

スメクタイトへのセシウムの収着挙動†

小野寺嘉郎 ††

岩崎孝志 ††

林 拓道 ††

鳥居一雄 ††

三村 均 †††

秋葉健一 †††

1. まえがき

高レベル放射性廃棄物固化体の地層処分に際して、微小クラックなどの少ない健全な岩盤に乏しいわが国のような地層環境下では、緩衝材および埋め戻し材をはじめとする工学バリアへの依存度が高くなるものと考えられる [1]。工学バリアとしての緩衝材および埋め戻し材には、Na 型ベントナイトが有力な候補の一つに挙げられている [2]。ベントナイトは、その膨潤性から止水性が、またイオン交換能から核種の収着性が期待されるため、従来より種々のベントナイトへの放射性核種の収着性および止水性に関する報告が多数なされている [3]。

一方、ベントナイトは、上記の性質を合わせもつスメクタイトの一種であるモンモリロナイトを主成分としてはいるものの、一般にクリストバライト・オパール・石英などを含む多種鉱物の集合体の岩石であり、産地によりその性状が大幅に異なる [4, 5]。また、スメクタイト自体その珪酸塩層の陰電荷の分布状態や化学組成の違いによっていろいろな種に分類されており [6]、膨潤性やイオン収着性は種によりかなり変動することが予想される。このためスメクタイトの緩衝材としての特性を正当に評価するためには、スメクタイト群を構成する個々の種について緩衝材に求められる特性と鉱物学的性質との関係を詳細に検討する必要がある。

筆者らは、従来よりイオン交換性、膨潤性、複合体形成能等の化学的活性が顕著なスメクタイトを多機能性天然無機素材の一つとして捉え、その特異機能を利用するという観点から、工業的合成法を始め、分離・吸着材、触媒等としての利用開発研究を行っている。本研究では、緩衝材としての利用の観点から重要と思われるスメクタイトのカチオン収着性、とくに Cs⁺ の収着性と鉱物学的

性質との関係を種々の天然および合成スメクタイトについて比較検討した。

2. スメクタイトの結晶構造とイオン収着性

スメクタイトは、鉱物学的には単位層 (珪酸塩層) の構造から 2:1 型層状珪酸塩に分類され、Si-O₄ 四面体が酸素頂点を共有して六角網の目状に広がった四面体シートが 2 枚、残りの頂点酸素を向い合せて陽イオン (八面体シート陽イオン) を挟んで単位層を形成する (図 1) [7]。この約 10Å の厚さの 2:1 型層状珪酸塩層は、四面体および八面体シートの陽イオンがより価数の小さな陽イオンによって同形置換¹される結果、陰電荷 (層電荷) を帯びようになり、この陰電荷を補償するよう層間には陽イオンが配位し、珪酸塩層相互はこの層間陽イオンで結合されている。スメクタイトの場合、同形置換に基づく層電荷は同様の 2:1 型珪酸塩層を持つ雲母に比べて小さくその 1/3 程度²であるため層間の陽イオンは珪酸塩層相互を強く結合することができず、交換性であるとともに、水を配位し層間が膨潤する。また、スメクタイトは、同形置換位置や陽イオン種により少しづつ組成の異なる様々な種に分類されている [8]。図 1 の理想構造式は、先頭から順に層間陽イオン [八面体シート陽イオン] [四面体シート陽イオン] を表している。八面体シートには半単位胞当たり 3 つの陽イオン席があり、そのうちの 2/3 が陽イオンで占められ、残りの 1 つが空孔として存在する構造を持つものを 2 八面体型として、また、全ての陽イオン席が陽イオンで満たされたものを 3 八面体型スメクタイトとして各々の亜群に分類されている。

以上のように、スメクタイトは陰電荷をもつ薄層 (珪酸塩層) が積層し、マクロにみれば二次元的な空間 (層間) をもつ陽イオン交換体といえる。層間のイオン選択性は、これまでの研究から通常の陽イオン交換樹脂と同

† Sorption Behavior of Cs on Smectites, by Yoshio Onodera, Takashi Iwasaki, Hiromichi Hayashi, Kazuo Torii, Hitoshi Mimura, and Kenichi Akiba

†† 東北工業技術研究所 Tohoku National Industrial Res. Inst.

††† 東北大学素材工学研究所 Inst. for Advanced Materials Processing, Tohoku Univ.

1. 四面体シートは Si, Al, 八面体シートは 2 八面体型亜群の場合は、Al, (Fe³⁺+Mg), 3 八面体型亜群では Mg, Li 等で置換される。

2. 半単位胞あたり雲母 1 に対してスメクタイトは 0.3~0.6 eq [6] と定義されている。

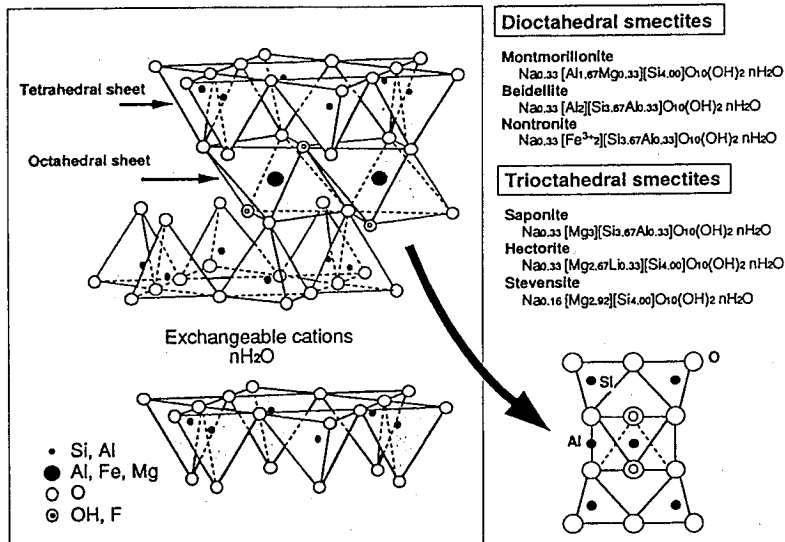


図1 Diagrammatic sketch of the structure of smectite and their ideal chemical formula.

様、イオンの価数が高く水とイオン径の小さなイオンほど高い [9, 10] とされている。しかし、図1のス멕タイトの構造をさらに詳細にみると、珪酸塩層表面および内部構造は形状選択性を発現し得る原子配列をとっている。構造上の特徴として、珪酸塩層表面には6個の酸素原子によって囲まれた半径1.3Åの凹が23.4Å²当り1個の割合で規則正しく並んでいる。珪酸塩層表面酸素六角環空き間と呼ばれるサイトである。ス멕タイトより層電荷が高く同様の2:1型膨潤性層状珪酸塩層をもつパーミキュライトでは、 NH_4^+ 等の水和力の小さなイオンが表面酸素六角環空き間に侵入すると、サイズが適合するためそれらのイオンはびたりとはまり込み、強い層電荷により層間が閉じてイオン交換され難くなることが知られている [9]。この現象はイオンの固定と呼ばれているが、ス멕タイトにおいても K^+ が層間にあるとき、加湿-乾燥を繰り返すと固定されてしまうことが報告されている [11-13]。 Cs^+ のイオン半径は K^+ に比べやや大きい、水和力はさらに小さく、同様にス멕タイト構造中に固定される可能性が高いと予想されるが、詳しくは検討されていない。

3. Cs^+ の収着性と珪酸塩層陰電荷サイトの影響 [14]

3.1 試料および実験方法

6種の2八面体型ス멕タイト(以下、2八面体型と略記)と3八面体型ス멕タイト(以下、3八面体型と略記)試料1種について検討を行った。2八面体型試料については、収着性に与える構造の影響を調べるため、八面体シートのみには陰電荷をもつもの(モンモリロナイト)から四面体シートのみにもつもの(バイデライトおよびノントロナイト)まで種々のものを選択した。表1に試料の化学組成とその値から陰イオンを $(\text{OH}, \text{F})_2\text{O}_{10}$ として求めた構造式を示す。これらの試料はいずれもX線回折ではほぼ純粋なス멕タイトであった。試料 SCa-3 と SAZ-1 の八面体シート陽イオンは主としてAlとMgであり、陰電荷が四面体シートにないためモンモリロナイト-バイデライト系列のうちモンモリロナイト端成分に近い。Bengel 31とKunipia Fは同様な組成であるが、四面体シートと八面体シートのいずれにも陰電荷をもち、モンモリロナイトとバイデライトの中間組成といえる。試料 SWa-1 と NG-1 は、いずれも第2鉄含有量が多いためノントロナイトに近いが、前者はMgも比較的多く含んでおり、ノントロナイトとモンモリロナイトの中間の鉄モンモリロナイトと鉱物学的に分類される。また、DPI-AWはLiとFを含有することを特徴とす

る3八面体型のヘクトライトである。層電荷は Bengel 31 が 0.30 とやや低いが、その他の試料は 0.44~0.48 eq./O₁₀(OH,F)₂ とほぼ同等である。全体的にこれらの試料は四面体および八面体シートの同形置換の割合が異なるという特徴を有している。

陽イオン吸着性は、試料を 1M (=mol dm⁻³) NaCl で繰り返し洗浄処理した後、透析により過剰な塩類を除去し層間カチオンを Na⁺ で飽和した試料 (以下、Na 飽和試料と略記) について調べた。反応溶液は、高レベル放射性廃棄物の地層処分において、核種が地下水に溶出するときの濃度を想定して、脱イオン水に各々 5mM の Cs、Sr、Ca および Na の塩化物塩を添加して調製した。吸着反応はこの混合金属イオン溶液 20cm³ に Na 飽和試料 50mg を添加し、密閉容器中で 25、100 および 200 °C、自生圧力下で 24 時間行った。反応後の固液を遠心分離 (10000rpm, 10min) し液相中の金属イオン濃度を原子吸光法で測定した。反応前後の濃度差より吸着量を算出した。さらに、(1) 式により平衡分配係数 ($K_{d,M}$) を算出し、それらの値から各種カチオンの吸着性を比較検討した。

$$K_{d,M} = \frac{1\text{gの固相中のMイオン量}}{1\text{cm}^3\text{の平衡溶液中のMイオン量 (cm}^3/\text{g)}} \quad (1)$$

次に、Cs⁺ 固定量の試料による違いを定量化するため、1M CsCl によりスメクタイト層間を Cs⁺ で飽和し過剰な塩を除去した試料 (以下、Cs 飽和試料と略記) を、200 °C で 24 および 168 時間空気中加熱と水熱処理を行った。これらの試料については固定されていない Cs⁺ を構造中から除去する目的で、室温で 0.5M BaCl₂ により繰り返し洗浄処理し、得られた固相と液相について、各々 Cs 含有量を求め、固相中に残留した Cs 量を Cs 固定量とし、飽和 Cs 量に対する Cs 固定量の割合を Cs 固定率とした。

3.2 結果と考察

3.2.1 Cs の特異選択吸着性

上記 5mM の混合金属イオン溶液から温度を変えて行った吸着実験結果 (表 2) では、2 八面体型試料の場合、一般に K_d 値は Cs > Ca > Sr > Na の順に大きいが、Cs⁺ 以外のイオンの K_d 値は試料や反応温度によらずほぼ一定の値を示した。しかし、Cs⁺ では高温になるほど K_d 値が低下する傾向にあり、また一定の反応温度でも K_d 値は試料により著しく異なった。Cs⁺ のみ異なった挙動を示す原因として、Cs⁺ が他のイオンより水

表 2 Observed $K_{d,M}$ for several cations

Sample	Temp. °C	$K_{d,Cs}$ (cm ³ /g)			
		Cs	Ca	Sr	Na
S _{Ca} -3	25	220	66	37	19
	100	118	50	33	18
	200	151	57	35	18
S _{AZ} -1	25	266	84	52	29
	100	185	71	33	11
	200	203	74	45	17
Bengel 31	25	77	84	42	18
	100	65	66	42	11
	200	33	50	41	0
Kunipia F	25	128	57	46	15
	100	115	51	46	14
	200	108	81	39	13
S _{Wa} -1	25	82	66	37	21
	100	86	66	35	12
	200	52	75	41	5
NG-1	25	77	66	42	20
	100	97	75	37	20
	200	66	58	50	15
DPI-AW	25	118	6	42	44
	100	102	5	33	43
	200	59	0	24	0

和の自由エネルギーが小さく、水和イオン半径も小さい、また、逆に裸のイオン半径としては大きいこととスメクタイト珪酸塩層の構造とが関係すると思われる。これらの試料の構造的違いは、主として陰電荷の位置である。試料の八面体シート陰電荷の陽イオン交換容量に占める量に対して $K_{d,Cs}$ 値をプロットすると、 $K_{d,Cs}$ 値は八面体シート陰電荷量の大きいもの、すなわち、四面体シートに陰電荷が存在する割合が小さい試料ほど高くなる傾向が認められた (図 2)。また、反応温度によっても差異がみられ、低温ほど陰電荷位置の影響が強く現れている。これらのことより、Cs⁺ のスメクタイトによる吸着性は、他のイオンに比べ特異的であり、スメクタイトの構造に影響を受けていると考えられる。

3.2.2 Cs⁺ の固定

Cs 飽和試料とその 200 °C 空気中加熱物あるいは脱イオン水を加え、密閉容器中 200 °C で水熱処理を行ったものの Cs 固定量を測定した (表 3)。Cs 固定率は試料、処理条件により異なり、16.5~53.9 だった。しかし、水熱処理では、いずれも Cs 固定量は増加し、処理時間が長いほど増加量も大きい。とくに S_{Wa}-1 と NG-1 ではそれが顕著であり、未処理物に比べ約 2 倍の固定量であった。この現象は、第 2 鉄含有量が大きい試料ほど著しいため、水熱条件下では構造中の Fe³⁺ が溶出し易く、その空孔

表1 Chemical analysis, exchangeable cations, cation exchange capacity (CEC) and structural formula of the smectite samples.

	S _{Ca} -3	S _{AZ} -1	Bengel 31	Kunipia F	S _{Wa} -1	NG-1	DPI-AW
Chemical analyses(wt.%)							
SiO ₂	54.45	53.61	55.84	56.39	46.56	43.95	53.77
TiO ₂	0.17	0.18	0.13	0.14	0.61	0.04	0.29
Al ₂ O ₃	16.10	16.19	18.87	20.49	8.30	4.54	2.73
Fe ₂ O ₃	1.42	1.37	4.17	1.83	21.65	32.15	1.14
FeO	0.05	0.06	0.11	0.37	0.10	0.00	0.07
MnO	0.03	0.09	0.01	0.00	0.02	0.01	0.03
MgO	6.38	5.05	2.04	3.14	1.96	0.87	21.73
Li ₂ O							1.70
CaO	0.70	2.61	0.67	0.47	1.85	1.97	2.71
Na ₂ O	1.15	0.58	3.01	3.18	2.27	0.00	3.06
K ₂ O	0.51	0.53	0.59	0.11	0.52	0.07	0.49
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.02
H ₂ O	18.38	20.11	13.76	14.07	15.53	17.06	12.21
Total	99.35	100.39	99.23	100.20	99.40	100.67	99.95
F							3.19
Exchangeable cations(meq./100g)							
Mg	65.7	18.1	5.9	9.0	31.6	29.6	57.5
Ca	24.2	91.4	21.5	19.0	66.6	66.5	90.5
Na	32.0	2.7	94.7	103.0	2.3	2.4	88.6
K	27.2	1.5	1.1	2.0	0.6	1.3	0.8
Total	149.1	113.7	123.2	133.0	101.1	99.8	237.4
CEC(meq./100g)	109.7	103.6	80.4	110.0	91.7	89.6	92.0
Structural formulae(eq./O ₁₀ (OH, F) ₂)							
Tetrahedral							
Si	4.00	3.99	3.93	3.90	3.74	3.57	3.92
Al	0.00	0.01	0.07	0.10	0.26	0.43	0.08
Charge	0.00	-0.01	-0.07	-0.10	-0.26	-0.43	-0.08
Octahedral							
Al	1.39	1.42	1.55	1.57	0.52	0.01	0.16
Fe ³⁺	0.08	0.08	0.22	0.10	1.31	1.97	0.06
Fe ²⁺	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00
Mn	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.55	0.52	0.21	0.31	0.16	0.03	2.24
Li							0.52
Sum	2.02	2.03	2.00	2.00	2.00	2.01	2.98
Charge	-0.49	-0.44	-0.23	-0.33	-0.17	0.00	-0.34
Interlayer							
Mg	0.15	0.04	0.01	0.02	0.08	0.07	0.13
Ca	0.06	0.21	0.05	0.04	0.16	0.17	0.21
Na	0.16	0.08	0.36	0.43	0.35	0.00	0.43
K	0.05	0.05	0.00	0.01	0.05	0.01	0.05
Charge	+0.63	+0.63	+0.48	+0.56	+0.88	+0.49	+1.16
F							0.74

が陰電荷点となった、あるいは還元されて新たな陰電荷を生じた等の理由が考えられるが、詳細は不明である。また、スメクタイト層間の Cs⁺ をイオン交換した Ba²⁺ 量は、DPI-AW でとくに大きい。この原因は DPI-AW の製造において、活性化のため Na₂CO₃ を添加していると思われ、それが Cs⁺ 交換後も少量残留し、Ba²⁺ と反応し BaCO₃ として沈澱したためと思われる。Cs 固定量も八面体シート陰電荷量が多いものほど大きくなる傾向がある(図3)。八面体シート陰電荷量の少ない試料で

は、水熱条件下で Cs 固定量が増加しているものもあるが、これは上述のように原因を異にすると考えられる。

3.2.3 Cs⁺ の吸着・固定機構

Cs 以外の Ca、Sr および Na の K_d 値は、温度やスメクタイトの種によらずほぼ一定の値を示し(3.2.1節)、通常のイオン交換樹脂と同様、1価より2価イオンの K_d 値が高く、その吸着のサイトはスメクタイト層間であると考えられる。しかし、Cs⁺ の場合はスメクタイト種により K_d 値が大きく異なり、別の吸着機構が存在すると

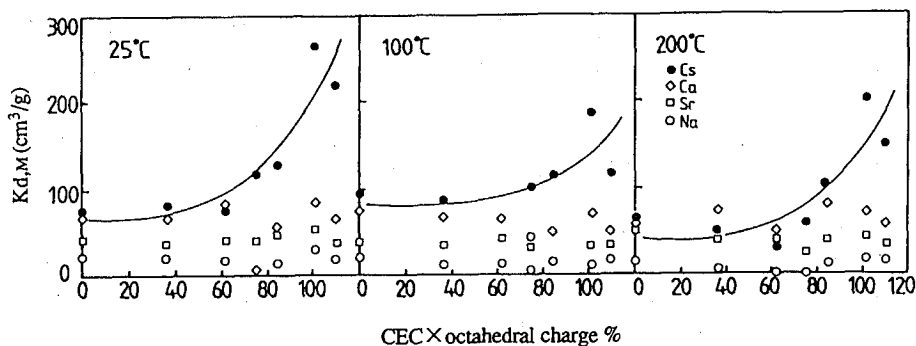


図2 Relation between $K_{d,M}$ and percent of octahedral charge to the cation exchange capacity (CEC).

表3 Amount of Cs^+ fixed into smectite samples.

Sample	Condition	Cs^+ (meq/100g)			Cs^+ fixed (%)	Ba^{2+} (meq/100g)
		Free	Fixed	Total		
$\text{S}_{\text{Ca}}-3$	UT	52.7	48.9	101.6	48.1	33.1
	A1d	55.3	50.0	105.3	47.5	34.1
	A7d	55.2	47.4	102.6	46.2	33.1
	H1d	51.0	48.9	99.6	48.9	29.1
	H7d	47.3	55.3	102.6	53.9	28.1
$\text{S}_{\text{Al}}-1$	UT	57.6	46.8	104.4	44.8	30.6
	A1d	57.3	44.5	101.8	43.7	31.7
	A7d	56.0	44.0	100.0	44.0	31.7
	H1d	51.0	48.1	99.1	48.5	30.6
	H7d	50.2	50.1	100.2	49.9	28.1
Bengel 31	UT	65.8	13.5	79.3	17.0	26.9
	A1d	68.7	14.3	83.0	17.2	28.1
	A7d	68.2	14.7	82.9	17.7	25.8
	H1d	66.9	13.2	80.1	16.5	25.8
	H7d	66.1	16.5	82.6	20.0	24.8
Kunipia F	UT	67.8	30.1	97.9	30.7	31.7
	A1d	67.0	30.1	97.1	31.0	31.7
	A7d	69.3	27.1	96.4	28.1	25.8
	H1d	63.4	27.1	90.5	29.9	33.1
	H7d	61.3	36.6	97.9	37.4	28.1
$\text{S}_{\text{Wa}}-1$	UT	71.0	16.5	87.5	18.9	37.9
	A1d	70.2	16.5	86.7	19.0	40.0
	A7d	71.9	17.3	89.2	19.4	32.8
	H1d	65.0	22.2	87.2	25.5	34.1
	H7d	60.8	28.2	89.0	31.7	32.8
NG-1	UT	71.9	17.8	89.7	19.8	59.4
	A1d	70.8	18.4	89.2	20.6	58.2
	A7d	70.2	19.2	89.4	21.5	56.1
	H1d	58.3	32.3	90.6	35.7	50.1
	H7d	56.0	33.5	89.5	37.4	43.7
DPI-AW	UT	68.8	18.4	87.2	21.1	143.3
	A1d	65.9	18.4	84.3	21.8	126.2
	A7d	66.6	19.2	85.8	22.4	143.3
	H1d	59.0	16.2	75.2	21.5	130.0
	H7d	57.8	17.3	75.1	23.0	117.9

UT=untreated; A1d, A7d=heated in air at 200°C for 24h and 168h, respectively; H1d, H7d=hydrothermally treated at 200°C for 24h and 168h, respectively.

思われる。 K_d 値とCs固定率の関係(図4)は、反応温度によらず正の相関が認められ、高温では K_d 値が減少

するものの、Cs固定率と相関しており、八面体シート陰電荷量が多い試料ほどCs+の収着量も固定量も多いとい

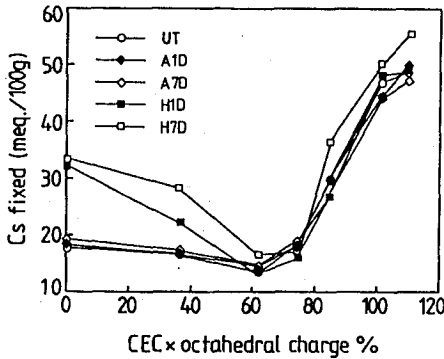


図3 Dependency of the amount of Cs^+ fixed in sample on the amount of octahedral negative charge. Symbols in legend and the experimental conditions are the same as those in Table 3.

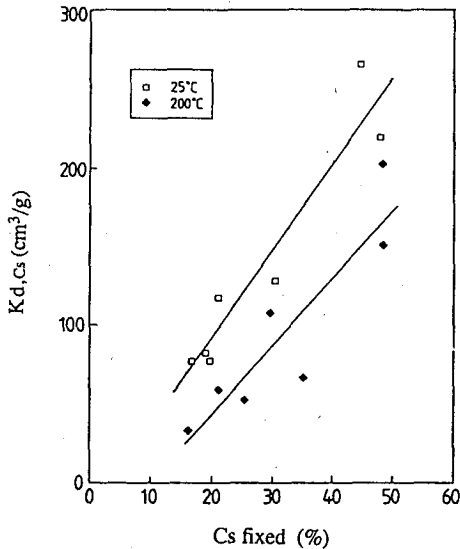


図4 Relation between $K_{d,Cs}$ and Cs^+ fixed percent.

うことができる。このように両者の測定値が直線に近いという事実は、選択性が固定のサイトと密接な関係にあることを示唆している。スメクタイト珪酸塩層表面には表面酸素六角環空き間が存在する(2.節)が、この六角環空き間の底部、すなわち八面体シートに陰電荷があれ

ば、空き間は静電エネルギー的に安定な収着・固定のサイトとなり得る。 Cs^+ のイオン半径は 1.69\AA であり、酸素に近く、かつ水和の自由エネルギーは小さく、ストークス径は 1.2\AA 程度である。そのため一旦六角環空き間に埋り込めば、そこから離脱することは困難であると考えられる。一方、四面体シートに陰電荷が存在する場合は層表面に近い場合、吸着された Cs^+ は表面酸素近傍の層間にありとくに安定したサイトは占めない。第2鉄の含有量が多い試料では、第2鉄が還元されるにせよ、あるいは溶脱されるにせよ、八面体シートに陰電荷が新たに生ずる反応に伴って、 Cs 固定量が増加すると解釈される。このような機構を考えれば、八面体シート陰電荷量が大きいものほど収着量と固定量が大きくなる Cs 収着性の特異性が説明される。また、 K_d 値も層間に吸着される部分については四面体シート陰電荷量の多い試料にみられるように Ca^{2+} と大差ない値と思われるが、固定可能なサイトが増加するにつれ、そこに収着される量が増加されるため増加するものと考えられる。また、高温で $K_{d,Cs}$ 値が低下する理由としては、水和の自由エネルギーが大きな他のイオンも高温下では脱水和が進むため、それらが六角環空き間へ侵入可能となり Cs^+ の固定を妨害しているものと考えられる。

4. 合成試料による Cs 収着性の検討

天然スメクタイトへの Cs^+ の収着性は、珪酸塩層表面酸素六角環空き間の存在とその静電環境に支配されていることが明かとなった(3.2.1~3.2.3)。そこで次に、天然スメクタイトで認められた Cs^+ の特異収着現象を水熱合成によって得た種々のスメクタイト試料を用いて検証するとともに、合成試料の Cs 収着性を、主に分配挙動および収着機構の面から天然スメクタイト試料のそれと比較検討した。

4.1 試料および実験方法

収着実験には、表4に示す4種の合成スメクタイト試料(以下、合成試料と略記)と比較のため3種の天然スメクタイト試料(以下、天然試料と略記)を供試した。合成試料は、いずれも所定比の水ガラス、 MgCl_2 および AlCl_3 の酸性混合水溶液をアルカリ水溶液に加えて生成する複合水酸化物ゲルに、必要とする NaOH 、 LiOH あるいは HF を加え、オートクレープ中 $225\sim 350^\circ\text{C}$ の自生圧力下で2~24時間水熱処理をして得た。また、天然試料として米国Clay Minerals Society発行の標準試料を水篩により分級した $2\mu\text{m}$ 以下のフラクションを用い

表 4 Smectite samples examined.

Sample	Structural formula on the basis of $O_{20}(OH,F)_4 \cdot nH_2O$	Species	CEC (MB ads.) (meq./100g)
M36	$Na_{0.60}[Si_{8.00}][Al_{3.40}Mg_{0.60}]$	Montmorillonite, Syn., 350°C, 24h	64
Scr-3	$Na_{0.98}[Si_{8.00}][Al_{2.74}Fe^{3+}_{0.16}Mg_{1.10}]$	Montmorillonite, California	110
M41	$Na_{0.60}[Si_{7.40}Al_{0.60}][Al_{4.00}]$	Beidellite, Syn., 350°C, 24h	48
D360	$Na_{0.94}[Si_{7.96}Al_{0.04}][Mg_{5.36}Li_{0.34}]$	Hectorite, Syn., 225°C, 2h	88
DPI-AW	$Na_{0.84}[Si_{7.84}Al_{0.16}][Mg_{4.48}Li_{1.04}Al_{0.32}Fe^{3+}_{0.12}]$	Hectorite, Illinois	92
SPD13	$Na_{1.10}[Si_{6.94}Al_{1.06}][Mg_{5.98}]$	Saponite, Syn., 300°C, 3h	110
Sapca-3	$Na_{0.58}[Si_{7.28}Al_{0.72}][Mg_{5.92}Fe^{3+}_{0.12}]$	Saponite, California	83

た。実験には上記の合成および天然試料を、1M NaCl で反復洗浄処理し層間イオンを Na^+ で飽和した Na 飽和試料を用いた。なお、吸着水量を一定に保持するため、試料は全て飽和 NH_4Cl 水溶液の入った密封容器中に 2 日間以上静置したものを使用した。試料の化学組成は、蛍光 X 線法と湿式分析法を併用して求め、化学分析値より構造式を算出した。また、カチオン交換容量 (CEC) はメチレンブルー (MB) 吸着量より求めた。

吸着実験は、全てバッチ法により行った。スメクタイト試料 50mg を予め ^{137}Cs でスパイクした $CsNO_3$ 水溶液 15cm³ と 30cm³ 容量のテフロン製密封容器中、25°C で一定時間振とう接触させた。所定時間振とうしたのち、10000 rpm、10 分間の遠心分離により固-液分離後、さらに上澄み液を一定容分取しメンブランフィルター (孔径 0.1 μ m) によりろ過した。反応前後のろ液中の γ 放射能を井戸型 NaI(Tl) シンチレーションカウンターで測定し、次の (2) および (3) 式からそれぞれ分配係数 K_d (cm³/g) および吸着率 R (%) を算出した:

$$K_d = \frac{A_o - A_f}{A_f} \cdot \frac{V}{m} \quad (2)$$

$$R = \frac{A_o - A_f}{A_o} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 A_o および A_f (cpm/cm³) は反応前後の溶液中の γ 放射能、 V (cm³) は溶液の容積および m (g) はスメクタイト試料の重量である。トレーサーとしての ^{137}Cs は、Amersham 社製を使用した。 K_d の測定では、溶液中の Cs 初期濃度は 7.5×10^{-5} M、イオン強度を 0.1 とし HNO_3 - $NaNO_3$ - $NaOH$ 水溶液で初期 pH を調整し

た。また、地層処分時の地下水の pH が 7~9 と予想される [15] ことから、 Cs^+ の吸着等温線は H_3BO_3 - $NaOH$ 緩衝液で pH8.0 に調整した水溶液中の Cs 初期濃度を 10^{-4} ~ 10^{-2} M の範囲で変化させて、試料への平衡吸着量を求めて作製した。なお、ブランク実験により使用容器の器壁などへの ^{137}Cs の吸着がないことを確かめた。

4.2 結果および考察

4.2.1 吸着速度

種々のスメクタイト試料に対する Cs^+ の吸着速度の測定結果を図 5 に示す。合成試料 M36 を除き他の試料ではいずれも Cs 吸着率は振とう開始後 1~2 時間以内にほぼ一定となり、スメクタイト種による吸着速度の差はみられない。このように Cs^+ の吸着速度が比較的速度いことは、モンモリロナイト珪酸塩層間への Cs^+ の拡散活性化エネルギーが約 6 kcal/mol [16] と純水中のそれとあまり差がないことから、膨潤性を有する本実験試料の場合も層間への Cs^+ の拡散が容易なためと考えられる。以下の実験では、これらの結果を考慮し 24 時間振とう後の吸着量を平衡吸着量とみなした。

4.2.2 K_d 値の pH 依存性

緩衝材の重要な役割は、水の移動の抑制とともに放射性核種の移行を遅らせることにあり、地質学的固体試料と水との間の K_d 値は、地質環境下での放射性核種の移行評価の指標として用いられている [17, 18]。図 6 に各種スメクタイト試料について測定した Cs^+ の平衡分配係数 $K_{d,Cs}$ と平衡 pH (pHeq) の関係を示す。 $K_{d,Cs}$ 値は、いずれの試料についても pHeq の上昇に伴い増加する。 $K_{d,Cs}$ の pH 依存性は、酸性領域では大きい、弱酸性~pH9 の領域では小さく、pH>9 では一定となる傾向を

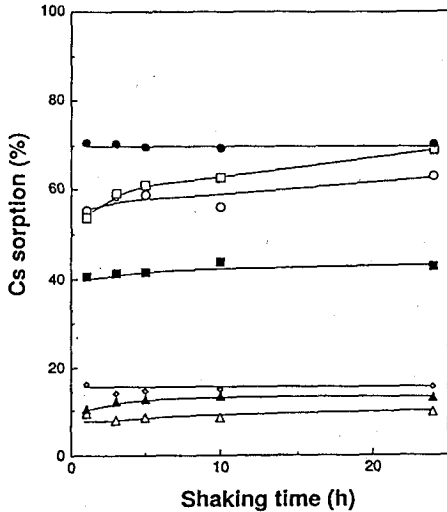


図5 Effect of shaking time on Cs-sorption. □ M36, ● S_{Ca-3} , ○ M41, △ D360, ■ DPI-AW, ◇ SPD13, ▲ Sap_{Ca-3}

示す。M36、M41 および S_{Ca-3} などの 2 八面体型試料の $K_{d,Cs}$ 値は、同一 pH_{eq} でのその他の 3 八面体型試料のそれに比べ約 10~60 倍と大きく、種により Cs^+ の選択吸着性に大きな差が認められた。このような種による選択性の差は、 Sr^{2+} の吸着 (図 7) では少なく、合成試料についても Cs 吸着の特異性が確認された。

一般に K_d 値は、試料粒子径、核種濃度および共存イオンなどの物理・化学的条件によりその値が時には数倍も変化する [17] [19] が、痕跡濃度領域で測定した地質試料への Cs^+ および Sr^{2+} の K_d 値は、多くの場合、試料の CEC 値と傾き 1 の直線関係にあることが知られている [20] [21]。確かに図 6 の天然試料 S_{Ca-3} 、DPI-AW、 Sap_{Ca-3} の $K_{d,Cs}$ 値は、pH によらず CEC の大きな試料ほど大きい、合成試料では両者の間に全く相関がみられない。とくに、2 八面体型の合成試料 M41、M36 の場合、CEC 値がそれぞれ 48、64 meq/100g と天然試料 S_{Ca-3} の 110 meq/100g の約 1/2 であるが、 $K_{d,Cs}$ 値は同等あるいは高 pH 領域では逆に数倍も大きい。粘土鉱物への微量 Cs の吸着では、格子面間隔、飽和カチオン種および共存イオン等 [22-24] の影響が大きいことが知られており、吸着性は反応条件に依存し易いことが示唆される。しかし、本研究の場合、飽和カチオン種および吸着時の外的条件等が同じであることから、その主たる原因は、試料粒子破面あるいは珪酸塩層端面の

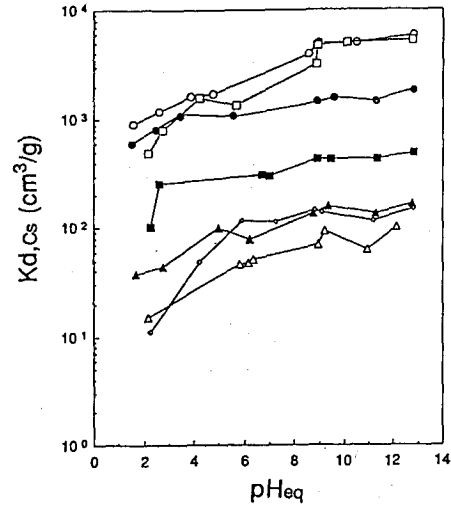


図6 Effect of equilibrium pH on $K_{d,Cs}$ for Na^+ -saturated smectite samples. □ M36, ● S_{Ca-3} , ○ M41, △ D360, ■ DPI-AW, ◇ SPD13, ▲ Sap_{Ca-3}

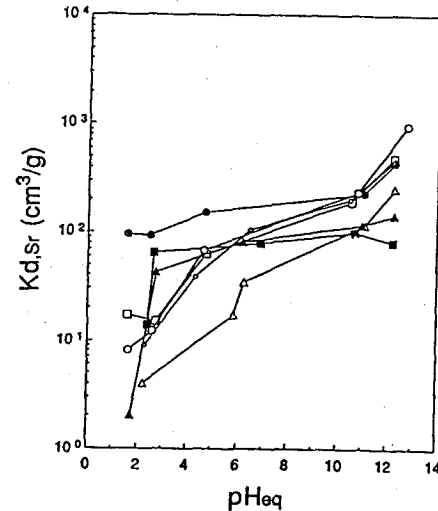


図7 Effect of equilibrium pH on $K_{d,Sr}$ for Na^+ -saturated smectite samples. □ M36, ● S_{Ca-3} , ○ M41, △ D360, ■ DPI-AW, ◇ SPD13, ▲ Sap_{Ca-3}

broken bond 由来の変異電荷 [25] によるものと考えられる。すなわち、試料粒子の破面あるいは珪酸塩層端面には Si-O-、Al-O- 等の broken bond が存在し、酸性

溶液中では H^+ を配位し静電的に中和されているが、その静電的バランスは接触溶液の pH などの外的条件に影響されて変化し、弱酸性ないし中性からアルカリ性溶液中では H^+ の解離反応が進行し、粒子表面に陰電荷 (変異電荷) が生ずる。つまり、pH の上昇に伴う $K_{d,Cs}$ および $K_{d,Sr}$ 値の増加現象は、同形置換による珪酸塩層の陰電荷 (一定電荷) にこの変異電荷量に相当する収着量がプラスされた結果と推定される。また、 $K_{d,Cs}$ および $K_{d,Sr}$ 値の pH 依存性は天然試料に比較し合成試料の方が大きい傾向にあるが、これは変異電荷の寄与が合成試料においてより大きいと思われる。すなわち、合成試料のスメクタイトに帰属される XRD ピークは、一般に天然試料のそれに比べかなりブロードであり [26]、生成スメクタイトの粒子径は天然物に比べかなり小さいと推定される。粒子径が小さくなるほど総表面に対する破面あるいは端面の寄与が大きい、つまり変異電荷の寄与が相対的に大きくなるためと考えられる。

Cs 収着時の溶液の初期 pH (pH_{ini}) と 24 時間振とう後の pH_{eq} の関係を図 8 に示す。全てのスメクタイト試料について pH 緩衝能が認められ、 pH_{ini} 1.5~6 では pH_{eq} は pH_{ini} よりも高く、 $pH_{ini} > 8$ では pH_{eq} は逆に低くなる。アルカリ性領域での pH 緩衝能に比べ酸性領域でのそれはスメクタイト種による差が大きく、2 八面体型よりも 3 八面体型試料の方が緩衝作用が大きい傾向にある。また、 pH_{ini} が 11 近傍ではいずれの試料の pH_{eq} も一旦 8.7~9.0 の非常に狭い範囲で一定となったのち、再び上昇しているが、この現象が何に起因しているのか詳細は不明である。

4.2.3 Cs 収着におよぼす構造内陰イオンの影響

図 6 から明らかなように、合成 3 八面体型試料の Cs^+ に対する選択性は 2 八面体型試料に比べ乏しい。図 9 は、八面体シート陰電荷量が Cs 収着量を規制するとして測定値をプロットしたものである。八面体陰電荷の少ないサポナイトは Cs 収着量が少なく、天然の 2 八面体型試料の結果と整合的であるように思える。しかし、八面体陰電荷の多いヘクトライト試料でも Cs 収着量は小さく、2 八面体型と 3 八面体型スメクタイトの Cs 収着性を規制する他の原因が存在すると考えられる。この原因を考察するため、構造中の OH を F で置換した合成試料について Cs 収着量および固定量の測定を行った。結果を図 10 に示したが、サポナイトとヘクトライト試料のいずれも F 置換量が増すにつれ、 Cs 収着量および固定量が増した。表面酸素六角環空き間底部に存在する OH あるい

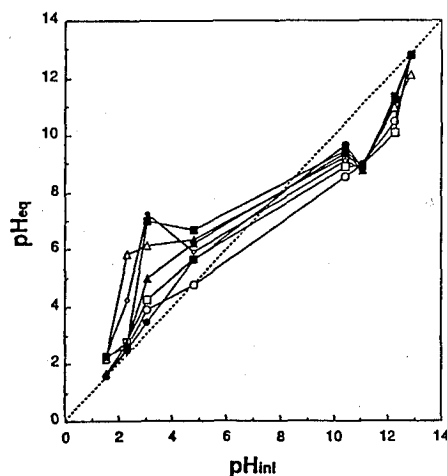


図 8 Relationship between pH_{eq} and pH_{ini} .
□ M36, ● S_{Ca-3} , ○ M41, △ D360, ■ DPI-AW, ◇ SPD13, ▲ Sap_{Ca-3}

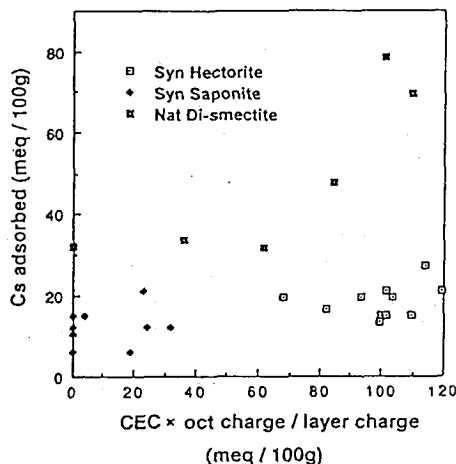


図 9 Comparison of the amounts of Cs^+ sorbed on natural dioctahedral and synthetic trioctahedral smectites (5 mM of Cs^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} and Na^+ mixed solution, 25 °C, 24h.)

は F が Cs^+ の収着性に影響を与えているわけである。3 八面体型スメクタイトでは、六角環底部の OH の向きは c 面に対し垂直であるが、2 八面体型では OH 面が傾い

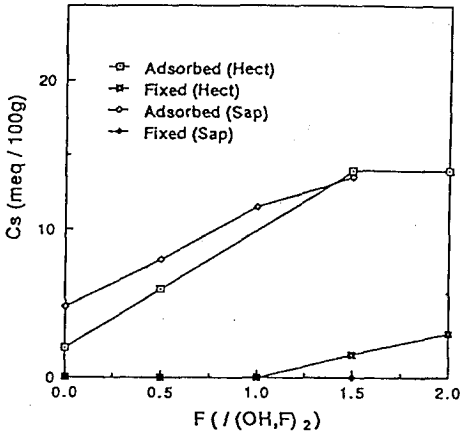


図10 Effect of F in synthetic trioctahedral smectites on Cs⁺ sorption and fixation.

ている [27]。このため3八面体型スメクタイトでは2八面体型に比べOH基のH⁺が六角環に侵入したイオンにより強い反発力として働き、Cs⁺の吸着・固定をより困難にしていると考えられる。このことは、図6において3八面体型試料のうち構造内水酸基の一部がFにより置換されている(表1)天然ヘクトライト試料DPI-AWの K_d, C_s 値が比較的大きく2八面体型試料との中間的な値を示す原因にもなっていると考えられる。

4.2.4 吸着機構および K_d 値の濃度依存性の予測

吸着機構を知るため、25℃における種々のスメクタイト試料に対するCs⁺の吸着等温線を求めた(図11)。いずれの吸着系についても、Cs⁺吸着量は平衡溶液中のCs⁺濃度とともに増加し、ある平衡濃度以上で飽和する傾向がみられる。等温線の型はいずれもLangmuir型[28]に近い。Langmuir吸着等温式[29]は、(4)式のように表わされる；

$$Q_{eq} = Q_{max} C_{eq} \frac{K}{1 + K C_{eq}} \quad (4)$$

ここで、 Q_{eq} (mmol/g)は平衡吸着量、 C_{eq} (mol/dm³)は溶液中のCs⁺の平衡濃度、 Q_{max} および K はLangmuir定数であり各々飽和吸着量および吸着平衡定数である。(4)式を変形して(5)式が得られる；

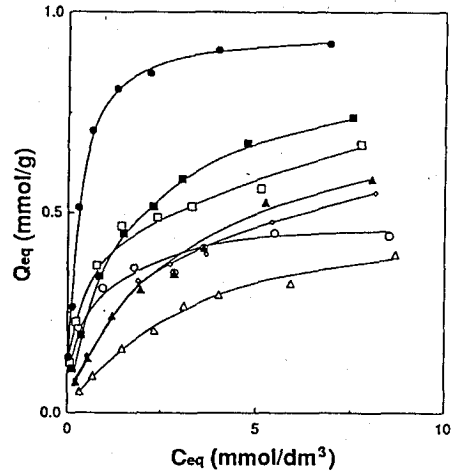


図11 Sorption isotherms of Cs⁺ for smectite samples at 25°C. □ M36, ● S_{Ca}-3, ○ M41, △ D360, ■ DPI-AW, ◇ SPD13, ▲ SapCa-3

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{K Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} C_{eq} \quad (5)$$

すなわち、 C_{eq} に対し C_{eq}/Q_{eq} をプロット(Langmuir plot)して直線が得られる場合、(4)式が適用できる。また、その直線の C_{eq}/Q_{eq} 軸との切片と勾配よりそれぞれ $1/K Q_{max}$ と $1/Q_{max}$ を求め、 Q_{max} と K が算出できる。25℃、pH 8.0におけるCs⁺吸着結果は、いずれの系についても C_{eq} と C_{eq}/Q_{eq} との間に良好な直線関係が認められる。このことから、溶液中のCs⁺はスメクタイト粒子表面の吸着サイトへ単分子的にイオン交換吸着されたものと考えられる。Langmuir plotより最小二乗法により求めたLangmuir定数、 Q_{max} および K の値を表5にまとめた。

一方、 K_d は、定義により固相中および液相中のCs⁺の平衡濃度の比として、(6)式で与えられる；

$$K_d = \frac{Q_{eq}}{C_{eq}} \quad (6)$$

(6)と(4)式から、 K_d と C_{eq} の関係式は以下のようになる；

表 5 Langmuir constants (Q_{max} , K) and relations between K_d and C_{eq} for Cs^+ -sorption.

Sample	pH eq	$Q_{max}(mmol/g)$	K	Relations
M41	8.0	0.465	2.21×10^3	$K_d = 1.03 \times 10^3 / (1 + 2.21 \times 10^3 C_{eq})$
M36	8.0	0.680	1.47×10^3	$K_d = 1.00 \times 10^3 / (1 + 1.47 \times 10^3 C_{eq})$
SCa-3	8.0	0.962	3.70×10^3	$K_d = 3.56 \times 10^3 / (1 + 3.70 \times 10^3 C_{eq})$
D360	8.0	0.529	3.05×10^2	$K_d = 1.61 \times 10^2 / (1 + 3.05 \times 10^2 C_{eq})$
SPD13	8.0	0.680	4.72×10^2	$K_d = 3.21 \times 10^2 / (1 + 4.72 \times 10^2 C_{eq})$
DPI-AW	8.0	0.840	8.21×10^2	$K_d = 6.90 \times 10^2 / (1 + 8.21 \times 10^2 C_{eq})$
Sap Ca-3	8.0	0.758	3.74×10^2	$K_d = 2.83 \times 10^2 / (1 + 3.74 \times 10^2 C_{eq})$

$$K_d = \frac{K Q_{max}}{1 + K C_{eq}} \quad (7)$$

両辺の対数をとると;

$$\log K_d = \log(K Q_{max}) - \log(1 + K C_{eq}) \quad (8)$$

となり、ここで $C_{eq} \rightarrow 0$ とした場合、 $\log K_d$ は一定値に近ずき、 $C_{eq} \rightarrow \infty$ とした場合には $\log K_d$ と $\log C_{eq}$ の間には傾き-1の直線関係が得られる。なお、 $K_d = 1$ の場合、横軸との切片は Q_{max} となる。Langmuir 定数を(8)式に代入して求めた K_d と C_{eq} の関係式を表5に併記した。Langmuir plotの結果より、pH 8での Cs^+ の吸着反応がイオン交換が支配的であるとすると Q_{max} はカチオン交換容量(CEC)に相当するはずである。 Q_{max} 値は、いずれの試料についても CEC 値(表4)よりも小さいが、両者の差は2八面体型試料では2~9%と僅小であるのに対し、3八面体型試料では DPI-AW を除き24~45%とかなり大きい。また、同一の Q_{max} に対する K の値も2八面体型の方が3八面体型試料の約4~5と大きく(図12)、ここでもスメクタイト種による Cs 吸着の特異性が認められる。

K_d と C_{eq} の関係式(表5)を図示したのが図13である。 K_d 値の C_{eq} 依存性についてみると、 K_d 値は概ね $C_{eq} < 10^{-5} \sim 10^{-3}$ M で一定となり C_{eq} に依存しなくなる。また、2八面体型試料では K_d 値が一定となる C_{eq} は3八面体型試料よりも1桁ほど低く、かつ K_d 値はかなり大きい。一方、 $C_{eq} > 10^{-3} \sim 10^{-2}$ M の高濃度域では C_{eq} と K_d の関係は傾き-1の直線関係となり、種による差は小さくなる。以上のように、予め Langmuir 定数を算出しておくことにより、 Cs 吸着における K_d 値の濃度依存性が評価でき、任意の Cs 濃度での K_d 値が推定可能である。

(8)式に基づき吸着等温線を解析して求めた推定 K_d 値と、図6の $pH_{eq} - K_d, Cs$ 関係図で pH8 に内挿して求めた実測 K_d 値との関係を図14に示す。2種の合成2

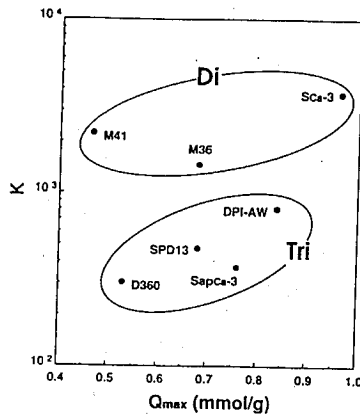


図 12 Relationship between K and Q_{max}

八面体型試料を除けば、両者の間にはほぼ勾配+1の直線関係が成立する。これに対し、試料 M41 および M36 の実測 K_d 値は推定値よりもかなり大きい。この原因は、今のところ明らかではなく、今後さらに詳細な検討を行う予定である。

5. まとめ

スメクタイトの Cs 吸着性と構造との関係を種々の天然および合成試料について検討した。結果をまとめると以下のようになる:

1. それぞれ 5mM の Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} および Na^+ を含む等濃度金属イオン混合溶液を用い、液固比を $20cm^3/50mg$ とし、24 時間反応させて測定した K_d 値は、一般に $Cs^+ > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Na^+$ の順に高く、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} および Na^+ については試料、反応温度によらずほぼ一定の値を示した。しかし、 Cs^+ の場合、高温になるほど低下

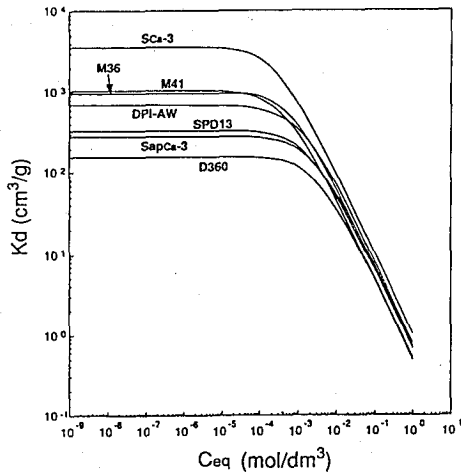


図 13 Concentration dependence of K_d for Cs^+ in smectite samples.

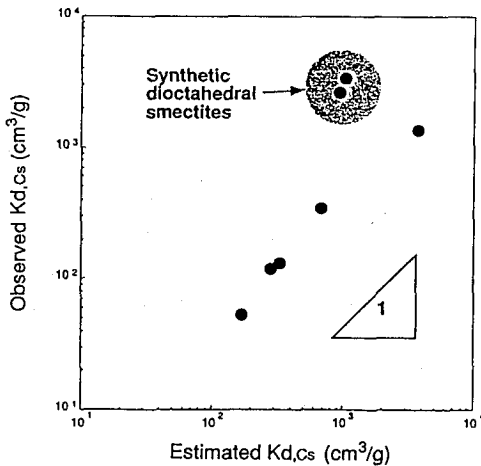


図 14 Correlation between observed and estimated K_d values.

する傾向が認められ、八面体シート陰電荷量が多いものほど高い値が得られた。

2. Cs 飽和試料で求めた Cs 固定量は、 K_d 値と同様に八面体シート陰電荷量が多いものほど大きい。
3. 第 2 鉄を多量に含有する試料は、水熱条件下で Cs 固定量が増大する。また、構造内の F 含有量が多い試料ほど Cs 収着量および固定量が増大する。

4. このようなスメクタイトの Cs^+ に対する収着の特異性は、八面体シートに陰電荷が存在する珪酸塩層表面酸素六角環空気を Cs^+ の収着、固定のサイトであると考えれば説明することができる。
5. pH 8、25 °C において測定した Cs^+ の収着等温線は、いずれのスメクタイト種についても Langmuir の吸着等温式で近似できる。また、収着等温線を解析して求めた Langmuir 定数より K_d 値の濃度依存性が推定可能であった。

6. 参考文献

- [1] 岡島, 他: 陸地処分工学バリア, RWM-87009, p.116, 日本原子力学会; 放射性廃棄物研究連絡会 (1987).
- [2] Hodges, F. N., et al.: *Radioactive Waste Management V*, p.641 (1982).
- [3] 例えば, a) 菅野: “高レベル廃棄物処分における緩衝材の役割と性能; 緩衝材に関する資料調査”, p.294 (1988); b) 三村: 東北大学核理研研究報告, 23, p.88 (1990).
- [4] 近藤: 粘土科学, 21, 1 (1981).
- [5] Grim, R. E., and N. Guven: *Developments in Sedimentology 24; BENTONITES*, p.248, Elsevier (1978).
- [6] 白水: “粘土鉱物学”, p.154, 朝倉書店 (1988).
- [7] Grim, R. E.: *Clay Mineralogy*: 2nd Ed. (1969).
- [8] van Olphen, H.: *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*; 2nd Ed, p.64-68, Wiley-Interscience(1977).
- [9] 岩生, 他: “粘土の事典”, p.442-445, 朝倉書店 (1985).
- [10] 小野寺: 日本鉱業会誌, 95, 857 (1979); 97, 33 (1981).
- [11] Horvath, I., and I. Novak: *Proc. Intern. Clay Conf.*, 185 (1975).
- [12] Plancon, A., et al.: *Proc. Intern. Clay Conf.*, 45 (1978).
- [13] Maes, A., et al.: *Clays Clay Min.*, 33, 251 (1985).
- [14] 岩崎, 他: 東北工試報告, 24, 19 (1991).
- [15] Hang, P. T., and G. W. Brindley: *Clays Clay Miner.*, 18, 203 (1970).
- [16] Lai, T. M., and M. Mortland: *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 25, 353 (1961).
- [17] Inoue, Y., and S. Morisawa: *J. Nucl. Sci.*

Technol., **18**, 524(1976).

[18] Bachhuber, H.: *Nucl. Technol.*, **59**, 291 (1982).

[19] Erten, H. N.: *Radiochim. Acta*, **44/45**, 147 (1988).

[20] Akiba, K., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **26**, 1130 (1989).

[21] Akiba, K., and H. Hashimoto: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **27**, 275 (1990).

[22] Tamura, T., and D. G. Jacobs: *Health Physics*, **2**, 391 (1960).

[23] Sawhney, B. L.: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **31**, 181 (1967).

[24] Sawhney, B. L.: *ibid.*, **30**, 565 (1966).

[25] [6] に同じ, p.36-42.

[26] 岩崎, 鳥居: *岩鉱学会誌*, **83**, 160 (1988).

[27] Bleam, W. F.: *Clays Clay Miner.*, **38**, 527 (1990).

[28] 近藤, 他: “化学セミナー 16; 吸着の科学”, p.114-116, 丸善 (1991).

[29] Boyd, G. E. et al.: *J. Chem. Soc.*, **69**, 2818 (1947).