

プルトニウムの岩石に対する収着データ

—還元環境、硝酸塩存在下におけるプルトニウムの
凝灰岩に対する収着試験結果—

Data on Plutonium Sorption onto Rock
- Results of the Experiment for Data on Plutonium Sorption onto Tuff
under Conditions of Reducing and of Presence of Nitrate -

須黒 寿康 西川 義朗* 小室 崇* 加川 昭夫
柏崎 博 山田 一夫

Toshiyasu SUGURO, Yoshiaki NISHIKAWA*, Takashi KOMURO*, Akio KAGAWA
Hiroshi KASHIWAZAKI and Kazuo YAMADA

東海研究開発センター
核燃料サイクル工学研究所
環境技術管理部

Waste Management Department
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories
Tokai Research and Development Center

November 2007

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行っ
ております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

© Japan Atomic Energy Agency, 2007

プルトニウムの岩石に対する収着データ
—還元環境、硝酸塩存在下におけるプルトニウムの凝灰岩に対する収着試験結果—

日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター
核燃料サイクル工学研究所 環境技術管理部

須黒 寿康、西川 義朗*、小室 崇*、加川 昭夫、柏崎 博、山田 一夫

(2007年 7月 12日受理)

TRU廃棄物処分の安全評価上不可欠なプルトニウム(Pu)の凝灰岩に対する収着データを取得するための試験を実施した。

試験は、処分環境が還元的であり、廃棄物に相当量の硝酸塩が含まれることを考慮し、極低酸素濃度 ($O_2 \leq 1\text{ppm}$)、還元条件(還元剤：亜ジチオン酸ナトリウム)で硝酸ナトリウム濃度を変数 ($0 \sim 0.5\text{M}$) として凝灰岩(栃木県産大谷石)に対するバッチ式収着試験を行った。その他の試験条件として、Puの初期添加量は $2.84 \times 10^{-10}\text{M}$ の1ケース、液相はセメント間隙水を想定し飽和水酸化カルシウム溶液の1ケース、液固比は $0.1\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ 及び $1\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ の2ケースとした。また、温度は $298 \pm 5\text{K}$ 、試験期間は 7, 14 及び 28 日とした。その結果、液固比 $0.1\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ の場合の Kd 値は約 $0.2 \sim 0.7\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ 、同様に液固比 $1\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ の場合の Kd 値は約 $1 \sim 7\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ となった。しかし、ほとんどの試料が試験後の溶液中の α スペクトル分析において分析装置の検出下限値以下 (10^{-13}mol/dm^3 オーダー以下) であった。これは、本試験において液相に飽和水酸化カルシウム溶液を使用したため、炭酸カルシウム塩と Pu が共沈したことにより、溶液中の Pu の溶解度が制限されたものと推察した。このため、追加試験として水酸化カルシウム濃度をパラメータとした Pu の溶解度試験を実施した結果、カルシウム濃度の増加により溶解度が低下する傾向が示され、本推察を裏付ける結果となった。

参考として、分析装置の検出下限値から Kd 値を求めると、液固比 $0.1\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ の場合は約 $0.7\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ 、同様に液固比 $1\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ は約 $7\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ となる。

Data on Plutonium Sorption onto Rock
-Results of the Experiment for Data on Plutonium Sorption onto Tuff under Conditions of
Reducing and of Presence of Nitrate-

Toshiyasu SUGURO, Yoshiaki NISHIKAWA*, Takashi KOMURO*, Akio KAGAWA,
Hiroshi KASHIWAZAKI and Kazuo YAMADA

Waste Management Department, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories
Tokai Research and Development Center
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received July12,2007)

For safety assessment of TRU waste disposal, data on sorption data of plutonium on Tuff have been obtained by a static batch-type experiment. Because the repository condition will be reducing and be affected by considerable amount of nitrate in waste, the authors carried out the experiments using Tuff under the reducing ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ as added as reductant) and anoxic condition ($\text{O}_2 \leq 1\text{ppm}$) and solution of 0 to 0.5 M NaNO_3 . Other experimental conditions are: liquid/solid (L/S) ratios; 0.1 and 1 $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$, Initially added plutonium: $2.84 \times 10^{-10}\text{M}$, Temperature; $298 \pm 5\text{K}$ and Reaction times; 7,14 and 28 days.

The experimental results suggest that distribution coefficient (Kd) ranges 0.2 to 0.7 $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ in case of $L/S=0.1 \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$. Similarly the Kd ranges, 1 to 7 $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ at $L/S=1 \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$.

However, almost samples of the solution after experiments were plutonium solubility less than detection limit (10^{-13}mol/dm^3) of alpha spectrometer. The reason, it is guessed plutonium coprecipitation with calcium hydroxide, because experiments using saturated calcium hydroxide in the liquid. So, we carried out the additional experiments using parameter of calcium concentration for plutonium solubility. The results of additional experiments, the plutonium solubility decrease with an increase in calcium concentration. Therefore, the result was support to above the reason.

On the basis of these results, we recommend 0.2 $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ as a conservative Kd value of plutonium on Tuff in a TRU waste repository condition.

Keywords : TRU Waste Disposal, Plutonium, Tuff, Sorption

* Inspection Development Co.Ltd.

目 次

1. はじめに	1
2. 試験方法	2
2.1 収着試験におけるプルトニウムの初期添加濃度の検討	2
2.2 収着試験	2
2.3 α 線スペクトロメトリー	3
3. 試験結果	4
3.1 プルトニウム初期濃度	4
3.2 水素イオン濃度指数及び酸化還元電位	4
3.3 分配係数	5
3.4 硝酸塩濃度の影響	5
4. 考察	6
5. おわりに	6
謝辞	7
参考文献	7

Contents

1 . Introduction	1
2 . Experiment	2
2.1 Examination of initially added plutonium on sorption experiment	2
2.2 Sorption experiment	2
2.3 Alpha spectrometer	3
3 . Results	4
3.1 Confirmation of added plutonium	4
3.2 pH-value and redox potential	4
3.3 Distribution coefficient	5
3.4 Influence of sodium nitrate	5
4 . Discussions	6
5 . Conclusion	6
Acknowledgement	7
References	7

1. はじめに

再処理施設及び MOX 燃料施設の核燃料サイクル施設から発生する超ウラン (TRU) 核種を含む放射性廃棄物は TRU 廃棄物と呼ばれている。この TRU 廃棄物は、廃棄体の性状がセメント、有機物、金属等を多く含み、多種多様である。このため、TRU 廃棄物の処分の安全評価のためには、これまでの高レベル放射性廃棄物処分の安全評価から得られた知見の他に、TRU 廃棄物の特有な条件に着目したデータ取得を進める必要がある。

TRU 廃棄物処分技術検討書¹⁾ (以下、「技術検討書」という) によると、わが国における再処理法としては、国際的に主流である PUREX 法が採用されている。この PUREX 法による再処理プロセスの低レベル濃縮廃液には、特別な処理工程を設けないかぎり硝酸塩 (主に NaNO_3) が含まれる。その総量は硝酸ナトリウム (NaNO_3) 換算で約 $3.25 \times 10^6 \text{kg}$ と見積もられており、TRU 廃棄物の処分施設に持込まれることとなる。このため、低レベル濃縮液を含む TRU 廃棄物の処分に関する検討には、放射性核種と硝酸塩からの硝酸イオンとの錯生成、硝酸イオンによる化学形態の変化を考慮する必要がある。しかしながら、硝酸塩の影響を評価する試験は不十分であり、今後ともデータの蓄積を行っていく必要がある。

一方、処分施設閉鎖後の地下水の化学的条件は、溶存酸素が金属の腐食等により消費され、比較的速やかに酸化還元電位(Eh)が負の値となると予想されている。従って、酸化還元に鋭敏なプルトニウム (Pu) などの核種については、処分環境の還元条件を模擬した試験が重要となる。

また、TRU 廃棄物処分においては、セメント系材料が処分坑道の支保工、構造躯体、充填材や廃棄体容器内の充填材として使用される可能性がある。このため、処分施設に浸入する地下水は、セメント系材料の成分であるナトリウム、カリウム、カルシウム等との反応により、高 pH となることから、高 pH 条件下での試験も重要となる。

TRU 廃棄物処分の安全評価上不可欠な Pu に対する収着データについては、加藤ら²⁾ が、セメント系材料に対する核種の収着データをまとめている。しかしながら、還元条件下で得られた値は少ない。このことから、今回、Pu について、極低酸素、還元環境下、高 pH(12.5)で且つ、硝酸塩の存在下における凝灰岩への収着挙動に関するデータ取得を目的とした試験を行った。

2 試験方法

2.1 収着試験におけるプルトニウムの初期添加濃度の検討

収着試験における Pu の初期添加濃度を決定するために、予察計算として地球化学平衡計算コード（以下「PHREEQE-A」という）を用いた熱力学平衡計算を行った。なお、PHREEQE-A は、イオンが対になった水溶液モデルを基礎として、pH、酸化還元電位、質量輸送を反応進行の関数とした平衡下での多相系の溶液成分が計算可能なコンピュータープログラムである³⁾。本予察計算に使用した熱力学データベースは、核燃料サイクル開発機構熱力学データベース（以下「JNC-TDB」という）を用いた⁴⁾。計算条件は 2.2 項で示す本試験の試験条件で、溶解度制限固相を $\text{PuO}_2(\text{am})$ と仮定して行った。

なお、溶解度制限固相は pH-Eh ダイアグラムにより仮定した。pH-Eh ダイアグラムの作成には地球化学計算コード「The Geochemist's Workbench」⁵⁾を用い、熱力学データベースとして JNC-TDB を用いた。pH-Eh ダイアグラムの計算条件は、蒸留水系で気体の溶解は想定せず、Pu のみが溶解しているものとした。図 2.1-1 に pH-Eh ダイアグラムを示す。本 pH-Eh ダイアグラムより、溶液の pH が 12.5、酸化還元電位が還元状態の時の溶解度制限固相である $\text{PuO}_2(\text{am})$ を仮定した。

また、PHREEQE-A による予察計算以外に Pu の初期添加濃度が溶解度に達しているかを確認するため、Pu の溶解度試験を実施した。試験条件を表 2.1 に、試験手順を図 2.1-2 に示す。

2.2 収着試験

収着試験は静的バッチ法により行った⁶⁾。ただし、試験期間中の振とうは行わず、試験開始時と試験溶液採取時にそれぞれ 10 秒程度、反応容器を手で振って振とうさせた。固相は凝灰岩（栃木県大谷町で産出したもの）を用いた。この岩石はグリーンタフ（緑色凝灰岩）と呼ばれ、主に酸性～中性の火山灰が海底に堆積したものであり、東日本に広く分布する凝灰岩である⁷⁾。凝灰岩の化学組成を表 2.2-1 に示す。試験では、これを粉砕した後にふるいにて 250 μm 以下とした。また、一部を 383K の恒温槽で一昼夜乾燥し、乾燥後の重量を測定する事により吸着している水分の重量補正を行った。

主な試験条件を表 2.2-2 に示す。また、試験フローを図 2.2 に示す。試験は酸素濃度 1 ppm 以下のアルゴン雰囲気である雰囲気制御グローブボックス内で実施した。試験に使用した Pu は、AEA Technology 社から購入したもので、2M の硝酸溶液に溶存している。Pu の同位体組成比を表 2.2-3 に示す。試験に使用した水は、蒸留水製造装置

(ADVATEC GS-500) にて製造した蒸留水を、さらに超純水製造装置 (ADVANTEC CPW-200) を透過させて精製したものを用いた (以下「二段蒸留水」という)。この二段蒸留水を雰囲気制御グローブボックス内へ搬入し、24 時間バブリングによる溶存酸素等の脱気を行うことにより脱気水を作製した。この脱気水に飽和量の水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) を試薬により添加することで飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液を作製し、処分環境におけるセメント間隙水を模擬した。試験容器は 30mL の PTFE (Polytetrafluoroethylene) 製の容器を用い、試験開始前に雰囲気制御下で、あらかじめ所定量の飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 NaNO_3 及び固相 (凝灰岩) を試験容器に添加した。なお、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ は 0.01M となるように、 NaNO_3 は 0 M, 0.1 M, 0.3 M 及び 0.5M となるように添加した。試験液の液固比は、 $0.1 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 及び $1 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ となるように、凝灰岩を 0.2g (乾燥重量: 約 0.188g), 0.02g (乾燥重量: 約 0.0188 g) とした。更に、Pu 貯蔵溶液 (2M 硝酸溶液) を添加し、液量を 20 mL とした。試験液の pH 及び ORP (Oxidation-reduction potential) の測定は、ガラス複合電極 (TOA GST-5421C、PTS-5011C) 及び pH-イオンメーター (TOA Ion mater IM-40S) を用いて測定した。測定した ORP の Eh (vs SHE) への変換は、表 2.2-4 に示す各温度における補正值を加えて求めた。Pu の初期濃度は 10^{-10}M であり、Pu の添加後 7 日, 14 日及び 28 日後にサンプリングを行った。サンプリング液のろ過は孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルター (ミリポア社製) を用いて行い、コロイドの影響についての確認を行うため、一部については分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルター (ミリポア社製) を用いて固液分離を行った。固液分離後は、ポリプロピレン製のサンプリングジャグへ分取し、容器の壁面へ Pu が付着することを防ぐため、硝酸濃度が約 1M となるように濃硝酸を添加した。

2.3 α 線スペクトロメトリー

サンプリングした液中の Pu の濃度は、 α 線スペクトロメトリーにより測定した。サンプリングした溶液は、硝酸塩の影響を軽減するため 5 倍に希釈した。希釈後、 $50 \mu\text{L}$ のマイクロピペッターを用いて直径 2cm 厚さ 1mm のステンレス (SUS304) 製の皿に滴下し、高周波加熱装置 (タカノ電子工業製 THF-400) により焼付け固定し、 α 線測定用の試料とした。 α 線の測定は、イオン注入型低バックグラウンド検出器 (ORTEC BU-020-450-AS)、 α 線測定モジュール (ORTEC SOLOIST) 及びマルチチャンネルアナライザー (ORTEC ETHERNIM 920E) を用いて行った。

本試験に用いた α 線スペクトロメーターの検出下限値は、以下に示す 3σ 法に従って求めた。

$$\ell_d = \frac{9}{2t_{S+B}} + \frac{3}{2} \sqrt{\frac{9}{t_{S+B}^2} + 4n_B \left(\frac{1}{t_{S+B}} + \frac{1}{t_B} \right)} = \frac{3}{2} \left\{ \frac{3}{t_{S+B}} + \sqrt{\frac{9}{t_{S+B}^2} + 4n_B \left(\frac{1}{t_{S+B}} + \frac{1}{t_B} \right)} \right\}$$

$$\left[\begin{array}{l} t_{S+B} : \text{試料の計数時間} \\ t_B : \text{バックグラウンドの計数時間} \\ n_B : \text{バックグラウンドの計数率} \end{array} \right.$$

上式を用いて、試料の計数時間、バックグラウンドの計数時間にそれぞれの測定時間を、バックグラウンドの計数率には実際にバックグラウンド計数により得られたカウント数を代入して、各検出器毎の検出下限値を得た。なお、バックグラウンドの測定は約3日間行った。各検出器の検出下限値を表 2.3 に示す。

3. 試験結果

3.1 プルトニウム初期濃度

PHREEQE-A による予察計算の結果によると、溶液中の Pu の溶解度は、低 pH 側から pH9 付近までは急激に減少し、pH9.5 以上で約 10^{-10}M と、ほぼ一定の溶解度を取る事が予想された。計算結果を図 3.1-1 に示す。

一方、Pu の溶解度確認試験の結果、pH12 付近における Pu の溶解度は約 10^{-10}M となり、PHREEQE-A による $\text{PuO}_2(\text{am})$ の溶解度計算結果と同等の値を示した。試験結果を図 3.1-2 に示す。

これらの結果と収着試験時に溶液中へ添加する Pu の初期濃度 ($2.84 \times 10^{-10}\text{M}(\text{pH}12)$) を比較すると、収着試験時の Pu の初期濃度は、PHREEQE-A による計算や溶解度試験により得られた Pu の溶解度と同等のため、Pu 水酸化物固相を生成する可能性がある。しかし、収着試験では、試験中に Pu が固相 (凝灰岩) へ収着することにより溶液中の Pu 濃度が減少し、Pu 水酸化物固相は溶解するものと考えられることから収着試験時の Pu 初期添加濃度を $2.84 \times 10^{-10}\text{M}(\text{pH}12)$ と設定しても問題はないとした。

3.2 水素イオン濃度指数及び酸化還元電位

収着試験により得られた試験期間 7, 14, 28 日目での溶液中の水素イオン濃度指数 (pH) 及び酸化還元電位 (Eh) を表 3.2 に示す。pH は、日数とともに若干減少する傾

向を示したが、試験期間 28 日目まで約 12 程度を維持した。Eh は、日数に関係なく約-400~-500mV_{SHE} 程度で安定した。本結果は、セメント系材料の鉱物組成条件を用いた PHREEQE-A による計算結果である pH:12.5、Eh:-426 mV_{SHE} をほぼ支持するものであったといえる。

3.3 分配係数

分配係数 (K_d) は以下の式に従って導出した⁶⁾。

$$K_d = \frac{C_s}{C_L} \times 10^{-3} = \frac{V}{M} \cdot \frac{(C_0 - C_i)}{C_i} \times 10^{-3}$$

- K_d : 分配係数 ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)
- C_s : 固相中の放射性核種濃度 (Bq/kg)
- C_L : 液相中の放射性核種濃度 (Bq/m^3)
- C_0 : 反応開始時 ($T=0$ 日) の液相中の放射性核種初期濃度 (Bq/m^3)
- C_i : 反応終了時の液相中の放射性核種初期濃度 (Bq/m^3)
- M : 固相の乾燥重量 (kg)
- V : 液相の体積 (m^3)

収着試験条件及び試験後の α スペクトロメトリー測定結果を基に計算で分配係数を導出した結果、液固比 $0.1 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ における K_d は、約 $0.2 \sim 0.7 (\text{m}^3 \text{ kg}^{-1})$ 、液固比 $1 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ の場合の K_d は、約 $1 \sim 7 (\text{m}^3 \text{ kg}^{-1})$ の範囲となった。しかし、 K_d が算出できた試料の液相中の放射性核種濃度は、 α スペクトロメトリーの検出下限値に近いデータであり、その他の試料 (96 試料中 78 件) は、検出下限値を下まわり、 K_d を求めることはできなかった。

分配係数の導出結果を表 3.2 に示す。また、液固比 $0.1 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ における分配係数を図 3.3-1、液固比 $1 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ における分配係数を図 3.3-2 に示す。

3.4 硝酸塩濃度の影響

硝酸塩濃度の違いが、 K_d に与える影響を確認するため、硝酸塩濃度を 0M, 0.1M, 0.3M 及び 0.5M と振分け K_d を評価した結果、本硝酸塩濃度が K_d に変化を及ぼすことを確認することはできなかった。

4. 考察

液固比 $0.1\text{m}^3\text{kg}^{-1}$ の Kd は、約 $0.2\sim 0.7$ (m^3kg^{-1})、液固比 $1\text{m}^3\text{kg}^{-1}$ の Kd では、約 $1\sim 7$ (m^3kg^{-1}) の値を得た。加藤ら²⁾は、Pu の Kd は液固比にあまり依存しないとしているが、本試験では、液固比の違いにより、1桁程度の Kd の相違が生じた。この原因として、 α スペクトロメトリーの測定性能が考えられる。ちなみに α スペクトロメトリーの検出下限値から算出した分配係数は、液固比 $0.1\text{m}^3\text{kg}^{-1}$ では 0.678 (m^3kg^{-1})、液固比 $1\text{m}^3\text{kg}^{-1}$ では 6.782 (m^3kg^{-1}) となり、本試験で得られた Kd とあまり変わらない値である。

なお、分析値の α 濃度が検出下限値以下となった原因として、液相に飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液を用いたため、使用した試薬の中に若干存在した炭酸と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ により炭酸カルシウム塩が生成し、Pu と共沈することにより、Pu の溶解度が制限されたものと考えられた。

そのため、補足試験として、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度をパラメータとした Pu 溶解度確認を実施した結果、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度が高いほど Pu の溶解度が低い結果となり、上記考えを裏付ける結果となった。Pu 溶解度に対する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度の依存性を表 4.1 及び図 4.1 に示す。

5. おわりに

試験の結果、処分環境におけるセメント間隙水を模擬した飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液による硝酸塩濃度 $0\sim 0.5\text{M}$ での凝灰岩に対する Pu の Kd は、液固比 $0.1\text{m}^3\text{kg}^{-1}$ では $0.2\sim 0.7$ (m^3kg^{-1}) の範囲に、液固比 $1\text{m}^3\text{kg}^{-1}$ では $1\sim 7$ (m^3kg^{-1}) の範囲となった。

TRU 廃棄物処分施設でのセメント系材料と地下水の反応を考えると、処分施設では、セメント系材料が充填材等として多量に使用されることが考えられ、処分施設に流れ込む地下水との反応により、セメント間隙水は、飽和濃度の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在することとなる。そのため、今回の試験と同様な炭酸カルシウム塩による Pu の共沈は、処分環境においても十分考えられる事象であり、このような条件下では、Pu の凝灰岩に対する分配係数は 0.2 (m^3kg^{-1}) とすれば安全側の値と言える。

なお、TRU 廃棄物には高濃度の硝酸塩が存在する廃棄物もある¹⁾事から、硝酸塩濃度を高くした試験 ($1\sim 3\text{M}$ 程度) を実施する必要がある。しかし、溶液中に 0.5M 以上の硝酸ナトリウムなどの塩が存在すると、測定試料の焼付け時に皿上に塩が多量に析出し、Pu からの α 線が妨害され、 α スペクトロメトリーでの正確な測定ができなくなる。これを解決するため、測定試料作製時に電着法等を採用する等、塩による影響を軽減する対策を取り、高濃度の硝酸塩共存下における収着試験を実施する必要があると思われる。

謝辞

本試験の計画および実施並びに評価にあたり、地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究開発ユニット TRU 廃棄物処分研究グループ亀井玄人グループリーダーおよび三原守弘主査には、有益な助言を頂きました。記して謝意を表します。

参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構, 電気事業連合会 : “TRU廃棄物処分技術検討書”, JNC TY1400 2005-013(2005).
- [2] 加藤 大生, 他 : “セメント系材料に対する核種の収着データベースの整備”, JNC TN8400 2001-029 (2002).
- [3] Parkhurst, D.L. et al. : “PHREEQE-A Computer Program for Geochemical Calculations”, U.S.Geological Survey, Water-Resources Investigations p.80-96 (1980).
- [4] Yui, M. et al : “JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-Level Radioactive Waste Disposal System”, JNC TN8400 99-070 (1999).
- [5] Bethke C : “Geochemical Reaction Modeling”, Oxford Univ. Press, New York, p.397 (1996).
- [6] 近藤 駿介, 他 : “収着分配計数の測定方法—浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順 : 2002”, (社)日本原子力学会標準, AESJ-SC-F003:2002 (2002).
- [7] 山下 昇, 他 : “新版地球科学序説, (1967)”, 築地書館株式会社.

表 2.1 プルトニウムの溶解度試験条件

	条 件
プルトニウム 同位体比	2003.5.1現在 ^{238}Pu :0.013, ^{239}Pu :91.241, ^{240}Pu :8.503, ^{241}Pu :0.191, ^{242}Pu :0.052(wt%)
プルトニウム 添加濃度	10^{-6}M
硝酸塩濃度(M)	NaNO_3 ; 0, 0.1, 0.3, 0.5
浸 漬 液	脱気水(NaOHによりpH調整)
pH	9.5, 12.5
試 験 容 器	ポリプロピレン製 ($3 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ 用)
液 量	$2 \times 10^{-5} \text{ m}^3$
還 元 剤	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 適量 (Eh: $-280\text{mV}_{\text{SHE}}$ を目標)
温 度	室温(約 298K)
雰 囲 気	アルゴンガス雰囲気(酸素濃度 1ppm 以下)
試 験 期 間	15, 33, 91(d)
N 数	2
固 液 分 離	遠心ろ過(目開き $0.45 \mu\text{m}$, 一部 MWCO10,000)
分 析 項 目	<ul style="list-style-type: none"> ・pH ・Eh ・各固液分離後のプルトニウム濃度

表 2.2-1 凝灰岩の化学的組成

(wt%)

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
70	1.6	12	1.3	<0.01	3	3

Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 932. P927©2006 Materials Research Society より

表 2.2-2 凝灰岩に対するプルトニウムの収着試験条件

	条 件
固相試料	凝灰岩（栃木県産大谷石）
液相	飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液（1.69 kg/0.1 kg 脱気水）
粒径(μm)	<250
Pu 初期添加濃度(M)	2.84×10^{-10}
液固比($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)	0.1, 1
初期 pH	12.5
硝酸塩濃度(M)	NaNO_3 ; 0, 0.1, 0.3, 0.5
還元剤(M)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; 0.01
試験温度(K)	室温; 298 ± 5
試験容器	PTFE*
振とう	なし
試験期間(d)	7, 14, 28
固液分離	遠心ろ過(目開き $0.45 \mu\text{m}$, 一部 MWCO10,000)
Pu 濃度の測定法	α スペクトロメトリー

* Polytetra fluoroethylene

表 2.2-3 プルトニウムの同位体組成比

質量数	238	239	240	242
組成比(%)	99.91	0.03	0.01	0.05

表 2.2-4 ORP の Eh (vs. SHE) への変換表

温度(K)	補正值(mV)
283	214
288	209
293	204
298	199
303	194
308	189

DKK-TOA 科学機器総合カタログ'98 より

表 2.3 α スペクトロメトリの検出下限値確認結果・3 σ 法により算出

検出器 No.	バックグラウンド 測定時間(s)	バックグラウンド カウント数	検出効率	検出下限値 (mol/dm ³)
1	256,693	10	0.253	3.81E-14
2	256,693	0	0.249	1.87E-14
3	256,693	3	0.250	2.70E-14
4	256,693	0	0.253	1.83E-14
5	256,693	5	0.252	3.07E-14
6	256,693	2	0.256	2.42E-14
7	256,693	3	0.252	2.69E-14
8	256,693	2	0.245	2.52E-14
9	256,693	0	0.239	1.94E-14
10 ^{*1}	—	—	—	—
11	262,146	1	0.242	2.23E-14
12	262,146	1	0.247	2.19E-14
13	262,146.7	10	0.211	4.47E-14
14	256,693	4	0.246	2.96E-14
15	256,692	1	0.239	2.31E-14
16	256,692	6	0.250	3.27E-14

*1: 検出器No.10は故障中のため未測定

表 3.2 凝灰岩に対するプルトニウムの収着試験結果

NaNO ₃ 濃度 (M)	液固比 (m ³ kg ⁻¹)	7 日目			14 日目			28 日目		
		pH	Eh (mV _{SHE})	分配係数 (m ³ kg ⁻¹)	pH	Eh (mV _{SHE})	分配係数 (m ³ kg ⁻¹)	pH	Eh (mV _{SHE})	分配係数 (m ³ kg ⁻¹)
0	0.1	12.26	-476	(0.260, >0.678)	12.13	-471	>0.678	11.96	-463	>0.678
0	0.1	12.28	-470	(0.387, >0.678)	12.16	-475	(0.386, >0.678)	11.99	-471	(0.452, >0.678)
0.1	0.1	12.19	-464	>0.678	12.07	-460	>0.678	11.90	-445	(0.469, >0.678)
0.1	0.1	12.20	-470	>0.678	12.08	-470	(0.331, >0.678)	11.90	-465	>0.678
0.3	0.1	12.08	-451	0.379±0.216	11.94	-439	>0.678	11.72	-405	>0.678
0.3	0.1	12.10	-454	>0.678	11.96	-448	(0.526, >0.678)	11.74	-406	>0.678
0.5	0.1	12.02	-454	>0.678	11.88	-451	(0.254, >0.678)	11.60	-413	>0.678
0.5	0.1	12.03	-460	>0.678	11.88	-459	>0.678	11.59	-450	>0.678
0	1	12.47	-480	>0.6782	12.40	-491	>6.783	12.30	-497	>6.783
0	1	12.48	-483	0.933±0.084	12.42	-488	(6.148, >6.783)	12.31	-498	>6.783
0.1	1	12.40	-477	>6.783	12.33	-481	>6.783	12.24	-486	4.819±0.216
0.1	1	12.39	-478	>6.783	12.32	-482	>6.783	12.22	-486	(4.638, >6.783)
0.3	1	12.32	-474	>6.783	12.24	-475	>6.783	12.14	-477	>6.783
0.3	1	12.32	-475	>6.783	12.24	-476	>6.783	12.13	-481	>6.783
0.5	1	12.25	-454	>6.783	12.17	-472	(3.865, >6.783)	12.07	-477	>6.783
0.5	1	12.25	-465	(4.520, >6.783)	12.18	-471	>6.783	12.07	-477	>6.783

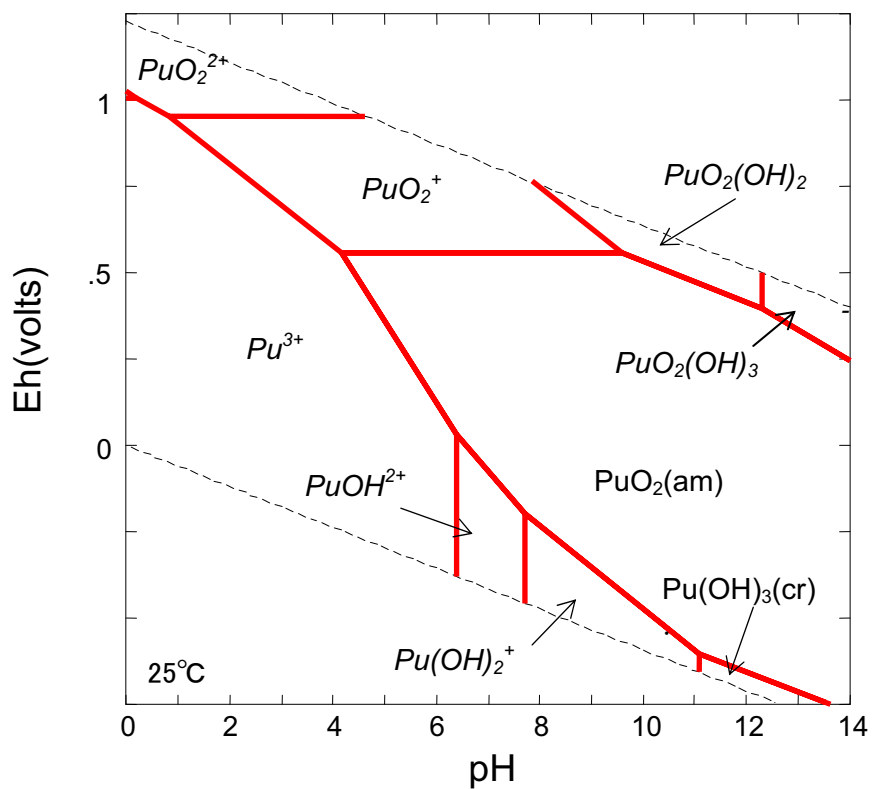


図 2.1-1 JNC-TDB を基に作成したプルトニウムの pH-Eh ダイアグラム

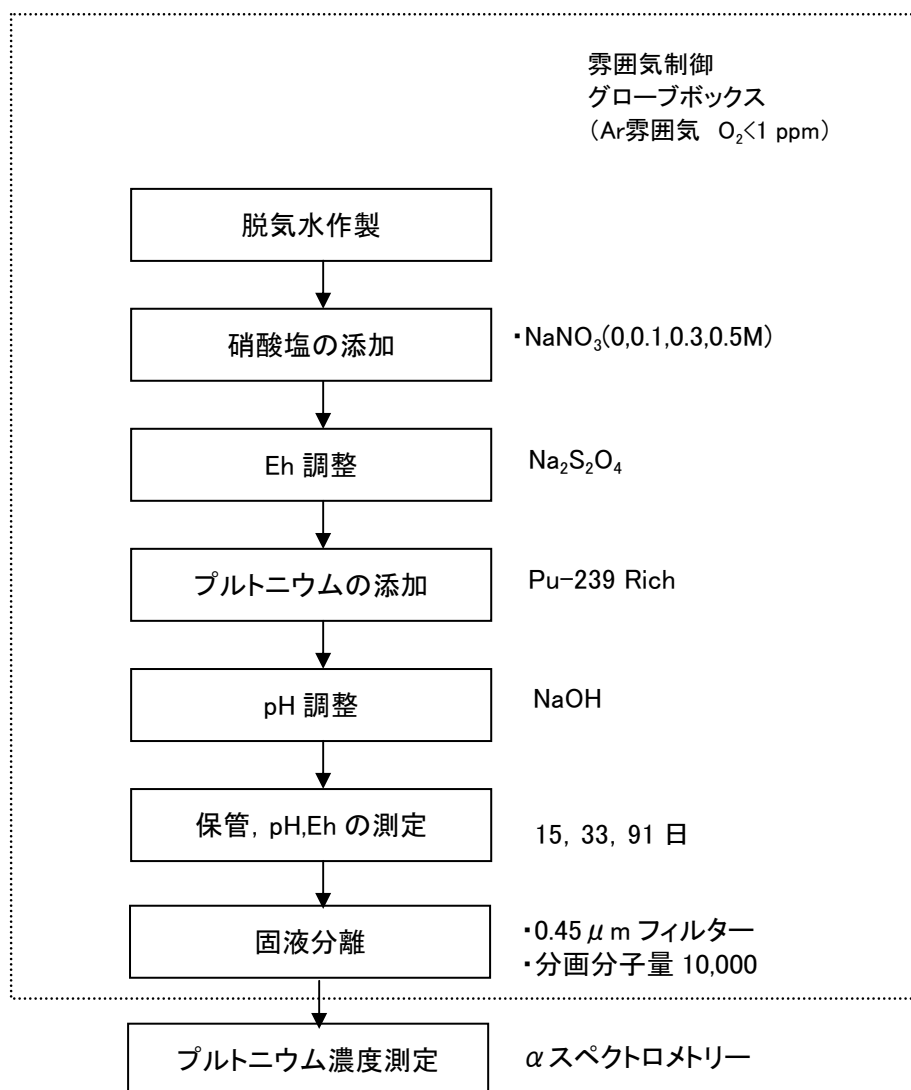


図 2.1-2 プルトニウムの溶解度試験手順

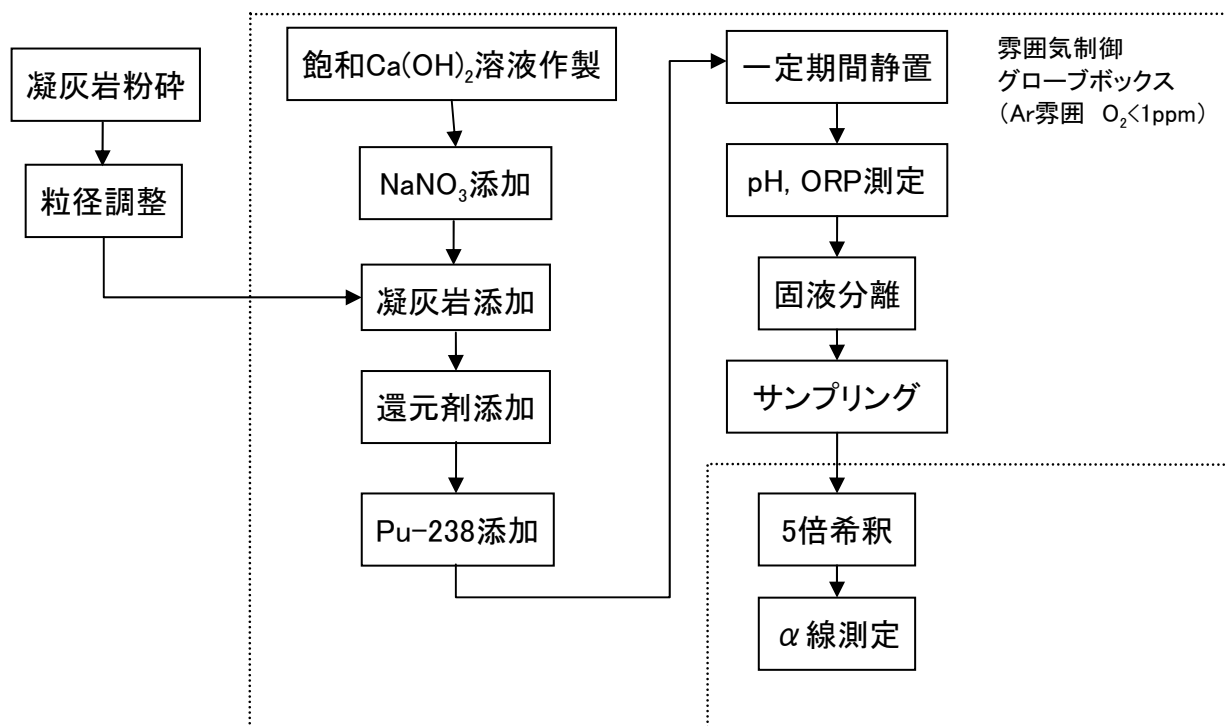


図 2.2 凝灰岩に対するプルトニウムの収着試験フロー

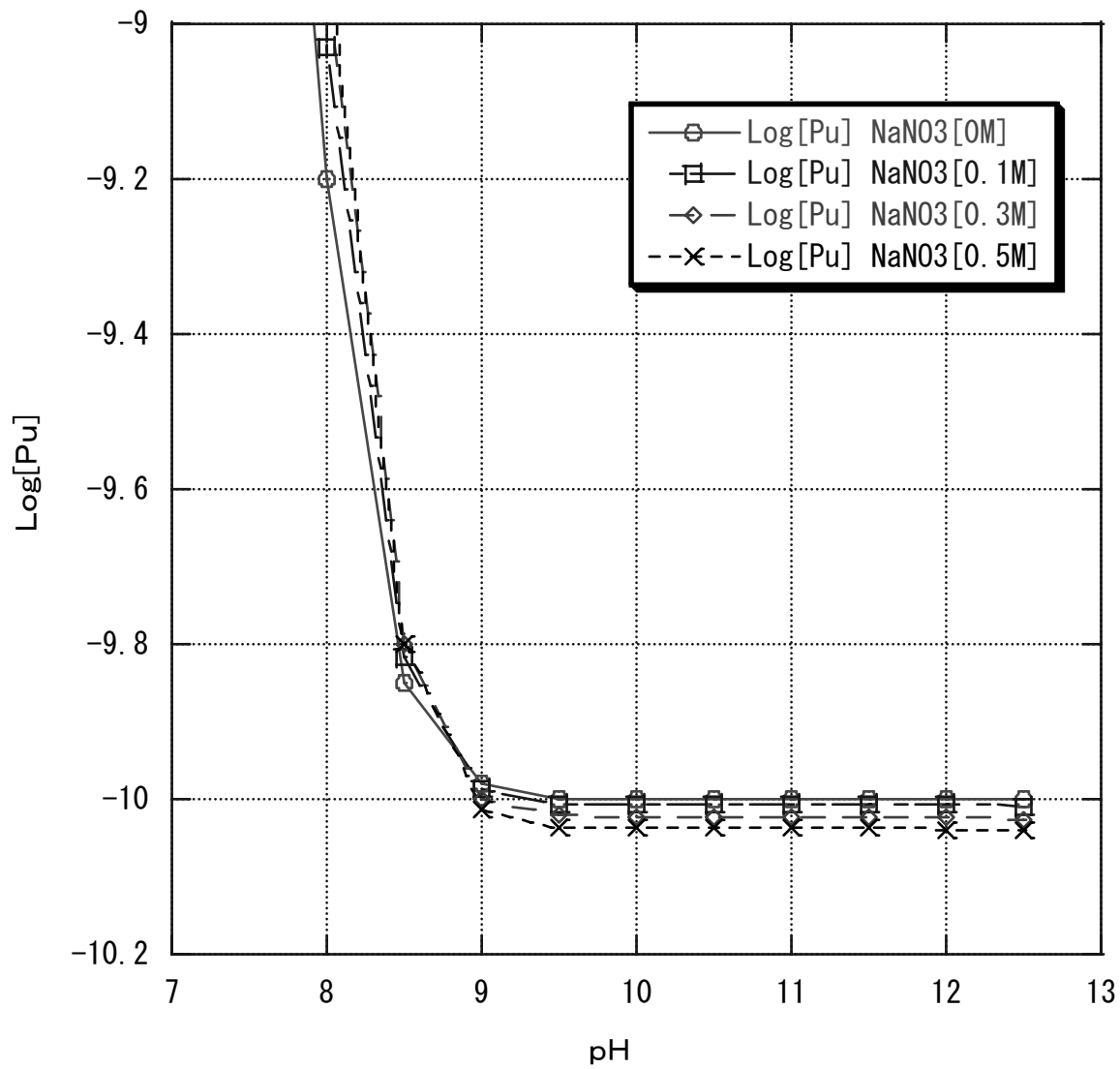


図 3.1-1 PHREEQE-A によるプルトニウム溶解度計算結果

PHREEQE によるプルトニウム溶解度計算結果

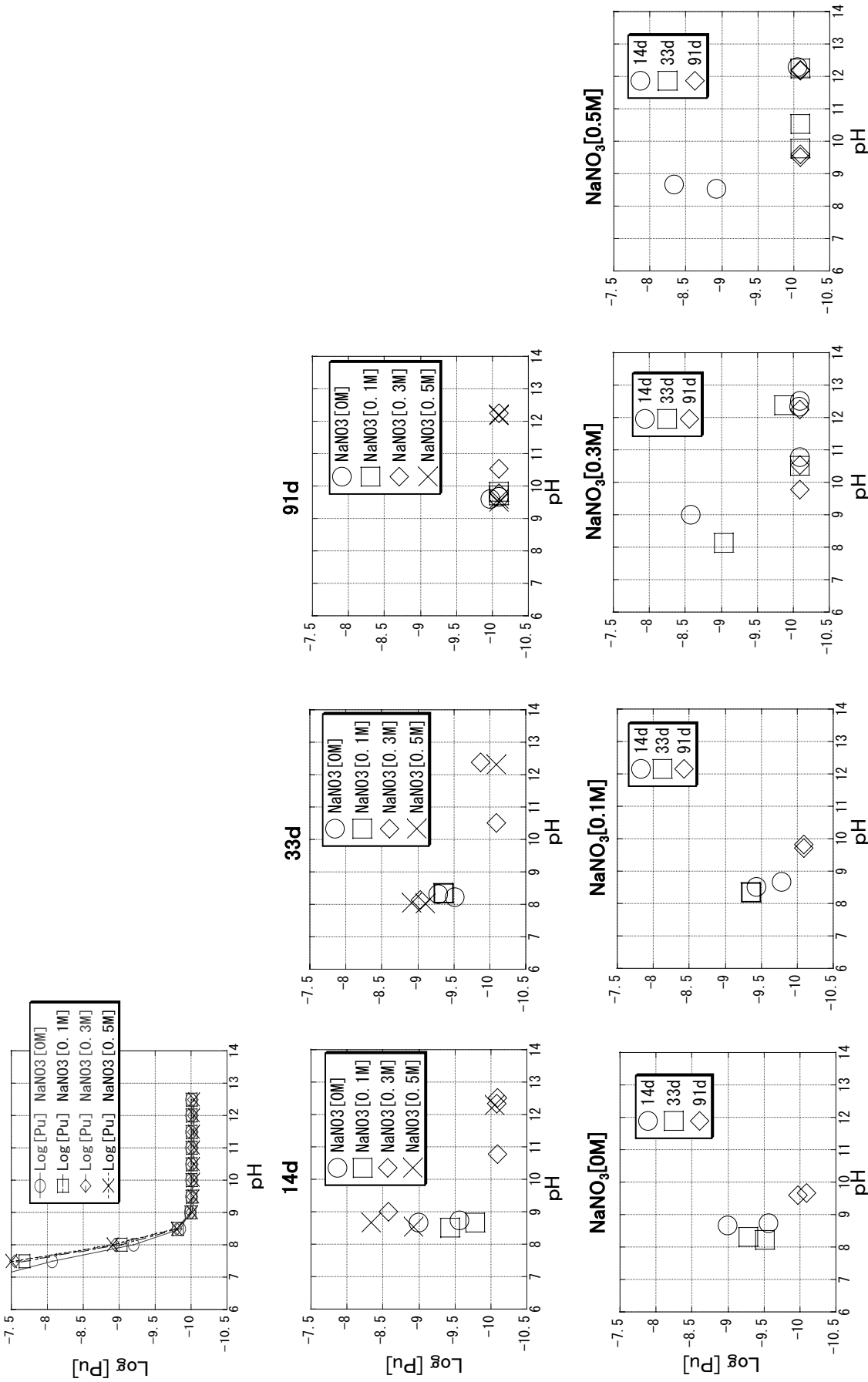


図 3.1-2 プルトニウム添加量確認結果

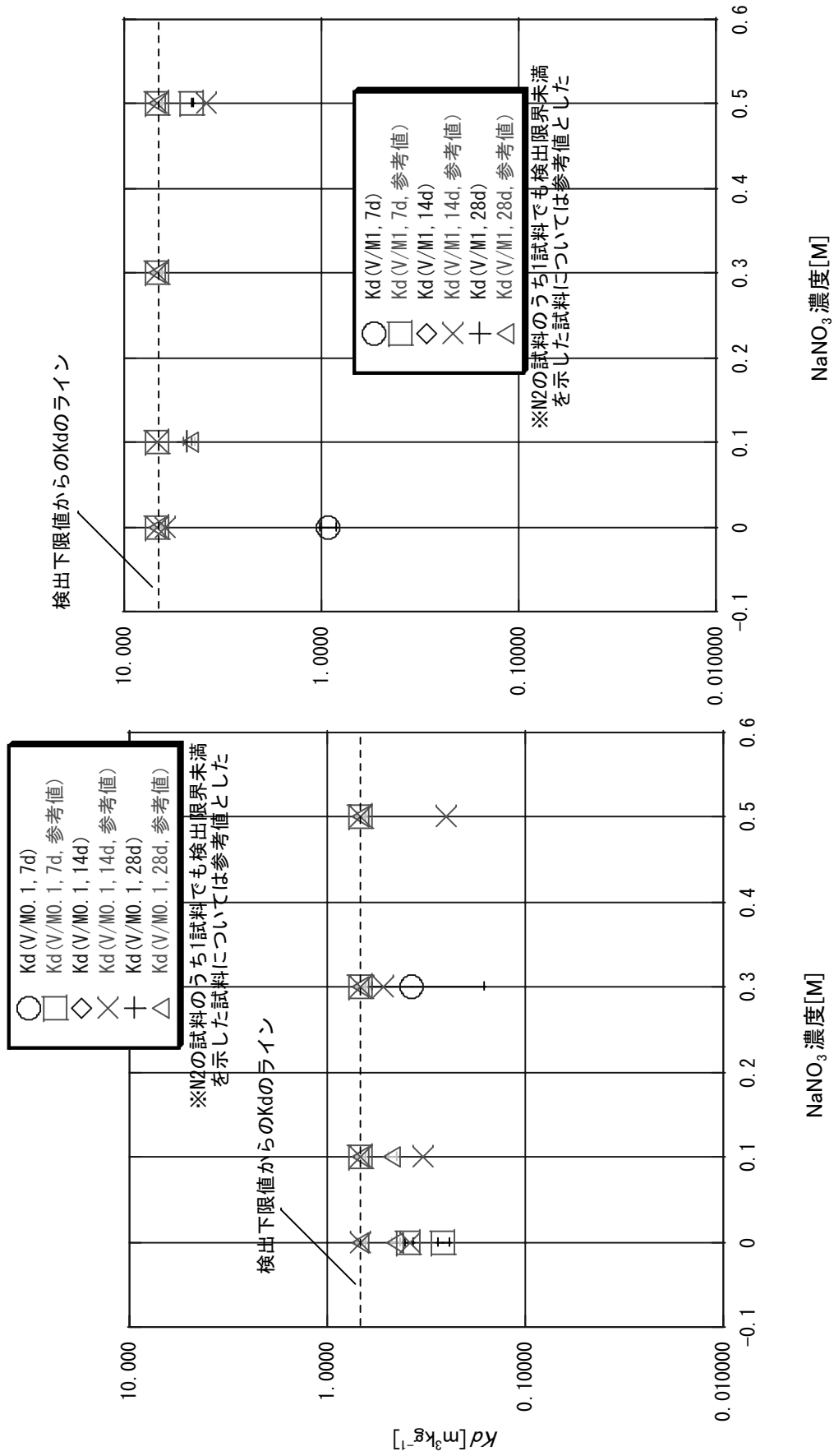


図 3.3-1 凝灰岩に対するプルトニウムの分配係数(液固比0.1m³kg⁻¹)

図 3.3-2 凝灰岩に対するプルトニウムの分配係数(液固比1m³kg⁻¹)

表 4.1 プルトニウム溶解度に対する水酸化カルシウム濃度の依存性

サンプル	液組成	ろ過条件	Pu 濃度(mol/L)			pH	Eh (mV _{SHE})
			N1	N2	平均値		
1	10M-NaOH(60 μL) 脱気水(17.9mL) 0.01M-Na ₂ S ₂ O ₄ (2mL) 10 ⁻⁷ M-Pu(40 μL) (Ca(OH) ₂ 濃度比:0%)	目開き 0.45 μm	8.49E-12	8.82E-12	8.66E-12	12.40	-308
2	飽和 Ca(OH) ₂ 溶液(8.98mL) 10M-NaOH(10 μL) 脱気水(8.97mL) 0.01M-Na ₂ S ₂ O ₄ (2mL) 10 ⁻⁷ M-Pu(40 μL) (Ca(OH) ₂ 濃度比:50%)	目開き 0.45 μm	6.70E-13	6.94E-13	6.82E-13	12.30	-312
3-1	飽和 Ca(OH) ₂ 溶液(17.96mL) 0.01M-Na ₂ S ₂ O ₄ (2mL) 10 ⁻⁷ M-Pu(40 μL)	目開き 0.45 μm	6.28E-13	6.10E-13	6.19E-13	12.51	-354
3-2		MWCO 10,000	6.87E-13	7.46E-13	7.17E-13		
3-3	(Ca(OH) ₂ 濃度比:100%)	フィルター未使用	4.54E-10	4.71E-10	4.63E-10		

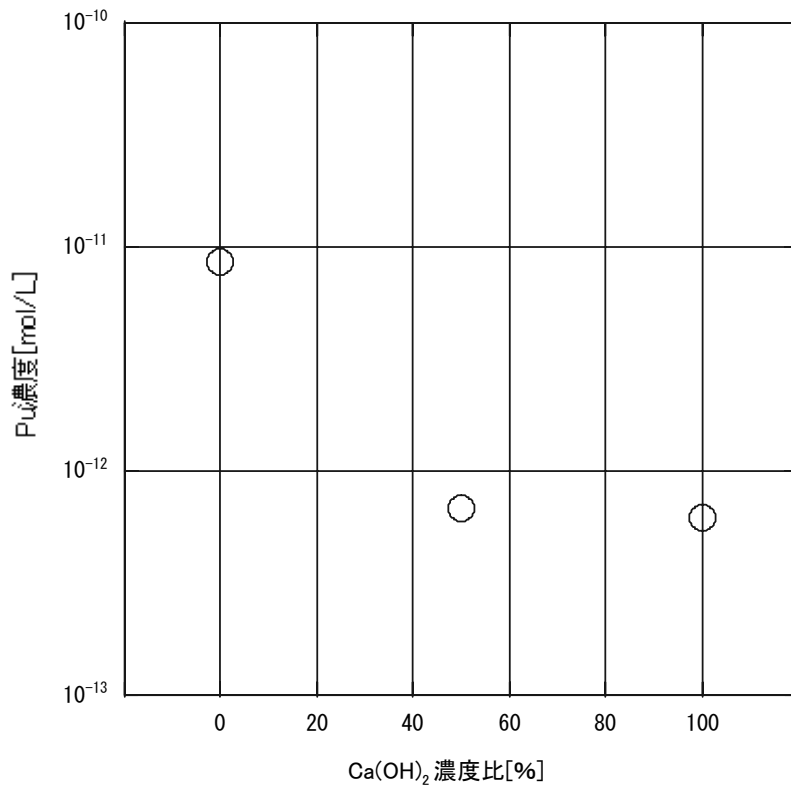


図 4.1 プルトニウム溶解度に対する水酸化カルシウム濃度の依存性



古紙配合率100%
白色度70%の再生紙を使用しています