

高レベル廃棄物地層処分システムの性能 評価のためのNiに関する熱力学データ整備

1996年9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 Tokai 4-33, Muramatsu,
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation) 1996

高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価のための
Niに関する熱力学データ整備

Developments of Thermodynamic Database of Ni for Performance Assessment
of Geological Disposal System of High Level Radioactive Waste

報告者：澁谷 早苗*

要旨

高レベル廃棄物地層処分研究の第二次取りまとめに向けて、その基礎データとしてより信頼性の高い、充実した熱力学データ（以下、PNC-TDBという）が必要とされている。本研究では、Niの熱力学データについて、性能評価の観点から検討・見直しを行ったので、結果を報告する。

まず、既存PNC-TDB及びそれ以外のデータベースのNiに関する熱力学データの出典を調査したが、①原典まで辿れなかった、②試験条件や溶解度評価モデルが不適切であった等、どれも信頼性が十分に確認できなかった。

熱力学データベースの妥当性を確認するために、ベントナイト共存系におけるNiの過飽和側からの溶解度確認試験結果との比較を行ったところ、妥当と考えられるNi(OH)₂(s)の加水分解定数と水溶性化学種のデータセットを選定することができた。

Ni(OH)₂(s)以外の化合物については、NAGRAの選定したデータベースに記されているもののうち、難溶性と考えられるもののデータを採用した。

*: 動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

目次

1.はじめに	1
2.Niに関する熱力学データ収集	1
2.1 Baes&Mesmer(1976)	1
2.2 NBS table	1
2.3 NAGRA-TDB	1
2.4 HATCHES ver.8	2
2.5 Tremaine&Leblanc(1980)	2
3.熱力学データの妥当性確認	2
3.1 Ni溶解度測定試験条件	2
3.2 測定結果及び熱力学データの妥当性評価	2
3.2.1 PNC-TDBの水溶性化学種データセットを用いた溶解度計算値との比較	2
3.2.2 NAGRA-TDBの水溶性化学種データセットを用いた溶解度計算値との比較	3
3.2.3 Tremaine&Leblanc(1980)+NAGRA-TDBの水溶性化学種データセットを用いた溶解度計算値との比較	3
3.2.4 Tremaine&Leblanc(1980)+PNC-TDBの水溶性化学種データセットを用いた溶解度計算値との比較	3
3.2.5 HATCHES ver.8を用いた溶解度計算値との比較	3
3.3 考察	3
4.Niに関する熱力学データ選定	4
4.1 SPECIES (水溶性化学種)	4
4.2 MINERALS (化合物)	4
4.2.1 Ni(OH) ₂ (s)	4
4.2.2 NiO(cr)	4
4.2.3 NiS(millerite)	4
4.2.4 Ni ₃ S ₂ (heazlewoodite)	5
4.2.5 NiCO ₃ (s)	5

4.2.6 Niハロゲン化物,硫酸塩及び硝酸塩	5
4.2.7 Ni ₃ (PO ₄) ₂ (cr)	5
4.2.8 Ni ₂ P ₂ O ₇ (cr)	5
4.2.9 Ni ₂ SiO ₄ (olivine),Ni ₂ SiO ₄ (spinel)	5
4.2.10 NiSiO ₃ (cr)	6
5.結論	6
6.謝辞	6
参考文献	6

図表目次

表1 ベントナイト(クニゲルV1)共存系における過飽和側からのNi溶解度測定条件	8
表2 溶解度計算で用いたNi(OH) ₂ (s)の加水分解定数	9
表3 溶解度計算で用いた水溶性化学種のデータセット	9
表4 選定された水溶性化学種の生成定数データセット	10
表5 選定されたNi化合物の加水分解定数データセット	10
図1 PNC-TDBの水溶性化学種データセットを用いた溶解度計算値との比較	11
図2 NAGRA-TDBの水溶性化学種データセットを用いた溶解度計算値との比較	12
図3 Tremaine&Leblanc(1980)+NAGRA-TDBの水溶性化学種データセットを用いた溶解度計算値との比較	13
図4 Tremaine&Leblanc(1980)+PNC-TDBの水溶性化学種データセットを用いた溶解度計算値との比較	14
図5 HATCHES ver.8を用いた溶解度計算値との比較	15

高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価のための Niに関する熱力学データ整備

1. はじめに

高レベル廃棄物地層処分研究の第二次取りまとめに向けて、その基礎データとしてより信頼性の高い、充実した熱力学データが必要とされている。そこで、H-3レポート(動燃事業団,1992)以降使用してきた熱力学データベース(PNC-TDB: PNCのThermodynamic Database)(油井ら,1992等)の見直し整備・更新プロジェクトを進めている。

PNC-TDBにおけるNiに関する熱力学データの出典は、全てHarwell R12324(Cross et al,1987)である。H3レポート編集当時、Niは重要度の低い元素であったので、その溶解度・熱力学データはあまり着目されていなかった。しかし、廃棄物中に含まれる放射化生成物である放射性のNiの量が正確に把握できないため性能評価上の重要度が増してきたこと、また、NAGRAからNiに関する熱力学データセットが報告されたこと、TDBに含まれていない熱力学データ報告例があることから、Niに関する熱力学データについて整備することとした。

本報告書では、Niの熱力学データについて、性能評価の観点から検討・見直しを行ったので、結果を報告する。

2. Niに関する熱力学データ収集

Niについての熱力学データを調査したところ、Baes&Mesmer(1976)、NBS table(Wagman et al.,1982)、NAGRA Technical Report NTB 88-28(以下NAGRA-TDBという)(Baeyens &McKinley, 1989)で熱力学データ収集・整備を行っていることが確認された。また、HATCHES ver.8では、セメント浸出液中におけるNiの溶解度測定の結果を考慮して、現実的なNiの熱力学データセットを整備している。以下にそれぞれについて記す。

2.1 Baes&Mesmer(1976)

Baes&Mesmer(1976)は溶液化学のテキストでヒドロキシ錯体のデータが記載されている。しかし、これらは非常に古い報告値であり、原典を調査すると、イオン強度補正をしていないこと、雰囲気コントロールをしていないこと等、信頼性の低いデータである。さらに、平衡定数として下限値や概略値がしめされており、正確な値が得られていないのが実情であった。これらの値は、PNC-TDBとほぼ同じのものであり、R12324の原典である。よって、ヒドロキシ錯体のデータについては検討が必要である。

2.2 NBS table

NBS tableには多数の熱力学データが収められている。それぞれの値の出典については示されていないが、一般的にデータ間の整合性が取れていて良いデータベースと評価されている。

2.3 NAGRA-TDB

NAGRA-TDBは、Pd,Ni,Seに関する熱力学データ整備報告書であって、数多くの水溶性化学種・化合物についてのデータの収集・選定を行っている。Niのヒドロキシ錯体に関しては、Baes&Mesmer(1976)を引用している。これらデータは、データコンパイルの際にそれぞれの計算において別々のNi²⁺や配位子の ΔG_f^0 値が用いられており、データベース内の整合性が取れていないことが判明した。

2.4 HATCHES ver.8

HATCHES ver.8はHarwell R12324を更新したものであり、廃棄物処理・処分のための熱力学データベースであり、NAGRA-TDBを多く引用している。有機錯体生成定数データも多く含まれている。Ni水酸化物の加水分解定数は、セメント浸出液中の溶解度測定の結果(Pilkington,1990)から他データベースとは異なる値が選定されている。ただしこのときの溶解度評価モデルでは、様々なイオンが含まれているはずのセメント浸出液を用いているにも関わらず、水溶性化学種を主要なヒドロキシ錯体に限定して解析を行い、Ni(OH)₂(s)の加水分解定数を与えている。

2.5 Tremaine&Leblanc(1980)

以上のデータベースに含まれない報告の中に、Tremaine&Leblanc(1980)の溶解度測定から求められたNiO,Ni, β-Ni(OH)₂の加水分解定数及びヒドロキシ錯体の生成定数があった。試験条件は高温でフィルター目開きは0.2μm粒径のチタンペーストと大きいのが、雰囲気制御や固相確認がなされていること、解析手法(イオン強度補正, 熱力学計算)が妥当であることから、信頼できるデータである。

3. 熱力学データの妥当性確認

3.1 Ni溶解度測定試験条件

既存のNiの熱力学データの妥当性を確認するために、大気中においてベントナイト共存液中でのNiの溶解度を過飽和側から測定した。ベントナイト-蒸留水共存液の液固比は100ml/gであった。HClもしくはNaOHでpHを調整したベントナイト蒸留水共存液にNiCl₂水溶液を添加し、再度pHを調整した。25±0.1℃に設定した恒温槽中で所定期間静置、pH測定の後、遠心分離を行い、0.45μmのメンブランフィルター及び分画分子量10,000の限外ろ過フィルターで固液分離を行った。試験期間を通して温度は25±0.5℃に保たれた。それぞれのフィルターでのろ液については、誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP)もしくは誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を用いてNi濃度を測定した。また、分光光度計(AAS)、ICP、イオンクロマトグラフ(IC)、全有機体分析計(TOC)を用いて共存イオンであるNa,K,Ca,Mg,Si,Fe,Cl⁻,NO₃⁻,SO₄²⁻,HCO₃⁻の定量を行った。固液分離後の固相についてはX線回折分析装置(XRD)による同定を試みたが、多量のベントナイト粒子の存在によりスペクトルの解析は困難であった。そこで、別途固液分離したベントナイト浸漬液を用いて同様のNi溶解度測定試験を行い、固相を同定した。試験条件を表1に示す。

3.2 測定結果及び熱力学データの妥当性評価

試験後の固相はNi(OH)₂(cr)であった。しかし、水溶液中にあるときの固相の表面は水和していると考えられることから、Ni(OH)₂(s)と表記する。液相中のNi濃度は、1~7か月間の浸漬期間によるばらつきが少ないことから、ほぼ平衡に達しているものと考えられた。この溶解度実測値と熱力学データから計算される溶解度との比較を行うことにより、熱力学データベースの妥当性を確認するものとする。溶解度計算に用いたNi(OH)₂(s)の加水分解定数を表2に、水溶性化学種のデータセットを表3に示した。溶解度計算では、地球化学計算コードPHREEQE(Parkhurst et al.,1980)を用いた。

3.2.1 PNC-TDBの水溶性化学種データセットを用いた溶解度計算値との比較

この計算では、Niの水溶性化学種のデータセットはPNC-TDB、Ni(OH)₂(s)の加水分解定数についてはPNC-TDBのlog K=10.8とNAGRA-TDBのlog K=12.73の二種類を用いた。NAGRA-TDBのNi(OH)₂(s)の加水分解定数の出典はNBS tableであり、原典や試験条件までは遡ることができなかったが、信頼性は高いと考えられる。実測値との比較結果を図1に示す。PNC-TDBは水溶性化学種の種類が比較的少ないが、計算された溶解度は実測値とほぼ一致した。Ni(OH)₂(s)の加水分解定数をlog K=12.73としたほうが実測値よりもやや保守的な溶解度を与えた。支配的となる水溶性化学種はpH10以下ではNi²⁺で、高pH側でNi(OH)₃⁻となった。硫酸錯体や重合体の寄与は小さかった。

3.2.2 NAGRA-TDBの水溶性化学種データセットを用いた溶解度計算値との比較

この計算では、水溶性化学種のデータセットはNAGRA-TDB、 $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ の加水分解定数については $\log K=10.8$ (PNC-TDB)と $\log K=12.73$ (NAGRA-TDB)の二種類を用いた。実測値との比較結果を図2に示す。pH8～11における溶解度計算値の盛り上がりは $\text{NiCO}_3(\text{aq})$ 生成のためである。pH8～11で支配的となるのはこの $\text{NiCO}_3(\text{aq})$ で、pH12以上では $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ である。全pH領域にわたって $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ や重合体の寄与は少なかった。

3.2.3 Tremaine&Leblanc(1980)+NAGRA-TDBの水溶性化学種データセットを用いた溶解度計算値との比較

この計算では、水溶性化学種のデータセットはTremaine(1)、 $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ の加水分解定数については $\log K=10.8$ (PNC-TDB)と $\log K=12.73$ (NAGRA-TDB)の二種類を用いた。実測値との比較結果を図3に示す。これもNAGRA-TDBのデータセットを用いた場合と同じく、pH8～10において $\text{NiCO}_3(\text{aq})$ 生成による溶解度計算値の盛り上がりが見られた。高pH側でNAGRA-TDBの場合よりも2～3桁溶解度が高くなった。これは $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ の寄与がより低いpHから支配的になるためである。

3.2.4 Tremaine&Leblanc(1980)+PNC-TDBの水溶性化学種データセットを用いた溶解度計算値との比較

この計算では、水溶性化学種のデータセットはTremaine(2)、 $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ の加水分解定数については $\log K=10.8$ (PNC-TDB)と $\log K=12.73$ (NAGRA-TDB)の二種類を用いた。実測値との比較結果を図4に示す。炭酸錯体のデータが含まれていないために溶解度の盛り上がりは見られない。しかし、 $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ の寄与が大きいため実測値とはかけ離れた結果となった。

3.2.5 HATCHES ver.8を用いた溶解度計算値との比較

この計算では、HATCHES ver.8から有機錯体のデータを除いた水溶性化学種データセットもしくは、さらに炭酸錯体、 $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{aq})$ のデータを除いた水溶性化学種データセットと、 $\log K=11.5$ に固定された $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の加水分解定数を用いた。実測値との比較結果を図5に示す。炭酸の寄与を考慮すると実測値から外れる結果となった。炭酸のデータを外して計算した結果は、ほぼ実測値と一致した。高pH側の溶解度の立ち上がりは見られず、pH8以上での支配化学種は NiOH^+ と $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{aq})$ となった。

3.3 考察

以上5つの中で実測値と良く一致したのは、PNC-TDB水溶性化学種データセットを用いた場合と炭酸データなしのHATCHES ver.8を用いた場合である。PNC-TDBの中では、 $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ の加水分解定数を $\log K=12.73$ とした場合の溶解度計算値が、溶解度曲線の傾向が一致し実測値よりもやや保守的な溶解度を与えるため、もっとも妥当と考えられた。HATCHES ver.8では、炭酸の寄与を考慮しなかった計算値は5つの中で最も良く実測値と一致した。以上の結果から、この系の溶解度が解析に用いたヒドロキシ錯体と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の加水分解反応に支配されていることが推察される。また、炭酸錯体の影響による実測値との不一致は、炭酸錯体のデータ信頼性を疑わしめるものである。地層処分の溶解度評価のための熱力学整備においては、溶解度評価に影響を及ぼさない水溶性化学種のデータや信頼性の確認できないデータは記載するべきではない。

よって、少なくとも本ベントナイト共存液系においては、溶解度制限固相 $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ の加水分解定数として $\log K=12.73$ 及び水溶性化学種データセットとして既存PNC-TDBを用いることが妥当である。

4. Niに関する熱力学データ選定

4.1 SPECIES (水溶性化学種)

以上の比較検討の結果、PNC-TDBの水溶性化学種のデータセットを用いることが妥当であることが確認された。出典ではこれらの値は下限値や概略値が示されているのみであるが、他に妥当な溶解度を与えるデータが見つからなかったため、更新しないものとする。

選定された水溶性化学種のデータを表4に示す。

4.2 MINERALS(化合物)

化合物については、3章で確認したNi(OH)₂(s)については、NBS tableを出典とするlog K=12.73を用いることにより保守的な溶解度が得られることから、この値に変更する。しかし、他化合物については未検討である。一般的に難溶性とされる化合物の種類として、上記試験で観察されたNi(OH)₂(s)以外にも酸化物、炭酸塩、硫化物、ケイ酸塩などが挙げられる。NAGRA-TDBに記されているデータのうち、難溶性と考えられる化合物について、データベース内でcore data (Silva et al.,1995)との整合性が取れるよう計算しなおした後、PNC-TDBに含めるものとする。計算の際基本となるNi²⁺の標準ギブス自由エネルギー(ΔG_f⁰)は-44.4KJ/molとする。出典の中で解析の際に異なるΔG_f⁰値が用いられている場合は、logKに換算してからデータベースに含めるものとする。以下に個々の化合物について記す。

4.2.1 Ni(OH)₂(s)

3章で妥当性が確認されたので、NBS tableから引用する。NBS tableの中では、Ni²⁺や水の標準ギブス自由エネルギー(ΔG_f⁰)はPNC-TDBとは異なる値が用いられているので、NBS tableの中のデータを用いてNi(OH)₂(s)の加水分解定数を算出した後にPNC-TDBに含めるものとする。

$$\begin{aligned} \text{Ni(OH)}_2(\text{s}) &= \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ \quad \log K = 12.73 \\ \Delta G &= \Delta G_f^0[\text{Ni}^{2+}] + 2 \times \Delta G_f^0[\text{H}_2\text{O}] - 2 \times \Delta G_f^0[\text{H}^+] - \Delta G_f^0[\text{Ni(OH)}_2(\text{s})] \\ &= -45.6 - 2 \times 237.129 - 0 - (-447.2) \\ &= -72.658 \end{aligned}$$

4.2.2 NiO(cr)

NAGRA-TDBのなかでは、NBS tableからの値を引用している。NBS tableの中のデータを用いてNiO(cr)の加水分解定数を算出した後にPNC-TDBに含めるものとする。

$$\begin{aligned} \text{NiO}(\text{cr}) &= \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ \quad \log K = 12.44 \\ \Delta G &= \Delta G_f^0[\text{Ni}^{2+}] + \Delta G_f^0[\text{H}_2\text{O}] - 2 \times \Delta G_f^0[\text{H}^+] - \Delta G_f^0[\text{NiO}(\text{cr})] \\ &= -45.6 - 237.129 - 0 - (-211.7) \\ &= -71.029 \end{aligned}$$

4.2.3 NiS(millerite)

NAGRA-TDBのなかでは、Robie et al.(1978)の値を引用している。NiS(millerite)は比較的易溶性であるが、天然でニッケル鉱床中に確認されているので、PNC-TDBに含めるものとする。Ni²⁺や水の標準ギブス自由エネルギー(ΔG_f⁰)はPNC-TDBとは異なる値が用いられているので、Robie et al.,1978の中のデータを用いてNiS(millerite)の加水分解定数を算出した後にPNC-TDBに含めるものとする。

$$\begin{aligned} \text{NiS}(\text{millerite}) &= \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} - 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \quad \log K = -42.83 \\ \Delta G &= \Delta G_f^0[\text{Ni}^{2+}] + \Delta G_f^0[\text{SO}_4^{2-}] - 4 \times \Delta G_f^0[\text{H}_2\text{O}] + 8 \times \Delta G_f^0[\text{H}^+] + 8 \times \Delta G_f^0[\text{e}^-] \\ &\quad - \Delta G_f^0[\text{NiS}(\text{millerite})] \\ &= -45.6 + (-744.63) - 4 \times (-237.129) + 0 + 0 - (-86.2) \\ &= 244.486 \end{aligned}$$

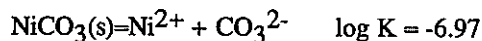
4.2.4 Ni₃S₂(heazlewoodite)

NAGRA-TDBのなかでは、NBS tableの値を引用している。Ni₃S₂(heazlewoodite)は易溶性であるが、天然でニッケル鉱床中に確認されているので、PNC-TDBに含めるものとする。NBS tableの中のデータを用いてNiO(cr)の加水分解定数を算出した後にPNC-TDBに含めるものとする。

$$\begin{aligned} \text{Ni}_3\text{S}_2(\text{heazlewoodite}) &= 3\text{Ni}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} - 8\text{H}_2\text{O} + 16\text{H}^+ + 18\text{e}^- \quad \log K = -82.00 \\ \Delta G &= 3 \times \Delta G_f^0[\text{Ni}^{2+}] + 2 \times \Delta G_f^0[\text{SO}_4^{2-}] - 8 \times \Delta G_f^0[\text{H}_2\text{O}] + 16 \times \Delta G_f^0[\text{H}^+] + 18 \times \Delta G_f^0[\text{e}^-] \\ &\quad - \Delta G_f^0[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{heazlewoodite})] \\ &= 3 \times (-45.6) + 2 \times (-744.63) - 8 \times (-237.129) + 0 + 0 - (-197.1) \\ &= 468.072 \end{aligned}$$

4.2.5 NiCO₃(s)

NAGRA-TDBのなかでは、Naumov et al.(1971)の値を選定しているが、実験手法や解析手法など詳細について不明である。NAGRA-TDBのなかでは、Smith&Martell(1976)のSolubility Productと一致すると書かれていることから、こちらを引用する。



4.2.6 Niハロゲン化物,硫酸塩及び硝酸塩

Cl-,Br-,I-,F-とのハロゲン化物,硫酸塩及び硝酸塩は可溶性であるので、本整備の対象から除外する。

4.2.7 Ni₃(PO₄)₂(cr)

NAGRA-TDBのなかでは、Tardy & Vieillard (1977)からの値を引用しているが実験手法や解析手法など詳細について不明である。独立した値と仮定して、core dataの中のデータを用いてNi₃(PO₄)₂(cr)の加水分解定数を算出した後にPNC-TDBに含めるものとする。

$$\begin{aligned} \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{cr}) &= 3\text{Ni}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \quad \log K = -29.59 \\ \Delta G &= 3 \times \Delta G_f^0[\text{Ni}^{2+}] + 2 \times \Delta G_f^0[\text{PO}_4^{3-}] - \Delta G_f^0[\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{cr})] \\ &= 3 \times (-44.4) + 2 \times (-1025.491) - (-2353.1) \\ &= 168.918 \end{aligned}$$

4.2.8 Ni₂P₂O₇(cr)

NAGRA-TDBのなかでは、NBS tableからの値を引用している。NBS tableの中のデータを用いてNi₂P₂O₇(cr)の加水分解定数を算出した後にPNC-TDBに含めるものとする。

$$\begin{aligned} \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{cr}) &= 2\text{Ni}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \quad \log K = -33.57 \\ \Delta G &= 2 \times \Delta G_f^0[\text{Ni}^{2+}] + 2 \times \Delta G_f^0[\text{PO}_4^{3-}] - \Delta G_f^0[\text{H}_2\text{O}] + 2 \times \Delta G_f^0[\text{H}^+] - \Delta G_f^0[\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{cr})] \\ &= 2 \times (-45.6) + 2 \times (-1018.7) - (-237.129) - 0 - (-2083.1) \\ &= 191.629 \end{aligned}$$

4.2.9 Ni₂SiO₄(olivine),Ni₂SiO₄(spinel)

NAGRA-TDBのなかでは、Robie et al.(1984)からの値を引用している。これは比熱とエントロピーから求められた値である。独立した値と仮定して、core dataの中のデータを用いてNi₂SiO₄(olivine), Ni₂SiO₄(spinel)それぞれの加水分解定数を算出した後にPNC-TDBに含めるものとする。

$$\begin{aligned} \text{Ni}_2\text{SiO}_4(\text{olivine}) &= 2\text{Ni}^{2+} + \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) - 4\text{H}^+ \quad \log K = 18.84 \\ \Delta G &= 2 \times \Delta G_f^0[\text{Ni}^{2+}] + \Delta G_f^0[\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})] - 4 \times \Delta G_f^0[\text{H}^+] - \Delta G_f^0[\text{Ni}_2\text{SiO}_4(\text{olivine})] \\ &= 2 \times (-44.4) + (-1307.735) - 0 - (-1289.0) \\ &= -107.535 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ni}_2\text{SiO}_4(\text{spinel}) &= 2\text{Ni}^{2+} + \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) - 4\text{H}^+ \quad \log K = 20.24 \\ \Delta G &= 2 \times \Delta G_f^0[\text{Ni}^{2+}] + \Delta G_f^0[\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})] - 4 \times \Delta G_f^0[\text{H}^+] - \Delta G_f^0[\text{Ni}_2\text{SiO}_4(\text{spinel})] \\ &= 2 \times (-44.4) + (-1307.735) - 0 - (-1281.0) \end{aligned}$$

$$= -115.535$$

4.2.10 NiSiO₃(cr)

NAGRA-TDBのなかでは、Tardy & Garrels (1977)からの値を引用しているが、実験手法や解析手法など詳細について不明である。独立した値と仮定して、core dataの中のデータを用いてNiSiO₃(cr)の加水分解定数を算出した後にPNC-TDBに含めるものとする。

$$\begin{aligned} \text{NiSiO}_3(\text{cr}) &= \text{Ni}^{2+} + \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) - \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ \quad \log K = -2.28 \\ \Delta G &= \Delta G_f^0[\text{Ni}^{2+}] + \Delta G_f^0[\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})] - \Delta G_f^0[\text{H}_2\text{O}] - \Delta G_f^0[\text{H}^+] - \Delta G_f^0[\text{NiSiO}_3(\text{cr})] \\ &= -44.4 + (-1307.735) - (-237.14) - 0 - (-1128.0) \\ &= 13.005 \end{aligned}$$

選定された化合物のデータを表5に示す。

5. 結論

本研究では、既存PNC-TDB及びそれ以外のデータベースのNiに関する熱力学データの出典を調査したが、原典まで辿れなかったり、試験条件や溶解度評価モデルが不適切であるため、どれも信頼性が十分に確認できなかった。

したがって、熱力学データベースの妥当性を確認するために、ペントナイト共存系におけるNiの過飽和側からの溶解度確認試験結果との比較を行ったところ、妥当と考えられるNi(OH)₂(s)の加水分解定数と水溶性化学種のデータセットを選定することができた。

Ni(OH)₂(s)以外の化合物については、NAGRA-TDBに記されているもののうち、難溶性と考えられるもののデータについて、PNC-TDB内で整合性が取れるよう再計算した後PNC-TDBに含めた。

6. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、環境技術開発部地層処分開発室の油井三和氏、牧野仁史氏ならびに澁谷朝紀氏には有用な議論をしていただき、貴重な御助言をいただいた。ここに謝意を表します。

参考文献

- Baes, C.F. and Mesmer, R.E., (1976) : The Hydrolysis of Cation. Wiley and Sons, New York
- Baeyens, B. and McKinley, I.G., (1989) : A PHREEQE Database for Pd, Ni and Se, Nagra Technical Report 88-28
- Cross, J.E., Ewart, F.T. and Tweed, C.J., (1987) : Thermodynamical Modelling with Application to Nuclear Waste Processing and Disposal, AERE-R12324
- 動力炉・核燃料開発事業団, (1992) : 高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書-平成3年度-, PNC TN1410 92-081
- Naumov, G.B., Ryzhenko, B.N. and Khodakovskiy, I.L., (1971) : Handbook of Thermodynamic Data, Moscow: Atiomiczsat (trans. from Russian by G.H. Soleimani, I. Barner and Y. Speltz, eds.)
- Parkhurst, D.L., Thorstensen, D.C. and Plummer, L.N., (1980) : PHREEQE-A Computer Program for Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations 80-96.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S. and Fisher, J.R., (1978) : Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298K and 1 bar Pressure and at Higher Temperatures. US Geological Survey Bulletin 1452, 456p
- Robie, R.A. et al., (1984) : Heat Capacity and Entropy of Ni₂SiO₄-olivine from 5 to 1000K and Heat

- Capacity of Co_2SiO_4 from 360 to 1000K. Am.Mineral.,69p
- Silva,R.J., Bidglio,G., Rand, M.H.,P.B.Robouch, Wanner,H. and Puigdomenech,I., (1995) : Chemical Thermodynamics vol.2 ; Chemical Thermodynamics of Americium. OECD-NEA ,North-Holland
- Smith,R.M. and Martell,A.E., (1976) : Critical Stability Constants : volume 4. Inorganic Complexes, Plenum Press, New York,257p
- Tardy,Y. and Garrels,R.M., (1977) : Predictions of Gibbs Energy of Formation of Compounds from the Elements : II. Monovalent and Divalent Metal Silicates , Geochim. Cosmochim. Acta, 41 pp87-92
- Tardy,Y. and Vieillard,P., (1977) : Relationships Among Gibbs Free Energies and Enthalpies of Formation of Phosphates, Oxides and Aqueous Ions, contrib. Mineral. Petrol., 63, pp75-88
- Tremaine,P.R. and J.C.Lebanc,(1980) : The Solubility of Nickel Oxide and Hydrolysis of Ni^{2+} in Water to 573K, J.Chem.Thermodynamics
- Wagman,D.D., Evans,W.H., Parker,V.B., Schumm,R.H., Halow,I., Bailey,S.M., Chhurney,K.L. and Nuttal,R.L. (1982) : The NBS Table of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units. J.Phys.Chem.Ref.Data 11, sup.2
- 油井三和, 牧野仁史, 芦田敬, 梅木博之, 石黒勝彦, 根山敦史 (1992) : ガラス固化体からの元素の溶出挙動と人工バリア空隙水中の溶解度評価.PNC TN8410 92-161

表1 ベントナイト（クニゲルV1）共存系における過飽和側からのNi溶解度測定条件

液固比	100:1(ml/g)
雰囲気	大気
温度	25±0.5℃
pH範囲	7～11(初期調整時) 一部3カ月後に再調整 ～pH13
浸漬期間	1、3、5、7か月
濾過方法	遠心分離(20,000rpm,30min)後、分画分子量10,000の限外ろ過または0.45μmのメンブランフィルターで濾過
Ni分析法	ICPもしくはICP-MS
共存イオン分析法	AAS,ICP,IC,TOC で Na,K,Ca,Mg,Si,Fe,Cl ⁻ ,NO ₃ ⁻ ,SO ₄ ²⁻ ,HCO ₃ ⁻ を定量
固相分析法	XRD ベントナイト浸漬液系(ベントナイト除去液)での試験の結果、Ni(OH) ₂ (s)と同定された。

表2 溶解度計算で用いたNi(OH)₂(s)の加水分解定数

固相	反応式	log K			
		PNC-TDB	NAGRA	Tremaine	HATCHES
Ni(OH) ₂ (s)	Ni(OH) ₂ = Ni ²⁺ + 2H ₂ O - 2H ⁺	10.8	12.73	10.813	11.50

表3 溶解度計算で用いた水溶性化学種のデータセット

化学種	反応式	log K					
		PNC	NAGRA	Tremaine		HATCHES	
				(1)	(2)	(3)	(4)
Ni ²⁺	master species	0	0	0	0	0	0
NiOH ⁺	Ni ²⁺ + H ₂ O - H ⁺ = NiOH ⁺	-9.9	-9.71	-12.01	-12.01	-8.3	-8.3
Ni(OH) ₂ (aq)	Ni ²⁺ + 2H ₂ O - 2H ⁺ = Ni(OH) ₂ (aq)	-19.0	-20.00	-20.26	-20.26	-19.0	-19.0
Ni(OH) ₃ ⁻	Ni ²⁺ + 3H ₂ O - 3H ⁺ = Ni(OH) ₃ ⁻	-30.0	-30.00	-26.61	-26.61	-32.3	-32.3
Ni(OH) ₄ ²⁻	Ni ²⁺ + 4H ₂ O - 4H ⁺ = Ni(OH) ₄ ²⁻		-44.00	-44.00		-99.0	
Ni ₂ (OH) ₃ ³⁺	2Ni ²⁺ + H ₂ O - H ⁺ = Ni ₂ (OH) ₃ ³⁺	-10.7	-10.7	-10.70	-10.7	-10.70	-10.70
Ni ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	4Ni ²⁺ + 4H ₂ O - 4H ⁺ = Ni ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	-27.7	-27.74	-27.74	-27.7	-27.7	-27.7
NiSO ₄ (aq)	Ni ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = NiSO ₄ (aq)	2.30	2.34	2.34	2.30	2.40	2.40
Ni(SO ₄) ₂ ²⁻	Ni ²⁺ + 2SO ₄ ²⁻ = Ni(SO ₄) ₂ ²⁻		3.20	3.20			
NiCl ⁺	Ni ²⁺ + Cl ⁻ = NiCl ⁺		0.4	0.4			
NiCl ₂ (aq)	Ni ²⁺ + 2Cl ⁻ = NiCl ₂ (aq)		0.96	0.96		-99.00	
NiHCO ₃ ⁺	Ni ²⁺ + CO ₃ ²⁻ + H ⁺ = NiHCO ₃ ⁺		12.47	12.47		12.47	
NiCO ₃ (aq)	Ni ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = NiCO ₃ (aq)		6.87	6.87		6.87	
Ni(CO ₃) ₂ ²⁻	Ni ²⁺ + 2CO ₃ ²⁻ = Ni(CO ₃) ₂ ²⁻		10.11	10.11		10.11	

Tremaine(1): Tremaine, 1980のヒドロキシ錯体のデータとNAGRA-TDBを組み合わせたデータセット

Tremaine(2): Tremaine, 1980のヒドロキシ錯体のデータとPNC-TDBを組み合わせたデータセット

HATCHES(3): HATCHES ver.8から有機錯体のデータを除いたデータセット

HATCHES(4): HATCHES ver.8から有機錯体, 炭酸錯体, Ni(OH)₄²⁻, NiCl₂(aq)のデータを除いたデータセット

NAGRA-TDBにはこの他アンミン錯体, シアノ錯体, リン酸錯体のデータが含まれているが, 溶解度測定試験ではアンモニア, シアン, リン酸の定量を行っておらず入力されないので, 熱力学データセットからも省略した。

表4 選定された水溶性化学種の生成定数データセット

化学種	反応式	log K
Ni^{2+}	master species	0
NiOH^+	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ = \text{NiOH}^+$	-9.9
$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{aq})$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ = \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{aq})$	-19.0
$\text{Ni}(\text{OH})_3^-$	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ = \text{Ni}(\text{OH})_3^-$	-30.0
$\text{Ni}_2(\text{OH})_3^{3+}$	$2\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ = \text{Ni}_2(\text{OH})_3^{3+}$	-10.7
$\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$	$4\text{Ni}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ = \text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$	-27.7
$\text{NiSO}_4(\text{aq})$	$\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{NiSO}_4(\text{aq})$	2.30

表5 選定されたNi化合物の加水分解定数データセット

固相	反応式	log K
$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$	$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+$	12.73
$\text{NiO}(\text{cr})$	$\text{NiO}(\text{cr}) = \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+$	12.44
$\text{NiS}(\text{millerite})$	$\text{NiS} = \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} - 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	-42.83
$\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{heazlewoodite})$	$\text{Ni}_3\text{S}_2 = 3\text{Ni}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} - 8\text{H}_2\text{O} + 16\text{H}^+ + 18\text{e}^-$	-82.00
$\text{NiCO}_3(\text{s})$	$\text{NiCO}_3(\text{s}) = \text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-6.97
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{cr})$	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{cr}) = 3\text{Ni}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	-29.59
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{cr})$	$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{cr}) = 2\text{Ni}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-33.57
$\text{Ni}_2\text{SiO}_4(\text{olivine})$	$\text{Ni}_2\text{SiO}_4 = 2\text{Ni}^{2+} + \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) - 4\text{H}^+$	18.84
$\text{Ni}_2\text{SiO}_4(\text{spinel})$	$\text{Ni}_2\text{SiO}_4 = 2\text{Ni}^{2+} + \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) - 4\text{H}^+$	20.24
$\text{NiSiO}_3(\text{cr})$	$\text{NiSiO}_3(\text{cr}) = \text{Ni}^{2+} + \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) - \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+$	-2.28

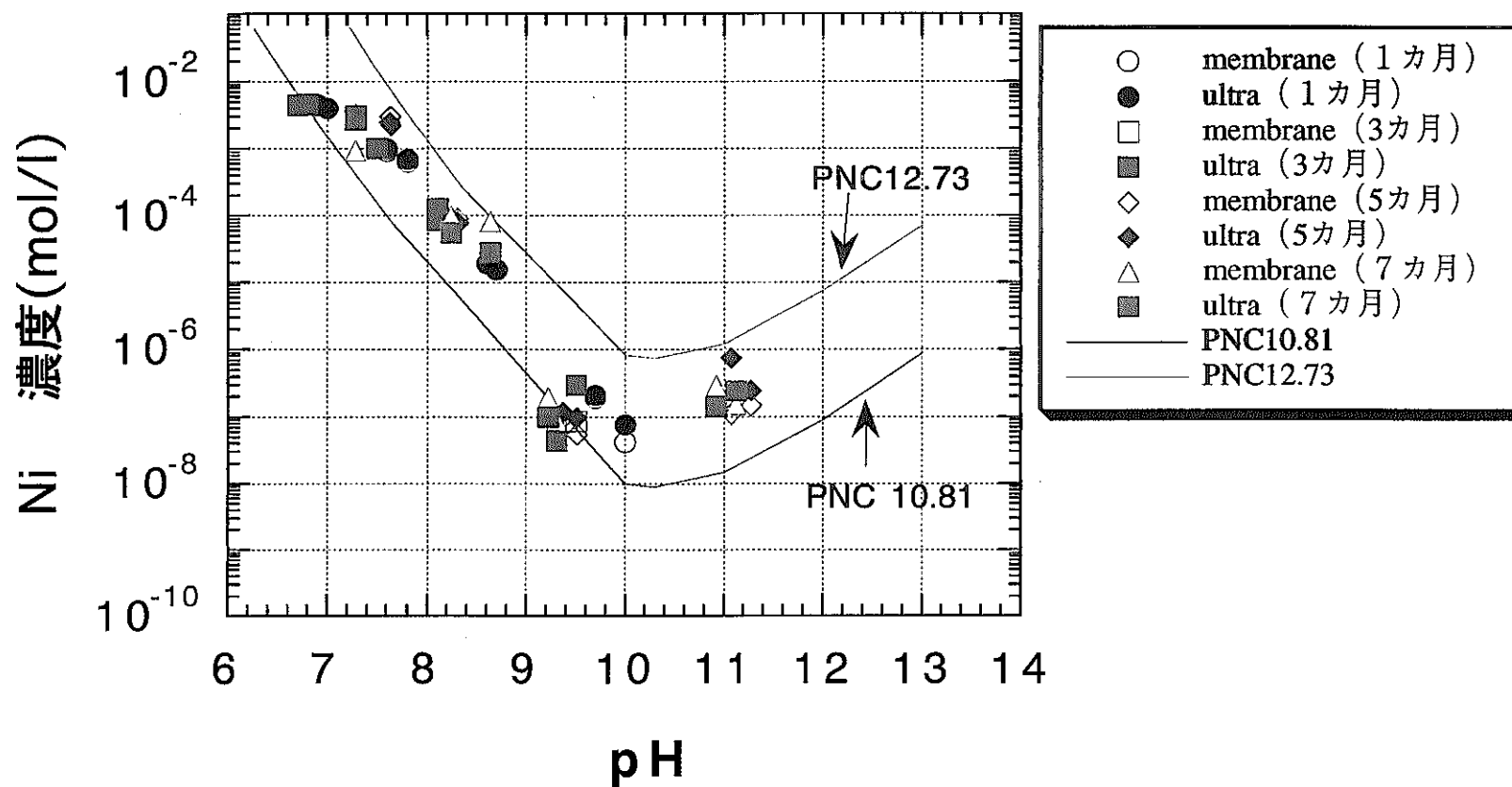


図1 PNC-TDBの水溶性化学種データセットを用いた
溶解度計算値との比較

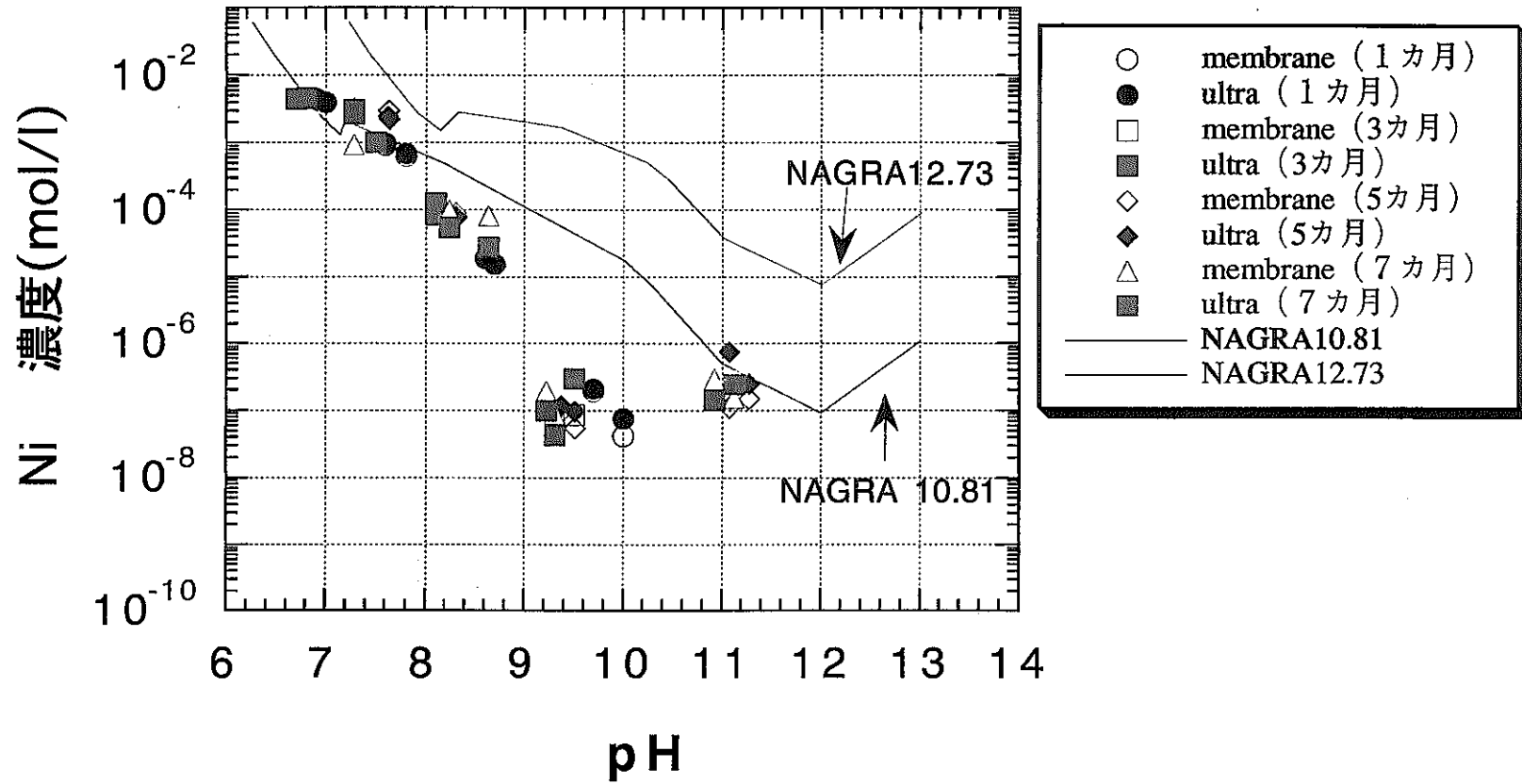


図2 NAGRA-TDBの水溶性化学種データセットを用いた溶解度計算値との比較

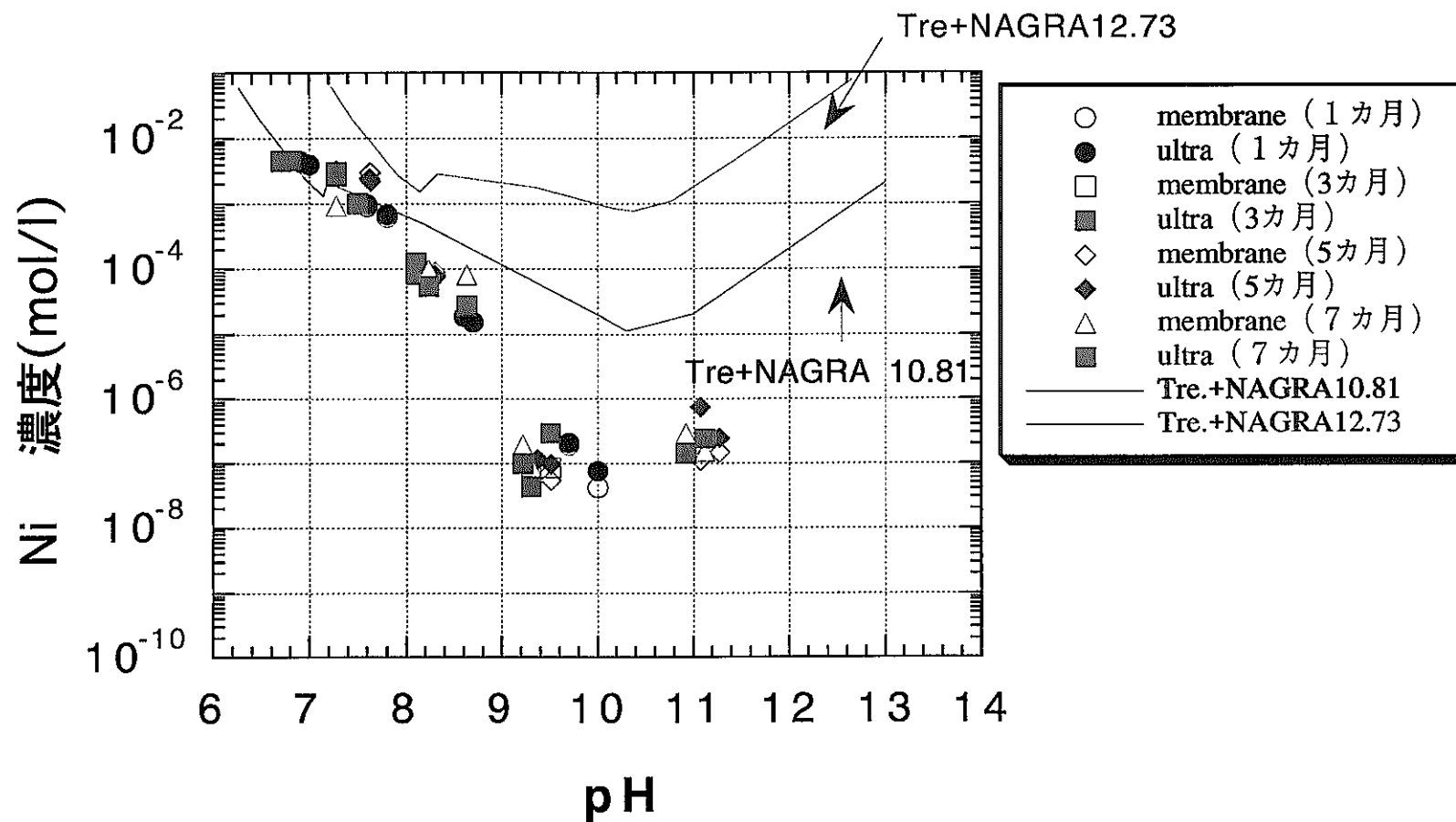


図3 Tremaine&Leblanc(1980)+NAGRA-TDBの水溶性化学種データセットを用いた溶解度計算値との比較

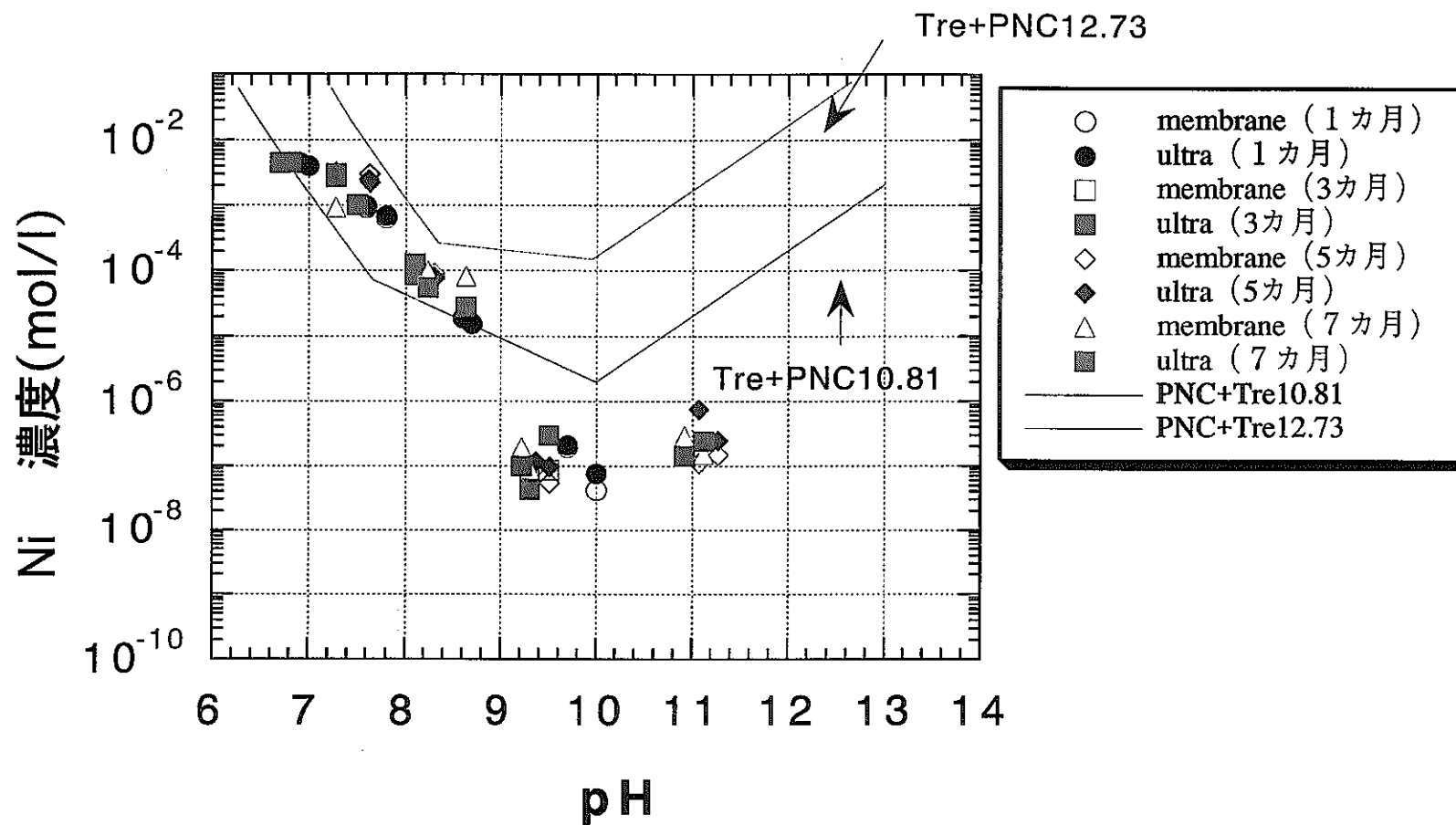


図4 Tremaine&Leblanc(1980)+PNC-TDBの水溶性化学種データセットを用いた溶解度計算値との比較

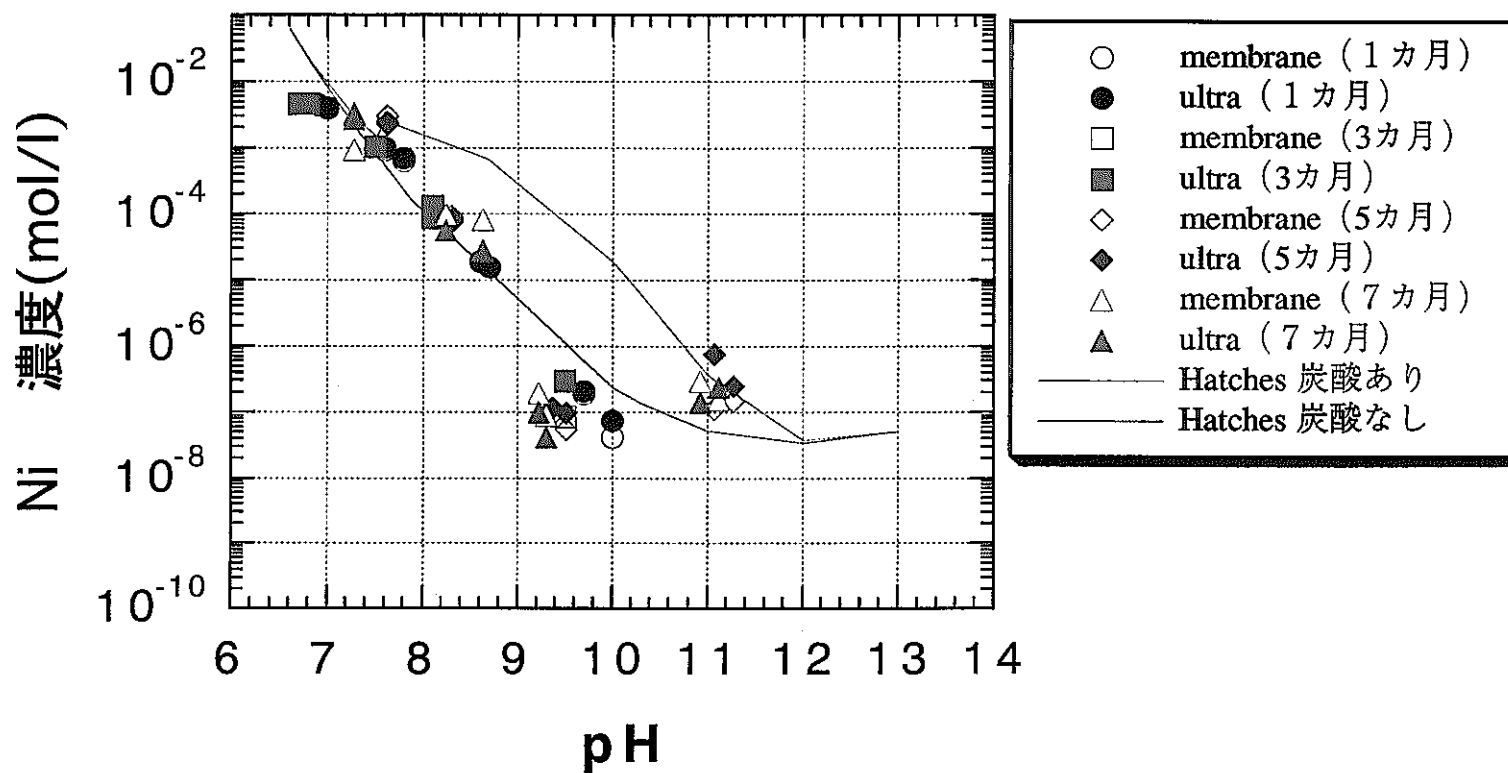


図5 HATCHES ver.8を用いた溶解度計算値との比較