

日本大学大学院総合基礎科学研究科

学 位 論 文

微小細孔を持つ粘土鉱物および  
堆積岩の熱物性

伊 東 良 晴

2017年3月

## 目次

第1章 序論 .....	1
1-1 はじめに .....	1
1-2 粘土鉱物 .....	1
1-2-1 層状ケイ酸塩鉱物 .....	2
1-2-2 スメクタイト類 .....	3
1-3 堆積岩 .....	4
1-4 粘土鉱物および堆積岩と水の関係 .....	5
1-5 目的 .....	5
第2章 示差走査熱量分析 (DSC) .....	6
2-1 原理 .....	6
2-2 解析方法 .....	12
2-3 比熱容量測定 .....	15
2-4 高圧 DSC .....	16
第3章 粘土鉱物および堆積岩の比熱容量測定 .....	17
3-1 緒言 .....	17
3-2 実験 .....	17
3-3 結果・考察 .....	18
第4章 シリカゲル細孔内における水および二成分溶液の熱挙動 .....	24
4-1 緒言 .....	24
4-1-1 凝固点降下 .....	25
4-1-2 Gibbs-Thomson 式 .....	27
4-2 水および二成分溶液の融解挙動 .....	28
4-2-1 実験 .....	28
4-2-2 水の融解挙動 .....	31
4-2-3 二成分水溶液の融解挙動 .....	35
4-2-4 ベンゼン-トルエン溶液の熱挙動 .....	38
4-3 水の蒸発およびシリカゲル細孔内における水の脱着挙動 .....	44
4-3-1 実験 .....	44
4-3-2 結果・考察 .....	44
第5章 粘土鉱物および堆積岩内における水および二成分溶液の熱挙動 .....	53
5-1 緒言 .....	53
5-2 実験 .....	53
5-3 結果・考察 .....	54

5-3-1 粘土鉱物および堆積岩内における水の融解挙動.....	54
5-3-2 NaCl 水溶液の融解挙動.....	61
5-3-3 水の脱着挙動 .....	65
第6章 まとめ .....	73
参考文献 .....	75

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、ご指導、ご鞭撻をいただきました、日本大学大学院総合基礎科学研究科相関理化学専攻の藤森裕基教授に心より感謝申し上げます。

研究室に所属してから、様々な学会に参加する機会をいただきました。研究分野が物理化学と地球科学の両分野であったため、学会に参加し発表を行うことで様々な研究者と議論をする機会を得ることができ、特に他分野からのご意見は、自分の研究を行ううえで、自分の未熟さを考えさせられるとともに、研究の指針や研究への熱意が生まれることにつながりました。また、博士過程に進みにあたり、研究成果が認められ、笹川科学助成による研究助成を受けられたことは、研究を行う者として自信につながりました。藤森裕基教授には、研究の立ち上げから、研究内容の議論、さらには研究者としてのあるべき姿についてご教授をいただきました。

学位論文審査において、貴重なご助言とご指導をいただきました、日本大学大学院総合基礎科学研究科地球情報数理科学専攻の竹村貴人准教授に心より感謝申し上げます。竹村貴人准教授には、研究室に所属した時点から、本研究における地球科学分野とのつながりをご教授いただき、大変勉強になりました。また、地球科学分野の研究補助として様々な研究に従事させていただいたことは、自分の知見を広げることができた貴重な経験であります。

研究計画および研究内容について数多くのご助言をいただきました国土舘大学理工学部基礎理学系の名越篤史博士に心より感謝申し上げます。名越篤史専任講師には、研究室に所属してから学会参加においても様々な研究者に紹介していただき、研究者との議論を行なえるようにしていただきました。それによって自分の研究の幅を広げることができました。

熱分析において、試験方法や装置の使用方法について、数多くのご助言をいただきました株式会社 PerkinElmer の鈴木俊之博士、大澤一彰様、株式会社リガクの小松和紘様に感謝を申し上げます。また、学会でのご助言や研究内容に対してのご助言をいただき、大変勉強になりました。

共に、研究生活を送ることができた藤森研究室のメンバーに感謝申し上げます。特に、杉本隆之博士には、研究室でさまざまな気配りをしていただき、また研究へのご助言をいただきました。重ねて感謝申し上げます。また、吉見岳久くんには、研究室所属時から互いの研究について議論を交わし、研究の向上につながる議論ができました。この期間を彼とともに研究を行えたことに感謝申し上げます。

最後に、これまで私を支え続けてくれた両親、兄弟に心から感謝します。

2017年 3月

伊東 良晴

# 第1章 序論

## 1-1 はじめに

天然には微小細孔をもつ粘土鉱物および堆積岩が存在する。それらは、その環境下によって、浸食、風化などの様々な影響を受けながら形成される。そのため、地域が異なればそこに存在する粘土鉱物および堆積岩の特徴は異なることが知られている。例えば構造や粘土鉱物が含むイオン量およびイオン種、含水量、層状形態、細孔形状、細孔サイズ、細孔の種類が異なる等である[1, 2]。粘土鉱物や堆積岩の用途としては、粘土鉱物は鋳型の作成、セラミックス、水漏れや核廃棄物の人工障壁、薬剤、猫のトイレの砂、塗料、食品、ゴム、香水およびプラスチックなどがあり、微小空隙をもつ堆積岩は塗り壁、吸着材、耐火断熱レンガなどに用いられている。粘土鉱物をプラスチックに添加するフィラーとして用いると、添加するフィラー量が少なくなりプラスチック独自の特性が保たれ、従来用いられてきたフィラーよりも強度が上昇するという報告もある[3-5]。また、粘土鉱物であるベントナイトは放射性廃棄物の地層処理への人工障壁として利用されるとともに、その陽イオン交換性から漏れ出した放射性元素の吸着剤として利用も検討されている。細孔を持つ堆積岩の一種である珪藻土は初期のダイナマイトの製造に用いられるニトログリセリンの吸着材として使用された。

このように、粘土鉱物および細孔を持つ堆積岩は様々な方面で利用および開発され、産業利用や環境利用に活用されてきた。そこで、本研究では粘土鉱物および細孔を持つ堆積岩、さらにはそれらに含まれる溶液等の熱的特性を理解することを目的として研究を行った。

## 1-2 粘土鉱物

粘土鉱物は土壌学的には約 2  $\mu\text{m}$  以下の風化作用を受けた二次鉱物粒子の総称であり、一般的には水を含むことによって粘性をもつ土の総称である[1, 2]。粘土鉱物の主体をなすものは層状ケイ酸塩鉱物であり、その中でもカオリン鉱物、雲母粘土鉱物、スメクタイト類などは粘土中に広く存在する典型的な粘土鉱物である。他にも蛇紋石鉱物、タルク、緑泥石およびバーミキュライトが存在する。これらは、粘土鉱物以外の岩石の構成鉱物として認識されているが、鉱物学的にみると典型的な粘土鉱物と関係があり、粘土鉱物として取り扱われることが多い。層状ケイ酸塩鉱物は、構造および化学的性質に基づいて分類されている。構造的性質とは Si 四面体シートおよび Al

八面体シートの組み合わせ方であり、化学的性質とは八面体陽イオンの種類(Al, Mg など)、ケイ酸塩層の電荷、層間陽イオンの種類である。

層状ケイ酸塩鉱物の中で結晶性をもつ粘土鉱物として代表的なものは、ゼオライトである。ゼオライトは三次元の骨組みをもつテクトケイ酸塩に属し、構造中に空隙をもち、その空隙の中に水分子と交換性陽イオンを含んでいる。そのため、一般的には、 $2\ \mu\text{m}$  以下の粒子ではないが、粘土鉱物の仲間と考えられている。

粘土鉱物の中には非結晶質および準結晶質粘土が存在する。アロフェンおよびイモゴライトがその代表例であるが、いずれも火山灰土に特徴的な物質である。アロフェンは一定形態を持たないゲル状物質と考えられてきたが、高分解能電子顕微鏡観察の結果、直径約  $5\ \text{nm}$  の中空球状の超微粒子の集合体であることが確認された[6]。また、イモゴライトは、特異的な形態であり、天然で微細なチューブの集合体からなり、内径は約  $1\ \text{nm}$ 、外形が約  $2\ \text{nm}$  の中空繊維であることが報告されている[7]。

### 1-2-1 層状ケイ酸塩鉱物

粘土鉱物の代表である層状ケイ酸塩鉱物は板状の形態を示す粒子である[8]。その板状の形態は薄い層の積み重ね構造を持っている。一枚の薄い層は単位層と呼ばれ、単位層には、 $1:1$  型単位層と  $2:1$  型単位層の2つが存在する。単位層は Al 八面体シートと Si 四面体シートの2種類のシートが脱水縮合して張り合わさってできている。Al 八面体シートでは、 $\text{Al}^{3+}$ を OHが6方向から配した正八面体が平面上に並んでおり、 $\text{Al}^{3+}$ の正電荷は、隣接する OHから $-1/2$  ずつの負電荷で打ち消されている。一方、Si 四面体シートでは  $\text{Si}^{4+}$ に  $\text{O}^{2-}$ が4方向から配位した正四面体が網目状に並んでおり、Si 四面体シートにできる規則的な六角形の穴は六員環と呼ばれ  $\text{K}^+$ や  $\text{NH}_4^+$ などが収まることができる。これらの Al シートと Si シートが重なり合い層状ケイ酸塩類の単位層が作られる。Fig.1-1 は、 $1:1$  型単位層と  $2:1$  型単位層の模式図を示す。

$1:1$  型単位層をもつ代表的な層状ケイ酸塩鉱物はカオリナイトおよびハロイサイトである。カオリナイトの単位層間は Al シートの OHと Si シートの  $\text{O}^{2-}$ との水素結合によって強固に結合しているため、層間内には水分子および陽イオンが入ることはできない。ハロイサイトでは、層間の結合が弱く水1分子層を挟んで単位層が並ぶ構造を持っている。カオリナイトおよびハロイサイトを合わせてカオリンと呼ばれている。

$2:1$  型単位層をもつ代表的な層状ケイ酸塩鉱物は、雲母、バーミキュライトおよびスメクタイト類である。これらは同形置換量によって分けられている。同形置換量とは、結晶が作られる際に本来の結晶組成とは異なり、何らかの理由によって、 $\text{Si}^{4+}$ で

あれば  $Al^{3+}$  が入り、 $Al^{3+}$  の入るところに  $Fe^{2+}$  や  $Mg^{2+}$  が入ることである。この雲母の同形置換量を 100% とした場合、60~90% の同形置換ならバーミキュライト、60~25% ならスメクタイトと分けられる。

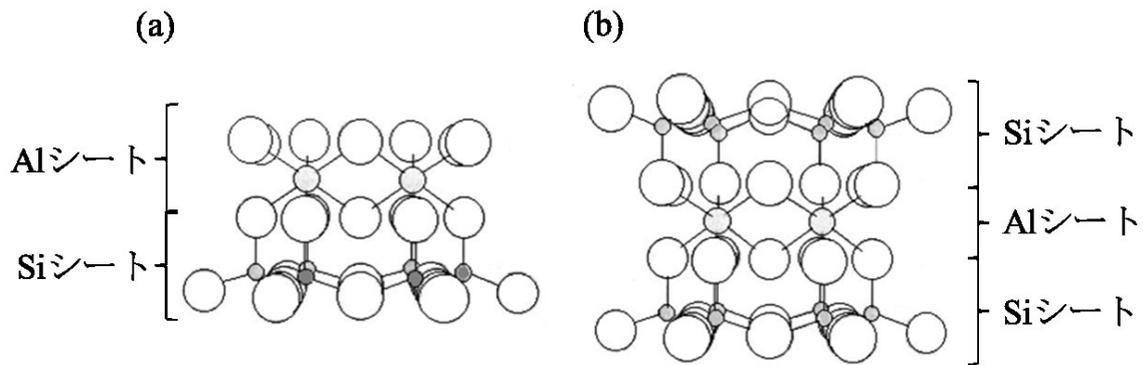


Fig. 1-1 単位層構造. (a) 1:1 型単位層, (b) 2:1 型単位層.

### 1-2-2 スメクタイト類

Fig. 1-2 はスメクタイト類の構造模式図を示す。土壤に存在するスメクタイトにはバイデライトとモンモリロナイトの 2 種類が存在するが、この二つの違いは、同形置換の位置であり、バイデライトは Si シートの  $Si^{4+}$  が  $Al^{3+}$  に置換しており、モンモリロナイトは Al シートの  $Al^{3+}$  が  $Mg^{2+}$  で置換している[1, 2, 8]。スメクタイト質土壤での主体はバイデライトであり、モンモリロナイトが主体の土壤は比較的少ない。また、このスメクタイト類には他の粘土鉱物とは異なる特徴を持つ。その特徴は膨潤性である。膨潤性とはスメクタイト類の単位層間内に水が入り込むことによって、層間が開き、更に水分子が層間に入り込み体積が増大することである。膨潤性からみればバイデライトとモンモリロナイトは全く異なる性質を持っている。バイデライトの層間内の陽イオンが  $Na^+$  であっても、層間距離は一定の間隔を維持する。一方、モンモリロナイトの場合では、 $Na^+$  が飽和した場合、層間が限りなく開いてしまう。この膨潤性の違いは、同形置換位置に関連している。これは、単位層間に存在する交換性陽イオンが層間を接続している役割をしているため、同形置換によりその効果が弱められたり強められたりするためと考えられる。つまり同形置換でできる単位層内の負電荷と層間に存在する交換性陽イオンの距離がバイデライトよりモンモリロナイトのほうが離れており、働く引力が異なることから膨潤性の違いが生じると考えられる。

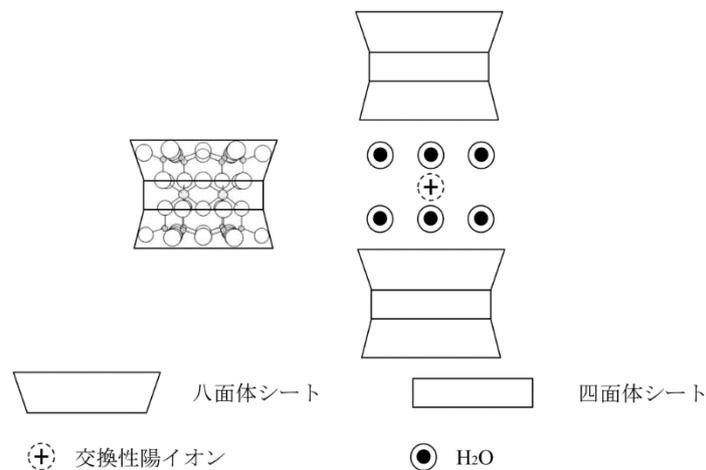


Fig. 1-2 スメクタイト類の構造模式図.

### 1-3 堆積岩

堆積岩は、岩石の風化もしくは浸食によって生成した礫、砂、泥、火山灰や生物の遺骸などが堆積することによって続成作用を受けてできた岩石である[9, 10]。堆積作用とは、近くが大気や水と接する部分で起こっている大規模な物質移動現象であり、既存の岩石が物理的に崩壊し、化学的に分解する風雨か作用に始まり、運搬作用、沈積作用が順々に作用することである。堆積物は、これらの堆積作用によって、軟らかな堆積物が硬い堆積物へと変わっていく続成作用によって形成される。

堆積物は、既存の岩石から供給される物質によって構成されている。つまり、新たに形成される堆積岩は、既存の岩石とその堆積環境および堆積作用に影響する地表条件に密接な関係がある。例えば、風化作用により分解もしくは溶解する岩石であれば、変質を起こし別の鉱物になり、風化作用に対して抵抗力があれば、固体粒子として残存し、堆積することによって堆積物を作る。さらに、大気中の酸素と結合して酸化物を作り、水を取り込むことによって、含水珪酸塩となるものもある。また、海水や湖水が蒸発することによって、無機物が析出し、沈殿および堆積したものは蒸発岩と呼ばれ堆積岩の一種である。

堆積岩は、抵抗堆積物、水解堆積物、酸化堆積物、炭酸塩堆積物、蒸発堆積物、還元堆積物および生物岩として大まかに分類される。これらは、続成作用によって変化することによって堆積する固体粒子の違い、堆積する化合物および物質の違い、無機物、有機物遺骸もしくは混合物による堆積などによって分類されている。

#### 1-4 粘土鉱物および堆積岩と水の関係

粘土鉱物および堆積岩が含んでいる水の状態については様々な報告があり、これらに含まれる水は、その構造に起因して複数に分かれると考えられる[8]。何にも影響を受けていない水を自由水と仮定すると、粘土鉱物に含まれる水の状態は、吸着水、層間水、沸石水、結合水、構造水の5つに大きく分けることができ、それぞれ以下のように分けられている。吸着水は粒子表面に吸着されている水、層間水は層状ケイ酸塩鉱物に含まれる粘土鉱物の層間内に存在する水、沸石水はゼオライトのように3次元構造をもつ結晶構造の空隙内に存在する水である。また、結合水、構造水は、粘土鉱物の結晶構造内に含まれる水であり、結合水はAlおよびMg八面体シートの両端にH<sub>2</sub>Oの状態で結合しており、構造水は結晶中に水酸基の形で含まれている。結合水および構造水は脱水することにより、粘土鉱物自体の構造を変化させる水である。粘土鉱物との結合力でいえば、吸着水、層間水、沸石水、結合水、構造水の順で結合力が強くなる。また、細孔を持つ堆積岩に存在する水の状態は、自由水を除いて吸着水、細孔水の2つと考えられる。吸着水は粘土鉱物と同様に粒子表面に吸着している水であり、細孔水は堆積岩がもつ細孔内に存在する水のことである。また地層に存在する堆積岩中の空隙に存在する水のことを空隙水ということもある。

#### 1-5 目的

粘土鉱物および堆積岩に関しては、その利用用途を含めて様々な研究がなされている。東日本大震災で多量に発生した放射性廃棄物の地層処分において、粘土鉱物であるNaベントナイトが人工障壁用材料として注目を集めている。この理由は、Naベントナイトは、その膨潤性によって空隙を埋めるのみならず、陽イオン交換性により放射性元素の吸着材として働く可能性を持っているからである。しかしながら、放射性廃棄物はある程度の期間高温状態を保つため、周囲の環境の温度変化が生じる。その温度変化により膨潤性や吸着作用が変化してしまい、本来の性質が発揮されない可能性が考えられる。そこで、粘土鉱物や堆積岩の熱的特性を理解するために研究を行なった。自然界では、粘土鉱物や堆積岩に存在する微小細孔中に水などが吸着し、その水が粘土鉱物や堆積岩の熱的特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。そこで、粘土鉱物や堆積岩に含まれている水の、さらには、人工的に細孔サイズをコントロールしたシリカゲル中に含まれる水や多成分溶液の熱挙動を明らかにすることも目的として研究を行なった。

## 第 2 章 示差走査熱量分析 (DSC)

粘土鉱物や堆積岩の熱的特性を明らかにするためには、示差走査熱量測定 (DSC) が最も有効な実験手段の 1 つである。そこで DSC および DSC から得られる熱量等について説明する。

### 2-1 原理

示差走査熱量分析は試料と基準物質を熱的に切り離し、両者の温度が等しくなるようにエネルギーを加えて測定していく方法である[11-15]。Fig. 2-1 は DSC 装置の構造原理図を示す。DSC 装置は構造により入力補償 DSC(a)と熱流束 DSC(b)に分けることができる。一般的によく用いられる装置は熱流束であるため、本稿では熱流束を主に説明する。

熱流束型 DSC は定量 DTA と呼ばれ DTA の原理と非常によく似ている。測定を行う時は、Fig. 2-1 に示すように電気炉内に試料パンと基準パンを対称的に配置し、一定の速度で昇温または冷却する。その時、時間( $t$ )に対する炉の温度( $T_P$ )、基準物質の温度 ( $T_R$ ) と試料 ( $T_S$ ) の変化は Fig. 2-2(a)のようになる。 $T_R$  と  $T_S$  は緩和時間を経た後に、 $T_P$  と同様に一定の速度で加熱 (冷却) されるため定常状態と考えることが出来るとすると次式が成り立つ。

$$\frac{dT_P}{dt} = \frac{dT_R}{dt} = \frac{dT_S}{dt} \quad (2.1)$$

この定常状態にある時間  $t$  では Fig. 2-2 に示すように  $T_P - T_S = (\text{一定})$  であるため、炉から試料パン側に単位時間あたりに移動する熱量、すなわち熱流束( $dq_s/dt$ )はニュートンの冷却法則に従って次式で与えられる。

$$\frac{d\Delta q_s}{dt} = \frac{1}{R} (T_P - T_S) \quad (2.2)$$

上式は、熱流束が炉と試料パン側の温度差に比例し、それぞれの比例定数が炉とパンの間での熱抵抗( $R$ )の逆数で与えられることを示す。この熱抵抗は熱伝達(伝導、対流、放射)率の逆数で与えられるため、用いた装置とパンによって決まる装置定数である。一方、熱収支の関係式

$$\Delta q = C_p \Delta T \quad (2.3)$$

より、加えられた熱は試料と試料パンを加熱するのに用いられるので、定常状態での熱流束は試料パンの熱容量( $C_{p(s)}$ )と試料の熱容量( $C_s$ )を用いて次式のように記述することができる。

$$\frac{dq_S}{dt} = (C_{p(S)} + C_S) \frac{dT_P}{dt} \quad (2.4)$$

以上、式(2.2)と式(2.4)から次式が得られる。

$$\frac{dq_S}{dt} = \frac{1}{R} (T_P - T_S) = (C_{p(S)} + C_S) \frac{dT_P}{dt} \quad (2.5)$$

同様に基準パンの熱流束は試料パンの熱容量( $C_{p(R)}$ )と試料の熱容量( $C_R$ )を用いて次式として得られる。

$$\frac{dq_R}{dt} = \frac{1}{R} (T_P - T_R) = (C_{p(R)} + C_R) \frac{dT_P}{dt} \quad (2.6)$$

式(2.5)から式(2.6)を差し引くと、

$$\begin{aligned} \frac{dq_S}{dt} - \frac{dq_R}{dt} &= \frac{d\Delta q}{dt} = -\frac{1}{R} (T_S - T_R) = -\frac{1}{R} \Delta T \\ &= \{(C_{p(S)} - C_{p(R)}) - (C_S - C_R)\} \frac{dT_P}{dt} \end{aligned} \quad (2.7)$$

が得られる。ここで、基準物質パンと試料パンの熱容量と重さが等しいとし、さらに基準物質パンが空の状態であるとするとき式(2.8)は次式で表せられるようになる。

$$\frac{d\Delta q}{dt} = -\frac{1}{R} \Delta T = C_S \frac{dT_P}{dt} \quad (2.8)$$

結局、式(2.8)の  $\Delta T$  が Fig. 2-1(b) に示す温度センサー(熱電対など)で測定される。 $\Delta T$  と熱電対の起電力( $\Delta E$ )の関係は次式によって与えられる。

$$\Delta E = S_{AB} \Delta T \quad (2.9)$$

但し、 $S_{AB}$  は用いた熱電対 A と B の絶対起電力の差である。したがって、式(2.8)、式(2.9)より次式が得られる。

$$\frac{d\Delta q}{dt} = -\frac{1}{R \cdot S_{AB}} \Delta E \quad (2.10)$$

実際は、 $\Delta E$  を時間に対して測定する。また、この  $\Delta E$  を式(2.10)を用いて  $d\Delta q/dt$  に変換する操作も同時に行なっている。変換をするためには、装置定数  $R \cdot S_{AB}$  の値が必要となる。 $R \cdot S_{AB}$  は  $V / (J s^{-1})$  の単位を持ち、たとえば、試料側と基準側で  $1 J s^{-1}$  の熱流束の違いが生じたとき、それは熱電対によって起電力として検出されるかを示す物理量である。このため、 $R \cdot S_{AB}$  は熱量計感度とも呼ばれ、この値が大きいほど装置の感度が高いことになる。 $R \cdot S_{AB}$  は式(2.10)を積分形に変形した次式を用いて求める。

$$\Delta q = -\frac{1}{R \cdot S_{AB}} \int_{t_1}^{t_2} \Delta E dt \quad (2.11)$$

すなわち、融解熱(転移熱) ( $\Delta q$ ) が既知である標準物質を用いて Fig. 2-2 (b) の測定を

行ない、基線からの  $\Delta E$  を融解(転移)の開始時間( $t_1$ )から終了時間( $t_2$ )の幅で積分をする。この積分値を  $\Delta q$  から式(2. 11)を用いて  $R \cdot S_{AB}$  を算出する。 $R \cdot S_{AB}$  が求まると測定値  $\Delta E$  は式(2. 11)より  $d\Delta q/dt$  に置き換えることができる。Fig. 2-2(b)の縦軸  $\Delta E$  を  $d\Delta q/dt$  に置き換えてプロットした結果を Fig. 2-3 に示す。

また、入力補償 DSC では、熱流束 DSC とは異なり、測定試料および基準物質ホルダーにそれぞれ個別のヒーターが組み込まれている。この補償用のヒーターが式(2. 8)および式(2. 9)の  $\Delta T$  を打ち消すための補償量  $d\Delta q/dt$  を供給し、この補償量が直接、時間または温度に対して記録される。測定結果の DSC 曲線は熱流束型 DSC と変わらず Fig. 2-3 の様に表される。

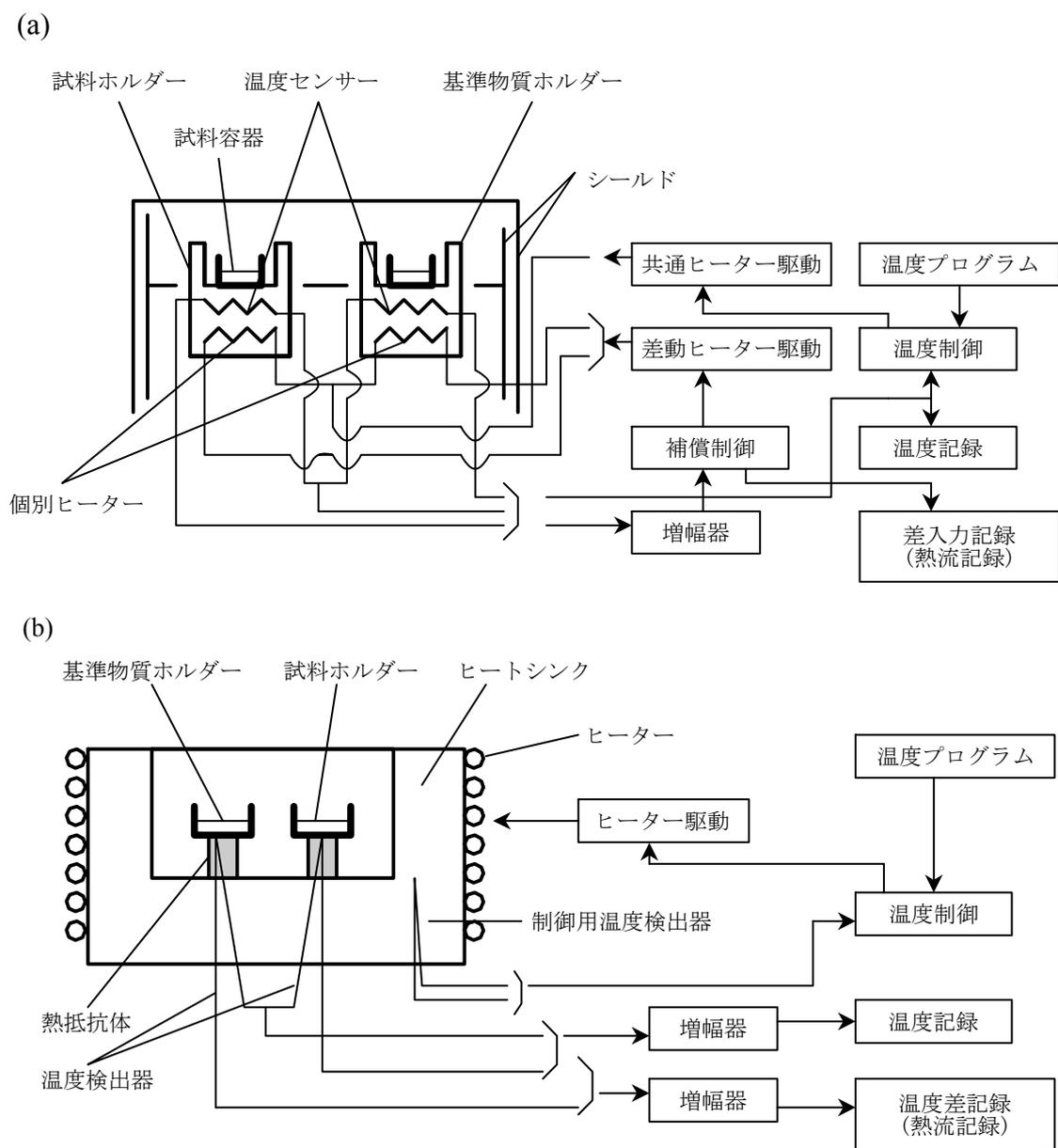


Fig. 2-1 DSC の装置構成. (a) 入力補償 DSC; (b) 熱流束 DSC.

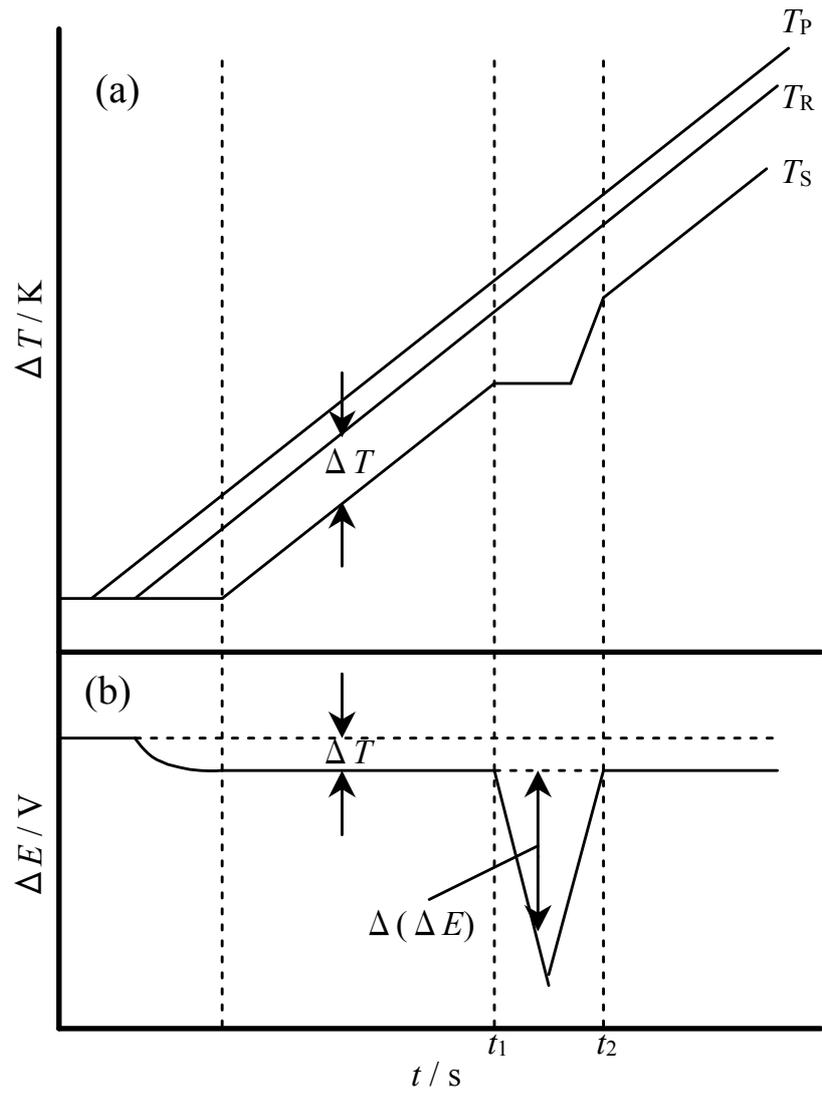


Fig. 2-2 DSC の原理. (a) 温度の時間変化; (b) 熱起電力の時間変化.

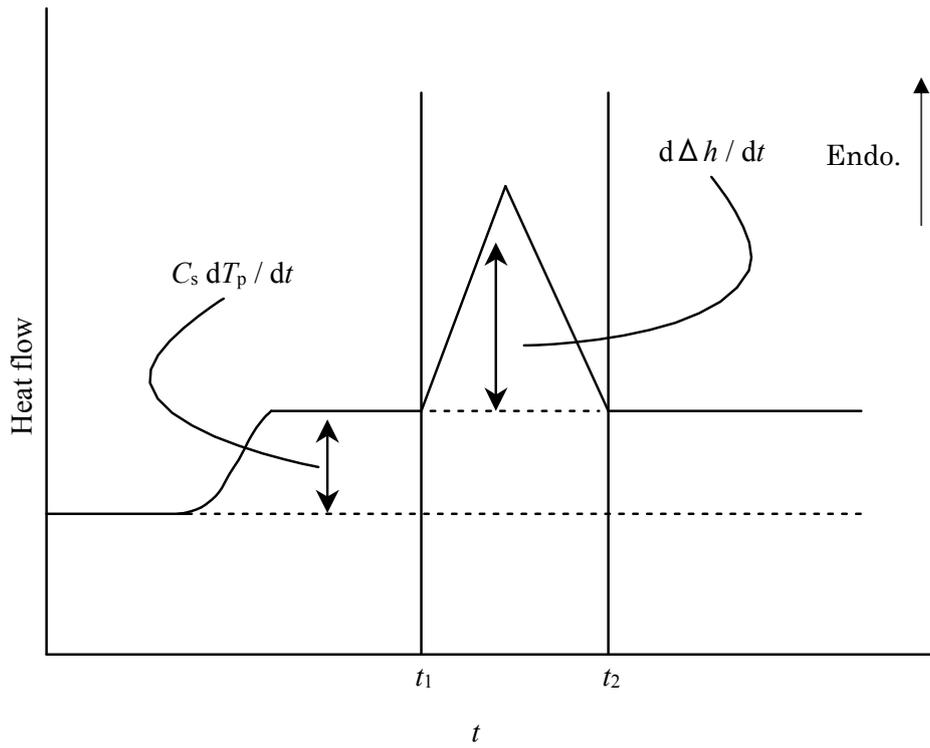


Fig. 2-3 DSC 曲線の模式図.

## 2-2 解析方法

DSC 測定から、試料の融解やガラス転移などについての知見を得ることができる。これらは、DSC 曲線上のベースラインからのずれとして与えられる熱異常の形状から判断される。

- 1) 一次転移(融解) : Fig. 2-4(a) は一次転移点近傍における、昇温方向での DSC 曲線の模式図を示す。一次転移は潜熱を伴うため、転移が起こっている間に大きな熱吸収が起こる。DSC において、一次転移は Fig. 2-4 (a) のような吸熱ピークとして現れる。このときの転移温度は Fig. 2-4 (a) のように転移開始前の直線部分(ベースライン)と、転移中の傾きが最も大きい直線部分を延長した交点から求まる。転移に伴う潜熱( $\Delta H$ )は Fig. 2-4 (a) の斜線部分の面積に等しく、次式で与えられる。

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} \left( \frac{d\Delta h}{dt} \right) dt \quad (2.12)$$

また、一次転移が連続的に起きると、DSC において、吸熱ピークの一部が重なることがある(Fig. 2-4 (b) )。このときの潜熱は Fig 2-4 (b) の  $\Delta H_a$  と  $\Delta H_b$  ように分割して求める。

- 2) ガラス転移 : ガラス転移とは分子再配置運動の凍結現象であり、ガラス転移点( $T_g$ )近傍で熱容量のとび( $\Delta C_p$ )が観測される。Fig. 2-4 (c) はガラス転移点近傍における昇温方向での DSC 曲線の模式図を示す。DSC においては、その  $\Delta C_p$  に対応した Heat flow の変化(DSC 曲線の吸熱方向へのシフト)が観測される。また、一般に  $T_g$  は Fig. 2-4 (c) に示すように、転移中の直線部分と、転移開始前のベースラインおよび終了後のベースラインとの交点 ( $T_1$  と  $T_2$ ) の平均として求める。
- 3) 熱容量および比熱容量 : DSC の測定データである温度または時間に対する  $d\Delta q/dt$  データを  $d\Delta q_s/dt$  に変換させることによって熱容量を得る。今回は、簡略化するため  $C_R=0$  として式(2.7)を用いて説明する。

$$\frac{d\Delta q}{dt} = (C_{C(S)} - C_{C(R)}) \frac{dT_p}{dt} + C_s \frac{dT_p}{dt} \quad (2.13)$$

$$\frac{d\Delta q}{dt} = \frac{d\Delta q_c}{dt} + \frac{d\Delta q_s}{dt} \quad (2.14)$$

式(2.14)は、 $d\Delta q/dt$  が式(2.13)の第1項のパンの寄与と第2項の試料の寄与との和で表される。よって、式(2.14)より

$$\frac{d\Delta q_s}{dt} = \frac{d\Delta q}{dt} - \frac{d\Delta q_c}{dt} \quad (2.15)$$

となる。式(2.15)の右辺の第2項は試料と基準物質のパンがともに空の状態での

$d\Delta q/dt$  に相当し、この状態での測定によって  $d\Delta q_c/dt$  をあらかじめ求め、式(2.15) を用いて  $d\Delta q_s/dt$  を求められる。また、 $d\Delta q_s/dt = C_s dT_p/dt$  より

$$C_s = \frac{d\Delta q_s}{dt} \times \frac{dt}{dT_p} = \frac{d\Delta q_s}{dT_p} \quad (2.16)$$

となり、 $C_s$  が求められる。 $C_s$  は測定試料の熱容量であり、試料の比熱容量は  $C_s$  を試料の質量で割って求めることができる。

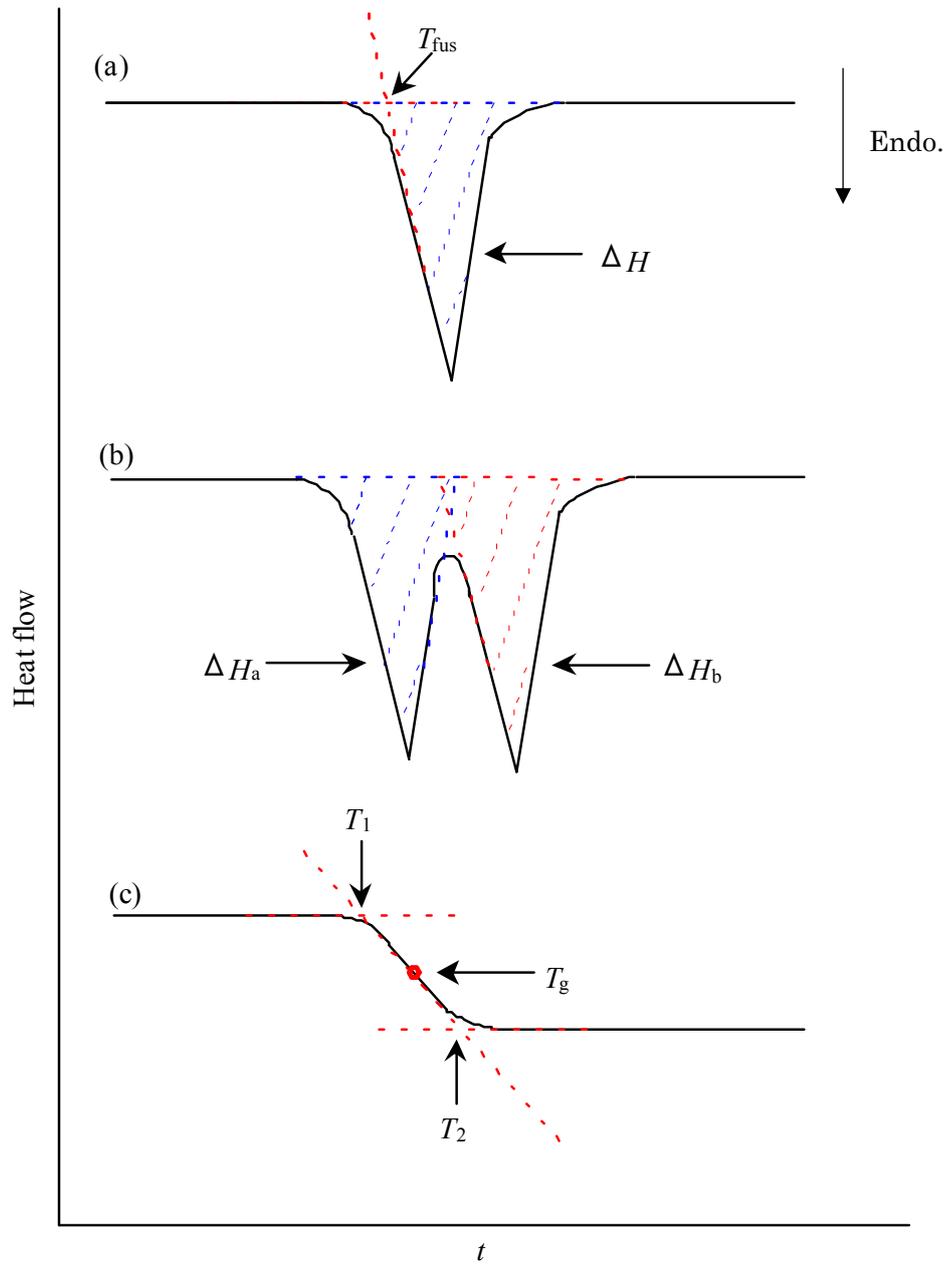


Fig. 2-4 DSC 曲線の模式図. (a)と(b)は一次転移を(c)はガラス転移を示す.

## 2-3 比熱容量測定

DSCによる比熱容量測定には、定常法および温度変調法が存在し、本研究では、温度変調法を用いた[16-18]。温度変調DSC法は、温度を振動させながら、平均的に昇温あるいは冷却する手法である。温度変調DSCは同時に2つの昇温速度（定速昇温と周期的な温度変調）を使用している。

入力補償DSCに温度変調を加えた場合について、測定原理を説明する。温度とエンタルピーとの関係を試料と基準物質について考える。温度とエンタルピーとの関係は比例し、両者とも熱容量は温度に依存せず、一定としている。入力補償DSCでは試料も基準物質も同じ温度になるように制御される。正弦波のように温度変化が与えられるとすると、温度を変えるためには、試料には正弦波に比例するエンタルピーの変化が、基準物質にも同様のエンタルピーの変化が、起こらなければならない。そのためには、微分の形でエネルギーの出入りが起こる必要がある。入力補償DSCではこのエネルギー差が測定、記録される。入力エネルギーの振幅はそれぞれの熱容量に比例するため、入力エネルギーの振幅の差は熱容量の差に比例する。ここから、熱容量が測定できる。さらに、熱容量の基となる熱運動の中に変調周波数程度のタイムスケールの緩和現象があれば、変調による温度変化に即時に同じ相位で追従できない。このためエンタルピー変化に遅れが生じ、入力エネルギー振動の相位遅れとして検出される。すなわち、熱容量が複素数となり、その実数部(同位相成分)と虚数部(位相遅れの成分)とが測定でき、温度変調DSCの大きな特徴となっている。

試料に転移、融解があった場合は、エンタルピーが段差をもって変化する。前の場合と同じように正弦波の温度振動を与えようとするれば、転移、融解が瞬時に起きるときは、エンタルピー変化はこれに追従するようになる。必要な入力エネルギーはきれいな正弦波にはならず、ひずんだ波となり、振幅も大きくなる。転移、融解が瞬時に起こらず、有限の速さを持っていれば、前述の熱容量の場合と同様に波形はさらに歪む。波形のひずみはこのような速度論的な効果が加わっている場合もある。この波形の変化として転移、融解及び結晶化、反応とその速度論的な効果が検出される。

温度変調DSCにおいて温度プログラムは下記に従う。

$$T = T_0 + bt + B \sin(\omega t) \quad (2.17)$$

ここで $T_0$ は初期温度であり、 $b$ は昇温速度、 $B$ が変調振幅、 $\omega$ は変調角振動数である。また温度変調が小さいと仮定すると、変調の間隔においてキネクティック成分の応答はほぼ線形であるため、熱流を下記のように示すことができる。

$$\frac{dH}{dt} = C_{p,t}(b + B \cos(\omega t)) + f'(t, T) + C \sin(\omega t) \quad (2.18)$$

ここで $f'(t, T)$ は変調による影響を差し引いた平均キネクティック成分であり、 $C$ は変調正弦波に対するキネクティック振幅である。今回用いたStepScan法は複雑なフーリエ変換を用いず、熱容量の変換ができ、温度プログラムとしては周期的な短い温度範囲での昇温過程と等温過程からなる。ここで得られるデータは熱力学的成分としてリバーシングヒートフロー、またキネクティック成分としてノンリバーシングヒートフローである。この二つの成分を簡略的に表すと下記のようなになる。右辺の第一項がリバーシングヒートフローであり、第二項がノンリバーシングヒートフローである。

$$\frac{dH}{dt} = C_p \left( \frac{dT}{dt} \right) + f(t, T) \quad (2.19)$$

ここで $dH/dt$ は全ヒートフローであり、 $C_p$ は熱容量、 $dT/dt$ が昇温速度、 $f(t, T)$ が時間と温度に対するキネクティック成分である。ここで $f(t, T)$ をベースラインとして仮定すると昇温時の熱容量は次のように示すことができる。

$$C_p = \frac{dH}{dt} / \left( \frac{dT}{dt} \right) - K_{CP} \quad (2.20)$$

今回は温度変調の1周期が終わった温度変調DSC測定結果とベースラインの間の領域のエンタルピー変化を求め、その温度範囲での $\Delta T$ で割ることによって平均の比熱容量を得た。 $K_{CP}$ は試料容器の比熱容量に対する補正值である。

$$K_{CP} = (m_{p(S)} - m_{p(R)}) \times C_{p(\text{pan})} / m_s \quad (2.21)$$

$m_{p(S)}$ と $m_{p(R)}$ はそれぞれ試料容器、空容器の質量であり、 $C_{p(\text{pan})}$ は容器の比熱容量、 $m_s$ が試料質量である。

## 2-4 高圧 DSC

高圧 DSC は、通常の DSC 測定を大気圧下で行う場合と異なり、圧力を変化することによって、高圧下で測定ができる示差走査熱量分析のことを示す[19, 20]。圧力の制御には、ガス圧式、液体圧式、固体圧式の三種類がある。ガス圧を利用する場合では、試料との反応がない窒素やアルゴンなどの不活性ガスを用いることが一般的であり、常圧から 100 気圧程度までの圧力範囲で測定可能である。液体圧を利用する場合、液体は主に有機溶媒を用いる。代表的なものとしては、シリコンオイル、ケロシン、メタノールなどであり、圧力および温度領域によって使い分けを行う。固体圧式を用いる場合、セラミックス、カーボンプレートや金属を用いて圧力を加える。圧力を加えた場合、圧力媒体の密度および熱伝導率が変化するため、転移熱量を決めるためには、各温度での装置定数を補正する必要がある。

## 第3章 粘土鉱物および堆積岩の比熱容量測定

### 3-1 緒言

岩石の熱物性値は、トンネルの掘削などによる削孔技術の開発や地熱利用を目的とした地下資源の物性値測定などに関連して行われてきた[21]。また、放射性廃棄物の地層処分技術の開発および安全性の評価のため、岩石の熱物性値の温度依存性の調査は必要不可欠である。岩石の熱物性値としては、熱伝導率や比熱容量、線熱膨張率などがあり、これまで様々な岩石による測定が行われてきた[22-26]。地中に存在する岩石や岩盤などは、断層などによって割れ目が存在し、その中に様々な組成の土が存在する。そのため、その物性は、岩石の基質の特性および含まれており、それ以外の岩石の特性を反映した値となる。また、岩石内に存在する細孔および空隙の存在は、熱物性値に大きく影響する[27]。その理由として、岩石内に存在する細孔および空隙は、容易に水や水溶液、地下資源である天然ガスなどを溜め込む性質があるため、岩石固有の物性値ではなく、岩石が保有している水などを複合した物性値を示すからである。さらに、岩石が保有する細孔および空隙の存在率によって熱伝導率および比熱容量は変化することが知られている[28-31]。一般的に、岩石の比熱容量は室温で  $0.7\sim 0.9 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$  程度であるが、水の比熱容量は  $4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$  であり、それぞれの比熱容量を比較すると5倍ほど異なる。また、熱伝導率は、岩石が水を飽和している状態と乾燥状態を比べると、水を飽和している状態の岩石の熱伝導率のほうが高い値を示したという報告もある[32-34]。そのため、岩石が保有している水の熱物性を調査するためには、まず岩石の固有の比熱容量の測定が必要である。

そこで、われわれは、示差走査熱量分析を用いて、堆積岩である白浜砂岩、稲田花崗岩、ベレア砂岩、来待砂岩、珪藻土と粘土鉱物である Na ベントナイト、カオリナイトの比熱容量測定を行った。これらの試料は、土壌分析において透水試験や力学試験などに用いられている標準的な試料である[35-39]。しかしながら、温度変化に伴う比熱容量測定はほとんど行われていない。

### 3-2 実験

試料として堆積岩は、白浜砂岩、稲田花崗岩、ベレア砂岩、来待砂岩、珪藻土を用い、粘土鉱物として Na ベントナイトおよびカオリナイトを用いた。堆積岩のうち白浜砂岩、稲田花崗岩、ベレア砂岩、来待砂岩、珪藻土は、それぞれ和歌山県白浜砂岩

採掘場、茨城県笠間市の採掘場、島根県宍道町来待地区の採石場、アメリカオハイオ州の Berea Sandstone Petroleum Cores、日本ダイヤコム工業株式会社より購入したものであり、Na ベントナイト、カオリナイトはそれぞれクニミネ工業株式会社、竹原化学工業株式会社より購入したものを使用した。堆積岩である白浜砂岩、稲田花崗岩、ベレア砂岩、来待砂岩は、それぞれ 50 g を目安に試料片を採取し、鉄乳鉢で細粒化した後、メノウ乳鉢で再度細粒化した。また、珪藻土、Na ベントナイト、カオリナイトは粉末であったため、細粒化などはせずそのまま使用した。すべての試料は、真空下 100°C で 30 時間以上乾燥させた後に、アルミニウムパンに封入し測定試料とした。

堆積岩および粘土鉱物試料の比熱容量は、PerkinElmer 社製 DSC8500 を用いて温度変調法の一つである Stepscan 法で測定を行った。昇温速度は 10 K min<sup>-1</sup> で、等温間隔は 5 K、等温時間は 10 min で、温度範囲 223 K–373 K で行った。試料パン、基準物質パン、標準物質パンはアルミニウム製密閉容器を使用した。また、基準物質はアルミニウム製の空パンを使用し、標準物質はサファイアガラスを使用した。

### 3-3 結果・考察

Fig. 3-1 は、サファイアガラスの比熱容量の測定値および文献値との比較を示す。また、Table 3-1 は、各温度において得られたサファイアガラスの比熱容量の測定値および文献値[40]を示す。サファイアガラスは標準物質であり、比熱容量の絶対値を検証するために測定を行った。サファイアガラスの比熱容量は、文献値と比較した結果、不正確度は±2%以内に収まることが見出された。

Fig. 3-2 は、白浜砂岩および稲田花崗岩、ベレア砂岩、来待砂岩の比熱容量曲線を示す。また、Fig. 3-3 は、珪藻土および粘土鉱物である Na ベントナイトおよびカオリナイトの比熱容量曲線を示す。全岩石および粘土鉱物において温度の増加とともに比熱容量の増加がみられた。

堆積岩の中では、来待砂岩が最も比熱容量が大きいことが見出された。これは他の同質量の岩石で比較した場合、来待砂岩が最も熱を蓄えることができることを示している。また、各岩石のデバイ温度を同程度と仮定すると、1 mol あたりの熱容量はほぼ等しくなることが予想される。そのため試料によって比熱容量が異なるのは岩石の主成分の化学式量が来待砂岩、白浜砂岩、ベレア砂岩、稲田花崗岩の順で小さくなっているためと考えられる。特に来待砂岩は他の 3 岩石よりも 2 割程度比熱容量が大きかった。岩石の主成分は Si もしくは Al であるが、来待砂岩は他の岩石に比べ鉄の含有量が大きいことから、他の岩石よりも岩石の主成分の化学式量が大きいと考えられ

る。このことが白浜砂岩、稲田花崗岩、ベレア砂岩より来待砂岩の比熱容量が大きくなった原因であると考えられる。また、粘土鉱物および珪藻土については、1 gあたりの熱容量は、粘土鉱物に比べて、珪藻土の方が大きいことが見出された。また、珪藻土は堆積岩よりも、Na ベントナイトは来待砂岩を除く堆積岩よりも比熱容量が大きいことが見出された。

Table 3-1 サファイアの比熱容量の実験値と文献値の比較

$T / \text{K}$	$C_p / \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$C_p / \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$
	実験値	文献値[40]
230	0.606	0.600
240	0.636	0.629
250	0.660	0.658
260	0.682	0.685
270	0.704	0.710
280	0.739	0.734
290	0.750	0.757
300	0.778	0.779
310	0.794	0.800
320	0.815	0.819
330	0.838	0.837
340	0.854	0.856
350	0.871	0.872
360	0.889	0.888
370	0.913	0.903
380	0.930	0.917
390	0.935	0.930
400	0.954	0.943

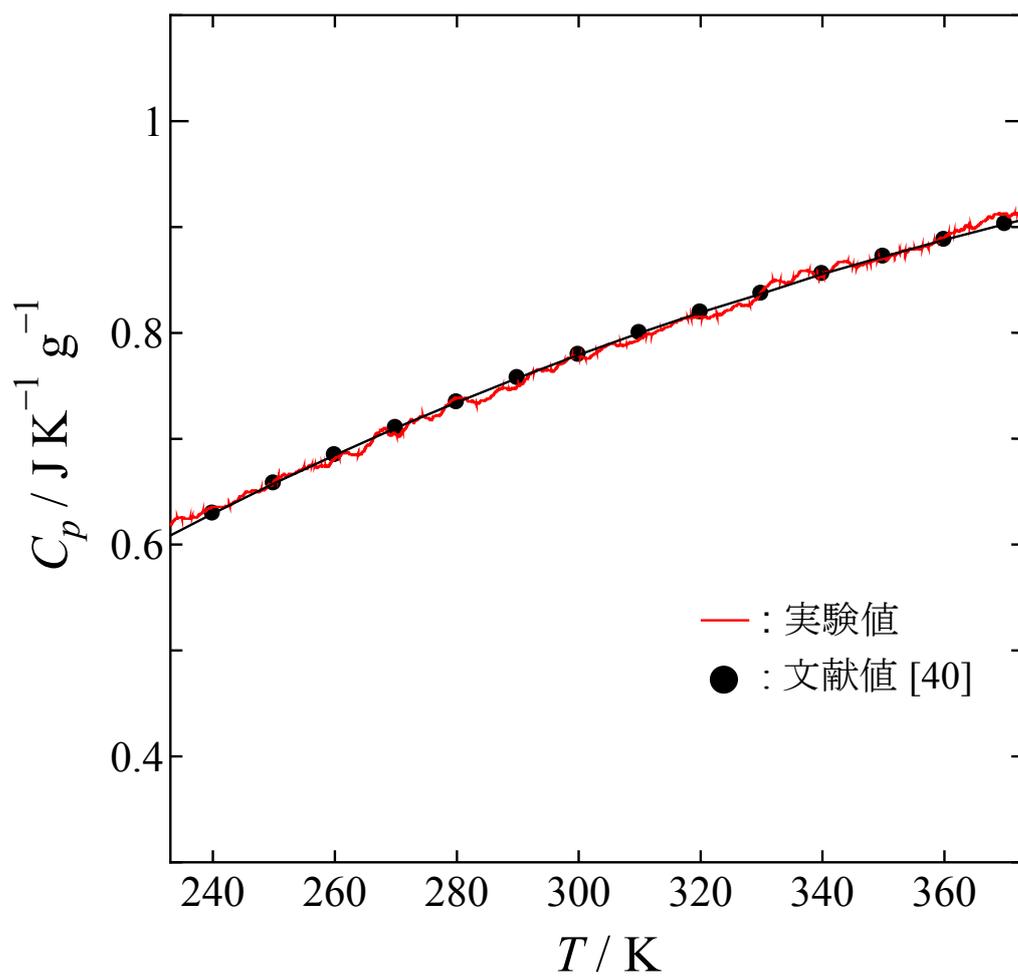


Fig. 3-1 サファイアの実験値と文献値の比較.

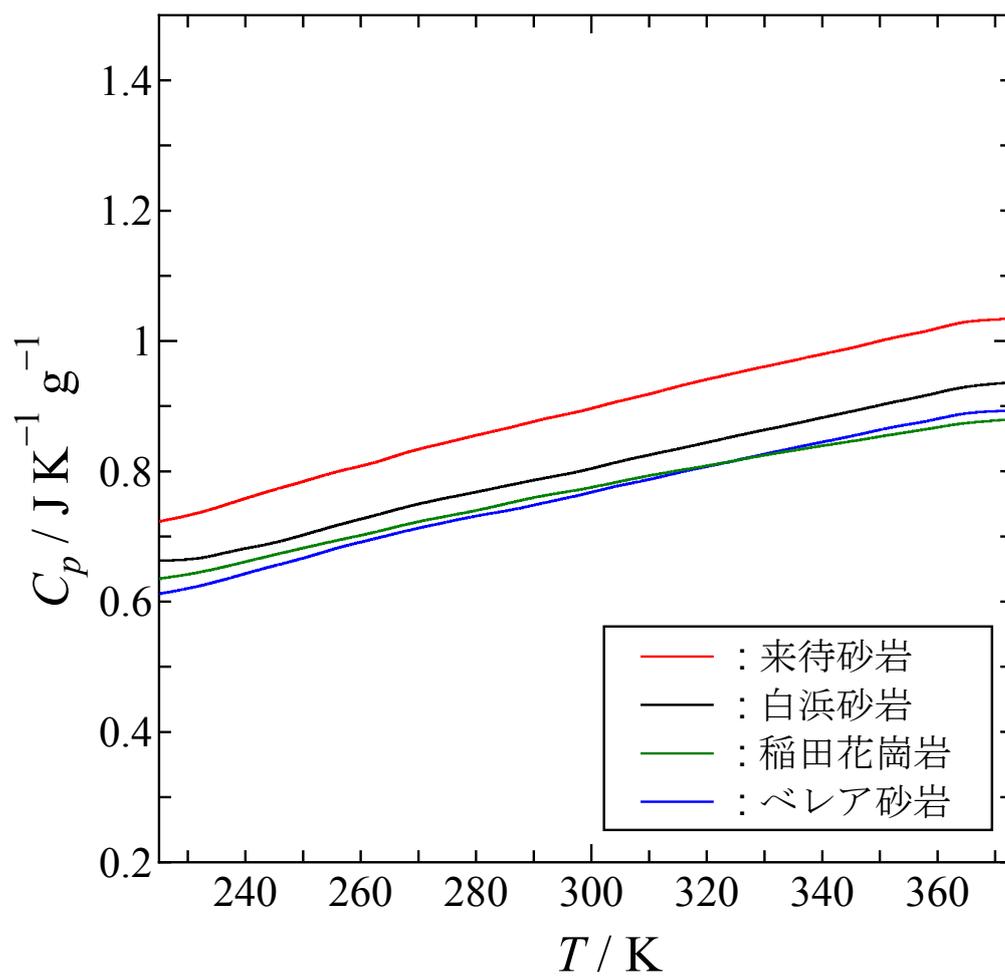


Fig. 3-2 白浜砂岩と来待砂岩、ベレア砂岩、稲田花崗岩の比熱容量曲線.

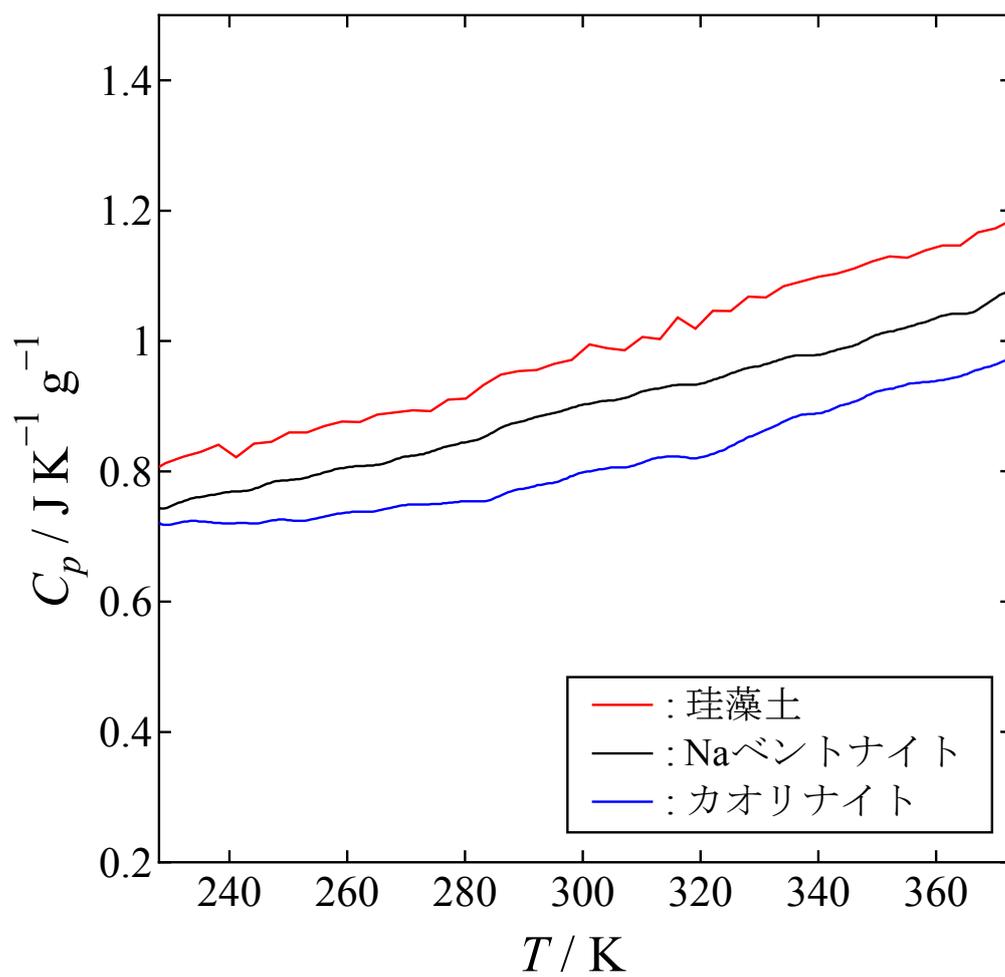


Fig 3-3 珪藻土とNaベントナイト、カオリナイトの比熱容量曲線

## 第 4 章 シリカゲル細孔内における水および二成分溶液の熱挙動

### 4-1 緒言

水は、我々にとって最も身近であり、人間の体の約 60%を、また地表の約 30%を占めている必要不可欠な物質である。一方で、科学の分野においては、特異的な性質を示す興味深い物質である。水は、4°C で密度が極大となること、液体より固体で低密度を示すこと、比熱容量が他の物質と比べ大きいこと、低分子量であるが高沸点および高融点を示すこと、結晶領域において複数の結晶相に分類できるなど特異な物性をもつ。水のこのような特異性は、水素結合に原因があると考えられている[41-48]。

水分子は、酸素原子および水素原子が共有結合した構造をもつ。酸素原子は電気陰性度が大きく、水素原子との差が大きいため、水分子では、分子内で共有する電子が酸素原子に大きく偏り、電氣的な偏りが生じるために極性をもつことになる。これにより、水分子内の水素原子が正電荷を、酸素原子が負電荷を帯びるため、水素原子が隣接する水分子の酸素原子と結びつき、水素結合を形成する。この水素結合は、水分子同士を強く引きつけ合うため、巨大なネットワークが形成される。このネットワーク構造は、固体状態では、水素結合により規則的な構造を形成するが、液体状態では、複数の水分子がネットワークを作り外れを繰り返すクラスター構造をもつことが報告されている [49-51]。しかしながら、これらの性質は、束縛を受けていないバルク状態の水が示すものであり、ナノメートルサイズの微小細孔内に存在する液体の水は、そのサイズ効果および界面効果のため特異的な性質を示すことが知られている [52-68]。例えば、微小細孔の細孔径の減少に伴い、水の融点が低下すること、細孔内に封入された水のうち、細孔界面に存在する水分子は、低温でも不凍結水の状態を保つことが知られている [69-72]。

自然界の粘土鉱物や堆積岩の微小細孔内に存在する水を研究する際に注意すべき点が 2 つある。1 つは水の純度であり、もう 1 つは細孔のサイズである。自然界の水は少なからず不純物を含んでいると考えられる。そのため一成分系の純粋な水としてだけでなく多成分系の溶液として考える必要もある。細孔内に存在する水の凝固点はバルク水に比べて降下するが、不純物を添加することによっても凝固点は降下する。同じ凝固点降下でも、その物理的要因は同一ではない。そこで、水に不純物としてメタノールやヒドロキシルアミンを加えた二成分系水溶液、および水素結合のもたない理想的二成分溶液であるベンゼン-トルエン溶液を用いて、微小細孔内に存在する多成分系溶液の物理的性質を明らかにすることは、ナノメートルサイズ領域における水

の物性を理解する上で重要であると考えられる。また、微小細孔であるシリカゲルは、細孔表面に水酸基を持つことが知られている。そのため、有機溶媒の場合は、影響は少ないと考えられるが、水および水溶液の場合では、その水酸基と液体が作る水素結合が影響を及ぼす可能性が考えられる。そのため二成分系水溶液であるメタノールおよびヒドロキシルアミン水溶液を充填した試料を用いて、微小細孔に存在する水溶液の熱挙動を明らかにすることは、表面水酸基の影響を評価するために必要であると考えた。

次に粘土鉱物や堆積岩に存在する細孔についてである。これらの細孔サイズは広く分布している場合が多い。細孔サイズの水の物性に及ぼす影響を研究する際には、均一な細孔を用いて、サイズ別に実験を行うことが必要である。そこで、微小細孔を持つ粘土鉱物および堆積岩のモデル系として、細孔径をコントロールしたシリカゲル内に封入した水およびベンゼン-トルエン溶液の物性および二成分系水溶液であるメタノールおよびヒドロキシルアミン水溶液の物性を熱測定によって明らかにした。

さらに、微小細孔に存在する水は、その吸着能の違いによって、脱着する温度および脱着エンタルピーが変化することが考えられる。しかしながら、水の蒸発および微小細孔内の水の脱着挙動については、熱測定においては、測定ピークのブロード化による測定誤差が大きくこれまで詳細な研究は少ないのみならず、微小細孔内に存在する水の脱着挙動は、その細孔形状および細孔径に対して、どのように変化するかは知られていない。そこで、各微小細孔内に封入した水の脱着温度を熱分析により詳細な温度測定を行うとともに、圧力変化に伴う脱着温度を測定することによって、各細孔内の水の脱着エンタルピーについて明らかにした。

#### 4-1-1 凝固点降下

融解は液相と固相のギブズエネルギーが一致する点で起こる一次相転移である[73]。純粋な物質の場合、融解は圧力によって定まる一定温度で起こる。しかし、不純物の添加によって、融解は有限の温度範囲で起こるようになり、とくに不純物が固相より液相によく溶け込む場合には、一般に凝固点が下がる。このような現象は、凝固点降下と呼ばれている。熱力学的には固-液相平衡において、不純物の添加により溶媒の化学ポテンシャルが相対的に低くなることによって起こる現象とされている。

凝固点降下は、化学ポテンシャルを用いて説明できる。Aは溶媒、Bは固体であり、さらにAに溶けない溶質の場合、溶媒の固体Aと溶液中のAとは凝固点で平衡であり、溶液を理想溶液とみなすことが出来れば、2相のAの化学ポテンシャルは等しく

なる。

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad (4.1)$$

これより、以下の式を得られる。

$$\ln x_A = -\frac{\mu_A^*(l) - \mu_A^*(s)}{RT} \quad (4.2)$$

式(4.2)を圧力一定の条件で温度  $T$  について微分すると、

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{R} \left\{ \frac{\partial \mu_A^*(l)/T}{\partial T} - \frac{\partial \mu_A^*(s)/T}{\partial T} \right\}_P \quad (4.3)$$

となる。また、Gibbs-Helmholtz の式、

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (4.4)$$

を式変形すると、

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad (4.5)$$

となる。ギブズエネルギーを化学ポテンシャルに置き換えると、

$$\frac{\partial \mu_A^*(l)}{\partial T} = \frac{\mu_A^*(l) - H_A^*(l)}{T} \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial \mu_A^*(s)}{\partial T} = \frac{\mu_A^*(s) - H_A^*(s)}{T} \quad (4.7)$$

と表せるので、式 (4.3)、式 (4.6)、式 (4.7) より

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{R} \frac{H_A^*(l) - H_A^*(s)}{T^2} = \frac{1}{R} \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T^2} \quad (4.8)$$

が得られる。狭い範囲では  $\Delta_{\text{fus}}H$  は温度によらず一定である。A が純粋なとき ( $x_A=1$ ) の融点  $T_{\text{fus},0}$  から溶液での融点  $T_{\text{fus},x}$  までの範囲で式(4.8)が積分できるので

$$\int_1^{x_A} d \ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \int_{T_{\text{fus},0}}^{T_{\text{fus},x}} \frac{dT}{T^2} \quad (4.9)$$

$$\ln x_A = -\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{fus},x}} - \frac{1}{T_{\text{fus},0}} \right) \quad (4.10)$$

ここで、 $T_{\text{fus},x} \times T_{\text{fus},0} \approx T_{\text{fus},0}^2$ ,  $T_{\text{fus},x} - T_{\text{fus},0} \approx \Delta T_{\text{fus}}$ ,  $\ln x_A = \ln(1-x_B) \approx -x_B$  ( $x_B \ll 1$ ) となるので凝固点降下は以下の式となる。

$$\Delta T(x) = \frac{RT_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}}H} x_{\text{B}} \quad (4.11)$$

#### 4-1-2 Gibbs-Thomson 式

Gibbs-Thomson 式は、微小な液面の蒸気圧に関する Kelvin 式と Clapeyron-Clausius 式の類推から考察された式である[74]。Kelvin 式と Clapeyron-Clausius 式は以下のとおりであり、これらを用いて、Gibbs-Thomson 式を導出した。

$$\ln \frac{p}{p_{\infty}} = \frac{2v_1\gamma}{dRT} \quad (4.12)$$

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4.13)$$

$$\Delta T(d) = T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}(d) = \frac{4\sigma_{\text{sl}}T_{\text{fus}}}{d\Delta_{\text{fus}}H\rho_{\text{s}}} \quad (4.14)$$

ここで、式(4.12)の  $p$  は細孔内に存在する液体の飽和蒸気圧、 $p_{\infty}$ は曲率半径が無大つまり平面のときの飽和蒸気圧、 $v_1$ は液体のモル当たりの体積、 $\gamma$ は液体の界面張力、 $d$ は細孔半径、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度である。また、式(4.13)では、 $P$ は圧力、 $\Delta H$ は転移エンタルピーである。式(4.14)では、 $\sigma_{\text{sl}}$ は界面自由エネルギー、 $\Delta T(d)$ は融点降下、 $T_{\text{fus}}$ はバルク状態の純物質の融点、 $T_{\text{fus}}(d)$ は細孔径  $d$  の細孔内に充填された物質の融点、 $\rho_{\text{s}}$ は固体の密度、 $\Delta_{\text{fus}}H$ は転移エンタルピーである。この式は特に、固体-液体密度差、界面自由エネルギー、転移エントロピーの3つが細孔径に依存せず、一定であると仮定した場合、融点の低下  $\Delta T(d)$ は細孔径の逆数 ( $d^{-1}$ ) に比例する。この仮定は、マクロサイズ以上の大きな細孔において妥当であると考えられている[75]。一方で、メソサイズ以下においては特に仮定の是非について疑問が持たれている。固体と液体の密度差は、分子が凝集している場合大きな変化は予想されないため、一定であると考えられる。一方、界面自由エネルギーと転移エントロピーに関しては、一定であるという考えに対して疑問がもたれる。界面自由エネルギーについては、具体的な挙動が不明であるが、転移エントロピーに関しては、融点が低下すると、液体の配置エントロピーが低下するため、転移エントロピーが低下することは明らかである。そのため、融点が大きく低下する数ナノメートルサイズの細孔径もつ微小な細孔において Gibbs-Thomson 式を用いることには批判を伴う。しかし、そのような微小細孔に

においても融点の低下  $\Delta T(d)$  は細孔径の逆数 ( $d^{-1}$ ) に比例するという報告がある。これはおそらく、転移エントロピーの低下を打ち消すような界面自由エネルギーの低下が起きていると予想される。従って細孔内の融点の低下を解明するためには、転移エントロピーを定量的に評価する必要がある。

Mckenna らの実験により、細孔に封入した有機溶媒の融解エントロピーは、上述した温度の低下による予想よりも、はるかに大きく減少することが明らかになった。それに加えて、細孔内では結晶化率の低下も予想される。つまり、大きく融解エントロピーが低下するのも、その理由が、結晶化率の低下が原因なのか、その他の原因（配置エントロピーの低下または結晶の欠陥や歪みの増大）なのか不明である。したがって転移エントロピーを定量的に評価せずに、界面自由エネルギーについて評価することができないのも現状である。

## 4-2 水および二成分溶液の融解挙動

### 4-2-1 実験

本研究で使用した精製水は、和光純薬株式会社より購入した。精製水は特別な処理を行わず、そのまま使用した。細孔物質は、シリカゲルを用いた。シリカゲルは、富士シリシア株式会社より提供していただいた CARiACT Q50, Q30, Q15, Q10, Q6, FSM16、太陽化学株式会社より提供していただいた TMPS4、シグマアルドリッチジャパン合同会社より購入した MSU-H を使用した。CARiACT Q シリーズは三次元細孔構造をもつシリカゲルであり、FSM16, TMPS4, MSU-H は一次元細孔構造をもつシリカゲルである。Table 4-1 は、これらのシリカゲルの細孔形状、次元性、細孔径、細孔容積を示す。シリカゲルは、実験で使用する前に、真空下 100°C で 30 時間以上乾燥したものを使用した。細孔物質への水の充填方法は、細孔容積から算出した充填容量の 80% 量の水をシリカゲルに加え、ボルテックスミキサーを用いて、20°C, 30 min, 1500 rpm で振動させて充填した。

さらに、二成分系の溶液として、メタノール、ヒドロキシルアミン水溶液を用いた。メタノールおよびヒドロキシルアミンは、和光純薬工業株式会社より購入した。試料調製は、細孔容積から算出した充填容量の 80% および 150% 量の水溶液をシリカゲルに加え、ボルテックスミキサーを用いて、20°C, 30 min, 1500 rpm で振動させて細孔内に充填した。すべての試料は、PerkinElmer 社製 DSC8500 を用いて測定を行った。昇温速度は 10 K min<sup>-1</sup> で温度範囲 203 K–293 K で行った。試料容器はアルミニウム製密閉パン、リファレンス容器には、同様の空パンを用いた。

ベンゼンおよびトルエンは、和光純薬株式会社より購入した。ベンゼンは精留を行った後に、少量のトルエンを添加することによってベンゼン-トルエン溶液を調製した。細孔物質は、細孔径の異なる2種類のSBA-15A, SBA-15Bを使用した。SBA-15はM. Krukらにより報告されている方法[76]を参照し、添加するヘキサン量を変えることによって、細孔径の異なるシリカゲルを作成した。SBA-15は焼結後、少なくとも24時間以上、真空下100°Cで乾燥させた。SBA-15の細孔径および細孔溶液は、MicrotracBEL製のBELSORP-miniIIを用いて測定を行い、BJH法により解析した[77]。Fig. 4-1は、SBA-15AおよびSBA-15Bの窒素吸着測定結果を示す。細孔径および細孔容積は、SBA-15Aが13.9 nm, 0.66 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>であり、SBA-15Bは10.6 nm, 1.00 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>であった。

細孔物質への溶液の充填方法は、SBA-15に細孔容積の3倍量のベンゼンもしくはベンゼン-トルエン溶液を添加し、細孔を溶液に十分浸して充填した。すべての試料は、PerkinElmer社製DSC8500を用いて熱測定を行った。昇温速度は3, 5, 10 K min<sup>-1</sup>で温度範囲203 K-293 Kで行った。二成分系溶液の融解ピークはブロードになるため、融解温度はそれぞれの昇温速度での融解ピークトップ温度から外挿し昇温速度0 K min<sup>-1</sup>でのピークトップ温度を見積もった。

Table 4-1 シリカゲルの次元性、細孔径および細孔容積

シリカゲル名称	次元性	細孔径	細孔容積
		nm	cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
CARiACT Q50	3	45.7	1.31
CARiACT Q30		27.2	1.30
CARiACT Q15		14.9	1.29
CARiACT Q10		10.0	1.30
CARiACT Q6		6.00	0.82
MSU-H	1	7.10	0.91
TMPS4		4.20	1.02
FSM16		3.10	0.90

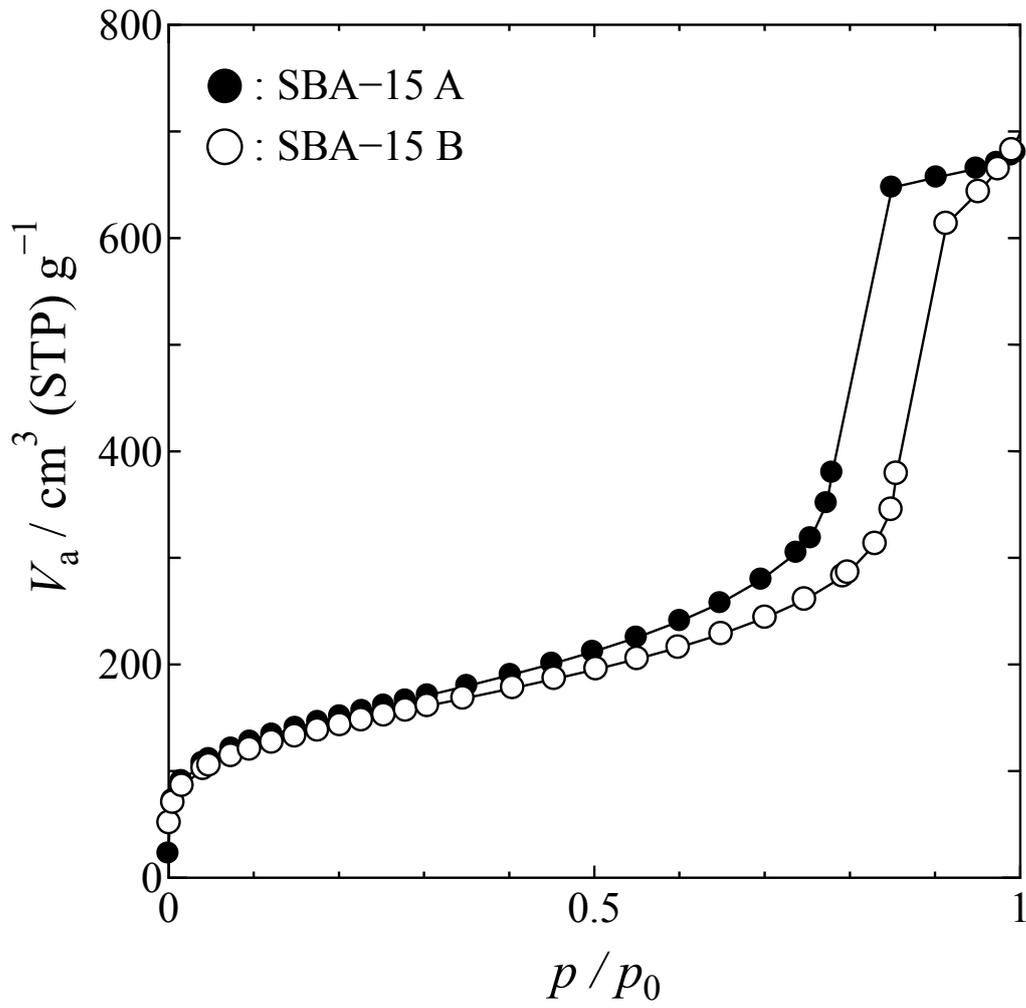


Fig. 4-1 SBA-15A および SBA-15B の窒素吸着等温線.

#### 4-2-2 水の融解挙動

Fig. 4-2 は CARiACT シリーズに充填させた水の融点近傍での DSC 測定結果を示す。図内に各曲線に対応する試料名を記載した。それぞれの試料は、273 K 近傍において、吸熱方向にピークを示し、これはシリカゲル内の水の融解に伴う吸熱ピークであり、すべての試料で融点がバルク状態の融解より低温側にシフトしていることが見出された。シリカゲル細孔 CARiACT Q50, Q30, Q15, Q10, Q6 内に充填した水の融点は、それぞれ 272.6, 271.7, 269.1, 263.6, 252.7 K であった。CARiACT Q6 に充填した水の融解ピークは、他の試料に比べ、ピークがブロードになった。これは CARiACT Q6 が三次元的に均一な細孔を持たないためと考えられる。Fig. 4-3 はシリカゲル細孔 MSU-H, TMPS4, FSM16 に吸着した水の融点近傍における DSC 測定結果を示す。図内にそれぞれの曲線に対応する細孔の名称を示す。それぞれの試料は、吸熱方向にピークを示し、これはシリカゲル内の水の融解に伴う吸熱ピークであり、すべての試料で融点がバルク状態の融解より低温側にシフトしていることが見出された。シリカゲル細孔 MSU-H, TMPS4, FSM16 内に充填させた水の融点はそれぞれ 259.4, 248.1, 228.0 K であった。Fig.4-4 は、シリカゲルの細孔径の逆数と細孔に充填した水の融点の関係を示す。シリカゲル細孔に充填させた水の融点は、三次元細孔および一次元細孔に充填した水は同様に細孔径が減少するにつれて融点が低下していくことが見出された。これは、Kelvin 式より説明ができ、細孔径の減少に伴い、細孔内に存在する系の蒸気圧が減少することによって、融点が低下する。また、細孔径の逆数と細孔内の水の融解温度は、直線関係が認められ、Gibbs-Thomson 式に従うことから界面効果が三次元および一次元細孔で変化ないことが考えられる。そのため、シリカゲルに水を充填した場合、三次元および一次元細孔のような細孔形状に依存せず、細孔径のみに依存することが見出された。

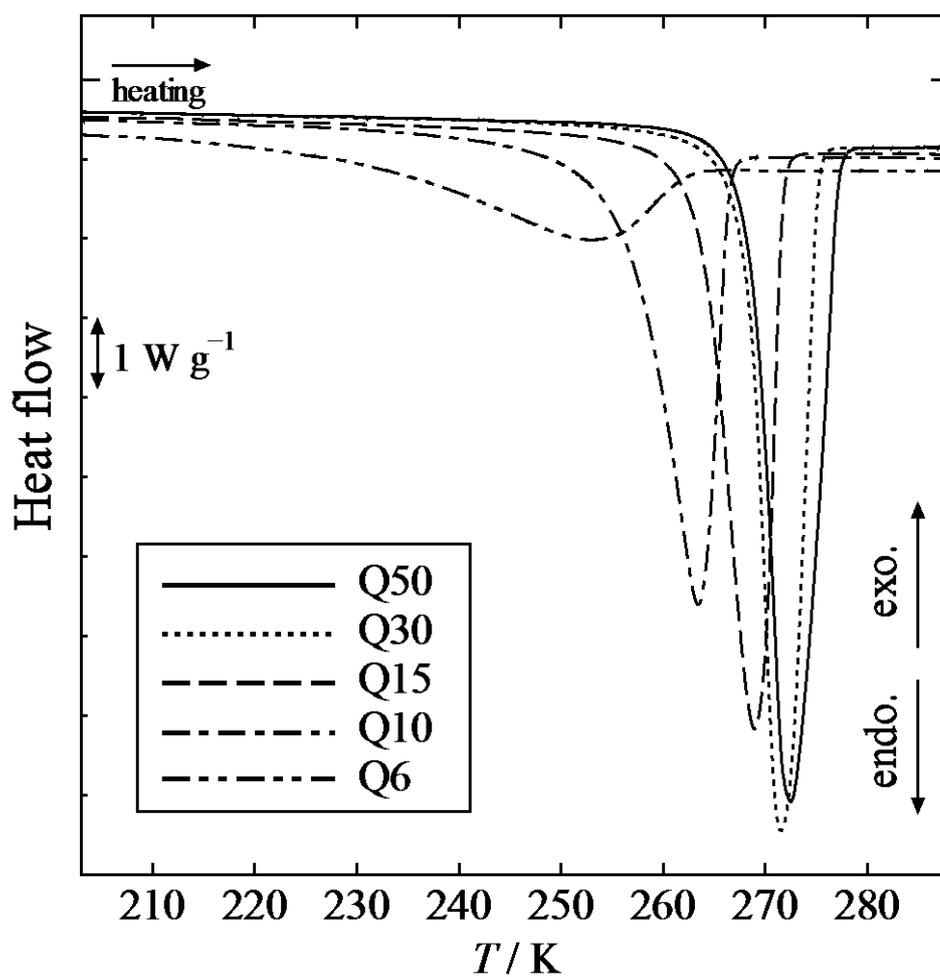


Fig. 4-2 CARiACT Q シリーズに水を充填させたときの融点近傍における DSC 測定結果.

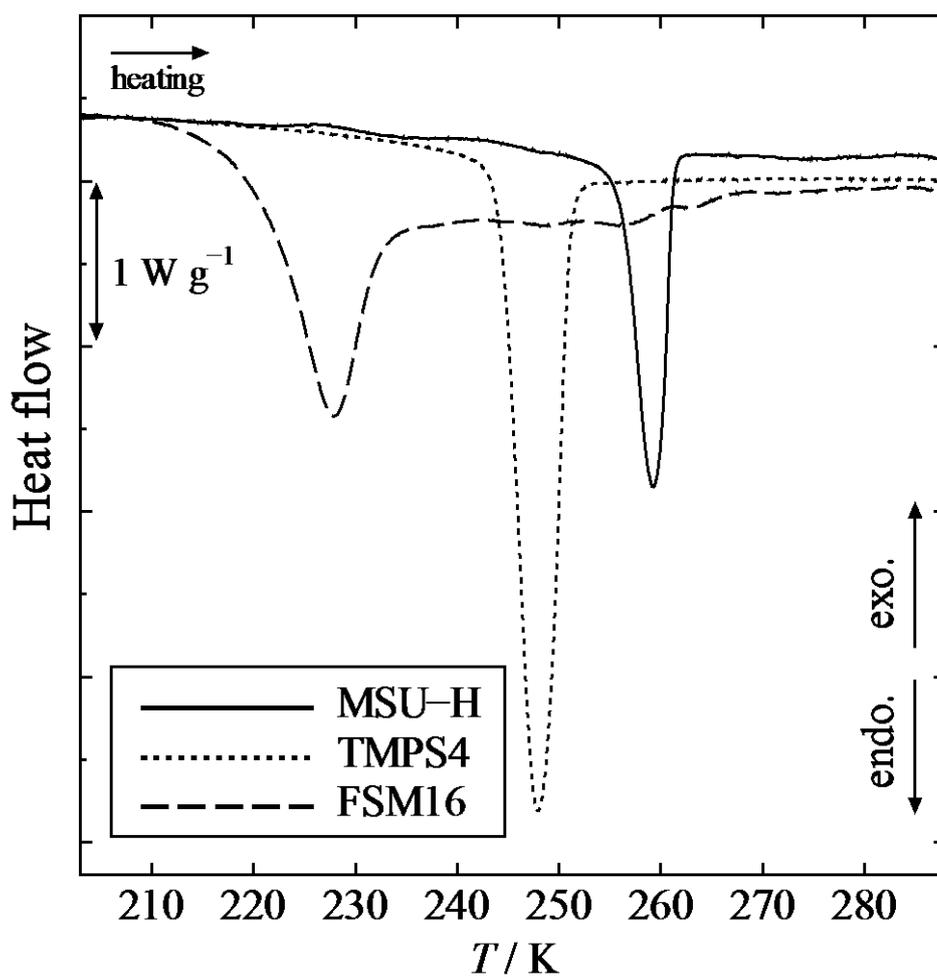


Fig. 4-3 MSU-H, TMPS4, FSM16 に水を充填させたときの融点近傍における DSC 測定結果.

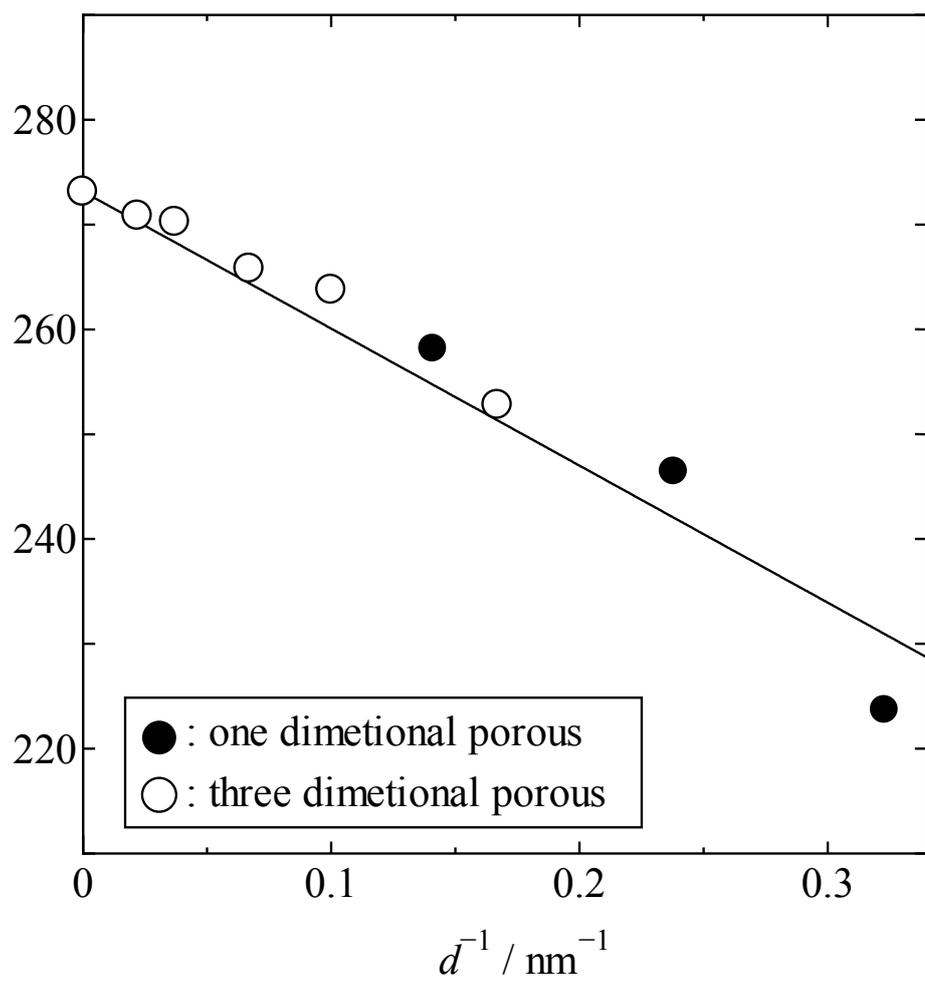


Fig.4-4 細孔径の逆数と細孔内に封入した水の融点の関係.

#### 4-2-3 二成分水溶液の融解挙動

各種濃度のメタノール水溶液を調製し、バルク試料およびシリカゲル細孔に充填した試料の DSC 測定を行った。Fig. 4-5 は、バルク状態のメタノール水溶液と CARiACT Q10 の細孔容積に対して 80%量添加したメタノール水溶液および 150%量添加したメタノール水溶液の DSC 測定から得られた融点のメタノール濃度（モル分率）の依存性を示す。バルク状態のメタノール水溶液の融点は、メタノールの濃度が上昇するにつれて、降下することが見出された。また、シリカゲル CARiACT Q10 に 80%および 150%量添加した状態のメタノール水溶液の融点も同様に濃度の上昇とともに低下していることが見出された。しかしながら、同組成のメタノール水溶液を添加しているにもかかわらず、添加量の違いによって Q10 に充填しているメタノール水溶液の融解温度の傾きは異なり、150%量添加したメタノール水溶液の融解温度の方が低温にシフトしていることが見出された。

Fig. 4-6 は、バルク状態のヒドロキシルアミン水溶液と CARiACT Q10 の細孔容積に対して 80%量添加したヒドロキシルアミン水溶液および 150%量添加したヒドロキシルアミン水溶液の DSC 測定から得られた融点のヒドロキシルアミン濃度（モル分率）依存性を示す。バルク状態のヒドロキシルアミン水溶液の融解温度は、ヒドロキシルアミン水溶液の濃度が上昇するにつれて、降下した。CARiACT Q10 に添加した試料についても同様に融解温度は降下していることがわかった。しかしながら、メタノール水溶液のときと同様に、ヒドロキシルアミン水溶液の場合においても、添加量が 150%量になると細孔内に充填した溶液の融解温度は、80%量のときと比べてより低温側にシフトしていることが見出された。

以上の結果は水とメタノールまたはヒドロキシルアミンのシリカゲル細孔への充填能に違いがあることを示唆している。融点降下の結果から考えるとシリカゲル細孔中に水が充填されにくいと考えられる。そこで、理想的溶液を形成するベンゼン-トルエン系において同様の実験を行った。

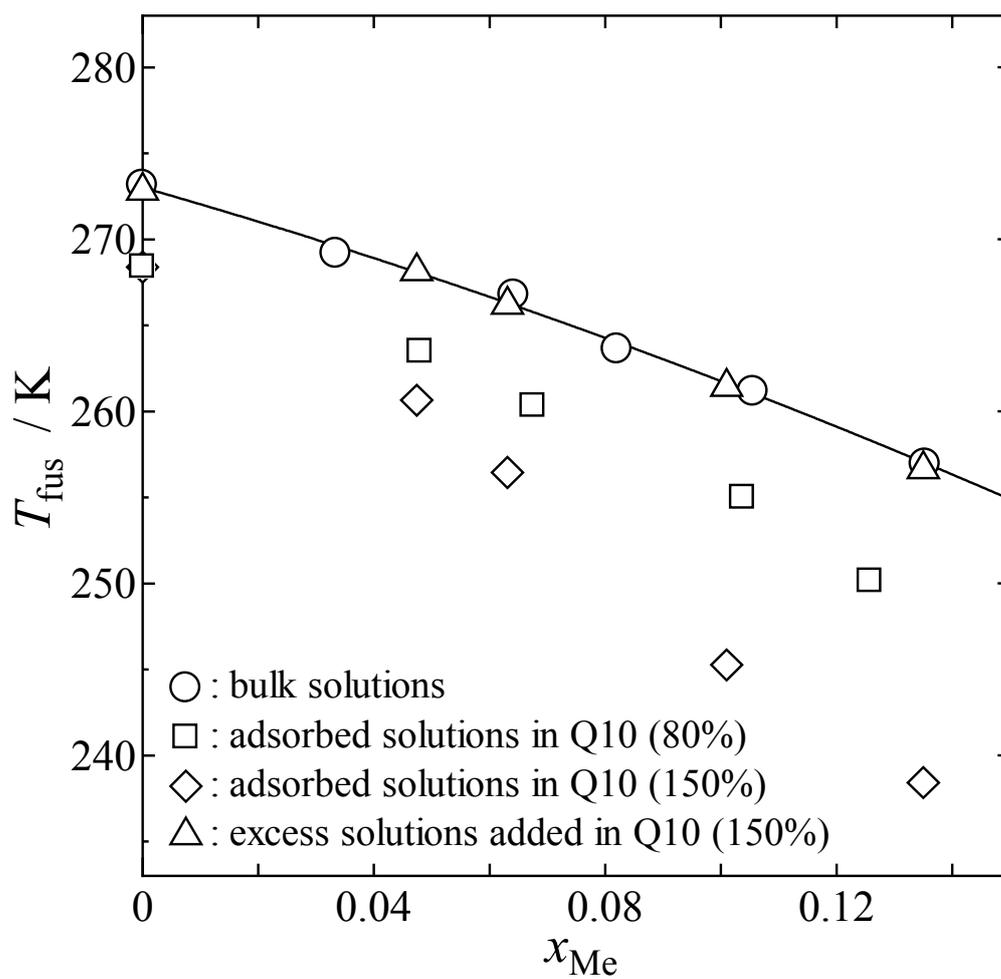


Fig. 4-5 バルク状態のメタノール水溶液および CARiACT Q10 内のメタノール水溶液における融点のメタノール濃度依存性.

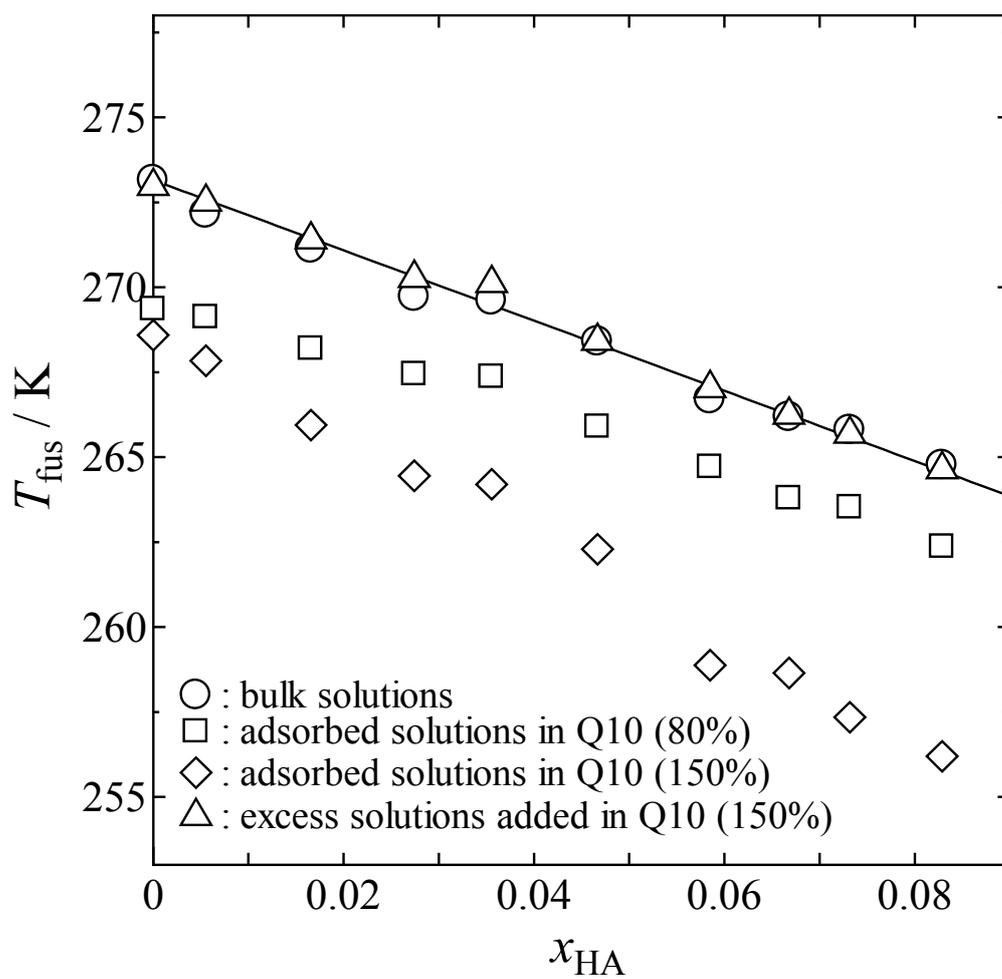


Fig. 4-6 バルク状態のヒドロキシルアミン水溶液および CARiACT Q10 内におけるヒドロキシルアミン水溶液のヒドロキシルアミン濃度依存性.

#### 4-4-4 ベンゼン-トルエン溶液の熱挙動

Fig. 4-7 は、シリカゲル細孔 SBA-15A および SBA-15B に充填した DSC 測定結果を示す。その結果、融解温度はそれぞれ 261.4 K と 253.0 K であった。Fig. 4-8 は細孔に充填したベンゼンの融解温度と細孔径の逆数の関係を示す。過去に報告されているシリカ製ポーラスガラス CPG および一次元性の細孔を持つシリカゲル MCM-41 に充填したベンゼンの融解温度 [78-79] も示す。Gibbs-Thomson 式を用いて、本研究で観測した細孔内のベンゼンの融解温度から細孔径を見積もると、SBA-15A および SBA-15B の細孔径は、14.0 nm と 10.7 nm であり、窒素吸着測定により得られた細孔径と良い一致を示した。

Fig. 4-9 はベンゼンのモル分率  $x_{\text{ben}} = 0.9641$  のベンゼン-トルエン溶液のバルク状態および SBA-15A と SBA-15B に充填した DSC 測定結果を示す。それぞれ実線がバルク状態の溶液、破線が SBA-15A に充填した溶液、点線が SBA-15B に充填した溶液の結果である。SBA-15A および SBA-15B に充填したベンゼン-トルエン溶液の DSC 測定において観測された 275 K 付近の大きな吸熱ピークは、細孔容積に過剰に充填したために細孔外に存在するバルク状態の溶液の融解ピークが存在である。過剰分の溶液の融解温度とバルクの融解温度の差は 0.2 K 程度であった。ベンゼン-トルエンの添加量を変えても融点に変化は見られなかった。このことから溶液が均一に充填されていると考えられる。また、細孔径が減少することによって、低温側にピークがシフトすることがベンゼン-トルエン溶液の場合においても確認された。

Fig. 4-10 は、バルク状態および細孔内に充填したベンゼン-トルエン溶液の融解温度を、ベンゼンのモル分率の自然対数にたいしてプロットしたものを示す。それぞれ丸がバルク状態のベンゼン-トルエン溶液、四角が SBA-15A、三角が SBA-15B に充填したベンゼン-トルエン溶液の結果である。ベンゼンのモル分率の増加に伴い、一様に融解温度が低下することが見出された。

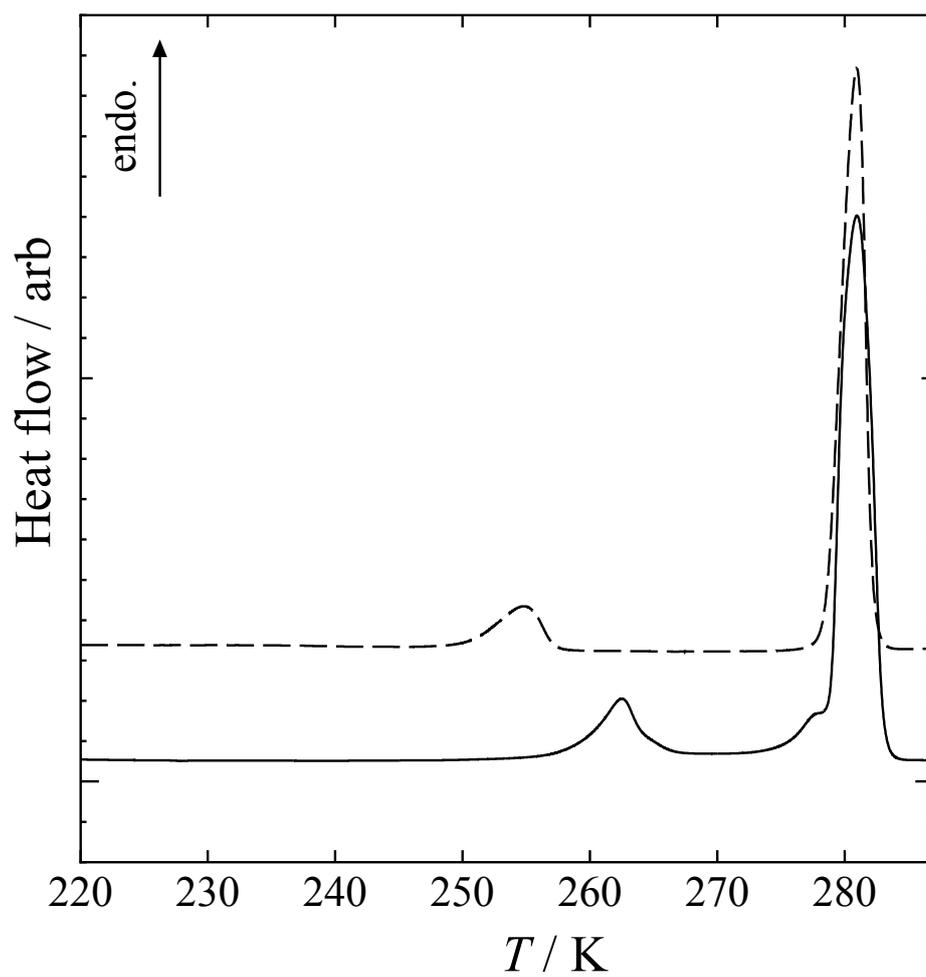


Fig. 4-7 SBA-15A および SBA15-B に充填したベンゼンの DSC 測定結果.

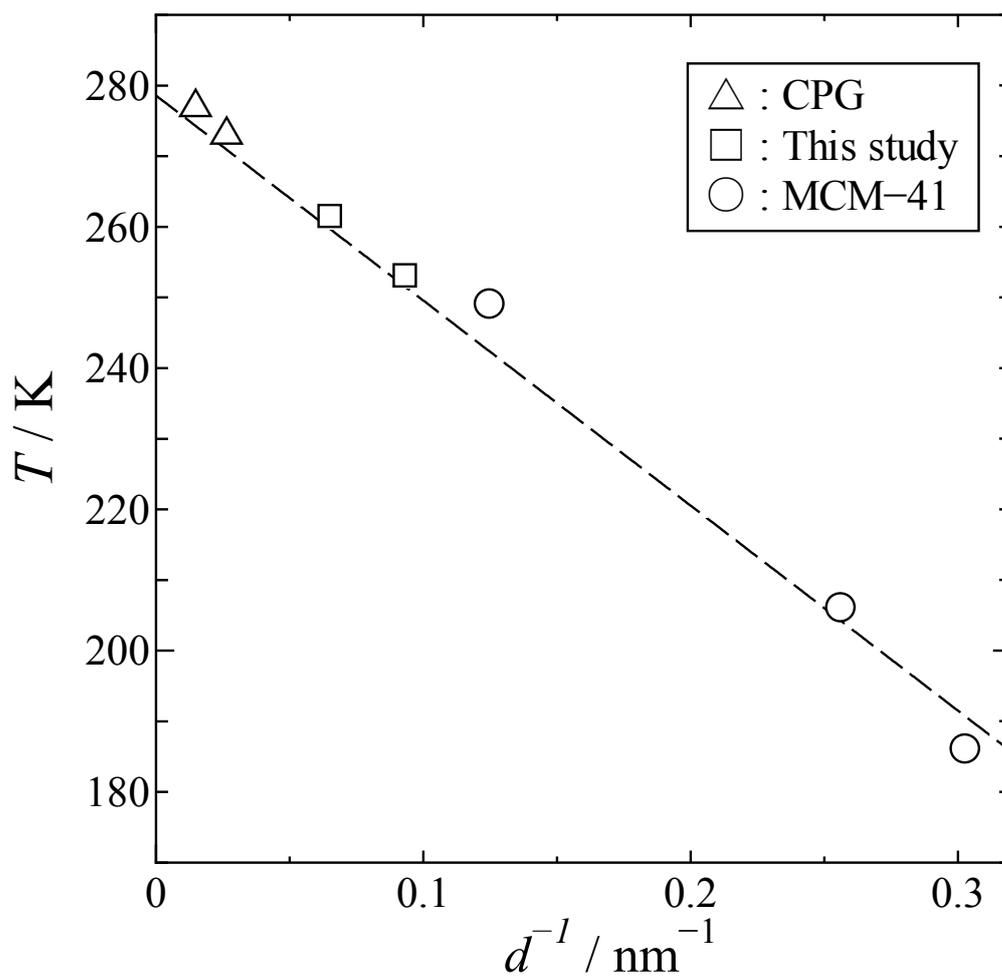


Fig. 4-8 細孔内のベンゼンの融解温度と細孔径の逆数.

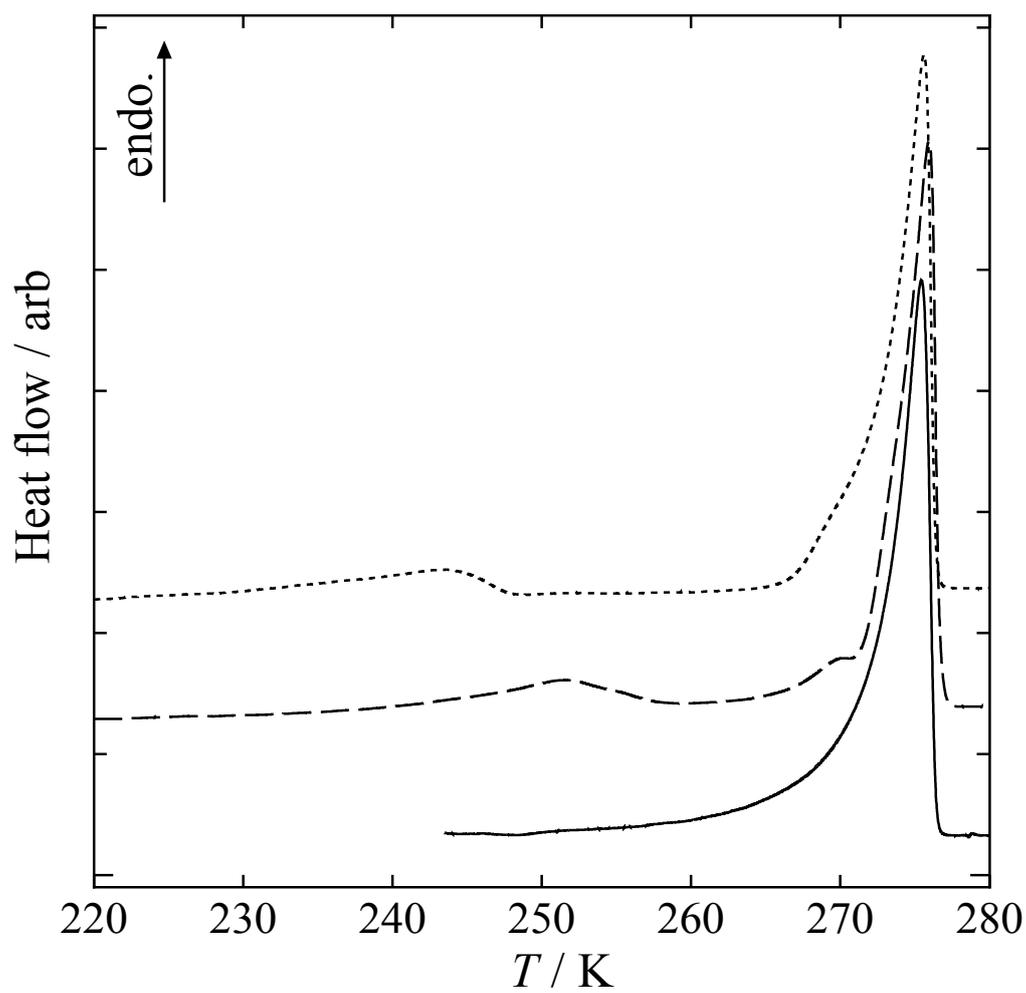


Fig. 4-9 バルク状態および SBA-15A と SBA-15B に充填したベンゼン  
-トルエン溶液の DSC 測定結果 (ベンゼンのモル分率 $[x_{ben}]$   
= 0.9641).

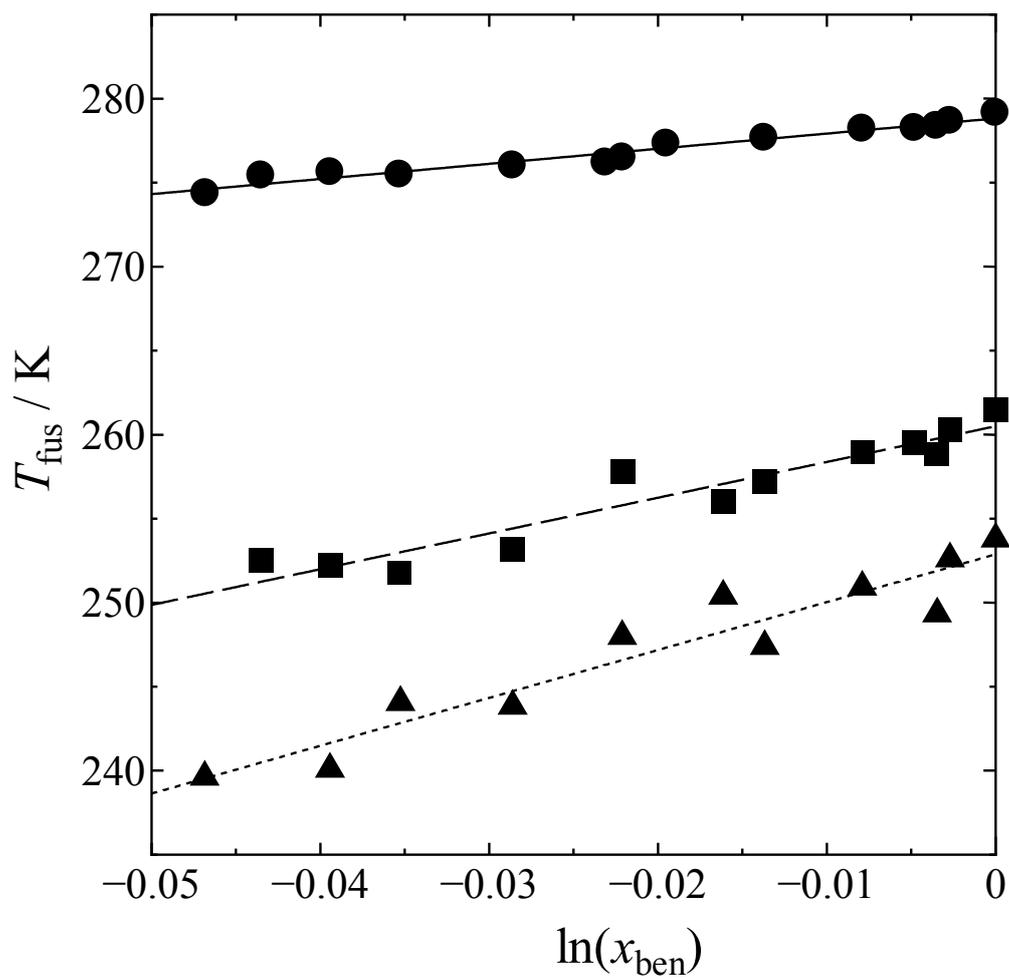


Fig. 4-10 ベンゼンのモル分率の自然対数に対するベンゼン-トルエン溶液の融解温度および SBA-15A と SBA-15B に充填したベンゼン-トルエン溶液の融解温度.

本研究で使用したシリカゲル SBA-15 は一軸方向に伸びる細孔をもつ物質である。Fig. 4-8 に示した細孔に充填したベンゼンの融解温度および細孔径の逆数の関係は、本研究結果と直線的な連続性を示した。このことから、いずれの細孔の細孔壁と充填した溶液の界面効果は同様であると考えられる。また、SBA-15 は細孔壁面にナノオーダーサイズの接続部があると報告がある[80]。しかしながら、一軸方向に伸びている細孔に比べ、はるかに小さいことから、細孔内で成長する結晶には、影響ないと考えられる。また、SBA-15 に過剰量加えたバルク部分の融解温度およびバルク状態のみの融解温度は 0.2 K 程度に納まった。そのため、細孔内の溶液の組成は、細孔に充填することによる相分離や優先吸着などが起こっていないと考えられる。

少量のトルエンを添加した場合、バルク状態のベンゼンの融解温度はベンゼンのモル分率の自然対数に対して、一様に低下した。また、シリカゲル細孔 SBA-15A および SBA-15B に充填した場合も同様に細孔内のベンゼンの融解温度は低下した。このことから、添加したベンゼン-トルエン溶液の融解過程においては、細孔に充填した試料も同様に凝固点降下が起こることが見出された。細孔に充填したベンゼンは、非結晶成分と結晶成分の界面から融解が起こると考えられる。さらに、トルエンを添加した場合には、トルエン成分は非結晶成分に含まれるため、溶液中のベンゼンの融解は、純粋なベンゼンの結晶成分から始まる。そのため、融解挙動は、非結晶成分の広がりのように進んでいくと考えられる。

ここで、細孔内の溶液成分と結晶成分の間には二種類の界面が存在する。一つは、細孔壁面における非結晶成分の存在による界面であり、もう一つは、一次元細孔の軸と垂直方向に存在する界面である。細孔内に充填した結晶成分が融解するとき、非結晶成分は垂直方向に広がり、細孔の軸方向に進んでいく。これは、界面張力を比較した場合、細孔壁から融解が起こるよりも、共存状態のほうが安定であり、一次元細孔の軸方向内の異なる物質の表面積もとても小さくなるためである。一方で、細孔壁からの融解は、不安定な結晶成分の表面積を増加してしまう。そのため、結晶成分に対して一定の界面の面積を保つように、軸方向に融解が進むことが妥当であると考えられる。細孔に過剰充填した溶液の融解温度が、バルク状態のみの溶液の融解温度と一致しているため、溶液の組成は変化していないと考えられ、ベンゼン-トルエン溶液のトルエンの優先吸着は起きていないと考えられる。このことから、ベンゼンのモル分率が変化した場合でも、界面自由エネルギーは変化しないと考えられる。なぜなら、本実験では、希釈溶液を使用しており、ベンゼン-トルエン溶液は理想液体だからである。そのため、細孔に充填したベンゼン-トルエン溶液の融解は、バルク状態と同様な過程で融解すると考えられる。

しかしながら、細孔に充填したベンゼン-トルエン溶液の凝固点降下の傾きは、バルク状態のベンゼン-トルエン溶液の傾きに比べると増加していることがわかる。傾きの増加により、細孔に充填したベンゼン-トルエン溶液のモル融解エントロピーは、減少すると考えられる。

#### 4-3 水の蒸発およびシリカゲル細孔内における水の脱着挙動

##### 4-3-1 実験

本研究で使用した精製水は、和光純薬株式会社より購入した。精製水は特別な処理を行わず、そのまま使用した。細孔物質は、シリカゲルを用いた。シリカゲルは、富士シリシア株式会社より提供していただいた FSM16、太陽化学株式会社より提供していただいた TMPS4、シグマアルドリッチジャパン合同会社より購入した MSU-H を使用した。シリカゲルは実験で使用する前に、真空下 100°C で 30 時間以上放置したものを使用した。細孔への水の充填方法は、TMPS4 および FSM16 については細孔容積から算出した充填容量の 80% 量の水をシリカゲルに加え、MSU-H は細孔容積から算出した充填量の 100~300% 量の水を添加し、ボルテックスミキサーを用いて、20°C, 30 min, 1500 rpm で振動させ充填させた。すべての調製試料は、TA Instruments 社製 DSC Q20P を用いて測定を行なった。昇温速度は 10, 15, 20 K min<sup>-1</sup> で温度範囲 203 – 673 K で行なった。試料容器はピンホール付きアルミニウム密閉パン、基準物質容器には、同様のパンを用いて空の状態での測定を行なった。

また、それぞれの試料は、圧力を加えた状態で測定を行った。測定条件は上記と同様であり、添加した圧力は、0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 MPa である。圧力は室温に加え、加圧した状態で DSC 測定を行った。

##### 4-3-2 結果・考察

Fig. 4-11 は、圧力を変化させたときのバルク状態の水の DSC 測定結果を示す。観測された吸熱ピークは水の蒸発に起因するピークであり、圧力の増加とともに、蒸発温度は上昇した。大気圧および加えた圧力が 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0 MPa のときの蒸発温度は、373.0, 401.6, 424.4, 439.5, 455.1, 466.3, 481.0 K であった。Fig. 4-12 は、圧力に対して蒸発温度をプロットしたものを示す。直線の傾きから、Clapeyron-Clausius 式を用いて、水の蒸発エンタルピーを算出すると  $\Delta_{\text{vap}}H = 40.73 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、文献値である  $40.70 \text{ kJ mol}^{-1}$  と良い一致を示した[81]。

Fig. 4-13 は、シリカゲル細孔物質である MSU-H に添加する水の量を変化させたときの水の脱着温度近傍の DSC 測定結果を示す。添加する水の量の増加とともに、水の脱着挙動に伴う吸熱ピークが高温側にシフトすることがわかった。また、Fig. 4-14 は、添加量と水の脱着温度の関係を示す。細孔内に存在する水の脱着温度は、添加量の増加に伴い上昇しているが、徐々に一定値に収束することが見出された。さらに、Fig.4-15 は各圧力下での添加量と細孔水の脱着温度を示す。細孔水の脱着温度は、どの圧力下においても、添加量の増加に伴い、上昇することが見出された。また、細孔水の脱着温度は、添加量が細孔容積から算出した充填率の 200%程度で一定になることが見出された。

Fig. 4-16 は各細孔に充填した水の脱着温度と圧力の関係を示す。圧力の増加とともに、脱着温度は上昇した。また、細孔径の減少とともにどの圧力下においても脱着温度が上昇することが見出された。また、バルク状態の水同様に、Clapeyron-Clausius 式から各細孔内の水の脱着エントロピーを算出すると、MSU-H, TMPS4, FSM16 は、それぞれ 42.53, 43.01, 43.67 kJ mol<sup>-1</sup>であった。Fig. 4-17 は細孔径の逆数と脱着エンタルピーの関係を示す。このことから脱着エンタルピーも脱着温度と同様に細孔径の減少に伴い、増加することが見出された。

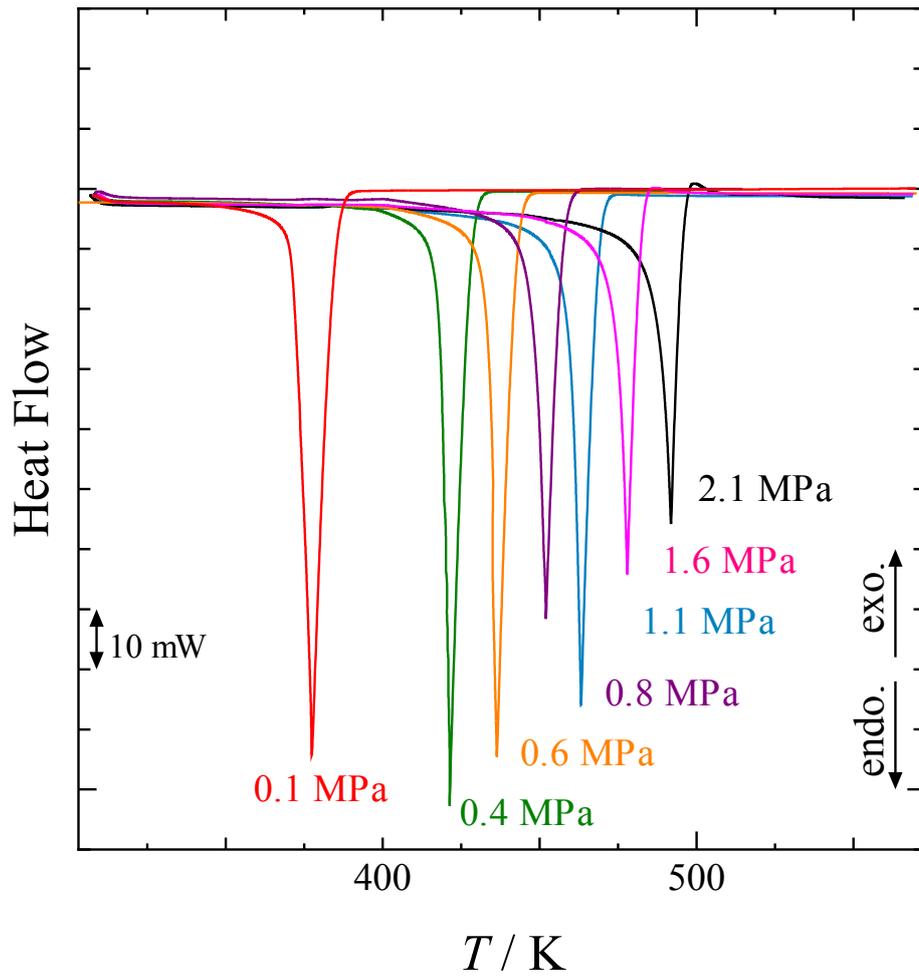


Fig. 4-11 異なる圧力下における水の DSC 測定結果.

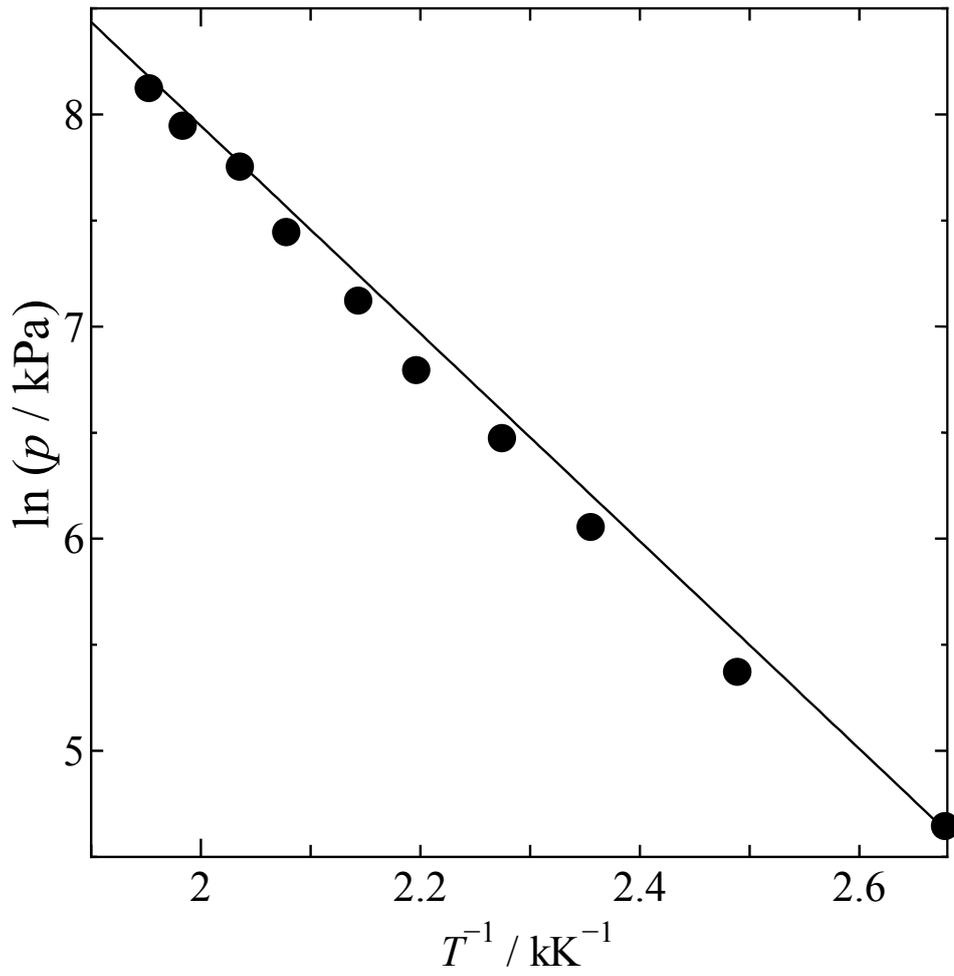


Fig. 4-12 水の蒸発温度の圧力依存性.

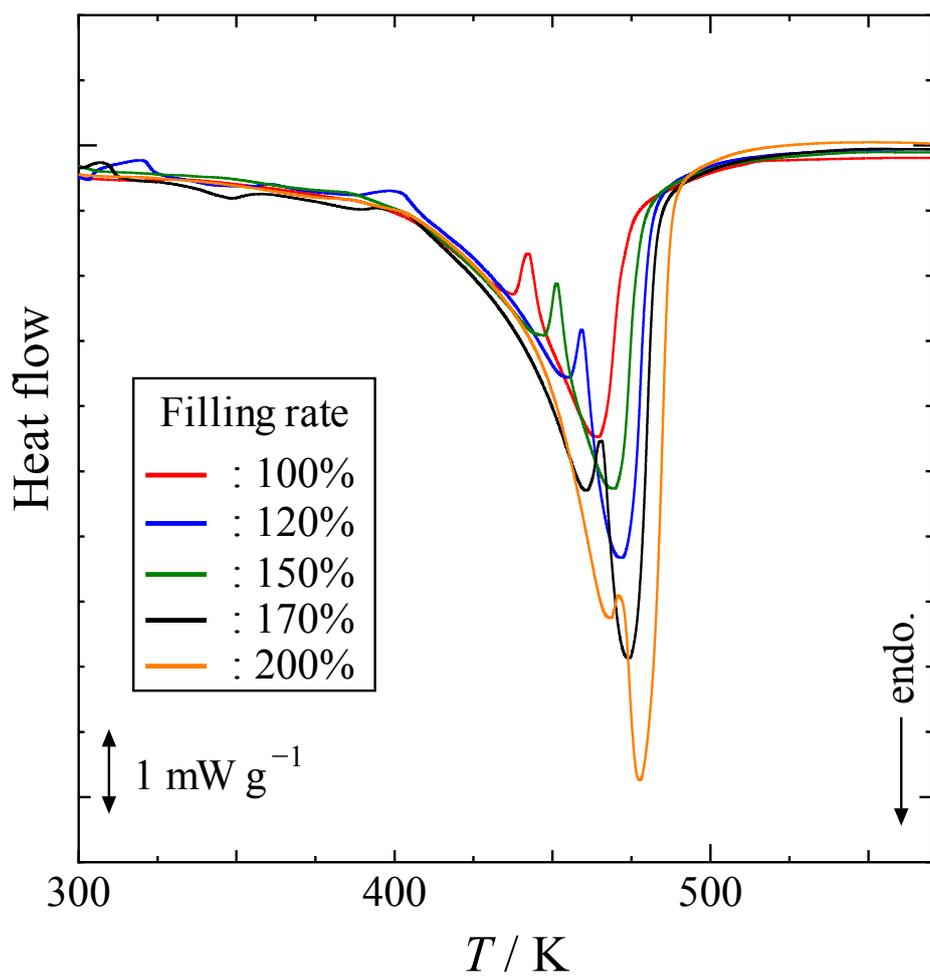


Fig. 4-13 1.0 MPa 下での添加量を変化させた MSU-H に添加した水の脱着挙動による DSC 測定結果.

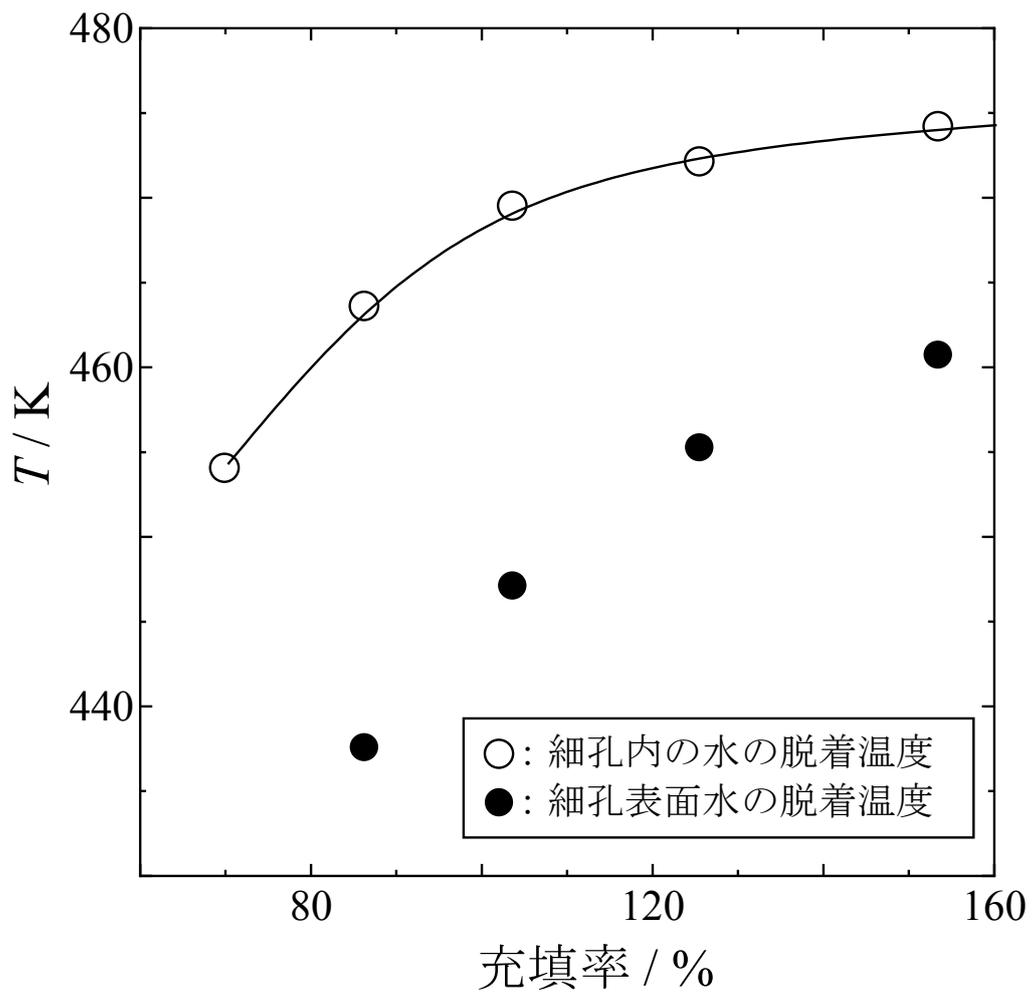


Fig. 4-14 1.0 MPa 下での添加量を変化と脱着温度の関係.

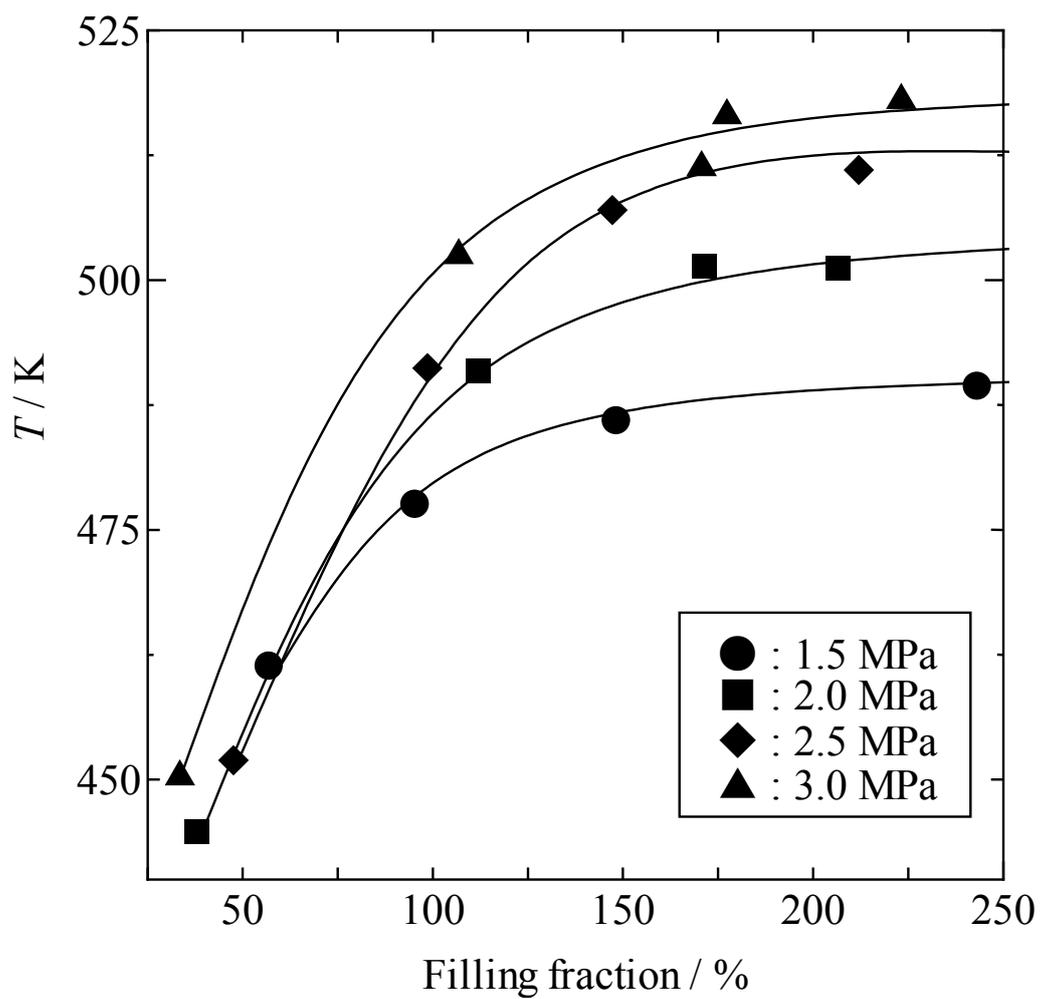


Fig. 4-15 各圧力下における添加量と脱着温度の関係.

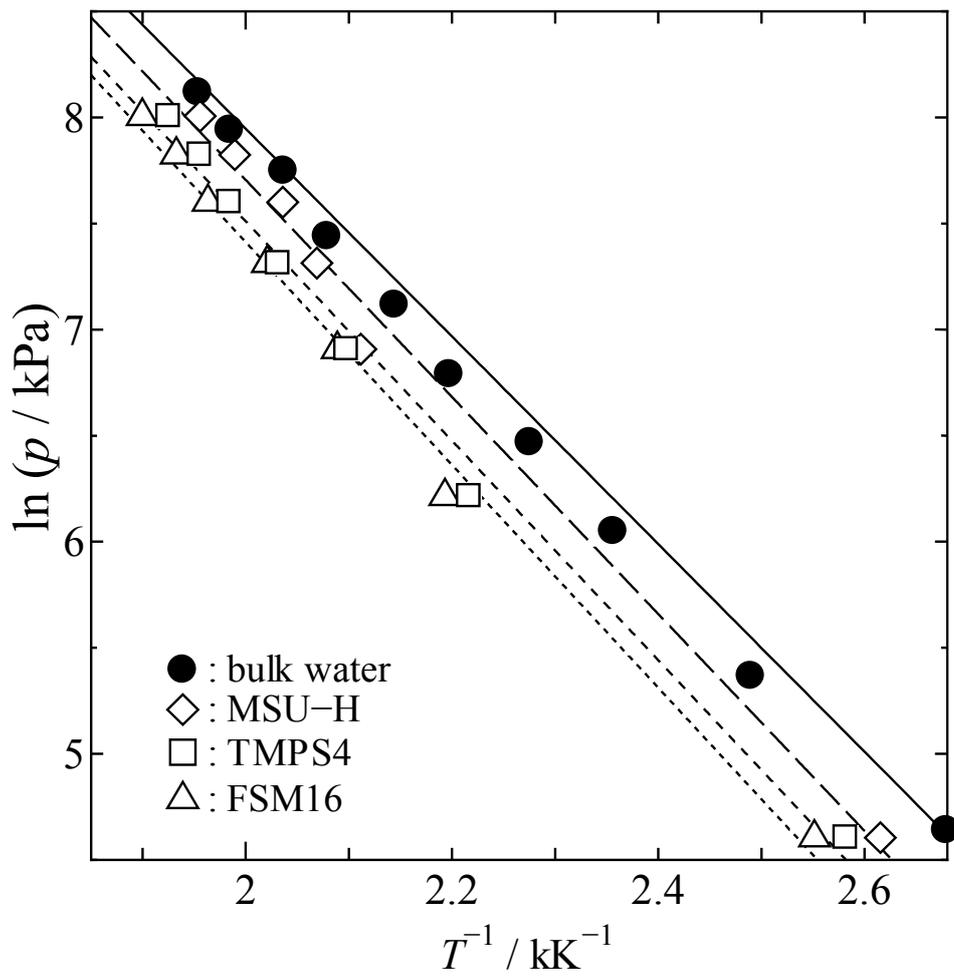


Fig. 4-16 各細孔内の水の脱着温度の圧力依存性.

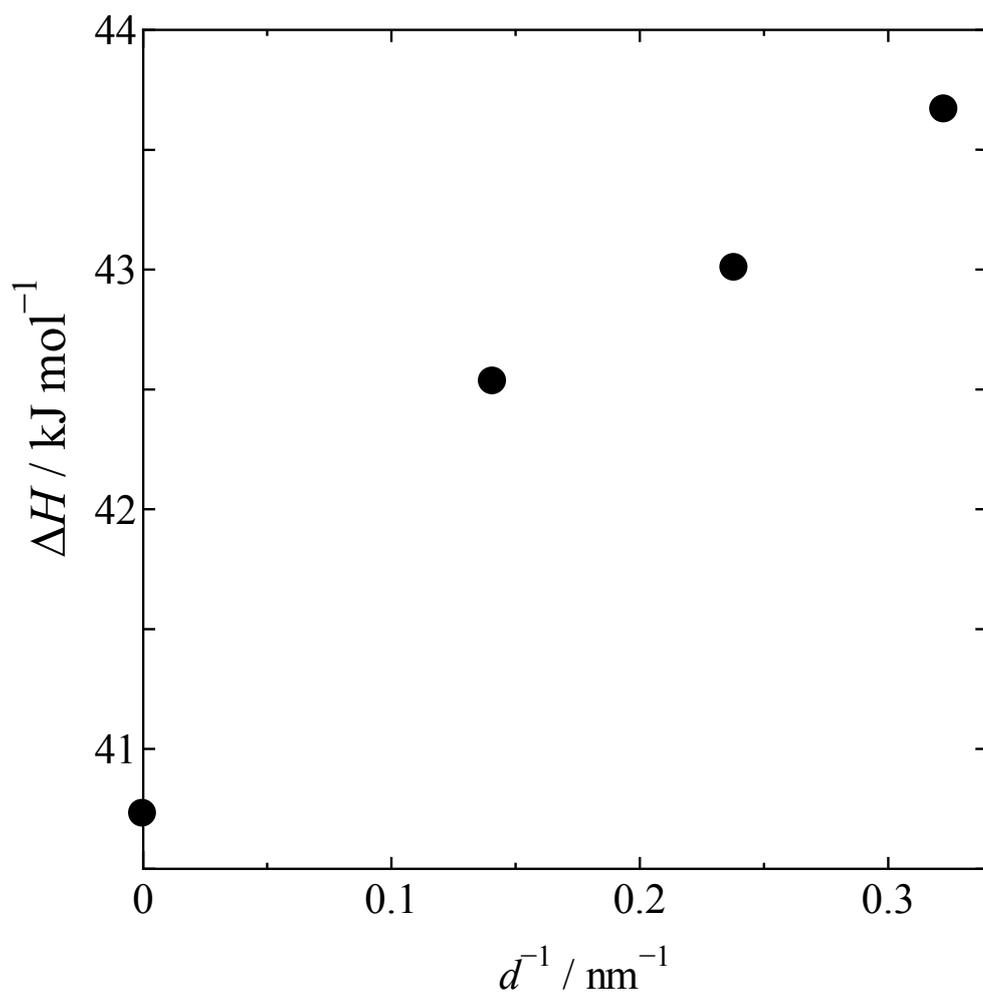


Fig. 4-17 細孔径の逆数と脱着エンタルピーの関係.

## 第5章 粘土鉱物および堆積岩内における水および二成分溶液の熱挙動

### 5-1 緒言

泥岩や砂岩のような堆積岩や粘土鉱物は内部に微小細孔を持つ、多孔質材料である。国内において、堆積岩を対象とした地下空間での熱力学—力学—水理学的な視点からの研究が多く行われている。特に、高レベル放射性廃棄物の地層処分を考えると、対象岩石の熱物性が重要なパラメーターになることが予想される。熱に関する各物性は一般に温度に依存するが、簡便であることから温度依存のデータは用いられていない。特に様々な微小細孔を持つ鉱物内に取り込まれた水が温度変化に対してどのような挙動を示すかは明らかになっていない。また、微小細孔内に取り込まれた水の挙動は、その微小細孔のサイズに依存して熱挙動が変化していくことが報告されている。堆積岩や粘土鉱物は、粒子間細孔、粒子内細孔、層間細孔など様々な細孔を持つため、それぞれでの水の熱的挙動の評価は重要である。そこで、粘土鉱物および堆積岩内に存在する微小細孔を評価するために、微小細孔内に存在する水の熱挙動について示差走査熱量計を用いて分析を行った。

### 5-2 実験

今回使用した粘土鉱物および堆積岩は、Na ベントナイト、カオリナイトおよび珪藻土、ベレア砂岩、白浜砂岩である。すべての粘土鉱物は層状ケイ酸塩鉱物に含まれるものであり、Na ベントナイトは2:1型層状ケイ酸塩鉱物であり、カオリナイトは1:1型層状ケイ酸塩鉱物である。また、堆積岩である珪藻土は、天然由来の微小な細孔を持つ岩であり、この細孔はもともと珪藻が死滅した珪藻遺骸が堆積することによって生成された堆積岩である。Na ベントナイトはクニミネ工業株式会社、カオリナイトは竹原化学工業株式会社、珪藻土は日本ダイヤコム工業株式会社より購入し、白浜砂岩とベレア砂岩は、それぞれ和歌山県白浜砂岩採掘場、アメリカオハイオ州の **Berea Sandstone Petroleum Cores** より購入したものである。

また、Na ベントナイトに添加する二成分系の溶液として、塩化ナトリウム、ホルムアミド水溶液を用いた。塩化ナトリウムおよびホルムアミド水溶液は、和光純薬工業株式会社より購入した。

それぞれの試料に水または水溶液を添加する前に、真空下 100°C で 30 時間以上乾燥させて、試料内の水を除去した。すべての試料にマイクロピペットを用いて水および水溶液を一定量添加した。その後、ボルテックスミキサーを用いて、20°C, 30 min,

1500 rpm で振動させ、吸着させた。すべての試料は、PerkinElmer 社製 DSC8500 を用いて測定を行った。昇温速度は  $10 \text{ K min}^{-1}$  で温度範囲 203 K–293 K で行った。試料容器はアルミニウム製密閉パン、基準物質は空のアルミニウムパンを用いた。

脱着挙動に関しては、Na ベントナイトとカオリナイトおよび珪藻土に一定量の水を添加した試料を用いた。全ての試料は、TA Instrument 社製 DSC Q20P を用いて測定を行った。昇温速度  $10 \text{ K min}^{-1}$ 、温度範囲を 303–673 K で DSC 測定を行った。試料容器にはピンホール付きのアルミニウムパン、基準物質には空のピンホール付きアルミニウムパンを用いた。さらに、Na ベントナイトの脱着挙動において高圧下での測定を行った。Na ベントナイト内の水の脱着における熱挙動測定温度範囲を 303–673 K、昇温速度  $10 \text{ K min}^{-1}$ 、異なる圧力下で DSC 測定を行った。装置は TA Instrument 社製 DSC Q20P を用い、試料容器にはピンホール付きのアルミニウムパン、基準物質は空のピンホール付きのアルミニウムパンを用いた。

### 5-3 結果・考察

#### 5-3-1 粘土鉱物および堆積岩内における水の融解挙動

Fig. 5-1 は Na ベントナイトに添加した水の融点近傍における DSC 測定結果を示す。図内に試料調製時の Na ベントナイトと水の質量比を記載した。273 K 付近に重なった(a)および(b)のピークが現れた。また、添加する水の量を減少させたところ、重なっていた(a)および(b)のピークのうち高温側に存在するピークが消失した。この結果から (a)は自由水であり、(b)は Na ベントナイトに吸着している水と考えられる。

Fig. 5-2 はカオリナイトに添加した水の融点近傍における DSC 測定結果を示す。図内に試料調製時のカオリナイトと水の質量比を記載した。Na ベントナイト同様に 273 K 付近に重なった(a)および(b)のピークが現れた。また添加させる水の量を減少させることによって重なっていたピークのうち高温側のピークが消失した。この結果から Na ベントナイト同様に、(a)が自由水、(b)が吸着水と考えられる。

Fig. 5-3 は珪藻土に添加した水の融点近傍における DSC 測定結果を示す。図内に試料調製時の珪藻土と水の質量比を記載した。前述の 2 つの粘土鉱物同様に 273 K 付近に 2 つのピークが検出された。上述の 2 つの粘土鉱物と同様に添加した水の量の減少により(a)が消失したため、(a)が自由水、(b)が吸着水であることが考えられる。粘土鉱物と比べると(b)のピークがより低温側にシフトしていることから、これは珪藻土がもつ微小細孔は、上述の粘土鉱物よりも小さいことを示唆している。

Fig. 5-4 および 5-5 は白浜砂岩およびベレア砂岩に添加した水の融点近傍における DSC 測定結果を示す。図内に試料調製時のそれぞれの堆積岩と水の質量比を示した。どちらの堆積岩の DSC 測定結果でも 273 K 付近にただ一つの吸熱ピークが観測された。白浜砂岩とベレア砂岩は細孔がないことを考えると観測されたピークは、堆積岩表面に吸着している水であると考えられる。

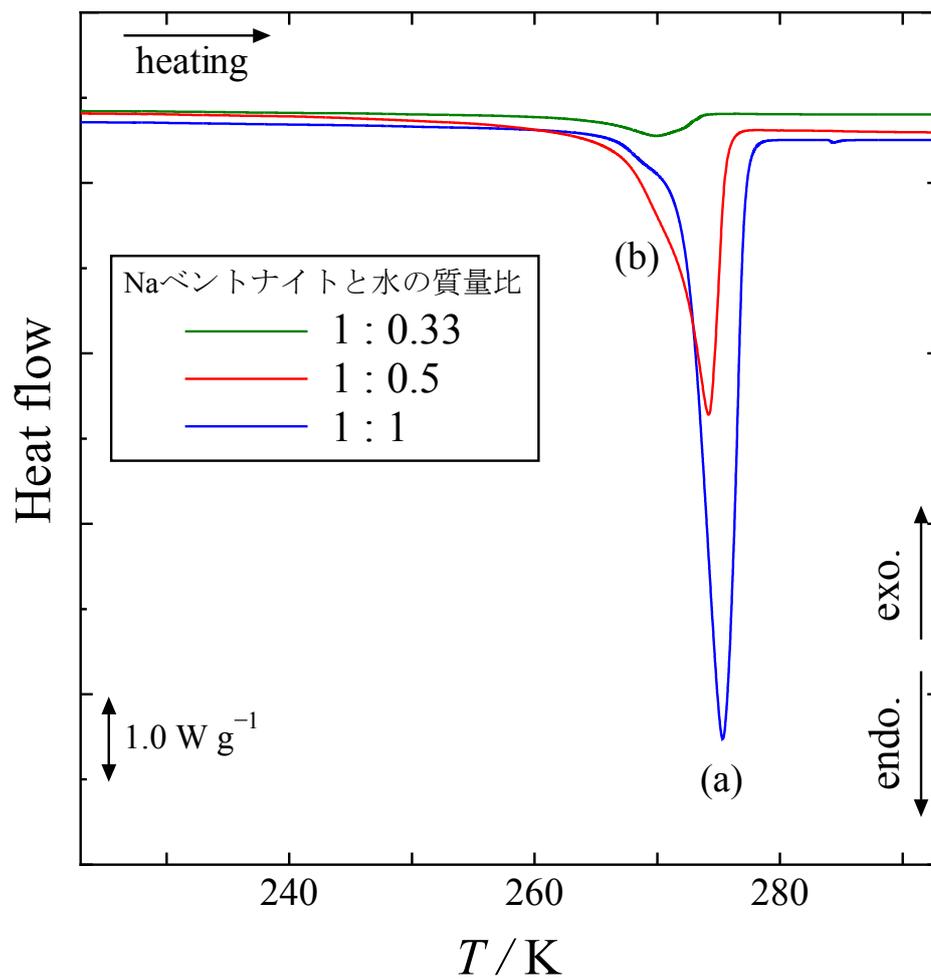


Fig. 5-1 Na ベントナイトに水を添加させたときの融点近傍における DSC 測定結果.

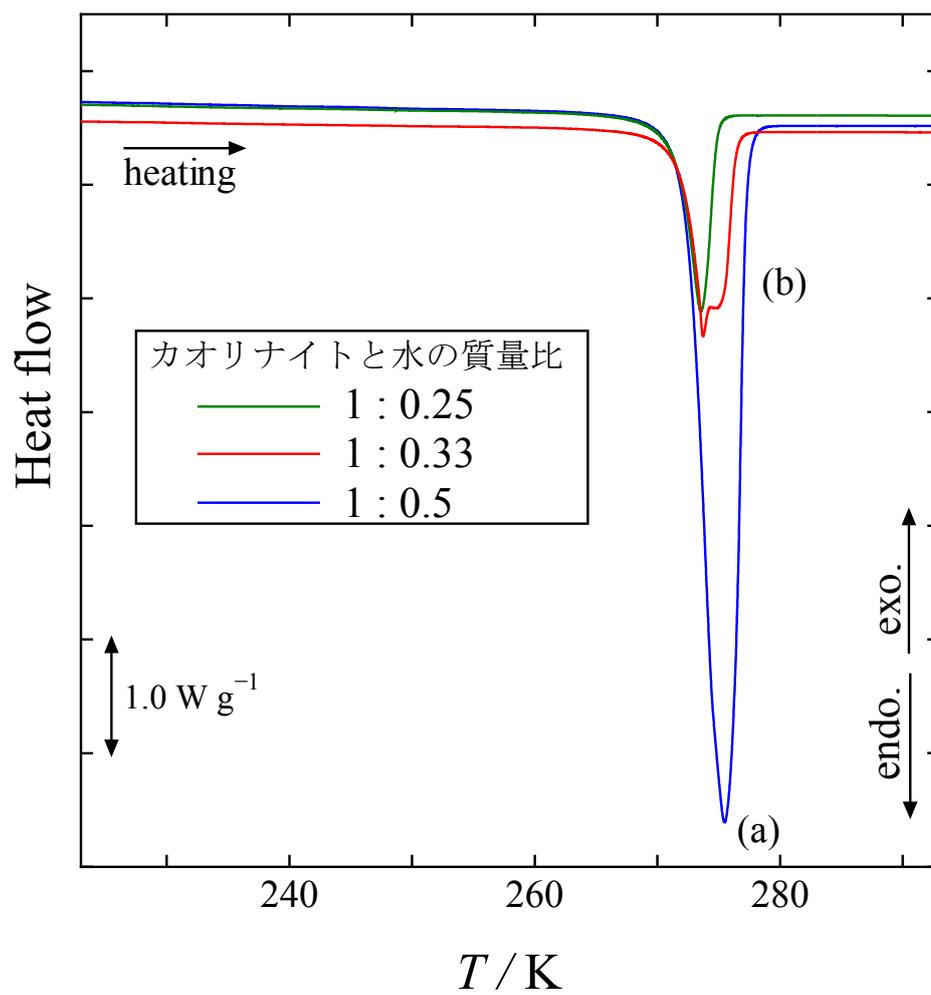


Fig. 5-2 カオリナイトに水を添加させたときの融点近傍における DSC 測定結果.

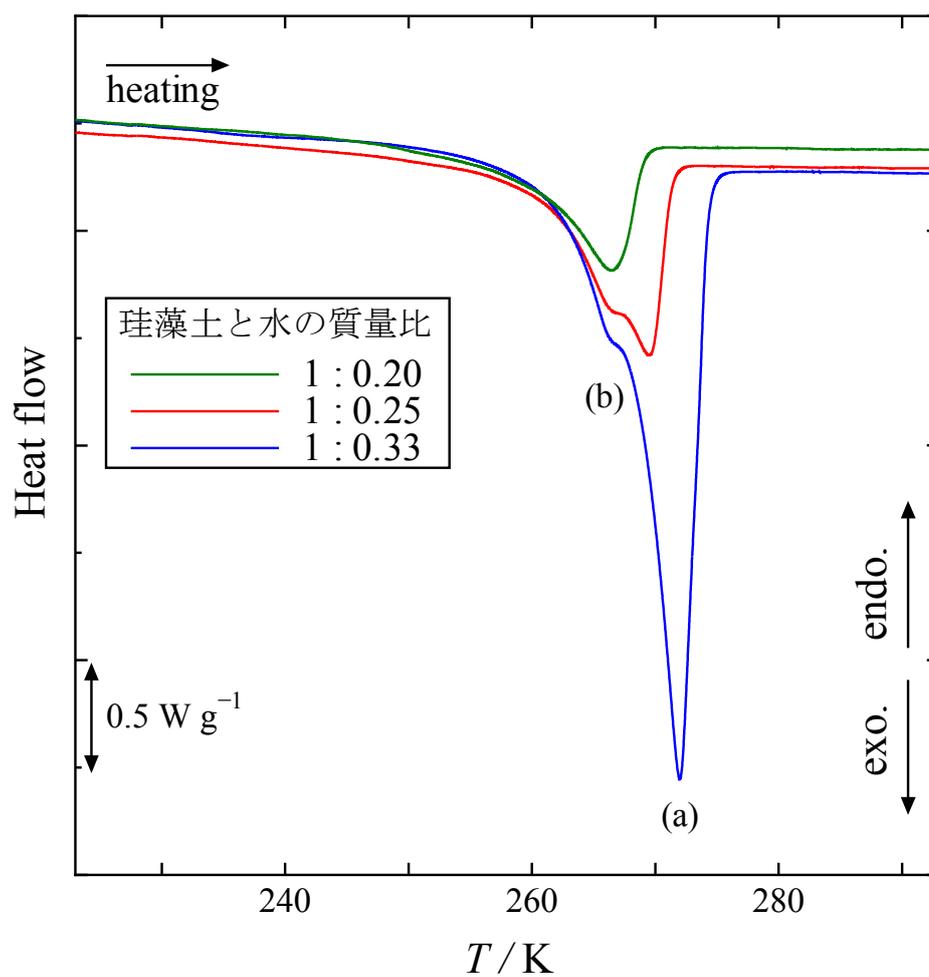


Fig. 5-3 珪藻土に水を添加させたときの融点近傍における DSC 測定結果.

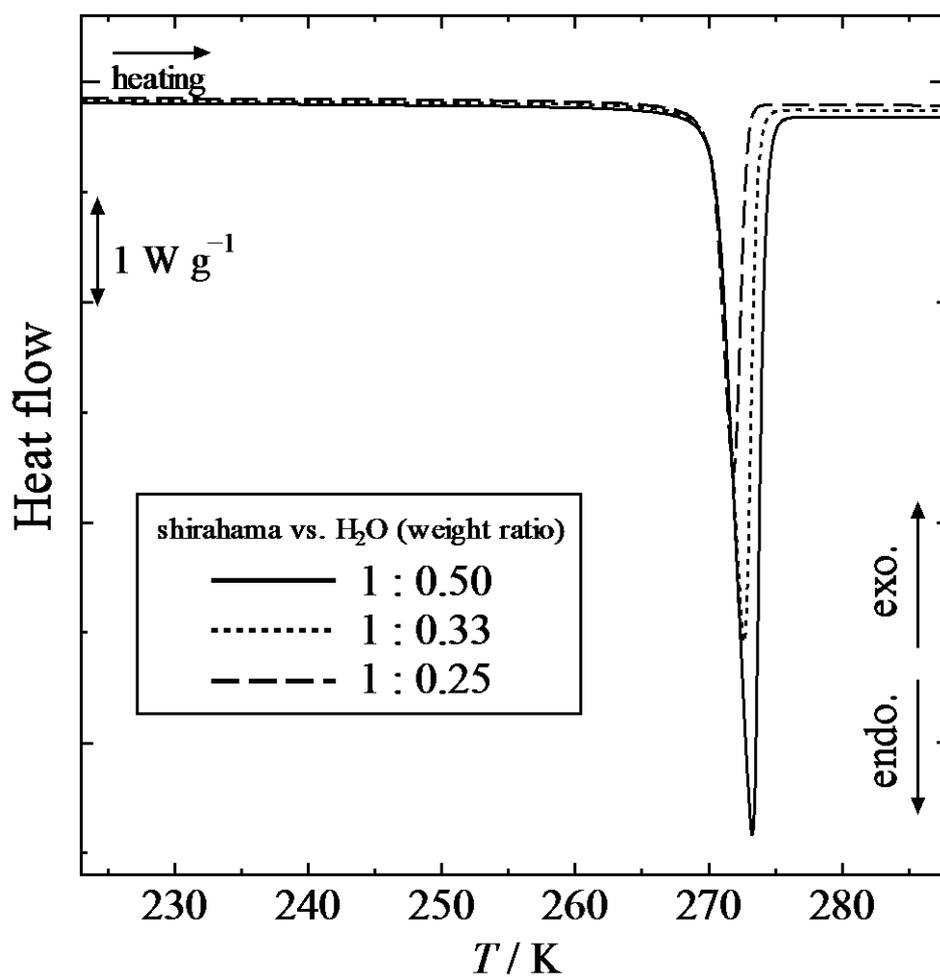


Fig. 5-4 白浜砂岩に水を添加させたときの融点近傍における DSC 測定結果.

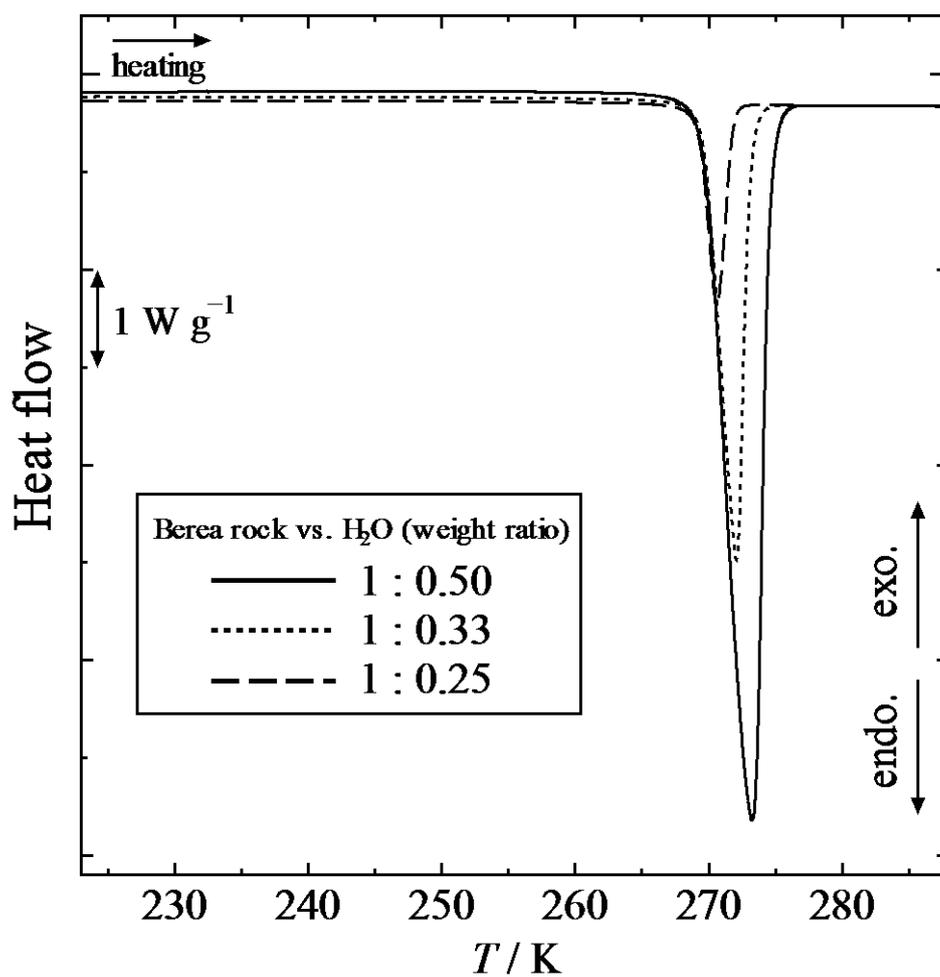


Fig. 5-5 ベレア砂岩に水を添加させたときの融点近傍における DSC 測定結果.

### 5-3-2 NaCl 水溶液の融解挙動

Fig. 5-6 は、バルク状態の NaCl 水溶液の濃度を変えて測定した DSC の結果を示す。Fig. 5-7 は、各濃度の NaCl 水溶液を含ませた Na ベントナイトの DSC 測定結果を示す。(A) は水の融解、(B) は塩化ナトリウム水溶液の共融解に伴う吸熱ピークと考えられる。吸熱ピークはいずれもわずかながら低温側にシフトした。これらはいずれも、吸着水として存在する水溶液に起因するピークであり、層間内に存在すると考えられる水溶液の熱挙動は観測されなかった。これは、水溶液が層間に浸透しなかった、もしくは、Na ベントナイトが膨潤するに十分な水分量を添加できなかったことによる未膨潤のためと考えられる。Fig. 5-8 はバルク状態 および Na ベントナイト、シリカゲルに充填した NaCl 水溶液の融点を示す。また、Na ベントナイトが膨潤を起こした場合、層間距離が 10 nm 程度になると考えられるが、細孔径が既知のシリカゲル細孔に充填した結果と比較すると、膨潤が起こらなかったと考えるのが妥当であろう。わずかな融点の低下は、Na ベントナイト表面に NaCl 水溶液の吸着したためだと考えられる。

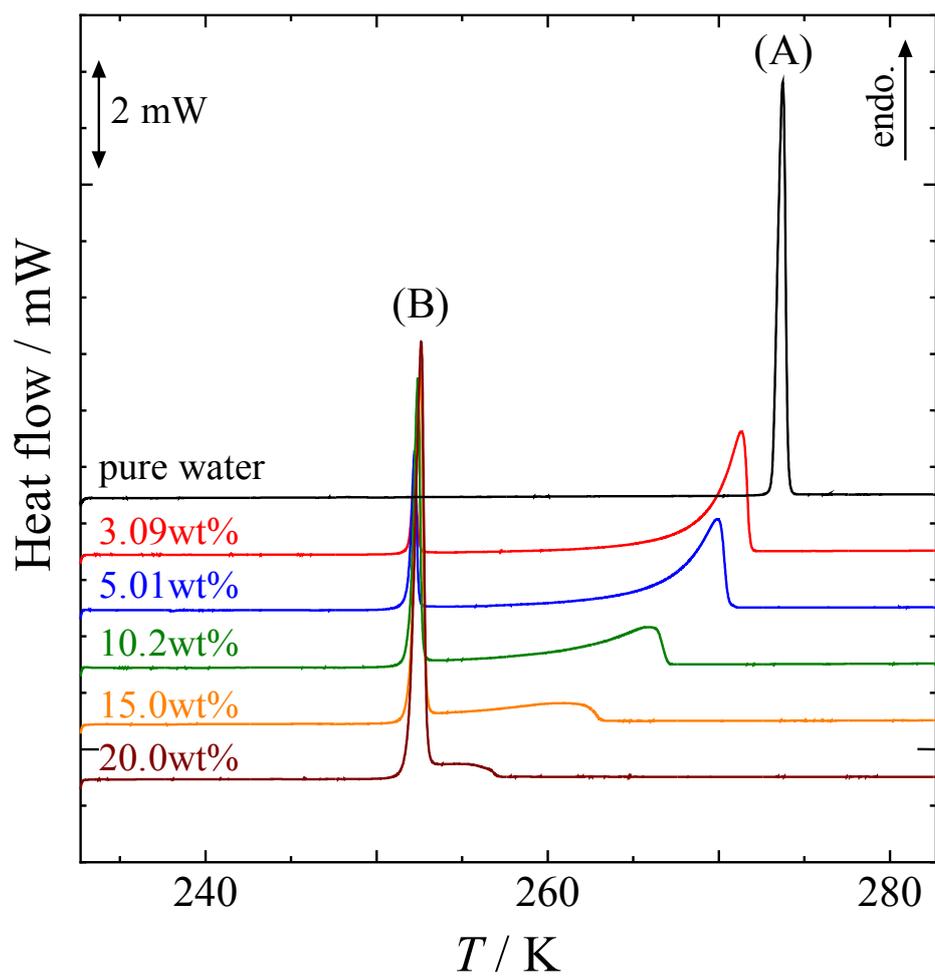


Fig. 5-6 バルク状態の NaCl 水溶液の DSC 測定結果.

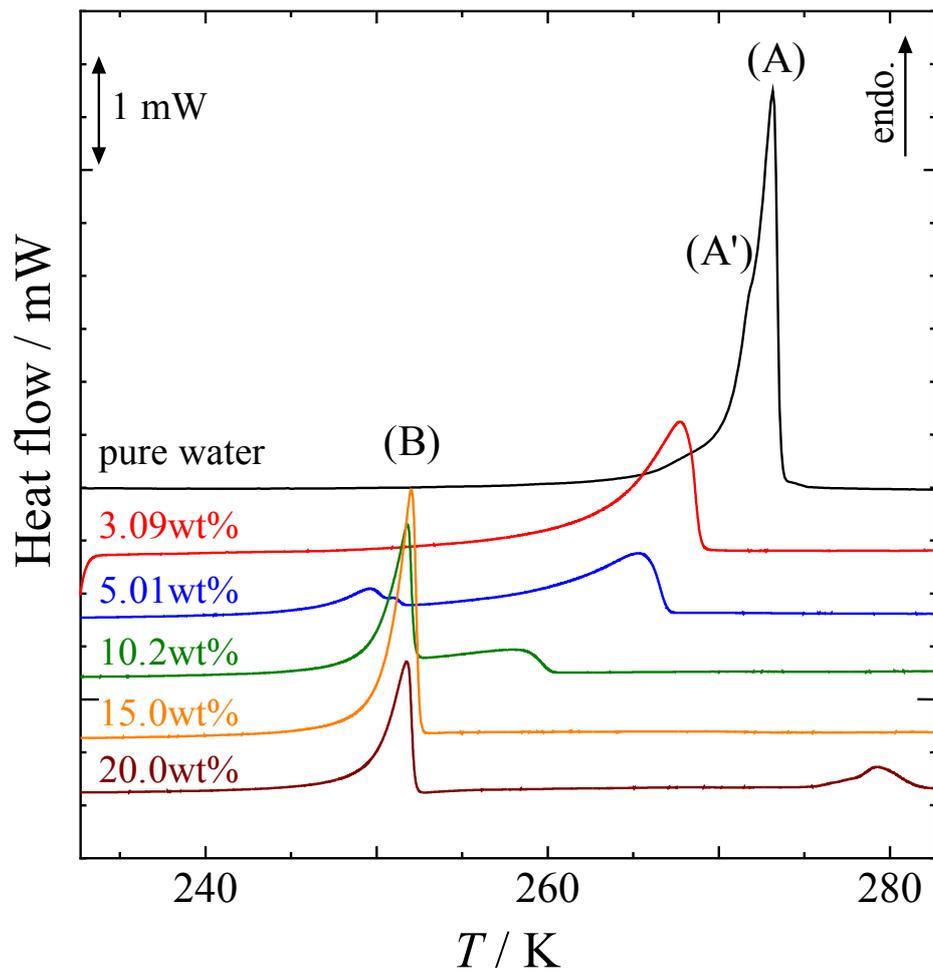


Fig. 5-7 Na ベントナイトに添加した NaCl 水溶液の DSC 測定結果.

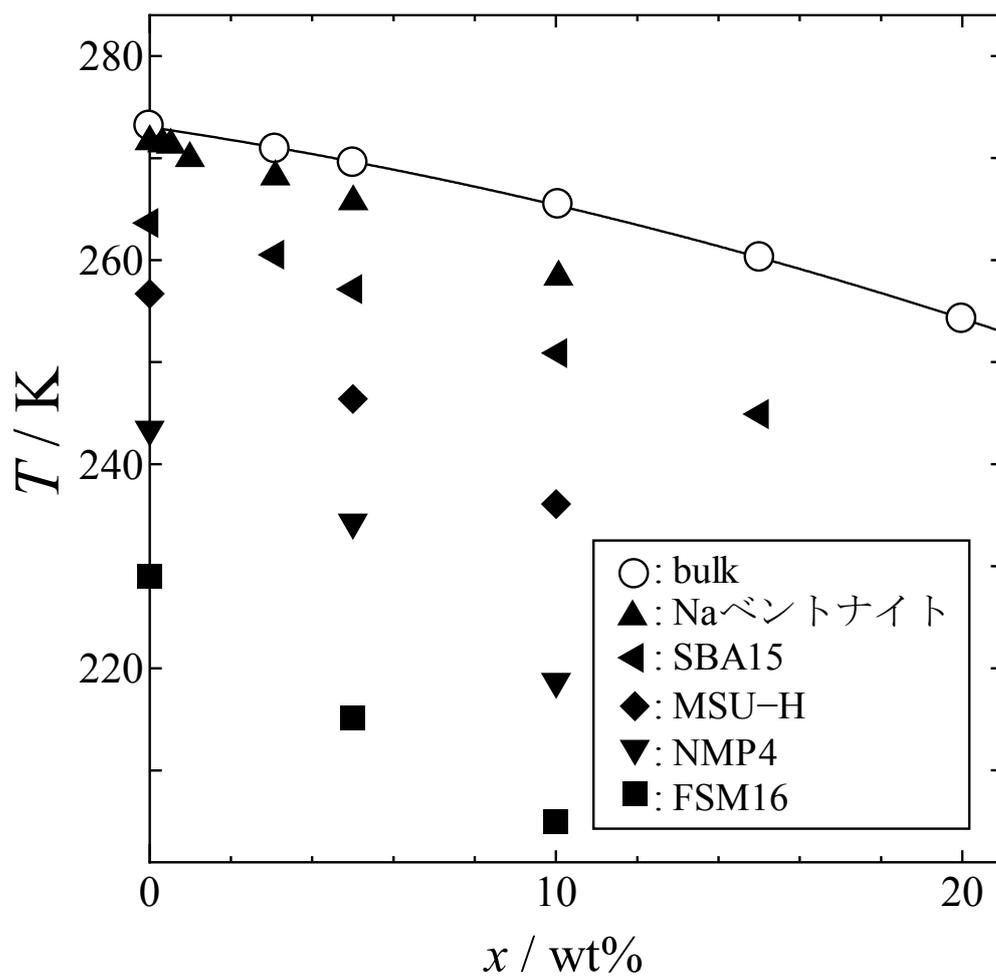


Fig. 5-8 Na ベントナイトおよびシリカゲル細孔内に添加した NaCl 水溶液の相図.

### 5-3-3 水の脱着挙動

Fig. 5-9 は Na ベントナイトに添加した水の沸点近傍における DSC 測定結果を示す。図内に試料調製時の Na ベントナイトと水の質量比を記載した。Na ベントナイトにおいて異なる温度には吸熱ピークが 3 つ観測された。この結果は水が異なる環境に存在することを示唆していると考えられる。脱着温度から考えると(a)が自由水であり、(b)が吸着水、(c)が層間水だと考えられる。添加する水の量を減少させることによって自由水および吸着水の吸熱量は減少するが、層間水の脱着に伴う吸熱量は変化しないことから、層間水の量は水の添加量に依存せず、ある一定量を保っていると考えられる。

Fig. 5-10 はカオリンに添加した水の沸点近傍における DSC 測定結果を示す。図内に試料調製でのカオリンと水の質量比を記載した。373 K 付近に幅広な吸熱ピークのみが観測された。カオリンに添加する水の量を減少させることによって、低温側のふくらみが消失した。この結果単一に見えるピークは自由水と吸着水の脱着に伴う吸熱ピークが重なって観測されたものであると考えられる。また低温側のピークは自由水、高温側のピークは吸着水の脱着に伴うピークであると考えられる。Na ベントナイトとカオリンの吸着水の脱着挙動の違いは、それぞれの単位層に帯電している負電荷の状態が起因していると考えられる。Na ベントナイトは単位層内においては、雲母に比べて 25~60%ほど  $Al^{3+}$  から  $Mg^{2+}$  へ同形置換が起こっている。そのため Na ベントナイト表面が負電荷に帯電している。そのため水分子が静電気力によって結合している。それに比べてカオリンは同形置換がなく更にカオリン表面は電荷がなく、吸着している水はカオリンのエッジ部分に存在するヒドロキシル基のみと考えられる。そのため、カオリンに比べて Na ベントナイト内に存在している吸着水の脱着温度が高温側にシフトしたと考えられる。

Fig. 5-11 は珪藻土に添加した水の沸点近傍における DSC 測定結果を示す。図内に試料調製時の珪藻土と水の質量比を記載した。カオリン同様に 373 K 付近に 1 つのブロードな吸熱ピークが観測された。珪藻土内には自由水と細孔水が存在するはずであるが脱着過程では顕著な違いが現れなかった。

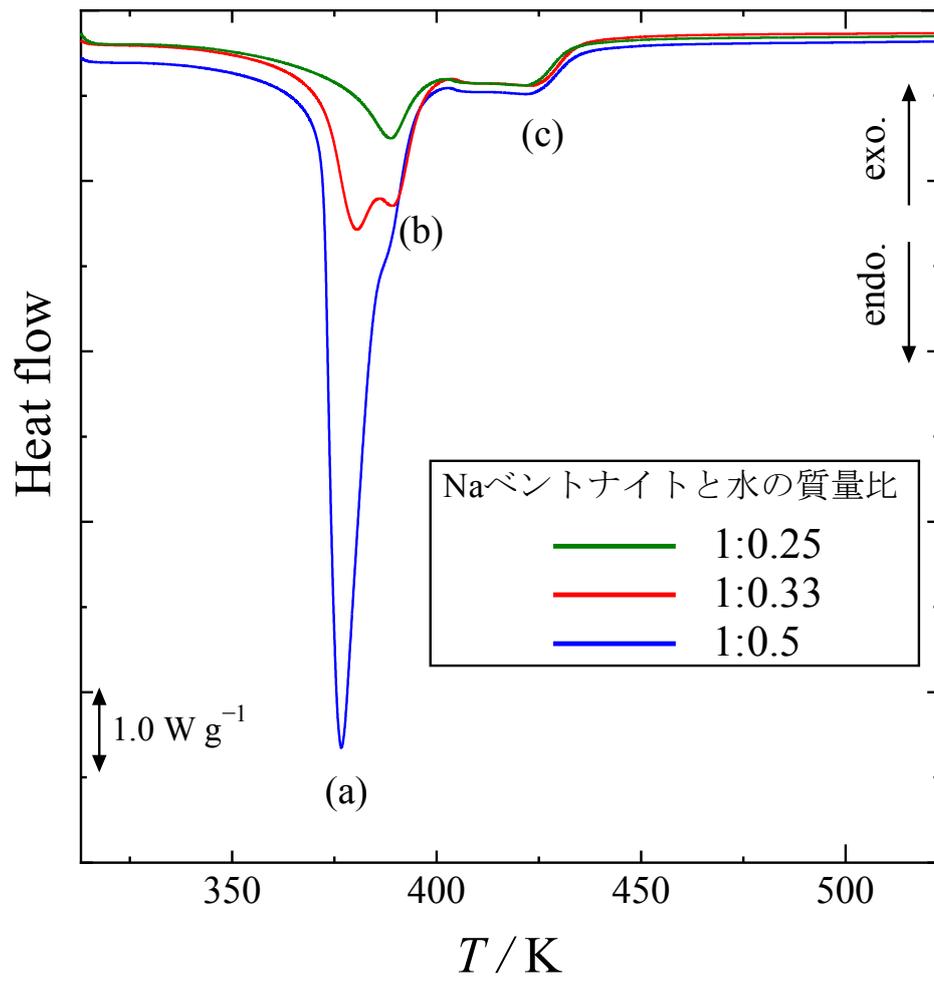


Fig. 5-9 Na ベントナイトに水を添加させたときの水の沸点近傍における DSC 測定結果.

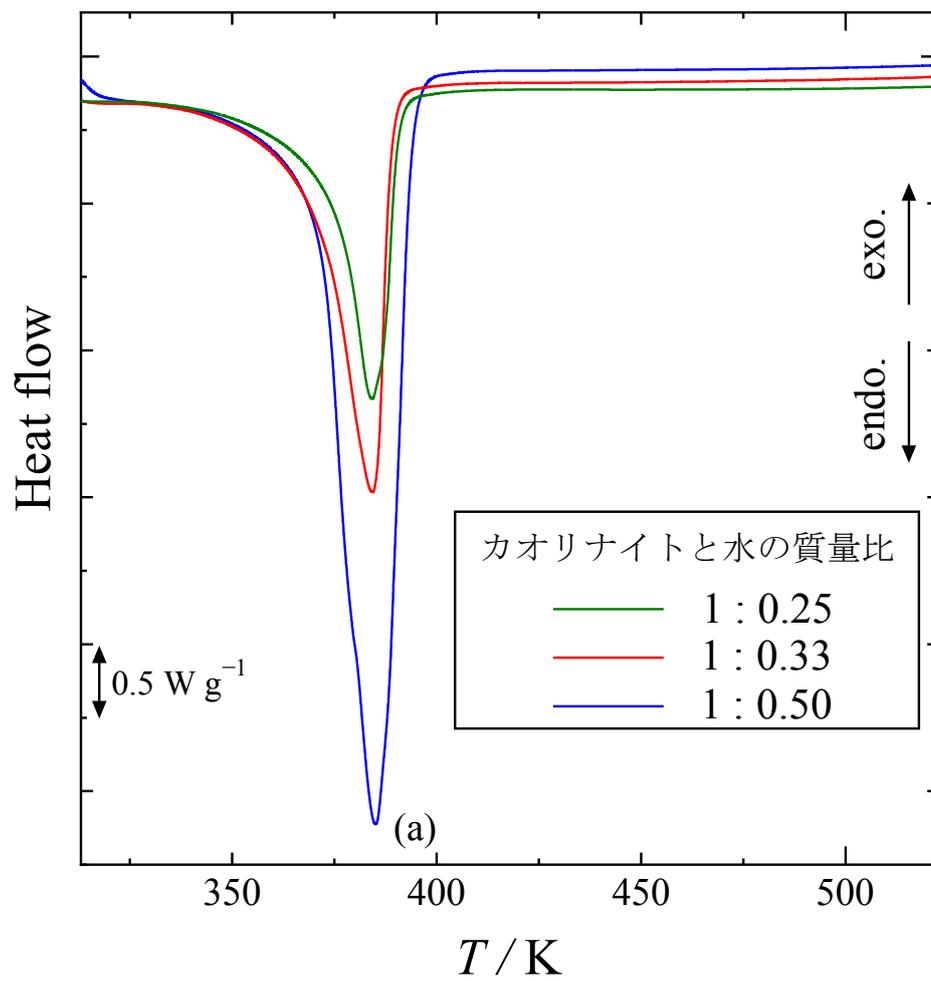


Fig. 5-10 カオリナイトに水を添加させたときの水の沸点近傍における DSC 測定結果.

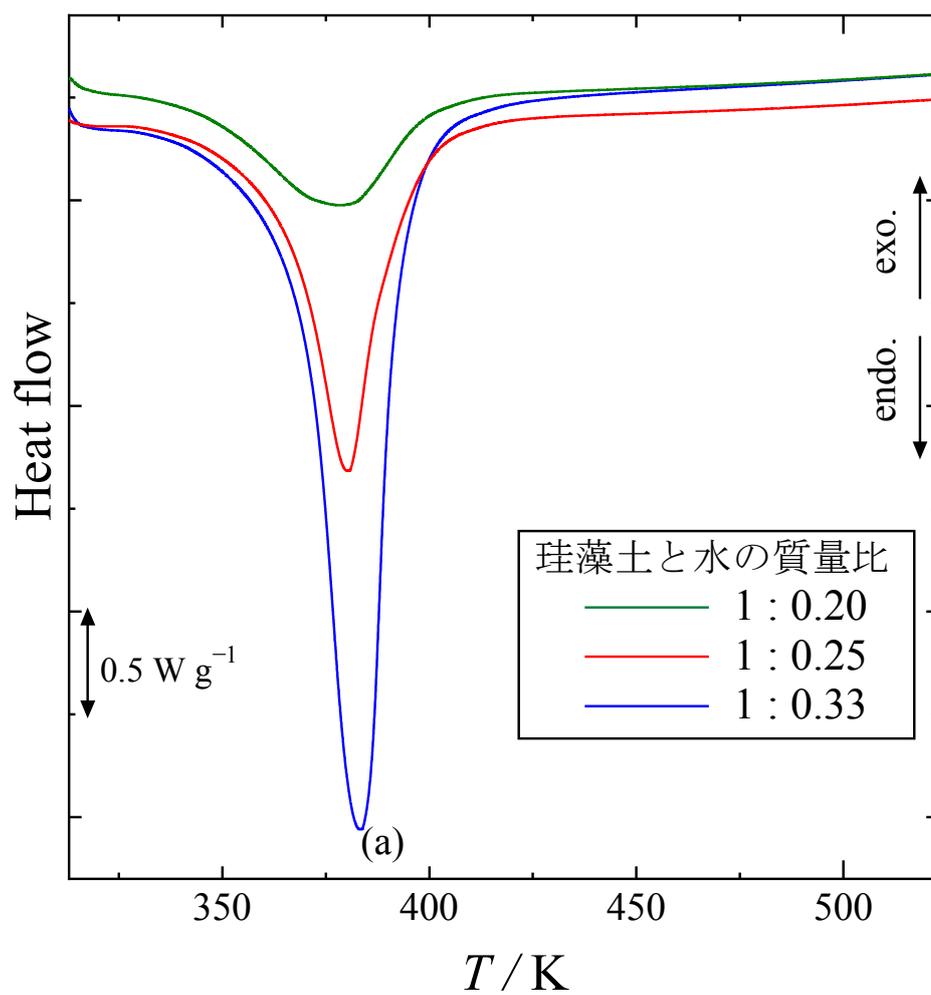


Fig. 5-11 珪藻土に水を添加させたときの水の沸点近傍における DSC 測定結果.

Fig. 5-12 は 1.1 MPa、Fig. 5-13 は 2.1 MPa 下における Na ベントナイトに添加した水の脱着温度近傍での DSC 測定結果を示す。図内に試料調製時の Na ベントナイトと水の質量比を記載した。Na ベントナイト内に存在する水もバルク水同様に圧力が上昇するとともに、脱着温度も高くなった。また、大気圧下での測定では 3 つの吸熱ピークが観測されたが、圧力がかかることによって、4 つの吸熱ピークに分かれた。これは Na ベントナイト内に存在する水の状態が変化したと考えられる。最も脱着しにくい水（層間水）の脱着ピークが分裂したと考えられる。つまり (a) が自由水、(b) が吸着水、(c) と (d) が層間水の脱着と考えられる。Fig. 5-13 は Na ベントナイト内の水の脱着温度の圧力依存性を示す。水の蒸発温度の圧力依存性と同様に圧力の上昇とともに脱着温度も高温側にシフトした。高圧下で観測された吸着水と層間水 B は大気圧下でも観測されているが、層間水 A のピークは大気圧下では存在しなかったものが見出された。Na ベントナイトの層間距離は圧力が付加されることによって、その層間距離が縮むことが報告されている[21]。層間が縮まった場合、層間内に存在する水の脱着温度は高温側にシフトすると考えられる。しかしながら、高圧下における測定で観測された脱着ピークは大気圧下のそれより低温側にシフトした。一般には、細孔が小さくなるとその細孔水の脱着温度は高温へと上昇することが考えられるので、この結果は圧力をかけると Na ベントナイト内に大きな細孔が生じたことを意味している。この結果に関しては今後、構造的見知から検討する必要があると考えている。

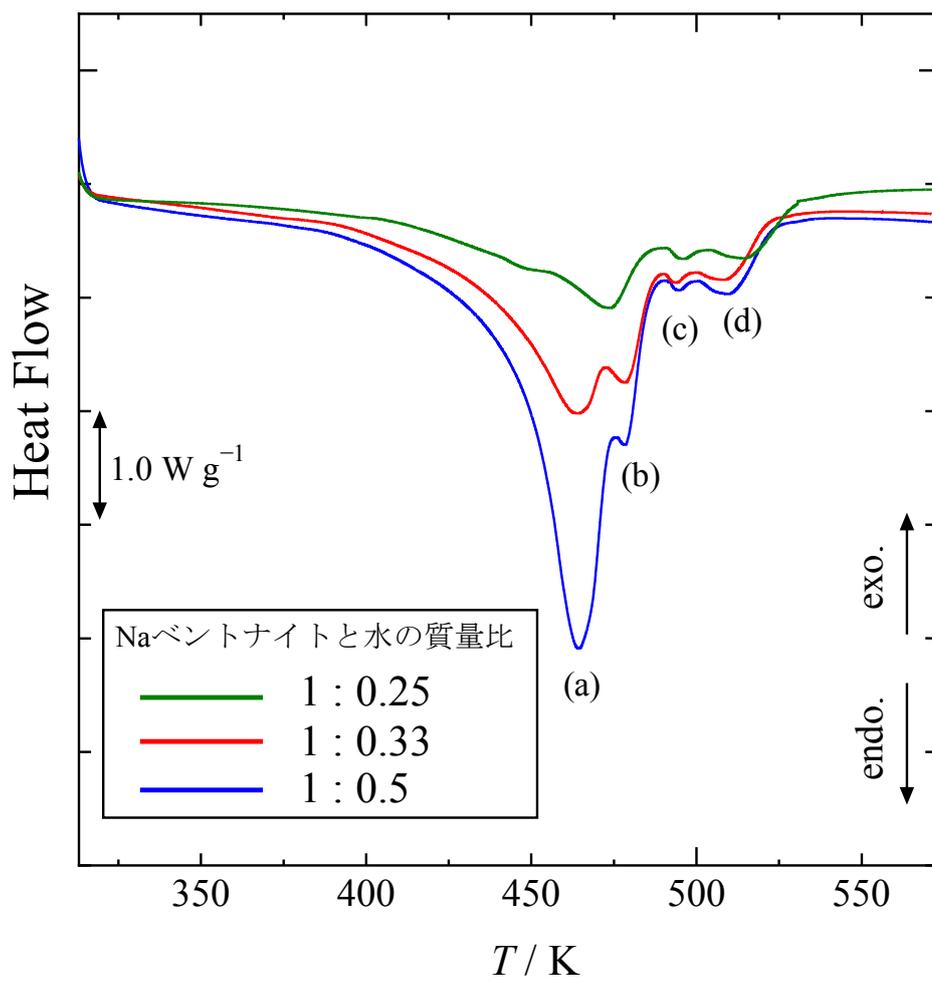


Fig. 5-12 1.1 MPa 下における Na ベントナイトに添加した水の沸点近傍での DSC 測定結果.

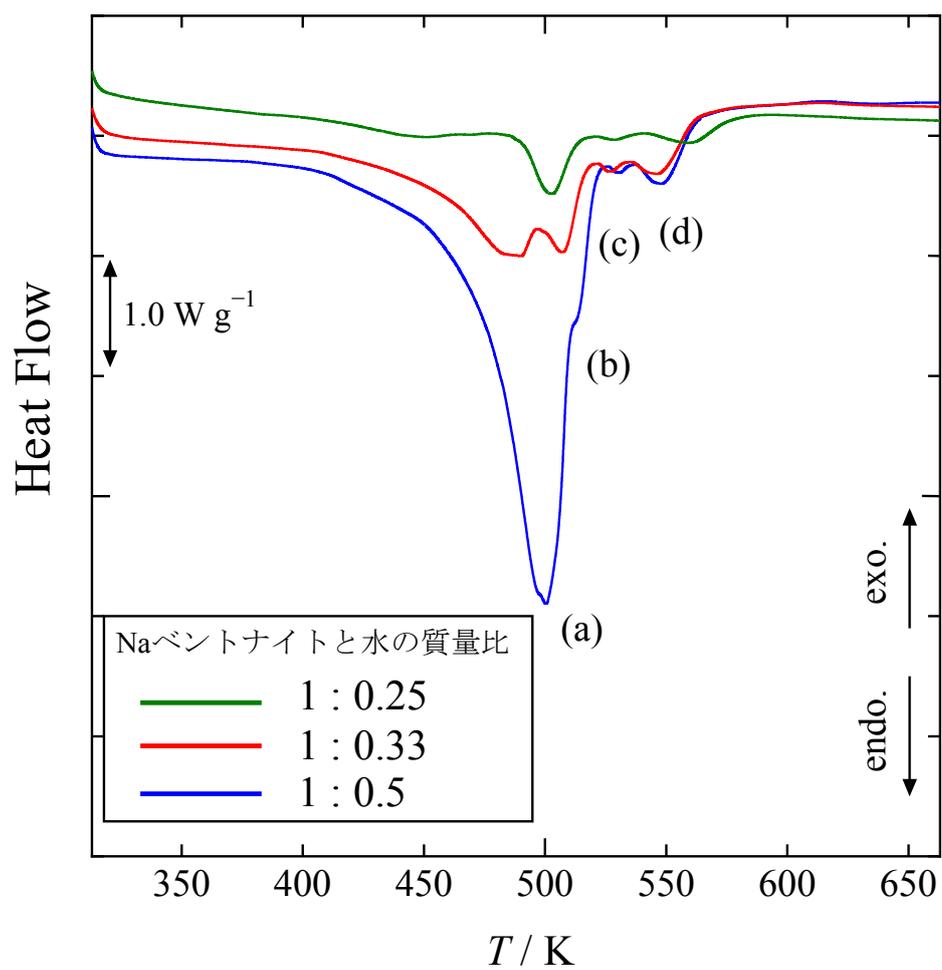


Fig. 5-13 2.1 MPa 下における Na ベントナイトに添加した水の沸点近傍での DSC 測定結果.

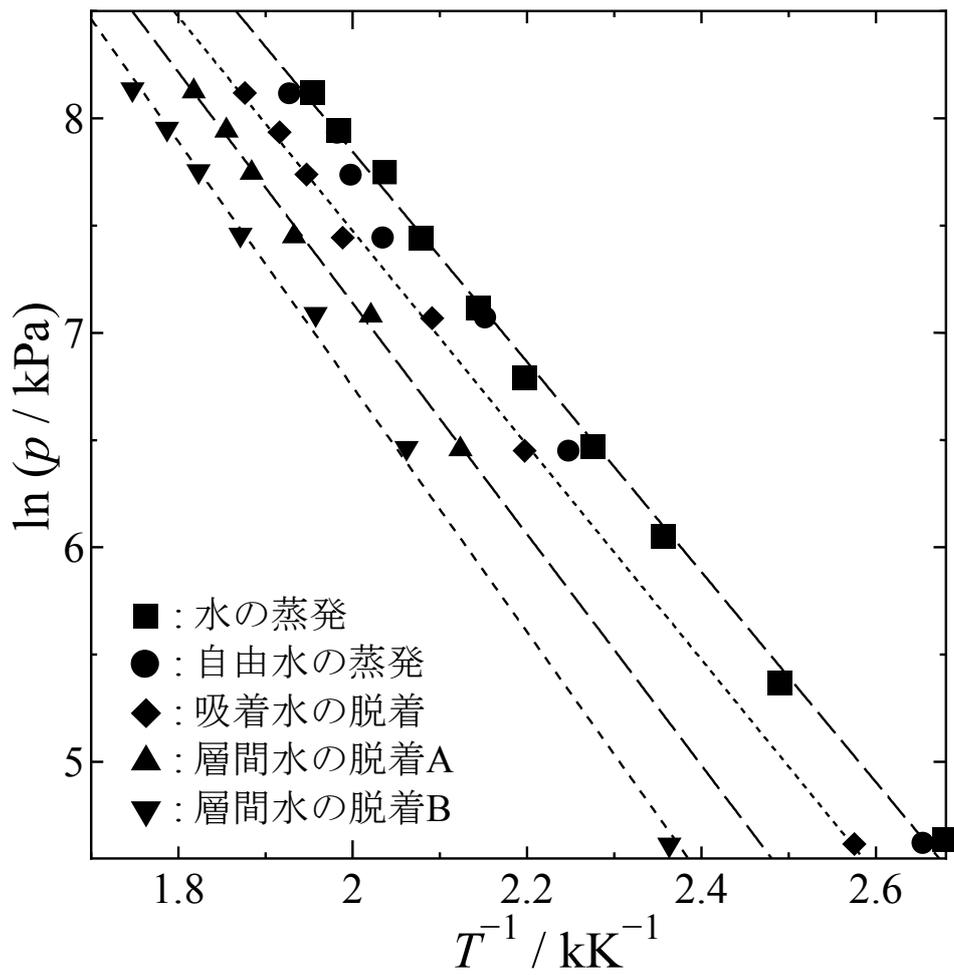


Fig. 5-14 Na ベントナイトに含まれる水の脱着温度の圧力依存性.

## 第6章 まとめ

岩石の熱物性値の一つである比熱容量の温度依存性は、他の熱物性値の導入に欠かせない値である。DSCによる温度変調法を用いた比熱容量測定から、比熱容量の温度依存性が高精度で得られることを見出され、また室温以下の低温からの測定も可能であるため、岩石・岩盤の熱的研究に対し広く応用されることが期待される。比熱容量のみで比較した場合、鉄のような比較的重い元素を含む鉱物ほど最も比熱容量が大きくなることを見出された。このことは、放射性廃棄物の人工障壁を構築する際には重元素を含む粘土鉱物津等を用いれば周囲への熱漏れを最小限に抑えることができることを示している。

堆積岩および粘土鉱物が持つ微小細孔を評価するために、均一な細孔を有するシリカゲルをモデルとして、シリカゲルに充填した水の融解および脱着挙動の測定を行った。シリカゲル内に存在する水の物性はシリカゲルの細孔径に依存し、細孔径が減少するにつれて融解温度は低下し、脱着温度は上昇することが見出された。また、二成分系溶液において、メタノールおよびヒドロキシルアミン水溶液をシリカゲルに充填した場合は、メタノールおよびヒドロキシルアミンがシリカゲル内に優先的に充填することが見出された。これは、シリカゲル細孔内の細孔壁がもつシラノール基による水素結合が影響していることが考えられる。そのため、理想的な二成分系溶液であり、水素結合を持たないベンゼン-トルエン溶液を用いて研究を行った際には、ベンゼンまたはトルエンのシリカゲル内への優先吸着は起こることはなく、微小細孔内で組成の変化がなく充填することが見出された。また、様々なサイズの微小細孔のシリカゲルを用いることは、微小細孔をもつ堆積岩および粘土鉱物内に存在する水および二成分系溶液の熱挙動を調査するためのよってモデルケースになりうることを示された。

微小細孔をもつ粘土鉱物および堆積岩に含まれる水の熱物性は、周囲の環境によって変化することが見出されたが、複数の堆積岩に吸着させた水の場合、その変化は少なく、一方、珪藻土の場合では、水の熱挙動が大きく変化することが見出された。この結果、放射性廃棄物の人工障壁としては、細孔径が小さく、細孔容積の大きな物質の方が吸着材としては有効であると考えられる。

微小細孔を持つ粘土鉱物の場合、カオリナイトと比較し、Na ベントナイト内の水は高温状態になっても Na ベントナイト内に吸着し続けることを見出された。これは、

Naベントナイトがもつ層構造のためと考えられNaベントナイトは高温でも汚染された水を留められる可能性がことを示している。

また、高圧力下におけるNaベントナイト内の水の熱挙動では、大気圧下とは異なる水の状態が見出された。これは、高圧下においてNaベントナイト内の自由水もしくは吸着水が層間へ移動することによって層間の一部が広がる可能性が示唆された。これは圧力をかけることによってそれまで外部からの影響を受けなかった自由水または吸着水が層間に移動し、Naベントナイトの層間内に入り込むことによって膨潤したのではないかと考えられる。このことから、深い地層にNaベントナイトを埋める場合、その周りから土圧を受けることによってNaベントナイト内の水の状態が変化すると考えられる。しかしながら、本研究では大気圧下で試料調製をしたため、高圧下でのNaベントナイトの膨潤能力が変化する可能性はあるが、高圧下でNaベントナイトが水を含んだ場合、層間距離が制限されているため大気圧下と比べ膨潤能力の低下も考えられるため、今後より詳細な実験を行う必要がある。

以上の結果から微小細孔を持つ粘土鉱物および堆積岩の中でもNaベントナイト内の水は他の鉱物と比べ、顕著な熱物性の変化を示した。Naベントナイト内の水は、室温で複数の状態を保ち、さらに圧力および温度変化に伴いその存在位置を変化することが示唆された。Naベントナイトが持つ水の複数の状態を利用することによって、地中利用による熱的緩衝材の役割が大きく期待される。Naベントナイトに含まれる水は高温および高圧下においても保持されることから放射性廃棄物が引き起こす地温変化を緩和でき、さらなる安全で確実的な人工障壁材料になるのではないかと考えられる。

## 参考文献

- [1] 須藤俊男, 粘土鉱物学, 岩波書店 (1974).
- [2] 日本粘土学会編, 粘土ハンドブック第三版, 技報堂出版 (2009).
- [3] 中條澄, ポリマー系ナノコンポジットの技術動向, シーエムシー出版 (2007).
- [4] S. A. Hashemifard, A. F. Ismail, T. Matsuura, *Chemi, Eng. J.* 170, 316 (2011).
- [5] A. F. Baldissera, J. F. Souza, C. A. Ferreira, *Synthetic Metals*, 183, 69 (2013).
- [6] Y. Kitagawa, *Am. Mineral*, 56, 465-475 (1971).
- [7] N. Yoshinaga, and S. Aomine, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 8, 22-29 (1962)..
- [8] 足立泰久, 岩田進午編, 土のコロイド現象, 学会出版センター (2003).
- [9] 水谷伸治郎, 斎藤靖二, 勘米良亀齡編, 日本の堆積岩, 岩波書店 (1987).
- [10] 庄司力偉, 堆積岩石学, 朝倉書店 (1971).
- [11] 日本熱測定学会編, 熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善 (1998).
- [12] 日本化学会編, 実験化学講座 4 熱・圧力, 丸善 (1992).
- [13] 日本分析機器工業会, 分析機器の手引, 日本分析機器工業会 (2003).
- [14] 神戸博太郎, 小澤丈夫, 新版熱分析, 講談社 (1992).
- [15] 齋藤安俊, 物質科学のための熱分析の基礎, 共立出版 (1990).
- [16] M. J. O'Neill, *Anal. Chem.*, 38, 10, 1331 (1966).
- [17] JIS K 7123: 1987 プラスチックの比熱容量測定方法.
- [18] S. X. Xu, Y. Li, Y. P. Feng, *Thermochimica Acta*, 360, 157 (2000).
- [19] J. R. Williams, W. W. Wendlandt, *Thermochimica Acta.*, 7, 269 (1973).
- [20] O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga, *Thermochimica Acta.*, 99, 67 (1986).
- [21] 中田弘太郎, 大山隆弘, 東原知広, 長谷川琢磨, 橘川貴史, 地下水年代測定評価技術の開発(その6). - 低透水性岩盤における地下水抽出法の提案 -, 財団法人電力中央研究所 (2007)..
- [22] R. L. Priya, S. Sibi, B. Vanishnu, K. R. M. Vijaya Chandrakala, *Indian J. Sci. Techno.*, 9, 30, 1 (2016)..
- [23] U. Scharli, L. Rybach, *Geothermics*, 30, 93 (2001).
- [24] B. S. Hemingway, R. A. Robie, *American Mineralogist*, 69, 692 (1984).
- [25] H. D. Vosteen, R. Schellschmidt, *Physics and Chemistry of the Earth*, 28, 499 (2003).
- [26] R. A. Robie, B. S. Hemingway, *Clays and Clay Minerals*, 39, 4, 362 (1991).
- [27] 岩崎佳介, 木本和志, 市川康明, 土木学会講演集, 70, 1, I-115 (2014).
- [28] 岡垣理, 斎藤武, 北海道大学工学部研究報告, (1957).

- [29] 粕淵辰昭, 日本土壤肥料学雑誌, 43, 437 (1972).
- [30] 宮崎毅, 農業土木論文集, 61, 1 (1976).
- [31] 宮崎毅, 農業土木論文集, 70, 20 (1977).
- [32] 石田智之, 三野徹, 丸山利輔, 農業土木論文集, 103, 28 (1983).
- [33] 石田智之, 三野徹, 丸山利輔, 農業土木論文集, 110, 67 (1984).
- [34] D. H. Kim, Y. J. Kim, J. S. Lee, T. S. Yun, *Geotechnical Testing Journal*, 34, 1 (2011).
- [35] 鴨志田直人, 杉本文男, 今井忠男, 山下秀, 古住光正, 資源と素材, 119, 647 (2003).
- [36] 高橋学, 薛自求, 小出仁, 地質調査所月報, 42, 305 (1991).
- [37] 小玉齋明, 赤川敏, 藤井義明, 石島洋二, 社会法人土木学会 第35回岩盤力学に関するシンポジウム公演論文集, 35, 271 (2006).
- [38] 薛自求, 大和田朗, 高橋学, 楠瀬勤一郎, 石島洋二, 地質ニュース, 439, 50 (1991).
- [39] 高橋学, 藤井幸泰, 安昶完, 竹村貴人, 高橋直樹, 朴赫, 応用地質, 52, 184 (2011).
- [40] D. G. Archer, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 22, 6, 1441 (1993).
- [41] 久保田昌治, 西本右子, これでわかる水の基礎知識, 丸善 (2003).
- [42] I. Ohmine and S. Saito, *Acc. Chem. Res.* 32, 741 (1999).
- [43] I. Ohmine and H. Tanaka, *Chem. Rev.* 93, 2545 (1993).
- [44] H. Tanaka and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* 87, 6128 (1987).
- [45] F. H. Stillinger and T. A. Weber, *J. Phys. Chem.* 87, 2833 (1983).
- [46] H. Tanaka and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* 91, 6318 (1989).
- [47] M. Matsumoto and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* 104, 2705 (1996).
- [48] M. Sasai, I. Ohmine, and R. Ramaswamy, *J. Chem. Phys.* 96, 3045 (1992).
- [49] T. Schindler, C. Berg, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* 229, 57 (1994).
- [50] T. Schindler, C. Berg, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem.*, 99, 12434 (1995).
- [51] C. Berg, M. Beyer, U. Achatz, S. Joos, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys.*, 239, 379 (1998).
- [52] C. L. Jackson, G. B. McKenna, *J. Chem. Phys.* 92, 9002 (1990)..
- [53] D. Morineau, Y. Xia, C. A. Simionescu, *J. Chem. Phys.* 117, 8966 (2002).
- [54] C. Alba-Simionescu, G. Dosseh, E. Dumont, B. Frick, B. Geil, D. Morineau, V. Teboul, Y. Xia, *Eur. Phys. J. E* 12, 19 (2003).
- [55] G. Dosseh, Y. Xia, C. Alba-Simionescu, *J. Phys. Chem. B* 107, 6445 (2003)..

- [56] Y. Nishioka, H. Fujimori, *Complex Systems* 363 (2008)..
- [57] K. Nakai, M. Yoshida, J. Sonoda, Y. Nakada, M. Hakuman, H. Nanao, *J. Colloid Interface Sci.* 351, 507 (2010).
- [58] K. Oodo, T. Masuda, H. Fujimori, *J. Non-Cryst. Solids* 357, 683 (2011).
- [59] A. Nagoe, M. Oguni, H. Fujimori, *J. Phys.: Condens. Matter* 27, 105101 (2015).
- [60] A. Nagoe, M. Oguni, H. Fujimori, *J. Phys.: Condens. Matter* 27, 455103 (2015).
- [61] A. Mori, M. Maruyama, Y. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 65, 2742 (1996).
- [62] E.W. Hansen, H.C. Gran, E. J. Sellevold, *J. Phys. Chem. B* 101, 7027 (1997).
- [63] C. M. Burba, J. Janzen, *Thermochim. Acta* 615, 81 (2015).
- [64] K. Ishikiriyama, M. Todoki, *Thermochim. Acta* 256, 213 (1995).
- [65] W. Masierak, T. Emmler, E. Gedat, A. Schreiber, G. H. Fidenegg, G. Buntkowsky, *J. Phys. Chem. B* 108, 18890 (2004).
- [66] S. Jahnert, F. V. Chavez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schonhoff, G. H. Fidenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 6039 (2008).
- [67] A. Nagoe, Y. Kanke, M. Oguni, S. Namba, *J. Phys. Chem. B* 114, 13940 (2010).
- [68] M. Oguni, Y. Kanke, A. Nagoe, S. Namba, *J. Phys. Chem. B* 115, 14023 (2011).
- [69] M. Oguni, Y. Kanke, A. Nagoe, S. Namba, *J. Phys. Chem. B* 115, 14023 (2011).
- [70] S. Kittaka, S. Ishimaru, M. Kuranishi, T. Matsuda, T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 3223 (2006).
- [71] M. Oguni, S. Maruyama, K. Wakabayashi, A. Nagoe, *Chem. Asian J.* 2, 514 (2007).
- [72] J. Banys, M. Kinka, J. Macutkevic, G. Völkel, W. Böhlmann, V. Umamaheswari, M. Hartmann, A. Pöpl, *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 2843 (2005).
- [73] 佐野瑞香, 基礎化学選書 24 化学熱力学, 裳華房 (1989).
- [74] C. M. Burba, J. Janzen, *Thermochimica Acta.*, 615, 81 (2015).
- [75] C. L. Jackson, G. B. McKenna, *J. Chem. Phys.*, 93, 9002 (1990).
- [76] M. Kruk, L. Cao, *Langmuir* 23, 7247 (2007).
- [77] E.P. Barrett, L. F. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373 (1951).
- [78] G. Dosseh, Y. Xia, C. Alba-Simionesco, *J. Phys. Chem. B* 107, 6445 (2003).
- [79] A. Nagoe, M. Oguni, H. Fujimori, *J. Phys.: Condens. Matter* 27, 105101 (2015).
- [80] M. A. Smith, R. F. Lobo, *Microporous and Mesoporous Materials*, 92, 81 (2006).
- [81] D. M. T. Newsham, E. J. Mendez-Lecanda, *J. Chem. Thermodynamics*, 14, 291 (1982).