

分置

PNC PJ1600 96-004

社内資料

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
変更する。

01.10.-4 [技術情報室]

## 表層土壤圏における核種動態等 に関する研究（Ⅲ）

（動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書）

1996年3月

北海道大学工学部原子工学科

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松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)

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。については、複製、  
転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下  
さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についての問い合わ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  
技術協力部 技術協力室

# 目 次

## 要 旨

第1章 序 論	1
第2章 粘土鉱物中の水の熱力学的性質	5
第3章 粘土鉱物に対する核種の分配の熱力学	32
第4章 粘土鉱物における核種の移行の動力学	60
第5章 結 論	77

2001.10.04  
変更表示

社内資料  
PNC PJ1600 96-004  
1996年3月

## 表層土壤圈における核種動態等に関する研究 (III)

大橋弘士\*

### 要　旨

表層土壤圈における核種動態等をより正確に理解するために、まず土壤を構成する粘土鉱物の構造を理解し、土壤圈における核種動態の媒体である水の熱力学的性質を明らかにした。土壤鉱物としてナトリウムモンモリロナイトを対象とし、この中での水の相対部分モルギブス自由エネルギー、エンタルピーおよびエントロピーを含水率の関数として決定し、X線回折の結果と合わせて、土壤中の水の存在形態を決定した。土壤中の水の存在形態は土壤の含水率に依存して変化した。モンモリロナイトにおいては、層間の1層の水和は0ないし16重量%の含水率の範囲で起こり、2層の水和は16ないし27重量%の範囲で、また3層の水和は27重量%以上の含水率で起こった。間隙水は第3の領域にのみ共存した。

次に、表層土壤圈に普遍的に存在する天然有機物のフミン酸がストロンチウムの分配に与える影響を検討した。Srのフミン酸錯体がSr HAとSr(HA)<sub>2</sub>であることを実験によって特定し、それらの安定度定数と熱力学関数を決定し、その結果を基に錯形成の機構を考察した。また、カオリナイトに対するストロンチウムの分配に対するフミン酸の影響を検討した。カオリナイトに対するストロンチウムの分配に対してフミン酸の影響は40 ppm以上のフミン酸濃度で見出され、40 ppm以上ではフミン酸濃度が高くなるほどSrの分配係数が低下した。また、この影響はpHが高くなるほど顕著であった。さらに、フミン酸を含まない場合のカオリナイトに対するSrの分配係数、Sr-フミン酸錯体の安定度定数およびカオリナイトに対するフミン酸の吸着率を個々に測定し、これらの値からフミン酸共存下におけるカオリナイトに対するSrの分配係数を推定するモデルを開発した。

最後に、土壤圈における放射性核種の移行挙動の評価のための基礎研究の一環として、圧密ナトリウムモンモリロナイト中のナトリウム、セシウムおよびストロンチウムの見かけの拡散係数とその活性化エネルギーを決定した。得られた活性化エネルギーは、高乾燥密度試料においては低乾燥密度試料より大きな値を示すとともに、一部を除いて自由水中のイオンの拡散の活性化エネルギーと異なった値となった。また、その乾燥密度依存性は、乾燥密度  $1.4 \text{ M g m}^{-3}$  を境に差が認められた。このような活性化エネルギーの変化は、細孔拡散モデルでは説明できないものであり、乾燥密度の増加に伴うイオンのモンモリロナイトに対する吸着エネルギーの変化あるいは拡散プロセスの変化がその原因として挙げられる。これに対して、X線回折によりNaモンモリロナイトの底面間隔を求め、活性化エネルギーと底面間隔の対応から陽イオンの拡散挙動へのモンモリロナイト外表面あるいは層間の関与を明らかにした。

---

本報告書は、北海道大学が動力炉・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：070 D 0200

事業団担当部課室および担当者：東海事業所安全管理部長 石黒秀治

\* 北海道大学工学部原子工学科

NOT FOR PUBLICATION  
PNC PJ1600 96-004

### Migration Behavior of a Nuclide in Surface Soil (III)

Hiroshi OHASHI \*

#### Abstract

In order to understand the migration behavior of radioactive nuclides in the surface soil more exactly, the equilibrium vapor pressure of the water in compacted sodium montmorillonite was first measured as a function of water content and temperature, and the thermodynamic properties of water was determined, in the point of view that the water in soil is the medium for the migration of radioactive nuclides. The thermodynamic properties depend on water content, but not on the dry density of unsaturated specimens. In montmorillonite, single-layer adsorption may proceed from 0 to 16wt% water content, two-layer adsorption from 16 to 27wt%, and three-layer adsorption above 27wt%; pore water appears only in the last region.

Next the effect of humic acid, which is one of the universally occurring natural organic substances, on the distribution of strontium was investigated. The stability constant of Sr(II)-humate complexes decreased with temperature. The ligand to metal ratio, i, decreased similarly in the same temperature interval, and from the values of i larger than unity, it is suggested that two kinds of Sr-humate complexes, SrHA and Sr(HA)<sub>2</sub>, are likely formed under the experimental conditions. On the basis of the findings and the temperature dependence of the measured stability constants, the thermodynamic functions ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$ ) of the complexation reaction of Sr ions with humic acid were determined. Furthermore, the effect of humic acid on the distribution of Sr(II) onto kaolinite was investigated. The effect of humic acid on the distribution of Sr(II) onto kaolinite was observed above 40ppm humic acid concentration, and the distribution coefficient decreased with increasing humic acid concentration. The effect was markedly increased with pH. Further, we developed a model, in which the distribution coefficient of Sr under the coexistence of humic acid is estimated from the distribution of Sr onto kaolinite under humic acid-free conditions, the stability constant of Sr-humic acid and the adsorption coefficient of humic acid onto kaolinite, respectively.

Finally, the apparent diffusion coefficients and the activation energies of diffusion of sodium, cesium and strontium ions in compacted sodium montmorillonite, a major mineral in soil, was determined, as a part of the fundamental study for the assessment of the migration behavior of radioactive nuclides in the surface soil. Most activation energies obtained in the present study were different from those for the diffusion of the cations in free water, and showed higher values for montmorillonite specimens with dry density of 1.6 Mg m<sup>-3</sup> or above. Three-water layer hydrate in the interlamellar space was observed by the X-ray diffraction method for the water-saturated montmorillonite with dry densities of 1.0 and 1.2 Mg m<sup>-3</sup>, while the two-water layer hydrate was found in the montmorillonite with dry densities of 1.6 and 1.8 Mg m<sup>-3</sup>, where higher activation energies were obtained. These findings cannot be explained by the pore water diffusion model. Possible explanations for the dry density dependence of the activation energy are the changes of the temperature dependence of the distribution coefficients and/or of the diffusion process with increasing dry density.

---

Work performed by Hokkaido University under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

\* Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060, JAPAN

## 第1章 序 論

核燃料サイクル諸施設から平常運転時に環境へ放出される放射性物質による環境および公衆への影響評価を考える場合、放出される放射性核種の環境における動態（化学形態と移行挙動）を研究することが重要である。

これまでの研究では、平常運転時に放出される放射性核種の大気および海洋環境での動態研究が中心であり、表層土壤圏での研究は、土壤環境における放射性核種の移行研究があるものの、放射性物質の動態研究としては必ずしも十分なものではなかった。

また、表層土壤圏における放射性物質の動態研究は、将来的には、表層土壤中の放射性核種の移行研究および事故時に環境中に放出される放射性核種移行に関する動的評価を行うためのモデルの開発研究等にその研究成果を反映させることができる。以上の観点から、表層土壤圏における核種動態等に関する研究を実施する。

表層土壤中には、石英や長石等の一次鉱物や続成作用を経て生成した二次鉱物をはじめ、様々な粘土鉱物とともに有機物も含まれている。従って、表層土壤圏における放射性核種の動態は極めて複雑である。このために、放射性核種の環境中における動態の理解の観点からも土壤の構成や組織、鉱物組成、間隙率と間隙構造等の土壤学的特性、透水係数や動水勾配等の水理学的特性、地下水の地球化学的特性、土壤および土壤構成鉱物に対する放射性核種の吸着特性について研究を行う必要がある。核種の移行速度は吸着特性の指標である吸着係数に依存して大きく変化する。また、吸着係数は放射性廃棄物の処分に関わる安全評価および処分施設の設計のために最も重要なデータの一つであり、多くの測定がなされているが、吸着の機構については統一的な理解には至っていないと思われる。

吸着係数は、核種の化学形と鉱物表面の酸塩基特性、静電特性等に依存する。化学形を支配する因子は溶液側に存在し、これらの主要な因子として、

- 1) 核種の原子価を決める酸化還元電位、
- 2) 核種の加水解離の支配的因子である地下水の pH、
- 3) イオン交換過程による核種の吸着に関し競合的挙動をする地下水中の陽イオンの濃度、
- 4) 炭酸イオン等の錯形成に関わる陰イオンの濃度、

## 5) イオンの活量係数を支配する地下水のイオン強度

などを挙げることができる。一方、鉱物の表面の酸塩基特性および静電特性として、プロトン（水素イオン）交換容量や零電荷点を挙げることができる。また、一般に、二次鉱物の吸着係数は一次鉱物に比べ大きいため、土壤や岩石の種類と組成も吸着係数に影響する重要な因子である。

吸着係数の測定は、従来、様々なパラメータ依存性を検討する上で適しているパッチ法により行われている。その結果、ある程度の幅に亘る実験データが得られ、移流・拡散の式により安全評価が行われてきた。また、安全評価の結果を受けて、処分施設の設計に反映してきた。

しかし、その一方で、これまでの吸着係数の測定結果では十分とは言えない諸問題も残されている。まず、同一の土壤を用い、同一の方法によって多数の研究者によって測定され得られたデータの間のばらつきがかなり大きいという事実がある。その他にも、次のような検討課題が残されている。

1) 吸着係数は鉱物と地下水の固・液界面での吸・脱着平衡のもとで決まるものか、あるいは、亀裂内部への拡散による吸着、すなわちマトリックス拡散や非可逆性の化学吸着などの非平衡の過程が支配的か。

2) 実験中に土壤の化学的緩衝特性の範囲を越えてpHや酸化還元条件が変化するため核種の化学形が変化していないか。

3) コロイドの形成による溶液中の核種濃度の測定に関し超遠心分離法や限外濾過法が適用されているが、これに問題はないか。

4) 実験室での低い固液比に対するデータを安全評価において必要な大きな固液比の処分条件に適用する上で問題はないか。

5) 錯形成に関与するために核種の化学系に影響を与え、また、岩石表面に吸着するため岩石の表面特性にも影響を与える天然有機物であるフミン物質の影響はないか。

6) 放射性核種の化学形、土壤鉱物に対する吸着挙動および土壤中での核種移行のいずれに対しても、そのような反応の場である土壤中の水の存在状態についての知識は十分であるか。

信頼できる吸着係数データを得るためにには、以上の事柄を考慮した上で、事実上一つのパラメータ以外をすべて一定にした条件下でパラメータ依存実験を行う必要がある。核種の移行挙動の研究に対しても同様の配慮が必要である。

つまり、表層土壤圏における核種の動態を明らかにするためには、核種の動態の媒体である粘土鉱物とこれに含まれている水との相互作用をまず明らかにして、土壤と水のどのような性質が核種の吸着、分配、移行に関わっているかを明らかにしなければならない。さらに、粘土への核種の吸着と分配の機構、および粘土中での核種の移行の速度と機構を明らかにする必要がある。そこで、今年度は、このような観点から、以下の研究テーマ、すなわち

- 1) 粘土鉱物中の水の熱力学的性質
- 2) 粘土鉱物に対する核種の分配の熱力学
- 3) 粘土鉱物における放射性核種の移行の動力学

を重点的に取り上げ、「表層土壤圏における核種動態等に関する研究（Ⅲ）」として取りまとめ、その中でわれわれが過去6年間に実験によって得たデータも含めその解釈を述べることとする。

以下にこれらの概要を述べる。

#### 1) 粘土鉱物中の水の熱力学的性質

土壤環境における放射性廃棄物から放出された核種の移行は土壤に含まれている水を媒体として行われている。したがって、土壤環境における放射性核種の移行挙動、土壤に対する放射性核種の吸着、水と土壤成分に対する放射性核種の分配等を明らかにするためには、土壤中の水の熱力学的性質を明らかにしなければならない。

そこで、われわれは土壤成分として、ベントナイトおよびNa型モンモリロナイトを選び、これらの乾燥密度および含水率を変えて、水蒸気圧測定を行った。その温度依存性から熱力学関数 $\Delta G$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ を決定し、それらの含水率依存性を明らかにした。ベントナイトは高レベル放射性廃棄物の地層処分における工学バリアの候補材と考えられているものであるが、Na型モンモリロナイトおよびカオリナイト等との比較により、表層土壤圏における水の挙動について考察を深めることができるものと考えられる。

#### 2) 粘土鉱物に対する核種の分配の熱力学

表層土壤圏における放射性核種の動態を問題にする場合には、土壤等に対する放射性核種の吸着および移行挙動を明らかにしなければならない。これらについては二つの研究のアプローチがあり得る。一つは核種の吸着および移行のモデリングであり、もう一つは正

確な吸着係数、分配係数および移行速度（拡散係数等）のデータベースの整備である。これらについては多数の研究成果が報告されているが、今までの研究成果の正確なサイベイと評価が不可欠である。本研究において取り上げた吸着の機構については、最近、表面錯体モデルによる解釈がよくなされているが、測定可能な観測値による結果の解釈がより望ましい。

さらに、表層土壤圏にはフミン酸、フルボ酸、土壤フミン等の腐植物質が含まれており、放射性核種あるいは有害金属イオンの吸着、移行挙動に影響を及ぼすことが報告されている。そこで、著者等はSr-フミン酸錯体の安定度定数の決定と、土壤等へのSrの吸着に対するフミン酸の影響の検討を行った。Srのフミン酸錯体の安定度定数については、従来、1:1錯体であるとして取り扱われているが、再検討の結果、1:1錯体Sr-HAと1:2錯体Sr(HA)<sub>2</sub>に分けて考える方が実験結果をより合理的に説明できることを見出し、それぞれの錯体の安定度定数を決定した。また、それらの安定度定数の温度依存性を検討し、Sr-フミン酸錯体の生成の熱力学関数△G、△H、△Sを決定した。

また、これらの結果をもとに、粘土鉱物のカオリナイトへのSr<sup>2+</sup>の吸着に対するフミン酸の影響についても検討した。

### 3) 粘土鉱物における核種の移行の動力学

表層土壤圏における放射性核種の動態を問題にする場合、吸着挙動と並んで、土壤等に対する放射性核種の移行挙動を明らかにしなければならない。そこで、本研究においては、さらに土壤等におけるNa、Cs、Sr等の拡散機構を詳しく調べることとした。その一環として、まず、ペントナイト中およびNa型モンモリロナイト中のNa、Cs、Srの拡散の活性化エネルギーを求めた。これらのイオンの拡散の活性化エネルギーはモンモリロナイトの乾燥密度に依存することを見出したので、これらのイオンの拡散機構についても考察した。

## 第2章 粘土鉱物中の水の熱力学的性質

### 2. 1 はじめに

表層土壤圈（地表の土壤の層）はせいぜい 1 m 位の深さである。地表の状況によってはもっと薄い層であることも深い層であることもある。土壤（土）が土壤圈を構成している。土壤圈には固体鉱物、有機物、水、空気が混在している。これらの 4 種類の土壤構成成分の混合比は、気候、地理的位置、火成岩か堆積岩かなどの母体物質の組成などによって変化するが、鉱物質と有機物が 50%、水と空気の流体が 50% と、占める割合はほぼ一定であると見ることができる。

土壤の主成分は、最初は地殻を構成する一次鉱物の物理的風化によって生じ、その後、含まれる流体（水、酸素、炭酸ガス）による化学的作用や植物根によってさらに微細化され、また、鉱物相の変化がもたらされ生成した種々の二次鉱物である粘土鉱物である。従って、土壤圈とは地表を覆い、岩石の風化物と動植物の腐朽生成物の混合帯であり、生物、母岩、空気、水、さらに気候、地形の相互作用によってつくられたものと言うことができる。

土の分類は直感的に粒度でなされた。日本農学会および国際土壤学会による土の分類を Fig. 2. 1 に、また地理学的見地からの碎屑堆積物の分類を Table 2. 1 に示す。Table 2. 2 および Table 2. 3 は、それぞれ粒度とその化学組成および鉱物組成との関係を示す。粒度によって、化学組成も鉱物組成も見事に一つの方向に変わっていることが分かる。粒度が小さくなるにつれて、石英、長石類の割合が減少し、カオリナイトとモンモリロナイト等の粘土鉱物の割合が増加し、また、絹雲母（セリサイト）とパラゴナイトの割合が増加している。また、沸石（ゼオライト）と鉄化合物の割合も増加している。従って、表層土壤圈における放射性核種の動態を検討する場合、まず、カオリナイトとモンモリロナイト等の粘土鉱物、次いで、絹雲母とパラゴナイト、沸石および鉄化合物に対する核種の吸着およびこれら鉱物における核種の移行挙動を検討することが必要である。そこで、われわれは、カオリナイトとモンモリロナイト等の粘土鉱物を対象として核種の動態研究を開始した。本章では、特に含水率の高いモンモリロナイト中の水の熱力学的性質を検討した。

## 2. 2 土壌の組成と粘土鉱物

粘土鉱物中の水の熱力学的性質を検討する前に、まず、最も重要な粘土鉱物の構造について説明する<sup>1, 2)</sup>。すべての粘土鉱物はケイ酸塩とアルミナ（ギブサイト）の基本構造からなっている。

すべてのケイ酸塩の構造の基本は、Fig. 2. 2に示すように、Si—Oの四面体である。この四面体が互いに三つの頂点で連結し合うと、一つの層格子ができる。この層格子が互いに平行に連結することにより、三つの結晶構造ができる。粒度が小さいケイ酸塩鉱物である粘土は、基本的には、モンモリロナイト(montmorillonite)、イライト(illite)およびカオリナイト(kaolinite)の三つの構造をとる。微粒子で表面積の大きいケイ酸塩に双極子能率の大きい水分子が接触することにより、ケイ酸塩はこの三つの型のどれかをとると考えられる。

第1の型は、Fig. 2. 3に示すように、Si—O層格子の間にブルーサイト(brucite, Mg(OH)<sub>2</sub>)またはギブサイト(gibbsite, Al(OH)<sub>3</sub>)を挟んだ3層格子が平行に重なってできている3層構造(2SiO層+Al(OH)<sub>3</sub>層)をとる。この代表的な粘土鉱物がモンモリロナイトである。

第2の型は、Fig. 2. 4に示すように、その層と層の間にカリウムイオンが入り込んだものである。この代表的なものがイライトである。

第3の型は、Fig. 2. 5に示すように、Si—O層格子にブルーサイトまたはギブサイトがつき、これが平行に繰り返して積み重なったもので、これは2層構造と呼ばれている。この代表的なものはカオリナイトである。

さて、モンモリロナイトでは、ケイ酸(silica)—ギブサイト(gibbsite)—ケイ酸の3層からなる一群がいくつか並列する。この各群の外側は同じ性質をもつて占められ、群と群の間ではこの○と○とが向かい合うことになり、電気的に反発する。したがって、この層(群)と層(群)の間の結合は非常に弱い結合であり、層間の間隔は大きくなり(Fig. 2. 3)、水やイオンが自由に入り出しうける空間をもつ。一方、カオリナイトの場合は2層が並び、層間は四面体側の底面酸素と八面体側の表面のOHとで水素結合が形成されているので、層間には反発力はなく、むしろ引き合い、したがって層間の間隔は小さくなり(Fig. 2. 5)、水やイオンの出入りは困難となる。イライトの場合は、基本的にはモンモリロナイト型の配列であるが、カリウムイオンによって層間はしっかりと結びつけられており(Fig. 2. 4)、この場合も、層と層との間に水やイオンが出入り

することは困難となる。

Si-O四面体(Fig. 2. 2)中の $\text{Si}^{4+}$ が $\text{Al}^{3+}$ に置き換わるか、またはブルーサイト中の $\text{Mg}^{2+}$ が1価の金属イオンに、あるいはギブサイト中の $\text{Al}^{3+}$ が2価の金属イオンに置き換わると、プラス電荷が1個だけ不足することになる。それを補うために、金属イオンが層間に入り込まなければならない。このとき、 $\text{Si}^{4+}$ が $\text{Al}^{3+}$ に置き換わって1価金属イオン $M^+$ が1個入る場合は、この $M^+$ は自由に動けないほど四面体面に引きつけられてしまう。しかし、ブルーサイトの $\text{Mg}^{2+}$ やギブサイトの $\text{Al}^{3+}$ が電荷の小さい金属イオンと置き換わると、不足分の電荷を補うために層間に入り込む $M^+$ は、それほど強く引きつけられるわけではなく、この $M^+$ はイオン交換ができるほどの自由性をもつ。ここに粘土鉱物に特徴的なイオン交換性が生ずる。

主な粘土鉱物の電荷特性をTable 2. 4に示す。陽イオン交換容量は、モンモリロナイトが最も大きく、層間に他のイオンが入りにくいイライト、また、層間に他のイオンが入り込めないカオリナイトの順序で小さくなることは上述の説明からも理解できることである。層間に $\text{Mg}$ を挟み込んで弱い $\text{Mg}$ 結合をしているバーミキュライト(vermiculite)は、モンモリロナイトに近い特性を示している。

## 2. 3 粘土鉱物中の水の構造と熱力学的性質に関する従来の研究

土壤圈における放射性核種の移行は、土壤に含まれている水を媒体として行われている。したがって、土壤圈における放射性核種の移行挙動、土壤に対する放射性核種の吸着挙動等を明らかにするためには、それらを支配すると考えられる土壤中の水の熱力学的性質を明らかにしなければならない。

土壤の主要成分であるベントナイト中の主要鉱物のモンモリロナイトはベントナイトの膨潤性とシーリング特性によって水の流れを著しく低下し、また、そのイオン交換特性によって、放射性核種の移行を遅延させる。モンモリロナイト中には、数種の形態の水が存在しうる。すなわち、間隙水(pore water)、粒界水(grain boundary water)および層間水(interlayer water)<sup>3)</sup>である。ベントナイト中の水は放射性核種の移行の媒体となり、それゆえ、これらの各種の形態の水の中で如何に核種が移行するかを知ることは重要なことである。

粉体のモンモリロナイトについての研究は広範に行われている。すなわちモンモリロナイトの層間における水が吸脱着<sup>4-6)</sup>、X線回折<sup>4, 5)</sup>、中性子散乱<sup>7, 8)</sup>およびNMR<sup>10, 11)</sup>

によって研究されている。層間には含水率の関数として1層、2層および3層の水が存在する<sup>4, 5)</sup>。たとえば、1層の層間水に対しては、Li<sup>+</sup>イオンは電解質溶液中と同様には水和しておらず、(001)面で平面水和物Li<sup>+</sup>·3H<sub>2</sub>Oを形成している。この場合、水分子はLi<sup>+</sup>イオンに固定して結合している訳ではない<sup>7-9)</sup>。高い電場をもつ陽イオンに隣接する層間水は隙間にある水よりも高度に解離している<sup>4, 6, 12)</sup>。また、ベントナイトの懸濁液における水の熱力学的性質についても報告がなされている<sup>12, 13)</sup>。

圧密ベントナイト中の水の性質を明らかにするためには、隙間、粒界および層間にある水の性質と存在比を明らかにしなければならない。上述のベントナイト粉末のデータは有用ではあるが、圧密状態にあるベントナイト中の水の性質の理解に直接適用する訳にはいかない。異なる形態にある水の分布はベントナイトの含水率に依存し、水中の核種の溶解度と化学形態およびそれらの吸着挙動が水の熱力学的性質に密接に関連しているので、圧密モンモリロナイト中の水の構造、熱力学的性質および動力学的性質の研究が必要である。しかし、圧密ベントナイト中での水の熱力学的性質に関してはほとんど知られていない。Kahlらは2種の圧密ベントナイトについて水蒸気の吸脱着曲線および膨潤圧を測定している<sup>14)</sup>。著者等は、代表的な国産のベントナイトであるクニゲルV1の圧密体について、圧力開放下において水蒸気圧を測定することによって、ベントナイト中の水の熱力学的性質を研究し、1.76×10<sup>3</sup>kg m<sup>-3</sup>の乾燥密度の圧密ベントナイト中の水の4分の1は自由水であることを見出している<sup>15)</sup>。

本研究においては、圧力開放下における圧密モンモリロナイト中の水の熱力学的性質を蒸気圧測定によって明らかにした。相対的部分モルギブス自由エネルギー△G(H<sub>2</sub>O)、エンタルピー△H(H<sub>2</sub>O)およびエントロピー△S(H<sub>2</sub>O)を298.15Kにおいて含水率の関数として決定した。モンモリロナイトの層間距離はX線回折で測定し、また、1分子層、2分子層、3分子層およびその他の形態の水の存在比を決定した。

## 2. 4 実験方法

### (1) 試料

本研究において使用したナトリウムモンモリロナイトはクニピアFである。鉱物組成は9.9%のスマクタイト、0.5%の石英もしくは無定型シリカおよび0.5%の方解石である。モンモリロナイト粉末を空気中、378Kにおいて24時間乾燥し、直径20mm、厚さ10mmのディスク状に加圧成形した。モンモリロナイトのディスクの乾燥密度は0.

$8.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  から  $2.00 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  まで変えた。各ディスクは、Fig. 2. 6 に示すようなステンレス鋼のフィルターのついたアクリル製セル中にセットした。水を確実に飽和させるために、セルをデシケーター中に置いて減圧することによってディスクの脱気を行った。その後、アクリルセルを 15 日間蒸留水中に置いて、圧密モンモリロナイトを蒸留水と接触させた。乾燥密度  $1.76 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  以上の試験片に対してはステンレス鋼のセルを使用して水を飽和させた。水を飽和させた後、ディスクを厚さ約 1.0 mm の薄片に切り出した。このモンモリロナイト薄片を用いて熱力学データと X 線回折図を得た。

含水率  $w_i$  は

$$w_i = [(M_i - m) / M_i] \times 100 \quad (2.1)$$

によって決定した。ここで  $m$  は試験片を  $378 \text{ K}$  で 24 時間乾燥した後の重さ、つまり含水前の重さであり、 $M_i$  は蒸気圧測定に使用した試験片の重さである。ディスクの含水率はディスクの表面からの深さの関数として別に測定し、接触期間中に水が確実に飽和したことを見た。含水率の測定の精度は  $\pm 2\%$  であった。

圧密モンモリロナイトの初期の飽和含水率は Table 2. 5 に示す通りである。蒸気圧は乾燥密度  $0.8 \times 10^3$ 、 $1.20 \times 10^3$  および  $1.76 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  の試験片について、含水率と温度の関数として測定した。

## (2) 装置と測定操作

ナトリウムモンモリロナイトの試験片を、Fig. 2. 7 に示すような真空系に接続されたステンレス鋼製セル中に置いた。試験片の入っているセルを恒温水槽中に置いた。このセルのステンレス鋼パイプの内径は  $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}$  で、これは本研究における蒸気圧測定の下限である  $1 \times 10^2 \text{ Pa}$  における水蒸気の平均自由行程  $\sim 5 \times 10^{-5} \text{ m}$  よりもはるかに大きい<sup>16)</sup>。セルを真空にし、バルブ V 3 を閉める。モンモリロナイト中の水と平衡にある水蒸気圧を MKS Baratron 127 A と Vacuum General 社の圧力計 CMT-11 を使用して、閉鎖系において 2 K の温度毎に測定し、一定含水率において水蒸気圧の温度依存性を決定した。一定の含水率での試験片について一連の蒸気圧測定を行った後、試験片をセルから取り出し、蓋つきの秤量瓶に入れて秤量した。この試験片を再びセルに移し、真空引きを行って含水率を変え、上述の測定を繰り返した。

圧密したナトリウムモンモリロナイトにおける水の蒸発のエンタルピー  $\Delta H_v(M)$  は、Clausius-Clapeyron の式

$$d \ln P / d(1/T) = -\Delta H_v(M) / R \quad (2.2)$$

によって、水蒸気圧の温度依存性から得られる。

相対的部分モルエンタルピー $\Delta H(H_2O)$ は式

$$\Delta H(H_2O) = \Delta H_v^o(H_2O) - \Delta H_v(M) \quad (2.3)$$

によって決定される。ここで、 $\Delta H_v^o(H_2O)$ は純水の蒸発のエンタルピーである。相対的部分モルGibbs自由エネルギー $\Delta G(H_2O)$ は式

$$\Delta G(H_2O) = RT \ln [P(H_2O) / P^o(H_2O)] \quad (2.4)$$

によって決定される。ここで  $P(H_2O)$  はナトリウムモンモリロナイト中の水と平衡にある水蒸気圧で、 $P^o(H_2O)$  は298Kにおける純水の蒸気圧である。

同様の蒸気圧測定を圧密されたベントナイトMX-80についても行い、その実測値を Kahlら<sup>14)</sup> によって得られているデータと比較し、著者らの蒸気圧測定の妥当性を確認した。

セルを入れた水槽の温度はCu-コンスタンタン熱電対で測定し、±0.05Kに制御した。熱電対は、大気圧の変化による沸点の変化を考慮して、純水の沸点で較正した。

圧密モンモリロナイトに接している蒸気種の分析はアネルバAQ A-100MPX四極子質量分析計によって行った。

### (3) X線回折

圧密モンモリロナイトのX線回折はMac Science MX P<sup>3</sup>回折計を使用し、Cu K $\alpha$ 線を用い $2\theta = 3^\circ \sim 10^\circ$  の範囲で行い、層間の距離と水和層の数を含水率の関数として決定した。含水率の変化を避けるために、測定時間は数分間とした。

## 2.5 結果と考察

### (1) 蒸気圧測定結果の妥当性

圧密ナトリウムモンモリロナイト中の水と接している水蒸気圧の温度依存性の代表例を Fig. 2. 8 に示す。一定含水率で温度上昇時に測定した一連の水蒸気圧は温度降下時に得た蒸気圧とよい一致を示した。したがって、測定された水蒸気圧は外圧のない圧密ナトリウムモンモリロナイト中の水と平衡にあると結論することができる。

Fig. 2. 9 は圧密されたベントナイトMX-80の含水率の関数として測定した相対的水蒸気圧すなわち水の活量を、Kahlら<sup>14)</sup> が脱着法によって同種のベントナイトに対して得たデータとともに示している。本研究で得たデータはKahlらのデータとよい一致を

示している。

## (2) 水の活量

F i g . 2 . 1 0 は 0 . 8 0 、 1 . 2 0 および  $1 . 7 6 \times 1 0 ^ 3 \text{ kg m}^{-3}$  の乾燥密度に対して得た圧密ナトリウムモンモリロナイト中の水の活量を示している。三つの乾燥密度の圧密ナトリウムモンモリロナイト中の水の活量は良い一致を示している。

F i g . 2 . 1 1 には  $1 . 2 0 \times 1 0 ^ 3 \text{ kg m}^{-3}$  の乾燥密度の圧密ナトリウムモンモリロナイト中の水の活量を、 Mooney ら<sup>5)</sup> によって得られている粉末状ナトリウムモンモリロナイトに対する等温脱着データとともに、含水率の関数として示している。圧密ナトリウムモンモリロナイトに対する本研究のデータは粉末状試料に対するデータと、 2 8 重量%以下での含水率の範囲で、良い一致を示している。

F i g . 2 . 1 0 と F i g . 2 . 1 1 から不飽和の圧密ナトリウムモンモリロナイトにおいて水蒸気圧が乾燥密度つまり圧密か粉末かには依存せず、含水率に依存することが明らかである。

## (3) X線回折パターン

F i g . 2 . 1 2 は  $1 . 2 0 \times 1 0 ^ 3 \text{ kg m}^{-3}$  の圧密ナトリウムモンモリロナイトの試験片に対する (0 0 1) 面のX線回折パターンの代表例である。 3 3 重量%のピーク A<sub>1</sub> は 3 1 重量%のピーク A<sub>2</sub> と同様 2 種の回折ピークからなっている。その一つは面間隔が 1 . 8 0 nm のものであり、層間に 3 分子層の水和水が存在することを示している<sup>17)</sup>。もう一つは面間隔 1 . 6 0 nm のものであり、層間に 2 分子層の水和水が存在することを示している。含水率が 2 8 重量%から 2 2 および 1 7 重量%へ減少すると、回折ピークは B<sub>1</sub> から B<sub>2</sub> および B<sub>3</sub> へ移る。しかしこれらのピークの面間隔はすべて 1 . 6 0 nm の面間隔のもので、層間に 2 分子層の水和水が存在することを示している。含水率がさらに低下すると、含水率 1 5 、 1 1 および 9 重量%において回折ピーク C<sub>1</sub> 、 C<sub>2</sub> および C<sub>3</sub> が得られ、層間に 1 分子層の水和水が存在することを示す。含水率がさらに低下した場合には、ピーク C は消失し、極めて弱いピーク D が見出された。これは 0 . 9 7 nm の面間隔に相当し、もはや層間に水和水の層が存在しないことを示している。モンモリロナイトの層間に異なる数の水和水の層が共存することは注目に値する。1 層の水和水の層からの回折ピークは 2 層の水和水の層からの回折ピークと部分的に重なっており、2 層の水和水の層は 3 層の水和水の層と部分的に重なっている。これらのピークを分離し、その結果を定性的に F i g . 2 . 1 3 に示した。層間の 1 層の水和水の層が 1 0 重量%以下の含水率（活量： 0 .

3以下)の領域で、2層の水和水の層は15~20重量% (活量: 0.7以上)、また3層の水和水の層は25重量% (活量: 0.9以上)の含水率の領域で生じることを表している。

#### (4) 層間水と他の形態の水の量

Fig. 2. 14は1.0 gの圧密モンモリロナイト当たりの含水量を水の活量の関数として示したものである。含水率の関数としての水の活量は三つの領域に分けることができる。すなわち、0.80および $1.20 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の乾燥密度の試料に対して、第1のものは含水率0~16重量%、第2のものは16~27重量%、また第3のものはそれより高い含水率である。圧密モンモリロナイトによる水の吸収の特徴的な挙動は、BET法によるモンモリロナイト粉末への水の吸収と極めて類似している<sup>4, 5)</sup>。0.80と $1.20 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の乾燥密度の圧密モンモリロナイトでは、1層の水和水サイトは16重量%の含水率で、2層の水和水サイトは27重量%で、また3層の水和水サイトは36重量%で飽和する。 $1.76 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の乾燥密度の試料では多少異なるが、それでもほぼ同様である。

乾燥密度 $0.80 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の圧密飽和モンモリロナイトの含水率は45重量%で、この含水率は $1.20 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ まで圧密された飽和モンモリロナイトの含水率よりもかなり高い。Fig. 2. 14 (a) から分かるように、高い含水率では層間の水和水以外の水が存在するようである。一般に1層の水和は1.0 gのモンモリロナイト当たり0.19 gの水で、2層の水和は0.38 gの水で、また3層の水和は0.57 gの水で飽和する。残りの水は0.25 (=0.82 - 0.57) で、水の全量の30重量%に相当する。この水は間隙水として存在し、ここで核種は水に溶解し、間隙が連絡していれば、拡散するとされている。熱力学的データに基づくと、1.20および $1.76 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の乾燥密度の飽和モンモリロナイトに対しては層間水以外の水の量は少なく、無視できる程度である。

#### (5) 熱力学的諸量

Fig. 2. 15は乾燥密度 $1.20 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ のナトリウムモンモリロナイト中の水の相対部分モルGibbs自由エネルギー $\Delta G(\text{H}_2\text{O})$ 、エンタルピー $\Delta H(\text{H}_2\text{O})$ およびエントロピー $\Delta S(\text{H}_2\text{O})$ を、含水率と層間の水和水の層の数の関数として示したものである。10重量%の含水率では、 $\Delta S(\text{H}_2\text{O})$ は $-20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で、その絶対値は、Kahlら<sup>14)</sup>が指摘しているように、氷の融解のエントロピー $21.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

<sup>-1 (18, 19)</sup> とほぼ等しい。このことは含水率が 10 重量%以下のモンモリロナイト中の層間水が氷におけるものと同程度に強く結合していることを示唆している。

水の熱力学的諸量は、層間の水和層の数に依存して変化しうる。一般に、化合物の部分モルエンタルピー $\Delta H$ とエントロピー $\Delta S$ は安定な化合物の生成時に量論組成で急激に変化する。しかしながら Fig. 2. 15 から分かるように、水和層の数が 3 から 2 へ変わる際の $\Delta H(H_2O)$ と $\Delta S(H_2O)$ の変化は緩やかであるが、2 から 1 へ変わる際には急激である。この挙動は 1 層の水和水が 2 層および 3 層の水和水よりもはるかに安定であることを示している。

#### (6) 層間水以外の水の溶液化学

圧密ベントナイトにおいては、核種の移行には層間水とともに層間水以外の水が非常に重要である。層間水以外の水の熱力学的活量を以下のように考察する。

飽和ナトリウムモンモリロナイトにおける水の蒸気圧と活量を 0. 1 M NaOH 水溶液の活量とともに Table 2. 5 に示す。乾燥密度  $1. 20 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  の飽和モンモリロナイトの粒界の水の活量は 0. 983 で、 $1. 76 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  の乾燥密度では 0. 856 である。海水中の水の活量は 0. 987 で、飽和 NaCl 水溶液中の水の活量は 0. 978 である<sup>20)</sup>。0. 1 M NaOH 水溶液中の水の活量は 0. 996 であり、この水溶液は希薄溶液とみなされている。したがって  $1. 20 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  以上の乾燥密度の圧密モンモリロナイト中の水は希薄電解質溶液というよりはむしろ 23% 以上の塩分濃度の海水よりも高いイオン強度の溶液に似ている。モンモリロナイトの間隙水の活量が低い理由として、roll-up-platelet<sup>3)</sup> を考えることができる<sup>15)</sup>。

## 2. 6 まとめ

圧密ナトリウムモンモリロナイトにおける水の相対的部分モル Gibbs 自由エネルギー $\Delta G(H_2O)$ 、エンタルピー $\Delta H(H_2O)$ およびエントロピー $\Delta S(H_2O)$ を 298. 15 K において含水率の関数として決定した。

圧密モンモリロナイト中の 1 層、2 層および 3 層の水和水の熱力学的性質は 28 重量% 以下の含水率の粉末状モンモリロナイトの水和水の熱力学的性質と同様であった。不飽和試料においては、熱力学的性質は乾燥密度には依存せず、含水率にのみ依存した。モンモリロナイトにおいては 1 層の水和は 0 ないし 16 重量% の含水率の範囲で起こり、2 層の水和は 16 ないし 27 重量% の範囲で、また 3 層の水和は 27 重量% 以上の含水率で起こ

った。間隙水は第3の領域にのみ共存した。

0.  $8 \times 10^3$  kg m<sup>3</sup> の乾燥密度のナトリウムモンモリロナイトにおいては、含まれる水の30重量%は結合水ではなく間隙水であった。1. 20および1. 76  $\times 10^3$  kg m<sup>3</sup> の乾燥密度ではナトリウムモンモリロナイトに結合している水の量は極めて少量であった。ナトリウムモンモリロナイト中の水は希薄電解質溶液ではなく、典型的な海水のような、イオン強度の比較的高い溶液に類似していた。

モンモリロナイト中の水の構造は3次元の網目構造ではなく、層状構造をとっているが、10重量%以下の含水率のモンモリロナイトの層間水は水程度に強く結合している。

## 参考文献

- 1) 北野 康, 地球環境の化学, 10 土壌の化学, p. 164, 褒華房(1984).
- 2) R. N. Young, A. M. O. Mohamad and B. P. Warkentin, Principles of Contaminant Transport in Soils, Chapter 4, Elsevier Science Publishers B. V. (1992)..
- 3) R. Pusch and H. Hokmark, Basic Model of Water- and Gas-Flow Through Smectite Clay Buffers, Eng. Geol., 28, 379(1990).
- 4) J. M. Cases, I. Berend, G. Besson, M. Francois, J. P. Uriot, F. Thomas and J. E. Poirier, Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite. 1. The Sodium-Exchanged Form, Langmuir, 8, 2730 (1992).
- 5) R. W. Mooney, A. G. Keenan and L. A. Wood, Adsorption of Water Vapor by Montmorillonite. I. Heat of Desorption and Application of BET Theory, J. Am. Chem. Soc., 74, 1367(1952).
- 6) J. J. Fripiat, A. Jelli, G. Poncelet and J. Andre, Thermodynamic Properties of Adsorbed Water Molecules and Electrical Conduction in Montmorillonites and Silicas, J. Phys. Chem., 69, 2185(1965).
- 7) C. Poinsignon, H. Estrade-Szwarckopf, J. Conard and A. J. Dianoux, Structure and Dynamics of Intercalated Water in Clay Minerals, Physica B, 156 & 157, 140(1989).
- 8) J. Conard, H. Estrade-Szwarckopf, A. J. Dianoux and C. Poinsignon, Water Dynamics in a Planer Lithium Hydrate in the Interlayer Space of a Swelling

- Clay. A Neutron Scattering Study, J. Physique, 45, 1361(1984).
- 9) C. Poinsignon, J. M. Cases and J. J. Fripiat, Electrical Polarization of Water Molecules Adsorbed by Smectites. An Infrared Study, J. Phys. Chem., 82, 1855 (1978).
- 10) V. Laperche, J. F. Lambert, R. Prost and J. Fripiat, High-Resolution Solid-State NMR of Exchangeable Cations in the Interlayer Surface of a Swelling Mica:  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{111}\text{Cd}$  and  $^{133}\text{Cs}$  Vermiculites, J. Phys. Chem., 94, 8821(1990).
- 11) T. Carlsson, NMR-Studies of Pore Water in Bentonite/water/Electrolyte, edited by L. O. Werme, Mater. Res. Soc. Proc., 50, 609(1985).
- 12) J. Fripiat, J. Cases, M. Francois and M. Letellier, Thermodynamic and Microdynamic Behavior of Water in Clay Suspensions and Gels, J. Colloid and Interface Sci., 89, 378(1982).
- 13) J. L. Oliphant and P. F. Low, The Relative Partial Specific Enthalpy of Water in Montmorillonite-Water Systems and Its Relation to the Swelling of These System, J. Colloid and Interface Sci., 89, 366(1982).
- 14) G. Kahl, F. Bucher and P. A. Mayor, Water Uptake and Swelling Pressure in a Bentonite-based Backfill, edited by W. Lutze and R. C. Ewing, Mater. Res. Soc. Proc., 127, 683(1989).
- 15) Y. Torikai, S. Sato and H. Ohashi, Thermodynamic Properties of Water in Compacted Bentonite under External Pressure-free Conditions, edited by T. Murakami and R. C. Ewing, Mater. Res. Soc. Proc., 353, 321(1995).
- 16) S. Dushman, Scientific Foundations of Vacuum Technique, p. 32, John Wiley & Sons Inc. (1964).
- 17) T. Watanabe and T. Sato, Expansion Characteristics of Montmorillonite and Saponite under Various Relative Humidity Conditions, Clay Sci., 7, 129(1988).
- 18) R. A. Robin, B. S. Hemingway and J. R. Fisher, Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15K and 1 bar( $10^5$  Pascals) Pressure and at Higher Temperature, Geol. Survey Bull., 1452(1978).
- 19) D. Eisenberg and W. Kauzmann, The Structure and Properties of Water, p. 100, Oxford Univ. Press(1969).

- 20) S. L. Clegg and M. Whitfield, Activity Coefficients in Natural Waters, in Activity Coefficients in Electrolytic Solutions, 2nd ed., edited by K. S. Pitzer, CRC Press(1991).
- 21) D. A. Macinnes, The Principles of Electrochemistry, p. 155, Dover Publication, New York(1961).

国際土壤学会法				
	2 mm	0.2mm	0.02mm	0.002mm
礫	粗砂	細砂	微砂	粘土
礫	粗砂	細砂	微砂	粘土
	2 mm	0.25mm	0.05mm	0.01mm

日本農学会法

Fig.2.1 Classification of soil by grain size

Table 2.1 Grain size of clastic sediment

堆積物の種類		主要構成粒子の区分と境界粒径 mm	
礫	巨 磯 (boulder)		256
	大 磯 (cobble)		64
	中 磯 (pebble)		4
	細 磯 (granule)		2
砂	極粗粒砂 (very coarse sand)		1
	粗 粒 砂 (coarse sand)		1/2
	中 粒 砂 (medium sand)		1/4
	細 粒 砂 (fine sand)		1/8
	極細粒砂 (very fine sand)		1/16
泥	シルト岩	シルト (silt)	1/256
岩	粘 土 岩	粘 土 (clay)	

Table 2.2 Relationship between grain size and chemical composition

成 分	細 粒 砂 (fine sand)	シルト (5~50ミクロン)	粗粒粘土 (coarse clay) (1~5ミクロン)	細粒粘土 (fine clay) (1ミクロン以下)
SiO <sub>2</sub>	71.15	61.29	48.07	40.61
TiO <sub>2</sub>	0.50	0.85	0.89	0.79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.16	13.30	18.83	18.97
鉄酸化物	3.72	3.94	6.91	7.42
MgO	1.66	3.31	3.56	3.19
CaO	3.65	5.11	4.96	6.24
Na <sub>2</sub> O	0.86	1.32	1.17	1.19
K <sub>2</sub> O	2.20	2.33	2.57	2.62
灼熱減量	5.08	7.05	10.91	12.51

\* F. J. Pettijohn, Sedimentary Rocks, Harper & Brothers, New York, p. 101, 1957.

Table 2.3 Relationship between grain size and mineral composition

構 成 成 分	粒 度 群		
	シルト (5~50ミクロン)	粗粒粘土 (1~5ミクロン)	細粒粘土 (1ミクロン以下)
カオリンと粘土鉱物 (Kaolinite and Clay Minerals)	7.5	17.0	23.2
絹雲母とパラゴナイト (Sericite and Paragonite)	16.6	21.2	22.1
石英 (Quartz)	36.7	19.3	13.1
緑泥石と蛇紋石 (Chlorite and Serpentinite)	8.2	10.3	7.3
褐鉄鉱と赤鉄鉱と黄鉄鉱 (Limonite, Hematite, and Pyrite)	3.0	5.5	8.0
方解石と苦灰石 (Calcite and Dolomite)	10.5	7.5	5.7
長石類 (Feldspars)	12.6	7.2	7.3
沸石 (Zeolites)	3.0	7.5	6.9
チタン石と金紅石 (Titanite and Rutile)	1.7	2.0	1.7
炭素質物質 (Carbonaceous Matter)	0.2	0.9	0.6
水分 (Moisture)	0.9	1.3	4.1
	100.9	99.7	100.0

\* F. J. Pettijohn, Sedimentary Rocks, Harper & Brothers, New York, p. 113, 1957.

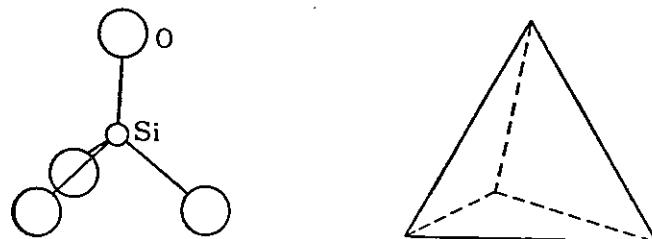


Fig.2.2 Structure of  $\text{SiO}_4^{2-}$

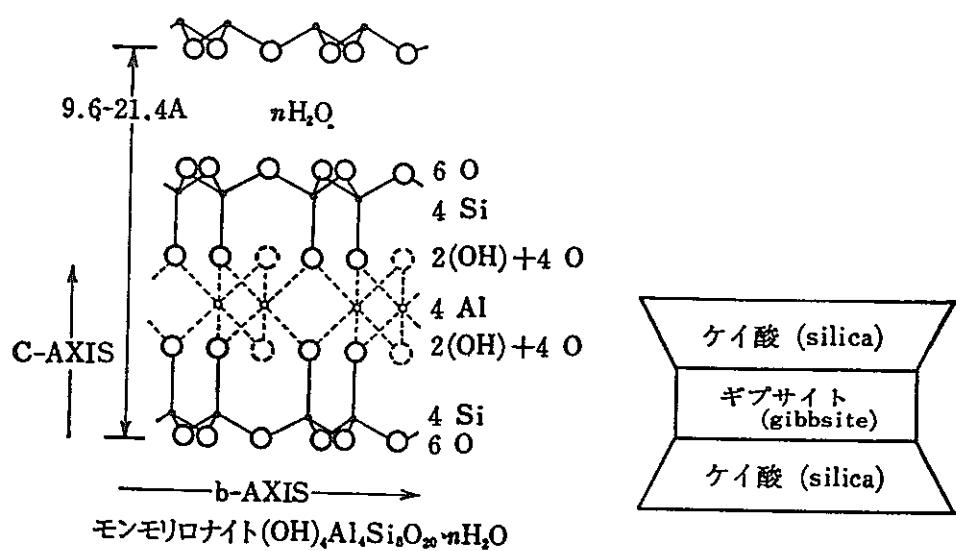


Fig.2.3 Schematic structure of montmorillonite

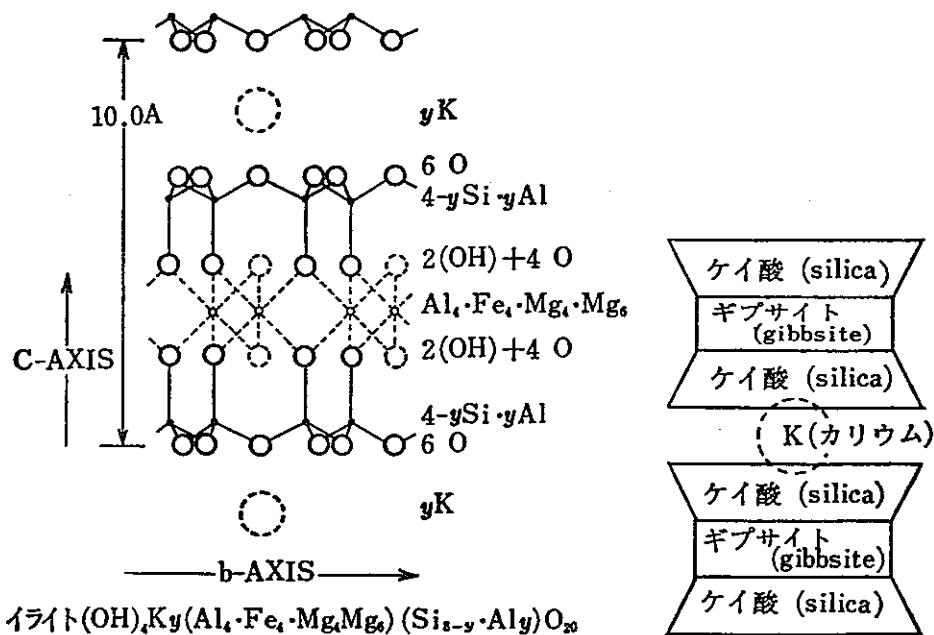


Fig.2.4 Schematic structure of illite

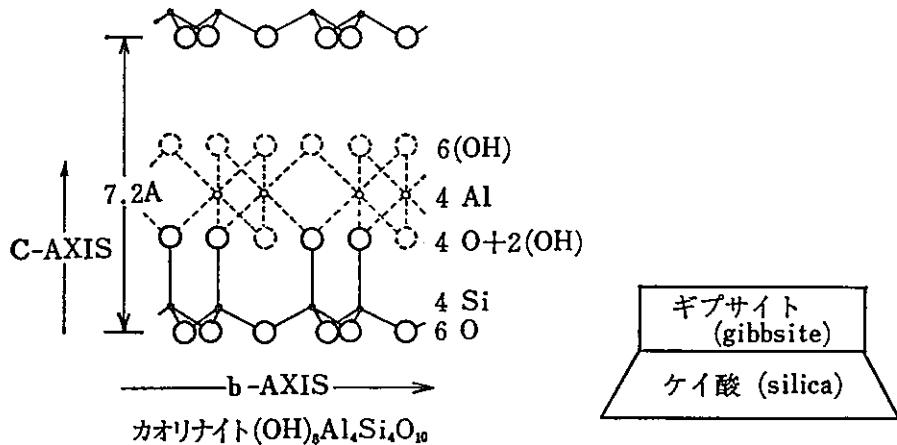


Fig.2.5 Schematic structure of kaolinite

Table 2.4 Major clay minerals and their charge properties

粘度鉱物	格子	C. E. C [cmol/kg]	比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	電荷	電荷特性
カオリナイト 	1:1 強い水素結合	5~15	15	粒子端電荷, 破碎面電荷(水酸基粒子端)	変電荷および固定電荷
イライト 	2:1 強いK-結合	25	80	同形置換といくらかの粒子端破碎面電荷	ほとんど固定電荷
クロライト 	2:2 強い結合	10~40	80	同形置換	ほとんど固定電荷
バーミキュライト 	2:1 弱いMg-結合	100~150	700	同形置換	ほとんど固定電荷
モンモリロナイト 	2:1 非常に弱い結合	80~100	800	同形置換といくらかの粒子端破碎面電荷	ほとんど固定電荷

シリカ層  
アルミナ層

2:1=1つのアルミナ層に対して2つのシリカ層

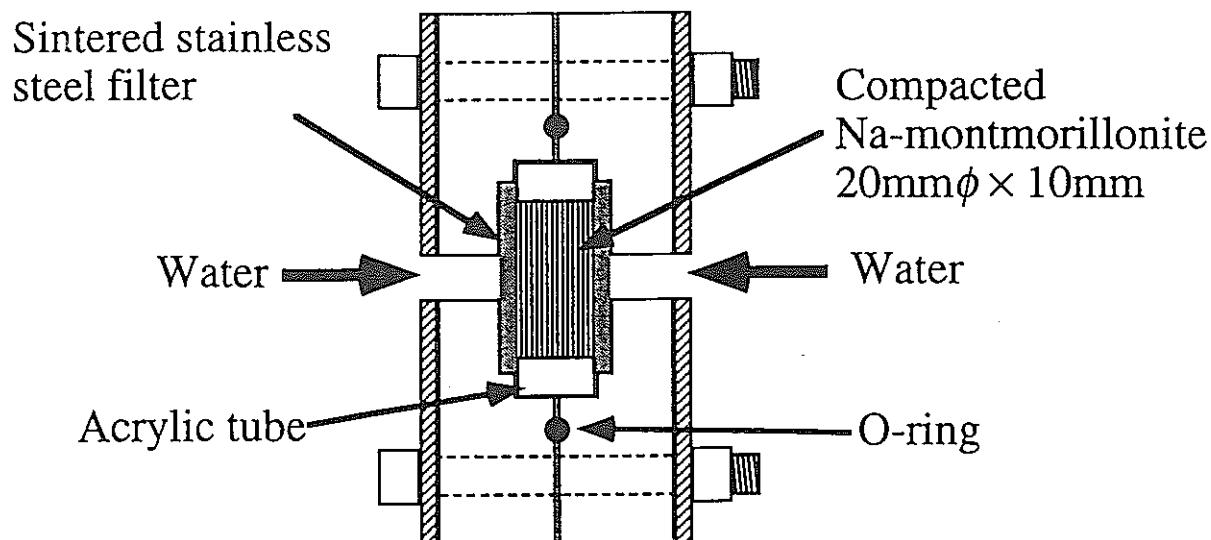


Fig.2.6 Acrylic cell for water saturation

Table 2.5 Vapor pressure and activity of water in saturated sodium montmorillonite, NaOH solution, sea water, and saturated NaCl at 298.15K

		vapor pressure / k Pa	activity of water
pure water		3.148	1.000
<hr/>			
sodium montmorillonite			
dry density $/ 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	saturated water content $/ \text{wt\%}$		
0.80	45.0	3.146	1.000
1.00	36.7	3.123	0.993
1.20	31.2	3.091	0.983
1.40	27.1	3.010	0.957
1.60	22.9	2.747	0.873
1.76	20.5	2.756	0.856
1.80	19.2	2.600	0.827
2.00	19.1	2.475	0.787
sea water (salinity:23‰ Red Sea)		3.148	0.987 (ref.20)
saturated NaCl		3.098	0.978 (ref.20)
0.1M-NaOH		3.156	0.996 (ref.21)

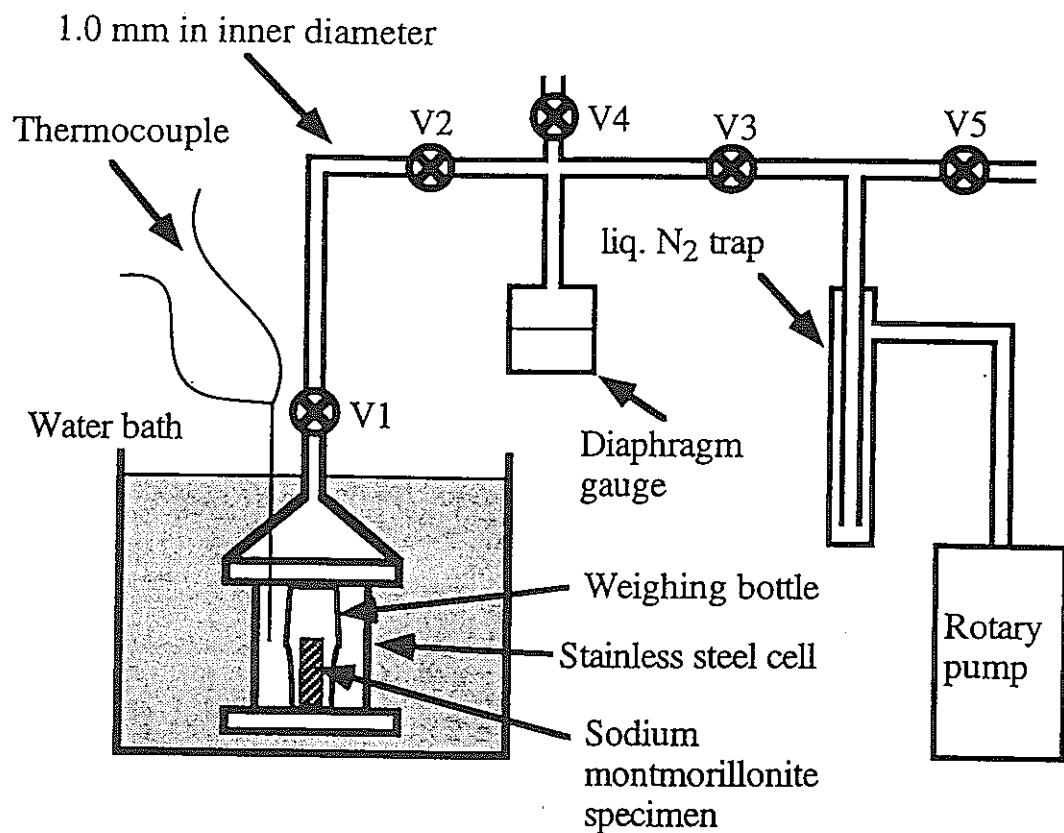


Fig.2.7 Experimental apparatus for measuring water vapor pressure in equilibrium with water in compacted Na-montmorillonite. Temperature range 298 to 313K. V1-V5 are valves.

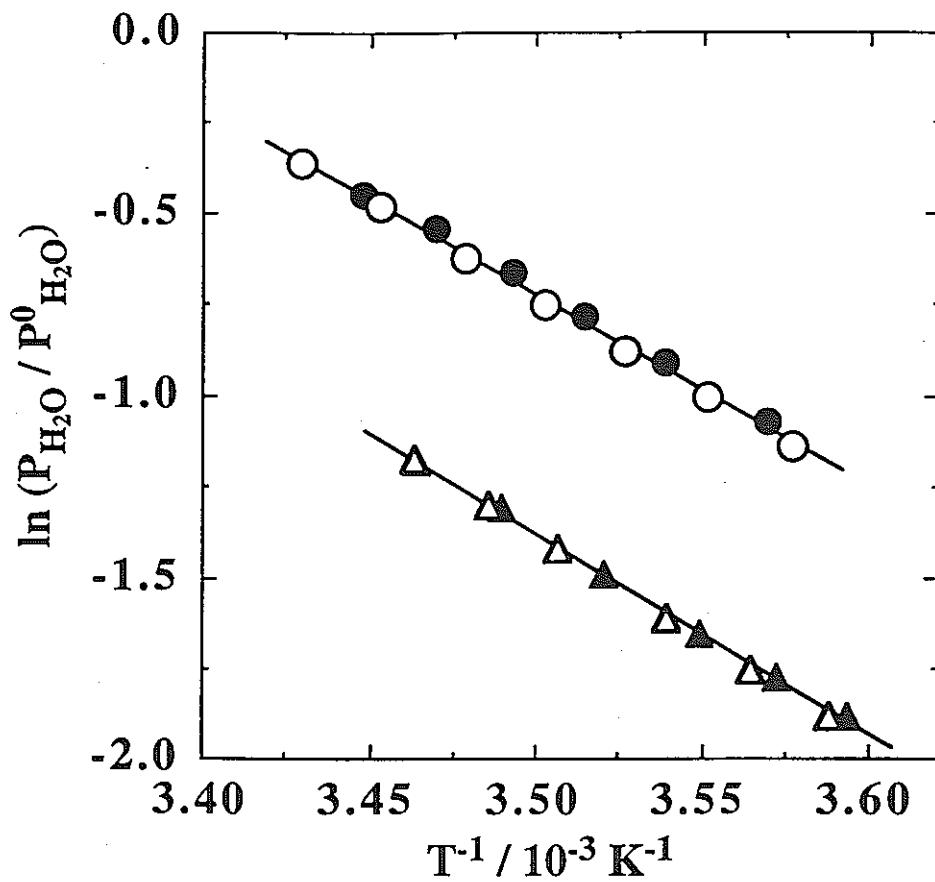


Fig.2.8 Temperature dependence of the vapor pressure of water in compacted Na-montmorillonite at dry density  $0.80 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  and water content of 45.0wt% (O and ●) or 14.6wt% (Δ and ▲). O and Δ, increasing temperatures; ● and ▲, decreasing temperatures.

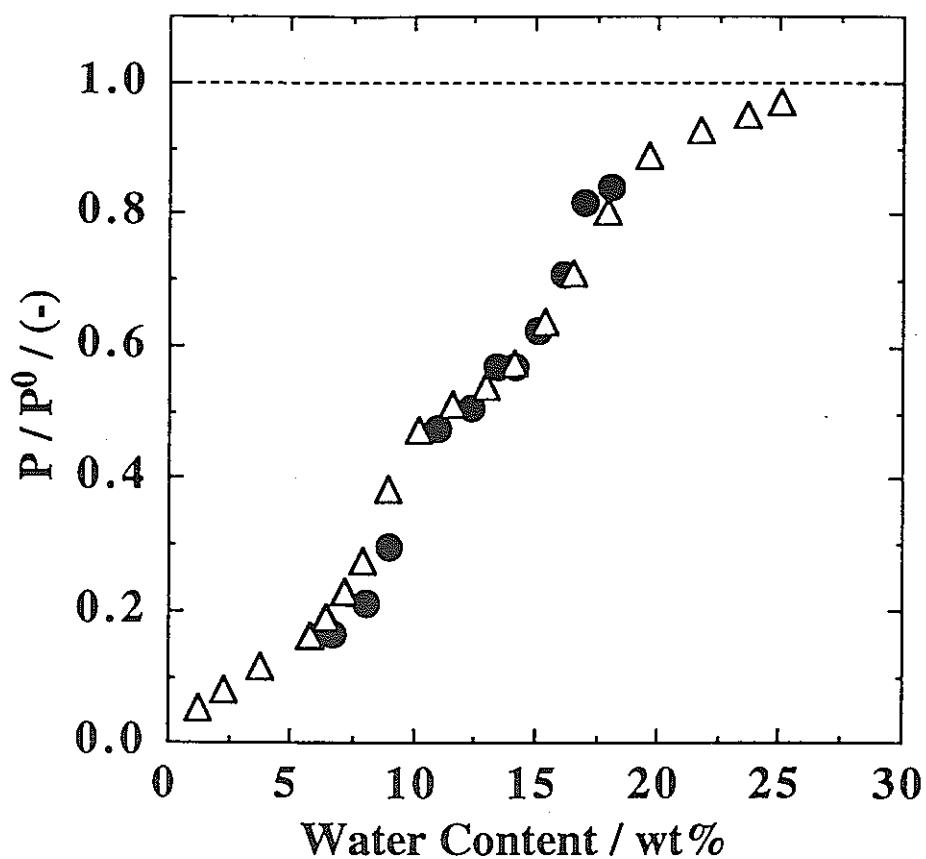


Fig.2.9 Activity of water in compacted bentonite MX-80 as a function of water content at 298.15K. ●, present work by vapor pressure measurements; △, KAHR et al. (1989) by desorption pressure measurements.

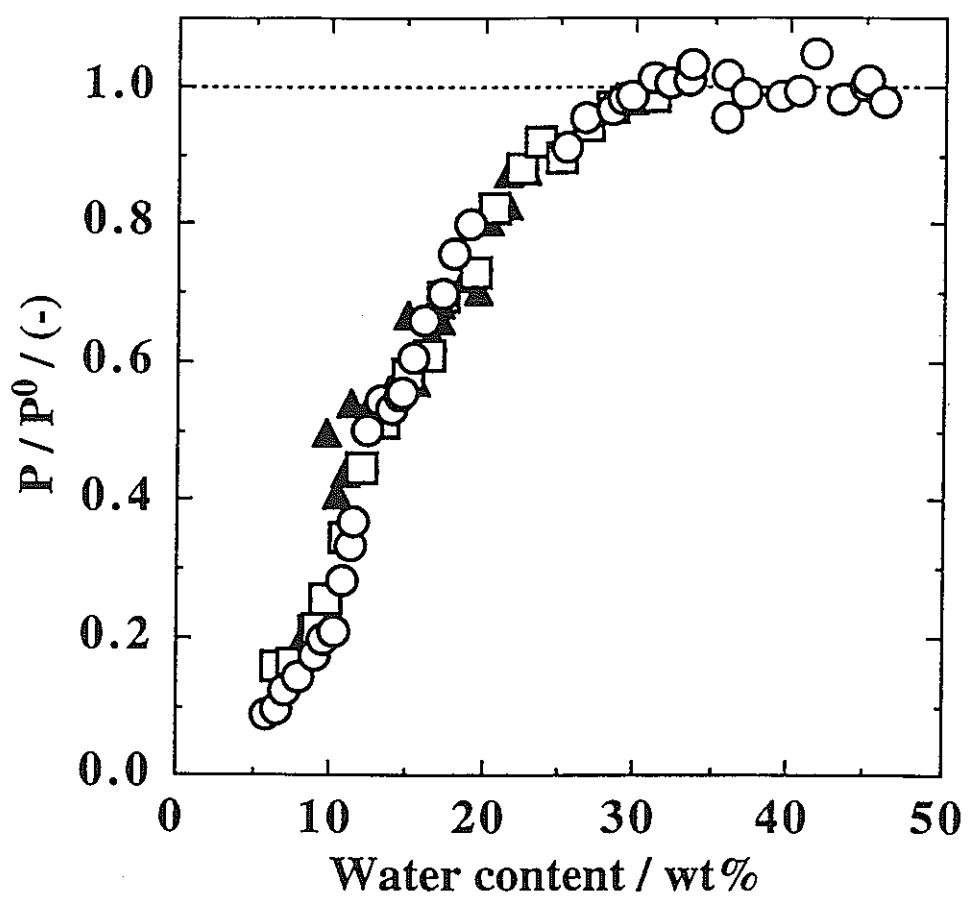


Fig.2.10 Activity of water in compacted Na-montmorillonite as a function of water content at 298.15K. O: dry density  $0.80 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  ;  
 □:  $1.20 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ; ▲:  $1.76 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

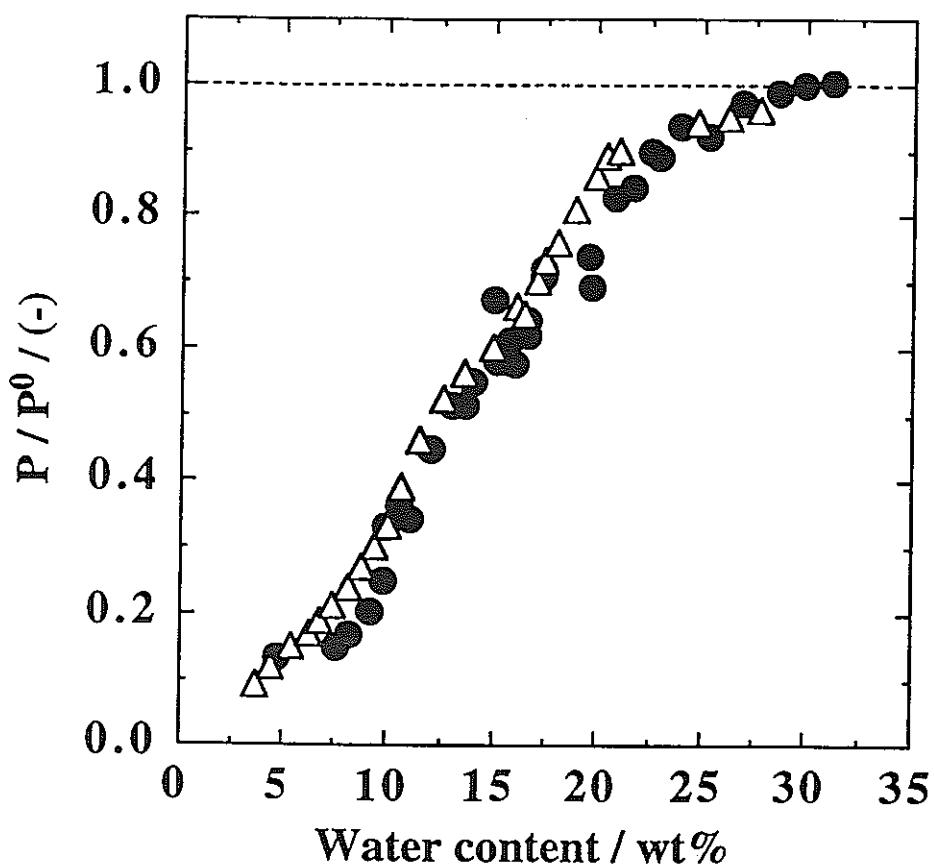


Fig.2.11 Activity of water in compacted Na-montmorillonite and in powder Na-montmorillonite at 293.15K. ●, present work for compacted specimens at dry density  $1.20 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ; △, MOONEY et al. (1989) for powder specimen.

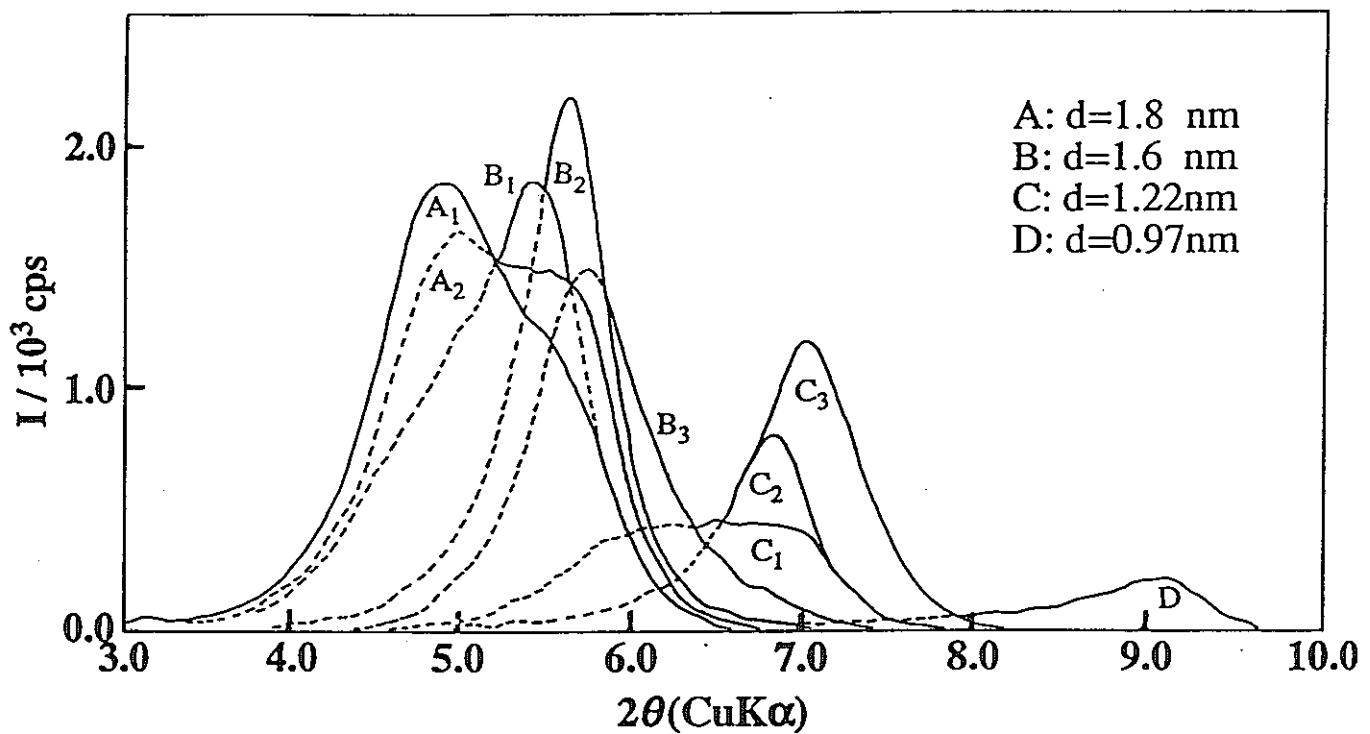


Fig.2.12 X-ray diffraction profiles for compacted  
Na-montmorillonite at dry density  $1.20 \times 10^3$

$\text{kg} / \text{m}^3$ . Water contents: A<sub>1</sub>, 33wt%; A<sub>2</sub>, 31wt%;  
B<sub>1</sub>, 28wt%; B<sub>2</sub>, 22wt%; B<sub>3</sub>, 17wt%; C<sub>1</sub>, 15wt%;  
C<sub>2</sub>, 11wt%; C<sub>3</sub>, 9wt%; and D, 0wt%.

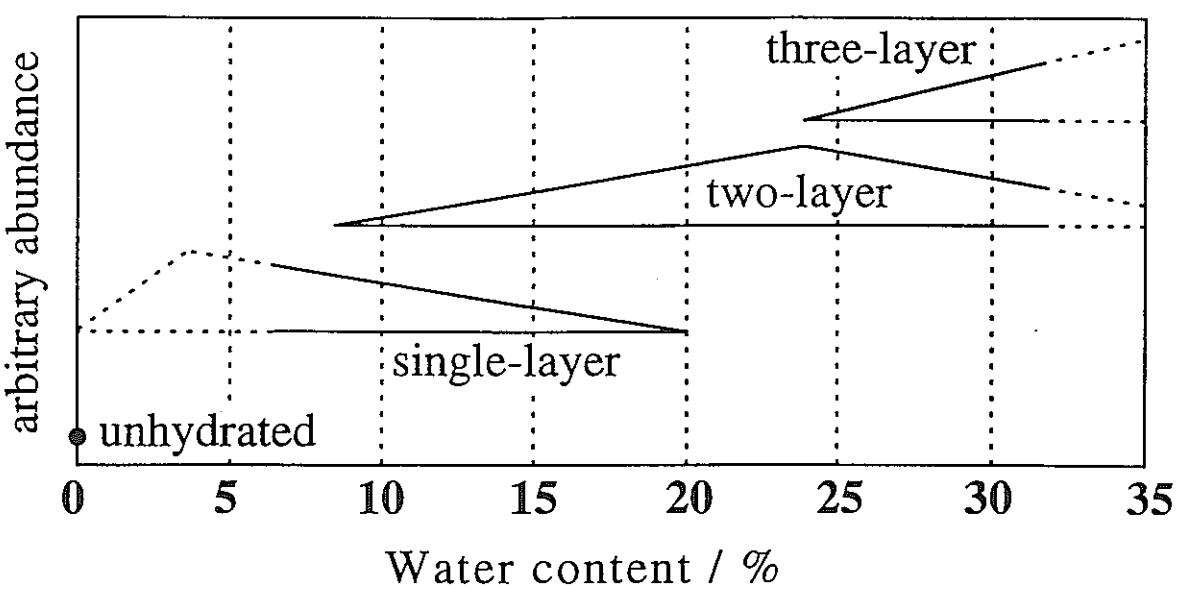


Fig.2.13 Number of hydrated layers of compacted  
Na-montmorillonite as a function of water content;  
dry density  $1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

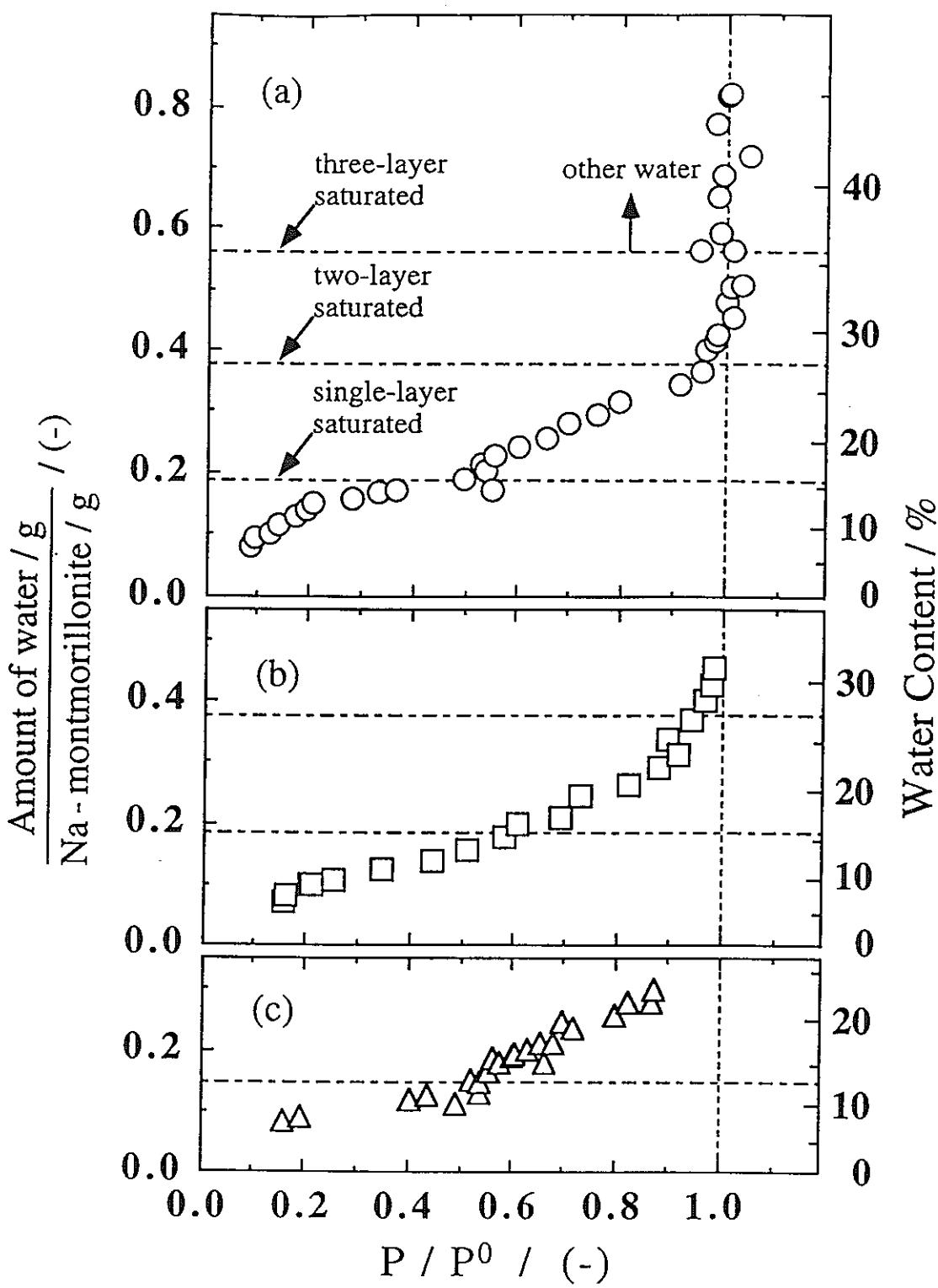


Fig.2.14 Adsorption isotherm of water in 1.0g of compacted Na-montmorillonite at 298.15K.

- (a)  $0.80 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ , O;
- (b)  $1.20 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ , □;
- (c)  $1.76 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ , Δ.

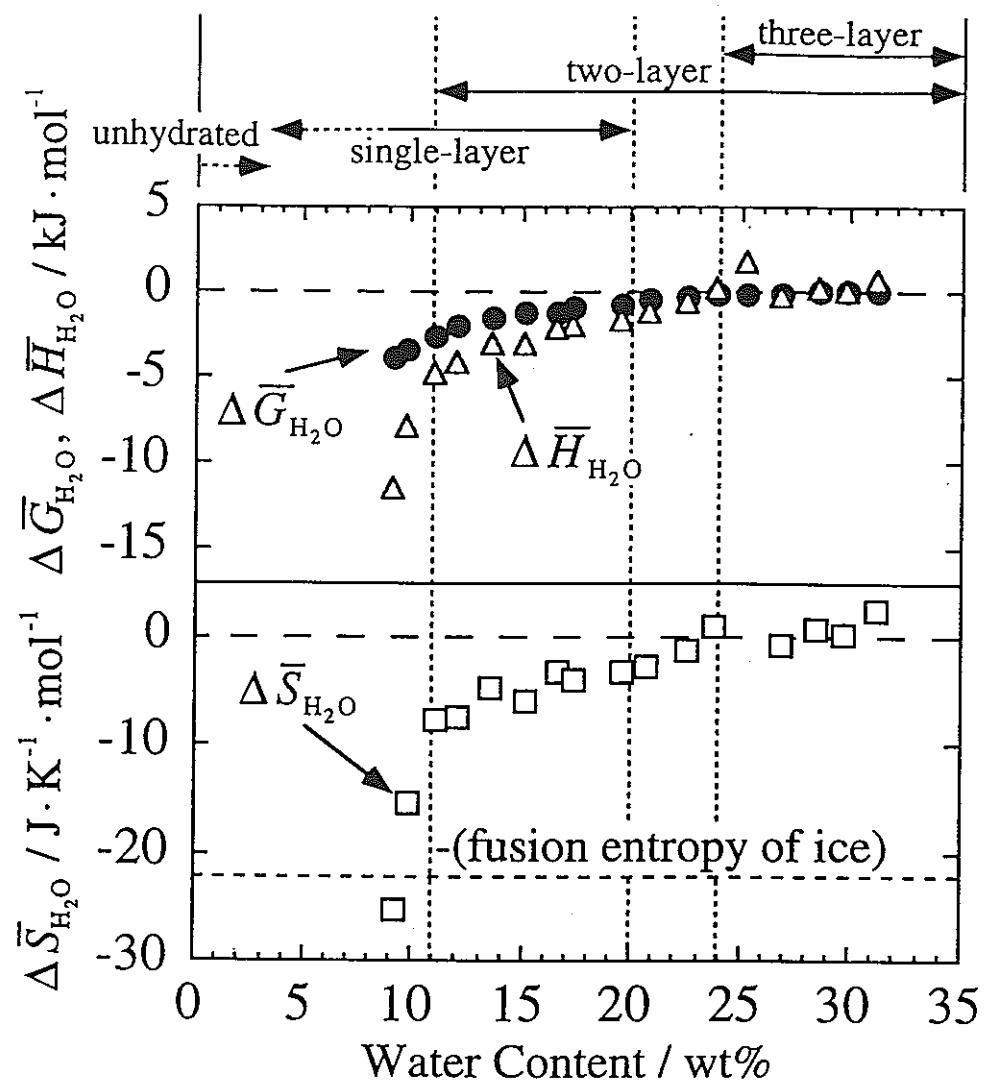


Fig.2.15 Thermodynamic quantities of water in compacted Na-montmorillonite as functions of water content at 298.15K. Dry density  $1.20 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>.

### 第3章 粘土鉱物に対する核種の分配の熱力学

#### 3. 1 はじめに

土壤圈に天然に存在する有機物質であるフミン酸（HAと略称する）は、水中に溶けていても鉱物表面に固定されていても、安定な錯体を形成することによって金属イオンと相互作用する。放射性核種とフミン酸の錯形成の結果、放射性核種の移行挙動が変化することが考えられる<sup>1, 2)</sup>。それ故、放射性物質の土壤圈における移行挙動を明らかにするためには、放射性核種とフミン物質の間の錯形成反応について研究しなければならない。

$^{235}\text{U}$  の主要核分裂生成物の一つである $^{90}\text{Sr}$  は 29. 1 年の半減期を有し、土壤圈における挙動に注目しなければならない核種の一つである。

フミン酸は代表的なフミン物質であり、これは塩基性溶液には可溶性であり、酸性溶液には不溶性である。放射性核種とフミン酸の相互作用については多数の研究報告がある<sup>3-13)</sup>。しかしながら、ストロンチウムとフミン酸の相互作用については僅かなしかも矛盾したデータしか報告されていない。Ibarraら<sup>14)</sup> によって報告された Sr - フミン酸錯体の安定度定数の対数は 4. 53 であるのに対して Carlsen<sup>3)</sup> による報告は 3. 32 であり、これらに対して配位子対金属比は 1. 43 と 0. 82 であると報告されている。また Sr - フミン酸の錯形成反応に対する  $\Delta H$  と  $\Delta S$  については全く報告されていない。

本研究の目的は Sr - フミン酸錯体の安定度定数とその温度依存性を決定し、それから錯形成反応の  $\Delta G$ 、 $\Delta H$  および  $\Delta S$  を決定することである。また、土壤圈における放射性核種の動態の研究の一環として、カオリナイト鉱物への Sr<sup>2+</sup> イオンの吸着に対するフミン酸の影響についても検討した。

#### 3. 2 実験方法

##### (1) 試料

###### a. フミン酸

Aldrich 社製の Na 塩の化学形のミン酸を 0. 1 M NaOH 溶液に溶解し、3000 rpm で 20 分間遠心分離し、フミンと粘土鉱物を除去した。ケイ酸塩の不純物を溶解するために、0. 2 g NaF / g HA を HA 溶液に添加し<sup>15)</sup>、この溶液を一夜 N<sub>2</sub> ガスを吹き込みながら攪拌した。フミン酸は pH 1 において HC 1 溶液で沈殿させ、0. 1 M N

a OH溶液で再溶解し、もう一度沈殿させた。次にフミン酸の沈殿物を0. 1M HClで洗浄し、凍結乾燥し、真空デシケーター中に保管した。フミン酸の精製試料の元素分析値をTable 3. 1に示す。フミン酸の灰分含有率は精製によって1%以下になっている。精製によって、C、H、NおよびSの含有率は増加し、Oの含有率は減少した。このような元素組成の変化は主として無機質不純物の除去によるものである。Table 3. 1 (b)に示すように、H/C、N/CおよびS/Cの原子比は実質的に変わっておらず、精製の過程においてフミン酸分子の変質は起こっていないものと考えられる。O/C比が大きく減少しているが、これは粘土やその他の鉱物などの酸素を含む不純物の除去によるものと考えられる。

フミン酸のカルボキシル基容量を0. 2 g dm<sup>-3</sup>の精製試料について298Kにおいて電位差滴定法によって決定した。この場合、イオン強度はNaClO<sub>4</sub>によって0. 1に調節した。カルボキシル基の解離の終点はGran法<sup>16)</sup>により滴定曲線の最大傾斜の点とした。これからカルボキシル基容量として、フミン酸1g当たり4. 89 meqの値が得られた。

#### b. イオン交換樹脂

H<sup>+</sup>型のDowex 50W-X4 (20~50メッシュ) を蒸留水で洗浄し、pH 5. 0の0. 09M NaClO<sub>4</sub>+0. 01M NaOAc 標準原液で繰り返してイオン交換し、Na型にした。樹脂は再び蒸留水で洗い、一定重量になるまで383Kで乾燥した。

#### c. ストロンチウムトレーサーおよびその他の試薬

ストロンチウム-85 (E.I.Du Pont de Nemours社製) は比放射能4. 78×10<sup>5</sup> Bq dm<sup>-3</sup>で、0. 5M HCl溶液となっている無担体の<sup>85</sup>SrCl<sub>2</sub>溶液で、その1. 0×10<sup>-4</sup> dm<sup>3</sup>を2. 0×10<sup>-3</sup> dm<sup>3</sup>の脱イオン水に溶解し、ストロンチウム溶液にスパイクした。塩化ストロンチウムSrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oおよび実験に供したその他の試薬は特級試薬で、和光純薬(株) 製もしくは関東化学(株) 製のものを使用した。

### (2) Sr<sup>2+</sup>-フミン酸錯体の安定度定数の決定の操作方法

イオン強度を0. 1とするために、0. 09M NaClO<sub>4</sub>+0. 01M NaOAcを支持電解質とする種々の濃度のフミン酸溶液を調製した。この溶液のpHは1. 0M

N a O H もしくは 1. 0 M H C l O<sub>4</sub> の溶液によって 5. 0 に調節した。p H 調節によつて溶液のイオン強度と体積が若干変化したが、これは無視した。溶液は実験に先立つて少なくとも 24 時間、実験温度に保持した。スパイクされたストロンチウム溶液は p H 5 の標準原液中に Sr C l<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O を溶かすことによって調製した担体のストロンチウム溶液に放射性の<sup>85</sup>S r 溶液を数滴添加して調製した。

反応のための混合物は以下のようにして調製した。0. 100 g の D o w e x 樹脂をポリプロピレンバイアルに入れ、種々の濃度のフミン酸溶液  $20 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-3}$  をこのバイアルに添加し、次に<sup>85</sup>S r を添加したストロンチウム溶液を加えた。これらの試料溶液はすべて  $5. 0 \times 10^{-6} \text{ M}$  で、フミン酸の濃度は 0 から  $0. 6 \text{ g dm}^{-3}$  の間で変えた。各実験毎に 2 系統の反応混合物を調製し、所定の温度の恒温水槽において 48 時間振とうした。平衡に達する時間は、保持時間の関数として Sr<sup>2+</sup> の分配係数を測定することによって、48 時間以内であることを確認した。分配実験は四つの異なる温度、283、293、298 および 313 Kにおいて行い、±0.3 K 以内に制御した。Aloka 社の N a I (T 1) ウェル型シンチレーションカウンターによって各 2.0 ml の溶液について 2 回ずつ放射能を測定し、測定した放射能から Sr<sup>2+</sup> イオンの分配係数を決定した。少なくとも 30000 c p m のグロス γ 線計測を行い、約 ±1 % の標準偏差とした。また放射能測定の間の<sup>85</sup>S r の崩壊による放射能の減少について補正を行った。

### (3) 安定度定数と熱力学関数の決定

安定度定数の決定には Schubert のイオン交換法を用いた。この方法は配位子と陽イオン交換樹脂の間の金属イオンの競争反応に基づいている。ストロンチウムイオンとフミン酸の間の錯形成反応は式



によって表される。従つて、Sr (H A)<sub>i</sub> の安定度定数は

$$\beta = [S r (H A)_i] / \{[S r][H A]^i\} \quad (3. 2)$$

によって定義される。式 (3. 2) において [H A] は遊離フミン酸の濃度である。すなわち、

$$[H A] = [H A]_0 - i [M(H A)_i] \quad (3. 3)$$

である。ここで、[H A]<sub>0</sub> はフミン酸の初期濃度である。ストロンチウムイオンの濃度はフミン酸の濃度に比べて極めて小さいので、[H A] は実質的に一定であり、[H A]<sub>0</sub> に等

しいものと考えられる。

フミン酸の存在する場合および存在しない場合の樹脂と溶液間のストロンチウムイオンの分配係数、 $\lambda$ および $\lambda_0$ は式(3.4)と(3.5)によって与えられる。

$$\lambda = [\text{Sr}]_{\text{resin}} / \{[\text{Sr}] + [\text{Sr}(\text{HA})_i]\} \quad (3.4)$$

$$\lambda_0 = [\text{Sr}]_{\text{resin}} / [\text{Sr}] \quad (3.5)$$

式(3.2)から(3.5)を結合すると

$$\log(\lambda_0 / \lambda - 1) = \log \beta + i \log [\text{HA}] \quad (3.6)$$

が得られる。それ故、実験によって $\lambda_0$ と $\lambda$ を決定し、 $\log(\lambda_0 / \lambda - 1)$ の値を $\log [\text{HA}]$ の関数としてプロットすると、直線の傾きから*i*が、また $[\text{HA}] = 1$ における縦軸の切片から $\log \beta$ が得られる。

ストロンチウムとフミン酸の錯形成反応のエンタルピーは安定度定数の温度依存性から式

$$-\Delta H / 2.3R = d \log \beta / d(1/T) \quad (3.7)$$

によって得られる。錯形成反応のGibbs自由エネルギーとエントロピーは

$$\Delta G = -2.3RT \log \beta \quad (3.8)$$

と

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T \quad (3.9)$$

から得られる。

#### (4) カオリナイトへのSr<sup>2+</sup>の分配係数の測定

放射性核種中の典型的な元素である<sup>90</sup>Srを模擬するために<sup>85</sup>Srを用い、カオリナイトに対するSr<sup>2+</sup>イオンの吸着およびこれに対するフミン酸の影響を調べた。

溶液はNaClO<sub>4</sub>によりイオン強度を0.1とし、カオリナイト固液比を10g/1とし、289Kにおいて測定を行った。カオリナイト4.0gと溶液0.4dm<sup>3</sup>をセパラブルフラスコに入れ、さらにフミン酸を0.40、200および400ppmの濃度になるように加えた。これを窒素雰囲気で、7日間攪拌し、その後pHを3から11の間で調節し、これから $4.0 \times 10^{-3}$ dm<sup>3</sup>ずつ分取し、0.45μmのセルロースエステルフィルターを用いて濾過した。Srの放射能測定はNaI(Tl)シンチレーションカウンターによって、またフミン酸の測定は紫外可視分光光度計と全有機炭素計によって行い、Srの分配係数 $\lambda$ とフミン酸の吸着率 $f_{\text{HA}}$ を決定した。

### 3. 3 結果と考察

#### (1) ストロンチウムーフミン酸錯形成

Fig. 3. 1 はフミン酸の濃度の関数として測定した  $Sr^{2+}$  の分配係数  $\lambda$  を示している。  $\lambda$  の値は二つの測定値の平均である。  $Sr^{2+}$  イオンの分配係数は HA 濃度とともに減少している。 Fig. 3. 2 に  $\log(\lambda_0/\lambda - 1)$  を  $\log [HA]$  の関数として示す。最小自乗法によって得られた直線は実験データに適合している。この直線に対し、式 (3. 6) の関係に基づき決定した  $\log \beta$  と  $i$  の値を Table 3. 2 に示す。この表に示されている誤差は  $\log \beta$  と  $i$  の二つの独立に得られた値に対するものであって、Fig. 3. 2 の直線から求めた標準偏差ではない。これらの誤差は  $\log \beta$  と  $i$  の測定において遭遇した誤差の値を過大評価している可能性がある。しかしながら、データの再現性を考慮すると、この誤差は標準偏差に基づく誤差よりも現実的なものである。安定度定数  $\beta$  と配位子対金属イオンの比  $i$  は温度とともに減少している。Table 3. 3 は 298 K における著者らのデータと Carlsen<sup>3)</sup> および Ibarra ら<sup>14)</sup> のデータとの比較を示している。本研究において得られた  $\log \beta$  の値は Carlsen によって報告されたものとほとんど同じである。 $i$  の値は Carlsen および Ibarra らによって報告された値の間にある。 $\log \beta$  および特に  $i$  に対して見出された差異の一部は異なる実験方法が測定に使われたことにある<sup>1, 3, 18)</sup>。同様に、pH 緩衝剤、フミン酸試料の性質および HA と金属イオン等の実験条件の差も  $\log \beta$  と  $i$  の値の差異の原因となっている可能性がある。

$i$  の値は整数でなければならないから<sup>19)</sup>、 $i > 1$  という値はストロンチウムイオンのフミン酸との錯形成が 1 : 1 錯体とより高い配位子対金属イオンの比の錯体を生成していることを示している。この観点から実験データを解析するために、本研究の実験条件下では  $SrHA$  と  $Sr(HA)_2$  錯体が生成しているものと仮定した。これらの錯体の生成は単量体の配位子のように必ずしも段階的に進行するわけではない。しかしながら、フミン酸分子の一つのサイトと結合するストロンチウムイオンと二つのサイトと結合するストロンチウムイオンの比は一定でなければならない。このように異なる錯形成能力を有する配位子はフミン酸のように大きな不均質な分子では驚くべきことではない。さらに 1 : 2 錯体において一つの金属イオンが同一のフミン酸の二つの官能基と結合しているのか、二つのフミン酸分子の官能基と結合しているのかは明らかでない。フミン酸分子の大きさと 1 分子当たりの結合サイトの数を考えると、同一のフミン酸分子の二つの官能基が結合してい

ると考えるのがより妥当であると思われる。

上述の考察によって、錯形成反応とこれに対応する安定度定数 $\beta_1$ および $\beta_2$ は式(3.10)から(3.13)によって表すことができる。



$$\beta_1 = [SrHA] / \{[Sr^{2+}][HA]\} \quad (3.12)$$

$$\beta_2 = [Sr(HA)_2] / \{[Sr^{2+}][HA]^2\} \quad (3.13)$$

それ故、フミン酸の存在下での $Sr^{2+}$ の分配係数 $\lambda$ は

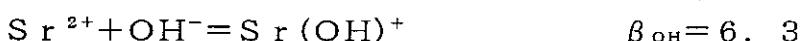
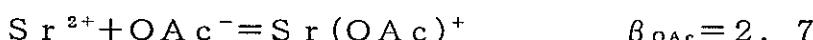
$$\lambda = [Sr]_{resin} / \{[Sr] + [SrHA] + [Sr(HA)_2]\} \quad (3.14)$$

と表すことができる。これらの式を組み合わせることによって、最後に

$$(\lambda_0 / \lambda - 1) = \beta_1 [HA] + \beta_2 [HA]^2 \quad (3.15)$$

が得られる。実験データに最適化させた曲線をFig. 3.3に示す。Table 3.4に $SrHA$ および $Sr(HA)_2$ の安定度定数の対数を示す。

Table 3.4の安定度定数は、溶液中に存在する他の配位子と $Sr^{2+}$ イオンとの錯形成について補正してある。実験は $CO_2$ フリーで行っているので、補正是酢酸イオンと水酸化物イオンについてのみ考慮する必要がある。これらの配位子を考慮して、 $Sr$ -フミン酸錯体の安定度定数を $b = 1 + \beta_{OAc}[OAc] + \beta_{OH}[OH^-]$ によって補正した。 $Sr$ -酢酸イオンおよび $Sr(OH)^+$ の安定度定数、 $\beta_{OAc}$ および $\beta_{OH}$ は文献<sup>20)</sup>に与えられている。すなわち、



である。 $pH = 5$ において $OH^-$ イオンの濃度は $10^{-9}M$ であり、酢酸イオンの濃度は $H$  $OAc$ の解離定数( $pK = 4.8$ )から計算すると $0.0064M$ となる。それ故、補正係数 $b$ の数値は約 $1.02$ となる。さらに樹脂とバイアルの表面へのフミン酸の吸着は分配係数の測定の誤差になりうる。吸着しているフミン酸が結合した金属イオンを含んでいる可能性があるからである。

Maesら<sup>5)</sup>は、金属を含んでいるフミン酸分子と金属を含んでいないフミン酸分子の比は固体表面に吸着したフミン酸でも溶液中のフミン酸でも等しいと仮定した。このことによつて吸着フミン酸の割合に依存する $10g\beta$ の補正係数が得られる。しかしながら、著者

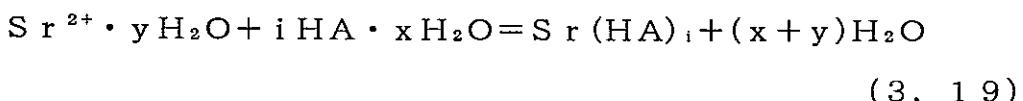
等はこのような仮定を行わなかった。その理由は著者等の実験においては、樹脂とバイアルに吸着したフミン酸の割合は極めて小さく、 $0.02 \text{ g dm}^{-3}$  の HA 濃度でも 1% 以下であり、高い HA 濃度では検出限界以下となったからである。それ故、吸着フミン酸の影響は無視することができた。

Fig. 3. 4 は  $\log \beta_1$  と  $\log \beta_2$  の温度依存性を示しており、これから錯形成のエンタルピーを決定できた。Table 3. 5 に Sr-フミン酸錯体の熱力学的関数  $\Delta G$ 、 $\Delta H$  および  $\Delta S$  をまとめて示す。なお、この表にはウラニルおよびトリウムのフミン酸錯体の対応するデータも示している。

ストロンチウムとフミン酸の間の錯形成反応を考察するために次の三つの素反応



を使うことができる。式 (3. 16) と (3. 17) は HA 配位子と  $\text{Sr}^{2+}$  イオンの脱水反応を示し、式 (3. 18) は脱水した  $\text{Sr}^{2+}$  イオンと脱水した HA 配位子の間の結合反応を示している。 $\text{Sr}^{2+}$  と HA 配位子の脱水はすべての配位結合した水分子を完全に除去するということではない。単純な形で式 (3. 1) に与えられた錯形成反応はこれら三つの素反応の和である。すなわち、



である。したがって、反応 (3. 19) のエンタルピーとエントロピーもまた上の三つのそれぞれの素反応のエンタルピーとエントロピーの和である。式 (3. 16) と (3. 17) の脱水反応はいずれも正のエントロピー変化を伴う吸熱反応であり、式 (3. 18) の二つの反対符号の荷電粒子の相互作用は負のエントロピー変化を伴う発熱反応である。

Table 3. 5 の Sr-フミン酸錯形成の比較的大きな正のエントロピーは  $\text{Sr}^{2+}$  イオンと HA 配位子の脱水の重要性を示している。脱水反応における正のエントロピー変化は反応 (3. 18) の負のエントロピー変化を補償するのに十分大きく、錯形成の全エントロピーは正であり、錯体の安定性にかなり寄与している。脱水のエンタルピーは反応 (3. 18) の負のエンタルピーを抑制するほど大きくはなく、そのため錯形成の正味のエンタルピー変化は僅かながら負になる。

Sr-フミン酸錯体の熱力学関数とウラニルおよびトリウム-フミン酸錯体の熱力学

関数とを比較すると、金属イオンとフミン酸配位子の脱水が  $T h^{4+}$  と  $U O_2^{2+}$  のフミン酸との錯形成において支配的な役割を演じていることがわかる。このことは恐らく  $T h^{4+}$  や  $U O_2^{2+}$  イオンと比較すると、 $S r^{2+}$  イオンの脱水は部分的に進行し、従って HA との錯形成の差異は、 $S r^{2+}$  イオンが部分的に水和しているためであると考えられる。

## (2) カオリナイトへのストロンチウムの分配に対するフミン酸の影響

また、土壤圈における放射性核種の動態研究の一環として、カオリナイトへの  $S r^{2+}$  イオンの吸着に対するフミン酸の影響について検討した。

Fig. 3. 5 はカオリナイトに対する  $S r$  の分配係数の pH 依存性を示す。○はフミン酸濃度が 0 ppm、△は 40 ppm、□は 200 ppm、▽は 400 ppm の場合の結果を示す。この図から  $S r$  の分配係数は pH とともに増加することが分かる。フミン酸の影響は pH 6 程度まではほとんど認められないが、それ以上の pH ではフミン酸の濃度が増加すると  $S r$  の分配係数は減少し、減少の程度は pH の高いほど大きかった。

Fig. 3. 6 はカオリナイトに対するフミン酸の吸着率  $f_{HA}$  の pH 依存性を示す。△はフミン酸濃度が 40 ppm、□は 200 ppm、▽は 400 ppm の場合に対する結果である。ここで実線は最小自乗曲線である。フミン酸はいずれの濃度でも pH 3.5 程度までは 100% 吸着しているが、それ以上の pH では pH の増加とともに吸着率が減少し、同一の pH ではフミン酸の吸着率はフミン酸の濃度が低いほど高い。

フミン酸濃度を 50、100、200 および 400 ppm と変えて、 $S r$  - フミン酸錯体の錯形成に関し、 $10 g \{ [S r (HA)] / [S r] \}$  を pH の関数として決定し、Fig. 3. 7 に示すような結果を得た。この結果から、 $10 g \{ [S r (HA)] / [S r] \}$  の値は、低 pH においては pH とともにほぼ直線的に増加するが、高 pH では飽和する傾向が見出された。 $10 g \{ [S r (HA)] / [S r] \}$  の値は当然フミン酸濃度が高いほど高い。この図を横軸にフミン酸濃度をとり整理したものが Fig. 3. 8 である。 $10 g \{ [S r (HA)] / [S r] \}$  対  $10 g [HA]$  の間に直線関係が見出された。これらの直線の傾きから求めた  $i$  の値は、Fig. 3. 9 に示すように、pH 6において最小値をとり、1.07ないし 1.25 の範囲であった。 $i$  の値は pH によって系統的に変化しているように見えるが、その変化はそれ程大きくはないので、以下の考察においては平均値の 1.15 を用いることとした。この場合、 $S r$  - フミン酸錯体の安定度定数の対数  $10 g \beta$  は pH に比例し、Fig. 3. 10 に示すような結果が得られた。すなわち、

$$\log \beta = 0.367 \text{ pH} + 1.041$$

(3. 20)

と表すことができる。

これらの結果、すなわちフミン酸の存在しない場合のSrのカオリナイトへの分配係数、カオリナイトに対するフミン酸の吸着率およびSr-フミン酸錯体の安定度定数の値を用いて、フミン酸共存下でのSrのカオリナイトに対する分配をモデル化し、実験によって求めたSrの分配係数を説明することとした。この場合、フミン酸の吸着率はSr<sup>2+</sup>イオンと錯形成していくても変わっていなくても変わらないものとし、また、Sr-フミン酸の安定度定数はカオリナイトへの吸着種についても溶液中の化学種についても同一であると仮定した。したがって、フミン酸が存在しない場合のカオリナイトへのSrの分配係数λ<sub>0</sub>、フミン酸のカオリナイトに対する吸着率f<sub>HA</sub>およびSr-フミン酸錯体の安定度定数βを以下のように定義すると、

$$\lambda_0 = [Sr^{2+}]_s / [Sr^{2+}]_{aq} \quad (3. 21)$$

$$f_{HA} = \{[HA]_s W/V\} / \{[HA]_{aq} + [HA]_s W/V\} \quad (3. 22)$$

$$\beta = [Sr(HA)_z] / [Sr^{2+}][HA]^z \quad (3. 23)$$

フミン酸共存下におけるカオリナイトへのSrの分配係数λは

$$\lambda = \{f_{HA} \beta [HA]_0 V/W + \lambda_0 / 1 + (1 - f_{HA}) \beta [HA]_0^z\}$$

(3. 24)

となる。ここで[HA]<sub>0</sub>はフミン酸の初期濃度である。Sr-フミン酸の錯体の安定度定数が小さいことから、錯形成が起こってもフミン酸濃度はほとんど変わらないとしてこの仮定をしている。

式(3. 24)のf<sub>HA</sub>、β、λ<sub>0</sub>およびV/Wに実験によって得られた値を代入して得た曲線がFig. 3. 11の実線である。フミン酸の濃度が40 ppm、200 ppmおよび400 ppmのいずれの場合も、モデルを用いて計算して得た値が実測値(△、□、▽)をよく再現している。したがって本研究において開発したモデルは妥当なものと考えられる。

### 3. 4 まとめ

フミン酸のカルボキシル基の容量が4.89 meq g<sup>-1</sup>であるとした解析によって、298KにおけるSr HAおよびSr(HA)<sub>z</sub>の安定度定数が $\log \beta_1 = 2.64$ および $\log \beta_2 = 4.68$ となることを見出した。これらの安定度定数の値は、Sr<sup>2+</sup>の

濃度がトレーサーレベルであれば、他の錯形成配位子が存在しない場合、 $10^{-4}M$ 程度のフミン酸濃度では、Sr<sup>2+</sup>イオンのわずか3%以下がフミン酸分子と錯形成をしているに過ぎないことを示している。フミン酸の濃度がさらに低くなると、遊離のストロンチウムイオンに対するSr—フミン酸錯体の比は極めて小さく、 $10^{-5}M$ のH.A濃度では0.3%以下となる。しかしながら、このことは必ずしもフミン酸が化学種形成に全く影響しないことを意味しているわけではなく、したがって、土壤圈におけるSr<sup>2+</sup>イオンの移行挙動に影響を与えないということではない。

Sr—フミン酸錯形成のエントロピーが比較的大きなことは、Srがフミン酸配位子と錯形成する前のSr<sup>2+</sup>の脱水が重要であることを示している。しかしながら、錯形成エンタルピーが負であることは、比較的大きなエントロピーが支配的な因子であるばかりではなく、脱水したSr<sup>2+</sup>イオンとフミン酸との相互作用も錯体の安定度定数に寄与していることを意味している。

カオリナイトに対するストロンチウムの分配に対して、40 ppm以下のフミン酸はほとんど影響を与えたかったが、40 ppm以上ではフミン酸濃度が高くなるほどSrの分配係数を低下させた。また、この影響はpHが高くなるほど顕著であった。さらに、フミン酸を含まない場合のカオリナイトに対するSrの分配係数、Sr—フミン酸錯体の安定度定数およびカオリナイトに対するフミン酸の吸着率を個々に測定し、それらの値からフミン酸共存下におけるカオリナイトに対するSrの分配係数を説明するモデルを開発することができた。

## 参考文献

- 1) L. Carlsen, "The role of Organics on the Migration of Radionuclides in the Geosphere", EUR 1202EN, Commission of the European Communities, Luxembourg (1989).
- 2) J. M. Zachara, et al., "Influence of Humic Substances on Co<sup>2+</sup> Sorption by a Subsurface Mineral Separate and Its Mineralogic Components", Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 553(1994).
- 3) L. Carlsen, "Radionuclide—Soil Organic Matter Interactions", European Appl. Res. Rept. Nucl. Sci. Technol., 1419(1985).
- 4) G. R. Choppin, "Humics and Radionuclide Migration", Radiochim. Acta, 44/45, 23

- (1988).
- 5) A. Maes, "Modified Schubert Method for the Measurement of the Stability of Europium Humic Acid Complexes in Alkaline Conditions", *Radiochim. Acta*, 44/45, 51(1988).
  - 6) L. Carlsen, et al., "The Influence of Complexation on Radionuclide Migration: A theoretical Study", *Waste Management*, 9, 165(1989).
  - 7) K. L. Nash and G. L. Choppin, "Interaction of Humic Acids with Th(IV)", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 1045(1980).
  - 8) L. Esteban, et al., "Interaction of Humic and Fulvic Acids with Eu(III) and Am(III)", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 655(1978).
  - 9) J. I. Kim, "Complexation of Neptunium(V) with Humic Acid", *Radiochim. Acta*, 55, 187(1991).
  - 10) J. A. Marinsky, et al., "The Interaction of Cu(II) Ion with Humic Acid", *J. Colloid and Interface Sci.*, 89, 401(1982).
  - 11) P. M. Shanbhag and G. R. Choppin, "Binding of Uranyl by Humic Acid", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 3369(1981).
  - 12) R. A. Torres and G. R. Chopin, "Europium(III) and Americium(III) Stability Constants with Humic Acid", *Radiochim. Acta*, 35, 143(1984).
  - 13) Y. Sakamoto, et al., "Influence of Humic Acid on Sorption of Neptunium(V) onto Soil", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 353, 997(1995).
  - 14) J. V. Ibarra, et al., "Acidos Humicos de Lignitos: II. Complejos con los Estronico, Plomo, Uranilo y Torio. Medida de sus Constantes de Estabilidad", *Ann. Quim.*, 77, 224(1977).
  - 15) J. I. Kim, et al., "Characterization of Humic and Fulvic Acids from Gorleben Groundwater", *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 338, 245(1990).
  - 16) G. Gran, "Determination of the Equivalent Point in Potentiometric Titrations", *Acta Chem. Scand.*, 4, 559(1950).
  - 17) J. Schubert, "The Use of Ion Exchangers for the Determination of Physical Chemical-Properties of Substances, Particularly Radiotracers, in Solution: 1. Theoretical", *J. Phys. Colloid Chem.*, 52, 340(1948).

- 18) F. J. Stevenson, "Humus Chemistry-Genesis, Composition, Reactions", Chapter 15, John Wiley & Sons(1982),
- 19) M. S. Ardakini, and F. J. Stevenson, "A Modified Technique for the Determination of Stability Constants of Metal-Soil Organic Matter Complexes", Soil Sci.Soc. Amer. Prec., 36, 884(1972).
- 20) K. Nilsson, B. S. Jensen and L. Carlsen, "The Migration Chemistry of Strontium", European Appl. Res. Rept.-Nucl. Sci. Technol., Vol. 7, No. 1, 149(1985).

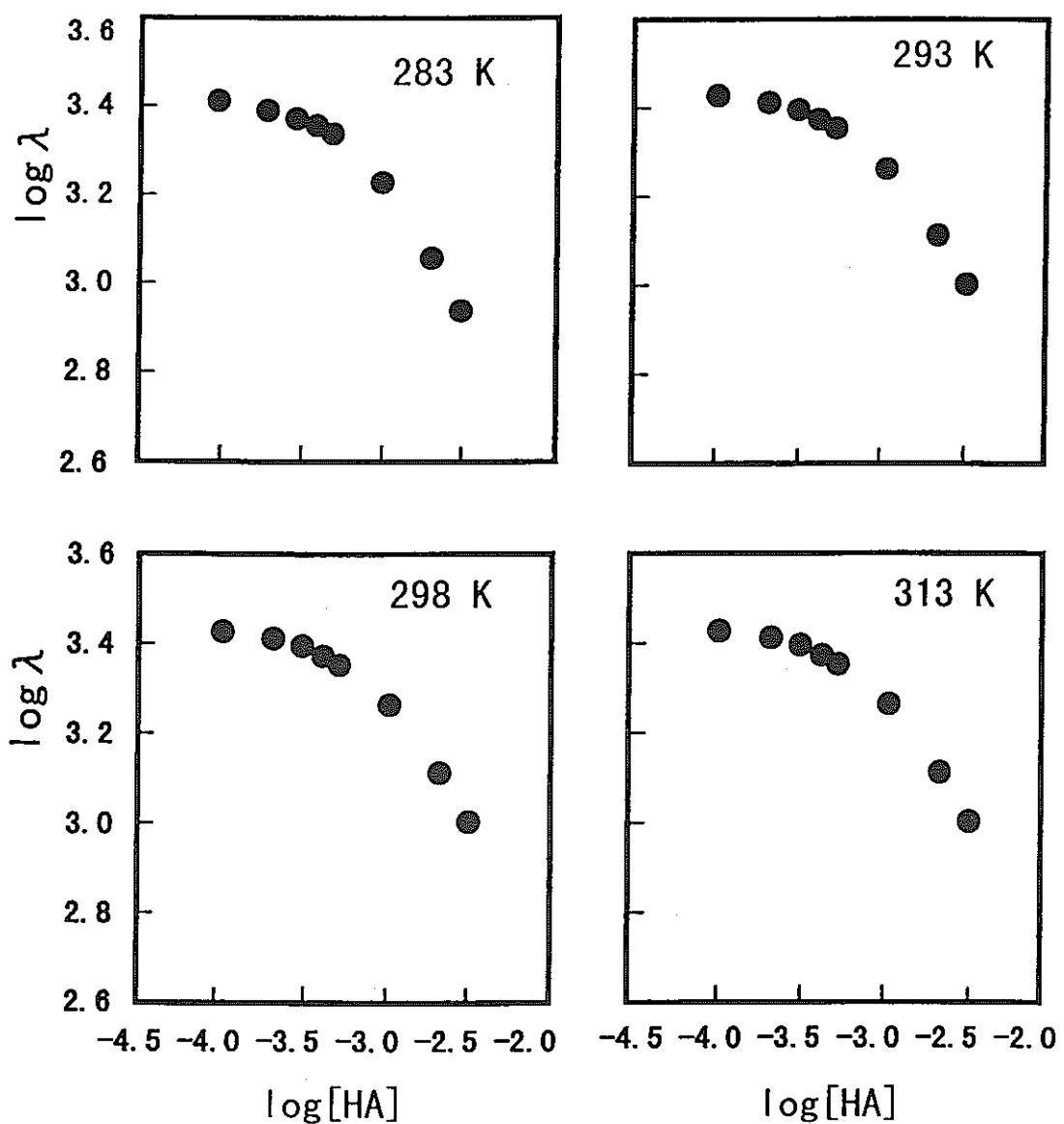
**Table 3.1 Elemental analyses of humic acid samples in wt% (a) and elemental analyses normalized to 100% of organic components (b)**

(a)

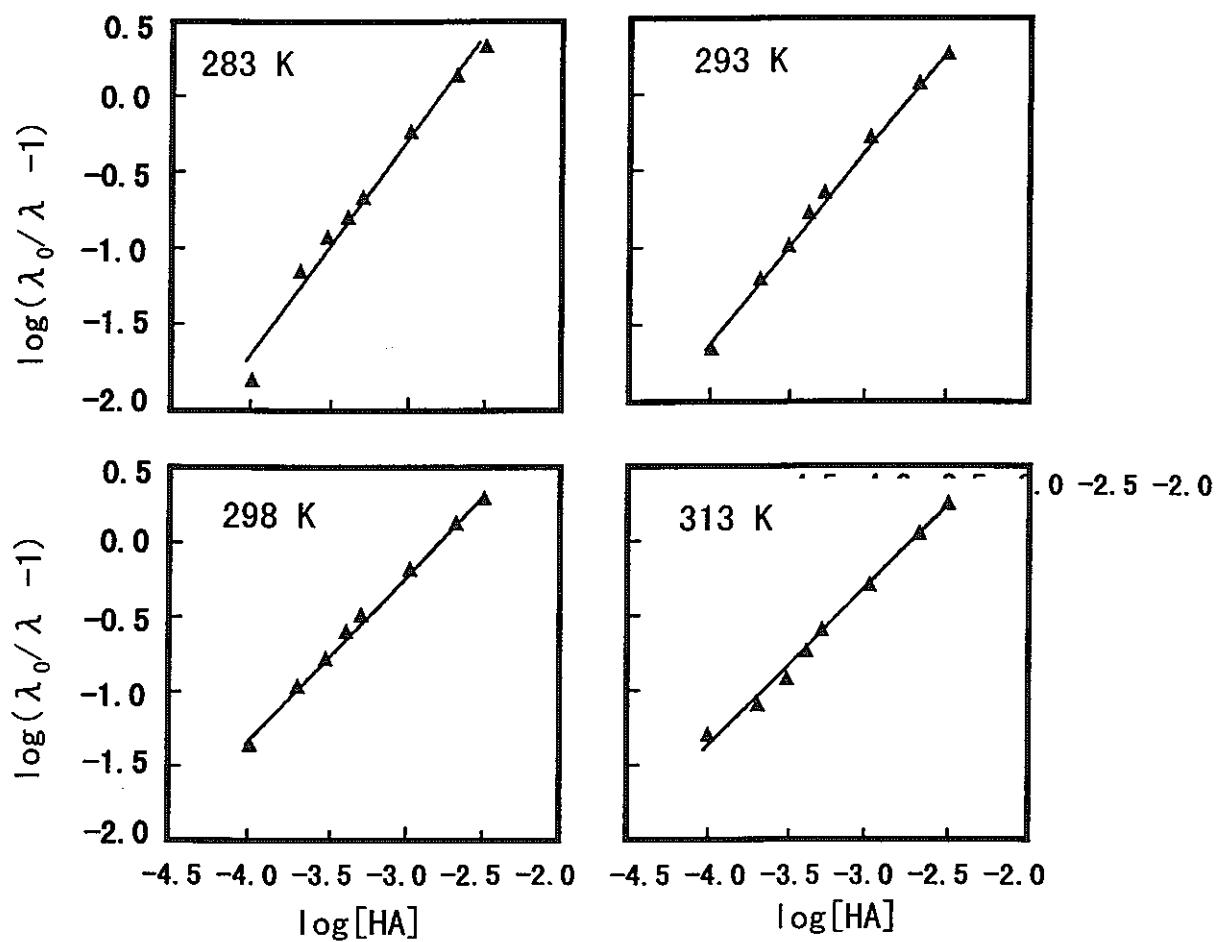
element sample	organic components						inorganic impurities								
	C	H	N	O	S	P	Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Al	Si	Ti
HA as received	39.1	3.1	0.6	43.6	0.41	<0.03	7.10	0.16	2.02	0.25	0.016	1.11	0.71	1.78	0.041
HA Purified	57.0	4.6	1.0	36.0	0.77	<0.03	0.014	0.029	0.010	0.011	<0.001	0.18	0.082	0.30	0.002

(b)

element sample	C	H (H/C)	N (N/C)	O (O/C)	S (S/C)
HA as received	45.0	3.6 (0.95)	0.7 (0.013)	50.2 (0.84)	0.47 (0.004)
HA Purified	57.3	4.6 (0.97)	1.0 (0.015)	36.0 (0.47)	0.77 (0.005)



**Fig.3.1 Logarithmic distribution coefficients of Sr as a function of logarithmic humic acid concentration in eq dm<sup>-3</sup>**



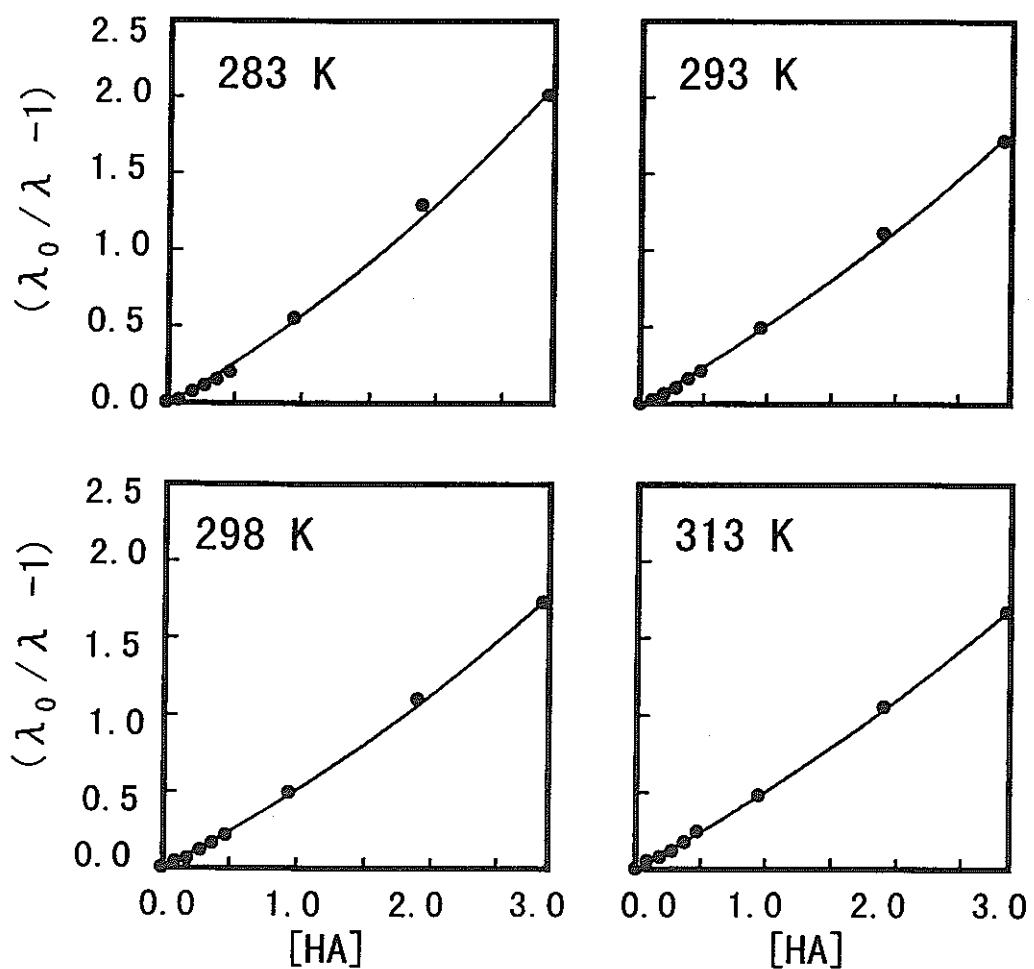
**Fig.3.2**  $\log(\lambda_0/\lambda - 1)$  versus the logarithm of humic acid concentration in eq  $\text{dm}^{-3}$ , according to eq. (3.6)

**Table 3.2 Values of logarithmic stability constants,  $\log \beta$ , and ligand to metal ratio, i, for the  $\text{Sr}(\text{HA})_i$  complex at pH 5 and  $\mu = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  at different temperatures**

T /K	$\log \beta$	i
283 ± 0.3	3.97 ± 0.25	1.4 ± 0.1
293 ± 0.3	3.54 ± 0.20	1.3 ± 0.1
298 ± 0.3	3.21 ± 0.15	1.2 ± 0.1
313 ± 0.3	2.95 ± 0.15	1.1 ± 0.1

**Table 3.3 Logarithmic stability constant,  $\log \beta$ , and ligand to metal ratio, i, for the strontium humate complex at 298K**

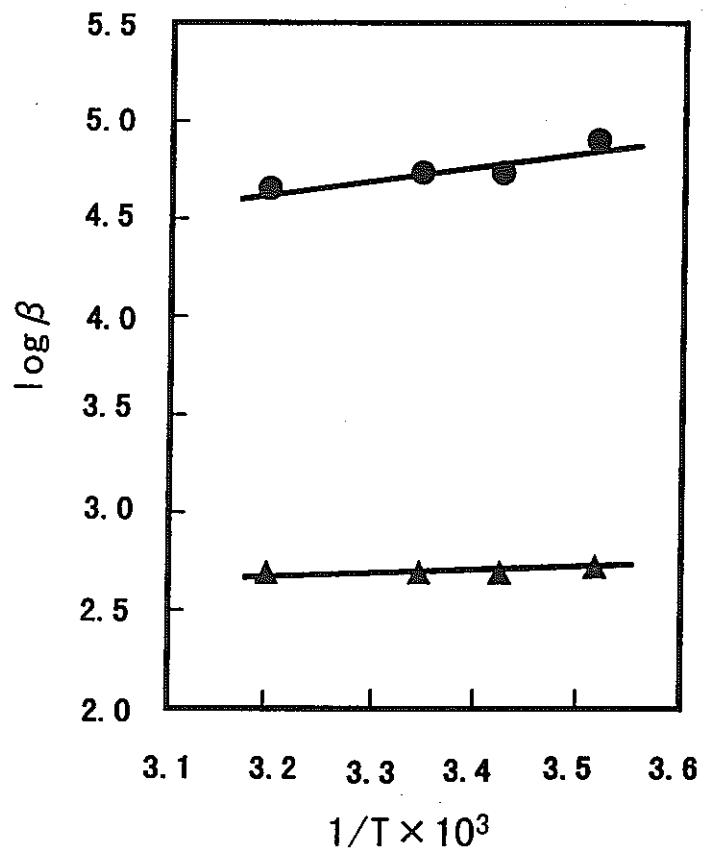
pH	$\mu$	$\log \beta$	i	ref
5.0	0.1	3.21	1.2	present work
4.49	0.05	3.12	0.71	Carlsen et al. [3]
6.99	0.1	3.32	0.82	Carlsen et al. [3]
5.0	0.1	4.53	1.43	Ibarra et al. [14]



**Fig.3.3 Plots of  $(\lambda_0 / \lambda - 1)$  versus humic acid concentration in meq dm<sup>-3</sup>, according eq. (3.15)**

**Table 3.4 Logarithmic stability constants,  $\log \beta_1$ , and  $\log \beta_2$ , for  $\text{Sr(HA)}$  and  $\text{Sr(HA)}_2$  complexes at different temperatures**

T / K	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
283 $\pm$ 0.3	2.67 $\pm$ 0.13	4.85 $\pm$ 0.16
293 $\pm$ 0.3	2.64 $\pm$ 0.11	4.68 $\pm$ 0.14
298 $\pm$ 0.3	2.64 $\pm$ 0.15	4.68 $\pm$ 0.20
313 $\pm$ 0.3	2.64 $\pm$ 0.17	4.60 $\pm$ 0.23



**Fig.3.4 Temperature dependence of  $\log \beta_1$ ( $\blacktriangle$ ) and  $\log \beta_2$ ( $\bullet$ )**

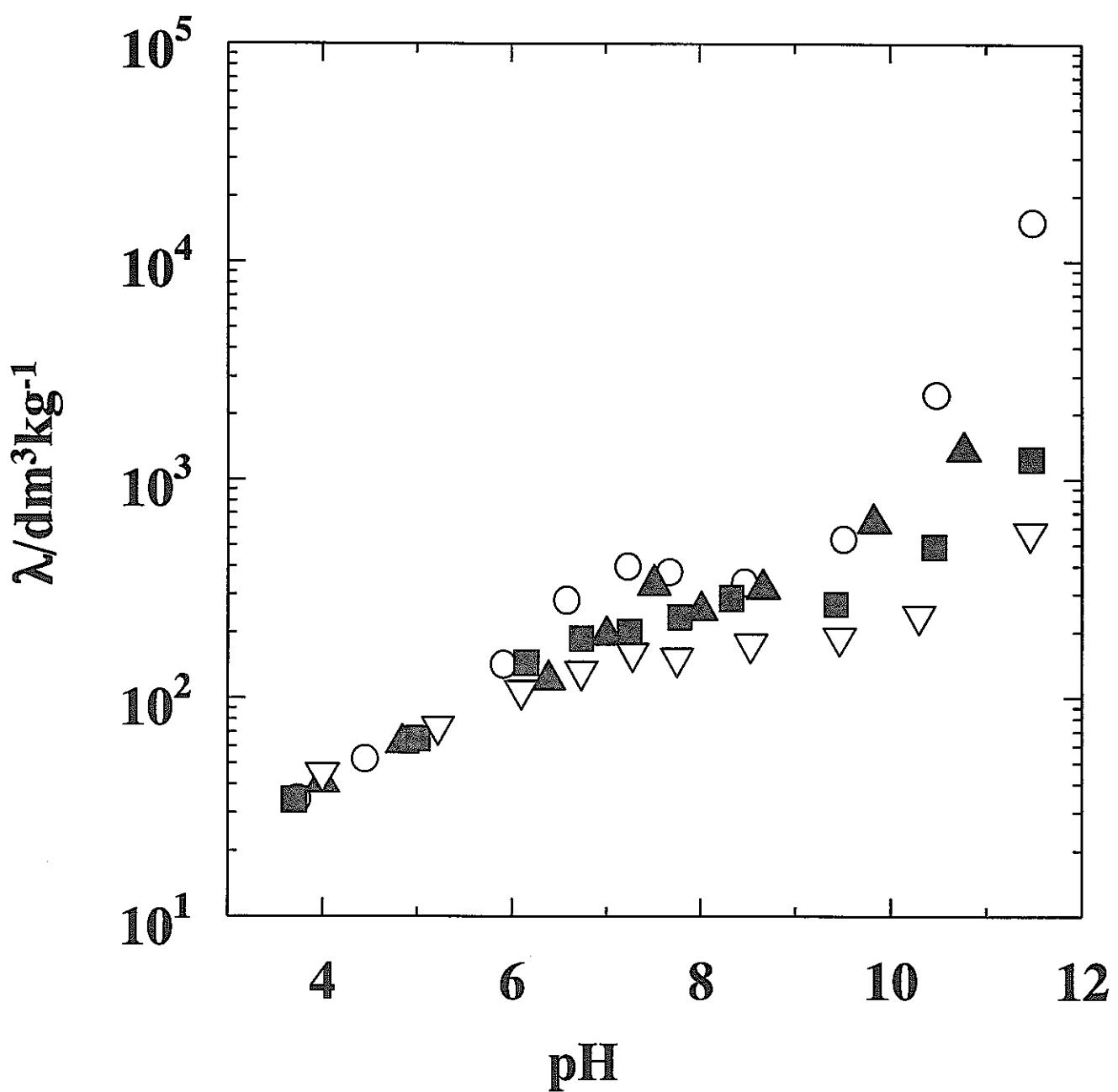
**Table 3.5 Thermodynamic parameters of SrHA, ThHA, and UO<sub>2</sub>HA complexes at 298K**

complex	$\Delta G$ (kJ eq <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ eq <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J eq <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	ref.
Sr (HA)	-15.0±1.1	-1.5 ±1.0	45.3±7.0	present
Sr (HA) <sub>2</sub>	-26.7±1.4	-13.3±4.4	45.0±16.1	work <sup>a</sup>
Th (HA)	-63.56±0.06	32.6±3.2	323±10	[7] <sup>b</sup>
Th (HA) <sub>2</sub>	-92.23±0.12	42.7±3.3	453±12	[7]
UO <sub>2</sub> (HA)	-29.2±0.1	-2.7±0.4	89	[11] <sup>c</sup>
UO <sub>2</sub> (HA) <sub>2</sub>	-51.0±0.2	+8.0±4.0	200	[11]

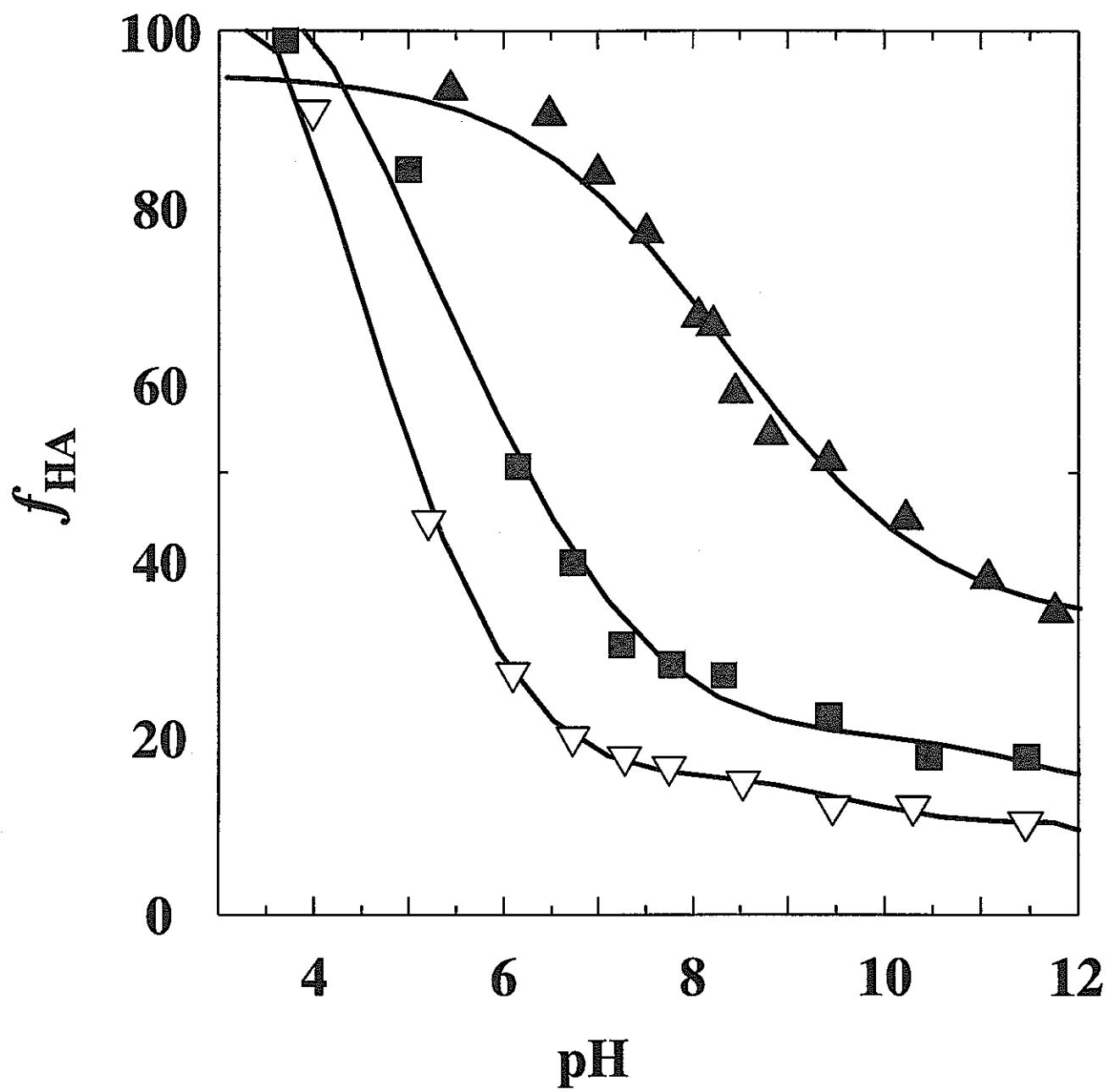
a pH=5 and  $\mu=0.1$

b pH=4 and  $\mu=0.1$

c pH=4 and  $\mu=0.1$

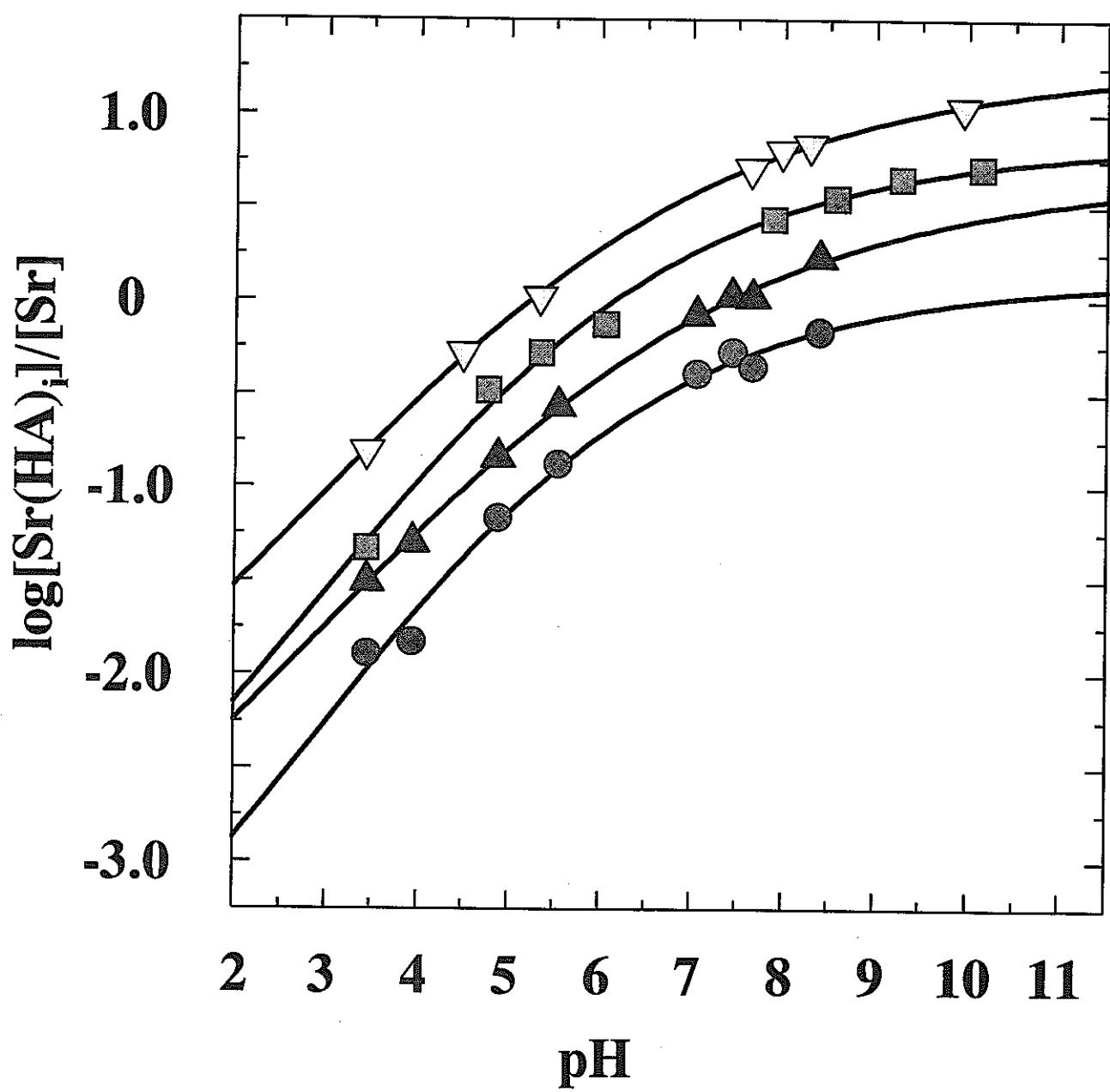


**Fig.3.5 Distribution coefficients of Sr(II) on kaolinite as a function of pH at solid to liquid ratio of 10g dm<sup>-3</sup>, measured at ○:0ppm HA, ▲:40ppm, ■:200ppm, and ▽:400ppm**

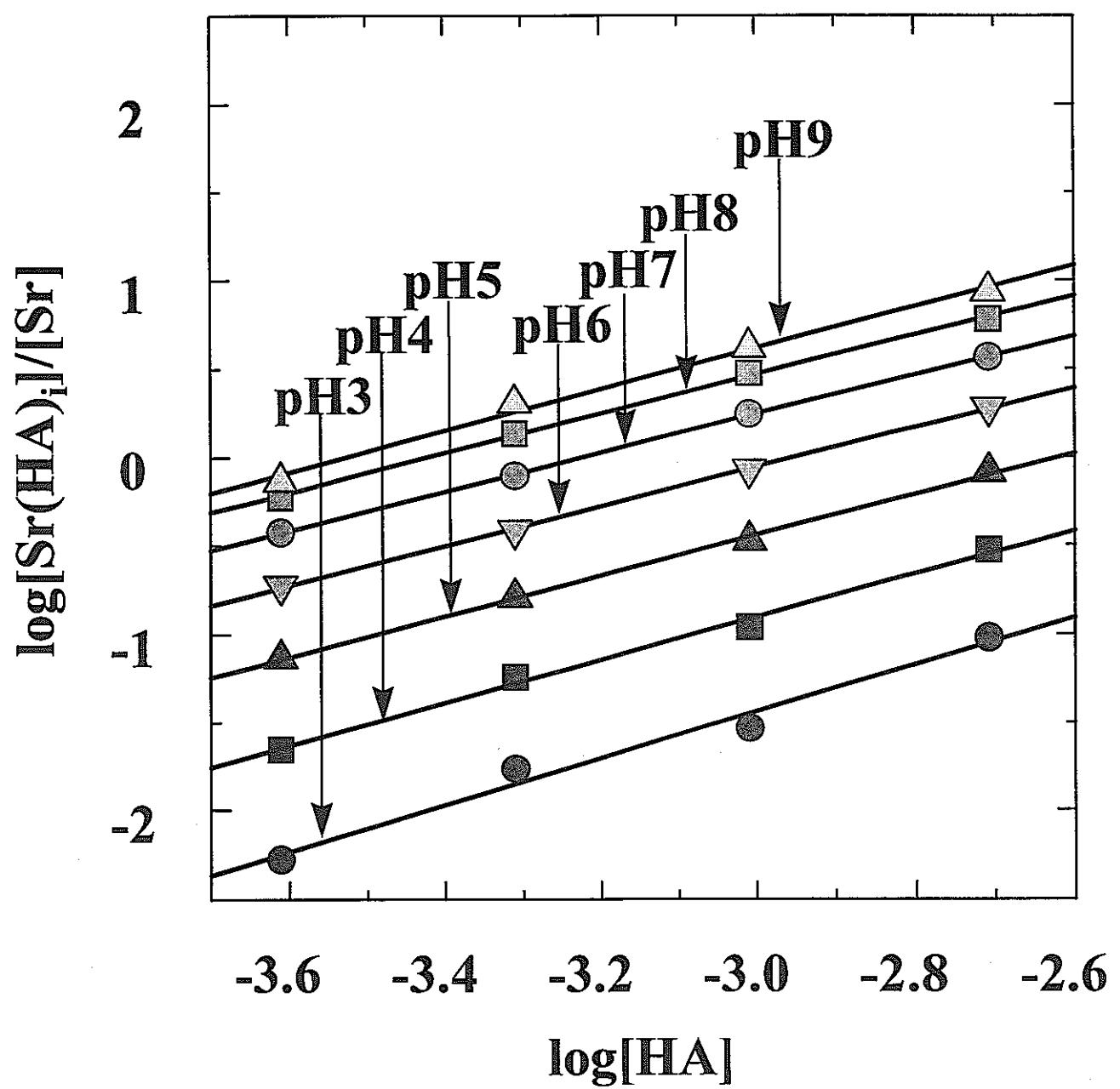


**Fig.3.6 Adsorption coefficient of humic acid on kaolinite at 298K, ionic strength of 0.1, and 10g dm<sup>-3</sup> kaolinite suspension**

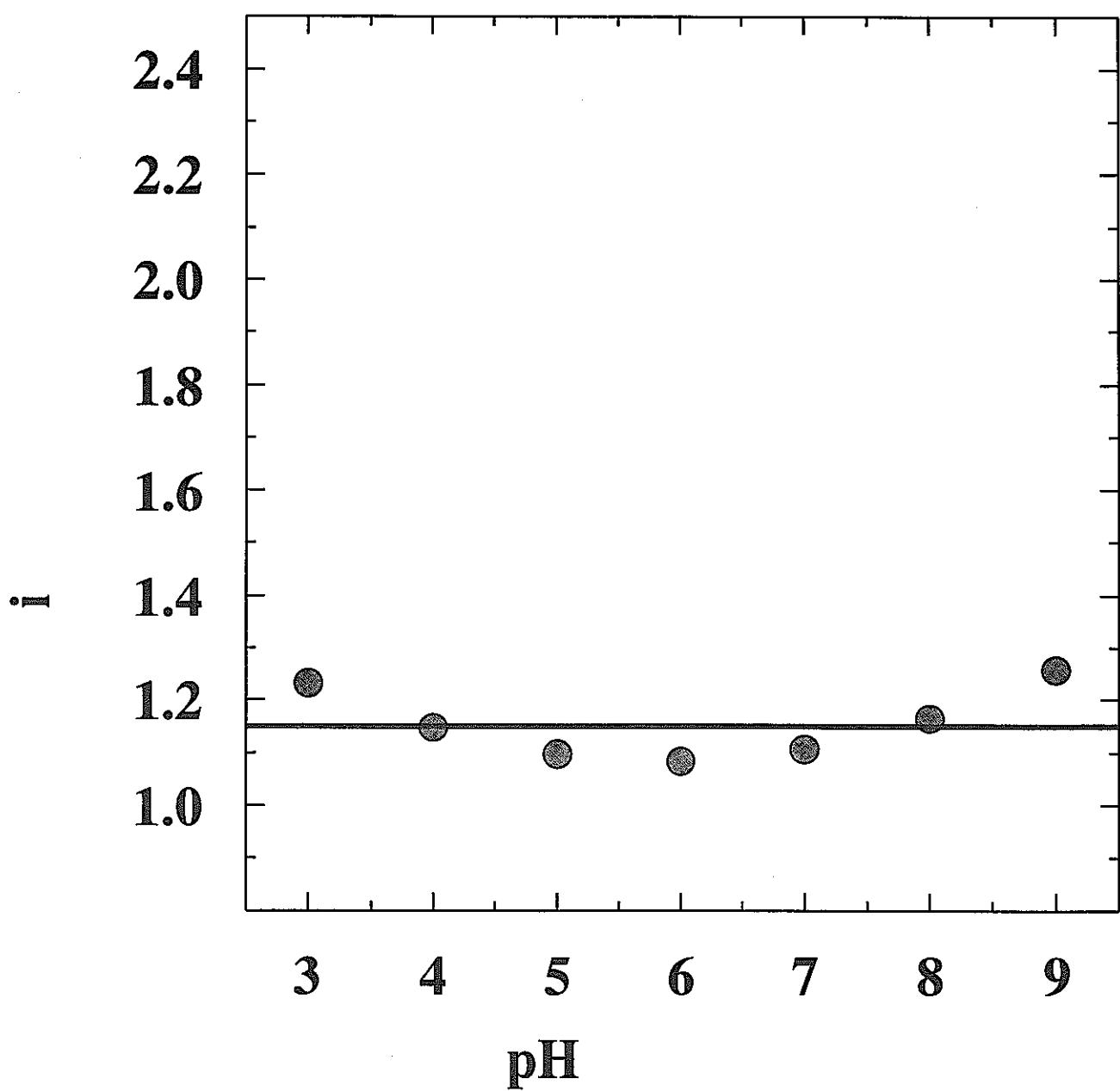
▲:40ppm HA, ■:200ppm, ▽:400ppm



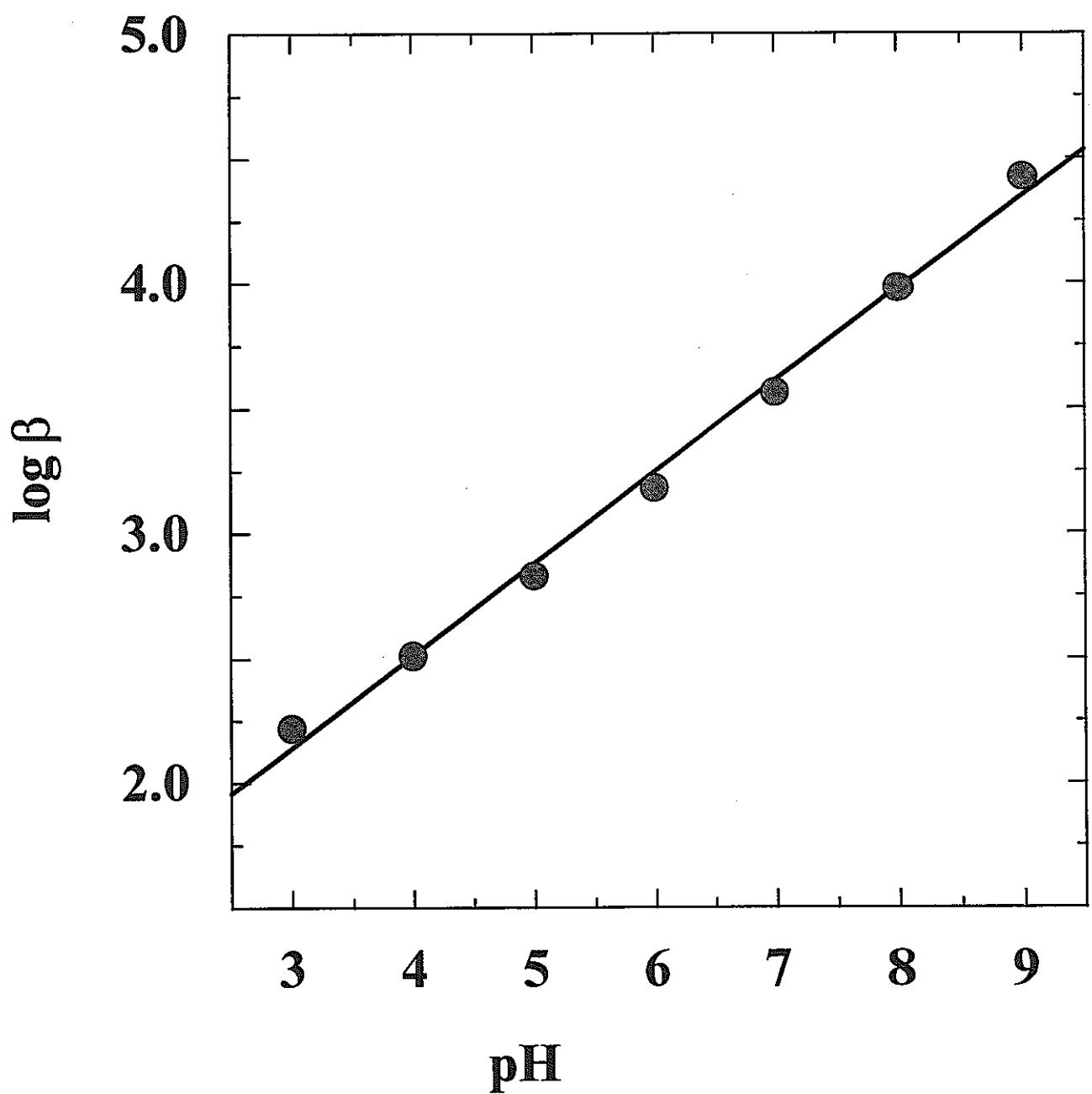
**Fig.3.7 Complexation ratio of Sr(II) as a function of pH at ionic strength of 0.1**  
 ●:50ppm HA, ▲:100ppm, ■:200ppm, ▽:400ppm



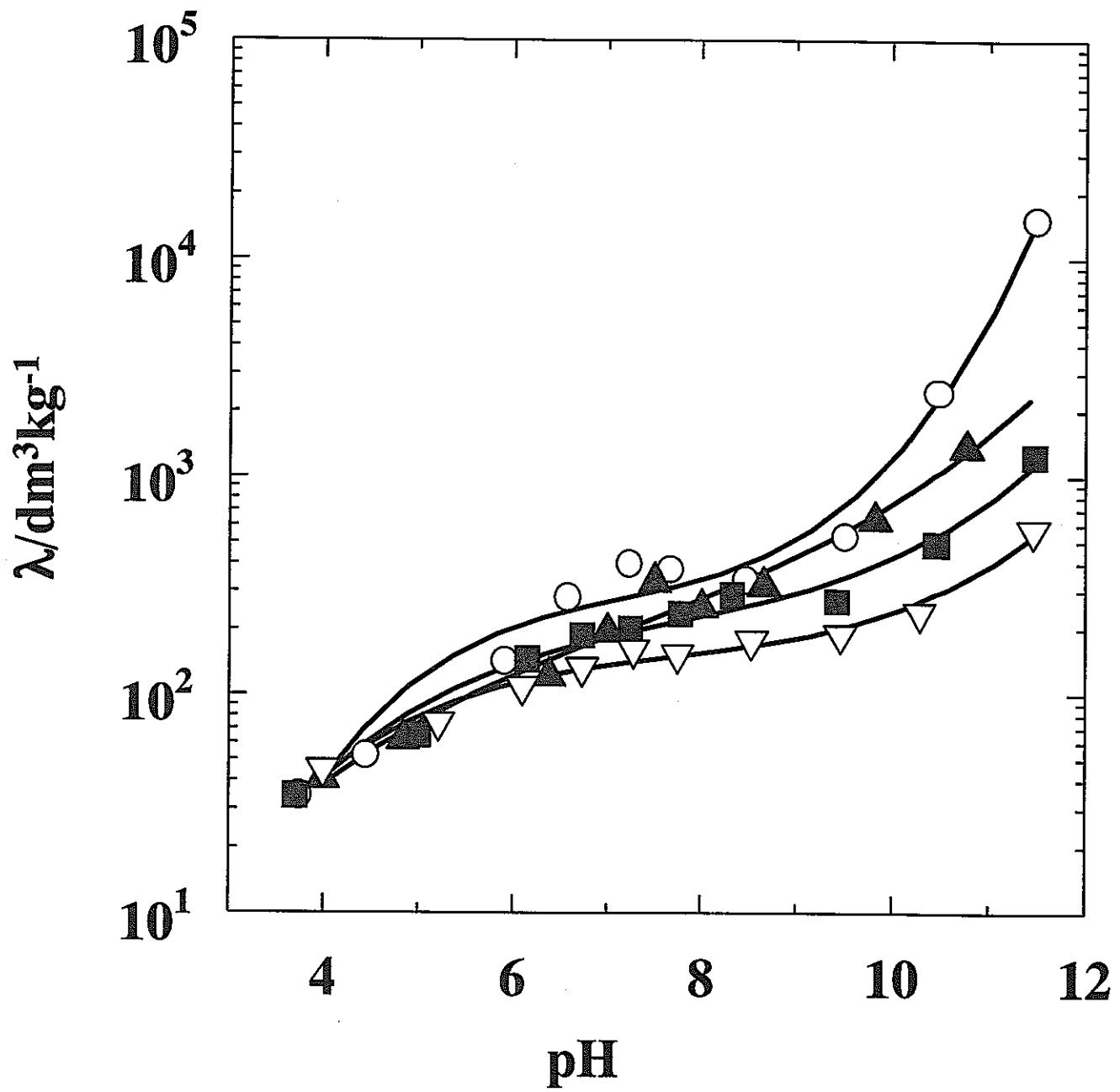
**Fig.3.8 Complexation ratio of Sr( II ) as a function of concentration of humic acid**



**Fig.3.9 Dependence of ligand to metal ratio,  $i$ , on pH**



**Fig.3.10 Stability constant of  $\text{Sr}(\text{HA})_1$  as a function of pH**



**Fig.3.11 Distribution coefficients of Sr(II) on kaolinite as a function of pH at solid/liquid ratio of  $10\text{ g dm}^{-3}$ , measured at ○:0 ppm HA, ▲:40 ppm, ■:200 ppm, and ▽:400 ppm. Solid lines are calculated by equation (3.24)**

## 第4章 粘土鉱物における核種の移行の動力学

### 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分は、オーバーパックと呼ばれる金属製容器並びに緩衝材と呼ばれる粘土による工学障壁と、安定した岩盤をはじめとする天然の障壁からなる多重の障壁によってガラス固化体を封じ込め、放射能が十分減衰するまでの安全性を確保する方法である。このとき、緩衝材に用いる粘土には、入手が容易であり、施工性に富み、また陽イオン吸着性が高く、圧縮によって高い止水性や自己シール性が得られることなどの多くの長所を有するものが望まれ、モンモリロナイトを中心とする成分鉱物とする天然産粘土であるベントナイトが有力な候補として挙げられている<sup>1-3)</sup>。一方、土壤圈においても粘土鉱物が圧密されている状況がありうる。

圧密ベントナイト中での放射性核種の移行は、圧密ベントナイトが低い透水係数を有していることから拡散過程によって支配されていると考えられている。また、放射性核種が陽イオンの場合には、ベントナイトの高い吸着能による遅延効果の影響も大きいとされる。このため、それら拡散および吸着挙動に関する研究が、すでに多くの研究者によって精力的になされている<sup>4-13)</sup>。

このうち、拡散挙動に関する研究では、安全評価上重要な核種の圧密粘土中の拡散係数が多数報告されている<sup>6-13)</sup>。またその拡散モデルとして、水で飽和した粘土中には水で満たされた細孔が存在し、イオンはその中を拡散するとした「細孔拡散モデル」が広く用いられている。この細孔拡散モデルでは、粘土の圧密度の高い領域での見かけの拡散係数が過小評価されることが指摘されており、この原因として、Neretnieksら<sup>7)</sup>、Kimら<sup>9)</sup>、塚本ら<sup>10)</sup>、Madsenら<sup>12)</sup>は、粘土に吸着したイオンがその表面を移行する表面拡散を挙げている。一方、Oscarson<sup>13)</sup>は表面拡散の寄与は顕著でないと述べており、見かけの拡散係数の過小評価は圧密度の高い試料において吸着係数が低下することに起因するものと説明している。

拡散の活性化エネルギーは、その拡散のプロセスを検討する上で重要なパラメータの一つである。例えば、細孔中に比較的自由な水が存在すると仮定している細孔拡散モデルに従えば、その細孔内の拡散が粘土の圧密度によらず支配的であり、粘土中の

核種の拡散の活性化エネルギーは自由水中の値とほぼ等しくなるとともに、その値は圧密度の影響を受けない。逆に、表面拡散の寄与などの拡散プロセスの変化は、活性化エネルギーの変化をもたらす可能性がある。こうした観点からの研究は、懸濁液中あるいは比較的低い圧密状態の試料に対して多くなされているが<sup>14)</sup>、高い圧密状態の粘土試料に関する研究は限られている。特に、粘土の圧密度を変えて、活性化エネルギーを測定した例は見あたらない。

著者らは、圧密度の異なるNa型モンモリロナイト中のNa<sup>+</sup>およびCs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数を測定するとともに、それらの温度依存性より活性化エネルギーを決定した。その結果、それらの活性化エネルギーが自由水中の拡散の活性化エネルギーと一部で異なっており、粘土の圧密度に依存して変化することを明らかにした<sup>15), 16)</sup>。

ここでは、新たに得られたSr<sup>2+</sup>イオンの拡散の活性化エネルギーに関する実験結果を示すとともに、圧密度の増加に伴うモンモリロナイト試料の含水率ならびにX線回折法により求めた底面間隔の変化に関するデータを加えて、圧密粘土中の陽イオンの拡散プロセスについて検討を加えることとする。

## 2. 実 験

実験は、すべて既報<sup>15, 16)</sup>の方法に従って行った。すなわち、粘土試料として、Na型モンモリロナイトであるクニミネ工業(株)製『クニピアF』を用いた。実験に先立ちクニピアFの交換性陽イオンをNa<sup>+</sup>に精製し、さらにアルミナ乳鉢で粉碎して粒径を75~150μm(100~200メッシュ)にそろえた。次に、以上的方法で調製したモンモリロナイト粉末を約378Kで約24時間乾燥し、乾燥後アクリルセル中に圧縮成形し、所定の乾燥密度の直径20mm、高さ20mmの円柱状ペレットとした。円柱状ペレットは、ステンレス鋼製焼結フィルターを介して室温で約30日間蒸留水と接触させ膨潤させた。このようにして、圧密度の異なる乾燥密度1.0、1.2、1.4、1.6および1.8Mg m<sup>-3</sup>の試料を調製した。

次に、あらかじめ所定の温度に設定しておいた膨潤完了後の二つの試料のそれぞれ片面に、放射性トレーサーを含む水溶液(約0.01cm<sup>3</sup>)を均等に塗布し、Fig. 4. 1に示すように塗布面を組みあわせて拡散対とし、所定温度で所定時間拡散させた。放射性トレーサーには、京都大学原子炉実験所の圧気照射施設で放射化させて調

製した<sup>134</sup>Csおよび日本アイソトープ協会より購入した<sup>85</sup>Srと<sup>22</sup>Naを用いた。

拡散終了後、粘土試料をアクリルセルから0.50mmずつ押し出して、スライスし、そのスライス片の放射能を、Aloka(株)製オートウェル型NaI(T1)シンチレーションカウンターARC380を用いて定量した。この時、試料およびBGの測定時間は、統計的誤差が±5%以内に収まるように、20分から60分間に設定した。

膨潤した圧密モンモリロナイト試料の底面間隔はX線回折法により決定した。測定は、モンモリロナイト試料を内部で膨潤させたアクリルチューブを、専用ホルダーを用いて回折装置に取り付けて行った。試料表面は、モンモリロナイト試料をチューブの片側から押し出し、余分の試料を削り取って整えた。測定は、Mac Science社製MXP<sup>3</sup>回折装置を用いて、CuK $\alpha$ 線で、2θが3~8°の範囲で行った。測定時間は、水分の蒸発に伴う試料の変化を避けるため、膨潤状態からのアクリルチューブの取り出しを含めて1サンプル当たり5分以内とした。

モンモリロナイト試料の含水率W(%)は、水で飽和した膨潤試料を378Kで24時間乾燥させ、その前後の重量から、次式を用いて求めた。

$$W = 100 \times (M_0 - m) / M_0 \quad (4.1)$$

ここで、 $M_0$ は水で飽和した膨潤モンモリロナイト試料の重量(g)、 $m$ は乾燥後のモンモリロナイト試料の重量(g)である。

### 3. 結果と考察

膨潤した圧密モンモリロナイト試料に対するX線回折プロファイルをFig. 4. 2に、またピーク位置より求めたモンモリロナイト試料の底面間隔および重量測定から求めたモンモリロナイト試料の含水率をTable 4. 1に示す。

乾燥密度1.0および1.2Mg m<sup>-3</sup>の試料の底面間隔は1.88nm前後の値を示し、粉末試料が層間に3水分子層を有した場合の値<sup>17)</sup>とほぼ同じ値となった。一方、乾燥密度1.6および1.8Mg m<sup>-3</sup>では、粉末試料が層間に2水分子層を有した場合とほぼ同じ1.56nm前後の値を示した。また、乾燥密度1.4Mg m<sup>-3</sup>の試料では、底面間隔1.57と1.80nmの共存を示す2本のピークが認められた。

ここで、MadsenとKahr<sup>12)</sup>が行ったように、モンモリロナイト試料の比表面積が8

$0.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、モンモリロナイト中のすべての水がモンモリロナイト表面上にあると仮定して、本研究で用いたモンモリロナイト試料の平均底面間隔を計算で求めた。計算結果をTable 4. 1に示す。平均底面間隔は、乾燥密度の高い試料ではX線回折による測定値とほぼ一致したが、低乾燥密度試料においては測定値は平均値より低い。このことは、高乾燥密度では仮定のとおりほとんどの水が層間にあるのに対し、低乾燥密度では層間に3水分子層以上の水を含んだ比較的大きな空間が存在しうることを示唆している。

次に、拡散実験により得られたトレーサーの濃度プロファイルの一例をFig. 4. 3に示す。拡散係数が濃度に依存せず、モンモリロナイト試料に塗布した放射性トレーサーの量がきわめて微量で、なおかつモンモリロナイト試料の厚さが無限遠とみなせる場合、トレーサーの濃度分布は次式で表される<sup>18)</sup>。

$$C(x, t) = \{M / 2\sqrt{\pi D_a t}\} \exp[-x^2 / 4D_a t] \quad (4. 2)$$

ここで、 $D_a (\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$  はトレーサーの見かけの拡散係数、 $C (\text{Bq m}^{-3})$  はトレーサーの濃度、 $t (\text{s})$  は拡散時間、 $x (\text{m})$  は拡散源からの距離、 $M (\text{Bq m}^{-2})$  は単位断面積当たりの拡散源の総量である。

Fig. 4. 3から明らかなように、トレーサー濃度の対数は距離の自乗に対し良い直線関係にあり、(4. 2)式に従った拡散過程でモンモリロナイト中を移行していることがわかる。そこで、モンモリロナイト試料中のトレーサーの見かけの拡散係数 $D_a$ を(2)式を用いて求めた。拡散温度298Kで得られた $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ イオンの見かけの拡散係数を、Satoら<sup>8)</sup>による室温で未精製試料を用いた実験の結果とともに、Fig. 4. 4に示す。本研究で得られた見かけの拡散係数はSatoらの報告値とほぼ一致しており、クニピアF中の見かけの拡散係数として妥当な値であると考えられる。

各乾燥密度における $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ イオンの見かけの拡散係数の温度依存性をFig. 4. 5、Fig. 4. 6およびFig. 4. 7にそれぞれ示す。図中の直線は、それぞれの乾燥密度での測定値に対する最小自乗直線である。測定値は各陽イオンとも温度278～323Kの範囲においてよい直線性を示しており、この直線の傾きより見かけの拡散の活性化エネルギーを決定した。得られた活性化エネルギーを乾燥密度に対してプロットした結果をFig. 4. 8に示す。

$\text{Cs}^+$ イオンの拡散の活性化エネルギーは、自由水中の拡散の活性化エネルギーである  $16.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>(19)</sup> に対して、乾燥密度  $1.0$  および  $1.2 \text{ Mg m}^{-3}$  で  $34 \text{ kJ mol}^{-1}$  前後の大きな値を示した。また、この値は乾燥密度が  $1.4 \text{ Mg m}^{-3}$  を超えるとさらに増加する傾向を示した。一方、 $\text{Na}^+$  の拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度  $1.0$  および  $1.2 \text{ Mg m}^{-3}$  で自由水中の拡散の活性化エネルギー、 $18.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>(19)</sup>、とほぼ同じかそれ以下の値であったが、乾燥密度  $1.4 \text{ Mg m}^{-3}$  以上では自由水中の値より高い値となった。また、 $\text{Sr}^{2+}$  イオンについても、 $\text{Sr}^{2+}$  イオンの自由水中の拡散の活性化エネルギー、 $20.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>(20)</sup>、に対して  $\text{Na}^+$  イオンと同様の傾向を示した。このような活性化エネルギーの変化は、X線回折によって得られたモンモリロナイト試料の底面間隔の変化と対応しているとも考えられる。すなわち、陽イオンの拡散の活性化エネルギーは、層間が 3 水分子層を有している底面間隔  $1.88 \text{ nm}$  の試料より層間が 2 水分子層となった底面間隔  $1.56 \text{ nm}$  の試料で高い値を示しており、活性化エネルギーの乾燥密度依存性も 3 水分子層と 2 水分子層の境界である乾燥密度  $1.4 \text{ Mg m}^{-3}$  の前後で異なっている。

本研究では、活性化エネルギーを見かけの拡散係数の温度依存性より求めている。陽イオンのモンモリロナイト中の拡散が細孔拡散モデルに従う場合、見かけの拡散係数は遅延効果の形で吸着係数の影響を受ける。このため、その温度依存性から求めた活性化エネルギーは、吸着係数の温度依存性、すなわち吸着エネルギーの影響を受けることとなる。もし、吸着係数の温度依存性がモンモリロナイト試料の乾燥密度によって異なるならば、その影響が本研究で得られたような活性化エネルギーの乾燥密度依存性の形で現れる可能性がある。Oscarson らは  $\text{Cs}^+$  イオンの吸着係数が乾燥密度の増加とともに減少することを明らかにし、その減少分を考慮することにより高乾燥密度においても細孔拡散モデルが適用できると述べている<sup>(3)</sup>。また、彼らは、その吸着係数の減少が乾燥密度の増加に伴う  $\text{Cs}^+$  イオンの侵入できない小さな細孔の増加によってもたらされたものと説明している<sup>(4)</sup>。しかし、単に細孔の幾何学的形状の変化のみでは吸着エネルギーの変化を説明することはできない。そこで、細孔拡散モデルとは別の観点から活性化エネルギーの変化について検討する必要がある。

乾燥密度の増加に伴う拡散プロセスの変化は、活性化エネルギーの乾燥密度依存性を合理的に説明しうる現象の一つである。圧密したモンモリロナイト中では、すでに

述べた細孔の他に、陽イオンの拡散可能な経路としてモンモリロナイトの外表面および層間が挙げられる。Madsenら<sup>12)</sup>は、各種イオンの見かけの拡散係数が試料の含水率に強く依存していることを指摘し、平均底面間隔の計算結果と併せて、モンモリロナイト外表面上の3水分子層中の拡散が全体の拡散挙動に大きく寄与している可能性を示唆した。鳥養ら<sup>21)</sup>は圧密モンモリロナイト中の水の蒸気圧測定を行い、水の活量が試料の乾燥密度の増加とともに減少し、乾燥密度  $1.2 \text{ M g m}^{-3}$  では事実上細孔内に自由な水が存在しないと述べている。この結果は、陽イオンの拡散への高乾燥密度試料における細孔拡散の寄与を否定するとともに、モンモリロナイトの外表面および層間などの拡散経路が寄与している可能性を示唆するものと考えられる。Calvet<sup>22)</sup>は、含水率の低い、すなわち水で飽和していないモンモリロナイト試料中の各種イオンの拡散係数および活性化エネルギーを求めている。その中で、拡散の活性化エネルギーとして  $\text{Cs}^+$  イオンに対して  $18.0 \sim 50.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  を、 $\text{Na}^+$  イオンに対して  $17.0 \sim 36.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  を報告している。含水率の低いモンモリロナイト試料では、水は細孔中にほとんど存在しない。その中の拡散は、モンモリロナイト表面あるいは層間が経路になっていると考えられる。本研究で得られた拡散の活性化エネルギーがモンモリロナイト表面あるいは層間の拡散によるものとの考えは、それらが Calvet の求めた値と大きな差がないことから、Calvet の結果と矛盾しない。

以上、述べてきたように、粘土中の細孔内の比較的自由な水を介してイオンが拡散するとした細孔拡散モデルでは、本研究で得られた拡散の活性化エネルギーの乾燥密度依存性など、圧密モンモリロナイト中の陽イオンの拡散挙動を十分に説明できないことが明らかになった。このため、今後、とくに高乾燥密度試料に対して、モンモリロナイト表面あるいは層間の拡散への関与を詳細に検討する必要があるものと考えられる。

#### 4. 1 まとめ

土壤圈における放射性核種の移行挙動の評価のための基礎研究として、圧密  $\text{Na}$  型モンモリロナイト中の陽イオンの見かけの拡散係数ならびにその活性化エネルギーを決定した。得られた活性化エネルギーは、高乾燥密度試料においては低乾燥密度試料

より大きな値を示すとともに、一部を除いて自由水中のイオンの拡散の活性化エネルギーと異なった値となった。また、その乾燥密度依存性は、乾燥密度  $1.4 \text{ M g m}^{-3}$  を境に差が認められた。このような活性化エネルギーの変化は、細孔拡散モデルでは説明できないものであり、乾燥密度の増加に伴うイオンのモンモリロナイトに対する吸着エネルギーの変化あるいは拡散プロセスの変化がその原因として挙げられる。

X線回折によって求めたNa型モンモリロナイト試料の底面間隔は、低乾燥密度試料では層間に3水分子層が認められたのに対して、拡散の活性化エネルギーが高い値を示した高乾燥密度試料では層間に2水分子層が認められた。活性化エネルギーと底面間隔の対応は、陽イオンの拡散挙動へのモンモリロナイト外表面あるいは層間の関与を示唆するものと考えられる。

#### <参考文献>

- 1) D. G. ブルッキンス著, 石原健彦・大橋弘士訳 : 放射性廃棄物処分の基礎, 現代工学社, 東京, (1987).
- 2) Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation: Research and development on geological disposal of high level radioactive waste - First progress report-, PNC TN 1410 93-059 (1992).
- 3) Bucher, F., Müller-Vonmoos, M.: Bentonite as a containment barrier for the disposal of highly radioactive wastes. Appl. Clay Sci. 4, 157-177 (1989).
- 4) Oscarson, D. W. et al.: Sorption of cesium on compacted bentonite. Clays Clay Miner. 42, 731-736 (1994).
- 5) Wanner, H. et al.: Project caesium - An ion exchange model for the prediction of distribution coefficients of caesium in bentonite. SKB Tech. Rept. 94-10, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (1994).
- 6) Torstenfelt, B.: Migration of fission products and actinides in compacted bentonite. SKB Tech. Rep. 86-14, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (1986).
- 7) Neretnieks, I.: Diffusivities of some constituents in compacted wet

- bentonite clay and the impact on radionuclide migration in the buffer.  
Nucl. Technol. 71, 458-470 (1985).
- 8) Sato, H. et al.: Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite. J. Nucl. Sci. Technol. 29, 873-882 (1992).
- 9) Kim, H. et al.: Diffusivities for ions through compacted Na-bentonite with varying dry bulk density. Waste Manage. 13, 303-308 (1993).
- 10) 塚本政樹, 大江俊昭: 地層処分条件における緩衝材中の核種移行挙動—イオン成分の吸着・拡散挙動と予備的長期予測手法の検討—. 電力中央研究所研究報告, T88033, 電力中央研究所 (1988).
- 11) Cho, W. J. et al.: Influence of diffusant concentration on diffusion coefficients in clay. Radiochim. Acta 60, 159-163 (1993).
- 12) Madsen, F. T., Kahr, G.: Diffusion of ions in compacted bentonite. Proc. of the 1993 Int. Conf. on Nucl. Waste Manage. and Environ. Remediation, vol. 1, pp. 239-246 (1993).
- 13) Oscarson, D. W.: Surface diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays?. Clays Clay Miner. 42, 534-543 (1994).
- 14) たとえば、 Nye, P. H.: Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays. Advances in Agronomy 31, 225- 272 (1979).
- 15) 小崎完 他: 圧密したNa型モンモリロナイト中のNa<sup>+</sup>イオンの移行挙動. 北海道大学工学部研究報告 175, 北海道大学工学部, 87-95 (1995).
- 16) Kozaki, T. et al.: Activation energy for diffusion of cesium in compacted montmorillonite. J. Nucl. Sci. Technol. 33, 522-524(1996).
- 17) Watanabe, T., Sato, T.: Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions. Clay Sci. 7, 129-138 (1988).
- 18) Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, 2nd edn. Clarendon Press, Oxford, pp. 11-13 (1975).
- 19) Parsons, R.: Handbook of Electrochemical Constants, Butterworths Sci.

- Publ., London, p. 79 (1959).
- 20) Robinson, R. A. and Stokes, R. H., Electrolyte Solutions, 2nd ed. Academic Press, New York(1959).
- 21) Torikai, Y., Sato, S. and Ohashi, H.: Thermodynamic properties of water in compacted sodium montmorillonite. Nucl. Technol., 115, 73-80 (1996).
- 22) Calvet, R.: Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. Ann. Agron. 24, 77-217 (1973).

Table 4.1 Basal spacing and water content of water-saturated Na-montmorillonite with different dry density

Dry density (Mg m <sup>-3</sup> )	Basal spacing (nm)	Water content (%)	Average basal spacing(nm)	
1.0	1.87	-	38.1	2.54
1.2	1.85	-	31.9	2.17
1.4	1.80	1.57	27.2	1.93
1.6	-	1.54	22.6	1.73
1.8	-	1.53	19.3	1.60

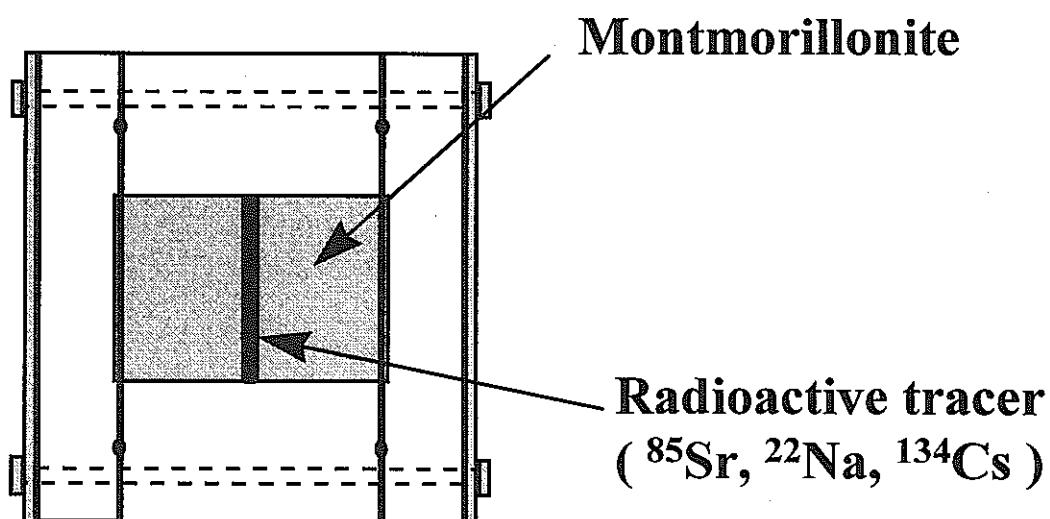


Fig.4.1 Diffusion cell

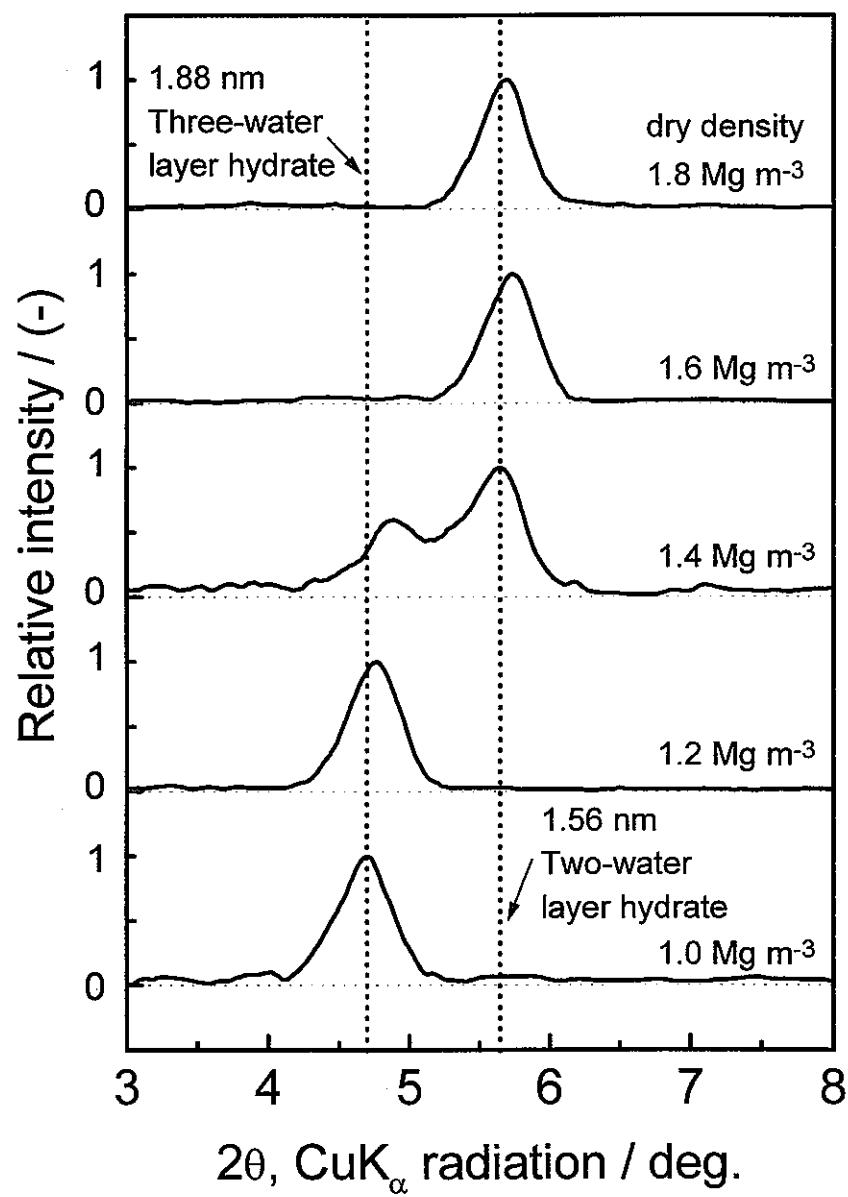


Fig.4.2 X-ray diffraction profiles for water-saturated Na-montmorillonite with different dry density

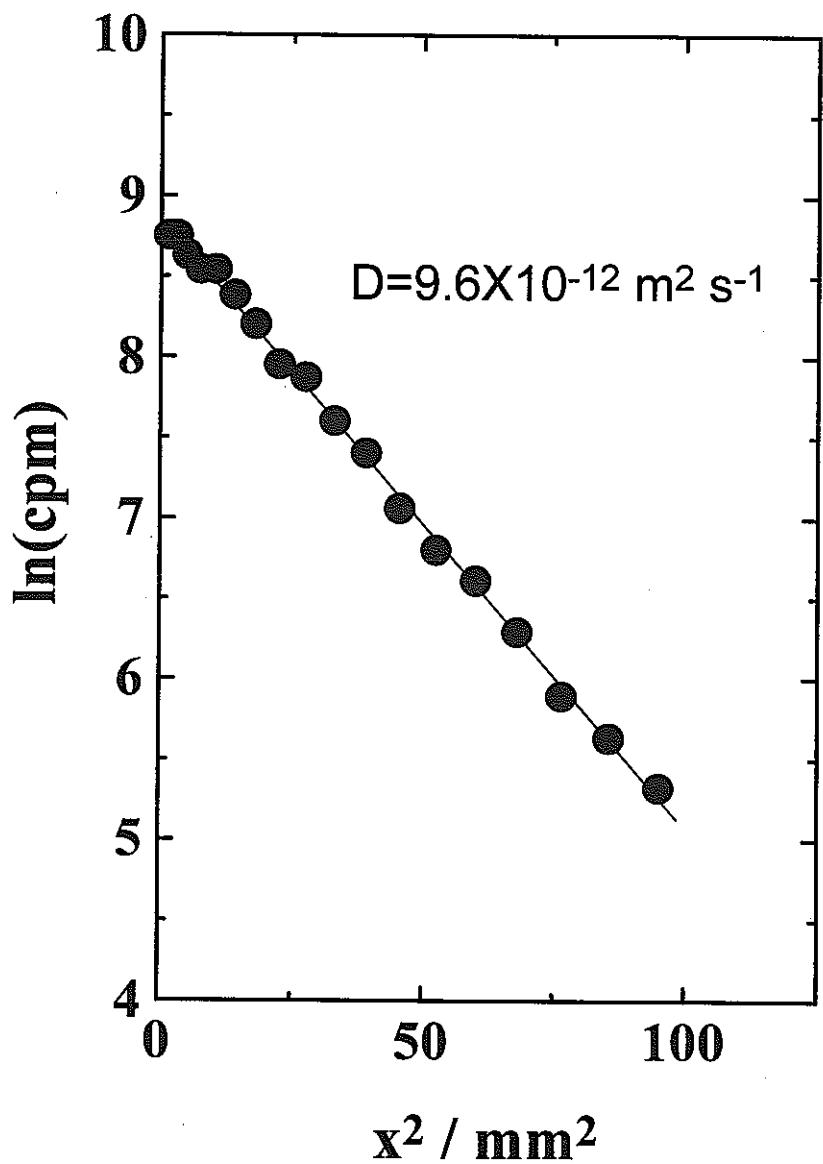


Fig.4.3 Concentration profile of  $^{85}\text{Sr}$  in water-saturated montmorillonite compacted at dry density of  $1.2 \text{ Mg m}^{-3}$  at  $298 \text{ K}$ ; diffusion period,  $8.0 \text{ d}$

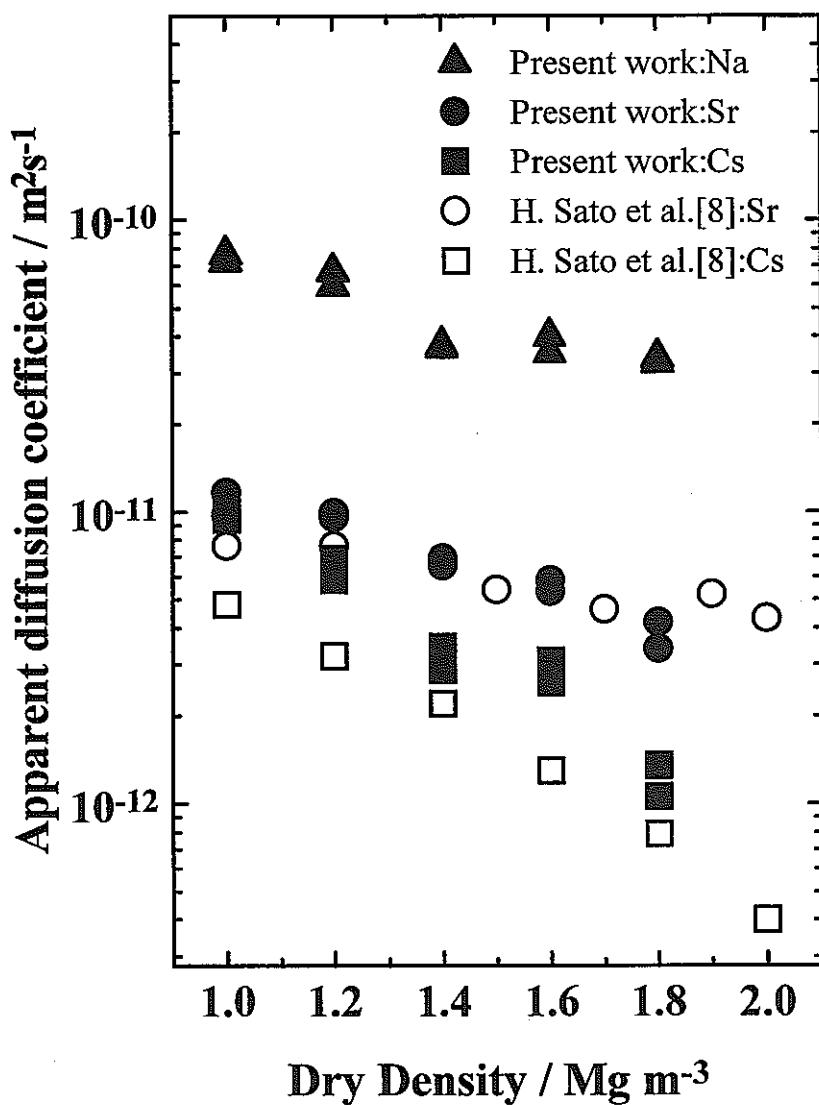


Fig.4.4 Apparent diffusion coefficients of Sr, Cs and Na as a function of dry density at 298 K by the present authors, ●, ■, ▲; and that of Sr and Cs at room temperature by H. Sato,et al.[4], ○,□

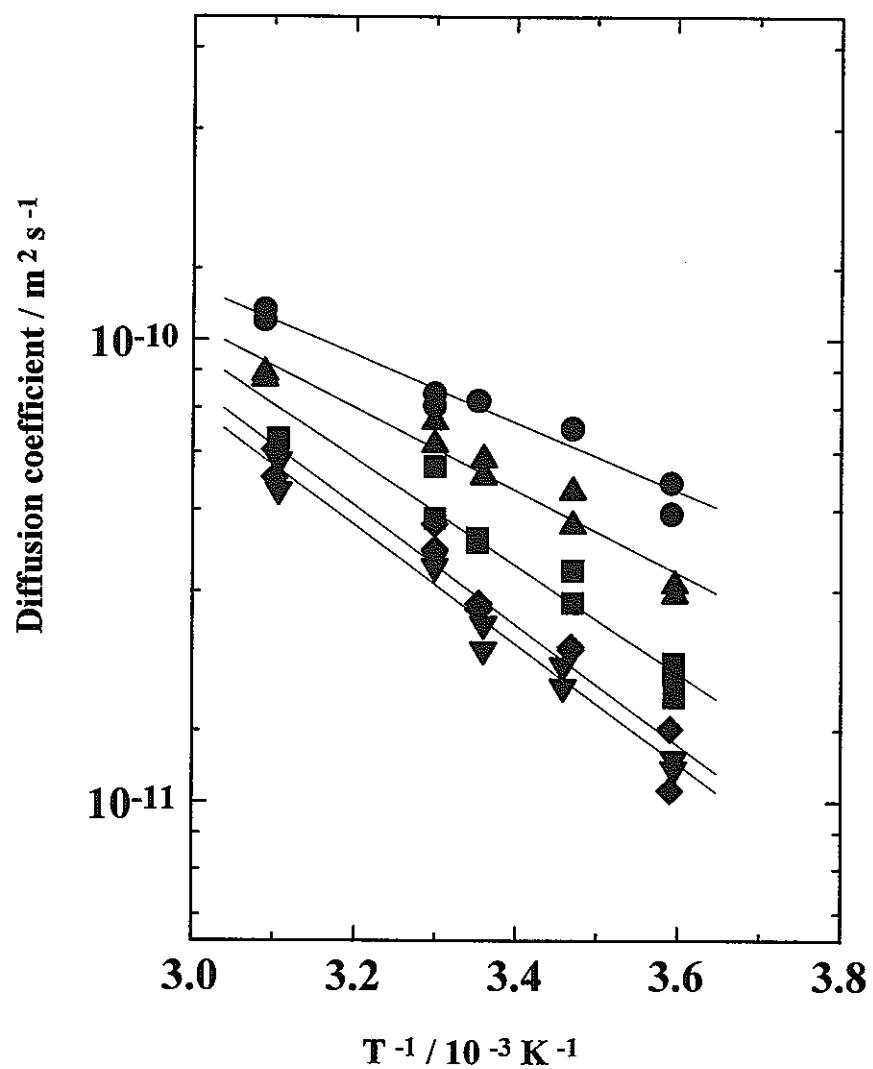


Fig.4.5 Temperature dependence of apparent diffusion coefficients of Na in compacted Na-montmorillonite with dry densities of  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ , ●;  $1.2 \text{ Mg m}^{-3}$ , ▲;  $1.4 \text{ Mg m}^{-3}$ , ■;  $1.6 \text{ Mg m}^{-3}$ , ♦;  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$ , ▽

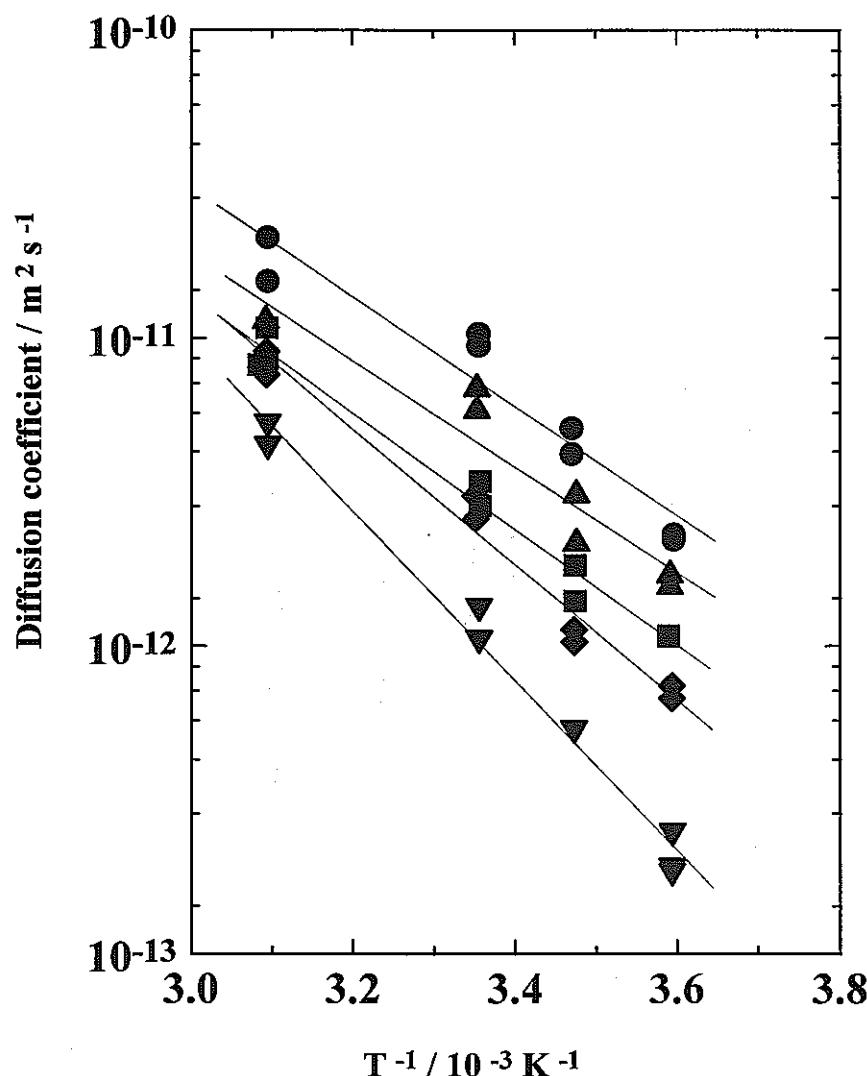


Fig.4.6 Temperature dependence of apparent diffusion coefficients of Cs in compacted Na-montmorillonite with dry densities of  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ , ●;  $1.2 \text{ Mg m}^{-3}$ , ▲;  $1.4 \text{ Mg m}^{-3}$ , ■;  $1.6 \text{ Mg m}^{-3}$ , ◆;  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$ , ▽

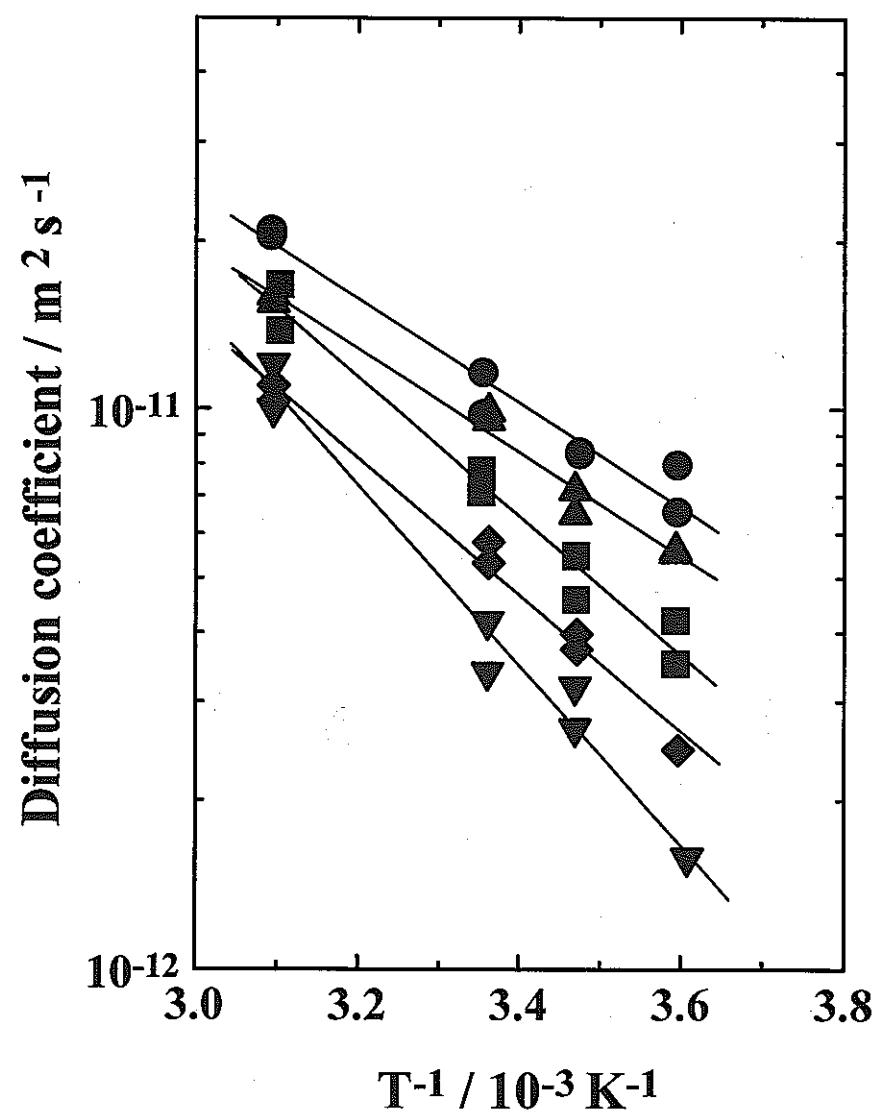


Fig.4.7 Temperature dependence of apparent diffusion coefficients of Sr in compacted Na-montmorillonite with dry densities of 1.0 Mg m<sup>-3</sup>, ●; 1.2 Mg m<sup>-3</sup>, ▲; 1.4 Mg m<sup>-3</sup>, ■; 1.6 Mg m<sup>-3</sup>, ◆; 1.8 Mg m<sup>-3</sup>, ▼

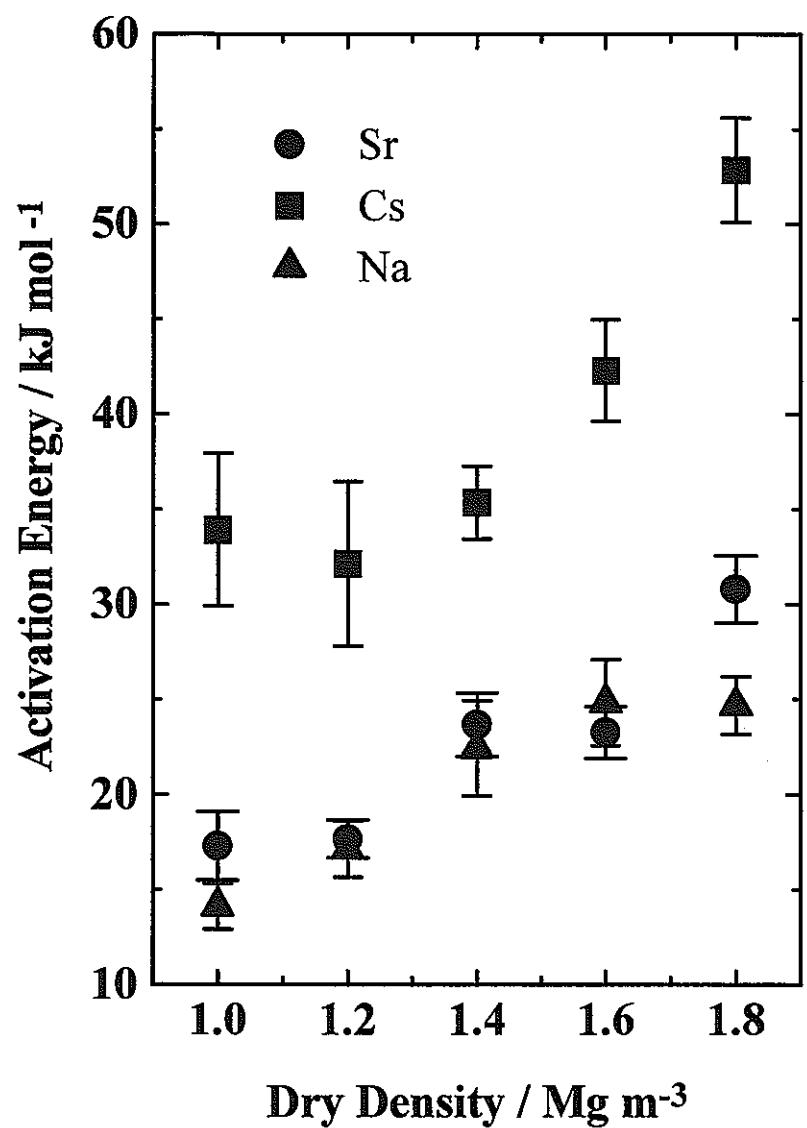


Fig.4.8 Activation energies for diffusion of Na, Cs and Sr in compacted montmorillonite as a function of dry density

## 第5章 結論

本報告書の中では、表層土壤圏における核種の動態を明らかにするために、核種の動態の媒体である粘土鉱物とこれに含まれている水との相互作用をまず明らかにした。さらに、粘土への核種の分配の機構および粘土中での核種の移行の速度と機構を明らかにした。詳細は第2章から第4章において述べた通りであるが、要約すると以下のようになる。

第1章においては、核種の動態に影響を与える諸因子を摘出し、本研究において取り上げた課題の内容について略述した。

第2章においては、まず土壤を構成する粘土鉱物の構造を理解し、土壤圏における核種の動態の媒体である水の熱力学的性質を明らかにした。土壤鉱物としてナトリウムモンモリロナイトを対象とし、この中の水の相対部分モルギブス自由エネルギー、エンタルピーおよびエントロピーを含水率の関数として決定し、X線回折の結果と合わせて、土壤中の水の存在形態を決定した。土壤中の水の存在形態は土壤の含水率に依存して変化した。モンモリロナイトにおいては、層間の1層の水和は0ないし16重量%の含水率の範囲で起こり、2層の水和は16ないし27重量%の範囲で、また3層の水和は27重量%以上の含水率で起こった。間隙水は第3の領域にのみ共存した。

第3章においては、表層土壤圏に普遍的に存在する天然有機物のフミン酸がストロンチウムの分配に与える影響を検討した。Srのフミン酸錯体がSrHAとSr(HA)<sub>2</sub>であることを実験によって特定し、それらの安定度定数と熱力学関数を決定し、その結果を基に錯形成の機構を考察した。また、カオリナイトに対するストロンチウムの分配に対するフミン酸の影響を検討した。カオリナイトに対するストロンチウムの分配に対してフミン酸の影響は40 ppm以上のフミン酸濃度で見出され、40 ppm以上ではフミン酸濃度が高くなるほどSrの分配係数が低下した。また、この影響はpHが高くなるほど顕著であった。さらに、フミン酸を含まない場合のカオリナイトに対するSrの分配係数、Sr-フミン酸錯体の安定度定数およびカオリナイトに対するフミン酸の吸着率を個々に測定し、それらの値からフミン酸共存下におけるカオリナイトに対するSrの分配係数を推定するモデルを開発した。

第4章においては、表層土壤圏における放射性核種の移行挙動の評価のための基礎研究

の一環として、圧密ナトリウムモンモリロナイト中のナトリウム、セシウムおよびストロンチウムの見かけの拡散係数とその活性化エネルギーを決定した。得られた活性化エネルギーは、高乾燥密度試料においては低乾燥密度試料より大きな値を示すとともに、一部を除いて自由水中のイオンの拡散の活性化エネルギーと異なった値となった。また、その乾燥密度依存性は、乾燥密度  $1.4 \text{ M g m}^{-3}$  を境に差が認められた。このような活性化エネルギーの変化は、細孔拡散モデルでは説明できないものであり、乾燥密度の増加に伴うイオンのモンモリロナイトに対する吸着エネルギーの変化あるいは拡散プロセスの変化がその原因として挙げられる。これに対して、X線回折により Na モンモリロナイトの底面間隔を求め、活性化エネルギーと底面間隔の対応から陽イオンの拡散挙動へのモンモリロナイト外表面あるいは層間の関与を明らかにした。

本研究においては、第1章において摘出した表層土壤圈における核種の動態に影響を与えると考えられる諸因子のうち極めてわずかについて解明できたに過ぎない。最初の目論見では粘土鉱物の構造とその表面の静電特性にも着目して研究を展開する予定であったが、これらについては、今後、サーベイワークを含め、さらに検討を続けて行きたいと考えている。最後に、長期にわたるご高配に対して深甚の謝意を表する。