

放射性廃棄物処分施設のベントナイト系緩衝材に関する研究

ベントナイトの遮水性に及ぼすセメント浸出液の影響

田島 孝敏 緒方 浩基 新村 亮
久保 博 藤井 研介

(本社土木技術本部環境技術第一部)

Study on Bentonite-based Buffer Material of Radioactive Waste Disposal Facility

Influence of Cement Leachate on Bentonite Impermeability

Takatoshi Tajima Hiroki Ogata Akira Shimmura
Hiroshi Kubo Kensuke Fujii

Abstract

Cementitious materials and bentonite are planned for use as engineered barriers for the disposal of TRU waste from nuclear fuel reprocessing. When groundwater penetrates cementitious material, hyperalkaline water containing Ca ions may leach out and change bentonite physicochemically, resulting in degradation of its barrier performance. Furthermore, ion concentration of groundwater may increase due to dissolution of nitrate salt in some wastes. To investigate the hydraulic characteristics of bentonite under the disposal environment, hydraulic conductivity tests were performed using hyperalkaline solutions that imitate cement leachate and sodium nitrate solution. It was shown that ion concentration of permeant solution and exchangeable cation type of smectite had a large impact on bentonite impermeability.

概要

使用済核燃料の再処理等で発生するTRU廃棄物の処分では、人工バリア材としてセメント系材料とベントナイトが検討されている。地下水はセメント系材料に浸透してCaイオン等を含む高アルカリ性溶液になり、これがベントナイトに接触すると、変質によって地下水侵入抑制等のバリア機能が低下することが予想される。また、一部の廃棄体に含まれる硝酸塩が地下水に溶解してイオン濃度が増加し、ベントナイトの透水係数が増加することも予想される。そこで、セメント浸出液を模擬した溶液と硝酸ナトリウム水溶液を用いた透水試験を行った。また、セメント浸出液と接触して変質したベントナイトの遮水性を評価するため、セメント浸出液を模擬した溶液を用いて浸漬処理したベントナイトの透水試験を行った。これらの結果、通液のイオン濃度およびスメクタイトの交換性陽イオンの支配型が、ベントナイトの遮水性に著しく影響を及ぼすことが明らかとなった。

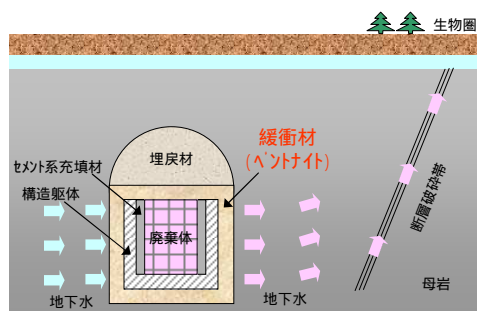
1. はじめに

使用済核燃料の再処理施設等から発生する放射性廃棄物は、長半減期の超ウラン (TRU) 核種等を含むため、数万年もの長期にわたり生物圏から隔離する必要がある。廃棄物は核種の種類、濃度、固化方法などの特徴を考慮してグループ化される。核種の濃度が高い廃棄物については、地下数メートル以深の岩盤に埋設して、核種の閉じ込め性能を高めるため、これをセメント系材料や緩衝材で構成される人工バリアで覆うことが検討されている^{1),2)}。Fig. 1に処分概念の例を示す。緩衝材には、地下水浸入抑制、廃棄体支持、長期性能保持等の機能が要求され、その候補にベントナイトが挙げられている。

処分場閉鎖後、地下水がセメント系材料に浸入すると、セメント水和物が溶出してCaイオンを多く含んだ高アルカリ性溶液が浸出することが予想される。これがベント

ナイトに接触すると、ベントナイトが物理化学的に変質し、そのバリア機能が低下することが懸念される。

ベントナイトの変質に関しては、主要構成鉱物であるスメクタイトの交換性陽イオンの変化、アルカリ溶解



【地下水シナリオ】 廃棄体中の放射性核種が、地下水によって生物圏に到達。

Fig. 1 TRU廃棄物処分概念
Disposal Concept of TRU Waste

および新規鉱物の生成等の鉱物学的変化が生じることが指摘され³⁾,高アルカリ溶液を用いた浸漬試験により,アルカリ性が高く温度が高いほど,スメクタイトの溶解とC-S-H等の新規鉱物の生成が著しいことが明らかにされている^{4)~6)}。

パントナイトの変質は, Fig. 2に示すように,まず,高アルカリ成分を含む地下水によって,スメクタイトの交換性陽イオンの変化や構成鉱物の溶解等が生じると予想される(フェーズ1)。時間の経過とともにセメント成分の溶出が減少し,処分場周辺の地下水の成分に近い水が変質パントナイトに浸透する(フェーズ2)。さらに,TRU廃棄物には硝酸塩(NaNO₃)を含むものがあるため,これが地下水に溶解して,塩類濃度が増加することも考慮する必要がある。

上記の事象を再現するため,2種類の試験を実施した。まず,セメント浸出液を模擬した溶液と,これに硝酸ナトリウムを溶解した溶液を用いてNa型パントナイトの透水試験を行い,通水後に変質調査を行った(フェーズ1を想定)。次に,セメント浸出液による変質を再現するため,上記の模擬溶液を用いてパントナイトを浸漬処理し,これについて透水試験を行った(フェーズ2を想定)。

2. 高pH,高濃度塩類溶液に対する遮水性

2.1 目的

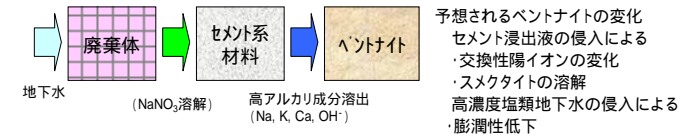
パントナイトの主要構成鉱物であるスメクタイトの交換性陽イオンの支配型によって,パントナイトの膨潤性が異なる。一般に,Na型パントナイトは膨潤性が大きく,これがCa型に変化すると膨潤性が低下する。また,海水等の塩類濃度の高い溶液が浸透した場合,パントナイトの膨潤性が低下して透水係数が増大することが指摘されている^{7)~9)}。

TRU廃棄物処分では,処分場周辺の地下水がセメント系材料を浸透し,Caイオンを多く含む高アルカリ性溶液に変化し,場合によっては硝酸ナトリウムが溶解して塩類濃度が高い溶液がパントナイトに侵入することが予想される。そこで,本章では, Fig. 2に示したフェーズ1におけるパントナイトの水理特性を把握することを目的とした。

2.2 試料

2.2.1 パントナイト パントナイトは,Na型パントナイトのクニゲルV1(クニミネ工業製)を使用した(以下,KV1と称する)。このパントナイトは山形県月布産で,スメクタイトの含有率が50wt%程度である。パントナイトの諸物性と化学組成をTable 1, Table 2にそれぞれ示す。懸濁液は,pH10のアルカリ性を示し,浸出性陽イオン(水溶性+交換性)の組成比は,Naイオンが82%,Caイオンが15%と,Naが支配的であった。スメクタイトの他,随伴鉱物として,石英,長石,斜方石英,方沸石,方解石が検出された。

【フェーズ1】セメント浸出液が,Na型パントナイトに侵入



【フェーズ2】セメント溶脱およびパントナイト変質が進んだ状態

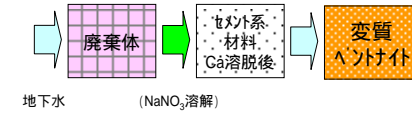


Fig. 2 セメント浸出液によるパントナイトの変質
Alteration of Bentonite by Cement Leachate

Table 1 パントナイトの基本物性
Physicochemical Properties of Bentonite

pH (2g / 100ml)	膨潤力 (ml/2g)	メランブル吸着量 (mm/100g)	陽イオン交換容量(CEC) (meq/100g)	水溶性陽イオン+交換性陽イオン (meq/100g)				
				Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	計
10.3	18	57	73	70.7	1.1	13.2	0.9	85.9

Table 2 パントナイトの化学組成
Chemical Composition of Bentonite

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	BaO	MnO	計(%)
76.9	14.2	2.32	2.20	2.06	1.35	0.43	0.27	0.12	0.06	0.05	99.92

2.2.2 通液の種類 地下水がセメント系材料に浸入したときの間隙水のpHの変遷については,Atkinsonらが予測している¹⁰⁾。これによると,最初にセメントペーストの細孔溶液に存在するNaイオン,Kイオンが地下水に拡散することによって,セメント浸出液のpHは13程度の高アルカリ性を示す。これらのアルカリ金属イオンが細孔溶液から消失した後,セメント水和物の中で比較的溶解度の高い水酸化カルシウムが溶出し,pHは12.5程度を示す。水酸化カルシウムが残存している間は,pHは約12.5で維持され,水酸化カルシウムが全て溶出した後,pHは徐々に低下して最終的に地下水のpHに収れんする。

本試験では,上記のセメント浸出液を模擬するため,水酸化ナトリウム飽和溶液(以下,CWと称する),CWにNaOHおよびKOHを混合した高アルカリ水溶液(以下,AWと称する)を用い,硝酸ナトリウムの影響を調べるため,AWに3mol/L相当の硝酸ナトリウムを添加した溶液(以下,AWNと称する)を用いた。また,イオン交換水(以下,DWと称する)と,0.6および3mol/Lの硝酸ナトリウム水溶液(各々以下,N-L,N-Hと称する)を参照に用いた。

2.3 試験方法

2.3.1 通液の作製 通液は,窒素ガスを注入して脱気したイオン交換水にCa(OH)₂,NaOH,KOHおよびNaNO₃の特

級試薬を所定量添加し、樹脂製バケツ内で攪拌・混合した。攪拌中および静置中は、大気中の二酸化炭素が溶液に溶解して炭酸カルシウムが析出することを防止するため、容器の上部をカバーで覆い、気相部に窒素ガスを封入した。

各種通液の作製方法を以下に述べる。作製された各種通液のpHと化学組成をTable 3に示す。

- 1) DW：イオン交換水に窒素ガスを注入して脱気した。
- 2) CW：DWに飽和濃度以上のCa(OH)₂を添加し、攪拌機で十分に攪拌して飽和溶液を作製した。静置後、上澄み液を採取した。
- 3) AW：CWに1M NaOHと1M KOHを等量混合した溶液を添加し、pH13.2に調整した。静置後、上澄み液を採取した。
- 4) AWN：AWに3mol/LのNaNO₃を添加し、十分に攪拌した。静置後、上澄み液を採取した。
- 5) N-L：DWに0.6mol/LのNaNO₃を溶解した。
- 6) N-H：DWに3mol/LのNaNO₃を溶解した。

2.3.2 ペントナイト・けい砂混合体の作製

TRU廃棄物処分概念検討書¹⁾に示された仕様の圧縮成型ペントナイトを以下の手順で作製した。

- 1) クニゲルV1とけい砂(3号および5号けい砂を乾燥重量で等量混合)を乾燥質量比7:3の割合で31.4g(乾燥質量)秤量し、十分に混合した。
- 2) 内径50mmのテフロン製リングにペントナイト・けい砂混合試料を入れ、静的加圧法により充填した。試料の充填密度は1.6Mg/m³とした。

2.3.3 透水試験

圧縮成型試料の上下面に孔径1μmのステンレス製焼結フィルターを介して、アクリル製の透水カラムに試料をセットした。透水試験は定水位法により行い、窒素ガスを介して通液を加圧した。システムの概略図をFig. 3に、試験状況をPhoto 1にそれぞれ示す。

通水圧力は、試料に選択的な流路が形成されるのを防ぐため、事前に測定した膨潤圧を下回るように設定した。通水期間は、通液の積算陽イオン量がクニゲルV1の陽イオン交換容量を超過するのを目安とした。試験は常温(約20℃)で実施した。透水試験条件をTable 4にまとめる。

2.4 試験結果と考察

2.4.1 透水係数 透水係数の経時変化をFig. 4に示す。DW, CWおよびAW通水は試験期間を通じて透水係数は安定していたのに対し, AWN通水は経過日数とともに透水係数が低下したが, 約40日以降ほぼ安定した。透水係数はDW通水が $4 \times 10^{-13} \sim 7 \times 10^{-13}$ m/sec, CW通水が $5 \times 10^{-13} \sim 8 \times 10^{-13}$ m/sec, AW通水が $8 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-12}$ m/sec, AWN通水が $1 \times 10^{-11} \sim 3 \times 10^{-11}$ m/sec(40日以降), N-L通水が 2×10^{-11} m/sec, N-H通水が 4×10^{-10} m/secであった。

これらの透水係数を比較した結果をFig. 5に示す。これより, CW, AWの透水係数はDWに比べて若干大きいもののオーダー的に類似している。これに対して, NaNO₃を含むAWN, N-Lの透水係数はこれらに比べて1~2オーダー, N-Hは3オーダー大きかった。

Table 3 通液のpHと化学組成
pH and Chemical Composition of Permeant Solutions

溶液	pH	濃度 (mmol/L)						
		Na	K	Ca	Mg	Al	Si	NO ₃ ⁻
DW	7.0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
CW	13.0	ND	ND	22	ND	ND	ND	ND
AW	13.2	49	43	4.7	ND	ND	ND	ND
AWN	13.1	816	36	3.8	ND	ND	ND	2580
N-L	6.0	661	0.17	0.02	ND	ND	0.02	626
N-H	5.9	3001	0.05	0.003	ND	ND	0.02	2709

NA: 測定せず(Not analysis), ND: 定量限界以下

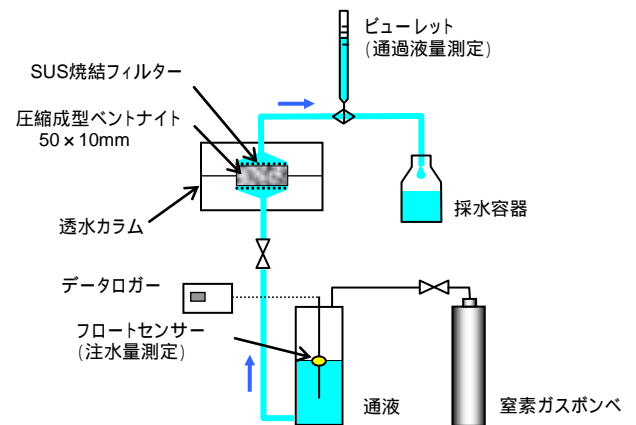


Fig. 3 透水試験システム図
Schematic Diagram of Hydraulic Conductivity Test



Photo 1 透水試験状況
Appearance of Hydraulic Conductivity Test

Table 4 透水試験条件(フェーズ1)
Hydraulic Conductivity Test Conditions

	ペントナイト	クニゲルV1
ペントナイト・砂混合体	けい砂	3号, 5号
	けい砂混合率	30 wt%
	乾燥密度	1.6 Mg/m ³
	試験体寸法	50 × 10 mm
通液	DW, CW, AW, AWN, N-L, N-H	
通水圧力 (MPa)	DW : 0.3, CW : 0.4, AW : 0.3 AWN : 0.05, N-L : 0.05, N-H : 0.05	
試験温度	20 ± 3	

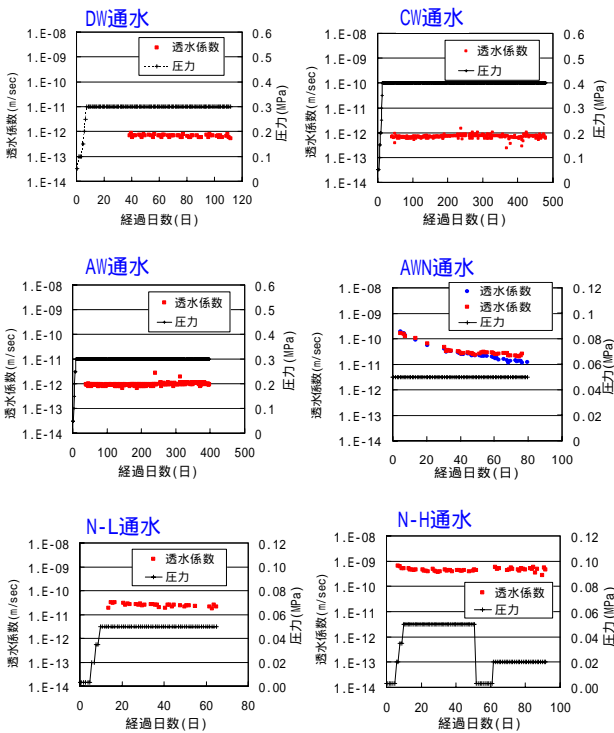


Fig. 4 透水係数の経時変化

Behavior of Hydraulic Conductivity with Time

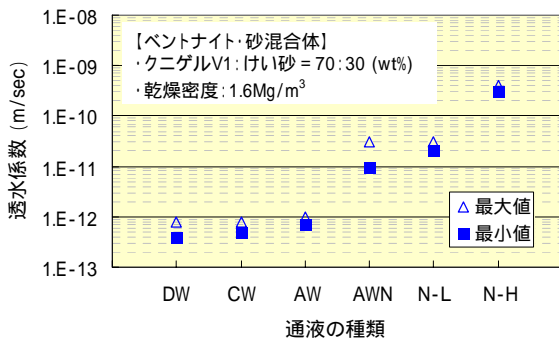
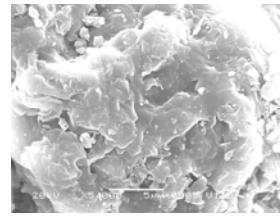


Fig. 5 通液の種類が異なる透水係数の比較
Comparison of Hydraulic Conductivity

2.4.2 通水後のベントナイトの変質状態 透水試験後、ベントナイト・砂混合体を透水セルから取り出し、これを砕いてエタノール・水混合液と混合・攪拌し、比重の違いによりベントナイトとけい砂を分離した。次に、遠心分離法によりベントナイトを回収し、真空乾燥した。

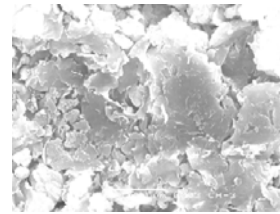
クニゲルV1および透水試験後のベントナイトについて、X線回折、SEM観察、メチレンブルー吸着量および浸出陽イオン量の分析を行った。さらに、通過液のpHと化学組成を測定した。

(1) X線回折 DWは、スメクタイトと随伴鉱物の回折強度はクニゲルV1とほぼ等しく、通水に伴う変化は認められなかった。CWは、スメクタイトの底面間隔 (d_{001}) が12.6 から約15 に増加しており、交換性陽イオンがNa型からCa型に変化したことが示唆される。

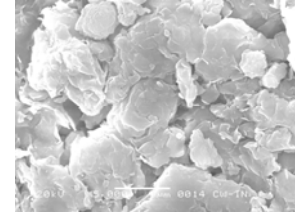


クニゲルV1 (通水前)

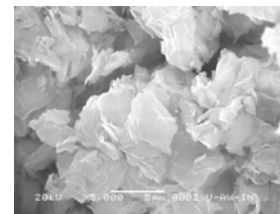
5 μm



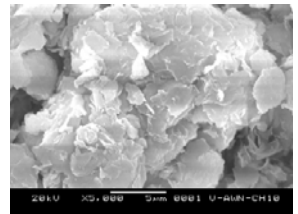
DW通水 (120日後)



CW通水 (480日後)



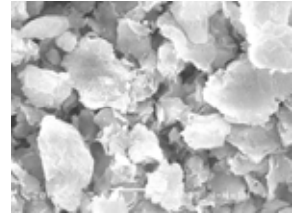
AW通水 (400日後)



AWN通水 (80日後)



N-L通水 (65日後)



N-H通水 (90日後)

Photo 2 通水後のベントナイトのSEM写真

SEM Photographs of Bentonite after Hydraulic Conductivity Test

AWは、スメクタイトの回折強度がクニゲルV1に比べて著しく減少していたことから、スメクタイトの一部が溶解した可能性がある。AWNも、スメクタイトの回折強度が低下していたが、AWほど顕著ではなかった。一方、N-LおよびN-Hは、スメクタイトの底面間隔の変化や回折強度の低下はなかったが、N-Hの流入側1mm部分が茶色に変色していた。蛍光X線分析によって、変色のない流出側1mm部分と化学組成を比較したが、有意差は認められなかった。

(2) SEM観察 ベントナイトのSEM写真をPhoto 2に示す。通水前のクニゲルV1は、ベントナイト特有の“糊が乾燥して薄く剥がれた状態”が観察された。

通水後のベントナイトについては、DW通水は特に変化は見られなかったが、それ以外は団粒化の傾向が見られた。CW通水は、表面の凹凸がやや増加しており、AW通水は表面の凹凸が顕著で、通水期間400日の試料では、端部が角張っている状態や、薄片が剥がれた状態が特徴的に見られた。AWN通水もCW、AWと同様に表面が粗くなっていた。N-L通水およびN-H通水は、他のベントナイトに比べ

て、微細粒子が団粒化した状態がより顕著に見られた。
 (3) メチレンブルー吸着量 クニゲルV1のメチレンブルー吸着量を100としたときの吸着量比をTable 5に示す。いずれのケースも、通水後のメチレンブルー吸着量は通水前に比べて減少した。回収試料のス멕タイト含有率は81~95%と推定され、炭酸カルシウム等の新規鉱物の生成量はさほど多くなかったと考えられる。
 (4) 浸出陽イオン量 浸出陽イオンを以下の手順で抽出・測定した。まず、ベントナイト試料0.5gにベンジルトリメチルアンモニウムクロライド6%溶液を50ml添加し、この溶液を超音波分散機で20分間分散させた。60分間静置した後、0.45μmメンブランフィルターでろ過した。ろ液に含まれる陽イオンの濃度を原子吸光光度法により測定し、この結果から、固相100gに含まれる陽イオン当量を求めた。

Table 5 メチレンブルー吸着量測定結果
 Results of Methylene Blue Test

	通水期間 [日]	測定箇所	MB吸着量 [meq/100g]	吸着量比 [%]
クニゲルV1	-	-	58	100
DW通水後	120	全て	50	86
CW通水後	180	流入側4mm	48	83
AW通水後	170	流入側5mm	47	81
AWN通水後	80	全て	55	95

固相100g当たりの浸出陽イオンの当量の合計に対する各陽イオンの当量の百分率(以下、浸出陽イオン組成比と称する)を算定した結果をFig. 6に示す。
 DWは、クニゲルV1に比べて浸出陽イオン量が8割程度に減少しており、水溶性陽イオンが洗い流されたと考えられる。CWは、クニゲルV1に比べて、Naが減少してCaが増加しており、通水期間が長いほど変化が大きい。これは、ス멕タイトの層間陽イオンの支配型がNa型からCa型へ変化したことを示している。AWは、Naが減少してKが増加しており、通水期間に伴ってその傾向が明確に表れている。これは、ス멕タイトの層間陽イオンの支配型がNa型からNa+K型に変化したことを示唆している。AWN、N-LおよびN-Hのイオン組成比は、クニゲルV1と類似しており、Na支配型を維持していると考えられる。

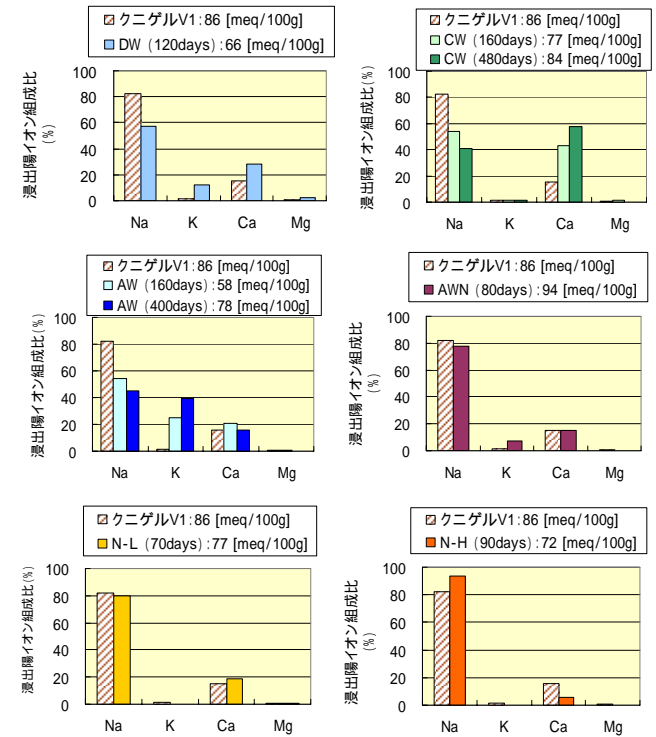


Fig. 6 浸出陽イオンの組成比
 Composition Ratio of Leaching Cation

(5) 通過液の化学組成 試料内部で交換性陽イオン変化やベントナイト鉱物の溶解が生じたかどうかを調べるため、通過液に含まれるNa, K, Ca, Mg, SiおよびAlの量を求め、通水で供給された量に対する増減を調べた。

CW通水およびAW通水について、通過液量を横軸にしたときの物質の増減をFig. 7に示す。CW通水では、通過液量の増加に伴ってNaが増加し、Caが減少した。これは、層間陽イオンとして存在していたNaイオンが通液中のCaイオンと交換されたことを示している。AW通水では、Naが増加し、Kが減少しており、層間陽イオンとして存在していたNaイオンが通液中のKイオンと交換されたと推察される。さらに、通過液量の増加とともにSiが増加していることから、ス멕タイトやけい酸塩鉱物の一部が溶解したことが考えられる。

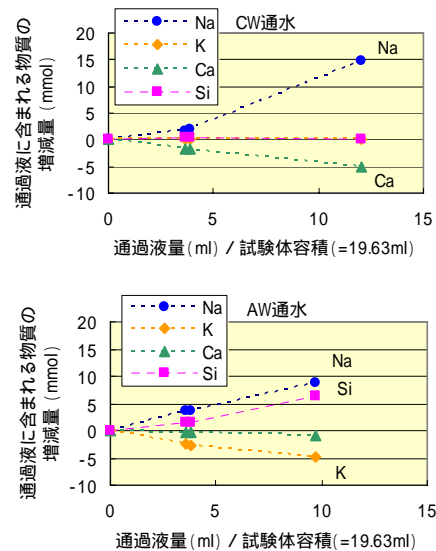


Fig. 7 通水に伴う物質の増減
 Variation of Element Quantity due to Permeation

2.5 通液の種類がベントナイト水理特性に及ぼす影響

CWおよびAW通水の透水係数は、DW通水の透水係数と同等か少し大きい程度であったが、AWN通水の透水係数はDW通水に比べて1, 2オーダー大きかった。また、N-H通水の透水係数はDW通液に比べて3オーダーも大きく、通液のイオン濃度が高いほど透水係数が大きい傾向を示した。

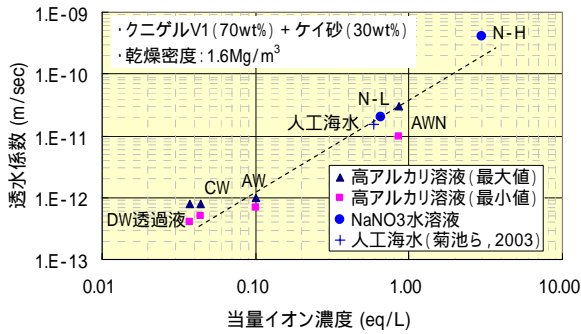


Fig. 8 通液の当量イオン濃度と透水係数の関係
Hydraulic Conductivity of KV1 as a Function of Equivalent Cation Concentration of Permeant Solution

この理由は次のように説明できる。スメクタイトの表面は負に帯電し、その外側を取り巻くように陽イオンが存在する。この負と正の電荷からなる部分は電気二重層と呼ばれる。溶液中の陽イオン濃度が高くなると、電気二重層が圧縮されて薄くなり、その結果、分子間の引力（ファンデルワールス力）が粒子間の電気的斥力を上回り、粒子は凝集しやすくなる。つまり、陽イオン濃度が高いほど、ベントナイトの膨潤性が低下する¹¹⁾。

ベントナイトの遮水性は通液の陽イオンの濃度に依存することが予想されるので、ここでは、通液の陽イオン濃度にイオンの価数を乗じたものを指標（以下、便宜的に「当量イオン濃度」と称する）として、これと透水係数の関係を調べた。ここで、当量イオン濃度を次式のように定義する。

$$\text{当量イオン濃度} = \sum C_i \cdot z_i \quad [\text{eq/L}] \quad \dots (1)$$

ここに、 C_i ：陽イオン i の濃度 [mol/L]

z_i ：陽イオン i の価数

通液の当量イオン濃度と透水係数との関係を両対数グラフに表した結果をFig. 8に示す。便宜上、DWについては通過液の当量イオン濃度を用いた。図には、人工海水を用いた菊池らの試験結果⁷⁾を加えた。この図から、当量イオン濃度と透水係数との相関性が高いことがわかる。

3. セメント浸出液の影響を受けたベントナイトの遮水性

3.1 目的

Fig. 2に示したように、Na, KおよびCaイオンを含む高アルカリ性溶液がベントナイトに浸透したときに、スメクタイトの層間陽イオンの交換や鉱物の溶解が生じる。そこで、セメント浸出液との接触により、スメクタイトの陽イオン交換反応等が進んだときのベントナイトの遮水性を評価することを目的とした。

そこで、セメント浸出液を模擬した溶液にベントナイトを混合・浸漬処理を行い、次に、この浸漬処理ベント

ナイトについて透水試験を行った。さらに、各種分析によって、通水後のベントナイトの変質状態を調べた。

3.2 試料と浸漬処理方法

3.2.1 試料 ベントナイトは、クニゲルV1を使用した。浸漬処理溶液には、第2章の透水試験の通液として使用したCW (pH12.8)、AW (pH13.2) およびAWN (pH12.9) を用いた。

3.2.2 浸漬処理方法 3種類の浸漬処理溶液10LにそれぞれクニゲルV1を500g添加し、攪拌機で1時間攪拌した後、2日間静置した。上澄み液を捨て、新たに処理溶液を補充してから再度、攪拌・静置した。この浸漬処理を3回行った。浸漬処理は樹脂製バケツ内で行い、攪拌中および静置中は上部をカバーで覆い、気相部に窒素ガスを充填した。

上澄み液を除去した後、懸濁液を遠心分離して固相を回収した。これを、エタノールで洗浄して、遠心分離法によりベントナイトを回収した。真空乾燥後、ベントナイトを粉砕し、75 μmのふるいでふるい分けした。

3.3 浸漬処理の結果と考察

浸漬処理に伴うベントナイト物性の変化を調べるため、X線回折、SEM観察、メチレンブルー吸着量、熱分析および浸出陽イオン量の測定を行った。

3.3.1 X線回折 CW処理ベントナイトは、スメクタイトの底面間隔(d_{001})が12.5 から15.3 に拡大していた。これは、交換性陽イオンがNa型からCa型に変化したことを示唆している。AW処理ベントナイトは、スメクタイトの回折強度が著しく減少しており、スメクタイトがアルカリ溶解した可能性がある。AWN処理ベントナイトは、スメクタイトの回折強度が若干低下していたものの、回折図はクニゲルV1と類似していた。

3.3.2 SEM観察 浸漬処理ベントナイトのSEM観察写真をPhoto 3に示す。いずれも団粒化した様子が見られ、クニゲルV1に比べて粒子表面の凹凸が増した。特に、AW処理とAWN処理ベントナイトは、細粒化が著しく、粒子の縁が角張っている状態や薄片が剥がれた状態が特徴的に見られた。

3.3.3 メチレンブルー吸着量 浸漬処理ベントナイトのメチレンブルー吸着量は、いずれもクニゲルV1の9割程度に減少していた。なお、処理方法による差異はさほど表れなかった。

3.3.4 熱分析 クニゲルV1では110 付近に吸熱ピークが現れた。これに対して、CW処理ベントナイトでは、さらに200 付近にも吸熱ピークが現れた。110 付近の吸熱は層間の1価陽イオン(Na⁺等)の配位水の脱水と、200 付近の吸熱は層間の2価陽イオン(Ca²⁺, Mg²⁺等)の配位水の脱水とそれぞれ関連しており、二重のピークは、Ca型ベントナイトに見られる特徴である。AW処理およびAWN処理ベントナイトについては、110 付近に吸熱ピークが現れた。

3.3.5 陽イオン交換容量 (CEC) および浸出陽イオン量

クニゲルV1および浸漬処理パントナイトのCECおよび浸出陽イオン量をTable 6に示す。なお、浸出陽イオンの抽出は、6%ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド溶液を用いた。

浸漬処理パントナイトのCECは約70(meq/100g)、浸出陽イオン量は約90(meq/100g)と、いずれも類似していた。浸出陽イオンには水溶性および交換性イオンが含まれると仮定すると、約20[meq/100g]が水溶性で、残りの7~8割程度が交換性と推定される。CECに対する浸出陽イオン量の比率を見ると、処理パントナイトはクニゲルV1に比べて水溶性イオンが多い可能性がある。

次に、交換性陽イオンの支配型を調べるため、浸出陽イオン量に占める各元素の割合を百分率で算定し、陽イオン組成比として表した。算定結果をFig. 9に示す。

CW処理パントナイトはCaが支配的で、AW処理パントナイトはNa+K型、AWN処理パントナイトはクニゲルV1と同様にNa型であることがわかる。このように、浸漬処理溶液の化学組成を反映して、交換性陽イオンの支配型が異なることが示された。

3.3.6 膨潤力 日本パントナイト工業会標準試験法 JBAS-104-77「パントナイト(粉状)の膨潤試験方法」に準じて膨潤試験を行った。2gのパントナイトを100mlのイオン交換水に少量ずつ添加した。静置24時間後のメスシリンダー底部堆積物の見かけ容積を膨潤力[ml/2g]とした。膨潤試験の結果をTable 7に示す。24時間後の液相は、CW処理パントナイトのみ澄んでおり、その他は懸濁していた。これは、CW処理パントナイトは凝集しやすく、その他は分散状態にあることを示している。

膨潤力は大きい方から、クニゲルV1 = AWN処理 > AW処理 > CW処理であった。Na支配型であるAWN処理パントナイトは、クニゲルV1と同等の膨潤性を示し、Ca支配型のCW処理パントナイトとNa+K支配型のAW処理パントナイトの膨潤性はNa型に比べて著しく低かった。

以上のように、浸漬処理によってパントナイトのイオン型の変化が認められたが、新規鉱物の生成は確認されなかった。パントナイトを50 以上でアルカリ溶液に浸漬した既往の試験では、スメクタイトの溶解や新規鉱物の生成が認められているが^{4)~6)}、本試験では浸漬処理は常温下で行われたため、新規鉱物の生成にまで至らなかったと推察される。

3.4 透水試験

3.4.1 試料

(1) パントナイト・けい砂混合体 3種類の浸漬処理パントナイト(CW処理、AW処理およびAWN処理)とけい砂(3号および5号けい砂を乾燥重量で等量混合)を用いた。
 (2) 通液 通液は、全ての処理パントナイトに対してイオン交換水(DW)を用いた。なお、AWN処理パントナイトについては、途中で通液をDWからAWNに切替えた透水試験も行った。

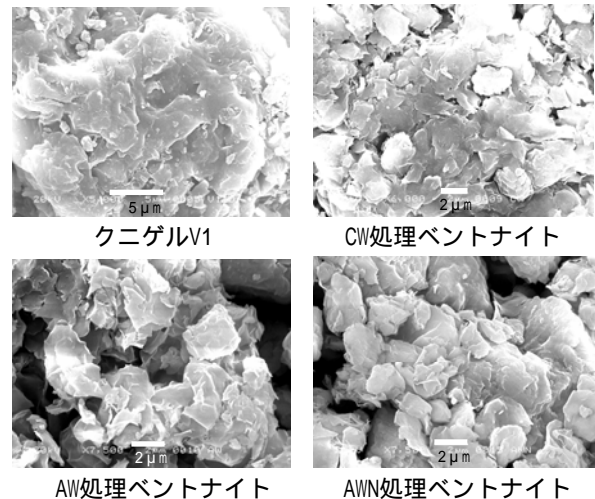


Photo 3 浸漬処理パントナイトのSEM写真
SEM Photographs of Soak-Treated Bentonite

Table 6 陽イオン交換容量および浸出イオン量
Cation Exchange Capacity and Leaching Cation

パントナイト	CEC [meq/100g]	浸出イオン量 [meq/100g]	CECに対する浸出イオン量の比率
クニゲルV1	73	86	1.18
CW処理	72	90	1.25
AW処理	67	89	1.33
AWN処理	68	93	1.37

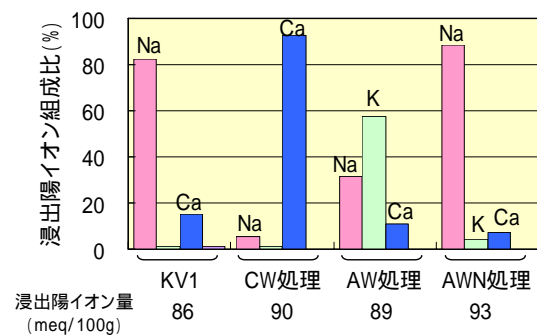


Fig. 9 浸出陽イオン組成比の比較
Comparison of Leaching Cation Proportion

Table 7 膨潤試験結果
Results of Free Swell Test

	クニゲルV1	CW処理	AW処理	AWN処理
24時間後の様子				
分散程度	分散：小	凝集	分散：中	分散：小
膨潤力 [ml/2g]	18	7	8	18

3.4.2 試験方法 浸漬処理を行ったベントナイトとけい砂を質量比7：3で混合し、乾燥密度が1.6Mg/m³となるように圧縮成型した。これを透水試験カラムに設置して、定水位法により透水試験を行った。通液はイオン交換水(DW)を使用した。なお、AWN処理ベントナイトについては、AWNも通水した。通液の作製方法は、2.3.1で述べたとおりである。通水圧力は、事前にベントナイト・けい砂混合試料の膨潤圧を測定し、この値を下回るように設定した。Table 8に試験条件をまとめる。

3.4.3 試験結果と考察 Fig. 10に示すように、いずれのケースも、DWを通水したときの透水係数は試験期間を通じて安定していた。透水係数は、CW処理・DW通水のケースが $1 \times 10^{-11} \sim 3 \times 10^{-11}$ m/sec、AW処理・DW通水のケースが $5 \times 10^{-12} \sim 7 \times 10^{-12}$ m/sec、さらに、AWN処理・DW通水のケースが $1 \times 10^{-12} \sim 2 \times 10^{-12}$ m/secであった。AWN処理の透水係数は、クニゲルV1と類似していた。これらの透水係数を比較した結果をFig. 11に示す。透水係数は大きい方から、CW処理 > AW処理 > AWN処理 > クニゲルV1で、ベントナイトの種類を層間陽イオンの支配型で表した場合、Ca支配型 > Na + K支配型 > Na支配型となる。

また、AWN処理ベントナイトに対する通液をDWからAWNに切替えると、透水係数は徐々に増大し、DW通水時の値に比べて1オーダー増加した。これは、ベントナイトの間隙水がDWから塩類濃度が高いAWNに次第に置換わって、ベントナイトの膨潤性が低下したためと考えられる。

3.5 通水後のベントナイトの物性

通水によるベントナイトの物性変化を調べるため、クニゲルV1および透水試験後の試料からベントナイトを回収した。回収方法は2.4.2で述べた方法と同じである。

ベントナイト固相について、X線回折、SEM観察、メチレンブルー吸着量および浸出陽イオン量の測定を実施した。さらに、通過液の化学組成を分析した。

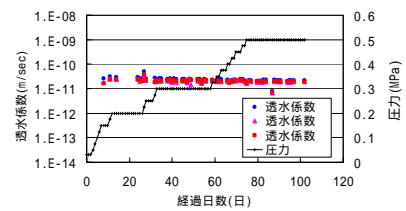
3.5.1 X線回折 CW処理ベントナイトにDWを通水したケースでは、浸漬処理によってスメクタイトの面間隔が15程度に拡大したが、DW通水後も面間隔は変化せず、Ca型を維持していた。AW処理ベントナイトにDWを通水したケースでは、浸漬処理後とDW通水後のスメクタイトの回折強度には顕著な変化は認められなかった。AWN処理ベントナイトにDWを通水したケースでは、スメクタイトの回折強度が若干低下していた。

3.5.2 SEM観察 いずれのケースも、通水後の表面は通水前と同様に凹凸が目立った。特にAW処理ベントナイトでは、薄片がより微細化し、端部が鋸状に角張っている様子が認められた。

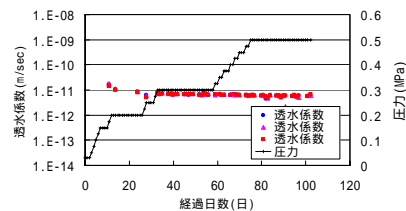
3.5.3 メチレンブルー吸着量 通水前後の試料の吸着量を比較すると、CW処理ベントナイトではほとんど差はなく、AW処理ベントナイトについてはDW通水後の吸着量は数%低下した。AWN処理については、DWを通水したケースで吸着量が8%低下したが、通液をDWからAWNに切替えたケースでは、通水前と同等であった。

Table 8 透水試験条件 (フェーズ2)
Hydraulic Conductivity Test Conditions

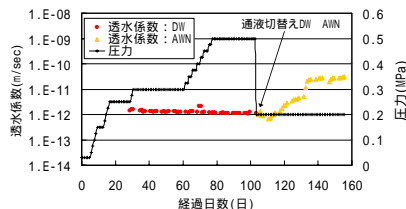
ベントナイト・砂混合体	ベントナイト	クニゲルV1
	けい砂	3号, 5号
	けい砂混合率	30 wt%
	乾燥密度	1.6 Mg/m ³
	試験体寸法	50 × 10 mm
通液	DW : すべてのベントナイトに対して AWN : AWN処理ベントナイトに対してのみ	
通水圧力	CW処理 + DW通水 : 0.5MPa AW処理 + DW通水 : 0.3MPa AWN処理 + DW通水 : 0.3MPa AWN処理 + AWN通水 : 0.2MPa	
試験温度	20 ± 3	



CW処理ベントナイト, DW通水



AW処理ベントナイト, DW通水



AWN処理ベントナイト, DW AWN通水

Fig. 10 透水係数の経時変化
Behavior of Hydraulic Conductivity with Time

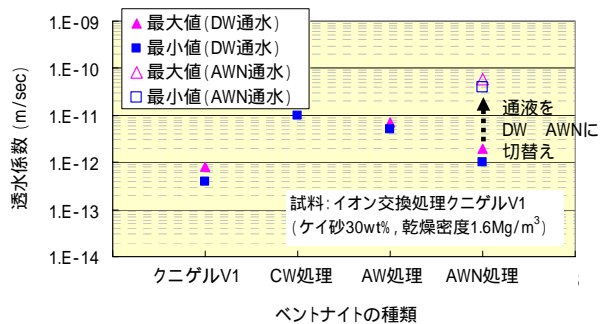


Fig. 11 浸漬処理ベントナイトの透水係数
Hydraulic Conductivity of Treated Bentonite to DW

3.5.4 浸出陽イオン量 3.3.5と同様に、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド抽出法の結果に基づいて陽イオン組成比を算定した。算定結果をFig. 12に示す。

CW処理ベントナイトはDW通水後もCa型を維持していた。AW処理ベントナイトは、通水前はNa+K支配型であったが、DW通水後はNa, Kが減少し, Caが増加していた。これから、通水によって水溶性のNa, Kが洗い流されたことや、ベントナイトに付着していたCa化合物が溶解し、解離したCaイオンが、スメクタイトの層間に存在していたNaイオン, Kイオンと置き換わったことが推測される。また、通水前の浸出陽イオン量は89(meq/100g)であったが、DW通水後は40(meq/100g)に減少した。この原因として、スメクタイトの交換性陽イオンが水素に置換された可能性も考えられる。

AWN処理ベントナイトは、通水前はNa支配型であったが、DW通水によってNaが減少し、代わりにK, Caが増加した。3.5.5 通過液の化学組成 通過液の各元素濃度に液量に乗じて各元素の含有量を算定した。クニゲルV1にDWを通水したときの通過液には、Naが多く、KとCaが微量に含まれていた。CW処理ベントナイトの通過液には、NaとCaが多く含まれていた。AW処理ベントナイトの場合、NaとKが多く含まれていた。また、AWN処理ベントナイトについては、Naが多く含まれていた。

クニゲルV1の通過液にSiは検出されなかったが、処理ベントナイトの通過液にはいずれもSiが比較的多く含まれていた。この理由として、浸漬処理によってベントナイトの一部が溶解して、処理ベントナイトにシリカ分が残留していたことも考えられる。

3.6 セメント浸出液による変質が遮水性に及ぼす影響

浸漬処理ベントナイトについて、イオン交換水を用いた膨潤試験を行った結果、ベントナイトの種類によって膨潤性が異なっていた。ベントナイトの膨潤性が遮水性に及ぼす影響を把握するため、膨潤力とDW通水時の透水係数との関係を両対数グラフに表した結果をFig. 13に示す。図より、膨潤力が大きいほど透水係数が小さくなる傾向を示し、両者に相関性が認められる。

第2章で述べたように、Na型ベントナイトにCWを通水した場合、ベントナイトのCa型化が認められ、AWを通水した場合、ベントナイトのNa+K型化とスメクタイトの一部溶解が示唆された。これらの変質は、浸漬処理ベントナイトについても同様に見られたが、CW, AW通水時の透水係数は 10^{-12} m/sec程度で、CW処理, AW処理ベントナイトにDWを通水したときの透水係数に比べると1オーダー程度小さかった。

両者に差が生じた理由として、CW, AW通水のベントナイトの変質程度が浸漬処理ベントナイトに比べて低かったこと、または、Na型ベントナイトが圧縮充填された状態では、これらの変質が透水係数に及ぼす影響は小さかったことなどが考えられる。

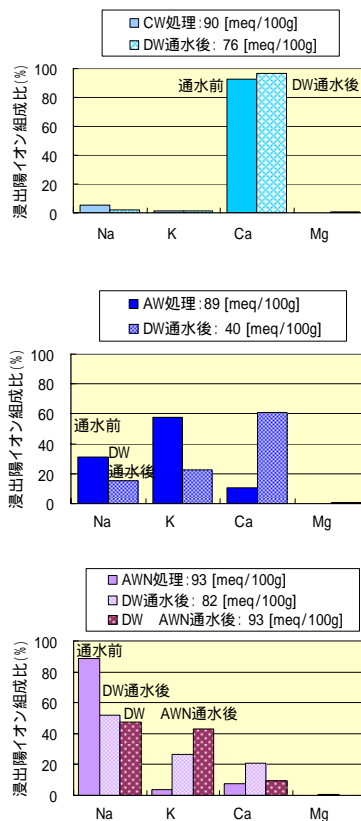


Fig. 12 浸出陽イオン組成比の変化
Proportion Change of Leaching Cation

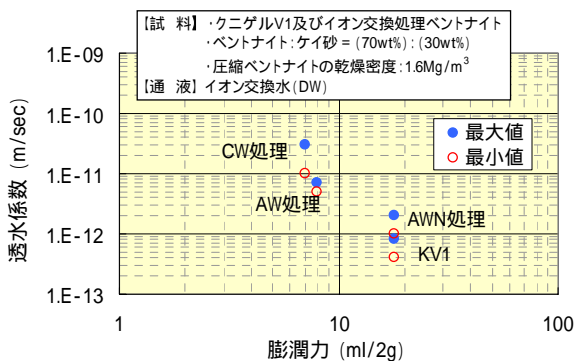


Fig. 13 処理ベントナイトの膨潤力と透水係数の関係
Hydraulic Conductivity of Treated Bentonite to DW as a Function of Free Swell

4. まとめ

セメント系材料から浸出する高アルカリ溶液がベントナイトに浸透して生じる変質とそれに伴う水理特性の変化を調べるため、2つの変質フェーズを想定した透水試験を実施した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) NaベントナイトのクニゲルV1に、セメント浸出液を模擬した高アルカリ溶液を通水した結果、ベントナイトのイオン型は、CW通水ではCa型、AW通水ではNa+K型に

変化し、AWN通水ではNa型を維持した。また、AW通水によってスメクタイトがわずかに溶解したことが示され、常温下でベントナイトの一部がpH13.2の溶液に溶解した可能性が示唆された。

- 2) Na型ベントナイトにCW,AWを通水したときの透水係数は、DWを通水したときの透水係数と類似しており、通水に伴って生じた交換性陽イオンの変化やスメクタイトの一部溶解がNa型ベントナイトの透水係数に及ぼす影響は小さかった。
- 3) Na型ベントナイトについて、通液のイオン濃度が高いほど透水係数は大きく、通液の当量イオン濃度と透水係数に高い相関性が認められた。また、AWN処理ベントナイトについて、通液をDWからAWNに切替えた際に透水係数が著しく増大したという結果は、上記と調和的であった。
- 4) セメント浸出液を模擬した溶液で浸漬処理を行ったベントナイトのスメクタイトの交換性陽イオンの支配型は、CW処理がCa型、AW処理がNa+K型、AWN処理がNa型であった。Ca型およびNa+K型ベントナイトの膨潤力は、Na型ベントナイト比べて著しく小さかった。
- 5) 浸漬処理ベントナイトについて、膨潤力が大きいほど透水係数は小さく、両者に相関性が認められた。

以上より、ベントナイトの遮水性に及ぼす影響因子として、通液の陽イオン濃度、スメクタイトの交換性陽イオンの支配型が挙げられ、地下水侵入抑制機能を評価する場合、これらを十分考慮する必要がある。

また、本試験で得られた知見は、放射性廃棄物処分の人工バリアの長期性能評価のみならず、廃棄物処分に使用されるベントナイト遮水材の設計・性能評価においても有用と考えられる。

謝辞

本研究は、核燃料サイクル開発機構からの委託研究として実施した成果をまとめたもので、これに際して、同機構の三原守弘氏を始めとする関係各位に有益なご助言を頂いたことに謝意を表します。

参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構，電気事業連合会：TRU廃棄物処分概念検討書，JNC TY1400 2000-001，TRU TR-2000-01（2000）
- 2) 核燃料サイクル開発機構，電気事業連合会：TRU廃棄物処分概念検討書 - 第2次TRU廃棄物処分研究開発取りまとめ - ，JNC TY1400 2005-002，TRU TR2-2005-01（2005）
- 3) Duerden, S.L.: Review of the Interactions between Bentonite and Cement, DOE Report No.DoE/HMIP/RR /92/031 (1992)
- 4) 久保 博，黒木泰貴，三原守弘：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，土と基礎，46-10，pp.31-34 (1998)
- 5) 黒木泰貴，久保 博，川地 武：放射性廃棄物処分施設のベントナイト系緩衝材に関する研究（その1），大林組技術研究所報，No.56，pp.141-144（1998）
- 6) 田島孝敏，藤井研介，久保 博，黒木泰貴：コンクリート間隙水によるベントナイトおよび岩石の変質，大林組技術研究所報，No.67（2003）
- 7) 菊池広人，棚井憲治，松本一浩，佐藤治夫，上野健一，鐵剛志：“緩衝材の飽和透水特性 - II - 海水性地下水が緩衝材の透水性に及ぼす影響 - （試験報告）”，サイクル機構技術資料，TJ8430 2003-002（2003）
- 8) 長谷川琢磨：“ベントナイトの透水・湿潤特性への海水影響”，電中研報告，研究報告：N04007（2004）
- 9) 直井優，小峯秀雄，安原一哉，村上哲，百瀬和夫，坂上武晴：“各種ベントナイト系緩衝材の膨潤特性に及ぼす人工海水の影響”，土木学会論文集，No.785，III-70，P.39-49（2005）
- 10) Atkinson, A.: The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal, U.K. AEA Report AERE-R-11777 (1985)
- 11) 勝見武，小河篤史，横井正人，深川良一：“改質ベントナイトの一価および二価カチオン混合溶液に対する膨潤特性と遮水性能”，第37回地盤工学研究発表会，p.2375-2376（2002）