

## 圧縮ベントナイト中のコロイド移行に関する研究<sup>†</sup>

黒澤進<sup>††</sup>吉川英樹<sup>†††</sup>油井三和<sup>†††</sup>

浸潤圧縮ベントナイト中でのコロイドの移行挙動を、金コロイドを用いた透水試験法より検討した。本試験では、供した金コロイドの粒径は約 15 nm であり、また、ベントナイトについては乾燥密度 1.0 g/cm<sup>3</sup> で圧縮した。その結果、実験的に圧縮ベントナイトの金コロイドに対するろ過効果を確認した。

Transport behaviors of colloids through a compacted and saturated bentonite were studied experimentally by using hydraulic conductivity test method for colloidal gold. In this test, the colloidal gold particles were about 15 nm in diameter and the bentonite was compacted at dry density 1.0 g/cm<sup>3</sup>. We found experimentally a filtration effect of the bentonite for the colloidal gold.

### 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分研究では、性能評価の観点から、人工バリアならびに天然バリア中における核種の移行挙動を解明することは重要な課題である。

近年、性能評価の詳細化、高度化が進むにしたがい、核種の移行挙動については地下水中的コロイドが関与することが認識され、盛んに研究が行われている [1-3]。また、地下水中的コロイドの粒度分布については、Grimsel の地下水中的コロイドは 1~50 nm、Gorleben では 1~30 nm が主体であると報告されている [4]。

しかしながら、人工バリア中でのコロイドの移行挙動の研究については、核種移行評価における溶解度制限等の設定を行うにあたって重要であるにも拘らず、その例は非常に少ない。また、人工バリア中をコロイドが移行し得るか否かについての直接実験にもとづく確認は、その困難さから未だなされていない [5]。

そこで、本研究では、金コロイド分散系を用いて、圧縮ベントナイト中でのコロイドの移行挙動を直接実験により検討したので報告する。

### 2. 供試料の作製

コロイドの圧縮ベントナイト中での移行挙動を評価するにあたっては、まず、それら試験に供するための模擬地下水コロイドの作製が必要となる。菅野 [4] によれば、地下水中的コロイドは 50 nm 以下が支配的であると報

告されていることから、本試験では、上記試験目的を達成する試料として金コロイドを選定した。

試験に用いた金コロイド分散系は、Nakao ら [6] の報告に従って、 $0.5 \times 10^{-3}$  mol/l の塩化金酸 (HAuCl<sub>4</sub>) 溶液 94 ml に 1 wt% のクエン酸ナトリウム 5 ml を加えて調整した。ここで、調整した分散相には、長期的かつベントナイトより溶出するイオンの影響に対しても安定性を担保するため、Ogino ら [7] の報告をもとに非イオン界面活性剤 (polyoxyethylen hydrogenated castor oil) およびエタノールを、各々 0.5 wt%、10.0 wt% となるよう添加した。

また、ベントナイトには、Na 型モンモリロナイトを主成分とするクニミネ工業 (株) 製クニゲル V1 を用い、試料は円筒の容器内で所定の乾燥密度となるよう圧縮成型を行った。なお、試料の大きさについては固定せず、後述する各試験で評価し易いような寸法とした。

### 3. 作製したコロイドの安定性

#### 3.1 試験方法

コロイドの安定性は、Derjaguin らおよび Verway らが発展させた DLVO 理論 [8] により定量的に予測され、それら結果は、実験的に求められるコロイドのゼータ電位に大きく依存する。そこで、作製した金コロイドのゼータ電位を、電気泳動法を原理とする (米)PEN KEM 社製 LAZER ZEE METER Model-501 型ゼータ電位測定装置を用いて測定を行った。

一方、コロイドの凝集の有無は、電子顕微鏡等を用いて直接的に評価することも可能であり [9]、本試験では、日本電子 (株) 製 JEM-2000EX 型透過電子顕微鏡を用いて分散状態の観察を行った。

また、金コロイド分散系は、粒径に依存して赤や紫、

<sup>†</sup> Experimental Study on Transport of Colloids through Compacted Bentonite, by Susumu Kurosawa, Hideki Yoshikawa and Mikazu Yui

<sup>††</sup> 三菱マテリアル株式会社 Mitsubishi Materials Corporation

<sup>†††</sup> 動力炉・核燃料開発事業団東海事業所 Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

表1 金コロイド分散系に添加したイオン濃度と測定した pH およびゼータ電位

固液比(g/mL)	イオン濃度(mol/L)			pH	ゼータ電位(mV)
	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
(1)1.0	7.39x10 <sup>-2</sup>	3.33x10 <sup>-2</sup>	5.57x10 <sup>-3</sup>	9.7	-6.9
(2)3.5	3.78x10 <sup>-1</sup>	1.97x10 <sup>-1</sup>	3.40x10 <sup>-3</sup>	10.1	-6.7

青色を呈することが知られている。したがって、分散系の光の吸収波長を時間毎に比較することで、分散状態の変化はおおむね判断できる [10]。そこで、日本分光工業(株)製 UVIDEC-660 型可視紫外分光光度計を用いてそれら測定を行い、作製した金コロイドの安定性を上記結果と相対的に評価した。

### 3.2 試験結果

#### (1) ホモ凝集

コロイド粒子の圧縮ベントナイト中の移行挙動を評価する場合、試験に供するコロイドは、ベントナイトより溶出するイオンの競合に際しても十分安定に分散していることが必要である。

そこで、作製した金コロイド分散系にベントナイト粉末を浸漬させ、その際の金コロイドの安定性を検討した。

一般にコロイド分散系の安定性は、帯電した粒子の粒子間力、ここでは電気二重層による斥力と van der Waals 引力のエネルギーの和に起因し、次の基本式によって説明される [8]。

まず、溶液中に分散する粒子間の反発エネルギー  $V_R$  (J) は、電気二重層理論により、

$$V_R = \frac{\varepsilon a \psi_0^2}{2} \ln[1 + \exp(-\kappa H)] \quad (1)$$

ここで、 $\kappa^2 = (8\pi e^2 n Z^2) / \varepsilon k T$ 、 $\varepsilon$ : 溶媒の誘電定数 (F/m)、 $a$ : 粒子半径 (m)、 $\psi_0$ : ゼータ電位 (V)、 $H$ : 粒子間距離 (m)、 $e$ : 電子の電荷 (C)、 $n$ : 溶液単位体積中のイオン数 (ions/m<sup>3</sup>)、 $Z$ : イオンの価数、 $k$ : Boltzmann 定数 (J/K)、 $T$ : 絶対温度 (K) である。

また、粒子間の van der Waals 引力のエネルギー  $V_A$  (J) は、

$$V_A = -\frac{A}{6} \left( \frac{2}{S^2 - 4} + \frac{2}{S^2} + \ln \frac{S^2 - 4}{S^2} \right) \quad (2)$$

ここで、 $S = (H + 2a)/a$ 、 $A$ : Hamaker 定数 (J) で

ある。

したがって、コロイド間の安定性は次式に示す全相互作用  $V$  によって推定される。

$$V = V_R + V_A \quad (3)$$

ここで、全相互作用  $V$  の値は、実験的に求められるコロイドのゼータ電位によって支配される。

しかしながら、ベントナイトを金コロイド分散系中に浸漬させた場合では、液中に粘土コロイドが主に存在するため、金コロイドを判別してゼータ電位測定を行うことは困難であった。したがって、ここでは簡易的に市販の薬品を用いて、分散系中のイオン強度および pH をベントナイトを浸漬させた場合の値に合わせ、その模擬浸漬液中での金コロイドのゼータ電位から、粒子間の安定性を評価した。

ここで、模擬浸漬液は次の方法より作製した。まず、固液比 1.0 g/ml 以下の系を模擬するにあたっては、ベントナイト粉末を、金コロイド分散系中に同固液比で浸漬させ、溶出したイオン種の濃度とその際の pH の値を参照した。ただし、ベントナイトより溶出するイオンは Na<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> が支配的であったことから、分散系中に添加するイオン種はこの 3 種に限定し、濃度および pH は、NaOH、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および NaHCO<sub>3</sub> の特級試薬を用いて調整を行った。なお、この際の測定は、ICP 発光分光分析法およびガラス電極 pH 計を用いて行った。

一方、固液比 1.0 g/ml 以上の系を模擬するにあたっては、上記実浸漬液中での各値が、蒸留水中でベントナイトを浸漬させた場合の値と比較的一致していたことから、ここでは、超速心分離によって採取した固液比 1.0 g/ml 以上の蒸留水浸漬液中での各値を参照した。

表 1 には、一例として固液比 1.0 g/ml および 3.5 g/ml のベントナイト-金コロイド浸漬液中でのイオン強度を模擬するため、分散系に添加したイオン種の濃度およびその

際測定した pH と金コロイドのゼータ電位を示す。また、図 1 には、表 1 をもとに上記 (1)~(3) 式より計算した金コロイド間の相互作用曲線を示す。ここで、 $\epsilon$  は水の誘導定数の値を用い、 $\kappa$  および  $\kappa_{(1)}$  と  $\kappa_{(2)}$  は、作製した分散系および固液比 1.0 g/ml と 3.5 g/ml の模擬浸漬液での値である。

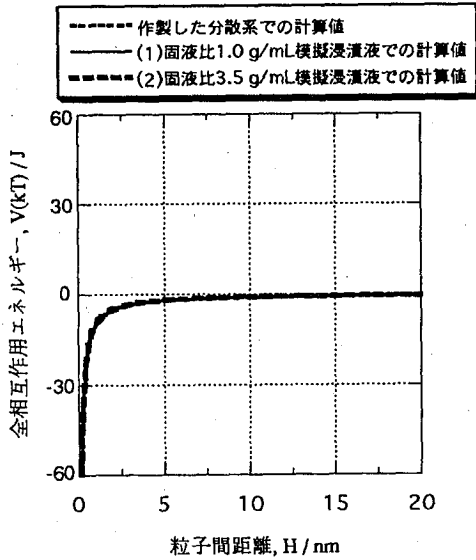


図 1 作製した金コロイドの全相互作用エネルギー曲線;  $\epsilon=6.93 \times 10^{-10}$  F/m,  $\kappa=1.68 \times 10^7$  cm<sup>-1</sup>,  $\kappa_{(1)}=7.12 \times 10^7$  cm<sup>-1</sup>,  $\kappa_{(2)}=1.27 \times 10^8$  cm<sup>-1</sup>,  $A=0.8 \times 10^{-20}$  J[11]

それから分かるように、図中の相互作用曲線には粒子間結合に対する  $V > 15kT$  のエネルギー障壁 [8] は存在せず、一般的には凝集臨界系にあると解釈される。しかし、分散系中のイオン強度を、表 1 に示すように増大させた場合でも金コロイドのゼータ電位に変化はなく、粒子には分散剤の添加によって保護効果 [8] が作用しているものと考えられる。

図 2 には、その際のコロイドの分散状態を直接的に評価するため行った TEM 観察の結果を示す。また、金コロイドの凝集化は、分散系の光の吸収波長を時間毎に比較することでも判断できることから、図 3 には測定した可視吸収スペクトルの経時変化を示す。

その結果、金コロイドは 15 nm 程度の粒子径をもって極めて単分散しており、また、吸収波長も経時的およ

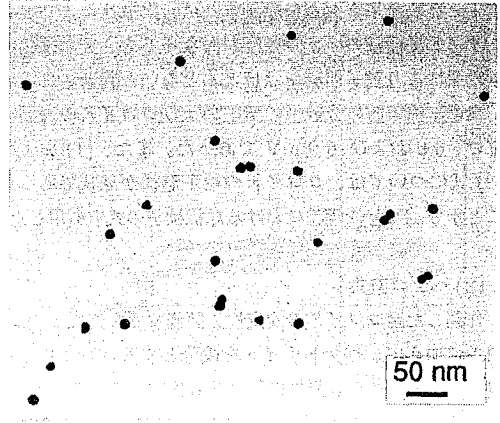


図 2 TEM による模擬浸漬液中 (固液比 3.5 g/ml) の金コロイド分散状態

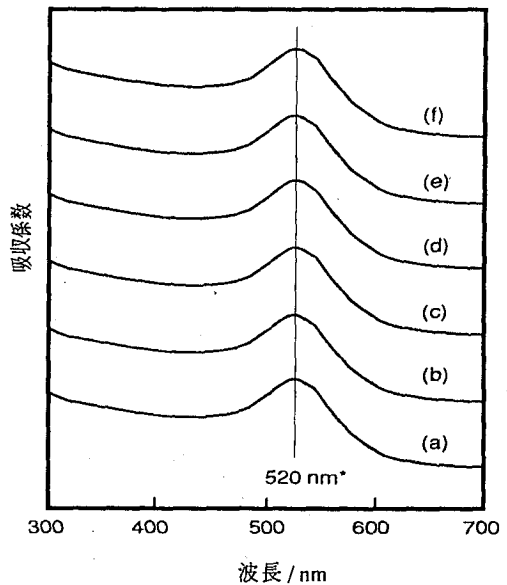


図 3 金コロイドの可視吸収スペクトルの変化; (a): 作製時の分散系, (b): (a) の 60 日後, (c): 固液比 1.0 g/ml 模擬浸漬液, (d): (c) の 60 日後, (e): 固液比 3.5 g/ml 模擬浸漬液, (f): (e) の 60 日後, \*: 金コロイド (粒子径約 15 nm) 分散系の吸収波長

びイオン強度を増大させた場合でも変動がなく、分散状態は安定していることが分かる。

したがって、作製した金コロイドは DLVO 理論での

推定と実験結果をもとに評価すれば、固液比によりベントナイト浸漬液のイオン強度が異なっても、分散剤の保護効果により粒子間凝集はほとんどないと判断される。

なお、作製時の分散系の pH およびコロイドの表面電位は、6.6 および -6.9 mV であった。また、(1) および (2) 式については、コロイドの粒子形状が球状であったことから、DLVO 理論における球状粒子の式を引用した。

## (2) ヘテロ凝集

作製した金コロイドの安定性を評価するにあたっては、前項に加えて、ベントナイトを成分とするコロイドと金コロイド間のヘテロ凝集についても検討する必要がある。

一般にヘテロ凝集は、ホモ凝集に関する DLVO 理論を拡張して誘導され、ベントナイトのコロイド粒子を平板粒子と仮定すれば [12]、以下の平板-球間の相互作用モデルによって説明される [8]。

まず、平板-球間の電気二重層のエネルギー  $V_R$  は、

$$V_R = \frac{\epsilon a}{4kT} \left\{ (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln \frac{\exp(2\kappa H) - 1}{\exp(2\kappa H)} + 2\psi_1\psi_2 \ln \frac{\exp(\kappa H) + 1}{\exp(\kappa H) - 1} \right\} \quad (4)$$

ここで、 $\psi_1$ 、 $\psi_2$  は平板粒子、球状粒子のゼータ電位である。

また、平板-球間での van der Waals 力のエネルギー  $V_A$  は、

$$V_A = -\frac{A_{12}}{6kT} \left\{ \frac{2a(H+a)}{H(H+2a)} - \ln \frac{H+a}{H} \right\} \quad (5)$$

ここで、 $a$  は球状粒子の粒子半径である。また、Hamaker 定数  $A_{12}$  は次式によって求められる。

$$A_{12} = (A_1 + A_2)^{1/2} \quad (6)$$

ここで、 $A_1$ 、 $A_2$  はそれぞれ媒質液中での平板同士、球同士の Hamaker 定数である。

図 4 には、上記式にもとづき計算したベントナイトコロイド-金コロイド間の相互作用曲線を示す。ここで、ベントナイトコロイドの固液比 1.0 g/ml でのゼータ電位  $\psi_{1(1)}$  は、同固液比における実浸漬液中の測定値、また、固液比 3.5 g/ml でのゼータ電位  $\psi_{1(2)}$  は、上記浸漬液中のイオン強度を、表 1(2) に示す値となるよう調整した際の測定値である。一方、金コロイドのゼータ電位は表 1 に示す値とした。

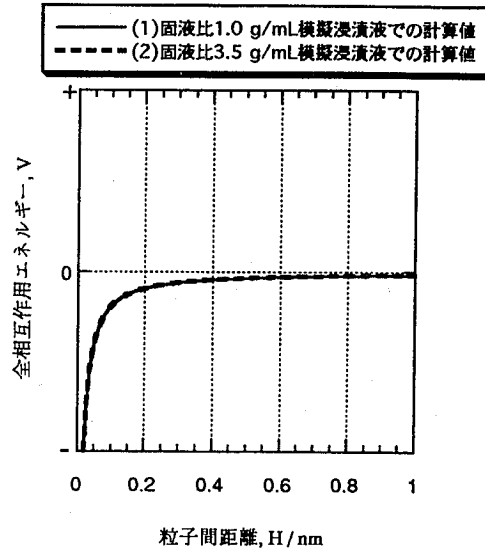


図 4 金コロイドとベントナイトコロイドの全相相互作用エネルギー-曲線;  $\epsilon=6.93 \times 10^{-10}$  F/m,  $\psi_{1(1)} = -38.5$  mV,  $\psi_{1(2)} = -53.3$  mV,  $\kappa_{(1)} = 5.44 \times 10^7$  cm $^{-1}$ ,  $\kappa_{(2)} = 1.10 \times 10^8$  cm $^{-1}$ ,  $A_1 = 0.8 \times 10^{-20}$  J[11],  $A_2 = 2.2 \times 10^{-20}$  J[12]

その結果、両者の結合性は (1) 項同様、臨界凝集系にあると解釈される。ただし、ヘテロ系の相互作用曲線は、一方の粒子電位がゼロまたはゼロに近い場合、このような曲線を示すとされ [8]、ここでは、金コロイドのゼータ電位が小さいことが要因として挙げられる。

しかし、金コロイドは、添加した分散剤によって保護効果が作用していること、また、ベントナイトコロイドおよび金コロイドとも同符号に帯電していることを勘案すれば、両者は静電的引力により凝集することはほとんどないと推定される。

したがって、前項の結果と併せ、作製した金コロイドの単分散性は、ベントナイト中を移行する過程でも維持されるものと判断できる。なお、ベントナイトコロイドのゼータ電位測定は、金コロイドのゼータ電位を測定した場合と同様の装置を用いて行い、また、イオン強度の調整は既述の薬品を用いて行った。

## 4. ベントナイト特性に及ぼす分散剤の影響

### 4.1 試験方法

試験に供する金コロイド分散系には、単分散性を担保するため主にエタノールを 10 wt% 添加している。そこで、ベントナイト試料に及ぼすエタノールの影響を、化学的および力学的観点から評価を行った。

まず、ベントナイトとエタノールの反応性を知るため、ベントナイト粉末を 10 wt% エタノール溶液中に固液比 0.5 g/ml および 1.0 g/ml の割合で浸漬させ、その際溶出するイオン種および濃度を、蒸留水中で浸漬させた場合と比較した。

一方、ベントナイト中に多く含まれるモンモリロナイトでは、層間へエタノールが侵入し、蒸留水中で浸漬した場合と比較して層間隔が増大する懸念がある。したがって、層間隔の増大の割合によっては、金コロイドは容易に圧縮ベントナイト中を移行できるとも考えられる。

そこで、圧縮ベントナイト試料を 10 wt% エタノール溶液中で浸漬した場合の層間の変化を、膨潤圧測定 [13] を行うことで間接的に評価を行った。この際、供試体は  $\phi 10 \text{ mm} \times H 10 \text{ mm}$  の大きさで乾燥密度  $1.8 \text{ g/cm}^3$  に圧縮し、試料の浸潤に伴う体積増加は周囲を固定壁により拘束して抑止した。

また、モンモリロナイトの層間の変化については、理学電機 (株) 製 RINT2000 型 X 線回折装置を用いて直接的に評価も行った。ただし、この場合の供試体は、層間の変化を容易に確認できるよう低密度 ( $\phi 20 \text{ mm} \times H 20 \text{ mm}$ 、乾燥密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$ ) の圧縮体を用いた。

#### 4.2 試験結果

ベントナイト粉末を 10 wt% エタノール溶液中に固液比 0.5 g/ml および 1.0 g/ml の割合で浸漬させ、溶出したイオン種と濃度およびその際の pH を表 2 に示す。

その結果、それら値は蒸留水中で浸漬させた場合と極めて一致しており、ここではベントナイト-水反応 [14] が支配的であることが分かる。

一方、図 5、図 6 には、圧縮ベントナイト試料を 10 wt% エタノール溶液中で拘束浸漬させた際の膨潤圧の測定結果、CuK $\alpha$  線を用いた X 線回折結果を示す。

その結果、膨潤圧は試験開始後 80~100 hr で定常となり、その値は約 2.5 MPa であった。また、X 線回折の結果からは、圧縮ベントナイト中のモンモリロナイトの底面間隔は 19.2 Å と計算され、両者の値は圧縮ベントナイト試料を蒸留水中で浸漬させた場合とほぼ同値であった。すなわち、エタノール 10 wt% 溶液中での圧縮ベントナイトの膨潤特性は、蒸留水中での場合と比較して差異がないことを実験により確認した。

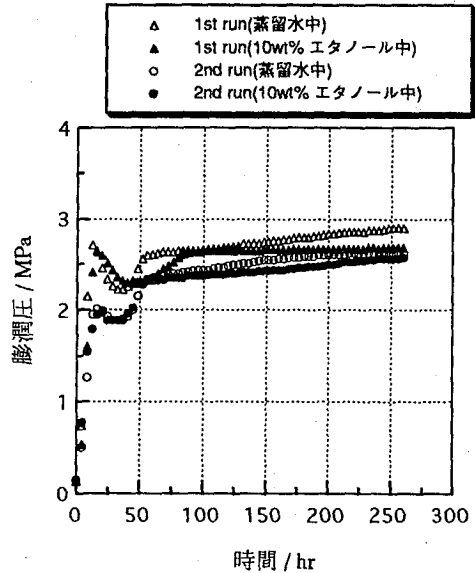


図 5 圧縮ベントナイト ( $\rho_d = 1.8 \text{ g/cm}^3$ ) の膨潤圧測定結果

したがって、作製した金コロイド分散系は、圧縮ベントナイト試料に対して化学的および力学的特性を変えずに、模擬地下水コロイドとしての要件を満足できるものと判断される。

### 5. 浸潤圧縮ベントナイトの間隙径分布測定

#### 5.1 試験方法

コロイドの圧縮ベントナイト中での移行挙動を解明するうえで、圧縮ベントナイトが拘束条件下で浸潤した際の間隙構造を解釈することは重要である。しかし、それら構造は、直接実験的に評価された例はなく、その大きな理由には、土質学的に粘土構造を評価する手法が確立されていないことが挙げられる。

一方、多孔質材料等の間隙径分布については、従来より水銀圧入法 [15] および気体吸着法 [16] により測定されており、本研究では、それら方法を用いて、圧縮ベントナイトの間隙構造を間接的に評価を行うこととした。以下、それら測定の要領を記す。

まず、上記測定法のうち、30 nm 以上の間隙径の測定では水銀圧入法が、それ以下の測定では気体吸着法が有効的とされ、圧縮ベントナイト試料の間隙構造を定量するにあたっては、両者を組み合わせて評価することが望まし

表 2 10wt%エタノール中でのベントナイトの溶出イオン濃度 (mol/l)

固液比 (g/mL)	Na $\times 10^{-2}$	K $\times 10^{-4}$	Ca $\times 10^{-4}$	Mg $\times 10^{-4}$	Al $\times 10^{-5}$	Fe $\times 10^{-6}$	Si $\times 10^{-5}$	Cl $\times 10^{-4}$	SO <sub>4</sub> $\times 10^{-2}$	HCO <sub>3</sub> $\times 10^{-3}$	pH
0.5	7.39 (7.39)	2.49 (2.56)	5.23 (5.25)	2.10 (2.08)	3.11 (2.96)	<5.37 (<5.37)	8.80 (8.57)	3.39 (3.43)	3.40 (3.44)	5.87 (5.90)	10.4
1.0	7.20 (7.39)	2.39 (2.49)	5.11 (5.00)	2.06 (2.04)	3.41 (3.33)	<5.37 (<5.37)	8.80 (7.86)	3.37 (3.43)	3.20 (3.33)	5.60 (5.57)	10.6

( ): 蒸留水中での溶出濃度

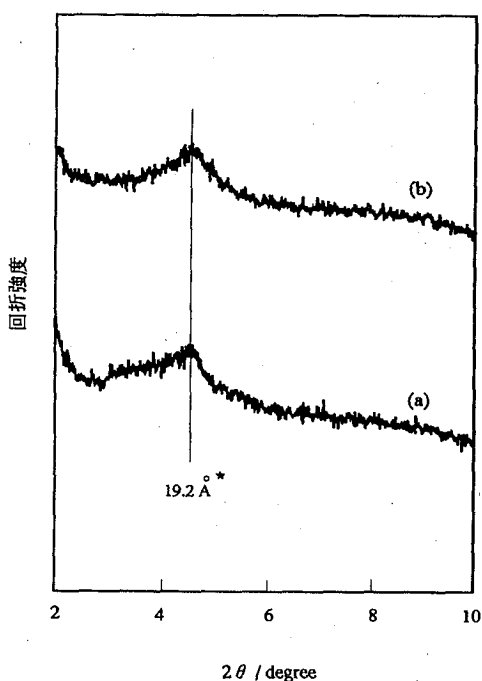


図 6 ベントナイトの X 線回折結果; (a): 蒸留水中での浸潤圧縮ベントナイト, (b): 10 wt%エタノール中での浸潤圧縮ベントナイト, \*: モンモリロナイト (001) の面間隔; ただし, 乾燥密度 1.0 g/cm<sup>3</sup>

いと考えられる。ここで、測定に際しては、(伊)CARLO ERBA 社製水銀圧入式 2000 型細孔分布測定装置およびユアサイオニクス (株) 製気体吸着式 NOVA-1200 型細孔分布測定装置を用いた。

ただし、それらの測定では、試料間隙中に水が存在する場合は正確な間隙径を求めることが困難である。したがって、供試体については乾燥処理が必要とされるが、

実施した文献調査によれば、湿潤するベントナイト試料の乾燥方法について推奨する報告はない。

そこで、浸潤した圧縮ベントナイトの乾燥法としては、速乾性に優れた乾燥法が試料の浸潤時の間隙構造を維持するうえで有効と考え、本測定では溶媒置換乾燥法 [17] および D-ドライ法 [18] を検討することとした。なお、ここでの試料の乾燥は、ベントナイトが水に対して高い膨潤性を示すことから、固定壁で拘束したまま行うこととした。

## 5.2 試験結果

図 7 には、所定の密度で圧縮し拘束浸潤させた圧縮ベントナイト試料 ( $\phi 20 \text{ mm} \times \text{H}20 \text{ mm}$ ,  $\rho_d=1.8 \text{ g/cm}^3$ ) の、乾燥処理の違いによる間隙径分布の測定結果を示す。また、図中には、浸潤させず圧縮したままの気乾試料の測定結果も併記する。

その結果、浸潤および気乾試料とも約  $10 \sim 10^3 \text{ nm}$  の間隙径が分布しており、また、浸潤した試料では、気乾試料と比較して間隙体積が減少していることが分かる。

一般に、圧縮ベントナイトを拘束条件下で浸潤させた場合、層間は水の侵入に伴い膨潤するが、その一方で試料は体積増加が抑止されているため、非膨潤性の間隙は圧縮されると解釈される。すなわち、ここでは粒子間隙が圧縮されると考えられる。したがって、本測定結果は、層間の膨潤に相当する微小間隙 ( $<10 \text{ nm}$ ) の体積増加は顕著でないものの、粒子間に相当する間隙は圧縮されていることが分かる。

ここで、 $10 \text{ nm}$  以下の間隙体積の増加が確認されないことについては、それら間隙径を測定対象とする気体吸着法において、ガス吸着の量が平衡に達していなかったなどの理由が考えられる [16]。

また、間隙比についても、測定結果と次式より得られ

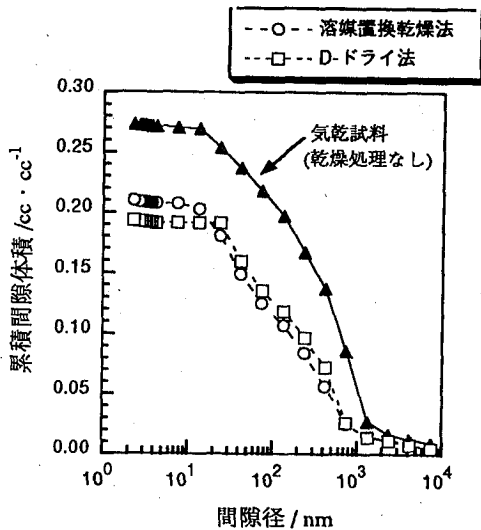


図7 浸潤圧縮ベントナイトの間隙径分布測定の結果; ただし、乾燥密度  $1.8 \text{ g/cm}^3$

る値では差異が生じている。

$$E_0 = 1 - \rho/\rho_0 \quad (7)$$

ここで、 $\rho$ 、 $\rho_0$ はそれぞれ圧縮ベントナイトの乾燥密度 ( $\text{g/cm}^3$ )、真密度 ( $\text{g/cm}^3$ )であり、乾燥密度  $1.8 \text{ g/cm}^3$ の圧縮ベントナイトの間隙比は  $E_0=0.33$ と求められる。

一方、測定結果では、浸潤させない気乾試料で間隙比は  $E=0.27$ と小さく、(7)式より得られる値の約80%しかなかった。これについては、上記同様、気体吸着法でのガス吸着の平衡の度合や、試料中に十分存在すると考えられる  $2 \text{ nm}$ 程度以下の間隙が定量されていないことなどが要因として挙げられる。なお、計算に際しては  $\rho_0=2.7 \text{ g/cm}^3$ [19]とした。

しかし、何れにしても本測定結果にもとづけば、乾燥密度  $1.8 \text{ g/cm}^3$ の圧縮ベントナイト試料は、浸潤した場合でも比較的大きな間隙が存在しており、それらが試料中一様な貫通孔であると仮定すれば、コロイドは圧縮ベントナイト中を十分移行し得ると考えられる。

また、本測定では、浸潤試料の乾燥方法についてD-ドライ法と溶媒置換乾燥法の比較を行ったが、測定結果からは特に両者の有意差は認められなかった。

## 6. 金コロイドの圧縮ベントナイト中の移行試験

### 6.1 試験方法

浸潤した圧縮ベントナイト中でのコロイドの移行挙動を、透水試験法 [20] を用いて検討を行った。図8には、試験装置の概略図を示す。

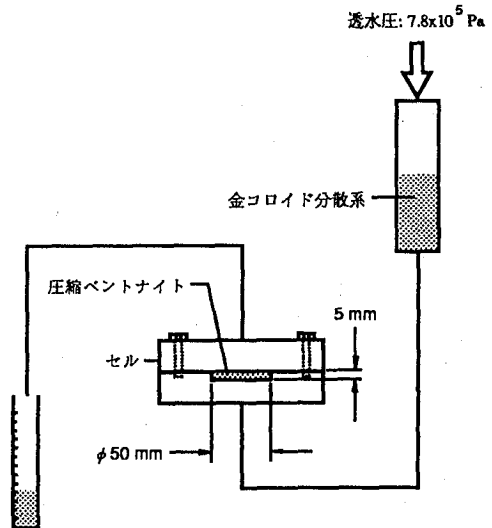


図8 金コロイド分散系による透水試験の概略図

一般に本試験法は、土中での水の移動のし易さ、すなわち、透水係数を得るための試験方法である。本研究では、作製した金コロイド分散系を試験液に用いて圧縮ベントナイトに対する透水試験を行い、次の方法よりコロイドの透過性を評価した。

まず、浸潤した圧縮ベントナイト中を透過した試験液を採取し、その液中に含まれる Au をセイコー電子工業 (株) 製 SPQ6500 型 ICP 質量分析装置を用いて分析を行った。ただし、透過液は分画分子量  $10,000$  (孔径約  $1.5 \text{ nm}$ ) の限外ろ過を行ったものを行わないものに分け、ろ過後も測定される Au については溶質であると判断した。

続いて試験後は、厚み方向に3分割した供試体を、各々  $100 \text{ ml}$ の蒸留水中で攪拌 ( $24 \text{ hr}$ ) し、各試料から溶出する Au 量をもとに、圧縮ベントナイト中での金コロイドの移行を評価した。この際、Au の分析は上記同様、ICP 質量分析法より行い、また、溶出液も限外ろ過を行ったものを行わないものに分け、測定される Au がコロイドか溶質かを判断した。

なお、試験体はベントナイト粉末を  $\phi 50 \text{ mm} \times H 5 \text{ mm}$  の大きさで乾燥密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$ に圧縮し、拘束条件下で

蒸留水により飽和浸潤させた後、透水試験に供した。

6.2 試験結果

金コロイド分散系を用いた圧縮ベントナイトの透水試験において、透過した液中の Au 量を ICP 質量分析法より測定した。その結果を図 9 および表 3 に示す。

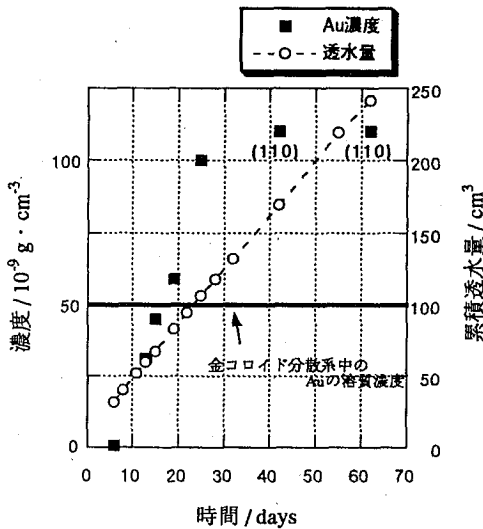


図 9 透過液中の Au 濃度の変化と累積透水量; ( ): 限外ろ過後の Au 濃度

それから分かるように、透過液中の Au 量は、作製した金コロイド分散系中の 1/1000 程度に相当する濃度 (110 ng/cm<sup>3</sup>) で定常に達している。ただし、この際の値は、限外ろ過を行った場合と行わない場合とでは差がなく、溶質の濃度であると判断した。

したがって、本試験ではコロイドとして定義されるような粒子径をもった Au は、圧縮ベントナイト中を移行しないものと判断される。

また、図 10 には、試験後の圧縮ベントナイト試料から溶出した Au の濃度を示す。その結果、金コロイドは、試験液の侵入面をもつ試料からしか測定されていないことが分かる。ここで、本試験では、ベントナイトおよび金コロイドの表面は負に帯電しているため、クーロン作用によってコロイドが試料に固定されたとは考え難い。また、金コロイドの凝集性は分散剤の保護効果によって有意でないことを 3 項で確認しており、コロイドが圧縮ベントナイト中の移行過程で凝集して、間隙に捕捉されてしまったとも考え難い。

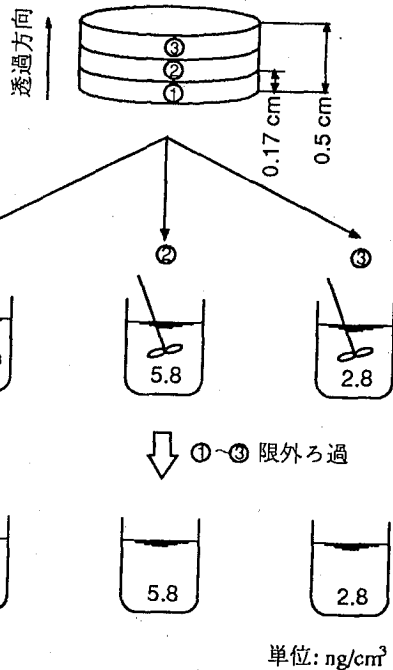


図 10 透水試験後の圧縮ベントナイトより溶出した Au 量

よって、図 7 に示される圧縮ベントナイトの間隙径分布が試料中一様に連続しているならば、直径約 15 nm の金コロイドは十分に移行するものと考えられる。さらに、本透水試験では、試験体を乾燥密度 1.0 g/cm<sup>3</sup> の低圧縮体としていることから、図 7 の結果と比較してコロイドの移行は一層容易であると考えられる。

しかし、圧縮ベントナイトを透過した試験液中にはコロイドは確認されず、その要因については、試料中の間隙構造が一樣ではなく、実際には収斂をもった微細経路が存在しているためと考えられる。すなわち、コロイド粒子は、収斂をもった微細経路によってろ過 [5] されたものと判断される。また、Travis ら [21] は、圧縮ベントナイトがろ過効果を有することを示唆しており、本研究ではそれを実験により確認したといえる。

なお、作製した金コロイド分散系中の溶質の Au 量は、表 3 に示すように約 50 ng/cm<sup>3</sup> であったのに対し、圧縮ベントナイトを透過した後では 110 ng/cm<sup>3</sup> であった。したがって、コロイド状の Au が試験過程で溶質化したとも考えられるが、Au 単体は極めて難溶性である。また、本測定値には、表 3 からわかるように ±20~30% の変動があったなど、極微量分析上の誤差を考慮すれば、コロイドが溶解したとは考え難く、本試験の要件は満足



表3 作製した金コロイド分散系中および透過液中の Au 濃度の測定結果 (ng/ml)

分散系	透水試験時間(days)						
	6	13	15	19	25	42	62
73x10 <sup>3</sup> (50±14)	0.7±0.2	31±8	45±10	59±13	100±20	110±24 (110±26)	110±30 (110±28)

( ): 限外ろ過後のAu濃度

されているものと判断される。

### 7. まとめ

本研究では、ベントナイト粉末を圧縮し、拘束浸潤させた試料でのコロイドの移行挙動を、金コロイドを用いた透水試験法より検討した。得られた結果を以下にまとめる。

1. 直径約 15 nm の金コロイドは、乾燥密度 1.0 (g/cm<sup>3</sup>) で圧縮し浸潤させたベントナイト中を移行しないことを実験により確認した。
2. 圧縮ベントナイト中のコロイドの移行を妨げる要因としては、圧縮ベントナイト中の間隙構造が一樣でなく、粒子が貫通できない微細経路が存在しているためと考えられる。すなわち、ベントナイトの有するろ過効果が、それら移行を抑止する支配的機構であると判断される。

### 8. 謝辞

最後に、本研究を進めるにあたり、金コロイド分散系の作製ならびにその安定化について種々有益なご助言を賜りました鐘紡(株)化粧品研究所 大谷泰永氏、萩野和男氏、松井順一氏ならびに浸潤した圧縮ベントナイトの間隙径分布測定にご助力頂いた三菱マテリアル(株) 渡井加賀雄氏、鳴瀬浩康氏、上田真三氏に心から謝意を表します。

### 9. 参考文献

- [1] Saltelli, A. et al.: *Nucl. Technol.*, **67**, 245 (1984).
- [2] Hwang, H. et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **176**, 599 (1990).
- [3] Nagasaki, S. et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **30**, 1136 (1993).
- [4] 菅野卓治: 原子力誌, **36**, 279 (1994).

[5] OECD/NEA: The status of near field modelling, *Proc. a technical workshop-Cadarache*, p161-162, France (1993).

[6] Nakao, Y. et al.: *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 82 (1986).

[7] Ogino, K. et al.: *18th Int. I.F.S.C. Congr.*, **B109/272**, Italy (1992).

[8] (例えば) 北原文雄, 古澤邦夫: “最新コロイド化学”, p52-108, 講談社サイエンティフィック (1990).

[9] 日本化学会編: “新実験化学講座 18”, p368-383, 丸善 (1977).

[10] 化学ハンドブック編纂委員会: “化学ハンドブック”, p237-238, オーム社 (1978).

[11] Lyklema J., et al.: *Colloid Interface Sci.*, **2**, 65 (1968).

[12] 赤江剛夫: 農業土木学会論文集, **133**, 37 (1988).

[13] Fritz, T. M. et al.: *Clays Clay Min.*, **33**, 501 (1985).

[14] 油井三和 他: 放射性廃棄物研究, **1**, 33 (1994).

[15] 山口春幸, 池永 均: 土木学会論文集, **435**, 35 (1992).

[16] 後藤誠史: 粘土科学, **24**, 1 (1984).

[17] Konecny, L. and Nagvi S. J.: *Chem. Concr. Res.*, **23**, 1223 (1993).

[18] Copeland, L.E., et al.: *ASTM Bulletin*, **162**, 214 (1953).

[19] Cheung, S. C. H. et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **26**, 711 (1984).

[20] 日本粘土学会編: “粘土ハンドブック 第二版”, p640-643, 技報堂出版 (1987).

[21] Travis, B. J. et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **50**, 737 (1985).