

ベントナイトの変質による人工バリア
特性の変化に関する実験的研究

平成2年度 成果報告書

平成3年3月

京都大学工学部原子核工学教室

東 邦夫

本資料は、核燃料サイクル開発機構の開発業務を進めるために作成されたものです。したがって、その利用は限られた範囲としており、その取扱には十分な注意を払ってください。この資料の全部または一部を複写・複製・転載あるいは引用する場合、特別の許可を必要としますので、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

身
主
い。
© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

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

技術協力部 技術管理室

目次

	頁
緒言	3
第一章 ベントナイトへのセシウムの吸着	4
1-1 用材	4
1-2 実験の方法	6
1-3 結果と考察	8
1-4 結論	15
第二章 イライトへのセシウムの吸着	26
2-1 はじめに	26
2-2 イライトについて	26
2-3 バッチ法による吸着実験	27
2-4 分配係数の計算法	28
2-5 分配係数の接触時間依存性	28
2-6 分配係数のセシウム濃度依存性	29
2-7 分配係数のpH依存性	29
2-8 分配係数の共存イオン強度依存性	30
2-9 まとめと今後の課題	31
第三章 ネプツニウム(V)のベントナイトへの吸着	41
3-1 実験の方法	41
3-2 結果と考察	41
3-2-1 炭酸濃度が低い場合	41
3-2-2 炭酸濃度が高い場合	43
3-3 結論	47

第四章	電気伝導法によるベントナイト中の陽イオン拡散係数の測定	58
4-1	本研究の目的	58
4-2	本研究の概要	58
4-3	電気伝導度と拡散係数	58
4-3-1	インピーダンス	58
4-3-2	電気伝導度	59
4-3-3	拡散係数の計算	59
4-4	実験	60
4-4-1	ベントナイトについて	60
4-4-2	実験の手順	61
4-5	実験結果と考察	62
4-5-1	インピーダンスの周波数特性	62
4-5-2	電気伝導度の二層モデル	63
4-5-3	セシウムイオンの拡散係数	65
4-6	まとめと今後の課題	65

緒言

我が国においては、いずれの地域においても地下水レベルが高く、したがって、深地層処分処分場は、地下水によって飽和している地層中に建設することを想定しておかねばならない。また、岩盤中の割れ目等も相対的に多いと言われている。このような条件下にあるため、人工バリアの重要性は、他国にもまして強く認識されている。

人工バリアシステムを構成する要素の中であって、放射性核種の収着等による移行の遅延及び移行率の制限並びに止水等の作用を担っているベントナイトに期待されているところは、極めて大きいと言わざるを得ない。しかし、熱的影響等がある場合には超長期にわたる過程で、ベントナイトが変質して行き、人工バリアシステムの一構成要素としてのベントナイトが持つ優れた特性が、かなり低下してしまうのではないかとの懸念も持たれている。

このため、ベントナイトの変質により、人工バリアとしての特性がどのように変化していくかを究明することが本研究の目的である。

そこで、本年度は、以下のような事柄につき実験的研究を行い、平成2年度の報告書としてまとめた。

1. ベントナイトへのセシウムの吸着
2. イライトへのセシウムの吸着
3. ネプツニウム(V)のベントナイトへの吸着
4. 電気伝導度法によるベントナイト中の陽イオン拡散係数の測定

本年度は、第一年度であり、しかも受託研究の手続きが完了してから2ヶ月余りしか日数がなく、装置や資材の購入入手の後の実験及び考察には十分な日数がなく、予備実験の域にとどまらざるを得なかった研究テーマもあった。それらについては、来年度以降に継続して実験することにより、研究の質の向上をはかっていく事にする。

第1章 ベントナイトへのセシウムの吸着

ベントナイトは、透水性が低い、吸着容量が大きい、可塑性・膨潤性に富むといったように、放射性核種の移行に対するバリアとして好ましい性質を備えている。ベントナイトは水その他の流体を添加すると吸収して膨潤し、割れ目や孔の中へ塑性流動し、亀裂や開口部を自ら補修する能力を持っている。また水の浸透に対してキャニスタを保護する働きがある。さらに高い吸着容量により、キャニスタから漏出した放射性核種を保持するか、もしくはその移行を遅らせることができる。また適当な割合で石英砂を混ぜることにより、熱伝導度と強度を増すことができるといわれている。このような理由からベントナイト緩衝材は放射性廃棄物の深地層処分の人工バリアの一つと考えられている。

LWR使用済ウラン燃料を再処理した後、百年から数百年までは ^{137}Cs と ^{90}Sr がその放射線毒性を支配し、その後アクチノイド元素による毒性が支配的になる。ベントナイトに対するカチオンの吸着機構は、イオン交換によるという説が有力である。セシウムについてそれが確かめられれば、その結果から、廃棄物中で長期的に特に問題となるアメリシウム、ネプツニウムの吸着挙動にも知見を与えることができる。

実験ではバッチ法により分配係数のセシウム濃度依存性、pH依存性、共存イオン強度依存性などについて調べた。この結果、ベントナイトに対するセシウムの吸着はLangmuir型を示し、吸着機構はイオン交換で説明できることがわかった。

1-1 用材

ベントナイトは、宮城県産Ca型ベントナイト（クニボンド）と、山形県産Na型ベントナイト（クニゲルV1）を用いた。いずれもクニミネ工業株式会社の製品であり、鑄鋼、ボーリング、土木・建築基礎などの用途に供されているものである。ベントナイトからの溶出液の組成と、ベントナイト自身の組成は放射化分析により調べた。結果を表 1-1に示す。Na型ベントナイトはCa型ベントナイトに比べ膨潤力が大きく、地層処分の緩衝材として有利であると言われている。その一方、Na型ベントナイトが徐々にCa型ベントナイトに変化することや、モンモリロナイトがイライト化することが報告されており、Na型ベントナイトについて研究するだけでは、長期にわたる安全評価をする上で十分とはいえない。本研究では主にCa型ベントナイト（クニボンド）を用いた。

セシウムは、非放射性的の ^{133}Cs と放射性的の ^{134}Cs （半減期2.06年）とを用いた。 ^{134}Cs はCEA（フランス原子力委員会；Commissariat Energia Atomique）から財団法人日本アイソトープ協会を通して購入した。水は超純水を用い過塩素酸ナトリウムで共存イオン強度を調整した。超純水は、東洋科学産業（株）製AQUARIOUS GS-20N型純水製造器で製造したイオン交換水を、MILLIPORE社製超純水製造器を通し、さらに純度を高めたものを使用した。試薬は半井化学から購入した特級試薬である。

表 1-1 放射化分析で調べたベントナイトの組成

元素	クニボンド mol/kg	クニボンドからの 溶出液 フィルター 0.45 μ m 分画分子量 10000		クニゲル mol/kg	クニゲルV1からの 溶出液 フィルター 分画分子量 200000 10000	
		mol/l	mol/l		mol/l	mol/l
Na	1.75E-01	1.15E-03	9.13E-04	7.04E-01	4.57E-03	1.74E-03
K	3.40E-02	1.66E-04	0.00E+00	8.95E-02	3.27E-04	0.00E+00
Mg	3.23E+00	1.36E-04	0.00E+00	2.68E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ca	3.04E-01	1.65E-05	5.24E-06	3.49E-01	1.12E-05	1.12E-05
Al	1.88E+00	4.33E-05	5.15E-06	1.93E+00	2.05E-06	1.41E-06
Ba	3.14E-03	4.10E-08	2.65E-08	3.39E-03	2.26E-08	8.59E-09
Br	3.68E-05	1.34E-08	1.33E-08	2.05E-05	1.23E-08	9.76E-09
Fe	2.33E-01	4.87E-06	5.02E-08	2.37E-01	6.99E-08	3.41E-08
Mn	2.68E-03	1.00E-07	1.64E-08	9.09E-03	7.29E-09	5.46E-09
Mo	1.98E-05	1.85E-07	1.25E-07	3.65E-05	2.65E-07	4.17E-08
Rb	1.11E-04	1.31E-08	7.72E-09	9.36E-05	1.31E-08	4.44E-09
Sr	8.33E-04	1.61E-07	9.82E-08	5.71E-04	2.90E-07	1.18E-07
V	2.34E-04	3.03E-07	2.46E-07	2.02E-04	7.07E-08	2.36E-08
Zn	2.14E-03	7.14E-08	6.42E-09	3.29E-03	2.35E-08	3.52E-09
Ti	9.19E-03	4.59E-07	0.00E+00	1.75E-02	0.00E+00	0.00E+00
Ni	9.37E-05	1.40E-08	2.39E-09	1.04E-04	5.11E-09	1.28E-08
Cr	6.35E-05	5.71E-09	4.44E-09	2.13E-04	9.12E-09	2.13E-09
Ce	1.77E-04	4.85E-10	2.78E-10	2.58E-04	1.12E-09	1.64E-10
La	1.38E-04	3.60E-10	3.60E-10	1.89E-04	5.76E-10	2.16E-10
Sc	1.16E-04	2.44E-09	1.44E-11	1.72E-04	4.82E-11	6.53E-11
As	7.08E-06	3.36E-08	2.83E-08	3.12E-05	5.17E-08	9.61E-09
Sb	2.63E-06	1.10E-08	9.03E-09	3.69E-06	1.24E-08	6.24E-09
Ag	1.39E-06	1.76E-10	1.16E-10	5.75E-07	6.49E-11	3.06E-11
Au	9.14E-09	2.13E-12	9.14E-13	1.42E-08	2.23E-12	1.02E-12
Co	2.70E-05	6.54E-10	4.75E-11	2.12E-05	2.56E-10	1.05E-10
Cs	6.02E-06	1.93E-10	4.51E-11	2.08E-05	6.06E-10	1.54E-10
Eu	6.71E-06	5.59E-11	0.00E+00	9.80E-06	3.29E-12	2.63E-12
Hf	1.87E-05	3.40E-10	2.41E-11	2.66E-05	3.31E-11	1.62E-11
Ho	2.97E-06	5.46E-10	0.00E+00	6.00E-06	0.00E+00	0.00E+00
Lu	2.22E-06	1.54E-11	2.63E-12	4.55E-06	6.74E-11	6.29E-12

Se	0.00E+00	2.41E-09	1.82E-09	0.00E+00	7.11E-09	1.77E-09
Sm	2.25E-05	3.06E-11	2.06E-11	4.47E-05	3.69E-10	2.73E-11
Ta	2.05E-06	1.11E-11	2.21E-12	2.87E-06	0.00E+00	0.00E+00
Tb	5.35E-06	2.33E-11	3.78E-12	1.03E-05	8.81E-12	0.00E+00
Th	1.91E-05	6.94E-11	4.74E-12	3.52E-05	0.00E+00	3.45E-12
Tm	1.54E-06	4.91E-11	2.25E-11	2.43E-06	8.29E-11	3.37E-11
U	3.28E-06	1.39E-10	1.09E-10	7.82E-06	2.61E-09	4.62E-10
W	9.24E-07	0.00E+00	1.14E-12	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Yb	1.65E-05	1.37E-10	6.36E-12	3.39E-05	5.43E-11	1.21E-11

1-2 実験の方法

吸着実験の方法は次の通りである。なお、実験はすべて室温、空気中で行った。実験のフローシートをFig. 1-1. に示す。

- ① 10ml用ポリプロピレン製試験管に過塩素酸ナトリウム水溶液4mlを加え、サンプルのイオン強度を設定した。
- ② 塩化セシウム水溶液を加え、分配前のセシウム濃度を設定した。
- ③ ベントナイトを0.1g加えた。
- ④ 過塩素酸と水酸化ナトリウムでpHを調整した。
- ⑤ トレーサーとして ^{134}Cs を $0.1\mu\text{Ci}/10\mu\text{l}$ 加えた。
- ⑥ 試験管にふたをして所定の接触期間、振とう器で振とうした。振とう器は大洋科学工業(株)製モノシンII Aを使用した。振とうの速さは、約120回/分である。
- ⑦ 振とうを行っていても、ベントナイトが遠沈管の底に沈んでしまっているサンプルがあった。これでは溶液と十分に接触しているとは思われなかったため、随時振とう器から取り出して振り混ぜた。Ca型ベントナイトは底に固まり易く、Na型ベントナイトは比較的良く溶液中に懸濁していた。
- ⑧ pHを最初に調整しても、ベントナイト自身の緩衝効果により、pHの値は8.5~9.0に収束してくる傾向があった。このため必要に応じて接触期間の途中でも、pH調整を行った。

- ⑨ 所定の接触時間に達したサンプルを遠心機にかけた（5000G、10分間）。遠心機は日立製05p-21型である。
- ⑩ 溶液のpHを測定した。
- ⑪ 上澄み液0.5mlをミリポアチューブに分取し、遠心ろ過する（5000G、30分）。ミリポアチューブはポアサイズ0.003 μm （分画分子量10000）のものを使用した。必要に応じて0.22 μm または0.004 μm （分画分子量30000）のポアサイズのもので一旦予備的に濾過してから、0.003 μm のフィルターを用いた。
- ⑫ ^{134}Cs が放出する0.605MeVの γ 線をGe検出器で計測した。計測に際しては試験管に0.5mlの溶液を入れて計測した。

放射性同位元素を用いなくても、セシウムの濃度は原子吸光光度計を用いて測定することができる。実験に用いたのは、日立製作所180-60/70/80形偏光ゼーマン原子吸光光度計である。検出限界が 10^{-6}mol/l であるため、セシウムの濃度が低い場合は測定できない。しかしこの方法の大きな利点はセシウム濃度だけでなく、共存イオン強度即ちナトリウム濃度も同様にして測定できることである。ナトリウムについても検出限界はほぼ同じである。この原子吸光法を用いる場合、実験方法がさきに述べたものと異なる点があるので、列挙する。

- ① 濃度の測定に際し溶液が数ml必要である。したがって溶液は40ml、ベントナイトは1gとし、50ml用ポリプロピレン製試験管を用いた。
- ② 溶液のろ過は次のように行った。溶液約20mlを注射器で吸い出し、そのシリンダの先にポアサイズ0.025 μm のミリポアフィルターを取り付け、実験台に固定し、10kgの重りを乗せ加圧ろ過した。
- ③ セシウムやナトリウムの濃度が高すぎる場合は、過塩素酸ナトリウムまたは純水で希釈した。原子吸光光度計で測定可能な濃度範囲は、セシウムでは $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4}\text{mol/l}$ 、ナトリウムでは $2 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ であった。

吸着実験に引き続き、脱着実験を行なった。実験の手順を以下に示す。

- ① 吸着実験に供したサンプルから、デカンテーションにより溶液をできるだけ取り除く。ベントナイトは溶液を保持して膨潤しているので完全に溶液を取り除くことはできない。そこで、サンプルの重量を試験管ごと計り、ベントナイト中に保持された溶液の量を調べておく。

② サンプルに0.1mol/l過塩素酸ナトリウム水溶液30mlを加える。

③ ふたをして1週間振とうする。

以下、固相液相の分離及びセシウム濃度の測定は既に述べた通りである。

1-3 結果と考察

分配係数 K_d は、式(1-1)のように定義される。

$$K_d \text{ (ml/g)} = \frac{q}{c} \quad \begin{array}{l} \text{: 固相への吸着量} \quad \text{(mol/kg)} \\ \text{: 溶液中の濃度} \quad \text{(mol/l)} \end{array} \quad (1-1)$$

固相への吸着量 q は一般的には分配前の濃度 c_0 と分配後の濃度 c を用いて、物質収支から計算される。

$$q = \frac{(c_0 - c) V}{M} \quad (1-2)$$

但し V : 溶液の量 (l)
 M : 固相の量 (kg)

よって分配係数は次のような式で計算されるのが通常である。

$$K_d = \frac{(c_0 - c)}{c} \cdot \frac{V}{M} \quad (1-3)$$

しかし表 1-1. によると、ベントナイト自身にセシウムが微量ながら含まれている。セシウム濃度が低い条件の実験では、これが無視できない。物質収支は次のようにとるべきである。

$$q_0 M + c_0 V = q M + c V \quad (1-4)$$

但し q_0 : もともとベントナイトに含まれている量(mol/kg)

したがって

$$q = \frac{(c_0 - c) V}{M} + q_0 \quad (1-5)$$

$$K_d = \frac{(c_0 - c)}{c} \cdot \frac{V}{M} + \frac{q_0}{c} \quad (1-6)$$

脱着時の分配係数を求める際には次のように吸着量を求めた。なお、脱着実験はセシウム濃度が比較的高い条件で行ったため、もともとベントナイトに含まれていたセシウムの量は無視している。

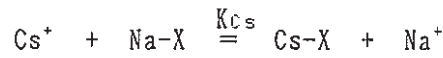
$$q = \frac{q_1 M + c_1 v - c(V + v)}{M} \quad (1-7)$$

- 但し c_1 : 分配実験の時の液相のセシウム濃度 (mol/l)
 c : 脱着実験の時の液相のセシウム濃度 (mol/l)
 q_1 : 分配実験の時の固相のセシウム吸着量 (mol/kg)
 v : 脱着実験に移るとき固相中に残存していた溶液(l)
 V : 新たに加えた溶液の量(l)
 M : 固相の量(kg)

予備実験として次のような実験を行った。まずポリプロピレン製試験管壁への吸着を調べた。その結果、試験管壁へのセシウムの吸着は無視できることがわかった。前もってベントナイトを水で洗浄し、不純物を除くことも試みた。しかし洗浄後に水分が残るため、実験の誤差になる。したがって、洗浄せずにベントナイトをそのまま用いることにした。また固相・液相比を変えて分配係数を測定した。0.002g/ml~0.025g/mlの範囲では分配係数は変化しなかった。また、非放射性的の ^{133}Cs で原子吸光を用いて求めた分配係数と、 ^{134}Cs で γ 線計測を用いた実験結果とはよく一致していることが確かめられた。

Fig.1-2. に分配係数のpH依存性を示す。セシウム濃度が高い場合には、吸着サイトの飽和が影響するため実験誤差が大きく、データがばらついており、再現性もよくなかった。セシウム濃度が低いときはpH依存性がないという結果であった。これは文献にみられる通りである。石英に対する分配係数にはpH依存性があり、電気二重層モデルで説明されている (Fig.1-3.)。石英の場合、吸着容量はシラノール基の電離によって生ずるものであり、pHに依存性がある。それに対し、ベントナイトの吸着容量は二種類に大別される。ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは、同型置換による負電荷を持っており、この吸着容量にはpH依存性がない。一方、モンモリロナイトは結晶構造末端にシラノール基があり、またベントナイト中には石英がかなり含まれている。このためpH依存性のある吸着容量が存在する。セシウムの吸着においては、このうち前者の吸着サイトへの吸着が主であると考えられる。

ベントナイトへのカチオンの吸着は、イオン交換反応によるという説が有力である。従って本章の実験結果は、イオン交換で説明できる可能性がある。ナトリウムとセシウムの交換反応は次のように書ける。



$$K_{\text{Cs}} = \frac{[\text{Cs-X}][\text{Na}^+]}{[\text{Cs}^+][\text{Na-X}]} \quad (1-8)$$

但し X : ベントナイト

ベントナイトの陽イオン交換容量CECは次のように表わされる。

$$\text{CEC} = [\text{Na-X}] + [\text{Cs-X}] + [\text{Z-X}] + [\text{H-X}] \quad (1-9)$$

但し Z : Na以外の交換性陽イオン

分配係数にpH依存性がなかったことから、[H-X]の寄与は無視できる。さらに溶液に過塩素酸ナトリウムを使っているので、Naに比して他の陽イオンの寄与は小さいと考えられる。そこで式(1-2)は次のように簡略化される。

$$\text{CEC} = [\text{Na-X}] + [\text{Cs-X}] \quad (1-10)$$

分配係数は次のように表わされる

$$K_d = \frac{[\text{Cs-X}]}{[\text{Cs}^+]} \quad (1-11)$$

$$K_d = \frac{K_{\text{Cs}}\text{CEC}}{[\text{Na}^+] + K_{\text{Cs}}[\text{Cs}^+]} \quad (1-12)$$

この式と実験値との比較・検討を行っていく。

まずFig.1-4. に分配係数のセシウム濃度依存性を示す。セシウム濃度が、 10^{-7} ~ 10^{-4} mol/lでは分配係数はほぼ一定の値を持っており、 10^{-3} mol/l以上では-1の傾きを持っている。セシウムのクニボンドへの吸着は、 10^{-3} mol/l付近に飽和点を持つLangmuir型であると考えられる。フィッティングの結果次のような吸着等温式が得られた。

$$K_d = \frac{B}{A + [\text{Cs}^+]} \quad (1-13)$$

$$\log A = -2.684 \pm 0.040$$

$$\log B = -0.012 \pm 0.034$$

これと式(1-12)を比較して、各パラメータを定めた。ただしナトリウムの濃度は、 10^{-1} mol/lである。

$$\log \text{CEC} = -0.012 \pm 0.034 \quad (1-14)$$

$$\log K_{cs} = 1.684 \pm 0.040 \quad (1-15)$$

CECの値はクニボンドについて報告されている値0.81meq/gにほぼ一致している。

Fig. 1-5. に分配係数のイオン強度依存性を示す。 $[\text{Cs}^+] = 10^{-11}$ mol/lのデータは、ベントナイトと平衡させた水の放射化分析の結果から次のように得られた。

$$c = 4.51 \times 10^{-11} \quad (\text{mol/l})$$

$$q_0 = 6.02 \times 10^{-6} \quad (\text{mol/kg})$$

$$V/M = 2.5 / 0.1 \quad (\text{l/kg})$$

これらの値を用いて、式(1-6)によって

$$K_d = 1.33 \times 10^5 \quad (\text{ml/g})$$

$$\text{但し } [\text{Na}^+] = 1.15 \times 10^{-3} \quad (\text{mol/l})$$

セシウム濃度が低い時は、分配係数はナトリウム濃度の上昇とともに減少し、傾き-1を示している。これはナトリウムとセシウムが共通の吸着サイトに、競合して吸着していることを示すに他ならない。一方セシウム濃度が高い時は、ナトリウム濃度に依存しなかった。これはセシウムが吸着サイトをほぼ占めてしまうので、ナトリウムの濃度を変えても分配係数が変わらなかったためと考えられる。 $K_{cs}[\text{Cs}^+]$ が $[\text{Na}^+]$ に対して無視できるとき、式(1-12)は次のように簡略化される。

$$K_d = \frac{K_{cs} \text{CEC}}{[\text{Na}^+]} \quad (1-16)$$

セシウム濃度が低い場合のデータをこの式で整理して次のような関係が得られた。

$$\log K_{cs} \text{CEC} = 2.21 \pm 0.06 \quad (1-17)$$

さきに求められたCECの値を用いると、

$$\log K_{cs} = 2.23 \pm 0.07 \quad (1-18)$$

(1-15)と(1-18)を比較すると、セシウム濃度が低いときには K_{cs} の値が大きく、式

(1-8)のイオン交換反応が進んでいることを示している。逆にセシウム濃度が高いときにはこの反応が進みにくいことになる。モンモリロナイト結晶の層間の距離は、吸着陽イオンの種類によって異なることが知られている。セシウムの吸着量が多くなるに連れて層間隔が狭くなり、式(1-8)の交換反応が進みにくくなることが考えられる。従ってFig. 1-4. でセシウム濃度が $10^{-7} \sim 10^{-4}$ mol/lの範囲で、セシウム濃度の増加とともに分配係数がわずかに小さくなっていくのは、この効果であると考えられる。即ちセシウム濃度が高いときには、反応が平衡に達するのに非常に時間がかかり、数週間程度では真の平衡には達していないと思われる。過去に分配係数は、5分から4週間までそれほど大きな違いは見られないことを報告した。5分以内に達成される吸着平衡は、疑似平衡の可能性がある。完全な吸着平衡には、さらに長い時間スケールを必要とすると考えられる。実際、数百日にわたって分配係数の変化を調べた報告もある。

セシウム濃度が大きくなるにつれて、わずかずつ分配係数が減少する傾向は、Freundlich型の吸着として報告されている。本研究においてLangmuir型に特有の飽和傾向は、高いセシウム濃度で見られた。過去の研究においてはセシウムの溶解度や、高い陽イオン交換容量のせいでこの飽和傾向をとらえることができなかったと考えられる。

層間の陽イオンの水和性が大きいと、層間隔が広くなりやすい傾向にある。そのあらわれとして、次のようなことが知られている。

- (1) ナトリウムベントナイトは膨潤性に富むのに対し、カルシウムベントナイトの膨潤性は小さい。
- (2) flocculation powerがイオンの種類によって異なっている。
- (3) Tactoidの大きさが、吸着イオンの種類によって異なっている。

flocculationとはモンモリロナイトが分散している溶液に電解質を加えていくことによりモンモリロナイト薄片の凝集が起こる現象である。flocculationを起こす力は加える陽イオンによって違っている ($\text{Cs} > \text{Rb} > \text{NH}_4 > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$)。これは即ちそれぞれのイオンがモンモリロナイトの層間に入ったときに層間隔を収縮させる力の序列であると考えられる。Tactoidというのはモンモリロナイト薄片が分散している状態と、粒子になっている状態との中間的な状態で存在する形態である。薄片同士は弱い電気的な相互作用で塊を作っている。このときこの塊 (Tactoid) の大きさが $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Cs} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ の順に小さくなることが報告されている。NaよりもCsの方が層間を接合させやすいことを示すに他ならない。この様な現象と、本研究結果から考えられた層間の収縮は同じ作用であると考えられる。

Fig. 1-6. にNa型ベントナイト (クニゲルV1) への分配係数のセシウム濃度依存性を示す。Ca型ベントナイトと同様のLangmuir型を示している。最小自乗法により次のようにパラメータが定められた。

$$K_d = \frac{B}{A + [Cs^+]} \quad (1-19)$$

$$\log A = -2.554 \pm 0.043$$

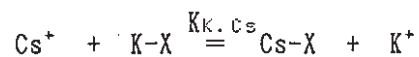
$$\log B = -0.434 \pm 0.035$$

$$\log CEC = -0.434 \pm 0.035 \quad (1-20)$$

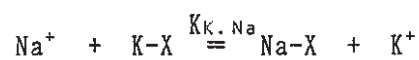
$$\log K_{Cs} = 1.554 \pm 0.043 \quad (1-21)$$

陽イオン交換容量は文献値0.69meq/gより若干小さい値となった。K_{Cs}の値はクニボンドについてセシウム濃度依存性から得られた値とほぼ一致している。ただしこれも完全な平衡でない可能性があり、より正しい解析のためにはセシウム濃度が低い条件でのデータが必要である。セシウム濃度が最も高いデータは、過塩素酸セシウムの沈澱が生成したために分配係数が大きくなったと考えられる。

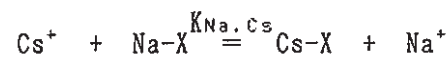
Fig. 1-8. にイライトのへのセシウムの分配係数のpH依存性を示す。pH依存性が見られないことから、ベントナイトの場合と同様にシラノール基の電離によるイオン交換容量は支配的でないことがわかる。分配後のセシウム濃度が 2.8×10^{-4} mol/lで、分配係数は80ml/g程度である。イライトでは層間の陽イオンはカリウムが主体である。従ってカリウムイオンとのイオン交換反応を考えなければならない。



$$K_{K,Cs} = \frac{[Cs-X][K^+]}{[Cs^+][K-X]} \quad (1-22)$$



$$K_{K,Na} = \frac{[Na-X][K^+]}{[Na^+][K-X]} \quad (1-23)$$



$$K_{Na,Cs} = \frac{[Cs-X][Na^+]}{[Cs^+][Na-X]} \quad (1-24)$$

但し X : イライト

$K_{K,Cs}$ 、 $K_{K,Na}$ 、 $K_{Na,Cs}$ には次のような関係が成り立っている。

$$K_{Na,Cs} = K_{K,Cs} / K_{K,Na} \quad (1-25)$$

イライトの陽イオン交換容量CECは次のように表わされる。

$$CEC = [Cs-X] + [Na-X] + [K-X] \quad (1-26)$$

セシウムの分配係数は式(1-27)のように定義され、式(1-22)～(1-26)を用いると式(1-28)のように表現される。

$$K_d = \frac{[Cs-X]}{[Cs^+]} \quad (1-27)$$

$$K_d = \frac{CEC}{[Cs^+] + [Na^+]/K_{Na,Cs} + [K^+]/K_{K,Cs}} \quad (1-28)$$

文献値より計算すると、

$$K_{Na,Cs} = 180$$

$$K_{K,Cs} = 5$$

$[K^+]$ の測定結果 (1×10^{-2} mol/l) 及び $[Na^+] < 10^{-1}$ mol/l を考慮すると、式(1-28)は式(1-29)のように簡略化される。

$$K_d = \frac{CEC}{[Cs^+] + [K^+]/K_{K,Cs}} \quad (1-29)$$

$$K_d = \frac{CEC}{[Cs^+] + 4 \times 10^{-3}} \quad (1-30)$$

$[Cs^+] = 2.8 \times 10^{-4}$ mol/l で、 $K_d = 10^2$ ml/g であったことより、

$$CEC = 0.43 \text{ meq/g}$$

従って次のようなLangmuir型のセシウム濃度依存性が予想される。

$$K_d = \frac{0.43}{[Cs^+] + 4 \times 10^{-3}} \quad (1-31)$$

Fig. 1-9. に分配係数のセシウム濃度依存性を式(1-29)による計算値とともに示す。ほぼ実験値を再現しているように思われる。

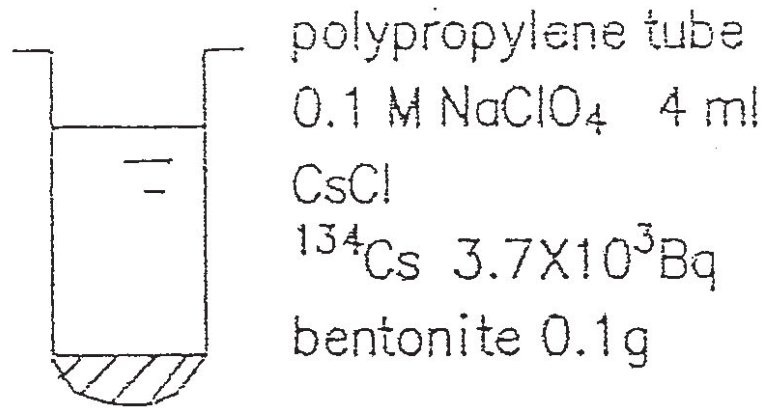
1 - 4 結論

ベントナイトに対するセシウムの吸着はイオン交換で説明でき、Langmuir型のセシウム濃度依存性を持っている。ただし吸着しているセシウムの量が増すと、層間隔が狭くなりイオン交換反応に時間がかかるようになるため、Langmuir型からのずれがある。イライトもイオン交換能を持っている。イオン交換容量はベントナイトの3分の1程度であった。

参考文献

1. HIGGO, J.J.W., "Clay as a barrier to radionuclides migration", *Progress in Nuclear Energy*, **19**, 173-207 (1987).
2. 中山真一、京都大学工学部原子核工学専攻修士学位論文、1984.
3. ANDERSSON, K., TORSTENFELT, B., and ALLARD, B., "Sorption of radionuclides in geologic systems", SKBF/KBS Technical Report (1983).
4. KONISHI, M., YAMAMOTO, K. and YANAGI, T., "Sorption behavior of cesium and strontium ions on natural minerals", *Technology Reports of the Osaka University*, Vol.36, No.1864, 397-403 (1986).
5. LIESER, K.H. and STEINKOPFF, TH., "Chemistry of radioactive cesium in the hydrosphere and geosphere", *Radiochim. Acta*, **46**, 39-47(1989).
6. ERIKSSON, ERIK., "Cation exchange equilibria on clay minerals", *Soil Science*, **74**, 103-113 (1952).
7. TAMURA, T., "Development and applications of minerals in radioactive waste disposal", *Proc. of Int. Clay Conf.*, Vol.1, 425-439 (1966).
8. MAES, A. and CREMERS, A., "Charge density effects in ion exchange. Part2 Homovalent exchange equilibria", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **74**, 1234-1241 (1978).
9. KOMARNENI, S., "Cesium sorption by clay minerals and shales at elevated temperatures", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 397-400 (1979).
10. TAKAHASHI, M., MUROI, M., INOUE, A., AOKI, M., TANIZAWA, M., ISHIGURE, K. and FUJITA, N., "Properties of bentonite clay as buffer material in high-level waste geological disposal Part 1: Chemical species contained in bentonite", *Nucl. Tech.*, **76**, 221-228 (1987).
11. WANNER, H., "Modeling interaction of deep groundwaters with bentonite and radionuclide speciation", *Nucl. Tech.*, **79**, 338-347 (1987).
12. AKIBA, K., HASHIMOTO, H. and KANNO, T., "Distribution coefficient of cesium and cation exchange capacity of minerals and rocks", *J. Nucl. Sci. Tech.*, **26**, 1130-1135 (1989).
13. WESTIK, J.H. JR., BRAY, L.A., HODGES, F.N. and WHEELWRIGHT, E.J., "Permeability, swelling and radionuclide retardation properties of candidate backfill materials, Materials research society symposia proceedings Vol.6 Scientific Basis for Nuclear Waste Management, 329 (1982).
14. WEAVER, C.E. "Geological interpretation of argillaceous sediments", *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **42**, 254-271(1958).

15. 青柳宏一、「堆積岩中の鉱物組成と種々の地質因子との相互関連」、粘土科学、4, 99-112. (1965).
16. BURST, J.F. "Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration", Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 53, 73-93 (1969).
17. 近藤三二、「ベントナイトー高純度ソジウム・モンモリロナイト、有機ベントナイトー」、日本粉体工業協会編「分級装置技術便覧」、1974.
18. MacEWAN, D.M.C. and WILSON, M. J. "Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification", (BRINDLY, G.W. and Brown, G., eds.) Mineralogical Society, London, 1980, p.197.
19. 山口徹治、京都大学工学部原子核工学科特別研究報告、1989.
20. HIGGO, J. J. and RESS, L. V. C., "Sorptions of americium and neptunium by deep-sea sediments." Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle, 4, 73-102 (1983).
21. OSTER, J. D., SHAINBERG, I., and WOOD, J. D., "Flocculation value and gel structure of sodium/calcium montmorillonite and illite suspensions.", Soil Sci. Soc. Amer. J., 44, 955-959 (1980).
22. BANIN, A. and LAHAV, N., Particle size and optical properties of montmorillonite in suspension., Israel Journal of Chemistry, 6, 235-250 (1968).
23. SCHRAMM, L.L. and KWAK, J.C.T., "Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspension., Clays and Clay Minerals, 30, 40-48 (1982).
24. AOMINE, S. and EGASHIRA, K., "Flocculation of allophanic clays by electrolytes., Soil Science and Plant Nutrition, 14, 94-98, (1968).
25. 石田久洋、京都大学工学部原子核工学専攻修士学位論文、1990.



pH adjustment (NaOH, HClO₄)

Shaking

pH measurement

Filtration (3nm)

↓
Radiation counting

$$K_d \text{ (ml/g)} = \frac{q}{c}$$

amount of Cs sorbed on the solid (mol/kg)
 Cs concentration at equilibrium (mol/l)

Fig.1-1. Flow Sheet of a batch experiment.

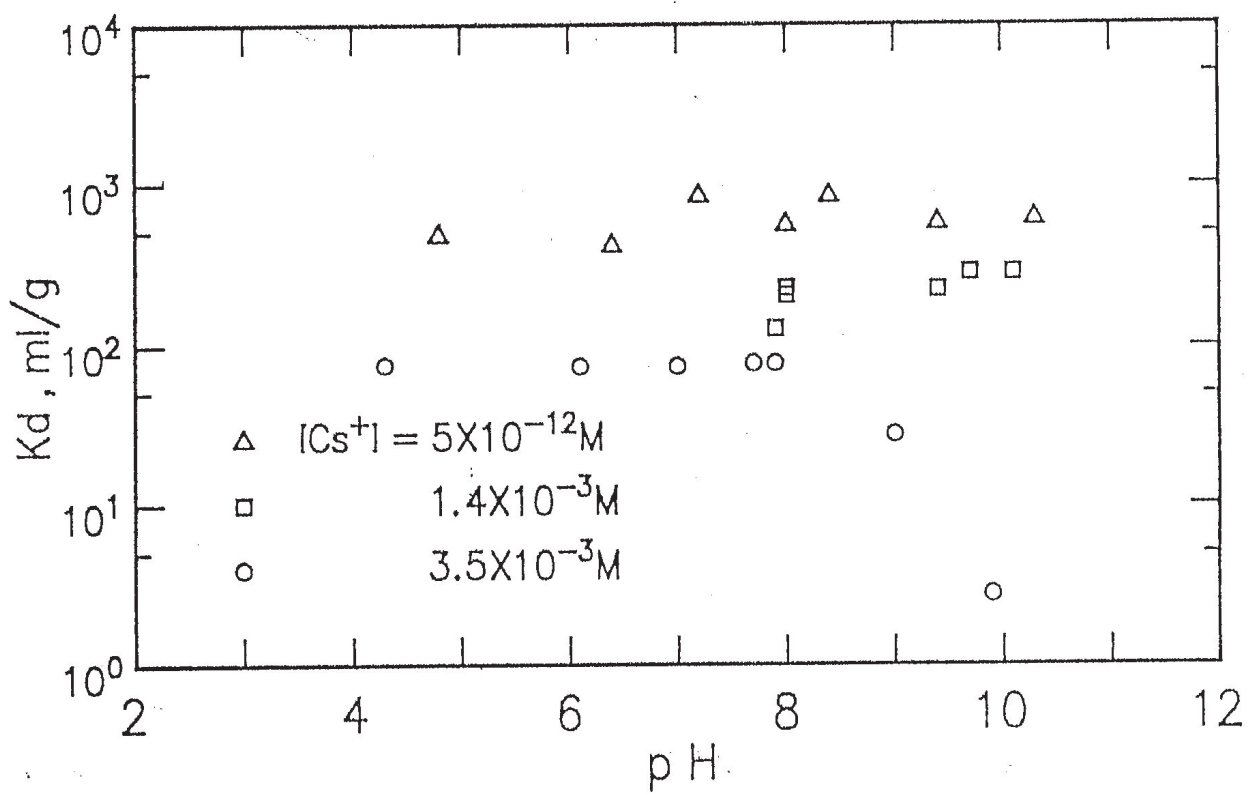


Fig. 1-2. Distribution coefficient as a function of pH.

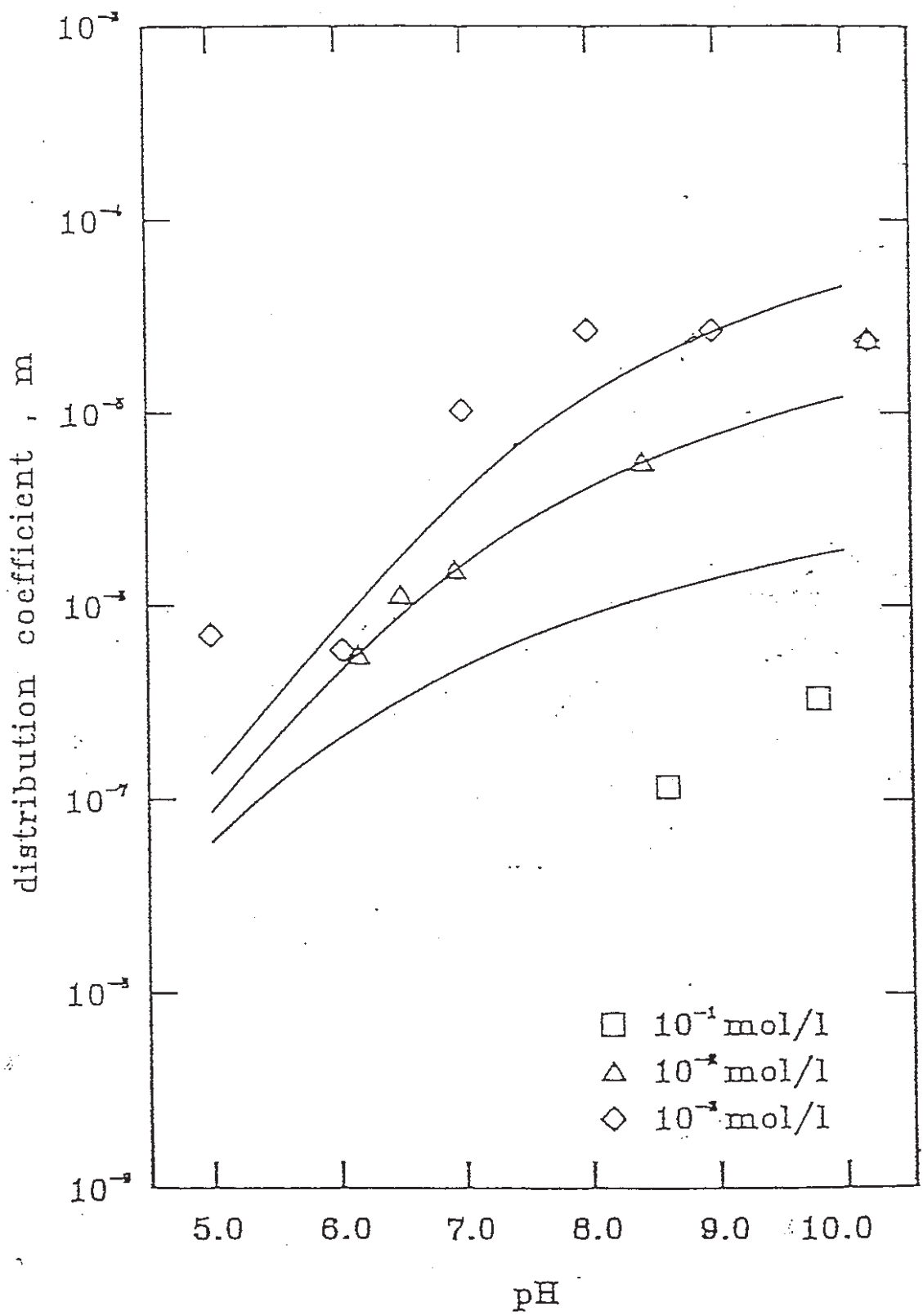


Fig.1-3. Distribution coefficient on quartz as a function of pH.

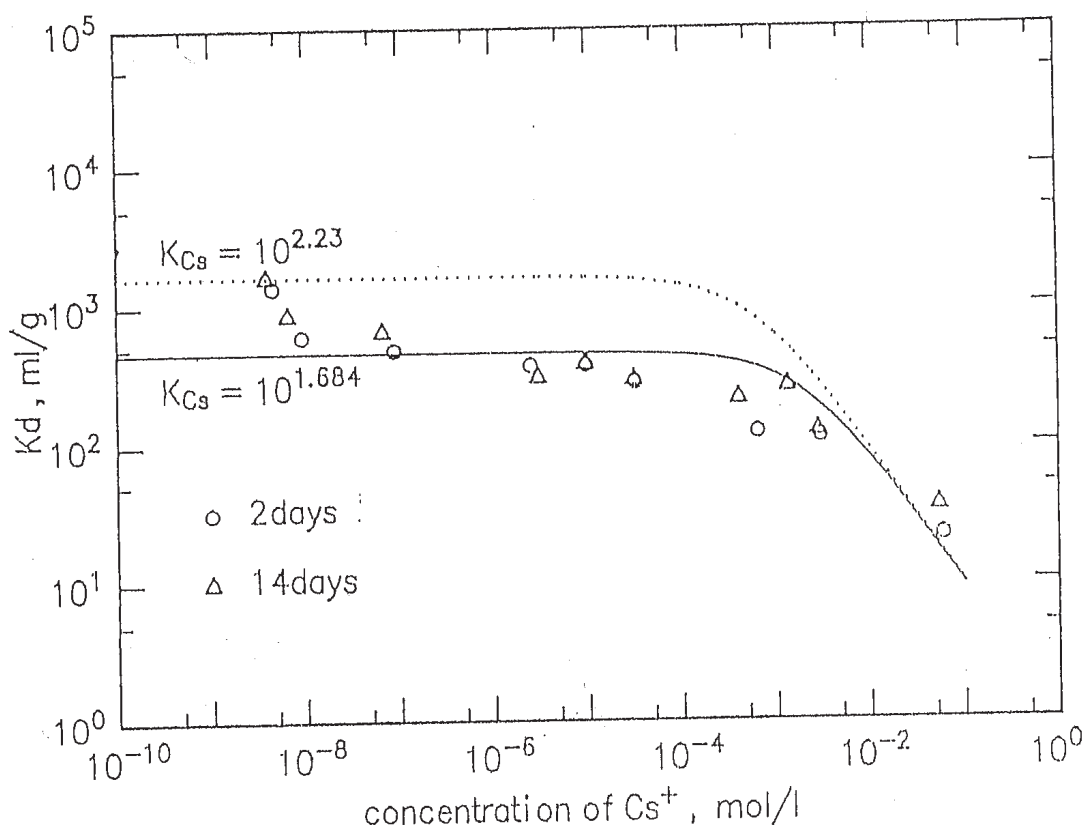


Fig. 1-4. Distribution coefficient as a function of $[\text{Cs}^+]$.

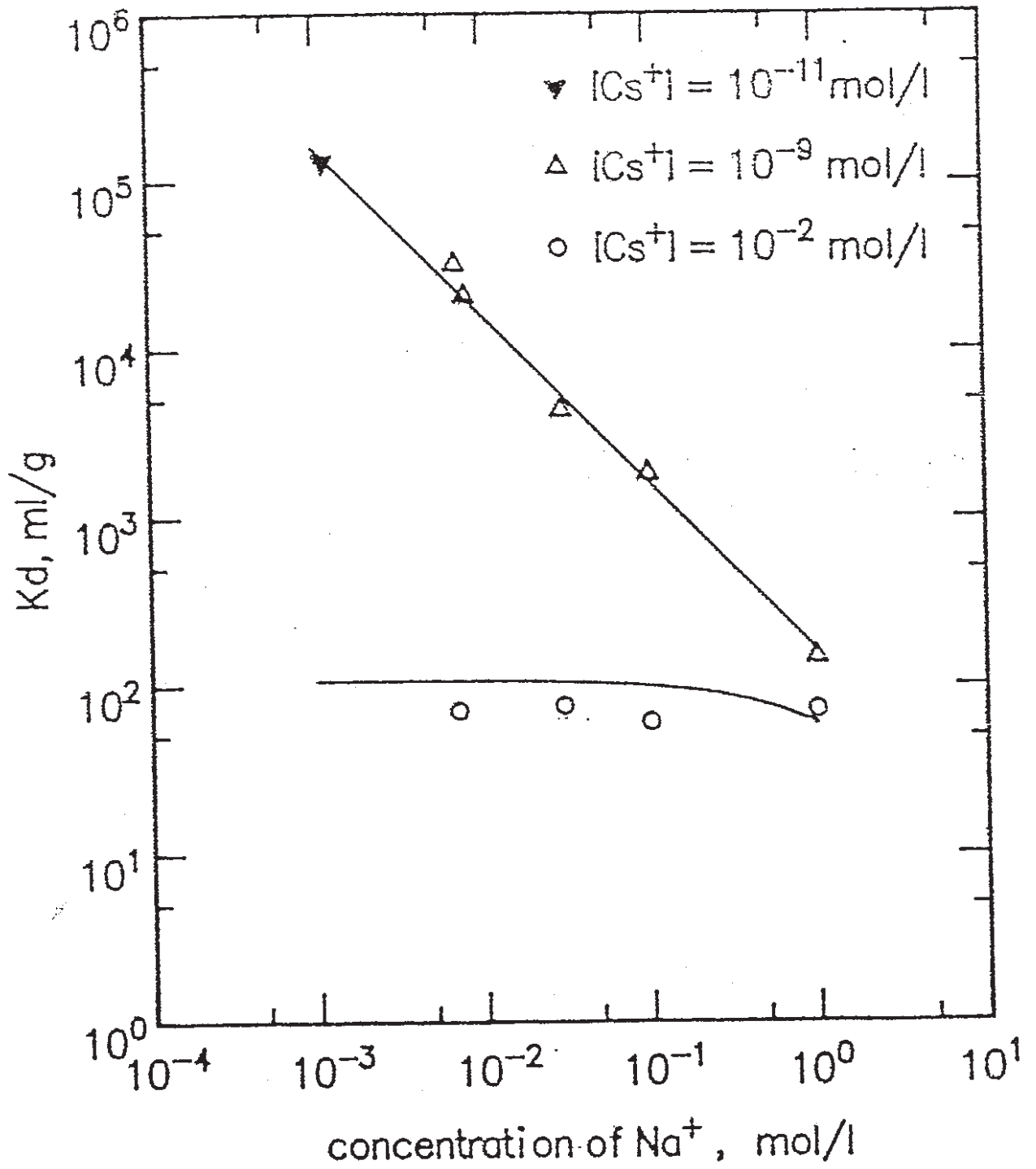


Fig.1-5. Distribution coefficient as a function of ionic strength.

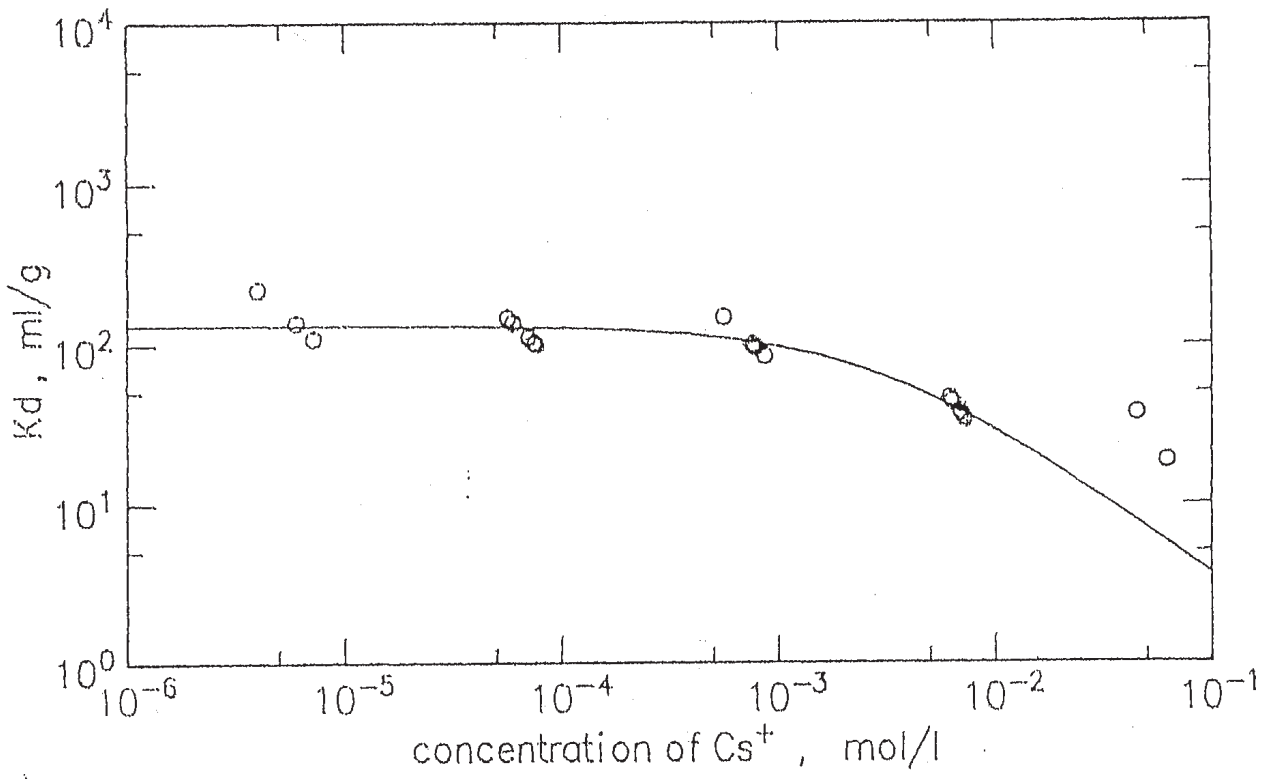


Fig.1-6. Distribution coefficient on KunigelV1 as a function of $[\text{Cs}^+]$.

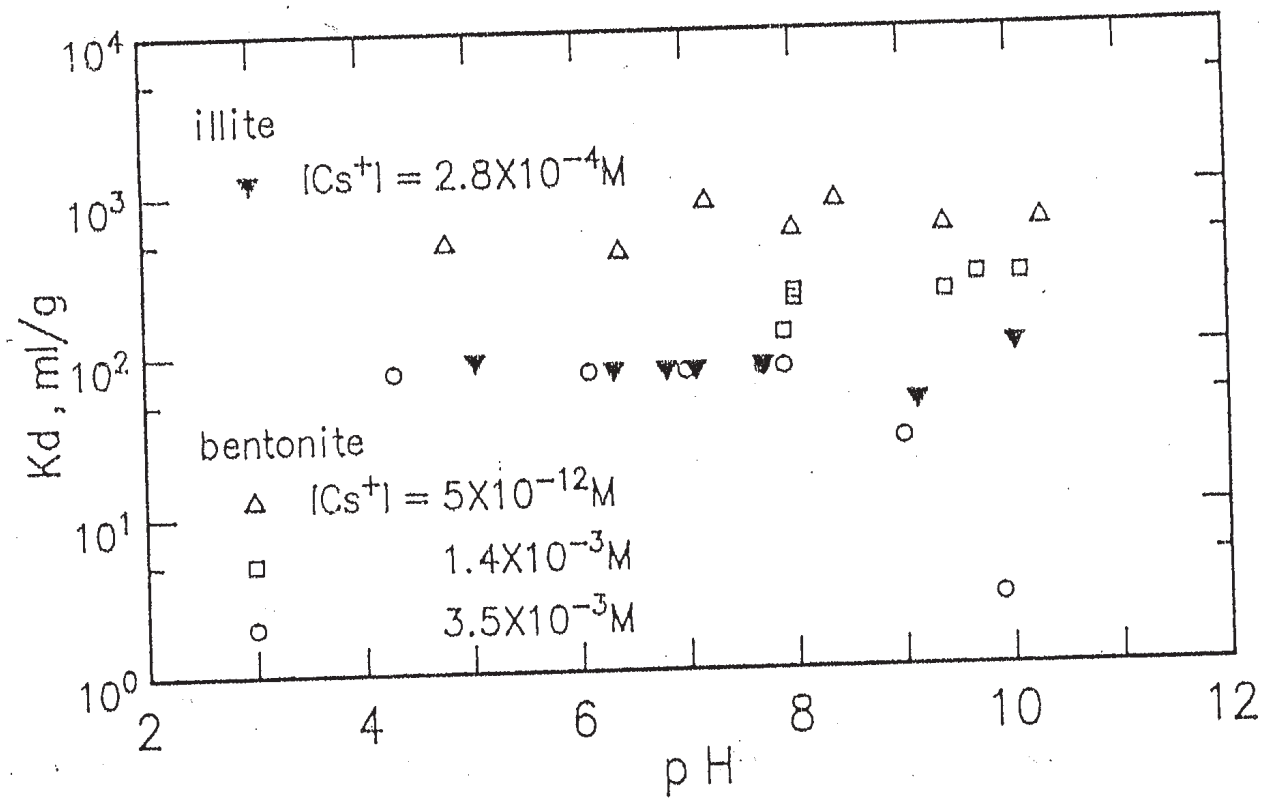


Fig. 1-7. Distribution coefficient on illite as a function of pH.

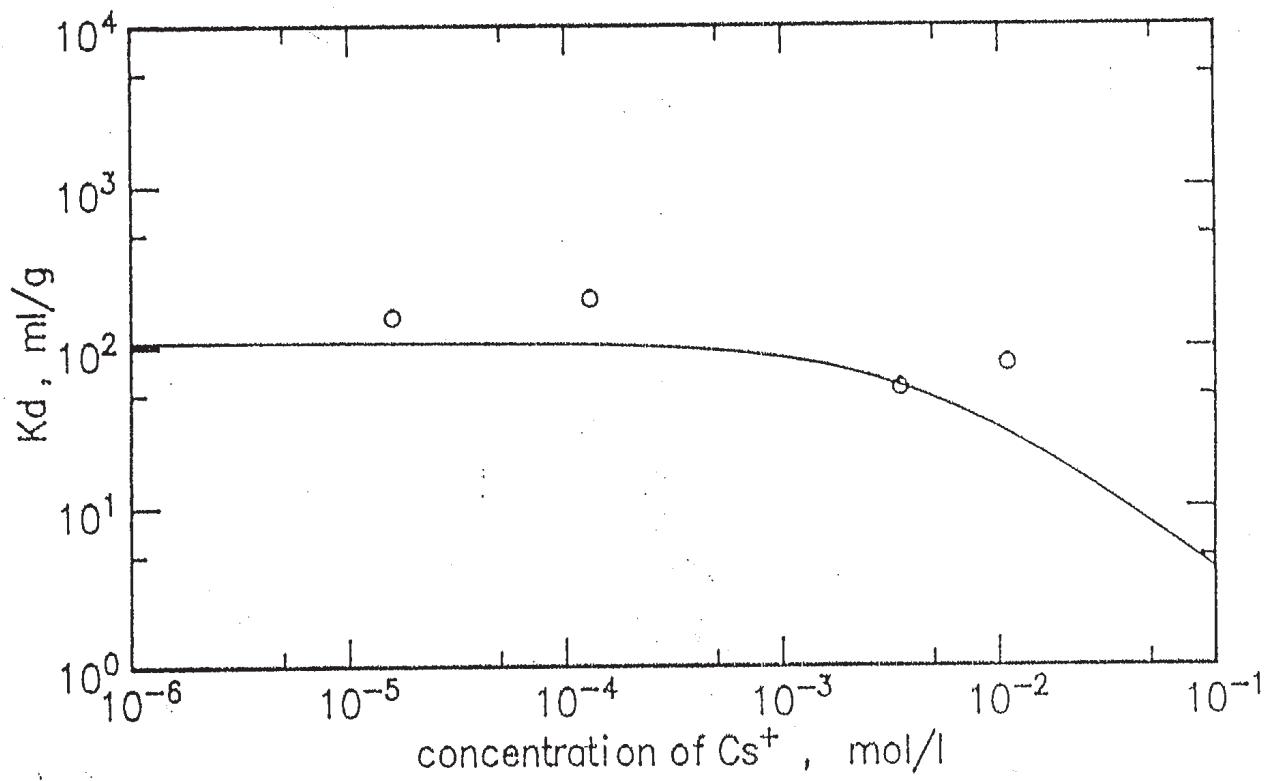


Fig.1-8. Distribution coefficient on illite as a function of $[\text{Cs}^+]$.

第二章 イライトへのセシウムの吸着

2-1 はじめに

本研究では、セシウムのイライトへの吸着を検討するために、バッチ実験により分配係数を測定した。イライトは、ベントナイトが統化作用を受けて劣化したものである。ベントナイトは、低い透水性や優れた膨潤性をもっており、人工バリアの緩衝材として大きな期待をになっているのであるが、超長期にわたる過程でベントナイトの優れた特性が失われるのではないかと懸念されている。そこで本研究において、セシウムのイライトへの吸着実験を、過去本研究室で行われたセシウムのベントナイトへの吸着に関する研究と比較検討することにより、イライトのもつ吸着特性を明らかにすることを目的とする。

また、セシウムは、軽水炉の使用済燃料を再処理した後、最初の数百年間は有害度の大きな部分を占めており、その吸着機構を明らかにすることは、放射性廃棄物の処理処分において、非常に重要である。イライトには、交換性陽イオンであるカリウムや、結晶構造末端のシラノール基が存在しており、セシウムのイライトへの吸着は、カリウムとのイオン交換か、シラノール基に起因するものと思われる。本研究室では、ベントナイトへの吸着がイオン交換によるものであり、シラノール基による吸着が電気二重層モデルで説明できることが既に示されている。したがって実験では、分配係数の接触時間依存性、セシウム濃度依存性、共存イオン強度依存性、pH依存性について調べ、セシウムのイライトへの吸着機構を明らかにすることを目的とする。

2-2 イライトについて

イライトは、ベントナイトの主成分鉱物であるモンモリロナイトが劣化したものである。モンモリロナイトが統化作用を受けると、モンモリロナイト→モンモリロナイト/イライト混合層鉱物→イライトと転換し、モンモリロナイト/イライト混合層鉱物の形成に必要な温度と圧力は、104°Cと900kg/cm²イライトの形成に必要な温度と圧力は、137°Cと920kg/cm²であることが報告されている。

イライトの結晶構造は、モンモリロナイトと同様の平板状結晶構造である。モンモリロナイトの場合は、層間にCaまたはNaが存在しており膨潤性に富むのに対し、イライトではKが存在しており水和性が低いため、膨潤性がない。その基本構造は、 $(\text{SiO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_2$ であって、実際には Si^{4+} の一部が Al^{3+} で置換されたり、 Al^{3+} の一部が Mg^{2+} で置換され、負に帯電しており、さらに、結晶構造末端のシラノール基(≡Si-OH)から H^+ が電離することにより負に帯電している。このために、単位層の間には、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等の交換性陽イオンが存在しており、 K^+ がその大半を占めている。

本研究で用いるのは、ニューヨーク州に産する緑灰色のシルル基クリントン層群中の海成泥質堆積岩より水簸生成したものである。水簸生成とは、粘土粉を水中に入れると細粉は浮き、粗分は沈むことを利用して細・粗を分け、同時に砂、石灰、酸化鉄等の夾雑物を除去する方法のことである。

2-3 バッチ法による吸着実験

実験は、非放射性的のセシウムを用い、溶液中のセシウム濃度を原子吸光光度計を用いて測定することによって行う。原子吸光光度計は、日立製180-60/70/80型偏光ゼーマン原子型吸光光度計である。これは、検出限界が 10^{-6} mol/lであるため、それ以上の濃度で測定を行った。

実験の手順

1. 50ml用ポリプロピレン製遠沈管にイライトを0.5g秤りとする。
2. 塩化セシウム水溶液と、過塩素酸ナトリウム水溶液を濃度を調節して15ml加える。過塩素酸ナトリウム濃度は、共存イオン強度であって、セシウムのイオン強度依存性について調べるために加えたものである。
3. 遠沈管にふたをして、設定した接触期間の間、振とう器で振とうする。振とう器は、大洋化学工業(株)製モノシン正Aである。振とうの速さは、約80振動/分であった。
4. 接触期間を終えた後、サンプルを遠心分離器にかけて、液相と固相を分離する。遠心分離を行った時間は10分である。
5. サンプルの液相のpHを測定する。
6. 上澄み液から約10mlを注射器で吸いとる。
7. 注射器の先に、 $0.025\mu\text{m}$ のミリポアフィルターをとりつけ、鉛煉瓦で組み立てた実験台で、鉛煉瓦の重さ(10kg)を利用し、加圧ろ過する。これは、液相中の微粒子をとり除くために行う。
8. セシウム濃度が原子吸光光度計で測定可能な範囲(約 $10^{-3}\sim 10^{-6}$ mol/l)になるように希釈する。
9. 原子吸光光度計を用いて、ろ液のセシウム濃度を測定する。

10. 分配係数を計算する。

2-4 分配係数の計算法

セシウムの分配係数(K_d)は、以下のようにして求める。

$$K_d = \frac{q}{c} = \frac{\text{固相中のセシウム濃度 [mol/g]}}{\text{液相中のセシウム濃度 [mol]}} \quad (2-1)$$

$$g = \frac{(C_0 - C)V}{M} \quad (2-2)$$

C_0 : 最初に加えたセシウム濃度	[mol/ml]
C : 接触後のセシウム濃度	[mol/ml]
V : 液相の体積	[ml]
M : 固相の質量	[g]

(2-1)、(2-2)より次のように分配係数を求めることができる。

$$K_d = \frac{(C_0 - C)V}{cM} \quad (2-3)$$

2-5 分配係数の接触時間依存性

実験条件を以下に示す。

セシウム初期濃度	[mol/ml]: 1.0×10^{-3}
共存イオン強度	[mol/ml]: 1.0×10^{-1}
固相/液相	: 0.5g/15ml
接触時間	[days]: 1, 7, 14, 28
pH	: 6.7~7.1

pHは、原子吸光光度計によるセシウム濃度の測定前に測ったもので、イライト自身の緩衝効果により、ほぼ一定の値になっている。

この測定により求められた分配係数と接触時間の関係をFig. 2-1に示す。これによると分配係数の値は、時間がたつにつれ、徐々に増加しおよそ2週間後に平衡状

態に達していると思われる。したがって、今後の実験は、接触時間2週間以上で行うことにする。しかし、固相/液相比1g/30ml、接触時間5分、そのほかの条件は同一で行った実験では、分配係数が約100になっており、またイライトに対する吸着のデータはほとんど無く、このことから分配係数が2週間ほどは徐々に増え続けると結論することはできない。

2-6 分配係数のセシウム濃度依存性

実験条件を以下に示す。

セシウム初期濃度	[mol/ml]:	4.0×10^{-2} , 1.0×10^{-2} 1.0×10^{-3} , 1.0×10^{-3}
共存イオン強度	[mol/ml]:	1.0×10^{-1}
固相/液相		:0.5g/15ml
接触時間	[days]:	28
pH		:6.8~7.2

分配係数と接触後のセシウム濃度との関係をFig. 2-2に示す。これより分配係数はセシウム濃度が減少するにつれて増加することがわかる。ベントナイトへのセシウムの吸着に関する分配係数とセシウム濃度の関係をFig. 2-3に示すが、これと比べてみると、低濃度の範囲では、やや分配係数が小さくなっているが、全体的にかなり一致していることが分かる。したがって、ベントナイトがイライト化しても、吸着機能はあまり低下しないと結論することができた。

2-7 分配係数のpH依存性

実験条件を以下に示す。

セシウム初期濃度	[mol/ml]:	1.0×10^{-3}
共存イオン強度	[mol/ml]:	1.0×10^{-1}
固相/液相		:0.5g/15ml
pH		:4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
接触時間	[days]:	20

過塩素酸と水酸化ナトリウムを用いて、初めに、サンプルのpHを4~10に調整したが、イライトの緩衝効果により、pHはやがて、6.0~7.0に収束する傾向があった。したがって、随時、pHをもとの値に調整した。接触後のpHの変動をFig. 2-4に示す。

このようにして、実験をすることによって得られた分配係数とpHの関係をFig. 2-5に示す。この図より、分配係数がpHにかかわらず一定の値をとることがわかる。イライトへの吸着が、結晶構造末端のシラノール基によるものであるならば、Fig. 2-6に示すようなシリカにおけるpH依存性に似たpH依存性が得られることがわかっており、これより、イライトへの吸着が、シラノール基に起因するものではないことがわかる。

2-8 分配係数の共存イオン強度依存性

実験条件を以下に示す。

セシウム初期濃度	[mol/ml]:	1.0×10^{-3} , 5.0×10^{-2}
共存イオン強度	[mol/ml]:	1.0 , 1.0×10^{-1} : 1.0×10^{-2} , 1.0×10^{-3}
固相/液相		:0.5g/15ml
接触時間	[days]:	20
pH		:6.2~9.0

セシウム初期濃度が 1.0×10^{-3} mol/l, 5.0×10^{-2} mol/lについて、それぞれの条件で実験を行った。pHは過塩素酸ナトリウム濃度が高いと大きくなっており、かなり広範囲にわたっているが、水素イオンの存在は吸着に関与していないことがわかっているので、考慮に入れなくてもよい。

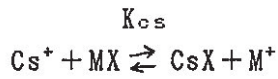
このように測定した分配係数と共存イオン強度の関係を、Fig. 2-7に示す。もし、イオン交換が起こっているならば、 Cs^+ と K^+ と Na^+ が互いに交換することによって起こると思われるので、分配係数と接触後の(Na^+ モル濃度+ K^+ モル濃度)の関係を調べた。その結果をFig. 2-8に示す。Fig. 2-8では、セシウムの初期濃度が高いときは傾きが-1になっており、これは、イオン交換モデルによって説明できる。

カリウムとナトリウムはともにアルカリ金属であり、化学的性質がよくにているので、以下そのイオンを M^+ と表すと、分配係数 K_d は、

$$K_d = \frac{[\text{CsX}]}{[\text{Cs}^+]} \quad (2-4)$$

CsX: ベントナイトに吸着したセシウム

と表され、また、イオン交換は、



$$K_{cs}:K_{cs} = \frac{[CsX][M^+]}{[M^+]} \text{で表される平衡定数}$$

であるので、 K_{cs} を用いると、(1.7)式は、

$$K_d = \frac{K_{cs} \cdot [MX]}{[M^+]} \quad (2-5)$$

となる。また、ベントナイトの陽イオン交換容量を Q とすると、セシウム濃度がナトリウム濃度やカリウム濃度に比べて十分に小さい時には、

$$Q = [Cs_x] + [MX] \quad [MX]$$

であるので、(1.8)式より、

$$K_d = \frac{K_{cs} \cdot Q}{[M^+]} \quad (2-6)$$

$$\therefore \log K_d = -\log[M^+] + \log K_{cs} \cdot Q \quad (2-7)$$

と表される。 $[M^+] = [K^+] + [Na^+]$ であるので、(2-7)式より、Fig. 2-8でセシウムの初期濃度が 10^{-3} mol/mlのとき、傾きが-1になることがイオン交換モデルによって説明できると思われる。

2-9 まとめと今後の課題

本研究において、セシウムのイライトへの吸着が、陽イオン交換によって説明することができるということや、ベントナイトがイライト化しても吸着能力はさほど変わらないと思われることがわかった。しかし問題点としては、非放射性的のセシウムを使って原子吸光法により分配係数を求める方法では、狭い範囲の濃度でしか実験できないことや、カリウムイオンとナトリウムイオンの挙動の違いを

考慮していないことが挙げられる。そのため今後は放射性のセシウムを用いて非常に低い濃度で実験を行えば、セシウム濃度依存性や、イオン交換モデルについてさらに明確なデータが得られるであろう。また、共存イオンとして用いるのは、イライトの持つ交換性陽イオンの80%強がカリウムイオンであるので、カリウムを用いた方が明確な解析を行えるであろう。共存イオンにナトリウムを用いるのならば、ナトリウムイオンとカリウムイオンとの挙動の違いをはっきりさせる必要がある。

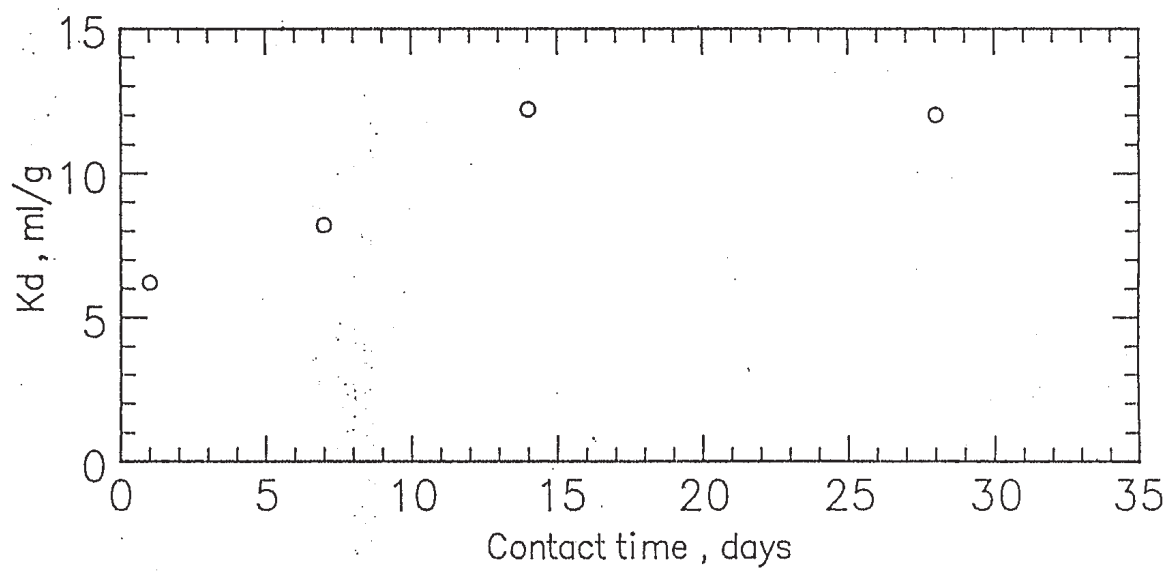


Fig. 2-1 分配係数の接触時間依存性

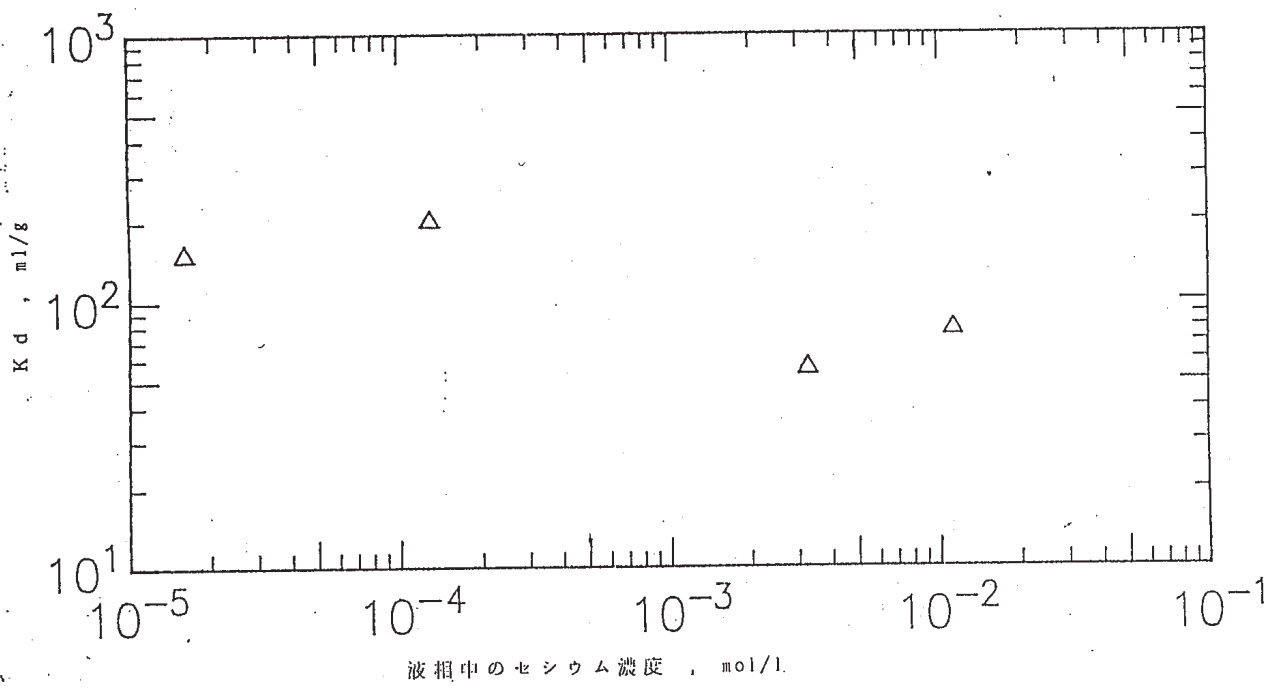


Fig. 2-2 分配係数のセシウム濃度依存性 (接触時間 3 週間)

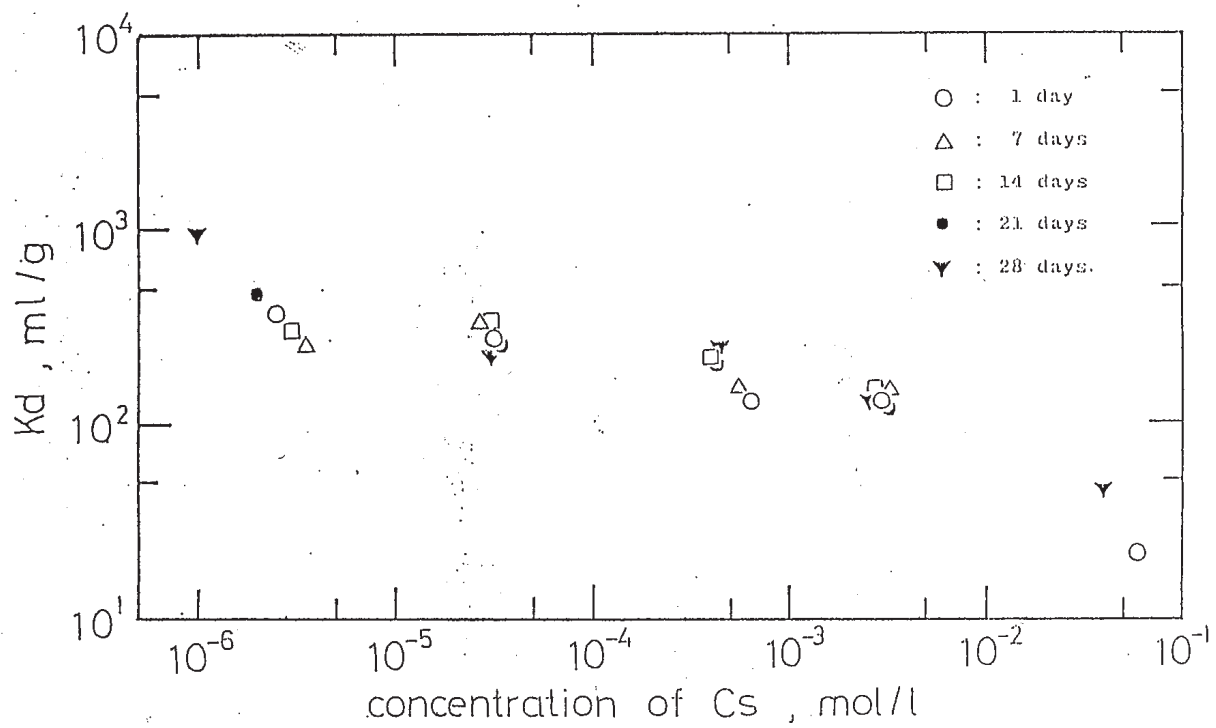


Fig. 2-3 ベントナイト (クニボンド) における分配係数のセシウム濃度依存性

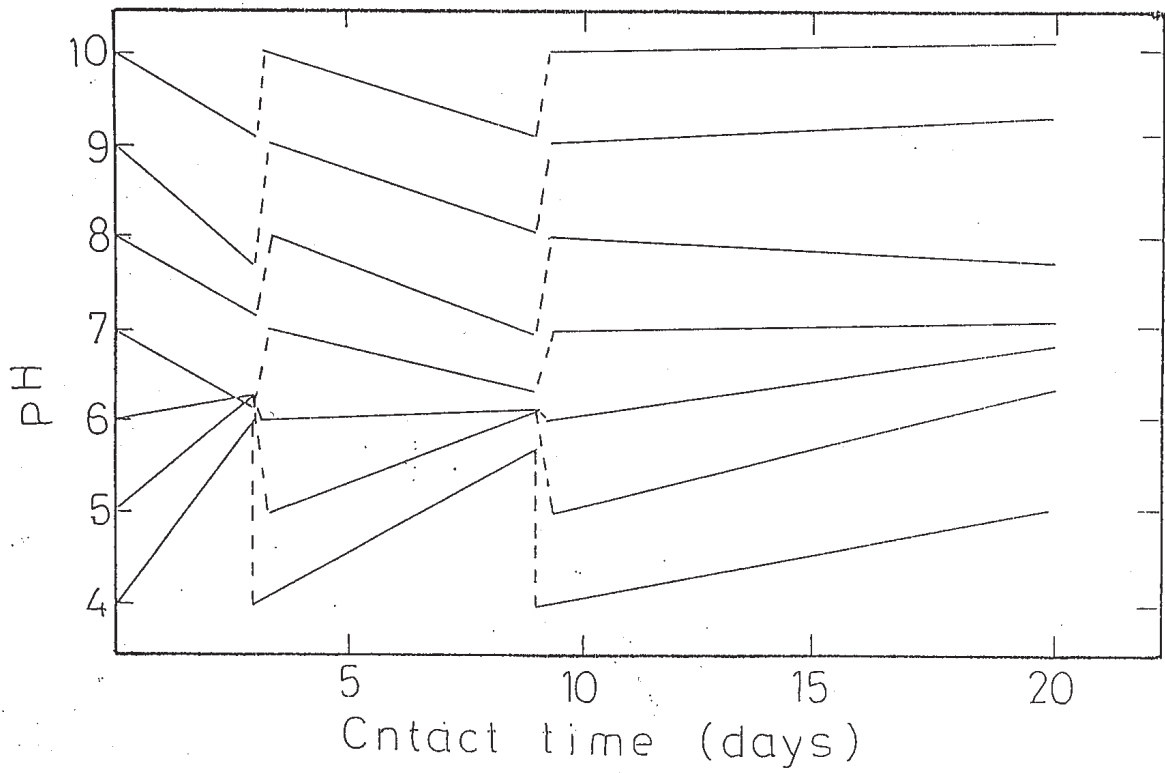


Fig. 2-4 接触時間中におけるPHの変動

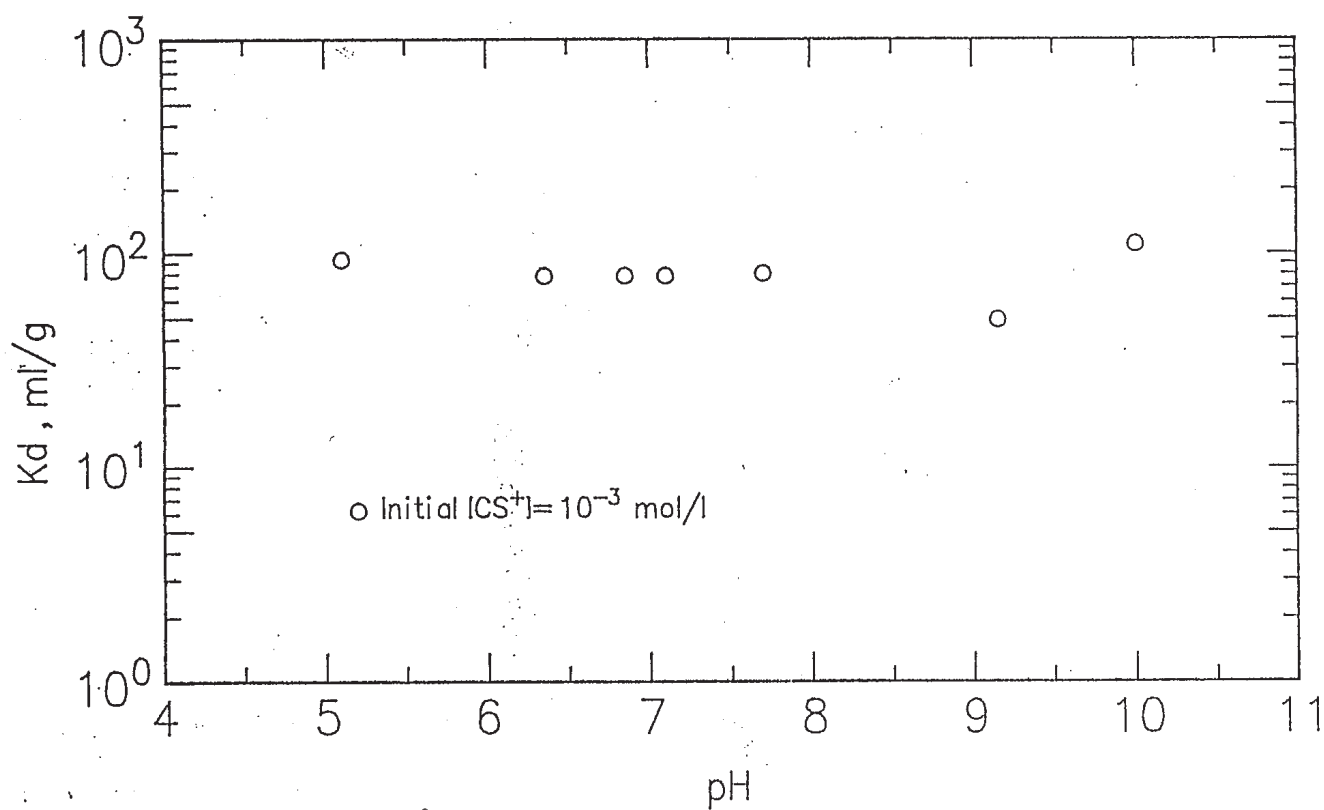


Fig. 2-5 分配係数のPH依存性

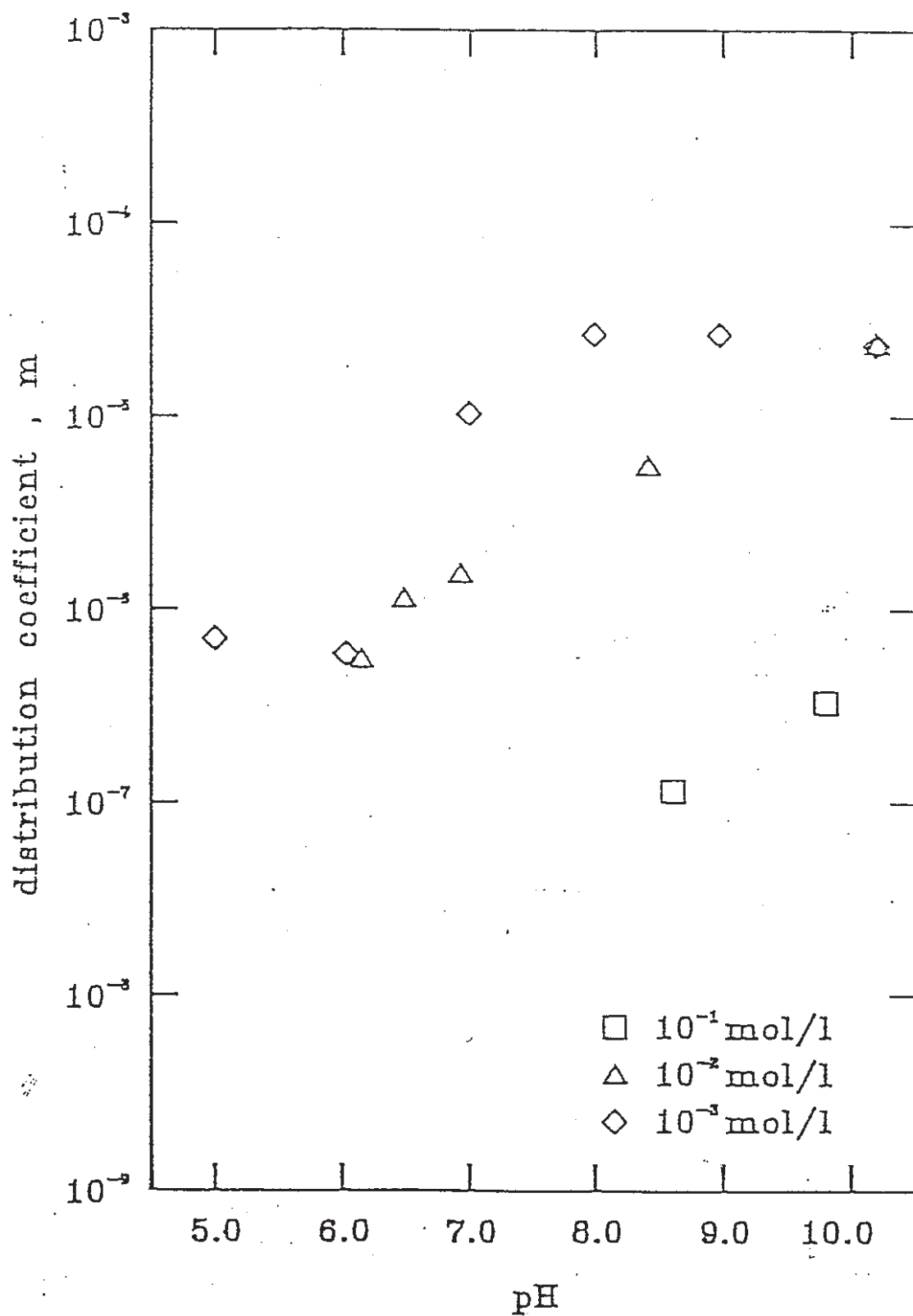


Fig. 2-6 セシウムの分配係数

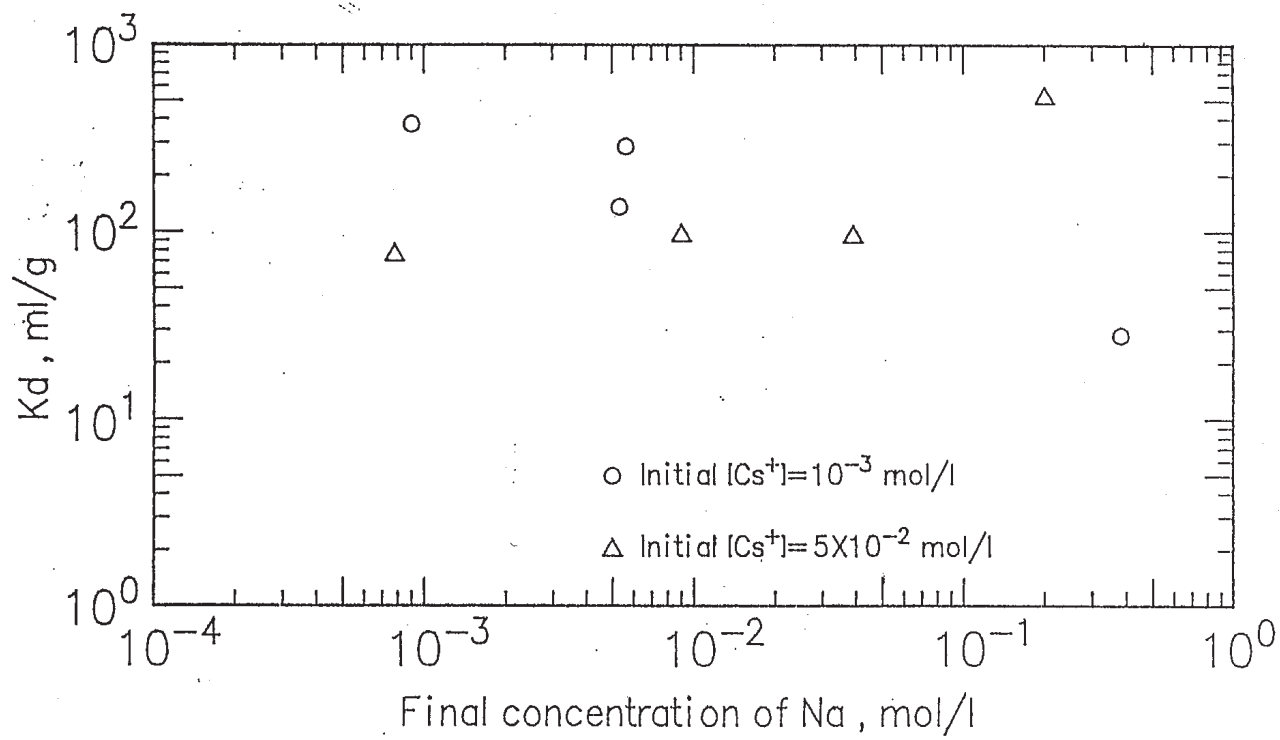


Fig. 2-7 分配係数の共存イオン強度依存性 (Na)

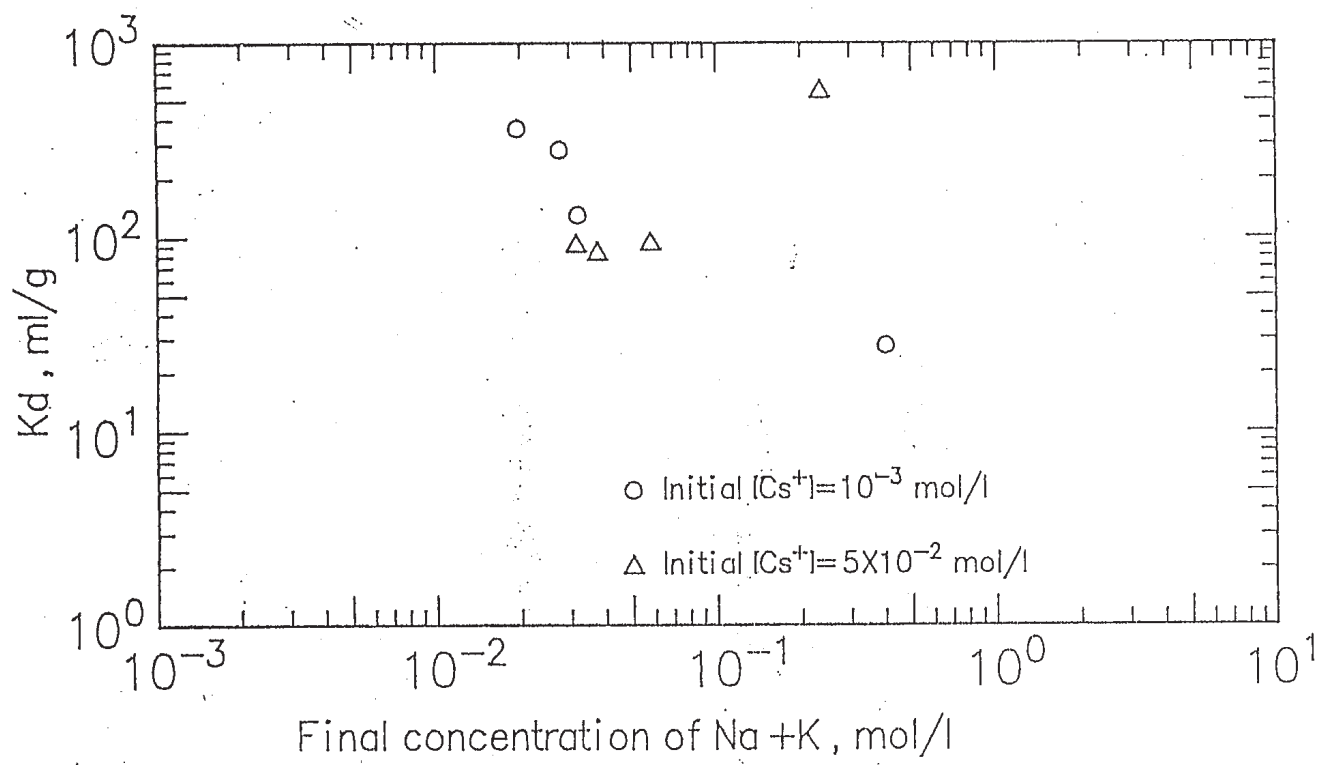


Fig. 2-8 分配係数の共存イオン強度依存性 (Na+K)

第3章 ネプツニウム(V)のベントナイトへの吸着

廃棄物固化体中の放射性核種は地下水中に溶出した後、緩衝材等の人工バリア及び天然バリアによりその移行が遅延されることが期待されている。その遅延のメカニズムの中で中心的な役割を担うのはバリア材への吸着である。本章ではネプツニウム(V)のベントナイトへの吸着をバッチ法により調べた。本章の結果は、適当な比表面積を考慮することにより、ベントナイトだけでなく他の鉱物への吸着にも知見を与えることができると考えられる。またネプツニウム(V)は、酸性～中性の水溶液中では NpO_2^+ という1価の陽イオンであり、第2章で調べたセシウムの場合と類似の吸着挙動が予想される。

3-1 実験の方法

Fig. 3-1にバッチ実験のフローシートを示す。炭酸濃度が低い条件での実験はアルゴンガスグローブボックス中で行い、全炭酸濃度を 10^{-3}mol/l 以下に抑えた。炭酸濃度が高い条件での実験は炭酸水素ナトリウムを加え、空気中で行った。

3-2 結果と考察

3-2-1 炭酸濃度が低い場合

Fig. 3-2に、ネプツニウム(V)のベントナイトへの分配係数のpH依存性を示す。分配係数はpH7以下では約 10ml/g であり、pH7以上で急激に増加している。固相/液相比を変えても分配係数は変わらないので、この分配係数の増加傾向はネプツニウムの沈澱によるものではない。Fig. 3-3は過去に本研究室でカラム法で調べられた、ネプツニウム(V)の石英への分配係数である。高pHで分配係数が急激に増加する傾向が見られる。またAllardらはさまざまな鉱物へのネプツニウム(V)の分配係数を測定し、いずれの鉱物についても、pH7以上で分配係数が急に増加することを報告している。このことから、pH7以上での分配係数の増加は、ネプツニウム(V)の化学形の変化が原因で起こると考えられる。

ネプツニウム(V)の化学形は、酸性及び中性領域では主に NpO_2^+ である。この化学種は1価の陽イオンであるので、その吸着は Cs^+ の場合と類似していると考えられる。 Cs^+ の分配係数にはpH依存性が見られなかった。またネプツニウム(V)の分配係数は、pH7以下で一定の値を示している。このことは、 Cs^+ と NpO_2^+ の吸着機構が同じ即ちイオン交換による吸着であることを示唆している。分配係数の絶対値は、 Cs^+ で約 10^3ml/g 、 NpO_2^+ で約 10ml/g である。この違いは吸着陽イオンの性質、特に水和エネルギーの違いやイオン半径の違いによるものと考えられる。

分配係数のイオン強度依存性をpH8.3について調べた。結果をFig. 3-4に示す。

分配係数はイオン強度に依存しないことがわかる。もしネプツニウム(V)が陽イオン交換により吸着するならば、 Na^+ との競合により $[\text{Cs}^+] < 10^{-9} \text{ mol/l}$ の場合と同様の傾向を持つはずである。したがってpH8.3で支配的な吸着機構は、イオン交換ではないことがわかる。 $\text{NpO}_2(\text{OH})$ や $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$ が、イオン交換以外の吸着機構により吸着していると考えられる。ネプツニウム(V)の化学種それぞれについて式(3-1)～(3-3)のような吸着平衡が成り立っていると考えられる。

$$K_{d0} = [\text{NpO}_2^+]_{\text{ad}} / [\text{NpO}_2^+] \quad (3-1)$$

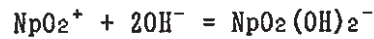
$$K_{d1} = [\text{NpO}_2(\text{OH})]_{\text{ad}} / [\text{NpO}_2(\text{OH})] \quad (3-2)$$

$$K_{d2} = [\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-]_{\text{ad}} / [\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-] \quad (3-3)$$

但し、 $[A]$ は溶液中のAの濃度(mol/l)、 $[A]_{\text{ad}}$ はAの吸着量(mol/kg)である。溶液中での各化学種間の平衡関係は次のように整理できる。



$$\beta_1 = \frac{[\text{NpO}_2(\text{OH})]}{[\text{NpO}_2^+][\text{OH}^-]} \quad (3-4)$$



$$\beta_2 = \frac{[\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-]}{[\text{NpO}_2^+][\text{OH}^-]^2} \quad (3-5)$$

実験で得られる K_d の値は次のようなものである。

$$K_d = \frac{[\text{NpO}_2^+]_{\text{ad}} + [\text{NpO}_2(\text{OH})]_{\text{ad}} + [\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-]_{\text{ad}}}{[\text{NpO}_2^+] + [\text{NpO}_2(\text{OH})] + [\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-]} \quad (3-6)$$

式(3-1)～(3-6)から K_d は次のように表わされる。

$$K_d = \frac{K_{d0} + K_{d1}\beta_1[\text{OH}^-] + K_{d2}\beta_2[\text{OH}^-]^2}{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2} \quad (3-7)$$

さて、各化学種の安定度定数 β_1 、 β_2 を求めるため、ネプツニウム(V)の溶解度のpH依存性を調べた。その結果は既に第1章で述べたがpH13以下では $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$ の寄与は無視できる。そこで式(3-7)は、式(3-8)のように簡略化できる。

$$K_d = \frac{K_{d0} + K_{d1} \beta_1 [\text{OH}^-]}{1 + \beta_1 [\text{OH}^-]} \quad (3-8)$$

この式を用いて最小自乗法でフィッティングした結果次のような値が得られた。

$$\log \beta_1 = 2.48 \pm 0.20$$

$$\log K_{d0} = 0.986 \pm 0.043$$

$$\log K_{d1} = 5.09 \pm 0.17$$

β_1 の値は溶解度のデータを解析して得られた値 $10^{2.58}$ と、よく一致している。また NpO_2^+ の分配係数 $10^{0.986}$ ml/gに比べ、 $\text{NpO}_2(\text{OH})$ の分配係数は $10^{5.09}$ ml/gと非常に大きい値となった。これは、 $\text{NpO}_2(\text{OH})$ が静電的な吸着以外の特異的な吸着をするためと考えられる。この様な吸着は表面配位結合(surface coordination)と呼ばれている。

3-2-2 炭酸濃度が高い場合

Fig. 3-5に空気中で行った吸着実験の結果を示す。全炭酸濃度の測定結果をFig. 3-6に示す。pH10以上では、グローブボックス内の値に比べ分配係数が低下しており、炭酸イオンの影響が見られる。これはネプツニウムが吸着しにくい化学種を形成し、分配係数が低下していると考えられる。この化学種を同定するためにはプルベ線図を用いるとわかりやすい。プルベ線図を書くにあたっては、加水分解や錯体生成の平衡定数及び酸化還元ポテンシャルの正しい値が必要である。これまでに得られている加水分解種及び炭酸錯体の安定度定数を表 3-1に示す。

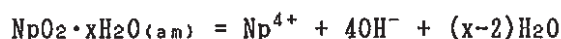
表 3-1. TRUの加水分解種及び炭酸錯体の安定度定数

	$\log \beta$	μ
An (III)		
$\text{Am}(\text{OH})^{2+}$	$5.71 \pm 0.35^*$	0.1
$\text{Am}(\text{OH})_2^+$	$12.79 \pm 0.25^*$	0.1
$\text{Am}(\text{OH})_3$	$16.63 \pm 0.11^*$	0.1
AmCO_3^+	$5.81 \pm 0.04^*$	1.0
$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	$9.72 \pm 0.10^*$	1.0
$\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3$	$12.15 \pm 0.15^*$	0.1
$\text{Am}(\text{OH})(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$16.16 \pm 0.14^*$	0.1
$\text{Am}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$	$18.29 \pm 0.17^*$	0.1

A n (IV)		
$\text{Np}(\text{OH})^{3+}$	12.5	1.0
$\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$	$12.3 \pm 0.3^*$	1.0
$\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$	$24.4 \pm 0.6^*$	1.0
$\text{Pu}(\text{OH})_3^+$	$35.1 \pm 0.5^*$	1.0
$\text{Pu}(\text{OH})_4$	43.3 ± 0.5	1.0
PuCO_3^{2+}	17.0 ± 0.7	0.3
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_2$	30.0 ± 1.0	0.3
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{2-}$	39.1 ± 0.8	0.3
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	42.9 ± 0.8	0.3
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	44.5 ± 0.7	0.3
$\text{Np}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$45.69 \pm 0.44^*$	0.1
$\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}$	$53.07 \pm 0.44^*$	0.1
A n (V)		
$\text{NpO}_2(\text{OH})$	$2.48 \pm 0.20^*$	0.1
$\text{NpO}_2(\text{OH})$	2.33 ± 0.62	1.0
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$	$< 3.5^*$	0.1
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$	4.89 ± 0.05	1.0
$\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$	4.13 ± 0.03	0.2
$\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$	7.06 ± 0.05	0.2
$\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$	$< 2.7^*$	0.1
A n (VI)		
$\text{PuO}_2(\text{OH})^+$	8.26*	0.1
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2$	14.91*	0.1
$\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$	16.90*	0.1
$(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	21.98	0.1
$(\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	56.28	0.1
$\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	13	varied
$\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	20.2*	1.0
$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$13.1 \pm 0.1^*$	0.1
$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	20	0.15
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3^{2-}$	23.3	varied
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$	$26.28 \pm 0.18^*$	0.1

* プルベ線図を書くために用いた値

またFig. 3-7に、標準酸化還元電位の値を示す。Np(IV)/Np(V)の酸化還元電位は文献を用いて次のように計算した。



$$\log K_{sp} = -54.5 \pm 0.3 \quad (3-9)$$



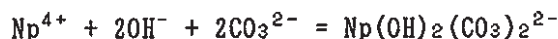
$$\log K = -8.16 \pm 0.12 \quad (3-10)$$

式(3-9), (3-10)より、式(3-11)で表わされる反応の平衡定数が求められた。

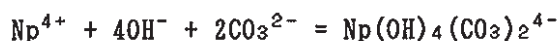


$$\log \frac{[\text{Np}^{4+}]}{[\text{NpO}_2^+][e^-][\text{H}^+]^4} = 9.66 \pm 0.32 \quad (3-12)$$

これを用いるとpH=0で $[\text{Np}^{4+}] = [\text{NpO}_2^+]$ となるのは、 $pe = 9.66 \pm 0.32$ 即ち、 $0.572 \pm 0.019\text{V}$ となる。これらの値を用いてFig. 3-8に示すプルベダイアグラムを書いた。丸印は吸着実験の時の酸化還元電位である。ネプツニウム(IV)のヒドロオキシ炭酸錯体 $\text{Np}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ と $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}$ が影響していることがわかる。4価のネプツニウムのヒドロオキシ炭酸錯体については、次のような安定度定数がプラトポラによって求められた。



$$\log \beta_{22} = 45.69 \pm 0.44 \quad (3-13)$$



$$\log \beta_{42} = 53.07 \pm 0.44 \quad (3-14)$$

分配係数は式(3-15)のように表わされ、式(3-13)、(3-14)を用いると、式(3-16)のように書き直される。

$$K_d = \frac{[\text{Np}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}]_{ad} + [\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}]_{ad}}{[\text{Np}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}] + [\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}]} \quad (3-15)$$

$$K_d = \frac{K_{d22}\beta_{22} + K_{d42}\beta_{42}[\text{OH}^-]^2}{\beta_{22} + \beta_{42}[\text{OH}^-]^2} \quad (3-16)$$

ここでKd₂₂、Kd₄₂はそれぞれのヒドロオキシ炭酸錯体の安定度定数であり、式(3-17)、(3-18)のように定義されるものである。

$$Kd_{22} = \frac{[Np(OH)_2(CO_3)_2^{2-}]_{ad}}{[Np(OH)_2(CO_3)_2^{2-}]} \quad (3-17)$$

$$Kd_{42} = \frac{[Np(OH)_4(CO_3)_2^{4-}]_{ad}}{[Np(OH)_4(CO_3)_2^{4-}]} \quad (3-18)$$

式(3-16)を用い最小自乗法でフィッティングを行い、次のように分配係数が定められた。

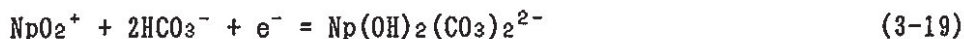
$$\log Kd_{22} = 3.11 \pm 0.07$$

$$\log Kd_{42} = 2.356 \pm 0.046$$

分配係数はFig. 3-9のように説明された。

ネプツニウムは空気中では5価が安定と言われているが、この実験では炭酸イオン共存することにより、4価のヒドロオキシ炭酸錯体が安定となった。このような現象は、他の研究者の実験結果の中にも表れているようである。Fig. 3-10はBidoglioらが炭酸イオン共存下でネプツニウム(V)の溶媒抽出を行った実験の結果である。炭酸イオンが共存する場合には、pHが大きくなるにつれて、分配係数が減少している。また、炭酸濃度が高い場合ほど分配係数が小さくなっている。分配係数が小さくなるのは、有機相に抽出されにくい化学種が優勢になるからであるが、この化学種が炭酸錯体の一種であることは明らかである。Bidoglioらは、これをNpO₂CO₃⁻及びNpO₂(CO₃)₂³⁻と考えた。しかし、これらの化学種の安定度定数は小さいことが第1章で示された。またこれらの化学種を仮定して本章で述べた炭酸イオン共存時の吸着挙動を説明することもできない。生成した錯体はネプツニウム(IV)のヒドロオキシ炭酸錯体であると考えると、この実験結果は図中の実線のように説明でき、他のデータとも矛盾がない。ただし次のような仮定をおいた。

(1) pH+pe=10.2程度の還元性雰囲気中で、式(3-19)の反応が水相中で平衡に達している



(2) NpO₂⁺だけが有機相に抽出され、その分配係数は15

抽出剤として trioctyl methylammonium chloride (TOMA) が用いられているが、これが還元剤としてはたらいた可能性がある。

3-3 結論

得られた結果を表 4-2 に示す。NpO₂OH の安定度定数の値は溶解度から得られた値とよく一致している。加水分解種やヒドロキシ炭酸錯体はマイナスの電荷を持っており、ベントナイト表面もマイナスに帯電しているが、これらの化学種は何れもベントナイトに吸着することが確かめられた。通常のイオン交換による吸着は考えられないため、表面での配位結合、surface coordination を考えざるを得ない。

表 3-2 各化学種の安定度定数と分配係数

	log Kd (ml/g)	log β	adsorption mechanism
NpO ₂ ⁺	0.986 ± 0.043	—	cation exchange

NpO ₂ OH	5.09 ± 0.17	2.48 ± 0.20 2.58 ± 0.11)	surface
Np(OH) ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	3.11 ± 0.07	45.69 ± 0.44	coordination
Np(OH) ₄ (CO ₃) ₂ ⁴⁻	2.356 ± 0.046	53.07 ± 0.44	

Fig. 3-10. Reinterpretation of the result of the solvent extraction of Np(V).

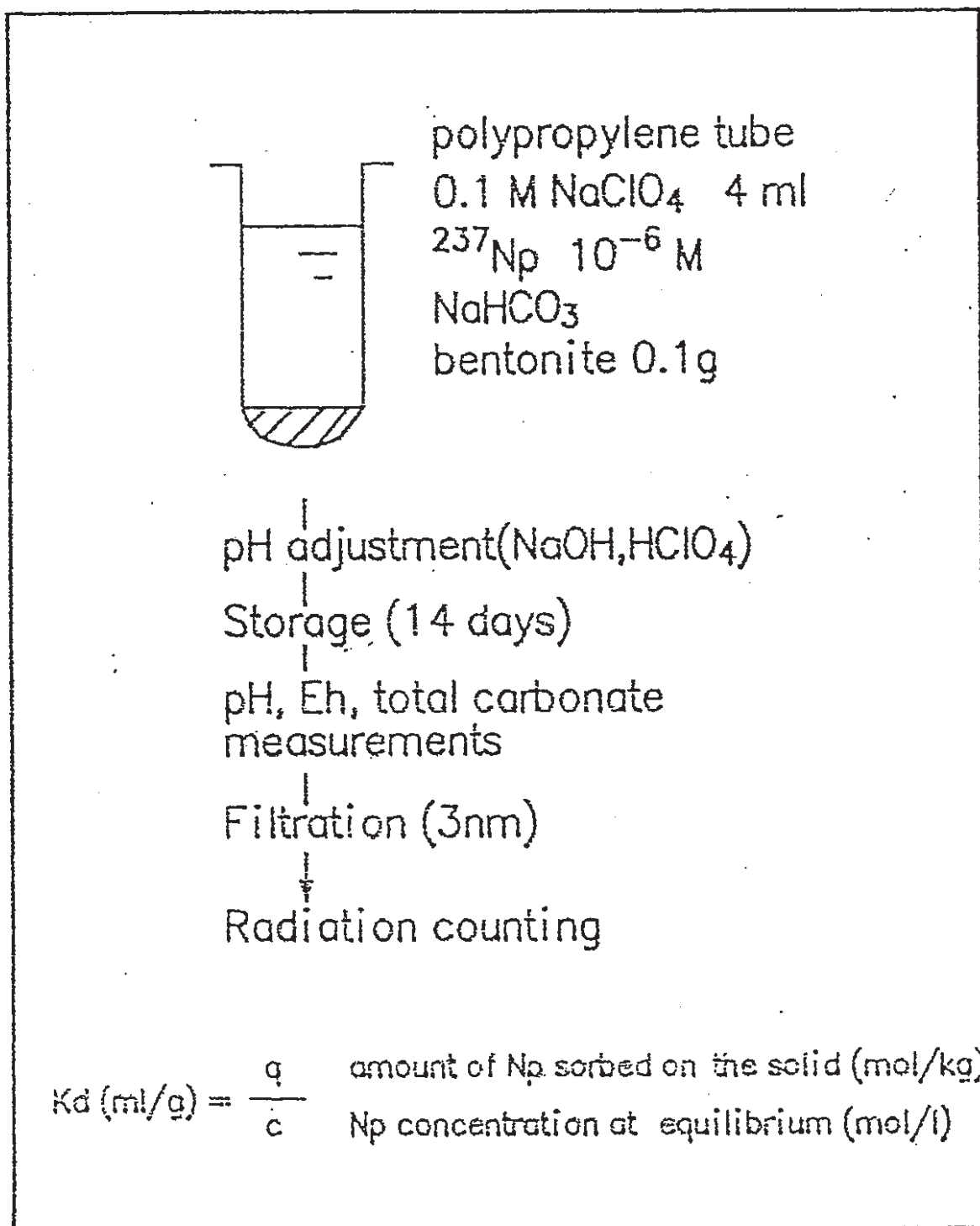


Fig. 3-1. Flow Sheet of a batch experiment.

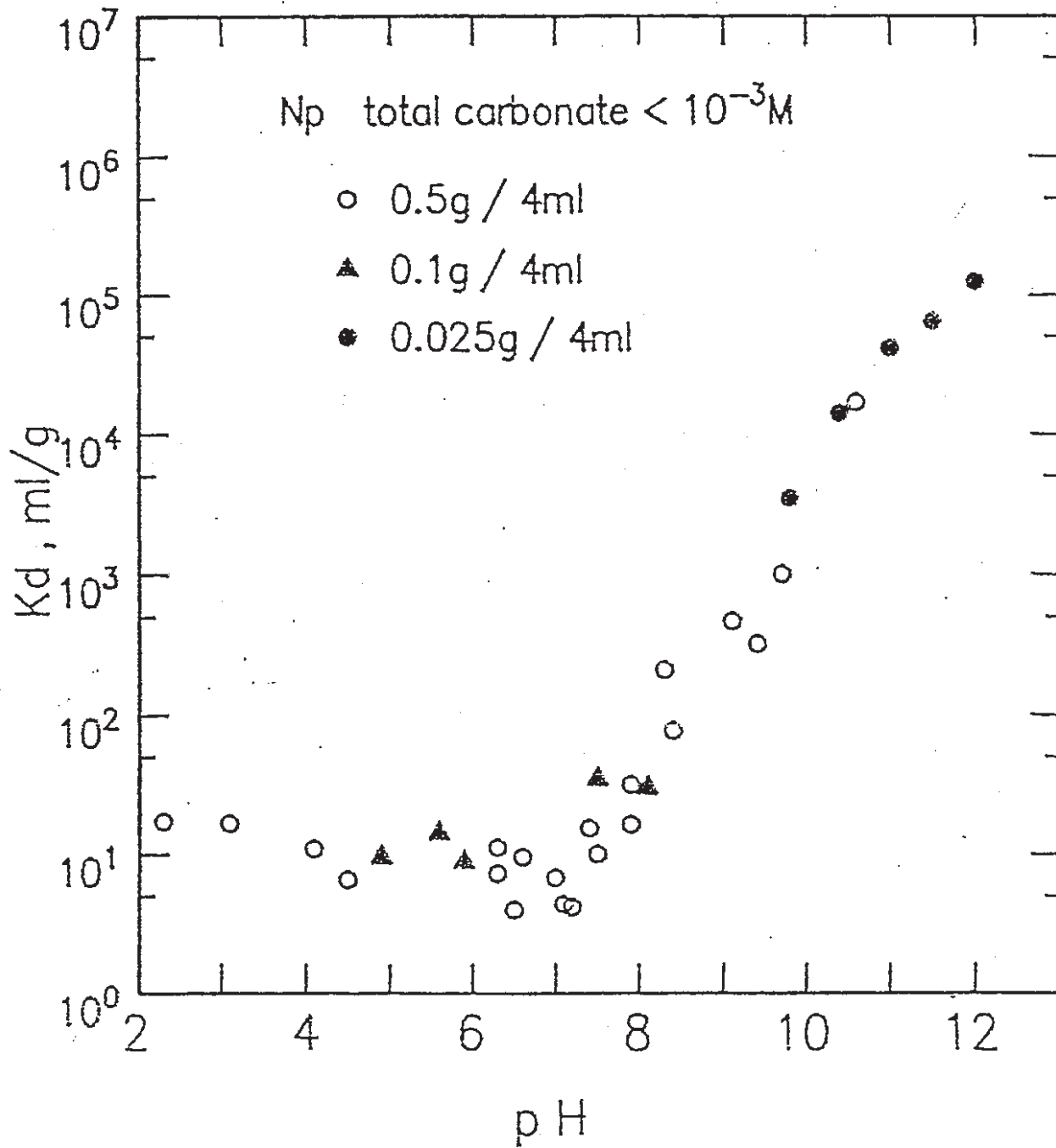


Fig. 3-2. Distribution coefficient as a function of pH; effect of solid / solution ratio.

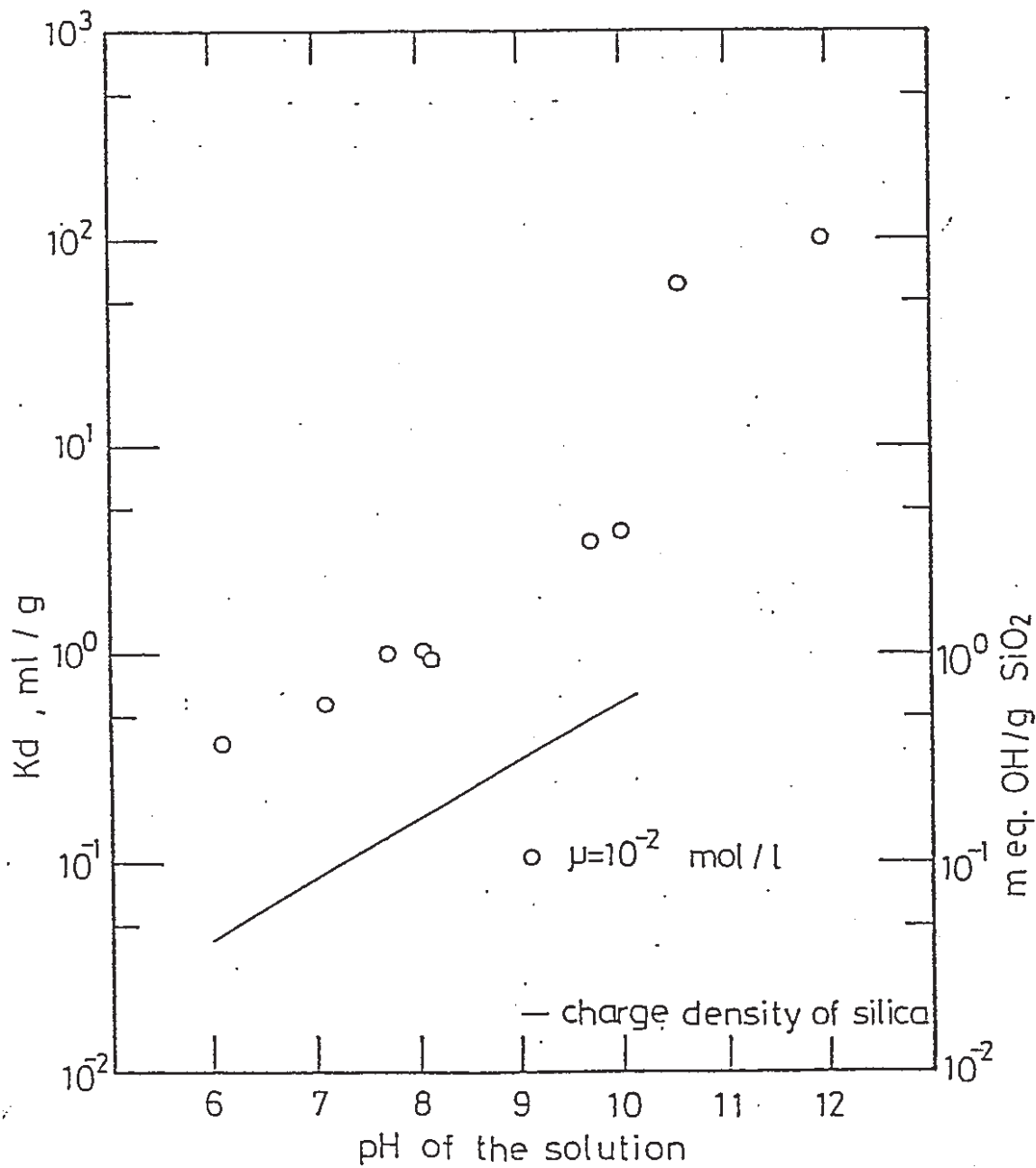


Fig. 3-3. Distribution coefficient of on quartz as a function of pH.

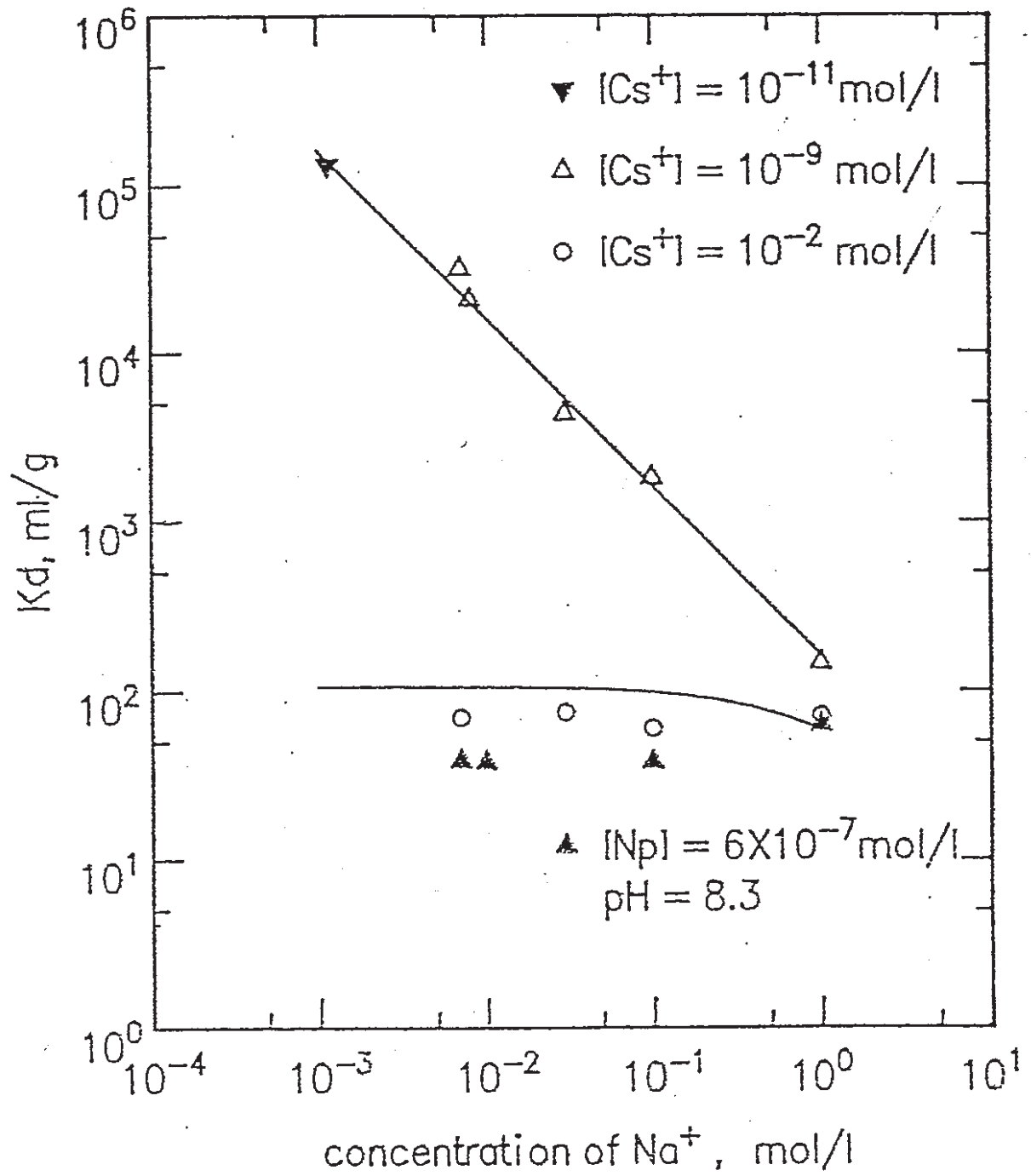


Fig.3-4. Distribution coefficient as a function of ionic strength.

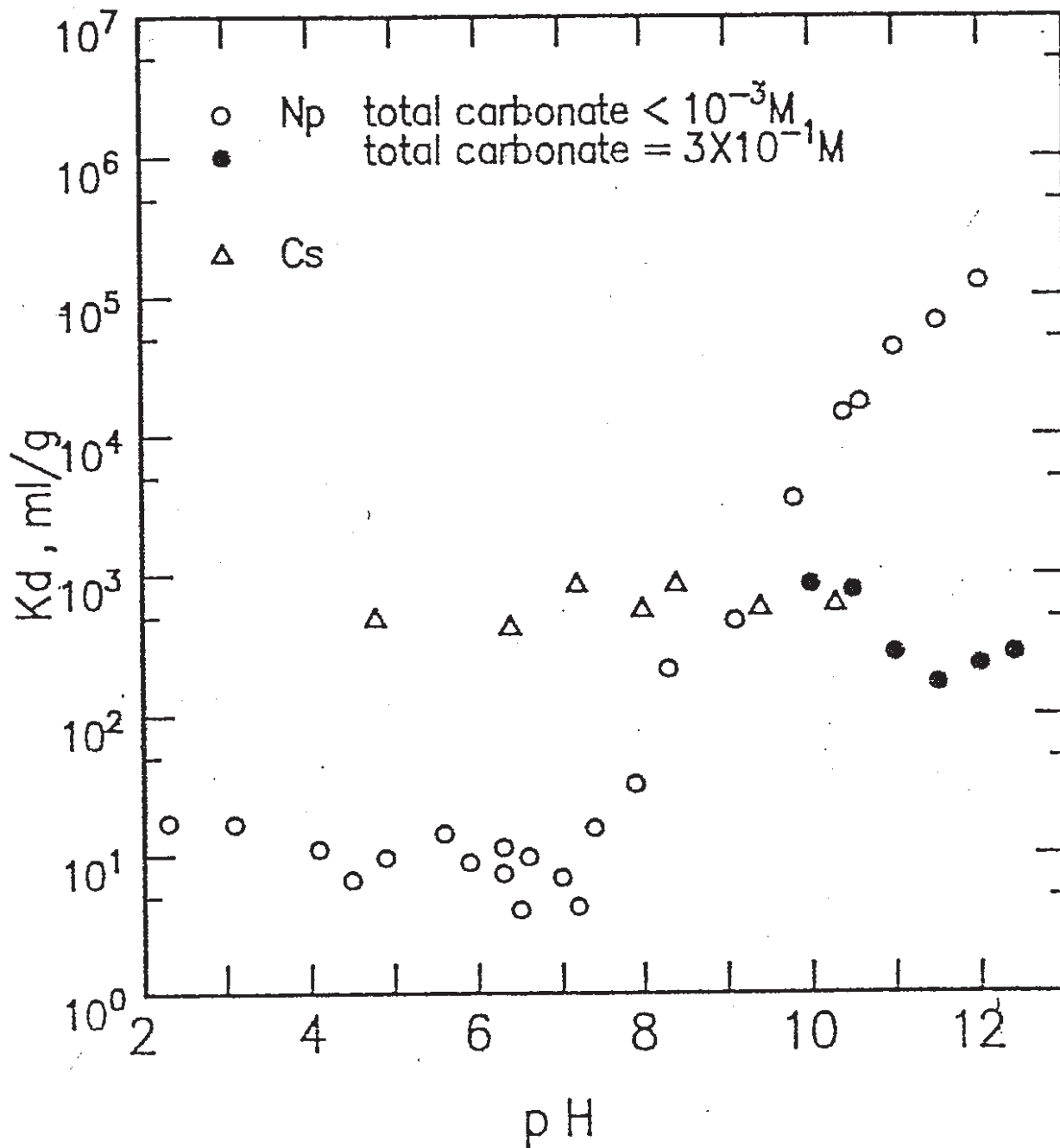


Fig. 3-5. Distribution coefficient in the carbonate solution as a function of pH.

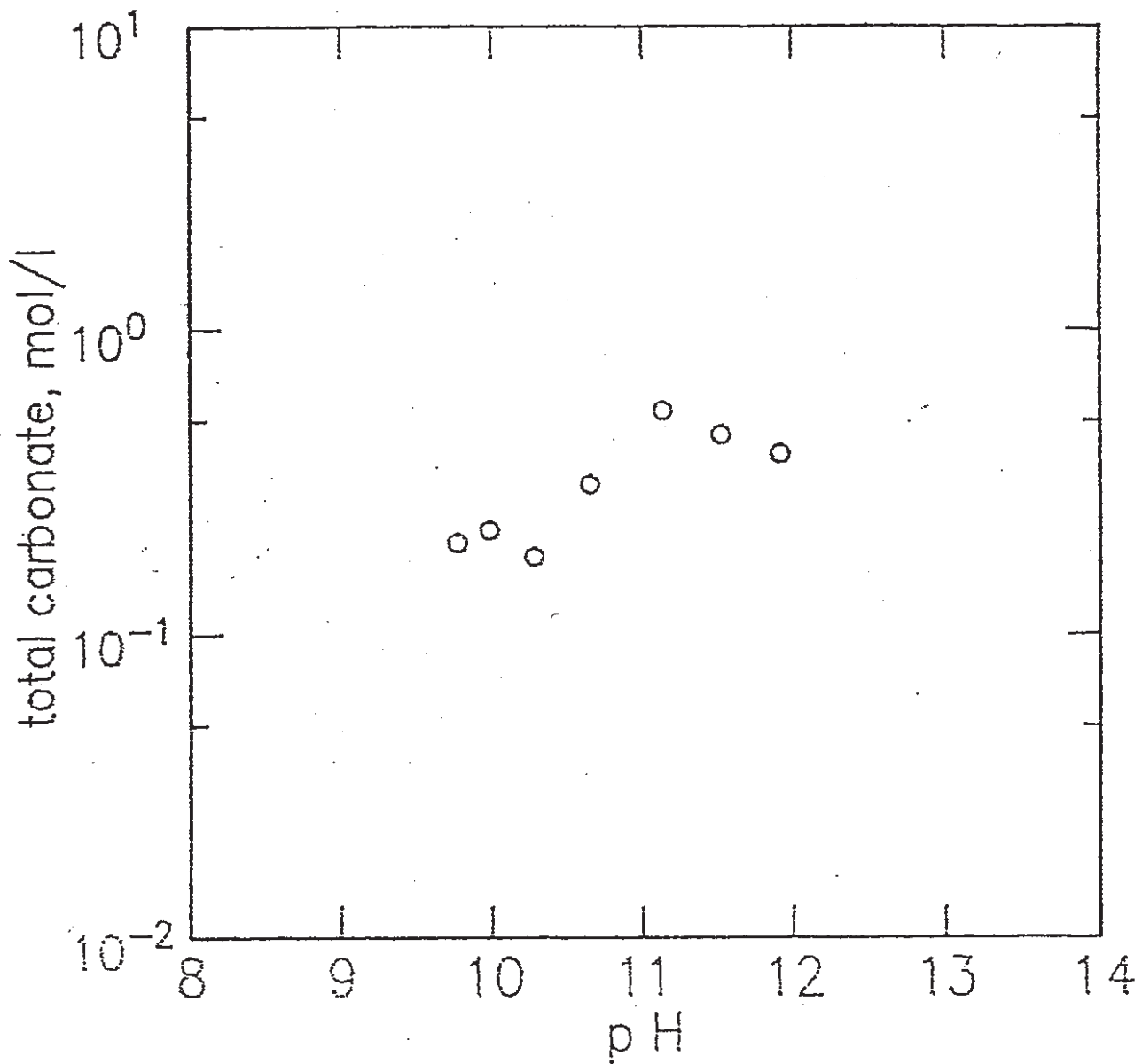


Fig. 3-6. Total carbonate concentration.

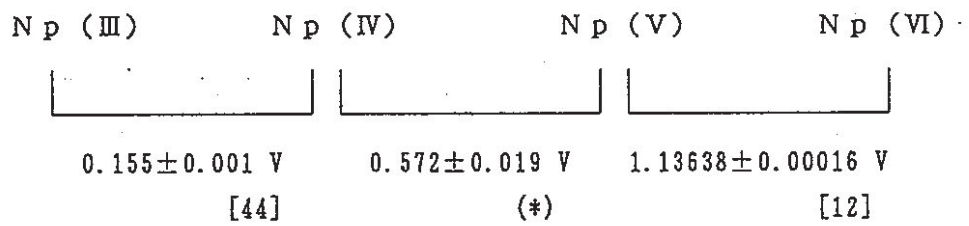


Fig. 3-7. Redox potential of Np at pH 0.
 * calculated based on literature[17]

total carbonate = $3 \times 10^{-1} \text{ M}$

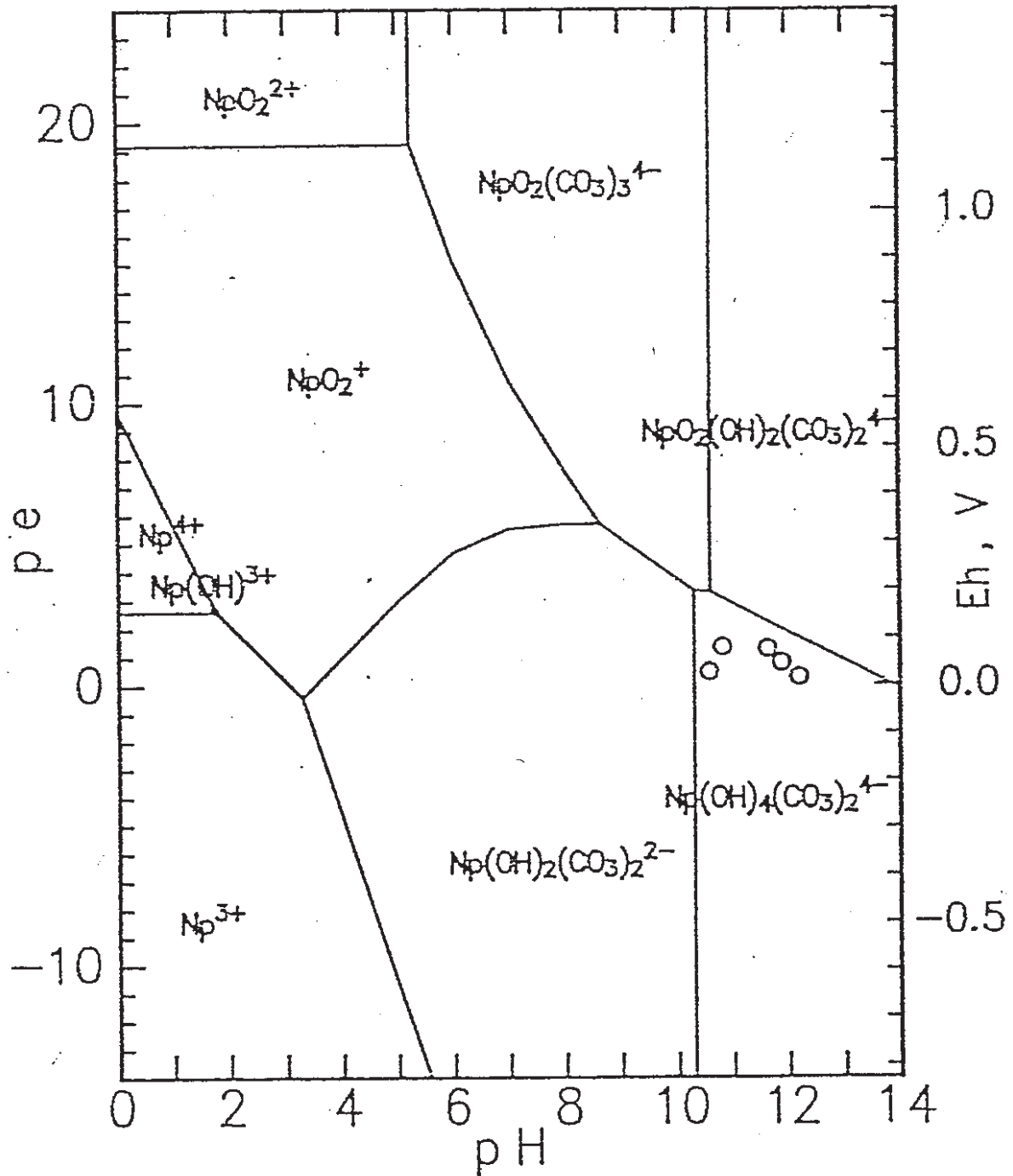


Fig. 3-8. Pourbaix diagram of Np in the $3 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ carbonate solution.

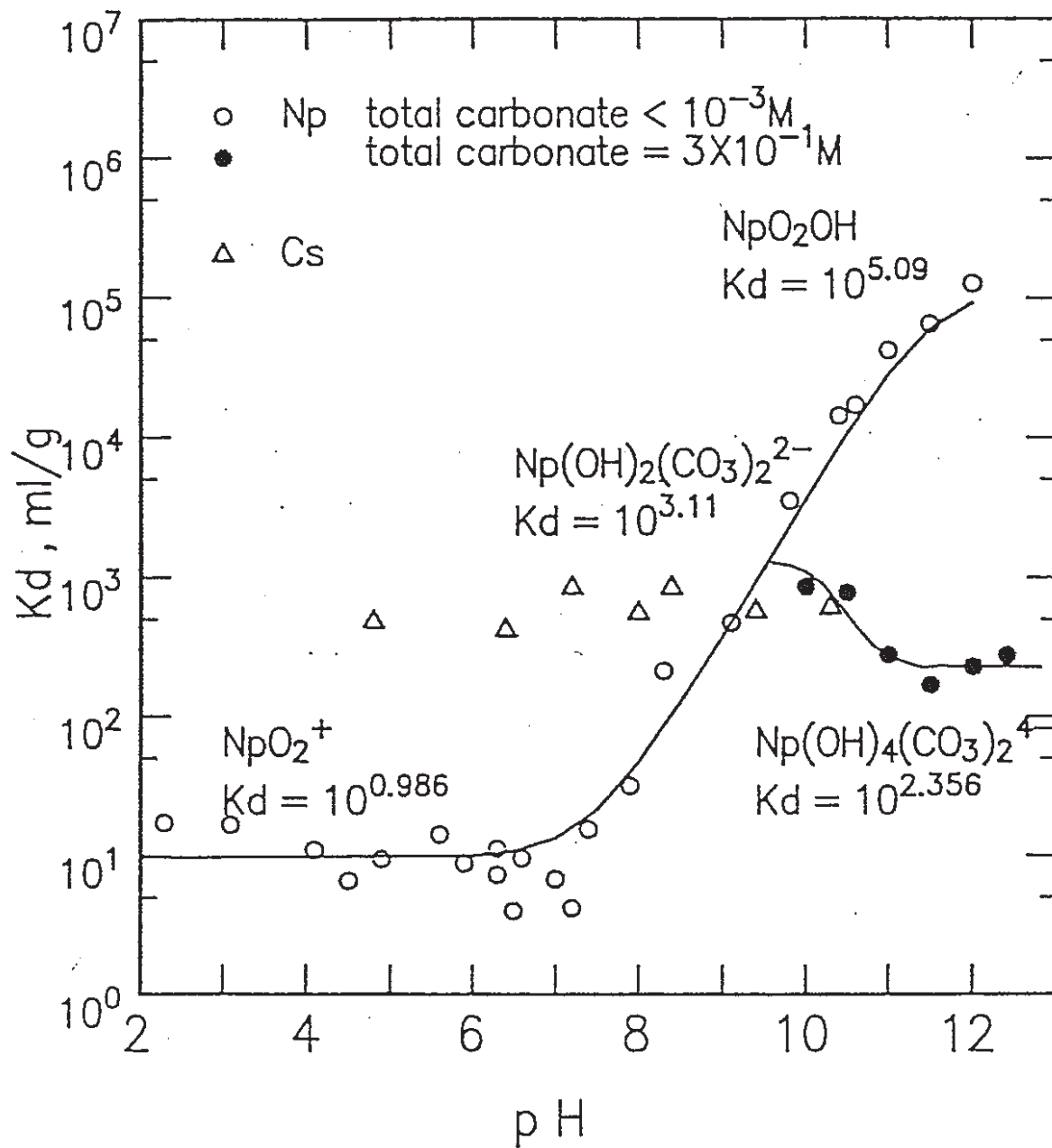


Fig. 3-9. Distribution coefficient as a function of pH; comparison with calculated value.

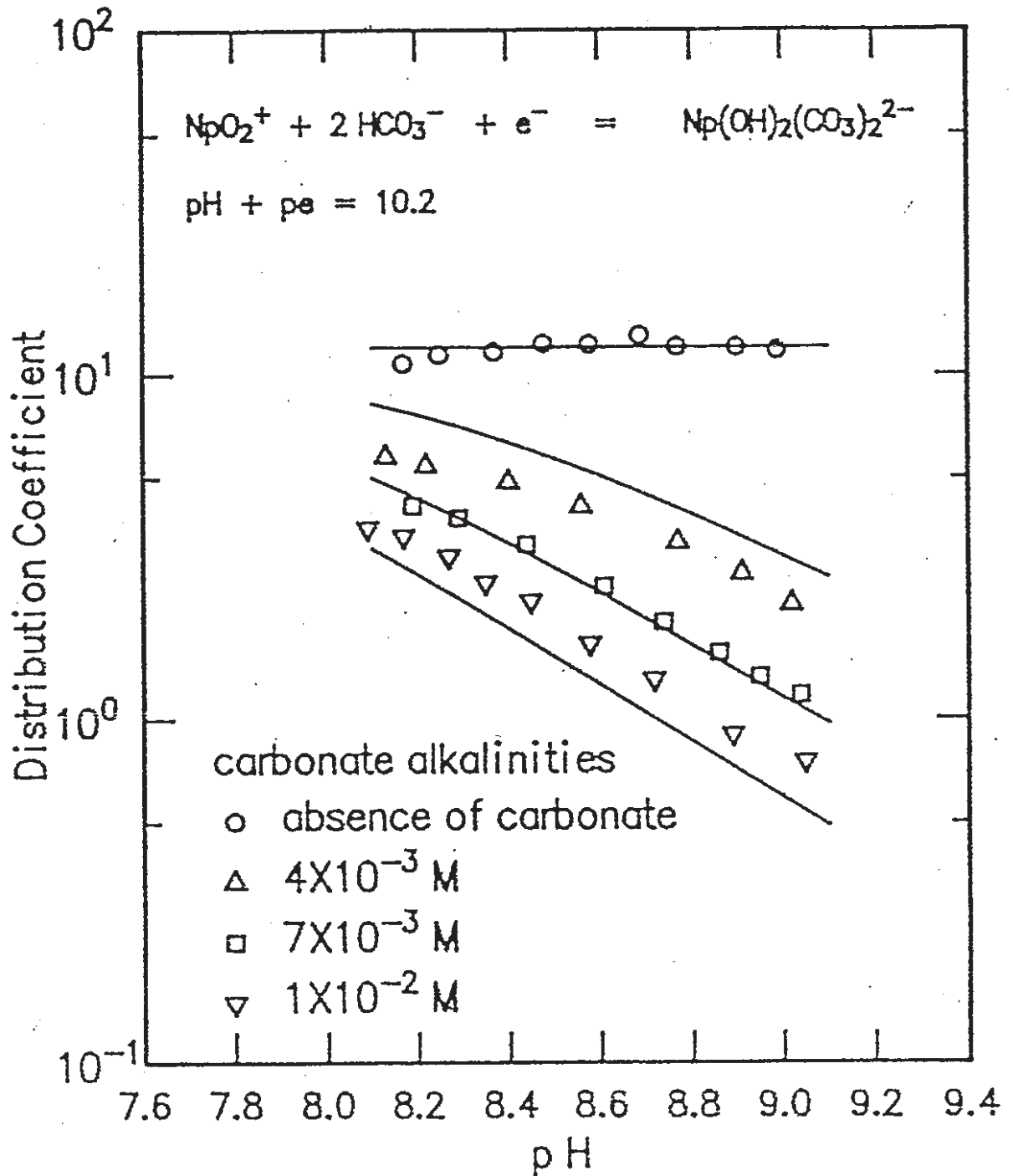


Fig.3-10. Reinterpretation of the result of the solvent extraction of Np(V) in the literature[9].

第四章 電気伝導度法によるベントナイト中の陽イオン拡散係数の測定

4-1 本研究の目的

拡散は土壌中のイオンの動きの重要な形態として認められており、拡散係数として表されるイオンの拡散を調べるために、様々な方法が行われている。1つの代表的な方法は、放射性同位体を用いて、直接、拡散したイオンの濃度を求める方法であり、本研究室においても、トリチウムの拡散実験が行われてきた。

拡散係数を求める他の方法として、電気伝導度を求める方法がある。導電率を測定することは、拡散係数と同じように、イオンの易動度を調べるのであり、それ故に、拡散係数は電気伝導度によって表すことができる。このような理論がネルンストによって確立されており、これまでも、パルマーらによって、電気伝導度による拡散係数と、放射性同位体を用いた拡散実験による拡散係数は、よく一致していることが報告されている。

本研究室では、この方法により拡散係数を求めるのは、初めての試みであり、この方法を確立することが本研究の主目的である。

4-2 本研究の概要

本研究では、ベントナイト中のセシウムイオンの挙動について調べる。ベントナイトは緩衝材としての使用が検討されており、ベントナイト中における核種の挙動については多くの研究がなされている。

電気伝導度は比抵抗の逆数であるので、サンプルの抵抗を測ればよいのであるが、直流電流を流すと分極による抵抗が生じるため、交流電流を流してインピーダンスを測定する。そして、インピーダンスの周波数特性を考慮して、適当な周波数を選ぶことにより、電気伝導度を求め、ネルンストの式から拡散係数を計算する。

このような実験をベントナイトに浸透させる溶液の濃度やベントナイトの空隙率を変えて行う。

4-3 電気伝導度と拡散係数

4-3-1 インピーダンス

本研究では、試料のインピーダンスを測定する。インピーダンスは一般に

$$Z=R+jx \quad (j=(-1)^{0.5}) \quad [\Omega] \quad (4-1)$$

と表わされ、実数部のRが抵抗であり、虚数部のXがリアクタンスである。電気伝導度を求めるために必要であるのは抵抗であり、容量性やインダクタンス性を表すリアクタンスを除くには、インピーダンスの周波数特性を調べ、位相差 θ

$$\theta = \tan^{-1} \frac{X}{R} \quad (4-2)$$

が最もゼロに近い周波数を選ぶことにより、インピーダンスを抵抗として用いることができる。

4-3-2 電気伝導度

試料の電気伝導度をK [S/cm] とすると、伝導度は比抵抗の逆数であるので、

$$K = \frac{1}{A} \frac{1}{R} \quad (4-3)$$

- l: 試料の長さ [cm]
- A: 資料の断面積 [cm²]
- R: 資料の抵抗 [Ω]

によって求めることができる。ここで、上の方法で求めた抵抗を用いることにより、インピーダンスから電気伝導度を求めることができる。この手法は、容器の迷電流の存在などが考えられるため、伝導度が既知の資料について、容器を校正することが望ましいが、本実験では、容器の抵抗を測ったところ、試料の約 10^6 倍であったことから、実験で測定した抵抗から求めた伝導度を真の伝導度として用いる。

4-3-3 拡散係数の計算

電気伝導度が求められると、ネルンスト-アインシュタインの式より、拡散係数を計算することができる。ネルンストの式は、次の通りである。

$$D_i = \frac{RT}{F^2} \times \frac{\Lambda_i}{Z_i} \quad (4-4)$$

D_i :	i イオンの拡散係数	$[cm^2/sec]$
R :	ガス定数	$[J/K \cdot mol]$
T :	絶対温度	$[K]$
F :	ファラデー定数	$[C/mol]$
Λ_i :	i イオンのモル伝導度	$[cm^2S/mol]$
Z_i :	i イオンのイオン価	

i イオンのモル伝導度は、次の関係で実験で得られた伝導度から求められる。

$$\Lambda_i = \frac{K t_i}{C_i} \quad (4-5)$$

K :	実験より求めた伝導度	$[S/cm]$
t_i :	i イオンの輸率	
C_i :	i イオンの濃度	$[mol/cm^3]$

ここで輸率とは、電解質溶液中での電気伝導において、陽イオンと陰イオンとが全電気伝導を分担する割合のことであり、次式のように表すことができる。

$$t_i = \frac{\sum z_i u_i C_i}{\sum z_j U_j C_j} \quad (4-6)$$

t_i :	i イオンの輸率
z_i :	i イオンのイオン価の絶対値
u_i :	i イオンの移動度
C_i :	i イオンの濃度

輸率の測定方としては、動界面法や、液液界面を含む濃淡電池の可逆電圧を求める方法等があるが、本実験においては文献値を用いる。

以上により、(4-3)式、(4-4)式、(4-5)式から、次式が導かれ、測定したインピーダンスから拡散係数を計算することができる。

$$D_i = 8.93 \times 10^{-10} \frac{l T t_i}{A \cdot z \cdot C_i \cdot R} \quad (4-7)$$

4-4 実験

4-4-1 ベントナイトについて

ベントナイトは、低い透水性や優れた膨潤性をもっており、緩衝剤に適しているといわれている。ベントナイトの主成分鉱物は、モンモリロナイトであり、モンモリロナイトは Na^+ 、 Ca^{2+} 等の交換性陽イオンをもっており Na^+ をもつベントナイトをNa型ベントナイト、 Ca^{2+} をもつものをCa型ベントナイトと呼ぶ。Na型ベントナイトは、特に膨潤性に優れている。

モンモリロナイトの結晶構造は、Si-O四面体による層がAl-O、OH八面体層をはさむ形で三層構造の単位層が形成されている。この単位層と単位層の間には、水分子が存在することができ、それ故に、モンモリロナイトは膨潤性に優れている。また、SiがAlに置換されたり、AlがMgに置換されたりすることにより、単位層の表面は負に帯電しており、さらに単位層の周辺部に存在するシラノール基(≡Si-OH)から H^+ が電離することにより、負に帯電している。これらに起因して、単位層と単位層の間には、 Ca^{2+} 、 Na^+ 等の金属イオンが存在しており、交換性陽イオンと呼ばれる。

本研究で用いるのは、クニミネ工業のNa型ベントナイトクニゲルVIである。

4-4-2 実験の手順

ベントナイト中のセシウムイオンの拡散係数を求めるために、電気伝導度を利用する実験をセシウム濃度と空隙率を変えて行った。その手順を以下に示す。

1. ベントナイトと濃度を調節した塩化セシウム水溶液を均一に混ざるように十分に練る。濃度依存性を調べるにおいては、含水率を一定にするために、溶液とベントナイトの質量比を一定にして混合した。
2. 1で作った試料をプラスチックの容器につめ、圧力をかける。この際用いた実験装置をFig. 4-1(a)に示す。インピーダンスを測定する際、試量と計器との接触面で生じる抵抗を除くために、試量の上端と下端に、厚さ約0.5mmの銅板をおいて、圧力を加えた。こうすれば、銅板と試料の接触面は均一になり、銅板自身の抵抗は試量の抵抗に比べて無視できるほど小さいので、測定したインピーダンスが試料自身のものであるといえる。また銅板は、試料の水の蒸発を防ぐのにも有効であった。
3. 試料の入った容器の質量を測定する。
4. 横河・ヒューレット株式会社製4194Aインピーダンス/ゲイン・フェーズアナライザと付属品のHP16451B誘電体測定用電極を用いて、試料のインピーダンスを測定する。この装置の概念図をFig. 4-1(b)に示す。

5. 乾燥機で試料を乾燥させる。乾燥温度は100℃、時間は約1日で行い、十分に乾燥されていた。

6. 乾燥後の試料の質量を測定する。この値と、3で測定した値により、密度と空隙率を求める。拡散係数は、密度や空隙率に依存性があるので、これらの値は常に測定する必要がある。

7. 測定したインピーダンスより、(4-3)式、(4-7)式を用いて、試料の電気伝導度と拡散係数を求める。

乾燥密度は次式によって求めた。(以下単に密度と呼ぶ)

$$d = \frac{(\text{乾燥後の質量}) - (\text{容器と銅板の質量})}{(\text{容器の体積})} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (4-8)$$

これは、ベントナイトの空隙に水がない状態での密度である。ベントナイトの真密度(空隙がない状態での密度)は、文献によると2.65g/cm³である。

また空隙率は、ベントナイトの真密度(2.65g/cm³)と水溶液の密度(=1)を用いて次のように表せる。

$$\theta = \frac{\frac{\text{水溶液の質量}}{\text{ベントナイトの質量}}}{2.65} + \frac{\text{水溶液の質量}}{1} \quad (4-9)$$

4-5 実験結果と考察

4-5-1 インピーダンスの周波数特性

インピーダンス/ゲイン・フェーズアナライザで測定したインピーダンスが、電気伝導度を求めるために必要な抵抗として用いることができるかどうかを検討するために、励起周波数とインピーダンス、励起周波数と位相差について調べた。ここで励起周波数とは試料に流す交流電流の周波数であり、移送差とは、(4-2)式で述べたようにTan⁻¹(抵抗/リアクタンス)を表す。このデータはインピーダンス/ゲイン・フェーズアナライザで直接表示され、知ることができる。(Fig. 4-2)

用いた試料は以下の通りである。

溶液 : 塩化セシウム水溶液
 濃度 : 10^{-1} mol/l
 密度 : 1.02 g/cm³
 空隙率 : 0.67

Fig. 4-2より、周波数が約170,000Hzで位相差は0に近い値になっており、このときのインピーダンスが周波数に依存しない一定の値をとることがわかる。したがってこのインピーダンスは抵抗であり、これから比抵抗の逆数である電気伝導度を求めることができる。他の試料を用いた実験においても、それぞれ位相差が0に近い値をとる周波数において、インピーダンスは周波数に依存しない値をとっており、そのときの値を抵抗として扱う。

4-5-2 電気伝導度の二層モデル

土壌中の導電率はローデスらによって提起されたように、土壌中の自由水による要素と、表面水による要素からなると考えられている。それによると、電気伝導度は次式のように表すことができる。

$$ECa = ECw \theta Ts + ECs \quad (4-10)$$

ECa: 土壌の電気伝導度 [S/cm]
 ECw: 溶液の電気伝導度 [S/cm]
 ECs: 土壌表面の電気伝導度 [S/cm]
 θ : 空隙率
 Ts : 透過係数

右辺第1項が自由水中の電気伝導度を表しており、透過係数は土壌粒子によるイオンの移動経路の曲折を表している。右辺第2項が、表面水中の電気伝導度を表している。透過係数と、表面水中の電気伝導度は、溶液の濃度が変わっても、一定であると考えられており、他の条件を同じにして溶液の濃度を変化させて実験を行えば、ECs、Tsの値を知ることができる。したがって次に示す2通りの実験条件で実験を行った。

- セシウム濃度 : 1.0×10^{-1} , 5.0×10^{-2}
 2.0×10^{-2} , 1.0×10^{-2} [mol/l]
 1.0×10^{-3} , 1.0×10^{-4}
 密度 : 1.3 [g/cm³]
 空隙率 : 0.55
 温度 : 20 [°C]

2. セシウム濃度 : 1.0×10^{-1} , 5.0×10^{-1}
 2.0×10^{-2} , 1.0×10^{-2} [mol/l]
 1.0×10^{-3} , 1.0×10^{-4}
- 密度 : 1.0 [g/cm³]
 空隙率 : 0.65
 温度 : 20 [°C]

この実験より得られた電気伝導度とセシウム濃度の関係をFig. 4-3に示す。また、それぞれ塩化セシウムを加えずに蒸留水で飽和させ、他の条件を同じにして実験を行ったところ、実験1は 1.0×10^{-3} s/cm、実験2は 9.7×10^{-4} s/cmの値が得られた。これより試料中には、ベントナイトのもつ交換性陽イオンであるナトリウムイオンなど、セシウムイオンと塩素イオン以外のものも含まれていることがわかるが、以下の議論では、土壌中の溶液は、塩化セシウムの理想的な溶液であると進めることにする。

(4-8)式においてECa、 θ の値は測定よりわかっており、ECwには文献値を用いることによって表されるECaとECwの関係をFig. 4-5に示す。またこの図より求められるTs、ECsの値をTable 4-1に示す。

Table 4-1 表面水中の電気伝導度及び透過係数の値

密度 [g/cm ³]	空隙率	ECs [s/cm]	Ts
1.3	0.55	1.9×10^{-3}	4.1×10^{-2}
0.1	0.65	1.1×10^{-3}	2.7×10^{-2}

Fig. 4-3において、空隙率が0.55の試料の電気伝導度は、空隙率が0.65の試料に比べて2倍ほどの値になっている。もし試料の電気伝導度が自由水による要素が支配的であるならば、空隙率が高い方が大きな値をとるはずであり、一方、表面膜による要素が支配的であると考えれば、空隙率が小さい方が、土壌の粒子間の距離が小さくなるために、電気伝導度は大きくなるはずである。Table 4-1よりECsの値はECaの値の約90%占めており、Fig. 4-3とあわせて考えると、ベントナイト中の電気の運び手であるイオンの動きは表面水中であると結論づけることができる。

4-5-3 セシウムイオンの拡散係数

前節で行った実験の結果から、ネルンストの式より導いた(4-7)式

$$D_i = 8.93 \times 10^{-10} \frac{l T t_i}{A z_i C_i R}$$

D_i :	iイオンの拡散係数	[cm^2/sec]
T :	絶対温度	[K]
t_i :	iイオンの輸率	[—]
l :	容器の長さ	[cm]
A :	容器の断面積	[cm^2]
z_i :	iイオンのイオン価	[—]
C_i :	iイオンの濃度	[mol/cm^3]
R :	試料の抵抗	[Ω]

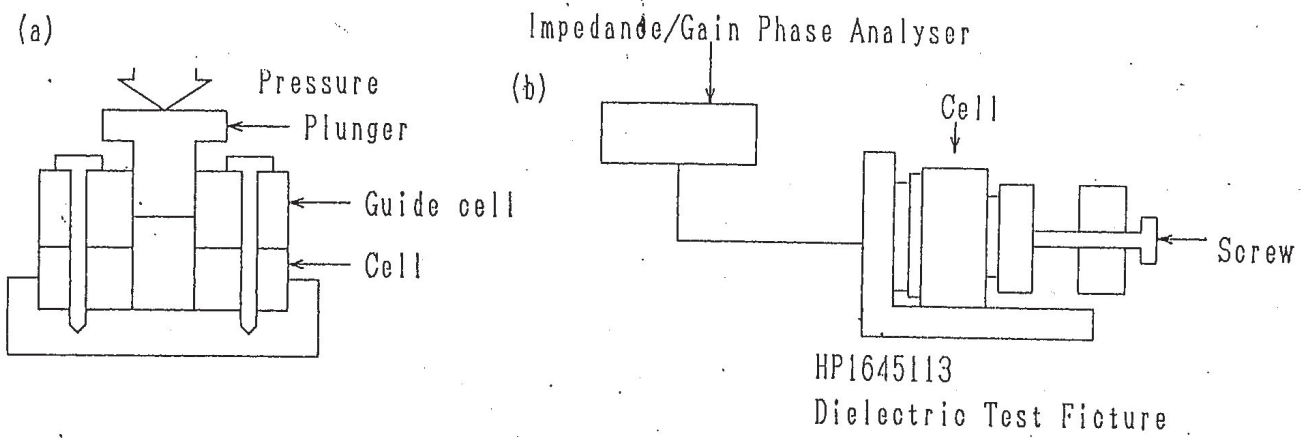
を用いて拡散係数を計算する。

ベントナイト中の溶液には Cs^+ と Cl^- 以外のイオンも含まれているので、本来輸率には、それらのイオンも含めた値を用いなければならないのであるが、それは困難であるので、溶液が理想的な塩化セシウム水溶液であると考えて、塩化セシウム水溶液中のセシウムイオンの輸率の文献値0.497を用いる。

このようにして求めた様々なセシウム濃度に対する拡散係数の値をFig. 4-6に示す。この図に見られるように、実験で得られた拡散係数はセシウムの濃度にほとんど正確に逆比例している。これは、セシウムの濃度を変えても、抵抗はほとんど変化がなかった事でもある。電気を運ぶイオンがセシウムイオンであるならば、セシウムの濃度が低いほど抵抗が大きくなるはずであり、このことから電気を運ぶイオンはセシウムイオン以外のものであったと思われる。

4-6 まとめと今後の課題

本研究において、電気伝導度法による拡散係数の測定に関する理論や、測定に用いる実験装置等の実験方法が確立された。しかし、今回の実験においては、ベントナイト中に存在するセシウムイオンや、炭素イオン以外のイオンを考慮していないので、算出した拡散係数は実際の拡散係数とはかなり異なっていると思われる。従って、ベントナイト中での特定イオンの拡散係数を調べるためには、そのイオンの実際の輸率を調べるか、あるいは、ベントナイト中に存在するのが、ほとんどそのイオンである状態にする等の工夫が必要である。そして、同時に放射性核種を用いた拡散実験を行うことなどにより、この方法で測定した拡散係数が妥当であるのかどうかをさらに検討する必要がある。



(a) Pressing device
(b) Equipments for measuring impedance

図 4-1 実験装置の一例

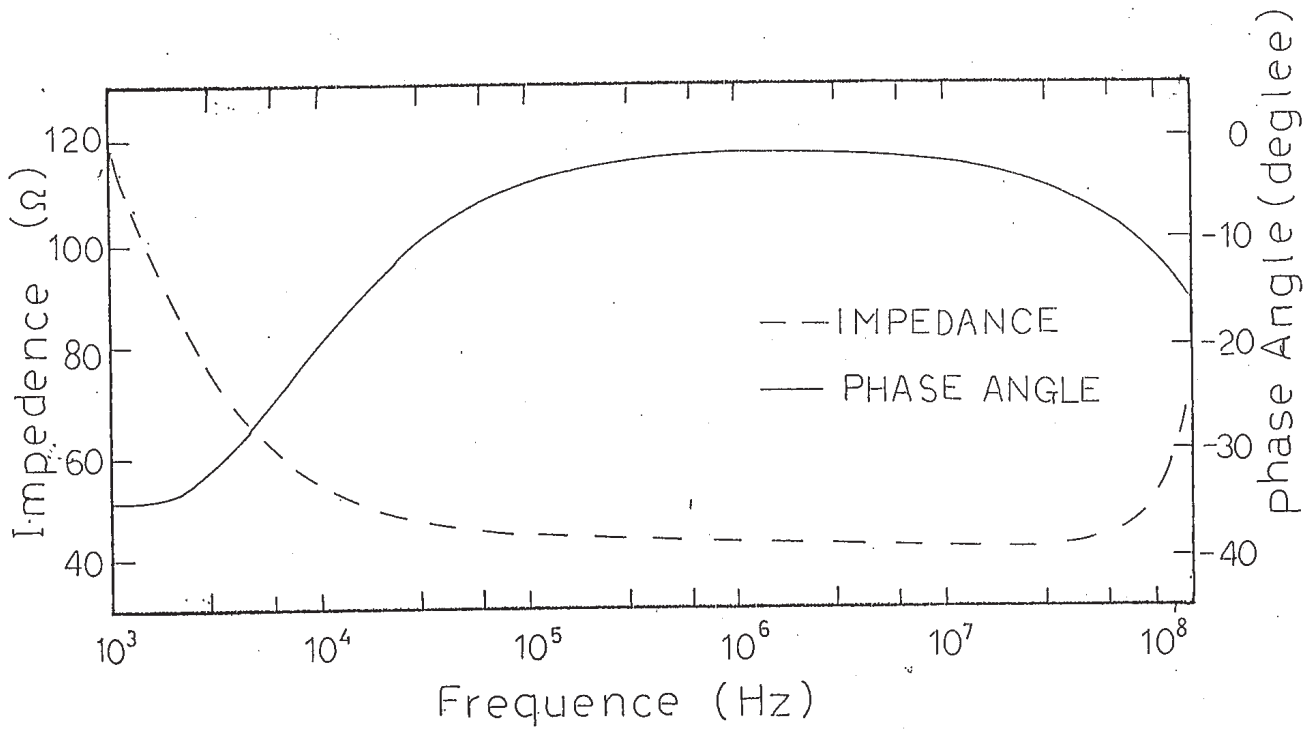


図 4-2 励起周波数に対するインピーダンス及び位相差

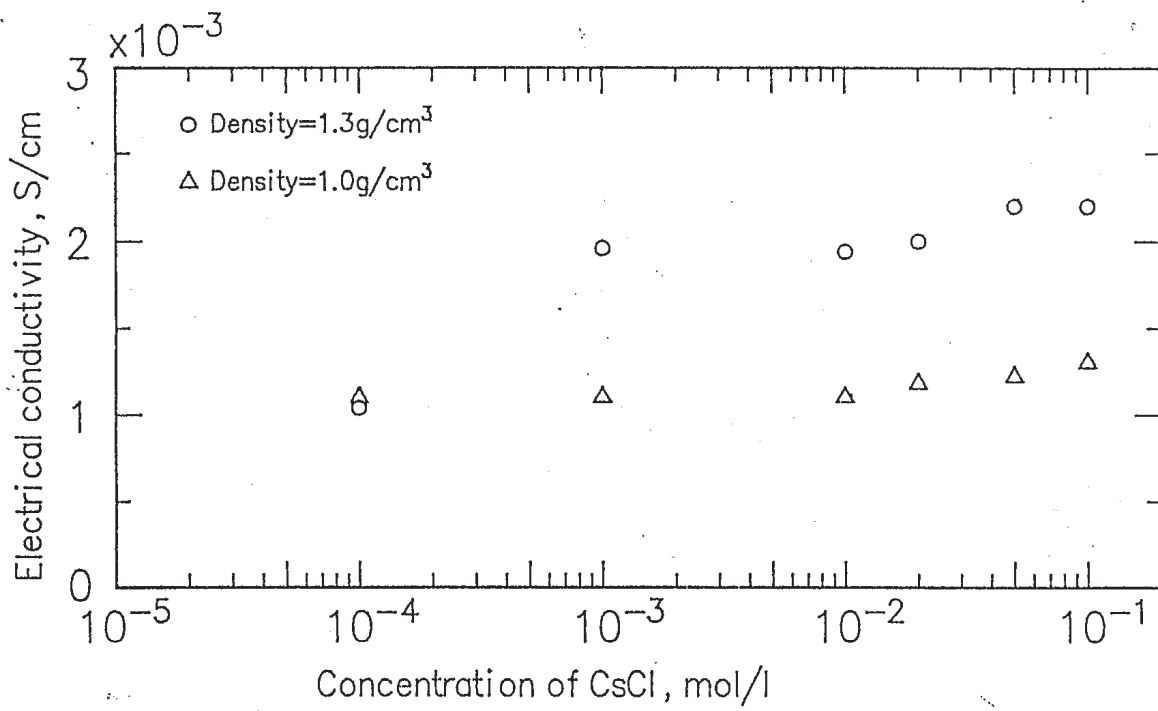


図 4-3 塩化セシウム濃度に対する電気伝導度の計算値

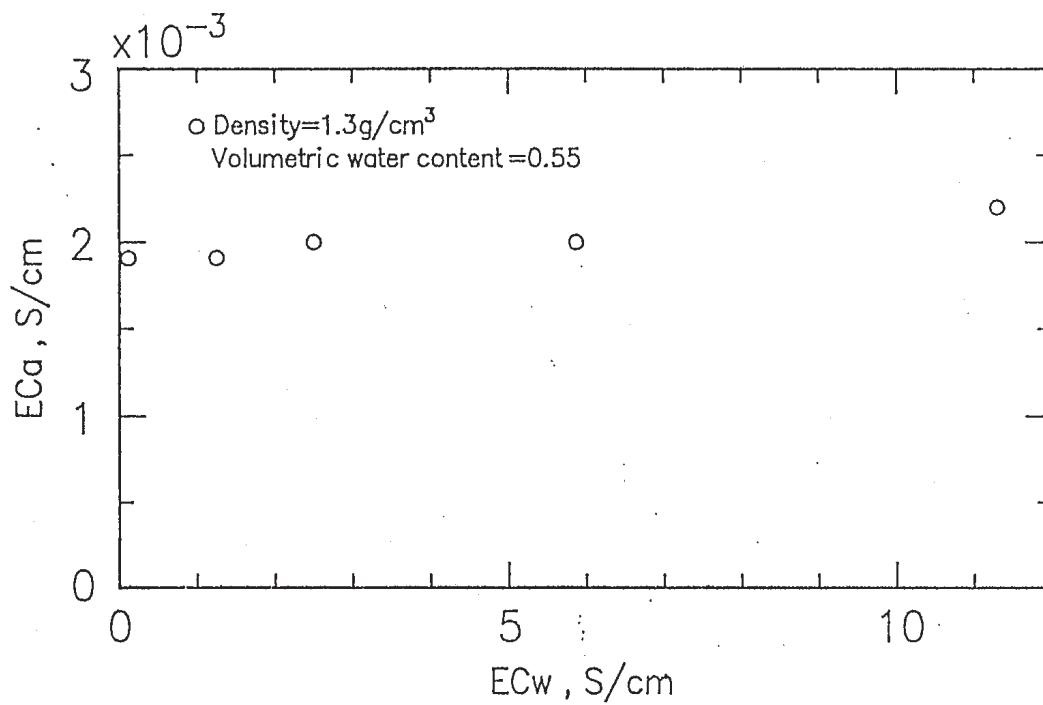


図 4-4 溶液の電気伝導度に対する試料の電気伝導度 (実験 1)

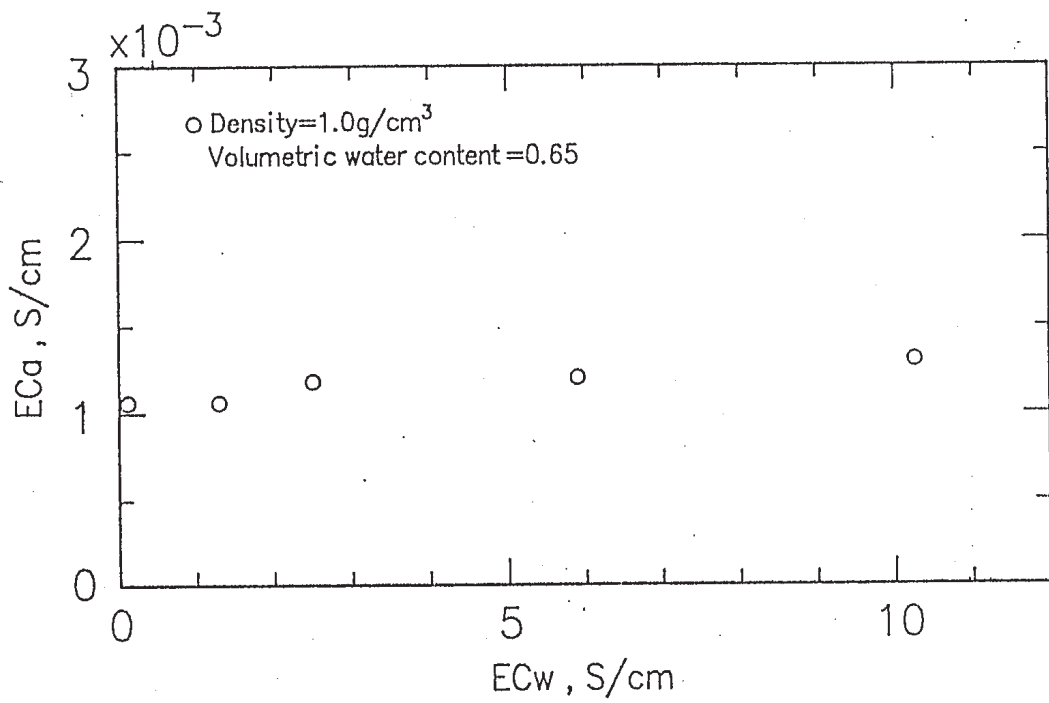


図 4-5 溶液の電気伝導度に対する試料の電気伝導度 (実験 2)

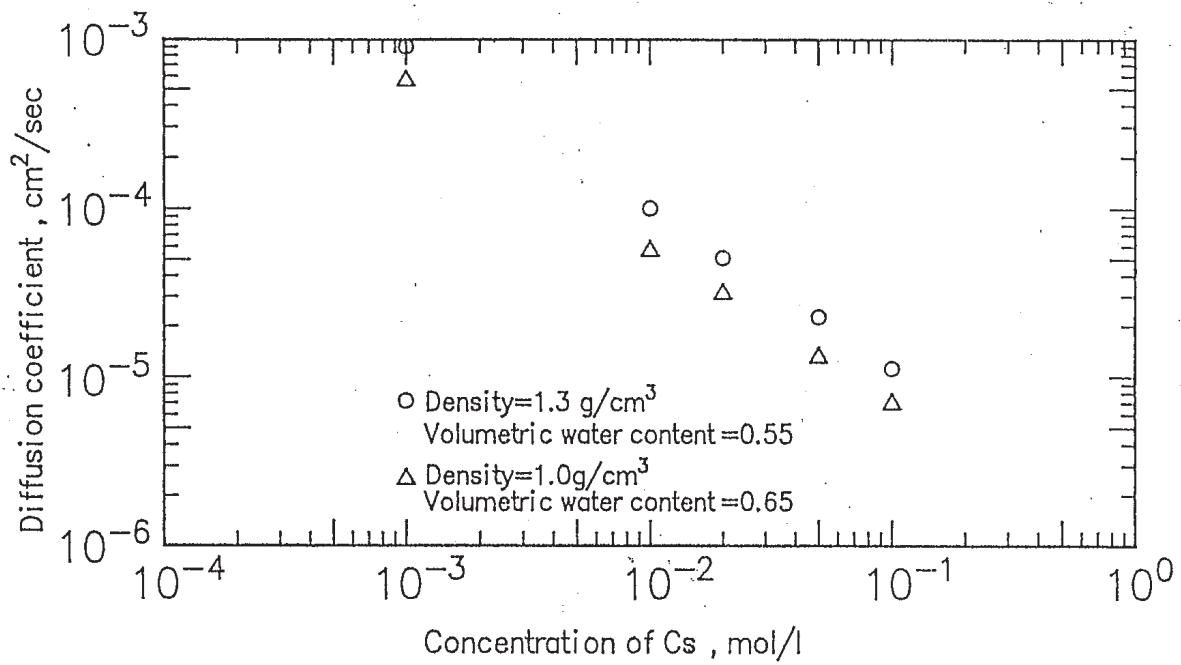


図 4-6 電気伝導度から求めた拡散係数の塩化セシウム濃度依存性