

# TRU 廃棄物処分システムにおける スメクタイト溶解挙動の評価研究

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2005 年 2 月

金沢大学

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,

Japan

© 核燃料サイクル開発機構

(Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2005

TRU 廃棄物処分システムにおけるスメクタイト溶解挙動の評価研究  
(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

佐藤 努\*

要 旨

TRU 廃棄物の地層処分施設においては、容器の充填や坑道支保、グラウトのための用途に多量のセメント系材料を使用することが考えられている。処分施設でのセメント材料の劣化は、初期に pH が 13.0 から 13.5 程度の高アルカリ間隙水が生成される。その高アルカリ地下水は移行して周囲の岩盤や処分場の健全性の向上のために設置されているベントナイトと化学的に反応する。これらの化学反応は、岩盤やベントナイトに期待する放射性核種の移行遅延能に大きく影響する。ベントナイトの主成分であるスメクタイトは、ベントナイト - セメント間隙水相互作用の初期段階で求められた性能のいくつかを失う可能性があり、TRU 廃棄物処分システムの性能評価を行う上で重要課題といえる。そこで本研究では、まず初めにスメクタイトの溶解速度に影響する因子や溶解速度を記述する速度式についてレビューした。次に、Na-モンモリロナイトの溶解挙動に及ぼす溶存シリカの影響について実験により調べた。異なる初期溶存シリカ濃度に調節した高アルカリ条件でのフロースルー溶解実験を様々な温度で実施した。また滴定実験は、比較のためにフロースルー溶解実験と同じ条件で行った。原子間力顕微鏡 (AFM) による観察より溶解速度を求めるため、フロースルー溶解実験前後の試料の *ex situ* 観察も行った。その結果、今回実験を行ったすべての温度で、Na-モンモリロナイトの表面滴定挙動に及ぼす溶存シリカ濃度の影響は認められなかった。これは、表面滴定の挙動はコロイドを含めたすべての粒子の平均的な挙動を表しているので、同じ桁の範囲内でわずかに認められるような傾向は有意な差として適切に定量化することができず、今回はその程度の影響のみしか認められなかった。AFM による *ex situ* 観察を併用したフロースルー溶解実験でも、比較的低濃度の溶存シリカで行った溶解では、溶解速度への影響は認められなかった。しかしながら、初期溶存シリカ濃度の高い溶解実験では、Na-モンモリロナイトの溶解は遅延されていた。この高溶存シリカ濃度における溶解速度の遅延は、おそらく遷移状態理論を基にした総括反応の一般式によって記述される平衡からのずれの程度のシフトによるものであると考えられる。

---

本報告書は、金沢大学が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当課室： 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分材料研究グループ

\* 金沢大学自然計測応用研究センター

Dissolution Kinetics of Smectite in Geological Repository System of TRU Waste  
(Document Prepared by Other Organization, Based on the Trust Contract)

Tsutomu Sato\*

ABSTRACT

Extensive use of cement for encapsulation, mine timbering, and grouting purposes is envisaged in geological repositories of TRU waste. Degradation of cement materials in the repositories can produce a high pH pore fluid initially ranging from pH 13.0 to 13.5. The high pH pore fluids can migrate and react chemically with the host rock and bentonites which were employed to enhance repository's integrity. These chemical reactions can affect the capacity of the rocks and bentonites in retarding the migration of radionuclides. Smectite, main component of bentonite, can lose some of their desirable properties at the early stages of bentonite-cement fluid interaction. This has been a key research issue in performance assessment of TRU waste disposal.

In this study, firstly, the factors affected on dissolution rate of smectite and equations describing dissolution rate were reviewed. Secondly, the effect of dissolved silica on the dissolution behavior of Na-montmorillonite was investigated. Bulk sample flow-through dissolution experiments at alkaline condition (pH 13.3) with different dissolved silica concentrations at different temperatures were performed. Titration experiments were also carried out at similar conditions. Atomic Force Microscopy (AFM) ex situ observations (i.e. on samples from flow-through experiments) was also performed to obtain the dissolution rate.

Current results from bulk sample surface titration experiments indicate that dissolved silica has no pronounced effect on the surface titration behavior of Na-montmorillonite at any temperature. However, the trends for the surface titration behavior represent the averaged behavior of all particle sizes (i.e. including colloids) such that within an order of magnitude change cannot be quantified appreciably. Bulk flow-through dissolution experiments coupled with ex situ AFM observations indicate that there is also no effect of dissolved silica with comparatively low concentration of the reacting solution on dissolution rate of Na-montmorillonite. However, at high dissolved silica concentration of the reacting solution, the dissolved silica appears to be retarding the dissolution rate of Na-montmorillonite. The retardation may only be due to the shifting of the deviation from equilibrium describing by generalized form for overall reactions based on the Transition State Theory.

---

This work was performed by Kanazawa University under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Materials Research Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works.

\* Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University

## 目次

1. はじめに .....	1
2. スメクタイトの溶解速度に影響する因子と溶解速度式.....	2
2.1 温度の影響 .....	2
2.2 pHの影響 .....	2
2.3 反応表面積および表面種の影響.....	3
2.4 触媒・抑制溶存種の影響.....	4
2.5 溶解平衡からのずれの大きさの影響と溶解速度式 .....	4
3. 試料および実験.....	7
3.1 試料.....	7
3.2 実験 .....	7
3.2.1 溶解実験 .....	7
3.2.2 原子間力顕微鏡(AFM)観察.....	8
3.2.3 酸塩基滴定実験.....	8
4. 結果と考察.....	10
4.1 異なる温度および初期シリカ濃度での溶解実験.....	10
4.2 異なる温度および初期シリカ濃度での酸塩基滴定実験.....	12
5. おわりに .....	14
6. 参考文献 .....	15

## 表 目 次

表-1	フロースルー溶解実験(50 )終了後における溶存シリカ濃度(ICP-AES により測定).....	17
-----	---	----

## 図 目 次

図-1	セメントの劣化に伴う間隙水の pH の変化.....	18
図-2	pH をパラメータとしたスメクタイト溶解速度の変化.....	19
図-3	石英, 曹長石, カオリナイトの pH を関数とした速度の pH 依存性のアレニウス プロット.....	20
図-4	スメクタイト溶解速度の飽和度の影響。実践及び波線は(3)式の関数として得られた f(Gr)の2つのフィッティング.....	21
図-5	異なる式より計算された, 80 におけるスメクタイト溶解速度の飽和度の影響.....	22
図-6	本研究で用いたフロースルー実験系の概念図および写真.....	23
図-7	原子間力顕微鏡(JEOL 製 JSTM4200D).....	24
図-8	本研究で用いた酸 / 塩基連続滴定の実験概念図.....	25
図-9	実験後の試料の XRD プロファイル (50 , バッチ実験).....	26
図-10	実験後の試料の XRD プロファイル (70 , バッチ実験).....	27
図-11	溶存シリカ濃度の経時変化 (70 , バッチ実験).....	28
図-12	実験後の試料の XRD プロファイル (50 , フロースルー実験).....	29
図-13	実験後の試料の XRD プロファイル (70 , フロースルー実験).....	30
図-14	溶出シリカ濃度の経時変化 (50 , フロースルー実験).....	31
図-15	溶出 Al 濃度の経時変化 (50 , フロースルー実験).....	32
図-16	溶存 Al から求めた溶解速度と Gr の関係 (70 , フロースルー実験).....	33
図-17	溶出シリカ濃度の経時変化 (70 , フロースルー実験).....	34
図-18	溶出 Al 濃度の経時変化 (70 , フロースルー実験).....	35
図-19	各反応後のモンモリロナイト粒子の底面積の頻度分布 (70 , フロースルー実験).....	36
図-20	48 時間反応させた後の試料の粒子底面積と 288 時間反応させた後の試料の粒子底 面積の頻度分布 (反応温度は 70 ).....	37
図-21	AFM を用いた粒子観察から求めた溶解速度と Gr の関係(黒丸は出発物質と 288 時間後の粒子の体積減少から求めた溶解速度を示す).....	38
図-22	AFM を用いた粒子観察から求めた溶解速度と Gr の関係(黒丸は 48 時間後と 288 時間後の粒子の体積減少から求めた溶解速度を示す).....	39
図-23	異なる溶存シリカ濃度に調整した溶液の酸滴定曲線.....	40
図-24	実験から得られた滴定曲線と FITEQL によって計算した滴定曲線.....	41
図-25	各反応温度におけるスメクタイト表面種の変化.....	42
図-26	異なる溶存シリカ濃度に調整した Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線 (25 ).....	43
図-27	異なる溶存シリカ濃度に調整した Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線 (50 ).....	44
図-28	異なる溶存シリカ濃度に調整した Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線 (70 ).....	45
図-29	溶出シリカ濃度が 1 μ M の時の Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線.....	46
図-30	溶存シリカ濃度が 5 μ M の時の Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線.....	47
図-31	溶存シリカ濃度が 5 μ M の時の Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線.....	47

## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物・TRU 廃棄物の地層処分では、地下水の止水、核種吸着や拡散場の確保による移行遅延のため、緩衝材としてベントナイトの使用が考えられている。しかし、坑道の支保やプラグ等として大量に使用予定のセメント系材料の劣化により発生する高アルカリ地下水によって、ベントナイトが変質・劣化して上述のような期待されている性能が失われる可能性がある。Atkinson and Guppy (1988)[1]によれば、長期にわたって生成された高 pH 地下水は 100 万年もの時間を経過することでおよそ中性付近まで減少するが、長時間 pH12.5 以上の高アルカリ溶液が母岩や人工バリアシステムと反応することが予想される (図-1)。したがって、このような高アルカリ環境下でのベントナイトの劣化メカニズムや溶解速度の理解がなければ、ベントナイトの設置を前提とした処分システムの安全評価の信頼性は得られない。地層処分の緩衝材システムの最適化や安全評価をする上で、高アルカリ環境下でのベントナイトの動態とその時間変化の基本的な理解に関するプライオリティは高く、処分技術の実証段階開始前までに完了しておかなければならない必須項目であると考ええる。

核燃料サイクル開発機構「わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性」(1999)[2]では、コンクリートの劣化に伴う高アルカリ性地下水による人工バリアや天然バリアへの影響について記述されている。ここでは、緩衝材の設置される環境として、緩衝材の最高温度が 100°C を超えない条件、間隙水 pH を 11 程度以下に抑えた低アルカリ性コンクリートの利用を基本としている。しかし、軟岩地域での処分を考えた場合、施工実績が多数あって比較的長期挙動の予測のためのデータが存在する普通ポルトランドセメントの使用を回避できるかどうかは微妙であり、依然として高アルカリ地下水の処分システムへの影響を定量的に評価する必要性は高い。

そこで、本報ではアルカリ環境下でのスメクタイトの溶解速度に影響する因子と、様々に提案されているスメクタイトや関連粘土鉱物の溶解速度導出のための式についてレビューを行い、現状の知見を整理する。また、TRU 廃棄物処分システムにおけるスメクタイト溶解挙動の評価で特に重要と考えられる高アルカリ条件における溶存シリカの影響を明らかにするため、異なる温度およびシリカ濃度における溶解実験と滴定実験を行い、その定量的取り扱いについて検討した。

## 2. スメクタイトの溶解速度に影響する因子と溶解速度式

Lasaga (1995, 1998)[3,4]は、以下のような不均一鉱物表面反応の一般式を提案している。

$$Rate = k_o \cdot A_{min} \cdot e^{-E_{app}/RT} \cdot a_{H^+}^{n_{H^+}} \cdot \prod_i a_i^{n_i} \cdot g(I) \cdot f(\Delta G_r) \quad (1)$$

ここで、 $k_o$ は定数、 $A_{min}$ は鉱物の反応表面積、 $E_{app}$ は見かけの活性化エネルギー、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $a_i$ 、 $a_{H^+}$ は種の活量および $n_i$ 、 $n_{H^+}$ は反応次数、 $g(I)$ はイオン強度( $I$ )の関数、 $f(\Delta G_r)$ はギブスの自由エネルギーの関数である。(1)式の、 $e^{-E_{app}/RT}$ は温度の影響、 $a_{H^+}^{n_{H^+}}$ はpHの影響、 $\prod_i a_i^{n_i}$ は $H^+$ 、 $OH^-$ 以外の触媒・抑制作用を示す溶存種の活量の影響、 $g(I)$ は反応溶液のイオン強度の影響、 $f(\Delta G_r)$ は平衡からのずれに関する影響を示している。このように、(1)式には、鉱物の溶解速度に影響すると考えられている全ての因子が含まれている。高レベル放射性廃棄物の地層処分では、温度や間隙水の化学的性質（化学組成やpH等）が経時変化する条件の中でベントナイトの寿命を評価する必要があるため、それぞれの項で表現される影響因子と溶解速度との関係について明らかにしておく必要がある。

### 2.1 温度の影響

溶解速度への反応溶液の温度の影響に関する研究が、様々なケイ酸塩鉱物に対して勢力的に行われてきた。また、速度論のみならず、溶解機構を議論するためにも溶解反応の活性化エネルギーが収集されてきた。しかし、溶解過程はいくつかの素過程が混在した複雑な反応で、それぞれの素過程に対する温度の影響を抽出するのは不可能である。Lasaga et al. (1994)[5]は、“見かけの活性化エネルギー (apparent activation energy)” という用語を用いて、実験的に求められる総括反応への温度依存性を説明した。Bauer and Berger (1998)[6]は、カオリナイトの溶解反応における活性化エネルギーが、KOH溶液の濃度に応じて  $33 \sim 51 \text{kJmol}^{-1}$  に変化することを報告した。また、Carroll and Walther (1990)[7]では、温度  $25 \sim 80^\circ\text{C}$ 、pH  $1 \sim 12$  の範囲で、カオリナイト溶解の見かけの活性化エネルギーを求めている。それによると、最小値はpH7で得られ、活性化エネルギーは高・低pH側の両方で増加した。類似した活性化エネルギーのpH依存性は長石においても報告され、アルカリ領域では  $E_{exp} = 6.94\text{pH}$  の関係が得られている。つまり、溶解の総括反応において、その見かけの活性化エネルギーは溶解速度の独立変数ではなく、反応溶液のイオン強度やpHにより変化する。高アルカリ領域でのスメクタイトの溶解に対してはHuertas et al (2001)[8]が  $30.5\text{kJmol}^{-1}(\text{pH}8)$  という値を示し、Bauer and Berger (1998)[6]はpH13程度で求めた値を用いて、pHによる見かけの活性化エネルギーは  $E_{exp} = 4.3\text{pH} - 3.9$  の関係から導き出されると報告している。Sato et al.(2003, 2004)[9,10]はpH8,9,10,11,12で見かけの活性化エネルギーを求め、 $E_{exp} = 6.80\text{pH} - 18.07$  の関係式を得ている。

### 2.2 pHの影響

溶解速度に及ぼす反応溶液のpHの影響に関する研究も、様々なケイ酸塩鉱物に対して勢力的に行われてきた。様々な鉱物の溶解速度は  $a_{H^+}^{n_{H^+}}$  ( $-1 < n_{H^+} < 1$ ) に比例し、その非線形な依存性は溶



液のプロトン活量ではなくて鉱物表面上のプロトン活量に依存しているためと説明されている[11-23]。プロトン促進溶解が鉱物のプロトン化した表面種の活量に線形比例するものや[15,20,22]、非線形な依存性を示すもの[13,14,16,17,19,21,23]が報告されている。

アルカリ領域でのスメクタイトの溶解速度に及ぼす反応溶液のpHの影響については、Bauer and Berger(1998)[6]、Huertas et al. (2001)[8]、Sato et al. (2003, 2004)[9,10]で詳細に検討されている。Bauer and Berger(1998)[6]では、 $\text{Rate} = k \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.15 \pm 0.06}(20^\circ\text{C})$ という関係式を得ている。Huertas et al. (2001)は、pH8で得られた溶解速度とBauer and Berger (1998)[6]が示した高アルカリ性領域での溶解速度を結びつけ、 $\text{Rate} = k \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.34}(20^\circ\text{C})$ という関係式を示している(図-2)。Sato et al. (2003, 2004)[9,10]は、溶解速度データが集中する中性領域と高アルカリ性領域間のギャップを埋めるとともに、溶解速度へのpH依存性に対する温度の影響の有無を確認するため、pH8-13、反応温度30、50、70°Cでフロースルー系の溶解実験を行っている。その結果、 $\text{Rate} = k \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.15}(30^\circ\text{C})$ 、 $\text{Rate} = k \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.21}(50^\circ\text{C})$ 、 $\text{Rate} = k \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.27}(70^\circ\text{C})$ という関係式を導き、反応温度は溶解速度のpH依存性にも影響し、温度が高いほどpH依存性が大きい。このことは、他のケイ酸塩鉱物でも報告されており、石英、Na長石、カオリナイトの溶解速度へのpH依存性は、反応温度によって大きく変わる([24]; 図-3)。

### 2.3 反応表面積および表面種の影響

溶解速度算出に当たって重要な変数に比表面積が挙げられる。スメクタイトをはじめとする粘土鉱物の溶解速度算出に当たっては、その簡便さも手伝って、 $\text{N}_2$ -BETの値によって計算されることが多い。これにはBET表面積を溶解反応表面積として取り扱うという前提条件が必要である。しかし、スメクタイトのBET表面積は、スメクタイト層の乾燥した集合体の外表面積であって、溶解反応溶液中での反応面積を反映しているという保障はどこにもない。特に雲母やスメクタイトのような層状珪酸塩では、最近の原子間力顕微鏡によるその場観察によって[25-28]、溶解は端面から優先的に起こり、表面積のほとんどを占める底面はほとんど寄与しないことが明らかにされている。BET法による表面積の測定では、粒子の底面と端面を区別することは不可能で、上述の前提条件に従うと反応表面積を過大評価することになり、結果として溶解速度を遅く見積もってしまう。Yokoyama et al. (in press)[28]では、高アルカリ溶液で満たした溶液セル中で原子間力顕微鏡観察を行い、反応過程における体積減少と観察から求めた端面積から、モンモリロナイトの溶解速度を算出し、フロースルー系の溶解反応実験から得られた速度との比較を行っている。

鉱物の溶解は表面反応なので、上述のように溶解速度への反応溶液のpH依存性は、溶液の $\text{H}^+(\text{OH}^-)$ の活量ではなくて鉱物表面上の溶解に寄与するサイトの活量に依存する。一昔前のアルミノケイ酸塩鉱物の溶解と表面電荷の関係はWalther (1996)[24]によくまとめられており、鉱物表面のプロトン化・脱プロトン化反応や溶解速度のpH依存性への反応温度の影響など、さまざまな条件における鉱物溶解反応での鉱物表面電荷の寄与が整理されている。しかし、スメクタイトに代表される粘土鉱物(フィロケイ酸塩鉱物)の表面は、結合が満たされている酸素底面と結合が満たされていない酸・塩基反応性を有する酸素端面の2種類から構成されていて、前者が後者の数十から数千倍の大きさを持つことである。スメクタイトの溶解は、酸性領域、アルカリ性領域とも結晶端面からの溶解が優勢で、多くのアルミノケイ酸塩鉱物の溶解は、反応溶液中でのシラノール、アルミノール表面官能基の電荷と密度によって説明されてきた。スメクタイトの溶解においても、Huertas et al. (2001)[8]は、アルカリ領域での溶解速度はスメクタイト端面における $\{>\text{AlO}-\}$ 濃度に比例し、 $\text{Rate} = 10^{-8.2} \{>\text{AlO}-\}$ という関係式を提示している。スメクタイト端面における溶解反応サイトの種類と量は、反応溶液のpHや温度の変数によって表現されるものなので、上述した見かけの活性化エネルギーのpH依存性なども説明可能となる。Cama et al. (2002)[29]によって示さ

れたカオリナイトの溶解速度に及ぼす反応溶液のpHと温度の影響を記述した速度式は、酸・塩基滴定曲線のフィッティングにより求められた経験的な関係式であり、さまざまな条件において溶解速度が算出可能である。また、表面シラノール・アルミノールの特性を記述することで、(1)式の  $e^{-E_{app}/RT}$ ,  $a_{H^+} \cdot n_{H^+}$ ,  $\prod a_i^{n_i}$ ,  $g(I)$ 項がまとめて表現できるかもしれない。しかし、複雑な化学組成を有するスメクタイトの端面化学が、シラノール、アルミノール表面官能基の電荷と密度によって説明可能である保障はなく、最近ではmultisite complexation (MUSIC)モデルによって結合の充足率と酸・塩基特性を予測して、化学組成と構造から予想されるすべての反応サイトの寄与を見積もる研究が数多く実施されてきており[30,31]、今後の進展に期待したい。

## 2.4 触媒・抑制溶存種の影響

ケイ酸塩鉱物の溶解速度は、一般的に低pH領域と高pH領域で速く、中性領域で最も遅い。したがって、 $H^+$ や $OH^-$ イオンは溶解を促進させ、それぞれプロトン促進溶解、水酸基促進溶解と呼ばれている。それゆえに、溶解反応と表面の酸・塩基特性の関係は緊密であることがわかる。天然では、その他にさまざまな無機・有機官能基が溶解を促進する。それに対して、触媒の表面吸着を抑制し、溶解速度を抑制する溶存種の存在も報告され、溶存Alやシリカがその代表例である(曹長石：[32]；カオリナイト：[33-35]；カリ長石：[36]；カイヤナイト：[32]；アナルサイム：[37])。スメクタイトの溶解ではBauer and Berger(1998)[6]やCama et al. (2000)[38]で詳細に検討され、Bauer and Berger(1998)[6]は高アルカリ領域での溶解速度は溶存シリカやAlの濃度には影響されないとし、Cama et al. (2000)[38]は弱アルカリ性領域で溶存Al濃度による抑制は受けず、溶存シリカ濃度の関数 ( $Rate=(3.7 \cdot 10^{-17}/C_{Si})$ ) で表されるような抑制を被ると報告している。しかしながら、Cama et al. (2000)[38]では、溶存シリカ濃度による溶解の抑制が(1)式の第5項(触媒・抑制作用)と第7項(反応溶液の飽和度の影響)の両方で説明可能で、反応溶液中の溶存シリカ濃度がどちらの項にどれだけ影響しているのかの区別はできていない。溶存Alに関しては、酸性領域でのカオリナイトの溶解反応で抑制因子として作用することが数多く報告されている[29,33,35,39]。現状では、高アルカリ領域におけるスメクタイトの溶解過程における溶存シリカ、Alの影響の詳細は不明のままであり、第7項の $\Delta G_r$ を計算する中で定量的に取り扱う他ない。

## 2.5 溶解平衡からのずれの大きさの影響と溶解速度式

溶存シリカ、Al濃度は、溶解反応に寄与する溶液の飽和度にも影響するため、鉱物表面種やその濃度に影響するだけでなく、直接 $\Delta G_r$ に影響を与える。特にベントナイトは、アルカリで比較的可溶性な非晶質シリカを含み、高レベル放射性廃棄物の処分場にはガラス固化体が大量に存在するので、ベントナイト中のスメクタイトの安定性を議論する場合に、溶存シリカ濃度の影響を無視することはできない。また、比較的移動の少ない地下水とスメクタイトの反応では、スメクタイトの溶解に及ぼす飽和度の影響も十分考慮しなければならない。

(1)式の最後の項の  $f(\Delta G_r)$ は、遷移状態理論(TST)を基にした溶解素反応の平衡からのずれの大きさに関わる変数である。しかし、総括反応の  $f(\Delta G_r)$ を先験的に予測するのは困難なので、(2)式のように一般化されている。

$$f(\Delta G_r) = 1 - \exp\left(\frac{\Delta G_r}{\sigma \cdot RT}\right) \quad (2)$$

ここで  $\sigma$  は係数である。この(2)式を用いて、いくつかの実験的手法で求められたシリカや石英、カリ長石やカイヤナイトの溶解キネティクスが記述されている[40-42,36,32,43,35]。しかし、シリカ、ギブサイト、曹長石の溶解キネティクスの研究では、たとえ平衡に近い条件でも速度は  $\Delta G_r$  に対して非線形な関係となり、Nagy and Lasaga (1992)[44]では、ギブサイトの溶解に対して以下のような関係式を提案されている。

$$f(\Delta G_r) = 1 - \exp\left(m \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right)^n\right) \quad (3)$$

$m$  や  $n$  は係数である。(3)式は第一原理に則ったものではなく経験式であるので、ここにある  $m$  や  $n$  の係数に物理的な意味はない。

Cama et al. (2000)[38] は溶解速度と  $\Delta G_r$  の関係を詳細に調べ、図-4 に示されたデータのフィッティングから、以下のような溶解速度式を提案している。

$$\text{Rate} = -8.1 \times 10^{-12} \cdot \left(1 - \exp\left(-6 \times 10^{-10} \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right)^6\right)\right) \quad (4)$$

この式の初めにある定数は、Cama et al. (2000)[38]が実験を行った  $80^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}8.8$  で求めた溶解速度定数であるので、その他の条件の時には使えない。ただし、Cama et al. (2000)[38]は以下の式でもよくフィッティングするので、ベストフィットのためにはより多くのデータが必要であると述べている(論文では  $n$  の値が 3 となっているが、おそらく  $n=4$  の間違いであろう)。

$$\text{Rate} = -8.1 \times 10^{-12} \cdot \left(1 - \exp\left(-9 \times 10^{-7} \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right)^4\right)\right) \quad (5)$$

図-5 には、(2),(4),(5)から計算した  $\Delta G_r$  と溶解速度の関係を示す。また、(2)式の  $\sigma$  に係数 10 を代入して計算した結果も掲載した。(2)式と(4),(5)式では溶解速度と  $\Delta G_r$  の関係が異なることは明らかで、どの式を使うかによってスメクタイトの寿命が大きく異なってくる。ここで問題となるのは、経験式にせよ、(4)や(5)式の定数以外の経験的な関係式が他の温度や  $\text{pH}$  条件で適用できるか否かということになる。ちなみに、Metz et al. (2002)[45] はスメクタイトの溶解速度を  $50^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}3$  で求め、以下のような式でフィッティングされることを報告している。

$$\text{Rate} = -k \cdot \left(1 - \exp\left(-2 \times 10^{-8} \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right)^5\right)\right) \quad (6)$$

Metz et al. (2002)[45]で示されたように、異なる温度、 $\text{pH}$  においても同様な非線形回帰曲線が得られるようであるが、処分の安全評価上は高アルカリ条件での回帰曲線が求められる。

Sato et al. (2003, 2004)[9,10] は、 $\text{pH}8-13$ 、反応温度  $30, 50, 70^\circ\text{C}$  でフロースルー系の溶解実験を行い、スメクタイトの溶解速度に対する温度と  $\text{pH}$  の影響を複合した溶解速度式(7)を提示している。

$$Rate = 4.74 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-39.6/RT} \cdot \frac{177 \cdot e^{20.4/RT} \cdot a_{OH^-}}{1 + 177 \cdot e^{20.4/RT} \cdot a_{OH^-}} + 1.70 \cdot e^{-69.7/RT} \cdot \frac{0.0297 \cdot e^{23.5/RT} \cdot a_{OH^-}}{1 + 0.0297 \cdot e^{23.5/RT} \cdot a_{OH^-}} \quad (7)$$

その他の溶解速度式として、圧縮ベントナイトの溶解実験から求められた Nakayama et al. (2004)[46]の(8)式やイライトのバッチ溶解実験で求められた Köhler et al. (2003)[47]の(9)式がある。

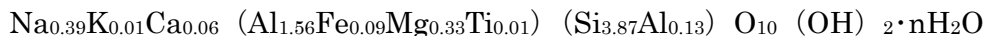
$$Rate = (0.013 \pm 0.007) \exp\left(\frac{-(3.7 \pm 0.2) \times 10^4}{RT}\right) \quad (\text{pH14 の場合}) \quad (8)$$

$$Rate = 2.2 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-46 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) a_{H^+}^{0.6} + 2.5 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-14 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) + 0.27 \exp\left(\frac{-67 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) a_{OH^-}^{0.6} \quad (9)$$

### 3. 試料および実験

#### 3.1 試料

本研究で用いた試料は、本邦において高レベル放射性廃棄物処分の緩衝材候補材料として最も詳細に調べられてきた山形県月布産ベントナイト（商品名：クニゲルV 1）から精製抽出した粉末状のモンモリロナイト（クニピア-P：Kp）である。なお、蛍光 X 線分析によって求められた出発試料の化学構造式は次のようである。



#### 3.2 実験

##### 3.2.1 溶解実験

本研究では、異なる溶存シリカ濃度の高アルカリ溶液を用いて、閉鎖系であるバッチ溶解実験と開放系であるフロースルー溶解実験を行った。

###### (1) バッチ溶解実験

反応溶液は 0.3M の NaOH (pH13.3) にメタケイ酸ナトリウムを溶解させ、溶存シリカ濃度が 0, 10, 50, 100, 250, 500 $\mu$ M になるように調整した。本溶存シリカ濃度は、溶液の溶存シリカ濃度が異なることにより、モンモリロナイトに対する飽和度(SI)が-1~-7 程度になるように設定したものである。反応温度は先行研究との比較のため 50 $^{\circ}$ C 及び 70 $^{\circ}$ C とした。固液比は 1 : 1000 とし、1, 3, 5, 7, 11, 14 日で溶液及び固相の回収を行い分析に供した。

###### (2) フロースルー溶解実験

フロースルー溶解実験は、流速、固液比、input 溶液のイオン強度などを制御することにより、一定の条件における溶解速度を測定することができる。溶解実験は一定温度に保ったウォーターバスに浸した攪拌反応容器（体積 120mL）を用いて行った。流速はペリスタリックポンプによって制御し、0.2ml/min に固定した（この流速の場合、反応溶液の滞留時間は 10 時間となる）。反応容器は、一定条件で長期に溶解実験を行うため、本研究のために開発したものである。過去の研究では大きく分けて 2 種類の反応容器が使用されている。Furrer et al. (1993)[48] で用いられている反応容器は、反応容器を回転することにより、溶液を攪拌している。しかし、この研究では、出口のフィルター付近に試料が凝集することにより溶解反応が妨げられてしまうことが報告されている。これは満タンに溶液を満たした反応容器を上下左右に動かし攪拌しても、十分な攪拌にならないことが原因である。それに対して Cama et al.(2000)[38]で用いられた反応容器は、マグネットスターラによりテフロン製の攪拌棒回転させることによって溶液を攪拌している。本研究で用いた反応容器は、Cama et al.(2000)[38]で用いられた反応容器に改良を加えてオリジナルの反応容器を考案したものである。フロースルー溶解実験を行うにあたり最も問題となるのは、先に述べたようにフィルターに試料が詰まってしまい、長期の実験が継続できないことである。Cama et al. (2000) [38]では実験自体成功しているが、実験に用いた試料が純粋なモンモリロナイトと言えず、純粋なモンモリロナイトを実験試料として用いる本研究では、Cama et al.(2000)[8]で用いられた反応容器では不十分であると考えられる。そのため本研究では、スメクタイトが高いイオン強度で凝集・沈降する性質に着目し、反応容器を縦長にすることにより、フィルターが試料によって目詰まりしないような反応容器を考案した。図-6 は、本研究に用いた反応容器と実験概要を示している。定常状態への到達は output 溶液の pH やシリカ濃度によって確かめ、定常状態に達した後溶解速度を求め

た。

溶液はバッチ実験と同様に 0.3M の NaOH(pH13.3) を用い、固液比は 1:1000、温度は 50°C 及び 70°C で行った。溶存シリカ濃度は 0, 0.5, 5, 10, 50, 100, 250, 500 $\mu$ M とした。溶解実験は一定温度に保ったウォーターバスに浸した攪拌反応容器 (体積 120mL) を用いて行った。流速はペリスタリックポンプによって制御し、0.2ml/min に固定した (この流速の場合、反応溶液の滞留時間は 10 時間となる)。溶液の回収は 50°C における実験では 6, 12, 18, 24 時間以降 12 時間おきに最大 168 時間(7 日間)まで、70°C においては 6, 12, 18, 24, 36, 48 時間以降 24 時間おきに最大 288 時間(12 日間)まで行った。インプット溶液及びアウトプット溶液は、空気中の二酸化炭素との反応による pH の低下を防ぐため高純度窒素ガスを用いて窒素雰囲気下に保たれたグローブボックス内にて作成、保存、回収した。

### (3) 溶存元素濃度の測定

いずれの溶解実験も、回収した溶液については、分光光度計(日本分光製 V-550)を用いてモリブデンブルー法によりシリカ濃度を、ICP-MS により Al, Fe, Mg, Ca の濃度を測定した。

### (4) 溶解後の固相のキャラクタリゼーション

溶解実験後の固相試料は遠心分離器を用いて回収した。回収された試料のキャラクタリゼーションは、XRD 回折分析及び AFM(原子間力顕微鏡) を用いた粒子観察を行った。

モンモリロナイトの変質や二次鉱物生成の確認のための XRD 測定は、理学電機製粉末 X 線回折装置 RINT1200 を用いた。測定は、Cu の管球を用い、管電圧-管電流:40kV-30mA、走査速度:1°/min、DS スリット:1[1/2]°, SS スリット:1[1/2]°, RS スリット:0.15mm の条件で行なった ([ ] 内は定方位試料の測定条件)。測定試料は、まず試料 10mg を少量の水で分散させた後、エチレングリコールを一滴加え混ぜ合わせ、スライドガラスに均一に塗布して乾燥させて作成した。

## 3.2.2 原子間力顕微鏡(AFM)観察

モンモリロナイト粒子の反応表面積測定および溶解反応前後での体積減少の測定ため、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行った。AFM観察は、JEOL製のJSTM4200D(図-7)を用いて行った。観察試料は、まず脱イオン水を加えて 100ml/Lの分散液を作成し、30 分間超音波洗浄器により分散させた。分散後、分散液を白雲母板(8mm×8mm)上に 40 $\mu$ L滴下し、20 分後に余分な懸濁液をろ紙で吸い取り室温で風乾させることにより作成した。試料は室温(22°C)でSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のピラミット型カンチレバーを用いてコンタクトモードで観察した。観察した粒子は、装置に付属された画像処理ソフトと Canvas v.9.0.2 を用いて、粒子の底面積、周囲、粒子の厚さを測定した。観察結果、モンモリロナイトの密度 (2.7g/cm<sup>3</sup>)、および基本層のc軸方向の高さ(0.955nm ; [27])を用いて、底面、端面とその総和の比表面積を算出した。

## 3.2.3 酸塩基滴定

酸・塩基連続滴定は、まず 80ml の 0.3M NaCl 溶液に 0.4g の Na 型モンモリロナイトを分散させた懸濁液を作成し、密閉容器内で純窒素ガスを用いてバブリングした。粘土懸濁液に添加したシリカ濃度は 1~10 $\mu$ M の範囲である。それ以上の溶存シリカを加えた系では、溶存シリカによる pH 緩衝のために、本研究で行っている現実的な滴定・測定間隔では対処できないためである(連続的低の場合、滴定間隔を数時間に設定しなければならないであろう)。また、溶存シリカを含まない粘土懸濁液の滴定も対照実験として行った。設定した範囲内の濃度における溶存シリカによる

緩衝作用について評価するために、同等の条件下でシリカが溶存溶液（モンモリロナイト試料を含まない）の断続滴定実験も行った。

滴定実験は PSI による先行研究[49]に準じて行った。酸性における滴定実験は、まず、NaOH 溶液を粘土懸濁液に添加し、初期 pH を 10 に調製した。その後、粘土懸濁液に 10  $\mu$ L の 1M あるいは 0.1M の HCl を添加して pH4 まで滴定した。塩基滴定では粘土懸濁液の初期 pH を HCl 溶液によって pH4 に調整した。その後、1M あるいは 0.1M の NaOH 溶液を用いて pH10 まで滴定した。酸あるいは塩基の初期添加量は溶存シリカの断続滴定結果から決定した。滴定実験における CO<sub>2</sub> の影響を最小限にするために、粘土懸濁液と滴定実験に用いた HCl 溶液および NaOH 溶液は、実験開始前に 1 時間純窒素ガスでバブリングを行った。滴定実験は 25, 50, 70°C で実施した。滴定実験中の酸または塩基の添加は 3 分置きに行った。今回用いた実験系の概念図を図-8 に示す。

## 4. 結果

### 4.1 異なる温度および初期シリカ濃度での溶解実験

#### (1) バッチ溶解実験

バッチ溶解実験では、1～11 日で固相と液相のサンプルを回収した。回収した固相の 50℃、70℃における XRD プロファイルをそれぞれ図-9, 10 に示した。その結果、50℃において 3 日以降に、70℃においては 11 日目にアナルサイムの明瞭なピークが確認された。また、70℃においてシリカを加えた実験については、アナルサイムの生成は確認されなかった。また溶存シリカ濃度の経時変化を図-11 に示す。溶存シリカ濃度が時間の経過とともに増加し、反応 5 日後あたりからその増加量が低下した。これは、後述するように、定常状態に達する前の初期の速い溶解によるためか、溶液中の溶存元素濃度の増加にともなって溶解が遅延されたためだと推測される。

#### (2) フロースルー溶解実験

50℃と 70℃で行ったフロースルー溶解実験後試料 XRD パターンをそれぞれ図-12, 13 に示した。初期溶存シリカ濃度に関係なく、XRD パターンからは両実験ともに二次鉱物の生成は認められない。このことから、本フロースルー溶解実験では、アナルサイムなどの二次鉱物により溶液組成がコントロールされることなく、理想的には非晶質シリカに未飽和な濃度では、溶存シリカ濃度はスメクタイト溶解の  $\Delta G_r$  のファクターとして取り扱うことができることになる。

50℃で行った溶解実験におけるアウトプット溶液中の溶存シリカ、Al 濃度の経時変化を図-14, 15 に示した。初期シリカ濃度に関係なく反応初期において高いシリカの溶出が観察されたが、その濃度は時間の経過にともなって減少し、およそ 136 時間以降に定常状態に達した。初期シリカ濃度が 50 $\mu$ M 以上の実験では、測定されたシリカ濃度が反応溶液のシリカ濃度を下回っており、初期に 500 $\mu$ M の溶存シリカ量と設定した実験では、その約半分くらいの溶存シリカ量しか検出されない。これは、50℃の反応容器内で反応溶液として供給されたあるいは試料の溶解により溶存したモノマーシリカが重合したために、モノマーシリカ濃度を測定するためのモリブデンブルー法では、この重合による影響を受け、本来の値よりも低く評価されたためであると推測される。また、溶存シリカ量に関しては、一部の試料に対して誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) でも測定を実施したが、程度の差は認められたものの、分光光度計を用いたモリブデンブルー法と同様の傾向が認められた(表-1)。すべての初期溶存シリカ濃度において、溶存 Al 濃度は反応時間の経過にともない上昇し、およそ 136 時間以降に定常状態に達していた。初期溶存シリカ濃度が高いものほど測定された溶存 Al 濃度が低い傾向が認められるが、明瞭な差があるとは認められない。上述のように、実験上の問題から、溶存シリカ濃度からの溶解速度の算出は意味がない。これは、溶液の飽和度を変化させた溶液化学的なバルク実験ではしばしば立ち憚る問題である。溶存 Al 濃度からの溶解速度の算出に対しても、シリカの重合がある以上、溶存した Al をすべて検出する測定ができているかどうかという同様な懸念が心配されるが、以下の(10)式により溶解速度を算出した。

$$Rate = -\frac{q}{v_i \cdot A} C_{j, out} \quad (10)$$

ここで  $v_i$  は鉱物における溶質  $i$  の化学量論係数、 $C_{j, out}$  はアウトプット溶液の濃度 (mol/ m),  $A$  は鉱物の溶解反応比表面積 ( $m^2$ ),  $q$  はシステムを通過する流速 ( $m^3/s$ ) である。この計算で用いた  $A$  の値は、通常用いられる  $N_2$ -BET 法による比表面積ではなく、AFM を用いた粒子観察をもとに、Yokoyama et al. (in press)[28] によって高アルカリ溶液における優勢な溶解反応表面とされた粒子端面の比表面積である。この比表面積を用い式(10)から求めた溶解速度と  $\Delta G_r$  との関係を図-16 に示す。 $\Delta G_r$  の減少に伴って溶解速度は小さな値を示すようになるが、上述と同様に、その差はあまり明瞭ではない。



次に 70°C 行った溶解実験におけるアウトプット溶液中の溶存シリカ、Al 濃度の経時変化を図-17, 18 に示す。全ての実験で反応初期に高いシリカ、Al 濃度を示し、その後定常状態に向かってそれぞれの濃度とも低下していることが分かる。しかし、50°C での実験同様、初期に設定した反応溶液中の溶存シリカ濃度が 50 $\mu$ M 以上のものについては、測定された溶出シリカ濃度が添加した量よりも小さい値で測定されていた。初期溶存シリカ濃度が高いものほど測定された溶存 Al 濃度が低い傾向が認められるが、明瞭な差があるとは認められない。定常状態に近い実験後半の溶存 Al 濃度に関しては、初期シリカ濃度と溶存 Al 濃度に明瞭な関係が認められず、すべて同じ溶存 Al 濃度を示している。当然のことながら、この溶存 Al 濃度を用いて溶解速度を算出し図-18 と同じものを作成すれば、溶解速度の初期シリカ濃度による依存性は無い事になる。

### (3) 70°C でのフロースルー溶解実験後のモンモリロナイト粒子の AFM 観察

現在までに報告されている鉱物の溶解に関する研究報告の多くは、鉱物と溶液を反応させた後に固液分離し、溶液中の溶存成分濃度から溶解速度が算出されてきた。しかし、固液分離後の液相のみからでは、上述の溶存シリカ濃度による溶解速度の算出のような問題点に遭遇した場合、その測定データから算出される溶解速度は、本来求められるべき溶解速度とかけ離れたものになる。特に、今回の実験条件のような高アルカリ条件では、シリカの溶液化学的な取り扱いは慎重を期さねばならないし、相当な努力によってより正確に溶存シリカ濃度を求めることができたとしても、その精度の信頼性には疑問が残ってしまう。2.3 で述べたように、Yokoyama et al. (in press)[28] では、高アルカリ溶液で満たした溶液セル中で原子間力顕微鏡観察を行い、反応過程における体積減少と観察から求めた端面積から、モンモリロナイトの溶解速度を算出し、フロースルー系の溶解反応実験から得られた速度との比較を行っている。この方法は、Yokoyama et al. (in press)[28] で述べられているように、試料がコングルーエントに溶解し、その溶解が明瞭な体積変化をとまなう場合に有効であり、溶液化学的な影響を排除して溶解速度の測定が可能である。

そこで、出発物質、70°C でのフロースルー実験が 48 時間経過した後、288 時間経過した後の試料に対して AFM 観察を行い、100 以上の粒子の基底面積、円周および粒子厚を測定した。観察された粒子のほとんどは粒子厚約 15nm であった。この値は水和したモンモリロナイト単層の粒子厚に一致する。T-O-T 層の厚みは、およそ 0.955nm であり、雲母基盤と T-O-T 層の間に層間水が形成されているものと推測される。モンモリロナイト粒子の底面積の頻度分布を図-19 と 20 に示す。初期シリカ濃度の増加にともなって基底面積の大きな粒子の存在率が高く、溶解が遅延されているように思われる。出発物質と 288 時間後、あるいは 48 時間後と 288 時間後の粒子の基底面積に、有意な差が生じているかどうかを確認するために、観察された 100 粒子を任意に取り出し、基底面積の分布の分散を考慮した対応のない t 検定を行った。その結果、すべての溶解後の粒子の基底面積は、溶解反応によって有意に減少したことが確認された。そのため、出発物質と反応後の粒子の基底面積の減少率を用いて溶解速度の算出を行った。溶解速度の算出は以下の式を用いた。

$$Rate[mol/m^2 \cdot s] = -\frac{d_{BSA}}{U_{mont}} \cdot N \cdot A \quad (11)$$

ここで、 $d_{BSA}$  は底面積の変化量、 $U_{mont}$  はモンモリロナイトユニットセルの(001)面の面積 (0.46nm<sup>2</sup>)、 $N$  はアボガドロ定数、 $A$  は反応表面積である。上述のように、Yokoyama et al. (in press)[28] によると、アルカリ環境下でのモンモリロナイトの溶解に寄与する反応表面は粒子端面であり、溶解速度の算出には粒子端面積を用いることの重要性が指摘されている。そのため、本研究においても粒子端面積を用いて溶解速度の算出を行った。粒子端面積は観察された粒子の円周に 0.955nm (脱水したモンモリロナイトの粒子厚) を乗じることで算出した。計算された 100 粒子の粒子端面積の平均値を溶解速度の算出には使用した。計算された溶解速度と  $\Delta Gr$  との関係を図-21, 22 に示した。初期シリカ濃度が 250 $\mu$ M 以下の実験においては算出された溶解速度はほぼ同様の値を示したのに対して、初期シリカ濃度が 500 $\mu$ M の実験において溶解速度が急激な減少を示した。

この溶解速度の減少挙動はCama et al.(2001)で溶液化学的な溶解実験から報告されたような溶解速度の $\Delta Gr$ 依存挙動とは異なる挙動である。これは遷移状態理論を基にした総括反応の一般式によって記述される平衡からのずれの程度のシフトによるものであると考えられ、図-21に示すように、 $\rho$ の値を5にしたときの(2)式によってベストフィットが得られている。また、48時間後と288時間後の粒子の体積減少から求めた溶解速度は、Sato et al. (2004)[10]で同じ条件で求められた速度( $10^{-10.36} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ )とほぼ同じ値を示す。

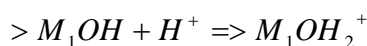
## 4.2 異なる温度および初期シリカ濃度での酸塩基滴定実験

異なる濃度で溶液中のシリカを調整し、固相が存在しない系で求められた酸塩基滴定の結果を図-23に示す。観察された左右対称の滴定カーブは、溶存シリカ濃度に関係せずほぼ同様な傾向を示すことから、本研究で取り扱った溶存シリカ濃度の範囲では、顕著なpH緩衝効果が現れないことを示す。

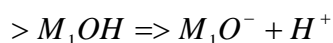
試料が含まれる系で酸塩基滴定により求められる固体試料の酸塩基特性は、表面吸着プロトン濃度( $[H^+]_{ads}$ )をpHに対してプロットしたもので評価される。表面吸着プロトン濃度は以下の式を用いて計算される。

$$[H^+]_{ads} = \frac{1}{a}(C_a - C_b - [H^+]_{meas} + [OH^-]_{meas}) \quad (12)$$

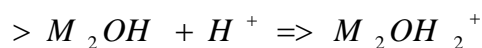
ここで $C_a$ 及び $C_b$ はそれぞれ加えた酸及び塩基の濃度、 $[H^+]_{ads}$ および $[OH^-]_{ads}$ はpHメータによって測定した水素イオンと水酸化物イオンの濃度である。 $[H^+]_{ads}$ 正の値であれば水素イオンの吸着を、負の値であれば水酸化物イオンの吸着を示している。 $a$ は初期溶液の固液比[g/L]を示している。Na・モンモリロナイト単独で、溶存シリカを加えていない懸濁液での酸塩基滴定から求めたデータを用い、試料の表面電荷量は以下の質量作用式(式13-16)を用いて計算した。



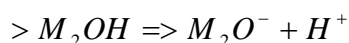
$$K_H^{>M_1OH} = \frac{[>M_1OH_2^+]}{[>M_1OH] \cdot [H^+]} \exp\left(\frac{F\phi}{RT}\right) \quad (13)$$



$$K_{OH}^{>M_1OH} = \frac{[>M_1O^-] \cdot [H^+]}{[>M_1OH]} \exp\left(\frac{F\phi}{RT}\right) \quad (14)$$



$$K_H^{>M_2OH} = \frac{[>M_2OH_2^+]}{[>M_2OH] \cdot [H^+]} \exp\left(\frac{F\phi}{RT}\right) \quad (15)$$



$$K_{OH}^{>M_2OH} = \frac{[>M_2O^-] \cdot [H^+]}{[>M_2OH]} \exp\left(\frac{F\phi}{RT}\right) \quad (16)$$

ここでKは平衡定数、Fはファラデー定数、 $\phi$ は表面電位である。

本実験によって求めた滴定曲線は平衡定数算出コードFITEQLを用いて非線形最小二乗回帰分析を行った。入力するデータは (a) 全水素イオン濃度 ( $T_H$ ), (b) 水素イオン濃度の対数 $\log[H^+]$ , (c) 希釈率, (d) 固液比  $s$  である。FITEQLによって最適化されるパラメータは吸着の平衡定数と表面種濃度である。このFITEQLによって最適化した結果, 二つのプロトン化と脱プロトン化反応の平衡定数及び表面サイト量が得られた。計算で求めた滴定曲線と滴定実験のデータの比較を図-24 に示す。ここから3つの温度すべてにおいて実験結果と解析結果は良い一致を示した。

本研究で得られた平衡定数を先行研究ですでに得られている平衡定数と比較することにより, それぞれの表面種を特定することができる。ここから表面種 $M_1$ はシラノール( $>SiOH$ )であり, 表面種 $M_2$ はアルミノール ( $>AlOH$ ) であることが確認された。溶解機構は表面錯体理論を用いて説明される。本研究ではそれぞれの温度における表面種特性を調べ, 表面パラメータを得た。この表面パラメータを用いてpHの関数としての表面種の挙動を計算した (図-25)。アルミノールとシラノールのプロトンの吸着と脱着特性は溶液中のpHに依存する。アルカリ環境下において, アルミノールとシラノールは両方とも負の電荷を持ち, 溶解反応に寄与する。Huertas et al. (1999) [50] ではカオリナイトの溶解実験と表面種特性は相互に関係があり, アルカリ環境において, 負に帯電したシラノールサイトはカオリナイトの溶解反応に寄与しないと報告した。溶解速度は $>AlO^-$ 量の増加に伴って増加する。シラノールの脱プロトン化はpH4以上で観察することができる。カオリナイトとスメクタイトの構造の違いは四面体シートの数である。そのためカオリナイトをスメクタイトの類似鉱物とみなし, 先行研究が数多く行われているカオリナイトの溶解機構を参考にすることができる。本研究で行った滴定実験から, アルカリ溶液中においてスメクタイトの溶解反応に寄与する表面種はアルミノールとシラノールであることが明らかとなった。

異なる温度, 溶存シリカ濃度でのNa型モンモリロナイトのプロトンの吸・脱着挙動を示す図を図-26 から 28 に示す。図-26 から, 25°Cにおける滴定曲線は, 溶存シリカ濃度が異なるとわずかに異なる挙動を示す。しかし, 同じ桁の範囲内でわずかに認められるような差は, 有意なものとして適切に定量化することができない。したがって, 今回実験が可能であった初期溶存シリカ濃度の範囲においては, 試料の酸塩基特性に対する溶存シリカ濃度の影響は認められない。また, これには, コロイド状の物質や微細な二次沈殿物が滴定挙動に影響を与えている可能性も否定できず, 溶存シリカ濃度の高いバルク試料に対しては, 既知の酸塩基滴定技術ではこれらの挙動は定量的に示すことが出来ない。

異なる温度で行った滴定曲線を比較したものを図-29 から 31 に示した。加水分解のためか, 50°C及び70°Cでは粘土懸濁液のpHは10以上には増加しなかった。しかし, 温度の違いにより滴定曲線に大きな違いが認められ, 特に70°Cと他の実験での滴定曲線の差異が大きかった。

## 5. おわりに

本研究では、溶解反応に供する溶液の溶存シリカ濃度を調整することにより、高アルカリ環境下でのスメクタイト溶解速度に及ぼす溶存シリカ濃度の影響の有無を確認するとともに、反応溶液に溶存するシリカ濃度と溶解速度の関係について考察した。バッチ溶解実験では時間が経過するにつれ溶存シリカ、Al 濃度が上昇した。固相の XRD 測定より、シリカを添加していないもののみアナルサイムの沈殿が確認された。フロースルー溶解実験においては、反応初期に溶存シリカ濃度が高くなり、その後定常状態に到達した。溶解実験後に得られた溶存シリカ濃度は、添加したシリカ濃度が  $50 \mu\text{M}$  以上のものでは、添加したシリカ濃度よりも低い値であった。これは、シリカが高温・高アルカリ条件でポリマー化したためと考えられる。上述のように、実験上の問題から、溶存シリカ濃度からの溶解速度の算出は意味がない。これは、溶液の飽和度を変化させた溶液化学的なバルク実験ではしばしば立ち憚る問題である。そのため溶存 Al 濃度により溶解速度を求め、添加したシリカ濃度との関係を検討したところ、シリカを高濃度に加えた実験で、溶解速度が遅延されていることを確認した。しかし、溶存 Al 濃度からの溶解速度の算出に対しても、シリカの重合がある以上、溶存した Al をすべて検出する測定ができていのかどうかという同様な懸念が心配される。そこで、AFM 観察により、フロースルー実験(70°C)後に回収した固相の体積変化を見積もり、溶解速度を算出した。その結果、シリカの初期添加量の増加に伴い、スメクタイトの溶解速度が遅延されることが確認された。

以上の結果から、溶液中の溶存シリカ濃度が高いほどスメクタイトの溶解速度が遅延されることが明らかとなった。また、アルカリ環境において反応溶液中に溶存するシリカとスメクタイトの表面はマイナスにチャージしており、溶液中のシリカがスメクタイトの表面で触媒抑制作用を引き起こすとは考えにくい。したがって反応溶液に溶存するシリカ濃度は鉱物表面へのシリカの吸着による抑制としてではなく平衡からのずれ( $\Delta G_r$ )の程度として影響し、高アルカリ環境下での溶解速度におよぼす  $\Delta G_r$  の影響は、実験で求めたデータを  $\rho$  の調整した(2)式にフィッティングすることで評価可能であることが判明した。

スメクタイトの溶解に限らず、鉱物の溶解速度に影響する因子の検討やその関係を表現する式導出のため、液固比の高い条件で粉末状の試料を溶解させる実験がなされてきた。スメクタイトの溶解速度を見積もる上で、上述したように未だ解決されていない様々な問題を解き明かしていく必要がある。しかし、それでスメクタイトの溶解速度を評価できたとしても、それはおそらく最も速い条件で求められた溶解速度であって(保守的な条件での溶解を評価できることにはなるが)、実際の処分場のように圧縮したベントナイト中では、反応表面積の減少や陰イオン排斥などによって溶解が遅延する可能性がある。本研究で示したスメクタイトの溶解速度に影響する因子以外にも、ベントナイトを圧縮したことで変わる、透水性、空隙率、屈曲度、水の拡散係数、間隙水の物理化学的性質等をパラメータ化しないと、処分場でのスメクタイトの溶解速度を正しく評価することはできない。

## 6. 参考文献

- [1] A. Atkinson, and R.M. Guppy : “Evolution of pH in radwaste repository.”, UKAEA Technical Report R 12961, AEA, Harwell, (1988)
- [2] 核燃料サイクル開発機構 : “わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—”, JNC TN1400 99-020~24, (1999)
- [3] A. C. Lasaga : Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rate. “In Chemical weathering Rates of Silicate Minerals (ed. A. F. White and S. L. Brantley)”, Mineral. Soc. Amer, Vol. 31, p. 23-86, (1995)
- [4] A. C. Lasaga : Kinetic Theory in Earth Sciences., Princeton Univ. Press. (1998)
- [5] A. C. Lasaga, J. M. Soler, J. Ganor, T. E. Burchi, and K. L. Nagy : “Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles.”, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 58, p. 2361-2386, (1994)
- [6] A. Bauer and G. Berger : “Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80° C.”, Appl. Geochem., Vol. 13, p. 905-916, (1998)
- [7] S.A. Carroll and J.V. Walther : “Kaolinite dissolution at 25°, 60°, 80° C.”, Am. J. Sci., Vol. 290, p. 797-810, (1990)
- [8] F. J. Huertas, E. Caballero, J. Cisneros, F. Huertas, and J. Linares, : “Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions.”, Appl. Geochem., Vol. 16, p. 397-407, (2001)
- [9] T. Sato, M. Kuroda, S. Yokoyama, K. Fukushi, T. Tanaka and S. Nakayama : “Mechanism and kinetics of smectite dissolution under alkaline conditions.”, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 67, S1, A415, (2003)
- [10] T. Sato, M. Kuroda, S. Yokoyama, M. Tsutsui, K. Fukushi, T. Tanaka and S. Nakayama : “Dissolution mechanism and kinetics of smectite under alkaline conditions.”, Proceedings of the International Workshop on Bentonite-Cement Interaction in Repository Environment., NUMO-TR-04-05, A3-38-41, (2004)
- [11] G. W. Wirth and J. M. Gieskes : “The initial kinetics of the dissolution of vitreous silica in aqueous media.”, J. Colloid Interface Sci., Vol. 68, p. 492-500, (1979)
- [12] K. Pulfer, P. W. Schindler, J. C. Westall, and R. J. Grauer : “Kinetics and mechanism of dissolution of bayerite ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) in  $\text{HNO}_3\text{-HF}$  solutions at 298.2 K.”, J. Colloid Interface Sci., Vol. 101, p. 554-556, (1984)
- [13] G. Furrer and W. Stumm : “The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{BeO}$ .”, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 50, p. 1847-1860, (1986)
- [14] B. Zinder, G. Furrer, and W. Stumm : “The coordination chemistry of weathering. II. Dissolution of the Fe(III) oxides.”, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 50, p. 1861-1869, (1986)
- [15] A. Blum and A. Lasaga : “Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals.”, Nature, Vol. 331, p. 431-433, (1988)
- [16] E. Wieland, B. Wehrli, and W. Stumm : “The coordination chemistry of weathering: III. A generalization of the dissolution rates of minerals.”, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 52, p. 1969-1981, (1988)
- [17] C. Guy and J. Schott : “Multi-site surface reaction versus transport control during the

- hydrolysis of a complex oxide.”, *Chem. Geol.*, Vol. 78, p. 181-204, (1989)
- [18]K. G. Knauss and T. J. Wolery : “Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70°C.”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 53, p. 1493-1502, (1989)
- [19]W. Stumm and R. Wollast : “Coordination chemistry of weathering: Kinetics of surface-controlled dissolution of oxide minerals.”, *Rev. Geophys.*, Vol. 28, p. 53-69, (1990)
- [20]P. V. Brady and J. V. Walther : “Surface chemistry and silicate dissolution at elevated temperature.”, *Amer. J. Sci.*, Vol. 292, p. 639-658, (1992)
- [21]W. Stumm : *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems.*, Wiley., (1992)
- [22]J. Ganor, J. L. Mogollon, and A. C. Lasaga : “The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy.”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 59, p. 1037-1052, (1995)
- [23]C. Ludwig and W. H. Casey : “On the mechanisms of dissolution of bunsenite [NiO(s)] and other simple oxide minerals.”, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 178, p. 176-185, (1996)
- [24]J.V. Walther : “Relation between rates of aluminosilicate mineral dissolution, pH, temperature, and surface charge.”, *Am. J. Sci.*, Vol. 296, p. 693-728, (1996)
- [25]D. Bosbach, L. Charlet, B.R. Bickmore and M.F.Jr. Hochella : “The dissolution of hectorite: In-situ, real-time observations using atomic force microscopy.” *Am. Miner.*, Vol. 85, p. 1209-1216, (2000)
- [26]B.R.Bickmore, D.Bosbach, M.F.Jr. Hochella, L. Charlet and E. Rufe : “In situ atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicate edge surface structures and dissolution mechanisms.”, *Am. Miner.*, Vol, 86, p. 411-423, (2001)
- [27]C. Tournassat, A. Neaman, F. Villieras, D. Bosbach and L. Charlet : Nanomorphology of montmorillonite particles: “Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations.”, *Am. Miner.*, Vol. 88, p. 1989-1995, (2003)
- [28]S. Yokoyama, M. Kuroda and T. Sato : “Atomic force microscopy study of montmorillonite dissolution under highly alkaline condition.”, *Clays Clay Miner.* (in press)
- [29]J. Cama, V. Metz and J. Ganor : “The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidic conditions.”, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, Vol. 66, p. 2701-2717, (2002)
- [30]B.R. Bickmore, K.M. Rosso, K.L. Nagy, R.T. Cygan and C.J. Tadanier, : “Ab initio determination of edge surface structures for dioctahedral 2:1 phyllosilicates: Implications for acid-base reactivity.”, *Clays Clay Miner.*, Vol. 51, p. 359-371, (2003)
- [31]C. Tournassat, E. Ferrage, C. Poinsignon and L. Charlet : “The titration of clay minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity.”, *J. Colloid Inter. Sci.*, Vol. 274, p. 234-246, (2004)
- [33]E. H. Oelker, J. Schott, and J. -L. Devidal : “The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions.”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 58, p. 2011-2024, (1994)
- [32]E. H. Oelkers and J. Schott : “Experimental study of kyanite dissolution rate as a function of Al and Si concentration.”, *Mineral. Mag.*, 58A, p. 659-660, (1994)
- [34]E. H. Oelkers and J. Schott : “The dependence of silicate dissolution rates on their structure and composition.”, *Eighth Intl. Symposium on Water-Rock Interaction*, p. 153-155, (1995)
- [35]J.-L. Devidal J. Schott and J.-L. Dandurand : “An experimental study of kaolinite

- dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150°C, 40 bars, and pH = 2, 6.8, and 7.8.”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 61, p. 5165-5186, (1997)
- [36] J. M. Gautier, E. H. Oelkers, and J. Schott : “Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150°C and pH 9.”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 58, p. 4549-4560, (1994)
- [37] W. M. Murphy, R. T. Pabalan, J. D. Prikryl and C. J. Goulet : “Reaction Kinetics and thermodynamics of aqueous dissolution and growth of analcime and Na-clinoptilolite at 25°C.”, *Amer. J. Sci.*, Vol. 296, p. 128-186, (1996)
- [38] J. Cama, J. Ganor, C. Ayora, and A.C. Lasaga : “Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8.”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 64, p. 2701-2717, (2000)
- [39] J. Ganor and A.C. Lasaga : “Simple mechanistic models for inhibition of a dissolution reaction.”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 62, pp. 1295-1306, (1998)
- [40] J.D. Rimstidt, and H.L. Baenes, : “The kinetics of silica-water reactions.”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 63, p. 785-797, (1980)
- [41] K.L. Nagy, A.E. Blum and A.C. Lasaga : “Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80°C and pH3. The dependence on solution saturation state.”, *Am. J. Sci.*, Vol. 291, p. 649-686, (1991)
- [42] G. Berger, E. Gador, J. Schott and P.M. Dove : “Dissolution rate of quartz in Pb and Na electrolyte solutions: Effect of interaction pattern and reaction affinity.”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 58, p. 541-552, (1994)
- [43] E. H. Oelkers and J. Schott : “Experimental study of kyanite dissolution rates as function of chemical affinity and solution composition.”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 63, p. 785-797, (1999)
- [44] K.L. Nagy and A.C. Lasaga : “Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH3. The dependence on solution saturation state.”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 56, p. 649-686, (1992)
- [45] V. Metz, J. Cama and J. Ganor : “Dependence of smectite dissolution rate on deviation from equilibrium.”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66/S1, A509, (2002)
- [46] S. Nakayama, Y. Sakamoto, T. Yamaguchi, M. Akai, T. Tanaka, T. Sato and Y. Iida : “Dissolution of montmorillonite in compacted bentonite by highly-alkaline aqueous solutions and diffusivity of hydroxide ions.”, *Appl. Clay Sci.*, Vol. 27, p. 53-65, (2004)
- [47] S. Köhler, F. Defaud and E.H. Oelkers : “An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50 °C.”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 67, p. 3583-3594, (2003)
- [48] G. Furrer, G.M. Zysset, and P.W. Schindler : “Weathering kinetics of montmorillonite: Investigation in batch and mixed-flow reactions.”, In *Geochemistry of clay-pore fluid interactions*, Chapman & Hall, London, 243-262 (1993).
- [49] B. Baeyens, and H. Bradbury : “A quantitative mechanistic description of Zn, Ca and Ni sorption on Na-montmorillonite: Part I: Physico-chemical characterization and titration measurements.”, PSI-Bericht Nr. 95-10. Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland and Nagra Technical Report NTB 95-04, Nagra, Wettingen, Switzerland, (1995)
- [50] F.J. Huertas, L. Chou and R. Wollast : “Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure. Part II: Kinetic study.”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 63,

JNC TJ8400 2004-026

p.3261-3276, (1999)



表-1 フロースルー溶解実験(50°C)終了後における溶存シリカ濃度(ICP-AESにより測定)

	$\mu\text{M}$
$0\ \mu\text{M Si}$	97.4
$10\ \mu\text{M Si}$	99.3
$50\ \mu\text{M Si}$	119.5
$100\ \mu\text{M Si}$	142.4
$250\ \mu\text{M Si}$	213.3
$500\ \mu\text{M Si}$	360.0

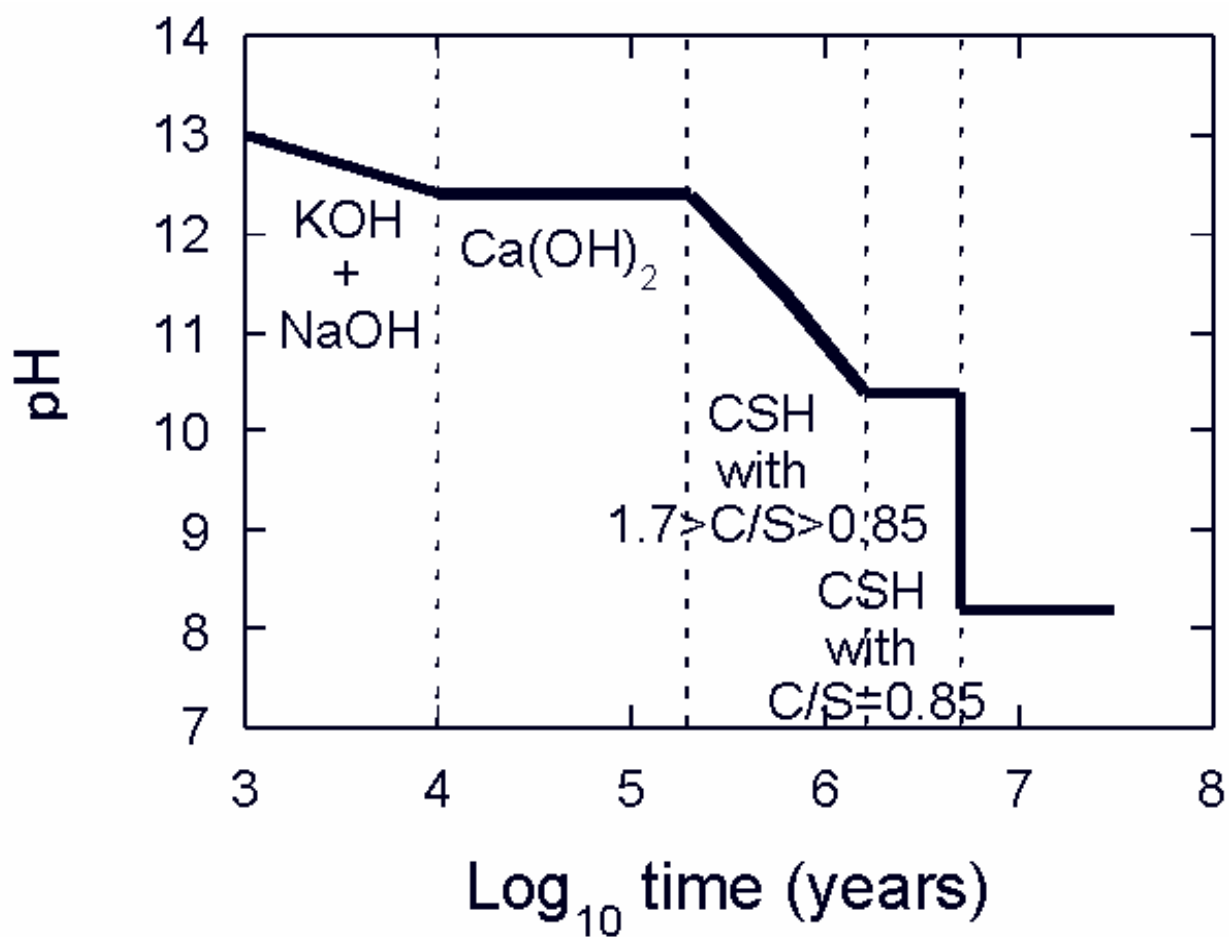


図-1 セメントの劣化にともなう間隙水のpHの変化。pHの変化は、以下の処分場の条件を想定して計算されたもの。直径20mの処分孔に185kg/m<sup>3</sup>のセメントが混在、地下水のフラックス密度10<sup>-10</sup>m/s、温度25℃[1]。

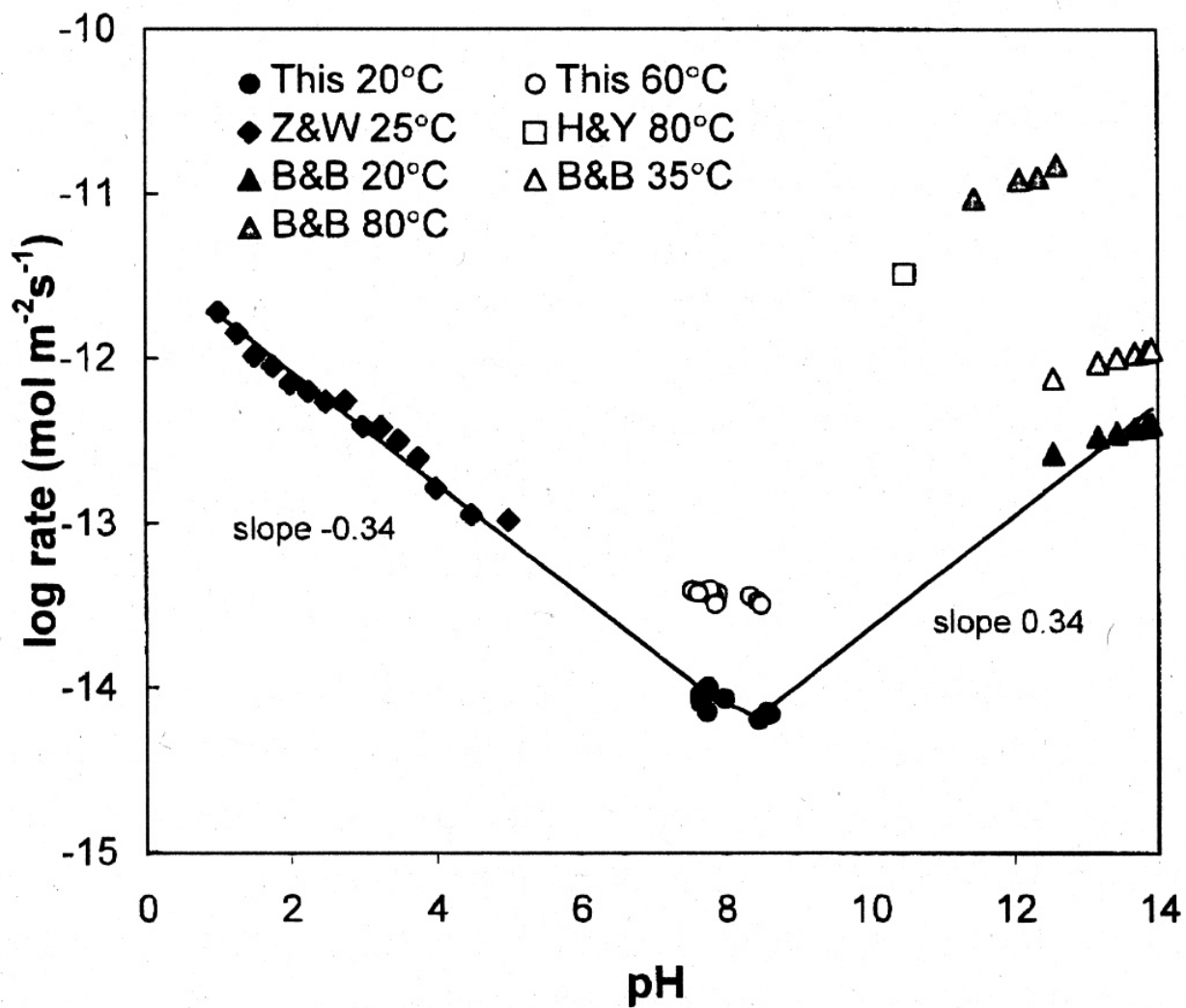


図-2 pH をパラメータとしたスメクタイトの溶解速度の変化(after Huertas et al. 2001)

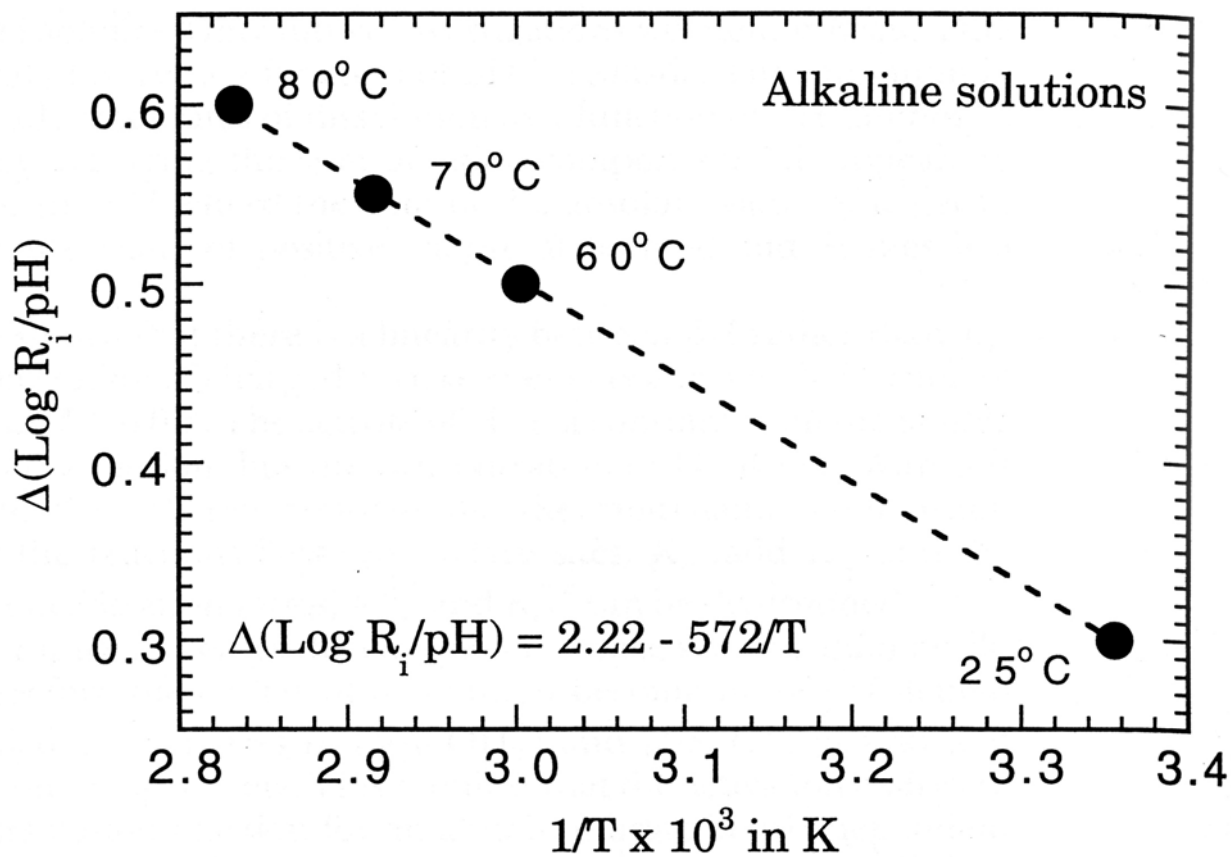


図- 3 石英, Na 長石, カオリナイトの pH を関数とした速度の pH 依存性のアレニウスプロット

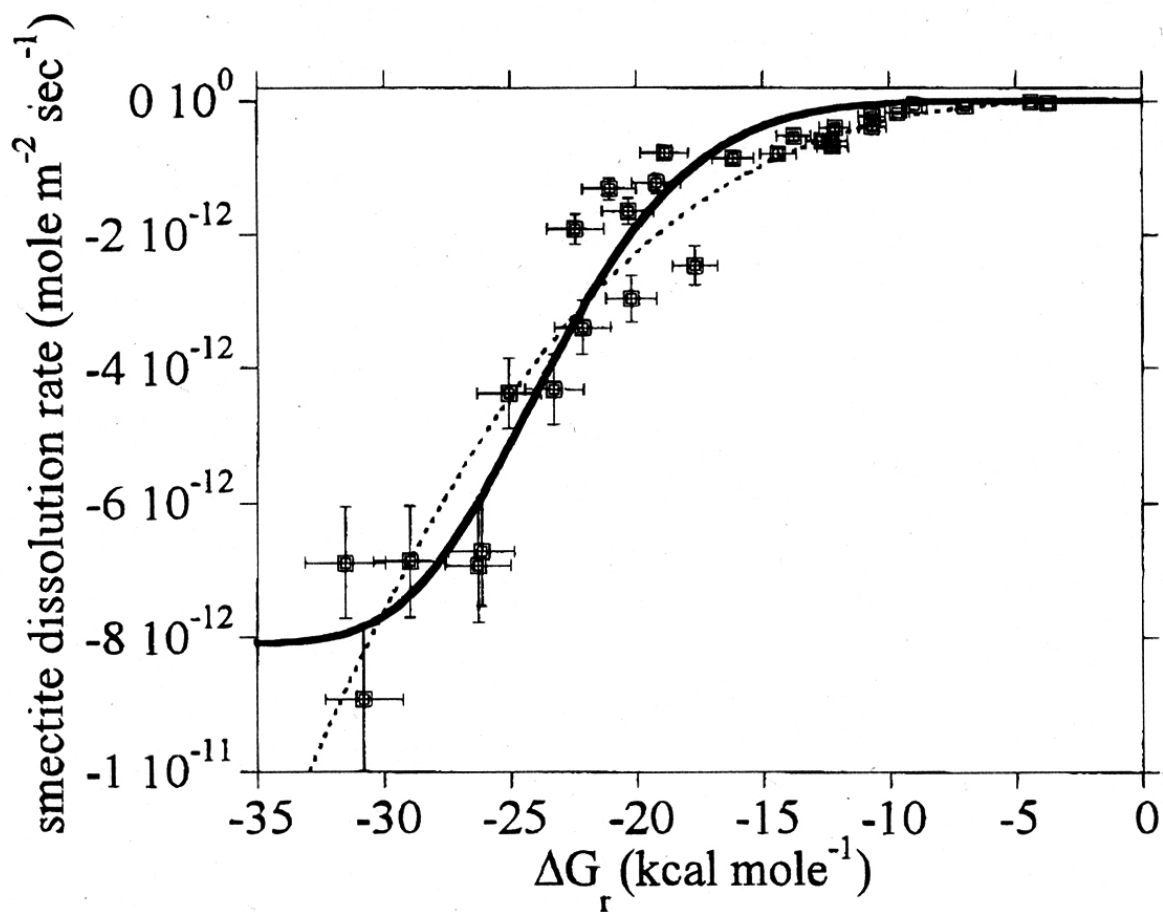


図-4 スメクタイトの溶解速度の飽和度の影響。実線及び波線は(3)式の関数として得られた  $f(\Delta G_r)$  の2つの考えられるフィッティング

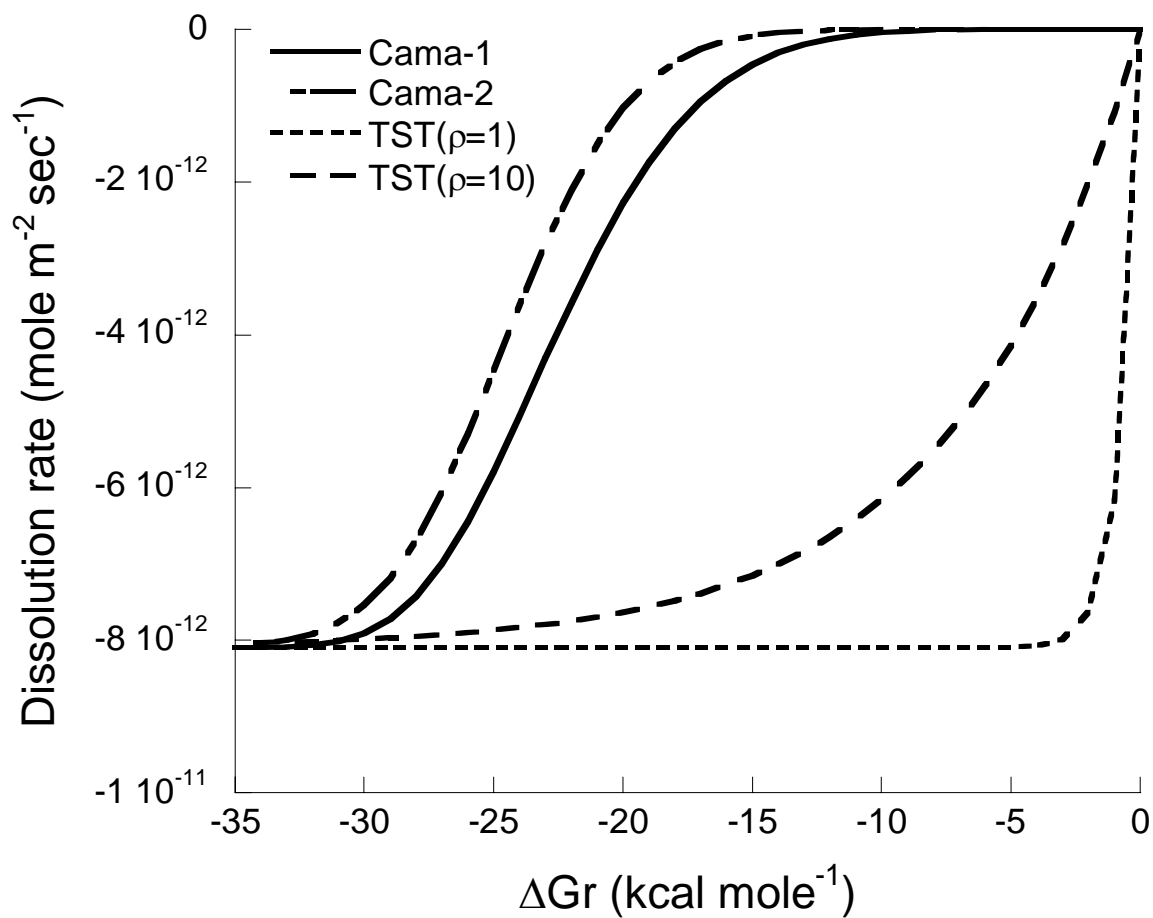


図- 5 異なる式より計算された、80°Cにおけるスメクタイト溶解速度の飽和度の影響。  
Cama-1 及び Cama-2 の曲線はそれぞれ(4)式, (5)式をもとに計算した。TST( $\rho=1$ )  
及び TST( $\rho=10$ )は(2)式で異なる  $\rho$  値を用いて計算した。

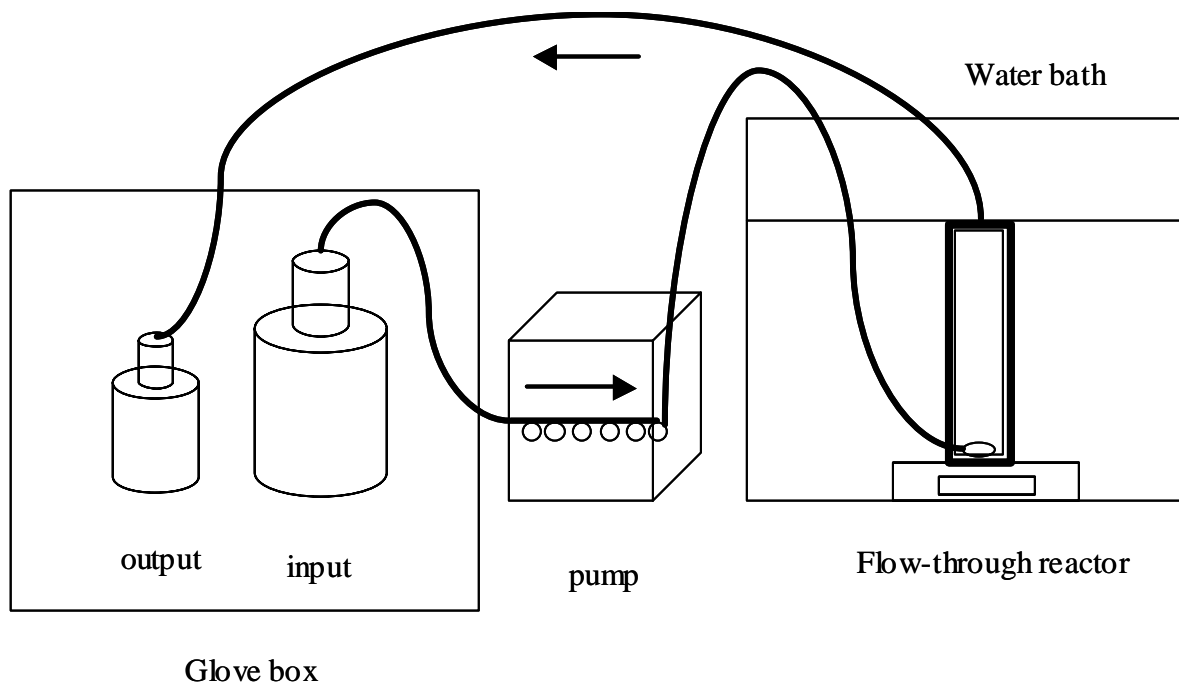


図-6 本研究で用いたフロースルー実験系の概念図および写真

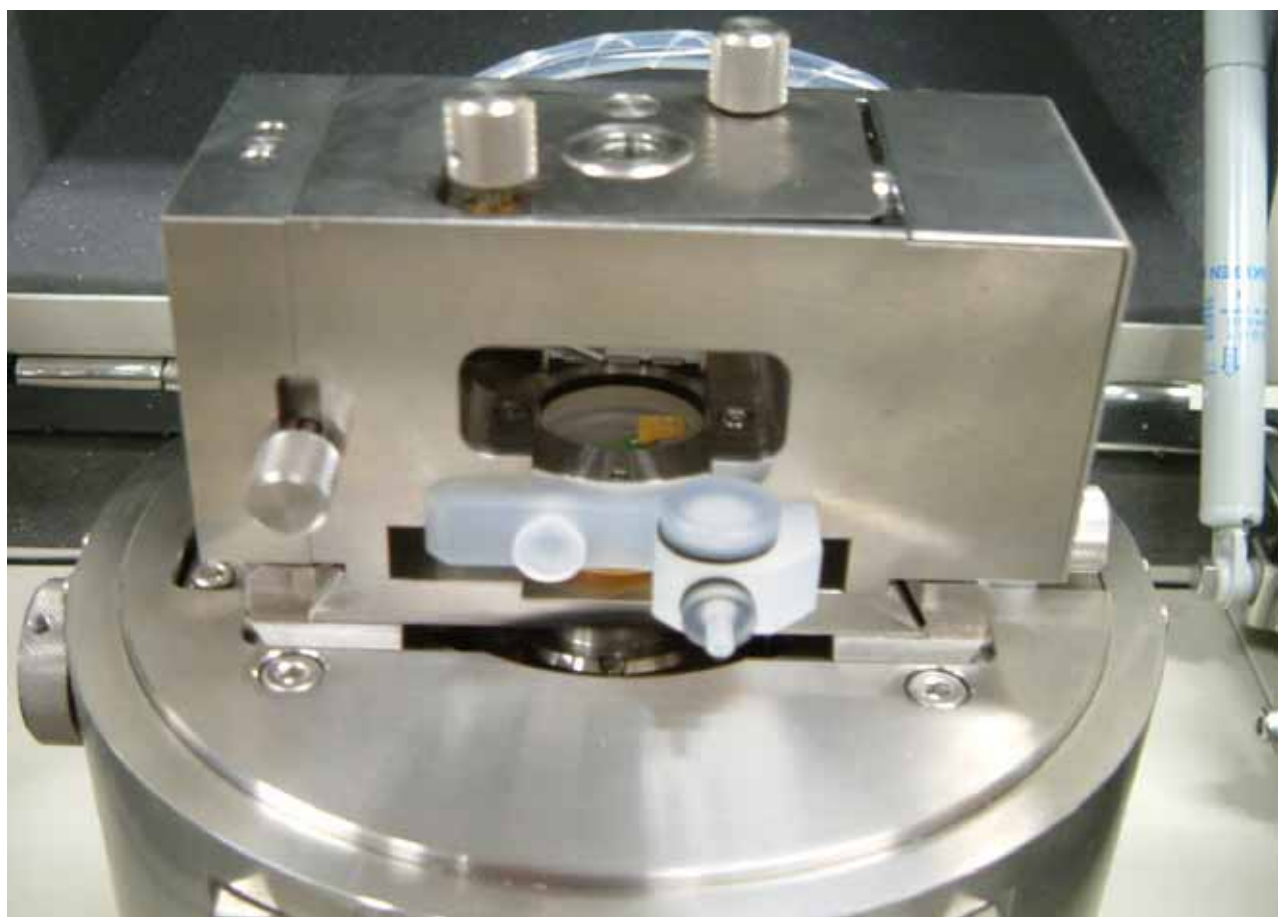


図-7 原子間力顕微鏡(JEOL 製 JSTM4200D)



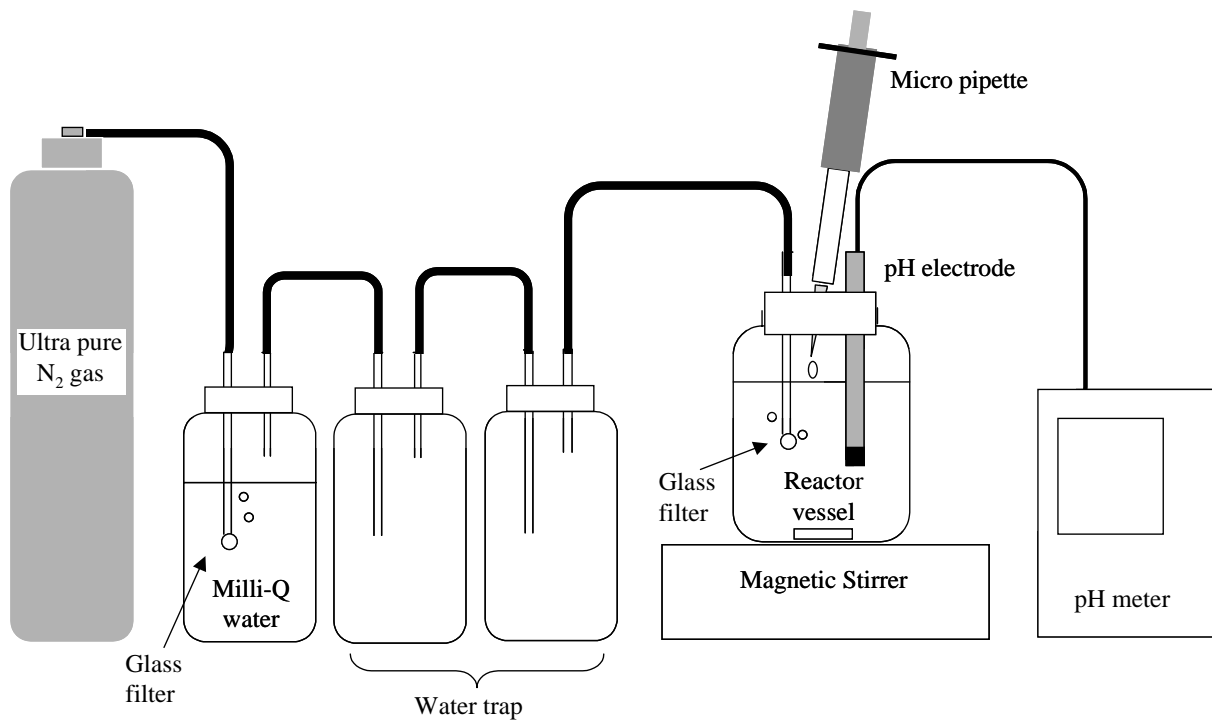


図-8 本研究で用いた酸/塩基連続滴定の実験概念図

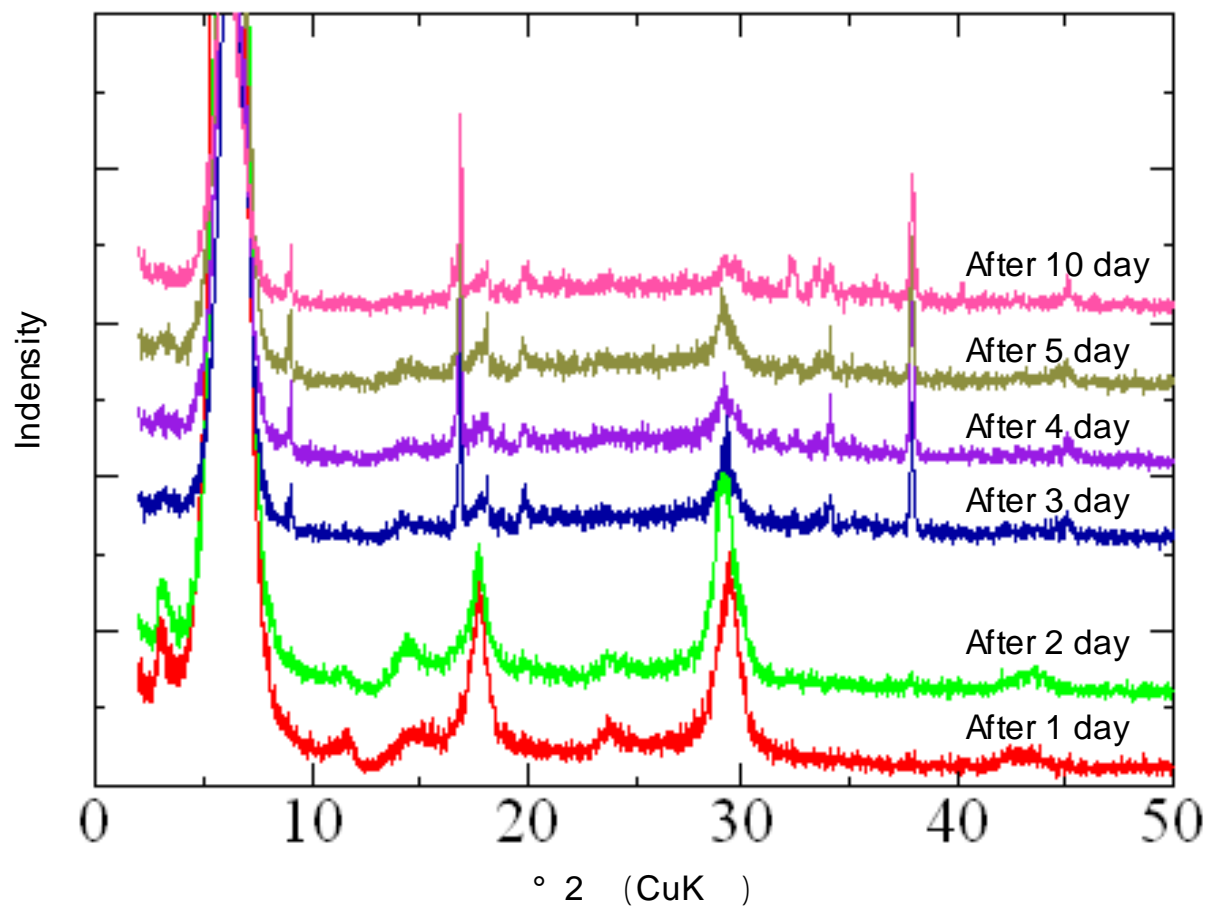


図-9 実験後の試料の XRD プロファイル (50°C, バッチ実験)

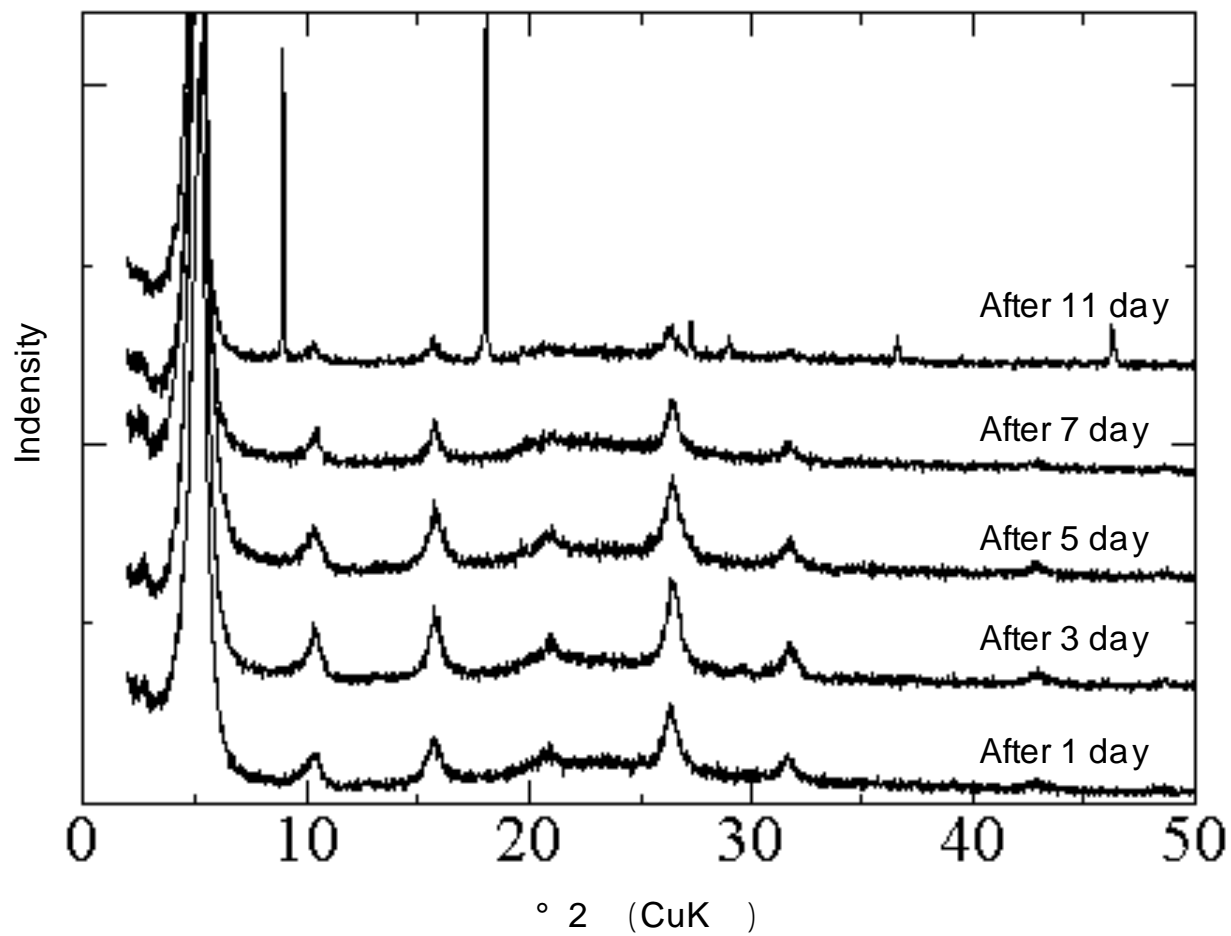


図 10 実験後の試料の XRD プロファイル (70°C, バッチ実験)

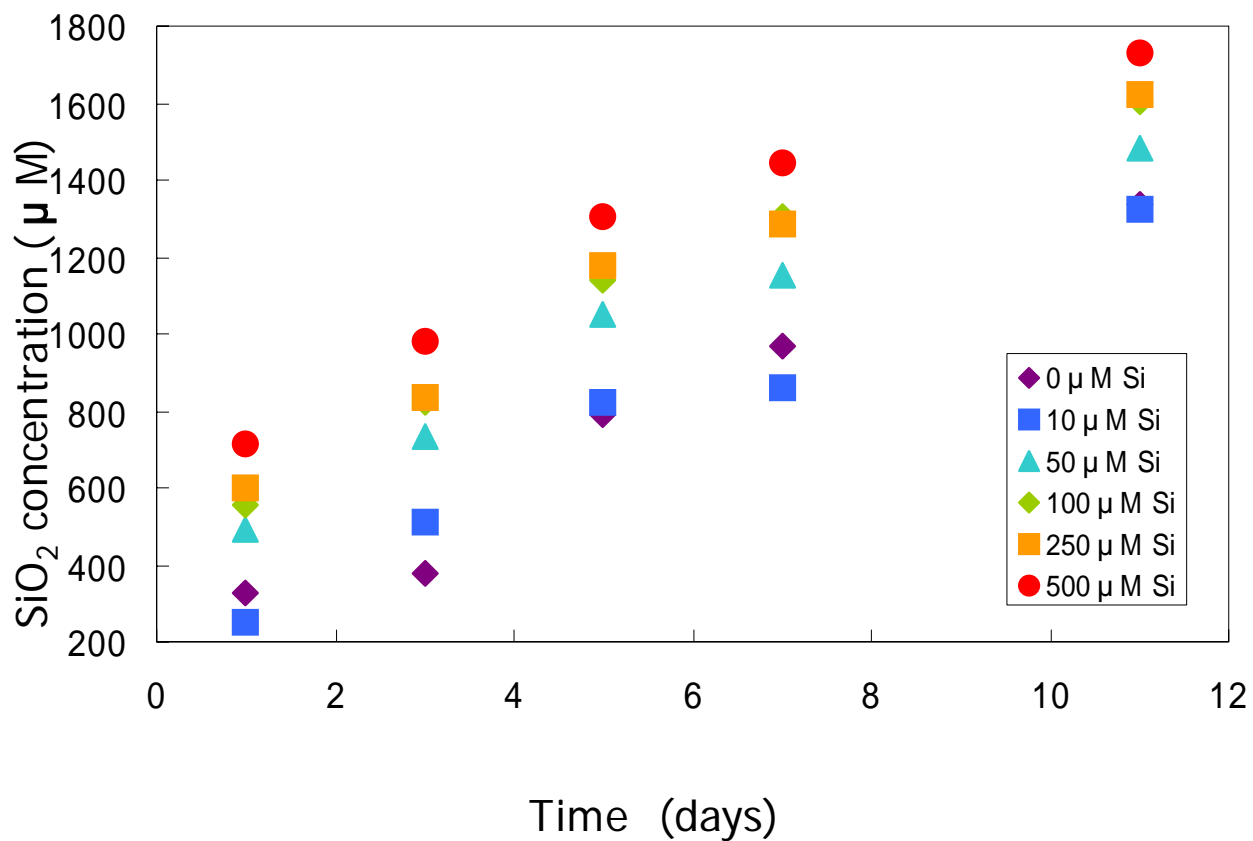


図-11 溶存シリカ濃度の経時変化 (70°C、バッチ実験)

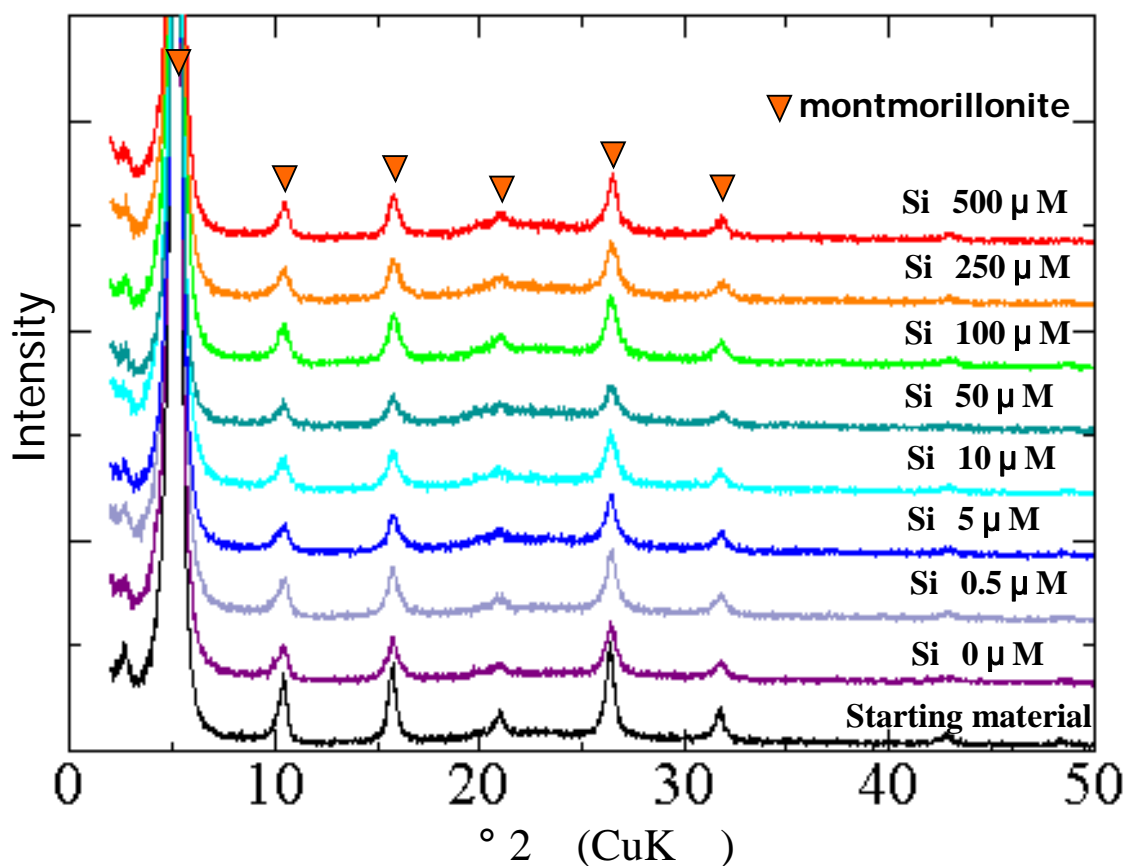


図-12 実験後の試料の XRD プロファイル (50°C、フロースルー実験)

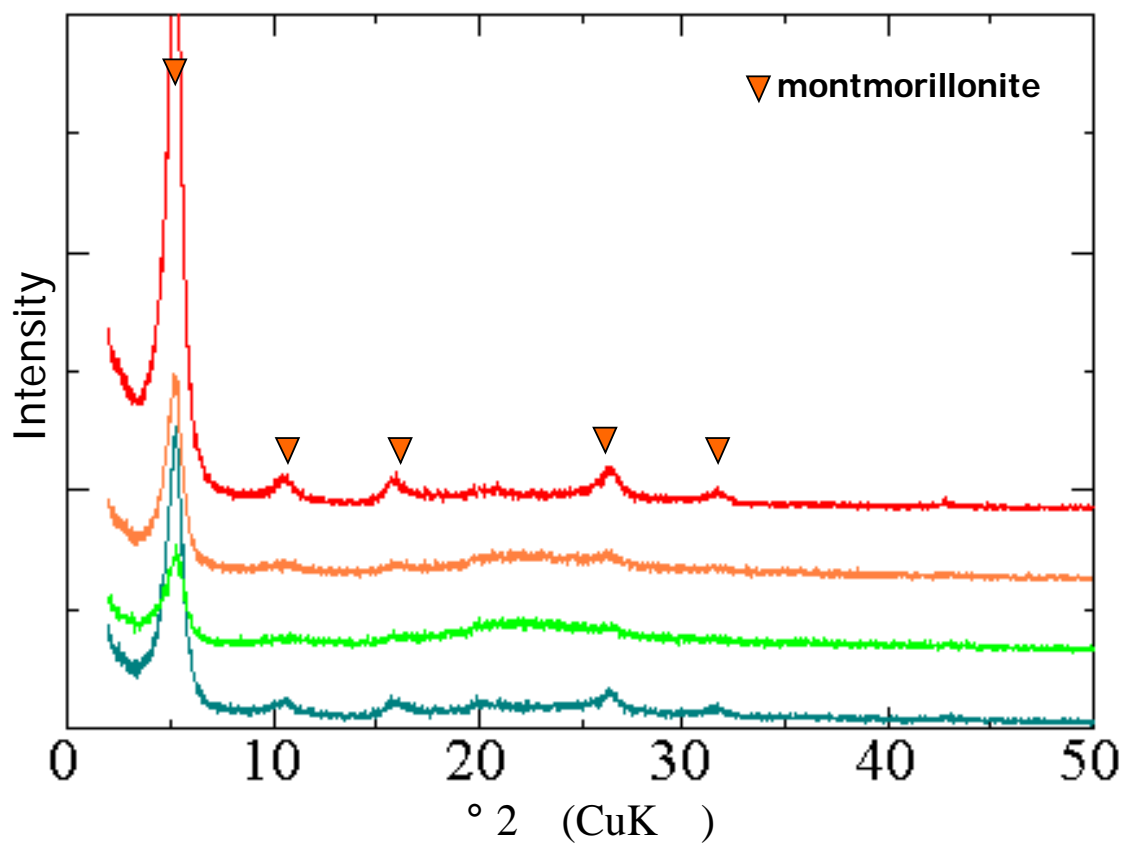


図-13 実験後の試料の XRD プロファイル (70°C、フロースルー実験)

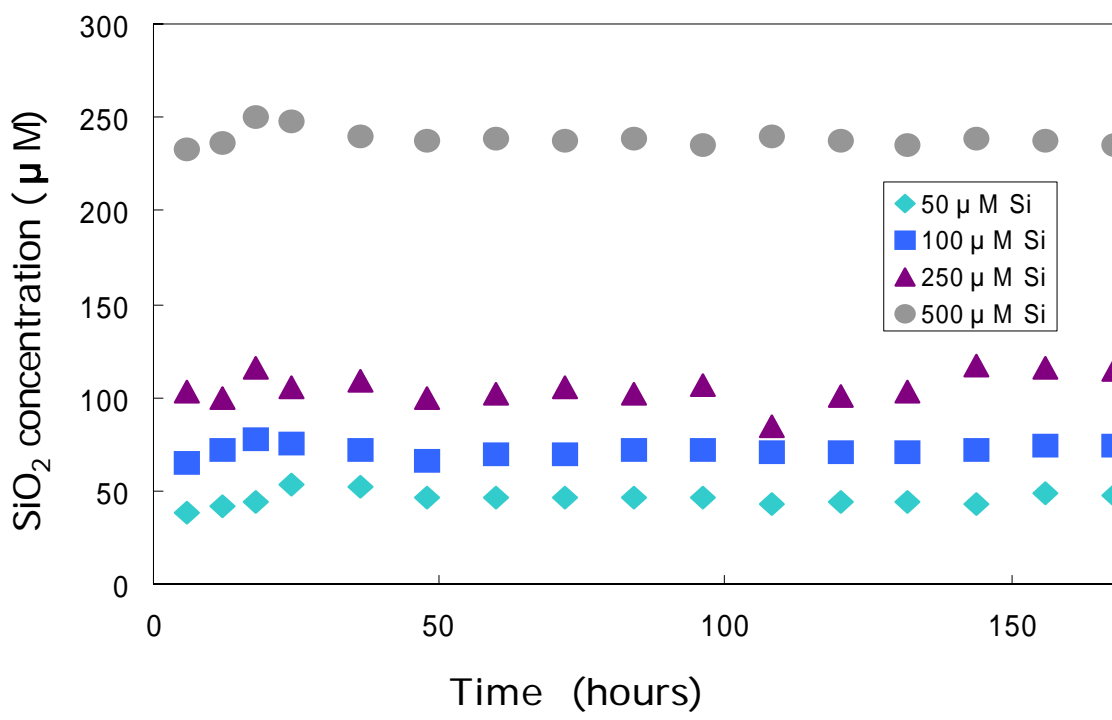
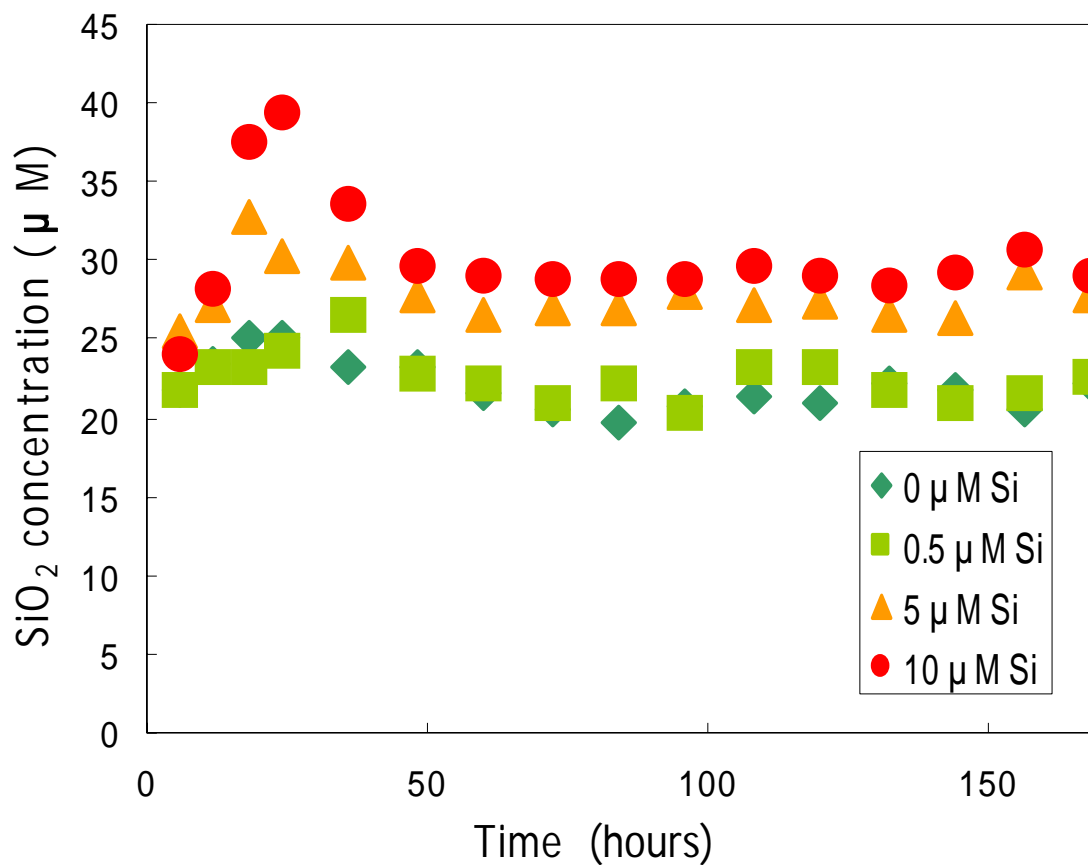


図-14 シリカ濃度の経時変化 (50°C、フロースルー実験)

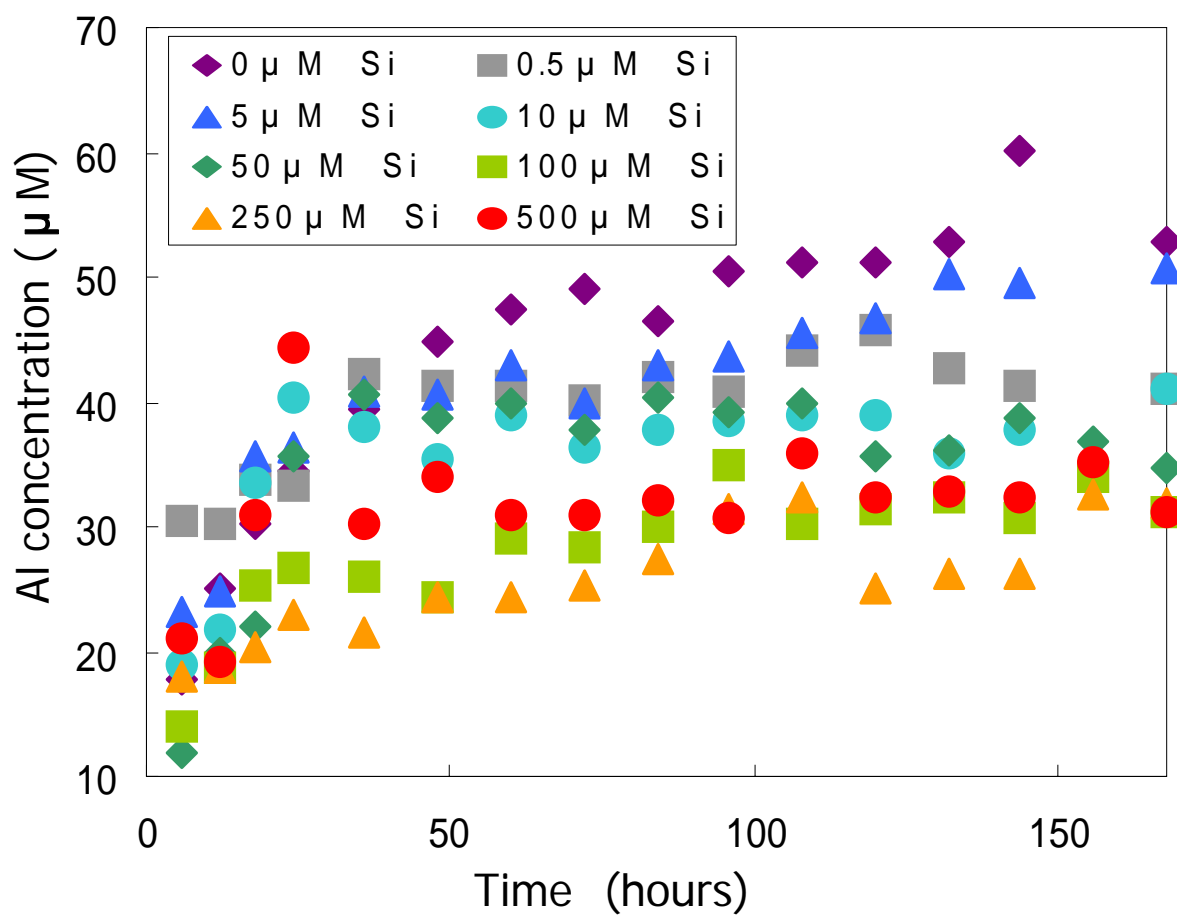


図-15 溶出 Al 濃度の経時変化 (50°C、フロースルー実験)



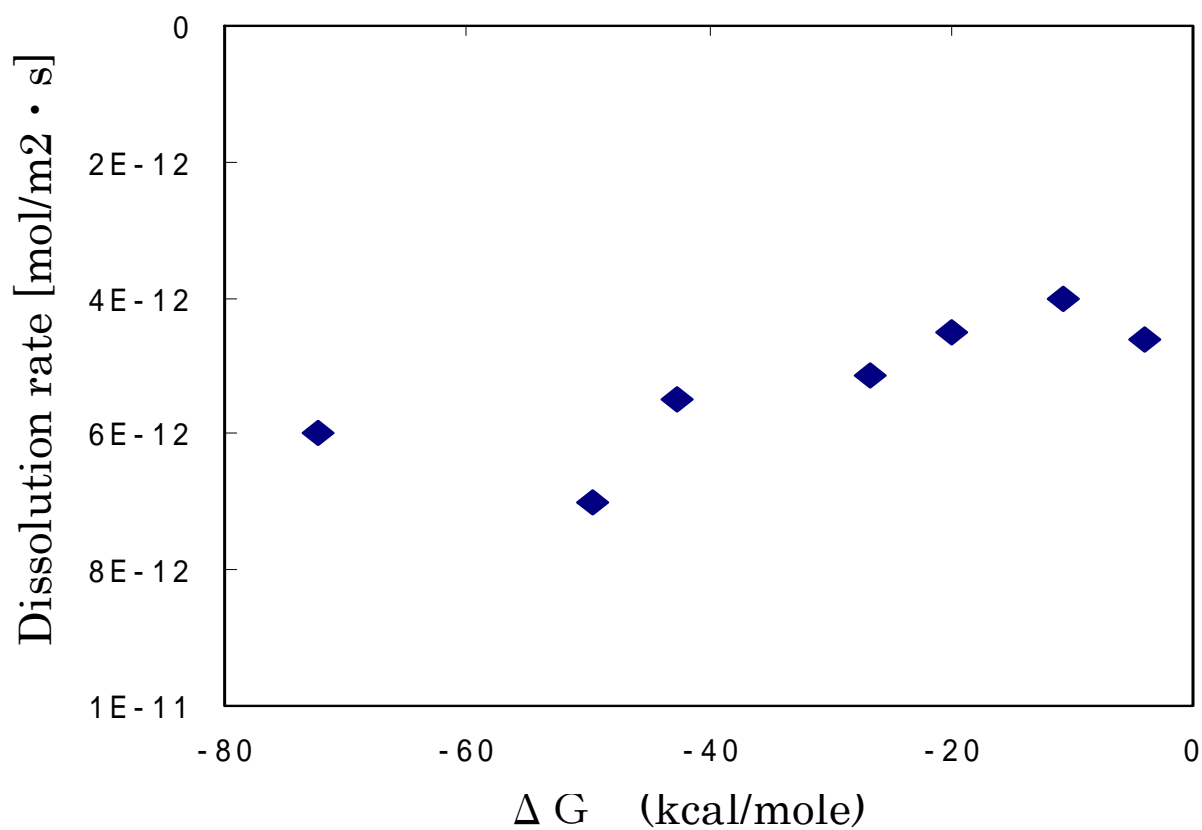


図-16 溶出 Al から求めた溶解速度と $\Delta G_r$ の関係 (70°C、フロースルー実験)

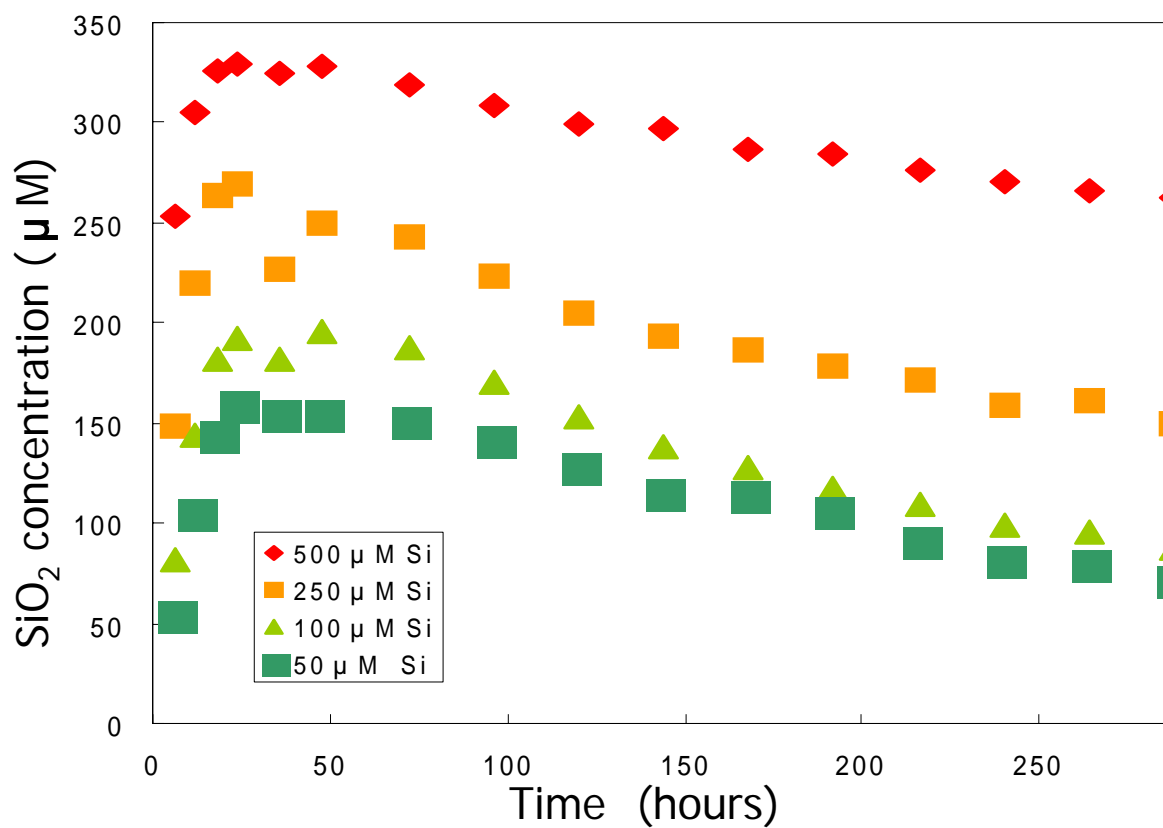


図-17 シリカ濃度の経時変化 (70°C、フロースルー実験)

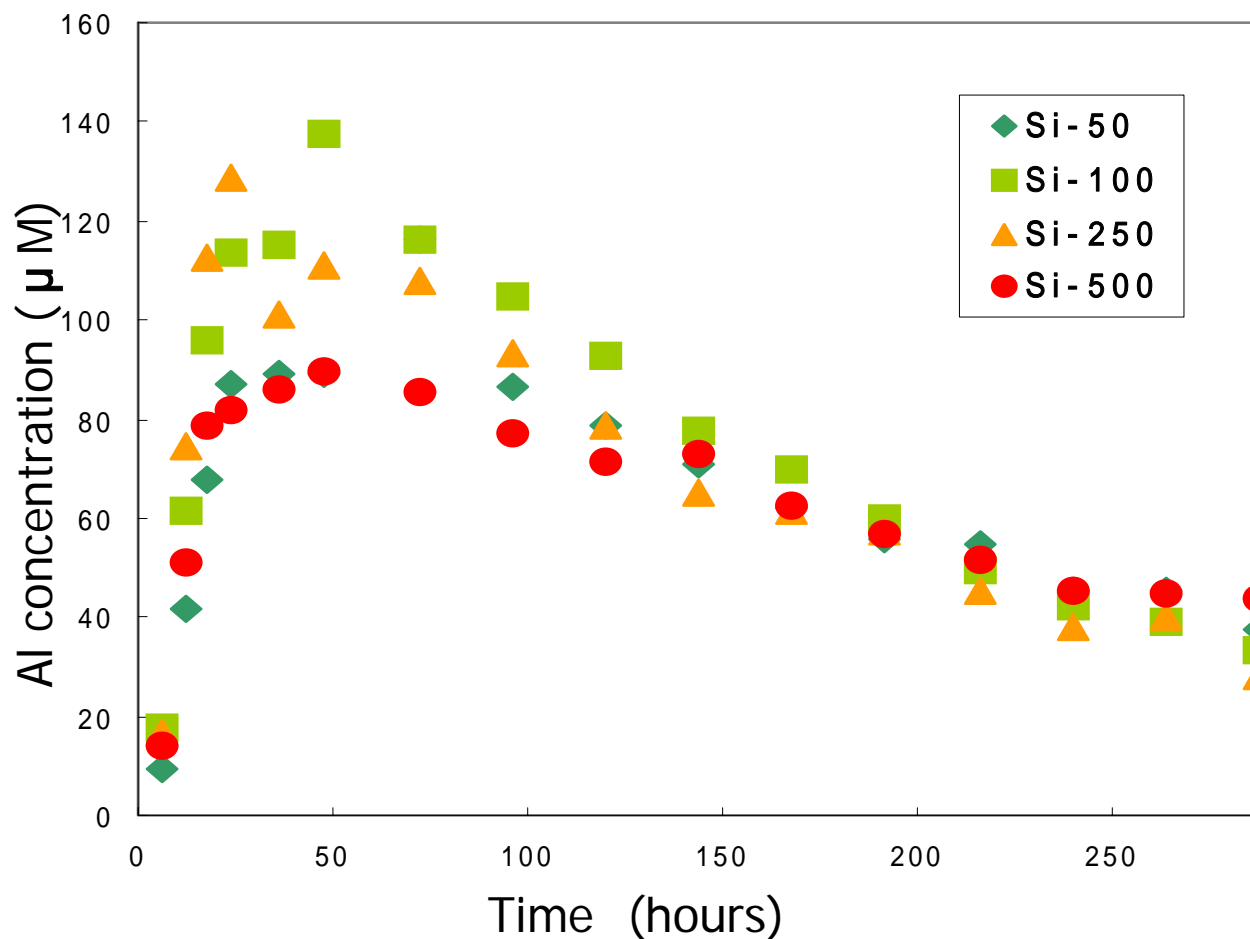


図-18 溶出 Al 濃度の経時変化 (70°C、フロースルー実験)

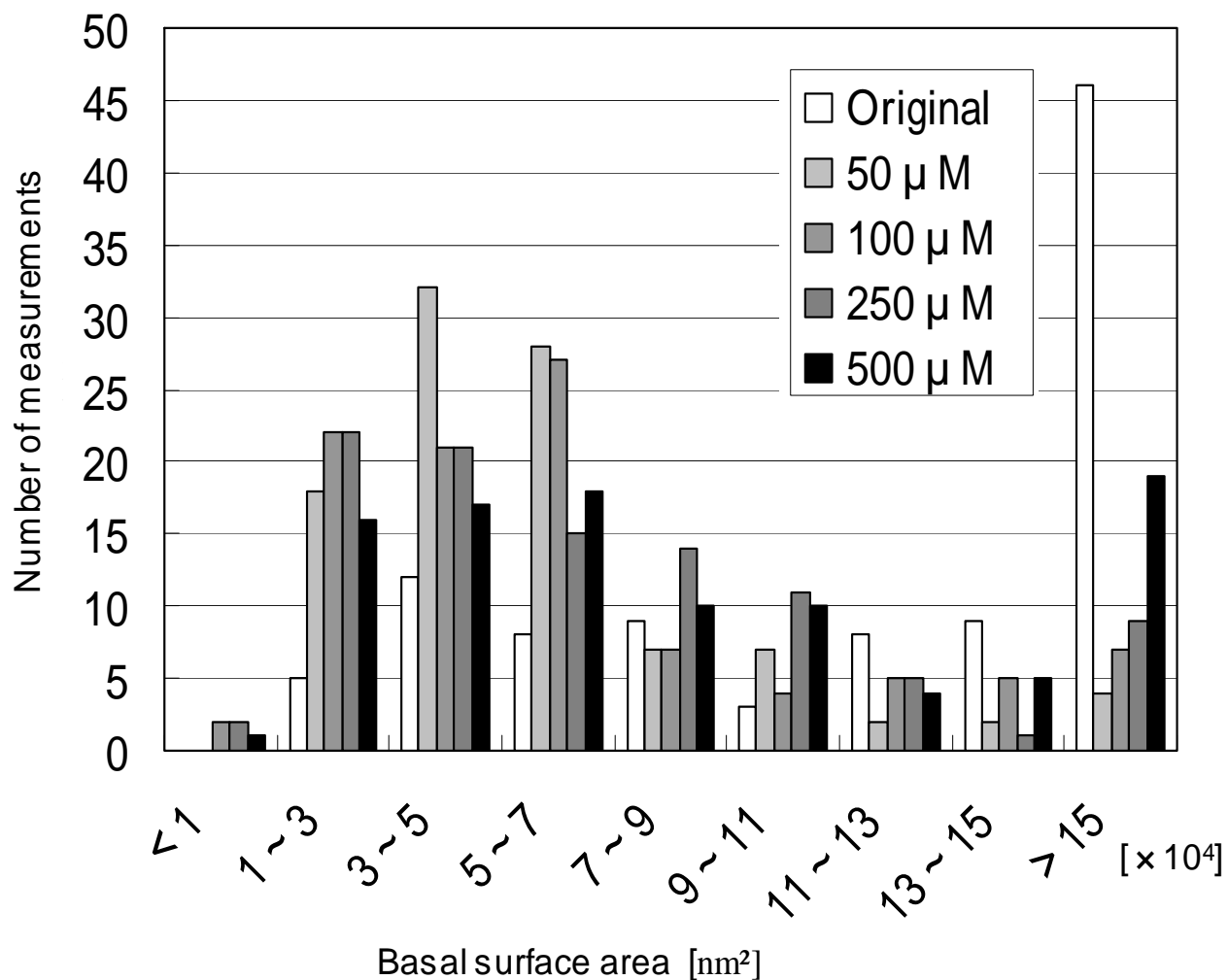


図-19 反応前試料の粒子底面積と 288 時間反応させた後の試料の粒子底面積の頻度分布 (反応温度は 70°C)

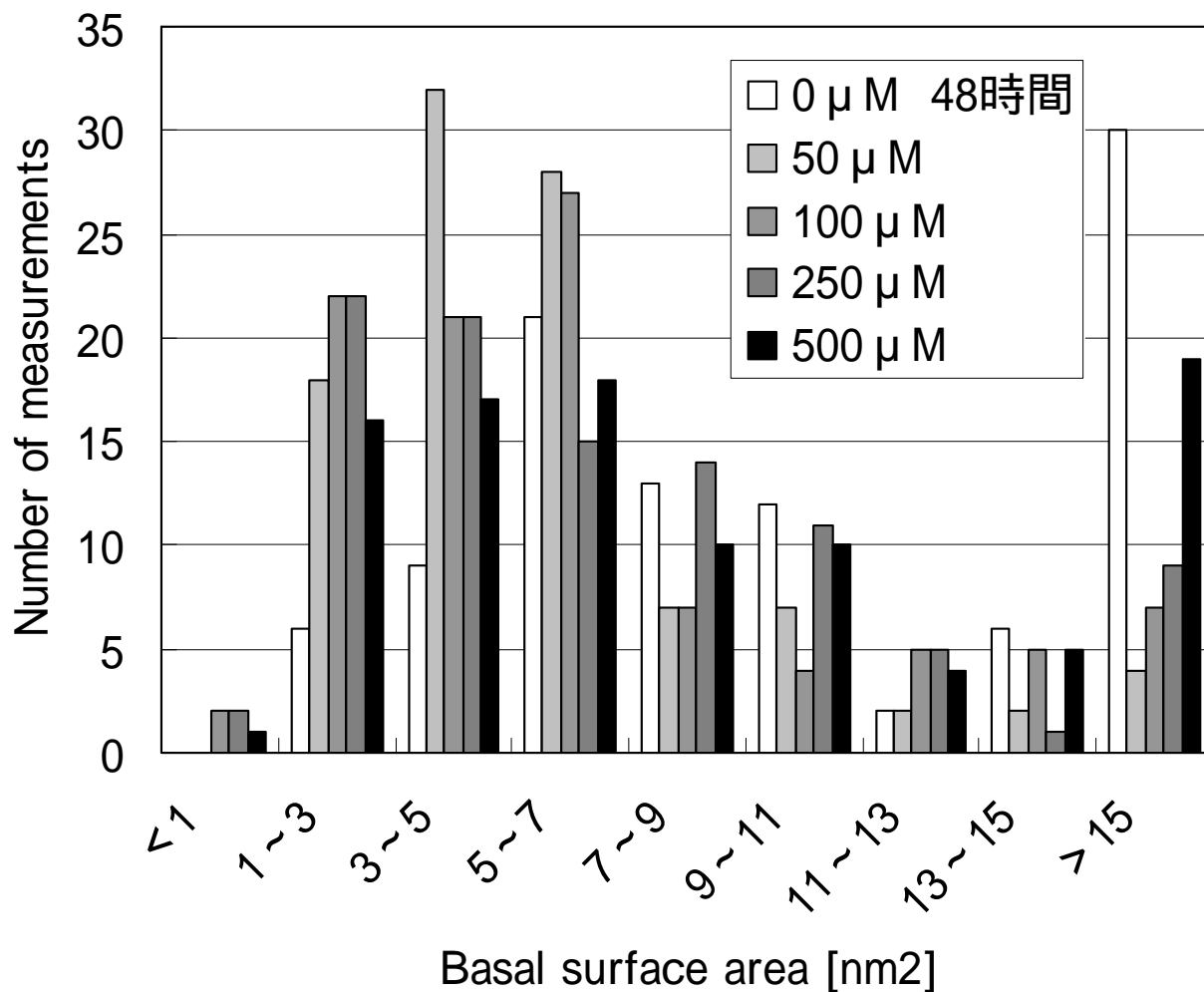


図-20 48 時間反応させた後の試料の粒子底面積と 288 時間反応させた後の試料の粒子底面積の頻度分布 (反応温度は 70°C)

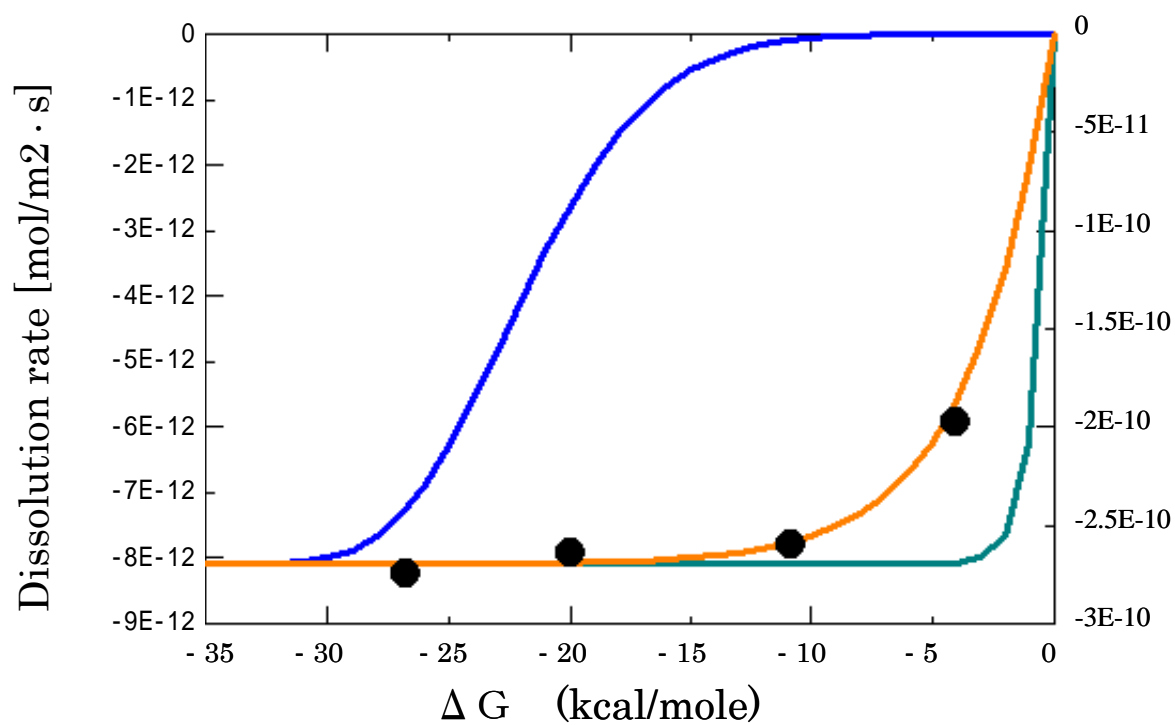


図-21 AFM を用いた粒子観察から求めた溶解速度とΔGr の関係(黒丸は出発物質と 288 時間後の粒子の体積減少から求めた溶解速度を示す)

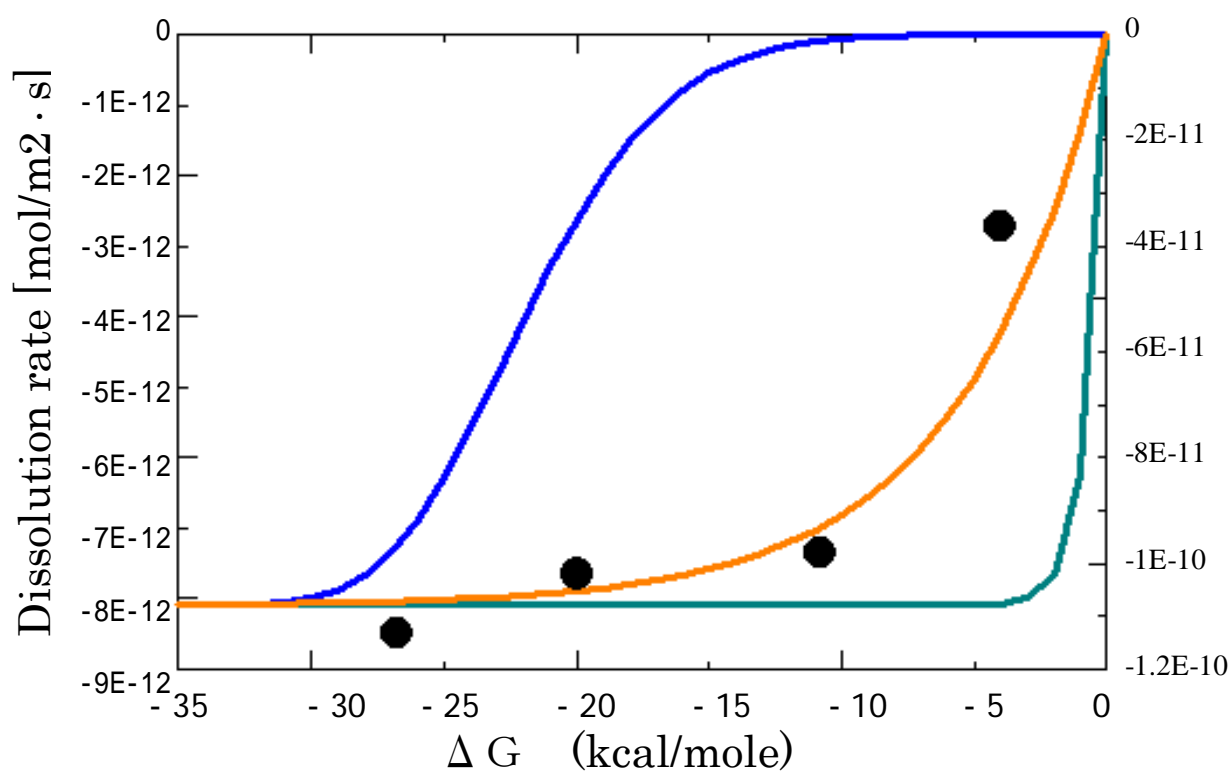


図-22 AFM を用いた粒子観察から求めた溶解速度と  $\Delta G_r$  の関係(黒丸は 48 時間後と 288 時間後の粒子の体積減少から求めた溶解速度を示す)

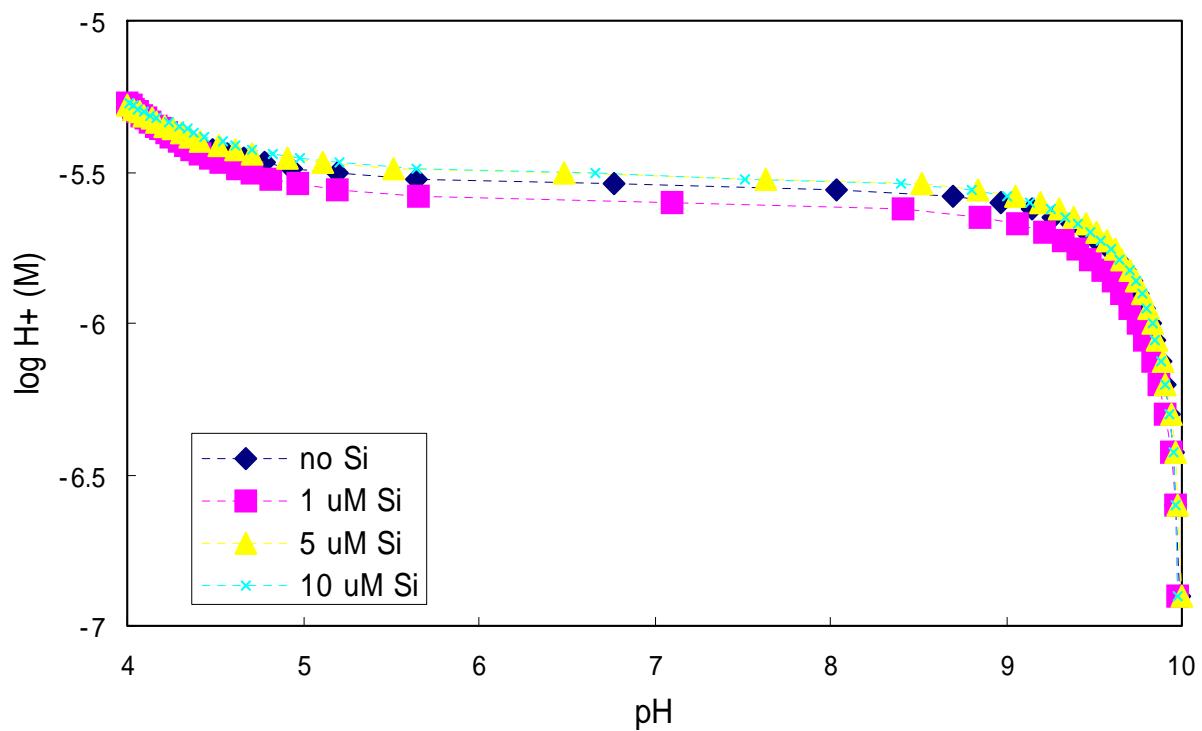


図-23 異なる溶存シリカ濃度に調整した溶液の酸滴定曲線



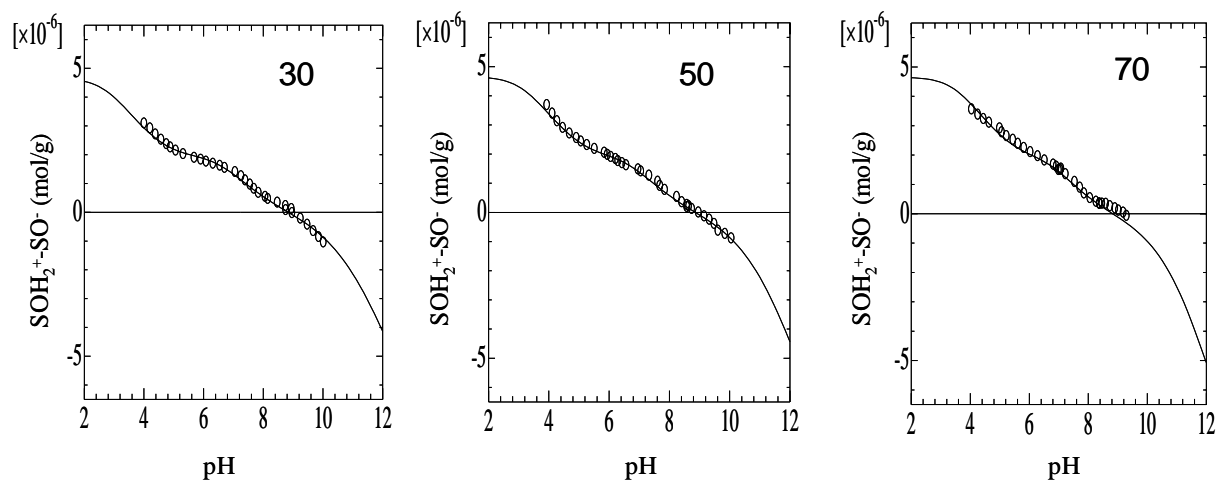


図-24 実験から得られた滴定曲線と FITEQL によって計算した滴定曲線

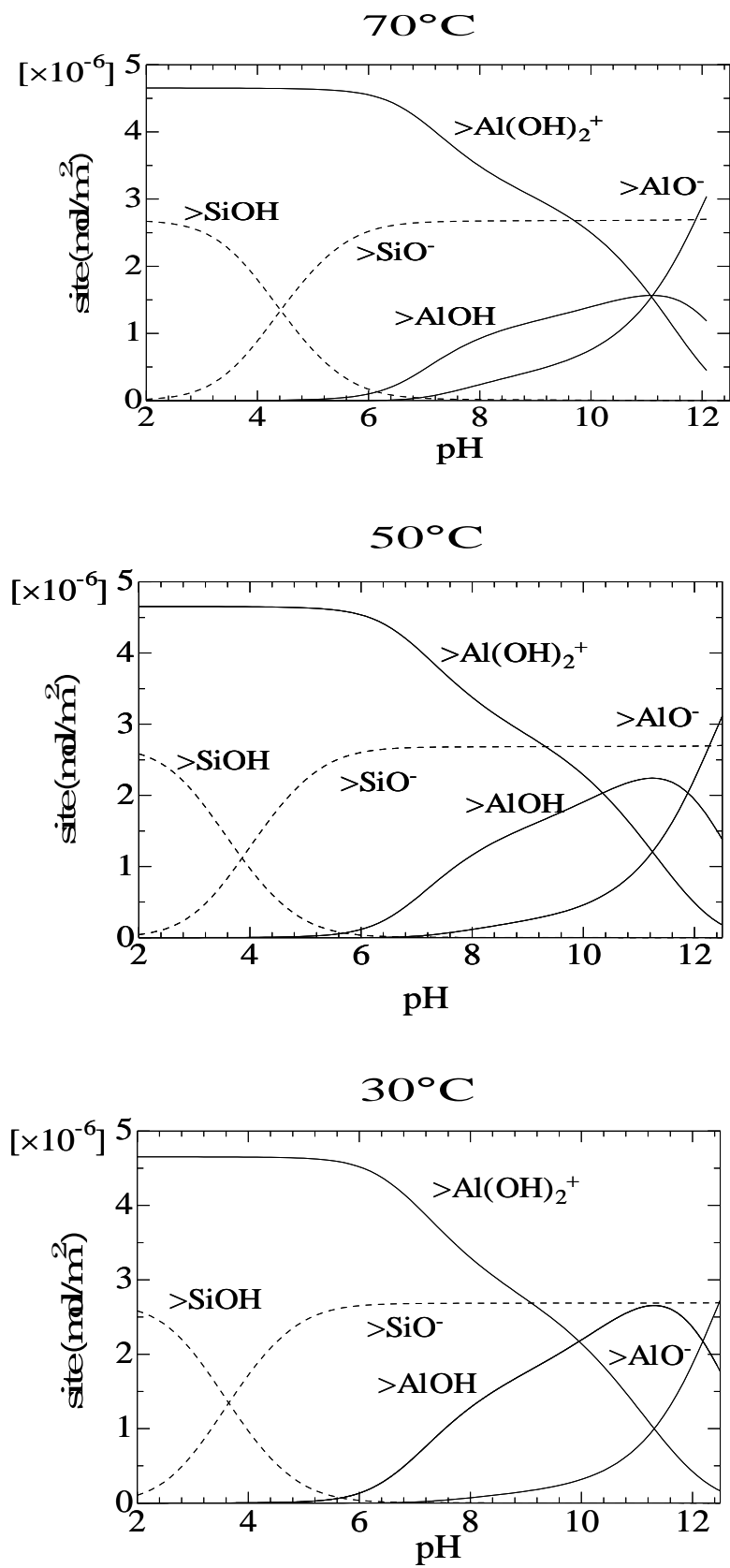


図-25 各反応温度におけるスメクタイト表面種の変化

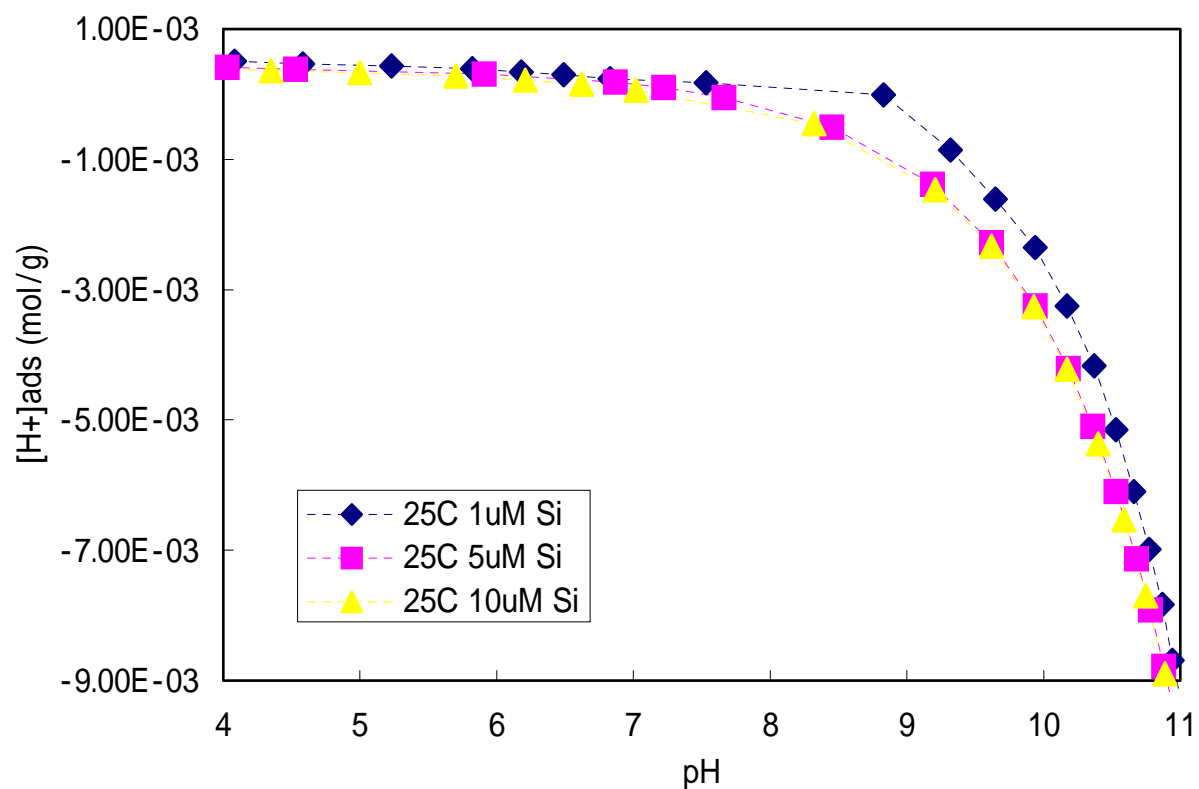


図-26 異なる溶存シリカ濃度に調整した Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線 (25°C)

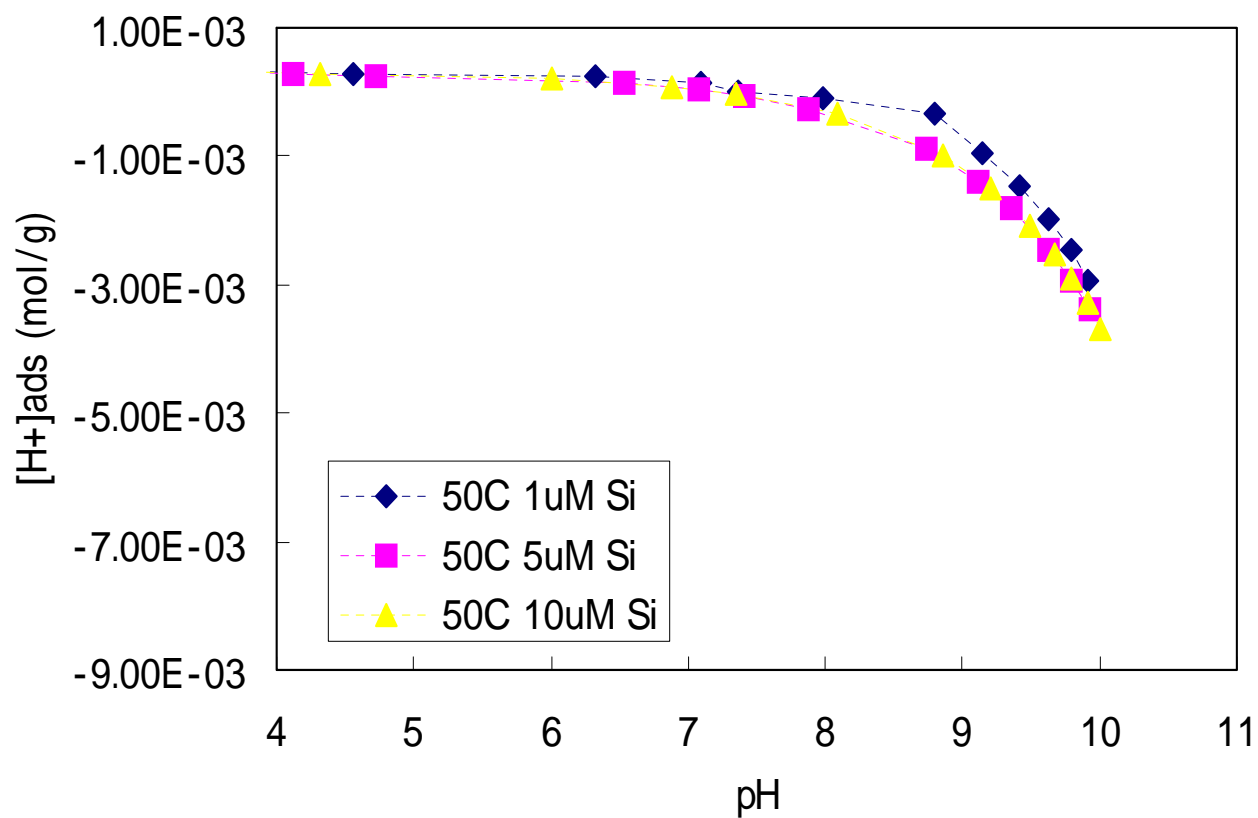


図-27 異なる溶存シリカ濃度に調整した Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線 (50°C)

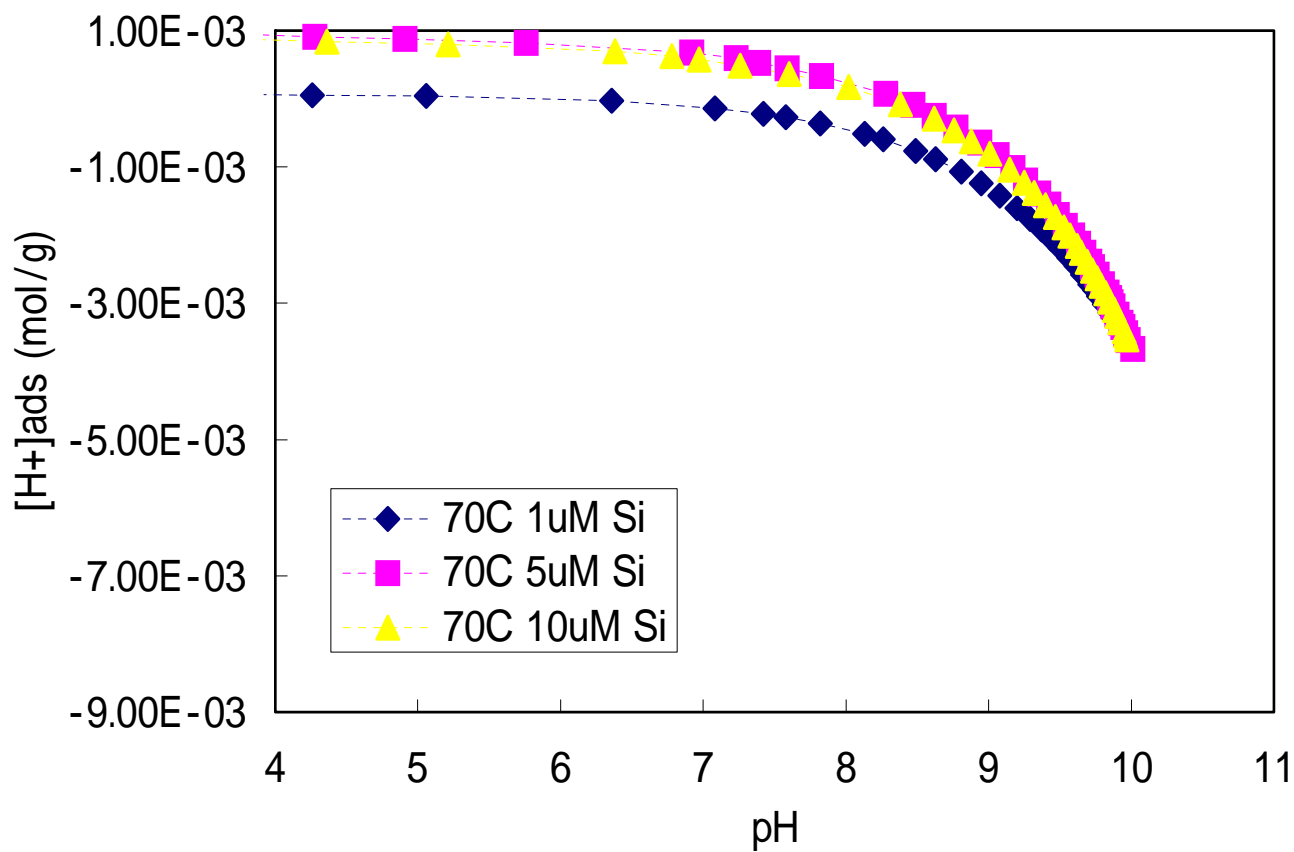


図-28 異なる溶存シリカ濃度に調整した Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線 (70°C)

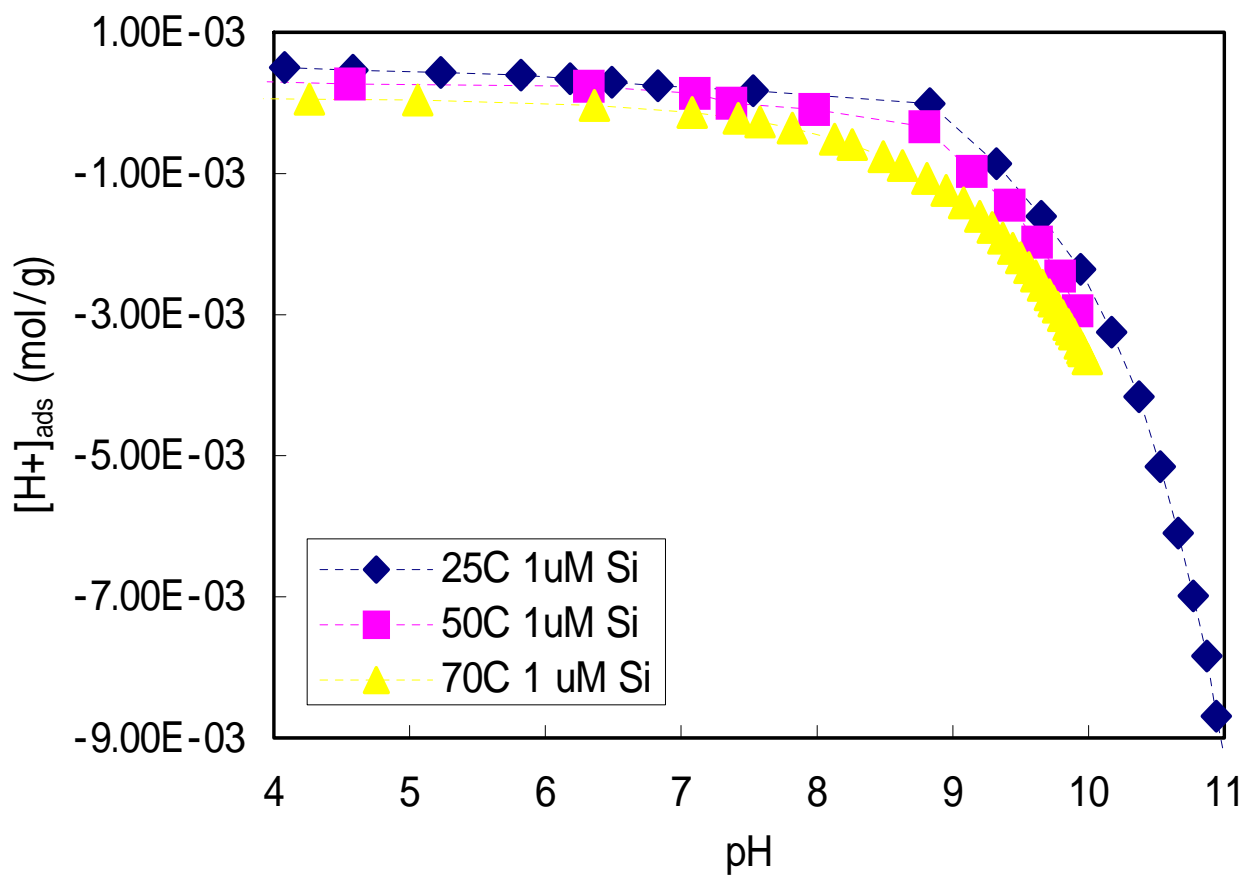


図-29 溶出シリカ濃度が 1 $\mu$ M の時の Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線

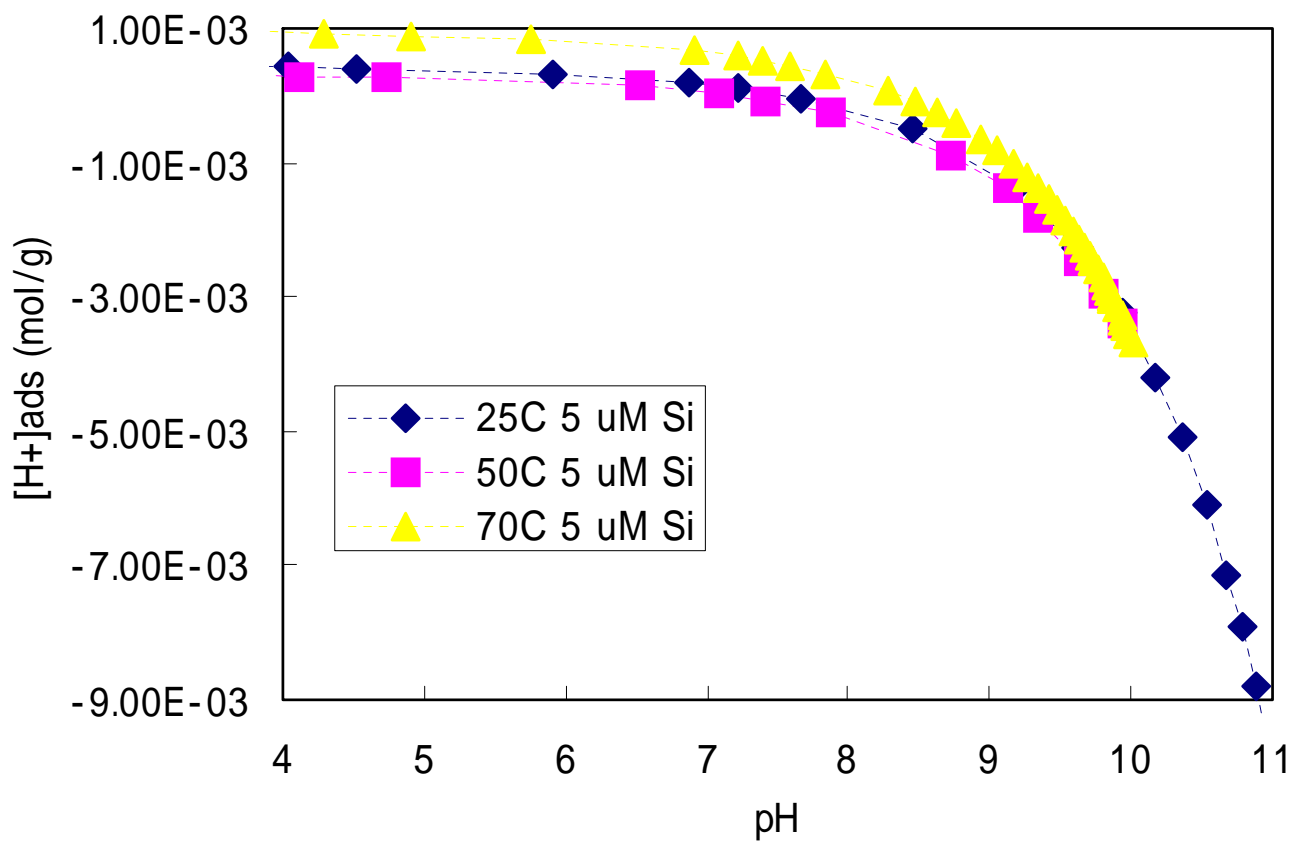


図-30 溶存シリカ濃度が 5 $\mu$ M の時の Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線

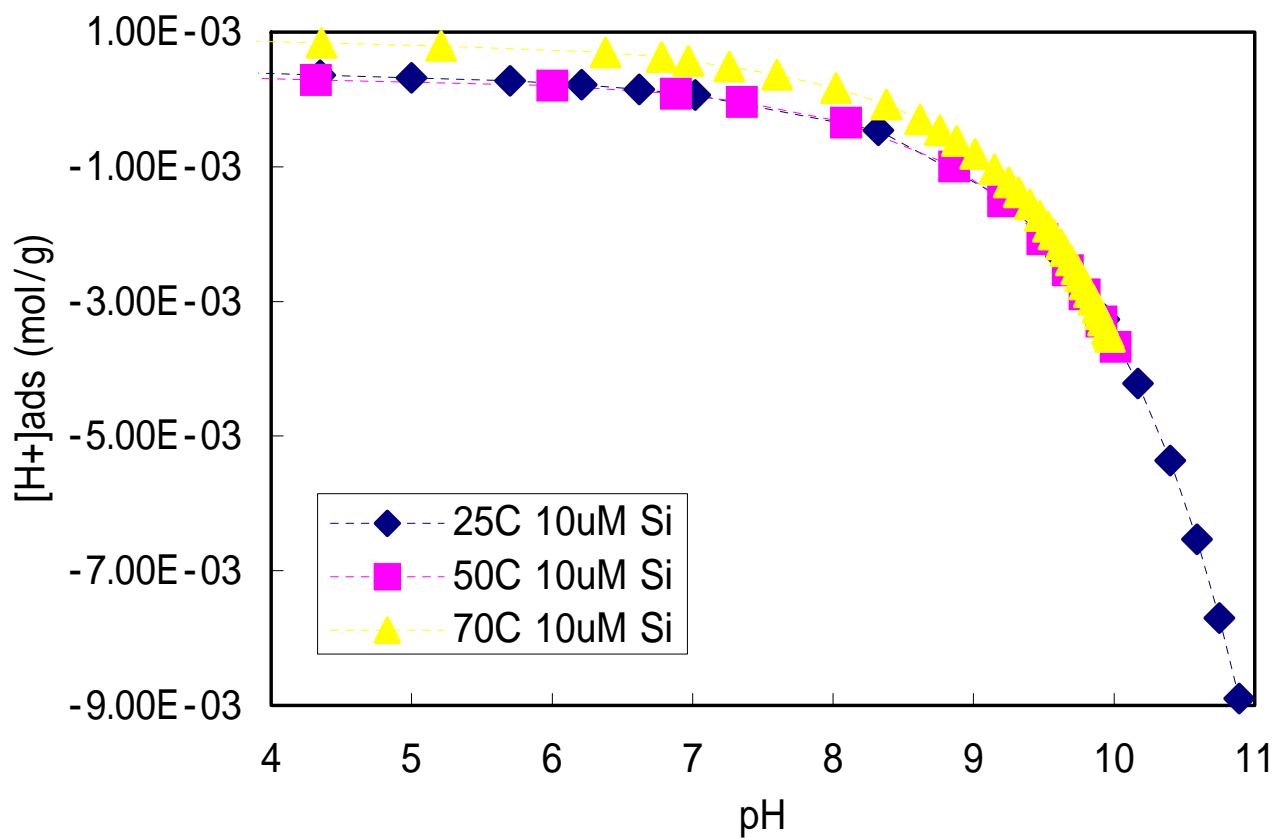


図-31 溶存シリカ濃度が 10 $\mu$ M の時の Na-モンモリロナイトを含む溶液の酸滴定曲線