



ベントナイトー地下水反応に関する研究

佐々木康雄 柴田 雅博 油井 三和
石川 博久

東海事業所環境技術開発部

資料番号：92-13

Studies on Bentonite-Groundwater Interaction

Yasuo Sasaki Masahiro Shibata Mikazu Yui
Hirohisa Ishikawa
(Waste Technology Development Division, Tokai Works)

地層処分における性能評価研究として、緩衝材ー地下水反応の溶液組成を支配する主な化学反応を把握するためのバッチ法による実験を、ベントナイトの種類、ベントナイトの構成鉱物に着目して行った。実験の結果、緩衝材（ベントナイト）と接触した地下水の化学組成は、ベントナイトの主成分であるスメクタイトのイオン交換反応および、微量成分として含まれている方解石、黄鉄鉱の溶解／酸化反応に依存することが確認された。さらに計算コードによるモデル化を行い、その計算値と実験値との比較を行った結果、pHおよび主要イオンについて良い一致を示し、モデルによりベントナイトー水反応が概ね説明できることが明らかとなった。

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分に際し、人工バリアの一つである緩衝材には、粘土を主成分とするベントナイトを用いることが考えられている。地層処分において、岩盤から浸入してきた地下水は緩衝材による化学的緩衝作用を受けた後に内側のオーバーバック、ガラス固化体へ到達する。したがって、緩衝材との反応による地下水組成の変遷を理解、予測することは、オーバーバックの腐食評価やガラス固化体からの核種の溶解、移行挙動等の人工バリアシステムの性能評価するために不可欠である。これまで、ベントナイトと地下水との反応実験については、米国産のベントナイトを用いていくつか行われており^{1),2)}、ベントナイトの構成鉱物である粘土鉱物（スメクタイト）のイオン交換反応と方解石の溶解反応が起きていることが確認されている。また、ベントナイトー地下水反応モデルはWanner³⁾により提唱されており、実験値と計算値の比較が行われている。

しかしながら、ベントナイトー水反応を構成する化学反応の溶液組成に与える影響については、これまで実験的に確認された例はほとんどなかった。

本研究では、ベントナイトと地下水とのバッチ式

反応実験を行い、溶液組成を支配する化学反応の把握を行った。また、その化学反応を確認するために、ベントナイトに含まれているスメクタイトやその他の純粋鉱物を用いた反応実験を行った。さらに計算コードを用いたモデル計算を行い、実験値との比較を通してモデルの適用性を検討したので報告する。

2. 実験

2.1 固相試料および初期溶液

固相試料として、クニゲルV1[Na型]、クニビアF[Na型精製ベントナイト、ともに山形県月布産クニミネ工業(株)製の2種類のベントナイトおよびベントナイト中のスメクタイト成分のみを単離したNa型スメクタイトを用いた。クニゲルV1の鉱物組成¹⁾については、表1に示す。また、ベントナイトの陽イオン交換容量(CEC, Cation Exchangeable Capacity)および層間陽イオン量については、表2に示す。なお、クニビアFは95%以上のスメクタイトと微量の石英、方解石を含んだベントナイトである。

Na型スメクタイトの精製については、以下の方法によった⁴⁾。すなわち、ベントナイト原鉱を水により粗い粒子を分離し、酢酸ー酢酸ナトリウム緩

表1 クニゲルV1の鉱物組成

鉱物種	定量結果(wt%)	定量方法
スメクタイト	46-49	MB, CEC
石英(五鶴宮む)	29-38	X線、モード
斜長石	2.7-5.5	X線、モード
方解石	2.1-2.6	X線、モード、分析
石灰石	2.0-2.8	X線、モード、分析
方沸石	3.0-3.5	X線、モード
黄鉄鉱	0.5-0.7	DTA、モード、分析

MB:メチレンブルー吸着量、CEC:陽イオン交換容量
X線:X線回折法、DTA:熱分析、モード:モード分析、
分析:化学分析

衡液による炭酸塩鉱物の溶解を行い、陽、陰イオン交換樹脂による処理を実施することにより過剰なイオンの除去およびNa型へのコンディショニングを行った。

純粋鉱物としては黄鉄鉱(FeS_2 、ペルー産)および方解石(CaCO_3 、メキシコ産、ともに日本地科学社製)を試験に供した。

初期溶液としては、大気平衡の蒸留水(pH=6.0程度)を用いた。

2.2 実験方法

ベントナイトおよび鉱物試料と初期溶液を所定の割合(以下、液固比(ml/g)と呼ぶ)で混合し、反応させた。反応後、遠心分離機(最高50000rpm、24時間)により固相と液相との分離を行い、さらに、液相については、限外ろ過(分画分子量10000)により粘土コロイドを除去した後、ガラス電極によるpH測定および液中元素濃度の測定に供した。固相については、ベントナイト中の層間陽イオンの変化を観察するために、X線回折および酢酸アンモニウムによる浸出法により分析を行った。

元素濃度の測定については、Na、Kは原子吸光法で、Ca、Mg、Si、Al、Feについては高周波プラズマ発光分析法で、Cl、 SO_4 についてはイオンクロマト

表2 ベントナイト(クニピアF、Na-スメクタイト95%以上)中の層間陽イオン量

(単位:meq/g)	
Na	1.079
K	0.012
Mg	0.031
Ca	0.183
TOTAL	1.305
CEC*	1.075

*日本ベントナイト工業会標準試験方法(JBAS-106-77)に従って測定した。

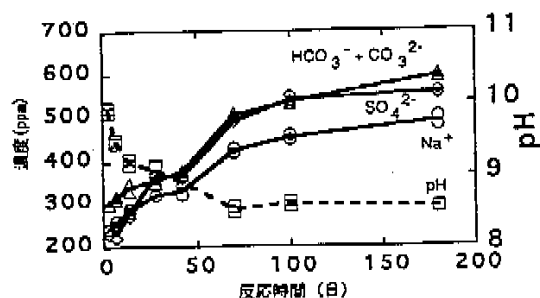


図1 クニゲルV1-蒸留水試験結果
(液固比10ml/g、大気条件、25℃)

グラフで、炭酸($\text{CO}_3 + \text{HCO}_3$)については有機体炭素計によりそれぞれ分析を行った。

これらの実験は大気条件および低酸素雰囲気条件においてそれぞれ行った。低酸素条件の実験は、精製した窒素ガスを充填したグローブボックス内(酸素濃度1ppm以下)で行った。

また、温度についてはモデルによる計算値との比較のために、25℃でこれらの実験を実施した。

3. 結果と考察

3.1 ベントナイト-水反応の溶液組成の時間変化

大気条件におけるクニゲルV1-水反応実験によるpH、主要な液中元素濃度の経時変化について図1に示す。また、クニピアFによる実験結果について図2に示す。ベントナイトと反応した溶液は、上記2種類のベントナイトについても、反応開始直後pHが10程度の弱アルカリ性を示し、溶液の主成分は、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、炭酸($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$)となった。しかし、その後のpH、液中元素濃度の時間変化については、ベントナイトの種類で異なった傾向を示した。すなわち、クニゲルV1では、時間とともにpHの低下および主要元素濃度の上昇が認められた

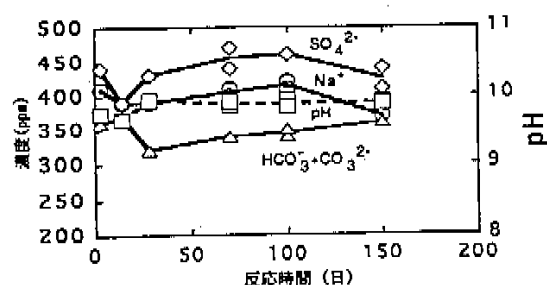


図2 クニピアF-蒸留水試験結果
(液固比10ml/g、大気条件、25℃)

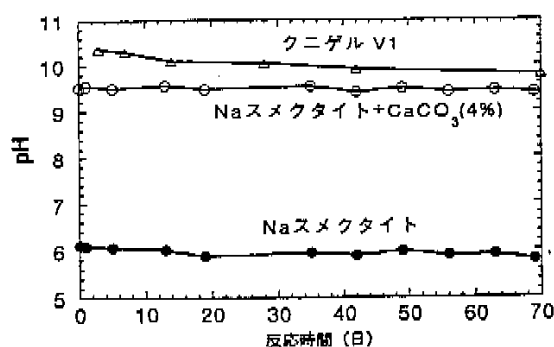
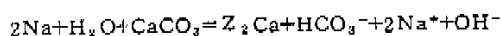


図3 Naスメクタイトと (Naスメクタイト+CaCO₃) とのpHの違い (液固比50ml/g、大気条件、25℃)

のに対して、クニビアFではpH、元素濃度の顕著な変化が見られなかった。

3.2 反応開始直後のpH決定要因に関する検討

これまでの研究^{1),2),3)}より、ベントナイトと反応した溶液のpHは、以下に示すように、NaスメクタイトのNa⁺とCa²⁺のイオン交換反応と方解石の溶解反応により上昇するとされている。



ここでZはスメクタイトのイオン交換基である。しかし、純粋Naスメクタイトの精製が困難であったために、Naスメクタイト単独によるpHへの影響について実験的に確認された例がこれまでなかった。

方解石等の不純物を含んでいない純粋Na型スメクタイトを大気中で蒸留水と反応させた結果、および方解石の模倣として炭酸カルシウム(CaCO₃)試薬4 wt%を添加した系での結果を図3に示す。これよりNaスメクタイトのみの系では、pHが約6でほとんど変化せず、クニゲルV1と水を反応させた場合のようにアルカリ性を示すことはなかった。これは、Naスメクタイトによる溶液中のH⁺とNa⁺とのイオン交換反応が支配的でないことを示している。一方、NaスメクタイトにCaCO₃を加えた場合はpHが約9.5程度にまで上昇し、クニゲルV1との反応によるpH10前後に近いことがわかる。このことは、大気下でのベントナイト-水反応によるpHの上昇は方解石による影響が大きいことを示している。一方、方解石のみによる平衡状態のpHの上昇の程度は計算によると約8であるので、ベントナイト-水反応によるpHはNaスメクタイトと方解石の両者の影響により支配されていると考えられる。

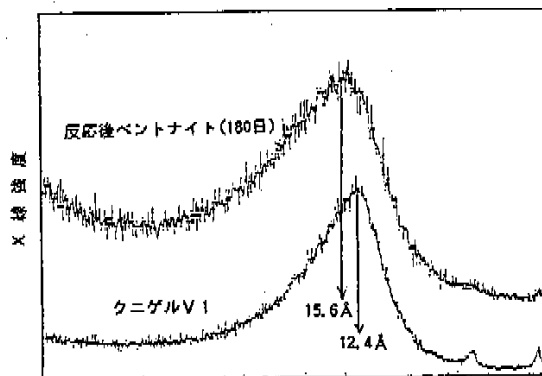


図4 反応実験後ベントナイトの定方位X線回折図 (相対湿度50%) (クニゲルV1-蒸留水、液固比10ml/g)

図4に反応後ベントナイトのX線回折による結果を示す。スメクタイトの底面間隔は相対湿度に依存し、相対湿度50%においては、NaスメクタイトおよびCaスメクタイトの底面間隔はそれぞれ12.4 Åおよび15.6 Åとなるために、ベントナイト中のスメクタイトのイオン型が把握できる⁵⁾。初期のベントナイトはNa型を示す12.4 Åのピークのみ認められたが、反応後のベントナイトについては、12.4 Åのピークが減少し、15.6 Åのピークが認められるようになった。また図5に層間陽イオンの経時変化を示すが、Na型ベントナイトが減少し、一方Ca型ベントナイトが増加しているのがわかる。これらの結果から、Ca型ベントナイトが反応により生成されていることが示された。

3.3 雰囲気によるベントナイト-水反応の溶液組成の違い

ベントナイト-水反応において、もう一つ重要な反応は、大気条件におけるpHの経時的減少である。

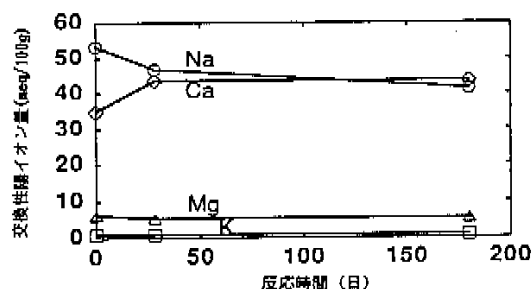


図5 試験後ベントナイトの交換性陽イオンの経時変化 (クニゲルV1-蒸留水、液固比10ml/g、大気条件)

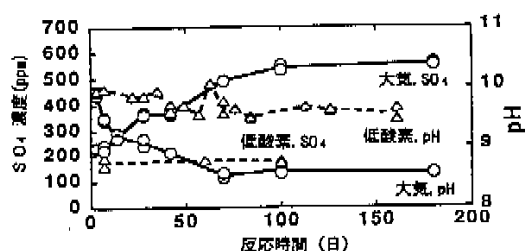
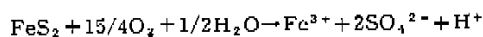


図6 雰囲気の違いによるpH, SO_4 濃度の違い
(クニゲルV1-蒸留水、液固比10ml/g)

クニゲルV1の低酸素条件下におけるpH、硫酸濃度の経時変化を図6に示す。低酸素条件下では、大気条件下で見られたようなpHの減少、元素濃度の上昇は認められなかった。

表1に示すクニゲルV1の鉱物組成のうち、雰囲気による溶液組成の違いを示す鉱物として、以下の式のように黄鉄鉱の溶存酸素による酸化反応が考えられる。



このことを実験的に確認するために、クニピアFに黄鉄鉱を添加した系においてバッチ試験を実施した。その結果(図7)、反応後のpHの経時的減少が観察され、黄鉄鉱のベントナイト-水系のpHに与える影響が実験的に確認された。

3.4 実験結果のまとめ

以上の試験結果から、図1に示す大気条件下でのクニゲルV1-蒸留水反応の実験によるpH、液中元素濃度の経時変化は以下のように解釈される。

- (1) 反応開始直後、Naスメクタイトのイオン交換反応と方解石の溶解反応により、pHは約6から10

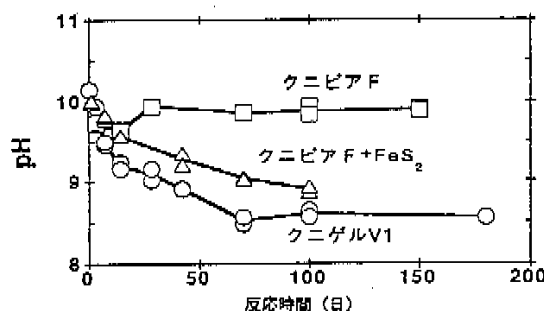


図7 ベントナイト中の黄鉄鉱のpHに与える影響
(液固比10ml/g、大気条件、蒸留水系)

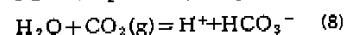
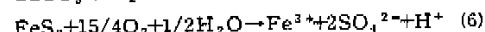
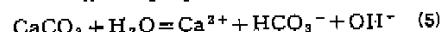
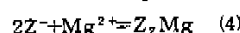
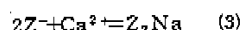
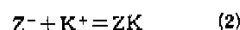
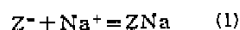
にまで急激に上昇する。

- (2) ベントナイト中の黄鉄鉱による酸化反応により、時間とともにpHは減少し、 SO_4^{2-} 濃度は上昇する。
(3) pHの減少に伴い方解石の溶解が促進され、炭酸濃度が上昇する。また、イオン交換反応により Na^+ 濃度も上昇する。

3.5 ベントナイト-水反応のモデル化

上記で述べたベントナイト-水反応実験結果に基づき、ベントナイト-水反応のモデル化を行った。

モデル化に際し考慮した化学反応は、Wanner³⁾によるスメクタイトのイオン交換反応および方解石の溶解反応に加え、黄鉄鉱の酸化溶解反応を考慮した。

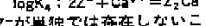
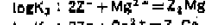
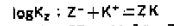
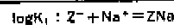


ここで、 Z^- はベントナイト中のスメクタイト表面の、マイナスの荷電を帯びたイオン交換交換サイトを仮想水溶性化学種で示す。また、(7)式は水酸化鉄(III)の沈澱を示す。黄鉄鉱から溶解した鉄は水酸化鉄(III)の沈澱を生ずると仮定した。(1)式~(4)式のイオン交換平衡定数は、ベントナイト中のスメクタイト以外の随伴鉱物の溶解の影響を避けるため、スメクタイトと若干の石英、方解石以外に随伴鉱物の存在しないクニピアF(Na-スメクタイト95%以上)を用いて導出した⁶⁾。求められた平衡定数を表3に示す。

クニゲルV1-蒸留水反応の反応後溶液(180日後)の液固比(水とベントナイトとの割合)依存性

表3 スメクタイトのイオン交換平衡定数

$\log K_1$	20.0*
$\log K_2$	20.6
$\log K_3$	40.2
$\log K_4$	41.8



* Z^- が単独では存在しないことを仮定し、任意の値を設定した。

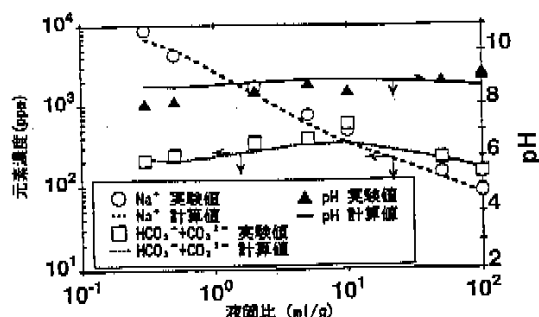


図8 クニゲルVI-蒸留水反応におけるpHおよび元素濃度の実験値と計算値との比較(実験値は180日、大気条件、25℃)

について、実験値とモデルによる計算値との比較を行った。なお、計算コードおよび(1)~(4)式の平衡定数等の熱力学データベースはPHREEQE⁷⁾を用いた。

計算結果を図8に示す。pH、イオン濃度ともに良い一致を示し、ベントナイト-水反応はスメクタイトのイオン交換反応と数種類の微量成分鉱物の溶解反応を考慮した、比較的単純な反応の組み合わせで記述できることが明らかとなった。

4. おわりに

ベントナイトと水の反応実験を行い、ベントナイト-水反応を支配する化学反応を実験的に明らかにした。また、計算コードによるモデル計算値と実験値との比較は良い一致を示し、このモデルがベントナイト間隙水の予測手法として妥当であることが示された。しかしながら、ベントナイト中の間隙水組成をより理論的に評価するためには、スメクタイト

の端成分あるいは各吸着固相化学種の量を考慮したイオン交換モデルの開発が求められる。また、スメクタイト中の水が層間水のような採集された条件にあること⁸⁾や、オーバーバックの腐食等による処分環境の変化等を考慮したより詳細な検討が、ベントナイト-地下水反応のより詳細な現象説明やベントナイトの長期変質挙動説明の観点から、今後の課題として挙げられる。

5. 謝 辞

本研究を実施するにあたり、検査開発株式会社・寺門一馬氏には、試験作業で協力を頂いた。また、元素濃度測定では再処理技術開発部プロセス分析開発室の方々の御協力を頂いた。これらの御協力に対し、心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) M. Snellman, H. Uotila et al., Laboratory and Modelling Studies of Sodium Bentonite Groundwater Interaction, in Scientific Basis for Nuclear Waste Management X (Mater. Res. Soc. Symp. 84), pp.781-790, (1987).
- 2) A. Melamed and P. Pitkanen, Water-compacted Na-Bentonite Interaction in Simulated Nuclear Fuel Disposal Conditions: the Role of Accessory Minerals, in Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII (Mater. Res. Soc. Symp. 333), pp.919-924, (1993).
- 3) H. Wanner, Modelling Interaction of Deep Groundwater with Bentonite and Radionuclide Speciation, EIR-Bericht Nr.589, (1986).
- 4) 伊藤雅和、岡本真由美 他、ベントナイトの鉱物組成分析、動燃技術資料PNC TN8430 92-003, (1993).
- 5) 渡辺隆、佐藤努、X線回折用相対温度制御装置の開発と応用、上越教育大学研究紀要 第7巻 第3分冊 (1988).
- 6) 油井三和、栗田裕博 他、高レベル廃棄物処分的人工バリアシステムによる地下水化学的平衡作用とモデル化、動燃技術資料PNC TN 8410 92-162, (1992).
- 7) Parkhurst D.L., Thorstenson D.C. and Plummer L.N., PHREEQE-A Computer Program for Geochemical Calculations, U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Water-Resources Investigations, 80-96 (1980).
- 8) 島薗裕二、佐藤正利、大橋弘士、ベントナイト中の水の熱力学的性質、放射性廃棄物研究, vol.1, p85-90, 日本原子力学会放射性廃棄物部会 (1994).

動燃技報 No.92 正誤表

頁	誤	正
101頁 2.1 上から6行目	鉍物組成 ¹¹	鉍物組成 ¹¹
103頁 3.2 上から5行目	$2\text{Na} + \text{H}_2\text{O} + \text{CaO}_3 =$	$2\text{ZNa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 =$
104頁 3.5 上から9行目	$= \text{Z}_2\text{Na} \quad (3)$	$= \text{Z}_2\text{Ca} \quad (3)$