

スメクタイトの物理・化学的特性および
NaCl 溶液中での H^+ との相互作用

(研究報告)

1999年11月

核燃料サイクル開発機構
東 海 事 業 所

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松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

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)
1999

スメクタイトの物理・化学的特性および NaCl 溶液中での H⁺との相互作用

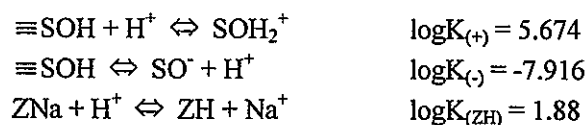
(研究報告)

澁谷 朝紀¹⁾、小原 幸利²⁾、小田 治恵¹⁾、
久保田 満²⁾、久野 義夫¹⁾、柴田 雅博¹⁾

要 旨

高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価におけるベントナイト-地下水相互作用を把握するため、その主要構成鉱物である Na 型スメクタイトの物理化学的特性を評価するとともに、様々な濃度の NaCl 溶液中での H⁺との相互作用を評価した。Na 型スメクタイトは、クニピア F から精製した。XRD 測定を行った結果、若干石英（玉髄）の存在を示唆するピークが認められた。また、スメクタイト層間に介在する陽イオンは 1 価であり、均一に配列していること、全岩化学組成分析結果と合わせ、ほぼ Na 型であることが推定された。さらに、湿度制御およびエチレングリコール処理により、イライト化または緑泥石化されていない健全な膨脹性を有するスメクタイトであることが分かった。アンモニウム酢酸塩を用いて測定した陽イオン交換容量は 110.8 meq/100g であった。N₂-BET 比表面積測定によるスメクタイトの表面積は 50~58 m²/g であった。

0.01、0.1 および 0.5 M NaCl 溶液中でのスメクタイトと H⁺との相互作用は、滴定法によって評価した。その結果、H⁺消費量は、pH<6 では NaCl 濃度に強く影響を受けるが、pH>6 では NaCl 濃度の影響をほとんど受けないことがわかった。また、溶液分析から、pH<4 ではスメクタイト骨格の溶解に起因すると見られる Fe、Al および Mg の溶出が認められた。さらに、イオン交換モデルおよび表面錯体モデルを用いて 0.1 M NaCl 溶液中でのスメクタイトに対する H⁺の吸着のモデル化を試みた結果、スメクタイト結晶端における H⁺吸着/解離反応およびスメクタイト層間における H⁺吸着反応の平衡定数は以下のように得られた。



本データを用いて、0.01 および 0.5 M NaCl 溶液中のスメクタイトに対する H⁺吸着量を計算した結果、計算結果は実験結果とほぼ一致することが確認された。本計算結果から、低 pH 側では H⁺が層間に吸着することによって H⁺吸着量にイオン強度依存性が生じたものと考えられた。

¹⁾；東海事業所 環境保全研究・開発センター 処分研究部

²⁾；検査開発株式会社

Physico-Chemical Characteristics of Purified Na-Smectite and Protonation/Deprotonation Behavior of Smectite Surface in NaCl Media.

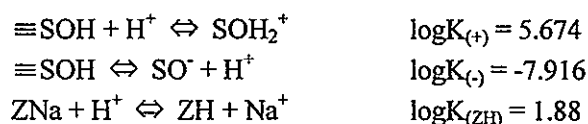
T. Shibutani, Y. Kohara, C. Oda,
M. Kubota, Y. Kuno and M. Shibata

Abstract

The physico-chemical characteristics of purified Na-smectite and protonation/deprotonation behavior of smectite surface in different concentrations of NaCl solutions were studied to identify the reaction mechanism of smectite-water interaction for performance assessment of HLW geological disposal system. The Na-smectite was purified from Kunipia F (obtained from Kunimine Industries Co. Ltd. Japan). In this smectite, small amount of quartz was detected as an impurity by X-ray diffraction. As a result of XRD and chemical analysis of the smectite, it was found that exchangeable sites in smectite inter-layer were occupied by Na⁺. Cation exchange capacity (CEC) was measured as 1.108 meq g⁻¹ by using ammonium acetate. The N₂-BET surface area of smectite was 50~58 m² g⁻¹.

Protonation/deprotonation behavior of smectite was studied for 0.01, 0.1 and 0.5M NaCl by using titration and back titration method. Total amount of H⁺ consumption increased with decreasing pH for all NaCl concentrations, and the titration curves in these solutions showed similar trend in the pH range of 6-11. On the other hand, total amount of H⁺ consumption increased with decreasing NaCl concentration in the pH range of 2-6. The dominant sorption mechanism of H⁺ on smectite was different between pH<6 and pH>6, and it can be considered that H⁺ was sorbed on the same site as Na⁺ for pH<6 and different site from Na⁺ for pH>6.

The prediction of protonation/deprotonation behavior of smectite for 0.01, 0.1 and 0.5M NaCl was carried out based on ion exchange and surface complexation models. The sorption sites were assumed as inter-layer and crystal edge site. The site concentrations for ion exchange and surface complexation were calculated from CEC. The reaction constants were consequently calculated by fitting of experimental results as follows.



The surface area for crystal edge site was also calculated as 29 m² g⁻¹.

Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

目次

1. はじめに	1
2. スメクタイトの精製手順	4
2.1 概要	4
2.2 ナトリウム型への置換	4
2.3 粒径 0.5 μ m 以下の粘土粒子の分離	6
2.4 酸処理	6
2.5 NaCl 水溶液によるスメクタイト懸濁液のコンディショニング	7
2.5.1 透析膜の前処理	7
2.5.2 NaCl 水溶液によるコンディショニング手順	8
2.5.3 NaCl でコンディショニングされたスメクタイト懸濁液の液固比の測定	8
3. 精製されたスメクタイトの物理化学的特性	11
3.1 概要	11
3.2 X線回折による不純物の同定	11
3.3 精製されたスメクタイトの構造特性	13
3.4 電解質溶液中における元素の浸出量測定	15
3.5 全岩化学組成分析	18
3.6 陽イオン交換容量(CEC)測定	20
3.7 粒径分布測定	21
3.8 ζ 電位測定	23
3.9 比表面積測定	24
3.10 走査型電子顕微鏡観察	31
4. スメクタイトの表面特性	34
4.1 概要	34
4.2 実験準備	35
4.2.1 アルカリ溶液の準備	35
4.2.2 酸溶液の準備	36
4.2.3 pH 電極の校正	37
4.3 実験手順	37
4.4 実験結果	41
4.4.1 滴定結果	41
4.4.2 溶液化学分析結果	41

5. 電気二重層およびイオン交換モデルによるモデル化	55
5.1 スメクタイトに対する陽イオンの収着挙動のモデル化	55
5.1.1 モデルの選択	56
5.1.2 陽イオン交換モデル	56
5.1.3 表面錯体モデル	57
5.1.4 計算条件	58
5.2 解析	59
5.2.1 BET法によって得られた表面積を用いた解析	59
5.2.2 計算によって求めた表面積を用いた解析	59
5.2.3 収着サイト濃度を固定した解析	60
5.3 解析結果	62
5.4 他の研究者との比較	62
5.5 議論	66
6. まとめ	71
7. 謝辞	72
8. 参考文献	73

図の目次

図 2.1-1	スメクタイトの精製手順フローシート	5
図 3.2-1	精製前後のベントナイトの XRD プロファイル	12
図 3.3-1	スメクタイト定方位試料の XRD プロファイル	14
図 3.3-2	湿度制御条件下におけるスメクタイトの XRD プロファイル	16
図 3.3-3	ベントナイトの相対湿度に対する底面間隔の比較	17
図 3.7-1	懸濁液中のスメクタイトの粒径分布	22
図 3.8-1	スメクタイトのゼータ電位の pH 依存性	25
図 3.10-1	精製スメクタイトの走査型電子顕微鏡による二次電子像	32
図 4.2-1	各 NaCl 濃度における pH 校正曲線	38
図 4.3-1	滴定実験の手順フローシート	39
図 4.4-1	スメクタイトに対する H^+ の消費量	52
図 4.4-2	スメクタイトから浸出した Mg, Ca, Ba の濃度	53
図 4.4-3	スメクタイトから浸出した Fe, Al, Si の濃度	54
図 5.2-1	イオン交換および表面錯体モデルに基づくモデル計算結果	61
図 5.3-1	滴定曲線およびモデルによる予測結果	63
図 5.3-2	取着サイトの濃度分布	64
図 5.4-1	他の研究者のモデルおよびパラメータを用いた解析結果	67
図 5.5-1	0.5M NaCl 溶液中でのスメクタイトに対する H^+ の消費量	69
図 5.5-2	0.1M NaCl 溶液中でのスメクタイトに対する H^+ の消費量	69
図 5.5-3	Wieland et al. (1994) および Zachara and Smith (1994) で用いた モデルおよび反応定数を用いた解析結果	70

表の目次

表 2.4-1	酸処理後の上澄み液の pH 測定結果	7
表 2.5-1	0.5M NaCl 水溶液によるコンディショニング結果	9
表 2.5-2	0.1M NaCl 水溶液によるコンディショニング結果	9
表 2.5-3	0.01M NaCl 水溶液によるコンディショニング結果	10
表 3.3-1	相対湿度制御下における精製スメクタイトの底面間隔の変化	15
表 3.4-1	Leaching Cation Concentration in NaCl Electrolyte from Smectite	18
表 3.5-1	Chemical Composition of Smectite	19
表 3.6-1	Leaching Cations and Cation Exchange Capacity of Smectite	21
表 3.8-1	スメクタイトのゼータ電位測定結果	24
表 3.9-1	ベントナイトの比表面積測定結果および前処理条件	26
表 3.9-2	計算によって求めたスメクタイトの比表面積	27
表 3.9-3	0.5M NaCl 溶液中のスメクタイトの粒径および幾何形状から 計算される表面積	28
表 3.9-4	0.1M NaCl 溶液中のスメクタイトの粒径および幾何形状から 計算される表面積	29
表 3.9-5	0.01M NaCl 溶液中のスメクタイトの粒径および幾何形状から 計算される表面積	30
表 4.2-1	NaOH 水溶液に対する酸中和結果	36
表 4.2-2	HCl 溶液に対するアルカリ中和結果	36
表 4.4-1	0.5M NaCl によってコンディショニングされたスメクタイトの滴定結果	43
表 4.4-2	0.1M NaCl によってコンディショニングされたスメクタイトの滴定結果	45
表 4.4-3	0.01M NaCl によってコンディショニングされたスメクタイトの滴定結果	47
表 4.4-4	0.5M NaCl 中でのスメクタイトに対する H ⁺ 消費量	49
表 4.4-5	0.1M NaCl 中でのスメクタイトに対する H ⁺ 消費量	50
表 4.4-6	0.01M NaCl 中でのスメクタイトに対する H ⁺ 消費量	51
表 5.2-1	各解析ケースと得られたパラメータ	59
表 5.4-1	Bradbury and Baeyens (1995)で得られたスメクタイト表面特性値	65
表 5.4-2	Wieland et al. (1994)で得られたスメクタイト表面特性値	66
表 5.4-3	Zachara and Smith (1994)で得られたスメクタイト表面特性値	66

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における性能評価では、ガラス固化体からの核種溶出を想定し、緩衝材（ベントナイト・珪砂混合物）中の核種の移行挙動を把握することが重要となる。我が国における性能評価では、高レベル放射性廃棄物の地層処分の候補地を特定せず、幅広い地質環境を想定した評価を実施することを基本としており（動力炉・核燃料開発事業団, 1992）、第2次取りまとめにおいても、同様の立場に立って、地層処分システムの技術的信頼性の構築を行うことを方針としている（核燃料サイクル開発機構, 1999）。緩衝材中の核種の移行挙動は、緩衝材間隙水組成に大きく影響を受けることが推定されるため、性能評価においては想定しうる様々な地下水と緩衝材との相互作用について評価する必要がある。

緩衝材の主要構成鉱物であるベントナイトはスメクタイトを主成分とする粘土であり、高レベル放射性廃棄物の地層処分においては、止水性（オーバーパックへの地下水の接触の遅延および地下水で飽和後の緩衝材中の地下水移動の抑制）、自己シール性（周辺岩盤との間隙および亀裂開口部等の充填）、核種吸着遅延性（廃棄物から溶出する放射性核種移行の遅延）、熱伝導性（廃棄物からの放熱による人工バリア温度上昇の抑制）、化学的緩衝性（緩衝材中の pH および酸化還元電位の適正な維持）、オーバーパック支持性（オーバーパックの固定・保持）、応力緩衝性（周辺岩盤の変形およびオーバーパック腐食生成物等により生じる応力（歪）の緩和）といったさまざまな機能が期待され、さらにこれらの機能を長期にわたり維持する能力を持つと考えられている。イオン交換は、スメクタイトの主要な特性の一つであり、ベントナイト中の上記機能の中で、特に化学的緩衝性および核種吸着遅延性を評価する上で重要なメカニズムとなる。

イオン交換を主体としたベントナイトおよびスメクタイトと水との相互作用については、緩衝材中の間隙水を評価する上で重要な反応であり、従来様々な研究がなされてきている。特に、イオン交換モデルおよび表面錯体モデル等の電気化学的モデルによるモデル化によって、本モデルがベントナイト間隙水組成だけでなく、核種のベントナイトへの収着挙動の評価に適用可能であることが知られている。

Wanner (1986)は、ベントナイトと水の相互作用についてはじめてイオン交換を基本としたモデル化を試みた。Wanner (1986)のモデルではスメクタイト中の主要交換性陽イオンである Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} と地下水中の前述した陽イオンとのイオン交換は仮定しているものの、溶液中の H^+ とこれらの陽イオンとのイオン交換は考えていない。また、本モデルではベントナイト中に含まれる珪酸塩鉱物（石英）および炭酸塩鉱物（方解石）の溶解・沈殿反応を考慮しており、ベントナイトの pH 緩衝性が方解石の溶解によって支配されていることを化学的に示している。一方、Grambow (1987)もイオン交換を主体としたベントナ

イトー水相互作用のモデル化を行っており、ベントナイトの pH 緩衝性を H^+ と交換性陽イオンとのイオン交換であるとしたモデルを構築を行った。Grambow (1987) のモデルでは、石英、長石の溶解反応が遅いこと、大気下で CO_2 が平衡になる系では $CaCO_3$ の溶解反応が見かけ上少ないことから、随伴鉱物の溶解反応を考慮していない。

ベントナイトと水との相互作用について、モデルと実験値とを比較した研究としては Sasaki et al. (1995) が挙げられる。Sasaki et al. (1995) では、Wanner (1986) のモデルに我が国のベントナイトの特性を加味し、さらに FeS_2 の溶解反応および $Fe(OH)_3(s)$ の沈殿反応を考慮したモデルを構築した。また、幅広い液固比でのベントナイト-蒸留水平衡液の化学組成を測定し、モデルによる計算と比較した結果、本モデルでは、液固比の高い状態から圧縮ベントナイト中での間隙水に至る幅広い範囲に渡ってのベントナイト-蒸留水平衡液の化学組成を推定しうることを示された。いずれのモデルにおいても、様々な鉱物を含有するベントナイトに対して行われたものであり、鉱物の含有量によってモデルが異なる傾向がある。

比較的純粋に精製されたスメクタイトと水との相互作用については、さらに厳密なモデルが構築されつつある。

Fletcher and Sposito (1989) は、スメクタイトと水との相互作用についてイオン交換に加え、結晶端面での表面錯体生成反応を考慮しており、これらの反応を活量補正も含めた形で数式化した。また、さらに多くの陽イオンに対するイオン交換平衡定数、結晶端面との錯生成定数、陰イオンに対するイオン交換平衡定数を求めている。彼らのモデルの特徴は、スメクタイト表面に陰イオンを収着させる点であり、多価の陽イオンと負電荷のサイトとの電荷バランスを補う形で考慮している。なお、Fletcher and Sposito (1989) は、スメクタイト結晶端面と陽イオンとの反応について、電気二重層モデル等の電気化学的モデルは適用していない。

これらの反応について、電気化学的モデルを考慮した研究も行われており、コンスタントキャパシタンスモデル、拡散層モデル、電気三重層モデルと、その種類も多彩である。Stadler and Schindler (1993) は、Ca 型スメクタイトの表面特性を評価するモデルとして、スメクタイトの固定電荷サイトと、2 種類の表面水和基を組み合わせたモデルを確立し、スメクタイト結晶端面と陽イオンとの反応について、コンスタントキャパシタンスモデルを適用している。また、Wieland et al. (1994) は、スメクタイトの固定電荷サイトと、1 種類の表面水和基を組み合わせたモデルを確立し、スメクタイト結晶端面と陽イオンとの反応について、拡散層モデルを適用している。さらに、Zachara and Smith (1994) は、スメクタイトの固定電荷サイトと、2 種類の表面水和基を組み合わせたモデルを確立し、スメクタイト結晶端面と陽イオンとの反応について、電気三重層モデルを適用している。一方、Bradbury and Baeyens (1995) は、電気化学的モデルを検討したものの、最終的には静電項を考慮しないモデルを確立した。彼らのモデルではスメクタイトの固定電荷サイトと、2 種類の表面

水和基を組み合わせている。いずれのモデルにおいても計算結果は実験で得られたスメクタイトに対する陽イオンの収着挙動をよく説明している結果となっている。

スメクタイトに対するイオンの収着サイトについては、前述のような湿式の化学実験だけでなく、分光学的手法等による検討もなされている。以下に UO_2^{2+} の収着サイトについて研究した例を示す。

Morris et al. (1994)は、 UO_2^{2+} のスメクタイト上でのスペシエーションを電子放出およびラマン振動分光法によって研究を行った結果、低-中間の収着を示すウラニル化学種は両性のエッジサイトに収着しており、高い収着を示す 855cm^{-1} 、 883cm^{-1} のラマンバンドに起因するウラニル化学種は固定電荷サイト中に交換されていることを示した。さらに、Chisholm-Brause et al. (1994)は、XAFS を用いて U のスメクタイトへの結合形態を調べ、粘土に収着したウラニルの赤道方向の酸素の平均の数と距離および表面の被覆率から、少なくとも3種類のサイトと反応していると推定している。McKinley et al. (1995)は、これらの多重サイトとして、スメクタイトの固定電荷サイト、シラノール基、アルミノール基の3種類のサイトを仮定して、スメクタイトへの UO_2^{2+} の収着挙動を検討し、実験結果を解析的に説明できることを示した。

このように、スメクタイトと水との相互作用、スメクタイトに対するイオンの収着挙動については近年現実的なモデル化が進み、実験条件を評価しうる様々なモデルが提案されている。また、分光学的手法による収着メカニズムの議論も進み、モデルで仮定された様々な事象が確認されつつある。しかし、一方で、モデルで評価されたパラメータが研究者ごとに大きく異なるといった問題点も浮上している。特に、 H^+ とスメクタイトの反応定数、収着サイト濃度については、Wieland et al. (1994)、Zachara and Smith (1994)、Bradbury and Baeyens (1995)の値を比較するだけでも1桁以上の違いが生じており、高レベル放射性廃棄物の性能評価でこれらのモデルを検討する場合、これらの値を単純に導入することは困難であり、これらの値がどの程度評価に影響を及ぼすかを議論する必要がある。しかし、これらの値を議論する前に、それぞれの研究者が用いたスメクタイトの特性が十分に記述されておらず、値の違いが単に実験手法の違いによるものであるか、用いたスメクタイトの特性の違いによるものかが明確でない。このため、スメクタイトと H^+ との相互作用を議論する上で、用いたスメクタイトの物理・化学的特性を評価することが重要となる。

これらを踏まえ、本論では我が国のベントナイトから精製したスメクタイトの物理化学的特性を明らかにすると共に、電解質溶液(NaCl)中でのスメクタイトの表面特性について滴定法によって評価を行い、これらのモデルの適用性およびモデルによるデータの不確実性について議論を行う。さらに、前述した研究者らによって取得されたデータと比較検討を行うと共に、性能評価計算で用いるためのモデルの簡素化に関する議論を行う。

2. スメクタイトの精製手順

2.1 概要

純粋スメクタイトを作製するために用いた原材料はクニミネ工業(株)製のクニピア F[®]である。クニピア F は 99wt.% の Na 型スメクタイトを含有する商業用に精製されたベントナイトであり、若干の不純物として石英やカルサイトを含有する。また、本手順に用いた塩化ナトリウム、硫化ナトリウムおよび硝酸はそれぞれ、関東化学(株)、純正化学(株)および関東化学(株)製の特級試薬であり、不純物としてそれぞれ、総量 0.5wt.% 以下の Ca、Ba、Fe、Mg、Cu、K、N、PO₄ および SO₄、総量 1.0wt.% 以下の Cl、PO₄、K、Cu、Ca、Zn、Pb および Fe、および 4.21ppm 以下の PO₄、Cl、SO₄、Cu、Pb、As および Fe を含むが、通常の室内実験で水溶液として使用するには十分な純度であると考えられる。図 2.1-1 に示したスメクタイトの作製手順は Baeyens and Bradbury (1995) によって報告された手順に準拠し、以下の目的で実施した。

- (1) スメクタイト交換性陽イオンのナトリウム単一イオン型への置換
- (2) 0.5 μ m 以下の粒子の収集
- (3) 可溶性塩および可溶性鉱物の除去

2.2 ナトリウム型への置換

クニピア F[®] の主成分である Na 型スメクタイトは交換性陽イオンの大部分をナトリウムに支配されているが、一部分を他の陽イオン（特に Ca）によって置換されていることが知られている（伊藤ほか, 1993）。したがって、スメクタイトの表面特性に与える他の陽イオンの影響を取り除くため、スメクタイトの交換性陽イオンを単一のナトリウムイオンに置換する以下の手順が必要である。

原材料を 110℃ のオーブンで 4 日間乾燥した後、20g のベントナイトと 1 リットルの 1M NaCl 水溶液を混合した。残りのベントナイトは後述する X 線回折測定および比表面積測定のために暗所に保管した。次に、スターラーを用いて、懸濁液を約 3 時間攪拌した後、約 1 時間静置した。その結果、粘土懸濁液は凝集され、上澄み液の除去を容易に行うことができた。これらの手順を 3 回繰り返し行い、最終的に、約 360ml の凝集した粘土懸濁液を回収した。

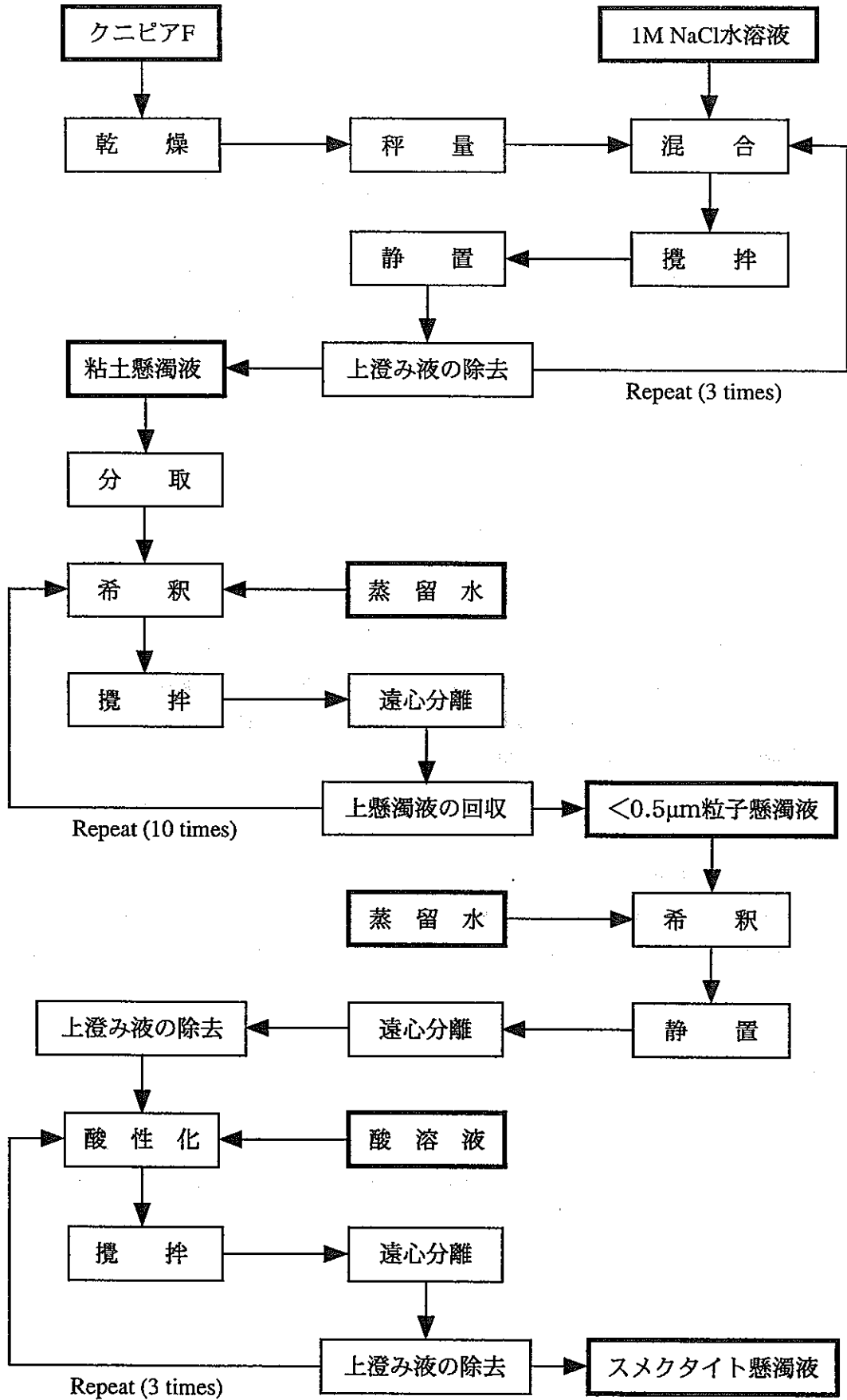


図2.1-1 スメクタイトの精製手順フローシート

2.3 粒径 0.5 μ m 以下の粘土粒子の分離

粘土懸濁液から粘土以外の鉱物を分離するため、遠心法によって粒径 0.5 μ m 以下の粘土粒子懸濁液から分離した。分離は以下の手順で行った。

凝集した粘土懸濁液を4本の遠沈管に分取し、それぞれの遠沈管に蒸留水を加え、スターラーを用いて約15分間攪拌した。蒸留水は、遠心分離機の回転軸から懸濁液表面までの距離を固定するため、遠沈管の定められた高さまで満たした。この希釈手順により、粘土懸濁液は再び解膠することが確認された。これらの粘土懸濁液は(株)日立製作所製の遠心分離機(05P-22)を用いて最大3,000rpmで1.5分間遠心分離を行った。その後、上懸濁液を回収し、大容量ポリエチレン製タンクに収集した。

粒径 0.5 μ m 以下の粘土粒子を分離するために用いた前述の遠心分離機の回転数および時間は、Stokesの法則による次の計算式(白水, 1988)に基づいて決定した。

$$t = \frac{63 \times \eta \times \log_{10} R/S}{N^2(\sigma - \rho)D^2} \quad (2-1)$$

ここで、 t は遠心分離機の回転時間(min)、 η は水の粘度、 R は回転軸から沈降粒子表面までの距離(cm)、 S は回転軸から懸濁液表面までの距離(cm)、 N は遠心分離機の回転数(rpm)、 σ および ρ はそれぞれ粒子および水の比重(-)、および D は粒子の直径(cm)である。遠心分離機は室温で運転したが、 η および ρ は20 $^{\circ}$ Cの値を用いた。

これらの分級手順は10回繰り返した。最終的に収集された上懸濁液は約8リットルであり、遠沈管中の残渣重量から、微粒子の回収率は約90%であると推定された。これはBaeyens and Bradbury (1995)が実施した同様の手順による回収率~50%に比べると非常に高い値であった。この差の原因は、出発物質中のスメクタイト含有量の違いなどによるものと考えられる。

2.4 酸処理

本項では、2.3章で除去できなかった不純物(アルミニウム水酸化物、有機物等)を除去するための酸処理について述べる。酸処理は不純物を除去し、かつ、スメクタイトの溶解を最小限にするためにpH3~4で行った。

2.3章で述べた操作により回収された微粒子懸濁液に同量の1M NaCl水溶液を加え、一晚静置した。微粒子懸濁液は再び凝集したため、上澄み液をある程度除去した。さらに、最大3,000rpmで30分間の遠心分離を行い、懸濁液のみを回収した。その後、遠心分離した懸

濁液にその2倍の容積の酸溶液を加え、酸性化した。この酸溶液は $1 \times 10^{-3} \text{M}$ HNO_3 水溶液と 1M NaCl 水溶液をそれぞれ、9:1の割合で混合することによって調整し、初期 pH 値は約 3.1 であった。その後、スターラーと攪拌棒を併用して、懸濁液を1時間程度攪拌した。続いて、再び遠心分離を行い、上澄み液を除去した。酸溶液による洗浄は4回繰り返した。各洗浄ごとに上澄み液の pH 値を測定し、表 2.4-1 に示すように、洗浄後の酸溶液の pH 値は徐々に初期値に近づき、最終的に pH3.4~3.6 となった。本研究における全ての pH の測定には、東亜電波工業(株)製の pH メータ(HM-30S)と複合電極(GST-5311C)を用いた。最終的に、回収された懸濁液に約1リットルの 1M NaCl 水溶液を加え、攪拌棒で掻き混ぜた後、使用するまで暗所に保管した。懸濁液の4分の3は4章に記述する滴定実験のために、後述する3種類の NaCl 濃度を伴う水溶液中でコンディショニングを行い、残りは化学特性測定を試料に供した。

表 2.4-1 酸処理後の上澄み液の pH 測定結果

洗浄頻度	遠沈管 No.1	遠沈管 No.2	遠沈管 No.3	遠沈管 No.4
2回	4.48 (18.3℃)	4.48 (18.4℃)	4.51 (18.2℃)	4.55 (18.3℃)
3回	4.12 (19.2℃)	4.10 (19.0℃)	4.05 (19.1℃)	4.10 (18.8℃)
4回	3.35 (19.8℃)	3.57 (20.1℃)	3.53 (20.0℃)	3.57 (19.9℃)

2.5 NaCl 水溶液によるスメクタイト懸濁液のコンディショニング

本項では、スメクタイト精製の最後の段階として、 Na 型置換に用いた NaCl の除去について述べる。ただし、後述する滴定は NaCl 中で行うため、滴定に用いる試料はそれぞれの NaCl 濃度にコンディショニングを行った。

2.5.1 透析膜の前処理

作製したスメクタイトの塩化ナトリウム水溶液によるコンディショニングには、スメクタイト粒子を損失することなく、溶液交換を容易に行うことのできる透析膜を用いることが有効である。しかしながら、透析膜に含まれるグリセリンや硫化物のような不純物を取り除くための洗浄手順は非常に重要であり、注意深く行う必要がある。

長さ約 60cm の透析用セルロースチューブ(Viskase Sales 社製; $\phi 27 \text{mm}$ 、分画分子量 12,000~14,000、材質:再生セルロース)を3本準備し、それぞれのチューブの片側を結んだ。その後、透析チューブを大量の蒸留水中に浸漬し、振とう器を用いて3~4時間振とうした。この蒸留水による洗浄を4回繰り返した。その後、大量の蒸留水、0.2wt.%および0.3wt.% Na_2SO_4 水溶液を準備し、ホットプレートを用いて加熱した。まず、透析チューブを 80°C の0.3wt.% Na_2SO_4 水溶液中に1分間浸漬した後、 60°C の蒸留水中に2分間浸漬した。続いて、

80℃の0.2wt.% Na₂SO₄水溶液中に1分間、次に新鮮な60℃の蒸留水中に2分間浸漬した。透析チューブを温水から取り出し、蒸留水中に入れ、使用するまで暗所に保管した。

2.5.2 NaCl 水溶液によるコンディショニング手順

NaCl 水溶液によるスメクタイト懸濁液のコンディショニングは高純度不活性アルゴンガス(>99.995%)で雰囲気制御されたグローブボックス内で実施した。ボックス内の酸素濃度はジルコニア式酸素濃度計によって、試験期間中常に1 ppm 以下であることを確認した。作製したスメクタイト懸濁液は0.5 M、0.1 M および 0.01M NaCl 水溶液によって、それぞれコンディショニングした。ボックス内で使用した全ての液相は不活性アルゴンガスを二段蒸留水にバブリングすることにより作製した脱気水から準備した。

1M NaCl 水溶液中に保管されていたスメクタイト懸濁液を遠心分離機により、最大3,000rpm で90分間遠心分離し、上澄み液を除去した。その後、スメクタイト懸濁液を3等分し、洗浄済みの透析チューブとともにグローブボックスに搬入した。スメクタイト懸濁液はそれぞれの濃度に調整したNaCl水溶液で約150mlに希釈し、その後、透析チューブに充填した。続いて、透析チューブを2リットル用ビーカーに置き、あらかじめそれぞれの濃度に調整したNaCl水溶液で満たした。これらの容器はボックス内に静置し、数日の間隔で新鮮なNaCl水溶液との交換を行った。この手順は浸漬後のNaCl水溶液の電気伝導度およびpHが浸漬前の値と等しくなるまで繰り返し実施した。表2.5-1、2.5-2 および 2.5-3 に、それぞれのNaCl水溶液によるコンディショニングの結果を示す。全ての試料に対して、最終的な浸漬前後のNaCl水溶液の電気伝導度は0.4mS/cm および pHは0.05以内で一致した。NaCl水溶液によるコンディショニングが終了したスメクタイト懸濁液を透析チューブから別の容器に移し、スメクタイト懸濁液の一部を採取した後、グローブボックス内に密閉状態で保管した。

2.5.3 NaCl でコンディショニングされたスメクタイト懸濁液の液固比の測定

約5mlのスメクタイト懸濁液を既知重量のガラスビンに採取した後、グローブボックスから搬出した。それぞれのバッチの正確な液固比は懸濁液を蒸発乾固することにより求めた。採取したスメクタイト懸濁液を110℃のオーブンで1晩蒸発させ、数時間冷却した後、電子天秤を用いて精密に残渣重量を測定した。再び、110℃のオーブンで加熱した後、重量を測定した。これらの手順を残渣重量が一定になるまで繰り返した。蒸発前後の重量変化から、懸濁液中の水と粘土粒子の液固比を求めた。この際、液中から析出するNaCl結晶の重量は、採取した液量および溶液のNaCl濃度から計算して補正した。その結果、0.5 M、0.1 M および 0.01M NaCl 水溶液によってコンディショニングされたスメクタイト懸濁液の液固比はそれぞれ、52.75、54.89 および 52.90ml/gであった。

表 2.5-1 0.5M NaOH 水溶液によるコンディショニング結果

(1) 溶液の交換頻度

交換回数	浸漬時間	脱気時間
1	22hr.57min.	19hr.55min.
2	67hr.53min.	28hr.55min.
3	50hr.32min.	67hr.48min.
4	26hr.56min.	50hr.33min.
5	24hr.27min.	26hr.57min.
6	71hr.45min.	24hr.26min.
7	71hr.41min.	71hr.49min.
Total	336hr.11min.	-

(2) 電気伝導度および pH の測定結果

交換頻度	測定時期	電気伝導度 (mS/cm)	pH
7	前	50.23 (24.5℃)	7.87 (24.9℃)
	後	49.83 (24.1℃)	7.86 (25.1℃)

表 2.5-2 0.1M NaOH 水溶液によるコンディショニング結果

(1) 溶液の交換頻度

交換回数	浸漬時間	脱気時間
1	24hr.34min.	143hr.35min.
2	92hr.59min.	24hr.58min.
3	26hr.21min.	92hr.53min.
4	24hr.31min.	26hr.23min.
5	22hr.11min.	24hr.37min.
6	23hr.06min.	22hr.10min.
7	68hr.35min.	23hr.08min.
8	27hr.22min.	68hr.36min.
9	44hr.54min.	27hr.20min.
10	99hr.18min.	44hr.56min.
11	71hr.35min.	99hr.18min.
12	116hr.41min.	71hr.32min.
Total	642hr.01min.	-

(2) 電気伝導度および pH の測定結果

交換頻度	測定時期	電気伝導度 (mS/cm)	pH
11	前	10.93 (22.2℃)	7.98 (23.9℃)
	後	11.02 (22.7℃)	8.03 (23.9℃)

表 2.5-3 0.01M NaOH 水溶液によるコンディショニング結果
(1)溶液の交換頻度

交換回数	浸漬時間	脱気時間
1	67hr.06min.	45hr.41min.
2	25hr.45min.	67hr.55min.
3	26hr.01min.	25hr.41min.
4	44hr.27min.	26hr.00min.
5	103hr.44min.	44hr.19min.
6	41hr.36min.	24hr.03min.
7	29hr.35min.	41hr.37min.
8	72hr.57min.	29hr.35min.
9	23hr.52min.	72hr.55min.
10	43hr.47min.	23hr.51min.
11	92hr.28min.	43hr.48min.
12	47hr.41min.	92hr.29min.
13	54hr.12min.	47hr.14min.
14	66hr.06min.	54hr.14min.
15	53hr.34min.	66hr.01min.
16	49hr.04min.	53hr.32min.
17	68hr.35min.	49hr.04min.
18	96hr.03min.	68hr.57min.
19	260hr.07min.	96hr.07min.
20	195hr.51min.	260hr.05min.
21	121hr.30min.	195hr.51min.
22	24hr.32min.	121hr.20min.
Total	1608hr.52min.	-

(2)電気伝導度および pH の測定結果

交換頻度	測定時期	電気伝導度 (mS/cm)	pH
22	前	1.184 (23.7℃)	7.91 (23.7℃)
	後	1.173 (23.6℃)	7.93 (23.2℃)

3. 精製されたスメクタイトの物理化学的特性評価結果

3.1 概要

本章では、精製されたスメクタイトの構造および化学特性の健全性を確認するために行った測定について述べる。

溶液化学分析および懸濁液中のスメクタイト粒径分布測定には、それぞれの NaCl 水溶液でコンディショニングされた 3 種類のスメクタイト懸濁液を用いた。また、不純物の同定、全岩化学組成分析、陽イオン交換容量測定、スメクタイトの構造確認、走査型電子超顕微鏡観察、比表面積測定およびゼータ電位測定には粉末スメクタイトを用いた。粉末スメクタイトは 2.4 章で保管したスメクタイト懸濁液から、次の手順による乾燥を経て得た。

凝集したスメクタイト懸濁液の上澄み液を廃棄した後、蒸留水を加え、均一になるまで攪拌した。懸濁液を 4 本の遠沈管に移し、最大 3,000rpm で数時間遠心分離を行った。上澄み液は廃棄し、再び蒸留水を加え、均一な懸濁液を準備した。透析チューブを 2.5.1 章に記述した手順に従い、徹底的に洗浄し、スメクタイト懸濁液を充填した。その後、透析チューブを蒸留水で満たされた大容量容器に入れ、振とう器を用いて、連続的に振とうした。蒸留水は数日の間隔で交換を行った。蒸留水によるコンディショニングは振とう後に採取した蒸留水に 10% AgNO₃ 水溶液を数滴加えても白濁しなくなるまで行った。その結果、コンディショニングに要した液交換回数は 17 回、浸漬総時間は 988 時間 35 分であった。コンディショニングが終了したスメクタイト懸濁液は別の容器に回収し、60℃のオーブンで約 4 週間乾燥した。乾燥したスメクタイトは特定の化学的特性の分析に供した。

3.2 X 線回折による不純物の同定

精製されたスメクタイト中の不純物を確認するため、X 線回折(XRD)を用いて、精製前後のベントナイト (クニピア F および精製スメクタイト) の組成の比較を行った。測定には理学電機(株)製の X 線回折装置(RINT2000)を用い、特性 X 線は Cu-K α を使用した。鉱物種の判定には、非底面反射が強く現れる不定方位試料を用いることが最も有効な手段である。したがって、測定用試料は無造作に配置されたベントナイト粉末を用いた。測定された XRD プロファイルを図 3.2-1 に示す。精製前後のいずれの試料にも、 $2\theta=7^\circ$ 付近(d =約 12.5 Å)の 001 反射と、それに対応して規則的に認められる底面反射のピークが認められ、スメクタイトであることが推定された。しかしながら、 $2\theta=26.6^\circ$ に共通したピークが検出され、石英(玉髓)の存在が示唆された。これは、精製手順により、ある程度の石英を取り除くことができたが、十分ではなかったことを暗示する結果であった。この不純物によるスメクタイトの表面特性測定に与える影響については後に考察を行う。

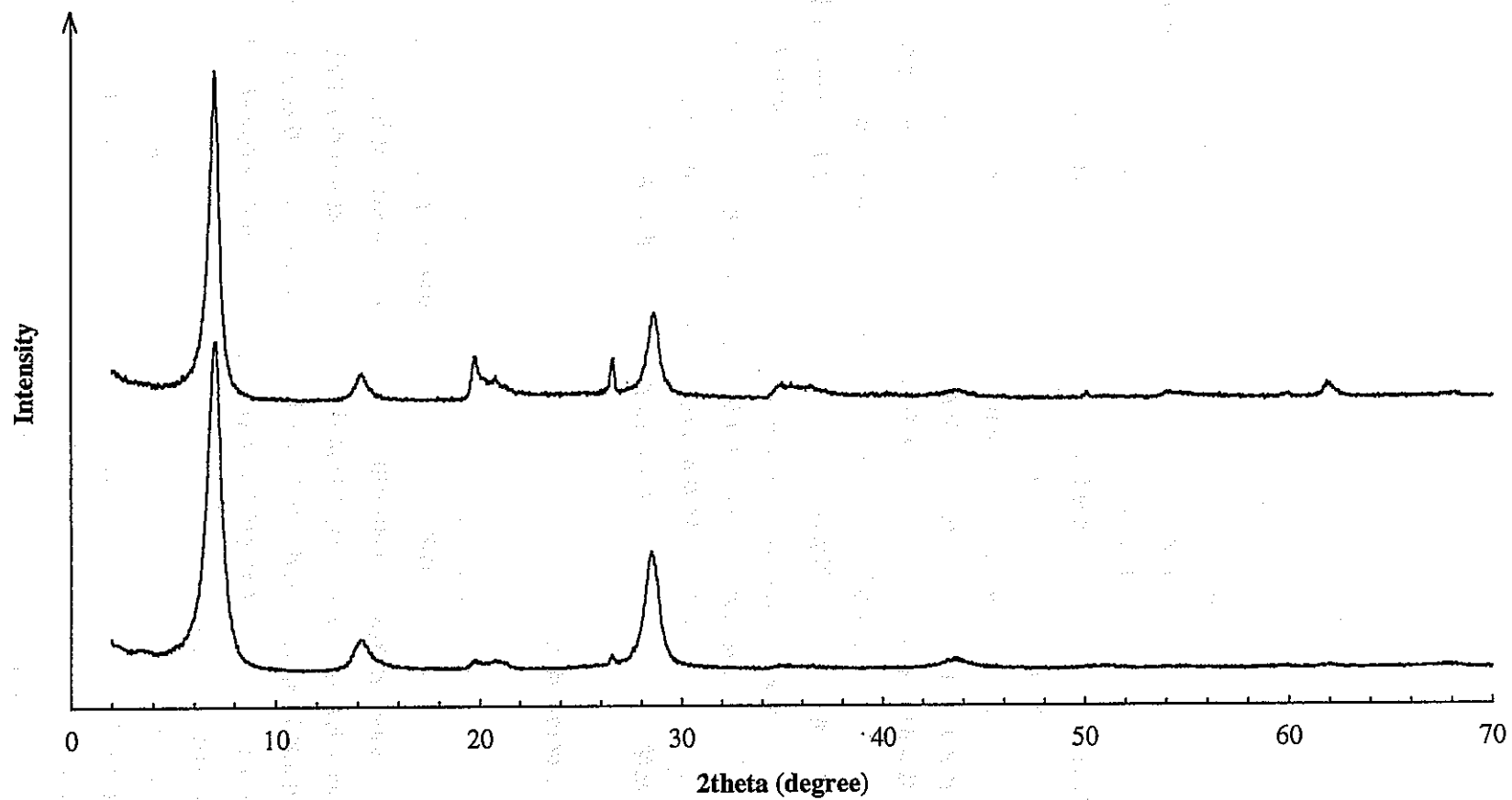


図3.2-1 精製前後のベントナイトのXRDプロファイル (上は精製前、下は精製後)

3.3 精製されたスメクタイトの構造特性

スメクタイトは一般的に、2つの Si-O 四面体シートと1つの Mg-O または Al-O 八面体シートが層状に積み重なった 2:1 型層状ケイ酸塩であり、八面体シートの陽イオンサイトを Mg^{2+} が占める場合は 3 八面体型、 Al^{3+} が占める場合は 2 八面体型と称され、特にモンモリロナイトは後者に属する (佐藤, 1994)。また、スメクタイトの層間には通常、陽イオンが介在し、これらの層間陽イオンの水和・溶媒和エネルギーを駆動力として、2:1 層の間に水分子や有機物分子が侵入することにより特徴的な膨脹性を有する (佐藤, 1994)。これまでの研究により、このような膨脹性は雰囲気相の相対湿度や層間陽イオンの種類によって変化することが観察されている (Sato et al., 1992)。すなわち、層間陽イオンがナトリウムの場合、相対湿度の上昇に伴い、2:1 層の底面間隔が $10.0 \rightarrow 12.5 \rightarrow 15.5 \rightarrow 18.5 \text{ \AA}$ と段階的に変化し (Sato et al., 1992)、これは水分子層が $0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 層と段階的に規則正しく配列することを意味する。また、スメクタイトをエチレングリコール飽和蒸気に浸すと、2分子の複合体が層間に侵入し、底面間隔は約 17 \AA になることが観察されている。このように、粘土鉱物の構造特性は底面間隔に注目して解釈することが有効であり、その底面間隔は X 線回折法により確認することが有力な手段である。

XRD 分析には、底面反射がより強く現われる、スメクタイト粒子を一定方向に配置した定方位試料を用いた。この試料は少量のスメクタイトを蒸留水に分散させた後、懸濁液を試料ホルダー上で自然乾燥させることにより準備した。XRD プロファイルを測定した後、測定試料はエチレングリコールによる飽和处理を施した。この処理方法はエチレングリコールを浸した脱脂綿の上に測定試料を置き、容器内に密閉した後、 60°C のオープン内に一晩放置することにより実施した。未処理およびエチレングリコール処理された試料の XRD 測定結果を図 3.3-1 に示す。

規則正しく配置された 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の底面間隔は底面反射(001)の回折線に現われ、続いて出現する底面反射(002 および 003)から、層間距離の規則性を判定することができる。図 3.3-1 に示した未処理試料の XRD プロファイルから、001 回折線のピークは $2\theta=7.0^\circ$ に出現し、約 12.6 \AA という底面間隔に換算された。これはスメクタイト層間に 1 個の水分子が侵入した時の底面間隔とほぼ一致する値であった。また、続いて出現した 002 および 003 回折線のピークはそれぞれ、 $2\theta=14.2^\circ$ および 20.8° に出現し、面間隔はそれぞれ、 6.2 \AA および 4.3 \AA と評価された。これらの値は 001 回折線の底面間隔 12.6 \AA のほぼ $1/2$ および $1/3$ に相当する値であることから、精製されたスメクタイトの層間は、ほぼ均一な底面間隔を持ち、イライトのような非膨張との混合相や、異なる底面間隔を示す他のイオン型のスメクタイトとの混合相ではなく、均一に陽イオンが配列しているものと推定された。エチレングリコール処理された試料の XRD プロファイルから、底面反射(001)の回折線のピークは $2\theta=5.2^\circ$ に移動し、底面間隔は 17.1 \AA と評価された。未処理試料から得られた底面間隔と比較すると、明らかに底面間隔の広がりが見られ、膨脹性のある粘土であることが確認され

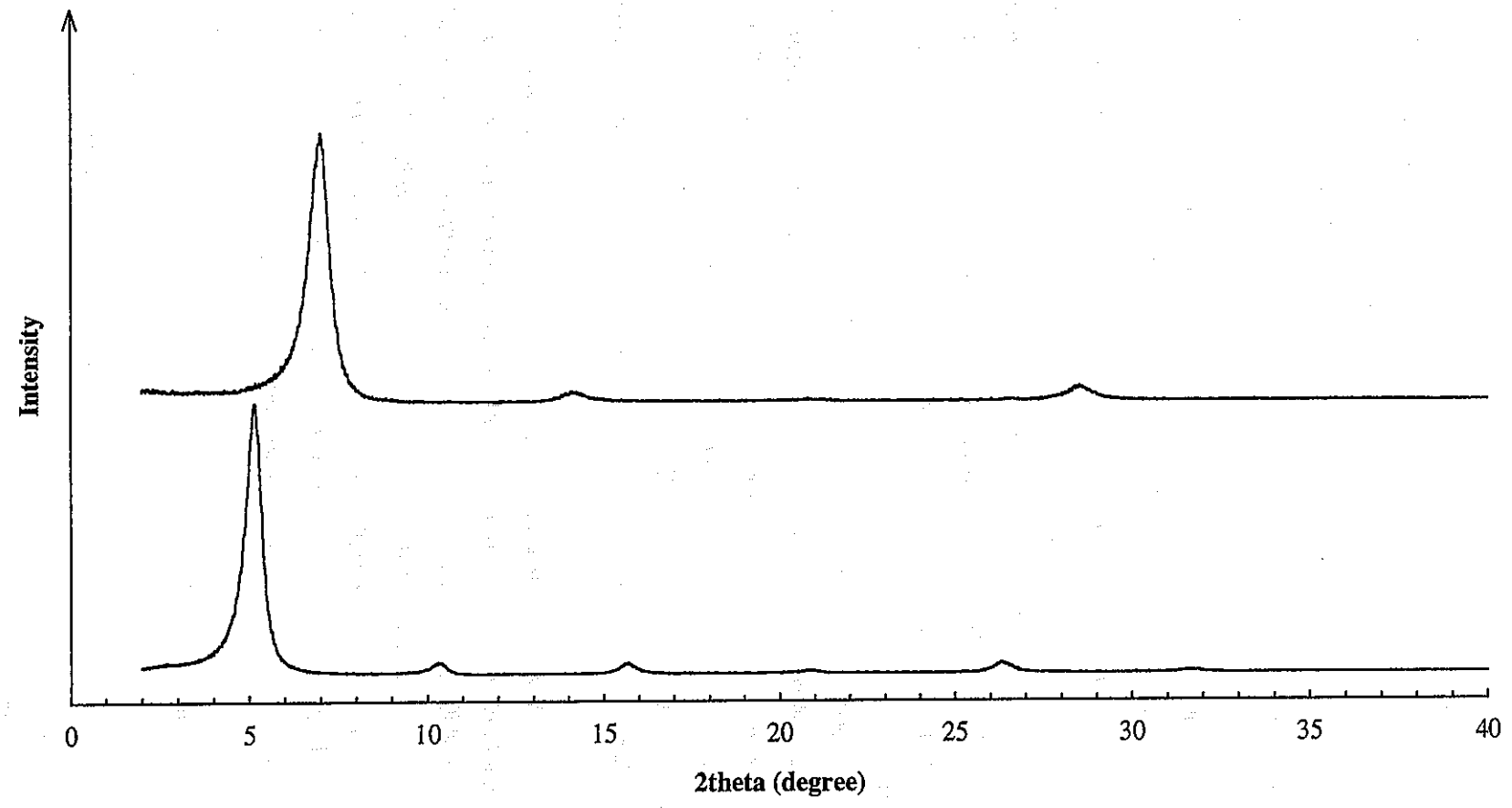


図3.3-1 スメクタイト定方位試料のXRDプロファイル (上は未処理、下はエチレングリコール処理)

た。このことから、測定された試料はイライト化または緑泥石化されていない健全なスメクタイトであることが推定された。

次に、相対湿度を制御した条件下における XRD プロファイルを測定した。測定試料は定方位試料を用い、上述した手順により準備した。相対湿度(RH)は乾燥空気と湿潤空気を理論的に混合することにより、0、10、20、30、40、50、60、70、80、90 および 100%に制御した。それぞれの RH 値における XRD プロファイルを図 3.3-2 に示す。それぞれの底面反射(001)の回折線に現わされた底面間隔を表 3.3-1 に、Sato et al. (1992)によって報告された Na 型および Ca 型モンモリロナイトの底面間隔とともに、RH 値の関数として図 3.3-3 に示す。Sato et al. (1992)のデータと比較すると、RH 値が 0%から 50%の間では、底面間隔は漸次的な変化を示したが、全体的な傾向は Ca 型モンモリロナイトよりも Na 型モンモリロナイトのそれに近いことは明白であり、層間陽イオンはナトリウムによって特徴付けられると推定された。

最後に、3 八面体型および 2 八面体型の判別は 060 反射の回折線のピーク位置の違いから判定することができる。言い換えると、060 反射の回折線は八面体シートを構成する陽イオンを表し、スメクタイトの 3 八面体型は 1.52~1.54 Å に、2 八面体型は 1.49~1.50 Å に現われると報告されている(下田, 1985)。この回折線は 3.2 章に示された XRD プロファイル(図 3.2-1)の $2\theta=62.0^\circ$ に出現したピークに相当し、1.50 Å であることを示す。したがって、精製されたスメクタイトは 2 八面体型であることが推定された。

以上の XRD 測定結果より、精製された試料は健全な Na 型モンモリロナイトの構造および膨脹性が保持されたスメクタイトであると推定された。

表 3.3-1 相対湿度制御下における精製スメクタイトの底面間隔の変化

相対湿度 (%)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
底面間隔 (Å)	9.9	10.0	10.6	11.6	12.1	12.4	14.9	15.1	15.3	15.7	18.9

3.4 電解質溶液中における元素の浸出量測定

精製に用いた各 NaCl 濃度での不純物を特定するために、水溶液中の元素濃度の測定を行った。試料はスメクタイト懸濁液のコンディショニングが終了してから 10 日後経たものを使用した。測定に用いる試料の懸濁液は遠沈管に採取し、グローブボックスから搬出した。その後、超遠心分離機(日立工機(株)製; CP56G)を用いて、最大 50,000rpm および 25℃で 2 時間遠心分離を行い、上澄み液を平衡濃度の分析に供した。分析結果を表 3.4-1 に示す。表中に示した成分のみを測定し、Mg、Al、Si、Ca、Mn、Fe および Zn は誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP)によって、Ba は原子吸光光度計(AAS)によって分析した。

スメクタイトと各 NaCl 濃度の電解質との平衡 pH は 6.25~6.97 であり、ほぼ中性であった。スメクタイトを構成すると考えられる元素の中では、Si-O₄ 四面体を構成する Si、Al

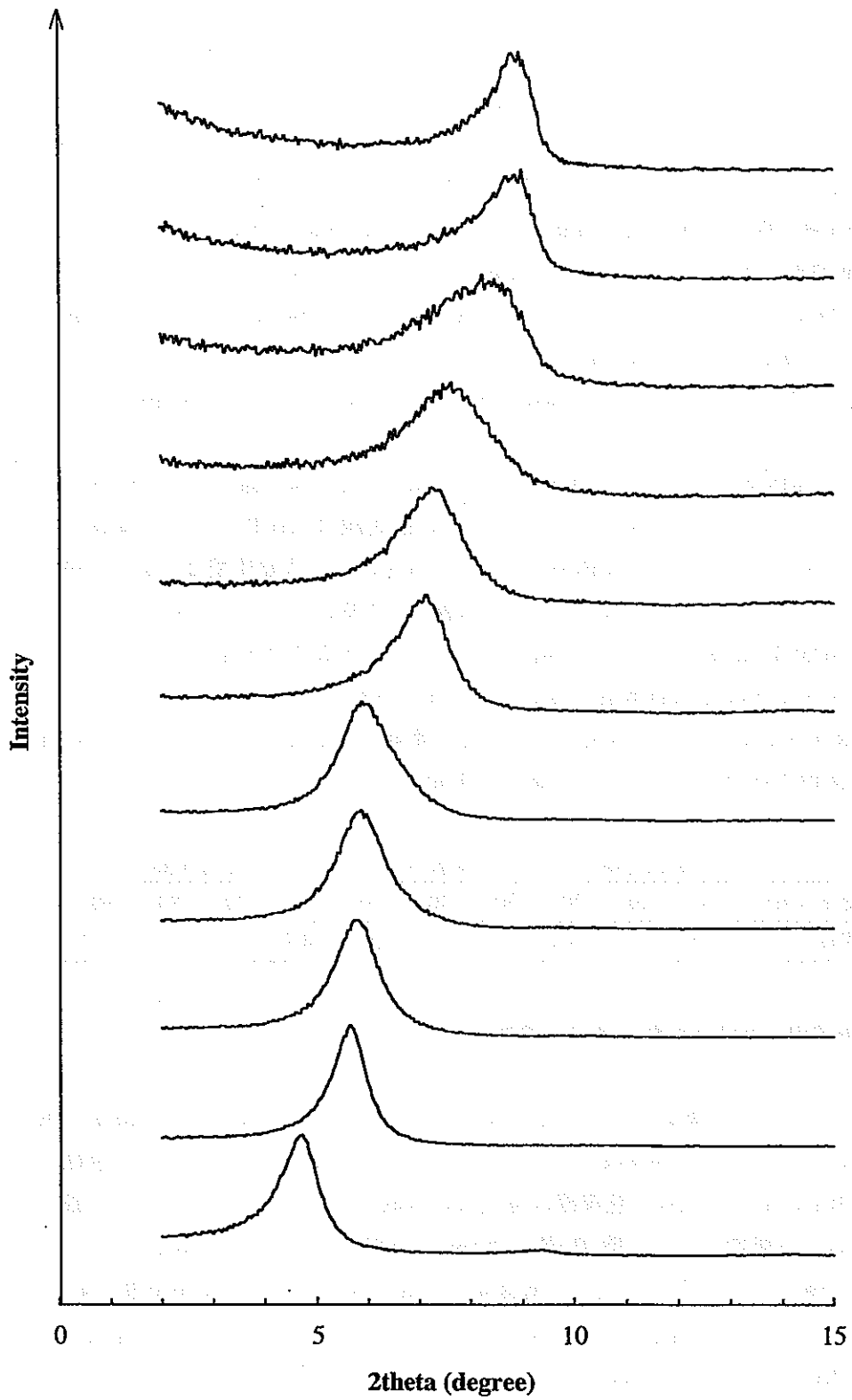


図3.3-2 湿度制御条件下におけるスメクタイトのXRDプロファイル
(上から相対湿度0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100%)

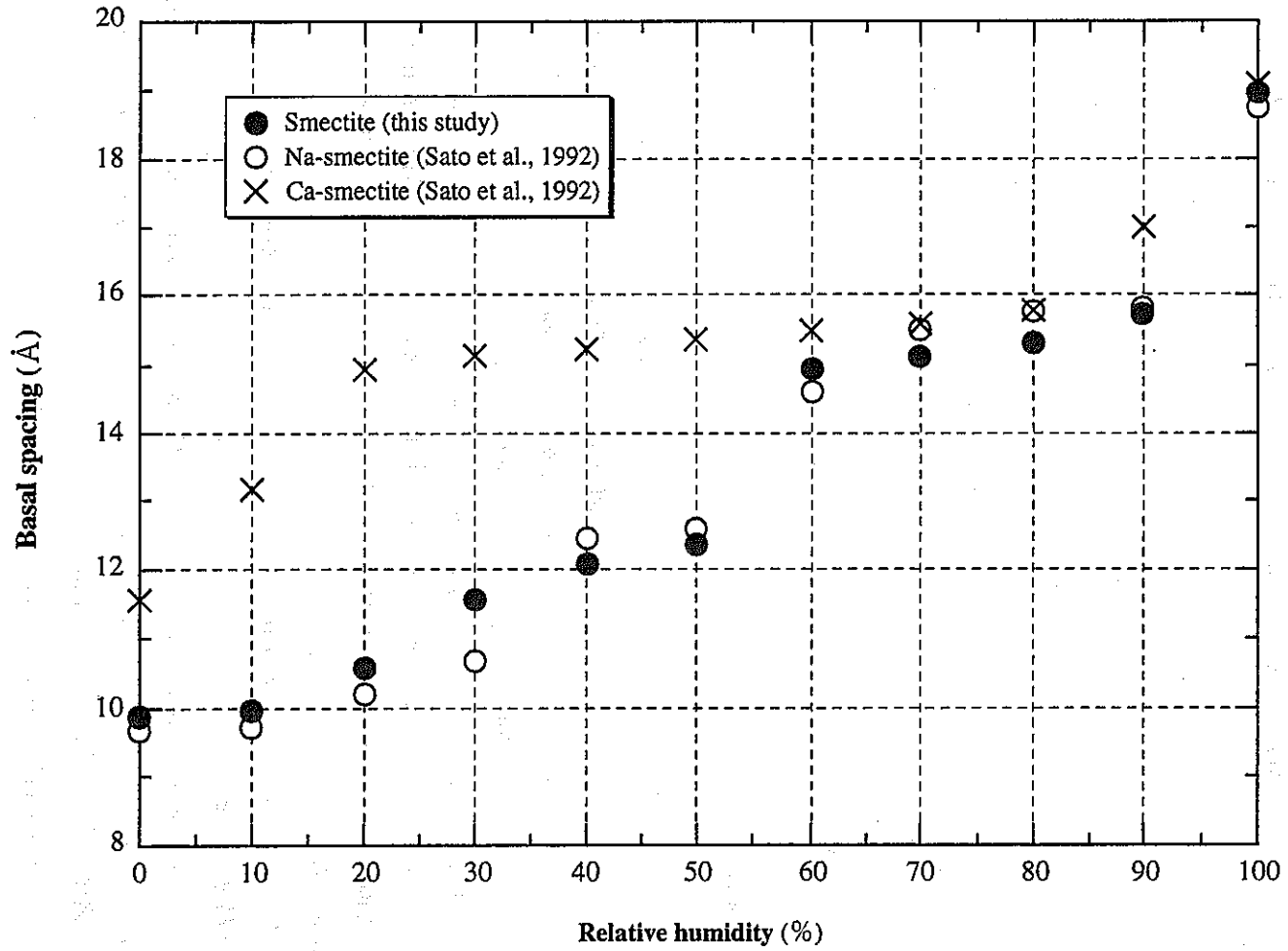


図3.3-3 ベントナイトの相対湿度に対する底面間隔の比較

と、Al-O 八面体と構成する Al の溶出が確認された。しかし、八面体中に存在すると考えられる Mg、Fe の溶出は確認できなかった。さらに、交換性陽イオンと考えられる Ca、Ba の溶出が確認された。

表 3.4-1 Leaching Cation Concentration in NaCl Electrolyte from Smectite (ppm)

[NaCl]	pH	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Zn	Ba
0.5	6.69	<0.1	0.7	0.3	0.2	<0.1	<0.1	0.1	0.2
0.5	6.68	<0.1	0.7	0.3	0.2	<0.1	<0.1	0.1	0.2
0.5	6.55	<0.1	0.7	0.3	0.2	<0.1	<0.1	0.1	0.2
0.1	6.6	<0.1	0.6	0.4	0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
0.1	6.74	<0.1	0.6	0.3	0.2	<0.1	<0.1	0.1	0.1
0.1	6.46	<0.1	0.6	0.3	0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
0.1	6.52	<0.1	0.6	0.2	0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
0.1	6.25	<0.1	0.6	0.3	0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
0.01	6.25	<0.1	0.8	0.5	0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2
0.01	6.97	<0.1	0.6	0.2	0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2
0.01	6.65	<0.1	0.6	0.2	0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.2
0.01	6.66	<0.1	0.7	0.4	0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2

3.5 全岩化学組成分析

スメクタイトの全岩化学組成は、地質調査所 (1978) に準拠して行った。測定に用いたスメクタイトは、3.1 章で述べた蒸留水による洗浄を行った試料である。しかし、3.6 章で述べるように、蒸留水洗浄を行った試料は乾燥の過程で、一部陽イオン交換サイトへ H⁺ が収着した可能性があるため、Na₂O、MgO、K₂O、CaO の測定にはエタノール洗浄を行った試料を用いた。後者の試料は、後述する滴定試験用に準備した 0.5M、0.1M、0.01M NaCl 中の懸濁粒子を、80%-エタノールで洗浄し、蒸留水ですすいだ後に 60℃ の恒温槽で乾燥させた。さらに、分析前に、105℃ で乾燥し恒量とした後に分析に供した。上記の分析値は、105℃ での乾燥重量に対して示している。

エタノールによる洗浄では、懸濁液に 80%-エタノールを添加、攪拌、混合し、50,000rpm で 1~2.5 時間遠心分離した。上澄みを捨て、再び 80%-エタノールを添加、混合し、遠心分離を行った。上記手順を 5 回繰り返した。最後に蒸留水を加え、攪拌、混合し、50,000rpm で十分時間遠心分離を行い、遠心分離後上澄み液を分取して、10% AgNO₃ 水溶液を滴下することで Cl 濃度が十分に低いことを確認した。

スメクタイト中の全岩化学組成を表 3.5-1 に示す。測定は 2 回行った。本結果から、スメクタイトを蒸留水で洗浄した場合とエタノールで洗浄した場合で、全岩分析組成、特に Na₂O の組成が変化していることがわかる。

いずれのケースにおいても表 3.5-1 の組成比の合計が約 90% であるが、これは、105℃ での乾燥では除けない構造水等に起因すると考えられる。一般に粘土の分析においては、数%

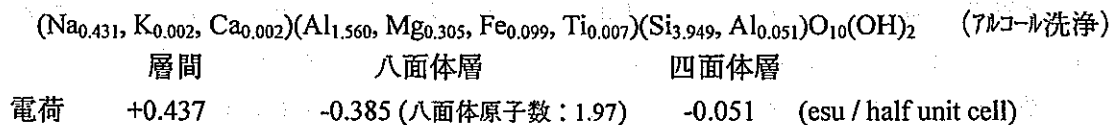
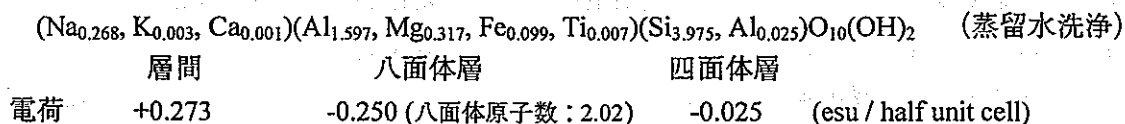
の強熱減量 (Ignition loss、るつぼで赤熱した際の重量減少量) あるいは H₂O(+) (105℃以上で失われる水) が認められる (例えば、白水, 1988)。

表 3.5-1 Chemical Composition of Smectite (%)

	1 st .	2 nd .	Average
SiO ₂	60.4	61.5	60.95
TiO ₂	0.14	0.14	0.14
Al ₂ O ₃	21.0	21.2	21.1
Fe _{total}	1.41	1.42	1.415
MgO	3.24(3.22)	3.27(3.10)	3.26(3.16)
MnO	<0.01	<0.01	<0.01
CaO	0.02(0.03)	0.02(0.03)	0.02(0.03)
Na ₂ O	2.19(3.41)	2.20(3.44)	2.19(3.43)
K ₂ O	0.03(0.03)	0.05(0.03)	0.04(0.03)
S _{total}	0.01	<0.01	0.01
SO ₄ ²⁻	<0.01	<0.01	<0.01

() ; エタノール洗浄を行った試料

本結果から、白水 (1988)の手法を用いて、スメクタイトの構造式の導出を行った。分析に供する試料量が十分でなかったため、鉄の II 価、III 価の分析が行えなかった。過去の月布産のスメクタイト分析値 (例えば、Shibata et al., 1995) において、III 価が卓越していることから、ここでは、鉄はすべて III 価と仮定して計算を行った。上記のそれぞれの分析値から Na、K、Ca を層間陽イオンに割当てて計算を行った結果、以下の通りとなった。



透析膜を用いた蒸留水洗浄試料では、Si-O 四面体と Al-O 八面体が有している負電荷の合計が -0.275 であるのに対し、交換サイトの陽イオンの正電荷は 0.273、アルコール洗浄試料では、スメクタイト骨格の負電荷が -0.436 であるのに対し、交換サイトの陽イオンの正電荷は 0.437 であり、ほぼ電氣的に中性を保っていると考えられる。

これらの構造式から、スメクタイト骨格の負電荷の値を用いて陽イオン交換容量を計算すると、それぞれ、74.5 meq/100g、117.3 meq/100g と計算される。このように、洗浄方法で、層電荷および陽イオン交換容量が異なる結果となったが、これについては、次項で議論する。

3.6 陽イオン交換容量(CEC)測定

スメクタイトの陽イオン交換容量および浸出陽イオン量は、酢酸アンモニウム法を用いて測定を行った。測定手順は、日本ベントナイト工業会標準試験方法(JBAS) (日本ベントナイト工業会、1977) に従った。なお、CEC 測定に際しては、浸出陽イオン量として、酢酸アンモニウムによる置換の際に浸出した Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} を、日本鑄物協会・東海支部・無機砂型研究部会・試験方法(TIKS-414)、「生型用ベントナイト(粉状)の浸出カチオン試験方法」(日本鑄物工業会、1982) に準拠した。測定に用いたスメクタイトは、3.5 章で述べた2種類の方法で洗浄したものをを用いた。

スメクタイトからの浸出陽イオン量および陽イオン交換容量を表 3.6-1 に示す。CEC 測定に用いたスメクタイトは 0.5g であるが、一部の試料については 0.3g で測定を行った。また、測定は2回づつ行った。

スメクタイトの CEC は、蒸留水で洗浄した試料とエタノールで洗浄した試料では 110.8 meq/100g、108.5 meq/100g と、ほぼ同程度の値が得られた。本値は、同様の手法で測定された他のスメクタイトの値(例えば、110.2 meq/100g (伊藤ほか, 1993)) とほぼ同じ値であった。

一方、酢酸アンモニウムによって溶出される陽イオンは、スメクタイトの前処理方法によって大きく異なる結果となった。蒸留水で洗浄した試料では、浸出陽イオンの合計は CEC より約 30 meq/100g 小さな値を示し、エタノールで洗浄した試料は、CEC より 10 meq/100g 程度大きな値を示した。特に、浸出 Na^+ 量の違いが大きく、蒸留水で洗浄を行ったスメクタイト中から浸出する Na^+ 量はエタノール洗浄を行った試料の約 60% 程度であった。 Na^+ 以外の陽イオンの濃度変化については、 K^+ の浸出量にほとんど変化が見られず、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の浸出量は蒸留水で洗浄を行ったスメクタイトの方が 2 ~ 3 倍程度高かった。蒸留水で洗浄を行ったスメクタイトの浸出陽イオン量の合計が CEC より小さいことから、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 以外の陽イオンがスメクタイト中の陽イオン交換サイトに存在していることが推定される。本試験系で陽イオン交換サイトに存在する陽イオンは H^+ であると考えられ、多量の蒸留水による繰り返し洗浄の過程で Na^+ イオンの一部が H^+ と交換したと推定される。これは、天然のベントナイト鉱床の酸性白土化において認められる現象と矛盾しない。エタノールで洗浄した試料がわずかに大きな値を示すのは、試料中にわずかな可溶性不純物が存在していた可能性を示唆している。

また、3.5 章で述べた全岩化学組成から導出される構造式による CEC は、いずれの試料も本項で求めた浸出陽イオン量の合計とほぼ一致する。したがって、蒸留水洗浄試料の構造式から得られる CEC は、本項で測定された CEC を大きく下回ることになる。上述のように、蒸留水で洗浄した試料の交換サイトには H^+ が吸着していた可能性があることから、構造式としては、エタノールで洗浄した試料に対するものが適切であると判断される。

表 3.6-1 Leaching Cations and Cation Exchange Capacity of Smectite (meq/100g)

		Distilled Water Treated	Ethanol Treated
Na ⁺	1 st .	66.0	111.4
	2 nd .	66.1	112.3
	Average	66.1	111.9
K ⁺	1 st .	1.4	1.4
	2 nd .	1.8	0.9
	Average	1.6	1.2
Mg ²⁺	1 st .	8.5	3.7
	2 nd .	8.4	3.8
	Average	8.4	3.8
Ca ²⁺	1 st .	2.4	1.4
	2 nd .	2.9	0.8
	Average	2.6	1.1
Total	1 st .	78.3	117.9
	2 nd .	79.2	117.8
	Average	78.7	117.9
CEC	1 st .	106.9	107.3
	2 nd .	114.6*	109.7
	Average	110.8	108.5

* ; 試料量 0.3g で測定

3.7 粒度分布測定

スメクタイト懸濁液中のスメクタイト粒子の粒度分布測定は(株)島津製作所製のレーザ回折式粒度分布測定装置(SALD-200J)を用いて行った。スメクタイト懸濁液は後述する滴定で用いる 0.5、0.1 および 0.01M NaCl 水溶液の試料を、それぞれの濃度の NaCl 水溶液で希釈して用いた。なお、測定にあたっては、容器底部の沈澱部分を含めて測定を行うこととし、分取前に攪拌するとともに、装置付属の攪拌装置により測定セル内で溶液の攪拌を行いながら測定を行った。測定は4回繰り返して行い、粒径はその平均値として求めた。

スメクタイト懸濁液中のスメクタイト粒子の粒度分布を図 3.7-1 に示す。スメクタイトの粒径はおおむね 0.224~22.908 μm の範囲に分布し、NaCl 濃度の影響は認められなかった。また、分布のピークはいずれの試料も 0.41 μm 付近に存在することが確認された。精製の過程では 0.5 μm 以下に調整したものの、それより大きな粒径が検出されたことについては、球形を仮定した Stokes の法則に基づいて実施した遠心分離法に誤差が生じたことも考えられるが、精製後にイオン強度の高い溶液に調整したことで、スメクタイトの凝集が生じたものと考えられる。一般にスメクタイトに代表される粘土粒子は、電解質溶液の中ではコロイドとして安定ではなく凝集することが知られているが(例えば、von Olphen, 1991)、本測定でコロイド領域の粒径の粒子も確認されたこと、およびイオン強度の影響が顕著でなかったことは、測定時の攪拌による凝集粒子の再分散が粒径分布を支配していると推定さ

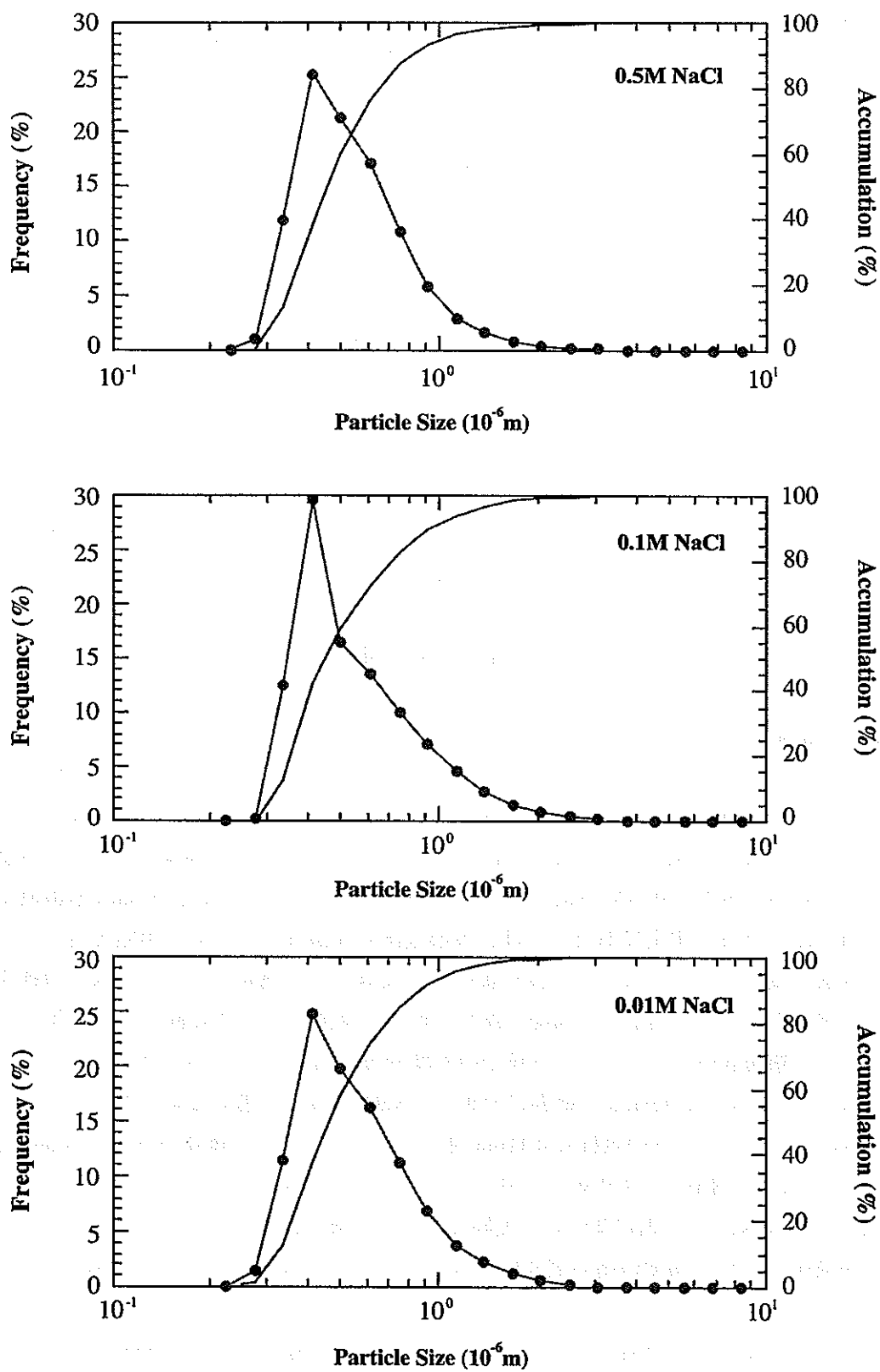


図3.7-1 懸濁液中のスメクタイトの粒径分布

図中に示した●は全体に対する各粒径の割合を示し、曲線はそれを積算したものをそれぞれ示す

れる。なお、レーザー回折法による粒径測定は、スメクタイトのような非球形粒子に対しては、必ずしも適当ではなく、測定値には若干の誤差を含む可能性がある。

3.8 ζ電位測定

溶液中でのスメクタイトの表面電位を把握するため、スメクタイトのζ（ゼータ）電位の測定を行った。ζ電位は実験的に求められる唯一の表面電位の値であるが、電気泳動速度や流動電位から測定されるため、その値は直接固体表面の電位とは一致しないと考えられている。これは、界面動電現象において、固体表面に直接接触した溶媒分子層が固体と一緒に移動するためであり、ζ電位は固体に対する相対運動速度が0となる面、つまり滑り面における電位を反映しているからであると考えられている（例えば、近藤、1992）。しかし、ζ電位は電気二重層における Stern 面での電位に近い電位を反映しており、間接的に定性的な表面電位の情報を知ることができると考えられる。

スメクタイトのζ電位は Pen Kem 社製のゼータ電位測定装置(SYSTEM 3000)から求めた。スメクタイト懸濁液は 0.5、0.1 および 0.01M NaCl 水溶液と化学的特性測定のために用意された乾燥スメクタイト粉末を液固比 10,000ml/g に混合することにより準備した。また、懸濁液は無調整の pH 値 6.2~6.5 を示した試料を除いて、0.1M HCl または 0.1M NaOH 水溶液で調整することにより、pH 値を 4~11 の間に振り分けた。すなわち、液相のイオン強度(I) および pH をパラメータにζ電位測定を行った。測定は 1 試料につき、3 回繰り返した。ζ電位は、スメクタイトの電気泳動速度から以下に示す Smoluchowski の式を用いて求めた。

$$v = \frac{\epsilon E \zeta}{4\pi\eta} \quad (3-1)$$

ここで、 v は泳動速度、 ϵ は媒質の誘電率、 E は電極間にかかる電圧を極間距離で割った電場の強さ、 ζ はゼータ電位および η は媒質の粘性である。

測定結果を表 3.8-1 および図 3.8-1 に示す。懸濁液の pH はゼータ測定前後に測定され、測定後の pH 値は 6 に近づく傾向を示したが、その変動は±0.5 以内であったため、測定結果に示された pH は測定前の値を用いた。

I=0.01M の懸濁液中のスメクタイトのζ電位は懸濁液の pH 値に関係なく、ほとんどが -35~-40mV の値を示した。今回の測定では、同一試料の測定においても最大約 3mV のばらつきが観察されたことを考慮すると、これらの値は pH4~11 の範囲内ではほぼ一定であり、測定した pH 領域では、pH に対する明瞭な変化は観察できなかった。また、I=0.1M の懸濁液中のスメクタイトのζ電位は pH7~11 の範囲内では、ほぼ一定の値であり、I=0.01M の一定値に近似した値が示されたが、pH4~6 で測定されたζ電位はこの一定値から逸脱し、pH 値が小さくなるにつれて、ζ電位は上昇する（負のζ電位の絶対値が小さくなる）傾向が観

察された。I=0.5M においても、これらと同様の傾向が観察されたが、pH7~11 で認められる一定値は I=0.01 および 0.1M と明らかに異なり、-28mV 付近に集約された。

ζ電位が pH>6 で一定の値を示す傾向は、スメクタイトの Al-O 八面体および Si-O 四面体の構造的負電荷に起因するものと考えられる。また、低 pH 側で電位が上昇する原因としては、結晶端面に存在すると考えられる両性の水酸基が H⁺を吸着し正に帯電するためと考えられる。ただし、I=0.01M においてこの傾向が認められないことの原因は明らかではない。イオン強度の上昇により電位が上昇する原因は、懸濁液中のイオンの増加により電気二重層の広がりが増大され、スメクタイト粒子表面の滑り面内側の陽イオン量が増大し、電気的中和が行われていると考えられる。

表 3.8-1 スメクタイトのゼータ電位測定結果

イオン強度	pH	ゼータ電位 (mV)		
0.5M	3.90	-18.1	-18.7	-19.6
	5.07	-23.9	-24.5	-24.9
	6.21	-25.3	-26.5	-27.5
	7.08	-28.5	-28.9	-28.9
	8.21	-27.8	-29.3	-29.5
	9.11	-27.1	-27.7	-27.7
	10.15	-27.1	-27.9	-28.0
	10.97	-28.7	-30.2	-30.4
0.1M	3.97	-29.6	-30.1	-30.3
	5.17	-31.7	-32.0	-32.1
	6.44	-37.0	-38.4	-38.6
	7.08	-39.4	-40.6	-40.7
	8.30	-39.4	-40.6	-41.8
	9.19	-38.9	-40.8	-41.8
	10.31	-39.2	-39.8	-40.1
	11.02	-40.0	-40.9	-41.8
0.01M	3.94	-36.2	-37.6	-37.9
	4.93	-36.7	-37.8	-38.0
	6.46	-37.6	-37.9	-38.2
	7.10	-36.8	-36.8	-37.3
	8.17	-35.5	-35.7	-38.0
	9.08	-36.2	-36.5	-37.0
	10.17	-37.9	-39.4	-40.9
	11.05	-39.0	-39.5	-40.2

3.9 比表面積測定

精製されたスメクタイトの N₂-BET 比表面積は Quantachrome 社製の表面積分析装置 (QUANTASORB[®])を用いて、1点 BET(Brunauer-Emmett-Teller)吸着等温式から求めた。ベントナイトの比表面積は乾燥状態および粒径によって変化することが予想されるため、様々

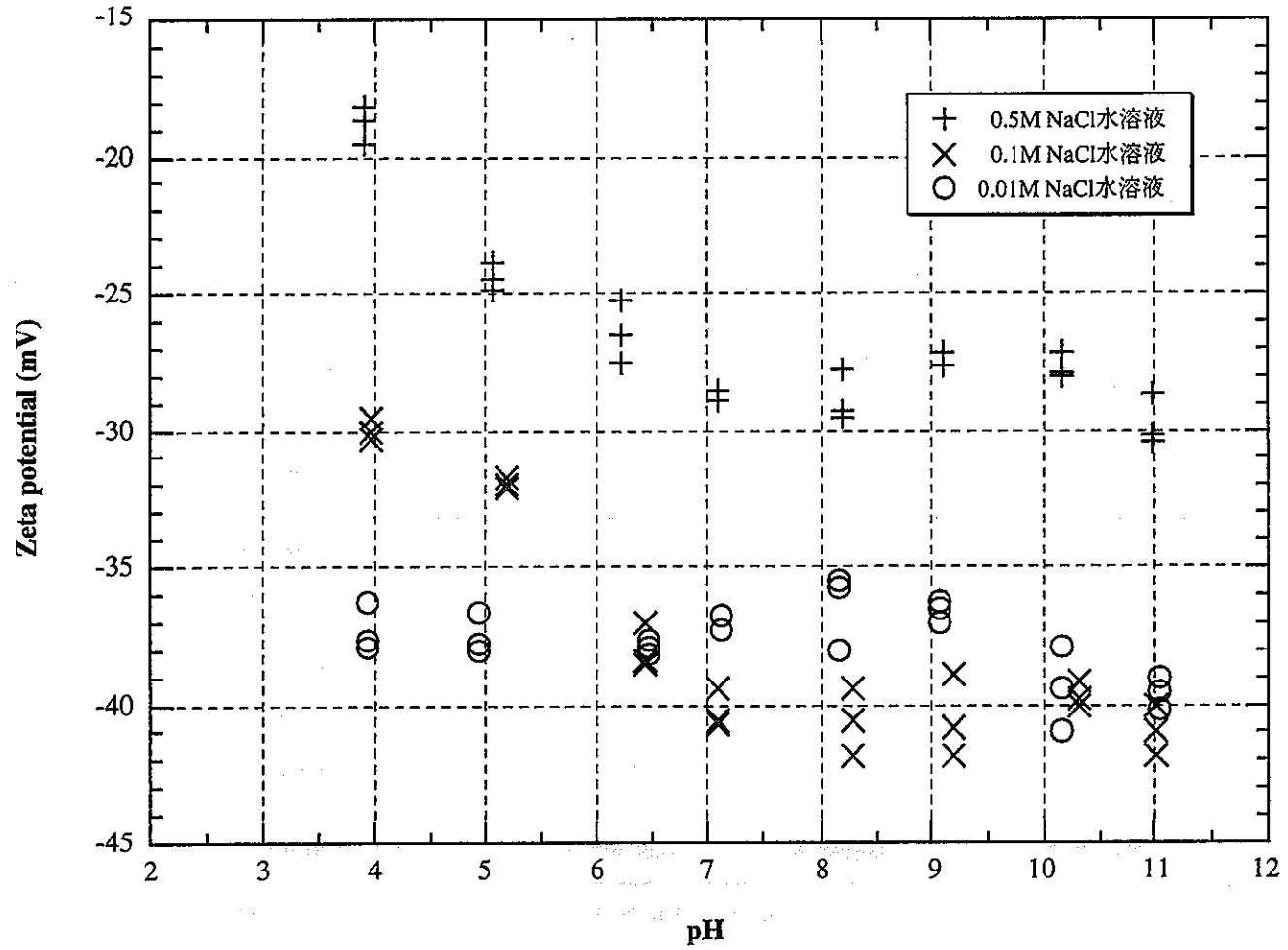


図3.8-1 スメクタイトのゼータ電位のpH依存性

表3.9-1 ベントナイトの比表面積測定結果および前処理条件

ベントナイト種	No.	比表面積(m ² /g)	乾燥温度(°C)	乾燥時間(min.)	乾燥雰囲気	粒径
クニピアF	K1	13.67±0.02	110	150	N ₂	未処理
	K2	26.87±0.67	200	25	N ₂	未処理
	K3	28.00±0.22	200	85	N ₂	未処理
	K4	28.30±0.17	200	145	N ₂	未処理
	K5	26.39±0.03	110	480	VAC1 a)	未処理
精製スメクタイト	S1	55.28±0.16	200	60	N ₂	めのう乳鉢で粉碎
	S2	58.42±0.20	110	480	VAC2 b)	めのう乳鉢で粉碎
	S3	50.45±0.82	200	60	N ₂	<74μm

a) 到達真空度40Torrで真空引きしたもの

b) 到達真空度7.5×10⁻⁴Torrで真空引きしたもの

な条件で前処理を施した試料の測定を繰り返した。特に精製されたスメクタイトは懸濁液を乾燥させた団粒状態であったため、めのう乳鉢を用いて、粒径 $110\mu\text{m}$ に粉碎した。測定結果を前処理条件とともに表 3.9-1 に示す。表面積測定は、市販の精製スメクタイト（クニピア F）についても同様の方法で実施した。標準的な粉末クニピア F の表面積は表中の K1 試料を除き、 $26\sim 28\text{m}^2/\text{g}$ と評価された。精製されたスメクタイトの場合は、これらの前処理条件で準備された試料の N_2 -BET 表面積は、クニピア F よりも 2 倍程度高い $50\sim 58\text{m}^2/\text{g}$ であった。この相違は主に粒径に寄与していると思われるが、明確な解釈はなされていない。また、K2、K3 および K4 試料の測定結果を比較すると、比表面積は乾燥時間に依存することが示された。

スメクタイトの比表面積については、さらに、以下のような幾何学的な考察を行った。スメクタイトは Si-O 四面体 + Al-O 八面体 + Si-O 四面体で構成される単位層が、数枚重なって重層体を形成していると考えられており（中野, 1991）、さらに、そのスメクタイトの結晶単位層の厚さはおよそ 1nm 程度と考えられている（例えば, Grim, 1968）。これらを考慮し、スメクタイトシートが仮に円柱であると仮定した場合、重層体を形成するスメクタイトシートの数を評価することによって、3.7 章で測定した粒径を基に、比表面積の評価を行うことが可能である。幾何学的に得られたスメクタイト表面積を表 3.9-2 に示す。本計算では、測定された粒径は、円柱の直径に相当するものと仮定した。スメクタイトの外比表面積（スメクタイト層間は除く）、スメクタイト結晶端面の比表面積（スメクタイト外表面積から Si-O 四面体底面部を除いた表面積、円柱の側面を仮定）、スメクタイト全比表面積（層間も含む）の 3 種類の表面積を計算した。BET 法による比表面積は、この場合スメクタイトの外表面積に相当すると考えられる。計算の詳細な仮定については表 3.9-3～表 3.9-5 に示す。

計算の結果、BET 法で得られた表面積を考慮すると、スメクタイト重層体中のスメクタイトシートの数平均が 14 枚であることが推定された。本値は、中野 (1991) で推定している 8 枚と比べ、やや多い値となった。また、本値を仮定すると、スメクタイトの全比表面積は $743.62\sim 743.66\text{m}^2/\text{g}$ となり、純粋スメクタイトで推定されている値 ($800\text{m}^2/\text{g}$) に近い値となった。

表 3.9-2 計算によって求めたスメクタイトの比表面積 (m^2/g)

NaCl濃度(M)	結晶端比表面積	外比表面積	全比表面積
0.01	2.88	55.79	743.62
0.1	2.88	55.79	743.62
0.5	2.92	55.83	743.66

表3.9-3 0.5M NaCl溶液中のス멕タイトの粒径および幾何形状から計算される表面積

粒径 (μm)	円の面積 (μm^2)	円の体積 (μm^3)	結晶端面積 (μm^2)	円柱の重さ (g)	存在率 (%)	結晶端比表面積 (m^2/g)	全外比表面積 (m^2/g)	全比表面積 (m^2/g)
22.908	4.121E+02	5.770E+00	1.008E+00	1.558E-11	0.000	0.0	0.0	0.0
18.734	2.756E+02	3.859E+00	8.239E-01	1.042E-11	0.002	0.0	0.0	0.0
15.320	1.843E+02	2.581E+00	6.738E-01	6.968E-12	0.003	0.0	0.0	0.0
12.529	1.233E+02	1.726E+00	5.510E-01	4.660E-12	0.005	0.0	0.0	0.0
10.246	8.245E+01	1.154E+00	4.506E-01	3.117E-12	0.007	0.0	0.0	0.1
8.379	5.514E+01	7.720E-01	3.685E-01	2.084E-12	0.013	0.0	0.0	0.1
6.852	3.687E+01	5.162E-01	3.014E-01	1.394E-12	0.025	0.0	0.0	0.2
5.604	2.466E+01	3.453E-01	2.465E-01	9.323E-13	0.044	0.0	0.0	0.3
4.583	1.650E+01	2.309E-01	2.016E-01	6.235E-13	0.070	0.0	0.0	0.5
3.748	1.103E+01	1.545E-01	1.648E-01	4.170E-13	0.108	0.0	0.1	0.8
3.065	7.378E+00	1.033E-01	1.348E-01	2.789E-13	0.173	0.0	0.1	1.3
2.506	4.932E+00	6.905E-02	1.102E-01	1.864E-13	0.292	0.0	0.2	2.2
2.050	3.301E+00	4.621E-02	9.016E-02	1.248E-13	0.504	0.0	0.3	3.7
1.676	2.206E+00	3.089E-02	7.371E-02	8.339E-14	0.880	0.0	0.5	6.5
1.371	1.476E+00	2.067E-02	6.030E-02	5.580E-14	1.574	0.0	0.8	11.7
1.121	9.869E-01	1.382E-02	4.930E-02	3.731E-14	2.988	0.0	1.6	22.2
0.917	6.604E-01	9.246E-03	4.033E-02	2.496E-14	5.858	0.1	3.2	43.5
0.750	4.418E-01	6.185E-03	3.299E-02	1.670E-14	10.762	0.2	5.9	79.9
0.613	2.951E-01	4.132E-03	2.696E-02	1.116E-14	17.004	0.4	9.4	126.4
0.501	1.971E-01	2.760E-03	2.203E-02	7.452E-15	21.268	0.6	11.9	158.2
0.410	1.320E-01	1.848E-03	1.803E-02	4.990E-15	25.417	0.9	14.4	189.2
0.335	8.814E-02	1.234E-03	1.473E-02	3.332E-15	11.978	0.5	6.9	89.3
0.274	5.896E-02	8.255E-04	1.205E-02	2.229E-15	1.027	0.1	0.6	7.7
0.224	3.941E-02	5.517E-04	9.852E-03	1.490E-15	0.000	0.0	0.0	0.0
合計					100.00	2.9	55.8	743.7

真密度

2.7 g/cm^3

単位層の厚さ

0.001 mm

単位重合体当りのシート数

14 枚

表3.9-4 0.1M NaCl溶液中のスメクタイトの粒径および幾何形状から計算される表面積

粒径 (μm)	円の面積 (μm^2)	円の体積 (μm^3)	結晶端面面積 (μm^2)	円柱の重さ (g)	存在率 (%)	結晶端比表面積 (m^2/g)	全外比表面積 (m^2/g)	全比表面積 (m^2/g)
22.908	4.121E+02	5.770E+00	1.008E+00	1.558E-11	0.001	0.0	0.0	0.0
18.734	2.756E+02	3.859E+00	8.239E-01	1.042E-11	0.001	0.0	0.0	0.0
15.320	1.843E+02	2.581E+00	6.738E-01	6.968E-12	0.002	0.0	0.0	0.0
12.529	1.233E+02	1.726E+00	5.510E-01	4.660E-12	0.003	0.0	0.0	0.0
10.246	8.245E+01	1.154E+00	4.506E-01	3.117E-12	0.004	0.0	0.0	0.0
8.379	5.514E+01	7.720E-01	3.685E-01	2.084E-12	0.007	0.0	0.0	0.0
6.852	3.687E+01	5.162E-01	3.014E-01	1.394E-12	0.013	0.0	0.0	0.1
5.604	2.466E+01	3.453E-01	2.465E-01	9.323E-13	0.025	0.0	0.0	0.2
4.583	1.650E+01	2.309E-01	2.016E-01	6.235E-13	0.047	0.0	0.0	0.3
3.748	1.103E+01	1.545E-01	1.648E-01	4.170E-13	0.094	0.0	0.0	0.7
3.065	7.378E+00	1.033E-01	1.348E-01	2.789E-13	0.199	0.0	0.1	1.5
2.506	4.932E+00	6.905E-02	1.102E-01	1.864E-13	0.417	0.0	0.2	3.1
2.050	3.301E+00	4.621E-02	9.016E-02	1.248E-13	0.832	0.0	0.4	6.2
1.676	2.206E+00	3.089E-02	7.371E-02	8.339E-14	1.550	0.0	0.8	11.5
1.371	1.476E+00	2.067E-02	6.030E-02	5.580E-14	2.722	0.0	1.5	20.2
1.121	9.869E-01	1.382E-02	4.930E-02	3.731E-14	4.517	0.1	2.4	33.5
0.917	6.604E-01	9.246E-03	4.033E-02	2.496E-14	7.010	0.1	3.8	52.0
0.750	4.418E-01	6.185E-03	3.299E-02	1.670E-14	10.088	0.2	5.5	74.9
0.613	2.951E-01	4.132E-03	2.696E-02	1.116E-14	13.474	0.3	7.5	100.1
0.501	1.971E-01	2.760E-03	2.203E-02	7.452E-15	16.480	0.5	9.2	122.6
0.410	1.320E-01	1.848E-03	1.803E-02	4.990E-15	29.666	1.1	16.8	220.8
0.335	8.814E-02	1.234E-03	1.473E-02	3.332E-15	12.517	0.6	7.2	93.3
0.274	5.896E-02	8.255E-04	1.205E-02	2.229E-15	0.272	0.0	0.2	2.0
0.224	3.941E-02	5.517E-04	9.852E-03	1.490E-15	0.061	0.0	0.0	0.5
合計					100.00	2.9	55.8	743.6

真密度
単位層の厚さ
単位重合体当りのシート数

2.7 g/cm^3
0.001 mm
14 枚

表3.9-5 0.01M NaCl溶液中のスメクタイトの粒径および幾何形状から計算される表面積

粒径 (μm)	円の面積 (μm^2)	円の体積 (μm^3)	結晶端面積 (μm^2)	円柱の重さ (g)	存在率 (%)	結晶端比表面積 (m^2/g)	全外比表面積 (m^2/g)	全比表面積 (m^2/g)
22.908	4.121E+02	5.770E+00	1.008E+00	1.558E-11	0.000	0.0	0.0	0.0
18.734	2.756E+02	3.859E+00	8.239E-01	1.042E-11	0.000	0.0	0.0	0.0
15.320	1.843E+02	2.581E+00	6.738E-01	6.968E-12	0.000	0.0	0.0	0.0
12.529	1.233E+02	1.726E+00	5.510E-01	4.660E-12	0.000	0.0	0.0	0.0
10.246	8.245E+01	1.154E+00	4.506E-01	3.117E-12	0.000	0.0	0.0	0.0
8.379	5.514E+01	7.720E-01	3.685E-01	2.084E-12	0.000	0.0	0.0	0.0
6.852	3.687E+01	5.162E-01	3.014E-01	1.394E-12	0.002	0.0	0.0	0.0
5.604	2.466E+01	3.453E-01	2.465E-01	9.323E-13	0.003	0.0	0.0	0.0
4.583	1.650E+01	2.309E-01	2.016E-01	6.235E-13	0.009	0.0	0.0	0.1
3.748	1.103E+01	1.545E-01	1.648E-01	4.170E-13	0.028	0.0	0.0	0.2
3.065	7.378E+00	1.033E-01	1.348E-01	2.789E-13	0.085	0.0	0.0	0.6
2.506	4.932E+00	6.905E-02	1.102E-01	1.864E-13	0.220	0.0	0.1	1.6
2.050	3.301E+00	4.621E-02	9.016E-02	1.248E-13	0.557	0.0	0.3	4.1
1.676	2.206E+00	3.089E-02	7.371E-02	8.339E-14	1.240	0.0	0.7	9.2
1.371	1.476E+00	2.067E-02	6.030E-02	5.580E-14	2.219	0.0	1.2	16.5
1.121	9.869E-01	1.382E-02	4.930E-02	3.731E-14	3.852	0.1	2.1	28.6
0.917	6.604E-01	9.246E-03	4.033E-02	2.496E-14	6.795	0.1	3.7	50.4
0.750	4.418E-01	6.185E-03	3.299E-02	1.670E-14	11.261	0.2	6.2	83.6
0.613	2.951E-01	4.132E-03	2.696E-02	1.116E-14	16.310	0.4	9.0	121.2
0.501	1.971E-01	2.760E-03	2.203E-02	7.452E-15	19.834	0.6	11.1	147.5
0.410	1.320E-01	1.848E-03	1.803E-02	4.990E-15	24.732	0.9	14.0	184.1
0.335	8.814E-02	1.234E-03	1.473E-02	3.332E-15	11.384	0.5	6.5	84.8
0.274	5.896E-02	8.255E-04	1.205E-02	2.229E-15	1.471	0.1	0.9	11.0
0.224	3.941E-02	5.517E-04	9.852E-03	1.490E-15	0.000	0.0	0.0	0.0
合計					100.00	2.9	55.8	743.6

真密度
 単位層の厚さ
 単位重合体当りのシート数

2.7 g/cm^3
 0.001 mm
 14 枚

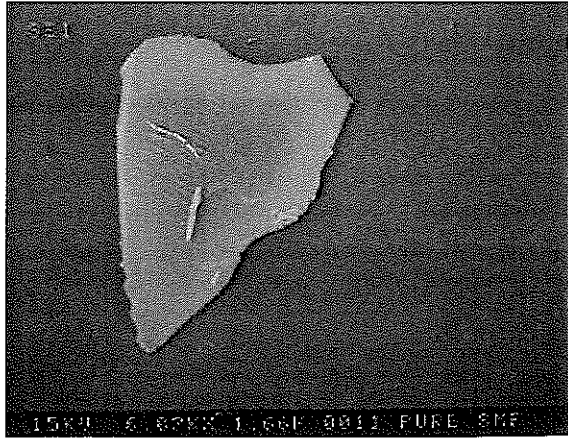
3.10 走査型電子顕微鏡観察

精製されたスメクタイトの顕微鏡観察は主に X 線回折装置によって検出されなかった不純物を確認するために、(株)トプコン製の走査型電子顕微鏡(ESI DS-130)を用いて実施した。観察に用いた試料は、少量のスメクタイトを 1%アンモニア溶液中に分散させた後、試料ホルダー上で自然乾燥させることにより準備した。観察の結果、図 3.10-1 に示した二次電子像は全てスメクタイト粒子であり、3.2 章に記述した XRD によって存在が示唆された石英(玉髄)のみならず、他の不純物でさえ確認するには至らなかった。

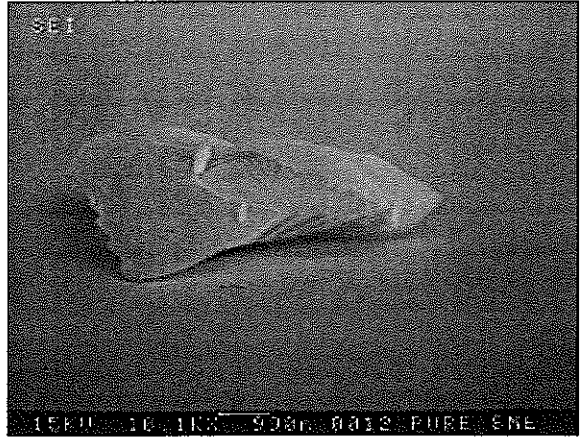
図 3.10-1(a)~(j)に与えられた全ての粘土粒子は数~数十マイクロメートルの大きさであり、この観察は 3.7 章に示されたスメクタイト懸濁液中の粘土粒子の粒度分布に合致しないものであった。これは一度乾燥したスメクタイトを用いているためであると考えられ、再分散過程において、完全に分散せず、団粒状態であったためと考えられる。また、全てのスメクタイト粒子には機械的に破碎されたと思われる直線的な断面が観察された。

本観察では、図 3.10-1(k)および(l)に示すように、スメクタイトに特徴的な層状構造を確認することができた。これらの粘土粒子も団粒状態であることが考えられるが、おそらく、スメクタイト粒子が完全に分散すると、粒子の終端はこのような形状であると考えられる。

(a)

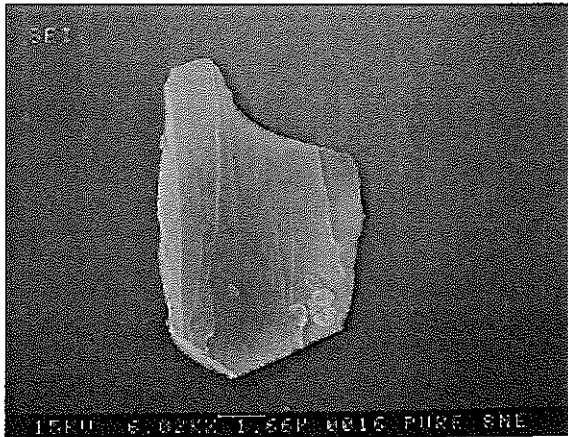


(b)

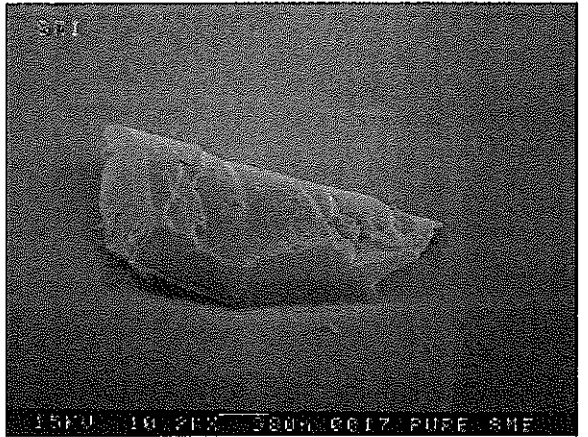


*写真(a)に対応

(c)

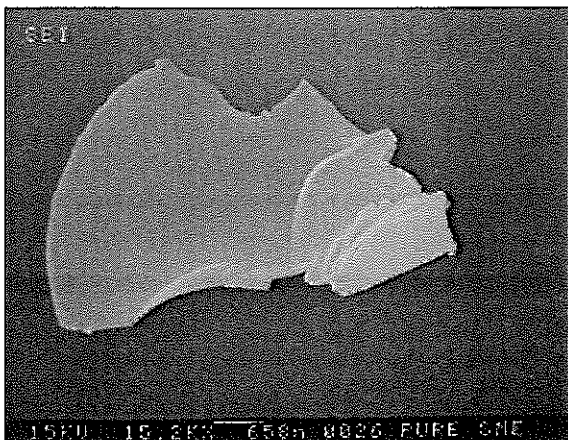


(d)



*写真(c)に対応

(e)



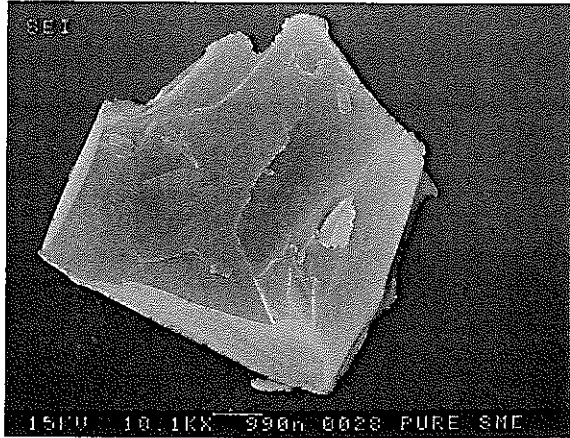
(f)



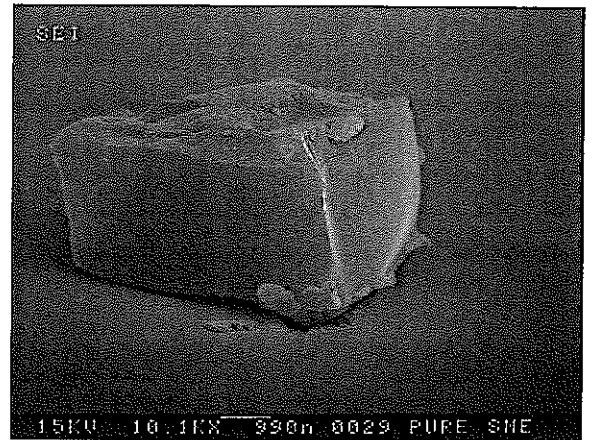
*写真(e)に対応

図3.10-1 精製スメクタイトの走査型電子顕微鏡による二次電子像

(g)

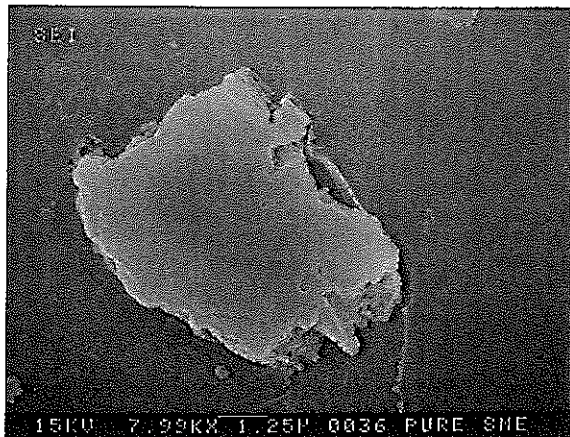


(h)



*写真(g)に対応

(i)

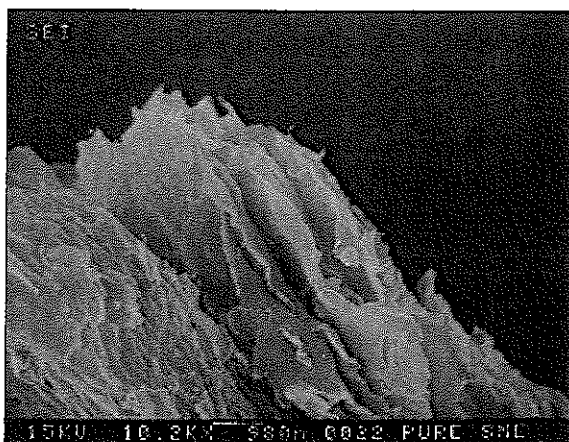


(j)



*写真(i)に対応

(k)



(l)

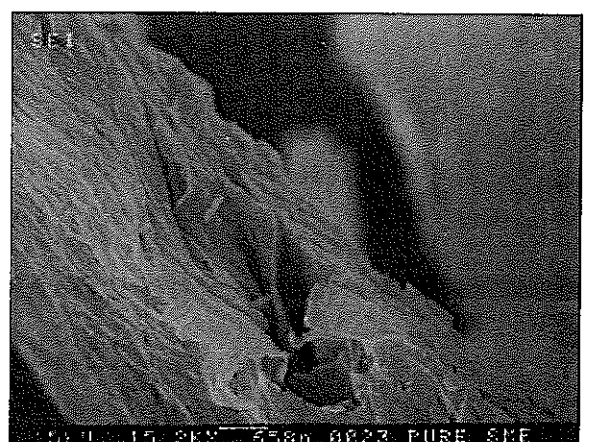


図3.10-1 精製スメクタイトの走査型電子顕微鏡による二次電子像 (続き)

4. 表面特性測定実験

4.1 概要

電解質中での固相とイオンとの相互作用特性を評価するためには、電解質中での固相に対する H^+ の吸着サイト濃度および、両性のサイトにおける酸解離定数を知ることが重要となる。本手法は、表面が比較的単純な金属酸化物については有効な手段であるものの、鉱物および岩石のような複雑な系に対しては、データの解釈が困難となることが考えられるため、スメクタイトに対する H^+ の吸着特性を評価するためには複数の仮定を考慮せざるを得ない。一般的な滴定では、酸塩基添加量と添加時点での pH とをプロットし、その差から H^+ 消費量を計算されることが多く、多くの場合、比較的短時間で連続滴定が行われる。連続滴定で考慮する H^+ 消費量は、滴定における H^+ の消費および放出反応が、すべて酸塩基の両性を示す表面水和基（記号では $\equiv SOH$ と示す）と H^+ との反応に起因することを前提として計算される。スメクタイトの場合、このような両性の表面水和基は、少なくとも Si-O 四面体の結晶端面および Al-O 八面体の結晶端面の 2 種類は存在し、滴定によって直接これらのそれぞれの酸解離定数を定義することは不可能である。また、3 章で議論したように、条件によっては H^+ はスメクタイト層間の陽イオン交換サイトに吸着する可能性があるため、両性の水和基以外にこれらのサイトへの吸着も考慮する必要がある。連続滴定法をスメクタイトに対して適用した詳細な研究としては Wanner et al. (1994)、Wieland et al. (1994) 等が挙げられる。

一方、滴定ではこれらのサイトに対する H^+ の吸着・脱着以外に、固相の溶解による H^+ の消費等も生じていることが指摘されており、Schulthess and Sparks (1986) では、逆滴定法を併用した滴定方法を提案している。逆滴定法は、それぞれのバッチごとに酸（または塩基）を用いて滴定を行い、次に固相を除去した後に塩基（または酸）を用いて逆滴定を行うものである。その際、固相に消費される H^+ 量は滴定に用いた酸（または塩基）と逆滴定に用いた塩基（または酸）との差から求めることができる。また、固相の溶解による H^+ の溶出は、固相を除去した後の逆滴定によって相殺されるため、正確に固相に消費された H^+ 量を計算することができる。逆滴定法をスメクタイトに対して適用した詳細な研究としては Baeyens and Bradbury (1995) が挙げられており、手法の詳細な議論については同論文に示されている。

Wanner et al. (1994) の連続滴定および Baeyens and Bradbury (1995) の逆滴定では、手法以外の実験条件の多少の変化はあるため単純には比較できないものの、滴定曲線の傾向が異なり、連続滴定で得られた H^+ 消費量は逆滴定と比べ、小さい傾向が得られている。スメクタイトの様に、表面水和基以外に層間の陽イオン交換サイトを持つ固相については、それぞ

れの収着サイトと H^+ との反応速度が異なることが考えられ、単純な連続滴定法が適用しにくいと考えられる。実際に、過去の研究において滴定時間によって H^+ 収着量が変化することも観察されている (Boult et al., 1998)。また、連続滴定では、前述したような固相の溶解等の影響を加味できない。以上のことから、本研究では逆滴定法によって H^+ 収着量を評価することとした。

4.2 実験準備

4.2.1 アルカリ溶液の準備

塩化ナトリウム水溶液によってコンディショニングされた精製スメクタイト表面の酸/塩基特性測定実験には、懸濁液に加えられた塩基および酸量と pH の関係を得るために、アルカリおよび酸溶液を用いた。アルカリ溶液は和光純薬工業(株)製の NaOH 特級試薬を脱気水に溶解させて、3 種類の濃度に調整した。水酸化ナトリウムは非常に潮解性の高い試薬であり、大気中の CO_2 を吸収することにより、その表面に炭酸ナトリウムの被膜を形成する性質を有する。そのため、この試薬を脱気水に溶解しても、炭酸が取り込まれた水溶液が作製される。したがって、水溶液中の炭酸を $BaCO_3$ の沈澱として除去するために $BaCl_2$ による前処理を行った。全ての溶液化学分析元素に Ba が含まれているのはこのためである。

高純度不活性アルゴンガスによって酸素濃度が 1 ppm 以下に制御されたグローブボックス内で、100ml の脱気水に相当量の NaOH 試薬を溶解させ、その後、7g の $BaCl_2$ 粉末を加えた。容器を密閉し、ボックス内に静置したが、その間、1日に1回の割合で容器を激しく振った。その結果、溶液中の $BaCl_2$ はほとんどが粉末のまま残存していることが確認された。1週間後、NaOH 水溶液から浮遊している $BaCl_2$ 粉末を取り除くため、分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルター(東洋濾紙(株)製; USY-1)でろ過を行った。ろ液を 0.5、0.75 および 1ml 分取し、微量のフェノールフタレイン指示薬を加えると鮮赤色を示した。最後に、それぞれの量のろ液に約 1M の HCl 溶液を、消色するまで滴下した。作製した NaOH 水溶液の濃度を求めるために用いた約 1M の HCl 溶液は関東化学(株)製の化学分析用試薬であり、規定度を正確に測定した結果、1.006M($f=1.006$)であった。

NaOH 水溶液は約 1、0.1 および 0.01M に調整を行った。約 1M の NaOH 水溶液は作製した NaOH 水溶液を脱気水で 9.713 倍に希釈することにより準備した。また、約 0.1M の NaOH 水溶液は調整した約 1M の NaOH 水溶液を 10 倍に希釈し、続いて、約 0.01M の NaOH 水溶液はさらに 10 倍に希釈することにより準備した。調整されたそれぞれの NaOH 水溶液は酸中和法によって規定度(f)を求めた。酸は化学分析用の約 1M の HCl 溶液とそれを段階的に希釈して作製した約 0.1 および 0.01M の HCl 水溶液を用いた。全ての濃度の HCl の規定度

は原液と同様に $f=1.006$ と仮定した。中和滴定では、既知量の NaOH 水溶液を採取し、同じ濃度の酸溶液をマイクロピペットを用いて、最小 $1\mu\text{l}$ ずつ滴下することによって中和を行った。中和の確認にはフェノールフタレイン指示薬を用いた。中和結果を Table 4.2-1 に示す。約 1、0.1 および 0.01M に調整された NaOH 水溶液の規定度は求められた値を平均し、それぞれ、 $f=1.006$ 、1.015 および 1.022 と評価した。

表 4.2-1 NaOH 水溶液に対する酸中和結果

アルカリ	量 (ml)	酸	滴下量 (ml)	規定度(f)
1M NaOH	2	1M HCl ($f=1.006$)	2.004	1.0080
	3	1M HCl ($f=1.006$)	2.998	1.0053
	4	1M HCl ($f=1.006$)	3.994	1.0045
0.1M NaOH	2	0.1M HCl ($f=1.006$)	2.017	1.0146
	5	0.1M HCl ($f=1.006$)	5.051	1.0163
	8	0.1M HCl ($f=1.006$)	8.065	1.0142
0.01M NaOH	3	0.01M HCl ($f=1.006$)	3.037	1.0184
	5	0.01M HCl ($f=1.006$)	5.086	1.0233
	7	0.01M HCl ($f=1.006$)	7.125	1.0240

4.2.2 酸溶液の準備

表面の酸/塩基特性測定実験に用いた酸溶液は和光純薬工業(株)製の HCl 特級試薬であり、脱気水に溶解させて、前述した中和滴定液と同じ 3 種類の濃度に調整した。まず、HCl 特級試薬を脱気水によって希釈し、約 1M の HCl 水溶液を作製した。そして、さらに 10 倍ずつ希釈して、約 0.1 および 0.01M の HCl 水溶液に調整した。それぞれの水溶液の規定度の測定には NaOH 水溶液のそれらを求めた同様の手法を用いた。すなわち、規定度が求められた既知量の NaOH 水溶液に規定度が不明な HCl 水溶液を滴下し、中和点を示した滴下量から規定度を求めた。中和結果を Table 4.2-2 に示す。それぞれの HCl 水溶液の規定度は約 1M では 0.986、約 0.1M では 1.033、約 0.01M では 1.041 と評価された。

表 4.2-2 HCl 水溶液に対するアルカリ中和結果

酸	量 (ml)	アルカリ	滴下量 (ml)	規定度(f)
1M HCl	2.049	1M NaOH ($f=1.006$)	2	0.9819
	3.065	1M NaOH ($f=1.006$)	3	0.9847
	5.075	1M NaOH ($f=1.006$)	5	0.9911
0.1M HCl	1.973	0.1M NaOH ($f=1.015$)	2	1.0289
	4.911	0.1M NaOH ($f=1.015$)	5	1.0334
	6.858	0.1M NaOH ($f=1.015$)	7	1.0360
0.01M HCl	1.964	0.01M NaOH ($f=1.022$)	2	1.0407
	4.907	0.01M NaOH ($f=1.022$)	5	1.0414
	6.870	0.01M NaOH ($f=1.022$)	7	1.0413

4.2.3 pH 電極の校正

精製されたスメクタイト表面の酸/塩基特性測定は3種類の NaCl 濃度 (0.5、0.1 および 0.01M) で実施した。それぞれの NaCl 濃度において測定された pH 値を電位に対して校正することは溶液中のプロトン濃度を求めるために必要な手順である。

一般的に、ガラス電極と比較電極が組み合わされた複合電極を用いた pH 測定では、複合電極を被検液に浸すと、ガラス電極と比較電極間に pH に比例した起電力が発生するので、その起電力を測定することにより pH 値を知ることができる。しかしながら、NaCl のような電解質溶液では、濃度によって電離度は変化し、さらに、電離度の大きな HCl または NaOH によって pH が調整されているので、その効果は表示される pH 値と実際のプロトン濃度の相違として現れることが考えられる。これとは対照的に、性質の異なる2種の溶液が接触すると、その性質によって定まる液間電位差が発生するが、比較電極内部液に塩化カリウム溶液が使用されると、KCl 溶液はどんな液に対してもその電位差がほとんど生じない性質を有するため、電解質溶液の濃度に干渉されない起電力が測定されると予想される。よって、このような pH および起電力の特性を利用して pH 電極の校正を行った。

既知量の酸または塩基を含む溶液はスメクタイト表面の酸/塩基特性測定実験のために準備された HCl または NaOH 滴定液を3種の NaCl 溶液によって正確に10倍希釈することにより、それぞれ、 10^{-1} 、 10^{-2} および 10^{-3} M に調整した。スメクタイト表面の酸/塩基特性測定実験には東亜電波工業(株)製の pH メータ(HM-30S)を用いたので、KCl 飽和溶液で満たされた複合電極(GST-5311C)に対して校正を実施した。図 4.2-1 に、pH に対する測定された電極の電位の校正曲線を示す。その結果、どの NaCl 濃度においても、pH に対する電位の回帰方程式はほぼ一致することが示された。これは、測定された pH は電解質溶液の NaCl 濃度に寄与しなかったことを意味する。したがって、表示される pH 値は測定された電位に相当する値であると仮定し、スメクタイト表面の酸/塩基特性測定実験では、プロトン濃度の変換には電位読み値ではなく、pH 読み値を適用した。

4.3 実験手順

精製された Na 型スメクタイト表面の酸/塩基特性を測定するため、滴定実験および逆滴定実験を実施した。これらの実験は遠心分離、分析試料の希釈および溶液化学分析を除き、高純度不活性アルゴンガスで酸素濃度が 1 ppm 以下に制御されたグローブボックス内で実施した。遠心分離には、日立工機(株)製の超遠心分離機(CP56G)を用い、溶液化学は 3.4 章に記述された分析装置によって測定した。これらの実験の手順フローシートを図 4.3-1 に示す。

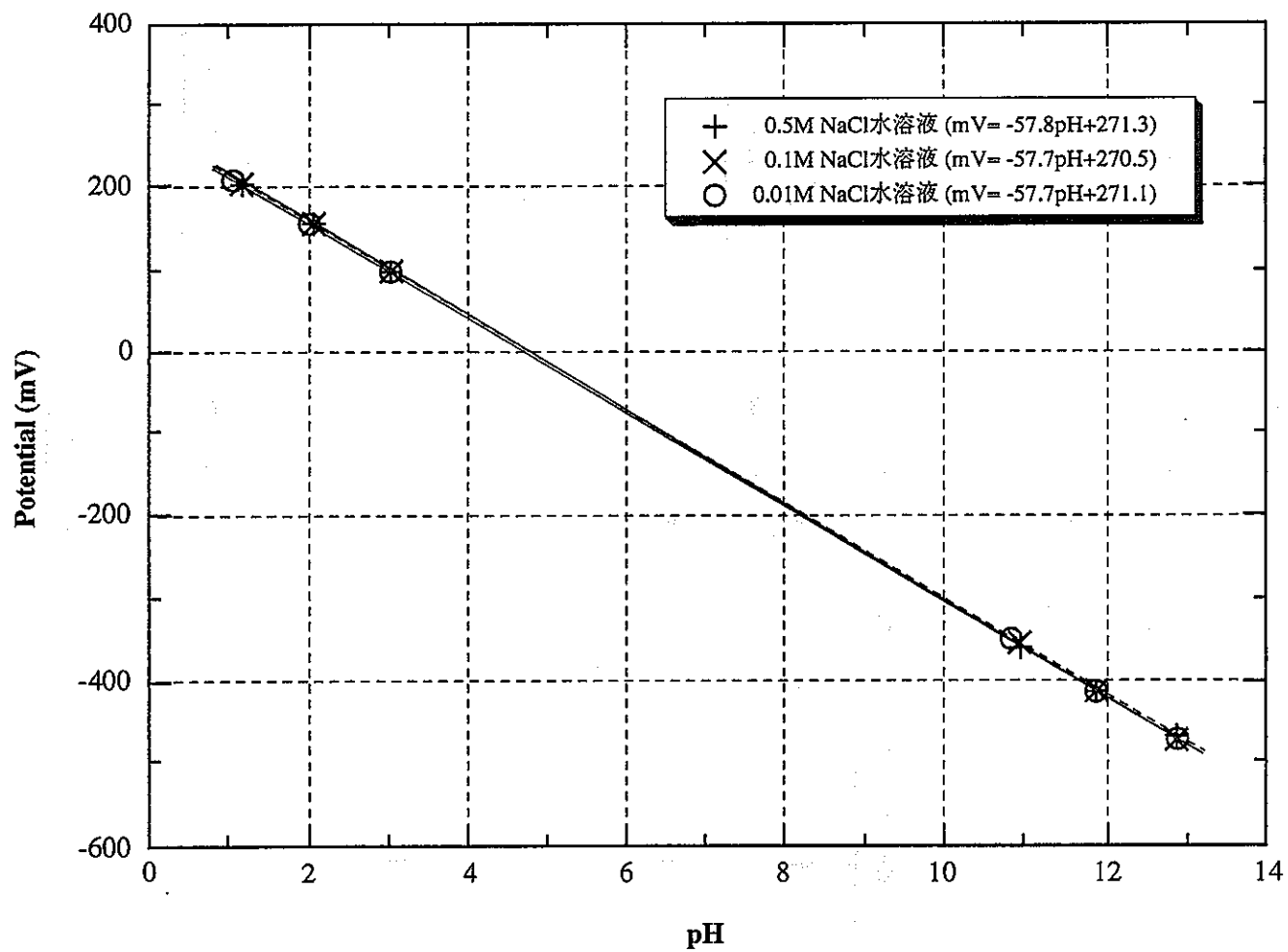


図4.2-1 各NaCl濃度におけるpH校正曲線

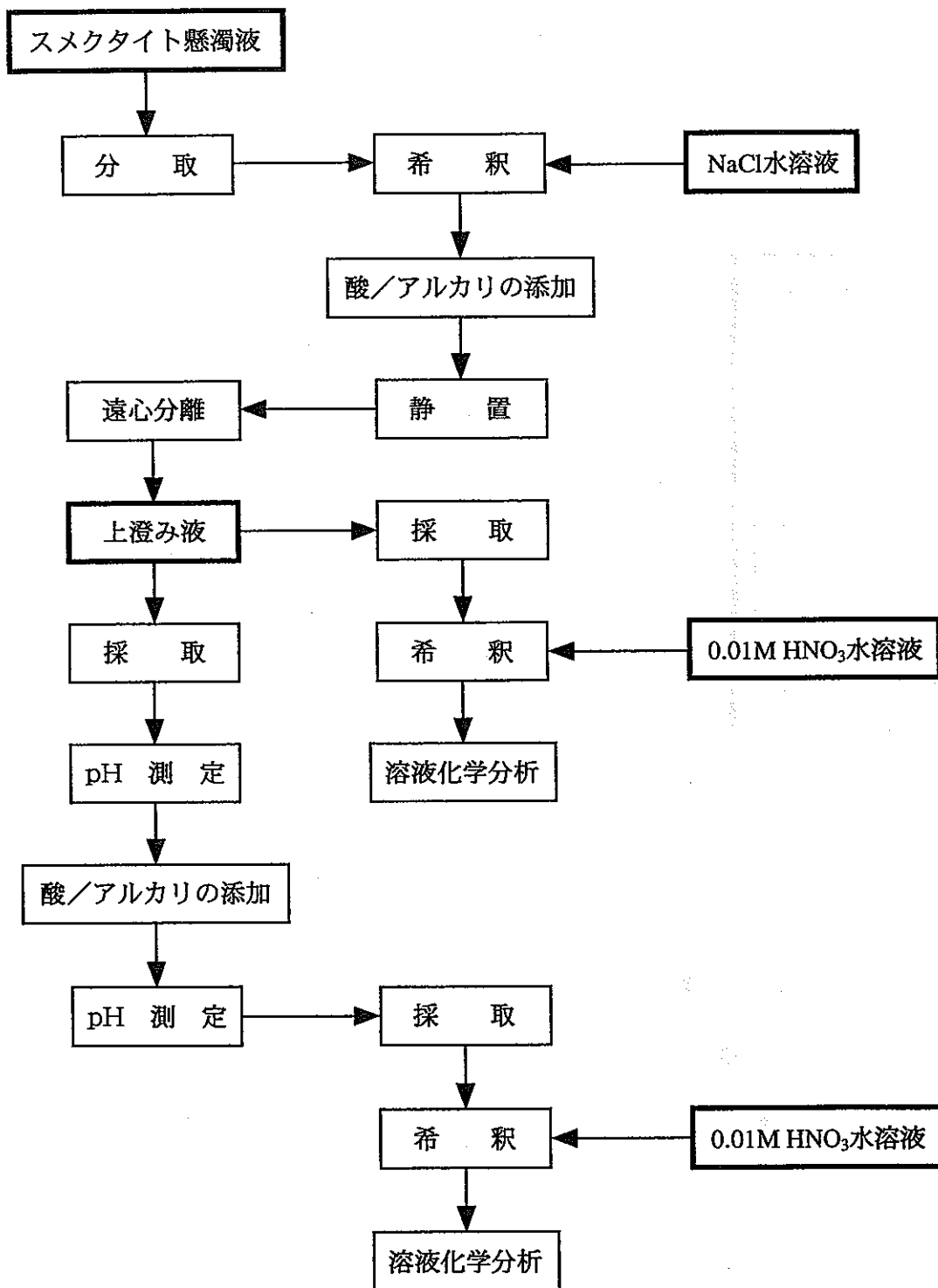


図4.3-1 滴定実験の手順フローシート

塩化ナトリウム水溶液によってコンディショニングされたスメクタイトの滴定実験はバッチ法によって実施した。試験容器は超遠心分離機用の遠沈管（日立工機(株)製；30PC ボトル、材質：ポリカーボネート）を用いたので、遠心分離のために試験液をグローブボックスから搬出する時間が最小限に抑えられ、かつ、容易に行うことができた。

グローブボックス内に保管されていたスメクタイト懸濁液を激しく攪拌した後、ピペットを用いて 5ml のスメクタイト懸濁液を各々の遠沈管に分取した。それから、スメクタイト懸濁液と同じ NaCl 濃度を持つ NaCl 水溶液を加え、混合した。追加された NaCl 水溶液の量は、0.5M では 10ml、0.1 および 0.01M では 9.78ml であった。そのため、0.5、0.1 および 0.01M NaCl 水溶液でコンディショニングされたスメクタイト懸濁液の液固比はそれぞれ、158.2、162.3 および 156.4ml/g であった。スメクタイト懸濁液は 4.2 章で準備されたアルカリまたは酸溶液によって、初期 pH2~12 の値に調整した。必要な塩基または酸の量はあらかじめ実施された予備試験から決定した。全ての遠沈管はきつく蓋をし、10 日間グローブボックス内に静置した。試験時間の妥当性を検討するため、任意の pH 値を持つ 5 種類の懸濁液を試験時間を 20 日間に延長して実施した。この間、数日に 1 回の割合で懸濁液を激しく攪拌した。

所定の試験時間が経過した後、密封した遠沈管をグローブボックスから搬出し、最大 50,000rpm および 25℃ で 2 時間遠心分離を行い、その後、サンプリングのために再びグローブボックスに戻した。結果的に、遠沈管に密封されたスメクタイト懸濁液がグローブボックスから搬出されていた時間はおよそ 2.5 時間であった。上澄み液は溶液化学分析のために 5ml を、最終 pH 測定および逆滴定実験のために残りの量をそれぞれ採取した。前者の上澄み液はグローブボックスから搬出した後、0.01M HNO₃ 水溶液で 4 倍に希釈し、化学分析に供した。後者は複合電極によって pH を測定した後、逆滴定実験に供した。

逆滴定では、上記上澄み液中に 4.2 章で準備した酸またはアルカリ溶液を、表 3.4-1 に与えられた酸/塩基を加えていない平衡試料の pH 値と一致するまでマイクロピペットを用いて滴下した。注意深く滴下したにもかかわらず、手動による滴定精度には限界があったため、できる限り段階的に pH 値を読み取った。その後、上澄み液は溶液化学分析のために 5ml を採取し、グローブボックスから搬出した後、0.01M HNO₃ 水溶液で 20ml に希釈し、再び化学分析に供した。

4.4 実験結果

4.4.1 滴定結果

滴定結果および逆滴定結果を NaCl 濃度ごとにそれぞれ表 4.4-1、4.4-2 および 4.4-3 に示す。これらの表に与えられたデータを 4.2 章で求められたアルカリまたは酸溶液の規定度によって補正し、これらの実験によって消費された総 H^+ / OH^- 濃度を表 4.4-4、4.4-5 および 4.4-6 に示す。また、各 pH での上記濃度をまとめたものを図 4.4-1 に示す。なお、表および図中の総 H^+ 消費量の負の値は、総 OH^- 消費量を意味する。

滴定に伴うスメクタイトによる H^+ の消費量は、 $2 < \text{pH} < 6$ では pH の上昇に伴って急激に低下し、さらに、NaCl 濃度の増加に伴って低下することが確認された。一方、 $\text{pH} > 6$ では pH の上昇に伴い、 OH^- の消費量が徐々に増加し、NaCl 濃度によって変化しないことが観察された。高 pH 側では、 OH^- の消費量はほぼ一定であり、約 $5 \sim 7 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ であった。 OH^- の消費量は、スメクタイトからの H^+ の解離量に相当すると考えられる。したがって、高 pH 側では、 H^+ の解離が可能なサイトからの解離がほぼ飽和していることを示唆している。一方、低 pH 側では $\text{pH} = 2.17$ で、 0.5 M NaCl 溶液中での H^+ の収着量は $1.87 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 、 $\text{pH} = 2.26$ で、 0.1 M NaCl 溶液中での H^+ の収着量は $5.984 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 、 $\text{pH} = 2.30$ で、 0.01 M NaCl 溶液中での H^+ の収着量は $7.274 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ となり、明らかに高 pH 領域での収着／解離挙動と異なる。本数値は、さらに pH の減少とともに上昇する可能性があり、陽イオン交換容量 ($1.085 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$) に近い値に近づくことが推定される。 H^+ の収着量のイオン濃度依存性から、低 pH 側で H^+ が Na^+ と収着サイトを競合する形で収着していることが推定されており、また、中性から高 pH 領域では Na^+ とは競合しない形で収着していることが推定される。この結果と H^+ の消費量を総合すると、低 pH 側では H^+ はスメクタイトのイオン交換サイトへ収着することが推定され、高 pH 側ではイオン交換サイトとは異なるサイトで支配的に H^+ の収着／解離が起こっている可能性が示唆された。

4.4.2 溶液化学分析結果

滴定後の試料は、逆滴定の前に、それぞれの懸濁液を遠沈管に採取し、グローブボックスから搬出した。その後、超遠心分離機（日立工機(株)製；CP56G）を用いて、最大 $50,000 \text{ rpm}$ および 25°C で 2 時間遠心分離を行い、上澄み液を平衡濃度の分析に供した。Mg、Al、Si、Ca、Mn、Fe および Zn は誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP) によって、Ba は原子吸光光度計 (AAS) によって、および SO_4^{2-} はイオンクロマトグラフ分析装置によってそれぞれ分析した。

スメクタイトから浸出した Mg、Ca、Ba の濃度を図 4.4-2 に、Al、Fe、Si、Zn の濃度を図 4.4-3 にそれぞれ示す。Ca はすべての pH 領域で検出下限以下であった。また、Mg は pH<4 で $8 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/l に上昇する傾向が観察された。Mg については 0.5M NaCl 溶液からの浸出量が最も高く、次に 0.1M NaCl 溶液中のものが高くなった。また、Ba は pH>10 の領域で $10^{-6} \sim 10^{-5}$ mol/l のオーダーへ上昇した。Fe、Al、Zr についても pH<4 で pH の減少に伴ってそれぞれの濃度の上昇が確認された。Al については、さらに pH>10 で pH の上昇に伴う Al 濃度の上昇が確認された。一方、Si は $2 < \text{pH} < 4$ で pH の上昇に伴って Si 濃度が減少し、 $4 < \text{pH} < 10$ でほぼ一定の値をとり、さらに pH>10 で pH の上昇に伴う Si 濃度の上昇が確認された。なお、Mn および SO_4^{2-} はすべての試料において、それぞれ 1.82×10^{-6} および 4.16×10^{-6} mol/l 以下であった。

Ca は全岩分析から見積もられた構造式から、スメクタイトのイオン交換サイトに収着しているものと推定されたが、その量は Na の 0.6% である。また、イオン交換サイトから浸出した Ca の量は Na の浸出量の約 1% であり、いずれにしても Ca は本スメクタイト中にはほとんど存在していないことが推定される。また、Mg については、酢酸アンモニウムによってスメクタイトから浸出した Mg の量が Na の浸出量の 3% となり、Ca よりも約 3 倍高い値を示したものの、全岩分析から見積もられる構造式では、そのすべては Al-O 八面体中に存在していることが推定された。このため、スメクタイトからの Mg の浸出量はイオン交換サイトからではなく、Al-O 八面体からのものである可能性がある。同様に、Al、Si といった元素についても pH<4 で浸出量が増加しており、特に、Al の溶解量は pH<4 で $2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ mol/l となっており、Mg よりも高い濃度となっている。全岩分析から見積もられる構造式では Al については Al-O 八面体中では Mg よりも約 5 倍多く存在することが推定されており、これらを考慮すると、本領域ではスメクタイト結晶そのものの溶解が示唆される。また、Mg、Al については浸出量にイオン濃度依存性が確認されており、浸出量は $0.5\text{M NaCl} > 0.1\text{M NaCl} > 0.01\text{M NaCl}$ となっている。これは一度結晶内から溶出した Mg、Al がイオン交換サイトへ収着することによって生じたことによるものと考えられる。

一方、Fe、Zn の濃度も pH<4 では pH の減少に伴い、上昇する傾向が確認されたが、その濃度は Mg、Al で確認された濃度よりも一桁低い。また、Fe、Zn の浸出量にイオン濃度依存性は確認できなかった。これは、Fe、Zn の濃度が収着ではなく溶解度に支配されていることを示唆する結果である。なお、Fe、Zn については、本試験で用いた試薬からの混入も考えられる。特に本実験では、NaCl からの混入が最も考えられ、その値は不純物の総量がすべて Fe と仮定し、最大 0.5wt.% 混入していた場合、 2.61×10^{-3} mol/l と推定される。Al、Si の pH>10 での濃度上昇についても、浸出量にイオン濃度依存性が確認されていないことから、浸出が収着ではなく溶解度に支配されていることが推定される。

いずれにしても、pH<4 および pH>10 ではスメクタイト自体の溶解が生じている可能性があることが示唆された。

表 4.4-1 0.5M NaCl によってコンディショニングされたスメクタイトの滴定結果

No.	滴定実験					逆滴定実験				
	試験液量 (ml)	アルカリ/酸		試験時間 (days)	pH	試験液量 (ml)	酸/アルカリ		pH	
1	15.0	0.01M	NaOH	50 μ l	10	6.77	9.0	0.01M HCl	3 μ l	6.61
2	15.0	0.01M	NaOH	50 μ l	20	6.82	9.0	0.01M HCl	6 μ l	6.68
3	15.0	0.01M	NaOH	100 μ l	10	6.99	9.0	0.01M HCl	12 μ l	6.64
4	15.0	0.01M	NaOH	150 μ l	10	7.34	9.0	0.01M HCl	22 μ l	6.62
5	15.0	0.01M	NaOH	150 μ l	20	7.25	9.0	0.01M HCl	31 μ l	6.63
6	15.0	0.01M	NaOH	200 μ l	10	7.56	9.0	0.01M HCl	25 μ l	6.40
								+0.01M NaOH	3 μ l	6.61
7	15.0	0.01M	NaOH	310 μ l	10	8.27	9.0	0.01M HCl	49 μ l	6.62
8	15.0	0.1M	NaOH	60 μ l	10	9.37	9.0	0.1M HCl	10 μ l	
								+0.01M HCl	42 μ l	6.60
9	15.0	0.1M	NaOH	60 μ l	20	9.17	9.0	0.1M HCl	10 μ l	
								+0.01M HCl	32 μ l	
								+0.01M NaOH	7 μ l	6.68
10	15.0	0.1M	NaOH	120 μ l	10	10.14	9.0	0.1M HCl	56 μ l	
								+0.01M HCl	75 μ l	
								+0.1M NaOH	25 μ l	6.64
11	15.0	0.1M	NaOH	210 μ l	10	10.63	9.0	0.1M HCl	83 μ l	
								+0.01M HCl	38 μ l	6.64
12	15.0	1M	NaOH	50 μ l	10	11.17	9.0	0.1M HCl	245 μ l	
								+0.01M HCl	19 μ l	
								+0.01M NaOH	5 μ l	6.63
13	15.0	1M	NaOH	50 μ l	20	11.17	9.0	1M HCl	25 μ l	
								+0.1M HCl	10 μ l	
								+1M NaOH	2 μ l	
								+0.01M NaOH	13 μ l	6.63

表 4.4-1 0.5M NaCl によってコンディショニングされたスメクタイトの滴定結果 (続き)

No.	滴定実験				逆滴定実験				
	試験液量 (ml)	アルカリ/酸	試験時間 (days)	pH	試験液量 (ml)	酸/アルカリ	pH		
14	15.0	1M NaOH	150 μ l	10	11.75	7.5	1M HCl	77 μ l	
							+0.1M HCl	25 μ l	
							+0.01M HCl	30 μ l	
							+1M NaOH	5 μ l	
							+0.1M NaOH	25 μ l	
							+0.01M NaOH	70 μ l	6.62
15	15.0	0.01M HCl	50 μ l	10	6.32	9.0	0.01M NaOH	5 μ l	
							+0.01M HCl	4 μ l	6.93
16	15.0	0.01M HCl	90 μ l	10	6.15	9.0	0.01M NaOH	2 μ l	6.67
17	15.0	0.01M HCl	220 μ l	10	5.35	9.0	0.01M NaOH	8 μ l	6.52
							+0.01M NaOH	1 μ l	6.81
18	15.0	0.01M HCl	220 μ l	20	5.63	9.0	0.01M NaOH	5 μ l	6.47
							+0.01M NaOH	3 μ l	6.79
							+0.01M HCl	2 μ l	6.64
19	15.0	0.01M HCl	400 μ l	10	4.64	9.0	0.01M NaOH	41 μ l	6.67
20	15.0	0.1M HCl	100 μ l	10	4.03	9.0	0.01M NaOH	260 μ l	6.85
							+0.01M HCl	5 μ l	6.62
21	15.0	0.1M HCl	210 μ l	10	3.44	9.0	0.1M NaOH	85 μ l	>8
							+0.1M HCl	10 μ l	6.01
							+0.01M NaOH	14 μ l	6.68
22	15.0	1M HCl	50 μ l	10	2.85	9.0	1M NaOH	20 μ l	
							+0.1M NaOH	10 μ l	
							+0.01M NaOH	13 μ l	
							+0.01M HCl	4 μ l	6.64
23	15.0	1M HCl	150 μ l	10	2.17	9.0	1M NaOH	76 μ l	
							+0.01M NaOH	25 μ l	
							+0.01M HCl	21 μ l	6.64

表 4.4-2 0.1M NaCl によってコンディショニングされたスメクタイトの滴定結果

No.	滴定実験				逆滴定実験					
	試験液量 (ml)	アルカリ/酸		試験時間 (days)	pH	試験液量 (ml)	酸/アルカリ		pH	
1	14.78	0.01M	NaOH	100 μ l	10	7.24	9.0	0.01M HCl +0.01M NaOH	30 μ l 2 μ l	6.82
2	14.78	0.01M	NaOH	100 μ l	20	7.14	9.0	0.01M HCl +0.01M NaOH	20 μ l 6 μ l	6.54 6.85
3	14.78	0.01M	NaOH	200 μ l	10	8.21	9.0	0.01M HCl +0.01M NaOH	38 μ l 8 μ l	6.81
4	14.78	0.01M	NaOH	310 μ l	10	8.99	9.0	0.01M HCl	37 μ l	6.82
5	14.78	0.01M	NaOH	310 μ l	20	8.65	9.0	0.01M HCl	32 μ l	6.83
6	14.78	0.01M	NaOH	450 μ l	10	9.44	9.0	0.01M HCl	81 μ l	6.83
7	14.78	0.1M	NaOH	60 μ l	10	9.84	9.0	0.1M HCl +0.01M HCl	14 μ l 4 μ l	6.82
8	14.78	0.1M	NaOH	80 μ l	10	10.04	9.0	0.1M HCl +0.01M NaOH +0.01M HCl	25 μ l 8 μ l 4 μ l	6.56 6.94 6.83
9	14.78	0.1M	NaOH	80 μ l	20	10.02	9.0	0.1M HCl +0.01M HCl	20 μ l 19 μ l	6.83
10	14.78	0.1M	NaOH	120 μ l	10	10.37	9.0	0.1M HCl +0.01M HCl	40 μ l 52 μ l	6.82
11	14.78	0.1M	NaOH	210 μ l	10	10.73	9.0	0.1M HCl +0.01M NaOH +0.01M HCl	95 μ l 4 μ l 3 μ l	6.76 6.90 6.83
12	14.78	1M	NaOH	50 μ l	10	11.21	9.0	1M HCl +0.01M HCl +0.1M NaOH	28 μ l 20 μ l 10 μ l	6.83
13	14.78	1M	NaOH	50 μ l	20	11.27	9.0	1M HCl +0.01M HCl +0.1M NaOH	28 μ l 26 μ l 16 μ l	6.83

表 4.4-2 0.1M NaCl によってコンディショニングされたスメクタイトの滴定結果 (続き)

No.	滴定実験				逆滴定実験				
	試験液量 (ml)	アルカリ/酸		試験時間 (days)	pH	試験液量 (ml)	酸/アルカリ		pH
14	14.78	1M NaOH	150 μ l	10	11.76	9.0	1M HCl	90 μ l	
							+0.1M HCl	4 μ l	
							+0.1M NaOH	16 μ l	
							+0.01M NaOH	13 μ l	6.82
15	14.78	0.01M HCl	90 μ l	10	6.19	9.0	0.01M NaOH	7 μ l	
							+0.01M HCl	5 μ l	6.82
16	14.78	0.01M HCl	180 μ l	10	5.65	9.0	0.01M NaOH	14 μ l	
							+0.01M HCl	6 μ l	6.78
							+0.01M NaOH	1 μ l	6.96
17	14.78	0.01M HCl	300 μ l	10	5.07	9.0	0.01M NaOH	16 μ l	6.89
							+0.01M HCl	1 μ l	6.77
18	14.78	0.01M HCl	500 μ l	10	4.71	9.0	0.01M NaOH	32 μ l	6.83
19	14.78	0.01M HCl	500 μ l	20	4.89	9.0	0.01M NaOH	36 μ l	
							+0.01M HCl	8 μ l	6.82
20	14.78	0.1M HCl	100 μ l	10	4.23	9.0	0.1M NaOH	20 μ l	
							+0.01M NaOH	7 μ l	
							+0.1M HCl	9 μ l	6.92
							+0.01M HCl	1 μ l	6.83
21	14.78	0.1M HCl	210 μ l	10	3.57	9.0	0.1M NaOH	32 μ l	
							+0.01M NaOH	16 μ l	
							+0.01M HCl	5 μ l	6.91
22	14.78	1M HCl	50 μ l	10	2.96	8.5	1M NaOH	13 μ l	
							+0.1M NaOH	7 μ l	
							+1M HCl	1 μ l	
							+0.01M HCl	4 μ l	6.86
23	14.78	1M HCl	150 μ l	10	2.26	8.0	1M NaOH	54 μ l	
							+0.1M NaOH	22 μ l	
							+0.01M NaOH	3 μ l	6.79
							+0.01M NaOH	1 μ l	6.85

表 4.4-3 0.01M NaCl によってコンディショニングされたスメクタイトの滴定結果

No.	滴定実験				逆滴定実験					
	試験液量 (ml)	アルカリ/酸		試験時間 (days)	pH	試験液量 (ml)	酸/アルカリ		pH	
1	14.78	0.01M	NaOH	100 μ l	10	7.33	9.0	0.01M HCl	42 μ l	6.80
2	14.78	0.01M	NaOH	100 μ l	20	7.61	9.0	0.01M HCl	59 μ l	6.80
3	14.78	0.01M	NaOH	200 μ l	10	8.00	9.0	0.01M HCl	25 μ l	6.80
4	14.78	0.01M	NaOH	310 μ l	10	8.62	9.0	0.01M HCl	73 μ l	6.80
5	14.78	0.01M	NaOH	310 μ l	20	8.74	9.0	0.1M HCl	4 μ l	
								+0.01M HCl	92 μ l	
								+0.1M NaOH	3 μ l	6.80
6	14.78	0.01M	NaOH	450 μ l	10	9.01	9.0	0.01M HCl	121 μ l	6.80
7	14.78	0.1M	NaOH	60 μ l	10	9.31	8.8	0.1M HCl	14 μ l	
								+0.01M HCl	57 μ l	6.79
8	14.78	0.1M	NaOH	80 μ l	10	10.04	9.0	0.1M HCl	30 μ l	6.48
								+0.01M NaOH	5 μ l	6.80
9	14.78	0.1M	NaOH	80 μ l	20	9.96	9.0	0.1M HCl	25 μ l	
								+0.01M HCl	8 μ l	6.79
10	14.78	0.1M	NaOH	120 μ l	10	10.37	9.0	0.1M HCl	55 μ l	
								+0.01M HCl	13 μ l	
								+0.1M NaOH	5 μ l	6.80
11	14.78	0.1M	NaOH	210 μ l	10	10.73	9.0	0.1M HCl	100 μ l	
								+0.01M HCl	14 μ l	6.80
12	14.78	1M	NaOH	50 μ l	10	11.24	9.0	1M HCl	26 μ l	
								+0.1M HCl	16 μ l	
								+0.01M HCl	12 μ l	6.79
13	14.78	1M	NaOH	50 μ l	20	11.28	8.9	1M HCl	25 μ l	
								+0.1M HCl	10 μ l	
								+0.01M HCl	70 μ l	6.79

表 4.4-3 0.01M NaCl によってコンディショニングされたスメクタイトの滴定結果 (続き)

No.	滴定実験				逆滴定実験			
	試験液量 (ml)	アルカリ/酸	試験時間 (days)	pH	試験液量 (ml)	酸/アルカリ	pH	
14	14.78	1M NaOH 150 μ l	10	11.81	9.0	1M HCl 90 μ l		
						+0.1M NaOH 9 μ l		
						+0.01M NaOH 7 μ l	6.82	
15	14.78	0.01M HCl 90 μ l	10	6.73	8.9	0.01M NaOH 2 μ l	7.15	
						+0.01M HCl 8 μ l	6.86	
						+0.01M HCl 6 μ l	6.72	
						+0.01M NaOH 1 μ l	6.97	
16	14.78	0.01M HCl 180 μ l	10	6.24	9.0	0.01M NaOH 2 μ l	6.78	
						+0.01M NaOH 1 μ l	7.08	
17	14.78	0.01M HCl 300 μ l	10	5.92	9.0	0.01M NaOH 3 μ l	6.68	
						+0.01M NaOH 1 μ l	7.01	
18	14.78	0.01M HCl 500 μ l	10	5.59	9.0	0.01M NaOH 5 μ l	6.61	
						+0.01M NaOH 1 μ l	6.98	
19	14.78	0.01M HCl 500 μ l	20	5.86	9.0	0.01M NaOH 5 μ l	6.80	
20	14.78	0.1M HCl 100 μ l	10	5.12	9.0	0.01M NaOH 9 μ l	6.62	
						+0.01M NaOH 1 μ l	6.95	
21	14.78	0.1M HCl 210 μ l	10	4.21	9.0	0.1M NaOH 3 μ l		
						+0.01M NaOH 28 μ l	6.65	
						+0.1M NaOH 1 μ l		
						+0.1M HCl 1 μ l	6.85	
22	14.78	1M HCl 50 μ l	10	3.30	9.0	1M NaOH 8 μ l		
						+0.1M NaOH 28 μ l		
						+1M HCl 9 μ l		
						+0.01M HCl 14 μ l	6.57	
						+0.01M NaOH 1 μ l	6.88	
23	14.78	1M HCl 150 μ l	10	2.30	9.0	1M NaOH 46 μ l		
						+0.1M NaOH 6 μ l	6.62	
						+0.01M NaOH 1 μ l	6.96	
						+0.01M HCl 4 μ l	6.74	

表 4.4-4 0.5M NaCl 中でのスメクタイトに対する H⁺消費量

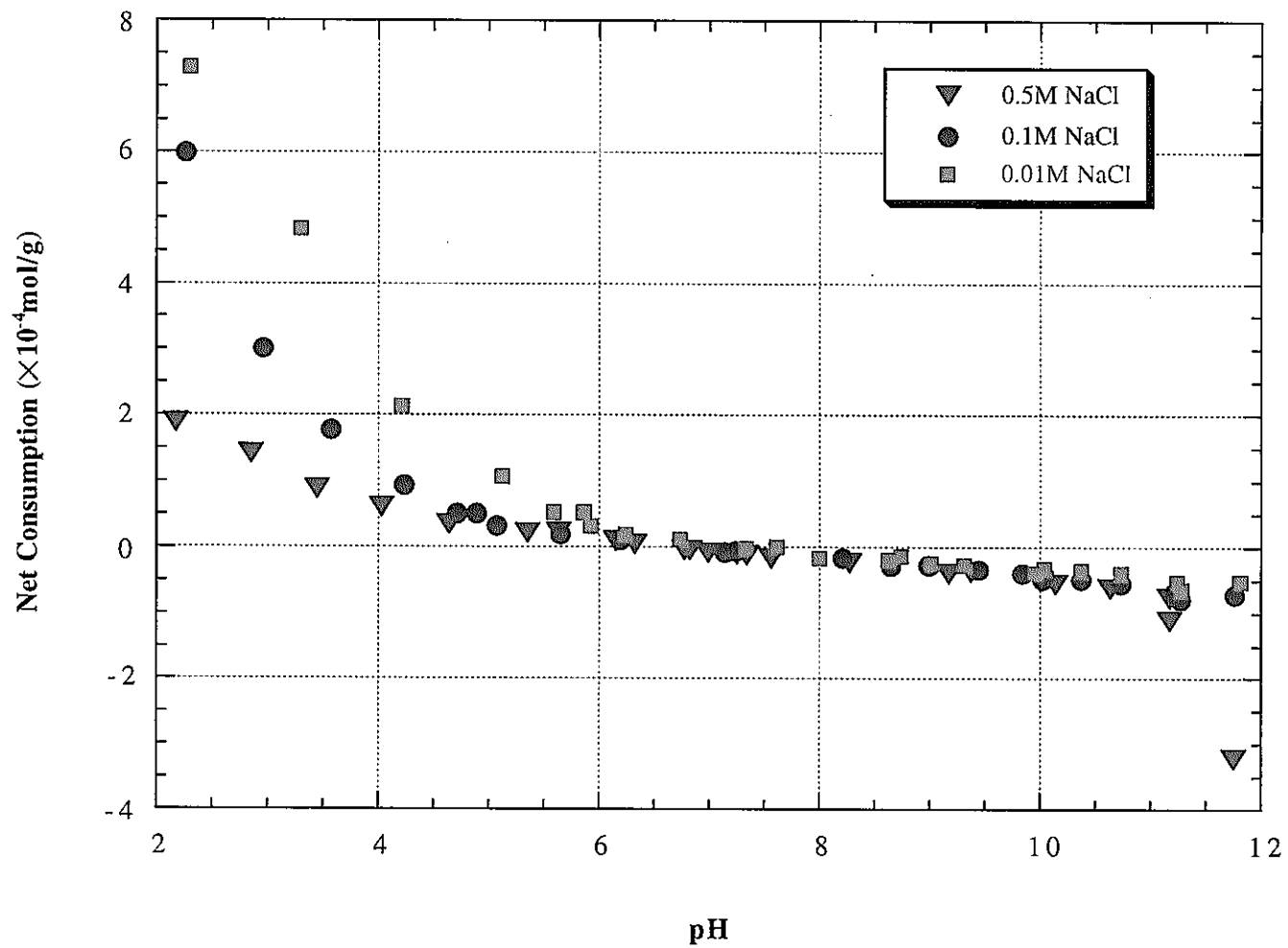
Acid titration					
No.	pH	滴定で加えたH ⁺ (mol/l)	逆滴定で加えたOH ⁻ (mol/l)	総H ⁺ 消費量 (mol/l)	総H ⁺ 消費量 (mol/g)
1	2.17	9.700E-03	8.498E-03	1.201E-03	1.877E-04
2	2.85	3.255E-03	2.358E-03	8.963E-04	1.401E-04
3	3.44	1.417E-03	8.598E-04	5.574E-04	8.710E-05
4	4.03	6.829E-04	2.952E-04	3.877E-04	6.059E-05
5	4.64	2.687E-04	4.655E-05	2.222E-04	3.472E-05
6	5.35	1.495E-04	1.022E-05	1.393E-04	2.177E-05
7	5.63	1.495E-04	6.770E-06	1.428E-04	2.231E-05
8	6.15	6.170E-05	2.271E-06	5.943E-05	9.287E-06
9	6.32	3.098E-05	1.051E-06	2.993E-05	4.678E-06
Base titration					
No.	pH	滴定で加えたOH ⁻ (mol/l)	逆滴定で加えたH ⁺ (mol/l)	総H ⁺ 消費量 (mol/l)	総H ⁺ 消費量 (mol/g)
10	6.77	3.374E-05	3.470E-06	-3.027E-05	-4.730E-06
11	6.82	3.374E-05	6.940E-06	-2.680E-05	-4.188E-06
12	6.99	6.725E-05	1.388E-05	-5.337E-05	-8.341E-06
13	7.34	1.005E-04	2.545E-05	-7.510E-05	-1.174E-05
14	7.25	1.005E-04	3.586E-05	-6.469E-05	-1.011E-05
15	7.56	1.336E-04	2.551E-05	-1.081E-04	-1.690E-05
16	8.27	2.056E-04	5.668E-05	-1.490E-04	-2.328E-05
17	9.37	4.018E-04	1.633E-04	-2.385E-04	-3.727E-05
18	9.17	4.018E-04	1.438E-04	-2.580E-04	-4.032E-05
19	10.14	8.005E-04	4.474E-04	-3.531E-04	-5.518E-05
20	10.63	1.393E-03	9.964E-04	-3.963E-04	-6.193E-05
21	11.17	3.321E-03	2.828E-03	-4.931E-04	-7.706E-05
22	11.17	3.321E-03	2.609E-03	-7.118E-04	-1.112E-04
23	11.75	9.897E-03	7.835E-03	-2.062E-03	-3.222E-04

表 4.4-5 0.1M NaCl 中でのスメクタイトに対する H⁺消費量

Acid titration					
No.	pH	滴定で加えたH ⁺ (mol/l)	逆滴定で加えたOH ⁻ (mol/l)	総H ⁺ 消費量 (mol/l)	総H ⁺ 消費量 (mol/g)
1	2.26	9.946E-03	6.288E-03	3.658E-03	5.984E-04
2	2.96	3.152E-03	1.418E-03	1.837E-03	3.005E-04
3	3.57	1.453E-03	3.733E-04	1.080E-03	1.766E-04
4	4.23	6.970E-04	1.291E-04	5.679E-04	9.292E-05
5	4.71	3.420E-04	3.633E-05	3.057E-04	5.001E-05
6	4.89	3.420E-04	3.162E-05	3.104E-04	5.078E-05
7	5.07	2.080E-04	1.701E-05	1.909E-04	3.124E-05
8	5.65	1.258E-04	1.009E-05	1.157E-04	1.893E-05
9	6.19	6.327E-05	2.165E-06	6.111E-05	9.997E-06
Base titration					
No.	pH	滴定で加えたOH ⁻ (mol/l)	逆滴定で加えたH ⁺ (mol/l)	総H ⁺ 消費量 (mol/l)	総H ⁺ 消費量 (mol/g)
10	7.14	6.896E-05	1.632E-05	-5.264E-05	-8.613E-06
11	7.24	6.896E-05	3.243E-05	-3.654E-05	-5.977E-06
12	8.21	1.370E-04	3.487E-05	-1.021E-04	-1.671E-05
13	8.65	2.108E-04	3.701E-05	-1.738E-04	-2.843E-05
14	8.99	2.108E-04	4.280E-05	-1.680E-04	-2.749E-05
15	9.44	3.032E-04	9.369E-05	-2.095E-04	-3.427E-05
16	9.84	4.121E-04	1.653E-04	-2.468E-04	-4.038E-05
17	10.02	5.487E-04	2.515E-04	-2.972E-04	-4.863E-05
18	10.04	5.487E-04	2.824E-04	-2.663E-04	-4.357E-05
19	10.37	8.209E-04	5.192E-04	-3.017E-04	-4.936E-05
20	10.73	1.428E-03	1.089E-03	-3.388E-04	-5.542E-05
21	11.21	3.406E-03	2.977E-03	-4.284E-04	-7.009E-05
22	11.27	3.406E-03	2.917E-03	-4.892E-04	-8.003E-05
23	11.76	1.015E-02	9.709E-03	-4.398E-04	-7.195E-05

表 4.4-6 0.01M NaCl 中でのスメクタイトに対する H⁺消費量

Acid titlation					
No.	pH	滴定で加えたH ⁺ (mol/l)	逆滴定で加えたOH ⁻ (mol/l)	総H ⁺ 消費量 (mol/l)	総H ⁺ 消費量 (mol/g)
1	2.30	9.880E-03	5.205E-03	4.674E-03	7.274E-04
2	3.30	3.315E-03	2.091E-04	3.106E-03	4.834E-04
3	4.21	1.443E-03	7.804E-05	1.365E-03	2.125E-04
4	5.12	6.924E-04	1.135E-05	6.810E-04	1.060E-04
5	5.59	3.398E-04	6.813E-06	3.330E-04	5.182E-05
6	5.86	3.398E-04	5.677E-06	3.341E-04	5.200E-05
7	5.92	2.066E-04	3.406E-06	2.032E-04	3.162E-05
8	6.24	1.249E-04	2.271E-06	1.227E-04	1.909E-05
9	6.73	6.215E-05	-6.982E-06	6.991E-05	1.088E-05
Base titlation					
No.	pH	滴定で加えたOH ⁻ (mol/l)	逆滴定で加えたH ⁺ (mol/l)	総H ⁺ 消費量 (mol/l)	総H ⁺ 消費量 (mol/g)
10	7.33	6.851E-05	4.858E-05	-1.993E-05	-3.101E-06
11	7.61	6.851E-05	6.824E-05	-2.624E-07	-4.083E-08
12	8.00	1.361E-04	2.892E-05	-1.072E-04	-1.668E-05
13	8.62	2.094E-04	8.444E-05	-1.250E-04	-1.945E-05
14	8.74	2.094E-04	1.185E-04	-9.094E-05	-1.415E-05
15	9.01	3.012E-04	1.400E-04	-1.613E-04	-2.509E-05
16	9.31	4.003E-04	2.266E-04	-1.776E-04	-2.764E-05
17	9.96	5.451E-04	2.961E-04	-2.489E-04	-3.874E-05
18	10.04	5.451E-04	3.386E-04	-2.065E-04	-3.213E-05
19	10.37	8.154E-04	5.898E-04	-2.256E-04	-3.511E-05
20	10.73	1.418E-03	1.164E-03	-2.547E-04	-3.964E-05
21	11.24	3.383E-03	3.045E-03	-3.376E-04	-5.254E-05
22	11.28	3.345E-03	2.934E-03	-4.160E-04	-6.473E-05
23	11.81	1.008E-02	9.749E-03	-3.326E-04	-5.176E-05

図4.4-1 スメクタイトによるH⁺消費量

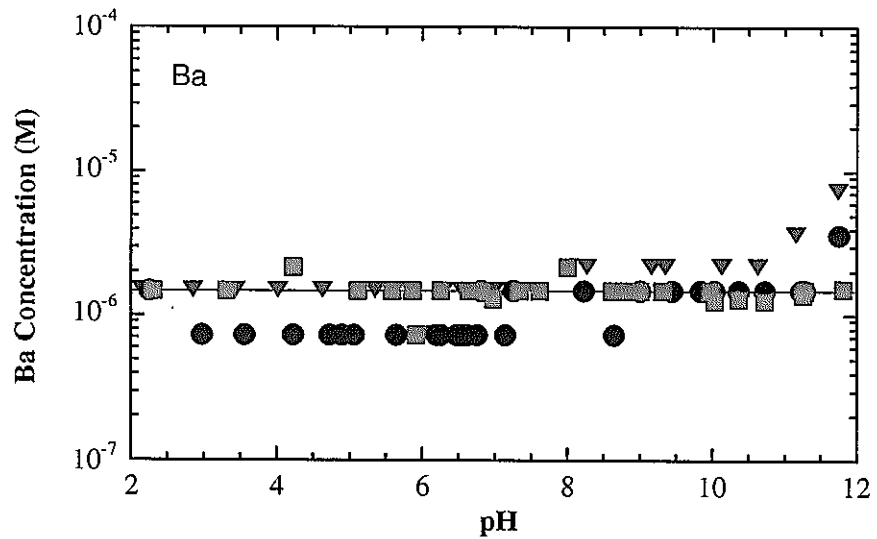
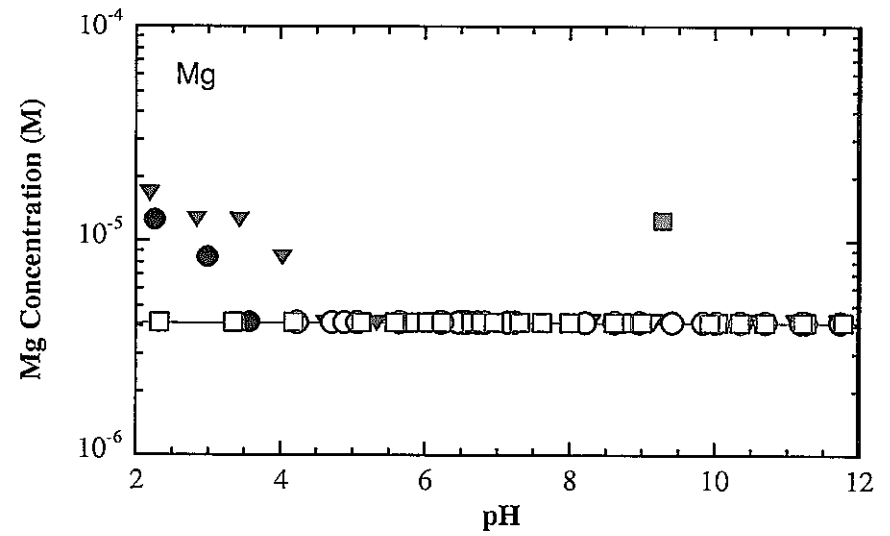
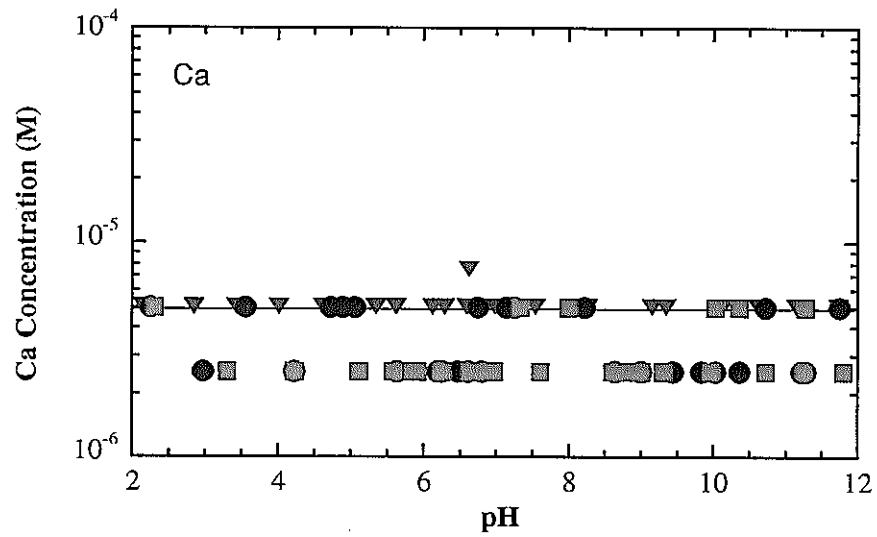


図4.4-2 スメクタイトから浸出したMg、Ca、Baの濃度

▼; 0.5M NaCl、●; 0.1M NaCl、■; 0.01M NaCl、白抜きは検出下限値、実線は推定される定量下限値

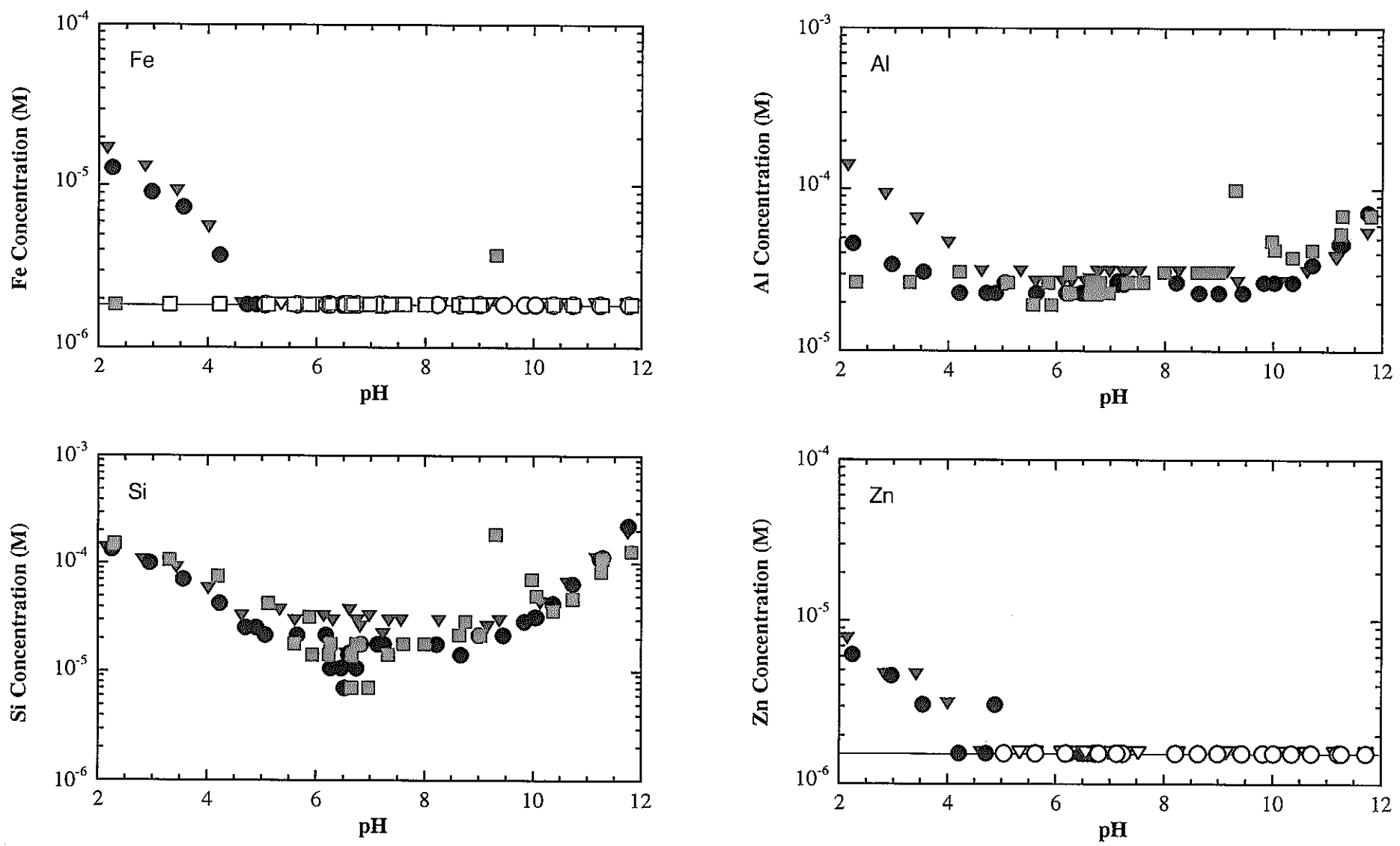


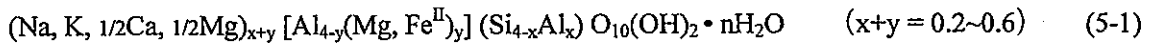
図4.4-3 スメクタイトから浸出したFe、Al、Si、Znの濃度

▼; 0.5M NaCl、●; 0.1M NaCl、■; 0.01M NaCl、白抜きは検出下限値、実線は推定される定量下限値

5. 電気二重層およびイオン交換モデルによるモデル化

5.1 スメクタイトに対する陽イオンの吸着挙動のモデル化

スメクタイトは、層状の水和したアルミノケイ酸塩鉱物で、本論で用いている、モンモリロナイト-バイデライト系列のスメクタイトは、3章で述べたように、以下の構造式で示すことができる。



基本的な骨格は、 SiO_4 四面体+ AlO_6 八面体+ SiO_4 四面体の組み合わせで成り立っており、これらの骨格同士が一定の層間を保って並んでいる。 SiO_4 四面体中にはAl、 AlO_6 八面体にはFeやMgが置換し、負の固定電荷を形成し、層間に吸着した陽イオンと電氣的にバランスを保っている。層間に吸着する陽イオンは主に Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} である。これらの陽イオンは、非常に弱い吸着であるため、溶液中の陽イオンと容易にイオン交換を起こすと考えられている（例えば、白水, 1988）。一方、スメクタイトと類似した構造を持つと考えられる黒雲母、緑泥石についても、 SiO_4 四面体+ AlO_6 八面体+ SiO_4 四面体の組み合わせで成り立っているが、これらの両者には層間の交換性陽イオンが存在しない（例えば、白水, 1988）。これらのアルミノケイ酸塩鉱物での吸着サイトは主に、結晶端面のシラノール基(SiOH)、アルミノール基(AlOH)、風化による被覆によって生成される鉄水和基(FeOH)等である。シラノール基は等電点が小さいと考えられているため、地質環境中ではシラノール基は主に陽イオン吸着に寄与すると考えられる。シラノール基による陽イオン吸着は(5-2)式のように示される。



このような吸着は、層間へのイオン交換と異なり、吸着にpH依存性がある。陰イオン吸着は正に帯電したサイトを持つアルミノール基や鉄水和基(FeOH)へ吸着する。これらは等電点が高く、地質環境中で正負両方のサイトを形成しやすい。アルミノール基および鉄水和基(FeOH)への陰イオンの吸着は(5-3)および(5-4)式のように示される。これらの吸着サイトへの核種の吸着挙動にもpH依存性がある。



上述した反応はすべて電気的な反応であり、可逆な反応であると考えられている。しかし、スメクタイトへの核種の吸着には不可逆な反応も多く知られている。これらの吸着サイトには、スメクタイト層間中に存在する六員環内部が考えられている。六員環は Si-O 四面体同志が平面的に結合する際に生じた正六角形の細孔で、この細孔に入り込む形で吸着するイオンがある。このような吸着サイトへ吸着する核種としては、 K^+ が知られている。

H^+ は Na^+ 、 K^+ と同じ1価の陽イオンであるため、陽イオン交換を起こしやすい元素であると考えられる。さらに、表面水和基にも水和しやすい性質を持つと考えられる。

5.1.1 モデルの選択

4章で述べたように、滴定時におけるスメクタイトに対する H^+ の吸着量は、低 pH 側では NaCl 濃度によって変化するものの、中性から高 pH 側では変化しないことが観察された。これは、低 pH 側で H^+ が Na^+ と吸着サイトを競合する形で吸着していることを示している。また、中性から高 pH 領域では Na^+ とは競合しない形で吸着していることが推定される。スメクタイトに対する H^+ 吸着モデルでは、このような吸着サイトとしてスメクタイト層間のイオン交換サイトを仮定することとした。また、 H^+ 吸着量は pH に依存し、pH の上昇に伴って吸着量が減少することが確認されたが、このような吸着サイトとしてスメクタイト結晶端面の両性水和基を仮定した。本サイトでは H^+ 吸着量は NaCl 濃度によって影響を受けないことから、本サイトへの Na^+ の吸着は仮定しなかった。

以上の結果から、本研究ではモデルを簡素化するために、 H^+ とスメクタイト層間の Na^+ との陽イオン交換反応と H^+ の表面水和基への吸着の2種類のモデルを組み合わせて解析を行った。

5.1.2 陽イオン交換モデル

固相中の陽イオン Na^+ と液相中の陽イオン H^+ の交換反応は、(5-5)式のように示すことができる。



ここで、Z は固相中のイオン交換吸着サイトを示す。このときの反応定数は、以下のように記述することができる。

$$K = \frac{\{ZH\} \{Na^+\}}{\{ZNa\} \{H^+\}} \quad (5-6)$$

ここで、{}内は、活量を示す。(5-6)式では、溶存種 Na^+ と H^+ の活量は既存の活量係数補正式 (例えば、Davies の式) 等を用いることによって容易に計算することができる。しかし、表面化学種である ZH、ZNa については厳密な定義がなされていない。そのため、当量分率モデル、モル分率モデル等の簡易モデルがこれらの現象を理解するために導入されている。当量分率を用いたイオン交換モデルについては、多くの文献で詳細に述べられているため (例えば、Fletcher and Sposito, 1989)、ここでは概要を示す。

当量分率を用いて、(5-6)式を書き直すと、熱力学的反応定数 (以下イオン交換平衡定数と表記) は、(5-7)式のようになる。

$$K_{(\text{Na}-\text{H})} = \frac{\overline{X}_{\text{H}}[\text{Na}^+]f_{\text{H}}\gamma_{\text{Na}}}{\overline{X}_{\text{Na}}[\text{H}^+]f_{\text{Na}}\gamma_{\text{H}}} \quad (5-7)$$

ここで、 $\overline{X}_{\text{H}}, \overline{X}_{\text{Na}}$ は、スメクタイト中のイオンの当量分率であり、 $f_{\text{H}}, f_{\text{Na}}$ はその活量係数である。本係数は、純粋なイオン型であるときは1で表すことができる。[]内はモル濃度で表され、 $\gamma_{\text{H}}, \gamma_{\text{Na}}$ はその活量係数である。

5.1.3 表面錯体モデル

表面錯体モデルについては、近年多くの研究がなされ、様々な種類のモデルが提唱されている (例えば、Kent et al. (1988) に詳細なレビューがある)。いずれのモデルにおいても、固相-液相界面での質量作用式、表面電荷保存式、表面サイト数保存式、電気二重層を記述する電気化学方程式が用いられている。中でも拡散層モデルは比較的単純なモデルであり、未知のパラメータが少ないため、表面電気化学挙動を簡易に表現するためには好都合である。拡散層モデルの詳細は Dzombak and Morel (1990) 等に詳しいため、本章ではその概略を記述する。

拡散層モデルは、電荷が固定されている固相の界面に存在する液相中の電荷が、熱運動により拡散的に分布している状態 (いわゆる Gouy-Chapman の理論) を記述したものであり、表面電荷密度と表面電位は以下の関係にある。

$$\sigma = 0.1174 \text{ C}^{1/2} \sinh(Z\Psi \cdot 19.46) \quad (5-8)$$

ここで、 σ は表面電荷密度 (C/m^2)、 C は電解質モル濃度、 Z は電解質の電荷および Ψ は表面電位 (V) である。

表面水和基の酸解離反応については、以下のように定義する。



ここで、 $\equiv \text{SOH}$ は中性の表面水和基、 $\equiv \text{SOH}_2^+$ は正に帯電した表面水和基、 $\equiv \text{SO}^-$ は負に帯電した表面水和基を示している。

また、固液界面での H_s^+ の活量は、バルクの H_b^+ の活量と、以下の関係にある。

$$\{\text{H}_s^+\} = \{\text{H}_b^+\} \exp\left(-\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad (5-11)$$

ここで、 F はファラデー定数(96493C/mol)、 R は気体定数(8.314J/mol/K)および T は絶対温度(K)である。

質量作用式では、(5-2)、(5-3)式の反応定数は、以下のようになる。

$$K_{(+)} = \frac{[\equiv \text{SOH}_2^+]}{[\equiv \text{SOH}] \cdot \{\text{H}_b^+\}} \exp\left(\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad (5-12)$$

$$K_{(-)} = \frac{[\equiv \text{SO}^-] \cdot \{\text{H}_b^+\}}{[\equiv \text{SOH}]} \exp\left(-\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad (5-13)$$

以上、イオン交換モデルと表面錯体モデルの概要について記述した。モデル計算結果および他の研究者との比較については、5.2章で述べる。

5.1.4 計算条件

モデル計算に用いるパラメータは 0.1M NaCl 溶液中での滴定結果からフィッティングによって導出した。フィッティングに用いたデータは $4 < \text{pH} < 11$ の領域で得られたものである。これは、スメクタイトから溶出した元素濃度分析から、これ以外の領域ではスメクタイト自体の溶解反応が生じている可能性が指摘されたためである。パラメータフィッティングに際しては、最初に $K_{(+)}$ 、 $K_{(-)}$ 、サイト濃度等を求めるため、 $\text{pH}=6.19$ より高いデータについてフィッティングを行い、これらの値を導出した。次に、 $4 < \text{pH} < 11$ のすべてのデータを用いて $K_{(\text{Na-H})}$ の導出を行った。イオン交換サイト(Z)は、イオン交換容量の値を用いた。フィッティングにはデータフィッティングコード FITEQL (Westall, 1982)を用いた。また、静電項を伴う表面錯体反応の計算には地球科学コード HYDRAQL (Papelis et al., 1988)を用いた。なお、0.01 および 0.1M NaCl 溶液中での H^+ の活量係数は Davies の式を用いて計算し、

0.5M NaCl 溶液中での H^+ の活量係数は Specific Ion Interaction Theory (S.I.T) を用いて計算した。活量補正式の取り扱いおよび計算に用いたイオン相互作用定数は Grenthe et al. (1997) にまとめられているものを使用した。

5.2 解析

5.2.1 BET 法によって得られた表面積を用いた解析

本解析では、まず、実験的に得られていないパラメータをフィッティングによって求めることとした。フィッティングの対象となったパラメータは、 $\log K_{(+)}$ 、 $\log K_{(-)}$ 、 $\log K_{(Na-H)}$ 、表面水和基に対する収着サイト濃度である。スメクタイトの比表面積は BET 法によって得られた値、イオン交換サイトの濃度は陽イオン交換容量(110.8 meq/100g)を用いた。

FITEQL によって計算されたパラメータを表 5.2-1 に、これらの値を用いて計算される滴定曲線を図 5.2-1(a)にそれぞれ示す。計算結果は、実験結果に対し、おおむねよい整合を得ることができた。本計算では、BET 法によって得られた表面積とスメクタイトの表面水和基の存在する面を等価と仮定しているが、スメクタイトの外表面は、 $Si-O_4$ 四面体で構成されるシート状のスメクタイト結晶底面とスメクタイトの結晶端面の総和で表されることが推定される。スメクタイトの表面水和基はスメクタイトの結晶端面に存在することが考えられ、BET 法で得られる表面積はスメクタイトの結晶端面の表面積とは等価でないことが考えられる。このため、計算によって求めた結晶端の表面積を仮定した解析を次節に述べる。

表 5.2-1 各解析ケースと得られたパラメータ

	BET 法によって得られた 表面積を用いた解析	計算によって求めた 表面積を用いた解析	収着サイト濃度を固定 した解析
$\log K_{(+)}$	5.96	6.01	5.674
$\log K_{(-)}$	-7.661	-5.968	-7.916
$\log K_{(H-Na)}$	1.79	2.24	1.88
SOH(mol/g)	3.50E-05	4.99E-05	6.48E-05*
Area (m ² /g)	55.28*	3*	29

*; 固定したパラメータ

5.2.2 計算によって求めた表面積を用いた解析

3.9 章で述べたように、スメクタイトの幾何形状から計算されるスメクタイト結晶端面の表面積は約 3m²/g である。本解析では BET 法による比表面積の代わりにこの値を用いてパ

ラメータを導出した。

FITEQL によって計算されたパラメータを表 5.2-1 に、これらの値を用いて計算される滴定曲線を図 5.2-1(b)にそれぞれ示す。計算結果は、BET 法によって得られた値を基に計算結果 (図 5.2-1(a)) と比べると、実験値との整合が、わずかではあるが悪くなっている。表面積については、Bradbury and Baeyens (1995)は BET 法で得られた値である $32\text{m}^2/\text{g}$ を、Wieland et al. (1994)は $3\text{m}^2/\text{g}$ (BET 法で得られた値の 9.5%) を、Zachara and Smith (1994)は BET 法で求めた比表面積の 30%をそれぞれ与えており、いずれにしても幾何形状から推定される表面積よりも高い値の方が実験値をよく説明している結果となっている。この理由のひとつとして、粒子の幾何形状が実施には複雑で、円柱を仮定した結晶端比表面積は過少に見積もられている可能性があると考えられる。また、比表面積の見積りは、結果として表面電荷密度と密接に関係している。スメクタイトのように粒子自体が永久電荷を持つ場合には、永久電荷が、表面サイトでの反応に寄与する表面電荷密度に対し、なんらかの影響をおよぼしている可能性がある。いずれにしても、 H^+ と相互作用をするスメクタイトのみかけの表面積を特定することは本データのみからは困難であるため、表面積をパラメータとした別の解析を実施することとした。

5.2.3 収着サイト濃度を固定した解析

スメクタイト結晶端面の収着サイト濃度は、多くの研究者によって算出され、その値はおおむね $2\sim 9\times 10^5\text{mol/g}$ と得られており、データのばらつきが少なく、比較的信頼性が高いと考えられる。特に、Zachara and Smith (1994)は、粒径測定とその構造から詳細な検討がなされている。彼らは収着サイトをさらに細分化し、 Si-O_4 四面体に起因する Si-OH サイト、 Al-O 八面体に起因する Al-OH サイトそれぞれに対して収着サイト濃度を $2.69\times 10^5\text{mol/g}$ 、 $2.24\times 10^5\text{mol/g}$ と求めている。これらをあわせた収着サイト濃度は陽イオン交換容量に対して約 6%、フィッティングによって得られたイオン交換サイトに対し約 6.8%となっている。彼らは電気三重層モデルを適用しており、結晶端に対する Na^+ の収着も考慮しているため、イオン交換サイトは陽イオン交換容量の約 87.7%と計算されている。

本研究では、前述したように高 pH 領域で H^+ の収着/解離量に Na^+ 濃度の影響がないことから、スメクタイト結晶端面に Na^+ が収着しないモデルを構築した。これは結晶端面への Na^+ 収着を否定したものではなく、 H^+ とスメクタイト表面の反応を議論する際に Na^+ の収着による影響が少ないことを示したものである。この結果、本実験系においては、収着モデルを構築する上で、 Na^+ が収着し得るイオン交換サイト濃度を陽イオン交換容量と等価であると仮定している。

また、4.4.1 章での議論のように、本滴定実験でも高 pH 側では H^+ 収着量が pH の上昇とともに一定となる傾向が確認され、このときの収着量が約 $5\sim 7\times 10^5\text{mol/g}$ であった。この濃度は、スメクタイト結晶端の表面水和基のサイト濃度を間接的に示す値であると推定さ

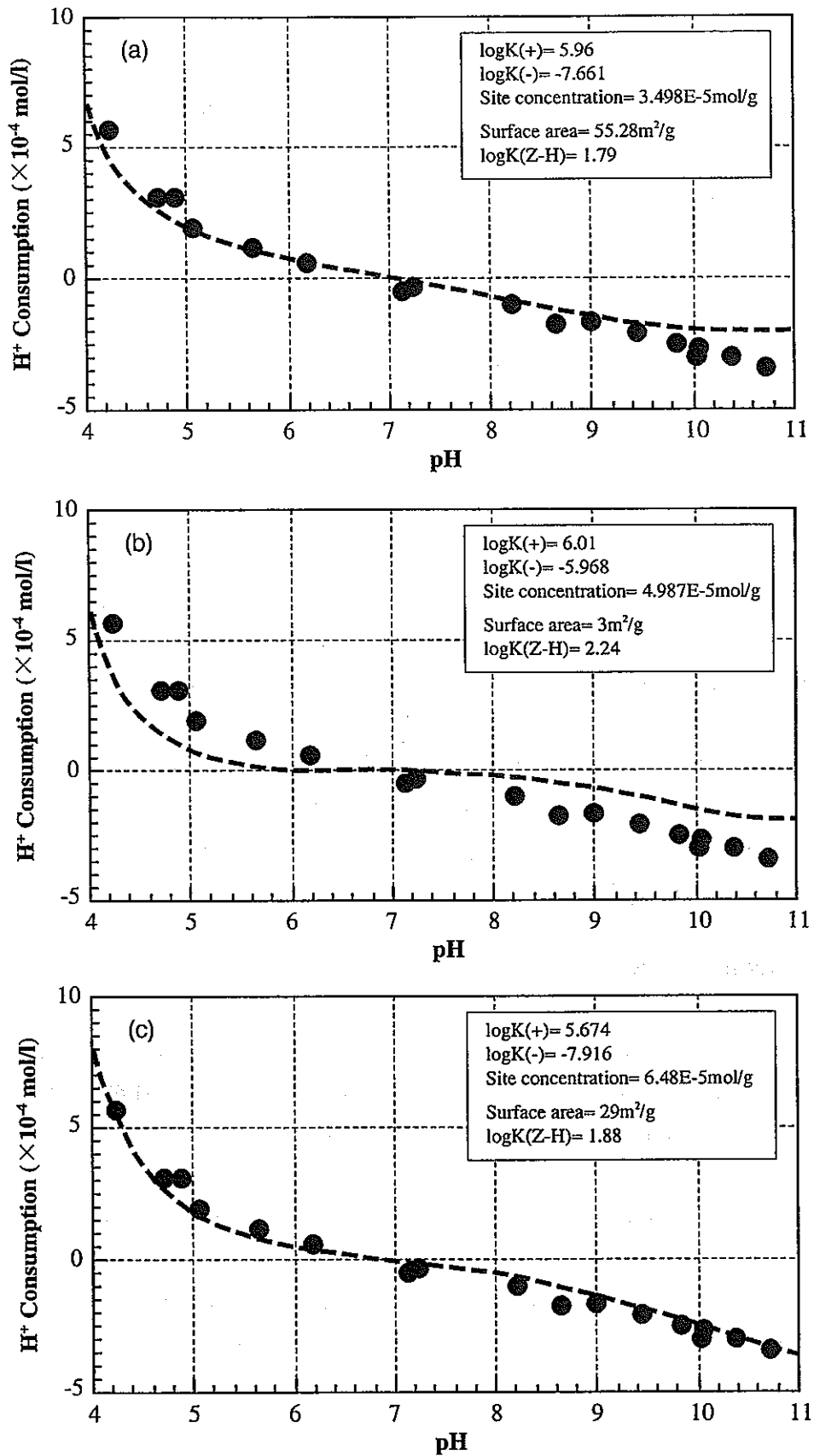


図5.2-1 イオン交換および表面錯体モデルに基づくモデル計算結果

- (a) 表面積 55.28 m²/g を固定し、残りのパラメータをフィッティング
- (b) 表面積 3 m²/g と固定し、残りのパラメータをフィッティング
- (c) サイト濃度を固定し、残りのパラメータをフィッティング

れる。本実験では、飽和 H^+ 収着量が得られていないため、その値を厳密に議論することは困難であるが、この値は CEC の 4.6~6.5% に相当し、Zachara and Smith (1994) の得た値(6%)とも整合性がある。このため、結晶端面の収着サイト濃度については、Zachara and Smith (1994) によって得られた Si-OH サイトおよび Al-OH サイトをあわせた収着サイト濃度の陽イオン交換容量に対する割合を参照し、陽イオン交換容量に対して約 6% の値を与えることとした。

FITEQL によって計算されたパラメータを表 5.2-1 に、これらの値を用いて計算される滴定曲線を図 5.2-1(c) にそれぞれ示す。計算結果は、図 5.2-1(a), (b) と比べると、実験値とよい整合が得られた。

5.3 解析結果

収着サイト濃度を固定した解析によって得られたパラメータを基に、0.5 および 0.01M NaCl 溶液中で得られたスメクタイトに対する H^+ の滴定曲線を計算した結果を図 5.3-1 に示す。計算によって得られた滴定曲線は、0.5M NaCl 中では実験結果とよく一致したが、0.01M NaCl 溶液中の滴定曲線は、高 pH 側ではよく一致したものの、 $pH < 6$ ではわずかに実験値と一致しない結果となった。溶液中での収着サイト濃度の分布を図 5.3-2 に示す。スメクタイト結晶端面に存在する表面水和基の分布はイオン濃度ごとに若干異なるものの、おおむね一致している。しかし、イオン交換サイトに収着する H^+ の濃度はイオン濃度によって大きく異なる結果となり、 $pH=4$ では 0.5M NaCl 溶液中で CEC の 1.9%、0.1M NaCl 溶液中で CEC の 8.8%、0.01M NaCl 溶液中で CEC の 39.9% を占める結果となった。

5.4 他の研究者との比較

スメクタイトの表面特性については、スメクタイトに対する核種の収着挙動をモデル化するために、過去にも様々な手法で評価されてきた。本節では、本研究によって得られた値と他の研究者が取得した値とを比較するとともに、表面特性値の汎用性について議論を行う。

スメクタイトの表面特性を滴定法によって詳細に研究した例として Bradbury and Baeyens (1995)、Wieland et al. (1994)、Zachara and Smith (1994) 等が挙げられる。Bradbury and Baeyens (1995) では、本研究と同様に逆滴定法を用いてスメクタイトの表面特性値を評価している。彼らの用いた電気二重層モデルは、2種類の収着サイトを仮定し、バルクの H^+ の活量と固液界面での H^+ の活量を等しいと仮定する（いわゆる“静電項”を考慮しない）ところが特徴的である。また、彼らは我々が仮定したようなスメクタイト層間への H^+ の収着は、彼らの実験条件においては影響しないとして、モデル上考慮していない。Wieland et al. (1994) では、逆滴定を行わない一般的な滴定法を用いてスメクタイトに対する H^+ の収着量を評価

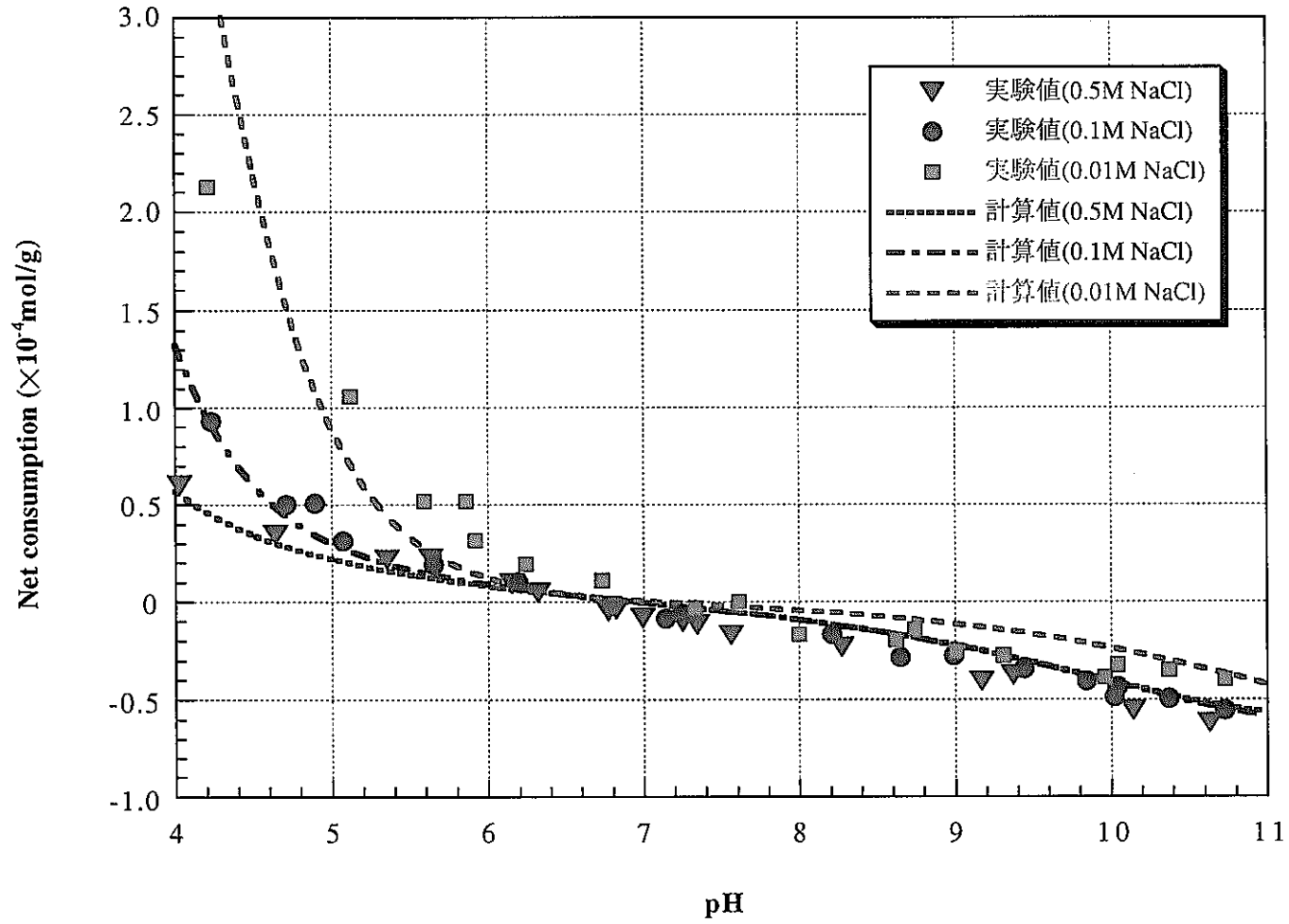


図5.3-1 滴定曲線およびモデルによる予測結果

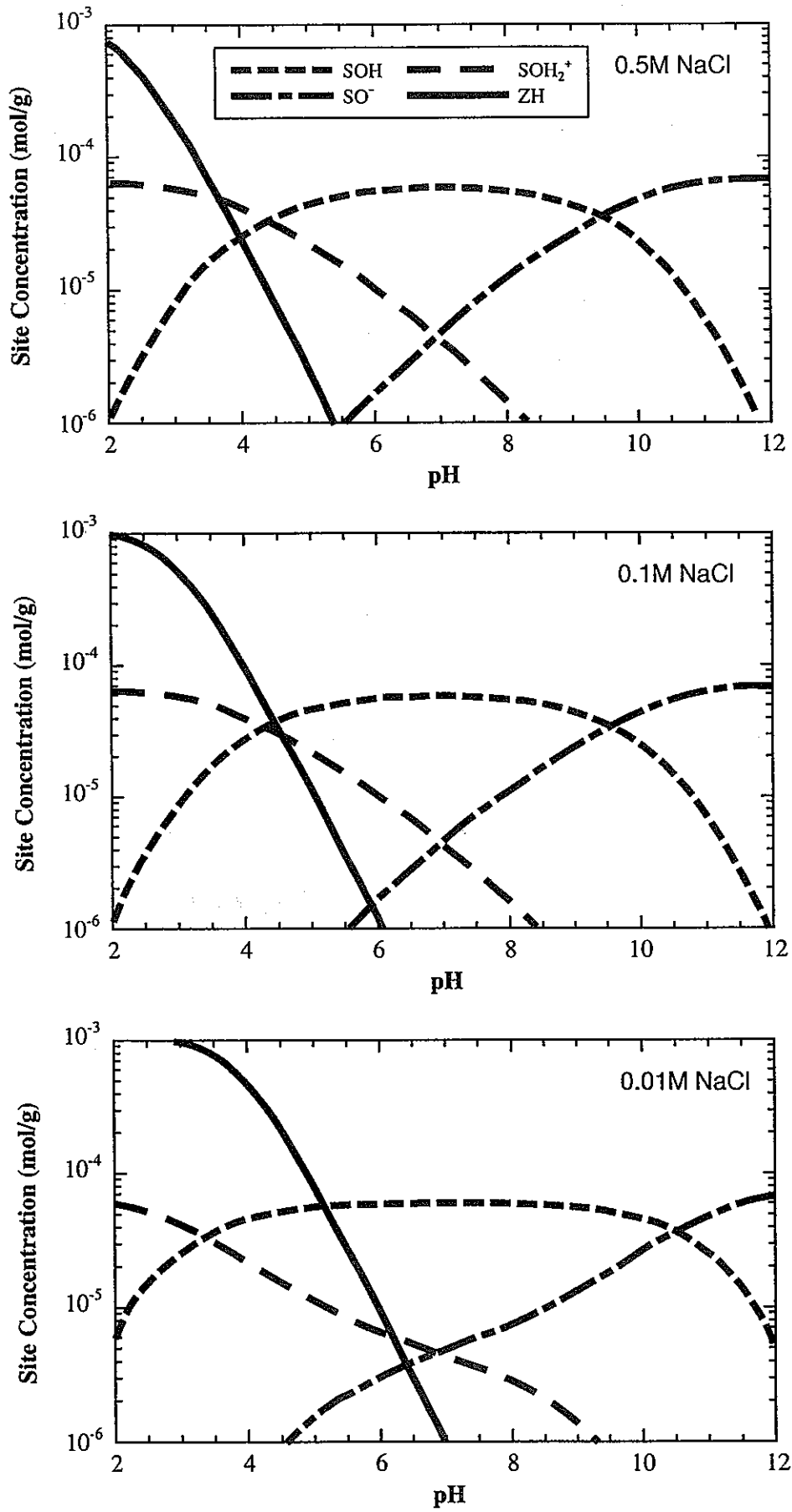


図5.3-2 収着サイトの濃度分布

している。電気二重層モデルは、拡散層モデルを用いており、スメクタイト層間への H^+ の吸着をイオン交換モデルとして取り込んでいる。本研究で仮定したモデルは Wieland et al. (1994) で用いられているモデルを基本的に踏襲したものである。この他に、Zachara and Smith (1994) では、Cd のスメクタイトに対する吸着挙動を評価するために電気三重層モデルを導入しており、その際に滴定法によって得られた SiO_2 と Al_2O_3 の表面特性値からスメクタイトの表面特性値を推定している。Bradbury and Baeyens (1995)、Wieland et al. (1994)、Zachara and Smith (1994) で評価されたスメクタイトの表面特性値について表 5.4-1, 5.4-2, 5.4-3 にそれぞれまとめる。

また、これらの値を用いて、本研究で実施した滴定条件でのスメクタイトに対する H^+ の吸着量を計算した結果を図 5.4-1 に示す。本計算では、固液比と電解質濃度については実験条件を与え、その他のパラメータはそれぞれの研究者によって与えられている値を用いた。また、モデルについてもそれぞれの研究者によって提案されているモデルを用いた。

計算の結果、Bradbury and Baeyens (1995) によって与えられたスメクタイト表面特性値および吸着モデルは、本研究で得られた滴定曲線をおおむね評価しうることが示されたが、Wieland et al. (1994)、Zachara and Smith (1994) で与えられたスメクタイトの表面特性値は、本研究で得られた滴定曲線とは一致しない結果となった。

表 5.4-1 Bradbury and Baeyens (1995) で用いられたスメクタイト表面特性値

Surface Complexation Model	拡散層モデル (静電項含まず)
<u>Edge-site concentration</u>	
Strong: $\equiv S^S OH$ (mol/g)	2.0E-06
Weak 1: $\equiv S^{W1} OH$ (mol/g)	4.0E-05
Weak 2: $\equiv S^{W2} OH$ (mol/g)	4.0E-05
Surface Area (m^2/g)	32
Reaction	logK
<u>Edge-site reactions</u>	
$S^S OH + H^+ = S^S OH_2^+$	4.5
$S^S OH = S^S O^- + H^+$	-7.9
$S^{W1} OH + H^+ = S^{W1} OH_2^+$	4.5
$S^{W1} OH = S^{W1} O^- + H^+$	-7.9
$S^{W2} OH + H^+ = S^{W2} OH_2^+$	6.0
$S^{W2} OH = S^{W2} O^- + H^+$	-10.5

表 5.4-2 Wieland et al. (1994)で用いられたスメクタイト表面特性値

Surface Complexation Model	拡散層モデル
<i>Edge-site concentration</i>	
SOH(mol/g)	2.8E-05
Surface Area (m ² /g)	3
<i>Ion-exchange-site concentration</i>	
Z(mol/g)	2.2E-05
Reaction	logK
<i>Edge-site reactions</i>	
SOH + H ⁺ = SOH ₂ ⁺	5.4
SOH = SO ⁻ + H ⁺	-6.7
<i>Ion-exchange-site reactions</i>	
ZNa + H ⁺ = ZH + Na ⁺	4.6

表 5.4-3 Zachara and Smith (1994)で用いられたスメクタイト表面特性値

Surface Complexation Model	電気三重層モデル
<i>Edge-site concentration</i>	
SiOH(mol/g)	2.24E-05
AlOH(mol/g)	2.69E-05
Surface Area (m ² /g)	9.3
Reaction	logK
<i>Edge-site reactions</i>	
SiOH + H ⁺ = SiOH ₂ ⁺	-0.95
SiOH = SiO ⁻ + H ⁺	-6.65
SiOH + Na ⁺ = SiO ⁻ - Na ⁺ + H ⁺	-6.6
AlOH + H ⁺ = AlOH ₂ ⁺	5.7
AlOH = AlO ⁻ + H ⁺	-11.5
AlOH + Na ⁺ = AlO ⁻ - Na ⁺ + H ⁺	-9.2

5.5 議論

本研究で得られたスメクタイトの表面特性値は、Bradbury and Baeyens (1995)、Wieland et al. (1994)、Zachara and Smith (1994)で得られた値と異なる結果となった。しかし、Bradbury and Baeyens (1995)のモデルおよびパラメータを用いても十分評価が可能であることが示された。これは、モデルよりも滴定曲線自体がよく一致していた点にあると考えられる。本研

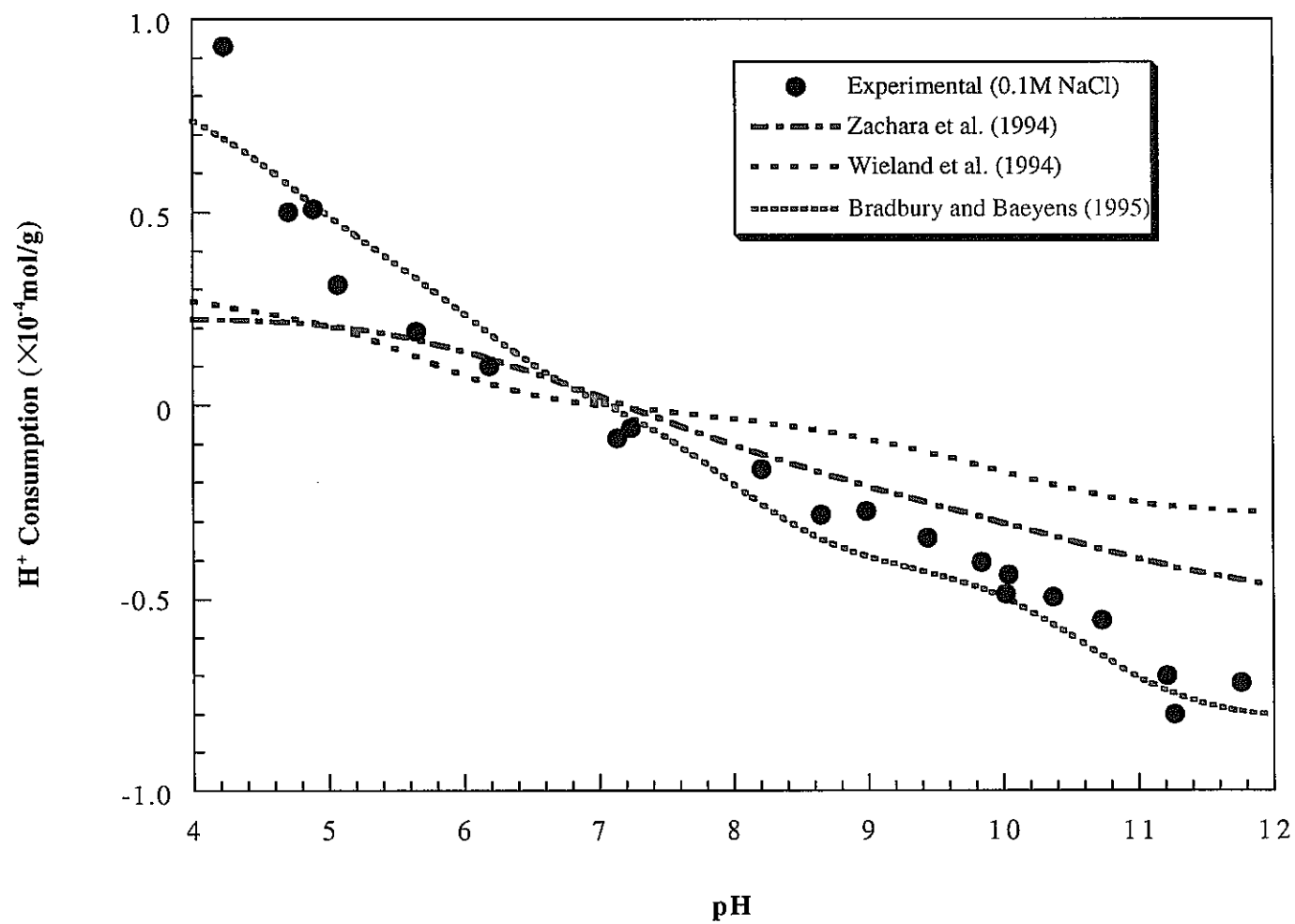


図5.4-1 他の研究者のモデルおよびパラメータを用いた解析結果

究で得られた滴定曲線と Bradbury and Baeyens (1995)で得られた曲線をあわせて図 5.5-1, 5.5-2 に示す。一方、Wieland et al. (1994)、Zachara and Smith (1994)で得られたスメクタイトに対する H^+ の収着量は、本研究で得られたものより少ないことが推定される。これは、イオン交換および表面水和基に対する収着サイトが本研究で見積もられた値より小さいことから推定されるものである。この原因として、本研究および Bradbury and Baeyens (1995)は、各 pH に対して独立のバッチを用意するバッチ法による滴定を実施しており、十分時間反応が進行しているのに対し、Wieland et al. (1994)等のデータは、連続滴定であることから、バッチ法に比べ、各点での反応時間が短いことが考えられる。また、これらの比較結果から、スメクタイトと H^+ との相互作用においては、スメクタイト自体の持つイオン交換容量および結晶端面の表面水和基といった収着容量が重要な役割を果たすことがわかる。

本研究で得られたイオン交換サイト、スメクタイト結晶端面の表面水和基の数および表面積を用いて、Wieland et al. (1994)、Zachara and Smith (1994)で用いたモデルおよび反応定数を用いた解析を実施した結果を図 5.5-3 に示す。Zachara and Smith (1994)では表面水和基を 2 種類考慮していたため、本研究で得られたサイト数を Zachara and Smith (1994)で得られた個々のサイト数の比で分割して与えた。本来、反応定数は収着サイト濃度や表面積とともに得られるものであり、個々に独立して用いるものではないため、ここで得られた結果が有意な議論にはならないが、反応定数の変動を考察する意味であえてこのような解析を実施した。Zachara and Smith (1994)で得られたデータセットおよびモデルを用いた結果、計算結果は本研究で得られた値をよく説明しうるものであることが確認された。一方、Wieland et al. (1994)で得られた値を用いて行った計算結果は、実験結果と大きく異なることが確認された。これは、イオン交換反応定数が本研究で得られた値より約 630 倍も大きいためと考えられる。Wieland et al. (1994)では、このイオン交換反応定数を導出する際に、陽イオン交換容量も同時にフィッティングを行っており、実測値の約 2% の値を与えている。この理由として、彼らの実験条件（連続滴定）では、反応時間が不十分であり、イオン交換サイトの一部分しか交換にあずかっていなかったものと推定される。

スメクタイトと H^+ との相互作用については、本研究で用いたモデルおよび得られたイオン交換反応定数 ($K_{(Na-H)}$)、表面錯体平衡定数 ($K_{(+)}$, $K_{(-)}$)、イオン交換サイト数 (Z)、スメクタイト結晶端面の表面水和基の数 ($\equiv SOH$)、表面積といったデータセットはおおむね妥当な値であると考えられる。また、他の研究者のモデルおよびデータセットについても、Bradbury and Baeyens (1995)、Zachara and Smith (1994)で得られたものについては、実験に用いたスメクタイトの物理化学的特性を考慮することによって十分スメクタイトと H^+ との相互作用を評価しうると考えられる。

本研究で用いたモデルは Bradbury and Baeyens (1995)、Zachara and Smith (1994)で用いたモデルより単純であり、その分不確実なパラメータが少ない。これは、今後放射性廃棄物処分に関わる安全評価等で、地下水とベントナイトの反応を予測する際に、モデルを選定する上で重要な要素となることが考えられる。

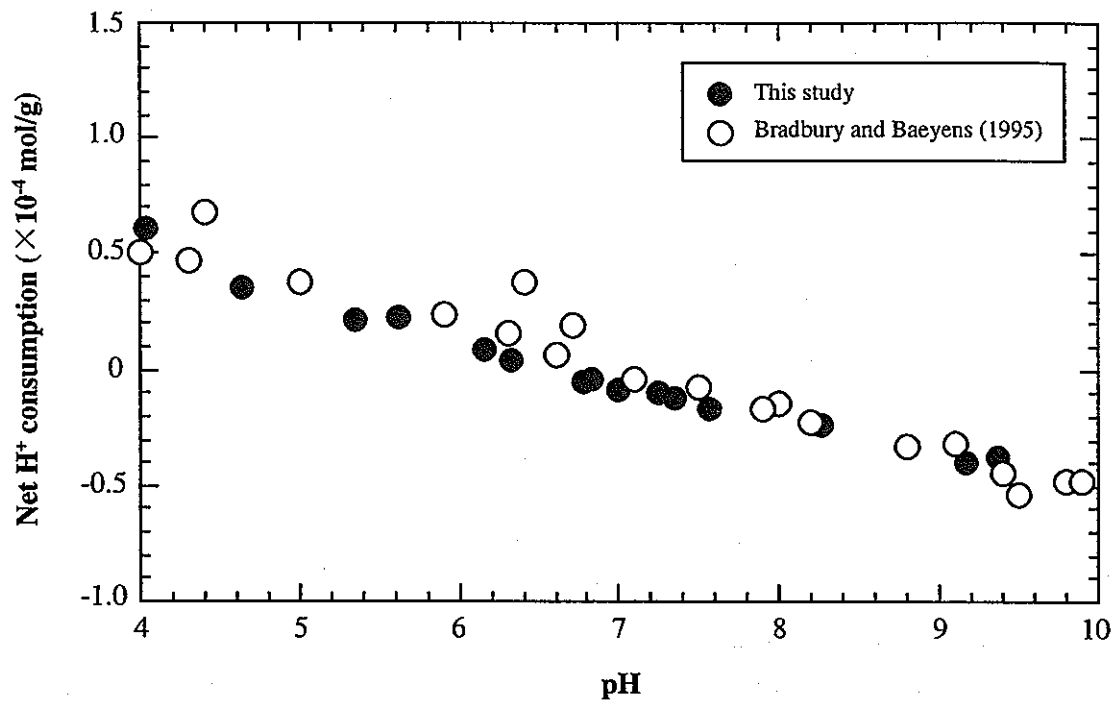


図5.5-1 0.5M NaCl溶液中でのスメクタイトに対するH⁺の消費量

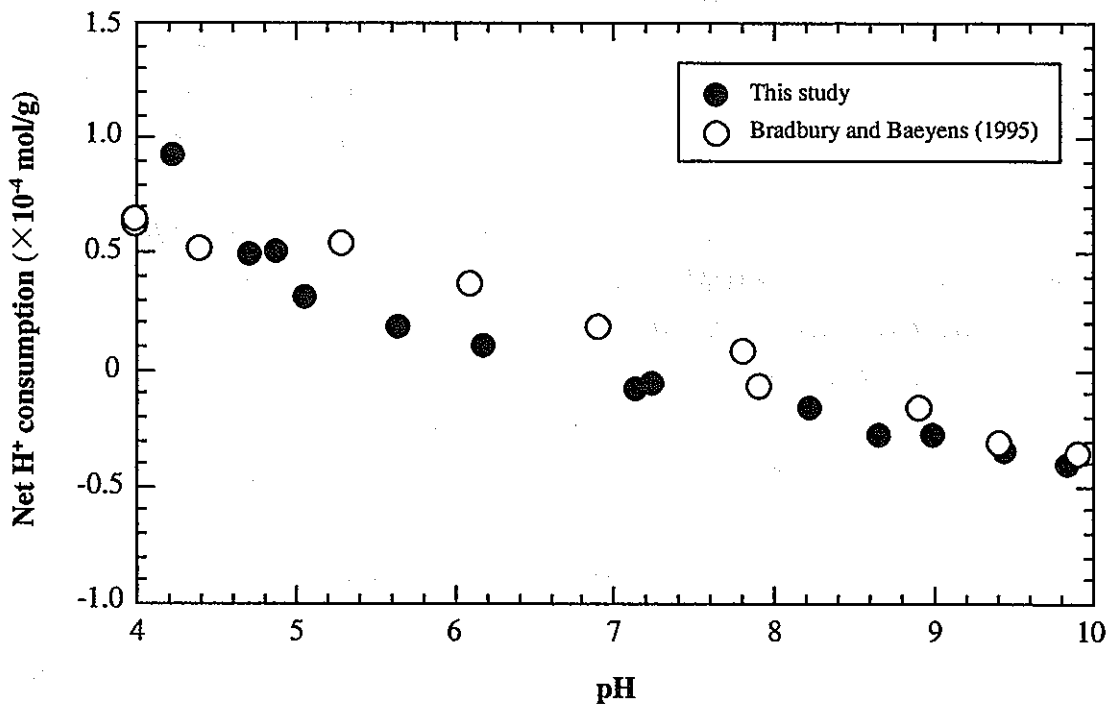


図5.5-2 0.1M NaCl溶液中でのスメクタイトに対するH⁺の消費量

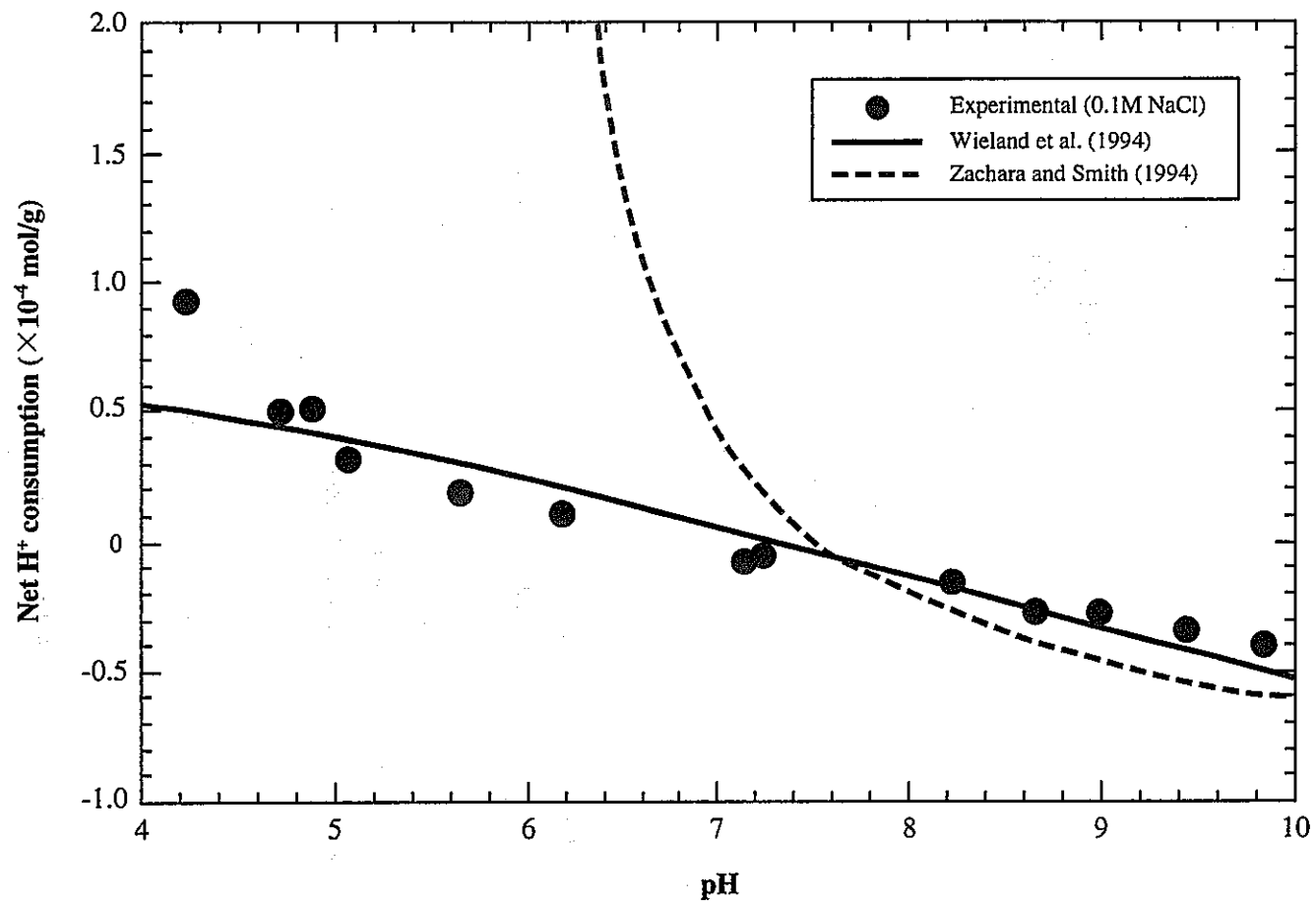
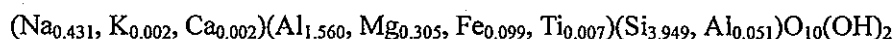


図5.5-3 Wieland et al. (1994)およびZachara and Smith (1994)で用いたモデルおよび反応定数を用いた解析結果

イオン交換サイト、スメクタイト結晶端面の表面水和基の数および表面積は本研究で得られた値を使用（イオン強度は0.1M）

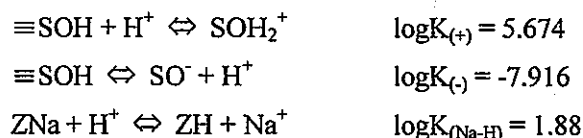
6. まとめ

高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価におけるベントナイト-地下水相互作用を把握するために、その主要構成鉱物である Na 型スメクタイトの物理化学的特性および NaCl 溶液中での H^+ との相互作用の評価を実施した。Na 型スメクタイトは、クニピア F から精製した。本試料は XRD 測定から、若干石英（玉髄）の存在を示唆するピークも認められたものの、ほぼ純粋なスメクタイトであることが確認された。また、スメクタイト層間に介在する陽イオンは 1 価であり、均一に配列していることが推定され、全岩化学組成分析結果と合わせ、ほぼ Na 型であることが推定された。さらに、湿度制御およびエチレングリコール処理により、イライト化または緑泥石化されていない健全な膨脹性を有するスメクタイトであることが推定された。陽イオン交換容量はアンモニウム酢酸塩を用いて測定し、110.8 meq/100g と評価された。N₂-BET 比表面積測定によるスメクタイトの表面積は 50~58 m²/g であった。全岩分析の結果から推定されるスメクタイトの構造式は以下のような形であることが推定された。



0.01、0.1 および 0.5M NaCl 溶液中でのスメクタイトと H^+ との相互作用を、滴定法によって評価した。その結果、 H^+ 消費量は、pH<6 では NaCl 濃度に強く影響を受けるが、pH>6 では NaCl 濃度の影響をほとんど受けないことがわかった。また、溶液分析から、pH<4 ではスメクタイト骨格の溶解に起因すると見られる Fe、Al および Mg の溶出が認められた。また、滴定実験から、スメクタイトの結晶端面に存在すると考えられる表面水和基の濃度は $5 \sim 7 \times 10^{-5}$ mol/g であることが推定された。

さらに、イオン交換モデルおよび表面錯体モデルを用いて 0.1M NaCl 溶液中でのスメクタイトに対する H^+ の吸着のモデル化を試みた結果、スメクタイト結晶端における H^+ 吸着反応およびスメクタイト層間における H^+ 吸着反応の平衡定数は以下のように得られた。



また、推定されたスメクタイト結晶端面の表面積は 29m²/g であった。

本データを用いて、0.01 および 0.5M NaCl 溶液中のスメクタイトに対する H^+ 吸着量を計算した結果、計算結果は実験結果とほぼ一致することが確認された。また、本計算結果から、低 pH 側では H^+ が層間に支配的に吸着することによって H^+ 吸着量にイオン強度依存性が生じていたものと考えられる。

7. 謝辞

本研究において評価したスメクタイト試料の浸出陽イオン量および陽イオン交換容量の測定はクミネ工業株式会社研究所 大谷洋之氏の御協力により実施された。全岩化学組成分析は住友金属鉱山中央研究所において実施された。スメクタイト懸濁液のコンディショニングおよび表面特性評価試験を行うにあたっては、核燃料サイクル機構 東海事業所 環境保全研究・開発センター 処分研究部 システム解析グループ 三原守弘氏、市毛悟氏をはじめとする多くの方々から多大なる御協力を頂いた。また、表面特性評価試験における溶液化学分析は、同 先進リサイクル研究開発部 先進再処理技術開発グループの方々の御協力を頂いた。なお本原稿をまとめるにあたり、同 処分研究部 放射化学研究グループ 佐藤治夫氏から貴重な御助言を頂いた。ここに記して深く感謝の意を表します。

8. 参考文献

- Baeyens,B. and Bradbury,M.H. : A Quantitative Mechanistic Description of Ni, Zn and Ca Sorption on Na-Montmorillonite, Part I: Physico-Chemical Characterisation and Titration Measurements, PSI Bericht Nr. 95-10 (1995)
- Bradbury,M.H. and Baeyens,B. : A Quantitative Mechanistic Description of Ni, Zn and Ca Sorption on Na-Montmorillonite, Part III: Modelling, PSI Bericht Nr. 95-12 (1995)
- Boult,K.A., Cowper,M.M., Heath,T.G., Sato,H., Shibutani,T. and Yui,M. : Towards an Understanding of the Sorption of U(VI) and Se(IV) on Sodium Bentonite, Journal of Contaminant Hydrology, vol.35, pp.141-150 (1998)
- Chisholm-Brause,C., Conradson,S.D., Buscher,C.T., Eller,P.G. and Morris,D.E. : Speciation of Uranyl Sorbed at Multiple Binding Sites on Montmorillonite, Geochimica et Cosmochimica Acta. vol.58, No.17, pp.3625-3631 (1994)
- 動力炉・核燃料開発事業団：高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告—平成3年度—、PNC TN 1410 92-081 (1992)
- Dzombak,D.A. and Morel,F.M.M. : Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide, Wiley-Interscience, New York (1990)
- Fletcher,P. and Sposito,G. : The Chemical Modelling of Clay/Electrolyte Interactions for Montmorillonite, Clay Minerals, vol.24, pp.375-391 (1989)
- Grambow,B. : Nuclear Waste Glass Dissolution: Mechanism, Model and Application, Report to JSS Project Phase IV, JSS-TR-87-02 (1987)
- Grenthe,I., Plyasunov,A.V. and Spahiu,K. : Estimations of Medium Effects on Thermodynamic Data, in Modelling in Aquatic Chemistry (Grenthe,I and Puigdomenech,I. Edition), chapter IX, pp.325-493, OECD, Paris (1997)
- Grim,R.E. : Clay Mineralogy - Second Edition -, McGraw-Hill Book Company, New York (1968)
- 伊藤 雅和、岡本 真由美、柴田 雅博、佐々木 康雄、壇原 徹、鈴木 啓三、渡辺 隆：ベントナイトの鉱物組成分析、PNC TN8430 93-003 (1993)
- 核燃料サイクル開発機構：地層処分研究開発第2次取りまとめ、第2ドラフト、総論レポート、わが国における地層処分の技術的信頼性、JNC TN1400 99-006 (1999)
- Kent,D.B., Tripathy,V.S., Ball,N.S., Leckie,J.O. and Siegel,M.D. : Surface-Complexation Modeling of Radionuclide Adsorption in Subsurface Environments, NUREG/CR-4807, SAND86-7175 (1988)
- 近藤 保：界面化学 第3版、三共出版株式会社 (1992)
- McKinley,J.P., Zachara,J.M., Smith,S.C. and Turner,G.D. : The Influence of Uranyl Hydrolysis and Multiple Site-Binding Reactions on Adsorption of U(VI) to Montmorillonite, Clays and Minerals., vol.43, No.5, pp.586-598 (1995)

- Morris,D.E., Chisholm-Brause,C.J., Barr,M.E., Conradson,S.D. and Eller,P.G. : Optical Spectroscopic Studies of the Sorption of UO_2^{2+} Species on a Reference Smectite, *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, vol.58, No.17, pp.3613-3623 (1994)
- 中野 政詩：土の物質移動学、東京大学出版会 (1991)
- 日本鑄物協会：生型用ベントナイト（粉状）の浸出カチオン試験方法、日本鑄物協会・東海支部・無機砂型研究部会、試験方法、TIKS-414 (1982)
- 日本ベントナイト工業会：日本ベントナイト工業会標準試験法、ベントナイト（粉末）の陽イオン交換容量 (CEC) 測定方法、JBAS-106-77 (1977)
- Papelis,C., Hayes,K.F. and Leckie,J.O. : HYDRAQL: A Program for the Computation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Batch Systems Including Surface-Complexation Modeling of Ion Adsorption at the Oxide/Solution Interface, Technical Report No.306, Environmental Engineering and Science, Department of Civil Engineering, Stanford University, CA. (1988)
- Sasaki,Y., Shibata,M., Yui,M. and Ishikawa,H. : Experimental Studies on the Interaction of Groundwater with Bentonite, in *Scientific Basis for Radioactive Waste Management-XVIII*, vol.353, p.337-344 (1995)
- Sato,T., Watanabe,T. and Otsuka,R. : Effect of Layer Charge, Charge Location, and Energy Change on Expansion Properties of Dioctahedral Smectite, *Clays and Clay Minerals*, vol.40, p.103-113 (1992)
- 佐藤 努：緩衝材候補材料としてのベントナイトの多様性と変化性、結晶化学的観点からの検討、*日本原子力学会誌*、vol.36、No.5、p.405-412 (1994)
- Schulthess,C.P. and Sparks,D.L. : Backtitration Technique for Proton Isotherm Modeling of Oxide Surfaces, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, vol.50, pp.1406-1411 (1986)
- Shibata,M., Yui,M., Ishikawa,H. and Watanabe,T. : The alteration of charge location in expandable layers at the initial stage of illitisation of smectite. in *Clays: Controlling the Environment*. Proc. 10th Int. Clay Conf., Adelaide, Australia, 1993. CSIRO Publishing, Melbourne, Australia, pp.225-230 (1995)
- 下田 右：粘土鉱物研究法、創造社 (1985)
- 白水 晴雄：粘土鉱物学—粘土科学の基礎—、朝倉書店 (1988)
- Stadler,M. and Schindler,P.W. : Modeling of H^+ and Cu^{2+} Adsorption on Calcium-Montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, vol.41, No.3, pp.288-296 (1993)
- 地質調査所：地質調査所化学分析法、地球科学的試料の化学分析法 2、No.51 (1978)
- von Olphen,H. : An Introduction to Clay Colloid Chemistry, - For Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientist- Second Edition, Krieger Publishing Company (1991)
- Wanner,H. : Modelling Interaction of Deep Groundwater with Bentonite and Radionuclide Speciation, EIR-Bericht Nr.589 (1986)

- Wanner,H., Albinsson,Y., Karnland,O., Wieland,E., Wersin,P. and Charlet,L. : The Acid/Base Chemistry of Montmorillonite, *Radiochimica Acta*, vol.66/67, pp.157-162 (1994)
- Westall,J.C. : FITEQL A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data, Technical Report, Chemistry Department, Oregon State University, Corvallis, Oregon (1982)
- Wieland,E., Wanner,H., Albinsson,Y., Wersin,P. and Karnland,O. : A Surface Chemical Model of the Bentonite-Water Interface and Its Implications for Modelling the Near Field Chemistry in a Repository for Spent Fuel, SKB TR 94-26 (1994)
- Zachara,J.M. and Smith,S.C. : Edge Complexation Reactions of Cadmium on Specimen and Soil-Derived Smectite, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, vol.58, pp.762-769 (1994)