Na型ベントナイトの熱及び乾湿に対する影響のXRD測定での分析

香川大学工学部　正会員　○松本　直通
香川大学工学部　正会員　　吉田　秀典

１．目的

高レベル放射性廃棄物最終処分において，天然バリアと人工バリアの間に設置されるとされている緩衝材に関してはNa型ベントナイトが念頭に置かれて研究が進んでいる．高レベル放射性廃棄物に処分においては，①地下深度が非常に深い＝高圧下，②一時的とは言え，高温になる可能性が大，③処分が長期に及ぶため，物質間の相互作用がありうる，などの課題が山積しており，これらについて充分に検討する必要がある．緩衝材についても，高圧下，高温下での変質，天然に存在する物質，あるいは吹付けコンクリートなどに代表される人工構造物中の物質との相互作用などについて充分に検討しておくことが必要である．そこで本研究ではNa型ベントナイトを用い，熱，乾湿などの条件に対してその変質限界を調べ，使用可能な条件及び変質メカニズムを捉えていく．

２．概況

過去の研究事例によれば，DTA分析よりスメクタイト系鉱物のNa型ベントナイトは温度による影響を受けることがわかっている．２つの四面体と八面体で構成される２：１層の層間の水分子の脱離は200℃以下で起こる．そこで，Na型ベントナイト試料を用い，①熱を加える，②熱＋水で乾湿を繰り返す，③空気中に置いただけの試料（ここでは，以後，標準試料と呼ぶ．），④①，②の試料について，高温下に置いた後，あるいは乾湿を繰り返した後，暫くは空気中に曝しておく．という４ケースの実験を行い，経時変化に対する構造に及ぼす影響を調べる．

３．実験方法

実験の試料には，スーパークレイ（ホージュン），XRD測定には，XRD-6100（島津製作所）を用いた．[実験①]一定期間経過後の標準試料の測定を行う．[実験②]150℃炉中に置き，一定期間後取り出しXRD測定を行う．[実験③]（3日間150℃炉中⇔４日間湿潤）の操作を繰り返す．一定期間後，炉から取り出し，乳鉢ですり潰してからXRD測定を行う．[実験④]実験①，②の試料を一定期間空気中に放置後XRD測定を行う．

４．実験結果

図１は，Na型ベントナイトの標準試料のXRD測定の結果である．Na型ベントナイトの層間には通常２層の水分子層が存在し，この状態での底面原子間隔は約15Åである．XRD測定においては，回折式$\lambda = 2d\sin\theta$の関係より，約6°の値となり，図より確認することができる．また，標準試料に対する経時変化に対する影響を調べたが，変化は認められなかった．

図２は，52日間150℃炉中に入れた試料のXRD測定の結果である．約6°付近に大きなピークはなく，約9°付近にピークがある．熱を加えることにより，層間の水分子が脱離し，Naイオンのみが存在した状況または，Naイオンも脱離し，代わりに他のイオンが層間に入り構造変化を起こし，底面原子間隔が，10Åになったのではないかと推測できる．経時変化に対する影響については，炉中に入れて２週間後からほとんど変化がなかった．

図３は，150℃24日湿潤28日乾湿を繰り返した試料のXRD測定の結果である．9°付近のピークが図２に比べブロードになっていることがわかる．乾湿の繰り返しにより，炉中に入れたままの試料とは違った構造であると考えられる．また，経時変化に対する影響については，炉中に入れて２週間後から変化がほとんどなかった．

図４は，150℃炉中で38日間置いたものを取り出し，２週間空気中で放置した試料のXRD測定の結果である．層間に２層の水分子層の存在を意味する約6°のピークに近い７°付近にピークがあることが確認できる．これは，空気中の水分を吸収し，ある程度の割合で２層の水分子層を含んだ構造に戻ったと考えられる．このまま放置すると，空気中の水分をさらに吸収して，6°付近にピーク頂点が移っていくことも考えられる．

キーワード　　Na型ベントナイト，熱，乾湿，XRD
連絡先　　〒761－0396　香川県高松市林町2217－20　香川大学工学部　　087-864-2000

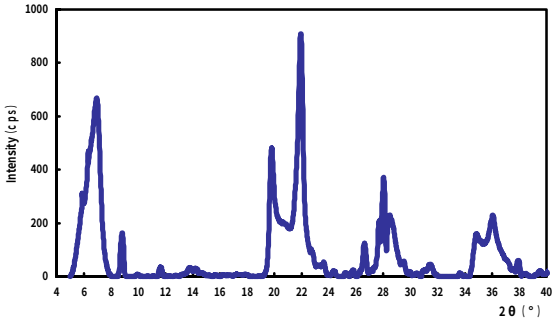

図１．標準試料の X 線パターン

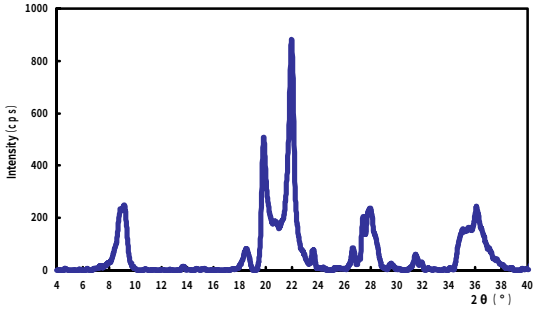

図２．150℃52 日間試料の X 線パターン

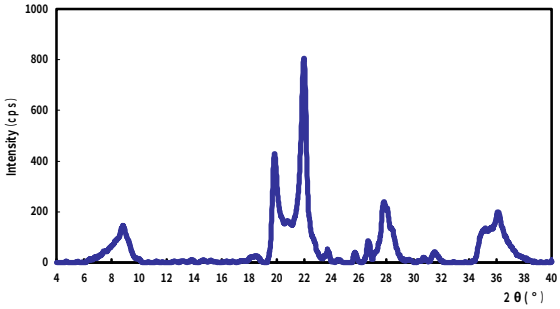

図３．乾湿を繰り返した試料の X 線パターン

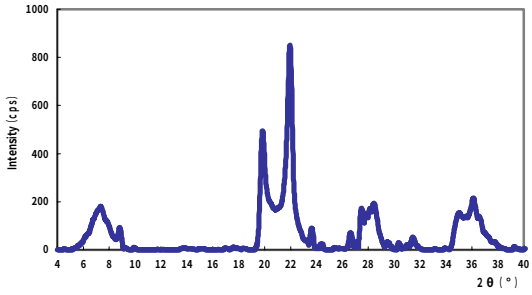

図 4．空気中に放置した試料の X 線パターン

５．まとめ

Na 型ベントナイトは，一定期間，熱を加えることにより，２層の水分子層を含んだ構造を示すピークがなくなり層間に水分子なしの状態の構造のスメクタイトまたはイライトのピークを示す９°付近のピークが生じる．層間の水分子層の脱離のみと考える場合には，空気中または湿潤状態におくことで元の標準状態の試料に戻るはずであるが，XRD チャートを比較すると異なっており，説明するには無理がある．つまり，試料の一部はスメクタイト／イライト混合層鉱物に変化したり，あるいはイライト化しているが，大部分は可逆的な変化である層間の水分子のみの脱離であると考える方が理にかなっている．ただし，空気中に放置した試料が長い時間を経て，完全に元の状態に戻るということも考えられるが，今回の試験とその考察は，あくまでも現時点のデータを見る限りの検討／考察である．以上のことから，約 150℃の熱及び乾湿の繰り返しでは，Na 型ベントナイトは不可逆的な構造変化はほとんどしないと考えられる．

６．今後の研究課題

高レベル放射性廃棄物処分場に Na 型ベントナイトを用いる場合，コンクリート構造物と接触するが，その際，長い時間をかけてコンクリートから Ca イオンが脱離して，その影響で Na 型ベントナイトが Ca 型ベントナイトに変わり，膨潤性能や核種吸着性が著しく低下することが懸念される．Na 型ベントナイトが Ca 型に変わるには，２：１層のもつ層電荷が 0.33 から増える方向へ変化する必要があると考えられる．層電荷が増えるためには，四面体中の一部の Si が Al に置き換わったり，あるいは四面体中の半数の Si が Al に置き換わり，さらに八面体中の陽イオンが全て Al となる必要があると考えられる．[1)] ナチュラルアナログ的研究によれば，Ca 化は起こりにくいと述べられている．しかしながら，ｐH11.5 程度且つ 80℃の環境下では Ca 化が起こる可能性があるとも言われている．そこで，緩衝材であるベントナイトがコンクリートと接触した場合を模擬し，高アルカリ環境下（$Ca(OH)_2$）にベントナイトを放置し，これがどのような変化を生ずるかを確認する．仮にその変化が認められる場合は，その変化点を捉えることが今後の課題と言える．可能であるなら，XRD 測定の他，CEC や DTA・TG を用い多角的に構造変化を捉えていく必要があろう．

参考文献　１）粘土鉱物学　－粘土化学の基礎－　白水晴雄著　朝倉書店　**pp.15-22**