

圧縮ベントナイト中の間隙水測定手法の検討

磯貝武司*¹ 神徳敬*² 笹本広*²

圧縮ベントナイト中の間隙水 pH および間隙水組成の時間的・空間的变化を直接測定する手法を検討した。圧縮ベントナイト (Kunigel-V1® = 100%, 乾燥密度 = 1.6g/cm³) 中の間隙水 pH および間隙水組成の測定は、低脱色性の pH 試験紙および高吸水性パッドを用いて行った。

試験は雰囲気制御グローブボックス内 (O₂ 1ppm) で行い、蒸留水、NaCl 溶液、人工海水および低アルカリ性セメント (HFSC) 浸漬液を用いた。蒸留水、NaCl 溶液および人工海水については NaOH を添加して pH=9 に調整し、HFSC 浸漬液に関しては平衡に達した HFSC 浸漬液 pH 11 を用いた。

試験の結果、間隙水 pH の時間的・空間的变化は、蒸留水試験では、ベントナイト内側で pH はほぼ一定 (pH=8.0~9.0) であったが、溶液との接触面近傍において時間の経過とともに pH が低下 (pH=7.5~8.5 pH=7.0~.0) する傾向が認められた。人工海水試験では、溶液との接触面近傍で pH はほぼ一定 (pH=6.5~7.0) であったが、ベントナイト内側では時間の経過とともに pH が低下 (pH=6.5~7.0 pH=6.0~6.5) する傾向が認められた。HFSC 浸漬液試験では、蒸留水試験と同様な傾向が認められ、ベントナイト内側の pH はほぼ一定の値 (pH=8.5~10.0) を示し、溶液との接触面近傍では時間の経過とともに pH が低下 (pH=9.5 pH=7.5~8.5) する傾向が認められた。

低脱色性 pH 試験紙によるベントナイト内側での間隙水 pH の測定値は、既往の発色剤法による測定結果や鉱物-水反応の化学平衡に基づく間隙水化学モデルによる計算結果ともほぼ一致しており、測定手法の妥当性が確認された。

なお、蒸留水試験において認められたベントナイトと蒸留水との接触面近傍における間隙水 pH の低下について、地球化学コード PHREEQC を用いて予察的な熱力学的解析を行った。その結果、接触面近傍における間隙水 pH 低下の原因の 1 つとして、黄鉄鉱の酸化による影響が考えられた。

Keywords: 圧縮ベントナイト, 間隙水, pH, pH 試験紙, 時間的・空間的变化

We have been developing techniques for measuring the chemical compositions of porewaters in compacted bentonite as a function of time. The present emphasis of this development effort is on pH measurements, which were carried out in the present study using low-decolorant pH test papers and high-absorbancy pads embedded in compacted bentonite (Kunigel-V1®=100%) having dry density of 1.6g/cm³. The experiments were conducted in a controlled-atmosphere glove box (O₂(g) 1 ppm) using distilled water, synthesized seawater and a low-alkaline cement porewater (i.e., HFSC: High Flyash contained Silica fume Cement) as initial solutions. The pH of the distilled water and synthesized seawater was adjusted to pH 9 by adding NaOH solution. Distilled water was reacted with crushed HFSC to produce a solution representing low-alkaline cement porewater (pH 11).

The measured pH profiles based on this technique vary temporally and spatially. The variation of pH profiles depends on bentonite density and initial solution chemistry. In compacted bentonite contacted with distilled water, most of the profile did not vary significantly (pH=8.0 to 9.0) during the experiment, but the pH of porewaters near the infiltration interface slightly decreased (pH=7.5~8.5 pH=7.0~8.0). In the experiment using synthesized seawater, the pH values were roughly constant at the interface between 6.5 and 7.0, but the pH of porewaters further away from the interface slightly decreased with time (pH=6.5~7.0 pH=6.0~6.5). Like the experiment with involving distilled water, the pH of porewaters contacted with HFSC solution further away from the interface were roughly constant between 8.5 and 10.0, but the pH of porewaters near the infiltration surface significantly decreased with time from pH=9.5 to pH 7.5~8.5.

The pH values measured are reasonably consistent with values measured by an alternative technique using pH-indicator with spectrophotometer, and are also consistent with the results of mineral-water equilibrium modeling. This favorable comparison suggests that this technique can be used with confidence to obtain accurate measurements of the pH of bentonite porewaters.

Preliminary thermodynamic calculation using geochemical code PHREEQC suggests that the pH decrease near the infiltration interface observed in experiments using distilled water can be due to partial oxidation of trace amounts of pyrite in Kunigel-V1®.

Keywords: compacted bentonite, porewater, pH, pH-test paper, temporally and spatially change

1 はじめに

原子力発電所で発生した使用済み燃料の再処理工程に伴い発生する高レベル放射性廃棄物の処分に当たっては、地下数百 m 以深の安定な地質環境に人工バリアと天然バリアを組み合わせた多重バリアシステムを構築することが想定されている。この地層処分システムの安全性を評価するうえで、ベントナイト中の間隙水 pH の値は、オーバーバックの腐食挙動、放射性核種の移行挙動やベントナイトの長期安定性を評価するうえで非常に重要なパラメータである (例えば[1])。

サイクル機構では、ベントナイト中の間隙水水質を把握するため、これまでにバッチ式でのベントナイト-水反応試験を様々な液固比で行い、実測データの取得およびモデル化を進めてきた。これまでの成果により、バッチ系のデータを基に構築された間隙水水質形成モデルにより、圧縮系に相当するような低液固比条件での間隙水水質も推定可能であることが示されている[2]。このようなモデルによる推定の妥当性を確認する上でも、実際に圧縮系でのベントナイト間隙水の pH や水質を測定・分析し、信頼性のあるデータを取得することが必要である。

これまでに圧縮ベントナイト間隙水 pH を測定する手法としては、遠心分離機により固相と液相に分離し、液相からコロイドを除去した後、ガラス電極等により pH を測定する手法 (遠心分離法) や Muurinen ら[3]が行ったプレス機とシリンジを併用して間隙水を絞り出し、pH を測定する手法 (圧搾法) が試みられてきた。しかしながら、遠心分離法では圧縮状態 (乾燥密度: =1.6g/cm³ 以上) での固

Experimental determination of the porewater compositions in compacted bentonite by Takeshi Isogai (t-isogai@tokai.jnc.go.jp), Takashi Jintoku, Hiroshi Sasamoto

* 1 検査開発株式会社 Inspection Development Co.
〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

* 2 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 処分研究部 Waste Isolation Research Division, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute
〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

液分離に時間を要し、また、分離の際に大気と接することにより、分離後の液相が大気中の炭酸ガスの影響を受け、pH に変化が生じる可能性がある。同様に、圧搾法では圧縮状態のベントナイトから pH 測定に必要十分な量の間隙水を絞り出すのは非常に困難であると共に、遠心分離法の場合と同様に抽出された間隙水が大気中の炭酸ガスと接触することで、pH に変化が生じる可能性があり、これらの手法で測定された pH の値は、信頼性が高いとは言えない。

一方、このような間隙水の分離・抽出後の大気による影響を少なくする手法として、Motellier ら[4]により開発された pH プローブを用いた pH 測定手法を改良し、発色剤(合成吸着剤に pH 指示薬を吸着させたもの)の色変化を利用して圧縮ベントナイト中の間隙水 pH を測定する手法も検討されている[5-8]。しかし、長期間ベントナイト中に発色剤を挟み込んだ場合、発色剤や透析膜(ベントナイトと発色剤の間仕切りに用いられる)等による影響が生じることや、あらかじめ発色剤をセットした部分以外での pH 測定ができないといった問題があり、信頼性のある圧縮ベントナイト間隙水 pH の時間的・空間的变化を把握することが困難であった。

そこで今回、大気中の炭酸ガスによる影響を防ぐため、低酸素濃度の雰囲気制御グローブボックスを用い、圧縮ベントナイト中の間隙水 pH を直接測定するための手法として、圧縮ベントナイト中に pH 試験紙を挟み、pH を測定する手法を検討した。また、pH 試験紙と共に高吸水性のパットも挟み込み、間隙水を抽出する手法についても検討を行った。その結果、信頼性のある圧縮ベントナイト中の間隙水 pH の時間的・空間的变化を測定することが可能となり、また、間隙水組成の時間的・空間的变化についてもデータを取得することが可能となった。本報告では、発色剤を用いた間隙水 pH の測定手法・結果との比較を踏まえながら、今回検討した pH 試験紙による測定手法・結果について報告する。また、間隙水 pH の時間的・空間的变化に関する予察的な解析結果についても報告する。

2 試験方法

圧縮ベントナイト中に埋め込み可能な発色剤を用いた既往の間隙水 pH 測定手法[5-8](以下「発色剤法」と称す)および圧縮ベントナイト中における間隙水 pH の時間的・空間的变化の測定に適した pH 試験紙を用いた測定手法(以下「pH 試験紙法」と称す)の試験手順について以下に述べる。なお試験は、大気中の炭酸ガスによる影響を防ぐため、低酸素雰囲気制御グローブボックス内で実施した。

2.1 発色剤法

発色剤法は、圧縮ベントナイト中に長期に渡り発色剤を埋め込むことができるため、圧縮ベントナイト中の間隙水

pH の時間的变化を把握するのに適した測定手法である。本測定手法では、溶液との接触面から 20mm 内側の圧縮ベントナイト中の間隙水 pH を測定した。

2.1.1 試験条件

試験に用いた試料は以下の 2 試料である。(1) Kunigel-V1®[9]とガラスビーズ(東新理興製)を 70:30 (wt%) の割合で混合し、 $\rho = 1.6\text{g/cm}^3$ に調整した試料、(2) Kunigel-V1® 100%を $\rho = 1.8\text{g/cm}^3$ に調整した試料。各々の試料は、20mm × h20mm に圧縮成型された試験溶液は、蒸留水(NaOH を添加し、pH=9 に調整)、0.35M-NaCl 溶液(NaOH を添加し、pH=9 に調整)、低アルカリ性セメント(以下「HFSC」と称す)浸漬液[10](水:HFSC = 50:1、pH 11)の 3 種類を用いた(HFSC 浸漬液試験は $\rho = 1.6\text{g/cm}^3$ の場合のみ実施した)。試験は、Ar 雰囲気(O₂ 1ppm)、室温で 30~433 日間(30 日は HFSC 浸漬液試験のみ)行なわれた。

2.1.2 試験手順

間隙水 pH の測定には、合成吸着剤(オルガノ製 XAD-4)に pH 指示薬を染み込ませた発色剤を用いた。測定に当たっては、pH=6.0~12.0 の範囲において 0.5 間隔で pH 調整した緩衝液[11](pH=6.0~7.5; KH₂PO₄ / NaOH, pH=8.0~10.0; H₃BO₃ - KCl/NaOH, pH=6.0~12.0; H₃BO₃ - C₆H₈O₇/Na₃PO₄ · 12H₂O の 3 種類)を用いて呈色した発色剤を分光測色計(ミノルタ製 CM-2022)で測定し、検量線を作成した。次に、圧縮成型した試料を 3 種類の試験溶液で 1 ヶ月間飽和含水させた。飽和含水終了後、2 つのカラムの試料面を露出させ、透析膜(三光純薬製 UC20-32-100)を両試料面に設置し、試験溶液に馴染ませておいた発色剤を透析膜で挟み込むようにして 2 つのカラムを 1 対に組み直し(Fig.1 左: 20mm × h40mm)、再び試験溶液に浸し

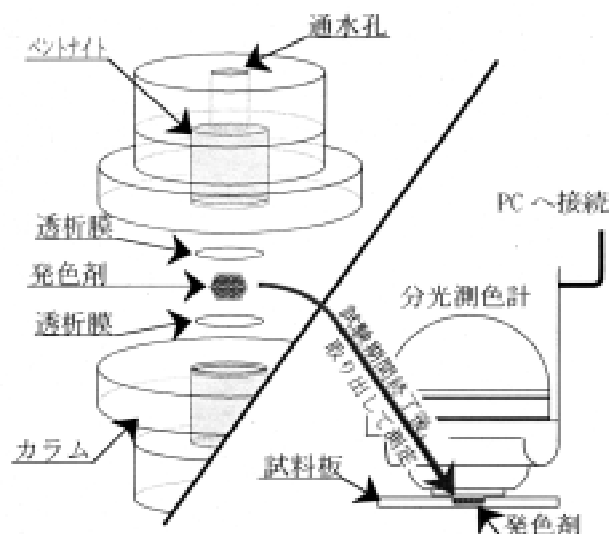
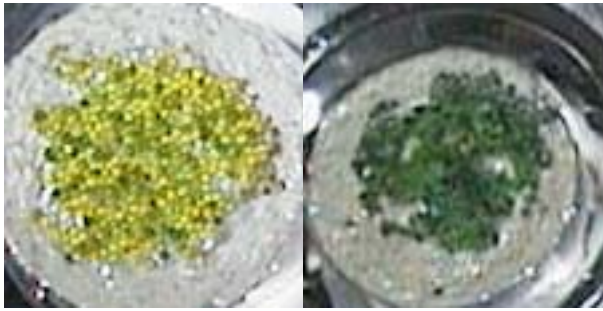


Fig.1 Schematic diagram of the apparatus used to obtain the pH measurements by pH-indicators (left) and spectrophotometer (right).



< 蒸留水試験 >

乾燥密度； =1.6g/cm³ 乾燥密度； =1.6g/cm³
 試験期間； 56日 試験期間； 203日

Fig.2 Color changes observed in pH-indicators after contact with compacted bentonite plus distilled water for 56 days (left) and 203 days (right). The pH-indicator changed to lime-green color (56 days) and dark-green color (203 days) corresponding to pH=8.8~9.1 and pH= 9.0~9.5 respectively. The pH change of porewater with time could be estimated by the color change of pH-indicators.

て試験期間静置した。試験期間中は、溶液の pH が一定になるように HCl, NaOH を添加し、適宜 pH の調整を行った。試験終了後、発色剤を取り出し分光測色計で呈色の程度を測定し (Fig.1 右, Fig.2), 検量線との比較により、間隙水 pH を判定した。

2.2 pH 試験紙法

pH 試験紙法では、試験後の圧縮ベントナイトを切断し、切断された試料面ごとに間隙水 pH を測定した。また、試験期間をパラメータとし、圧縮ベントナイト中の間隙水 pH の時間的・空間的变化を把握した。

2.2.1 試験条件

試験では、Kunigel-V1® 100% を $\rho = 1.6\text{g/cm}^3$ で $40\text{mm} \times 40\text{mm}$ に圧縮成型した試料を用いた。試験溶液は、蒸留水 (NaOH を添加し、pH=9 に調整)、人工海水 (NaOH を添加し、pH=9 に調整)、HFSC 浸漬液 (水 : HFSC = 50 : 1, pH 11) の 3 種類を用いた。試験は、Ar 雰囲気 (O_2 1ppm)、室温で 163~732 日間 (732 日は人工海水試験のみ) 行なわれた。なお、pH 試験紙は、低脱色性 pH 試験紙 (pH 指示薬が抜け落ちにくい試験紙 : MACHERY-NAGEL 製) の中から、Phenol Red (変色領域 : pH=6.0~7.7), Meta-Cresol Purple (同 : pH=7.5~9.5), Whole Range (同 : pH=4.5~10.0) および Universal (同 : pH=0~14) を選定し、間隙水 pH の領域に応じて使い分けた。また、間隙水の吸水用に高吸水性パッド (ADVANTEC 製 M-085) を用いた。

2.2.2 試験手順

圧縮成形した試料は、3 種類の試験溶液中で各々 2 週間飽和含水させた後、試料ごとに試験容器に移し、試験を開始した。蒸留水および HFSC 浸漬液試験では、試験中、定期的に試験溶液を交換し、溶液条件 (pH および溶存成分) を一定に保持した。なお、発色剤法での試験 [5-8] において、NaCl 試験の場合、試験期間中の溶液条件に顕著な違いが

認められなかったため、本試験での人工海水試験においても試験溶液の交換は実施しなかった。

試験終了後、試料溶液と接していたベントナイト表面にメンブランフィルターを敷き、pH 試験紙および高吸水性パッドを並べ、プレス機にて加圧 (59~78MPa) した (Fig.3)。加圧後、高吸水性パッドはサンプル瓶に移して蒸留水を添加し、パッドに染み込んだ間隙水成分を抽出した。抽出成分の分析は ICP-AES (Ca, Mg), 原子吸光 (K, Na), イオンクロマトグラフィー (IC ; Cl^- , SO_4^{2-}) で行なった。

pH 試験紙による間隙水 pH の測定に当たっては、色見本が必要となる (Fig.4)。色見本の作成は、以前行ったバッチ試験 [2] の間隙水組成や、モデル計算による間隙水 pH の計算値 [1,2] を参考に圧縮ベントナイト中の間隙水組成に類似した溶液を用意し、HCl または NaOH の添加により pH を調整した溶液をもとに行なった。なお、pH 測定に当たっては、変色領域の異なる pH 試験紙を数種類使い、モデル計算で推定される間隙水 pH の ± 2.0 の範囲を測定できるようにした (Fig.4)。

圧縮ベントナイト中の間隙水 pH の空間的变化を把握するため、pH 試験紙による測定終了後、治具を用いて圧縮ベントナイトをカラムから押し出し、測定した部分をヘラで切断して新たな試料面に対し同様な測定を繰り返し行ない、試料の深さ方向での pH プロファイルを取得した。

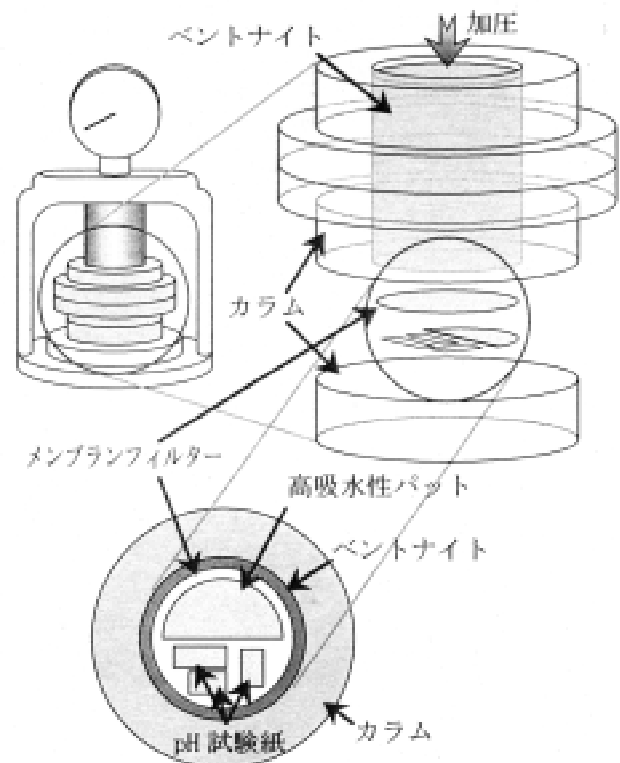


Fig.3 Schematic diagram of the apparatus used to compact bentonite, and layout of the embedded pH-test papers and absorbent pad.

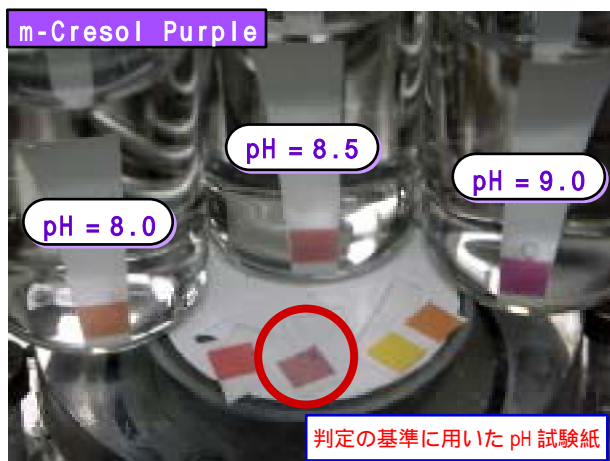


Fig.4 Diagram illustrating the method used to determine the pH of porewaters in compacted bentonite. The three pH-test papers in the vessels are standards. The pH is determined by comparing these standards with test papers (circled in this figure) extracted from compacted bentonite after an experiment.

また、ベントナイト固相中での元素分布の変化を把握するため、間隙水 pH 測定と同条件で行なった試料を 1mm 厚さにスライスし、ベントナイト固相中の元素分析として、蛍光 X 線による Ca 分析および IC による SO_4^{2-} 分析(分析の前処理として、ベントナイトにイオン交換水を加えて加熱した後、試料をろ過した)を行った。その他、SFSA 法 [12]を改良した測定方法(クニミネ工業(株)、私信)によるベントナイト固相中の交換性陽イオン量の測定も実施した。

3 試験結果

3.1 間隙水 pH

3.1.1 発色剤法

$=1.6\text{g}/\text{cm}^3$ および $=1.8\text{g}/\text{cm}^3$ における圧縮ベントナイト間隙水 pH の経時変化の測定結果についてまとめる (Fig.5)。

(1) $=1.6\text{g}/\text{cm}^3$ の結果

蒸留水試験では、試験期間 56 日で $\text{pH}=8.8\sim 9.1$ 、203 日で $\text{pH}=9.0\sim 9.5$ 、431 日で $\text{pH}=9.5\sim 10.0$ と時間の経過と共に pH が上昇する傾向が認められた。試験期間中の蒸留水の pH は $9.1\sim 9.5$ であり、試験期間が長くなると間隙水 pH の方がベントナイト外側の蒸留水の pH に比べて高くなった。

NaCl 溶液試験の場合も同様に、試験期間 56 日で $\text{pH}=8.3\sim 8.5$ 、202 日で $\text{pH}=9.0\sim 9.5$ 、430 日で $\text{pH}=9.5\sim 10.0$ と時間の経過と共に pH が上昇する傾向が認められた。試験期間中の NaCl 溶液の pH は $8.9\sim 9.2$ であり、試験期間が長くなると、間隙水 pH の方がベントナイト外側の NaCl 溶液の pH に比べて高くなった。

HFSC 浸漬液試験では、試験期間 100 日程度までは $\text{pH}=9.0$

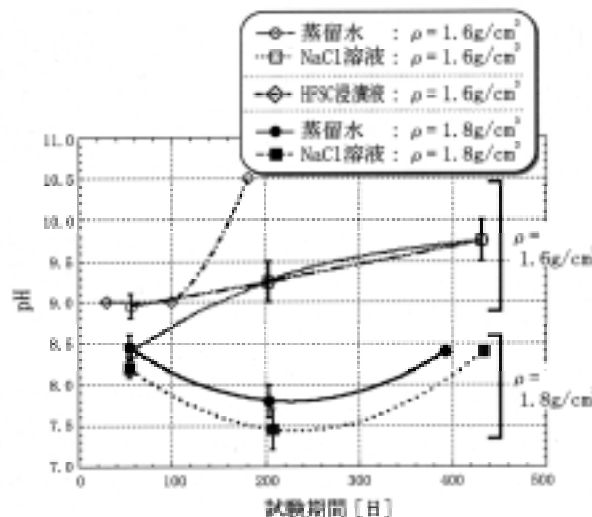


Fig.5 pH variations of porewater in compacted bentonites at dry densities of 1.6 and 1.8 g/cm^3 plotted as a function of time (days).

程度であり、その後 pH が上昇し、181 日で $\text{pH}=10.5$ 程度になった。試験期間中の HFSC 浸漬液の pH は $10.6\sim 10.8$ であり、試験期間が長くなると、間隙水 pH はベントナイト外側の HFSC 浸漬液の pH に近づく傾向が認められた。

(2) $=1.8\text{g}/\text{cm}^3$ の結果

蒸留水試験では、試験期間 55 日で $\text{pH}=8.3\sim 8.6$ 、203 日で $\text{pH}=7.6\sim 8.0$ 、392 日で $\text{pH}=8.4$ と変化した。試験期間中の蒸留水の pH は $9.0\sim 9.1$ であり、間隙水 pH の方がベントナイト外側の蒸留水の pH に比べて低い値であった。

NaCl 溶液試験では、試験期間 55 日で $\text{pH}=8.1\sim 8.3$ 、207 日で $\text{pH}=7.2\sim 7.7$ 、433 日で $\text{pH}=8.4$ と変化した。試験期間中の NaCl 溶液の pH は $8.7\sim 9.0$ であり、間隙水 pH の方がベントナイト外側の NaCl 溶液の pH に比べて低い値であった。

3.1.2 pH 試験紙法

$=1.6\text{g}/\text{cm}^3$ における圧縮ベントナイト間隙水 pH の経時変化の測定結果についてまとめる (Fig.6)。

蒸留水試験では、ベントナイト内側での間隙水 pH は $8.0\sim 9.0$ でほぼ一定となったが、溶液との接触面近傍では、試験期間 163 日で $\text{pH}=7.5\sim 8.5$ 、490 日で $\text{pH}=7.0\sim 8.0$ となり、時間の経過と共に pH が下がる傾向が認められた。試験終了時の蒸留水の pH は $9.5\sim 9.8$ であり、間隙水 pH の方がベントナイト外側の蒸留水の pH に比べて低くなった。

人工海水試験では、溶液との接触面近傍の間隙水 pH は $6.5\sim 7.0$ でほぼ一定であったが、ベントナイト内側では、試験期間 490 日で $\text{pH}=6.5\sim 7.0$ 、732 日で $\text{pH}=6.0\sim 6.5$ となり、時間の経過と共に間隙水 pH が下がる傾向が認められた。試験終了時の人工海水の pH は $7.8\sim 8.0$ であり、間隙水 pH の方がベントナイト外側の人工海水の pH に比べて低くなった。

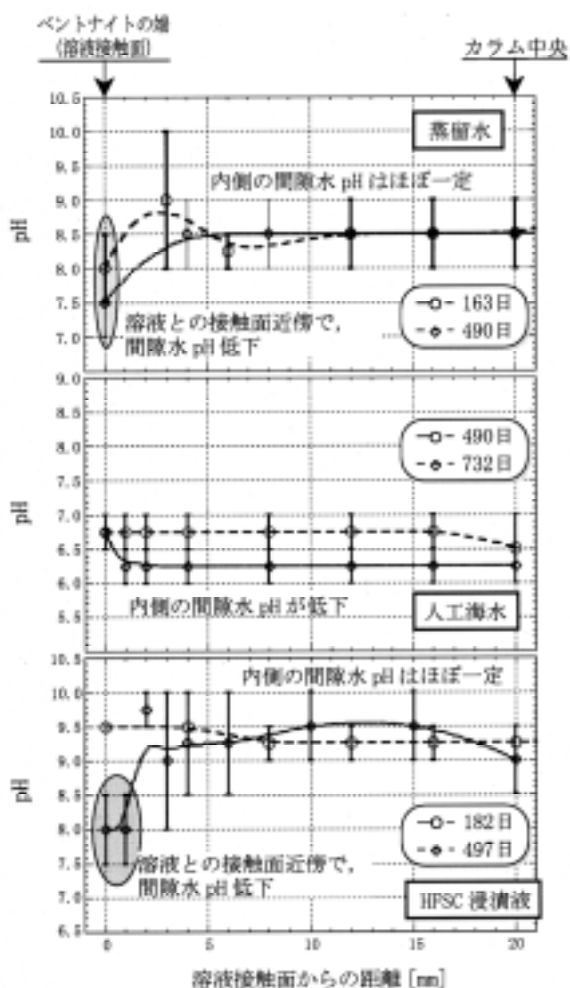


Fig.6 Spatial and temporal variations in the pH in compacted bentonite ($\approx 1.6\text{g/cm}^3$) determined using pH-test papers (upper figure : distilled water, middle figure : synthesized seawater, lower figure : HFSC solution).

HFSC 浸漬液試験では、蒸留水試験の場合と同様に、ベントナイト内側での間隙水 pH は 8.5 ~ 10.0 でほぼ一定となったが、溶液との接触面近傍では、試験期間 182 日で pH=9.5、497 日で pH=7.5 ~ 8.5 となり、時間の経過と共に pH が下がる傾向が認められた。試験終了時の HFSC 浸漬液の pH は 10.7 ~ 10.9 であり、間隙水 pH の方がベントナイト外側の HFSC 浸漬液の pH に比べて低くなった。

3.2 間隙水組成

蒸留水試験および HFSC 浸漬液試験では、高吸水性パットで吸水された間隙水の量が少なく、成分分析を行う際に希釈され、定量下限値以下の場合が多く、試験後の間隙水組成の変化を定量的に把握することは困難であった。一方、人工海水試験では、溶液との接触面近傍において間隙水組成の Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 濃度がベントナイト内側に比べて著しく増加していた。また、Ca および Mg 濃度も若干増加していた。

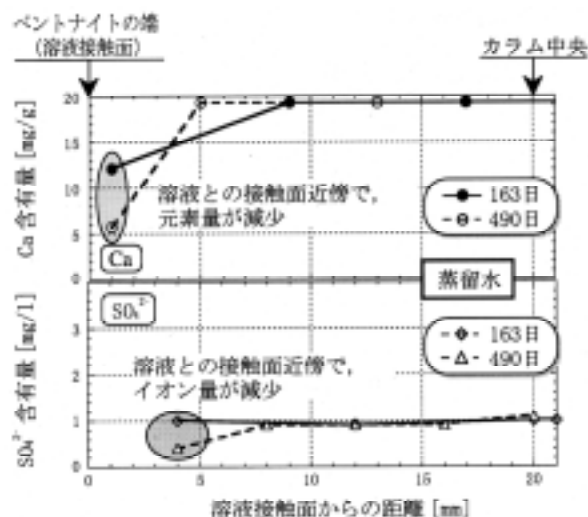


Fig.7 Spatial and temporal variations of Ca and SO_4^{2-} concentrations on bentonite.

3.3 ベントナイト固相中の元素分析

Fig.7 に蒸留水試験におけるベントナイト固相中の Ca および SO_4^{2-} 含有量の変化の様子を示す。Ca および SO_4^{2-} は、溶液との接触面近傍で時間の経過と共に減少する傾向が認められた。Ca は、初期含有量に比べて、163 日後で 37% 程度、490 日後で 70% 程度減少した。一方、 SO_4^{2-} は、初期含有量に比べて、490 日後で 56% 程度減少した。なお、Ca および SO_4^{2-} 以外の元素・イオンについては、今回の測定では初期含有量に比べて顕著な変化は認められなかった。また、人工海水試験では空間的な変化を捕らえることはできなかったが、HFSC 浸漬液試験では蒸留水とほぼ同様な傾向が見られた。

3.4 ベントナイト固相中の交換性陽イオン量

蒸留水試験における試験後のベントナイトに含まれる交換性陽イオン量は、溶液との接触面近傍からベントナイト内側に亘り、 Ca^{2+} の量が増加し、 Na^+ および K^+ が減少する傾向が認められた。また、人工海水試験では Na^+ が減少し、 Mg^{2+} が増加する傾向が見られた。HFSC 浸漬液試験では蒸留水試験とほぼ同様な傾向が認められた。

4 考察

4.1 圧縮ベントナイト中の間隙水 pH

圧縮ベントナイト中の間隙水 pH に関して、発色剤法、pH 試験紙法による測定結果および鉱物 - 水反応の化学平衡に基づく間隙水化学モデルによる計算結果[2]との比較をもとに議論する。モデル計算では、圧縮ベントナイト中の可溶性塩 (CaSO_4 、 CaCl_2) の影響や酸・塩基反応が考慮されている。

ここでは、 $\approx 1.6\text{g/cm}^3$ の場合における発色剤法、pH 試験紙法による測定結果およびモデル計算結果について比

較・検討する。

蒸留水試験の結果、発色剤法で pH=9.0~9.5 (203 日)、pH 試験紙法で pH=8.0~9.0 (163 日) となり、pH 試験紙法の方が低い pH を示した。但し、発色剤法による測定では、使用したベントナイトに 30wt% のガラスビーズが含まれており、試験期間が長い場合、ガラスビーズの溶解により間隙水 pH が高くなった可能性がある。因みに、試験期間 56 日の測定結果では pH=8.8~9.1 であり、pH 試験紙法による測定結果と同様な値を示した。なお、モデル計算による結果は pH=8.0~8.5 であり、pH 試験紙法の結果に近い値である。

NaCl 溶液 (または人工海水) 試験の場合、発色剤法で pH=10.0 (430 日)、pH 試験紙法で pH=6.5~7.0 (490 日) となり、pH 試験紙法の方が低い pH を示した。因みに、発色剤法による試験期間 56 日の測定結果は pH=8.3~8.5 であった。なお、モデル計算による結果は pH=7.5~8.0 であり、発色剤法による短期試験の結果に近い値である。

HFSC 浸漬液試験の場合も、発色剤法で pH=10.5 (181 日)、pH 試験紙法で pH=8.5~10.0 (182 日) となり、pH 試験紙法の方が低い pH を示した。因みに、発色剤法の試験では、試験期間 100 日程度まで pH=9.0 程度であった。なお、モデル計算による結果は pH=8.5~9.0 であり、pH 試験紙法や発色剤法による短期試験の結果に近い値である。

以上をまとめると、NaCl 溶液試験の場合、pH 試験紙法では発色剤法やモデル計算による結果に比べて pH が低い傾向が認められるが、その他の溶液条件においては、発色剤法による短期試験の測定結果や pH 試験紙法による測定結果はモデル計算による結果からも支持されており、測定手法の妥当性が示された。

4.2 溶液との接触面近傍における間隙水 pH の低下

蒸留水試験および HFSC 浸漬液試験における pH 試験紙法による圧縮ベントナイトの深さ方向での pH プロファイル測定の結果、溶液との接触面近傍において、間隙水 pH が若干低下する傾向が認められた (Fig.6)。この原因について、ベントナイト固相中の元素分析による元素濃度の変化や鉱物-水反応の熱力学的解析に基づき検討した。

ベントナイト固相中の元素分析の結果、間隙水 pH の低下が認められたベントナイト端付近では、Ca および SO_4^{2-} の減少が確認された (Fig.7)。この原因として、ベントナイト中に存在する可溶性塩 (CaSO_4 , CaCl_2)、方解石の溶解、黄鉄鉱等の酸化溶解に伴い、間隙水中に Ca や SO_4^{2-} が増加し、濃度差により溶液側に拡散したことが考えられる。また、今回の試験は低酸素濃度 (O_2 1ppm) 条件で行なわれたが、溶液側の酸化還元状態は黄鉄鉱の安定領域に比べると酸化的な条件であり、溶液との接触面近傍でベントナイト中の黄鉄鉱が酸化溶解した可能性が考えられる。そこで、溶液との接触面近傍におけるモデル計算では、4.1 節にて考慮した条件に加え、ベントナイト平衡液に対

して酸化還元状態を変化させ (微量の酸素: 10^{-65} mol を溶解させ、 $p_e = -3.2 \sim -3.3$ に調整)、黄鉄鉱を酸化溶解させた場合の pH 変化を予想的に調べた。なお、モデル計算に当たっては、既往のバッチ試験の結果に基づいた小田・柴田ら [2] によるベントナイト間隙水形成モデルによる計算結果を参考とし、地球化学計算コード PHREEQC [13] および熱力学データベース JNC-TDB [14] を用い、一例として蒸留水試験の場合について計算を行った。予想的な計算の結果、黄鉄鉱の酸化溶解に伴い、間隙水 pH の値はベントナイト平衡液の pH (pH=8.2) に比べ低下し、pH=7.7 程度となった。この値は、溶液との接触面近傍において実測された間隙水 pH の値 (pH=7.0~8.5) と近似しており、間隙水 pH の低下の原因として黄鉄鉱の酸化溶解による影響が示唆された。

5 おわりに

今回、圧縮ベントナイト中の間隙水 pH および間隙水組成の時間的・空間的变化を把握する手法を検討した。検討の結果、低脱色性の pH 試験紙を用いることで、圧縮ベントナイト中の間隙水 pH の時間的・空間的变化を定量的に測定することができた。また、pH 試験紙法による測定結果に関し、既往の発色剤法による測定結果や鉱物-水反応の化学平衡に基づく間隙水化学モデルによる計算結果との比較を踏まえて議論し、測定結果の妥当性について検討した。その結果、NaCl 溶液系の場合を除けば、pH 試験紙法による測定結果は発色剤法による短期試験の測定結果とほぼ一致した値を示し、またモデル計算による結果からも支持され、測定手法の妥当性が示された。

6 今後の課題

今回の測定手法では、人工海水試験以外の試験系で圧縮ベントナイト中の間隙水組成の時間的・空間的变化を定量的に把握することは困難であった。今後は、より希薄な溶液系においても適用可能な間隙水抽出方法を検討する必要がある。また、pH 試験紙法の測定結果において溶液との接触面近傍にて間隙水 pH が低下した原因について、黄鉄鉱の含まれていないクニピア F® を用いて同様な傾向が見られるか実験的検証を行う。

さらに、圧縮ベントナイト中の間隙水 pH および間隙水組成の時間的・空間的变化の現象理解を深めると共に、物質移行と化学反応を連成させた地球化学モデルによる解析を行っていく予定である。

7 謝辞

本研究の実施に際し、サイクル機構処分研究部の油井三和博士、柴田雅博氏、小田治恵氏には試験・解析に関するご助言・ご協力を頂きました。ここに記して感謝の意を表

します。

参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構：わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第 2 次取りまとめ - 分冊 3 地層処分システムの安全評価, JNC TN1400 99-023 (1999).
- [2] 小田治恵, 柴田雅博：ベントナイト-水相互作用の実験とモデル化, 核燃料サイクル開発機構, JNC TN8400 99-032 (1999).
- [3] Muurinen, A. and Lehtikoinen, J.: Porewater chemistry in compacted bentonite, POSIVA 99-20 (1999).
- [4] Motellier, S. et al.: pH determination of clay interstitial water using a fiber-optic sensor, Sensors and actuators, B29, pp.345-352 (1995).
- [5] 磯貝武司 他：圧縮ベントナイト間隙水の pH 測定(I), 核燃料サイクル開発機構, JNC TN8400 2000-006 (1999).
- [6] 小田治恵 他：圧密ベントナイト間隙水の pH 測定(II), 核燃料サイクル開発機構, JNC TN8400 99-015 (1999).
- [7] 磯貝武司, 小田治恵：圧縮ベントナイト間隙水の pH 測定(III), 核燃料サイクル開発機構, JNC TN8400 2000-025 (2000).
- [8] 磯貝武司 他：圧密ベントナイト間隙水 pH 測定手法の考案, 日本原子力学会 1999 春の年会, 広島, 3 月 22 ~ 24 日, N23 (1999).
- [9] 伊藤雅和 他：ベントナイトの鉱物組成, 動燃事業団, PNC TN8430 93-003 (1993).
- [10] 大和田仁 他：放射性廃棄物地層処分システムにおけるセメント系材料の検討, 核燃料サイクル開発機構, JNC TN8400 99-057 (1999).
- [11] D.D.ペリン, B.デンプシー：緩衝液の選択と応用 水素イオン・金属イオン, 講談社 (1981).
- [12] Tentative Specification for WESTERN BENTONITE: STEEL FOUNDERS' SOCIETY OF AMERICA, SFSA Designation 13T-65, Issued 1965.
- [13] Parkhurst, D.L.: User's Guide to PHREEQC-A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 95-4227 (1995).
- [14] 吉田泰, 油井三和：地球化学計算コードで利用可能な JNC 熱力学データベース, 核燃料サイクル開発機構, JNC TN8400 2003-005 (2003).

