

強アルカリ下におけるベントナイトの変質に関する実験

香川大学工学部 正会員 ○松本 直通, 吉田 秀典

1. 目的

高レベル放射性廃棄物の地層処分においては、天然バリアと人工バリアの間に緩衝材を設置するが、その主たる材料として、膨潤性能に優れた **Na** 型ベントナイトの使用を念頭に検討が進められている。しかしながら、高レベル放射性廃棄物の処分は長期に及ぶため、ベントナイトと接する材料との間に陽イオン交換などの現象が起こることが考えられる、特に、セメント系材料に大量に含まれている **Ca²⁺**とベントナイト中の **Na⁺**とがイオン交換した場合、**Na** 型ベントナイトに期待されている性能を損なう可能性が大きい。そこで本研究では、セメント系材料と接する条件下での **Na** 型ベントナイトの変質メカニズムを捉えることを目的に、熱・高アルカリ環境下において、時間経過とともに各種ベントナイトの構造がどのように変化するかを調査した。

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、例えば **Ca** 型化やモンモリナイトの消失などが起こる可能性がある^{1) 2)}。本研究では、強アルカリ溶液下で、かつ **80°C** 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について分析を行った。定性分析として、**XRD** 分析、**TG・DTA** 分析、定量分析として、膨潤試験、**CEC**（陽イオン交換試験）+原子吸光分析を行った。

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。アルカリ溶液としては、**Ca(OH)₂** を用いて、**pH10, 12** の溶液を作製した。まず、試料 **2g** を入れた試験管中に作製したアルカリ溶液を入れ、試料をアルカリ溶液に浸した。そして、アルカリ溶液に浸した各種資料を入れた試験管を恒温水槽中で放置させた。**4, 8, 13, 26** 週間というタイミングで試料を取り出し、気中乾燥後、乳鉢ですり潰してから膨潤試験を行った。膨潤試験後に再度、気中乾燥および乳鉢粉碎を行い、その後、**XRD** 分析を行った。次に、**XRD** 分析後の試料を用いて **CEC** 試験を実施した。この際、交換溶液に酢酸アンモニウムを用いた。これによって、モンモリロナイトの層間中に存在する **Na⁺**、**Ca²⁺**の一部が **NH₄⁺**に交換されるが、こうして交換された陽イオンを原子吸光装置で分析した。さらに、**XRD** 分析後の残った試料を用い **TG・DTA** 分析を行った。なお、膨潤試験、**CEC** 試験は、日本ベントナイト工業会標準試験方法に従って行った。

3. 実験結果

今回、多くの実験を実施したために、全ての結果を本稿に収めることが出来なかったため、本稿では、実験結果の概要およびその考察を述べることにした。なお、図、表などを含めて実験結果の詳細は当日講演会で紹介する。

3.1 XRD 分析結果

Ca 型ベントナイト試料は、浸漬時間によるピーク位置は最大差で **0.3°** 程度（底面原子間隔 **1 Å**以下）であり、ほとんど変化しなかった。一方、**Na** 型ベントナイト試料は、層間の水分子層が浸漬時間の違いにより、ピーク位置が若干異なった。ピーク位置の違いは、底面の原子間隔の違いを示す。つまり、ほとんどの試料が層間の水分子層が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った³⁾。一方で、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。標準物質を水のみに浸し、**4** 週および **8** 週浸した試料の場合は、**7.5° ~8.5°** 付近にピークが現れた。ピーク位置は、**Na** 型と比較して **1°** 程度高角側にあり、標準試料と異なるピーク位置となった。**Na** 型ベントナイト試料が1層と2層間で行き来する理由として、**Ca(OH)₂** 溶液中の **Ca(OH)₂** の量は数 **g/l** 程度と非常に少なく、溶液の大部分が水分であることから、アルカリよりむしろ水分による影響が大きいのではないかと思われる。また、**Ca** 型が **Na** 型

キーワード 強アルカリ, ベントナイト, 変質, XRD, CEC, 原子吸光分析, 示差熱分析

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

と比較して安定しているのは、**Ca** 型は膨潤力が小さいので構造変化（底面原子間隔変化）が小さくなるためと考えられる。以上の結果より、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ことも考えられるが、基本的には、時間経過にともなう構造変化はほとんどないと思われる。また、これらの結果は昨年度行ったと試験結果と類似しており、再現性を確認することができた。

3. 2 膨潤試験結果

経時に対する影響について **Na** 型と **Ca** 型ベントナイトについて検討を行った。膨潤力は **Ca** 型ベントナイトが平均 **11ml/2g** 程度、**Na** 型ベントナイトが平均 **20ml/2g** 程度となった。**Na** 型の **pH10** ボルクレイ試料が最もばらつきが大きく **20±5ml/2g** 程度の違いが見られた。**Ca** 型ベントナイトは、ばらつきが **±3ml/2g** 程度で、安定した膨潤力を示したが、これは **Ca** 型試料を **Ca(OH)₂** 溶液に浸漬させているからである。また、標準試料と **26** 週浸漬試料を比較してみると、最大差が **5ml/2g** 程度であった。膨潤試験の結果からも、ベントナイト試料の一部においてはその構造が変化したとも考えられるが、大部分については変化していないと思われる。

3. 3 CEC 試験+原子吸光分析結果

各試料の **Na⁺**濃度はレッドヒルで約 **40~60ppm** 程度、ボルクレイで **60~80ppm** 程度、スーパークレイで **45~80ppm** 程度であり、また、**Ca²⁺**濃度はレッドヒルで約 **170~190ppm** 程度、ボルクレイで **140~180ppm** 程度、スーパークレイで **130~160ppm** 程度であった。各試料における **Ca²⁺**の濃度にはあまり差が無いが、**Ca** 型では数十 **ppm** 程度 **Na⁺**濃度が低く、相対的に **Ca²⁺**濃度が高かった。**26** 週間後の **Na⁺**濃度に着目すると、**Na** 型のボルクレイは **Na⁺**濃度が **10ppm** ほど微減したのに対し、同じ **Na** 型のスーパークレイおよび **Ca** 型のレッドヒルは数 **ppm** 程度減少したのみであった。また、**26** 週間後の **Ca²⁺**濃度については、ボルクレイは数 **ppm** 程度しか増加しなかったのに対し、スーパークレイで **20ppm** 程度、レッドヒルで **10ppm** 程度漸増した。以上の結果より、**Na**、**Ca** 型ベントナイト試料はともに数 **ppm**~数十 **ppm** 程度範囲で変動が見られた。つまり、一部の層間イオンが **Na⁺**から **Ca²⁺**イオン交換した可能性はあるが、この試験からも大部分はイオン交換していないと思われる。

3. 4 TG・DTA 分析結果

既往の研究⁴⁾より、DTA 分析を行うと、ベントナイトの場合は、**100℃~200℃**付近に吸着した水分子層の脱離現象が見られる。**Na** 型は **1** 段階での脱離が起こり、**Ca** 型の場合は **2** 段階の水分子の脱離が起こることが知られている。この特徴を利用して、アルカリ溶液に浸漬させた **Na**、**Ca** 型のベントナイトを分析した。**Ca** 型ベントナイトに関しては、いずれの段階の試料も、**Ca** 型の特徴的な **2** 段階の水分子の脱離を示す DTA 曲線が現れた。**Na** 型に関しては、ほとんどの試料は **1** 段階での脱離を示す DTA 曲線であったが、**26** 週 **pH12** 浸漬スーパークレイ試料については、わずかではあるが、**2** 段階の **Ca** 型特徴に近い DTA 曲線ピークが現れた。以上の結果より、**26** 週 **pH12** 浸漬スーパークレイ試料については、若干ではあるが、一部の層間イオンが **Na⁺**から **Ca²⁺**イオン交換した可能性もある。なお、その他の試料に関しては、これまでの考察と同様、大部分は変化を生じていないものと思われる。

4. まとめ

各試験結果を総合的に検討した結果、各試験より得られる考察に多少の差はあるものの、各種ベントナイトの構造変化は一部に留まり、基本的には構造変化が起こっていないものと推察できた。しかしながら、試料数が少ない、構造変化の兆しが一部の **26** 週浸漬試料に現れ出したことから、精度や浸漬期間は不十分と考えられる。以上のことを踏まえ、今後は、**1** 年以上の長期間の浸漬試験を行うことに加え、各種試験の精度の向上や再現性について確認する必要がある。また、定方位法による **XRD** 分析を追加する他、物質変化などを可視的に捉えるということに着目し、**SEM**（走査型電子顕微鏡）による観察を予定している。

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) 久保 博：土と基礎 46-10 ベントナイト系緩衝材のコンクリート間隙水による長期変質の基礎研究

3) 白水晴雄：朝倉書店、粘土鉱物学-粘土化学の基礎- p18, 43, 44

4) I.E.Odom: Smectite clay minerals : properties and uses pp. 171-181