

人工海水系および蒸留水系における 砂岩に対するU・Thの分配係数

(研 究 報 告)

2005年1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

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)

2005

人工海水系および蒸留水系における砂岩に対する U・Th の分配係数

(研究報告)

中澤俊之¹⁾, 岡田賢一¹⁾, 斎藤好彦²⁾,
陶山忠宏³⁾, 柴田雅博²⁾, 笹本 広²⁾

要 旨

核燃料サイクル開発機構 (JNC) 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, 特に海水系地下水条件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, JNC 収着データベースを充実したものにするために, JNC 収着データベースに登録件数が少なく, かつ処分システムの安全評価上, 重要であるウラン (U) およびトリウム (Th) について, 海水系条件を中心に液相をパラメータとしたバッチ収着試験を実施し, 収着データを取得した。

試験は各元素に対し, 各々, 以下の条件で砂岩に対する Kd の測定を行った。

- ・ U の場合: 還元条件において炭酸濃度をパラメータとし, 人工海水と砂岩および蒸留水と砂岩との反応溶液
- ・ Th の場合: 人工海水と砂岩および蒸留水と砂岩との反応溶液

以下に各々の試験に対する結果をまとめる。

- ・ 人工海水系における砂岩への U の Kd は $6.5E-01 \sim 9.2E-01 \text{ m}^3/\text{kg}$ であり, 高炭酸濃度の場合, Kd は $2.2E-02 \sim 2.4E-02 \text{ m}^3/\text{kg}$ となり, 炭酸濃度が高くなると Kd は小さくなる傾向が見られた。また, pH 10 に調整した人工海水系 (高炭酸濃度) および蒸留水系 (高炭酸濃度) における砂岩への U の Kd は, それぞれ $6.5E-02 \sim 7.2E-02 \text{ m}^3/\text{kg}$, $3.4E-02 \sim 4.1E-02 \text{ m}^3/\text{kg}$ であった。
- ・ Th の場合, 砂岩に対する Kd は, 人工海水系 (pH 10) および蒸留水系 (pH 10) で測定した。Th については, 今回実施した溶解度試験から溶解度が非常に低く, Kd 測定時において沈殿が生成していた可能性があった。

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 処分バリア性能研究グループ

3) 検査開発株式会社

Measurements of distribution coefficient for U and Th on sand stone
in synthesized sea water and distilled water

(Research Document)

Toshiyuki Nakazawa¹⁾, Kenichi Okada¹⁾, Yoshihiko Saito²⁾,
Tadahiro Suyama³⁾, Masahiro Shibata²⁾, Hiroshi Sasamoto²⁾

ABSTRACT

Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC) has developed the sorption database for bentonite and rocks in order to assess the retardation property 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. Thus the batch sorption tests were performed for uranium (U) and thorium (Th) in saline type groundwater. For these elements, there are little registration numbers in the JNC's sorption database, and also these elements are important to evaluate the safety of disposal system.

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

- U: Kd measurements using the solutions (synthesized sea water and distilled water) reacted with sand stone as a function of carbonate concentration, under reducing conditions.
- Th: Kd measurements using the solutions (synthesized sea water and distilled water) reacted with sand stone

The results of the experiments are summarized below;

- In the case of U, Kd was approximately $6.5\text{E-}01 \sim 9.2\text{E-}01 \text{ m}^3/\text{kg}$ in synthesized sea water. On the other hand, Kd was $2.2\text{E-}02 \sim 2.4\text{E-}02 \text{ m}^3/\text{kg}$ in the high carbonate solution. And also, Kd was $6.5\text{E-}02 \sim 7.2\text{E-}02 \text{ m}^3/\text{kg}$ in synthesized sea water adjusted pH 10 and $3.4\text{E-}02 \sim 4.1\text{E-}02 \text{ m}^3/\text{kg}$ in distilled water adjusted pH 10, respectively.
- In the case of Th, Kd was measured in synthesized sea water adjusted to pH 10 and in distilled water adjusted to pH 10. At the sorption measurements of Th, precipitation might be occurred by very low solubility of Th.

1) Mitsubishi Material Corporation.

2) Japan Nuclear Cycle Development Institute, Tokai Works, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Waste Isolation Research Division, Barrier Performance Research Group.

3) Inspection Development Company Ltd.

目 次

1 はじめに	1
2 実施項目	1
3 実施内容	2
3.1 試料の調整および特性調査	4
3.1.1 岩石試料	4
3.1.2 試験溶液の作製	5
3.2 溶解度試験	12
3.2.1 ストック溶液の作製	12
3.2.2 試験条件および手順	16
3.2.3 溶解度試験結果および溶液中支配化学種の計算	17
3.3 バッチ収着試験	36
3.3.1 試験条件	36
3.3.2 試験手順	37
3.3.3 分配係数の算出	39
3.3.4 バッチ収着試験結果	41
4 おわりに	57
5 参考文献	58

目次

図 3.1.1-1	バッチ収着試験フロー	3
図 3.1.1-2	砂岩（白浜産，粉末）の外観	5
図 3.1.2-1	試験溶液の作製手順	6
図 3.1.2-2	人工海水の調整フロー	8
図 3.1.2-3	浸出液の U および Th の B.G 濃度	11
図 3.2.1-1	U（IV）ストック溶液の作製フロー	13
図 3.2.1-2	U の電解還元装置の概略図	14
図 3.2.1-3	U の電解還元	14
図 3.2.1-4	U 溶液の電解還元前後の外観	15
図 3.2.3-1	SW および SWc における U の溶解度試験結果	21
図 3.2.3-2	ASWc における U の溶解度試験結果	22
図 3.2.3-3	ADWc における U の溶解度試験結果	22
図 3.2.3-4	SW および SWc に対する U の溶解度試験における溶液の pH-Eh の関係	23
図 3.2.3-5	ASWc および ADWc に対する U の溶解度試験における溶液の pH-Eh の関係	23
図 3.2.3-6	人工海水と砂岩の反応溶液(SW)に対する $UO_2(am)$ の 溶解度・溶液中支配化学種の計算および溶解度測定結果	24
図 3.2.3-7	人工海水($NaHCO_3$)と砂岩の反応溶液(SWc)に対する $UO_2(am)$ の 溶解度・溶液中支配化学種の計算および溶解度測定結果	24
図 3.2.3-8	人工海水($NaHCO_3$, pH 10)と砂岩の反応溶液(ASWc)に対する $UO_2(am)$ の 溶解度・溶液中支配化学種の計算および溶解度測定結果	25
図 3.2.3-9	蒸留水($NaHCO_3$, pH 10)と砂岩の反応溶液(ADWc)に対する $UO_2(am)$ の 溶解度・溶液中支配化学種の計算および溶解度測定結果	25
図 3.2.3-10	ASW における Th の溶解度試験結果	26
図 3.2.3-11	ADW における Th の溶解度試験結果	26
図 3.2.3-12	ASW および ADW に対する Th の溶解度試験における溶液の pH-Eh の関係	27
図 3.2.3-13	人工海水(pH 10)と砂岩の反応溶液(ASW)に対する $ThO_2(am)$ の 溶解度・溶液中支配化学種の計算および溶解度測定結果	28
図 3.2.3-14	蒸留水(pH 10)と砂岩の反応溶液(ADW)に対する $ThO_2(am)$ の 溶解度・溶液中支配化学種の計算および溶解度測定結果	28
図 3.3.2-1	分配係数の取得フロー	38
図 3.3.4-1	砂岩に対する U の分配係数 —pH 依存性—	42
図 3.3.4-2	砂岩に対する U のバッチ収着試験後の pH-Eh の関係	43

図 3.3.4-3	SW および SWc における砂岩への U の分配係数 —固液分離方法による影響—	45
図 3.3.4-4	ASWc および ADWc における砂岩への U の分配係数 —固液分離方法による影響—	46
図 3.3.4-5	遠心分離機による粒子の沈降に要する回転時間と粒径の関係	47
図 3.3.4-6	砂岩の粒径分布	47
図 3.3.4-7	砂岩への U の Kd の炭酸濃度依存性	48
図 3.3.4-8	SWc における砂岩への U の Kd の初期濃度(C ₀)依存性	49
図 3.3.4-9	U の Kd に対する B.G 補正の影響	50
図 3.3.4-10	U の溶存化学種ごとに算出した分配係数と実験で求められた U の Kd の比較	51
図 3.3.4-11	ASW および ADW における砂岩への Th の分配係数 —pH 依存性—	53
図 3.3.4-12	ASW および ADW における砂岩への Th のバッチ収着試験後の pH-Eh の関係	53
図 3.3.4-13	ASW における砂岩への Th の分配係数 —固液分離方法による影響—	54
図 3.3.4-14	ADW における砂岩への Th の分配係数 —固液分離方法による影響—	54

表目次

表 3.1.1-1	バッチ収着試験マトリクス	2
表 3.1.1-2	砂岩の比表面積測定結果 (n=2)	4
表 3.1.1-3	砂岩の陽イオン交換容量(CEC)測定結果 (n=3)	4
表 3.1.2-1	バッチ収着試験に用いた試験溶液	5
表 3.1.2-2	ASTM 法による人工海水の組成	7
表 3.1.2-3	人工海水の調整に用いた試薬	8
表 3.1.2-4	試験溶液中の各元素濃度の分析結果	10
表 3.2.2-1	U および Th の溶解度試験条件	16
表 3.2.3-1	浸出液に対する U の溶解度測定結果 (1/4)	29
表 3.2.3-2	浸出液に対する U の溶解度測定結果 (2/4)	30
表 3.2.3-3	浸出液に対する U の溶解度測定結果 (3/4)	31
表 3.2.3-4	浸出液に対する U の溶解度測定結果 (4/4)	32
表 3.2.3-5	浸出液に対する Th の溶解度測定結果 (1/2)	33
表 3.2.3-6	浸出液に対する Th の溶解度測定結果 (2/2)	34
表 3.2.3-7	バッチ収着試験における測定対象元素の初期濃度設定値	35
表 3.3.1-1	U のバッチ収着試験条件	36
表 3.3.1-2	Th のバッチ収着試験条件	37
表 3.3.4-1	U のバッチ収着試験結果 (試験期間: 1 週間)	55
表 3.3.4-2	Th のバッチ収着試験結果 (試験期間: 1 週間)	56

1 はじめに

核燃料サイクル開発機構（以下、サイクル機構と称す）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、1999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（ K_d ）をデータベースとして整備した（以下このデータベースをJNC収着データベースと称す）（澁谷ほか 1999）。その後、ひきつづき安全評価上重要な元素の収着データの整備を進めてきている。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いるとは言えず、地下水条件や岩石の種類によってはデータが不足していた。

そこで、JNC収着データベースを充実したものにするために、JNC収着データベースに登録件数が少なく、かつ処分システムの安全評価上、重要な元素であるウラン（U）およびトリウム（Th）について、人工海水および蒸留水を条件としたデータの蓄積を行うことを目的として、バッチ収着試験を実施した。

2 実施項目

以下の項目を実施した。

- (1) 岩石浸出液に対するUおよびThの溶解度測定
- (2) 強還元条件下におけるUについての炭酸濃度および液相をパラメータとしたバッチ方法による分配係数の取得
- (3) Thについての液相をパラメータとしたバッチ方法による分配係数の取得
- (4) 溶液中支配化学種の計算および溶解度計算、化学種ごとの分配係数の計算

3 実施内容

JNC 収着データベースに登録件数が少なく、かつ処分システムの安全評価上、重要な元素である U および Th について、人工海水および蒸留水を条件としたデータの蓄積を行うことを目的として、バッチ収着試験を実施した。バッチ収着試験マトリクスを表 3.1.1-1 に、試験フローを図 3.1.1-1 に示す。

U については、人工海水における炭酸濃度および液相をパラメータとしたバッチ収着試験を行った。U は酸化還元電位に敏感な元素であり、強還元条件下では、原子価が大気中と異なる。そのため、本試験では、還元剤（亜二チオン酸ナトリウム、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ）および低酸素雰囲気調整したグローブボックスを用いて強還元条件下を模擬してデータ取得を行った。

Th については、液相をパラメータとしてバッチ収着試験を実施した。Th の原子価はIV価で安定であることから、還元剤は使用せず、試験中に大気中の炭酸と液相中の Ca との反応による炭酸カルシウムの生成を避けるため、低酸素雰囲気下でデータ取得を行った。

表 3.1.1-1 バッチ収着試験マトリクス

元素	固相	液相 ¹⁾	略号 ³⁾	件数
U	砂岩	人工海水	SW	3 件
		人工海水 (NaHCO_3 : 2.3E-01 mol/L)	SWc	3 件
		人工海水 (NaHCO_3 : 2.3E-01 mol/L, pH 10) ²⁾	ASWc	3 件
		蒸留水 (NaHCO_3 : 2.3E-01 mol/L, pH 10) ²⁾	ADWc	3 件
Th	砂岩	人工海水 (pH 10) ²⁾	ASW	3 件
		蒸留水 (pH 10) ²⁾	ADW	3 件

1) U のバッチ収着試験では、還元剤 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) を使用

2) NaOH で調整

3) 略号の意味は以下のとおりである。

SW: 人工海水

DW: 蒸留水

c: NaHCO_3 を 2.3E-01 mol/L 濃度で添加

A: pH 10 に調整

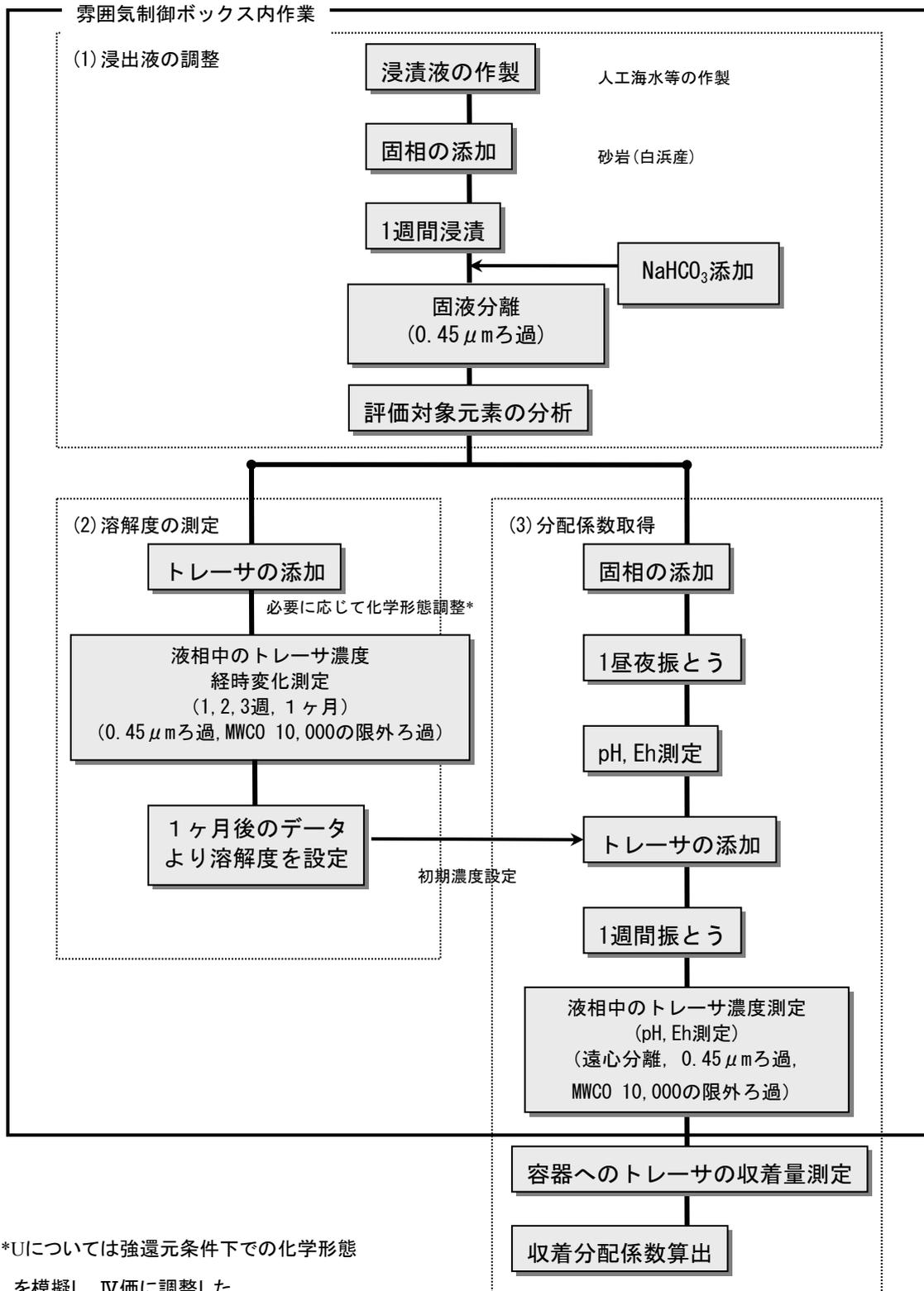


図 3.1.1-1 バッチ収着試験フロー

3.1 試料の調整および特性調査

バッチ収着試験に供する岩石試料および試験溶液を以下の方法で調整し、基本特性を評価した。

3.1.1 岩石試料

岩石試料は、砂岩（白浜産、粉末状）を用いた。砂岩は粉碎し、粒径を $355\ \mu\text{m}$ 以下にした粉状物として用いた（図 3.3.4-6 参照）。砂岩の外観を図 3.1.1-2 に示す。105℃で1晩程度炉乾燥させた後、バッチ収着試験に供した。

岩石試料について、以下の項目に関して特性を評価した。

- 比表面積（BET法，N₂ガス吸着，エアライホクス製 QUANTASORB QS-18）
- 陽イオン交換容量（酢酸アンモニウム法）

比表面積測定結果を表 3.1.1-2 に、陽イオン交換容量（CEC）の測定結果を表 3.1.1-3 に示す。砂岩試料の比表面積は、 $8.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 、CEC は、 $2.2\ \text{meq}/100\text{g}$ と小さく、陽イオン交換能はほとんど有していない。砂岩の浸出陽イオン量は、Ca²⁺が多かった。

表 3.1.1-2 砂岩の比表面積測定結果 (n=2)

試料	比表面積 [m^2/g]	Ave. [m^2/g]
砂岩	8.47	8.45
	8.43	

表 3.1.1-3 砂岩の陽イオン交換容量(CEC)測定結果 (n=3)

試料	浸出陽イオン量* [$\text{mmol}/100\text{g}$]				合計**	CEC [$\text{meq}/100\text{g}$]		
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺				
砂岩	1	< 2.2	< 1.3	7.6	0.8	< 20.2	2.8	2.2±0.3
	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	

* : 1N-酢酸アンモニウム浸出液（分析：ICP-AES，日立製作所製 P-5200）

** : 単位 meq/100g



図 3.1.1-2 砂岩（白浜産，粉末）の外観

3.1.2 試験溶液の作製

試験溶液は、表 3.1.2-1 に示す 6 種類を用いた。人工海水もしくは蒸留水に対し pH, 炭酸濃度を調整した溶液と岩石試料との浸出液である。なお、以降の本文中では、各試験溶液を表中に記した略号で表記した。試験溶液の作製手順フローを図 3.1.2-1 に示す。

試験溶液の調整作業は、大気との接触を避けるため、雰囲気制御ボックス内（高純度 Ar ガス雰囲気, $O_2 < 1\text{ppm}$ ）で行った。各工程の詳細を以下に述べる。

表 3.1.2-1 バッチ収着試験に用いた試験溶液

No.	浸出液の作製条件*		略号	対象元素
	固相	液相		
1	砂岩	人工海水	SW	U
2	砂岩	人工海水 ($\text{NaHCO}_3 : 2.3\text{E-}01 \text{ mol/L}$)	SWc	
3	砂岩	人工海水 ($\text{NaHCO}_3 : 2.3\text{E-}01 \text{ mol/L}$, pH 10)	ASWc	
4	砂岩	蒸留水 ($\text{NaHCO}_3 : 2.3\text{E-}01 \text{ mol/L}$, pH 10)	ADWc	
5	砂岩	人工海水 (pH 10)	ASW	Th
6	砂岩	蒸留水 (pH 10)	ADW	

* 液固比 100mL/g, 浸漬期間 : 7 日

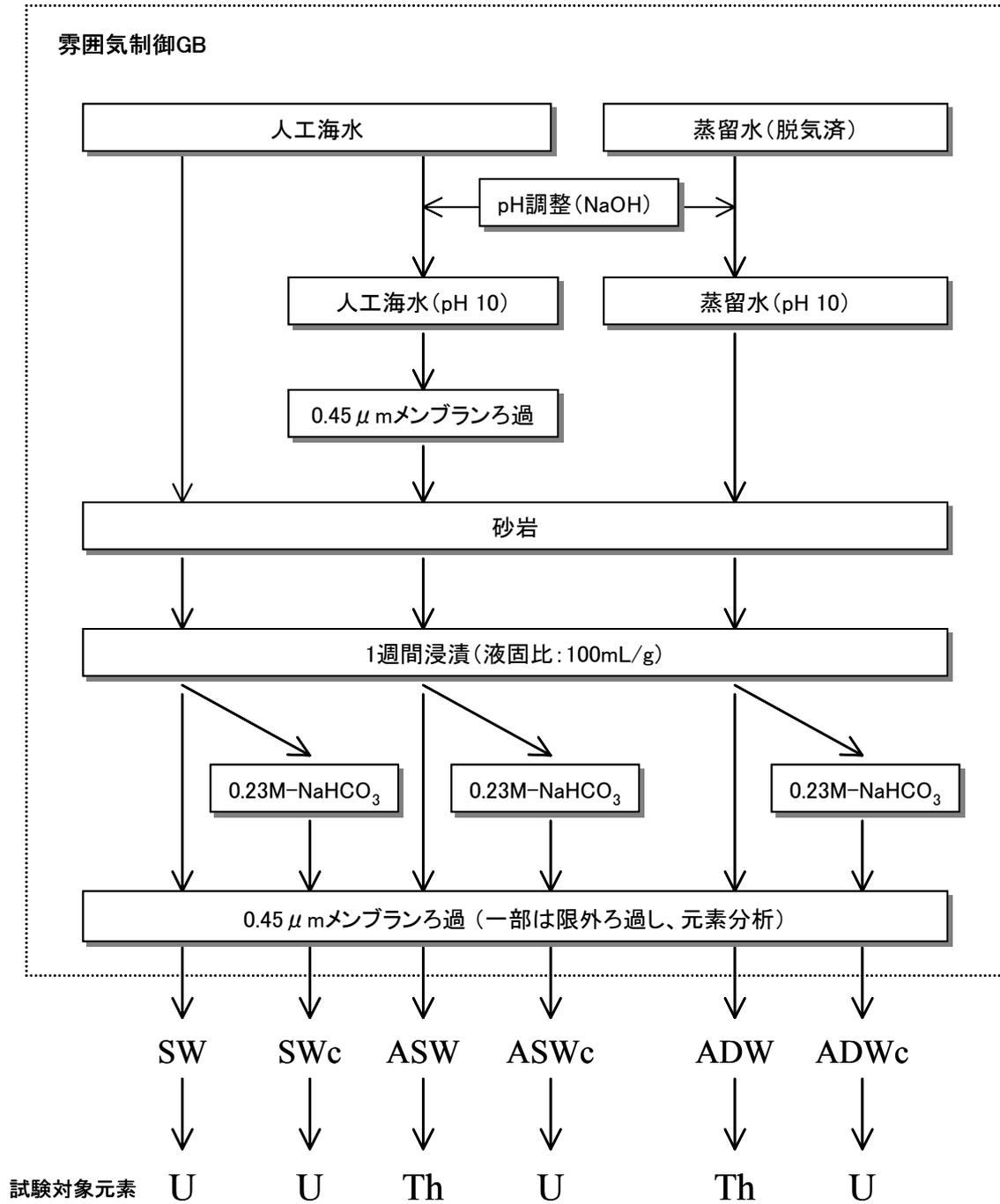


図 3.1.2-1 試験溶液の作製手順

(1) 人工海水 [SW および SWc] の作製

人工海水は、ASTM法 [American Society For Testing and Materials, 米国材料試験協会(2003)] に基づき作製した。人工海水の組成を表 3.1.2-2 に示す。

人工海水作製に用いた試薬を表 3.1.2-3 に、作製フローを図 3.1.2-2 に示す。NaCl 等の①～⑨の試薬を脱気水に溶解し、pHを確認した。次いで、NaHCO₃を2.3E-03 mol/Lになるよう溶解し、所定の容量へ定容することにより人工海水とした。

人工海水に105℃で炉乾燥した砂岩を液固比100 mL/gとなるよう浸漬させ、1週間回転式振とう(60rpm)させた。

1週間経過後、SWの場合、上澄みを0.45 μmメンブランフィルタで減圧ろ過し、ろ液をSWとした。一方、SWcの場合、NaHCO₃を2.3E-01 mol/Lになるよう溶解させた後、上澄みを0.45 μmメンブランフィルタで減圧ろ過し、ろ液をSWcとした。

表 3.1.2-2 ASTM法による人工海水の組成

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

(注) pHの目標値は8とした。

濃度調整における各成分の精度は±5%とした。

表 3.1.2-3 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 ₂ SO ₄	特級 (関東化学)
③	MgCl ₂ · 6H ₂ O	特級 (和光純薬)
④	CaCl ₂	特級 (和光純薬)
⑤	SrCl ₂ · 6H ₂ 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 ₃ BO ₃	和光一級 (和光純薬)
⑨	NaF	特級 (和光純薬)
⑩	NaHCO ₃	特級 (関東化学)

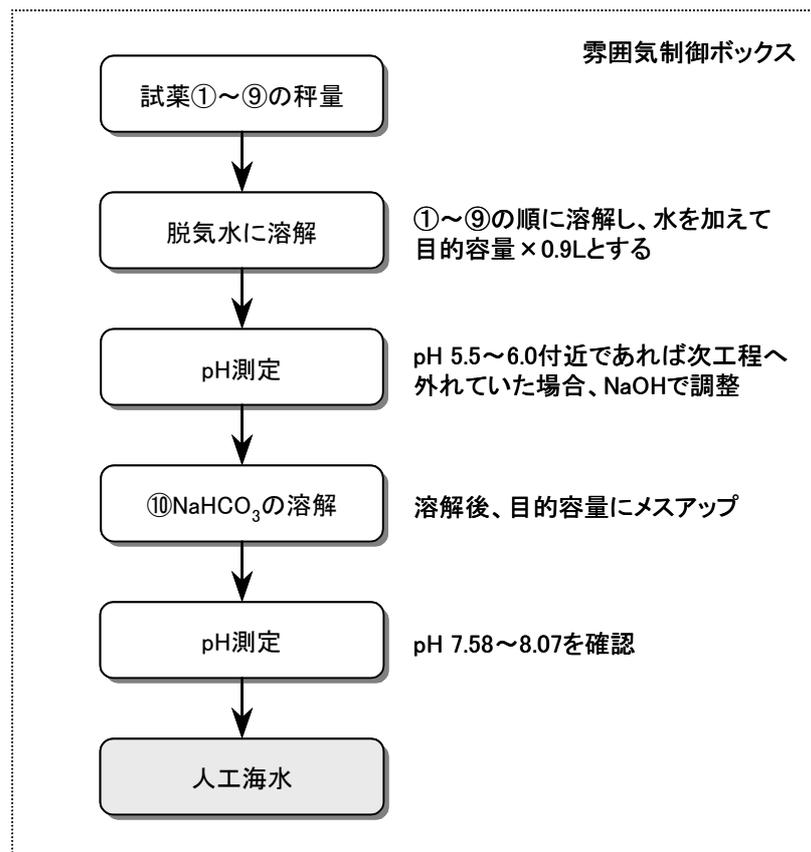


図 3.1.2-2 人工海水の調整フロー

(2) 人工海水 (pH 10) [ASW および ASWc] の作製

図 3.1.2-2 に基づき作製した人工海水の pH が pH 10 になるよう NaOH で調整した。なお、pH 調整中に白色の沈殿 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ とと思われる) が生じたため、 $0.45 \mu\text{m}$ メンブランフィルタでろ過した。

ろ液に 105°C で炉乾燥した砂岩を液固比 100mL/g となるよう浸漬させ、1 週間回転式振とう (60rpm) させた。

1 週間経過後、ASW の場合、上澄みを $0.45 \mu\text{m}$ メンブランフィルタで減圧ろ過し、ろ液を ASW とした。一方、ASWc の場合、 NaHCO_3 を $2.3\text{E-}01 \text{ mol/L}$ になるよう溶解させた後、上澄みを $0.45 \mu\text{m}$ メンブランフィルタで減圧ろ過し、ろ液を ASWc とした。

(3) 蒸留水 (pH 10) [ADW および ADWc] の作製

脱気済蒸留水の pH が pH 10 になるよう NaOH で調整した。この溶液に 105°C で炉乾燥した砂岩を液固比 100mL/g となるよう浸漬させ、1 週間回転式振とう (60rpm) させた。

1 週間経過後、ADW の場合、上澄みを $0.45 \mu\text{m}$ メンブランフィルタで減圧ろ過し、ろ液を ADW とした。一方、ADWc の場合、 NaHCO_3 を $2.3\text{E-}01 \text{ mol/L}$ になるよう溶解させた後、上澄みを $0.45 \mu\text{m}$ メンブランフィルタで減圧ろ過し、ろ液を ADWc とした。

(4) 溶液組成およびバックグラウンドの測定

(1)~(3) で作製した各試験溶液について、溶液組成の測定を行った。測定結果を表 3.1.2-4 に示す。

また、砂岩自身から浸出するバッチ収着試験対象元素の量 [バックグラウンド (以下 B.G と記す)] を評価するため、一部を MWCO 10,000 (ADVANTEC, USY-1) の限外ろ過をした後、分配係数評価対象元素である U および Th 濃度を誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) で測定した。測定はマトリックス中の他イオンによる干渉等の影響を補正するため、Tl (質量数 204) を内標準として使用した。B.G の測定結果を図 3.1.2-3 に示す。

U については、 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ mol/L}$ オーダで B.G として浸出が見られた。Th については、 $\sim 10^{-11} \text{ mol/L}$ オーダで B.G として浸出が見られ、U に比べ低い傾向が見られた。

表 3.1.2-4 試験溶液中の各元素濃度の分析結果

試験溶液	分析結果 (mol/L)												
	Na	K	Ca	Mg	Al	Si	Fe	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ^{-*}	C(inorg)	U	Th
SW	6.1E-01	1.4E-02	1.2E-02	6.8E-02	1.6E-03	2.1E-05	< 1.8E-06	2.8E-02	5.4E-01	N.D	2.2E-03	3.9E-10	—
SWc	8.9E-01	1.3E-02	1.2E-04	5.8E-02	1.5E-03	2.4E-05	< 1.8E-06	2.8E-02	5.4E-01	N.D	2.1E-01	3.3E-10	—
ASW	6.4E-01	1.4E-02	9.7E-03	6.3E-02	1.7E-03	3.6E-06	< 1.8E-06	2.8E-02	5.6E-01	N.D	8.0E-04	—	1.8E-11
ASWc	1.0E+00	9.4E-03	5.5E-04	4.0E-02	6.5E-04	2.5E-05	< 1.8E-06	2.7E-02	5.4E-01	N.D	2.0E-01	1.7E-09	—
ADW	4.3E-05	2.6E-05	9.3E-05	1.8E-05	1.2E-05	6.6E-05	< 1.8E-06	1.7E-05	< 2.8E-04	< 1.6E-05	2.7E-04	—	< 4.3E-12
ADWc	3.8E-01	1.2E-04	4.5E-05	1.6E-05	3.7E-06	6.9E-05	< 1.8E-06	1.0E-05	< 2.8E-04	< 1.6E-05	2.4E-01	7.2E-10	—
分析手法	①	①	①	①	①	①	①	②	②	②	③	④	④

* : N.D : Cl の干渉により測定できず

・ 分析手法の記号の意味

① : ICP 発光分光分析 (日立製作所製 P-5200)

② : イオンクロマト法 (DIONEX 製 DX-AQ)

③ : TOC 計 (島津製作所製 TOC-5000A)

④ : ICP 質量分析法 (横河アナリティカルシステムズ製 HP-4500, D.L. : U 4.3E-12 mol/L, Th 4.3E-12 mol/L)

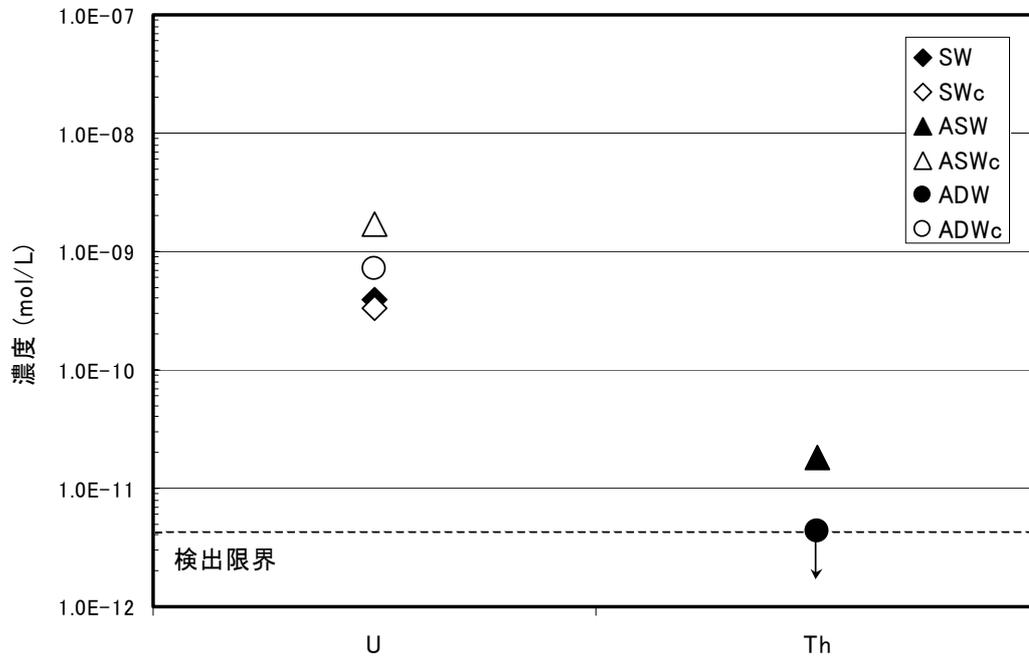


図 3.1.2-3 浸出液のUおよびThのB.G濃度

3.2 溶解度試験

バッチ収着試験における初期濃度を設定するため、バッチ収着試験と同条件における溶解度試験を行った。

3.2.1 ストック溶液の作製

(1) U(IV)

U(IV)ストック溶液の作製フローを図 3.2.1-1 に示す。IV価への還元は、電解還元法で行った。電解還元装置の概略図を図 3.2.1-2 に、外観を図 3.2.1-3 に示す。装置は陽極側および陰極側の2つの溶液槽を陰イオン交換膜で隔てられている。

陽極側の溶液槽には、1N-硝酸 (100mL) を、陰極側の溶液槽に $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分子量:502) 0.50g を1N-硝酸で溶解し、U濃度で $1.0\text{E-}02 \text{ mol/L}$ (=2380 mg/L) に調整した溶液 (100mL) を入れた。

溶液槽に白金電極を挿入し、直流電源装置を用いて「5V, 2A」で2時間程度通電させることにより U(VI)をIV価に還元した。還元前後におけるU溶液の変化を図 3.2.1-4 に示す。UはIV価に還元されることにより黄色から緑色へと変色した。

還元したU溶液を雰囲気制御グローブボックス ($\text{O}_2 < 1\text{ppm}$) 内に搬入し、溶液中に残存する U(VI)を除去するため TBP を用いた溶媒抽出を行った。有機溶媒として 10% TBP- CCl_4 を用い、U溶液と 1:1 で混合した後、10分程度手動で攪拌した。攪拌後、数分静置させることにより両者が有機相と水相に分離し、この時、U(VI)は有機相側へ抽出される。この操作は2回繰り返し行った。二相分離した水相側を回収しU(IV)ストック溶液とした。

U(IV)ストック溶液の濃度を確認するため、ICP-MS法でU濃度を測定した。その結果、ストック溶液中のU濃度は $5.5\text{E-}03 \text{ mol/L}$ (=1300 mg/L) であった。

(2) Th

Thのストック溶液は、 ThO_2 クリスタル〔以下 $\text{ThO}_2(\text{cr})$ と称す〕を濃硝酸で加温・溶解した後、蒸留水で希釈して $1.0\text{E-}02 \text{ mol/L}$ (=2320 mg/L) に調整することにより作製した。

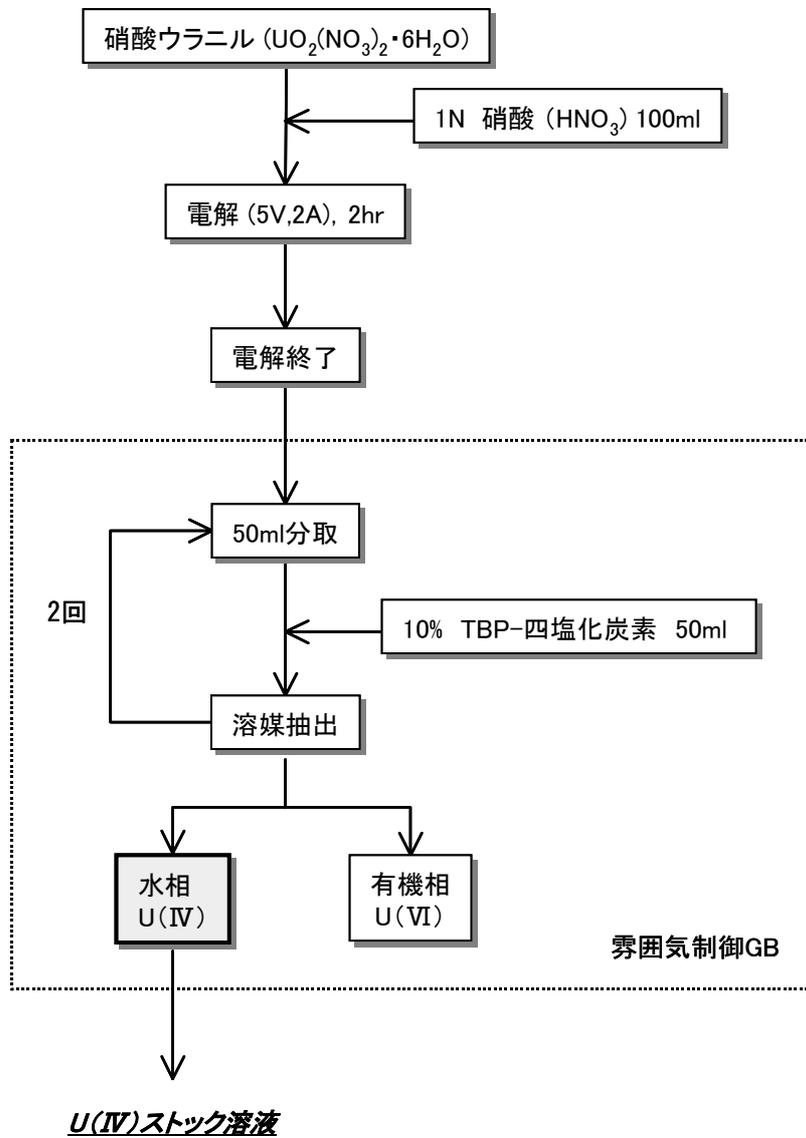


図 3.2.1-1 U (IV) ストック溶液の作製フロー

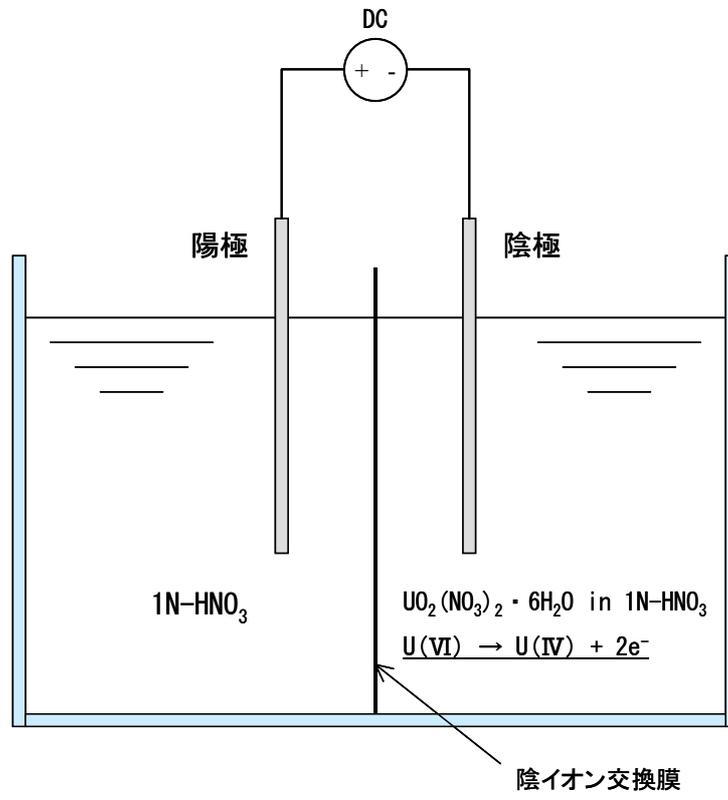


図 3. 2. 1-2 U の電解還元装置の概略図

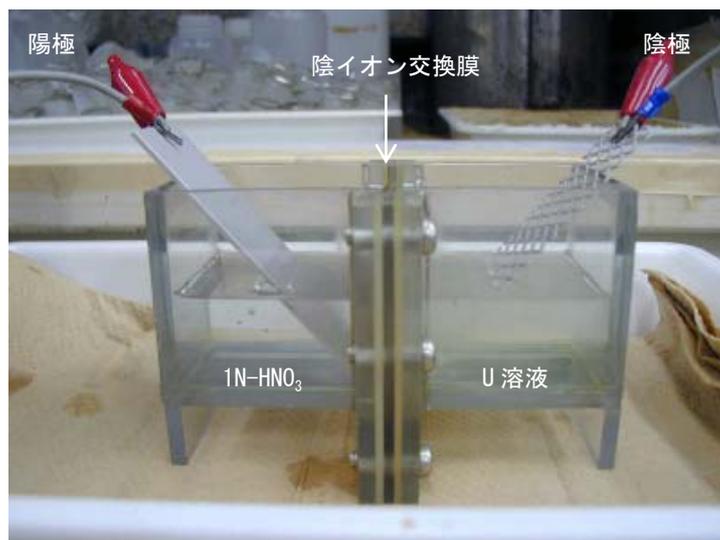
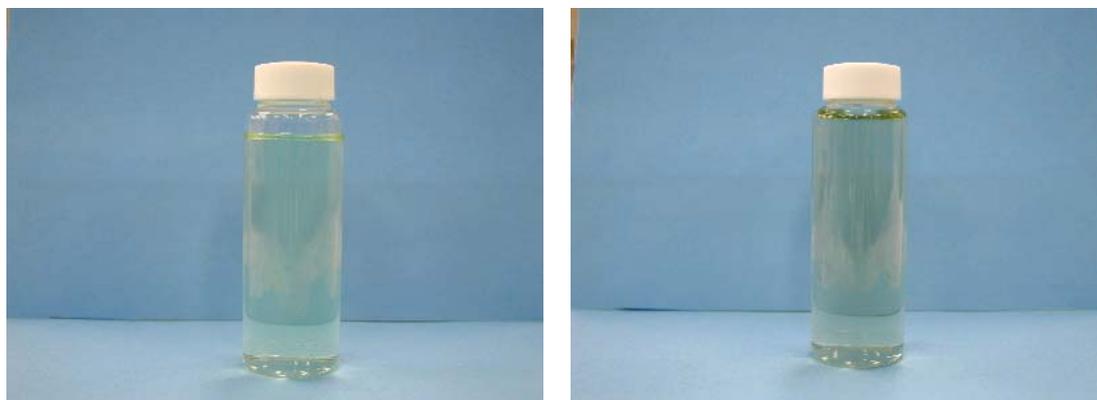


図 3. 2. 1-3 U の電解還元



電解還元前

電解還元後

図 3.2.1-4 U 溶液の電解還元前後の外観

3.2.2 試験条件および手順

U および Th のバッチ収着試験における初期濃度を設定するため、浸出液を用いて過飽和側から溶解度測定を行った。溶解度試験条件を表 3.2.2-1 に示す。

U の溶解度試験においては、各浸出液に対して亜二チオン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 和光純薬製, 化学用) を 0.01M になるよう添加し、強還元条件とした。前項で作製したストック溶液を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“海水系間隙水中の溶解度設定値”を参考とした。SWc については、溶解度が高くなる可能性があることから参考として1桁高い初期濃度についても溶解度試験を行った。

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ヵ月後、溶液を分取して MWCO 10,000 で限外ろ過を行い、ろ液中の U および Th 濃度を ICP-MS 法で測定した。

表 3.2.2-1 U および Th の溶解度試験条件

元素	浸出液	初期濃度		JNC ¹⁾	ストック溶液
		(mol/L)	(mg/L)	(mol/L)	
U	SW	2.2E-07	0.052	2.0E-09 ²⁾	UO ₂ (NO ₃) ₂ ・6H ₂ O を 1N 硝酸に溶解し、電解還元・溶媒抽出して蒸留水で希釈することにより作製
	SWc ³⁾	2.2E-07 (2.2E-06)	0.052 (0.52)		
	ASWc	1.8E-06	0.42		
	ADWc	1.8E-06	0.42		
Th	ASW	1.0E-05	2.32	9.0E-08 ²⁾	ThO ₂ (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
	ADW	1.0E-05	2.32		

1): 第2次取りまとめ

2): 海水系間隙水中の溶解度設定値

3): () は参考データ

3.2.3 溶解度試験結果および溶液中支配化学種の計算

(1) U

U の溶解度試験結果を表 3.2.3-1～表 3.2.3-4 に示す。また、U 濃度の経時変化を図 3.2.3-1～図 3.2.3-3 に、溶液の pH-Eh の関係を図 3.2.3-4 および図 3.2.3-5 に示す。また、U の各液相での 28 日後の溶解度試験結果および試験溶液中の各元素濃度の分析結果：砂岩との反応溶液（表 3.1.2-4 参照）のデータをもとに PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) を用いて U の溶解度および溶液中の化学種を計算した結果を溶解度測定試験結果および初期濃度とともに図 3.2.3-6 から図 3.2.3-9 に示す。なお、溶解度および溶存化学種の計算にあたり、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) から U(VI) の化学種を除いたものを用いた。また、溶液と平衡にする固相（溶解度制限固相）は、 UO_2 アモルファス〔以下 $\text{UO}_2(\text{am})$ と称す〕を仮定した。

図 3.2.3-1 に人工海水 (SW) における U の溶解度試験結果を示す。SW では、試験開始後、初期濃度 ($2.2\text{E-}07$ mol/L) からの減少が見られ、7 日後で約 $4.0\text{E-}08$ mol/L となり、その後 21 日までほぼ一定となった。21 日から 28 日後にかけて若干、減少する傾向が見られ、28 日後では $1.9\text{E-}08$ mol/L から $3.2\text{E-}08$ mol/L となり、初期濃度に対して 1 桁低下した。これらの結果を基に、バッチ収着試験における U の初期濃度は、溶解度試験での結果を下回る $1.0\text{E-}08$ mol/L 程度(試験上は $8.2\text{E-}09$ mol/L)と設定した (表 3.2.3-7)。

また、図 3.2.3-6 に示した様に、熱力学計算により求めた U の SW での溶存化学種は、pH 5.8 において 99.3% の割合 (重量モル濃度比, 以下同様) で水酸化物 $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 〔水溶液中の化学種であることを以下(aq)と称す〕が溶液中の支配化学種となり、残りは水酸化炭酸錯体 $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ となった。溶解度計算値は測定試験値とほぼ良い一致 (約 1 桁以内) を示したものの、やや低い $1.7\text{E-}09$ mol/L の値となった。U は、液相中でさまざまな化学形態で存在し、化学形の存在割合は液相特性に大きく依存することが知られている [Brookins (1987), Davydov (1985)]。また、 $\text{UO}_2(\text{am})$ 固相や準結晶性固相の溶解度は $1.0\text{E-}08$ mol/L から $1.0\text{E-}10$ mol/L 程度の極低濃度であり、酸化還元雰囲気等わずかな実験条件によって大きく変動することが知られている [例えば、油井・牧野(1996)]。

図 3.2.3-1 に高炭酸濃度の人工海水 (NaHCO_3 を $2.3\text{E-}01$ mol/L 添加 : SWc) における U の溶解度試験結果を示す。炭酸を加えた場合の SWc における U の溶解度試験では、初期濃度 ($2.2\text{E-}07$ mol/L) からの顕著な変化は見られず、試験期間を通じてほぼ一定となった。参考として、初期濃度を 1 桁高い条件 ($2.2\text{E-}06$ mol/L) にして溶解度試験を実施したが、こちらも試験期間を通して初期濃度からの顕著な変化は見られず、ほぼ一定であった。したがって、強還元条件下での SWc における U の溶解度は、 $2.2\text{E-}06$ mol/L 以上である考えられる。炭酸を加えないケースである SW に比べて U の溶解度が上昇し、炭酸濃度が U の溶解度に大きく影響を及ぼしていることが判かった。これらの結果を基に、バッチ収着試験におけ

る U の初期濃度は、SW の場合と同様に溶解度試験での結果を下回る $8.2\text{E-}09$ mol/L と設定した (表 3.2.3-7)。

また、図 3.2.3-7 に示した様に、熱力学計算により求めた SWc での溶存化学種は、SW の場合と異なり、pH=8.2 において 99.2% の割合で水酸化炭酸錯体 $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ が溶液中の支配化学種となり、残り 0.8% は、水酸化物 $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ となった。本計算でも炭酸濃度が U の溶解度に影響を及ぼしていることが示された。溶解度計算値は、 $1.1\text{E-}07$ mol/L の値となった。この計算結果に従えば、初期濃度 $2.2\text{E-}06$ mol/L は過飽和状態となるが、約 1 桁以内では一致しているといえる。バッチ収着試験における U の初期濃度 $8.2\text{E-}09$ mol/L は、この計算値より充分低く、バッチ収着試験中の U の沈殿による Kd 測定値への影響を防ぐことができると考えられた。

図 3.2.3-2 に炭酸を加えて pH 10 に調整した人工海水 (NaHCO_3 を $2.3\text{E-}01$ mol/L 添加, pH 10 : ASWc) における U の溶解度試験結果を、図 3.2.3-3 に炭酸を加えて pH 10 に調整した蒸留水 (NaHCO_3 を $2.3\text{E-}01$ mol/L 添加, pH 10 : ADWc) における U の溶解度試験結果を示す。ASWc および ADWc では、初期濃度 ($1.8\text{E-}06$ mol/L) からの顕著な変化は見られず、試験期間を通じてほぼ一定となった。したがって、U の溶解度は、 $1.9\text{E-}06$ mol/L から $2.0\text{E-}06$ mol/L (ASWc) および $1.5\text{E-}06$ mol/L から $1.9\text{E-}06$ mol/L (ADWc) であると測定試験から考えられる。バッチ収着試験における U の初期濃度は、これを下回る $1\text{E-}06$ mol/L 程度 (試験上は $8.8\text{E-}07$ mol/L) と設定した (表 3.2.3-7)。

また、図 3.2.3-8 および図 3.2.3-9 に示した様に、熱力学計算により求めた U の ASWc および ADWc での溶存化学種計算でも、水酸化炭酸錯体 $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ が溶液中の支配化学種 (ASWc:98.5%, ADWc:99.1%) となり、1.5% (ASWc) および 0.5% (ADWc) は水酸化物 $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 、残りはともに炭酸錯体 $\text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ となった。溶解度計算値は ASWc で測定試験値より低く、 $1.1\text{E-}07$ mol/L に、ADWc では測定試験での結果にほぼ良い一致 (1 桁以内) を示したものの、やや低く $4.1\text{E-}07$ mol/L となった。収着試験における U の初期濃度設定値の $8.8\text{E-}07$ mol/L は、いずれもこれら 2 つの計算値よりやや高い値であるが、実測値を重視して設定することとした。

以上、溶解度試験の結論として、バッチ収着試験の初期濃度の設定にあたり、U の沈殿による Kd 測定への影響を防ぐため、各試験に対して U の初期濃度として、試験上は以下の値を設定した。

- SW の場合 : $8.2\text{E-}09$ mol/L
- SWc の場合 : $8.2\text{E-}09$ mol/L
- ASWc の場合 : $8.8\text{E-}07$ mol/L
- ADWc の場合 : $8.8\text{E-}07$ mol/L

(2) Th

Th の溶解度試験を初期濃度 ($1.0\text{E-}05 \text{ mol/L}$) で実施したところ、非常に低い値 ($1.0\text{E-}11 \text{ mol/L}$ 程度) となった。その結果を表 3.2.3-5 および表 3.2.3-6 に示す。また、Th 濃度の経時変化を図 3.2.3-10 および図 3.2.3-11 に、溶液の pH-Eh の関係を図 3.2.3-12 に示す。pH 10 に調整した人工海水 (ASW) および pH 10 に調整した蒸留水 (ADW) とともに、試験開始後、初期濃度 ($1.0\text{E-}05 \text{ mol/L}$) からの大幅な減少が見られ、7 日後で $1.0\text{E-}11 \text{ mol/L}$ オーダまで低下し、その後 28 日までほぼ一定となった。 $1.0\text{E-}11 \text{ mol/L}$ 程度である Th の B.G 濃度を考慮すると、ほぼ同じ程度であり、Th の溶解度は $1.0\text{E-}11 \text{ mol/L}$ 程度であることが測定試験から推察される。なお、ICP 質量分析法 (横河アナリティカルシステムズ製 HP-4500) の分析下限値は、Th: $4.3\text{E-}12 \text{ mol/L}$ 程度であり、 $1.0\text{E-}11 \text{ mol/L}$ 程度の Th 初期濃度は、バッチ収着試験後の溶液分析における精度を考慮すると厳しい領域である。

Th の各液相での 28 日後の溶解度試験結果および試験溶液中の各元素濃度の分析結果: 砂岩との反応溶液 (表 3.1.2-4 参照) のデータをもとに PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) を用いて Th の溶解度および溶液中の化学種を計算した。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。また、溶解液と平衡にする固相 (溶解度制限固相) は、 ThO_2 アモルファス [以下 $\text{ThO}_2 (\text{am})$ と称す] を仮定した。その溶解度計算結果は、 $5.1\text{E-}08 \text{ mol/L}$ (ASW), $6.2\text{E-}08 \text{ mol/L}$ (ADW) となり、溶解度試験結果より大きな値となった (pH 9.4, 9.7, Eh +220, +310mV)。Th の溶解度 (人工海水と砂岩の反応溶液: pH 8 程度, Eh +250mV 程度) の値は、溶解度試験より溶液に含まれる炭酸濃度の違いにより、大きく異なることが報告されている [中澤ら(2004)]。

Th の溶存化学種を計算した結果を溶解度測定結果および初期濃度とともに図 3.2.3-13 および図 3.2.3-14 に示す。これらに示した様に、熱力学計算より求めた Th の人工海水 (ASW, pH 9.4), 蒸留水 (ADW, pH 9.7) での化学種は、ともに水酸化炭酸錯体 $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ が溶液中の支配化学種 (ともに 99.0%) となり、残りは水酸化物 $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$ となった。

前述の Th 溶解度試験の結果に基づき溶解度以下に初期濃度を設定してバッチ収着試験を行うことは、困難と予想される。そこで、今回はバッチ収着試験後の溶液の分析精度も勘案し、できるだけ初期濃度を低くし、沈殿による影響が少なくなる条件でバッチ収着試験を行うこととした。今回のバッチ収着試験における Th 初期濃度は、前述の溶解度計算結果 $5.1\text{E-}08 \text{ mol/L}$ (ASW) および $6.2\text{E-}08 \text{ mol/L}$ (ADW) を参考にしてより低い濃度で、バッチ収着試験中の Th の沈殿による影響を防ぐことができると考えられる初期濃度 ($1.0\text{E-}08 \text{ mol/L}$) に設定することにした。

すなわち、各バッチ収着試験に対して Th の初期濃度として、以下の値を設定した。

- ASW の場合 : 1.0E-08 mol/L
- ADW の場合 : 1.0E-08 mol/L

U および Th のバッチ収着試験の初期濃度設定値をまとめて表 3.2.3-7 に示した。

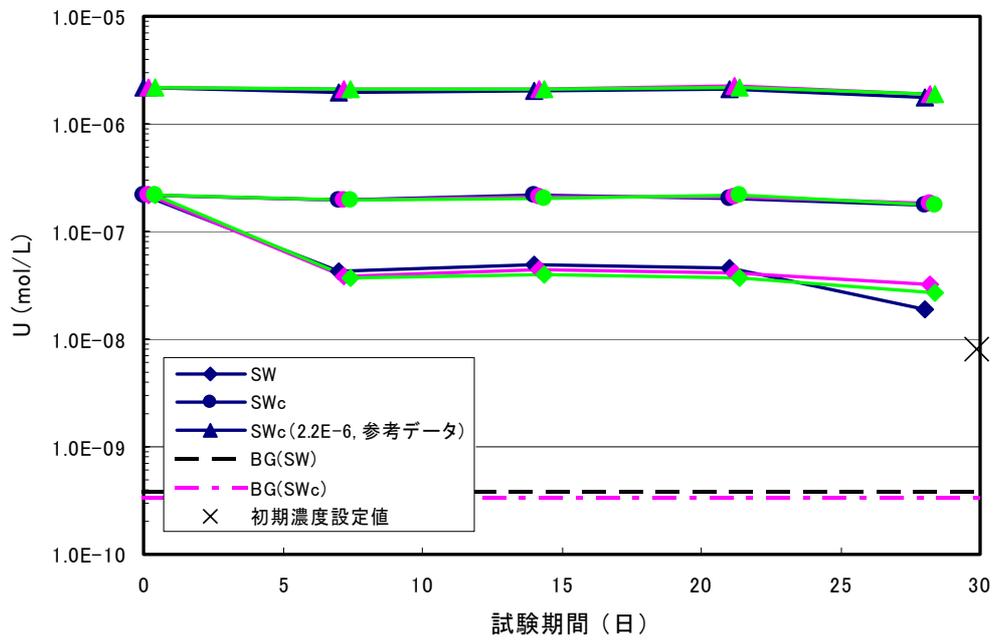


図 3.2.3-1 SW および SWc における U の溶解度試験結果
(色の違いは n 数に相当している)

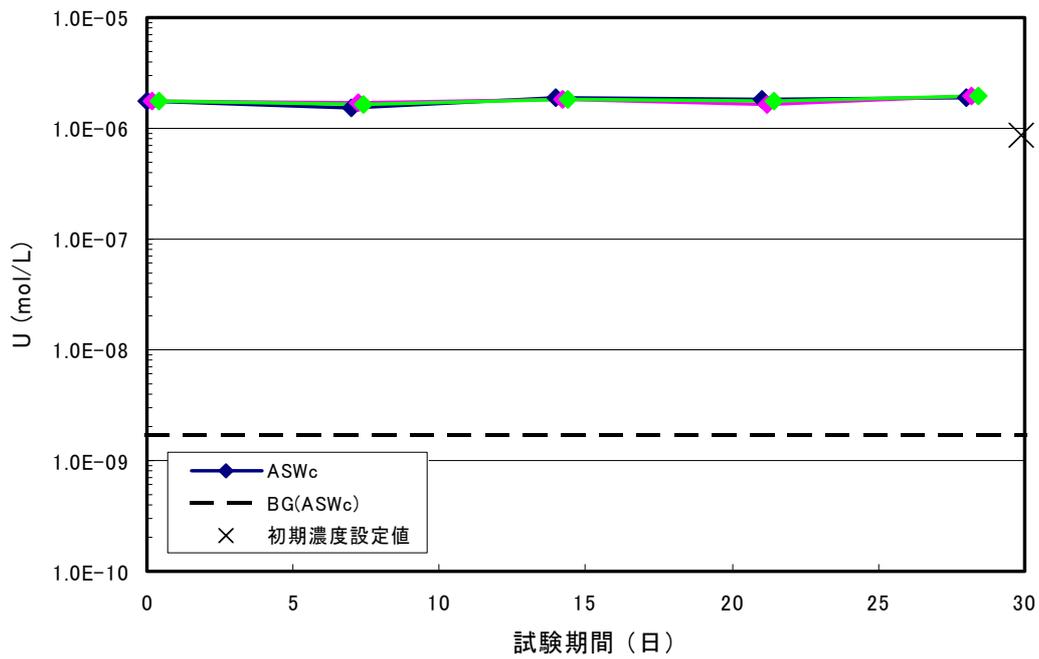


図 3.2.3-2 ASWc における U の溶解度試験結果
(色の違いは n 数に相当している)

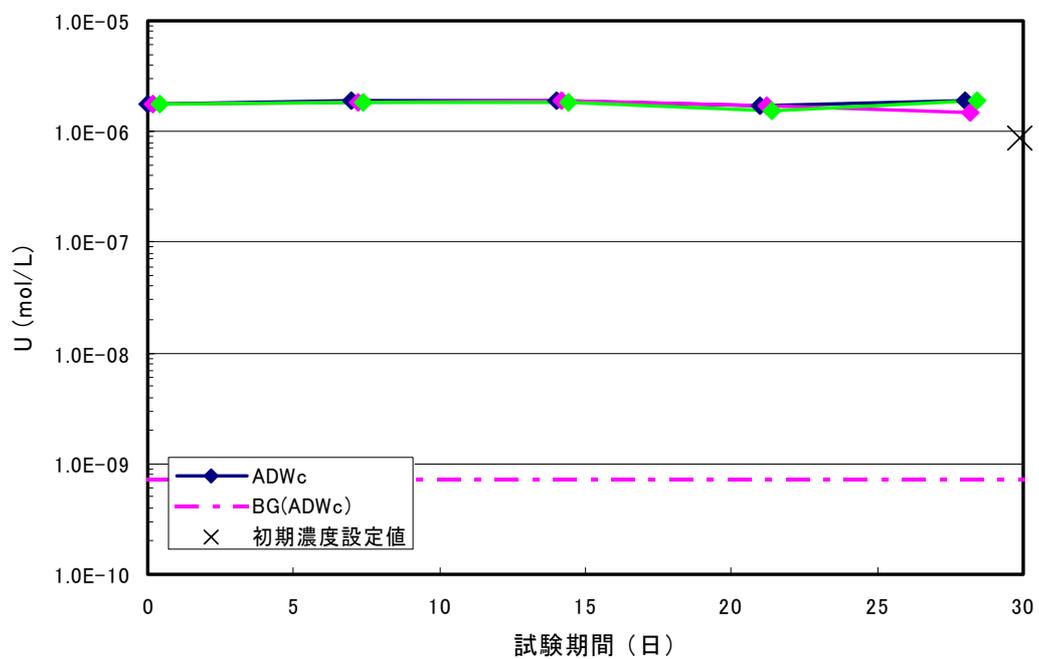


図 3.2.3-3 ADWc における U の溶解度試験結果
(色の違いは n 数に相当している)

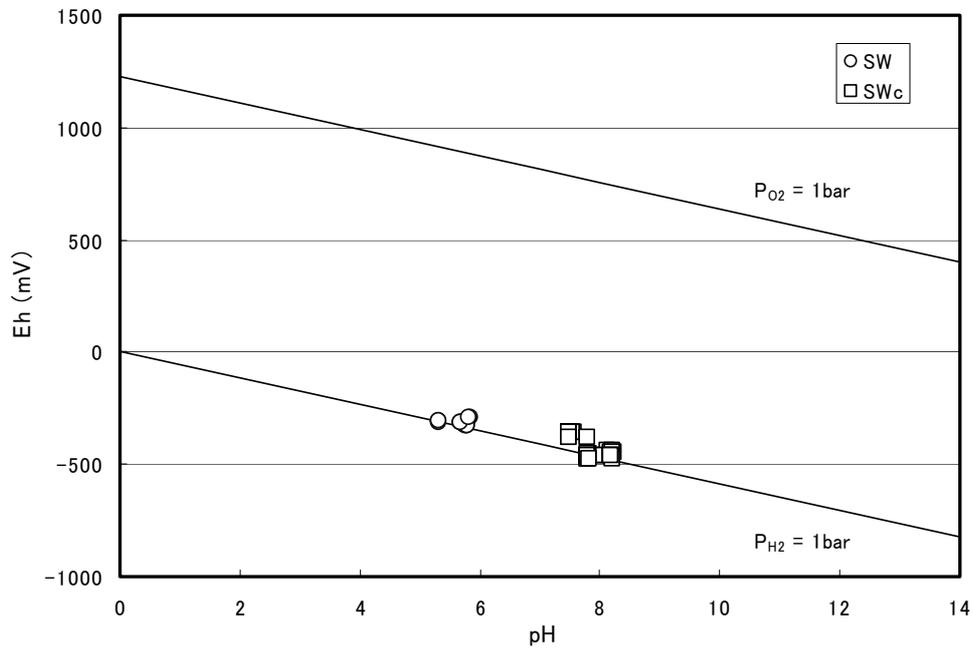


図 3.2.3-4 SW および SWc に対する U の溶解度試験における溶液の pH-Eh の関係

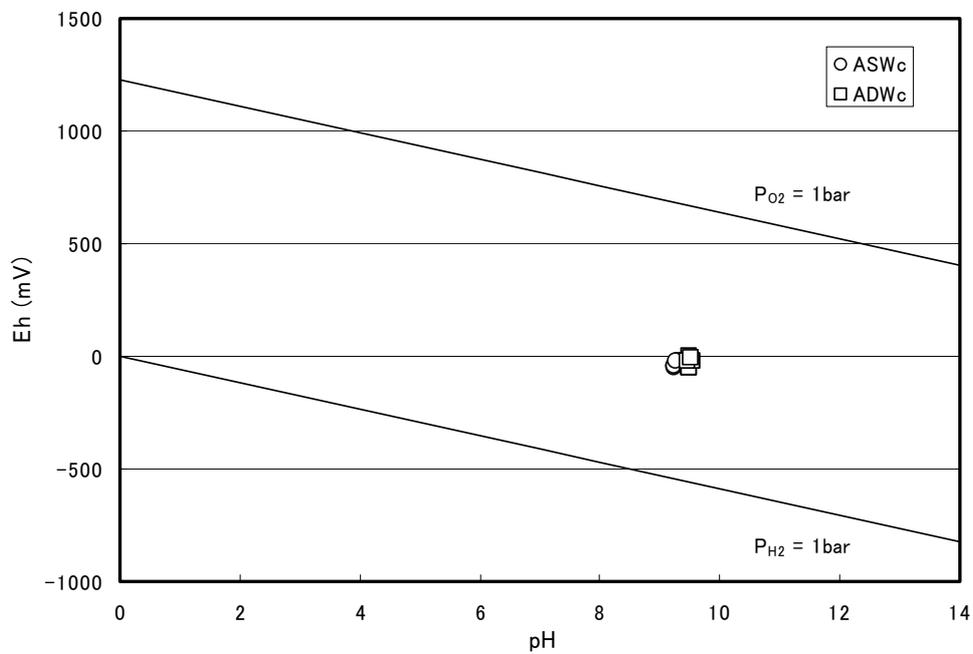


図 3.2.3-5 ASWc および ADWc に対する U の溶解度試験における溶液の pH-Eh の関係

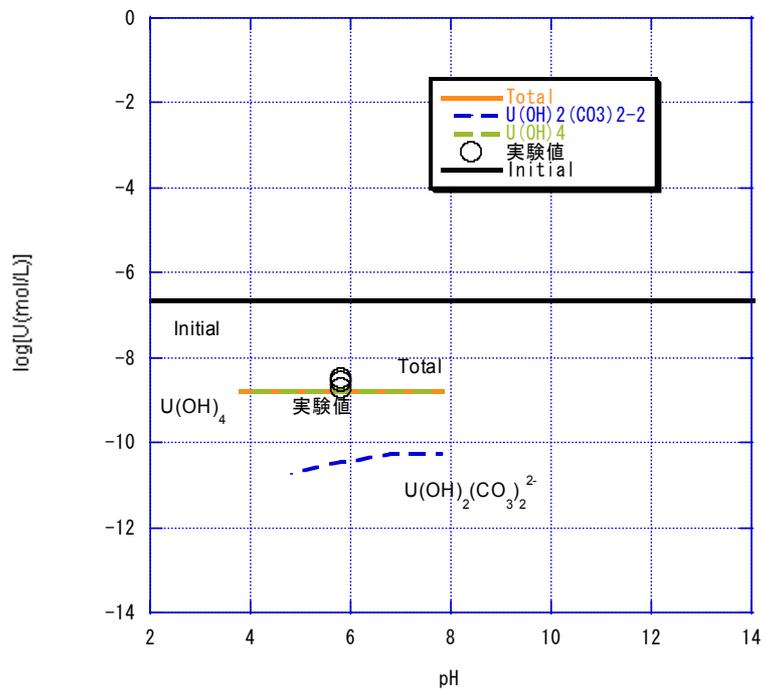


図 3.2.3-6 人工海水と砂岩の反応溶液 (SW) に対する $UO_2(am)$ の溶解度・溶液中支配化学種の計算および溶解度測定結果

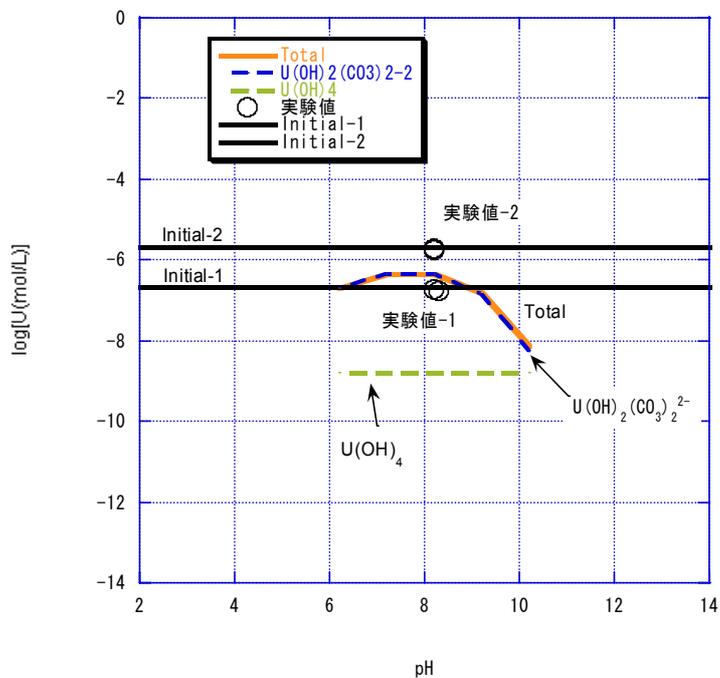


図 3.2.3-7 人工海水 ($NaHCO_3: 2.3E-01 mol/L$) と砂岩の反応溶液 (SWc) に対する $UO_2(am)$ の溶解度・溶液中支配化学種の計算および溶解度測定結果

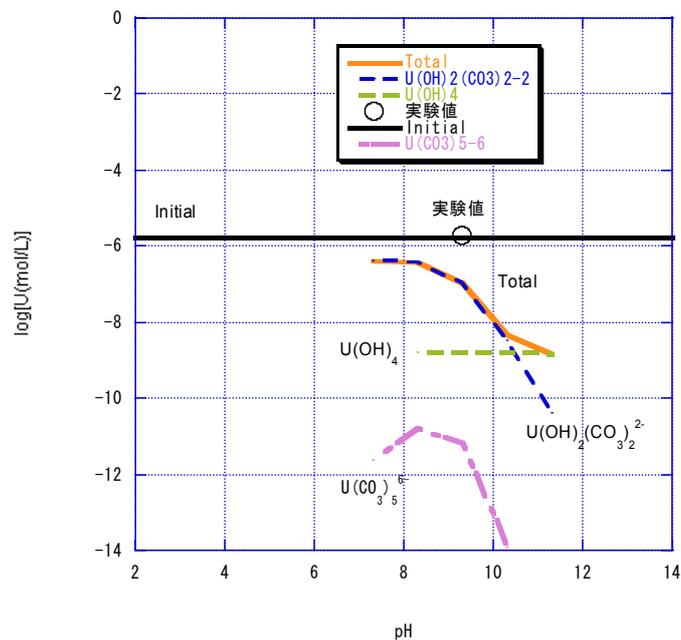


図 3.2.3-8 人工海水 (NaHCO_3 : $2.3\text{E-}01\text{mol/L}$, pH 10) と砂岩の反応溶液 (ASWc) に対する $\text{UO}_2(\text{am})$ の溶解度・溶液中支配化学種の計算および溶解度測定結果

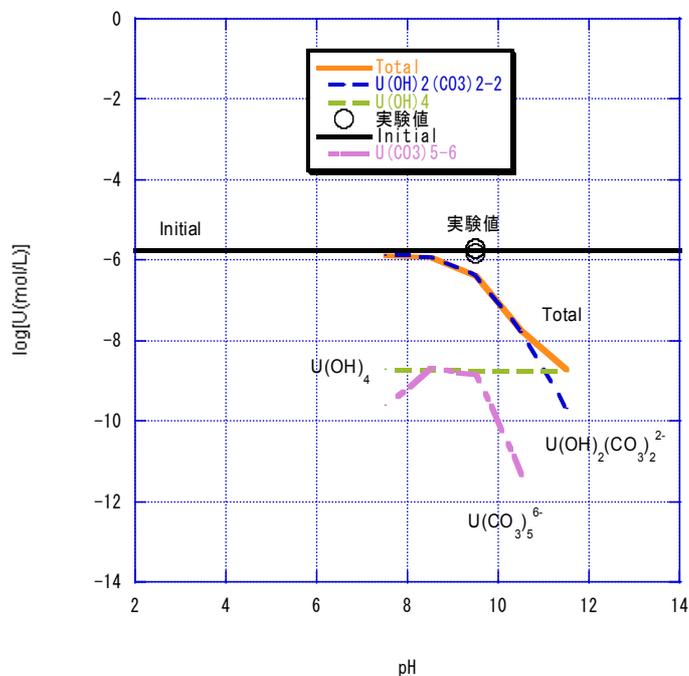


図 3.2.3-9 蒸留水 (NaHCO_3 : $2.3\text{E-}01\text{mol/L}$, pH 10) と砂岩の反応溶液 (ADWc) に対する $\text{UO}_2(\text{am})$ の溶解度・溶液中支配化学種の計算および溶解度測定結果

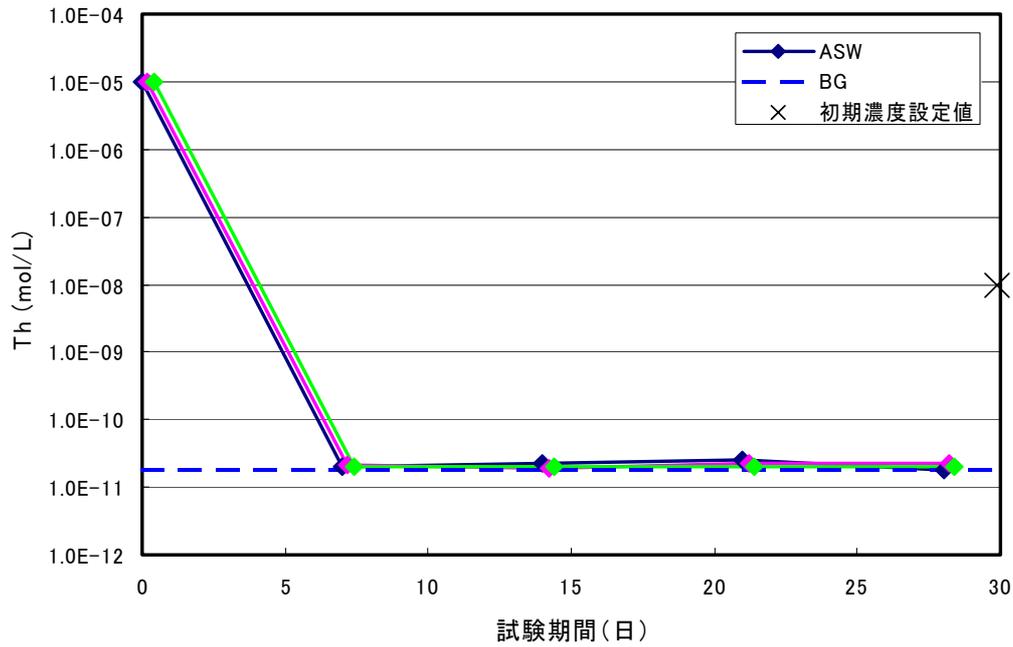


図 3.2.3-10 ASWにおけるThの溶解度試験結果
(色の違いはn数に相当している)

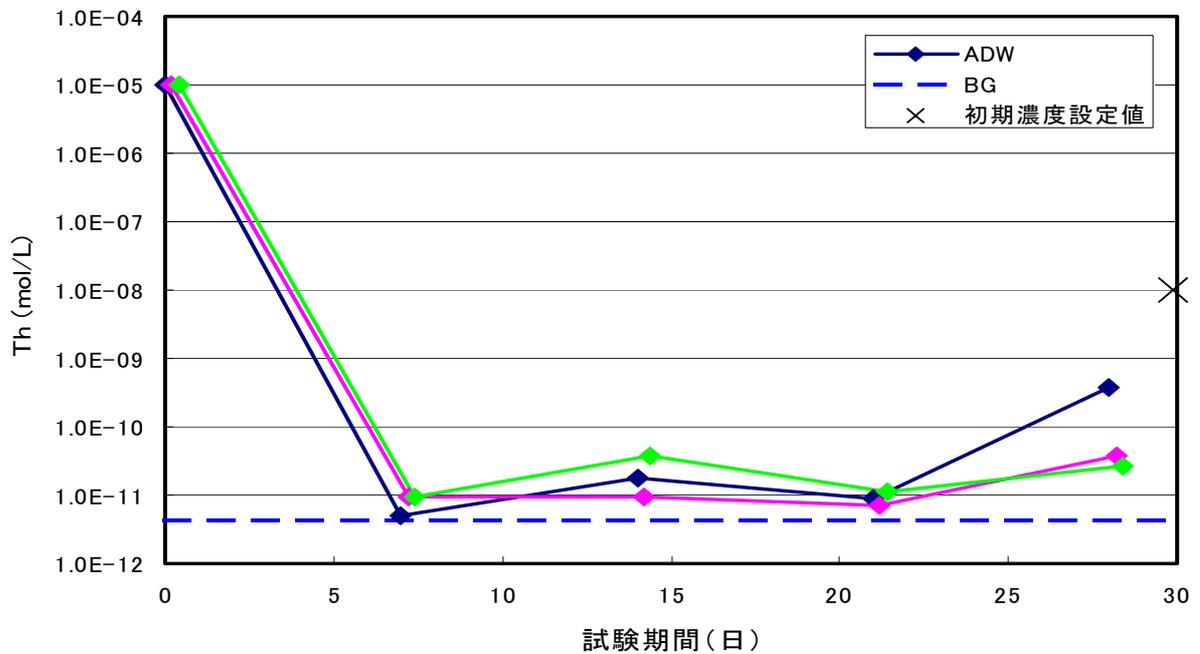


図 3.2.3-11 ADWにおけるThの溶解度試験結果
(色の違いはn数に相当している)

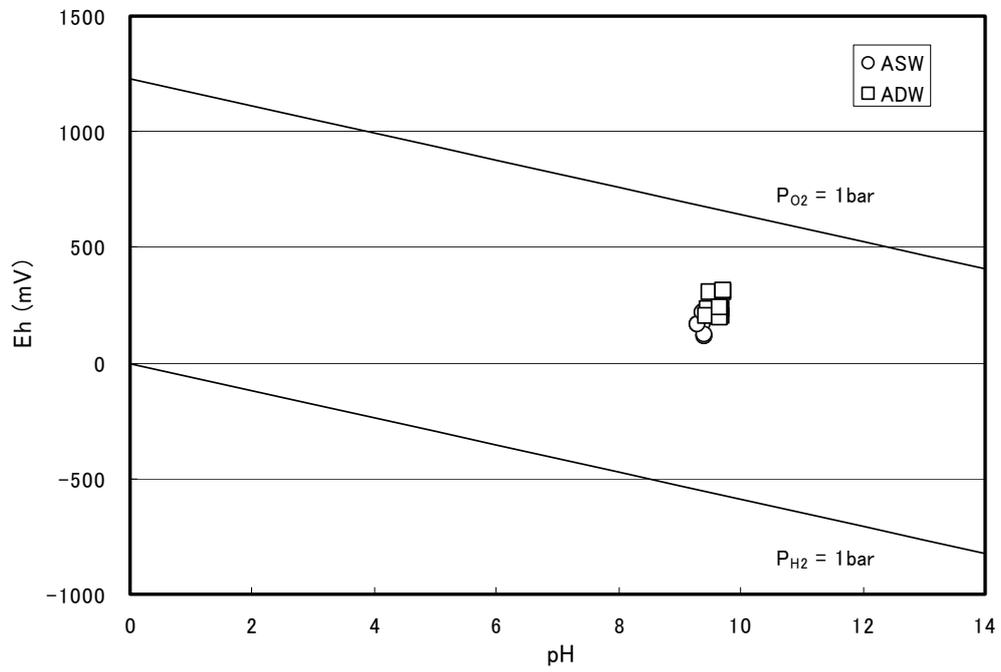


図 3.2.3-12 ASW および ADW に対する Th の溶解度試験における溶液の pH-Eh の関係

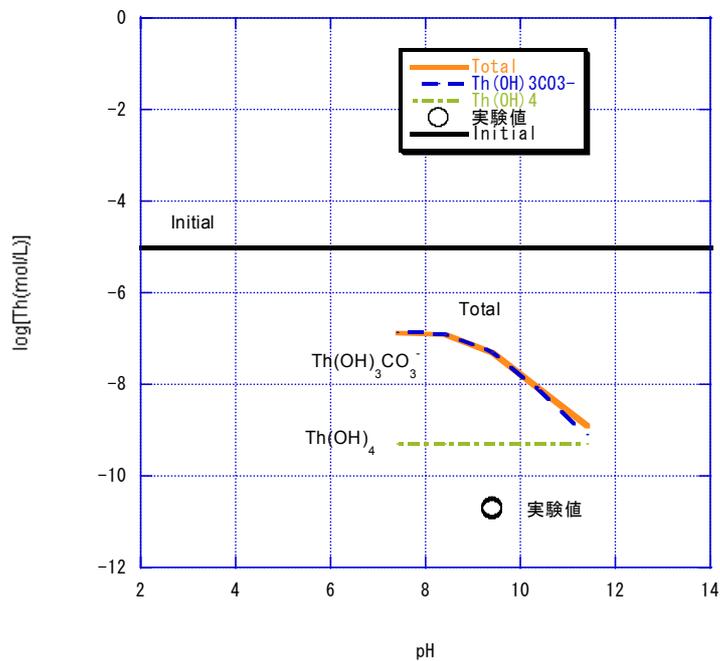


図 3.2.3-13 人工海水 (pH 10) と砂岩の反応溶液 (ASW) に対する $\text{ThO}_2(\text{am})$ の溶解度・溶液中支配化学種の計算および溶解度測定結果

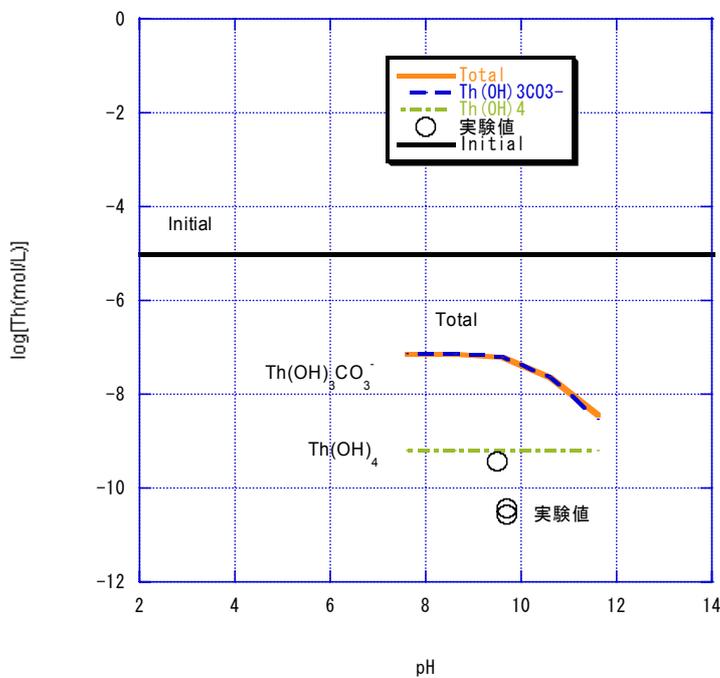


図 3.2.3-14 蒸留水 (pH 10) と砂岩の反応溶液 (ADW) に対する $\text{ThO}_2(\text{am})$ の溶解度・溶液中支配化学種の計算および溶解度測定結果

表 3.2.3-1 浸出液に対するUの溶解度測定結果 (1/4)

元素	試験条件				分析結果			
	浸出液*		初期濃度 (mol/L)	n	試験期間	U (mol/L)	pH	Eh (mV)
	固相	液相						
U	砂岩	人工海水 [S W]	2.2E-07	1	トレー添加前	—	5.7	-320
					トレー添加後	—	5.8	-311
					1 週間	4.3E-08	5.8	-328
					2 週間	5.0E-08	5.7	-313
					3 週間	4.5E-08	5.3	-312
					4 週間	1.9E-08	5.8	-295
				2	トレー添加前	—	5.7	-320
					トレー添加後	—	5.8	-315
					1 週間	3.8E-08	5.8	-329
					2 週間	4.4E-08	5.7	-312
					3 週間	4.1E-08	5.3	-310
					4 週間	3.2E-08	5.8	-298
	3	トレー添加前	—	5.7	-320			
		トレー添加後	—	5.8	-315			
		1 週間	3.7E-08	5.8	-329			
		2 週間	4.0E-08	5.7	-312			
		3 週間	3.7E-08	5.3	-308			
		4 週間	2.7E-08	5.8	-295			
	砂岩	人工海水 (NaHCO ₃ , 2.3E-01 mol/L) [S W c]	2.2E-07	1	トレー添加前	—	7.5	-355
					トレー添加後	—	7.6	-358
					1 週間	2.0E-07	7.9	-461
					2 週間	2.2E-07	8.1	-443
					3 週間	2.1E-07	7.8	-464
					4 週間	1.7E-07	8.3	-445
2				トレー添加前	—	7.5	-355	
				トレー添加後	—	7.5	-359	
				1 週間	2.0E-07	7.9	-459	
				2 週間	2.1E-07	8.2	-451	
				3 週間	2.1E-07	7.8	-462	
				4 週間	1.8E-07	8.2	-443	
3	トレー添加前	—	7.5	-355				
	トレー添加後	—	7.6	-357				
	1 週間	1.9E-07	7.9	-461				
	2 週間	2.0E-07	8.2	-446				
	3 週間	2.2E-07	7.8	-461				
	4 週間	1.8E-07	8.2	-443				

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

表 3.2.3-2 浸出液に対するUの溶解度測定結果 (2/4)

元素	試験条件				分析結果			
	浸出液*		初期濃度 (mol/L)	n	試験期間	U (mol/L)	pH	Eh (mV)
	固相	液相						
U	砂岩	人工海水 (NaHCO ₃ , 2.3E-01 mol/L) [S W c]	2.2E-06	1	トレー添加前	—	7.5	-355
					トレー添加後	—	7.5	-380
					1 週間	2.0E-06	7.8	-454
					2 週間	2.1E-06	8.2	-465
					3 週間	2.1E-06	7.8	-479
					4 週間	1.8E-06	8.2	-460
				2	トレー添加前	—	7.5	-355
					トレー添加後	—	7.8	-377
					1 週間	2.1E-06	7.8	-455
					2 週間	2.1E-06	8.2	-466
					3 週間	2.2E-06	7.8	-480
					4 週間	1.9E-06	8.2	-462
				3	トレー添加前	—	7.5	-355
					トレー添加後	—	7.5	-378
					1 週間	2.1E-06	7.8	-461
					2 週間	2.1E-06	8.2	-473
					3 週間	2.2E-06	7.8	-477
					4 週間	1.9E-06	8.2	-458

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

表 3.2.3-3 浸出液に対するUの溶解度測定結果 (3/4)

元素	試験条件				分析結果			
	浸出液*		初期濃度 (mol/L)	n	試験期間	U (mol/L)	pH	Eh (mV)
	固相	液相						
U	砂岩	人工海水 (NaHCO ₃ , 2.3E-01 mol/L, pH 10) [A S W c]	1.8E-06	1	トレサ添加前	—	9.4	-422
					トレサ添加後	—	9.3	-384
					調整後	—	—	—
					1 週間	1.6E-06	9.3	-46
					2 週間	1.9E-06	9.3	-37
					3 週間	1.9E-06	9.2	-50
					4 週間	1.9E-06	9.3	-20
				2	トレサ添加前	—	9.4	-425
					トレサ添加後	—	9.3	-384
					調整後	—	—	—
					1 週間	1.7E-06	9.3	-47
					2 週間	1.8E-06	9.3	-33
					3 週間	1.7E-06	9.3	-45
					4 週間	1.9E-06	9.3	-23
				3	トレサ添加前	—	9.4	-424
					トレサ添加後	—	9.3	-383
					調整後	—	—	—
					1 週間	1.6E-06	9.3	-46
					2 週間	1.8E-06	9.3	-34
					3 週間	1.8E-06	9.3	-47
					4 週間	2.0E-06	9.3	-23

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

表 3.2.3-4 浸出液に対するUの溶解度測定結果 (4/4)

元素	試験条件				分析結果				
	浸出液*		初期濃度 (mol/L)	n	試験期間	U (mol/L)	pH	Eh (mV)	
	固相	液相							
U	砂岩	蒸留水 (NaHCO ₃ , 2.3E-01 mol/L, pH 10) [ADWc]	1.8E-06	1	トリス添加前	—	9.6	-460	
					トリス添加後	—	9.5	-387	
					調整後	—	—	—	
					1 週間	1.9E-06	9.5	-49	
					2 週間	1.9E-06	9.6	-25	
					3 週間	1.7E-06	9.5	-24	
					4 週間	1.9E-06	9.5	-4	
					2	トリス添加前	—	9.6	-458
						トリス添加後	—	9.5	-390
						調整後	—	—	—
						1 週間	1.9E-06	9.5	-49
						2 週間	1.9E-06	9.5	-21
				3 週間		1.7E-06	9.5	-26	
				3	トリス添加前	—	9.6	-462	
					トリス添加後	—	9.5	-387	
					調整後	—	—	—	
					1 週間	1.9E-06	9.5	-52	
					2 週間	1.8E-06	9.5	-23	
					3 週間	1.6E-06	9.5	-25	
				4 週間	1.9E-06	9.5	-6		

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

表 3.2.3-5 浸出液に対する Th の溶解度測定結果 (1/2)

元素	試験条件				分析結果			
	浸出液*		初期濃度 (mol/L)	n	試験期間	Th (mol/L)	pH**	Eh (mV)
	固相	液相						
Th	砂岩	人工海水 (0.10) [ASW]	1.0E-05	1	トレーサ添加前	—	9.5	+209
					トレーサ添加後	—	2.1	+195
					調整後	—	9.4	—
					1 週間	2.0E-11	9.3	+163
					2 週間	2.2E-11	9.4	+113
					3 週間	2.6E-11	9.3	+168
					4 週間	1.8E-11	9.4	+218
					2	トレーサ添加前	—	9.5
				トレーサ添加後		—	2.1	+195
				調整後		—	9.4	—
				1 週間		2.1E-11	9.3	+167
				2 週間		1.9E-11	9.4	+116
				3 週間		2.3E-11	9.3	+167
				4 週間		2.2E-11	9.4	+222
				3		トレーサ添加前	—	9.5
					トレーサ添加後	—	2.1	+195
					調整後	—	9.4	—
					1 週間	2.0E-11	9.4	+164
					2 週間	2.0E-11	9.4	+119
					3 週間	2.0E-11	9.3	+166
					4 週間	2.0E-11	9.4	+218

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

** : トレーサ添加後の pH 調整は, 1N-NaOH で実施

表 3.2.3-6 浸出液に対する Th の溶解度測定結果 (2/2)

元素	試験条件				分析結果			
	浸出液*		初期濃度 (mol/L)	n	試験期間	Th (mol/L)	pH	Eh (mV)
	固相	液相						
Th	砂岩	蒸留水 (pH 10) [ADW]	1.0E-05	1	トレーサ添加前	—	9.8	+386
					トレーサ添加後	—	2.1	+195
					調整後	—	9.5	—
					1 週間	5.1E-12	9.5	+233
					2 週間	1.8E-11	9.4	+202
					3 週間	8.7E-12	9.7	+237
					4 週間	3.7E-10	9.5	+304
				2	トレーサ添加前	—	9.8	+386
					トレーサ添加後	—	2.1	+195
					調整後	—	9.6	—
					1 週間	9.5E-12	9.7	+231
					2 週間	9.7E-12	9.7	+201
					3 週間	7.1E-12	9.7	+243
					4 週間	3.7E-11	9.7	+308
				3	トレーサ添加前	—	9.8	+386
					トレーサ添加後	—	2.1	+195
					調整後	—	9.7	—
					1 週間	9.2E-12	9.7	+231
					2 週間	3.7E-11	9.7	+198
					3 週間	1.1E-11	9.7	+238
					4 週間	2.7E-11	9.7	+315

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

** : トレーサ添加後の pH 調整は, 1N-NaOH で実施

表 3.2.3-7 バッチ収着試験における測定対象元素の初期濃度設定値

元素	分配係数試験条件		初期濃度設定値 C_0	
	固相	液相	[mol/L]	[μ g/L]
U	砂岩	SW	8.2E-09	1.9
		SWc	8.2E-09 (8.2E-08)	1.9 (19)
		ASWc	8.8E-07	210
		ADWc	8.8E-07	210
Th*	砂岩	ASW	1.0E-08	2.3
		ADW	1.0E-08	2.3

* : Thについては分析上の観点から溶解度測定試験結果より高い初期濃度を設定した。

3.3 バッチ収着試験

図 3.3.2-1 にバッチ収着試験による分配係数の取得フローを示す。

3.3.1 試験条件

U および Th のバッチ収着試験条件表 3.3.1-1 および表 3.3.1-2 に示す。

表 3.3.1-1 U のバッチ収着試験条件

項目	内容
試験方法 ・ 容器 (容量)	バッチ法 ・ ポリプロピレン製容器 (100mL)
対象元素 ・ 初期濃度	U ・ 8.2E-09 mol/L (SW, SWc の場合) ・ 8.8E-07 mol/L (ASWc, ADWc の場合)
浸出液	① SW ② SWc ③ ASWc ④ ADWc
還元剤 ・ 濃度	亜二チオン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ・ 0.01M
固相 ・ 粒径	砂岩 (白浜産) ・ < 250 μm
液固比 (液固量)	100mL/g (100mL/1g-乾燥重量)
試験温度	室温 (~25°C)
試験雰囲気	高純度 Ar ガス ($\text{O}_2 < 1\text{ppm}$, 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	3 回
固液分離方法*	① 遠心分離 ; 3,000 rpm, 30 分 ② 0.45 μm メンブランろ過 (フィルタユニット法) ③ MWCO 10,000 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 炭酸濃度 ; TOC 計 U 濃度 ; 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) D.L = 4.3E-12 mol/L

* ; ①から順にシリーズで実施

表 3.3.1-2 Th のバッチ収着試験条件

項目	内容
試験方法 ・容器 (容量)	バッチ法 ・ポリプロピレン製容器 (100mL)
対象元素 ・初期濃度	Th ・1.0E-08mol/L
浸出液	① ASW ② ADW
固相 ・粒径	砂岩 (白浜産) ・ < 250 μ m
液固比 (液固量)	100mL/g (100mL/1g-乾燥重量)
試験温度 試験雰囲気 試験期間 振とう 繰り返し数	室温 (~25°C) 高純度 Ar ガス (O ₂ < 1ppm, 雰囲気制御グローブボックス内) 1 週間 回転式振とう (約 60 rpm) 3 回
固液分離方法*	① 遠心分離 ; 3,000 rpm, 30 分 ② 0.45 μ m メンブラン (フィルタユニット法) ③ MWCO 10,000 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 Th 濃度 ; 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) D.L = 4.3E-12 mol/L

* ; ①から順にシリーズで実施

3.3.2 試験手順

ポリプロピレン製容器に浸出液と砂岩を液固比 100mL/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、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。なお、顕著な pH の変動が生じなかったため pH 調整は行っていない。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)、0.45 μ m メンブランフィルタのろ過 (ADVANTEC 製 DISMIC, 25HP045AN, フィルタ材質: 親水性 PTFE)、MWCO 10,000 の限外ろ過 (ADVANTEC 製ウルトラフィルタユニット USY-1, フィルタ材質; ポリサルホン) をシリーズで行い、各溶液中の U 濃度を ICP-MS 法で測定した。また、溶液の pH および Eh を測定した。

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。試験終了後の容器

から固相を除去し、イオン交換水で軽く洗浄した。3M-硝酸を 100mL 添加して一昼夜振とう機で回転振とうさせ、酸溶液中のトレーサ元素濃度を ICP-MS 法で測定することにより容器壁への収着量を評価した。

分配係数は初期設定濃度，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。

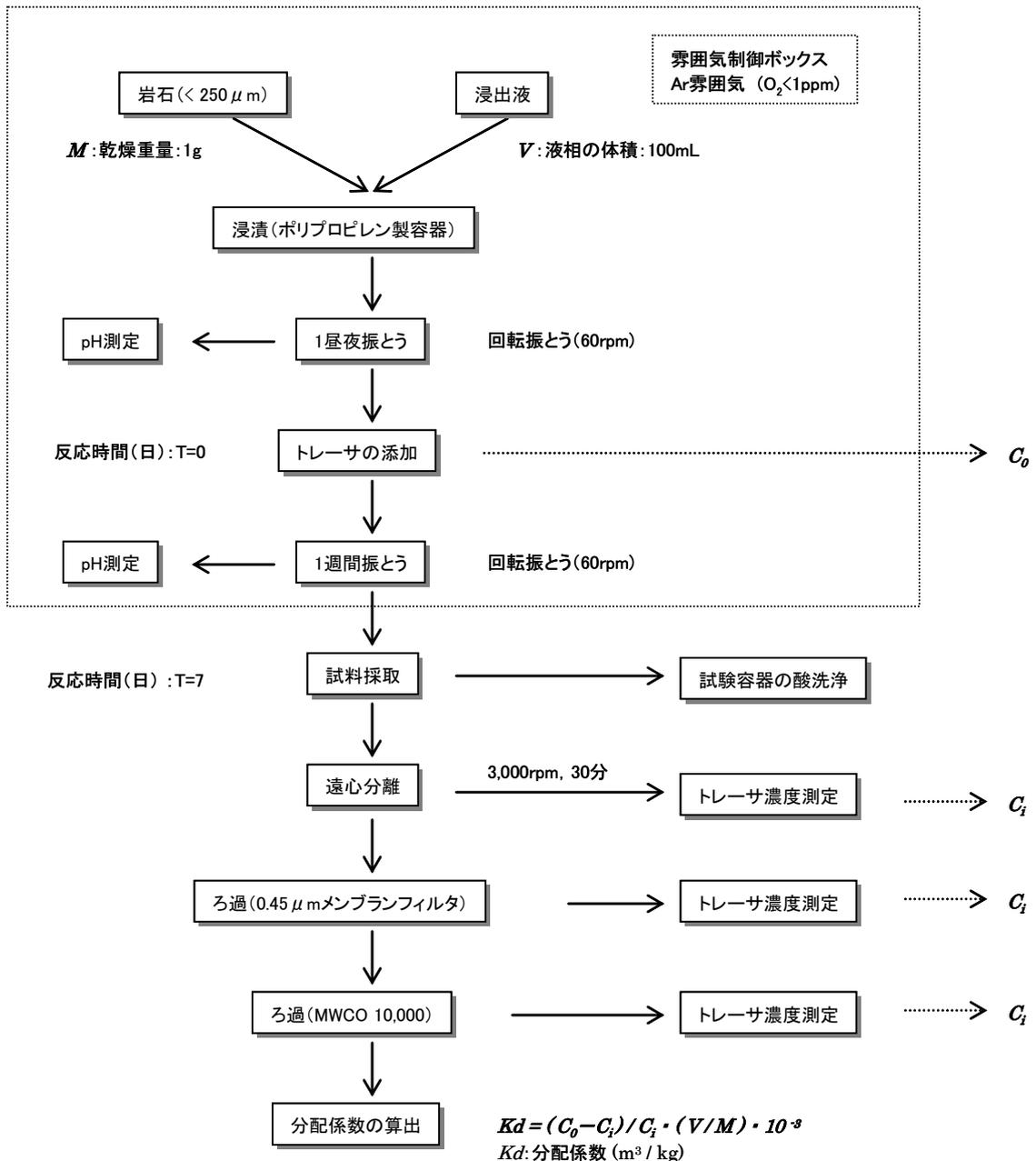


図 3.3.2-1 分配係数の取得フロー

3.3.3 分配係数の算出

分配係数は下式より求めた。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分配係数を算出した。

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

Kd : 分配係数 (m^3/kg)

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

C_i : 反応終了時 (T=7 day) 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)

(1) B. G の補正

浸出液中に測定対象元素の浸出が見られた場合、B.Gの濃度を C_{BG} とすると、反応開始時 (T=0 day) 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下式で算出した。

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

(2) 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=0 day) 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下式で算出した。

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

(3) B. G および容器壁への収着の補正

測定対象元素が B.G および容器壁への収着の両方が見られた場合、上述の(1), (2)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下式で算出した。

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

3.3.4 バッチ収着試験結果

バッチ収着試験結果を表 3.3.4-1 および表 3.3.4-2 に示す。分析値として信頼できる値はおおよそ 2 桁であるので、Kd 値の有効数字は 2 桁で表記した。今回の試験体系（液固比 100mL/g）では、元素濃度の分析値に±10%の誤差で Kd としては、 $1.0E-02 \text{ m}^3/\text{kg}$ 程度であり、これが Kd の測定下限値と考えられる。

U および Th のバッチ収着試験結果を以下に示す。

(1) U

U の砂岩に対する分配係数 (Kd) を図 3.3.4-1 に示す。SW では、 $5.0E-01 \sim 1.0E+00 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、SWc では、 $1.0E-02 \sim 2.0E-02 \text{ m}^3/\text{kg}$ となり SW に比べ 2 桁程度低下した。また、ASWc では、 $7.0E-02 \sim 8.0E-02 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、ADWc では、 $3.0E-02 \sim 4.0E-02 \text{ m}^3/\text{kg}$ となり、蒸留水の方がやや小さい Kd であった。遠心分離、 $0.45 \mu\text{m}$ メンブランろ過、MWCO 10,000 をシリーズで実施した後は、SW では、 $6.5E-01 \sim 9.2E-01 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、SWc では、 $2.2E-02 \sim 2.4E-02 \text{ m}^3/\text{kg}$ となり SW に比べ同じく 2 桁程度低下した。また、ASWc では、 $6.5E-02 \sim 7.2E-02 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、ADWc では、 $3.4E-02 \sim 4.1E-02 \text{ m}^3/\text{kg}$ となり、蒸留水の方が人工海水よりやや小さい Kd であったものの、液中の炭酸濃度が高ければ人工海水および蒸留水の違いによらず、Kd はあまり変わらないことが判った。Kd 測定値に幅があるのは、測定誤差 (N=3) によるものと考えられる。

容器壁への収着は、SW および SWc では、添加した U の 1~2%程度、ASWc および ADWc では見られなかった。このため、これらを考慮しても Kd には大きな影響は及ぼさないことから、ここでは初期設定濃度および固液分離後の液相中の U 濃度から Kd を評価した。

また、試験前後における pH-Eh の関係を図 3.3.4-2 に示す。試験後において pH、Eh とともに試験前よりやや高くなる傾向が見られたが、大きな変動はなく、SW で pH 6 程度、SWc で pH 8 程度、ASWc および ADWc で pH 9.5 程度であった（表 3.3.4-1 参照）。Eh は -350 ~ -500mV の範囲内で強還元条件下にあった（表 3.3.4-1 参照）。Eh が -400mV から -300mV の範囲において、本試験における pH 領域では、U は IV 価である。なお、炭酸を共存させた系では、溶解度が大幅に上昇しており、スペシエーションの計算から水酸化炭酸錯体 $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ が生じていると考えられる。

炭酸濃度が高いと Kd が低下するのは、液中の支配的化学種の違いが関連していると考えられる。3.2.3 節の溶解度試験結果および溶液中支配化学種の計算（PHREEQC を用いての溶存化学種の計算）にて記述したように SW の溶存支配化学種が水酸化物 $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ であり、SWc、ASWc および ADWc の溶存支配化学種が水酸化炭酸錯体 $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ であると考えられる。SW における水酸化物 $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ に対して、SWc、ASWc、および ADWc では水酸化炭酸錯体 $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ を生成し、陰イオン形態となったため砂岩に収着しに

くくなったものと考えられる。

U の収着メカニズムについては、例えば、石井ほか(2001)および坂本ほか(2001)が、浅地中環境下における U 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。解析結果によれば、「酸性領域でも陽イオン交換の寄与はほとんどなく、 $S-OuO_2^+$ および $S-OuO_2(OH)$ による表面錯体形成が寄与する結果となった。また、pH 9 以上で $S-OH_2UO_2(CO_3)_3^{3-}$ による収着が主な収着形態と推定された」と報告している。本バッチ収着試験結果についても、今後イオン交換反応および表面錯体形成反応を考慮した砂岩への収着挙動について解析を行うことが望ましい。

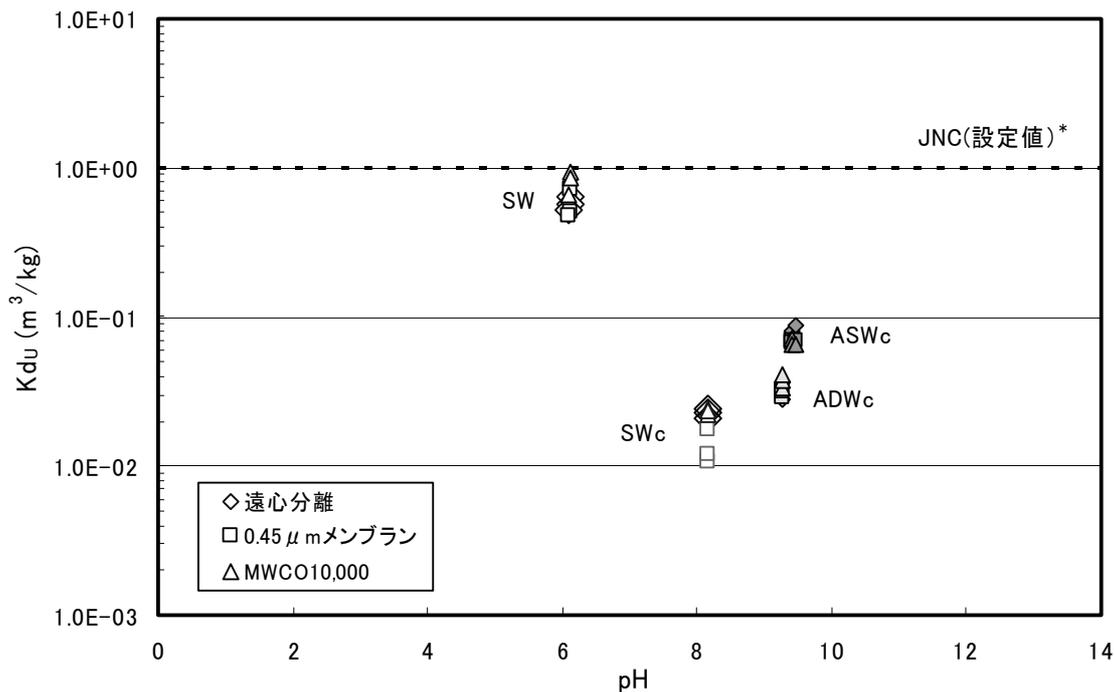


図 3.3.4-1 砂岩に対する U の分配係数 -pH 依存性-

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

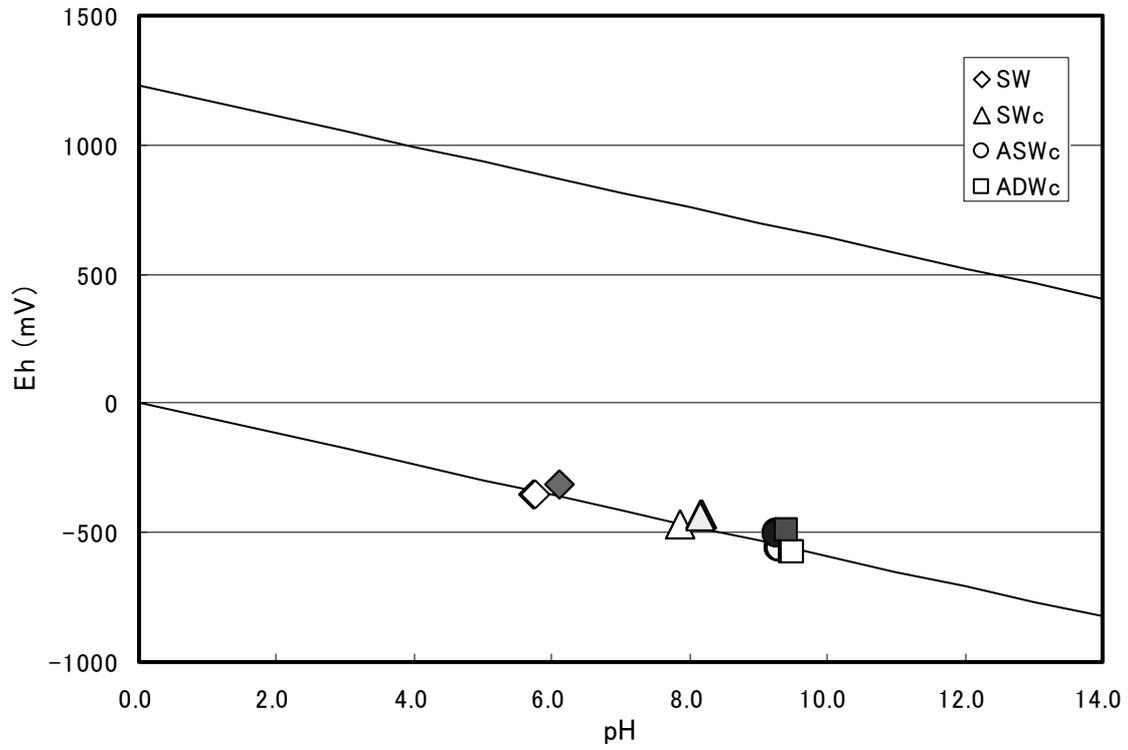


図 3.3.4-2 砂岩に対するUのバッチ収着試験後の pH-Eh の関係
(白抜きは試験前, 塗りつぶしは試験後)

(i) 固液分離手法の影響

所定の期間浸漬させた後の固液分離は遠心分離 (3,000rpm, 30 分), 0.45 μm メンブランろ過, MWCO 10,000 の限外ろ過の順にシリーズで行い, 各液相中の U 濃度および初期濃度から K_d を算出した。固液分離手法による K_d の変化を図 3.3.4-3 および図 3.3.4-4 に示す。砂岩に対する U の K_d は固液分離手法による差は見られず, ほぼ一定であった。

遠心分離において, 砂岩粒子が沈降するのに要する遠心分離機の回転時間 t (分) は以下の式で表される。

$$t = \frac{63 \times \eta \times \log(R/S)}{N^2 (\sigma - \rho) D^2}$$

ここで,

R : 回転軸から沈降粒子表面までの距離 (cm)

S : 回転軸から懸濁液表面までの距離 (cm) (* : R/S=2.33 と仮定)

N : 回転数 (=3,000rpm)

η : 水の粘度 (≈ 0.01 at 20°C)

σ : 粒子の比重 (≈ 2.7 と仮定)

ρ : 水の比重 (≈ 1.0)

D : 粒子の直径 (cm)

上式より遠心分離により粒子が沈降するのに要する回転時間を算出した結果を図 3.3.4-5 に示す。これより本試験における遠心分離の回転速度および時間では, $>0.3 \mu\text{m}$ 程度の粒子までは沈降することが分かる。レーザー回折法により測定した砂岩の粒径分布を図 3.3.4-6 に示す。本試験で使用した砂岩は 1~50 μm の粒径の粒子が 8 割程度を占めており, 100 μm 程度の粒子を 2 割程度含んでいる。したがって, 試験に供した砂岩は遠心分離可能な粒径に比べ 1 桁以上大きく, 大半の粒子は当該操作により沈降したと考えられる。このため, 引き続き行った 0.45 μm メンブランろ過との顕著な差は生じなかったと考えられる。また, コロイド状の粒子が存在する場合, 遠心分離および 0.45 μm メンブランろ過では分離されないと考えられるが, K_d に固液分離手法の影響が見られていないことから砂岩粒子がコロイド状で存在している可能性は小さく U は粒子状の砂岩に吸着していると考えられた。

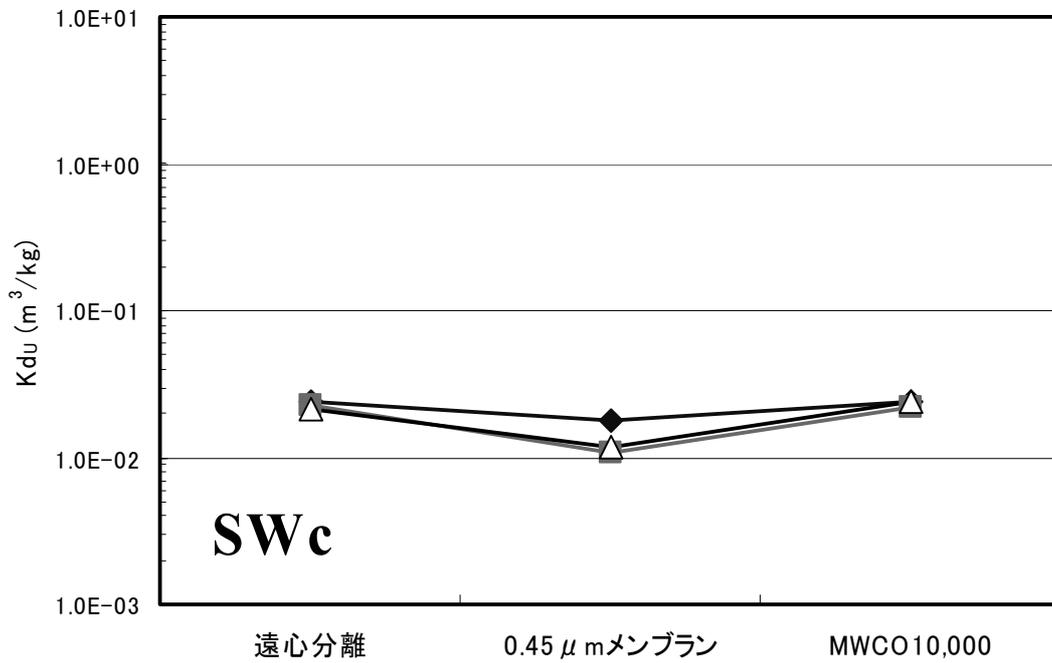
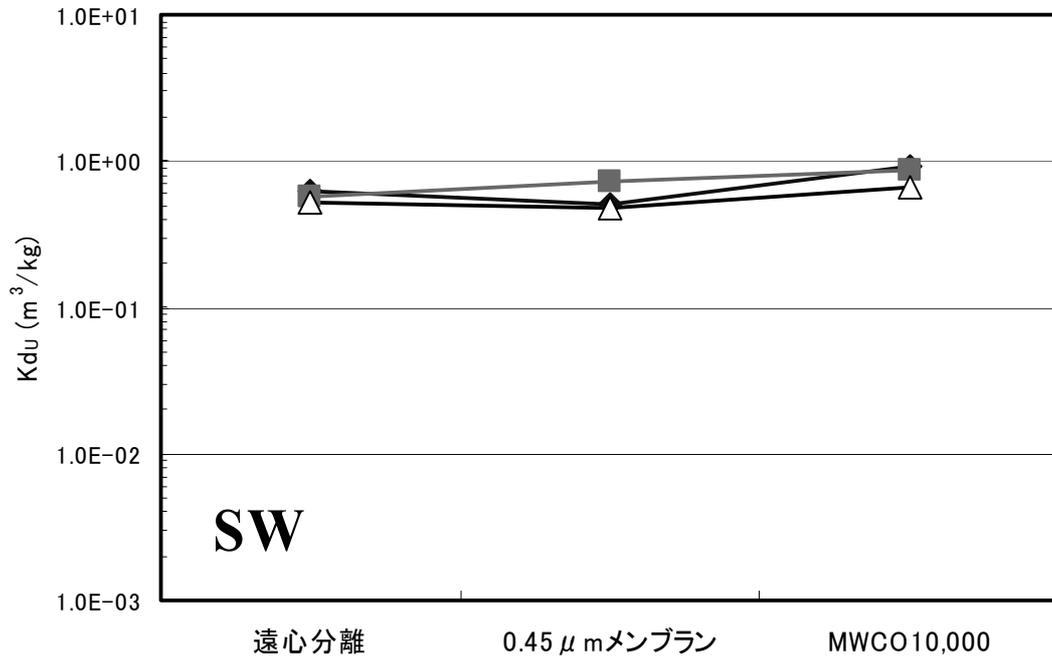


図 3.3.4-3 SW および SWc における砂岩への U の分配係数 —固液分離方法*による影響—
 (* : 遠心分離 → 0.45 μmメンブラン → MWCO 10,000 の順にシリーズで実施)

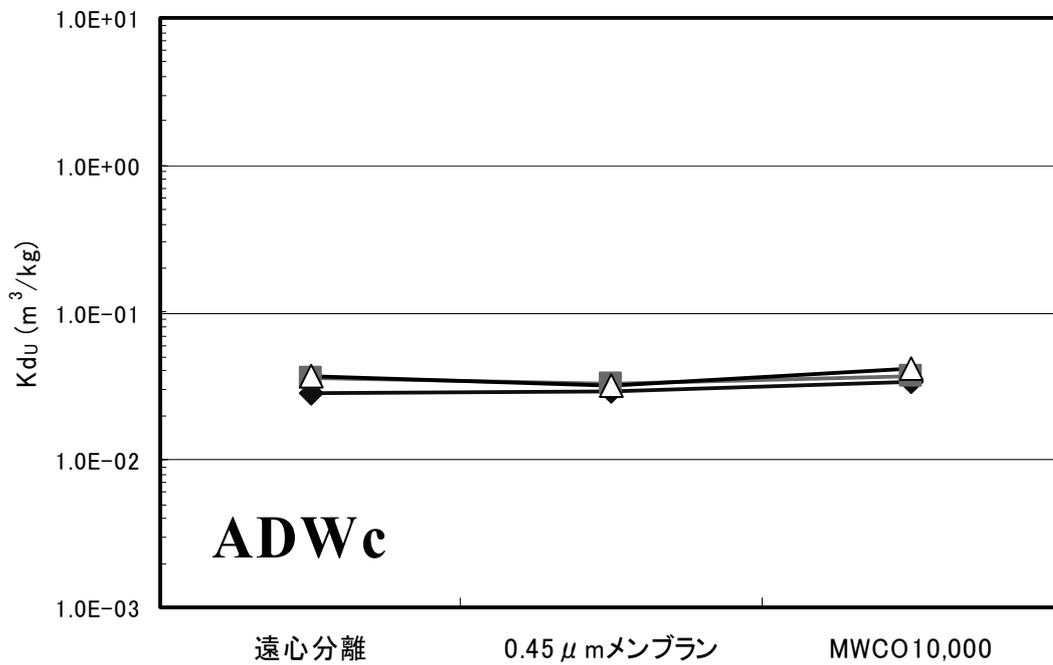
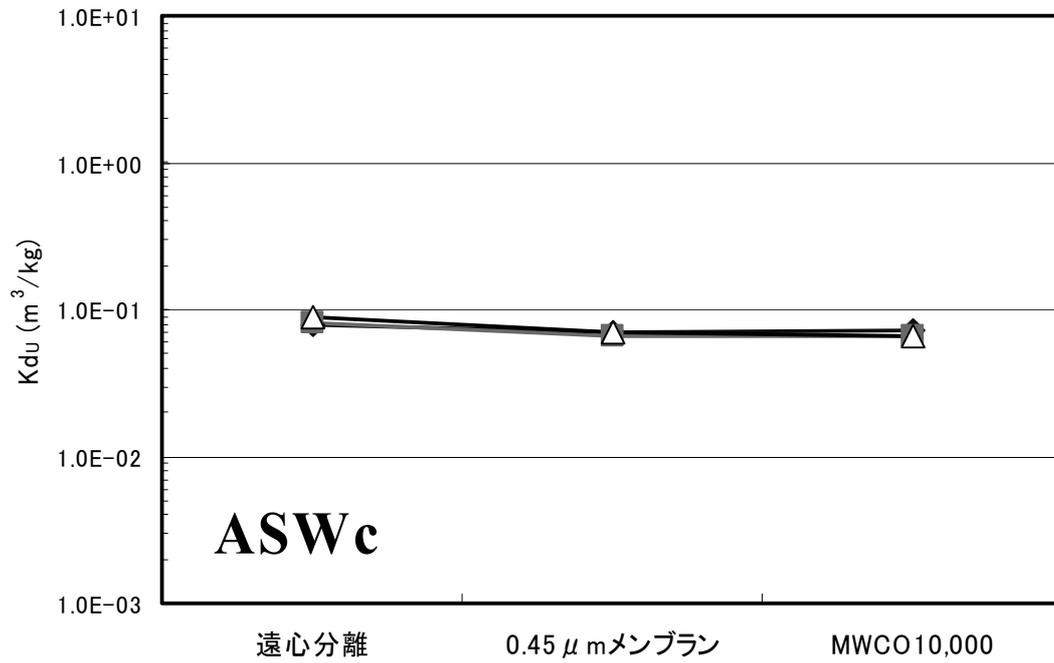


図 3.3.4-4 ASWc および ADWc における砂岩への U の分配係数 —固液分離方法*による影響—
 (* : 遠心分離 → 0.45 μmメンブラン → MWCO 10,000 の順にシリーズで実施)

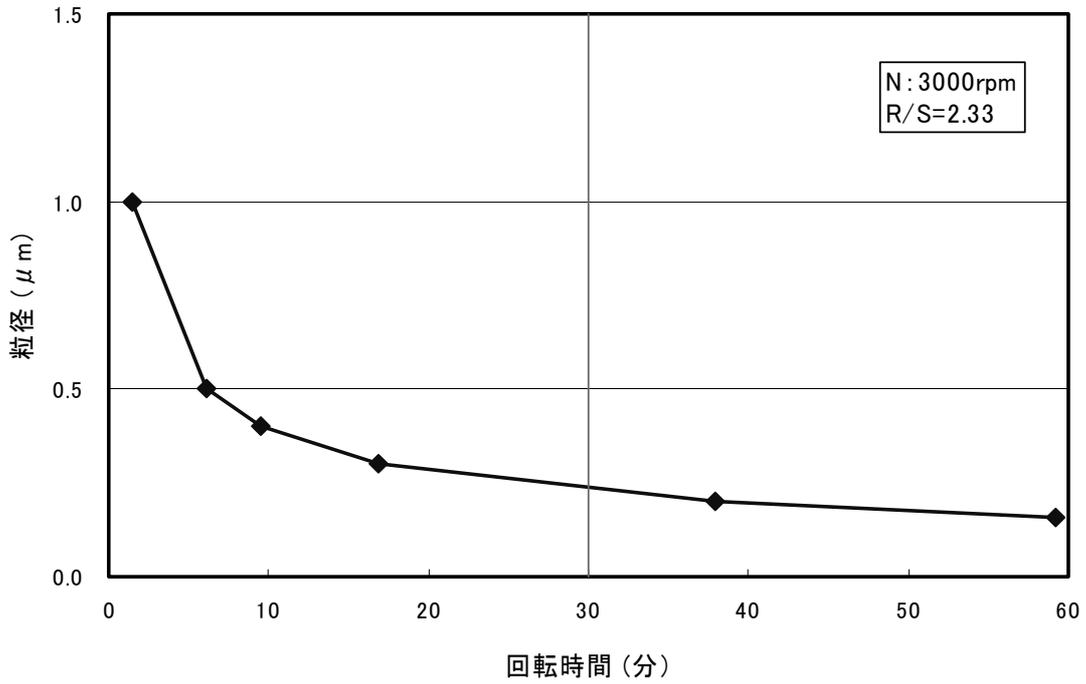


図 3.3.4-5 遠心分離機による粒子の沈降に要する回転時間と粒径の関係

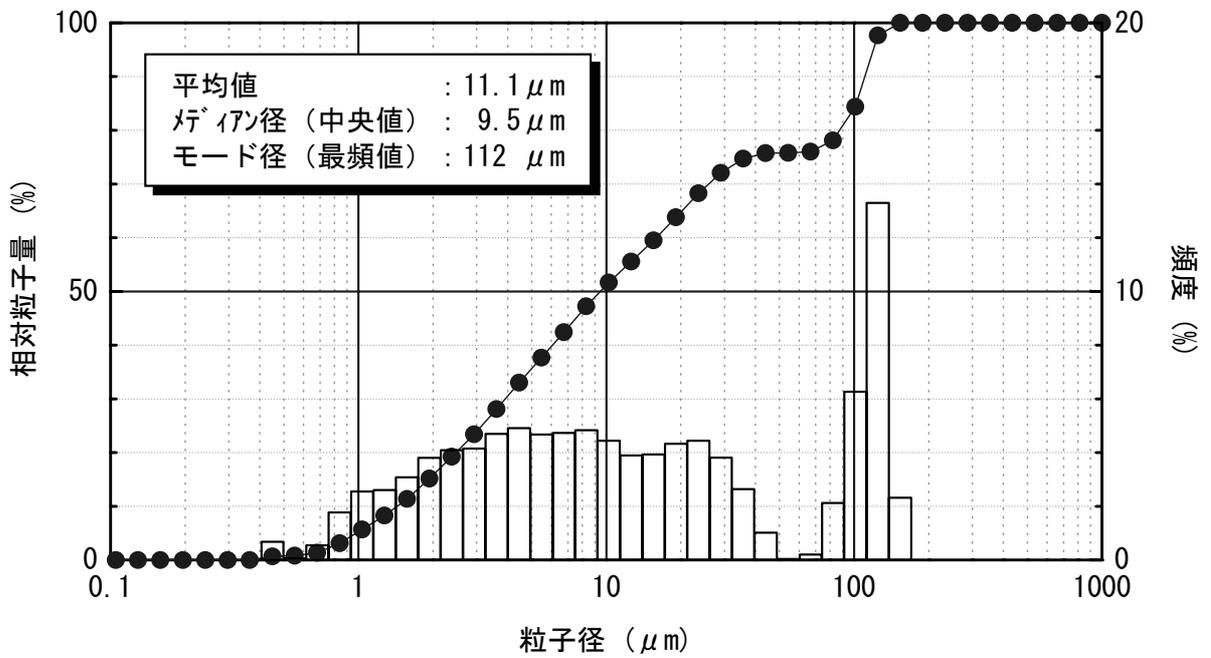


図 3.3.4-6 砂岩の粒径分布

(ii) 炭酸濃度の影響

人工海水における U の K_d についての炭酸濃度依存性を図 3.3.4-7 に示す。図の横軸は試験終了後の炭酸濃度を示している。SW では、炭酸濃度が約 $2.0E-03$ mol/L で、U の K_d は $5.0E-01 \sim 1.0E+00$ m^3/kg となった。SWc では、炭酸濃度が約 $2.0E-01$ mol/L で、U の K_d は $1.0E-02 \sim 2.0E-02$ m^3/kg であり SW に比べ 2 桁程度低下した。また、ASWc および ADWc では、 $3.0E-02 \sim 8.0E-02$ m^3/kg となり、SW に比べ小さい K_d であった。3.2.3 節「溶解度試験結果および溶液中支配化学種の計算で記述した溶存化学種計算」により、U (SWc, ASWc, ADWc) は炭酸イオンと錯体形成し、 $U(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$ の水酸化炭酸錯体〔微量ながら水酸化物 $U(OH)_4(aq)$ と炭酸錯体 $U(CO_3)_5^{6-}$ 〕を生成し陰イオン形態となるため、砂岩への収着が小さかったと考えられる。

なお、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。

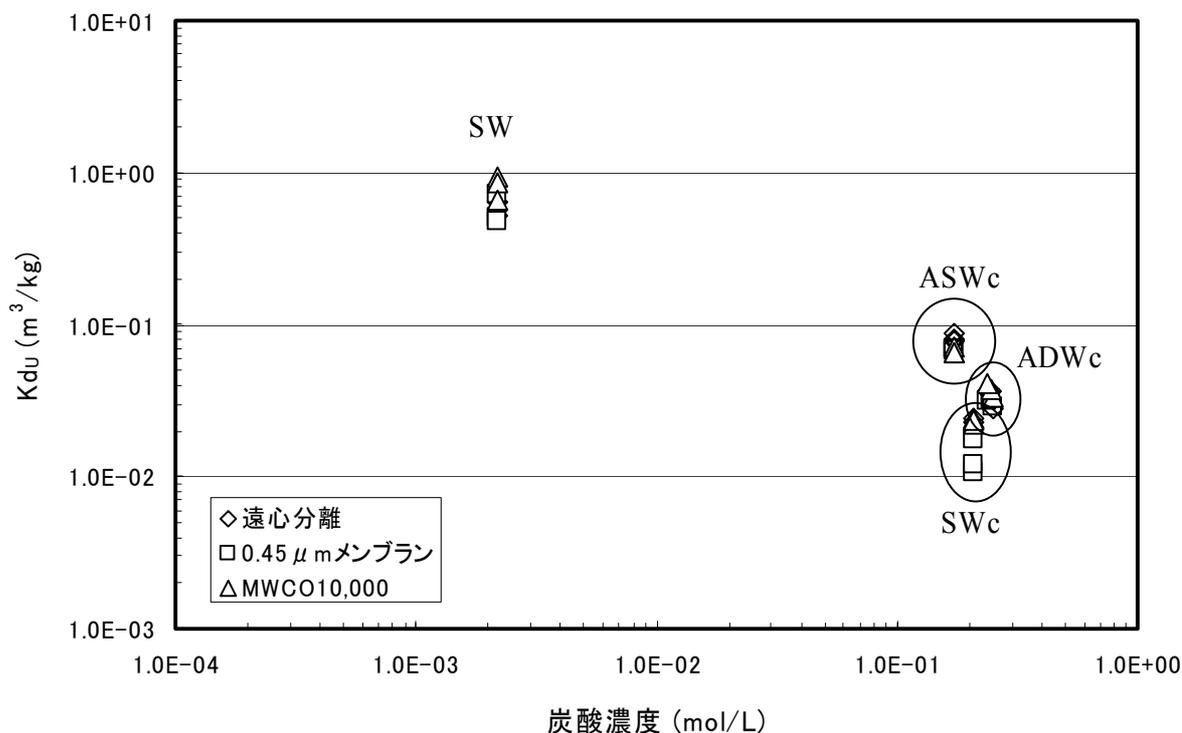


図 3.3.4-7 砂岩への U の K_d の炭酸濃度依存性

(iii) 初期濃度依存性 (SWc)

SWc では, 図 3.2.3-1 に示したように溶解度試験において初期濃度から減少が見られなかったことから U の溶解度は, $2.2\text{E-}06$ mol/L 以上であると考えられる。そこで, バッチ収着試験における U の初期濃度の影響を確認するため, SW と同じ $8.2\text{E-}09$ mol/L および 1 桁高い $8.2\text{E-}08$ mol/L の 2 種類の初期濃度でバッチ収着試験を行った。Kd の初期濃度依存性を図 3.3.4-8 に示す。その結果, 初期濃度による Kd の違いは見られず, 初期濃度による Kd の依存性が小さいことを確認した。

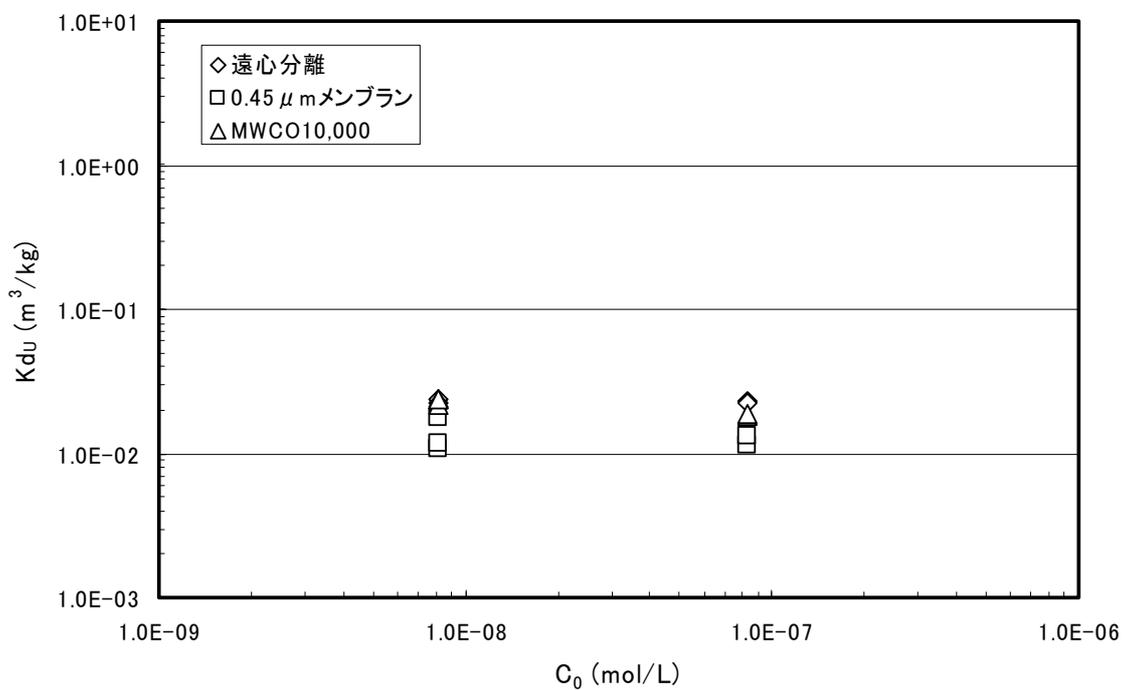


図 3.3.4-8 SWc における砂岩への U の Kd の初期濃度 (C_0) 依存性

(iv) B.G の影響

浸出液中に B.G として U の浸出が見られた。そこで Kd の算出において B.G 補正の有無による Kd を図 3.3.4-9 に示す。これより、B.G 補正の影響は小さく、浸出液中の B.G が Kd の算出へ有意な影響を及ぼさないことを確認した。

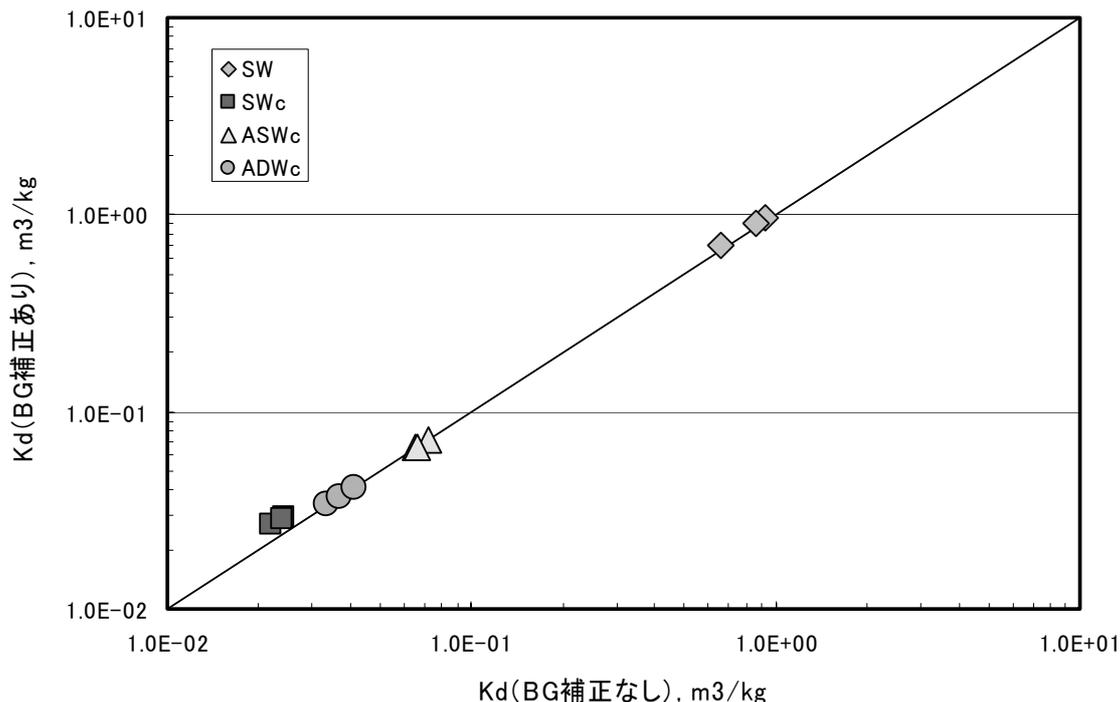


図 3.3.4-9 U の Kd に対する B.G 補正の影響

(v) 溶存化学種ごとに算出した分配係数 (Kd) による評価

3.2.3 節「溶解度試験結果および溶液中支配化学種の計算で記述した溶存化学種計算」により、SW では、 $U(OH)_4(aq)$: 99.3%, $U(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$: 0.7% であり、SWc では、 $U(OH)_4(aq)$: 0.8%, $U(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$: 99.2% である。そこで、線形関係を仮定して $U(OH)_4(aq)$ の Kd, $U(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$ の Kd を連立 1 次方程式にて解いてみた。

$U(OH)_4(aq)$ の Kd を x, $U(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$ の Kd を y とすると

$$0.806 = 0.993x + 0.007y$$

$$0.023 = 0.008x + 0.992y$$

これらを解いた計算結果では、 $U(OH)_4(aq)$ の Kd は $8.12E-01 \text{ m}^3/\text{kg}$ となり、 $U(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$ の

Kd : 1.70E-02 m³/kg に対して 4.75 倍となった。水酸化物 U(OH)₄(aq)の Kd は、水酸化炭酸錯体 U(OH)₂(CO₃)₂²⁻の Kd より 5 倍程度大きいと推定される。

ASWc では、U(OH)₄(aq): 1.5%, U(OH)₂(CO₃)₂²⁻: 98.5%, ADWc では、U(OH)₄(aq): 0.5%, U(OH)₂(CO₃)₂²⁻: 99.1%, 炭酸錯体 U(CO₃)₅⁶⁻:0.4%である。炭酸錯体 U(CO₃)₅⁶⁻の Kd が水酸化炭酸錯体 U(OH)₂(CO₃)₂²⁻の Kd と等しいと仮定して、上記の化学種ごとの Kd を用いて、液相の Kd (MWCO 10,000 で分離後) を算出してみると、ASWc:1.39E-02 m³/kg (測定値平均 6.77E-02 m³/kg), ADWc:8.99E-03 m³/kg (測定値平均 3.73E-02 m³/kg)とやや小さいながら測定値にほぼ近い値が得られた。

図 3.3.4-10 に溶存化学種ごとに算出した分配係数 (Kd) による評価を示す。

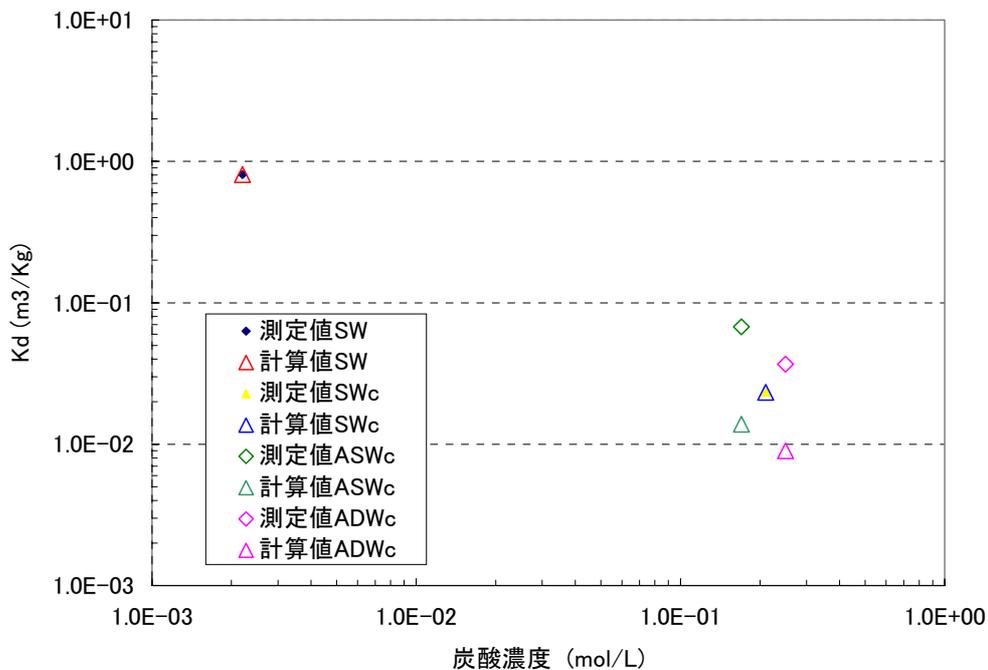


図 3.3.4-10 U の溶存化学種ごとに算出した分配係数と実験で求められた U の Kd の比較

(2) Th

Thの分配係数(Kd)を図 3.3.4-11 に示す。人工海水 ASW では、 $5.0E-01 \sim 1.0E+00 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、蒸留水 ADW では、固液分離方法によりオーダーで変化し、 $5.0E-01 \sim 2.0E+02 \text{ m}^3/\text{kg}$ となった。ただし、遠心分離、 $0.45 \mu\text{m}$ メンブランろ過、MWCO 10,000 をシリーズで実施した後は、ASW : $5.5E+01 \sim 8.1E+01 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、ADW : $8.1E+01 \sim 2.5E+02 \text{ m}^3/\text{kg}$ の値になった。

なお、容器壁への収着は、添加した Th の 2%程度であった。これらを考慮しても Kd には大きな影響は及ぼさないことから、ここでは初期設定濃度および固液分離後の液相中の Th 濃度から Kd を評価した。

また、試験前後における pH-Eh の関係を図 3.3.4-12 に示す。試験前後において 0.5 程度の pH の低下が見られた。Eh は、ASW では試験前後において大きな変化はなく -50mV 程度、ADW では+100mV 程度から+10mV 程度に低下した (表 3.3.4-2)。

固液分離手法による Kd への影響を図 3.3.4-13 および図 3.3.4-14 に示す。ASW では、固液分離手法による明確な違いは見られなかったが、ADW では、シリーズでろ過する毎に Kd が大きくなり、2桁以上の差が生じた。これは、Th の初期濃度が溶解度より高かったため、バッチ収着試験において沈殿し、見かけ上大きな Kd が得られた可能性がある。すなわち ADW では、生成した Th の沈殿が溶液中を微細な粒子またはコロイド状で浮遊していたため、固液分離をシリーズで行う毎に溶液中の Th 濃度が低くなり、固液分離手法に応じて Kd が大きくなった可能性がある。一方、ASW の場合は溶液のイオン強度が高いため、Th の沈殿は溶液中で浮遊することなく沈降したため、固液分離手法により溶液中の Th 濃度の差が生じず、Kd に対する固液分離手法の影響が見られなかった可能性がある。いずれにせよ Th のバッチ収着試験では、Th が沈殿している可能性があることから本試験より得られた Kd の信頼性は低く、参考値とすべきと考えられる。

熱力学計算より求めた Th の ASW、ADW での化学種は、ともに水酸化炭酸錯体 $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3$ が溶液中の支配化学種 (ともに 99.0%) となり、残りは水酸化物 $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$ となった。

Th の収着メカニズムについては、石井ほか(2001)および坂本ほか(2001)が、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。この測定結果によれば、砂岩への Kd は、 $1.0E+00 \sim 1.0E+01 \text{ m}^3/\text{kg}$ 程度であった。また、この解析結果によれば、「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 Th^{4+} のイオン交換反応、pH 6 以上では $\text{S-OTh}(\text{OH})_2$ 、pH 8 以上では S-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た」と報告している。本バッチ収着試験結果についても、今後イオン交換反応および表面錯体形成反応を考慮した砂岩への収着挙動について解析を行うことが望ましい。

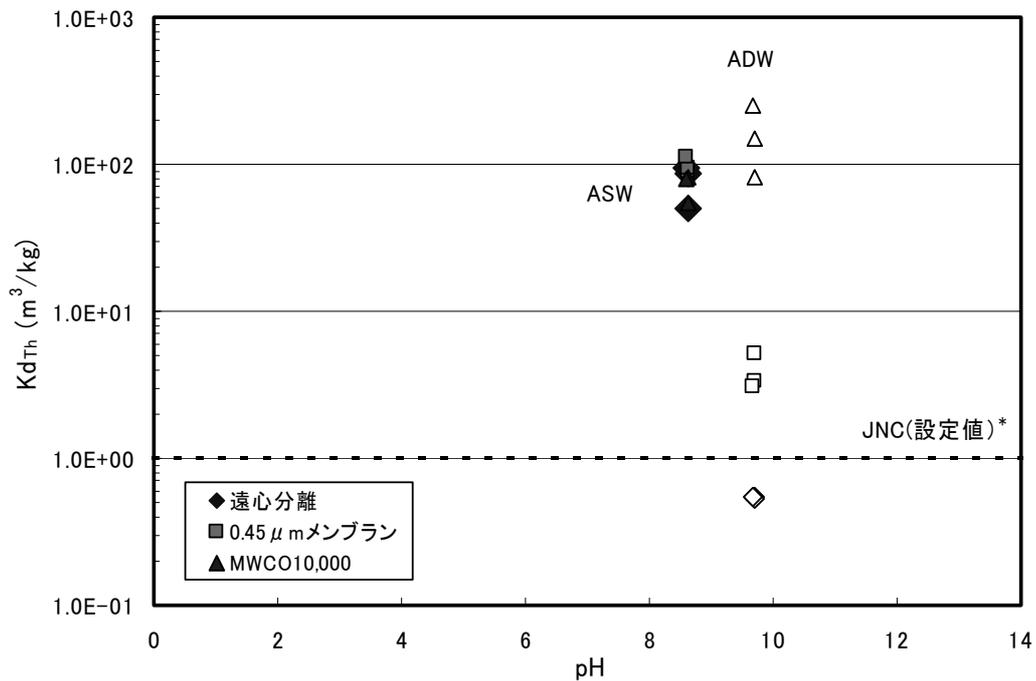


図 3.3.4-11 ASW および ADW における砂岩への Th の分配係数 -pH 依存性-
 (*: 第 2 次取りまとめ, 降水系および海水系地下水環境下における砂質岩に対する Kd 設定値)

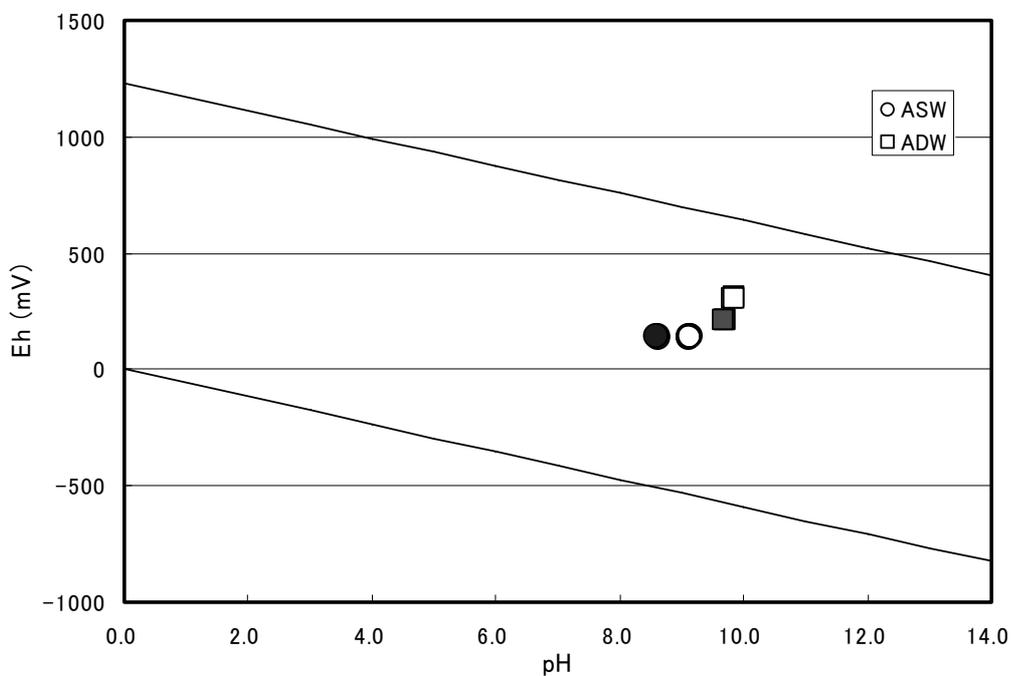


図 3.3.4-12 ASW および ADW における砂岩への Th のバッチ収着試験後の pH-Eh の関係
 (白抜きは試験前, 塗りつぶしは試験後)

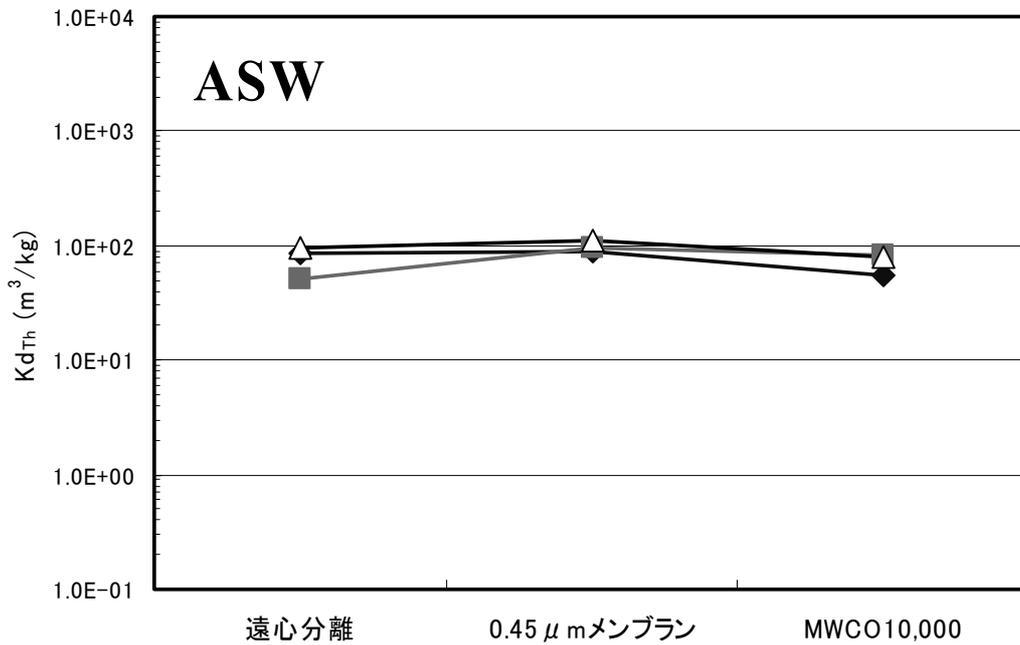


図 3.3.4-13 ASW における砂岩への Th の分配係数 —固液分離方法*による影響—
 (*: 遠心分離 → 0.45 μmメンブラン → MWCO 10,000 の順にシリーズで実施)

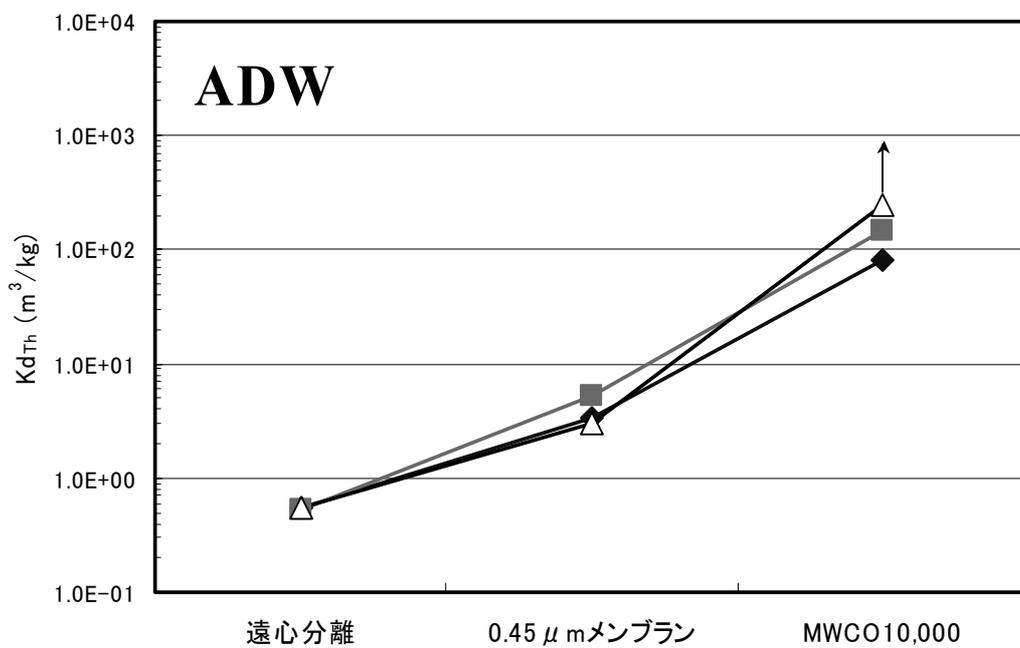


図 3.3.4-14 ADW における砂岩への Th の分配係数 —固液分離方法*による影響—
 (*: 遠心分離 → 0.45 μmメンブラン → MWCO 10,000 の順にシリーズで実施)

表 3.3.4-1 U のバッチ収着試験結果 (試験期間 : 1 週間)

試験条件					試験結果												
元素	固相	液相	液固比 [mL/g] ¹⁾	n	C_0 [mol/L]	C_i [mol/L] ²⁾			C_r [mol/L] ³⁾	Kd [m ³ /kg] ⁴⁾			pH ⁵⁾		Eh [mV] ⁵⁾		全炭酸 後 ⁶⁾
						①	②	③		①	②	③	前	後	前	後	
U	砂岩	SW	101	1	8.2E-09	1.1E-09	1.3E-09	8.0E-10	1.5E-10	6.3E-01	5.1E-01	9.2E-01	5.7	6.1	-352	-314	2.2E-03
				2	8.2E-09	1.2E-09	1.0E-09	8.6E-10	7.4E-11	5.7E-01	7.1E-01	8.5E-01	5.7	6.1	-351	-312	2.2E-03
				3	8.2E-09	1.3E-09	1.4E-09	1.1E-09	1.5E-10	5.2E-01	4.7E-01	6.5E-01	5.8	6.1	-349	-311	2.2E-03
		SWc		1	8.2E-09	6.6E-09	6.9E-09	6.6E-09	< 4E-12	2.4E-02	1.8E-02	2.4E-02	7.9	8.2	-469	-432	2.1E-01
				2	8.2E-09	6.7E-09	7.4E-09	6.7E-09	< 4E-12	2.2E-02	1.1E-02	2.2E-02	7.9	8.2	-471	-430	2.1E-01
				3	8.2E-09	6.7E-09	7.3E-09	6.6E-09	< 4E-12	2.1E-02	1.2E-02	2.4E-02	7.9	8.2	-470	-433	2.1E-01
		SWc		1	8.3E-08	6.7E-08	7.4E-08	7.0E-08	< 4E-12	2.3E-02	1.1E-02	1.8E-02	7.9	8.2	-484	-437	2.1E-01
				2	8.3E-08	6.8E-08	7.3E-08	7.0E-08	< 4E-12	2.2E-02	1.3E-02	1.9E-02	7.9	8.2	-486	-439	2.1E-01
		ASWc		1	8.8E-07	5.0E-07	5.2E-07	5.1E-07	< 4E-12	7.8E-02	7.0E-02	7.2E-02	9.3	9.3	-563	-503	1.7E-01
				2	8.8E-07	4.9E-07	5.3E-07	5.4E-07	< 4E-12	8.0E-02	6.7E-02	6.5E-02	9.3	9.3	-559	-501	1.7E-01
				3	8.8E-07	4.7E-07	5.2E-07	5.3E-07	< 4E-12	8.9E-02	7.0E-02	6.6E-02	9.3	9.3	-560	-504	1.7E-01
		ADWc		1	8.8E-07	6.9E-07	6.9E-07	6.6E-07	< 4E-12	2.8E-02	2.9E-02	3.4E-02	9.5	9.4	-578	-488	2.5E-01
				2	8.8E-07	6.5E-07	6.7E-07	6.5E-07	< 4E-12	3.6E-02	3.3E-02	3.7E-02	9.5	9.4	-576	-492	2.5E-01
				3	8.8E-07	6.5E-07	6.7E-07	6.3E-07	< 4E-12	3.7E-02	3.2E-02	4.1E-02	9.5	9.4	-579	-494	2.4E-01

1) 液固量 : 100mL/1g(dry weight), 還元剤として Na₂S₂O₄ を 1mL 添加したため総液量は 101mL となる。

2) ①遠心分離, ②0.45 μm メンブラン, ③MWC0 10,000

3) C_r: 硝酸 100mL による容器壁の洗浄溶液中の濃度

4) バックグラウンドおよび容器壁への顕著な収着はなかったため, Kd の算出に際してこれら影響は考慮しなかった。

5) 前 : 固液を接触させ一昼夜振とう後, 後 : 1 週間振とう後

6) 遠心分離後の上澄み液を TOC 計で測定

表 3.3.4-2 Th のバッチ収着試験結果 (試験期間 : 1 週間)

試験条件					試験結果												
元素	固相	液相	液固比 [mL/g] ¹⁾	n	C_0 [mol/L]	C_i [mol/L] ²⁾			C_r [mol/L] ³⁾	Kd [m ³ /kg] ⁴⁾			pH ⁵⁾		Eh [mV] ⁵⁾		全炭酸 後
						①	②	③		①	②	③	前	後	前	後	
Th	砂岩	ASW	100	1	1.0E-08	1.2E-11	1.1E-11	1.8E-11	1.3E-10	8.7E+01	9.0E+01	5.5E+01	9.1	8.6	-55	-55	—
				2	1.0E-08	2.0E-11	1.1E-11	1.2E-11	1.0E-10	5.0E+01	9.5E+01	8.2E+01	9.1	8.6	-60	-59	—
				3	1.0E-08	1.0E-11	9.0E-12	1.2E-11	8.5E-11	9.5E+01	1.1E+02	8.1E+01	9.2	8.6	-51	-57	—
		ADW		1	1.0E-08	1.5E-09	2.9E-10	1.2E-11	2.1E-10	5.5E-01	3.3E+00	8.1E+01	9.8	9.7	+112	+12	—
				2	1.0E-08	1.6E-09	1.9E-10	6.7E-12	2.5E-10	5.3E-01	5.2E+00	1.5E+02	9.9	9.7	+120	+15	—
				3	1.0E-08	1.6E-09	3.2E-10	4.0E-12	7.6E-11	5.4E-01	3.0E+00	2.5E+02	9.9	9.7	+111	+11	—

1) 液固量 : 100mL/1g(dry weight)

2) ①遠心分離, ②0.45 μ m メンブラン, ③MWC0 10,0003) C_r : 硝酸 100mL による容器壁の洗浄溶液中の濃度4) () はバックグラウンドおよび容器壁への吸着を考慮した Kd

5) 前 : 固液を接触させ一昼夜振とう後, 後 : 1 週間振とう後

4 おわりに

JNC 取着データベースを充実したものにするために、JNC 取着データベースに登録件数が少なく、かつ処分システムの安全評価上、重要である U および Th について人工海水系条件を中心にデータの蓄積を行うことを目的として、バッチ取着試験を実施した。試験は各元素に対して、以下の条件で砂岩に対する Kd を測定した。

- ・ U の場合：還元条件において炭酸濃度をパラメータとし、人工海水と砂岩および蒸留水と砂岩との反応溶液
- ・ Th の場合：人工海水と砂岩および蒸留水と砂岩との反応溶液

本試験の主な成果は以下のとおりである。

- ・ U の Kd にシリーズで行われた固液分離手法の影響は見られなかった。MWCO 10,000 で分離後の液中濃度から計算される U の人工海水(SW)に対する Kd は $6.5E-01 \sim 9.2E-01 \text{ m}^3/\text{kg}$ であり、高炭酸濃度の場合(SWc), Kd は $2.2E-02 \sim 2.4E-02 \text{ m}^3/\text{kg}$ となり、炭酸濃度が高くなると Kd は小さくなる傾向が見られた。熱力学計算より求めた U の人工海水系での溶存化学種は、水酸化物 $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ が溶液中の支配化学種(99.3%)となり、残りは水酸化炭酸錯体 $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ となったが、高炭酸濃度の場合、水酸化炭酸錯体 $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ が溶液中の支配化学種(99.2%)となり、残りは、水酸化物 $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ となった。水酸化物 $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ は砂岩に対して取着しやすいが、水酸化炭酸錯体 $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (陰イオン) は取着しにくい傾向があることが判った。SW では、 $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$: 99.3%, $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$: 0.7% であり、SWc では、 $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$: 0.8%, $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$: 99.2% である。そこで、線形関係を仮定して $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ の Kd, $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ の Kd を連立 1 次方程式にて解いてみた。その結果、水酸化物 $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ の Kd は、水酸化炭酸錯体 $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ の Kd より 5 倍程度大きいと推定される。
- ・ U の pH 10 程度に調整した人工海水および蒸留水における高炭酸濃度条件(ASWc および ADWc)では、MWCO 10,000 で分離後の液中濃度から計算される Kd は、それぞれ $6.5E-02 \sim 7.2E-02 \text{ m}^3/\text{kg}$, $3.4 E-02 \sim 4.1 E-02 \text{ m}^3/\text{kg}$ で ASWc の方が ADWc よりやや大きい傾向にあったものの、液中の炭酸濃度が高ければ人工海水および蒸留水の違いによらず、Kd はあまり変わらないことが判った。熱力学計算より求めた U の pH 10 程度に調整した人工海水および蒸留水における高炭酸濃度条件での化学種は、水酸化炭酸錯体 $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ が溶液中の支配化学種(ASWc: 98.6%, ADWc: 99.1%)となり、残りは水酸化物 $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ (ASWc: 1.5%, ADWc: 0.5%)と炭酸錯体 $\text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ となった。水酸化物 $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$ は砂岩に対して取着しやすいが、水酸化炭酸錯体 $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (陰イオン) は取着しにくい傾向があることが判った。炭酸錯体 $\text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ の Kd が水酸化炭酸錯体 $\text{U}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ の Kd と等しいと仮定して、上記前節の化学種ごとの Kd を用いて、ASWc および ADWc の Kd を算出してみると、やや小さいながら測定値にほぼ近い値が得られた。
- ・ Th では、分析の定量下限値の制限から、熱力学計算上は溶解度以下と推定されるが、事前の溶解度試験結果を上回る濃度でバッチ取着試験を開始した。その結果、ADW

では K_d が固液分離方法に強い影響を受ける結果となり、沈殿固相の生成に伴うコロイドの存在が示唆された。一方、ASW では固液分離の影響はなく、固相の生成によるコロイドは安定に存在しないことが示唆された。いずれにしても、沈殿固相の共存する実験条件であり、分配係数としての値の信頼度は低いが、MWCO 10,000 に対して、それぞれ ASW : $5.5E+01 \sim 8.1E+01 \text{ m}^3/\text{kg}$, ADW : $8.1E+01 \sim 2.5E+02 \text{ m}^3/\text{kg}$ の値が計算される。なお、熱力学計算より求めた Th の人工海水 (pH 10 程度)、蒸留水 (pH 10 程度) での溶存化学種は、ともに水酸化炭酸錯体 $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ が溶液中の支配化学種 (ともに 99.0%) となり、残りは水酸化物 $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$ となった。

- Th の高 pH 領域 (pH 10 程度以上) で溶解度が非常に低く、 K_d 測定時において沈殿が生成する可能性があるバッチ収着試験での K_d データ取得は今後の課題として残った。現状で最も精度が高い ICP-MS 法等の分析装置の分析精度がさらに向上することも期待しつつ、 K_d データを取得することを検討していく必要がある。

5 参考文献

Douglas G. Brookins : 放射性廃棄物処分の基礎<地球化学的アプローチ> 石原健彦, 大橋弘士訳, 現代工学社, 東京 (1987)

Douglas G. Brookins : Eh-pH Diagrams for Geochemistry Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1988)

Davydov Yu.P.: 溶液中の放射性核種の存在状態, 阪上正信, 市川富士夫訳, 現代工学社, 東京 (1985)

石井友章, 稲川聡, 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 No.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—分冊 2 地層処分の工学技術”, サイクル開発機構技術資料, JNC TN1400 99-022 (1999)

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—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)

中澤俊之，岡田賢一，室井正行，柴田雅博，陶山忠宏，笹本 広：“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”，サイクル機構技術資料，JNC TN8400 2003-039 (2004)

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，稲川聡，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 No.1, pp.65-76 (2001)

澁谷朝紀，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収着データベース”，サイクル機構技術資料，JNC TN8410 99-050 (1999)

白水春雄：粘土鉱物学 —粘土科学の基礎— 朝倉書店 (1988)

“Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water” ASTM D1141-98 (2003)

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)

油井三和，牧野仁史：“U に関する熱力学データベースの課題と整備”，動燃事業団技術資料，PNC TN8410 96-290 (1996)