

SEM-EDX を用いたベントナイトの変質メカニズムの解明に関する研究

香川大学工学部 正会員 ○松本 直通, 吉田 秀典
香川大学大学院 堀家 拓也

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分にて、緩衝材の対象となっているベントナイトのイオン交換現象については、解明されていない部分も依然として存在する。そこで本研究では、ベントナイト層間に含まれる Na や Ca に着目し、アルカリ環境下において元素量がどのように変化するのか SEM-EDX 等を用い定量分析することにより、Na 型から Ca 型への変質について把握することを目的とした。

2. 実験概要

本研究では、ベントナイトとコンクリート中の Ca イオンが接触した場合を想定し、Na 型ベントナイトであるボルクレイと Ca 型ベントナイトであるレッドヒルを、それぞれ pH12 のアルカリ溶液 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) に浸漬させた。反応を促進させるために 80℃ の恒温槽に入れておくものと、常温のものを用意し検討を行った。また、溶液における影響を検討するために純水に浸漬させる試料も用意した。これらの試料を 4, 8, 13, 26, 104 週後に容器より上層と下層に分けて取り出し、定性分析として X 線回折分析、定量分析として膨潤試験や陽イオン交換容量試験 + 原子吸光分析、SEM-EDX 試験を行った。

SEM-EDX とは、試料に電子線を照射することにより、2 次電子と反射電子、特性 X 線が発生させ、それらを EDX で検出することにより、元素を分析する装置である。また、2 次電子と反射電子を検出し 2 次電子像と反射電子像を得ることで、試料表面の状態や組成の違いなどの観察が可能である。

3. 実験結果および考察

X 線回折分析により、レッドヒル供試体については、純水、アルカリ溶液に浸漬したいずれも底面原子間隔の変動率は 0~2.4% 程度であった。このことから、アルカリ溶液の影響は限定的であったと判断できる。一方、ボルクレイ供試体については、大部分の試料において底面原子間隔が広がっており、変動率は最大で約 20% 広がっていた。これは、アルカリの影響により、一部の層間の

Na イオンが Ca イオンに置換し、底面原子間隔が変動しているのではないかと推察される。すべての試料において、層状珪酸塩鉱物としてのピークは観察され、9 Å 付近のイライトのピークはほとんど観察されない。つまり、層間のイオン交換のみ生じていると推測される。

膨潤試験により、レッドヒル供試体については膨潤力の変動がほとんどみられなかった。X 線回折分析の結果と同様に、溶液の影響は限定的であったといえる。一方、ボルクレイ供試体においては 8 週までは 3 割程度膨潤力が低下しており、その傾向はいずれの試料においても同様であった。これはボルクレイ特有の現象であった。このことから、アルカリ溶液による影響ではなく、水溶液と接触することで、一定期間膨潤力が低下する傾向があると考えられる(図 1, 図 2)。

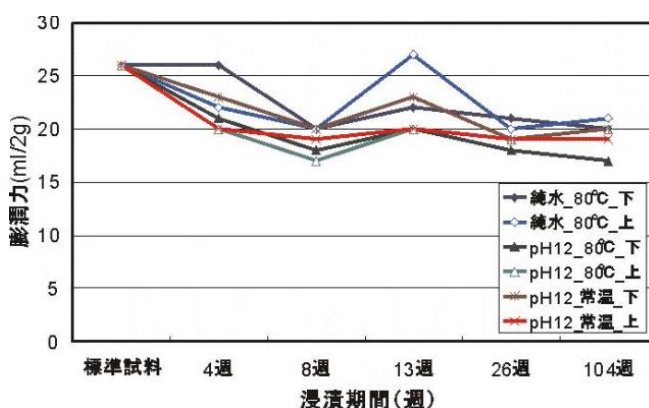


図 1 膨潤力変化(ボルクレイ)

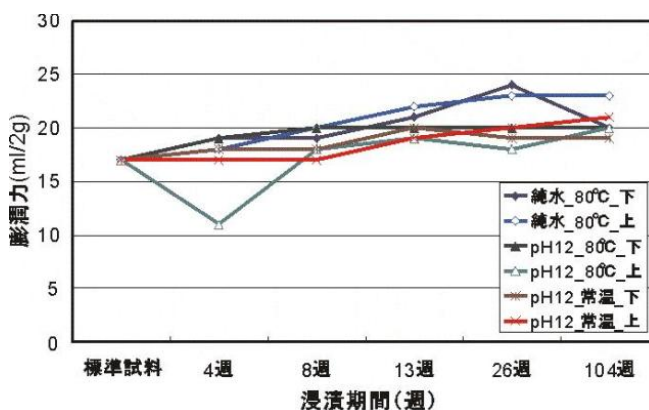


図 2 膨潤力変化(レッドヒル)

キーワード：ベントナイト SEM EDX 膨潤力

連絡先：〒761-0396 香川県高松市林町 2217-20 Tel & Fax 087-864-2153

原子吸光分析により、ボルクレイ供試体については、アルカリ溶液に浸漬させておくと Na 濃度はほとんど変化しないが、Ca 濃度は 50～100% 増加した。しかし、104 週において標準試料と同程度まで低下しているため、Ca が Na に対して置換できる容量には限度があるものと推測される。レッドヒル供試体については、長期間浸漬させておくと、Na 濃度が 50～70% 減少した。一方で、Ca 濃度は溶液、温度に関わらず、30% 程度の減少であった。

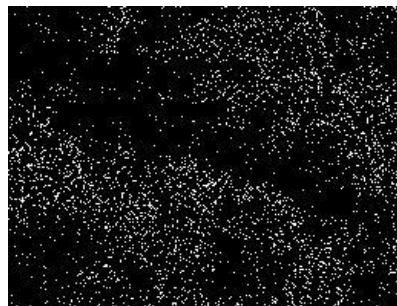


図 3 Na 元素量変化(標準試料, ボルクレイ)

SEM-EDX 試験により、ボルクレイ供試体については、アルカリ溶液、純水それぞれにおいて、104 週時に Na の元素量が増加する傾向がみられ、特に、上層において顕著であった。アルカリ溶液に浸漬させていた試料に関しては、4 週時にも元素量が増加していた。一方、Ca の元素量はほとんど変動していなかった。レッドヒル供試体については、アルカリ溶液、純水において、Na, Ca それぞれの元素量の変動に類似傾向がみられた(図 3, 図 4)。ボルクレイにおいては 104 週に Na の元素量が増加したが、レッドヒルにおいても同様の結果を示している試料が存在した。本実験における結果から、同一試料においても、含有する元素量には分析箇所によってバラツキがあるものと推測でき、このことが実験結果に偏りを生じさせたものと考えられる。以上のことから、SEM-EDX 試験だけではなく原子吸光分析と組み合わせることで、より精度の高い結果が導けると推察される。

4. まとめ

膨潤性能・Na/Ca イオン濃度・底面原子間隔の変動等を各種試験により捉えることができた。レッドヒルにおいて、X 線回折分析、膨潤試験、原子吸光分析の結果より、条件の違いによる差異はほとんどみられなかった。Ca 型ベントナイトは、アルカリ溶液の影響をほとんど受けないと考えられる。ボルクレイにおいて、標準試料と比較して異なる結果を示している試料が多数存在し、その変化については一定の範囲に収束していることがわかった。イオン交換現象はみられるものの、Na 型から Ca 型へと

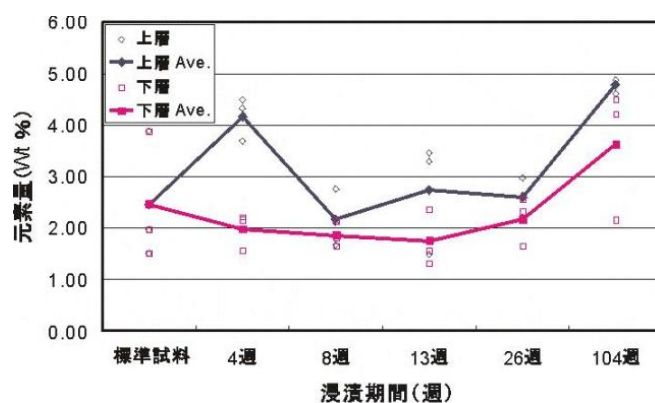


図 4 Na 元素量変化(pH12, 恒温 80°C, ボルクレイ)

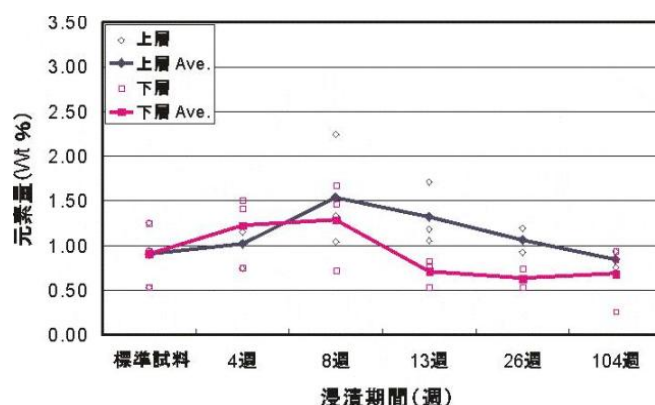


図 5 Ca 元素量変化(pH12, 恒温 80°C, ボルクレイ)

変質しているという確証を得られるまでは至らなかった。以上のことより、不可逆的な構造変化が起こっているのではなく、一部の層間のイオンが可逆的に交換していると考えられる。2 年間程度のスパンでは、Na 型、Ca 型ベントナイトいずれの試料についても、不可逆的な構造変化が起こっているとは考え難い。ベントナイトの持つ高い止水性能により、アルカリ溶液も内部まで浸透せずに、固定されているものと推察される。つまり、高レベル放射性廃棄物最終処分場にて、ベントナイトの核種吸着性の低下による放射能拡散の可能性ということに関しては、高アルカリ条件下においても、高い止水性能を発揮し、核種吸着性能を発揮すると考えられるであろう。

SEM-EDX 試験により、元素を定量的に分析でき、かつ経時変化を比較できることも判明した。しかしながら、本実験では試料におけるバラツキが大きかった。今後、精度の向上が必要であり、長期スパンでの試験、試料サンプル数を増やすなどによる精度向上、また定量分析では FE-SEM による分析の検討が必要である。

参考文献

- 1) 白水晴雄:粘土鉱物学—粘土科学の基礎, 朝倉書店, 1988 年 3 月。