

緩衝材に係わる固溶体モデル 及び核種拡散挙動に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 研究概要)

1994年2月

三菱マテリアル株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布するものです。従って、その取扱には十分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。また今回の配布目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

This document is not intended for publication.No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂 1 - 9 - 13

動力炉・核燃料開発事業団

技術管理部 技術情報室

緩衝材に係わる固溶体モデル及び核種拡散挙動に関する研究

浅野 闘一*

要 旨

緩衝材による化学的緩衝作用は、粘土鉱物のイオン交換反応により支配される。また、核種の移行挙動は、緩衝材との相互作用及び緩衝材の空隙特性によって支配される。

本年度は、粘土鉱物（スメクタイト）のイオン交換反応モデルに関する研究を進めるとともに、クニゲルVIを用いてUとAmの実効拡散係数を測定した。

1. 固溶体モデル開発のための試験研究及びモデル研究

(1) スメクタイトのイオン交換反応モデルに関する検討

Na型スメクタイトについて、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H^+ とのイオン交換平衡定数を測定した。その結果、それぞれのイオン交換平衡定数 ($\ln K_{ex}$) は、1.19, -0.25, 0.64, 1.17と求まった。

またPHREEQE を用いてイオンの分配平衡を計算し、実測値との比較検討を行った。その結果、 K^+ 及び H^+ との分配平衡については、理想固溶体モデルによりほぼ推定可能であることがわかった。 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} については、塩化物イオン ($CaCl^+$ 、 $MgCl^+$) によるイオン交換反応を考慮する必要があった。

(2) 平成4年度のイオン交換試験データ及び固溶体モデルのレビュー

平成4年度に実施したNa型スメクタイトのイオン交換試験の結果と、MX-80 について取得されたSposito のイオン交換平衡定数を用いて計算した結果を比較した。

その結果、両者はほぼ一致することから、Sposito のイオン交換平衡定数を用いて、Na型スメクタイトのイオン交換平衡を推定することはほぼ可能であることが示された。

2. ベントナイト中での核種の実効拡散係数の測定

(1) Uの実効拡散係数の測定

クニゲルVIを用いてUの実効拡散係数を測定した。クニゲルVIの乾燥密度が 0.4, 1.0, 1.4, 2.0 g/cm³の場合、実効拡散係数はそれぞれ 4.0×10^{-11} , 1.2×10^{-11} , 2.6×10^{-12} , 3.5×10^{-12} m²/sと測定された。

(2) Amの実効拡散係数の測定

試験容器への吸着が問題となったため、試験溶液を酸性 (pH 2) に調整して実効拡散係数を測定した。クニゲルVIの乾燥密度が 0.8, 1.4, 1.8 g/cm³の場合、実効拡散係数はそれぞれ 7.4×10^{-11} , 5.2×10^{-11} , 1.8×10^{-11} m²/sと測定された。

本報告書は、三菱マテリアル株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号 : 050D0225

事業団担当課及び担当者 : 環境技術開発推進本部 処分研究グループ 園部一志

*原子力技術センター 技術第2部

Development of Solid-solution model on Buffer Materials
and Diffusion Behavior of Nuclides

Toichi Asano *

Abstract

1. Development of solid-solution model on buffer materials

(1) Development of solid-solution model on smectite

Ion-exchange equilibrium constants were measured about Na-smectite.

Ion-exchange equilibrium constants ($\ln K_{ex}$) of K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and H^+ were estimated 1.19, -0.25, 0.64, 1.17, respectively.

Distributions of between Na-smectite and K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and H^+ were agreed to calculated distribution by ionexchange equilibrium constants.

The real solid-solution model can apply to estimation of ionic distributions. Ion-exchange equilibrium constants of $CaCl^+$ and $MgCl^+$ were needed for estimation of behavior of Ca and Mg.

(2) Review of the purpose of solid-solution models

Measured distribution data of Na-smectite in 1993 were agreed to calculated distribution by ion-exchange equilibrium constants of MX-80.

And the purpose of solid-solution models were reviewed.

2. Measurement of effective diffusion coefficient in bentonite

(1) Effective diffusion coefficient of U

Effective diffusion coefficients of U were measured in Kunigeru-V1.

Dry density of Kunigeru-V1 were 0.4, 1.0, 1.4, 2.0 g/cm³. Effective diffusion coefficients of U were measured 4.0×10^{-11} , 1.2×10^{-11} , 2.6×10^{-12} , 3.5×10^{-12} m²/s, respectively.

(2) Effective diffusion coefficient of Am

Effective diffusion coefficients of Am were measured in Kunigeru-V1.

pH condition was about 2. Dry density of Kunigeru-V1 were 0.8, 1.4, 1.8g/cm³. Effective diffusion coefficients of Am were measured 7.4×10^{-11} , 5.2×10^{-11} , 1.8×10^{-11} m²/s, respectively.

Work performed by Mitsubishi Materials Corporation under with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No.050D0225

PNC Lieson: Hitoshi Sonobe, Isolation System Reserch Program,

Radioactive Waste Management Project

*Waste Management Technology Department, Nuclear Technology Center.

目次

要旨

第1章 研究計画

1.1 目的	1
1.2 実施内容	1
1.2.1 スメクタイトのイオン交換反応モデルに関する検討	1
1.2.2 平成4年度のイオン交換試験データ及び固溶体モデルのレビュー	2
1.2.3 ベントナイト中での実効拡散係数の測定	2

第2章 スメクタイトのイオン交換反応モデルに関する研究

2.1 イオン交換平衡定数の測定	
2.1.1 陽イオン交換容量の測定	3
2.1.2 イオン交換平衡定数の測定	4
2.2 2成分系分配平衡への適用性の検討	
2.2.1 計算方法	15
2.2.2 評価結果	18
2.3 3成分系分配平衡への適用性の検討	
2.3.1 分配試験	22
2.3.2 計算評価	25
2.3.3 測定値と計算結果の比較	25
2.4 まとめ	35

第3章 平成4年度のイオン交換試験データ及び固溶体モデルのレビュー

3.1 イオン交換試験データのレビュー	37
3.2 固溶体モデルの調査	40

第4章	ベントナイト中での実効拡散係数の測定	
4.1	ベントナイト中でのウランの実効拡散係数測定	41
4.2	ベントナイト中でのアメリシウムの実効拡散係数測定	42
4.3	まとめ及び今後の課題	43

表目次

Table 2.1.1	Conditions of isothermal absorption test 4
Table 2.1.2	Conditions of ion-exchange equilibrium constant measurement	.. 6
Table 2.1.3 (1)	Kielland plot data in $K^+ + Na$ -smectite system 9
Table 2.1.3 (2)	Kielland plot data in $Ca^{2+} + Na$ -smectite system 10
Table 2.1.3 (3)	Kielland plot data in $Mg^{2+} + Na$ -smectite system 11
Table 2.1.3 (4)	Kielland plot data in $H^+ + Na$ -smectite system 12
Table 2.1.4	Estimated ion-exchange equilibrium constants 8
Table 2.2.1	Conditions of estimation for ion-exchange equilibrium 16
Table 2.2.2	Ion-exchange equilibrium constants of Na-smectite 16
Table 2.2.3	Ion-exchange equilibrium constants of Na-smectite (PHRBEQE format) 17
Table 2.3.1	Conditions of ion-exchange equilibrium constant measurement (ternary system) 22
Table 2.3.2 (1)	Measured data of ionexchange equilibrium in $K^+ + H^+ + Na$ -smectite system 23
Table 2.3.2 (2)	Measured data of ionexchange equilibrium in $Ca^{2+} + H^+ + Na$ -smectite system 24
Table 2.3.3	Conditions of estimation for ion-exchange equilibrium (ternary system) 25
Table 4.1.1	Condisions of steady-state diffusion experiment of Uranium 41
Table 4.1.2	Effective diffusivities of Uranium in compacted bentonite 42
Table 4.2.1	Condisions of steady-state diffusion experiment of Americium 42
Table 4.2.2	Effctive diffusivities of Americium in compacted bentonite 43

目次

Fig. 2. 1. 1	Flow chart of measurement for ion-exchange equilibrium constant	5
Fig. 2. 1. 2 (1)	kielland plot of K^+ on Na-smectite	13
Fig. 2. 1. 2 (2)	kielland plot of Ca^{2+} on Na-smectite	13
Fig. 2. 1. 2 (3)	kielland plot of Mg^{2+} on Na-smectite	14
Fig. 2. 1. 2 (4)	kielland plot of H^+ on Na-smectite	14
Fig. 2. 2. 1 (1)	Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase (K^+ + Na-smectite system)	20
Fig. 2. 2. 1 (2)	Equivalent fraction of Ca^{2+} between aqueous and solid phase (Ca^{2+} + Na-smectite system)	20
Fig. 2. 2. 1 (3)	Equivalent fraction of Mg^{2+} between aqueous and solid phase (Mg^{2+} + Na-smectite system)	21
Fig. 2. 2. 1 (4)	Equivalent fraction of H^+ between aqueous and solid phase (H^+ + Na-smectite system)	21
Fig. 2. 3. 1 (1)	Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase (K^+ + H^+ + Na-smectite system, H^+ : 0.001mol/ℓ constant)	27
Fig. 2. 3. 1 (2)	Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase (K^+ + H^+ + Na-smectite system, H^+ : 0.005mol/ℓ constant)	27
Fig. 2. 3. 1 (3)	Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase (K^+ + H^+ + Na-smectite system, H^+ : 0.01 mol/ℓ constant)	28
Fig. 2. 3. 1 (4)	Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase (K^+ + H^+ + Na-smectite system, H^+ : 0.05 mol/ℓ constant)	28
Fig. 2. 3. 1 (5)	Equivalent fraction of H^+ between aqueous and solid phase (K^+ + H^+ + Na-smectite system, K^+ : 0.001mol/ℓ constant)	29
Fig. 2. 3. 1 (6)	Equivalent fraction of H^+ between aqueous and solid phase (K^+ + H^+ + Na-smectite system, K^+ : 0.005mol/ℓ constant)	29
Fig. 2. 3. 1 (7)	Equivalent fraction of H^+ between aqueous and solid phase (K^+ + H^+ + Na-smectite system, K^+ : 0.01 mol/ℓ constant)	30
Fig. 2. 3. 1 (8)	Equivalent fraction of H^+ between aqueous and solid phase (K^+ + H^+ + Na-smectite system, K^+ : 0.05 mol/ℓ constant)	30
Fig. 2. 3. 2 (1)	Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase (K^+ + Ca^{2+} + Na-smectite system, Ca^{2+} : 0.0005mol/ℓ constant)	31
Fig. 2. 3. 2 (2)	Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase (K^+ + Ca^{2+} + Na-smectite system, Ca^{2+} : 0.0025mol/ℓ constant)	31
Fig. 2. 3. 2 (3)	Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase (K^+ + Ca^{2+} + Na-smectite system, Ca^{2+} : 0.005mol/ℓ constant)	32

Fig. 2.3.2 (4)	Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase ($K^+ + Ca^{2+} + Na$ -smectite system, $Ca^{2+} : 0.025\text{mol}/\ell$ constant)	.. 32
Fig. 2.3.2 (5)	Equivalent fraction of Ca^{2+} between aqueous and solid phase ($K^+ + Ca^{2+} + Na$ -smectite system, $K^+ : 0.001\text{mol}/\ell$ constant)	.. 33
Fig. 2.3.2 (6)	Equivalent fraction of Ca^{2+} between aqueous and solid phase ($K^+ + Ca^{2+} + Na$ -smectite system, $K^+ : 0.005\text{mol}/\ell$ constant)	.. 33
Fig. 2.3.2 (7)	Equivalent fraction of Ca^{2+} between aqueous and solid phase ($K^+ + Ca^{2+} + Na$ -smectite system, $K^+ : 0.01\text{mol}/\ell$ constant)	.. 34
Fig. 2.3.2 (8)	Equivalent fraction of Ca^{2+} between aqueous and solid phase ($K^+ + Ca^{2+} + Na$ -smectite system, $K^+ : 0.05\text{mol}/\ell$ constant)	.. 34
Fig. 3.1.1 (1)	Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase ($K^+ + Na$ -smectite system) [Measured data in 1993]	.. 38
Fig. 3.1.1 (2)	Equivalent fraction of Ca^{2+} between aqueous and solid phase ($Ca^{2+} + Na$ -smectite system) [Measured data in 1993]	.. 38
Fig. 3.1.1 (3)	Equivalent fraction of Mg^{2+} between aqueous and solid phase ($Mg^{2+} + Na$ -smectite system) [Measured data in 1993]	.. 39
Fig. 3.1.1 (4)	Equivalent fraction of H^+ between aqueous and solid phase ($H^+ + Na$ -smectite system) [Measured data in 1993]	.. 39
Fig. 4.3.1	Relation between apparent density of bentonite and effective diffusivities of nuclides 44

第1章 研究計画

1.1 目的

緩衝材による地下水の化学的緩衝作用は、主要構成成分である粘土鉱物（スメクタイト鉱物）のイオン交換反応により支配される。また、核種の移行挙動は、核種と緩衝材との相互作用及び緩衝材の空隙特性によって支配される。

本年度は昨年度に引き続き、粘土鉱物（スメクタイト鉱物）のイオン交換反応のモデル化に関する研究を進めるとともに、UとAmの実効拡散係数を測定した。

1.2 実施内容

1.2.1 スメクタイトのイオン交換反応モデルに関する検討

本年度はNa型スメクタイトを研究対象にイオン交換平衡定数を測定し、イオンの分配平衡を予測する際の適用性について検討した。

(1) イオン交換平衡定数の測定

Na型スメクタイトと K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及び H^+ イオンのイオン交換平衡定数を評価した。イオン交換平衡定数を解析する際に必要なパラメータである陽イオン交換容量は、等温吸着線から各イオン種ごとに評価した。また、 Na^+ と H^+ のイオン交換平衡定数については、H型スメクタイトを用いての評価も行った。

(2) 2成分系分配平衡への適用性の検討

Na型スメクタイトを用いて K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及び H^+ の分配試験を行い、取得されたイオン交換平衡定数による計算結果と比較した。また、本検討では、スメクタイト相に吸着したイオンの分率に対する活量補正の必要性、また、MX-80について測定されているイオン交換平衡定数による計算評価も合わせて実施した。

(3) 3成分系分配平衡への適用性の検討

$K^+ + H^+ + Na$ 型スメクタイト系及び $K^+ + Ca^{2+} + Na$ 型スメクタイト系を対象に分配試験を行い、多成分系に対するイオン交換平衡定数の適用性について検討を行った。

1.2.2 平成4年度のイオン交換試験データ及び固溶体モデルのレビュー

以下の内容について、スイスのMBT社への委託により検討を行った。

(1) 平成4年度に取得したイオン交換試験データのレビュー

平成4年度に実施したNa型スメクタイトの吸着試験データを用いて、イオン交換平衡モデル（Wannerモデル）の適用性について検討を行った。

(2) 固溶体モデルの調査

固溶体に吸着したイオンの活量補正方法を中心に、固溶体モデルについて調査を行った。

1.2.3 ベントナイト中での実効拡散係数の測定

(1) Uの定常拡散試験

大気雰囲気において、クニゲルV1中でのUの実効拡散係数を測定した。

クニゲルV1の乾燥密度は 0.4及び1.4g/cm³であった。

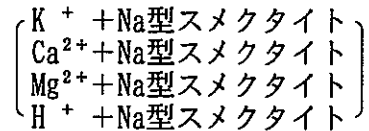
(2) Amの定常拡散試験

Uと同様に、Amの実効拡散係数を測定した。

クニゲルV1の乾燥密度は 0.8, 1.4 及び1.8g/cm³であった。

第2章 スメクタイトのイオン交換反応モデルに関する研究

スメクタイトのイオン交換反応のモデル化について検討を行うためには、信頼性の高いイオン交換平衡定数データを取得することが必要である。平成4年度に実施した測定手法の検討結果を踏まえて、Na型スメクタイトを対象により信頼性の高いイオン交換平衡定数を測定した。なお、測定したのは以下の4種類のイオン交換反応である。



Na型及びH型スメクタイト試料は動燃事業団より支給されたものを使用した。なお、Na型スメクタイトは、平成4年度の研究において使用した試料と同じものである。

2.1 イオン交換平衡定数の測定

2.1.1 陽イオン交換容量の測定

(1) 測定方法

等温吸着線 (Langmuirプロット) を測定し、陽イオン交換容量を評価した。

等温吸着線の測定はバッチ式吸着試験により行った。試験条件を表2.1.1に示す。

分配係数は2.1.1式により算出した。

$$K_d \text{ (eq/g)} = \frac{C_0 - C}{C} \times \frac{\text{溶液の体積 (100ml)}}{\text{固相の質量 (1.00g)}} \quad (2.1.1)$$

K_d : 分配係数
C₀ : 初期の元素濃度 (eq/ml)
C : 吸着後の元素濃度 (eq/ml)

また、陽イオン交換容量は2.1.2式により算出した。

$$\frac{1}{K_d} = \frac{C + A}{\text{CEC}} \quad (2.1.2)$$

K_d : 分配係数
CEC : 陽イオン交換容量
C : 平衡後の液相中のイオン濃度
A : 定数 (解離速度/吸着速度)

Table 2.1.1 Conditions of isothermal absorption test

項目	測定条件
固相試料	Na型スメクタイト
吸着イオン種	K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+
吸着イオンの濃度	0.001 ~ 0.1eq/ℓ
固液比	1.0g/100ml
接触時間	48時間 (振とう24時間)
温度	室温
固液の分離	遠心分離+限外ろ過 (分画分子量 10000)
分析方法	Na, K 濃度 原子吸光分析 Ca, Mg濃度 ICP分析 H^+ 電極式pH計
繰り返し試験数	1回/条件

(2) 測定結果

等温吸着線 (Langmuirプロット) から, 2.1.2 式によりイオン交換容量を求めた。その結果, K^+ は91.0meq/100g, Ca^{2+} は91.0meq/100g, Mg^{2+} は91.0meq/100g, H^+ については91.0meq/100gと求まった。イオン交換容量のイオン種による大小関係は $Ca > Mg \geq K > H$ の順であり, Caについては他のイオン種と比較して特に大きいことがわかった。

2.1.2 イオン交換平衡定数の測定

(1) 測定方法

Na型スメクタイトと K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 及び H^+ イオンとのイオン交換平衡定数を Kiellandプロット法により測定した。

試験条件を表2.1.2, 試験手順を図2.1.1に示す。

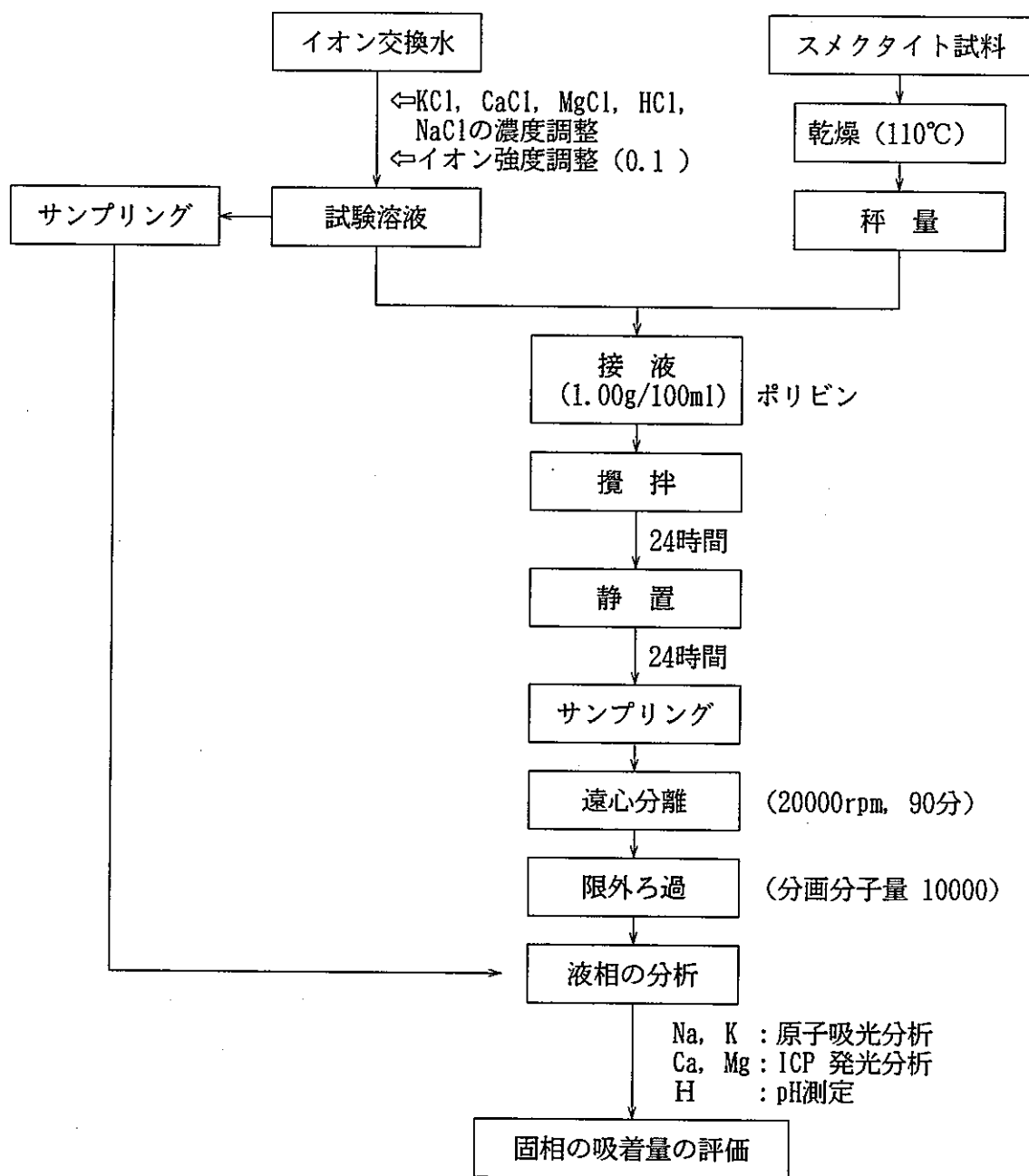


Fig. 2.1.1 Flow chart of measurement for ion-exchange equilibrium constant

Table 2.1.2 Conditions of ion-exchange equilibrium constant measurement

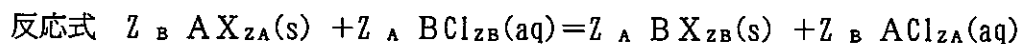
項目	測定条件
固相試料	Na型スメクタイト
交換性イオン種	K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+
交換性イオンの濃度	0.001 ~ 0.1eq/ℓ
固液比	1.0g/100ml
接触時間	48時間 (振とう24時間)
温度	室温
固液の分離	遠心分離+限外ろ過 (分画分子量 10000)
分析方法	Na, K 原子吸光法 Ca, Mg ICP分析法 H^+ pH測定

(2) 解析方法

イオン交換平衡定数は、選択係数を固相に吸着したイオンの当量分率で積分することにより求めた。イオン交換平衡定数の算出に係わる各定数の定義及び関係式を以下にまとめる。

(a) イオン交換平衡定数 (K_{ex})

スメクタイトのイオン交換反応を以下のように仮定すると、イオン交換平衡定数は2.1.3式で表される。



$$K_{ex} = \frac{[B X_{Z_B}(s)]^{Z_A} [A Cl_{Z_A}(aq)]^{Z_B}}{[A X_{Z_A}(s)]^{Z_B} [B Cl_{Z_B}(aq)]^{Z_A}} \quad (2.1.3)$$

K_{ex} : イオン交換平衡定数
 $M X_{Z_M}$: イオンが吸着している固相 (スメクタイト相)
 $M Cl_{Z_M}$: 塩化物の溶液種
 Z_M : イオンの電荷数
 $[]$: 活量

(b) 選択係数 (K_G)

イオン交換平衡定数を当量分率を用いて表し、固相の活量を1と仮定したものを
選択係数として定義する。

$$K_G = \frac{E_B^{z_A} [A]_{z_A}^{z_B}}{E_A^{z_B} [B]_{z_B}^{z_A}} \quad (2.1.4)$$

E_M : 固相に吸着したイオンの当量分率

(c) イオン交換平衡定数の算出式

イオン交換平衡定数は、選択係数を固相中の当量分率で積分して得られることが
知られている。

$$\ln K_{ex} = (z_A - z_B) E_B + \int_0^{E_B} (\ln K_G) dE_B \quad (2.1.5)$$

(d) 固相の活量係数

固相に吸着したイオンの当量分率に対する活量係数は、2.1.6及び2.1.7式によ
り得られることが知られている。

$$z_B \ln g_A = - (z_A - z_B) E_B + E_B \ln K_G - \int_0^{E_B} \ln K_G dE_B \quad (2.1.6)$$

$$z_A \ln g_B = (z_A - z_B) (1 - E_B) - (1 - E_B) \ln K_G + \int_{E_B}^1 \ln K_G dE_B \quad (2.1.7)$$

本試験では、選択係数と固相中のイオンの当量分率を求め、2.1.5式によりイオン
交換平衡定数を算出することとした。

また、固相中のイオンの当量分率 (E_B) は2.1.8式により評価することとした。

$$\begin{aligned}
 E_B &= \frac{Z_B Q_B}{Z_A Q_A + Z_B Q_B} \\
 &= \frac{Z_B Q_B}{\text{CEC}} \\
 &= \frac{Z_B [C_0(B) - C(B)] \times V / M}{\text{CEC}} \quad (2.1.8)
 \end{aligned}$$

Q_M : 固相に吸着したイオンの濃度 (mol/kg)
 C_0 : 初期の液相中のイオンの当量濃度 (eq/l)
 C : 平衡後の液相中のイオンの当量濃度 (eq/l)
 V : 液相の体積 (l)
 M : 固相の質量 (g)
 CEC : 陽イオン交換容量 (eq/g)

(3) 測定及び解析結果

表 2.1.3(1)~(4)及び図 2.1.2(1)~(4)にKiellandプロットを示す。また、2.1.5式によりイオン交換平衡定数を解析した結果を表 2.1.4 に示す。

Table 2.1.4 Estimated ion-exchange equilibrium constants

イオン交換反応	本試験による 測定値 ($\text{Ln}K_{ex}$)	平成4年度の取得 データ ($\text{Ln}K_{ex}$)
$K^+ + \text{Na型スワクタイト}$	1.19	0.59
$\text{Ca}^{2+} + \text{Na型スワクタイト}$	-0.25	1.08
$\text{Mg}^{2+} + \text{Na型スワクタイト}$	0.64	0.68
$\text{H}^+ + \text{Na型スワクタイト}$	1.17	2.26

Table 2.1.3(1) Kielland plot data in K⁺+Na-smectite system

設定値 (eq/ℓ)		初期溶液			平衡後の溶液								平衡後の固相				選択係数 Ln K _c	
		測定濃度 (mol/ℓ)			測定濃度 (mol/ℓ)			活量		活量係数 (Log γ)		イオン強度	陽イオン 交換容量 (meq/100g)	固相中の分率		分率の活量係数		
K ⁺	Na ⁺	pH	K ⁺	Na ⁺	pH	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺			E _K	E _{Na}	Ln g _K	Ln g _{Na}	
0.001	0.099	5.41	9.97×10 ⁻⁴	1.01×10 ⁻¹	4.78	7.88×10 ⁻⁴	1.02×10 ⁻¹	6.14×10 ⁻⁴	7.97×10 ⁻²	-0.108	-0.108	0.103	91.7	0.023	0.977	0.075	-0.002	1.111
		5.41	1.29×10 ⁻³	1.02×10 ⁻¹	4.64	1.07×10 ⁻³	1.08×10 ⁻¹	8.31×10 ⁻⁴	8.39×10 ⁻²	-0.110	-0.110	0.109	91.7	0.024	0.976	0.272	-0.007	0.909
0.0025	0.0975	5.41	2.97×10 ⁻³	9.92×10 ⁻²	4.63	2.11×10 ⁻³	1.06×10 ⁻¹	1.64×10 ⁻³	8.24×10 ⁻²	-0.109	-0.109	0.108	91.7	0.094	0.906	-0.418	0.043	1.649
0.005	0.095	5.38	5.17×10 ⁻³	9.78×10 ⁻²	4.62	4.25×10 ⁻³	1.04×10 ⁻¹	3.30×10 ⁻³	8.08×10 ⁻²	-0.110	-0.110	0.108	91.7	0.100	0.900	0.165	-0.018	1.004
		5.38	4.99×10 ⁻³	1.00×10 ⁻¹	4.73	3.25×10 ⁻³	9.78×10 ⁻²	2.54×10 ⁻³	7.64×10 ⁻²	-0.107	-0.107	0.101	91.7	0.190	0.810	-0.621	0.145	1.953
0.0075	0.0925	5.38	7.67×10 ⁻³	9.43×10 ⁻²	4.61	6.29×10 ⁻³	1.01×10 ⁻¹	4.89×10 ⁻³	7.85×10 ⁻²	-0.109	-0.109	0.107	91.7	0.151	0.849	0.120	-0.021	1.046
0.01	0.09	5.38	9.97×10 ⁻³	9.35×10 ⁻²	4.83	8.18×10 ⁻³	9.57×10 ⁻²	6.38×10 ⁻³	7.46×10 ⁻²	-0.108	-0.108	0.104	91.7	0.195	0.805	0.116	-0.028	1.043
		5.38	1.14×10 ⁻²	9.17×10 ⁻²	4.60	8.29×10 ⁻³	1.04×10 ⁻¹	6.43×10 ⁻³	8.06×10 ⁻²	-0.111	-0.111	0.112	91.7	0.339	0.661	-0.446	0.229	1.863
0.025	0.075	5.30	2.55×10 ⁻²	7.71×10 ⁻²	4.54	2.30×10 ⁻²	8.70×10 ⁻²	1.79×10 ⁻²	6.75×10 ⁻²	-0.110	-0.110	0.110	91.7	0.273	0.727	0.609	-0.229	0.350
		5.30	2.50×10 ⁻²	7.91×10 ⁻²	4.62	2.12×10 ⁻²	8.26×10 ⁻²	1.65×10 ⁻²	6.44×10 ⁻²	-0.108	-0.108	0.104	91.7	0.410	0.590	0.113	-0.079	0.996
0.05	0.05	5.30	4.99×10 ⁻²	5.22×10 ⁻²	4.58	4.35×10 ⁻²	5.65×10 ⁻²	3.40×10 ⁻²	4.42×10 ⁻²	-0.107	-0.107	0.100	91.7	0.706	0.294	0.014	-0.035	1.138

Table 2.1.3(2) Kielland plot data in Ca²⁺+Na-smectite system

設定値 (eq/ℓ)		初期溶液			平衡後の溶液								平衡後の固相				選択係数 Ln K _c	
		測定濃度 (mol/ℓ)			測定濃度 (mol/ℓ)			活量		活量係数 (Log γ)		イオン強度	陽イオン 交換容量 (meq/100g)	固相中の分率		分率の活量係数		
Ca ²⁺	Na ⁺	pH	Ca ²⁺	Na ⁺	pH	Ca ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺					E _{Ca}	E _{Na}	Ln g _{Ca}
0.001	0.099	5.42	2.87×10 ⁻⁴	9.91×10 ⁻²	4.74	2.18×10 ⁻⁴	1.00×10 ⁻¹	1.13×10 ⁻⁴	7.81×10 ⁻²	-0.214	-0.107	0.101	140.3	0.010	0.990	-0.252	0.001	-0.783
		5.42	4.68×10 ⁻⁴	9.66×10 ⁻²	4.63	2.12×10 ⁻⁴	1.01×10 ⁻¹	1.29×10 ⁻⁴	7.88×10 ⁻²	-0.215	-0.108	0.102	140.3	0.037	0.963	-1.617	0.029	0.638
0.0025	0.0975	5.36	1.25×10 ⁻³	9.43×10 ⁻²	4.63	5.85×10 ⁻⁴	9.92×10 ⁻²	3.57×10 ⁻⁴	7.75×10 ⁻²	-0.215	-0.107	0.101	140.3	0.095	0.905	-1.561	0.071	0.666
0.005	0.095	5.30	2.46×10 ⁻³	9.24×10 ⁻²	4.61	1.25×10 ⁻³	9.78×10 ⁻²	7.62×10 ⁻⁴	7.64×10 ⁻²	-0.215	-0.108	0.102	140.3	0.173	0.827	-1.463	0.116	0.656
		5.30	2.50×10 ⁻³	9.70×10 ⁻²	4.69	1.28×10 ⁻³	9.87×10 ⁻²	7.79×10 ⁻⁴	7.70×10 ⁻²	-0.216	-0.108	0.103	140.3	0.173	0.827	-1.463	0.116	0.657
0.01	0.09	5.45	4.83×10 ⁻³	8.87×10 ⁻²	4.61	2.70×10 ⁻³	9.40×10 ⁻²	1.64×10 ⁻³	7.34×10 ⁻²	-0.215	-0.108	0.102	140.3	0.304	0.696	-1.395	0.180	0.718
		5.45	4.97×10 ⁻³	9.22×10 ⁻²	4.71	2.75×10 ⁻³	9.78×10 ⁻²	1.66×10 ⁻³	7.61×10 ⁻²	-0.218	-0.109	0.106	140.3	0.317	0.683	-1.482	0.208	0.860
0.025	0.075	5.59	1.20×10 ⁻²	7.39×10 ⁻²	4.52	7.79×10 ⁻³	8.14×10 ⁻²	4.73×10 ⁻³	6.34×10 ⁻²	-0.217	-0.108	0.105	140.3	0.600	0.400	-1.388	0.406	1.162
		5.59	1.29×10 ⁻²	7.39×10 ⁻²	4.65	8.56×10 ⁻³	8.48×10 ⁻²	5.15×10 ⁻³	6.58×10 ⁻²	-0.220	-0.110	0.110	140.3	0.615	0.385	-1.406	0.441	1.251
0.05	0.05	5.72	2.50×10 ⁻²	5.30×10 ⁻²	4.53	2.00×10 ⁻²	6.17×10 ⁻²	1.19×10 ⁻²	4.76×10 ⁻²	-0.226	-0.113	0.122	140.3	0.711	0.289	-1.068	0.230	0.490
		5.72	2.47×10 ⁻²	5.10×10 ⁻²	4.46	1.93×10 ⁻²	5.92×10 ⁻²	1.15×10 ⁻²	4.58×10 ⁻²	-0.224	-0.112	0.117	140.3	0.770	0.230	-1.142	0.433	0.971
0.075	0.025	5.81	3.70×10 ⁻²	2.52×10 ⁻²	4.44	3.09×10 ⁻²	3.38×10 ⁻²	1.83×10 ⁻²	2.60×10 ⁻²	-0.228	-0.114	0.127	140.3	0.870	0.130	-0.968	0.709	0.639
0.1	0	5.89	4.92×10 ⁻²	0.00	4.43	4.25×10 ⁻²	1.00×10 ⁻²	2.48×10 ⁻²	7.64×10 ⁻³	-0.233	-0.117	0.138	140.3	0.955	0.045	-0.833	0.322	0.118

Table 2.1.3 (3) Kielland plot data in Mg²⁺+Na-smectite system

設定値(eq/ℓ)		初期溶液			平衡後の溶液								平衡後の固相				選択係数 Ln K _c	
		測定濃度 (mol/ℓ)			測定濃度 (mol/ℓ)			活量		活量係数 (Log γ)		イオン強度	陽イオン 交換容量 (meq/100g)	固相中の分率		分率の活量係数		
Mg ²⁺	Na ⁺	pH	Mg ²⁺	Na ⁺	pH	Mg ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺					E _{Mg}	E _{Na}	Ln g _{Mg}
0.001	0.099	5.44	3.72×10 ⁻⁴	9.69×10 ⁻²	4.72	1.80×10 ⁻⁴	1.03×10 ⁻¹	1.09×10 ⁻⁴	8.03×10 ⁻²	-0.216	-0.108	0.104	91.9	0.042	0.958	0.659	-0.725	0.986
		5.44	4.53×10 ⁻⁴	1.00×10 ⁻¹	4.75	2.56×10 ⁻⁴	1.00×10 ⁻¹	1.56×10 ⁻⁴	7.81×10 ⁻²	-0.215	-0.107	0.101	91.9	0.043	0.957	1.033	-0.731	0.598
0.0025	0.0975	5.43	1.02×10 ⁻³	9.48×10 ⁻²	4.71	5.10×10 ⁻⁴	1.01×10 ⁻¹	3.10×10 ⁻⁴	7.88×10 ⁻²	-0.216	-0.108	0.103	91.9	0.111	0.889	0.698	-0.569	1.033
0.005	0.095	5.41	2.16×10 ⁻³	9.23×10 ⁻²	4.70	1.19×10 ⁻³	9.83×10 ⁻²	7.25×10 ⁻⁴	7.67×10 ⁻²	-0.215	-0.108	0.102	91.9	0.211	0.789	0.818	-0.355	1.013
		5.41	2.37×10 ⁻³	9.48×10 ⁻²	4.74	1.31×10 ⁻³	9.70×10 ⁻²	7.98×10 ⁻⁴	7.57×10 ⁻²	-0.215	-0.107	0.101	91.9	0.231	0.769	0.821	-0.311	1.032
0.01	0.09	5.35	4.57×10 ⁻³	8.91×10 ⁻²	4.72	2.93×10 ⁻³	9.78×10 ⁻²	1.77×10 ⁻³	7.61×10 ⁻²	-0.218	-0.109	0.107	91.9	0.357	0.643	0.917	-0.055	1.037
		5.35	4.39×10 ⁻³	8.79×10 ⁻²	4.68	2.55×10 ⁻³	9.57×10 ⁻²	1.55×10 ⁻³	7.46×10 ⁻²	-0.216	-0.108	0.103	91.9	0.400	0.600	0.735	0.100	1.386
0.025	0.075	5.34	9.37×10 ⁻³	7.34×10 ⁻²	4.62	5.96×10 ⁻³	8.35×10 ⁻²	3.63×10 ⁻³	6.52×10 ⁻²	-0.215	-0.107	0.101	91.9	0.742	0.258	0.639	1.203	2.568
		5.34	1.19×10 ⁻²	7.61×10 ⁻²	4.61	8.19×10 ⁻³	8.48×10 ⁻²	4.94×10 ⁻³	6.58×10 ⁻²	-0.220	-0.110	0.109	91.9	0.814	0.186	0.653	1.563	3.034
0.05	0.05	5.34	2.03×10 ⁻²	5.01×10 ⁻²	4.53	1.61×10 ⁻²	6.28×10 ⁻²	9.69×10 ⁻³	4.87×10 ⁻²	-0.221	-0.110	0.111	91.9	0.914	0.086	0.790	1.980	3.406
0.075	0.025	5.34	3.11×10 ⁻²	2.52×10 ⁻²	4.48	2.70×10 ⁻²	3.49×10 ⁻²	1.62×10 ⁻²	2.70×10 ⁻²	-0.223	-0.112	0.116	91.9	0.892	0.108	0.980	0.957	1.240
0.1	0	5.41	4.24×10 ⁻²	0.00	4.46	3.79×10 ⁻²	1.03×10 ⁻²	2.25×10 ⁻²	7.93×10 ⁻³	-0.227	-0.114	0.124	91.9	0.979	0.021	0.948	1.382	1.838

Table 2.1.3(4) Kieffland plot data in H⁺+Na-smectite system

設定値 (eq/ℓ)		初期溶液			平衡後の溶液								平衡後の固相				選択係数 Ln K _c	
		測定濃度 (mol/ℓ)			測定濃度 (mol/ℓ)			活量		活量係数 (Log γ)		イオン強度	陽イオン 交換容量 (meq/100g)	固相中の分率		分率の活量係数		
H ⁺	Na ⁺	pH	H ⁺	Na ⁺	pH	H ⁺	Na ⁺	H ⁺	Na ⁺	H ⁺	Na ⁺			E _H	E _{Na}	Ln g _H	Ln g _{Na}	
0.001	0.099	3.04	9.12×10 ⁻⁴	1.04×10 ⁻¹	3.60	2.51×10 ⁻⁴	1.02×10 ⁻¹	2.51×10 ⁻⁴	7.97×10 ⁻²	0	-0.108	0.102	79.0	0.084	0.916	-4.876	-0.019	3.367
		3.04	9.12×10 ⁻⁴	9.78×10 ⁻²	3.76	1.74×10 ⁻⁴	9.92×10 ⁻²	1.74×10 ⁻⁴	7.76×10 ⁻²	0	-0.107	0.099	79.0	0.093	0.907	-5.295	0.024	3.829
0.0025	0.0975	2.64	2.29×10 ⁻³	9.66×10 ⁻²	3.08	8.32×10 ⁻⁴	9.92×10 ⁻²	8.32×10 ⁻⁴	7.75×10 ⁻²	0	-0.107	0.100	79.0	0.185	0.815	-4.592	-0.052	3.050
0.005	0.095	2.34	4.57×10 ⁻³	9.35×10 ⁻²	2.61	2.46×10 ⁻³	1.01×10 ⁻¹	2.46×10 ⁻³	7.87×10 ⁻²	0	-0.108	0.103	79.0	0.268	0.732	-4.126	-0.173	2.462
		2.33	4.68×10 ⁻³	9.66×10 ⁻²	2.61	2.46×10 ⁻³	9.92×10 ⁻²	2.46×10 ⁻³	7.74×10 ⁻²	0	-0.108	0.102	79.0	0.281	0.719	-4.162	-0.157	2.514
0.0075	0.0925	2.15	7.08×10 ⁻³	9.55×10 ⁻²	2.34	4.57×10 ⁻³	9.73×10 ⁻²	4.57×10 ⁻³	7.59×10 ⁻²	0	-0.108	0.102	79.0	0.318	0.682	-3.832	-0.296	2.046
0.01	0.09	2.04	9.12×10 ⁻³	9.35×10 ⁻²	2.19	6.46×10 ⁻³	9.57×10 ⁻²	6.46×10 ⁻³	7.47×10 ⁻²	0	-0.108	0.102	79.0	0.337	0.663	-3.651	-0.389	1.772
		2.02	9.55×10 ⁻³	9.24×10 ⁻²	2.17	6.76×10 ⁻³	9.40×10 ⁻²	6.76×10 ⁻³	7.34×10 ⁻²	0	-0.107	0.101	79.0	0.353	0.647	-3.660	-0.390	1.780
0.025	0.075	1.64	2.29×10 ⁻²	7.83×10 ⁻²	1.70	2.00×10 ⁻²	8.03×10 ⁻²	2.00×10 ⁻²	6.28×10 ⁻²	0	-0.107	0.100	79.0	0.374	0.626	-2.944	-0.822	0.632
		1.64	2.29×10 ⁻²	7.91×10 ⁻²	1.73	1.86×10 ⁻²	8.04×10 ⁻²	1.86×10 ⁻²	6.29×10 ⁻²	0	-0.107	0.099	79.0	0.543	0.457	-3.417	-0.537	1.390
0.05	0.05	1.35	4.47×10 ⁻²	4.78×10 ⁻²	1.40	3.98×10 ⁻²	5.65×10 ⁻²	3.98×10 ⁻²	4.43×10 ⁻²	0	-0.106	0.096	79.0	0.615	0.385	-3.057	-0.992	0.576
0.075	0.025	1.18	6.61×10 ⁻²	2.50×10 ⁻²	1.22	6.03×10 ⁻²	3.35×10 ⁻²	6.03×10 ⁻²	2.63×10 ⁻²	0	-0.105	0.094	79.0	0.736	0.264	-2.916	-1.229	0.197

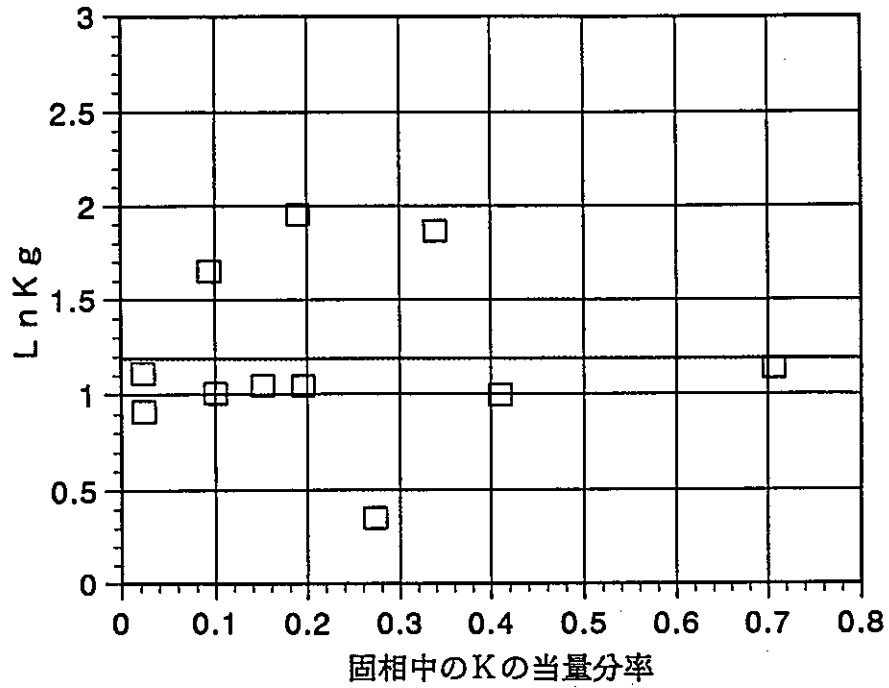


Fig. 2.1.2(1) Kielland plot of K^+ on Na-smectite

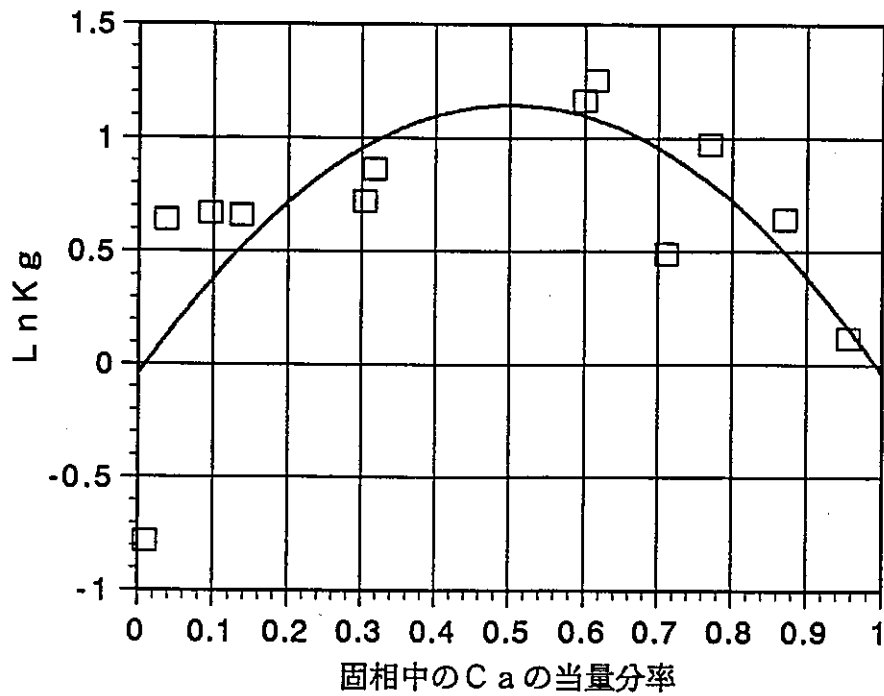


Fig. 2.1.2(2) Kielland plot of Ca^{2+} on Na-smectite

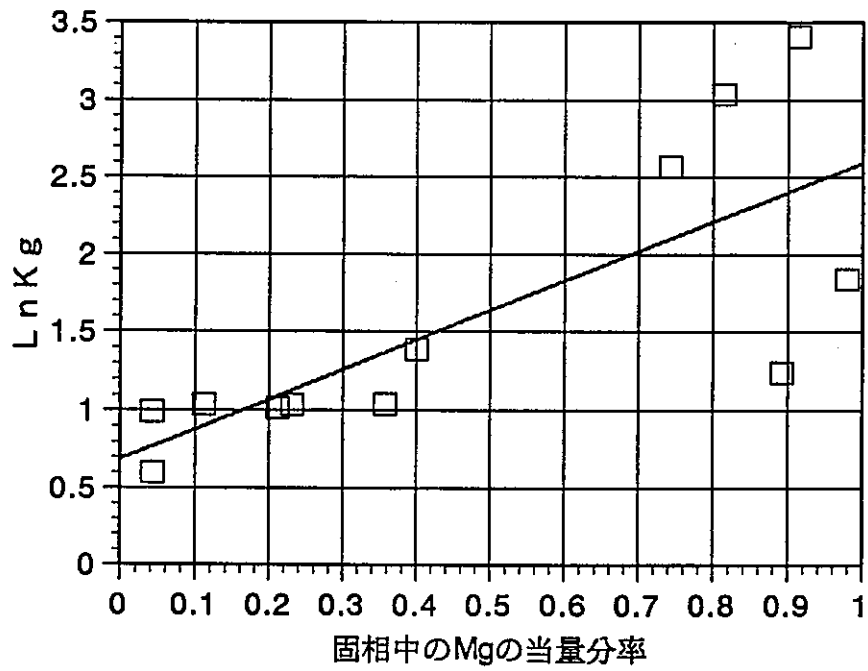


Fig. 2.1.2(3) Kielland plot of Mg^{2+} on Na-smectite

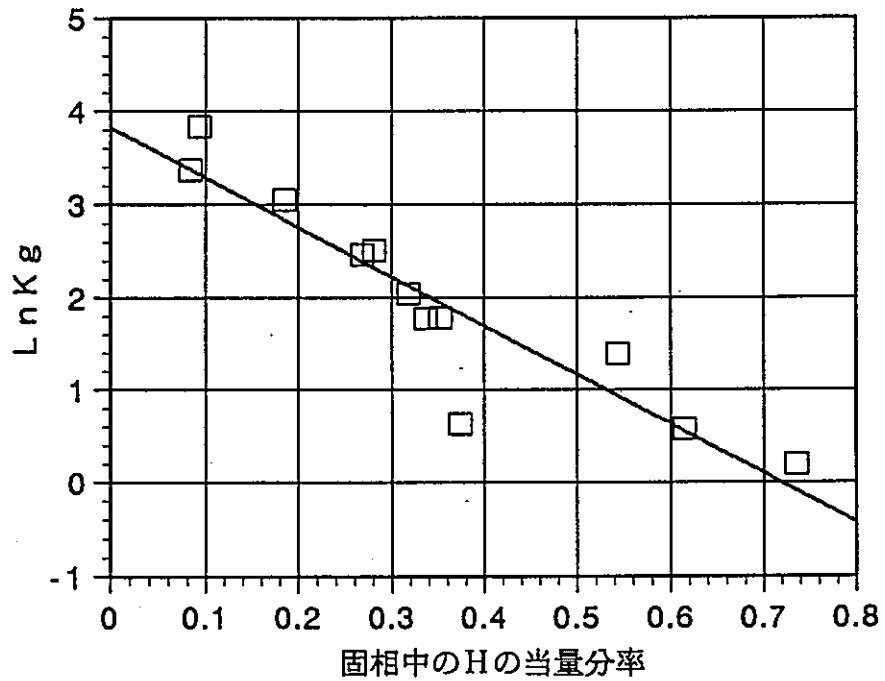


Fig. 2.1.2(4) Kielland plot of H^+ on Na-smectite

2.2 2成分系分配平衡への適用性の検討

固溶体モデルを検討する場合、その中心となるのはイオン交換平衡モデル（Wannerモデル）である。そこでまず、イオン交換平衡モデルの適用性について調べることにした。

ここでは2成分系を対象として、2.1.2で実施した分配試験の結果を用いて各モデルによる計算結果と比較を行った。さらに、MX-80について得られているイオン交換平衡定数を用いてNa型スメクタイトの分配平衡を計算し、固溶体割合が変化した場合のイオン交換平衡定数の適用性についても調べた。

2.2.1 計算方法

分配平衡の計算は、Na型スメクタイトと K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及び H^+ の各2成分系について実施した。計算を行ったケースは以下の3ケースである。

- ①理想固溶体モデルによる計算（MMC データ、固相の活量補正なし）
- ②正則溶液モデルによる計算（MMC データ、固相の活量補正あり）
- ③理想固溶体モデルによる計算（文献値、固相の活量補正なし）

以下に、それぞれのケースにおける計算条件を記述する。

(1) 理想固溶体モデルによる計算（MMC データ、固相の活量補正なし）

2.1.2で取得されたイオン交換平衡定数を用い、固相に吸着したイオンの当量分率に対する活量補正は行わない条件（理想固溶体モデル）で、Na型スメクタイトのイオンの分配平衡を計算した。

計算条件を表2.2.1に示す。また、計算に使用したイオン交換平衡定数を表2.2.2、PHREEQE 60の入力形式とした値を表2.2.3にそれぞれ示した。PHREEQE 60の入力形式への換算に際しては、 $Na^+ + Z^- \rightleftharpoons NaZ$ の平衡定数を文献値より 10^{20} と仮定した。

Table 2.2.1 Conditions of estimation for ion-exchange equilibrium

項目	計算条件
計算コード 化学的雰囲気条件	PHREEQE 60 ・ pH 7.0 ・ pe+5.9 (Eh+350mV)
ガス平衡	大気雰囲気 (CO ₂ ガス 10 ^{-3.5} atm)
固液比	10 g / 1 l (10.8 meq/l)
液相の活量補正式	Debye-Huckelの式
固相の活量	1 と仮定 (理想固溶体モデル)
データベース	PHREEQE オリジナルデータベース
イオン交換平衡定数	表 2.2.2 参照

Table 2.2.2 Ion-exchange equilibrium constants of Na-smectite

イオン交換反応	K _{ex}	
	本試験測定結果	Sposito data*
Na-smec + K ⁺ ⇌ K-smec + Na ⁺	3.28	1.8
Na-smec + H ⁺ ⇌ H-smec + Na ⁺	3.21	1.26
2 Na-smec + Ca ²⁺ ⇌ Ca-2 smec + 2 Na ⁺	0.78	1.48
2 Na-smec + Mg ²⁺ ⇌ Mg-2 smec + 2 Na ⁺	1.90	1.48
Na-smec + Ca ²⁺ + Cl ⁻ ⇌ CaCl-smec + Na ⁺	—	193
Na-smec + Mg ²⁺ + Cl ⁻ ⇌ MgCl-smec + Na ⁺	—	181

* : MX-80 について測定されたデータ

Table 2.2.3 Ion-exchange equilibrium constants of Na-smectite (PHREEQE format)

イオン交換反応	本試験の測定結果		Sposito data*	
	K	Log K	K	Log K
$\text{Na}^+ + \text{sme}c^- \rightleftharpoons \text{Na-sme}c$	1.00×10^{20}	20.00	1.00×10^{20}	20.00
$\text{K}^+ + \text{sme}c^- \rightleftharpoons \text{K-sme}c$	3.28×10^{20}	20.52	1.8×10^{20}	20.26
$\text{H}^+ + \text{sme}c^- \rightleftharpoons \text{H-sme}c$	3.21×10^{20}	20.51	1.26×10^{20}	20.10
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{sme}c^- \rightleftharpoons \text{Ca-2 sme}c$	0.78×10^{40}	39.89	1.48×10^{40}	40.17
$\text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{sme}c^- \rightleftharpoons \text{CaCl-sme}c$	————	—	193×10^{20}	22.29
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{sme}c^- \rightleftharpoons \text{Mg-2 sme}c$	1.90×10^{40}	40.28	1.48×10^{40}	40.17
$\text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{sme}c^- \rightleftharpoons \text{MgCl-sme}c$	————	—	181×10^{20}	22.26

* : MX-80 について測定されたデータ

(2) 正則溶液モデルによる計算 (MMC データ, 固相の活量補正あり)

固溶体に吸着したイオンの活量補正に対するモデルは, 現在不明である。

ここでは固相中の活量補正モデルとして最も一般的である正則溶液 (Regular solution) モデルを選定し, その適用性について検討することとした。

正則溶液モデルは合金を溶融する場合などに適用される活量補正モデルであり, 2成分系では固相中の分率に対する活量係数 ($\text{Ln} g_M$) と $(1-E_M)^2$ の間に, 以下の式のような一次関係にあることが知られている。また, その比例係数 (α/RT) はイオン種に依らず同じであることが仮定されている。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ln} g_A = (\alpha/RT) \cdot E_B^2 = (\alpha/RT) \cdot (1-E_A)^2 \\ \text{Ln} g_B = (\alpha/RT) \cdot E_A^2 = (\alpha/RT) \cdot (1-E_B)^2 \end{array} \right\} \quad (2.2.1)$$

Na型スメクタイトについては, 各イオン交換系について $(1-E_M)^2$ と $\text{Ln} g_M$ の関係をプロットし, 最小自乗法により傾き (α/RT) を求めて, 各分率において活量補正を行うこととした。

(3) 理想固溶体モデルによる計算（文献値，固相の活量補正なし）

Sposito ら¹⁾により測定されたMX-80 のイオン交換平衡定数を用いて，Na型スメクタイトの分配平衡を計算した。Sposito らによるイオン交換平衡定数を表 2.2.2 及び表 2.2.3 に併記する。

計算に使用したモデルは(1)で実施する計算結果と比較するため，理想固溶体モデルとし，固相中のイオンの活量補正は行わなかった。イオン交換平衡定数以外の計算条件はすべて(1)に記述した条件と同じとした。

2.2.2 評価結果

Na型スメクタイトと K^+ ， Ca^{2+} ， Mg^{2+} 及び H^+ イオンの分配平衡について，測定結果と各モデルによる計算結果の比較を図 2.2.1 (1)~(4)に示した。図中で x 軸は液相中の当量分率，y 軸は固相中の当量分率である。

(1) 理想固溶体モデルと正則溶液モデルの比較

理想固溶体モデルと正則溶液モデルを比較した場合， K^+ + Na型スメクタイト系ではほとんど差はなく，どちらもほぼ測定値と一致することがわかった。 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} + Na型スメクタイト系については，2.1.2 で得られたNa型スメクタイトのイオン交換平衡定数に問題があるものと考えられた。 H^+ + Na型スメクタイト系については，理想固溶体モデルでは測定値とほぼ一致するが，正則溶液モデルでは測定値と大きく相違することがわかった。正則溶液モデルでは，固相中の分率 (E_M) が小さい場合，活量係数 (g_M) が小さくなり，実際の分率よりもかなり大きく評価されることが原因である。

以上のことから，理想固溶体モデルにより，各イオンの分配平衡を予測することは一応可能であることがわかった。正則溶液モデルにより固相中のイオンの活量補正を行った場合， K^+ ， Ca^{2+} 及び Mg^{2+} では理想固溶体モデルとほとんど差がないものの， H^+ については大きく相違する可能性があった。よって，イオンの分配平衡を評価する場合，理想固溶体モデルにより評価することが適切であるものと判断した。

(2) Na型スメクタイトとMX-80のイオン交換平衡定数の比較

2.1.2.で得られたNa型スメクタイトのイオン交換平衡定数とSpositeらによるMX-80のイオン交換平衡定数を用いて計算し、その結果を比較した。

その結果、 K^+ + Na型スメクタイト系では、MX-80の平衡定数の方が若干低い傾向にあったが、どちらも測定値のバラツキの範囲内で一致することがわかった。 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} + Na型スメクタイト系については、どちらもMX-80の平衡定数による結果のみ測定値と一致する結果であった。この原因は2.1.2.で測定されたイオン交換平衡定数において、 $CaCl^+$ 及び $MgCl^+$ による平衡定数が評価されていないためと考えられる。 H^+ + Na型スメクタイト系については、 K^+ + Na型スメクタイト系と同様、どちらも測定値のバラツキの範囲内でほぼ一致することがわかった。

以上の結果から、MX-80について測定されたイオン交換平衡定数を用いても、Na型スメクタイトの分配平衡が、測定値のバラツキの範囲内で評価できることがわかった。スメクタイトの固溶割合の変化によるイオン交換平衡定数への影響は少ない可能性がある。

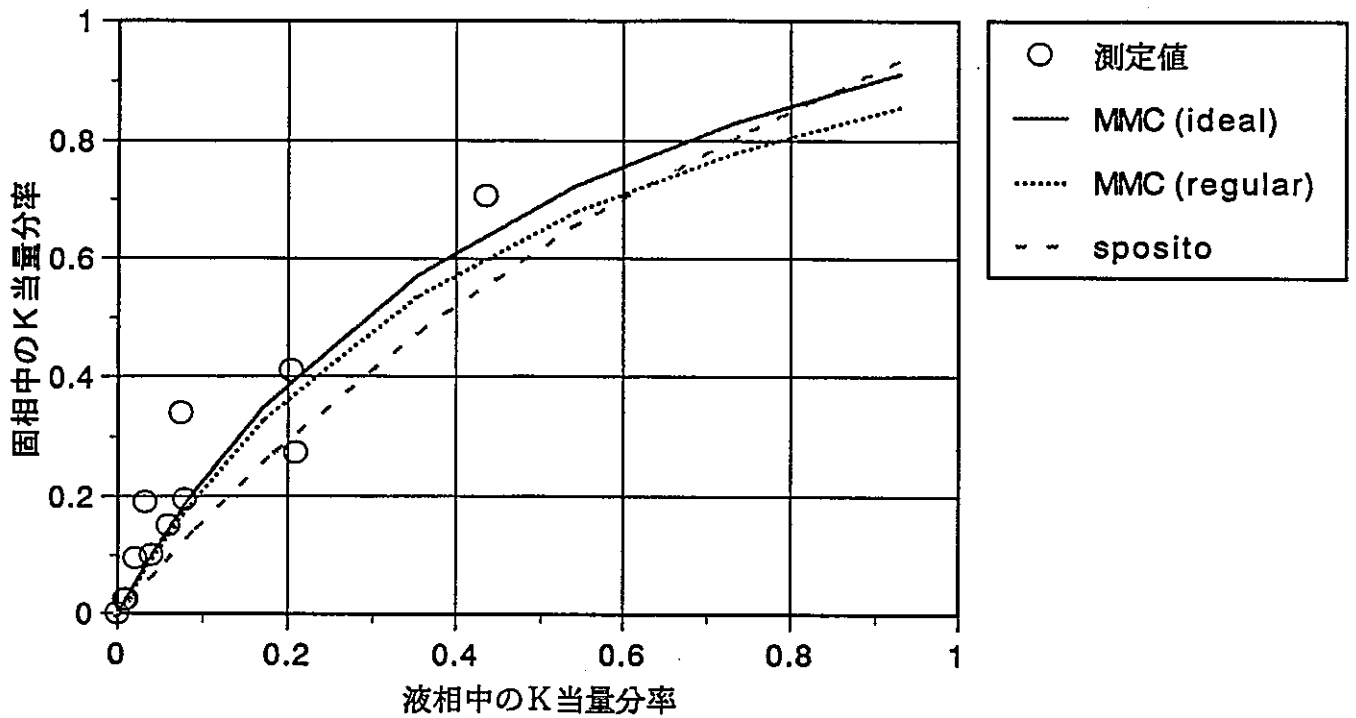


Fig. 2.2.1(1) Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase
($K^+ + Na$ -smectite system)

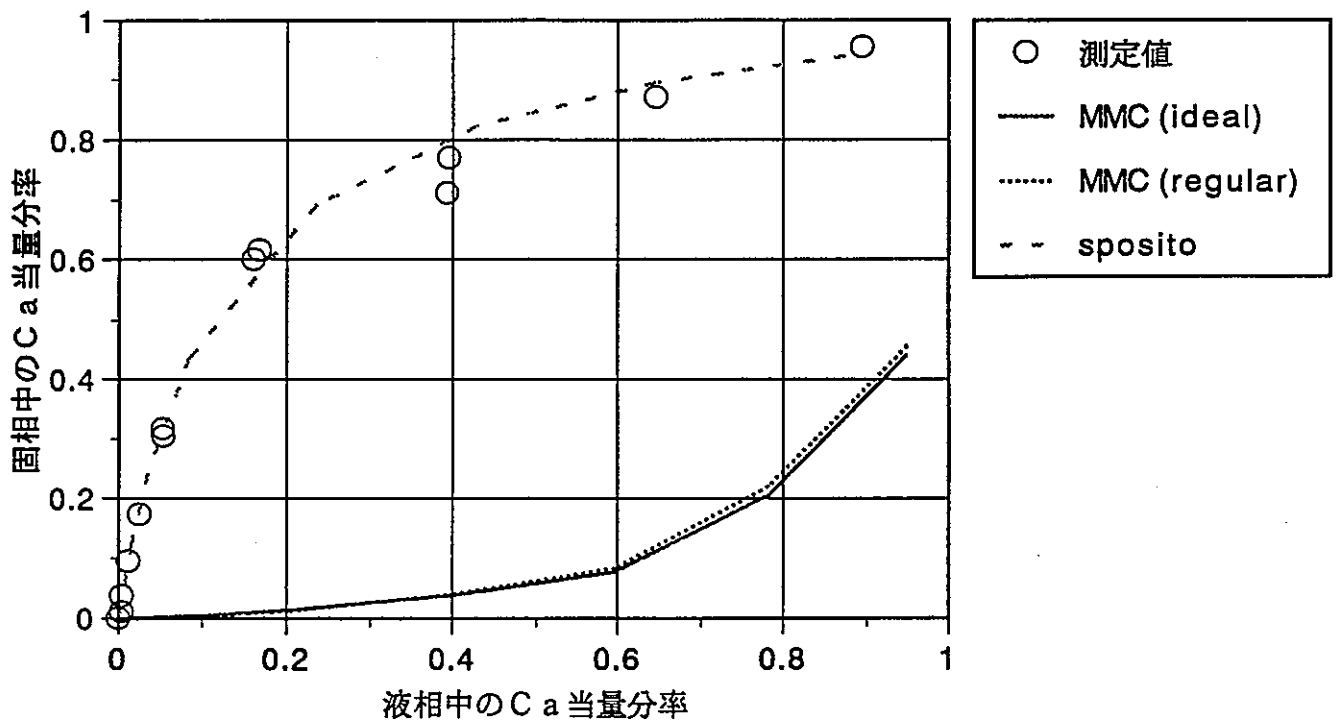


Fig. 2.2.1(2) Equivalent fraction of Ca^{2+} between aqueous and solid phase
($Ca^{2+} + Na$ -smectite system)

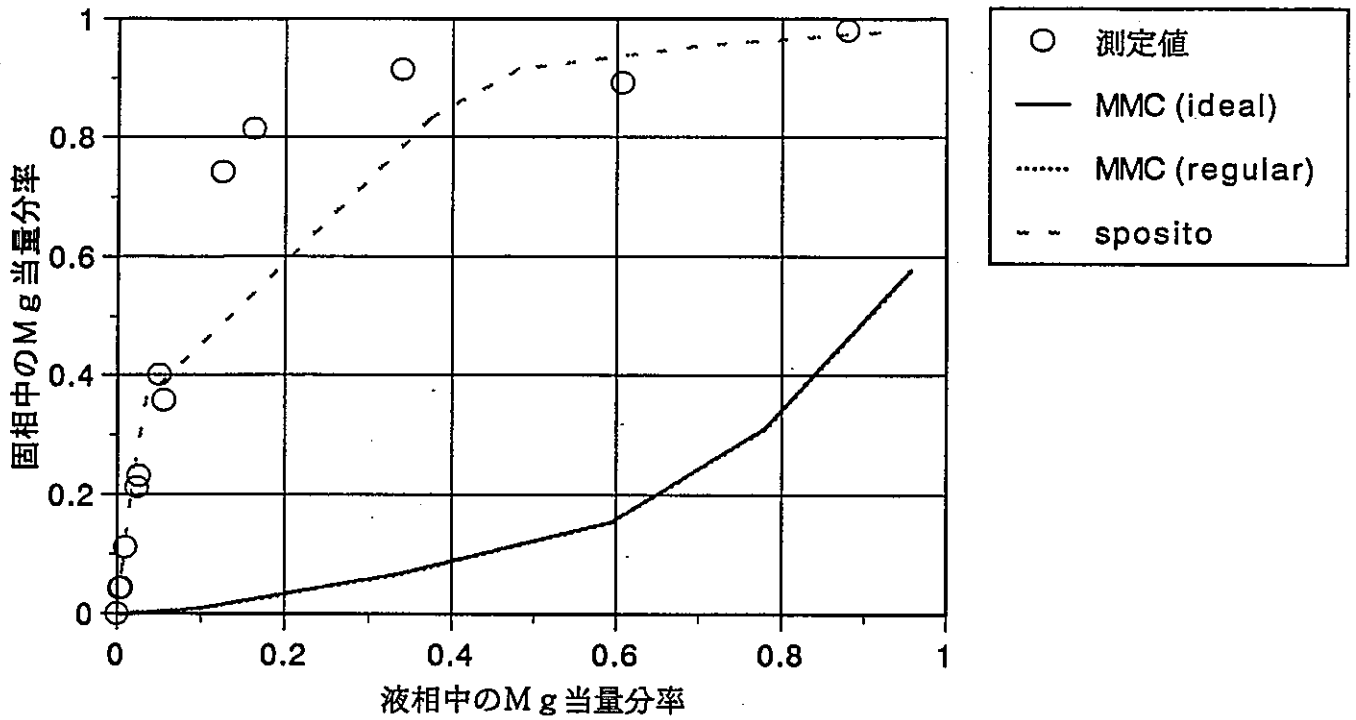


Fig. 2.2.1(3) Equivalent fraction of Mg^{2+} between aqueous and solid phase
 (Mg^{2+} +Na-smectite system)

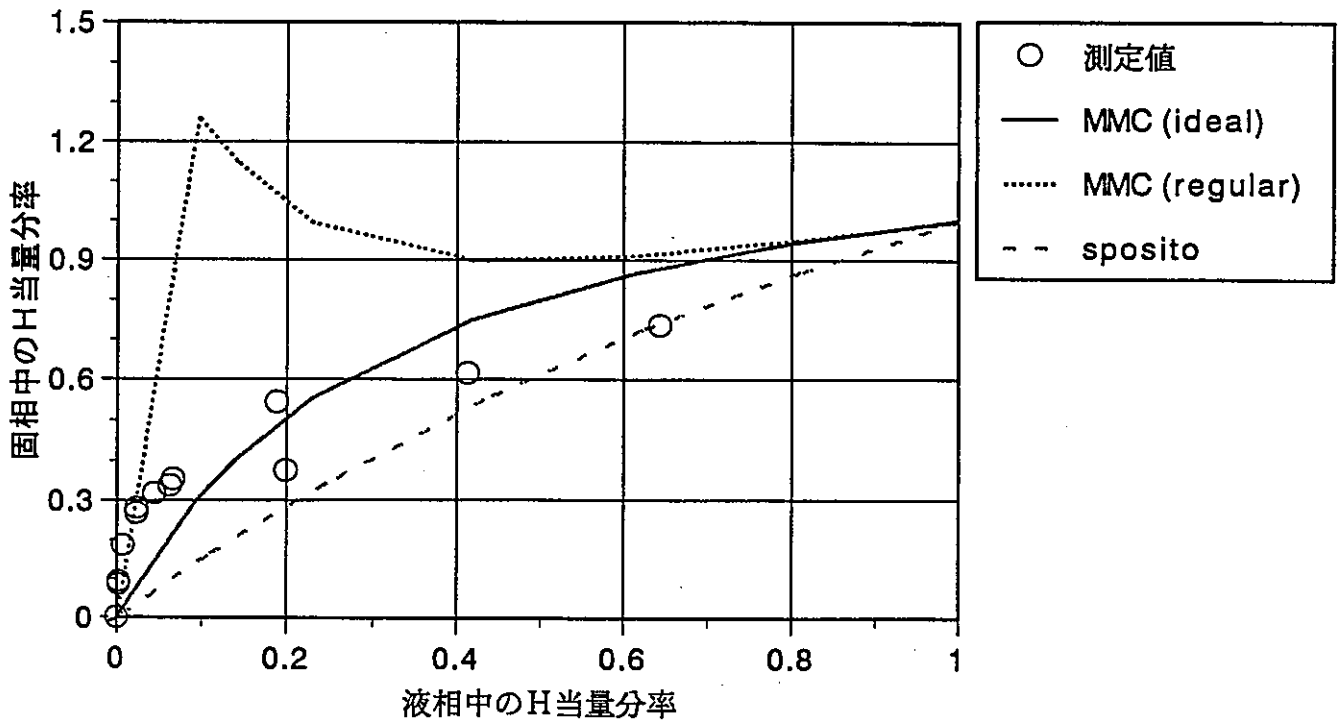
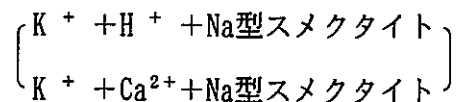


Fig. 2.2.1(4) Equivalent fraction of H^+ between aqueous and solid phase
 (H^+ + Na-smectite system)

2.3 3成分系分配平衡への適用性の検討

イオン交換平衡モデル（Wannerモデル）の多成分系への適用性を検討するため、3成分系についても分配試験を行い、理想固溶体モデルによる計算結果と比較した。検討対象としたのは、以下の3成分系である。



2.3.1 分配試験

(1) 試験方法

バッチ式分配試験を行った。Na型スメクタイト試料は2.1.1に記述した試料と同じとした。試験条件を表2.3.1に示す。

Table 2.3.1 Conditions of ion-exchange equilibrium constant measurement (ternary system)

項目	測定条件
固相試料	Na型スメクタイト
交換性イオン種	K^+ , H^+ K^+ , Ca^{2+}
交換性イオンの濃度	0.001 ~ 0.05eq/ℓ
固液比	1.0g/100ml
接触時間	48時間（振とう24時間）
温度	室温
固液の分離	遠心分離+限外ろ過（分画分子量 10000）
分析方法	Na, K 原子吸光法 Ca ICP分析法 H^+ pH測定

(2) 試験結果

3成分系での分配試験の結果を整理し、表2.3.2(1)~(2)に示した。

Table 2.3.2(2) Measured data of ionexchange equilibrium in $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Na}$ -smectite system

設定値 (eq/ℓ)			初期溶液				平衡後の液相											付々強度
			測定濃度 (mol/ℓ)				測定濃度 (mol/ℓ)				活量			活量係数 (Log γ)				
KCl	CaCl ₂	NaCl	pH	K	Ca	Na	pH	K	Ca	Na	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺		
0.001	0.0005	0.098	5.51	1.27×10^{-3}	4.52×10^{-4}	9.74×10^{-2}	4.74	9.72×10^{-4}	2.14×10^{-4}	9.78×10^{-2}	7.60×10^{-4}	1.31×10^{-4}	7.65×10^{-2}	-0.107	-0.214	-0.107	0.099	
	0.0025	0.094	5.43	1.33×10^{-3}	2.39×10^{-3}	9.24×10^{-2}	4.73	9.87×10^{-3}	1.26×10^{-3}	9.48×10^{-2}	7.72×10^{-4}	7.70×10^{-4}	7.41×10^{-2}	-0.107	-0.214	-0.107	0.100	
	0.005	0.089	5.53	1.27×10^{-3}	4.53×10^{-3}	8.96×10^{-2}	4.73	1.02×10^{-3}	2.66×10^{-3}	9.26×10^{-2}	7.96×10^{-4}	1.62×10^{-3}	7.23×10^{-2}	-0.108	-0.215	-0.108	0.102	
	0.025	0.049	5.64	1.33×10^{-3}	2.33×10^{-2}	5.05×10^{-2}	4.57	1.13×10^{-3}	1.89×10^{-2}	5.71×10^{-2}	8.74×10^{-4}	1.13×10^{-2}	4.42×10^{-2}	-0.111	-0.223	-0.111	0.115	
0.005	0.0005	0.094	5.50	5.12×10^{-3}	4.80×10^{-4}	9.38×10^{-2}	4.71	4.53×10^{-3}	2.47×10^{-4}	9.48×10^{-2}	3.54×10^{-3}	1.51×10^{-4}	7.41×10^{-2}	-0.107	-0.214	-0.107	0.100	
	0.0025	0.090	5.51	5.12×10^{-3}	2.38×10^{-3}	8.96×10^{-2}	4.69	4.63×10^{-3}	1.35×10^{-3}	9.15×10^{-2}	3.62×10^{-3}	8.24×10^{-4}	7.15×10^{-2}	-0.107	-0.214	-0.107	0.100	
	0.005	0.085	5.54	5.22×10^{-3}	4.68×10^{-3}	8.70×10^{-2}	4.69	4.91×10^{-3}	2.83×10^{-3}	8.96×10^{-2}	3.83×10^{-3}	1.72×10^{-3}	6.99×10^{-2}	-0.108	-0.216	-0.108	0.103	
	0.025	0.045	5.66	5.22×10^{-3}	2.34×10^{-2}	4.62×10^{-2}	4.56	5.29×10^{-3}	1.91×10^{-3}	5.39×10^{-2}	4.09×10^{-3}	1.14×10^{-2}	4.17×10^{-2}	-0.112	-0.224	-0.112	0.116	
0.01	0.0005	0.089	5.43	1.22×10^{-2}	4.78×10^{-4}	8.87×10^{-2}	4.68	9.41×10^{-3}	2.67×10^{-4}	9.40×10^{-2}	7.33×10^{-3}	1.62×10^{-4}	7.32×10^{-2}	-0.108	-0.217	-0.108	0.104	
	0.0025	0.085	5.50	1.14×10^{-2}	2.38×10^{-3}	8.46×10^{-2}	4.65	9.41×10^{-3}	1.47×10^{-3}	9.05×10^{-2}	7.33×10^{-3}	8.92×10^{-4}	7.05×10^{-2}	-0.108	-0.217	-0.108	0.104	
	0.005	0.080	5.53	1.14×10^{-2}	4.57×10^{-3}	7.86×10^{-2}	4.66	9.41×10^{-3}	3.01×10^{-3}	8.70×10^{-2}	7.33×10^{-3}	1.89×10^{-3}	6.77×10^{-2}	-0.109	-0.217	-0.109	0.105	
	0.025	0.040	5.64	1.14×10^{-2}	2.26×10^{-2}	4.18×10^{-2}	4.55	9.72×10^{-3}	1.94×10^{-2}	5.05×10^{-2}	7.51×10^{-3}	1.16×10^{-2}	3.90×10^{-2}	-0.112	-0.225	-0.112	0.118	
0.05	0.0005	0.049	5.44	4.84×10^{-2}	4.70×10^{-4}	4.96×10^{-2}	4.56	4.60×10^{-2}	3.53×10^{-4}	5.92×10^{-2}	3.58×10^{-2}	2.14×10^{-4}	4.61×10^{-2}	-0.109	-0.218	-0.109	0.106	
	0.0025	0.045	5.49	4.84×10^{-2}	2.31×10^{-3}	4.54×10^{-2}	4.51	4.55×10^{-2}	1.75×10^{-3}	5.48×10^{-2}	3.54×10^{-2}	1.06×10^{-3}	4.27×10^{-2}	-0.109	-0.217	-0.109	0.106	
	0.005	0.040	5.56	4.80×10^{-2}	6.91×10^{-3}	4.04×10^{-2}	4.50	4.61×10^{-2}	3.58×10^{-3}	4.96×10^{-2}	3.59×10^{-2}	2.17×10^{-3}	3.86×10^{-2}	-0.109	-0.218	-0.109	0.106	
	0.025	0	5.68	4.92×10^{-2}	2.26×10^{-2}	0	4.51	4.93×10^{-2}	2.01×10^{-2}	1.00×10^{-2}	3.80×10^{-2}	1.20×10^{-2}	7.72×10^{-3}	-0.113	-0.225	-0.113	0.120	

当量濃度分率						平衡後の固相			
当量濃度分率			当量活量分率			固相中の当量分率			陽イオン 交換容量 (meq/100g)
K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	E _K	E _{Ca}	E _{Na}	
0.010	0.004	0.986	0.010	0.002	0.988	0.028	0.044	0.928	108.1
0.010	0.026	0.964	0.010	0.012	0.977	0.032	0.209	0.759	108.1
0.010	0.054	0.936	0.011	0.026	0.963	0.023	0.346	0.631	108.1
0.012	0.394	0.595	0.015	0.231	0.754	0.019	0.814	0.167	108.1
0.045	0.005	0.950	0.045	0.002	0.952	0.055	0.043	0.902	108.1
0.047	0.027	0.926	0.048	0.013	0.939	0.045	0.191	0.764	108.1
0.049	0.057	0.894	0.051	0.028	0.922	0.029	0.342	0.629	108.1
0.054	0.392	0.553	0.069	0.230	0.701	-0.006	0.796	0.211	108.1
0.091	0.005	0.904	0.091	0.002	0.907	0.258	0.039	0.703	108.1
0.091	0.029	0.880	0.093	0.014	0.893	0.184	0.168	0.648	108.1
0.092	0.059	0.849	0.095	0.029	0.877	0.184	0.289	0.527	108.1
0.098	0.392	0.510	0.124	0.229	0.647	0.155	0.592	0.253	108.1
0.434	0.007	0.559	0.436	0.003	0.561	0.222	0.022	0.756	108.1
0.438	0.034	0.528	0.446	0.016	0.538	0.268	0.104	0.628	108.1
0.438	0.070	0.482	0.465	0.034	0.501	0.176	0.616	0.208	108.1
0.495	0.404	0.101	0.634	0.238	0.129	-0.009	0.463	0.547	108.1

Table 2.3.2(1) Measured data of ionexchange equilibrium in $K^+ + H^+ + Na$ -smectite system

設定値 (mol/ℓ)			初期溶液				平衡後の液相											付々強度
			測定濃度 (mol/ℓ)				測定濃度 (mol/ℓ)				活量			活量係数 (Log γ)				
KCl	HCl	NaCl	pH	K	H	Na	pH	K	H	Na	K^+	H^+	Na^+	K^+	H^+	Na^+		
0.001	0.001	0.098	3.04	1.24×10^{-3}	9.12×10^{-4}	9.87×10^{-2}	3.67	9.87×10^{-4}	2.14×10^{-4}	1.03×10^{-1}	7.69×10^{-4}	1.67×10^{-4}	8.03×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.104	
	0.005	0.094	2.34	1.24×10^{-3}	4.57×10^{-3}	9.57×10^{-2}	2.57	1.07×10^{-3}	2.69×10^{-3}	9.92×10^{-2}	8.35×10^{-3}	2.10×10^{-3}	7.74×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.103	
	0.01	0.089	2.04	1.23×10^{-3}	9.12×10^{-3}	9.24×10^{-2}	2.17	1.05×10^{-3}	6.76×10^{-3}	9.57×10^{-2}	8.19×10^{-3}	5.27×10^{-3}	7.46×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.104	
	0.05	0.049	1.34	1.21×10^{-3}	4.57×10^{-2}	8.61×10^{-2}	1.38	1.06×10^{-3}	4.17×10^{-2}	5.74×10^{-2}	8.28×10^{-3}	3.26×10^{-2}	4.49×10^{-2}	-0.107	-0.107	-0.107	0.100	
0.005	0.001	0.094	3.02	4.91×10^{-3}	9.55×10^{-4}	9.24×10^{-2}	3.59	4.58×10^{-3}	2.57×10^{-4}	9.67×10^{-2}	3.58×10^{-3}	2.01×10^{-4}	7.55×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.102	
	0.005	0.090	2.34	5.22×10^{-3}	4.57×10^{-3}	9.17×10^{-2}	2.55	4.78×10^{-3}	2.82×10^{-3}	9.67×10^{-2}	3.72×10^{-3}	2.20×10^{-3}	7.53×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.104	
	0.01	0.085	2.04	5.32×10^{-3}	9.12×10^{-3}	8.79×10^{-2}	2.17	4.83×10^{-3}	6.76×10^{-3}	9.24×10^{-2}	3.76×10^{-3}	5.27×10^{-3}	7.20×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.104	
	0.05	0.045	1.35	5.22×10^{-3}	4.47×10^{-2}	4.63×10^{-2}	1.37	4.75×10^{-3}	4.27×10^{-2}	5.31×10^{-2}	3.71×10^{-3}	3.33×10^{-2}	4.15×10^{-2}	-0.107	-0.107	-0.107	0.101	
0.01	0.001	0.089	3.03	1.14×10^{-2}	9.33×10^{-4}	8.96×10^{-2}	3.56	8.70×10^{-3}	2.75×10^{-4}	9.41×10^{-2}	6.78×10^{-3}	2.15×10^{-4}	7.34×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.103	
	0.005	0.085	2.35	1.14×10^{-2}	4.47×10^{-3}	8.70×10^{-2}	2.54	9.21×10^{-3}	2.88×10^{-3}	9.24×10^{-2}	7.18×10^{-3}	2.25×10^{-3}	7.20×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.104	
	0.01	0.080	2.04	1.09×10^{-2}	9.12×10^{-3}	8.26×10^{-2}	2.16	9.41×10^{-3}	6.92×10^{-3}	8.73×10^{-2}	7.34×10^{-3}	5.39×10^{-3}	6.81×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.104	
	0.05	0.040	1.34	1.02×10^{-2}	4.57×10^{-2}	4.18×10^{-2}	1.37	9.41×10^{-3}	4.27×10^{-2}	4.82×10^{-2}	7.35×10^{-3}	3.33×10^{-2}	3.77×10^{-2}	-0.107	-0.107	-0.107	0.100	
0.05	0.001	0.049	3.04	4.80×10^{-2}	9.12×10^{-4}	4.96×10^{-2}	3.44	4.49×10^{-2}	3.63×10^{-4}	5.65×10^{-2}	3.50×10^{-2}	2.83×10^{-4}	4.41×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.102	
	0.005	0.045	2.35	4.91×10^{-2}	4.47×10^{-3}	4.63×10^{-2}	2.50	4.61×10^{-2}	3.16×10^{-3}	5.55×10^{-2}	3.59×10^{-2}	2.46×10^{-3}	4.32×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.105	
	0.01	0.040	2.05	5.12×10^{-2}	8.91×10^{-3}	4.23×10^{-2}	2.14	4.76×10^{-2}	7.24×10^{-3}	5.05×10^{-2}	3.71×10^{-2}	5.64×10^{-3}	3.93×10^{-2}	-0.109	-0.109	-0.109	0.105	
	0.05	0	1.34	5.12×10^{-2}	4.57×10^{-2}	0	1.38	4.76×10^{-2}	4.17×10^{-2}	1.02×10^{-2}	3.72×10^{-2}	3.26×10^{-2}	7.79×10^{-3}	-0.107	-0.107	-0.107	0.099	

当量濃度分率						平衡後の固相				陽イオン 交換容量 (meq/100g)
						当量活量分率			固相中の当量分率	
K^+	H^+	Na^+	K^+	H^+	Na^+	E_K	E_H	E_{Na}		
0.009	0.002	0.988	0.009	0.002	0.988	0.023	0.129	0.847	108.1	
0.010	0.026	0.963	0.010	0.026	0.963	0.016	0.348	0.637	108.1	
0.010	0.065	0.925	0.010	0.065	0.925	0.017	0.437	0.547	108.1	
0.011	0.416	0.573	0.011	0.416	0.573	0.014	0.744	0.242	108.1	
0.045	0.003	0.952	0.045	0.003	0.952	0.031	0.129	0.840	108.1	
0.046	0.027	0.927	0.046	0.027	0.927	0.041	0.324	0.635	108.1	
0.046	0.065	0.889	0.046	0.065	0.889	0.045	0.437	0.518	108.1	
0.047	0.424	0.528	0.047	0.424	0.528	0.044	0.372	0.585	108.1	
0.084	0.003	0.913	0.084	0.003	0.913	0.250	0.122	0.629	108.1	
0.088	0.028	0.884	0.088	0.028	0.884	0.203	0.293	0.505	108.1	
0.091	0.067	0.842	0.091	0.067	0.842	0.138	0.407	0.454	108.1	
0.094	0.425	0.481	0.094	0.425	0.481	0.073	0.565	0.363	108.1	
0.441	0.004	0.555	0.441	0.004	0.555	0.287	0.102	0.612	108.1	
0.440	0.030	0.530	0.440	0.030	0.530	0.278	0.241	0.481	108.1	
0.452	0.069	0.479	0.452	0.069	0.479	0.333	0.309	0.358	108.1	
0.4789	0.419	0.103	0.4789	0.419	0.103	0.333	0.744	-0.077	108.1	

2.3.2 計算評価

(1) 計算条件

3成分系での分配平衡の計算は、以下の2ケースについて行った。

- ① Na型スメクタイトのイオン交換平衡定数による評価
- ② MX-80のイオン交換平衡定数による評価

Na型スメクタイト及びMX-80のイオン交換平衡定数については、2.2に記述した2成分系での検討と同様とした。計算条件を表2.3.3に示す。

Table 2.3.3 Conditions of estimation for ion-exchange equilibrium (ternary system)

項目	計算条件
計算コード	PHREEQE 60
化学的雰囲気条件	・ pH 7.0 ・ pe+5.9 (Eh+350mV)
ガス平衡	大気雰囲気 (CO ₂ ガス 10 ^{-3.5} atm)
固液比	10 g / 1 ℓ (10.8 meq / ℓ)
液相の活量補正式	Debye-Huckelの式
固相の活量	1と仮定 (理想固溶体モデル)
データベース	PHREEQE オリジナルデータベース
イオン交換平衡定数	表2.2.2参照

2.3.3 測定値と計算結果の比較

K⁺ + H⁺ + Na型スメクタイト及びK⁺ + Ca²⁺ + Na型スメクタイト系での分配試験の測定結果と計算結果の比較を図2.3.1～図2.3.2に示した。図中でx軸は液相中の当量分率、y軸は固相中の当量分率である。

(1) K⁺ + H⁺ + Na型スメクタイト系

図2.3.1(1)～(4)はH⁺濃度を一定にした場合のK⁺の分配を、図2.3.1(5)～(8)は逆にK⁺濃度を一定にした場合のH⁺の分配を示した。

K⁺についてはNa型スメクタイト及びMX-80のイオン交換平衡定数による場合ともほぼ同様の結果であった。どちらについてもK⁺の分率が低い場合のみ測定値と一致し、K⁺の濃度が高くなるにつれ、計算では固相中の分率が高く評価される傾向にあった。

H⁺については測定値にバラつきが大きいものの、イオン交換平衡定数による計算結果は測定値とほぼ一致することがわかった。また、MX-80のイオン交換平衡定数については、Na型スメクタイトのものと比較して固相中の分率は低く評価される傾向にあった。

(2) K⁺ + Ca²⁺ + Na型スメクタイト系

図2.3.2(1)~(4)はCa²⁺濃度を一定にした場合のK⁺の分配を、図2.3.2(5)~(8)は逆にK⁺濃度を一定にした場合のCa²⁺の分配を示した。

K⁺については、K⁺ + H⁺ + Na型スメクタイト系の場合と同様、K⁺の分率が低いのみ測定値と一致し、K⁺の濃度が高くなるにつれ、計算では固相中の分率が高く評価される傾向にあった。

Ca²⁺についてはMX-80のイオン交換平衡定数による計算結果のみ測定値と一致した。これは2成分系における検討結果と同じ結果である。この原因として、2.1.2.で測定されたイオン交換平衡定数において、CaCl⁺による交換反応が評価されていないためと考えられた。

(3) まとめ

以上の結果により、K⁺については高濃度(0.01mol/l以上)領域でイオン交換定数による解析値と測定値のズレが大きいものの、H⁺については測定値とほぼ一致することが確認された。また、Ca²⁺についても、塩化物イオン(CaCl⁺)による反応が考慮されているMX-80のイオン交換平衡定数による計算結果では、測定値とほぼ一致することが確認された。よって、3成分系での分配平衡に対してもイオン交換モデルは適用可能であるものと考えられる。また、2成分系での結果と同様、MX-80について測定されたイオン交換平衡定数を用いても、Na型スメクタイトの分配平衡の評価はほぼ可能であることがわかった。

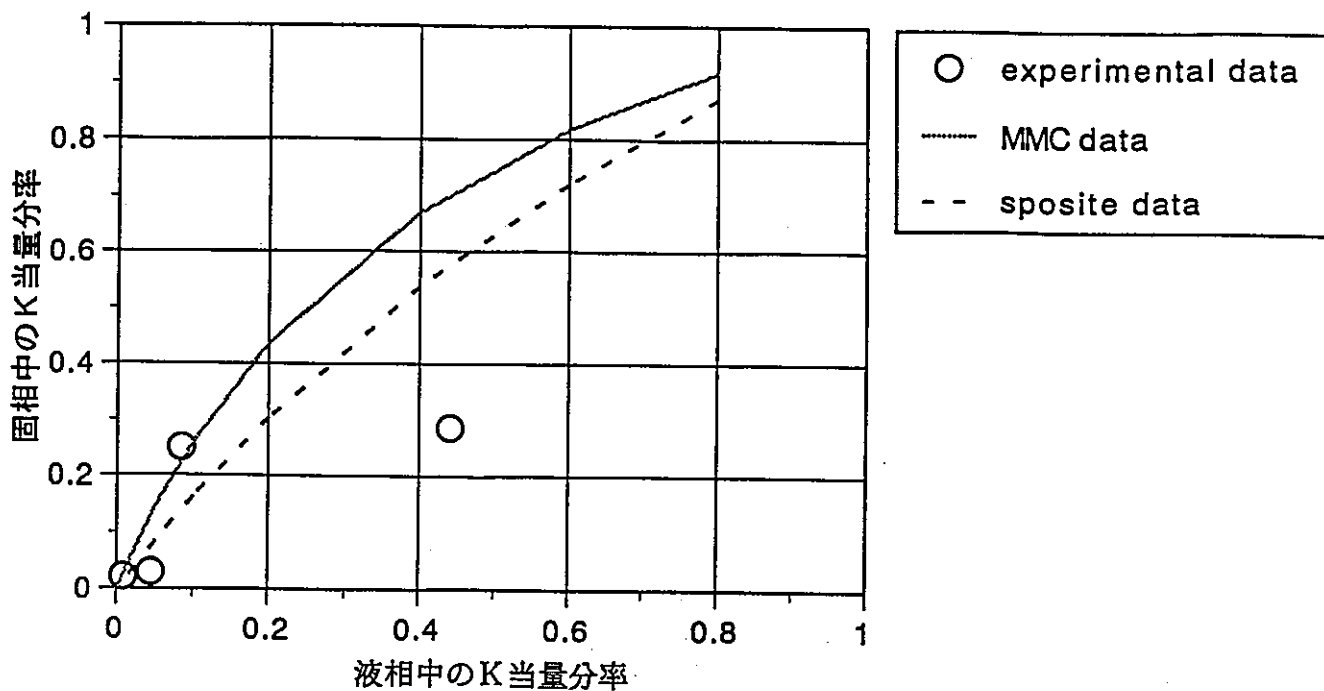


Fig. 2.3.1(1) Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase
 (K^+H^+Na -smectite system, $H^+ : 0.001 \text{ mol/l}$ constant)

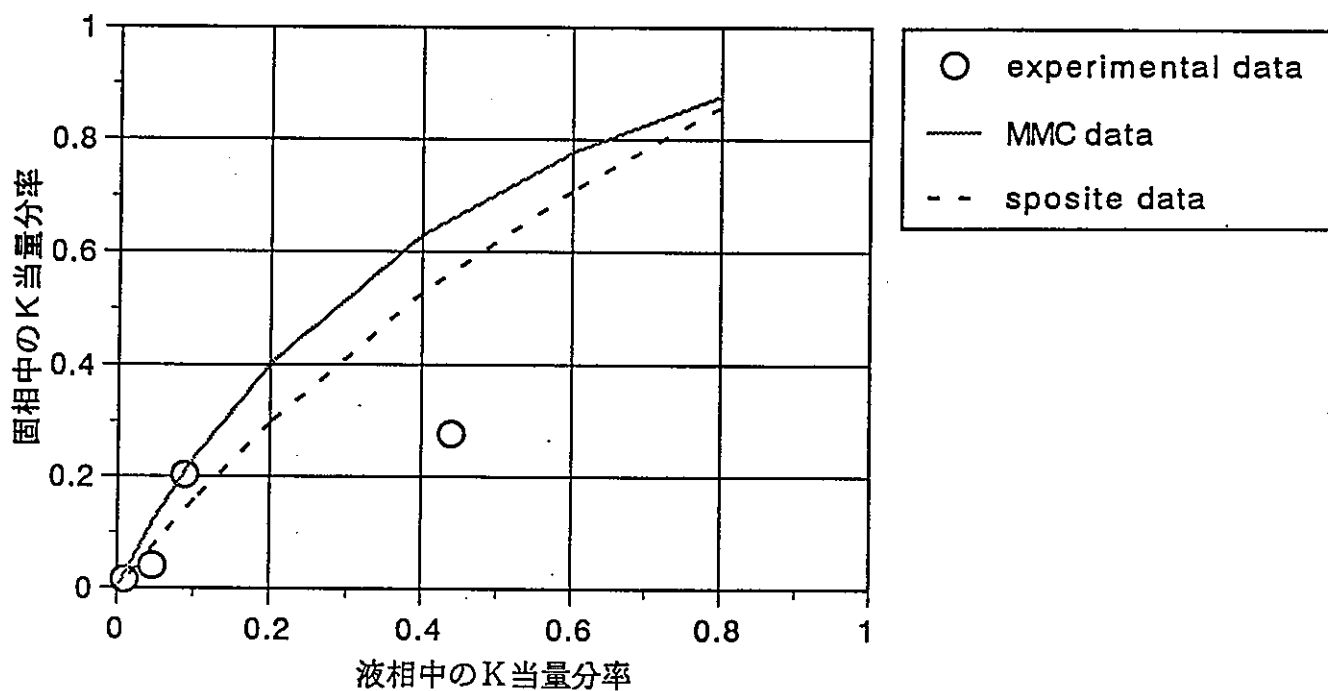


Fig. 2.3.1(2) Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase
 (K^+H^+Na -smectite system, $H^+ : 0.005 \text{ mol/l}$ constant)

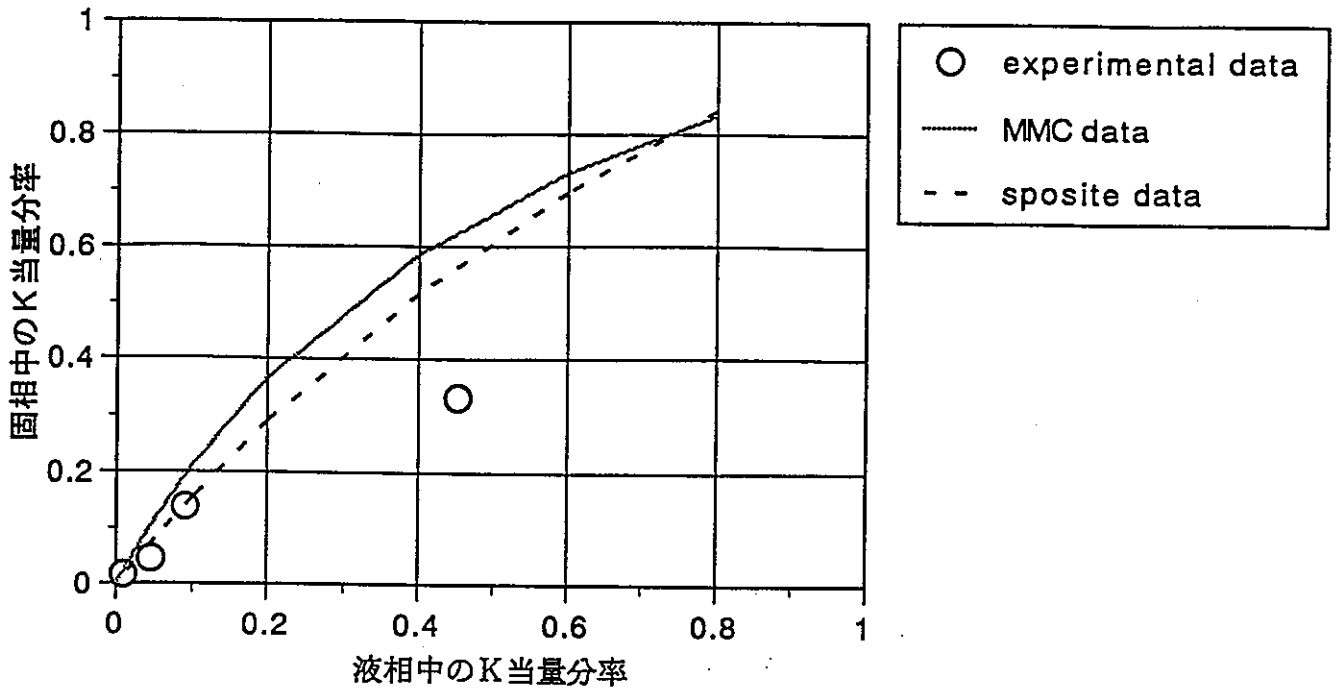


Fig. 2.3.1(3) Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase
 (K^+H^+Na -smectite system, $H^+ : 0.01\text{mol}/\ell$ constant)

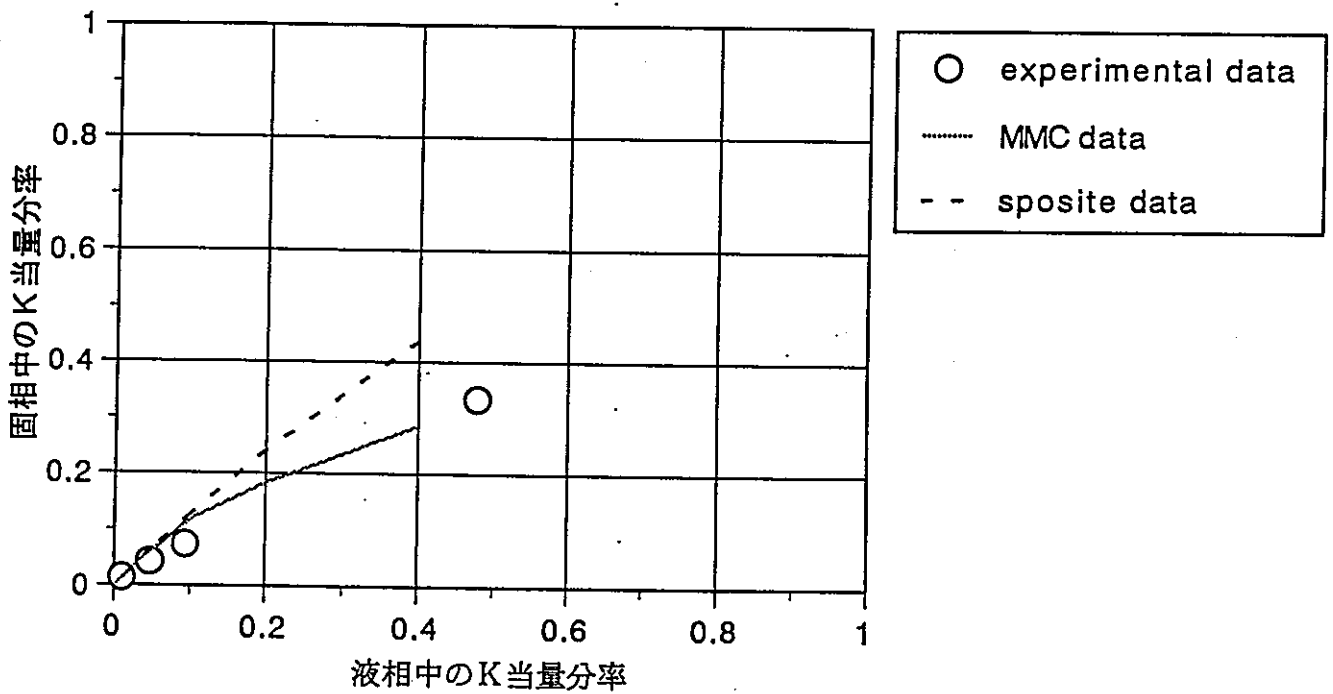


Fig. 2.3.1(4) Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase
 (K^+H^+Na -smectite system, $H^+ : 0.05\text{mol}/\ell$ constant)

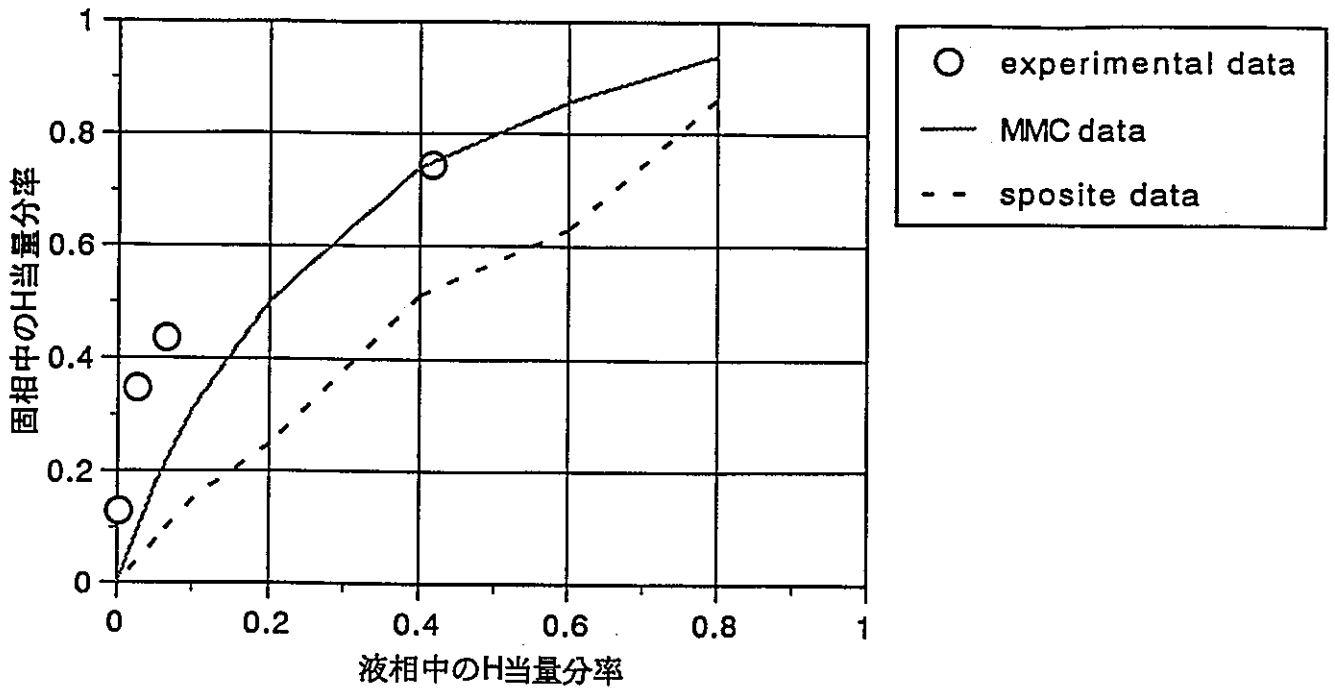


Fig. 2.3.1(5) Equivalent fraction of H^+ between aqueous and solid phase
 ($K^+ + H^+ + Na$ -smectite system, $K^+ : 0.001 \text{ mol/l}$ constant)

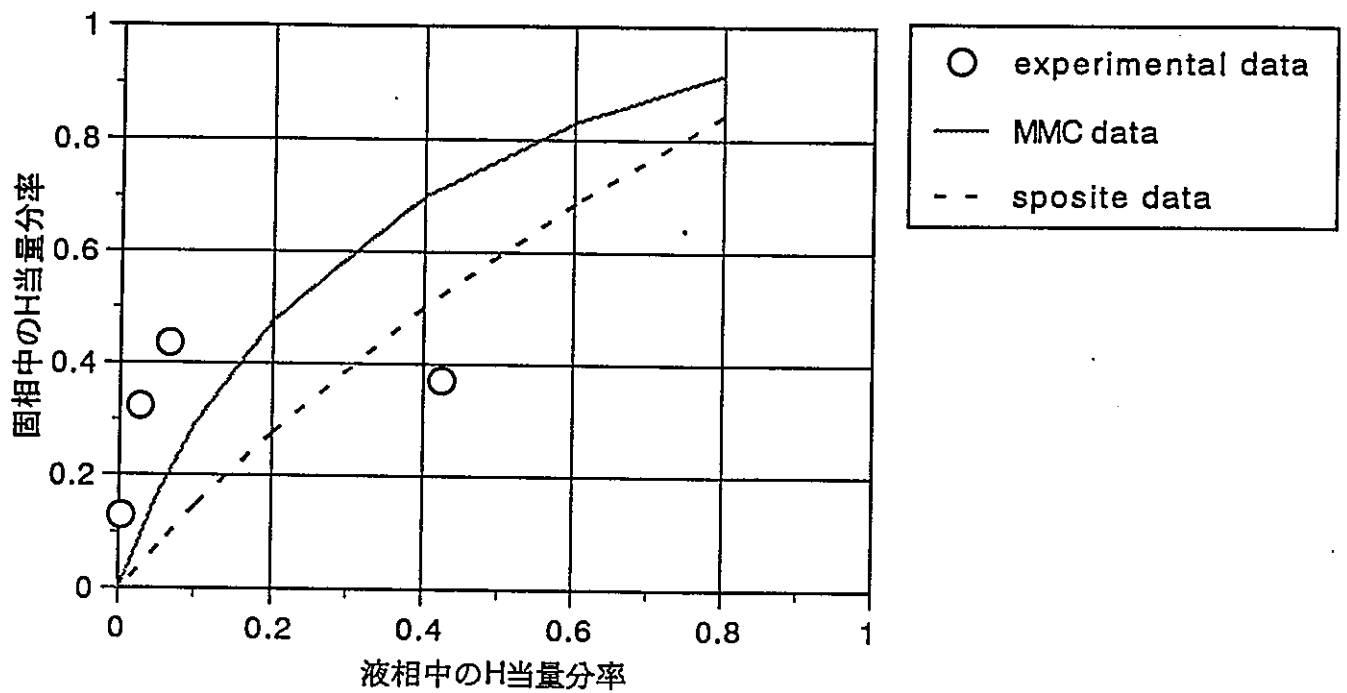


Fig. 2.3.1(6) Equivalent fraction of H^+ between aqueous and solid phase
 ($K^+ + H^+ + Na$ -smectite system, $K^+ : 0.005 \text{ mol/l}$ constant)

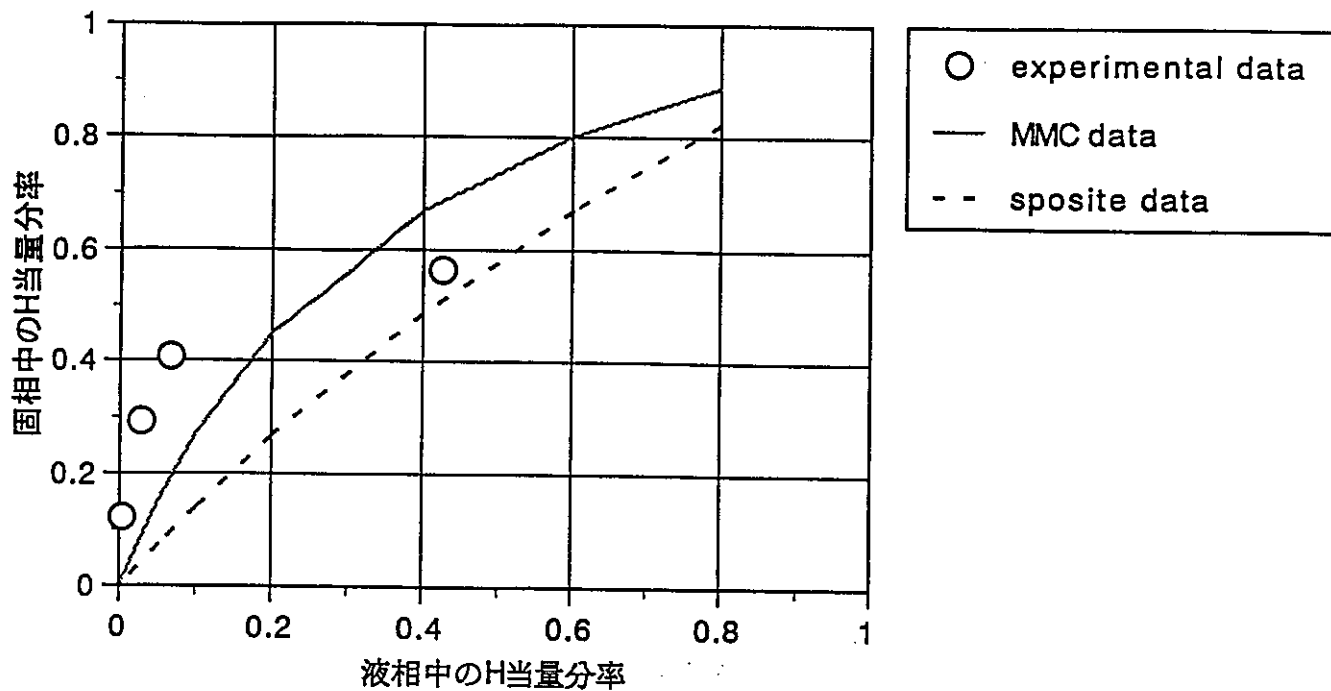


Fig. 2.3.1(7) Equivalent fraction of H⁺ between aqueous and solid phase
 (K⁺+H⁺+Na-smectite system, K⁺: 0.01mol/ℓ constant)

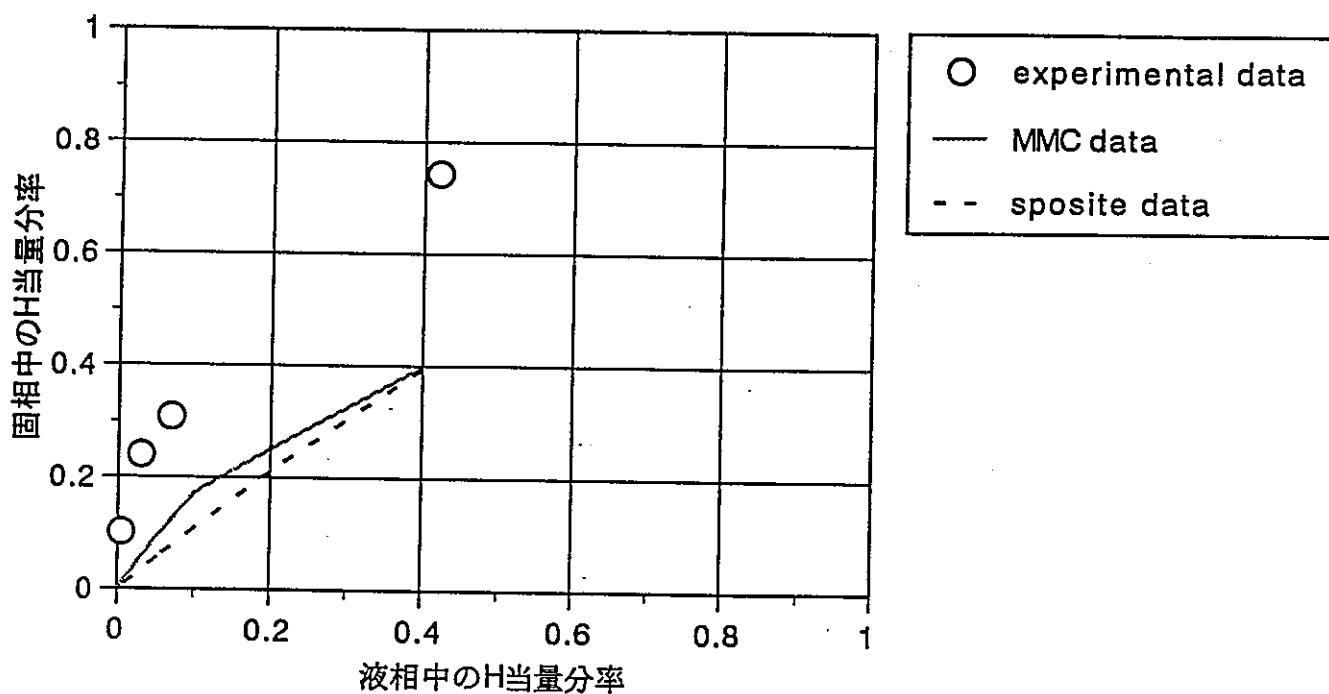


Fig. 2.3.1(8) Equivalent fraction of H⁺ between aqueous and solid phase
 (K⁺+H⁺+Na-smectite system, K⁺: 0.05mol/ℓ constant)

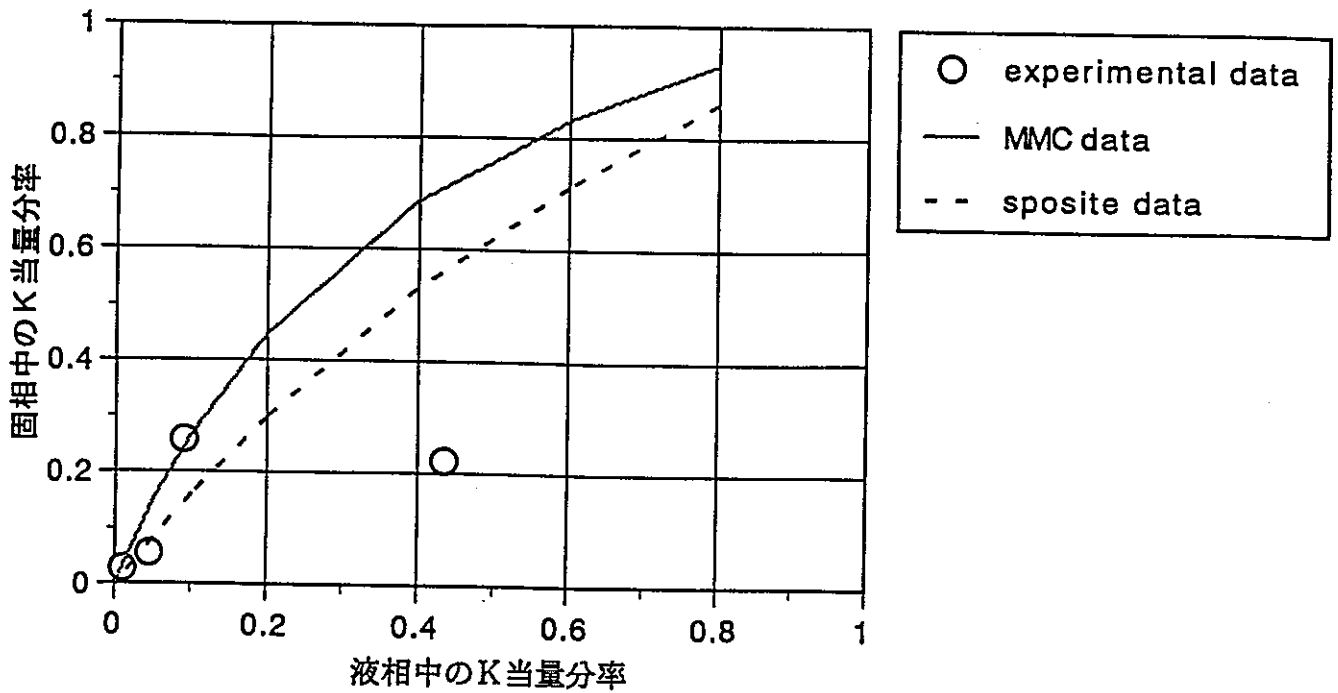


Fig. 2.3.2(1) Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase
 ($K^+ + Ca^{2+} + Na$ -smectite system, $Ca^{2+} : 0.0005 \text{ mol/l}$ constant)

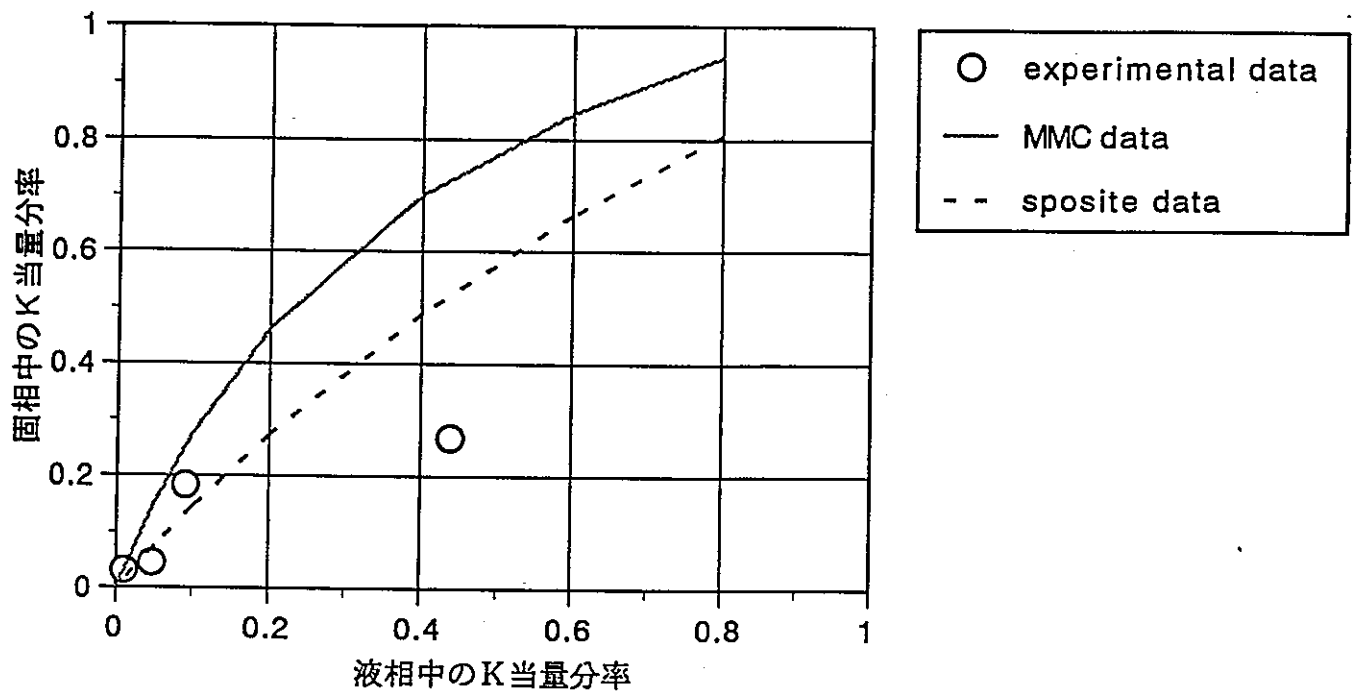


Fig. 2.3.2(2) Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase
 ($K^+ + Ca^{2+} + Na$ -smectite system, $Ca^{2+} : 0.0025 \text{ mol/l}$ constant)

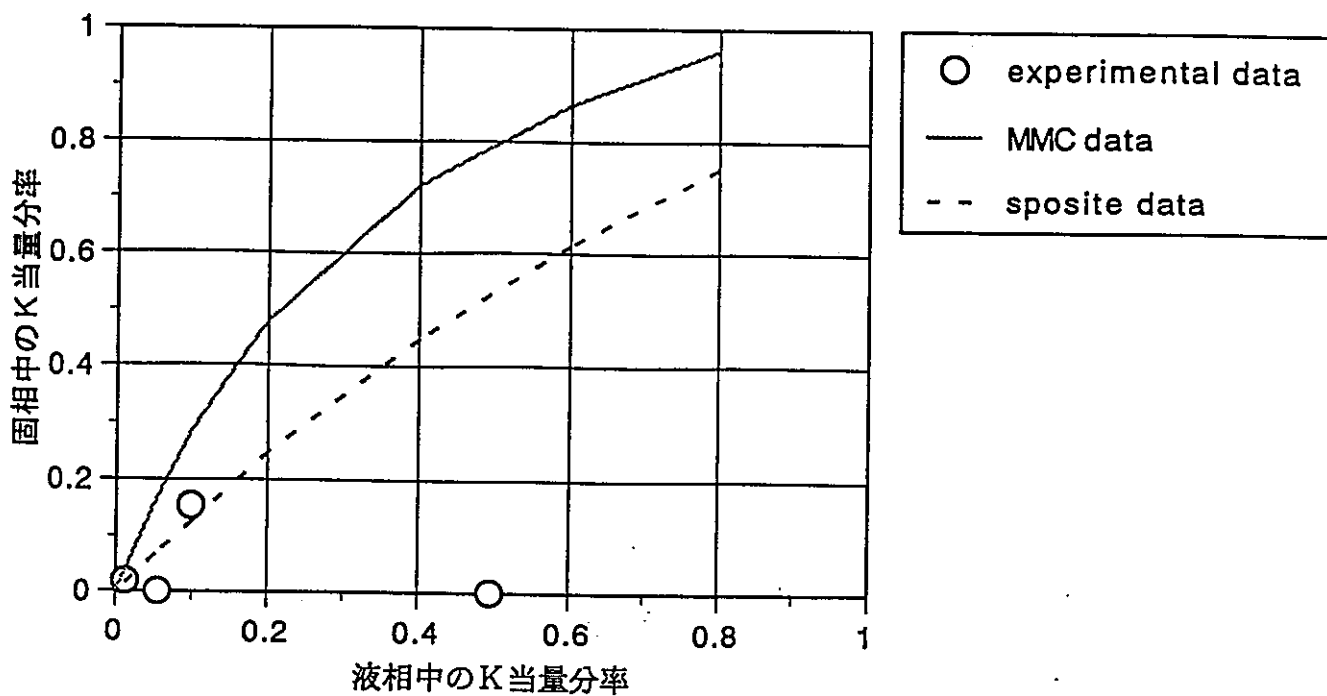


Fig. 2.3.2(3) Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase
 ($K^+Ca^{2+}Na$ -smectite system, $Ca^{2+} : 0.005 \text{ mol/l}$ constant)

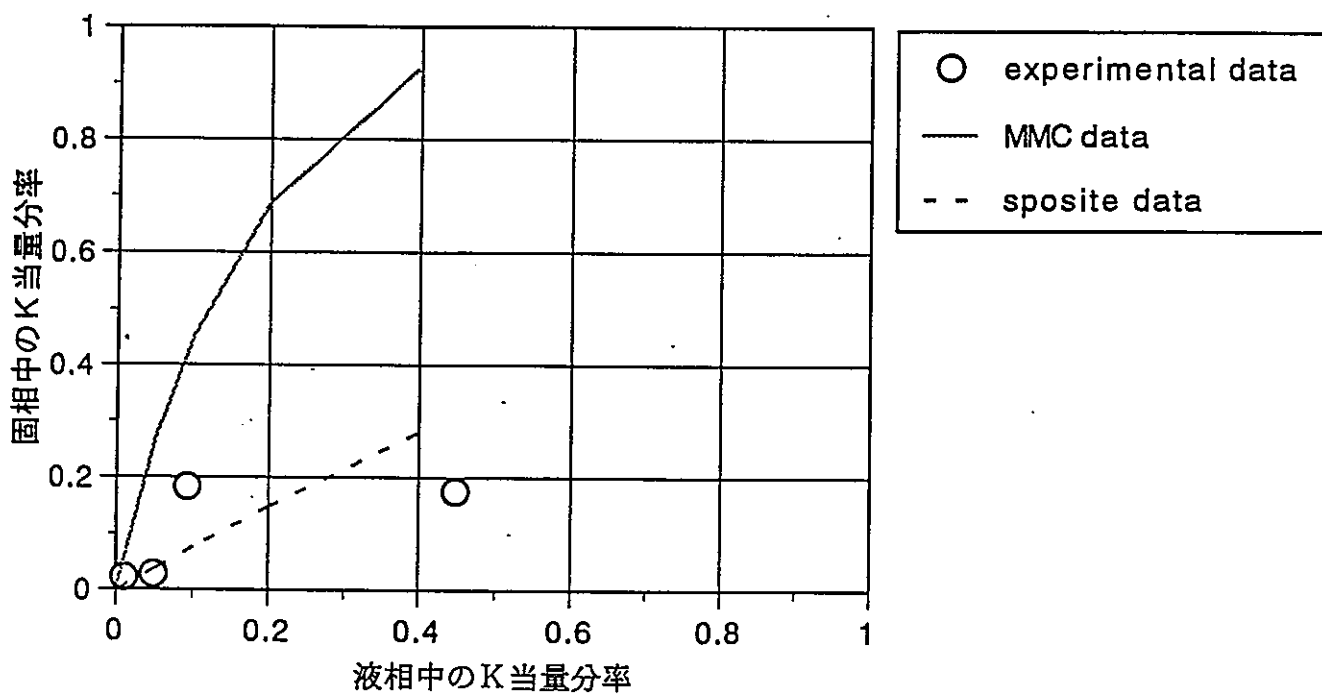


Fig. 2.3.2(4) Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase
 ($K^+Ca^{2+}Na$ -smectite system, $Ca^{2+} : 0.025 \text{ mol/l}$ constant)

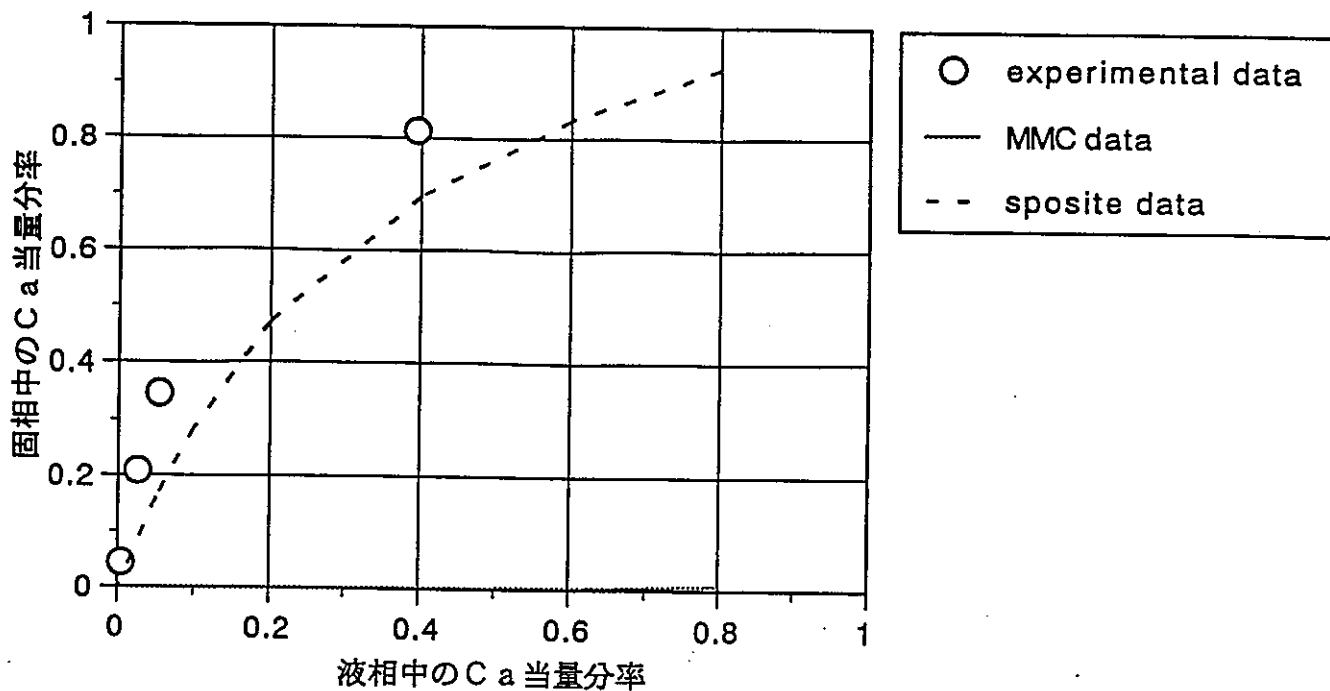


Fig. 2.3.2(5) Equivalent fraction of Ca^{2+} between aqueous and solid phase
 ($\text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Na}$ -smectite system, $\text{K}^+ : 0.001 \text{ mol}/\ell$ constant)

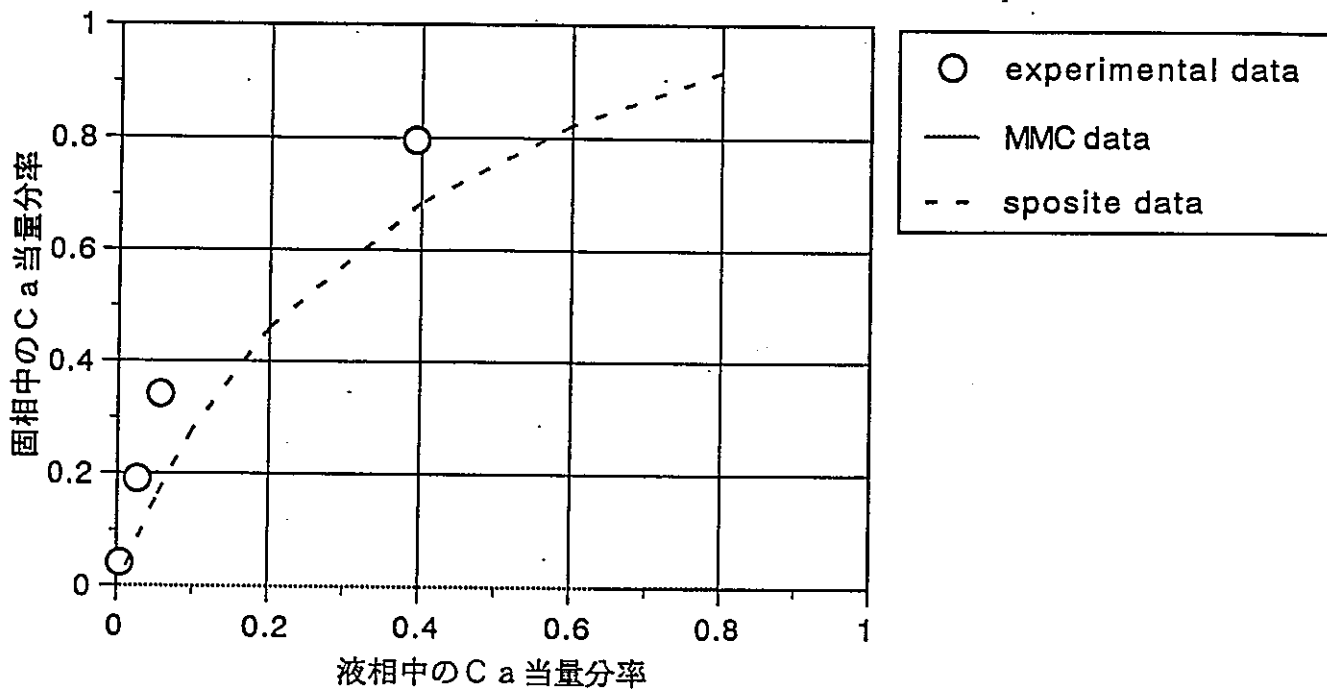


Fig. 2.3.2(6) Equivalent fraction of Ca^{2+} between aqueous and solid phase
 ($\text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Na}$ -smectite system, $\text{K}^+ : 0.005 \text{ mol}/\ell$ constant)

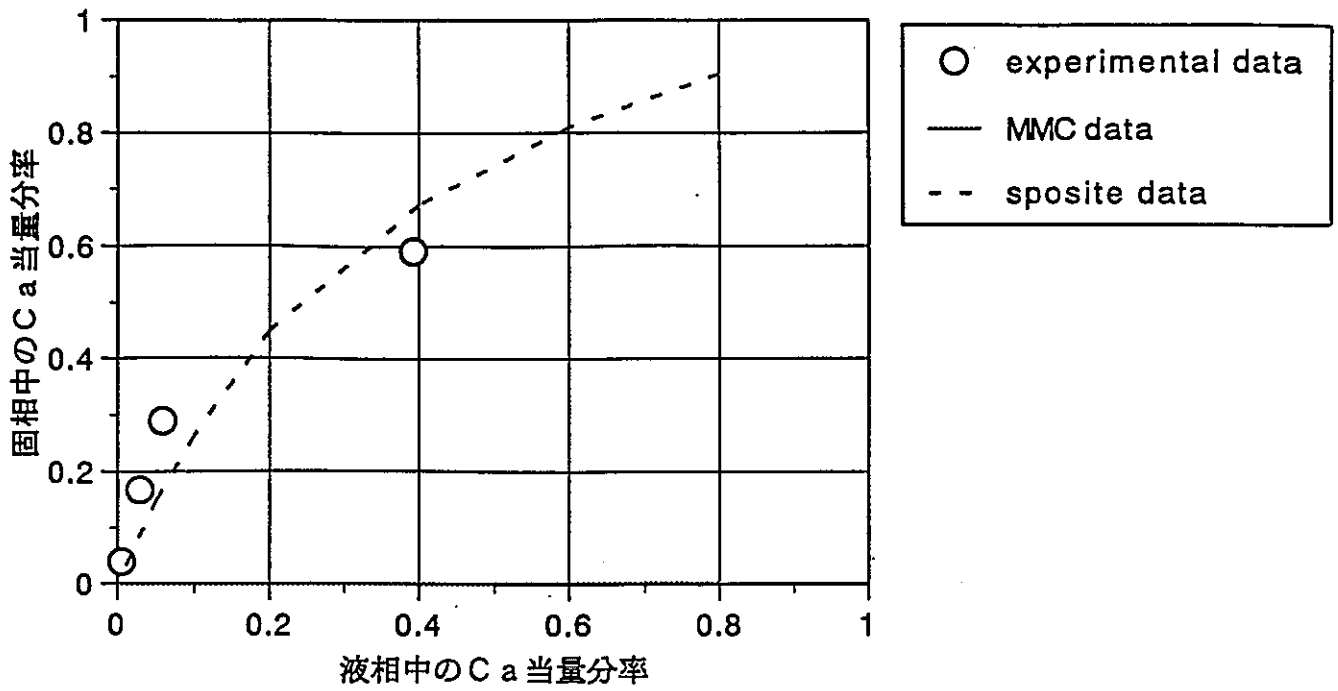


Fig. 2.3.2(7) Equivalent fraction of Ca^{2+} between aqueous and solid phase
 ($\text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Na}$ -smectite system, $\text{K}^+ : 0.01 \text{ mol/l}$ constant)

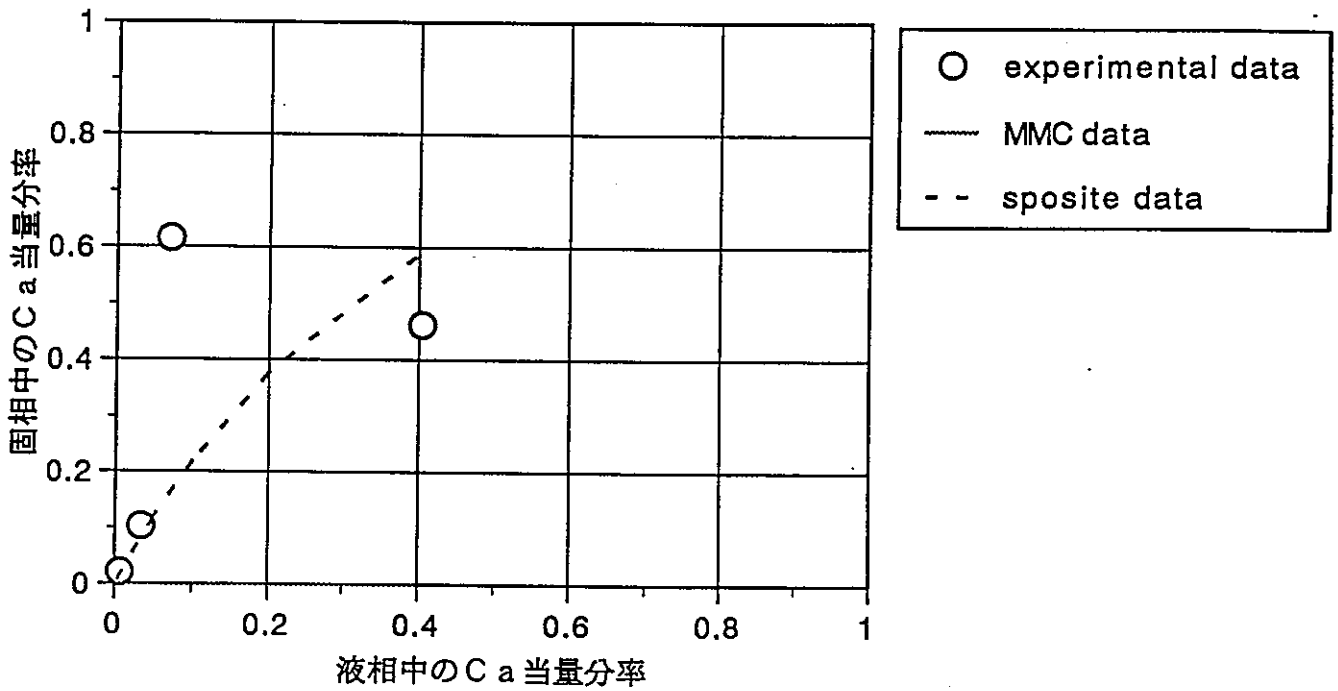


Fig. 2.3.2(8) Equivalent fraction of Ca^{2+} between aqueous and solid phase
 ($\text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Na}$ -smectite system, $\text{K}^+ : 0.05 \text{ mol/l}$ constant)

2.4 まとめ

2章で行ったイオン交換平衡モデルの検討結果について、以下にまとめる。

- ① Kiellandプロット法により、Na型スメクタイトのイオン交換平衡定数を測定した。
その結果、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及び H^+ とのイオン交換平衡定数 ($\ln K_{ex}$) は、それぞれ1.19, -0.25, 0.64, 1.17と求められた。
- ② 固相に吸着したイオンに対する活量補正の必要性について検討するため、正則溶液モデルを用いて計算し、測定値と比較を行った。その結果、正則溶液モデルを用いた場合、 K^+ 、 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} では理想固溶体モデルとほとんど差がなかったが、 H^+ については測定値と大きく相違する可能性があった。また、理想固溶体モデルについては、測定値とほぼ一致することを確認した。
よって、スメクタイトの分配平衡を評価する場合、理想固溶体モデルによる評価が適切かつ妥当であると判断した。
- ③ 固溶状態が相違することが考えられるMX-80のイオン交換平衡定数を用いて、Na型スメクタイトのイオンの分配平衡を解析し、測定値と比較を行った。その結果、MX-80のイオン交換平衡定数を用いても、Na型スメクタイトの分配平衡を評価できることがわかった。
- ④ 3成分系についても、イオン交換平衡モデルによりイオンの吸着分配が予測評価できるものと考えられた。しかし、Ca及びMgの分配平衡については、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の他、塩化物イオン ($CaCl^+$ 、 $MgCl^+$) による交換反応についても考慮しなければならないことがわかった。

参考文献)

- 1) Sposito, G., Holtzclaw, K.M., Jouany, C., and Charlet, L. Cation selectivity in sodium-calcium, sodium-magnesium and calcium-magnesium exchange on Wyoming Bentonite at 298K, Soil Sci. Soc. Am. J. 47, 917-921

第3章 平成4年度のイオン交換試験データ及び固溶体モデルのレビュー

平成4年度に実施したイオン交換平衡試験データのレビュー及び固溶体モデルの調査を Dr. Wanner (スイス, MB T社) に委託した。その成果の概要を以下にまとめる。

3.1 イオン交換試験データのレビュー

(1) 概要

平成4年度に実施したイオン交換平衡測定試験 (Kiellandプロット試験) のデータについて, Sposito のイオン交換平衡定数を用いて解析した。解析に用いたSposito のイオン交換平衡定数は表2.2.2に示したものと同様である。解析はMIN SURFコードにより行い, 理想固溶体と仮定して解析した。

(2) 結果

結果を図3.1.1(1)~(4)に示す。

$K^+ + Na$ 型スメクタイト系では, 実験値と解析結果は一致した。

H^+ 系では, 実験値と解析結果は一致しなかった。反応式 $[H^+ + Z^- \rightleftharpoons H-Z]$ の平衡定数 (Log K) が20.95であれば, よく一致することがわかった。

Ca^{2+} 及び Mg^{2+} 系については, $CaCl^+$ 及び $MgCl^+$ の反応を考慮すると吸着分率が上昇し, 実験値に近くなることがわかった。

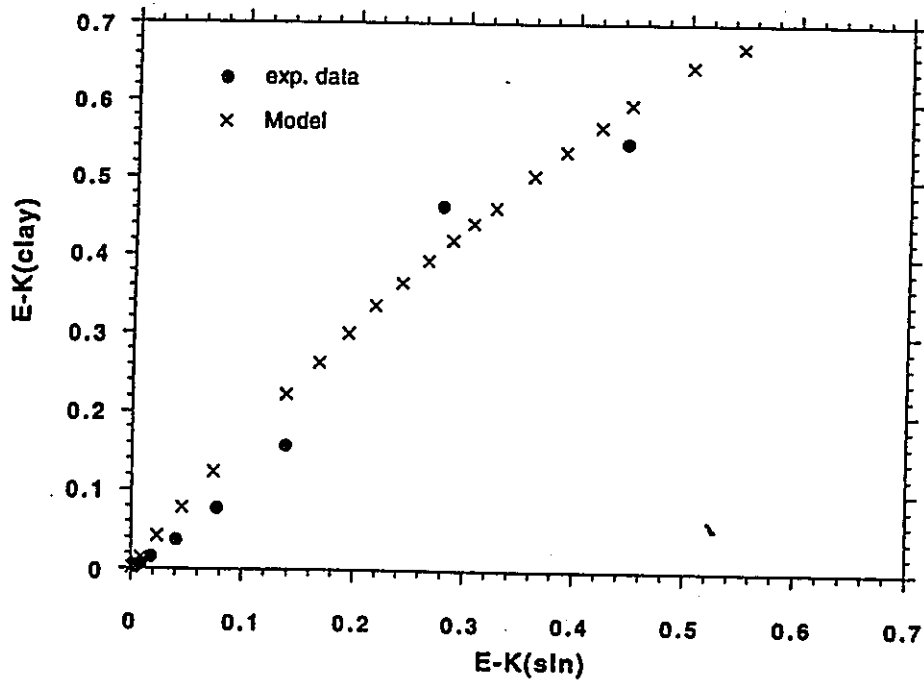


Fig. 3.1.1(1) Equivalent fraction of K^+ between aqueous and solid phase
($K^+ + Na$ -smectite system) (Measured data in 1993)

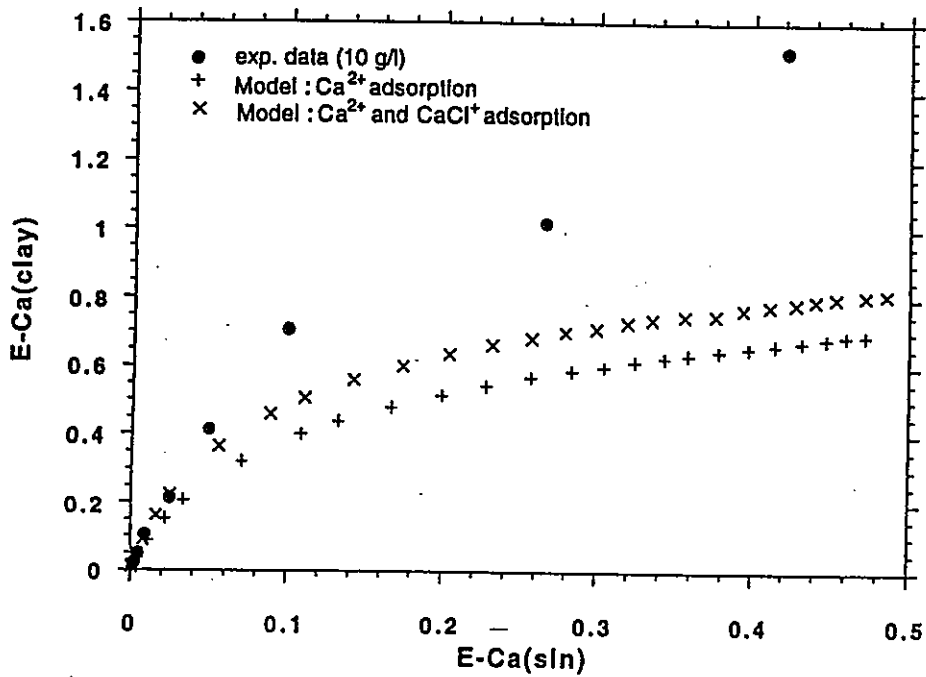


Fig. 3.1.1(2) Equivalent fraction of Ca^{2+} between aqueous and solid phase
($Ca^{2+} + Na$ -smectite system) (Measured data in 1993)

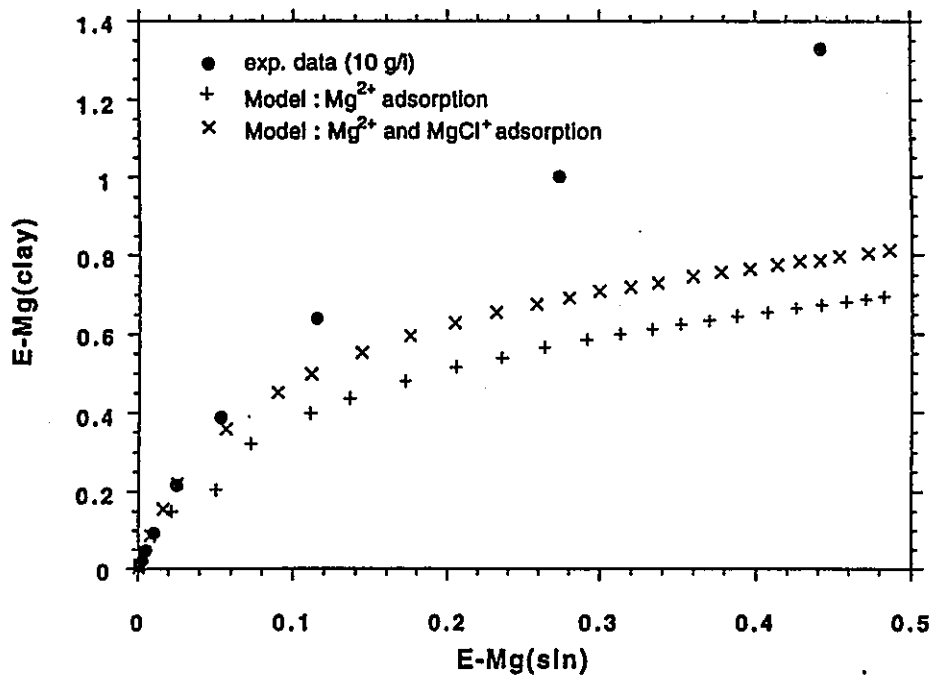


Fig. 3.1.1(3) Equivalent fraction of Mg²⁺ between aqueous and solid phase
(Mg²⁺+Na-smectite system) [Measured data in 1993]

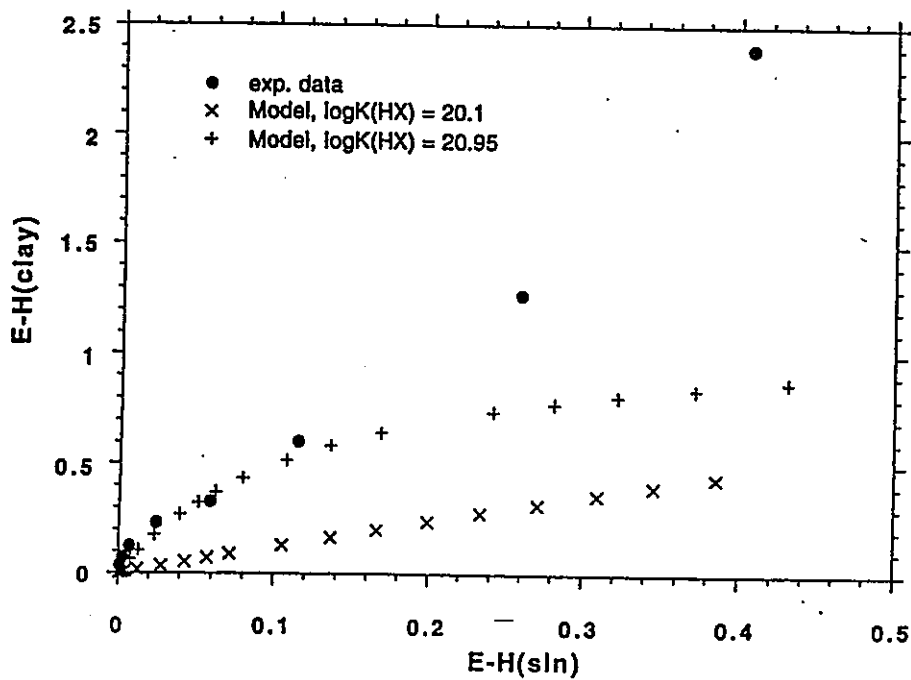


Fig. 3.1.1(4) Equivalent fraction of H⁺ between aqueous and solid phase
(H⁺+Na-smectite system) [Measured data in 1993]

3.2 固溶体モデルの調査

固溶体モデルの調査のうち、固相の活量係数の補正式について以下に示した。

(1) 固溶体の活量係数について

非理想固溶体中の活量係数は、以下の式で表される。

$$\ln f_{NAX} = a_1 X_{KX} + a_2 X_{KX}^2 + a_3 X_{KX}^3 + a_4 X_{KX}^4$$

$$\ln f_{X_{KX}} = a_1 X_{NAX} + a_2 X_{NAX}^2 + a_3 X_{NAX}^3 + a_4 X_{NAX}^4$$

(2) 正則溶液モデル

合金に適用される正則溶液モデルを適用すると、活量係数は以下の式で表される。

(a) 正則溶液モデル (2 元系)

$$RT \ln \lambda_1 = A X_2^2 = A (1 - X_1)^2$$

$$RT \ln \lambda_2 = A X_1^2 = A (1 - X_2)^2$$

(b) 正則溶液モデル (3 元系)

$$RT \ln \lambda_1 = A_{12} X_2^2 + A_{13} X_3^2 + X_2 X_3 (A_{12} - A_{23} + A_{13})$$

$$RT \ln \lambda_2 = A_{23} X_3^2 + A_{12} X_1^2 + X_1 X_3 (A_{12} - A_{23} - A_{13})$$

$$RT \ln \lambda_3 = A_{13} X_1^2 + A_{23} X_2^2 + X_1 X_2 (-A_{12} + A_{23} + A_{13})$$

第4章 ベントナイト中での実効拡散係数の測定

本年度は、緩衝材中での核種の拡散係数データ整備の一環として、ウランおよびアメリシウムを対象とし、ベントナイト中での実効拡散係数データを取得した。

4.1 ベントナイト中でのウランの実効拡散係数測定

(1)試験条件

実効拡散係数の測定は定常拡散試験により実施した。ベントナイト中でのウランの実効拡散係数測定の試験条件を表4.1.1 にまとめた。

Table 4.1.1 Conditions of steady-state diffusion experiment of Uranium.

項目	試験条件
試験方法	定常拡散試験(Through-diffusion法)
試験媒体	ベントナイト: クニゲルV1
試料サイズ	φ20×1 mm
フィルタ	φ20×1 mmステンレス製焼結フィルタ
試料充填密度	0.4, 1.0, 1.4 および2.0 g/cm ³
拡散核種	U (depleted)
試験溶液	ベントナイト模擬空隙水
試験温度	室温
雰囲気	大気雰囲気
試験期間	約40~80日

(2)解析方法

定常拡散試験 (Through-diffusion法) を実施することにより、次の近似式から実効拡散係数を決定した。

$$\frac{Q(t)}{SLC_0} = \frac{De t}{L^2} - \frac{\alpha}{6} \quad (4.1.1)$$

De : 実効拡散係数 (m²/sec)
 Q(t): 低濃度側へ破過したトレーサの積算濃度
 L : カラムの長さ (m)
 S : カラムの断面積 (m²)
 C₀: 高濃度側トレーサ濃度
 α: 媒体の収着容量
 t : 経過時間 (sec)

(3)試験結果

定常拡散試験の結果を解析し、取得されたベントナイト中でのウランの実効拡散係数を、1990年度に取得されたウランの実効拡散係数とともに表4.1.2 に示した。

Table 4.1.2 Effective diffusivities of Uranium in compacted bentonite.

ベントナイト 乾燥充填密度 (g/cm ³)	実効拡散係数値 (m ² /s)			
	本年度の結果		1990 年度の結果	
	フィルタ 中	ベントナイト 中	フィルタ 中	ベントナイト 中
0.4	7.9×10 ⁻¹¹	4.0×10 ⁻¹¹	—	—
1.0	5.8×10 ⁻¹¹	1.2×10 ⁻¹¹	3.7×10 ⁻¹¹	1.9×10 ⁻¹¹
1.4	6.6×10 ⁻¹¹	2.6×10 ⁻¹²	—	—
2.0	5.8×10 ⁻¹¹	3.5×10 ⁻¹²	3.7×10 ⁻¹¹	4.2×10 ⁻¹²

4.2 ベントナイト中でのアメリシウムの実効拡散係数測定

(1)試験条件

模擬空隙水雰囲気では試験装置への吸着が激しく、定常拡散試験を行うことが不可能だった。アメリシウムの実効拡散係数測定は、試験装置への吸着を起こさない塩酸酸性の溶液中で定常拡散試験を行った。ベントナイト中でのアメリシウムの実効拡散係数測定の実験条件を表4.2.1 にまとめた。

Table 4.2.1 Conditions of steady-state diffusion experiment of Americium.

項目	試験条件
試験方法	定常拡散試験(Through-diffusion法)
試験媒体	ベントナイト: H型クニゲルVI
試料サイズ	φ20×1 mm
フィルタ	φ20×1 mmステンレス製焼結フィルタ
試料充填密度	0.8, 1.4 および1.8 g/cm ³
試験核種	Am-241
試験溶液	pH2 塩酸酸性溶液
試験温度	室温
雰囲気	大気雰囲気
試験期間	約100 ~130 日

(2)試験結果

定常拡散試験結果を、4.1.1式を用いて解析することにより取得された、ベントナイト中でのアメリシウムの実効拡散係数を表4.2.2に示した。アメリシウムの実効拡散係数はウランと比較して1桁程度大きな値となった。

Table 4.2.2 Effective diffusivities of Americium in compacted bentonite.

ベントナイト 乾燥充填密度 (g/cm ³)	実効拡散係数値 (m ² /s)	
	フィルタ中	ベントナイト中
0.8	4.2 × 10 ⁻¹¹	7.4 × 10 ⁻¹¹
1.4	3.7 × 10 ⁻¹¹	5.2 × 10 ⁻¹¹
1.8	3.3 × 10 ⁻¹¹	1.8 × 10 ⁻¹¹

4.3 まとめ及び今後の課題

これまでに本研究において取得された、クニゲルVI中での核種の実効拡散係数および本年度、取得されたウランおよびアメリシウムの実効拡散係数を、充填密度に対しグラフ化し図4.3.1にまとめた。

昨年度の研究成果として、ベントナイト中での核種の実効拡散係数は電気二重層理論から、核種の化学形態により支配され、その大きさは、陽イオン>中性分子>陰イオンの順になることがわかっている。本年度の試験結果もベントナイト中でアニオンの化学形態を有すると予想されるウランについては、他のアニオンの化学形態を有する核種同様、実効拡散係数はカチオンおよび中性分子と比較して小さな実効拡散係数を有しており、電気二重層理論に定性的に合う結果となった。

アメリシウムについては、実効拡散係数を酸性雰囲気中で測定しているため、今回の実効拡散係数データを、直接他核種と比較することはできない。しかし、ベントナイト中での実効拡散係数がpHにより変化しないという仮定のもとでは、アメリシウムの実効拡散係数が比較的大きなことは、アメリシウムが陽イオンの形態だったことを考慮すると十分理解できる結果となった。

今後は、これまでの研究成果をもとに、電気二重層理論による核種の実効拡散係数の定量化が行うことが課題となる。

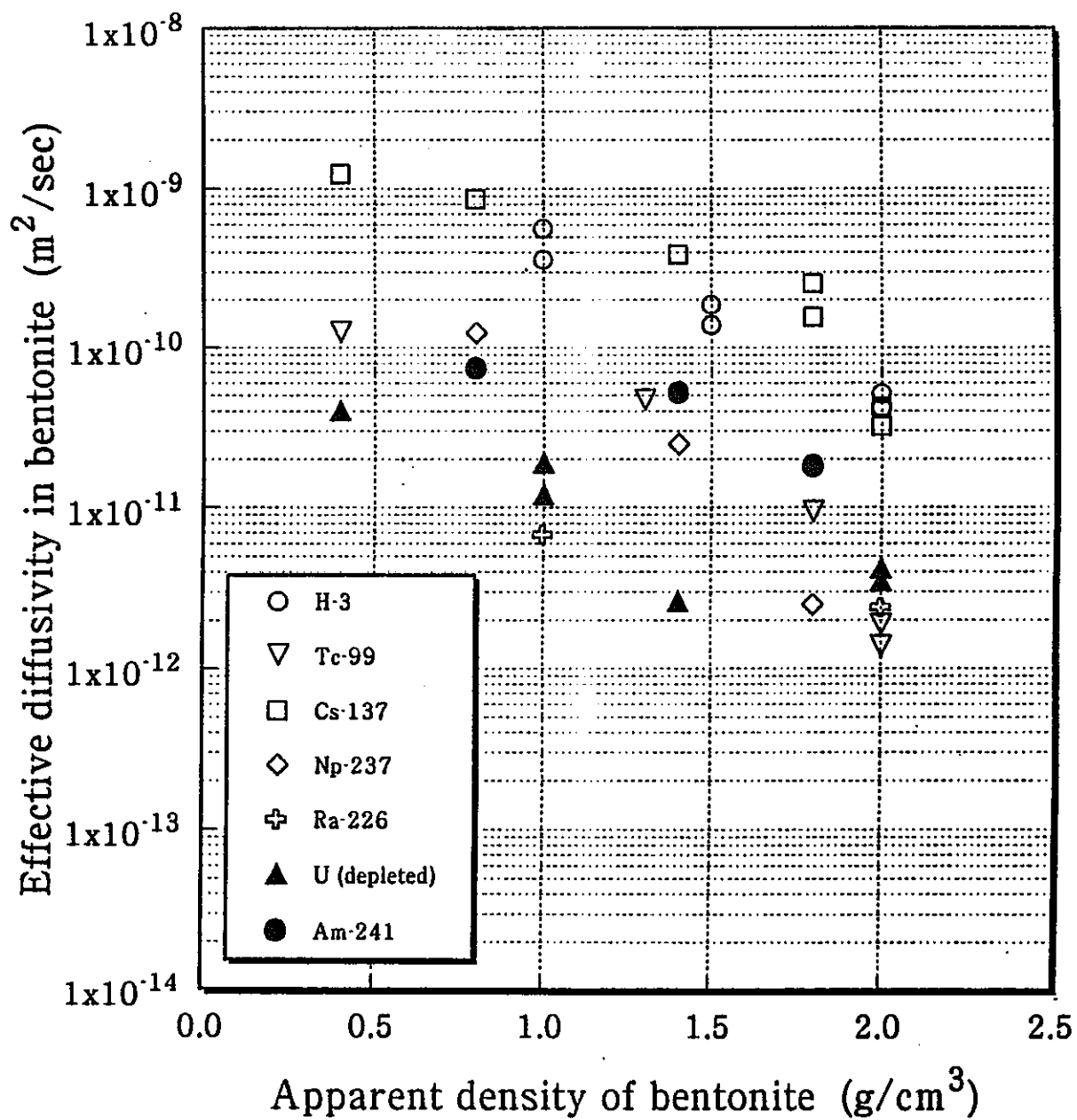


Fig. 4.3.1 Relation between apparent density of bentonite and effective diffusivities of nuclides.