

JAERI-Tech
2002-021



JP0250146



鉄の酸化還元・元素濃集機能による能動的廃棄物処分
および環境保全システムに関する基礎的研究
(原子力基礎研究 H11-003)
(委託研究)

2002年 3月

大橋 弘士*・佐藤 正知*・小崎 完*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2002

編集兼発行 日本原子力研究所

鉄の酸化還元・元素濃集機能による能動的廃棄物処分
および環境保全システムに関する基礎的研究
(原子力基礎研究 H11-003)
(委託研究)

日本原子力研究所東海研究所環境科学研究部
北海道大学大学院工学研究科
大橋 弘士*・佐藤 正知*・小崎 完*

(2002年1月18日受理)

鉄腐食生成物は、収着、共沈、酸化還元反応によって土壌中の汚染物質の移行を遅延させる潜在的な能力を有する。ここでは、有害な重金属や有機物質あるいは放射性物質によって汚染した土壌に対する新しい有望な環境修復技術として、汚染の除去ならびに土壌中に鉄腐食生成物層を形成させることが出来る、鉄陽電極界面動電法を提案した。同法の基礎的研究として、同法処理中のイオンの移行と電流の経時変化に関する実験結果から、鉄腐食生成物層形成のメカニズムを考察した。また、界面動電処理と密接に関連している、 Na^+ イオンおよびHeガスの粘土中の拡散挙動に関する研究を行った。さらに、鉄腐食生成物層の主たる構成成分である鉄腐食生成物と鉄型モンモリロナイトへのSeとNpの収着係数の観点から、鉄腐食生成物層の有する土壌中の汚染物質の移行を遅延させる潜在的な能力を評価した。これらの研究の結果、鉄陽電極界面動電法は汚染土壌に対する有望な環境修復技術の一つであることが確認された。

本研究は、日本原子力研究所の平成11,12年度「原子力基礎研究推進制度」の支援により実施した研究の成果である。

東海研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

北海道大学：〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8

*北海道大学大学院工学研究科

Fundamental Research on Positive Systems of Waste Disposal and Environmental Protection
Using Redox Reaction and Enriching Ability of Iron for Pollutant
(JAERI's Nuclear Research Promotion Program, H11-003)
(Contract Research)

Hiroshi OHASHI*, Seichi SATO* and Tamotsu KOZAKI*

Department of Environmental Sciences
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

Division of Quantum Energy Engineering
Graduate School of Engineering
Hokkaido University
Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkai-do

(Received January 18, 2002)

Iron corrosion products have a potential ability to retard the transport of pollutant in soil by sorption, co-precipitation and redox reaction. In this research program, an electrokinetic soil treatment method using iron anode, which can remove the pollutant and form an iron corrosion product layer in soil, was proposed as a new promising environmental remediation technique for contaminated soil with toxic heavy metal, organic materials and/or radioactive nuclides. As a fundamental study of the electrokinetic soil treatment, the formation mechanism of the corrosion product layer was discussed with the experimental data of the ion migration and the time dependence of the electric current during the treatment. In addition, diffusion behavior of Na^+ ions and He gas in the clay, which are closely related to the treatment, were studied. Furthermore, the potential ability of the iron corrosion layer to retard the transport of pollutant in soil was evaluated in terms of sorption coefficient of Se and Np onto the iron corrosion products and Fe-montmorillonite, which are the major component of the iron corrosion product layer. As results of

This research was supported by the JAERI's Nuclear Research Promotion Program(JANP) in 1998 and 1999.

*Hokkaido University

these studies, it was confirmed that the electrokinetic soil treatment method using iron anode is one of promising environmental remediation techniques for contaminated soil.

Keywords: Electrokinetic Soil Treatment, Environmental Remediation, Iron Corrosion Products, Diffusion, Sorption, Se, Np, Fe-montmorillonite

This is a blank page.

目 次

1. 緒 言	1
2. 鉄陽電極界面動電法による鉄腐食生成物バリア形成に関する検討	2
2.1 はじめに	2
2.2 実験方法	3
2.2.1 土壌試料	3
2.2.2 実験手順	3
2.3 結果と考察	4
2.3.1 モンモリロナイト試料中の鉄腐食生成物バリア層の形成	4
2.3.2 カオリナイト試料中の鉄腐食生成物バリア層の形成	7
2.4 まとめ	10
3. 土壌-鉄腐食生成物混合層の特性とそのバリア性能の評価	11
3.1 はじめに	11
3.2 実験方法	12
3.2.1 試料の調製	12
3.2.2 試料の特性評価	12
3.2.3 収着実験	13
3.3 結果と考察	13
3.3.1 モンモリロナイト試料	13
3.3.2 Se および Np の収着	15
3.4 まとめ	17
4. 土壌中のガスおよびイオンの移行挙動に関する研究	18
4.1 はじめに	18
4.2 実験方法	18
4.2.1 ヘリウムガスの見かけの拡散係数の決定	18
4.2.2 Na ⁺ イオンの見かけの拡散係数の決定	20
4.3 結果と考察	21
4.3.1 ヘリウムガスの見かけの拡散係数	21
4.3.2 Na ⁺ イオンの見かけの拡散係数	23
4.4 まとめ	25
5. 結 論	26
謝 辞	28
参考文献	28

Contents

1. General Introduction	1
2. Formation of Iron Corrosion Layer by Electrokinetic Soil Treatment Method	
Using Iron Anode	2
2.1 Introduction	2
2.2 Experimental	3
2.2.1 Soil Sample	3
2.2.2 Experimental Procedure	3
2.3 Results and Discussion	4
2.3.1 Formation of Iron Corrosion Layer in Montmorillonite	4
2.3.2 Formation of Iron Corrosion Layer in Kaolinite	7
2.4 Summary	10
3. Characterization of Iron Corrosion Layer and Evaluation of Its Potential	
Ability as Barrier	11
3.1 Introduction	11
3.2 Experimental	12
3.2.1 Sample Preparation	12
3.2.2 Characterization of Sample	12
3.2.3 Sorption Experiment	13
3.3 Results and Discussion	13
3.3.1 Characterization of Montmorillonite Sample	13
3.3.2 Sorption of Se and Np	15
3.4 Summary	17
4. Migration Behavior of Gas and Ions in Soil	18
4.1 Introduction	18
4.2 Experimental	18
4.2.1 Determination of Apparent Diffusion Coefficient of Helium Gas	18
4.2.2 Determination of Apparent Diffusion Coefficient of Na ⁺ Ions	20
4.3 Results and Discussion	21
4.3.1 Apparent Diffusion Coefficient of Helium Gas	21
4.3.2 Apparent Diffusion Coefficient of Na ⁺ Ions	23
4.4 Summary	25
5. Conclusion	26
Acknowledgments	28
References	28

1. 緒言

現在、重金属、化学物質あるいは放射性核種などの有害物質による地球表層土壌の汚染ならびに地下水の汚染は、地球環境を考える上で深刻な問題となっている。このため、それら有害物質を安全かつ経済的に適切に処分する技術の確立が求められるとともに、すでに生じた汚染に対しては、拡大防止ならびに回収を図る環境保全および修復技術の確立が必要とされている。

界面動電法は、こうした社会の要請に応え得る技術の一つとして現在注目されている。これは、Fig. 1 に示すように、土壌中に黒鉛などからなる電極を差し込み、その間に電場をかけることにより、電極間で pH および酸化還元雰囲気を変えて有害物質を溶解させ、さらにそれら有害物質を電場勾配によって移行させて電極近傍で回収する方法である^{1,2)}。土壌の掘り起こしなどを行う必要がなく、その場での土壌の除染が可能なこと、簡便かつ低コストな手法であること、条件によっては土壌中に生じる電気浸透流によって有機溶媒等の汚染物質の除去も可能となるなどの利点を有する。

一方、近年、高レベル放射性廃棄物の地層処分に関連した研究において、地下環境における炭素鋼容器（オーバーパック）の腐食とその腐食生成物の挙動に関する検討が進められている。この中で、粘土緩衝材中で鉄が腐食した際、その腐食生成物である鉄イオンの粘土中の移行は極めて遅いことが報告されている^{3,4)}。また、粘土緩衝材中に鉄腐食生成物が蓄積した場合、その鉄腐食生成物が酸化還元雰囲気に敏感な核種の移行挙動に大きな影響を及ぼすこと⁵⁾、鉄腐食生成物が粘土細孔内で鉄水酸化物等の形で析出することにより、緻密な層が形成され得ること⁶⁾が指摘されている。さらに、ウラン鉱床における天然類似現象（ナチュラルアナログ）研究においては、鉄腐食生成物が長時間の後に鉱物化する際、ウランなどの重金属をその結晶内部に取り込んで安定化させるなど、特定の化学種に対して極めて高いバリア性能を示す可能性が示されている⁷⁾。これらの知見は、地下環境における鉄腐食生成物の挙動をより正確に把握する必要性を示すと同時に、鉄腐食生成物の持ち得るバリア性能を積極的に活用した処分システム構築の可能性を示唆するものと言える。

そこで、本研究では、新しい環境修復及び環境保全技術として、上述の界面動電法に鉄腐食生成物によるバリア機能を組み合わせた『鉄陽電極界面動電法』について検討することとした。この手法は、Fig. 2 に示すように、陽電極材料に従来型の黒鉛に代えて鉄材料を用いることにより、陰極にて除染処理を施す傍ら、陽極において電極からの鉄イオンの溶出を促進させ、鉄腐食生成物と粘土からなる緻密な混合層を形成させるものである。例えば、汚染土壌に対してこの方法を適用した場合、陰極にて汚染物質を回収するとともに、陽極近傍において溶解した重金属などの汚染物質を陽極から溶出した鉄イオンとともに電場によって移動させ、陽極-陰極間の適当な場所で析出・固定化させることができる。また、析出物には汚染物質拡大を防止するバリアとしての機能が期待されると同時に、析出およびその後の結晶過程を制御し、鉄腐食生成物を Magnetite などの磁性による分別が可能な化学形に出来れば、その後の汚染物質の回収も容易になる。特にウラン鉱滓から浸出するウランによる土壌汚染に対しては、ウランが還元雰囲気では溶解度が低く非常に安定であるが、酸化雰囲気では溶解度が上がり地質環境中を移行しやすくなるのに対し、鉄腐食生成物層はウランの移行しやすい酸化雰囲気ですべて安定化すること、さらに、すでに述べ

たように、鉄腐食生成物の鉱物化の際の鉱物結晶内への取り込みも期待されることなどから、極めて有効な手法と成り得る。この手法は、また、鉄が地球表層において普遍的に存在する元素であり、生物に対し実質上無害であることを考え併せると、多くの特長を有する環境修復及び環境保全技術と言える。

しかし、鉄は遷移金属の一つとして多くの特徴的な物理的および化学的性質を有しており、その化合物の化学的形態は多様である。特に、地下環境においては、その雰囲気に応じて Pyrite, Goethite, Magnetite, Siderite, Hematite, Chamosite など様々な鉱物形態をとるとされているが、それらの地下環境下での挙動については十分には理解されていない。このため、鉄陽電極界面動電法の研究開発を進めるに当たっては、汚染物質の地球表層土壤中などでの移行挙動を調べるとともに、それに大きな影響を及ぼすと考えられる鉄化合物の地下環境中での化学的ふるまいを明らかにする必要がある。

以上の観点から、本研究においては、地下環境下における鉄腐食生成物および鉄腐食生成物-土壌混合層の特性評価を行うとともに、陽極に鉄材料を用いた界面動電法の基礎的研究を行い、鉄腐食生成物を中心にした能動的なバリア形成を含む、廃棄物処分および環境保全システムの検討を行った。このうち、研究初年度である平成 11 年度には、多元素定量分析装置として高周波プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) を導入し、鉄陽電極界面動電処理前後の粘土試料中の各種イオンの濃度分布の変化を調べ、さらに含水率および pH などの実験データから、鉄陽電極界面動電法における鉄腐食生成物層 (バリア層) の形成条件及びその形成メカニズムについて検討を加えた。また、雰囲気制御グローブボックスを導入して還元雰囲気下で試料の取り扱いを可能にした上で粘土試料の鉄型化を行うとともに、その鉄型化試料と鉄陽電極界面動電法によって生じた鉄腐食生成物層の特性をメスバウアー分光法によって評価した。さらに、鉄型化した粘土鉱物への放射性核種 (Se) の収着挙動に関する実験を行い、バリア性能に関する基礎的データを収集した。一方、研究最終年度である平成 12 年度には、研究初年度に行った基礎的な研究をさらに展開することとした。まず、鉄陽電極界面動電処理実験を行う土壌試料を、初年度のモンモリロナイト試料からカオリナイト試料に広げ、モンモリロナイトとカオリナイト試料の異なる特性が同処理に及ぼす影響を評価するとともに、そのメカニズムについて検討を加えた。また、鉄型化した粘土鉱物の収着に関する実験を初年度の Se から Np に広げて考察を加えた。さらに、陰極で発生する水素ガスの粘土中の移行挙動および界面動電処理時にキャリアーの一つとして機能すると考えられる Na^+ イオンの模擬土壌中の拡散機構について新たに検討を加えた。最後に、以上の結果を総括し、鉄陽電極界面動電法の能動的廃棄物処分および環境保全システムとしての実用化の可能性について検討を加えた。

2. 鉄陽電極界面動電法による鉄腐食生成物バリア形成に関する検討

2.1 はじめに

界面動電法は、古くは、土壌から水分を除去して地盤の安定化を図る手法として実用化されており、また近年は土壌から有害金属などの汚染物質を取り除く除染手法として精力的に研究が進められ、フィールドへの適用例²⁾も報告されている。一般に、界面動電法による除染では、陽極

反応で生じる水素イオンによって土壌の pH を低下させ、それによって汚染物の溶解を促進させる。また、このようにして溶解させた汚染物質を、電気浸透現象によって生じる電極間の溶液流と、その溶液中で汚染物質イオンの移行が電極間の電位勾配によって促進されるイオン移動現象とを利用して、効率よく除去・回収を図っている。このため、界面動電法に関する研究では、電気浸透およびイオン移動現象ならびに土壌の pH 変化について重点的に検討されている例が多い。一方、実用面では、低 pH 領域の形成とその拡大に関する技術的検討をはじめ、溶解した汚染物質が低 pH 領域と高 pH 領域の境界において再び析出・沈殿する問題などが議論されている。また、電極材料としては、土壌中に不要なイオンの導入を避けてよりシンプルな系で処理を進めるとの観点から、電気化学的に安定な材料が考えられており、経済的な観点から黒鉛電極を用いた検討例が多い。

本研究では、第 1 章で述べたように、鉄腐食生成物のバリア効果に期待し、そのバリア効果を積極的に活用するシステムとして、陽極に鉄材料を用いる界面動電法を検討するものである。ここでは、水で飽和させたモンモリロナイトおよびカオリナイト試料によって土壌を模擬し、鉄陽電極を用いて界面動電処理を行い、その際の電流の経時変化を観察した。また、処理後の試料中の各種イオン分布、含水率、pH などを測定し、同法による鉄腐食生成物層の形成メカニズムについて検討を加えた。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 土壌試料

土壌試料として、山形県国峰産のモンモリロナイト（クニミネ工業（株）製クニピア F）⁸⁾あるいは栃木県関白鉱山産のカオリナイト試料（日本粘土学会参考試料(JCSS-1101)）を用いた。カオリナイト試料は、蒸留水中で洗浄したのち乾燥させて使用した。モンモリロナイト試料は、実験に先立ち交換性陽イオンを Na 型に置換・精製した。Na 型への置換は次の手順により行った。まず、モンモリロナイト粉末約 20g を約 1 mol dm^{-3} の NaCl 溶液約 2 dm^3 に加え、約 24 時間攪拌・懸濁させた。その後、この懸濁液を約 24 時間静置し、モンモリロナイトを沈殿させた後上澄みを捨て、新しい NaCl 溶液を加えた。以上の操作を 3 回繰り返して、 Ca^{2+} イオンを始めとした Na^+ イオン以外の交換性陽イオンを取り除いた。次に、上記の方法で完全に Na 型に置換したモンモリロナイトを透析用セルロースチューブ(VISKASE SALES CORP 製、UC36-32-100)の中に入れ、蒸留水と接触させることにより、試料中の過剰塩を除去した。過剰塩の除去は、蒸留水を数日おきに交換しながら、蒸留水中の塩化物イオンが認められなくなるまで行った。塩化物イオンの残存の有無は、硝酸銀溶液との白濁反応によって確認した。その後、モンモリロナイト試料を半透膜から取り出し、約 85°C のオープン中で乾燥させた。乾燥後、試料を自動乳鉢によって粉碎し、ふるいを用いて粒径が 100-200 メッシュの試料を得た。

2. 2. 2 実験手順

土壌試料を 378 K に保持したオープン中で 1 日間乾燥し水分を除去した上で乾燥密度 0.8 Mg m^{-3} となるようにアクリル製セル中で圧縮成型し、直径 20 mm、高さ 10 mm の円柱状ペレットを作成した。この円柱状試料を Fig. 3 に示すアクリル製膨潤セルを用いて、透水性のステンレス鋼

製焼結フィルター（孔径 $2\mu\text{m}$ ）を介し、蒸留水と接触させ、常温、常圧下で 7 日間以上静置することにより試料を膨潤させた。

膨潤後、Fig. 4 に示すように土壤試料の両端にそれぞれ電極を取り付けた。ここで、アノードには鉄板（ニラコ（株）製純度 99.99 %、厚さ 1.0 mm）を直径 25 mm に切り取り、鉄線（ニラコ（株）製純度 99.5 %、直径 1.0 mm）を取り付けたものを使用した。また、カソードには白金板（田中貴金属工業（株）製、厚さ 0.5 mm）を直径 25 mm に切り取り、白金線（田中貴金属工業（株）製、直径 0.5 mm）を取り付けたものを使用した。なお、純鉄製陽極表面は、エメリー研磨紙、ダイヤモンドコンパウンド（ $3\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ ）で研磨した後、エタノール中で超音波洗浄を行なった。また、白金製陰極も実験前に超音波洗浄を行なった。電極取り付け後、ポテンショスタット（北斗電工（株）製、HA-501G）を用いてモンモリロナイト試料の場合は 0.8V で、カオリナイト試料の場合は 8.0V の定電圧で通電を行ない、その間の電流変化をモニターした。通電完了後、Fig. 5 に示す押し出し治具にセルを装着し、試料をマイクロメーターで計りながら 1.0 mm ずつ押し出してナイフでスライスし、陽イオン濃度、pH および含水率測定用の試料とした。

土壤スライス片の pH は、モンモリロナイト試料の実験では、スライス片の一部を約数十 mg 取り、約 0.5 ml の蒸留水を加えて懸濁し、堀場製作所（株）製 pH 計（twin pH B-212）を用いて測定した。また、カオリナイト試料を用いた実験では、遠心分離管に、セクションした土壤試料片を入れ、固液比 1:10 になるようにイオン交換水を加え、12 時間振とうした後、pH 計（東亜電波工業（株）製、HM30V）を用いて測定した。

土壤スライス片中の陽イオン濃度（Na、Mg、Al、Si、Ca、Fe）は、土壤スライス片を 3 M HCl 溶液 30 ml に入れ、温度 303 K で 12 時間振とうして可溶成分を溶出した後、10,000 rpm、10 分間の遠心分離および濾過（MILLIPORE（株）製 MILLEX-HA 0.45 μm Filter Unit）を行って得た濾液中の陽イオン濃度から決定した。なお、濾液中の陽イオン濃度の定量には、高周波プラズマ発光分析装置（ICP-AES、島津製作所（株）製、ICPS-7500）を用いた。

含水率 $W(\%)$ は、スライス片の一部を 378 K に保持したオープン中で乾燥させ、その前後の試料の重量差から、以下の式を用いて決定した。

$$W = \frac{M_0 - M_m}{M_0} \times 100 \quad (2-1)$$

M_0 : 乾燥前のモンモリロナイト試料の重量(g)

M_m : 乾燥後のモンモリロナイト試料の重量(g)

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 モンモリロナイト試料中の鉄腐食生成物バリア層の形成

陽極に鉄電極を用いて 0.8V で 20 時間通電することにより、モンモリロナイト試料中に鉄腐食生成物の層を形成させることに成功した。Fig. 6 にその 1 例を示す。陽極から 2.5~3 mm 離れた位置のモンモリロナイト試料中に黒もしくは深緑色を呈する層が肉眼で認められた。この層は、6 時間程度の通電では観察されず、およそ 12 時間以上の通電によって現れることが判った。

Fig. 7 に定電位 (0.8V) で 92 時間通電した際の電流の経時変化を示す。粘土試料を流れる電流は通電開始直後は不安定なもの、その後は急速な減少傾向を示した。しかし、12 時間程度経過すると電流値は逆に増加傾向に転じ、約 17 時間後にピークに達した後に、電流値は再び徐々に減少した。こうした変化は、電流の絶対値こそ試料毎に多少異なったが、ほぼすべての試料で認められた。

Fig. 8 および Fig. 9 に、それぞれ 4 時間および 20 時間通電後の、モンモリロナイト試料中の Fe 濃度および Na^+ イオン濃度の分布を示す。4 時間の通電では、Fe 濃度は陽極の近傍で実験前に比べ高い値を示し、陽極から鉄イオンが溶出・移行していることが示された。これに対し、 Na^+ イオン濃度は陽極から 3mm 程度離れた位置を境に、陽極側で低下、陰極側で増加し、与えられた電場によって Na^+ イオンが陽極から陰極に向けて移行したことが判る。こうした傾向は、20 時間通電後の Fe 濃度および Na^+ イオン濃度にも認められたが、20 時間後には陽極から 2.5~3 mm 離れた位置において鉄イオン濃度のピークが認められ、この部位で鉄の濃集が起こったことを示した。

4 時間および 22 時間通電後のモンモリロナイトの含水率変化を Fig. 10 および Fig. 11 にそれぞれ示す。粘土スライス片の含水率は、実験前の試料の含水率 50% に対し、通電によって陽極側で減少、陰極側で増加することが明らかになった。この傾向は通電時間が 22 時間のとき顕著であり、含水率は形成された鉄腐食生成物層を境に大きく変化することがわかった。

Fig. 12 および Fig. 13 に、4 時間および 22 時間通電後のモンモリロナイト懸濁液の pH をそれぞれ示す。粘土スライス片の pH は、実験前の pH 8.5 に対し、含水率と同じように、4 時間通電後において鉄腐食生成物層を境に陽極側で 7 程度まで徐々に減少、陰極側で 12 程度まで徐々に増加した。一方、22 時間の通電の後には、陽極側で pH が 5 まで急激に低下するとともに、陰極側ではほぼすべての領域で 11.5 程度の高い pH が得られた。

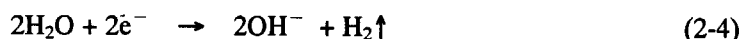
ここで、以上の実験結果から、鉄陽電極界面動電法による鉄腐食生成物層形成機構について、モンモリロナイト試料中の鉄濃度、 Na^+ イオン濃度、含水率、pH 等の変化の機構と併せて検討する。まず、モンモリロナイト中へ溶出した鉄がすべて 2 価であるとの仮定のもとで溶出鉄量から計算した総電荷量は、通電した総電荷量とほぼ一致することから、陽極においては、



の電極反応が進んだことが判る。また、観察された陽極付近での pH の低下は、この時生じた Fe^{2+} イオンの一部が

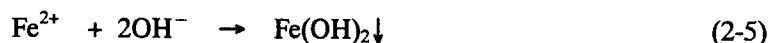


の反応によりプロトンをもたらしたことに起因すると考えられる。一方、陰極においては、pH が陰極側で高くなっていること、また通電終了後にモンモリロナイト試料を取り出した際に、陰極側の粘土試料中にガスの発生によると思われる小気泡 (小空洞) が認められたことから、



の反応が起きたと考えられる。モンモリロナイトの交換性陽イオンである Na^+ イオンと上述の反応で生じた H^+ 、 Fe^{2+} イオンおよび OH^- イオンは、電場によって Na^+ 、 H^+ と Fe^{2+} イオンは陰極側に、 OH^- イオンは陽極側に移行する。このため、 H^+ の移動により陽極側の低 pH 領域は陰極側に広がり、逆に OH^- イオンの移動により陰極側の高 pH の領域は陽極側に拡大することが考えられる。このような考え方によって、本研究で観察されたモンモリロナイト中の pH の経時変化を説明し得る。また、界面動電による含水率の変化は、電場によって水が移動する電気浸透現象により説明できる。

次に、陽極から 2.5~3.0mm 付近において認められた鉄イオンの濃集反応は、陰極側に向かって移動した Fe^{2+} イオンが、逆に陰極側から移動してきた OH^- イオンと、陽極から 2.5~3.0mm 付近において、



の反応により析出したと考えることができる。 Fe^{2+} イオンの溶解度は、pH が 10.5 付近で極小値をとるが⁹⁾、これは、鉄腐食生成物層の形成位置を境にそれに最も近い陰極側で pH が 10.5、陽極側で 7.5 を示した Fig. 13 の結果とも符合する。この時、鉄腐食生成物層の位置は、単純には Fe^{2+} イオンと OH^- イオンのモンモリロナイト中の移動度の差によって定まるが、実際には OH^- イオンに対するモンモリロナイトの緩衝作用、 Fe^{2+} イオンのモンモリロナイトへの収着による移行遅延、輸率を含めた他のイオンの移行挙動など、多くの因子の影響を受けていると考えられる。このため、鉄陽電極界面動電法の実用化に不可欠な技術、例えば、両電極近傍の pH を薬剤等により調整して、両極間の任意の場所に鉄腐食生成物層を形成させる手法などを確立するためには、これらの因子をより深く理解することが求められるであろう。

Fig. 7 に示した電流の経時変化から、以上の反応過程を時系列に沿って整理すると、まず、通電開始直後は、比較的移動しやすい Na^+ イオンがキャリアーとして陰極側に移動したことが考えられる。これは、Fig. 8 および Fig. 9 に見られるように、 Na^+ イオンの濃度分布が、通電時間が 4 時間程度ですでに 20 時間のものと同程度まで変化していることから示唆される。次に、通電開始から 12 時間後までに観察された電流値の急速な減少は、こうした Na^+ イオンの移動に伴って Na^+ イオンの濃度差が発生したこと、電気浸透現象によって陽極近傍で含水率の低下が生じたこと、さらには陽極近傍で(2-5)式の反応によって水酸化鉄が析出したことによってもたらされたと考えられる。その一方で、通電に伴って、(2-3)式および(2-4)式の反応から生じる H^+ と OH^- イオンによって粘土試料中に高 pH および低 pH 領域が形成し、時間とともにそれぞれの領域は拡大する。これらの領域は、 H^+ あるいは OH^- イオンをキャリアーとして有することから電気伝導性が高いと考えられ、高 pH および低 pH 領域の拡大は結果として粘土試料全体の電気伝導度を増加させ得る。しかし、ある一定時間を経過し、 H^+ と OH^- イオンが陽極から 2.5~3mm 付近において再結合するようになると、それ以上の領域の拡大、すなわち電気伝導度の増加は望めなくなり、逆に、その部分での(2-5)式の反応による鉄腐食生成物の析出反応が進行することから、

電気伝導度の低下が進むこととなる。このため、電流値は、Fig. 7 に示したように、約 17 時間後にピークを示した後、再び減少傾向を示したものと推察される。

このような解釈が正しければ、鉄陽電極界面動電法における Na^+ イオンの移行、含水率の変化、高 pH および低 pH 領域の拡大、鉄腐食生成物の析出開始時間などの一連の反応過程の進行度を、電流の経時変化から推測できることが期待される。

2. 3. 2 カオリナイト試料中の鉄腐食生成物バリア層の形成

陽極に鉄電極を用いて 8.0V でカオリナイト試料に 6 時間以上通電した場合、陰極近傍に鉄腐食生成物と粘土からなる深緑色の混合層の形成が認められた。モンモリロナイト試料では陽極から 2.5~3mm 離れた場所に鉄腐食生成物層が析出したのに対して、カオリナイト試料では鉄腐食生成物は陽極から 6.5~8.5mm 離れた陰極のごく近傍において析出することが明らかになった。

Fig. 14 に定電位 (8.0V) で 48 時間通電した際の電流の経時変化を示す。電流値は通電直後に不安定であったものの、その後は顕著な変化はせず、徐々に低下する傾向にあった。また、こうした傾向は、ほぼすべての試料で再現された。

Fig. 15~Fig. 18 に、鉄陽電極界面動電処理をそれぞれ 6、12、24、48 時間行った際のカオリナイト試料中の陽イオン濃度分布の測定結果を示す。Na、Mg および Ca は陰極近傍でのみ有意な値が検出された。また、Al は土壌試料のスライスを正確に行うことのできなかつた陽極近傍を除き、一定濃度が検出された。これは、Na、Mg および Ca が界面動電処理中に陽イオンとして陰極方向に移動したのに対し、Al は界面動電処理後の酸処理の際に溶出したものであることを示唆している。一方、Fe 濃度は、肉眼で析出が確認された陰極付近で濃度のピークが認められた。Fig. 19 に、界面動電処理時の Fe 濃度分布の経時変化を示す。通電 6 時間では、陽極から 8.5mm の位置にピークが認められたのに対し、通電 12 時間ではピーク的位置は 7.5mm と、1mm ほど陽極側にシフトした。さらに、24 および 48 時間の処理では、ピーク的位置は 6.5mm まで陽極側に移動した。これは、処理時間に関係なく、鉄腐食生成物が陽極から 2.5mm 付近のきわめて限られた場所に析出したモンモリロナイト試料の場合と大きく異なる。なお、ここで測定され陽極から溶出した鉄がすべて 2 価であると仮定して求めた総電荷量を、実際に通電した総電荷量とともに Table 1 に示す。モンモリロナイト試料の場合と同様に、両者はよく一致していることがわかった。

Fig. 20 および Fig. 21 に、それぞれ通電前および通電 48 時間後のカオリナイト試料の含水率の測定結果を示す。図から明らかなように、48 時間の通電によってもカオリナイト試料の含水率は通電前からほとんど変化していない。この点もまた、含水率が通電によって大きく変化したモンモリロナイト試料の場合と異なる。

Fig. 22 にカオリナイト試料片を蒸留水に懸濁させた際の pH を示す。通電時間の長短にかかわらず、懸濁液の pH は実験前の pH5.8 に対して、陽極側で 5 まで低下、陰極近傍では 11 程度まで増加した。また、鉄腐食生成物の析出が観察された、陽極から 5.5~7.5mm 離れた位置では、通電 12 時間以降、通電時間の増加に伴う pH の増加が認められた。

以上の実験結果のうち、モンモリロナイト試料とカオリナイト試料間で一致した現象については、モンモリロナイト試料の場合と同じ解釈を適用できるものと考えられる。例えば、電極反応に対しては、カオリナイト試料中での界面動電処理において鉄イオンの溶出量と通電した電荷量

が一致したこと、陽極および陰極近傍でそれぞれ pH の低下および増加が認められたことから、モンモリロナイト試料の場合と同じように、陽極では鉄電極の溶解反応である(2-2)式の反応が、陰極では(2-4)式の反応が進行したものと考えられる。また、電極近傍および鉄腐食生成物の析出部分における pH の変化は、陽極近傍では鉄イオンの加水分解反応である(2-3)式の反応が進行し、新たに生じた水素イオンによって pH が低下したこと、陰極近傍では(2-4)式の反応で生じた水酸化物イオンによって pH が増加したこと、さらに鉄腐食生成物の析出部分では(2-5)式の反応が進行したものと理解される。

一方、モンモリロナイト試料のものと明らかに異なる結果となった、陽極-陰極間の各種イオンの濃度、pH および含水率の分布に対しては、両試料の特徴を考慮に入れた新たな解釈が必要と考えられる。例えば、モンモリロナイト試料とカオリナイト試料との大きな違いは、それぞれの層の持つ電荷の大きさである。モンモリロナイトは、Si を中心に 4 個の酸素が配位した Si-O 四面体が二次元的に網状につながった四面体シートと、その頂点酸素と水酸基が Al や Mg に配位した八面体シートから構成されており、2 枚の四面体シートが 1 枚の八面体シートを挟んだ構造を基本層構造としている。これらの基本層は、四面体シート中の Al³⁺による Si⁴⁺置換、八面体シート中の Mg²⁺、Fe²⁺による Al³⁺置換などの同形置換により、負の層電荷を帯びている。この過剰な負の電荷に対し、モンモリロナイトは基本層間に交換性の陽イオンを有し、電荷のバランスを保ち、また基本層同士を結びつけている。これに対して、カオリナイトは、四面体シートと八面体シートが組み合った層が積み重なってできており、層と層とは四面体側の表面酸素と八面体側の水酸基との水素結合によって結びついた構造を持つ粘土鉱物である¹⁰⁾。このカオリナイトの表面電荷は、主に結晶構造末端の水酸基の挙動による変異電荷によるものであり、弱酸性からアルカリ条件の下では、



の反応によって粘土表面に負電荷を生じる。反対に、酸性条件では、



の反応によって粘土表面には正電荷が生じるとされている。これは、モンモリロナイトの有する同形置換による一定負電荷よりも小さい。ちなみに、モンモリロナイトの陽イオン交換容量は 0.80 ~ 1.50 eq kg⁻¹ であるが、カオリナイトは 0.03 ~ 0.15 eq kg⁻¹ である。

界面動電処理時における電場勾配下の汚染物質 j に対するフラックス J を表す式として次式が与えられている¹¹⁾。

$$J_j = D_j^* \nabla(-C_j) + u_j^* C_j \nabla(-E) + C_j q_e \quad (2-8)$$

ここで、 J_j : 汚染物質 j のフラックス (mol cm⁻² s⁻¹)

D_j^* : 実効拡散係数 (cm² s⁻¹)

C_j : 汚染物質 j の濃度 (mol cm⁻³)

u_j^* : 汚染物質 j の実効イオン易動度 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)

E : 電位 (V)

q_e : 電気浸透による間隙液体の流速 (cm s^{-1}),

である。この式に示されているように、界面動電処理時の物質移行は、拡散 (右辺第1項)、イオン移動 (右辺第2項) および電気浸透 (右辺第3項) で進行するとされる。このうち、拡散は濃度勾配が、イオン移動は電場勾配が駆動力となるため、粘土鉱物の種類の影響は受けないものと考えられる。一方、電気浸透は、固相が静止しているとみなせる系において電場を印加した際に、固液界面において、イオン及び電荷を帯びた一部の液相が電場によって動き、それにあわせて液体の粘性により液相全体が移動する現象である¹²⁾。これは、試料の含水率を変化させる主因とされ、層電荷の影響を顕著に受けるものでもある。例えば、モンモリロナイト試料ではその高い層電荷のために電気浸透による液相の移動も大きかったと考えられるのに対し、カオリナイト試料では零電荷点 (PZC) がおよそ 4.2 であり、初期の pH においてはほとんど帯電していなかったと考えられ、このため電気浸透による液相の移動も極めて小さかったと説明される。

実際の界面動電処理においては、電気浸透だけではなく、吸着や析出反応についても検討を加える必要がある。例えば、カオリナイト試料において pH が上昇するとその表面が負に帯電し、それに伴って収着が増加する。すなわち、これによってイオンの移行は遅延する。逆に、pH が低下すると、それらの影響は低下して、イオンの移行は比較的速く進行することとなる。これは、pH の極めて低い領域を除いて負に帯電しているモンモリロナイトと大きく異なる点である。また、層電荷は、(2-6)および(2-7)式の反応によって、溶液の pH を緩衝する働きがあることも考慮しなくてはならない。例えば、カオリナイト試料での界面動電処理では、上述のように電気浸透の影響が無視できるほど小さく、また Fe^{2+} および OH^- イオンの無限希釈溶液、25 °C における易動度は、それぞれ 0.55×10^{-3} 、 $2.05 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ であり、 OH^- イオンの方が Fe^{2+} イオンより大きい¹³⁾。このため、鉄腐食生成物は陽極-陰極間のより陽極側に近い場所に析出すると予想されたが、実際には鉄腐食生成物は陰極に近い部分に析出した。これについては、カオリナイト試料では通電前の pH が低く、 OH^- イオンがその pH を中和するために消費されたこと、また、カオリナイト試料では初期 pH が低いことから、 Fe^{2+} イオンの粘土鉱物表面への収着が小さく、遅延の影響が小さかったことによるものと考えられる。

なお、カオリナイト試料での界面動電処理においては、陽極と鉄腐食生成物の析出位置との中間部分 (陽極からの距離 2.5mm) では、 Fe^{2+} イオン濃度の経時変化および濃度勾配がほぼ認められず、また電気浸透現象の影響も無視できると考えられるので、(2-8)式のうち、第1項と第3項を無視すると、次式が得られる。

$$\nabla(-E) = \frac{J_{\text{Fe}^{2+}}}{u_{\text{Fe}^{2+}}^* \times C_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (2-9)$$

ただし、 $C_{\text{Fe}^{2+}}$ は、 Fe^{2+} イオン濃度 (mol cm^{-3})、 $u_{\text{Fe}^{2+}}^*$ は Fe^{2+} イオンの実効易動度 (cm V^{-1}) である。いま、着目した位置での電荷のキャリアーがすべて Fe^{2+} イオンであると仮定すると、 Fe^{2+} のフラックス $J_{\text{Fe}^{2+}}$ は、電流 i 、アボガドロ数 N_A 、電気素量 e および粘土試料の断面積 A を用いて、

$$J_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{i}{2e \times N_A \times A} \quad (2-10)$$

で表される。また、 Fe^{2+} イオンの実効易動度 $u_{\text{Fe}^{2+}}^*$ は、無限希釈溶液における Fe^{2+} の易動度と屈曲度 τ および間隙率 n を用いて、

$$u_{\text{Fe}^{2+}}^* = u_{\text{Fe}^{2+}} \times \tau \times n \quad (2-11)$$

となる。ここで、界面動電処理中の電流値として $1 \times 10^{-3} \text{ A}$ を、また $C_{\text{Fe}^{2+}}$ として $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ を、屈曲度に $0.2 \sim 0.5$ ¹⁴⁾ を代入すると、(2-9) 式から電位勾配は、

$$\tau = 0.2 \text{ の場合、} \nabla(-E) = 2.0 \text{ V cm}^{-1}$$

$$\tau = 0.5 \text{ の場合、} \nabla(-E) = 0.8 \text{ V cm}^{-1}$$

となる。これは、実際に印加した電位勾配である 8 V cm^{-1} よりかなり小さい。この理由として、電極界面および析出した鉄腐食生成物層の位置で、電圧降下が起きていることなどが挙げられる。このうち、鉄腐食生成物層の位置での電圧降下は、鉄腐食生成物の析出位置が処理時間とともに陽極側にシフトした現象と関連があるものと思われる。

以上のように、カオリナイト試料を用いた実験において、電気浸透現象の影響が無視できると仮定して、電流値から Fe^{2+} イオン濃度の経時変化および濃度勾配がほぼ認められない位置における電位勾配を定量的に評価した。しかし、極めて限定した条件下で評価を行ったにもかかわらず、その反応機構を正確に把握するには至らなかった。このことは、電気浸透現象などが関与するモンモリロナイト試料や実際の土壌などでは、定量的評価が極めて複雑であることを示唆するものであり、種々のパラメーターを複数の手法によって厳密に評価し、検討する必要性が示された。

2. 4 まとめ

鉄腐食生成物を活用した能動的なバリア形成を含む廃棄物処分および環境保全技術の一手法として、鉄陽電極を用いた界面動電法に着目し、その基礎的研究を行った。モンモリロナイトおよびカオリナイト試料中で土壌を模擬した実験では、定電位で界面動電処理を行った際の電流の経時変化を調べるとともに、処理前後の土壌試料中の陽イオン濃度、pH および含水率を求め、鉄腐食生成物層の形成条件およびその形成メカニズムを検討した。

モンモリロナイト試料を用いた実験では、0.8V で 12 時間程度通電すると、陽極近傍に鉄腐食生成物層が形成することが確認された。この鉄腐食生成物層の形成位置は、低 pH および高 pH 領域の境界となっており、陽極から溶出した Fe^{2+} イオンと陰極で発生した OH^- イオンがモンモリロナイト試料中を移行して、この部分で水酸化物を形成して析出したものと考えられた。また、通電時間が増加すると、この析出部分を境に、含水率、 Na^+ イオン濃度が陽極側で低下、陰極側で増加することがわかった。さらに、処理中に試料中を流れる電流は、通電直後の不安定域を過ぎると急激に減少するが、通電から 12 時間ほど経過すると逆に増加に転じ、約 17 時間後にピークに達した後、再び徐々に減少することが明らかになった。このような電流の経時変化は、陽イオン濃度分布および pH の経時変化から、通電初期の Na^+ イオンのキャリアーとしての移動、次に H^+ および OH^- イオンの移動による低 pH および高 pH 領域の拡大、さらに鉄腐食生成物の析出反応

と言った一連のプロセスに起因するものと推察された。また、これによって、モンモリロナイト試料中での鉄陽電極界面動電処理では、通電時の電流値をモニターすることによって、電流の経時変化から土壌内部での反応の進行度を推測できる可能性が示された。

一方、カオリナイト試料を用いた実験では、8.0Vで6時間程度通電すると、陰極近傍に鉄腐食生成物層の形成が確認された。この鉄腐食生成物層の形成位置は、モンモリロナイト試料と同様に低pHおよび高pH領域の境界となっており、カオリナイト試料においてもモンモリロナイト試料とほぼ同じ反応機構によって鉄腐食生成物が形成されたものと考えられた。しかしながら、鉄腐食生成物の析出位置がモンモリロナイト試料では陽極近傍であったのに対し、カオリナイト試料では陰極近傍であったこと、通電前後において含水率の分布に変化がなかったことなど、モンモリロナイトとカオリナイト試料間では顕著な幾つかの相違点が認められた。このような相違は、層電荷などの粘土試料の特性の違いに起因するものと推察された。また、カオリナイト試料を用いた実験において、電気浸透現象の影響が無視できると仮定して、電流値から Fe^{2+} イオン濃度の経時変化および濃度勾配がほぼ認められない位置における電位勾配を定量的に評価した。しかし、極めて限定した条件下で評価を行ったにもかかわらず、その反応機構を正確に把握するには至らなかった。このことは、電気浸透現象などが関与するモンモリロナイト試料や実際の土壌などでは、定量的評価が極めて複雑であることを示唆するものであり、種々のパラメーターを複数の手法によって厳密に評価し、検討する必要性が示された。

3. 土壌-鉄腐食生成物混合層の特性とそのバリア性能の評価

3.1 はじめに

鉄は地球上に大量に存在する元素であり、土壌中には平均で3%程度、また河川や地下水中にも700ppb程度が含まれている。鉄はこのように地球上において普遍的な物質であるが、遷移金属の一つとして多くの物理的および化学的性質を有しており、地下環境においても様々な化学形態、鉱物形態で存在している。一般にこれらの地下環境下での移行は極めて遅く、またその一方で、鉄腐食生成物は、第1章で述べたように、特定の化学種の移行に対して極めて高いバリア性能を示す可能性が示されている。

鉄陽電極界面動電法を土壌に適用すると、第2章に述べたように、電極間に鉄腐食生成物層が形成する。また、土壌がモンモリロナイトなどの交換性陽イオンを持つ粘土鉱物を含む場合には、 Fe^{2+} イオンが交換性陽イオン（一般に Na^+ あるいは Ca^{2+} イオン）と置き換わり、「鉄(Fe)型化」することが考えられている。粘土鉱物の鉄型化は、膨潤能の低下に伴う透水係数の増加などをもたらすと考えられるが、その一方で鉄に親和性の強いSeやNpなどの収着・保持機能を高めることが期待されている。すなわち、鉄陽電極界面動電法によって形成した鉄腐食生成物層のバリア性能を調べるためには、鉄腐食生成物そのものの特性だけでなく、鉄型化した粘土鉱物の特性も評価する必要がある。

そこで、ここでは、雰囲気制御グローブボックスを用いて地下環境を模擬したもとの、Na型モンモリロナイトからFe型モンモリロナイトを調製した。また、調製したFe型モンモリロナイトを大気に曝露して酸化させた、「酸化Fe型モンモリロナイト試料」もあわせて調製した。さらに、

これらの試料の特性をX線回折およびメスバウアー分光法などによって評価するとともに、SeおよびNpの収着挙動をバッチ実験で調べ、それらのバリア性能を評価した。なお、比較のため、幾つかの鉄酸化物に対しても同様のバッチ試験を行った。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 試料の調製

Na型モンモリロナイト試料には、クニミネ工業製クニピアーFを第2.2節に述べた方法で精製したものを用いた。陽イオン交換容量は113 meq/100gである。Fe型モンモリロナイト試料は、Ar雰囲気(O₂濃度1ppm以下)の雰囲気制御グローブボックス中で、Na型モンモリロナイト試料の交換性陽イオンであるNa⁺イオンをFe²⁺イオンに置換することによって得た。Fe²⁺イオンとの置換は、Na型モンモリロナイトを少量のアスコルビン酸を含んだ0.5M FeCl₂溶液中で約24時間懸濁させることによって行った。懸濁は3回以上行い、その都度、FeCl₂溶液を新しいものと交換した。その後、Fe型化したモンモリロナイト試料を脱イオン水で洗浄し、過剰塩(FeCl₂)を除去した。過剰塩の除去は、溶液中のCl⁻イオンがAgNO₃で検出されなくなるまで行った。なお、溶液の調製および過剰塩の除去には、脱ガスによってEhを0mV(～-100mV)以下にした脱イオン水を用いた。

酸化Fe型モンモリロナイト試料は、Fe型モンモリロナイト試料を数ヶ月間大気にさらすことによって行った。一方、参照鉄化合物として、酸化水酸化鉄(α -FeOOH、和光純薬(株)製)および酸化鉄(α -Fe₂O₃、純正化学(株)製)を用いた。

セレンの収着実験には、Se(IV)とSe(VI)を用いた。Se(IV)およびSe(VI)の原液には、それぞれSeO₂あるいはNa₂SeO₄を1×10⁻²M NaClO₄溶液に溶解し、セレン濃度を6×10⁻⁴Mとしたものを用いた。

Np(V)の収着実験には、Commissariat a l'Energie Atomique (CEA)製の²³⁷Np(V)溶液を1×10⁻²MのNaClO₄溶液で希釈し、Np濃度を6×10⁻⁷Mとしたものを用いた。

なお、ここで用いた化学試薬はすべて特級あるいは分析用である。また、脱イオン水は、使用前にMilli-Q labo system (Millipore)を用いて精製した。

3. 2. 2 試料の特性評価

Fe型モンモリロナイトの底面間隔(d)は、一定の湿度におけるAr-H₂雰囲気下でX線回折により測定した。比較のため、Na型、Ca型モンモリロナイトの底面間隔も同様にして測定した。湿度は硫酸を用いて制御した。

鉄腐食生成物層の調製は、2.2.2に述べた方法に従って、20時間通電して行った。その後、モンモリロナイト試料を、雰囲気制御グローブボックス内でセルより押し出し、鉄腐食生成物層部分を切り分けた。

モンモリロナイト試料、鉄腐食生成物層部分および鉄化合物のメスバウアー分光分析は室温において行った。メスバウアー測定用の試料はすべて成形のためシリコングリスと混合してアクリルシートに挟み試料とした。また、Fe(II)からなる試料の調製は、酸化を防ぐために雰囲気制御グローブボックス内で行い、酸素吸収剤とともに酸素非透過性のビニル袋に入れ密封して、測定に供した。

メスバウアー分光器には、駆動制御装置として Austin 社製の Austin S-600 を用いた。測定は比例計数管、プリアンプ、リニアアンプ等の他、マルチチャンネルスケーラーとして SEIKO EG&G (株)製 7800 スーパーインテリジェント MCA を使用した。 γ 線源には Amersham 社製 Co-57(1999 年 6 月 30 日現在で 965MBq、ロジウムマトリックス)を用いた。ドップラー速度は、純鉄箔の 6 本のピーク位置を標準にして求めた。

3. 2. 3 収着実験

収着実験は、Na 型モンモリロナイト、Fe 型モンモリロナイト、酸化させた Fe 型モンモリロナイト、 α -FeOOH、 α -Fe₂O₃ のそれぞれに対して行った。実験はバッチ法によって、Se(IV)と Se(VI)および Np(V)を用いた。収着実験は、まず、遠心分離機用沈殿管(遠沈管)中の Se あるいは Np 溶液の pH を HCl 溶液 または NaCl 溶液を用いて所定の値に調整した後、固液比が 100ml/g となるように粘土試料あるいは鉄酸化物試料を加えた。その後、遠沈管を密封し、20℃に保持した。試料添加後の pH の再調整は行っていない。また、遠沈管は 1 日に 1 回、よく振った。所定時間後、遠沈管内の懸濁液を 0.45 μ m のメンブレンフィルターで濾過、あるいは 1.1×10^4 G 以上で遠心分離して、濾液あるいは上澄み液を採取し、pH 測定用および Se あるいは Np 濃度の測定に供した。なお、Se(IV)あるいは Fe 型モンモリロナイト試料を用いた実験は雰囲気制御グローブボックス内で行った。グローブボックス中の Se(IV)溶液の Eh は、粘土試料あるいは鉄酸化物試料を加える前で、pH2 において 470 ± 40 mV、pH12 において 220 ± 170 mV であった。この時の pH 測定は、pH メーター(TOA 社製 HM-30S+複合電極 TOA GS-5015C)によって行った。また、Se 濃度は ICP-AES(Seiko インストルメント社製 SPS1200A)によって、Np 濃度は α/β 分別機能を有する液体シンチレーションカウンターによってそれぞれ定量した。液体シンチレーションカウンターのカクテルには、Packard 社製、Ultima-Gold AB と F の混合物を用いた。

Se(IV)の収着サイトの特定のために μ -PIXE 分析を行った。 μ -PIXE 分析は、日本原子力研究所高崎研究所の加速器施設・TIARA を用いて行った。TIARA のシングルエンド加速器から得た 2.5MeV の陽子ビームを用いた場合の、 μ -PIXE 分析の空間分解能は約 1 μ m である。測定用のサンプルは、以下のような手順で作成した。まず、Na 型モンモリロナイトを純水中に分散させ、このスラリーの一部(モンモリロナイト重量で約 1×10^{-5} g)を 5 \times 10mm の黒鉛板に滴下した。同様の方法で α -Fe₂O₃ をモンモリロナイト/ α -Fe₂O₃ の比が約 20/1(g/g)となるように黒鉛板に滴下した。混合物中の Fe 含有量は約 3wt%であり、これは Fe 型モンモリロナイトならびに酸化 Fe 型モンモリロナイトのそれと同じである。次に、黒鉛板上の混合物を空气中で乾燥させた後、この混合物を 6×10^{-4} M の Se(IV) 3ml 中に一晩漬けた。このときの液固比は約 3×10^5 ml/g であり、 α -Fe₂O₃ の全吸着サイトを Se(IV)が占めた場合でも、溶液中の Se(IV)濃度はほぼ一定であった。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 モンモリロナイト試料

調製した Fe 型モンモリロナイトの色は淡い灰色がかった白であり、これは本来のモンモリロナイトと同色であった。NH₄⁺との交換によって求めた Fe 型モンモリロナイトの交換性の鉄イオン容量は、 57 ± 6 mmol/100g であり、Fe イオンが 2 価であると考えた場合のモンモリロナイトの陽

イオン交換容量(113meq/100g)とよい一致を示した。

X線回折によって求めた Fe 型モンモリロナイトの底面間隔を、Na 型、Ca 型モンモリロナイトのものと併せて Fig. 23 に示す。Fe 型、Na 型、Ca 型モンモリロナイトの底面間隔は、それぞれ報告値^{15, 16)}とよい一致を示した。このことから本研究で調製した Fe 型モンモリロナイトは、交換性陽イオンが Fe²⁺イオンからなる、Fe 型モンモリロナイトであると考えた。

一方、Fe 型モンモリロナイトは数ヶ月間空気にさらすと徐々に白みがかった黄色に変色し、その後色は変化しなかった。この変色した試料は、酸化 Fe 型モンモリロナイト試料として実験に用いた。酸化 Fe 型モンモリロナイト試料は酸性を示し、Np(V)溶液の pH_{im} を 10.6 から 4.2 に下げた。これは、Na 型モンモリロナイトでは、pH_{im} が 7.9 までしか低下しないのと大きく異なる。酸化 Fe 型モンモリロナイトの X 線回折結果を Fig. 24 に示す。酸化 Fe 型モンモリロナイトの底面間隔は極端な相対湿度の場合を除き 1.47nm であり、これは H⁺型モンモリロナイトの底面間隔(約 1.54nm)に近い値であった。酸化した試料の X 線回折では、これらとは別に、2本のピーク (0.33nm と 0.26nm) が出現した。この 2本のピークは β-FeOOH のピーク(d₃₁₀:0.333nm および d₂₁₁:0.255nm) とほぼ同じであった。β-FeOOH は他の Fe(III)の水酸化物や酸化水酸化物とは異なり、pH5 以上では生成しない¹⁷⁾。また、Cl⁻イオンが生成反応に不可欠である。従って、酸化 Fe 型モンモリロナイトに生成した鉄化合物を β-FeOOH とするには、疑問が残る。さらに詳細な検討が必要である。

エチレングリコール処理を行った酸化した Fe 型モンモリロナイト試料の底面間隔は 1.7nm に広がった。この値はエチレングリコール処理を行った Fe 型モンモリロナイトの底面間隔と一致する。このことは、Fe 型モンモリロナイトが、層間の Fe²⁺イオンが他の相へ変化した後も膨潤できることを示している。すなわち、モンモリロナイトの陽イオン交換サイトが Fe²⁺イオンの加水分解によって生じた H₃O⁺イオンで占められていた可能性が考えられる。

Fig. 25 に室温で測定した Na 型モンモリロナイト、Fe 型モンモリロナイト、酸化 Fe 型モンモリロナイトのメスバウアースペクトルを示す。Na 型モンモリロナイトでは、八面体シート中の Fe が検出されたものであり、これは Fe(III)および Fe(II)の異性体シフトおよび四極子分裂に由来する計 6本の吸収ピークの重ね合わせであると報告されている¹⁸⁾。一方、雰囲気制御グローブボックス中で調製した鉄型モンモリロナイトのメスバウアースペクトルは、Na 型モンモリロナイトのものによく似ているが、2 mm/sec 付近の吸収ピークがブロードになっており、この部分に新たな吸収ピークが存在していることが示された。3. 2 に述べた Na 型モンモリロナイトの鉄型化処理は、単に交換性陽イオンの置換を行ったものであり、八面体構造ならびにその中の鉄原子は同処理の影響を受けないと考えられる。また、既に述べたように、交換性陽イオンとして Fe 型モンモリロナイト中に含まれる Fe 量は置換した鉄がすべて 2価と仮定した場合、モンモリロナイトの交換性陽イオン交換容量にほぼ匹敵すること、さらに X線回折で得られた底面間隔が Na 型のものとは異なっていることから、置換によって導入された鉄イオンはほとんどが層間に存在するものと考えられる。従って、鉄型モンモリロナイトのメスバウアースペクトルに認められる新たな吸収ピークは交換性陽イオンとして層間に位置した Fe²⁺イオンに起因するものと考えられる。一方、酸化 Fe 型モンモリロナイトのスペクトルには、ΔE_q≒0.5mm/sec の四極子分裂が認めら

れた。また、その吸収ピークは強く、層間の Fe^{2+} イオンによると考えられる吸収ピークは認められなかった。これは Fe 型モンモリロナイトを大気中に曝露することによって、その層間に含まれるほとんどの Fe^{2+} イオンが酸化したことを示唆している。

Fig. 26 に水酸化第一鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) および酸化水酸化鉄 ($\alpha\text{-FeOOH}$) のメスバウアースペクトルを示す。水酸化第一鉄試料は、還元雰囲気グローブボックス内で塩化第一鉄に水酸化ナトリウム溶液を加えることによって調製したが、生成物は 3 価の鉄に起因する淡緑色をわずかに呈した。これは、用いた塩化第一鉄試薬が一部酸化していたためと考えられる。ピーク解析の結果、得られたスペクトルは $\text{Fe}(\text{II})$ に帰属するピーク 2 本と微弱な $\text{Fe}(\text{III})$ のピーク 2 本の重ね合わせになった。このうち、 $\text{Fe}(\text{II})$ のピークは両外側に位置しており、異性体シフトは 1.015 mm/sec 、四極子分裂は 2.601 mm/sec と計算された。これに対して、酸化水酸化鉄のメスバウアースペクトルは、6 本の吸収ピークからなる特徴的なものであった。

Fig. 27 に、界面動電法によってモンモリロナイト中に形成した鉄腐食生成物層のメスバウアースペクトルを、Na 型および Fe 型モンモリロナイトならびに水酸化第一鉄のスペクトルとともに示す。鉄腐食生成物層のメスバウアースペクトルにはブロードな 2 本のピークが存在し、これは Na 型あるいは鉄型モンモリロナイトのスペクトルの他に、少なくとも 2 本の強い吸収ピークが存在していることを示す。すなわち、鉄陽電極界面動電法によって形成された鉄腐食生成物層には、モンモリロナイト試料とともに、2 本の特徴的なピークをもたらず鉄化合物が共存していることを意味している。このような鉄化合物の候補として、(2-5) 式の反応によって生じた水酸化第一鉄が有力である。そこで、鉄腐食生成物層は鉄型モンモリロナイトと水酸化第一鉄の混合物であると仮定して、メスバウアースペクトルのピーク解析を行った結果、実験値と解析値が最も良く一致した。ただし、2 本の特徴的なピークをもたらず鉄化合物が必ずしも水酸化第一鉄のみとは限らないことから、この結果は水酸化第一鉄の存在を直接示す証拠にはならない。しかし、本研究によって、少なくともメスバウアースペクトルを用いて土壌試料中の鉄化合物の化学形態、とくに鉄陽電極界面動電法によって形成させた鉄腐食生成物層の同定が可能になったことが明らかになった。

3. 3. 2 Se および Np の収着

固相への $\text{Se}(\text{IV})$ および $\text{Se}(\text{VI})$ の収着率の、収着平衡時の平衡 $\text{pH}(\text{pH}_{\text{eq}})$ への依存性を Fig. 28 に示す。Na 型モンモリロナイトへの $\text{Se}(\text{IV})$ の収着率は、 $\text{pH}_{\text{eq}} 4$ 以下で 5-10%、 pH_{eq} が 4 を超えると事実上 0% となった。一方、Fe 型モンモリロナイトへの収着率は $\text{pH}_{\text{eq}} 4$ 以下で 10% であったものが、 pH_{eq} の上昇とともに大きくなり $\text{pH}_{\text{eq}} 6$ を超えると 80% 以上となった。このように、Na 型モンモリロナイト、Fe 型モンモリロナイトへの $\text{Se}(\text{IV})$ の収着挙動には顕著な相違が認められた。収着実験に用いた Fe 型モンモリロナイトは $\text{pH}_{\text{eq}} 4.3$ 以下では肉眼では変化が認められなかったが、 $\text{pH}_{\text{eq}} 5.1$ では白みがかかった黄色に、 $\text{pH}_{\text{eq}} 7.4$ では褐色にそれぞれ変色した。酸化 Fe 型モンモリロナイトへの $\text{Se}(\text{IV})$ の収着率は $\text{pH}_{\text{eq}} 4$ 以下で最大値(約 80%)をとり、その後 pH_{eq} の増加とともに減少し、 $\text{pH}_{\text{eq}} 11.5$ 以上では 5% 以下となった。こうした収着率の pH_{eq} 依存性は、 $\alpha\text{-FeOOH}$ への $\text{Se}(\text{IV})$ のそれと類似している。

$\text{Se}(\text{VI})$ の各固相に対する収着率は、同一の pH_{eq} 条件下における $\text{Se}(\text{IV})$ の収着率と比べて低くなった。これは、他の鉱物に対する $\text{Se}(\text{IV})$ および $\text{Se}(\text{VI})$ の一般的な収着傾向¹⁹⁾ と一致している。

Na 型モンモリロナイトは事実上 Se(VI)を収着しないのに対して、Fe 型モンモリロナイトは pH_{eq} が 4 以上で Se(VI)を収着し、モンモリロナイトの色が pH_{eq} の上昇にともない濃くなった。また、酸化 Fe 型モンモリロナイトは、 pH_{eq} がかなり高い領域を除いて Se(VI)を収着した。こうした傾向は、Se(IV)の Fe 型および酸化 Fe 型モンモリロナイト試料への収着特性と類似している。

Fig. 28 は Na 型モンモリロナイトと $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の両者はともに pH_{eq} 4 において一部の Se(IV)を収着できることを示している。そこで、 pH_{eq} 4 において、これらの鉱物の混合物へ Se(IV)を収着させ、その中で Se(IV)の分布を $\mu\text{-PIXE}$ を用いて分析した。液固比、鉱物組成等の収着条件は、Na 型モンモリロナイトへ Se(IV)が収着しやすいものとした。実験により得られた、Na 型モンモリロナイトと $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合物中の Si、Fe および Se の分布画像を Fig. 29 に示す。それぞれの画像は、約 $70 \times 70 \mu\text{m}$ の同じ領域の元素分布を示している。画像中央に鉄元素が集積している一方、それ以外の部分には Si が多く存在しており、中央部分に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子が、その外側に Na 型モンモリロナイトが存在していることがわかる。このような分布に対して、Se は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子が存在する部分に存在しており、Se(IV)が実験条件下で Na 型モンモリロナイトと $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合物中の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に選択的に分配されていることが示された。

以上のように、Na 型モンモリロナイトが Fe 型化することによって、また Fe 型モンモリロナイトが酸化することによって、これらの試料への Se(IV) と Se(VI)への収着率は増加することが明らかになった。実験では、Fe 型モンモリロナイトに対する Se(IV)および Se(VI)の収着率は Fe 型モンモリロナイトの色が濃くなるにつれて増加した。これは、モンモリロナイト上で鉄水酸化物または鉄酸化水酸化物が形成し、Se(IV)がそれら鉄化合物と共沈したことによると考えられる。一方、酸化 Fe 型モンモリロナイトへの Se(IV)および Se(VI)の収着傾向が $\alpha\text{-FeOOH}$ のそれに良く類似したことは、酸化 Fe 型モンモリロナイト試料中に形成した鉄化合物が Se の収着に大きく寄与していることによると考えられる。

Fig. 30 に、酸化 Fe 型モンモリロナイト、Na 型モンモリロナイト、 $\alpha\text{-FeOOH}$ および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への Np(V)の収着率の pH_{eq} 依存性をそれぞれ示す。酸化 Fe 型モンモリロナイトへの Np(V)の収着率は、 pH_{eq} が 4 より低い領域において約 5%であったが、 pH_{eq} の増加とともに増加し、 pH_{eq} 8 で 95%に達した。このような収着率の傾向は、Na 型モンモリロナイトのものとは異なり、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のものとよく類似している。また、 pH_{eq} 4 以上では、Np(V)の収着率は、Na 型モンモリロナイトよりも、酸化 Fe 型モンモリロナイトで高くなった。以上の実験結果は、Se と同様に、酸化 Fe 型モンモリロナイトへの支配的な Np(V)の収着サイトが鉄化合物であることを示唆している。例えば、モンモリロナイトの層間陽イオンが H_3O^+ イオンや 2 価の陽イオンであるとき、Np(V)の収着率が pH_{eq} 2-8 で 10%以下しかない^{20, 21)}のに対し、酸化 Fe 型モンモリロナイトへは同じ pH_{eq} で 30-70%も収着する。Fig. 29 に示した $\mu\text{-PIXE}$ による分析では、Se(IV)が Na 型モンモリロナイトへ収着しやすい条件下でも、選択的に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に収着することが示された。このような、選択的な分配は、モンモリロナイトに微量の二酸化マンガンが混合した系での Co の収着挙動において報告されており²²⁾、この場合 Co はモンモリロナイトよりも Co に対し大きな収着能を持つ二酸化マンガンに選択的に収着する。すなわち、モンモリロナイト粒子間に沈殿した鉄化合物は Np(V)のように鉄に対し高い親和性を持つ核種を選択的に保持する可能性を示唆している。

3. 4 まとめ

鉄陽電極界面動電法によって形成した土壌および鉄腐食生成物からなる混合層のバリア性能を評価するため、ここでは、まず Na 型モンモリロナイト試料中で界面動電処理を行った際に生じると考えられる Fe 型モンモリロナイトおよび Fe 型モンモリロナイトが大気に曝露されることにより生じると考えられる酸化 Fe 型モンモリロナイトを実験室内で調製し、その特性評価をおこなった。その結果、 NH_4^+ イオンを用いて、Fe 型モンモリロナイトから脱離した Fe イオン量は、Fe イオンが 2 価であると考えた場合のモンモリロナイトの陽イオン交換容量とよい一致を示した。また、X線回折によって求めた Fe 型モンモリロナイトの底面間隔は、他の報告値とよい一致を示した。Fe 型モンモリロナイトのメスバウアースペクトルは、Na 型のものによく似ていたが、ドップラー速度 2 mm/sec 付近の吸収ピークがブロードになっており、この部分に層間に位置した Fe^{2+} イオンに起因する新たな吸収ピークが認められた。これに対し、酸化 Fe 型モンモリロナイトのメスバウアースペクトルには、 $\Delta E_Q = 0.5 \text{ mm/sec}$ の四極子分裂が認められた。また、その吸収ピークは強く、Fe 型モンモリロナイトに見られた層間の Fe^{2+} イオンによると考えられる吸収ピークは認められなかった。これは Fe 型モンモリロナイトを大気中に曝露することによって、その層間に含まれるほとんどの Fe^{2+} イオンが酸化したことを示唆している。一方、界面動電法によってモンモリロナイト中に形成した鉄腐食生成物層のメスバウアースペクトルには、Na 型あるいは鉄型モンモリロナイトのスペクトルの他に、少なくとも 2 本の強い吸収ピークが存在した。2 本の特徴的なピークをもたらす鉄化合物が水酸化第一鉄であり、鉄腐食生成物層が鉄型モンモリロナイトと水酸化第一鉄の混合物であると仮定してピーク解析を行ったところ、実験値と解析値が最も良く一致した。ただし、2 本の特徴的なピークをもたらす鉄化合物が必ずしも水酸化第一鉄のみとは限らないことから、この結果は水酸化第一鉄の存在を直接示す証拠にはならない。しかし、本研究によって、少なくともメスバウアースペクトルを用いて土壌試料中の鉄化合物の化学形態、とくに鉄陽電極界面動電法によって形成させた鉄腐食生成物層の分析が可能になった。

次に、Fe 型モンモリロナイト、酸化 Fe 型モンモリロナイトおよび Na 型モンモリロナイトと $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の混合物の Se および Np に対する収着挙動をバッチ実験で調べ、それらのバリア性能を評価した。Se(IV)の Fe 型モンモリロナイトへの収着率は $\text{pH}_{\text{eq}} 4$ 以下で 10%であったものが、 pH_{eq} の上昇とともに大きくなり $\text{pH}_{\text{eq}} 6$ を超えると 80%以上となった。これは Na 型モンモリロナイトの傾向とは大きく異なる。このような収着率の pH_{eq} 依存性は、Se(VI)にも見られた。一方、酸化 Fe 型モンモリロナイトへの Se(IV)の収着率は $\text{pH}_{\text{eq}} 4$ 以下で最大値(約 80%)をとり、その後 pH_{eq} の増加とともに減少し、 $\text{pH}_{\text{eq}} 11.5$ 以上では 5%以下となり、 $\alpha\text{-FeOOH}$ への収着の傾向と類似した。このように、Na 型モンモリロナイトが Fe 型化することによって、また Fe 型モンモリロナイトが酸化することによって、これらの試料への Se(IV) と Se(VI)への収着率は増加することが明らかになった。酸化 Fe 型モンモリロナイトへの Np(V)の収着率は、 pH_{eq} が 4 より低い領域において約 5%であったが、 pH_{eq} の増加とともに増加し、 $\text{pH}_{\text{eq}} 8$ で 95%に達した。この様な収着率の pH_{eq} 依存性は、Na 型モンモリロナイトのものとは異なり、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のものとよく類似してい

る。すなわち、Seと同様に、酸化Fe型モンモリロナイトへの支配的なNp(V)の収着サイトは鉄化合物であることが示唆された。

以上のように、鉄腐食生成物は、特定の化学種の移行に対して高いバリア性能を有することが示された。

4. 土壌中のガスおよびイオンの移行挙動に関する研究

4. 1 はじめに

界面動電法では土壌に電極を挿入し、その間に電流を流すことにより、電極反応で生じた水素イオンおよび水酸化物イオンによって土壌のpHを変化させ、汚染物を溶出させる。また、この溶出した汚染物を電場によって生じた電気浸透流によって移行させる他、イオンとなっているものはイオン移動によって移行を促進させ、電極にて回収することが考えられている。従って、既に第2章で述べたように、土壌の特性を把握し、電気浸透、イオン移動およびイオンの拡散と吸着などの諸現象を理解することが重要となる。さらに、界面動電処理時には、陰極において水素ガスが発生する他、電極材料によっては陽極においても酸素ガスが発生する。これらのガスは、適当な抜け道が存在しない場合、電極近傍の内圧を高め、その結果、電気浸透流などの流れを阻害する恐れがある。一方、鉄イオンを含め、酸化還元雰囲気敏感なイオンの土壌中の移行挙動を検討する上で、大気から地下深部への酸素ガスの移行挙動の把握が必要とされ、このため土壌中のガスの拡散係数を求める必要がある。

そこで、ここでは、比較的実験の行いやすいヘリウムガスを用いて、水で飽和した圧密した粘土試料中の見かけの拡散係数を求めた。水で飽和した圧密粘土試料中のガスの拡散に関する報告は極めて限られており、またそれらはガスの拡散を、粘土試料中に存在すると推定されている細孔内の水（細孔水）中の拡散として説明できるとしてきた²³⁾。しかしながら、近年精力的に行われている粘土試料の微細構造の研究の中で、圧密粘土試料中にはこのような細孔が存在していない可能性が指摘されており²⁴⁾、従ってこのような観点からガスの拡散現象を改めて詳細に検討する必要がある。ここでは、そのため、Na型およびCa型モンモリロナイト試料中のヘリウムガスの見かけの拡散係数を乾燥密度をパラメータとして測定し、その拡散プロセスを検討した。さらに、ガスと同じく粘土内の細孔水中を拡散していると考えられるイオンについても同様の手法で見かけの拡散係数を求めるとともに、見かけの拡散係数の温度依存性から活性化エネルギーを求め、その拡散プロセスを議論することとした。なお、ここでは、Na型モンモリロナイトにおいて界面動電処理を行った際に、通電初期にキャリアーとしての移行が確認されたNa⁺イオンに着目し、現在まで実験データの得られていないNa型モンモリロナイトと珪砂の混合物中の見かけの拡散係数を求めることとした。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 ヘリウムガスの見かけの拡散係数の決定

実験には、モンモリロナイト(クニピアーフ)をNa型あるいはCa型に精製した試料を用いた。モンモリロナイト試料のNa型への精製は、2. 2. 1に述べた方法に従った。また、モンモリ

ロナイト試料のCa型化は、モンモリロナイト試料(クニピアーF)を1M CaCl₂溶液中で4回懸濁させ、その後過剰塩を除去することによって行った。懸濁および過剰塩除去などは、第2.2.1節に述べた、Na型への精製方法と同じである。

モンモリロナイト試料は、内径20 mm、高さ20 mmのアクリル樹脂製セルに0.8~1.6 Mg m⁻³の所定の乾燥密度となるように圧密・成形して、その後ステンレス鋼製焼結フィルター(厚さ2.0 mm、孔サイズ2 μm)を介して蒸留水で膨潤させた。膨潤は、試料中に空気が残存することを避けるため、セルをあらかじめ真空デシケーター内で30分間排気したのち、蒸留水と試料を接触させる方法とした。膨潤期間は30日間である。

圧密モンモリロナイト中のヘリウムの拡散は、温度298 Kで非定常法によって行った。試料の片方を密閉、もう一方をステンレス鋼製焼結フィルターで覆って、Fig. 31に示すように、ヘリウムガスでバブリングした、溶存ヘリウムガスを含む蒸留水と接触させた。一定時間の接触の後、モンモリロナイト試料を厚さ1.0 mmに切り分けた。各切片は、ヘリウムが漏れるのを防ぐために速やかに液体窒素に浸漬した。この作業は、一切片あたり1分程度で行った。切片のいくつかは含水率測定用に供した。含水率は2.2.2に述べた方法に従って、(2-1)式を用いて求めた。

試料中のヘリウムガス量は、Fig. 32に示した真空系を用いて測定した。液体窒素に浸していた試料スライス片を石英管に入れたあと、液体窒素温度で排気し、その後試料片を413 Kに加熱して、その際放出されるヘリウムガス量を四重極質量分析計(QMS, ANELVA AQA MPX)を用いて定量した。

トレーサーの濃度分布から拡散係数を求めるため、以下のような解析を行った。

一次元のFickの第2法則は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (4-1)$$

である。ここで、 C : 濃度

x : 拡散源からの距離(m)

D : 拡散係数 (m² s⁻¹)

t : 拡散時間(s)

である。

見かけの拡散係数 D_a が拡散源からの距離に依存せず、一定であるとみなすと、(4-1)式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (4-2)$$

となる。(4-2)式を解くにあたり初期条件及び境界条件を次のように設定した。

$$0 < x \leq L, t = 0 \quad \text{において} \quad C = 0 \quad (4-3)$$

$$x = 0, t \geq 0 \quad \text{において} \quad C = C_0 \quad (4-4)$$

ここで、

C : モンモリロナイト単位体積中のヘリウム量(mol m⁻³)

C_0 : 焼結フィルター界面でのモンモリロナイト単位体積中のヘリウム量(mol m^{-3})

L : 試料の厚さ(m)

である。

本実験では、拡散時間を、ヘリウムの侵入深さに比べて L の値が十分に大きく、境界条件 $L = \infty$ を満たすように設定しているため、(4-2)式の解は次の関係式で記述できる²⁵⁾。

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}}\right) \quad (4-5)$$

ここでは、実験で得られたモンモリロナイト中のヘリウムの濃度分布に対して、上式を用いて、 C/C_0 と D_a を変数とした最小自乗近似を行い、 D_a の値を決定した。

4. 2. 2 Na^+ イオンの見かけの拡散係数の決定

実験には、Na型に精製したモンモリロナイトおよび珪砂 (Merck 製、粒径 150~425 μm) を用いた。Na型モンモリロナイトの精製は、前節に述べた通りである。また珪砂はあらかじめイオン交換水で洗浄した。

次に、珪砂と Na型に精製したモンモリロナイトの混合物をアクリル製のセルに入れ、直径 20 mm、厚さ 20 mm の円柱状に乾燥密度が 1.8 Mg m^{-3} となるように圧縮形成した。なお、この時、珪砂の混合重量比を 15.5~71.4 %と変えて粘土部分密度を $1.0\sim 1.7 \text{ Mg m}^{-3}$ の所定の密度になるように調整した。ここで、混合系における乾燥密度は、珪砂(真密度= 2.65 Mg m^{-3})を除いたモンモリロナイト部分の乾燥密度(粘土部分密度)に換算した。圧密した試料は、ステンレス鋼製焼結フィルター(孔サイズ 2 μm)を介してイオン交換水と約 30 日間接触させて膨潤させた。

膨潤終了後、あらかじめ所定の温度に設定しておいた試料のそれぞれの片面に ^{22}Na を含むトレーサー溶液 10mm^3 を均一に塗布し、所定温度で所定時間拡散させた。拡散時間は、核種およびペレットの乾燥密度に応じて決定した。なお、本実験に用いた RI トレーサーは、日本アイソトープ協会製である。

トレーサーを所定の時間拡散させた後、セクションング治具に拡散対のセルを装着し、粘土試料をマイクロメーターで計りながら拡散源から 0.5 mm ずつ押し出しスライスした。スライス片は 20 mm の試料のうち 10 mm 程度を対象とし、各スライス片を放射能測定用サンプルとするとともに、残りの試料を含水率測定用試料とした。スライス片中の ^{22}Na の放射能は、NaI(Tl)シンチレーションカウンター (Aloka 社製 ARC-380) を用いて測定した。

トレーサーの濃度分布から拡散係数を求めるため、以下のような解析を行った。一次元の Fick の第 2 法則である(4-1)式において、 D が拡散源からの距離に依存せず一定であるとみなすと、(4-2)式が得られる。ここで、本実験ではトレーサーが試料の末端に到達しないように拡散時間を設定したため、体系の長さは無限遠と仮定できる。また塗布した拡散源の量が極めて微量であることから、薄膜拡散源からの拡散と見なすことができる。従って、(4-2)式を解くにあたり初期条件及び境界条件を次のように設定した。

初期条件: $C(0,0) = \infty$

$C(x,0) = 0, |x| > 0$

境界条件： $C(\pm\infty, t)=0, t \geq 0$

この条件下で(4-2)式の解は

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D_a t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right), \quad (4-6)$$

となる²⁵⁾。ここで M は拡散源の総量で

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} C dx, \quad (4-7)$$

である。(4-6)式 of 自然対数を取ると、

$$\ln C = \ln A - \frac{x^2}{4Dt}, \quad A = \ln \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}}, \quad (4-8)$$

となる。(4-8)式から横軸に x^2 、縦軸に $\ln C$ をとり、濃度分布を最小自乗法により最適化して得た直線において、時間 t における勾配 $-1/4Dt$ から拡散係数が得られる。なお、濃度 C として、放射能測定によって求めた 1 スライス片中の ^{22}Na の計数率(cpm)を用いた。

拡散の活性化エネルギーは、アレニウスの式

$$D = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4-9)$$

から求めた。ここで、

D : 拡散係数($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

A : 定数

R : 気体定数($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

T : 拡散温度(K)

E_a : 見かけの活性化エネルギー(kJ mol^{-1})

である。

(4-9)式の両辺の自然対数を取ると、

$$\ln D = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (4-10)$$

となる。(4-10)式から、横軸に $1/T$ 、縦軸に $\ln D$ をとり、最適化直線の傾き $-E_a/R$ から活性化エネルギーを決定した。

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 ヘリウムガスの見かけの拡散係数

ヘリウムガスを拡散させた後の、水で飽和した圧密 Ca 型モンモリロナイト中のヘリウム濃

度分布を Fig. 33 に示す。図中の実線は、 C/C_0 および D をパラメータとして、実験データに(4-5)式を最適化した曲線である。最適化曲線は実験データをよくトレースしており、圧密モンモリロナイト境界におけるヘリウム濃度は一定であり、ヘリウムは単純拡散によって移行しているとした、初期条件および境界条件が成り立っていると判断した。従って、見かけの拡散係数は、最適化に用いたパラメータ D_a から決定した。

水で飽和した圧密 Na 型モンモリロナイトおよび Ca 型モンモリロナイト中のヘリウムガスの見かけの拡散係数を Table 2 および Fig. 34 に示す。得られた見かけの拡散係数は、乾燥密度が 0.8 から 1.6 Mg m^{-3} に増加すると、Na 型モンモリロナイトでは、 6.7×10^{-10} から $1.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ に減少した。また、Ca 型モンモリロナイトでは Na 型モンモリロナイトよりも若干大きな値が得られ、乾燥密度が 0.78 から 1.37 Mg m^{-3} に増加すると、 8.3×10^{-10} から $2.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ に減少した。

ここで、細孔拡散モデルに基づいて核種の移行挙動を検討した。細孔拡散モデルでは、核種は粘土中の空隙内に存在する水中を収着を伴いながら拡散することにより移行すると仮定しており、このとき見かけの拡散係数 D_a は次のように定義される²³⁾。

$$D_a = \frac{D_p \varepsilon}{\varepsilon + \rho K_d} = \frac{D_e}{\varepsilon + \rho K_d} \quad (4-11)$$

ここで、 D_p : 空隙拡散係数 ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)

ε : 空隙率 (-)

ρ : 乾燥密度 (Mg m^{-3})

K_d : 分配係数もしくは収着係数 ($\text{m}^3 \text{ Mg}^{-1}$)

D_e : 実効拡散係数 ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)

である。

対象のトレーサーが粘土への収着は無視できる ($K_d=0$) ような HTO や陰イオン、ヘリウムガスの場合、上式は、

$$D_a = D_p = D_0 / f \quad (4-12)$$

$$D_e = D_p \varepsilon = D_0 \varepsilon / f \quad (4-13)$$

となる。

ここで、 D_0 : 自由水中の核種の拡散係数 ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)

f : 媒質の形状因子もしくは幾何学的因子 (-)

であり、 f は以下の式で表される。

$$f = \frac{\tau^2}{\delta} \quad (4-14)$$

ただし、 δ 、 τ はそれぞれ収斂度および屈曲度と呼ばれ、空隙経路の幾何学的構造を特徴づけるパラメータである。

ヘリウムガスの自由水中の拡散係数として $7.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ²⁶⁾ を用いると、見かけの拡散係数 D_a よりモンモリロナイト試料の形状因子 f が求まる。Table 2 および Fig. 35 に、このようにしてヘリウムガス、HTO の見かけの拡散係数 ²⁷⁾ および Cl^- イオンの見かけの拡散係数 ²⁸⁾ から求めた Na 型モンモリロナイトの形状因子を示す。ヘリウムガスの見かけの拡散係数から求めた Na 型モンモリロナイトの幾何学的因子は、乾燥密度 0.8 Mg m^{-3} において 11、乾燥密度 1.6 Mg m^{-3} において 56 となった。これらの値は、HTO から求めた幾何学的因子より常に大きく、その比は乾燥密度の増加とともに 2.0 から 1.8 にわずかに減少する傾向が見られるが、ほぼ一定の値であった。このことは、モンモリロナイトを圧密した際に、ヘリウムガスの拡散も HTO の拡散もその影響を同程度受けていることを示している。すなわち、これはヘリウムガスも HTO もほぼ同じ拡散経路を拡散している可能性を示唆している。特に、乾燥密度の増加とともに、空隙体積に対する粘土層間体積の比が増加すると考えられるが、こうした変化が幾何学的因子の比に影響を及ぼしていないことから、粘土層間と空隙の拡散経路としてのヘリウムガスおよび HTO への寄与は同程度であることがわかった。一方、 Cl^- イオンの見かけの拡散係数から求めた幾何学的因子と比較すると、低乾燥密度ではやや大きい値を示したものの、その差は徐々にせばまり、乾燥密度 1.4 Mg m^{-3} 以上ではほぼ一致した。 Cl^- イオンの幾何学的因子の高乾燥密度における急激な増加は、高乾燥密度において陰イオンである Cl^- イオンが、負に帯電しているモンモリロナイトより静電的な排斥力（陰イオン排斥効果）をより受けるためとの説がある。しかし、そのような制約を含んだ幾何学的因子が、比較的自由度の高いヘリウムガスの拡散から求めた幾何学的因子と一致することは不可解である。 Cl^- イオンの拡散の活性化エネルギーが乾燥密度とともに変化し、高乾燥密度において自由水中の値より高い値を示している ²⁸⁾ ことを考えると、ここでは、むしろ Cl^- イオンから求めた幾何学的因子が、実際の拡散経路の情報を示していないとする方が合理的と考えられる。

得られた Na 型および Ca 型モンモリロナイト中のヘリウムガスの見かけの拡散係数から求めた幾何学的因子および自由水中の水素ガスの拡散係数 ($6.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ²⁶⁾) から、Na 型および Ca 型モンモリロナイト中の水素ガスの見かけの拡散係数をそれぞれ推定した。得られた結果を、ヘリウムガスの見かけの拡散係数および幾何学的因子とともに、Table 2 に示す。圧密ベントナイト (MX-80) 中の水素ガスの実効拡散係数として、 $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ²⁹⁾ および $3.6 \times 10^{-12} \sim 1.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ³⁰⁾ が報告されている。この値は、見かけの拡散係数と実効拡散係数の違いである空隙率 ϵ の寄与、粘土試料の相違を考慮しても、ここで推定した値より 1~2 桁ほど小さい。このため、ここで得られた水素ガスの拡散係数の値の妥当性については、それが界面動電処理に及ぼす影響とともに、今後、検証を進める必要がある。

4. 3. 2 Na^+ イオンの見かけの拡散係数

Fig. 36 に実験で得られた ^{22}Na の濃度プロファイルの一例を示す。図中の点線は最小自乗法により最適化して得た直線であり、得られた濃度プロファイルが良い直線性を示していることがわかる。このことから、体系の長さは無限遠と仮定でき、また塗布した拡散源の量が極めて微量で薄膜拡散源からの拡散と見なすことができると判断し、(4-8)式を用いて最小自乗直線の傾きから見かけの拡散係数を求めた。

モンモリロナイト-珪砂混合物中での見かけの拡散係数は、次式で与えられるモンモリロナイ

ト部分密度を用いるとモンモリロナイト単独系の値に換算できるとの報告³¹⁾がある。

$$\bar{\rho}_{mont} = \frac{f \cdot \bar{\rho}_{total}}{1 - \frac{(1-f)\rho_{total}}{\rho_{others}}} \quad (4-15)$$

ここで、 ρ_{mont} : モンモリロナイト部分密度
 ρ_{others} : 他の鉱物の密度
 ρ_{total} : 混合物の乾燥密度
 f : モンモリロナイトの混合重量比

そこで、Fig. 37 に、拡散温度 298K において、乾燥密度 1.8 Mg m^{-3} でモンモリロナイト-珪砂混合比を変えたモンモリロナイト-珪砂混合試料中の Na^+ イオンの見かけの拡散係数のモンモリロナイト部分密度依存性を、モンモリロナイト単独系における見かけの拡散係数³²⁾の値とともに示す。両者は非常によく一致しており、(4-15)式を用いた換算が妥当である可能性を示した。すなわち、モンモリロナイト試料へ珪砂を添加しても Na^+ イオンはモンモリロナイト試料部分のみを拡散しており、幾何学的因子の変化を含めてその影響をほとんど受けていないことを意味する。

Fig. 38 に、モンモリロナイト-珪砂混合試料中の Na^+ イオンの見かけの拡散の活性化エネルギーを、モンモリロナイト単独試料中の値³²⁾とともに示す。モンモリロナイト単独試料では、拡散の活性化エネルギーは乾燥密度の増加とともに徐々に増加し、乾燥密度 1.6 Mg m^{-3} 以上で約 25 kJ mol^{-1} の高い値を示した。これに対して、モンモリロナイト-珪砂混合試料では、拡散の活性化エネルギーは粘土部分密度が $1.0 \sim 1.7 \text{ Mg m}^{-3}$ の範囲でほぼ 18 kJ mol^{-1} の一定値をとった。両者の差は、モンモリロナイト部分密度が 1.0 Mg m^{-3} では、モンモリロナイト単独試料の 14.1 kJ mol^{-1} に対して珪砂混合試料で 18.1 kJ mol^{-1} であり、珪砂混合試料の方が約 4 kJ mol^{-1} 大きな値を示した。また、モンモリロナイト部分密度が 1.4 Mg m^{-3} 以上では、モンモリロナイト単独試料の $22 \sim 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ に対して珪砂混合試料では $17 \sim 21 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、珪砂混合試料の方が逆に約 4 kJ mol^{-1} 小さな値を示した。拡散の活性化エネルギーは、拡散過程を検討する上で重要なパラメータの一つである。たとえば、 Na^+ イオンがモンモリロナイト試料内の空隙水中を拡散する場合には、拡散の活性化エネルギーは自由水中の値と等しくなるとともに、その値は圧密度の影響を受けないと予想される。また、これとは別の拡散プロセスが支配的になっている場合には、活性化エネルギーは自由水中の値から外れる可能性がある。すなわち、Fig. 38 において、モンモリロナイト-珪砂混合試料とモンモリロナイト単独試料との間で、 Na^+ イオンの拡散の活性化エネルギーに一部を除いて相違が認められたことは、 Na^+ イオンの支配的拡散プロセスが、モンモリロナイト-珪砂混合試料とモンモリロナイト単独試料との間で異なっていることを意味する。これは、見かけの拡散係数の比較から得られた、「モンモリロナイト試料へ珪砂を添加しても Na^+ イオンはモンモリロナイト試料部分のみを拡散しており、幾何学的因子の変化を含めてその影響をほとんど受けていない」との推論と明らかに矛盾しており、見かけの拡散係数の一致は 298K においてのみ偶然に成り立ったものであることが明らかになった。

Fig. 38に見られるように、モンモリロナイト単独試料中の Na^+ イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度の増加に伴い変化しており、またその値は一部を除いて自由水中の値と異なる。このため、この拡散には複数のプロセスが関与していると考えられ、活性化エネルギーと底面間隔との関連から、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} 未満では空隙水中の拡散、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} では隣接する粘土表面が充分接近するようになったことによる外表面拡散、乾燥密度 1.4 Mg m^{-3} 以上では層間内の拡散が、それぞれ支配的になっているとのモデルが提案されている。このような拡散モデルに基づく、モンモリロナイト-珪砂混合試料中の Na^+ イオンの支配的拡散プロセスは、活性化エネルギーの増加が認められたモンモリロナイト部分密度 1.0 Mg m^{-3} では、モンモリロナイト単独のときに支配的であった表面拡散から、モンモリロナイトに珪砂を混ぜることにより粘土外表面粒子の連続性が阻害されて細孔拡散に移った、と考えることができる。しかしながら、モンモリロナイト部分密度 1.4 Mg m^{-3} 以上で観察された珪砂を添加することによる活性化エネルギーの低下に対しては、現在のところ、合理的な説明が見あたらない。このため、以上の拡散モデルについては、さらに詳細な検討が必要であるが、少なくとも、本研究で得られた拡散の活性化エネルギーのデータは、 Na^+ イオンの拡散に対して不活性と考えられる珪砂をモンモリロナイト試料に添加すると、モンモリロナイトの微細構造が変化し、 Na^+ イオンの拡散プロセスも変化することを示す結果となった。これは、鉄陽電極界面動電法を実際の土壤に適用する際に、その土壤が粘土質か砂質かによって、第2章で述べた電気浸透現象だけでなく拡散現象もまた異なる可能性を示唆するものと言える。

4. 4 まとめ

界面動電処理時に電極において発生するガスは、処理効率に影響を及ぼす可能性がある。また、鉄イオンを含め、酸化還元雰囲気敏感なイオンの土壤中の移行挙動を検討する上で、大気から地下深部への酸素ガスの移行挙動の把握が重要とされている。そこで、ここでは、水で飽和した圧密モンモリロナイト試料中のヘリウムガスの見かけの拡散係数を実験的に求め、その拡散プロセスを検討した。得られたヘリウムガスの見かけの拡散係数は $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ のオーダーであり、乾燥密度の増加とともに減少した。また、Ca型モンモリロナイトではNa型モンモリロナイトよりも若干大きな値が得られた。細孔拡散モデルに従ってヘリウムガスの見かけの拡散係数から求めたNa型モンモリロナイトの幾何学的因子は、HTOから求めた幾何学的因子より常に大きく、その比はほぼ一定の値であった。このことは、モンモリロナイトを圧密した際に、ヘリウムガスの拡散もHTOの拡散もその影響を同程度受けていることを示しており、これによりヘリウムガスもHTOもほぼ同じ拡散経路を拡散している可能性が示唆された。ヘリウムガスの拡散実験の結果から、Na型およびCa型モンモリロナイト中の水素ガスの見かけの拡散係数をそれぞれ推定したところ、報告値より1~2桁ほど大きな値が得られた。この値の妥当性は、ガスの拡散の界面動電処理に及ぼす影響とともに、今後の検討課題といえる。

一方、ガスと同じく粘土内の細孔水中を拡散していると考えられるイオンについても同様の手法で見かけの拡散係数を求めるとともに、見かけの拡散係数の温度依存性から活性化エネルギーを求め、その拡散プロセスを議論した。ここでは、Na型モンモリロナイトにおいて界面動電処理

を行った際に、通電初期にキャリアーとしての移行が確認された Na^+ イオンに着目し、現在まで実験データの得られていない Na 型モンモリロナイトと珪砂の混合物中の見かけの拡散係数を求めた。得られたモンモリロナイト-珪砂混合試料中の Na^+ イオンの見かけの拡散係数を、モンモリロナイト部分を用いて、モンモリロナイト単独試料中の値と比較したところ、両者は非常によく一致した。これは、モンモリロナイト試料へ珪砂を添加しても Na^+ イオンはモンモリロナイト試料部分のみを拡散しており、幾何学的因子の変化を含めてその影響をほとんど受けていないことを意味する。しかし、モンモリロナイト-珪砂混合試料中およびモンモリロナイト単独試料との間で、 Na^+ イオンの拡散の活性化エネルギーを比較したところ、一部を除いて相違が認められた。これは、 Na^+ イオンの支配的拡散プロセスが、モンモリロナイト-珪砂混合試料とモンモリロナイト単独試料との間で異なっていることを示しており、見かけの拡散係数の比較から得られた推論は誤りであることが明らかになった。 Na^+ イオンの支配的拡散プロセスは、活性化エネルギーの増加が認められたモンモリロナイト部分密度 1.0 Mg m^{-3} では、モンモリロナイト単独のときに支配的であった表面拡散から、モンモリロナイトに珪砂を混ぜることにより粘土外表面粒子の連続性が阻害されて細孔拡散に移った、と考えることができたが、モンモリロナイト部分密度 1.4 Mg m^{-3} 以上で観察された珪砂を添加することによる活性化エネルギーの低下に対しては、合理的な説明を見出せなかった。このため、以上の拡散モデルについては、さらに詳細な検討が必要である。ここで得られた拡散の活性化エネルギーのデータから、鉄陽電極界面動電法を実際の土壤に適用する際に、その土壤が粘土質か砂質かによって、第2章で述べた電気浸透現象だけでなく拡散現象もまた異なるプロセスを有する可能性が示唆された。

5. 結 論

重金属、化学物質あるいは放射性核種などの有害物質による地球表層土壤の汚染ならびに地下水の汚染に対する新しい環境修復及び環境保全技術として、既存の界面動電法に鉄腐食生成物によるバリア機能を組み合わせた『鉄陽電極界面動電法』を検討した。この手法は、陽電極材料に従来型の黒鉛に代えて鉄材料を用いることにより、陰極にて除染処理を施す傍ら、陽極において電極からの鉄イオンの溶出を促進させ、鉄腐食生成物と粘土からなる緻密な混合層を形成させるものである。本研究では、この陽極に鉄材料を用いた界面動電法の基礎的研究を行うとともに、地下環境下における鉄腐食生成物および鉄腐食生成物-土壤混合層の特性評価を進め、そのバリア性能の評価を行うことを目的とした。

まず、陽極に鉄材料を用いた界面動電法の基礎的研究として、モンモリロナイトおよびカオリナイト試料中で土壤を模擬した実験を行い、定電位で界面動電処理を行った際の電流の経時変化を調べるとともに、処理前後の土壤試料中の陽イオン濃度、pH および含水率を求め、鉄腐食生成物層の形成条件およびその形成メカニズムを検討した。モンモリロナイト試料を用いた実験では、 0.8V で12時間程度通電すると、陽極近傍に鉄腐食生成物層が形成することが確認された。また、鉄腐食生成物層の形成機構を検討した結果、通電時の電流値をモニターすることによって、電流の経時変化から土壤内部での反応の進行度を推測できる可能性が示された。一方、カオリナイト試料を用いた実験では、 8.0V で6時間程度通電すると、陰極近傍に鉄腐食生成物層の形成が確認

された。しかしながら、鉄腐食生成物の析出位置がモンモリロナイト試料では陽極近傍であったのに対し、カオリナイト試料では陰極近傍であったこと、通電前後において含水率の分布に変化がなかったことなど、モンモリロナイトとカオリナイト試料間では顕著な幾つかの相違点が認められた。このような相違は、層電荷などの粘土試料の特性の違いに起因するものと考えられ、電気浸透現象などが関与するモンモリロナイト試料や実際の土壌などでは、界面動電現象の定量的評価が極めて複雑であることを示唆するものと言える。種々のパラメーターを複数の手法によって厳密に評価し、検討する必要性が示された。

次に、鉄陽電極界面動電法によって形成した土壌および鉄腐食生成物からなる混合層のバリア性能を評価するため、ここでは、まず Na 型モンモリロナイト試料中で界面動電処理を行った際に生じると考えられる Fe 型モンモリロナイトおよび Fe 型モンモリロナイトが大気に曝露されることにより生じると考えられる酸化 Fe 型モンモリロナイトを実験室内で調製し、その特性評価をおこなった。その結果、Na 型モンモリロナイトを塩化第一鉄溶液と接触させることにより、層間の Na⁺イオンと Fe²⁺イオンが置換して、Fe 型モンモリロナイトが生成することを、X線回折、陽イオン交換容量測定およびメスバウアー分光法によって確認した。また、界面動電法によってモンモリロナイト中に形成した鉄腐食生成物層の分析もあわせて行った結果、鉄型モンモリロナイトの他に、水酸化第一鉄が存在している可能性が示唆された。これらの実験において、メスバウアー分光法が、土壌試料中の鉄化合物の化学形態、とくに鉄陽電極界面動電法によって形成させた鉄腐食生成物層の分析に有効なことが明らかになった。一方、Fe 型モンモリロナイト、酸化 Fe 型モンモリロナイトおよび Na 型モンモリロナイトと α -Fe₂O₃ の混合物に対する Se および Np の収着挙動をバッチ実験で調べ、それらのバリア性能を評価した。また、Se については μ -PIXE による分析も適用した。これらの実験により、Se(IV) と Se(VI)への収着率は、Na 型モンモリロナイトが Fe 型化することによって、また Fe 型モンモリロナイトが酸化することによって増加することが明らかになり、鉄腐食生成物は、特定の化学種の移行に対して高いバリア性能を有することが示された。

次に、界面動電処理時に電極において発生するガスが、処理の効率に影響を及ぼす可能性があり、また、鉄イオンを含め、酸化還元雰囲気敏感なイオンの土壌中の移行挙動を検討する上で、大気から地下深部への酸素ガスの移行挙動の把握が重要とされていることから、粘土試料中のガスの拡散挙動について検討を加えた。実験で得られた水で飽和した圧密モンモリロナイト試料中のヘリウムガスの見かけの拡散係数は、 $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ のオーダーであり、乾燥密度の増加とともに減少した。また、Ca 型モンモリロナイトでは Na 型モンモリロナイトよりも若干大きな値が得られた。見かけの拡散係数から幾何学的因子を評価検討した結果、ヘリウムガスは HTO とほぼ同じ拡散経路を拡散している可能性が示唆された。さらに、幾何学的因子から、水素ガスの見かけの拡散係数をそれぞれ推定したところ、報告値より 1~2 桁ほど大きな値が得られた。この値の妥当性は、ガスの拡散の界面動電処理に及ぼす影響とともに、今後の検討課題といえる。

一方、ガスと同じく粘土内の細孔水中を拡散していると考えられるイオンについても同様の手法で見かけの拡散係数を求めるとともに、見かけの拡散係数の温度依存性から活性化エネルギーを求め、その拡散プロセスを議論した。ここでは、Na 型モンモリロナイト中の Na⁺イオンに着目

し、現在まで実験データの得られていない Na 型モンモリロナイトと珪砂の混合物中の見かけの拡散係数を求めた。モンモリロナイト-珪砂混合物のモンモリロナイト部分密度を用いて、得られた見かけの拡散係数および拡散の活性化エネルギーを比較したところ、両者の値は見かけの拡散係数ではよく一致したものの、活性化エネルギーでは一部を除いて相違が認められた。これは、珪砂を添加することによって拡散の支配的プロセスが変化したことを意味しており、鉄陽電極界面動電法を実際の土壤に適用する際に、その土壤が粘土質か砂質かによって、第2章で述べた電気浸透現象だけでなく拡散現象もまた異なるプロセスを有する可能性が示唆された。

以上に述べたように、鉄陽電極を用いた界面動電法において、モンモリロナイトおよびカオリナイト試料中で鉄腐食生成物層を形成することができ、またその鉄腐食生成物層が特定の化学種の移行に対して高いバリア性能を有することが示されたことから、能動的廃棄物処分および環境保全システムとして同法が有効な手段となる可能性が確認された。しかしながら、界面動電処理の際には、電気浸透などを始めとした界面動電現象や粘土中のガスやイオンの拡散現象などの様々なプロセスが相互に作用しあっており、さらに土壤の種類やそれがおかれた環境条件の影響を強く受ける可能性があることなどから、その処理プロセスの理解は極めて難しい。能動的廃棄物処分および環境保全システムとして本手法の実用化を図るためには、それら諸過程のさらに詳細な理解が必要になると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、本学アイソトープ総合センターにおいて行った。アイソトープ総合センター・大西俊之教授に感謝申し上げます。また、本研究を進めるに当たって、日本原子力研究所高崎研究所放射線高度利用センター・神谷富裕副主任研究員、酒井卓郎研究員のご協力とご助言を賜った。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Acar Y. B., et al.: J. Hazard. Mater., 40, 117 (1995).
- 2) Lageman R., et al.: Chem. Indust., 18, 585 (1989).
- 3) Kozaki T., et al.: Sci. Basis Nucl. Waste Manage., XVIII, 329 (1995).
- 4) 小崎 完, 他: 放射性廃棄物研究, 3, 33 (1996).
- 5) Albinsson Y., et al.: Radiochim. Acta, 52/53, 283 (1991).
- 6) Anantatmula R. P., Sci. Basis Nucl. Waste Manage., VIII, 273 (1985).
- 7) 大貫敏彦, 他: 放射性廃棄物研究, 2, 137 (1996).
- 8) 伊藤雅和, 他: 日本原子力学会誌, 36, 1055 (1994).
- 9) Baes C. F. and Mesmer R. E.: "The Hydrolysis of Cations", A Wiley-Interscience publication, 236(1976).
- 10) 日本粘土学会編: "粘土ハンドブック", 第2版, 技報堂出版 (1987).
- 11) Reed B. E., et al.: J. Soil Contam., 5, 95 (1996).
- 12) 北原 文雄, 渡辺 昌: "界面動電現象", 初版, 共立出版 (1972).

- 13) 外島 忍: “基礎電気化学”, 初版, 朝倉書店, 147(1965).
- 14) Acar Y. B. and Alshawabkeh A. N.: Environ. Sci. Tech., 27, 2638 (1993).
- 15) Sato T. and Watanabe T.: Clay Science, 7, 129 (1988).
- 16) Kamei G., et al.: Eng. Geol., 54, 15 (1999).
- 17) Schwertmann U. and Cornell R. M.: “Iron Oxides”, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1996).
- 18) Rorenson I. and Heller-Kallai I.: Clays and Clay Minerals, 26, 88 (1978).
- 19) McNeal J. M. and Balistrieri L. S.: “Selenium in Agriculture and the Environment”, SSSA Spec. Publ. No. 23, 1 (1989).
- 20) Kozai N., et al.: Sci. Basis Nucl. Waste Manage., XVIII, 1021 (1995).
- 21) Kozai N., et al.: Radiochim. Acta, 75, 149 (1996).
- 22) Ohnuki T. and Kozai N.: Radiochim. Acta, 68, 203 (1995).
- 23) Sato H., et al.: J. Nucl. Sci. Tech., 29, 873 (1992).
- 24) Kozaki T., et al.: Eng. Geol., 54, 223 (1999).
- 25) Crank J.: “The Mathematics of Diffusion”, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 11 (1975).
- 26) Wise D. L. and Houghton G.: Chem. Eng. Sci., 21, 999 (1966).
- 27) Nakazawa T., et al.: Radio. Waste Manage. Environ. Remediation, ASME1999(1999).
- 28) Kozaki T., et al.: J. Contam. Hydrol., 47, 159 (2001).
- 29) Eriksen T. E. and Jacobsson A.: SKBF/KBS Technical Report 82-17(1982).
- 30) Neretnieks I.: Nucl. Tech., 71, 458 (1985).
- 31) Idemitsu K., et al.: Sci. Basis Nucl. Waste Manage., XIX, 683 (1996).
- 32) Kozaki T., et al.: Nucl. Tech., 121, 63 (1998).

Table 1 通電量および Fe 濃度から求めた電荷量 (カオリナイト試料)

通電時間(h)	電流値から求めた電荷量(C)	Fe 濃度から求めた電荷量(C)
6	25	22
12	42	38
24	114	113
48	164	168

Table 2 ヘリウムガスの見かけの拡散係数および幾何学的因子、ならびに幾何学的因子より推定した水素ガスの見かけの拡散係数

Exchangeable cation	Dry density (10^3 kg m^{-3})	Diffusion coefficient of helium ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Formation factor	Diffusion coefficient of hydrogen ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
Na	0.8	6.7	11	5.4
	0.9	4.0	19	3.3
	1	3.3	23	2.6
	1.2	2.5	30	2.0
	1.4	2.0	37	1.6
	1.5	1.3	56	1.1
	1.6	1.4	56	1.1
Ca	0.78	8.3	9.0	6.7
	1.00	5.6	14	4.5
	1.15	4.2	18	3.4
	1.15	3.9	19	3.2
	1.26	3.2	23	2.6
	1.37	2.8	27	2.3

The diffusion coefficient of hydrogen in bulk water: $6.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ²⁶⁾

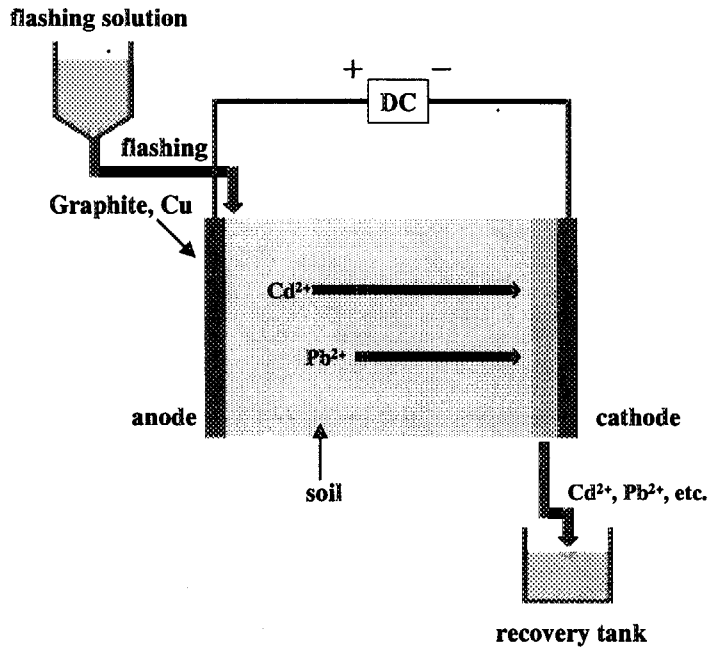


Fig. 1 界面動電法の原理

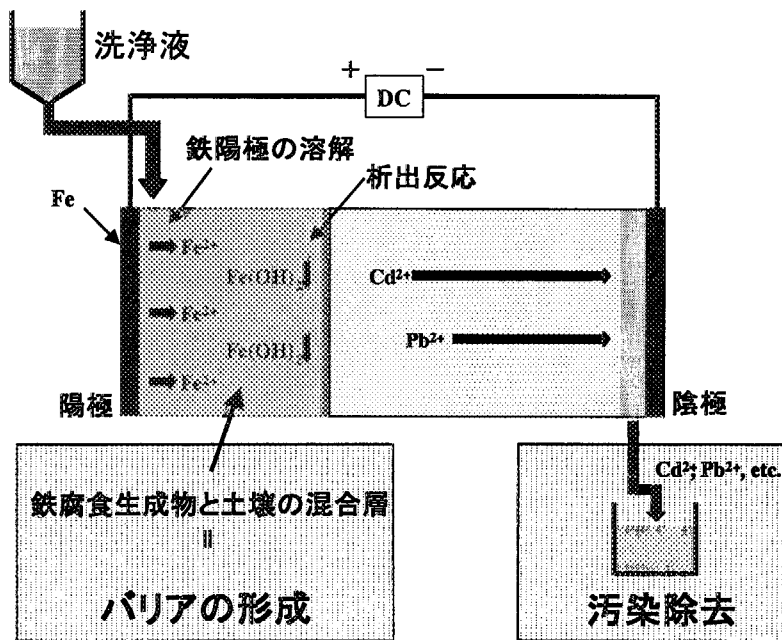


Fig. 2 鉄陽電極界面動電法の原理

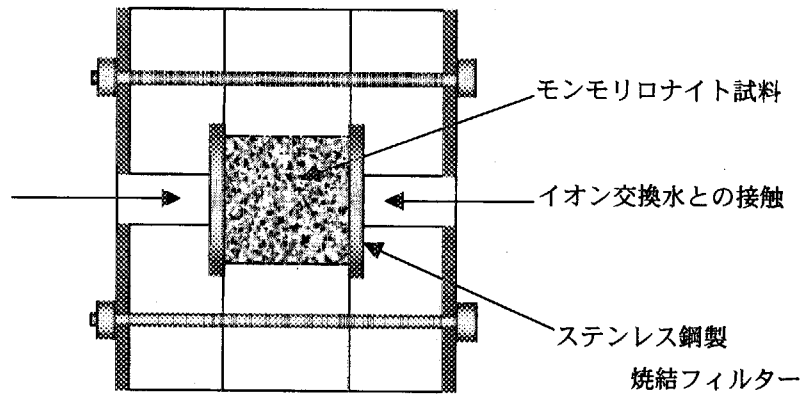


Fig. 3 粘土試料の膨潤

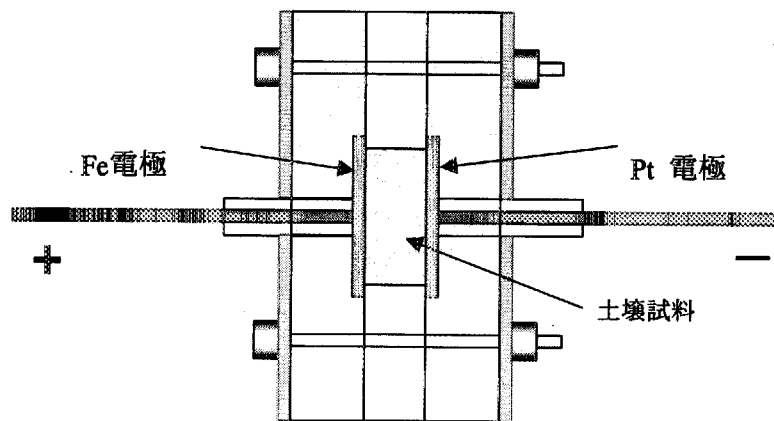


Fig. 4 界面動電セル

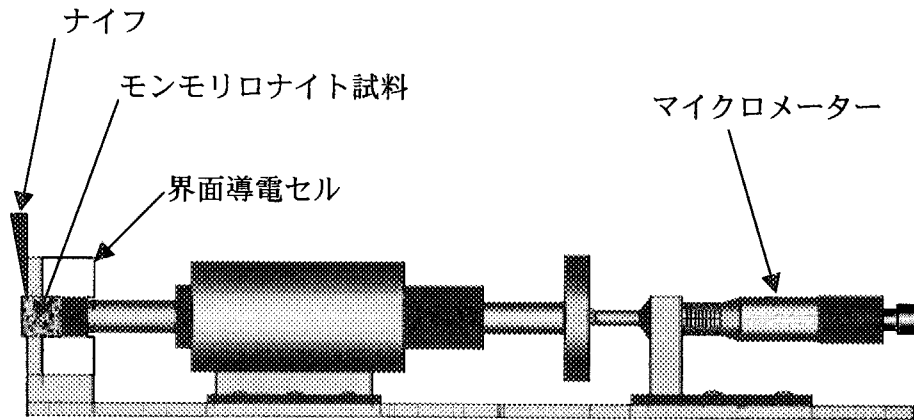


Fig. 5 押し出し治具

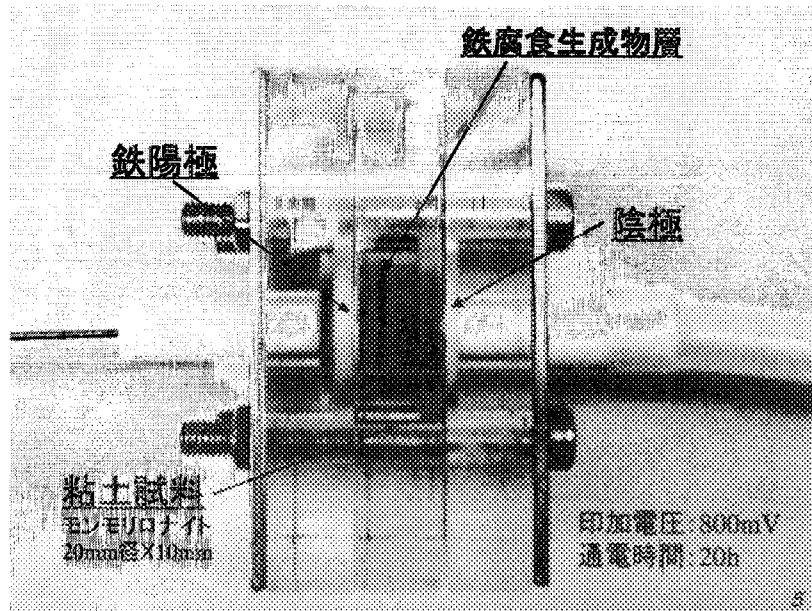


Fig. 6 鉄陽電極界面動電法によって
生じた鉄腐食生成物層 (モンモリロナイト試料)

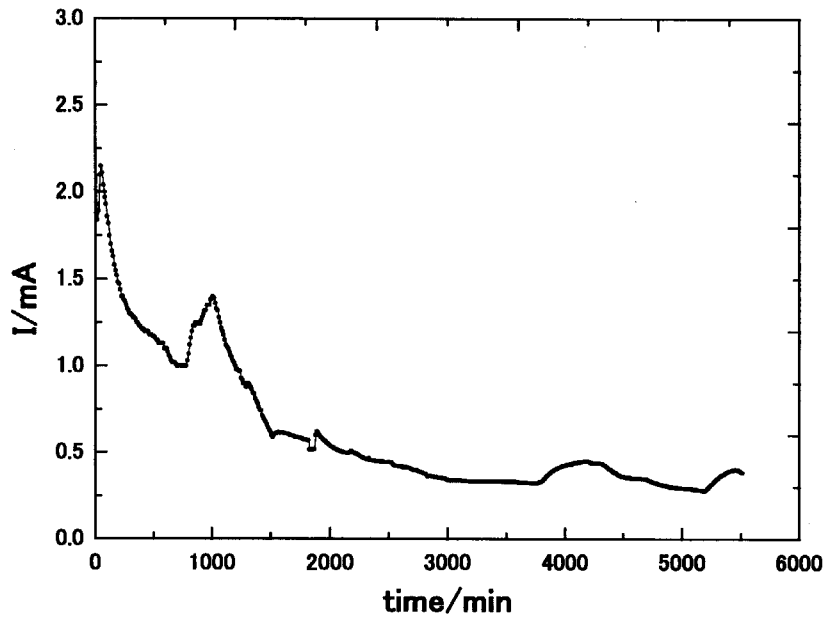


Fig. 7 鉄陽電極界面動電法における電流の経時変化
(モンモリロナイト試料、電極間電位：0.8V)

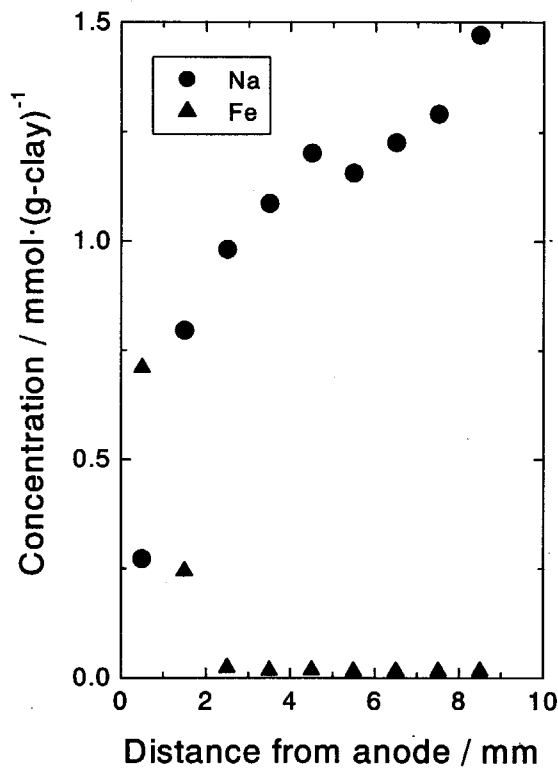


Fig. 8 モンモリロナイト中の Na および Fe イオンの濃度分布
(0.8V、4 時間通電後)

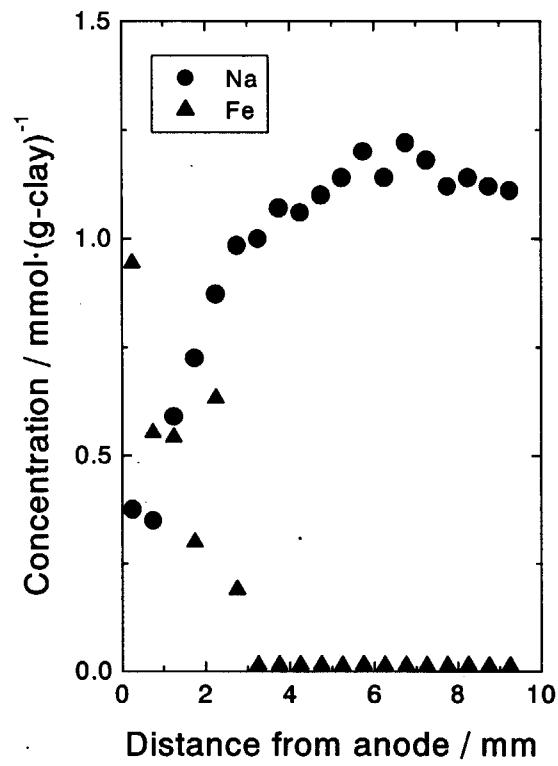


Fig. 9 モンモリロナイト中の Na および Fe イオンの濃度分布 (0.8V、22 時間通電後)

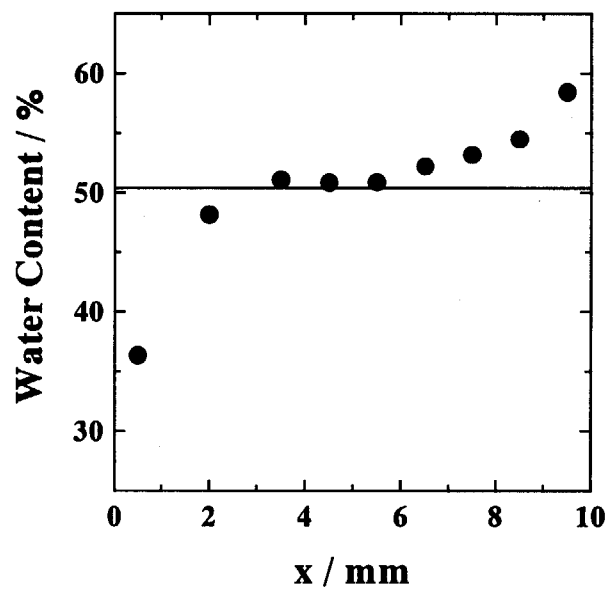


Fig. 10 モンモリロナイトの含水率分布 (0.8V、4 時間通電後)

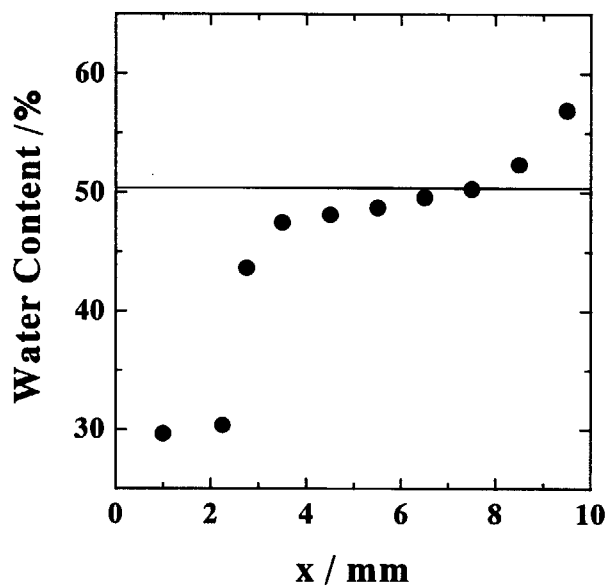


Fig. 11 モンモリロナイトの含水率分布
(0.8V、2.2時間通電後)

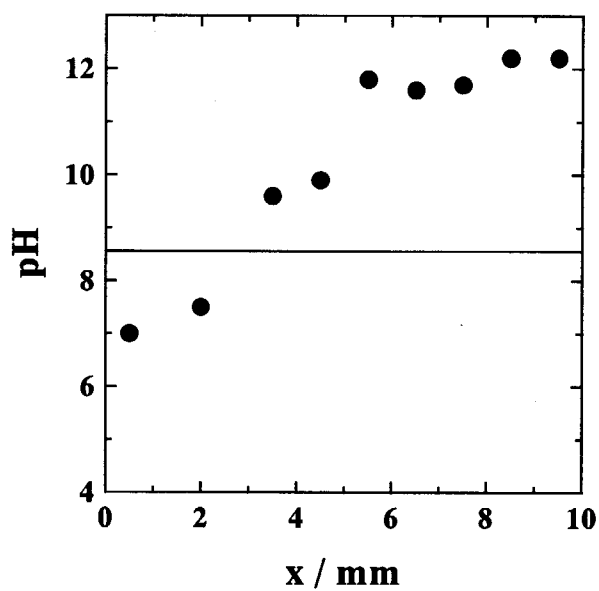


Fig. 12 モンモリロナイト試料の pH
(0.8V、4時間通電後)

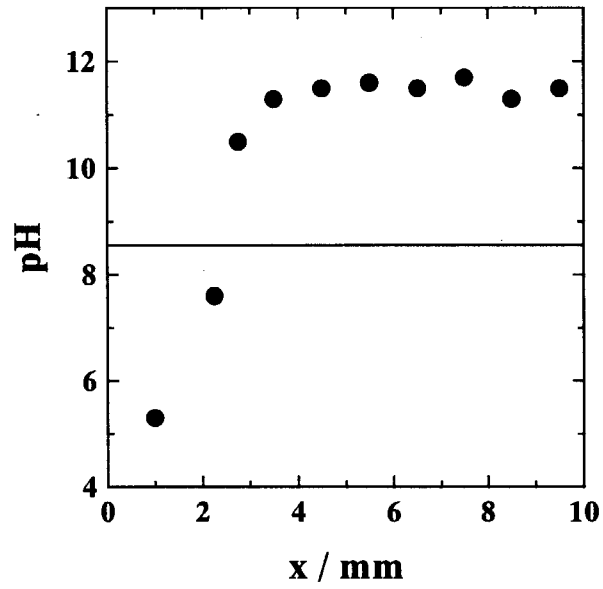


Fig. 13 モンモリロナイト試料の pH
(0.8V、2 2 時間通電後)

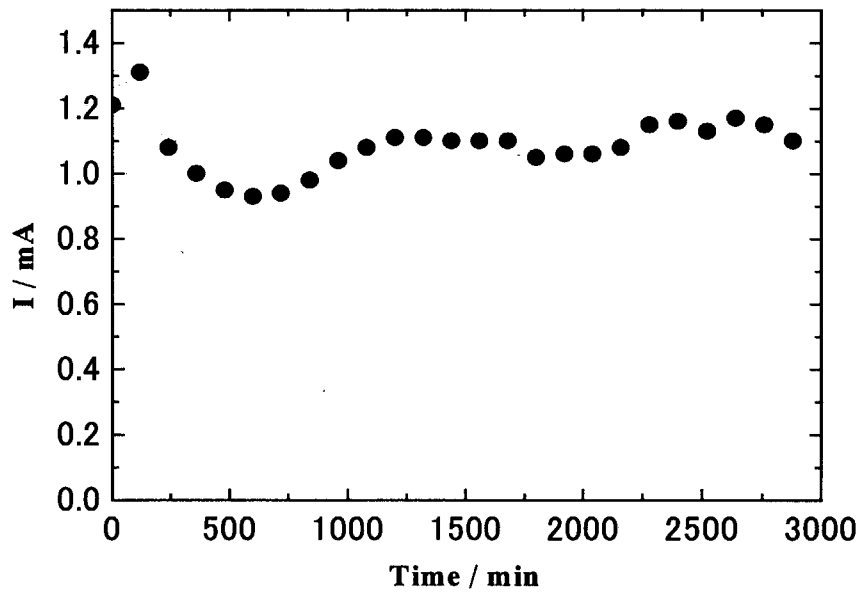


Fig. 14 鉄陽電極界面動電法における電流の経時変化
(カオリナイト試料、電極間電位：8.0V)

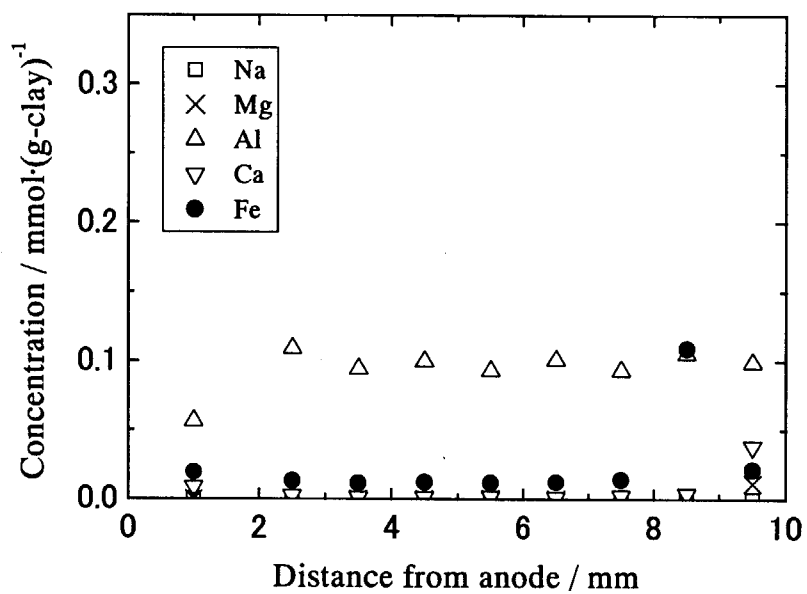


Fig. 15 カオリナイト中の陽イオンの濃度分布
(8.0V、通電6時間後)

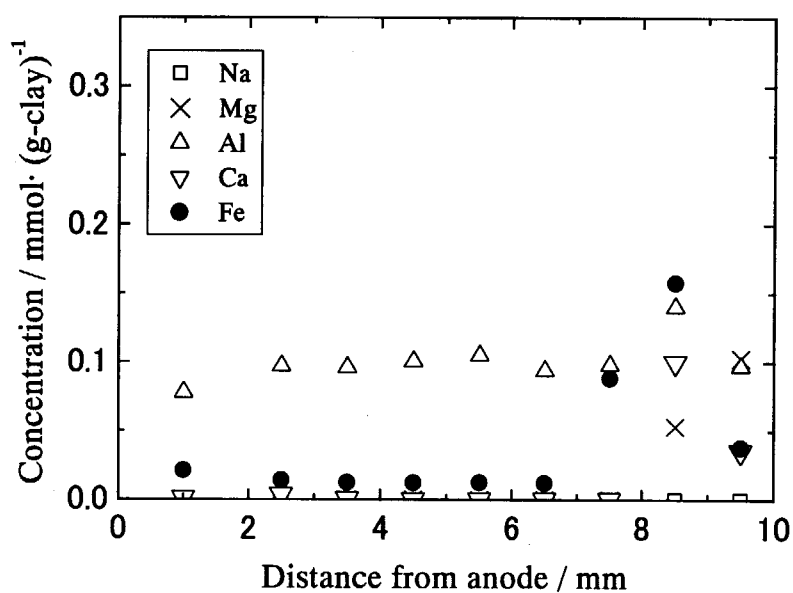


Fig. 16 カオリナイト中の陽イオンの濃度分布
(8.0V、通電12時間後)

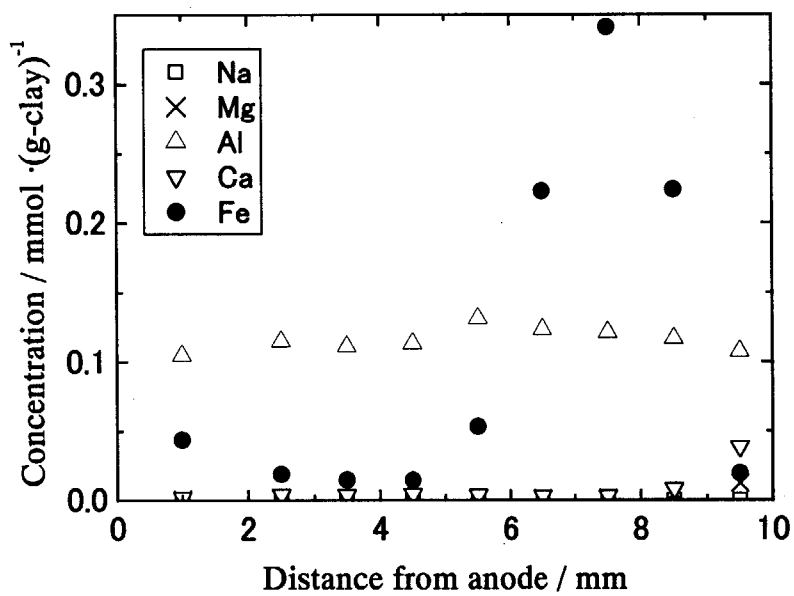


Fig. 17 カオリナイト中の陽イオンの濃度分布
(8.0V、通電24時間後)

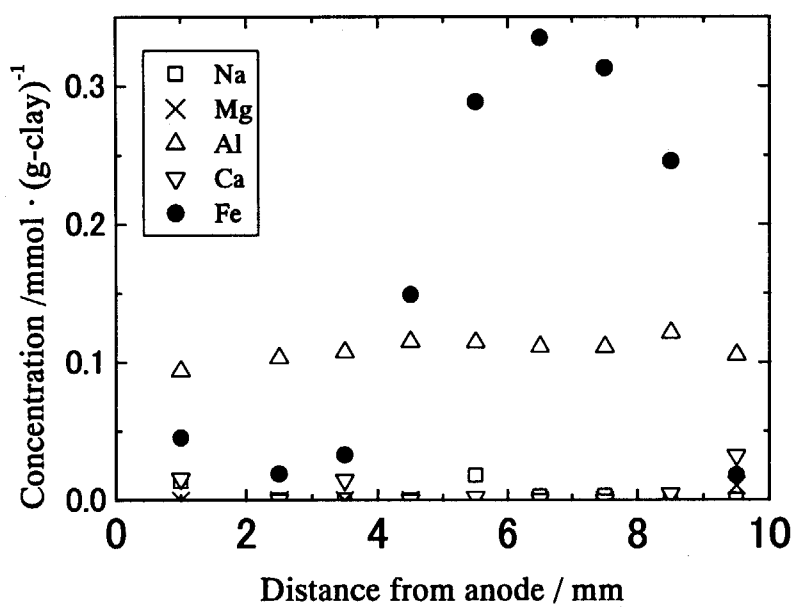


Fig. 18 カオリナイト中の陽イオンの濃度分布
(8.0V、通電48時間後)

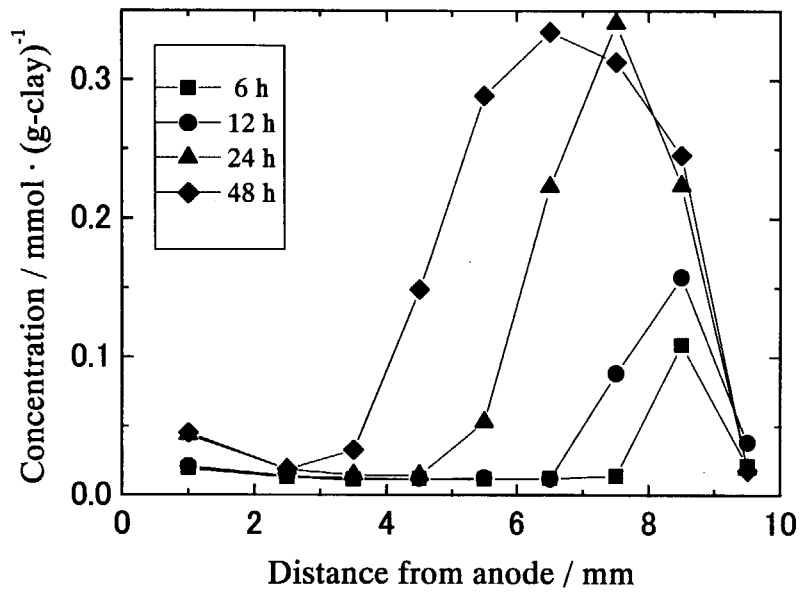


Fig. 19 鉄陽電極界面動電処理中の Fe 濃度分布の経時変化
(カオリナイト試料、電極間電位：8.0V)

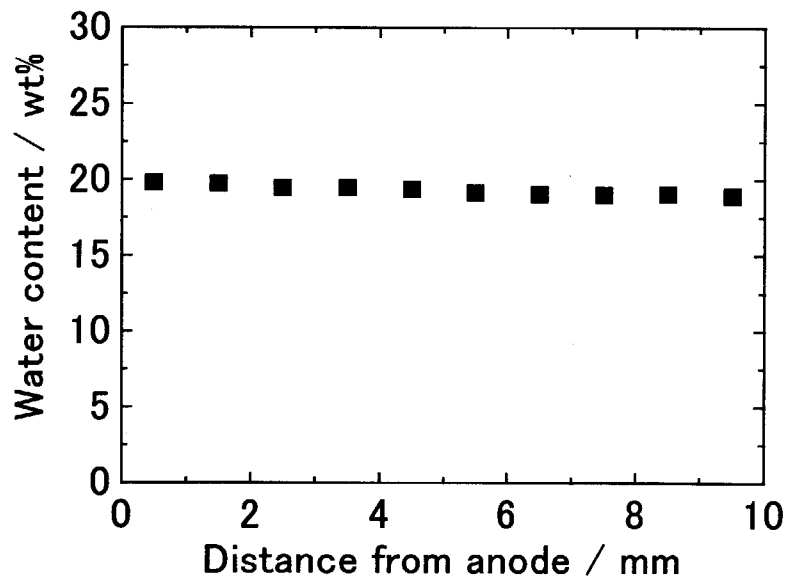


Fig. 20 カオリナイトの含水率分布
(通電前)

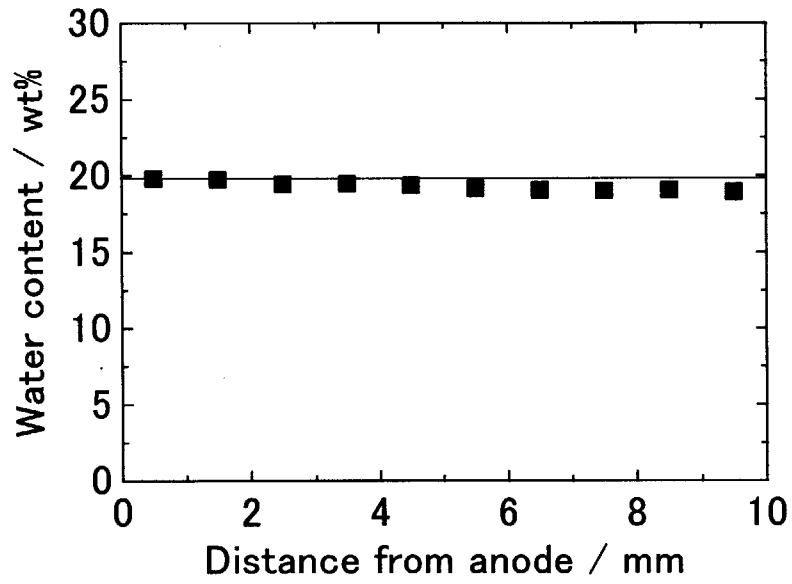


Fig. 21 カオリナイトの含水率分布
(通電48時間後、電極間電位：8.0V)

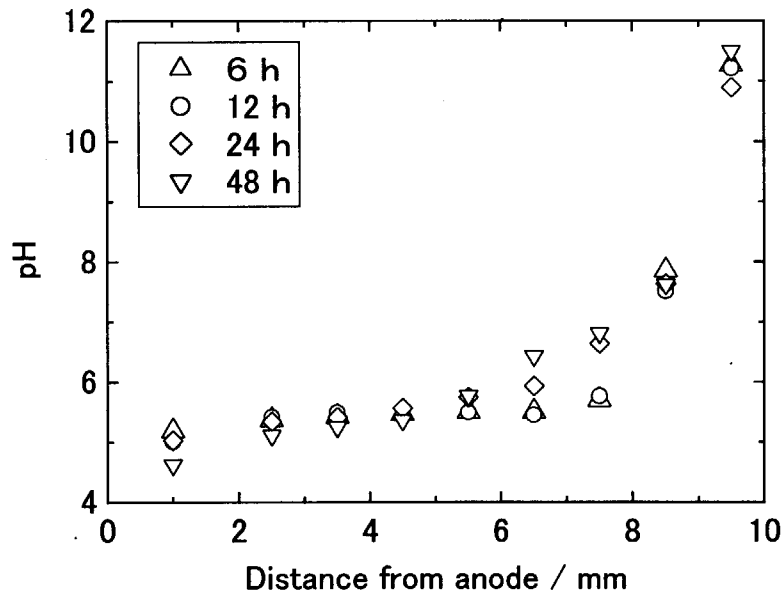


Fig. 22 カオリナイト試料の pH の経時変化

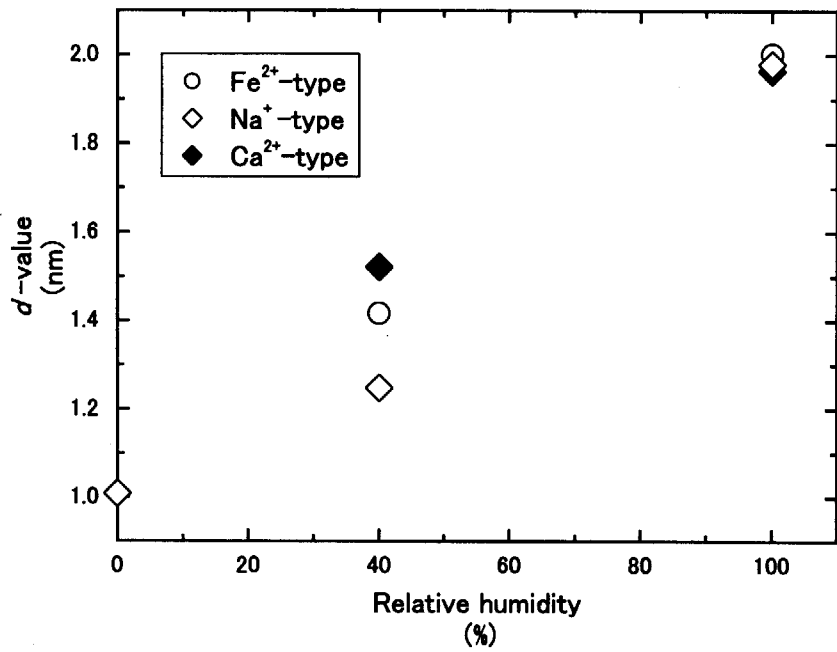


Fig. 23 X線回折によって求めたFe型モンモリロナイトの底面間隔

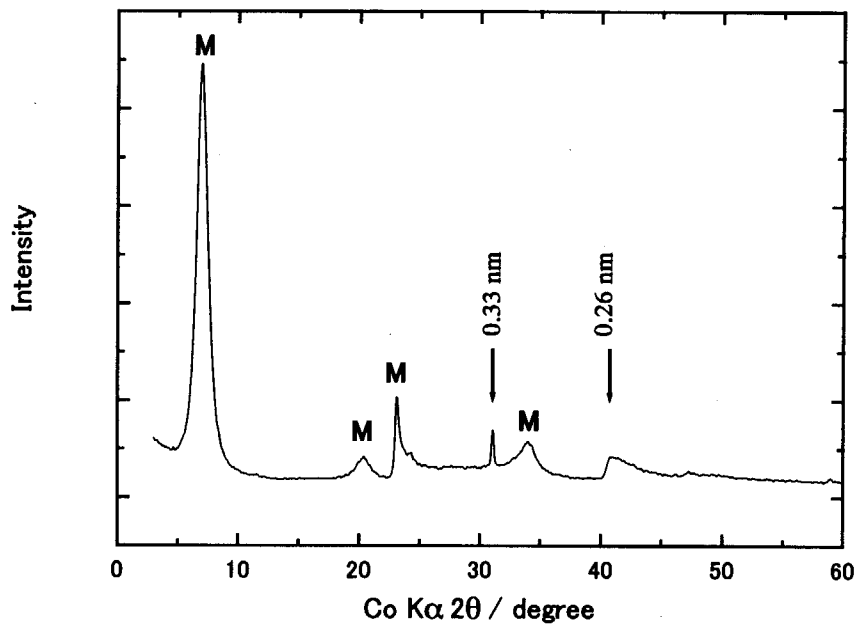


Fig. 24 酸化Fe型モンモリロナイトのX線回折プロファイル
(M: モンモリロナイト)

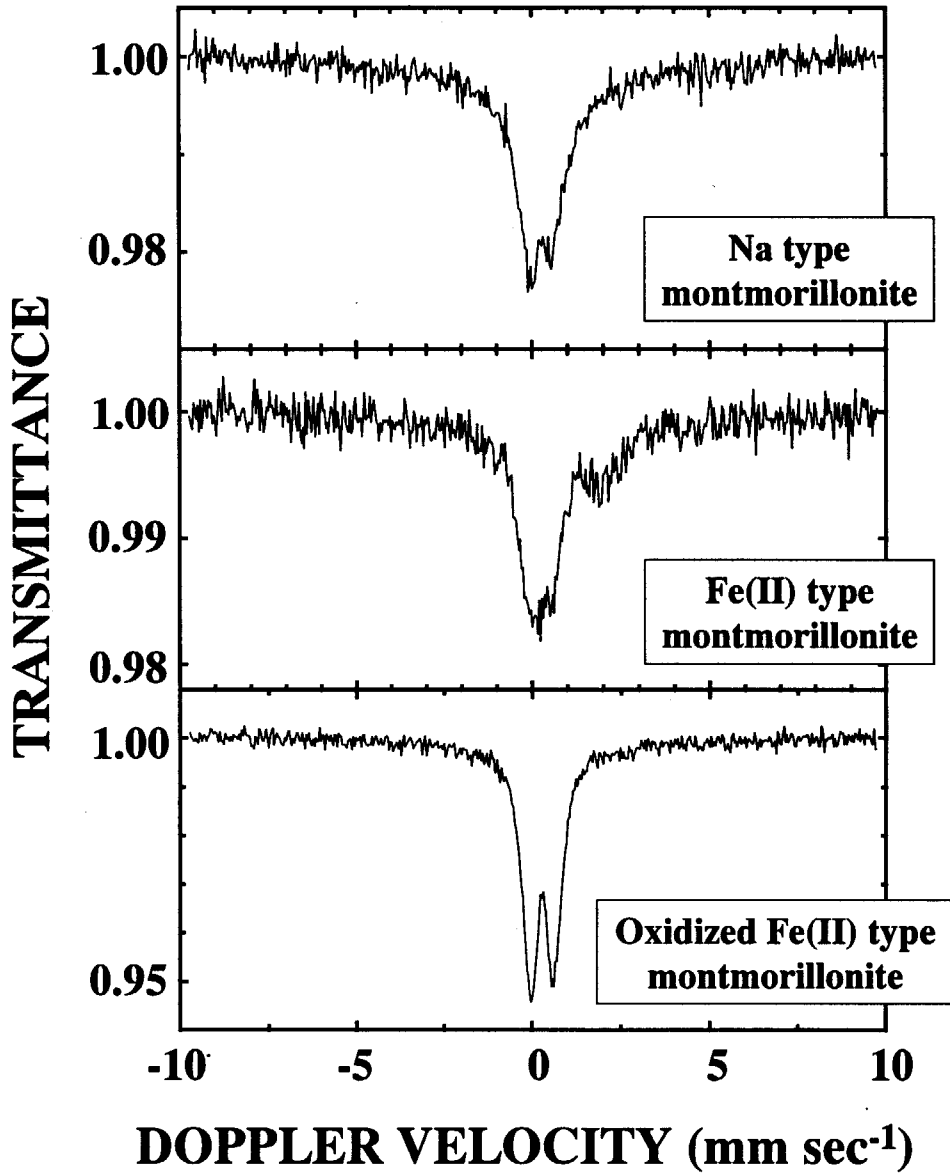


Fig. 25 Na 型モンモリロナイト、Fe 型モンモリロナイトおよび酸化 Fe 型モンモリロナイトのメスバウアースペクトル

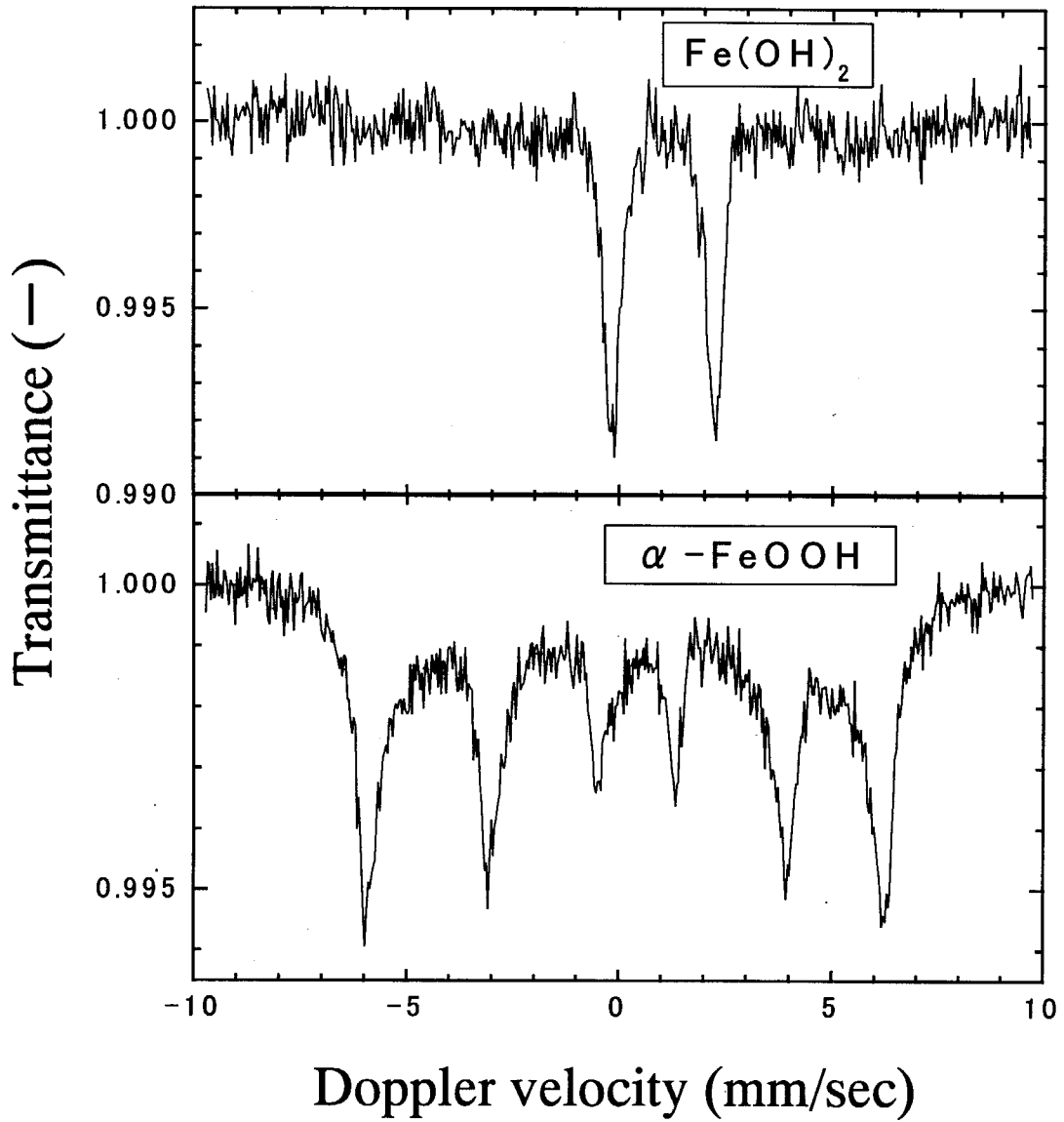


Fig. 26 水酸化第一鉄 (Fe(OH)_2) および酸化水酸化鉄 ($\alpha\text{-FeOOH}$) のメスバウアースペクトル

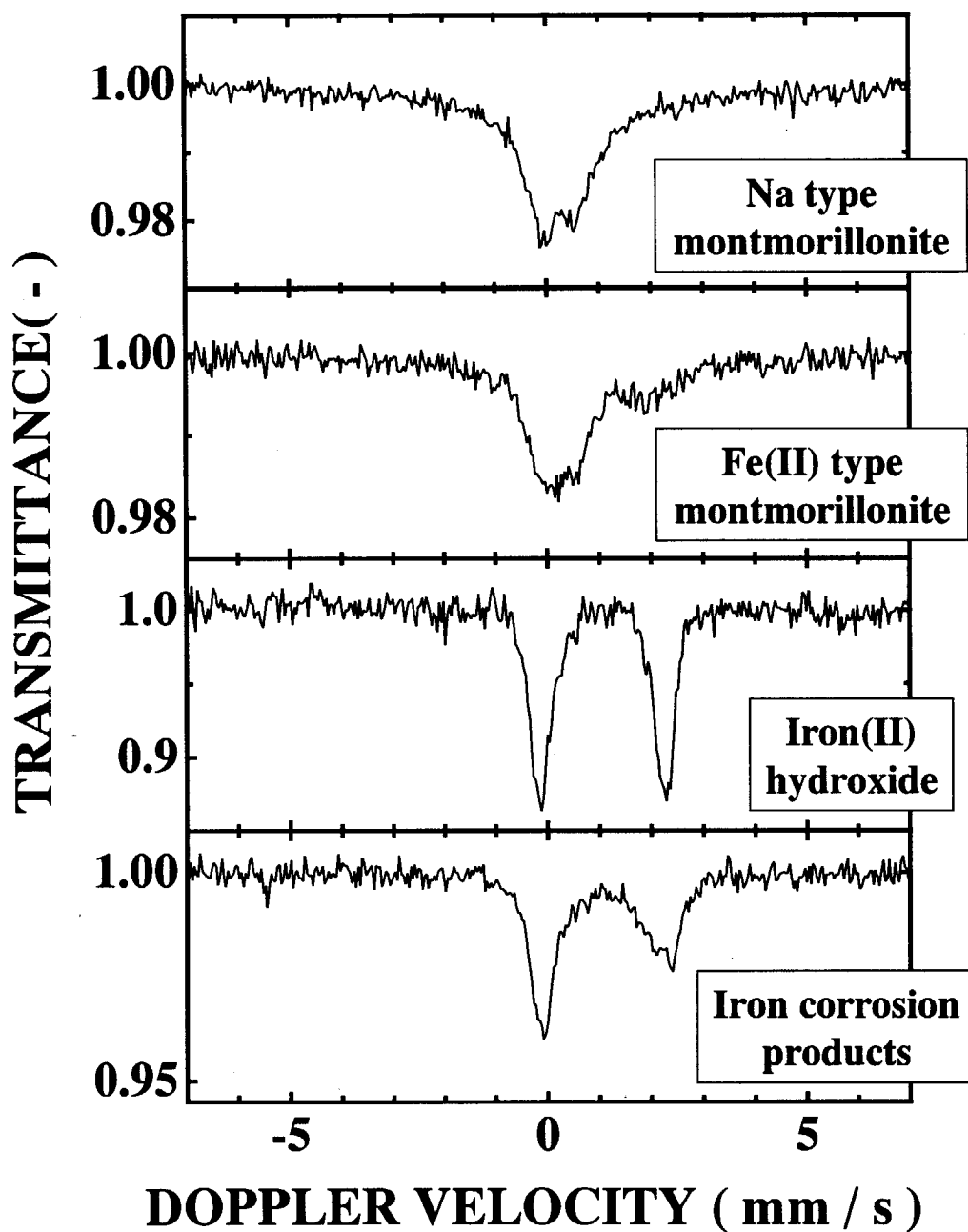


Fig. 27 Na型およびFe型モンモリロナイト、水酸化第一鉄ならびに界面動電法によってモンモリロナイト中に形成した鉄腐食生成物層のメスバウアースペクトル

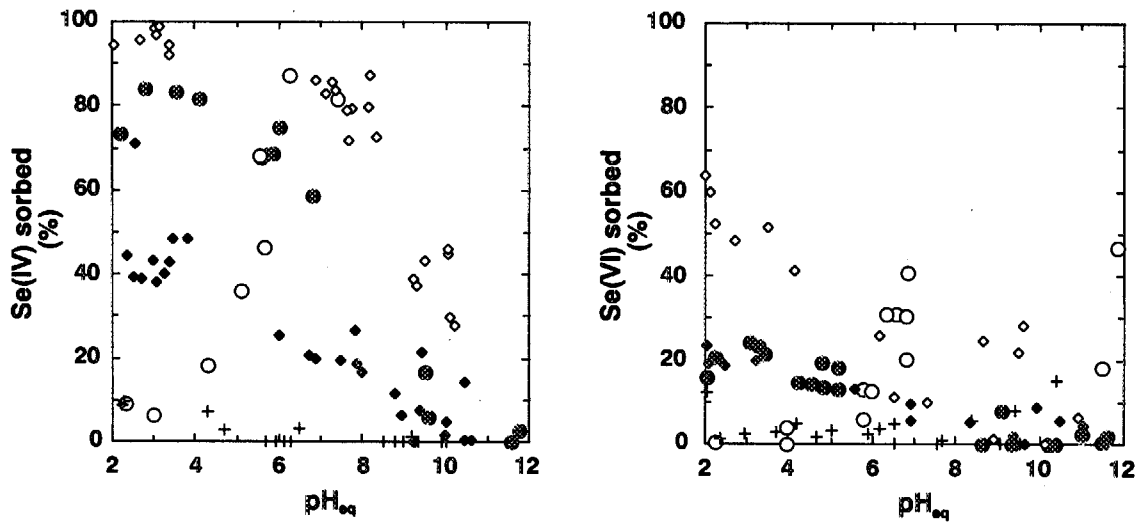
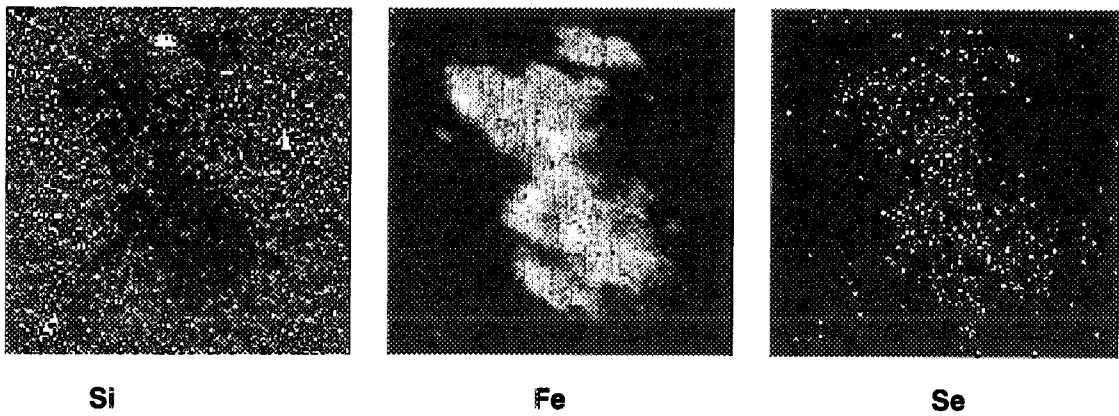


Fig. 28 Se(IV)およびSe(VI)の収着率の $\text{pH}_{\text{c}q}$ 依存性

○: Fe-montmorillonite, ●: oxidized Fe-montmorillonite, + : Na-montmorillonite,
 ◇: $\alpha\text{-FeOOH}$, ◆ : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



Si

Fe

Se

Fig. 29 Na型モンモリロナイトと $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合物中のSi、FeおよびSeの分布

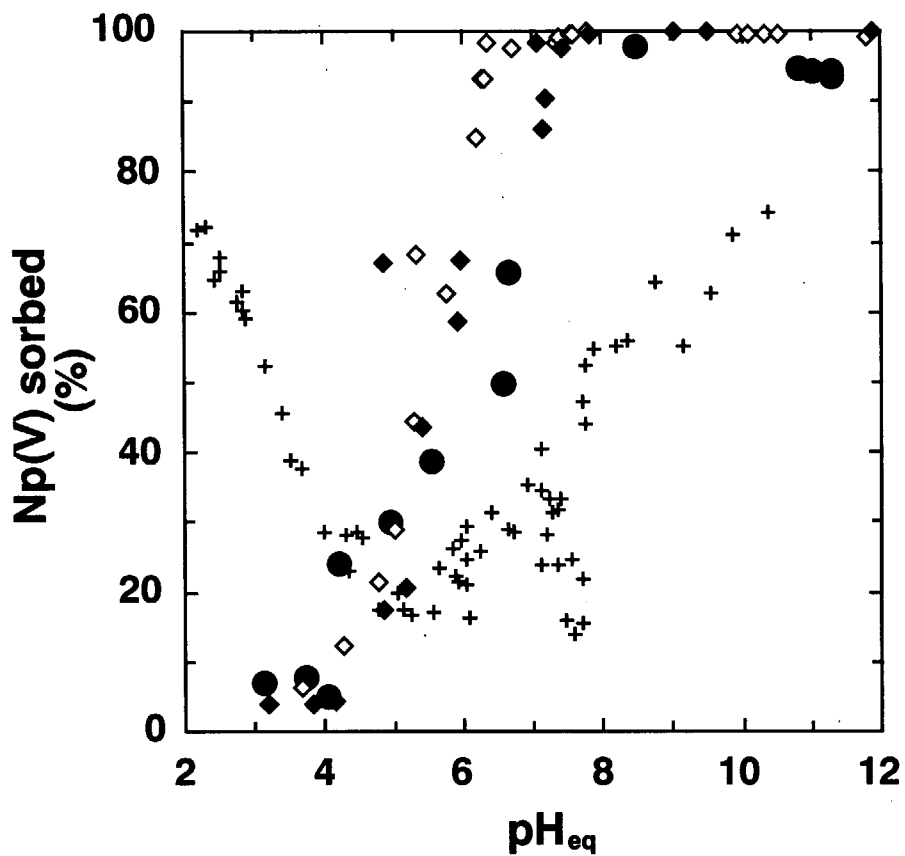


Fig. 30 酸化 Fe 型モンモリロナイト、Na 型モンモリロナイト、 α -FeOOH
および α -Fe₂O₃ への Np(V) の吸着率の pH_{eq} 依存性

● : oxidized Fe-montmorillonite, + : Na-montmorillonite (data at a pH_{eq} < 8 are quoted from reference²⁰), ◇ : α -FeOOH, ◆ : α -Fe₂O₃

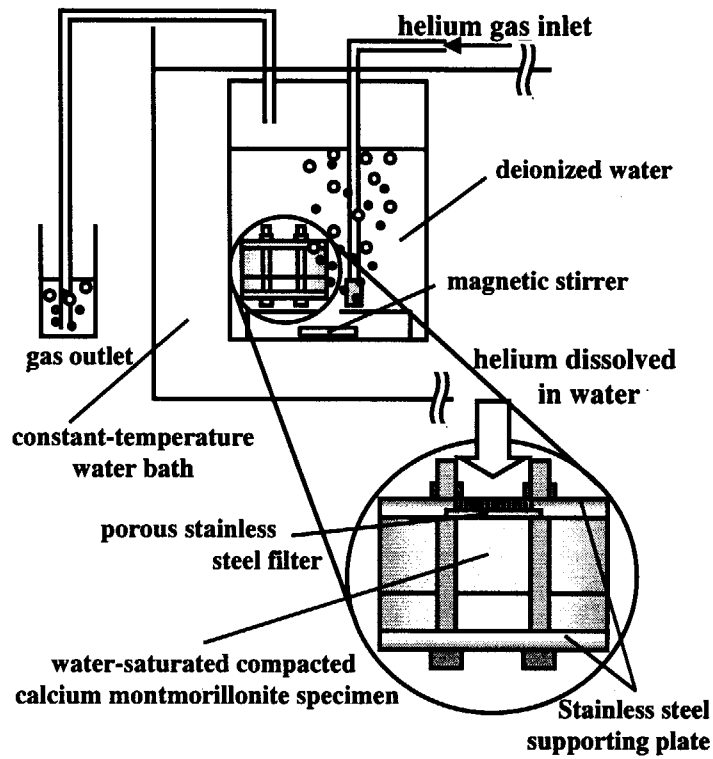


Fig. 31 モンモリロナイト試料へのヘリウムガスの拡散

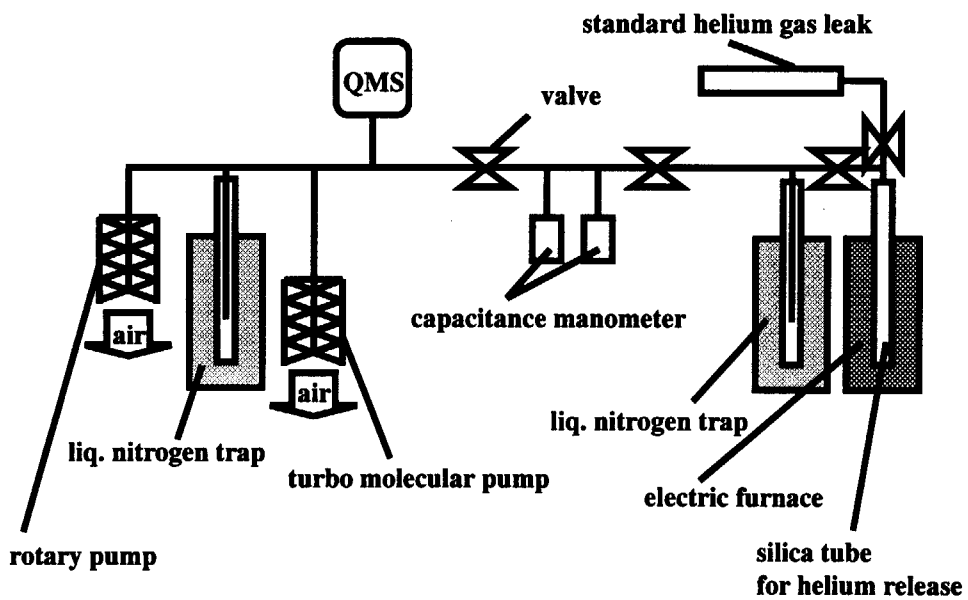


Fig. 32 ヘリウムガスの定量を行った真空系の概略図

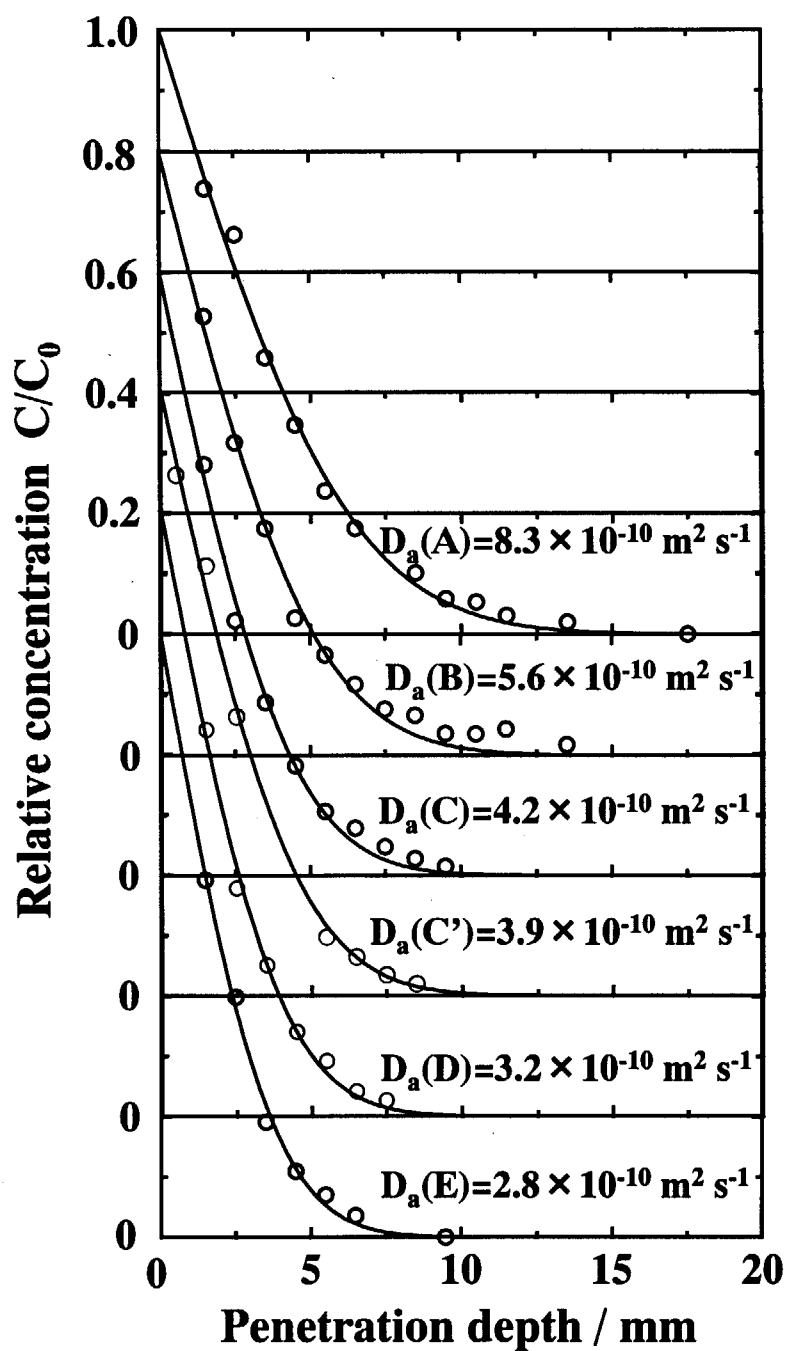


Fig. 33 水で飽和した圧密 Ca 型モンモリロナイト中のヘリウムの濃度分布

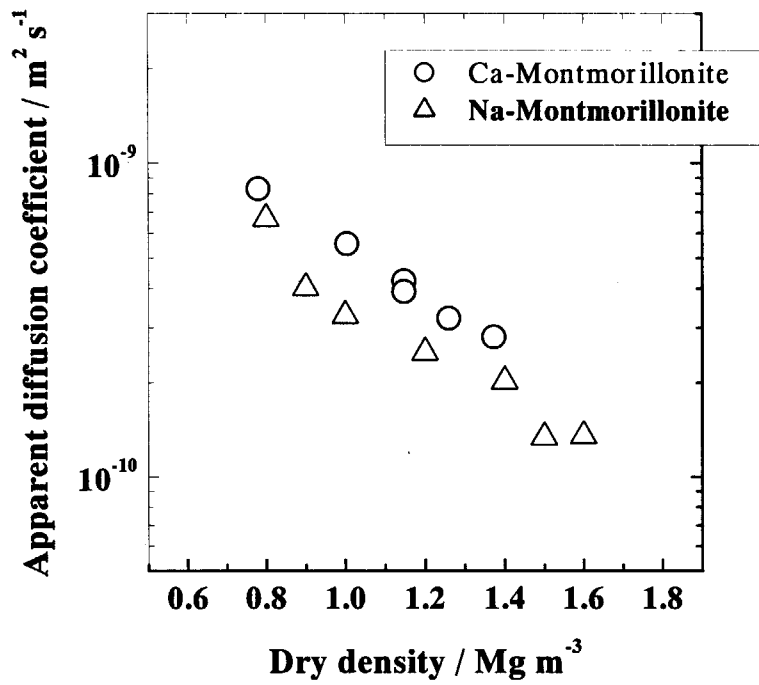


Fig. 34 モンモリロナイト中のヘリウムガスの見かけの拡散係数

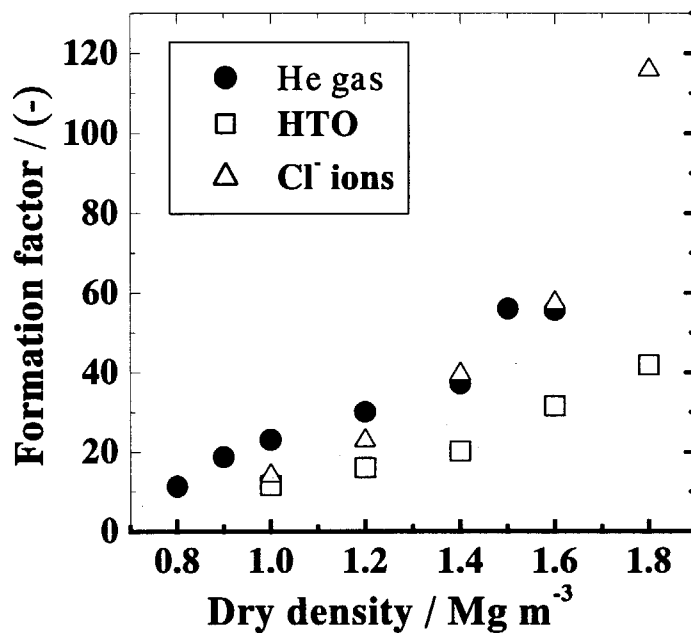


Fig. 35 ヘリウムガス、HTO および Cl⁻イオンの見かけの拡散係数から求めた Na 型モンモリロナイトの形状因子

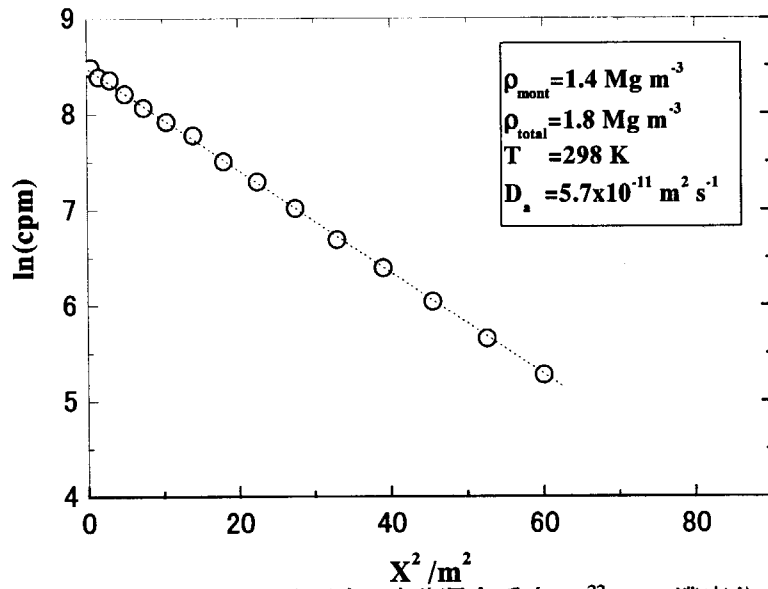


Fig. 36 モンモリロナイト-珪砂混合系中の ^{22}Na の濃度分布
 (乾燥密度: 1.8 Mg m^{-3} 、モンモリロナイト部分密度: 1.4 Mg m^{-3} 、拡散温度: 298 K)

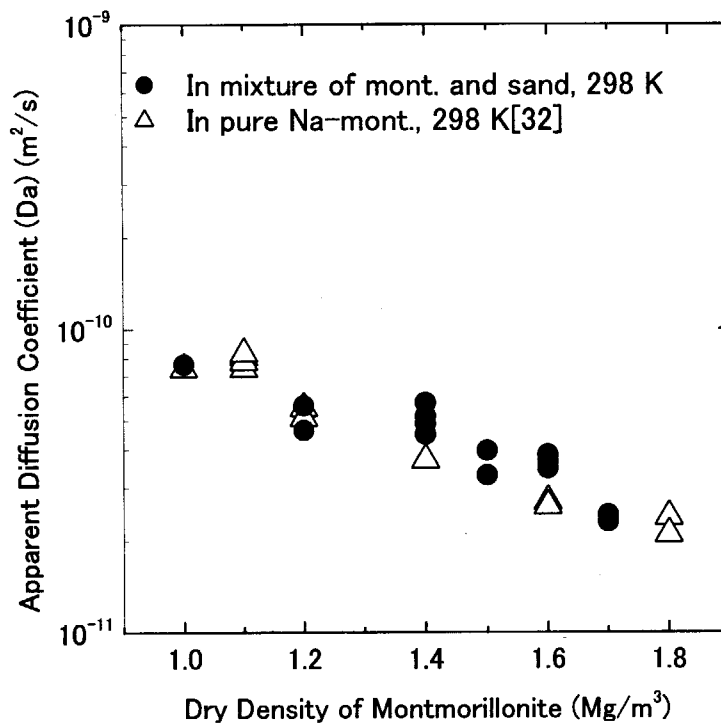


Fig. 37 モンモリロナイト-珪砂混合系およびモンモリロナイト単独系における Na^+ イオンの見かけの拡散係数のモンモリロナイト部分密度依存性

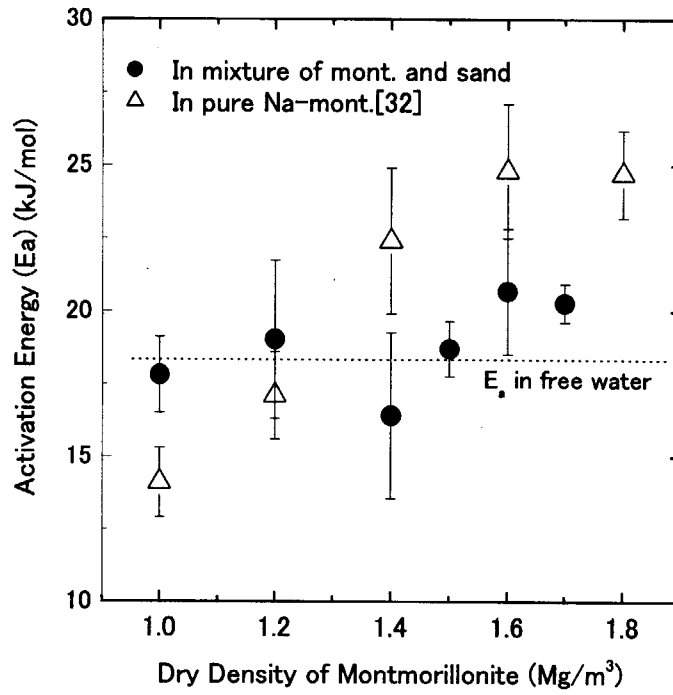


Fig. 38 珪砂混合系とモンモリロナイト単独試料における Na^+ イオンの拡散の活性化エネルギーのモンモリロナイト部分密度依存性

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10⁻¹⁹ J
1 u = 1.66054 × 10⁻²⁷ kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バール	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10⁻¹⁰ m
1 b = 100 fm = 10⁻²⁸ m²
1 bar = 0.1 MPa = 10⁵ Pa
1 Gal = 1 cm/s² = 10⁻² m/s²
1 Ci = 3.7 × 10¹⁰ Bq
1 R = 2.58 × 10⁻⁴ C/kg
1 rad = 1 cGy = 10⁻² Gy
1 rem = 1 cSv = 10⁻² Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar, barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N (=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s (N·s/m²) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))

動粘度 1 m²/s = 10⁴ St (ストークス) (cm²/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg (Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV	1 cal = 4.18605 J (計量法) = 4.184 J (熱化学) = 4.1855 J (15 °C) = 4.1868 J (国際蒸気表)
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸	
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹	
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵	
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹	仕事率 1 PS (仏馬力) = 75 kgf·m/s = 735.499 W
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹	
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸	
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1	

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹
	3.7 × 10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

鉄の酸化還元・元素濃集機能による能動的廃棄物処分および環境保全システムに関する基礎的研究(原子力基礎研究 H11-003)(委託研究)

R100

古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています