

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：82641

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K14906

研究課題名(和文) 界面動電法によるマイクロ反応場を利用したベントナイト緩衝材中の化学反応の解明

研究課題名(英文) Chemical reactions of bentonite in microscopic reaction fields generated using electrokinetic technique

研究代表者

田中 真悟 (Tanaka, Shingo)

一般財団法人電力中央研究所・原子力技術研究所・特定主任研究員

研究者番号：90749037

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：放射性廃棄物の地層処分において、ベントナイト緩衝材の長期的なバリア性能を評価するためには、圧縮された微細な空隙中での化学反応を明らかにする必要がある。本研究では、界面動電法による新たな実験から、ベントナイト緩衝材中の炭酸カルシウムおよび硫酸カルシウム析出の閾(しきい)条件を実験的に見出すことに成功した。さらに、地球化学計算コードの適用性検証や圧縮状態で最適なパラメータ値の推定を行った。得られた成果はベントナイト緩衝材の長期バリア性能評価モデルの改善に貢献することが期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

圧縮状態にあるベントナイト緩衝材中での化学反応は、効率的にデータ取得できる実験系の構築が困難であったため、未解明な問題の1つであった。本研究では、界面動電法をベントナイト緩衝材中の鉱物析出反応に応用することで、反応の閾(しきい)条件を実験的に見出すことに成功し、この問題の解明に資する新たな実験系を提案することができた。本研究で開発した一連の手法は、圧縮状態下にある他の多孔質媒体や化学反応にも応用可能と考えられ、新たな機能性材料の創出など、他分野への波及効果も期待される。

研究成果の概要(英文)：For evaluating long-term barrier performance of the bentonite in geological disposal of radioactive wastes, it is necessary to clarify chemical reactions in its confined spaces. In this study, precipitation thresholds of calcium carbonate and calcium sulfate in the bentonite were successfully found using an electrokinetic technique. Furthermore, an applicability of geochemical calculation code in confined condition was verified, and optimum parameters for the compacted state were estimated. The results obtained are expected to improve long-term evaluation models for bentonite barrier performances.

研究分野：放射性廃棄物処分の安全評価

キーワード：放射性廃棄物処分 ベントナイト 界面動電現象 物質移行 間隙水化学 析出 硫酸カルシウム 炭酸カルシウム

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

放射性廃棄物処分の安全評価において、ベントナイト緩衝材の溶解や二次鉱物析出などの長期的変質が緩衝材の低透水性に影響を及ぼす可能性がある。一方で、数万年に及ぶ変質を実験で確かめることは事実上不可能であるため、反応輸送解析による緩衝材の長期変質評価が重要となる。反応輸送解析では、固相に比べて液相が非常に多い状態で得られたデータとバルク溶液で成立する地球化学の諸法則を、圧縮状態にあるベントナイト間隙水にもそのまま適用しているのが現状であり、解析結果の実験的検証は十分に行われていない。この理由として、圧縮状態では間隙水中のイオン濃度や pH 等を精度良く測定できず、直接的なデータ取得が極めて困難であることが挙げられる。加えて、緩衝材中の物質移行が緩慢であることから、代替的なデータを取得できる実験系の構築も難しい。

報告者らはこれまでにベントナイト中の物質移行に関する基礎研究として、電位勾配下における水、陽イオン、および陰イオンの移動現象（界面動電現象）に着目してきた^{[1][2]}。これらの先行研究により、ベントナイト中の物質移行と化学反応を電気化学的に促進・制御することで、圧縮状態での化学反応を新たな視点から検討できる見通しが得られた。

本研究では、化学反応としてベントナイト緩衝材中に随伴鉱物（不純物）としてわずかに含まれる炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）および硫酸カルシウム（ CaSO_4 ）の析出反応に着目した。これらの鉱物の溶解と析出反応はベントナイト中の間隙水組成に影響を及ぼすために重要であることに加え、溶解度積や pH の影響が両者で大きく異なることから、より広範囲な濃度および pH 条件でのデータ取得に適している。

2. 研究の目的

界面動電法の適用によりベントナイト緩衝材中の緩慢な物質移行と析出反応を促進・制御できる実験系を構築し、圧縮状態下において CaCO_3 および CaSO_4 の析出反応が生じる濃度条件を明らかにする。さらに、実験で見出した圧縮状態での CaCO_3 および CaSO_4 の析出条件と地球化学計算コード（PHREEQC）による予測結果とを比較し、圧縮状態下における地球化学計算コードの適用可能性を検証するとともに、圧縮状態下で最適なパラメータ値を推定する。

3. 研究の方法

ベントナイトの主要鉱物であるモンモリロナイトを Na 型および Ca 型に精製した。これを所定の Ca 濃度となるように配合し圧縮成形（乾燥密度 1.0 kg/dm^3 ）した後、脱イオン水で飽和させた（Na/Ca 混在型モンモリロナイト）。同様に、圧縮成形した Na 型モンモリロナイトを様々な濃度の Na_2CO_3 溶液または Na_2SO_4 溶液で飽和させた。これらの試料を接触させ（接触面: 0 mm ）、定電流 5 mA にて 24 時間通電することにより Ca^{2+} イオンと CO_3^{2-} イオンまたは SO_4^{2-} イオンを圧縮状態下で混合させた。このとき、混合後の間隙水組成が CaCO_3 または CaSO_4 に対して過飽和である場合、核形成と結晶成長に伴う析出反応が進行し、実験的に観測可能な Ca の特異的なピークが出現する。これにより各鉱物に対する析出反応の閾（しきい）条件、すなわち過飽和となる濃度条件を効率的に見出すことが可能となる。

具体例として、図 1 に CaCO_3 析出実験の概要と析出がある場合の Ca 濃度分布の例を示す。Ca 濃度の特異的なピークが存在することから、通電によりベントナイト間隙水が CaCO_3 に対して過飽和になったと推測できる。このような実験を様々な濃度条件で実施し、 CaCO_3 または CaSO_4 に対する特異的なピークの有無から、過飽和または不飽和となる濃度領域を推定した。

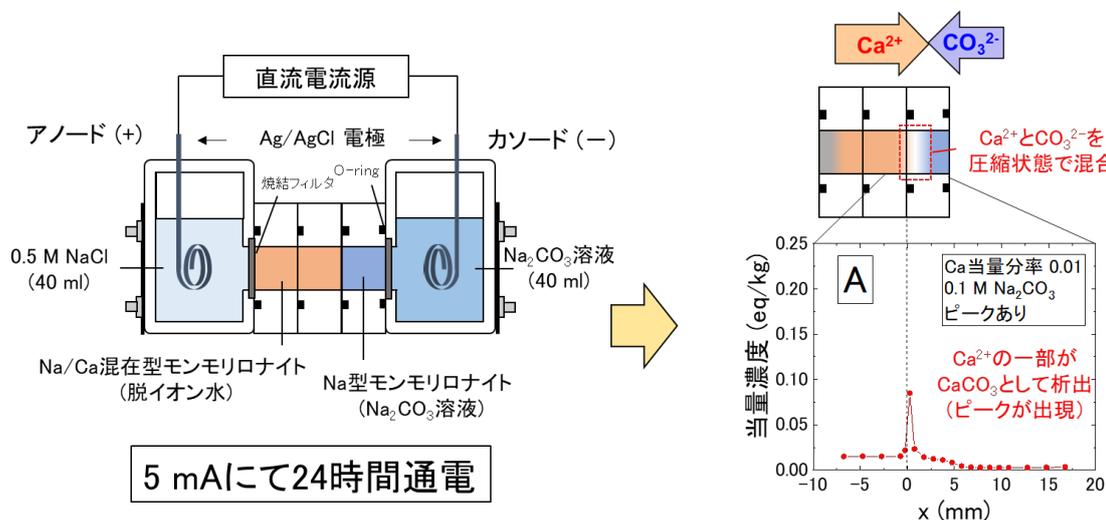


図1 析出実験の概要と CaCO_3 析出に伴う Ca の特異的なピーク出現の例

また鉱物析出が十分に認められた試料に対し、電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）による析出形態の観察と、X線回折法（XRD）による鉱物の同定も行った。

実験に加えて、PHREEQCを用いて様々な濃度条件でのCaCO₃またはCaSO₄に対する過飽和度を計算した。具体的には、実験と同様の乾燥密度1.0 kg/dm³に相当する固液比5 g/mLで、Na/Ca混在型モンモリロナイトとNa₂CO₃溶液またはNa₂SO₄溶液とを混ぜ合わせた状況を仮定した平衡計算を実施した。実験で推定した過飽和領域と、計算コードから得た過飽和領域とを比較し、圧縮状態における各鉱物の析出反応を地球化学計算コードで予測できるかを検証するとともに、圧縮状態下での平衡計算に最適なパラメータ値（Na/Caイオン交換の選択係数など）を推定した。

4. 研究成果

2017年度は初めにCaSO₄析出実験に必要な化学種（水、Na⁺、Ca²⁺、およびSO₄²⁻）の電位勾配下における移行パラメータを取得した^[3]。さらに、図1と同様の実験からCaSO₄析出反応の閾条件を実験的に見出し、PHREEQCによる過飽和度の計算結果と比較した^[3]。このとき、圧縮モンモリロナイト中の空隙構造として二重空隙モデル（全空隙をモンモリロナイト層間と粒子間空隙に分類）を採用し、CO₃²⁻イオンおよびSO₄²⁻イオンは陰イオン排除により全て粒子間空隙に存在すると仮定した。これらの仮定に加え、主要な入力パラメータであるNa/Caイオン交換反応の選択係数K_{GT}を圧縮状態に最適化（log K_{GT}=2.3）することで、CaSO₄析出反応の有無を飽和指数（SI: Saturation Index）で概ね説明できることを示した^[3]。この知見をベースとして、2018年度はCaSO₄に加えCaCO₃の凝集体サイズを電気化学的に制御する手法を開発した^[4]。これらの成果は2報の論文として国際誌に掲載された。さらに、2019年度にはCa濃度と電流値（すなわち混合速度）を変化させた実験から、CaSO₄の過飽和度の増加とともに凝集体の成長速度が増加することについて定性的な理解を得た。

2020年度は、CaSO₄に比べて溶解度積が小さいCaCO₃析出反応の閾条件を実験的に見出した。図2に様々な濃度条件における通電後のCa濃度分布を示す。Ca²⁺イオンは電場により6mm程度カソード（右側）へ移行していることが分かる。一方CO₃²⁻イオンの通電後の濃度分布は取得していないが、移行挙動が類似しているSO₄²⁻のデータ^[3]から、CO₃²⁻イオンも同様に僅かにアノード（左側）へ移行したと推定される。これらに加えて、各イオンの分散に伴う濃度低下を考慮すると、Ca²⁺イオンとCO₃²⁻イオンが初期濃度を維持しながら混合している領域は全ての条件で概ね0-4mmの範囲と考えられる。図2を見ると、Caの特異的ピークが出現するケースがあり、これらのケースではCa²⁺イオンとCO₃²⁻イオンとの混合により、間隙水組成がCaCO₃に対して過飽和に達したと判断できる。またピークの高さは過飽和度の大きさに相当する。

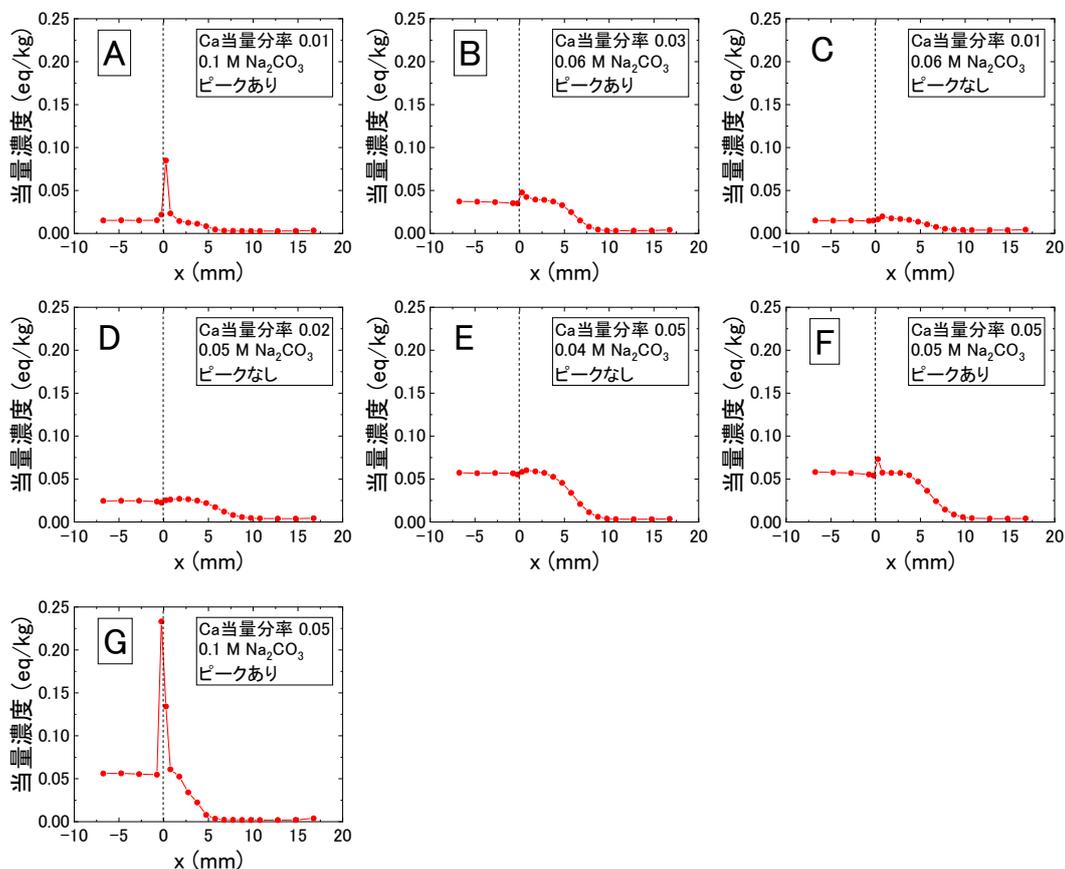


図2 様々な濃度条件（A～G）における通電後のCa濃度分布（□はCaCO₃析出に伴うCa濃度の特異的ピークがある場合を示す）

実験と並行し、PHREEQC を用いて様々な濃度条件（モンモリロナイト中の Ca 当量分率および Na_2CO_3 濃度の組み合わせ）での反応を模擬した平衡計算を行い、各 Ca 当量分率および Na_2CO_3 濃度に対する CaCO_3 の飽和指数(SI)を取得した。結果を図3にコンターとして示す。ここで、 $\text{SI}=0$ は平衡、 $\text{SI}>0$ は過飽和領域、 $\text{SI}<0$ は不飽和領域を表している。このとき基準となる CaCO_3 鉱物の溶解度積として、バルク溶液中で初期に析出する Vaterite（溶解度積 $K_{sp} = 10^{-7.9}$ ）の値を採用した。さらに、 Na_2CO_3 水溶液はアルカリ性（ $\text{pH}=11$ 程度）を示すため、アルカリ環境で顕在化するモンモリロナイト端面水酸基と Ca^{2+} イオンとの表面錯体反応^[5]を考慮した。

図3から、計算コードで得た Vaterite に対して平衡状態となる線（破線： $\text{SI}=0$ ）は、実験で推定した平衡線（赤線）よりもわずかに上側に位置しているものの、全体的な傾向については概ね再現できたといえる。すなわち、2017 年度に CaSO_4 析出反応の閾条件から推定した圧縮状態下での Na/Ca イオン交換の選択係数（ $\log K_{GT} = 2.3$ ）^[3]に加え、 CaCO_3 では新たにアルカリ環境で顕在化するモンモリロナイト端面水酸基の影響を考慮することで、圧縮状態下においても CaCO_3 析出反応の予測に地球化学計算コードが適用できる可能性が示された。

実験的に推定した平衡
(赤線： $\text{SI}=0$)

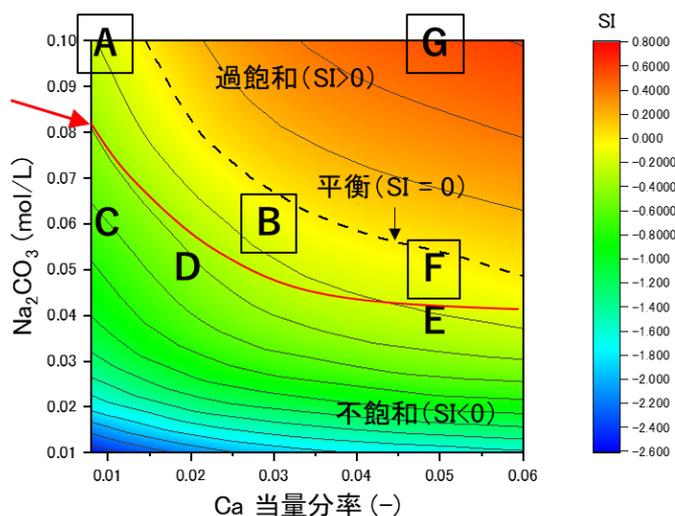


図3 地球化学計算コード（PHREEQC）による様々な濃度条件での Vaterite の飽和指数（SI）および実験で認められた CaCO_3 析出に伴う Ca 濃度ピークの有無（□がピークあり）

<引用文献> [1] Tanaka S., et al., *Phys. Chem. Earth* **33**, S163-S168 (2008) [2] Tanaka, S., et al., *J. Nucl. Sci. Technol.* **48**, 454-462 (2011) [3] Tanaka S., *Appl. Clay Sci.* **161**, 482-493 (2018) [4] Tanaka, S., *Appl. Clay Sci.* **181** 105206 (2019) [5] Sugiura, Y., et al., *Appl. Clay Sci.* **200**, 105910 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tanaka Shingo	4. 巻 181
2. 論文標題 Electrokinetic control of the growth of gypsum aggregates in compacted montmorillonite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Clay Science	6. 最初と最後の頁 105206 ~ 105206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.clay.2019.105206	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Shingo	4. 巻 161
2. 論文標題 Gypsum precipitation enhanced by electrokinetic method and porewater chemistry in compacted montmorillonite	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Clay Science	6. 最初と最後の頁 482 ~ 493
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.clay.2018.05.011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tanaka Shingo
2. 発表標題 ELECTROKINETIC CONTROL OF THE GROWTH OF SECONDARY MINERALS IN COMPACTED MONTMORILLONITE
3. 学会等名 17th International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中真悟
2. 発表標題 電場による圧縮ベントナイト中の硫酸カルシウムの析出促進と間隙水化学に関する考察
3. 学会等名 日本原子力学会2018春の年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------