NMR 緩和法による飽和モンモリロナイトの空隙構造解析

Pore distribution of water-saturated compacted clay using NMR relaxometry

*山崎秋雄[1]，大窪貴洋[1]，岩舘泰彦[1] 舘幸男[2]
[1]千葉大院(工)，[2]原子力機構

^{1}H NMR で観測される水分子の緩和時間と凍結温度が空隙サイズに依存することを利用して、飽和圧縮モンモリロナイトの層間と粒子間空隙の定量を試みた。

キーワード：モンモリロナイト、NMR 緩和法、空隙サイズ

1. 緒言 現状の安全評価では、緩衝材中の物質移動は均質媒体を仮定した拡散現象としてとり扱われているが、緩衝材中の移行経路にはモンモリロナイト層間と粒子間空隙が存在する。圧縮モンモリロナイト中の核種移行モデルの高度化を進めるうえで、これらの複数の空隙からなる空隙構造に関する定量的な情報が必要となる。緩衝材の空隙構造についての研究は、これまでに熱分析や X 線回折を用いて行われている。しかし、熱分析は実際の処分場環境である圧縮状態で測定することが困難で、また X 線回折は原理的に不定形となる粒子間空隙を検出することが難しい。そこで本研究では、^{1}H NMR の緩和時間を利用して緩衝材中のモンモリロナイト層間と粒子間空隙の定量を試みた。緩衝材は、Na 型モンモリロナイトのみで作製し、空隙構造に変化を与えると考えられる塩濃度と乾燥密度をパラメータとして調整した飽和圧縮モンモリロナイトの空隙構造を解析した。

2. 実験 乾燥密度(ρ_{dry})が 0.8 および 1.4 g/cm^3 となるように Na 型モンモリロナイトを秤量し、円筒状のセルに充填した。セルを溶液中に少なくとも 1 ヶ月間、浸漬して完全飽和した試料を作製した。溶液組成は、イオン交換水、0.1 および 1.0 M NaCl 水溶液とした。緩和時間測定は、−40 から 30℃の温度範囲とし T_1 分布と T_1−T_2 相関分布を取得した。T_1 と T_2 はそれぞれ縦緩和時間と横緩和時間である。

3. 結果・考察 Figure 1 は ρ_{dry} = 0.8 g/cm^3 の試料で測定した NMR 信号強度の温度依存性を示す。凝固した水分子の NMR 信号は観測されないため、凝固にともなって信号強度は減少する。熱分析による先行研究より粒子間空隙の大きさは 4 nm 以上であると報告されている。Gibbs-Thomson 式によると 4 nm に存在する水分子の凝固点は−12.5℃である。この温度で減少する信号は粒子間空隙に存在する水分子の凍結と仮定でき ρ_{dry} = 0.8 および 1.4 g/cm^3 の試料でそれぞれ 45 および 12%であった。Figure 2 は 0.8 g/cm^3 の試料の 30℃での T_1 分布を示す。イオン交換水および 0.1 M NaCl で飽和させた試料では 1 つのピークのみが観測された。一方、1.0 M NaCl で飽和させた試料では複数のピークが観測され、異なるサイズの空隙に水が存在していることを示している。高い塩濃度では粒子間空隙が増加していると考えられる。一方、ρ_{dry} = 1.4 g/cm^3 の試料では同一のピークを示し、高密度では塩濃度の影響が小さいことが示された。T_1−T_2 相関分布の結果については、発表時に詳細を報告する。

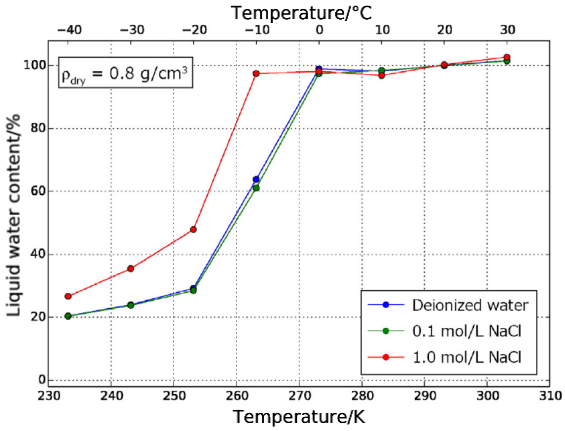

Figure 1: Liquid water content of compacted saturated clays with deionized water, 0.1, and 1.0 M NaCl solution as a function of temperature.

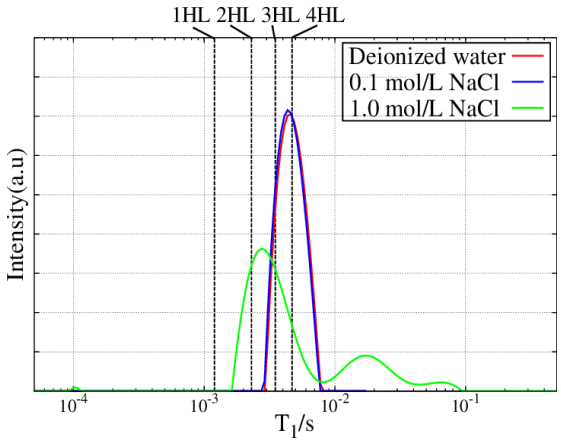

Figure 2：T_1 distributions of compacted saturated clays with ρ_{dry} = 0.8 g/cm^3 at 30℃.

※本報告は経済産業省委託事業「平成 27 年度 処分システム評価確証技術開発」の成果の一部である。

*Akio Yamazaki[1], Takahiro Ohkubo[1] ,Yasuhiko Iwadate[1] and Yukio Tachi[2]
[1]Chiba Univ., [2]JAEA.