

## ベントナイトの変質試験におけるバラツキに関する一考察

香川大学 正会員 松本 直通, 吉田 秀典, 池上 明宏

### 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  $\text{Ca}^{2+}$  とベントナイト中の  $\text{Na}^+$  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。そこで著者らは、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、強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てきたが<sup>1), 2)</sup>、どの分析においてもそれなりにバラツキが存在した。ベントナイトの長期的挙動を正確に議論するためには、再現性の高い実験を確保する必要があることは言うまでもない。そこで本研究では、各種分析時に生じるバラツキについて検討を行った。

### 2. 実験概要

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について、定性分析 (XRD 分析, TG・DTA 分析) および定量分析 (膨潤試験, CEC (陽イオン交換試験) + 原子吸光分析) を実施している。

試料は、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。  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を用いて、pH12 のアルカリ溶液を作製した。従来は、試料 10 g をそのまま試験管に入れたもの (以下、10 g パターン) について実験および分析を行ってきたが、今回は、試料を 0.2 g ずつ小分けにして 7 段に積んで試験管に入れたもの (以下、0.2 g パターン) を用意した。アルカリ溶液に浸した各種試料を入れた試験管を恒温水槽中で放置させ、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、乳鉢ですり潰す。そうした試料を用いて、まず、膨潤試験を行い、その後に再度、気中乾燥および乳鉢粉碎を行い、XRD 分析を行った。また、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  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  の一部が  $\text{NH}_4^+$  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

ベントナイト層間の水分子層の層状態を示す、 $5^\circ < 2\theta$  (  $\theta$  は回折角)  $< 10^\circ$  付近に着目してみる。2 のバラツキの最大差については、ボルクレイで  $1.5^\circ$  ( $d=3$  ), スーパークレイで  $2.0^\circ$  ( $d=3.8$  ), レッドヒルで  $0.2^\circ$  ( $d=0.06$  ) 程度であった。Na 型は Ca 型と比較してバラツキが大きい、Ca 型については、 $\text{Na}^+$  よりも溶液と同じ  $\text{Ca}^{2+}$  が多いためバラツキが小さくなったものと考えられる。バラツキについて 10 g パターンと 0.2 g パターンを比較すると、10 g パターンの方が  $1^\circ$  程度大きい傾向が見られた。Na 型では、層間の水分子層が 2 層から 1 層あるいは 0 層 (層間水分子層なしの状態) に移動しているものと思われる。湿度による影響を検討してみた場合、

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, SEM

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

湿度変化により、層間の水分子層が0～2層間で移動し、水分子層の脱離・吸着が容易に起こることが分かった。2 = 20° ( $d=4.5$ ) 付近に着目すると、いずれの試料においても、2:1型構造の層状珪酸塩特有のピークが現れた。つまり、ベントナイトを構成する層状珪酸塩構造には変化は起こっておらず、層間のイオン交換や水分子の脱離・吸着が起こっていると考えられる。層間のイオンの置換については、層間の  $\text{Na}^+$  が  $\text{Ca}^{2+}$  に置換した可能性もあるが、X線回折分析のみでは、これを断定することは困難である。

### 3.2 膨潤試験結果

膨潤力については、ボルクレイで平均  $26 \pm 4\text{mg}/2\text{g}$ 、スーパークレイで平均  $32 \pm 5\text{mg}/2\text{g}$ 、レッドヒルで  $15 \pm 5\text{mg}$  程度となった。この場合も、10gパターンの方が0.2gパターンよりパラツキが大きくなる傾向となった。膨潤力の経時変化による影響について検討してみると、ボルクレイは数%程度の低下、スーパークレイは数%程度の上昇がみられた。膨潤力については各試料の純水あるいは pH12 という条件の違いによる差は明確には現れなかった。

### 3.3 TG・DTA 分析結果

既往の研究<sup>3)</sup>より、DTA分析を行うと、ベントナイトの場合、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。Na型の0.2g試料については2段階の脱離を示すピークが現れたが、10g試料については顕著に現れなかった。これに関しては、アルカリによる影響よりも試料の分け方による影響の方が大きいと思われる。また、0.2gパターンの重量変化のパラツキは±5%前後であったが、10gパターンでは±10%前後とパラツキが大きかった。純水・0.2gパターンと pH12・0.2gパターン、あるいは純水・10gパターンと pH12・10gパターンが類似した傾向を示していた。

### 3.4 CEC 試験 + 原子吸光分析結果

各試料の濃度について、ボルクレイでは  $\text{Na}^+$  が  $80 \pm 20\text{ppm}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  が  $50 \pm 10\text{ppm}$ 、スーパークレイでは  $\text{Na}^+$  が  $70 \pm 20\text{ppm}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  が  $50 \pm 10\text{ppm}$  であった。いずれの試料もアルカリ溶液中に13週以上浸漬させると  $\text{Na}^+$  の濃度が減減した。一方、標準試料のレッドヒルの  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  共に  $50\text{ppm}$  程度であった。ボルクレイ、スーパークレイについては、層間の  $\text{Na}^+$  が溶出し、 $\text{Ca}^{2+}$  に若干ではあるが置換したものと考えられる。 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  濃度比について検討してみると、純水中試料では、0.5程度の値に対し、pH12試料の場合は、1程度の値となり、約2倍という顕著な差となったが、すべての層間の  $\text{Na}^+$  が溶出し、 $\text{Ca}^{2+}$  に置換している訳ではないと考えられる。

## 4. まとめ

実験より、以下のような知見を得た。

- ・ 本研究で0.2gパターンを用いたことで、パラツキが小さくなり、試料ごとの精度は向上した。
- ・ 各実験値を検討してみると、0.2gパターンより、10gパターンの方がパラツキは大きい。これより、10gパターンは溶液が内部まで浸漬せず、その結果、採取部分の違いにより試験結果にパラツキが生じたと考えられる。
- ・ 純水と pH12 の明白な違いは原子吸光分析による  $\text{Na}^+$  および  $\text{Ca}^{2+}$  の濃度値、濃度比の違いとなって現れたが、他の実験では顕著ではなく、Na型が完全にCa型に変質している訳ではないと考えられる。つまり、層状珪酸塩構造には変化は起こっておらず、層間のイオン交換や、水分子層の脱離・吸着のみが起こっていると考えられる。
- ・ 今回は半年程度の実験であるが、別途、さらに長期的な検討が必要であると考えられる。今後は、1年以上の長期間の浸漬試験を行うことに加え、各種分析の精度の向上や再現性について確認する必要がある。

## 参考文献

- 1) 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：松本直通，吉田秀典，第58回土木学会年次講演概要集 CS7-035，2003
- 2) 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：松本直通，吉田秀典，第59回土木学会年次講演概要集，CS1-037，2004
- 3) Smectite clay minerals :properties and uses : I.E.Odom, Phil.trans.R.Soc.Lond.A311, pp.171-181, 1984