

ベントナイト中の水の熱力学的性質†

鳥養祐二 ††

佐藤正知 ††

大橋弘士 ††

1. はじめに

地層処分安全解析の一環として、工学障壁材からの核種放出挙動を予測するためには、ベントナイト中の核種や腐食に関与する化学種の移行過程のモデル化、溶解度の評価、地球化学計算コードの適用条件の特定が必要とされる。これらの核種や化学種はベントナイト中の水を介して移行することが考えられるため、ベントナイト中の水の特性を明らかにすることが重要となる。

緩衝材中には、層間水、吸着水、微細な間隙の内壁付近の水、間隙中央部の水等の種々の異なる特性を有する水の存在が考えられる [1]。また、ベントナイト中の水の熱力学的性質に関しては、Kahr 等 [2] の報告がある。Kahr 等は膨潤圧を測定し、これより純水に対する相対蒸気圧を計算し、熱力学データを得ている。また、吸着量と相対湿度の関係から得た熱力学データを比較し、両者の結果は良く一致したと報告している。Carlsson [3] はベントナイト中の間隙水の物理的状態の変化を NMR で検討しているが、特に、水の状態を明らかにするには至っていない。

本研究では、核種移行過程を解明する一環として、蒸気圧法により、ベントナイト及びベントナイトの主成分であるモンモリロナイト中の水の熱力学的特性を決定した。また、X 線回折法によりモンモリロナイト底面間隔の測定を行った。熱力学的データと X 線回折法による測定結果を比較し、異なる特性を有する水の存在と、水の存在割合について検討した。

2. 実験

2.1 試料の調製

試料としてクニゲル V1 及び MX-80 を、Na-モンモリロナイトとしてクニビア-F を用いた。これらの粉末を、

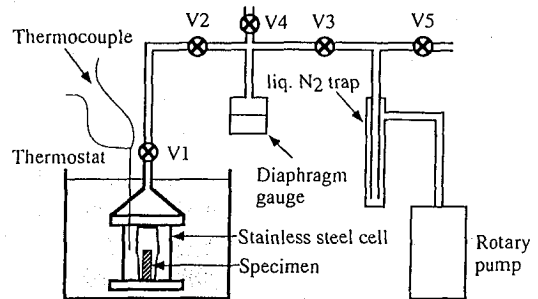


図1 Schematic diagram of experimental apparatus for vapor pressure measurement

378K で 24 時間乾燥した後、圧縮器具で円柱状に成型し、アクリル製膨潤器具に入れ、ステンレスフィルターを介して蒸留水と接触させた状態で減圧にして気体を放出させた後、平衡になるまで水と 30 日間接触させた。クニゲル V1、MX-80 およびクニビア-F の乾燥密度はいずれも $1.76 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ であった。また初期含水率は、クニゲル V1 で 20.3%、クニビア-F で 22.9%、MX-80 で 18.1% であった。これを直径 20mm、厚さ 1.0mm に切り出し円盤状とし、蒸気圧測定用の試料とした。

また、円盤状の試料をそのまま試料取り付け部に装着し、含水率の変化にともなうモンモリロナイトの底面間隔を Mac Science 社製 MXP³ X 線回折装置を用いて測定した。2 θ が 2 から 10° までの範囲を 5 分以内に測定した。この程度の測定時間では、ピークの形状の変化は見られず、測定中に含水率の変化が事実上ないことを確認した。

2.2 蒸気圧測定

蒸気圧測定装置の概略を図 1 に示す。また、試料を入れるセルの構成を図 2 に示す。試料を入れたセルを恒温槽に入れ銅コンスタンタン熱電対を用いて $\pm 0.05\text{K}$ に制御した。V1、V2、V3 を開いてセルを 10 分以上真空引きし、セル中の空気を排気した後 V3 を閉じ、ベント

† Physico-Chemical Properties of Water in Bentonite, by Yuji Torikai, Seichi Sato, and Hiroshi Ohashi

†† 北海道大学工学部原子工学科 Dept. of Nuclear Engineering, Hokkaido Univ.

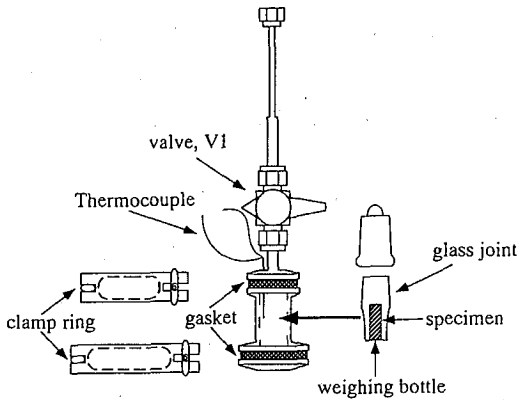


図2 Schematic view of stainless steel cell for the measurement of water vapor pressure

ナイト中の水と平衡にある気相中の水の蒸気圧を、MKS Baratoron 社製 127-A 型キャパシタンス・マンメータを用いて測定した。ベントナイトあるいはモンモリロナイト中の水と気相中にある水蒸気が平衡にあることを確認するとともに、相対部分モルエンタルピー $\Delta\bar{H}_{H_2O}$ と相対部分モルエントロピー $\Delta\bar{S}_{H_2O}$ を求めるため、温度の上昇、下降の両方向について2Kずつ温度を変化させ、水の蒸気圧の温度依存性を求めた。温度上昇方向でおよそ40分、温度下降方向で1時間の平衡到達時間を要した。一連の測定終了後、試料の乾燥を防ぐため、秤量瓶に入れた状態で試料を秤量した。所定の時間試料を減圧状態に置き、含水率を低下させ、各組成(含水率)の蒸気圧および温度依存性の測定を繰り返した。初期含水率 w_i を $w_i = \frac{M_i - m}{M_i} \times 100$ の式に基づき決定した。ここに、 m は378Kで24時間加熱したときの試料の重量、 M_i は水で飽和した初期試料の重量である。

水蒸気圧の温度依存の関係から Clausius-Clapeyron の式に基づいて、ベントナイト中の水の蒸発熱 $\Delta\bar{H}_v(B)$ を決定し、同様にして決定した純水の蒸発熱 $\Delta\bar{H}_v(H_2O)$ の値を用いてベントナイト中の水の相対部分モルエンタルピー $\Delta\bar{H}_{H_2O} = \Delta\bar{H}_v(H_2O) - \Delta\bar{H}_v(B)$ を決定した。相対部分モル Gibbs 自由エネルギーは $\Delta\bar{G}_{H_2O} = RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0}$ の関係から決定した。ここに、 $P_{H_2O}^0$ は298.15Kにおける純水の蒸気圧である。また、 $\Delta\bar{G}_{H_2O}$ と $\Delta\bar{H}_{H_2O}$ の値より $\Delta\bar{S}_{H_2O}$ を決定した。

また、ANELVA AQA-100 MPX 四重極質量分析計を用いて蒸気圧測定の際に気相中の気体の分析を行った。気体の量は H_2O が圧倒的で、極わずかに N_2 、 O_2 、

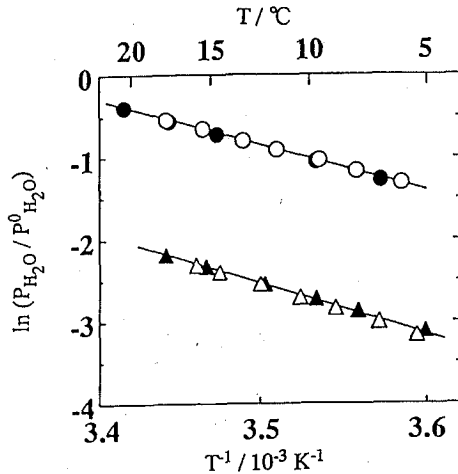


図3 Temperature dependence of vapor pressure of H_2O in bentonite (Kunigel V1) at the water content of 12.8 %, ●○ and 4.0 %, ▲△. ○ and △, upward temperature; ● and ▲, downward temperature; Dry density, $1.76 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$.

CO_2 、 H_2 、 CO が認められた。

3. 結果と考察

3.1 平衡蒸気圧の確認

実験結果の一例として、図3に含水率4.0%と12.8%のクニゲル V1 の蒸気圧の温度依存性を示す。図中○及び△は温度の上昇、●及び▲は温度の下降方向の所定の温度でのデータである。温度の上昇と下降の両方向で測定した蒸気圧は一致し、平衡蒸気圧を測定していることが分かる。

3.2 ベントナイト中の水の活量

図4にクニゲル V1、MX-80、クニビア-F 中の水の活量の含水率依存性を、図5に Gibbs 自由エネルギーの含水率依存性を示す。図4より、クニゲル V1 の膨潤後の初期含水率20.3%における水の活量はほぼ0.998で、拘束のほとんど無い自由水が存在することが分かる。一方、初期含水率18.1%のMX-80の活量は0.846、含水率22.9%のクニビア-Fの活量は0.839であり、膨潤後の状態においてある程度拘束された水であることが分かる。さらに、MX-80、クニビア-Fでは、含水率の低下と

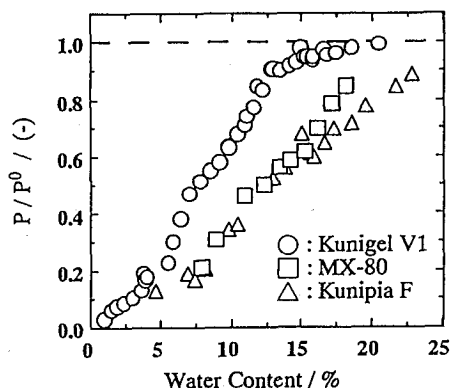


図4 Activities of water in two kinds of bentonites Kunigel V1 and MX-80, and sodium montmorillonite Kunipia F, as a function of water content at 298.15K. Initial water content of Kunigel V1, 20.3 %; MX-80, 18.1 %; Kunipia F, 22.9 %, Dry density, $1.76 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$.

ともに水の活量は低下したが、クニゲル V1 の活量は含水率 13 ないし 14% から 20.3% の間で 1.0 に近い値であり、見かけ上、膨潤後のクニゲル V1 中の水の 1/3 は、ほぼ自由水と考えられる。このことは、図 5 の相対部分モル Gibbs 自由エネルギーによって図示した結果からも同様に理解できる。Gibbs 自由エネルギーの結果に基づく以上の議論については、Gibbs 自由エネルギーの温度依存性から求めた相対部分モルエンタルピーとエントロピーのデータを含めて考察する必要がある。これについては後述する。

自由水の中には核種移行に寄与する連結した間隙中の水とともに、移行に直接的には寄与しない非連結性の水も含まれている。しかし熱力学的データに基づき両者を区別することはできない。

3.3 含水率と層間の水分子数

X 線回折法による乾燥密度 $1.76 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ のクニゲル V1 の各含水率における底面間隔の測定結果を図 6 に示す。膨潤直後の含水率 20.3% のベントナイトでは、底面間隔が 1.91nm となり、層間水は 3 分子層から成ることが分かった [4]。含水率を低下させると順に B₁ から B₅ に示されるピークが得られ、いずれのピークも底面間隔は 1.6nm であり、含水率 9 から 16% の領域で層間水

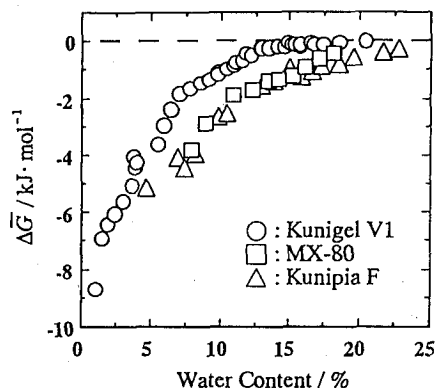


図5 Relative partial molar Gibbs free energies of water in two kinds of bentonites and sodium montmorillonite at 298.15K. Initial water content of Kunigel V1, 20.3 %; MX-80, 18.1 %; Kunipia F, 22.9 %, Dry density, $1.76 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$.

は 2 分子層の状態にあることが分かる。さらに含水率を低下させると、C₁ から C₃ のピークが得られた。これらのピークから求めた底面間隔は 12.4 から 12.7nm となり、含水率 4 から 9% の領域では 1 分子層の状態にあると考えられる。さらに含水率を低下させると、1.16nm となり、層間水を含まない状態となることが分かる。以上に示した図 6 の結果をまとめて図 7 に示す。

3.4 熱力学データを支配する水の種類

図 8 は、縦軸に 298.15K における純水を標準状態にしたときのクニゲル V1 中の水の相対部分モル Gibbs 自由エネルギー、エンタルピーおよびエントロピーを、横軸には下に含水率、上に X 線回折法により求めた層間の水分子数の関係に整理して示す。ベントナイト中に間隙水が含まれていない場合を仮定すると、底面間隔を決める層間の水分子数が 3 から 2、2 から 1 へと変化したとき、これに対応する含水率において熱力学的安定性を反映する $\Delta \bar{H}_{H_2O}$ 、 $\Delta \bar{S}_{H_2O}$ の値が比較的敏感に変化するものと考えられる。含水率が 16wt% 付近から低下すると、X 線回折法による層間の水分子数は 3 分子層から 2 分子層へ変わる。これに対して、 $\Delta \bar{G}_{H_2O}$ に比べて、ベントナイト中の水の構造変化をより大きく反映する $\Delta \bar{H}_{H_2O}$ はこの含水率で明白な変化が見られない。同様に、層間の水分子数が 2 分子層から 1 分子層へ変わる含水率 9% 付近で

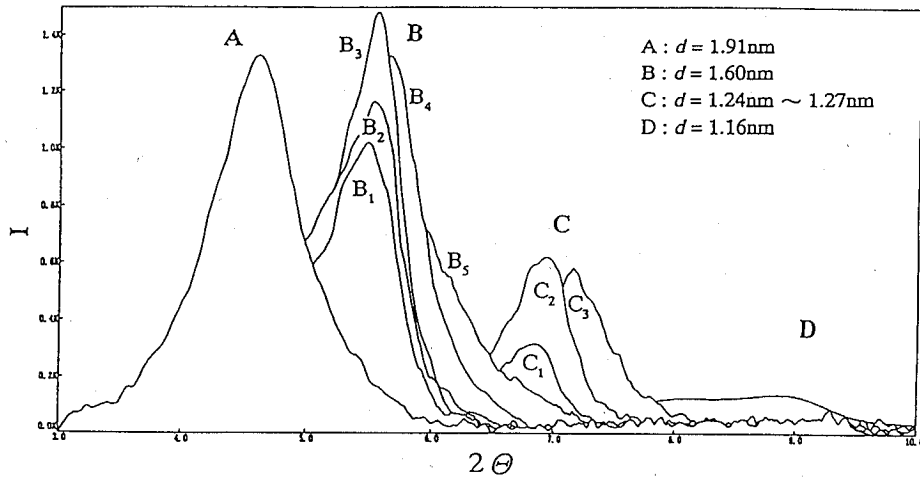


図6 X-ray diffraction profiles for montmorillonite in bentonite at the dry density of $1.76 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. Water content of A, 20.3 %; B₁, 17.2 %; B₂, 14.6 %; B₃, 14.4 %; B₄, 10.1 %; B₅, 9.3 %; C₁, 6.9 %; C₂, 5.8 %; C₃, 4.5 %; D, 0 %.

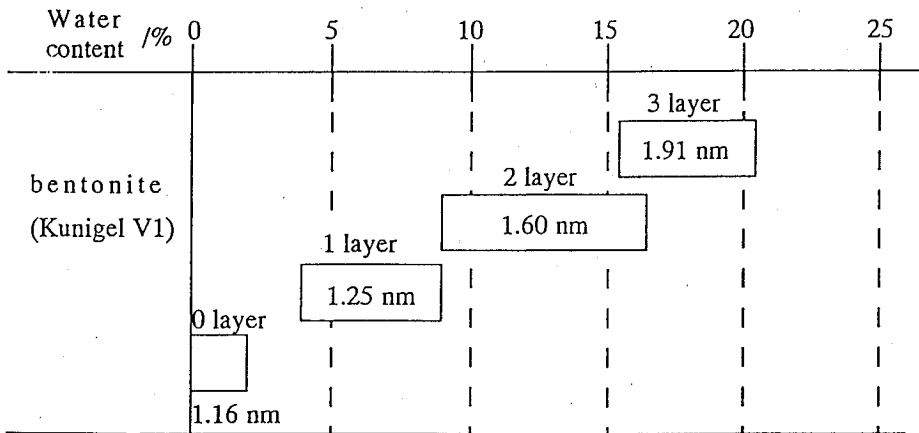


図7 Basal spacing for the montmorillonite in bentonite (Kunigel V1) as a function of water content. Dry density, $1.76 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

も $\Delta \bar{H}_{H_2O}$ の値に明白な変化は見られない。この結果を説明するには、ベントナイト中には層間水とともに間隙水が存在すること、および、石英や長石、その他の鉱物が存在することを考慮する必要があると考える。間隙水には、モンモリロナイトやその他の鉱物の表面に近い水とともに、表面から比較的離れた水も存在する。そしてベントナイトの含水率に対応して、存在する水の中で最も高い自由エネルギーを有する水が熱力学データを支配する。本実験で用いたベントナイト試料では、層間水とと

もに、間隙水や、共存鉱物に吸着した水が熱力学データに寄与しているため、層間の水分子数の変化が直接的に $\Delta \bar{H}_{H_2O}$ と $\Delta \bar{S}_{H_2O}$ に反映しなかったものと考えられる。

水の融解のエントロピーは $22.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ である [5]。ベントナイト中の水が氷程度に自由度を失っていると仮定すると、純水に比べ約 $22.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ だけエントロピーは減少するはずである。図8に見られるように含水率 20.3% から 2% の領域でベントナイト中の水のエントロピーは $-15 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ よりも大きい。従って、

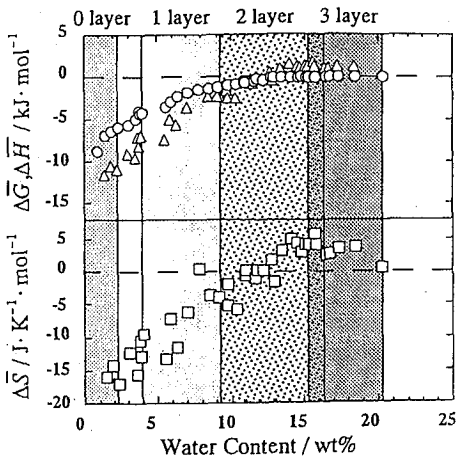


図8 Thermodynamic quantities of water in bentonite (Kunigel V1) as a function of water content and the number of inter-layer water at 298.15K. Relative partial molar Gibbs free energy $\Delta\bar{G}$, \circ ; enthalpy $\Delta\bar{H}$, \triangle ; entropy $\Delta\bar{S}$, \square ; Dry density, $1.76 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$; Initial water content, 20.3 %.

この含水率の領域では、ベントナイト中には、純水に比べてかなり束縛を受けている水も存在するものの、融点近傍の水に比べると束縛されていないと考えられる。

このようにベントナイト中には13~20%における、純水にほぼ近い水が全体の1/3をしめるとともに、これ以外の水ほどではないが自由度が部分的に束縛された水からなることが分かる。

3.5 ベントナイト中の水の電解質溶液としての特性

圧密ベントナイト緩衝材には、ガラス固化体から放出される核種を封じ込める機能が期待されている。緩衝材からの核種放出速度を評価するため、アクチニドイオンの溶解度や化学形について、イオン強度が0.1程度の電解質溶液を対象として、熱力学計算コードを適用し計算が行われてきた。ここで改めて、核種移行媒体となるベントナイト中の水の溶液論的特性について検討してみる。

表1に、純水、典型的な希薄電解質溶液であるイオン強度0.1の水酸化ナトリウム溶液、いずれも乾燥密度 $1.76 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ で、含水率17.3~20.3%のクニゲルV1、含水率18.1%のMX-80、22.9%のクニピア-F中の水の蒸気圧と活量の値を示す。希薄電解質溶液としての限界

に近いイオン強度 0.1047 mol/l の水酸化ナトリウム溶液の蒸気圧は 3.156 kPa であり、この溶液の水蒸気圧は純水の蒸気圧に対して0.996、水酸化ナトリウムの活量係数はこの濃度で0.750であることが知られている [6]。含水率18.5%のクニゲルV1中の水の活量は0.985であり、既に検討したように、見かけ上ほぼ自由水とみなして良い。しかし、電解質溶液論的に考えると稀薄溶液として扱う領域からはずれている。しかもこれらの水はベントナイトに含まれる水の中の一部にすぎない。乾燥密度 $1.76 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ で、含水率18.1%のMX-80、22.9%のクニピア-Fについては、稀薄溶液に見られる水から更にかき離れた水であることが分かる。従って、ベントナイト緩衝材中の水に対し、熱力学計算コードを適用して、アクチニドの溶解度や化学形を推定するには更に検討する必要がある。その一方で、ベントナイト中の水は、稀薄溶液に比べ水の活量が小さいため、溶解度は計算コードでの評価値より小さくなる。従って、計算コードによる評価結果は安全側の評価となると考えられる。

4. まとめ

乾燥密度 $1.76 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、初期含水率20.3%のクニゲルV1中の水を僅かに取り除き、含水率を18.5%としたときの水の活量は0.985であり、自由水に近い。一方、乾燥密度 $1.76 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ で初期含水率18%のMX-80と23%のクニピア-F中の水の活量は、それぞれ、0.849と0.839であり、より束縛された水である。

上記クニゲルV1中に含まれる水は、自由水に近い水を1/3含む。このとき層間水は3分子層から成る。16、9、3%と含水率を低下させると3分子層、2分子層、1分子層にそれぞれ変化する。これらの組成では熱力学諸量の顕著な変化は見られない。このことは、熱力学的特性には層間水とともに間隙水や共存鉱物に吸着した水が寄与するためと考えられる。純水に比べかなり束縛されている水も存在するものの、氷ほどには束縛されていない状態にある。

ベントナイト緩衝材中の上記1/3の水が自由水に近い水であっても、電解質溶液論的には稀薄溶液としての取り扱いができる領域からかなり離れた水である。すなわち、熱力学計算コードを適用して直接、アクチニドの溶解度や化学形を推定するには更に検討が必要となろう。もっとも、ベントナイト中の水は、稀薄溶液に比べ常に活量が小さいため、溶解度は計算コードでの評価値より小さくなる。従って、計算コードによる評価結果は安全側の評価となると考えられる。

表1 Vapor pressures and activities of water in bentonites, Kunigel V1 and MX-80 and in sodium montmorillonite (Kunipia F), comparing with those of dilute NaOH electrolytic solution.

	Water content / wt%	Vapor pressure / k Pa	Activity of water
pure water		3.168	1.000
0.1N-NaOH		3.156	0.996
	20.3	3.138	0.998
Kunigel V1	18.5	3.120	0.985
	17.3	3.040	0.966
MX-80	18.0	2.690	0.849
Kunipia F	23.0	2.658	0.839

5. 参考文献

- [1] SKB: R&D-Program 89, Handling and final disposal of nuclear waste, pp.101(1989).
- [2] Kahr, G., et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **127**, 683 (1989).
- [3] Carlsson, T.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **50**, 609 (1985).
- [4] Watanabe T., and T. Sato: *Clay Sci.*, **7**, 129 (1988).
- [5] Eisenberg D., and W. Kauzmann: *The structure and properties of water*, pp.100, Oxford Univ. Press (1969).
- [6] MacInnes, D. A.: *The principles of electrochemistry*, pp.155, Reinhold Publishing Corp. (1961).