

海水系地下水における砂岩および  
凝灰岩に対する  
Sn・Pb・Th の分配係数

(研究報告)

2004年2月

核燃料サイクル開発機構  
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課  
電話：029-282-1122（代表）  
ファックス：029-282-7980  
電子メール：[jserv@jnc.go.jp](mailto:jserv@jnc.go.jp)

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構  
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2004

海水系地下水における砂岩および凝灰岩に対する Sn・Pb・Th の分配係数  
(研究報告)

中澤俊之<sup>1)</sup>, 岡田賢一<sup>1)</sup>, 室井正行<sup>1)</sup>  
柴田雅博<sup>2)</sup>, 陶山忠宏<sup>3)</sup>, 笹本 広<sup>4)</sup>

### 要 旨

サイクル機構は、高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の第 2 次取りまとめにおいて、人工バリアおよび天然バリアでの遅延能力を評価する上で重要な放射性核種のベントナイトや岩石への分配係数 ( $Kd$ ) をデータベースとして整備した。

しかしながら、このデータベースには、特に海水系地下水での放射性核種の分配係数に関するデータが不足していた。そこで、今回、高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価上重要となる Sn (スズ) ・ Pb (鉛) ・ Th (トリウム) の元素を対象に、砂岩および凝灰岩に対する  $Kd$  を測定するため、バッチ式吸着試験を実施した。

試験は各元素に対し、各々、以下の条件で行なった。

- Sn の場合：蒸留水および人工海水と砂岩との反応溶液に対する  $Kd$  を測定
- Pb の場合：人工海水と砂岩および凝灰岩との反応溶液に対する  $Kd$  を測定
- Th の場合：炭酸濃度をパラメータとし、人工海水と砂岩との反応溶液に対する  $Kd$  を測定  
以下に各々の試験に対する結果をまとめる。
- Sn の場合、砂岩に対する  $Kd$  は、蒸留水系では、 $Kd=0.4\sim1 \text{ m}^3/\text{kg}$  程度であり、人工海水系では、 $Kd=1 \text{ m}^3/\text{kg}$  程度であった。また、人工海水を pH=12 に調整した溶液を用いた場合、 $Kd=0.3 \text{ m}^3/\text{kg}$  程度であった。人工海水系では、pH の高い方が Sn の  $Kd$  が小さくなる傾向が認められた。
- Pb の場合、人工海水系での砂岩および凝灰岩に対する  $Kd$  は、各々、 $Kd=2 \text{ m}^3/\text{kg}$  および  $Kd=4\sim10 \text{ m}^3/\text{kg}$  であり、凝灰岩の方がやや  $Kd$  が大きかった。なお、固液分離方法による  $Kd$  への明確な違いは認められなかった。
- Th の場合、砂岩に対する  $Kd$  は、人工海水系では、 $Kd=1\sim8 \text{ m}^3/\text{kg}$  程度であったが炭酸濃度を高くした人工海水系では、 $Kd=0 \text{ m}^3/\text{kg}$  であった。この原因として、炭酸濃度が高い場合、Th は水酸化炭酸錯体や炭酸錯体等の陰イオンの化学種として溶液中に存在しているため、吸着性が低くなつたためと考えられた。

- 
- 1) 三菱マテリアル株式会社
  - 2) 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 放射化学研究グループ
  - 3) 檜原開発株式会社
  - 4) 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分バリア性能研究グループ

Measurements of distribution coefficient for Sn, Pb and Th  
on sand stone and tuff in saline type groundwater  
(Research Document)

Toshiyuki Nakazawa<sup>1)</sup>, Kenichi Okada<sup>1)</sup>, Masayuki Muroi<sup>1)</sup>  
Masahiro Shibata<sup>2)</sup>, Tadahiro Suyama<sup>3)</sup>, Hiroshi Sasamoto<sup>4)</sup>

Abstract

Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC) has developed the sorption database for bentonite and rocks in order to assess the retardation capacities of important radioactive elements in natural and engineered barriers in the H12 report. However, there are not enough distribution coefficient data for radioactive elements in saline type groundwater in the database. Sn (tin), Pb (lead) and Th (thorium) are important radioactive elements for performance assessment of high level radioactive waste disposal, thus we carried out the batch sorption experiments for these radioactive elements on sand stone and tuff.

The experiments for each radioactive element were performed on the following conditions;

- Sn:  $K_d$  measurements using the solutions (distilled water or artificial sea water) reacted with sand stone
- Pb:  $K_d$  measurements using the solution (artificial sea water) reacted with sand stone or tuff
- Th:  $K_d$  measurements using the solution (artificial sea water) reacted with sand stone as a function of carbonate concentration

The results of experiment are summarized below;

- In the case of Sn,  $K_d$  were 0.4-1 m<sup>3</sup>/kg in distilled water type and approximately 1 m<sup>3</sup>/kg in artificial sea water type. And also,  $K_d$  was 0.3 m<sup>3</sup>/kg in artificial sea water adjusted pH 12. In artificial sea water type, it was suggested that  $K_d$  decreased with pH.
- In the case of Pb,  $K_d$  were approximately 2 m<sup>3</sup>/kg on sand stone and 4-10 m<sup>3</sup>/kg on tuff in artificial sea water type.  $K_d$  on tuff was a little larger than that on sand stone. There were no distinctly differences depending on solid-liquid separation methods.
- In the case of Th,  $K_d$  was approximately 1-8 m<sup>3</sup>/kg in artificial sea water type. On the other hand, sorption of Th on sand stone was not observed (*i.e.*,  $K_d = 0$  m<sup>3</sup>/kg) in high carbonate solution. It was estimated that low  $K_d$  in high carbonate solution might be caused by speciation of because Th could form the anions in the solution such as hydroxo-carbonate complexes and carbonate complexes.

- 
- 1) Mitsubishi Material Cooperation
  - 2) Japan Nuclear Cycle Development Institute, Tokai Works, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Waste Isolation Research Division, Radiochemistry Research Group
  - 3) Inspection Development Company Ltd.
  - 4) Japan Nuclear Cycle Development Institute, Tokai Works, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Waste Isolation Research Division, Barrier Performance Research Group

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 試験方法 .....	1
2.1 岩石試料の前処理および試料の諸特性調査 .....	1
2.2 試験溶液の調整 .....	4
2.3 核種移行データ（溶解度・分配係数）の測定方法 .....	8
3. 試験結果 .....	15
3.1 溶解度測定結果 .....	15
3.2 Kd 測定における初期濃度の設定 .....	29
3.3 Kd 測定結果 .....	30
4. おわりに .....	36
5. 参考文献 .....	37

## 表目次

表－1：岩石試料の諸特性調査項目および調査内容の概要 .....	1
表－2：砂岩および凝灰岩の陽イオン交換容量測定結果 .....	3
表－3：砂岩および凝灰岩の比表面積測定結果.....	4
表－4：ASTM 法による人工海水の組成.....	5
表－5：人工海水の調整に用いた試薬.....	5
表－6：試験溶液中の各元素濃度の分析結果.....	7
表－7：分配係数測定のための測定条件.....	9
表－8：固液分離方法の詳細.....	10
表－9：分配係数測定試験のマトリクス表.....	10
表－10：溶解度試験条件 .....	11
表－11：浸出液に対する Sn の溶解度測定結果 .....	16
表－12：浸出液に対する Pb の溶解度測定結果 .....	17
表－13：浸出液に対する Th の溶解度測定結果 .....	18
表－14：Ca[Sn(OH) <sub>6</sub> ]を考慮した場合の人工海水における Sn の溶解度測定結果 .....	18
表－15：Kd 測定試験における測定対象元素の初期濃度設定値 .....	29
表－16：分配係数測定結果（試験期間：1週間） .....	31

## 図目次

図－1：砂岩（白浜産） .....	2
図－2：凝灰岩（大谷産） .....	2
図－3：人工海水の調整フロー .....	6
図－4：核種移行データ（溶解度・分配係数）取得のためのフロー .....	8
図－5：分配係数の取得フロー .....	12
図－6：Sn の溶解度測定試験結果（経時変化） .....	19
図－7：Pb の溶解度測定試験結果（経時変化） .....	20
図－8：Th の溶解度測定試験結果（経時変化） .....	21
図－9：人工海水と砂岩の反応溶液（Case 1）に対する SnO <sub>2</sub> (am)の溶解度計算および溶解度測定結果 .....	22
図－10：pH=12 に調整した人工海水と砂岩の反応溶液（Case 3）に対する SnO <sub>2</sub> (am)の溶解度計算および溶解度測定結果.....	22

図－1 1 : 蒸留水と砂岩の反応溶液 (Case 2) に対する $\text{SnO}_2(am)$ の溶解度計算および溶解度測定結果 .....	23
図－1 2 : 人工海水と砂岩の反応溶液 (Case 1) に対する $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6](precip)$ の溶解度計算および溶解度測定結果 .....	23
図－1 3 : 人工海水と砂岩の反応溶液 (Case 1) に対する $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6](cr)$ の溶解度計算および溶解度測定結果 .....	24
図－1 4 : 人工海水と砂岩の反応溶液 (Case 4) に対する $\text{PbCO}_3$ の溶解度計算および溶解度測定結果 .....	24
図－1 5 : 人工海水と凝灰岩の反応溶液 (Case 5) に対する $\text{PbCO}_3$ の溶解度計算および溶解度測定結果 .....	25
図－1 6 : 人工海水と砂岩の反応溶液 (Case 6) に対する $\text{ThO}_2(am)$ の溶解度計算および溶解度測定結果 .....	25
図－1 7 : 高炭酸濃度の人工海水と砂岩の反応溶液 (Case 7) に対する $\text{ThO}_2(am)$ の溶解度計算および溶解度測定結果 .....	26
図－1 8 : Sn の砂岩に対する Kd 測定結果 .....	30
図－1 9 : Sn の砂岩に対する Kd の pH 依存性 .....	32
図－2 0 : Pb の岩石に対する Kd 測定結果 .....	33
図－2 1 : Pb の岩石に対する Kd の pH 依存性 .....	33
図－2 2 : Th の砂岩に対する Kd 測定結果 .....	35
図－2 3 : Th の砂岩に対する Kd の炭酸濃度依存性 .....	35

## 1. はじめに

サイクル機構では、高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性を示すため、2000年に高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の第2次取りまとめを報告した(サイクル機構、1999)。第2次取りまとめにおいては、人工バリアおよび天然バリアでの遅延能力を評価する上で重要な放射性核種のベントナイトや岩石への分配係数( $Kd$ )をデータベースとして整備した(瀧谷ほか、1999)。しかしながら、このデータベースには、必ずしも十分なデータが揃っておらず、地下水や岩石の種類によっては、データが不足していた。

今回、高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価上重要となる Sn(スズ)・Pb(鉛)・Th(トリウム)の元素を対象に、砂岩および凝灰岩に対する  $Kd$  を測定し、データを蓄積するため、バッチ式吸着試験を実施した。なお、軟岩系の場合、坑道の支保工としてコンクリートを利用する想定されており、その場合、コンクリート反応溶液の影響により地下水の pH が高くなる可能性がある。そこで、pH をパラメータとした高 pH 条件での吸着試験も一部実施し、データ取得を行った。

以下に今回実施した試験の概要をまとめる。

- ① Sn: 蒸留水および人工海水を用い、砂岩に対する  $Kd$  を測定。なお、人工海水を用いた試験では、pH をパラメータとし、高 pH 条件での吸着試験も実施した。
- ② Pb: 人工海水を用い、砂岩および凝灰岩に対する  $Kd$  を測定
- ③ Th: 人工海水を用い、炭酸濃度をパラメータとし、砂岩に対する  $Kd$  を測定

## 2. 試験方法

### 2.1 岩石試料の前処理および試料の諸特性調査

今回の試験に用いた岩石試料である砂岩(白浜産)および凝灰岩(大谷産)の外観を図-1 および図-2 に示す。砂岩については、粒径 355μm 以下、凝灰岩については、粒径 250μm(60mesh)以下に調整した。今回実施した岩石試料に対する諸特性調査項目および調査方法の概要を表-1 に示す。

表-1 岩石試料の諸特性調査項目および調査内容の概要

項目	方法
陽イオン交換容量(CEC)	酢酸アンモニウム法
比表面積	BET 法 ( $N_2$ ガス吸着)
構成鉱物	XRD(粉末法)

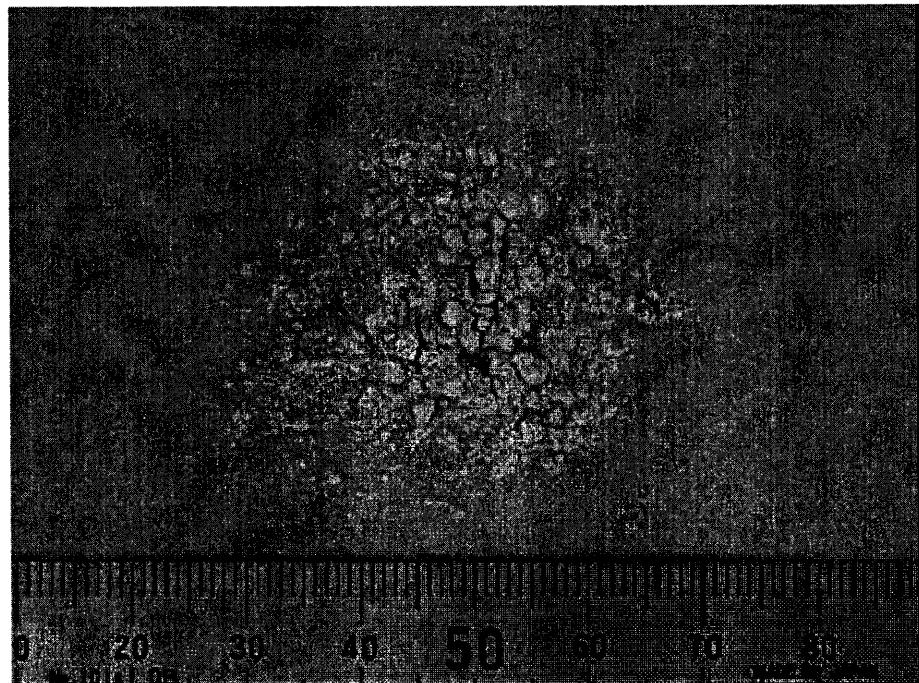


図-1 砂岩（白浜産）

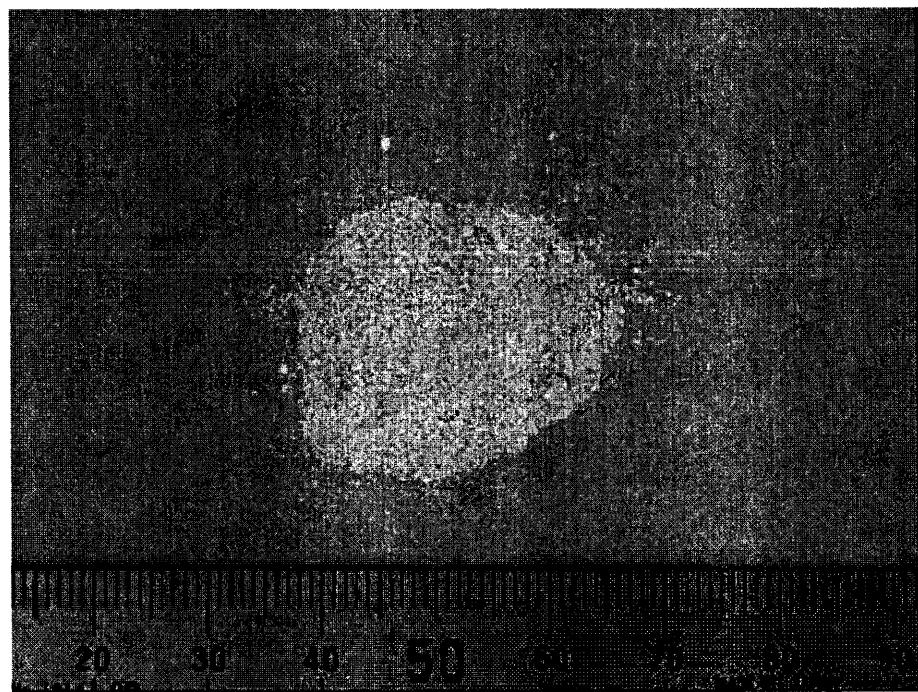


図-2 凝灰岩（大谷産）

### ① 陽イオン交換容量 (CEC)

砂岩および凝灰岩の CEC 測定は、酢酸アンモニウムを用いたカラム法で行なった。測定手順は以下の通りである。まず、岩石試料の交換性陽イオンを 1N-酢酸アンモニウムでアンモニウムイオンと置換し、浸出させた後、エタノールで洗浄した。この 1N-酢酸アンモニウム浸出液中の元素濃度を ICP-AES で測定することにより、浸出陽イオン量を求めた。次いで、10wt% 塩化カリウム溶液で試料中のアンモニウムイオンとカリウムイオンを置換することによりアンモニウムイオンを浸出させた。アンモニウムイオンをケルダール法（アンモニウムイオンを蒸留し、一定量の硫酸で捕集した後、過剰の硫酸を水酸化ナトリウムで滴定）で定量することにより CEC を求めた。なお、測定は繰り返し数=3 で行った。

測定結果を表-2 に示す。CEC は、砂岩では小さく、数 meq/100g 程度であった。一方、凝灰岩では大きく、140 meq/100g 程度であった。浸出陽イオン量は、砂岩では  $\text{Ca}^{2+}$  が多かったが、凝灰岩では  $\text{Na}^+$  や  $\text{K}^+$  などのアルカリ金属元素の浸出が多く認められた。

表-2 砂岩および凝灰岩の陽イオン交換容量測定結果

試料		浸出陽イオン量* [mmol/100g]				合計**	CEC [meq/100g]
		$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$		
砂岩	1	< 2.2	< 1.3	7.6	0.8	< 20.2	2.8
	2	< 2.2	1.5	7.6	0.7	< 20.4	1.8
	3	< 2.2	< 1.3	7.5	0.7	< 20.0	2.0
凝灰岩	1	67.5	47.0	13.5	0.5	142.5	143.4
	2	69.7	48.4	13.7	0.5	146.5	143.8
	3	72.0	49.5	13.9	0.5	150.3	145.4

\* : 1N-酢酸アンモニウム浸出液

\*\* : 単位 meq/100g

### ② 比表面積測定

砂岩粉末試料 (335 $\mu\text{m}$  以下) および凝灰岩粉末試料 (250 $\mu\text{m}$  以下) について、BET 法 ( $\text{N}_2$  ガス吸着) により比表面積の測定を行なった。測定結果を表-3 に示す。砂岩および凝灰岩の比表面積の平均は各々、7.73 および 37.50  $\text{m}^2/\text{g}$  であった。

### ③ 構成鉱物の同定

構成鉱物の同定は、XRD (粉末法) で行なった。砂岩の場合、石英が明確に検出され、その他に、albite, chamosite, clinochlore 等のピークも確認された。しかしながら、それぞれの回折パターンが類似しているために、各鉱物の正確な判定は困難であった。一方、凝灰岩の場合、沸石 (zeolite) の回折ピークが多数確認された。沸石は、斜方ピロル沸石 (PDF

No.39-1383, clinoptilolite, K Na<sub>2</sub> Ca<sub>2</sub>(Si<sub>29</sub>Al<sub>7</sub>)O<sub>72</sub> · 32H<sub>2</sub>O) と考えられる。また、低角 ( $\sim 5^\circ$ ) 付近に僅かな回折ピークが確認されることから、粘土鉱物も含まれていると考えられた。

XRD 分析により沸石が多く含まれるという結果は、CEC が大きいことと調和的な結果を示している。

表-3 砂岩および凝灰岩の比表面積測定結果

試料	粉碎粒度	比表面積 [m <sup>2</sup> /g]
砂岩	335μm 以下	7.6
		7.7
		7.6
	平均	7.73
凝灰岩	250μm 以下	37.4
	(> 60mesh)	37.6
	平均	37.50

## 2.2 試験溶液の調整

第2次取りまとめにおいては、地域や岩種が特定されていないため、地層処分の性能評価の観点で、深部地下水水質として、降水を起源とする比較的溶存成分の少ない降水系地下水と海水を起源とする溶存成分の多い海水系地下水に分類された（サイクル機構、1999）。今回の試験では、降水系地下水の模擬溶液として岩石試料と蒸留水との反応溶液を用い、海水系地下水の模擬溶液として岩石試料と人工海水の反応溶液を用いた。調整作業は、雰囲気制御ボックス内（高純度 Ar ガス雰囲気、O<sub>2</sub><1ppm）で実施した。なお降水系地下水の模擬溶液を調整する際、pH の調整は特にを行なわなかった。

### ① 人工海水の作製

人工海水は ASTM 法 (ASTM D1141-98) に準拠して作製した。人工海水の組成および作製に用いた試薬を表-4 および表-5 に示す。また人工海水の調整フローを図-3 に示す。人工海水の pH 調整は、1 点は特に調整を行わないものとし、1 点は作製した人工海水を NaOH で pH=12 に調整した。

pH=12 への調整は pH をモニターしながら NaOH を試薬（粒状）のまま人工海水に添加することにより行った。調整時の NaOH の添加量は、人工海水 1000 mL に対し、約 4.8g であった。この時、NaOH 添加直後から溶液が白濁し、沈殿の生成が見られた。これは人工海水中に Na に次いで多く含まれている Mg が Mg(OH)<sub>2</sub> として沈殿したためと考えられる。したがって、人工海水の pH を 12 に調整した後、1 日静置し沈殿を沈降させた後、0.45μm メンブランフィルタ (ADVANTEC 製 A045A047A, フィルター材質：セルロース混合エステル)

でろ過し、ろ液を pH=12 における人工海水とした。

表-4 ASTM 法による人工海水の組成

成分	濃度 (ppm)
Cl <sup>-</sup>	19,990
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,768
HCO <sup>-</sup>	144
F <sup>-</sup>	1.4
Br <sup>-</sup>	69
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	26
Na <sup>+</sup>	11,028
K <sup>+</sup>	397
Ca <sup>2+</sup>	418
Mg <sup>2+</sup>	1,328
Sr <sup>2+</sup>	61
pH	7.58～8.07

(注) pH の目標値は 8 とした。また濃度調整における各成分の精度は±5%とした。

表-5 人工海水の調整に用いた試薬

No.	試薬	仕様
①	NaCl	特級 (関東化学)
②	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	特級 (関東化学)
③	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	特級 (和光純薬)
④	CaCl <sub>2</sub>	特級 (和光純薬)
⑤	SrCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	特級 (関東化学)
⑥	KCl	特級 (関東化学)
⑦	KBr	特級 (関東化学)
⑧	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	和光一級 (和光純薬)
⑨	NaF	特級 (和光純薬)
⑩	NaHCO <sub>3</sub>	特級 (関東化学)

## ② 試験溶液の準備

人工海水および蒸留水に粉末状の岩石試料を液固比 100 mL/g で浸漬させ、1週間、振とう機で回転式振とう（60rpm）させた。1週間経過後、上澄みを 0.45μm メンプランフィルタで減圧ろ過し、ろ液を試験溶液とした。

また、一部を分取して MWCO 10,000 (ADVANTEC 製 USY-1) を用いて限外ろ過をした後、各元素濃度を測定した。Kd 評価対象元素である Sn, Pb, Th 濃度は、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) で測定し、バックグラウンドを評価した。

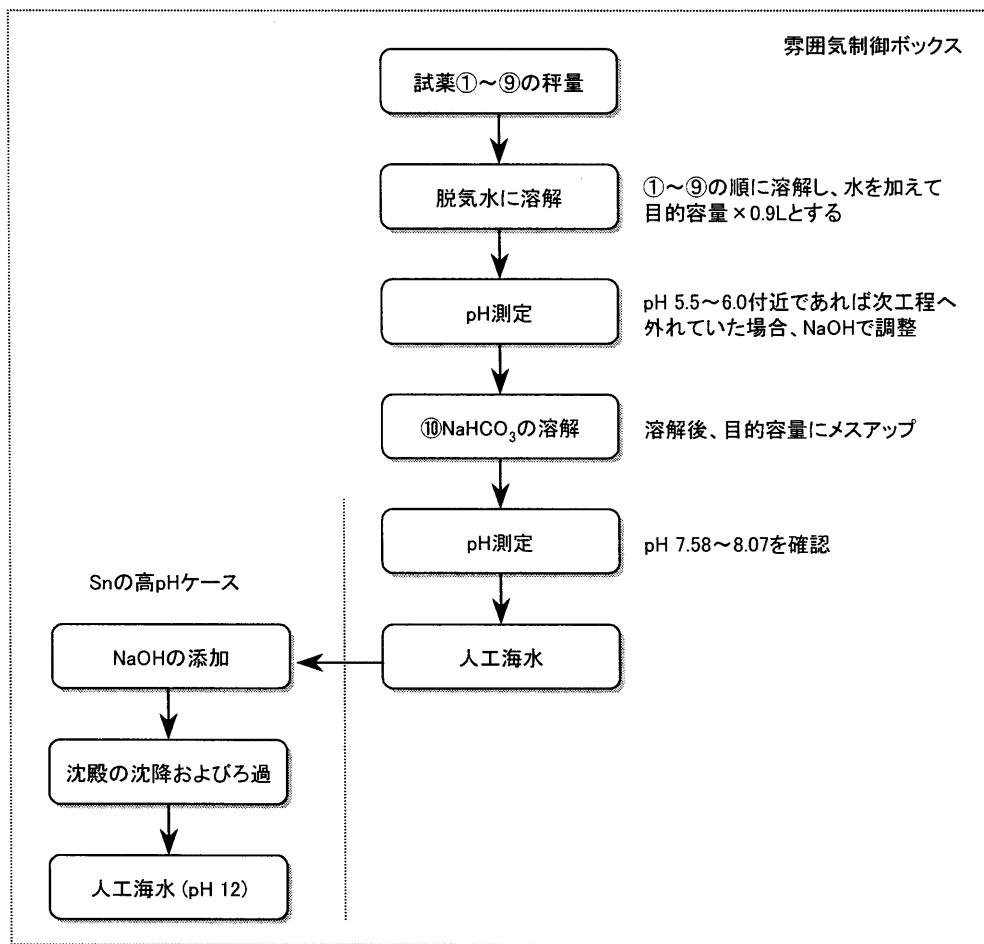


図-3 人工海水の調整フロー

## ③ 試験溶液の分析結果

溶液中の Sn, Pb, Th 濃度およびその他の元素濃度を表-6 に示す。バックグラウンドとして、岩石からの Sn の浸出は認められなかった。Pb については、砂岩からの浸出は認められなかつたが、凝灰岩から僅かに浸出が見られた。Th については、砂岩から  $10^{-10}$  mol/L オーダーでの浸出が認められたが、高炭酸濃度条件では、定量下限値以下であった。

表-6 試験溶液中の各元素濃度の分析結果

浸出条件		分析結果(mol/L)													
固相	液相	Sn	Pb	Th	Ca	Na	K	Mg	Si	Fe	Al	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
砂岩	人工海水	< 2.0E-10	< 1.0E-09	5.00E-10	1.04E-02	4.02E-01	1.91E-02	5.79E-02	3.88E-05	3.58E-06	-	5.26E-04	2.58E-02	1.61E-04	2.11E-03
砂岩	人工海水 (pH 12)	< 2.0E-10	-	-	8.01E-03	6.09E-01	1.89E-02	4.35E-06	1.07E-04	3.58E-06	-	5.26E-04	2.59E-02	1.61E-04	1.18E-05
砂岩	蒸留水	< 2.0E-10	-	-	5.46E-05	4.48E-05	2.57E-05	9.57E-06	2.50E-05	3.58E-06	-	5.26E-04	6.14E-06	1.61E-06	2.54E-04
凝灰岩	人工海水	-	3.60E-09	-	1.11E-02	3.93E-01	1.71E-02	5.65E-02	1.91E-04	3.58E-06	-	5.26E-04	2.74E-02	1.61E-04	2.03E-03
砂岩	人工海水 (高炭酸濃度)	-	-	< 1.0E-10	1.04E-02	4.02E-01	1.91E-02	5.79E-02	3.88E-05	3.58E-06	-	5.26E-04	2.58E-02	1.61E-04	2.11E-03

### 2.3 核種移行データ（溶解度・分配係数）の測定方法

核種移行データ取得のためのフロー図を図-4に示す。今回の試験は図-4のフローに従って測定を行なった。なお溶解度測定試験は、分配係数測定試験における評価対象元素の初期濃度を設定するために実施した。

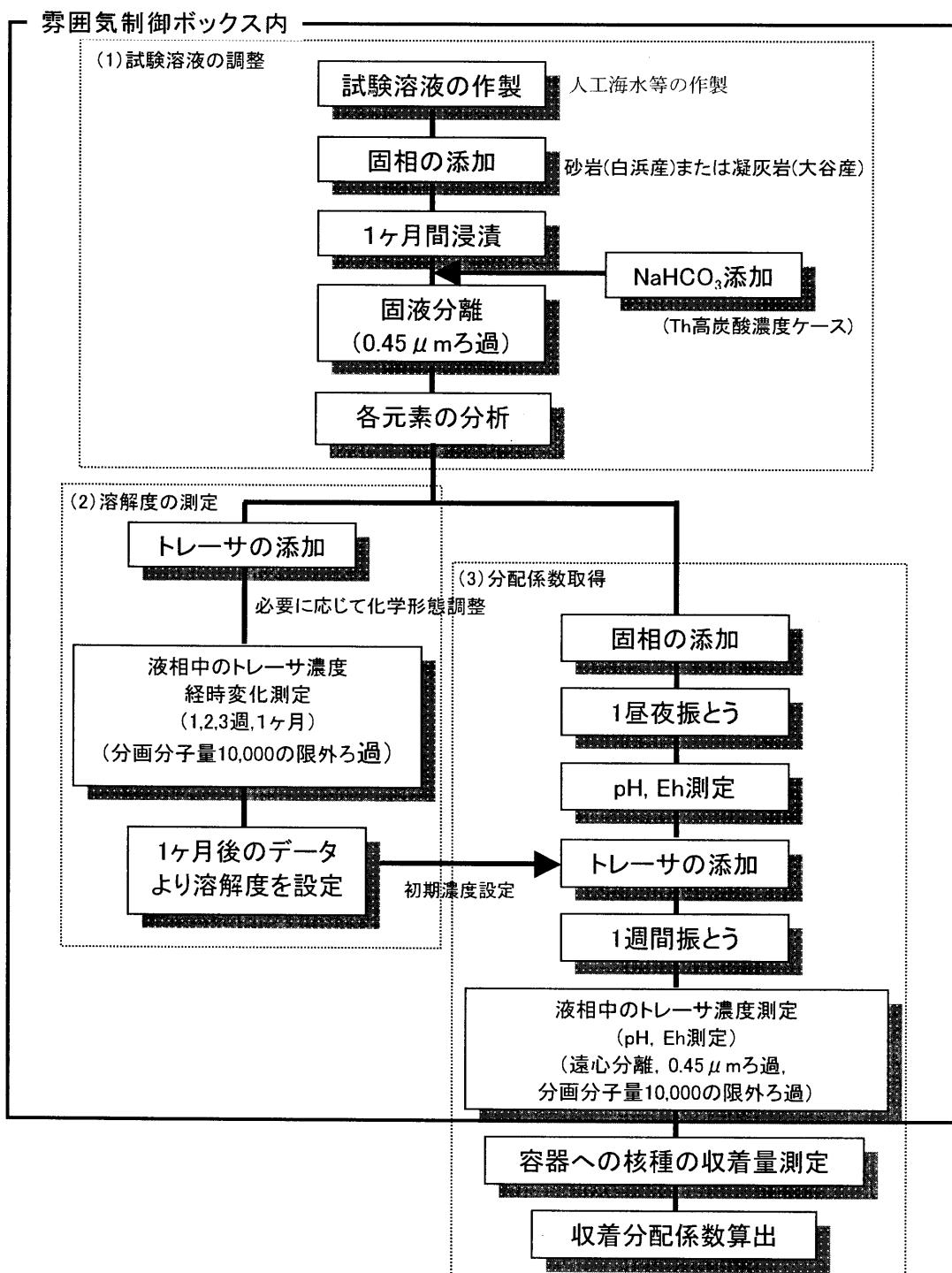


図-4 核種移行データ（溶解度・分配係数）取得のためのフロー

### ① 測定条件

分配係数測定のための測定条件を表-7に示す。また、3種類の固液分離方法の詳細および試験マトリクスを表-8および表-9示す。

表-7 分配係数測定のための測定条件

項目	内容
試験方法	バッチ法
・容器（容量）	・ポリプロピレン製容器（100mL）
対象元素	Sn, Pb, Th
・初期濃度	・Sn ; $8.4 \times 10^{-9}$ M, Pb ; $9.7 \times 10^{-7}$ M, Th ; $1.0 \times 10^{-8}$ M, $1.0 \times 10^{-6}$ M（高炭酸濃度）
試験溶液	人工海水（Sn, Pb, Th）・蒸留水（Sn）と岩石試料との反応溶液
・pH	・8（目安）、12（Snのみ、NaOHで調整）
・高炭酸濃度条件	・ $2.3 \times 10^{-1}$ mol/L : NaHCO <sub>3</sub> で調整（Thのみ）
固相	砂岩（白浜産）および凝灰岩（大谷産）
・粒径	・<250μm
液固比（液固量）	100 mL/g（100 mL/1g-乾燥重量）
試験温度	室温（～25°C）
試験雰囲気	高純度Arガス（O <sub>2</sub> <1ppm、雰囲気制御グローブボックス内）
試験期間	1週間
振とう	回転式振とう（約60 rpm）
繰り返し数	2回
固液分離方法* (表-8参照)	① 遠心分離；3,000 rpm, 30分 ② 0.45μmメンプラン；フィルタユニット法 ③ MWCO 10,000の限外ろ過；フィルタユニット法
分析項目	pHおよびEh；ガラス電極法 全炭酸濃度；炭酸イオン電極法（Thのみ、D.L. = $3 \times 10^{-5}$ mol/L) 元素濃度；誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS） $\left. \begin{array}{l} \cdot \text{Sn ; D.L.} = 2 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \\ \cdot \text{Pb ; D.L.} = 1 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \\ \cdot \text{Th ; D.L.} = 1 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \end{array} \right\}$

\*①から順にシリーズで実施

表-8 固液分離方法の詳細

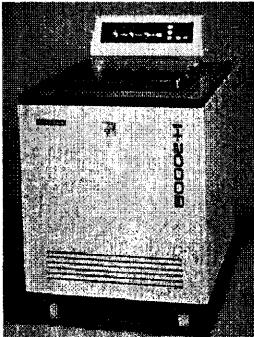
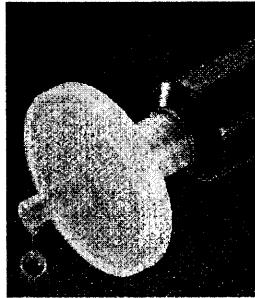
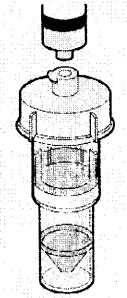
順序	①	②	③
方法	遠心分離	0.45μm メンブランろ過	MWCO10,000 限外ろ過
装置	KOKUSAN 製 H-2000B	ADVANTEC 製 DISMIC, 25HP045AN	ADVANTEC 製 ウルトラフィルタユニット, USY-1
内容	3,000rpm, 30 分	フィルタユニット法 フィルタ材質；親水性 PTFE	フィルタユニット法 フィルタ材質；ポリサルボン
外観			
		アドバンテック（株）カタログより	アドバンテック（株）カタログより

表-9 分配係数測定試験のマトリクス表

元素	固相	液相	pH	
			8 (調整なし)	12*
Sn	砂岩	人工海水	2 件	2 件
		蒸留水	2 件	—
Pb	砂岩 凝灰岩	人工海水	2 件	—
		人工海水	2 件	—
Th	砂岩	人工海水	2 件	—
		人工海水 (高炭酸濃度)	2 件	—

\*:NaOH で調整

## ② 測定手順

## a) 溶解度測定

分配係数測定試験における評価対象元素の初期濃度を設定するため、「2.2 試験溶液の調整」で作製した浸出液を用いて過飽和側から溶解度測定を行った。

浸出液に Sn, Pb, Th のストック溶液をそれぞれ所定の初期濃度になるよう添加した。初期濃度は、第 2 次取りまとめにおける海水系地下水を想定した場合のベントナイト間隙水

中での溶解度設定値を参考とした。溶解度試験における各元素の初期濃度およびその調整に用いたストック溶液を表-10 に示す。Th についての高炭酸濃度 ( $\text{NaHCO}_3=2.3\times10^{-1}\text{mol/L}$  添加) の試験では溶解度が高くなることが予想されることから、初期濃度を人工海水より 1 衍高い  $1.0\times10^{-4}\text{ mol/L}$  とした。添加後の浸出液の pH を測定し、添加前と大きく変動していた場合、pH を添加前の pH と同程度になるよう調整した。1, 2, 3 週および 1 ヶ月後、MWCO10,000 の限外ろ過を行い、ろ液中のトレーサ元素濃度を ICP-MS 法で測定した。1 ヶ月後のデータより分配係数測定における各元素の初期濃度を設定した。

表-10 溶解度試験条件

元素	JNC <sup>1)</sup>	初期濃度		ストック溶液（仕様）
	(mol/L)	(mol/L)	(mg/L)	
Sn	5.0E-6	8.4E-6	1.0	原子吸光用標準液、1000 mg/L (3.0M 塩酸) 和光純薬
Pb	6.0E-6	4.8E-5	10	原子吸光用標準液、1000 mg/L (0.1M 硝酸) 関東化学
Th	9.0E-8	1.0E-5 <sup>2)</sup> 1.0E-4 <sup>3)</sup>	2.3 23	$\text{ThO}_2(\text{cr})$ を濃硝酸で加温・溶解した後、蒸留水 で希釈することにより作製

1) : 第 2 次取りまとめ、海水系地下水を想定した場合の  
ペントナイト間隙水の溶解度設定値

2) : 人工海水における初期濃度

3) : 人工海水（高炭酸濃度）における初期濃度

### b) 分配係数測定

分配係数の取得フローを図-5 に示す。試験はバッチ法で行った。添加するトレーサ元素の初期濃度は、前項の溶解度測定における収着試験と同一条件の溶液に対する溶解度試験の結果から設定した。

ポリプロピレン製容器に作製した試験溶液と岩石試料を液固比 100 mL/g で接触させ、一昼夜振とうさせた。溶液の pH および Eh をガラス電極法で測定後、溶解度試験より設定した初期濃度となるようトレーサ元素を含むストック溶液を添加し、試験開始とした。試験開始後、1 週間振とう機で回転振とう (60rpm) させた。1 週間経過後、遠心分離 (3,000rpm, 30 分), 0.45μm メンブランフィルターのろ過、MWCO10,000 の限外ろ過をシリーズで行い、各溶液中のトレーサ元素濃度を ICP-MS 法で測定した。また、溶液の pH および Eh をガラス電極法で測定した。

容器への収着量を把握するため、試験終了後の容器を酸で洗浄した。洗浄は試験終了後の容器に硝酸もしくは塩酸を 100 mL 添加し、一昼夜振とう機で振とうさせ、酸溶液中のトレーサ元素濃度を ICP-MS 法で測定した。なお、洗浄液としては、Pb, Th の試験では 3M-

硝酸を、Snの試験では、硝酸に微量のSnが含まれている可能性があることから3M-塩酸を用いた。

各元素の分配係数を初期設定濃度、ろ過後の液相中の元素濃度および容器への収着量から評価した。

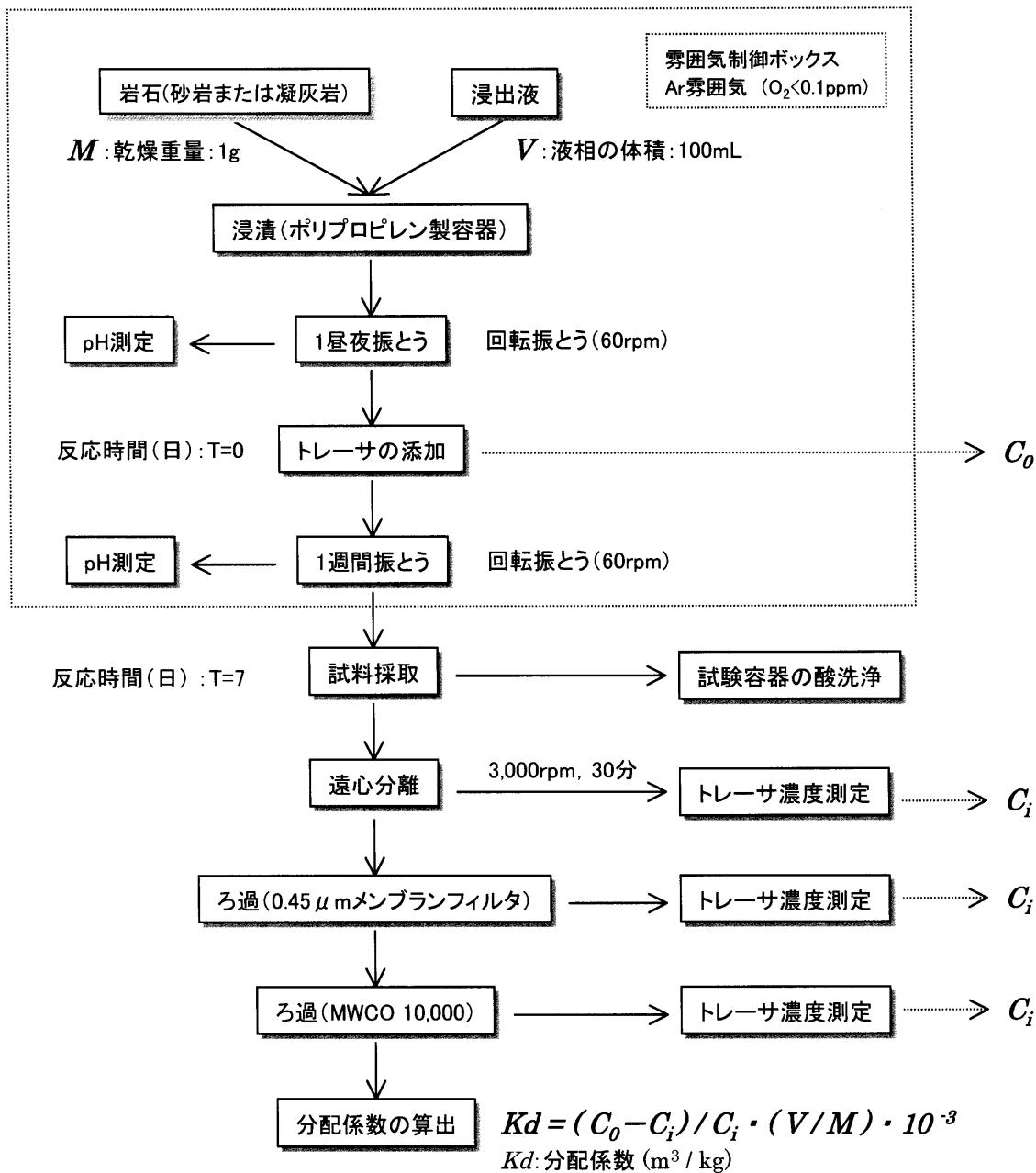


図-5 分配係数の取得フロー

### ③ 分配係数 ( $Kd$ ) の算出

$Kd$  は、式 (1) より求めた。なお、浸出液中にバックグラウンドとして測定対象元素の浸出が見られた場合や試験終了後に元素の容器壁への収着が見られた場合、容器への収着量を補正して  $Kd$  を算出した。

$$Kd = \frac{C_0 - C_i}{C_i} \times \frac{V}{M} \times 10^{-3} \dots\dots\dots(1)$$

$Kd$  : 分配係数 (m<sup>3</sup>/kg)

$C_0$  : 反応開始時 (T=0day) の液相中の初期設定濃度 (mol/L)

$C_i$  : 反応終了時 (T=7day) の液相中の元素濃度 (mol/L)

$V$  : 溶液の体積 (mL)

$M$  : 固相の質量 (g)

#### a) バックグラウンド (BG) の補正

浸出液中に BG として測定対象元素の浸出が見られた場合、BG の濃度を  $C_{BG}$  とすると、反応開始時 (T=0day) の液相中の初期設定濃度  $C_0$  は  $C_0^* = C_0 + C_{BG}$  と評価できる。したがって、このとき分配係数は式 (2) で算出した。

$$\begin{aligned} Kd_1 &= \frac{C_0^* - C_i}{C_i} \times \frac{V}{M} \times 10^{-3} \\ &= \frac{(C_0 + C_{BG}) - C_i}{C_i} \times \frac{V}{M} \times 10^{-3} \dots\dots\dots(2) \end{aligned}$$

#### b) 容器壁への収着の補正

試験終了後に元素の容器壁への収着が見られた場合、容器壁洗浄液中の濃度を  $C_w$  とすると、反応開始時 (T=0day) の液相中の初期設定濃度は  $C_0^* = C_0 - C_w$  と評価できる。したがって、このとき分配係数を式 (3) で算出した。

$$\begin{aligned} Kd_2 &= \frac{C_0^* - C_i}{C_i} \times \frac{V}{M} \times 10^{-3} \\ &= \frac{(C_0 - C_w) - C_i}{C_i} \times \frac{V}{M} \times 10^{-3} \dots\dots\dots(3) \end{aligned}$$

#### c) BG および容器壁への収着の補正

測定対象元素が BG および容器壁への収着の両方が見られた場合、上述の a) および b) か

ら液相中の初期設定濃度は  $C_0^* = C_0 + C_{BG} - C_w$  と評価できる。したがって、このとき分配係数は式(4)で算出した。

$$\begin{aligned} Kd_3 &= \frac{C_0^* - C_i}{C_i} \times \frac{V}{M} \times 10^{-3} \\ &= \frac{(C_0 + C_{BG} - C_w) - C_i}{C_i} \times \frac{V}{M} \times 10^{-3} \dots\dots\dots(4) \end{aligned}$$

### 3. 試験結果

#### 3.1. 溶解度測定結果

溶解度試験の結果を表-11～表-13に示す。溶解度試験中の各元素の経時変化を図-6～図-8に示す。また、各元素の28日後の溶解度試験結果および浸出液中の各元素濃度結果（表-6参照）のデータをもとにPHREEQC（Parkhurst and Appelo, 1999）を用いて各元素の溶解度を計算した結果を図-9～図-17に示す。なお、溶解度の計算にあたって熱力学データは、Yui *et al.* (1999) でまとめられたデータベース（JNC-TDB）を用いた。以下にSn・Pb・Thの溶解度測定結果について各々まとめる。

##### ① Snの溶解度測定結果

Sn濃度の経時変化を図-6に示す。Sn濃度は、全ての浸出液条件において試験期間の経過と共に減少する傾向が見られ、人工海水と砂岩の反応溶液の場合（Case 1）、7日目までに最も濃度減少が見られ、その後、減少傾向は緩やかとなった。一方、蒸留水と砂岩の反応溶液の場合（Case 2）は、試験期間を通じて緩やかに減少しており、沈殿がCase 1の場合と比較して緩やかに生じていると考えられた。浸出液のpHはCase 1でpH=8程度、Case 2の場合でpH=9.6程度、pH=12に調整した人工海水と砂岩の反応溶液の場合（Case 3）では、ほぼ設定したpH=12であった。いずれのケース（浸出液）についてもpHは、試験期間中に大きな変化はなく安定していた。EhはCase 1およびCase 3では+100～+200 mV (vs. SHE), Case 2では+300 mV程度とCase 2の方がCase 1およびCase 3よりもやや高い値となった。

28日後のSn濃度は、Case 1ではややバラツキがあり $10^{-8} \sim 10^{-7}$  mol/L（図-9）、Case 3では $2 \times 10^{-8}$  mol/L（図-10）、Case 2ではCase 1に比べて高く $3 \times 10^{-7}$  mol/L（図-11）であった。図-9、図-10および図-11に示した様に $\text{SnO}_2(\text{am})$ を溶解度制限固相と仮定した場合、熱力学計算より求めたSnの溶解度は、酸性からpH=8付近までは $\text{Sn(OH)}_4(\text{aq})$ が溶液中の支配化学種となり、その濃度は $3 \times 10^{-8}$  mol/Lとほぼ一定であるが、pH=8以上では $\text{Sn(OH)}_5^-$ および $\text{Sn(OH)}_6^{2-}$ の生成によりpHに依存して溶解度が上昇する。Case 1での結果を示した図-9に基づけば、試験でのSnの支配化学種は $\text{Sn(OH)}_4(\text{aq})$ である。Case 3での結果を示した図-10では、試験結果と計算結果とのSnの溶解度に大きな違いが生じた。このときの支配化学種は $\text{Sn(OH)}_6^{2-}$ である。溶解度試験においては、高pH領域でpHに依存したSnの溶解度の変化は見られず、中性付近とほぼ同じ $10^{-8}$  mol/Lオーダーとなった。Case 2での結果を示した図-11に基づけば、試験でのSnの支配化学種は $\text{Sn(OH)}_5^-$ と考えられる。

試験結果と計算結果とのSnの溶解度に大きな違いが生じた理由として、例えばセメント環境においてSnの溶解度が従来の熱力学データから予想される値より大幅に小さくなることが考えられる（Ochs *et al.*, 1998；Lothenbach *et al.*, 2000）。Lothenbach *et al.* (2000) は、セ

表-11 浸出液に対するSnの溶解度測定結果

試験条件				分析結果				
元素	浸出液*		初期濃度 (mol/L)	n	試験期間	分析値 (mol/L)	pH	Eh (mV)
	固相	液相						
Sn	砂岩	人工海水	8.5E-05	1	トレーサ添加前	—	7.9	+218
					調整後	—	7.9	+217
					1週間	9.2E-08	8.2	+163
					2週間	1.1E-07	8.0	+183
				2	3週間	4.6E-08	8.1	+161
					4週間	3.7E-08	8.3	+175
					トレーサ添加前	—	7.9	+220
					調整後	—	7.8	+218
	砂岩	人工海水 (pH 12)	8.5E-05	1	1週間	3.5E-07	8.0	+162
					2週間	3.1E-07	8.1	+179
					3週間	1.2E-07	8.1	+164
					4週間	1.0E-07	8.1	+170
				2	トレーサ添加前	—	12.0	+199
					調整後	—	12.0	+207
					1週間	3.2E-07	11.9	+130
					2週間	1.1E-07	12.2	+161
	砂岩	蒸留水	8.5E-05	1	3週間	1.7E-08	12.0	+145
					4週間	2.9E-08	12.0	+140
				2	トレーサ添加前	—	12.0	+200
					調整後	—	12.0	+208
					1週間	3.3E-07	11.9	+133
					2週間	9.3E-08	12.1	+163
					3週間	1.0E-08	12.0	+148
					4週間	1.5E-08	12.0	+144
	砂岩	蒸留水	8.5E-05	1	トレーサ添加前	—	9.6	+419
					調整後	—	9.6	+343
					1週間	2.0E-06	9.5	+352
					2週間	1.6E-06	9.7	+322
				2	3週間	4.8E-07	9.6	+311
					4週間	3.9E-07	9.6	+309
					トレーサ添加前	—	9.9	+418
					調整後	—	9.7	+336
					1週間	1.7E-06	9.6	+356
					2週間	1.3E-06	9.8	+326
					3週間	4.2E-07	9.7	+307
					4週間	3.3E-07	9.6	+311

\*: 液固比 100 mL/g で 1 週間浸出後、0.45μm メンブランフィルタでろ過

表-12 浸出液に対するPbの溶解度測定結果

試験条件				分析結果				
元素	浸出液*		初期濃度 (mol/L)	n	試験期間	分析値 (mol/L)	pH	Eh (mV)
	固相	液相						
Pb	砂岩	人工海水	4.8E-05	1	トレーサ添加前	—	8.2	+251
					調整後	—	8.1	+253
					1週間	2.2E-06	8.0	+228
					2週間	2.1E-06	8.0	+225
					3週間	2.3E-06	8.2	+232
					4週間	2.2E-06	8.3	+240
	凝灰岩	人工海水	4.8E-05	2	トレーサ添加前	—	8.2	+252
					調整後	—	8.1	+253
					1週間	2.2E-06	8.0	+232
					2週間	2.2E-06	8.1	+226
					3週間	2.3E-06	8.2	+231
					4週間	2.1E-06	8.3	+232

\* : 液固比 100 mL/g で 1 週間浸出後, 0.45μm メンブランフィルタでろ過

表-13 浸出液に対する Th の溶解度測定結果

試験条件				分析結果				
元素	浸出液*		初期濃度 (mol/L)	n	試験期間	分析値 (mol/L)	pH	Eh (mV)
	固相	液相						
Th	砂岩	人工海水	1.0E-05	1	トレーサ添加前	—	7.8	+241
					調整後	—	7.6	+239
					1週間	9.8E-09	7.7	+241
					2週間	8.4E-09	7.6	+245
					3週間	8.1E-09	7.6	+245
					4週間	1.0E-08	7.6	+278
				2	トレーサ添加前	—	7.8	+240
					調整後	—	7.6	+241
					1週間	1.6E-08	7.8	+238
					2週間	1.3E-08	7.6	+248
					3週間	1.1E-08	7.6	+248
	砂岩  (高炭酸濃度)	人工海水  (高炭酸濃度)	1.0E-04	1	トレーサ添加前	—	8.2	+247
					調整後	—	8.1	+245
					1週間	1.2E-04	8.3	+226
					2週間	1.2E-04	8.3	+219
					3週間	1.0E-04	8.3	+232
				2	4週間	9.2E-05	8.4	+225
					トレーサ添加前	—	8.2	+243
					調整後	—	8.1	+244
					1週間	1.2E-04	8.2	+224
					2週間	1.1E-04	8.3	+221
					3週間	9.4E-05	8.3	+232
					4週間	9.3E-05	8.4	+225

\* : 液固比 100 mL/g で 1 週間浸出後, 0.45μm メンブランフィルタでろ過

表-14 Ca[Sn(OH)<sub>6</sub>]を考慮した場合の人工海水における Sn の溶解度計算結果

試験条件		計算結果		
試験溶液	pH	Sn (mol/L)	溶解度制限固相	支配化学種
人工海水	8	1×10 <sup>-7</sup>	SnO <sub>2</sub> (am)	Sn(OH) <sub>4</sub> or Sn(OH) <sub>5</sub> <sup>-</sup>
人工海水 (pH=12)	12	2×10 <sup>-7</sup>	Ca[Sn(OH) <sub>6</sub> ](precip)	Sn(OH) <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
		2×10 <sup>-8</sup>	Ca[Sn(OH) <sub>6</sub> ](cr)	Sn(OH) <sub>6</sub> <sup>2-</sup>

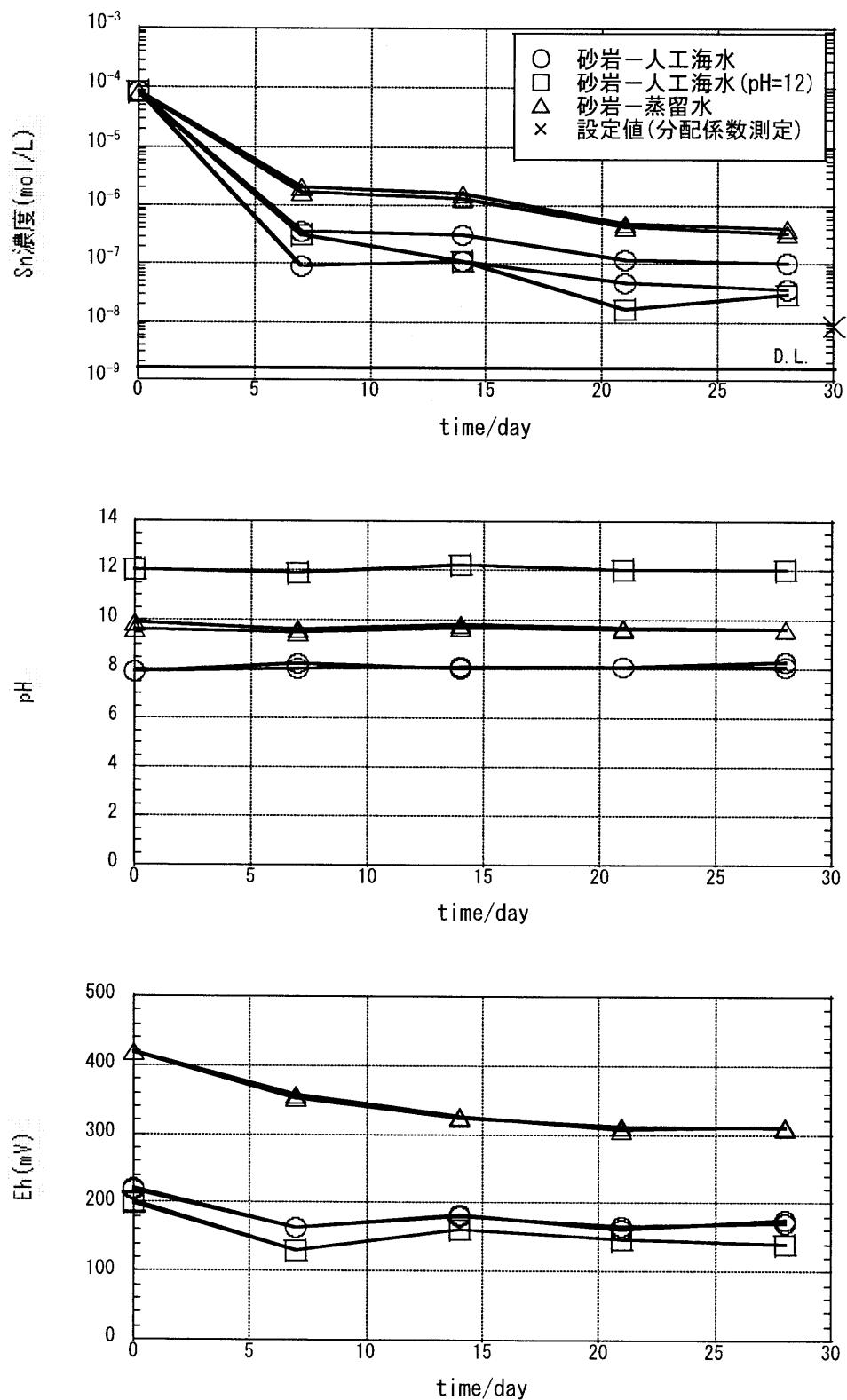


図-6 Sn の溶解度測定試験結果（経時変化）

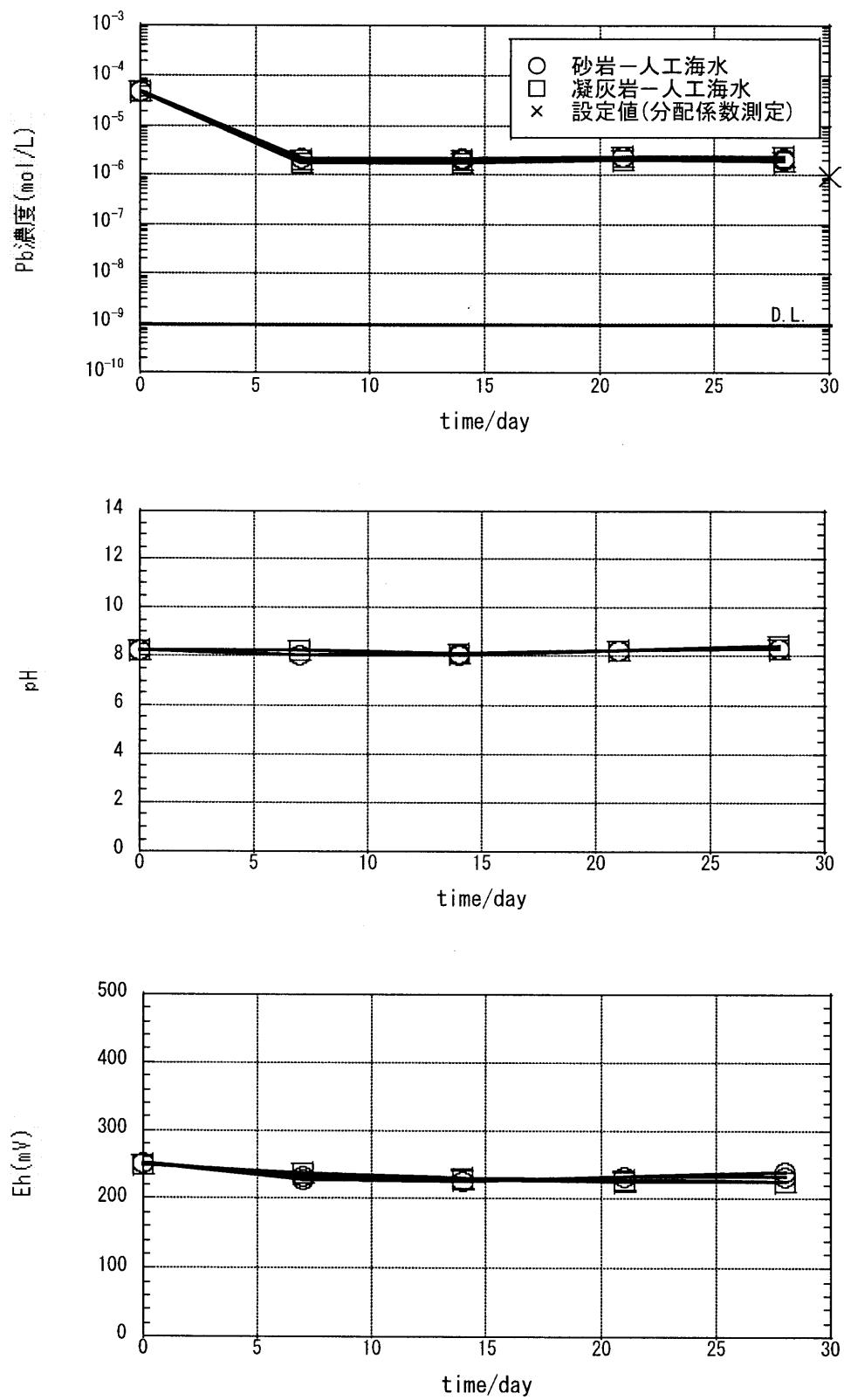


図-7 Pb の溶解度測定試験結果（経時変化）

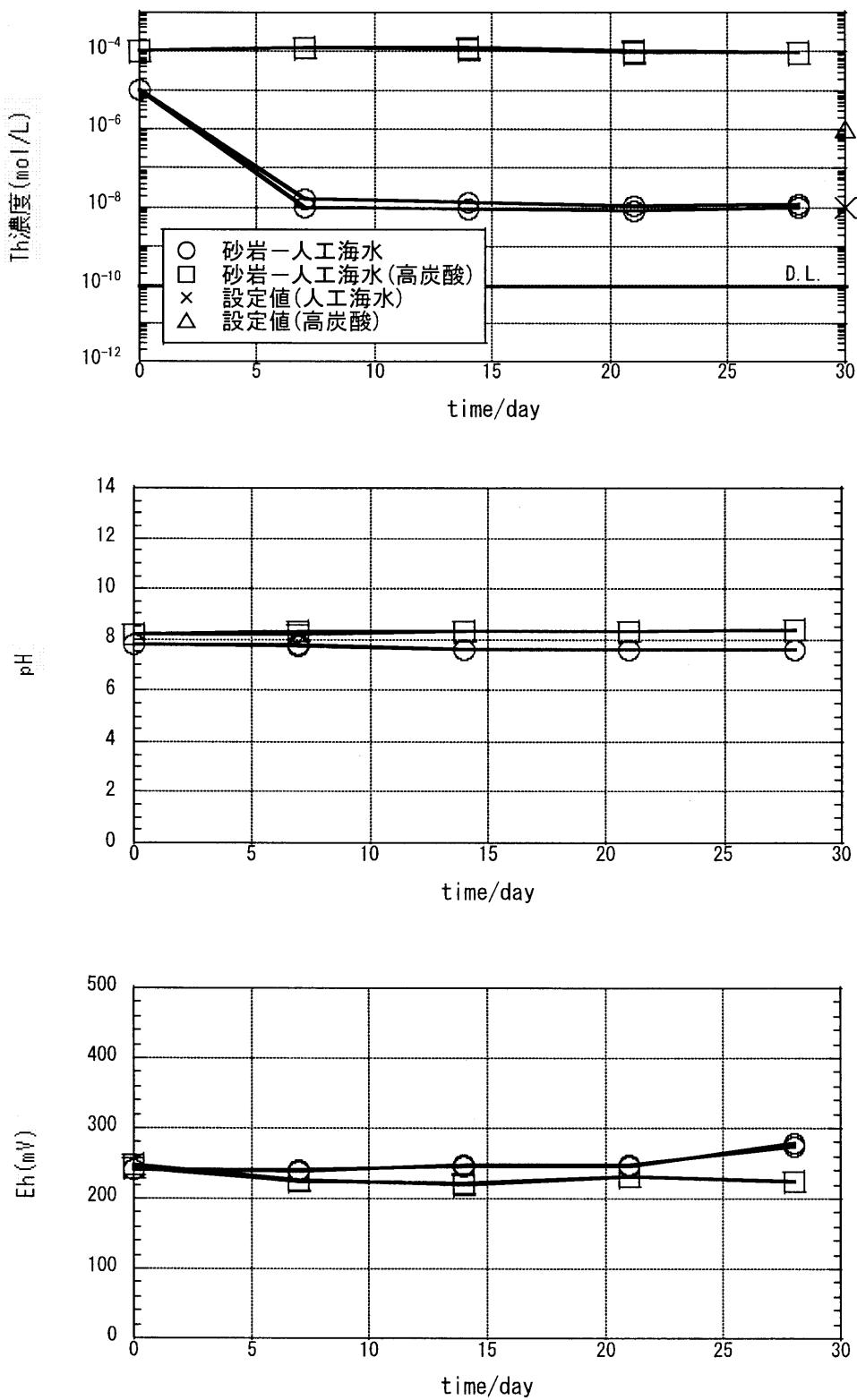


図-8 Th の溶解度測定試験結果（経時変化）

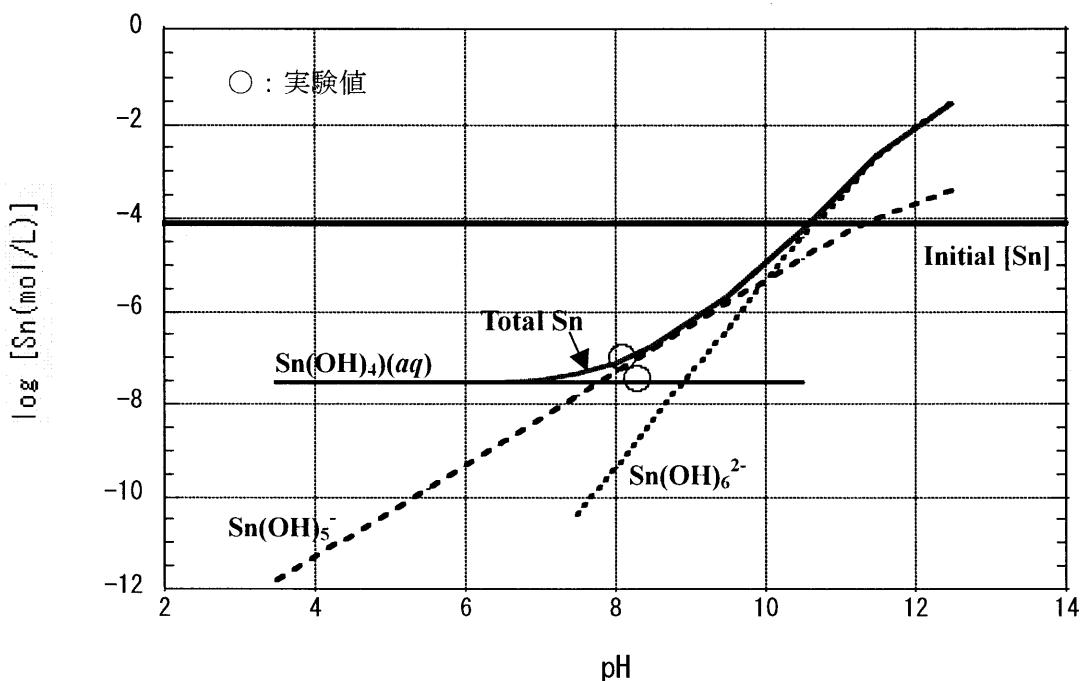


図-9 人工海水と砂岩の反応溶液 (Case 1) に対する  
 $\text{SnO}_2(\text{am})$ の溶解度計算および溶解度測定結果

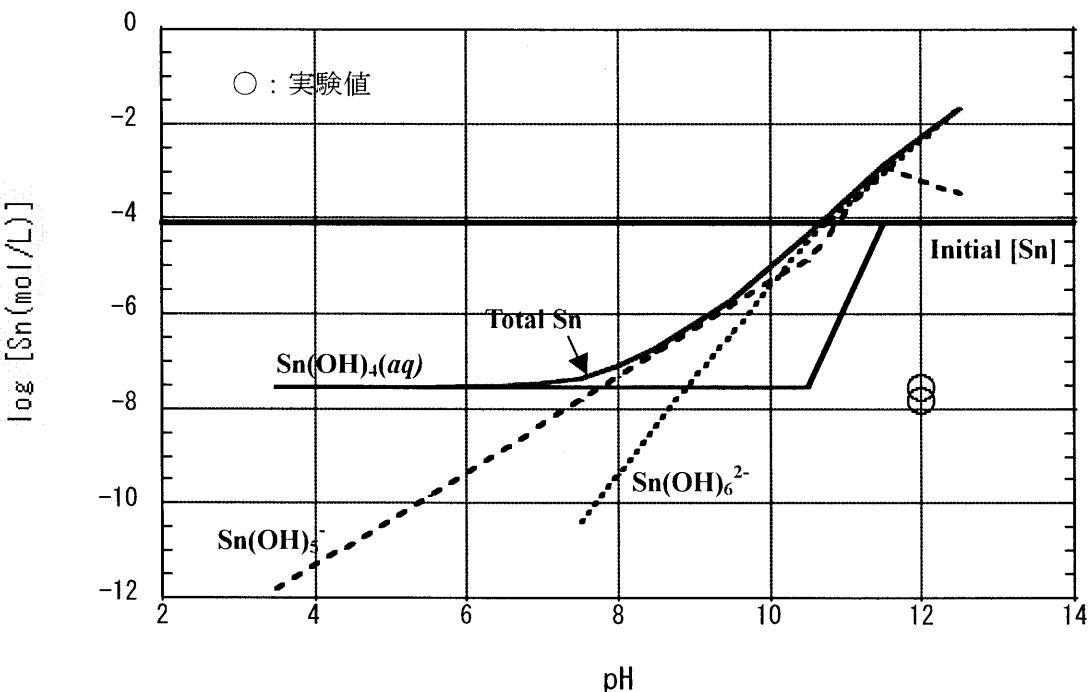


図-10 pH=12 に調整した人工海水と砂岩との反応溶液 (Case 3)  
に対する  $\text{SnO}_2(\text{am})$ の溶解度計算および溶解度測定結果

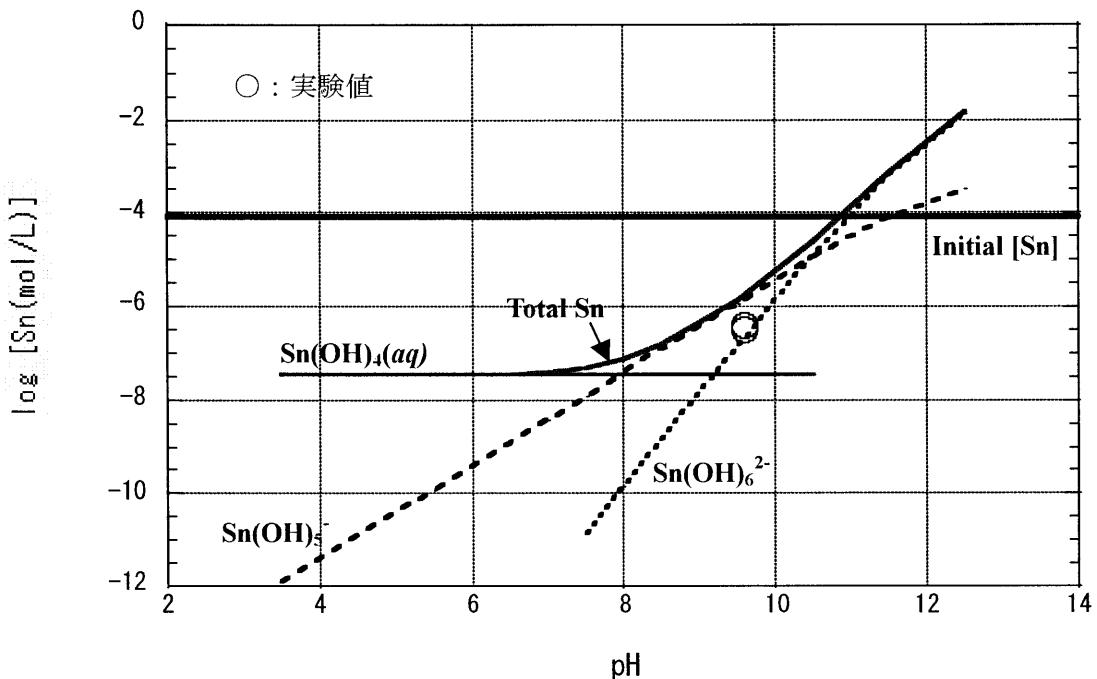


図-11 蒸留水と砂岩の反応溶液（Case 2）に対する  
 $\text{SnO}_2(\text{am})$ の溶解度計算および溶解度測定結果

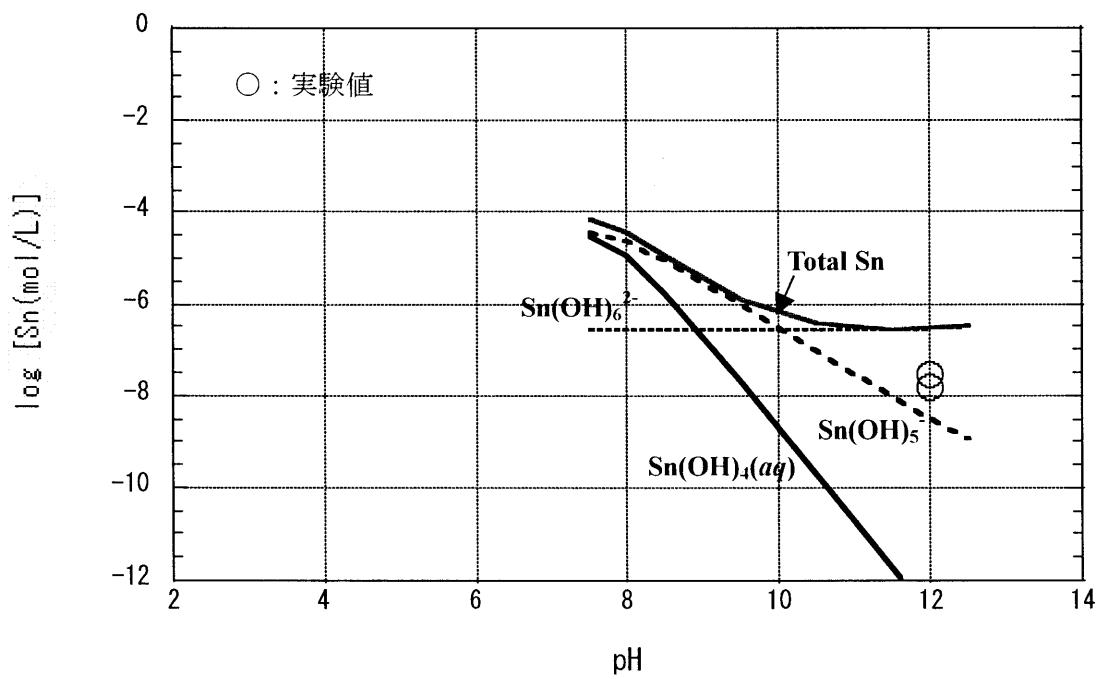


図-12 人工海水と砂岩の反応溶液（Case 1）に対する  
 $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{precip})$ の溶解度計算および溶解度測定結果

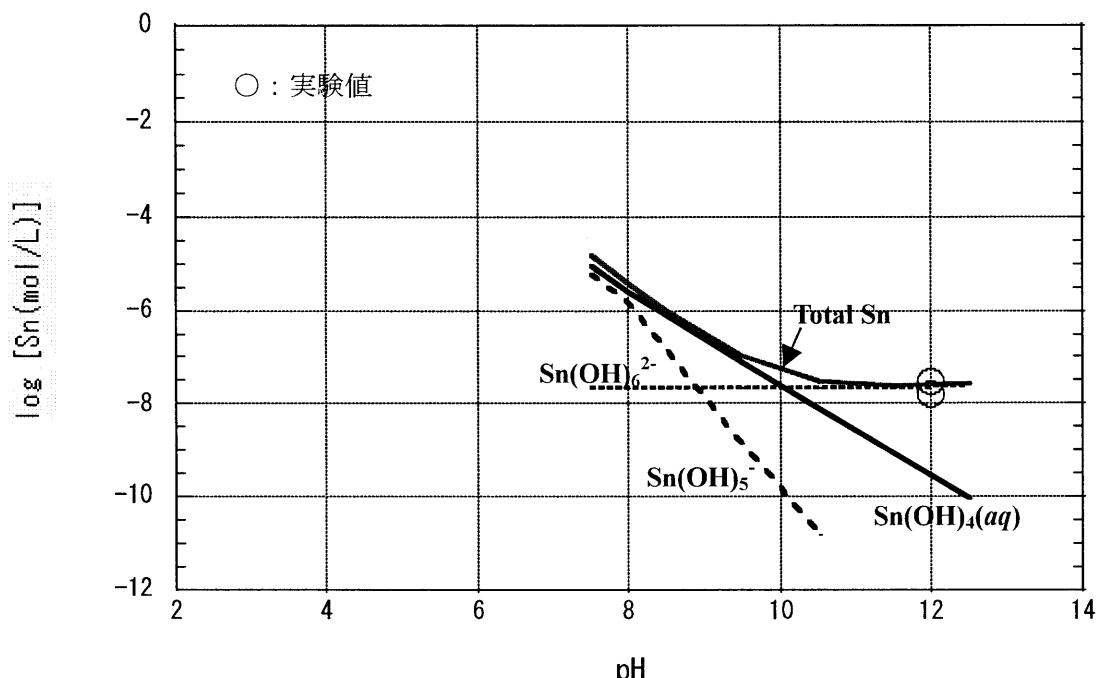


図-13 人工海水と砂岩の反応溶液（Case 1）に対する  
 $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{cr})$ の溶解度計算および溶解度測定結果

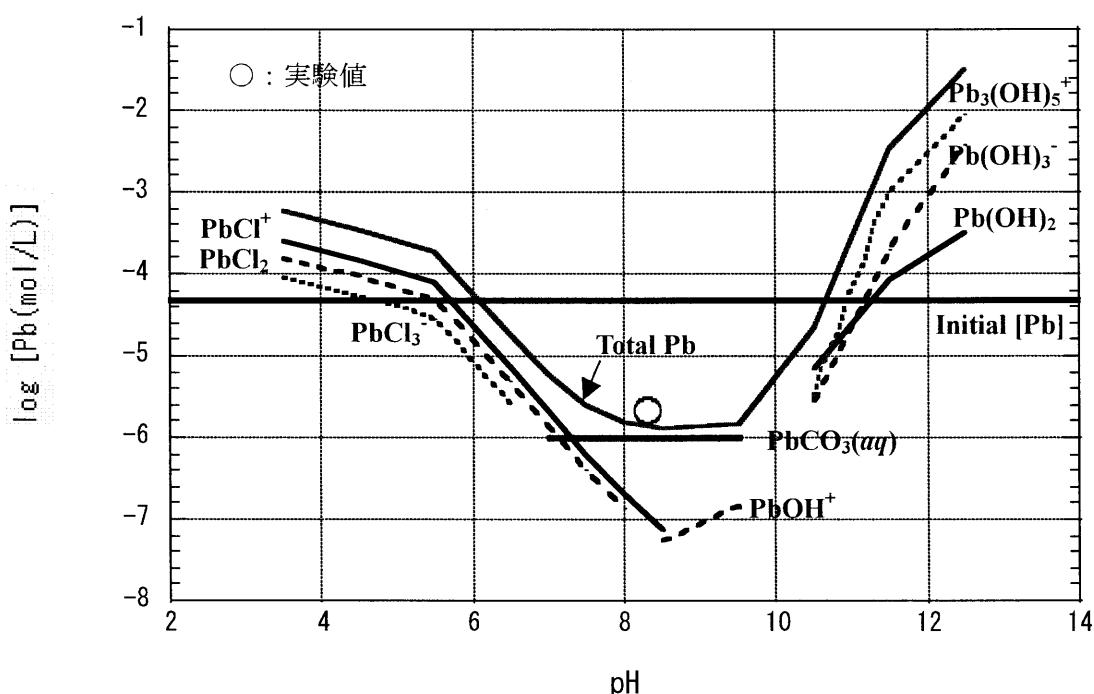


図-14 人工海水と砂岩の反応溶液（Case 4）に対する  
 $\text{PbCO}_3$ の溶解度計算および溶解度測定結果

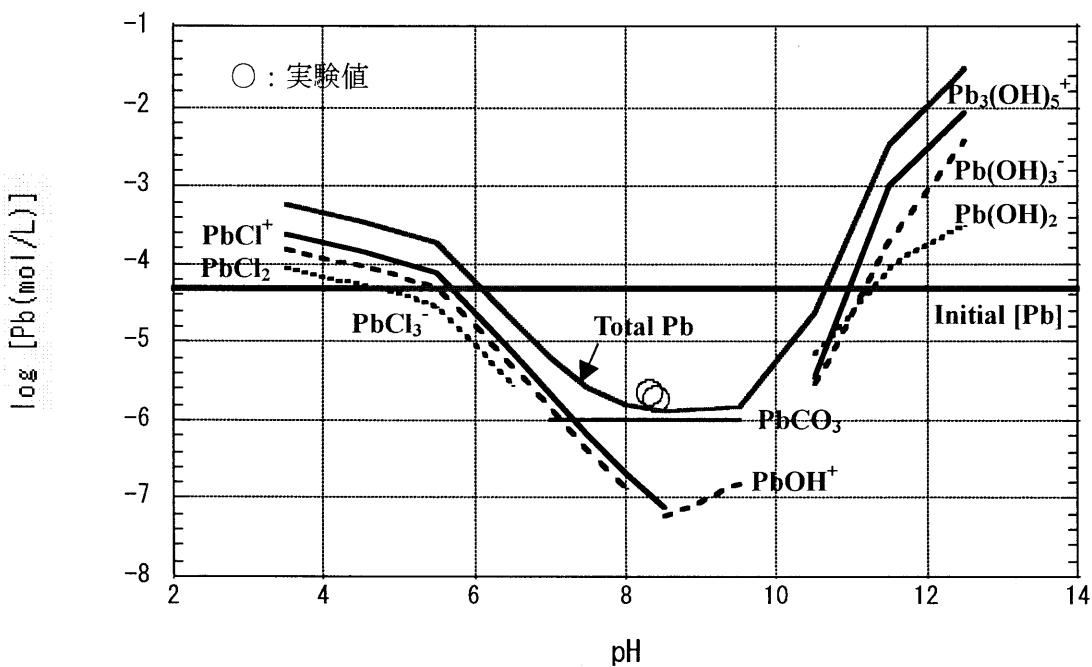


図-15 人工海水と凝灰岩の反応溶液（Case 5）に対する  
 $\text{PbCO}_3$ の溶解度計算および溶解度測定結果

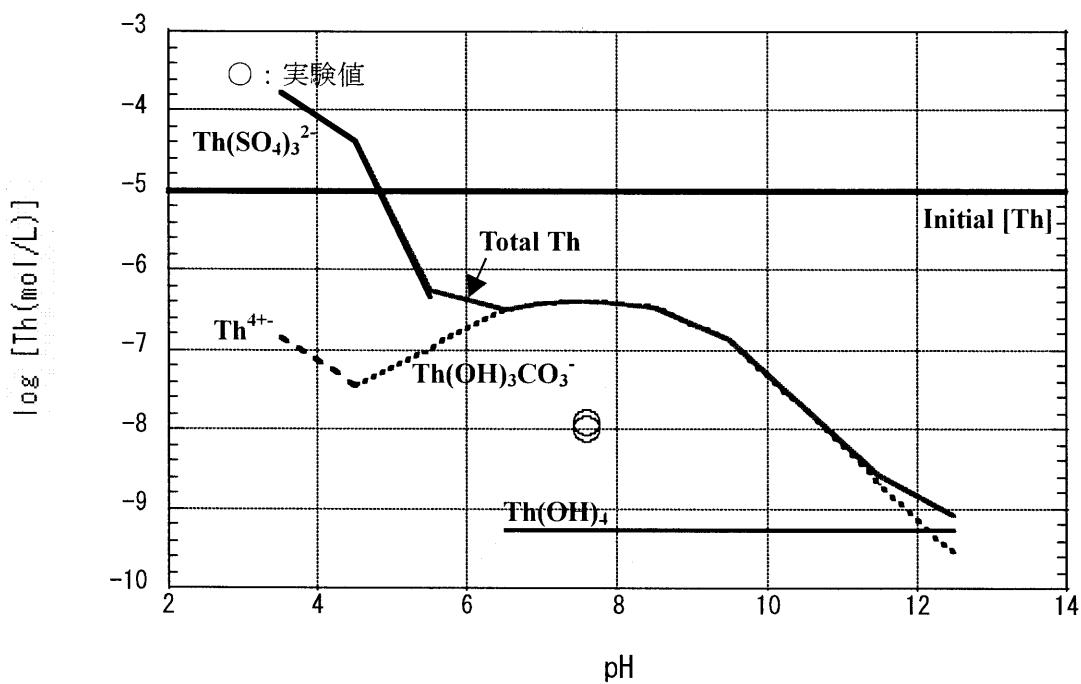


図-16 人工海水と砂岩の反応溶液（Case 6）に対する  
 $\text{ThO}_2(\text{am})$ の溶解度計算および溶解度測定結果

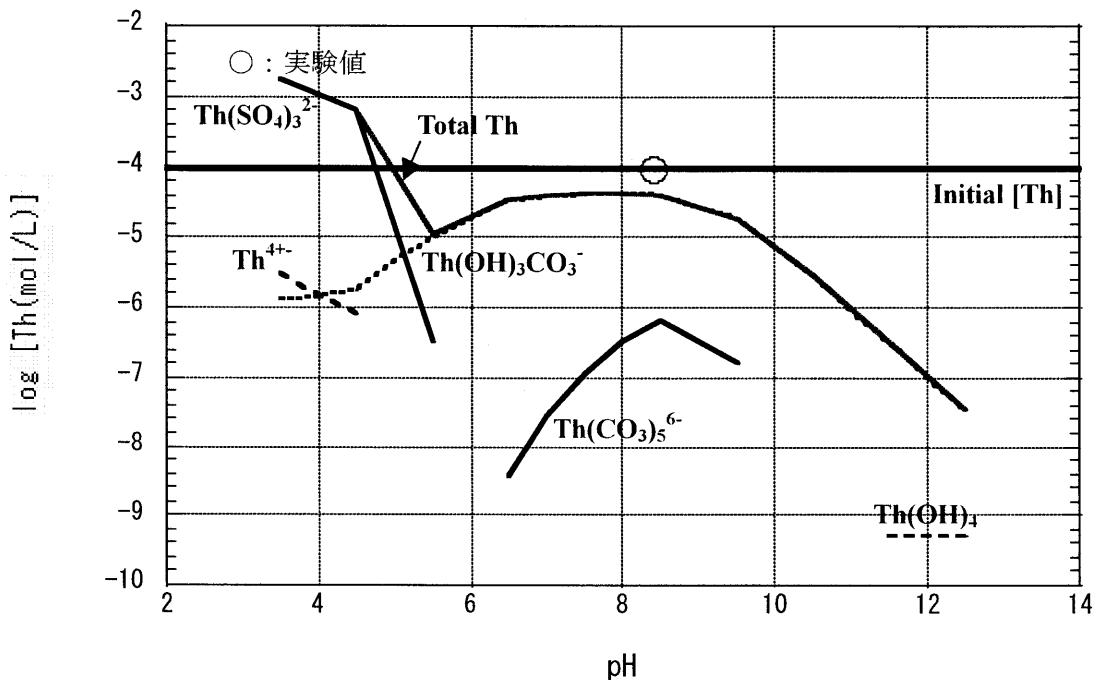
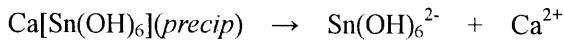


図-17 高炭酸濃度の人工海水と砂岩の反応溶液（Case 7）に対する  
 $\text{ThO}_2(\text{am})$ の溶解度計算および溶解度測定結果

メント環境のような高 Ca 濃度、高 pH 溶液では、 $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  という従来の熱力学データでは考慮されていない沈殿固相が生成することにより Sn の溶解度が Ca の存在しない系に比べて、4~6 枝低下することを報告している。この場合の Sn の溶解度は、溶液の Ca 濃度や pH によって変化する。

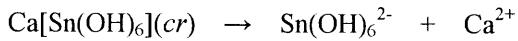
本試験における高 pH 条件 (Case 3) ではセメント環境とは異なるものの人工海水における Ca 濃度が表-4 示したように約 400ppm ( $\approx 1 \times 10^{-2}$  mol/L) とセメントの主成分であるポルトランダイトの溶解による Ca 濃度と同程度である。したがって、Case 3 の条件では pH や Ca 濃度の観点では、セメントと接触して溶解平衡となった溶液と類似した液性であると言える。このため、pH の高い領域では従来、pH が高くなるにつれ Sn の溶解度も上昇すると予想されるが、溶液中の Ca イオンとの反応により  $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  が生成し沈殿したため、Sn の溶解度が低下したと考えられる。そこで、Lothenbach らが導出した  $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  の熱力学データを考慮して、再度 Sn の溶解度計算を行った。計算で使用した  $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  の熱力学データは以下の通りである (Lothenbach *et al.*, 2000)。

- ・過飽和側からの溶解度試験より導出した熱力学データ



$$\log K = -9.85$$

- ・未飽和側からの溶解度試験より導出した熱力学データ



$$\log K = -10.93$$

計算結果を表-14、図-12 および図-13 に示す。図-12 および図-13 から判る様に、pH=9 以上においては、新たに考慮した  $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  が溶解度制限固相となり、pH=11.5 程度まで pH に依存して溶解度が低下する。溶解度制限固相が  $\text{SnO}_2(\text{am})$  から  $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  へ変化する pH は、各々の固相の熱力学データに依存するが、本検討ではいずれも pH 9 前後であった。Case 3 における Sn の溶解度は、溶解度制限固相が  $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{precip})$  の場合、 $2 \times 10^{-7}$  mol/L 程度 (図-12)、 $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{cr})$  の場合、 $2 \times 10^{-8}$  mol/L 程度 (図-13) となり、従来の  $\text{SnO}_2(\text{am})$  を溶解度制限固相とした場合の計算結果より、5~6 枝程度低下することが想定された。このとき、pH=12 における支配化学種に変化はなく、いずれも  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$  となった。

Sn の溶解度の試験結果と計算結果と比較した場合、 $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{cr})$  を溶解度制限固相とした際の計算結果と比較的良く一致している (図-13)。本試験条件では、生成した沈殿が結晶化し  $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6](\text{cr})$  を生成するまでには至っていないと考えられるが、いずれにしても  $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  という新たな溶解度制限固相を考慮することにより、より実測値に近い計算結果を得ることが出来た。したがって、本試験の Case 3 (pH=12 に調整した人工海水と砂岩の反応溶液の場合) の条件で Sn の溶解度が従来の計算結果より低くなった原因としては、

Sn が人工海水中の Ca イオンとの反応により  $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  が生成し、これが溶解度制限固相となつたためと推定した。

## ② Pb の溶解度測定結果

Pb 濃度の経時変化を図-7 に示す。人工海水と砂岩の反応溶液の場合 (Case 4) および人工海水と凝灰岩の反応溶液の場合 (Case 5) のいずれにおいても、試験開始から 7 日目まで濃度減少が見られたが、その後 28 日目まで変化が認められず、 $2.0 \times 10^{-6}$  mol/L 程度でほぼ一定となり、浸出液の違いによる溶解度への影響は認められなかつた。Pb 濃度の経時変化に基づけば、溶液中の Pb 濃度は 7 日以内に平衡に達していると考えられた。浸出液の pH は pH=8 程度、Eh は+200～+250mV であった。

砂岩に対する試験結果 (Case 4) および溶解度計算結果を図-14 に示す。また凝灰岩に対する試験結果 (Case 5) および溶解度計算結果を図-15 に示す。図-14 および図-15 に示される様に  $\text{PbCO}_3$  を溶解度制限固相とした場合、熱力学的計算より求めた Pb の溶解度は、pH 7～9 付近で  $\text{PbCO}_3(aq)$  が溶液中の支配化学種となり、このときの溶液中の Pb 濃度は、約  $1 \times 10^{-6}$  mol/L と本試験結果と比較的良く一致した値となつた。したがつて、 $\text{PbCO}_3$  が溶解度制限固相となり Pb の溶解度を支配していると推定された。

## ③ Th の溶解度測定結果

Th 濃度の経時変化を図-8 に示す。人工海水と砂岩の反応溶液の場合 (Case 6)，試験開始から 7 日目までの間で 3 枠程度の濃度減少が見られたが、その後 28 日目まで約  $1.0 \times 10^{-8}$  mol/L とほぼ一定であったことから、7 日程度で反応が平衡に達していると推定された。浸出液は、pH=7.6～7.8 程度、Eh は+250mV 程度であった。

高炭酸濃度の人工海水と砂岩の反応溶液の場合 (Case 7)，Th 濃度は試験期間を通じて約  $1 \times 10^{-4}$  mol/L となり、初期濃度から変化が見られず一定であった。したがつて、高炭酸濃度における Th の溶解度は  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 以上であると考えられる。浸出液は、pH=8～8.5 程度、Eh は+200～+250mV であった。

Case 6 の場合の試験結果および溶解度計算結果を図-16 に示す。また、高炭酸濃度の場合 (Case 7) の試験結果および溶解度計算結果を図-17 に示す。図-16 および図-17 に示される様に  $\text{ThO}_2(am)$  を溶解度制限固相とした場合、熱力学計算より求めた Th の溶解度は、酸性～pH=5.5 付近までは  $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}$  が支配化学種となり、pH が高くなるにつれ溶解度は減少する。さらに pH 5.5～12 では  $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}$  に代わって  $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$  が支配化学種となり、pH =8 付近では約  $2 \times 10^{-6}$  mol/L であり、ここから pH 12 にかけて  $10^{-9}$  mol/L 程度まで緩やかに減少する。28 日後の溶解度試験における結果は計算結果と比べ 1.5 枠程度低くなつておらず、計算結果と一致しなかつた。Case 7 の場合、試験結果と計算結果は比較的一致した(図-17)。

### 3.2. $Kd$ 測定における初期濃度の設定

3.1 で述べた各元素の溶解度測定結果に基づき、 $Kd$  測定における各元素の初期濃度を設定した。設定値を表-15 に示す。

Sn の初期濃度は、全ての浸出液条件に対して溶解度試験で測定された最も低い濃度 ( $\approx 1 \times 10^{-8}$  mol/L) よりも低い値である  $8.4 \times 10^{-9}$  mol/L (=0.001 mg/L) を設定した。

Pb の初期濃度は、溶解度の実測値および計算値を考慮して、両者より若干低い  $9.7 \times 10^{-7}$  mol/L (0.2 mg/L) を設定した。

Th の初期濃度は、溶解度試験より溶液に含まれる炭酸濃度の違いにより、溶解度の値が大きく異なることから、それぞれ別々に設定した。Case 6 (人工海水と砂岩の反応溶液) では、実測値を基に  $1.0 \times 10^{-8}$  mol/L、Case 7 (高炭酸濃度の人工海水と砂岩の反応溶液) では、Case 6 よりも 2 衍程度高い  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L を初期濃度として設定した。

表-15  $Kd$  測定試験における測定対象元素の初期濃度設定値

元素	$Kd$ 測定試験条件		初期濃度設定値 $C_0$	
	固相	液相	[mol/L]	[mg/L]
Sn	砂岩	人工海水 : Case 1	8.4E-9	0.001
	砂岩	人工海水 (pH 12) : Case 3	8.4E-9	0.001
	砂岩	蒸留水 : Case 2	8.4E-9	0.001
Pb	砂岩	人工海水 : Case 4	9.7E-7	0.20
	凝灰岩	人工海水 : Case 5	9.7E-7	0.20
Th	砂岩	人工海水 : Case 6	1.0E-8	0.0023
	砂岩	人工海水 (高炭酸濃度) : Case 7	1.0E-6	0.23

### 3.3. $Kd$ 測定結果

$Kd$  測定結果を表-16 に示す。以下に Sn・Pb・Th の  $Kd$  測定結果について各々まとめる。

#### ① Sn の $Kd$ 測定結果

Sn の岩石に対する  $Kd$  測定結果を図-18 に示す。Sn の  $Kd$  は Case 1 (人工海水と砂岩の反応溶液) では  $1 \text{ m}^3/\text{kg}$  程度, Case 2 (蒸留水と砂岩の反応溶液) では  $0.4 \sim 1 \text{ m}^3/\text{kg}$  程度, Case 3 (pH=12 に調整した人工海水と砂岩の反応溶液) では  $0.3 \text{ m}^3/\text{kg}$  程度であった。反応終了時の溶液中の Sn 濃度は、遠心分離 →  $0.45\mu\text{m}$  メンブランフィルタ → MWCO10,000 と順次行うことによって徐々に減少した。そのため、固液分離操作を行う毎に分配係数は大きくなつた。固液分離方法による分配係数の差は Case 2 の場合が最も大きく、遠心分離と MWCO10,000 では 2 倍程度の差が生じた。容器壁への収着は見られなかつた。

試験終了時の pH は Case 1 では 8 程度, Case 2 では 10 程度, Case 3 では試験前に調整した pH 12 からの変動は見られず、12 のままであった。

Sn の  $Kd$  の pH 依存性を図-19 に示す。 $Kd$  は pH が高くなるにつれ、減少する傾向が見られたが、 $Kd$  はオーダで変化するような差は見られなかつた。

3.1 で述べた様に、Case 3 では  $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  が溶解度制限固相となり、溶解度は低下し、このとき支配化学種は  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$  であると考えられる。一方、Case 1 の場合、支配化学種としては  $\text{Sn}(\text{OH})_4^-$  や  $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$  が考えられ、このような化学種の違いが  $Kd$  の pH 依存性に影響を与えていいると推定された。

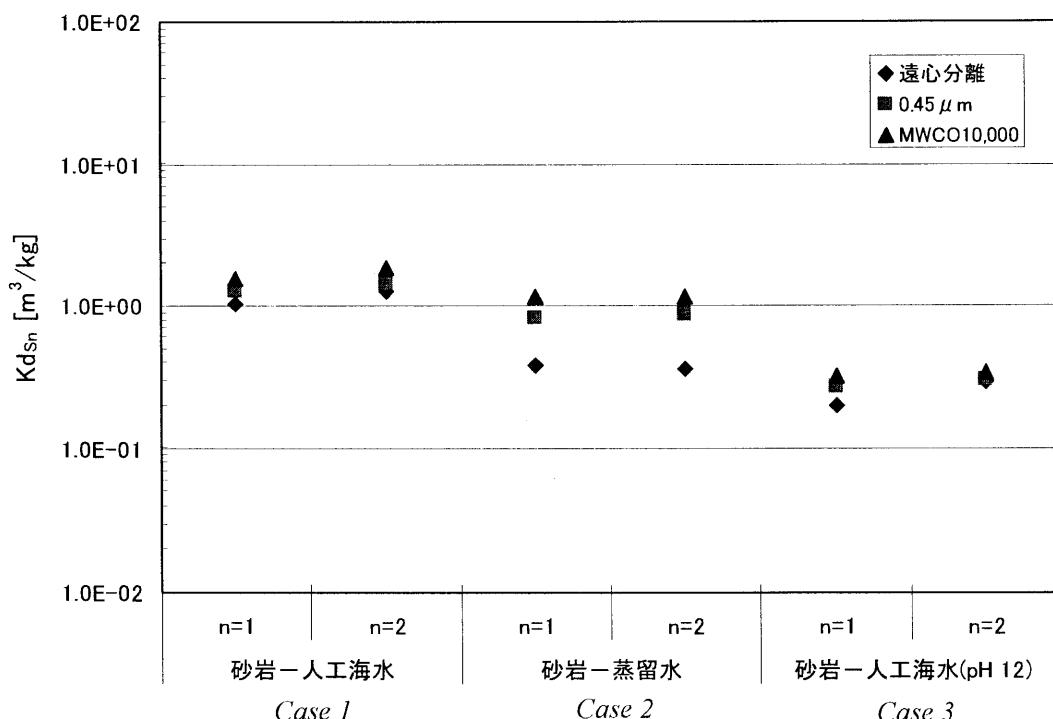


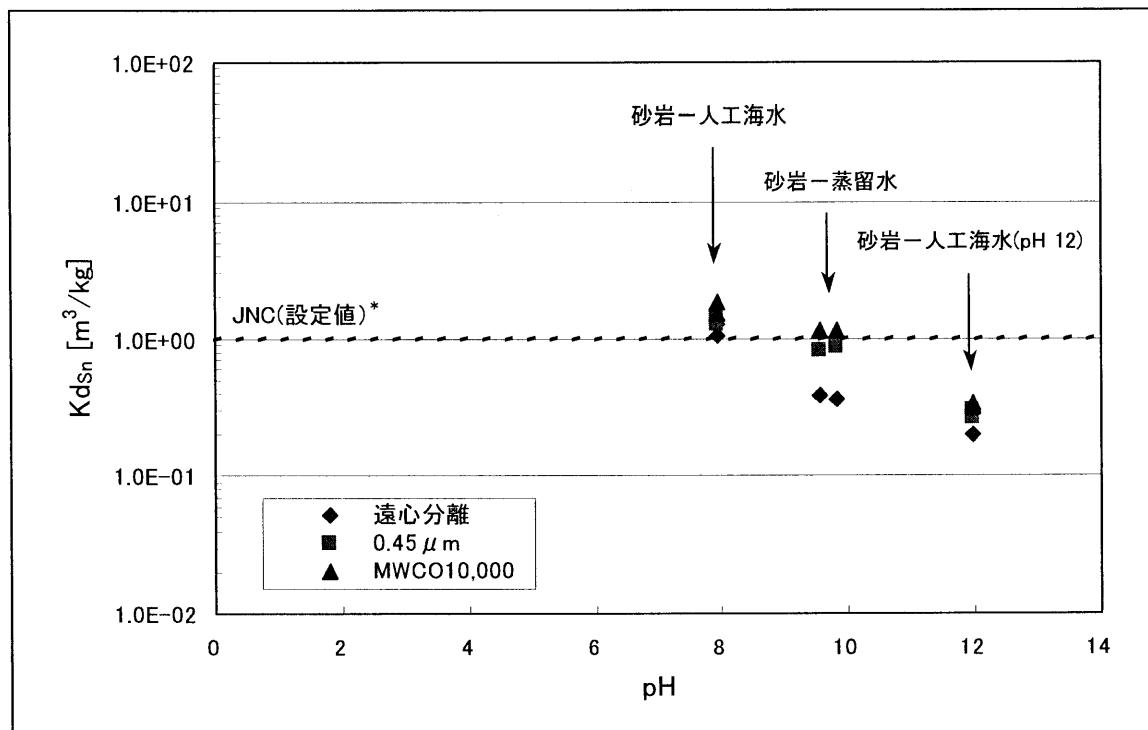
図-18 Sn の砂岩に対する  $Kd$  測定結果

表-16 分配係數測定結果（試驗期間：1週間）

試験条件		試験結果												
元素	固相	液相	液固比 [mL/g] <sup>1)</sup>	$C_\theta$ [mol/L]	$C_i$ [mol/L] <sup>2)</sup>			$C_w$ [mol/L] <sup>3)</sup>	$Kd$ [ $m^3/kg$ ] <sup>4)</sup>			pH <sup>5)</sup>	Eh [mV] <sup>5)</sup>	全炭酸 後
					①	②	③		①	②	③			
Sn	砂岩	人工海水	8.4E-09	7.4E-10	6.2E-10	5.2E-10	< 2.0E-10	1.0	1.3	1.5	7.9	7.9	+164	-
			8.4E-09	6.2E-10	5.5E-10	4.3E-10	< 2.0E-10	1.3	1.4	1.9	7.9	7.9	+167	+160
		蒸留水	8.4E-09	1.7E-09	9.3E-10	6.7E-10	< 2.0E-10	0.4	0.8	1.2	9.8	9.5	+347	-
			8.4E-09	1.8E-09	8.7E-10	6.8E-10	< 2.0E-10	0.4	0.9	1.1	9.8	9.8	+347	+349
			8.4E-09	2.8E-09	2.3E-09	2.0E-09	< 2.0E-10	0.2	0.3	0.3	12.0	12.0	+151	+154
	砂岩	人工海水 (pH 12)	8.4E-09	2.2E-09	2.1E-09	1.9E-09	< 2.0E-10	0.3	0.3	0.3	11.9	12.0	+150	+147
			9.7E-07	4.2E-08	4.5E-08	3.9E-08	< 9.7E-10	2.2	2.1	2.4	7.8	8.1	+246	+128
		凝灰岩	9.7E-07	3.2E-08	5.4E-08	2.8E-08	< 9.7E-10	2.9	1.7	3.3	7.7	8.1	+242	+103
			9.7E-07	1.5E-08	2.1E-08	1.4E-08	< 9.7E-10	6.4	4.4	7.0	7.6	8.0	+219	+113
			9.7E-07	2.7E-08	1.9E-08	1.4E-08	< 9.7E-10	(6.4)	(4.5)	(7.1)	7.6	8.0	+242	+103
Pb	砂岩	人工海水	1.0E-08	4.2E-10	1.6E-10	1.2E-10	3.8E-10	2.3	6.1	8.0	7.9	7.9	+218	-
			1.0E-08	2.9E-10	1.7E-10	1.2E-10	3.3E-10	(2.3)	(6.2)	(8.1)	7.9	7.8	+168	+187
		人工海水	1.0E-06	1.1E-06	1.1E-06	2.8E-08	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	+223	2.3E-01
			1.0E-06	1.0E-06	1.0E-06	3.0E-08	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	+225	2.0E-01
			1.0E-06	1.1E-06	1.1E-06	2.8E-08	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	+205	+225

1) 液量: 100mL/dry weight, 2) ①遠心分離、②0.45um メンブラン、③MWCO10,000, 3) C<sub>w</sub>:酸による容器壁への洗浄溶液中の濃度 (容器壁への洗浄は酸 100mL で実施)

(4) ( )はバックグラウンドでおたり容器壁への吸着を考案した。  
 ① 前：固液を接触させた後、後：う後

図-19 Sn の砂岩に対する  $K_d$  の pH 依存性

(\* : 第 2 次取りまとめでの海水系地下水環境下における砂質岩に対する  $K_d$  設定値)

## ② Pb の $K_d$ 測定結果

Pb の岩石に対する  $K_d$  測定結果を図-20 に示す。凝灰岩については、バックグラウンド(BG)として Pb の溶出が見られているため、BG を考慮しない場合と考慮した場合の 2 種類について  $K_d$  を算出した。砂岩、凝灰岩とも、固液分離方法の違いによる液相中の Pb 濃度に明確な違いは見られなかったことから、 $K_d$  は固液分離方法によらず同程度となった。砂岩では約  $2 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、凝灰岩では砂岩に比べやや大きく  $4 \sim 10 \text{ m}^3/\text{kg}$  であった。

Pb については、BG として砂岩からの溶出は見られなかつたが、凝灰岩からは浸出液中に  $3.6 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$  の Pb の溶出が認められた。そのため、BG を考慮した式で  $K_d$  を算出した。結果を同じく図-20 に示す。Pb の BG は、 $K_d$  測定時の初期濃度より 2 オーダ程度低く、凝灰岩の  $K_d$  の算出に対してはほとんど影響を及ぼしていない。また、容器壁への収着は見られなかつた。

Pb の  $K_d$  の pH 依存性を図-21 に示す。本試験では砂岩および凝灰岩とも試験後の pH は pH 8 程度であった。

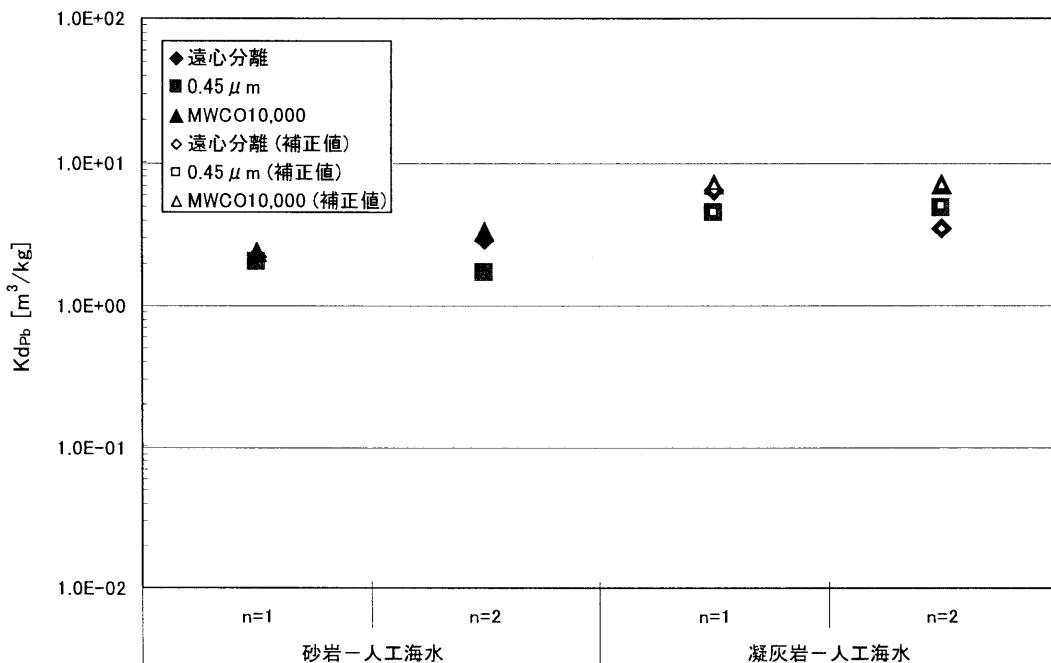


図-20 Pb の岩石に対する  $K_d$  測定結果

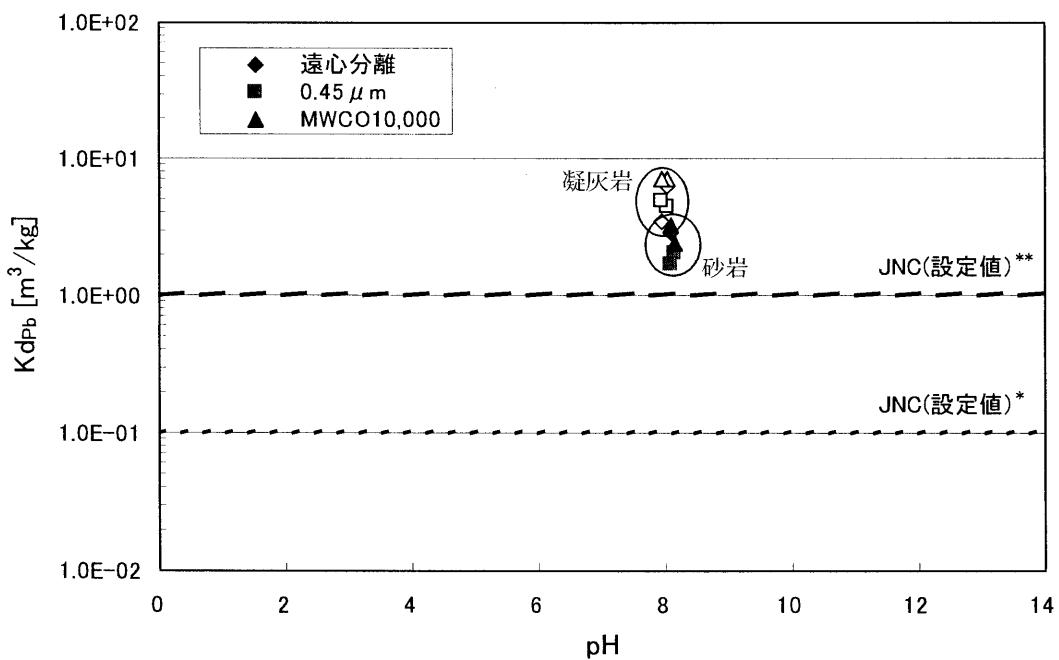


図-21 Pb の岩石に対する  $K_d$  の pH 依存性  
(塗りつぶしのプロットは砂岩、自抜きのプロットは凝灰岩)

\* : 第 2 次取りまとめでの海水系地下水環境下における砂質岩に対する  $K_d$  設定値

\*\* : 第 2 次取りまとめでの海水系地下水環境下における泥質・凝灰質岩に対する  $K_d$  設定値

### ③ Th の $Kd$ 測定結果

Th の岩石に対する  $Kd$  測定結果を図-22 に示す。Th の  $Kd$  は Case 6 (人工海水と砂岩の反応溶液) では  $1\sim8 \text{ m}^3/\text{kg}$  程度であり、固液分離をシリーズで行う毎に  $Kd$  は大きくなる傾向が見られた。しかしながら、 $0.45\mu\text{m}$  メンブランフィルターによるろ過と MWCO10,000 の限外ろ過との差は、遠心分離と  $0.45\mu\text{m}$  メンブランフィルターによるろ過との差に比べて小さく、 $0.45\mu\text{m}$  メンブランフィルターによるろ過でほぼ固液分離が出来ていると考えられた。容器壁への収着は、添加した Th の 3%程度であった。

一方、Case 7 (高炭酸濃度の人工海水と砂岩の反応溶液:  $\text{NaHCO}_3 = 2.3 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ ) では、 $Kd = 0 \text{ m}^3/\text{kg}$  となり、砂岩への収着は見られなかった。容器壁への収着が確認され、添加した Th の 2~3%が容器壁に収着していた。Th は、炭酸イオンと錯体形成し  $\text{Th(OH)}_3\text{CO}_3^-$  の水酸化炭酸錯体あるいは  $\text{Th(CO}_3)_5^{6-}$  を生成しアニオン形態となるため、岩石への収着がなかつたものと考えられる。なお、試験後の pH は 8.3~8.4 であった。また、炭酸濃度は試験前後において顕著な変化は見られず、ほぼ初期に調整した濃度であった。

Th の  $Kd$  の炭酸濃度依存性を図-23 に示す。本試験結果から推定すると Th の  $Kd$  は炭酸濃度に対する依存性が大きく、炭酸濃度が  $10^{-1} \text{ mol/L}$  程度になると砂岩への収着はほとんどないものと考えられる。

石井ほか (2001) および坂本ほか (2001) では、浅地中環境下における Th の  $Kd$  を測定し、イオン交換反応および表面錯体形成反応を考慮した収着現象の解析を行っている。この測定・解析結果によれば、砂岩への分配係数は、 $1\sim10 \text{ m}^3/\text{kg}$  程度であり、pH に応じて Th と固相との収着反応が異なり、pH 5 以下では  $\text{Th}^{4+}$  のイオン交換反応、pH 6 以上では  $\text{S}-\text{OTh(OH)}_2$ 、pH 8 以上では  $\text{S}-\text{OThCO}_3$  の表面錯体形成反応が支配的であることが推定されている。今回の収着試験結果についても、溶存化学種についての熱力学計算を行い、炭酸錯体および水酸化炭酸錯体の岩石への収着挙動について検討を行なう必要がある。

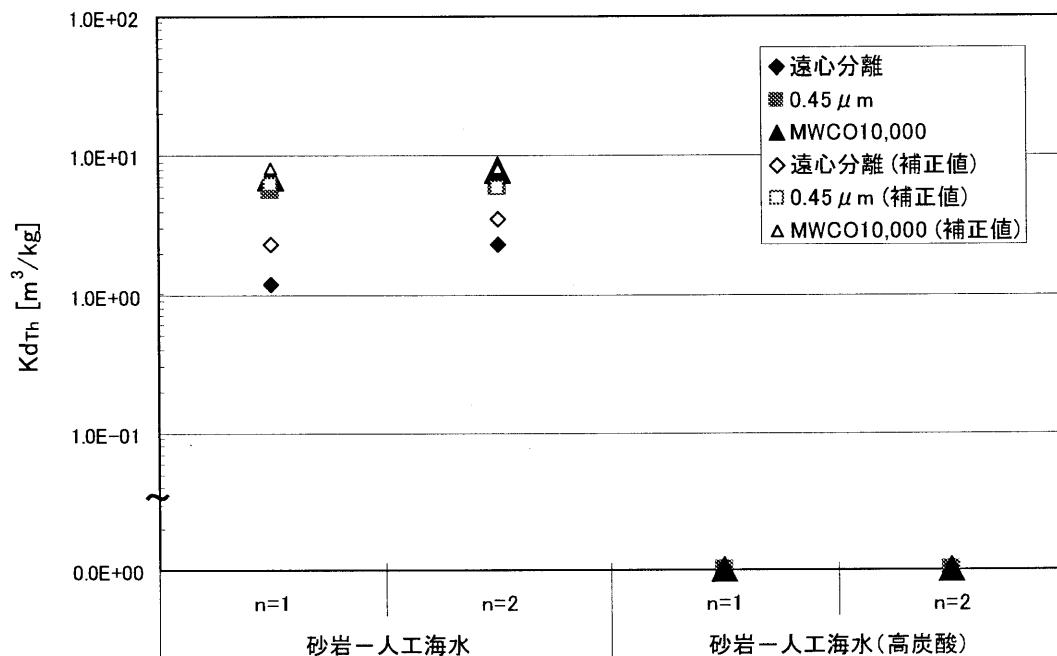


図-22 Th の砂岩に対する  $Kd$  測定結果

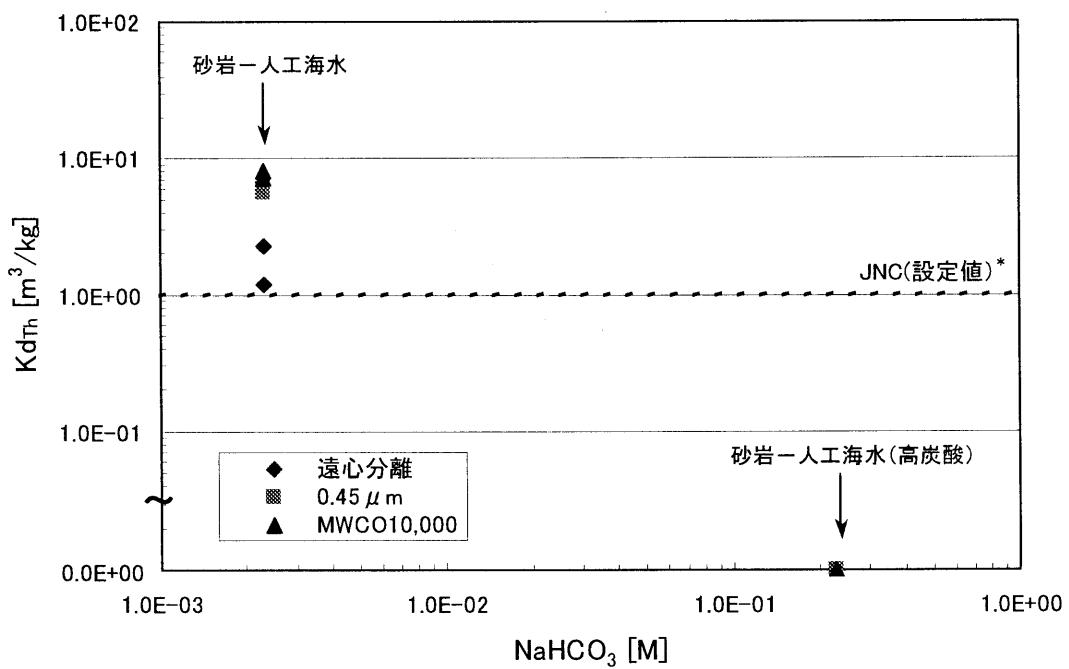


図-23 Th の砂岩に対する  $Kd$  の炭酸濃度依存性

(\* : 第2次取りまとめでの海水系地下水環境下における砂質岩に対する  $Kd$  設定値)

## 6. おわりに

第2次取りまとめにおいてサイクル機構が整備した収着データベースには、海水系での放射性元素の分配係数 ( $Kd$ ) に関するデータが不足していた。今回、性能評価上重要な Sn・Pb・Th に対し、海水系での溶液を中心にバッチ式収着試験を実施した。試験は各元素に対し、各々、以下の条件で行なった。

- Sn の場合、蒸留水および人工海水と砂岩との反応溶液に対する  $Kd$  を測定
- Pb の場合、人工海水と砂岩および凝灰岩との反応溶液に対する  $Kd$  を測定
- Th の場合、炭酸濃度をパラメータとし、人工海水と砂岩との反応溶液に対する  $Kd$  を測定

試験の結果を以下にまとめる。

- Sn の場合、砂岩に対する  $Kd$  は、蒸留水系では、 $Kd=0.4\sim1 \text{ m}^3/\text{kg}$  程度であり、人工海水系では、 $Kd=1 \text{ m}^3/\text{kg}$  程度であった。また、人工海水を pH=12 に調整した溶液を用いた場合、 $Kd=0.3 \text{ m}^3/\text{kg}$  程度であった。人工海水系では、pH の高い方が Sn の  $Kd$  が小さくなる傾向が認められた。
- Pb の場合、人工海水系での砂岩および凝灰岩に対する  $Kd$  は、各々、 $Kd=2 \text{ m}^3/\text{kg}$  および  $Kd=4\sim10 \text{ m}^3/\text{kg}$  であり、凝灰岩の方がやや  $Kd$  が大きかった。なお、固液分離方法による  $Kd$  への明確な違いは認められなかった。
- Th の場合、砂岩に対する  $Kd$  は、人工海水系では、 $Kd=1\sim8 \text{ m}^3/\text{kg}$  程度であったが炭酸濃度を高くした人工海水系では、 $Kd=0 \text{ m}^3/\text{kg}$  であった。この原因として、炭酸濃度が高い場合、Th は水酸化炭酸錯体や炭酸錯体等の陰イオンの化学種として溶液中に存在しているため、収着性が低くなったためと考えられた。

今後は、今回の Th の収着試験結果について、溶存化学種についての熱力学計算を行い、岩石への収着挙動について、より定量的な検討を行なう予定である。また、軟岩系の堆積岩の場合、坑道支保材として、セメント材料が利用される可能性があるため、セメント材料利用環境下(高 pH 条件)における核種の  $Kd$  に関するデータを蓄積してゆく予定である。

## 7. 参考文献

- ASTM D1141-98：“Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water” (2003)
- 石井友章, 稲川聰, 軍司康義, 坂本義昭, 武部慎一, 小川弘道, 佐々木朋三：“浅地中環境下におけるウラン系列核種の分配係数（I）”, 原子力バックエンド研究, Vol.8 (1), pp.55-63 (2001)
- 核燃料サイクル開発機構：“わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性－地層処分開発第2次取りまとめ一分冊3 地層処分システムの安全評価”, サイクル開発機構技術資料, JNC TN1400 99-023 (1999)
- Lothenbach, B., Ochs, M., Hager, D. : ”Thermodynamic data for the solubility of tin(IV) in aqueous cementitious environments”, Radiochimica Acta. Vol.88, pp.521-526 (2000)
- Ochs, M., Hager, D., Helfer, S., Lothenbach, B. : ”Solubility of radionuclides in fresh and leached cementitious systems at 22°C and 50°C”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.506, pp.773-780 (1998)
- Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J.: “User’s guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259 (1999)
- 坂本義昭, 石井友章, 稲川聰, 軍司康義, 武部慎一, 小川弘道, 佐々木朋三：“浅地中環境下におけるウラン系列核種の分配係数（II）－分配係数のpH依存性－”, 原子力バックエンド研究, Vol.8 (1), pp.65-76 (2001)
- 瀧谷朝紀・柴田雅博・陶山忠宏：“核種のベントナイトおよび岩石に対する吸着データベース”, サイクル機構技術資料, JNC TN8410 99-050 (1999)
- Yui, M., Azuma, J. and Shibata M. : “JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-level Radioactive Waste Disposal System”, JNC Technical Report, JNC TN8400 99-070 (1999)