# 強アルカリ下におけるベントナイトの変質に関する基礎実験

香川大学工学部　正会員　○松本　直通，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，緩衝材であるベントナイトに関しても様々な条件下で要求性能を発揮することが求められている．[1)] そこで本研究ではベントナイトを用い，コンクリートからの $Ca^{2+}$の脱離現象に着目し，熱，高アルカリの条件下で，経時変化に対するベントナイトの構造に及ぼす影響を調べる．さらに，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．実験概要

過去の研究事例によれば，Na 型ベントナイトはアルカリ溶液下に浸漬した場合，pH11 以上で変質が起こり，Ca 型化やモンモリナイトが消失することが知られている．[1)] 本研究では，強アルカリ溶液下で，かつ 80℃という比較的高い温度の環境下において，ベントナイトが変質するかどうかに着目し，一定期間浸漬させた試料を XRD 測定，膨潤試験により分析した．

試料としては，Na 型ベントナイトとして，スーパークレイとボルクレイを，Ca 型ベントナイトとしては，レッドヒルを用いた．アルカリ溶液は，pH11，12 には $Ca(OH)_2$ を，pH13 には KOH を用いて作成した．試験管中の試料 2g をアルカリ溶液に浸し，恒温水槽中に置いて２，4，8，16，24 週間浸漬させた．空気中にて乾燥させた後，乳鉢ですり潰してから測定を行った．XRD 測定には，XRD－6100（島津製作所）を用いた．また，XRD 測定後，試料の膨潤試験を日本ベントナイト工業会標準試験方法に従って行った．

XRD 測定により，ブラッグの回折式 $\lambda = 2d\sin\theta$（d：底面原子間隔，2θ：回折角）にて，２θ　5.9°の時はｄ　15Å（ベントナイト層間の水分子層が２層）（図１参照）２θ　7.4°の時はｄ　12Å（層間の水分子層が１層）２θ　8.8°の時は，ｄ　10Å（層間の水分子層が 0 層）である関係が分かっている．[2)]　これらことを踏まえた上で，試験結果の分析を行った．

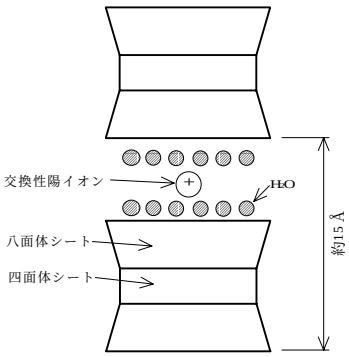


図１　ベントナイトの構造模式図

## 3．実験結果

### 3．1　XRD 測定結果

図２は pH11 溶液浸漬の Na 型ベントナイト試料（スーパークレイ）の経時変化を比較した XRD チャートである．浸漬時間の違いにより，ピーク位置が異なることが分かる．層間の水分子層が２層の状態から１層の状態または，その中間の状態の構造であることが分かる．この構造変化は pH12 のスーパークレイ試料や pH11，12 溶液浸漬の Na 型試料ボルクレイの場合も同様に見られた．これらのことから，ｐH11，12 溶液浸漬の Na 型ベントナイト試料の構造変化は，水分子層の２層から１層の間で起こっていることが分かる．

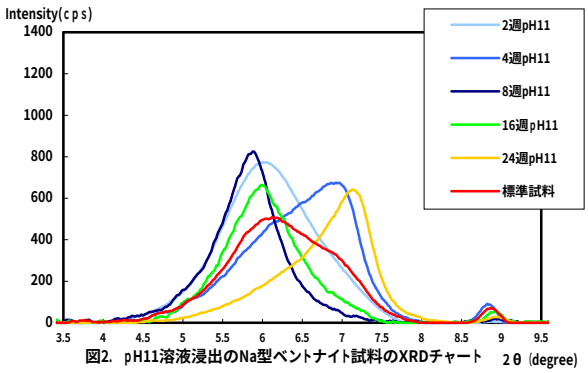


図2．pH11溶液浸出のNa型ベントナイト試料のXRDチャート

キーワード　　強アルカリ，ベントナイト，変質，XRD，膨潤試験

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 3 は pH11 溶液浸漬の Ca 型ベントナイト試料（レッドヒル）の経時変化を比較した XRD チャートである．浸漬時間によるピーク位置は最大差で 0.5 ° 程度（底面原子間隔 1 Å程度）であり，ほとんど変化しない．試料の違いによりピーク強度の変化が見られるが，試料の量によってピーク強度も変わるので誤差の範囲であると考えられる．pH12 溶液浸漬の Ca 型ベントナイト試料に関しては，pH11 の場合と同様にピーク位置の移動は最大 0.5 ° 程度（底面原子間隔 1 Å程度）のみであった．これらのことから，試料は pH 作成溶液として $Ca(OH)_2$ を用いたため，pH 溶液と層間イオンは共に $Ca^{2+}$ なので，イオン交換がほとんど起こらず，安定していると考えられる．

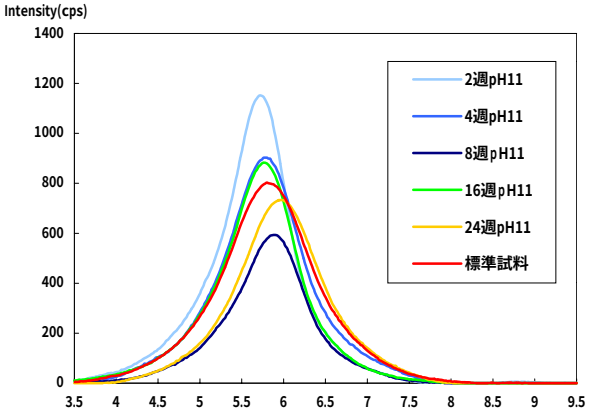

図3　pH11溶液浸出のCa型ベントナイト試料のXRDチャート

pH13 に関しては，Na 型，Ca 型ベントナイト試料共にピーク位置が水分子層 2 層の状態から 1 層の状態または，その中間の状態で移動した．pH11，12 浸漬試料の場合と大きく異なるのは，ピーク強度が，最大で標準試料と比較して 3 分の 1 以下と弱くなった．これらのことから，層間の $Na^+$ あるいは $Ca^{2+}$ が，$K^+$ に置換したと考えられる．同時に，ベントナイト試料の構造の規則性が減少し，一部は構造変化が起こったのではないかと考えられる．

3．2　膨潤試験結果

図 4 は，pH11，12 浸漬試料の膨潤試験結果である．Na 型ベントナイト試料に関しては共に，経時変化に対して，約 30%～約 60%膨潤率が低下した．層間の $Na^+$ が $Ca^{2+}$ にイオン交換したためと考えられる．Ca 型ベントナイト試料に関しては，経時変化に対してほとんど変化しなかった．これは，pH 作成溶液が $Ca(OH)_2$ であるため，安定しているためと考えられる．これらの実験結果は，XRD 測定結果と対応が見られる．図 5 は，pH13 浸漬試料の膨潤試験の結果である．４週浸漬後に Na 型ベントナイトは約 80%膨潤量が減少した．Ca 型ベントナイトも約 30%膨潤量が減少した．その後は逓減した．　ベントナイト層間の $Na^+$ や $Ca^{2+}$ が，$K^+$ に置換したためと考えられる．実験結果は，層状粘土鉱物の陽イオンの選択性（$Na^+$，$Ca^{2+}$＜$K^+$）の関係と対応が見られる．[2)]

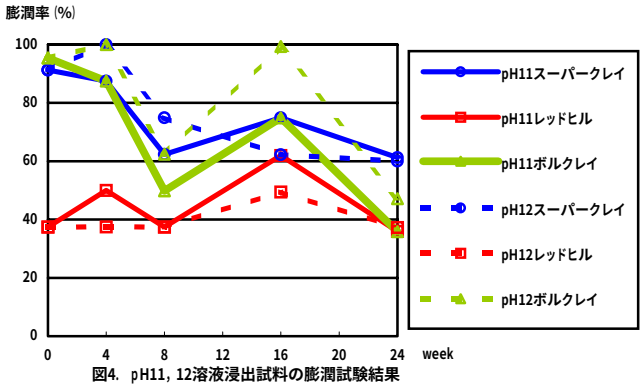

図4.　pH11, 12溶液浸出試料の膨潤試験結果

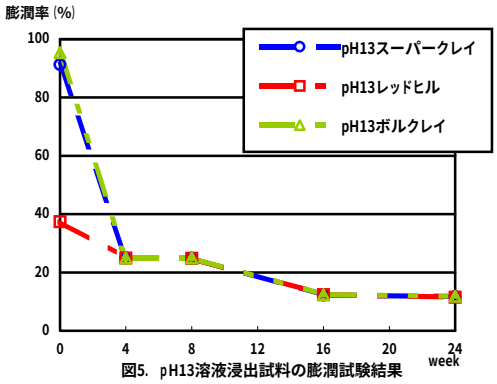

図5.　pH13溶液浸出試料の膨潤試験結果

## 4．まとめ

高アリカリ溶液にベントナイトを浸漬することにより，1 層と 2 層間での水分子層の脱離や吸着が起こることが分かった．また，ベントナイト層間のイオン交換がイオン浸透力の関係どおりに起こったと推測できた．換言すれば，ベントナイト試料の一部は，高アルカリ環境下において構造変化を起こしたと考えられた．今後は，CEC（陽イオン交換容量），原子吸光装置等を用いてより詳しい定量分析を行い，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必要がある．

**参考文献**　1）JNC：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-
http://www.jnc.go.jp/kaihatu/tisou/2matome/souron/index.html
2）白水晴雄：朝倉書店，粘土鉱物学-粘土化学の基礎-　pp.15-22，p40，43，44