

炭酸共存条件におけるウランのモンモリロナイトへの収着に対するモデル適用性

Application of Sorption Model to Uranium Sorption onto Montmorillonite in the Presence of Carbonate

*杉浦 佑樹¹, 舘 幸男¹, 陶山 忠宏¹, 浜本 貴史²

¹原子力機構, ²原環機構

JAEA-SDB からウラン(U(VI))のモンモリロナイトへの収着データを複数抽出し、モデルパラメータの導出を行った。得られたモデルパラメータは、炭酸濃度を変化させた試験結果を良好に再現しており、エッジサイト-U(VI)-炭酸の三元錯体の存在及びモデルにより炭酸共存の影響を評価・予測できる可能性が示された。

キーワード: U(VI), 炭酸, モンモリロナイト, 収着モデル, 三元錯体, JAEA-SDB

1. 緒言 わが国には、炭酸濃度の比較的高い地下水環境が存在する。炭酸共存条件では、地下深部の還元環境下においても U の価数が VI 価となり、炭酸錯体が支配化学種となる可能性が報告されている^[1]。炭酸錯体を形成すると、U の収着分配係数(K_d)は低下するため、その影響を定量的に評価する必要がある。原子力機構では、このような炭酸錯体の影響を含めて多様な環境条件での収着パラメータの変動を評価するため、緩衝材に含まれる粘土鉱物であるモンモリロナイトを対象とした収着モデル開発を、OECD/NEA の収着プロジェクトの成果等を活用しつつ進めてきた^[2]。これらの背景から、原子力機構が整備を進めている収着データベース(JAEA-SDB)から既存の U(VI)のモンモリロナイトへの収着データを抽出し、モデルパラメータの導出と炭酸共存条件における収着モデルの適用性の評価を行った。

2. モデル化の方法 一般に、核種の粘土鉱物への収着は、粘土層間表面のベーサルサイトにおけるイオン交換反応と粘土層構造破断面のエッジサイトにおける表面錯体反応により記述される。収着モデルには、1 サイトのイオン交換反応と静電補正を無視した 2 サイトの表面錯体反応を組み合わせたモデルを採用した。モデル化は、これまで原子力機構が用いてきた手法^[2]を用いた。JAEA-SDB から pH やイオン強度、炭酸濃度等の処分環境で考慮すべき環境条件をパラメータとして系統的に取得しているデータセットを複数抽出した。熱力学データベース(JAEA-TDB)を用いた溶存化学種計算から、表面化学種を推定したうえで、それぞれのデータセットに対してフィッティング解析を行い、考慮すべき表面化学種のモデルパラメータを導出した。炭酸錯体が収着に寄与する効果を確認するため、エッジサイト-U(VI)-炭酸の三元錯体形成を考慮する場合としない場合の比較を行った。それぞれのデータセットから得られたモデルパラメータを平均化してモデルパラメータセットを設定し、このモデルパラメータセットを用いて、モデルパラメータ導出に用いていないデータセットに対して適用することで、収着モデルの適用性の評価を行った。なお、これらのモデル計算は全て汎用地球化学計算コード PHREEQC Version 3 を用いて行った。

3. 結果と考察 抽出したデータセットから、pH 7 程度までは炭酸の有無による影響は見られないが、これより高い pH 領域では炭酸の存在によって K_d が大きく低下する傾向が確認された。また、U(VI)の化学種計算結果から、炭酸存在条件では pH 7 より高い領域において炭酸錯体の化学種が支配的となり、 K_d を低下させる要因であることが確認された。フィッティング解析において、炭酸存在条件で取得されたデータセットについては、エッジサイト-U(VI)-炭酸の三元錯体形成を考慮しない場合には高 pH 領域の実測値を十分に説明できなかった。図 1 に、平均化したモデルパラメータによるデータセット^[3]の再現計算の例を示す。三元錯体形成を考慮したモデルによって、炭酸濃度を変化させた試験結果を良好に再現することができ、U(VI)は炭酸錯体形成により K_d が低下するものの、一部は三元錯体として収着している可能性が示唆された。さらに、モデルパラメータ導出に用いていないデータセットの再現性を確認し、収着モデルにより炭酸共存の影響を評価・予測できる可能性が示された。今後、分光学的手法を用いた表面化学種の直接観察による裏付けを得ることでモデルの信頼性を高めていくとともに、他の炭酸錯体を形成する核種に対してもモデル化の方法の適用性を確認していく必要がある。

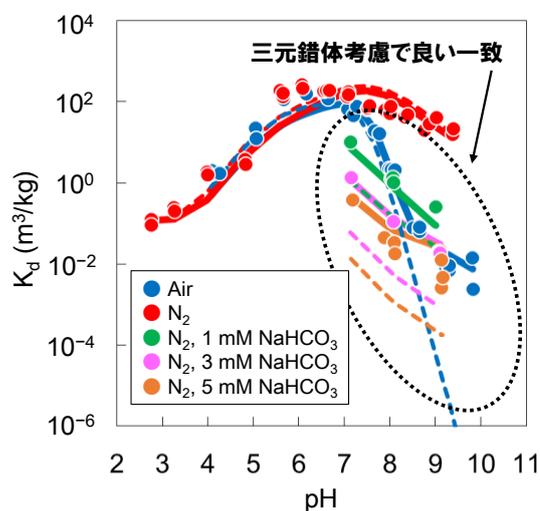


図 1. 平均化したモデルパラメータによるデータセット^[3]の再現計算の例。実線は三元錯体形成を考慮したモデル、破線は形成を考慮しないモデルによる再現結果。

参考文献

[1] 北村ほか (2015), 原子力学会 2015 年秋の大会, H03.

[2] Tachi *et al.* (2014), *J. Nucl. Sci. Technol.*, **51**(10), 1177–1190.

[3] Marques Fernandes *et al.* (2012), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **93**, 262–277.

*Yuki Sugiura¹, Yukio Tachi¹, Tadahiro Suyama¹, Takafumi Hamamoto²

¹JAEA, ²NUMO