

フミン酸およびベントナイトに由来する有機物の
サマリウム溶解度に及ぼす影響評価
(研究報告)

1999年10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大字村松4-49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquires 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)
1999

フミン酸およびベントナイトに由来する有機物の サマリウム溶解度に及ぼす影響評価 (研究報告)

金持 真理子* 佐藤 治夫**
笹平 朗***

概 要

天然の地下水中に存在する有機酸は、ガラス固化体から漏洩した放射性核種と錯体を形成し溶解度を上昇させることが懸念されている。一方、これまでに報告されている核種と有機物との錯形成は、主に酸性領域で取得されたデータがほとんどであり、処分環境で予測されるような比較的高い pH で測定されたデータは少ない。本研究では、高 pH 領域において、有機物の共存によってサマリウムの溶解度が影響を受けるかどうかを把握するため、市販のフミン酸(アルドリッチ製)あるいはベントナイト起源の水溶性有機物の共存下におけるサマリウムの溶解度変化を実験と熱力学計算を併用して検討した。

その結果、液相中で共存するフミン酸の濃度が高いと見かけ上サマリウムの溶解度も高くなる傾向が認められた。しかし、熱力学計算では炭酸イオンが共存する系では炭酸錯体が支配的の化学種となり、フミン酸の効果は炭酸と比較して小さいことが示された。

また、全有機炭素濃度を指標として、ベントナイト起源の有機物と市販のフミン酸(アルドリッチ製)の効果と比較すると、ベントナイト起源の有機物の方がサマリウム溶解度に与える影響は小さかった。ベントナイト起源の有機物の中には、錯形成の安定度定数の小さい単純な有機物も含まれていたため、フミン酸と比較して効果が小さかったものと考えられる。

更に、主として酸性領域で取得されたデータに基づいて提案されている、既存の有機物錯体モデルとの比較を行った。Kim により提案された、イオンの価数と同数のサイトを1ユニットとして電荷が中和される1対1錯体の形成を前提に、フミン酸による溶解度上昇を試算した。その結果、フミン酸錯体よりも炭酸錯体の方が支配的となり、熱力学計算結果を支持したが、フミン酸の解離度の影響が明確にならず、Loading Capacity によるフミン酸濃度の規格化の有効性を確認できなかった。

サマリウムと有機物との錯体の濃度を測定するため、紫外吸収法の適用を試みた。しかし、フミン酸の強い吸収が錯体の吸収帯と重なっていたため、錯体濃度を評価するに至らなかった。

*現、日本原子力研究所 東海研究所

**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

***株式会社日立製作所 電力電機開発本部

October, 1999

An Estimation of Influence of Humic Acid and Organic Matter Originated from Bentonite on Samarium Solubility

Mariko Kanaji* Haruo Sato**
Akira Sasahira***

Abstract

Organic acids in groundwater are considered to form complexes and increase the solubility of radionuclides released from vitrified waste in a high-level radioactive waste (HLW) repository. To investigate whether the solubility of samarium (Sm) is influenced by organic substances, we measured Sm solubility in the presence of different organic substances and compared those values with results from thermodynamic predictions. Humic acid (Aldrich) is commercially available and soluble organic matter originated from bentonite were used as organic substances in this study.

Consequently, the solubility of Sm showed a tendency to apparently increase with increasing the concentration of humic acid, but in the presence of carbonate, thermodynamic predictions suggested that the dominant species are carbonate complexes and that the effect of organic substances are less than that of carbonate. Based on total organic carbon (TOC), the increase of Sm solubility measured with humic acid (Aldrich) was more significant than that in the case with soluble organic matter originated from bentonite. Since bentonite is presumed to include also simple organic matters of which stability constant for forming complexes is low, the effect of soluble organic matter originated from bentonite on the solubility of Sm is considered to be less effective than that of humic acid (Aldrich).

Experimental values were compared with model prediction, proposed by Kim, based on data measured in a low pH region. Tentatively we calculated the increase in Sm solubility assuming complexation with humic acid. Trial calculations were carried out on the premise that the complexation reaction of metal ion with humic acid is based on neutralization process by 1-1 complexation. In this process, it was assumed that one metal ion coordinates with one unit of complexation sites which number of proton exchange sites is equal to ionic charge. Consequently, Kim's model indicated that carbonate complexes should be dominant rather than humic acid complexes, but the validity of loading capacity (LC) to normalize the concentration of humic acid was not confirmed, because the effect of the degree of dissociation of humic acid was unclear.

Although UV absorption method was tried to measure directly the concentration of Sm-organic complex, it was unsuccessful, because the absorption band of Sm at 497 nm overlapped with that of organic matter.

* Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

** Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center,
Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

*** Power & Industrial Systems Research & Development Division, Hitachi Ltd.

目 次

1. 緒言.....	1
2. 溶液中のフミン酸特性値の測定方法の検討.....	2
2.1 背景.....	2
2.2 実験.....	3
2.2.1 水酸化サマリウムの調製.....	3
2.2.2 フミン酸水溶液の調製.....	4
2.2.3 滴定.....	4
2.2.4 錯体濃度の測定.....	4
2.3 結果.....	4
2.3.1 UV スペクトルによる濃度測定結果.....	4
2.3.2 UV スペクトルによる錯体濃度測定結果.....	5
2.3.3 フミン酸の滴定曲線.....	5
3. 有機物による Sm 溶解度への影響評価.....	6
3.1 背景.....	6
3.2 実験.....	6
3.2.1 水酸化サマリウムの調製.....	6
3.2.2 水酸化炭酸サマリウムの調製.....	6
3.2.3 フミン酸水溶液の調製.....	6
3.2.4 ベントナイト浸漬液の調製.....	6
3.2.5 Sm の溶解度試験.....	7
3.3 結果.....	7
3.3.1 Sm 溶解度に及ぼすフミン酸の影響.....	7
3.3.2 平衡計算値との比較.....	8
3.3.3 ベントナイト起源の有機物による Sm 溶解挙動への影響.....	9
3.3.4 ベントナイト起源の有機物とフミン酸(Ald.)との溶解度上昇効果の比較.....	9
3.3.5 熱力学平衡計算による計算値との比較およびモデルの検討.....	10
4. 結言.....	14
5. 引用文献.....	15
添付資料	
1. 模擬ベントナイト浸漬液中のサマリウム溶解度測定実験	
2. PHREEQE 計算資料	

Tables

Table 1 Concentrations of Sm in humic acid (Ald.) solutions

Table 2 Comparison between measured solubility and calculated value

Table 3 Sm concentrations in the presence of organic matter originated from bentonite

Figures

Fig. 1 Procedure for preparation of $\text{Sm}(\text{OH})_3$

Fig. 2 Identification of Sm precipitation by XRD spectrum

Fig. 3 Procedure for preparation of humic acid solution

Fig. 4 UV spectrum of Sm^{3+} solution

Fig. 5 UV spectrum of humic acid solution

Fig. 6 UV spectrum of Sm-humic acid mixture

Fig. 7 Differential spectrum between humic acid and Sm-humic acid mixture

Fig. 8 Titration curves for humic acid solution

Fig. 9 Procedure for preparation of SmOHCO_3

Fig. 10 Procedure of preparation for bentonite equilibrated solution and separation by ultrafiltration

Fig.11 Procedure for measurement of Sm solubility in humic acid solutions

Fig.12 Identification of equilibrated solids by XRD spectra

Fig.13 Influence of initial concentration of humic acid on Sm solubility

Fig.14 Comparison between measured solubilities and calculated ones for Sm

Fig.15 Identification of equilibrated solids by XRD spectra

Fig.16 Effect of organic substances from bentonite on Sm solubility

Fig.17 Influence of initial TOC on Sm solubility

Fig.18 Comparison between measured solubilities and calculated ones based on Kim's model

Fig.19 Sm species in solution with humic acid (Kim's model)

Fig.20 Sm species in solution without any humic acid

Fig.21 Titration curve and degree of dissociation for humic acid

1 緒言

土壤に含まれる有機物のうち、アルカリに可溶で、酸に溶けない水溶性有機物の総称であるフミン酸は、水に溶解して放射性核種と錯体を形成することが知られている^{1~3)}。これらの有機物は、生命活動の活発な地表付近だけでなく、地下深い場所から採取された地下水からも検出されている⁴⁾。さらに、放射性廃棄物処分場の人工バリアを構成する緩衝材として想定されているベントナイトにも、有機物が含まれており、この有機物のうち、約1%は地下水に溶解して、圧縮ベントナイト中を移行する可能性の有ることが指摘されている⁵⁾。

高レベル放射性廃棄物を深地層に処分する際、放射性核種が生物圏に移行するプロセスとしては、地下水によるシナリオが考えられているが、地下水シナリオを考える上では、微量のフミン酸が地下水中に介在する可能性を否定できない。地下水中にフミン酸が存在すると、フミン酸との錯体形成によって放射性核種の溶解度が上昇し、核種移行のプロセスに影響を与える可能性が考えられる。

一方、放射性核種の移行を考える上では、価数の高いものほど、より強くフミン酸と錯形成するため、一価、二価のイオンより三価の方が顕著な効果が現れると予測される。ランタニド元素の一つであるサマリウム(Sm)は、高レベル放射性廃棄物の地層処分における評価対象重要元素の一つであり、挙動の注目される元素である。Smは二価と三価の原子価状態を取り得るが、通常、三価を取ることが知られている。また、アクチニド元素においても性能評価上重要であり、三価を安定的に取る元素が複数存在する。これらの三価の元素の化学的挙動は類似しており、性能評価の熱力学計算においてもアナログが用いられている。

これらのことを踏まえて本研究では三価のイオンとしてSmを取り上げ、有機物の介在による溶解度等への影響を実験的に検討した。

2 溶液中のフミン酸特性値の測定方法の検討

2.1 背景

フミン酸の分子構造の中で錯形成に寄与するのは、カルボン酸とフェノール性水酸基が解離して負電荷を持った部分であると考えられる。

一般に、金属イオンとフミン酸の錯形成は以下の(1)式のように表される。



ここで、フミン酸の構造や分子量等の特性は様々であり、一定の値を与えることが出来ないことから、金属イオン M^+ との錯体の形態も一義的に決められない。そのため、便宜上フミン酸の官能基部位のうち、錯形成可能であってフリーなものを配位のサイトと考え、 HA^-_{free} と表す。錯体は MHA で表すものとする。上記の反応の平衡定数 β は(2)式で表される。

$$\beta = \frac{[MHA]}{[M^+][HA^-_{\text{free}}]} \quad (2)$$

(2)式より、初期濃度 $[M^+_{\text{init}}]$ の金属を添加した初期当量濃度 $[HA_{\text{init}}]$ のフミン酸溶液中で、錯体を形成した金属の濃度 $[MHA]$ を測定することが出来れば、以下に示す(3)及び(4)式により $[M^+]$ 、 $[HA^-_{\text{free}}]$ を算出し、平衡定数 β を求めることができる。

$$[M^+] = [M^+_{\text{init}}] - [MHA] \quad (3)$$

$$[HA^-_{\text{free}}] = [HA_{\text{init}}] - [MHA] \quad (4)$$

文献に⁶⁾よると、有機物-金属の錯体の濃度評価方法としては、紫外吸収法、LPAS法 (Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy: レーザー誘起音響分光法)、蛍光法、沈殿法、クロマトグラフ法、イオン交換法が知られている。各手法の特徴を次ページの表に示す。

これらの手法のうち、分光学的手法である紫外吸収法、LPAS法、蛍光法は、錯形成によって $f \rightarrow f$ 遷移に由来する吸収帯にシフトが生じることを利用して、液中で錯体を形成している原子とフリーの原子を区別するものである。他の手法と比較して、液中の錯体を選択的に検出できることから、錯体濃度を評価する上で、分光学的な手法

測定法	原理	特徴
分光学的手法 (紫外吸収法、 LPAS 法、 蛍光法)	錯形成に伴って原子の外側にあたる f 軌道の電子分布が影響を受け、f→f 遷移の準位が変化することによって由来する、吸収帯シフトを分光学的に検出する	f→f 遷移に由来する吸収帯にシフトが生じることを利用して、液中の錯体を形成している原子とフリーの原子を区別し、錯生成能を測定することが出来る
沈殿法	固相と平衡にある溶液中の金属イオンの濃度を測定する方法で、限外ろ過により固液を分離し液相中の濃度を測定する	液相中のフリーのイオンと錯体の区別が付かない
クロマトグラフ法 イオン交換法	錯形成したフミン酸とフリーのフミン酸の吸着特性の違いを利用したもの	吸着の選択性が顕著でない

がもっとも有利であると考えられる。

文献⁶⁾には各検出法によって測定した、アメリシウム-フミン酸錯体の安定度定数 β も報告されている。アメリシウム (Am) は Sm と同じ原子価を取り、類似した挙動を示すことから、Sm のアナログとした。測定の結果、同一起源のフミン酸を使って実施した、蛍光法、紫外吸収法の結果には、有意の差が見られなかった。また、紫外吸収法と LPAS 法の結果の差も小さいものであった。以上のことから、本研究における錯体濃度の測定では、特殊な装置を必要としない紫外吸収法で行うこととした。

2.2 実験

2.2.1 水酸化サマリウムの調製

水酸化サマリウム $\text{Sm}(\text{OH})_3$ は、澁谷らの方法に従って調製した⁷⁾。作製手順を Fig.1 に示す。炭酸化合物の混入を防ぐため、操作は全て雰囲気制御グローブボックス内 (95% N_2 +5% H_2) で実施した。

塩化サマリウム SmCl_3 (和光純薬製、特級) 10 g を純水 50 ml に溶解後、2M の NaOH 溶液 50 ml を加え、水酸化サマリウム $\text{Sm}(\text{OH})_3$ を沈殿させた。沈殿の生じた液を 70°C で 24 時間静置して沈殿を熟成し、濾別した。濾別した沈殿は濾紙上で pH9 の NaOH 溶液で洗浄した後、90°C のホットプレート上で 8 時間乾燥した。得られた乾燥沈殿は X 線回折スペクトル (Fig.2) から水酸化サマリウム $\text{Sm}(\text{OH})_3$ であることを確認した。

別途前述の乾燥沈殿 2.0g を精秤し、1M の過塩素酸 HClO_4 に溶解した後、液量 100

mℓとした（以後酸性 Sm^{3+} 原液と記す）。これを 5 mℓ分取し、グローブボックス外へ搬出した後、1000～1200nm の可視紫外吸収スペクトル（以下 UV スペクトルと記す）により濃度を測定した。

用いた NaOH 溶液は、予め水酸化バリウムを添加することにより炭酸バリウムとして炭酸イオンを除去し、沈殿をろ過したものを使用した。一連のろ過操作では、ワットマン 40 号(Retention: Crystalline 級、灰分:0.01%) を濾紙として使用した。

2.2.2 フミン酸水溶液の調製

本実験では、フミン酸の水溶液中に Sm 固相として水酸化サマリウム $\text{Sm}(\text{OH})_3$ を使用する。天然に存在するフミン酸は、採取地等によって原子数比・官能基組成等が一定ではなく、再現性や特性が分かり難い。そこで、市販されているフミン酸の中から、多くの研究例のあるアルドリッチ社製のフミン酸ナトリウムを⁶⁾用いた。フミン酸水溶液の調製手順を Fig.3 に示す。

フミン酸 25g を、0.1M の NaOH 水溶液 500 mℓに溶解し、スターラで 8 時間攪拌した。その後 48 時間静置し、上澄みをデカンテーションにより分離した。更に分離した上澄みを分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルタでろ過し、ろ液をフミン酸水溶液とした（以下、このろ液をフミン酸(Ald.)水溶液と記す）。フミン酸(Ald.)水溶液を 200 倍に希釈した後、UV スペクトルによりフミン酸の初期濃度を測定した。

2.2.3 滴定

2.2.2 で調製したフミン酸(Ald.)水溶液 2 mℓに、1M の NaClO_4 水溶液を添加し、イオン強度を 0.1、0.3、0.5 に調整した。これらの溶液に、同一のイオン強度に調整した塩酸を滴下し、各 pH を測定することにより滴定試験を行った。滴定は各イオン強度につき 2 回づつ実施した。

2.2.4 錯体濃度の測定

2.2.1 で調製した酸性 Sm^{3+} 原液を、所定量ポリエチレン製メスフラスコに測りとり、フミン酸(Ald.)水溶液を加えて脱イオン水で希釈、メスアップして調製した。この時の濃度は Sm ; 2.4meq/ℓ、フミン酸 ; 3.1meq/ℓであった。この後、錯体濃度を UV スペクトルにより測定した。

試料液の UV スペクトルは、日立製作所製 U-3410 型自記分光光度計を用いて測定した。吸光セルは UV 石英ガラス製、光路長 10 mm のものを使用した。

2.3 結果

2.3.1 UV スペクトルによる濃度測定結果

Sm^{3+} 原液の UV スペクトルの測定結果を Fig.4 に示す。スペクトルは 1087nm に吸収極大を持ち、その強度は 0.160 であった。文献より 1087nm の吸収極大における Sm^{3+} のモル吸光係数は $2.00 \ell \cdot (\text{mol}/\text{cm})^{-1}$ である⁸⁾。従って、以下の計算式より Sm^{3+} 原液

の Sm^{3+} 濃度は $0.080\text{mol}/\ell$ と求められた。

$$[\text{Sm}^{3+}] = 0.160 \div 2.00 \ell \cdot (\text{mol}/\text{cm})^{-1} \div 1.0 \text{ cm} = 0.080\text{mol}/\ell$$

次に、ろ液に含まれるフミン酸の量を求めるため、400～1200 nm まで UV スペクトルを測定した。結果を Fig.5 に示す。Kim らによると、有機酸溶液の 500nm における吸光係数は $600 \ell \cdot (\text{eq}/\text{cm})^{-1}$ である⁶⁾。したがって、希釈倍率 200 倍、光路長 1.0cm で得られた吸光度 0.178 のろ液中のフミン酸当量濃度は、以下の計算より $59\text{meq}/\ell$ と求められた。

$$[\text{HA}] = 0.178 \times 200 \div 600 \ell \cdot (\text{eq}/\text{cm})^{-1} \div 1.0 \text{ cm} = 0.059\text{eq}/\ell$$

2.3.2 UV スペクトルによる錯体濃度測定結果

Kim らは Am とフミン酸の系で、Am の UV 吸収帯が錯形成に伴って約 3nm シフトすることを利用し、錯体の濃度を評価した²⁾。同様の手法を Sm とフミン酸の系に適用することを試みた。

Fig.6 に水酸化サマリウム水溶液、および Sm とフミン酸の共存する水溶液の UV スペクトルを示す。フミン酸の共存しない系では、400～500nm、1080nm に Sm に由来する吸収帯を観測することが出来る。しかしながら、フミン酸の共存する場合、フミン酸の吸収強度が強いため、そのままでは Sm の吸収帯を判別することはできない。

錯形成の検出に用いられる $f \rightarrow f$ 遷移に由来する吸収帯は、Sm の場合 497nm である⁹⁾。Sm-フミン酸混合液とフミン酸水溶液の差スペクトルに対応する 500nm 付近の部分を拡大したものを Fig.7 に示すが、497nm の吸収極大を検出できない。該当する波長での Sm の吸収強度は $0.0025 (0.012\text{eq}/\ell)$ であるのに対し、フミン酸の吸収強度は $2.5 (0.031\text{eq}/\ell)$ である。Sm に対するフミン酸の吸収強度は、当量あたりに換算すると 400 倍である。従って、フミン酸の共存する系では、フミン酸に由来する強い吸収が重なるため、Sm との錯体の吸収強度を分別評価することは困難である。

Kim らは Am とフミン酸の共存系で、吸収帯シフトの検出に成功している²⁾。これは、Am のモル吸光係数が Sm の 100 倍と大きいこと、及び錯体の吸収極大が 505nm にあり、フミン酸に由来する吸収の影響が小さいことによるものである。

2.3.3 フミン酸の滴定曲線

本実験で使用したフミン酸は、アルドリッチ製の市販品を未精製のまま使用したため、フルボ酸や金属イオン等が共存している。錯形成に際しては、フミン酸官能基(カルボン酸、フェノール性水酸基)の解離挙動によって、配位子となるサイトの数が増減する。そのため、これらの不純物の解離挙動に及ぼす影響を滴定曲線から検討した。

フミン酸(Ald.)の滴定曲線を Fig.8 に示す。既存の文献³⁾においても報告されているように、フミン酸は特定の pH で中和点を持たず、滴定を行った pH3～10 の範囲で緩やかな変化を示した。

3 有機物による Sm 溶解度への影響評価

3.1 背景

フミン酸と三価のランタニドの錯形成反応については、アルドリッチ製あるいは Gorleben 産のフミン酸と Am に対して、安定度定数 β で 6 ないし 7 という値が報告されている^{1,2,6,10}。ただし、これらのデータは pH4.65~6.0 の範囲で測定されたものであり、通常の地下水がとる中性からアルカリ性での挙動に関しては報告されていない。

一方、人工バリア中の核種移行評価に使用されている溶解度は、有機物の影響のない、純水系で取得された熱力学データに基づいている¹¹。したがって、有機物共存系で溶解度試験を実施し、溶解度へ及ぼす影響を確認する必要がある。

本章では、天然有機物の代替品として市販のフミン酸及び、圧縮ベントナイト起源の有機物を用い、アルカリ性で、これらの有機物の Sm の溶解度への影響を検討した結果について報告する。

3.2 実験

Sm の溶解挙動に対するフミン酸の影響を把握するため、以下の実験を行った。

- 1) 濃度の異なるフミン酸(Ald.)水溶液に水酸化サマリウムを添加し、フミン酸濃度をパラメータとした溶解度試験。
- 2) ベントナイト浸漬液に水酸化炭酸サマリウムを添加した場合の溶解度試験。

3.2.1 水酸化サマリウムの調製

水酸化サマリウムは、2.2.1 水酸化サマリウムの調製で述べた方法と同様に調製した。

3.2.2 水酸化炭酸サマリウムの調製

水酸化炭酸サマリウム $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ は、Christensen¹²⁾ および澁谷ら¹³⁾ の方法に従って調製した。Fig. 9 に調製手順を示す。

0.15mol/l の $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 15 ml を 50 ml ビーカーに注入し、スパーテルで液を攪拌しながら、0.1mol/l の炭酸水素ナトリウム溶液を滴下して、沈殿を生成させた。沈殿を熟成させるため、ホットプレート上で 30 分間液を静かに沸騰させた。沈殿熟成の後、5 B の濾紙で沈殿をろ別し、蒸留水で洗浄後、デシケータ内で減圧乾燥（圧力: 15mmHg）させた。

3.2.3 フミン酸水溶液の調製

フミン酸水溶液は、2.2.2 フミン酸水溶液の調製で述べた方法と同様に調製した。

3.2.4 ベントナイト浸漬液の調製

Fig.10 にベントナイト浸漬液の調製方法の手順を示す。ベントナイトは山形県月布

産のもの(クニゲル VI®, クニミネ工業(株))を使用した。

ポリエチレン容器にベントナイト 50g と蒸留水 500 ml を入れ、雰囲気制御下で 15 分間振盪することにより十分に混合した。さらに、これを雰囲気制御下で 72 日間静置した。

静置後、得られたベントナイト浸漬液全量を固液分離した。まず、遠心分離(3000rpm、30min)により固形物を除去し、さらに分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルタでろ過し、得られたろ液をベントナイト浸漬液として Sm 溶解度試験に供した。

3.2.5 Sm の溶解度試験

Fig.11 にフミン酸(Ald.)存在下での $\text{Sm}(\text{OH})_3$ の溶解度試験手順を示す。X 線回折による固相の同定と、液相の TOC (Total Organic Carbon : 全有機炭素) および Sm 濃度測定を除く全ての作業は、雰囲気制御グローブボックス内(95% N_2 +5% H_2)で行った。

フミン酸 (Ald.)水溶液を 0.62meq/l、0.23meq/l、0.070 meq/l となるように蒸留水で希釈し、過塩素酸を加えてイオン強度を 0.1 とした。次に、pH を HCl と pH12 の NaOH 水溶液で、9.0 に調整した。この液 100 ml に対し、 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ を 20mg の割合で添加した。 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 添加後、24 時間後に再度 pH を調整した。

上記の Sm-フミン酸混合試料は、40 日ないし 60 日間、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で雰囲気制御グローブボックス内で静置した。所定期間静置後 pH を測定し、分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルタにより固液分離した。液相は Sm 濃度および TOC の測定に供し、固相は X 線回折測定に供した。各条件とも、繰り返し回数を 3 回とした (0.62meq/l のみ 2 回)。

ベントナイト浸漬液を用いた実験については、3.2.4 で調製したベントナイト浸漬液を希釈せずにそのまま使用した。ベントナイト浸漬液の pH を 8.0、9.0、10.01 (10.01 のみ無調整) とし、液量 50 ml に対して $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ を 20mg の割合で添加した。添加して 24 時間後に再度 pH を調整した。40 日経過後、溶液の一部をサンプリングし、分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルタでろ過し、ろ液中の Sm 濃度を測定した。残りの液はさらに静置し、60 日経過後、全量を分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルタで固液分離した後、ろ液の Sm 濃度、TOC 及び無機炭素濃度を測定し、固相は X 線回折に供した。

全ての実験に対して液相中の Sm 濃度測定は、誘導結合プラズマ発光分析装置 (日立製 P5200 型) を用い、TOC 及び無機炭素濃度は、全有機体炭素計 (島津製 T-4000 型) を使用した。また、静置終了後の固相は X 線回折装置 (理学電気製 RAD-A 型) により同定した。

3.3 結果

3.3.1 Sm 溶解度に及ぼすフミン酸の影響

初期フミン酸(Ald.)濃度の異なる水溶液に $\text{Sm}(\text{OH})_3$ を添加し、40 ないし 60 日経過後の液相の分析結果を Table 1 に示す。また、固相の分析結果を Fig.12 に示す。

Table 1 より、フミン酸の初期濃度が高いほど、40 日あるいは 60 日静置後に到達する液相中の Sm 濃度は高くなる傾向が認められる。また、フミン酸の初期濃度が高いほど到達する pH の値が大きく、液中の無機炭素および TOC も高い値を示している。固相は、Fig.12 より 60 日静置後でも変化していなかった。

フミン酸の初期濃度と、60 日静置後の液相中の Sm 濃度の関係をプロットしたものを Fig.13 に示す。見かけ上、フミン酸の初期濃度が高いほど、液相中の Sm 濃度も高いという傾向が認められる。ただし、pH、無機炭素濃度がそれぞれ異なるため、各試料の液相の化学種組成が同じでないことは考慮すべきである。

3.3.2 平衡計算値との比較

フミン酸との共存の影響を評価するため、地球化学計算コード PHREEQE を使い、熱力学的に溶解度を計算し、実測データと比較した。Sm の溶解度を計算するにあたっては、系内にフミン酸等の有機物を設定せず、純水中にイオン強度調整用の過塩素酸ナトリウム濃度と、実測値から求めた無機炭素濃度のみを設定した。実測した Sm の見かけ上の溶解度は、塩濃度の他に共存するフミン酸の影響を受けている。従って、フミン酸の影響を考慮しない計算値とフミン酸影響下に測定した実測値の差が、共存するフミン酸による影響となるはずである。

設定条件を以下に示す(計算の詳細設定：添付資料 2 参照)。

データベース	: PNC-TDB_H9B
溶 液	: 蒸留水に NaClO ₄ を添加してイオン強度 0.1 とする。(計算上 Na ⁺ , Cl ⁻ を 0.1mol/l 添加)
Sm 固相	: Sm(OH) ₃
pH	: 5~10
炭 酸	: 試験は雰囲気制御下で実施した結果に基づく。試験液の分析結果(Table 1)より、液相中の無機炭素濃度を 2.04×10^{-1} mol/l、 1.34×10^{-1} mol/l、 8.38×10^{-2} mol/l とした。気相の CO ₂ 分圧は設定しない密閉系と、開放系(PCO ₂ =10 ⁻⁵ atm)の場合について計算。
溶存有機物	: 設定しない

得られた結果を Table 2 に示す。また、Fig.14 に実測した Sm 溶解度と計算値のプロットを示す。計算から得られた Sm 溶解度は、実測値と比較して、pH8.2 付近ではよく一致しているものの、この pH 以下の条件では高めの値を示している。計算結果より、液中では炭酸錯体の SmCO₃⁺ が支配的であるとが示された。

密閉系で計算を行った場合、得られた計算値は実測結果より一桁程度高い値となった。一方、開放系では、気相から CO₂ の溶解込みがあるので、炭酸錯体の影響を大きく受ける Sm 溶解度は、密閉系より減少し、pH8.2 付近で実測値と同程度の計算結果

となった。しかしながら、pH7.9付近では、計算値の方が一桁程度大きい値となった。

上記のように、フミン酸の影響を考慮せずに計算した結果と、フミン酸の共存下で実測されたSm溶解度との間には、一桁程度の差しか認められない。このことから、フミン酸との錯体形成による溶解度の上昇は、今回測定した様な高濃度の炭酸と共存する系では、支配的とはならないと考えられる。

3.3.3 ベントナイト起源の有機物によるSm溶解挙動への影響

ベントナイト浸漬液に対するSmOHCO₃の溶解度測定結果をTable 3に示す。また、静置期間後のSm固相のXRDをFig.15示す。

固相は、浸漬期間後にも変化していないことが確認された。

40日ないし60日静置後のサマリウム濃度を、模擬浸漬液中で行ったブランク試験の結果と比較したものをFig.16に示す（ブランク試験の詳細については、添付資料1参照）。

図より、全有機炭素で18ppmの有機物を含むベントナイト浸漬液を使用した場合と、有機物が含有されていない模擬浸漬液で測定した場合の双方におけるSm濃度には有意の差が見られない。このことから、ベントナイトから溶出した有機物がSm溶解度を上昇させる効果は小さいと考えられる。

3.3.4 ベントナイト起源の有機物とフミン酸(Ald.)との溶解度上昇効果の比較

3.3.1でも述べたように、フミン酸(Ald.)の初期濃度が高くなるに伴い、見かけのSm溶解度も高くなることがわかったものの、熱力学計算から相対的に濃度の高い炭酸が共存する場合は、フミン酸(Ald.)とSmの錯体が溶液中の支配的な化学種とはならないと考えられた。また、実測結果からベントナイト由来の有機物もSm溶解度を上昇させる効果は小さいと考えられた。

本節では、フミン酸(Ald.)とベントナイト由来の有機物の影響について比較する。

測定に使用したベントナイト浸漬液中のフミン酸濃度は測定されていないことから、かわりに各実験の初期条件に対するTOCと、60日浸漬後の液相に対するSm濃度で比較した。Fig.17に初期TOCとSmの溶解度との関係を示す。ベントナイト浸漬液の場合、フミン酸(Ald.)と比較して同程度のTOCが共存してもSm溶解度は低い結果が得られた。このことから、ベントナイト由来の有機物は、フミン酸(Ald.)と比較して液相のSm濃度を上昇させる効果は少ないことが分かった。

一般にフミン酸の分子量は、数万から数十万（超遠心法、粘度法、蒸気圧降下法、光散乱法、小角X線散乱法による）、フルボ酸については1,000程度の値（蒸気圧降下法による）が報告されている¹⁴⁾。また、カルボキシル基-COOHやフェノール性水酸基-OH等の含酸素官能基が含まれることが知られ、これらが錯形成に寄与すると考えられる。

一方、本実験でのベントナイト浸漬液は、平衡後に固液分離を行ったのみで、分解物等を除去せずに試験に供している。ベントナイトには、有機物として土壌フミン等

が分解した分子量の小さいものや含酸素官能基を持たないものも含まれていることから、ベントナイト浸漬液中には、これら錯形成への寄与の小さいものも溶出し、TOCとして測定されたと考えられる。したがって、ベントナイト浸漬液は、TOCの値が大きくても錯形成に寄与する有機物はフミン酸(Ald.)と比較して少なく、溶解度への影響は小さかったと考えられる。

また Fig.17 より、TOC で 10ppm のフミン酸(Ald.)が共存した場合、フミン酸が共存しない系と比較して見かけの溶解度の上昇は一桁程度である。100m 以上の深度から採取された地下水の TOC が 1~10ppm 程度である¹⁵⁾ ことから、地下水中の全ての有機物がフミン酸(Ald.)と同様に溶解度を上昇させると仮定すれば、最大でも一桁以内の上昇となると考えることができる。

3.3.5 熱力学平衡計算による計算値との比較およびモデルの検討

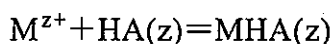
フミン酸と核種の錯形成反応は、Kim¹⁶⁾あるいは Choppin⁴⁾によるモデルが知られている。モデルに基づいて計算した Sm 溶解度と、本実験で得られた Sm 溶解度を比較し、モデルの適用性について検討した。

1) Kim モデルとの比較

フミン酸と核種との錯形成は 2.1 で述べたように、以下の式を考える。



多価の金属イオンとフミン酸が錯形成する場合、Kim らは電荷を中和するために必要な錯形成サイトを一まとめに見なして、反応式および β を下記のように定義している¹⁶⁾。



$$\beta = [MHA(z)] / ([M^{z+}] \cdot [HA(z)])$$

従って、フミン酸と三価の金属イオンが錯体を形成する場合は、(1)及び(2)式は下記のように置き換えられる。



$$\beta_{LC} = \frac{[MHA]}{[M^{3+}] [HA^{3-}]} \quad (2')$$

ここで $[HA^{3-}]$ は、金属イオンによって置換されるフミン酸の濃度、すなわち錯形成に寄与するフミン酸当量濃度を金属の電荷 3 で割った値である。

一方、フミン酸等の有機物は、カルボキシル基とフェノール性水酸基が解離して負電荷を持った部分が錯形成に寄与すると考えられる。単純な化合物の場合、前者は pH4 程度、後者は pH9 程度で解離する。しかし、フミン酸の滴定曲線には、朽山らによって報告されているように、明瞭な中和点や滴定の終点は見られない³⁾。したがって、錯体の生成に寄与するフミン酸の負に帯電したサイトは、投入したフミン酸の量に官能基の解離度を乗じたものと考えることができる。液性が酸性の場合、官能基は余り解離しておらず、錯生成に寄与しない官能基も多いことから、金属イオンの濃度が十分高くてもフミン酸の官能基全てが金属イオンによって置換されるわけではない。Kim らは、フミン酸濃度を金属イオン交換容量 Loading Capacity(LC)を使って規格化することを提唱している。フミン酸濃度を LC によって“金属イオンにより置換されうるフミン酸濃度”に補正すれば、 β はフミン酸の起源による影響を受けないとされている¹⁷⁾。

Ⅲ価の金属イオンを対象とした場合、LC は(5)式で与えられる。

$$LC = \frac{3 \times [M^{3+*}]}{[H^+]} \quad (5)$$

ここで、 $[M^{3+*}]$ は単位量のフミン酸と錯形成する金属イオンの最大量、 $[H^+]$ はプロトン交換容量である。

フミン酸のうち、錯形成に寄与するサイトが十分に少なければ ($[MHA] \ll [HA]$)、 $[HA^{3-}]$ は近似的に(6)式で表される。

$$[HA^{3-}] = \frac{1}{3} \times LC \times [HA] - [MHA] \quad (6)$$

ここで、 $[HA]$ はフミン酸の当量濃度である。

(6)式を(2)式に代入すると(7)式が得られる。

$$\beta_{LC} = \frac{[MHA]}{[M^{3+}] \times \left\{ \frac{1}{3} \times LC \times [HA] - [MHA] \right\}} \quad (7)$$

ただし、LC の値は pH の増加と共に増大し、pH6.5 ないし 7 で 1 に収束するとされている¹⁷⁾ ことから、今回のような中性ないしアルカリ性領域では、 $LC=1$ であり、 β_{LC} と β は等しくなる。(7)式を $[MHA]$ について解き、金属を Sm に書き改めると(8)式が得られる。

$$[\text{SmHA}] = \frac{\beta \times \frac{1}{3} [\text{HA}] \times [\text{Sm}^{3+}]}{\{1 + \beta \times [\text{Sm}^{3+}]\}} \quad (8)$$

(8)式に基づいて β 、フミン酸当量濃度、 Sm^{3+} 濃度から錯体の濃度を算出できる。

Kimらはフミン酸と Am^{3+} の $\log \beta_{\text{LC}}$ を6.1ないし6.5と報告している。 Am^{3+} を Sm^{3+} のアナログとし、 Sm^{3+} の $\log \beta_{\text{LC}}$ を6.5と仮定して計算を行った。熱力学計算コード(PHREEQE)における計算条件を以下に示す(計算の詳細:添付資料2参照)。

データベース : PNC-TDB_H9B

溶 液 : 蒸留水に NaClO_4 を添加してイオン強度0.1とする(計算上 Na^+ , Cl^- を 0.1mol/l 添加)。

Sm 固相 : $\text{Sm}(\text{OH})_3$

初期 pH : 5~10

炭 酸 : 試験は雰囲気制御下で実施。試験液の分析結果より、溶液中の無機炭素濃度は $2.04 \times 10^{-1}\text{mol/l}$ (フミン酸濃度 0.23meq/l)、 $1.34 \times 10^{-1}\text{mol/l}$ (フミン酸濃度 0.07meq/l)、 $8.38 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ (フミン酸は添加せず)とする。気相の CO_2 分圧は設定しない。

フミン酸濃度 : 0.23meq/l 、 0.07meq/l 、 0meq/l

錯形成反応 : $\text{Sm}^{3+} + \text{HA}^{3-} \longrightarrow \text{SmHA} \quad \log \beta = \log \beta_{\text{LC}} = 6.5$

Fig.18に計算結果と実測値の比較を示す。初期有機物濃度の異なる条件では、共存する炭酸濃度も異なることから、それぞれの炭酸濃度の場合について、有機物錯体の形成を考慮しない設定をブランクとした。計算結果は、pHが高くなるに伴い液中のSm濃度が減少した。これは、pHが高いほど液中の $[\text{OH}^-]$ 量が多くなり、水酸化サマリウム $\text{Sm}(\text{OH})_3$ の溶解が進まないからである。また、共存するフミン酸の $\log \beta_{\text{LC}}$ を6.5として計算した結果、フミン酸が共存する方がSm濃度は若干上昇する。ただし、フミン酸の錯形成を考慮して計算した結果(図中実線で示す)と、同じ条件でフミン酸との錯形成を考慮せずに計算した結果(図中破線で示す)の差はほとんどない。また、フミン酸を考慮しない場合と、 0.23meq/l のフミン酸が共存すると仮定して計算した場合の溶存化学種組成をFig.19、20に示す。どちらの場合においても溶液中での支配的化学種は SmCO_3^+ であり、系内にフミン酸が存在することによって上昇する溶解度はわずかなものであることがわかる。したがって、フミン酸濃度 0.23meq/l 、 0.07meq/l 、 0meq/l との計算結果の差は、主に液中に設定した CO_3^{2-} イオンの濃度の差から来る炭酸錯体濃度の違いによるものと考えられる。

実測値と比較すると、フミン酸濃度及び CO_3^{2-} イオン濃度が下がるにしたがって、Sm溶解度は低下する点で実測値と計算値は同じ傾向を持っている。一方、計算値の

方が実測値より一桁ないし二桁値が大きく、計算から予測される pH 依存性は実測値では認められない。

この結果から、Kim のモデルは、フミン酸の影響を小さいとした点では今回の実験データの傾向と合致している。しかし、フミン酸の錯形成は解離度に影響され、LC によって起源の異なるフミン酸の挙動を規格化しようとした点については、確認できなかった。

2)Choppin モデルの検討

次に、Choppin によって提案されたモデルの適用性について検討した。Choppin モデルによれば、フミン酸の錯形成のサイトには二種類あり、金属イオンと 1 対 1 に錯形成するものと、1 個の金属イオンに対し 2 個のサイトが錯形成するものがある。Choppin は β をフミン酸の解離度 α の関数として種々の元素について α と β の関係を求めている。Am に対する β は下記のように表されている⁴⁾。

$$\beta_1 = 10.9 \alpha + 3.5, \quad \beta_2 = 5.3 \alpha + 10.4 \quad (9)$$

Fig.21 に 2.3.3 で行ったフミン酸に対する滴定曲線と、これより求められた解離度 α の pH 依存性を示す。pH7~10 の範囲を直線回帰すると、以下のような pH と解離度の関係が得られる。

$$\alpha = 0.0875 \times \text{pH} + 0.0938 \quad (10)$$

(10)式を(9)式に代入して、 β は pH の関数として(11)式のように表される。

$$\log \beta_1 = 0.919 \times \text{pH} + 4.52, \quad \log \beta_2 = 0.464 \times \text{pH} + 10.9 \quad (11)$$

(11)式に基づいて、各 pH での β を算出することができる。例えば pH9 における $\log \beta_1$ は 12.8、 $\log \beta_2$ は 15.1 と計算される。しかしながら、1 対 1 サイトと 1 対 2 サイトの比について述べられていないため、フミン酸濃度の計算方法が不明であり、 β を定義する反応式に関しても述べられていない。

このことから、Choppin モデルに基づいて溶解度を試算することは困難であった。

4 結言

本研究では、Sm の溶解度に及ぼす有機物の影響を評価した。

有機物の共存による Sm の溶解度に対する影響を把握するため、フミン酸(Ald.)の濃度をパラメータとして Sm の溶解度測定を行った。フミン酸(Ald.)水溶液あるいはベントナイト浸漬液に Sm 固相を添加して最大 60 日間静置し、溶液中の Sm 濃度を測定した。その結果、共存する有機物の初期濃度が高い程、Sm の溶解度も高くなる傾向を示した。得られた結果を、ブランク(模擬ベントナイト間隙水に対する溶解度)および熱力学的に計算した溶解度と比較し、有機物との錯体が溶解度に及ぼす影響について検討した。その結果、熱力学計算結果からは、フミン酸(Ald.)あるいはベントナイト起源の有機物による Sm の溶解度に与える影響は、共存する炭酸と比較して小さく、地下水環境を想定した場合、液相中の支配化学種は炭酸錯体であることが示唆された。また、多くの地下水では、TOC が 1~10ppm 前後とそれ程高くない。このことを考慮すると、地下水中の有機物は有意な溶解度上昇を起こさないと予想される。

Sm-フミン酸錯体の安定度定数 β を、紫外吸収法により吸収帯のシフトから検出することを試みた。しかし、フミン酸の吸収の相対強度が大きく、該当する吸収帯とオーバーラップするため検出することはできなかった。このことから、Sm-フミン酸錯体の安定度定数を直接得ることは困難であることが分かった。

さらに、フミン酸による錯形成モデルの適用性についても検討した。Kim により提案されている、イオンの価数と同数のサイトを 1 ユニットとして電荷が中和される 1 対 1 錯体の形成を前提に、フミン酸による溶解度上昇を計算した。その結果、フミン酸錯体よりも炭酸錯体の方が支配的である点で、前述の熱力学計算結果を支持したが、フミン酸の解離度の影響が明確でないことから、Loading Capacity(LC)によるフミン酸濃度の規格化の有効性については確認できなかった。

5 引用文献

- 1) 菅野卓治：フミン物質の性質と核種移行への影響，放射性廃棄物研究，Vol.1, No.2, pp.131-162 (1995).
- 2) J. I. Kim, D. S. Rhee, and G. Buckau : Complexation of Am(III) with Humic Acids of Different Origin, *Radiochimica Acta*, **52/53**, pp.49-55 (1991).
- 3) 朽山 修：フミン酸の酸解離特性，放射性廃棄物研究，Vol.1, No.2, p187-198 (1995)
- 4) N. Paxeus, B. Allard, U. Olofsson, and M. Bengtsson: Humic Substances in Ground Waters, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX*, edited by L. O. Werme (Maer. Res. Soc. Proc. **50**, Pittsburgh, PA, 1986) pp.525-532.
- 5) 金持真理子、佐藤治夫：“圧縮ベントナイトを通過できるベントナイト起源の可溶性有機炭素の定量” PNC TN8410 98-102 (1998).
- 6) J. I. Kim : CEC PROJECT “MIRAGE” (Second Phase) Geochemistry of Actinides and Fission Products in Natural Aquifer Systems (1990).
- 7) 澁谷早苗：三価ランタニドの溶解度測定，動燃技報，No.97, pp.67-75 (1996).
- 8) 無機応用比色分析編集委員会編：無機応用比色分析，共立，第三巻 p148 (1974).
- 9) 日本化学会編：改訂三版 分析化学便覧（第3刷），丸善株式会社，p65 (1988).
- 10) J. M. Ephraïm : *Sci.Total Environ.*, 108, p261 (1991).
- 11) 油井三和，牧野仁史，芦田敬，梅木博之，石黒勝彦，根山敦史：ガラス固化体からの元素の溶解挙動と人工バリア空隙水中の溶解度評価，PNC TN8410 92-161 (1992).
- 12) A. N. Christensen : Hydrothermal Preparation of Rare Earth Hydroxy-carbonates –The Crystal Structure of NdOHCO₃–, *Acta Chemica Scandinavica* **27** pp.2973-2982 (1973).
- 13) 澁谷早苗，牧野仁史，吉川英樹，油井三和：水酸化炭酸サマリウム (SmOHCO₃) の溶解度測定と加水分解平衡定数の算出，動燃技術資料，TN8410 95-031, p4 (1995).
- 14) F. J. Stevenson : *Humus Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, p328 (1994).
- 15) 長尾誠也：地下水に存在する腐食物質の特徴と TRU 元素との錯体形成能，放射性廃棄物研究，Vol.1, No.2, pp.231-242 (1995).
- 16) J. I. Kim and K. R. Czerwinski : Complexation of Metal Ions with Humic Acid: Metal Ion Charge Neutralization Model, *Radiochimica Acta*, **73**, p5 (1996).
- 17) J. I. Kim, G. Buckau, R. Klenze, D. S. Rhee, and H. Wimmer : Characterization and Complexation of Humic Acid : RCM01090 TU München (1990).

Table 1 Concentrations of Sm in humic acid (Ald.) solutions
(Influence of initial concentration of humic acid)

No.	initial condition				leaching:40days				leaching:60days			
	pH ¹⁾	Sm addition ²⁾	TOC ³⁾	Inorg. C ³⁾	pH	Sm in solution	TOC	Inorg. C	pH	Sm in solution	TOC	Inorg. C
	humic acid:0.23 meq/l											
1	9.00	20.1 [mg]	14.3 [ppm]	0.46 [ppm]	7.95	5.8E-06 [mol/l]	12.9 [ppm]	1.78 [ppm]	8.12	1.1E-06 [mol/l]	12.9 [ppm]	2.18 [ppm]
2	9.00	20.4	14.7	0.43	7.93	6.3E-06	13.7	1.97	8.26	1.1E-06	15.0	2.87
3	9.00	20.1	14.6	0.42	7.93	5.9E-06	13.0	1.56	8.15	1.3E-06	13.8	2.31
	humic acid:0.07 meq/l											
4	9.00	20.3	3.62	0.43	7.58	5.5E-06	3.63	1.39	8.09	3.4E-07	3.82	2.14
5	9.00	20.4	4.09	0.28	7.56	4.8E-06	3.04	0.91	7.88	1.8E-07	3.17	1.54
6	9.00	20.3	3.94	0.25	7.58	4.9E-06	2.77	0.90	7.88	2.3E-07	2.44	0.89
	humic acid:none											
7	9.00	20.1	1.11	0.25	7.47	5.0E-06	1.64	0.56	7.88	1.4E-07	1.95	1.08
8	9.00	20.3	0.84	0.22	7.46	4.7E-06	1.53	0.61	7.86	2.5E-07	2.01	0.92
9	9.00	20.1	0.83	0.21	7.50	4.8E-06	1.54	0.56	7.86	1.3E-07	1.80	1.02
	humic acid:0.62 meq/l											
10	8.48	20.1	-	-	8.98	7.4E-06	-	2.24	8.87	9.6E-06	-	1.02
11	8.47	20.2	-	-	8.93	7.0E-06	-	0.96	8.84	7.6E-06	-	0.84

Note:

- 1) Initial pH of all cases was adjusted to 9 after 24 hours added Sm.
- 2) Sm added as Sm(OH)₃ in all cases
- 3) Samples for TOC and Inorg.C at initial condition were prepared after 24 hours added Sm.

Table 2 Comparison between measured solubility and calculated value

Humic acid [meq/l]	—			0.070			0.23		
Measured									
Sm in liquid [mol/l]	1.4×10^{-7}	2.5×10^{-7}	1.3×10^{-7}	3.4×10^{-7}	1.8×10^{-7}	2.3×10^{-7}	1.1×10^{-6}	1.1×10^{-6}	1.3×10^{-6}
pH	7.88	7.86	7.86	8.09	7.88	7.88	8.12	8.26	8.15
CO ₂ in solution [ppm]	1.08	0.92	1.02	2.14	1.54	0.89	2.18	2.87	2.31
Calculated									
PCO ₂	—		10^{-5} atm	—		10^{-5} atm	—		10^{-5} atm
pH _{final}	9.00		8.65	9.00		8.82	9.00		8.96
Sm in liquid [mol/l]	4.7×10^{-8}		2.6×10^{-7}	7.4×10^{-8}		1.8×10^{-7}	1.2×10^{-7}		1.4×10^{-7}
Sm ³⁺ [mol/l]	2.3×10^{-10}		2.6×10^{-9}	2.3×10^{-10}		8.4×10^{-10}	2.3×10^{-10}		3.1×10^{-10}
SmOH ²⁺ [mol/l]	4.3×10^{-9}		2.1×10^{-8}	4.3×10^{-9}		1.0×10^{-8}	4.3×10^{-9}		5.2×10^{-9}
Sm(OH) ₂ ⁺ [mol/l]	6.4×10^{-15}		1.4×10^{-14}	6.4×10^{-15}		9.9×10^{-15}	6.4×10^{-15}		7.1×10^{-15}
Sm(OH)(aq) [mol/l]	3.1×10^{-9}		3.1×10^{-9}	3.1×10^{-9}		3.1×10^{-9}	3.1×10^{-9}		3.1×10^{-9}
SmCO ₃ ⁺ [mol/l]	3.6×10^{-8}		2.2×10^{-7}	5.8×10^{-8}		1.5×10^{-7}	8.8×10^{-8}		1.1×10^{-7}
Sm(CO ₃) ₂ ⁻ [mol/l]	3.4×10^{-9}		1.2×10^{-8}	8.8×10^{-9}		1.7×10^{-8}	2.0×10^{-8}		2.4×10^{-8}

note:

Initial pH is 9.00 in all measurements and calculations

Ion strength is adjusted to 0.1 by NaClO₄ in all measurements. All solutions in the calculations contain 0.1 mol/l Na⁺ and 0.1 mol/l Cl⁻.

Table 3 Sm concentrations in the presence of organic matter originated from bentonite

No.	initial condition				leaching:40days				leaching:60days			
	pH ¹⁾	Sm addition ²⁾	TO C ³⁾	Inorg. C ³⁾	pH	Sm in solution	TO C	Inorg. C	pH	Sm in solution	TO C	Inorg. C
12	7.98	20.4 [mg]	18 [ppm]	62 [ppm]	9.31	4.7E-08 [mol/l]	17 [ppm]	46 [ppm]	9.27	3.7E-08 [mol/l]	16 [ppm]	43 [ppm]
13	7.99	20.5	18	62	9.24	3.3E-08	18	48	9.21	4.7E-08	16	45
14	8.98	20.2	18	62	9.39	4.0E-08	18	55	9.17	4.3E-08	16	54
15	8.98	20.5	18	62	8.85	4.3E-08	17	60	9.17	5.7E-08	16	54
16	10.01	20.1	18	62	9.96	5.0E-08	18	64	9.89	3.7E-08	17	61
17	10.01	20.3	18	62	9.94	4.0E-08	18	65	9.80	4.0E-08	17	63

Note:

- 1) Initial pH values for all cases were adjusted after 24 hours from Sm addition.
- 2) Sm was added as Sm(OH)CO₃ in all cases
- 3) Samples for TOC and Inorg.C for initial condition were prepared after 24 hours from Sm addition.

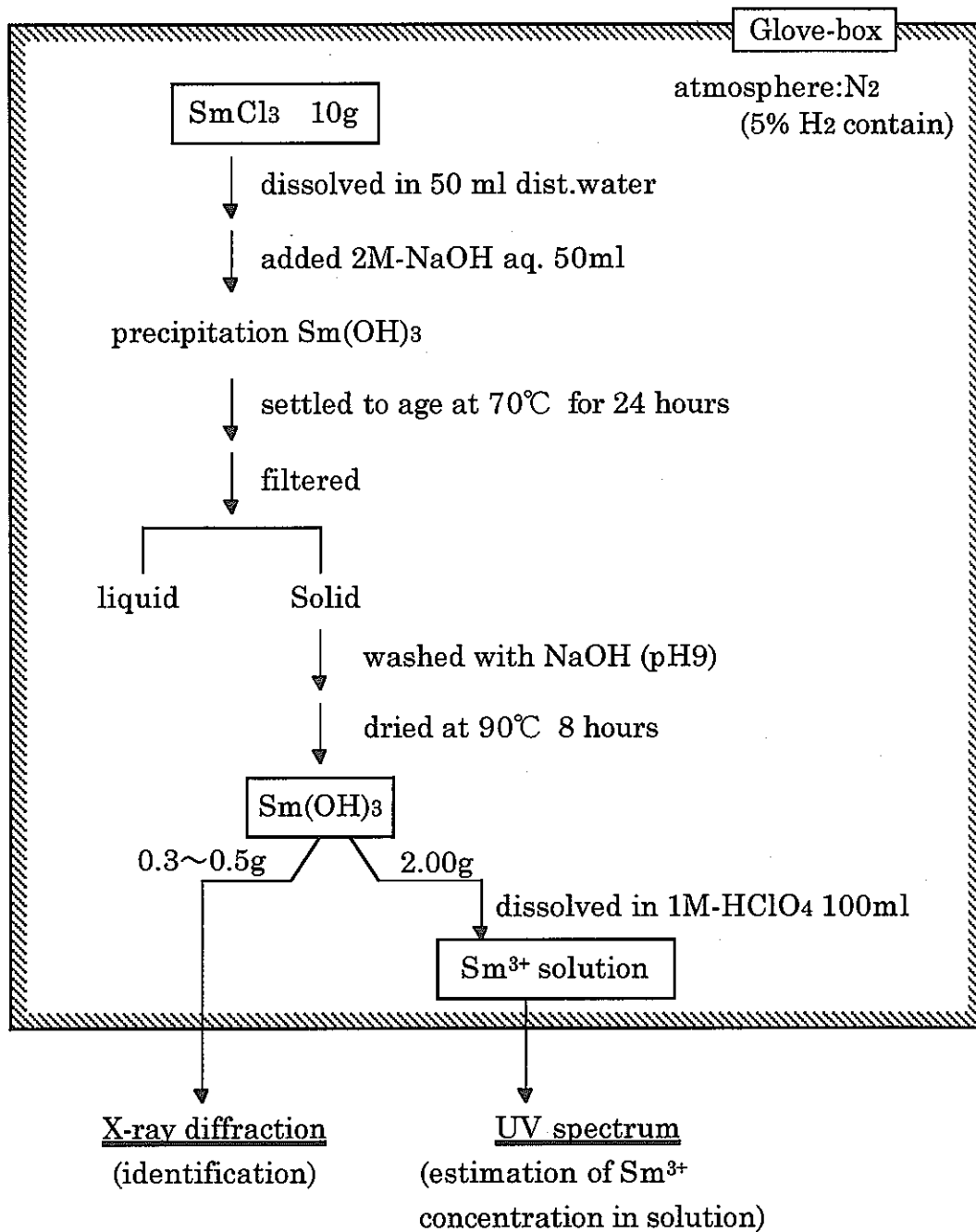


Fig. 1 Procedure for preparation of Sm(OH)₃

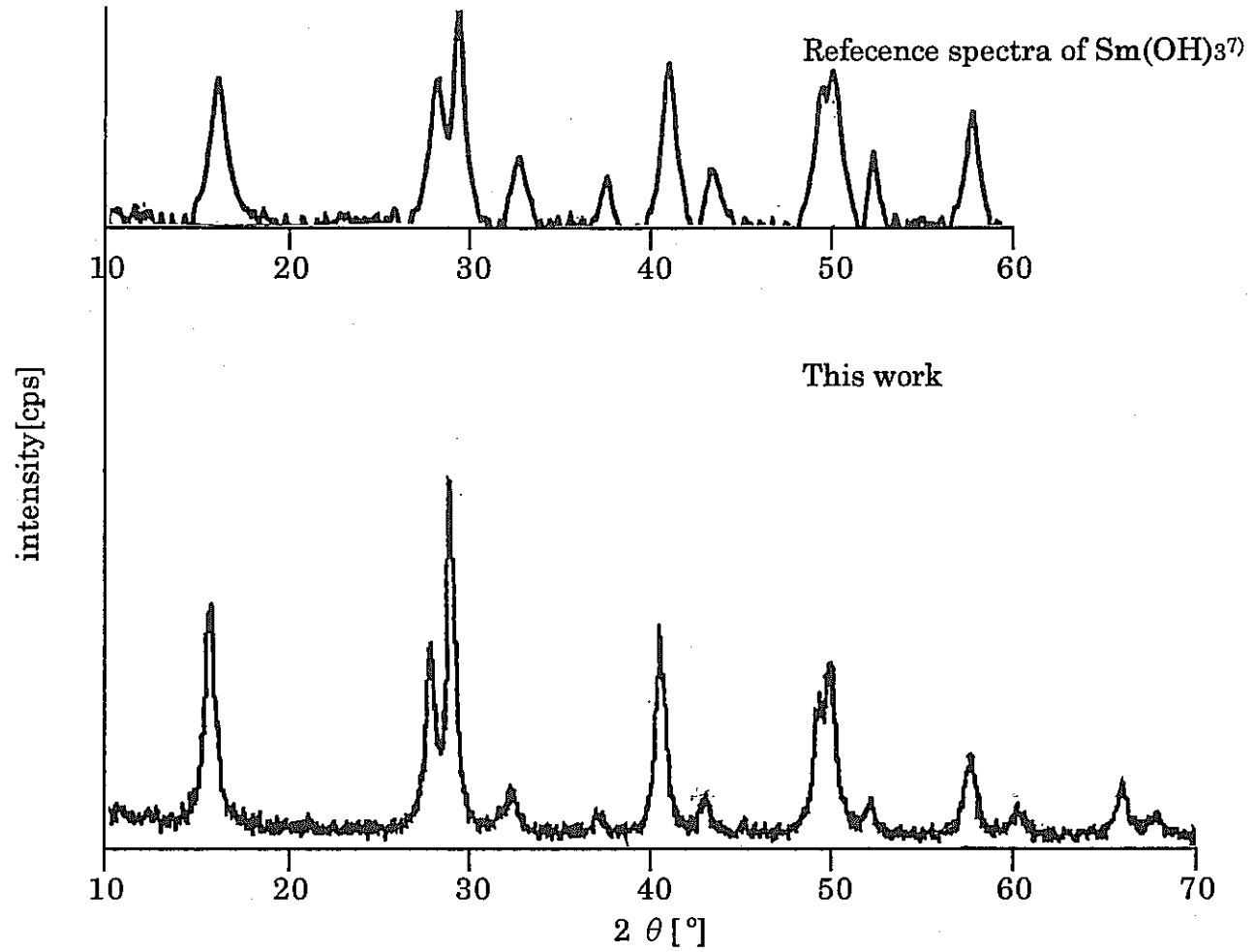


Fig.2 Identification of Sm precipitation by XRD spectrum

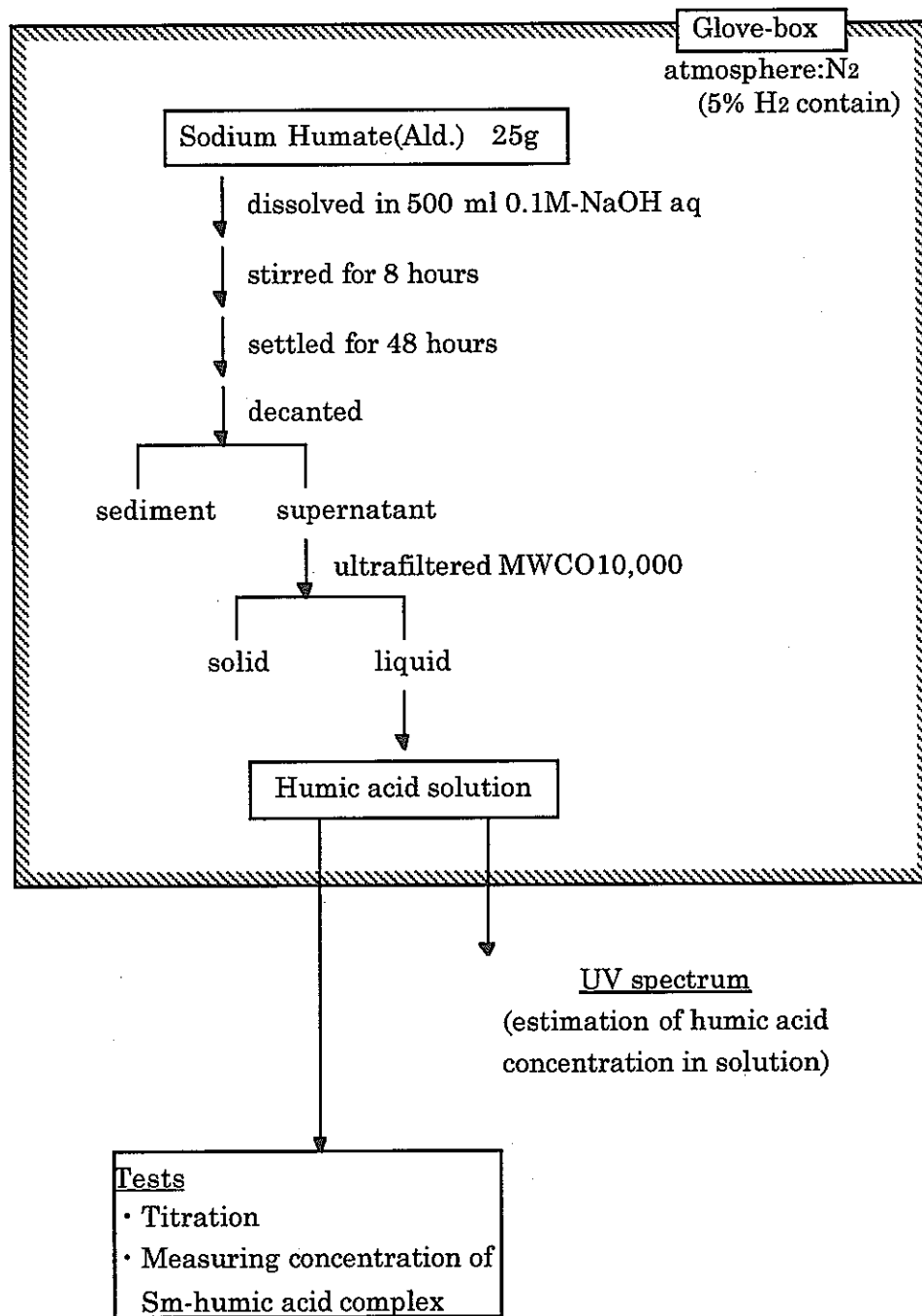


Fig. 3 Procedure for preparation of humic acid solution

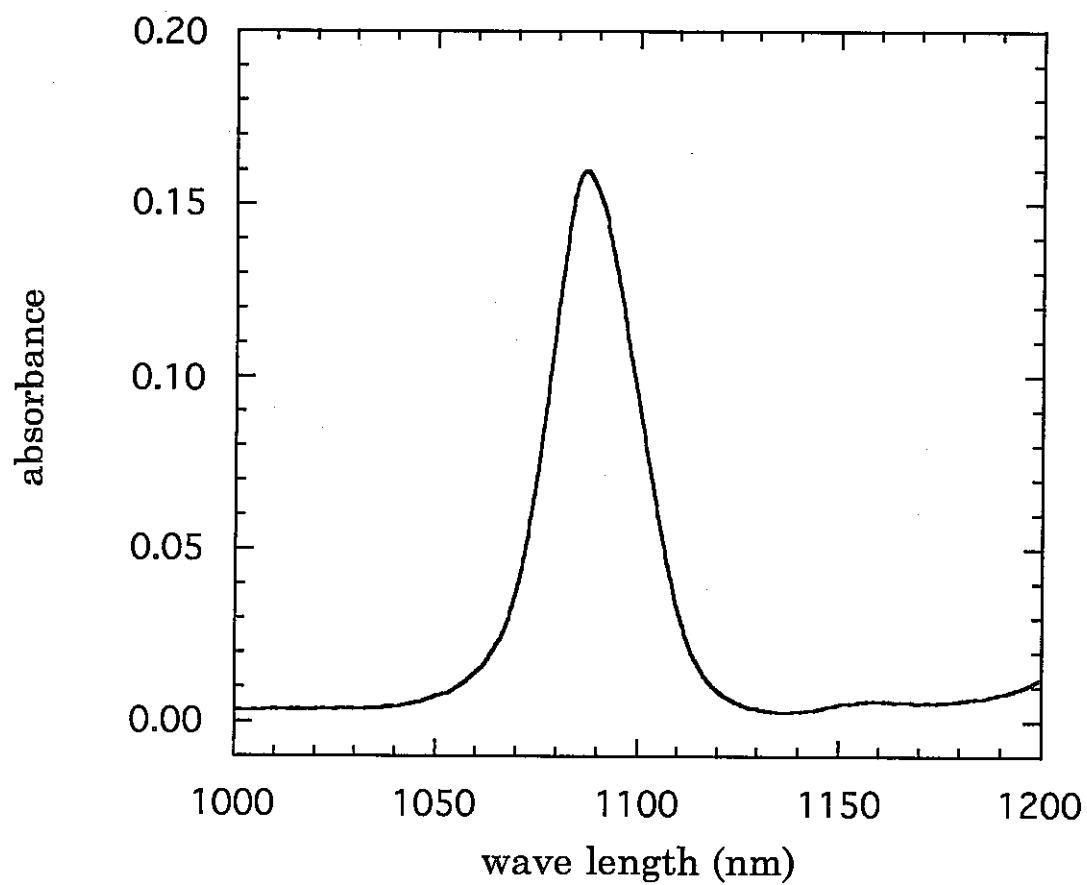


Fig. 4 UV spectrum of Sm³⁺ solution

Note: Sample solution was diluted 1/200

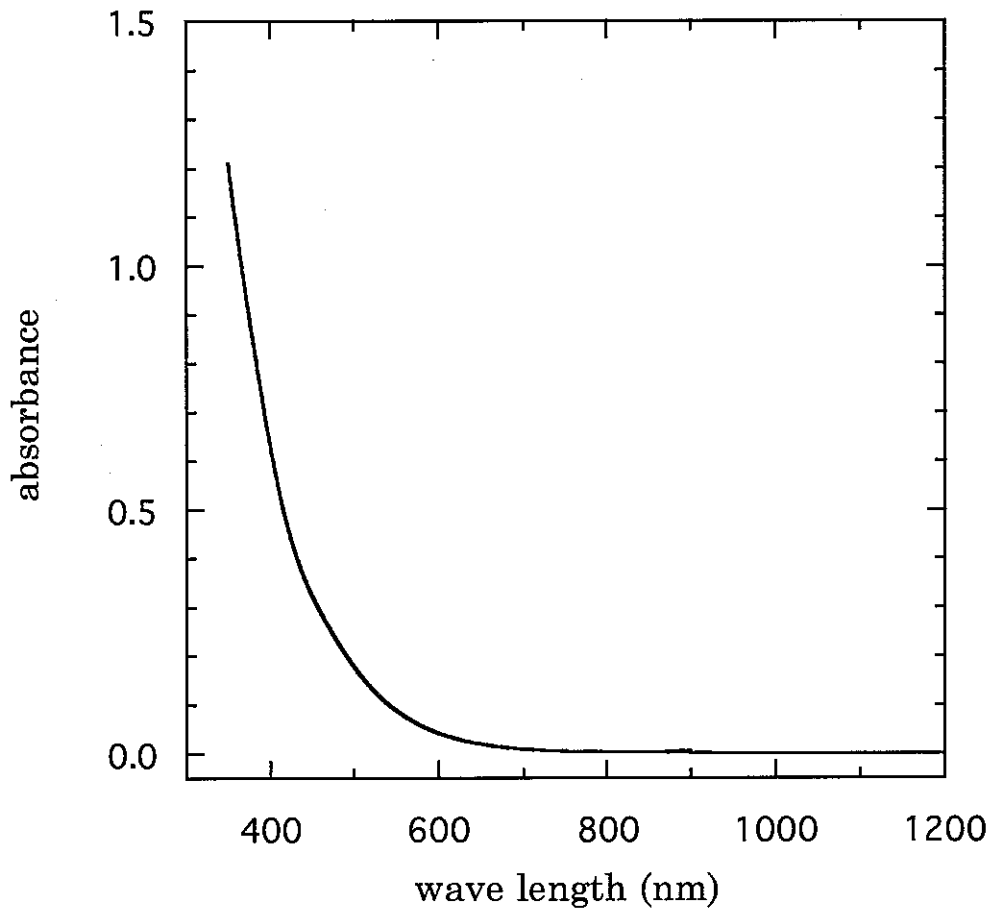


Fig.5 UV spectrum of humic acid solution

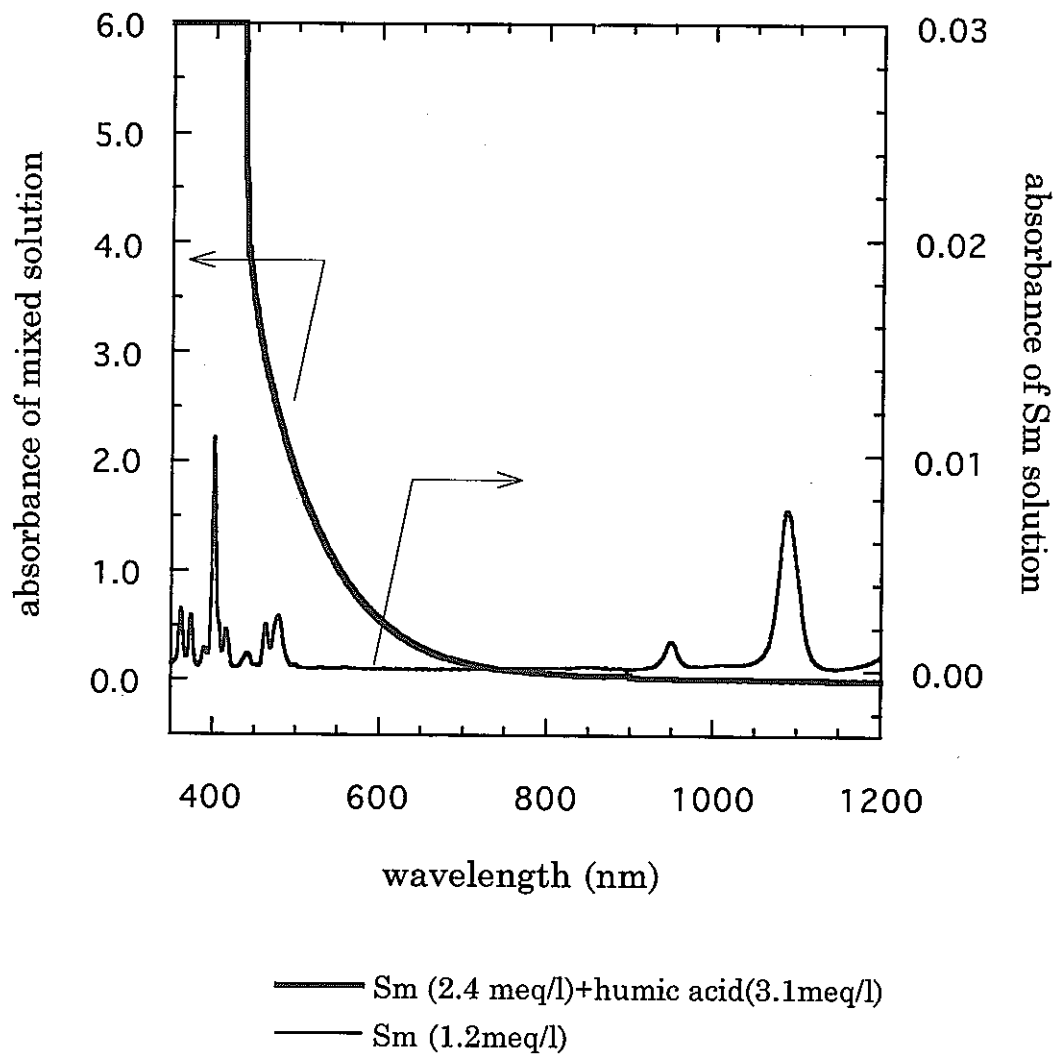


Fig.6 UV spectrum of Sm-humic acid mixture

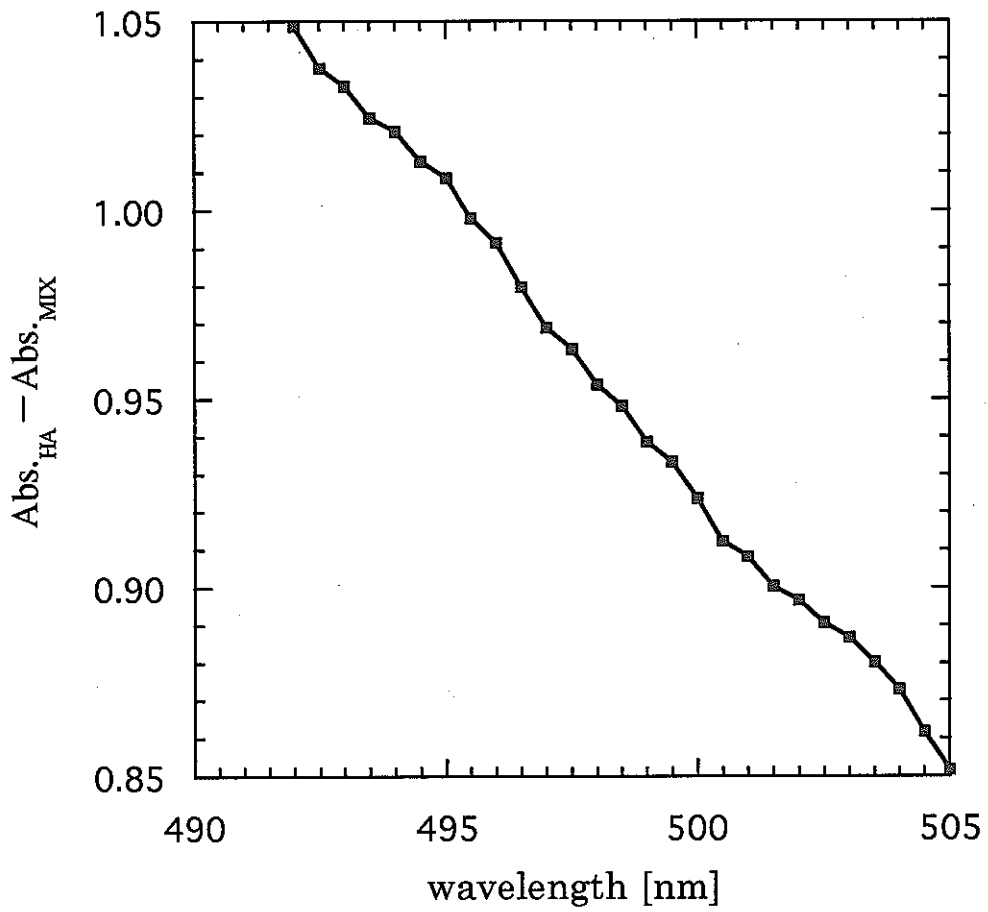


Fig.7 Differential spectrum between humic acid and Sm-humic acid mixture

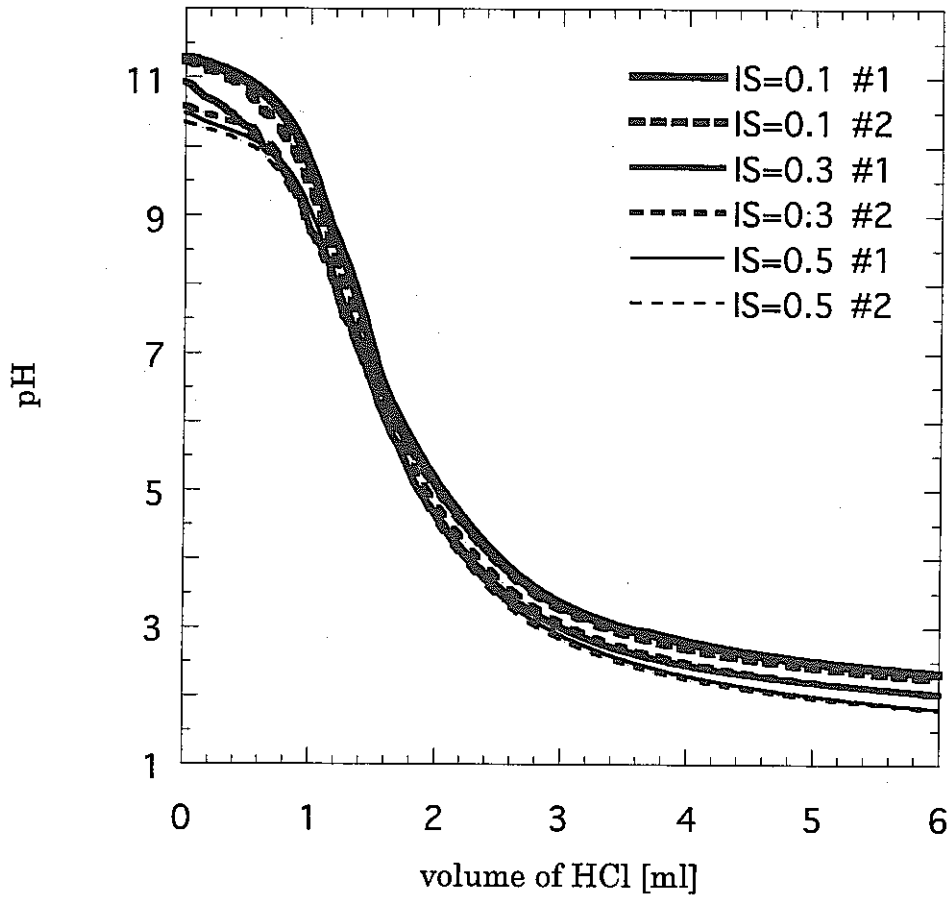


Fig.8 Titration curves of humic acid solution

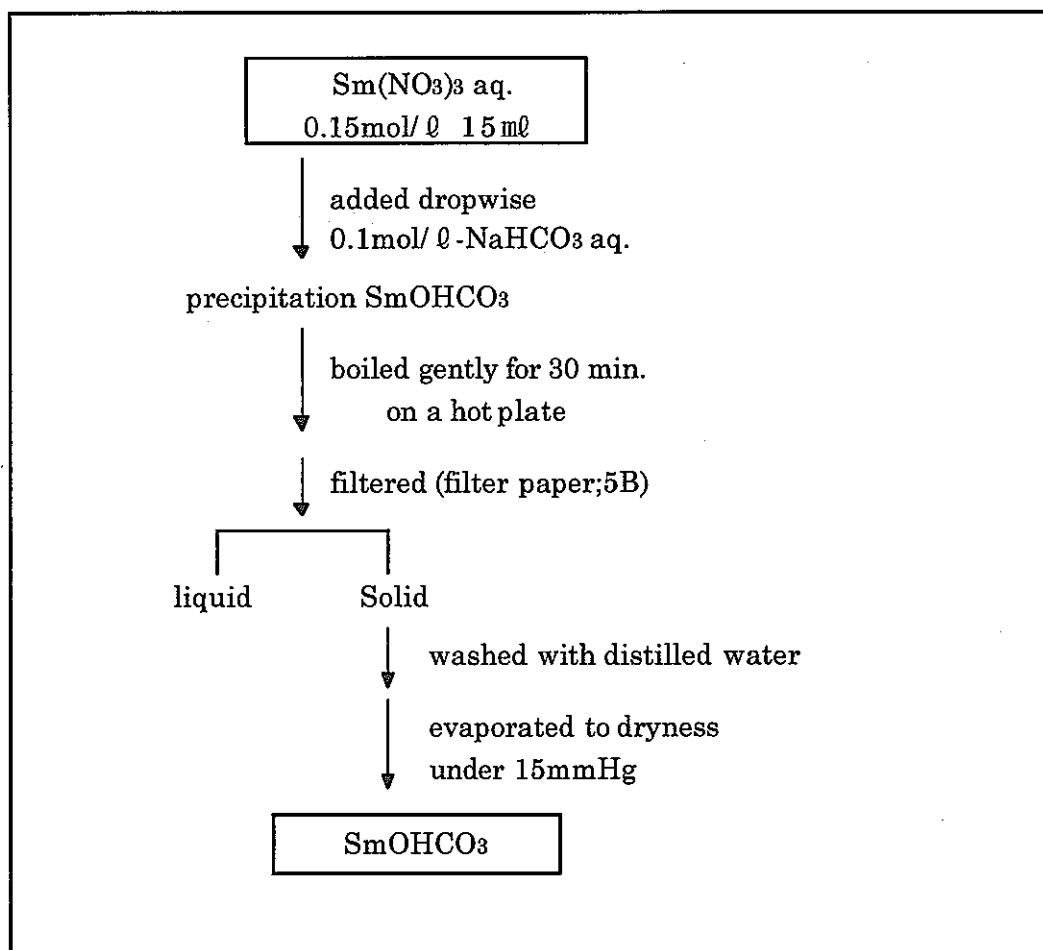


Fig. 9 Procedure for preparation of SmOHCO₃

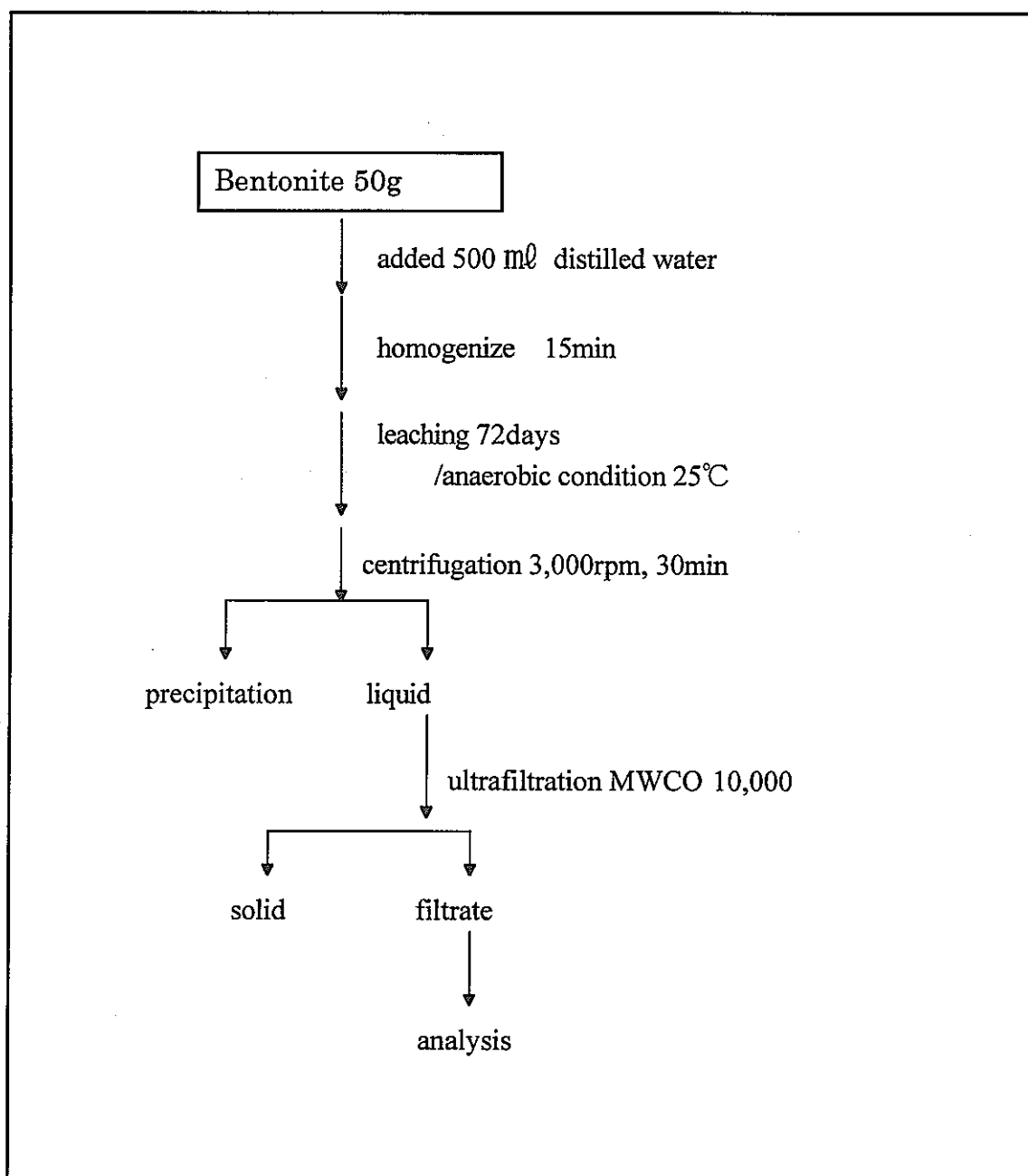


Fig.10 Procedure of preparation for bentonite equilibrated solution and separation by ultrafiltration

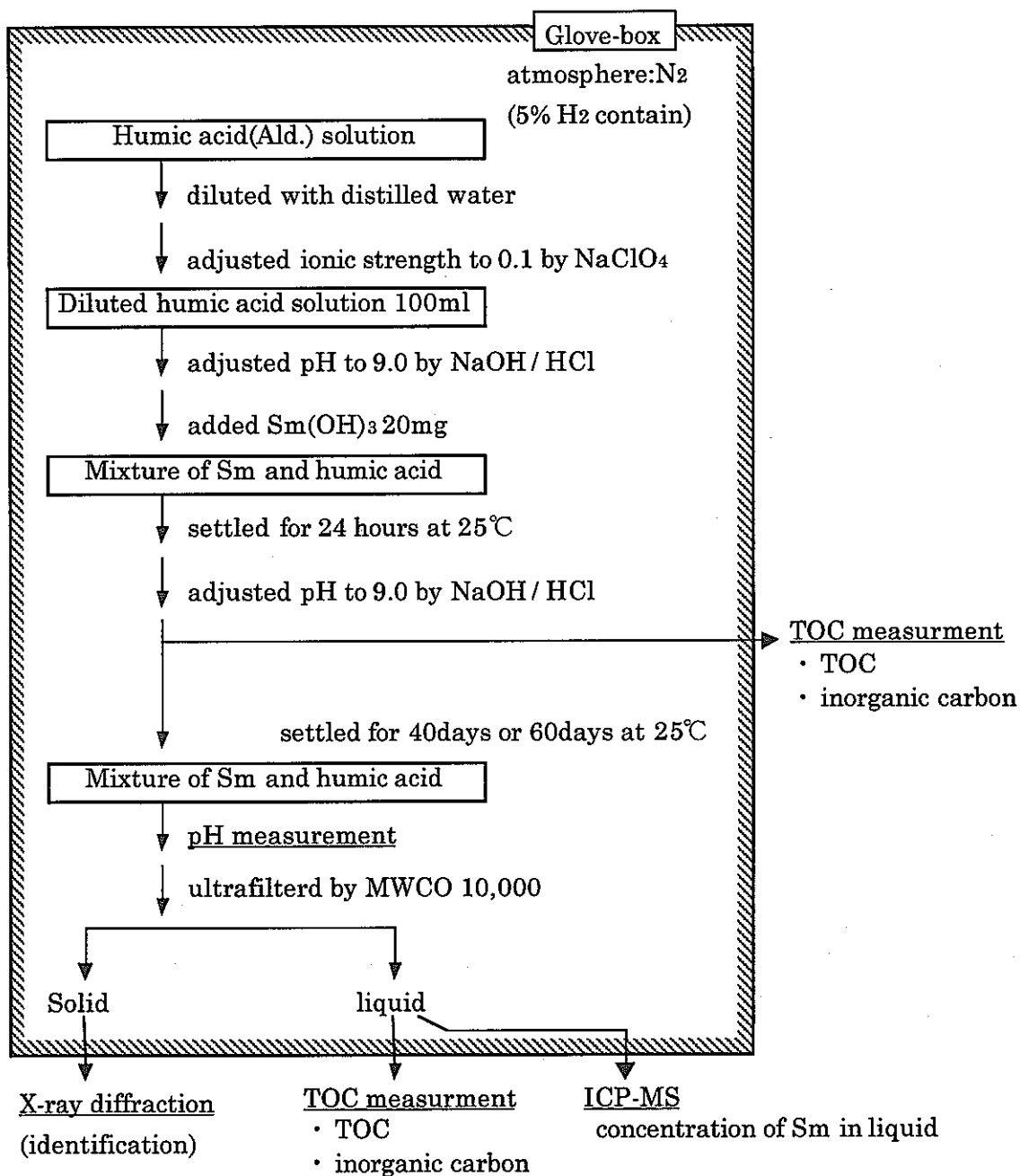
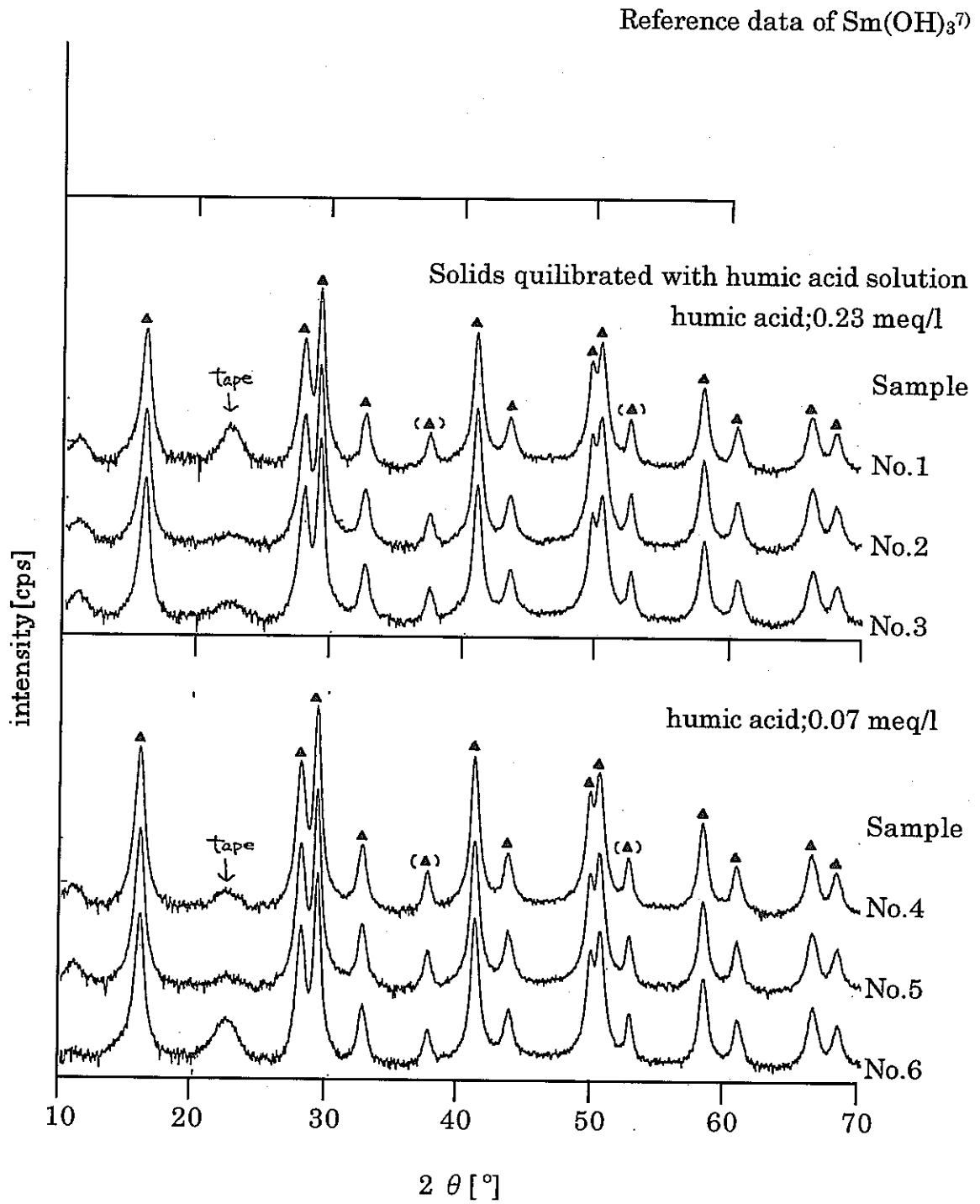


Fig.11 Procedure for measurement of Sm solubility in humic acid solutions



Note; ▲ assigned to $\text{Sm}(\text{OH})_3$

Fig.12 Identification of equilibrated solids by XRD spectra

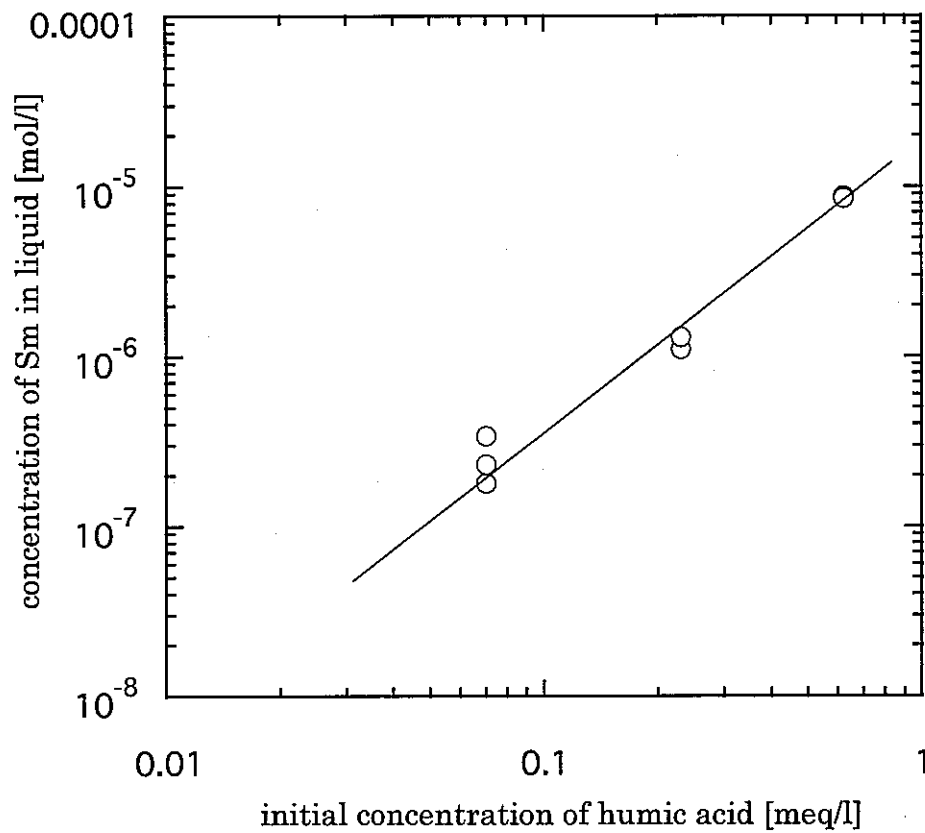


Fig.13 Influence of initial concentration of humic acid on Sm solubility

Note;

Concentration of Sm was measured after equilibrium for 60 days.

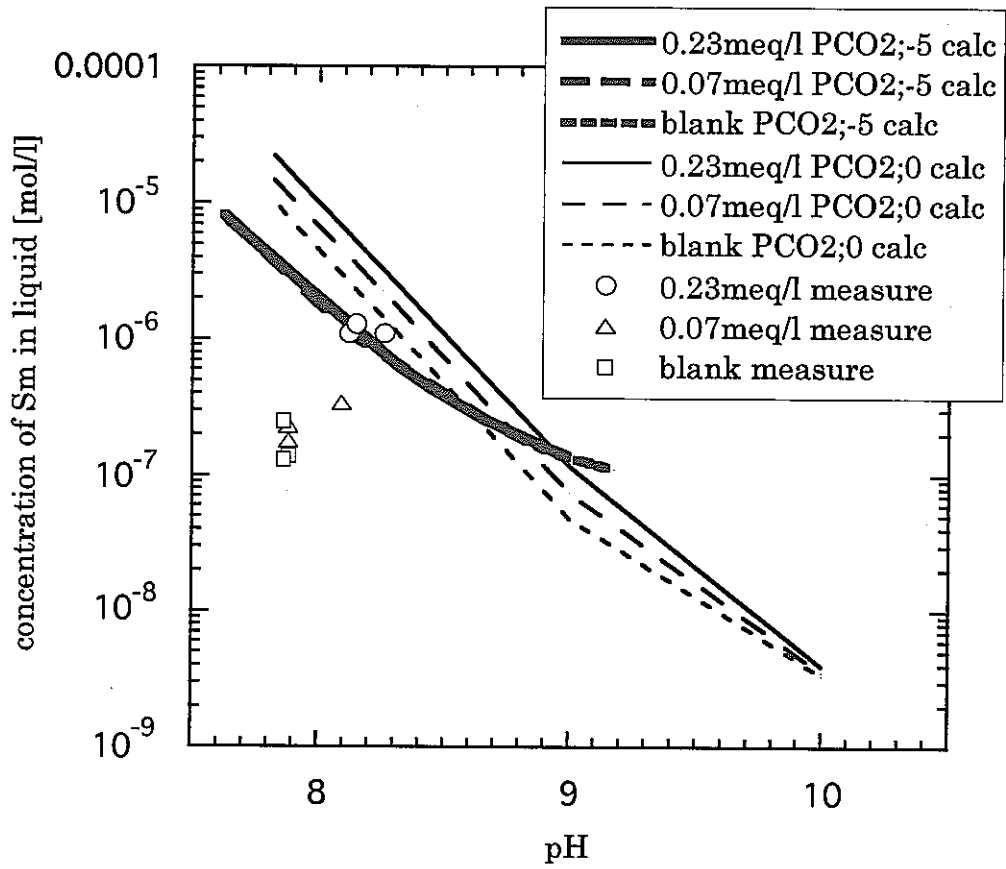


Fig.14 Comparison between measured solubilities and calculated ones by for Sm

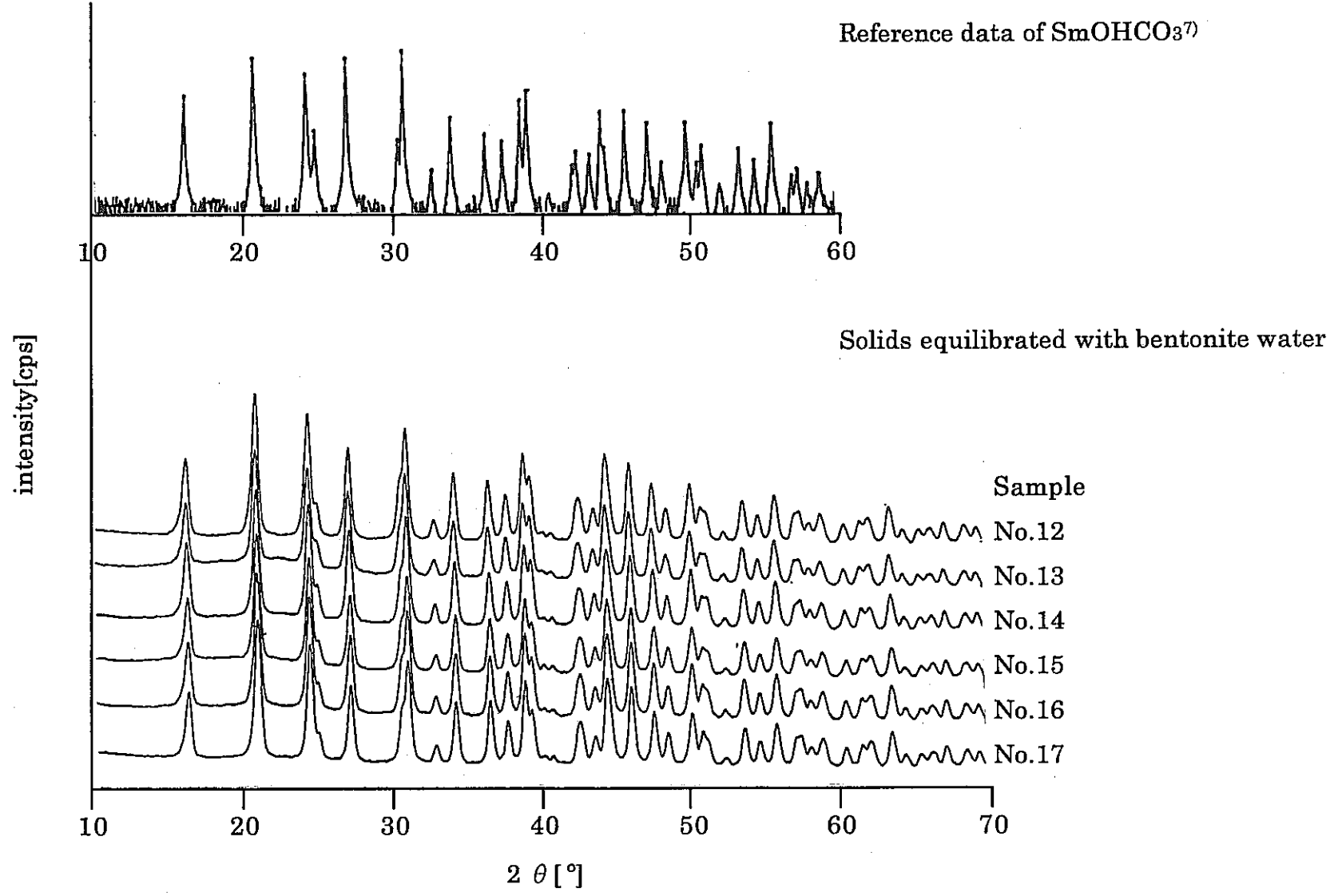


Fig.15 Identification of equilibrated solids by XRD spectra

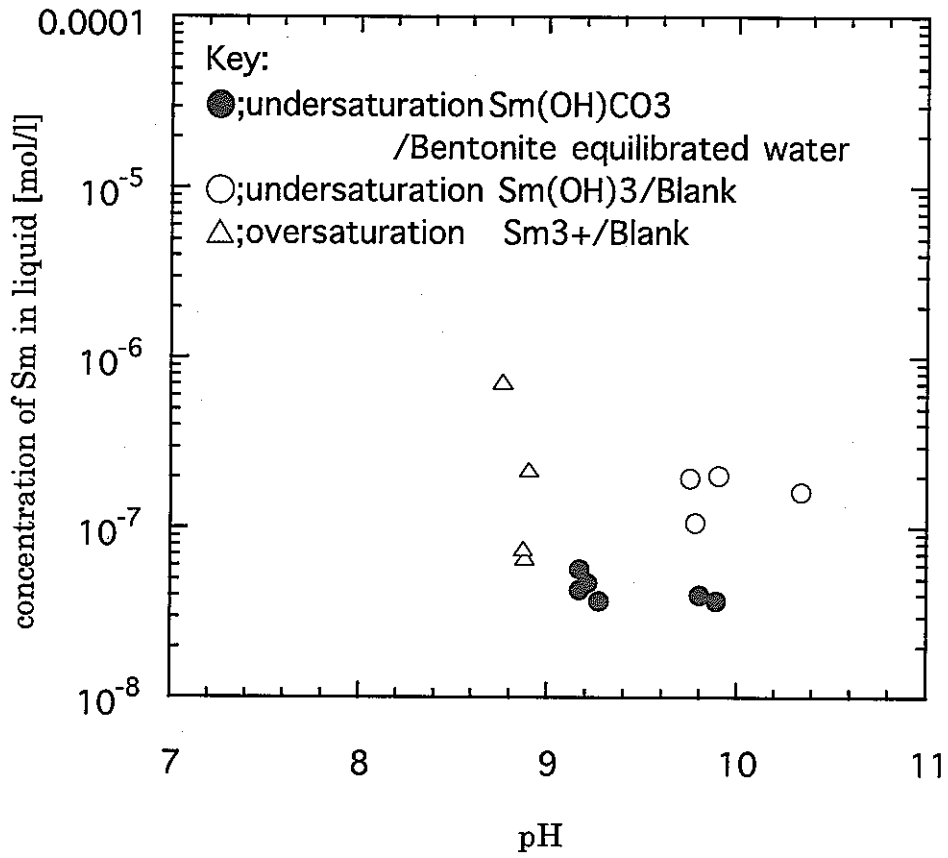


Fig.16 Effect of organic substances from bentonite on Sm solubility

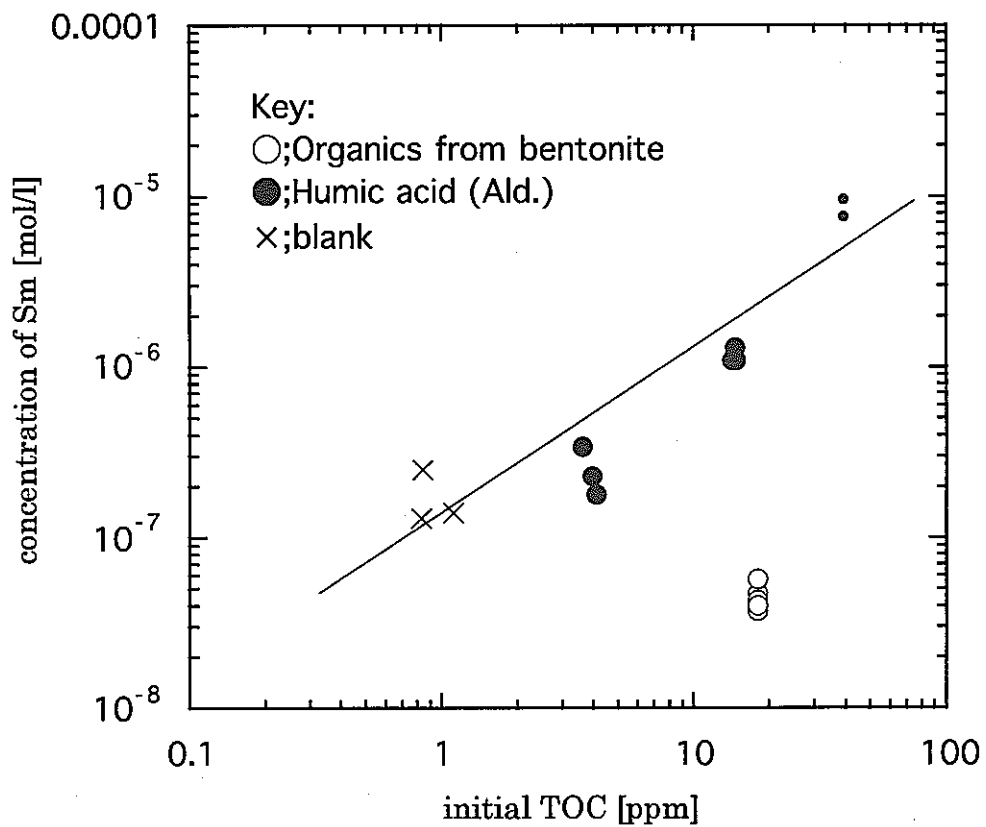


Fig.17 Influence of initial TOC on Sm solubility

Note:

Concentration of Sm was measured after equilibrium for 60 days.

Small ● key (humic acid 0.62meq/l); Initial TOC was calculated using a value of measured initial TOC in the case of 0.23meq/l humic acid

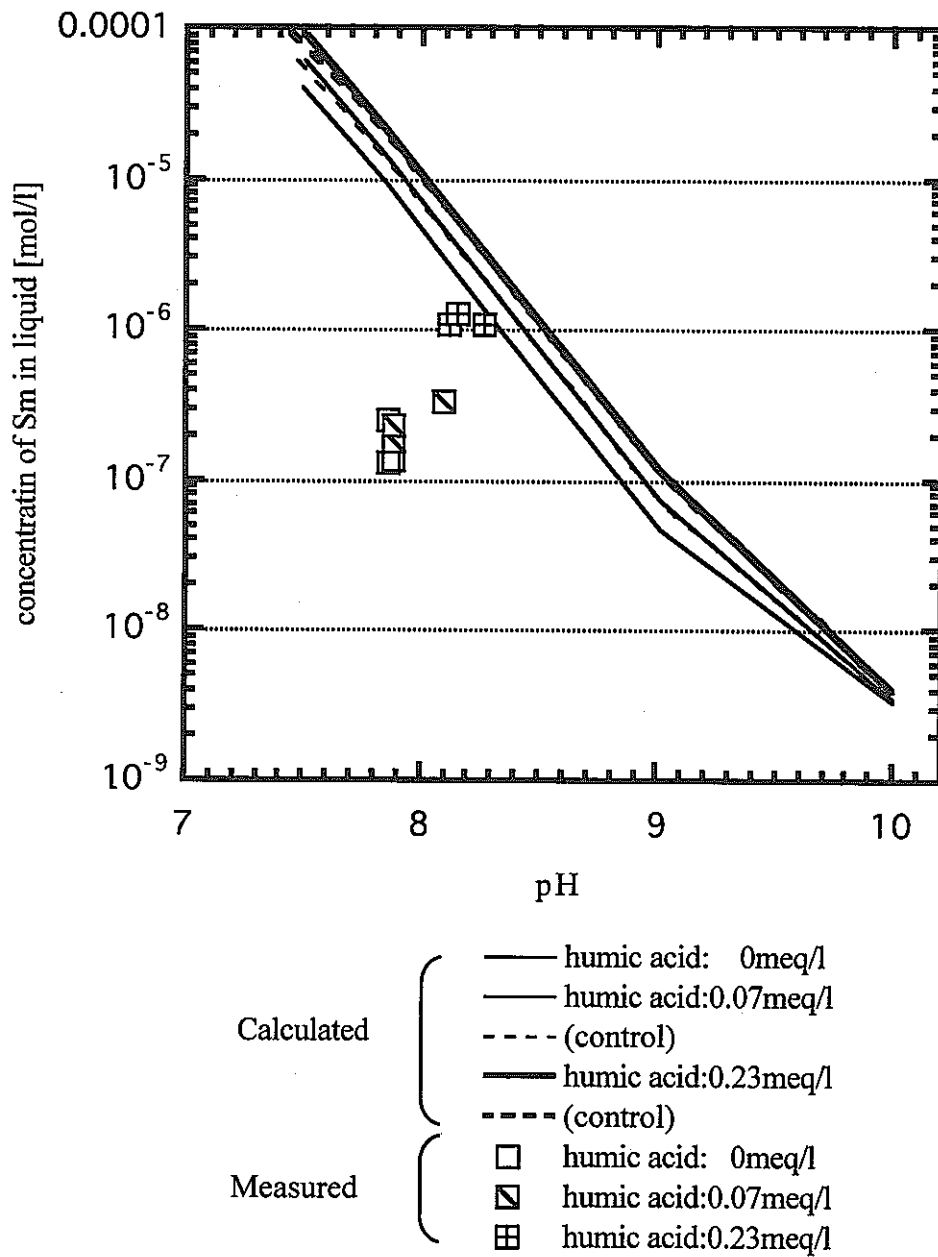


Fig.18 Comparison between measured solubilities and calculated ones based on Kim's model

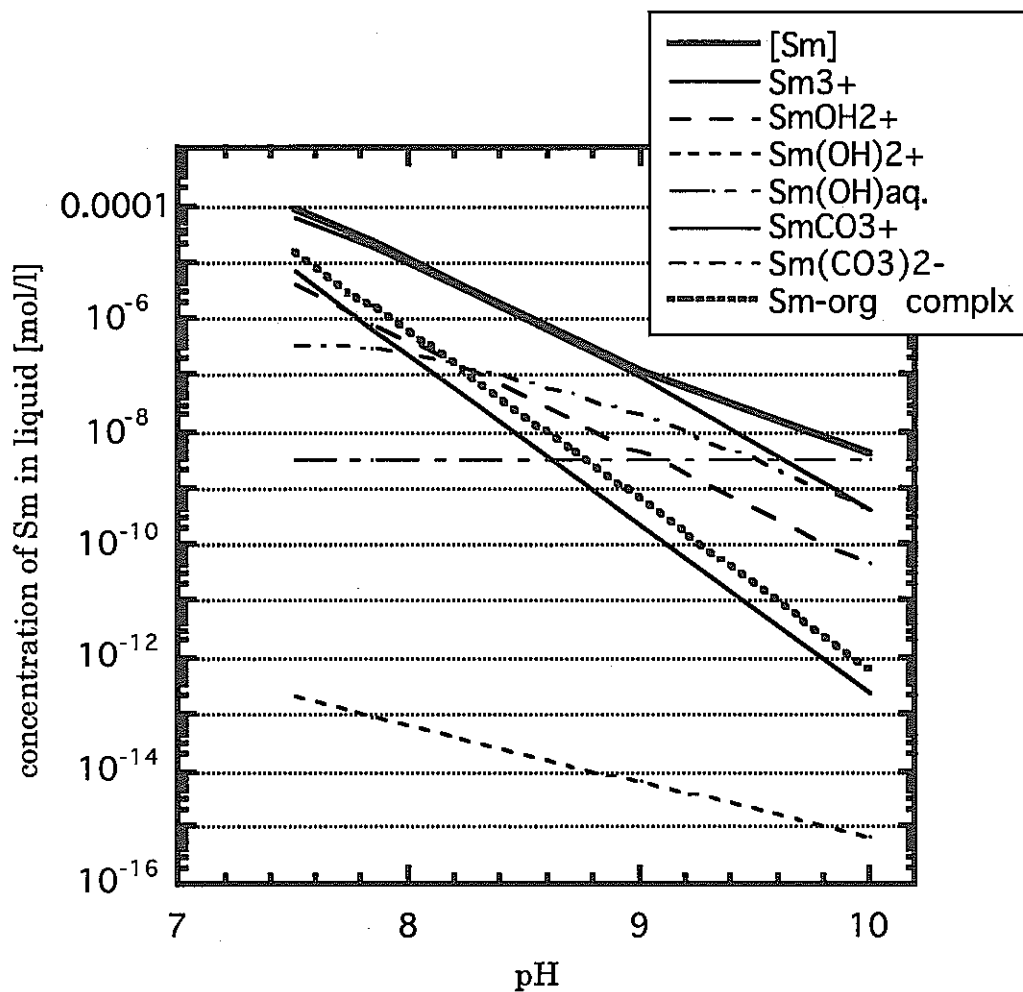


Fig.19 Sm species in solution with humic acid (Kim's model)

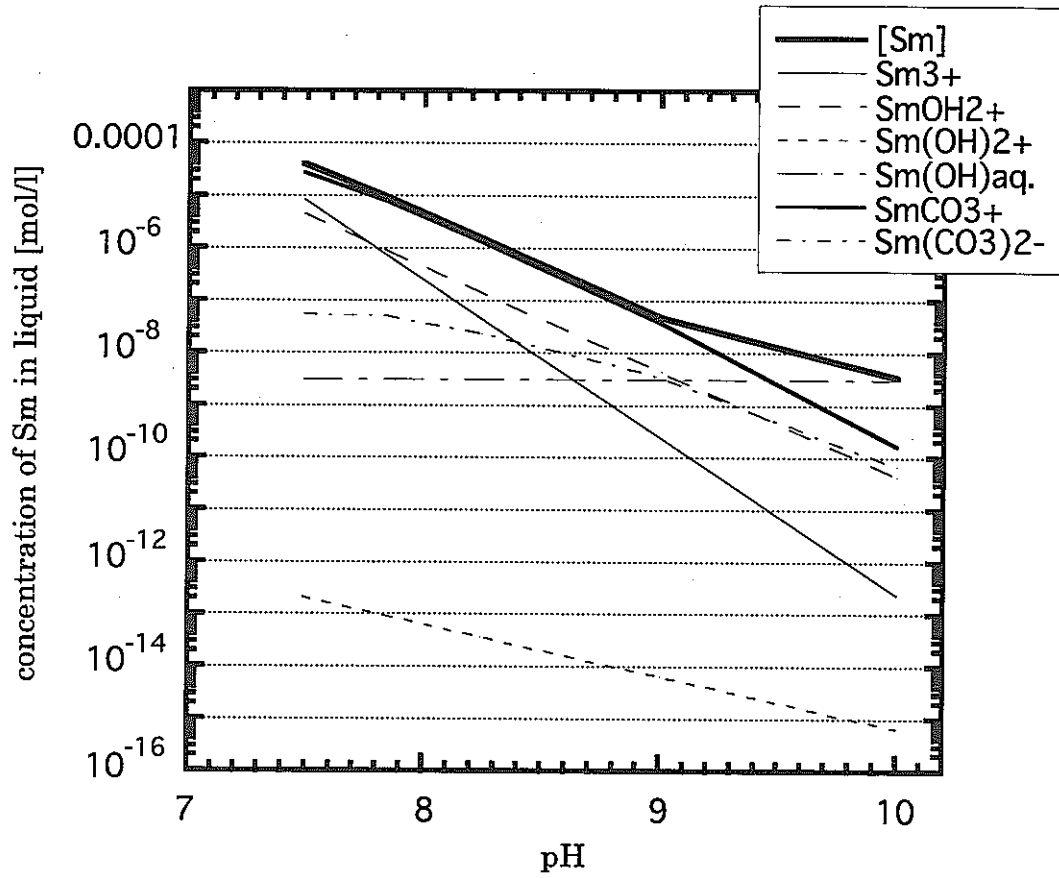


Fig.20 Sm species in solution without any humic acid

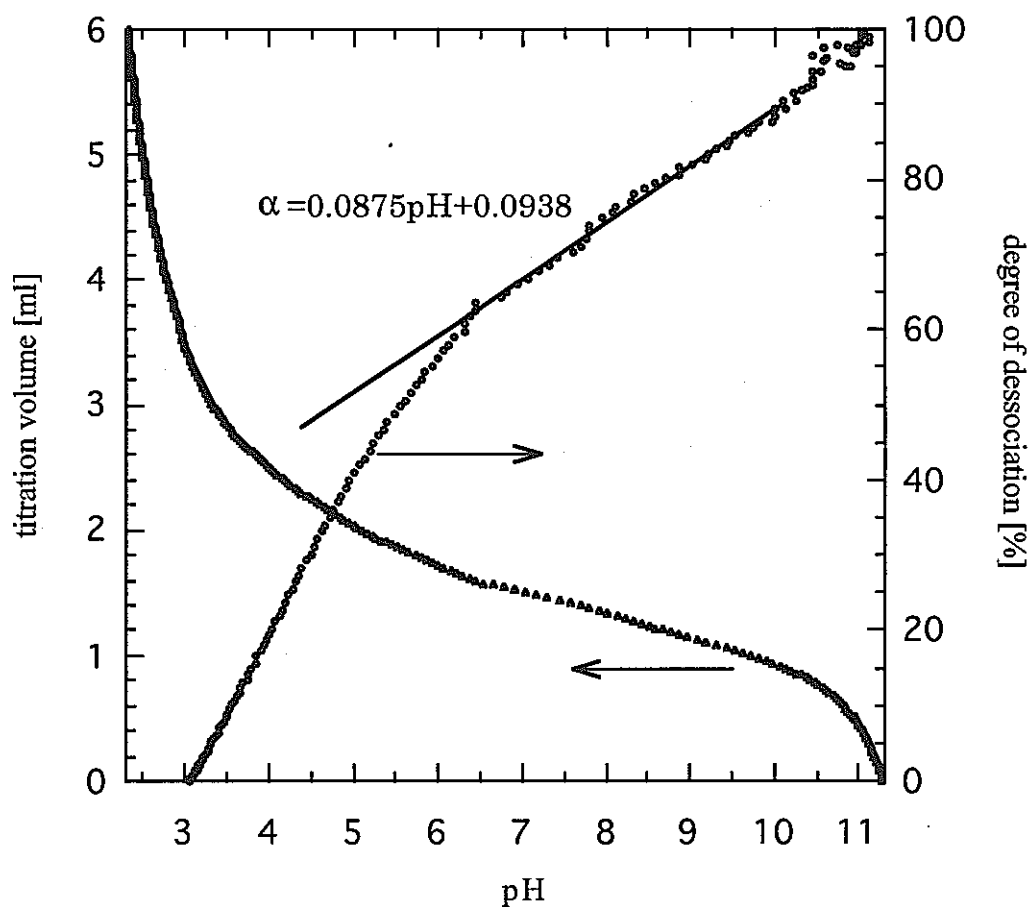


Fig.21 Titration curve and degree of desociation for humic acid

添付資料

1 模擬ベントナイト浸漬液中のサマリウム溶解度測定実験

実験の概要

地下水中の天然有機酸は、錯形成によって核種移行に影響を及ぼす可能性が指摘されている。そのため、ベントナイト浸漬液中に溶存している、ベントナイト起源の水溶性有機物も核種の溶解度に影響を及ぼすことが懸念される。しかしながら、実験に用いるための水溶性有機物を、ベントナイトから分離するのは大変手間がかかる。そこで、有機物を含まない模擬ベントナイト浸漬液を調製することにした。ベントナイト浸漬液には、有機物以外に各種のイオンが溶存している。

このような無機イオンの共存下で過飽和側および未飽和側から溶解度を測定し、これをブランク試験とした。

実験

ベントナイト浸漬液に含まれるイオンの内、主なものは HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Cl^- であり、濃度はそれぞれ 300ppm、170ppm、220ppm、3ppm である(地層処分開発の現状—平成5年度, PNC TN1410 94-094, 78~80 (1994).)。模擬ベントナイト浸漬液として、 NaCl 、 NaSO_4 、 NaHCO_3 を、それぞれ $8.55 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ 、 $1.46 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 、 $5.98 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ の濃度となるように溶解した溶液を 2 l 調製した。調製は雰囲気制御下 (Ar ; 99.995%) で行った。

上記の模擬ベントナイト浸漬液に対してサマリウムの溶解度試験を実施した。試験条件を以下に示す。また、手順を図 1 に示す。

雰囲気	: Ar ; 99.995%
試験期間[日]	: 7、14、21、30、60、90、120、150
限外ろ過フィルタ	: MWCO 10,000
固相量	: 過飽和 SmCl_3 水溶液 最終濃度 [Sm]として $1.56 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 未飽和 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 模擬ベントナイト浸漬液 50 ml に対し 20 mg
pH調整剤	: NaOH
再現性	: N=1
液相分析	: ICP-MS (Sm 濃度)、赤外式炭素濃度計
固相分析	: XRD

結果

過飽和・未飽和の各実験から得られた結果を表 1、2 に示す。

過飽和側からの試験の結果、pH と炭素濃度は浸漬開始後 7 日目よりほとんど変化が無かった。液相中での Sm 濃度は 21 日目に $2.44 \times 10^{-6} \text{mol/l}$ まで一旦は上昇したが、再び減少し、153 日目の試料では $7.54 \times 10^{-8} \text{mol/l}$ であった。固相は 60 日目の試料より $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ の回折

線が得られた。これらの結果より、反応は定常に達したものと考えられた。

未飽和側からの試験結果では、pH と炭素濃度は浸漬開始後 7 日目より 90 日目まではほとんど変化が無かった。しかし、120 日目、153 日目には固相の XRD に SmOHCO_3 の回折線が認められ、pH の上昇と炭酸濃度の減少が見られた。したがって、未飽和側での反応は 153 日目でも進行中であると考えられた。

表 1 過飽和側からの溶解度試験結果

日数 [day]	pH	Sm 濃度 [mol/l]	C _{total} [ppm]	固相分析結果
0	9.58	—	350	
7	8.12	3.71×10^{-7}	220	
14	8.86	6.41×10^{-7}	220	
21	8.60	2.44×10^{-6}	219	
30	8.78	3.12×10^{-7}	223	
60	8.76	7.24×10^{-7}	216	$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$
90	8.90	2.20×10^{-7}	210	$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$
120	8.88	6.66×10^{-8}	220	$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$
153	8.87	7.54×10^{-8}	220	$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$

表 2 未飽和側からの溶解度試験結果

日数 [day]	pH	Sm 濃度 [mol/l]	C _{total} [ppm]	固相分析結果
0	9.58	—	350	
7	9.67	6.15×10^{-7}	346	$\text{Sm}(\text{OH})_3$
14	9.72	4.80×10^{-7}	341	$\text{Sm}(\text{OH})_3$
21	9.75	5.29×10^{-7}	346	$\text{Sm}(\text{OH})_3$
30	9.77	2.45×10^{-7}	342	$\text{Sm}(\text{OH})_3$
60	9.75	1.96×10^{-7}	340	$\text{Sm}(\text{OH})_3$
90	9.78	1.07×10^{-7}	333	$\text{Sm}(\text{OH})_3$
120	9.90	2.03×10^{-7}	317	$\text{Sm}(\text{OH})_3 + \text{SmOHCO}_3$
153	10.34	1.63×10^{-7}	280	$\text{Sm}(\text{OH})_3 + \text{SmOHCO}_3$

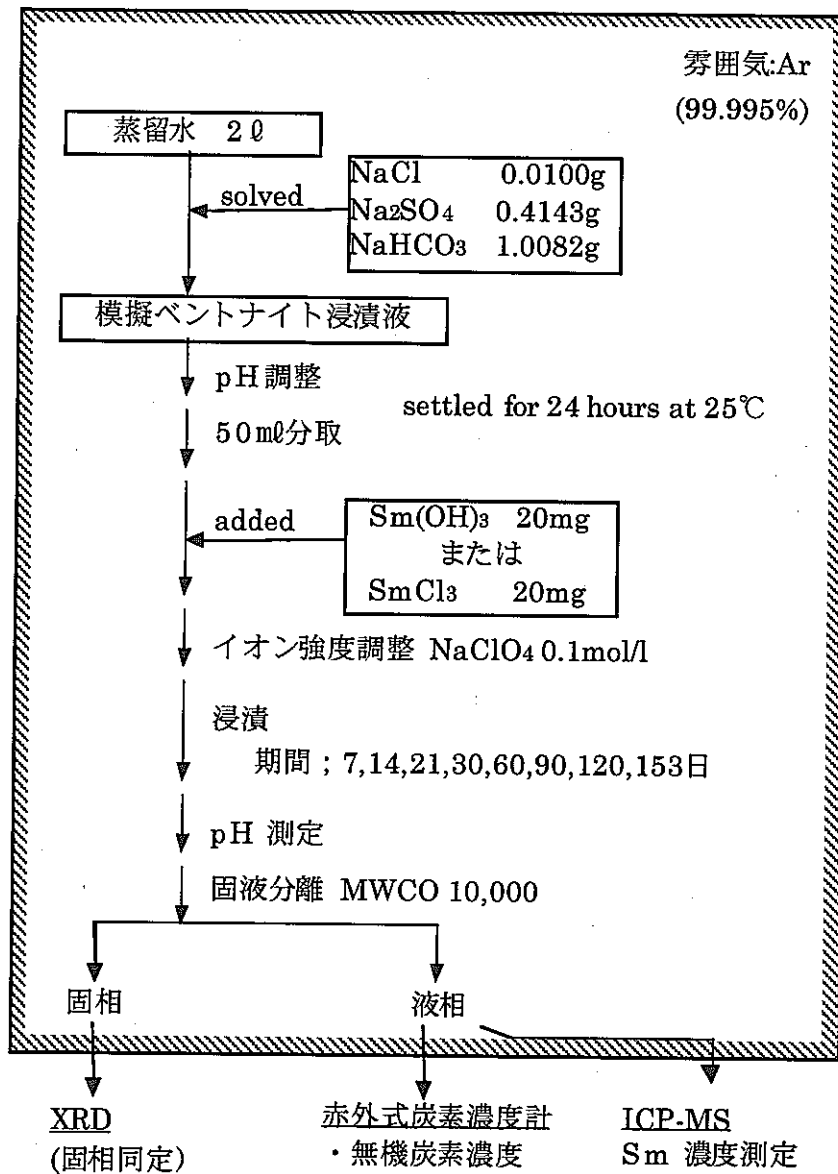


図1 模擬ベントナイト浸漬液の調製とSm溶解度測定手順

添付資料

2 PHREEQE によるサマリウム溶解度の試算

本文 3.3 節に述べた熱力学平衡モデルによる溶解度計算では、データベースとして PNC-TDB_H9B を使用した。計算に使用したデータとその出典を以下の表に示す。なお、系内のフミン酸(HA)は Sm^{3+} とのみ反応するものとし、Kim モデルを使って計算を行った。

熱力学データ一覧

化学種	反応式	$\log \beta$	出典
minerals			
$\text{Sm}(\text{OH})_3$	$\text{Sm}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Sm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+$	16.40	1)
species			
$\text{Sm}(\text{CO}_3)_2^-$	$\text{Sm}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Sm}(\text{CO}_3)_2^-$	13.2	1)
SmCO_3^+	$\text{Sm}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{SmCO}_3^+$	8.64	1)
$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$\text{Sm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$	-24.9	1)
$\text{Sm}(\text{OH})_2^+$	$\text{Sm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Sm}(\text{OH})_2^+$	-21.7	1)
SmOH^{2+}	$\text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \rightarrow \text{SmOH}^{2+}$	-7.2	1)
SmHA	$\text{Sm}^{3+} + \text{HA}^{3-} \rightarrow \text{SmHA}$	6.5	2)
		9.12~13.7* ¹	3)
gas			
$\text{CO}_2(\text{aq})$	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ - \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq})$	16.681	4)
HCO_3^-	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$	10.327	4)
H_2CO_3	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	16.681	5)

*1 本文 3.3.5 より錯体の安定度定数 $\log \beta$ は pH の関数として下記のように表される。

$$\log \beta = 0.919 \times \text{pH} + 4.52$$

この式に pH を代入すると $\log \beta = 9.12(\text{pH}5)$, $= 11.0(\text{pH}7)$, $= 11.9(\text{pH}8)$, $= 12.8(\text{pH}9)$, $= 13.7(\text{pH}10)$ となる。

出典 1) 澁谷早苗：三価ランタニドの溶解度測定, 動燃技報, No.97, pp.67-75 (1996).

2) J. I. Kim, G. Buchau, R. Klenze, D. S. Rhee, and H. Wimmer : Characterization and Complexation of Humic Acid, RCM01090 TU München (1990).

3) Choppin G.R. and Allard B : Complexes of Actinides with Naturally Occurring Organic Compounds, Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, Elsevier Science Publishers, pp.407-429 (1985).

4) R. J. Silca, G. Bidoglio, P. B. Robouch, H. Wanner, and I. Puigdomenech : Chemical Thermodynamics of Americium, OED/NEA, Elsevier (1995).

5) D. L. Parkfurst, D. C. Thorstensen, and L. H. Plummer : PHREEQE Original Database (1980).

本文 3.2.5 節に述べたとおり、固相としては $\text{Sm}(\text{OH})_3$ を添加した。溶解度試験溶液にはフミン酸の他に、イオン強度調整のため、過塩素酸 $0.1\text{mol}/\ell$ を添加することから、 Na^+ 、 Cl^- 各 $1.0 \times 10^2 \text{mmol}/\ell$ が共存する。また、溶液の分析より、添加するフミン酸の量によって異なる濃度の無機炭素が共存することから、溶液組成は下表の様に設定した。

化学種	濃度
Na^+	$1.0 \times 10^2 \text{mmol}/\ell$
Cl^-	$1.0 \times 10^2 \text{mmol}/\ell$
CO_3^{2-} *2	$2.04 \times 10^2 \text{mmol}/\ell$ (フミン酸濃度 $0.23 \text{meq}/\ell$) $1.34 \times 10^2 \text{mmol}/\ell$ (フミン酸濃度 $0.070 \text{meq}/\ell$) $8.38 \times 10^1 \text{mmol}/\ell$ (フミン酸無添加)
フミン酸 (HA^{3-})*3	$7.7 \times 10^{-2} \text{mmol}/\ell$ (フミン酸濃度 $0.23 \text{meq}/\ell$) $4.5 \times 10^{-2} \text{mmol}/\ell$ (フミン酸濃度 $0.070 \text{meq}/\ell$) 0 (フミン酸無添加)

*2 実際にフミン酸を添加した際の無機炭素濃度実測値 (本文 Table 1 平衡 60 日後の値) をもとに換算した値

*3 反応式に基づき UV スペクトルから求めた当量濃度を 3 で割った値

溶液組成以外の計算の条件は、以下に示すとおりである。

気相炭酸分圧	初期 pH	有機物	本文関係箇所	参照資料
考慮しない	5, 7, 8, 9, 10	濃度設定なし	3.3.2 Fig.14,21	→No.1
$\text{Pco}_2=10^{-5}\text{atm}$	5, 7, 8, 9, 10	濃度設定なし	3.3.2 Fig.14	→No.2
考慮しない	5, 7, 8, 9, 10	Kim モデルに 基づく錯形成	3.3.5 Fig.18,19	→No.3

添付する参照資料

No.1 密閉系で有機物による錯形成を考慮しない場合の溶解度計算 (初期 pH;9)

No.2 開放系で有機物による錯形成を考慮しない場合の溶解度計算 (初期 pH;9)

No.3 密閉系で有機物は Kim のモデルに基づいて錯形成に寄与するとした場合の溶解度計算 (初期 pH;9)

ELEMENTS

SPECIES

LOOK MIN

198-10-20 Sm(OH)3--->pure water

0050120000 0 0 0.00000

SOLUTION 1

GROUND WATER

3 0 1 9.00 4.00 25.0 1.00
6 1.00D+02 14 1.00D+02 15 2.040D-01

** ** INPUT UNKNOWN

MINERALS

SM(OH)3 3 0.00E+00 16. 0.00E+00 0 0.000
35 1.00 3 3.00 1 -3.00
0 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00 0 0.000

1SOLUTION NUMBER 1

GROUND WATER

TOTAL MOLALITIES OF ELEMENTS

ELEMENT	MOLALITY	LOG MOLALITY
NA	1.005947D-01	-0.9974
CL	1.005846D-01	-0.9975
C	2.051927D-04	-3.6878

----DESCRIPTION OF SOLUTION----

PH = 9
PE = 4
ACTIVITY H2O = 0.9966
IONIC STRENGTH = 0.1007
TEMPERATURE = 25
ELECTRICAL BALANCE = -2.3573D-04
THOR = 8.2077D-04
TOTAL ALKALINITY = 2.4579D-04
ITERATIONS = 12

 DISTRIBUTION OF SPECIES

I	SPECIES	Z	MOLALITY	LOG MOLAL	ACTIVITY	LOG ACT	GAMMA	LOG GAM
	1 H+	1	1.21E-09	-8.916	1.00E-09	-9	8.25E-01	-0.084
	2 E-	-1	1.00E-04	-4	1.00E-04	-4	1.00E+00	0
	3 H2O(L)	0	9.97E-01	-0.001	9.97E-01	-0.001	1.00E+00	0
	6 NA+	1	1.01E-01	-0.998	7.86E-02	-1.104	7.82E-01	-0.107
	14 CL-	-1	1.01E-01	-0.997	7.68E-02	-1.115	7.63E-01	-0.117
	15 CO3-2	-2	1.64E-05	-4.786	6.30E-06	-5.201	3.85E-01	-0.415
	61 H2 AQ	0	6.92E-30	-29.16	7.08E-30	-29.15	1.02E+00	0.01
	62 OH-	-1	1.30E-05	-4.885	9.92E-06	-5.003	7.61E-01	-0.119
	111 CO2(AQ)	0	2.96E-07	-6.528	3.03E-07	-6.518	1.02E+00	0.01
	112 HCO3-	-1	1.71E-04	-3.768	1.34E-04	-3.872	7.88E-01	-0.104
	113 H2CO3	0	2.95E-07	-6.53	3.02E-07	-6.52	1.02E+00	0.01
	119 NACO3-	-1	1.18E-05	-4.929	9.19E-06	-5.037	7.81E-01	-0.108
	120 NAHCO3	0	5.82E-06	-5.235	5.96E-06	-5.225	1.02E+00	0.01

---- LOOK MIN IAP ----

PHASE	LOG IAP	LOG KT	LOG IAP/KT
CO2 GAS	-6.5183	-1.4653	-5.053
O2 GAS	-34.083	-2.96	-31.123
H2 GAS	-29.15	-3.15	-26
CH4 GAS	-86.125	-2.86	-83.265
H(G)	-13	35.61	-48.61
H2(G)	-26	0	-26
O(G)	25.9985	82.15	-56.1515
O2(G)	51.997	83.09	-31.093
H2O(G)	-0.0015	1.5	-1.5015
NA(CR)	-5.1043	45.89	-50.9943
NA(G)	-5.1043	59.38	-64.4843
CL(G)	2.8853	41.44	-38.5547
CL2(G)	5.7705	45.98	-40.2095
HCL(G)	-10.1147	6.29	-16.4047
C(CR)	-75.196	-32.15	-43.046
C(G)	-75.196	85.45	-160.646
CO(G)	-49.1975	-14.64	-34.5575
CO2(G)	-23.199	-18.15	-5.049

1STEP NUMBER 1

0-----

TOTAL MOLALITIES OF ELEMENTS

ELEMENT	MOLALITY	LOG MOLALITY
NA	1.005947D-01	-0.9974
CL	1.005846D-01	-0.9975
C	2.051927D-04	-3.6878

---PHASE BOUNDARIES---

PHASE	DELTA PHASE*	LOG IAP	LOG KT	LOG IAP/KT
SM(OH)3	1.161436D-07	16.4000	16.4000	0.0000

* NEGATIVE DELTA PHASE INDICATES PRECIPITATION
AND POSITIVE DELTA PHASE INDICATES DISSOLUTION.

--- LOOK MIN IAP ---

PHASE	LOG IAP	LOG KT	LOG IAP/KT
CO2 GAS	-6.5215	-1.4653	-5.0561
O2 GAS	-11.2032	-2.96	-8.2432
H2 GAS	-40.5899	-3.15	-37.4399
CH4 GAS	-131.8877	-2.86	-129.0277
SM(OH)3	16.4	16.4	0
SM2(CO3)	-36.8021	-26.75	-10.0521
SMOHCO3	-6.8007	-8.69	1.8893
H(G)	-18.7199	35.61	-54.3299
H2(G)	-37.4399	0	-37.4399
O(G)	37.4384	82.15	-44.7116
O2(G)	74.8768	83.09	-8.2132
H2O(G)	-0.0015	1.5	-1.5015
NA(CR)	-10.8217	45.89	-56.7117
NA(G)	-10.8217	59.38	-70.2017
CL(G)	8.6027	41.44	-32.8373
CL2(G)	17.2053	45.98	-28.7747
HCL(G)	-10.1173	6.29	-16.4073
C(CR)	-98.079	-32.15	-65.929
C(G)	-98.079	85.45	-183.529
CO(G)	-60.6406	-14.64	-46.0006
CO2(G)	-23.2022	-18.15	-5.0522

TOTAL MOLALITIES OF ELEMENTS

ELEMENT	MOLALITY	LOG MOLALITY
NA	1.005947D-01	-0.9974
CL	1.005846D-01	-0.9975
C	2.051927D-04	-3.6878
SM	1.161436D-07	-6.935

----DESCRIPTION OF SOLUTION----

PH	=	9.0026
PE	=	9.7174
ACTIVITY H2O	=	0.9966
IONIC STRENGTH	=	0.1007
TEMPERATURE	=	25
ELECTRICAL BALANCE	=	-2.3573D-04
THOR	=	8.2077D-04
TOTAL ALKALINITY	=	2.4587D-04
ITERATIONS	=	23

DISTRIBUTION OF SPECIES

I	SPECIES	Z	MOLALITY	LOG MOLAL	ACTIVITY	LOG ACT	GAMMA	LOG GAM
1	H+	1	1.21E-09	-8.919	9.94E-10	-9.003	8.25E-01	-0.084
2	E-	-1	1.92E-10	-9.717	1.92E-10	-9.717	1.00E+00	0
3	H2O(L)	0	9.97E-01	-0.001	9.97E-01	-0.001	1.00E+00	0
6	NA+	1	1.01E-01	-0.998	7.86E-02	-1.104	7.82E-01	-0.107
14	CL-	-1	1.01E-01	-0.997	7.68E-02	-1.115	7.63E-01	-0.117
15	CO3-2	-2	1.65E-05	-4.784	6.33E-06	-5.199	3.85E-01	-0.415
35	SM+3	3	2.32E-10	-9.634	2.49E-11	-10.603	1.08E-01	-0.969
62	OH-	-1	1.31E-05	-4.882	9.98E-06	-5.001	7.61E-01	-0.119
63	O2 AQ	0	6.12E-12	-11.213	6.26E-12	-11.203	1.02E+00	0.01
97	CLO-	-1	3.14E-22	-21.504	2.45E-22	-21.611	7.81E-01	-0.108
101	HCLO(AQ)	0	6.25E-24	-23.204	6.40E-24	-23.194	1.02E+00	0.01
111	CO2(AQ)	0	2.94E-07	-6.531	3.01E-07	-6.521	1.02E+00	0.01
112	HCO3-	-1	1.70E-04	-3.769	1.34E-04	-3.872	7.88E-01	-0.104
113	H2CO3	0	2.93E-07	-6.533	3.00E-07	-6.523	1.02E+00	0.01
119	NACO3-	-1	1.18E-05	-4.927	9.23E-06	-5.035	7.81E-01	-0.108
120	NAHCO3	0	5.81E-06	-5.236	5.95E-06	-5.225	1.02E+00	0.01
714	SMOH+2	2	4.25E-09	-8.372	1.58E-09	-8.802	3.71E-01	-0.431
715	SM(OH)2+	1	6.41E-15	-14.193	5.00E-15	-14.301	7.81E-01	-0.108
716	SM(OH)(a	0	3.09E-09	-8.51	3.16E-09	-8.5	1.02E+00	0.01
717	SMCO3+	1	8.83E-08	-7.054	6.89E-08	-7.162	7.81E-01	-0.108
718	SM(CO3)2	-1	2.03E-08	-7.693	1.58E-08	-7.8	7.81E-01	-0.108

ELEMENTS

SPECIES

LOOK MIN

198-10-20 Sm(OH)3--->pure water

0050120000 0 0 0.00000

SOLUTION 1

GROUND WATER

3 0 1 9.00 4.00 25.0 1.00
6 1.00D+02 14 1.00D+02 15 2.040D-01

** ** INPUT UNKNOWN

MINERALS

SM(OH)3	3	0.00E+00	16.	0.00E+00	0	0.000
35	1.00	3	3.00	1	-3.00	
CO2 GAS	2	4.0	-1.5	-4.8	1	-5.000
113	1.00	3	-1.00			
		1.0839E+02	1.9851E-02	-6.9195E+03	-4.0452E+01	6.6937E+05
		0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0
						0.000

1SOLUTION NUMBER 1

GROUND WATER

TOTAL MOLALITIES OF ELEMENTS

ELEMENT MOLALITY LOG MOLALITY

NA	1.005947D-01	-0.9974
CL	1.005846D-01	-0.9975
C	2.051927D-04	-3.6878

-----DESCRIPTION OF SOLUTION-----

PH	=	9
PE	=	4
ACTIVITY H2O	=	0.9966
IONIC STRENGTH	=	0.1007
TEMPERATURE	=	25
ELECTRICAL BALANCE	=	-2.3573D-04
THOR	=	8.2077D-04
TOTAL ALKALINITY	=	2.4579D-04
ITERATIONS	=	12

 DISTRIBUTION OF SPECIES

I	SPECIES	Z	MOLALITY	LOG MOLAL	ACTIVITY	LOG ACT	GAMMA	LOG GAM
1	H+	1	1.21E-09	-8.916	1.00E-09	-9	8.25E-01	-0.084
2	E-	-1	1.00E-04	-4	1.00E-04	-4	1.00E+00	0
3	H2O(L)	0	9.97E-01	-0.001	9.97E-01	-0.001	1.00E+00	0
6	NA+	1	1.01E-01	-0.998	7.86E-02	-1.104	7.82E-01	-0.107
14	CL-	-1	1.01E-01	-0.997	7.68E-02	-1.115	7.63E-01	-0.117
15	CO3-2	-2	1.64E-05	-4.786	6.30E-06	-5.201	3.85E-01	-0.415
61	H2 AQ	0	6.92E-30	-29.16	7.08E-30	-29.15	1.02E+00	0.01
62	OH-	-1	1.30E-05	-4.885	9.92E-06	-5.003	7.61E-01	-0.119
111	CO2(AQ)	0	2.96E-07	-6.528	3.03E-07	-6.518	1.02E+00	0.01
112	HCO3-	-1	1.71E-04	-3.768	1.34E-04	-3.872	7.88E-01	-0.104
113	H2CO3	0	2.95E-07	-6.53	3.02E-07	-6.52	1.02E+00	0.01
119	NACO3-	-1	1.18E-05	-4.929	9.19E-06	-5.037	7.81E-01	-0.108
120	NAHCO3	0	5.82E-06	-5.235	5.96E-06	-5.225	1.02E+00	0.01

---- LOOK MIN IAP ----

PHASE	LOG IAP	LOG KT	LOG IAP/KT
CO2 GAS	-6.5183	-1.4653	-5.053
O2 GAS	-34.083	-2.96	-31.123
H2 GAS	-29.15	-3.15	-26
CH4 GAS	-86.125	-2.86	-83.265
H(G)	-13	35.61	-48.61
H2(G)	-26	0	-26
O(G)	25.9985	82.15	-56.1515
O2(G)	51.997	83.09	-31.093
H2O(G)	-0.0015	1.5	-1.5015
NA(CR)	-5.1043	45.89	-50.9943
NA(G)	-5.1043	59.38	-64.4843
CL(G)	2.8853	41.44	-38.5547
CL2(G)	5.7705	45.98	-40.2095
HCL(G)	-10.1147	6.29	-16.4047
C(CR)	-75.196	-32.15	-43.046
C(G)	-75.196	85.45	-160.646
CO(G)	-49.1975	-14.64	-34.5575
CO2(G)	-23.199	-18.15	-5.049

1STEP NUMBER 1

0-----

TOTAL MOLALITIES OF ELEMENTS

ELEMENT	MOLALITY	LOG MOLALITY
NA	1.005947D-01	-0.9974
CL	1.005846D-01	-0.9975
C	2.051927D-04	-3.6878

----PHASE BOUNDARIES----

PHASE	DELTA PHASE*	LOG IAP	LOG KT	LOG IAP/KT
SM(OH)3	1.434246D-07	16.4000	16.4000	0.0000
CO2 GAS	3.332513D-06	-6.4653	-1.4653	-5.0000

* NEGATIVE DELTA PHASE INDICATES PRECIPITATION
AND POSITIVE DELTA PHASE INDICATES DISSOLUTION.

---- LOOK MIN IAP ----

PHASE	LOG IAP	LOG KT	LOG IAP/KT
CO2 GAS	-6.4653	-1.4653	-5
O2 GAS	-11.2032	-2.96	-8.2432
H2 GAS	-40.5899	-3.15	-37.4399
CH4 GAS	-131.8316	-2.86	-128.9716
SM(OH)3	16.4	16.4	0
SM2(CO3)	-36.6337	-26.75	-9.8837
SMOHCO3	-6.7446	-8.69	1.9454
H(G)	-18.7199	35.61	-54.3299
H2(G)	-37.4399	0	-37.4399
O(G)	37.4384	82.15	-44.7116
O2(G)	74.8768	83.09	-8.2132
H2O(G)	-0.0015	1.5	-1.5015
NA(CR)	-10.8653	45.89	-56.7553
NA(G)	-10.8653	59.38	-70.2453
CL(G)	8.6462	41.44	-32.7938
CL2(G)	17.2924	45.98	-28.6876
HCL(G)	-10.0737	6.29	-16.3637
C(CR)	-98.0228	-32.15	-65.8728
C(G)	-98.0228	85.45	-183.4728
CO(G)	-60.5845	-14.64	-45.9445
CO2(G)	-23.1461	-18.15	-4.9961

TOTAL MOLALITIES OF ELEMENTS

ELEMENT	MOLALITY	LOG MOLALITY
NA	1.005947D-01	-0.9974
CL	1.005846D-01	-0.9975
C	2.085252D-04	-3.6808
SM	1.434246D-07	-6.8434

----DESCRIPTION OF SOLUTION----

PH	=	8.959
PE	=	9.7609
ACTIVITY H2O	=	0.9966
IONIC STRENGTH	=	0.1007
TEMPERATURE	=	25
ELECTRICAL BALANCE	=	-2.3573D-04
THOR	=	8.3410D-04
TOTAL ALKALINITY	=	2.4589D-04
ITERATIONS	=	25

 DISTRIBUTION OF SPECIES

I	SPECIES	Z	MOLALITY	LOG MOLAL	ACTIVITY	LOG ACT	GAMMA	LOG GAM
1	H+	1	1.33E-09	-8.875	1.10E-09	-8.959	8.25E-01	-0.084
2	E-	-1	1.73E-10	-9.761	1.73E-10	-9.761	1.00E+00	0
3	H2O(L)	0	9.97E-01	-0.001	9.97E-01	-0.001	1.00E+00	0
6	NA+	1	1.01E-01	-0.997	7.86E-02	-1.104	7.82E-01	-0.107
14	CL-	-1	1.01E-01	-0.997	7.68E-02	-1.115	7.63E-01	-0.117
15	CO3-2	-2	1.53E-05	-4.815	5.89E-06	-5.23	3.85E-01	-0.415
35	SM+3	3	3.14E-10	-9.504	3.37E-11	-10.472	1.08E-01	-0.969
62	OH-	-1	1.19E-05	-4.926	9.03E-06	-5.045	7.61E-01	-0.119
63	O2 AQ	0	6.12E-12	-11.213	6.26E-12	-11.203	1.02E+00	0.01
97	CLO-	-1	3.14E-22	-21.504	2.45E-22	-21.611	7.81E-01	-0.108
101	HCLO(AQ)	0	6.91E-24	-23.16	7.07E-24	-23.15	1.02E+00	0.01
111	CO2(AQ)	0	3.35E-07	-6.475	3.43E-07	-6.465	1.02E+00	0.01
112	HCO3-	-1	1.75E-04	-3.756	1.38E-04	-3.86	7.88E-01	-0.104
113	H2CO3	0	3.34E-07	-6.477	3.41E-07	-6.467	1.02E+00	0.01
119	NACO3-	-1	1.10E-05	-4.958	8.59E-06	-5.066	7.81E-01	-0.108
120	NAHCO3	0	5.98E-06	-5.223	6.13E-06	-5.213	1.02E+00	0.01
714	SMOH+2	2	5.19E-09	-8.284	1.93E-09	-8.715	3.71E-01	-0.431
715	SM(OH)2+	1	7.08E-15	-14.15	5.53E-15	-14.257	7.81E-01	-0.108
716	SM(OH)(a	0	3.09E-09	-8.51	3.16E-09	-8.5	1.02E+00	0.01
717	SMCO3+	1	1.11E-07	-6.954	8.67E-08	-7.062	7.81E-01	-0.108
718	SM(CO3)2	-1	2.38E-08	-7.624	1.86E-08	-7.732	7.81E-01	-0.108

ELEMENTS

SPECIES

LOOK MIN

1Sm-Humic acid complex trace of Kim's model

0050120000 0 0 0.00000

ELEMENTS

HumicA 55 0.00000E+00

0 0.00000E+00

SPECIES

55

HumicA 100 -3.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000

0.000 0.000 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00

55 1.000

901

SmHAcplx 200 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000

6.500 0.000 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00

35 1.000 55 1.000

0

SOLUTION 1

PURE WATER

4 0 0 9.00 4.00 25.0 1.00

6 1.000D-01 14 1.000D-01 15 1.340D-04 55 2.333D-05

MINERALS

SM(OH)3 3 0.00E+00 16. 0.00E+00 0 0.000

35 1.00 3 3.00 1 -3.00

0 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00 0 0.000

1SOLUTION NUMBER 1

PURE WATER

TOTAL MOLALITIES OF ELEMENTS

ELEMENT	MOLALITY	LOG MOLALITY
NA	1.000100D-01	-1
CL	1.000000D-01	-1
C	1.340000D-04	-3.8729
HumicA	2.333300D-05	-4.632

----DESCRIPTION OF SOLUTION----

PH = 9
 PE = 4
 ACTIVITY H2O = 0.9966
 IONIC STRENGTH = 0.1002
 TEMPERATURE = 25
 ELECTRICAL BALANCE = -2.2498D-04
 THOR = 5.3600D-04
 TOTAL ALKALINITY = 1.6499D-04
 ITERATIONS = 16

 DISTRIBUTION OF SPECIES

I	SPECIES	Z	MOLALITY	LOG MOLAL	ACTIVITY	LOG ACT	GAMMA	LOG GAM
1	H+	1	1.21E-09	-8.916	1.00E-09	-9	8.25E-01	-0.084
2	E-	-1	1.00E-04	-4	1.00E-04	-4	1.00E+00	0
3	H2O(L)	0	9.97E-01	-0.001	9.97E-01	-0.001	1.00E+00	0
6	NA+	1	1.00E-01	-1	7.82E-02	-1.107	7.82E-01	-0.107
14	CL-	-1	1.00E-01	-1	7.64E-02	-1.117	7.64E-01	-0.117
15	CO3-2	-2	1.07E-05	-4.971	4.12E-06	-5.385	3.85E-01	-0.414
55	HumicA	-3	2.33E-05	-4.632	2.52E-06	-5.599	1.08E-01	-0.967
61	H2 AQ	0	6.92E-30	-29.16	7.08E-30	-29.15	1.02E+00	0.01
62	OH-	-1	1.30E-05	-4.885	9.92E-06	-5.003	7.61E-01	-0.119
111	CO2(AQ)	0	1.94E-07	-6.713	1.98E-07	-6.703	1.02E+00	0.01
112	HCO3-	-1	1.12E-04	-3.953	8.78E-05	-4.056	7.88E-01	-0.104
113	H2CO3	0	1.93E-07	-6.714	1.98E-07	-6.704	1.02E+00	0.01
119	NACO3-	-1	7.65E-06	-5.116	5.97E-06	-5.224	7.81E-01	-0.107
120	NAHCO3	0	3.79E-06	-5.422	3.87E-06	-5.412	1.02E+00	0.01

---- LOOK MIN IAP ----

PHASE	LOG IAP	LOG KT	LOG IAP/KT
CO2 GAS	-6.703	-1.4653	-5.2376
O2 GAS	-34.083	-2.96	-31.123
H2 GAS	-29.15	-3.15	-26
CH4 GAS	-86.3097	-2.86	-83.4497
H(G)	-13	35.61	-48.61
H2(G)	-26	0	-26
O(G)	25.9985	82.15	-56.1515
O2(G)	51.997	83.09	-31.093
H2O(G)	-0.0015	1.5	-1.5015
NA(CR)	-5.1067	45.89	-50.9967
NA(G)	-5.1067	59.38	-64.4867
CL(G)	2.883	41.44	-38.557
CL2(G)	5.7659	45.98	-40.2141
HCL(G)	-10.117	6.29	-16.407
C(CR)	-75.3807	-32.15	-43.2307
C(G)	-75.3807	85.45	-160.8307
CO(G)	-49.3822	-14.64	-34.7422
CO2(G)	-23.3837	-18.15	-5.2337

1STEP NUMBER 1

0-----

TOTAL MOLALITIES OF ELEMENTS

ELEMENT	MOLALITY	LOG MOLALITY
NA	1.000100D-01	-1
CL	1.000000D-01	-1
C	1.340000D-04	-3.8729
HumicA	2.333300D-05	-4.632

---PHASE BOUNDARIES---

PHASE	DELTA PHASE*	LOG IAP	LOG KT	LOG IAP/KT
SM(OH)3	7.424948D-08	16.4000	16.4000	0.0000

* NEGATIVE DELTA PHASE INDICATES PRECIPITATION
AND POSITIVE DELTA PHASE INDICATES DISSOLUTION.

--- LOOK MIN IAP ---

PHASE	LOG IAP	LOG KT	LOG IAP/KT
CO2 GAS	-6.7056	-1.4653	-5.2403
O2 GAS	-12.3171	-2.96	-9.3571
H2 GAS	-40.0329	-3.15	-36.8829
CH4 GAS	-129.8441	-2.86	-126.9841
SM(OH)3	16.4	16.4	0
SM2(CO3)	-37.3546	-26.75	-10.6046
SMOHCO3	-6.9849	-8.69	1.7051
H(G)	-18.4415	35.61	-54.0515
H2(G)	-36.8829	0	-36.8829
O(G)	36.8814	82.15	-45.2686
O2(G)	73.7629	83.09	-9.3271
H2O(G)	-0.0015	1.5	-1.5015
NA(CR)	-10.546	45.89	-56.436
NA(G)	-10.546	59.38	-69.926
CL(G)	8.3223	41.44	-33.1177
CL2(G)	16.6446	45.98	-29.3354
HCL(G)	-10.1192	6.29	-16.4092
C(CR)	-97.1492	-32.15	-64.9992
C(G)	-97.1492	85.45	-182.5992
CO(G)	-60.2678	-14.64	-45.6278
CO2(G)	-23.3863	-18.15	-5.2363

TOTAL MOLALITIES OF ELEMENTS

ELEMENT	MOLALITY	LOG MOLALITY
NA	1.000100D-01	-1
CL	1.000000D-01	-1
C	1.340000D-04	-3.8729
SM	7.424948D-08	-7.1293
HumicA	2.333300D-05	-4.632

----DESCRIPTION OF SOLUTION----

PH	=	9.0021
PE	=	9.4393
ACTIVITY H2O	=	0.9966
IONIC STRENGTH	=	0.1002
TEMPERATURE	=	25
ELECTRICAL BALANCE	=	-2.2498D-04
THOR	=	5.3600D-04
TOTAL ALKALINITY	=	1.6505D-04
ITERATIONS	=	24

DISTRIBUTION OF SPECIES

I	SPECIES	Z	MOLALITY	LOG MOLAL	ACTIVITY	LOG ACT	GAMMA	LOG GAM
1	H+	1	1.21E-09	-8.919	9.95E-10	-9.002	8.25E-01	-0.084
2	E-	-1	3.64E-10	-9.439	3.64E-10	-9.439	1.00E+00	0
3	H2O(L)	0	9.97E-01	-0.001	9.97E-01	-0.001	1.00E+00	0
6	NA+	1	1.00E-01	-1	7.82E-02	-1.107	7.82E-01	-0.107
14	CL-	-1	1.00E-01	-1	7.64E-02	-1.117	7.64E-01	-0.117
15	CO3-2	-2	1.07E-05	-4.969	4.14E-06	-5.384	3.85E-01	-0.414
35	SM+3	3	2.32E-10	-9.635	2.50E-11	-10.602	1.08E-01	-0.967
55	HumicA	-3	2.33E-05	-4.632	2.52E-06	-5.599	1.08E-01	-0.967
62	OH-	-1	1.31E-05	-4.883	9.97E-06	-5.001	7.61E-01	-0.119
63	O2 AQ	0	4.71E-13	-12.327	4.82E-13	-12.317	1.02E+00	0.01
97	CLO-	-1	8.65E-23	-22.063	6.75E-23	-22.171	7.81E-01	-0.107
101	HClO(AQ)	0	1.73E-24	-23.763	1.77E-24	-23.753	1.02E+00	0.01
111	CO2(AQ)	0	1.93E-07	-6.715	1.97E-07	-6.705	1.02E+00	0.01
112	HCO3-	-1	1.11E-04	-3.953	8.77E-05	-4.057	7.88E-01	-0.104
113	H2CO3	0	1.92E-07	-6.717	1.96E-07	-6.707	1.02E+00	0.01
119	NACO3-	-1	7.68E-06	-5.115	5.99E-06	-5.222	7.81E-01	-0.107
120	NAHCO3	0	3.78E-06	-5.422	3.87E-06	-5.412	1.02E+00	0.01
714	SMOH+2	2	4.25E-09	-8.371	1.58E-09	-8.801	3.72E-01	-0.43
715	SM(OH)2+	1	6.41E-15	-14.193	5.00E-15	-14.301	7.81E-01	-0.107
716	SM(OH)(a)	0	3.09E-09	-8.51	3.16E-09	-8.5	1.02E+00	0.01
717	SMCO3+	1	5.78E-08	-7.238	4.51E-08	-7.346	7.81E-01	-0.107
718	SM(CO3)2	-1	8.68E-09	-8.062	6.78E-09	-8.169	7.81E-01	-0.107
901	SmHAcplx	0	1.94E-10	-9.711	1.99E-10	-9.701	1.02E+00	0.01