

人工海水系および蒸留水系における 凝灰岩・花崗閃緑岩に対するSmの分配係数

(研 究 報 告)

2005年8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凝灰岩・花崗閃緑岩
に対する Sm の分配係数
(研究報告)

諸岡幸一¹⁾, 中澤俊之¹⁾, 齋藤好彦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核種移行に係わる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, 必ずしも十分なデータが揃っているとは言えず, 一部の放射性核種は, 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, 処分システムの性能評価上, 重要であるサマリウム (Sm) について, 凝灰岩および花崗閃緑岩を用いて, 還元条件における人工海水系浸出液および蒸留水系浸出液でのバッチ収着試験を実施した。以下に各々の試験に対する主な成果をまとめる。

- pH 7 に調整した蒸留水系浸出液 (Eh=-320~-270mV) における凝灰岩への Sm の Kd (MWCO 10,000 限外ろ過後) は 0.6 m³/kg である。
- pH 7 に調整した人工海水系浸出液 (Eh=-304~-265mV) における凝灰岩への Sm の Kd (MWCO 10,000 限外ろ過後) は 0.4 m³/kg である。
- pH 9 に調整した蒸留水系浸出液 (Eh=-279~-242mV) における花崗閃緑岩への Sm の Kd (1 週間後に MWCO 10,000 限外ろ過を実施) は 3.9 m³/kg である。Kd は 1~4 週間にかけて上昇する傾向が見られた。
- pH 9 に調整した人工海水系浸出液 (Eh=-237~-206mV) における花崗閃緑岩への Sm の Kd (1 週間後に MWCO 10,000 限外ろ過を実施) は 0.3 m³/kg である。Kd は 1~4 週間にかけて上昇する傾向が見られた。

1) 三菱マテリアル株式会社

2) 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 Sm on Tuff and Granodiorite

in Synthesized Sea Water and Distilled Water

(Research Document)

Koichi Morooka¹⁾, Toshiyuki Nakazawa¹⁾, Yoshihiko Saito²⁾,
Tadahiro Suyama³⁾, Masahiro Shibata²⁾, Hiroshi Sasamoto²⁾

ABSTRACT

Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC) has developed a 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 some radioactive elements in the database. Thus the batch sorption tests for tuff and granodiorite were performed for Samarium (Sm) in synthesized sea water and distilled water under reducing conditions. For Samarium, there are little registration data in the JNC sorption database and Sm is one of important element for performance assessment of HLW disposal system.

The results of the experiment are summarized below;

- Kd for Sm on tuff was measured for distilled water (pH=7, Eh=-320~-270mV). After 10,000 MWCO filtration, the estimated Kd value is approximately 0.6 m³/kg .
- Kd for Sm on tuff was measured for synthesized sea water (pH=7, Eh=-304~-265mV). After 10,000 MWCO filtration, the estimated Kd value is approximately 0.4 m³/kg .
- Kd for Sm on granodiorite was measured for distilled water (pH=9, Eh=-279~-242mV). After 10,000 MWCO filtration, the estimated Kd value at 1 week is approximately 3.9 m³/kg . Kd had a tendency to rise with time in the period of 1 week through 4 week.
- Kd for Sm on granodiorite was measured for synthesized sea water (pH=9, Eh=-237~-206mV). After 10,000 MWCO filtration, the estimated Kd value at 1 week is approximately 0.3 m³/kg . Kd had a tendency to rise with time in the period of 1 week through 4 week.

1) Mitsubishi Materials 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	4
3.1.1	岩石試料	4
3.1.2	試験溶液の作製.....	7
3.2	溶解度試験	14
3.2.1	試験条件および手順.....	14
3.2.2	溶解度試験結果.....	15
3.3	バッチ収着試験.....	29
3.3.1	試験条件	29
3.3.2	試験手順	32
3.3.3	Kd の算出	33
3.3.4	バッチ収着試験結果.....	35
4	おわりに	49
5	謝辞	50
6	参考文献	50
	別添	52

目次

図 3-1	バッチ収着試験フロー	3
図 3.1.1-1	凝灰岩の外観	5
図 3.1.1-2	花崗閃緑岩の外観	5
図 3.1.2-1	試験溶液の作製手順	9
図 3.2.2-1	凝灰岩－蒸留水系浸出液 (pH 7) の溶解度試験結果.....	17
図 3.2.2-2	凝灰岩－人工海水系浸出液 (pH 7) の溶解度試験結果.....	17
図 3.2.2-3	凝灰岩－蒸留水系浸出液 (pH 9) の溶解度試験結果.....	18
図 3.2.2-4	凝灰岩－人工海水系浸出液 (pH 9) の溶解度試験結果.....	18
図 3.2.2-5	花崗閃緑岩－蒸留水系浸出液 (pH 7) の溶解度試験結果	21
図 3.2.2-6	花崗閃緑岩－人工海水系浸出液 (pH 7) の溶解度試験結果.....	21
図 3.2.2-7	花崗閃緑岩－蒸留水系浸出液 (pH 9) の溶解度試験結果	22
図 3.2.2-8	花崗閃緑岩－人工海水系浸出液 (pH 9) の溶解度試験結果.....	22
図 3.2.2-9	蒸留水と凝灰岩の浸出液に対する $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{am})$ の溶解度・溶液中 化学種の計算結果, 初期濃度および溶解度測定結果.....	25
図 3.2.2-10	人工海水と凝灰岩の浸出液に対する $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{am})$ の溶解度・溶液中 化学種の計算結果, 初期濃度および溶解度測定結果.....	26
図 3.2.2-11	蒸留水と花崗閃緑岩の浸出液に対する $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{am})$ の溶解度・溶液中 化学種の計算結果, 初期濃度および溶解度測定結果.....	27
図 3.2.2-12	人工海水と花崗閃緑岩の浸出液に対する $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{am})$ の溶解度・溶液中 化学種の計算結果, 初期濃度および溶解度測定結果.....	28
図 3.3.1-1	Kd の取得フロー	30
図 3.3.4-1	蒸留水系浸出液条件での凝灰岩に対する Kd.....	40
図 3.3.4-2	人工海水系浸出液条件での凝灰岩に対する Kd.....	40
図 3.3.4-3	Kd の経時変化 (凝灰岩, 蒸留水系浸出液)	41
図 3.3.4-4	Kd の経時変化 (凝灰岩, 人工海水系浸出液)	41
図 3.3.4-5	蒸留水系浸出液条件での花崗閃緑岩に対する Kd.....	45
図 3.3.4-6	人工海水系浸出液条件での花崗閃緑岩に対する Kd	45
図 3.3.4-7	Kd の経時変化 (花崗閃緑岩, 蒸留水系浸出液)	46
図 3.3.4-8	Kd の経時変化 (花崗閃緑岩, 人工海水系浸出液)	46

表目次

表 3-1	バッチ収着試験マトリクス	2
表 3.1.1-1	岩石試料の比表面積測定結果 (n=2)	6
表 3.1.1-2	岩石試料の陽イオン交換容量 (CEC) 測定結果 (n=2,3)	6
表 3.1.2-1	収着試験に用いた試験溶液.....	8
表 3.1.2-2	ASTM 法による人工海水の組成.....	10
表 3.1.2-3	人工海水の調整に用いた試薬.....	11
表 3.1.2-4	試験溶液中の各元素濃度の分析結果 (凝灰岩浸出液)	12
表 3.1.2-5	試験溶液中の各元素濃度の分析結果 (花崗閃緑岩浸出液)	13
表 3.2.1-1	Sm の溶解度試験条件.....	14
表 3.2.2-1	溶解度試験の結果 (凝灰岩浸出液)	16
表 3.2.2-2	溶解度試験の結果 (花崗閃緑岩浸出液)	20
表 3.3.1-1	Sm の Kd 測定条件.....	31
表 3.3.4-1	収着試験の予備試験結果	36
表 3.3.4-2	凝灰岩に対する収着試験の結果.....	38
表 3.3.4-3	pH, Eh の測定結果 (凝灰岩)	39
表 3.3.4-4	花崗閃緑岩に対する収着試験の結果	43
表 3.3.4-5	pH, Eh の測定結果 (花崗閃緑岩)	44
表 3.3.4-6	Baston et al.(1998)における Am の凝灰岩と花崗閃緑岩の Kd 測定データ	47

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の地層処分の技術的信頼性を確立するために、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核種移行に係わる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（以下、「Kd」と称す）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JNC 収着データベースにおいては、必ずしも十分なデータが揃っているとは言えず、元素、地下水条件や岩種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、重要な元素であるサマリウム（以下、「Sm」と称す）について、人工海水系および蒸留水系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) 花崗閃緑岩の比表面積測定および陽イオン交換容量（以下、「CEC」と称す）の測定
- (2) 凝灰岩浸出液および花崗閃緑岩浸出液に対するSmの溶解度試験
- (3) 強還元条件下におけるSmについて「人工海水および蒸留水」における「凝灰岩および花崗閃緑岩」へのバッチ法によるKdの取得
- (4) Smの溶液中化学種の計算、溶解度計算
- (5) Smとアクチニド(III)のKdの化学的類似性の検討

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 Sm について、還元条件下における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 に、試験フローを図 3-1 に示す。

表 3-1 バッチ収着試験マトリクス

元素	固相	液相 ¹⁾	件数
Sm	凝灰岩	蒸留水	3 件
		人工海水	3 件
	花崗閃緑岩	蒸留水	3 件
		人工海水	3 件

1) 還元剤 (Na₂S₂O₄) を使用

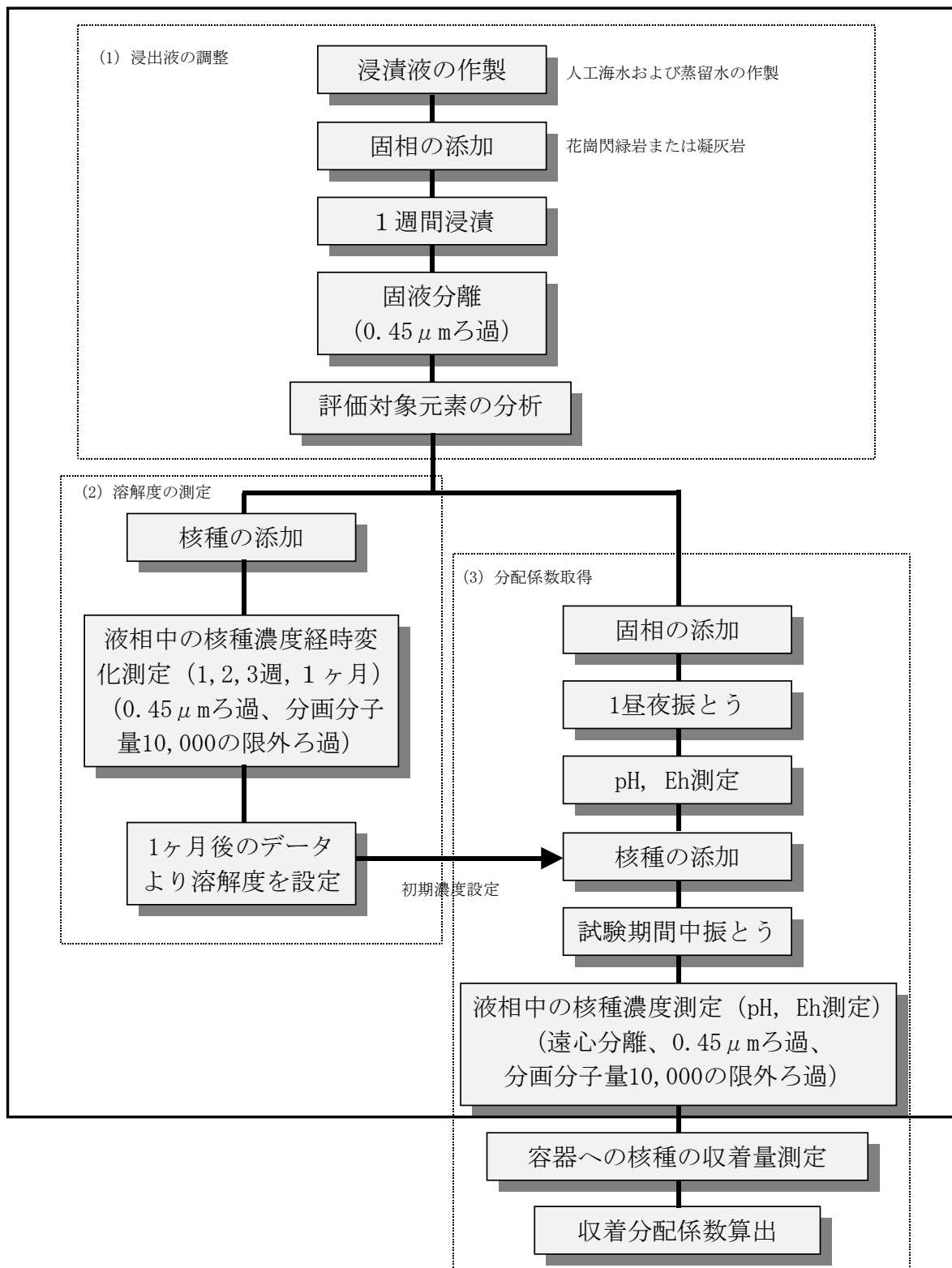


図 3-1 バッチ収着試験フロー

3.1 試料の調整

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た。

3.1.1 岩石試料

岩石試料は、凝灰岩および花崗閃緑岩を用いた。凝灰岩は、栃木県宇都宮市大谷の新第三系宇都宮層群から採取された軽石凝灰岩（大谷石）である。また、花崗閃緑岩は群馬県勢多郡東村沢入で採取された白亜紀後期～古第三紀の沢入花崗岩と呼ばれているものである。

岩石試料は入手後、アルミナ乳鉢およびめのう乳鉢を用いて粉碎し、全試料を目開き 250 μm の篩を通過させた。粉碎前および粉碎後の凝灰岩および花崗閃緑岩の外観をそれぞれ図 3.1.1-1 および図 3.1.1-2 に示す。

花崗閃緑岩について、以下の項目に関して特性を評価した。

- ・比表面積（BET 法， N_2 ガス吸着，エアサイエクス製 QUANTASORB QS-18）
- ・CEC（酢酸アンモニウム法：伊藤ほか，1993）

凝灰岩については、中澤ほか（2004）で測定を実施している。その結果と花崗閃緑岩の今回測定結果とを合わせて、比表面積測定結果を表 3.1.1-1 に、CEC の測定結果を表 3.1.1-2 に示す。

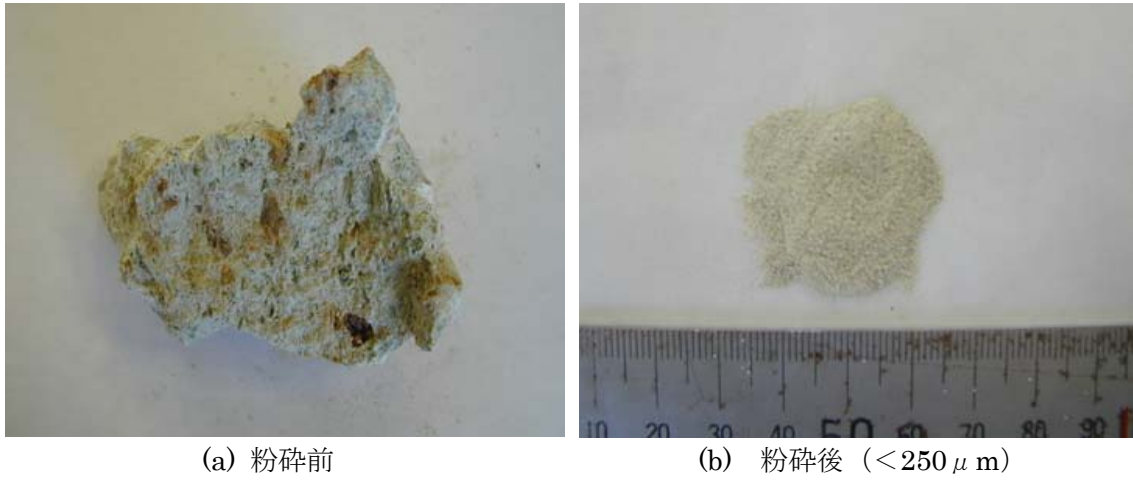


図 3.1.1-1 凝灰岩の外観

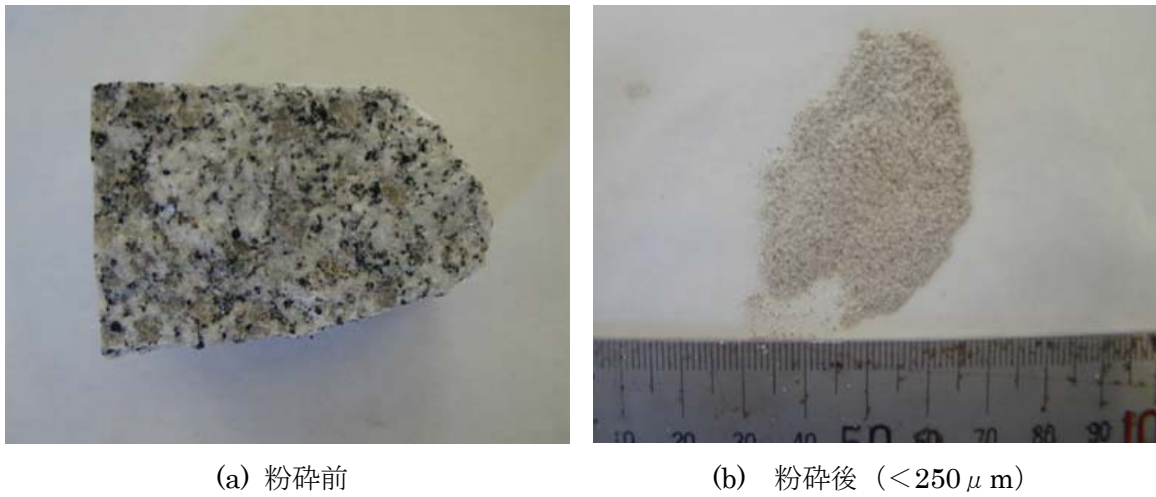


図 3.1.1-2 花崗閃緑岩の外観

表 3.1.1-1 岩石試料の比表面積測定結果 (n=2)

岩石試料	粉碎粒度	比表面積[m ² /g]	平均[m ² /g]
凝灰岩	250 μ m 以下	37.4	37.5
		37.6	
花崗閃緑岩	250 μ m 以下	0.60	0.59
		0.58	

表 3.1.1-2 岩石試料の陽イオン交換容量 (CEC) 測定結果 (n=2,3) ***

岩石試料		浸出陽イオン量*[mmol/100g]				合計**	CEC[meq/100g]	
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺			
凝灰岩	1	67.5	47.0	13.5	0.5	142.5	143.4	144.2 ±2.1
	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	
花崗閃 緑岩	1	<2.2	1.5	0.9	<0.1	<5.7	1.8	1.6 ±0.6
	2	<2.2	1.6	0.9	<0.1	<5.8	1.4	

* : 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

*** : 凝灰岩 : n=3, 花崗閃緑岩 : n=2

3.1.2 試験溶液の作製

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。試験溶液は、表 3.1.2-1 に示す 24 種類を用いた。これらは、「人工海水または蒸留水」に対し pH を調整した溶液と岩石(凝灰岩または花崗閃緑岩)との浸出液である。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 収着試験に用いた試験溶液

No.	浸出液の作製条件*				略号
	固相	液相	pH	液固比	
1	凝灰岩	蒸留水	7	1000	GJ7-1000
2	凝灰岩	蒸留水	7	100	GJ7-100
3	凝灰岩	蒸留水	7	10	GJ7-10
4	凝灰岩	人工海水	7	1000	GK7-1000
5	凝灰岩	人工海水	7	100	GK7-100
6	凝灰岩	人工海水	7	10	GK7-10
7	凝灰岩	蒸留水	9	1000	GJ9-1000
8	凝灰岩	蒸留水	9	100	GJ9-100
9	凝灰岩	蒸留水	9	10	GJ9-10
10	凝灰岩	人工海水	9	1000	GK9-1000
11	凝灰岩	人工海水	9	100	GK9-100
12	凝灰岩	人工海水	9	10	GK9-10
13	花崗閃緑岩	蒸留水	7	1000	KJ7-1000
14	花崗閃緑岩	蒸留水	7	100	KJ7-100
15	花崗閃緑岩	蒸留水	7	10	KJ7-10
16	花崗閃緑岩	人工海水	7	1000	KK7-1000
17	花崗閃緑岩	人工海水	7	100	KK7-100
18	花崗閃緑岩	人工海水	7	10	KK7-10
19	花崗閃緑岩	蒸留水	9	1000	KJ9-1000
20	花崗閃緑岩	蒸留水	9	100	KJ9-100
21	花崗閃緑岩	蒸留水	9	10	KJ9-10
22	花崗閃緑岩	人工海水	9	1000	KK9-1000
23	花崗閃緑岩	人工海水	9	100	KK9-100
24	花崗閃緑岩	人工海水	9	10	KK9-10

*浸漬期間：7日

略号の付け方：表中の固相，液相，pH，液固比の順で記載。

固相：G；凝灰岩，K；花崗閃緑岩，液相：J；蒸留水，K；人工海水

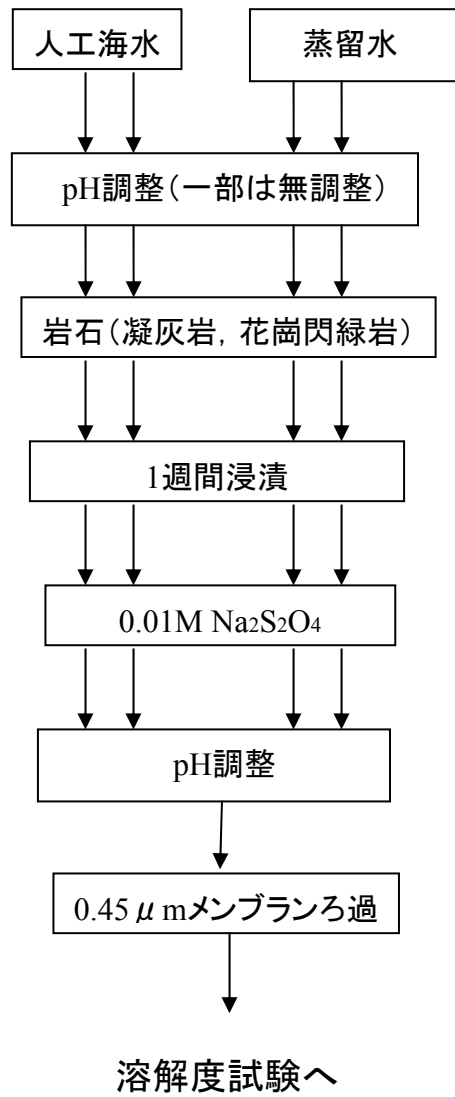


図 3.1.2- 1 試験溶液の作製手順

(1) 試験溶液の作製

試験溶液は蒸留水または人工海水を岩石と反応させて作製した。反応における岩石-液相の組み合わせ、液相の pH、液固比は表 3.1.2-1 の条件とし、1 週間回転式振とう (60 rpm) させた。1 週間経過後、上澄みを 0.45 μ m メンブランフィルタで減圧ろ過した。

岩石と反応させる人工海水は、ASTM 法 (**American Society For Testing and Materials**, 米国材料試験協会)¹ に基づき作製した。人工海水の組成を表 3.1.2-2 に示す。また、人工海水作製に用いた試薬を表 3.1.2-3 に示す。

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

* ; 精度は ±5% とした

¹ ASTM D1141-98 : “Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water” (2003)

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)

(2) 溶液組成の分析

上記(1)で作製した各試験溶液について、それぞれ溶液組成の分析を行った。測定結果を表 3.1.2-4 および表 3.1.2-5 に示す。

表 3.1.2-4 試験溶液中の各元素濃度の分析結果 (凝灰岩浸出液)

試験溶液	分析結果(mol/L)								
	Na	K	Ca	Mg	Al	Si	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	無機C
GJ7-1000	2.26E-02	< 5.12E-05	1.55E-05	9.05E-06	2.63E-05	1.52E-04	1.61E-05	4.13E-03	6.33E-05
GJ7-100	2.27E-02	2.11E-04	8.16E-05	1.89E-05	2.22E-05	3.51E-04	1.41E-05	4.04E-03	7.49E-05
GJ7-10	2.46E-02	2.05E-04	1.25E-04	4.20E-05	1.78E-05	9.81E-04	1.81E-05	4.50E-03	1.17E-04
GK7-1000	4.96E-01	1.37E-02	9.06E-03	5.51E-02	< 7.41E-06	4.17E-05	5.13E-01	3.10E-02	6.80E-04
GK7-100	4.65E-01	9.95E-03	9.21E-03	5.23E-02	< 7.41E-06	1.98E-04	5.13E-01	3.19E-02	7.98E-04
GK7-10	3.62E-01	7.62E-03	7.81E-03	4.00E-02	< 7.41E-06	5.04E-04	5.22E-01	2.95E-02	6.11E-04
GJ9-1000	3.21E-02	7.57E-05	1.85E-05	1.48E-05	3.04E-05	1.74E-04	3.75E-03	4.05E-03	9.08E-05
GJ9-100	2.90E-02	1.54E-04	8.16E-05	3.09E-05	4.04E-05	4.95E-04	8.24E-04	4.42E-03	7.91E-05
GJ9-10	2.99E-02	2.32E-04	1.26E-04	6.34E-05	6.37E-05	1.13E-03	9.99E-04	5.67E-03	9.82E-05
GK9-1000	6.05E-01	1.59E-02	1.17E-02	6.21E-02	< 7.41E-06	4.81E-05	5.11E-01	3.01E-02	5.13E-04
GK9-100	5.92E-01	1.52E-02	1.23E-02	6.21E-02	< 7.41E-06	2.16E-04	5.64E-01	3.06E-02	4.10E-04
GK9-10	6.09E-01	1.43E-02	1.62E-02	6.13E-02	< 7.41E-06	4.15E-04	5.19E-01	3.05E-02	2.48E-04
分析手法	①	①	①	①	①	①	②	②	③

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)

表 3.1.2-5 試験溶液中の各元素濃度の分析結果（花崗閃緑岩浸出液）

試験溶液	分析結果 (mol/L)								
	Na	K	Ca	Mg	Al	Si	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	無機C
KJ7-1000	2.52E-02	4.76E-05	1.52E-05	6.58E-06	<3.71E-06	9.97E-06	3.70E-05	4.50E-03	<3.33E-07
KJ7-100	2.42E-02	8.57E-05	8.16E-05	9.87E-06	<3.71E-06	7.33E-05	2.28E-05	3.84E-03	<3.33E-07
KJ7-10	2.43E-02	3.59E-04	4.19E-04	4.07E-05	<3.71E-06	1.76E-04	3.13E-05	5.10E-03	1.18E-04
KK7-1000	4.70E-01	1.39E-02	1.13E-02	6.05E-02	<3.71E-06	5.70E-06	4.82E-01	2.87E-02	1.11E-03
KK7-100	4.70E-01	1.39E-02	1.15E-02	6.13E-02	4.08E-06	1.99E-05	4.94E-01	2.74E-02	1.24E-03
KK7-10	4.65E-01	1.40E-02	1.20E-02	6.05E-02	3.71E-06	5.55E-05	4.94E-01	2.81E-02	1.68E-03
KJ9-1000	2.54E-02	2.58E-05	1.45E-05	5.35E-06	<3.71E-06	9.97E-06	3.24E-05	2.64E-03	4.62E-05
KJ9-100	2.49E-02	8.16E-05	7.41E-05	7.82E-06	1.48E-05	6.23E-05	7.22E-04	3.28E-03	6.88E-05
KJ9-10	2.43E-02	3.03E-04	3.72E-04	3.17E-05	1.59E-05	1.39E-04	4.20E-05	5.60E-03	3.34E-04
KK9-1000	4.70E-01	1.36E-02	1.13E-02	5.92E-02	<3.71E-06	7.83E-06	4.88E-01	2.94E-02	1.79E-03
KK9-100	4.70E-01	1.39E-02	1.15E-02	5.92E-02	<3.71E-06	2.71E-05	4.82E-01	3.20E-02	1.90E-03
KK9-10	4.74E-01	1.34E-02	1.17E-02	5.88E-02	<3.71E-06	6.34E-05	5.16E-01	3.25E-02	2.18E-03
分析手法	①	①	①	①	①	①	②	②	③

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）

3.2 溶解度試験

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

3.2.1 試験条件および手順

岩石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 3.2.1- 1 に示す。

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、還元条件とした。トレーサは塩化サマリウム六水和物 ($\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.5%, 和光純薬製) を用い、初期トレーサ濃度は、(澁谷ほか, 1995) を参考にして決定した。すなわち、pH 7 の溶液については、 $1.0\text{E}-03 \text{ mol/L}$ 、pH 9 の溶液については、 $1.0\text{E}-04 \text{ mol/L}$ とした。トレーサの添加により浸出液の pH が所定の値から大きくずれていた場合には、NaOH または HCl を用いて調整した。1,2,3 週および 1 ヶ月後、溶液を分取してメンブランろ過および MWCO 10,000 限外ろ過を行い、ろ液中の Sm 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 Sm の初期濃度を設定した。

表 3.2.1- 1 Sm の溶解度試験条件

岩石試料	浸漬液	浸出液 pH	初期濃度 (mol/L)
凝灰岩	蒸留水	7	1.0E-03
	人工海水	7	
	蒸留水	9	1.0E-04
	人工海水	9	
花崗閃緑岩	蒸留水	7	1.0E-03
	人工海水	7	
	蒸留水	9	1.0E-04
	人工海水	9	

3.2.2 溶解度試験結果

(1) 凝灰岩浸出液

凝灰岩浸出液に対する S_m の溶解度試験の結果を表 3.2.2-1 に示す。

(i) pH 7

pH 7 の液性条件での S_m 濃度の経時変化を図 3.2.2-1 および図 3.2.2-2 に示す。

蒸留水系浸出液，人工海水系浸出液ともに液固比の違いによる溶解度の相違は大きくない。また，ろ過方法の違いによる溶解度の相違も大きくない。蒸留水系浸出液の試料は，試験開始後 2 週間までに濃度低下の割合は小さくなり，2 週間以降はほぼ同様な S_m 濃度を示した。海水系浸出液の試料は，1 週間までに濃度の低下はほぼなくなり，それ以降はほぼ同様な S_m 濃度を示した。1 ヶ月までの S_m 濃度の経時変化から，蒸留水系，人工海水系ともに $1.0E-04 \sim 1.0E-05 \text{ mol/L}$ の範囲で安定していると考えられるので，収着試験の初期濃度を $1.0E-05 \text{ mol/L}$ とした。

(ii) pH 9

pH 9 の液性条件での S_m 濃度の経時変化を図 3.2.2-3 および図 3.2.2-4 に示す。

蒸留水系浸出液，人工海水系浸出液ともに液固比の違いによる溶解度の相違は大きくない。また，ろ過方法の違いによる溶解度の相違も大きくない。蒸留水系浸出液の試料は，試験開始後 1 ヶ月で S_m 濃度がおよそ $1.0E-05 \sim 1.0E-06 \text{ mol/L}$ の範囲に入るが，3 週間から 1 ヶ月の間に濃度の低下が認められる。そのため，収着試験の初期濃度は $1.0E-07 \text{ mol/L}$ とした。人工海水系浸出液の試料は，試験開始後 3 週間までに $1.0E-06 \sim 1.0E-07 \text{ mol/L}$ まで濃度低下を示したが，それ以降は濃度の低下は認められない。よって，人工海水系試料の収着試験の初期濃度も $1.0E-07 \text{ mol/L}$ とした。

表 3.2.2- 1 溶解度試験の結果（凝灰岩浸出液）

浸出液	固液分離方法	経過時間（週）					最終pH	最終Eh (mV vs SHE)
		0（設定値）	1	2	3	4		
GJ7-1000	0.45 μmろ過	1.00E-03	1.94E-04	4.63E-05	3.88E-05	3.74E-05	7.0	-453
GJ7-100	0.45 μmろ過	1.00E-03	1.88E-04	5.95E-05	4.09E-05	3.58E-05	7.0	-461
GJ7-10	0.45 μmろ過	1.00E-03	1.76E-04	1.73E-04	1.72E-04	8.85E-05	6.9	-453
GK7-1000	0.45 μmろ過	1.00E-03	8.28E-05	9.60E-05	8.76E-05	7.42E-05	6.9	-474
GK7-100	0.45 μmろ過	1.00E-03	7.95E-05	8.89E-05	8.19E-05	6.75E-05	6.9	-475
GK7-10	0.45 μmろ過	1.00E-03	1.05E-04	1.22E-04	1.15E-04	9.47E-05	6.9	-478
GJ9-1000	0.45 μmろ過	1.00E-04	2.82E-05	3.81E-05	9.11E-06	5.31E-06	8.8	-546
GJ9-100	0.45 μmろ過	1.00E-04	1.87E-05	2.90E-05	4.76E-06	4.96E-06	8.6	-550
GJ9-10	0.45 μmろ過	1.00E-04	1.09E-05	1.64E-05	2.27E-06	1.35E-06	8.8	-543
GK9-1000	0.45 μmろ過	1.00E-04	1.27E-06	3.24E-06	3.43E-07	4.98E-07	8.9	-548
GK9-100	0.45 μmろ過	1.00E-04	1.12E-06	3.13E-06	2.21E-07	3.14E-07	8.9	-549
GK9-10	0.45 μmろ過	1.00E-04	2.07E-06	9.37E-06	5.50E-07	5.45E-07	8.6	-545
GJ7-1000	限外ろ過	1.00E-03	1.83E-04	4.64E-05	3.79E-05	3.36E-05	7.0	-453
GJ7-100	限外ろ過	1.00E-03	1.90E-04	5.89E-05	4.15E-05	3.57E-05	7.0	-461
GJ7-10	限外ろ過	1.00E-03	1.75E-04	1.75E-04	1.63E-04	8.95E-05	6.9	-453
GK7-1000	限外ろ過	1.00E-03	8.62E-05	1.01E-04	8.57E-05	7.34E-05	6.9	-474
GK7-100	限外ろ過	1.00E-03	7.98E-05	8.45E-05	9.24E-05	6.84E-05	6.9	-475
GK7-10	限外ろ過	1.00E-03	1.07E-04	1.26E-04	1.13E-04	9.42E-05	6.9	-478
GJ9-1000	限外ろ過	1.00E-04	2.64E-05	3.70E-05	8.78E-06	4.97E-06	8.8	-546
GJ9-100	限外ろ過	1.00E-04	1.80E-05	2.74E-05	4.24E-06	5.49E-06	8.6	-550
GJ9-10	限外ろ過	1.00E-04	9.06E-06	1.38E-05	1.29E-06	7.79E-07	8.8	-543
GK9-1000	限外ろ過	1.00E-04	1.55E-06	3.06E-06	3.04E-07	4.92E-07	8.9	-548
GK9-100	限外ろ過	1.00E-04	1.17E-06	3.06E-06	1.21E-07	2.90E-07	8.9	-549
GK9-10	限外ろ過	1.00E-04	2.60E-06	8.26E-06	3.52E-07	6.22E-07	8.6	-545

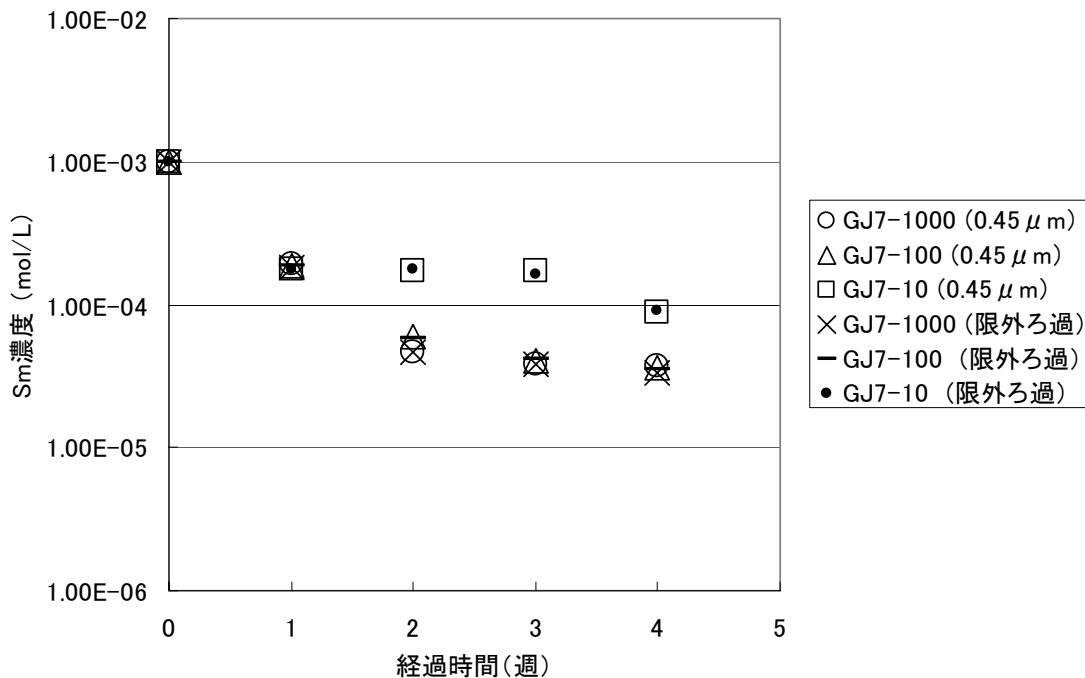


図 3.2.2- 1 凝灰岩－蒸留水系浸出液 (pH 7) の溶解度試験結果

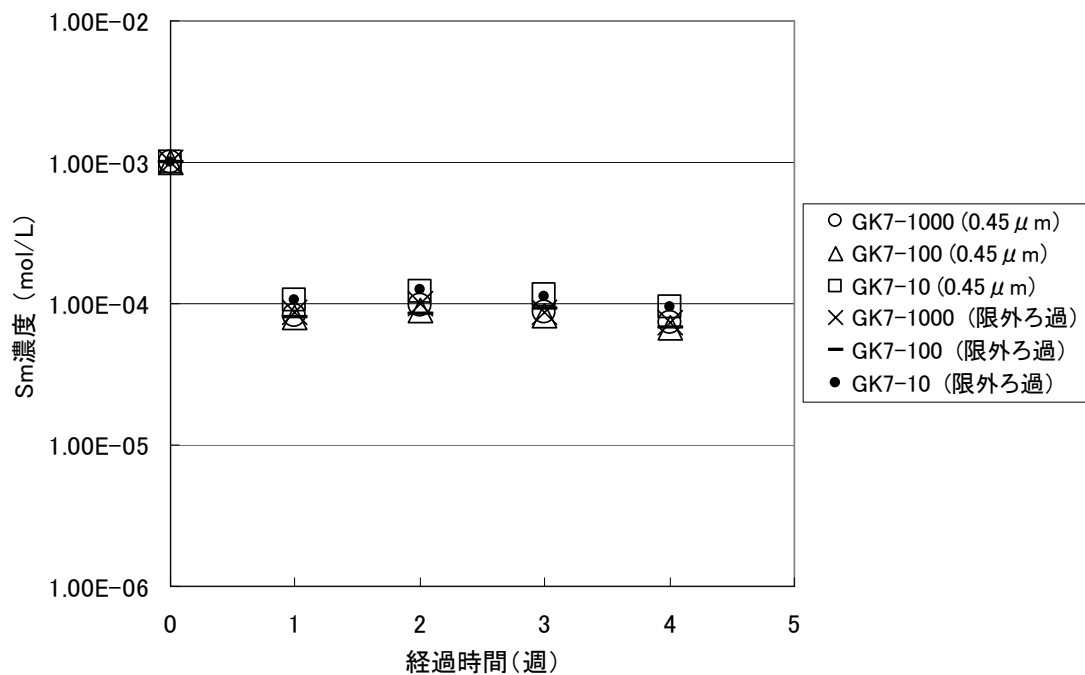


図 3.2.2- 2 凝灰岩－人工海水系浸出液 (pH 7) の溶解度試験結果

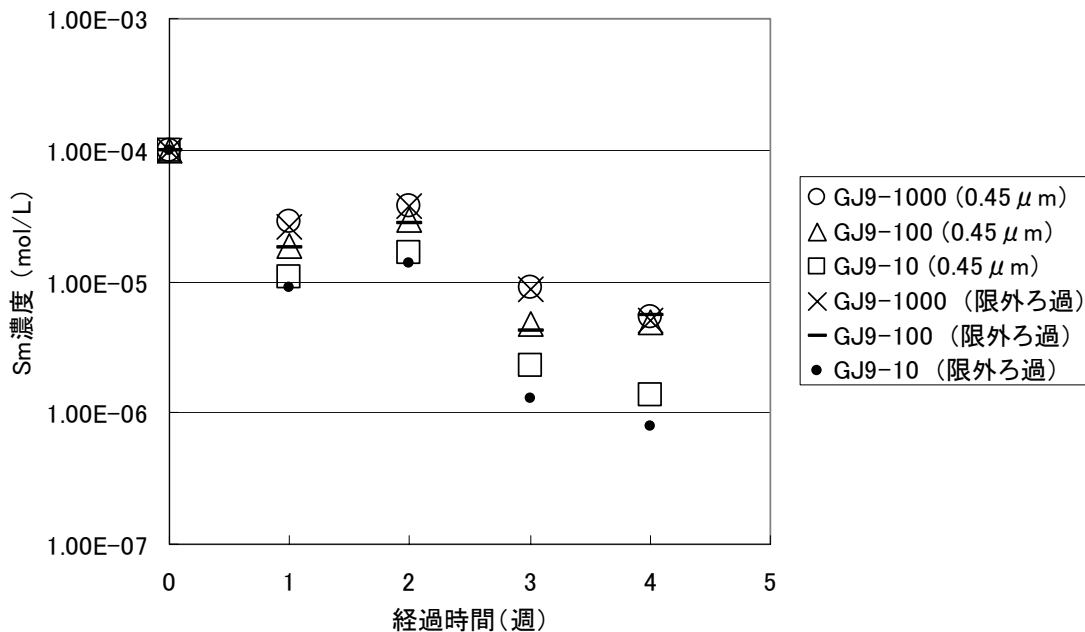


図 3.2.2- 3 凝灰岩－蒸留水系浸出液（pH 9）の溶解度試験結果

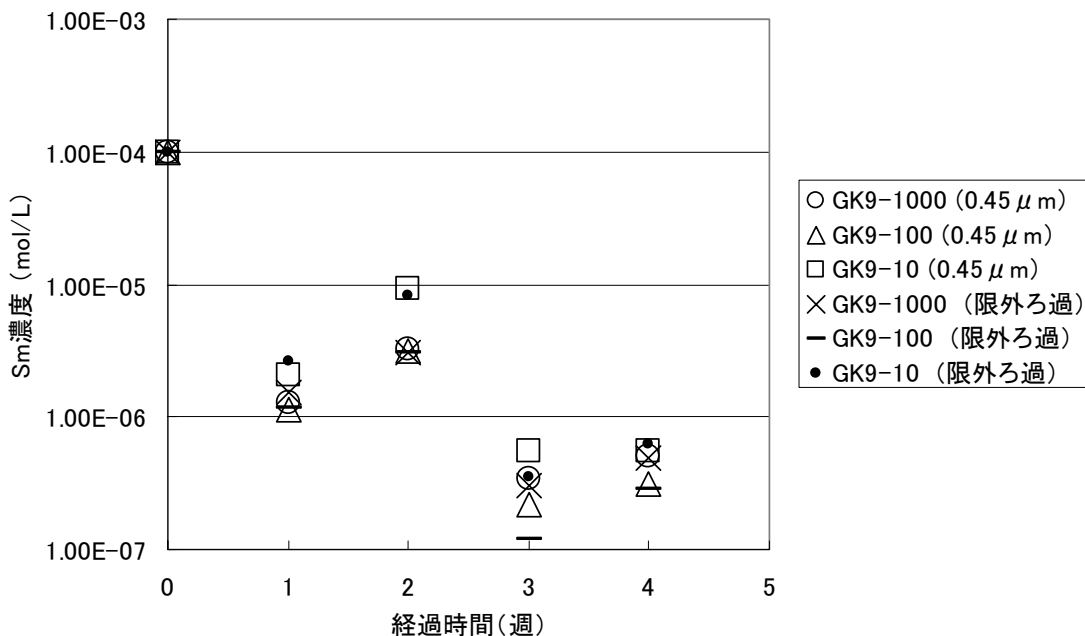


図 3.2.2- 4 凝灰岩－人工海水系浸出液（pH 9）の溶解度試験結果

(2) 花崗閃緑岩浸出液

花崗閃緑岩浸出液に対する S_m の溶解度試験の結果を表 3.2.2- 2 に示す。

(i) pH 7

pH 7 の液性条件での S_m 濃度の経時変化を図 3.2.2- 5 および図 3.2.2- 6 に示す。

蒸留水系浸出液，人工海水系浸出液ともに液固比の違いによる溶解度の相違は大きくない。また，ろ過方法の違いによる溶解度の相違も大きくない。蒸留水系浸出液の試料は，試験開始後 2 週間までに濃度低下の度合いは小さくなり，2 週間以降はほぼ同様な S_m 濃度を示す。海水系浸出液の試料は，1 週間までに濃度の低下はほぼなくなり，それ以降はほぼ同様な S_m 濃度を示した。1 ヶ月までの S_m 濃度の経時変化から，蒸留水系，人工海水系ともに $1.0E-04 \sim 1.0E-05$ mol/L 程度の範囲で安定していると考えられるので，収着試験の初期濃度を $1.0E-05$ mol/L とした。

(ii) pH 9

pH 9 の液性条件での S_m 濃度の経時変化を図 3.2.2- 7 および図 3.2.2- 8 に示す。

蒸留水系浸出液，人工海水系浸出液ともに液固比の違いによる溶解度の相違は大きくない。また，ろ過方法の違いによる溶解度の相違も大きくない。蒸留水系浸出液の試料は，試験開始後 1 ヶ月で S_m 濃度がおよそ $1.0E-05 \sim 1.0E-06$ mol/L 程度の範囲に入るが，3 週間から 1 ヶ月の間に濃度の低下が認められる。そのため，収着試験の初期濃度は $1.0E-07$ mol/L とした。人工海水系浸出液の試料は，試験開始後 1 週間までに約 $1.0E-06$ mol/L まで濃度低下を示し，それ以降は濃度の低下は認められない。よって，人工海水系試料の収着試験の初期濃度を $5.0E-07$ mol/L とした。

表 3.2.2-2 溶解度試験の結果（花崗閃緑岩浸出液）

浸出液	固液分離方法	経過時間（週）					最終pH	最終Eh (mV vs SHE)
		0（設定値）	1	2	3	4		
KJ7-1000	0.45 μmろ過	1.00E-03	9.36E-05	2.38E-05	2.80E-05	2.93E-05	7.1	-209
KJ7-100	0.45 μmろ過	1.00E-03	1.69E-04	1.59E-04	4.27E-05	3.33E-05	7.0	-215
KJ7-10	0.45 μmろ過	1.00E-03	1.24E-04	1.13E-04	1.29E-04	1.27E-04	7.1	-212
KK7-1000	0.45 μmろ過	1.00E-03	4.54E-05	4.46E-05	4.04E-05	3.79E-05	7.1	-198
KK7-100	0.45 μmろ過	1.00E-03	3.95E-05	3.81E-05	3.80E-05	3.57E-05	7.2	-197
KK7-10	0.45 μmろ過	1.00E-03	3.53E-05	3.46E-05	3.28E-05	4.00E-05	7.1	-196
KJ9-1000	0.45 μmろ過	1.00E-04	6.37E-06	3.86E-06	4.27E-06	2.66E-06	9.0	-243
KJ9-100	0.45 μmろ過	1.00E-04	2.03E-06	1.26E-06	1.32E-06	7.76E-07	9.0	-246
KJ9-10	0.45 μmろ過	1.00E-04	1.56E-06	1.02E-06	7.32E-07	6.13E-07	9.0	-241
KK9-1000	0.45 μmろ過	1.00E-04	1.02E-06	1.03E-06	9.97E-07	9.20E-07	9.0	-218
KK9-100	0.45 μmろ過	1.00E-04	1.01E-06	1.11E-06	1.09E-06	1.04E-06	9.0	-215
KK9-10	0.45 μmろ過	1.00E-04	1.12E-06	1.17E-06	1.09E-06	1.03E-06	9.0	-213
KJ7-1000	限外ろ過	1.00E-03	8.79E-05	3.47E-05	2.82E-05	2.77E-05	7.1	-209
KJ7-100	限外ろ過	1.00E-03	1.64E-04	1.32E-04	4.13E-05	3.10E-05	7.0	-215
KJ7-10	限外ろ過	1.00E-03	1.29E-04	1.32E-04	1.29E-04	1.28E-04	7.1	-212
KK7-1000	限外ろ過	1.00E-03	4.64E-05	4.44E-05	4.10E-05	3.74E-05	7.1	-198
KK7-100	限外ろ過	1.00E-03	3.82E-05	3.83E-05	3.57E-05	3.43E-05	7.2	-197
KK7-10	限外ろ過	1.00E-03	3.52E-05	3.73E-05	3.26E-05	3.43E-05	7.1	-196
KJ9-1000	限外ろ過	1.00E-04	5.67E-06	3.88E-06	3.86E-06	2.53E-06	9.0	-243
KJ9-100	限外ろ過	1.00E-04	1.72E-06	1.13E-06	1.28E-06	6.70E-07	9.0	-246
KJ9-10	限外ろ過	1.00E-04	1.39E-06	9.72E-07	6.57E-07	6.30E-07	9.0	-241
KK9-1000	限外ろ過	1.00E-04	9.96E-07	9.81E-07	1.00E-06	9.07E-07	9.0	-218
KK9-100	限外ろ過	1.00E-04	9.63E-07	1.08E-06	1.05E-06	9.88E-07	9.0	-215
KK9-10	限外ろ過	1.00E-04	1.13E-06	1.13E-06	1.09E-06	1.01E-06	9.0	-213

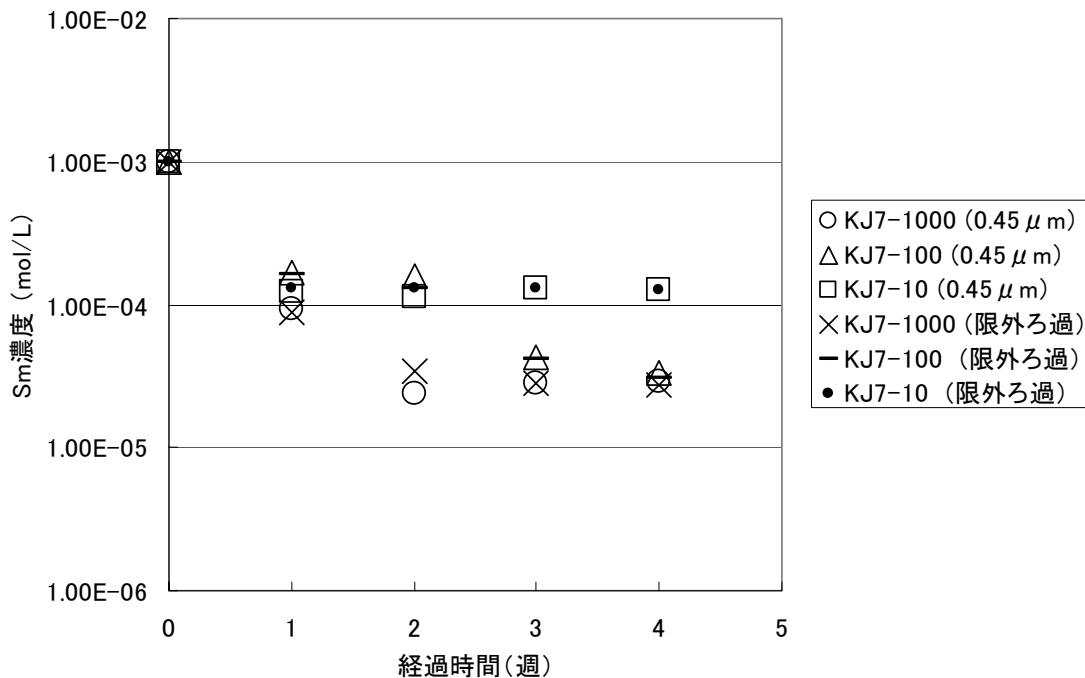


図 3.2.2- 5 花崗閃緑岩—蒸留水系浸出液 (pH 7) の溶解度試験結果

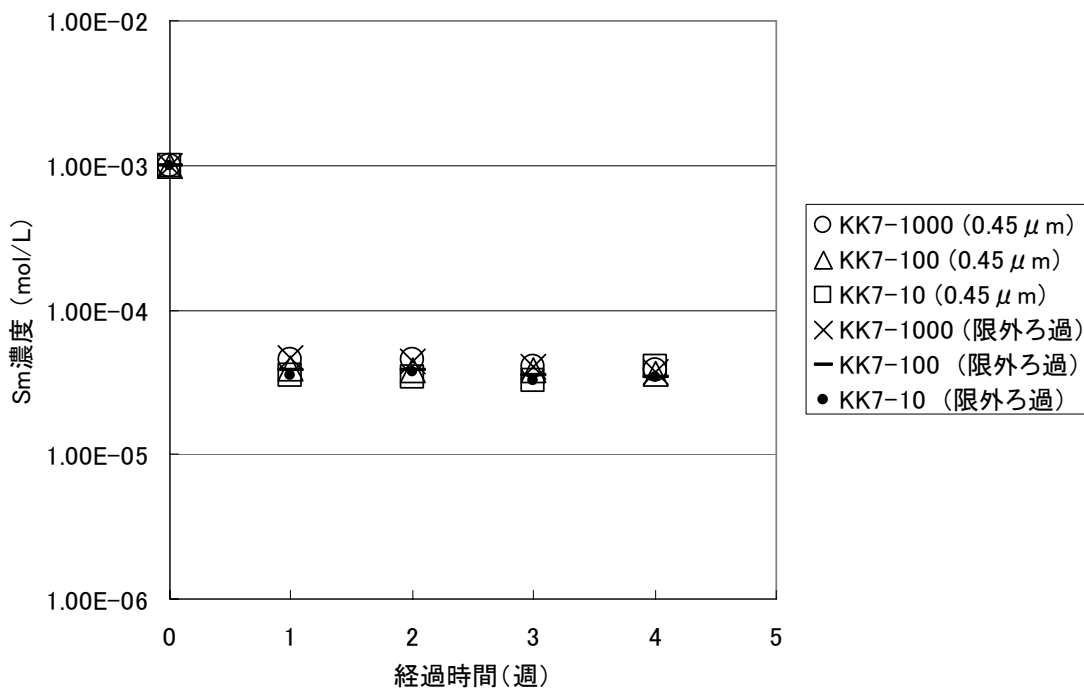


図 3.2.2- 6 花崗閃緑岩—人工海水系浸出液 (pH 7) の溶解度試験結果

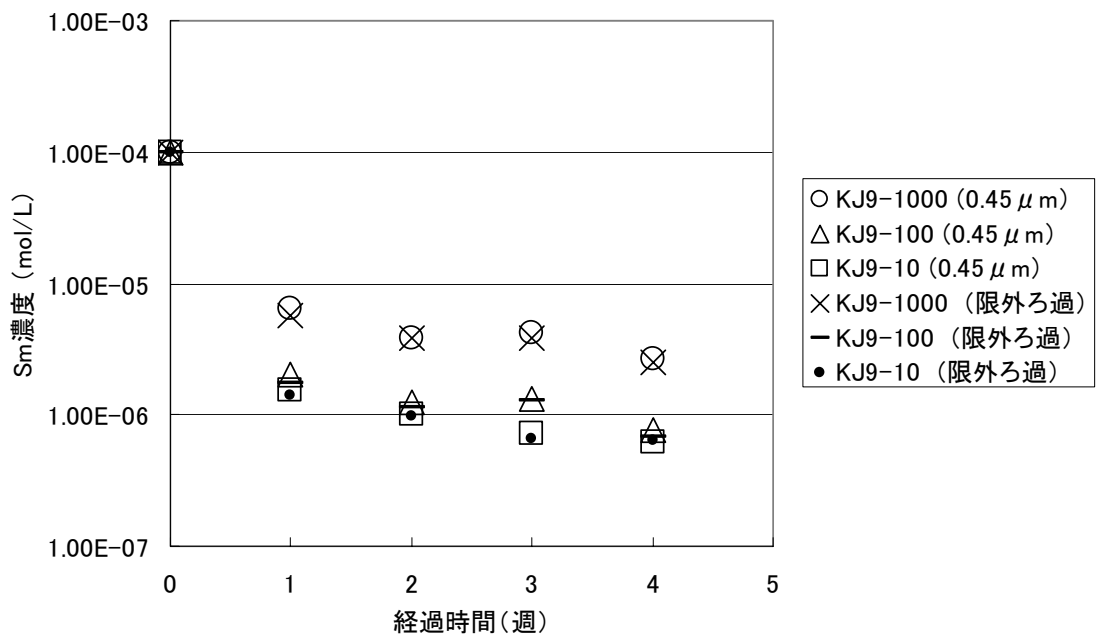


図 3.2.2- 7 花崗閃緑岩－蒸留水系浸出液 (pH 9) の溶解度試験結果

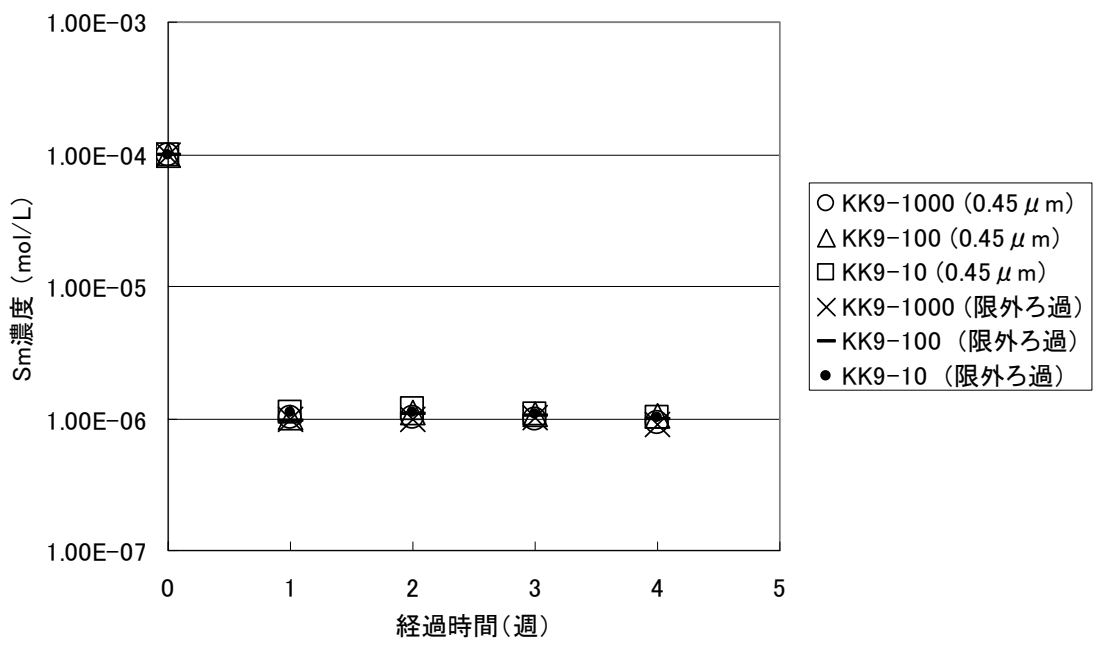


図 3.2.2- 8 花崗閃緑岩－人工海水系浸出液 (pH 9) の溶解度試験結果

(3) 溶液中化学種の計算および溶解度計算

Kd 測定試験は、沈殿の影響を排除して収着の影響だけを見るために、当該条件での溶解度以下で実施することが重要である。Kd 測定に先立ち溶解度試験を実施し、これをもとに試験条件を設定したが、その妥当性を確認するため、熱力学データベースを用いた溶液中化学種の計算および溶解度計算を行った。熱力学データベースには、サイクル機構で取得した Sm 実験値の熱力学データ（澁谷ほか，1995；澁谷，1996；澁谷，油井，1998）で計算が行なえるデータベース（JNC-TDB）に対し、一部内容の修正を行ったもの（吉田，笹本，2004）（ファイル名：980300c1.tdb）を適用した。また、溶液と平衡にする固相（溶解度制限固相）は、Sm(OH)₃ アモルファス（以下 Sm(OH)₃ (am) と称す）を仮定した。この溶解度計算に選択したケースは、Kd 測定試験を実施した固液比 100 の 4 ケース（凝灰岩・花崗閃緑岩，人工海水系・蒸留水系の組み合わせ）である。表 3.1.2- 4 および表 3.1.2- 5 の凝灰岩浸出液・花崗閃緑岩浸出液の各元素濃度の分析結果，また，表 3.2.2- 1 および表 3.2.2- 2 のそれぞれ凝灰岩・花崗閃緑岩における Sm の溶解度試験の pH および Eh のデータをもとに，PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) を用いて Sm の溶解度および溶液中の化学種を計算した。また，熱力学データベースとして Sm に対し Am の値を化学アナログとして用いている (Yui et al, 1999) JNC-TDB に対し，一部内容の修正を行ったもの（吉田，笹本，2004）（ファイル名：011213c2.tdb）を適用した PHREEQC の計算結果を添付資料として掲載した。

図 3.2.2- 9 に蒸留水と凝灰岩を接触させた浸出液に対する Sm(OH)₃(am) の溶解度（図の中では Total と表示）および溶液中化学種の計算結果並びに初期濃度（図の中では initial と表示）および溶解度の測定結果を示す。pH 7 において，溶解度の計算結果と測定結果は，4.0E-05 mol/L 付近で良く一致し，計算値の方がやや大きめの値となった。収着試験の初期濃度を 1.0E-05 mol/L と設定したことは，溶解度以下で収着試験を行うための初期濃度として，妥当であることを本計算によっても確認した。溶液中化学種は，図 3.2.2- 9 に示す様に 69% の割合（重量モル濃度比，以下同様）で Sm³⁺ が支配的の化学種になり，27% で水酸化物 Sm(OH)₂⁺ が存在する計算結果となった。

図 3.2.2- 10 に人工海水と凝灰岩の浸出液に対する Sm(OH)₃(am) の溶解度・溶液中化学種の計算結果，初期濃度および溶解度測定結果を示す。pH 7 において，溶解度の計算結果と測定結果は，1.0E-06 mol/L 付近で概ね一致し，計算値の方が大きめの値となった。収着試験の初期濃度を 1.0E-05 mol/L と設定したことは，溶解度以下で収着試験を行うための初期濃度として，妥当であることを本計算によっても確認した。溶液中化学種は，図 3.2.2- 10 に示す様に 88% の割合で Sm³⁺ が支配的の化学種になり，12% の割合で水酸化物 Sm(OH)₂⁺ が存在する計算結果となった。

図 3.2.2- 11 に蒸留水と花崗閃緑岩の浸出液に対する Sm(OH)₃(am) の溶解度および溶液中

化学種の計算結果並びに初期濃度および溶解度の測定結果を示す。pH 9 において、溶解度の本計算結果からは約 $1.0\text{E-}07$ mol/L となり、測定結果は約 $1.0\text{E-}06$ mol/L となった。収着試験の初期濃度を $1.0\text{E-}07$ mol/L と設定したことは、溶解度以下で収着試験を行うための初期濃度として、ほぼ妥当であると考えられる。溶液中化学種は、図 3.2.2- 11 に示す様に 46% の割合で SmCO_3^+ 、41% の割合で水酸化物 $\text{Sm}(\text{OH})_2^+$ が存在する計算結果となった。

図 3.2.2- 12 に人工海水と花崗閃緑岩の浸出液に対する $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{am})$ の溶解度・溶液中化学種の計算結果、初期濃度および溶解度測定結果を示す。pH 9 において、溶解度の計算結果と測定結果は、 $1.0\text{E-}06$ mol/L で良く一致した。収着試験の初期濃度を $5.0\text{E-}07$ mol/L と設定したことは、溶解度以下で収着試験を行うための初期濃度として、妥当であることを本計算によっても確認した。溶液中化学種は、図 3.2.2- 12 に示す様に 47% の割合で SmCO_3^+ 、48% の割合で $\text{Sm}(\text{CO}_3)_2^-$ が存在する計算結果となった。

以上、溶解度試験および溶解度計算の結論として、バッチ収着試験の初期濃度の設定にあたり、Sm 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 Sm の初期濃度として、以下の値を設定した。

- ・ 蒸留水と凝灰岩の浸出液 (pH 7) : $1.0\text{E-}05$ mol/L
- ・ 人工海水と凝灰岩の浸出液 (pH 7) : $1.0\text{E-}05$ mol/L
- ・ 蒸留水と花崗閃緑岩の浸出液 (pH 9) : $1.0\text{E-}07$ mol/L
- ・ 人工海水と花崗閃緑岩の浸出液 (pH 9) : $5.0\text{E-}07$ mol/L

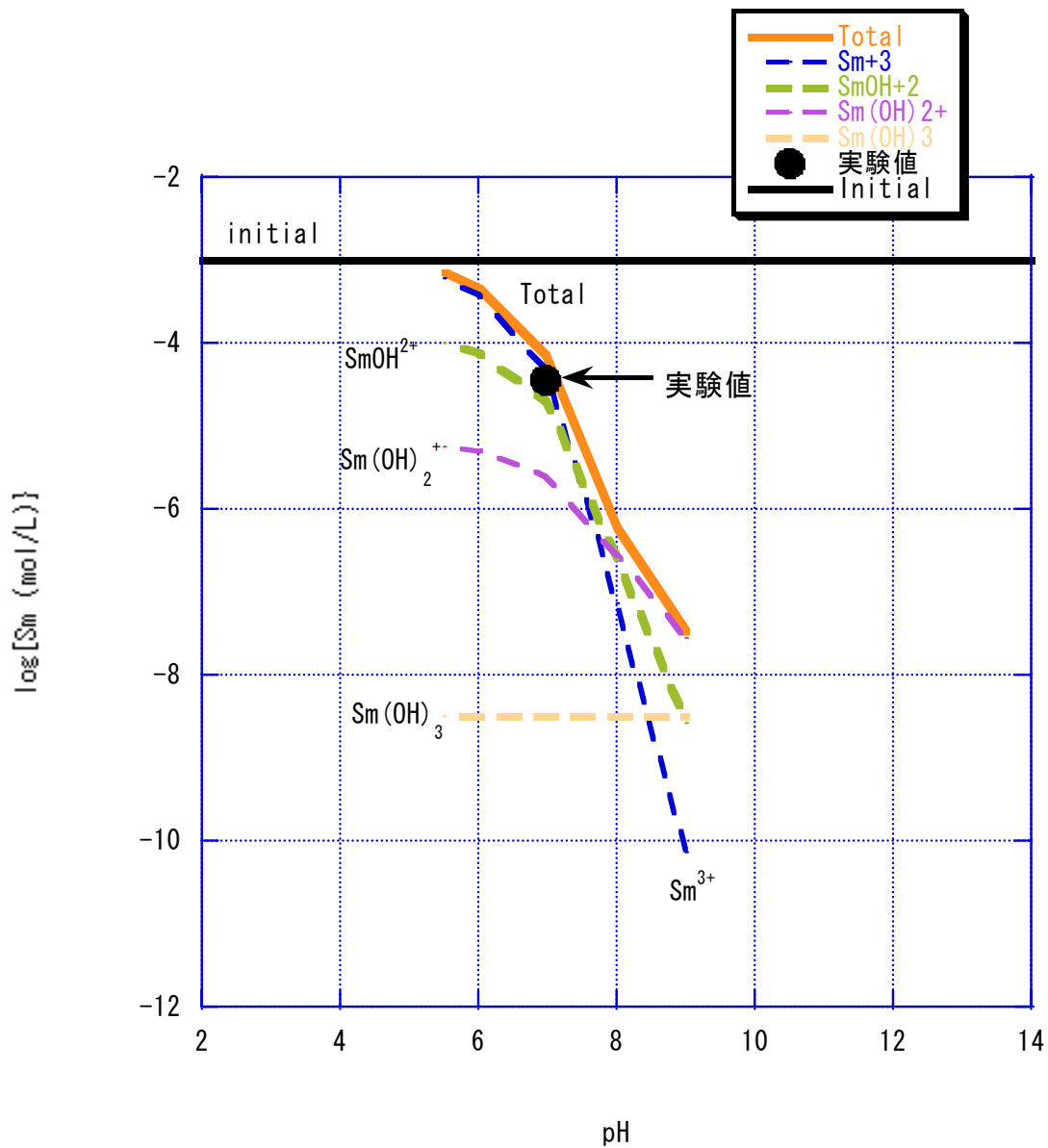


図 3.2.2-9 蒸留水と凝灰岩の浸出液に対する Sm(OH)₃(am)の溶解度・溶液中化学種の計算結果，初期濃度および溶解度測定結果

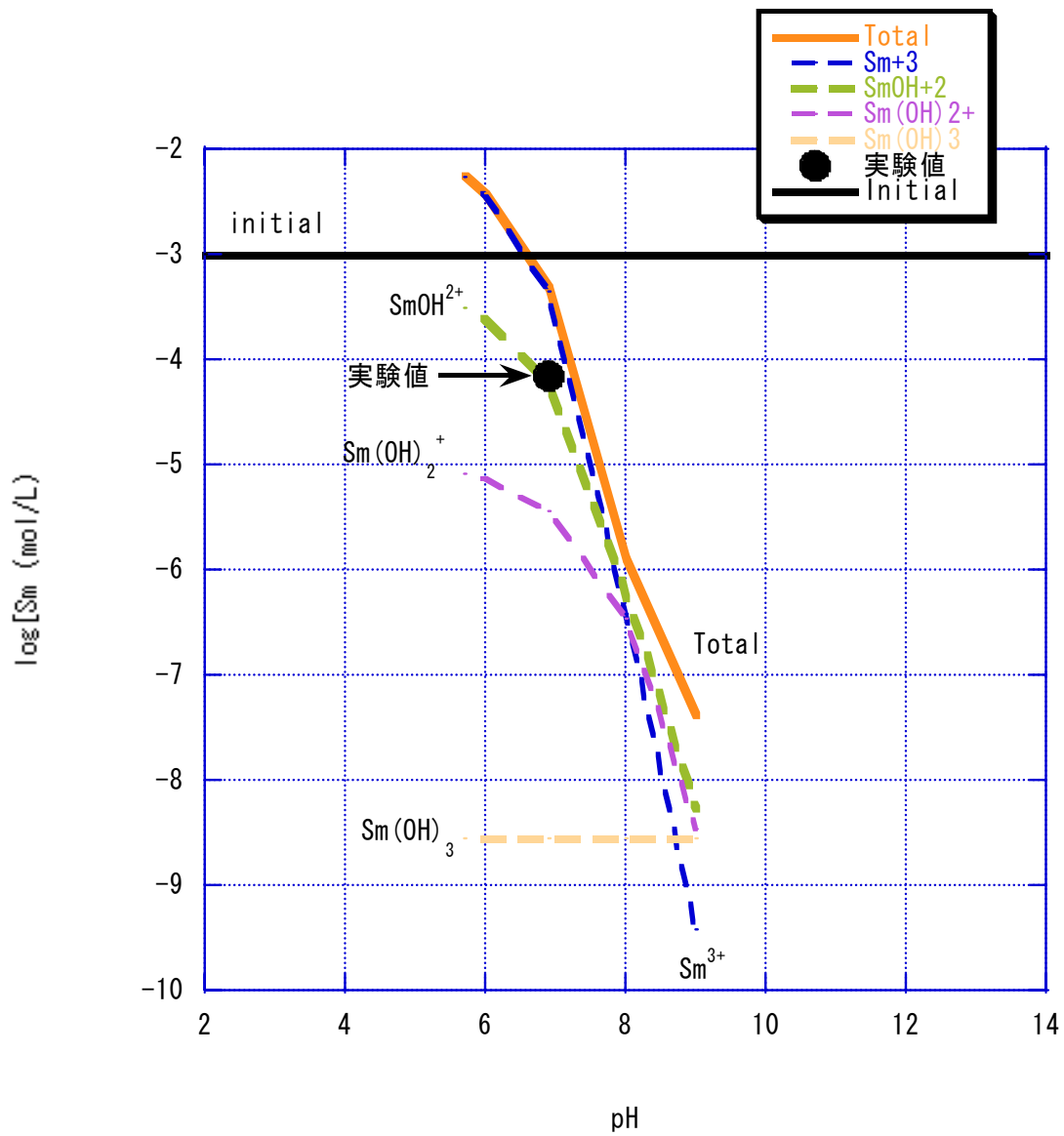


図 3.2.2- 10 人工海水と凝灰岩の浸出液に対する $\text{Sm}(\text{OH})_3$ (am)の溶解度・溶液中化学種の計算結果，初期濃度および溶解度測定結果

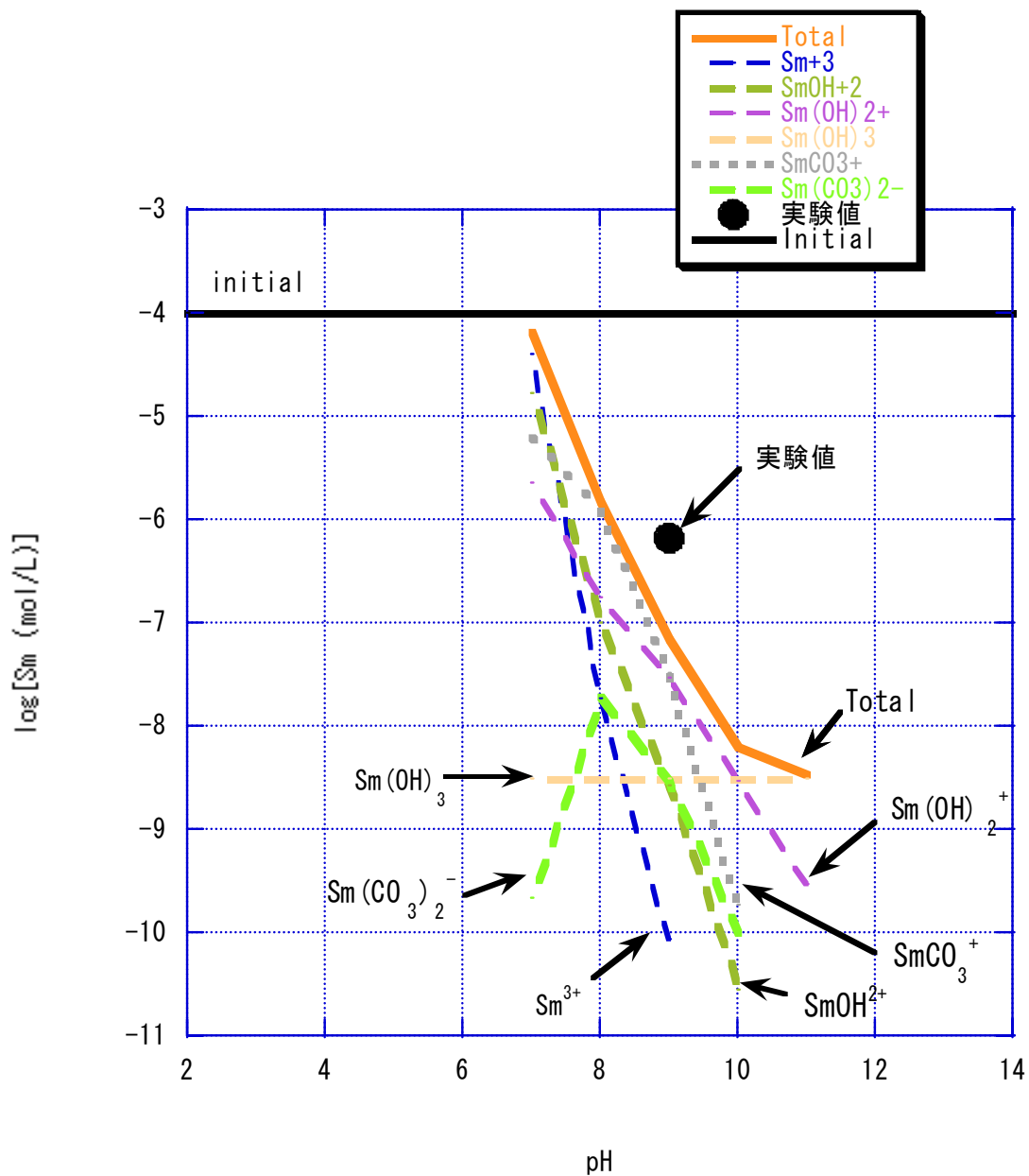


図 3.2.2- 11 蒸留水と花崗閃緑岩の浸出液に対する $Sm(OH)_3(am)$ の溶解度・溶液中化学種の計算結果，初期濃度および溶解度測定結果

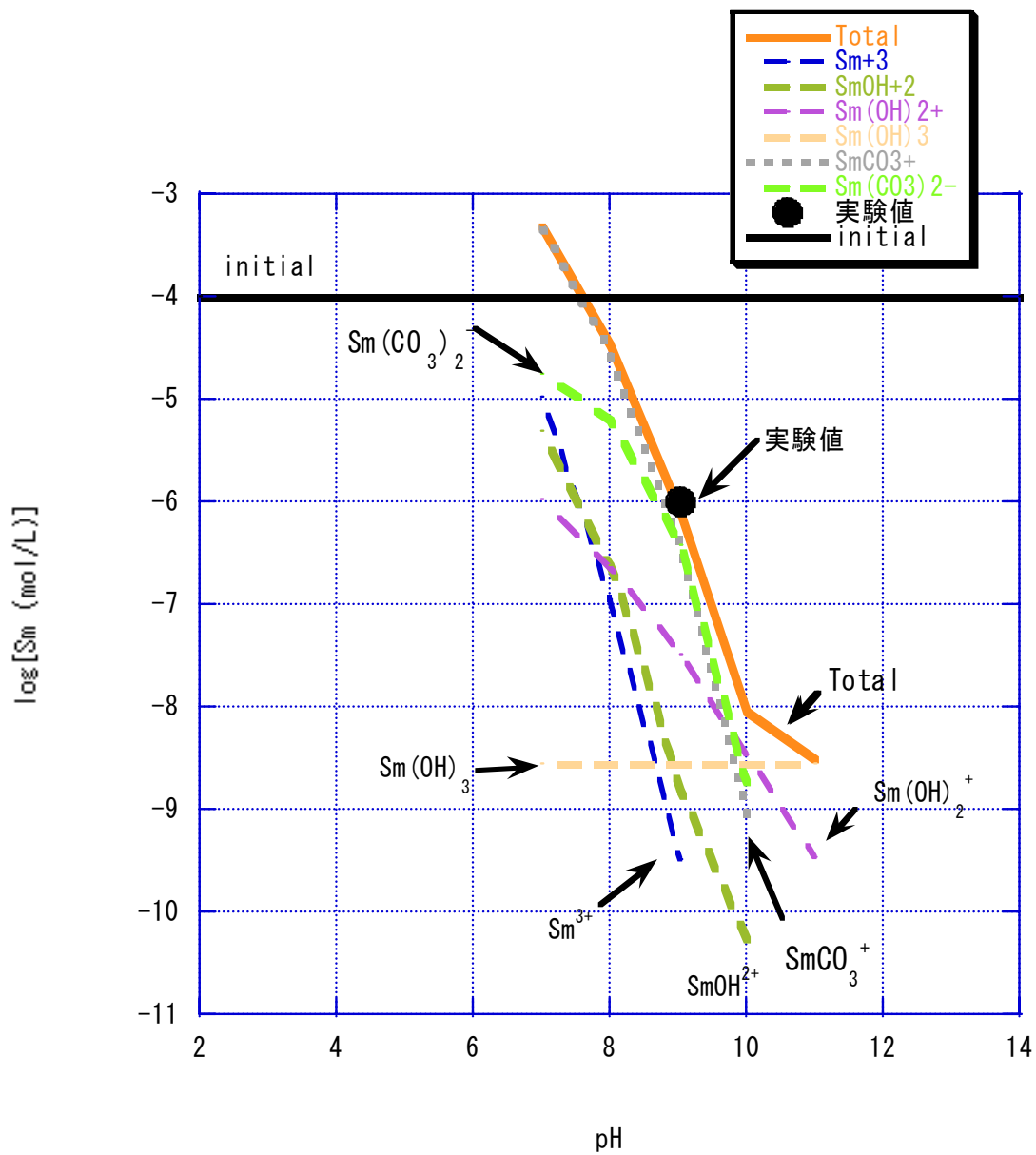


図 3.2.2- 12 人工海水と花崗閃緑岩の浸出液に対する $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{am})$ の溶解度・溶液中化学種の計算結果，初期濃度および溶解度測定結果

3.3 バッチ収着試験

Kd の取得フローを図 3.3.1- 1 に示す。試験はバッチ法で行った。Sm の初期濃度は、2 章に示した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。

収着試験の pH 条件は 7 または 9 のいずれかとした。pH 条件によっては、浸漬期間終了後のトレーサ濃度が検出下限以下になる可能性が考えられたため、予備的に両 pH 条件にて収着試験を実施し、トレーサ濃度の分析可能性を調べた。

3.3.1 試験条件

Sm の分配係数測定条件を表 3.3.1- 1 に示す。繰り返し数 (N 数) は 3 とし、試験期間は 1 週間を基本とするが、1 週間以降のトレーサ濃度の経時変化を把握する目的で、N 数 3 のうち 1 試料については、引き続き試験を継続し、2 週間および 4 週間後にもサンプリングおよびトレーサ濃度分析を実施した。

なお、予備試験については、液固比 1000、限外ろ過による固液分離、n 数 1 の条件にて実施し、この結果を基に本試験の pH 条件および液固比を決定した。

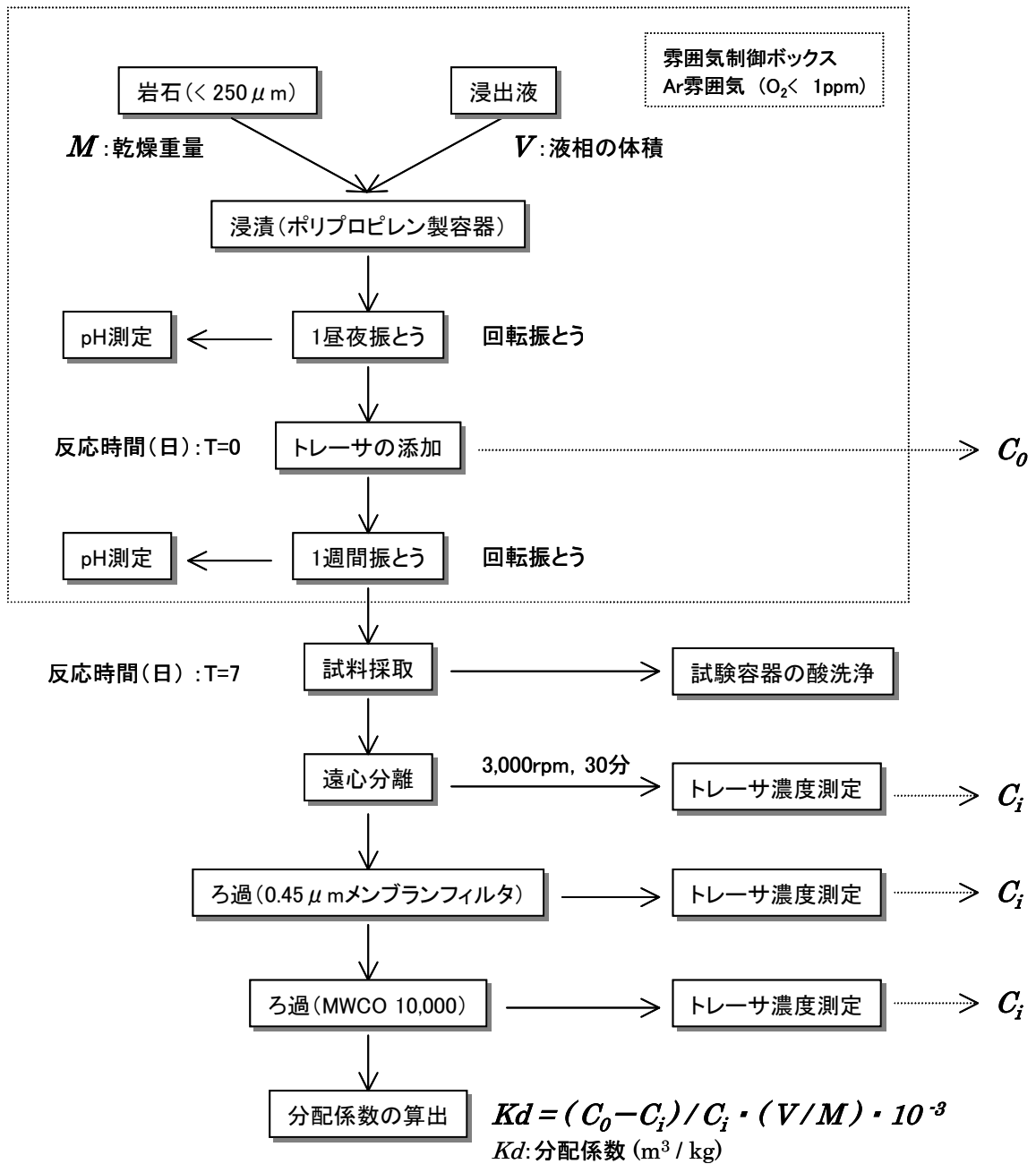


図 3.3.1-1 Kd の取得フロー

表 3.3.1-1 Sm の Kd 測定条件

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 (50mL)
対象元素 ・初期濃度	Sm ・1.0E-05 mol/L (凝灰岩, 蒸留水系, pH 7) ・1.0E-05 mol/L (凝灰岩, 人工海水系, pH 7) ・1.0E-07 mol/L (花崗閃緑岩, 蒸留水系, pH 9) ・5.0E-07 mol/L (花崗閃緑岩, 人工海水系, pH 9)
浸出液	凝灰岩-蒸留水浸出液 (pH 7, 液固比 100) 凝灰岩-人工海水浸出液 (pH 7, 液固比 100) 花崗閃緑岩-蒸留水浸出液 (pH 9, 液固比 100) 花崗閃緑岩-人工海水浸出液 (pH 9, 液固比 100)
還元剤 ・濃度	亜二チオン酸ナトリウム (Na ₂ S ₂ O ₄) ・0.01M
固相 ・粒径	凝灰岩 (大谷産), 花崗閃緑岩 (群馬産) ・ < 250 μ m
液固比 (液固量)	100 mL/g (50 mL/0.5g)
試験温度 試験雰囲気 試験期間 振とう 繰り返し数	室温 高純度 Ar ガス (O ₂ < 1 ppm, 雰囲気制御グローブボックス内) 1 週間 回転式振とう (約 10 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 Sm 濃度 ; 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)

* ; 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岩石（凝灰岩および花崗閃緑岩）を所定の液固比で接触させ、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、振とう機で回転振とう（10 rpm）させた。1週間経過後、遠心分離（3,000 rpm, 30分）、0.45 μ m メンブランフィルタのろ過（ADVANTEC 製 DISMIC, 25CS, フィルタ材質：セルロースアセテート）、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 Sm 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。2%硝酸を 50 mL 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。

Kd 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。

3.3.3 Kdの算出

Kd は下式より求めた。なお、浸出液中にバックグラウンド(以下、「BG」と称す)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。

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

Kd : 分配係数 (m³/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) 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 Kd を下式で算出した。

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

(2) BGの補正

収着試験と同一条件で固相から溶出する Sm の量を把握するための試験を別途実施し、求めた BG の濃度を C_{BG} とすると、Kd は下式で算出できる。

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

(3) 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(1), (2)から Kd は下式で算出した。

$$Kd = \frac{(C_0 - C_W) - (C_i - C_{BG})}{C_i - C_{BG}} \times \frac{V}{M} \times 10^{-3}$$

3.3.4 バッチ収着試験結果

(1) 予備試験結果

収着試験の予備試験は、浸漬期間終了後のトレーサ濃度が検出下限以下になる可能性を調べる目的で実施した。予備試験結果を表 3.3.4-1 に示す。

凝灰岩を用いた試験の結果、pH 9 の条件では、浸漬期間終了後のトレーサ濃度は $1.09\text{E-}08$ mol/L (蒸留水系) および $6.86\text{E-}09$ mol/L (人工海水系) となった。予備試験では液固比 1000 (50 mL/0.05 g) の条件で試験しているため、固相量は非常に微量である。固相の秤量誤差や固相中に含まれる鉱物組成の変動性等を考慮すると、浸漬期間終了後のトレーサ濃度が検出下限値以下になる可能性も考えられた。そのため、凝灰岩を用いた試験については、pH 7 の条件で本試験を行うこととした。pH 7 での予備試験の結果は、浸漬期間終了後のトレーサ濃度は $1.0\text{E-}06$ mol/L のオーダーとなった。試験に係る不確実性を考慮しても、液固比を 1000 から 100 に下げた場合でも試験後のトレーサ濃度は検出下限以上になると考えられるため、液固比は 100 とした。

花崗閃緑岩を用いた試験の結果、pH 7 の条件では、浸漬期間終了後のトレーサ濃度は $1.0\text{E-}06$ mol/L のオーダーとなった。また、pH 9 の条件では、浸漬期間終了後のトレーサ濃度は $5.08\text{E-}08$ mol/L (蒸留水系) および $2.09\text{E-}07$ mol/L (人工海水系) となった。pH 7 および pH 9 のどちらの条件でも試験が可能と考えられるため、pH 9 の条件にて試験を行うこととした。pH 9 の条件において、液固比を 1000 から 100 に低下させても試験後のトレーサ濃度は検出下限以上になると考えられるため、液固比は 100 とした。

なお、予備試験は、n 数 1 で、固相量も微量であるため、その代表性も考慮すると、絶対値の K_d の取り扱いには、注意しなければならない。

表 3.3.4-1 収着試験の予備試験結果

固相	液相	ろ過方法	C_0 [mol/L]	C_i [mol/L]	容器収着 量 [mol/L]	SmのBG量 [mol/L]	固相質量 (M) [g]	液相体積 (V) [mL]	Kd [m ³ /kg]	試験後	
										pH	Eh [mV vs SHE]
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	限外ろ過	1.00E-05	2.72E-06	7.95E-08	2.88E-10	0.05	50.5	2.70E+00	6.9	-347
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	限外ろ過	1.00E-05	6.67E-06	1.86E-07	4.08E-10	0.05	50.5	4.84E-01	7.1	-348
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH9)	限外ろ過	1.00E-07	1.09E-08	2.60E-08	2.3E-10	0.05	50.5	6.05E+00	9.0	-411
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH9)	限外ろ過	1.00E-07	6.86E-09	3.05E-08	1.38E-10	0.05	50.5	9.47E+00	9.0	-445
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	限外ろ過	1.00E-05	3.84E-06	4.84E-08	3.04E-08	0.05	50.5	1.64E+00	7.1	-184
花崗閃緑岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	限外ろ過	1.00E-05	7.13E-06	2.90E-08	1.18E-08	0.05	50.5	4.11E-01	7.1	-150
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH9)	限外ろ過	1.00E-07	5.80E-08	4.08E-08	4.69E-09	0.05	50.5	1.16E-01	9.0	-213
花崗閃緑岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH9)	限外ろ過	4.87E-07	2.09E-07	6.63E-08	3.03E-10	0.05	50.25	1.02E+00	8.9	-173

(2) 本試験結果

(i) 凝灰岩に対する収着試験

pH 7 の液性条件での凝灰岩に対する収着試験の結果を表 3.3.4-2 に、試験前後における浸出液の pH, Eh 測定結果を表 3.3.4-3 に示す。また、各固液分離方法に対する分配係数の結果を図 3.3.4-1 および図 3.3.4-2 に示す。

これらの結果から、蒸留水系試料では、1 週間後の K_d の平均値は遠心分離後に $3.3E-01 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、 $0.45 \mu\text{m}$ ろ過後に $3.7E-01 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、限外ろ過後に $5.9E-01 \text{ m}^3/\text{kg}$ となることがわかる。N 数 3 の K_d の 2σ は $9.3E-02 \sim 1.3E-01 \text{ m}^3/\text{kg}$ となり、繰り返し数によるばらつきは、比較的大きくないことがわかった。

ろ過方法による K_d の相違については、遠心分離後 $<0.45 \mu\text{m}$ ろ過後 $<$ 限外ろ過後となった。液相中の Al 濃度は、遠心分離後 $>0.45 \mu\text{m}$ ろ過後 $>$ 限外ろ過後となっており、Al を含むコロイドの影響を受けている可能性が示唆される。コロイド中には Si も含まれる可能性が高いと考えられることから、Si 濃度の分析も望まれるものの、Si の全同位体は N と O に起因する分子イオンの影響を受け、Ar プラズマ中では約 85% のイオン化率であるので、現状では ICP-MS による分析が困難である。今後の試験では、ろ過フィルタ上のコロイドについて、SEM 観察および EPMA 分析を行うことにより、コロイドが存在しているかどうかを同定し、Al の ICP-MS 分析値とコロイドの化学量論係数からコロイド量を算出することを検討することが望まれる。

トレーサ濃度の経時変化については、図 3.3.4-3 に示すように 1 週間後の K_d と 2 週間後および 4 週間後の K_d は大きな相違は示さなかった。

人工海水系試料では、1 週間後の K_d の平均値は遠心分離後に $3.9E-01 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、 $0.45 \mu\text{m}$ ろ過後に $3.9E-01 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、限外ろ過後に $4.3E-01 \text{ m}^3/\text{kg}$ となった。ろ過方法による K_d の相違は小さいことがわかった。N 数 3 の K_d の 2σ は $3.5E-02 \text{ m}^3/\text{kg}$ となり、繰り返し数によるばらつきは、比較的大きくないことがわかった。

トレーサ濃度の経時変化については、図 3.3.4-4 に示すように 1 週間後の K_d と 2 週間後および 4 週間後の K_d は大きな相違は示さなかった。

表 3.3.4-2 凝灰岩に対する収着試験の結果

固相	液相	ろ過方法	試験期間 (週)	C ₀ [mol/L]	C ₁ [mol/L]	容器収着 量 [mol/L]	SmのBG量 [mol/L]	固相質 量(M) [g]	液相体 積(V) [mL]	Kd [m ³ /kg]	平均 ± 2σ	AI [mol/L]
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	遠心分離	1	1.00E-05	2.65E-06	9.12E-08	1.35E-08	0.50	50.5	2.80E-01	3.33E-01 ± 9.28E-02	2.58E-05
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	遠心分離	1	1.00E-05	2.19E-06	6.68E-08	1.35E-08	0.50	50.5	3.63E-01		2.50E-05
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	遠心分離	1	1.00E-05	2.21E-06	7.29E-08	1.35E-08	0.50	50.5	3.57E-01		2.81E-05
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	遠心分離	2	1.00E-05	2.84E-06	9.12E-08	1.35E-08	0.50	50.5	2.55E-01	—	N.A.
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	遠心分離	4	1.00E-05	2.63E-06	9.12E-08	1.35E-08	0.50	50.5	2.83E-01	—	N.A.
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	0.45μm ろ過	1	1.00E-05	2.40E-06	9.12E-08	9.11E-09	0.50	50.5	3.19E-01	3.70E-01 ± 9.20E-02	1.09E-05
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	0.45μm ろ過	1	1.00E-05	2.11E-06	6.68E-08	9.11E-09	0.50	50.5	3.80E-01		1.25E-05
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	0.45μm ろ過	1	1.00E-05	1.98E-06	7.29E-08	9.11E-09	0.50	50.5	4.10E-01		8.20E-06
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	0.45μm ろ過	2	1.00E-05	2.61E-06	9.12E-08	9.11E-09	0.50	50.5	2.86E-01	—	N.A.
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	0.45μm ろ過	4	1.00E-05	2.27E-06	9.12E-08	9.11E-09	0.50	50.5	3.44E-01	—	N.A.
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	限外ろ過	1	1.00E-05	1.32E-06	9.12E-08	3.44E-09	0.50	50.5	6.63E-01	5.91E-01 ± 1.25E-01	2.76E-06
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	限外ろ過	1	1.00E-05	1.56E-06	6.68E-08	3.44E-09	0.50	50.5	5.48E-01		2.42E-06
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	限外ろ過	1	1.00E-05	1.52E-06	7.29E-08	3.44E-09	0.50	50.5	5.62E-01		2.51E-06
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	限外ろ過	2	1.00E-05	1.51E-06	9.12E-08	3.44E-09	0.50	50.5	5.65E-01	—	N.A.
凝灰岩	蒸留水-岩石浸 出液 (pH7)	限外ろ過	4	1.00E-05	1.57E-06	9.12E-08	3.44E-09	0.50	50.5	5.42E-01	—	N.A.
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	遠心分離	1	1.00E-05	2.12E-06	8.79E-08	1.89E-08	0.50	50.5	3.77E-01	3.88E-01 ± 3.47E-02	N.A.
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	遠心分離	1	1.00E-05	2.12E-06	7.45E-08	1.89E-08	0.50	50.5	3.78E-01		N.A.
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	遠心分離	1	1.00E-05	1.99E-06	9.88E-08	1.89E-08	0.50	50.5	4.08E-01		N.A.
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	遠心分離	2	1.00E-05	2.06E-06	8.79E-08	1.89E-08	0.50	50.5	3.92E-01	—	N.A.
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	遠心分離	4	1.00E-05	1.75E-06	8.79E-08	1.89E-08	0.50	50.5	4.82E-01	—	N.A.
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	0.45μm ろ過	1	1.00E-05	2.15E-06	8.79E-08	1.57E-08	0.50	50.5	3.71E-01	3.87E-01 ± 3.50E-02	N.A.
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	0.45μm ろ過	1	1.00E-05	2.09E-06	7.45E-08	1.57E-08	0.50	50.5	3.85E-01		N.A.
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	0.45μm ろ過	1	1.00E-05	2.00E-06	9.88E-08	1.57E-08	0.50	50.5	4.06E-01		N.A.
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	0.45μm ろ過	2	1.00E-05	2.00E-06	8.79E-08	1.57E-08	0.50	50.5	4.06E-01	—	N.A.
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	0.45μm ろ過	4	1.00E-05	1.69E-06	8.79E-08	1.57E-08	0.50	50.5	5.01E-01	—	N.A.
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	限外ろ過	1	1.00E-05	1.92E-06	8.79E-08	1.16E-08	0.50	50.5	4.25E-01	4.31E-01 ± 3.50E-02	N.A.
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	限外ろ過	1	1.00E-05	1.95E-06	7.45E-08	1.16E-08	0.50	50.5	4.18E-01		N.A.
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	限外ろ過	1	1.00E-05	1.83E-06	9.88E-08	1.16E-08	0.50	50.5	4.51E-01		N.A.
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	限外ろ過	2	1.00E-05	1.92E-06	8.79E-08	1.16E-08	0.50	50.5	4.27E-01	—	N.A.
凝灰岩	人工海水-岩石 浸出液 (pH7)	限外ろ過	4	1.00E-05	1.50E-06	8.79E-08	1.16E-08	0.50	50.5	5.75E-01	—	N.A.

N.A. : 分析未実施

表 3.3.4-3 pH, Eh の測定結果 (凝灰岩)

固相	液相	ろ過方法	試験期間 (週)	試験前 pH	試験前Eh [mV vs SHE]	試験後 pH	試験後Eh [mV vs SHE]
凝灰岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH7)	遠心分離	1	7.0	-337	7.0	-279
凝灰岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH7)	遠心分離	1	7.0	-318	7.0	-269
凝灰岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH7)	遠心分離	1	7.0	-305	7.0	-261
凝灰岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH7)	遠心分離	2	7.0	-337	7.8	-200
凝灰岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH7)	遠心分離	4	7.0	-337	7.0	-179
凝灰岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH7)	0.45 μ m ろ過	1	7.0	-337	7.0	-279
凝灰岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH7)	0.45 μ m ろ過	1	7.0	-318	7.0	-269
凝灰岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH7)	0.45 μ m ろ過	1	7.0	-305	7.0	-261
凝灰岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH7)	0.45 μ m ろ過	2	7.0	-337	7.8	-200
凝灰岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH7)	0.45 μ m ろ過	4	7.0	-337	7.0	-179
凝灰岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH7)	限外ろ過	1	7.0	-337	7.0	-279
凝灰岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH7)	限外ろ過	1	7.0	-318	7.0	-269
凝灰岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH7)	限外ろ過	1	7.0	-305	7.0	-261
凝灰岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH7)	限外ろ過	2	7.0	-337	7.8	-200
凝灰岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH7)	限外ろ過	4	7.0	-337	7.0	-179
凝灰岩	人工海水-岩石浸出液 (pH7)	遠心分離	1	7.0	-327	6.9	-270
凝灰岩	人工海水-岩石浸出液 (pH7)	遠心分離	1	7.0	-298	6.9	-265
凝灰岩	人工海水-岩石浸出液 (pH7)	遠心分離	1	7.0	-287	6.9	-259
凝灰岩	人工海水-岩石浸出液 (pH7)	遠心分離	2	7.0	-327	7.4	-201
凝灰岩	人工海水-岩石浸出液 (pH7)	遠心分離	4	7.0	-327	7.1	-149
凝灰岩	人工海水-岩石浸出液 (pH7)	0.45 μ m ろ過	1	7.0	-327	6.9	-270
凝灰岩	人工海水-岩石浸出液 (pH7)	0.45 μ m ろ過	1	7.0	-298	6.9	-265
凝灰岩	人工海水-岩石浸出液 (pH7)	0.45 μ m ろ過	1	7.0	-287	6.9	-259
凝灰岩	人工海水-岩石浸出液 (pH7)	0.45 μ m ろ過	2	7.0	-327	7.4	-201
凝灰岩	人工海水-岩石浸出液 (pH7)	0.45 μ m ろ過	4	7.0	-327	7.1	-149
凝灰岩	人工海水-岩石浸出液 (pH7)	限外ろ過	1	7.0	-327	6.9	-270
凝灰岩	人工海水-岩石浸出液 (pH7)	限外ろ過	1	7.0	-298	6.9	-265
凝灰岩	人工海水-岩石浸出液 (pH7)	限外ろ過	1	7.0	-287	6.9	-259
凝灰岩	人工海水-岩石浸出液 (pH7)	限外ろ過	2	7.0	-327	7.4	-201
凝灰岩	人工海水-岩石浸出液 (pH7)	限外ろ過	4	7.0	-327	7.1	-149

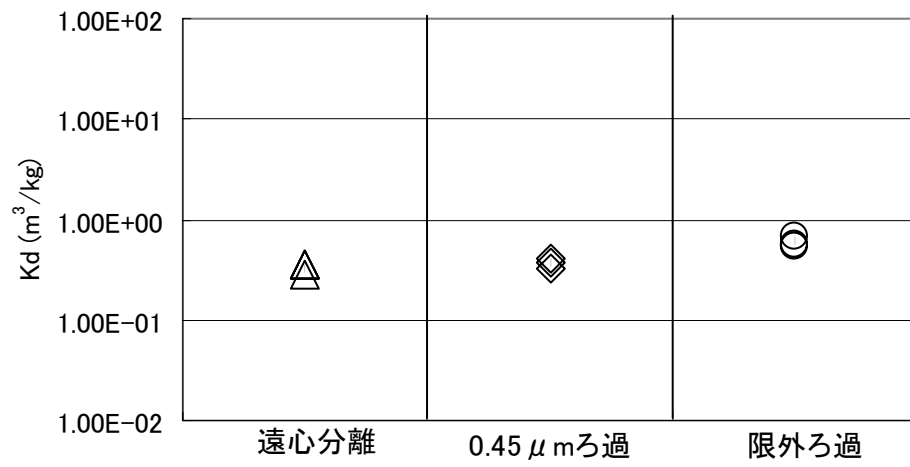


図 3.3.4-1 蒸留水系浸出液条件での凝灰岩に対する Kd

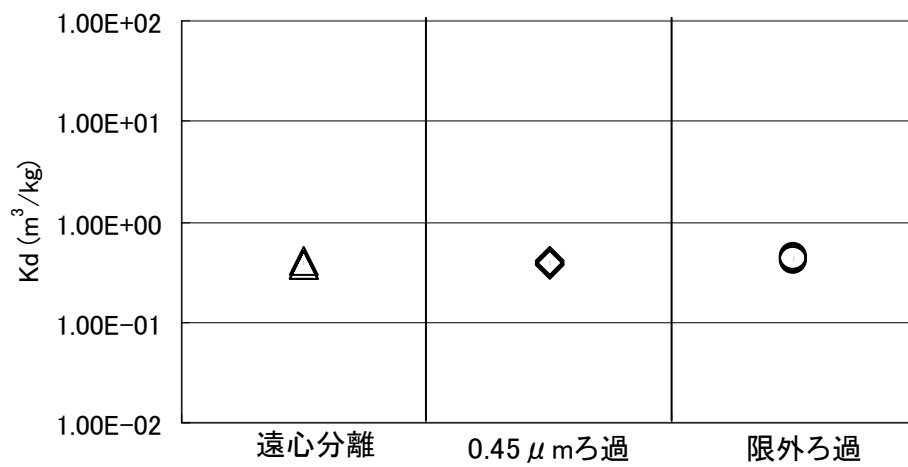


図 3.3.4-2 人工海水系浸出液条件での凝灰岩に対する Kd

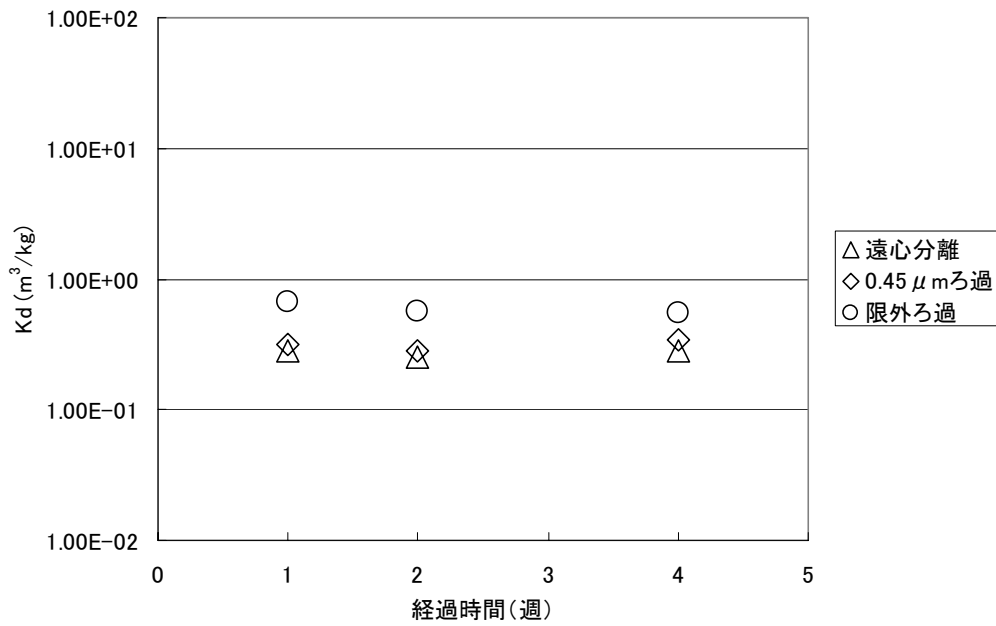


図 3.3.4- 3 Kd の経時変化 (凝灰岩, 蒸留水系浸出液)

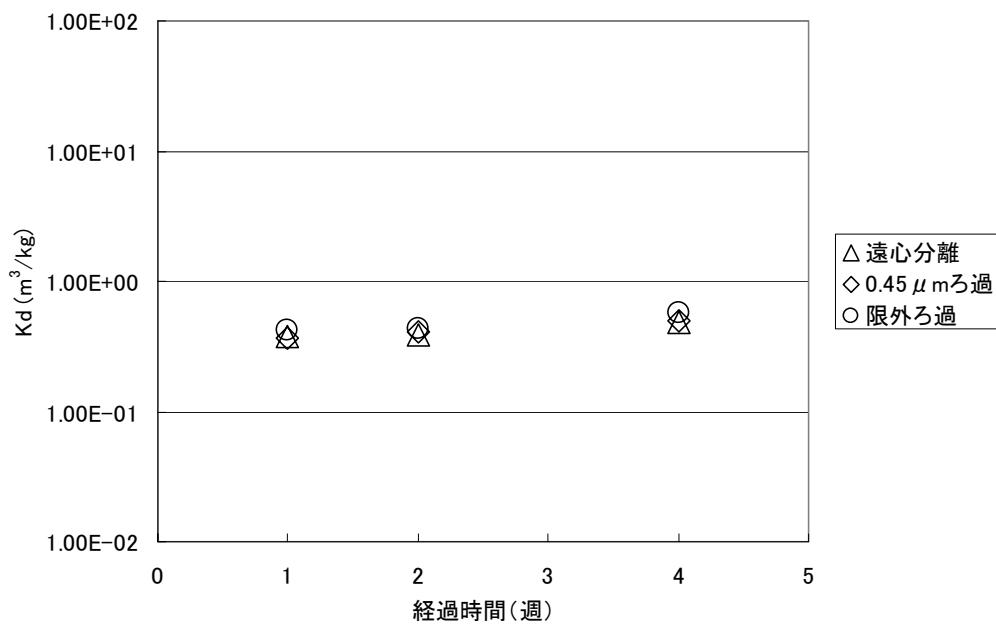


図 3.3.4- 4 Kd の経時変化 (凝灰岩, 人工海水系浸出液)

(ii) 花崗閃緑岩に対する収着試験

pH 9 の液性条件での花崗閃緑岩に対する収着試験の結果を表 3.3.4-4 に、試験前後における浸出液の pH, Eh 測定結果を表 3.3.4-5 に示す。また、各固液分離方法に対する分配係数の結果を図 3.3.4-5 および図 3.3.4-6 に示す。

これらの結果から、蒸留水系試料では、1 週間後の Kd の平均値は遠心分離後に $1.5E+00$ m^3/kg , $0.45 \mu m$ ろ過後に $3.3E+00$ m^3/kg , 限外ろ過後に $3.9E+00$ m^3/kg となることがわかる。N 数 3 の Kd の 2σ は $8.9E-01 \sim 4.1E+00$ m^3/kg となった。試験終了時の Sm 濃度 Ci が BG 濃度にかかなり近いため、BG 濃度の測定誤差が Kd に有意な影響を及ぼしている可能性がある。

ろ過方法による Kd の相違については、遠心分離後 < $0.45 \mu m$ ろ過後 < 限外ろ過後となっている。液相中の Al 濃度は、遠心分離後 > $0.45 \mu m$ ろ過後 > 限外ろ過後となっており、Al を含むコロイドの影響を受けている可能性が示唆される。今後の試験においては、凝灰岩試料の場合と同様に、ろ過フィルタ上のコロイドに対する SEM 観察および EPMA 分析を併せて実施し、コロイドが存在しているかどうかを検討することが望まれる。

トレーサ濃度の経時変化については、図 3.3.4-7 に示すように遠心分離後の Kd は 1 週間から 4 週間にかけて経時的に上昇する傾向が見られた。 $0.45 \mu m$ ろ過後および限外ろ過後の 2 週間以降の Kd については、トレーサ濃度が BG 以下となり算出できなかった。Kd の 1 週間から 4 週間の上昇幅は、約 2 倍とそれほど大きくないが、1 週間では十分に平衡に達していない可能性がある。

人工海水系試料では、1 週間後の Kd の平均値は遠心分離後に $2.7E-01$ m^3/kg , $0.45 \mu m$ ろ過後に $3.3E-01$ m^3/kg , 限外ろ過後に $3.2E-01$ m^3/kg となっている。ろ過方法による Kd の相違は小さいことがわかる。N 数 3 の Kd の 2σ は $6.6E-02 \sim 7.3E-02$ m^3/kg となった。繰り返し数によるばらつきは、比較的大きくないことがわかる。

トレーサ濃度の経時変化については、図 3.3.4-8 に示すように Kd は 1 週間から 4 週間にかけて経時的に上昇する傾向が見られた。Kd の 1 週間から 4 週間の上昇幅は、約 8 倍となり、1 週間では十分に平衡に達していない可能性がある。

表 3.3.4- 4 花崗閃緑岩に対する収着試験の結果

※

固相	液相	ろ過方法	試験期間 (週)	C ₀ [mol/L]	C _i [mol/L]	容器収着 量 [mol/L]	SmのBG量 [mol/L]	固相質量 (M) [g]	液相体積 (V) [mL]	Kd [m ³ /kg]	平均 ± 2σ	A1 [mol/L]
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	1	1.00E-07	3.04E-08	1.67E-08	2.40E-08	0.50	50.5	1.21E+00	1.53E+00 ± 8.87E-01	5.40E-06
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	1	1.00E-07	2.88E-08	8.65E-09	2.40E-08	0.50	50.5	1.84E+00		4.19E-06
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	1	1.00E-07	2.33E-08	8.08E-09	2.40E-08	0.50	50.5	—		4.56E-06
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	2	1.00E-07	2.98E-08	1.67E-08	2.40E-08	0.50	50.5	1.36E+00	—	N.A.
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	4	1.00E-07	2.65E-08	1.67E-08	2.40E-08	0.50	50.5	3.22E+00	—	N.A.
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μmろ過	1	1.00E-07	1.36E-08	1.67E-08	1.09E-08	0.50	50.5	3.09E+00	3.29E+00 ± 1.51E+00	6.99E-07
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μmろ過	1	1.00E-07	1.43E-08	8.65E-09	1.09E-08	0.50	50.5	2.66E+00		5.75E-07
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μmろ過	1	1.00E-07	1.31E-08	8.08E-09	1.09E-08	0.50	50.5	4.13E+00		5.83E-07
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μmろ過	2	1.00E-07	4.06E-09	1.67E-08	1.09E-08	0.50	50.5	—	—	N.A.
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μmろ過	4	1.00E-07	3.27E-09	1.67E-08	1.09E-08	0.50	50.5	—	—	N.A.
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	1	1.00E-07	1.17E-08	1.67E-08	8.11E-09	0.50	50.5	2.25E+00	3.85E+00 ± 4.07E+00	3.94E-07
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	1	1.00E-07	9.6E-09	8.65E-09	8.11E-09	0.50	50.5	6.14E+00		4.17E-07
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	1	1.00E-07	1.1E-08	8.08E-09	8.11E-09	0.50	50.5	3.18E+00		2.29E-07
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	2	1.00E-07	1.79E-10	1.67E-08	8.11E-09	0.50	50.5	—	—	N.A.
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	4	1.00E-07	1.37E-09	1.67E-08	8.11E-09	0.50	50.5	—	—	N.A.
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	1	4.87E-07	1.28E-07	4.41E-08	1.25E-08	0.50	50.25	2.85E-01	2.71E-01 ± 6.59E-02	1.94E-06
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	1	4.87E-07	1.46E-07	4.31E-08	1.25E-08	0.50	50.25	2.34E-01		2.10E-06
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	1	4.87E-07	1.25E-07	4.51E-08	1.25E-08	0.50	50.25	2.96E-01		1.69E-06
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	2	4.87E-07	9.36E-08	4.41E-08	1.25E-08	0.50	50.25	4.49E-01	—	N.A.
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	4	4.87E-07	4.59E-08	4.41E-08	1.25E-08	0.50	50.25	1.23E+00	—	N.A.
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μmろ過	1	4.87E-07	1.05E-07	4.41E-08	7.98E-09	0.50	50.25	3.59E-01	3.28E-01 ± 7.26E-02	N.A.
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μmろ過	1	4.87E-07	1.23E-07	4.31E-08	7.98E-09	0.50	50.25	2.88E-01		N.A.
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μmろ過	1	4.87E-07	1.1E-07	4.51E-08	7.98E-09	0.50	50.25	3.37E-01		N.A.
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μmろ過	2	4.87E-07	7.08E-08	4.41E-08	7.98E-09	0.50	50.25	6.09E-01	—	N.A.
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μmろ過	4	4.87E-07	3.54E-08	4.41E-08	7.98E-09	0.50	50.25	1.52E+00	—	N.A.
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	1	4.87E-07	1.09E-07	4.41E-08	1.07E-08	0.50	50.25	3.55E-01	3.23E-01 ± 6.67E-02	N.A.
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	1	4.87E-07	1.25E-07	4.31E-08	1.07E-08	0.50	50.25	2.88E-01		N.A.
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	1	4.87E-07	1.15E-07	4.51E-08	1.07E-08	0.50	50.25	3.27E-01		N.A.
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	2	4.87E-07	6.11E-08	4.41E-08	1.07E-08	0.50	50.25	7.83E-01	—	N.A.
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	4	4.87E-07	2.75E-08	4.41E-08	1.07E-08	0.50	50.25	2.55E+00	—	N.A.

※ : トレーサ濃度 Ci が BG 以下となり、Kd が算出できない場合には—と記した。

N.A. : 分析未実施

表 3.3.4-5 pH, Eh の測定結果 (花崗閃緑岩)

固相	液相	ろ過方法	試験期間(週)	試験前 pH	試験前 Eh [mV vs SHE]	試験後 pH	試験後 Eh [mV vs SHE]
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	1	9.0	-280	8.3	-240
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	1	9.0	-270	8.3	-239
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	1	9.0	-286	8.3	-248
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	2	9.0	-280	8.5	-227
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	4	9.0	-280	8.3	-122
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μ m ろ過	1	9.0	-280	8.3	-240
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μ m ろ過	1	9.0	-270	8.3	-239
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μ m ろ過	1	9.0	-286	8.3	-248
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μ m ろ過	2	9.0	-280	8.5	-227
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μ m ろ過	4	9.0	-280	8.3	-122
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	1	9.0	-280	8.3	-240
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	1	9.0	-270	8.3	-239
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	1	9.0	-286	8.3	-248
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	2	9.0	-280	8.5	-227
花崗閃緑岩	蒸留水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	4	9.0	-280	8.3	-122
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	1	8.9	-246	8.6	-190
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	1	9.0	-230	8.6	-224
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	1	9.1	-235	8.6	-203
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	2	8.9	-246	8.4	-194
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	遠心分離	4	8.9	-246	8.8	-156
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μ m ろ過	1	8.9	-246	8.6	-190
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μ m ろ過	1	9.0	-230	8.6	-224
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μ m ろ過	1	9.1	-235	8.6	-203
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μ m ろ過	2	8.9	-246	8.4	-194
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	0.45 μ m ろ過	4	8.9	-246	8.8	-156
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	1	8.9	-246	8.6	-190
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	1	9.0	-230	8.6	-224
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	1	9.1	-235	8.6	-203
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	2	8.9	-246	8.4	-194
花崗閃緑岩	人工海水-岩石浸出液 (pH9)	限外ろ過	4	8.9	-246	8.8	-156

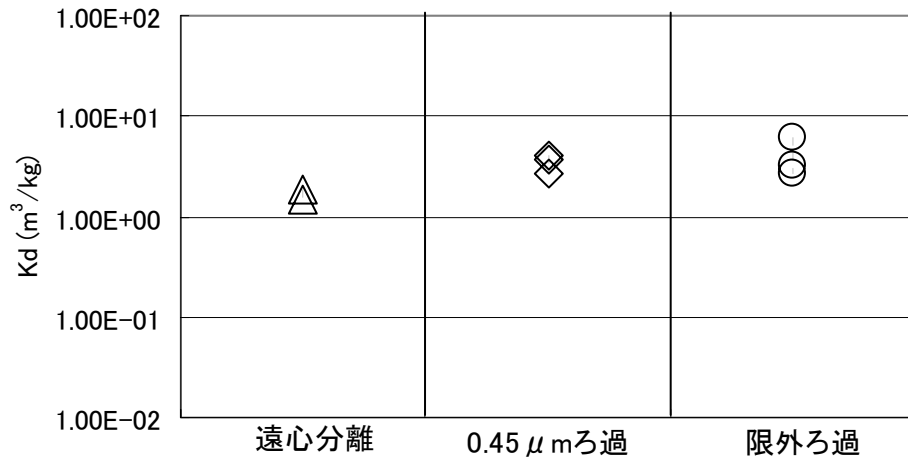


図 3.3.4-5 蒸留水系浸出液条件での花崗閃緑岩に対する Kd

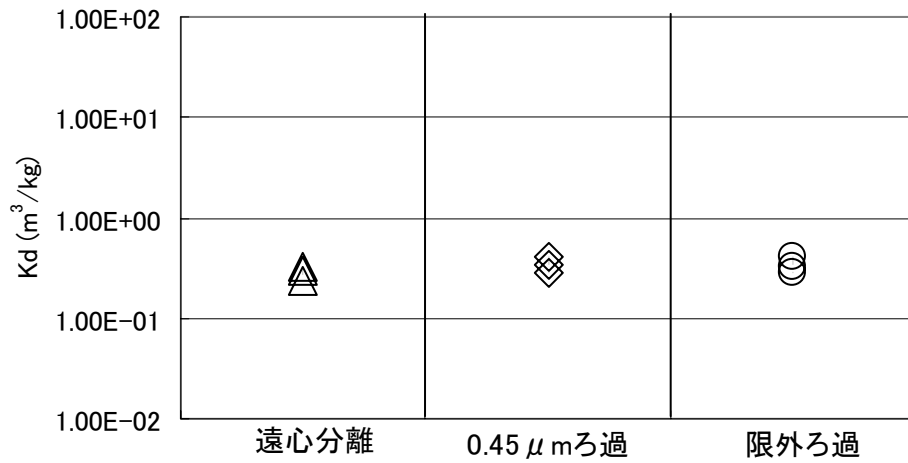


図 3.3.4-6 人工海水系浸出液条件での花崗閃緑岩に対する Kd

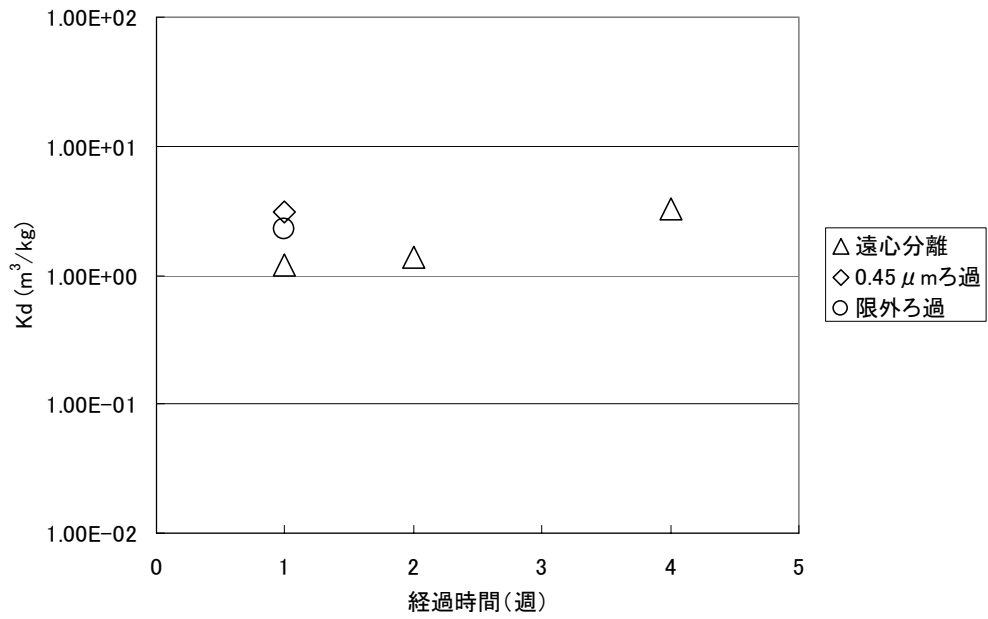


図 3.3.4- 7 Kd の経時変化 (花崗閃緑岩, 蒸留水系浸出液)

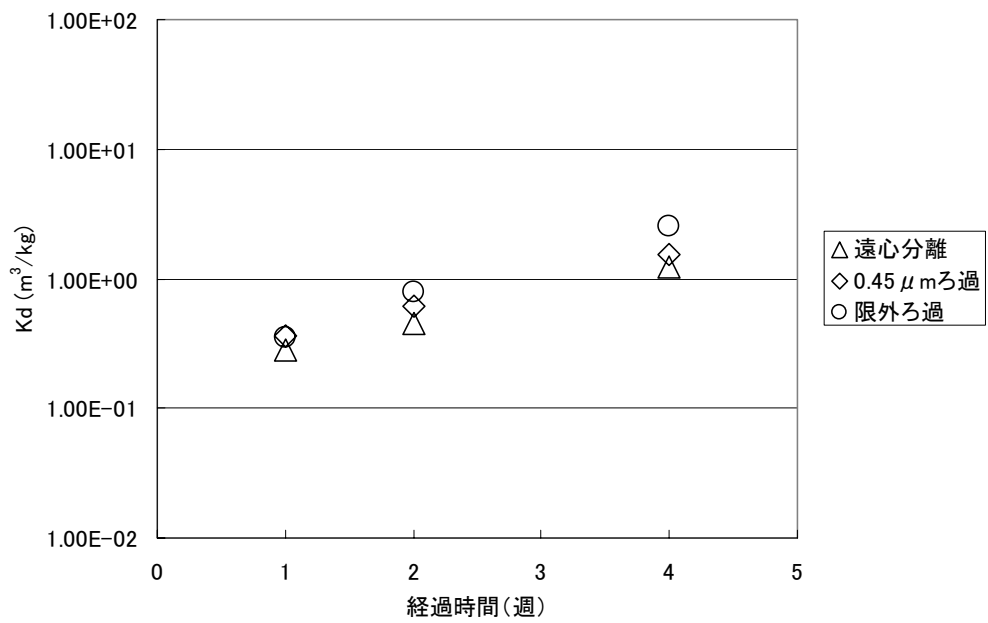


図 3.3.4- 8 Kd の経時変化 (花崗閃緑岩, 人工海水系浸出液)

(3) Sm とアクチニド(III)の Kd の化学的類似性の検討

Sm と同じアクチニド(III)であるアメリシウム (以下, 「Am」 と称す) との Kd における化学的類似性について検討した。Baston et.al. (1998)は, 還元条件, 60°Cで Am の凝灰岩と花崗閃緑岩のバッチ Kd 測定データを報告している。試験は窒素雰囲気グローブボックス (酸素濃度 1ppm 以下) 内で行われ, 還元剤として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ が用いられ, 液相は脱イオン水を用い, 固相の凝灰岩と花崗閃緑岩の粒径はともに $<250\ \mu\text{m}$ 以下で実施した。液固比は, 5 ml/g であり, Am 初期濃度は, 凝灰岩 : $1.0\text{E}-10\ \text{M}$, 花崗閃緑岩 : $1.2\text{E}-10\ \text{M}$ である。Kd の表中の誤差表示 (±) は, 2σ であり, 統計誤差 (繰返し数によるばらつき) のみに基づいている。浸漬期間は, 120 日, 固液分離は, 遠心分離→ $0.45\ \mu\text{m}$ ろ過→10000 MWCO (限外ろ過) をシリーズで実施した。Kd 測定データを表 3.3.4-6 に示す。

表 3.3.4-6 Baston et al.(1998)における Am の凝灰岩と花崗閃緑岩の Kd 測定データ

固相	最終 pH	最終 Eh mV vs.SHE	Kd (m^3/Kg) 遠心分離	Kd (m^3/Kg) 0.45 μm ろ過	Kd (m^3/Kg) 10000 MWCO
凝灰岩	9.2	-390	3.5 ± 0.6	6.8 ± 0.9	23 ± 3
	9.2	-390	3.6 ± 0.6	5.8 ± 3.3	22 ± 3
	(7.0)	(-270)	(0.33 ± 0.05)	(0.37 ± 0.05)	(0.59 ± 0.06)
花崗閃緑岩	9.6	-510	0.15 ± 0.02	3.3 ± 0.5	20 ± 5
	9.6	-520	0.16 ± 0.02	2.7 ± 0.4	62 ± 12
	(8.3)	(-242)	(1.5 ± 0.44)	(3.3 ± 0.76)	(3.85 ± 2.0)

* () の数値は, 今回の Sm の試験データ。

この Am の Kd 値は, 遠心分離 $<0.45\ \mu\text{m}$ ろ過 $<10000\ \text{MWCO}$ (限外ろ過) となっており, 凝灰岩と花崗閃緑岩ともに液相中のコロイドの影響を受けていることを示している。コロイドの影響の度合いが最も小さいと考えられる限外ろ過後の Kd について, Sm と Am を比較すると, Am のほうが有意に高い値をとる。

凝灰岩-蒸留水浸出液に対する Sm の溶存化学形態は, Sm^{3+} と SmOH^{2+} が支配的であるが, Baston et al.(1998)は Am で凝灰岩に対して Kd 取得を行った液性条件では, $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ が 91.5% と支配的であったと計算している。また, 花崗閃緑岩-蒸留水浸出液に対する Sm

の溶存化学形態は、 SmCO_3^+ と Sm(OH)_2^+ が支配的であるが、Baston et al.(1998)はAmで花崗閃緑岩に対してKd取得を行った液性条件では、 Am(OH)_2^+ が96.0%と支配的であったと計算している。これらの化学形態の違いがAmとSmのKd値の相違をもたらした可能性が考えられる。さらに、試験条件の相違として、浸漬期間、液固比、トレーサ初期濃度、岩石の産地、試験温度があり、これらの試験条件がKdに影響を及ぼす可能性についても否定できず、さらに検討する必要があると考えられる。

4 おわりに

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 Sm について、還元条件において人工海水系および蒸留水系でバッチ収着試験を実施した。

固相として凝灰岩および花崗閃緑岩を用い、液相としては、蒸留水または人工海水を固相と反応させた岩石浸出液を使用した。液固比は 100 mL/g、室温、浸漬期間 7 日間、不活性ガス雰囲気、繰返し数を 3 とした。浸漬期間終了後は、遠心分離 (3000 rpm, 30 分)、0.45 μ m ろ過および MWCO 10,000 の限外ろ過をシリーズに実施し固液分離を行い、それぞれの段階毎に元素濃度を測定し収着分配係数を算出した。

バッチ収着試験により、得られた主な成果は以下のとおりである。

- ・ pH 7 に調整した蒸留水系浸出液 (試験前 Eh=-320mV, 試験後 Eh=-270mV) における凝灰岩への Sm の MWCO 10,000 の限外ろ過した Kd は 0.6 m³/kg である。遠心分離後及び 0.45 μ m ろ過後の Kd は液相中のコロイドの影響を受けている可能性がある。
- ・ pH 7 に調整した人工海水系浸出液 (試験前 Eh=-304mV, 試験後 Eh=-265mV) における凝灰岩への Sm の MWCO 10,000 の限外ろ過した Kd は 0.4 m³/kg である。
- ・ pH 9 に調整した蒸留水系浸出液 (試験前 Eh=-279mV, 試験後 Eh=-242mV) における花崗閃緑岩への Sm の 1 週間後の MWCO 10,000 の限外ろ過した Kd は 3.9 m³/kg である。遠心分離後及び 0.45 μ m ろ過後の Kd は液相中のコロイドの影響を受けている可能性がある。また、Kd は 1~4 週間にかけて上昇する傾向が見られた。
- ・ pH 9 に調整した人工海水系浸出液 (試験前 Eh=-237mV, 試験後 Eh=-206mV) における花崗閃緑岩への Sm の 1 週間後の MWCO 10,000 の限外ろ過した Kd は 0.3 m³/kg である。また、Kd は 1~4 週間にかけて上昇する傾向が見られた。

今後は、今回の Sm 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うことが望まれる。また、今後収着試験を実施する時に、液相中のコロイドの影響を受けている可能性があれば、ろ過フィルタ上のコロイドについて、SEM 観察および EPMA 分析を行うことにより、コロイドが存在しているかどうかを同定し、Al の ICP-MS 分析値とコロイドの化学量論係数からコロイド量を算出する方法など、定量的な確認方法についても検討していくことが必要である。

5 謝辞

本研究を遂行するにあたり，三菱マテリアル㈱の山田憲和氏，鈴木林平氏，および岡田賢一氏には，多方面にわたり御助言および御協力を頂きました。ここにあらためて御礼申し上げます。

6 参考文献

G M N Baston, J A Berry, M Brownsword, M M Cowper, A Haworth, D J Ilett, R McCrohon and C J Tweed : “Sorption studies of Radioelements on Geological Materials”, AEA Technology plc, AEAT-3142(Revised) (1998)

伊藤雅和，岡本真由美，柴田雅博，佐々木康雄，壇原 徹，鈴木啓三，渡辺 隆：“ベントナイトの鉱物組成分析”，動燃事業団技術資料，PNC TN8430 93-003（1993）

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)

中澤俊之，岡田賢一，斎藤好彦，陶山忠宏，柴田雅博，笹本 広：“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”，サイクル機構技術資料，JNC TN8400 2004-023 (2005)

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)

澁谷早苗，澁谷朝紀，吉川英樹，油井三和：“低二酸化炭素雰囲気下における水酸化サマリウムの溶解度測定及び加水分解定数の算出”，PNC 技術資料，PNC TN8410 95-204, (1995)

澁谷早苗：“三価ランタニドの溶解度測定”，動燃技報 No.97, P.67～P.75 (1996)

澁谷早苗，油井三和：“核種移行挙動評価のための熱力学データベースの整備とその状況”，動燃技報 No.105, P.57～P.66 (1999)

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)

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

吉田 泰，油井三和：“地球化学計算コードで利用可能な JNC 熱力学データベース”，サイクル機構技術資料，JNC TN8400 2003-005 (2003)

吉田 泰，笹本 広：“OECD/NEA で整備された熱力学データベース利用環境の整備 その 1 - Np および Pu の熱力学データ -”，サイクル機構技術資料，JNC TN8400 2003-027 (2004)

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)

別添

A-1. 解析条件

- ・ 熱力学データベース：Sm に対し Am の値を化学アナログとして用いている (Yui et al, 1999) JNC-TDB に対し、一部内容の修正を行ったもの (吉田, 笹本, 2004) (ファイル名：011213c2.tdb)
- ・ 解析コード： PhreeqC 2.8
- ・ 計算方法：
 - ・ 海水／蒸留水，凝灰岩／花崗閃緑岩，それぞれの条件で pH7，液固比 10， $p_e = -6.7$ の測定値（各元素濃度）を初期条件とする。
 - ・ このとき，電気的中性を確保して測定 pH に合うように，Cl-イオンで調節する。
 - ・ 固相として，アモルファス $\text{Sm}(\text{OH})_3$ ，又は結晶 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ を，10mol/L 設定する。固相として， $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ と， SmHCO_3 を設定。これらは初期濃度 0 で，飽和度指数が 0 を超えた場合には沈殿する。上記の条件で一旦平衡溶液／固相を設定する。
 - ・ 閉鎖系で，上記の状態を設定し，NaOH 又は HCl を用いて，pH5～pH10 に調整し，それぞれの条件における溶解 Sm 濃度を算出する。ここでは，上記の Sm 濃度を，“溶解度”とする。

A-2. 解析結果および本文における解析との比較

データベースには， $\text{Sm}(\text{OH})_3$ のアモルファスと結晶の溶解度が記載されており，試験によって測定された“溶解度”は，pH 7 については結晶の値に近く，pH 9 についてはアモルファスと結晶の中間の値となった。

分配係数測定試験は，測定した“溶解度”よりも低い値で行なっており，pH 7 では結晶での溶解度計算値より低い条件であることが確認された。PH 7 では，アモルファスの溶解度計算値より低く，結晶の溶解度計算値より高い条件であった。

溶解度制限固相としてアモルファス $\text{Sm}(\text{OH})_3$ を仮定した本解析結果について，データベースが異なる本文での結果と比較すると以下のことが言える。

- ・ 凝灰岩－蒸留水浸出液の pH7，凝灰岩－人工海水浸出液の pH7 及び花崗閃緑岩－蒸留水浸出液の pH9 での溶解度は本文の結果よりも約 1 桁程度高くなる。これは，主に両データベースのアモルファス $\text{Sm}(\text{OH})_3$ の溶解度積の差によるものである。
- ・ 花崗閃緑岩－人工海水浸出液の pH9 での溶解度は本文での結果とほぼ同じ値となる。これは，別添における計算では炭酸錯体が顕著に現れないのに対し，本文中の計算では炭酸錯体が溶解度を上昇させているためである。

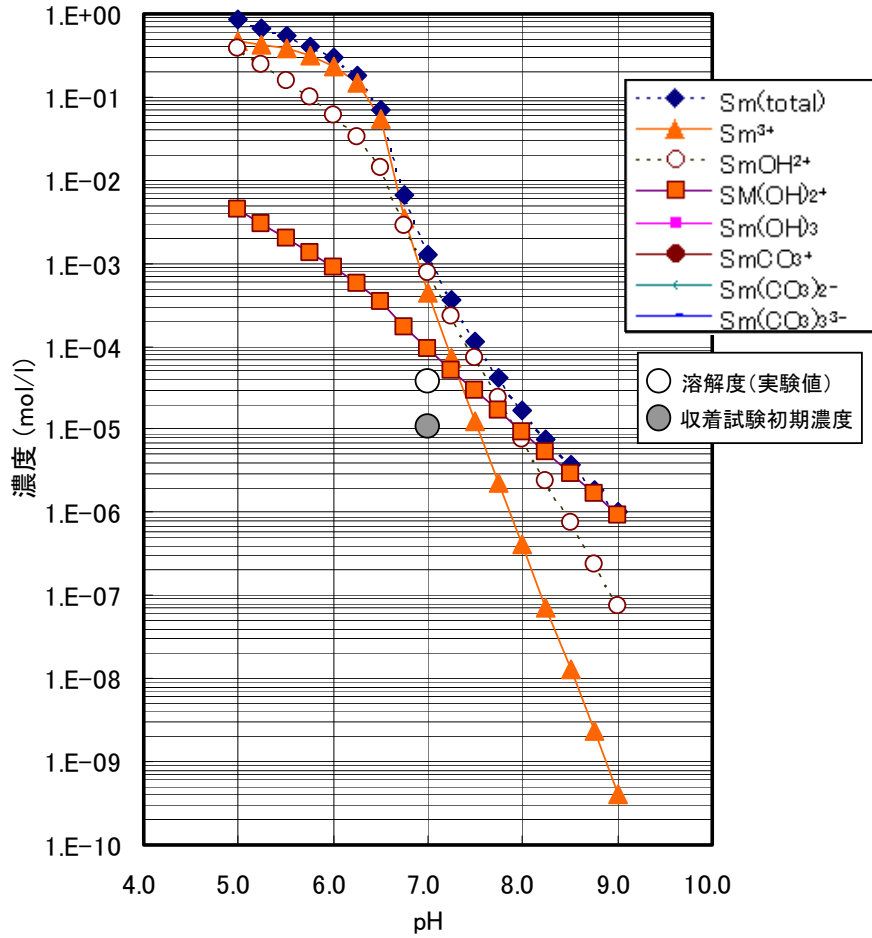


表 A-1 凝灰岩, 蒸留水, アモルファス $\text{Sm}(\text{OH})_3$

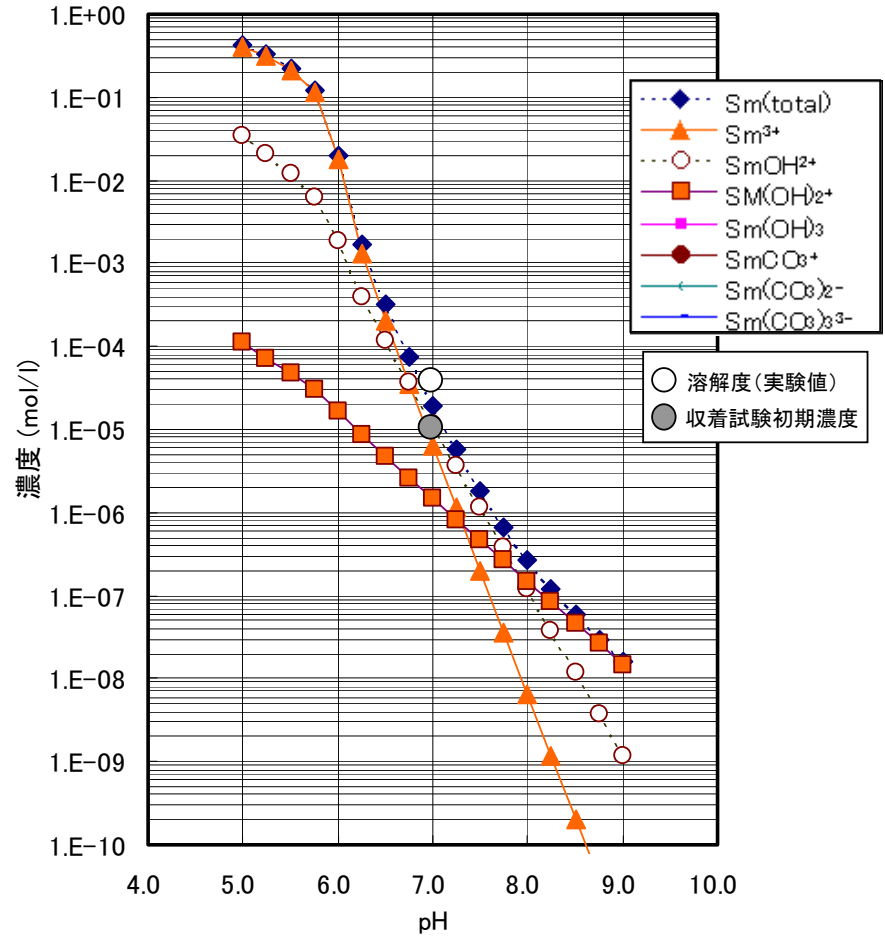


表 A-2 凝灰岩, 蒸留水, 結晶 $\text{Sm}(\text{OH})_3$

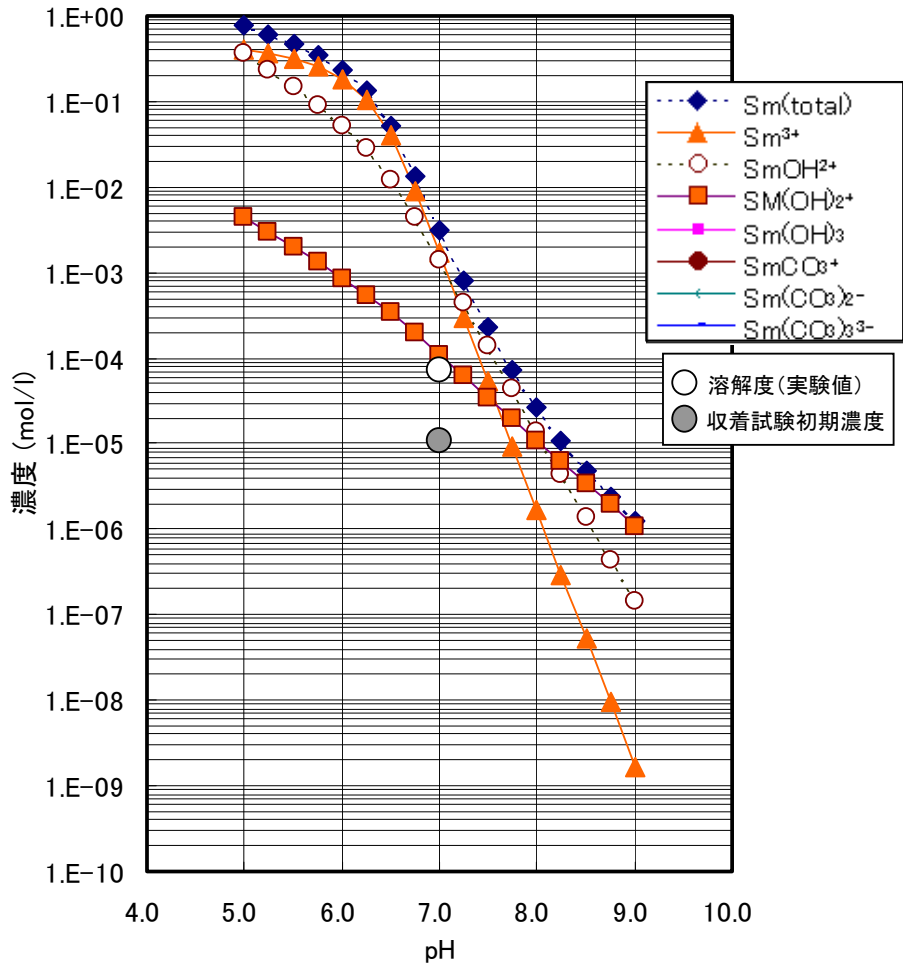


表 A-3 凝灰岩, 海水, アモルファス $\text{Sm}(\text{OH})_3$

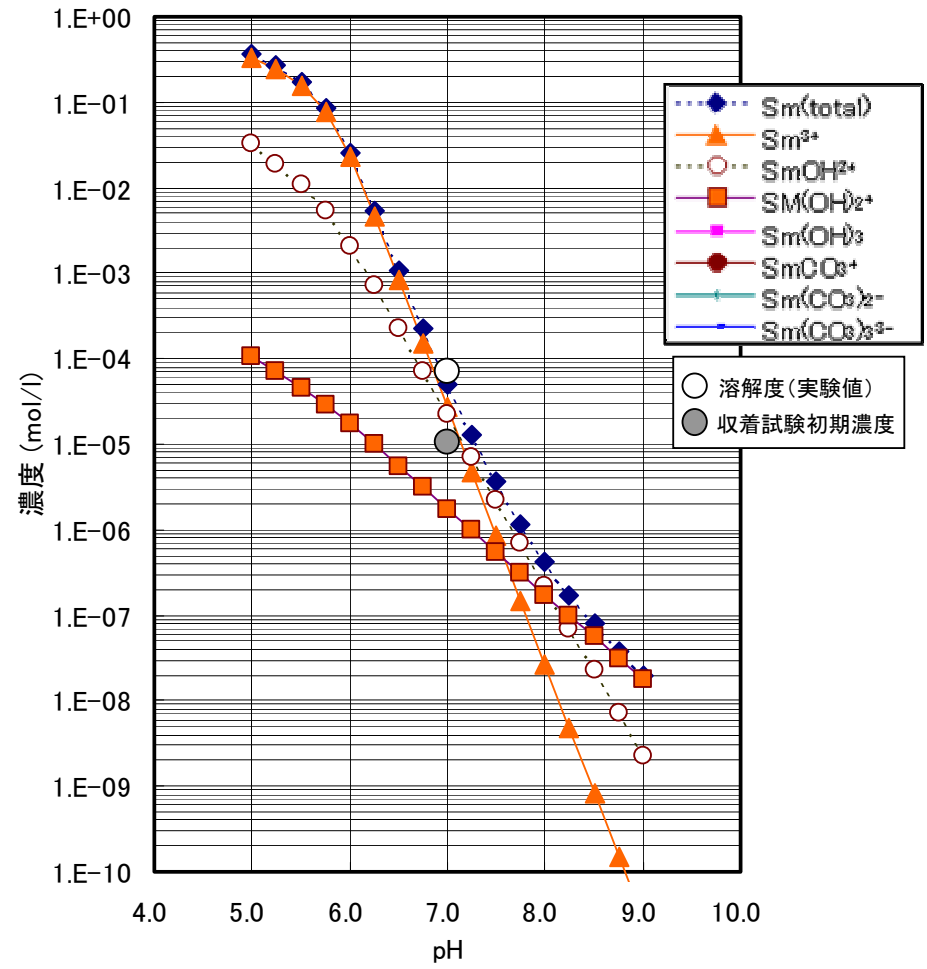


表 A-4 凝灰岩, 海水, 結晶 $\text{Sm}(\text{OH})_3$

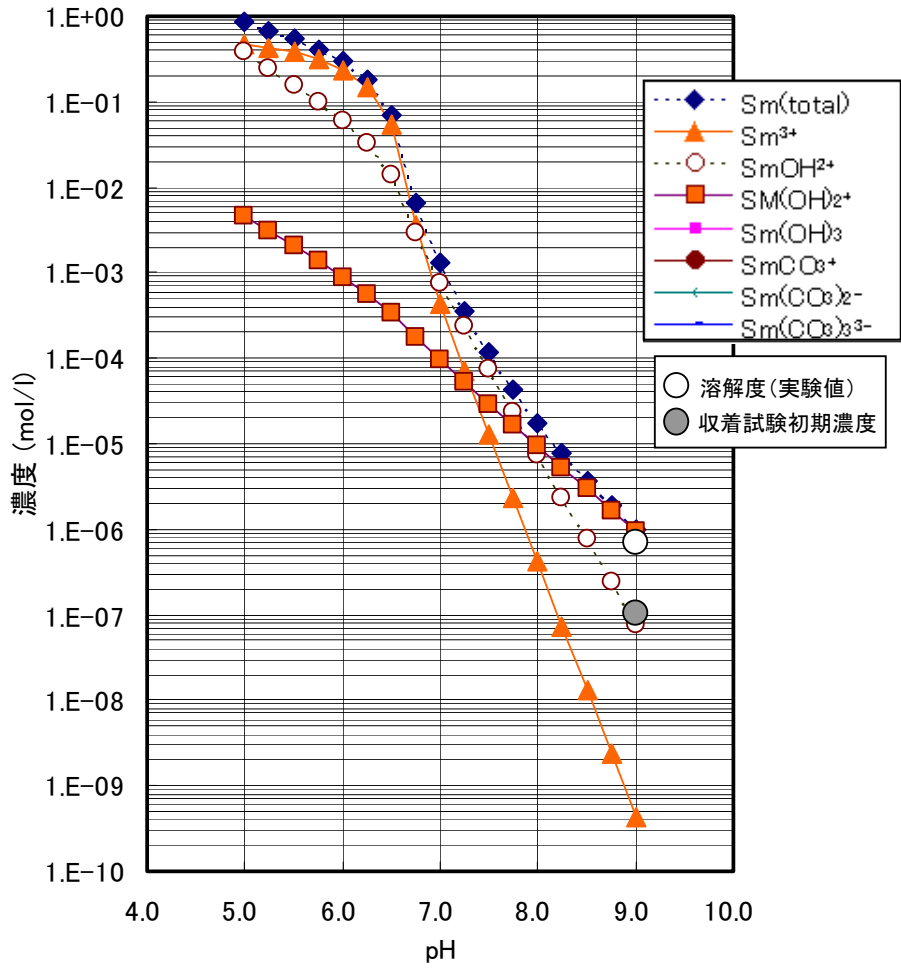


表 A-5 花崗閃緑岩，蒸留水，アモルファス $\text{Sm}(\text{OH})_3$

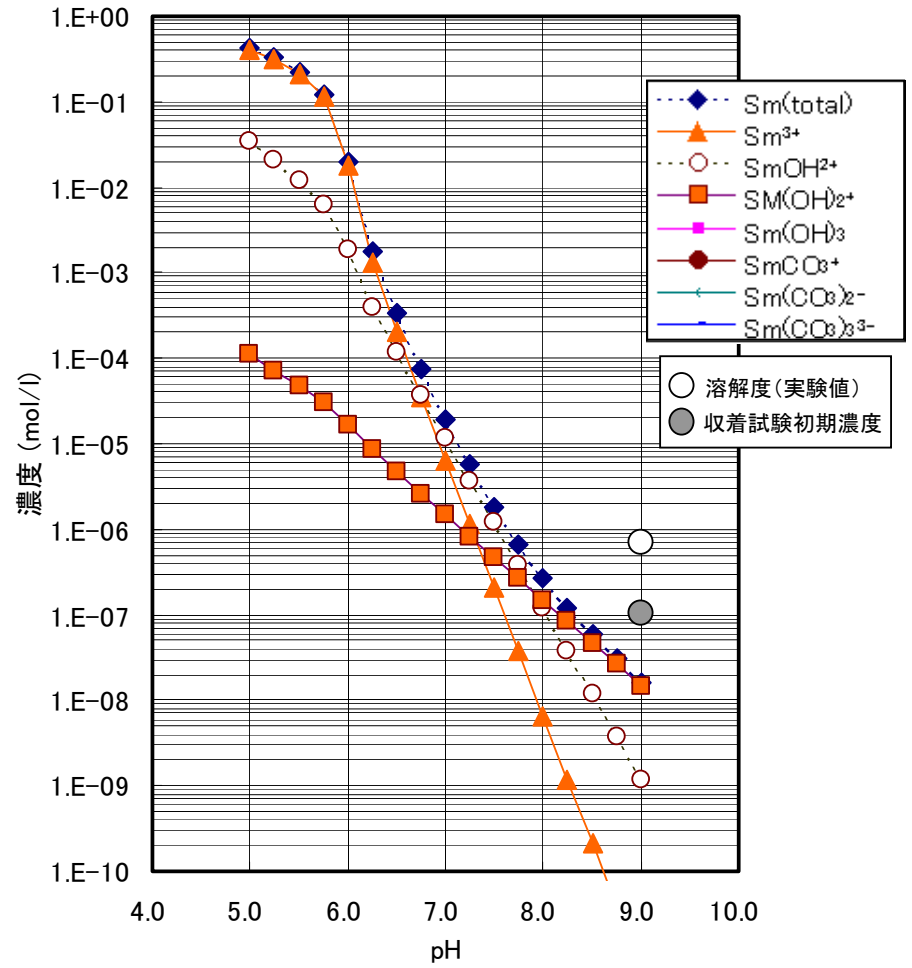


表 A-6 花崗閃緑岩，蒸留水，結晶 $\text{Sm}(\text{OH})_3$

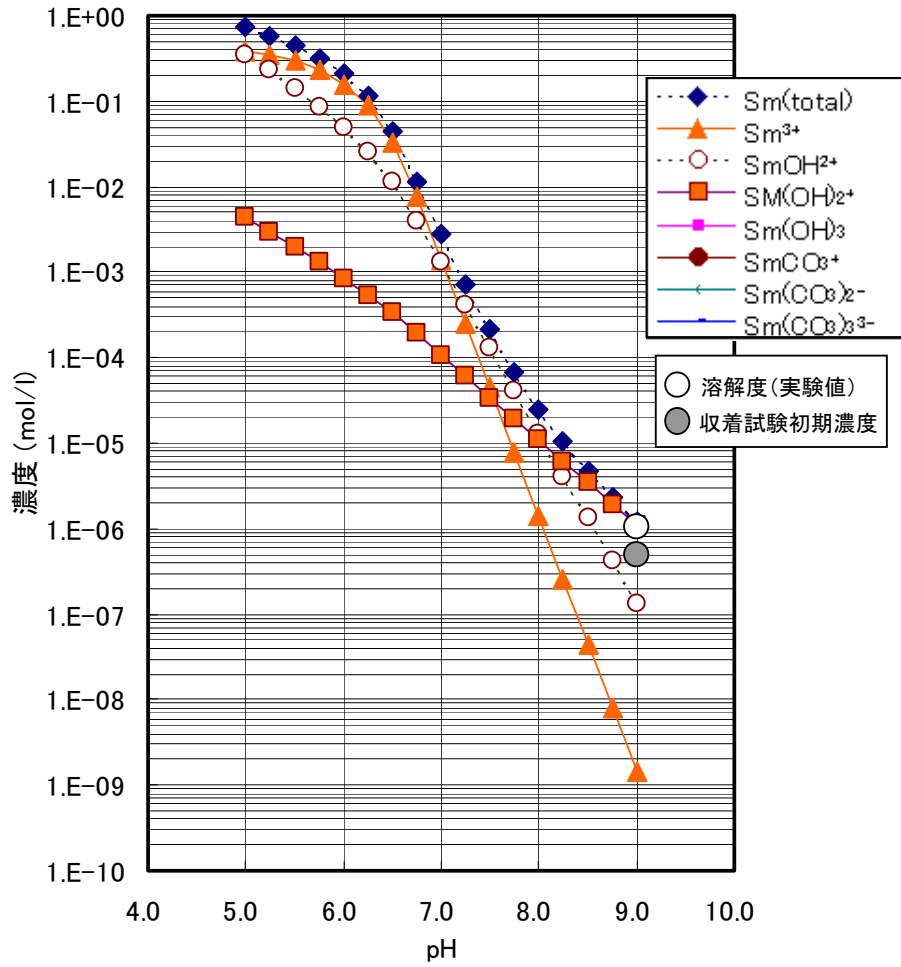


表 A-7 花崗閃緑岩，海水，アモルファス Sm(OH)₃

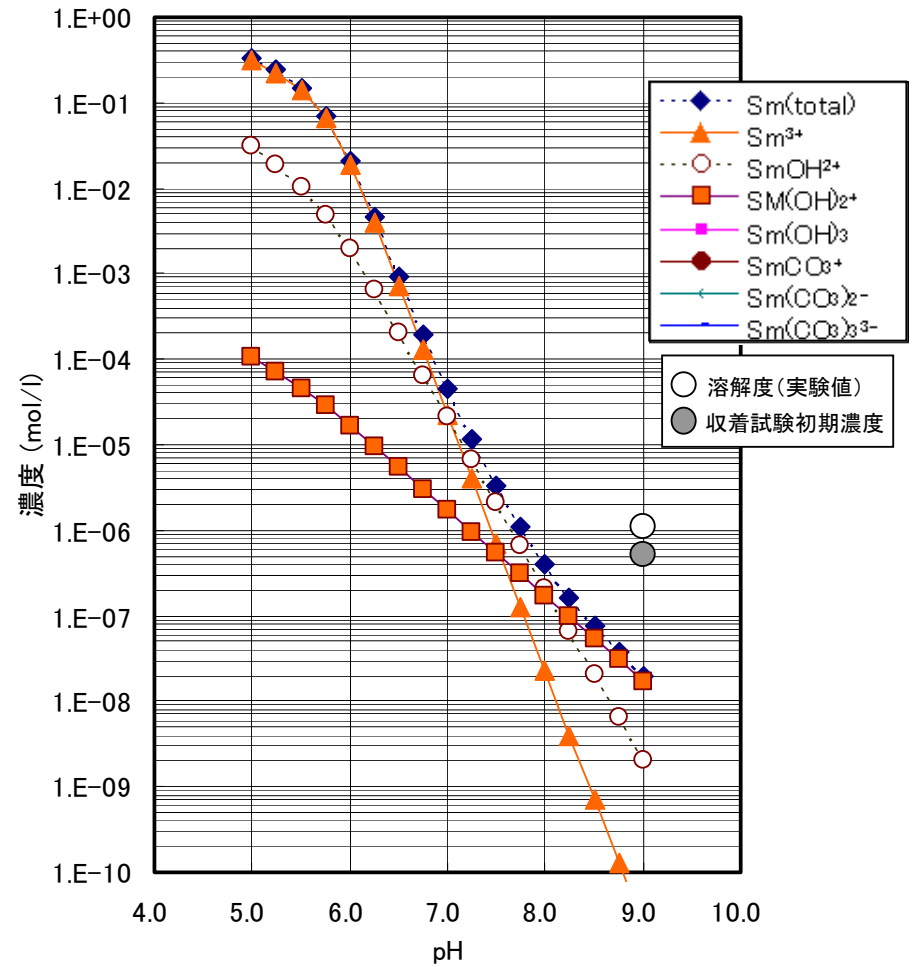


表 A-8 花崗閃緑岩，海水，結晶 Sm(OH)₃