

花崗閃緑岩，凝灰質砂岩試験片に対するヨウ素，スズの分配係数<sup>†</sup>邊見光\*<sup>1</sup> 山口徹治\*<sup>1</sup> 飯田芳久\*<sup>1</sup>

ヨウ素とスズは，地層処分安全評価上重要な元素である．ヨウ素の分配係数として有意な値を期待できるのかどうかを見極めるために中性付近にて  $\text{NaNO}_3$  濃度を  $0\sim 0.5\text{ mol dm}^{-3}$  の範囲で変化させて収着試験を実施した．誤差を評価して分配係数を求めた結果，凝灰質砂岩については， $\text{NaNO}_3$  濃度  $0.5\text{ mol dm}^{-3}$  の条件を除きゼロではない有意な値を持ち，花崗閃緑岩については， $\text{NaNO}_3$  濃度  $0.5\text{ mol dm}^{-3}$  以上の条件では有意な値を持つことが示された．スズについては，加水分解により生成する陰イオン種の増加とともに分配係数が著しく低下する可能性が考えられるため，高 pH 条件にて収着試験を実施した．花崗閃緑岩の分配係数は pH 10.4 で  $9.79\times 10^{-2}\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}$  となり，pH 12.4 で  $2.46\times 10^{-3}\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}$  の値となった．凝灰質砂岩については，pH 12.4 付近で花崗閃緑岩より 1 桁程度高い分配係数（約  $2\times 10^{-2}\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}$ ）が得られた．

**Keywords:** ヨウ素，スズ，分配係数，収着，凝灰質砂岩，花崗閃緑岩

Iodine and tin are important elements in performance assessment of geological disposal of radioactive wastes. Sorption experiments of iodine were carried out under varying nitrate concentration with a range of  $0$  to  $5\text{ mol dm}^{-3}$  at neutral pH range in order to determine the distribution coefficient of iodine was zero or non-zero value. The experimental results with estimated statistical errors showed non-zero values for tuffaceous sandstone except for  $\text{NaNO}_3$  concentration  $0.5\text{ mol dm}^{-3}$ . Non-zero values were also obtained under  $\text{NaNO}_3$  concentrations higher than  $0.5\text{ mol dm}^{-3}$  for granodiorite. Sorption experiments of tin were carried out at high pH range in order to check whether the distribution coefficient of tin decreases significantly with pH as a result of formation of anionic hydrolysis species of tin. The distribution coefficients of tin on granodiorite decreased from  $9.79\times 10^{-2}\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}$  at pH 10.4 to  $2.46\times 10^{-3}\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}$  at pH 12.4. The distribution coefficient of tin on tuffaceous sandstone was about one order of magnitude higher (about  $2\times 10^{-2}\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}$ ) than that of granodiorite at pH around 12.4.

**Keywords:** iodine, tin, distribution coefficient, sorption, tuffaceous sandstone, granodiorite

## 1 はじめに

## 1.1 背景・目的

放射性廃棄物の地層処分の安全評価において，処分場周辺の岩盤は，放射性廃棄物から移動した放射性核種を収着することにより，放射性核種が人間の生活圏まで移行することを遅延する働きを期待されている．そのため，放射性核種の岩石への収着現象は，放射性核種的生活圏に至る移行を評価するうえで重要な事象である．処分システムの安全評価において移行の遅延または収着による遅延現象は収着分配係数  $K_d$ （以下，分配係数）を用いて評価される[1]．

高レベル放射性廃棄物および長半減期低発熱放射性廃棄物（TRU 廃棄物）の地層処分の安全評価[2, 3]において，地下水シナリオの被ばく線量に寄与する元素として C, Se, Zr, Nb, Sn, I, Cs, Ra, Th, U, Np, Pu がある．これらのうち，Cs と Ra は地下水中で陽イオン ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ra}^{2+}$ ) になりやすく，負に帯電した岩石表面に電気的に収着されると考えられる．Zr, Th, U, Np, Pu は地下水中で加水分解して  $\text{M}(\text{OH})_4(\text{aq})$  (M は金属イオンを示す) となりやすく，岩石表面への錯形成による収着が期待される．C, Se, Nb は地下水中で  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HSe}^-$ ,  $\text{NbO}_5^-$  のような陰イオンになりやすく，負に帯電した岩石表面への収着は静電的には説明できないが，Ca との化合や S との交換のようなメカニズムで収着されることが期待される．

ヨウ素-129 ( $^{129}\text{I}$ ) は TRU 廃棄物に含まれる長寿命放射性核種であり（半減期  $1.57\times 10^7$  年），安全評価上の重要な

放射性核種の 1 つである．廃棄物中のインベントリはそれほど大きくないが，地下水中では I<sup>-</sup> の陰イオンで存在するため[4]，人工バリアおよび天然バリアへの収着性が弱く，ほとんど遅延を受けることなく生活圏まで移行する可能性があり，TRU 廃棄物からの潜在的な被ばく線量を支配する放射性核種と考えられている[3]．第 2 次 TRU レポート[3]の評価例では，約 1 万年後に  $^{129}\text{I}$  の被ばく線量のピークを迎えるとの評価結果となっており，収着によって移行が遅延され，生活圏へ到達する前に崩壊して十分に減少する評価にはなっていない．つまり，収着のみの遅延効果では十分な減衰が期待できないと評価されている．しかし，それでもなお，地圏にとどまる期間が延びれば，分散による  $^{129}\text{I}$  のピーク線量が低下する効果も期待できるため，収着自体の効果は低くても収着による遅延効果を明らかにすることは重要である．ヨウ素の分配係数は，第 2 次 TRU レポート[3]では，花崗岩に対して  $1\times 10^{-4}\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}$  の値が設定され，とくに可溶性の硝酸塩を多量に含む濃縮廃液固化体に対してはゼロの値が設定されている．また，佐藤[5]は砂岩を対象にヨウ素の収着試験を実施し， $0\sim 6.14\times 10^{-3}\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}$  の分配係数を，Mell et al.[4]は泥質岩を対象に  $2.1\times 10^{-4}\sim 2.2\times 10^{-3}\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}$  の分配係数を取得している．このようにヨウ素の分配係数は小さいので，ゼロなのか，例えば  $10^{-4}\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}$  程度であってもゼロでない有意な分配係数を期待できるのかを見極めることが重要になる．一般に分配係数は，バッチ法によって取得されることが多い．これは，放射性核種を含む溶液を固体試料と一定時間接触させ，固液分離後に液相中の放射性核種濃度を測定し，物質収支から固相中の放射性核種濃度を求め，それらの濃度比として分配係数を求める手法である．分配係数が小さいということは，試験において液相中の放射性核種濃度変化が乏しいことを意味し，反応開始時の濃度と反応終了時の収着平衡濃度が近く，それらの差は小さな値を示す．濃度の誤差には分析による誤差や操作による誤差などが含まれる．このとき，それぞれの濃度の誤差が濃度差の誤差に伝播し，相対的に誤差が大き

Distribution coefficients of iodine and tin on granodiorite and tuffaceous sandstone specimens by Ko HEMMI (henmi.ko@jaea.go.jp), Tetsuji YAMAGUCHI, Yoshihisa IIDA

\*<sup>1</sup> 日本原子力研究開発機構 安全研究センター 廃棄物安全研究グループ

Waste Safety Research Group, Nuclear Safety Research Center, Japan Atomic Energy Agency

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

<sup>†</sup> 本研究は原子力安全・保安院（現 原子力規制委員会原子力規制庁）からの受託事業で得られた成果の一部である．

(Received 6 August 2014; accepted 2 February 2015)

くなる。例えば、反応開始時と反応終了時の濃度がそれぞれ、 $100 \pm 1$  と  $99 \pm 1$  の場合、濃度差は  $1 \pm 1.4$  となり、濃度差がゼロなのか、ゼロでない有意な値なのか明らかでないこととなる。分配係数が小さい場合は誤差の伝播に注意して、実験で得られた結果から、分配係数を求める必要がある。

高レベル放射性廃棄物や TRU 廃棄物に含まれるスズ-126 ( $^{126}\text{Sn}$ ) は長寿命放射性核種であり (半減期  $1.98 \times 10^5$  年[6])、安全評価上の重要な放射性核種の 1 つである。とくに 1 万～10 万年後の人工バリアからの核種移行率に対する寄与の大きい放射性核種[2]の 1 つであり、岩石への収着による移行遅延が、重要な評価事象である。スズは地下水中で加水分解しやすい性質をもち、アクチノイドと同様に岩石に対して中性溶液では大きい分配係数が期待される。中性付近の条件では分配係数が高く、収着平衡濃度が低くなり分析が困難であるため、小田ら[7]は液固比を著しく大きく ( $V/M = 10 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) して分配係数を取得しており、凝灰岩で  $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 、花崗閃緑岩で  $1 \sim 1 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  の値を示した。しかしスズは、 $\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{aq})$ にとどまらず、さらに高次の加水分解を起こし、 $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ を生成する点が+IV 価アクチノイドとの違いである。TRU 廃棄物の地層処分では、セメント系材料が多用され、セメント系材料と地下水との反応により高い pH 環境になる可能性がある[3]。鉍物の  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  に対するスズの収着では、pH が 11～13 に増加すると高次の加水分解に伴い分配係数が 2 桁低下することが報告[8]されている。一方岩石については、Ticknor et al.[9]は花崗岩を対象にスズの分配係数を取得しているが、pH は 7.6～9.3 にとどまり高 pH 条件で取得されていない。また、中澤ら[10]は砂岩を対象に pH 8～12 で分配係数を取得しているが pH 依存性は明確に示されていない。岩石について、第 2 次 TRU レポート[3]でスズに設定された  $1 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  のような大きい分配係数が高 pH では期待できない可能性があるため、実験的な確認が必要である。

そこで、本研究においては、それぞれわが国の代表的な結晶質岩および堆積岩の 1 つである花崗岩と砂岩 (凝灰質砂岩) を対象に、ヨウ素とスズの収着試験を実施した。ヨウ素については、TRU 廃棄物から溶出する  $\text{NaNO}_3$  の影響を考慮し、様々な  $\text{NaNO}_3$  濃度条件に対して収着試験を実施し、誤差を考慮して分配係数を評価した。スズについては、高 pH 条件にて収着試験を実施し、分配係数を取得した。

1.2 分配係数実測値に付随する誤差に関する予備検討

分配係数が小さい場合、誤差の影響を無視することができなくなる。そこで、収着平衡濃度実測値の相対誤差と分配係数実測値の相対誤差の関係を予備的に検討した。

分配係数の定義と求め方を式(1)に示す。

$$K_d = \frac{q}{C_{eq}} = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_{eq}} \cdot \frac{V}{M} \quad (1)$$

- $K_d$  : 分配係数 [ $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ]
- $q$  : 収着平衡時の固相中の放射性核種濃度 [ $\text{mol g}^{-1}$ ]
- $C_{eq}$  : 収着平衡時の液相中の放射性核種濃度 [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]
- $C_0$  : 反応開始時の液相中の放射性核種濃度 [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]
- $V$  : 液相の体積 [ $\text{m}^3$ ]

$M$  : 固相試料の乾燥質量 [kg]

分配係数の誤差は  $C_{eq}$ ,  $C_0$ ,  $V$ ,  $M$  の誤差から式(2)のように表わされる。

$$\sigma_{K_d}^2 = \frac{V^2}{C_{eq}^2 \cdot M^2} \sigma_{C_0}^2 + \frac{C_0^2 \cdot V^2}{C_{eq}^4 \cdot M^2} \sigma_{C_{eq}}^2 + \left( \frac{C_0 - C_{eq}}{C_{eq} \cdot M} \right)^2 \left( \sigma_V^2 + \frac{V^2}{M^2} \right) \sigma_M^2 \quad (2)$$

$\sigma_x$  : 添え字 x のデータが有する誤差

ここで、収着後の放射性核種の残存率を  $\alpha$  とする。すなわち、 $C_{eq} = \alpha C_0$  ( $0 < \alpha < 1$ ) である。式(2)において、 $V$  と  $M$  の誤差は無視できるほど小さいとすると、式(2)は以下のように書き直される。

$$\frac{\sigma_{K_d}}{K_d} = \frac{1}{1 - \alpha} \sqrt{\left( \frac{\sigma_{C_0}}{C_0} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{C_{eq}}}{C_{eq}} \right)^2} \quad (3)$$

式(3)をもとに、収着平衡濃度の相対誤差 ( $\sigma_{C_{eq}} / C_{eq}$ ) を横軸に、分配係数の相対誤差 ( $\sigma_{K_d} / K_d$ ) を縦軸にプロットしたものを Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

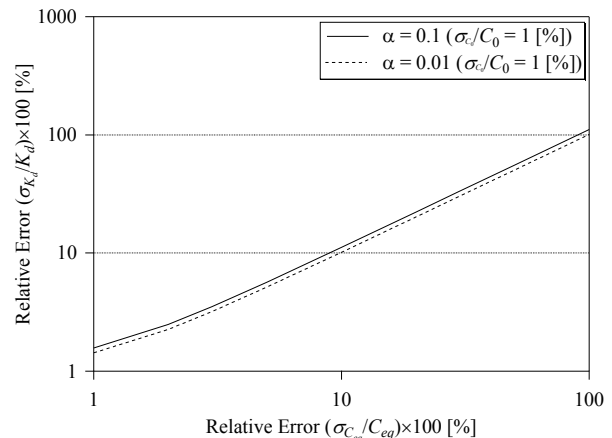


Fig. 1 Relative error of distribution coefficients vs. relative error of concentration at the end of the reaction ( $C_{eq} = \alpha C_0$ :  $\alpha = 0.01$  and  $0.1$  at 1% relative error of initial concentration)

$\alpha$  が 0.01 あるいは 0.1 の場合では、収着平衡濃度  $C_{eq}$  は初期濃度  $C_0$  よりも 2 桁～1 桁低くなる ( $C_{eq} = 0.01C_0 \sim 0.1C_0$ )。放射能測定において、例えば、10,000 カウントに対する計測誤差 ( $1\sigma$ ) はカウントの平方根の 100 カウントであり、相対誤差は 1% となることから、初期濃度  $C_0$  を仮に 1% の相対誤差 ( $\sigma_{C_0} / C_0$ ) で測定できると仮定すれば、収着平衡濃度の相対誤差が仮に 10% であつたとしても、分配係数の相対誤差は 100% を超えることはない。つまり、誤差の伝播を考慮しても分配係数がゼロなのかゼロでない有意な値なのか不明になることはない。

一方、初期濃度  $C_0$  と収着平衡濃度  $C_{eq}$  が近い値 (Fig. 2)、つまり、固相への収着量が少なく分配係数が小さい場合、

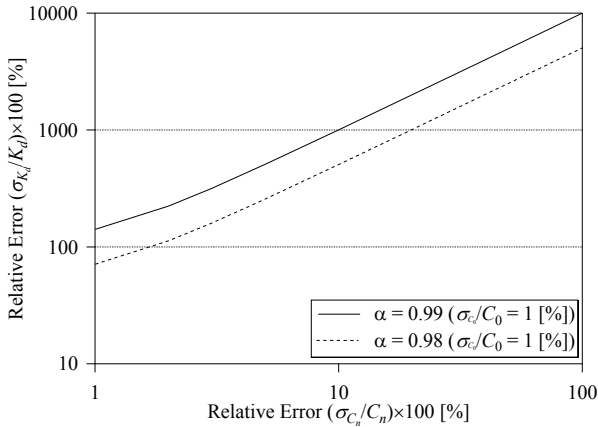


Fig. 2 Relative error of distribution coefficients vs. relative error of concentration at the end of the reaction ( $C_{eq} = \alpha C_0$ ;  $\alpha = 0.98$  and  $0.99$  at 1% relative error of initial concentration)

初期濃度  $C_0$  と収着平衡濃度  $C_{eq}$  を 1% の相対誤差で分析できたとしても  $\alpha = 0.99$  の場合，分配係数の相対誤差は 100% を超えてしまう．逆に，初期濃度  $C_0$  と収着平衡濃度  $C_{eq}$  を 1% の相対誤差で分析できる場合，分配係数の相対誤差が 100% を超えないためには， $\alpha = 0.98$  程度の初期濃度  $C_0$  と収着平衡濃度  $C_{eq}$  の比が必要である．例えば，本研究（液固比： $V/M = 5.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ）の場合，初期濃度  $C_0$  と収着平衡濃度  $C_{eq}$  を 1% の相対誤差で分析できる場合に， $\alpha = 0.98$  において求められる分配係数は，式(1)から  $1.1 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  である（このとき分配係数の相対誤差は，式(3)から 71% となり 100% を下回る）．同様に標準法[1]に基づく液固比  $10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  の場合，分配係数の下限値は  $2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  となり，また，液固比を半分の  $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  とした場合，分配係数の下限値は  $1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  となる．このように分配係数の下限値は液固比の影響を受けてやや変わり得る．現実的に求めることができる分配係数の下限値は， $10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  程度であることがわかる．

## 2 実験

### 2.1 岩石，地下水，試薬

実験に使用した岩石および地下水は，地下深部の環境ができるだけ維持されるように採取，保管した花崗閃緑岩および凝灰質砂岩とそれらの岩層からの地下水である[11]．岩石は粉碎せずに，直径 50 mm，厚さ 5 mm の円盤状のものを使用した．岩石の乾燥質量は，花崗閃緑岩が  $26.40 \pm 0.01 \text{ g}$ ，凝灰質砂岩が  $19.50 \pm 0.04 \text{ g}$  である．また，岩石に含まれる地下水の体積は，花崗閃緑岩が  $(8.71 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ dm}^3$ ，凝灰質砂岩が  $(2.55 \pm 0.01) \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  である．ヨウ素の収着試験には放射性の  $^{125}\text{I}$ （半減期 59.4 日， $\text{NaI } 0.05 \text{ mg/g}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ）を用いた．スズについては，ICP-MS の濃度分析により分配係数を算出することが可能と判断し，安定同位体の  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を用いることにした．

### 2.2 手順

収着試験は低酸素雰囲気制御型グローブボックス[12]内

にて，濃度分析を除く全ての工程を実施した．グローブボックス内の温度は， $25 \pm 4^\circ\text{C}$  である．試験容器として  $0.2 \text{ dm}^3$  のポリプロピレン製の容器を用いた．試験期間中 1 日 1 回，手で容器を振とうした．固液分離には孔径  $0.45 \mu\text{m}$  のフィルターを用いた．放射能は，同じサンプルを  $N$  回測定，または  $N$  回分取したものをそれぞれ 1 回測定し，平均値を求めた．また，放射能測定の誤差はカウントの平方根であり，誤差伝播を考慮して平均値の誤差 ( $\sigma_c$ ) を求め (式(4))，95%信頼区間 ( $2\sigma$ ) を付与した．

$$\sigma_c = \frac{1}{N} \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_N^2} \quad (4)$$

#### 2.2.1 ヨウ素の花崗閃緑岩への収着試験

ヨウ素の花崗閃緑岩への収着試験溶液については， $\text{NaNO}_3$  濃度が 0.05, 0.5 および  $5 \text{ mol dm}^{-3}$  となるように地下水に  $\text{NaNO}_3$  を加え，ポリメチルペンテン製メスシリンダーで  $0.1 \text{ dm}^3$  に調整した．それらの試験溶液に放射性保存液（反応開始時の  $^{125}\text{I}$  濃度： $2.59 \times 10^7 \text{ Bq dm}^{-3} = 3.18 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ ）を  $1.5 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$  ずつ加え，岩石を投入し，収着試験を開始した．開始時の液固比は  $3.76 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  である．ヨウ素の濃度分析には，ゲルマニウム半導体検出器（セイコー・イージーアンドジー製 LOAX-51370/20-P）を用い， $\gamma$ 線を測定して定量した．なお，ヨウ素の放射性トレーサーにキャリアーとして含まれる収着試験溶液中の安定同位体のヨウ素濃度は  $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  程度である．学会標準[1]に示された平衡時間は 1 週間であるが，本研究では粉碎していない岩石を用いるため，1 週間では収着平衡に達していない可能性を考慮し収着試験開始 1, 2, 3 週間後に，試験溶液を  $1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  ずつ分取し，固液分離後にそれぞれ測定時間 3,600 秒で 1 回濃度分析し，平衡に達しているか否かを確認した．この 3 回の測定結果において収着反応が継続している（すなわち濃度低下が継続している）可能性が見られた場合には，4 週目以降も同様のサンプリング，濃度分析を継続した． $N-2, N-1, N$  回目の濃度に低下傾向，すなわち  $C_{N-2} > C_{N-1} > C_N$  という関係がみられなければ平衡に達したと判断し，最終サンプリング ( $N+1$  回目) を行った．7, 8, 9 週間後の濃度が連続的に低下しなかったことから 9 週間後には収着平衡に達したと判断し，最終サンプリングとして 15 週間後に  $1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  ずつ 3 回分取し，固液分離後にそれぞれ測定時間 3,600 秒で 1 回濃度分析し，平均値を収着平衡濃度とし，誤差伝播を考慮してその誤差を求めた．また，液相の pH および Eh を測定した後に試験容器壁面に吸着していると考えられるヨウ素の量を把握するために，岩石および試験溶液を取り出した容器を  $3 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  の  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$  溶液で容器に吸着したヨウ素を確実に脱離させるため 3 回洗浄し，それぞれの洗浄液を測定時間 3,600 秒で 1 回濃度分析し，それらの合計からヨウ素の壁面吸着量を求めた．

一方， $\text{NaNO}_3$  を含まない試験溶液については，地下水をポリメチルペンテン製メスシリンダーで  $0.11 \text{ dm}^3$  分取した．これに放射性保存液（反応開始時の  $^{125}\text{I}$  濃度： $1.84 \times 10^7 \text{ Bq dm}^{-3} = 2.26 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ ）を  $5 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$  加え，岩石を投入し，収着試験を開始した．開始時の液固比は  $4.07 \times 10^{-3}$

$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ である。収着試験開始1, 2, 3, 4週間後に試験溶液を  $4 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  ずつ1回分取し、固液分離後、3週間後のサンプルは測定時間600秒で2回、4週間後のサンプルは測定時間600秒で3回、それら以外は測定時間600秒で1回濃度分析した。3週間後の濃度は、2回の測定値から平均値を求め、誤差伝播を考慮してその誤差を求めた。平衡判定は  $\text{NaNO}_3$  を含む試験と同様に行い、最終サンプリングである4週間後の3回の測定値を平均し、収着平衡濃度とし、誤差伝播を考慮してその誤差を求めた。収着平衡後、液相のpHおよびEhを測定した後に試験容器壁面に吸着していると考えられるヨウ素の量を把握するために、岩石および試験溶液を取り出した容器を  $4 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  の  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$  溶液で洗浄し、洗浄液を測定時間600秒で1回濃度分析し、ヨウ素の壁面吸着量を求めた。洗浄回数は  $\text{NaNO}_3$  を含む条件で、2~3回目の洗浄液にヨウ素がほとんど含まれていなかったため1回とした。

### 2.2.2 ヨウ素の凝灰質砂岩への収着試験

収着試験溶液として、ポリメチルペンテン製メスシリンダーを用いて、地下水および  $\text{NaNO}_3$  濃度が0.05, 0.5および  $5 \text{ mol dm}^{-3}$  となるように地下水に  $\text{NaNO}_3$  を加えた溶液を用意した。それらの溶液  $0.11 \text{ dm}^3$  に、それぞれ放射性保存液（反応開始時の  $^{125}\text{I}$  濃度： $4.60 \times 10^6 \text{ Bq dm}^{-3} = 5.66 \times 10^{11} \text{ mol dm}^{-3}$ ）を  $1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  加え、攪拌後に同量取り除き、 $0.11 \text{ dm}^3$  に調整し、岩石を投入し、収着試験を開始した。開始時の液固比は  $5.50 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  である。収着試験開始1, 2, 3, 4, 8週間後に試験溶液を  $1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  ずつ3回分取し、固液分離後にそれぞれ測定時間1,800秒で1回濃度分析し、平均値を求め、誤差伝播を考慮してその誤差を求めた。平衡判定は花崗閃緑岩についての試験と同様に行い、最終サンプリングの8週間後の濃度を収着平衡濃度とした。収着平衡後、液相のpHおよびEhを測定した後に試験容器壁面に吸着していると考えられるヨウ素の量を把握するために、岩石および試験溶液を取り出した容器を  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$  溶液で容器に吸着したヨウ素を確実に脱離させるため3回洗浄し、それぞれの洗浄液を測定時間1,800秒で1回濃度分析し、それらの合計からヨウ素の壁面吸着量を求めた。

### 2.2.3 スズの花崗閃緑岩への収着試験

スズの花崗閃緑岩への収着試験では、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を0.35 g、 $\text{NaOH}$  を1.2 g 秤取り、イオン交換水を加えて  $0.1 \text{ dm}^3$  としたものをスズの保存液とした（スズ濃度： $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ）。スズと花崗閃緑岩の収着試験溶液については、pHを10.5, 11.5および12.5に調整するために、地下水を  $0.1 \text{ dm}^3$  ずつ分取したものに1または  $5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$  溶液を加え、pHが安定したところで  $\text{NaOH}$  溶液添加量と同量の試験液を取り除き、液量を  $0.1 \text{ dm}^3$  に調整した。それらの試験溶液それぞれに保存液を  $1 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$  加え、1日静置後に  $1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  分取し、濃度分析した。その後岩石を投入し、収着試験を開始した。開始時の液固比は  $3.75 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  である。スズの濃度分析には、ICP-MS（日本電子製 PLASMAX-2）を用い、標準溶液のマトリクスをサンプルと等しくなるように調整し、定量した。また、収着試験開始1, 2, 3, 4週間後に試験溶液を  $1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  ずつ1回分取し、

固液分離後に濃度分析した。平衡判定はヨウ素の花崗閃緑岩についての試験と同様に行い、4週間後の最終サンプリングの測定結果を収着平衡濃度とした。収着平衡後、液相のpHを測定した後に試験容器壁面に吸着していると考えられるスズの量を把握するために、岩石および試験溶液を取り出した容器を  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$  溶液で3回洗浄し、それぞれの洗浄液を濃度分析し、スズの壁面吸着量を求めた。

### 2.2.4 スズの凝灰質砂岩への収着試験

スズの凝灰質砂岩への収着試験では、スズの保存液として、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を0.28 g、 $\text{NaOH}$  を1.2 g 秤取り、イオン交換水を加え、 $0.1 \text{ dm}^3$  の  $8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  に調整した。収着試験溶液は、地下水を  $0.1 \text{ dm}^3$  ずつ3つの容器に分取し、それぞれに保存液を  $1 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$  加えた。1または  $5 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{NaOH}$  でpHを10.5, 11.5および12.5に調整した。pHが安定したところで、 $\text{NaOH}$  溶液添加量と同量の試験液を取り除き、液量を  $0.1 \text{ dm}^3$  とした。しかし、白色沈殿がすべての試験溶液で確認されたため、それぞれの上澄みを孔径  $0.45 \mu\text{m}$  のフィルターで固液分離後、 $7.5 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$  を分取し、試験溶液とした。それらの試験溶液中のスズの濃度分析を行い、この値を初期濃度とした。岩石を投入し、収着試験を開始した。開始時の液固比は  $3.86 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  である。また、収着試験開始1, 2, 3, 4週間後に試験溶液を  $1.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  ずつ1回分取し、固液分離後に濃度分析した。平衡判定はヨウ素の花崗閃緑岩についての試験と同様に行い、4週間後の最終サンプリングの測定結果を収着平衡濃度とした。収着平衡後、液相のpHを測定した。壁面への収着量は岩石（花崗閃緑岩）への収着量に比べて無視できるほど小さく、壁面への吸着を考慮しても分配係数に変化がみられないため、凝灰質砂岩における収着試験に対しても同様であると判断し、収着試験終了後の容器の壁面洗浄は行わなかった。

## 3 結果と考察

### 3.1 ヨウ素

収着試験の結果をTable 1~Table 4およびFig. 3に示す。初期濃度は放射性保存液の濃度から計算し、グローブボックス内でポリメチルペンテン製メスシリンダーを用いて希釈を行ったので、その希釈の誤差として初期濃度の相対誤差を2.5%とした。希釈に係わる誤差は、グローブボックス内が完全な水平面でないこと、気密パネルおよび遮へいパネル越しの視認性、振動等で通常の実験台上の操作より誤差が大きくなるため、メスシリンダーの最小目盛り ( $2 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ ) の誤差（目盛りの読みによる誤差1.8%）があると仮定し、メスシリンダーの許容誤差0.5%、放射性保存液の放射能濃度の測定にかかる誤差1.6%の伝播を考慮して求めた。岩石への吸着量がわずかであるので、試験容器壁面へのわずかな吸着量  $Q_R$  が無視できないことから、それを考慮して分配係数を求めた。 $n$ 回のサンプリングで収着平衡となった場合、式(1)の  $q$  は次のようになる。

**Table 1 Iodine concentrations in solutions and amounts of iodine adsorbed on the wall of the containers ( $Q_R$ ) with contact time in the iodine sorption experiments on granodiorite**

Concentration of NaNO <sub>3</sub> (mol dm <sup>-3</sup> )	Contact time (week)	Concentration of iodine		$Q_R$	
		(10 <sup>4</sup> Bq dm <sup>-3</sup> )	(mol dm <sup>-3</sup> )	(Bq)	(mol)
0	Initial	8.33±0.21	(1.02±0.03)×10 <sup>-12</sup>		
	1	8.60±0.15	(1.06±0.02)×10 <sup>-12</sup>		
	2	8.58±0.15	(1.05±0.02)×10 <sup>-12</sup>		
	3	8.61±0.11	(1.06±0.01)×10 <sup>-12</sup>		
	4	8.51±0.09	(1.05±0.01)×10 <sup>-12</sup>	(1.36±0.22)×10 <sup>1</sup>	(1.67±0.27)×10 <sup>-16</sup>
0.05	Initial	3.88±0.10	(4.77±0.12)×10 <sup>-13</sup>		
	1	3.87±0.09	(4.76±0.11)×10 <sup>-13</sup>		
	2	3.81±0.09	(4.69±0.11)×10 <sup>-13</sup>		
	3	3.74±0.09	(4.60±0.11)×10 <sup>-13</sup>		
	4	3.74±0.09	(4.60±0.11)×10 <sup>-13</sup>		
	6	4.03±0.14	(4.95±0.18)×10 <sup>-13</sup>		
	7	3.94±0.14	(4.85±0.18)×10 <sup>-13</sup>		
	8	3.85±0.14	(4.73±0.18)×10 <sup>-13</sup>		
	9	3.92±0.14	(4.82±0.17)×10 <sup>-13</sup>		
	15	4.05±0.07	(4.99±0.08)×10 <sup>-13</sup>	(3.46±0.19)×10 <sup>1</sup>	(4.25±0.23)×10 <sup>-16</sup>
0.5	Initial	3.88±0.10	(4.77±0.12)×10 <sup>-13</sup>		
	1	3.71±0.09	(4.56±0.11)×10 <sup>-13</sup>		
	2	3.66±0.09	(4.50±0.11)×10 <sup>-13</sup>		
	3	3.56±0.09	(4.38±0.11)×10 <sup>-13</sup>		
	4	3.50±0.09	(4.30±0.11)×10 <sup>-13</sup>		
	6	3.58±0.14	(4.40±0.17)×10 <sup>-13</sup>		
	7	3.74±0.14	(4.60±0.17)×10 <sup>-13</sup>		
	8	3.74±0.14	(4.60±0.17)×10 <sup>-13</sup>		
	9	3.46±0.13	(4.26±0.16)×10 <sup>-13</sup>		
	15	3.72±0.06	(4.58±0.08)×10 <sup>-13</sup>	(1.39±0.12)×10 <sup>1</sup>	(1.71±0.15)×10 <sup>-16</sup>
5	Initial	3.88±0.10	(4.77±0.12)×10 <sup>-13</sup>		
	1	3.45±0.09	(4.24±0.11)×10 <sup>-13</sup>		
	2	3.52±0.09	(4.33±0.11)×10 <sup>-13</sup>		
	3	3.51±0.09	(4.32±0.11)×10 <sup>-13</sup>		
	4	3.53±0.09	(4.34±0.11)×10 <sup>-13</sup>		
	6	3.41±0.13	(4.19±0.16)×10 <sup>-13</sup>		
	7	3.49±0.13	(4.29±0.16)×10 <sup>-13</sup>		
	8	3.56±0.14	(4.37±0.17)×10 <sup>-13</sup>		
	9	3.36±0.13	(4.13±0.16)×10 <sup>-13</sup>		
	15	3.67±0.06	(4.51±0.08)×10 <sup>-13</sup>	5.83±0.80	(7.16±0.10)×10 <sup>-17</sup>

$$q = (C_0 \cdot V - C_{eq} \cdot V - C_{eq} \cdot V_m - Q_R - C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2 - \dots - C_{n-1} \cdot V_{n-1} + C_{eq} (V_1 + V_2 + \dots + V_{n-1})) / M \quad (5)$$

$C_x$  : x 回目にサンプリングしたときの液相中の放射性核種濃度 [mol dm<sup>-3</sup>]

$V_m$  : 岩石に含まれる地下水の体積 [m<sup>3</sup>]

$V_x$  : x 回目にサンプリングした液相の体積 [m<sup>3</sup>]

このとき、 $V_x$  の誤差が無視できるほど小さいとすると、分配係数の誤差は次のようになる。

$$\sigma_{K_d} = \frac{1}{C_{eq} \cdot M} \left[ V^2 \cdot \sigma_{C_0}^2 + V_1^2 \cdot \sigma_{C_1}^2 + V_2^2 \cdot \sigma_{C_2}^2 + \dots + V_{n-1}^2 \cdot \sigma_{C_{n-1}}^2 + (-C_0 \cdot V + Q_R + C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2 + \dots + C_{n-1} \cdot V_{n-1})^2 \frac{\sigma_{C_{eq}}^2}{C_{eq}^2} + (C_0 - C_{eq})^2 \sigma_V^2 + C_{eq}^2 \cdot \sigma_{V_m}^2 + \sigma_{Q_R}^2 + C_{eq}^2 \cdot K_d^2 \cdot \sigma_M^2 \right]^{1/2} \quad (6)$$

花崗閃緑岩について、イオン強度が高い NaNO<sub>3</sub> 濃度 0.5 および 5 mol dm<sup>-3</sup> の場合、初期濃度  $C_0$  の相対誤差は、前述のように 2.5% である。収着平衡濃度  $C_{eq}$  については、サンプリングし放射能を測定することを繰り返し複数回実施して求めており、得られたデータの差には、その要因として

放射能の計数誤差によるものとサンプリングによる誤差が含まれる。繰り返し測定の際のデータの差が、放射能の計数に起因する誤差よりも大きい場合、サンプリングによる誤差が支配的と考えられるが、本試験で収着平衡濃度を決定するために3回のサンプリングを実施したところ、繰り返し測定の際のデータは放射能の計数に起因する誤差よりも小さい結果となった。この結果に基づき、繰り返し測定の際のデータは小さいと判断し、放射能の計数に起因する誤差を濃度測定結果の誤差として扱い、収着平衡濃度  $C_{eq}$  は1.6%の相対誤差で分析できた (Table 1の15週間後のデータ)。このとき、分配係数の相対誤差100%に相当する $\alpha$ は式(3)から0.970と求められ、反応開始時の液固比 ( $3.76 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) から求められる有意な分配係数の下限値は  $1.15 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  である。Table 2に示すように、有意な分配係数の下限値より大きい分配係数が得られた。一方、

イオン強度が低い  $\text{NaNO}_3$  濃度が0および  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  の場合は、分配係数として負の値が得られた。 $\text{NaNO}_3$  濃度が  $0 \text{ mol dm}^{-3}$  の結果は、誤差を考慮すると、分配係数が  $0.05 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  未満であることを示している。 $\text{NaNO}_3$  濃度が  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  の場合は、誤差を考慮しても分配係数は負の値であった ( $-0.81 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  未満)。分配係数は、式(1)前半部分に示すように収着平衡時の固相中の放射性核種濃度  $q$  と収着平衡時の液相中の放射性核種濃度である収着平衡濃度  $C_{eq}$  の比であり、負となることはない。しかしながらバッチ法による取得では、固相に収着した量を精度良く直接測定し、 $q$  を求めることが難しいため、式(1)後半部分に示すように、初期濃度  $C_0$  と収着平衡濃度  $C_{eq}$  の差から固相への収着分を評価する。この評価方法では分配係数が負となる ( $C_0 < C_{eq}$ ) 可能性が出てくる。真の値は  $C_0 \geq C_{eq}$  であるにもかかわらず、放射能測定に付随する誤差によって、 $C_0 < C_{eq}$  の測定結果が得られ、算出される分配係数が負の値となることが起こりうる。分配係数に付している誤差は95%信頼区間を示しており、20回に1回はこの区間外の値をとる。ヨウ素の収着試験8回のうち1回でこの区間外の値となったのは、確率としてやや高いが特段異常とは考えられない。Fig. 3によれば、花崗閃緑岩への分配係数は  $\text{NaNO}_3$  濃度の上昇に伴い増加する傾向を示しているが、統計誤差を考えれば  $\text{NaNO}_3$  濃度に対して正の依存性があるとは結論できない。佐藤[5]も、砂岩へのヨウ素の収着試験において、海水のようなイオン強度が高い場合において分配係数が増加

**Table 2 Distribution coefficients of iodine on granodiorite and Eh and pH of equilibrated solutions**

Concentration of $\text{NaNO}_3$ ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	pH	Eh (mV vs. NHE)	$K_d$ ( $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ )
0	9.5	14	$(-1.01 \pm 1.06) \times 10^{-4a}$
0.05	9.1	-39	$(-1.85 \pm 1.04) \times 10^{-4a}$
0.5	9.1	-39	$(1.47 \pm 1.15) \times 10^{-4}$
5	9.0	-38	$(2.18 \pm 1.18) \times 10^{-4}$

<sup>a</sup> The negative values are brought about by propagation of analytical errors and do not indicate that the distribution coefficients are significantly less than zero.

**Table 3 Iodine concentrations in solutions and amounts of iodine adsorbed on the wall of the containers ( $Q_R$ ) with contact time in the iodine sorption experiments on tuffaceous sandstone**

Concentration of $\text{NaNO}_3$ ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	Contact time (week)	Concentration of iodine		$Q_R$	
		( $10^{-4} \text{ Bq dm}^{-3}$ )	( $10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}$ )	(Bq)	(mol)
0	Initial	4.19±0.11	5.15±0.13		
	1	3.94±0.07	4.85±0.08		
	2	3.94±0.07	4.85±0.08		
	3	3.85±0.07	4.74±0.08		
	4	3.90±0.07	4.79±0.08		
	8	3.91±0.08	4.81±0.10	4.44±1.03	$(5.45 \pm 1.27) \times 10^{-17}$
0.05	Initial	4.19±0.11	5.15±0.13		
	1	3.97±0.07	4.88±0.08		
	2	3.89±0.07	4.78±0.08		
	3	3.95±0.07	4.85±0.08		
	4	3.91±0.07	4.81±0.08		
	8	3.94±0.08	4.85±0.10	9.01±1.25	$(1.11 \pm 0.15) \times 10^{-16}$
0.5	Initial	4.19±0.11	5.15±0.13		
	1	3.96±0.07	4.87±0.08		
	2	3.94±0.07	4.85±0.08		
	3	3.95±0.07	4.85±0.08		
	4	3.91±0.07	4.81±0.08		
	8	4.05±0.08	4.97±0.10	1.89±0.90	$(2.32 \pm 1.11) \times 10^{-17}$
5	Initial	4.19±0.11	5.15±0.13		
	1	3.92±0.07	4.82±0.08		
	2	3.91±0.07	4.81±0.08		
	3	3.93±0.07	4.84±0.08		
	4	3.87±0.07	4.76±0.08		
	8	3.92±0.08	4.83±0.10	1.22±0.86	$(1.50 \pm 1.06) \times 10^{-17}$

したと報告している. 負に帯電した岩石表面付近に形成された電位分布にしたがい濃集した陽イオンの電荷を打ち消すために  $I^-$  が引き付けられた可能性を指摘しているが, 詳細は明確になっていない.

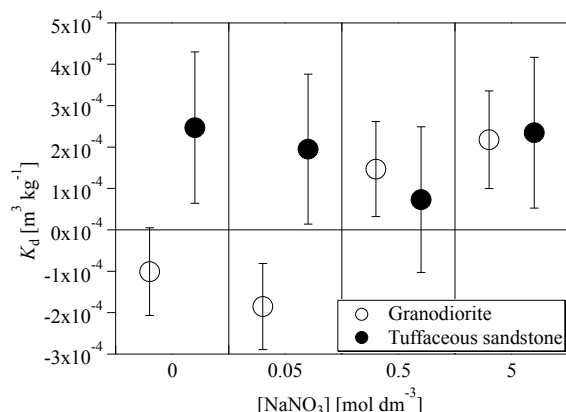


Fig. 3 Distribution coefficients of iodine on granodiorite and tuffaceous sandstone vs. concentration of  $\text{NaNO}_3$

凝灰質砂岩については, 初期濃度  $C_0$  を 2.5%, Table 3 の 8 週間後のデータより収着平衡濃度  $C_{eq}$  を 2.0% の相対誤差で分析できた. このとき, 分配係数の相対誤差 100% に相当する  $\alpha$  は式(3)から 0.968 と求められ, 反応開始時の液固比 ( $5.50 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) から求められる有意な分配係数の下限値は  $1.81 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  である.  $\text{NaNO}_3$  濃度が 0, 0.05 および  $5 \text{ mol dm}^{-3}$  の場合, Table 4 に示すように, 有意な分配係数の下限値より大きい分配係数が得られた.  $\text{NaNO}_3$  濃度が  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  の場合については, 分配係数の相対誤差が 100% を越え, 有意な分配係数の下限値より小さい分配係数である. Fig. 3 に示すとおり,  $\text{NaNO}_3$  濃度に対しては依存性はみられない.

Table 4 Distribution coefficients of iodine on tuffaceous sandstone and Eh and pH of equilibrated solutions

Concentration of $\text{NaNO}_3$ ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	pH	Eh (mV vs. NHE)	$K_d$ ( $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ )
0	8.5	-31	$(2.47 \pm 1.83) \times 10^{-4}$
0.05	8.4	-39	$(1.95 \pm 1.81) \times 10^{-4}$
0.5	8.4	-40	$(0.73 \pm 1.76) \times 10^{-4}$
5	8.4	-36	$(2.35 \pm 1.82) \times 10^{-4}$

### 3.2 スズ

収着試験の結果を Table 5~Table 8 および Fig. 4 に示す. 分配係数は, ヨウ素と同様に, 式(1)の  $q$  を式(5)とし, 誤差は式(6)により求めた. 凝灰質砂岩の, 収着試験終了後の pH 9.8 における分配係数は, スズの収着平衡濃度が検出下限値 ( $5.43 \times 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 以下であったため, 検出下限値を用いて分配係数の下限値を算出した.

花崗閃緑岩へのスズの分配係数は, pH 10.4 で  $9.79 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ , pH 12.4 で  $2.46 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  となり, 第 2 次 TRU レポート[3]でスズに設定された  $1 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  より小さな分配係数が得られた.

凝灰質砂岩へのスズの分配係数はデータが少ないことから傾向を議論することは難しいが, Fig. 4 に示すように pH 12 以上では花崗閃緑岩への分配係数よりおおむね 1 桁高い値を示している. これは小田ら[7]の結果と整合している.

Table 5 Tin concentration in solutions with contact time in the tin sorption experiments on granodiorite

Contact time (week)	Concentration of tin ( $\text{mol dm}^{-3}$ )		
	Initial pH 10.5	Initial pH 11.5	Initial pH 12.5
0	$(1.02 \pm 0.09) \times 10^{-8}$	$(8.06 \pm 0.84) \times 10^{-9}$	$(1.31 \pm 0.09) \times 10^{-8}$
1	$(4.68 \pm 0.38) \times 10^{-10}$	$(7.98 \pm 0.44) \times 10^{-9}$	$(8.07 \pm 0.43) \times 10^{-9}$
2	$(2.79 \pm 0.10) \times 10^{-10}$	$(7.62 \pm 0.42) \times 10^{-9}$	$(8.17 \pm 0.43) \times 10^{-9}$
3	$(3.50 \pm 0.11) \times 10^{-10}$	$(7.77 \pm 0.43) \times 10^{-9}$	$(8.00 \pm 0.42) \times 10^{-9}$
4	$(3.76 \pm 0.12) \times 10^{-10}$	$(6.96 \pm 0.37) \times 10^{-9}$	$(7.92 \pm 0.42) \times 10^{-9}$

Table 6 Distribution coefficients of tin on granodiorite and pH of equilibrated solutions

pH	$K_d$ ( $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ )
10.4	$(9.79 \pm 0.96) \times 10^{-2}$
11.6	$(5.77 \pm 5.09) \times 10^{-4}$
12.4	$(2.46 \pm 0.53) \times 10^{-3}$

Table 7 Tin concentration in solutions with contact time in the tin sorption experiments on tuffaceous sandstone

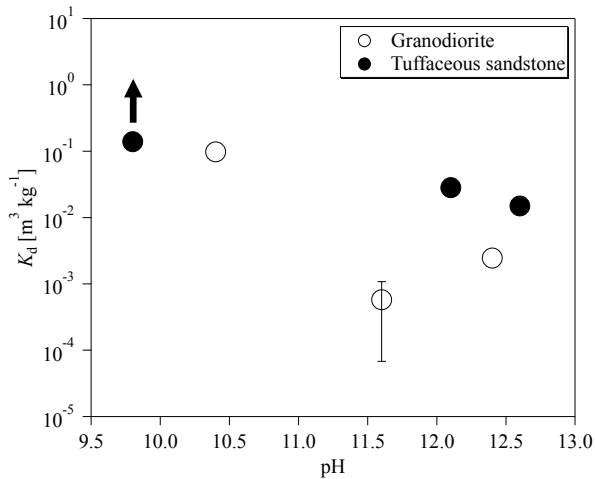
Contact time (week)	Concentrations of tin ( $\text{mol dm}^{-3}$ )		
	Initial pH 10.5	Initial pH 11.5	Initial pH 12.5
0	$(2.01 \pm 0.07) \times 10^{-11}$	$(4.16 \pm 0.06) \times 10^{-11}$	$(5.98 \pm 0.08) \times 10^{-11}$
1	$< 5.43 \times 10^{-13}$	$(5.35 \pm 0.88) \times 10^{-12}$	$(8.23 \pm 0.87) \times 10^{-12}$
2	$< 5.43 \times 10^{-13}$	$(5.05 \pm 0.88) \times 10^{-12}$	$(8.67 \pm 0.87) \times 10^{-12}$
3	$< 5.43 \times 10^{-13}$	$(3.87 \pm 0.88) \times 10^{-12}$	$(5.11 \pm 0.88) \times 10^{-12}$
4	$< 5.43 \times 10^{-13}$	$(4.97 \pm 0.88) \times 10^{-12}$	$(1.22 \pm 0.09) \times 10^{-11}$

Table 8 Distribution coefficients of tin on tuffaceous sandstone and pH of equilibrated solutions

pH	$K_d$ ( $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ )
9.8	$> 1.39 \times 10^{-1}$
12.1	$(2.83 \pm 0.73) \times 10^{-2}$
12.6	$(1.50 \pm 0.32) \times 10^{-2}$

### 4 結論

ヨウ素の分配係数は, 凝灰質砂岩については  $\text{NaNO}_3$  濃度 0, 0.05 および  $5 \text{ mol dm}^{-3}$  の条件において  $1.95 \times 10^{-4} \sim 2.47 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  の値が得られ, 有意な分配係数が得られた. また, 分配係数に  $\text{NaNO}_3$  濃度の依存性はみられなかった. 花崗閃緑岩については,  $\text{NaNO}_3$  濃度 0.5 および  $5 \text{ mol dm}^{-3}$  の条件において  $1.47 \times 10^{-4} \sim 2.18 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  の値が得られ, 有意な分配係数が得られた. 一方,  $\text{NaNO}_3$  濃度の低い条件では負の値となり, 有意な分配係数が得られなかった. 分配係数に及ぼす  $\text{NaNO}_3$  の影響は不明である.



**Fig. 4 Distribution coefficients of tin on granodiorite and tuffaceous sandstone vs. pH**

スズの分配係数は、花崗閃緑岩については pH 10.4 で  $9.79 \times 10^{-2} m^3 kg^{-1}$  となり、pH 12.4 で  $2.46 \times 10^{-3} m^3 kg^{-1}$  の値となった。凝灰質砂岩については pH 9.8 で  $1.39 \times 10^{-1} m^3 kg^{-1}$  より高い値となり、pH 12.4 付近で花崗閃緑岩より 1 桁程度高い分配係数 (約  $2 \times 10^{-2} m^3 kg^{-1}$ ) の値が得られた。

## 謝辞

分析においては齋藤好彦氏、関田智氏に御協力頂きました。記して感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] 日本原子力学会: 収着分配係数の測定方法—深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順: 2006. AESJ-SC-F008:2006 (2006).
- [2] 核燃料サイクル開発機構: わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—分冊3 地層処分システムの安全評価. JNC TN1400 99-023 (1999).
- [3] 電気事業連合会, 核燃料サイクル開発機構: TRU 廃棄物処分技術検討書—第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ—, 平成17年7月. FEPC TRU-TR2-2005-01, JNC TY1400 2005-002 (2005).
- [4] Mell, P., Megyeri, J., Riess, L., Máthé, Z., Csicsák, J., Lázár, K.: Sorption of Co, Cs, Sr and I onto argillaceous rock as studied by radiotracers. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **268**, 405-410 (2006).
- [5] 佐藤治夫: 堆積岩系岩石マトリクス中のイオンの拡散移行過程に関する研究: バッチ法による砂岩への  $Cs^+$  及び  $I^-$  イオンの収着分配係数の測定. JNC TN1400 2003-012 (2003).
- [6] Bienvenu, Ph., Ferreux, L., Andreoletti, G., Arnal, N., Lépy, M.-C., Comte, L., Bé, M.-M.: Determination of  $^{126}Sn$  half-life from ICP-MS and gamma spectrometry measurements. *Radiochim. Acta*, **97**, 687-694 (2009).

- [7] 小田治恵, 池田孝夫, 柴田雅博: Sn(IV)のベントナイト・岩石への収着実験およびベントナイト中の拡散実験. JNC TN8400 99-073 (1999).
- [8] Yamaguchi, T., Nakayama, S., Yoshida, T.: Interactions between anionic complex species of actinides and negatively charged mineral surfaces. *Radiochim. Acta*, **92**, 677-682 (2004).
- [9] Ticknor, K., V., McMurry, J.: A study of selenium and tin sorption on granite and goethite. *Radiochim. Acta*, **73**, 149-156 (1996).
- [10] 中澤俊之, 岡田賢一, 室井正行, 柴田雅博, 陶山忠宏, 笹本広: 海水系地下水における砂岩および凝灰岩に対する Sn・Pb・Th の分配係数. JNC TN8400 2003-039 (2004).
- [11] Iida, Y., Tanaka, T., Yamaguchi, T., Nakayama, S.: Sorption behavior of selenium(-II) on rocks under reducing conditions. *J. Nucl. Sci. Tech.*, **48**, 279-291 (2011).
- [12] 赤井政信, 伊藤信行, 山口徹治, 田中忠夫, 飯田芳久, 中山真一, 稲垣真吾: TRU 廃棄物試験設備の概要. JAERI-Tech 2004-058 (2004).