



# OECD/NEA Sorption Projectにおける収着モデルの検討

神徳 敬 柴田 雅博 吉田 泰 陶山 忠宏

東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

## Sorption Modeling Study in the OECD/NEA Sorption Project

Takashi JINTOKU Masahiro SHIBATA Yasushi YOSHIDA Tadahiro SUYAMA

Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

鉱物に対する核種の収着試験結果に対しモデルを作成し、既知の収着試験結果に当てはめ、モデルの適用性を確認するというOECD/NEAの収着モデル化プロジェクトに参画した。サイクル機構は、Ni、Npにおけるスメクタイトの収着挙動、Uにおける風化した片岩（針鉄鉱と仮定）の収着挙動を選択し、これらに対して、表面錯体反応及び／もしくはイオン交換反応を用いモデル化作業を実施した。モデル化作業では、計算コードPHREEQCを用い、試験結果に対し解析結果をフィッティングさせ、実験値をもっとも良く反映する結果から平衡定数を決定した。モデルの適用性確認作業において、分配係数の実測値との誤差がほぼ一桁以内となる良い一致を示した。今後はパラメータ及び採用したモデルの妥当性を検証する必要がある。

*A group of engineers from JNC participated in the OECD/NEA Sorption Project in which a sorption modeling study and applicability study for sorption experimental results on minerals were conducted. In this study, JNC selected the sorption modeling of Ni, Np onto Montmorillonite and U onto Weathered Shist, adopted the surface complexation model and/or ion exchange model, and conducted modeling for the experimental results using the fitting procedure. In this procedure, the PHREEQC geochemical calculation code was used. Based on the modeling results, which can explain the experimental results, the equilibrium constants were fixed.*

*Following the modeling, an applicability study, which applies the modeling results to other sorption experiments, revealed that the Kd value errors between them were within approximately one order. For the future, validation procedures for this model are required.*

### キーワード

収着試験, スメクタイト, モンモリロナイト, 針鉄鉱, モデル化, 表面錯体反応, イオン交換反応, PHREEQC, 分配係数, Ni, U

*Sorption Experiment, Smectite, Montmorillonite, Goethite, Modeling, Surface Complexation Model, Ion Exchange Model, PHREEQC, Distribution Coefficient, Ni, U*

## 1. はじめに

放射性廃棄物処分システムにおいて、人工バリア（特に緩衝材）及び天然バリアにおける核種の収着による遅延は、処分システムに期待されてい

る重要な安全機能のひとつである。我が国における地層処分システムの性能評価報告書（例えば、「我が国における高レベル廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第2次取りまと



神徳 敬

処分バリア性能研究グループ所属  
緩衝材の変質劣化/間隙水モデル化研究に従事



柴田 雅博

放射化学グループ所属  
チームリーダー、副主任研究員  
地層処分における核種移行に関する研究に従事  
第一種放射線取扱主任者



吉田 泰

処分バリア性能研究グループ所属  
熱力学データベース開発及び地球化学モデリングに従事



陶山 忠宏

処分バリア性能研究グループ所属  
収着データベース開発及び緩衝材の変質劣化研究に従事

め - 1<sup>1)</sup>)をはじめ、各国で実施されている性能評価における核種移行解析では、収着の程度を表すパラメータとして、分配係数(以下「 $K_d$ 」とする)という値が用いられている。 $K_d$ は、収着が平衡に到達した際の、対象元素の溶液中濃度と固相の単位重量あたりの収着量との比で定義され、実験的に求められる。しかしながら、 $K_d$ は化学的環境条件に依存した値である。したがって、本来であれば想定される処分環境条件と同一の条件で測定した値を評価に用いることが理想的であるが、実際には、処分環境と類似した条件で測定された値を基に保守性等を考慮して、性能評価に用いる値が設定されている。

一方、収着現象を溶液中の化学種と固相表面の収着サイトの結合反応として、質量保存則に基づいて記述する熱力学的収着モデル(Thermodynamic sorption model(TSM))の検討が世界的に行なわれている。このモデルを用いることで、実験的に求められた $K_d$ の値を、化学反応の平衡で説明することができるとともに、地下水水質等の化学環境条件の変化が $K_d$ に与える影響の程度を予測することが可能となる。したがって、熱力学的収着モデルは性能評価における $K_d$ 設定を補完し、設定の信頼性を向上させるツールとして期待されている。このような収着モデルの性能評価への適用性について国際的に議論を行なう場として、経済開発協力機構/原子力機関(OECD/NEA)による収着プロジェクトが1997年から進められており<sup>2)</sup>、2000年9月からは収着プロジェクト・フェーズ2が開始されている。フェーズ2では、いくつかの異なる手法での収着モデルを相互比較することで、性能評価における収着パラメータの設定を補完する際の、各モデルの得失や、モデルの適用限界、留意事項等を明らかにすることを目的として、バッチ収着試験データを設定問題として、各国のモデリングチームによるベンチマーク計算が行なわれた。設定されたテストケースを表1に示

す。人工バリア及び天然バリアの両方を対象とし、粘土、岩石、地質媒体中で収着に寄与すると考えられる代表的な鉱物がそれぞれ選ばれている。モデル化は、テストケース1~5,7から任意に選択して実施したうえで、モデル化が義務付けられた鉱物の集合体である風化した片岩を対象としたテストケース6を実施することとなっている。モデリングチームは11カ国、21チームに及び、我が国からは、サイクル機構と電力中央研究所が参加した。サイクル機構はテストケース4,5及び6を実施した。

テストケース4及び5はともにモンモリロナイトへの収着試験であり、モデル化作業も同様の手法を用いたため、本報告では2つのテストケース4及び6(3,4章におのおの記載)を例に、我々のモデリングチームが実施したモデル化作業の概要と、モデル化作業から学んだことについて記述する。

## 2. モデル化作業の実施

### 2.1 モデル化の手順

単純な鉱物組成の系のモデル化は、まず、その鉱物の表面特性を調査し、続いて、表面特性に対応する収着反応を選定し、最後に、鉱物がさらされる溶液条件に基づき解析を実施するという手順となる。

#### (1) 主たる収着反応と反応の取り扱い形式の決定

一般に地質媒体への収着反応としてイオン交換反応と表面錯体反応が知られている。イオン交換反応は、スメクタイトやゼオライト等のように、結晶構造中の原子の同型置換(たとえば、 $Si \rightarrow Al$ )により、結晶が負の電荷を持ち、それを補償するために陽イオンを収着しているものであり、スメタイトであるモンモリロナイトも陽イオン交換能を持つ粘土鉱物の代表である。表面錯体反応のモデル化は、結晶構造末端(破断面もしくはブロークンポンド)のOH基を収着サイトとするもので、

表1 収着モデル開発にあたり設定されたバッチ収着試験テストケース

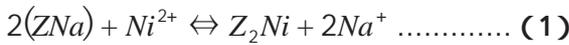
テストケースNo.	1	2	3	4	5	6*	7
元素名	Np	Se	U	Ni	Np	U	Co
固相	赤鉄鉱	針鉄鋼	石英	粘土 (モンモリロナイト)	粘土 (モンモリロナイト)	風化した片岩	土壌

\* 情報制限ケースと詳細情報利用ケースの2ケースの設定をしており、JNCでは情報制限ケースについてモデル化作業を実施した。

主として単純な構造の酸化物表面において検討されているものである。モンモリトナイトのようなフィロケイ酸塩鉱物においても、結晶端において Si OH, Al OH 等の表面サイトが存在することから、これらのサイトにおける表面錯体反応による収着反応が考えられる。

1) イオン交換反応

イオン交換反応の熱力学的な取り扱いはいくつかの形式が提案されているが<sup>3)</sup> 本研究でのモデル化作業では、粘土のイオン交換の研究において最も広く用いられている Gains and Thomas の定義式<sup>4,5)</sup> による取り扱いを行なうこととし、交換体組成を表す変数として当量分率を用いることとした。Na Ni のイオン交換反応を例に反応式(1)式に示す。



ここで、Z は一価のイオンを取り込めるイオン交換サイトであり、Z<sub>2</sub>Ni は、イオン交換サイトに取り込まれたニッケルイオンを表す。この時、Gains and Thomas の選択係数は(2)式で定義され、交換平衡定数と選択係数との関係は(3)式で表される。

$$K_{GT}^{Ni} = \frac{(Z_2Ni)}{(ZNa)^2} \times \frac{\{Na^+\}^2}{\{Ni^{2+}\}} \dots\dots\dots (2)$$

$$K_{ex}^{Ni} = \frac{f_{Z_2Ni}}{f_{ZNa}} \times K_{GT}^{Ni} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、{Na<sup>+</sup>}, {Ni<sup>2+</sup>} は、それぞれ溶液中の Na<sup>+</sup> 及び Ni<sup>2+</sup> の活量、(ZNa), (Z<sub>2</sub>Ni) は、それぞれイオン交換体中の Na 及び Ni の当量分率、f<sub>ZNa</sub>, f<sub>Z<sub>2</sub>Ni</sub> は、それぞれ Na 及び Ni を収着している交換体成分の活量係数である。ここで、この活量係数を 1 とみなすことができれば、Gains and Thomas の選択係数をイオン交換平衡定数として取り扱うことができる。

この Gains and Thomas の選択係数をイオン交換平衡定数とする扱いは、広く利用されている地球化学計算コード(例えば、PHREEQC<sup>6)</sup>) においても行なわれている。

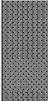
2) 表面錯体反応

表面錯体反応を記述するモデルは電気三重層モデル等、固液界面における静電的相互作用をどのように表現するかという観点から、いくつかのモデルが提案されている(表2参照)。本解析では、モデルの仮定が比較的単純で、計算に必要なパラメータが少ない電気二重層モデル<sup>7)</sup>を採用した。

(2) 収着化学種とその表面錯形成定数の設定

例えば、Ni イオンは水溶液中で Ni<sup>2+</sup>, NiOH<sup>+</sup>, Ni(OH)<sub>2</sub>(aq) として存在しており、支配化学種は

表2 表面錯体反応について提案されている既往のモデル

モデル	理論
 <p>一定静電容量モデル</p>	<p>電気二重層を仮定し、層間の電位差 <math>\psi_0</math> と固相の表面電荷密度 <math>\sigma_0</math> の関係を1つの静電容量 <math>C_1</math> で表す。</p> $\psi_0 = \sigma_0 / C_1$
 <p>電気二重層モデル</p>	<p>拡散層を仮定し、グイ - チャップマンの理論より電位差 <math>\psi_0</math> と固相の表面電荷密度 <math>\sigma_0</math> の関係をイオンの沖合の濃度 <math>C</math> で表す。</p> $\psi_0 = 0.1174 C^{1/2} \cdot \sinh(Ze \psi_0 / 2kT)$ <p>ここで、Z はイオンの価数、e は電気素量、k はボルツマン定数、T は絶対温度である。</p>
 <p>スターンモデル</p>	<p>(1)と(2)の組合せ。 <math>\psi_0</math> と <math>\psi_b</math> の関係は1つの静電容量 <math>C_1</math> とイオンの沖合濃度 <math>C</math> で表す。</p> $\psi_0 - \psi_b = \sigma_0 / C_1$ $\psi_b = 0.1174 C^{1/2} \cdot \sinh(Ze \psi_b / 2kT)$
 <p>電気三重層モデル</p>	<p>電気二重層と拡散層を仮定する。電気的境界は、固相表面層 - イオン吸着面間、及びイオン吸着面 - 拡散層開始面間の2箇所により各の静電容量を <math>C_1, C_2</math>、イオンの沖合濃度を <math>C</math> とすると、</p> $\psi_0 - \psi_b = \sigma_0 / C_1, \quad \psi_b - \psi_d = \sigma_b / C_2$ $\psi_d = 0.1174 C^{1/2} \cdot \sinh(Ze \psi_d / 2kT)$

pHにより異なる。大気下では空気中の二酸化炭素（炭酸分圧）の影響から、 $\text{NiCO}_3(\text{aq})$ もアルカリ側で、支配的な化学種となりうる。

また、表面錯体反応を行う鉱物表面は、後述するように、その表面特性がpHに依存し、基本的にアルカリ側で陽イオンの収着量が多くなるが、化学種ごとに収着の選択性がある。よって、pHを中心とした溶液の変化に伴い収着特性が変化する。これらの値を鉱物表面との平衡定数として求める解析を以下で行う。

## 2.2 モデル化の狙い

モンモリロナイトのように組成が比較的明確な系は、既往の知見を参考に上記2.1項で述べた手法を用いて、詳細な解析が行える。

一方、天然の地質を対象とした複雑系に対しては、ボトムアップの手法（系の鉱物構成要素の決定、核種の収着に影響する鉱物構成相の定義、試験データの選定、個々の収着モデルの開発；component additive）を行うか、トップダウンの手法（系があまりにも複雑なため、その系と核種の収着実験を実施し、一般化した表面官能基を仮定し、試験結果を最もよく反映する表面反応を仮定・フィッティングする；generalised composite<sup>9)</sup>）を用いるのが選択する必要が生じる。以下、4項で

述べる風化した片岩については、表面官能基を針鉄鉱と同等であると仮定したトップダウンの手法を用いて解析し、その妥当性を確認した。

## 3. モンモリロナイトへのNiの収着（テストケース4）

本テストケースでは、収着対象鉱物であるモンモリロナイトの精製が行われていること、モンモリロナイトに対するNiの収着化学種の情報の入手が可能であることから、既知の情報を用いた詳細なモデル化を実施するアプローチを採った。

本テストケースでは、モンモリロナイト（及びベントナイト）に対するNiのバッチ収着試験データが示されており（表3参照）、これら4つの文献のうち、Bradburyら（1997<sup>9)</sup>）のデータセット（表4参照）から収着モデルを決定し、他の3つのデータセット<sup>9),10)</sup>に対しては、収着モデルは変更せず、試験条件に依存するパラメータのみを変更して試験結果の推定を行なうというものである。モンモリロナイト収着モデルの決定においては、与えられたデータから導出することが原則であるが、必要に応じて既存の文献値を利用したり、仮定を導入したりすることは許されている。なお、溶液中の化学種を計算するためのNiの熱力学データは問題設定の中で与えられており、主としてNa-

表3 モデルの作成及びその適用性検討に用いたモンモリロナイト及びベントナイトに対するNiのバッチ収着試験

試料番号	鉱物の産地，試験条件	モデル化作業内容	文献
4 - 1	精製Na型モンモリロナイト（米国ワイオミング産（Swy 1）） 試験溶液： $\text{NaClO}_4$ ，脱 $\text{CO}_2$ 雰囲気	モデル化の実施/ パラメータの決定	Bradbury & Baeyens (1997) <sup>9)</sup>
4 - 2	精製Ca型モンモリロナイト（米国ワイオミング産（Swy 1）） 試験溶液： $\text{CaNO}_3$ ，脱 $\text{CO}_2$ 雰囲気	モデルの適用	Bradbury & Baeyens (1999) <sup>9)</sup>
4 - 3	精製Na型モンモリロナイト（米国ワイオミング産（Swy 1）） 試験溶液： $\text{NaClO}_4$ ，微量 $\text{CO}_2$ 雰囲気	モデルの適用	Lothenbach et al (1997) <sup>10)</sup>
4 - 4	山形県月形産ベントナイト（クニゲルV1） 試験溶液： $\text{NaCl}$ ，大気雰囲気	モデルの適用	Tachi & Shibutani（未公開データ）

表4 収着試験条件\*

	pH依存性試験	Ni濃度依存性試験
イオン強度	0.01, 0.03, 0.1	0.1
CEC(mg/100g)	87	
固液比(g/L)	1.1	0.24
全Ni濃度(mol/L)	$3.2 \times 10^{-7}$ , $1.3 \times 10^{-7}$	$2.0 \times 10^{-9} < x < 4.0 \times 10^{-4}$
pH	3 < pH < 10.5	5.9, 7.0, 8.2

\*Bradbury & Baeyens (1997)<sup>9)</sup>

gra/PSI 熱力学データベース<sup>11)</sup>に基づいている。その他の熱力学データについてはJNC TDB<sup>12)</sup>を用いた。

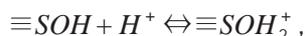
モデルの決定は以下の手順で進めた。

- ・酸 - 塩基滴定データによる表面サイト特性の決定
- ・異なるイオン強度でのKdのpH依存性結果によるNiのイオン交換平衡定数, 表面錯形成定数の決定
- ・Kdの全Ni濃度依存性結果(以下, 「収着等温線」とする)によるNiの表面錯形成定数の確認

### 3.1 酸 - 塩基滴定による表面サイト特性の導出

酸塩基滴定の試験結果から, 粘土鉱物の結晶端のOH基による変異電荷のサイト数がどの程度あるかを示す表面サイト容量 $[SOH]_{total}$ , 表面サイトに対しプロトンがどういった割合で吸脱着するかをpHの関数として表す平衡定数(以下, 「酸解離定数」とする) $K_{int}^{(+)}$ ,  $K_{int}^{(-)}$ が求められる。ここでは, 最小二乗法を用いて化学平衡定数を決定するプログラムであるFITEQL Version4.0<sup>13)</sup>(以下, 「FITEQL」とする)を用いた。文献<sup>8)</sup>では, イオン強度, 試験期間及び固液比の異なる3種類の酸塩基滴定試験結果が提示されており, 正味の $H^+$ 吸収量, 固液比のデータをもとに, 上記三つのパラメータを各々の試験条件に対して導出した。なお, この際, モンモリロナイトの比表面積は $N_2$  BET法を用いた測定値である $35 (m^2/g)$ (Bradburyら, 1997<sup>8)</sup>)を引用し, 定数とした。

以下に本解析で用いた反応式/質量作用の法則の方程式を(4)(4)式に示す。



$$^s K_{int}^{(+)} = \frac{[\equiv SOH_2^+]}{[\equiv SOH][H^+] \exp(-F\Psi/RT)} \dots (4)$$



$$^s K_{int}^{(-)} = \frac{[\equiv SO^-][H^+] \exp(-F\Psi/RT)}{[\equiv SOH]} \dots (4)$$

ここで,  $SOH$ は表面サイト種を表す。例えば2八面体型スメクタイトでは, シラノール基(以下「 $Si-OH$ 」とする)とアルミノール基(以下, 「 $Al-OH$ 」とする)のうち $Al$ ,  $Si$ の部位を $S$ と表す。また,  $\exp(-F\Psi/RT)$ は静電項を表す。

表面サイト容量 $[SOH]_{total}$ は(5)式で示すように, 表面サイト数の和で求められる。



$$= [\equiv SO^-] + [\equiv SOH] + [\equiv SOH_2^+] \dots (5)$$

各々の試験条件に対して, 導出したパラメータをPHREEQC ver.2.4.2(以下, 「PHREEQC」とする)に入力し, 各々の解析結果と試験結果とを比較した。全ての試験結果に対し, もっともよく一致している「導出したパラメータ」を選定し,  $[SOH]_{total} = 5.06 \times 10^{-2} [mol/kg]$ ,  $\log K_{int}^{(+)} = 6.17$ ,  $\log K_{int}^{(-)} = -7.80$ を採用した。図1に, 試験結果と採用した上記パラメータを用いた解析結果を示す。なお, 高pH側で実験値が大きく外れているのは, 試料の溶解などが考えられる。

### 3.2 Niのイオン交換反応

陽イオン交換サイトに対する $Ni^{2+}$ イオンの平衡定数は, ある溶液条件のもと, 溶液中の対象元素の化学種形態が一様で, 陽イオン交換サイトへの競合反応に寄与する溶液中の水素イオン濃度が極端に高くない領域においては, 一定の値を示す。

NiのKdの試験結果及びイオン交換反応のみを考慮した解析結果を図2に示す。ここで, 酸性~中性の領域におけるKdの試験結果がイオン交換反応の支配的な領域とし, イオン交換平衡定数を求めた。本計算では, Niは $Ni^{2+}$ のみがイオン交換すると仮定した。図2中の解析結果は, 溶液中の支配化学種( $Ni^{2+}$ ,  $NiOH^+$ ,  $Ni(OH)_2$ )の変化によりアルカリ側で, さらに溶液中の $H$ イオンとの競

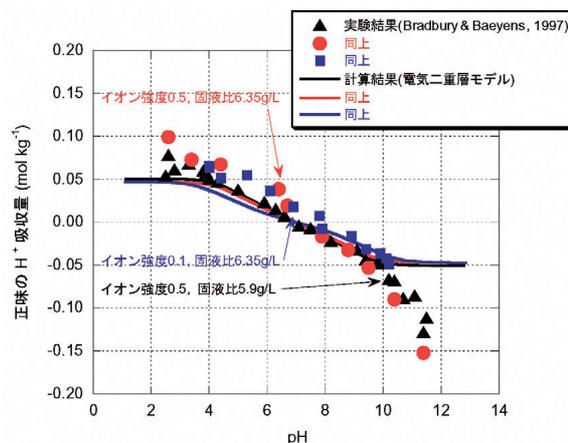


図1 酸塩基滴定試験結果とフィッティング計算結果  
解析に用いた反応式は,  $SOH+H^+ \rightleftharpoons SOH_2^+$ ,  $SOH$   
 $SO+H^+$ , 平衡定数は,  $\log K_{int}^{(+)} = 6.17$ ,  $\log K_{int}^{(-)} = -7.80$ , 表面サイト容量は,  $[SOH]_{total} = 5.06 \times 10^{-2}$   
[mol/kg]である。

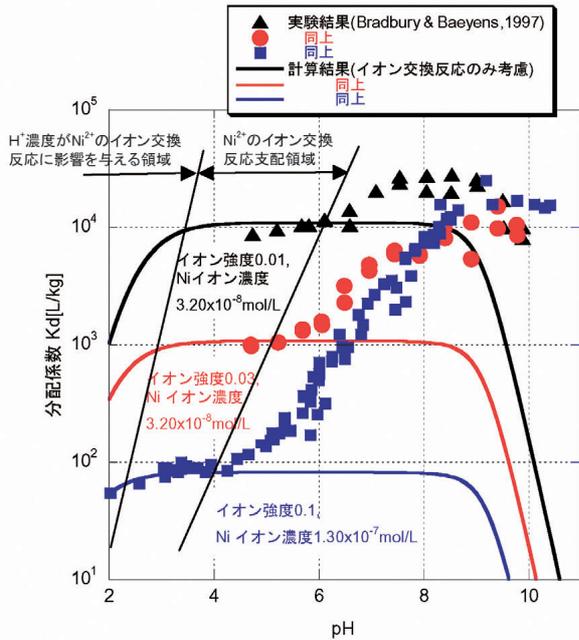


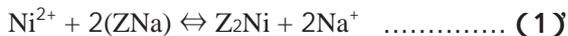
図2 分配係数の試験結果とイオン交換反応のみを考慮したフィッティング計算結果

解析に用いた反応式は、 $Ni^{2+} + 2(ZNa) \rightleftharpoons Z_2Ni + 2Na^+$ 、 $H^+ + ZNa \rightleftharpoons ZH + Na^+$ で、求められた平衡定数は各々  $\log K_{GT} = 0.491$ 、 $0.25$ である。固液比は、全て1.1g/L。

合反応により酸側で、 $K_d$ が低下している。全Ni濃度は陽イオン交換サイトに比べ十分に低い濃度であることから、サイトの飽和による $K_d$ の低下は考えなくて良い。以下に、解析を実施した手順を示す。

(1) 酸性～中性の領域における $K_d$ の決定

イオン交換平衡定数はPHREEQCを用い、試験結果に対し、解析結果をフィッティングさせ、もっとも整合する値として導出した。本解析のイオン交換平衡定数は以下のとおりであった。



$$\log K_{GT} = 0.491 \dots\dots\dots (2)$$

(2) 溶液中のHイオン濃度の増加影響の検討

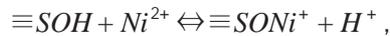
試験結果では、pHが低い領域で $K_d$ 値が下がる傾向が見られた。これはH濃度の増大に伴うイオン交換サイトへの収着における競合反応を示すものと考え、 $H^+$ とのイオン交換平衡定数を、イオン強度0.1の結果からフィッティングにより導出した。



$$\log K_{GT} = 0.25 \dots\dots\dots (2)'$$

3.3 Niの表面錯体反応

表面錯形成定数もPHREEQCを用い、フィッティングにより試験結果ともっとも整合する値として導出した。想定される表面錯形成種として、 $(SO)Ni$ 、 $SONiOH$ も考えられたが、これらを想定した場合、アルカリ側で試験結果との差異が大きくなる結果となったため、今回は、 $SONi^+$ のみを表面錯形成種とした。その結果、本解析の表面錯体反応により得られた値は以下(6)式のとおりであった。なお、詳細なモデル化を試みるにはベントナイト端面のAl-OHとSi-OHの差異について検討する必要があるが、単一の表面サイトとしてモデル化を行うこととし、今回は検討対象外とした。



$${}^s K_{int}(Ni) = \frac{[\equiv SONi^+][H^+]}{[\equiv SOH][Ni^{2+}]\exp(-F\Psi/RT)}$$

$$\log {}^s K_{int}(Ni) = -3.475 \dots\dots\dots (6)$$

これらの値を用いて得られた結果を図3に示す。解析ではイオン強度による $K_d$ 値のピーク高さが異なる傾向を示し、試験結果と解析結果で違いが現れた。

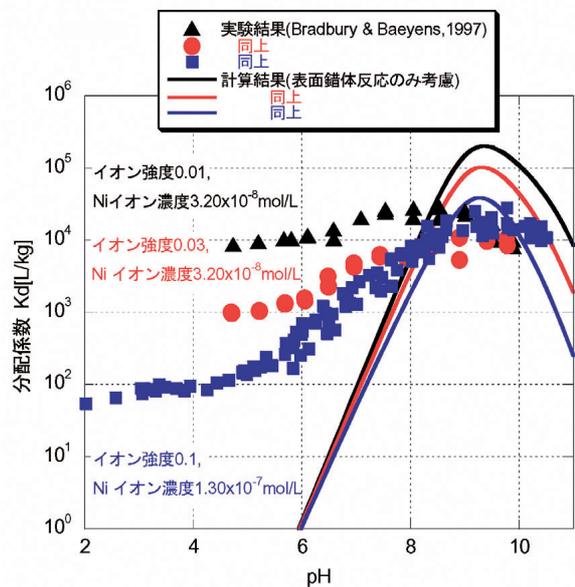


図3 分配係数の試験結果と表面錯体反応のみを考慮したフィッティング計算結果

解析に用いた反応式、平衡定数、表面サイト容量  $SOH + H^+ \rightleftharpoons SOH_2^+$ 、 $SOH + SO + H^+ \rightleftharpoons SO^+ + H^+$ 、 $\log K_{int}(+) = 6.17$ 、 $\log K_{int}(-) = -7.80$ 、 $[SOH]_{total} = 5.06 \times 10^{-2} [mol/kg]$ に加え、Niの表面錯体反応を表現する反応式  $SOH_2^+ + Ni^{2+} \rightleftharpoons SONi^+ + 2H^+$ を設定し、平衡定数  $\log {}^s K_{int}(Ni) = -3.475$ が求められた。

### 3.4 モデルの決定

試験結果とイオン交換及び表面錯体反応を考慮した解析結果との比較を図4に示す。イオン交換反応は、Gains and Thomasの定義式<sup>5)</sup>を用いることで、解析結果がイオン強度依存性も含め良く一致したが、表面錯体反応は、中性から弱アルカリ領域でのpHの増加によるKdの増加傾向の傾き、Kdのピーク位置/ピーク高さに違いが見られ、モデルのさらなる改良が望まれる結果となった。しかし、単純なモデルを採用し、その限界を検討するという趣旨から、このモデルを採用し、3.5にて示す他の試験結果へ適用することとした。

### 3.5 異なる試験への適応

吸着反応のモデル化で設定した表面反応種及び反応定数の適用性を確認するために、上述した表3の文献<sup>9),10)</sup>の試験条件をPHREEQCにインプットし、Kdを計算した。その結果、Lothenbachら(1999)<sup>9)</sup>及びTachiらの一部の試験条件では、全Ni濃度が高く(1 × 10<sup>-4</sup> mol/L程度)計算結果は、Ni(OH)<sub>2</sub>やNiCO<sub>3</sub>の沈殿を示した。Kdの計算結果に対して、これらの沈殿の値を加えない場合、加える場合の各々を導出した。

一例として、Lothenbachら(1999)<sup>9)</sup>の結果を図

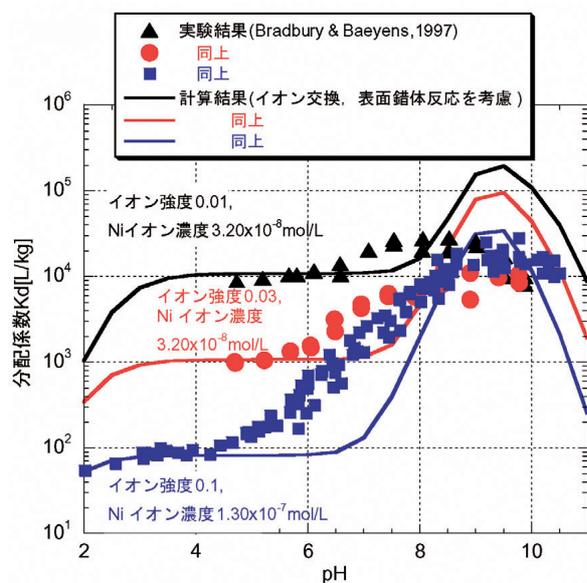


図4 分配係数の試験結果とイオン交換反応及び表面錯体の両反応を考慮したフィッティング計算結果

解析に用いた反応式、平衡定数、表面サイト容量は、図1の予備解析、図2,3の結果から求められた値を用いている。

5に示す。なお試験は、大気条件下で実施されていたが、アルゴンガスパージを実施し、試験期間中は密封条件で実施されていたため、モデル化においては、大気中の炭酸の影響は無いものとして取り扱った。

### 3.6 Niの試験結果の相違とモデル化の問題点

試験結果の相違として、図4 (Bradburyら, 1997)<sup>9)</sup>と、図5 (Lothenbachら, 1999)<sup>9)</sup>の“中性から弱アルカリ領域でのpHの増加によるNiのKdの増加傾向の傾きの違い”について検討した。この理由として、図4のモンモリロナイトの精製手順は、約pH3の酸溶液で洗浄したのに対し、図5は、中性領域でのNaClを用いた簡便な操作であったため、不純物として、鉄酸化物やアルミナが残存し、モンモリロナイト端面とNi化学種との反応を阻害することで吸着結果に影響を及ぼしているものと推察される。

モデル化の問題点は、図4の試験結果の“中性から弱アルカリ領域でのpHの増加によるNiのKdの増加傾向の傾き”，Kdのピーク位置/ピーク高さのイオン強度による差異の有無を正確に表現できなかった点にあった。よって、この部分をより良く整合させるために、2.1で述べた静電項を考慮した単純な電気二重層モデルを変更し、追加解析として静電項を考慮しないモデルを検討したので次項に示す。

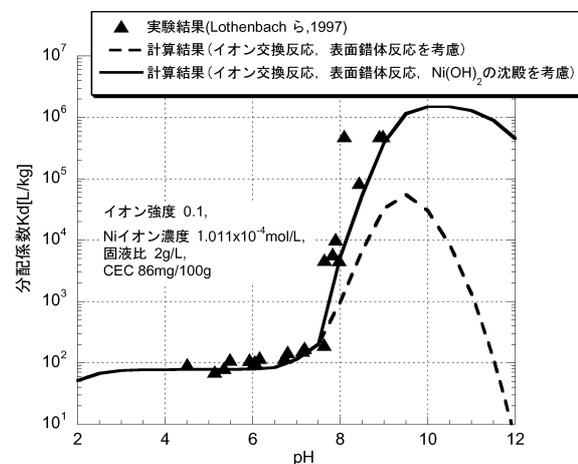


図5 イオン交換、表面錯体モデル結果の適用性確認  
解析に用いた反応式、平衡定数、表面サイト容量は、図1の予備解析、図2,3の結果から求められた値を用いている。

### 3.7 追加解析

#### (1) 静電項を考慮しないモデル

3.6で述べた“中性から弱アルカリ領域でのpHの増加によるKdの増加傾向の傾きの違い”についてBradburyら(1997)も注目しており、電気二重層モデルの静電項の寄与を除いた「静電項を考慮しないモデル(以下「NEST\*」とする)」を提示している。よって、一例として本モデルを採用し、再度解析を実施した。更に、ベントナイト端面の影響を考慮した詳細なモデル化を試みた。

静電項を考慮しないモデルにおける酸塩基特性は(4)式を修正した(7)式を用い、3.1と同様にFI-TEQLを用いて導出した。その結果、酸解離定数、表面サイト容量は以下のように求められた。

$${}^s K_{int}(+) = \frac{[≡SOH_2^+]}{[≡SOH][H^+]} \dots\dots\dots (7)$$

$$\log K_{int}(+) : 6.54033 \dots\dots\dots (7)$$

$${}^s K_{int}(-) = \frac{[≡SO][H^+]}{[≡SOH]} \dots\dots\dots (7)'$$

$$\log K_{int}(-) : -8.40305 \dots\dots\dots (7)''$$

$$[SOH]_{total} = 5.542 \times 10^{-2} [\text{mol/kg}] \dots\dots\dots (5)$$

また、Ni<sup>2+</sup>の表面錯形成定数は、次のようになった。



$${}^s K_{int}(Ni) = \frac{[≡SONi^+][H^+]}{[≡SOH][Ni^{2+}]},$$

$$\log {}^s K_{int}(Ni) = -2.0 \dots\dots\dots (8)$$

以前のモデルとNESTモデルの比較を図6に示す。

モデル結果を比較すると、Kdのピーク位置が電気二重層モデルと比較し、NESTモデルではpHが9.2から8.5に移動し、試験結果から想定されるピーク位置に、より近い結果が得られた。しかし、試験結果では、ピーク位置のイオン強度依存性が見受けられるが、モデルでは表現されていない。また、ピーク高さのイオン強度依存性はNESTモデルにおいても見受けられるが、影響がより小さいため、本モデルがより適用性が高いモデルになりうると考えられる。

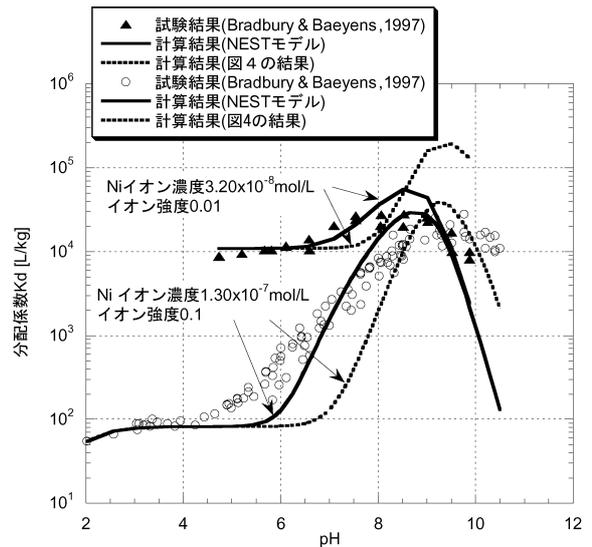


図6 表面錯体反応において静電項を割り当てないモデル(NESTモデル)によるフィッティング計算結果

解析に用いた表面サイト容量、平衡定数は、静電項の寄与がない条件の計算から各々  $[SOH]_{total} = 5.542 \times 10^{-2} [\text{mol/kg}]$ ,  $\log K_{int}(+) = 6.54$ ,  $\log K_{int}(-) = -8.40$ ,  $\log {}^s K_{int}(Ni) = -2.0$ として求められた値を用いている。イオン交換反応の平衡定数は、図2の結果から求められた値を用いている。

#### (2) 収着サイト限定モデル

また、pH5.9, 7.0, 8.2における収着等温線と計算結果の比較を行った。その結果、表面錯体が支配的になる領域のpH7と8.2の結果では、溶液中のNi濃度の増加と共にKdが減少する傾向が試験結果及び解析結果において見られた。しかし、Kdの減少が始まる溶液濃度に差異が見受けられた。よって、仮想的に表面サイトの一部をNi収着可能サイトとする“収着サイトを限定したモデル”を想定し、収着可能サイトの割合をパラメータとしてフィッティングを行った。その割合を10%とした際の結果を図7に示す。

収着サイトを限定したモデルを用い再度、pH依存性の解析を実施したが、結論として、収着サイトの依存性はほとんど見られない結果となった。これは、Niイオン濃度が収着サイトに比べて、非常に小さい条件であったためである。

### 4. 風化した片岩へのUの収着(テストケース6)

2.2項で述べたように、本テストケースで収着対象固相としている片岩のような天然の岩石に対するKdのモデル化においては、ボトムアップとトップダウンの2通りの方法が考えられる。実際の天

\* Neglecting Electro Static Term modelの略

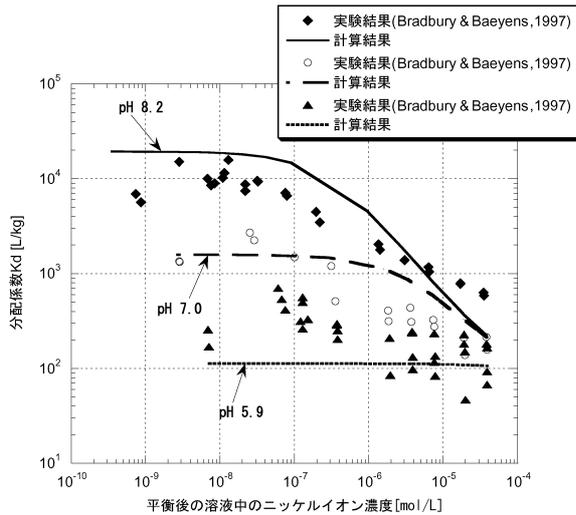


図7 分配係数のNiイオン濃度依存性試験結果と収着サイト数\*を考慮したフィッティング計算結果

解析に用いた反応式，平衡定数，表面サイト容量は，図6の結果から求められた値を用いている。加えて，\*Niイオン収着サイト数を実サイト数の10%として計算

然バリアに対するKd設定作業を考えると様々なサンプルの鉱物組成や，各鉱物の表面特性値，収着特性を精緻にモデル化することは，かなり複雑な作業になる。したがって，固相の特性を代表する簡便なモデルとパラメータ設定の有効性の確認を行うことを目的として，トップダウンアプローチによるモデル化を行った。

本テストケースでは，表5<sup>14)</sup>に示す4つの固相試料(いずれも風化した片岩)に対するUのバッチ収着試験結果が与えられており，固相試料番号W2のデータセットから実験的に求められたU(VI)のKdのpH依存性のモデルを中性領域(pH6.5~9)と全領域について構築する。なお，3.7で実施したNiのモデル化作業と同様に，与えられたデータから導出することが原則であるが，必要に

応じて既存の文献値を利用したり，仮定を導入したりすることは許されている。

他の3つのデータセットに対しては，収着モデルは変更せず，試験条件に依存するパラメータのみを変更して，異なった試験条件の結果に対して構築したモデルの適用性を確認するものである。

なお，溶液中の化学種を計算するための熱力学データはテストケース6の設定の中で与えられており，主としてOECD/NEA(1992)<sup>5)</sup>に基づくものである。その他の熱力学データについてはJNC TDB<sup>12)</sup>を用いた。

モデルの決定は以下の手順で進めた。

- 主たる収着反応と反応の取り扱い形式(表面サイト)の決定
- 文献情報による表面サイトパラメータの決定
- KdのpH依存性結果によるUの表面錯形成定数の決定

#### 4.1 主たる収着反応と反応の取り扱い形式の決定

##### (1) 固相特性の仮定

風化した片岩はイオン交換性の鉱物を含んでいないこと，元素分析結果から主としてFe, Al, Mg, K, Siから構成されていることが示されていた。そこで，幾つかの鉱物表面は鉄酸化物で覆われて存在していると仮定し，収着はFe-OH表面サイトによって支配されているとした。また，固相中のすべての鉄は針鉄鉱と仮定し，そのサイト特性を適用した。

##### (2) 表面錯体パラメータ

(1)の仮定に基づき，固相中の鉄含有量より針鉄鉱の割合を算出し，この値を固液比に割り付け，収着サイトとした。表面錯体パラメータ(酸解離定数及びUの化学種の表面錯形成定数)，比表面積及びサイト密度は，同じ地域の固相試料を使用しているJung et al(1999)<sup>6)</sup>の値を採用した。これら

表5 モデルの作成及びその適用性検討に用いた風化した片岩に対するUのバッチ収着試験\*

試料番号	試験条件	モデル化作業内容
W2	試験溶液：0.1M NaNO <sub>3</sub> ，大気CO <sub>2</sub> 雰囲気	モデル化の実施/ パラメータの決定
	試験溶液：0.1M NaNO <sub>3</sub> ，1%CO <sub>2</sub> 雰囲気	
	試験溶液：0.02，0.2，2.2M NaNO <sub>3</sub> ，大気CO <sub>2</sub> 雰囲気	
	試験溶液：0.1M NaNO <sub>3</sub> ，大気CO <sub>2</sub> 雰囲気	
W1	試験溶液：0.1M NaNO <sub>3</sub> ，大気CO <sub>2</sub> 雰囲気	モデルの適用
W7	試験溶液：0.1M NaNO <sub>3</sub> ，大気CO <sub>2</sub> 雰囲気	モデルの適用
W2c	試験溶液：0.02，0.1，0.5，2.5M NaNO <sub>3</sub> ，大気CO <sub>2</sub> 雰囲気	モデルの適用

\*Payne, T.E.,1999<sup>14)</sup>

とW2のデータセットを用いてUのモデル開発に着手した。パラメーター一覧を表6,7に示す。

#### 4.2 Uの表面錯体反応

表面錯体反応に用いる酸解離定数  $K_{in}(+)$ ,  $K_{in}(-)$  は、滴定データ等が与えられていないため、Jung et al.(1999)<sup>6)</sup>のパラメータ(表7参照)をそのまま用いることとした。

##### (1) 中性領域のモデル化

表面錯形成定数は、まず Jung et al.(1999)<sup>6)</sup>により提示されたパラメータ(表7参照)を用い、計算を実施し、試験結果との相違が見られる領域での液相支配化学種を考慮し、固相(針鉄鉱)への新たな収着化学種の設定もしくは、既存の化学種の表面錯形成定数を変更する操作を解析結果のフィッティングにより実施した。試験結果との整合性を確認し、加えて炭酸影響(1%CO<sub>2</sub>gas条件)の結果に対しても試験結果の整合性を確認した(図8参照)。その結果、表8に示すように、錯形成定数の変更、及び新たな収着化学種とその表面錯形成定数の設定がなされた。

##### (2) 全pH領域のモデル化

(1)で求められた表面錯形成定数を用い、全pH領域における解析結果の妥当性を検討した。表8の条件では、図9の点線で示される解析結果となり、酸側及びアルカリ側で試験結果と相違が見られた。よって、酸側の収着係数を増加させるため、酸側の溶液の支配化学種である  $UO_2^{2+}$  が表面サイトである SOH へ収着すると仮定し、フィッティ

表6 風化した片岩の表面特性

針鉄鉱の割合	18	%
比表面積	52*	m <sup>2</sup> /g
サイト密度	10*	sites/nm <sup>2</sup>
固液比	4	g/L
収着サイト濃度	$6.23 \times 10^{-4}$	mol/L
初期ウラン濃度	$3.78 \times 10^{-6}$	mol/L

\* Jung et al., 1999<sup>16)</sup>の針鉄鉱のデータ

表7 風化した片岩の表面錯体パラメータ

酸解離定数	平衡定数		表面錯体反応式
	log $K_{in}(+)$	log $K_{in}(-)$	
表面錯形成定数	log $K_{int}$	7.5*	SOH + H <sup>+</sup> = SOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
		-10.2*	SOH - H <sup>+</sup> = SO <sup>-</sup>
		6.102*	SOH + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O - 2H <sup>+</sup> = SOUO <sub>2</sub> OH
		22.08*	SOH + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> O = SOCOOH
		35.31*	SOH + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 3CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - H <sup>+</sup> = SOH <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>

\* Jung et al., 1999<sup>16)</sup>の針鉄鉱のデータ

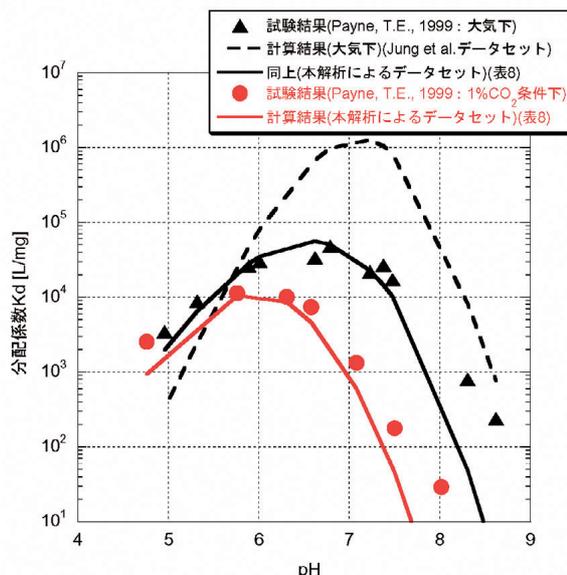


図8 中性領域における分配係数の試験結果と針鉄鉱の表面錯体反応を考慮したフィッティング計算結果

表8 中性領域の試験結果へのフィッティング後の表面錯体パラメータ

平衡定数	表面錯体種
7.5*	SOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
-10.2*	SO <sup>-</sup>
-6.1*	SOUO <sub>2</sub> OH
30**	SOH <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>
2.7**	SOUO <sub>2</sub> <sup>+</sup>

\* Jung et al., 1999<sup>16)</sup>の針鉄鉱のデータ

\*\* 中性領域の試験結果へのフィッティングにより変更、追加されたデータ

ング操作により解析を実施し、図9の黒の実線になる値の錯形成定数を求めた(表9参照)。なお、アルカリ側においても、その環境における支配化学種について、フィッティング操作を実施したが、適切な錯形成定数の設定が行えなかった。したがって、アルカリ側での改善はなされなかった。

引き続き炭酸影響(1%CO<sub>2</sub>gas条件)の試験結果(図9の赤色のプロット)に対し、上記で求め

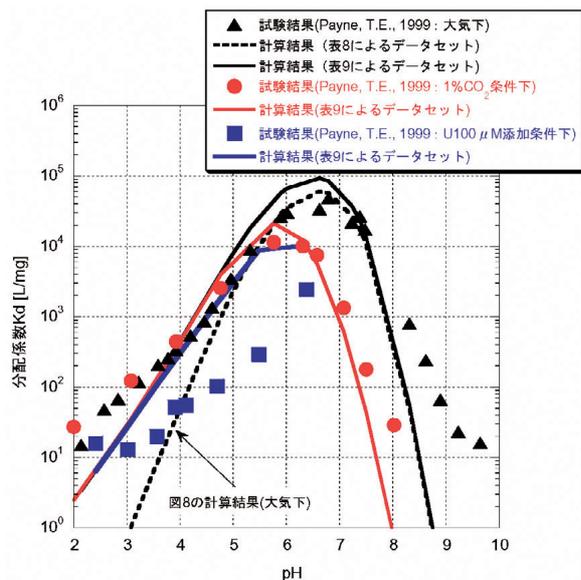


図9 全pH領域における分配係数の試験結果と針鉄鉱の表面錯体反応を考慮したフィッティング計算結果

られた錯形成定数を用いた。その結果、図9の赤の実線となり、ほぼ整合性が確認された。また、Uを100 $\mu$ M添加した試験結果（図9の青色のプロット）に対し、同様に上記で求められた錯形成定数を用いた。その結果、図9の青の実線となり、実験値では、pHの増加とともに徐々にKdが上昇し続ける傾向にあるが、計算値では中性pH領域までKdが上昇し、それより高いpHでは上昇する傾向にない結果が得られた。すなわち、サイトが飽和している可能性を示唆する結果となった。しかし、その差異が約1桁であることから、新たな錯形成化学種の想定は行わなかった。

表9 全pH領域の試験結果へのフィッティング後の表面錯体パラメータ

平衡定数		表面錯体種
log <sup>s</sup> K <sub>int</sub>	7.5*	SOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
	-10.2*	SO <sup>-</sup>
	-6.1*	SOUO <sub>2</sub> OH
	30**	SOH <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>
	2.7**	SOUO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
11***	SOHUO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	

\* Jung et al., 1999の針鉄鉱のデータ

\*\* 中性領域の試験結果へのフィッティングにより変更、追加されたデータ

\*\*\* 全pH領域の試験結果へのフィッティングにより追加されたデータ

### 4.3 異なる試験への適応

収着反応のモデル化で設定した表面反応種及び反応定数の適用性を確認するために、表5の試料番号W1, W7, W2cに対する試験結果についてKdを計算した。

W1では、試料の化学組成及び初期U濃度が異なる条件、W7では、試料の化学組成が異なり、初期U濃度をパラメータとした条件、W2cでは、初期U濃度が異なり、イオン強度をパラメータとした条件での試験結果が与えられている。いずれの試験結果に対しても、pH依存性については、モデルによりその傾向性が表現できている。

一例として、W2cの結果を図10に示す。試験結果では、イオン強度の影響は小さいが、イオン強度の増加とともにKdは低下する傾向が見られた。しかし、解析結果は、試験結果に反し、Kdはイオン強度とともに増加する傾向が見られ、今後さらなるモデルの改良が望まれる。

## 5. 考察

### 5.1 Niモデル化のまとめ

3.での検討結果を踏まえ、NiのKdに対するモデルの適用性について、酸性のイオン交換反応のみが支配的な領域においては、計算値と実験値は良い一致を示し、適切なモデル化ができています。

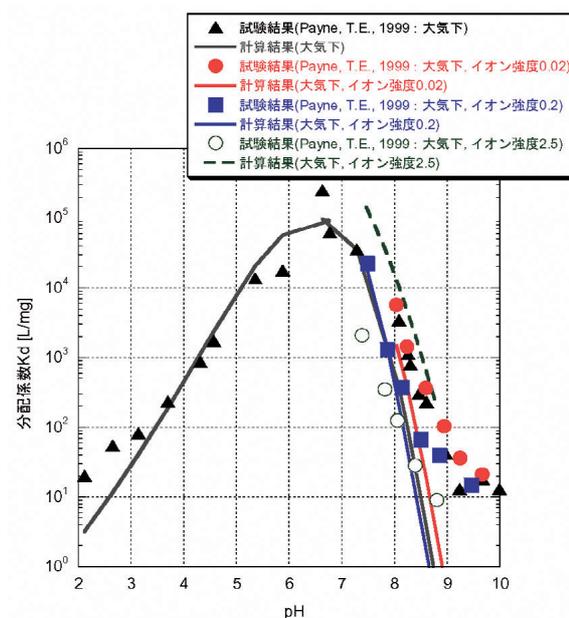


図10 異なった条件での分配係数の試験結果と計算結果

解析に用いた平衡定数は、表9のデータセットを用いている。

考えられた。中性からアルカリ性の表面錯体反応が支配的な領域においては、Bradburyら(1997)<sup>9)</sup>の試験結果である純粋なモンモリロナイトについて、単純な電気二重層モデルと静電項の寄与を除いたNESTモデルの2種類の解析を実施し試験結果と比較した。その結果、電気二重層モデルと比較すると、NESTモデルでは改善はされたが、ともにKdの増加傾向の立ち上がりpHとその傾き、ピーク位置/ピーク高さのイオン強度依存性について違いが見受けられた。これらから、単純なモデルでは、概略としてKdの傾向性を示すことが可能なレベルであるが、適切なモデル化まではいたらなかった。

しかし、不純物が混入していることが考えられるモンモリロナイト/ベントナイト試料(Lothenbachら, 1999<sup>10)</sup>やTachiら)において、単純な電気二重層モデルの解析結果が良い一致を示したことを考えると、収着に及ぼす不純物の影響を考慮することも重要であると考えられる。また、モデルの詳細化の観点からは、複数の表面錯形成種及び複数の表面錯形成サイトの導入の検討や、その実験的な裏づけとなるEXAFS(広域X線吸収微細構造)による表面錯体反応に寄与する化学種、結合距離、配位数の同定等の情報を直接取り入れていくことも重要であると考えられる。

## 5.2 Uモデル化のまとめ

4.での検討結果を踏まえ、U(VI)のKdに対するモデルの適応性について、表面サイト特性や収着特性を針鉄鉱のそれで一般化した電気二重層モデルの解析を実施し試験結果と比較した。このような大胆な仮定においても、実験結果に対し良いトレースを行えた。例えば、全pH領域を対象とした図9の結果を他の試験条件(鉱物の採取場所により、比表面積/鉱物組成が異なっているため、それらの影響がモデルに対してどのような影響を与えているかを確認する)に適用した結果、概して良い一致を示した。しかしながら、例えばイオン強度依存性について、解析結果との差異が見受けられる等、針鉄鉱の電気二重層のみのモデル化の限界も見受けられた。今後はモデルのさらなる改良が望まれる。

## 6. まとめ

OECD/NEA Sorption projectのモデル化作業を

通して以下の内容を学んだ。

収着メカニズムのモデル化に必要となる試験結果、

用いるためのツールの確認、及び  
モデル化作業の手順の確認

現象論を解明する目的で収着試験計画を策定するには、以下の点に留意することが確認された。

対象鉱物の精製手順

pH, イオン強度をパラメータとした試験条件だけではなく、対象元素濃度をパラメータとした試験の実施

今後は、性能評価における核種の収着現象の解明に向けて、国際的動向も踏まえ、収着現象モデルの適用性確認や基本定数の整備を進めていく予定である。

なお、モデリング結果の相互比較によるモデル化手法やその適用性検討等に関して議論を行ったプロジェクトの全体レポートは、2004年9月頃OECD/NEAより発刊される予定である。

## 謝辞

本研究を進めるにあたりM.Ochs博士(BMG Ltd.)には、解析方法について多大な協力と助言をいただいた。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構：“我が国における高レベル廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第2次取りまとめ - 総論レポート”，JNC TN1400 99-020 (1999)
- 2) OECD/NEA: Using Thermodynamic Sorption Models for Guiding Radioelement distribution Coefficient (Kd) Investigations, A Status Report (2001)
- 3) Sposito, G.: The thermodynamics of Soil Solutions, Oxford University Press, Oxford (1981)
- 4) 和田信一郎：“粘土のイオン交換の熱力学 - 最近の進歩”，粘土科学, 第27巻, 第4号, pp.227-236(1987)
- 5) Gaines, G.L.Jr. and Thomas, H. C.: “Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption”, The Journal of Chemical Physics, Vol.21, No.4, pp.714-718 (1953)
- 6) Parkhurst, D.L. and Appelo, C. A. J: User's Guide to PHREEQC (Version 2)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259 (1999)
- 7) Dzombak, D. A. and Morel, F. M. M.: Surface Complexation Modeling Hydrous Ferric Oxide, Wiley, New York (1990)

- 8) Bradbury, H., and Baeyens, B.: " A Mechanistic Description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part II: modeling "; J. Contam. Hydrol. 27, pp.223-248 (1997)
- 9) Bradbury M.H., Baeyens B.: " Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite "; Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, No. 3/4, pp. 325-336 (1999)
- 10) Lothenbach, B., G. Furrer et al.: " Immobilization of heavy metals by polynuclear aluminium and montmorillonite compounds "; Environmental Science and Technology 31 , pp. 1452 - 1462 (1997)
- 11) Hummel, W.: Nagra/PSI thermochemical database update: data selection of nickel. PSI Note AN-44-00-12 (2000)
- 12) M.Yui, J. Azuma et al.: " JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-level Radioactive Waste Disposal System "; JNC Technical Report, JNC TN 8400 99-070 (1999)
- 13) Armando L. and John C. Westall: " A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data "; Department of Chemistry Oregon State University Corvallis, Oregon 97731 (1999)
- 14) Payne, T.E.: " Uranium (VI) Interactions with Mineral Surfaces: Controlling Factors and Surface Complexation Modelling "; PhD Thesis, University of NSW (1999)
- 15) Grenthe, I., Fuger, J. et al: Chemical Thermodynamics of Uranium, OECD-NEA, North-Holland (1992)
- 16) Jung, J., Hyun, S. P. et al: " Adsorption of  $UO_2^{2+}$  on Natural Composite Materials "; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.242, No.2, pp.405-412 (1999)