

Seの岩石および鉱物に対する吸着挙動に関する研究

1994年10月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to : Technology Management Section. Tokai Works. Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-Mura, Nakagun, Ibaraki-Ken 319-11, Japan.

動力炉・核燃料開発事業団

(Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1994

公開資料
PNC TN8410 94-395
1994年10月

Seの岩石および鉱物に対する吸着挙動に関する研究

報告者

瀧谷 朝紀, 西川 義朗, 乾 真一
内館 信幸, 油井 三和

実施責任者

間野 正

要旨

本研究の目的は、深部地下環境下で陰イオンとして存在すると考えられるSeの岩石および鉱物への吸着係数を取得し、吸着メカニズムに基づいたモデル化を行うことである。

Seの岩石および鉱物への吸着率のpH依存性を取得し、表面錯体モデルを用いた解析を行った。また、一部の岩石の表面分析を行い、表面変質層の分析を行った。

Seは、ベントナイト、花崗閃緑岩、モンモリロナイト、アルバイト、カリウム長石、石英にはほとんど吸着しなかった。しかし、黒雲母、緑泥石、 α -FeOOH、黄鉄鉱、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ではpH 8以下で高い吸着率が確認された。黄鉄鉱の表面変質層をESCAで測定したところ、表面に α -FeOOHが確認された。 α -FeOOH、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、黒雲母の表面特性を用いてSeの吸着サイトを α -FeOOHと仮定し、表面錯体モデルでの解析を行った結果、計算値は実験値をよく説明できることが分かった。

今回の実験結果から、Seの岩石および鉱物への吸着挙動が表面錯体モデルを用いて説明できることが分かった。今後はインディフュージョン法による岩体中のSeの拡散試験を行い、表面錯体モデルの適用性を確認する予定である。

目次

1. はじめに	1
2. 実験	2
2.1 実験に用いた試料	2
2.1.1 固相	2
2.1.2 液相	3
2.2 実験手順および条件	3
2.3 Seの溶存化学種の計算	3
2.4 実験結果	5
3. 固相の表面状態の観察	7
3.1 ESCA (X線光電子分光分析) による黄鉄鉱表面の観察	7
3.1.1 測定条件	7
3.1.2 測定結果	7
3.2 AES (オージェ電子分光分析) による黄鉄鉱および花崗閃緑岩中の 黒雲母、長石の表面観察	12
3.2.1 測定条件	12
3.2.2 測定結果	12
3.3 ベントナイトの流動電位	12
3.3.1 測定条件	12
3.3.2 測定結果	12
4. 表面錯体モデルを用いたモデル化	17
4.1 アルミノケイ酸塩鉱物への吸着現象	17
4.2 表面錯体モデル	18
4.3 岩石および鉱物に対するSeの吸着現象のモデル化	20
4.4 表面錯体モデルで用いたパラメーター	22
4.4.1 α -FeOOH, Al(OH) ₃ , 黒雲母の表面特性	22
4.4.2 SeとFeOOH基との平衡定数	22
4.5. HYDRAQLを用いた解析	27
5. 結果および考察	28
5.1 α -FeOOHの表面特性値を用いた解析	28
5.2 Al(OH) ₃ の表面特性値を用いた解析	28
5.3 黒雲母の表面特性値を用いた解析	28
6. まとめ	35
7. 謝辞	35
参考文献	36

1.はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分研究における核種のベントナイトおよび岩石への吸着挙動の研究は従来から様々な研究が進められており、近年は吸着メカニズムに基づいたモデル化が行われるようになってきた。⁷⁵Seは、高レベル放射性廃棄物中に含まれる元素の1つであり、半減期が 6.5×10^4 年と極めて長いこと、溶液中で陰イオンの化学種として存在することが考えられる。したがって、Seの人工バリアおよび天然バリアに対する吸着挙動の研究を行うことは重要である。Seの岩石および鉱物に対する分配係数の研究は、Ticknor et al. (1988)によって酸化条件、無酸素条件、還元条件の3種類の酸化還元環境下で実施されており、分配係数はSeの酸化還元状態で異なることが知られているが、吸着メカニズムに基づいたモデル化の研究は少ない。

Hayes et al. (1988)では、陰イオン化学種としてSeの吸着に着目した研究を行い、 α -FeOOHおよびHFO（水和鉄酸化物）への SeO_3^{2-} および SeO_4^{2-} の吸着挙動について研究を行った。彼らは、 SeO_3^{2-} および SeO_4^{2-} の吸着にpH依存性があることからSeの吸着メカニズムはこれらの化学種と固相表面との表面錯体生成であると考え、電気三重層モデルによる解析を行った。この中で、 SeO_3^{2-} は液中のイオン強度の変化によっても吸着挙動が変化しないのに対し、 SeO_4^{2-} は液中のイオン強度によって吸着挙動が異なることから、 SeO_3^{2-} は電気三重層の内側の層に、 SeO_4^{2-} は電気三重層の外側の層にそれぞれ吸着すると考えた。これらの仮定はHayes et al. (1987)で拡散X線吸収端微細構造解析法 (EXAFS; Extended X-ray Adsorption Fine Structure) によっても確認された。純粋な酸化物表面については、表面錯体モデルでの評価が現実的になってきている一方、岩石および鉱物については表面状態が複雑であるためこれらの研究はなされておらず、モデル化も難しいと考えられる。

本研究では、 SeO_3^{2-} の吸着挙動について、人工バリア候補材であるベントナイト（ケニゲルV1）、天然バリアとして我が国に比較的多く産出する花崗閃緑岩、凝灰岩およびそれらを構成すると考えられる鉱物らを吸着媒体として研究を行い、それぞれの表面特性を用いた SeO_3^{2-} に対する吸着メカニズムについて考察を行ったので報告する。

2. 実験

2.1 実験に用いた試料

2.1.1 固相

固相として用いた試料は、緩衝材候補材であるベントナイト（クニゲルV1）、岩石としては我が国に代表的に産出する花崗閃緑岩（群馬産）、凝灰岩（東濃鉱山産）を用いた。また、これらを構成する鉱物、変質鉱物としては、石英、長石（カリウム長石、アルバイト）、黒雲母、緑泥石、黄鉄鉱、モンモリロナイト（クニピアF）、 α -FeOOH、Al(OH)₃を用いた。

ベントナイトはクニミネ工業製のクニゲルV1を用いた。クニゲルV1の構成鉱物はスメクタイト46-49%、石英29-38%、長石2.7-5.5%、方解石2.1-2.6%、ドロマイト2.0-3.8%、沸石3.0-3.5%、黄鉄鉱0.5-0.7%を含む。実験に用いたクニゲルV1のBET法での表面積は10m²/gである。

花崗閃緑岩は、群馬県沢入産で地質調査所の標準試料JG-1とほぼ同じ地点で採取したもの用いた。花崗閃緑岩の構成鉱物は石英、斜長石、カリウム長石、黒雲母で、少量の緑泥石、リン灰石を含む。実験に用いた花崗閃緑岩のBET法での表面積は0.7m²/gである。

凝灰岩は岐阜県東濃鉱山産のAN-4号孔、GL-72mの試料を用いた。凝灰岩の構成鉱物は、斜長石、スメクタイト、クリノプチロライト、ヒューランダイト、石英、カオリナイト、黒雲母、石膏、黄鉄鉱で、少量のカリウム長石、イライト、絹雲母、緑泥石、角閃石、方解石を含む。実験に用いた凝灰岩のBET法での表面積は57m²/gである。

石英は、添川化学製のSiO₂高純度試薬(99.9%)を用いた。実験に用いたSiO₂のBET法での表面積は14m²/gである。

カリウム長石は、茨城県稻田産の花崗岩から重液分離した試料を用いた。

アルバイトは日本地学社の高純度鉱物試薬（ブラジル、Lavra Sao Roque産、化学式NaAlSi₃O₈）を用いた。

黒雲母は日本地学社の高純度鉱物試薬（インド、Nellore産、化学式K(Mg,Fe)₃(Si₃,Al)O₁₀(OH,F)₂）を用いた。黒雲母のBET法での表面積は10m²/gである。

緑泥石は日本地学社の高純度鉱物試薬（鉄緑泥石、滋賀県甲賀郡石部鉱山産、化学式(Fe²⁺,Mg,Fe³⁺,Al)₆(Si,Al)O₄(OH,F)₈）を用いた。

黄鉄鉱は、添川化学製のFeS₂高純度試薬(99.9%)を用いた。黄鉄鉱のBET法での表面積は0.7m²/gである。

モンモリロナイトはクニミネ工業製のクニピアFを用いた。クニピアF中には95%のNa-モンモリロナイトが含まれている。

α -FeOOHは、添川化学製の α -FeOOH高純度試薬(99%)を用いた。実験に用いた α -FeOOHのBET法での表面積は9m²/gである。

Al(OH)₃は、添川化学製のAl(OH)₃高純度試薬(99.99%)を用いた。実験に用いたAl(OH)₃のBET法での表面積は23m²/gである。

2.1.2 液相

実験に用いた溶液は、脱気した0.01N NaCl溶液で、pH調整はNaOHとHClによってpHを4～12に振った。SeO₃²⁻は粉末のSeO₂を脱気水中に溶解して作製した。添加するSeの量は試験液中の初期濃度で1×10⁻³mol/lとした。この濃度は実験のpH範囲で十分に溶解度以下であり、ICPでのSeの検出限界(1×10⁻⁵mol/l)に対しても十分高い値となっている。

2.2 実験手順および条件

実験はすべて酸素濃度1ppm以下の雰囲気制御グローブボックス中で行われた。実験に用いた蒸留水は窒素またはアルゴンでバーリングを行い、溶存酸素を除去した。

実験はバッチ法によって行われた。粉碎された試料と脱気した脱イオン水を所定量混合し、pH調整を行った。この際、イオン強度はpH調整に用いたNaOH,HClの量に準じてNaClを用いて調整した。各試料の固液比およびイオン強度は表2.2に示す。pHが安定した後、1NのSeを添加し、ベントナイトについては初期濃度を1×10⁻³mol/l、それ以外の固相については初期濃度を1×10⁻⁴mol/lにそれぞれ調整し、14日間反応させた。実験終了後、固相と液相は分画分子量10000の限外ろ過によって分離し、ICPによってSeを定量した。Seの容器への吸着量を見積るためにブランク試験も同時に行なった。実験は室温で行われ、実験中にときどき振とうを行なった。

Seの岩石及び鉱物への吸着率は2.2.1式によって表される。

$$R_s = \frac{C_b - C_t}{C_b} \times 100 \quad (2.2.1)$$

R_s:吸着率 (%)

C_t: 試験液中のSeの濃度(mol/l)

C_b: ブランク中のSeの濃度(mol/l)

表2.2 実験に用いた固液比とイオン強度

	ベントナイト	花崗閃緑岩	凝灰岩	α-FeOOH	Al(OH) ₃	その他の鉱物
固液比(g/l)	20	40	400	40	10	50
イオン強度	0.001	0.001	0.001	0.01	0.001	0.01

2.3 Seの溶存化学種の計算

Seの吸着実験条件での溶液中の溶存支配化学種を評価するために、PHREEQEコード(Parkurst et. al., 1980)とHATCHESデータベース(Cross et.al., 1987)を用いて計算を行なった。計算の結果を図2.3に示す。本実験条件下では、SeはpH>7でSeO₃²⁻、5<pH<7でHSeO₃⁻、pH<5でHSe⁻がそれぞれ支配的であることが分かった。

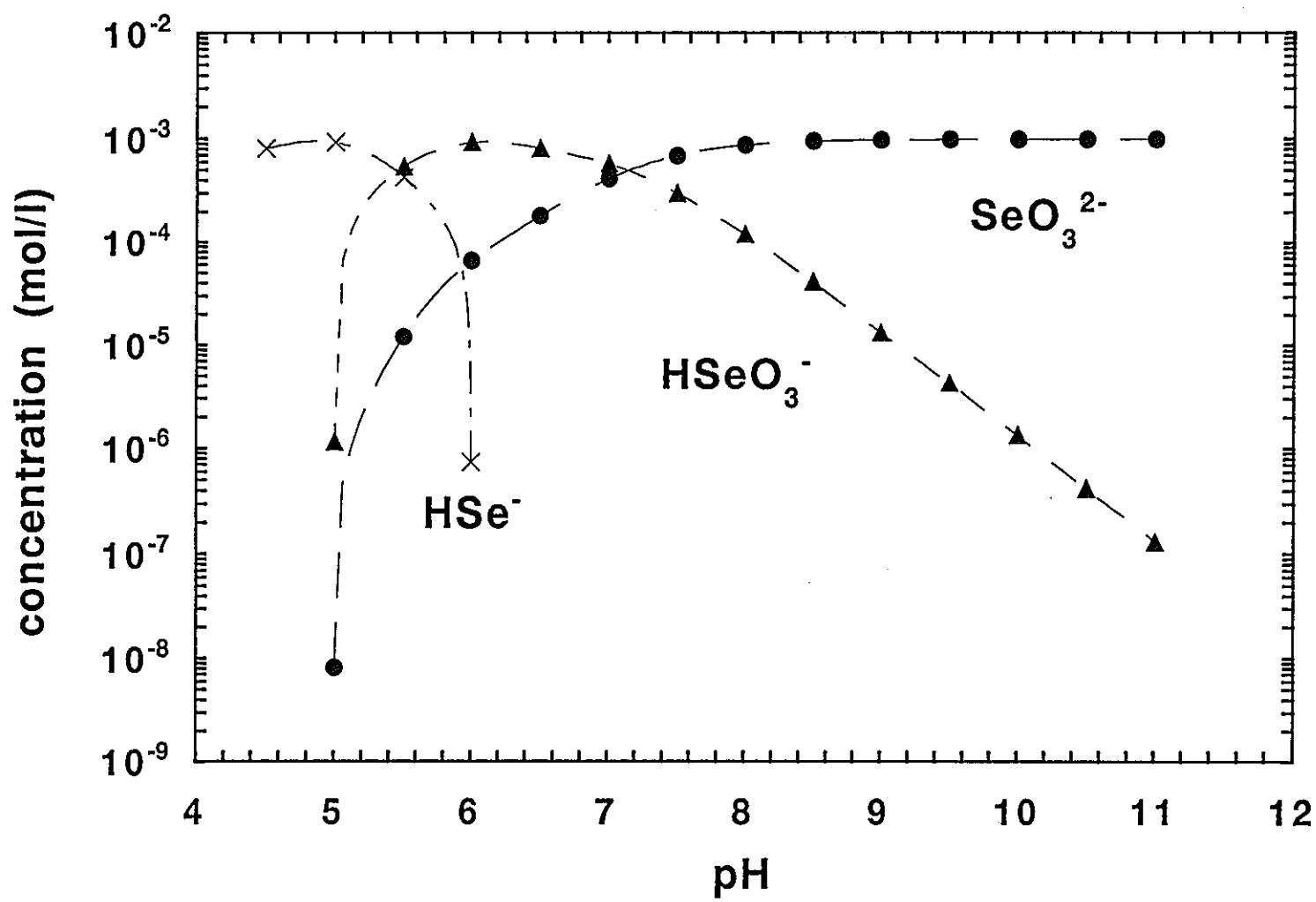


図2.3 試験液中で推定されるSeの化学種（PHREEQEによる解析結果）

2.4. 実験結果

岩石および鉱物に対するSeの吸着率を図2.4に示す。岩石については、ペントナイトおよび花崗閃緑岩では実験を行ったすべての範囲ではほとんどSeは吸着をしなかったが、凝灰岩についてはpH依存性が確認され、高pH側でもSeを吸着することが分かった。

鉱物については、テクトケイ酸塩鉱物の石英、アルバイト、カリウム長石にはSeはほとんど吸着しないことが分かった。フィロケイ酸塩鉱物では、モンモリロナイトにはほとんど吸着しないことが分かったが、黒雲母および緑泥石にはpH 8付近から低pH領域にかけてSeを吸着し、その量はpHに依存することが分かった。Se吸着のpH依存性についてはシリカを含まない鉱物についてはさらに顕著で、黄鉄鉱、 α -FeOOH, Al(OH)₃はpH 8以下ではほとんどのSeを吸着することが分かった。

酸塩基滴定法により得られた α -FeOOH, Al(OH)₃、黒雲母、アルバイト、石英の零電荷点を表2.4に示す。零電荷点は、固相へのH⁺の吸着量をpH調整に用いたHCl, NaOH量と最終的なpHの関係から見積り、その量とpHの関係から導いた。ここで、零電荷点はH⁺の吸着量が0になる点を示すが、実験では必ずしもその点でのpHを測定できていないため、前後のpHから外そうして決定した。

表2.4 α -FeOOH, Al(OH)₃、黒雲母、アルバイト、石英の零電荷点

	α -FeOOH	Al(OH) ₃	黒雲母	アルバイト	石英
零電荷点	7.2	7.4	8.2	3.0	<2.2

これらの結果から、零電荷点の高い固相にはSeは吸着するものの、零電荷点が低く、実験条件下で主に負に帯電している長石、石英へはほとんど吸着していないことがわかる。

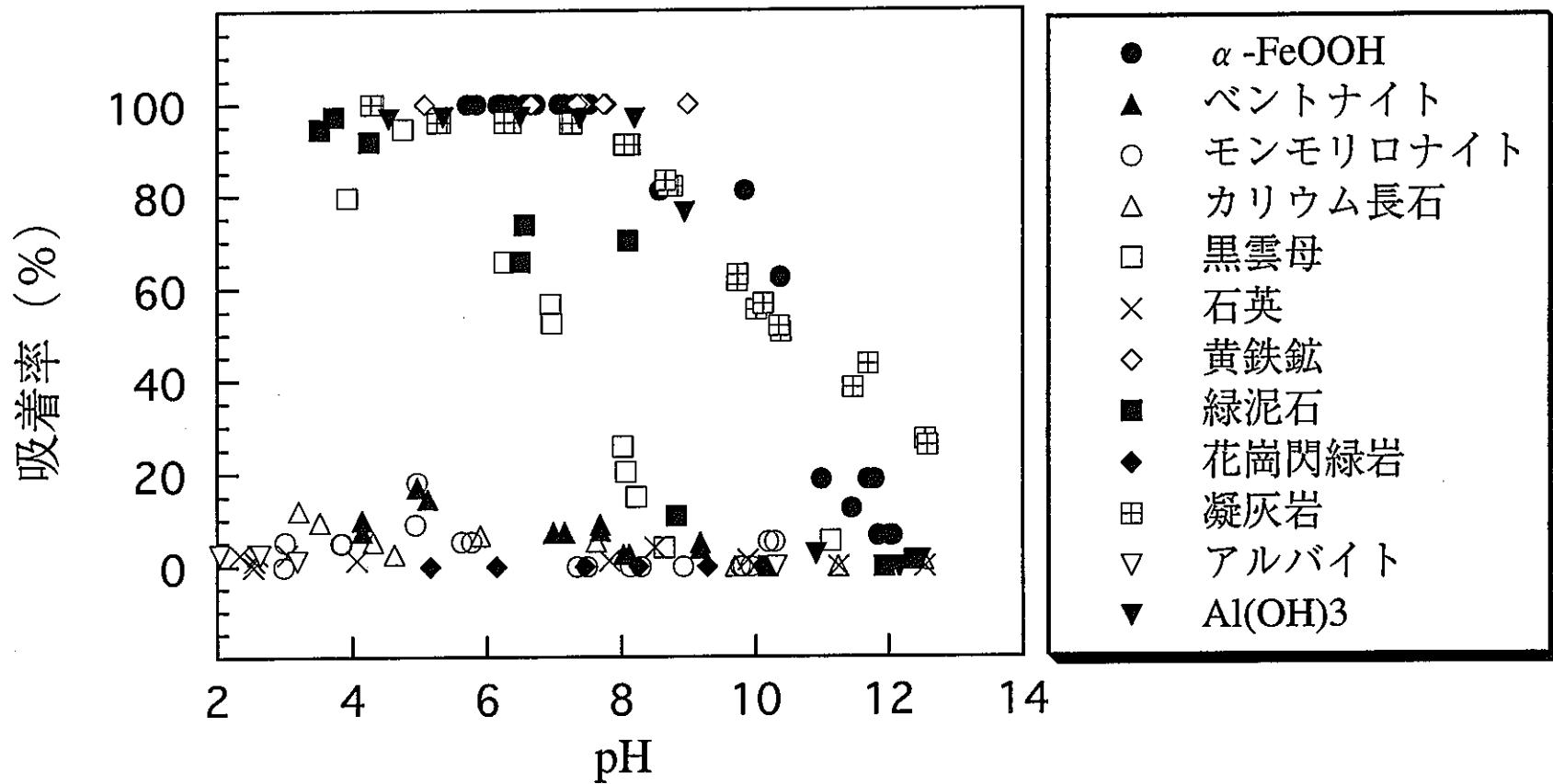


図 2.4 岩石および鉱物へのSeの吸着率

3. 固相の表面状態の観察

固相の表面状態を観察するために、ESCA（X線光電子分光分析）による黄鉄鉱表面の観察、AES（オージェ電子分光分析）による黄鉄鉱、花崗閃緑岩中の黒雲母および長石の表面観察を行った。また、ベントナイトの表面電位を測定するため、ベントナイトの流動電位の測定を行った。

3.1 ESCA（X線光電子分光分析）による黄鉄鉱表面の観察

3.1.1 測定条件

黄鉄鉱試料(10mm×10mm)を蒸留水中で1か月間浸漬させた後、真空中で乾燥させ、ESCA（ESCALAB-5・VGサイエンティフィク社製）で表面および80分スパッタ後のスパッタ面を測定した。測定条件は励起源がAl K α 、管電圧10kV、管電流20mAで、スパッタリングに用いたイオン種はAr $^+$ 、加速電圧5kV、アルゴン分圧 2×10^{-6} mb、スパッタ速度25 Å/分である。

3.1.2 測定結果

表面および80分スパッタ後（以降スパッタ面と略す）のESCAによる定性分析の結果を図3.1.2.1に示す。測定結果から、黄鉄鉱表面にはC, N, O, Si, S, Feが検出された。ただし、C, N, Siはスパッタ面では検出されていない。Oの化学状態を示すものとして、Oのスペクトルが530.0eV付近と531.5eV付近にピークが確認された（図3.1.2.2）。前者は酸化物中のOに、後者は-OH基またはC=O結合に関与しているOに対応する可能性が高い。したがって、表面には酸化物と水和物、水酸化物、炭酸塩などが存在していると推定され、スパッタ面には酸化物のみの存在が示唆された。Sの化学状態を示すものでは、161～165eVにかけてブロードなピークと170.5eV付近に微弱なピークが認められる（図3.1.2.3）。金属硫化物中のs2pピークは、161～164eVに現われることが知られており、前者がこれに対応するものと思われる。後者は硫酸塩の関与による可能性がある。スパッタ面では161.2eVにピークが見られ、FeS, FeS₂が存在していると考えられる。Feは表面では711.0 eVにピークが現われており、このピークはFe₂O₃, FeOOHおよびFeSO₄·7H₂Oに相当すると考えられる（図3.1.2.4）。前述したように、Oのピークの解析から酸化物と水酸化物が存在することが示唆されており、さらにSの存在が少ないと予想されることから、Fe₂O₃およびFeOOHが存在している可能性が高い。スパッタ面では707.8eVにピークが見られ、710.0 eV付近にショルダーが見られる。FeS₂では707.4eVに、またFeSでは710.4eVにピークが現われることが知られており、スパッタ面ではこれらの硫化物が混在していることも考えられる。ただし、FeSはFeS₂中のSがArイオンに選択的にスパッタされたために析出している可能性があること、試料が黄鉄鉱(FeS₂)であることを考慮すると、スパッタ面ではほぼFeS₂が存在していると考えられる。

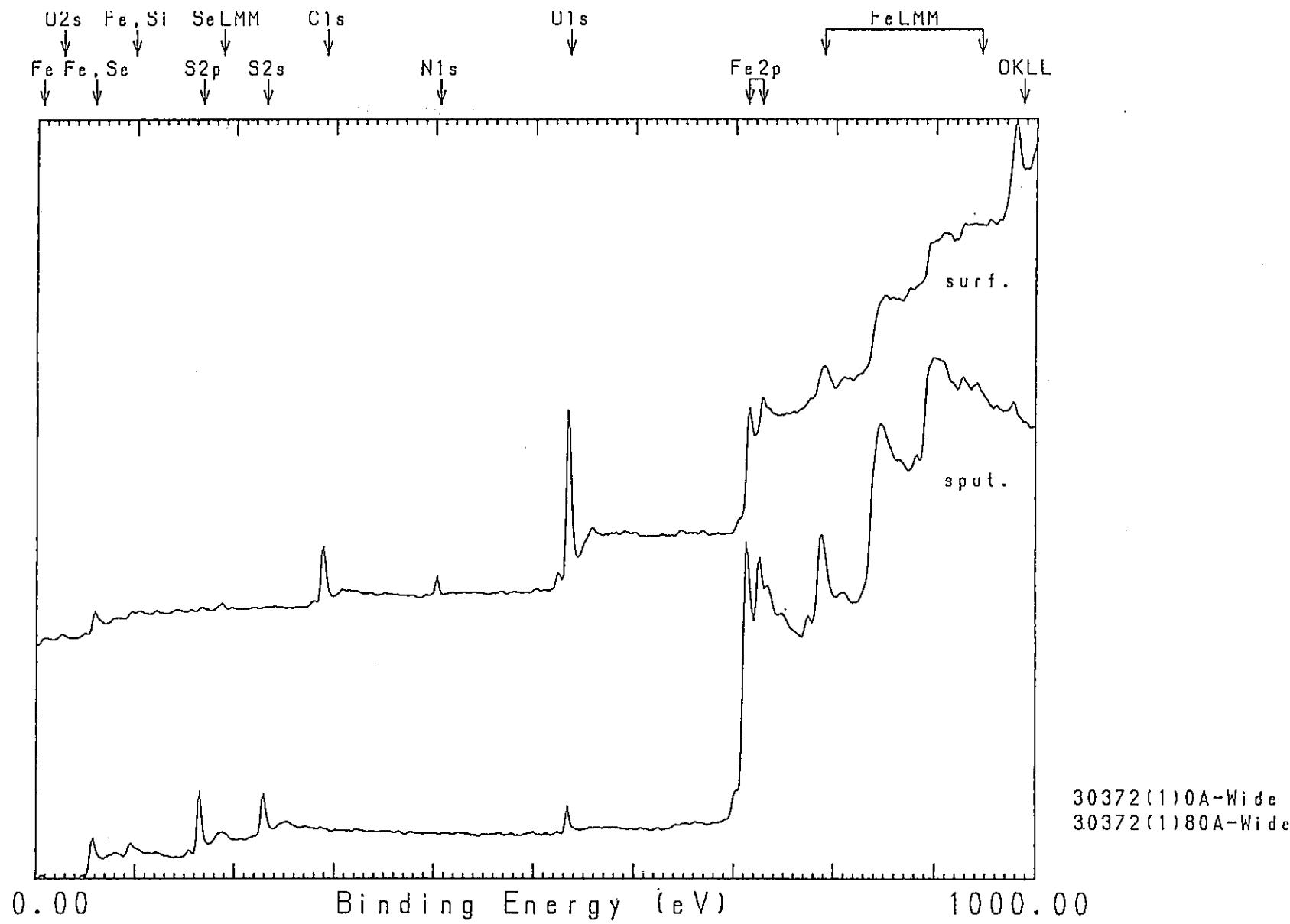


図3.1.2.1 ESCAによる黄鉄鉱の表面のスペクトル分布

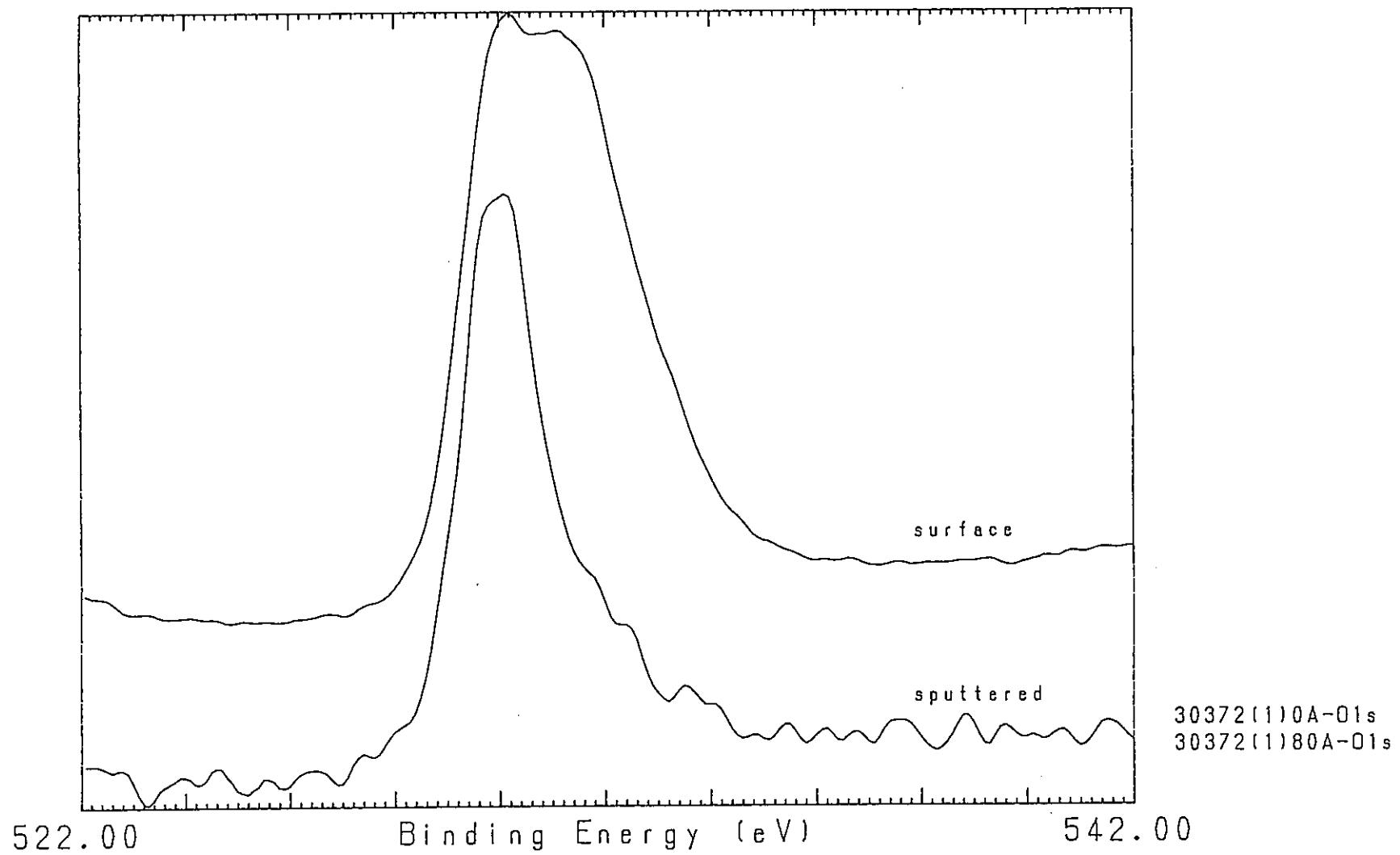


図3.1.2.2 ESCAによるOのスペクトル

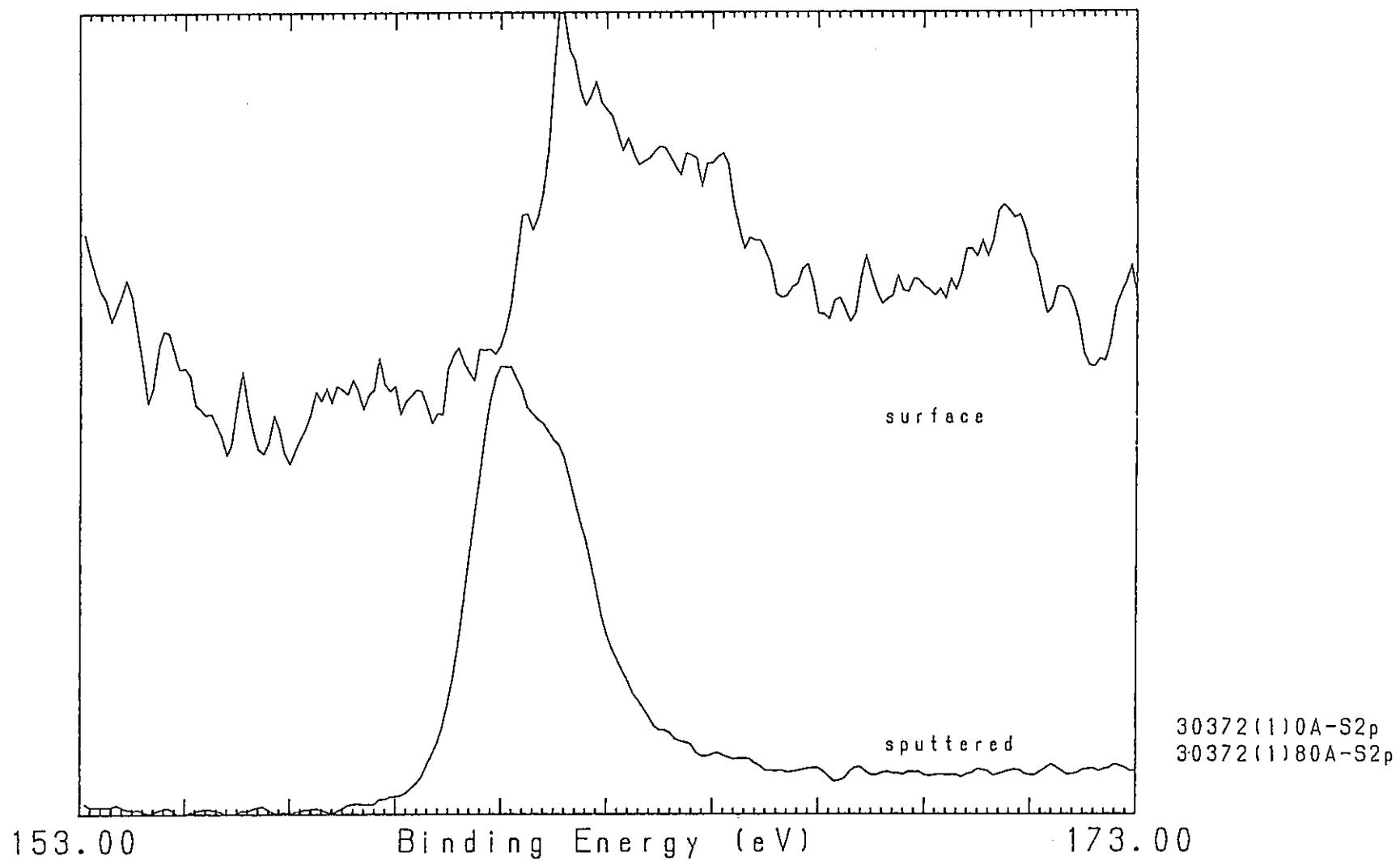


図3.1.2.3 ESCAによるSのスペクトル

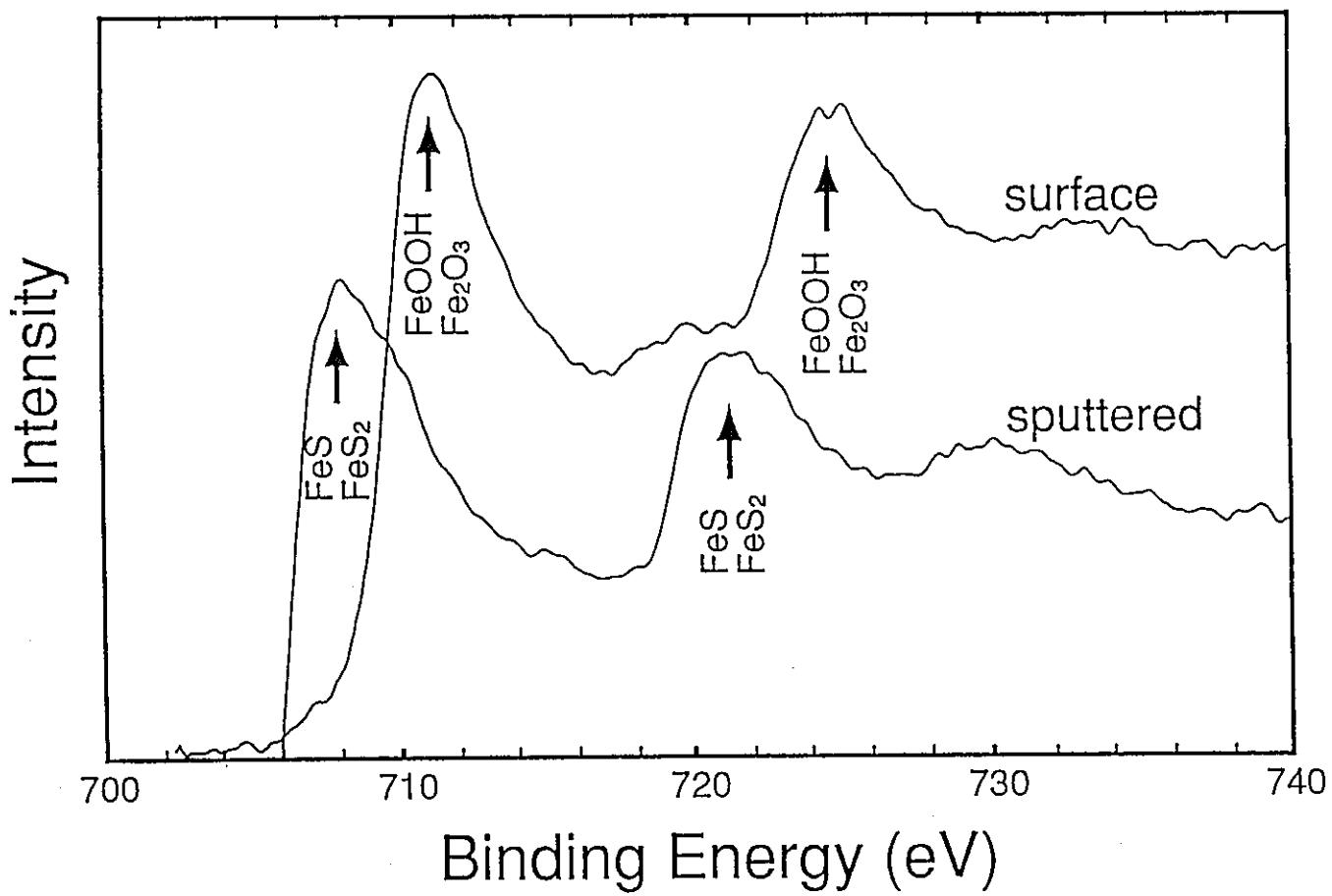


図3.1.2.4 ESCAによるFeのスペクトル

3.2 AES（オージェ電子分光分析）による黄鉄鉱および花崗閃緑岩中の黒雲母、長石の表面観察

3.2.1 測定条件

黄鉄鉱試料および花崗閃緑岩試料(10mm×10mm)を蒸留水中で1か月間浸漬させた後、オージェ分光分析（JAMP-7000・日本電子製）で表面から深さ方向に約300nmにかけての元素分布を測定した。測定条件は加速電圧3kV、入射電流 1×10^{-7} A、試料傾斜75度、ビーム径 $\phi 20.5 \mu\text{m}$ で、スパッタリングに用いたイオン種はAr⁺、加速電圧3kV、エミッション30mA、スパッタ速度は約100Å/分である。

3.2.2 測定結果

黄鉄鉱のオージェ分光分析結果を図3.2.2.1に示す。黄鉄鉱は表面から約200nmにかけての広範囲で表面変質層を形成しており、その表面にはFeとOが分布することから、鉄酸化物、鉄水酸化物等の存在が推定されることが分かった。表面変質層ではFe,O,Sが存在することから、鉄酸化物、鉄水酸化物等と鉄硫化物が混在しているものと考えられる。200nm以深ではFeとSが分布することから、バルクのFeS₂が存在しているものと考えられる。

花崗閃緑岩中の黒雲母のオージェ分光分析結果を図3.2.2.2に示す。黒雲母の表面には表面変質層はほとんど形成しておらず、Fe,O,K,Siがほぼ一様に分布していることが分かった。ただし、表面近傍ではO, Siの減少とCの増加が一部観察されるが、Cは表面汚染（試料作製中に発生した汚染）と考えられるため、これらの効果は考慮しない。

花崗閃緑岩中の長石のオージェ分光分析結果を図3.2.2.3に示す。長石の表面も黒雲母同様にほとんど変質しておらず、O, Si, K, Alがほぼ一様に分布していることが分かった。

3.3 ベントナイトの流動電位

ベントナイトの表面電位（ゼータ電位）を測定するために、ベントナイト（クニゲルV 1）の流動電位を測定した。

3.3.1 測定条件

ベントナイトと純水を1:50で浸漬させ、約1日放置した後、この懸濁液を吸引しながら直徑14mm、厚さ2mmのカラムに充填した。流動液には0.1% KCl溶液を用い、HClおよびNaOHでpHを調整した。ゼータ電位は島津製流動電位測定装置ZP-10Bを用いた。

3.3.2 測定結果

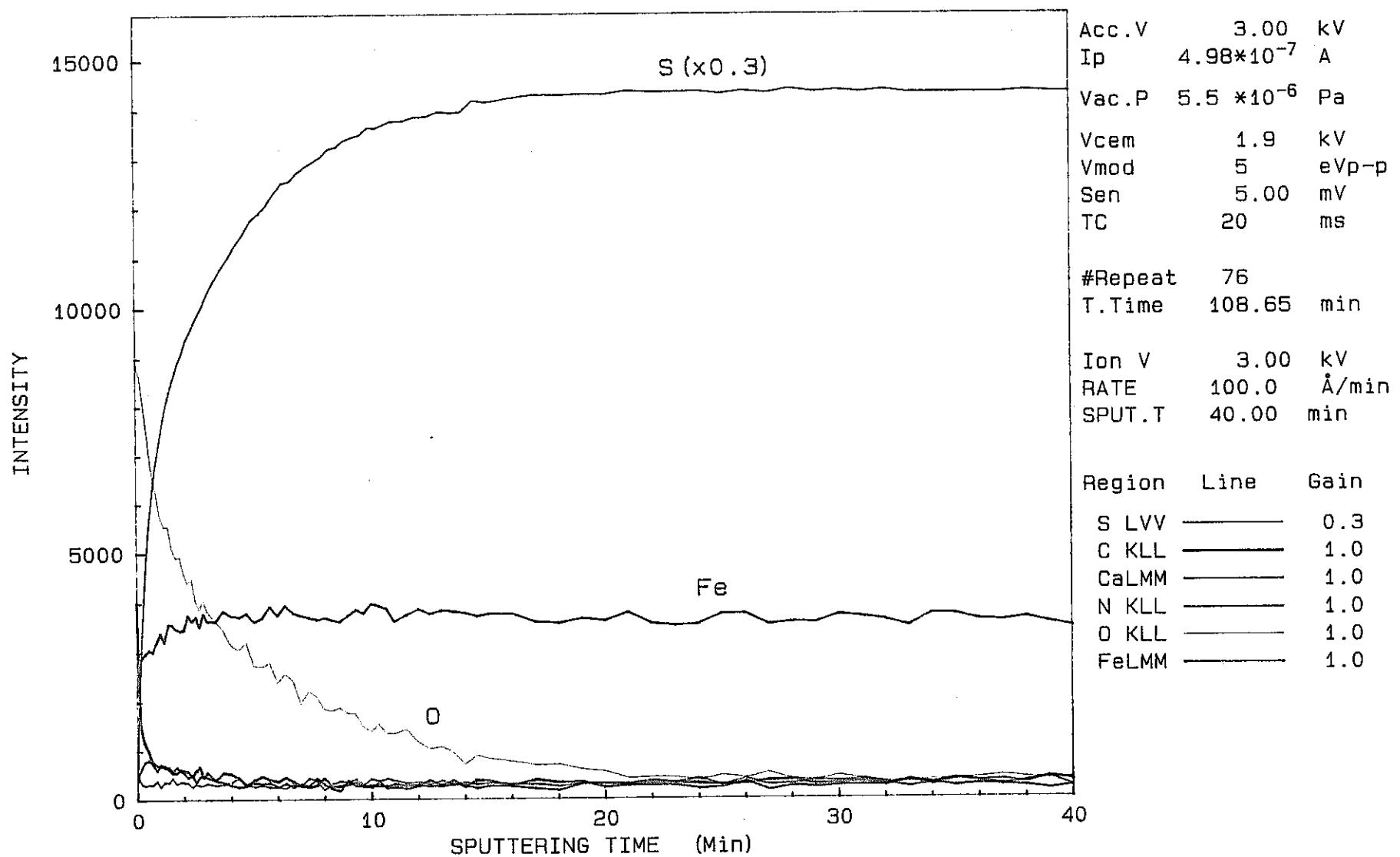
ゼータ電位の測定結果を図3.3に示す。ベントナイトのゼータ電位はpH2.5以下では負であるが、pH3以上では正に帯電していることが分かった。

pyrite

File : 30372B1.SDP

Date : 25-FEB-93

Time : 14: 01: 51



Operator : Y.OHTSUKA

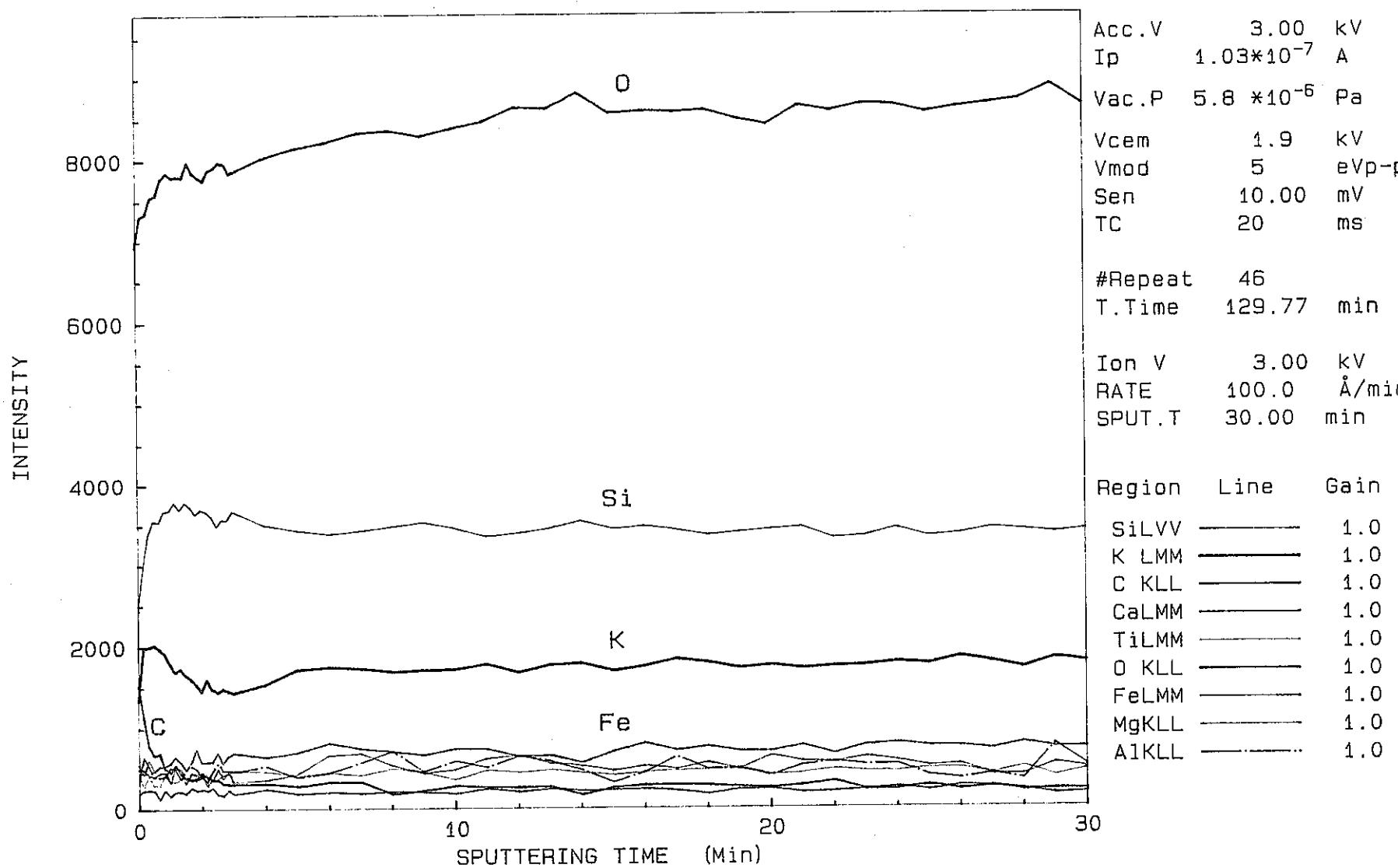
図3.2.2.1 AESによる黄鉄鉱の表面分析結果

biotite in granite -1

File : 30372A10.SDP

Date : 08-MAR-93

Time : 14: 40: 54

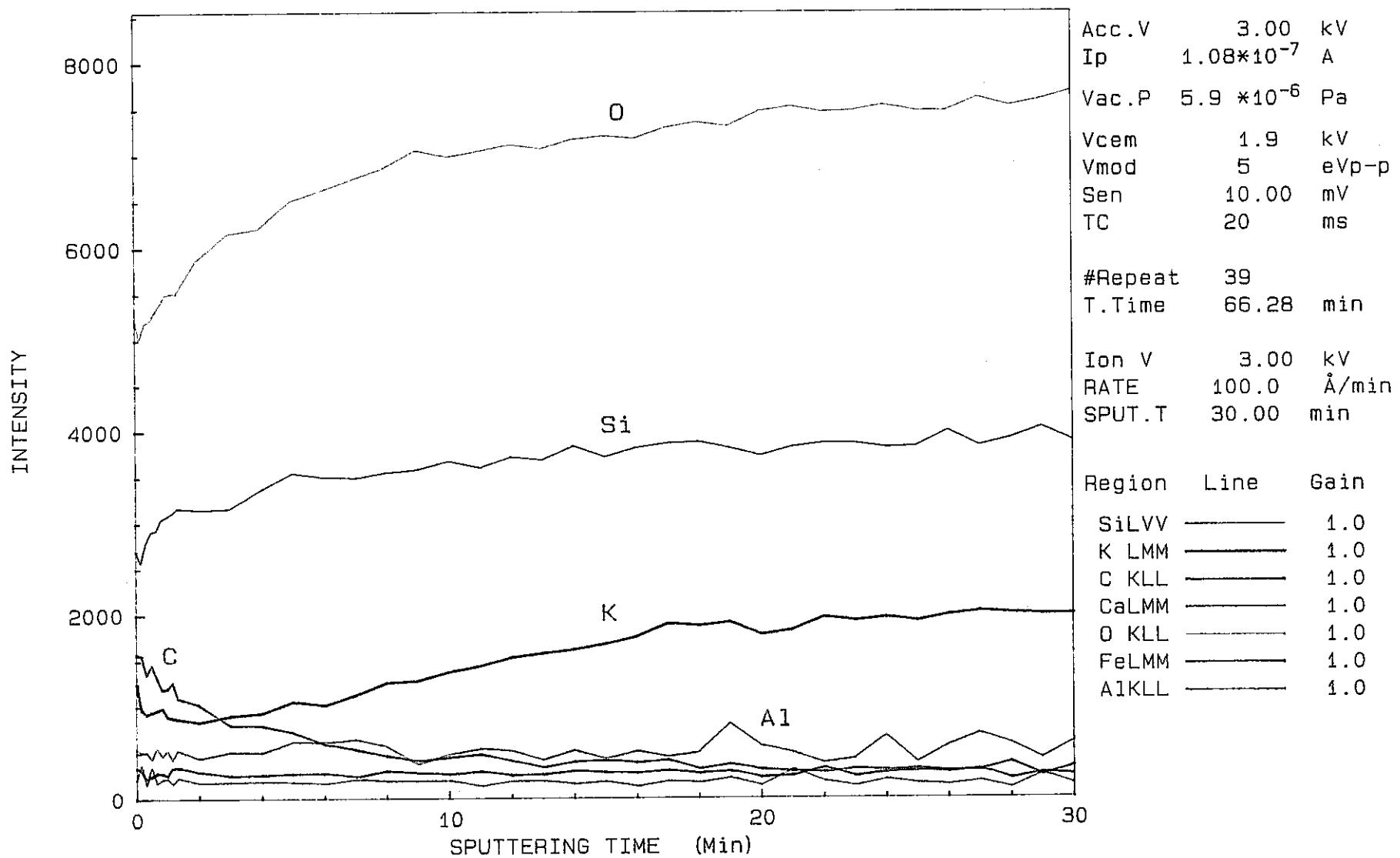


Operator : Y.OHTSUKA

図3.2.2.2 AESによる黒雲母の表面分析結果

feldspar in granite -1

File : 30372A5.SDP

Date : 03-MAR-93
Time : 18: 16: 11

Operator : Y.OHTSUKA

図3.2.2.3 AESによる斜長石の表面分析結果

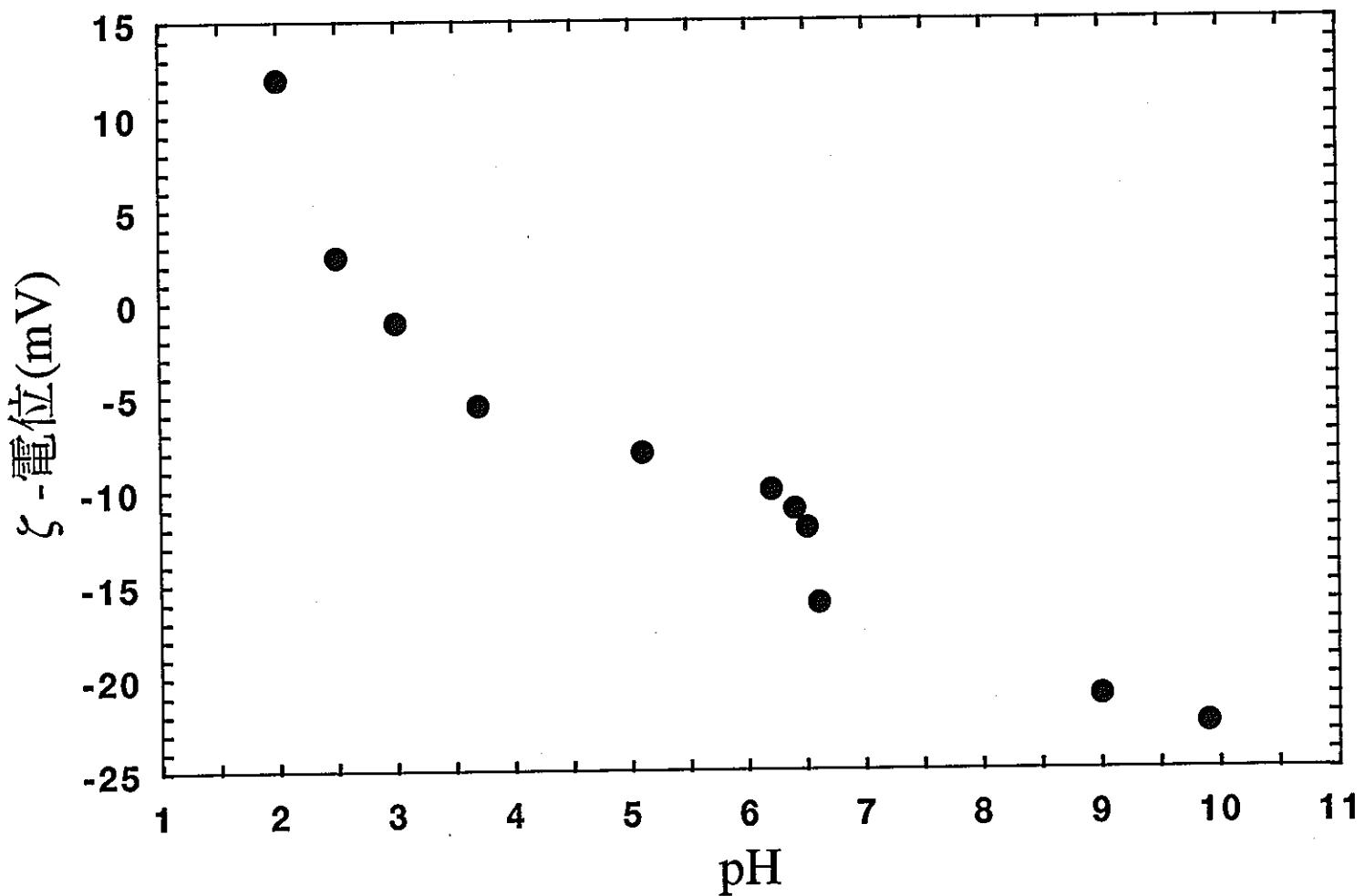


図3.3 流動電位法で求めたベントナイトの ζ （ゼータ）電位

4. 表面錯体モデルによるモデル化

4.1 アルミニノケイ酸塩鉱物への吸着現象

モンモリロナイトに代表されるスマクタイトは、層状の水和したアルミニノケイ酸塩鉱物で、一般的に4.1.1式のように示される。



基本的な骨格は、 SiO_4 四面体+ AlO_6 八面体+ SiO_4 四面体の組み合わせで成り立っており、これらの骨格同志が一定の層間を保つ並んでいる。 SiO_4 四面体中にはAl, AlO_6 八面体にはFeやMgが置換し、負の永久電荷を形成し、層間に吸着した陽イオンと電気的にバランスを保っている。層間に吸着する陽イオンは主に Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} である。これらの陽イオンは、非常に弱い吸着であるため、溶液中の陽イオンと容易にイオン交換を起こすと考えられている（白水、1988）。

黒雲母、緑泥石の結晶構造もスマクタイトと類似しており、 SiO_4 四面体+ AlO_6 八面体+ SiO_4 四面体の組み合わせで成り立っているが、これらの両者には層間の交換性陽イオンが存在しない（白水、1988）。

長石の構造は、 SiO_4 四面体と AlO_4 四面体の三次元構造によって成り立っており、 AlO_4 四面体による負の電荷が生じている。間隙のサイトには斜長石には Na^+ , Ca^{2+} 、アルカリ長石には Na^+ , K^+ が埋められており、結晶構造による負の電荷を相殺している。長石の構造はあまりにも緻密であるため、間隙中に存在する Na^+ , Ca^{2+} , K^+ は溶液中の陽イオンとイオン交換を起こすことができない。

これらのアルミニノケイ酸塩鉱物での吸着サイトは主に、結晶端面のシラノール基(SiOH)、アルミニノール基(AlOH)、風化による被覆によって生成される鉄水和基(FeOH)である。シラノール基は零電荷点が小さいと考えられているため、地質環境中ではシラノール基は主に陽イオン吸着に寄与すると考えられる。シラノール基による陽イオン吸着は4.1.2式のように示される。



このような吸着は、層間へのイオン交換と異なり、吸着にpH依存性がある。

陰イオン吸着は正に帶電したサイトを持つアルミニノール基や鉄水和基(FeOH)へ吸着する。これらは零電荷点が高く、地質環境中で正負両方のサイトを形成しやすい。アルミニノール基および鉄水和基(FeOH)への陰イオンの吸着は4.1.3式、4.1.4式のように示される。これらの吸着サイトもpH依存性がある。



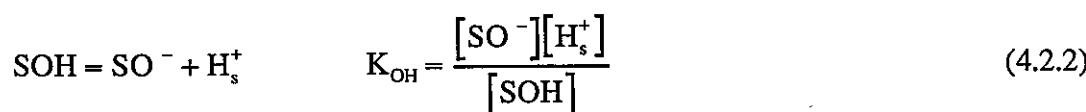
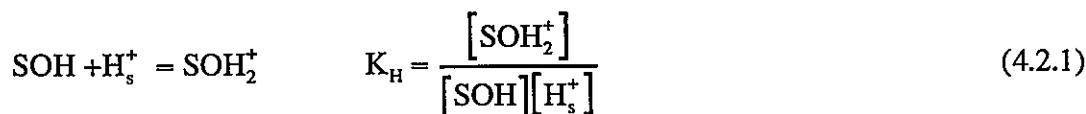
4.2 表面錯体モデル

表面錯体モデルは、広範囲な固相-溶液条件における吸着現象を説明できるモデルであり、溶液系の熱力学平衡計算の体系の中に容易に組み込むことができる。

電気三重層モデルはDavis and Leckie (1978b, 1980)によって提案され、Yates et.al.(1974a)のサイト結合モデルにDavis et.al.(1978)の表面解離と電解質の効果を組み合わせたモデルである。この一般的なモデルは、陰イオンや陽イオンの酸化物への吸着についての評価だけでなく、天然で存在する複雑な化学種や土壤、堆積岩といった吸着媒体との間の吸着現象へも適応されている(Lion et.al., 1982, Kent et.al., 1986)。しかし、実験的に得るパラメーターが多く、また、核種によってはs面、 β 面のどちらに吸着するかが不明であるため(Hayes and Leckie, 1986)、本論ではより簡易的なモデルとして拡散層モデルを用いることとした。

拡散層モデルでは図4.2に示すように固液界面で固相表面（s面）とバルクの溶液との間にd面を仮定し、s面とd面までの固定層を固相として考え、d面からバルク溶液までの拡散層を液相と定義する。ここで、各面での表面電位(V)、表面電荷密度(C/cm²)はs面、d面でそれぞれ ψ_s 、 σ_s 、 ψ_d 、 σ_d で表される。他の電気二重層モデルと異なる点は、拡散層モデルではモデルを簡略化するために固定層内の電位勾配を考えないため、s面-d面間の積分静電容量は必要ない。計算はs面への吸着によって生じた電荷とバルク溶液からd面にかけて生じた電荷のバランスを取るように行われる。

表面解離とその平衡定数は、4.2.1式と4.2.2式で示される。



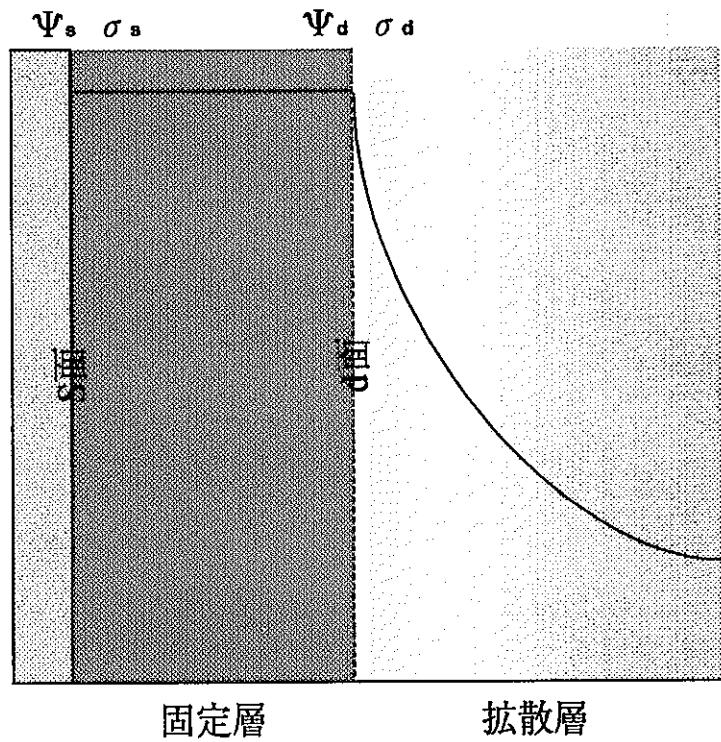
ここで、SOHは表面吸着サイトを示し、 H_s^+ は固液界面でのプロトンの活量を示す。
 K_{H} , K_{OH} はそれぞれの式の平衡定数である。

上記の式は、固液界面での反応であるため、厳密には固液界面での各化学種の活量が必要である。固液界面での活量は、バルク溶液中の活量に対し、一般的にボルツマン項を加えることによって4.2.3式のように示される。

$$\text{H}_s^+ = \text{H}_b^+ \exp \left(\frac{-F\psi}{RT} \right) \quad (4.2.3)$$

ここで、 H_b^+ はバルク溶液中のプロトンの活量、Fはファラデー定数、Rは気体定数、Tは絶対温度である。

4.2.3式を用いて、4.2.1式、4.2.2式の K_{H} , K_{OH} は4.2.4式、4.2.5式のように書き換えられる。また、表面に吸着する陽イオン(X⁺)、陰イオン(Y)のための平衡定数は4.2.6式、4.2.7式のようにそれぞれ表すことができる。



拡散層モデル概念図

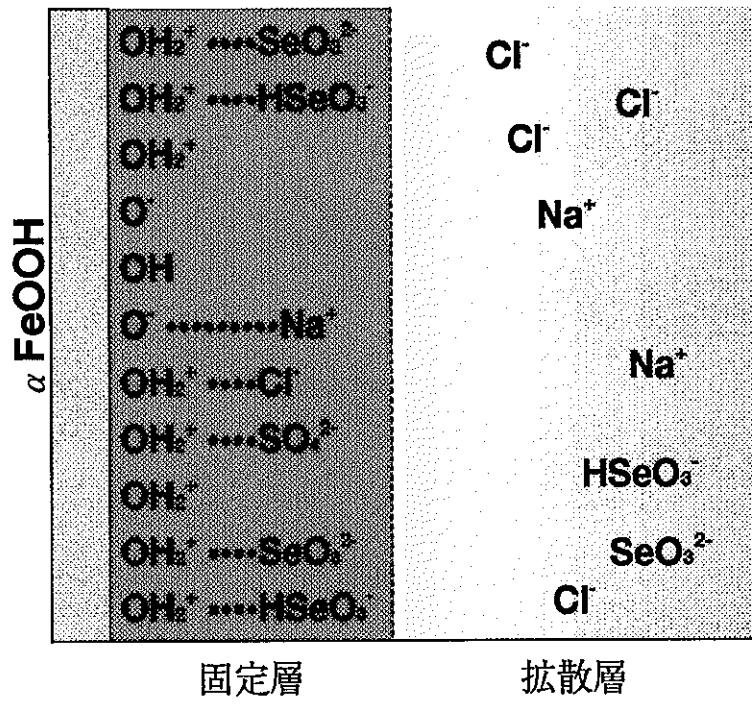
 SeO_3^{2-} の $\alpha\text{-FeOOH}$ への収着概念図

図4.2 表面錯体モデル（拡散層モデル）概念図

$$\text{SOH} + \text{H}_s^+ = \text{SOH}_2^+ \quad K_{\text{H}} = \frac{[\text{SOH}_2^+]}{[\text{SOH}][\text{H}_s^+]} \exp\left(\frac{F\psi_s}{RT}\right) \quad (4.2.4)$$

$$\text{SOH} = \text{SO}^- + \text{H}_s^+ \quad K_{\text{OH}} = \frac{[\text{SO}^-][\text{H}_s^+]}{[\text{SOH}]} \exp\left(-\frac{F\psi_s}{RT}\right) \quad (4.2.5)$$

$$\text{SOH} + \text{H}_s^+ + \text{Y}_s^{m-} = \text{SOH}_2\text{Y}^{(m-1)-} \quad K_{\text{ani}} = \frac{[\text{SOH}_2\text{Y}^{(m-1)-}]}{[\text{SOH}][\text{H}_s^+][\text{Y}_s^{m-}]} \exp\left(\frac{(1-m)F\psi_s}{RT}\right) \quad (4.2.6)$$

$$\text{SOH} + \text{X}_s^{n+} = \text{SOX}^{(n-1)+} + \text{H}_s^+ \quad K_{\text{cat}} = \frac{[\text{SOX}][\text{H}_s^+]}{[\text{SOH}][\text{X}_s^{n+}]} \exp\left(\frac{(n-1)F\psi_s}{RT}\right) \quad (4.2.7)$$

表面電荷密度 σ_s は

$$\sigma_s = \frac{FV}{A} \left([\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}_2\text{Y}] - [\text{SO}^-] - [\text{SOX}] \right) \quad (4.2.8)$$

ここで V は液相の体積(l)、 A は固相の表面積(m^2)である。

固定層と拡散層の間の表面電荷 σ_d は Gouy-Chapman 方程式では以下のように示される。

$$\sigma_d = -1.174 \times 10^{-5} \times \sqrt{Ce} \times \sinh\left(\frac{F\psi_d Z_e}{2RT}\right) \quad (4.2.9)$$

ここで、 Ce は支持電解質の濃度(mol/l)、 Z_e は支持電解質の平均電荷数である。

総吸着サイト数は 4.2.10 式のように表すことができる。

$$N_s = \frac{FV}{A} \left([\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}_2\text{Y}] + [\text{SOH}] + [\text{SO}^-] + [\text{SOX}] \right) \quad (4.2.10)$$

4.3 岩石および鉱物に対する Se の吸着現象のモデル化

岩石および鉱物に対する吸着サイトは上に述べたとおり、主に FeOH 基、 AlOH 基、 SiOH 基の 3 種類存在することが考えられる。これら 3 種類の吸着サイトの特性については石英、 Al(OH)_3 、 α -FeOOH を用いてその概要を知ることができる。

石英は、高純度試薬を用いているため、吸着サイトはすべて SiOH 基と考えられる。石英の零電荷点が低いことから（表 2.4）、 SiOH 基は本実験条件では負に帯電していると考えられるため、陰イオンの吸着能力は小さいと考えられる。また実験結果からも石

英への吸着係数は極めて低いため、モデル化ではSeのSiOH基への吸着はないものと考えた。Al(OH)₃、 α -FeOOHも高純度試薬を用いているため、吸着サイトはそれぞれすべてAlOH基、FeOH基であると考えられる。Seに対する吸着挙動は、両者共に同じような傾向を示し、低pH側で高い吸着率を示し、高pH側で低い吸着率を示したため、Seについては共に有効な吸着サイトであると言える。AlOH基、FeOH基の表面錯体モデルのためのパラメーターは、Al(OH)₃、 α -FeOOHへのSeの吸着実験および酸塩基滴定から計算によって求めることとした。

その他の鉱物および岩石については、これら3種類の吸着サイトの複合であると仮定し、以下のようにモデル化を行った。カリウム長石、アルバイトは表面分析の結果から、表面層にSi, Alの存在が確認されたことから吸着サイトはAlOH基であると考えられる。しかし、実験結果からはSeはこれらの鉱物へは吸着していないため、AlOH基の寄与はほとんどなかったことが考えられる。

黒雲母は表面分析の結果、表面層にSi, Feの存在が確認された。このため、黒雲母の場合、FeOH基が吸着サイトとして寄与する可能性が大きい。緑泥石も黒雲母と同様にFeが存在するため、吸着サイトとしてFeOH基が有効となる。実験結果では、両者の吸着挙動は、吸着性のAl(OH)₃、 α -FeOOH、黄鉄鉱の挙動と非吸着性の石英、長石、粘土鉱物の吸着挙動の中間であり、FeOH基のみで評価する鉱物と異なる傾向を示した。これは、FeOH基と共に存するSiOH基の影響で固相表面で正に帯電しているサイトが減少しているためと考えられる。このため、表面錯体モデルのためのパラメーターのうち、酸解離にかかる平衡定数は、黒雲母への酸塩基滴定から計算によって求め、SeとFeOH基との平衡定数は α -FeOOHの値を用いた。吸着サイトについてはSeの吸着実験からフィッティングによって求めた。

黄鉄鉱は、表面分析の結果、表面層には鉄酸化物および水酸化物が被覆していると考えられる。実験結果からも黄鉄鉱へのSeの吸着量は多いことが確認されたため、黄鉄鉱へのSeの吸着サイトは、すべて α -FeOOHで特徴づけられるFeOH基であると仮定してモデル化を行った。

モンモリロナイトはその構造式から表面にはSiOH基およびAlOH基が存在していることが考えられる。モンモリロナイトは結晶中のSiO₄四面体中のSiとAlが置換し、表面が負に帯電していると考えられるため、Seの吸着サイトは少ないと考えられる。実験結果からはSeもモンモリロナイトへは吸着していないことが観察されたため、AlOH基の寄与はほとんどなかったことが考えられる。

ベントナイトの構成鉱物はスメクタイト46-49%、石英29-38%、長石2.7-5.5%、方解石2.1-2.6%、ドロマイト2.0-3.8%、沸石3.0-3.5%、黄鉄鉱0.5-0.7%を含む。この中でSeの吸着に寄与すると考えられる鉱物は黄鉄鉱であるため、ベントナイトへのSeの吸着は、黄鉄鉱への吸着であると考えた。モデル化では黄鉄鉱は、ベントナイト中に1%存在すると仮定して計算を行った。

花崗閃緑岩の構成鉱物は石英30.8%、斜長石39.2%、カリウム長石24.5%、黒雲母4.32%で、少量の緑泥石(0.3%)、リン灰石(0.1%)を含む。これらの鉱物の中で、Seの吸着に寄与すると考えられる鉱物は黒雲母、緑泥石であるため、モデル化では花崗閃緑岩

へのSeの吸着は、花崗閃緑岩中に4.2%含まれる黒雲母への吸着であると考えた。

凝灰岩の構成鉱物は、斜長石、スメクタイト、クリノプチロライト、ヒューランダイト、石英、カオリナイト、黒雲母、石膏、黄鉄鉱で、少量のカリウム長石、イライト、绢雲母、緑泥石、角閃石、方解石を含む。これらの鉱物の中で、Seの吸着に寄与すると考えられる鉱物は黒雲母、緑泥石、黄鉄鉱であるため、凝灰岩へのSeの吸着は、黒雲母、黄鉄鉱、緑泥石への吸着であると考えた。凝灰岩中の鉱物は細かく、鉱物の定量が困難であったため、これらの鉱物がどの程度含有しているかは確認できなかった。そのためモデル化では黄鉄鉱の含有量をパラメーターとして解析を行った。

4.4 表面錯体モデルで用いたパラメーター

4.4.1 α -FeOOH、Al(OH)₃、黒雲母の表面特性

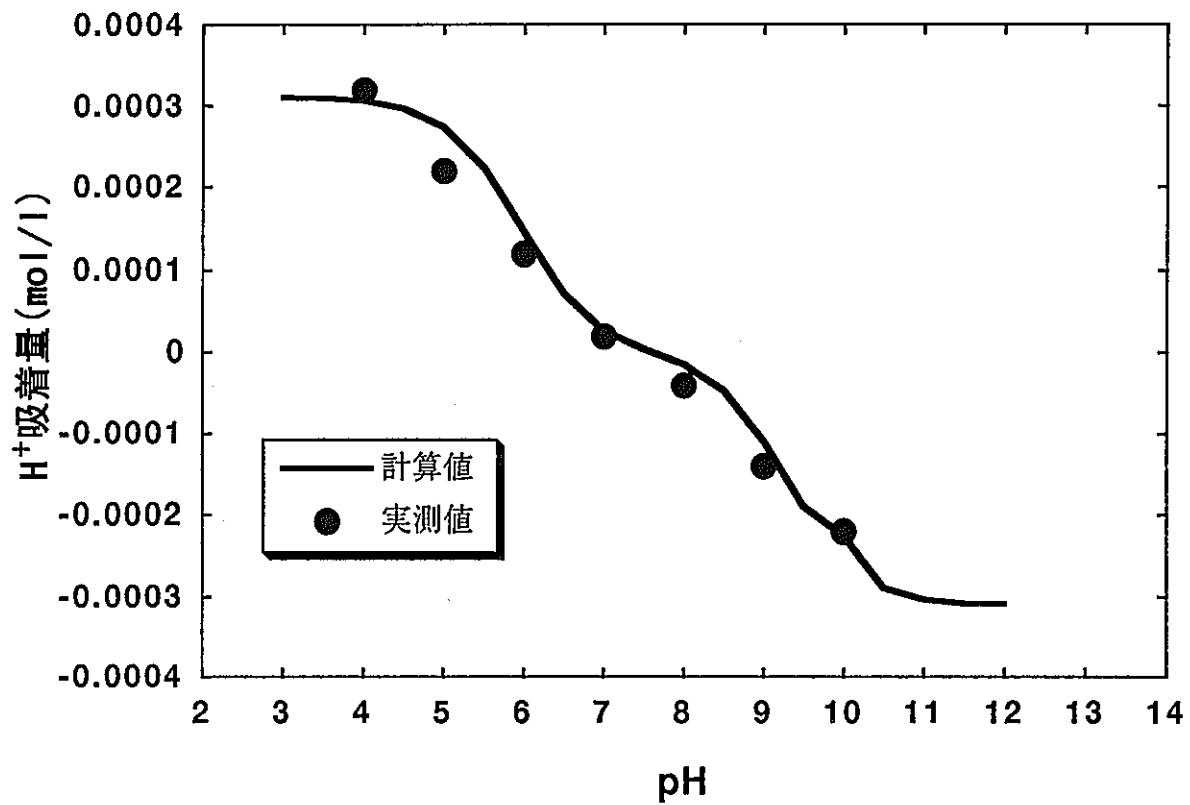
表面錯体モデルでは、 α -FeOOH、Al(OH)₃、黒雲母の表面吸着サイトと溶液中のイオン(H⁺, OH⁻, Na⁺, Cl⁻)との平衡定数(4.2.4~4.2.7式)が必要となる。これらの平衡定数は、pH調整を行った際に添加したHCl, NaOH量と最終的に安定したpHから固相へのH⁺吸着量を計算し、H⁺吸着量とpHの関係からフィッティングによって求めた。各固相とH⁺吸着量との関係について実験値と計算値を比較した図を図4.4.1~4.4.3に、得られた値を表4.4.1に示す。なお固相の表面積はN₂BET法によって測定した。

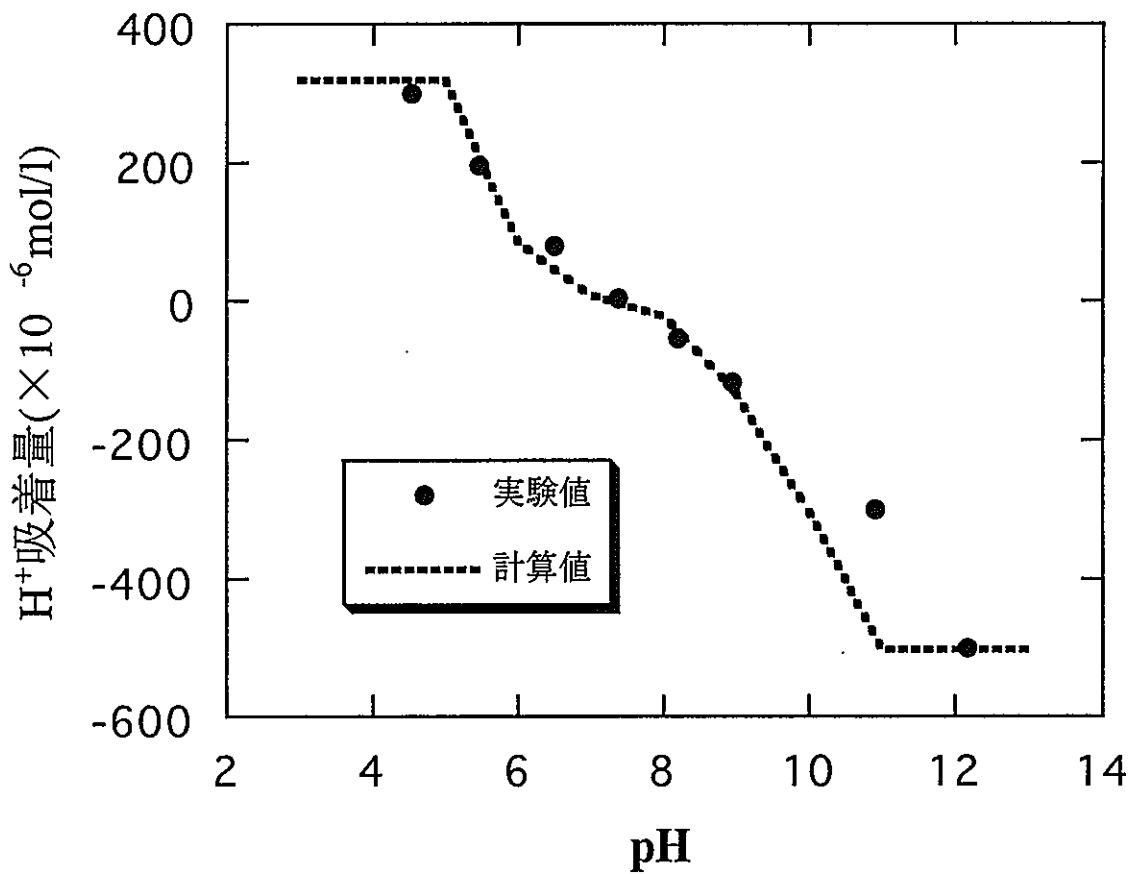
表4.4.1 各固相の表面特性値

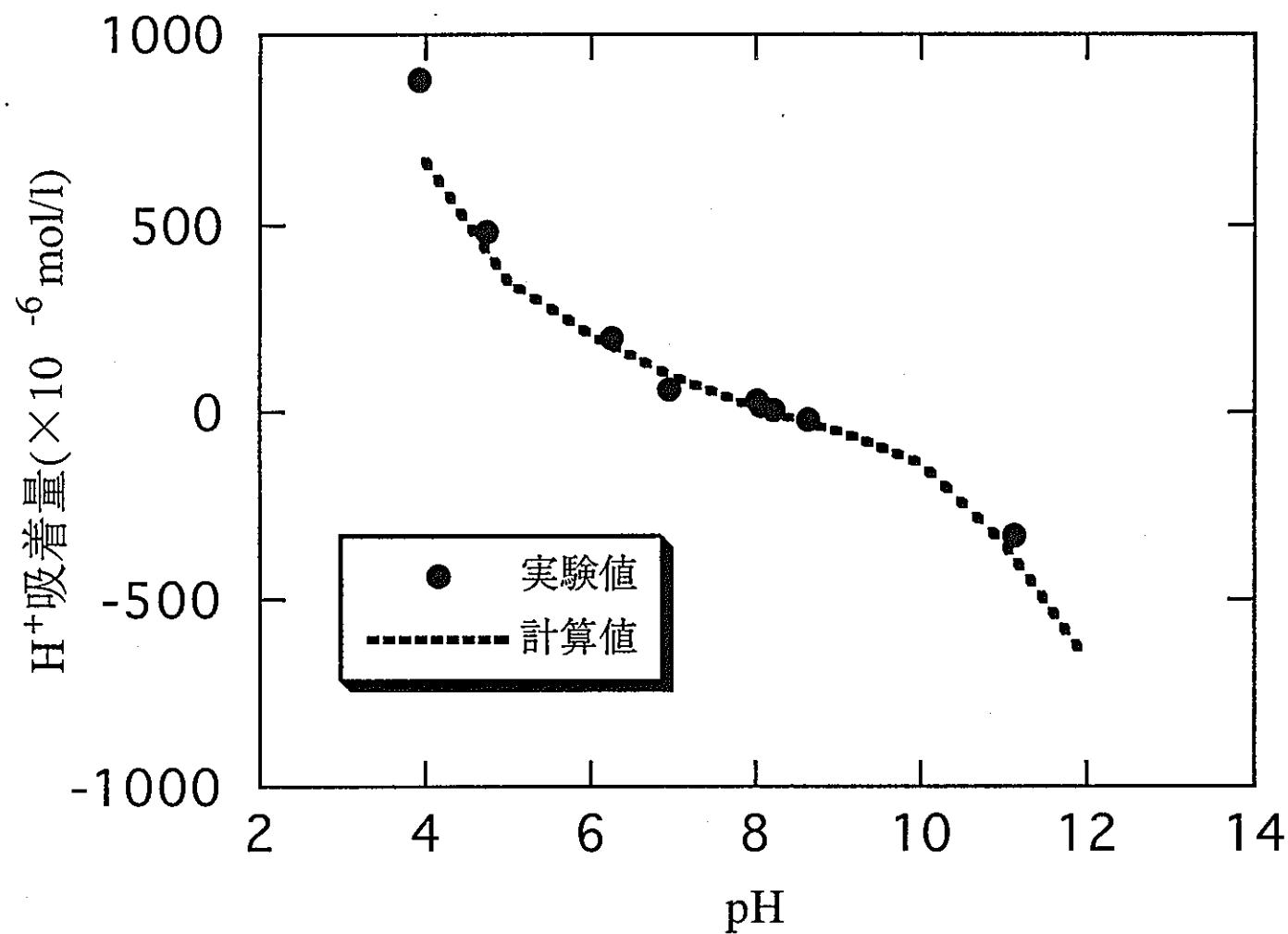
	反応式	α -FeOOH	Al(OH) ₃	黒雲母
$\log K_H$	$SOH + H^+ \rightleftharpoons SOH_2^+$	3.4	4.2	10.7
$\log K_{OH}$	$SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+$	-11.0	-10.6	-5.7
$\log K_{Na}$	$SOH + Na^+ \rightleftharpoons SONa + H^+$	-6.2	-6.2	-13.3
$\log K_{Cl}$	$SOH + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons SOH_2Cl$	9.0	8.4	8.1
サイト濃度(mol/l)		3×10^{-4}	4×10^{-4}	5×10^{-4}
表面積(m ² /g)		9	23	10

4.4.2 SeとFeOH基との平衡定数

Seは本実験条件ではHSeO₃⁻とSeO₃²⁻が支配的であると考えられるが、SeO₃²⁻は低pH側でも存在し、さらに電荷が大きく、HSeO₃⁻よりも吸着しやすいと考えられることから、本研究では主にSeO₃²⁻が吸着すると仮定した。SeO₃²⁻と表面SOH₂⁺との平衡定数は、 α -FeOOHへのSeO₃²⁻の吸着試験結果よりフィッティングによって求めた。吸着実験結果とフィッティングによる計算結果を図4.4.4に示す。黒雲母とSeO₃²⁻との平衡定数は、Seが黒雲母中のFeに吸着すると仮定したため、 α -FeOOHの値を代用した。また、同様の手法を用いてAl(OH)₃についての平衡定数を算出した。得られた平衡定数を表4.4.2に示す。

図4.4.1 $\alpha\text{-FeOOH}$ に対する H^+ の吸着量

図4.4.2 $\text{Al}(\text{OH})_3$ に対する H^+ の吸着量

図4.4.3 黒雲母に対する H^+ の吸着量

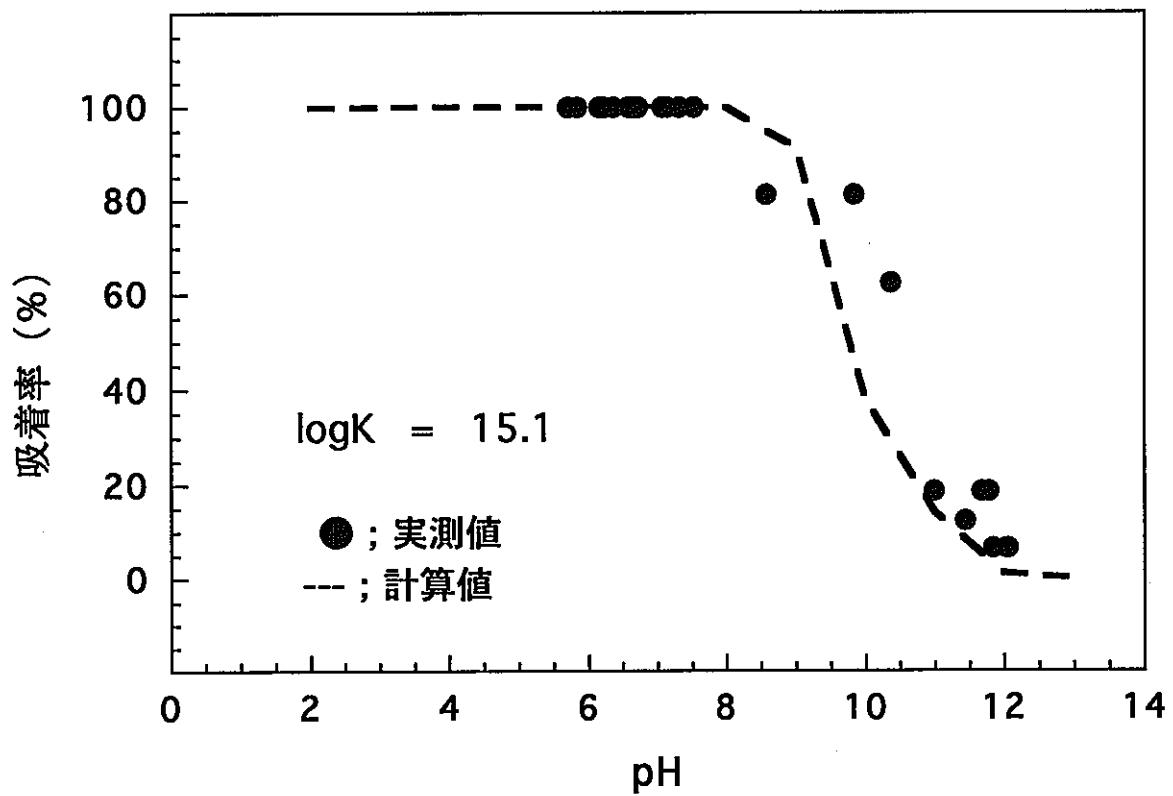


図4.4.4 Seの α -FeOHに対する吸着実験結果の表面錯体モデルによるフィッティング

表4.4.2 SeO_3^{2-} と表面吸着サイト(SOH_2^+)との平衡定数

反応式	$\log K$
$\text{SOH} + \text{H}^+ + \text{SeO}_3^{2-} = \text{SOH}_2\text{SeO}_3^-$	
FeOH基 (α -FeOOH、黒雲母)	15.1
AlOH基 (Al(OH)_3)	15.3

4.5 HYDRAQLを用いた解析

上記のパラメーターを用いて、岩石及び鉱物への SeO_3^{2-} の吸着挙動をHYDRAQLを用いて解析した。HYDRAQL(Papelis et. al. 1988)は表面錯体モデルに基づいて核種の固相表面への吸着挙動を解析するためのコードであり、他の地球化学反応を平衡論で扱うコード(PHREEQE等)とは異なり、固相表面の元素の活量をバルクの活量から補正する項(ボルツマン項)も、他の化学種と同等に反応式に組み込まれる。

$$K_{\text{OH}} = \frac{[\text{SO}^-][\text{H}_b^+]}{[\text{SOH}]} \exp\left(\frac{-F\psi_s}{RT}\right) \quad (4.5.1)$$

一例を挙げると、4.5.1式のような反応式の場合、HYDRAQLでは4.5.2式のように考える。



HYDRAQLではこのボルツマン項を平衡計算の変数としてあつかい、繰り返し計算によって値を求める。これらの計算により、表面電位が得られる。

HYDRAQLでは固相側のインプット情報として表面吸着が起きる面の表面積(m^2/l)と吸着質の濃度(単位体積当たりの吸着サイトの量(mol/l))、拡散層モデル以外のモデルでは各相の静電容量(F/m^2)が必要となる。また、固相と液相との相互作用では、4.2.4式、4.2.5式の H^+ の吸脱着にかかる平衡定数、液相中に含まれる電解質イオンおよび吸着する核種と固相との平衡定数が必要となる。

5.結果および考察

Seの岩石および鉱物への吸着挙動について表面錯体モデルによる解析を行った結果を以下に述べる。

5.1 α -FeOOHの表面特性値を用いた解析

α -FeOOH、黄鉄鉱、ベントナイトへの SeO_3^{2-} の吸着挙動について表面錯体モデルによる解析を行った結果を図5.1.1に示す。これらの結果から、黄鉄鉱はその吸着サイトすべてが α -FeOOHで被覆されたモデルで実験値を説明できることが分かった。また、ベントナイトについてもベントナイト中に1%含有する黄鉄鉱へ吸着するモデルで実験値を説明できることができた。

凝灰岩への SeO_3^{2-} の吸着挙動について表面錯体モデルによる解析を行った結果を図5.1.2に示す。これらの結果から凝灰岩への強い吸着性は、黄鉄鉱の表面特性値だけでは説明できないことが分かった。また、高pH領域でSeを吸着した原因については、凝灰岩に含まれる炭質物の影響ではないかと考えられる。

5.2 $Al(OH)_3$ の表面特性値を用いた解析

$Al(OH)_3$ への SeO_3^{2-} の吸着挙動について表面錯体モデルによる解析を行った結果を図5.2.1に示す。これらの結果から、 $Al(OH)_3$ は $Al(OH)_3$ の表面特性値および $Al(OH)_3$ で得られた SeO_3^{2-} との表面吸着サイト(SOH_2^+)との平衡定数を用いて実験値をよく説明できることが分かった。

5.3 黒雲母の表面特性値を用いた解析

黒雲母への SeO_3^{2-} の吸着挙動について表面錯体モデルによる解析を行った結果を図5.3.1に示す。これらの結果から、黒雲母では黒雲母の表面特性値および α -FeOOHで得られた SeO_3^{2-} との表面吸着サイト(SOH_2^+)との平衡定数を用いることによって、実験値を説明できることができた。また、解析結果から、黒雲母表面にFeOH基が50~60%存在することが推定できた。また、緑泥石についても黒雲母と結晶構造が類似しているため、同様のモデルで解析を行った結果を図5.3.2に示す。これらの結果から、緑泥石の表面に70%程度FeOH基の被覆率があれば実験値を説明できることができた。黒雲母の K_H が α -FeOOH、 $Al(OH)_3$ で得られた値と大きく異なった点は、黒雲母、緑泥石のような鉄を含んだケイ酸塩鉱物は、金属酸化物とは異なり、pHが零電荷点より低くなってしまって共存物のSiOH基の影響を受け、 SOH_2^+ サイトができにくくなつたためではないかと考えられる。花崗閃緑岩への SeO_3^{2-} の吸着挙動について表面錯体モデルによる解析を行った結果を図5.3.3に示す。これらの結果から、花崗閃緑岩中に4.2%黒雲母が含まれていても、 SeO_3^{2-} はほとんど吸着されないことが分かった。

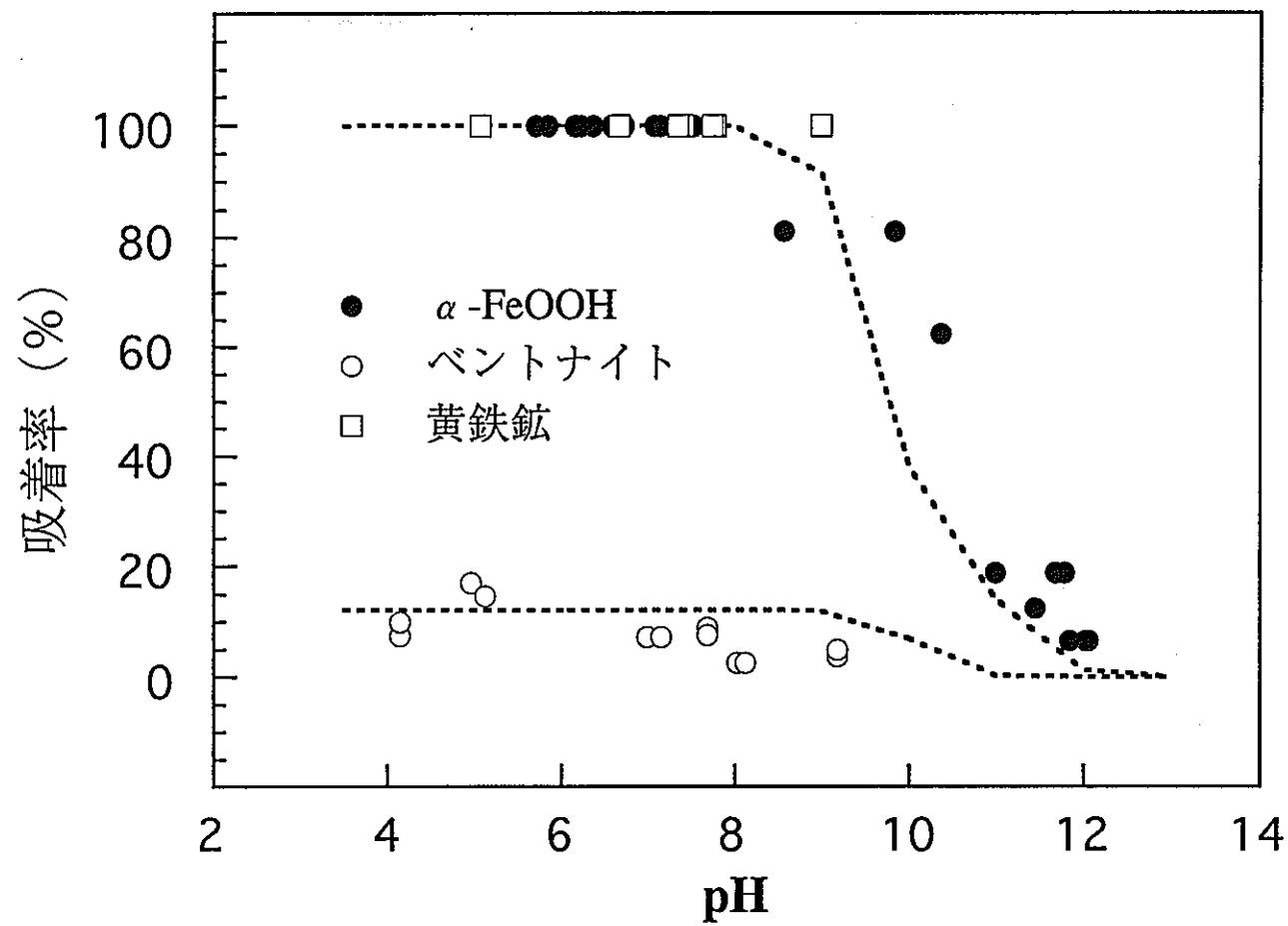


図5.1.1 Seの α -FeOOH、黄鉄鉱、ベントナイトへの吸着実験と
表面錯体モデルによる解析結果

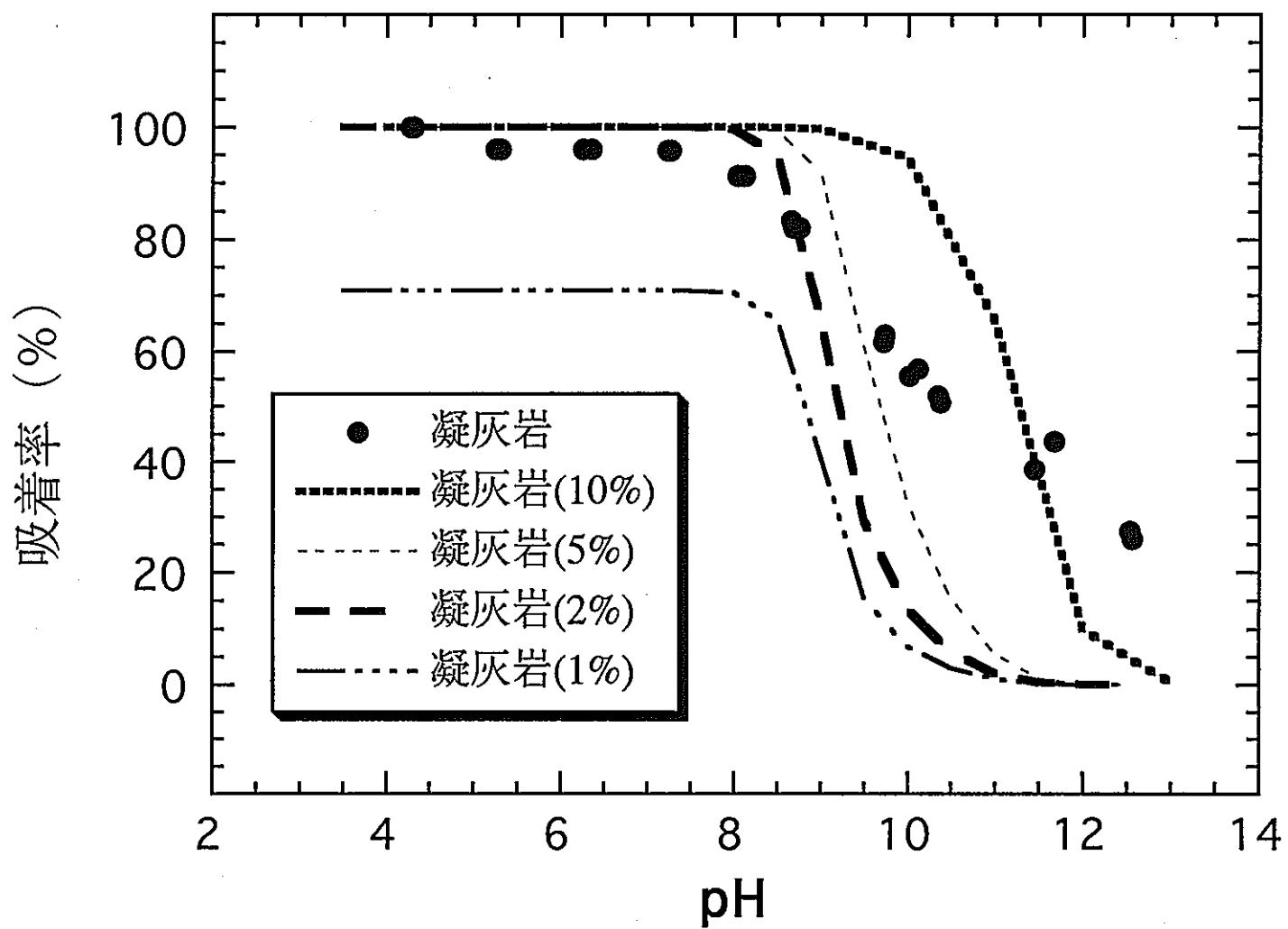


図5.1.2 表面錯体モデルによるSeの凝灰岩への吸着率
解析結果 (FeOOH基の被覆率を変化させて解析)

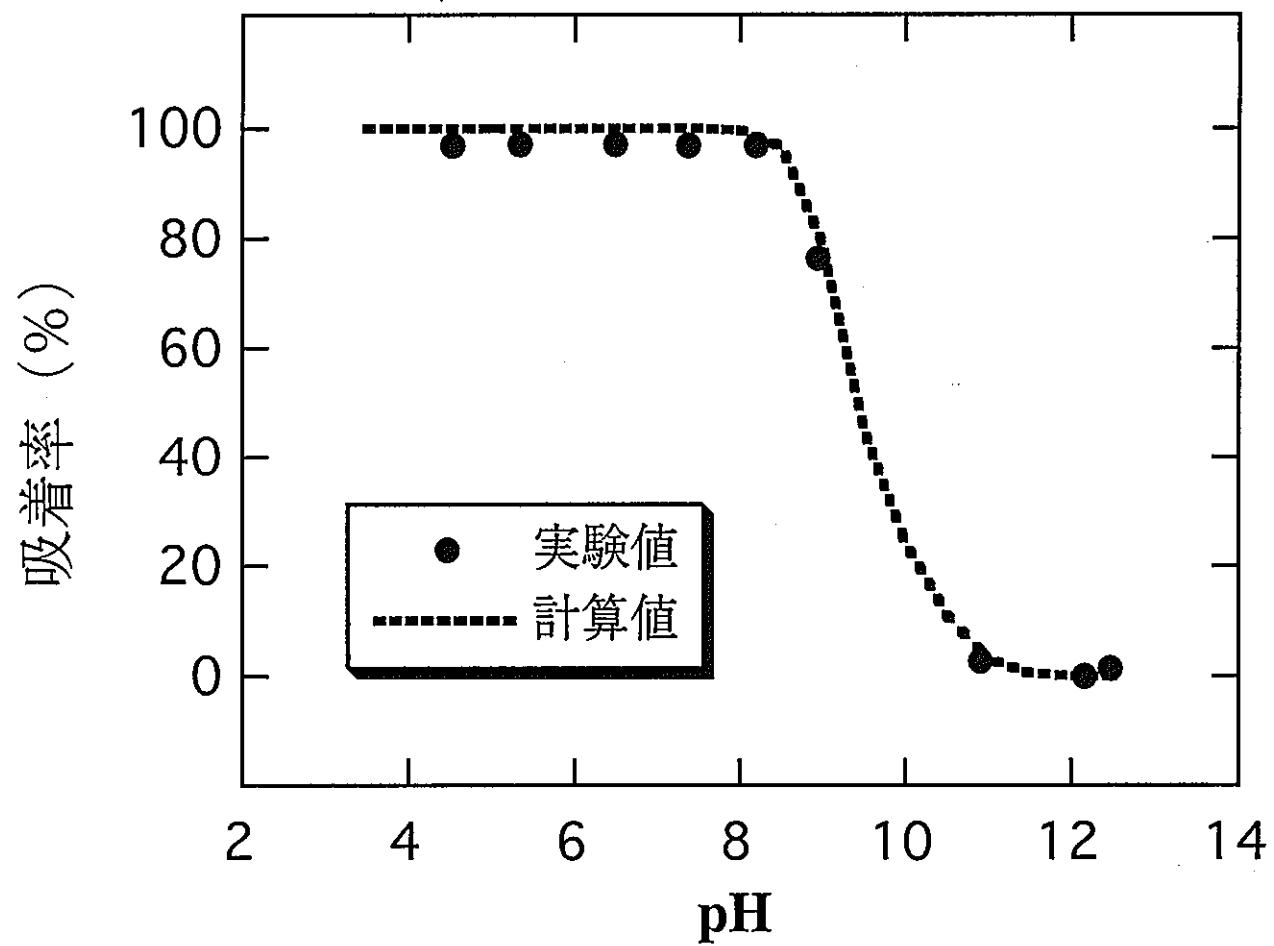


図5.2.1 表面錯体モデルによるSeの $\text{Al}(\text{OH})_3$ への吸着解析結果

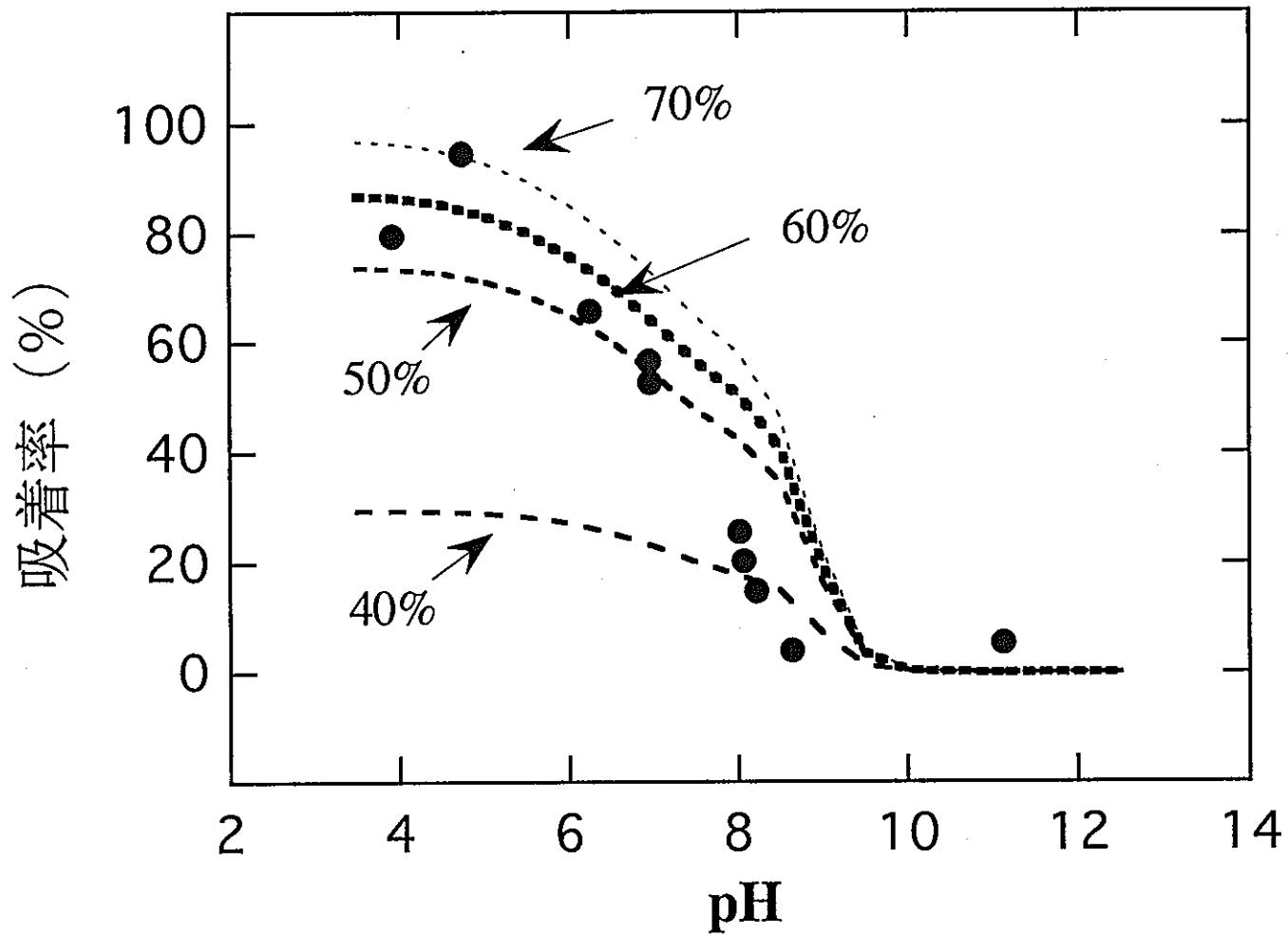


図5.3.1 表面錯体モデルによるSeの黒雲母への吸着解析結果
(FeOOH基の被覆率を40%～70%に変化させて解析)

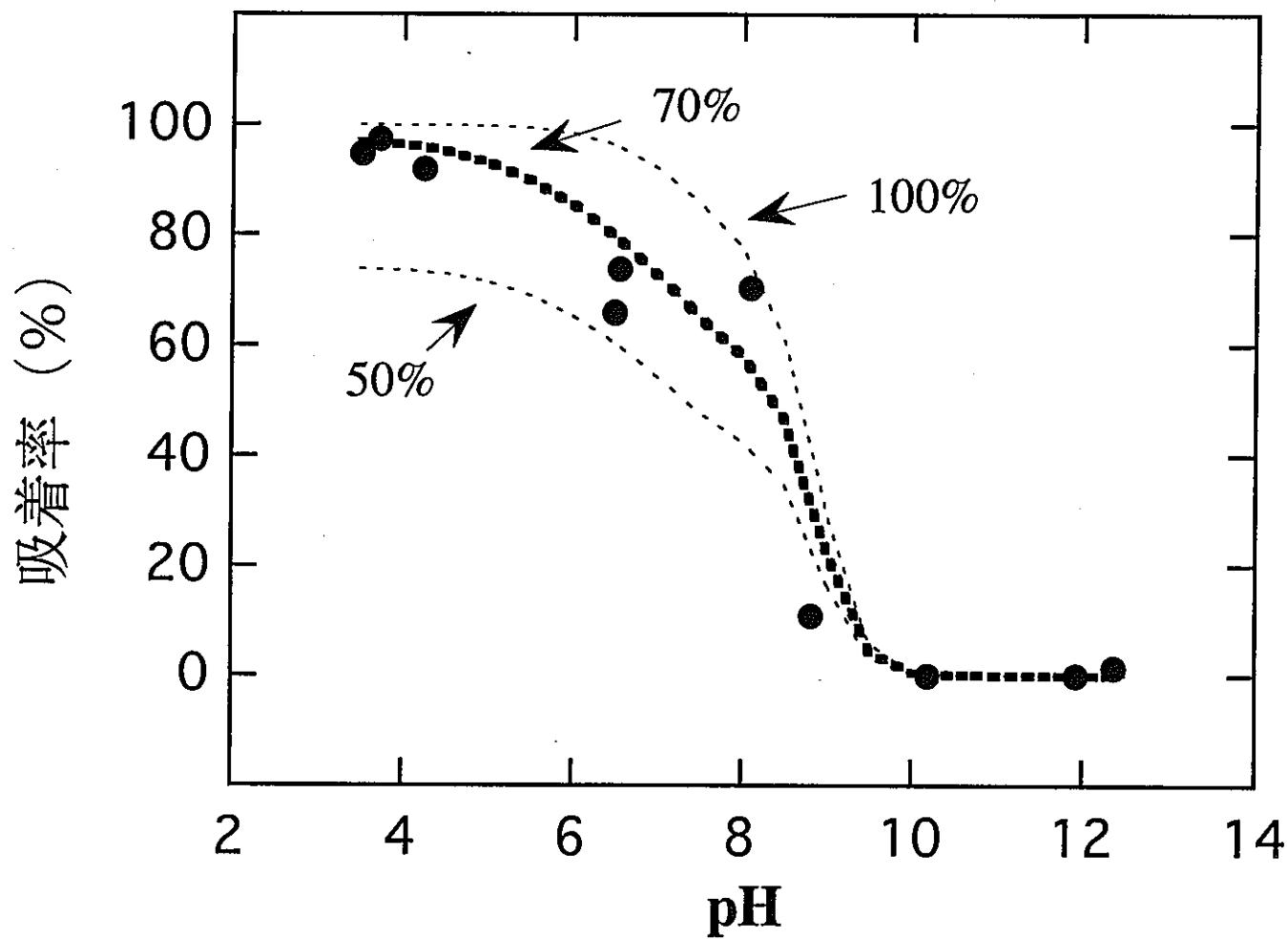


図5.3.2 表面錯体モデルによるSeの緑泥石への吸着解析
(FeOH基の被覆率を50%~100%に変化させて解析)

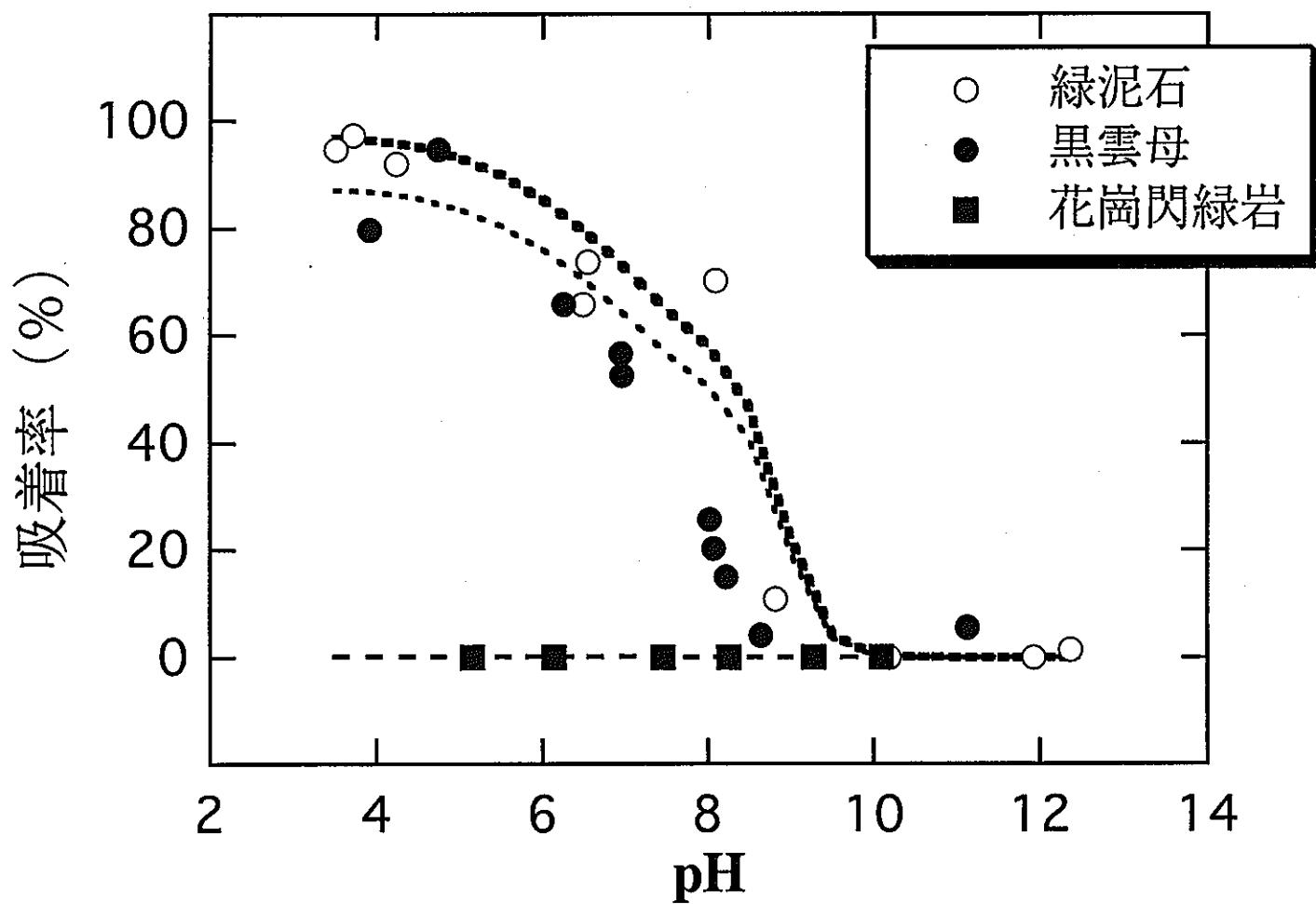


図5.3.3 Seの黒雲母・緑泥石・花崗岩への吸着実験と
表面錯体モデルによる解析結果

6.まとめ

本研究の結果をまとめると、以下のようになる。

- (1) Seの岩石および鉱物への吸着係数のpH依存性を測定した結果、Seはベントナイト、花崗閃緑岩、モンモリロナイト、アルバイト、カリウム長石にはほとんど吸着せず、黒雲母、緑泥石、黄鉄鉱、 Al(OH)_3 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ にはpH<8で高い吸着性が確認された。これらの挙動は固相の零電荷点と関係があり、零電荷点の低い鉱物へはSeはほとんど吸着しないことが分かった。
- (2) 黄鉄鉱の表面をX線高電子分光分析(ESCA)で測定した結果、黄鉄鉱の表面には鉄の酸化物、水酸化物、水和物のいずれかが生成していることが確認された。これはオージェ電子分光分析(ARG)でも示唆された。黒雲母、長石についても表面についてオージェ電子分光分析で測定した結果、黒雲母、長石の表面にはFe、Alが確認できた。ベントナイトのゼータ電位を流動電位法によって測定した結果、ベントナイト表面は本実験領域内では負に帯電していることが確認された。
- (3) $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 Al(OH)_3 、黒雲母の表面特性値である K_{H} 、 K_{OH} 、 K_{Na} 、 K_{Cl} 、サイト濃度について、酸塩基添加量とpHの関係から得ることができた。
- (4) 表面錯体モデルを用いて岩石及び鉱物の吸着挙動を解析した結果、黄鉄鉱については変質層を形成する $\alpha\text{-FeOOH}$ を吸着媒体と考え、ベントナイト、凝灰岩については構成鉱物である黄鉄鉱を吸着媒体と仮定し、花崗閃緑岩、緑泥石は黒雲母を吸着媒体と仮定したモデルを用いた解析で実験値をよく説明しうることが分かった。 Al(OH)_3 についても表面錯体モデルを用いた解析で実験値を説明できることが分かった。これらの結果から、FeOH基とAlOH基は SeO_3^{2-} については有効な吸着サイトであることが分かった。しかし、SiOH基には SeO_3^{2-} は吸着サイトとして寄与しないことが分かった。

今後は、圧縮ベントナイトおよび岩体中のSeの拡散試験を行い、圧密状態下での表面錯体モデルの適用性について検討していく予定である。

7 謝辞

本実験を行うにあたり、動燃事業団・東海事業所・地層処分開発室のWang Chengzu氏（現Beijing Institute of Nuclear Engineering）および八重樫毅彦氏には一部の実験を行っていただいた。また、動燃事業団・東海事業所・再処理技術開発部プロセス分析開発室の近藤吉隆氏にはSeの分析を行っていただいた。改めて御礼申し上げます。

参考文献

- Bradbury, M.H. and Baeyens, B., (1992), A Mechanistic Approach to the Generation of Sorption Databases, Radionuclide Sorption from the Safety Evaluation Perspective, Proceedings of NEA Workshop .
- Cross, J. E., Ewart, F.T. and Tweed, C.J., (1987), Thermochemical Modeling with Application to Nuclear Waste Processing and Disposal, AERE-R12324.
- Davis, J.A., James, R.O. and Leckie, J.O., (1978), Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. I. Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes, *J. Collid. Interface Sci.*, 63, pp.480-499.
- Davis, J.A. and Leckie, J.O., (1978b), Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. II. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorption of Metal Ions, *J. Collid. Interface Sci.*, 67, pp.90-107.
- Davis, J.A. and Leckie, J.O., (1980), Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. III. Adsorption of Anions, *J. Collid. Interface Sci.*, 74, pp.32-43.
- Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M.(1990), Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide, Wiley- Interscience, New York.
- Hayes, K.F. and Leckie, J.O.(1987), Modeling Ionic Strength Effects on Cation Adsorption at Hydrous Oxide/Solution Interfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, 115, pp.564-572.
- Hayes, K.F. Roe, A. L., Broun, G.E., Hodgson, K.O., Leckie, J.O. and Parks, G.A.(1987), In-Situ X-ray Adsorption Study of Surface Complexes: Selenium Oxyanions on α -FeOOH, *Science*, 238, pp.783-786.
- Hayes, K.F. Papelis, C. and Leckie, J.O.(1988), Modeling Ionic Strength Effects on Anion Adsorption at Hydrous Oxide/Solution Interfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, 125, pp.717-726.
- Lion, L.W., Altmann, R.S. and Leckie, J.O. (1982), Trace-metal Adsorption Characteristics of Estuarine Particulate Matter: Evaluation of Contributions of Fe/Mn Oxide and Organic Surface Coating, *Environ. Sci. Technol.*, 16, pp.660-666.
- Kent, D.B., Tripathy, V.S., Ball, N.S. and Leckie, J.O., (1986), Surface Complexation Modeling of Radionuclide Adsorption in Sub-surface Environments, TR-294, Dept. of Civil Engineering, Stanford University.
- Papelis, C., Hayes, K.F. and Leckie, J.O., (1988), HYDRAQL: A Program for the Computation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Batch Systems Including Surface-Complexation Modeling of Ion Adsorption at the Oxide/Solution Interface, Technical Report No.306(Environmental Engineering and Science, Department of Civil Engineering, Stanford University, CA) .
- Parkurst, D.L., Thorstenson, D.C. and Plummer, L.N., (1980), PHREEQE-A Computer Program for Geochemical Calculations, U.S.Geological Survey, Walter-Resources Investigations 80-96.

白水晴雄(1988)、粘土鉱物学 -粘土鉱物科学の基礎-、朝倉書店

Ticknor, K.V., Harris, D.R. and Vandergraaf, T.T. (1988), Sorption/Desorption Studies of Selenium on Fracture-filling Minerals under Aerobic and Anaerobic Conditions. AECL TR-453.

Yates, D.A., Levine, S. and Healy, T.W., (1974), Site-binding Model of the Electrical Double Layer at the Oxide/Water Interface, J. Chem. Soc. Farad. Trans., I70, pp.1807-1818.