

有機物の特性評価モデルの開発(Ⅱ)

(動力炉・核燃料開発事業団 研究概要)

技 術 資 料		
開示区分	レポ ー ト No.	受 領 日
Ⅰ	J1124 98-002	1998.6.17
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1998年2月

株式会社 日立製作所

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また、第三者への開示又は内容漏洩がないように管理して下さい。また、今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒107-0052 東京都港区赤坂 1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術開発部 技術管理室

有機物の特性評価モデルの開発(II)

笹平 朗* 深澤 哲生*

鴨志田 守* 堀川 豊彦**

要旨

天然、人工バリア中の放射性核種移行は、核種の原子価状態、溶解度、地中物質への分配、地下水中物質との相互作用に依存すると考えられる。本研究では、このうち、地下水中物質との相互作用に着目し、フミン酸等の天然有機酸と核種の錯形成が溶解度に及ぼす影響の検討を進めている。本年度の研究では、炭酸錯体の熱力学的濃度とベントナイト浸漬液中での Sm 濃度の比較、採取地下水における Sm の溶解度の測定および、市販フミン酸添加系での Sm の溶解度に及ぼす有機物濃度の影響評価を行った

市販フミン酸を添加した溶液での有機物濃度の影響評価試験では、Sm 濃度は有機物濃度に比例していた。市販フミン酸添加系で、Sm 固体相として $\text{Sm}(\text{OH})_3$ が安定な炭酸濃度条件では、Sm 濃度は天然有機物による錯形成の影響を受けると考えられる。

ベントナイト中を想定した環境では、Sm 固体相として $\text{Sm}(\text{OH})_3$ を用いた平成 8 年度試験においても、Sm 濃度の主たる支配因子は炭酸イオンとの錯形成であることが判明した。また採取した地下水における Sm 濃度の主たる支配因子も炭酸錯体の形成であり、Sm と錯体形成を行う可能性のあるフミン酸やフルボ酸の影響は検出されなかった。

市販フミン酸添加系での総炭酸濃度が 1 ないし 3ppm であるの対し、ベントナイト中を想定した環境では総炭酸濃度が 50ppm 炭素である。また、地下水試験においては固相として SmOHCO_3 を用いている。総炭酸濃度もしくは炭酸分圧が高く、Sm 固相として SmOHCO_3 が形成される環境では、 Sm^{3+} イオンおよび Sm の水酸化錯体の濃度が低下する。このため、このような環境では Sm と有機物の錯形成反応が抑制されることが示唆された。

本報告書は株式会社日立製作所が動力炉・核燃料開発事業団殿の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：090D257

事業団殿担当課室及び担当者：環境技術開発部 処分システム解析室 石黒 勝彦

*株式会社 日立製作所 電力・電機開発本部 **株式会社 日立製作所 日立工場

COMMERCIAL PROPRIETARY

PNC ZJ1124 98-002

FEBRUARY 1998

Modeling for Characteristics of Organic Substances(II)

Akira Sasahira* , Tetsuo Fukasawa*

Mamoru Kamoshida*, Toyohiko Horikawa**

Abstract

In order to predict the migration behavior of radionuclides in the natural and engineered barrier, there is a possibility of the increase of solubility of radionuclides caused by the complexation phenomena. In this work, we compared the solubility of Sm in the alkaline solutions in which the bentonite had been immersed and the thermodynamically calculated one, where carbonate complexes of Sm was concerned. And we measured the solubilities of Sm in the ground waters and solutions containing commercial fuming acid.

The concentration of Sm was proportional to the concentration of organic compound at the measurements for the solutions containing commercial fuming acid. It was concluded the dominant factor for Sm solubility determination was the complexation with organic compounds when the carbonate ion concentration is as low as the $\text{Sm}(\text{OH})_3$ is formed.

At the circumstance assumed in the bentonite water, dominant factor for Sm solubility determination was the carbonate complex formation, although the $\text{Sm}(\text{OH})_3$ was used as solid phase in the experiments which was carried out last year. Sm solubility determination was also the carbonate complex formation at the ground water experiments in which SmOHCO_3 was used as the solid phase. No evidence was observed for the complexation of Sm with fluvic or fuming acid.

At the bentonite water experiments, the total carbonate concentrations were about 50 ppm carbon beside those were 1 to 3 ppm carbon at the commercial fuming acid solution. When the carbonate concentration or carbon dioxide pressure is as high as the SmOHCO_3 was the stable solid phase, concentration of Sm^{3+} ion and its hydroxide complexes were lowered with making SmOHCO_3 phase. Therefore, it was suggested that the Sm complexation with organic compounds was depressed by carbonates.

Work performed by Hitachi, Ltd. Under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison: 0 9 0 D 2 5 7

Isolation System Analysis Section, Waste Technology Development Division,
Tokai Works Katsuhiko, Ishiguro

*Power & Industrial Systems R&D Div., Hitachi Ltd., **Hitachi Works, Hitachi Ltd.

目次

1. 緒言1

2. S_m と炭酸の錯体形成による S_m 溶解度増加の熱力学的検討1

2.1. 概要1

2.2 S_m の炭酸錯体の熱力学データ1

2.3 実験結果との比較3

3. 地下水中での S_m 溶解度測定6

3.1 概要6

3.2 使用した地下水の性状6

3.3 地層亀裂中を想定した地下水環境での S_m 溶解度測定試験6

3.3.1 実験方法6

3.3.2 実験結果とその検討6

3.4 ベントナイト中を想定した地下水環境での S_m 溶解度測定試験8

3.4.1 実験方法8

3.4.2 実験結果とその検討8

3.5 地下水中の S_m 溶解度測定試験の結論9

4. 市販フミン酸添加系での S_m の溶解挙動における、炭酸の影響検討17

4.1 概要17

4.2 実験17

4.2.1 市販フミン酸のプレパレーション17

4.2.2 試験手順17

4.3 実験結果とその検討17

4.3.1 市販フミン酸溶液試料に浸漬した S_m 固相の同定17

4.3.2 市販フミン酸添加溶液での S_m 濃度18

4.4 市販フミン酸添加系での S_m 溶解度測定試験の結論19

5. 結論22

6. 参考文献22

1. 緒言

天然、人工バリア中の放射性核種移行は、核種の原子価状態、溶解度、地中物質への分配、地下水中物質との相互作用に依存すると考えられる。本研究では、このうち、地下水中物質との相互作用に着目し、フミン酸等の天然有機酸と核種の錯形成が溶解度に及ぼす影響の把握と、モデル化を進めている。

本年度の試験では、市販フミン酸添加系での添加濃度を変えた試験、および炭酸錯体を熱力学的に計算して求めた濃度とベントナイト浸漬液中での Sm 濃度の比較を行った。また、地下水に含まれる有機物と核種の錯形成反応による溶解度増加の有無を確認することを目的に、炭酸系イオンおよびその源であるカルサイト等の炭酸化合物コロイドを含む地下水環境において Sm の溶解度を測定した。

2. Sm と炭酸の錯体形成による Sm 溶解度増加の熱力学的検討

2.1. 概要

H8 年度に行ったベントナイト浸漬液試験に対する Sm の溶解度は、炭酸錯体の影響を受けている可能性がある。本検討では、Sm の炭酸錯体の熱力学データを元に、総炭酸濃度 50ppm 炭素の溶液における Sm の濃度を計算し、試験データと比較して、溶解度が炭酸錯体の支配を受けているか否かを検討した。

2.2 Sm の炭酸錯体の熱力学データ

Sm の炭酸錯体の錯形成反応の平衡定数は文献[1]に示されている値を用いた。これらの値を表 1 に示す。また、これらの式から導出される平衡関係につき、平衡定数を表 2 に示す。

Sm の炭酸錯体として、 $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ が存在するか否か確認されていない。しかし、 $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ が存在するとすれば、ベントナイト浸漬液のような pH9.5 以上の溶液では Sm 濃度が大きい可能性がある。本検討では、 $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ の錯形成反応の平衡定数を以下のように仮定した。



の平衡定数 K12 は

$$\log K12 = -9.51 \quad \dots\dots\dots(2)$$



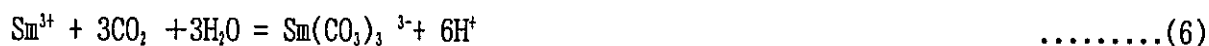
の平衡定数K13は

$$\log K_{13} = -23.1 \quad \dots\dots\dots(4)$$

そこで、 $H_2O + CO_2$ から H_2CO_3 ができて Sm に余分に CO_3^{2-} が配位する反応の平衡定数は

$$\Delta \log K (\text{add}CO_2) = -9.51 - (-23.1) = -13.59 \quad \dots\dots\dots(5)$$

ここでは、 $Sm(CO_3)_2$ にもう一つ CO_3^{2-} が配位する場合の $\Delta \log K (\text{add}CO_2)$ も同じ値であると仮定した。即ち、

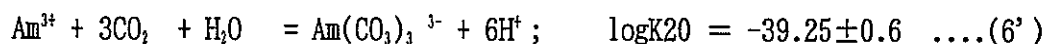
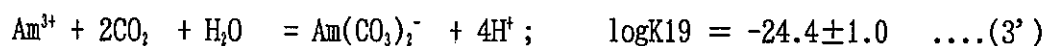


の平衡定数K17を

$$\log K_{17} \doteq \log K_{13} + \Delta \log K (\text{add}CO_2) = -36.69 \quad \dots\dots\dots(7)$$

と仮定した。

山口らがまとめた $Am(III)$ の炭酸錯体に関する熱力学データ[2]から、 Sm と同様の反応の平衡定数を計算すると以下の様になる。



これらの反応では、

$$\log K_{19} + (\log K_{19} - \log K_{18}) = -38.45 \pm 1.3 \quad \dots\dots\dots(7')$$

であり、この値は誤差を考慮すれば $\log K_{20}$ の値に一致している。

従って、平衡定数K17の推定値は妥当であり、その誤差は、 Am の場合と同程度の ± 1.3 であると考えられる。

2.3 実験結果との比較

気相 CO_2 分圧を 350ppm としたときの平衡濃度の計算結果を図 1 に示す。イオン強度は 0.1 とした。 $\log K_{17}$ を -37.69 と仮定したケースでの全 Sm 濃度評価値は pH8.5 で 10^{-6}M 、pH9.25 で $1 \times 10^{-6}\text{M}$ となった。文献[1]の図 8 に示されたデータに近い。

ベントナイト浸漬液の総炭酸濃度 (IC 値) は、ベントナイトからろ過分離した時点で 52ppm 炭素、Sm 固相を加えて静置した後では 27~51ppm 炭素であった。そこで、総炭酸濃度 50ppm 炭素での Sm 種の平衡濃度を計算した結果を図 2 に示す。同図に平成 8 年度ベントナイト浸漬液試験での Sm 濃度[3]と、動燃殿より御開示戴いた模擬ベントナイト浸漬液での Sm 濃度を示す。測定値は $\log K_{17}$ を -36.69 ± 1.00 と仮定した計算値とほぼ一致している。従って、これらの溶液における Sm 濃度は炭酸錯体の形成により、熱力学的に説明できると考える。

表1 基本反応式と平衡定数

No	反応式	平衡定数	活量計算式*
1	$\text{SmOHCO}_3(\text{cr}) + 3\text{H}^+ = \text{Sm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$\log K1 = 9.46$	$(\text{Sm}^{3+}) = 10^{9.46} \cdot (\text{H}^+)^3 \cdot \{\text{SmOHCO}_3(\text{cr})\} / P(\text{CO}_2)$
2	$\text{SmOHCO}_3(\text{cr}) + \text{H}^+ = \text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$	$\log K2 = -8.69$	
3	$\text{SmOHCO}_3(\text{cr}) + \text{H}^+ = \text{SmCO}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\log K3 = -0.05$	
4	$\text{Sm}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{SmCO}_3^+$	$\log K4 = 8.64$	
5	$\text{SmOHCO}_3(\text{cr}) + \text{CO}_2 = \text{Sm}(\text{CO}_3)_2^- + \text{H}^+$	$\log K5 = -13.64$	
6	$\text{Sm}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{Sm}(\text{CO}_3)_2^-$	$\log K6 = 13.2$	
7	$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) + 3\text{H}^+ = \text{Sm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\log K7 = 16.4$	$(\text{Sm}^{3+}) = 10^{16.4} \cdot (\text{H}^+)^3 \cdot \{\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr})\}$
8	$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) + 2\text{H}^+ = \text{SmOH}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\log K8 = 9.2$	
9	$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) + \text{H}^+ = \text{Sm}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\log K9 = -5.34$	
10	$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) = \text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$\log K10 = -8.5$	

* $\{\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr})\}$ 等は固相の活量で値は1、 $P(\text{CO}_2)$ は炭酸ガスの分圧(atm)、 (Sm^{3+}) 等は活量、

表2 基本反応の平衡定数から導出した平衡定数

No	反応式	平衡定数	活量計算式*
11 (2-1)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	$\log K11 = -18.15$	$(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-18.15} \cdot P(\text{CO}_2) / (\text{H}^+)^2$
12 (3-1)	$\text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{SmCO}_3^+ + 2\text{H}^+$	$\log K12 = -9.51$	$(\text{SmCO}_3^+) = 10^{-9.51} \cdot (\text{Sm}^{3+}) \cdot P(\text{CO}_2) / (\text{H}^+)^2$
13 (5-1)	$\text{Sm}^{3+} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sm}(\text{CO}_3)_2^- + 4\text{H}^+$	$\log K13 = -23.1$	$(\text{Sm}(\text{CO}_3)_2^-) = 10^{-23.1} \cdot (\text{Sm}^{3+}) \cdot P(\text{CO}_2)^2 / (\text{H}^+)^4$
14 (8-7)	$\text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{SmOH}^{2+} + \text{H}^+$	$\log K14 = -7.2$	$(\text{SmOH}^{2+}) = 10^{-7.2} \cdot (\text{Sm}^{3+}) / (\text{H}^+)$
15 (9-7)	$\text{Sm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sm}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	$\log K15 = -21.74$	$(\text{Sm}(\text{OH})_2^+) = 10^{-21.74} \cdot (\text{Sm}^{3+}) / (\text{H}^+)^2$
16 (10-7)	$\text{Sm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+$	$\log K16 = -24.9$	$(\text{Sm}(\text{OH})_3) = 10^{-24.9} \cdot (\text{Sm}^{3+}) / (\text{H}^+)^3$

$P(\text{CO}_2)$ は炭酸ガスの分圧(atm)、 (Sm^{3+}) 等は活量、

表3 $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ の平衡定数の推定値

No	反応式	平衡定数	活量計算式*
17	$\text{Sm}^{3+} + 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-} + 6\text{H}^+$	$\log K17 = -36.69$	$(\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}) = 10^{-36.69} \cdot (\text{Sm}^{3+}) \cdot P(\text{CO}_2)^3 / (\text{H}^+)^6$

* $P(\text{CO}_2)$ は炭酸ガスの分圧(atm)、 (Sm^{3+}) 等は活量、

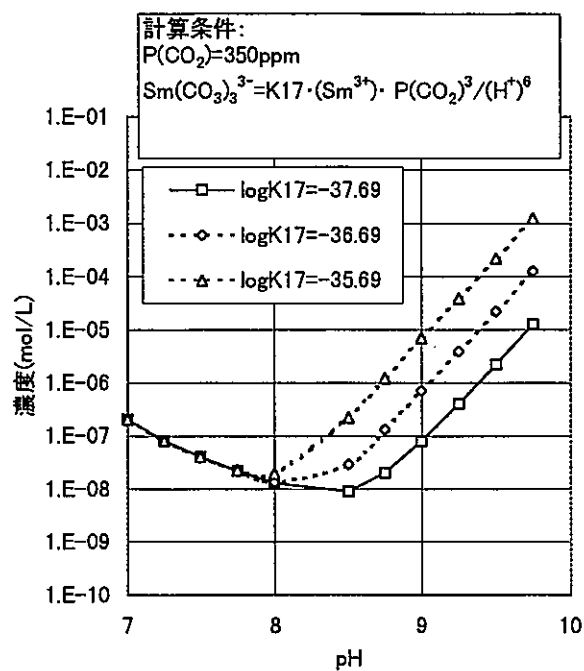


図1 $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ を仮定したSm平衡濃度の計算結果

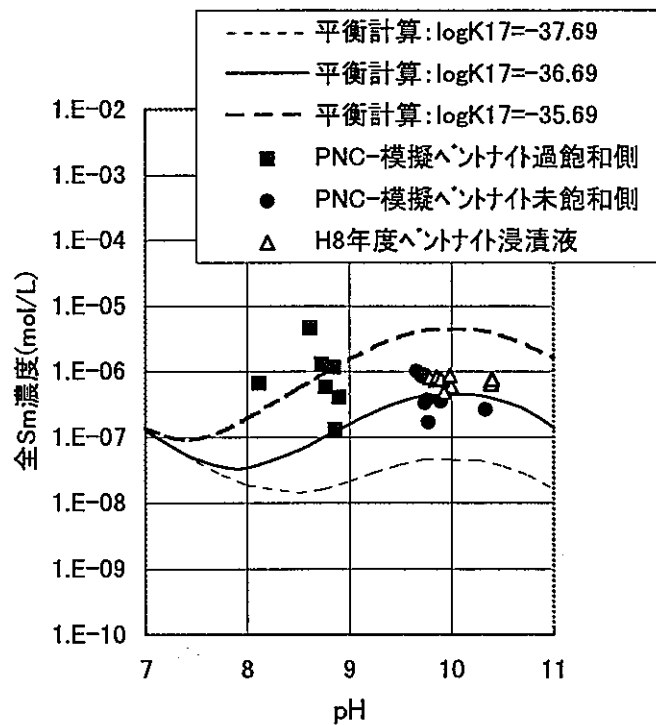


図2 $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ を仮定した平衡濃度計算値と実験値の比較

総炭酸濃度 ベントナイト浸漬液試験: 30~51ppm 炭素、
 PNC 模擬ベントナイト試験: 59ppm 炭素 (300ppm HCO_3^-)、
 平衡計算での想定: 50ppm 炭素

3. 地下水中での Sm 溶解度測定

3.1 概要

本章では東濃、釜石、および茂原で採取した地下水中での Sm 溶解度を測定し、Sm 水酸化物錯体、炭酸錯体の溶解度と比較し、これらの地下水における溶解度決定要因を検討した。

3.2 使用した地下水の性状

表 4 に本試験とは別に採取された地下水に含まれる無機イオンおよび有機物濃度を示す。本試験で使用する地下水と同一の地点から採取されている。

3.3 地層亀裂中を想定した地下水環境での Sm 溶解度測定試験

3.3.1 実験方法

図 3 に実験手順を示す。入手した地下水は pH、Eh 測定後 0.45 μ m のフィルター(Nalgen 製 "Disposable Filter Unit"、硝酸セルロース膜)によりろ過した。固相として動力炉・核燃料開発事業団殿より提供いただいた SmOHCO_3 を約 20mg 添加した。試料は 25°C に調整されたグローブボックス内に静置した。40 日および 60 日静置後、試料を分取した。分取した試料の一部をとり総炭素濃度(TC)、総有機炭素濃度(TOC)、総炭酸濃度(IC)を測定した。残りの分取試料を分画分子量 10000 の限外ろ過フィルターによりろ過し、ろ液の一部につき、総炭素濃度(TC)、総有機炭素濃度(TOC)、総炭酸濃度(IC)を測定した。残りのろ液につき ICP-MS により Sm 濃度を測定した。

総炭素濃度(TC)、総有機炭素濃度(TOC)、総炭酸濃度(IC)の測定の詳細を図 5 に示す。試料は二つにわけ、一方は限外ろ過を行った。それぞれの試料をさらに二つにわけ、一方は 0.1M-HCl を加えて窒素ガスによる炭酸のバージを行った。

総有機炭素濃度には、限外ろ過を行っていない試料に炭酸のバージを行った試料を用いた。地下水には 0.45 μ m のフィルターを通過する炭酸化合物のコロイドが含まれている可能性がある。限外ろ過を行わずに測定した総炭酸濃度 IC1 の値にはこれらコロイド中の炭酸化合物の濃度が含まれる。一方、限外ろ過を行った試料の総炭酸濃度 IC2 は HCO_3^- 等の溶存炭酸濃度に相当する。IC2 を総炭酸濃度として採り、IC1 と IC2 の差を、コロイド状炭酸化合物の濃度の参考値とした。

3.3.2 実験結果とその検討

(1) 地下水試料の Sm 濃度および性状

40 日および 60 日静置後の地下水試料につき、Sm 濃度、有機物濃度、炭酸濃度の測定結果を表 5 に

示す。

(2) 地下水試料に浸漬した Sm 固相の同定

地下水の静置試験後、各試料に浸漬した Sm 固相を回収し、X 線回折により同定を行った。釜石および東濃採取試料に浸漬した Sm 固相の X 線回折スペクトルは SmOHCO_3 の X 線回折スペクトルに一致した。茂原採取試料に浸漬した Sm 固相の X 線回折スペクトルでは SmOHCO_3 の他に、微量の NaCl および CaCO_3 の X 線回折ピークが観測された。

(3) Sm 濃度の決定要因の検討

図 5 から 8 に各地下水試料における Sm 濃度の測定値と、熱力学的な Sm 溶解度計算値を示す。Sm 濃度の測定値は SmOHCO_3 を加えて 60 日静置後の値である。熱力学的な計算値は、第 2 章に述べた方法により求めた。各図の実線は Sm の炭酸錯体として $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ が存在し、その錯形成定数 K_{17} が $10^{-36.69} (\text{mol/L})^6/\text{atm}^3$ であると仮定して求めた。また破線は Sm の炭酸錯体として $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ を仮定せずに計算した結果である。図 5 は釜石採取試料の Sm 濃度である。Sm 濃度測定値はどちらの熱力学的計算結果よりも大きく、 $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ の存在を仮定した場合の約 30 倍であった。図 6 は東濃採取地下水試料における Sm 濃度である。Sm 濃度の測定値は $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ が存在すると仮定した結果と仮定せずに計算した結果の中間にある。図 7 に茂原採取試料のうち、総炭酸濃度が 13.2 および 14.8ppmC であった試料の Sm 濃度測定値を示す。Sm 濃度の測定値は $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ が存在すると仮定した結果と仮定せずに計算した結果のちょうど中間にある。また図 8 に茂原採取試料のうち、総炭酸濃度が 52.2ppmC であった試料 Sm 濃度測定値を示す。Sm 濃度は $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ を仮定せずに計算した結果にほぼ一致している。

このように釜石採取地下水試料以外は、Sm 濃度は炭酸錯体の形成に基づく溶解度計算によって説明することができた。釜石採取地下水試料の Sm 濃度が高いのは、固相がまだ安定化していない可能性がある。

(4) 有機物と炭酸イオンが共存する場合の Sm の錯形成

茂原採取試料には、表 4 に示されるように、明らかにフミン酸とフルボ酸が含まれている。ところが、測定された Sm 濃度は、炭酸錯体の形成に基づいて説明できた。従って、以下の 2 点が示唆される。

- 1) フミン酸とフルボ酸による錯体形成反応と炭酸による錯体形成反応は競合する。
- 2) pH8.4 から 8.8 で、総炭酸濃度 13ppm から 52ppm の条件では炭酸による錯体形成反応が強く、フミン酸とフルボ酸による錯体形成反応を抑制する。

この機構は、総炭酸濃度が高い溶液では SmOHCO_3 固相が形成され、フミン酸やフルボ酸と錯体形成を行う可能性のある Sm^{3+} およびその水酸化物錯体と固相との平衡濃度が低下するためではないかと考えられる。この機構の確認のためには、フミン酸やフルボ酸と総炭酸濃度をパラメータとして変化させた試験が必要である。

3.4 ベントナイト中を想定した地下水環境での Sm 溶解度測定試験

3.4.1 実験方法

図 9 に実験手順を示す。入手した地下水は pH、Eh 測定後 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルター(Nalgen 製 "Disposable Filter Unit"、硝酸セルロース膜)によりろ過した。ろ液は、分画分子量 10000 の限外ろ過フィルター(ミリポアリミテッド製、モルカット L-LGC, 分画分子量 10000)を用いてさらにろ過した。ろ液には固相として動力炉・核燃料開発事業団殿より提供いただいた SmOHCO_3 を約 20mg 添加した。1 日静置後 Eh、pH および総炭素濃度(TC)、総有機炭素濃度(TOC)、総炭酸濃度(IC)を測定した。試料は 25°C に調整されたグローブボックス内にて静置した。40 日および 60 日静置後、試料を分取した。分取した試料の一部をとり総炭素濃度(TC)、総有機炭素濃度(TOC)、総炭酸濃度(IC)を測定した。残りの分取試料を分画分子量 10000 の限外ろ過フィルタによりろ過し、ICP-MS により Sm 濃度を測定した。本実験では静置試料調製時に限外ろ過を行っているため、試料には限外ろ過フィルターから流出した有機物が 5ppm 程度混入している。

3.4.2 実験結果とその検討

(1) 地下水試料の Sm 濃度および性状

40 日および 60 日静置後の地下水試料につき、Sm 濃度、有機物濃度、炭酸濃度の測定結果を表 6 に示す。

(2) 地下水試料に浸漬した Sm 固相の同定

地下水の静置試験後、各試料に浸漬した Sm 固相を回収し、X 線回折により同定を行った。各試料の X 線回折スペクトルは SmOHCO_3 の X 線回折スペクトルに一致した。

(3) Sm 濃度の測定結果

図 10 から 12 に各地下水試料における Sm 濃度の測定値と、熱力学的な Sm 溶解度計算値を示す。熱力学的な計算値は、第 2 章に述べた方法により求めた。各図の実線は Sm の炭酸錯体として $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ が存在し、その錯形成定数 K_{17} が $10^{-36.69} (\text{mol/L})^6/\text{atm}^3$ であると仮定して求めた。また破線は Sm の炭酸錯体として $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ を仮定せずに計算した結果である。図 10 は釜石採取試料の Sm 濃度である。

Sm 濃度測定値は計算結果の周りにある。図 11 は東濃採取地下水試料における Sm 濃度である。Sm 濃度の測定値は、1 点を除き、 $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ が存在すると仮定した結果と仮定せずに計算した結果のちょうど中間にある。図 12 は茂原地下水試料における Sm 濃度である。Sm 濃度が pH とともに減少していく傾向は、Sm 濃度は $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ を仮定せずに計算した結果と同じである。測定値自体は $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ が存在すると仮定した結果と仮定せずに計算した結果のちょうど中間にある。

このよう地下水試料の Sm 濃度は炭酸錯体の形成に基づく溶解度計算説明できる範囲にあった。

3.5 地下水中の Sm 溶解度測定試験の結論

地下水における溶解度決定要因を求めるため、東濃、釜石、および茂原で採取した地下水中での Sm 溶解度を測定し、Sm 水酸化物錯体、炭酸錯体の溶解度と比較した。地下水亀裂中を想定した $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターによりろ過を行った試料、および、さらに分画分子量 10000 のフィルターで限外ろ過を行った試料について Sm 濃度を測定した。Sm 濃度は、1 例を除き、Sm の炭酸錯体を考慮して熱力学的に計算した Sm 濃度と一致し、これらの地下水中における Sm 濃度の主たる支配因子は炭酸イオン類であることが分かった。Sm と錯体形成を行う可能性のあるフミン酸やフルボ酸の影響は検出されなかった。この理由は、炭酸イオン類の共存下ではフミン酸やフルボ酸と錯体形成を行う可能性のある Sm^{3+} およびその水酸化物錯体の濃度が低下するためと考えられる。

表 4 同一地点で採取した別の地下水に含まれる無機イオンおよび有機物濃度

地下水 No		1	2	3
採取地		釜石	東濃	茂原
採取場所		釜石 250mバレル坑道 W-16	東濃 鉢山 KNA-6 ボーリング抗	茂原 #78 抗井
pH		9.8	9.6	7.86
Eh(mV)		295	-300	-50
温度(°C)		15.5	15.5	27.8
電気伝導度(mS/cm)		82.4	185	47.7
共存 無機 イオン 濃度 (ppm)	Na ⁺	10.9	45.5	10700
	K ⁺	0.31	0.38	3020
	Ca ²⁺	3.23	1.7	229
	Mg ²⁺			315
	Fe ²⁺			0.98
	Fe ³⁺			0.45
	SO ₂	11.68	<0.05	
	SiO ₂ (aq)			70
	Si ⁴⁺	5.48	<0.05	
	Cl ⁻	1.57	1.02	18800
	I ⁻			131
	Br ⁻			136
	HS ⁻		1.04×10 ⁻¹¹	
	HBO ₃ ²⁻			68.6
	NO ₃ ⁻		0.04	
	SO ₄ ²⁻	2.69	0.86	22.3
	HCO ₃ ⁻	22.67	22.4	903
	CO ₃ ⁻	5	67.5	
	F ⁻	0.13	4.55	
TOC(ppm)		0.93		82
TC(ppm)		6.03		
IC(ppm)		5.1		
フミン酸濃度(ppm)				104
フルボ酸濃度(ppm)				75

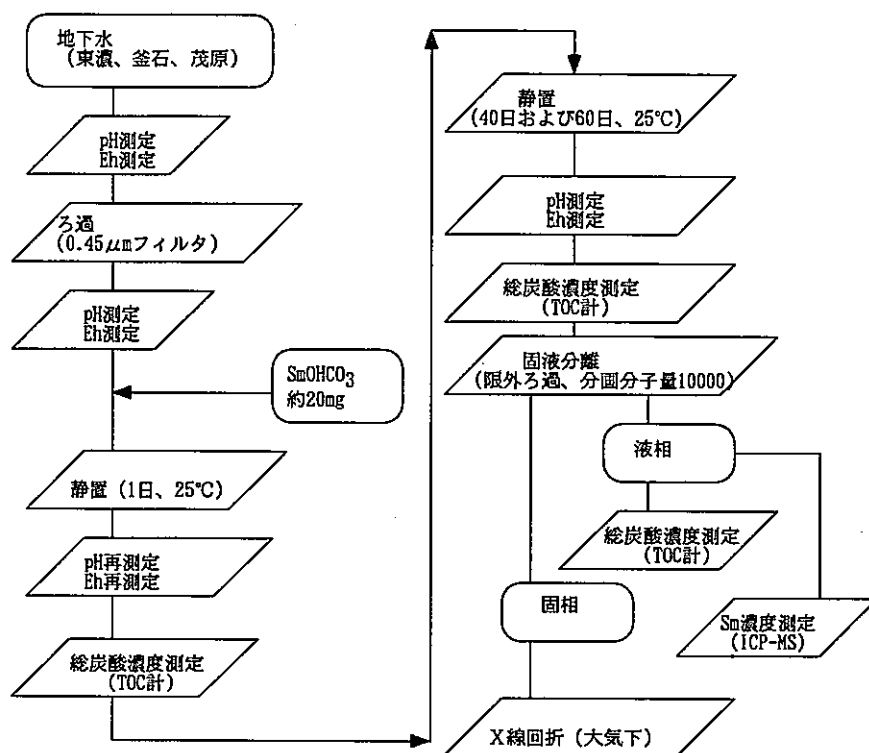


図3 地層の亀裂における地下水を想定した Sm 溶解度測定試験の手順

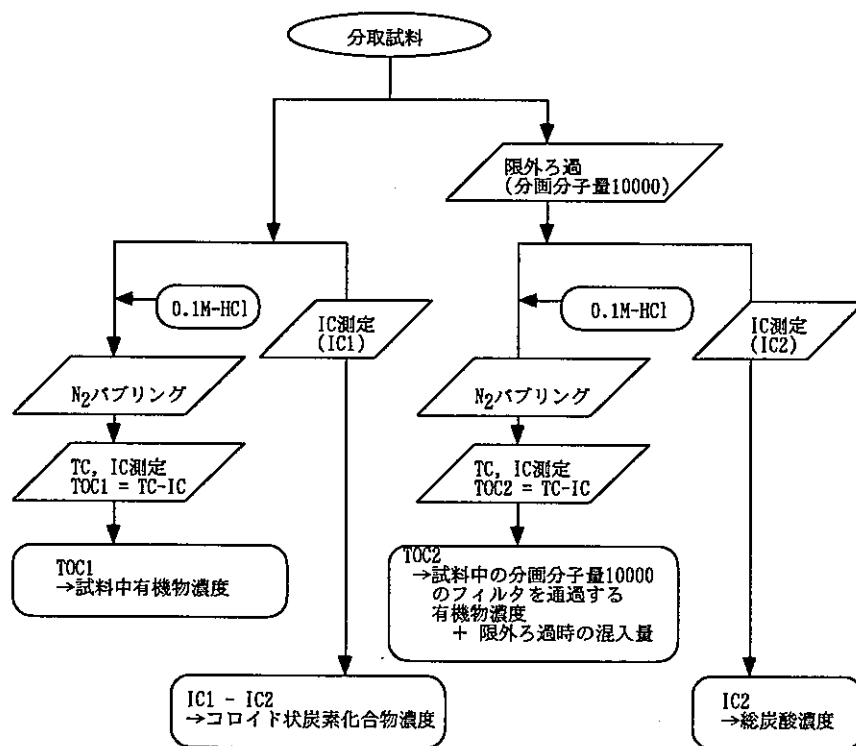


図4 サンプル時の TOC と IC の測定手順

表5 地下水の性状と Sm 濃度測定結果

地下水 No		1			2			3		
採取地		釜石			東濃			茂原		
試料 No		1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	3-1	3-2	3-3
Sm 添加前	pH	9.60			9.85			8.93		
	白金電極電位 (mV、vsNHE)	-442			-386			-403		
	有機物濃度 (ppm 炭素)	8.1			1.2			49.5		
	総炭酸濃度 (ppm 炭素)	5.8			19.1			73.2		
	コロイド状炭 酸化合物濃度 (ppm 炭素)	<0.1			7.5			117.8		
	Sm 濃 度 (mol/L)	未添加			未添加			未添加		
40 日 静 置 後	pH	8.80	8.82	8.82	9.19	9.20	9.22	8.75	8.75	8.34
	白金電極電位 (mV、vsNHE)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	有機物濃度 (ppm 炭素)	8.0	2.4	2.0	4.5	1.7	1.7	48.1	52.1	49.0
	総炭酸濃度 (ppm 炭素)	7.7	7.9	7.7	21.9	22.9	22.9	28.6	26.1	61.7
	コロイド状炭 酸化合物濃度 (ppm 炭素)	—	—	—	1.5	0.4	0.7	—	—	—
	Sm 濃 度 (mol/L)	2.0 $\times 10^{-7}$	7.5 $\times 10^{-7}$	6.0 $\times 10^{-7}$	1.8 $\times 10^{-8}$	3.2 $\times 10^{-8}$	1.5 $\times 10^{-8}$	3.2 $\times 10^{-7}$	1.5 $\times 10^{-6}$	3.4 $\times 10^{-7}$
60 日 静 置 後	pH	8.99	8.98	8.99	9.39	9.40	9.43	8.76	8.73	8.41
	白金電極電位 (mV、vsNHE)	-427	-421	-423	-411	-408	-408	-445	-442	-414
	有機物濃度 (ppm 炭素)	8.7	3.0	2.8	4.8	2.6	2.1	52.8	50.6	54.1
	総炭酸濃度 (ppm 炭素)	7.8	8.1	7.9	19.0	18.5	19.8	14.8	13.2	52.2
	コロイド状炭 酸化合物濃度 (ppm 炭素)	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	0.2	0.4	0.8	1.5	14.3
	Sm 濃 度 (mol/L)	7.8 $\times 10^{-8}$	8.5 $\times 10^{-8}$	8.3 $\times 10^{-8}$	8.3 $\times 10^{-9}$	5.0 $\times 10^{-9}$	3.3 $\times 10^{-9}$	6.7 $\times 10^{-9}$	6.7 $\times 10^{-9}$	1.0 $\times 10^{-8}$

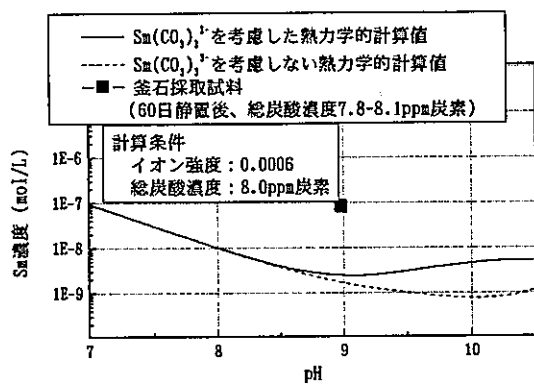


図5 釜石採取試料のSm濃度と
炭酸錯体を考慮した熱力学的計算値

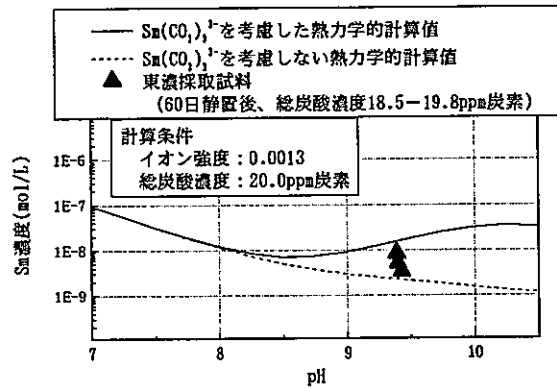


図6 東濃採取試料のSm濃度と
炭酸錯体を考慮した熱力学的計算値

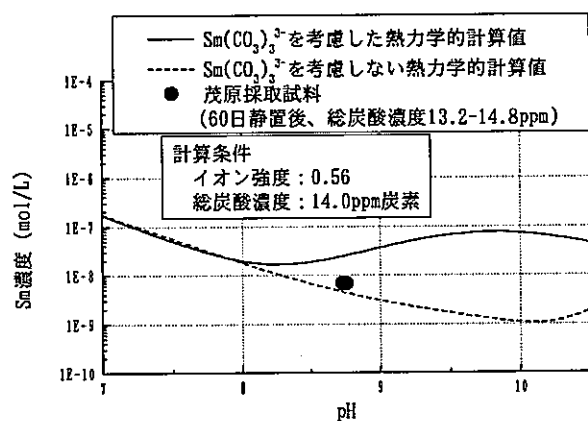


図7 茂原採取試料のSm濃度と
炭酸錯体を考慮した熱力学的計算値(1)

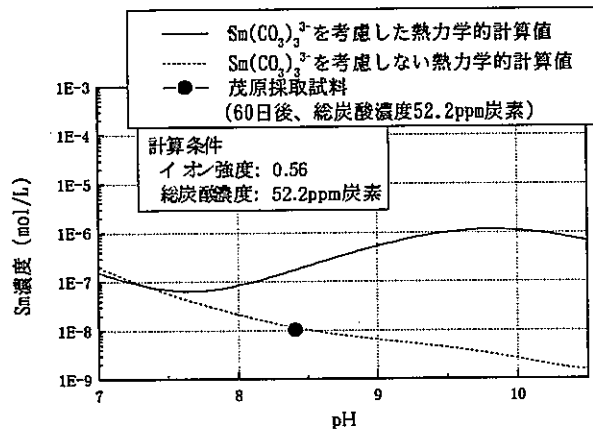


図8 茂原採取試料のSm濃度と
炭酸錯体を考慮した熱力学的計算値(2)

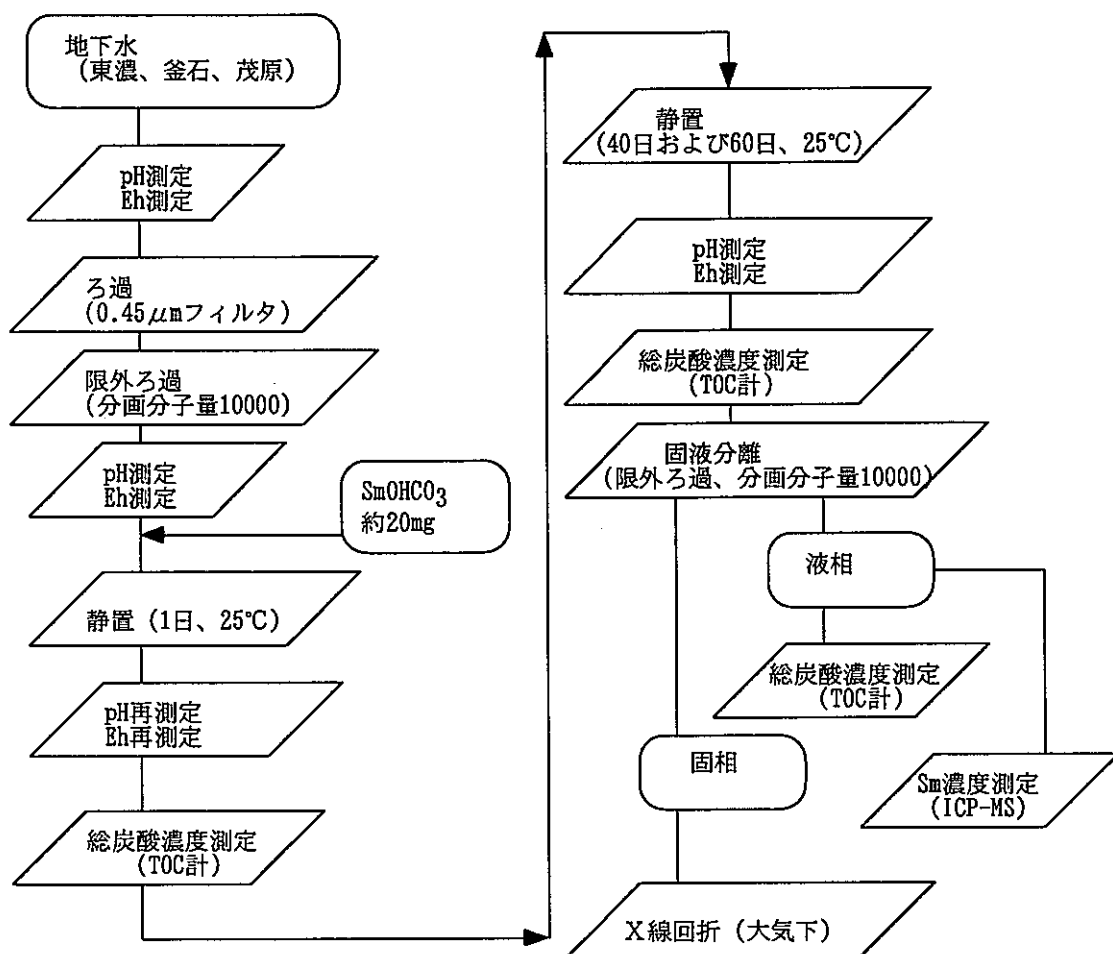


図 9 ベントナイト中における地下水を想定した Sm 溶解度測定試験の手順

表 6 地下水の性状と Sm 濃度測定結果

地下水 No		4			5			6		
採取地		釜石			東濃			茂原		
試料 No		4-1	4-2	4-3	5-1	5-2	5-3	5-1	5-2	5-3
Sm 添加前	pH	9.48			9.33			8.35		
	白金電極電位 (mV、vsNHE)	-393			-411			-403		
	有機物濃度 (ppm 炭素)	8.1			6.1			53.5		
	総炭酸濃度 (ppm 炭素)	5.9			20.5			124		
	Sm 濃度 (mol/L)	未添加			未添加			未添加		
40 日 静 置 後	pH	8.64	8.75	8.65	9.18	9.15	9.23	8.74	8.55	8.17
	白金電極電位 (mV、vsNHE)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	有機物濃度 (ppm 炭素)	8.58	8.88	8.75	6.69	6.55	6.81	61.1	62.5	62.8
	総炭酸濃度 (ppm 炭素)	7.0	7.2	7.4	20.8	21.3	20.8	51.4	67.6	94.4
	Sm 濃度 (mol/L)	1.7 $\times 10^{-9}$	3.3 $\times 10^{-9}$	3.3 $\times 10^{-9}$	3.3 $\times 10^{-9}$	3.3 $\times 10^{-9}$	8.3 $\times 10^{-9}$	3.8 $\times 10^{-8}$	5.2 $\times 10^{-8}$	7.2 $\times 10^{-8}$
60 日 静 置 後	pH	8.62	8.64	8.68	9.11	9.13	9.23	8.78	8.48	8.25
	白金電極電位 (mV、vsNHE)	-449	-446	-448	-471	-471	-472	-455	-443	-429
	有機物濃度 (ppm 炭素)	8.68	8.83	9.40	6.51	7.34	6.63	59.1	59.0	63.1
	総炭酸濃度 (ppm 炭素)	6.62	7.09	7.57	20.9	21.6	21.4	35.6	52.2	69.0
	Sm 濃度 (mol/L)	3.3 $\times 10^{-9}$	5.0 $\times 10^{-9}$	1.7 $\times 10^{-9}$	2.7 $\times 10^{-8}$	3.3 $\times 10^{-9}$	3.3 $\times 10^{-9}$	4.2 $\times 10^{-8}$	5.5 $\times 10^{-8}$	6.8 $\times 10^{-8}$

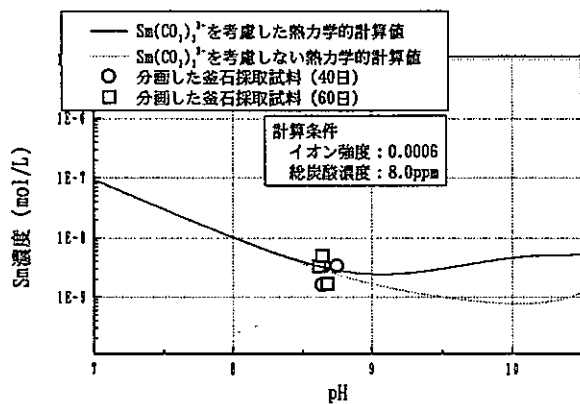


図 10 釜石採取試料の Sm 濃度と
炭酸錯体を考慮した熱力学的計算値

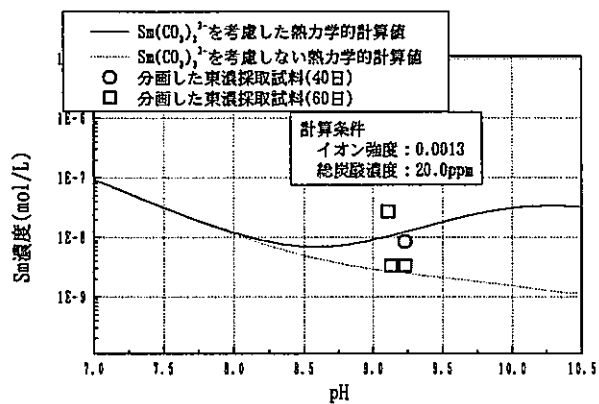


図 11 東濃採取試料の Sm 濃度と
炭酸錯体を考慮した熱力学的計算値

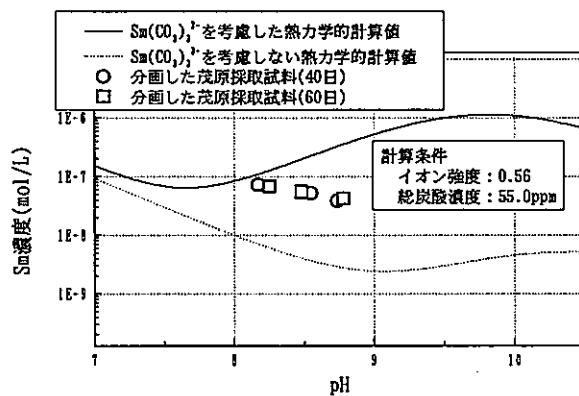


図 12 茂原採取試料の Sm 濃度と炭酸錯体を考慮した熱力学的計算値

4. 市販フミン酸添加系での Sm の溶解挙動における、炭酸の影響検討

4.1 概要

本章では、低炭酸濃度の溶液に市販フミン酸添加した場合の Sm 溶解度に及ぼす、市販フミン酸濃度と炭酸の影響を検討した。H8 年度における市販フミン酸添加系での Sm の溶解度測定値は pH によらず同一オーダーの値となった。この理由として、

(1)Sm の炭酸錯体の溶解度が支配している可能性

(2)Sm-有機物錯体の飽和溶解度が支配している可能性

が考えられる。ここでは、測定した Sm 濃度と、炭酸錯体の生成を考慮して熱力学的に計算した Sm 濃度を比較し、炭酸の影響を検討した。また Sm-有機物錯体の飽和溶解度が支配している可能性を検討するため、市販フミン酸添加量を変えた試験を行った。

4.2 実験

4.2.1 市販フミン酸のプレパレーション

アルドリッチ社製のフミン酸ナトリウムを 25g を 0.1M の NaOH 溶液 500mL に加え、スターラーを用いて 8 時間攪拌した。48 時間静置後、上澄み液をデカンテーションにより分離し、第 1 原液とした。第 1 原液を分画分子量 10000 の限外ろ過フィルタによりろ過し、第 2 原液を得た[3-5]。

腐植物質第 2 原液を滴定し当量濃度を 0.116eq/L ($\sigma < 0.001\text{eq/L}$)と決定した。

腐植物質のうち、酸に溶解する成分はフルボ酸、不溶な成分はフミン酸に分類される[5]。アルドリッチ製フミン酸ナトリウムは、実態としてはフルボ酸成分を含んでいる。今回使用した、腐植物質第 2 原液に含まれるフミン酸成分の割合を求めるため、腐植物質第 2 原液に塩酸を加えて pH 1.0 に調整し、フミン酸成分を沈殿分離し、滴定によりその量を決定した[3]。腐植物質第 2 原液に含まれるフミン酸成分は腐植物質全体の約 40%、フルボ酸成分は 60%であった。

4.2.2 試験手順

腐植物質第 2 原液を希釈し、 NaClO_4 溶液を用いてイオン強度を 0.1 に調整した。腐植物質濃度はそれぞれ $2.3 \times 10^{-4}\text{eq/L}$ 、 $7.0 \times 10^{-5}\text{eq/L}$ になるように調製した。各試料に $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 約 20mg を加え、 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ に保たれたグローブボックスにおいて静置した。所定期間静置後の試料溶液を採取して分画分子量 10000 のフィルタにてろ過し、ICP-MS で Sm 濃度を測定した。

4.3 実験結果とその検討

4.3.1 市販フミン酸溶液試料に浸漬した Sm 固相の同定

市販フミン酸溶液の静置試験後、各試料に浸漬した Sm 固相を回収し、X 線回折により同定を行った。固相の回折ピークは SmOH_3 の文献値[1]と一致した。

4.3.2 市販フミン酸添加溶液での Sm 濃度

市販フミン酸添加溶液での Sm 濃度の測定値と、炭酸錯体を考慮した Sm の熱力学的溶解度を比較した。結果を図 13 に示す。Sm 濃度の測定値は Sm(OH)₃ を加えて 60 日静置後の値である。また、□は市販フミン酸濃度 2.3x10⁻⁴eq/L の試料での測定結果、○は市販フミン酸濃度 7.0x10⁻⁵eq/L での測定結果を示す。また平成 8 年度試験の結果も▲印で示した。熱力学的な計算値は、第 2 章に述べた方法により求めた。図 13 の実線は Sm(OH)₃ 固相と平衡に有る Sm³⁺、SmOH₂⁺、Sm(OH)₂⁺、Sm(OH)₃ の濃度の和である。図 13 の破線は Sm の炭酸錯体として Sm(CO₃)₃³⁻ が存在し、その錯形成定数 K₁₇ が 10^{-36.69} (mol/L)⁶/atm³ であると仮定して求めた。また点線は Sm の炭酸錯体として Sm(CO₃)₃³⁻ を仮定せずに計算した結果である。SmOHCO₃ 固相と平衡にある Sm 種濃度の熱力学的計算を行ったのは、試料中の総炭酸濃度が 0.89 ないし 2.87 であり、XRD では観測されないものの、SmOHCO₃ 固体が形成されている可能性があるためである。どちらの計算でも、60 日静置後試料に合わせて、総炭酸濃度は 3.0ppm、イオン強度は 0.1 として計算した。Sm 濃度の測定値は、有機物濃度が高いほど大きくなっている。最も有機物濃度が高い平成 8 年度試験の結果 (▲印) は、計算値よりかなり大きく、炭酸錯体または水酸化物錯体の形成によって説明することは困難である。

図 14 に溶液中の有機物濃度測定値と Sm 濃度の関係を示す。このプロットでは両対数プロットの傾きは 1.0 になっていた。

以上から市販フミン酸を含む溶液での Sm 濃度は溶液中に残っている市販フミン酸の濃度に比例していたと結論した。

フミン酸と核種の錯形成反応は、Kim[7]および Choppin[8]によってモデル化されている。これらのモデルによる Sm 濃度の計算結果を実験値と比較して図 15、16 に示す。Kim のモデルによる計算結果は pH とともに減少する。この理由は、高 pH ほど Sm³⁺濃度が小さくなり、Kim のモデルの錯形成反応



の平衡が左に偏るためである。実験結果は、同じフミン酸濃度の試験結果は pH 依存性がほとんどない。即ち、Kim のモデルは成立していないと考えられる。

図 16 は Choppin の評価式から得た錯形成定数に基づいて計算した Sm 濃度を示す。Choppin の評価式から得た錯形成定数は非常に大きく、この値が正しければ、加えたフミン酸のほぼ全量が錯体を形成している。即ち Sm の当量濃度はフミン酸の当量濃度に等しい。pH 依存性がないという点で、実験結果と同じ傾向を示すが、実験結果の Sm 濃度は、全フミン酸濃度に比べて 1/30 以下であり、Choppin のモデルも成立しているとは言えない。

4.4 市販フミン酸添加系での Sm 溶解度測定試験の結論

市販フミン酸添加系における溶解度決定要因を求めるため、市販フミン酸を $2.3 \times 10^{-4} \text{eq/L}$ 、および $7.0 \times 10^{-5} \text{eq/L}$ 添加した試料につき Sm 濃度を測定した。測定された Sm 濃度は、炭酸錯体を考慮して熱力学的に計算した Sm 濃度より大きかった。また、平成 8 年度試験結果を含め、Sm 濃度は有機物濃度に比例していた。

従って、市販フミン酸添加系での Sm 濃度の主たる支配因子はフミン酸等の有機物であることが分かった。ただし、本試験では固相として $\text{Sm}(\text{OH})_3$ を用いている。固相として SmOHCO_3 を用いた場合は CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等の効果により有機物と錯体を形成する Sm イオン種の濃度が低下し、炭酸錯体の形成が Sm 濃度を支配する可能性がある。

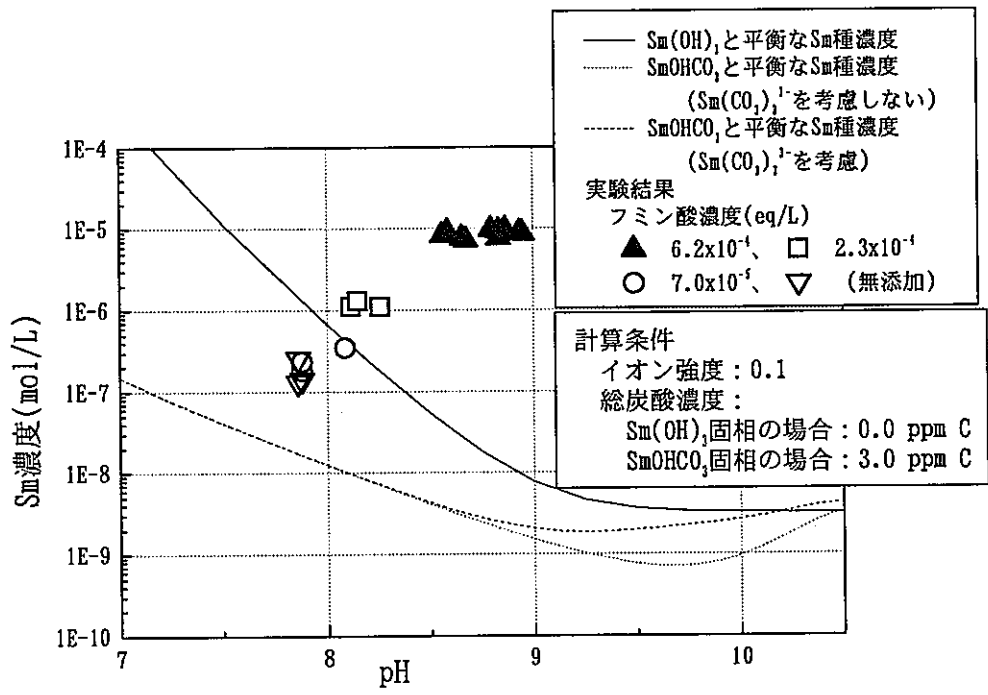


図 13 市販フミン酸溶液での Sm 濃度測定値と熱力学的計算結果の比較

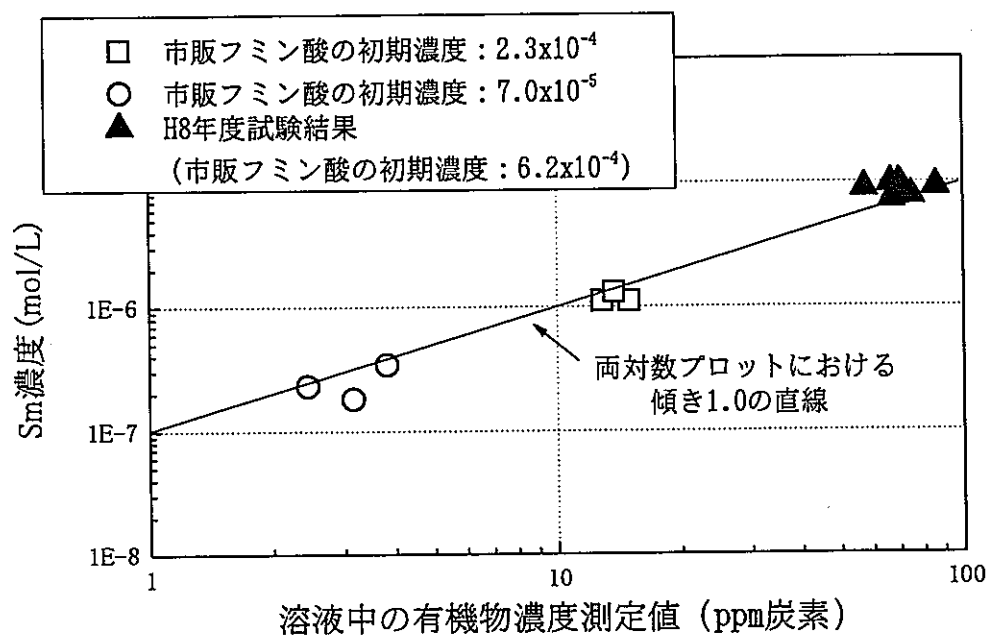


図 14 有機物濃度と Sm 濃度の関係

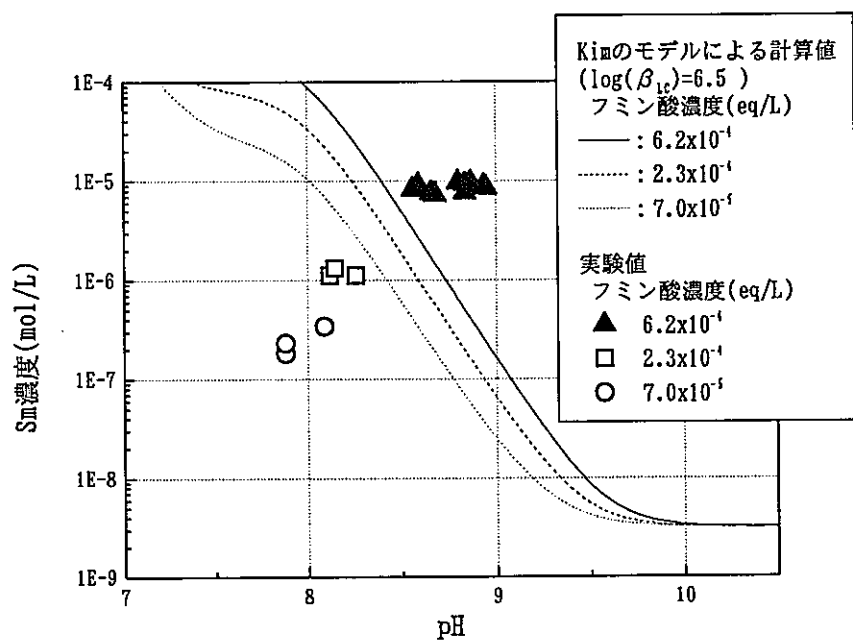


図 15 Kim[7]のモデルによる Sm 濃度の計算値と Sm 濃度測定値の比較

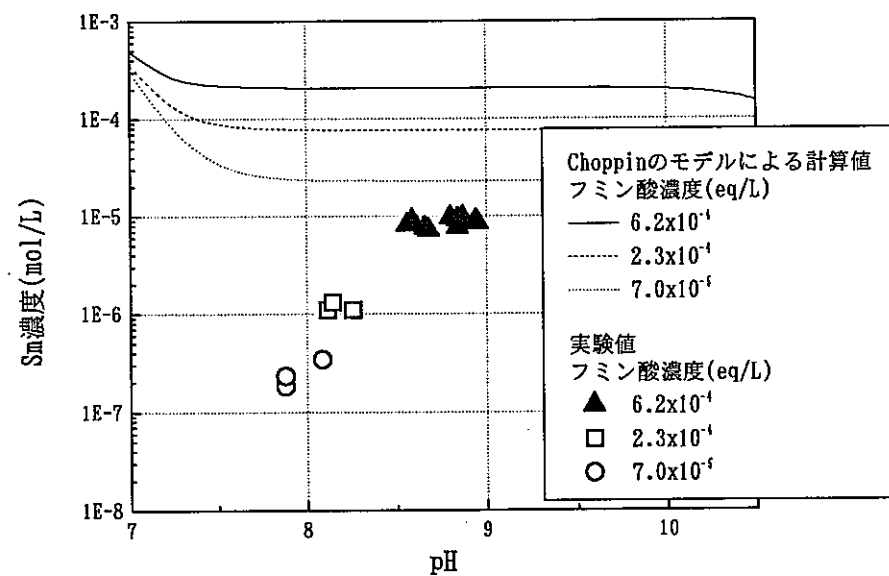


図 16 Choppin[8]のモデルによる Sm 濃度の計算値と Sm 濃度測定値の比較

5. 結論

市販フミン酸添加系の試験においては Sm 濃度は有機物濃度に比例していた。従って、平成 8 年度の市販フミン酸添加系の試験において Sm 濃度 pH 依存性が見られなかった理由は、有機酸錯体が飽和に達しているためではない。市販フミン酸添加系で、Sm 固体相として $\text{Sm}(\text{OH})_3$ が安定な炭酸濃度条件では、Sm 濃度は天然有機物による錯形成の影響を受けると考えられる。

ベントナイト中を想定した環境では、Sm 固体相として $\text{Sm}(\text{OH})_3$ を用いた平成 8 年度試験においても、Sm 濃度の主たる支配因子は炭酸イオンとの錯形成であった。また採取した地下水中における Sm 濃度の主たる支配因子も炭酸錯体の形成であり、Sm と錯体形成を行う可能性のあるフミン酸やフルボ酸の影響は検出されなかった。

市販フミン酸添加系での総炭酸濃度が 1 ないし 3ppm であるの対し、ベントナイト中を想定した環境では総炭酸濃度が 50ppm 炭素である。また、地下水試験においては固相として SmOHCO_3 を用いている。総炭酸濃度もしくは炭酸分圧が高く、Sm 固相として SmOHCO_3 が形成される環境では、 Sm^{3+} イオンおよび Sm の水酸化錯体の濃度が低下する。このため、このような環境では Sm と有機物の錯形成反応が抑制される可能性がある。

以上の検討により、地下水中の Sm 濃度支配因子である、有機物との錯形成と炭酸との錯形成は競合反応であり、Sm 固相として SmOHCO_3 が形成される環境では有機物との錯形成が抑制されることが示唆された。今後、有機物と錯形成する Sm 種の確定および、炭酸による抑制機構の詳細を検討していく必要がある。

6. 参考文献

- [1] 澁谷 早苗：三値ランタニドの溶解度測定：動燃技報告 No97,p67-75(1996).
- [2] 山口徹治 中山真一：炭酸イオン共存水溶液系におけるアメリシウム(III)の熱力学データに関する考察：放射性廃棄物研究 3[1] p49-61(1996).
- [3] 日立製作所：有機物と核種の錯形成定数取得とモデルの開発(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究内容報告書)、PNC ZJ1124 97-001 (限定資料)
- [4] 枋山 修、榊原 哲郎、井上 泰：フミン酸の酸解離特性：放射性廃棄物研究 1 [2] p187-198(1995).
- [5] 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 1 [2] p131-162(1995).
- [6] 黒沢 進、吉川 英樹、油井 三和：圧縮ベントナイト中のコロイド移行に関する研究：放射性廃棄物研究 1[2] p177-176(1995).

- [7] Kim J. I. et. al: Characterization and Complexation of Humic Acid: RCM 01090(1990).
- [8] Choppin G. R., Allard B. : Complexes of Actinides with Naturally Occurring Organic Compounds: Handbook on the Physics and Chemistry of Actinides, Vol.3 (Freeman A. J., Keller, C. eds), p407-430, Elsevier Science Publishers B. V.(1985),.

COMMERCIAL PROPRIETARY

PNC ZJ1124 98-002

FEBRUARY 1998

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

Modeling for Characteristics of Organic Substances (II)

(Summary)

FEBRUARY 1998

Hitachi, Ltd.

COMMERCIAL PROPRIETARY
PNC ZJ1124 98-002
FEBRUARY 1998

Modeling for Characteristics of Organic Substances(II)

Akira Sasahira* , Tetsuo Fukasawa*
Mamoru Kamoshida*, Toyohiko Horikawa**

Abstract

In order to predict the migration behavior of radionuclides in the natural and engineered barrier, there is a possibility of the increase of solubility of radionuclides caused by the complexation phenomena. In this work, we compared the solubility of Sm in the alkaline solutions in which the bentonite had been immersed and the thermodynamically calculated one, where carbonate complexes of Sm was concerned. And we measured the solubilities of Sm in the ground waters and solutions containing commercial fuming acid.

The concentration of Sm was proportional to the concentration of organic compound at the measurements for the solutions containing commercial fuming acid. It was concluded the dominant factor for Sm solubility determination was the complexation with organic compounds when the carbonate ion concentration is as low as the $\text{Sm}(\text{OH})_3$ is formed.

At the circumstance assumed in the bentonite water, dominant factor for Sm solubility determination was the carbonate complex formation, although the $\text{Sm}(\text{OH})_3$ was used as solid phase in the experiments which was carried out last year. Sm solubility determination was also the carbonate complex formation at the ground water experiments in which SmOHCO_3 was used as the solid phase. No evidence was observed for the complexation of Sm with fulvic or fuming acid.

At the bentonite water experiments, the total carbonate concentrations were about 50 ppm carbon beside those were 1 to 3 ppm carbon at the commercial fuming acid solution. When the carbonate concentration or carbon dioxide pressure is as high as the SmOHCO_3 was the stable solid phase, concentration of Sm^{3+} ion and its hydroxide complexes were lowered with making SmOHCO_3 phase. Therefore, it was suggested that the Sm complexation with organic compounds was depressed by carbonates.

Work performed by Hitachi, Ltd. Under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison: 0 9 0 D 2 5 7

Isolation System Analysis Section, Waste Technology Development Division,
Tokai Works Katsuhiko, Ishiguro

*Power & Industrial Systems R&D Div., Hitachi Ltd., **Hitachi Works, Hitachi Ltd.

CONTENTS

1. Introduction	1
2. Thermodynamic treatment of increased Sm solubility concerning as carbonate complexes	1
2.1. Outline	1
2.2 Thermodynamic data for carbonate complex formation of Sm	1
2.3 Comparison with experimental results	2
3. Measurement of Sm concentration in sampled ground waters	6
3.1 Outline	6
3.2 Characteristics of used ground water	6
3.3 Sm solubility measurements for sampled ground waters which stood in waters in a narrow passage underground	6
3.3.1 Experimental	6
3.3.2 Results and discussion	7
3.4 Sm solubility measurements for sampled ground waters under the circumstance which stands in the bentonite	8
3.4.1 Experiments	8
3.4.2 Results and discussion	9
3.5 Conclusions from the Sm solubility measurements	10
4. Effect of carbonate complexation on Sm solubility in solutions containing commercial humic acid	18
4.1 Outline	18
4.2 Experimental	18
4.2.1 Preparation of commercial humic acid	18
4.2.2 Experimental procedure	19
4.3 Results and discussion	19
4.3.1 Identification of solid phases in the solutions containing commercial humic acid	20
4.4 Conclusions on the Sm solubility in solutions containing commercial humic acid	19
5. Conclusion	24
6. References	25

1 . Introduction

In order to predict the migration behavior of radionuclides in the natural and engineered barrier, it is necessary to consider the possibility of increased solubility of radionuclides caused by complexation phenomena. In this work, we compared the solubility of Sm in alkaline solutions in which bentonite had been immersed with the thermodynamically calculated one, with regard to carbonate complexes of Sm. In addition, we measured the solubilities of Sm in ground waters and solutions containing commercial humic acid.

2 . Thermodynamic treatment of increased Sm solubility concerning as carbonate complexes

2.1 Outline

There was a possibility that the experimental Sm solubility measurements in bentonite immersed solutions at experiments carried out at 1997, could be explained by carbonate complexation phenomena. In this section we examined the Sm solubilities of carbonate complexes in a solution containing carbonates of 50ppm carbon.

2.2 Thermodynamic data for carbonate complex formations of Sm

We adopted values in the literature[1] as the equilibrium constants for carbonate complexation reactions. These values are listed in table 1. The equilibrium constants derived from the reactions in table 1. are listed in table 2.

There is no evidence for the existence of $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complex . The Sm solubility, however, would increase at higher pH solutions such as for a bentonite immersed solution, if there were the $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complex. In this study, we assumed the equilibrium constant for $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complex formation to be $10^{-36.69}$, obtained as follows.

The equilibrium constant, K12 for the reaction,



was

$$\log K_{12} = -9.51. \quad \text{.....(2)}$$

And that for the reaction



was,

$$\log K_{13} = -23.1. \quad \text{.....(4)}$$

Therefore the equilibrium constant for CO_3^{2-} addition to a carbonate complex was

$$\Delta \log K (\text{addCO}_2) = -9.51 - (-23.1) = -13.59. \quad \text{.....(5)}$$

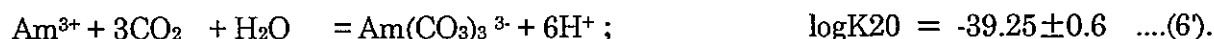
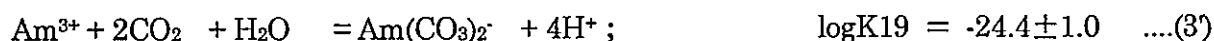
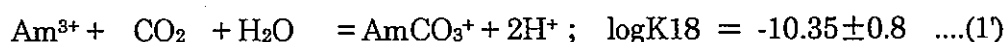
We assumed that the value of the equilibrium constant for further addition of CO_3^{2-} to $\text{Sm}(\text{CO}_3)_2$ would be just the same as that for addition of CO_3^{2-} to SmCO_3^+ . In other words, the equilibrium constant, K_{17} for the reaction



was assumed as,

$$\log K_{17} \doteq \log K_{13} + \Delta \log K (\text{addCO}_2) = -36.69. \quad \text{.....(7)}$$

According to Yamaguchi[2], the equilibrium constants for Am(III), which complexation constants are very similar to those of Sm(III), are,



The value

$$\log K_{19} + (\log K_{19} - \log K_{18}) = -38.45 \pm 1.3 \quad \text{.....(7)}$$

agreed well with the equilibrium constant $K_{20} = -39.25 \pm 0.6$, within the error.

Therefore, the estimation for the equilibrium constant K_{17} would agree with the true value within the error of ± 1.3 .

2.3 Comparison with experimental results

The calculated Sm concentration is shown in Fig. 1 for the case of 350ppm CO₂ partial pressure. When the value of logK17 was assumed to be -37.69, calculated Sm concentration was 10⁻⁸ M at pH 8.5 and 10⁻⁶ at pH 9.25. These values are close to those in the literature[1].

In the experiment for the bentonite immersed solution, the carbonate concentration was 52 ppmC and 27 to 51 ppmC in the filtered period and after immersion of Sm solid, respectively. Therefore we calculated the Sm concentration under the condition of 50 ppmC concentration. The results are shown in Fig. 2. In the same figure, the measured values of Sm concentration are plotted for the bentonite immersed solution[3] and for a simulated solution of bentonite water, which were data from Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation. The experimental results agreed well with the calculated results in which logK17 was assumed to be -36.69. Therefore the Sm concentrations of those solutions were well explained by carbonate complexation reaction.

Table 1. Equilibrium constants for fundamental reactions

No	reaction	equilibrium constants	equation for activity calculation*
1	$\text{SmOHCO}_3(\text{cr}) + 3\text{H}^+ = \text{Sm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$\log K1 = 9.46$	$(\text{Sm}^{3+}) = 10^{9.46} \cdot (\text{H}^+)^3 \cdot \{\text{SmOHCO}_3(\text{cr})\} / P(\text{CO}_2)$
2	$\text{SmOHCO}_3(\text{cr}) + \text{H}^+ = \text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$	$\log K2 = -8.69$	
3	$\text{SmOHCO}_3(\text{cr}) + \text{H}^+ = \text{SmCO}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\log K3 = -0.05$	
4	$\text{Sm}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{SmCO}_3^+$	$\log K4 = 8.64$	
5	$\text{SmOHCO}_3(\text{cr}) + \text{CO}_2 = \text{Sm}(\text{CO}_3)_2 + \text{H}^+$	$\log K5 = -13.64$	
6	$\text{Sm}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{Sm}(\text{CO}_3)_2$	$\log K6 = 13.2$	
7	$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) + 3\text{H}^+ = \text{Sm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\log K7 = 16.4$	$(\text{Sm}^{3+}) = 10^{16.4} \cdot (\text{H}^+)^3 \cdot \{\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr})\}$
8	$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) + 2\text{H}^+ = \text{SmOH}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\log K8 = 9.2$	
9	$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) + \text{H}^+ = \text{Sm}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\log K9 = -5.34$	
10	$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) = \text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$\log K10 = -8.5$	

* $\{\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr})\}$ etc.: activity of solid phase and to be 1, $P(\text{CO}_2)$: partial pressure of CO_2 . (Sm^{3+}) : activity of soluble substances.

Table 2. Equilibrium constants derived from table 1.

No	reaction	equilibrium constants	equation for activity calculation*
11 (2-1)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	$\log K11 = -18.15$	$(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-18.15} \cdot P(\text{CO}_2) / (\text{H}^+)^2$
12 (3-1)	$\text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{SmCO}_3^+ + 2\text{H}^+$	$\log K12 = -9.51$	$(\text{SmCO}_3^+) = 10^{-9.51} \cdot (\text{Sm}^{3+}) \cdot P(\text{CO}_2) / (\text{H}^+)^2$
13 (5-1)	$\text{Sm}^{3+} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sm}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}^+$	$\log K13 = -23.1$	$(\text{Sm}(\text{CO}_3)_2) = 10^{-23.1} \cdot (\text{Sm}^{3+}) \cdot P(\text{CO}_2)^2 / (\text{H}^+)^4$
14 (8-7)	$\text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{SmOH}^{2+} + \text{H}^+$	$\log K14 = -7.2$	$(\text{SmOH}^{2+}) = 10^{-7.2} \cdot (\text{Sm}^{3+}) / (\text{H}^+)$
15 (9-7)	$\text{Sm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sm}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	$\log K15 = -21.74$	$(\text{Sm}(\text{OH})_2^+) = 10^{-21.74} \cdot (\text{Sm}^{3+}) / (\text{H}^+)^2$
16 (10-7)	$\text{Sm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+$	$\log K16 = -24.9$	$(\text{Sm}(\text{OH})_3) = 10^{-24.9} \cdot (\text{Sm}^{3+}) / (\text{H}^+)^3$

* $P(\text{CO}_2)$: partial pressure of CO_2 . (Sm^{3+}) : activity of soluble substances.

Table 3 Assumed equilibrium constant for $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3$ formation

No	reaction	equilibrium constants	equation for activity calculation*
17	$\text{Sm}^{3+} + 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sm}(\text{CO}_3)_3 + 6\text{H}^+$	$\log K17 = -36.69$	$(\text{Sm}(\text{CO}_3)_3) = 10^{-36.69} \cdot (\text{Sm}^{3+}) \cdot P(\text{CO}_2)^3 / (\text{H}^+)^6$

* $P(\text{CO}_2)$: partial pressure of CO_2 . (Sm^{3+}) : activity of soluble substances.

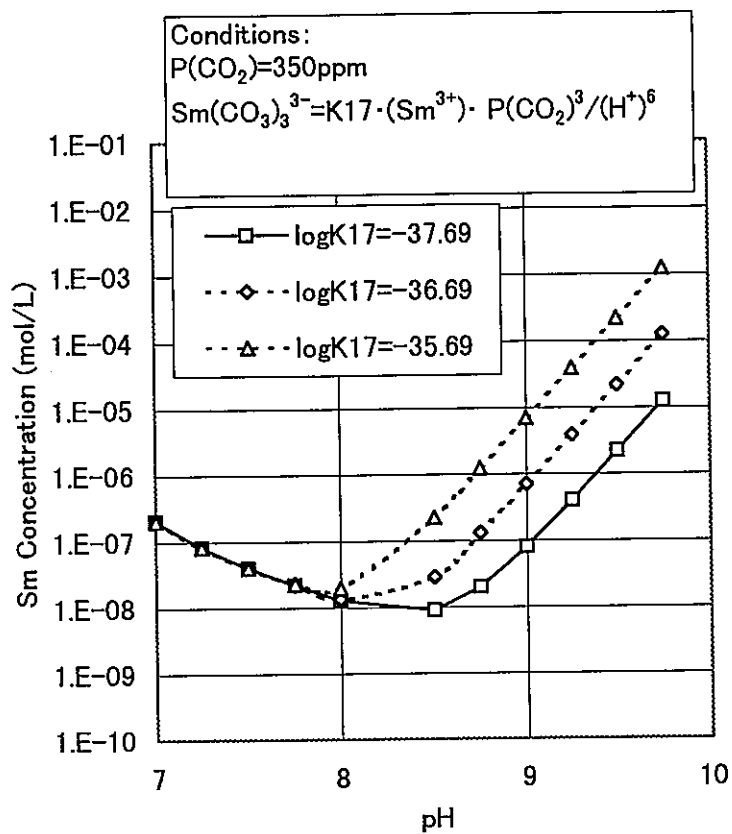


Fig.1 Sm concentration assuming the $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complex formation

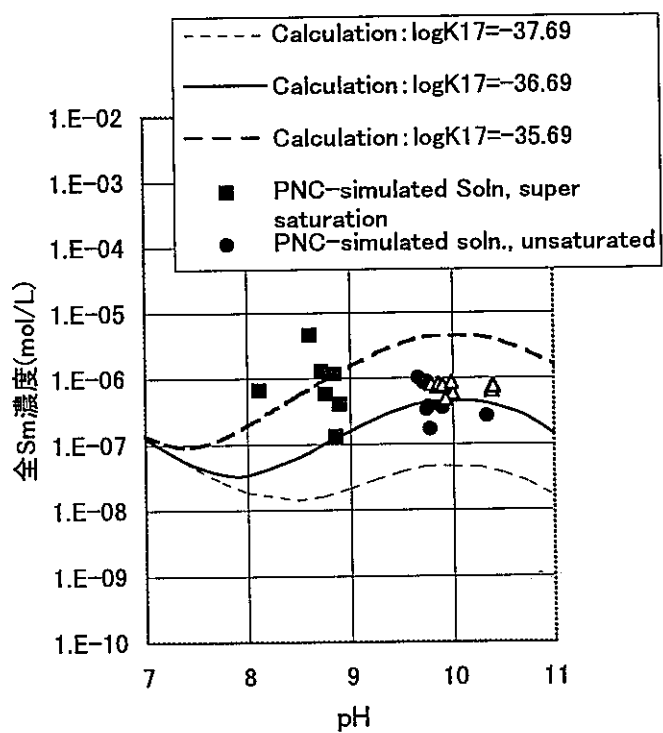


Fig 2 Comparison of calculated Sm concentrations and experimental results

3. Measurement of Sm concentration in sampled ground waters

3.1 Outline

In these experiments, we measured Sm concentration in ground waters which have been sampled at Kamaishi, Tono, and Mobara. We compared the measured concentrations with thermodynamically calculated ones regarding carbonate complexation in order to identify the dominant reaction which controls the solubility.

3.2 Characteristics of used ground waters

Table 4 summarizes the chemical substances contained in the ground waters which have been sampled at the same place.

3.3 Sm solubility measurements for sampled ground waters which stood in waters in a narrow passage underground.

3.3.1 Experimental

The experimental procedure is shown in Fig.3. We measured the pH and Eh of the received ground waters and then filtered them using a $0.45\ \mu\text{m}$ pore size filter (Nalgen, "Disposable Filter Unit", made of cellulose nitrate). Then we added about 20 mg of SmOHCO_3 solid phase which was supplied from Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation. The prepared solutions were kept in a glove box in which the temperature was controlled at $25\ ^\circ\text{C}$. After the aging period (40 days or 60 days), two portions of the solutions were sampled from each solution. One portion was analyzed for the total carbon concentration (TC), total organic carbon concentration (TOC), and total carbonate concentration (IC). The other portion was analyzed for Sm concentration using ICP-MS, after filtration using a 10000 molecular weight cut off filter.

Details of the TC, TOC, and IC measurements are shown in Fig 4. The portion for this measurements was divided into two. One half was filtered using by a 10000 molecular weight cut off filter. This half was divide again into two portions. We added 0.1M-HCl to one of them and carbonate in the solution was purged with N_2 gas.

TOC was measured using the solutions potion for which the cut off filtration was not

applied but carbonate purging was carried out. Probably, ground water samples contained carbonate colloids which could pass through the $0.45 \mu\text{m}$ pore size filter. For the soluble carbonate concentration, we adopted the measured IC values for the solution on which the cut off filtration was carried out. The difference for the IC values would be the carbonate colloids concentration between the solutions on which the cut off filtration was carried out or not.

3.3.2 Results and Discussion

(1) Sm concentration in ground water samples

Results are listed in table 5 for the concentrations of Sm, organic compounds, and carbonates in the solutions settled for 40 and 60 days.

(2) Identification of solid phases immersed in ground water samples

After settling for 60 days, the solid phases of Sm were recovered and identified using X ray diffraction spectroscopy. The X ray diffraction spectra for the solid phases from ground waters sampled at Tono and Kamaishi were identical with spectrum of SmOHCO_3 . The X ray diffraction spectra peaks of NaCl and CaCO_3 were observed in the spectrum of the solid phase from ground water sampled at Mobara in addition to the peaks of SmOHCO_3 .

(3) Dominant factor which determines the Sm concentration

Figs. 5 to 8 plot experimental data and thermodynamically calculated Sm concentrations. The experimentally obtained ones were for solutions settled for 60 days. The calculation method was described in the section 2. The solid lines in each figure were calculated assuming the existence of $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complex the constant of $10^{-36.69} (\text{mol/L})^6/\text{atm}^3$. The broken lines were calculated with the $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complex formation neglected.

In Fig. 5, results for the Kamaishi samples are plotted. The measured Sm concentrations were larger than the calculated ones. They were 30 times larger than the calculated results assuming the $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complexation. In Fig. 6, results for

the Tono samples are plotted. The measured values of Sm concentration were between the calculation results assuming the $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complexation and those assuming non. In Fig. 7, results are plotted for the Mobara samples containing carbonates of 13.2 and 14.8 ppm C. The measured Sm concentrations were again between the calculation results assuming the $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complexation and those assuming non. The results for another Mobara sample, which contained 52.2 ppm C of carbonates, are plotted in Fig. 8. The measured Sm concentrations were close to the calculated ones in which the $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complex formation was neglected.

Except for the Kamaishi samples, the Sm concentrations could be explained by carbonate complexation phenomena. In the Kamaishi samples, the solid phase might not have reached the stable state.

(4) Complexation of Sm when carbonates and organic compounds are in the solution

The samples from Mobara contained the humic acid and fulvic acid shown in table 4. The Sm concentration, however, could be explained by carbonate complexation phenomena. This finding suggested the following.

- 1) Sm complexation with organic compounds and carbonate were competing.
- 2) Complexation with carbonate would be stronger than that with organic compounds when pH was between 8.4 to 8.8 and carbonate concentration is between 13 to 52 ppm C.

We supposed that when the carbonate concentration was relatively large, the formation of SmOHCO_3 solid phase reduced the equilibrium concentrations of Sm^{3+} ion and its hydroxide complex ions which could form complexes with organic compounds.

3.4 Sm solubility measurements for sampled ground waters under the circumstance which stands in the bentonite.

3.4.1 Experimental

The experimental procedure is shown in Fig.9. We measured the pH and Eh of the received ground waters. The solutions were filtered through a $0.45 \mu\text{m}$ pore size

filter (Nalgen, "Disposable Filter Unit", made from cellulose nitrate) and by a 10000 molecular weight cut off filter. Next, we added about 20 mg of SmOHCO_3 solid phase which was supplied from Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation. The prepared solutions were placed in a glove box in which temperature was controlled at 25 °C. After the aging period (40 days or 60 days), two portions of the each solutions were sampled. One portion was analyzed for the total carbon concentration (TC), total organic carbon concentration (TOC), and total carbonate concentration (IC). The other portion was analyzed for Sm concentration using ICP-MS, after filtration using a 10000 molecular weight cut off filter.

3.4.2 Results and Discussion

(1) Sm concentration in ground water samples

Results are listed in table 6 for the concentrations of Sm, organic compounds, and carbonates in the solution after settling for 40 and 60 days.

(2) Identification of solid phases immersed in the ground water samples

After settling for 60 days, immersed solid phases of Sm were recovered and identified using X ray diffraction spectroscopy. The X ray diffraction spectra of all solid phases were identical with the spectrum of SmOHCO_3 .

(3) Dominant factor which determines the Sm concentration

Figs. 10 to 12 plot experimental and thermodynamically calculated Sm concentrations. The calculation method was described in the section 2. The solid lines in each figure, were calculated assuming the existence of $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complex with the complexation constant of $10^{-36.69} (\text{mol/L})^6/\text{atm}^3$. The broken lines in the were calculated with the $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complex formation neglected.

In Fig. 10, results for the Kamaishi samples are plotted. The measured Sm concentrations were the same as the calculation results. In Fig. 11, results for the Tono samples are plotted. The measured Sm concentrations were between the calculation results assuming the $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complexation and those assuming non.

In Fig. 12, results are plotted for the Mobara samples. The measured Sm concentrations decreased with pH increase. The measured values were between the calculation results assuming the $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complexation and those assuming none.

The Sm concentrations could be explained by carbonate complexation phenomena.

3.5 Conclusions from the Sm solubility measurements

In order to identify the dominant factor for Sm solubility in ground water, Sm concentrations were measured in ground waters sampled at Kamaishi Tono, and Mobara. The measured values were compared with the thermodynamically calculated ones with and without the assumption for $\text{Sm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ complex formation. The measured values agreed well with the calculated ones, except for the series of samples from Kamaishi. The dominant factor for Sm solubility was the carbonate complexation phenomena in our experiments. There was no evidence for Sm complexation with organic compounds. We supposed that the formation of SmOHCO_3 solid phase reduced the equilibrium concentrations of Sm^{3+} ion and its hydroxide complex ions which could form complexes with organic compounds.

Table 4 Concentrations of inorganic and organic compounds in ground waters
sampled at the same place as solution used in this work

ground water No		1	2	3
sampling place		Kamaishi	Tono	Mobara
sampling point		Kamaishi 250m level tunnel W-16	Tono mine KNA-6 boring point	Mobara #78 well
pH		9.8	9.6	7.86
Eh(mV)		295	-300	-50
temperature(°C)		15.5	15.5	27.8
conductivity(mS/cm)		82.4	185	47.7
conc. of inorganic species (ppm)	Na ⁺	10.9	45.5	10700
	K ⁺	0.31	0.38	3020
	Ca ²⁺	3.23	1.7	229
	Mg ²⁺			315
	Fe ²⁺			0.98
	Fe ³⁺			0.45
	SO ₂	11.68	<0.05	
	SiO ₂ (aq)			70
	Si ⁴⁺	5.48	<0.05	
	Cl ⁻	1.57	1.02	18800
	I ⁻			131
	Br ⁻			136
	HS ⁻		1.04x10 ⁻¹¹	
	HBO ₃ ²⁻			68.6
	NO ₃ ⁻		0.04	
	SO ₄ ²⁻	2.69	0.86	22.3
	HCO ₃ ⁻	22.67	22.4	903
	CO ₃ ⁻	5	67.5	
	F ⁻	0.13	4.55	
TOC(ppm)		0.93		82
TC(ppm)		6.03		
IC(ppm)		5.1		
humic acid (ppm)				104
fulvic acid (ppm)				75

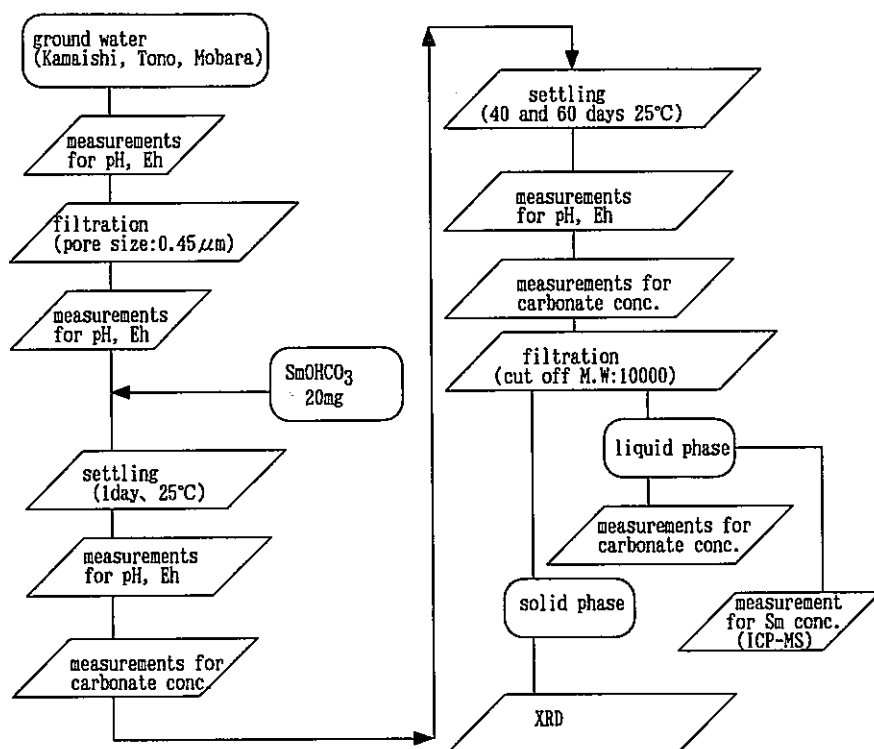


Fig. 3 Experimental procedure for Sm solubility measurement for sampled ground waters which stood in a narrow passage of underground state

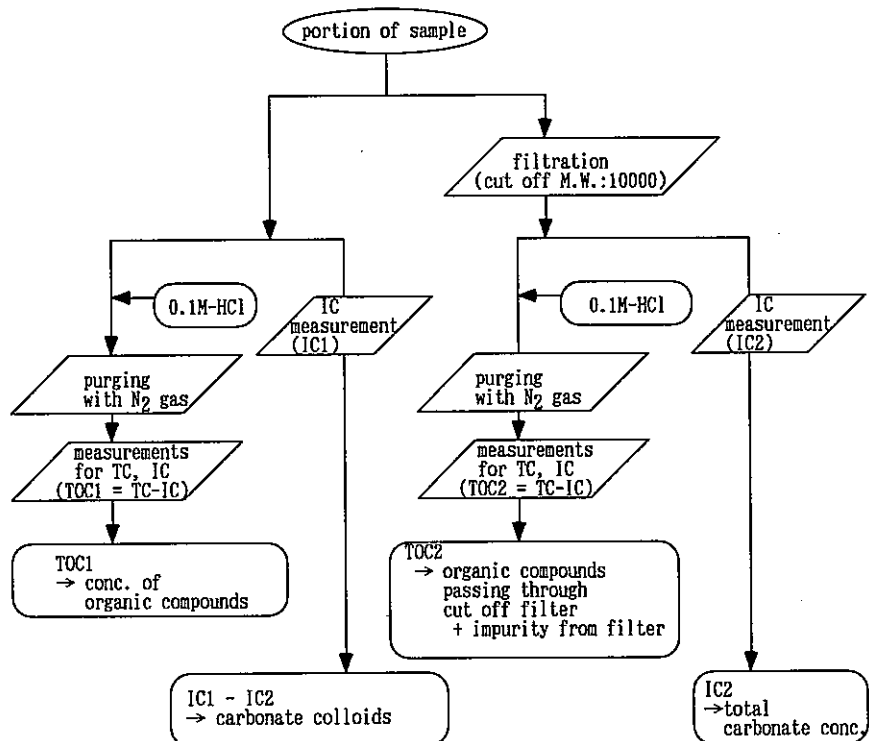


Fig. 4 Procedure for measurements of TOC, TC and IC

* M.W: molecular weight

Table 5 Characteristics of samples and measured values for Sm concentration

ground water No		1			2			3		
sampling place		Kamaishi			Tono			Mobara		
sample No		1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	3-1	3-2	3-3
before Sm addition	pH	9.60			9.85			8.93		
	ORP (mV, vs NHE)	-442			-386			-403		
	organic compounds (ppmC)	8.1			1.2			49.5		
	carbonate (ppmC)	5.8			19.1			73.2		
	carbonate colloids (ppmC)	<0.1			7.5			117.8		
	Sm (mol/L)	-----			----			----		
40 days after	pH	8.80	8.82	8.82	9.19	9.20	9.22	8.75	8.75	8.34
	ORP (mV, vs NHE)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	organic compounds (ppmC)	8.0	2.4	2.0	4.5	1.7	1.7	48.1	52.1	49.0
	carbonate (ppmC)	7.7	7.9	7.7	21.9	22.9	22.9	28.6	26.1	61.7
	carbonate colloids (ppmC)	—	—	—	1.5	0.4	0.7	—	—	—
	Sm (mol/L)	2.0 $\times 10^{-7}$	7.5x 10^{-7}	6.0 $\times 10^{-7}$	1.8 $\times 10^{-8}$	3.2 $\times 10^{-8}$	1.5 $\times 10^{-8}$	3.2 $\times 10^{-7}$	1.5 $\times 10^{-6}$	3.4 $\times 10^{-7}$
60 days after	pH	8.99	8.98	8.99	9.39	9.40	9.43	8.76	8.73	8.41
	ORP (mV, vs NHE)	-427	-421	-423	-411	-408	-408	-445	-442	-414
	organic compounds (ppmC)	8.7	3.0	2.8	4.8	2.6	2.1	52.8	50.6	54.1
	carbonate (ppmC)	7.8	8.1	7.9	19.0	18.5	19.8	14.8	13.2	52.2
	carbonate colloids (ppmC)	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	0.2	0.4	0.8	1.5	14.3
	Sm (mol/L)	7.8 $\times 10^{-8}$	8.5 $\times 10^{-8}$	8.3 $\times 10^{-8}$	8.3 $\times 10^{-9}$	5.0 $\times 10^{-9}$	3.3 $\times 10^{-9}$	6.7 $\times 10^{-9}$	6.7 $\times 10^{-9}$	1.0 $\times 10^{-8}$

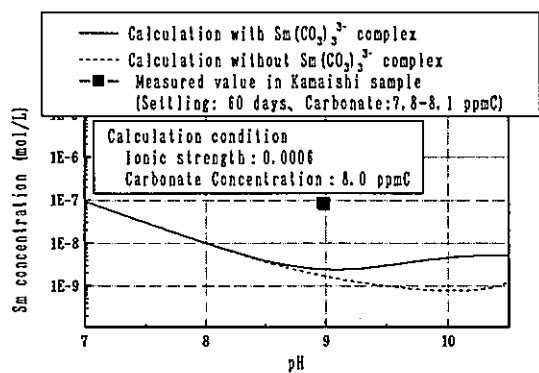


Fig.5 Measured Sm concentration in Kamaishi samples and calculated ones

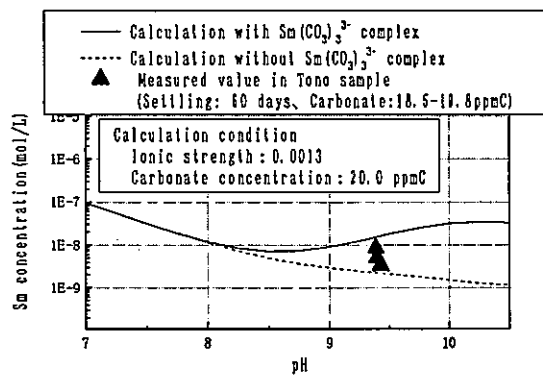


Fig.6 Measured Sm concentration in Tono samples and calculated ones

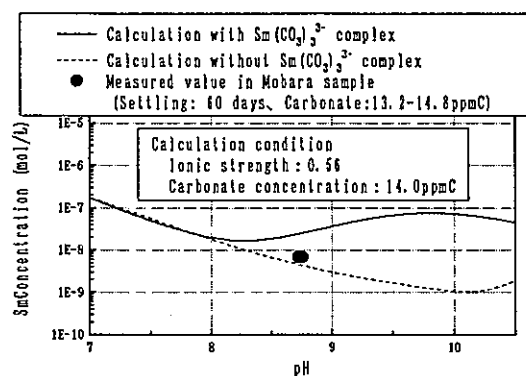


Fig.7 Measured Sm concentration in Mobara samples and calculated ones(1)

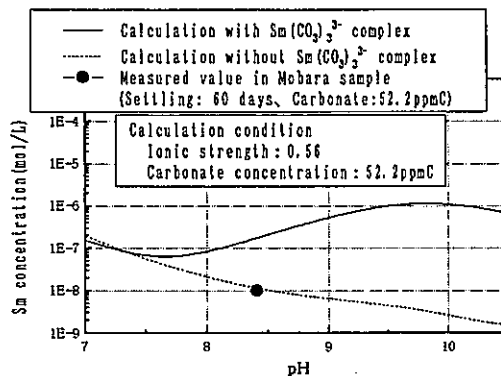


Fig.8 Measured Sm concentration in Mobara samples and calculated ones(2)

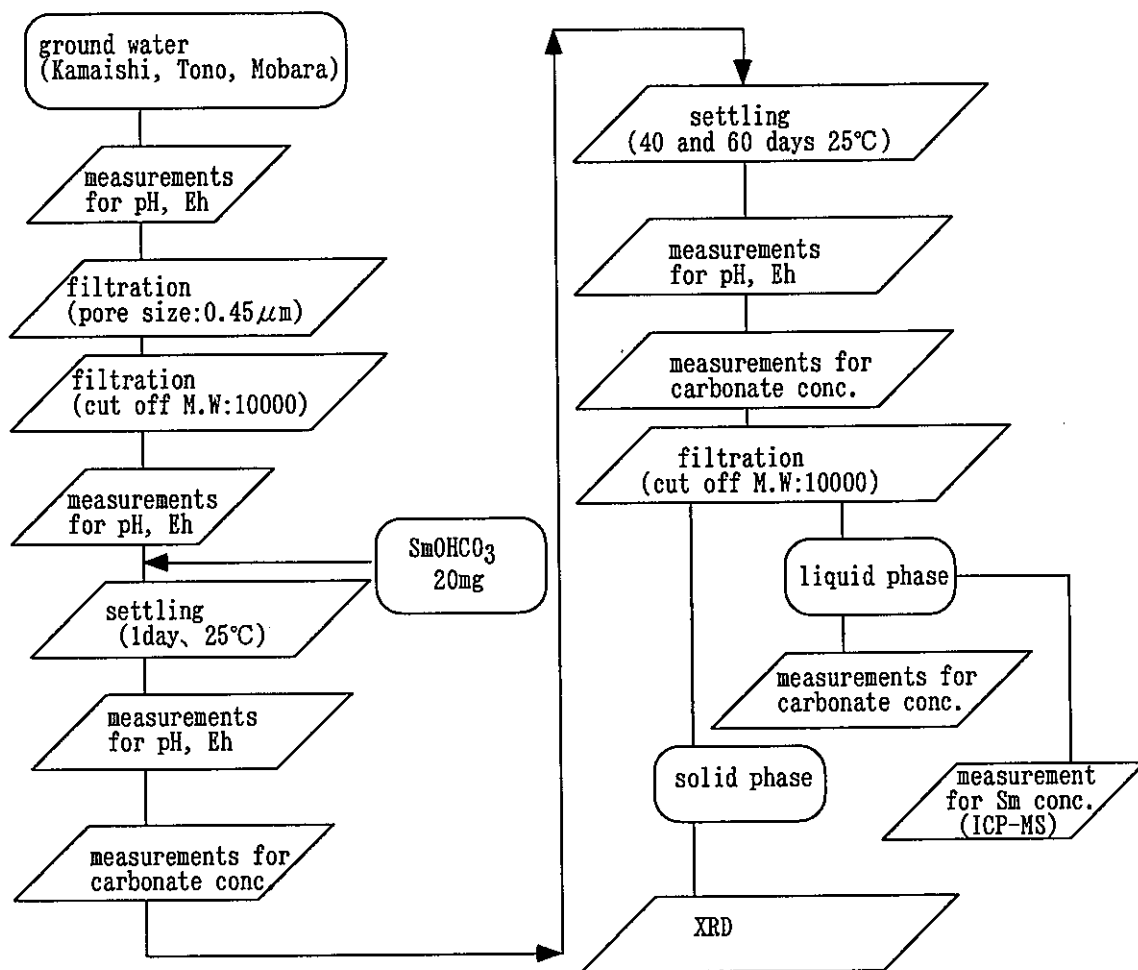


Fig. 9 Experimental procedure for Sm solubility measurements for the sampled ground waters which stood in the bentonite immersing water

Table 6 Characteristics of samples and measured values for Sm concentration

ground water No		1			2			3		
sampling place		Kamaishi			Tono			Mobara		
Sample No		4-1	4-2	4-3	5-1	5-2	5-3	6-1	6-2	6-3
before Sm addition	pH	9.48			9.33			8.35		
	ORP (mV, vs NHE)	-393			-411			-403		
	organic compounds (ppmC)	8.1			6.1			53.5		
	carbonate (ppmC)	5.9			20.5			124		
	Sm (mol/L)	----			----			----		
40 days after	pH	8.64	8.75	8.65	9.18	9.15	9.23	8.74	8.55	8.17
	ORP (mV, vs NHE)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	organic compounds (ppmC)	8.6	8.9	8.8	6.6	6.6	6.8	61.1	62.5	62.8
	carbonate (ppmC)	7.0	7.2	7.4	20.8	81.3	20.8	51.4	67.6	94.4
	Sm (mol/L)	1.7 $\times 10^{-9}$	3.3 $\times 10^{-9}$	3.3x 10^{-9}	3.3 $\times 10^{-9}$	3.3 $\times 10^{-9}$	8.3 $\times 10^{-9}$	3.8 $\times 10^{-8}$	5.2 $\times 10^{-8}$	7.2 $\times 10^{-8}$
60 days after	pH	8.62	8.64	8.68	9.11	9.13	9.23	8.78	8.48	8.25
	ORP (mV, vs NHE)	-449	-446	-448	-471	-471	-472	-455	-443	-429
	organic compounds (ppmC)	8.7	8.8	9.4	6.5	7.3	6.6	59.1	59.0	63.1
	carbonate (ppmC)	6.6	7.1	7.6	20.9	21.6	21.4	35.6	52.2	69.0
	Sm (mol/L)	3.3 $\times 10^{-9}$	5.0 $\times 10^{-9}$	1.7x 10^{-9}	2.7 $\times 10^{-8}$	3.3 $\times 10^{-9}$	3.3 $\times 10^{-9}$	4.2 $\times 10^{-8}$	5.5 $\times 10^{-8}$	6.8 $\times 10^{-8}$

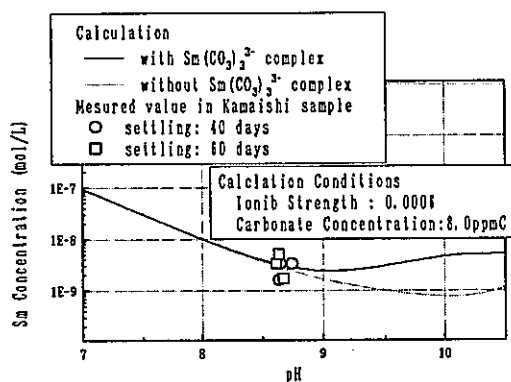


Fig.10 Measured Sm concentration in Kamaishi samples and calculated ones

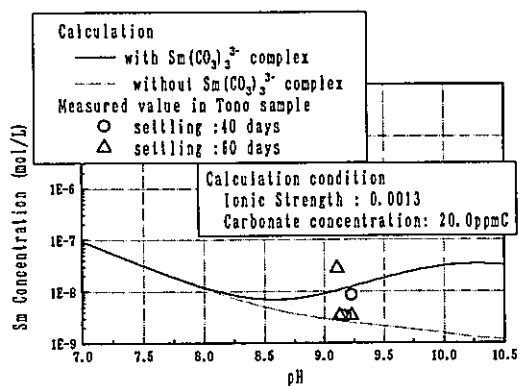


Fig.11 Measured Sm concentration in Tono samples and calculated ones

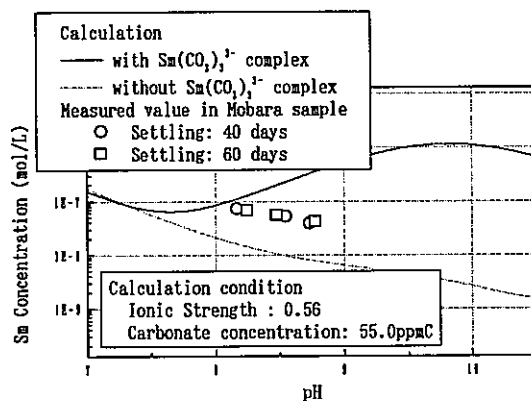


Fig 12 Measured Sm concentration in Mobara samples and calculated ones

4. Effect of carbonate complexation on Sm solubility in solutions containing commercial humic acid

4.1 Outline

In this section, we examine the effect of organic compounds concentration and carbonate complexation on Sm solubility in solutions containing commercial humic acid and dilute carbonate. The Sm concentrations in the commercial humic acid solutions were the same order of magnitude while the pH of the solution varied from 8.6 to 9.2[3]. To explain this finding, we presented two hypotheses.

- 1) The Sm concentration was controlled by carbonate complexes.
- 2) The concentration of organic complex of Sm reached to the saturation.

In this section, we compared Sm concentrations with thermodynamically calculated carbonate complex concentrations. Then we measured the Sm concentrations in the solutions contained lower concentration of commercial humic acid than in the previous work[3].

4.2 Experimental

4.2.1 Preparation of commercial humic acid

25 g of humic acid-Na form, obtained from Aldrich Co., were dissolved into 0.500 L of 0.1M-NaOH solution. The solution was stirred for 8 hours, settled for 48 hours, and then decanted. The decanted solution (1st mother solution) was filtered using a 10000 molecular weight cut off filter[3-6]. The filtered solution(2nd mother solution) was used in the following experiments.

The 2nd mother solution was titrated. The measured proton exchange capacity was 0.116 eq/L ($\sigma < 0.001$ eq/L).

In order to evaluate the amount of humic acid component in the 2nd mother solution, the humic acid separation was carried out[3, 7]. A portion of HCl was added to a portion of 2nd mother solution, and the precipitate was recovered. The precipitate would be humic acid contained in the humic acid-Na form obtained from Aldrich Co.

The precipitate was dissolved to 0.1M-NaOH again, and the titration was carried out again. About 40% of the organic substances in the 2nd mother solution was humic acid and 60% was fulvic acid.

4.2.2 Experimental procedure

Six portions of the 2nd mother solution were diluted with pure water, and NaClO_4 was added to control ionic strength. Three solutions contained 2.3×10^{-4} eq/L of organic acid and three contained 7.0×10^{-5} eq/L. About 20mg of solid $\text{Sm}(\text{OH})_3$ were added to each solution. The solutions were placed in a glove box in which the temperature was held at 25°C. After settling, samples were taken from the solution, and filtered using a 10000 molecular weight cut off filter. Then Sm concentration was measured using ICP-MS.

4.3 Results and discussion

4.3.1. Identification of solid phases in the solutions containing commercial humic acid

After settling for 60 days, solid phases of Sm were recovered and identified using X ray diffraction spectroscopy. The X ray diffraction spectra of all solid phases were identical with the spectrum of $\text{Sm}(\text{OH})_3$.

In Fig. 13, measured values of Sm concentration for the solution left to settle for 60 days are plotted against pH along with the calculated ones. The \square marks indicate the results for the solutions in which 2.3×10^{-4} eq/L of commercial humic acid were added, and the \circ marks are for the solutions in which 7.0×10^{-5} eq/L of the commercial humic acid were added. The ∇ denotes results for blank solutions in which no commercial humic acid was added. The \blacktriangle indicates results of experiments carried out last year[3]. The solid line in Fig. 13 is the calculated result for the concentration of hydroxide complexes of Sm^{3+} equilibrated with $\text{Sm}(\text{OH})_3$ solid phase. The broken line is calculated for the summed concentrations of hydroxide complexes and carbonate complex equilibrated with SmOHCO_3 solid phase which was not observed in the X-ray diffraction spectrum, but may be present. The measured values were larger than both calculated curves. It was not reasonable to explain the Sm concentration by carbonate

complexation.

In Fig. 14, the measured values of Sm concentration are plotted against the concentration of organic compounds in each solution. The gradient for the log-log plot is just unity.

We concluded that the Sm concentration in the commercial humic acid was proportional to the organic compounds concentration in the solution.

Kim[7], and Choppin[8] proposed models for the complexation between radionuclides and humic substances. The calculation results based on those models are shown in Figs. 15 and 16. In Fig. 15, Calculated results from Kim's model decreased with increasing pH. In this model, the equilibrium



avored the left side with increasing pH, because the equilibrated concentration of Sm^{3+} on the solid $\text{Sm}(\text{OH})_3$ decreased with pH. The experimental results were almost all independent of pH. Kim's model did not describe our experiments.

In Fig. 15, calculated results from Choppin's model were almost all independent of the pH. Because of the high complexation constant value which was obtained from Choppin's model, almost all of the humic substance would form Sm complex. Therefore, the Sm concentration, in eq/L unit, would be equal to the concentration of humic substance. The experimentally obtained Sm concentrations were 30 times smaller than the humic substance concentrations. Choppin's model could not explain the present experimental results.

4.4 Conclusions on the Sm solubility in solutions containing commercial humic acid

The Sm concentration in commercial humic acid solutions was proportional to the organic compounds concentration in the solution. The Sm concentration was larger than the calculated values, with regard to the carbonate complexation phenomena. The dominant factor which determined the Sm concentration would be the complexation of Sm with organic compounds in the commercial humic acid solution. In this work, the solid Sm phase was $\text{Sm}(\text{OH})_3$. There is still a possibility that the dominant reaction for Sm dissolution would be the carbonate complexation if the solid

phase were $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3^3$.

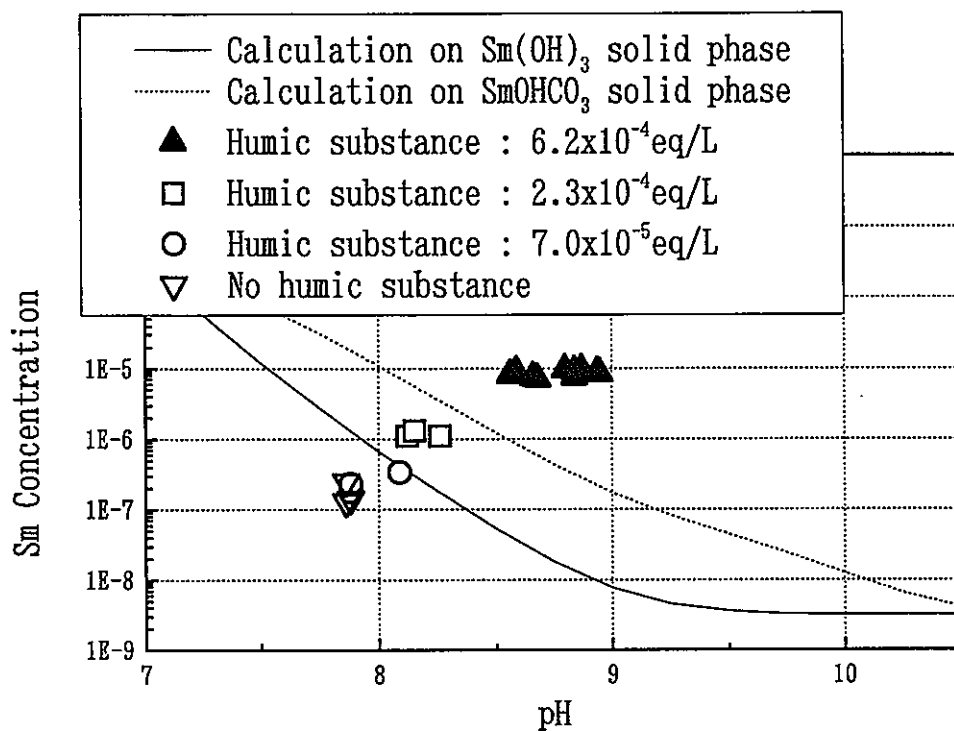


Fig 13. Sm concentration in solutions containing commercial humic acid

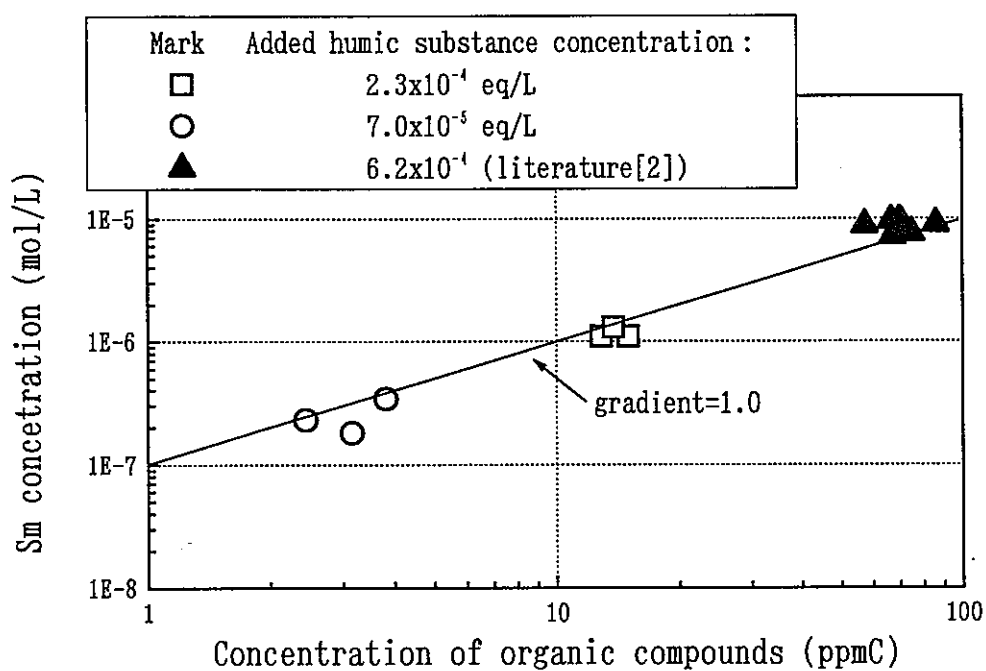


Fig 14 Relation between concentrations of organic compounds and Sm

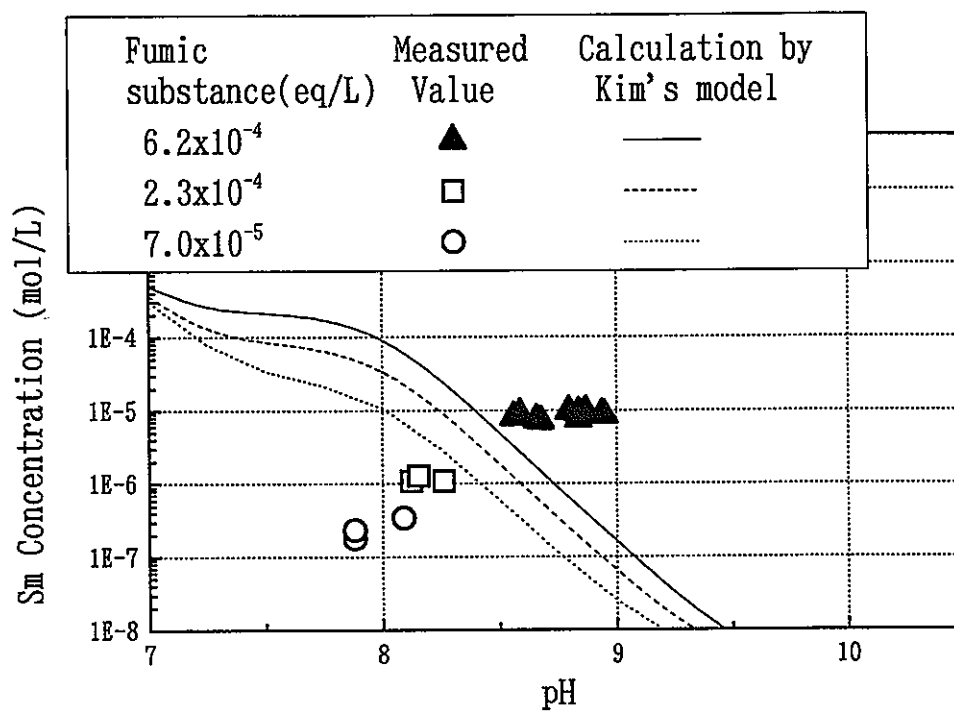


Fig 15 Calculated Sm concentration from Kim's model[7]

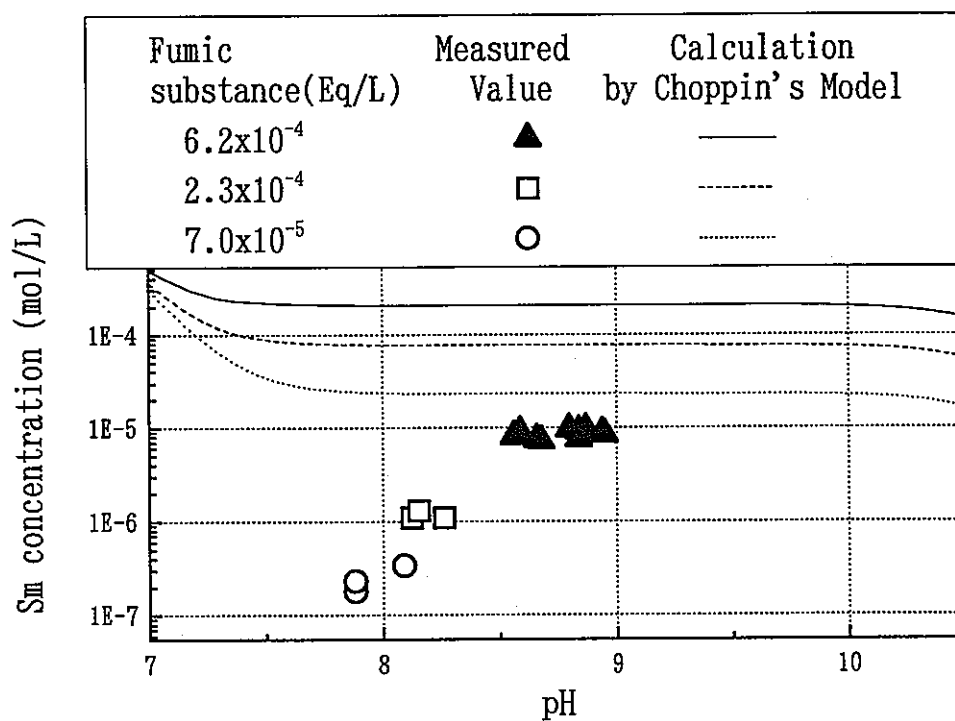


Fig. 16 Calculated Sm concentration from Choppin's model[8]

5. Conclusion

The Sm concentrations in commercial humic acid solutions was proportional to the organic compounds concentration in the solutions. The Sm concentrations were larger than the thermodynamically calculated ones with regard to carbonate complexation. Both hypotheses were rejected for Sm concentrations in the commercial humic acid solutions being the same order of magnitude while the pH of the solutions was varied.

The dominant reaction for Sm dissolution was determined as carbonate complexation for the bentonite immersed solution using $\text{Sm}(\text{OH})_3$ as the solid phase. The dominant reaction was also the carbonate complexation for the Sm dissolution phenomena in the ground water experiments. No evidence was observed for Sm complexation with organic compounds.

The carbonate concentration was about 50 ppmC in the bentonite-immersed solution, while it was less than 3 ppmC in the commercial humic acid solution. In the ground water experiments, the solid phase was SmOHCO_3 . We supposed that when the stable solid phase was SmOHCO_3 , on which the equilibrated Sm^{3+} concentration could be lower than that on $\text{Sm}(\text{OH})_3$, the Sm complexation with organic compounds was depressed.

6 . References

- [1]Sibutani S. : Solubility Measurement of Trivalent Lanthanide for Performance Assessment : PNC TN 8410 96-011(1996).
- [2]Consideration on Thermodynamic Data for Am(III) in Aqueous Carbonate system: Tetsuji Yamaguchi, and Shinichi Nakayama, Radioactive Waste Research, vol.1[4] p49-62(1995).
- [3] Hitachi Ltd. : Measurement of the Stability Constant of a Radionuclide with Organic Substances and Modeling for Complexation Mechanism: PNC-ZJ1124 97-001 (1997).
- [4]Tochiyama O., Sakakibara T., Inoue Y. : Acid Dissociation Characteristics of Humic Acids: Radioactive Waste Research, vol.1[2] p187-198(1995).
- [5] Kannno T. :The Properties of Humic Substances and its Effect on Radionuclide Migration: Radioactive Waste Research, vol.1[2] p131-162(1995).
- [6]Kurosawa S., Yoshikawa, H., Yui, M. : Experimental Study on Transport of Colloids through Compacted Bentonite: Radioactive Waste Research, vol.1[2] p177-185(1995).
- [7] Kim J. I. et. al. : Characterization and Complexation of Humic Acid: RCM 01090(1990).