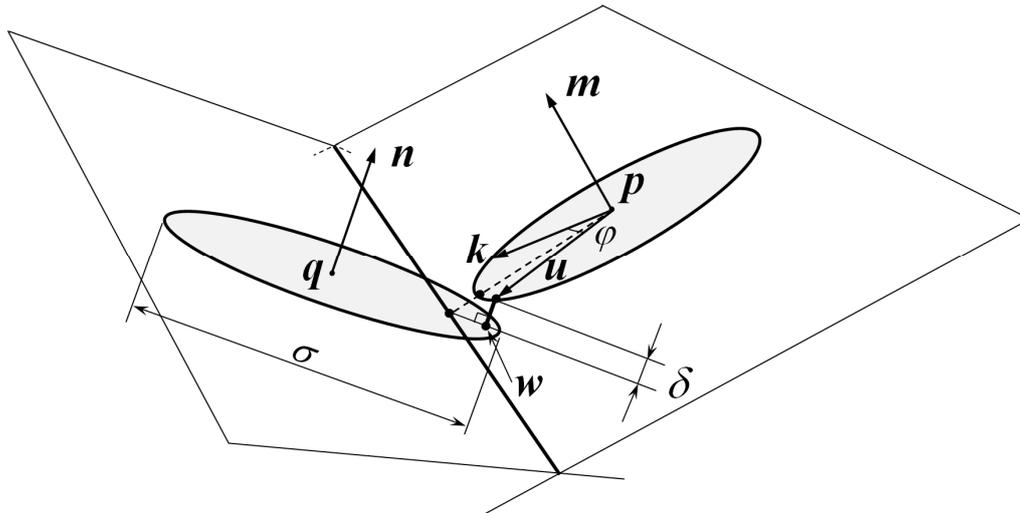


図 2.3.2-7 遮蔽パラメータ $\delta$ の定義

### (3) 解析結果

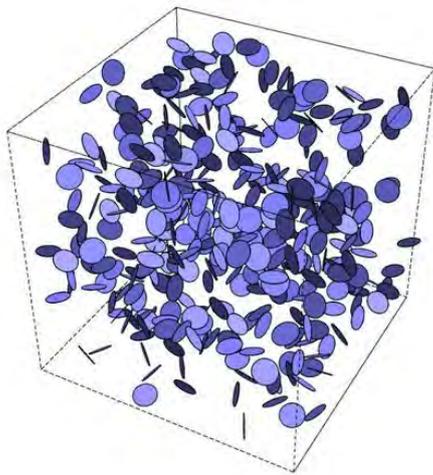
#### 1) 剛体ポテンシャルによる解析結果

(1) で述べたように、四重極ポテンシャルを仮定した低密度条件（分散系）の解析結果[10]と、剛体ポテンシャルを仮定した高密度条件（圧密系）の解析結果 [2][11] の整合性について検証し、また中密度条件（ $0.1 \sim 1.0 \text{ Mg/m}^3$  程度）の実効端面積がどのように変化するかについて調べるために、剛体ポテンシャルを用いた解析を低～中密度条件まで拡張し、四重極ポテンシャルの解析結果との比較を行った。

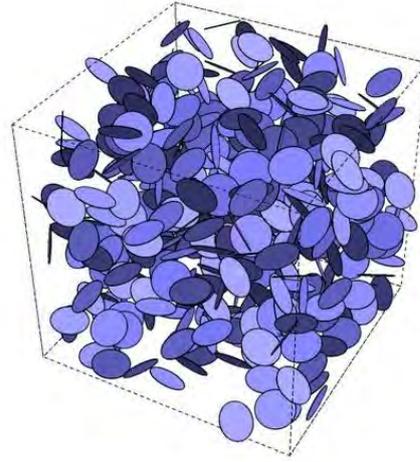
図 2.3.2-8 に、さまざまな無次元密度条件における剛体ポテンシャルを用いたモンテカルロ解析から得られた円板状粒子の平衡構造を示す。詳細な解析条件、解析手法および平衡状態の判定方法は 2) 節で述べた通りである。先に述べたように、剛体ポテンシャルを用いた解析は高温条件下における四重極ポテンシャルの解析に相当する。また、例えば無次元密度  $N\sigma^3/V = 10$  は、モンモリロナイトの物性（直径 $\sigma = 450 \text{ nm}$ 、厚さ $d = 1 \text{ nm}$ ）を用いて換算すると、乾燥密度  $0.042 \text{ Mg/m}^3$  に相当する条件となる（図 2.3.2-8 では粒子の大きさに差があるように見えるが、実際は粒子サイズが一定で解析領域の大きさが変化している）。

図 2.3.2-8 より、低密度条件（無次元密度  $N\sigma^3/V = 0.25 \sim 1.0$ ）における円板状粒子の平衡構造は、均一および等方的に空間に分布していることがわかる。当然のことながら、剛体ポテンシャルを仮定した解析では粘土粒子特有の面一端構造は形成されない。一方、密度の増加にともなって（無次元密度  $N\sigma^3/V = 3.0$  以上）、円板状粒子は徐々に 1 方向に配向することがわかる。これは、密度が大きくなると円板状粒子 1 個当たりの排除体積がオーバーラップし、取り得る状態が制限されるからであると考えられる。このような排除体積のオーバーラップによる配向は、液晶の相転移のような非等方な形状の剛体粒子に関する統計力学 [17] によって説明可能であり、今回のような円板状粒子の場合は、おおよそ無次元密度  $N\sigma^3/V = 1.0 \sim 3.0$  程度（モンモリロナイトの乾燥密度換算で  $0.005 \sim 0.01 \text{ Mg/m}^3$  程度）の希薄な条件で配置エントロピーの影響が現れると推察される。

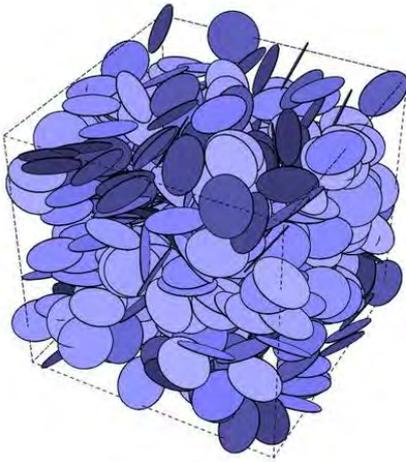
無次元密度  $N\sigma^3/V=30$  (モンモリロナイト乾燥密度換算で  $0.12 \text{ Mg/m}^3$  程度)の条件では、円板状粒子はほぼ 1 方向に配向しており、実験で観察されるような粘土粒子の圧密構造と類似した構造を示すことがわかる。これは、高密度条件になると粒子が取り得る状態数が圧倒的に少なくなり、粒子間ポテンシャルの種類にかかわらず、配置エントロピーの効果によって平衡構造がほぼ決定されることを定性的に表している。



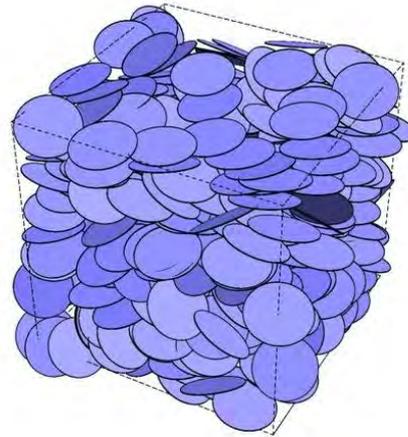
(a) 無次元密度  $N\sigma^3/V=0.25$



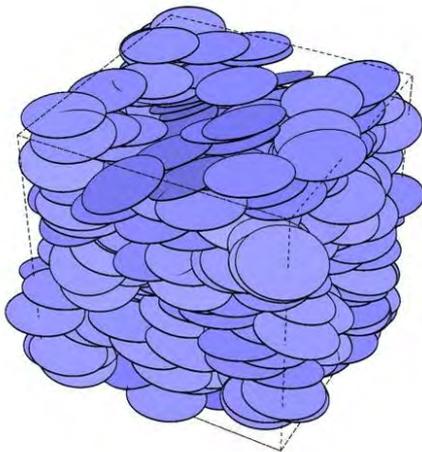
(b) 無次元密度  $N\sigma^3/V=1.0$



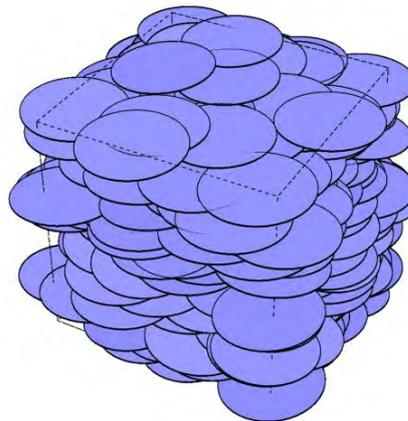
(c) 無次元密度  $N\sigma^3/V=3.0$



(d) 無次元密度  $N\sigma^3/V=5.0$



(e) 無次元密度  $N\sigma^3/V=10$



(f) 無次元密度  $N\sigma^3/V=30$

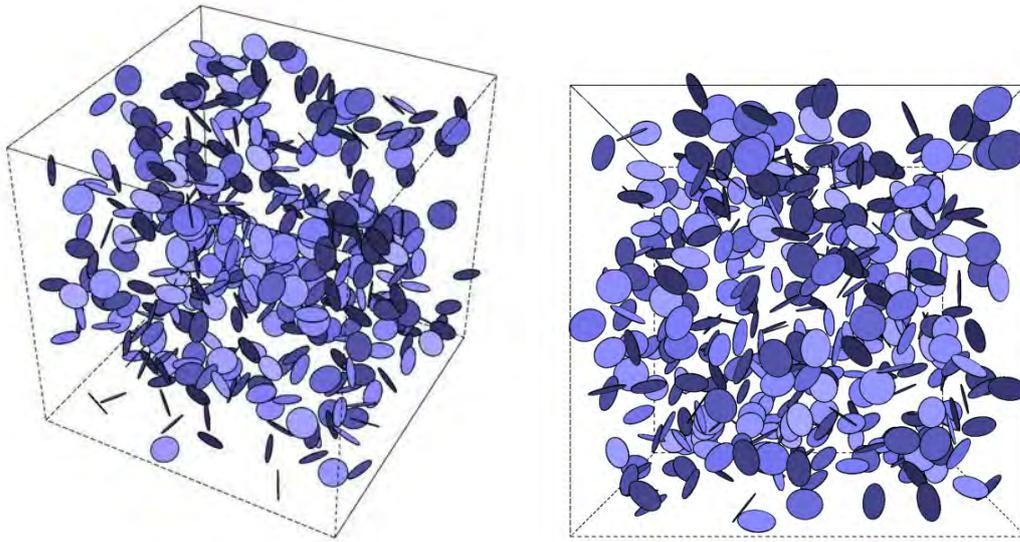
図 2.3.2-8 剛体ポテンシャルによるモンテカルロ解析結果

## 2) 四重極ポテンシャル解析との定性比較

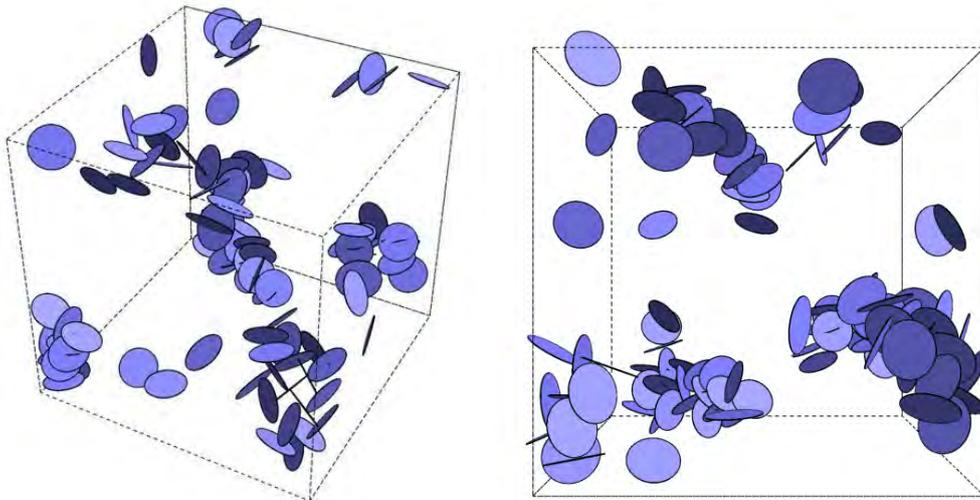
図 2.3.2-9～図 2.3.2-12 に、同じ密度条件（無次元密度条件  $N\sigma^3/V=0.25, 3.0, 4.0, 5.0$ ）における四重極ポテンシャルによる解析結果と剛体ポテンシャルによる解析結果から得られた円板状粒子の平衡構造の比較を示す。2) 節で述べたように、剛体ポテンシャルの解析は粒子数  $N=400$  であるのに対して、四重極ポテンシャルの解析は計算負荷の観点から  $N=100$  としている。異なる粒子数の解析に対しては、解析領域の大きさを変化させることにより同じ数密度条件にしている。また図 2.3.2-9～図 2.3.2-12 において、粒子が一部オーバーラップしているように見える部分があるが、これは解析結果の可視化にともなう問題であり、実際には粒子はオーバーラップしていない。

図 2.3.2-9 で示した解析結果より、無次元密度  $N\sigma^3/V=0.25$  のような希薄条件においては、剛体ポテンシャルの解析では円板状粒子は均一および等方的に分布しているのに対して、四重極ポテンシャルの解析では粘土粒子特有の面一端構造が形成され、凝集体が形成されていることがわかる。面一端構造をともなう凝集体の形成は多くの遮蔽領域を生み出すことから、系全体の実効端面積の減少に直接寄与すると考えられる。したがって低密度条件における分散系の溶解速度の予測を行う際、剛体ポテンシャルによる解析では実効端面積を過小評価すると考えられるため、四重極ポテンシャルを用いた解析の方がより適切であると判断される。

一方、図 2.3.2-10～図 2.3.2-12 で示される中密度条件（無次元密度  $N\sigma^3/V=3.0$  以上）では、定性的には両解析結果に特段の差異は見られない。これは前節で示したように、密度の増加にともなって円板状粒子 1 個当たりの排除体積がオーバーラップすることにより、取り得る状態が制限されるため、四重極ポテンシャルの解析において面一端構造が顕著には見られなくなることに起因している。以上の結果から、前節で述べたように無次元密度  $N\sigma^3/V=1.0\sim 3.0$  程度（モンモリロナイトの乾燥密度換算で  $0.005\sim 0.01 \text{ Mg/m}^3$  程度）において液晶の相転移のような配置の制限に起因する構造変化が現れ、その結果、剛体ポテンシャルおよび四重極ポテンシャルの解析結果に差異が見られなくなると推察される。

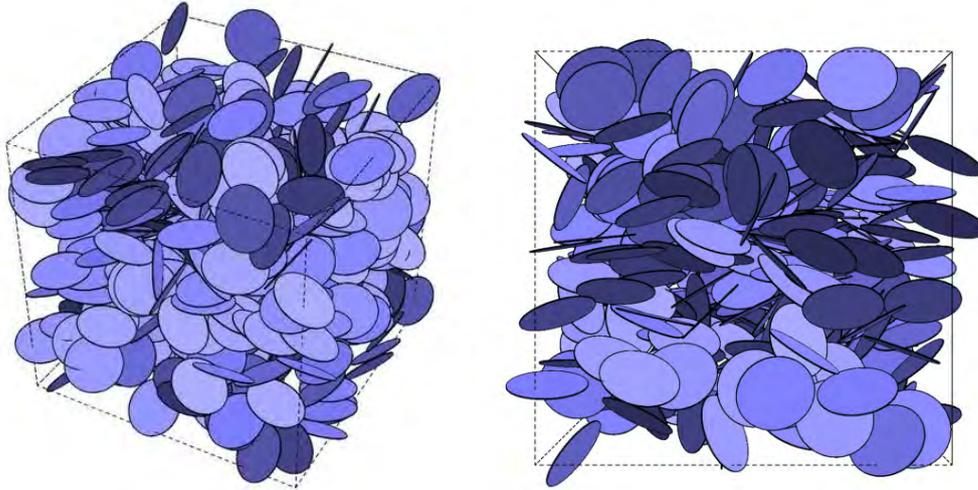


(a) 剛体ポテンシャルによる解析結果 (無次元密度  $N\sigma^3/V=0.25$ )

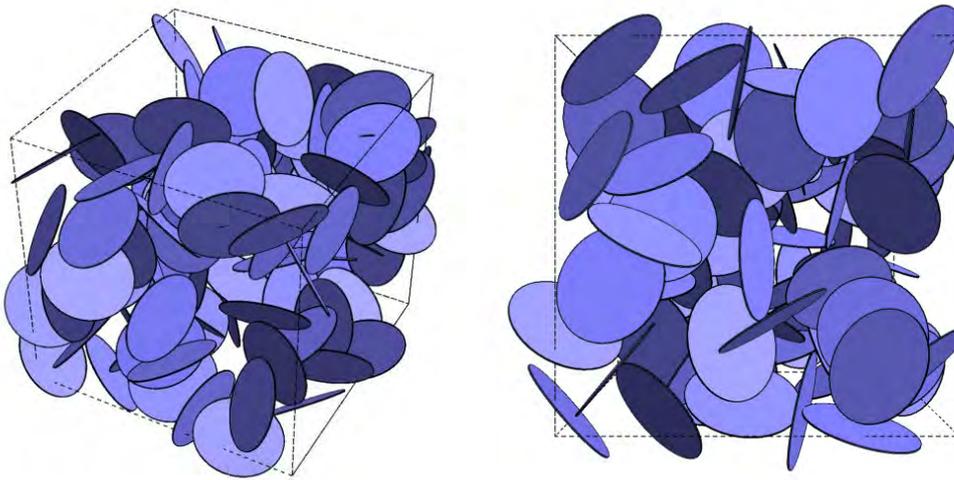


(b) 四重極ポテンシャルによる解析結果 (無次元密度  $N\sigma^3/V=0.25$ )

図 2.3.2-9 剛体ポテンシャルと四重極ポテンシャルによるモンテカルロ解析結果の比較  
(無次元密度  $N\sigma^3/V=0.25$ , 左: 鳥瞰図, 右: 側面図)

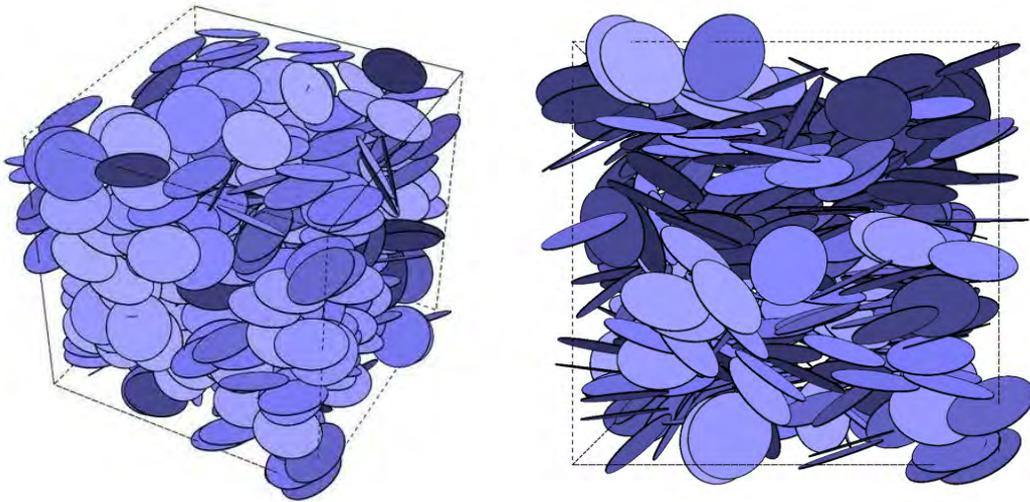


(a) 剛体ポテンシャルによる解析結果 (無次元密度  $N\sigma^3/V=3.0$ )

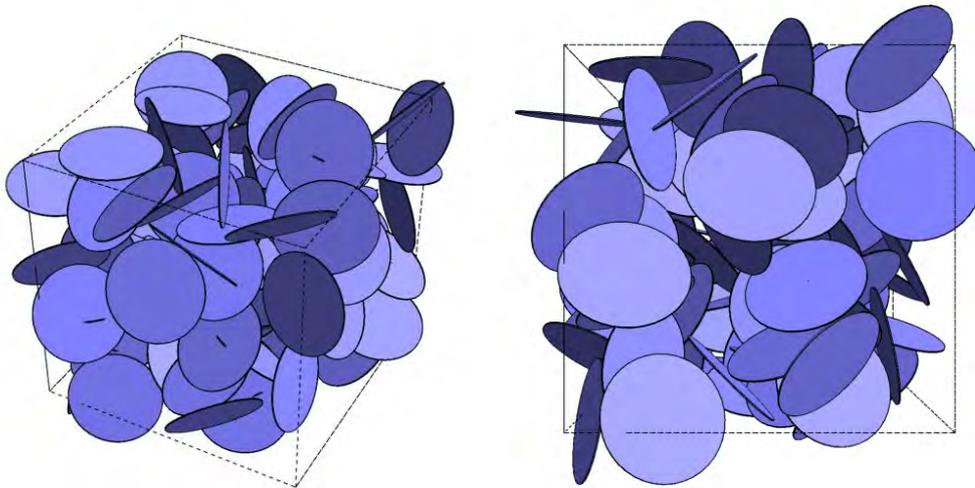


(b) 四重極ポテンシャルによる解析結果 (無次元密度  $N\sigma^3/V=3.0$ )

図 2.3.2-10 剛体ポテンシャルと四重極ポテンシャルによるモンテカルロ解析結果の比較  
(無次元密度  $N\sigma^3/V=3.0$ , 左: 鳥瞰図, 右: 側面図)

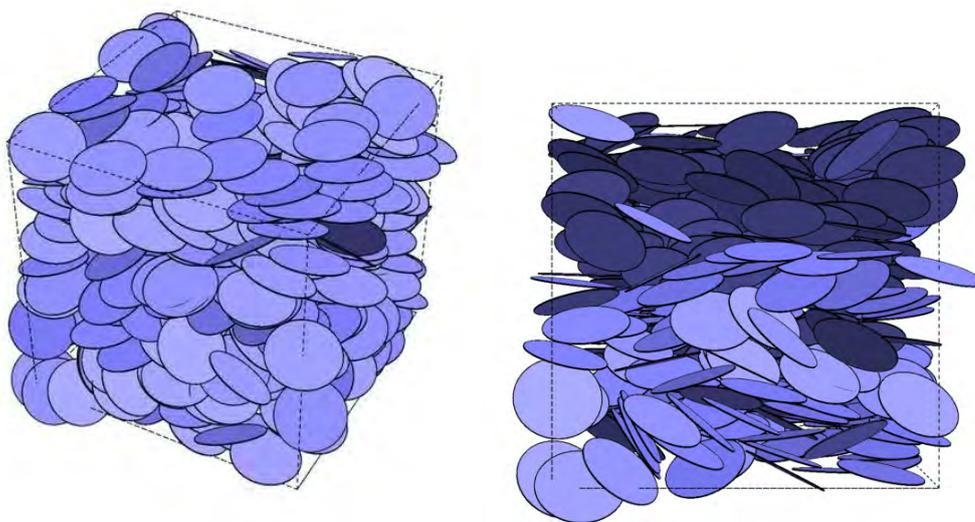


(a) 剛体ポテンシャルによる解析結果 (無次元密度  $N\sigma^3/V=4.0$ )

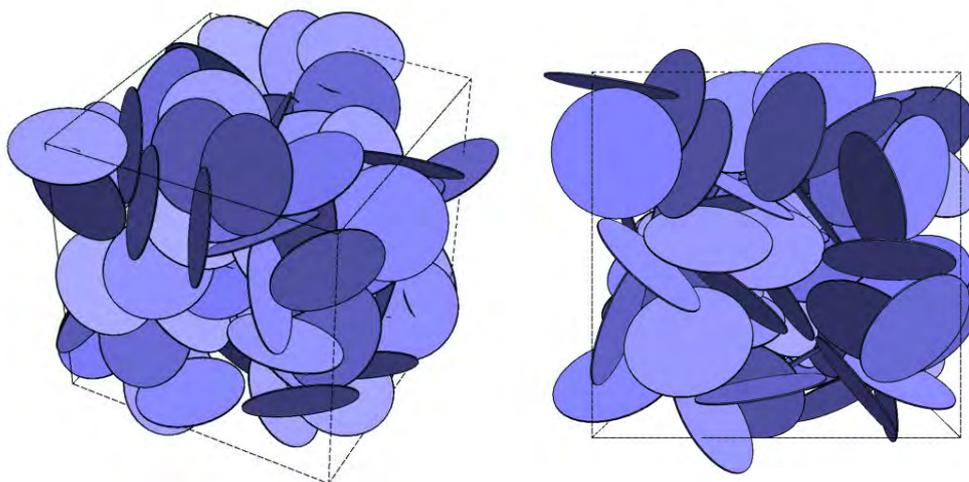


(b) 四重極ポテンシャルによる解析結果 (無次元密度  $N\sigma^3/V=4.0$ )

図 2.3.2-11 剛体ポテンシャルと四重極ポテンシャルによるモンテカルロ解析結果の比較  
(無次元密度  $N\sigma^3/V=4.0$ , 左: 鳥瞰図, 右: 側面図)



(a) 剛体ポテンシャルによる解析結果 (無次元密度  $N\sigma^3/V=5.0$ )



(b) 四重極ポテンシャルによる解析結果 (無次元密度  $N\sigma^3/V=5.0$ )

図 2.3.2-12 剛体ポテンシャルと四重極ポテンシャルによるモンテカルロ解析結果の比較  
(無次元密度  $N\sigma^3/V=5.0$ , 左: 鳥瞰図, 右: 側面図)

### 3) 実効比端面面積の評価

前節で示した剛体ポテンシャルおよび四重極ポテンシャルを用いた解析から得られた円板状粒子の平衡構造に対して、(2) 4) 節で示した遮蔽モデルによって粒子端部の遮蔽領域(他の粒子の存在によって遮蔽される端部領域)の同定を行った。計算パラメータは粒子直径で無次元化された遮蔽パラメータ $\delta/\sigma$ であり、 $\delta/\sigma=0.01, 0.02, 0.04$  および  $0.08$  とした。これらの値はモンモリロナイト粒子 ( $\sigma=450\text{nm}$ ) 換算でそれぞれ  $4.5, 9, 18, 36 \text{ nm}$  の距離に他粒子が端部に接近した場合に遮蔽されたとみなすことに相当する。

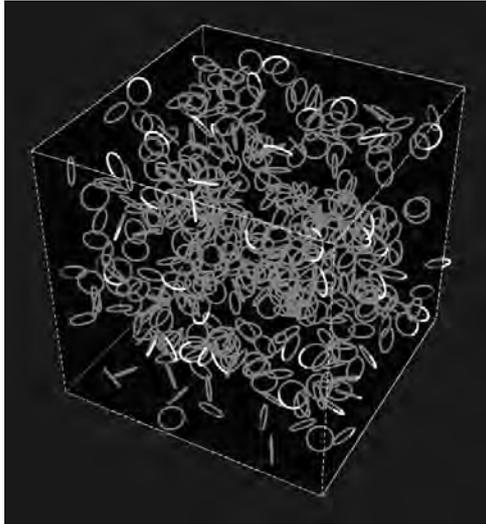
解析の一例として、図 2.3.2-13~図 2.3.2-16 に無次元遮蔽パラメータ $\delta/\sigma=0.04$  の条件で求めた遮蔽領域の可視化結果を示す。各条件において、左図が剛体ポテンシャル解析の結果、右図が四重極ポテンシャル解析の結果から得られた各密度条件の平衡構造の遮蔽領域を表し、赤く着色された領域が遮蔽されている端部を表している。図 2.3.2-13 より、低密度条件(無次元密度  $N\sigma^3/V=0.25$ ) では剛体ポテンシャルの平衡構造にはほとんど遮蔽領域が存在しないのに対して、四重極ポテンシャルの平衡構造では、希薄な条件にもかかわらず遮蔽領域が多く存在することがわかる。これは前節で述べたように、四重極ポテンシャル解析では希薄系においても凝集体が形成され、粒子の面一端構造が複数生じることによるものであると推察される。

一方、図 2.3.2-14~図 2.3.2-16 より、中密度条件(無次元密度  $N\sigma^3/V=3.0\sim 5.0$ )では、剛体ポテンシャルおよび四重極ポテンシャルの解析結果の両方において遮蔽領域が増加していることがわかる。これは前節で述べた通り、無次元密度  $N\sigma^3/V=3.0$  程度以上の条件では排除体積のオーバーラップによる配置の制限により、両ポテンシャル解析で類似した構造を示すためだと考えられる。以上の結果は、これまで高密度条件(無次元密度  $N\sigma^3/V=50$  以上)で行っていた剛体ポテンシャルによる解析を中密度条件、すなわち無次元密度  $N\sigma^3/V=3.0\sim 5.0$  程度の希薄系に拡張可能であることを定性的に示唆している(より定量的な議論は後述する)。

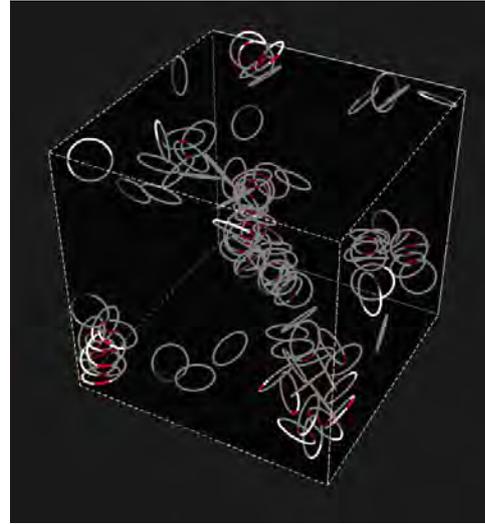
次に、上で示した結果から、他の粒子によって遮蔽された部分を除外した実効比端面面積(Effective Edge Surface Area; Effective ESA)を計算した。粒子が十分希薄で乾燥密度が小さい条件では、粒子同士が互いに干渉しないため遮蔽領域は存在しないと考えられる。したがって、希薄極限における実効比端面面積は次式によって求められる。

$$(\text{Effective ESA}) = \frac{N\pi\alpha d}{N\rho_p \frac{\pi\sigma^2}{4} d} = \frac{4}{\rho_p\sigma} \quad (2.3-34)$$

式(2.3-34)にモンモリロナイトの物性(密度 $\rho_p=2400\text{kg/m}^3$ 、直径 $\sigma=450\text{nm}$ )を代入すると、希薄極限の実効比端面面積の理論値  $3.7\text{m}^2/\text{g}$  が得られる。

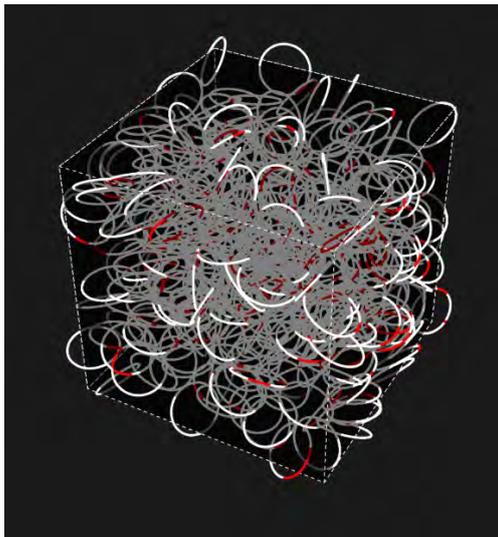


(a) 剛体ポテンシャル

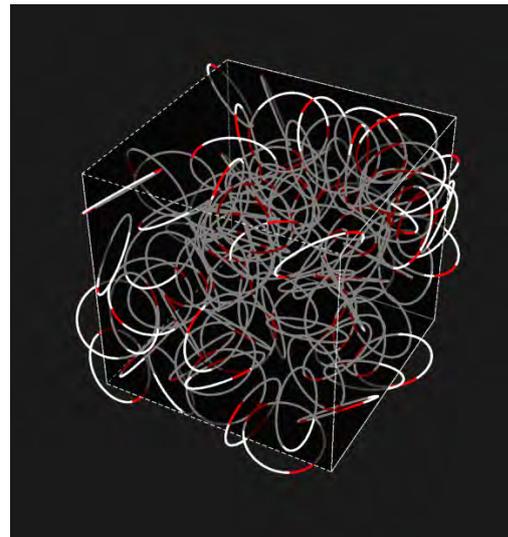


(b) 四重極ポテンシャル

図 2.3.2-13 遮蔽領域の可視化 (無次元密度  $N\sigma^3/V=0.25$ , 遮蔽パラメータ  $\delta/\sigma=0.04$ )



(a) 剛体ポテンシャル

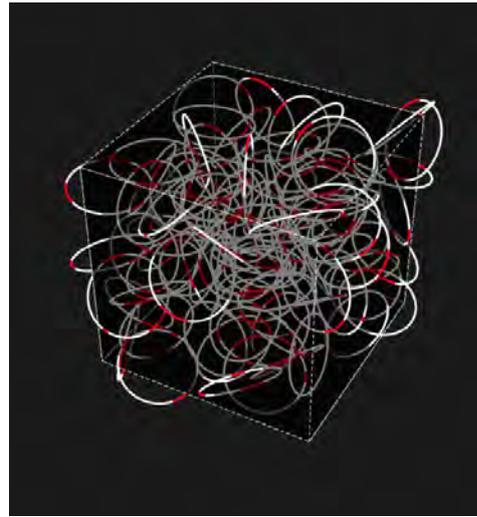


(b) 四重極ポテンシャル

図 2.3.2-14 遮蔽領域の可視化 (無次元密度  $N\sigma^3/V=3.0$ , 遮蔽パラメータ  $\delta/\sigma=0.04$ )

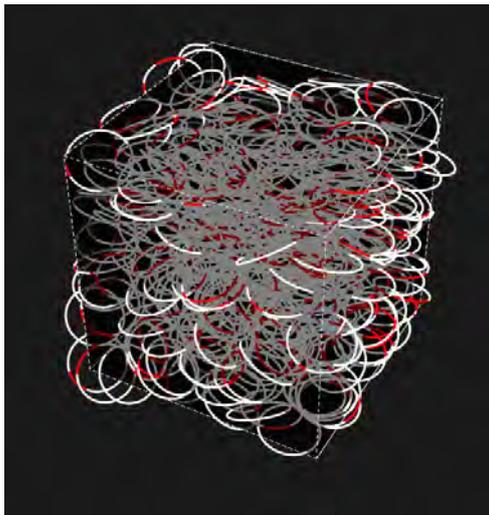


(a) 剛体ポテンシャル



(b) 四重極ポテンシャル

図 2.3.2-15 遮蔽領域の可視化 (無次元密度  $N\sigma^3/V=4.0$ , 遮蔽パラメータ  $\delta/\sigma=0.04$ )



(a) 剛体ポテンシャル



(b) 四重極ポテンシャル

図 2.3.2-16 遮蔽領域の可視化 (無次元密度  $N\sigma^3/V=5.0$ , 遮蔽パラメータ  $\delta/\sigma=0.04$ )

図 2.3.2-17 に、無次元遮蔽パラメータ  $\delta/\sigma$  をさまざまに変化させた場合の乾燥密度 (dry density) と実効比端面積 (Effective ESA) との関係を示す。図には剛体ポテンシャル (compact model) および四重極ポテンシャル (dispersion model) による解析結果を併せて示しているが、四重極ポテンシャルによる解析結果はポテンシャルの適用限界から無次元密度  $N\sigma^3/V=5.0$  (乾燥密度換算で  $0.021\text{Mg/m}^3$ ) 以下の結果のみを示している。

図 2.3.2-17 に示されるように、実効比端面積は密度の増加にともなって小さくなり、特に

乾燥密度が  $0.1\sim 0.5\text{Mg/m}^3$  で実効比端面積の減少が著しい。また遮蔽パラメータが大きい程、遮蔽領域と判定される面積が大きくなるため、密度の増加にともなって実効比端面積は急激に減少することがわかる。これは各種実験で報告されている高密度条件下の溶解速度の急激な減少を説明し得るような結果である。

剛体ポテンシャル (compact model) および四重極ポテンシャル (dispersion model) の両解析結果について比較すると、粒子間ポテンシャルが異なるにもかかわらず、全体として両結果には概ね整合性が見られることがわかる。より詳細な比較を行うために、図 2.3.2-18 に希薄条件のみをクローズアップした乾燥密度と実効比端面積との関係を示す。図 2.3.2-18 に示されるように、剛体ポテンシャルおよび四重極ポテンシャルを用いた実効比端面積の両解析結果は、今回の解析範囲では完全には接合せず、全体として四重極ポテンシャルによる結果の方が小さな実効比端面積を示すことがわかる。これは前節までに述べたように、低密度条件において四重極ポテンシャルから得られた平衡構造は、複数の面一端構造によって構成された凝集体を形成するのに対し、剛体ポテンシャルから得られた平衡構造は均一・等方的に粒子が分布するためである。また低密度の極限では、剛体ポテンシャルの結果は式(2.3-34)で示される希薄極限の実効比端面積の理論値  $3.7\text{m}^2/\text{g}$  に滑らかに漸近しているのに対し、四重極ポテンシャルの結果では不連続な変化を示していることから、面一端構造の形成による実効比端面積の減少を裏付けている。

しかしながら実効比端面積の変化に関して全体の傾向を見ると、全ての遮蔽パラメータ  $\delta/\sigma$  の条件において、おおよそ乾燥密度  $0.02\sim 0.03\text{Mg/m}^3$  (無次元密度  $N\sigma^3/V=5.0\sim 7.0$  程度) 付近で両解析結果を外挿すると、両結果は連続的に接合するような傾向がある。これは、2) 節で示した両ポテンシャルによる中密度条件の平衡構造が類似することと矛盾しない結果である。以上の結果は、これまで高密度条件で行ってきた剛体ポテンシャルによるモンテカルロ解析を、乾燥密度  $0.02\text{Mg/m}^3$  程度 (無次元密度  $N\sigma^3/V=5.0$  程度) の低密度条件に拡張可能であることを示唆している。

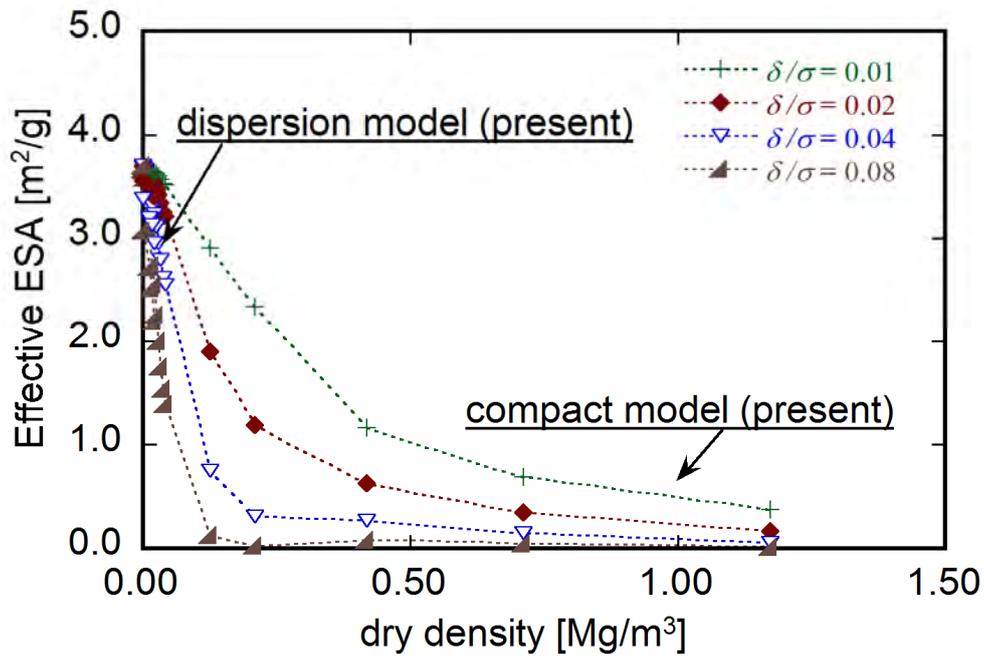


図 2.3.2-17 剛体ポテンシャル解析（圧密モデル）と四重極ポテンシャル解析（分散モデル）の実効比端面積の比較

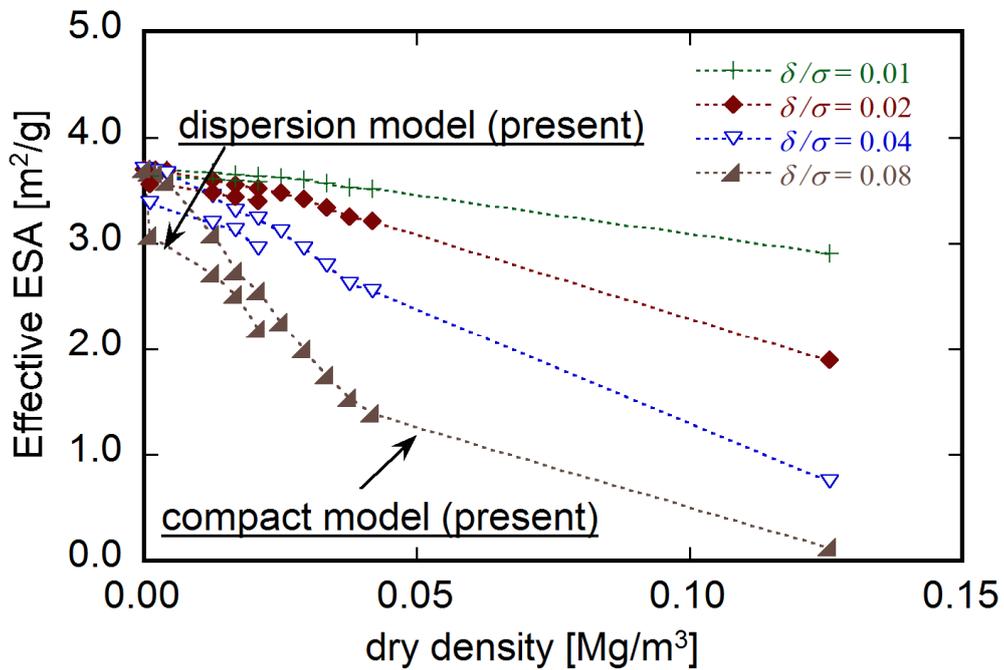


図 2.3.2-18 希薄条件における剛体ポテンシャル解析（圧密モデル）と四重極ポテンシャル解析（分散モデル）の実効比端面積の比較

#### 4) 溶解実験との比較

図 2.3.2-17 および図 2.3.2-18 で示した乾燥密度と実効比端面積 (Effective Edge Surface Area; Effective ESA) の関係は、物理的マスキングによる反応サイトの遮蔽効果を直接表すものである。ここでは、前節までに得られたモンテカルロ解析による実効比端面積の解析結果と、AFM によるモンモリロナイトの溶解速度測定 [18] によって得られた反応表面積比との比較を行う。図 2.3.2-19 に、モンテカルロ解析の結果と溶解実験によって得られた反応表面積比  $ESA/ESA_0$  の比較を示す。モンテカルロ解析の結果は、各密度条件の実効端面積を希薄極限の実効端面積で規格化することにより反応表面積比を求めている。一方、実験結果は各密度条件における AFM による反応速度の測定結果を希薄条件 ( $0.02\text{Mg/m}^3$ ) の測定値で規格化したものである。図 2.3.2-19 より、剛体ポテンシャルおよび四重極ポテンシャルの解析結果と実験結果から得られた反応表面積比  $ESA/ESA_0$  の変化の傾向は非常に良く一致することがわかる。

実験結果では、乾燥密度  $0.1\text{Mg/m}^3$  程度の条件で反応表面積 (溶解速度) が急激に減少しているが、これはモンテカルロ解析における無次元密度  $N\sigma^3/V=30$  程度に相当し、この密度条件は図 2.3.2-8(f) で示したような粒子の配向がある程度進み、粒子の端部が他の複数の粒子によって遮蔽されるような粒子構造を有していると推察される。

より詳細な比較を行うために、図 2.3.2-20 に希薄条件における両ポテンシャルによる解析結果と溶解実験の結果を併せて示す。図 2.3.2-20 に示されるように、実験結果から得られた反応表面積比は、本解析における遮蔽パラメータ  $\delta/\sigma=0.08$  の条件と最も近い値となった。この条件はモンモリロナイト粒子 ( $\sigma=450\text{nm}$ ) 換算で遮蔽長  $\delta=36\text{nm}$  に相当し、物理的に考察すると若干大きめの値と考えられる。この原因についてはさまざまな要因が考えられ、例えば本解析で仮定した粒子の単分散性の影響などが考えられるが、粒子の多分散性が実効比端面積に与える影響は小さいという報告もあるため [2]、現段階では理由は明らかではない。

以上の結果より、モンモリロナイト粒子の溶解速度は、反応サイトである粒子端部が他の粒子に遮蔽されることにより減少し (物理的マスキング)、比較的低密度 ( $0.1\text{Mg/m}^3$  程度) の条件で急激に速度が低下することが、四重極ポテンシャル、剛体ポテンシャルを仮定したモンテカルロ解析の結果、および AFM によるモンモリロナイトの溶解速度測定から示された。

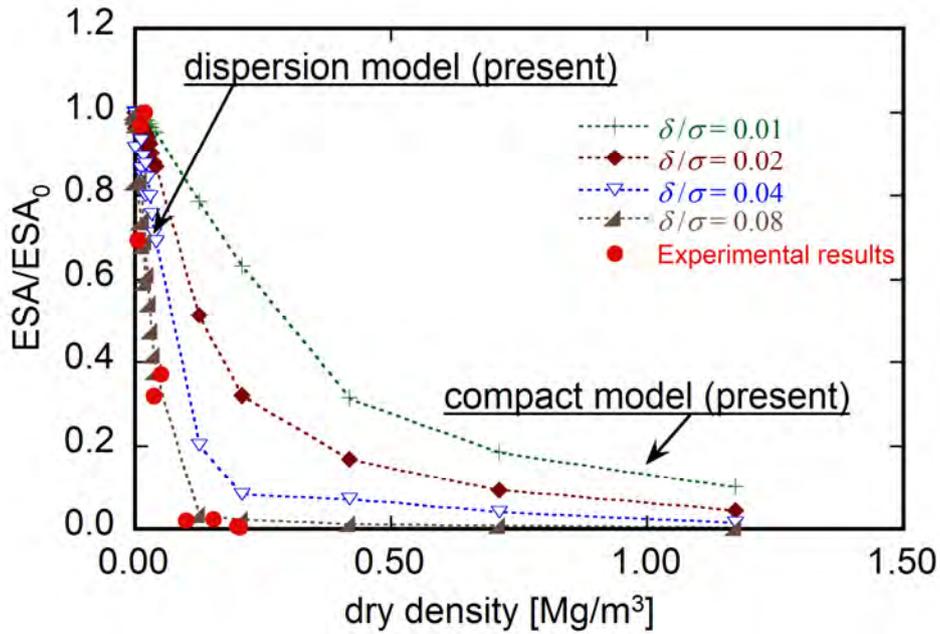


図 2.3.2-19 剛体ポテンシャル解析 (圧密モデル)、四重極ポテンシャル解析 (分散モデル) および溶解速度実験から得られた反応表面積比  $ESA/ESA_0$  の比較

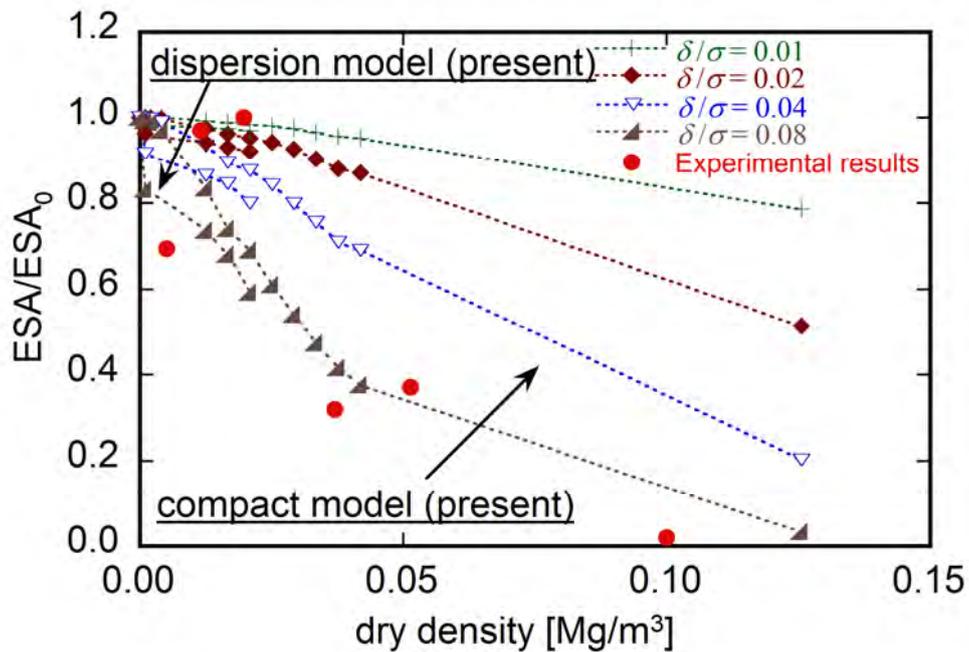


図 2.3.2-20 希薄条件における剛体ポテンシャル解析 (圧密モデル)、四重極ポテンシャル解析 (分散モデル) および溶解速度実験から得られた反応表面積比  $ESA/ESA_0$  の比較

### 2.3.3 ベントナイト系材料の溶解モデルの高度化まとめ

乾燥密度の増加にともなうモンモリロナイト粒子の溶解速度低下について調べるために、円板状粒子を仮定したモンテカルロ解析を行い、各密度条件における粒子の平衡構造を求めた。低密度条件では、Dijkstra et al. [15]によって提唱された四重極ポテンシャルを用いた解析、高密度条件では剛体ポテンシャルを用いた解析を行った。特に、四重極ポテンシャルを用いた低密度条件の解析結果と、剛体ポテンシャルを仮定した高密度条件の解析結果が中密度条件で整合的であるかどうかを調べ、また両解析から求められた実効端面積が中密度条件で連続的に接続されるのかどうかについての検討を行った。

解析結果から、低密度条件（ $\sim 0.01 \text{ Mg/m}^3$  程度）では両ポテンシャルの解析結果は定性的に異なり、剛体ポテンシャルでは均一・等方的な配置、四重極ポテンシャルでは面一端構造を含む凝集体の形成が見られた。しかしながら、個々の粒子の幾何学的な排除体積がオーバーラップするような密度条件（ $0.01 \sim 0.05 \text{ Mg/m}^3$  程度）では、粒子の取り得る状態数が減少するため、徐々に粒子の配向が進み、両ポテンシャルによる解析結果（平衡構造）は類似した構造を示した。

両ポテンシャルによる解析結果から、幾何学的な計算モデルを用いて粒子端部の遮蔽領域（物理的マスキング領域）の同定を行い、実効比端面積を算出した。その結果、全体として両解析により得られた実効端面積は整合的であり、中～高密度条件における剛体ポテンシャル解析の妥当性がある程度示された。両解析とも、中密度条件（ $0.1 \sim 0.5 \text{ Mg/m}^3$  程度）で最も実効端面積の変化が大きい結果となった。モンテカルロ解析の結果と併せて考察を行うと、この密度条件は粒子の配向が卓越し、取り得る状態数が激減するような粒子構造を有する条件であることがわかった。

さらに、AFMによるモンモリロナイトの溶解速度測定結果と本解析結果との比較を行った。溶解速度の測定結果から反応表面積比を求め、モンテカルロ解析により得られた結果と比較した結果、両者に良い一致が見られた。これらの結果より、モンモリロナイト粒子の密度増加にともなう溶解速度の減少は、他粒子による反応サイトの遮蔽効果（物理的マスキング）が主要な要因であることが示唆され、平成 27 年度までに定式化した実効反応表面積についての妥当性を確認した。

## 2.4 セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化のモデル化

人工バリアの長期挙動の化学解析における、セメント系材料の物質移行特性（拡散係数）は、地下水によるセメント系材料の溶解変質により変化する。第2次 TRU レポート [1]では、拡散係数は空隙率との関数とし、配合や材料毎、変質段階毎に試験により拡散係数を測定しているために多大な時間と労力がかかっていた。本モデルは、セメント系材料の初期状態の物性値情報から、変質（地下水による溶解）の程度によって変わる拡散係数が予測できることをコンセプトとして検討している。平成24年度までに、OPCのセメントペーストの溶解に伴い変化する拡散係数をモデル化した[8]。平成25年度から平成29年度までの本フェーズでは、より現実的なセメント系材料の拡散係数の算定を可能とするために、混合セメント及び骨材を含むコンクリート、モルタル等の材料へ対応するためのモデルの高度化を課題として検討している。

平成27年度までに、セメントペーストについては構成要素（C-S-H、Ca(OH)<sub>2</sub>、粗大空隙）に分けて3次元モデルを構築し、各々の変質挙動を考慮してランダムウォーク法により拡散係数を算出するモデル（拡散係数予測モデル）について検討した。検討初期に、既往の研究に基づき粗大空隙及びC-S-Hの拡散係数を設定してモデル計算を実施したところ、実測値との差異が生じた。この原因は溶脱に伴うC-S-Hの拡散係数変化を適切に反映できていない事が原因と考えられ、C-S-Hの拡散係数を算出する手法の構築が課題となっている。

また、実際に処分場で用いられる骨材を含む材料（モルタル、コンクリート）への対応は、セメントペースト、骨材、これらの界面である遷移帯を3次元に配置したマルチスケール拡散係数予測モデルを適用して同じくランダムウォーク法で拡散係数を算出する方法について検討した。こちらについては、既往の検討に基づき遷移帯の拡散係数を設定してモデル計算を実施するにあたり、溶脱後の遷移帯の拡散係数の設定の仕方が課題となっている。

以上を踏まえ、平成28年度は拡散係数予測モデルの高度化及び設定の仕方に関して、課題や方向性、適用範囲等を明確にするために、平成27年度までに実施した成果の精査、再解析等を実施した。

### 2.4.1 多様なセメント材料の物質移行特性のモデル化に関する課題の整理

本項では、セメントペーストの初期状態の物性値情報から、変質（地下水による溶解）の程度によって変わる物質移行特性（拡散係数）を予測するモデルの検討について述べる。

図2.4.1-1に示す様に、セメント系材料の地下水による溶解段階は、地下水のpHの変遷から、セメント系材料中のCaの溶脱は起きないがK、Naが溶出して地下水のpHが高くなるRegion I、セメント系材料中のCa(OH)<sub>2</sub>が溶出することで地下水のpHが12.5程度に保持されるRegion II、C-S-Hが溶解して地下水のpHが低下していくRegion IIIに分けられる。本検討では、セメントペーストの初期状態（健全試料）の物性値情報から、Region II及びRegion IIIのセメントペーストの拡散係数を予測するモデルを検討している。平成23年度までにRegion IIのOPCペーストの拡散係数を予測できるモデル（以下、従来モデルと表記）[3]を構築し、今フェーズにかけてはRegion III及び混合セメントペーストへ対応できるモデル（以下、拡散係数予測モデルと表記）を検討している。

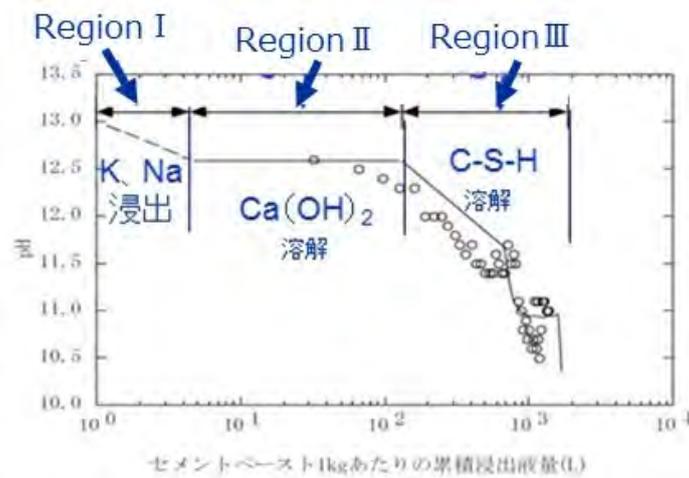


図 2.4.1-1 セメントペーストの累積浸出液量と pH の関係 (第 2 次 TRU レポートより)

平成 28 年度は、平成 27 年度までに検討したセメントペーストの化学変質に伴う拡散係数変化の算定手法について、これまでの成果を再度整理するとともに多様なセメント材料の変質時の物質移行特性の算定に当たっての課題を検討した。特に、平成 27 年度までに課題として挙がっていた、溶脱に伴い変化する C-S-H の拡散係数の予測手法を中心に検討した。

なお、以降、本項にてセメント系材料と表記した場合は、セメントペーストを示す。また、本項では、以下、OPC は普通ポルトランドセメントペースト、FAC はフライアッシュセメントペースト、BFSC はスラグセメントペースト、SC はシリカセメントペーストをそれぞれ示すものとする。

## (1) セメントペーストの拡散係数予測モデルの概要

### 1) 概要

セメントペーストの拡散係数を予測するモデル (以下、拡散係数予測モデルと表記) の構成図を図 2.4.1-2 に示す。拡散係数予測モデルにおいては、3 次元モデルと物質移行モデルを基にセメント系材料の拡散係数を予測する。また、物質移行モデルにおいては、構成要素の溶脱現象をモデル化 (溶脱過程モデル) し、それに基づき各構成要素の拡散係数を算出する。

まず、セメント系材料 (セメントペースト) の断面の反射電子像の輝度分布から未水和セメント、ポルトランドライト、C-S-H、空隙の 4 相に分離し、自己相関関数を算出し、3 次元モデルを構築する。ここで定義した C-S-H にはポルトランドライト以外の水和物をすべて含む。

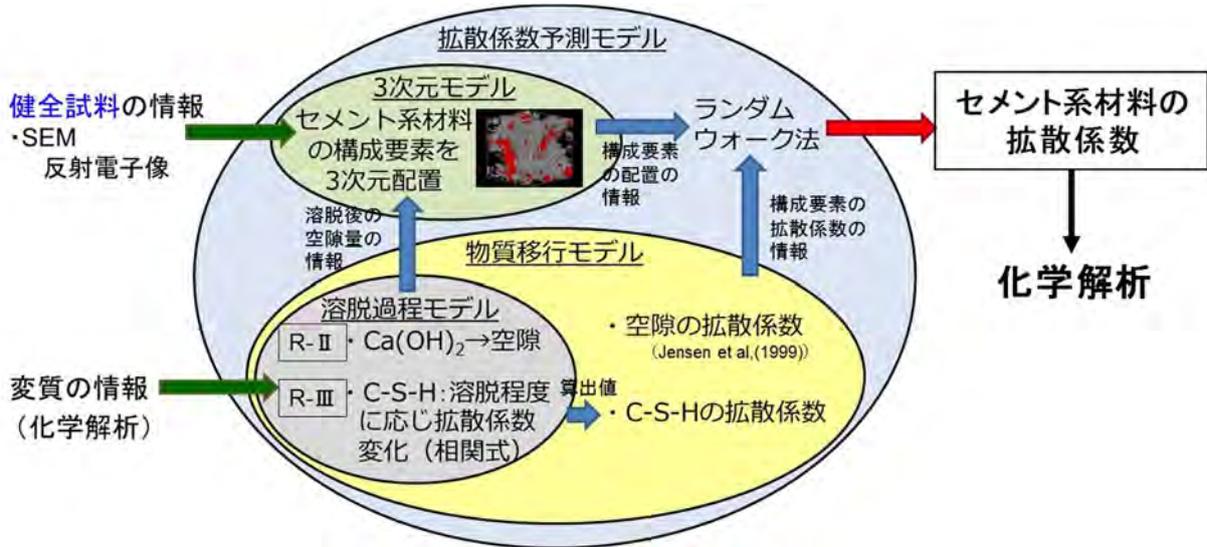
次に、セメント系材料の溶解に伴う変質状態を溶脱過程モデルから想定する。溶脱過程モデルにおいては、未水和セメントは不溶とし、主要な水和物である Ca(OH)<sub>2</sub> と C-S-H については、Ca(OH)<sub>2</sub> が溶解 (Region II) した後、C-S-H が溶解 (Region III) するとする。溶解変質後は、Ca(OH)<sub>2</sub> が存在していた場所を空隙とすることとして 3 次元モデルに反映する。また、C-S-H については、溶解変質に伴い拡散係数が増加するとして扱う。

続いて、物質移行モデルでは、C-S-H と空隙を物質が移行すると仮定する。よって、健全試料は空隙と C-S-H、Region II は元からある空隙、Ca(OH)<sub>2</sub> が溶解して出来た空隙、及び、

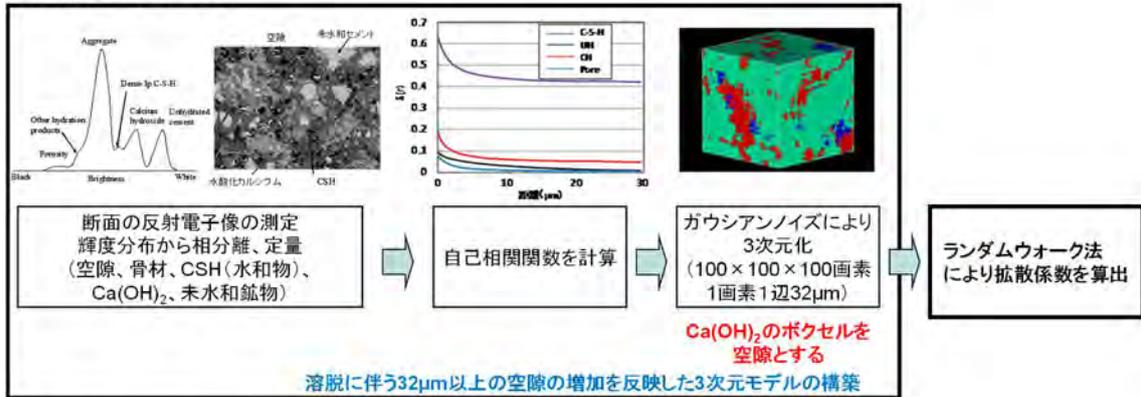
C-S-H、Region IIIは元からある空隙、Ca(OH)<sub>2</sub>が溶解して出来た空隙、及び、C-S-H（ただし、溶解変質に伴い拡散係数が増加）が移行経路となる。空隙の拡散係数については既往の研究に基づき拡散係数を設定、C-S-Hについては溶脱過程モデルにおいて作成した相関式を用いて、変質の程度に対応した拡散係数を求める。

最後に空隙とC-S-Hの拡散係数を3次元モデルに適用し、ランダムウォーク法にてセメント系材料全体の拡散係数（物質移行特性）を算出する。

以下、2)～5)にて各モデルの概要を記す。



初期状態の3次元モデル



溶脱モデルを反映させた物質移行モデル

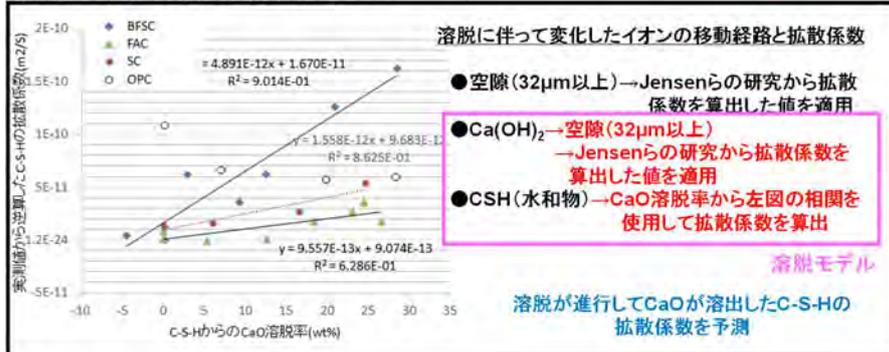


図 2.4.1-2 拡散係数予測モデルの構成

## 2) 3次元モデルの概要

各相を3次元に配置して3次元モデルを構築する。各相の分離には、加速電圧は15kV、ワーキングディスタンスは17mmでのセメントペースト硬化体の反射電子像（倍率500倍）を使用した。測定範囲は200×150μmの大きさであり、1画像は640×480画素からなり、1画素の大きさは約0.32μmである。輝度の違いによって各相を分離した。輝度の高いほうから未水和セメント粒子（UH）、水酸化カルシウム（CH）、スラグ、C-S-H、粗大空隙（P）とした。輝度による分類ではC-S-Hと少量含まれる他の水和物の区別はできないことから、本モデルで取扱うC-S-Hには水酸化カルシウム以外の水和物の全てが含まれている。図2.4.1-3に輝度ヒストグラムと反射電子像の測定例を示す。また、反射電子像の輝度を表す反射電子係数 $\eta$ は式(1)の通りである。

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.86 \times 10^{-4}Z^2 + 8.3 \times 10^{-7}Z^3 \quad (1)$$

ここで $\eta$ : 反射電子係数,  $Z$ : 元素番号を表す。

輝度によって分離した各相の分布を図2.4.1-4に示す。図中の左上は反射電子像の原図であり、右上図は空隙を抽出した空隙の分布図（黒い部分）、下の図はC-S-Hを抽出した図（白い部分）を示す。

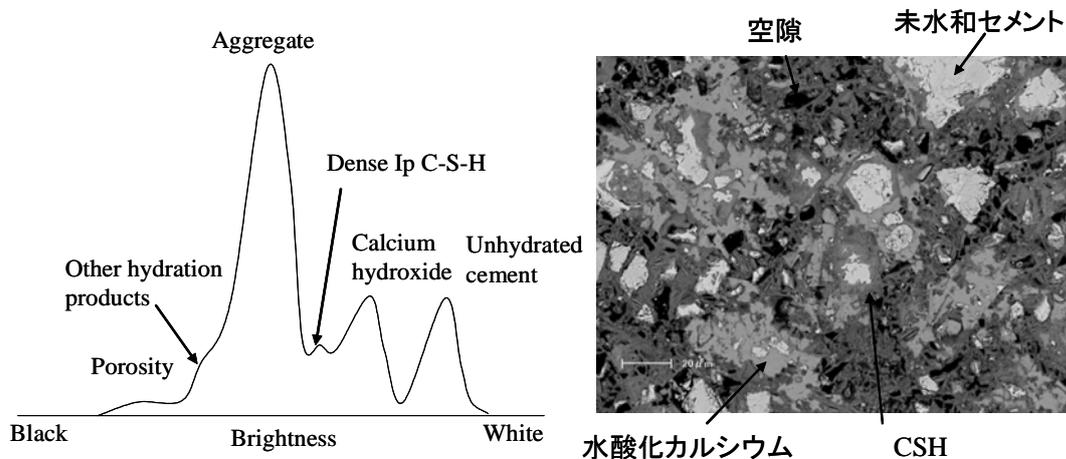


図 2.4.1-3 反射電子像と輝度の分布

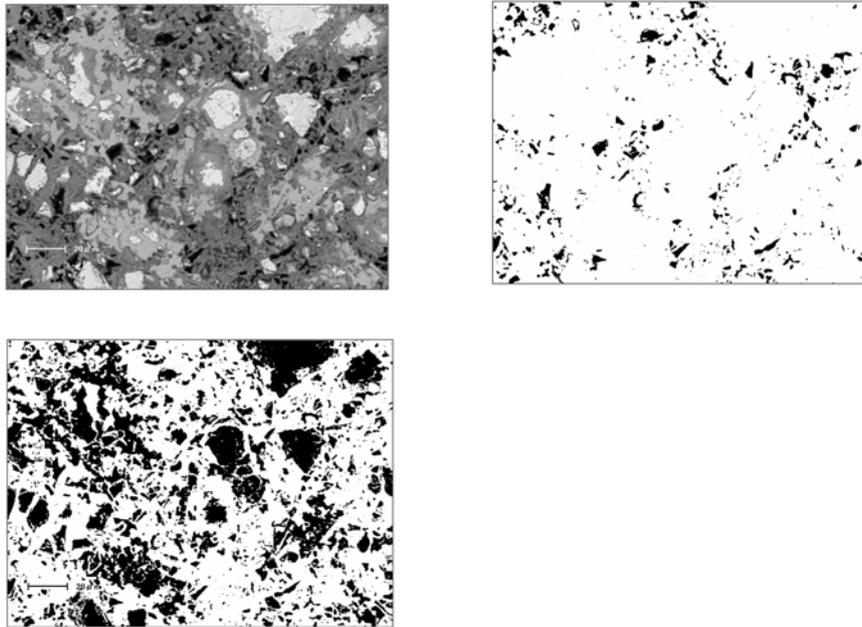


図 2.4.1-4 セメントペースト硬化体の反射電子像

上記の方法によって得られた画像の個々の相分離を行った画像から以下の式を適用し自己相関関数を得た。M×N 画素からなる画像から得られる自己相関関数  $S(x,y)$  は式(2)によって求めた。

$$S(x,y) = \sum_{i=1}^{M-x} \sum_{j=1}^{N-y} \frac{I(i,j) \times I(i+x,j+y)}{(M-x) \times (N-y)} \quad (2)$$

$I(x,y)$  は座標  $(x,y)$  の画素が目的の相 (たとえば空隙等) である場合は 1、その他は 0 として計算を行った。ここで  $S(x,y)$  を決定した後、 $S(x,y)$  を極座標での自己相関関数  $S(r)$  に変換した。

$r = \sqrt{x^2 + y^2}$  とするとき  $S(r)$  は式(3)で変換できる。

$$S(r) = \frac{1}{2r+1} \sum_{l=0}^{2r} S\left(r, \frac{\pi l}{4r}\right) \quad (3)$$

ここで、 $S(r, \theta) = S(r \cos \theta, r \sin \theta)$  である。

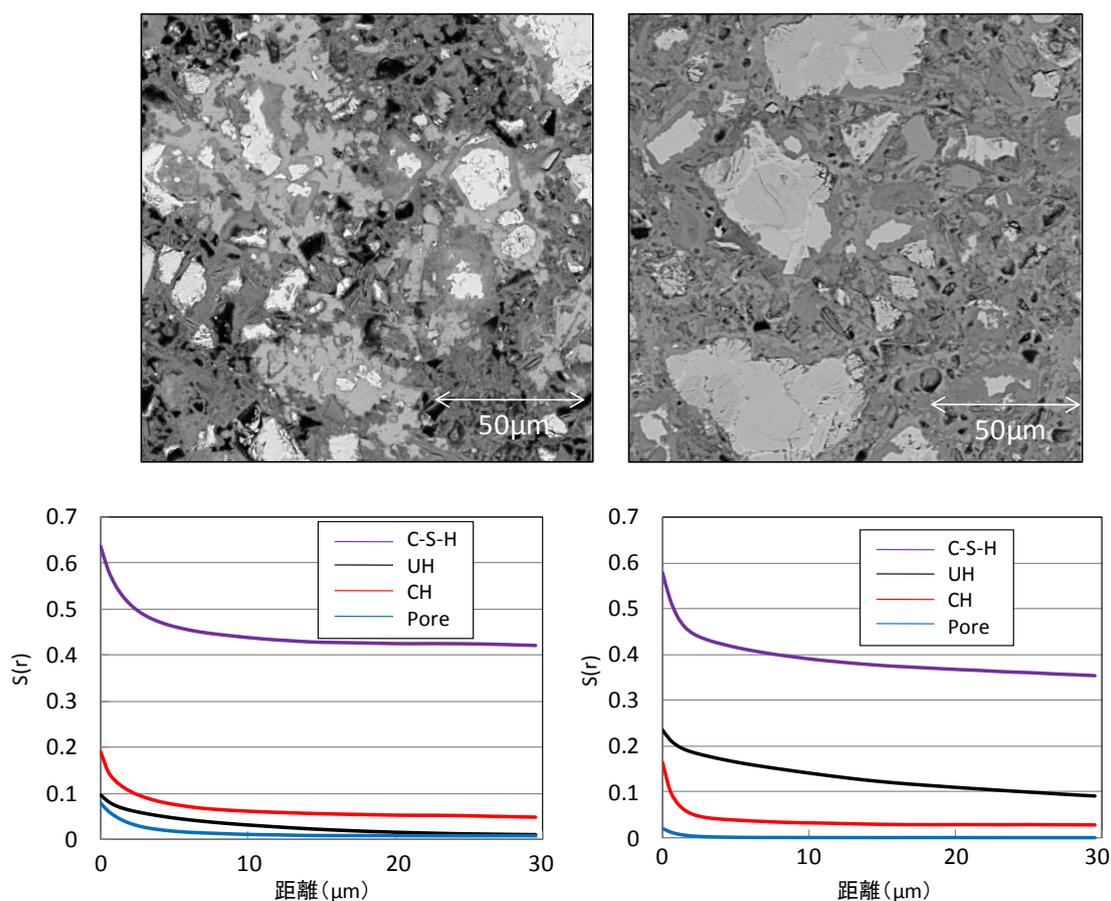
この自己相関関数  $S(r)$  に従い各相を配置していくことにより、2次元画像から大きさ  $100 \times 100 \times 100$  画素 (1辺  $32 \mu\text{m}$ ) の3次元モデルを構築した。3次元モデルはガウシアンノイズを用いて作成し、自己相関関数によって各相の分布を決定する。ガウシアンノイズフィルター  $F(x,y,z)$  は式(4)で表され、

$$F(r) = F(x, y, z) = \frac{S\left(r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right) - S(0) * S(0)}{[S(0) - S(0) * S(0)]} \quad (4)$$

式(5)を使用して初期に正規分布させた各相  $N(x, y, z)$  と  $F(x, y, z)$  の積によって、各相の自己相関関数から推定した分布  $R(x, y, z)$  を決定した。

$$R(x, y, z) = \sum_{i=0}^{30} \sum_{j=0}^{30} \sum_{k=0}^{30} N(x+i, y+i, z+k) * F(i, j, k) \quad (5)$$

図 2.4.1-5 に自己相関関数を計算した結果の一例を示す。距離 0 の値は各相の存在量を示しており、距離が離れるにつれて減衰していく。



OPC 水セメント比 : 0.45、材齢 7 日

OPC 水セメント比 : 0.3、材齢 28 日

図 2.4.1-5 水セメント比の異なる OPC 硬化体の自己相関関数  $S(r)$

図 2.4.1-6 に自己相関関数を元にガウシアンノイズにより 3 次元イメージを構築した結果を示す。左から表面、空隙のみ、空隙と C-S-H を示した図である。1 辺の大きさは、 $32 \mu\text{m}$  であり、表面の 3 次元イメージの水色部分は C-S-H、青は未水和部分、赤は空隙を示している。

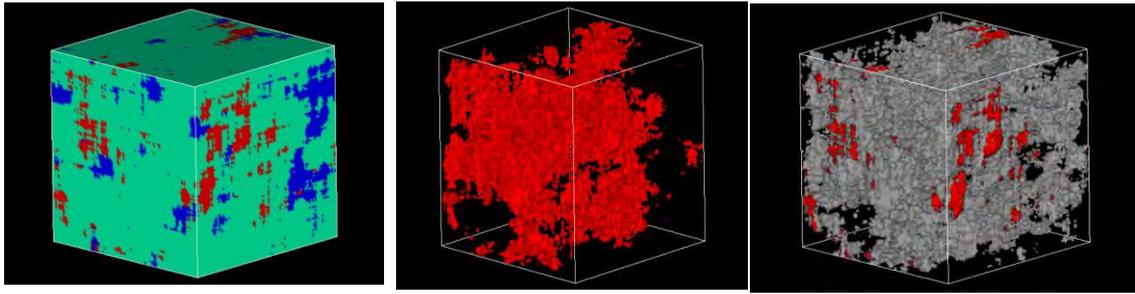


図 2.4.1-6 自己相関関数から構築した 3 次元イメージ

### 3) 溶脱過程モデルの概要

#### a. 空隙構造が拡散係数に及ぼす影響

溶脱現象をモデル化するにあたって、水銀圧入法によって測定したセメントペーストの空隙率と拡散係数の関係を調査した結果を図 2.4.1-7 に示す。健全試料の拡散係数は空隙率との相関がみられなかったが、溶脱試料の拡散係数は空隙率の増加とともに増加していた。また、溶脱試料においては試料間の拡散係数の値に差は少なかった。

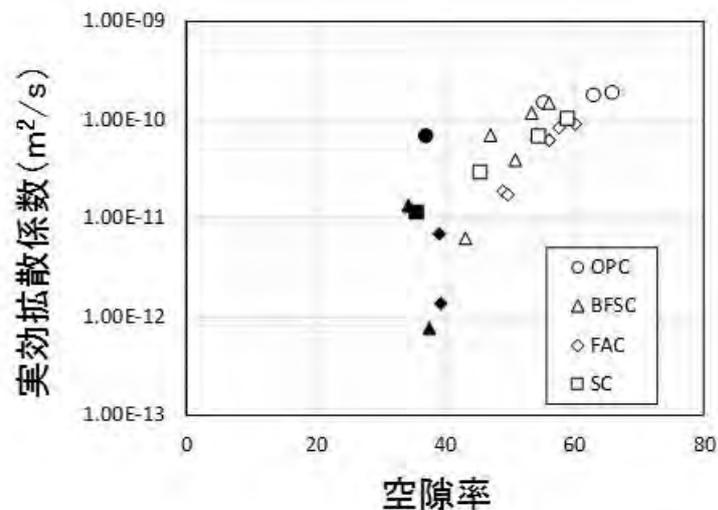


図 2.4.1-7 空隙率と拡散係数の関係(黒塗り：健全試料、白抜き：溶脱試料)

水銀圧入法によって測定した 50nm 以上の空隙量と拡散係数の関係を図 2.4.1-8 に示す。図 2.4.1-7 に示した全空隙率のケースとは異なり、健全試料を含む全試料において空隙量の増加とともに拡散係数が増加する傾向が見られた。50nm 以上の空隙量が 20%以上において拡散係数はほぼ一定の値であった。

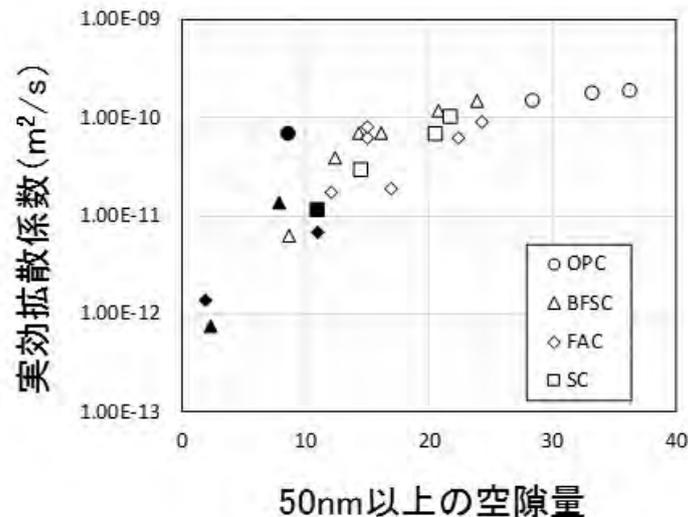


図 2.4.1-8 50nm 以上の空隙量と拡散係数の関係

このことから、溶脱初期においてはセメント種類や配合によって微細空隙等の微細構造が異なっており、それが拡散係数に影響している可能性が考えられる。なお、これらの図に示されるように、セメントの種類によらずセメントペーストの空隙率が大きくなると拡散係数も大きくなる傾向にあった。

#### b. 溶脱現象のモデル化

物質移行に係わる溶解変質に伴う重要な物性変化は空隙の増加である。前述のように、セメントペーストの空隙率が大きくなると拡散係数も大きくなる傾向にあった。物質移行モデルにおいて、物質の移行経路は粗大空隙と C-S-H であることから、溶解変質に伴う空隙の増加はセメントペーストの拡散係数の増加につながる。OPC ペースト硬化体の主要な水和物は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と C-S-H であり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が溶解 (Region II) した後、C-S-H が溶解 (Region III) する。以下に、それぞれの溶解現象のモデル化の概要を記す。

##### ○ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解 (Region II) に関するモデル化

セメント硬化体中で  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は比較的大きな結晶であり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が溶解することにより粗大な空隙が生成すると予測される。そこで、溶解試験前の 3 次元の空隙構造モデルにおいて  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が存在していた場所が、溶解後には粗大空隙となっていると扱うこととした。

##### ○ C-S-H 溶解 (Region III) に関するモデル化

溶脱試料の塩素の拡散係数の実測値から逆算して溶脱試料の C-S-H の拡散係数を求め、C-S-H からの CaO 溶脱率との相関をとって、溶脱に伴う C-S-H の拡散係数の変化をモデル化した。C-S-H の拡散係数に関する検討の詳細については、後述する。

#### 4) 物質移行モデルの概要

セメント系材料の物質移行特性 (セメント系材料の拡散係数) を求めるにあたり、1) に記

したように空隙と C-S-H のみを物質が移行できるものと仮定した。よって表 2.4.1-1 に示す様に、健全試料は空隙と C-S-H、Region II は元からある空隙、Ca(OH)<sub>2</sub> が溶解して出来た空隙、及び、C-S-H、Region III は元からある空隙、Ca(OH)<sub>2</sub> が溶解して出来た空隙、及び、C-S-H (ただし、溶解変質に伴い拡散係数が増加) が移行経路となる。そのため物質移行特性を評価するためには空隙と C-S-H の拡散係数が必要であり、空隙については既往の研究に基づき拡散係数を設定、C-S-H については変質の程度により変化する拡散係数を設定した。

表 2.4.1-1 溶脱過程の段階と各構成要素の物質移行

溶脱過程の段階	構成要素		
	空隙	Ca(OH) <sub>2</sub>	C-S-H
Region I (健全)	移行経路とする	移行経路としない	移行経路とする
Region II	移行経路とする健全と同じと扱う	移行経路とする溶脱後は空隙として扱う	移行経路とする健全と同じと扱う
Region III	移行経路とする健全と同じと扱う	移行経路とする溶脱後は空隙として扱う	移行経路とする溶脱の程度に応じた拡散係数を設定する

a.空隙中のイオンの移動に関する拡散係数

反射電子像から自己相関関数を求めた時の画素の大きさを 32 $\mu$ m としたため、認識される空隙は 32 $\mu$ m 以上の空隙であり、これらの空隙は粗大空隙とした。粗大空隙内の Cl の拡散係数は、Jensen らの研究[19]より  $D_{cp}=1.81 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$  として計算を行った。Jensen らは水セメント比の異なるセメントペーストの塩化物イオンの浸透程度を EPMA により測定し、その結果と Powers モデル[20]から算出した毛細管空隙量との関係から Cl の拡散係数を算出した。

b.C-S-H の拡散係数

当初構築した OPC ペーストの拡散係数を予測するモデル (以下、従来モデル) [3]では、既往の研究成果に基づいて拡散係数を設定していた。このモデルでは Ca(OH)<sub>2</sub> が溶解する Region II までは再現できた。しかし、C-S-H が溶解する Region III と混合セメントの溶脱に伴う拡散係数変化を再現できなかったため、種々の検討を行った。その結果、C-S-H の拡散係数については、溶脱の程度に対応した拡散係数を求めることとした。検討の経緯及び平成 28 年度までに得られた結果は、(2) に後述する。

5) 拡散係数予測モデルにおけるセメント系材料の拡散係数の算出

3次元モデルに前項に記した空隙と C-S-H の拡散係数を適用し、ランダムウォーク法を用いて拡散係数を算出した。ランダムウォーク法とは多数の粒子を空間に配置し、その粒子をランダムに移動させ、その移動した距離と時間から 3次元モデル全体の拡散係数を算出する手法である。

計算により得られた拡散係数と実測したセメント硬化体の拡散係数の比較を行った。ランダムウォーク法による拡散係数の計算式を式(6)に示した。

$$De(t) = \frac{1}{6} \frac{\langle r^2 \rangle}{dt} \quad (6)$$

ここで、 $De(t)$ :見かけの拡散係数、 $\langle r^2 \rangle$ :ランダムウォーカーの平均移動距離、 $dt$ :時間である。

拡散係数を計算する際の移動時間は、3次元モデル内を移動するウォーカーの粗大空隙の通過時間を1としたとき、C-S-Hを通過する際には上記で求められた拡散係数に比例する通過時間を要するとした。たとえば、求められたC-S-Hの拡散係数が $0.9 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ であるとき通過時間は2と計算され、粗大空隙内を移動する時間よりも多くの時間を有するとし、この移動時間と移動距離から(6)式を適用し拡散係数の計算を行った。ランダムウォーカー平均移動距離は、3次元空間内にランダム配置したウォーカーが任意のステップの後にどのくらいの距離を移動したかを初期位置と最終位置から算出し、その距離を平均して求めた。

## (2) 拡散係数予測モデルの Region III と混合セメントへの適用拡大に関するこれまでの成果と課題の検討

ここでは、拡散係数予測モデルの Region III (C-S-H の溶解段階) への適用拡大、及び、混合セメントへの適用拡大に向け課題となった、C-S-H の溶解過程、及び、溶解に伴う拡散係数の扱いに関する検討の経緯、平成 28 年度の実施内容及び成果を記す。

### 1) 従来モデル[3]における C-S-H の拡散係数の扱い

はじめに、OPC ペーストにて構築した従来モデル ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が溶解する Region II まで考慮) [3]の、Region III 及び混合セメントペーストへの適用拡大の可否について検討した。従来モデル[3]では、C-S-H の拡散係数は Bejaoui ら[21]によるセメントペースト中のイオンの移動に関する研究成果を用いて計算することとした。図 2.4.1-9 に示すように、Jennings[22]らの C-S-H の充填率と弾性係数の関係を使用して、マイクロインデンテーション測定から得られた弾性係数から C-S-H の充填率を算出した。さらに、C-S-H の充填率から空隙率を求め、図 2.4.1-10 に示した C-S-H の空隙率と拡散係数のモデルから C-S-H の拡散係数を算出した。

なお、マイクロインデンテーション法では、セメントペースト部分について C-S-H と他の水和物の区別をすることができない。反射電子像の輝度による相分離においても C-S-H と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  以外の水和物と C-S-H を区別することはできない。しかし、ペースト部分の 6 割以上が C-S-H であると判断されることから、本検討では  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  以外の水和物を C-S-H と呼び、マイクロインデンテーションによる測定値の中央値がその他の水和物を含む C-S-H の弾性係数の代表値であると判断し、100 点測定した結果の中央値を使用した。

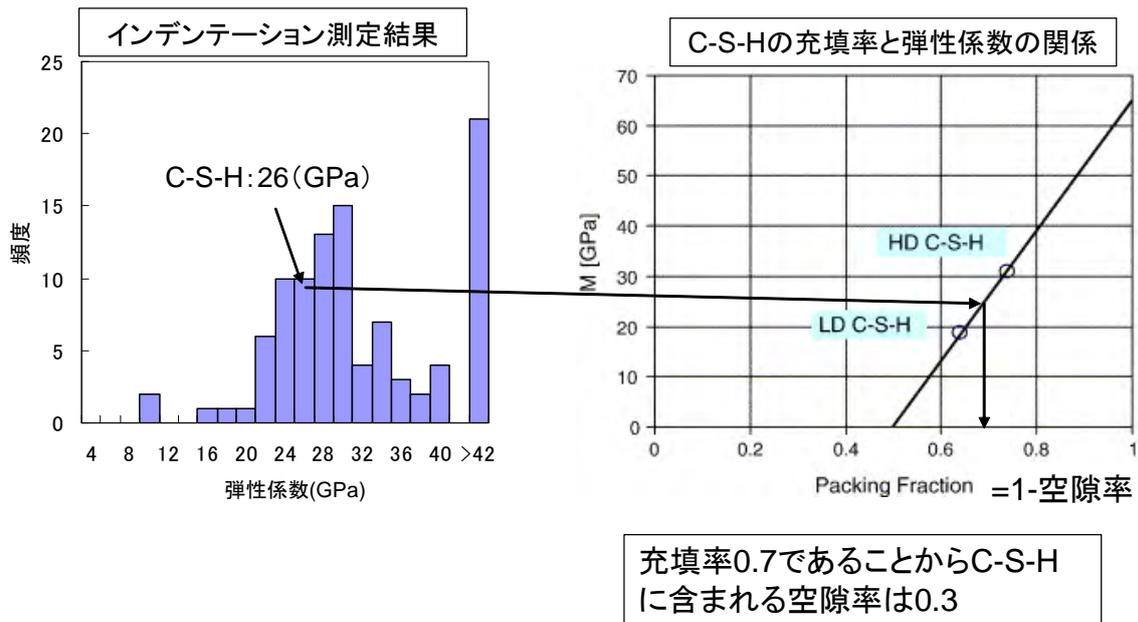


図 2.4.1-9 C-S-H の弾性係数と空隙率の関係

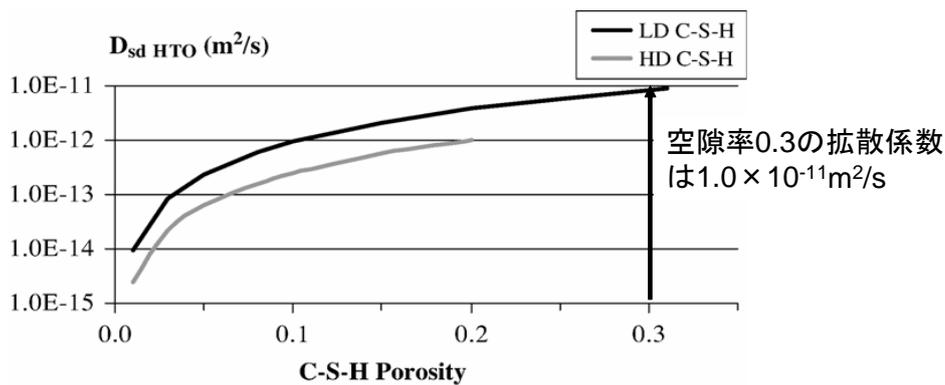


図 2.4.1-10 C-S-H の空隙率と拡散係数の関係

従来モデル[3]により、種々のセメントペースト硬化体に対して算出した硬化体の拡散係数（解析値）と実測値を比較した結果を図 2.4.1-11 に示す。従来モデル[3]の解析によって算出した拡散係数と比較して実測値は小さくなる傾向がみられた。

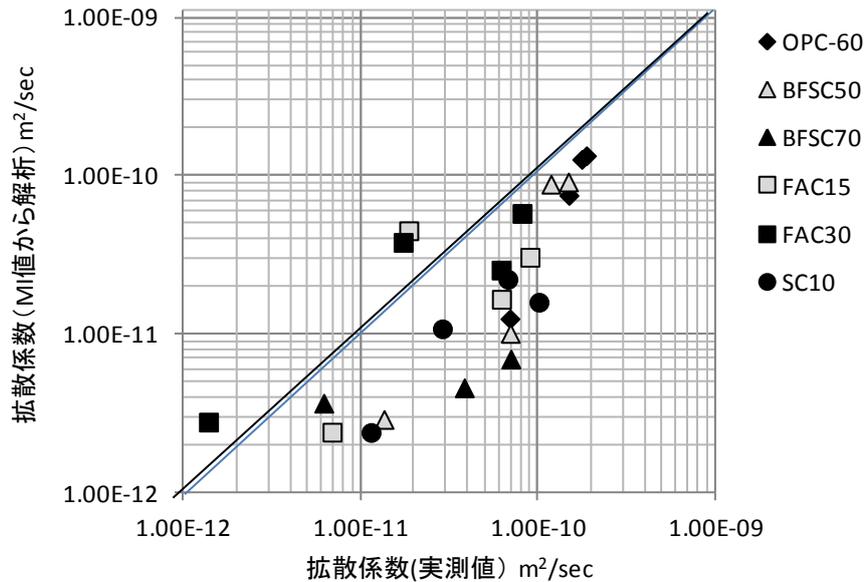


図 2.4.1-11 拡散係数の実測値と従来モデル[3]解析 (MI 値から解析) によって算出した拡散係数

C-S-H からの CaO 溶脱率とマイクロインデンテーション値 (MI 値) の関係を図 2.4.1-12 に示す。溶脱が進むと MI 値は下がる傾向が見られ、密度を測定する指標としている MI 値は溶脱を概ね反映している。しかし、溶脱率が大きくなると、同じセメント種類でも混和材の添加量の違いにより、同程度の溶脱率であっても MI 値の差異が大きかった。このことは、仮に、健全試料の配合から図 2.4.1-12 の相関を用いて MI 値を予測、その MI 値の予測値と図 2.4.1-9 及び図 2.4.1-10 に示すモデルから溶脱後の C-S-H の拡散係数を予測するとした場合に、第 2 次 TRU レポート[1]同様、配合や材料毎、変質段階毎に試験により C-S-H からの CaO 溶脱率と MI 値との相関を取る必要があり、多大な時間と労力を要する事を意味する。

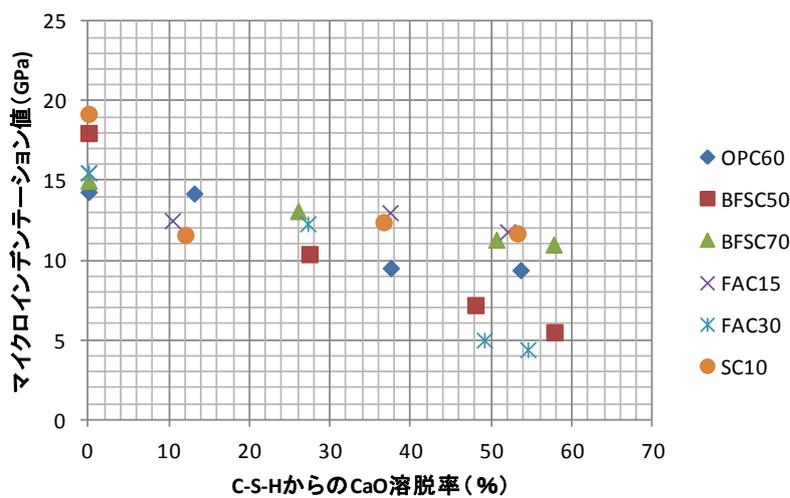
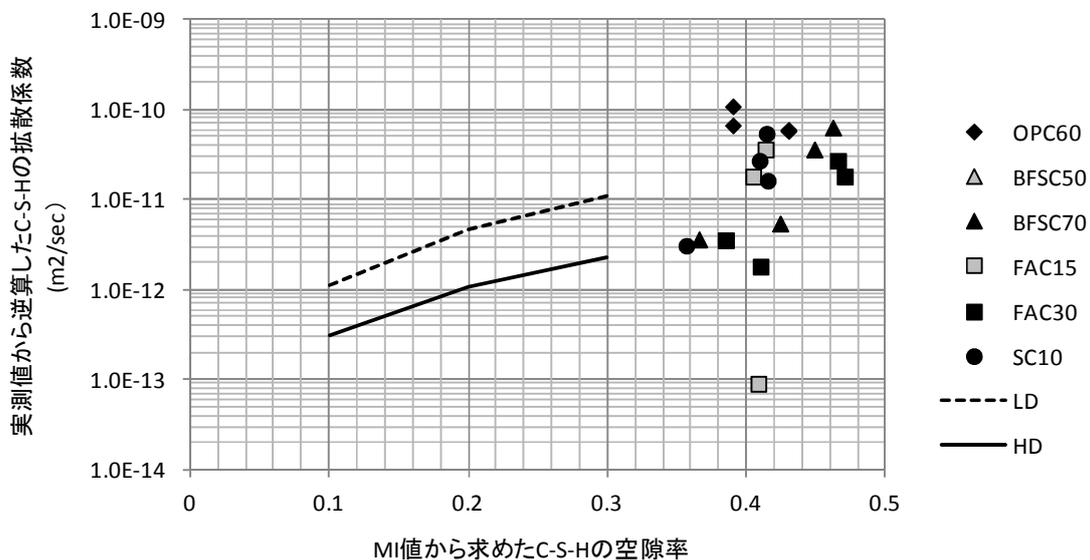


図 2.4.1-12 C-S-H からの CaO 溶脱率とマイクロインデンテーション値の関係

従来モデル[3]で適用している Bejaoui らの C-S-H の充填率と拡散係数の関係[21]と、本検討で対象とした C-S-H の充填率（空隙率）と拡散係数の値を一緒にプロットした結果を図 2.4.1-13 に示す。C-S-H の充填率（空隙率）は MI 値から算出したものであり、ここに示した C-S-H の拡散係数はセメントペースト試料の拡散係数測定値から逆算して求めた C-S-H の拡散係数である。また、図中には Bejaoui らがモデル化した C-S-H の空隙率と C-S-H の拡散係数の相関を図示した。C-S-H の拡散係数の算出には、これまでは図 2.4.1-10 に示す Bejaoui らの研究成果を使用しているが、本検討で対象とした試料は Bejaoui らがモデル化した空隙範囲から外れている。図 2.4.1-11 では Bejaoui らの相関式を拡張して使用したが、溶脱が進行して高い空隙率の試料にこのモデルを適用することは難しく、同一の空隙率でもセメント種類が異なれば拡散係数が異なるため、セメントの種類ごとの溶脱の進行状況に応じた C-S-H 部分の拡散係数を算出可能なモデルが必要と考えた。



#### a. 普通ポルトランドセメントの C-S-H に関して

普通ポルトランドセメントの C-S-H は、反射電子像の輝度によって高密度型 C-S-H と低密度型 C-S-H が存在することが確認されており、Jennings は、HD-C-S-H は水蒸気が侵入できるが、窒素ガスは侵入できない部分として定義している[23][24]。また、Jennings らは、ナノインデンテーション法によって硬化セメントペースト中の C-S-H の弾性係数を測定した結果、弾性係数は約 20GPa と 30GPa の 2 つに分布していることを明らかにしている。これは C-S-H の最小単位 Globule がコロイドのように凝集していると解釈し、緩やかに凝集している C-S-H の状態を低密度 C-S-H (LD C-S-H)、強く凝集している状態を高密度 C-S-H (HD C-S-H) と説明している[23]。

一方、反射電子像や SEM によって内部 C-S-H と外部 C-S-H が観察され、C/S の比の違いはわずかであり、高温養生を行うことによって内部 C-S-H の形成が促進されることが報告されている[25][26][27]。また、Richardson らは TEM 観察によって内部 C-S-H と外部 C-S-H の形状の違いを報告している[28]。これは内部 C-S-H、外部 C-S-H が HD-C-S-H、LD-C-S-H と一致するわけではないが、密度や形状が異なる C-S-H が存在することは明らかである。

#### b. セメント種の違いによる C-S-H の密度に関して

RH11%の重量を基準とした C/S と C-S-H 密度の関係について、C/S と密度  $\rho_{CSH}$  が線形の関係にあることが報告されている[29]。

$$\rho_{CSH} = 0.459 \times (C/S) + 1.392$$

比表面積  $S_{CSH}$  についても同様に下記の関係式が報告されている。

$$S_{CSH} = 269.3 - 325.1 \times \log(C/S)$$

これらの関係式は合成 C-S-H や混和材を用いたセメントペーストのデータを対象としたものであり、幅広いセメントに対して適用が可能である。一方、Pipat らはフライアッシュを混和したセメントペースト試料の C-S-H 密度はフライアッシュ置換率と C-S-H の生成量によって異なることを報告しており、フライアッシュ置換率が高いほど密度は低いことを報告している[30]。また、圧縮強度とゲルスペース比の関係からセメント 1cm<sup>3</sup> から生成されるゲルの膨張率は 2.06cm<sup>3</sup> であるのに対して、フライアッシュ 1cm<sup>3</sup> の反応によって生成されるゲルは 2.5cm<sup>3</sup> 程度とすることによって圧縮強度とゲルスペース比の間に非常に強い相関が得られることが確認されている[31]。したがってフライアッシュを混和した際に生成される C-S-H の密度は普通ポルトランドセメントの C-S-H とは異なることが考えられる。

近年では固体 NMR の結果から C-S-H の密度が検討されており、C-S-H の密度は、水和反応率が 0.4 程度では 2.73g/cm<sup>3</sup>、0.9 程度では 2.65g/cm<sup>3</sup> であり、ゲル水を含む見かけの密度は 1.8 から 2.1g/cm<sup>3</sup> に増加すると報告されている[32]。

さらに、Richardson らは混合セメントの C-S-H の組成について、TEM 観察の結果から[33]、

$$Si/Ca = 0.4277 + 2.366(AI/Ca)$$

と示しており、C-S-H 中の Al が増加すると Si/Ca が増加し、それは Al/Ca に比例して増

加することを示している。Al はシリケートアニオン鎖のブリッジングの位置に入ることが多いことから、フライアッシュ等の Al 量の多い混和材を置換することによって C-S-H の構造が変化していることが推測される。また、TEM 観察によって混合セメント中の C-S-H の形態は普通ポルトランドセメント水和物の C-S-H と異なっていることも報告されている[34][35]。以上の結果から、フライアッシュや高炉スラグといった混和材によって C-S-H の構造変化が生じていることは明らかである。C-S-H の構造変化によって C-S-H 表面の性状が変化するとともに C-S-H によって形成されている細孔構造も変化していることが予想される。

c.文献調査まとめ

文献調査の結果、構造の異なる C-S-H が存在する事、また、セメント混和材によって C-S-H の構造変化が生じている事が判明した。以上のことから、C-S-H の細孔構造はセメント種毎に異なる可能性があると考えた。そのため、C-S-H の溶脱現象を考慮した C-S-H 拡散係数の予測モデルにおいて、セメント種毎に相関を取る事が妥当であると判断とした。

3) C-S-H の溶脱現象を考慮した拡散係数予測モデルの検討

図 2.4.1-14 は平成 27 年度に検討した、セメントペースト硬化体の CaO 溶脱率とセメントペーストの拡散係数（試験値）から逆算した C-S-H の拡散係数の関係を示したものである。図 2.4.1-14 に示す様に、セメント種類毎に Ca の溶脱に伴う拡散係数の変化の挙動は異なっていた。一方で、同じセメント種類であれば、混和材の添加量が変わっても同じ相関式で表現が出来た。この結果を踏まえ、以下に混合セメントを考慮した、溶脱に伴う C-S-H の拡散係数変化を予測するためのモデルについて検討した。

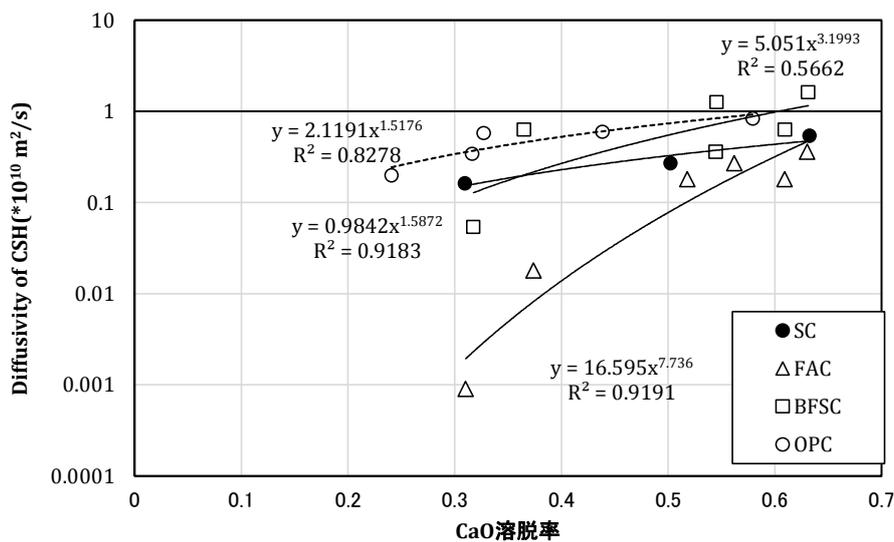


図 2.4.1-14 セメント種ごとの溶脱率と拡散係数の関係  
平成 27 年度報告書[2]より再掲

平成 28 年度は、C-S-H 中の CaO 溶脱率とセメントペーストの拡散係数（試験値）から逆算した C-S-H の拡散係数の相関を検討した。C-S-H のモル組成は  $\text{CaO} \cdot y(\text{SiO}_2) \cdot 1.1(\text{H}_2\text{O})$  とした。結晶水重量は C/S 比によっても変化するが、Atkinson の C-S-H のモデル固相の  $\text{H}_2\text{O}$  のモル量は CaO の 1.047~1.1 となっていることから、ここでは簡易的に 1.1 とした。C-S-H の CaO 量は、EPMA からセメントペースト部分の CaO 重量%の平均値を求め、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  分を差し引いた値とした。SiO<sub>2</sub> 量は EPMA からセメントペースト部分の SiO<sub>2</sub> 重量%の平均値を求めて使用した。EPMA の測定では固相の密度により重量%が相対的に変化する。セメントペースト中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はほとんど溶脱しないことから、初期試料の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と溶脱試料の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量を比較し、簡易的に密度補正した。

C-S-H からの CaO 溶脱率と実測値から逆算した C-S-H の拡散係数を図 2.4.1-15 に示す。セメント種類ごとに比較的良好な相関が認められた。なお、BFSC, FAC に関しては混和材の添加量による大きな差異は認められなかった。OPC は溶脱に伴う拡散係数の変化がほとんど見られなかったことから、平成 28 年度は溶脱の進行に伴う拡散係数の変化はしないとして計算した。

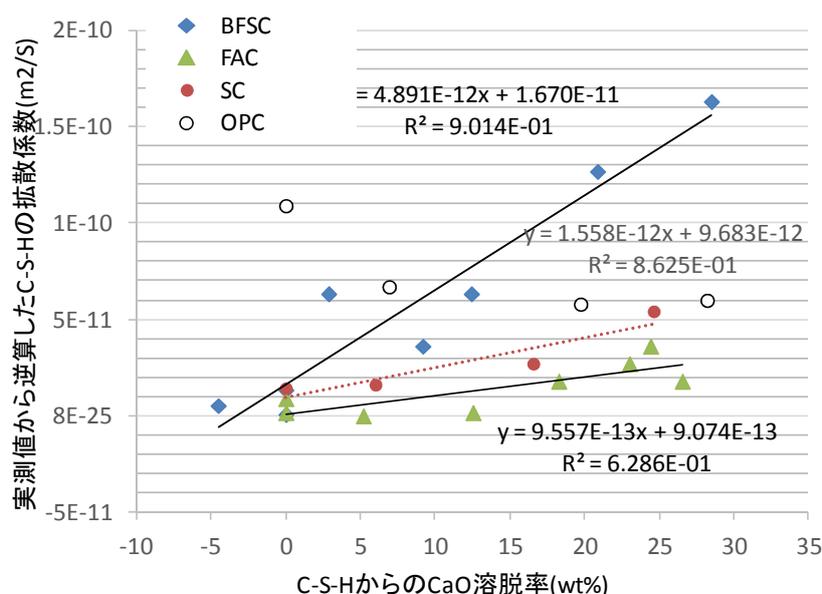


図 2.4.1-15 CaO 溶脱率と実測値から逆算した C-S-H の拡散係数

#### 4) 拡散係数予測モデルによる拡散係数の予測

前述した C-S-H の溶脱過程モデルを組み込んだ拡散係数予測モデルを使用して健全試料の SEM 像から拡散係数を予測した結果と溶脱後のセメントペーストの拡散係数の実測値の相関を図 2.4.1-16 に示す。本検討におけるセメント変質試験結果及び解析結果については、章末の 2 章付録に記した。

本検討で構築した C-S-H の溶脱過程モデルを使用することで、健全試料の SEM 像があれば溶脱試料の拡散係数を予測でき、実測値と予測値の差異も従来モデル[3]の解析結果（図

2.4.1-11) と比較し小さくなった。また、溶脱の進行に伴い拡散係数が大きくなる傾向を再現することができた。

以上の様に、初期物性の 3 次元モデルがあれば、CaO の溶脱量を設定することで、拡散係数の変化を推定することができるモデルの信頼性を向上させる事が出来た。

実測値と予測値の差異は CaO 溶脱率と実測した拡散係数から逆算して求めた C-S-H の拡散係数の相関係数が反映されている。拡散係数が小さいほどバラつきが大きいことから、溶脱に対する指標は CaO 溶脱率だけではない可能性があると考えた。

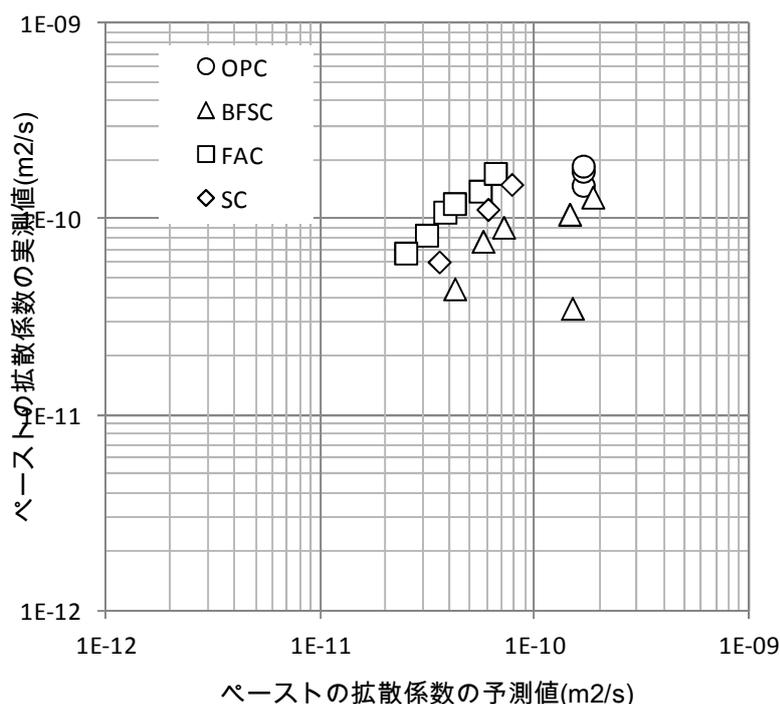


図 2.4.1-16 拡散係数の予測値と実測値の相関

### (3) 多様なセメント材料の物質移行特性のモデル化に関するまとめと課題の整理

各種セメント硬化体の溶脱に伴う拡散係数変化を予測するモデルを検討した。溶脱に伴う C-S-H の拡散係数を予測するための物質移行モデルについて、平成 28 年度はセメント種類ごとに溶脱に伴う C-S-H の CaO 溶脱率と、セメントペーストの拡散係数から逆解析により求めた C-S-H の拡散係数との相関式から、拡散係数を予測する物質移行モデルを構築した。得られた C-S-H の拡散係数を拡散係数予測モデルに適用することにより、健全試料の反射電子像 (3 次元モデル) があれば、CaO の溶脱に応じて変化する拡散係数を予測でき、実測値と予測値の差異も従来法と比較し小さくなった。

以上の様に、C-S-H の拡散係数予測について、混和材の添加量に関わらず各セメントに 1 つの式で予測が可能となった。一方で、セメント種類に依存しない指標を見つけることができず、検討の余地がある可能性がある。また、モデルの適用性についても本検討の範囲で確認されたことであり、今後さらに検証データを蓄積していくことが重要だと考えている。

## 2.4.2 モルタル材料への適用性に関する課題の整理

平成 27 年度までに検討したモルタル材料の化学変質に伴う物質移行特性（拡散係数）変化の算定手法について、平成 28 年度はこれまでの成果及び変質時の物質移行特性の算定に当たっての課題を再度整理した。本検討においては、セメント系材料に汎用的に適用できるモデルを構築することを目指し、骨材の周囲に形成される遷移帯についても考慮する事としている。平成 28 年度は、従来から課題として挙がっていた遷移帯の拡散係数の設定の仕方を中心に検討を行った。

### (1) モルタル材料の拡散係数予測モデル（マルチスケール拡散係数予測モデル）の概要

#### 1) 概要

モルタル材料と前項までに記載したセメントペーストとの差異は、モルタル材料には骨材が含まれる点にある。一般的には骨材は溶脱しないことから、モルタルの溶脱現象を評価する上で、セメントペーストからの Ca の溶脱と骨材の周囲に形成される遷移帯部分の溶脱が重要である。以下、モルタル材料の拡散係数予測モデル（以下、マルチスケール拡散係数予測モデルと表記）の概要を述べる。

まず、セメントペーストの場合と同様、モルタル材料の断面の反射電子像と配合を基に 3 次元モデルを構築する。この 3 次元モデルにおいては、セメントペースト、骨材、遷移帯の各相に分離している。

次に、モルタル材料の溶解に伴う変質状態を溶脱過程モデルから求める。溶脱過程モデルについては、現時点ではセメントペーストの構成要素である  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  および C-S-H について考慮している。溶解変質後の状態は、3 次元モデルに反映する。

続いて、物質移行モデルでは、セメントペースト及び遷移帯を物質が移行すると仮定し、セメントペースト及び遷移帯の拡散係数を設定する。セメントペーストについては、前項に記載した拡散係数予測モデルを使用して拡散係数を算出する。遷移帯については、現状では、既往の研究に基づく拡散係数を設定している。

最後にセメントペースト及び遷移帯の拡散係数を 3 次元モデルに適用し、ランダムウォーク法にてセメント系材料全体の拡散係数（物質移行特性）を算出する。このモデルをマルチスケール拡散係数予測モデルと呼び、以下にその概要を図 2.4.2-1 示す。

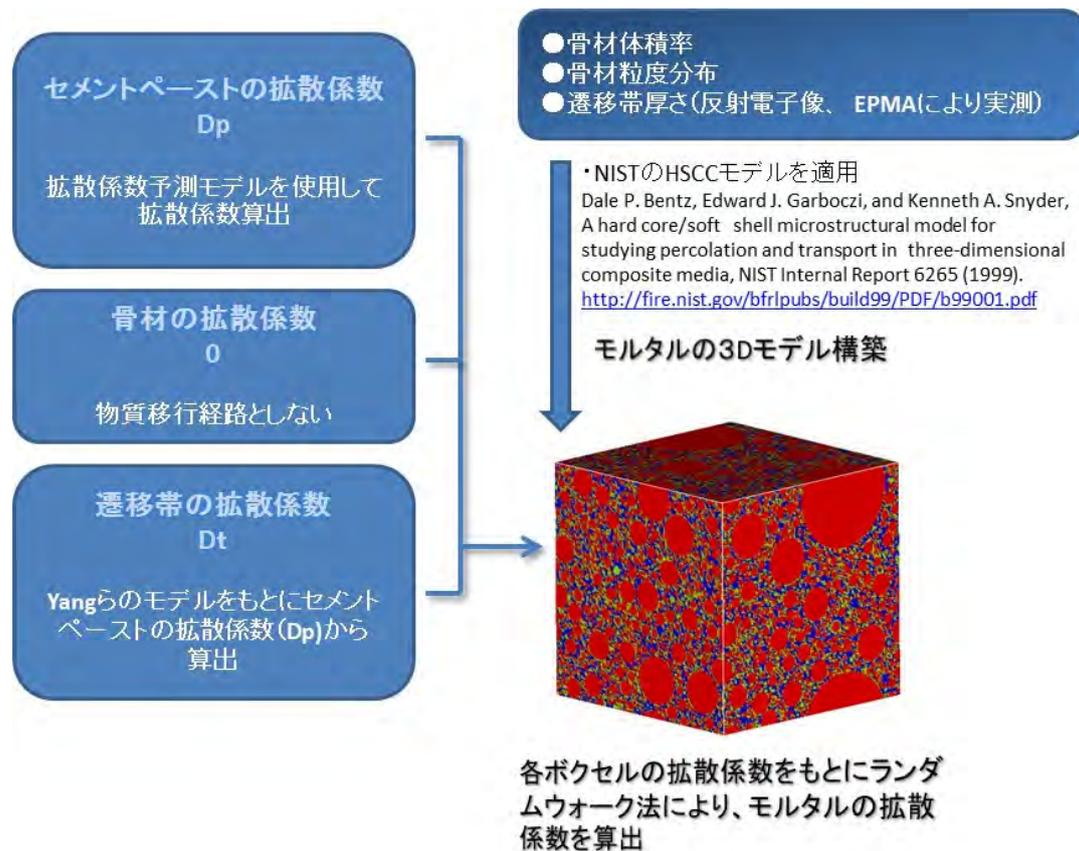


図 2.4.2-1 マルチスケール拡散係数予測モデルの概要

## 2) 3次元モデルの概要

平成 24 年度までに検討したモデルではセメントペーストを対象としており、モルタル試料の解析は困難であった（1cm 角の立方体の解析を行う場合、1voxel を 10 $\mu$ m としたとき 1000 $\times$ 1000 $\times$ 1000 のモデルを解析する必要がある）。そこで NIST で開発された HCSS モデル[36]を用いて拡散係数の推定を行うこととした。HCSS モデルでは異なるスケールの解析を組み合わせるマルチスケールでの解析を行うことが可能である。

Bentz ら[37]は、水セメント比、水和率、骨材量が拡散には大きく影響することを明らかにしている。そこで、今回は骨材を球形と仮定して解析を行った。本検討では、健全試料の断面の SEM 反射電子像と配合の情報を基に、3次元モデルを作成した。また、骨材をランダムに粒度分布に従って空間中に配置し、遷移帯は骨材の周囲に一様に分布していると仮定した。

## 3) 溶脱過程モデルの概要

モルタル試料の溶脱現象は以下のようにモデル化した。フロー図を図 2.4.2-2 に示す。

### ○ペースト部分

2.4.1 において検討した溶脱過程モデルを適用する。具体的には Ca(OH)<sub>2</sub> は粗大空隙になり、C-S-H は図 2.4.1-15 に示す C-S-H からの CaO 溶脱率と C-S-H の拡散係数の関係を用いた。

#### ○遷移帯部分

遷移帯部分は、平成 25 年度に報告した EPMA によって実測した健全試料の遷移帯厚さ [10] を使用し、溶脱に伴い遷移帯厚さは変化しないと仮定した。

OPC モルタルの骨材周囲には水酸化カルシウムの組成に近い CaO 濃度が高い層が形成されていた。周辺ペースト部分に比較して CaO/SiO<sub>2</sub> モル比が高い部分の厚さを測定し、遷移帯厚さとした。ただし、W/C が小さい OPC モルタル試料では骨材周囲には水酸化カルシウムと推定される CaO 濃度の高い層は観察されず、COMP 像から空隙が多い層が観察された。周辺ペースト部分に比較して密度の小さい部分の厚さを測定し、遷移帯厚さとした。

混合セメント (BFSC、FAC) モルタルの骨材周囲には水酸化カルシウムと推定される CaO 濃度の高い層は観察されなかった。BFSC モルタル試料では COMP 像から空隙が多い層が観察されたことから、周辺ペースト部分に比較して密度の小さい部分の厚さを測定し、遷移帯厚さとした。FAC モルタル試料は密度が小さい層も観察されなかったことから遷移帯は無いと判断し、計算に遷移帯を考慮しなかった。

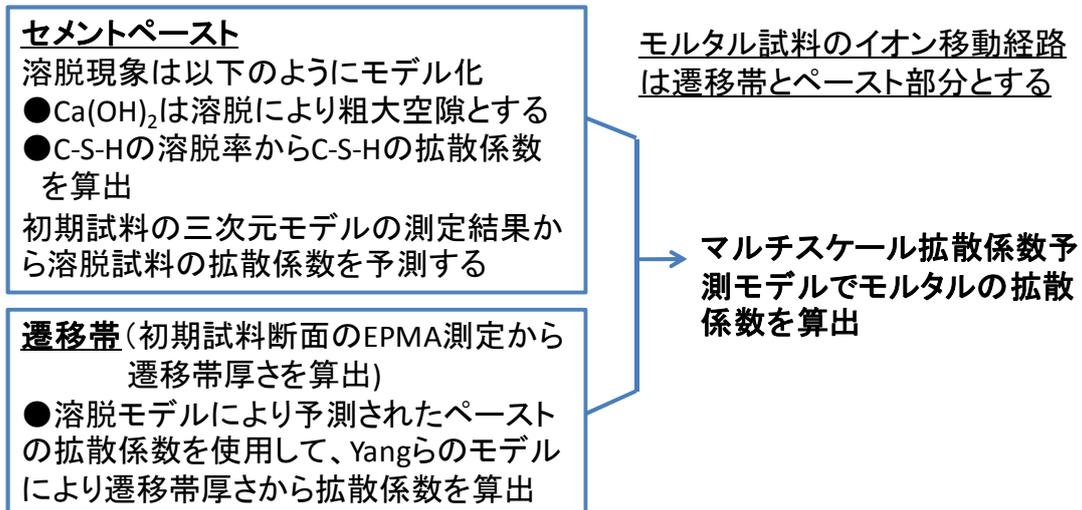


図 2.4.2-2 溶脱過程モデルの概要及び溶脱に伴うモルタルの拡散係数の予測

#### 4) 物質移行モデルの概要

本検討では、骨材は物質移行経路にならないとし、イオンはセメントペーストと遷移帯を移動するとした。

##### a.セメントペースト

セメントペーストの拡散係数は、反射電子像による相分離をもとに、2.4.1 において検討した拡散係数予測モデルを使用して算出した。

##### b.遷移帯

遷移帯部分の拡散係数は、Yang ら [38] らの遷移帯厚さと拡散係数の相関をモデル化した

研究を適用して設定した。Yang らは骨材量の異なるモルタルの電気泳動試験から塩化物イオンの拡散係数の測定を行っている。骨材は球形と仮定しその周囲に一様に遷移帯が存在するとし、実測値に一致するように遷移帯厚さと遷移帯の拡散係数を算出している。Yang らの研究では、遷移帯厚さ 20、40、50 $\mu\text{m}$  としたときに、モルタル全体の拡散係数が実測値と一致する遷移帯の拡散係数を求め、遷移帯厚さと拡散係数比の関係を導いている。算出方法は移動経路がセメントペースト部分と遷移帯の部分の 2 つとして算出し、下式により、モルタルの拡散係数を求めている。

$$D_{cl} = D_0(1 - V_f)^{1.5} + D_0(\alpha - 1)\beta V_f$$

ここで、 $D_{cl}$ :モルタル中の拡散係数、 $D_0$ :セメントペーストの拡散係数、 $V_f$ :骨材体積比、 $\alpha D_0$ :遷移帯の拡散係数、 $\beta V_f$ :遷移帯の体積比である。

本検討では、EPMA によって実測した遷移帯厚さから、Yang らの遷移帯厚さと拡散係数値の関係（文献[38]の P.1564 Fig.6）より遷移帯の拡散係数をセメントペーストに対する比（拡散係数比）として算出した。また、モルタルの溶脱が進行しても拡散係数比は変化しないと仮定した。この事は、モルタルの溶脱の進行に伴いセメントペーストの拡散係数が増加するのに伴い、遷移帯の拡散係数も比例して増加すると仮定したことを意味する。なお、OPC モルタルの骨材周辺の遷移帯には水酸化カルシウムが多く存在しており、混合セメントモルタルの骨材周辺は密度が低くなっていた。Yang らの検討ではセメント種類については検討していないため、適用性に関する課題はあるが、本検討ではいずれの場合も Yang らの提案する拡散係数比のモデルを適用して拡散係数を求めた。

## (2) マルチスケール拡散係数予測モデルによる予測結果と実測値の関係

セメントペースト部分の反射電子像から三次元モデルを構築し物質移行モデルを使用して、拡散係数予測モデルによりセメントペーストの拡散係数を算出した。前述のとおり、遷移帯の拡散係数は Yang らの研究をもとにセメントペーストの拡散係数に対する比率として決定（遷移帯厚さは実測値）した。平成 28 年度にこれらの拡散係数を用いて、マルチスケール拡散係数予測モデルを使用して、溶脱したモルタル試料の拡散係数を予測した結果と実測値の関係を図 2.4.2-3 に示す。

予測値は実測値よりも低い値となり、溶脱したモルタル試料の拡散係数を再現できなかった。また、予測値ではセメント種類により拡散係数に差異が生じたが、実測値はセメント種類による差が見られなかった。溶脱が進んだモルタルで拡散係数の実測値に差異が生じなかった事は、セメントペーストの拡散係数においても、溶脱が進んだ試料で OPC ペーストと混合セメントペーストの差が見られなくなった事と傾向は一致していた。本試験で作製したモルタルの溶脱試料は極めて溶脱が進んだ状態となっており、粗大な空隙が多く、その影響で実測値ではセメント種類や溶脱率による影響が見られなかったと考えた。

マルチスケール拡散係数予測モデルで健全なモルタル試料の拡散係数は比較的良好に再現できていることから[2]、モデルの前提条件とした骨材の形状（球体近似）や遷移帯厚さの測定結果

等には大きな齟齬はないと考えられる。一方で、健全なモルタルにおいては OPC モルタルと混合セメントモルタルとで実測値と解析値の大小の傾向が異なっており、OPC モルタルと混合セメントモルタルでは水酸化カルシウムが遷移帯付近に多く存在しているかどうかなどの遷移帯組成が違ふことが影響している可能性がある。

また本検討のマルチスケール拡散係数予測モデルにおいては、OPC モルタル及び混合セメントモルタルともに、溶脱の進行に伴い遷移帯の厚さが変化せず、遷移帯の拡散係数はセメントペーストと常に一定の比率を保ちながら増加するとの仮定に基づき拡散係数を予測しているが、その仮定が適切かの検討が必要である。

以上を踏まえると、溶脱後のモルタル試料において実測値と予測値に差異が生じた原因として、溶脱に伴う遷移帯の拡散係数の変化を適切に予測できていない事の影響が大きいと考えた。

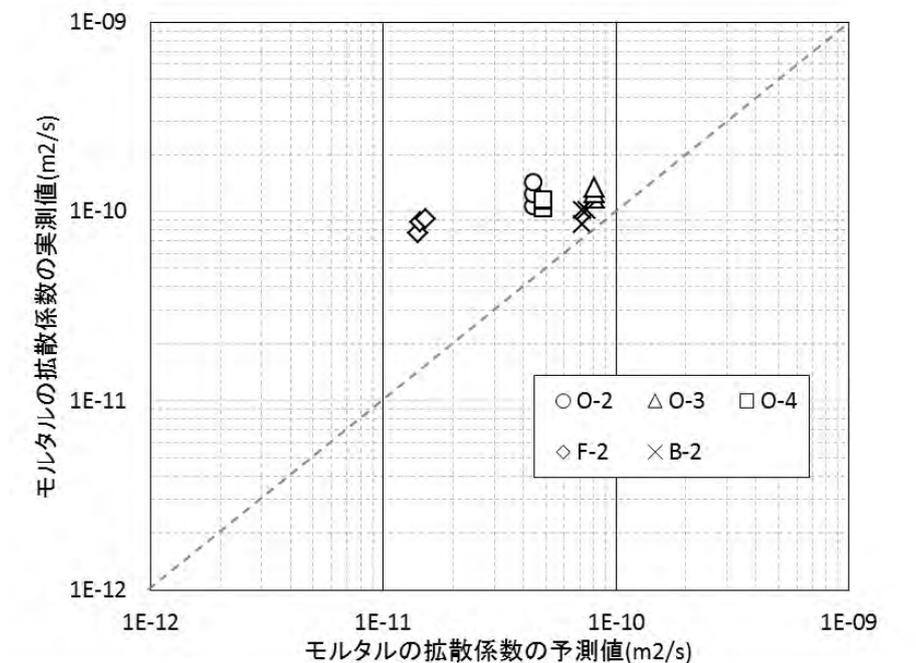


図 2.4.2-3 モルタルの拡散係数の実測値と予測値(溶脱試料)

O : 普通ポルトランドセメント (OPC)、F : フライアッシュセメント (FAC)、B : スラグセメント (BFSC) のモルタルを示す

### (3) 溶脱後の遷移帯が物質移動に及ぼす影響についての調査

#### 1) 実施概要

本検討では、OPC モルタルと混合セメントモルタルともに、溶脱の進行に伴い遷移帯厚さは変化せず、遷移帯の拡散係数はセメントペーストと常に一定の比率を保ちながら増加すると仮定して、遷移帯部分の拡散係数を Yang らのモデル[38]に基づきセメントペースト部分の拡散係数予測値から算出した。しかし、実際の溶脱試料の EPMA による組成分布の測定結果 [2]では、遷移帯の部分の組成や空隙にセメントペーストとの差はなく、セメントペーストと

同様に  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比が低下していた。以上のことから、本検討にてマルチスケール拡散係数モデルでの予測値と実測値との間に差異が生じた原因として、溶脱後の遷移帯の拡散係数を適切に予測できていない事が考えられたため、溶脱後の遷移帯が物質移動に及ぼす影響についての文献調査及び試験を実施した。

## 2) 文献調査結果の概要

溶脱後の遷移帯に関する文献調査を実施した。その結果の概要を以下に記す。

平成 25 年度は配合、養生条件等が遷移帯の形成に与える影響を調査し、遷移帯を形成しない条件を検討した。

平成 28 年度に新たに得られた知見を以下に記す。骨材とセメントペースト界面に存在する遷移帯については電子顕微鏡観察結果から  $25\sim 50\mu\text{m}$  の範囲で広がりをもっているとの報告がなされている。内川らは遷移帯の厚さは、モルタルで  $30\mu\text{m}$ 、コンクリートでは  $25\mu\text{m}$  であり、材齢 7 日で最大となると報告している[39]。反射電子像などの測定結果からも遷移帯中では空隙が多い領域が広がっている[40]。また、シミュレーション結果からも検討がなされている[41][42]。一方、近年では X 線 CT によって溶脱後の試料を観察した研究例も報告されている[43]。人見ら[44]は最大粒径  $210\mu\text{m}$  以下の細骨材と普通ポルトランドセメントでモルタルと、そのモルタルを電気化学的促進法により  $\text{Ca}$  を溶脱させた試料を作製し Spring-8 を利用して X 線 CT を測定している。遷移帯と表記されていなかったが健全試料では骨材周りに空隙の多い部分があることが確認されている。溶脱試料に関しては空隙量の増加は確認されているが、遷移帯を区別することはできなかった。また、溶脱後に遷移帯が物質移動に及ぼす影響を定量的に評価した研究例は報告されていなかった。

## 3) 溶脱に伴う遷移帯の変化を検討するための試験

文献調査では遷移帯の変質挙動を明確に出来なかったことを受け、溶脱に伴う遷移帯の変化を確認する事、更にこれまでに設定していた仮定が妥当かを検討する事を目的に、試験を開始した。平成 28 年度は、 $\text{CaO}$  溶脱試料を作製するために、モルタル試料を硝酸アンモニウム溶液へ浸漬した。また、溶脱前の初期試料の SEM/EDS による観察を実施した。

### a. 試験試料

本試験には、平成 25 年度に成型、養生したモルタルを  $\Phi 30\text{mm}\times 5\text{mm}$  (拡散係数測定用) 及び  $30\text{mm}\times 30\text{mm}\times 5\text{mm}$  (分析用) に切断して使用した。モルタルの成型、養生条件は以下のとおりであり、試料の一覧を表 2.4.2-1 に示す。

セメント：・普通ポルトランドセメント (OPC)

・スラグセメント 高炉スラグ/OPC=7/3 (BFSC70)

・フライアッシュセメント フライアッシュ/OPC=3/7 (FAC30)

骨材：一般的な陸砂

配合：W/C 2 水準

骨材量：2 水準

養生：50°C 封緘養生，3 か月の後、室温保管

モルタルの作製条件には遷移帯が形成されるように高 W/C の配合を入れた。なお、ブリーディング水が発生する程度の配合でないと遷移帯の形成が見られない可能性があるため、ブリーディング水発生を回避する手段は講じなかった。また、W/C を変えても骨材体積とペースト体積が同じとなるように配合を決定した。

表 2.4.2-1 モルタルの配合と試料の略称

配合		OPC	BFSC70	FAC30
S/P(Vol)	W/C			
1.0	0.5	O-2	B-1	F-1
	0.6	O-3	—	—
1.4	0.5	O-4	—	—

#### b. 溶脱試験

CaO 溶脱試料を作製するために、モルタル試料を硝酸アンモニウム溶液に浸漬した。溶脱試験条件と試料名を表 2.4.2-2 に示す。

- ・ 溶脱水準：3 水準
- ・ 硝酸アンモニウム溶液濃度 0.05M
- ・ 液固比（質量比） 100、150、250（ペースト分に対して）

表 2.4.2-2 溶脱試験条件と試料名

セメント種類	S/P 体積比	W/(C+B) 重量比	試料厚さ (mm)	濃度 (mol/L)	液固比	試薬/固相比* (NS 比)	試料名
OPC	1.0	0.5	5.0	0.05	100	0.4	O-2-N0.4
					150	0.6	O-2-N0.6
					250	1.0	O-2-N1.0
	1.0	0.6	5.0	0.05	100	0.4	O-3-N0.4
					150	0.6	O-3-N0.6
					250	1.0	O-3-N1.0
	1.4	0.5	5.0	0.05	100	0.4	O-4-N0.4
					150	0.6	O-4-N0.6
					250	1.0	O-4-N1.0
FAC	1.0	0.5	5.0	0.05	100	0.4	F-1-N0.4
					150	0.6	F-1-N0.6
					250	1.0	F-1-N1.0
BFSC	1.0	0.5	5.0	0.05	100	0.4	B-1-N0.4
					150	0.6	B-1-N0.6
					250	1.0	B-1-N1.0

\*ペースト重量に対する比

#### c. 初期試料の分析方法

溶脱試験前の初期試料について、走査電子顕微鏡 (SEM: 日立ハイテクノロジーズ社製、SU5000) を使用し、15 kV の加速電圧で発生した反射電子より試料断面の形態情報を取得した。また、EDS を使用して所定箇所の元素組成の分析を実施した。

#### d. 初期試料の分析結果

反射電子像観察と組成分析の結果を図 2.4.2-4～図 2.4.2-8 に示す。本分析では EDS による組成分析を行うため、観察面は鏡面研磨した。EDS の測定位置は像中に「+」表記で示しており、そのポイント No.と EDS 測定濃度の No.が対応している。反射電子像は測定対象の密度によって輝度が異なり密度が大きいものほど白く表示される。EDS により測定される化学組成は酸化物に換算して示してある。

O-2 の反射電子像を図 2.4.2-4 に示す。骨材の下部に白く表示される鉱物が観察される。白い部分の EDS 分析結果が No.1～5 である。ほとんどが CaO であり、白い鉱物は水酸化カルシウムであると判断された。この部分が遷移帯であると考えた。SEM 像 1～3 と 3 視野の観察をしたが、遷移帯厚さは大きくばらついており、3～30 $\mu\text{m}$  の範囲で観察された。平成 25 年度に実施した EPMA での評価の結果[10]では C/S 比が高く水酸化カルシウムが生成している層厚さは 23.4 $\mu\text{m}$  であり、平成 28 年度の結果と大きく異なることはなかった。No.6～10 は C-S-H と推定される部分の組成分析結果を示している。ばらつきはあるが 5 点の平均値は CaO/SiO<sub>2</sub> 比 (C/S) 1.83、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /SiO<sub>2</sub> 比 (A/S) 0.06 だった。

O-3 の反射電子像を図 2.4.2-5 に示す。O-2 と同様に骨材の下部に白く表示される鉱物が観察され、EDS の分析結果 (No.1～5) から、主要元素は Ca であり、水酸化カルシウムであると判断された。O-3 の水酸カルシウム層の厚さは 4～28 $\mu\text{m}$  程度であるが、O-2 に比較して骨材周辺に生成している水酸化カルシウム層は薄い印象がある。平成 25 年度に実施した EPMA による骨材界面の観察結果[10]では水酸化カルシウムが生成していると想定される高 C/S 比の領域が観察されず、骨材界面は空隙が多く密度の低い領域が観察されたことから、密度の低い部分を遷移帯として遷移帯厚さは 44.4 $\mu\text{m}$  とした。今回観察した視野では骨材周囲に空隙が多いようには見られなかったが、多くの視野を観察して判断する必要があると考えている。EDS 分析 No.6～10 は C-S-H と推定される部分の組成分析結果を示している。ばらつきはあるが 5 点の平均値は CaO/SiO<sub>2</sub> 比 (C/S) 1.87、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /SiO<sub>2</sub> 比 (A/S) 0.06 であり、O-2 と同じ組成だった。

O-4 の反射電子像を図 2.4.2-6 に示す。O-2、3 と同様に骨材の下部に白く表示される鉱物が観察され、EDS の分析結果 (No.1～5) から、主要元素は Ca であり、水酸化カルシウムであると判断された。O-4 の水酸化カルシウム層の厚さは 3～30 $\mu\text{m}$  程度であった。平成 25 年度に実施した EPMA での評価の結果[10]では C/S 比が高く水酸化カルシウムが生成している層厚さは 14 $\mu\text{m}$  であり、SEM/EDS の結果よりも小さかった。EDS 分析 No.6～10 は C-S-H と推定される部分の組成分析結果を示している。ばらつきはあるが 5 点の平均値は CaO/SiO<sub>2</sub> 比 (C/S) 1.47、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /SiO<sub>2</sub> 比 (A/S) 0.05 であり、O-2、3 に比較して C/S 比が低く、O-4 は骨材が多く含まれるため、組成分析時に周辺の骨材の情報が入ってしまったと考えた。

F-1 の反射電子像を図 2.4.2-7 に示す。骨材周囲に他の部分と異なる組織や組成の鉱物は観察されなかった。平成 25 年度に実施した EPMA での評価の結果[10]でも CaO 濃度が高い部分、密度が小さい部分ともに観察されず、遷移帯の形成は無かったと判断されており、今回の SEM/EDS の結果はそれと整合するものだった。C-S-H と判断される部分の EDS による組成分析結果 (No.1～5) は、ばらつきはあるが 5 点の平均値は CaO/SiO<sub>2</sub> 比 (C/S)

1.79、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比 (A/S) 0.11 であり、同じ配合の O-2 と比較して C/S 比は小さく、A/S は大きかった。フライアッシュはセメントに比較して Si、Al が多く、未水和のフライアッシュも観察されることから、未水和フライアッシュの情報も含んだデータとなっている可能性もあるが、フライアッシュが入ることで生成する C-S-H の組成が低 C/S 化、高 A/S 化したと考えた。

B-1 の反射電子像を図 2.4.2-8 に示す。骨材周囲に水酸化カルシウムと判断される鉱物は見られなかった。平成 25 年度に実施した EPMA での評価の結果[10]では、密度が小さい層が観察され、その部分を遷移帯と判断したが、若干空隙が多いように観察されるが、明確に区別することはできなかった。C-S-H と判断される部分の EDS による組成分析結果 (No.1~5) は、ばらつきはあるが 5 点の平均値は  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比 (C/S) 1.32、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比 (A/S) 0.26 であり、同じ配合の O-2 と比較して C/S 比は小さく、A/S は大きかった。スラグはセメントに比較して Si、Al が多く、未水和のスラグも観察されることから、未水和スラグの情報も含んだデータとなっている可能性もあるが、スラグが入ることで生成する C-S-H の組成が低 C/S 化、高 A/S 化したと考えた。

平成 28 年度 SEM/EDS 観察した試料は平成 25 年度に測定した試料と同一のものであるが、養生期間が異なるものである。平成 25 年度に観察した時点で  $50^\circ\text{C}$  で 3 か月間養生した試料であり、十分に水和が進んだ試料だと判断され、その後は室温で保管されたものなので、大きな変化はないと推測されるが、若干は水和が進行し、遷移帯部分も変化した可能性がある。したがって、今後評価する溶脱試料との比較のために、健全試料に関してもさらにデータ取得が必要である。

また、EPMA による測定、SEM/EDS による測定の両方において、遷移帯の形成状態にはばらつきが見られ、均一な層ではなかった。遷移帯厚さの算出には多くの視野の観察が必要だと考えた。

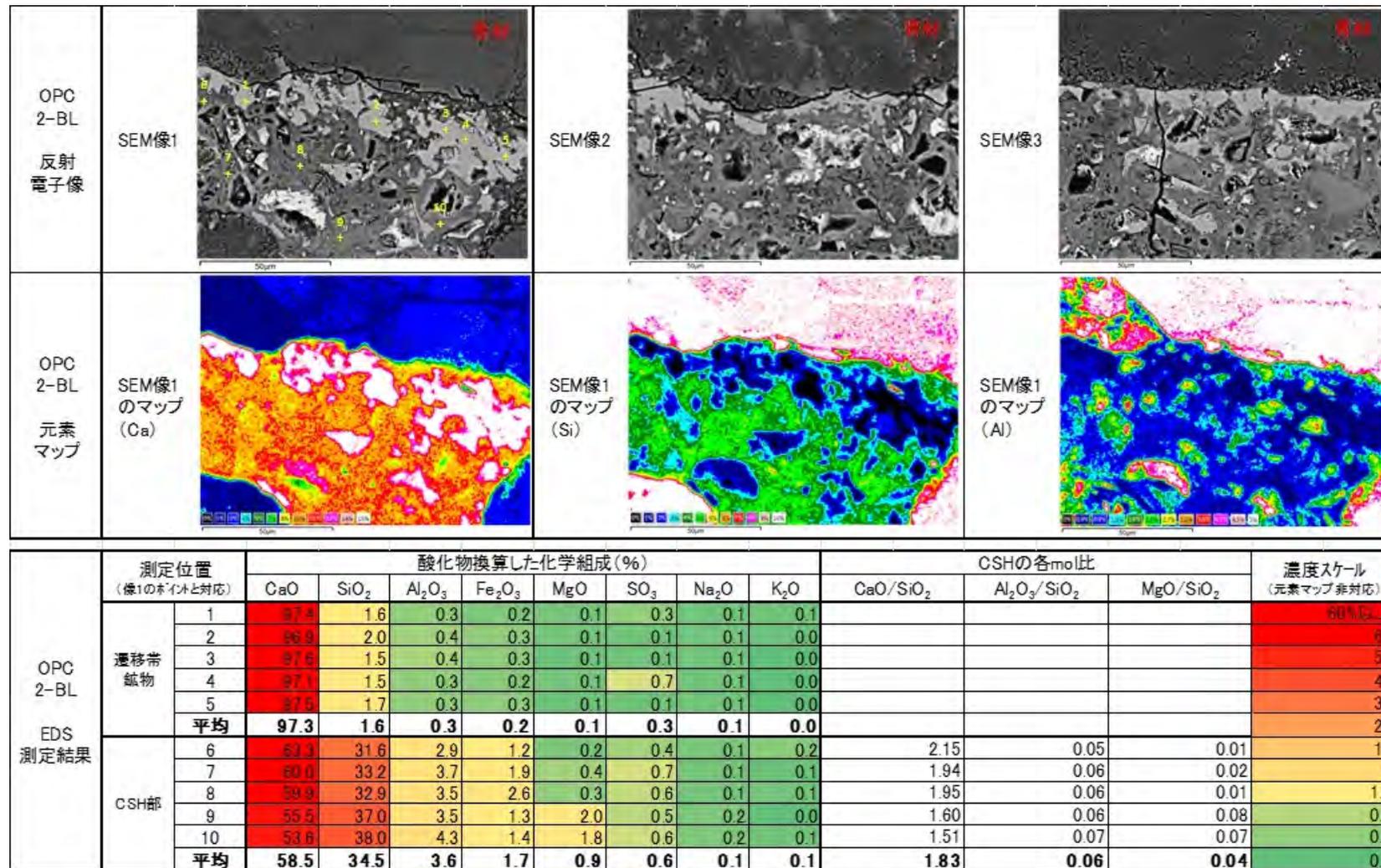
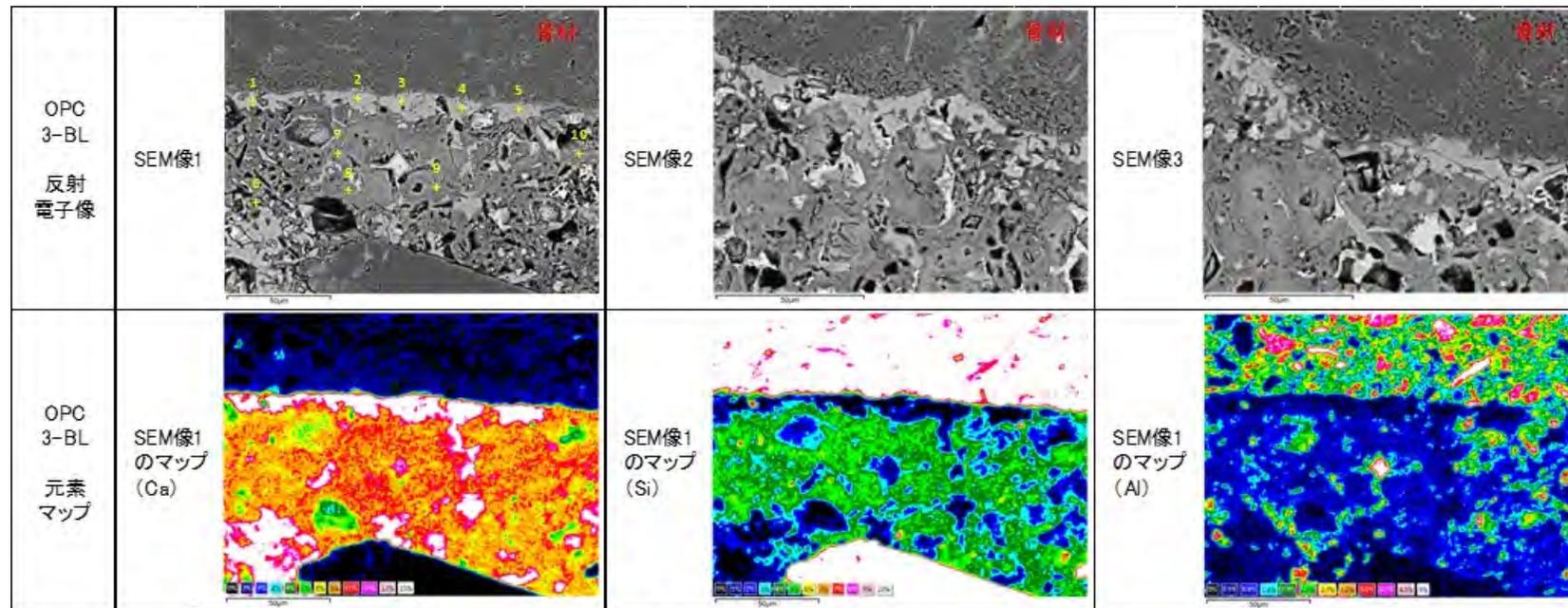
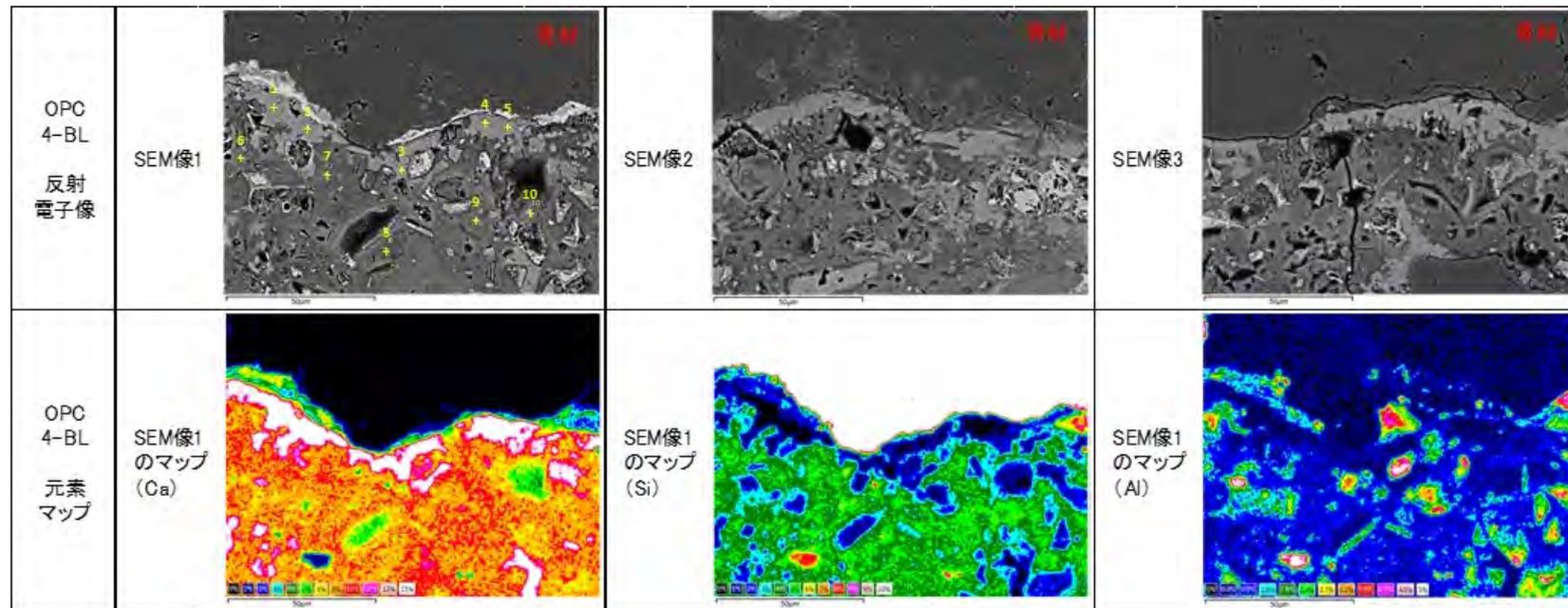


図 2.4.2-4 O-2 試料断面の SEM/EDS 観察結果



測定位置 (像1のネイトと対応)	酸化物換算した化学組成 (%)									CSHの各mol比			濃度スケール (元素マップ非対応)	
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO/SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	MgO/SiO <sub>2</sub>			
OPC 3-BL EDS 測定結果	遷移帯 鉱物	1	97.7	1.6	0.2	0.3	0.1	0.0	0.1	0.0				60%以上
		2	97.2	1.8	0.3	0.4	0.1	0.1	0.1	0.0				80
		3	98.0	7.2	1.2	2.0	0.1	0.4	0.1	0.1				50
		4	97.7	1.5	0.1	0.3	0.1	0.3	0.0	0.0				40
		5	97.2	2.0	0.3	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0				30
		平均	95.8	2.8	0.4	0.7	0.1	0.2	0.0	0.1				20
CSH部	6	45.8	41.9	4.4	3.6	3.5	0.4	0.4	0.0	1.17	0.06	0.12	10	
	7	59.2	34.3	3.5	1.4	1.0	0.4	0.1	0.1	1.85	0.06	0.04	5	
	8	66.8	24.9	4.5	1.1	0.1	3.5	0.1	0.1	2.83	0.11	0.01	1.0	
	9	55.8	38.4	2.8	1.4	0.9	0.4	0.1	0.1	1.56	0.04	0.03	0.5	
	10	61.0	33.8	2.7	0.8	1.1	0.5	0.1	0.1	1.93	0.05	0.05	0.3	
	平均	57.5	34.7	3.6	1.7	1.3	1.0	0.1	0.1	1.87	0.06	0.05	0.0	

図 2.4.2-5 O-3 試料断面の SEM/EDS 観察結果



測定位置 (像1のネイトと対応)	酸化物換算した化学組成 (%)									CSHの各mol比			濃度スケール (元素マップ非対応)	
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO/SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	MgO/SiO <sub>2</sub>			
OPC 4-BL EDS 測定結果	遷移帯 鉱物	1	97.6	1.6	0.1	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0				60%以上
		2	97.5	1.9	0.1	0.4	0.0	0.0	0.1	0.0				60
		3	97.3	2.0	0.3	0.3	0.1	0.1	0.0	0.0				50
		4	97.0	2.1	0.3	0.4	0.0	0.1	0.1	0.0				40
		5	86.1	10.8	0.8	2.0	0.0	0.2	0.1	0.1				30
		平均	95.2	3.7	0.3	0.7	0.0	0.1	0.0	0.0				20
CSH部	6	58.6	34.6	3.3	2.4	0.4	0.6	0.1	0.1	1.82	0.06	0.02	10	
	7	54.0	41.1	3.0	1.2	0.2	0.3	0.1	0.0	1.41	0.04	0.01	5	
	8	53.4	39.6	4.3	1.3	0.6	0.4	0.1	0.3	1.44	0.06	0.02	1.0	
	9	54.4	39.7	3.6	1.2	0.4	0.3	0.2	0.2	1.47	0.05	0.02	0.5	
	10	49.9	44.0	4.1	1.0	0.4	0.4	0.2	0.0	1.22	0.05	0.01	0.3	
	平均	54.1	39.8	3.7	1.4	0.4	0.4	0.1	0.1	1.47	0.05	0.02	0.0	

図 2.4.2-6 O-4 試料断面の SEM/EDS 観察結果

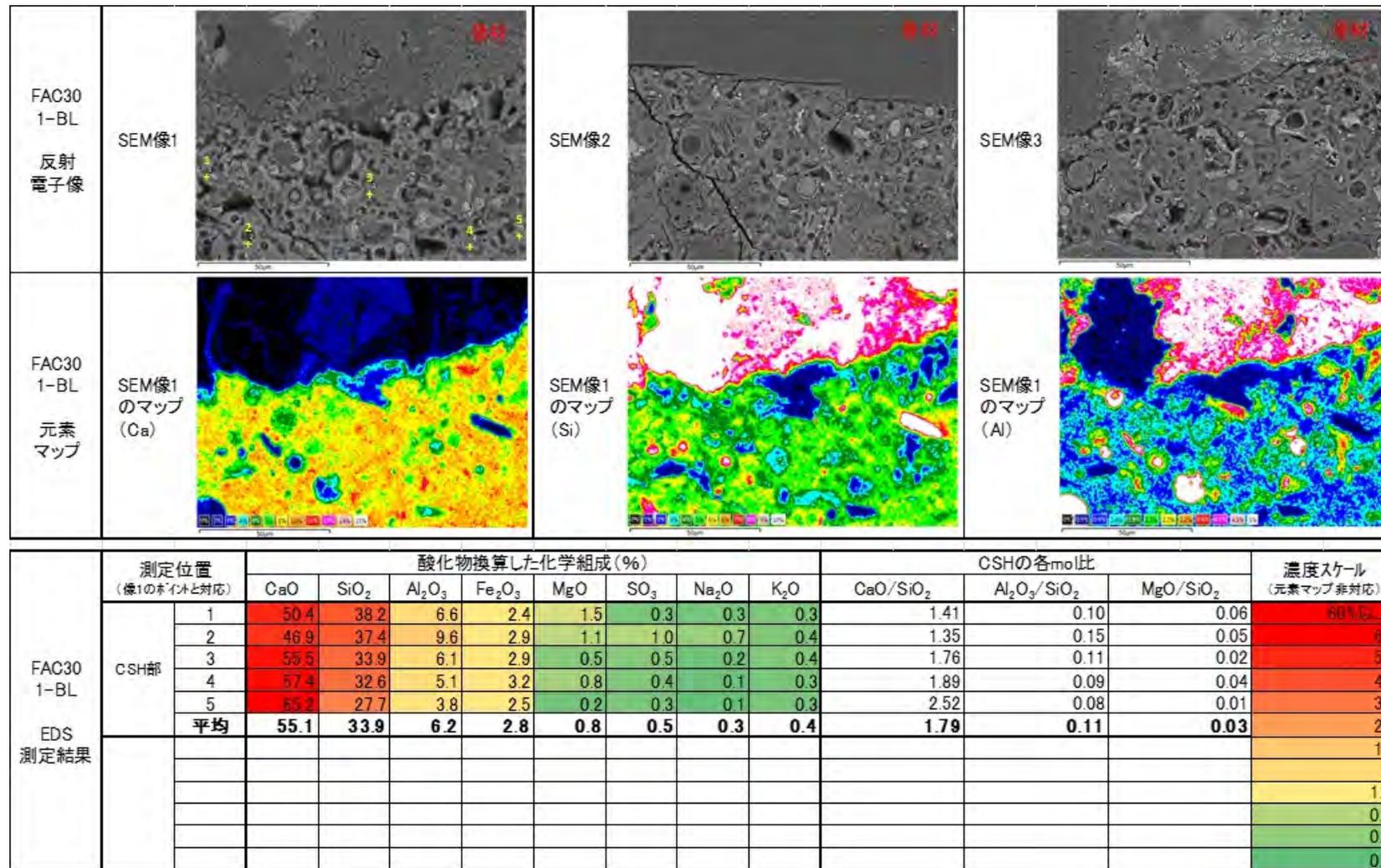


図 2.4.2-7 F-1 試料断面の SEM/EDS 観察結果

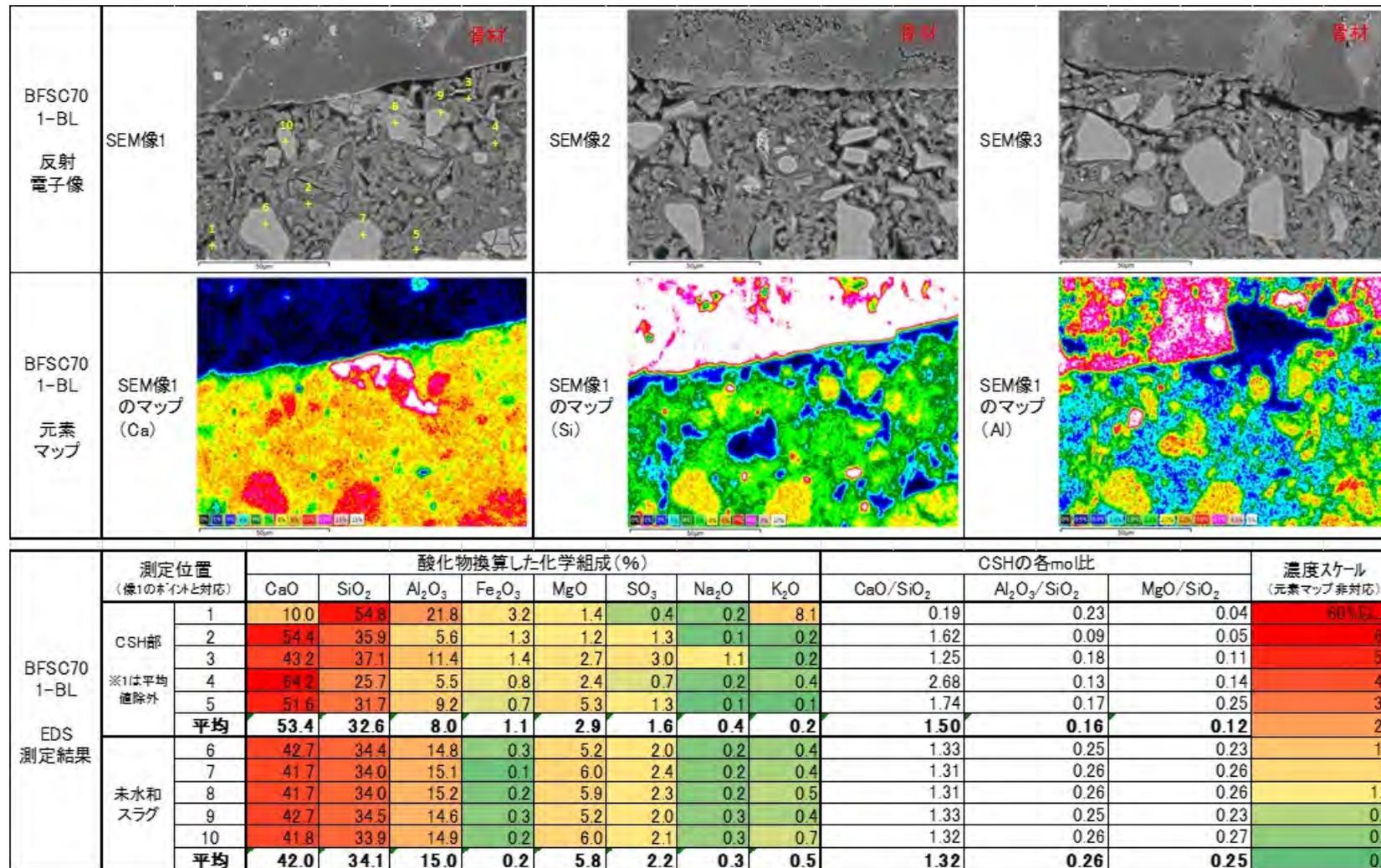


図 2.4.2-8 B-1 試料断面の SEM/EDS 観察結果

#### (4) モルタル材料への適用性に関するまとめと課題の整理

マルチスケール拡散係数予測モデルにてモルタルの拡散係数を予測した結果と実測値との相関は良くなかった。本モデルにおいて、モルタルのイオン移動経路はセメントペーストと遷移帯を仮定している。溶脱に伴うセメントペーストの拡散係数変化の予測は 2.4.1 で検討した通り、比較的よく再現できている。また、本検討で使用しているマルチスケール拡散係数予測モデルで健全なモルタル試料の拡散係数は比較的よく再現できていたことから[2]、モデルの前提条件とした骨材の形状（球体近似）や遷移帯厚さの測定結果等には大きな齟齬はないと考えられる。したがって、本検討における遷移帯の拡散係数の設定を見直すことが、今後の課題として挙げられる。本検討では著しく溶脱が進んだ試料を対象としたが、溶脱が進むことでセメントペースト部分と遷移帯の区別が無くなる可能性が示唆された。今後、実験により作製した溶脱の途中段階の試料の観察を通じて溶脱に伴う遷移帯部分の変化を確認し、そこで得られた知見を遷移帯の拡散係数予測へ反映していく必要がある。健全試料の遷移帯の観察結果においても、ばらつきが大きく、遷移帯厚さの算定や溶脱試料の遷移帯部分の評価には、多くの視野の観察結果が必要だと考えている。

#### 2.4.3 セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化のモデル化のまとめ

溶脱に伴う C-S-H の CaO 溶脱率と、セメントペーストの拡散係数から逆解析により求めた C-S-H の拡散係数との相関式から、セメント種類毎に C-S-H の拡散係数を予測する物質移行モデルを構築した。得られた C-S-H の拡散係数を拡散係数予測モデルに適用することにより、健全試料の反射電子像（3次元モデル）があれば、CaO の溶脱に応じて変化するセメントペーストの拡散係数を予測できる。C-S-H の拡散係数予測について、混和材の添加量に関わらず各セメントに 1 つの式で予測が可能となった。一方で、セメント種類に依存しない指標を見つけることができず、検討の余地がある可能性がある。また、モデルの適用性に関しても本検討の範囲で確認されたことであり、今後さらに検証データを蓄積していくことが重要だと考えている。

マルチスケール拡散係数予測モデルにより、溶脱によるモルタルの拡散係数変化を予測した結果と実測値との相関は良くなかった。本モデルにおいて、モルタルのイオン移動経路はセメントペーストと遷移帯を仮定しており、遷移帯の拡散係数の設定を見直すことが、今後の課題として挙げられる。本検討では著しく溶脱が進んだ試料を対象としたが、溶脱が進むことでセメントペースト部分と遷移帯の区別が無くなる可能性が示唆された。今後、実験により作製した溶脱の途中段階の試料の観察を通じて溶脱に伴う遷移帯部分の変化を確認し、そこで得られた知見を遷移帯の拡散係数予測へ反映していく必要がある。

## 2.5 人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化まとめ

人工バリア材料であるベントナイト系材料及びセメント系材料の化学変質挙動に関し、人工バリアの長期挙動を評価するための HMC 連成解析で重要となる、化学変質に関わる現象、力学挙動との相互影響を考慮すべき現象等を取りあげ、そのモデル化について検討をした。

ベントナイト系材料の変質によるゼオライト系二次鉱物の生成に関するモデル化 (2.1 項) の検討では、二次鉱物の沈殿開始の挙動に関して不均質核形成モデルを適用して臨界過飽和度で整理することで解析へ反映する手法を提案した。本手法で重要な待ち時間と過飽和度の関係は、干渉計によるその場観察試験及び圧密系でのシリンジ試験のベントナイトの変質によるゼオライト生成においても認められ、本手法が適用できることを確認した。環境条件やゼオライト種類によるパラメータの変化等をシリンジ試験の測定精度を高めつつ把握し、化学解析に反映する臨界過飽和度を算定するモデルの高度化を進める必要がある。変質による間隙を含むベントナイト試料の体積増加は、固相の体積増加速度に比べて約 2 倍速く、化学的な変質が力学的な挙動に与える影響が固相量の変化だけではない可能性があることから、試験で確認しつつ解析へ反映すべき事項か確認していく必要がある。

セメントーベントナイト接触部での挙動把握 (2.2 項) では、セメントーベントナイト接触試料の分析を実施した結果、セメント側から  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が選択的に溶脱し、ベントナイト側では二次鉱物である C-S-H が生成していた。また、C-S-H の生成にはベントナイト中の随伴鉱物として存在する  $\text{SiO}_2$  の溶解の寄与が大きい事、Na 型モンモリロナイトの Ca 型化は Ca が少ない接触界面から離れた領域においても生じる一方で、Ca の供給が十分な接触界面においても Na 型モンモリロナイトが残存する事を確認した。なお、C-S-H による Ca 移行等の変質の抑制については、ベントナイトの変質過程を経時的に分析する等更なる検討が必要である。また、平成 28 年度は、形状を保持した薄片によるサブミクロンオーダー間隔での XAFS 線分析を実施、セメントーベントナイト接触試料では、これまでに取得した鉱物量と同様な傾向が得られた。一方、Nagra の試料 Box core1 では、ベントナイト混合土中の砂の影響で SN 比の良い XANES スペクトルを取得できず、鉱物の定量の精度向上に向けた分析手法の検討が必要である。

ベントナイト系材料の溶解モデルの高度化 (2.3 項) では、化学解析におけるモンモリロナイトの溶解速度式における実効反応表面積を分散系から圧密系にするために、平成 27 年度まで検討した円盤状粒子の積層モデルを使用した定式化について、課題であった粒子間ポテンシャルの設定について検討して信頼性を向上させた。四重極ポテンシャルを用いた低密度条件の解析結果と、剛体ポテンシャルを仮定した高密度条件の解析結果は、中密度条件(0.01~0.05  $\text{Mg}/\text{m}^3$  程度)で整合的となり、モンモリロナイトの溶解試験との一致も確認できたことから、これまでの乾燥密度と実効反応表面積関係の定式化の信頼性を向上させた。定式化した予測式は、平成 28 年度の試験結果と比較すると反応表面積を過大に見積もる傾向にあるため、誤差の把握等により精度を高める必要がある。

セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化のモデル化 (2.4 項) では、混和材の添加量に関わらず各セメントに 1 つの式で C-S-H の拡散係数を予測する物質移行モデルを構築し

た。得られた C-S-H の拡散係数を拡散係数予測モデルに適用することにより、健全試料の反射電子像（3次元モデル）があれば、CaO の溶脱に応じて変化するセメントペーストの拡散係数を予測できる。なお、モデルの適用性に関して、今後さらに検証データを蓄積していくことが重要である。モルタルについては、マルチスケール拡散係数予測モデルにおける遷移帯の拡散係数の設定が課題であり、溶脱に伴う遷移帯部分の変化を観察するための実験を継続、そこで得られた知見を遷移帯の拡散係数予測へ反映していく必要がある。

平成 29 年度の取りまとめに向けては、2.1 から 2.4 の各検討は、化学解析への反映手法に概ね見通しを得ていることから、各検討の課題について検討を進め化学解析へ成果を統合していくものとする。

## 2章の参考文献

- [1] 電気事業連合会 核燃料サイクル開発機構：TRU 廃棄物処分技術検討書－第2次 TRU 廃棄物処分研究開発とりまとめ－（2005）
- [2] （公財）原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 27 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－(2016).
- [3] （公財）原子力環境整備促進・資金管理センター、平成 23 年度 地層処分技術調査等事業 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－(2012).
- [4] Brantley, S.L.: Kinetics of mineral dissolution. Chapter 5 in Kinetics of Water-Rock Interaction, 151-210 (2008)
- [5] Bandstra, J.Z. and Brantley, S.L. : Data fitting techniques with applications to mineral dissolution kinetics. Chapter 5 in Kinetics of Water-Rock Interaction, 211-257 (2008)
- [6] Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J.: User's guide to PHREEQC (version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259 (1999)
- [7] （財）原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 16 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確認試験－ 報告書 (2005).
- [8] （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事業 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－(2013).
- [9] （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 廃棄物処分技術人工バリア長期性能評価技術開発（第 1 分冊）－人工バリアの長期挙動の評価(2011).
- [10] （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－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)
- [11] （公財）原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 26 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).
- [12] X線吸収分光法－XAFS とその応用－ 太田俊明編, アイピーシー
- [13] 神山新一, 佐藤 明, モンテカルロ・シミュレーション, 朝倉書店 (1997).
- [14] 上田 顕, 分子シミュレーション, 裳華房 (2003).
- [15] M. Dijkstra, J.-P. Hansen and P. A. Madden, Statistical model for the structure and gelation of smectite clay suspension, Phys. Rev E., 55, 3044 (1997).
- [16] L. Blum and A. J. Torruella, Invariant expansion of two-body correlations: thermodynamic

- functions, scattering, and the Ornstein-Zernike equation, *J. Chem. Phys.*, **56**, 303 (1972).
- [17] L. Onsager, The effects of shape on the interaction of colloidal particles, *Ann. NY Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949).
- [18] 佐藤久夫, private communication, (2016).
- [19] Mejlhede Jensen, P. Freiesleben Hansen, A.M. Coats, F.P. Glasser: Chloride ingress in cement paste and mortar, *Cement and Concrete Research*, Vol.29 (1999) pp.1497–1504.
- [20] Powers, T. C. : Physical properties of cement paste, *Proc. 4th Int. Symp. Chem. Cem*, **2**, 577-609, 1960.
- [21] S. Bejaoui, B. Bary : Modeling of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes using a simplified composite model Original Research Article, *Cement and Concrete Research*, Volume 37, Issue 3, March 2007, Pages 469-480
- [22] H. M. Jennings et al : A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste, *Cement and Concrete Research*, Vol.37 pp.329-336, 2007.
- [23] Jennings, Hamlin M., and Paul D. Tennis. "Model for the developing microstructure in Portland cement pastes." *Journal of the American Ceramic Society* **77.12** (1994): 3161-3172.
- [24] Tennis, Paul D., and Hamlin M. Jennings. "A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes." *Cement and Concrete Research* **30.6** (2000): 855-863.
- [25] Famy, C., K. L. Scrivener, and A. K. Crumbie. "What causes differences of CSH gel grey levels in backscattered electron images?." *Cement and Concrete Research* **32.9** (2002): 1465-1471.
- [26] Scrivener, Karen L. "The effect of heat treatment of inner product C-S-H." *Cement and Concrete Research* **22.6** (1992): 1224-1226.
- [27] Famy, C., et al. "Effects of an early or a late heat treatment on the microstructure and composition of inner CSH products of Portland cement mortars." *Cement and Concrete Research* **32.2** (2002): 269-278.
- [28] Richardson, I. G. "Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate,  $\beta$ -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume." *Cement and Concrete Research* **34.9** (2004): 1733-1777.
- [29] Suda, Yuya, Tatsuhiko Saeki, and Tsuyoshi Saito. "Relation between chemical composition and physical properties of CSH generated from cementitious materials." *Journal of Advanced Concrete Technology* **13.5** (2015): 275-290.
- [30] Termkhajornkit, Pipat, et al. "1044 INFLUENCE OF FLY ASH REPLACEMENT RATIO ON COMPOSITIONS OF CSH GEL." *コンクリート工学年次論文集* **28.1** (2006): 281-286.
- [31] Lam, L., Y. L. Wong, and C. S. Poon. "Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems." *Cement and Concrete Research* **30.5** (2000): 747-756.

- [32] Muller, Arnaud CA, et al. "Densification of C–S–H measured by <sup>1</sup>H NMR relaxometry." *The Journal of Physical Chemistry C* 117.1 (2012): 403-412.
- [33] Richardson, I. G. "The nature of CSH in hardened cements." *cement and concrete research* 29.8 (1999): 1131-1147.
- [34] Richardson, I. G. "Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume." *Cement and Concrete Research* 34.9 (2004): 1733-1777.
- [35] Girao, A. V., et al. "Composition, morphology and nanostructure of C–S–H in 70% white Portland cement–30% fly ash blends hydrated at 55° C." *Cement and Concrete Research* 40.9 (2010): 1350-1359.
- [36] Dale P. Bentz, Edward J. Garboczi, and Kenneth A. Snyder, A hard core/soft shell microstructural model for studying percolation and transport in three-dimensional composite media, NIST Internal Report 6265 (1999).
- [37] Bentz, D.P., Garboczi, E.J., and Lagergren, E.S., Multi-Scale Microstructural Modeling of Concrete Diffusivity: Identification of Significant Variables, *Cement, Concrete, and Aggregates*, Vol. 20 (1), 129-139, 1998.
- [38] C.C Yang, J K Su, Approximate migration coefficient of interfacial transition zone and the effect of aggregate content on the migration coefficient of mortar, *Cement and Concrete Research*, Volume 32, Issue 10, October 2002, P1559-1565.
- [39] 内川浩, 羽原俊祐, 沢木大介. "硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さの評価並びに遷移帯厚さと強度との関係の検討." *コンクリート工学論文集* 4.2 (1993): 1-8.
- [40] Gao, Yun, et al. "The ITZ microstructure, thickness and porosity in blended cementitious composite: Effects of curing age, water to binder ratio and aggregate content." *Composites Part B: Engineering* 60 (2014): 1-13.
- [41] Bentz, Dale P., and Edward J. Garboczi. "on the Cement Paste-Aggregate Interfacial Zone." *ACI Materials Journal* 88.5 (1991).
- [42] Gao, Yun, et al. "Assessment of structural feature and ionic diffusivity of ITZ in blended cementitious composites." *Journal of Advanced Concrete Technology* 14.7 (2016): 344-353.
- [43] Burlion, Nicolas, Dominique Bernard, and Da Chen. "X-ray microtomography: application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process." *Cement and Concrete Research* 36.2 (2006): 346-357.
- [44] 人見尚, 他, Spring-8における X線 CT 像によるモルタル微細構造の観察, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.26, No.1(2004):645-650

## 2 章付録 セメント変質試験結果及び解析結果

2.4.1 に示した平成 28 年度の検討に用いた、平成 27 年度までに実施した硝酸アンモニウムを使用した溶脱試験試料の実験及び解析結果を、まとめて表 2.付-1～表 2.付-6 に示す。これらの表の項目の詳細を表 2.付-7 に示す。

表 2.付-1 OPC60 の実験及び解析結果のまとめ

	試料名	OPC W/C0.6 50°C-3M			
		OPC-BL	OPC-N0.6	OPC-N1.0	OPC-N1.4
1	空隙率	37	55	63	66
2	反射電子像から算出した粗大空隙率(32μm以上)	0.3	16.4	21.6	24.1
3	拡散係数(実測) m <sup>2</sup> /s	6.93E-11	1.49E-10	1.76E-10	1.87E-10
4	拡散係数(MI値から解析) m <sup>2</sup> /s	1.25E-11	7.52E-11	1.27E-10	1.34E-10
5	ペーストのCaO溶脱率	0	42.8	58.8	69.4
6	マイクロインデンテーション値(MI) GPa	14.3	14.2	9.52	9.39
7	MIから算出されたCSHの空隙率	0.39	0.39	0.43	0.43
8	Jenningsモデルから算出されるCSHの拡散係数(m <sup>2</sup> /s)	1.90E-11	1.90E-11	2.30E-11	2.30E-11
9	拡散係数(実測)から逆算したCSHの拡散係数(m <sup>2</sup> /s)	1.09E-10	6.70E-11	5.80E-11	6.00E-11
10	健全試料のCHが溶脱、CSHの拡散係数は溶脱率から計算(m <sup>2</sup> /s)	1.25E-11	2.37E-11	2.38E-11	2.86E-11
11	Jenningsモデルを使用した拡散係数の予測値(m <sup>2</sup> /s)		9.90E-11	1.06E-10	1.07E-10
12	CSHからのCaO溶脱率	0.0	6.9	19.7	28.2
13	C/S比の差分	0.00	-0.22	0.14	0.53

表 2.付-2 BFSC50 の実験及び解析結果のまとめ

	試料名	BFSC50 W/C0.6 50°C-3M			
		BFSC50-BL	BFSC50-N0.4	BFSC50-N0.6	BFSC50-N1.0
1	空隙率	34.3	47.1	53.4	56
2	反射電子像から算出した粗大空隙率(32μm以上)	1.5	2.3	2.6	1.9
3	拡散係数(実測) m <sup>2</sup> /s	1.35E-11	6.96E-11	1.18E-10	1.48E-10
4	拡散係数(MI値から解析) m <sup>2</sup> /s	2.89E-12	1.01E-11	8.86E-11	9.15E-11
5	ペーストのCaO溶脱率	0	36.5	54.5	63.1
6	マイクロインデンテーション値(MI) GPa	18	10.4	7.2	5.5
7	MIから算出されたCSHの空隙率	0.37	0.42	0.45	0.46
8	Jenningsモデルから算出されるCSHの拡散係数(m <sup>2</sup> /s)	3.23E-12	4.24E-12	4.69E-12	4.95E-12
9	拡散係数(実測)から逆算したCSHの拡散係数(m <sup>2</sup> /s)	1.36E-11	6.34E-11	1.27E-10	1.63E-10
10	健全試料のCHが溶脱、CSHの拡散係数は溶脱率から計算(m <sup>2</sup> /s)		4.41E-11	1.06E-10	1.30E-10
11	Jenningsモデルを使用した拡散係数の予測値(m <sup>2</sup> /s)		6.71E-12	7.39E-12	7.77E-12
12	CSHからのCaO溶脱率	0.0	2.9	20.9	28.5
13	C/S比の差分	0.00	0.11	0.49	0.60

表 2.付-3 BFSC70 の実験及び解析結果のまとめ

	試料名	BFSC70 W/C0.6 50°C-3M			
		BFSC70-BL	BFSC70-N0.4	BFSC70-N0.6	BFSC70-N1.0
1	空隙率	37.5	43.1	50.8	54.2
2	反射電子像から算出した粗大空隙率(32μm以上)	0.1	1.1	3.1	4.7
3	拡散係数(実測) m <sup>2</sup> /s	7.54E-13	6.17E-12	3.83E-11	7.01E-11
4	拡散係数(MI値から解析) m <sup>2</sup> /s	2.82E-12	3.66E-12	4.58E-12	6.96E-12
5	ペーストのCaO溶脱率	0	31.7	54.5	61
6	マイクロインデンテーション値(MI) GPa	15	13.1	11.3	11
7	MIから算出されたCSHの空隙率	0.39	0.40	0.42	0.42
8	Jenningsモデルから算出されるCSHの拡散係数(m <sup>2</sup> /s)	3.62E-12	3.87E-12	4.11E-12	4.15E-12
9	拡散係数(実測)から逆算したCSHの拡散係数(m <sup>2</sup> /s)	9.05E-13	5.43E-12	3.62E-11	6.34E-11
10	健全試料のCHが溶脱、CSHの拡散係数は溶脱率から計算(m <sup>2</sup> /s)		3.51E-11	7.72E-11	9.10E-11
11	Jenningsモデルを使用した拡散係数の予測値(m <sup>2</sup> /s)		3.88E-12	4.12E-12	4.16E-12
12	CSHからのCaO溶脱率	0.0	-4.5	9.2	12.4
13	C/S比の差分	0.00	-0.14	0.20	0.28

表 2.付-4 FAC15 の実験及び解析結果のまとめ

	試料名	FAC15 W/C0.6 50°C-3M			
		FAC15-BL	FAC15-N0.4	FAC15-N0.6	FAC15-N1.0
1	空隙率	39.2	48.9	56	60.2
2	反射電子像から算出した粗大空隙率(32μm以上)	0.8	15.0	11.0	15.0
3	拡散係数(実測) m <sup>2</sup> /s	6.87E-12	1.86E-11	6.20E-11	8.98E-11
4	拡散係数(MI値から解析) m <sup>2</sup> /s	2.40E-12	4.50E-11	1.66E-11	3.06E-11
5	ペーストのCaO溶脱率	0	31	51.8	63
6	マイクロインデンテーション値(MI) GPa	15.5	12.5	13	11.8
7	MIから算出されたCSHの空隙率	0.38	0.41	0.40	0.41
8	Jenningsモデルから算出されるCSHの拡散係数(m <sup>2</sup> /s)	3.55E-12	3.95E-12	3.89E-12	4.05E-12
9	拡散係数(実測)から逆算したCSHの拡散係数(m <sup>2</sup> /s)	9.05E-12	9.05E-14	1.81E-11	3.62E-11
10	健全試料のCHが溶脱、CSHの拡散係数は溶脱率から計算(m <sup>2</sup> /s)		8.29E-11	7.60E-10	1.72E-10
11	Jenningsモデルを使用した拡散係数の予測値(m <sup>2</sup> /s)		2.65E-11	2.64E-11	2.68E-11
12	CSHからのCaO溶脱率	0.0	5.2	18.3	24.4
13	C/S比の差分	0.00	0.15	0.57	0.77

表 2.付-5 FAC30 の実験及び解析結果のまとめ

	試料名	FAC30 W/C0.6 50°C-3M			
		FAC30-BL	FAC30-N0.4	FAC30-N0.6	FAC30-N1.0
1	空隙率	39.3	49.8	56.1	57.6
2	反射電子像から算出した粗大空隙率(32μm以上)	0.8	17.0	17.0	21.0
3	拡散係数(実測) m <sup>2</sup> /s	1.38E-12	1.73E-11	6.18E-11	8.11E-11
4	拡散係数(MI値から解析) m <sup>2</sup> /s	2.78E-12	3.80E-11	2.54E-11	5.79E-11
5	ペーストのCaO溶脱率	0	37.4	56.2	60.9
6	マイクロインデンテーション値(MI) GPa	15.5	12.3	5	4.4
7	MIから算出されたCSHの空隙率	0.38	0.41	0.47	0.47
8	Jenningsモデルから算出されるCSHの拡散係数(m <sup>2</sup> /s)	3.55E-12	3.98E-12	5.02E-12	5.12E-12
9	拡散係数(実測)から逆算したCSHの拡散係数(m <sup>2</sup> /s)	1.81E-12	1.81E-12	2.72E-11	1.81E-11
10	健全試料のCHが溶脱、CSHの拡散係数は溶脱率から計算(m <sup>2</sup> /s)		6.72E-11	1.09E-10	1.20E-10
11	Jenningsモデルを使用した拡散係数の予測値(m <sup>2</sup> /s)		1.10E-11	1.29E-11	1.31E-11
12	CSHからのCaO溶脱率	0.0	12.5	23.0	26.5
13	C/S比の差分	0.00	0.32	0.62	0.72

表 2.付-6 SC10 の実験及び解析結果のまとめ

	試料名	SC10 W/C0.6 50°C-3M			
		SC10-BL	SC10-N0.4	SC10-N0.6	SC10-N1.0
1	空隙率	35.6	45.4	54.5	58.9
2	反射電子像から算出した粗大空隙率(32μm以上)	0.4	8.0	12.0	12.0
3	拡散係数(実測) m <sup>2</sup> /s	1.14E-11	2.88E-11	6.75E-11	1.01E-10
4	拡散係数(MI値から解析) m <sup>2</sup> /s	2.39E-12	1.08E-11	2.22E-11	1.59E-11
5	ペーストのCaO溶脱率	0	30.9	50.2	63.2
6	マイクロインデンテーション値(MI) GPa	19.2	11.6	12.4	11.7
7	MIから算出されたCSHの空隙率	0.36	0.42	0.41	0.41
8	Jenningsモデルから算出されるCSHの拡散係数(m <sup>2</sup> /s)	3.09E-12	4.07E-12	3.97E-12	4.06E-12
9	拡散係数(実測)から逆算したCSHの拡散係数(m <sup>2</sup> /s)	1.45E-11	1.63E-11	2.72E-11	5.43E-11
10	健全試料のCHが溶脱、CSHの拡散係数は溶脱率から計算(m <sup>2</sup> /s)		6.06E-11	1.12E-10	1.51E-10
11	Jenningsモデルを使用した拡散係数の予測値(m <sup>2</sup> /s)		9.60E-12	9.39E-12	9.57E-12
12	CSHからのCaO溶脱率	0.0	6.0	16.6	24.6
13	C/S比の差分	0.00	0.15	0.51	0.75

表 2.付-7 項目の詳細

1	空隙率	水銀圧入式ポロシメータで測定した結果。
2	反射電子像から算出した粗大空隙率(32 $\mu$ m 以上)	反射電子像の輝度から判断した空隙の割合。
3	拡散係数(実測) $m^2/s$	透過法による塩素の実効拡散係数。
4	拡散係数(MI 値から解析) $m^2/s$	マイクロインデンテーションの測定値を Jennings らのモデルに代入して空隙率を求め、Bejaoui らのモデルを適用して空隙率から算出した C-S-H の拡散係数。OPC ペーストの C-S-H は Bejaoui らのモデルの LD-C-S-H の相関式を使用し、混合セメントペーストの C-S-H は Bejaoui らのモデルの HD-C-S-H の相関式を使用した。
5	セメントペーストの CaO 溶脱率	EPMA の元素組成分析結果から算出。Al は溶出しないことから $Al_2O_3$ 量を基準値として補正した。
6	マイクロインデンテーション値(MI) GPa	微小硬度計で測定した C-S-H の弾性係数。
7	MI から算出された CSH の空隙率	マイクロインデンテーションの測定値を Bejaoui らのモデルに代入して求めた空隙率。
8	Bejaoui モデルから算出される CSH の拡散係数(C1)	マイクロインデンテーションの結果から求めた空隙率を Bejaoui らのモデルに適用して算出した C-S-H の拡散係数。
9	拡散係数(実測)から逆算した CSH の拡散係数(C2)	拡散係数(実測)値に合うように C-S-H の拡散係数を逆解析算出した値。
10	健全試料の CH が溶脱、CSH の拡散係数は溶脱率から計算 ( $m^2/s$ )	健全試料の $Ca(OH)_2$ を空隙とし、C-S-H は C2 の拡散係数を使用して算出した拡散係数。
11	Bejaoui モデルを使用した拡散係数の予測値( $m^2/s$ )	健全試料の $Ca(OH)_2$ を空隙とし、C-S-H は C1 の拡散係数を使用して算出した拡散係数。
12	CSH の CaO 溶脱率	EPMA の元素組成分析結果から算出。ペーストの溶脱率から $Ca(OH)_2$ 分を差し引いて算出。
13	C/S 比の差分	EPMA の元素組成分析結果から C-S-H の C/S 比を算出し、初期試料との差分をとる。