

緩衝材の化学的緩衝性に係わる固溶体 モデル及び核種の吸着・拡散挙動に 関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 研究概要)

技 術 資 料		
開示区分	レポ ー ト No.	受 領 日
Σ	J1211 95-003	1996.5.10
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1995年 2 月

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布するものです。従って、その取扱には十分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。また今回の配布目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂 1 - 9 - 13
動力炉・核燃料開発事業団
技術管理部 技術情報室

緩衝材の化学的緩衝性に係わる固溶体 モデル及び核種の吸着・拡散挙動に 関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 研究概要)

1995年2月

三菱マテリアル株式会社

緩衝材の化学的緩衝性に係わる固溶体モデル及び核種の吸着・拡散挙動に関する研究

田中 皓*

要 旨

緩衝材の化学的緩衝作用をモデル化することは、性能評価上重要な課題である。平成6年度は、緩衝材の主要鉱物であるスメクタイトのイオン交換反応、表面電気化学的特性及びこれら特性データのデータベース化に関する検討を実施した。

1. 固溶体モデル開発のための試験研究及びモデル研究

(1) CaCl-Z及びMgCl-Zのイオン交換平衡定数の評価

感度解析により、CaCl-Z及びMgCl-Z (Z:スメクタイトの吸着相)の平衡定数は、それぞれLog 値で22.8、23.0と評価された。

(2) 固溶体モデルの適用性に関する検討

イオン交換平衡モデルを用いて3元系でのイオンの吸着分配を計算し、実験値と比較を行った。その結果、 K^+ については相違が見られたものの、 Ca^{2+} 及び H^+ イオンについては実験値と計算値はほぼ一致することがわかった。

2. スメクタイトの表面電気化学的特性に関する研究

(1) ベンナイトと蒸留水及び人工地下水反応のモデリング

佐々木ら(1995)によるベントナイトのイオン交換反応試験の結果を用いて、拡張Wannerモデルの検証を行った。

(2) スメクタイト表面の酸/塩基特性の検討

小田(1994、1995)による酸/塩基滴定の実験結果について解析を行った。

3. 核種の吸着及び拡散現象に関する固有データベースの開発研究

核種の吸着及び拡散現象に関する固有データベースについて検討を行った。その結果、吸着モデルと拡散モデルを総合するISD データベースシステムが提唱された。

本報告書は、三菱マテリアル株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号: 060D0247

事業団担当課及び担当者: 東海事業所環境技術開発部地層処分開発室 佐々木康夫

* 那珂エネルギー研究所

Development of Solid-solution Models on Buffer Materials
and Sorption/Diffusion Behavior of Nuclides

Hiroshi Tanaka*

Abstract

Development of chemical buffer model on bentonite is necessary in safety assessment of radioactive waste geological isolation. This report are described the study of interaction of bentonite with solution.

1. Study for development of solid-solution model.

(1) Estimation of ionexchange equilibrium constant of CaCl-Z and MgCl-Z.

Ionexchange equilibrium constant of CaCl-Z and MgCl-Z were estimated 22.8 , 23.0, respectively.

(2) Application of ionexchange model for sorption behavior.

The concentrations of solution of ion in Na-smectite-water system are predicted by using the ionexchange model, and are compared with measurements. The agreement is satisfactory excluding K^+ ion.

2. Acid/base Chemistry of Smectite

(1) Modeling the interaction of bentonite with distilled water and artificial groundwater.

The experimental data of Sasaki et al. (1995) on the interaction of different bentonites with artificial groundwater and distilled water are simulated by using the extended Wanner model. And the predictions are compared with the experimental data. The agreement is satisfactory in the case of Kunigel-V1 and Kunipia-F.

(2) Acid/base chemistry of Smectite.

The experimental data of Oda (1994, 1995) on the Acid/base titration of suspensions of purified Na-smectite are simulated by using the extended Wanner model. A discrepancy in the proton balance is one experimentation for the disagreements between model and measurements as observed in all the experiments with purified Na-smectite.

3. Recommendation for intergrated sorption/diffusion database system.

It is proposed to intergrated sorption/diffusion (ISD) database system containing TDB, intrinsic database, and mechanistic models according to the PNC approach. The ISD database system includes a bypass option on the basis of systematic chemical analogy for radionuclides that are lacking data on either sorption or diffusion mechanism, or both.

Work performed by Mitsubishi Materials Corporation under with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No. 060D0247

PNC Lieson : Yasuo Sasaki, Geological Isolation Development Section,
Tokai Works

*Naka Energy Research Center.

目次

第1章 固溶体モデル開発のための試験及びモデル研究	
1.1 CaCl-Z及びMgCl-Zのイオン交換平衡定数の評価	
1.1.1 目的	1
1.1.2 評価方法	1
1.1.3 評価結果	4
1.2 固溶体モデルの適用性に関する検討	
1.2.1 目的	8
1.2.2 評価方法	8
1.2.3 評価結果	9
1.3 まとめ	21
第2章 スメクタイトの表面電気化学的特性に関する研究	
2.1 ベントナイトと蒸留水及び人工地下水反応のモデリング	22
2.2 スメクタイト表面の酸/塩基特性の検討	22
2.3 参考文献	23
第3章 核種の吸着及び拡散現象に関する固有データベースの開発研究	
3.1 概要	25
3.2 参考文献	27

表目次

第1章

Table 1.1.1	Obtained ionexchange equilibrium constants in 1994	2
Table 1.1.2	Conditions for estimation of ionexchange equilibrium about Na-smectite	3
Table 1.1.3	Measured data of ionexchange equilibrium in Ca^{2+} +Na-smectite system	5
Table 1.1.4	Measured data of ionexchange equilibrium in Mg^{2+} +Na-smectite system	6
Table 1.1.5	Result of sensitive analysis for ionexchange constants	4
Table 1.2.2	Conditions for estimation of ionexchange equilibrium in $\text{K}^{+} + \text{H}^{+} + \text{Na-smectite}$ and $\text{K}^{+} + \text{Ca}^{2+} + \text{Na-smectite}$ system	9
Table 1.2.3	Measured data of ionexchange equilibrium in $\text{K}^{+} + \text{H}^{+} + \text{Na-smectite}$ system	11
Table 1.2.4	Measured data of ionexchange equilibrium in $\text{K}^{+} + \text{Ca}^{2+} + \text{H}^{+} + \text{Na-smectite}$ system	12

目次

第1章

Figure 1.1.1	Sensitive analysis for ionexchange constant of CaCl-Z	7
Figure 1.1.2	Sensitive analysis for ionexchange constant of MgCl-Z	7
Figure 1.2.1(1)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +H ⁺ +Na-smectite system, H ⁺ : 0.001 mol/ℓ constant)	13
Figure 1.2.1(2)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +H ⁺ +Na-smectite system, H ⁺ : 0.005 mol/ℓ constant)	13
Figure 1.2.1(3)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +H ⁺ +Na-smectite system, H ⁺ : 0.01mol/ℓ constant)	14
Figure 1.2.1(4)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +H ⁺ +Na-smectite system, H ⁺ : 0.05mol/ℓ constant)	14
Figure 1.2.1(5)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +H ⁺ +Na-smectite system, K ⁺ : 0.001 mol/ℓ constant)	15
Figure 1.2.1(6)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +H ⁺ +Na-smectite system, K ⁺ : 0.005 mol/ℓ constant)	15
Figure 1.2.1(7)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +H ⁺ +Na-smectite system, K ⁺ : 0.01mol/ℓ constant)	16
Figure 1.2.1(8)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +H ⁺ +Na-smectite system, K ⁺ : 0.05mol/ℓ constant)	16
Figure 1.2.2(1)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +Ca ²⁺ +Na-smectite system, Ca ²⁺ : 0.0005mol/ℓ constant)	17
Figure 1.2.2(2)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +Ca ²⁺ +Na-smectite system, Ca ²⁺ : 0.0025mol/ℓ constant)	17
Figure 1.2.2(3)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +Ca ²⁺ +Na-smectite system, Ca ²⁺ : 0.005 mol/ℓ constant)	18
Figure 1.2.2(4)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +Ca ²⁺ +Na-smectite system, Ca ²⁺ : 0.025 mol/ℓ constant)	18
Figure 1.2.2(5)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +Ca ²⁺ +Na-smectite system, K ⁺ : 0.001 mol/ℓ constant)	19
Figure 1.2.2(6)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +Ca ²⁺ +Na-smectite system, K ⁺ : 0.005 mol/ℓ constant)	19
Figure 1.2.2(7)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +Ca ²⁺ +Na-smectite system, K ⁺ : 0.01mol/ℓ constant)	20
Figure 1.2.2(8)	Comparison between estimated data and measured data (K ⁺ +Ca ²⁺ +Na-smectite system, K ⁺ : 0.05mol/ℓ constant)	20

第3章

Figure 1	Overview of the integrated sorption/diffusion(ISD) database system	26
----------	--	----

第1章 固溶体モデル開発のための試験及びモデル研究

地下水中での緩衝材の化学的緩衝作用をモデル化し、長期的に評価することは性能評価上、重要な課題である。緩衝材の化学的緩衝作用は、主要構成成分である粘土鉱物（スメクタイト鉱物）のイオン交換反応により支配される。そこで、緩衝材の化学的緩衝作用についてイオン交換反応の観点からモデル化を行うため、平成4年度よりNa型スメクタイトを対象としたモデル研究に着手した。

平成5年度は、Na型スメクタイトのイオン交換平衡定数の取得を行った。また、Na型スメクタイトのイオン交換平衡について、実験による測定結果と取得されたイオン交換平衡定数による解析結果を比較した結果、2価の元素であるCa及びMgとの交換反応については、一致が見られなかった。この原因としては、 CaCl^+ 及び MgCl^+ イオンによる交換反応が解析の中で考慮されていないことが挙げられた。

本年度は、平成5年度のイオン交換反応試験の結果を用いて、 CaCl^+ 及び MgCl^+ イオンによる平衡定数（ CaCl-Z 及び MgCl-Z ：Zはスメクタイトの吸着相）を評価取得する。また、平成5年度に実施したNa型スメクタイトの吸着試験について、 CaCl^+ 及び MgCl^+ イオンによる交換反応を考慮して再解析を行い、イオン交換モデルの適用性について再度検討を行った。

1.1 CaCl-Z 及び MgCl-Z のイオン交換平衡定数の評価

1.1.1 目的

Ca及びMgに対するイオン交換モデルの適用性を検討するため、Na型スメクタイトの CaCl-Z 及び MgCl-Z のイオン交換平衡定数を取得する。

1.1.2 評価方法

平成5年度に測定されたCa-Na型スメクタイト系及びMg-Na型スメクタイト系での吸着試験の結果をもとに、感度解析により CaCl-Z 及び MgCl-Z の平衡定数を評価した。

(1) 解析方法

CaCl-Z 及び MgCl-Z 以外の平衡定数は、平成5年度に取得したイオン交換平衡定数を用いた。解析に使用した CaCl-Z 及び MgCl-Z 以外のNa型スメクタイトの平衡定数を表1.

1.1に示す。

Table 1.1.1 Obtained ionexchange equilibrium constants in 1994

Ionexchange reaction	K	Log K
$\text{Na}^+ + \text{Z}^- \rightleftharpoons \text{Na-Z}$	1.00×10^{20}	20.00
$\text{K}^+ + \text{Z}^- \rightleftharpoons \text{K-Z}$	3.28×10^{20}	20.52
$\text{H}^+ + \text{Z}^- \rightleftharpoons \text{H-Z}$	3.21×10^{20}	20.51
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{Z}^- \rightleftharpoons \text{Ca-2Z}$	0.78×10^{40}	39.89
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{Z}^- \rightleftharpoons \text{Mg-2Z}$	1.90×10^{40}	40.28

解析には地球化学平衡計算コードであるPHREEQE 60を使用し、pH等の化学的環境条件は平成5年度の吸着試験において測定された値を入力した。

Na型スメクタイトに関するもの以外のデータベースは、PHREEQE オリジナルデータベースを使用した。なお、 CaCl^+ 及び MgCl^+ イオンについてはPHREEQE オリジナルデータベースにないため、Chemval データベースより引用し、それぞれ以下の値を入力した。



以上の解析条件を表1.1.2にまとめて示す。感度解析は、 CaCl-Z 及び MgCl-Z の平衡定数 (Log 値) の刻み幅を0.1にして実施した。

Table 1.1.2 Conditions for estimation of ionexchange equilibrium about Na-smectite

Item	Contition
Calculation code	PHREEQE 60
pH	①Ca : pH 5.54 ②Mg : pH 7.0
pe	pe+5.9 (Eh+350mV)
Gas equilibrium	CO ₂ gas 10 ^{-3.5} atm
Solid solution ratio	①10g/ℓ (Ca : Z ⁻ 1.40eq/ℓ) ② " (Mg : Z ⁻ 9.19eq/ℓ)
Data base	PHREEQE original database Chemval database (CaCl ⁺ Log K=-0.32) " (MgCl ⁺ Log K=-0.46)
Ionexchange equilibrium	Table 1.1.1

(2) 測定データ

平成5年度に行ったNa型スメクタイト系でのCa及びMgの吸着試験の結果を表1.1.3及び表1.1.4に示す。なお、表1.1.3及び表1.1.4において、結果の解析に使用した式は以下の通りである。

(a) 液相中のイオンの活量補正式

Daviesの式により活量補正を行った。

$$\text{Log } \gamma_{\text{MCl}} = -A |Z^+ + Z^-| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 I \quad (1.1.1)$$

A : 定数 0.5091 (25°C)

I : イオン強度 [I = 1/2 Σ (m_i · Z_i²)]

(b) 固相に吸着したイオンの当量分率

理想固溶体と仮定し、固相中に吸着したイオンの活量係数は1とした。

(3) 評価方法

吸着試験の結果と解析結果は、イオン交換平衡後の液相中の濃度と固相中の全吸着サイトに対する吸着量の関係をそれぞれ当量分率を求めて整理し、比較することとした。

1.1.3 評価結果

Ca-Na型スメクタイト系及びMg-Na型スメクタイト系において、CaCl-Z及びMgCl-Zの平衡定数を感度解析した結果を図1.1.1～図1.1.2に示す。

また、それぞれ吸着試験によるデータとのフィッティング状態を調べるため、最小自乗法により相関係数 (r^2) を求めた。その結果を表1.1.5に示す。

表1.1.5より、CaCl-Zについては、平衡定数 (Log 値) 22.8において相関係数が最も高く、試験結果とのフィッティング性も高いことから最適値であると判断した。なお、平衡定数は22.7から22.9までの間では、相関係数の差は極めて小さい。

また、MgCl-Zについては、平衡定数 (Log 値) 23.0において、相関係数が最も高く、試験結果とのフィッティング性も高いことから最適値であると判断した。なお、22.9から23.1までは間では、相関係数の差は極めて小さい。

以上のことから、CaCl-Z及びMgCl-Zの平衡定数 (Log 値) は、それぞれ22.8、23.0であるものと判断した。

Table 1.1.5 Result of sensitive analysis for ionexchange constants

CaCl-Z (LogK)	相関係数 (r^2)	MgCl-Z (LogK)	相関係数 (r^2)
22.4	0.976	22.6	0.952
22.6	0.987	22.8	0.982
22.7	0.992	22.9	0.986
22.8	0.993	23.0	0.988
22.9	0.991	23.1	0.987
23.0	0.982	23.2	0.982
23.2	0.907	23.4	0.967

Table 1.1.3 Measured data of ionexchange equilibrium in Ca²⁺ +Na-smectite system

設定値 (mol/l)		初期溶液			平衡後の溶液								平衡後の固相				
		測定濃度 (mol/l)			測定濃度 (mol/l)			活量		活量係数 (Log γ)		付の強度	当量濃度分率		固相中の分率		陽イオン 交換容量 (meq/100g)
Ca ²⁺	Na ⁺	pH	Ca ²⁺	Na ⁺	pH	Ca ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺		Ca ²⁺	Na ⁺	E _{c.}	E _{n.}	
0.0005	0.099	5.42	2.87×10 ⁻⁴	9.91×10 ⁻²	4.74	2.18×10 ⁻⁴	1.00×10 ⁻¹	1.13×10 ⁻⁴	7.81×10 ⁻²	-0.214	-0.107	0.101	0.004	0.996	0.010	0.990	140.3
		5.42	4.68×10 ⁻⁴	9.66×10 ⁻²	4.63	2.12×10 ⁻⁴	1.01×10 ⁻¹	1.29×10 ⁻⁴	7.89×10 ⁻²	-0.215	-0.108	0.102	0.004	0.996	0.037	0.963	140.3
0.00125	0.0975	5.36	1.25×10 ⁻³	9.43×10 ⁻²	4.63	5.85×10 ⁻⁴	9.92×10 ⁻²	3.57×10 ⁻⁴	7.75×10 ⁻²	-0.215	-0.107	0.101	0.012	0.988	0.095	0.905	140.3
0.0025	0.095	5.30	2.46×10 ⁻³	9.24×10 ⁻²	4.61	1.25×10 ⁻³	9.78×10 ⁻²	7.62×10 ⁻⁴	7.64×10 ⁻²	-0.215	-0.108	0.102	0.025	0.975	0.173	0.827	140.3
		5.30	2.50×10 ⁻³	9.70×10 ⁻²	4.69	1.28×10 ⁻³	9.87×10 ⁻²	7.79×10 ⁻⁴	7.70×10 ⁻²	-0.216	-0.108	0.103	0.025	0.975	0.173	0.827	140.3
0.005	0.09	5.45	4.83×10 ⁻³	8.87×10 ⁻²	4.61	2.70×10 ⁻³	9.40×10 ⁻²	1.64×10 ⁻³	7.34×10 ⁻²	-0.215	-0.108	0.102	0.054	0.946	0.304	0.696	140.3
		5.45	4.97×10 ⁻³	9.22×10 ⁻²	4.71	2.75×10 ⁻³	9.78×10 ⁻²	1.66×10 ⁻³	7.61×10 ⁻²	-0.218	-0.109	0.106	0.053	0.947	0.317	0.683	140.3
0.0125	0.075	5.59	1.20×10 ⁻²	7.39×10 ⁻²	4.52	7.79×10 ⁻³	8.14×10 ⁻²	4.73×10 ⁻³	6.34×10 ⁻²	-0.217	-0.108	0.105	0.161	0.839	0.600	0.400	140.3
		5.59	1.29×10 ⁻²	7.39×10 ⁻²	4.65	8.56×10 ⁻³	8.48×10 ⁻²	5.15×10 ⁻³	6.58×10 ⁻²	-0.220	-0.110	0.110	0.168	0.832	0.615	0.385	140.3
0.025	0.05	5.72	2.50×10 ⁻²	5.30×10 ⁻²	4.53	2.00×10 ⁻²	6.17×10 ⁻²	1.19×10 ⁻²	4.76×10 ⁻²	-0.226	-0.113	0.122	0.393	0.607	0.711	0.289	140.3
		5.72	2.47×10 ⁻²	5.10×10 ⁻²	4.46	1.93×10 ⁻²	5.92×10 ⁻²	1.15×10 ⁻²	4.58×10 ⁻²	-0.224	-0.112	0.117	0.395	0.605	0.770	0.230	140.3
0.0375	0.025	5.81	3.70×10 ⁻²	2.52×10 ⁻²	4.44	3.09×10 ⁻²	3.38×10 ⁻²	1.83×10 ⁻²	2.60×10 ⁻²	-0.228	-0.114	0.127	0.646	0.354	0.870	0.130	140.3
0.05	0	5.89	4.92×10 ⁻²	0.00	4.43	4.25×10 ⁻²	1.00×10 ⁻²	2.48×10 ⁻²	7.64×10 ⁻³	-0.233	-0.117	0.138	0.895	0.105	0.955	0.045	140.3

Table 1.1.4 Measured data of ionexchange equilibrium in Mg^{2+} + Na-smectite system

設定値 (mol/ℓ)		初期溶液			平衡後の溶液										平衡後の固相		
		測定濃度 (mol/ℓ)			測定濃度 (mol/ℓ)			活量		活量係数 (Log γ)		イオン強度	当量濃度分率		固相中の分率		陽イオン 交換容量 (meq/100g)
Ca ²⁺	Na ⁺	pH	Mg ²⁺	Na ⁺	pH	Mg ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺		Mg ²⁺	Na ⁺	E _{Mg}	E _{Na}	
0.0005	0.099	5.44	3.72×10 ⁻⁴	9.69×10 ⁻²	4.72	1.80×10 ⁻⁴	1.03×10 ⁻¹	1.09×10 ⁻⁴	8.03×10 ⁻²	-0.216	-0.108	0.104	0.003	0.997	0.042	0.958	91.9
		5.44	4.52×10 ⁻⁴	1.00×10 ⁻¹	4.75	2.56×10 ⁻⁴	1.00×10 ⁻¹	1.56×10 ⁻⁴	7.81×10 ⁻²	-0.215	-0.107	0.101	0.005	0.995	0.043	0.957	91.9
0.00125	0.0975	5.43	1.02×10 ⁻³	9.48×10 ⁻²	4.71	5.10×10 ⁻⁴	1.01×10 ⁻¹	3.10×10 ⁻⁴	7.88×10 ⁻²	-0.216	-0.108	0.103	0.010	0.990	0.111	0.889	91.9
0.0025	0.095	5.41	2.16×10 ⁻³	9.23×10 ⁻²	4.70	1.19×10 ⁻³	9.83×10 ⁻²	7.25×10 ⁻⁴	7.67×10 ⁻²	-0.215	-0.108	0.102	0.024	0.976	0.211	0.789	91.9
		5.41	2.37×10 ⁻³	9.48×10 ⁻²	4.74	1.31×10 ⁻³	9.70×10 ⁻²	7.98×10 ⁻⁴	7.57×10 ⁻²	-0.215	-0.107	0.101	0.026	0.974	0.231	0.769	91.9
0.005	0.09	5.35	4.57×10 ⁻³	8.91×10 ⁻²	4.72	2.93×10 ⁻³	9.78×10 ⁻²	1.77×10 ⁻³	7.61×10 ⁻²	-0.218	-0.109	0.107	0.056	0.944	0.357	0.643	91.9
		5.35	4.39×10 ⁻³	8.79×10 ⁻²	4.68	2.55×10 ⁻³	9.57×10 ⁻²	1.55×10 ⁻³	7.46×10 ⁻²	-0.216	-0.108	0.103	0.051	0.949	0.400	0.600	91.9
0.0125	0.075	5.34	9.37×10 ⁻³	7.34×10 ⁻²	4.62	5.96×10 ⁻³	8.35×10 ⁻²	3.63×10 ⁻³	6.52×10 ⁻²	-0.215	-0.107	0.101	0.125	0.875	0.742	0.258	91.9
		5.34	1.19×10 ⁻²	7.61×10 ⁻²	4.15	8.19×10 ⁻³	8.48×10 ⁻²	4.94×10 ⁻³	6.58×10 ⁻²	-0.220	-0.110	0.109	0.162	0.838	0.814	0.186	91.9
0.025	0.05	5.34	2.03×10 ⁻²	5.01×10 ⁻²	4.53	1.61×10 ⁻²	6.28×10 ⁻²	9.69×10 ⁻³	4.87×10 ⁻²	-0.221	-0.110	0.111	0.339	0.661	0.914	0.086	91.9
0.0375	0.025	5.34	3.11×10 ⁻²	2.52×10 ⁻²	4.48	2.70×10 ⁻²	3.49×10 ⁻²	1.61×10 ⁻²	2.70×10 ⁻²	-0.223	-0.112	0.116	0.607	0.393	0.892	0.108	91.9
0.05	0	5.41	4.24×10 ⁻²	0.00	4.46	3.79×10 ⁻²	1.03×10 ⁻²	2.25×10 ⁻²	7.93×10 ⁻³	-0.227	-0.114	0.124	0.880	0.120	0.979	0.021	91.9

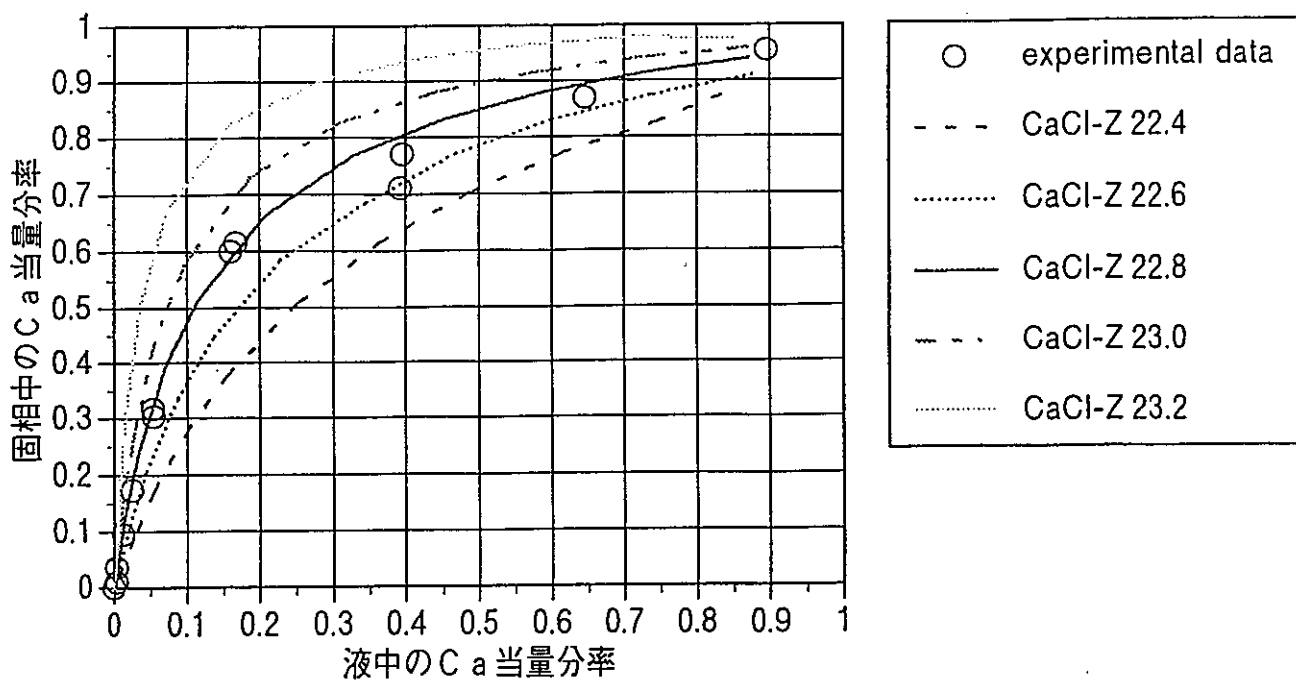


Figure 1.1.1 Sensitive analysis for ionexchange constant of CaCl-Z

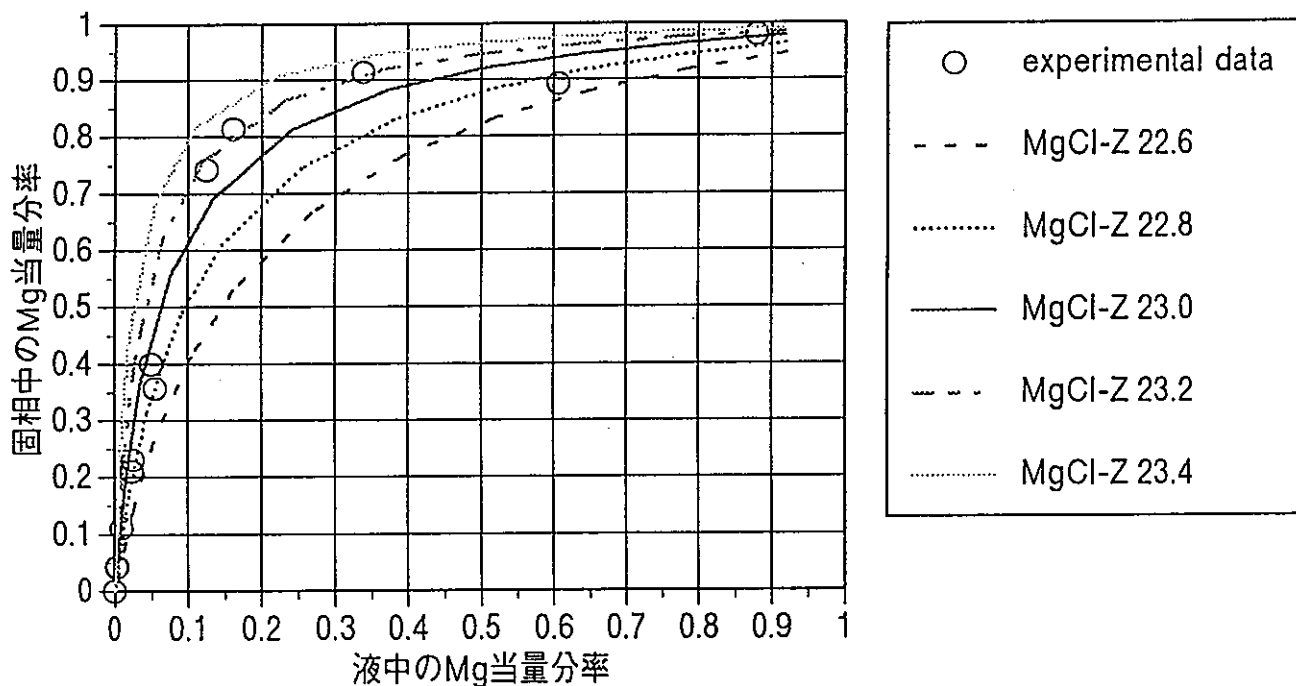


Figure 1.1.2 Sensitive analysis for ionexchange constant of MgCl-Z

1.2 固溶体モデルの適用性に関する検討

本節では、固溶体モデルの中心であるスメクタイトのイオン交換反応に着目し、多成分系において、イオンの分配平衡に対するイオン交換平衡モデルの適用性の検討を行った。

1.2.1 目的

イオン交換平衡モデルにより、多成分系でのスメクタイトのイオンの分配平衡を予測する際の妥当性を確認することを目的とした。

1.2.2 評価方法

以下の3成分系を対象に、イオン交換平衡モデルによる解析値と吸着試験による測定値の比較を行った。なお、測定値については、平成5年度に実施した吸着試験の結果を用いて評価した。

- ① $K^+ + H^+ + Na$ 型スメクタイト系
- ② $K^+ + Ca^{2+} + Na$ 型スメクタイト系

(1) 解析方法

Na型スメクタイトのイオン交換平衡定数は、平成5年度に取得された値を引用した。また、CaCl-Z及びMgCl-Zの平衡定数については、1.1節において評価された値を使用した。解析に使用したNa型スメクタイトに関する平衡定数を表1.2.1に示す。

Table 1.2.1 Ionexchange equilibrium constants for estimation

Ionexchange reaction	Log K
$Na^+ + Z^- \rightleftharpoons Na-Z$	20.00
$K^+ + Z^- \rightleftharpoons K-Z$	20.52
$H^+ + Z^- \rightleftharpoons H-Z$	20.51
$Ca^{2+} + 2Z^- \rightleftharpoons Ca-2Z$	39.89
$CaCl^+ + Z^- \rightleftharpoons CaCl-Z$	22.8
$Mg^{2+} + 2Z^- \rightleftharpoons Mg-2Z$	40.28
$MgCl^+ + Z^- \rightleftharpoons MgCl-Z$	23.09

イオン交換平衡の計算にはPHREEQE 60を使用し、pH等の化学的環境条件は試験において取得された値に基づいて設定した。解析条件を表1.2.2にまとめて示す。

Table 1.2.2 Conditions for estimation of ionexchange equilibrium in K^+H^+Na -smectite and $K^+Ca^{2+}Na$ -smectite system

Item	Contition
Calculation code	PHREEQE 60
pH	① $K^+ + H^+ + Na$: pH 1.3~3.0 ② $K^+ + Ca^{2+} + Na$: pH 5.4
pe	pe+5.9 (Eh+350mV)
Gas equilibrium	CO ₂ gas 10 ^{-3.5} atm
Solid solution ratio	10g/ℓ (Ca : Z = 1.08eq/ℓ)
Data base	PHREEQE original database
Ionexchange equilibrium	Table 1.2.1

(2) 測定データ

解析結果と比較検討したデータは、平成5年度に $K^+ + H^+ + Na$ 型スメクタイト系及び $K^+ + Ca^{2+} + Na$ 型スメクタイト系において取得されたデータを使用した。

(3) 評価方法

計算結果と測定結果の比較は、イオン交換平衡後における液相中の当量分率と固相中の吸着サイトに対する当量分率を求めて整理を行い、その関係について比較することとした。

1.2.3 評価結果

(1) $K^+ + H^+ + Na$ 型スメクタイト系

図1.2.1(1)~(4)は H^+ 濃度(pH)一定とした場合の K^+ の液相-固相間の分配を、

図1.2.1(5)~(8)は逆に K^+ 濃度を一定とした場合の H^+ の分配を示した。

図1.2.1(1)~(4)より、 K^+ についてのイオン交換平衡定数による解析結果は、濃度が低い場合には液相と固相の分配は測定値とよく一致するが、 K^+ 自身の濃度が高く

なるにつれ、解析では固相中の分率が高く評価される傾向にあった。これは、 K^+ の分配を計算評価した場合、実際に吸着する量よりも高く評価される恐れがあることを示している。また、この結果は、 H^+ 濃度に依存していない。

一方、図 1.2.1(5)~(8)より、 H^+ についてはバラつきが大きいものの、イオン交換平衡定数による解析結果と測定結果は傾向性ではほぼ一致することが予想された。 H^+ の分配については、 K^+ 濃度に依らずイオン平衡定数による計算評価がほぼ可能であるものと考えられた。

(2) $K^+ + Ca^{2+} + Na$ 型スメクタイト系

図 1.2.2(1)~(4)はCa濃度 (pH) 一定とした場合の K^+ の液相-固相間の分配を、図 1.2.2(5)~(8)は逆に K^+ 濃度を一定とした場合のCaの分配を示した。

図 1.2.2(1)~(4)より、 K^+ についてのイオン交換平衡定数による解析結果は、濃度が低い場合には液相と固相の分配は測定値とよく一致するが、 K^+ 自身の濃度が高くなるにつれ、解析では固相中の分率が高く評価される傾向にあった。これは、 $K^+ + H^+ + Na$ 型スメクタイト系での結果とほぼ同様であることから、 K^+ 特有の性質によるものと考えられる。

一方、図 1.2.2(5)~(8)より、Caについては $CaCl_2$ の平衡定数を加えて解析した場合、測定結果はよく一致することが確認された。Caの分配についてはイオン平衡定数による計算評価が可能であるものと判断された。

(3) まとめ

以上の結果により、 K^+ については高濃度 (0.01mol/l 以上) 領域でイオン交換定数による解析値と測定値のズレが大きいものの、他のイオンについてはほぼ一致することが確認された。 K^+ のみ問題はあるが、多元系についてもイオン交換平衡モデルによる吸着分配の予測評価は可能であるものと考えられる。

Table 1.2.3 Measured data of ionexchange equilibrium in $K^+ + H^+ + Na$ -smectite system

設定値 (mol/l)			初期溶液				平衡後の液相											交換強度
			測定濃度 (mol/l)				測定濃度 (mol/l)				活量			活量係数 (Log γ)				
KCl	HCl	NaCl	pH	K	H	Na	pH	K	H	Na	K^+	H^+	Na^+	K^+	H^+	Na^+		
0.001	0.001	0.098	3.04	1.24×10^{-3}	9.12×10^{-4}	9.87×10^{-2}	3.67	9.87×10^{-4}	2.14×10^{-4}	1.03×10^{-1}	7.69×10^{-4}	1.67×10^{-4}	8.03×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.104	
	0.005	0.094	2.34	1.24×10^{-3}	4.57×10^{-3}	9.57×10^{-2}	2.57	1.07×10^{-3}	2.69×10^{-3}	9.92×10^{-2}	8.35×10^{-3}	2.10×10^{-3}	7.74×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.103	
	0.01	0.089	2.04	1.23×10^{-3}	9.12×10^{-3}	9.24×10^{-2}	2.17	1.05×10^{-3}	6.76×10^{-3}	9.57×10^{-2}	8.19×10^{-3}	5.27×10^{-3}	7.46×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.104	
	0.05	0.049	1.34	1.21×10^{-3}	4.57×10^{-2}	8.61×10^{-2}	1.38	1.06×10^{-3}	4.17×10^{-2}	5.74×10^{-2}	8.28×10^{-3}	3.26×10^{-2}	4.49×10^{-2}	-0.107	-0.107	-0.107	0.100	
0.005	0.001	0.094	3.02	4.91×10^{-3}	9.55×10^{-4}	9.24×10^{-2}	3.59	4.58×10^{-3}	2.57×10^{-4}	9.67×10^{-2}	3.58×10^{-3}	2.01×10^{-4}	7.55×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.102	
	0.005	0.090	2.34	5.22×10^{-3}	4.57×10^{-3}	9.17×10^{-2}	2.55	4.78×10^{-3}	2.82×10^{-3}	9.67×10^{-2}	3.72×10^{-3}	2.20×10^{-3}	7.53×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.104	
	0.01	0.085	2.04	5.32×10^{-3}	9.12×10^{-3}	8.79×10^{-2}	2.17	4.83×10^{-3}	6.76×10^{-3}	9.24×10^{-2}	3.76×10^{-3}	5.27×10^{-3}	7.20×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.104	
	0.05	0.045	1.35	5.22×10^{-3}	4.47×10^{-2}	4.63×10^{-2}	1.37	4.75×10^{-3}	4.27×10^{-2}	5.31×10^{-2}	3.71×10^{-3}	3.33×10^{-2}	4.15×10^{-2}	-0.107	-0.107	-0.107	0.101	
0.01	0.001	0.089	3.03	1.14×10^{-2}	9.33×10^{-4}	8.96×10^{-2}	3.56	8.70×10^{-3}	2.75×10^{-4}	9.41×10^{-2}	6.78×10^{-3}	2.15×10^{-4}	7.34×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.103	
	0.005	0.085	2.35	1.14×10^{-2}	4.47×10^{-3}	8.70×10^{-2}	2.54	9.21×10^{-3}	2.88×10^{-3}	9.24×10^{-2}	7.18×10^{-3}	2.25×10^{-3}	7.20×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.104	
	0.01	0.080	2.04	1.09×10^{-2}	9.12×10^{-3}	8.26×10^{-2}	2.16	9.41×10^{-3}	6.92×10^{-3}	8.73×10^{-2}	7.34×10^{-3}	5.39×10^{-3}	6.81×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.104	
	0.05	0.040	1.34	1.02×10^{-2}	4.57×10^{-2}	4.18×10^{-2}	1.37	9.41×10^{-3}	4.27×10^{-2}	4.82×10^{-2}	7.35×10^{-3}	3.33×10^{-2}	3.77×10^{-2}	-0.107	-0.107	-0.107	0.100	
0.05	0.001	0.049	3.04	4.80×10^{-2}	9.12×10^{-4}	4.96×10^{-2}	3.44	4.49×10^{-2}	3.63×10^{-4}	5.65×10^{-2}	3.50×10^{-2}	2.83×10^{-4}	4.41×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.102	
	0.005	0.045	2.35	4.91×10^{-2}	4.47×10^{-3}	4.63×10^{-2}	2.50	4.61×10^{-2}	3.16×10^{-3}	5.55×10^{-2}	3.59×10^{-2}	2.46×10^{-3}	4.32×10^{-2}	-0.108	-0.108	-0.108	0.105	
	0.01	0.040	2.05	5.12×10^{-2}	8.91×10^{-3}	4.23×10^{-2}	2.14	4.76×10^{-2}	7.24×10^{-3}	5.05×10^{-2}	3.71×10^{-2}	5.64×10^{-3}	3.93×10^{-2}	-0.109	-0.109	-0.109	0.105	
	0.05	0	1.34	5.12×10^{-2}	4.57×10^{-2}	0	1.38	4.76×10^{-2}	4.17×10^{-2}	1.02×10^{-2}	3.72×10^{-2}	3.26×10^{-2}	7.79×10^{-2}	-0.107	-0.107	-0.107	0.099	

当量濃度分率						平衡後の固相					
当量濃度分率			当量活量分率			固相中の当量分率			陽イオン 交換容量 (meq/100g)		
K^+	H^+	Na^+	K^+	H^+	Na^+	E_K	E_H	E_{Na}			
0.009	0.002	0.988	0.009	0.002	0.988	0.023	0.129	0.847	108.1		
0.010	0.026	0.963	0.010	0.026	0.963	0.016	0.348	0.637	108.1		
0.010	0.065	0.925	0.010	0.065	0.925	0.017	0.437	0.547	108.1		
0.011	0.416	0.573	0.011	0.416	0.573	0.014	0.744	0.242	108.1		
0.045	0.003	0.952	0.045	0.003	0.952	0.031	0.129	0.840	108.1		
0.046	0.027	0.927	0.046	0.027	0.927	0.041	0.324	0.635	108.1		
0.046	0.065	0.889	0.046	0.065	0.889	0.045	0.437	0.518	108.1		
0.047	0.424	0.528	0.047	0.424	0.528	0.044	0.372	0.585	108.1		
0.084	0.003	0.913	0.084	0.003	0.913	0.250	0.122	0.629	108.1		
0.088	0.028	0.884	0.088	0.028	0.884	0.203	0.293	0.505	108.1		
0.091	0.067	0.842	0.091	0.067	0.842	0.138	0.407	0.454	108.1		
0.094	0.425	0.481	0.094	0.425	0.481	0.073	0.565	0.363	108.1		
0.441	0.004	0.555	0.441	0.004	0.555	0.287	0.102	0.612	108.1		
0.440	0.030	0.530	0.440	0.030	0.530	0.278	0.241	0.481	108.1		
0.452	0.069	0.479	0.452	0.069	0.479	0.333	0.309	0.358	108.1		
0.4789	0.419	0.103	0.4789	0.419	0.103	0.333	0.744	-0.077	108.1		

Table 1.2.4 Measured data of ionexchange equilibrium in $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Na-smectite}$ system

設定値 (eq/l)			初期溶液				平衡後の液相											イオン強度
			測定濃度 (mol/l)				測定濃度 (mol/l)				活量			活量係数 (Log γ)				
KCl	CaCl ₂	NaCl	pH	K	Ca	Na	pH	K	Ca	Na	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺		
0.001	0.0005	0.098	5.51	1.27×10^{-3}	4.52×10^{-4}	9.74×10^{-2}	4.74	9.72×10^{-4}	2.14×10^{-4}	9.78×10^{-2}	7.60×10^{-4}	1.31×10^{-4}	7.65×10^{-2}	-0.107	-0.214	-0.107	0.099	
	0.0025	0.094	5.43	1.33×10^{-3}	2.39×10^{-3}	9.24×10^{-2}	4.73	9.87×10^{-3}	1.26×10^{-3}	9.48×10^{-2}	7.72×10^{-4}	7.70×10^{-4}	7.41×10^{-2}	-0.107	-0.214	-0.107	0.100	
	0.005	0.089	5.53	1.27×10^{-3}	4.53×10^{-3}	8.96×10^{-2}	4.73	1.02×10^{-3}	2.66×10^{-3}	9.26×10^{-2}	7.96×10^{-4}	1.62×10^{-3}	7.23×10^{-2}	-0.108	-0.215	-0.108	0.102	
	0.025	0.049	5.64	1.33×10^{-3}	2.33×10^{-2}	5.05×10^{-2}	4.57	1.13×10^{-3}	1.89×10^{-2}	5.71×10^{-2}	8.74×10^{-4}	1.13×10^{-2}	4.42×10^{-2}	-0.111	-0.223	-0.111	0.115	
0.005	0.0005	0.094	5.50	5.12×10^{-3}	4.80×10^{-4}	9.38×10^{-2}	4.71	4.53×10^{-3}	2.47×10^{-4}	9.48×10^{-2}	3.54×10^{-3}	1.51×10^{-4}	7.41×10^{-2}	-0.107	-0.214	-0.107	0.100	
	0.0025	0.090	5.51	5.12×10^{-3}	2.38×10^{-3}	8.96×10^{-2}	4.69	4.63×10^{-3}	1.35×10^{-3}	9.15×10^{-2}	3.62×10^{-3}	8.24×10^{-4}	7.15×10^{-2}	-0.107	-0.214	-0.107	0.100	
	0.005	0.085	5.54	5.22×10^{-3}	4.68×10^{-3}	8.70×10^{-2}	4.69	4.91×10^{-3}	2.83×10^{-3}	8.96×10^{-2}	3.83×10^{-3}	1.72×10^{-3}	6.99×10^{-2}	-0.108	-0.216	-0.108	0.103	
	0.025	0.045	5.66	5.22×10^{-3}	2.34×10^{-2}	4.62×10^{-2}	4.56	5.29×10^{-3}	1.91×10^{-2}	5.39×10^{-2}	4.09×10^{-3}	1.14×10^{-2}	4.17×10^{-2}	-0.112	-0.224	-0.112	0.116	
0.01	0.0005	0.089	5.43	1.22×10^{-2}	4.78×10^{-4}	8.87×10^{-2}	4.68	9.41×10^{-3}	2.67×10^{-4}	9.40×10^{-2}	7.33×10^{-3}	1.62×10^{-4}	7.32×10^{-2}	-0.108	-0.217	-0.108	0.104	
	0.0025	0.085	5.50	1.14×10^{-2}	2.38×10^{-3}	8.46×10^{-2}	4.65	9.41×10^{-3}	1.47×10^{-3}	9.05×10^{-2}	7.33×10^{-3}	8.92×10^{-4}	7.05×10^{-2}	-0.108	-0.217	-0.108	0.104	
	0.005	0.080	5.53	1.14×10^{-2}	4.57×10^{-3}	7.86×10^{-2}	4.66	9.41×10^{-3}	3.01×10^{-3}	8.70×10^{-2}	7.33×10^{-3}	1.89×10^{-3}	6.77×10^{-2}	-0.109	-0.217	-0.109	0.105	
	0.025	0.040	5.64	1.14×10^{-2}	2.26×10^{-2}	4.18×10^{-2}	4.55	9.72×10^{-3}	1.94×10^{-2}	5.05×10^{-2}	7.51×10^{-3}	1.16×10^{-2}	3.90×10^{-2}	-0.112	-0.225	-0.112	0.118	
0.05	0.0005	0.049	5.44	4.84×10^{-2}	4.70×10^{-4}	4.96×10^{-2}	4.56	4.60×10^{-2}	3.53×10^{-4}	5.92×10^{-2}	3.58×10^{-2}	2.14×10^{-4}	4.61×10^{-2}	-0.109	-0.218	-0.109	0.106	
	0.0025	0.045	5.49	4.84×10^{-2}	2.31×10^{-3}	4.54×10^{-2}	4.51	4.55×10^{-2}	1.75×10^{-3}	5.48×10^{-2}	3.54×10^{-2}	1.06×10^{-3}	4.27×10^{-2}	-0.109	-0.217	-0.109	0.106	
	0.005	0.040	5.56	4.80×10^{-2}	6.91×10^{-3}	4.04×10^{-2}	4.50	4.61×10^{-2}	3.58×10^{-3}	4.96×10^{-2}	3.59×10^{-2}	2.17×10^{-3}	3.86×10^{-2}	-0.109	-0.218	-0.109	0.106	
	0.025	0	5.68	4.92×10^{-2}	2.26×10^{-2}	0	4.51	4.93×10^{-2}	2.01×10^{-2}	1.00×10^{-2}	3.80×10^{-2}	1.20×10^{-2}	7.72×10^{-3}	-0.113	-0.225	-0.113	0.120	

当量濃度分率						平衡後の固相			
当量濃度分率			当量活量分率			固相中の当量分率			陽イオン 交換容量 (meq/100g)
K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	E _K	E _{Ca}	E _{Na}	
0.010	0.004	0.986	0.010	0.002	0.988	0.028	0.044	0.928	108.1
0.010	0.026	0.964	0.010	0.012	0.977	0.032	0.209	0.759	108.1
0.010	0.054	0.936	0.011	0.026	0.963	0.023	0.346	0.631	108.1
0.012	0.394	0.595	0.015	0.231	0.754	0.019	0.814	0.167	108.1
0.045	0.005	0.950	0.045	0.002	0.952	0.055	0.043	0.902	108.1
0.047	0.027	0.926	0.048	0.013	0.939	0.045	0.191	0.764	108.1
0.049	0.057	0.894	0.051	0.028	0.922	0.029	0.342	0.629	108.1
0.054	0.392	0.553	0.069	0.230	0.701	-0.006	0.796	0.211	108.1
0.091	0.005	0.904	0.091	0.002	0.907	0.258	0.039	0.703	108.1
0.091	0.029	0.880	0.093	0.014	0.893	0.184	0.168	0.648	108.1
0.092	0.059	0.849	0.095	0.029	0.877	0.184	0.289	0.527	108.1
0.098	0.392	0.510	0.124	0.229	0.647	0.155	0.592	0.253	108.1
0.434	0.007	0.559	0.436	0.003	0.561	0.222	0.022	0.756	108.1
0.438	0.034	0.528	0.446	0.016	0.538	0.268	0.104	0.628	108.1
0.438	0.070	0.482	0.465	0.034	0.501	0.176	0.616	0.208	108.1
0.495	0.404	0.101	0.634	0.238	0.129	-0.009	0.463	0.547	108.1

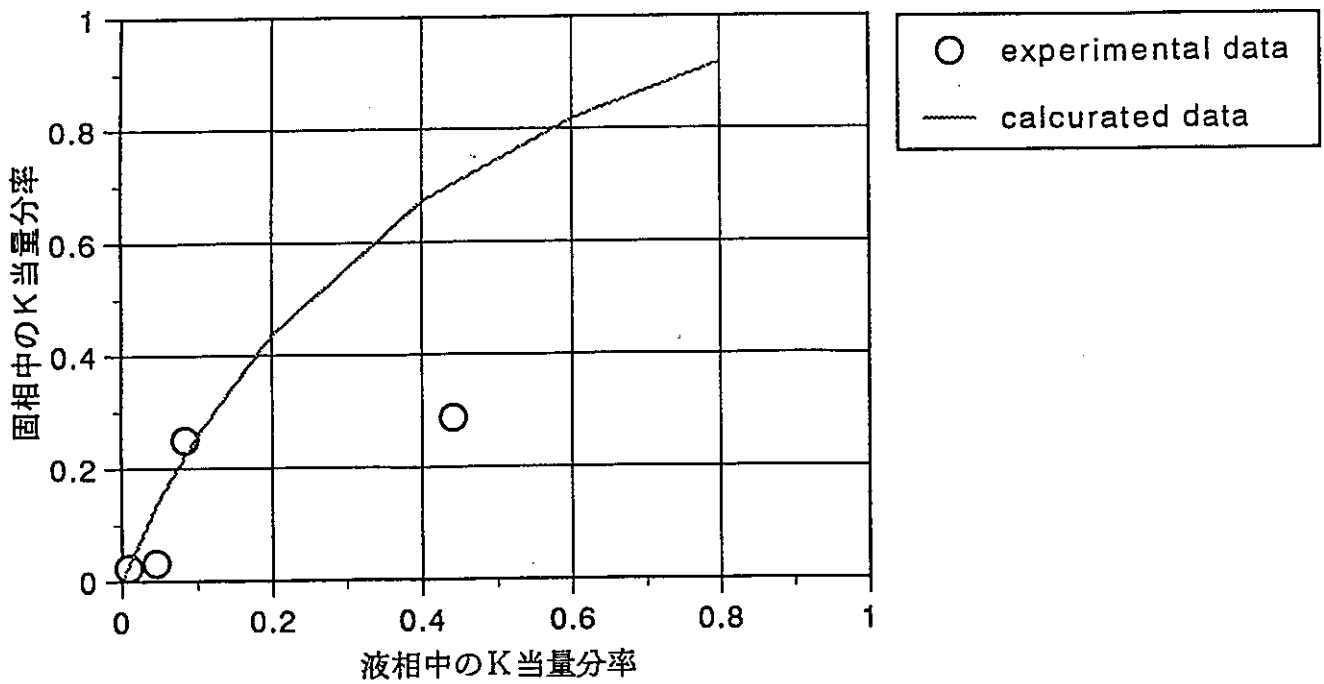


Figure 1.2.1(1) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + H^+ + Na$ -smectite system, $H^+ : 0.001 \text{ mol/l}$ constant)

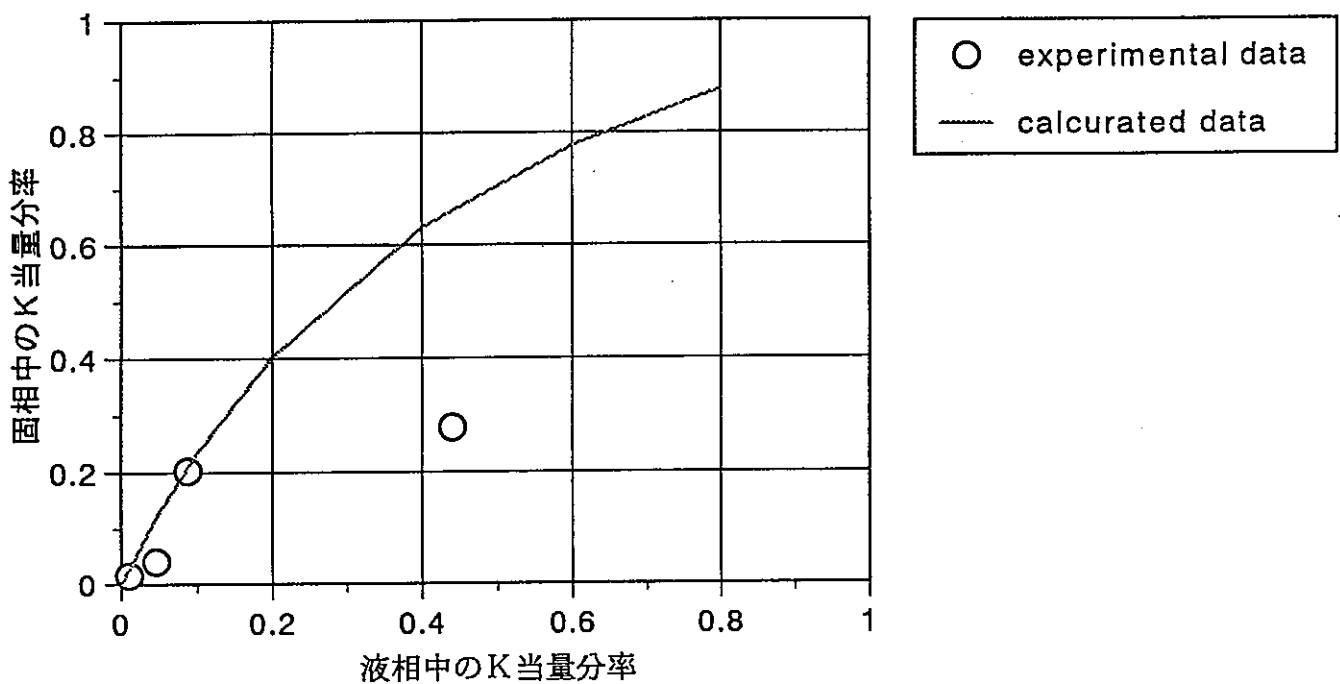


Figure 1.2.1(2) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + H^+ + Na$ -smectite system, $H^+ : 0.005 \text{ mol/l}$ constant)

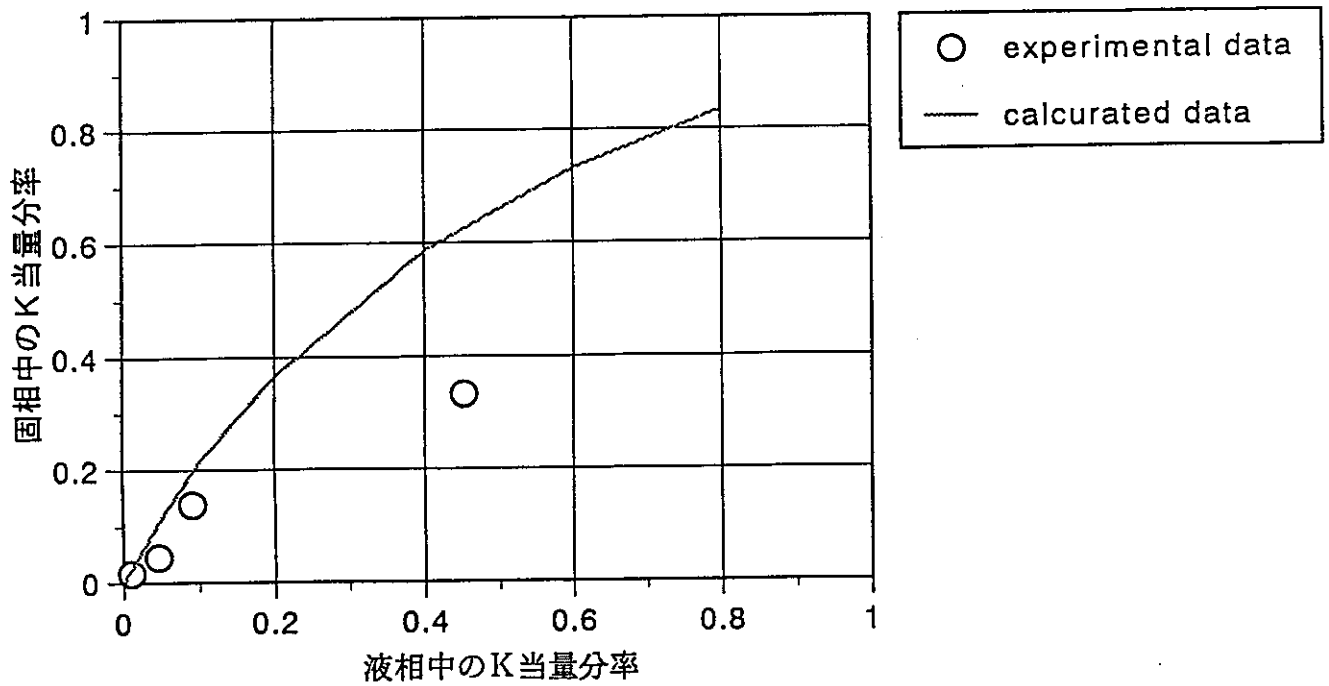


Figure 1.2.1(3) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + H^+ + Na$ -smectite system, $H^+ : 0.01 \text{ mol/l}$ constant)

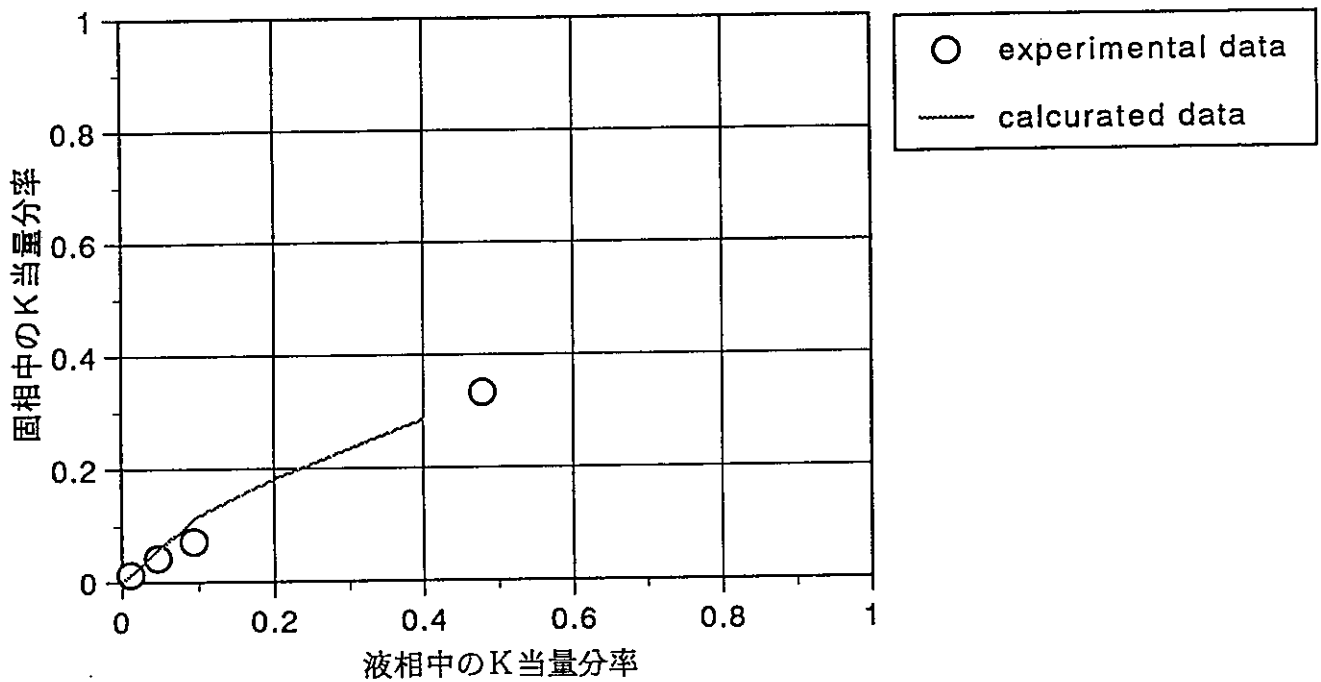


Figure 1.2.1(4) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + H^+ + Na$ -smectite system, $H^+ : 0.05 \text{ mol/l}$ constant)

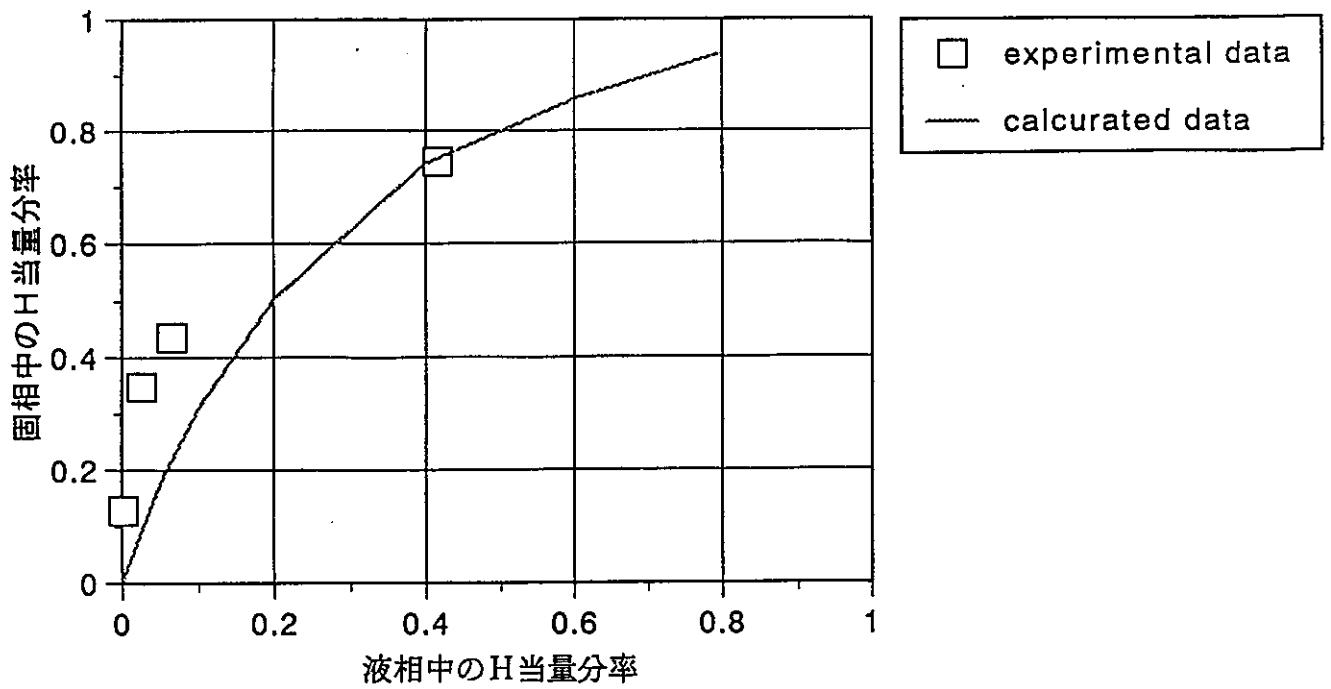


Figure 1.2.1(5) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + H^+ + Na$ -smectite system, $K^+ : 0.001 \text{ mol}/\ell$ constant)

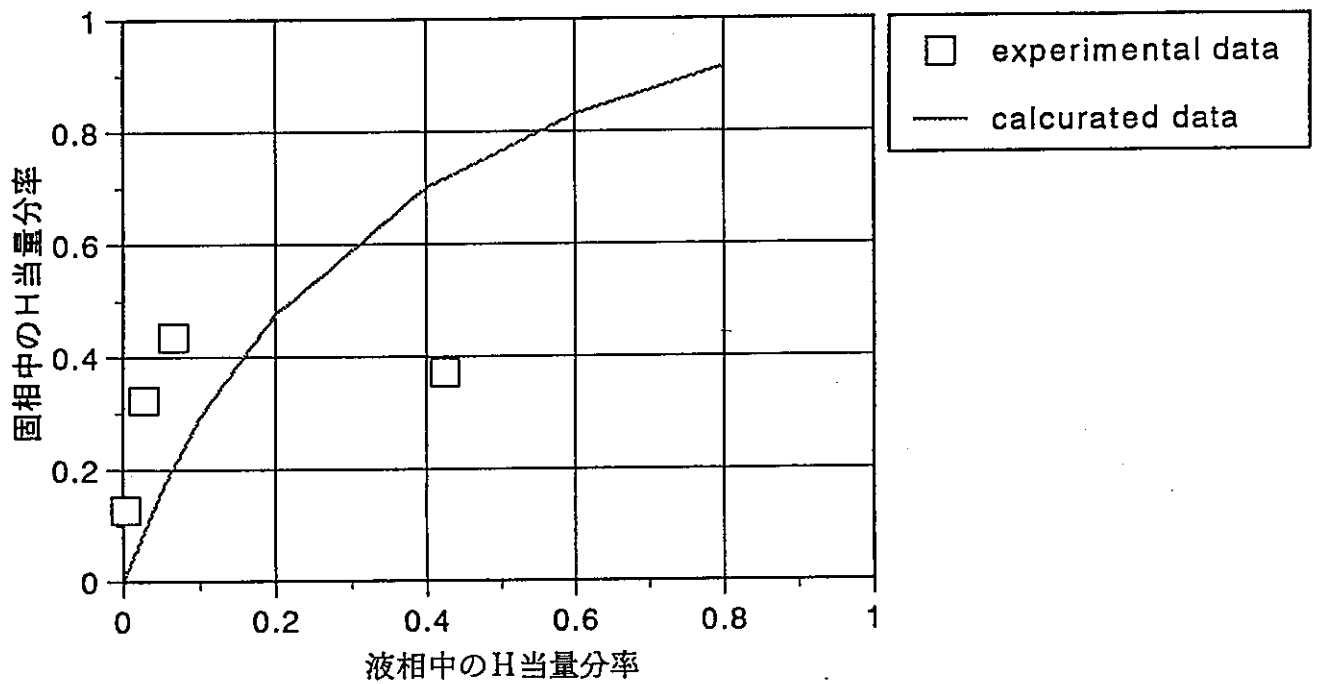


Figure 1.2.1(6) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + H^+ + Na$ -smectite system, $K^+ : 0.005 \text{ mol}/\ell$ constant)

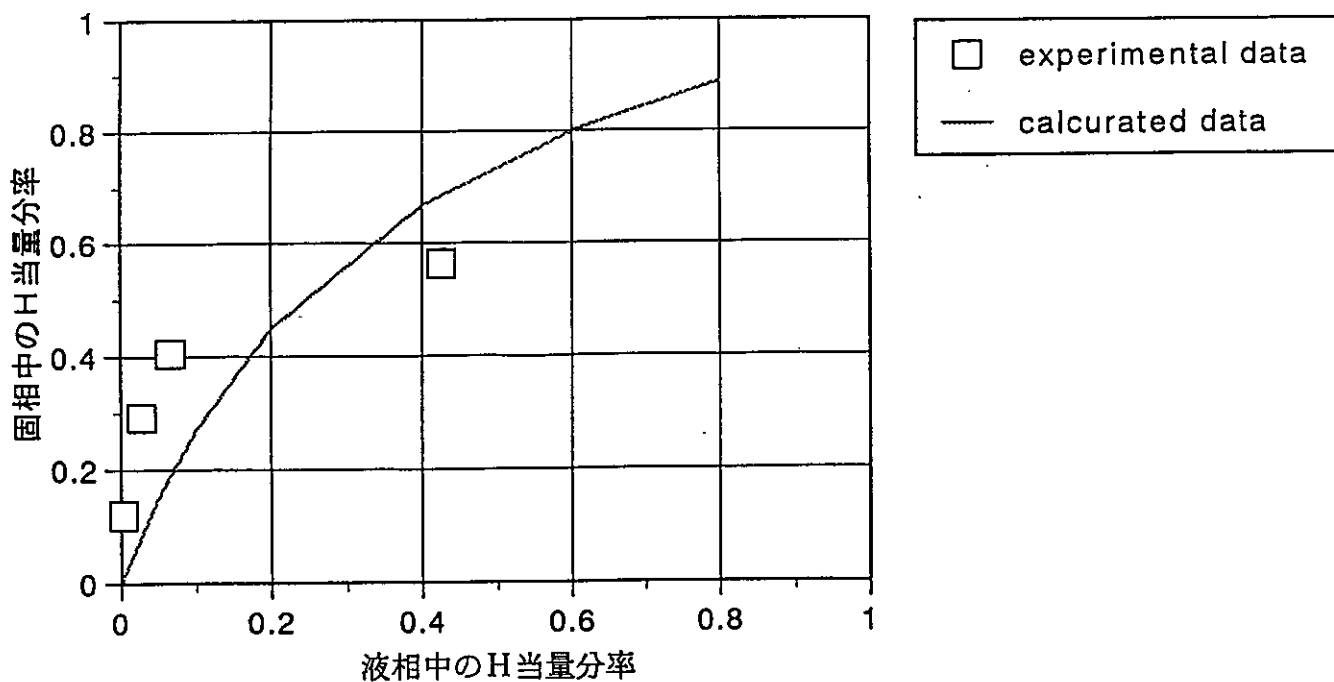


Figure 1.2.1(7) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + H^+ + Na$ -smectite system, $K^+ : 0.01 \text{ mol}/\ell$ constant)

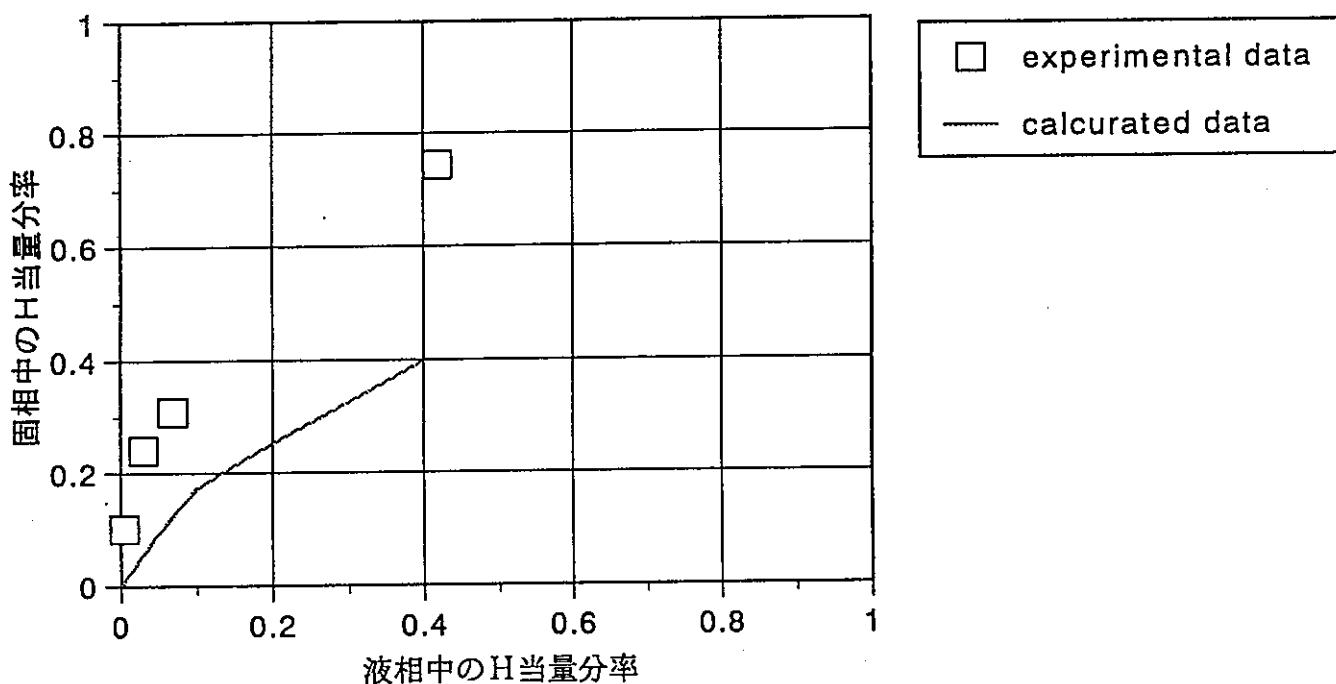


Figure 1.2.1(8) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + H^+ + Na$ -smectite system, $K^+ : 0.05 \text{ mol}/\ell$ constant)

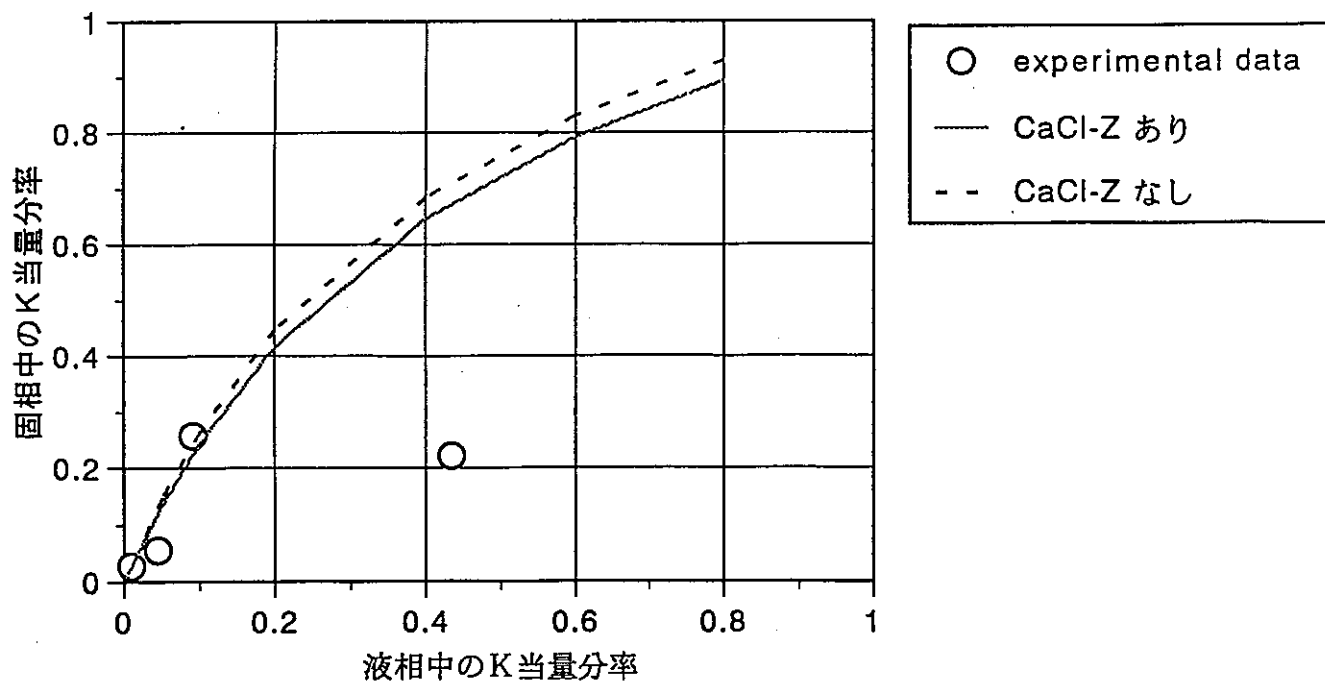


Figure 1.2.2(1) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + Ca^{2+} + Na$ -smectite system, $Ca^{2+} : 0.0005 \text{ mol}/\ell$ constant)

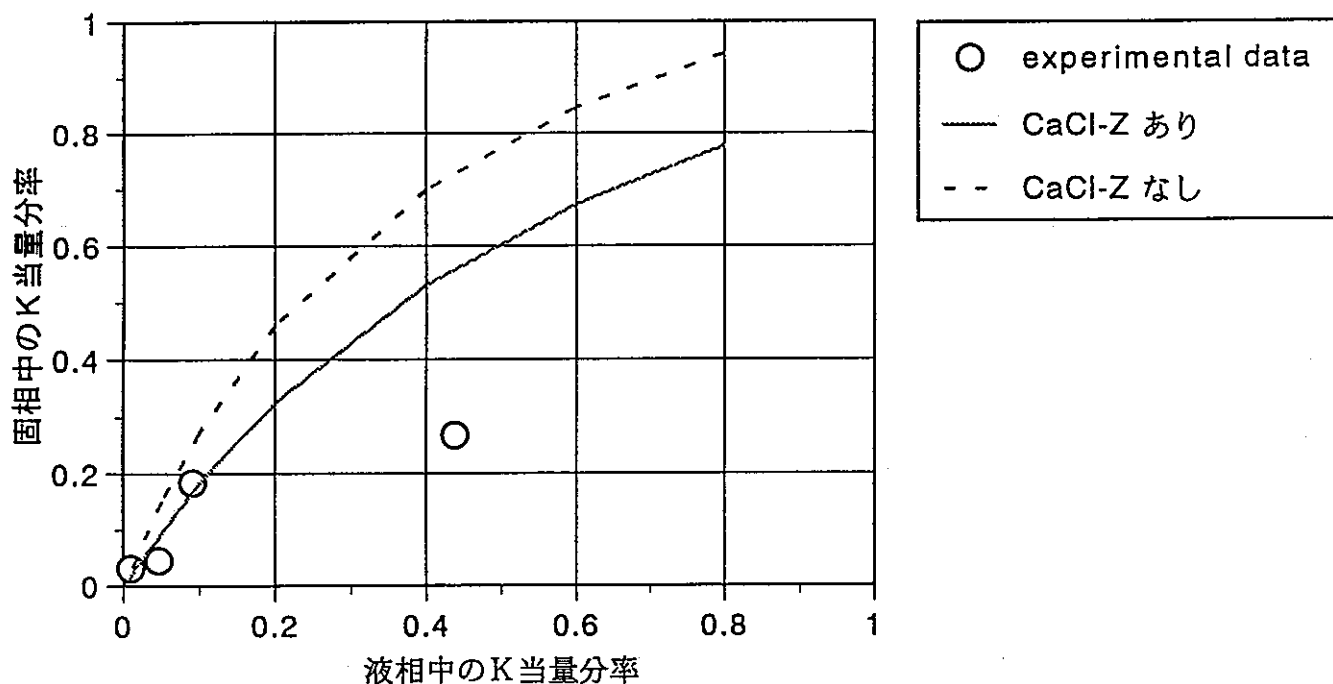


Figure 1.2.2(2) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + Ca^{2+} + Na$ -smectite system, $Ca^{2+} : 0.0025 \text{ mol}/\ell$ constant)

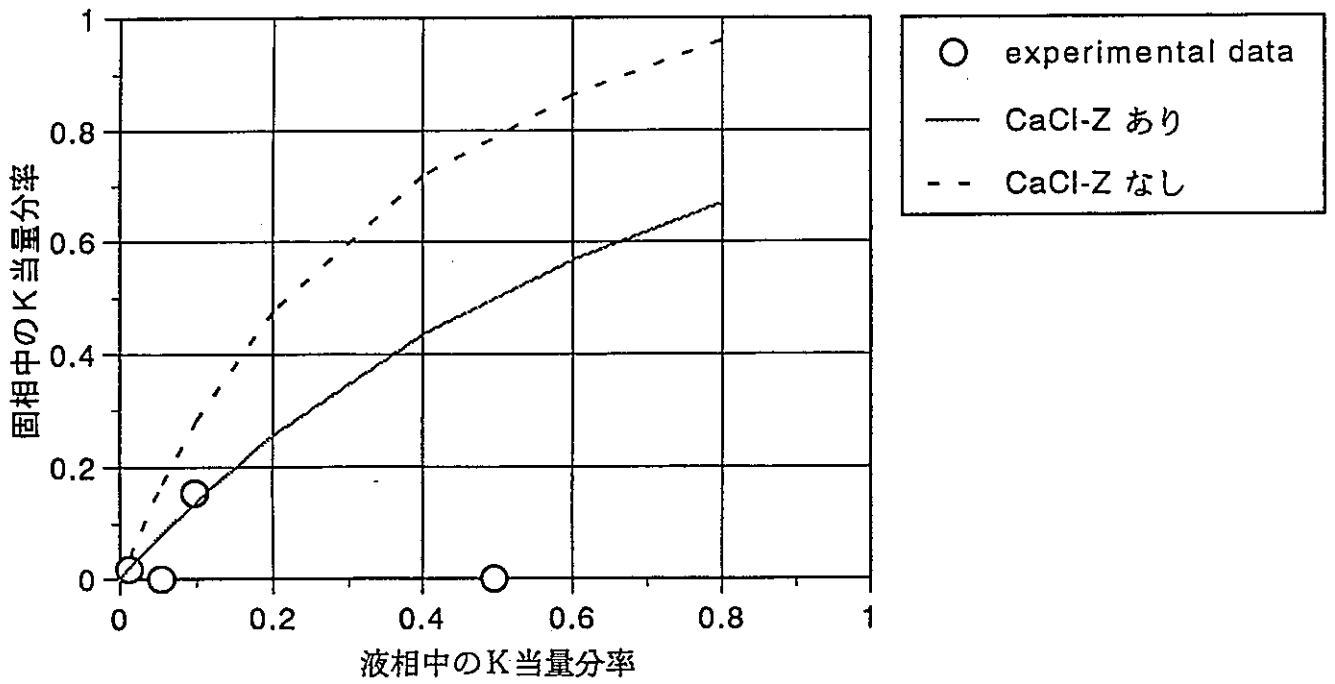


Figure 1.2.2(3) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + Ca^{2+} + Na$ -smectite system, $Ca^{2+} : 0.005 \text{ mol/l}$ constant)

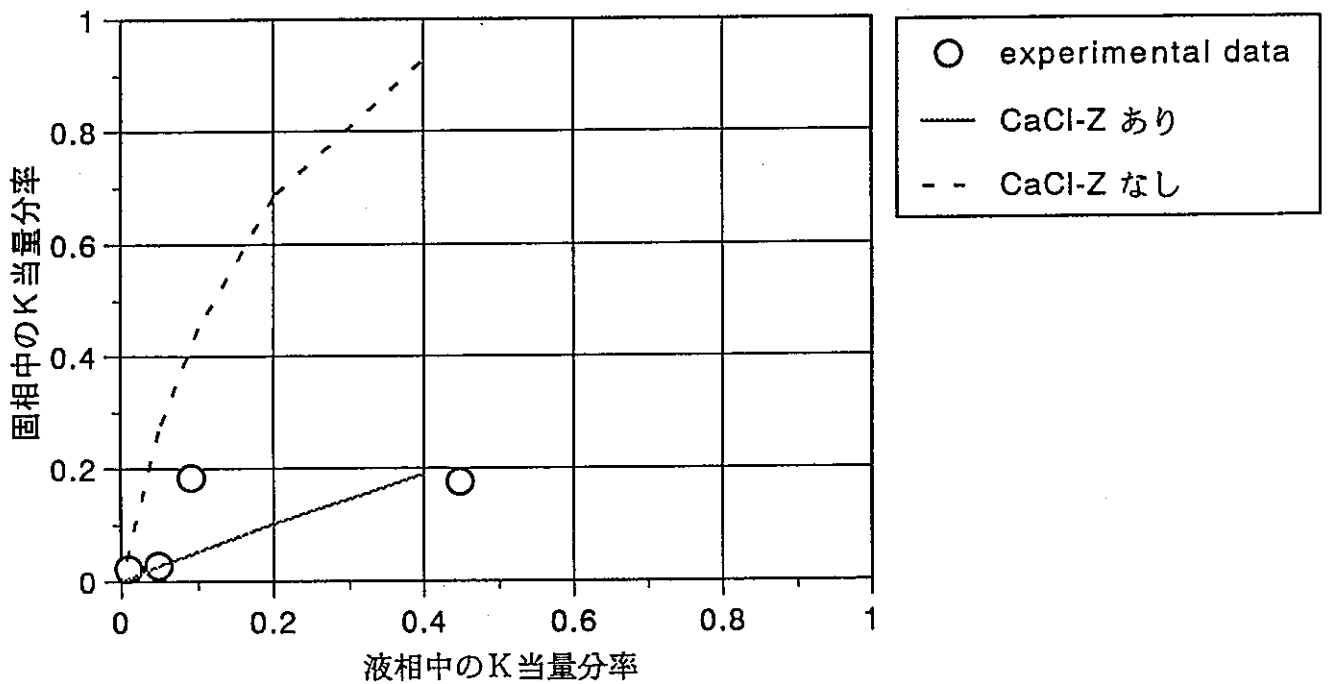


Figure 1.2.2(4) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + Ca^{2+} + Na$ -smectite system, $Ca^{2+} : 0.025 \text{ mol/l}$ constant)

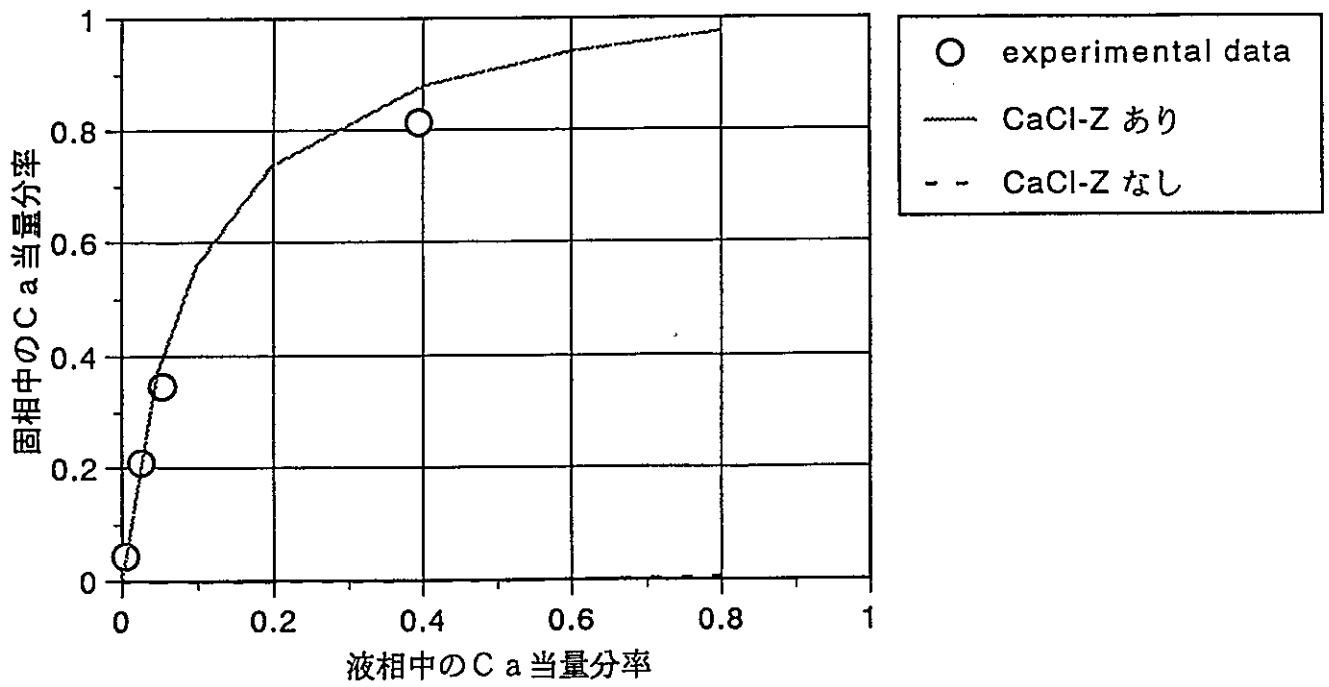


Figure 1.2.2(5) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + Ca^{2+} + Na$ -smectite system, $K^+ : 0.001 \text{ mol/l}$ constant)

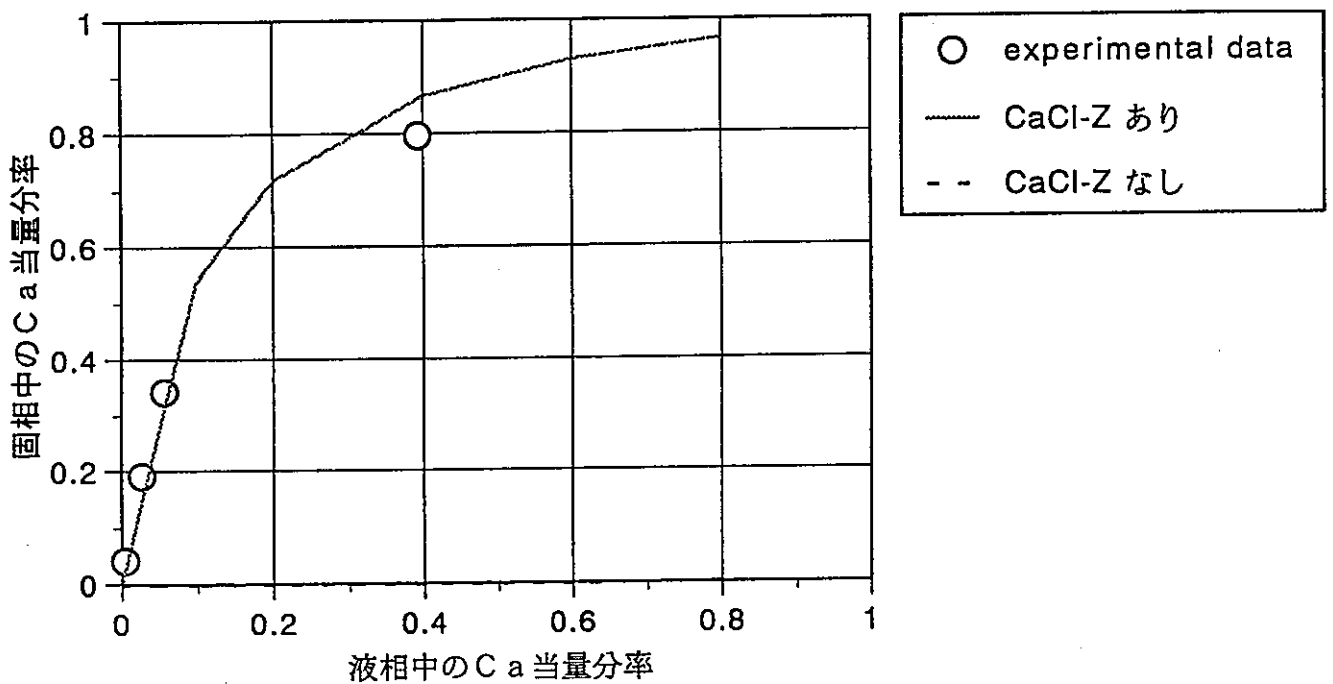


Figure 1.2.2(6) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + Ca^{2+} + Na$ -smectite system, $K^+ : 0.005 \text{ mol/l}$ constant)

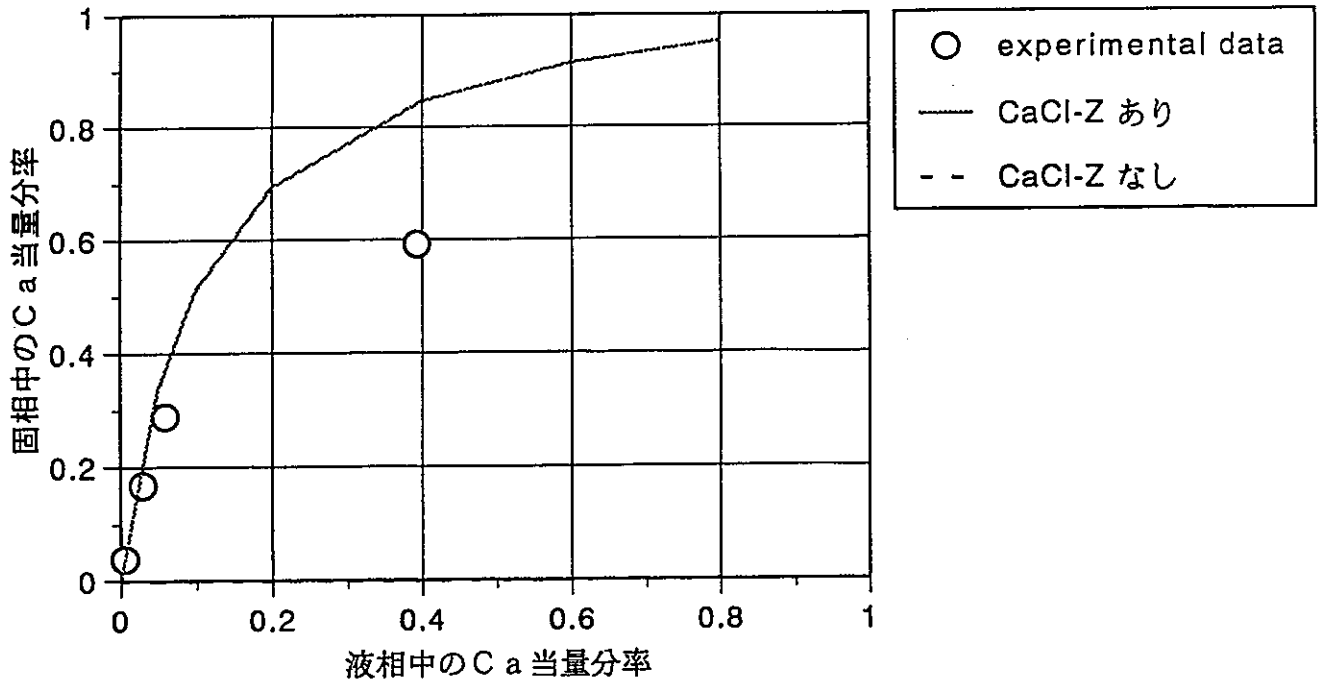


Figure 1.2.2(7) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + Ca^{2+} + Na$ -smectite system, $K^+ : 0.01 \text{ mol}/\ell$ constant)

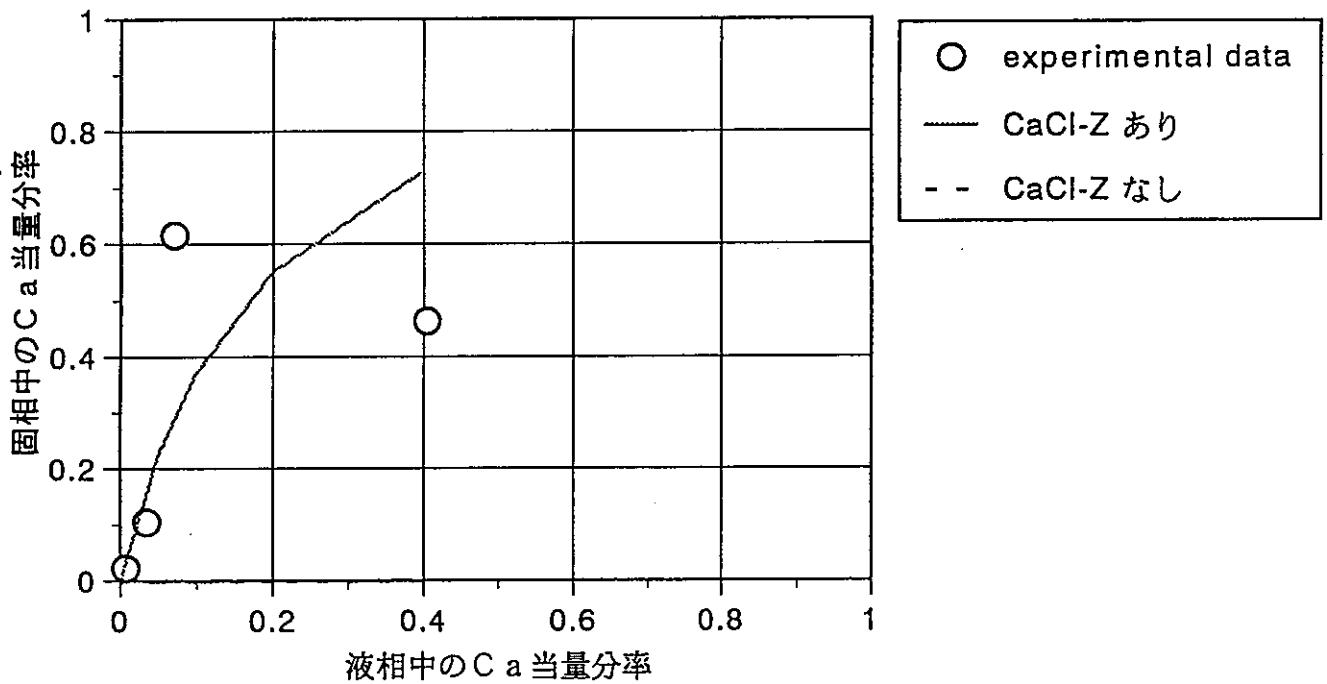


Figure 1.2.2(8) Comparison between estimated data and measured data
 ($K^+ + Ca^{2+} + Na$ -smectite system, $K^+ : 0.05 \text{ mol}/\ell$ constant)

1.3 まとめ

第1章のまとめを以下に記述する。

(1) CaCl-Z及びMgCl-Zのイオン交換平衡定数の評価

CaCl⁺ 及びMgCl⁺ イオンに関するデータは知られていないため、平成5年度の測定結果に基づいて感度解析的に平衡定数を評価した。その結果、CaCl-Z及びMgCl-Zの平衡定数 (Log 値) は、それぞれ22.8、23.0と評価することができた。

(2) イオン交換平衡モデルの適用性に関する検討

CaCl-Z及びMgCl-Zによるイオン交換反応を考慮して、K⁺ + H⁺ + Na型スメクタイト系及びK⁺ + Ca²⁺ + Na型スメクタイト系でのイオンの吸着分配を解析し、実測値と比較した。その結果、K⁺ については高濃度 (0.01mol/l 以上) 領域でイオン交換定数による解析値と測定値のズレが大きいものの、他のイオンについてはほぼ一致することを確認した。

第2章 スメクタイトの表面電気化学的特性に関する研究

本章では、佐々木ら（1995）によるベントナイトと地下水及び蒸留水の反応実験や小田（1994、1995）による精製Na型スメクタイトの酸/塩基滴定実験のデータの解析を、スイスのMBT社と共同で行った。解析では拡張Wannerモデルによるシミュレートを行い、拡張Wannerモデルによる計算と実験値の比較を行った。

2.1 ベントナイトと蒸留水及び人工地下水の反応のモデリング

佐々木のベントナイト/水反応試験は、Kunigel-VI、Kunipai-F 及びKunipai-F を化学処理した精製Na型スメクタイトについて行われた。溶液は蒸留水は花崗岩の浸出液（GWA）及び風化が進んだ凝灰岩の浸出液（GWB）である。黄鉄鉱の酸化の速度は、Kunigel-VIによる実験結果から推定し、大気中でのpH、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 濃度を正確に予想することができた。なお、20~50%相違した原因については、 pCO_2 による無機炭素（DIC）の溶解の影響である。

大気条件における実験のシュミレートでは、 pCO_2 が黄鉄鉱のわずかな酸化等によるプロトンの解離反応が考慮されるべきである。花崗岩及び凝灰岩浸出液中でのKunigel-VIのpH、 Na^+ 、 Ca^{2+} 濃度は、拡張Wannerモデルによる予想値とよく一致した。 K^+ 及び Mg^{2+} が相違した原因については不明である。蒸留水中でのKunigel-VI及びKunipai-Fの反応（水/ベントナイト比の関数）についても、拡張Wannerモデルによってよくシュミレートできる。最後に蒸留水中での精製Na型スメクタイトのpHについては、固相中に含まれている酸の量を $5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ と推定することによってシュミレートできる。また、 CaCO_3 が4%含まれているものと推定された。

2.2 スメクタイト表面の酸/塩基特性の検討

小田はバッチ法により、Na型スメクタイトの酸/塩基滴定を行った。電解質濃度は0.001 M (NaCl)である。拡張Wannerモデルにより、実験結果を満足にシュミレートすることができなかった。ゼロチャージのpHは推定値よりも低い。これは、実験において過剰の酸が存在していることを示している。また、滴定曲線の傾きについても、モデルによる推定と相違している。私たちは、(1)電解質濃度の違い、(2)温度、(3)継続的な滴定、(4)雰囲気（ CO_2 ガス）を制御することにより、正確な実験データが得られるものと考えられる。

2.3 参考文献

- Ashida, T., Kohara, Y. and Yui, M., Migration behavior of Pu released from Pu-doped glass in compacted bentonite, *Radiochim. Acta*, 66/67, 359-362. (1994)
- Berner, U., MIN-SURF: PSI version of MINEQL code, revised February 1993, Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland, personal communication to H. Wanner.
- Flecher, P. and Sposito, G., The chemical modelling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite, *Clay Minerals*, 24, 375-391. (1989)
- Furrer, P. and Stumm, W., The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of δ - Al_2O_3 and BeO, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1847-1860. (1986)
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R. J. M., Lemire, R. J., Muller, A. B., Nguyen-Trung, C. and Wanner, H., Chemical thermodynamics of uranium (H. Wanner and I. Forest, Eds), Amsterdam: North Holland. (1992)
- Ludwig, C., GRFIT- a program for solving speciation problems, Chemistry Department, University of Bern, Bern, Switzerland. (1992)
- Oda, C., Personal communication to H. Wanner, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation (PNC), Tokai-mura, Japan. (1994)
- Oda, C., Personal communication to H. Wanner, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation (PNC), Tokai-mura, Japan. (1995)
- Sasaki, Y., Personal communication to H. Wanner, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation (PNC), Tokai-mura, Japan. (1993)
- Sasaki, Y., Shibata, M., Yui, M. and Ishikawa, H., Experimental studies on the interaction of groundwater with bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (1995)
- Wanner, H., Modelling interaction of deep groundwater with bentonite and radionuclide speciation, Nagra Technical Report 86-21, Wettingen, Switzerland. (1986)
- Wanner, H., Wersin, P. and Sierro, N., Thermodynamic modelling of bentonite-groundwater interaction and implications for near field chemistry in a repository for spent fuel, SKB Technical Report TR 92-37, Stockholm, Sweden. (1992)
- Wanner, H., Wieland, E., Thermodynamic modelling of ion exchange reaction at the Na-smectite/water interface, PNC contract work, MBT Technical Report, December 1993. (1993)
- Wanner, H., Albinsson, Y., Karnland, O., Wieland, E., Wersin, P. and Charlet, L., The acid/base chemistry of montmorillonite, *Radiochim. Acta*, 66/67, 157-162. (1994)
- Wanner, H., Albinsson, Y. and Wieland, E., Project Caesium: An ion exchange model for the prediction of distribution coefficients of caesium in bentonite, SKB Technical Report TR 94-10, Stockholm, Sweden. (1994)
- Wieland, E., Wanner, H., Albinsson, Y., Wersin, P. and Karnland, O., A surface chemical model of the bentonite-water interface and its implication for modelling the near field chemistry in a repository for spent fuel, SKB Technical Report TR 94-26, Stockholm, Sweden. (1994)

Yajima, T., Personal communication to H. Wanner, Mitsubishi Materials Corporation, Naka-gun, Japan. (1993)

3.1 概要

圧密ベントナイト中での放射性核種の移行を予測する上で、吸着と拡散メカニズムの理解は重要である。本章では、核種の吸着及び拡散現象に関する固有データベースの開発するための研究をスイスのMBT社と共同で行った。その結果、TDB、intrinsicなデータベース、PNCのメカニスティックな吸着／拡散モデルを総合したデータベース（ISD）が提案された。ISDデータベースシステムの概要をFigure 1に示す。

- ① ベントナイトの特性（鉱物組成、CEC、交換性イオン種、溶解性不純物、乾燥密度、圧密密度、表面積、tortuosity）は、双方のモデルで両立しなければならない。
- ② 拡散する化学種と主要イオンの物理化学的パラメータ（電荷、濃度）は、メカニスティックな拡散モデルのインプットパラメータとして必要である。スペシエーションの計算は、拡張Wannerモデルの一部として、ベントナイト／地下水条件における溶解化学種の情報を提供する。
- ③ 分配係数 K_d を用いて、メカニスティックな拡散モデルから見かけの拡散係数 D_a を評価する。 K_d はメカニスティックな吸着モデルのアウトプットである。

ISDデータベースシステムは複雑である。インプットデータの選定やモデルによるシステムチックなアプローチに力を入れなければならない。インプットデータとして、「地下水組成」「TDB」「ベントナイト特性」を記録する。それらは注意深く定義し、信頼性を明確にするためにラベルが付けられる。

メカニスティックな吸着モデルや拡散モデルでは、TDBの信頼性が非常に重要となる。

拡張Wannerモデルによるメカニスティックな吸着モデルでは、表面サイトをイオン交換サイトと表面錯体サイトに分けている。メカニスティックな吸着モデルでは、intrinsicなデータベース（表面錯体反応のためのintrinsicな定数）を必要とする。

メカニスティックな拡散モデルでは、物理的なパラメータと電気二重層モデルを使用してベントナイト表面におけるイオンの反応を定量化する。見かけの拡散係数 D_a は、拡散モデルと吸着モデル（分配係数 K_d ）のアウトプットにより求められる。

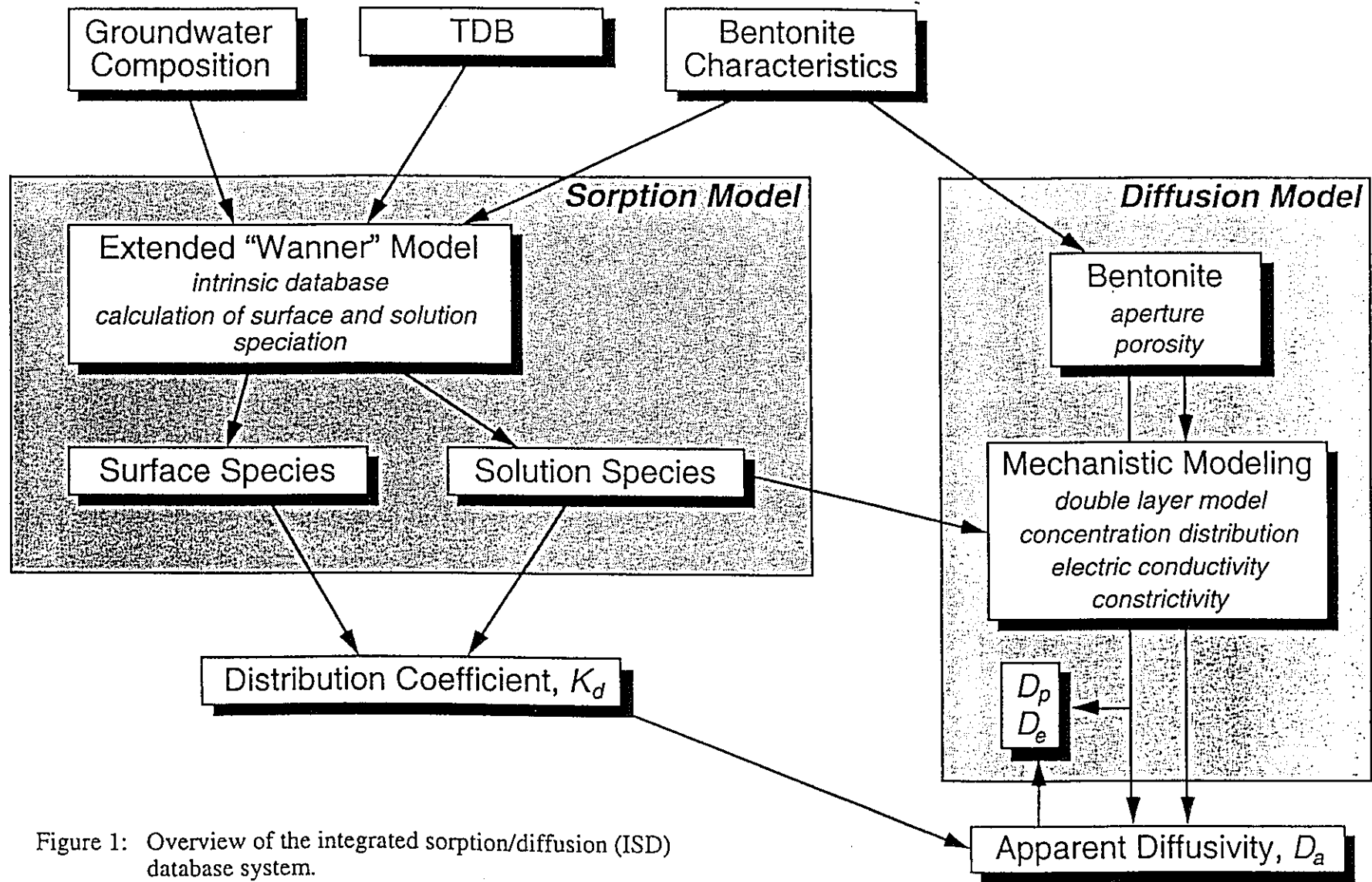


Figure 1: Overview of the integrated sorption/diffusion (ISD) database system.

1999年のPNC 性能評価報告書までに、intrinsic なデータベースを整備することは不可能である。1999年の性能評価では、メカニスティックな理論によって推定を行う「バイパスオプション」を推薦する。「バイパスオプション」の推定には、あらかじめ有用なTDBが必要である。核種のKd値は、種々の酸化状態において確認されたアナログデータにより推定される。メカニスティックな拡散モデルにおいても、データが無い場合、 D_p もしくは D_s をアナログデータにより推定される。

3.2 参考文献

- Allard, B., Sorption of actinides in granite rock, SKBF/KBS Technical Report TR 82-21, Stockholm, Sweden. (1982)
- Ashida, T., Kohara, Y. and Yui, M., Migration behavior of Pu released from Pu-doped glass in compacted bentonite, *Radiochim. Acta*, 66/67, 359-362. (1994)
- Avena, M. J., Cabrol, R. and de Pauli, C. P., Study of some physicochemical properties of pillared montmorillonites: Acid-base potentiometric titrations and electrophoretic measurements, *Clays and Clay Minerals*, 38, 356-362. (1990)
- Benson, L. V., A tabulation and evaluation of ion exchange data on smectites, *Environ. Geol.*, 4, 23-29. (1982)
- Berner, U., A thermodynamic description of evolution of pore water chemistry and uranium speciation during the degradation of cement, Nagra Technical Report 90-12, Wettingen, Switzerland. (1990)
- Berner, U., MIN-SURF: PSI version of MINEQL code, revised February 1993, Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland, personal communication to H. Wanner.
- Bruggenwert, M. G. M. and Kamphorst, A., Survey of experimental information on cation exchange in soil systems, Chapter 5 in: *Soil chemistry* (G. H. Bolt, Ed.), Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Co. 141-203. (1982)
- Cho, W. J., Oscarson, D. W., Gray, M. N. and Cheung, S. C. H., Influence of diffusant concentration on diffusion coefficients in clay, *Radiochim. Acta.*, 60, 159-163.
- Cho, W. J., Oscarson, D. W. and Hahn, P. S., The measurement of apparent diffusion coefficients in compacted clays: An assessment of methods, *Appl. Clay Sci.*, 8, 283-294.
- De Levie, R., Notes on Gruy diffuse-layer theory, *J. Electroanal. Chem.*, 278, 17-24. (1990)
- Dzombak, D. A. and Hudson, R. J. M., Ion exchange: The contributions of diffuse layer sorption and surface complexation, Chapter 3 in: *Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes* (C. P. Huang, C. R. O'Melia and J. J. Morgan, Eds.), *Advances in Chemistry Series 244*, Washington, D. C.: American Chemical Society, 59-94. (1995)
- Dzombak, D. A. and Morel, F. M. M., Surface complexation modelling: Hydrous ferric oxides, John Wiley & Sons, New York. (1990)

- Flecher, P. and Sposito, G., The chemical modelling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite, *Clay Minerals*, 24, 375-391. (1989)
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R. J. M., Lemire, R. J., Muller, A. B., Nguyen-Trung, C. and Wanner, H., Chemical thermodynamics of uranium (H. Wanner and I. Forest, Eds), Amsterdam: North Holland. (1992)
- Hunter, R. J., Zeta potential in colloid science, London: Academic Press, ISBN 0-12-361960-2. (1981)
- Kato, H., Muroi, M., Yamada, N., Ishida, H. and Sato, H., Estimation of effective diffusivity in compacted bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (1995)
- Muurinen, A., Diffusion of anions and cations in compacted sodium bentonite, Ph. D. Thesis, VTT Publications Nr. 168, Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland. (1994)
- Nagra, Project Gewähr 1985. Nuclear waste management in Switzerland: Feasibility studies and safety analyses, Project Report NGB 85-09, Wettingen, Switzerland. (1985)
- Nagra, Report on long-term safety of the final repository for low and medium level nuclear waste at the Wellenberg site (in German), Nagra Technical Report 94-06, Wettingen, Switzerland. (1994)
- OECD/NEA, NEA Data Bank Nuclear Program Abstracts, RSIC-ESTSC-USCD Series Supplement, Abstract USCD 1097/04, MINEQL-EIR, November 1994. (1994)
- Olin, M., Diffusion in crushed rock and in bentonite clay, Ph. D. Thesis, VTT Publications Nr. 175, Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland.
- Oscarson, D. W., Hume, H. B., Sawatsky, N. G. and Cheung, S. C. H., Diffusion of iodide in compacted bentonite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56(5), 1400-1406. (1992)
- Oscarson, D. W., Comparison of measured and calculated diffusion coefficients for iodide in compacted bentonite, *Clay Minerals*, 29, 145-151. (1994)
- Oscarson, D. W., Surface diffusion: Is it an important mechanism in compacted clay?, *Clays and Clay Minerals*, 42(5), 534-543. (1994a)
- Oscarson, D. W., Hume, H. B., Diffusion of ^{14}C in dense saturated bentonite under steady-state conditions, *Transport in Porous Media*, 14, 73-84. (1994)
- Pearson, F. J., Jr., and Berner, U., Nagra thermochemical data base: I. Core data, Nagra Technical Report 91-17, Wettingen, Switzerland. (1991)
- Pearson, F. J., Jr., and Berner, U. and Hummel, W., Nagra thermochemical data base: II. Supplemental data 05/92, Nagra Technical Report 91-18, Wettingen, Switzerland. (1992)
- PNC, Research and development on geological disposal of high-level radioactive waste, First progress report, PNC, Tokyo, Japan. (1992)
- Sasaki, Y., Shibata, M., Yui, M. and Ishikawa, H., Experimental studies on the interaction of groundwater with bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (1995)
- Sato, H., Ashida, T., Kohaya, Y. and Yui, M., Study of retardation mechanism of ^3H , ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{237}Np and ^{234}Am in compacted sodium bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 294, 403-408. (1993)

Sato, H., Yui, M. and Yoshikawa, H., Diffusion behavior for Se and Zr in sodium bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (1995)

Sibutani, T., Yui, M. and Yoshikawa, H., Sorption mechanism of Pu, Am and Se on sodium bentonite groundwater interaction, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 333, 725-730. (1994)

Snellman, M., Uotila, H. and Rantanen, J., Laboratory and modelling studies of sodium bentonite groundwater interaction, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 84, 781-790. (1987)

Wanner, H., Modelling interaction of deep groundwater with bentonite and radionuclide speciation, Nagra Technical Report 86-21, Wettingen, Switzerland. (1986)

Wanner, H., The NEA thermochemical data base project, *Radiochim. Acta.*, 44/45, 325-329. (1988)

Wanner, H., Wersin, P. and Sierro, N., Thermodynamic modelling of bentonite-groundwater interaction and implications for near field chemistry in a repository for spent fuel, SKB Technical Report TR 92-37, Stockholm, Sweden. (1992)

Wanner, H., Mechanistic sorption modeling of caesium on bentonite, International Workshop on Research and Development of Geological Disposal, held 15-18 November 1993 in Tokai, Japan, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation (PNC), Proceedings of Technical Deddion, pp. I-53 through I-62. (1993)

Wanner, H., Wieland, E., Thermodynamic modelling of ion exchange reaction at the Na-smectite/water interface, PNC contract work, MBT Technical Report, December 1993. (1993)

Wanner, H., Albinsson, Y., Karnland, O., Wieland, E., Wersin, P. and Charlet, L., The acid/base chemistry of montmorillonite, *Radiochim. Acta.*, 66/67, 157-162. (1994)

Wanner, H., Albinsson, Y. and Wieland, E., Project Caesium: An ion exchange model for the prediction of distribution coefficients of caesium in bentonite, SKB Technical Report TR 94-10, Stockholm, Sweden. (1994)

Westall, J. C., Zachary, J. L. and Morel, F. M. M., MINEQL- A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems, MIT Technical Note 18, Massachusetts Institute of Technology, USA. (1976)

Wieland, E., Wanner, H., Albinsson, Y., Wersin, P. and Karnland, O., A surface chemical model of the bentonite-water interface and its implication for modelling the near field chemistry in a repository for spent fuel, SKB Technical Report TR 94-26, Stockholm, Sweden. (1994)

Yajima, T., Personal communication to H. Wanner, Mitsubishi Materials Corporation, Naka-gun, Japan. (1993)