

JAERI-Conf

99-010



JP0050051



原研・大学プロジェクト共同研究
シンポジウム報告書

—バックエンド分野における化学研究の成果と今後の展望—
1999年1月27日、国立教育会館、東京

1999年10月

原研・大学プロジェクト共同研究
バックエンド化学研究プロジェクト専門部会

大学・原研プロジェクト共同研究
バックエンド化学プロジェクト専門委員会*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越し下さい。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布を行っております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1999

編集兼発行 日本原子力研究所

原研・大学プロジェクト共同研究シンポジウム報告書
ーバックエンド分野における化学研究成果と今後の展望ー
1999年1月27日、国立教育会館、東京

日本原子力研究所東海研究所
原研・大学プロジェクト共同研究
バックエンド化学研究プロジェクト専門部会

大学・原研プロジェクト共同研究
バックエンド化学プロジェクト専門委員会*

(1999年8月4日受理)

核燃料サイクルバックエンド分野における最近の研究成果の発表並びに今後の課題・展望について議論を深めるため、1999年1月27日(金)に「原研・大学プロジェクト共同研究シンポジウム」(企画：原研・大学プロジェクト共同研究検討委員会、原研施設利用共同研究委員会 主催：日本原子力研究所、東京大学原子力研究総合センター 会場：国立教育会館)が開催された。原研・大学プロジェクト共同研究バックエンド化学研究は、(1) TRU リサイクルのための核化学的研究、(2) 燃料・廃棄物の固体化学的研究、(3) 再処理・廃棄物処理の基礎化学的研究、及び(4) 廃棄物処分の基礎化学研究の分野で行われた。本報告書は、シンポジウムにおいて発表された研究成果並びにパネル討論及びそれに引き続く討論の概要をとりまとめたものである。

Proceedings of the Symposium on the Joint Research Program
between JAERI and Universities
- Current Status and Future Perspectives of the Chemistry Research
in the Nuclear Fuel Cycle Backend Field –
January 27, 1999, National Education Center, Tokyo, Japan

Committee for the Joint Research Program between JAERI and Universities
on Backend Chemistry
and
Committee for the Universities' JAERI Collaborative Research
on Backend Chemistry*

Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 4, 1999)

The first Symposium on the Joint Research Project between JAERI and Universities was held in Tokyo, January 27, 1999, to present the main achievements of the project in these 5 years and to discuss future perspectives of the chemistry research relating to the nuclear fuel cycle. The areas covered by the Joint Research Project are (1) Nuclear Chemistry for TRU Recycling, (2) Solid State Chemistry on Nuclear Fuels and Wastes, (3) Solution Chemistry on Fuel Reprocessing and Waste Management, and (4) Fundamental Chemistry on Radioactive Waste Disposal. The present report compiles the papers contributed to the symposium and summaries of the panel discussion.

Keywords: Joint Research Project, Nuclear Fuel Cycle Backend, Nuclear Chemistry,
Solid State Chemistry, Solution Chemistry, TRU, Nuclear Fuels, Reprocessing,
Waste Management, Radioactive Waste Disposal

* Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

目 次

| | |
|-------------------------------------|--------------|
| 1. はじめに | 1 |
| 田中 知 (バックエンド化学研究プロジェクト専門部会長、東大) | |
| 2. プロジェクト共同研究 (第3期) の成果報告 | 3 |
| セッション1: TRU リサイクルのための核化学的研究 | |
| 2.1 新ランタノイド核種の発見 | 4 |
| 市川 進一 (原研) | |
| 2.2 新アクチノイド核種の発見 | 12 |
| 大浦 泰嗣 (都立大) | |
| セッション2: 燃料・廃棄物の固体化学的研究 | |
| 2.3 Np-Pu-U-O 系の相平衡に関する研究 | 20 |
| 白数 訓子 (原研) | |
| 2.4 添加物入り酸化物燃料の化学的性質に関する研究 | 30 |
| 藤野 威男 (東北大) | |
| セッション3: 再処理・廃棄物処理の基礎化学的研究 | |
| 2.5 液液界面の特異物性と機能を利用するアクチノイドの新分離法の開発 | 46 |
| 吉田 善行 (原研) | |
| 2.6 Purex プロセスにおけるネプツニウムの抽出挙動について | 55 |
| 松本 史朗 (埼玉大) | |
| セッション4: 廃棄物処分の基礎化学的研究 | |
| 2.7 鉍物の変質とそのウランの移行への影響 | 65 |
| 大貫 敏彦 (原研) | |
| 2.8 緩衝材中のオーバーパックの腐食と核種移行挙動に関する研究 | 73 |
| 小崎 完 (北大) | |
| 3. パネル討論「第4期計画における研究課題と展望」 | 81 |
| 3.1 基調説明 | 田中 知 (東大) |
| 3.2 第1分野 | 中原 弘道 (都立大) |
| 3.3 第2分野 | 山下 利之 (原研) |
| 3.4 第3分野 | 館盛 勝一 (原研) |
| 3.5 第4分野 | 葉袋 佳孝 (武蔵大) |
| 3.6 総合討論での重要な観点 | 司会 田中 知 (東大) |
| 4. まとめと閉会の挨拶 | 95 |
| 勝田 博司 (原研物質科学研究部長) | |

Contents

| | |
|--|--|
| 1. Opening Address | 1 |
| Satoru Tanaka (Univ. Tokyo) | |
| 2. Main Activities on the Joint Research program during 1996-1998 | 3 |
| Session 1: Nuclear Chemistry for TRU Recycling | |
| 2.1 Identification of New Neutron-rich Lanthanide Isotopes | 4 |
| Shin-ichi Ichikawa (JAERI) | |
| 2.2 Identification of New Neutron-rich Actinide Isotopes | 12 |
| Yasuji Ohura (Tokyo Metropolitan Univ.) | |
| Session 2: Solid State Chemistry on Nuclear Fuels and Wastes | |
| 2.3 Study on Phase Equilibria of Np-Pu-U-O System | 20 |
| Noriko Shirasu (JAERI) | |
| 2.4 Study on Chemical Properties of Uranium Oxide Fuels with Some Additives | 30 |
| Takeo Fujino (Tohoku Univ.) | |
| Session 3: Solution Chemistry on Fuel Reprocessing and Waste Management | |
| 2.5 New Method for Separation of Actinides Based on Electrolytic Ion-transfer Reaction across Aqueous/Organic Interface | 46 |
| Zenko Yoshida (JAERI) | |
| 2.6 On the Extraction Behavior of Np in the PUREX Process | 55 |
| Shiro Matsumoto (Saitama Univ.) | |
| Session 4: Fundamental Chemistry on Radioactive Waste Disposal | |
| 2.7 Alteration of Minerals and its Effects on the Migration of Uranium | 65 |
| Toshihiko Ohnuki (JAERI) | |
| 2.8 Study on Corrosion Behavior of Overpack and Migration Behavior of Radionuclides in Buffer | 73 |
| Tamotsu Kozaki (Hokkaido Univ.) | |
| 3. Panel Discussion “Perspectives and Research Activities in the Next Phase” | 81 |
| 3.1 Introductory Remarks | Satoru Tanaka (Univ. Tokyo) 81 |
| 3.2 Group 1 | Hiromichi Nakahara (Tokyo Metropolitan Univ.) 82 |
| 3.3 Group 2 | Toshiyuki Yamashita (JAERI) 84 |
| 3.4 Group 3 | Shoichi Tachimori (JAERI) 86 |
| 3.5 Group 4 | Yoshitaka Minai (Musashi Univ.) 88 |
| 3.6 Discussions | Chairman: Satoru Tanaka (Univ. Tokyo) 93 |
| 4. Closing Remarks | 95 |
| Hiroji Katsuta (Director of Dept. Materials Science, JAERI) | |

1. はじめに

原研・大学プロジェクト共同研究制度は昭和 61 年に始まったが、それ以来 13 年、原子力における化学研究の 2 つの大きな分野「核燃料サイクルバックエンド化学分野」と「放射線高度利用分野」について、それぞれ、多くの大学と原研との共同研究を成功裡に進めてきた。そこでの成果はこれまで 3 度の成果報告会において発表されている。バックエンド化学分野プロジェクト共同研究は、第 1 期は昭和 61 年度よりの 5 年間、第 2 期は平成 3 年度よりの 5 年間、第 3 期は平成 8 年度よりの 3 年間進められてきた。

これまでは、

第 1 分類テーマ「TRU リサイクルのための核化学的研究」

第 2 分類テーマ「燃料・廃棄物の固体化学的研究」

第 3 分類テーマ「再処理・廃棄物処理の基礎化学的研究」

第 4 分類テーマ「廃棄物処分の基礎化学的研究」

の 4 つの分類分野について共同研究を進めてきた。平均して各年度で合計 15 件前後の課題があった。

平成 10 年度は、「バックエンド化学分野」プロジェクト共同研究の第 3 期の終了年度である事から、これ迄の研究活動の総括を行う時期と位置付け、当該年度当初より、一カ月以上にわたるメールコンファレンスや各種委員会により、第 2～3 期共同研究課題の自己評価等を行ってきた。これらをもとにして第 4 期の進め方について検討した。

本シンポジウムは、以上の活動を踏まえ、来年度から始める事となった第 4 期あるいは 21 世紀に向けた飛躍を図り、《今後の研究展望》を明かにしてそれに向けた取り組み方を論議する場にしたいと考えている。

当初、原研大学プロジェクト共同研究は、バックエンド研究という、全日本的な取り組みのもと、応用的研究と基礎的研究の有機的結合が必要な研究課題について、放射性物質を使用するという装置設備的な制限と大学院生の教育指導に代表される人材育成を考えたときの最適な遂行方策を模索する中で計画されたものである。所期の目標はこれまでの日本原子力研究所、東京大学原子力研究総合センター双方の協力、および研究当事者の努力により高いレベルで達成されて来た。これまでの経験、成果を踏まえてさらに世の中の動きも勘案しつつさらに第 4 期として計画するにあたってはバックエンド化学研究をとりまく次のような特殊性に注意した：

- ・対象とする分野の幅の広さ
- ・バックエンド化学の重要性、特に基礎的な化学の立場より
- ・共同研究の必要性
- ・原子力研究全体への波及性
- ・ホット実験の実施
- ・若手研究者の育成
- ・大学と原研の技術交流
- ・特に大学研究者の研究費、旅費

・研究のプロジェクト性

これらの議論の結果、バックエンド化学プロジェクト研究を進めていくことの重要性と緊急性を認識し、新たなる視点で進めていくことにした。第4期では特にプロジェクト性に留意することとした。プロジェクト性とは、グループの結合性、必要性、組織性、計画、評価である。また、第4期は、「アクチノイド元素の化学と工学」とアクチノイド元素を前面に出した形でのプロジェクト研究を計画した。アクチノイド元素の化学と工学という研究分野は、基礎学術的にも未開のことが多く、応用的にも解決が待たれる課題が多く、大学と原研で共通した基礎的な課題が山積している。研究課題について具体的イメージを持ちつつ公募し研究を進めるという観点で、分野名をより内容を表すものにしつつもこれまでと同じく4つの研究分野についての研究を進めることとした：

- 第1分類テーマ「アクチノイド元素の核化学的性質と物理化学的性質」
- 第2分類テーマ「アクチノイド元素の固体化学と燃料工学」
- 第3分類テーマ「アクチノイド元素の溶液化学と分離分析技術」
- 第4分類テーマ「廃棄物処分と環境化学」

このシンポジウムでは、到達点と残された課題を認識するために、第1部において第3期研究成果の中から特徴的なものを発表して頂き、第2部において、来年度から新たに始める研究課題の担当者を中心に、今後の展望をパネル討論して頂いた。この報告書の構成もシンポジウムのプログラムをもとにして構成されている。

バックエンド化学研究プロジェクト専門部会長
東京大学 教授 田中 知

2. プロジェクト共同研究（第3期）の成果報告

<セッション1：TRUリサイクルのための核化学的研究>

2.1 新ランタノイド核種の発見

市川 進一（原研）

2.2 新アクチノイド核種の発見

大浦 泰嗣（都立大）

<セッション2：燃料・廃棄物の固体化学的研究>

2.3 Np-Pu-U-O系の相平衡に関する研究

白数 訓子（原研）

2.4 添加物入り酸化物燃料の化学的性質に関する研究

藤野 威男（東北大）

<セッション3：再処理・廃棄物処理の基礎化学的研究>

2.5 液液界面の特異物性と機能を利用するアクチノイドの新分離法の開発

吉田 善行（原研）

2.6 Purexプロセスにおけるネプツニウムの抽出挙動について

松本 史朗（埼玉大）

<セッション4：廃棄物処分の基礎化学的研究>

2.7 鉍物の変質とそのウランの移行への影響

大貫 敏彦（原研）

2.8 緩衝材中のオーバーパックの腐食と核種移行挙動に関する研究

小崎 完（北大）



2.1 新ランタノイド核種の発見

Identification of new neutron-rich lanthanoide isotopes

日本原子力研究所 先端基礎研究センター

市川 進一、浅井 雅人、塚田 和明、西中 一朗、永目 諭一郎

Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute

Shin-ichi Ichikawa, Masato Asai, Kazuaki Tsukada, Ichiro Nishinaka

Yuichiro Nagame

日本原子力研究所 物質科学研究部

Department of Materials Science, Japan Atomic Energy Research Institute

長 明彦

Akihiko Osa

名古屋大学大学院工学研究科

柴田 理尋、河出 清

Department of Energy Engineering and Science, Nagoya University

Michihiro Shibata, Kiyoshi Kawade

広島大学工学部

小島 康明

Yasuaki Kojima

Applied Nuclear Physics, Faculty of Engineering, Hiroshima University

東京都立大学大学院理学研究科

阪間 稔、大浦 泰嗣

Minoru Sakama, Yasuji Oura

Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University

Abstract

Six new neutron-rich lanthanoide isotopes produced in the proton-induced fission of ^{238}U were identified with the JAERI on-line isotope separator (JAERI-ISOL) coupled to a gas-jet transport system. The observed K x-ray following the β^- -decay of products in the mass-separated fraction provided direct identification of isotope. New isotopes observed, with values of their half-lives given in parentheses, are ^{159}Pm (2 ± 1 s), ^{161}Sm (4.8 ± 0.8 s), ^{165}Gd (10.3 ± 1.6 s), ^{166}Tb (21 ± 6 s), ^{167}Dy (19.4 ± 2.7 s) and ^{168}Tb (8.2 ± 1.3 s). Furthermore, the level energies of first 2^+ and 4^+ states of the daughter nuclides ^{166}Dy and ^{168}Dy were derived through the β^- -decay studies of ^{166}Tb and ^{168}Tb .

はじめに

新核種の発見とその核的性質を明らかにする研究は、核種の存在限界を予測する理論や恒星中における元素合成過程の理解に有用な核データを与える。これら研究が対象とする領域は、近年、様々な実験装置と合成に用いる核反応の開拓により、ますます安定領域から遠く離れた核種にまで広がっている。ここで、中性子過剰核領域に着目すると、高エネルギーに加速したウラン・イオンとBeやPb標的との反応で生成する核種の中から粒子を識別することにより、

質量数150近傍まで多くの核種の発見が報告されている [1,2]。また、多数の半導体検出器を組み合わせた装置 (EUROGAM、GAMMASPHERE) を用い、 ^{252}Cf や ^{248}Cm の自発核分裂で生成する核種の中から、新しい核異性体の検出など核構造に関する研究が精力的に行われている [3]。

質量数150～160近傍の中性子過剰核領域は、これまで、 ^{252}Cf の自発核分裂や ^{235}U の熱中性子核分裂反応と同位体分離器をつかって研究されてきた [4,5]。しかしながら、ここ10年間、新核種の発見とその崩壊半減期の決定に関する報告はなされていない。我々は、アクチノイドの荷電粒子誘起核分裂を合成反応に利用するとその質量分布の特徴から、質量数160近傍では、 ^{252}Cf の自発核分裂や ^{235}U の熱中性子核分裂に比べ、より多くの生成量が期待できることに着目した。そこで、中性子過剰未知希土類核種の探索とその核的性質を明らかにする目的で、核分裂生成物を迅速かつ効率よく捕集・搬送可能なガスジェット搬送法と結合したオンライン同位体分離 (ISOL) システムの開発を行ってきた。このシステムは、 ^{238}U の陽子誘起核分裂で生成する希土類核種を1～2%の効率で、分離・収集できる性能を有している [6]。また、分離時間は、核種が核分裂で生成してから検出器位置まで搬送される時間と定義すると、約4秒である。

本システムによる未知核種の同位体分離は、妨害核種の混入を少なくし引き続き放射線測定の検出感度を高めるため、着目した核種を酸化物イオンで引き出し質量分離することで行った。核種の同定は崩壊に伴い放出される β 線と同時計測された特性 x 線の観測から、崩壊半減期は同時計測された x/γ 線強度の時間変化を追跡することで求めた。その結果、これまで報告した核種 [7,8,9] を含め、6つの新核種、 ^{159}Pm , ^{161}Sm , ^{165}Gd , ^{166}Tb , ^{167}Tb , ^{168}Tb 、を発見するとともに、崩壊半減期を決定した。さらに、 ^{166}Tb , ^{168}Tb の娘核種である ^{166}Dy , ^{168}Dy の 2^+ , 4^+ 励起準位のエネルギーを崩壊核分光学的研究から求めた。図-1に、これまで見いだした6つの新核種を、中性子過剰希土類核領域の核図表に示す。

本報告では、研究に用いたガスジェット搬送装置と結合した同位体分離器、分離に用いた酸化物イオン化法、実験で求めた半減期と理論値との比較並びに Dy 核の変形について概略を述べる。

1. ガスジェット結合型同位体分離器

ガスジェット搬送装置と結合した同位体分離器の概念を図-2に示す。この複合システムは、 PbI_2 クラスターの発生炉とガス供給システム、標的を設置するターゲット・チェンバー、元素をイオン化するイオン源、同位体分離部並びに測定装置から構成されている。核反応で生成し標的から反跳脱出した核分裂生成物は、ターゲット・チェンバーに連続的に供給されているガス気流中で止められ差動排気システムでイオン源へと導かれる。ここで、ガス気流とともに供給されるクラスターは、核分裂生成物を付着し効率良い補足を担う重要な物質である。イオン源は、希土類元素を効率良くイオン化できる表面電離型を採用した。イオン化され電場で引き出され磁場で質量毎に分離された核種は、引き続き、測定装置へと移送される。このようにして、核種を生成しつつ連続的にイオン化分離し測定装置へ導かれた核種は、連続的に測定される。測定は、 x/γ 線検出用の Ge 半導体検出器と β 線を効率良く検出するプラスチック検出器により、 γ 線シングルス及び β/γ 同時計測を採用した。データはリストモードで蓄積する。実験には、 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 厚みの ^{238}U ターゲットを8枚、20 MeV、約 $1\ \mu\text{A}$ の強度の陽子ビームを使った。

本研究では、同位体分離器で質量数を決定し、 β 線と同時計測された特性 x 線で原子番号の決定を行っており、核種の同定がユニークに可能である。

2. 酸化物分離法

希土類元素は、高温に熱せられたイオン源内で残留酸素と結合し、ある割合で一酸化物を生成する。これら酸化物は、元素単体より電離電圧が低く効率よいイオン化が期待されている。

表 1: Comparison between the measured and the predicted half-lives.

| Isotope | Experiments | Calculations | | | |
|-------------------|--------------------|----------------------------|-----------------------|--------|--------|
| | | Gross theory ¹¹ | pn-QRPA ¹² | | |
| | | | Hilf | Groote | Möller |
| ¹⁵⁹ Pm | 2 ± 1 ^a | 3.08 | 2.93 | 2.54 | 2.80 |
| ¹⁶¹ Sm | 4.8 ± 0.8 | 6.72 | 10.7 | 13.0 | 12.6 |
| ¹⁶⁵ Gd | 10.3 ± 1.6 | 16.0 | 20.6 | 27.4 | 18.4 |
| ¹⁶⁶ Tb | 21 ± 6 | 33.6 | 83.7 | 166 | 82.8 |
| ¹⁶⁷ Tb | 19.4 ± 2.7 | 18.2 | 67.3 | 130 | 63.0 |
| ¹⁶⁸ Tb | 8.2 ± 1.3 | 7.25 | 37.1 | 68.4 | 28.6 |

^aTentative result.

酸化物イオンのイオン源から引き出される割合は、La, Ce ではほぼ100%であり順次原子番号とともに減少する [10]。ここで、質量数166のTbを金属イオンで分離する場合を考えてみる。¹⁶⁶Tbの生成断面積は約15 μbと極めて小さい。一方、酸化物イオンの引き出される割合が高い、¹⁵⁰La, ¹⁵⁰Ce, ¹⁵⁰Prなどの生成断面積は、¹⁶⁶Tbに比べ100倍程度高いと見積もられる。したがって、質量数166の分離フラクションには¹⁵⁰La¹⁶O⁺, ¹⁵⁰Ce¹⁶O⁺, ¹⁵⁰Pr¹⁶O⁺イオンが多く混入し、生成断面積の極めて小さい¹⁶⁶Tbの崩壊に伴い放出されるX線やγ線の検出は非常に困難かほとんど不可能と考えられる。他方、¹⁶⁶Tbを酸化物イオンで分離すると、質量数が166+16=182となり、他の妨害イオンの混入が極めてすくない質量分離が期待される。事実、金属イオンに相当する質量数166で分離・観測した場合明瞭に確認できなかった¹⁶⁶Tbの崩壊に伴い放出されるx/γ線が、酸化物イオンで分離したフラクション（質量数182=166+16）で観測したX/γ線スペクトル中に明瞭に確認出来る。¹⁶⁶Tbを金属イオン（質量数166）および酸化物イオン（質量数182）で分離・観測したx/γ線スペクトルを図-3に示す。この場合、イオン源内における酸化反応を促進させるため、外部より酸素の供給をおこなっている。このようにして、重いランタノイド核を酸化物イオンで質量分離する事は、他の妨害核種の混入が少なくS/N比（シグナルとノイズの比）の良い測定が可能であることを意味し、極めて生成断面積の小さい核種を検出できる。ちなみに、¹⁶⁸Tbの生成断面積は約1μbと見積もられている。

3. 新ランタノイド核種の半減期と理論値との比較

これまで発見した6核種の、実験で決定した半減期を理論値と比較して表-1に示す。理論値は、巨視的理論である大局的理論 [11] と微視的理論であるpn-QRPA (proton-neutron quasiparticle random-phase approximation) [12] の値を記載した。なお、大局的理論による未知核種の半減期予測は、原研核データセンター発行の「核図表」に記載されており、4年毎に改訂判が出版されていることを付記しておく。

実験値と大局的理論の予測値との比較では、すべての核種について良い一致が見られる。他方、微視的理論であるpn-QRPAの予測値は、¹⁵⁹Pm, ¹⁶¹Sm, ¹⁶⁵Gdではファクター2程度で一致しているが、¹⁶⁶,¹⁶⁷,¹⁶⁸Tbで大きな不一致が確認出来る。

大局的理論では、1992年以降、計算に用いるβ強度関数の手直しを進めている。すなわち、フェルミ遷移、許容遷移、第一禁止遷移に関わるβ強度関数の形を実験データを再現するように変更してある。また、用いたQ_βの値はWapstra [13]らにより評価された値を用いている。他方、pn-QRPAでは、ほぼ10年前の計算であるが、WapstraらのQ_β評価値を用いて

も実験値との一致はファクター2の範囲に入らない。この半減期予測の計算は、ほぼ10年前の結果であり、今後の詳細な研究が待たれる。

4. Dy核の変形について

偶偶核の第一励起準位の 2^+ レベルのエネルギーは原子核の変形度を反映し、変形度が進むと低下する。また、 4^+ と 2^+ レベルのエネルギー比は、核種の運動状態の指標である。このような描像から、 $^{166,168}\text{Tb}$ の崩壊から求めた $^{166,168}\text{Dy}$ 核の第一励起準位のエネルギーを見てみる。図-4に偶偶Dy, Yb核の 2^+ レベルのシステムマッチクスを中性子数を横軸に取り、 $4^+/2^+$ 準位のエネルギー・レベルの比と共に示す。

$4^+/2^+$ レベルのエネルギー比は、回転剛体と記述できる値 $10/3$ (角運動量 I の回転エネルギーが $I(I+1)$ に比例するとして)に、中性子数の増加と共にスムーズに増加している。他方、 2^+ 準位レベルは、 ^{164}Dy で一度ミニマムをとるが、中性子数の増加と共に低下し核変形が進んでいることを意味している。変形度のシステムマッチクスでは、中性子数が魔法数である82と126の間すなわち、 $N \approx 104$ 近傍で最大となると予測される。今回実験で求めた ^{168}Dy のレベルからは、中性子数104に向かって変形が進んでいることが明らかとなった。このことをより明確にするには、 ^{170}Dy の 2^+ レベルのエネルギーを確認する必要がある。

これまで述べてきた結果は、「核分裂で生成する希土類核の崩壊に関する研究 (I I)」で得られた成果である。同テーマの (I) では、主に核分裂で生成する核種の分離に用いる、ガスジェット結合型同位体分離器のイオン源、ガスジェット法の技術開発および、核分裂収率の測定を進めてきた。その技術・開発を基礎として、本日述べた成果が得られたことを強調したい。今後は、さらなる未知核種の探索、基本的物理量である崩壊前後の質量差の測定などを進める予定である。そのため、質量数170近傍での生成量の増加が期待される ^{248}Cm の陽子誘起核分裂反応を使う予定である。また、高効率で β 線を検出できる、全吸収型 β 線検出器の開発を進めている。

参考文献

- [1] F. Ameil *et al.*, Eur. Phys. J. A1. 275 (1998).
- [2] S. Czajkowski *et al.*, in Proceedings of ENAM95, p. 553.
- [3] C. Gautherin *et al.*, Eur. Phys. J. A 1, 391 (1998).
- [4] R. C. Greenwood *et al.*, Phys. Rev. C 35, 1965 (1987).
- [5] H. Mach *et al.*, Phys. Rev. Lett. 56, 1547 (1986).
- [6] S. Ichikawa *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 374, 330 (1996).
- [7] M. Asai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 65, 1135 (1996).
- [8] S. Ichikawa *et al.*, Phys. Rev. C 58, 1329 (1998).
- [9] M. Asai *et al.*, Phys. Rev. C (in press).
- [10] S. Ichikawa *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 274, 259 (1989).
- [11] T. Tachibana and M. Yamada, in Proceedings of ENAM95, p. 763.
- [12] A. Staudt *et al.*, At. Data Nucl. Data Tables 44, 79 (1990).
- [13] G. Audi and A. H. Wapstra, Nucl. Phys. A 595, 409 (1995).

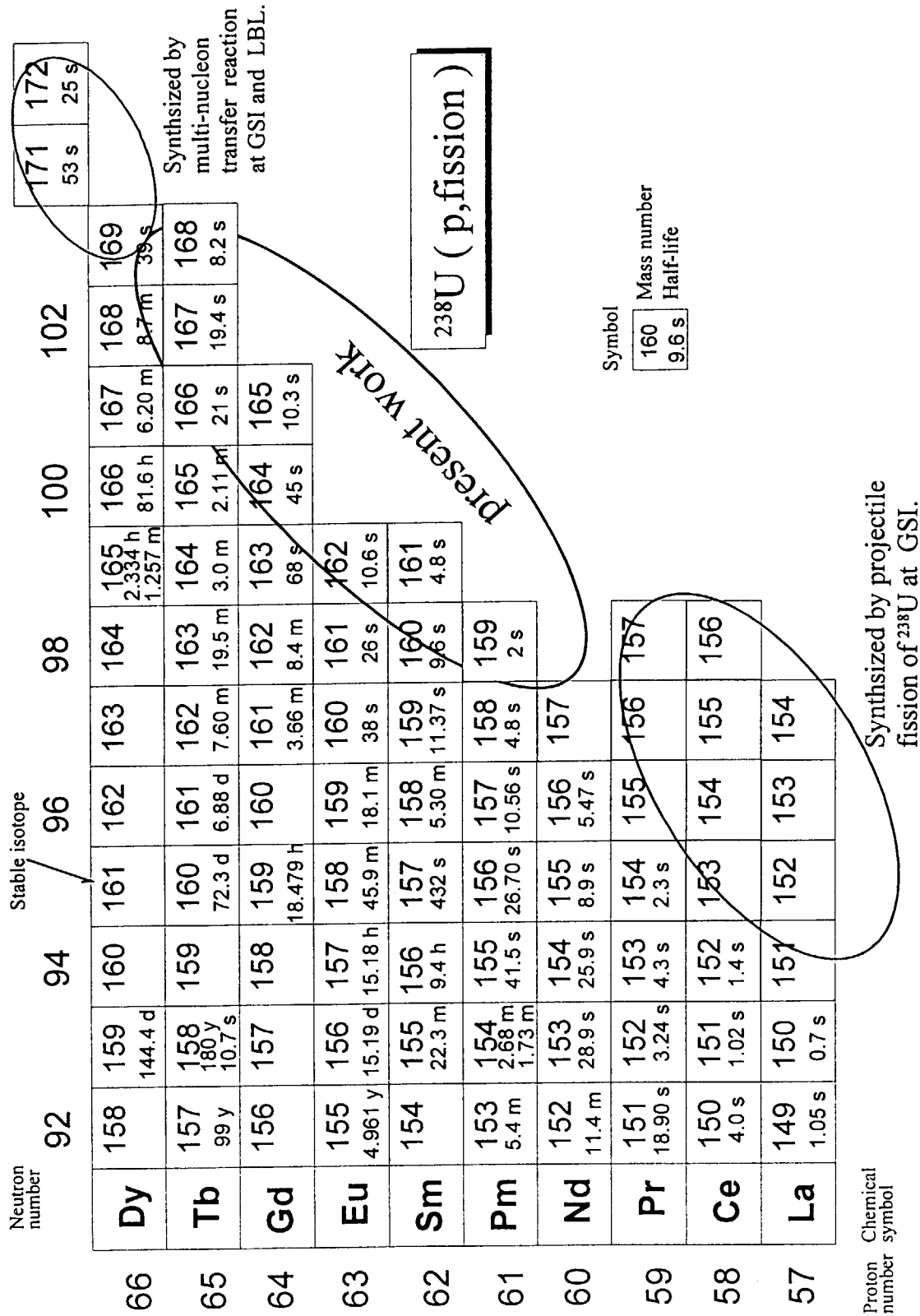


Fig. 1. The new limits of the nuclide chart on the neutron-rich lanthanide side.

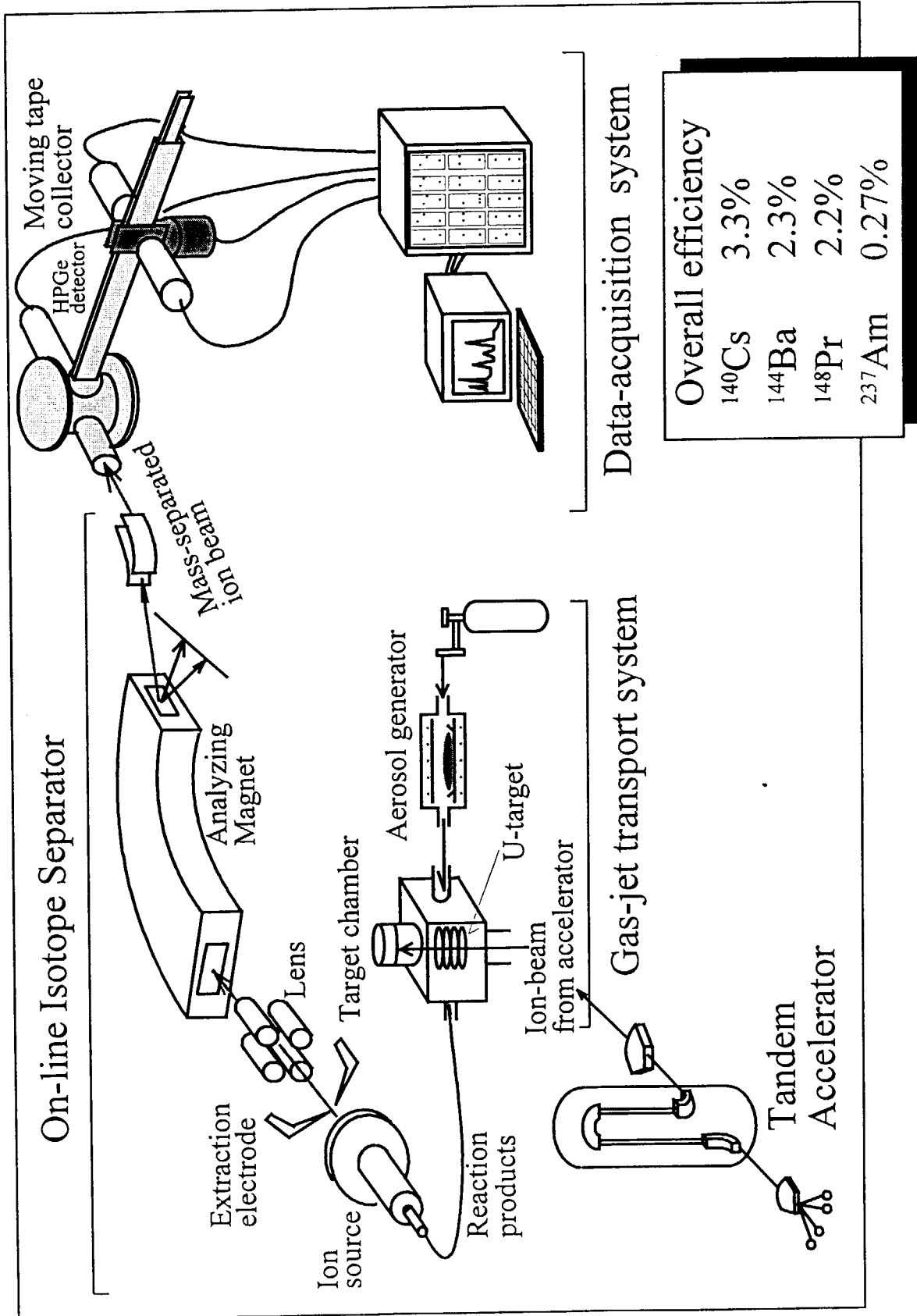


Fig. 2. Gas-jet coupled JAERI-ISOL System.

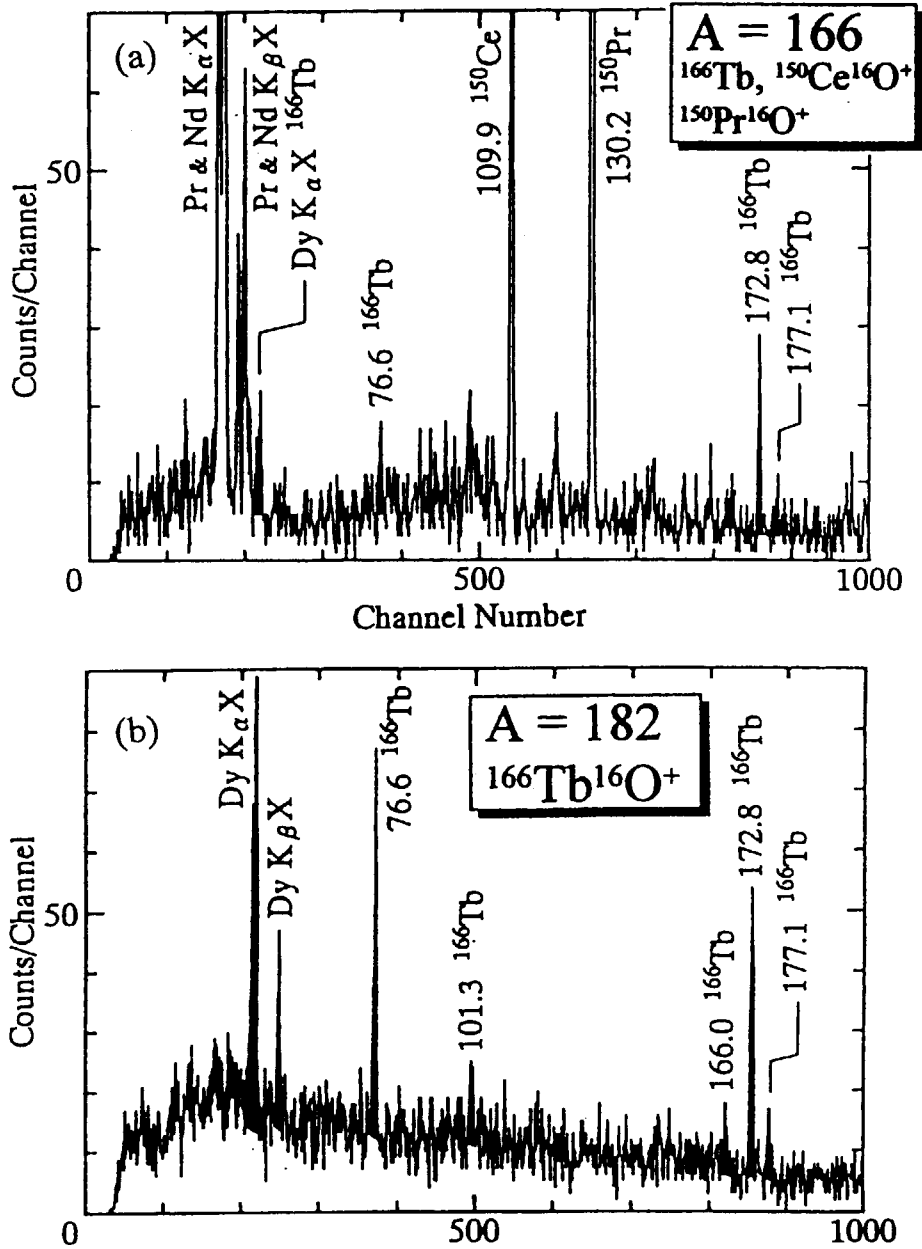


Fig. 3. (a) A β -gated γ -ray spectrum obtained at mass-166 fraction measured with a LEPS. Intense X and γ rays associated with the decay of ^{150}Pr and ^{150}Ce separated as monoxide ions and weak X and γ rays from the ^{166}Tb are observed. (b) A β -gated γ -ray spectrum obtained at mass-182 fraction measured with a LEPS. Dy KX and γ rays from the ^{166}Tb decay are clearly observed, and contamination from the other nuclides is almost negligible.

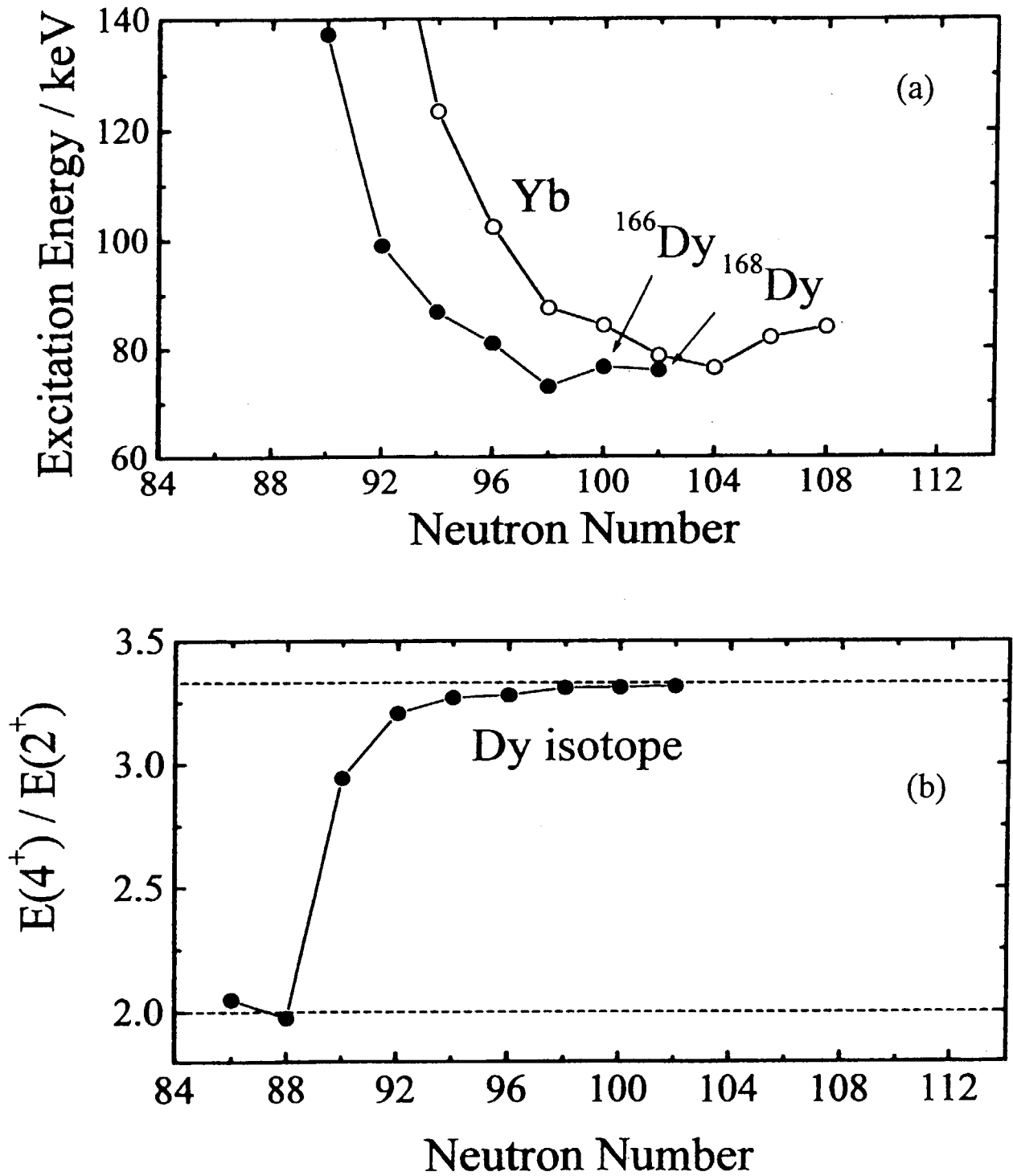


Fig. 4. (a) Level energies of the first 2^+ states in even-even Dy and Yb isotopes. (b) Energy ratios between first 2^+ and 4^+ states for even-even Dy isotopes.



2.2 新アクチノイド核種の発見

東京都立大学大学院理学研究科

大浦泰嗣・阪間稔・大山健志・末木啓介・中原弘道

名古屋大学大学院工学研究科

柴田理尋・河出清

原研超アクチノイド元素核化学研究グループ

市川進一・塚田和明・浅井雅人・西中一郎・永目諭一郎

1. はじめに

アクチノイド領域の中性子不足核種には、まだ未発見の核種が多数存在する。この領域での未知核種探索とその壊変様式の研究は、陽子数の多い原子核の安定性を理解する上でたいへん興味深い。陽子数が多いのに中性子数が少なくなると、大きな変形を取りやすくなり、十六極変形した原子核の存在もありえる。さらに、これらの核は核分裂しやすくなると考えられる。特に、中性子数が減少するにつれ、EC壊変した後で核分裂をするEC遅発核分裂という稀な壊変を観測することが可能となる。この壊変の系統的研究は、分裂する核の中性子数の変化とともに核分裂障壁の高さがどのように変わるかを知る手掛かりとなる。

一般にこの核種領域では、陽子数と中性子数が偶数のいわゆる偶-偶核は主として α 壊変する核種で、中性子数の減少とともに半減期は急速に短くなる。これに対して、奇-奇核は α 壊変が阻害されるので、EC壊変するものが多い。EC壊変のみで壊変する核種を検出する場合は特性X線を測定する必要があるが、バックグラウンドの関係で検出下限が高くなる。中性子不足アクチノイド核種のように重イオン核反応による生成断面積が小さい場合には、特性X線の測定感度を高めるため、同位体や同重体の混入がない分離が望まれる。この目的を達成する一つの方法に、分離した核種の質量数が決定できるオンライン同位体分離がある。この方法でアクチノイド核種を探索したという報告はまだないので、我々はガスジェット搬送法と結合した同位体分離をこれらの核種の探索に応用してみた。本研究では、オンライン同位体分離法を中性子不足アクチノイド核種の探索に応用するための基礎検討を行い、手初めとして ^{236}Am ならびに ^{235}Am の探索を行った。

2. 実験装置

日本原子力研究所東海研究所タンデム加速器に設置されているガスジェット搬送装置と結合したオンライン同位体分離器(ISOL) [図1]を用いて実験を行った。このシステムは、ハロゲン化塩をクラスターとするエアロゾル発生器、Multiple Target Chamber、表面電離の原理に基づくイオン源をもつISOL、ならびにテープ装置を持つ測定系から構成されている。タンデム加速器で加速された重イオンビームとMultiple Target Chamber内におかれたターゲットとの核反応によって生成した核種はエアロゾルを含んだ搬送ガスによりイ

オン源へ導かれ、イオン化後電場で引き出され、磁場で質量分離され測定装置へと搬送される。

重イオン核反応による蒸発残留核はその反跳エネルギーが小さいため、ターゲットを厚くすることができない。そこで、図2に示したように薄いターゲットを20枚程度設置でき、生成核を効率よく容器外へ取り出せる構造とした。また、搬送ガスには阻止能の小さいHeガスを用いた。

測定にはテープをはさんで向かい合わせてに設置した2台の低エネルギー用Ge半導体検出器を用い、測定データはリストモードで時間情報とともに記録した。ISOLの磁場を希望質量数に合わせ分離・収集しながら測定を繰り返した。

3. ガスジェット装置の性能

検出感度・測定精度を向上させるためには微量な目的核種を核反応槽から測定器までより効率よく運ぶことが重要である。ガスジェット装置は、ハロゲン化合物を電気炉中で熱し、エアロゾルを生成させた後、高速のHeガス流により核反応槽へ導入し、反跳した核反応生成物を微細なエアロゾル粒子に捕捉させ、そのままISOLへ搬送するものである。エアロゾルの状態が搬送効率を大きく変化させるので、1)エアロゾル発生温度、2)Heガス流量、3)エアロゾルの種類を検討し最も効率の良い条件を求めた。

まず、 $^{141}\text{Pr}(^6\text{Li}, 4n)^{143\text{m}}\text{Sm}$ 反応を利用して搬送条件の検討を行った。図3(a)に捕捉・搬送効率の電気炉温度依存性を示す。KCl、 PbI_2 ともに温度が高くなると効率も大きくなるが、ある温度を境に温度の増加と共に効率は減少していく。どのHe流量でも同じ傾向が得られているが、流量が大きいほど最高効率はより低い温度で得られ、その最高効率はより大きい。温度が低いときはエアロゾルの発生量は少ないと考えられるが、ガス流量を多くすることにより効率を上げることができる。温度が高くなるとエアロゾルの発生量が多くなり、少量のガス流量でも効率が增加するが、過剰に流すと逆に減少する。高効率を維持する最適なエアロゾル量が存在するのであろう。エアロゾルをKClから PbI_2 に変えることにより、最高効率は40%から65%へ1.6倍大きくすることができた。また、 PbI_2 はKClよりも温度変化に対して敏感に効率が変化するため、効率を一定に維持するためには温度を正確に制御する必要がある。次に、ISOLによる分離を行った全効率の電気炉温度依存性を図3(b)に示す。 PbI_2 を用いた場合、温度依存性の傾向は搬送効率の場合とほぼ似ているが、最高効率はガスジェット装置のみの搬送効率の1/7である約9%であった。この減少は、エアロゾルのイオン源への結合効率とイオン源でのイオン化効率によると考えられる。一方、KClを用いた場合、温度依存性の傾向が低温側へシフトし、640℃で最高となった。そして、全効率は捕捉・搬送効率の1/1000である約0.3%となった。よって、エアロゾルをKClから PbI_2 へ変えることにより、全効率を約30倍向上させることができた。この効率の大きな向上は、KClよりも PbI_2 の方が分子量が大きいためエアロゾル流の直進性が増加し、イオン源への入射効率が PbI_2 の方がより高くなったためであろう。また、PbよりもKのほうが圧倒的にイオン化しやすいため、イオン源でのエアロゾルイオンによるSmのイオン化の妨害がPb

よりもKの方が大きいことも搬送分離効率の違いに大きく寄与していると考えられる。このKイオンによる妨害は上述したKClを用いたときの温度依存性の低温側へのシフトの要因でもあろう。

最後に、既知のアメリシウム同位体 ^{237}Am を $^{235}\text{U}(^6\text{Li}, 4n)$ 反応により生成し、各エアロゾルの最適条件でAmの全効率を求めた。エアロゾルに PbI_2 を用いると、KClの場合よりも約7倍高くなった。

4. ^{236}Am と ^{235}Am の探索結果

Amの合成には、 $^{235}\text{U}(^6\text{Li}, xn)^{241-x}\text{Am}$ 反応を利用した。同位体濃縮度93%の ^{235}U をAl箔上に電着したターゲット(100 - 200 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を20枚用いて51MeV(60 MeV、括弧内は ^{235}Am 実験時の条件、以下同様)に加速した $^6\text{Li}^{3+}$ ビームを照射した。ビーム強度は平均110 pA(200 pA)であった。生成核種は、360℃に加熱した PbI_2 から発生したクラスターで捕獲し、流量1.2L/minのHe気流によりISOLへ搬送した。ISOLの磁場を希望質量数に合わせ分離・収集しながら900秒(1200秒)周期でテープを動かし、74794秒(1083080秒)測定を続けた。

図4にISOLでの分離質量を236と235に調整したときに得られたX γ 線スペクトルの一部を示す。236, 235ともにPuの特性X線 $K_{\alpha 1}$ (103.7 keV), $K_{\alpha 2}$ (99.5 keV), $K_{\beta 1}$ (117.2 keV), $K_{\beta 2}$ (120.5 keV), $K_{\beta 3}$ (116.2 keV)を観測できた。 ^{236}Am と ^{235}Am は理論的に主としてEC壊変すると考えられることと、既知の同重体による寄与はないと考えられるので、これらの特性X線は ^{236}Am ならびに ^{235}Am に由来すると考えられる。質量235では、Npの特性X線も観測された。 ^{235}Pu の半減期25分で減衰しており、検出したPuの特性X線強度とNpの特性X線強度から計算すると、テープへの収集時に ^{235}Am の壊変により生成した娘核種 ^{235}Pu のEC壊変に伴い放出されたものであると考えられる。なお、 ^{236}Am の娘核種 ^{236}Pu は α 壊変するためこれらの特性X線は観測されない。

観測されたPuの特性X線の減衰の様子を図5に示す。これより、 ^{236}Am と ^{235}Am の半減期をそれぞれ 3.3 ± 0.2 分と 9.1 ± 0.6 分に決定した。また、生成断面積は、それぞれ約63 μb と10 μb であった。

表1に本研究で得られた ^{235}Am と ^{236}Am の半減期を文献値と理論計算値とともに示した。 ^{236}Am の半減期はHallが報告している。彼は $^{237}\text{Np}(^3\text{He}, 4n)$ 反応により ^{236}Am を生成し、迅速化学分離によりAmを化学分離して γ 線ならびにX線を測定した。そして、Puの $K_{\alpha 1,2}$ -X線ならびに $K_{\beta 1}$ -X線を観測し、その減衰曲線に1.4時間の成分と速く減衰する半減期 3.73 ± 0.28 分の成分を観測した。彼は、1.4時間の成分は既知の ^{237}Am と ^{238}Am の混合物であると、速く減衰する成分が ^{236}Am であるとした。一方、Guoらは ^{238}Pu に35 MeVに加速した陽子を照射し ^{235}Am を合成した。彼らは照射後Amを迅速化学分離し、娘核種 ^{235}Pu のEC壊変にNpの特性K-X線の同時測定により ^{235}Pu の成長と減衰を追跡することにより、 ^{235}Am の半減期を 15 ± 5 分と決定した。本研究で得られた ^{236}Am の半減期はHallらの値と誤差範囲内で一致しているが、 ^{235}Am の半減期はQuoらによる実験値よりも短い。また、橋らによる大局的理論とMirchらによる微視的理論による計算値は ^{236}Am では実験値よりも長く、 ^{235}Am は

実験値よりも短く見積もられている。

5. まとめ

ガスジェット装置結合型同位体分離装置を用いて中性子不足アクチノイド核種を探索するために、装置の性能実験を行った。エアロゾルに PbI_2 を用いることにより生成核種の全搬送効率を向上させることができた。そして、この成果をもとに ^{235}Am と ^{236}Am の探索を行い、その合成・同定と半減期の測定に成功した。今後は、 ^{236}Am 、 ^{235}Am の α 線測定よりこれらの質量測定を試みるとともに、さらに中性子数の少ない ^{233}Am や他のアクチノイド元素同位体 ^{237}Cm などの真の新核種探索を行っていく予定である。

表1 半減期の比較

| | | ^{236}Am | ^{235}Am |
|----------------------|--------------------|-------------------|--|
| 本研究 | | 3.3 ± 0.2 分 | 9.1 ± 0.6 分 |
| 実験値 | Hall ¹⁾ | 3.73 ± 0.28 分 | Guo et al. ²⁾ 15 ± 5 分 |
| 大局的理論値 ³⁾ | | 11 分 | 6.95 分 |
| 微視的理論値 ⁴⁾ | | 8.87 分 | 3.00 分 |

1) H.L.Hall, LBL-27878(1989).

2) J.Guo et al., ZPhys. A **355** (1996) 111.

3) T.Tachibana et al., Proceedings of the International Conference on Exotic Nuclei and Atomic Masses, Arles, 1995 (Editions Frontiees, Gif-Su-Yvette 1995) 763.

4) M.Mirch et al, At.Data Nucl. Data Tables **53** (1993) 165.

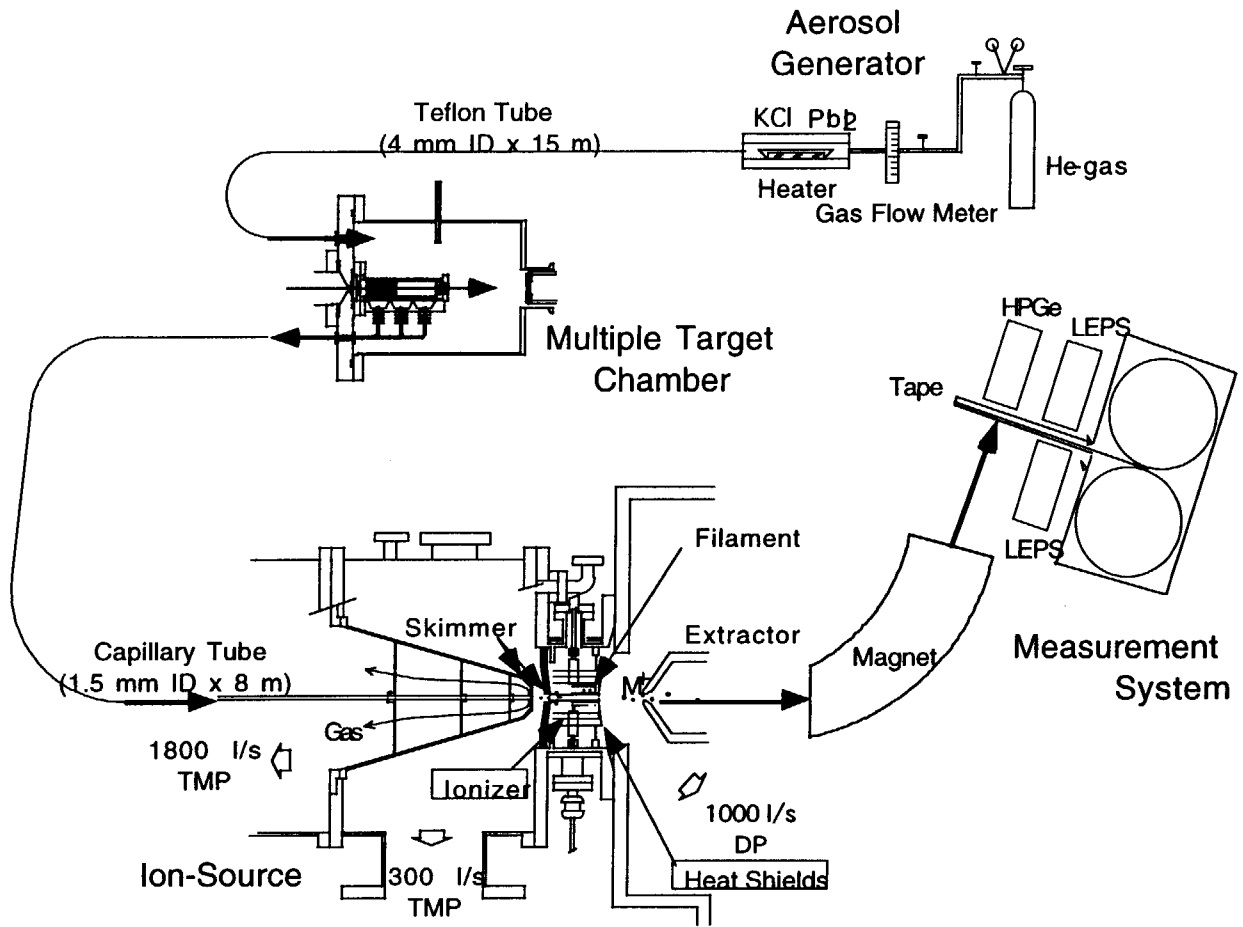


図1 ガスジェット搬送装置結合型オンライン同位体分離装置.

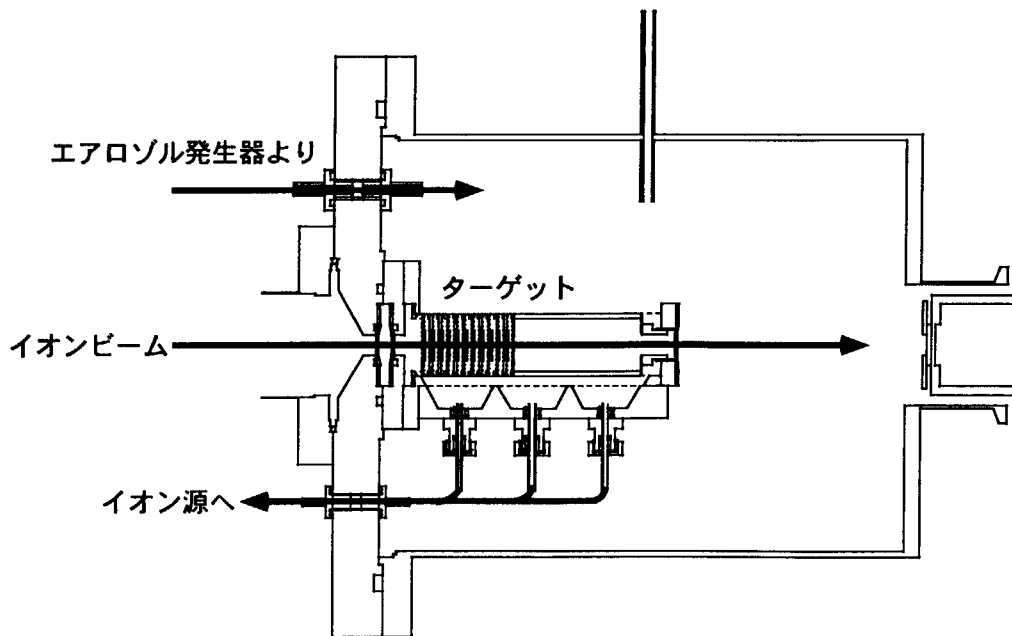


図2 ターゲットチェンバー.

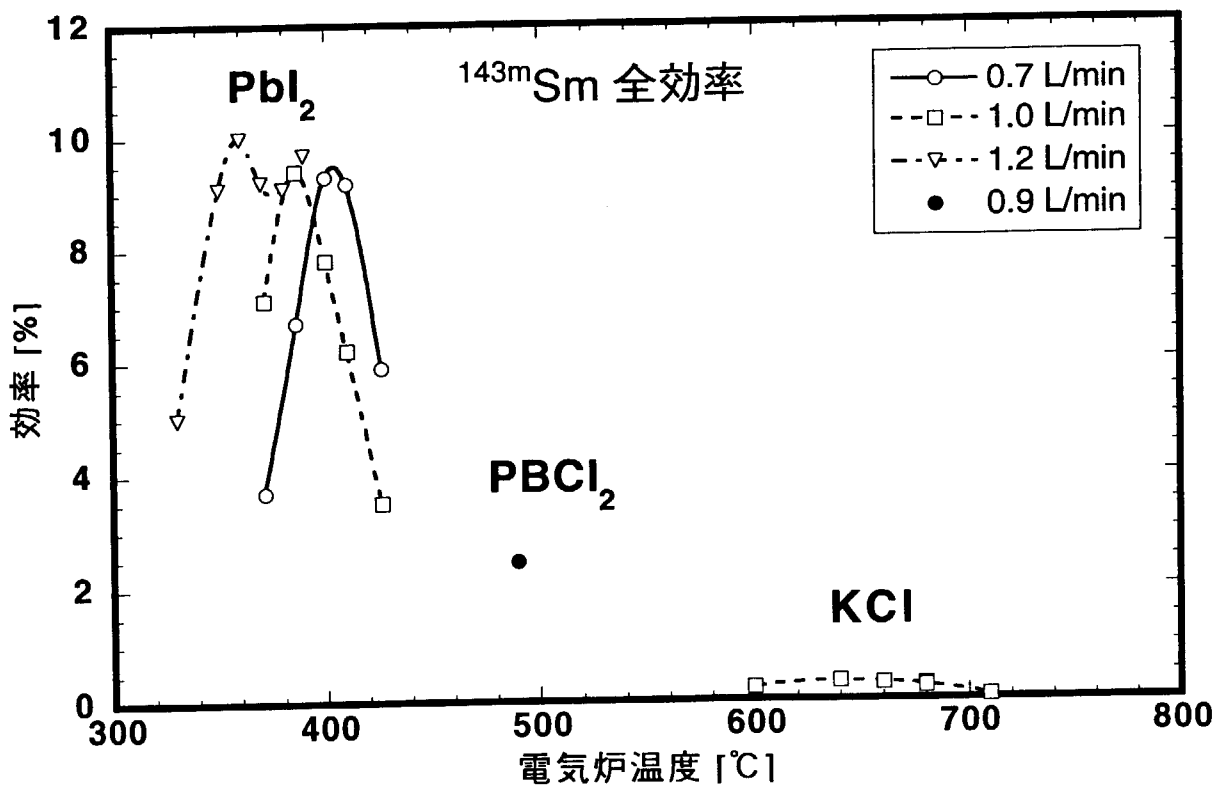
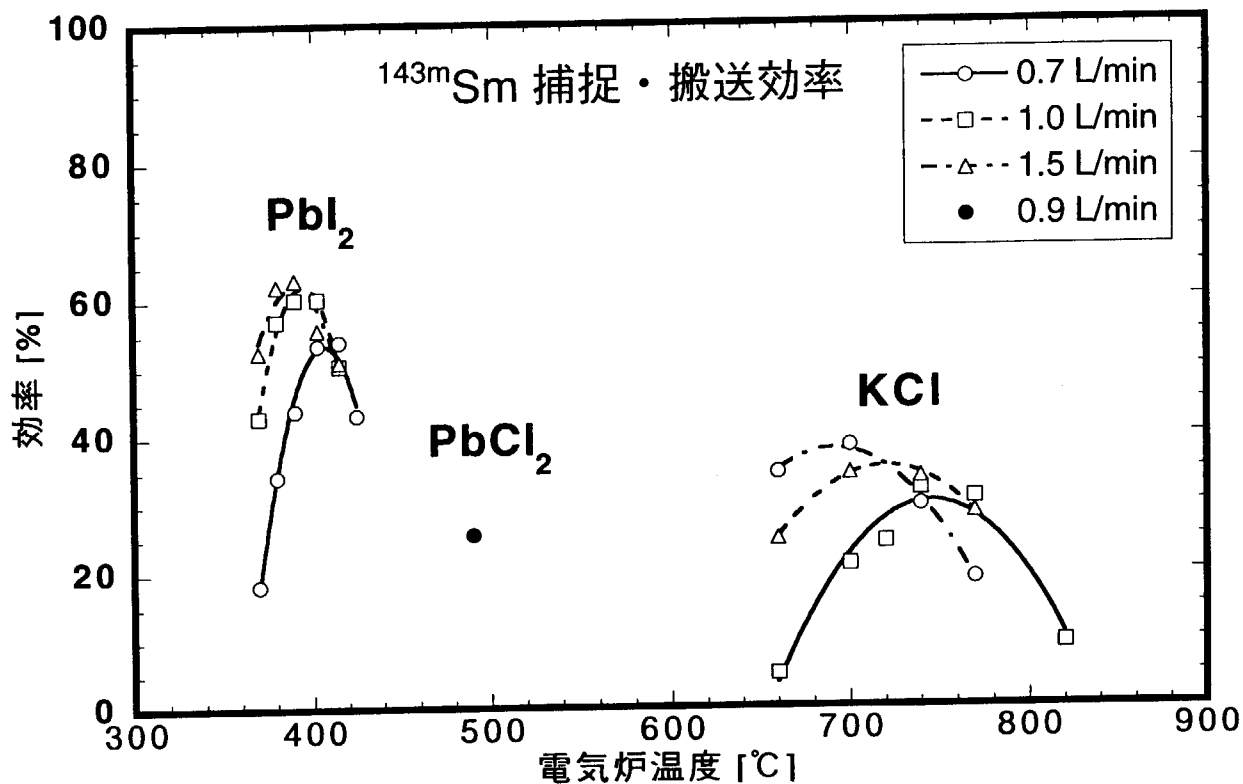


図3 $^{141}\text{Pr}(^6\text{Li},4n)^{143m}\text{Sm}$ 反応を利用したガスジェット-ISOL装置の ^{143m}Sm 輸送効率の電気炉温度依存性. (a)捕捉・搬送効率 (b)全効率.

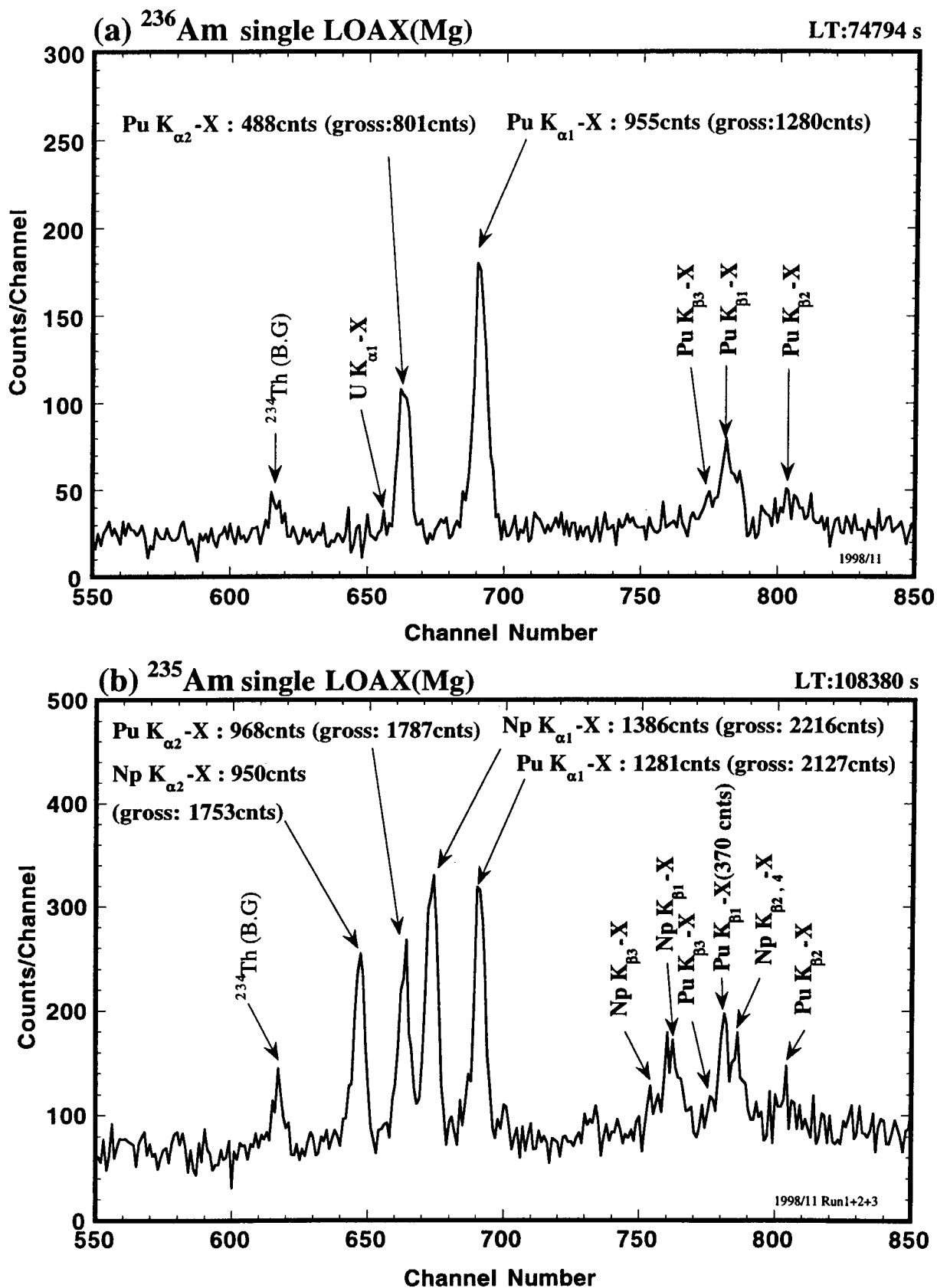


図4 観測されたX/γ線スペクトル。(a)質量数236 (b)質量数235.

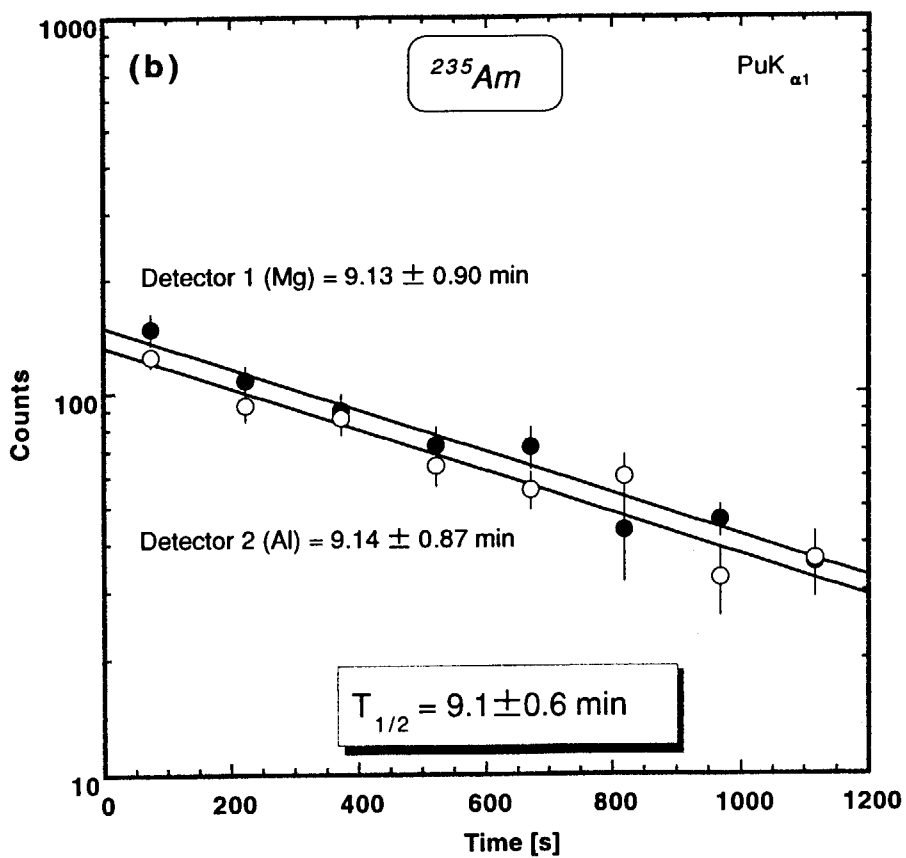
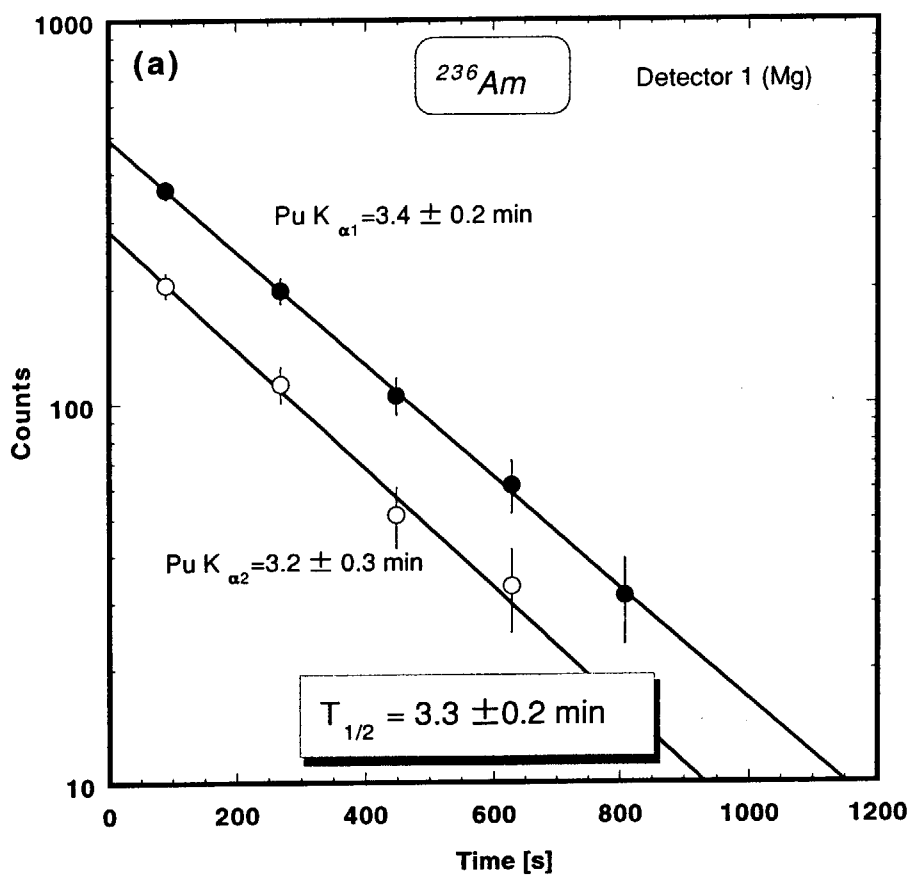


図5 Puの特性X線の減衰曲線. (a) ^{236}Am (b) ^{235}Am .



2.3 Np-Pu-U-O 系の相平衡に関する研究

原研 物質科学研究部 燃料化学研究室
中村彰夫、山下利之、白数訓子、音部治幹、大内金二

名古屋大学工学部 原子核工学科
辻 利秀、稲垣博光、加藤徹也、落田 学、
岩下充成、中村幸典、三谷浩正

ウラン・ネプツニウム混合酸化物の、高温X線回折、熱重量測定ならびに電気伝導率の測定を行い、それらデータをもとに状態図の作成、固溶体中の格子欠陥構造の解明、活性化エネルギーの決定、比熱容量の算出を行った。U-Np-O三元系相平衡図において、広い固溶体相が存在すること、 NpO_2 と UO_2 は理想的な溶体を形成することが明らかになった。Np濃度によらず固溶体はwillis型複合欠陥構造をとっており、Npイオンは電気伝導に寄与していないことがわかった。また、熱膨張率のデータから比熱容量の算出を試み、その手法の有効性を確認した。

1. 緒言

現在、我が国では原子炉の長期運転による稼働率の向上並びに燃料サイクル費軽減の観点から、燃料の高燃焼度化が計画されている。燃料の高燃焼度化に伴い、燃料中には核分裂生成物のほかにネプツニウム、アメリシウム等の超ウラン元素 (TRU) が蓄積される。そのため、燃料中における TRU の存在状態、燃料の物性値に及ぼす影響を明らかにする必要がある。また TRU 元素はすべて放射性であり、その多くは数万年以上の長い半減期を持つため廃棄物管理の上でも大きな障害となっている。これらの燃料挙動や、消滅処理計画を評価するには、TRU 酸化物の熱力学的性質や基礎物性の知識が必要であるが、TRU 元素は自然界には存在しておらず取り扱いに多くの制限があるため、その性質には未知の部分が多いのが現状である。このような背景のもと、我々はネプツニウム (Np)、プルトニウム (Pu)、ウラン (U) 系混合酸化物の相平衡、熱物性及び熱力学性質を明らかにし、燃料の高燃焼度化や新たな TRU 利用のために必要な基礎データの蓄積を図ることを目的に研究を進めている。

この研究に着手するにあたり、まず Np を取り上げウラン・ネプツニウム混合酸化物系について、状態図の作成、固溶体の電気伝導率の測定、格子欠陥構造の解明、熱膨張率の測定、および比熱容量の決定を行なった。TRU 元素の中でも Np は使用済み核燃料中に蓄積される全 TRU 元素の約 6 割を占めるため、照射燃料中でのふるまいや燃料の物性値に与える影響等、最近注目を集めている元素である。燃料の照射挙動、健全性評価、並びに新燃料設計等に、これらデータは大変重要なものである。

2. 実験

試料は、空气中 1273 K で加熱した NpO_2 及び水素気流中 1273 K で還元した UO_2 を出発物質とし、それぞれ所定の割合に秤量、混合したのち空气中 1573 K で 6 時間加熱することにより調製した。各試料の重量は約 50mg とした。作製した試料を用い、空気、 $\text{N}_2/1\%\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2/100\text{ppmO}_2$ 、 $\text{He}/8\%\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2/1\%\text{CO}$ 中にて加熱し高温 X 線回折、熱重量測定を行った。電気伝導率の測定は直流 4 端子法により行い、CO と CO_2 の混合比を変化させることにより酸素分圧 10^{-15}Pa から 10^{-2}Pa の範囲で酸素分圧依存性を、また室温から 1373 K の温度範囲で温度依存性を調べた。

3. 結果および考察

3.1 相状態図

燃料中での Np のふるまいを理解するためには、まず高温における U-Np-O 三元系の状態図を明らかにする必要がある。高温の状態をその場観察するため、高温 X 線回折法および熱重量法を用いて作成した、1273 K における U-Np-O 三元

系相平衡図を図 1 に示す。この図の特徴は、均質な固溶体相 (MO_{2+x}) が UO_2 - NpO_2 - $U_{0.4}Np_{0.6}O_{2.27}$ - $UO_{2.25}$ で囲まれる広い範囲にわたって存在することである。この広い固溶体相は、U-Th-O 系、並びに、U-Pu-O 系の三元系状態図についてもみられるものである。また、固溶体単相領域は、トリウム、ネプツニウム、プルトニウムと順に広がるが、その理由の一つとして、イオン半径の減少が考えられる。

U-Np-O 三元系相平衡図で均質な固溶体相が存在することは、燃料中に生成した Np が燃料マトリックス中に分散・固溶することを示している。Np の固溶により燃料マトリックスの諸物性値は変化することが考えられるので、燃料素材として重要な熱容量、熱伝導率、熱膨張率、酸素ポテンシャルなどについてその影響を評価しなければならない。

この (U, Np) O_2 固溶体の、Np 組成比に対する格子定数変化を図 2 に示す。格子定数は UO_2 から NpO_2 まで Np 量の増加に伴い直線的に減少しており、このことから UO_2 と NpO_2 は、理想的な固溶体を形成することが明らかになった。この知見の重要な点は、測定値が存在しない物性値に対し、理想溶体近似の手法が使えるということである。また、(Np, Pu) O_2 固溶体についても同様に、固溶体の格子定数は直線的に変化する様子が見られた。

3. 2 電気伝導率

固溶した Np イオンがどのような化学状態で存在するかということも、物性変化を評価する上で重要である。固溶体の高温電気伝導率を調べることにより、固溶体中における Np イオンの原子価状態や、熱力学的性質と密接に関係した格子欠陥構造がわかる。図 3(a) に 1273 K における $Np_yU_{1-y}O_2$ 固溶体の電気伝導率の酸素分圧依存性を、 UO_2 の値と併せて示す。図から明らかなように、Np を含む固溶体の電気伝導率は Np の濃度によらず UO_2 と極めて類似した依存性を示す。また酸素分圧が $10^{-3}Pa \sim 10^{-5}Pa$ の範囲において、電気伝導率は酸素分圧の約 1/2 乗に比例している。この傾きより、これら固溶体は 1 価にイオン化した willis の (2,2,2) 型複合欠陥構造をとっていることが明らかになった。比較のため、図 3(b) に $Pu_yU_{1-y}O_2$ 固溶体の電気伝導率の酸素分圧依存性を示す。Pu 量の増加に伴い傾きは減少しており、固溶体の格子欠陥のイオン化数に変化がみられ、(U, Np) O_2 系とは大きく様相が異なっている。そして電気伝導率も、Pu 濃度によって大きく変化し 50% のところで最大となる。

図 4 には電気伝導率の温度依存性から求めた、 $Np_yU_{1-y}O_2$ 固溶体及び $Pu_yU_{1-y}O_2$ 固溶体の電気伝導の活性化エネルギーと Np (Pu) 量との関係を示した。 $Pu_yU_{1-y}O_2$ 固溶体では活性化エネルギーが Pu 添加量の増加に伴い大きくなるのに対し、

$Np_yU_{1-y}O_2$ 固溶体では Np を添加してもその値は UO_2 の値から、ほとんど変化はみられない。このことから Pu イオンは固溶体中において 3 価と 4 価の原子価をとるのに対し、 Np イオンは 4 価でのみ存在し、電気伝導機構には寄与しない、つまり $Np_yU_{1-y}O_2$ 固溶体中で原子価が変化しているのは U のみであることが明らかになった。

3. 3 熱膨張率および比熱容量の算出

熱膨張率は、高温 X 線回折による格子定数変化から求めた。図 5 に $Np_yU_{1-y}O_2$ 固溶体の温度に対する格子定数変化、図 6 に線膨張率を示す。 $Np_yU_{1-y}O_2$ 固溶体においてすべての組成について格子定数は滑らかに増加しており、この温度範囲での相転移等は存在しないことが明らかになった。また、固溶体の線膨張率は、 Np 濃度があがるにつれ減少している様子が見られた。

熱膨張率は、それ自体燃料にとって重要な熱物性値であると同時に、格子振動などの情報を含んでおり熱力学的関係式より理論的に比熱容量を導くことが可能である。比熱容量は、通常の直接測定法では g オーダーの試料量が必要であるが、X 線回折法の場合約 10mg の試料量で測定が行える。したがって高温 X 線回折による熱膨張測定からの比熱容量が有効であれば、TRU をはじめ取り扱える量が少ない物質にとってとても有益な手法となる。

比熱容量 C_p は、体積膨張係数 β のほか断熱圧縮率 κ_a 、グリュナイゼン定数 γ の力学的データを用いて以下の熱力学関係式によって表される。

$$C_p = \beta V / \kappa_a \gamma \quad (1)$$

また断熱圧縮率は、ヤング率 E_a 及びポアソン比 σ を用いて以下のように表される。

$$\kappa_a = 3(1-2\sigma)/E_a \quad (2)$$

この、熱膨張率から比熱容量を算出する手法の妥当性を確かめるために、計算に必要な物性値が存在する UO_2 を用いて直接測定との値の比較を行なった(図 7)。熱膨張から求めた比熱容量の温度依存性曲線は、直接測定によるものと良く似た形状を示している。室温での値は良く一致しており、誤差の大きい温度においても誤差は 5%以内であった。

熱膨張から比熱容量を算出する手法の有効性が確認されたため、 NpO_2 および $Np_yU_{1-y}O_2$ 固溶体について比熱容量の算出を試みた。これら化合物は計算に必要なデータは報告されていないため、グリュナイゼン定数は UO_2 の値を用い、断熱圧縮率については、 NpO_2 の値は NpO_2 の比熱容量の文献値より逆算することにより求め、固溶体に関しては成分比に依存すると仮定して以下に示す式により算出した。

$$\kappa_a(Np_yU_{1-y}O_2) = y\kappa_a(NpO_2) + (1-y)\kappa_a(UO_2) \quad (3)$$

得られた比熱容量を図 8 に示す。算出した固溶体の比熱容量は UO_2 と NpO_2 の文献値の間に存在しており、 Np 濃度の増加に伴い大きくなる傾向が見られた。 UO_2 と良く似た温度依存性を示しているが、絶対値は文献値と大きく異なる。それは、断熱圧縮率やグリユナイゼン定数が正確な値では無いためと考えられ、現時点では比熱容量の決定には至れていない。しかし、少ない試料量でのヤング率、ポアソン比等の測定技術を確立することにより熱膨張から比熱容量を決定することは十分可能であると考えられ、現在研究を進めている。

4.4 まとめ

1273 K における $UO_2-U_3O_8-NpO_2$ 三元系の相図を作成し、 NpO_2 と UO_2 の間には広い固溶体単相領域が存在すること、そしてその固溶体は理想的な固溶性を持つことを確認した。

$Np_yU_{1-y}O_2$ 固溶体の電気伝導率測定をおこない、固溶体は UO_2 と同様の複合格子欠陥構造をとること、固溶体中 Np は 4 価でのみ存在し、電気伝導機構には寄与しないことが明らかになった。

$Np_yU_{1-y}O_2$ 固溶体の熱膨張を測定した。そして熱膨張率を用いて比熱容量の算出を試み、その手法が十分に有効であるという結果を得た。また、その算出を行うためには力学的物性値測定が不可欠である。

TRU 元素は高い放射能を有するがゆえにその取り扱いに多くの制限が課せられ、すべての物性値を測定することは不可能に近い。そこで、アクチノイドとしての類似性や個々の元素としての特異性に着目して効率よく研究を進めることが重要である。今後も $Np-Pu-O$ 系、 $U-Np-Pu-O$ 系等、アクチノイドを含む酸化物に関して系統的に研究を進め、TRU 元素の有効利用を図るために必要な信頼度の高い基礎データの取得・蓄積を行っていく予定である。

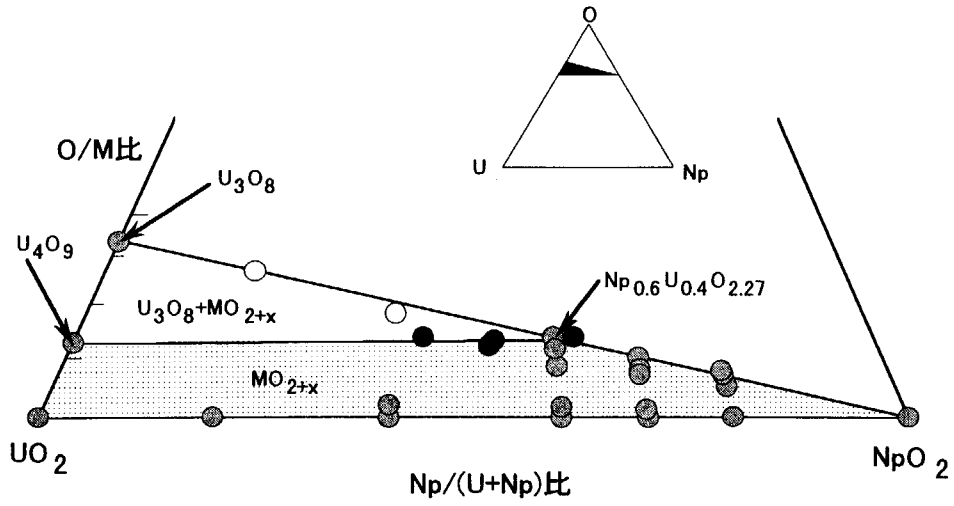


図1 U-Np-O 三元系相平衡状態図

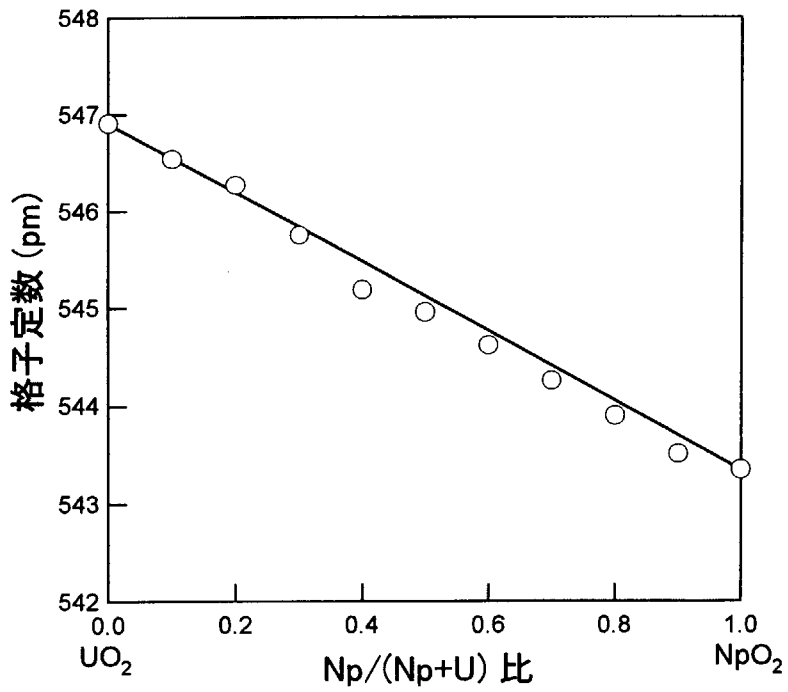
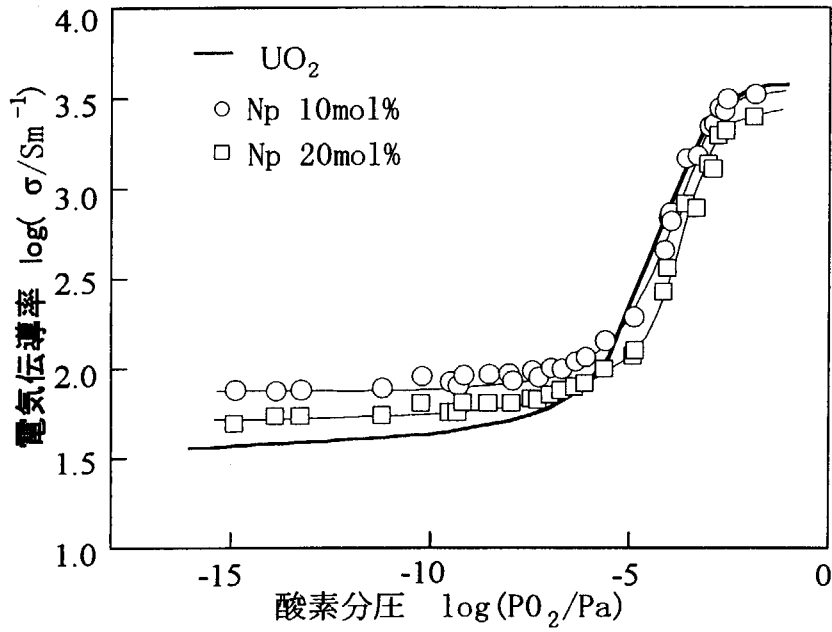


図2 $Np_yU_{1-y}O_2$ 固溶体の組成比と格子定数の関係

(a)



(b)

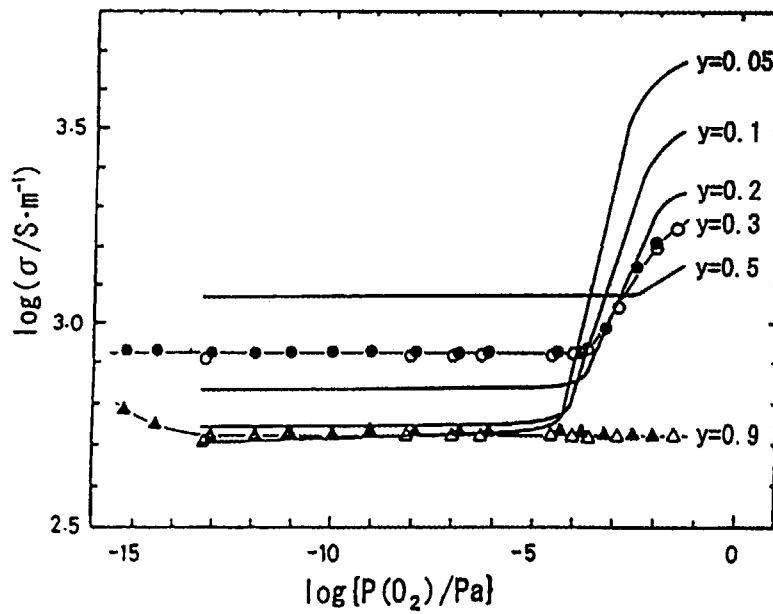


図3 (a) $\text{Np}_y \text{U}_{1-y} \text{O}_2$ 固溶体 及び (b) $\text{Pu}_y \text{U}_{1-y} \text{O}_2$ 固溶体の電気伝導率の酸素分圧依存性

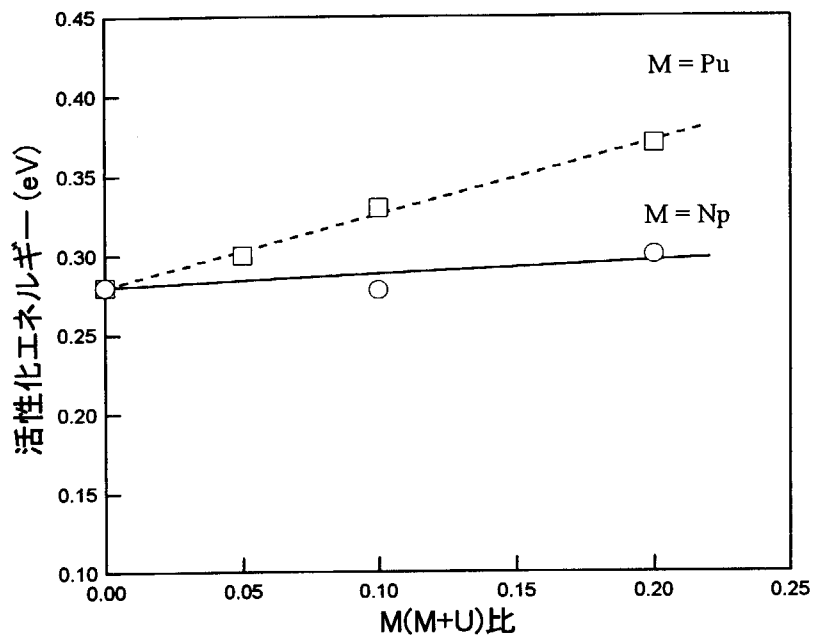


図4 $\text{Np}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_2$ 固溶体及び $\text{Pu}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_2$ 固溶体の電気伝導の活性化エネルギーとNp(Pu)量の関係

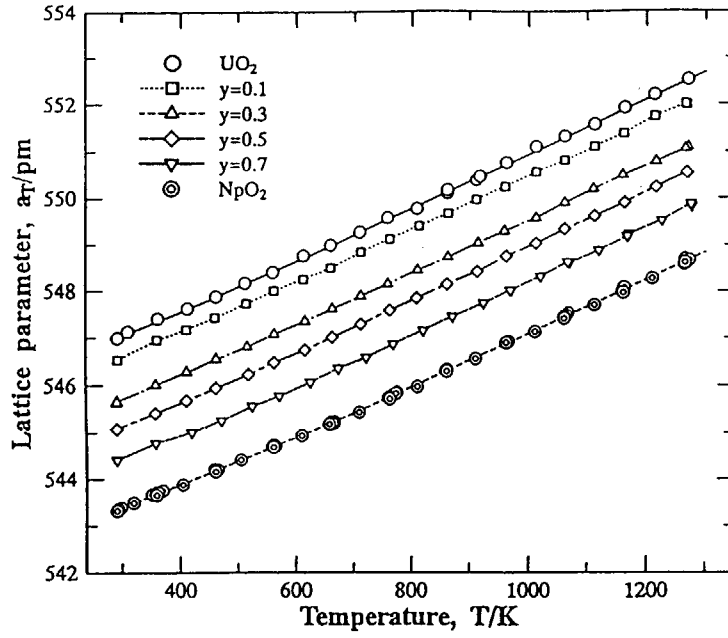


図5 $Np_y U_{1-y} O_2$ 固溶体の格子定数変化

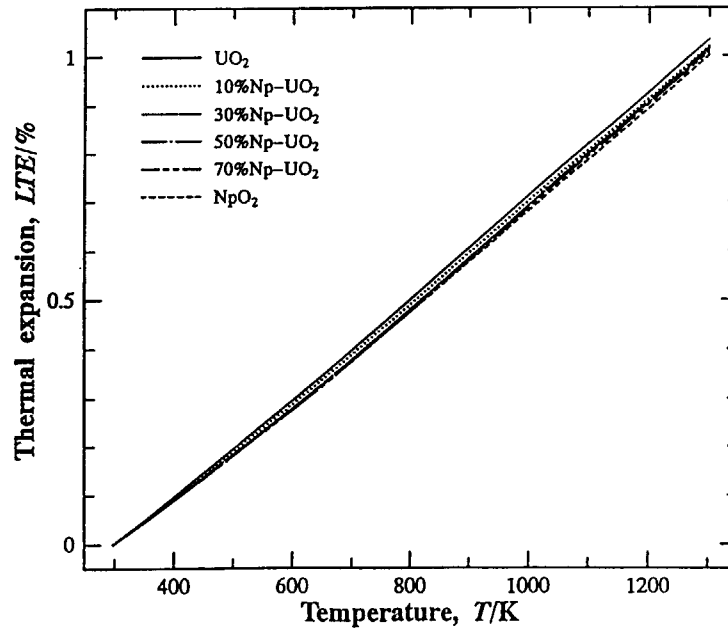


図6 $Np_y U_{1-y} O_2$ 固溶体の線熱膨張率

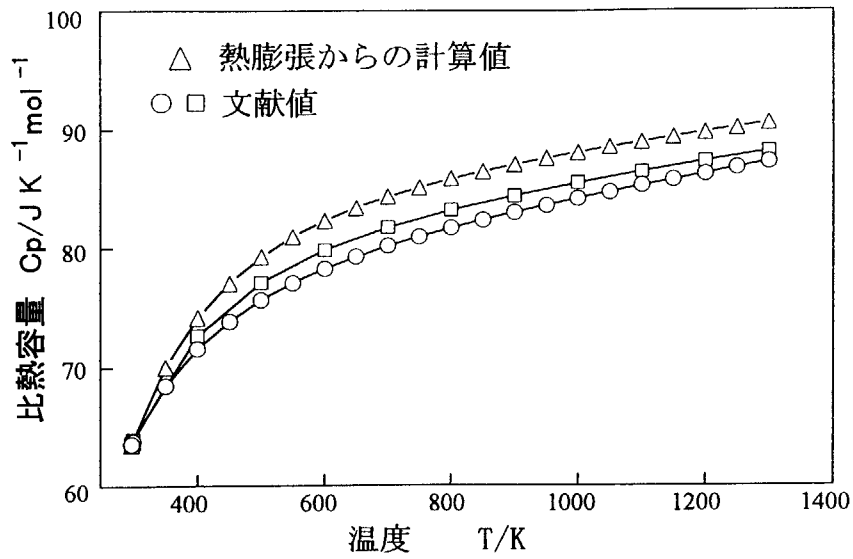


図7 UO_2 の比熱容量と温度との関係

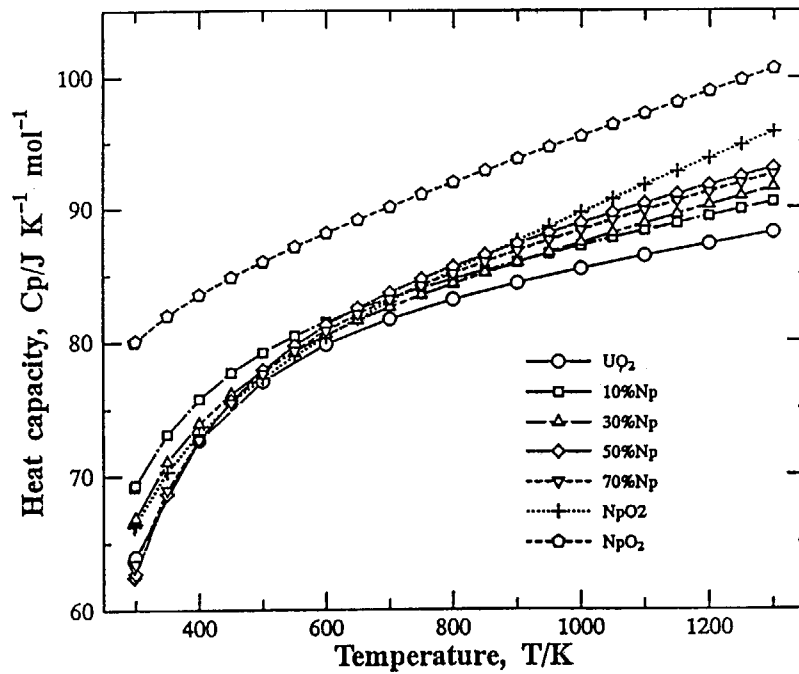


図8 $Np_yU_{1-y}O_2$ 固溶体の比熱容量と温度との関係



2.4 添加物入り酸化物燃料の化学的性質に関する研究

東北大・素材研 藤野威男, 佐藤修彰, 山田耕太, 岡崎学
原研・新型燃料燃焼研 福田幸朔, 鈴木康文, 芹澤弘幸, 白鳥徹雄

1. 研究目的

軽水炉燃料は次第に高燃焼度化が進んでいるが、さらに一層の高燃焼度化が要請されている。しかし、燃料を高燃焼すれば多量のFPが発生する。燃焼度が50 GWd/t以上になれば、金属FPの濃度は数モル%以上にも達する。

軽水炉の燃料には二酸化ウランあるいは二酸化ウランに数%のプルトニウムを加えて固溶体としたMOX燃料が用いられている。従って、燃料の高燃焼度化に際しては、これら酸化物とFPとの化学的相互作用が重要な問題となってくる。なかでも特に考慮すべき問題として、酸素ポテンシャルの上昇、FPガス放出、スエリングなどがあげられる。高燃焼度用燃料を得るための燃料改良を目的とした二酸化ウランへの金属酸化物の添加は、既にいろいろと研究されている。ガドリニウムを添加、固溶体としたバーナブルポイズン燃料は、炉物理的な性能の向上をねらったもので、燃料の過剰反応度が燃焼によって急速に減少することを防ぐことを目的としている。すなわち、中性子吸収断面積の大きな^{155,157}Gdを加えれば、この中性子毒が燃焼とともに速やかに減少して、過剰反応度の変化を小さなものに止める。固溶体Gd_yU_{1-y}O_{2+x}中のガドリニウムは数モル%から10モル%以上まで、いろいろな濃度で添加されている。

照射時における燃料ペレットからのクリプトン、キセノンのようなFPガスの放出率を低く保ち、またスエリングを小さく抑えるために、ペレット中の二酸化ウランの粒径を30 μm以上の大きなものとする方法が有効であると云われている。このような燃料ペレットを得るため、Ti, Nb, V, Cr, La, Mg, Ca-Tiなどの元素を少量加えた効果が調べられている。これらの元素は二酸化ウランに固溶することもあるが、場合によっては固溶せず、酸化物の微粒子として二酸化ウラン中に分散して存在することもある。また、粒界においてFPガスの移動を抑えるためSiO₂を加える方法も提案されている。いずれも添加濃度は低く、通常1モル%よりもさらに低濃度である。

先に述べたように、燃焼に伴って生じる金属FPの濃度は燃焼度が50 GWd/tとなれば数モル%に達する。少量金属の添加は燃料ペレット製造時の大粒径化を目的としたものであるから、高温で燃焼中の燃料の熱力学的性質を高燃焼度領域においても良好な状態に保とうという目的に対しては、金属を添加しても、その濃度が低ければFPに妨害されて大きな効果が期待できない。一定の効果を得るためには、添加濃度が1モル%では低すぎ、数%の金属を添加して固溶体とすることが必要と考えられる。

Mgを添加したUO₂の照射挙動については、ヨウ素等のFPガス放出量の低減化を目的としてMgOを添加したUO₂の照射試験を行った報告がある。ガス放出量、組織観察、ガ

スバブルの生成形態観察等の一連の照射後試験の結果、無添加 UO_2 と比較して、照射挙動に明らかな差異が認められた。すなわち、 MgO の添加により、FP ガス放出量は無添加の場合と比べて1/4程度に抑制された。また、マイクロスキヤニングによる ^{137}Cs 量の測定結果についても MgO 添加の優位性が示された。透過型電子顕微鏡によるバブルの観察から、これらのFP放出の減少は、粒内に微細に析出している MgO 粒子との相互作用によるものではないかと推測されている。しかし、報告の燃焼度は28.5 GWd/tと比較的低く、高燃焼度における効果は明らかでない。本研究では燃料の改質による高燃焼度の達成を最終の目標として、いろいろな濃度の金属酸化物を二酸化ウランに加え、加熱・焼結させて固溶体をつくり、化学的性質を調べた。続いて、その結果を検討・勘案し、特定金属酸化物を加えた二酸化ウランのペレット試料を調製して、最高100 GWd/tまで高燃焼度照射を行った。続いて、照射後試験をすすめている。

2. 研究内容

本研究の内容は以下のようなものである。

1) 未照射試料に関する基礎データの取得

- a. UO_2 型酸化物の格子歪
- b. 固溶体の相関係
- c. 固溶体の酸素ポテンシャル

2) 添加物入り二酸化ウランの照射研究

1) では UO_2 および UO_2 ベース固溶体をつくり、未照射試料に関する燃料の基礎データを得た。1) a. においては、まず高温 X線回折法により UO_2 の高温における格子振動に伴う等方性の温度因子 B を算出し、温度の関数としてこの値を検討した。続いて、 Mg 固溶体（マグネシウムを固溶した二酸化ウラン固溶体を以後、このように呼ぶ）の X線回折ピークのプロファイルの広がりを不均一歪と粒径の効果に分離・解析し、これらの値の組成依存性、ならびに温度および調製条件による変化を調べた。

1) b. では固溶体、特に Mg 固溶体について、その存在領域を酸素分圧との関係において調べた。格子定数の組成による変化を測定するとともに、トルエン置換法によって密度を求め、マグネシウムの結晶格子中における位置（置換型、格子間位置型）を明らかにした。占有サイトのエネルギーに関する理論計算を行い、実験結果と比較した。1) c. では Mg 固溶体、 Eu 固溶体、 Mg-Eu 固溶体ならびに Mg-Gd 固溶体について、主として熱天秤法によって酸素ポテンシャルを測定し、その O/M 依存性について検討した。また、異なる温度で酸素ポテンシャルを測定し、温度依存性から酸素の部分モルエントロピーを求め、さらにエンタルピーを算出した。これら熱力学量について格子統計より算出した理論値と比較・検討した。

2) においては1) のデータを勘案して、添加物入り二酸化ウラン試料を合成し、JRR-3M 中で最高100 GWd/tまでの高燃焼度照射を行った。試料は無添加 UO_2 、 Mg 添加 UO_2

(Mg 濃度 2.5, 10, 15 at%), Mg-Nb 添加 UO_2 (Mg 濃度 5 at%, Nb 濃度 5 at%) および Ti 添加 UO_2 (Ti 濃度 3.5 at%) のペレット 153 個である。これらの試料については冷却が終わり、現在、照射後試験を行い、データを取得中である。

3. 結果と考察

UO_2 型酸化物の格子歪

(A) UO_2 の熱振動

UO_2 試料を高温 X 線回折装置のゴニオメーターにセットし、He/4% H_2 ガスを流しながら、1003 K から 1573 K まで 7 温度点で測定を行い、X 線回折パターンを得た。X 線の Bragg ピークの強度 I は

$$I = KL_p P \left| \sum f_a \right|^2 e^{-2B(\sin \theta / \lambda)^2}$$

のように表される。ここで K は装置定数、 L_p は Lorentz 偏光因子、 P は多重度因子、 f_a は原子散乱因子である。また、 λ は X 線の波長、 B は原子平均 B 値である。従って、いろいろな反射 (回折角 2θ) に対して $\ln\{I/(KL_p P |\sum f_a|^2)\}$ vs. $-2(\sin \theta / \lambda)^2$ プロットを行えば、その勾配から B 値が求められる。

得られた温度因子 B の温度による変化を文献値とともに図 1 に示す。本研究の値は○印で示す。本研究では X 線を使っているため、原子散乱因子の大きなウランの B 値のみが得られる。この値は (hkl) 面に垂直な変位の二乗平均の成分 $\langle u^2 \rangle$ を用いて $B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$ のように表される。 B_U は B_O より大きく、いずれも温度とともに増加するが、本研究の結果によれば、 B_U が 1400 K から 1600 K にかけて温度の増加とともに逆に減少している。図 2 にはこの部分を拡大して示す。 B 値の誤差はかなりあるが、それを越えて明らかな減少がみられる。これは温度が上昇すると熱振動が小さくなることを示しており、異常な挙動である。この現象の原因解明は今後の課題であるが、原因としては、ウランの電子状態の変化、格子欠陥構造 (クラスター) のこの温度領域における分解とそれに伴う格子の整合化など、いろいろな可能性が想定される。

(B) Mg 固溶体の不均一歪と粒径

先に UO_2 について温度による格子振動の変化を調べたときには、回折ピークの積分強度の 2θ 依存性を解析して B 値を求めた。ここでは Mg 固溶体の常温における X 線回折ピークのプロファイルを解析し、不均一歪と粒径を求めた。解析方法としては A.J.C. Wilson により提唱されている分散法を用いた。この方法によれば、格子の不均一歪と粒径による分散 $W_{2\theta}^D$ 、 $W_{2\theta}^S$ は

$$W_{2\theta}^D = 4 \tan^2 2\theta \langle e^2 \rangle, \quad W_{2\theta}^S = \frac{K \lambda \Delta(2\theta)}{2\pi^2 p \cos \theta}$$

のように表される。こゝで K は Scherrer 定数、 e は不均一歪、 p は平均粒径であり、また $\Delta(2\theta)$ は Bragg ピークの積分幅である。

不均一歪の Mg 濃度による変化を図 3 に示す。ここで四角印は 1300°C で加熱・調製した試料、三角印は 1400°C の試料を示す。中実線は He 雰囲気での加熱、中アキは He-4% H_2 雰囲気の加熱であり、それぞれ高酸素分圧、低酸素分圧試料に対応する。図 3 から明らかのように、不均一歪は高酸素分圧下で製した Mg 固溶体では小さく、低酸素分圧下で製したものは大きい。また、それぞれ Mg 濃度が増加すると大きくなる。

図 4 に不均一歪の O/M 比による変化を示す。O/M 比が 2 から減少するにつれて、不均一歪はほぼ直線的に増大する。このプロットでは酸素分圧の違いは O/M 比を介して連続線上にある。加熱温度の影響は特に見られない。

Mg 濃度の関数としての Mg 固溶体の粒径の変化を図 5 に示す。不均一歪と異なり、粒径は温度依存性が大きい。すなわち、加熱温度が 1300°C から 1400°C に高まると、粒径も大幅に増加する。また、Mg 濃度とともに増加するが、その変化は直線的でなく、一定濃度以上で急速に増加する。変化点の濃度は 1300°C では $y=0.2$ 、1400°C では $y=0.1$ というように、温度により異なる。高温で加熱すれば、低濃度の Mg 添加で大粒径の Mg 固溶体を得られることが分る。加熱時の雰囲気は粒径には大きな影響を与えない。

固溶体の相関係

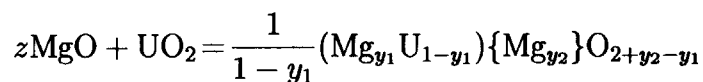
定比の二酸化ウランは二酸化トリウム、定比二酸化セリウムあるいは定比の二酸化プルトニウムと全率固溶する。全率固溶の条件は定比組成を与える酸素分圧として決まる。これらの添加金属の酸化状態は基本的には 4 価であるが、3 価のみをとる希土類元素は、どのような条件でも全率には固溶しない。 $M_y^{3+}U_{1-y}O_2$ において、すべてのウランが 5 価になる M 元素の濃度は $y=0.5$ である。この濃度、すなわち 50 モル%まで固溶する。しかし、希土類元素の固溶度と酸素分圧との関係は詳しくは研究されていない。マグネシウムのような 2 価金属では、固溶限は $y=1/3$ すなわち 33.3 モル%となり、実際、比較的高い酸素分圧下で加熱することにより、この組成の固溶体の存在が確認されている。しかし、燃焼中の酸化物ペレットのような、低酸素分圧下におけるマグネシウムの固溶については諸説があり、明確な結論が得られていない。そこで、本研究では Mg 固溶体について酸素分圧を変えて固溶度を調べた。こゝで、固溶体の調製方法として、MgO と UO_2 とを真空中で加熱すれば $Mg_yU_{1-y}O_{2-y}$ の組成となり、結晶中の酸素の空格子濃度が高すぎて固溶しない可能性があるため、まず 10^{-6} atm O_2 以上の比較的高い酸素分圧条件で固溶体をつくり、これを低酸素分圧下で加熱して固溶体の酸素量を減らしていったときの MgO の析出を X 線回折法によって調べた。

1200°C における Mg 固溶体の単相領域を図 6 に示す。酸素分圧は CO_2/H_2 混合ガス気流の混合比を変えて調節した。また、MgO 相の析出は、この結晶の X 線回折最強線

($2\theta=42.83^\circ$)のステップスキャンニングによって求めた。図6をみると、 $y=0.1$ の場合には、酸素分圧が 10^{-6}atmO_2 以上においてはMg固溶体が単相で存在しているが、 10^{-8}atmO_2 ではMgOが少量析出し、 10^{-10}atmO_2 のように、さらに酸素分圧が下がると析出量も増加する。しかし、さらに酸素分圧が下がって 10^{-15}atmO_2 以下になると、MgOは析出しなくなり、固溶体は再び単相となる。 $y=0.15$ の場合も $y=0.1$ のときと似た相関係を示すが、 10^{-15}atmO_2 において少量のMgOの析出が見られる。このことから 10^{-15}atmO_2 以下の低酸素分圧領域におけるマグネシウムの固溶度は、 $y=0.1$ 以上で $y=0.15$ よりも低いことが分った。

トルエン置換法で測定した密度を図7に示す。図で実線は 10^{-15}atmO_2 における理論密度、点線は 10^{-19}atmO_2 における理論密度である。2つが少し異なるのは、格子定数の違いによる。また、一点鎖線はMgOと UO_2 とが混合物として存在した場合の理論密度を示す。実線と点線でMg濃度の増加とともに密度が増加しているのは格子間位置にマグネシウムが入った場合、減少しているのはウランに置換してマグネシウムが入った場合である。実測点は 10^{-15}atmO_2 試料を四角印、 10^{-19}atmO_2 試料を三角印で示した。図を見ると $y=0.05$ のデータは誤差が大きく判然としないが、 $y=0.1$ の密度は誤差を超えて置換型と格子間位置型の間であり、また生成物がMgOと UO_2 との混合物でもないことは、 $y=0$ における測定点にも見られるように、閉じたporeの存在のために実測点が僅かながら理論値よりも低い値をとることを考えれば、 $y=0.1$ の密度は本当はさらに少し高い値となることから明白である。尤もこのことはX線回折からも分っている。すなわち、密度測定の結果、低酸素分圧下で調製されたMg固溶体は、置換および格子間位置に共にマグネシウムが入ることが分ったが、このような固溶形態は高酸素分圧における置換型と異なる。図8に全体のマグネシウムの内、格子間位置に入るマグネシウムの割合をMg濃度の関数として示す。これで見ると四角印で示した 10^{-15}atmO_2 では、格子間位置にあるマグネシウムの割合は $y=0.05$ における0.2から $y=0.1$ における0.4というように低いのに対して、三角印の 10^{-19}atmO_2 では、 $y=0.05, 0.1$ のいずれも0.6と高い値をとる。酸素分圧が下がるにつれて格子間マグネシウムの割合が増加するのは予想された挙動である。

つぎに格子間位置にマグネシウム原子が入る理論的根拠を考察する。いま、マグネシウムが置換位置および格子間位置に入る反応を



のように書けば

$$z = \frac{y_1 + y_2}{1 - y_1}$$

である。 $X = -x = y_1 - y_2$ と置けば、配置の数を酸素量で微分して酸素ポテンシャルは

$$\Delta\bar{G}_{O_2} = \Delta\bar{H}_{O_2} - 2RT \frac{(1+z)}{(2-x)^2} \ln \frac{(X+z)(2+X)(2+X+Xz)^2}{4X^2(2+z)^2(-X+z-Xz)} - QT$$

のように表すことができる。ここで、 $\Delta\bar{H}_{O_2}$ および配置以外のエントロピー項の $\Delta\bar{G}_{O_2}$ への寄与 QT の組成による変化を無視して、 $\Delta\bar{G}_{O_2}$ を格子間位置のマグネシウムの全マグネシウムに対する割合 m の関数として計算してみると、 m が 0 と 0.5 の 2 つの場合において、 $\Delta\bar{G}_{O_2}$ が急激に減少することが分る。この様子を図 9 に示す。図の点線、一点鎖線、実線はそれぞれ Mg 濃度 $z=0.05, 0.1, 0.15$ の値である。

いままでは MgO と UO_2 との固溶体を考えたが、MgO と僅かにハイポ組成の UO_{2-a} とが固溶体を形成した場合には、酸素ポテンシャルは

$$\Delta\bar{G}_{O_2} = \Delta\bar{H}_{O_2} - 2RT \frac{(2-a+z)}{(2-X)^2} \ln \frac{(-a+X+z)(2+X)^4(2-2a+X+Xz)^2}{4X^2(2-a+z)^2(a-X+z-Xz)} - QT$$

のように表される。この式で $\Delta\bar{G}_{O_2} \rightarrow -\infty$ となるのは

$$m = \frac{y_2}{y_1 + y_2} = \frac{1}{2} + \frac{a}{2z}$$

の場合である。これより $z=0.05$ の場合に $a=0.01$ 、すなわち $UO_{1.99}$ のとき $m=0.6$ になることが分る。また、 $z=0.1$ の場合には $a=0.02$ 、すなわち $UO_{1.98}$ のとき $m=0.6$ となる。低酸素分圧下で二酸化ウランが僅かにハイポ組成をとるとすれば、格子間マグネシウムの実測値がよく説明される。

固溶体の酸素ポテンシャル

ユーロピウム濃度 $y=0.1$ の Eu 固溶体の酸素ポテンシャルを O/M 比の関数として図 10 に示す。図中で実線は 1000°C 、一点鎖線は 1200°C の酸素ポテンシャルである。いずれも f 字状に変化し、O/M 比が 2 より僅かに小さな値において、垂直な酸素ポテンシャル変化を示す。この変化に対応する O/M 比は詳しく調べてみると 1200°C 試料の方が僅かながら 1000°C 試料よりも大きい。このように O/M が温度とともに増大する現象は Eu 濃度が 0.05 の試料では現れず、 1000°C 、 1200°C とともに同じ O/M 比 (1.995) で酸素ポテンシャルの垂直変化が生じる。

O/M 比の温度に伴う増大現象が存在すると、酸素の部分モルエントロピー $\Delta\bar{S}_{O_2}$ は $\Delta\bar{G}_{O_2}$ の温度微分から算出されるために極大値が出現する。図 11 に Eu 固溶体の $\Delta\bar{S}_{O_2}$ の O/M 比依存性を示す。こゝで、 $\Delta\bar{S}_{O_2}$ は温度無依存と仮定して算出している。 $y=0.05$ で

は増大現象がないために、はっきりとしたピークは見られないが、 $y=0.1$ では鋭いピークが生じている。 $\Delta\bar{S}_{O_2}$ のピークのために、 $\Delta\bar{H}_{O_2}$ にもピークが現れる。

図12にはマグネシウムとユウロピウムを共に加えた Mg-Eu 固溶体の酸素ポテンシャルを O/M 比の関数としてプロットした。Eu 濃度は 0.05 に固定し、Mg 濃度を 0, 0.05, 0.1 と変化させた。ダイヤモンド印が Mg 濃度 $y=0$ 、丸印が 0.05、四角印が 0.1 の値である。そして実線および中アキの印が 1000°C、一点鎖線および中実の印が 1200°C の酸素ポテンシャルを示す。

この図の大きな特徴の 1 つはマグネシウムとユウロピウムの相乗効果である。いずれか 1 つの元素を UO_2 に固溶させた場合にも酸素ポテンシャルの急変を与える O/M 比は 2 より小さくなるが、その程度は僅かである。しかし、2 元素を同時に添加・固溶させれば、この比は大幅に低下する。すなわち、図12にみられるように O/M 比の大きな左方へのシフトが生じる。第 2 の特徴としては、Eu 固溶体でもみられた $\Delta\bar{G}_{O_2}$ の急変を与える O/M 比が温度とともに大きくなる現象が、同時添加によって顕著となることが挙げられる。また、1000°C に比べて 1200°C では $\Delta\bar{G}_{O_2}$ 急変以下の O/M 比領域において $\Delta\bar{G}_{O_2}$ の勾配が緩やかになっている。

マグネシウムとユウロピウムの同時添加固溶体では上に述べた第 2 の特徴のために、酸素の部分モルエントロピー $\Delta\bar{S}_{O_2}$ のピークも幅広い大きなものとなる。図13には $\Delta\bar{S}_{O_2}$ を Eu 固溶体の値と比較して示す。エントロピーは 1000°C, 1200°C の $\Delta\bar{G}_{O_2}$ より求めた。図の実線は Mg 濃度 0.05, Eu 濃度 0.05 の固溶体、一点鎖線は Mg 濃度 0.1, Eu 濃度 0.05 の固溶体である。Mg 濃度が高くなると、急変位置 O/M 比の温度による変化が大きいため、 $\Delta\bar{S}_{O_2}$ のピークは幅の広い、大きな面積のものとなっている。

図14に $\Delta\bar{G}_{O_2}$ の急変を与える O/M 比の温度依存性について、いろいろな固溶体を比較する。この O/M 比が 2 より小さくなるのは添加金属が 2 価あるいは 2 価となり得るものが含まれている場合である。図をみると、Eu 濃度 0.05 では急変位置は 2 に近く、位置の温度による変化も認められないが、Eu 濃度が 0.1 になると急変位置が 1.985-1.99 に下がり、温度上昇は O/M 比を幾分高めている。これに対して、Eu 濃度を 0.05 として、これにさらにマグネシウムを $y=0.05$ 加えた固溶体では、O/M 比が 1.915(1000°C), 1.92(1100°C) と非常に大幅に下がる。Mg 濃度を 0.1 と高めれば、この特徴は益々顕著になる。

つぎに、マグネシウムとガドリニウムを共に UO_2 に加えて固溶体とした試料について、酸素ポテンシャルの O/M 比による変化を図15に示す。固溶体の Mg 濃度は 0.1, Gd 濃度は 0.142 である。丸印は 1000°C, 四角印は 1100°C の酸素ポテンシャルを示す。また、▽印は UO_{2+x} の酸素ポテンシャルであり、△印とダイヤモンド印は Mg-Eu 固溶体 (Mg 濃度 0.1, Eu 濃度 0.05) の酸素ポテンシャルである。△印は 1000°C, ダイヤモンド印は 1200°C の値を示す。図をみると Mg-Gd 固溶体は Gd 濃度が高いために、 $\Delta\bar{G}_{O_2}$ の急変を与える O/M 比の左方へのシフトが Mg-Eu 固溶体よりも、さらに大きくなっている。Mg-Gd 固溶体の O/M 比の温度に伴う変化も、Mg-Eu 固溶体よりも大幅に増大している。

Mg-Gd 固溶体の酸素ポテンシャルの急変位置より低い O/M 比領域で実線と丸印、四角印の測定点とが離れているが、実線はその後の測定データを加味して引いた。この測定値については 1999 年春の原子力学会において発表の予定である。

図 16 にはこれら固溶体の酸素ポテンシャルの特徴を概念的に示した。一般に、酸化物燃料の O/M 比は燃焼とともに増加する。二酸化ウランを燃料とした場合には、定比組成の UO_2 を出発物質として使用するため、O/M 比の増加は図に示すように大幅な酸素ポテンシャルの増加をもたらす。これに対して、固溶体を燃料とすれば、その酸素ポテンシャル曲線は O/M 比の小さなところで緩やかに変化しているから、同じ O/M 比の増加に対して酸素ポテンシャルの増加はずっと僅かに止まる。これは燃料として望ましい特徴と考えられる。また、図でみられるように固溶体では存在領域が多く $\text{O/M} < 2$ の範囲にあるので、広い組成範囲で結晶中に酸素空格子が存在する。照射に際して生じた FP がこの位置にトラップされれば、FP ガス放出を低減化できる可能性がある。

添加物入り二酸化ウランの照射研究

高燃焼度照射試験を行うための試料として、無添加 UO_2 のほか、Mg 添加 UO_2 、Mg-Nb 添加 UO_2 ならびに Ti 添加 UO_2 を調製した。調製条件を表 1 に示す。表において 1. の無添加 UO_2 の密度（焼結後のペレット体積と重量の測定による）は $10.2\text{-}10.5 \text{ g cm}^{-3}$ (93-96%TD) が得られる。2. の Mg 添加 UO_2 は Mg 濃度として 0, 2.5, 5, 10, 15 at% の試料を調製した。密度は 15%Mg 試料で $9.9\text{-}10.0 \text{ g cm}^{-3}$ となった。3. の Mg-Nb 添加 UO_2 は Mg 添加量 5 at%, Nb 添加量 5 at% の試料をつくった。この試料の密度としては $8.2\text{-}9.2 \text{ g cm}^{-3}$ のものが得られた。4. における Ti 添加量は 3.5 at% で、得られたペレットの密度は $10.0\text{-}10.3 \text{ g cm}^{-3}$ である。いずれも ^{235}U 濃縮度として 6, 10, 20 wt% の 3 種類の試料をつくった。これらの試料は 13 種で、ペレット数は合計 153 個となる。ペレットの直径は 3 mm, 厚さは約 1 mm である。

照射前の試料の金相組織を図 17 に示す。左上は無添加 UO_2 (10%EU), 右上は 15%Mg 添加 UO_2 (10%EU), 左下は 5%Mg-5%Nb 添加 UO_2 (20%EU), 右下は 3.5%Ti 添加 UO_2 (20%EU) の金相写真である。無添加 UO_2 と比べて 15%Mg 添加 UO_2 は粒径が大きくなっている。5%Mg-5%Nb 試料では粒径が $30\text{-}50 \mu\text{m}$ に増大したのみでなく、粒界がはっきりしてくる。Ti 添加 UO_2 では僅か 3.5% のチタンを添加したのみで粒径は著しく大きくなり、 $200 \mu\text{m}$ にも達している。

5%Mg 添加 UO_2 (20%EU) の未照射ペレットについて、SEM および EPMA 観察を行った結果を図 18 に示した。上は EPMA による SEI 像 (左図) とその Mg(K α) 像 (右図) で、少数の MgO の析出が見られる。下図は 7500 倍に拡大して見た析出 MgO の SEM 写真である。これらの試料は 1710°C の高温で 5 時間加熱して製したものであるが、雰囲気酸素分圧が加熱の始めから低かったためか、マグネシウムがすべて固溶体とはなっていないことが分る。

表2には照射条件の一覧を記した。JRR-3MのBR-4照射孔を用いてキャプセル照射(BRF-13H)を行った。熱中性子照射量は11照射サイクルの6164時間で、最高 $1.75 \times 10^{21} \text{ n cm}^{-2}$ に達した。燃焼度は20%EUの場合、最高100GWd/tとなる。照射温度は上段(燃料ピン記号A, B, C)で550-700°C, 中段(同D, E, F)で550-700°C, 下段(同G, H, I)で850-1000°Cである。

表3は照射後のペレットについて外観検査を行った結果である。推定燃焼度を6, 10, 20%EU試料のそれぞれに対して表の最上部に示す。まず、6%EUすなわち45-50GWd/tでは無添加, 2.5%Mg添加, 10%Mg添加, 15%Mg添加, 5%Mg-5%Nb添加 UO_2 試料のいずれも健全で、破損はみられない。この結果は温度(550-1000°C)によらない。また、10%EUすなわち燃焼度55-60GWd/tでも同じである。しかし、20%EUすなわち85-100GWd/tでは今度は無添加, 2.5%Mg添加, 5%Mg添加, 15%Mg添加, 5%Mg-5%Nb添加, 3.5%Ti添加 UO_2 のすべてのペレットが破損し、あるいは大きく割れている。

すなわち、73-101GWd/tの高燃焼度照射を行った場合には、本条件においていずれの試料も健全性が保たれなかったが、これについてはペレットを実際の燃料の大きさ、充填率に揃えたのち、ジルコニア被覆管に入れ、ギャップも実燃料と同じにすれば破損は少なくなるのではないかという考えがある。従って、今後再度詳しい照射実験を行うような機会があれば、そのような実験条件も検討の価値がある。また、燃料の照射後試験としては、外観検査に加えて金相写真、SEMおよびEPMAによる組織観察が重要な情報を与える。これらのデータから、いろいろな燃焼条件における燃料の健全性についての予測も可能となる。これは後で述べるように、以後の照射後試験のプログラムとして実施の予定である。

マグネシウムは照射試料において十分な固溶体として溶けこんでおらず、微細なMgOが UO_2 中に分散・析出しているが、このような条件下でかえってFPガス放出が制御されるという報告もあるので、本照射実験はそのような効果を調べる目的にも適していると考えられる。

図19に燃料ペレットの外観写真を示した。上の2つは未照射試料である。左が5%Mg, 右が15%Mgが入った試料である。下は照射後のペレットの外観で、左下が54GWd/t, 右下が58GWd/t照射したものであるが、外観に変化は見られない。表4に照射後試験の一覧を示す。外観観察に引き続き、重量寸法測定によるスエリングと密度測定スエリング試験を行い、固溶体の添加量の関数としての密度データを得た。これらの結果については、1999年春の原子力学会において発表を予定している。

表1 照射用金属添加試料の調製

1. Reference UO_2
1710 °C, 5 h
in He-4% H_2
2. (U,Mg) O_2
 $UO_2+MgUO_4+MgU_3O_{10}$
1710 °C, 5 h
in He-4% H_2
3. (U,Mg,Nb) O_2
 $UO_2+MgUO_4+Nb_2O_5$
1500 °C, 0.5 h
in He-4% H_2
4. (U,Ti) O_2
 UO_2+Ti powder
1550 °C, >10 h
in He-4% H_2

表4 照射後試験一覧 (試験済みおよび予定)

- 外観観察
- 重量・寸法測定
- スエリング
- 密度測定
- スエリング
- γ 線測定
- 組織観察
- SEM, EPMA
- 熱拡散率測定

表2 照射条件の一覧

照射条件

照射施設： JRR-3M, BR-4 照射孔
 照射装置： キャプセル照射 (BRF-13H)
 熱中性子照射量：
 (最高) 1.75×10^{21} n/cm² (th)
 11照射サイクル = 6164 h
 燃焼度： (最高) 43 GWd/t (6% EU)
 101 GWd/t (20% EU)
 照射温度： (試料中心最高) 1000 °C

表3 照射後ペレットの外観検査

| キャプセル | | 燃料ピン | | | | | | | | | 試料数 | |
|----------------------|---------------------|-------------|---|---|-----|---|---|------------|---|---|-----|----|
| | | 上 段 | | | 中 段 | | | 下 段 | | | | |
| | | A | B | C | D | E | F | G | H | I | | |
| 最高燃焼度 (GWd/t) | 6%EU | 41 | | | 43 | | | 24 | | | | |
| | 10%EU | 70 | | | 58 | | | 38 | | | | |
| | 20%EU | 101 | | | 96 | | | 73 | | | | |
| 照射温度 (°C) | | 700 - 550 | | | | | | 1000 - 850 | | | | |
| UO ₂ 照射試料 | | | | | | | | | | | | |
| U-235濃縮度 | 添加物 (mol%) | A | B | C | D | E | F | G | H | I | | |
| 6 wt% | 無添加 UO ₂ | ◎ | | | ◎ | | | ◎ | | | 6 | |
| | | ◎ | | | ◎ | | | ◎ | | | | |
| | 2.5% Mg | | ◎ | | | | ◎ | | | ◎ | 6 | |
| | | | ◎ | | | | ◎ | | | ◎ | | |
| | 10% Mg | | | | ◎ | | | ◎ | | | ◎ | 6 |
| | | | | | ◎ | | | ◎ | | | ◎ | |
| 15% Mg | | | ◎ | | | ◎ | | | ◎ | | 6 | |
| | | | ◎ | | | ◎ | | | ◎ | | | |
| | 5%Mg - 5%Nb | ◎ | | ◎ | ◎ | | ◎ | | | * | 5 | |
| 10 wt% | 無添加 UO ₂ | ◎ | | | ◎ | | | ◎ | | | 6 | |
| | | ◎ | | | ◎ | | | ◎ | | | | |
| | 2.5% Mg | | ◎ | | | | ◎ | | | △ | 6 | |
| | | | | △ | | | ◎ | | | ◎ | | |
| | 5% Mg | | | | △ | | | ◎ | | | ◎ | 6 |
| | | | | | △ | | | ◎ | | | ◎ | |
| 15% Mg | | ◎ | ◎ | | ◎ | ◎ | | ◎ | | | 6 | |
| | | | | | | | | ◎ | | | | |
| | 5%Mg - 5%Nb | ◎ | ◎ | | ◎ | | △ | * | | | 5 | |
| 20 wt% | 無添加 UO ₂ | * | △ | △ | △ | △ | △ | * | * | * | 38 | |
| | | * | △ | △ | △ | △ | △ | * | * | * | | |
| | | △ | * | * | △ | △ | △ | * | * | * | | |
| | | * | | △ | △ | △ | △ | * | * | * | | |
| | | | | △ | | | △ | | * | | | |
| | 2.5% Mg | * | | | △ | | | * | | | 6 | |
| | | * | | | * | | | * | | | | |
| | 5% Mg | | △ | | | | * | | * | | 6 | |
| | | | △ | | | | * | | * | | | |
| | 15% Mg | | △ | △ | | | | * | | * | 6 | |
| | | | | | | | △ | | | * | | |
| | | 5%Mg - 5%Nb | △ | | △ | △ | △ | | △ | | 5 | |
| | 3.5% Ti | | * | * | * | * | * | * | * | * | * | 34 |
| | | | * | * | * | * | * | △ | * | * | * | |
| * | | | △ | * | * | * | * | * | * | * | | |
| | | | | * | | | * | | * | * | | |
| | | | | * | | | | | | * | | |

外観破損状態: ◎ 破損なし, △ 大塊割れ, * 粉碎状態

(試料総数 153個)

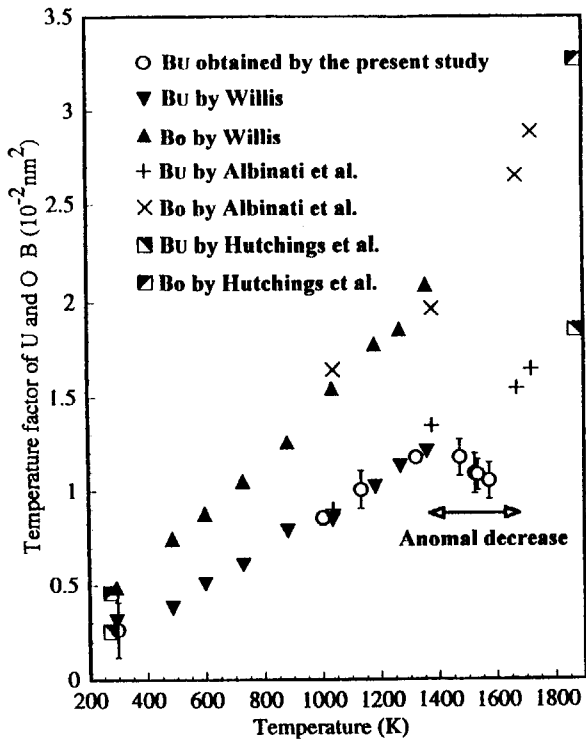


図1 UO₂ の温度因子 B

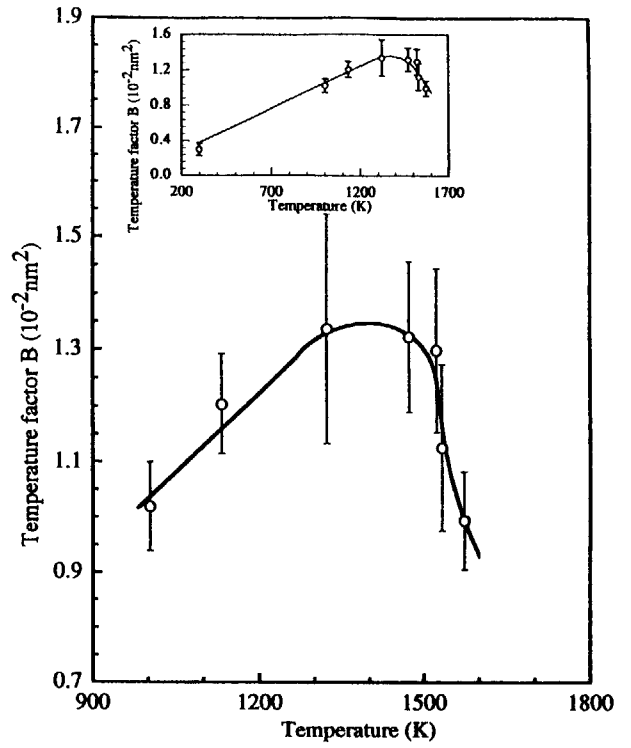


図2 UO₂ の B 値の温度変化

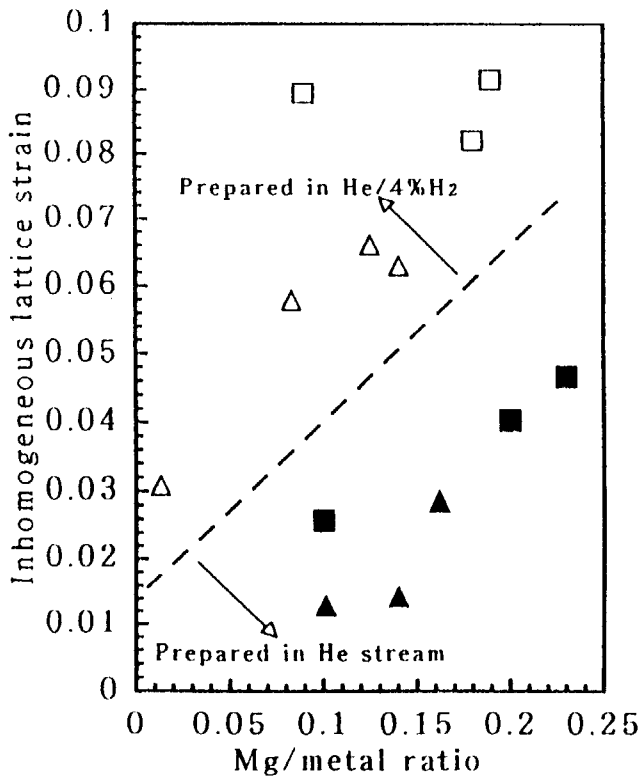


図3 Mg_yU_{1-y}O_{2+x} 不均一歪の Mg 濃度依存性

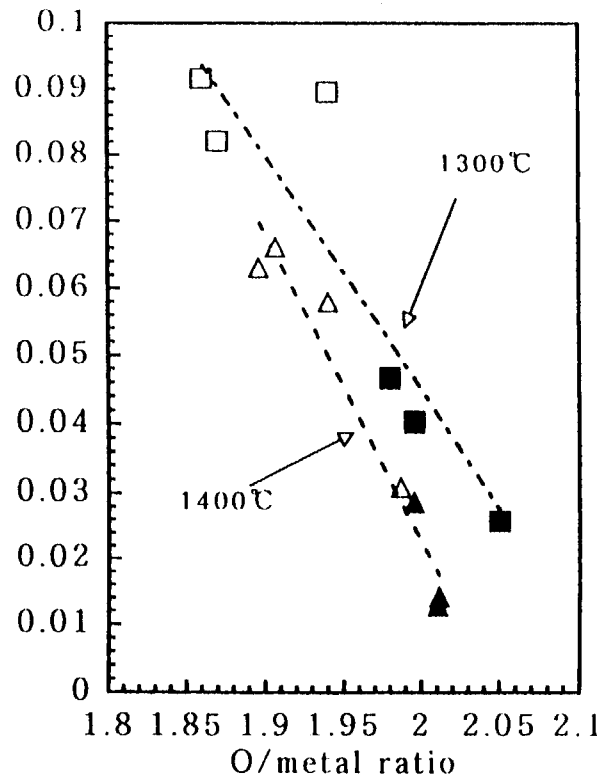


図4 Mg_yU_{1-y}O_{2+x} 不均一歪の O/M 比依存性

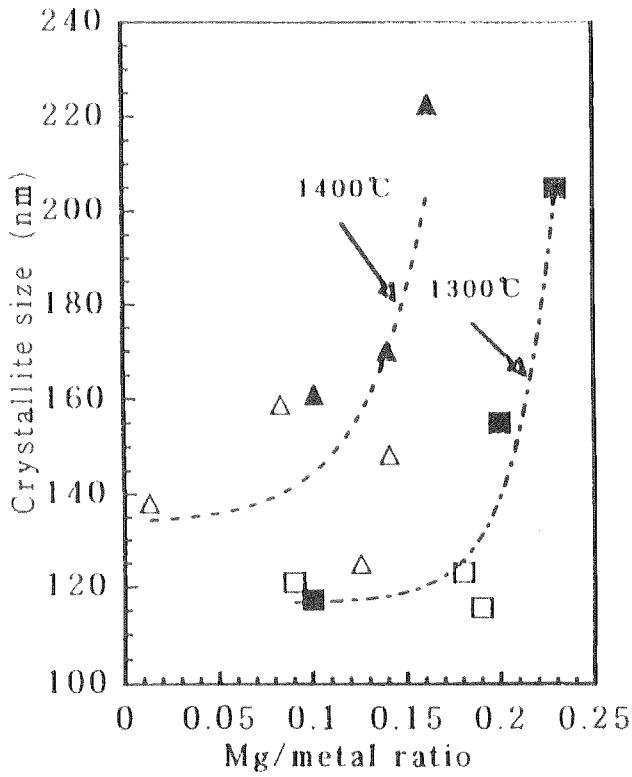


図5 $Mg_yU_{1-y}O_{2+x}$ の粒径

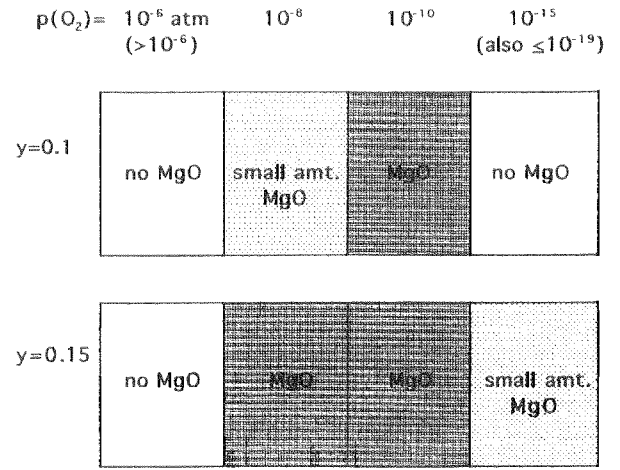


図6 Mg 固溶体の単相領域

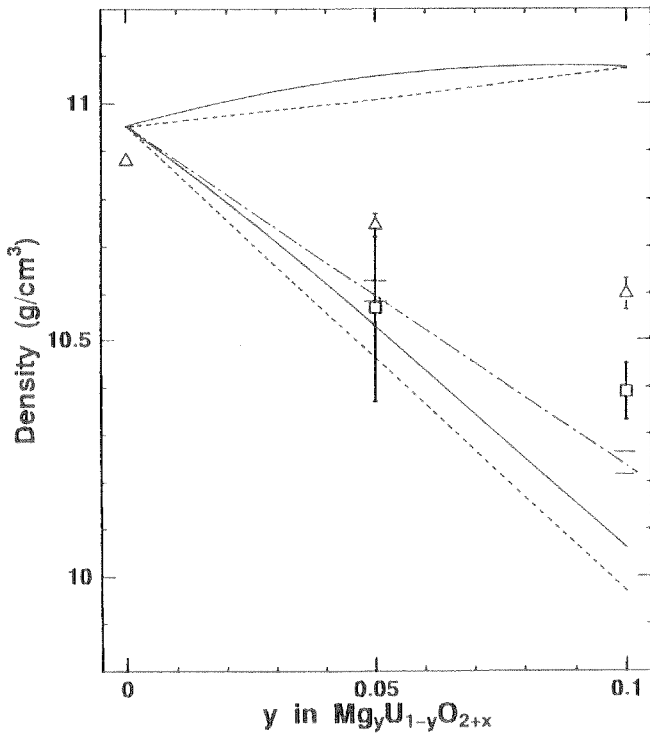


図7 Mg 固溶体の密度

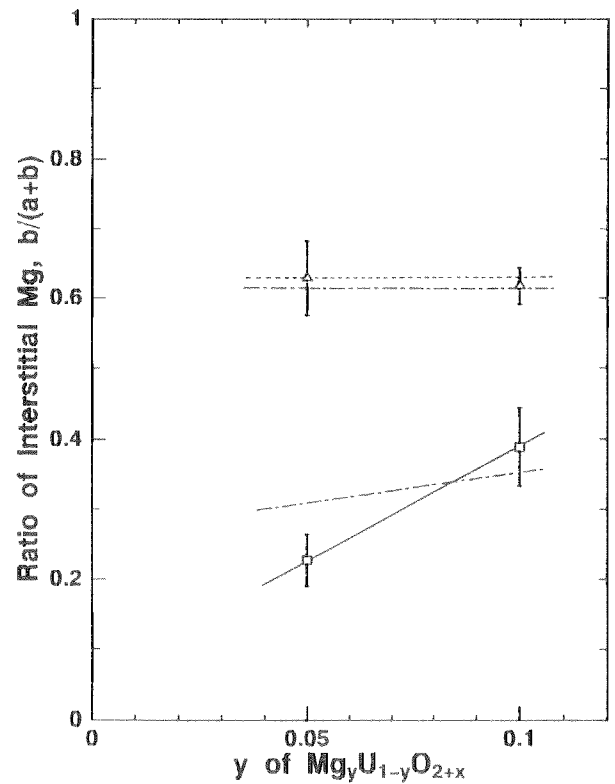


図8 格子間位置マグネシウムの割合

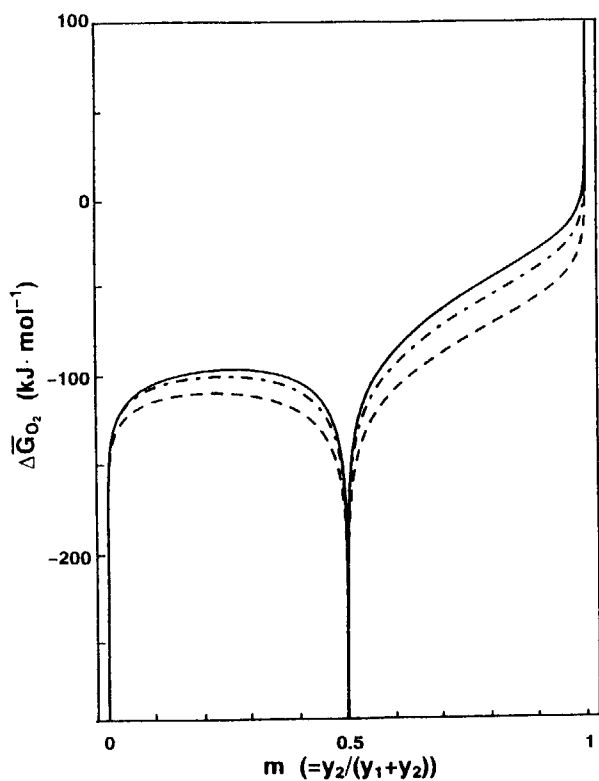


図9 格子間位置マグネシウムの割合による $\Delta\bar{G}_{O_2}$ の変化 (理論曲線)

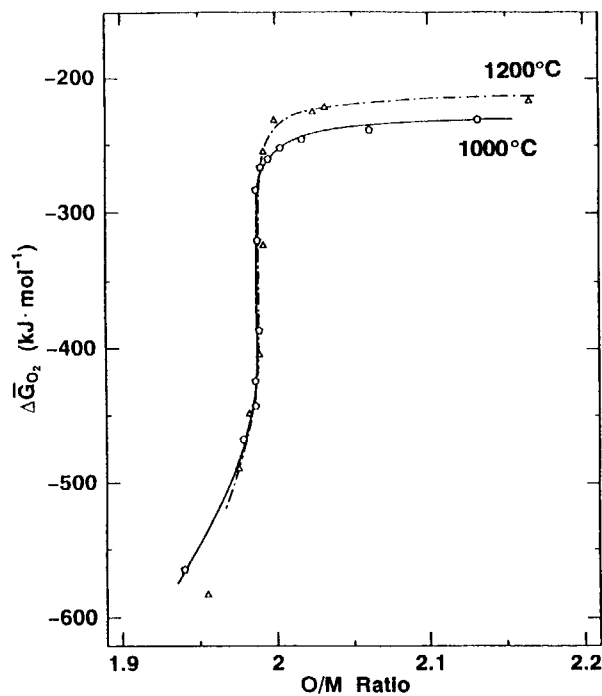


図10 Eu 固溶体の $\Delta\bar{G}_{O_2}$

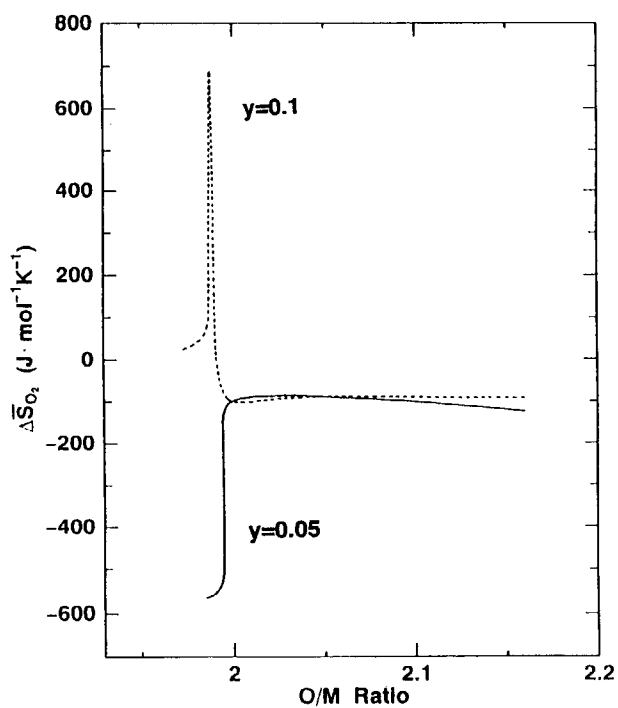


図11 Eu 固溶体の $\Delta\bar{S}_{O_2}$ ピーク

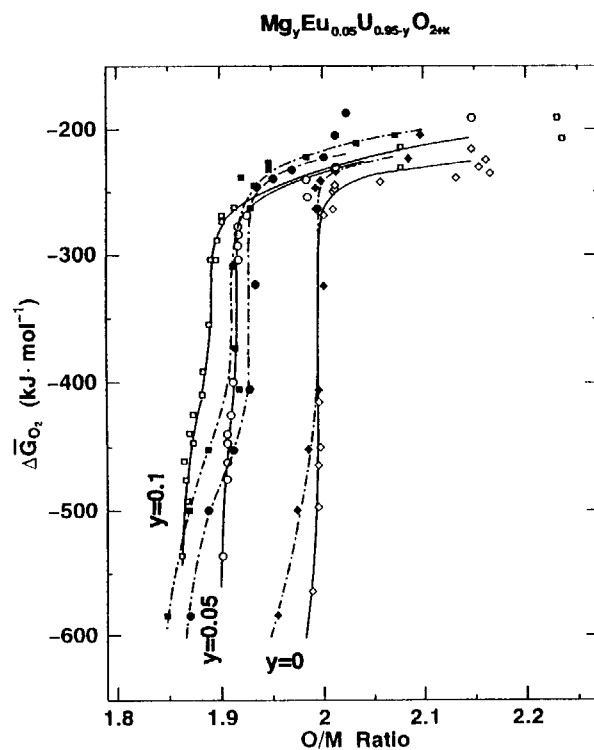


図12 $Mg_yEu_{0.05}U_{0.95-y}O_{2+x}$ の $\Delta\bar{G}_{O_2}$

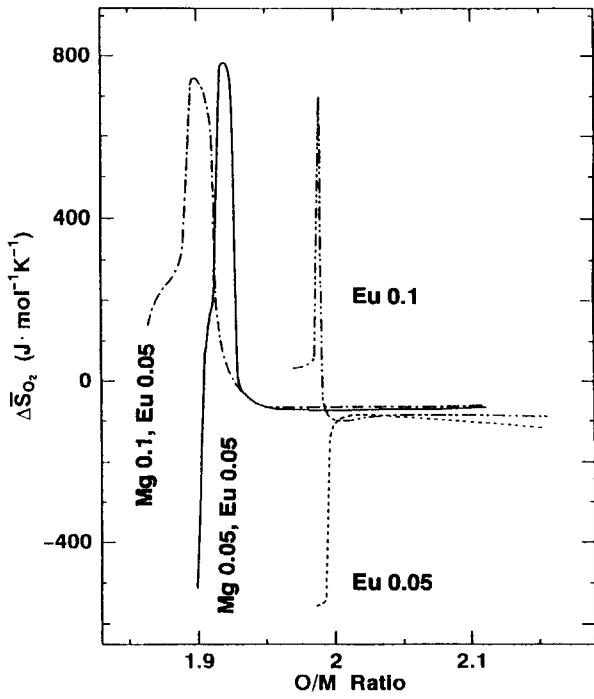


図 13 Mg-Eu 固溶体の $\Delta\bar{S}_{O_2}$ の比較

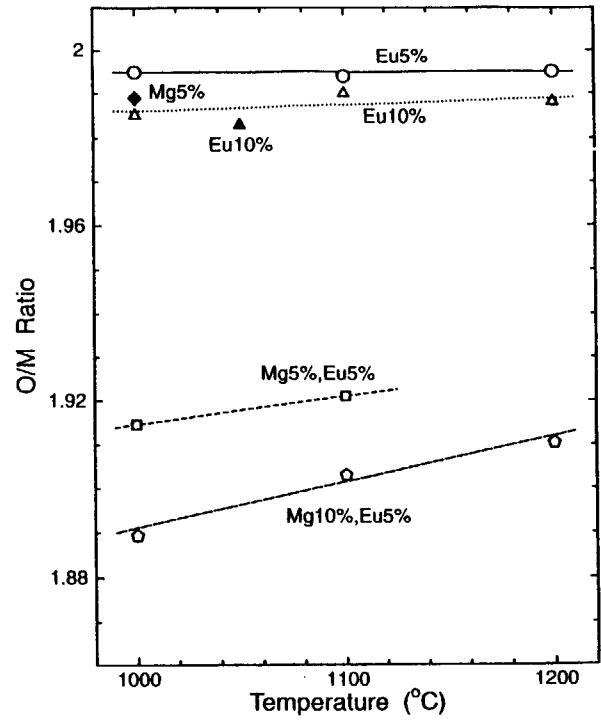


図 14 $\Delta\bar{G}_{O_2}$ 急変を与える O/M 比の温度変化

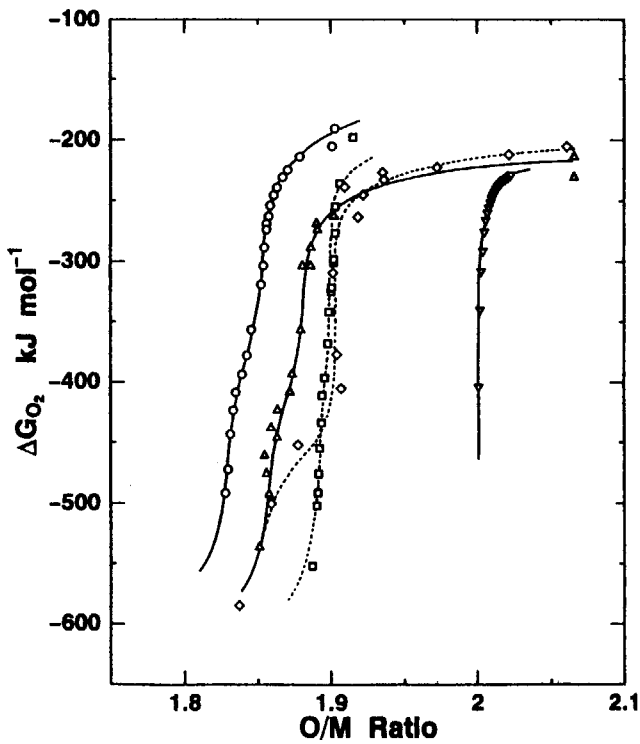


図 15 Mg-Gd 固溶体の $\Delta\bar{G}_{O_2}$ (他固溶体との比較)

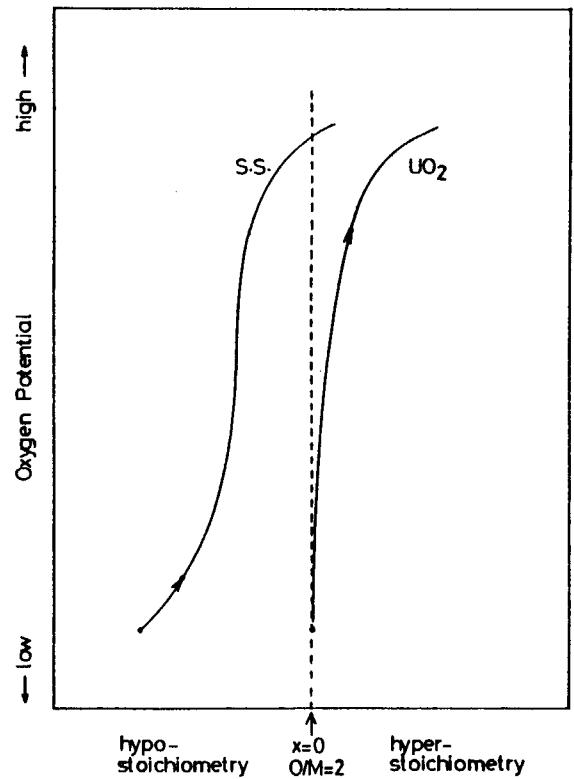


図 16 UO_2 と固溶体との $\Delta\bar{G}_{O_2}$ の違い (概略図)

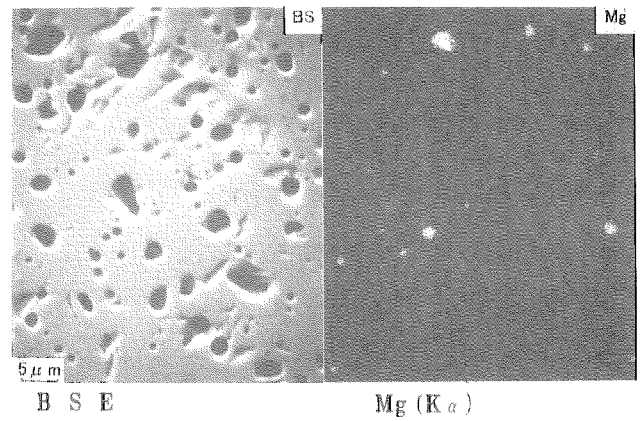
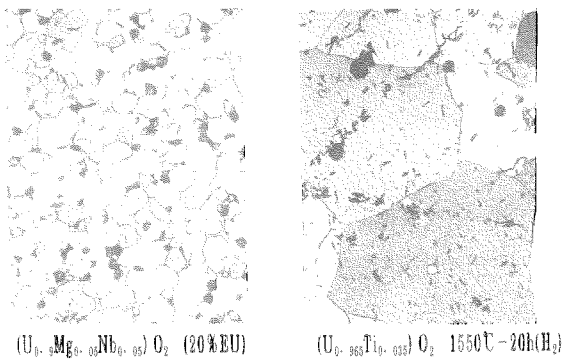
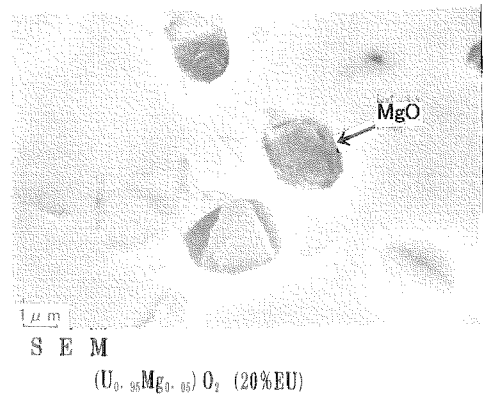
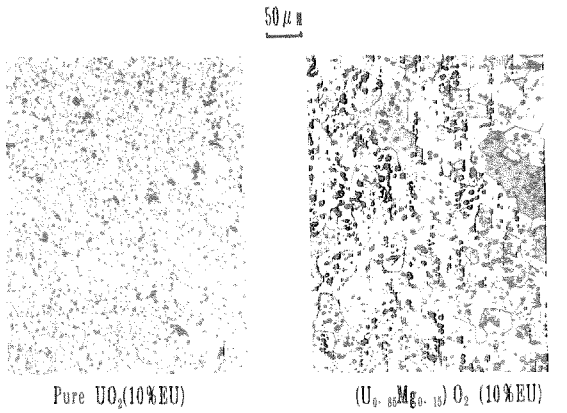
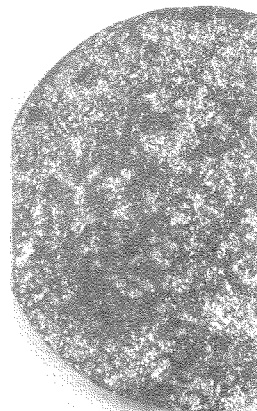
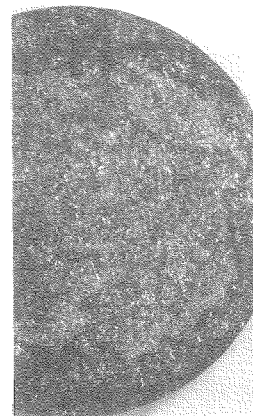


図17 照射前試料の金相組織観察

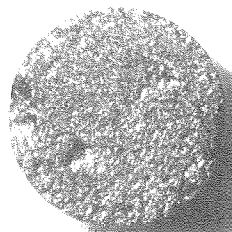
図18 照射前Mg添加 UO_2 試料のSEMおよびEPMA観察



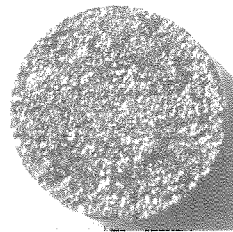
10%EU UO_2 -5%Mg
(未照射)



10%EU UO_2 -15%Mg
(未照射)



10%EU UO_2 -5%Mg
(照射)54GWd/t



10%EU UO_2 -15%Mg
(照射)58GWd/t

図19 未照射および照射ペレットの外観写真



2.5 液液界面の特異物性と機能を利用するアクチノイドの新分離法の開発

原研先端基礎研究センター

機能性場アクチノイド化学研究グループ

吉田善行、北辻章浩、青柳寿夫、武石秀世
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科

木原壯林、前田耕治、吉田裕美、大出裕之

1. 序

化学プロセスや化学分析において、物質の分離・検出に最も多用されている反応場は液液界面である。それは、液液界面が物質の移動が容易な柔軟界面であり、物質に配位した溶媒分子の交換の場であり、あるいは物質の吸着の場であるという類例のない物性を有しているからである。したがって、液液界面の物性とそこでの物質移動過程を正確に把握し、同界面の持つ未知の機能を発見し得るとしたら、アクチノイドイオンのように性質が類似したイオン相互の高選択的な分離・検出が可能となる。また、こうして得られる分離・検出に関する情報は、イオンの溶液化学的特性のより正確な理解を進展させるであろう。しかし現状は、分離・検出に果たす液液界面機能の役割が理論的、実験的に明らかにされたとするには程遠く、分離法の代表例である溶媒抽出における分配比や、検出法の代表例であるイオン選択性電極の電位といえども定量的に予測することは困難である。

本研究ではまず、イオン対抽出におけるイオンや錯イオンの分配反応を電気化学の立場から基礎的に考察し、分配比を定量的に予測する理論を構築する。それに基づいてアクチノイドイオンの水相・有機相間移動エネルギーの決定を試みる。また、液液界面電荷（イオン、電子）移動ボルタンメトリーによって、アクチノイドイオンの水相・有機相間移動を詳細に研究し、同イオンの液液界面電解分離法や電気化学センサーを開発する。

2. イオン対抽出分配比の電気化学的考察と、分配比に基づくアクチノイドイオンの水相/有機相間移動標準自由エネルギーの決定

水相 (W) から有機相 (O) へのイオンの標準界面移動自由エネルギー (ΔG_{tr}^0) は、イオンの分離、濃縮やイオンの溶液化学的性質を決める重要な物理化学量である。 ΔG_{tr}^0 の決定法は多岐に亘る。その中で溶解度測定法には、イオン対生成や反応速度に起因す

る誤差の取扱いが容易でない、有機相中の極低濃度のイオンの定量が困難であるなどの制限がある。起電力測定法では、不純物や対イオンによる妨害の評価が困難である。液液界面イオン移動ポルタンメトリーでは、目的イオンのみを対イオンや不純物と区別して測定できるので、同法は正確な ΔG_{tr}^0 の決定に有望であるが、電位窓による制限があり、測定しうるイオン種が限定される。一方、イオン対抽出法では、支持電解質を必要とせず、他法では困難とされる低誘電率溶媒での分配も測定できるので、 ΔG_{tr}^0 の決定に有効であると考えられる。しかし、イオンの分配比(D)をイオンの基本的特性である ΔG_{tr}^0 や安定度定数(K_{st})、イオン対生成定数(K_{ip})と定量的に関係づける理論が確立されていなかったために、これまでにイオン対抽出法で求められた ΔG_{tr}^0 の値は信頼性に欠ける。

本研究では、イオン対抽出機構を電気化学的視点から基礎的に考察することによって、イオン対抽出反応に関わる目的イオン(i^+)および対イオン(i^-)のDと ΔG_{tr}^0 、 K_{ip} 、また、Oが中性配位子(L)を含む場合のO中での i^+ とLの K_{st} との関係を表す理論式を導く。同式を実験によって証明するとともに、これを延長してアクチノイドイオン(An)のW/O間の ΔG_{tr}^0 の決定を試みる。

2. 1 イオン対抽出平衡の理論的考察⁽¹⁾

従来、イオン対抽出平衡は、Fig. 1aのように、“水相中で生成した目的イオン(i^+)と対イオン(i^-)のイオン対(i^+i^-)がW/O界面を移動し、O中で一部がイオンに解離する平衡”と考えられていた。しかし、高誘電率溶媒であるW中では、かなり高濃度でない限りイオン対は生成しないので、この機構は受け入れ難い。また、W中に存在しないイオン対の ΔG_{tr}^0 は決定できないので、イオン対抽出のDを理論的に予測することもできない。そこで、筆者らはFig. 1bのような機構を仮定し、その妥当性を調べた。この機構では、“W中の i^+ と i^- が電気的中性則を満たしながら独立してOに移動し、O中でその一部がイオン対を生成する”としている。O中に中性配位子Lが存在する場合のイオン対抽出機構も同様に取り扱った。すなわち、W中の i^+ と i^- が独立してOに移動し、O中で錯体を生成するとした。Fig. 1bの機構を採用すれば、 i^+ および i^- のDを、 i^+ と i^- の ΔG_{tr}^0 、O中の i^+ と i^- との K_{ip} 、およびO中の i^+ とLとの K_{st} を用いて定量的に予測できる。以下には、Fig. 1bの機構を仮定してDと ΔG_{tr}^0 、 K_{ip} 、 K_{st} の関係を導いた過程と結果の要点を記す。なおここでは簡単のために、等容積のWとOを用いて、1価金属イオン M^+ を1価陰イオン X^- を対イオンとして抽出する場合を取り扱う。

抽出前のWは濃度 C_M^0 の M^+ とその α 倍の濃度 C_X^0 の X^- を含み、Oは濃度 $C_{L,O}^0 (>> C_M^0)$ の中性配位子Lを含むとする。下付きのW、OはW、O中であることを示す。

$$C_X^0 = \alpha C_M^0 \quad (1)$$

抽出平衡後のW中には M^+ 、 X^- 、 M^+X^- が存在し、O中には M^+ 、 X^- 、 M^+X^- 、 $(ML)^+$ 、 $(ML)^+X^-$ が存在する。以下、W中の M^+ 、 X^- 、 M^+X^- の濃度を $C_{M,W}$ 、 $C_{X,W}$ 、 $C_{MX,W}$ とし、O中の M^+ 、 X^- 、 M^+X^- 、 $(ML)^+$ 、 $(ML)^+X^-$ の濃度を $C_{M,O}$ 、 $C_{X,O}$ 、 $C_{MX,O}$ 、 $C_{ML,O}$ 、 $C_{(ML)X,O}$ とする。W、O中の M^+ 、 X^- の全濃度を $C_{M,W}^T$ 、 $C_{X,W}^T$ 、 $C_{M,O}^T$ 、 $C_{X,O}^T$ とすると、

$$C_{M,W}^T = C_{M,W} + C_{MX,W} \quad (2)$$

$$C_{X,W}^T = C_{X,W} + C_{MX,W} \quad (3)$$

$$C_{M,O}^T = C_{M,O} + C_{MX,O} + C_{ML,O} + C_{(ML)X,O} \quad (4)$$

$$C_{X,O}^T = C_{X,O} + C_{MX,O} + C_{(ML)X,O} \quad (5)$$

M⁺の分配比 D_Mは式(6)のように定義される。

$$D_M = C_{M,O}^T / C_{M,W}^T \quad (6)$$

W、O中のイオン対 M⁺X⁻の生成定数 K_{ip,MX,W}、K_{ip,MX,O}、O中のイオン対(ML)⁺X⁻の生成定数 K_{ip,(ML)X,O}、O中での錯体(ML)⁺の安定度定数 K_{st,ML,O}は式(7)~(10)のように表される。
γは活量係数である。

$$K_{ip,MX,W} = C_{MX,W} / (C_{M,W} C_{X,W} \gamma_{M,W} \gamma_{X,W}) \quad (7)$$

$$K_{ip,MX,O} = C_{MX,O} / (C_{M,O} C_{X,O} \gamma_{M,O} \gamma_{X,O}) \quad (8)$$

$$K_{ip,(ML)X,O} = C_{(ML)X,O} / (C_{ML,O} C_{X,O} \gamma_{ML,O} \gamma_{X,O}) \quad (9)$$

$$K_{st,ML,O} = C_{ML,O} \gamma_{ML,O} / (C_{M,O} C_{L,O} \gamma_{M,O}) \quad (10)$$

ここで、抽出平衡後の W/O 間ガルバニ電位差 E について考察する。E は両相に存在する電荷を持った解離イオン M⁺、X⁻の比によって決定される。M⁺、X⁻によって生じる E_M および E_X は、ファラデー定数 F、気体定数 R、温度 T によって式(11)、(12)のように表される。E⁰ は標準ガルバニ電位差である。

$$E_M = E_M^0 + (RT/F) \ln [(C_{M,O} \gamma_{M,O}) / (C_{M,W} \gamma_{M,W})] \quad (11)$$

$$E_X = E_X^0 - (RT/F) \ln [(C_{X,O} \gamma_{X,O}) / (C_{X,W} \gamma_{X,W})] \quad (12)$$

E⁰ は W から O へのイオンの標準移動自由エネルギー(ΔG_{tr}⁰)と式(13)の関係にある。

$$E^0 = \Delta G_{tr}^0 / F \quad (13)$$

E_M と E_X は同一系のガルバニ電位差であるから抽出平衡時には等しい。

$$E_M = E_X \quad (14)$$

式(1)~(14)を組合わせると、イオン対抽出平衡時の D と ΔG_{tr}⁰、K_{ip}、K_{st} の関係を次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} & (\gamma_{M,W} \gamma_{X,W} / \gamma_{M,O} \gamma_{X,O}) \exp [-(\Delta G_{tr,M}^0 + \Delta G_{tr,X}^0) / RT] \\ & = 2 \{ D_M^2 / [\alpha(1+D_M) - D_M] \} (1 + K_{st,ML,O} C_{L,O}^0) \{ [1 + K_{ip,MX,W} \gamma_{M,W} \gamma_{X,W} C_M^0 (\alpha-1)] \\ & + \{ [1 + K_{ip,MX,W} \gamma_{M,W} \gamma_{X,W} C_M^0 (\alpha-1)]^2 + 4K_{ip,MX,W} \gamma_{M,W} \gamma_{X,W} [C_M^0 / (1+D_M)] \}^{1/2} \\ & + 2K_{ip,MX,W} \gamma_{M,W} \gamma_{X,W} [C_M^0 / (1+D_M)] \} / \\ & \{ (1 + K_{st,ML,O} C_{L,O}^0) + \{ (1 + K_{st,ML,O} C_{L,O}^0)^2 + 4 [D_M C_M^0 / (1+D_M)] (1 + K_{st,ML,O} C_{L,O}^0) \\ & (K_{ip,MX,O} \gamma_{M,O} \gamma_{X,O} + K_{ip,(ML)X,O} \gamma_{ML,O} \gamma_{X,O} K_{st,ML,O} C_{L,O}^0) \}^{1/2} \}^2 \end{aligned} \quad (15)$$

式(15)は一見極めて複雑であるが、その意味するところは、Fig. 2 に示したようなものになる(本図は α=1 の場合である)。Fig. 2 の横軸は M⁺の初期濃度 C_M⁰の対数、縦軸は分配比 D_Mの対数を示す。

曲線 1 は O 中に L が存在しない場合のものであり、C_M⁰ が希薄で W、O 中でイオン対を生成しないときには D_M は一定である(領域 A)。この部分の縦軸は -(ΔG_{tr,M}⁰ + ΔG_{tr,X}⁰) / RT に相当する。従って ΔG_{tr,X}⁰ 既知の対イオンを用いて抽出すれば、この部分

から目的イオンの $\Delta G_{tr,M}^0$ を決定できる。 C_M^0 を大きくするとO中でイオン対が生成するようになり、 D_M が大きくなるので(領域B)、この部分の傾きから $K_{ipMX,O}$ を決定できる。さらに C_M^0 を大きくすると、O中のみならずW中でもイオン対が生成するようになり、 D_M の増加は緩やかになる(領域C)。この部分から $K_{ipMX,W}$ を決定できる。一方、有機相中に錯生成剤がある場合には曲線2のようになる。 C_M^0 が希薄でW、O中でイオン対を生成しないときには D_M は一定であるが(領域D)、曲線1の場合より $K_{st,ML,O}$ 分だけ D_M が大きくなる。この部分から $K_{st,ML,O}$ を決定できる。 C_M^0 を大きくすると、 $K_{st,ML,O}$ が大きい場合、O中でイオン対 $(ML)^+X^-$ が生成するようになり、 D_M が大きくなる(領域E)。この部分の傾きから $K_{ip(ML)X,O}$ を決定できる。

式(15)が D_M を定量的に表現するものであることを、W中の Na^+ を1,2-ジクロロエタン(DCE)中、あるいはジベンゾ-18-クラウン-6(DB-18-C-6)を含むDCE中に抽出する実験によって証明した。このとき対イオンとしては、ジピクリルアミネートイオン(DPA)あるいはピクリン酸イオン(Pic)を用いた。式(15)による D_M の予測には、液液界面イオン移動ポルタンメトリー⁽²⁻⁴⁾で決定した Na^+ の $\Delta G_{tr,M}^0$ 、DPA及びPicの $\Delta G_{tr,X}^0$ 、 Na^+ とDB-18-C-6との $K_{st(ML),O}$ および電気伝導度測定法によって決定した K_{ip} を用いた。また、 γ は拡張 Debye-Huckel 式によって推定した。

2. 2 イオン対抽出分配比に基づくアクチノイドイオンの水相/有機相間移動標準自由エネルギーの決定⁽⁵⁾

アクチノイドイオン(An)の ΔG_{tr}^0 の決定は、溶媒抽出機構の解明や溶媒抽出試薬の設計にとって基礎となるため不可欠であるにもかかわらず、報告例はない。それは、同イオンのO相への溶解度あるいは分配が小さく、実験中に加水分解を避けるためにW中に加えられた H^+ のW/O間分配がAnの分配に大きな影響を与えるためである。

ここでは先ず、液液分配に多数のイオンが関与する系にも、2.1で述べた概念、すなわち“系に存在する全ての解離イオン i^z (z は電荷)によって生じるガルバニ電位差

$$E_i = E_i^0 + (RT/zF) \ln [(C_{i,O} \gamma_{i,O}) / (C_{i,W} \gamma_{i,W})] \quad (16)$$

は抽出平衡時には全て等しい”という概念が適用できることを確認した。この考え方によれば、系に存在する多数のイオンのうち、 ΔG_{tr}^0 が既知の1つのイオンのDおよび目的イオンのDを測定すれば目的イオンの ΔG_{tr}^0 を決定できることになる。このようにして決定した UO_2^{2+} 、 NpO_2^{2+} 、 PuO_2^{2+} 、 NpO_2^+ のWからニトロベンゼン(NB)への ΔG_{tr}^0 が他のイオンの ΔG_{tr}^0 とともにTable 1にまとめてある。

UO_2^{2+} 、 NpO_2^{2+} 、 PuO_2^{2+} のWからNBへの ΔG_{tr}^0 は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} のそれらより大きい。また、 NpO_2^+ の ΔG_{tr}^0 は、親水性が高い Li^+ のそれより 10 kJmol^{-1} 以上大きく、NBへの分配がかなり小さいことを示す。一般に、アルカリ金属イオンなどの ΔG_{tr}^0 はイオン半径が小さく水和エネルギーが大きいイオンほど大きい(Oへの分配が小さい)。しかし、 NpO_2^{2+} と NpO_2^+ とを比較すると、価数の大きい NpO_2^{2+} の方が水和エネルギーが大きいと予測されるにもかかわらず、実測では NpO_2^+ の ΔG_{tr}^0 の方が大きい(Oへの分配が小さい)という結果を得た。これは、 NpO_2^{2+} とドナー性を持つNB分子との間に強い相互作用

用が働き、 ΔG_{ir}^0 に NB 中での溶媒和エネルギーが大きく寄与しているためと推定できる。

3. アクチノイドイオンの液液界面電解分離法およびアクチノイドイオン選択性電極の開発

濃度 $C_{i,z,w}$ のイオン i^z を含む水相 (W) と、濃度 $C_{i,z,o}$ のイオン i^z を含む有機相 (O) が接しているとき、界面に生じるガルバニ電位差 $E_{i,z}$ は式(16)と同様に次式で表せる。

$$E_{i,z} = E_{i,z}^0 + (RT/zF) \ln [(C_{i,z,o} \gamma_{i,z,o}) / (C_{i,z,w} \gamma_{i,z,w})] \quad (17)$$

O 中に中性配位子 L が存在し、O 中で錯体 $(ML_n)^z$ が生成するときには、

$$E_{i,z} = E_{i,z}^0 + (RT/zF) \ln (C_{i,z,o} \gamma_{i,z,o} / C_{i,z,w} \gamma_{i,z,w}) + (RT/zF) \ln (1 + K_s C_{L,o}^n) \quad (18)$$

と表される。

3. 1 アクチノイドイオンの電解抽出分離法の開発⁽⁶⁾

上の式(17)、(18)は、外部回路を用いて適当な電位差 $E_{i,z}$ を W/O 界面に印加すれば、 $(C_{i,z,o} \gamma_{i,z,o} / C_{i,z,w} \gamma_{i,z,w})$ を変化させることができる、すなわち、電位差を印加して i^z を W から O に移動させ得ることを示す。Fig. 3 は、各種の An イオンを含む W と、ビス(ジフェニルフォスホリル)メタン (BDPPM) を含む DCE の間に外部回路によって電位差 $E_{i,z}$ を与えて、 $E_{i,z}$ に応じて W/DCE 界面を移動する An イオンの量を電流 I として観察して得られた $I - E_{i,z}$ 曲線 (イオン移動ポーラログラム)^(2,4) である。An イオンの界面移動は、BDPPM によって促進されている。TPhE は参照電位であるが、TPhE = 0 は $\Delta G_{ir}^0 = 0$ に相当する。Fig. 3 は、Fig. 4 のような装置を用いて、 UO_2^{2+} と Pu^{4+} を含む酸性水溶液と BDPPM を含む DCE の間に矢印の電位差を印加して電解すれば、 UO_2^{2+} のみを Pu^{4+} と区別して DCE 中に移動させ得ることを示す。本法は、電解抽出分離法と命名したが、これによると印加電位差をダイアル操作で変えるだけで各種イオンの分離を達成できるので、再処理プロセスなどへの応用も期待できる。なお、Fig. 4 の装置で電解したところ、 10^{-3} M の UO_2^{2+} と Pu^{4+} を含む W 中の UO_2^{2+} のみを、10 分程度で定量的に DCE 中に移動させ得ることを確認できた。

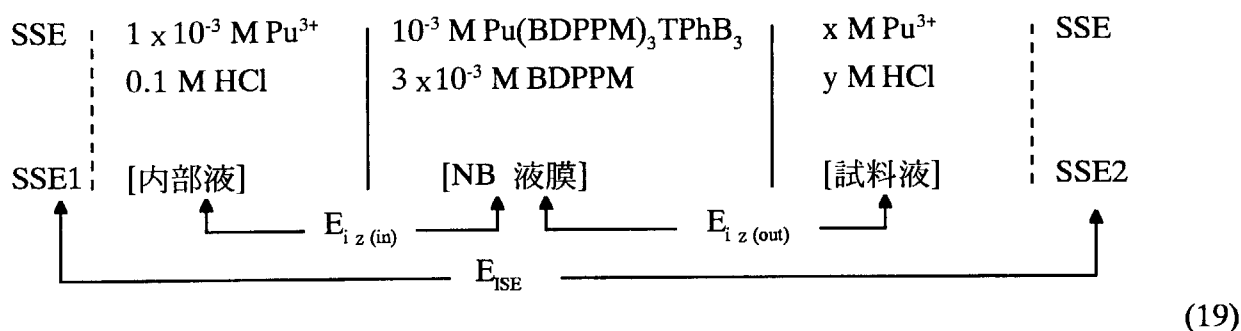
一方、 UO_2^{2+} を含む W の液滴を BDPPM を含む DCE 中に滴下しながら $I - E_{i,z}$ 曲線を記録するイオン移動ポーラログラフィーによって、W 液滴の滴下時間と $E_{i,z}$ の関係⁽⁷⁾ を調べ、 UO_2^{2+} の電解抽出が、予め W/O 界面に吸着した BDPPM が UO_2^{2+} と錯生成して O 中に移動する機構を経て達成されると推定した。

3. 2 アクチノイドイオン選択性電極 (An-ISE) の開発⁽⁸⁾

式 (17)、(18) は、一定濃度の i^z を含む O と濃度未知の i^z を含む W との間の $E_{i,z}$ を電流を流さずに測定すれば (電流を流すと O 中の i^z が W へ移動して O 中の i^z 濃度が変化する：電流を流さずに得られる $E_{i,z}$ を零電流電位と呼び $E_{i,z(l=0)}$ と表す)、W 中の i^z 濃度を

決定できることを示す。^(9,10)このような原理を持つセンサーをイオン選択性電極 (ISE) と呼ぶ。

本研究では、イオン移動ポーラログラフィーによって得られた $E_{i,z(i=0)}$ の発生機構^(9,10) および An イオンの W/O 界面移動に関する知見を基に、Fig. 5 のような NB を液膜とする Pu^{3+} -ISE を作製した。次式はこの ISE を電池式で表したものである。SSE は銀-塩化銀参照電極、TPhB はテトラフェニルほう酸イオンを示す。



この ISE で、内部液組成は一定に保たれているので、内部液/NB 液膜界面の電位差、 $E_{i,z(in)}$ 、は一定となるので ISE 電位、 E_{ISE} 、は NB 液膜/試料液界面の電位差、 $E_{i,z(out)}$ 、を反映する。

作製した Pu^{3+} -ISE は、試料液の HCl 濃度が 10^{-3} M のとき、 $10^{-7} \sim 10^{-2}$ M の Pu^{3+} に良好なネルンスト応答を示し、 E_{ISE} は Pu^{3+} 濃度が 1 桁濃くなる毎に約 20 mV ずつ負移行した (Fig. 6 参照)。試料液中に Pu^{3+} と等濃度の Pu^{4+} 、 U^{4+} 、 NpO_2^+ を加えても Pu^{3+} 濃度の測定は妨げられなかったが、 UO_2^{2+} の共存はそれに大きな妨害を与えた。ただし、実際の分析では、試料液を予め還元して、この妨害を避け得る。

4. おわりに

本研究では、イオン対抽出の原理を明らかにし、それに立脚して幾つかの An イオンの ΔG_{tr}^0 を決定した。今後は、その他の An イオンの ΔG_{tr}^0 や有機溶媒を変えたときの ΔG_{tr}^0 を決定して、溶液化学の基礎データを蓄積する。また、電解抽出分離法や An-ISE を提案したが、前者については、これをスケールアップして再処理工程などの大規模プロセスに適用するための装置の改良を進めるとともに、後者については、プロセスセンサーとしての実用化を検討する。一方、液液界面イオン移動ポーラログラフィーによれば An イオンの液液界面移動過程や界面吸着現象の解析が可能であることも分かったので、今後これを利用して、An イオンの抽出機構の解明と新抽出法の開発を図る。

参考文献

- (1) Y. Yoshida, M. Matsui, O. Shirai, K. Maeda, S. Kihara, *Anal. Chim. Acta*, 374 (1998)pp.213- 225.
- (2) 吉田善行, 木原壯林, *ぶんせき*, (1987)pp. 472-479.
- (3) S. Kihara, K. Maeda, *Prog. Surf. Sci.*, 47(1/2), (1994)pp.1-54.
- (4) 木原壯林, *電気化学および工業物理化学 (Denki Kagaku)* , 63(1995)pp.363-368.
- (5) Y. Yoshida, Z. Yoshida, H. Aoyagi, Y. Kitatsuji, S. Kihara, *Anal. Chim. Acta*, in preparation.
- (6) Y. Kitatsuji, H. Aoyagi, Z. Yoshida, S. Kihara, *Anal. Sci.*, 14 (1998)pp.67- 70.
- (7) Z. Yoshida, S. Kihara, *J. Electroanal. Chem*, 227(1987)pp.171-181.
- (8) Y. Kitatsuji, H. Aoyagi, Z. Yoshida, S. Kihara, *Anal. Chim. Acta*, in press.
- (9) S. Kihara, Z. Yoshida, *Talanta*, 31(1984)pp.789-797.
- (10) Y. Yoshida, M. Matsui, K. Maeda, S. Kihara, *Anal. Chim. Acta*, 374 (1998)pp.269- 281.

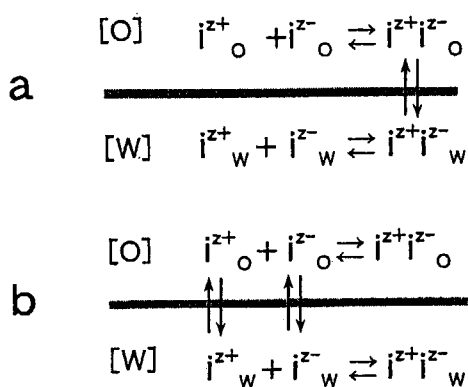


Fig. 1 Possible mechanisms for an ion-pair extraction.

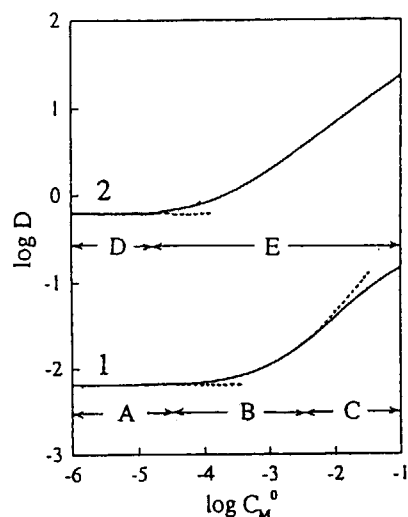


Fig. 2 Theoretical relations between distribution ratios of M⁺ with X⁻ from an aqueous to an organic solution calculated based on Eqn. (15).
 1: In the absence of complexing agents in the organic solution
 2: In the presence of a complexing agent in the organic solution

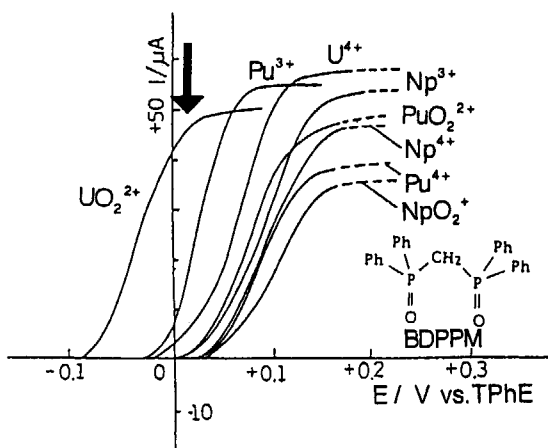


Fig. 3 Polarograms for the transfer of actinide ions from aqueous to DCE solution facilitated by BDPPM. Concentration of actinide ion in aqueous: 10⁻⁴ M Concentration of BDPPM in DCE: 10⁻³ M

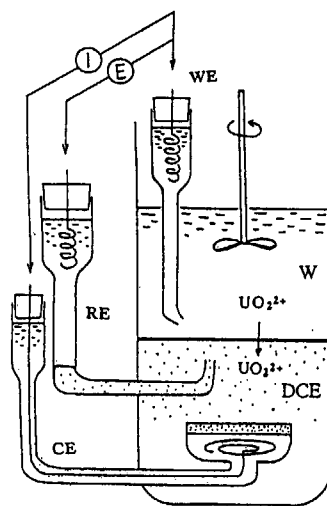


Fig. 4 Apparatus for controlled potential difference electrolysis at the aqueous /organic interface.
 WE: Working electrode, CE: Counter electrode, RE: Reference electrode
 W: Aqueous solution containing UO₂²⁺, Pu⁴⁺, NpO₂⁺ and 0.2 M H₂SO₄. DCE: DCE solution containing 10⁻² M BDPPM and 0.05 M crystal violet tetraphenyl borate (CV+TPhB⁻)

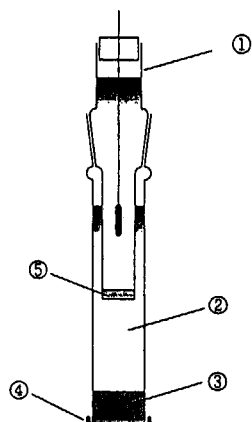


Fig. 5 The structure of Pu^{3+} - ion selective electrode (ISE).
 ① Silver/silver electrode, ② Inner solution, ③ Nitrobenzene membrane
 ④ Porous Teflon membrane,
 ⑤ Porous glass filter

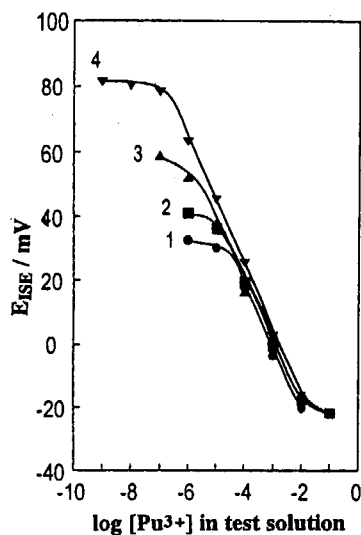


Fig. 6 The response of Pu^{3+} - ion selective electrode (ISE).
 Concentration of HCl in the test solution;
 1: 1 M, 2: 0.1 M, 3: 0.01 M,
 4: 0.001 M

Table 1 Transfer free energies (ΔG_{tr}^0) of actinide and other metal ions at the aqueous/nitrobenzene interface

| Ions | ΔG_{tr}^0 kJ mol ⁻¹ |
|---------------------|---|
| UO_2^{2+} | 71±1 |
| NpO_2^{2+} | 67±2 |
| PuO_2^{2+} | 71±1 |
| NpO_2^+ | >50.4 |
| Mg^{2+} | 69.6 ^a |
| Ca^{2+} | 67.3 ^a |
| Sr^{2+} | 66.0 ^a |
| Ba^{2+} | 61.7 ^a |
| Li^+ | 38.2 ^b |
| Na^+ | 34.2 ^b |
| K^+ | 23.4 ^b |
| Rb^+ | 19.4 ^b |
| Cs^+ | 15.4 ^b |

^aV. Marecek and Z. Samec, *Anal. Chim. Acta*, **151** (1983) 265

^bJ. Rais, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **36** (1971) 3253

J. Rais, P. Selucky and A. Krys, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38** (1976) 1376



2.6 Purex プロセスにおけるネプツニウムの抽出挙動について

埼玉大学 松本史朗、本間俊司、高梨光博
日本原子力研究所 藤根幸雄、内山軍蔵、朝倉俊英

1. 緒論

Purex プロセスの主要な工程は、図 1-1 に示すようになっている。使用済燃料は、一定期間の冷却の後、剪断工程で燃料片に切断される。次に、溶解工程で、硝酸溶液に溶解され、濃度調整を行った後、共除染工程に送られる。共除染工程において、ウランやプルトニウムは、抽出剤であるリン酸トリブチル(TBP)によって抽出され、核分裂生成物(F.P.)や、他の超ウラン(TRU)元素は、高レベル廃液として分離される。抽出されたウランやプルトニウムは、U-Pu 分配工程において分離され、その後、それぞれ精製されて回収される。

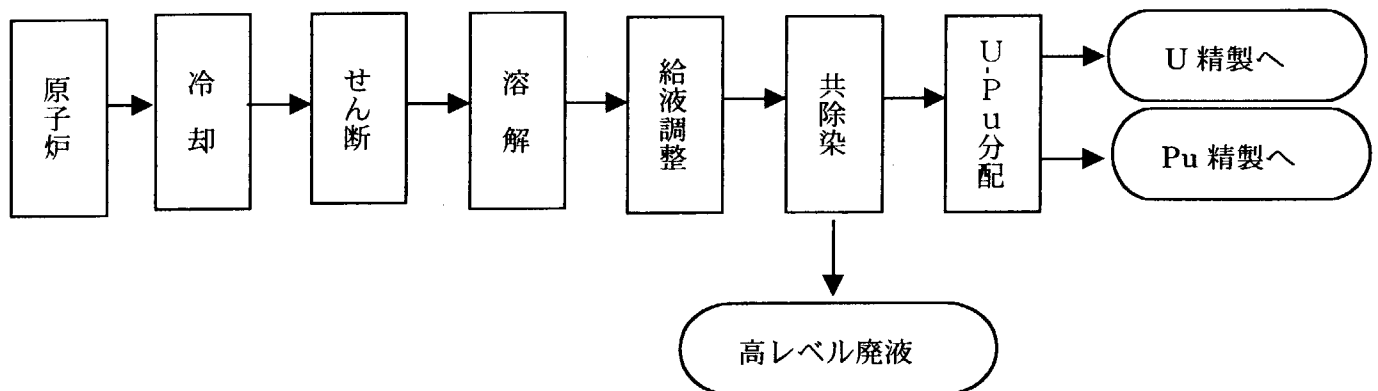


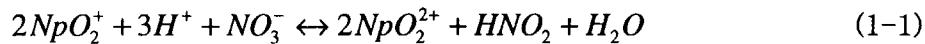
図 1-1 Purex プロセスの主要な工程

Purex プロセスにおいて、抽出溶媒として用いられている TBP は、原子価が偶数の成分をよく抽出するが、奇数の成分に対しては、その抽出性が極めて低い。アメリカシウムやキュリウムは、硝酸水溶液中で III 価で存在するため、この溶媒では抽出されないのに対して、ネプツニウムは、IV、V、および VI 価で存在するので、その酸化状態をコントロールすることにより、TBP に抽出させることも可能となり、プロセスを大幅に変更することなく、これを回収することも可能となる。また、それにより、ネプツニウムの廃棄物への混入を減らすことができる。そこで、核燃料再処理プロセスにおけるネプツニウムの抽出挙動が注目され、その検討を行うことは、超ウラン廃棄物管理やアクチノイドリサイクルを考えるうえで有用である。

Purex プロセスにおけるネプツニウムの経路としては、次の三つが考えられる。(a)共除染工程で水相ラフィネート中にネプツニウムをおくる。(b)共除染工程で有機相製品側にネプツニウムを抽出し、それを U-Pu 分配工程においてプルトニウム製品側に同伴させる。(c)共除染工程で有機相製品側にネプツニウムを抽出し、それを U-Pu 分配工程においてウラン製品側に同伴

させる。それゆえ、ネプツニウムの経路を決定するキープロセスは、共除染工程である。

そこで、本報告では共除染工程でのネプツニウムの反応および抽出モデルを構築し、実プロセスでのそのモデルの検証を行うことを目的とした。共除染工程におけるネプツニウムの抽出挙動は、その酸化状態に依存し、プロセス内での酸化還元反応に大きく影響される。硝酸による Np(V) の酸化反応は、



として与えられる。

この反応の速度については、いくつかの報告⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾がなされているが、実験者によって結果が異なっている。これは、実験方法や条件の違いによるものと考えられるが、この反応の挙動がそれだけ複雑であるということを示唆している。また、これらの反応速度に関する情報は、実験室レベルでの結果しかなく、ネプツニウムのプロセス内での濃度プロファイルを数値シミュレーションから決定するには、十分であるとはいえない。したがって、実プロセス規模でも使用できる値を決定することが望まれる。

また、通常の Purex 法再処理プラントの共除染工程におけるネプツニウムの抽出挙動は、各プラントの運転条件により異なる⁽⁷⁾⁻⁽¹²⁾。そのため、それぞれのプラントごとに違いはあるが、これらのプラントでは、ほとんどのネプツニウムを有機相側に抽出できていることが示されている。これに対して、典型的な後期分配方式 Purex プロセスのプラント⁽¹³⁾においては、一部のネプツニウムが水相ラフィネート中に流出しているといわれているが⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、アクチノイドリサイクルを含めた TRU 廃棄物管理を考慮すると、ネプツニウムを水相ラフィネート中に流すという方法は望ましくない。

さらに、ネプツニウムをウランやプルトニウムとともに抽出するための方法や、共抽出したネプツニウムを、分離回収するための化学的な方法が提案されている⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁹⁾。再処理プロセスからのネプツニウムの分離回収には、ネプツニウムを廃棄物側に集めて分離するものとウラン、プルトニウム製品側に集めてそこから分離するものがある。これまでに、いくつかのプラントにおいてネプツニウムの回収について報告されている⁽⁷⁾⁽¹²⁾⁽²⁰⁾⁻⁽²⁶⁾。しかしながら、これらのうち、廃棄物側に集めて分離する方法は、廃棄物側にネプツニウムを移行させるので、好ましくない。一方、共除染工程においてネプツニウムを有機相に抽出する方法も、その回収が十分ではない。したがって、これを十分に行うために、提案されている方法の適用性を検討する必要がある。そこで、これらの方法の有用性の検討も行った。

2. ネプツニウムの酸化還元反応

すでに述べたように、共除染工程におけるネプツニウムの抽出挙動は、主に硝酸による Np(V) の酸化反応に影響される。この反応の速度式は、次のように与えられる。⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽²⁷⁾

$$-r_{\text{Np(V)}} = k_f [\text{Np(V)}] - k_r [\text{Np(VI)}] \quad (2-1)$$

ここに、 k_f および k_r は、それぞれ反応(1-1)の正および逆反応の速度定数である。通常 k_f および k_r はいずれも、水相中の溶質濃度の関数として表される。ここでは、プロセスデータに基づく本研究⁽²⁷⁾ で得られた速度と近い値を持ち、実験結果とよく一致する栃山らの結果⁽⁵⁾⁽⁶⁾ を利用する。栃山らは、硝酸、亜硝酸および水の活量を用いて、 k_f および k_r が以下のように表現されるということを提案した⁽⁶⁾。

$$k_f = 10^{-1.21} [\text{HNO}_3] [\text{HNO}_2]^{1/2} \frac{y_s y_u^{1/2}}{a_w^{1/2}} \quad (2-2)$$

および

$$k_r = \frac{k_f [\text{HNO}_2]^{1/2}}{K_{app} [\text{HNO}_3]^{1/2}} \quad (2-3)$$

ここに、 y_s および y_u は、それぞれ硝酸および亜硝酸の活量係数であり、 a_w は、水の活量である。 $y_s y_u^{1/2} / a_w^{1/2}$ の値は、栃山らが提案したものと同様な方法で見積もる⁽⁶⁾。

$$\log \left(\frac{y_s y_u^{1/2}}{(y_u a_w)^{1/2}} \right) = -0.00578 [\text{HNO}_3]^2 + 0.3100 [\text{HNO}_3] - 0.3624 [\text{HNO}_3]^{1/2} \quad (2-4)$$

K_{app} は、以下の式で表されるような反応(1-1)の見かけの平衡定数である⁽⁵⁾。

$$K_{app} = K_{mix} \frac{y_s^2}{(y_u a_w)^{1/2}} \quad (2-5)$$

K_{mix} および $y_s^2 / (y_u a_w)^{1/2}$ の値は、栃山らの方法で見積もる⁽⁵⁾。

$$\log K_{mix} = -2.77 \quad (2-6)$$

および、

$$\log \left(\frac{y_s^2}{(y_u a_w)^{1/2}} \right) = -0.01121 [\text{HNO}_3]^2 + 0.4074 [\text{HNO}_3] - 0.7187 [\text{HNO}_3]^{1/2} \quad (2-7)$$

数値シミュレーションコード

ミキサセトラに対する数値シミュレーションコードに、式(2-1)~(2-7)が、硝酸および亜硝酸によるネプツニウムの酸化還元反応の速度を計算するために組み込まれた。

3. 実プラントにおけるネプツニウムの抽出挙動シミュレーション

典型的な後期分配方式 Purex プロセスの共除染工程は、抽出のためのバンクを二つ持っている⁽¹³⁾。この工程に供給されたネプツニウムは、一つ目の抽出バンクにおいてはそのほとんどが抽出されるが、二つ目の抽出バンクにおいて、その約半分が、ラフィネート側に放出される⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。そこで、この抽出挙動を理解するために、ネプツニウムの濃度プロファイルのシミュレーションを行った。計算は、典型的な後期分配方式 Purex プロセスのモデルフローシートに対して行った。これを、図 3-1 に示す。このフローシートは、第一抽出バンク、逆抽出バンク、酸濃度

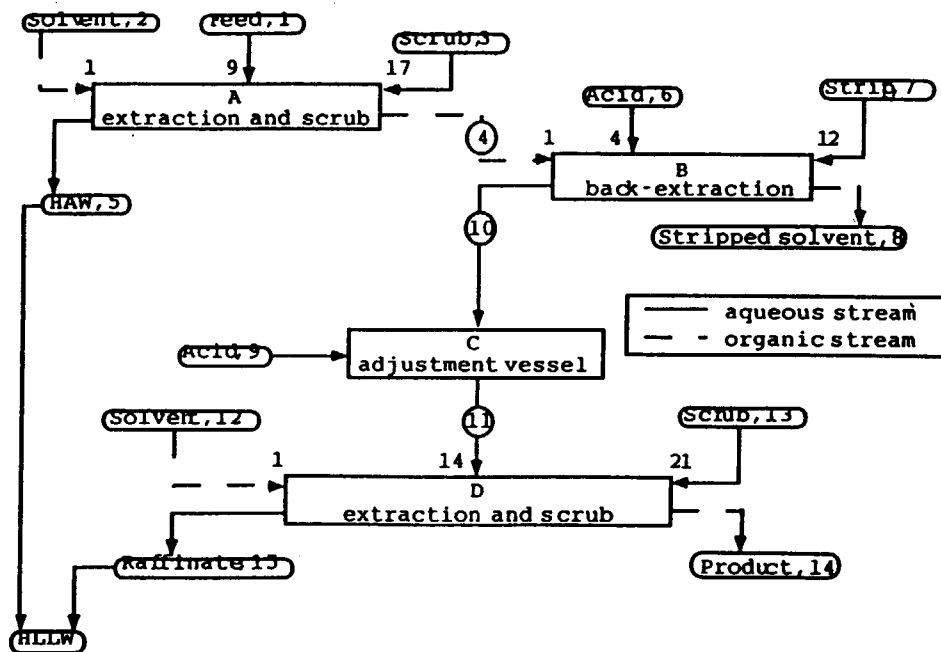


図3-1 モデルフローシート

調整槽、および第二抽出バンクから構成されている。

図 3-2 に図 3-1 の④における亜硝酸濃度に対して、⑮から流出したネプツニウムの割合を示す。対象としたプロセスにおいて、ネプツニウムの一部がラフィネート側に流出するのは、プロセス内に存在する亜硝酸により、ネプツニウムが、TBP に抽出されないV 価に還元されるからと考えられる。

さらに、ネプツニウムを製品側に回収する方法も検討した。亜硝酸によるネプツニウムの還元を防ぐため、酸濃度調整槽における処理溶液の滞留時間を減らすこと、および、適量のヒドラジンを亜硝酸のスカベ

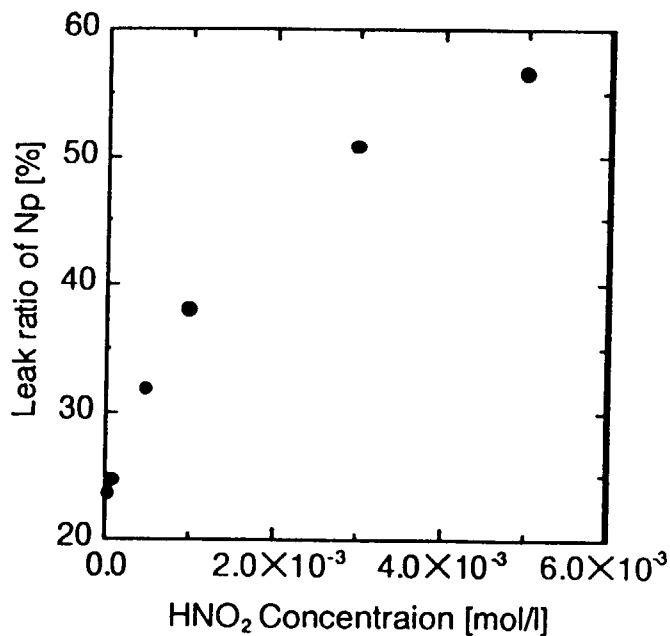


図3-2 ④における亜硝酸濃度に対する⑮から流出したネプツニウムの割合

ンジャーとして供給することを考えた。ここで、プロセスへのヒドラジンの供給を考慮したため、ヒドラジンによるネプツニウムの還元反応を計算コードに含めた。

図 3-3 および 3-4 にはそれぞれ、酸濃度調整槽における処理溶液の滞留時間を変化させたときおよび、ヒドラジンを供給したときのネプツニウムのラフィネート側への移行挙動を示す。いずれの方法も、ネプツニウムのラフィネート側への流出を防ぎ、製品側へ移行する割合を向上させるために有効であることがわかる。

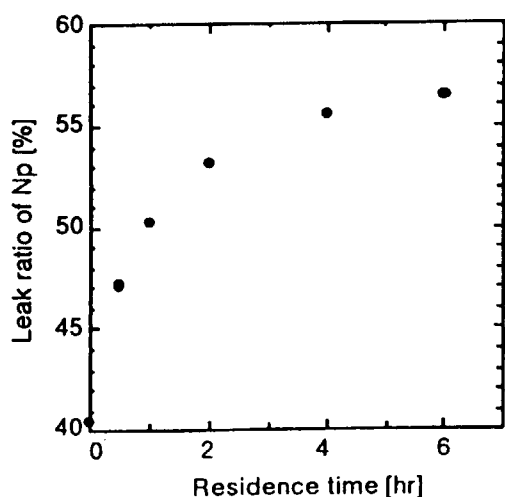


図3-3 酸濃度調整槽における滞留時間に対するネプツニウムの移行挙動の変化

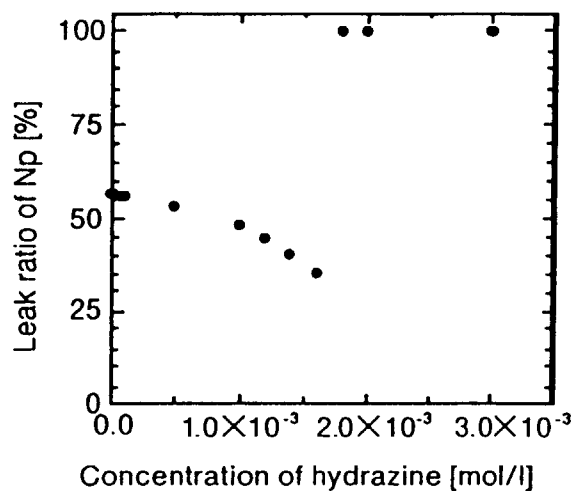


図3-4 プロセスにヒドラジンを供給したときのネプツニウムの移行挙動の変化

4. ネプツニウムの分離方法の検討

共除染工程において、ネプツニウムを製品側に抽出するためには、亜硝酸濃度のコントロールが必要である。その一例として、供給液中に Pu(VI)を共存させたプロセスが検討された⁽¹⁶⁾。Pu(VI)は、供給液を加熱することにより容易に得られる⁽¹⁶⁾。したがって、共除染工程に処理溶液を供給する前の給液調整工程において、その温度制御をすればよいため、実際のプロセスへの適用も困難ではないと考えられる。このフローシートを図 4-1 に示す。このプロセスに対するネプツニウムの濃度プロファイルの数値シミュレーションを行い、その抽出挙動を検討した。計算は、32 段のミキサセトラで構成されるフローシートに対して行った。ただし、Pu(VI)は、Pu(IV)に還元されるときに亜硝酸を消費するため、Pu(VI)と Pu(IV)が共存しているときには、亜硝酸は存在しないと、供給液中のネプツニウムはすべて VI 価であるとした。

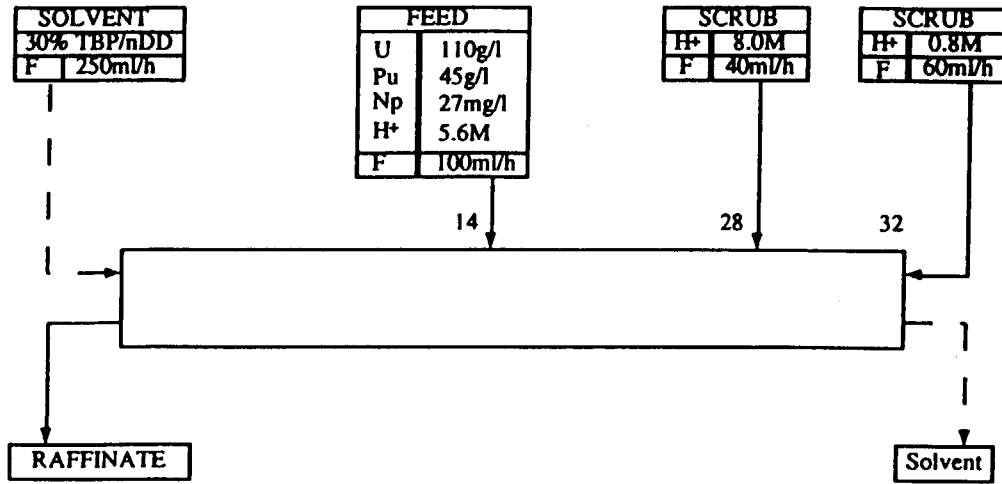


図4-1 供給液中にPu(VI)を含んだフローシート

計算結果を図 4-2 に示す。計算結果は、実験結果と同様の傾向を示し、Pu(VI)が、亜硝酸のスカベンジャーとして働いていると考えられる。

また、ウランやプルトニウムと共に抽出されたネプツニウムを分離するために、n-ブチルアルデヒドにより Np(VI)を Np(V)に還元して、水相側に逆抽出し分離する方法が提案されている⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾。この方法では、共除染工程の洗浄部においてブチルアルデヒドによるネプツニウムの還元およびその分離を行う。この方法を用いたネプツニウム分離の数値シミュレーションには、n-ブチルアルデヒドによる Np(VI)の還元反応の速度についての情報が必要である。この速度式に関しては次のようなものが提案されている。

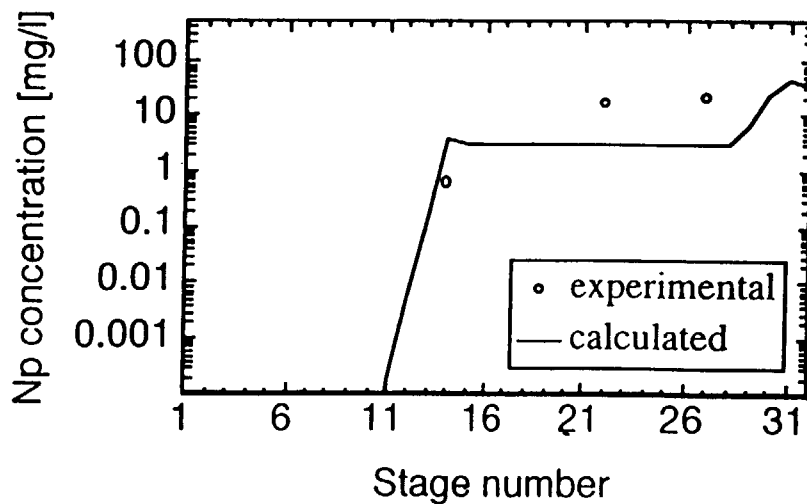


図4-2 濃度プロファイル (図4-1のフローシート)

$$-r_{Np(VI)} = k[Np(VI)][n-C_3H_7CHO][H^+] \quad (4-1)$$

そこで、実際のプロセスデータを基に、この反応の速度定数 k を決定した。計算結果と比較するデータには、内山らの抽出実験のフローシートにより得られた値⁽¹⁸⁾を用いた。このフローシートは、16段のミキサセトラで構成されている。これを図4-3に示す。

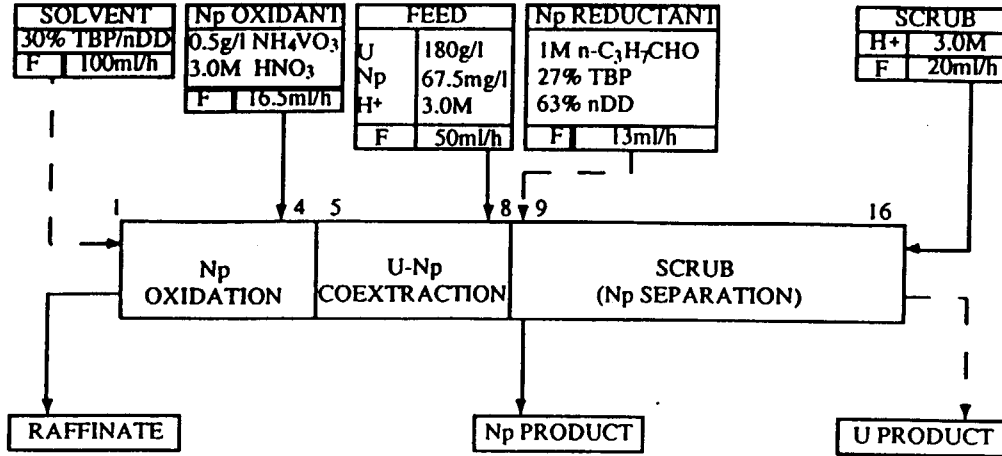


図4-3 n-ブチルアルデヒドを還元剤に用いたフローシート

決定された速度定数 k は、 $9.71 \times 10^{-1} [l^2 / (\text{mol}^2 \cdot \text{min})]$ であった。この値を用いたシミュレーションと実験の濃度プロファイルはよく一致した。これを図4-4に示す。決定した速度定数を評価するため、別のフローシートに対する数値シミュレーションも行った。その結果、実験値と計算値はよく一致していた。そこで、決定した速度定数は、n-ブチルアルデヒドを用いたプロセスにおけるネプツニウムの濃度プロファイルのシミュレーションに利用できると考えられる。

以上の結果を基に、ネプツニウムの分離回収のためのフローシートの一例を示し、そのシミュレーションを行った。このプロセスは、24段のミキサセトラから構成される。供給液中にはPu(VI)が含まれ、ネプツニウムの還元剤として、n-ブチルアルデヒドも供給されている。このフローシートを図4-5に示す。

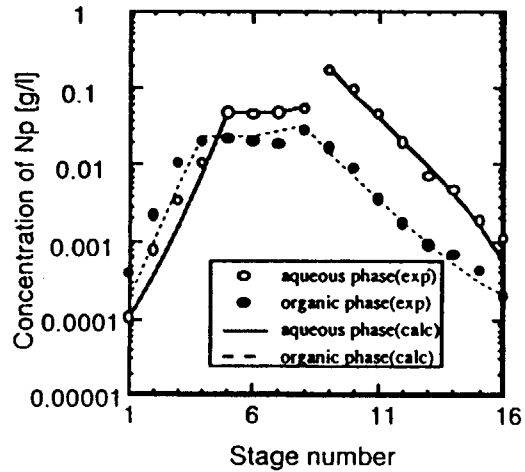


図4-4 濃度プロファイル (図4-3のフローシート)

このフローシートに対するシミュレーション結果を図 4-6 に示す。計算結果から、提案したフローシートにおいては、供給したネプツニウムの約 98%が回収され、ネプツニウムの回収が可能であると考えられる。

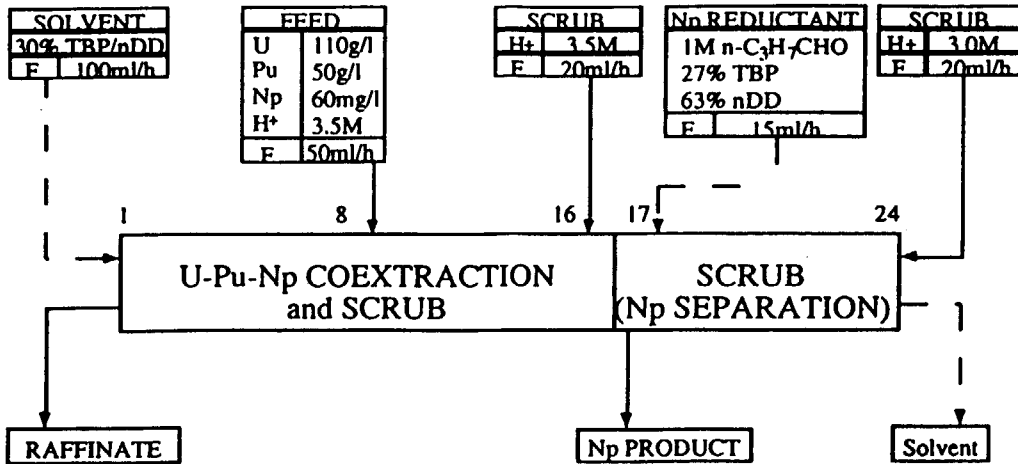


図4-5 ネプツニウム分離回収のためのフローシート

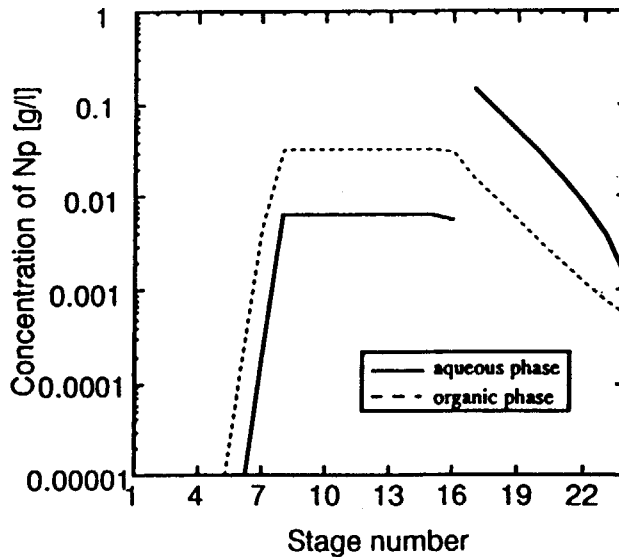


図4-6 濃度プロフィール (図4-5のフローシート)

5. 結論

Purex プロセスにおけるネプツニウムの硝酸および還元剤としてブチルアルデヒドを利用した場合の酸化還元反応に関する情報を基に、Purex プロセス内のネプツニウムの抽出挙動をシミュレーションによって明らかにすることができ、実プロセスにおける抽出挙動の評価や改善、またウラン、プルトニウムとともに抽出したプルトニウムを分離回収の方策を検討した。

引用文献

- (1) SIDDALL, T. H. III, DUKES, E. K.: J. Am. Chem. Soc., 81, 790 (1959).
- (2) SWANSON, J. L.: BNWL-1017, Battelle Pacific Northwest Laboratories (1969).
- (3) TANAKA, T., NEMOTO, S., TSUBOYA, T., HOSHINO, T.: PNCT-841-71-35, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation of Japan (1971).
- (4) MOULIN, J. P.: CEA-R-4665, Commissariat a l'Energie Atomique (1975).
- (5) TOCHIYAMA, O., NAKAMURA, Y., KATAYAMA, Y., INOUE, Y.: J. Nucl. Sci. Technol., 32, 50 (1995).
- (6) TOCHIYAMA, O., NAKAMURA, Y., HIROTA, M., INOUE, Y.: J. Nucl. Sci. Technol., 32, 118 (1995).
- (7) MORITA, Y., KUBOTA, M.: JAERI-M 84-043 (1984), [in Japanese].
- (8) SRINIVASAN, N., RAMANIAH, M. V., OATIL, S. K., RAMAKRISHNA, V. V.: J. Radional. Chem., 8, 223 (1971).
- (9) NAIRN, J. S., COLLINS, D. A., MCKAY, A. C., MADDOCK, A. G.: Proc. Second Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 17, 216 (1958).
- (10) NAIRN, J. S., COLLINS, D. A.: "Progress in Nuclear Energy, Series III", Pergamon Press, Inc., New York, vol. 2, p.518 (1958).
- (11) OCHSENFELD, W., BAUMGÄRTNER, F., BAUDAR, U., BLEYL, H. J., ERTEL, D., KOCH, G.: KfK-2558 (1977).
- (12) FLANARY, J. R., PARKER, G. W.: "Progress in Nuclear Energy, Series III", Pergamon Press, Inc., New York, vol. 2, p.501 (1958).
- (13) ISHIKAWA, K. and , SATO, S.: Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 94, 65, p.102 (1969).
- (14) YAMANA, H.: Proc. 4th Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, RECOD'94, London, Vol. I (1994).
- (15) KOMATSU, H., HIRANO, H., YAMANA, H., KUSANO, T.: Preprint 1988 Annu. Mtg. of At. Energy Soc. Jpn., H5, [in Japanese].
- (16) NEMOTO, S., KOMA, Y., SHIBATA, A., SAKAKIBARA, T., and TANAKA, Y., PNC TNI340 96-003, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation (1996) [in Japanese].
- (17) KOLARIK, Z. and SCHULER, R., Proc. Extraction '84: Symp. Liquid-Liquid Extraction Science, Dounreay, Scotland, November 27-29, 1984, IChE. Symp. series No.88 (1984).
- (18) UCHIYAMA, G., FUJINE, S., HOTOKU, S., and MAEDA, M., Nucl. Technol., 102, 341 (1993).
- (19) UCHIYAMA, G., HOTOKU, S., KIHARA, T., FUJINE, S., and MAEDA, M., Solvent Extraction 1990, (1990).
- (20) POE, W. L., JOYCE, A. W., MARTENS, R. I.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 3, 314-222 (1964).

- (21) ISAACSON, R. E., JUDSON, B. F.: "Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., 3, 296-301 (1964).
- (22) DUCKWORTH, J. P., MICHELS, L. R.: Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., 3, 302-305 (1964).
- (23) DUCKWORTH, J. P., LARIVIERE, J. R.: Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., 3, 306 (1964).
- (24) CHESN*, A: Ind. At., 7/8, 71 (1966).
- (25) GROH, H. J., SCHLEA, C. S.: "Progress in Nuclear Energy, Series III", Pergamon Press, Inc., New York, vol. 4, p.507 (1970).
- (26) BENEDICT, M., PIGFORD, T. H., LEVI, H. W.: "NUCLEAR CHEMICAL ENGINEERING", 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, p.544 (1981).
- (27) HOMMA, S., TAKANASHI, M., KOGA, J., MATSUMOTO, S., OZAWA, M.: Nuclear Technology 116, 108-114



2.7 鉱物の変質とそのウランの移行への影響

大貫敏彦¹、柳瀬信之¹、磯部博志^{1,2}、佐藤 努^{1,3}
宇都宮聡⁴、村上 隆⁴

Alteration of Minerals and its Effects on the Migration of Uranium

Toshihiko Ohnuki¹, Nobuyuki Yanase¹, Hiroshi Isobe^{1,2},
Tsutomu Sato^{1,3}
Satoshi Utsunomiya⁴, Takashi Murakami⁴

- 1 : 原研、環境安全研究部、地質環境研究室
- 2 : 現在、熊本大学、大学院自然科学研究科
- 3 : 現在、金沢大学、大学院自然科学研究科
- 4 : 東京大学、大学院鉱物学教室

Abstract

For the long-term behavior of radioactive wastes, our major concern is in actinides because of their long-lasting hazard. The rock-forming minerals are altered structurally and chemically with time by geochemical processes such as water-rock interactions. The relationships between alteration and actinides are characterized by reactions, especially, sorption and desorption to coexisting minerals. One important process to be noted is how actinides once sorbed on a mineral behaves during the alteration. Thus, if we are to understand the radionuclide migration over a long, geologic time, knowledge of the alteration of minerals and its effects on the migration of actinides are indispensable along with those of the migration characteristics of actinides in geosphere.

We have worked on the clarification of the alteration of minerals and its effects on the migration of uranium at Koongarra, Australia under the collaboration programme between JAERI and University of Tokyo. We clarified that uranium is fixed by the mineralization of uranium at the boundary of iron minerals. The fixation will be occurred in phosphate minerals, such as apatite. These results show that geosphere has higher performance on the retardation of radionuclides migration than that expected by the Kd model which involves adsorption of radionuclides on minerals.

1. はじめに

放射性廃棄物の地層処分の安全性を長期間確保するためには予想される現象を数十万年～数百万年のオーダーで考える必要がある。このような地質学的時間では、地球は”生きている”ため、地層或はそれを構成する鉱物は他の鉱物に変化(変質)する。このことは、核種が移行する媒体が変化することを意味する。地質環境の変化は緩慢であるため、鉱物の変質の核種移行への影響は、室内における加速実験だけでは解明できない。そこで、長期間に形成された天然の試料の観察が重要となる。我々は、天然を観察し、放射性核種の移行に関係する事象を抽出する研究をナチュラルアナログ研究と呼び、長期間における長半減期核種の挙動を類推する研究を行っている。ナチュラルアナログ研究と室内実験を組み合わせることは、放射性核種の地中移行挙動を理解する上で有効な方法である。

日本原子力研究所は、1987年からオーストラリア、クンガラウラン鉱床付近におけるナチュラルアナログ研究に参加し、緑泥石(変成岩の代表的な鉱物の一種)がカオリナイト(陶磁器の原料となる鉱物)に変化する過程における、ウラン系列核種移行挙動の解明に取り組んできた。また、1996年から原研-大学プロジェクト共同研究として東京大学と共同で、天然試料の観察及び室内実験を行い、鉱物の変質過程とそのウランの移行への影響についてを検討している。

2. クンガラウラン鉱床におけるウラン移行予測

クンガラウラン鉱床はオーストラリアの北部に位置し、約16億年前に形成された。一次鉱床の一部は1-3百万年前より地下水により、徐々に流され、その一部は現在の二次鉱床を形成している。この地下水は同時に母岩である石英緑泥石片岩を風化した²⁾。現在のクンガラ鉱床の断面図を図1に示す。

地表から約12.5mにおけるウランの下流方向一次元濃度分布(これは概ね100万年間に移行した分布)を用いて、Kdモデルにより予測した。ウランの濃度分布において一次鉱床から約60m下流に濃度ピークが観察されたことから、ウランは100万年間に約60m下流まで移行したと考えられる。Kdモデルを用いた予測分布と実測の濃度分布を比較することから、濃度分布はKdモデルにより再現することができることが分かった(図2)。計算において用いた遅延係数は約 1×10^5 であった。このことは、適切な遅延係数等の入力パラメータを設定できれば長期にわたる核種の移行をKdモデルにより予測可能であることを示唆している。

遅延係数はバッチ法等の室内実験からも求められる。クンガラにおける主たる鉱物である針鉄鉱およびカオリナイトを用いて、バッチ法により遅延係数を求めた。実験ではクンガラにおけるウランの化学形が炭酸錯体であること考慮して、溶液のpHをウランが炭酸錯体で存在するアルカリ領域に調整した。その結果、遅延係数は2000よりも小さい値となった³⁾。

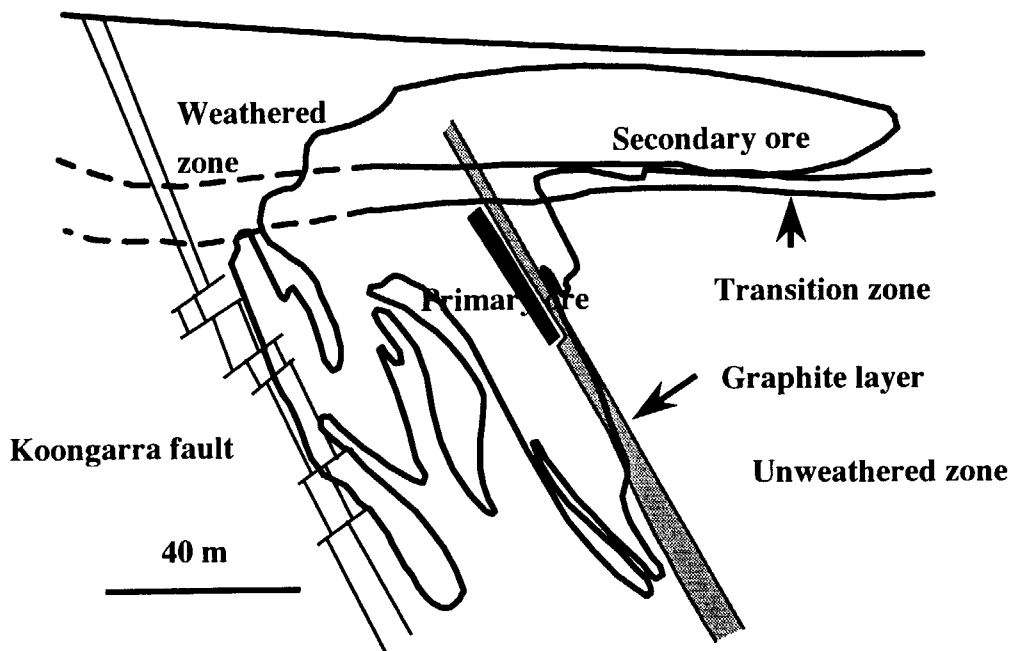


図1 クンガラ、ウラン鉱床の断面図：還元雰囲気中で形成されたウラン一次鉱床に酸化性地下水が流入し、母岩鉱物を変質させるとともに、ウラン系列核種も移行し二次鉱床を形成した。

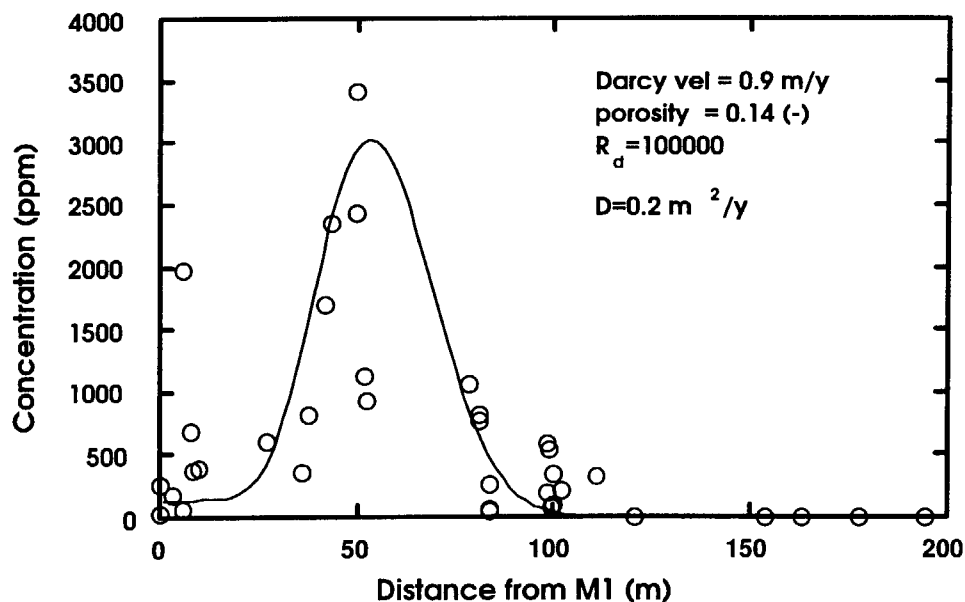


図2 地表から12.5mにおけるウランの一次元濃度分布。
○：実測値を、実線はKdモデルによる予測分布である。

これらの結果は、地層が実験室における実験から予測される遅延能よりも大きな遅延

延能を有することを示している。また、遅延機構として鉱物の表面への吸着以外の機構が存在することを示唆している。

3. ウラン移行の遅延機構

遅延機構を明らかにするため、岩石試料を電子顕微鏡により観察した。一次鉱床に近い DDH65-71 で採取した岩石試料の反射電子顕微鏡写真（写真1）から、ウランが Ca リン酸塩鉱物の一部を置き換えたと考えられるウラニルリン酸塩鉱物が生成していた⁴⁾。一方、2次鉱床よりも下流域 DDH4 ホールでは、写真2に示されるように、鉄鉱物中にウラニルリン酸塩鉱物が生成していることが観察された⁵⁾。また、中流領域である DDH65-15 においても DDH4 と同じように鉄鉱物中にウラニルリン酸塩鉱物が生成していることが観察された⁶⁾。

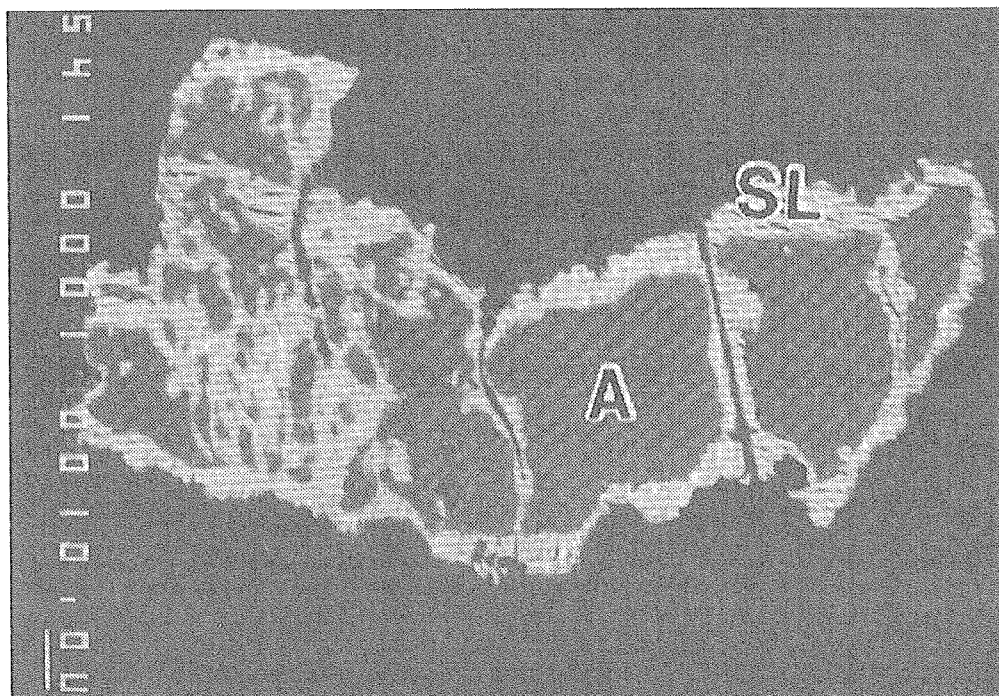


写真1 DDH65-71 岩石試料の反射電子顕微鏡写真。図中 A はアパタイト（リン酸カルシウム塩鉱物）を、SL はサレアイト（ウラニルリン酸塩鉱物）を示す。

ウラニル鉱物の生成について検討するため、ウラニル鉱物の既存の熱力学データを用いて地球化学コード EQ3NR を用いた計算を行った⁵⁾。その結果、上流領域ではリン酸濃度が地下水中濃度よりも 1 桁程度高い条件になればウラニル鉱物が生成する可能性があることが分かった。しかし、中流及び下流領域ではウランあるいはリン酸濃度が地下水中濃度よりも 10、あるいは 50 倍高くなってもウラニル鉱物の生成は予測されなかった。これらの結果から、上流で観察されたリン酸塩鉱物の周辺ではリン酸濃度が局所的に高い条件になっていると考えられるため、熱力学的にウラン鉱物が安定になり、ウラニルリン酸塩鉱物が生成したものと考えた。一方、下流領域で

は、鉄鉱物の生成過程におけるダイナミックな過程、あるいは鉄鉱物界面の触媒作用などが考えられる。

以上の結果から、ウランの移行に対する遅延機構としては吸着の他にウランの鉱物化が考えられ、熱力学的には生成が予測できないような領域においても生成する可能性があることが明らかとなった。

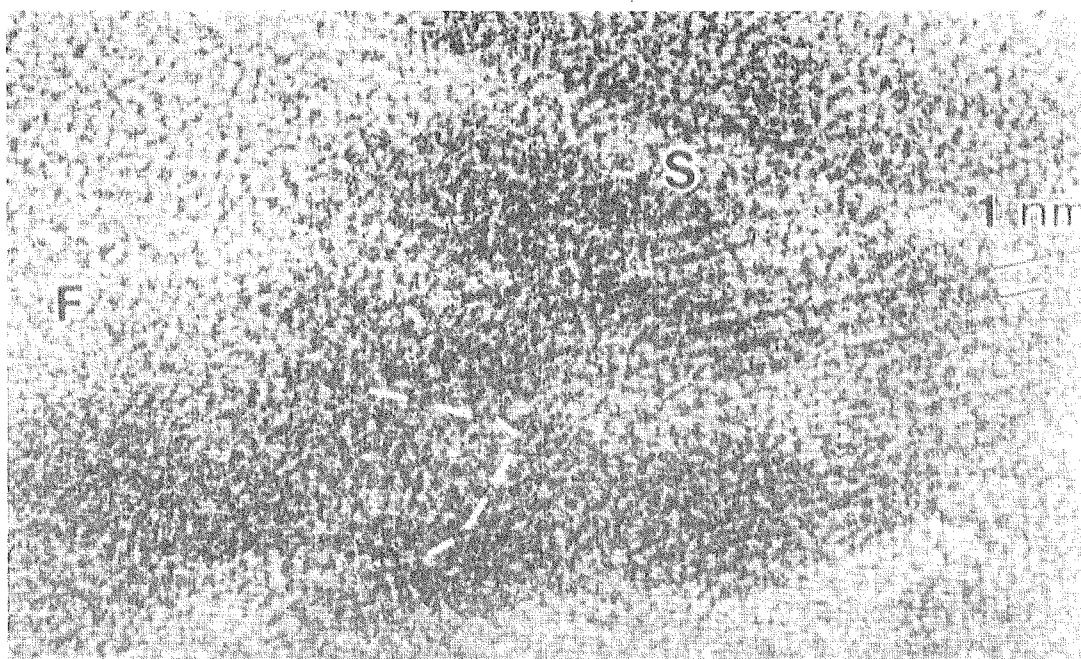


写真2 DDH 4 の岩石試料の透過電子顕微鏡写真。図中 F は鉄鉱物を、S はサレアイトを示す。

4. 鉄鉱物結晶化過程におけるウランの固定

非晶質鉄鉱物 (A, Fe) の結晶質鉄鉱物 (C, Fe) への結晶化過程におけるウラン (V I) の収着挙動を検討するための実験を行った⁷⁾。実験では、2種類の異なる実験条件を用いた。一つは、鉄鉱物を結晶化させる前に A, Fe に収着させた実験条件 (動的条件) である。もう一つは、ウランを A, Fe 及び C, Fe である針鉄鉱へ収着させた実験条件 (静的条件) である。ウランの鉄鉱物への収着形態を 1 M CH_3COOK 溶液 (pH 7), 1 M CH_3COONa 溶液 (pH 5) (Morgan 溶液)、及び TAO 溶液 ($10.9 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ oxalic acid + $16.1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ammonium oxalate) を用いた選択的抽出試験により検討した。

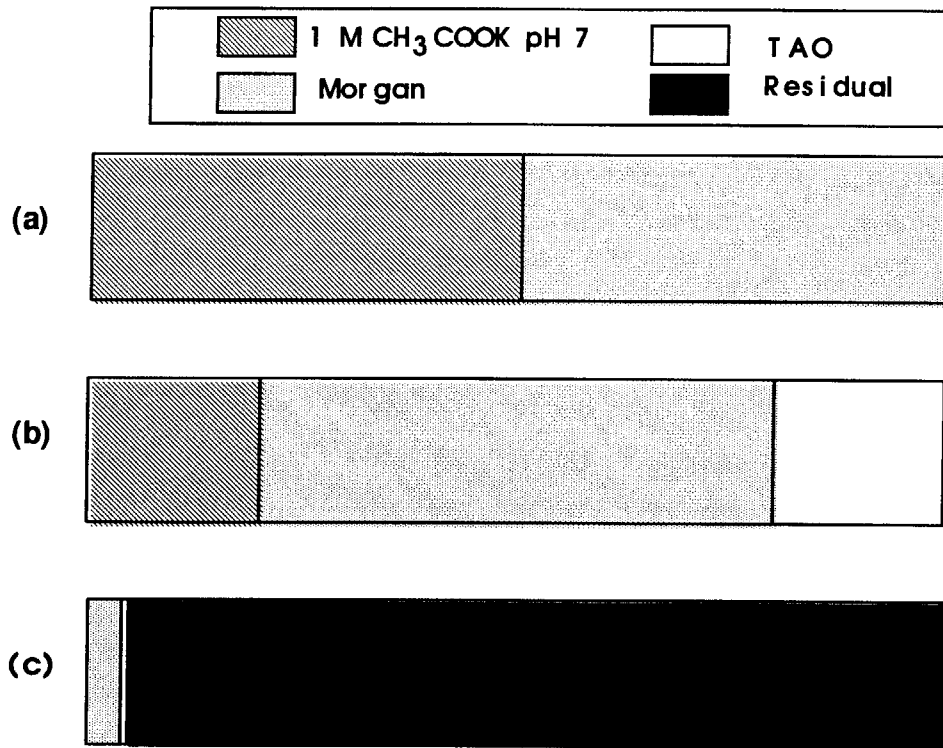


図3 収着したウランの異なる試薬溶液により脱離した割合。(a)：針鉄鉱に収着したウラン、(b)：非晶質鉄鉱物に収着したウラン、及び(c)：動的過程を経て結晶化した鉄鉱物に収着したウラン。

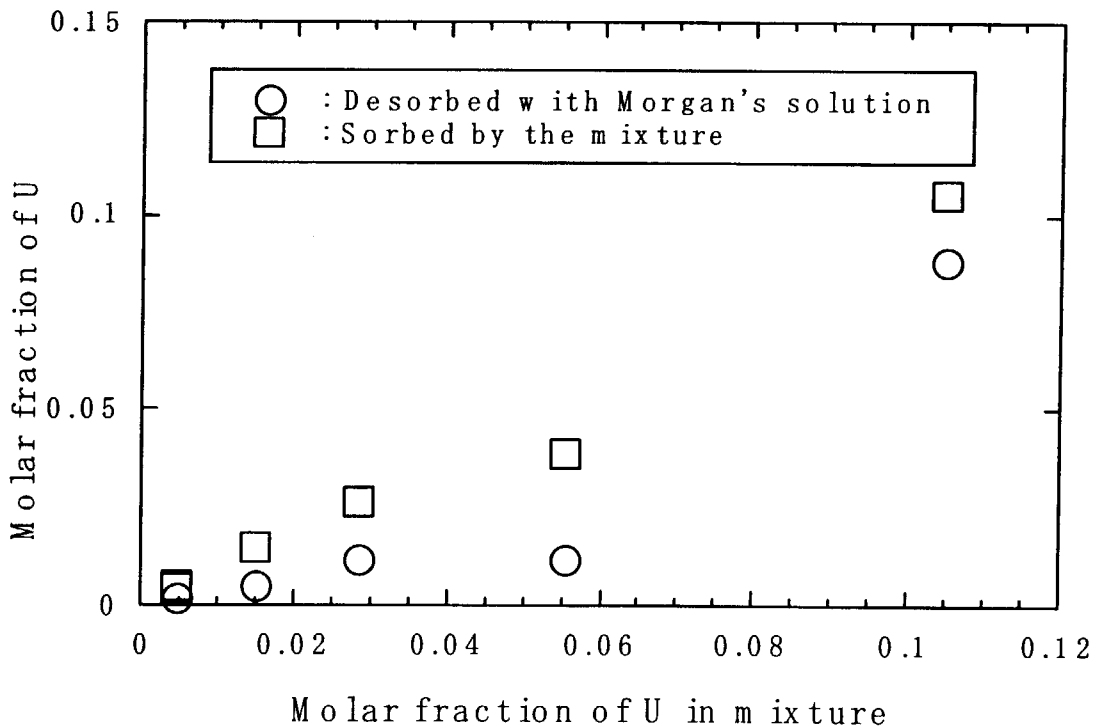


図4 鉄の重量とウランの重量比を変えて動的過程を経た収着実験を行った後の鉄鉱物試料に収着したウランとモルガン溶液により脱離されたウランのモル比。

その結果、静的条件下では、非晶質鉄鋳物に収着したウランの1 M CH₃COOK 溶液による脱離割合は針鉄鋳物より脱離した割合よりも少なかった。非晶質鉄鋳物及び針鉄鋳物に収着したウランは全てTAO溶液により脱離された(図3)。一方、ウランを収着した非晶質鉄鋳物の一部が結晶化した場合(動的条件)、一部のウランはTAO溶液により脱離されずに鉄鋳物中に残った。TAO溶液による脱離後、鉄鋳物中に残ったウランの割合は、結晶質鉄鋳物の割合の増加とともに増加した。鉄鋳物の結晶化が進んでも反応溶液中のウラン濃度は1%以下であった。さらに、ウランと非晶質鉄鋳物の量比を変化させてウランの取り込みの限界量を求めたところ、鉄鋳物の重量に対して10%までは取り込まれることがわかった(図4)。これらの結果は非晶質鉄鋳物の結晶化過程において、収着したほとんどのウランは溶液中に排出されるのではなく、結晶質鉄鋳物中に取り込まれることを実験的に証明した。

参考文献

- [1] Murakami, T. et al.: Alligator Rivers Analogue Project Final Report Vol.9, Australian Nuclear Science & Technology Organization(1992).
- [2] Snelling, A. A.: Alligator Rivers Analogue Project Final Report Vol.2, Australian Nuclear Science & Technology Organization(1992).
- [3] Ohnuki, T. et al., to be published.
- [4] Isobe, H., J. Nucl. Mater., 190, 174-187(1992).
- [5] Murakami, T., et al., *Am. Mineral.* **82**, 888-899 (1997).
- [6] Sato T., et al., *Environ. Sci. Technol.* 31, 2854-2858 (1997).
- [7] Ohnuki, T., et al., J. Nucl. Sci. Tech., (1997)(in print).

成果

- (1) Ohnuki, Isobe, Yanase, Nagano, Sakamoto, Sekine : Change in Sorption Characteristics of Uranium during Crystallization of Amorphous Iron Minerals, *J. Nuclear Sci. and Tech.*, 34, 1153-1158(1997).
- (2) Ohnuki, Kozai, Isobe, Murakami, Yamamoto, Aoki, Naramoto : Sorption Mechanism of Europium by Apatite Using Rutherford Backscattering Spectroscopy and Resonant Nuclear Reaction Analysis, *J. Nuclear Sci. and Tech.*, 34, 58-62(1997).
- (3) 柳瀬、佐藤、磯部、関根 : ナチュラルアナログ研究での選択的抽出法とその重要性—クンガラウラン鉱床の場合—、*放射性廃棄物研究*、2, 121(1996)
- (4) Murakami, Ohnuki, Isobe, Sato : Mobility of uranium during weathering, *Am. Mineral.* 82, 888-899 (1997).
- (5) Isobe, Hidaka, Ohnuki : SIMS Analysis of Lead Isotopes in the Primary Ore Body of the Koongarra Deposit Australia: Behaviour of Lead in the Alteration of Uranium Minerals, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI*, 687(1998).
- (6) Yanase, Sato, Iida, Sekine : Distribution of uranium-series radionuclides in rock and migration rate of uranium at the Koongarra uranium deposit, submitted to *Radiochim. Acta* (印刷中) .
- (7) Murakami, Isobe, Sato, Ohnuki : Weathering of Chlorite in a Quartz-Chlorite Schist: I. Mineralogical and Chemical Changes, *Clays and Clay minerals* 44, 144(1996).
- (8) T. Tanaka and T. Ohnuki, Colloidal Migration Behavior of Radionuclides Sorbed on Fine Particles through a Sand Layer, *J. Nuclear Science and Technology*, 33, 62-68(1996).
- (9) T. Murakami, H. Isobe, T. Sato, T. Ohnuki : Weathering of Chlorite in a Quartz-Chlorite Schist: I. Mineralogical and Chemical Changes, *Clays and Clay minerals* 44, 144(1996).
- (10) T. Sato, T. Murakami, N. Yanase, H. Isobe, Payne, T.E.、 Airey, P.L. : Iron nodules scavenging uranium from groundwater, *Environ. Sci. Technol.* 31, 2854-2858 (1997).*
- (11) Y. Suzuki, T. Murakami, T. Kogure, H. Isobe, T. Sato, Crystal chemistry and microstructures of uranyl phosphates, submitted to *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI*, 839(1998).



2.8 緩衝材中のオーバーパックスの腐食と核種移行挙動に関する研究

北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻

小崎 完、佐藤正知、大橋弘士

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部人工バリア研究室

香西直文、馬場恒孝

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、オーバーパックスの腐食生成物は、オーバーパックスが機能を喪失した後に放出される放射性核種の緩衝材中の移行挙動に影響を及ぼすことが考えられる。特に、酸化還元雰囲気 민감なTRUあるいはFPではその影響が顕著に現れる可能性が高いが、こうした観点からの研究は未だ十分になされていない。そこで、本共同研究では、ベントナイト中のオーバーパックスの腐食挙動ならびにその腐食生成物の移行挙動に関する実験を進めるとともに、酸化還元雰囲気 민감なTRUあるいはFPの移行挙動に関する研究を行う計画である。研究初年度である本年度は、こうした研究の基礎的データの取得を目的として、精製したNa型モンモリロナイト中のNp(V)の拡散実験を行い、その挙動を見かけの拡散係数および拡散の活性化エネルギーの観点から検討するとともに、選択的逐次抽出法によりNp(V)の収着形態に関するデータを収集した。

ここでは、まず、北海道大学において行ってきた圧密したベントナイト中の拡散挙動に関する研究[1-6]およびベントナイト中の鉄の腐食挙動ならびに腐食生成物の移行挙動に関する研究[7,8]の成果を紹介するとともに、研究初年度の研究成果の一部である精製したNa型モンモリロナイト中のNp(V)の拡散挙動について報告する。

2. 圧密したベントナイト中の拡散挙動

圧密ベントナイト中の物質移動は、オーバーパックスの封じ込め機能が喪失した後の放射性核種の移行を評価する上で重要な研究課題である。

圧密ベントナイト中の物質移動は、圧密ベントナイトが低い透水係数を有していることから、おもに拡散によって支配されると考えられている。例えば、圧密したベントナイト中のイオンの拡散モデルの一つとして、水で飽和した粘土中には水で満たされた細孔が存在し、イオンは其中を拡散するとして「細孔拡散モデル」がある[9,10]。このモデルは現在広く用いられているが、粘土の圧密度が高い領域で見かけの拡散係数が過小に評価される問題が指摘されている。このため、粘土に吸着したイオンがその表面を移行することを考慮に入れた、「表面拡散モデル」が提案されている[11-14]。しかしその一方で、見かけの拡散係数の過小評価は圧密度の高い試料において収着係数が低下することに起因するもので、表面拡散の寄与は顕著でないとの説もあり[15]、現在のところ圧密したベントナイト中のイオンの拡散機構は十分明らかにされていない。

拡散の活性化エネルギーは、拡散過程を検討する上で重要なパラメータの一つである。例えば細孔拡散が支配的なプロセスである場合、活性化エネルギーは自由水中の値と等しくなるとともに、その値は圧密度の影響を受けないと予想される。逆に、高乾燥密度における表面拡散の寄与など、圧密度の増加に伴う拡散プロセスの変化がある場合、活性化エネルギーに変化が現れる可能性がある。こうした観点からの研究は、懸濁液中あるいは比較的低い圧密状態の試料に対して多くなされているが[16-19]、地層処分環境の

ような高い圧密状態の粘土試料に関する研究は限られている[20-23]。特に、粘土の圧密度を変えた、活性化エネルギーの測定例は見あたらない。

そこで、非定常拡散実験を行い、異なる拡散温度および乾燥密度における見かけの拡散係数を決定するとともに、それらの値から拡散の活性化エネルギーを求めた。実験には、Na型に精製したモンモリロナイト（クニピアーフ）を用い、図1のように、あらかじめ所定の温度に設定しておいた膨潤完了後の試料のそれぞれの片面に、トレーサー溶液を均一に塗布し、塗布面をあわせて組み立て、所定の時間拡散させた。その後、粘土試料をスライスし、スライス片の放射能濃度から濃度プロファイルを求め、見かけの拡散係数を決定した。

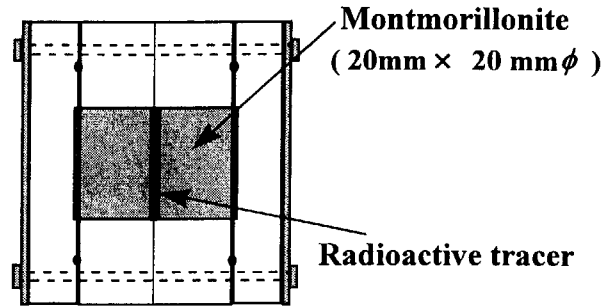


図1 拡散実験

図2は、Na型モンモリロナイト中のCs⁺[1]、Na⁺[2]、Sr²⁺[3]およびCl⁻[4]の拡散の活性化エネルギーの粘土乾燥密度依存性である。Na⁺イオンの拡散の活性化エネルギーは乾燥密度0.7、0.8および0.9 Mg m⁻³では約18 kJ mol⁻¹と自由水中の値(18.4 kJ mol⁻¹) [24]とほぼ等しい値を取るが、乾燥密度1.0 Mg m⁻³において急激に14.1 kJ mol⁻¹へと低下し、その後乾燥密度の増加とともに増加して乾燥密度1.6および1.8 Mg m⁻³で約25 kJ mol⁻¹となるなど、複雑な乾燥密度依存性を有していることが明らかになった。

自由水中の拡散の活性化エネルギーが20.1 kJ mol⁻¹[25]であるSr²⁺イオンの場合、活性化エネルギーは、乾燥密度1.0および1.2 Mg m⁻³において約17 kJ mol⁻¹、乾燥密度1.4および1.6 Mg m⁻³において約23 kJ mol⁻¹、さらに乾燥密度1.8 Mg m⁻³では30.8 kJ mol⁻¹となり、Na⁺イオンの乾燥密度依存性とは若干異なり、乾燥密度の増加とともに段階的に増加する傾向が認められた。これに対して、自由水中の拡散の活性化エネルギーが16.2 kJ mol⁻¹[24]であるCs⁺イオンでは、乾燥密度1.0および1.2 Mg m⁻³においても活性化エネルギーは34 kJ mol⁻¹前後の大きな値となり、さらにこの値は乾燥密度が1.4 Mg m⁻³を超えると増加する傾向にあることがわかった。

こうした陽イオンの拡散の活性化エネルギーの変化は、乾燥密度の増加とともに拡散プロセスが変化している可能性を示唆している。ただし、本研究では、活性化エネルギーを見かけの拡

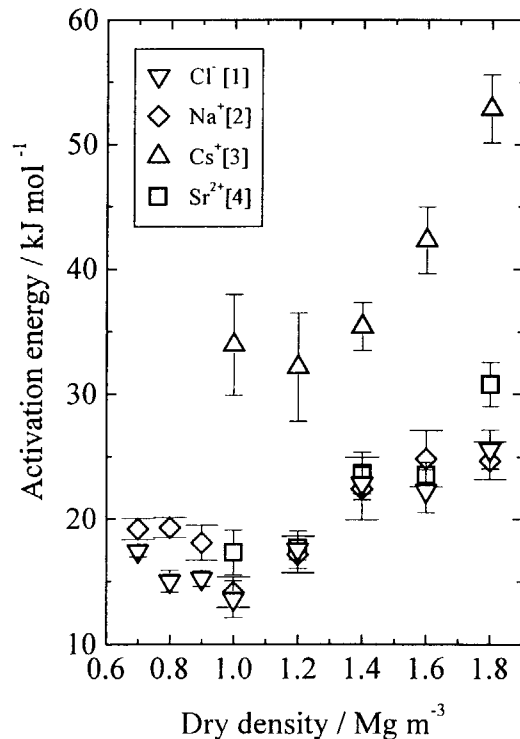


図2 拡散の活性化エネルギーの乾燥密度依存性

散係数の温度依存性より求めていることから、収着エネルギーの影響を考慮する必要がある。これは、見かけの拡散係数は遅延効果の形で収着係数の影響を受けており、従って見かけの拡散係数の温度依存性から求めた活性化エネルギーも収着係数の温度依存性の影響を受けていると考えられるためである。

Oscarson[15]はCs⁺イオンの収着係数が乾燥密度の増加とともに減少することを明らかにし、その減少分を考慮することにより高乾燥密度においても細孔拡散モデルが適用できると述べている。また、彼らは、その収着係数の減少が乾燥密度の増加に伴うCs⁺イオンの侵入できない小さな細孔の増加によってもたらされたものと説明している。しかし、単に細孔の幾何学的形状の変化のみでは収着エネルギーの変化を説明することはできない。また、Cl⁻イオンの見かけの拡散の活性化エネルギーも、乾燥密度1.0 Mg m⁻³では14 kJ mol⁻¹と、自由水中の拡散の活性化エネルギー (17.4 kJ mol⁻¹ [24]) より低い値を、乾燥密度1.8 Mg m⁻³では自由水中の値より高い25 kJ mol⁻¹を示すなど、Na⁺イオン同様の乾燥密度依存性を示している点は着目に値する。すなわち、モンモリロナイトへの収着係数が極めて小さく、従って上で述べた収着エネルギーの影響が無視できると考えられるCl⁻イオンの活性化エネルギーにおいても、陽イオン同様の乾燥密度依存性が認められることは、ここで得られた活性化エネルギーが単に収着エネルギーの変化では説明できないことを示唆している。

図3は、水で膨潤（飽和）した圧密モンモリロナイト試料の底面間隔の測定結果である。乾燥密度1.0~1.2 Mg m⁻³の試料の底面間隔は1.88 nm前後の値を示し、粉末試料が層間に3水分子層を有する場合の値[26]とほぼ同じ値となった。一方、乾燥密度1.6 Mg m⁻³以上では、粉末試料が層間に2水分子層を有する場合とほぼ同じ1.56 nm前後の値を示した。また、乾燥密度1.4および1.5 Mg m⁻³の試料では、底面間隔1.57と1.80 nmの共存を示す2本のピークが認められた。ここで、X線回折で求めた底面間隔と拡散の活性化エネルギーとの関係に着目すると、層間が3水分子層を有している底面間隔1.88 nmの試料よりも、層間が2水分子層となった底面間隔1.56 nmの試料で活性化エネルギーが高い値を示している点、活性化エネルギーの乾燥密度依存性が3水分子層と2水分子層の境界である乾燥密度1.4 Mg m⁻³の前後で異なっている点など、モンモリロナイト層間が拡散に寄与している可能性を示唆する知見が認められる。

以上の結果、モンモリロナイト中のイオンの拡散は、従来の拡散モデルのように画一的な機構のみを想定したモデルとは異なることが明らかになった。また、これによって、「支配的な拡散プロセスがモンモリロナイトの圧密度、交換性陽イオンの他、拡散するイオンの種類によって、粘土外表面の拡散、細孔水中の拡散、モンモリロナイト層

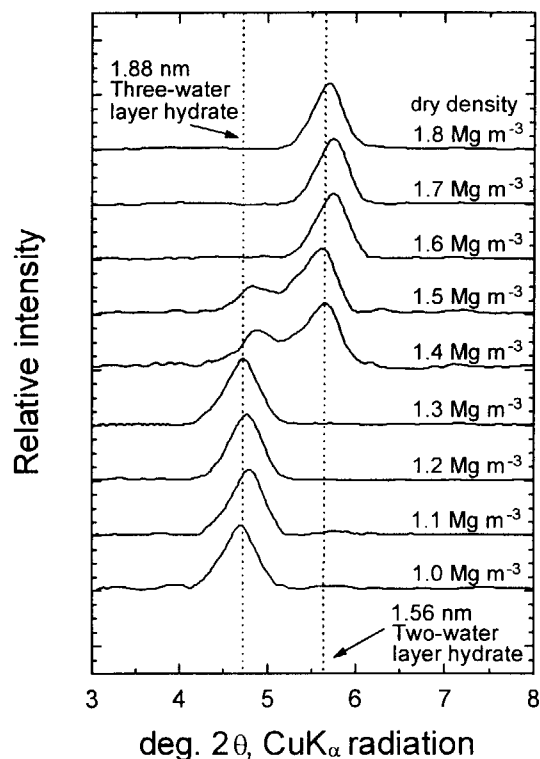


図3 膨潤した圧密モンモリロナイトの底面間隔

間の拡散の間で移り変わる」とした複合拡散モデルを提案するに至っている。

3. ベントナイト中の鉄の腐食挙動ならびに腐食生成物の移行挙動

地層処分環境下の炭素鋼の腐食挙動はその材質や処分環境の化学的条件の他にも、廃棄物からの放射線、腐食反応物および腐食生成物などの粘土中の移行など様々な因子の影響を受けると考えられている。特に、腐食生成物の移行については、鉄腐食生成物への核種の収着および非晶質鉄鉱物の結晶化過程における核種の固定作用が期待されること[27]、腐食生成物がオーバーパック近傍に留まることにより腐食に対する一種の保護層の形成が期待されること、鉄の腐食生成物の緩衝材中の分布が酸化還元雰囲気 민감な核種の移行に影響を及ぼすことなどから、重要な研究課題とされている。そこで、圧密した粘土中の鉄の腐食挙動を、その平均腐食速度と腐食生成物の移行挙動の観点から検討を加えた。ベントナイト中の鉄の腐食速度および腐食生成物の見かけの拡散係数は、放射化鉄箔を試料として用いた腐食実験から求めた。

実験には、ベントナイト（クニゲル-V1）を用いた。まず、アクリル製セルを用いて、あらかじめ蒸留水で膨潤させておいた乾燥密度 1.2 Mg m^{-3} の2個のベントナイト試料（直径20 mm、長さ20 mm）の間に、図4に示すように、放射化鉄箔試料を挟み込み所定の期間腐食させた。鉄箔の放射化は、京都大学原子炉実験所のKUR圧気輸送管（No.2）において行った。腐食終了後、鉄箔をベントナイトから剥がし取り、蒸留水中で超音波洗浄した。また、ベントナイトは鉄箔との接触面から一定距離毎にスライスした。その後、洗浄液中およびスライス片中のFe-59の放射能を測定し、鉄の腐食速度および腐食生成物の見かけの拡散係数をそれぞれ求めた。

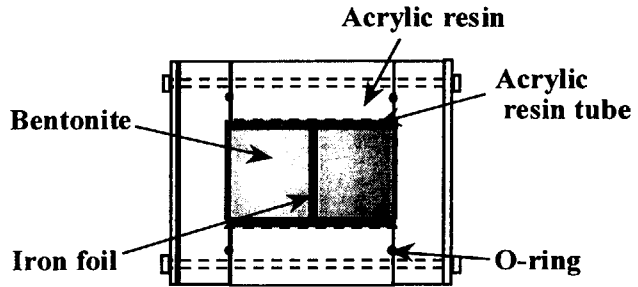


図4 ベントナイト中の鉄の腐食実験

図5に、実験により得られたベントナイト中の鉄腐食生成物の濃度プロファイルの一例を示す。腐食生成物の濃度分布に拡散源濃度一定と仮定して解いた拡散方程式の解を最小自乗法により適合させ、腐食生成物のベントナイト中の見かけの拡散係数を求めた。最適化曲線は測定された濃度分布をほぼ再現しており、このようにして得られた見かけの拡散係数は、ベントナイトの随伴鉱物である黄鉄鉱が酸化した試料で、 $9.6 \times 10^{-13} \sim 1.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となった。また、この時の鉄箔の平均腐食速度は $7.7 \times 10^{-6} \sim 1.4 \times 10^{-5} \text{ m y}^{-1}$ となった。ここで、拡散源濃度一定の解によって腐食生成物の移行挙動を表現できたことは、鉄腐食生成物がいったん鉄箔-ベントナイト界面に

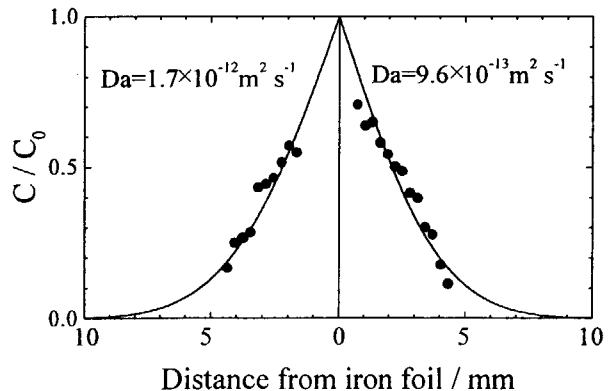


図5 ベントナイト中の鉄腐食生成物の濃度プロファイル例（乾燥密度： 1.2 Mg m^{-3} 、粘土乾燥時間：203 d、腐食時間：59 d、腐食温度：303 K）

において析出し、その後その界面での鉄腐食生成物の溶解度が拡散源の濃度を一定に保っていたと考えることができる。また、移行が認められた腐食生成物の分布は、多くの場合、鉄箔をはさんで左右非対称となったが、これは鉄箔表面でカソードおよびアノード反応の割合が鉄箔を挟んだ左右で不均一であったことに起因するものと考えられる。一方、黄鉄鉱の酸化の進んでいないベントナイト試料中では、腐食生成物の見かけの拡散係数は検出限界値以下に、平均腐食速度は $3.2 \times 10^{-6} \text{ m y}^{-1}$ 以下となり、黄鉄鉱の酸化の程度が腐食反応および腐食生成物の移行挙動に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

腐食生成物の化学形を湿式(1,10-フェナントロリン吸光光度法[28])およびFT-IRによって分析した結果、腐食生成物の移行に関与しているのは主に2価の鉄であり、3価は比較的安定で存在することが示唆された。

4. Na型モンモリロナイト中のNp(V)の拡散挙動

上述の研究結果より、高レベル放射性廃棄物の地層処分では、処分後、オーバーパックスの腐食生成物がオーバーパックと緩衝材の界面に蓄積されるとともに、その一部が緩衝材中に拡散していくことが示された。一方、緩衝材中の核種の移行は、粘土細孔内の拡散だけではなく、条件によって粘土外表面や層間などが関与する複雑なプロセスであることが示唆されたことから、緩衝材中に移行した鉄腐食生成物は、オーバーパックが機能を喪失した後に放出される放射性核種の緩衝材中の移行挙動に大きな影響を及ぼすことが考えられる。特に、酸化還元雰囲気 민감な TRU あるいは FP ではその影響が顕著に現れる可能性が高い。ここでは、酸化還元雰囲気敏感な TRU として Np に着目し、その拡散挙動への鉄腐食生成物の影響を調べることにした。研究初年度である本年度は、こうした研究の基礎的データの取得を目的として、精製した Na 型モンモリロナイト中の Np(V) の拡散実験を行い、その挙動を見かけの拡散係数および拡散の活性化エネルギーの観点から検討するとともに、選択的逐次抽出法により Np(V) の収着形態に関するデータを収集した。

実験は、第2章で述べた非定常拡散法によって行った。用いたモンモリロナイト試料はクニピア-Fである。放射性トレーサーとして、 ^{237}Np を含む 2 M HNO_3 溶液 (^{237}Np 濃度: 62 kBq cm^{-3} 、塗り付け時の化学形: NpO_2^+) を用いた。拡散終了後、粘土をスライスし、スライス片中の Np を HCl 溶液によって抽出した。 ^{237}Np の測定は、液体シンチレーションカウンターを用いて、 α β 分別処理を加えて行った。一方、上述の拡散実験で得られたモンモリロナイトスライス片の一部に対して、選択的逐次抽出法[29]を適用した。抽出液には、(1)イオン交換水、(2) 1M KCl、(3) 1M HCl を用い、この順番でそれぞれの溶液で2回づつ抽出を行った。

実験で得られた粘土中の Np(V) の濃度プロファイルの一例を図6に示す。いずれのプロファイルにおいても、トレーサー塗り付け面から 2.5 mm 以遠の濃度

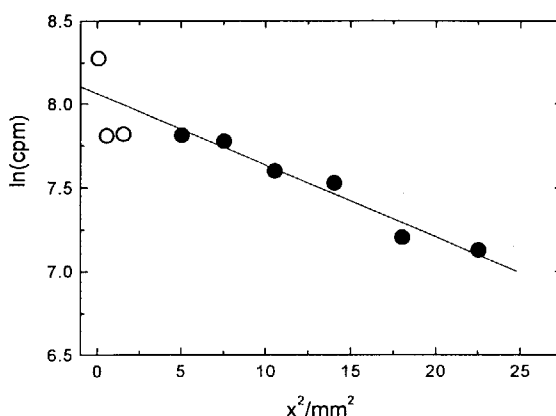


図6 モンモリロナイト中の Np の濃度プロファイル (乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 313 K 、拡散時間: 10 d 、見かけの拡散係数: $7.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)

プロファイルは良い直線性を示した。一方、トレーサー塗り付け面近傍では、Np(V)濃度はばらつきが大きく、低い濃度勾配を示した。これには、(1)トレーサー溶液として硝酸酸性溶液を塗りつけたために塗り付け面近傍でpHの低下が起こり、モンモリロナイトの性状に変化が生じたこと、(2)モンモリロナイト中でNp(V)の化学形に変化が生じたこと、などが原因にあげられるが、今後さらに詳細な検討が必要と考えられる。しかしながら、ここでは、トレーサー塗り付け面から2.5 mm以遠の良い直線性を示した部分に着目し、その拡散係数を用いてNp(V)の移行挙動を評価した。

得られたNpの見かけの拡散係数は、 $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ のオーダーであり、この値はSatoら[10]の報告値である、 $2 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (未精製のクニピアーフ、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度：室温) とほぼ一致した。Npは酸化雰囲気においては5価が支配的となり、その化学形として NpO_2^+ 、 NpO_2CO_3 、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ 、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 、 NpO_2OH 、 $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ などが考えられる。このうち、Satoらは $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ が支配的な拡散種であると報告している。

図7にNpの見かけの拡散係数の温度依存性を、 Cs^+ [1]、 Na^+ [2]、 Cl^- [4]のデータとともに示す。Npの拡散係数においても本実験温度範囲では比較的良い直線性が得られた。図8に、 Cs^+ [1]、 Na^+ [2]、 Sr^{2+} [3]および Cl^- [4]イオンの値とともに、今回得られたNpの拡散の活性化エネルギーを示す。得られたNp(V)の拡散の活性化エネルギーは約 18 kJ mol^{-1} であり、これは自由水中のイオンの拡散の活性化エネルギーとほぼ等しい。ここで、圧密ベントナイト中のイオンの拡散は、主にベントナイト中の液相(空隙水)中の拡散によって進行し、またNp(V)が炭酸錯体を形成し、陰イオンの形で粘土中に存在すると仮定すると、その拡散の活性化エネルギーは圧密度によらず一定になると推定される。一方、すでに述べたように、 Na^+ 、 Cs^+ 、 Sr^{2+} および Cl^- イオンの拡散の活性化エネルギーは乾燥密度に依存しており、空隙水中の拡散だけでは説明できない。このような観点から、Np(V)の拡散の活性化エネルギーがどのような乾燥密度依存性を示すのかは大変興味深く、今後さらに実験を進めて検討を加える予定である。

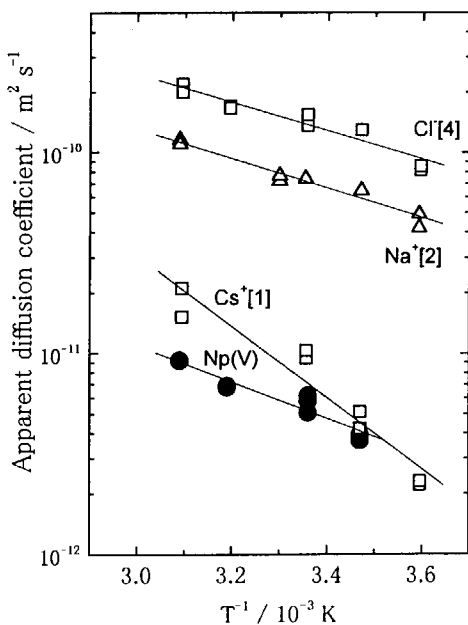


図7 モンモリロナイト中のイオンの見かけの拡散係数の温度依存性(乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3})

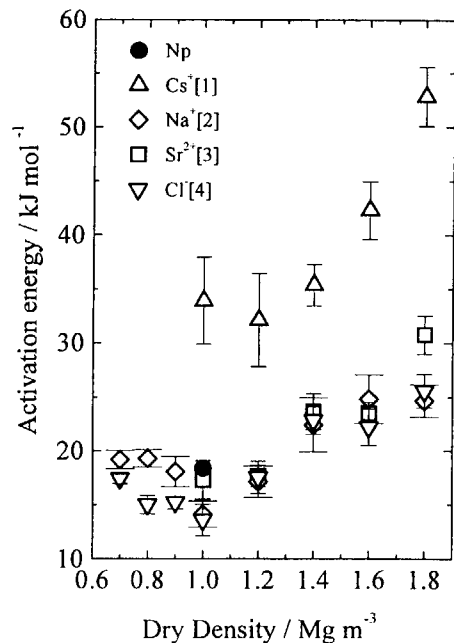


図8 モンモリロナイト中のイオンの拡散の活性化エネルギーの乾燥密度依存性

図9に、拡散実験におけるNp(V)の濃度プロファイル中での選択的逐次抽出法の適用箇所を、また図10にその結果をそれぞれ示す。

選択的逐次抽出法では、(1)イオン交換水により主に液相に存在したNp(V)の抽出、(2)1M KCl溶液により主にイオン交換によってモンモリロナイトに収着していたNp(V)の抽出、(3)1M HCl溶液により特異吸着あるいは水酸化物の形で析出していたNp(V)の抽出をそれぞれ行い、その比を評価した。図10に抽出結果を示す。実験の結果、イオン交換水によって抽出されたNp(V)の割合は、拡散源からの距離に依らず、全体の15%程度であった。また、イオン交換の形でモンモリロナイトに収着していたと考えられるNp(V)は、拡散源近傍の点(A)では若干少なく60%程度になっているが、それ以外では75%とほぼ一定の値になった。

現在の段階では、抽出操作時に液相-固相間でのNp(V)の再分配が生じた可能性は否定できない。しかし、ここで、こうした影響が十分小さく、逐次抽出法の結果が圧密したモンモリロナイト中を拡散しているNp(V)の状態を反映していると仮定すると、「液相に存在している15%のNp(V)が拡散・移行し、拡散した先で、その85%が固相に収着される」との拡散モデルが考えられる。この点については、上述の拡散の活性化エネルギーの結果と併せて、今後詳細に検討する予定である。

5. 今後の課題

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、オーバーパックスの腐食生成物は、緩衝材中での核種移行挙動に影響を及ぼすことが懸念される。本共同研究では、オーバーパックスの機能喪失後に始まる緩衝材中での核種移行をより正確に評価するための基礎的研究として、ベントナイト中のオーバーパックスの腐食挙動ならびにその腐食生成物の移行挙動に関する実験を進めるとともに、酸化還元雰囲気敏感なTRUあるいはFPの移行挙動に関する研究を行うことを企画した。具体的には

(1) Fe型モンモリロナイトの調製 (鉄が緩衝材中に拡散した状態を模擬)

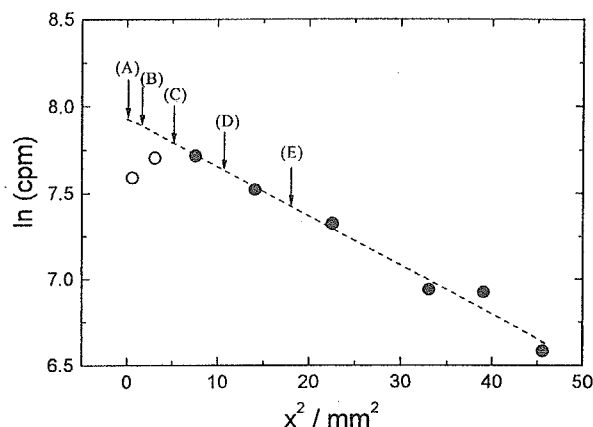


図9 Np(V)の濃度プロファイルと選択的逐次抽出法の適用箇所 (乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 323 K 、拡散時間: 11 d 、見かけの拡散係数: $9.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)

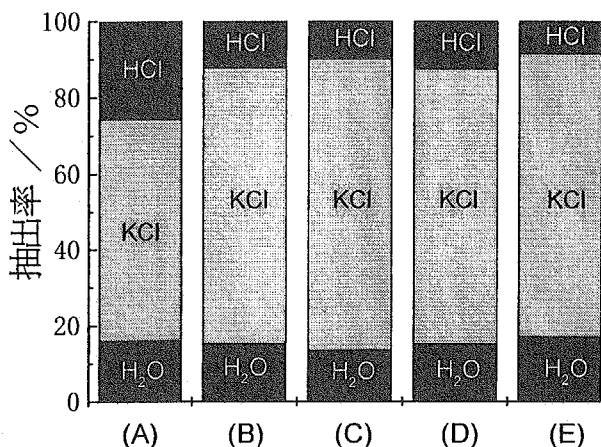


図10 選択的逐次抽出法によるモンモリロナイトスライス片からのNp(V)の抽出結果

- (2)核種収着現象に及ぼす鉄腐食生成物の影響
 (3)緩衝材中における核種の拡散（アクチノイド元素等）に及ぼす鉄腐食生成物の影響
 について検討を進める計画である。

研究初年度である本年度は、このうち、(3)の研究の基礎的データの取得を目的として、精製した Na 型モンモリロナイト中の Np(V)の拡散実験を行い、その挙動を見かけの拡散係数および拡散の活性化エネルギーの観点から検討するとともに、選択的逐次抽出法により Np(V)の収着形態に関するデータを収集した。これに対して、平成 11 年度からは、(3)の Np の拡散現象に関する研究を引き続き進めるとともに、(1)および(2)の研究に重点を移し、鉄型モンモリロナイトの調製とキャラクタリゼーション、還元雰囲気下での収着現象などの研究を行う予定である。

参考文献

- [1] Kozaki, T., Sato, H., Fujishima, A., Sato, S. and Ohashi, H., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **33**, 522-524(1996).
 [2] Kozaki, T., Fujishima, A., Sato, S. and Ohashi, H., *Nucl. Technol.*, **121**, 63-69(1998).
 [3] Kozaki, T., Sato, H., Fujishima, A., Saito, N., Sato, S. and Ohashi, H., *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.*, **465**, 893-900(1997).
 [4] Kozaki, T., Saito, N., Fujishima, A., Sato, S. and Ohashi, H., *J. Contaminant Hydrology*, **35**, 67-75(1998).
 [5] 小崎完, 佐藤大樹, 藤島敦, 佐藤正知, 大橋弘士, 放射性廃棄物研究, **3**, 25-31(1996).
 [6] 稲田貢一, 斉藤暢彦, 藤島敦, 小崎完, 佐藤正知, 大橋弘士, 日本原子力学会 1998 年秋の大会予稿集, M38(1988).
 [7] Kozaki, T., Imamura, Y., Takada, J., Sato, S. and Ohashi, H., *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.*, **353**, 329-336(1995).
 [8] 小崎完, 河辺英樹, 玉井秀明, 佐藤正知, 大橋弘士, 高田實彌, 森山裕丈, 放射性廃棄物研究, **3**, 33-40(1996).
 [9] Torstenfelt, B., SKB Tech. Rep. 86-14, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (1986).
 [10] Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M. and Sasaki, N., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **29**, 873-882(1992).
 [11] Muurinen, A., Penttilä-Hiltunen, P. and Uusheimo, K., *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.*, **127**, 743-748 (1989).
 [12] Berry, J. A. and Bond, K. A., *Radiochim. Acta*, **58/59**, 329-335 (1992).
 [13] Eriksen, T. E., SKB Tech. Rep. 89-24, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (1989).
 [14] Jahnke, F. M. and Radke, C. J., US DOE Rep., LBL-20406 (1985).
 [15] Oscarson, D. W., *Clays & Clay Miner.*, **42**, 534-543(1994).
 [16] Calvet, R., *Ann. Agron.*, **24**, 77-217 (1973).
 [17] Nye, P. H., *Advances in Agronomy*, **31**, 225-272 (1979).
 [18] Jensen, D. J. and Radke, C. J., *J. Soil Sci.* **39**, 53-64 (1988).
 [19] Dufey, J. E. and Laudelout, H. G., *J. Coll. Interface Sci.*, **52**, 340-344 (1975).
 [20] 塚本政樹, 大江俊昭, 電力中央研究所研究報告 T88033, 電力中央研究所 (1988).
 [21] Relyea, J. F., Trott, D. P., McIntyre, C. V. and Rieger, C. G., *Nucl. Technol.*, **74**, 317-323 (1986).
 [22] Robin, M. J. L., Gillham R. W. and Oscarson, D. W., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**, 1102-1108 (1987).
 [23] Oscarson, D.W., Hume, H. B., Sawatsky, N. G. and Cheung, S. C. H., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 1400-1406 (1992).
 [24] Parsons, R., "Handbook of Electrochemical Constants", Butterworths Sci. Publ., London, 79 (1959).
 [25] Robinson, R. A. and Stokes, R. H., "Electrolyte Solutions", 2nd ed., Academic Press, New York, (1959).
 [26] Watanabe, T. and Sato, T., *Clay Sci.*, **7**, 129-138 (1988).
 [27] 大貫敏彦, 村上隆, 磯部博志, 柳瀬信之, 佐藤努, 放射性廃棄物研究, **2**, 137-144(1996).
 [28] Stucki, J. W. and Anderson, W. L., *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **45**, 633-637(1981).
 [29] Kozai, N., Ohnuki, T., Matsumoto, J., Banba, T. and Ito, Y., *Radiochim. Acta*, **75**, 1449-158(1996).

3. パネル討論「第4期計画における研究課題と展望」

3.1 基調説明

東京大学 田中 知

このパネル討論においてはバックエンド化学プロジェクト共同研究の今後の展望について議論することとする。第3期までのプロジェクト共同研究の実施を踏まえて今後の方策についての議論は、平成10年度数カ月かけて密にかつ多角的に行われてきた。関連各種委員会における議論のみでなく、メールコンファレンスや自己評価も極めて有効であった。このシンポジウムも今後の展望について広くご意見を伺うということで意味深いものである。

第3期の自己評価結果は、「バックエンド」という原子力の重要な研究分野のなかで、本プロジェクト共同研究は極めて重要な意義があり、大学と原研の共同研究を通して単独では困難であった多くの高い成果が得られた、とまとめられた。特に大学側にとっては、大学院生の原研ホット施設を用いる実験的研究や原研研究者との議論を通しての人材育成に極めて重要な意味があったことが多くの大学者から指摘された。同時に、原研研究者にとっても幅広い分野で基礎研究を進めている大学研究者と共同して研究を実施できたことは研究視野を広げ、より深くミッション的研究の意義を理解できたという意味も無視できない。一方、自己評価で指摘された反省点としては、外部より見た時のプロジェクト性、グループ内での議論、大学（文部省）よりの旅費援助、より多くの研究者の取り組みがやや不足でなかったか、という指摘があった。

第3期をふまえて第4期を新たに検討するにあたっては次のような点に留意した：

- ・バックエンド化学研究の対象とする分野の広さ

核化学、固体化学、溶液化学、ナチュラルアナログ、環境化学というように、広く放射化学を対象としている。バックエンド研究を大学／原研の共同研究として考えて行く時にこの幅の広さは基礎基盤の充実、研究の幅の広さという点で極めて重要である。

- ・バックエンド化学の重要性

核燃料サイクル、バックエンド分野における重要な課題を解決するための基礎的な化学という位置づけが確認された。

- ・共同研究の重要性

大学研究者は、自由な立場発想での研究が重要であるが、実験実施にあたっては種々障害があって困難なことが多い。原研の立場では、それなりのミッションがあるなかで、基礎研究が十分できないことがある。従って基礎的な共同研究の必要性は高い。また、このような共同研究が、バックエンド化学以外の原子力全体に広まっていくことを願っている。

- ・これまでのプロジェクト共同研究に対する自己評価

多くの研究成果があがったことをはじめとし、ホット実験を共同して行えた事の意義が大きかった、大学若手研究者の育成、大学院生の派遣受け入れは、原研の方に特別研究生制度があり、それこそピペットの使い方からグローブボックスの使い方まで一緒に行くなど成果があった、大学と原研の技術交流の役割を果たした、等と総括された。マイナス面では、大学の研究費、旅費の不足、4グループ分けをしたが、グループ内、グループ間でもっと議論があつてよい、外部から

はプロジェクト性が欠けているという意見もあった。

これらを踏まえて第4期は原研/大学プロジェクト共同研究、バックエンド化学研究の特徴を生かし、さらにプロジェクト性をもって進めていくことで立案した。プロジェクト性とは、グループの結合性、必要性、組織性、計画、評価である。

第4期は、『アクチノイド元素の化学と工学』という副題で、アクチノイド元素を前面に出した形でのプロジェクト研究を計画した。『アクチノイド元素の化学と工学』はバックエンド研究を進めていく時に極めて重要な基礎的研究課題であるとともに、原研/大学プロジェクト共同研究として行うに最適で緊急性があるとの認識に基づいている。1期、2期は5年間であったが第3期はチェック&レビューを有効にすべく3年間とした。第4期においても3年間とし効率よく研究を進めていきたい。

公募は、東京大学原子力総合センターを通して広く行った。今迄参加したことのない人にも内容がわかるように、研究課題の例として4分野に分けて行った。

1. アクチノイド元素の核化学的性質と物理化学的性質
2. アクチノイド元素の固体化学と燃料工学
3. アクチノイド元素の溶液化学と分離分析技術
4. 廃棄物処分と環境化学。

次に、これら4分野をどのように考え、研究を進めていくかについて、4分野の幹事の発表をまとめる。

3.2 第1分野「アクチノイド元素の核化学的性質と物理化学的性質」

都立大学 中原 弘道

第3期「TRUリサイクルのための核化学的研究」の総括

第3期には3つの課題が研究された。第1及び第2の課題は「核分裂で生成する希土類核の崩壊に関する研究」と「新アクチノイド核種の探索」であるが、いずれの実験も同じ装置を用いて行う。即ち、核反応生成物をガスジェット輸送装置でイオン源まで搬送し、そこで表面電離型イオン源でイオン化してから同位体分離装置(JAERI-ISOL)で質量分離同定する。新核種同定には、質量と原子番号を測定しなければいけないが、後者については特性X線を測定する。

前者の研究は、原子核の中重核領域に於ける中性子過剰核の性質を研究して中性子結合エネルギーがゼロになる、いわゆる中性子ドリップラインという原子核の極限研究を目指している。この領域の原子核は、 ^{238}U などの重い原子核の陽子誘起核分裂で作ることができる。名古屋大学と原研の共同チームは生成物の搬送効率やイオン源効率の向上を図ることによって、表1に示す6種類の新核種を同定し、その半減期と主要な γ 線を検出するという大きな成果を収めた。

後者の研究は、都立大学と原研の共同研究として行われ、わが国で初めて新アクチノイド核種を探索する試みである。まず、 $^{235}\text{U}(^6\text{Li}, \text{xn})^{241-x}\text{Am}$ 反応を用いて、中性子不足のAm同位体を探索した。中性子不足のAm同位体はEC壊変した後でいわゆる“EC Delayed Fission”を起こす可能性があり、特異な核分裂研究を行うことができる。反応の生成断面積が非常に小さいために、“multi-target chamber”の作製や PbI_2 を用いたエアロゾルによる生成物の搬送などの改良を加えることによって、 $^{236}\text{Am}(3.3\text{m})$ 、 $^{235}\text{Am}(9.1\text{m})$ の2核種を見出した。これらの新核種探索の研究

表1 発見した中性子過剰希土類核種の半減期

| 核種 | 半減期 | 検出した x、 γ 線 | 発見年 |
|-------------------|------------------|----------------------------------|------|
| ^{166}Tb | 21 \pm 6 秒 | Dy Kx-ray, 76.58 keV, 177.13 keV | 1995 |
| ^{165}Gd | 10.3 \pm 1.6 秒 | Tb Kx-ray, 50.3 keV | 1996 |
| ^{161}Sm | 4.8 \pm 0.8 秒 | Eu Kx-ray, 263.7 keV | 1997 |
| ^{159}Pm | 2 \pm 1 秒 | Sm Kx-ray | 1997 |
| ^{167}Tb | 19.4 \pm 2.7 秒 | Dy Kx-ray, 57.2 keV, 69.7 keV | 1998 |
| ^{168}Tb | 8.2 \pm 1.3 秒 | Dy Kx-ray, 74.96 keV, 177.34 keV | 1998 |

は標的物質にウランの同位体を用いるために、核燃料物質を加速器で照射しなければいけないこと、さらに、短寿命新核種同定のためには質量測定が必須となりオンライン同位体分離器が加速器の近くにならなければいけないこと、などの条件が充足されて初めて可能となる。そして、この種の研究を大きな実験装置のそばで、加速器や測定系電子回路・測定器について先輩の指導を受けながら研究できることは、研究者を目指す大学院生にとっては、最高の研究環境といえる。従って、この新核種探索の研究は、原研・大学プロジェクト共同研究の良い代表的な例であるといえる。

次に、第3の課題である「重アクチニド及び超アクチニド元素の気相化学分離法の開発」では、超アクチニド元素の化学的な性質の研究を目指している。超アクチニド元素は、その扱える量が極めて少なくしかも寿命が極めて短い。そして、一般的には“one-atom-at-a-time chemistry”を行う世界である。本研究では、気相化学反応を応用した熱クロマトグラフ法に注目し、重アクチニド及び超アクチニド元素への適用の可能性を検討した。錯形成の選択性と生成した錯体の揮発条件の扱い易さから、dipivaloylmethane(dpm)錯形成試薬を用いた熱クロマトグラフ分離の研究を行った。まず、錯反応の詳細について検討するために、ガスクロマトグラフ・質量分析器(GC-MS)を用いて、気相における LaCl_3 を用いて塩素と dpm 分子との置換基交換反応を調べた。その結果、 $\text{LaCl}_2(\text{dpm})$ のクロマトグラムの上昇速度依存性などに関する詳細な知見を得ることができた。

第4期の進め方

第4期からは、分野名が「アクチノイド元素の核化学的性質と物理化学的性質」に変わる。また、研究テーマもこれまでの成果を踏まえてそれらをさらに発展させるものになっている。

- (1) 「重・超アクチノイド元素の化学的挙動」 これまでの成果を基にして、まず、 ^{252}Cf の核分裂で生成する放射性ランタノイドをガスジェット輸送装置で搬送して、短寿命核種について熱クロマトグラフ法を適用して基礎的なテストを行う。そして、その成果を重・超アクチノイド元素に適用して、本格的に重元素化学研究に取り組む予定である。
- (2) 「中性子不足アクチノイド核種の探索と壊変特性」 これまでに Am 核種について良い成績を収めたが、さらに Bk、Es などの重アクチノイド元素の中性子不足核種について探索して、重い原子核の各種変形モードに対する特性や EC delayed の sub-barrier fission について研究を進める。また、原研タンデム加速器のイオン源が改良されて、これまでよりも大強度のビーム電流を得ること

が可能になるので、超重元素探索の挑戦も予定している。

- (3) 「アクチノイドの陽子、Li 誘起核反応による新核種の合成とその崩壊の研究」
中性子過剰の重ランタノイド各種の合成は、今のところ、核分裂を用いて行う方法が一番有力である。第4期では、 ^{248}Cm をターゲットに用いて、核種図表上の未踏の中性子過剰核領域を探索し、これら領域における原子核の特性を調べる。これら一連の研究は世界をリードする研究であり、第4期の成果も大いに期待される。

3.3 第2分野「アクチノイド元素の固体化学と燃料工学」

原研 山下 利之

第3期「燃料・廃棄物の固体化学的研究」の総括

第3期までの「燃料・廃棄物の固体化学的研究」の研究では、「燃料の高燃焼度化」や「プルサーマル利用」また「高レベル放射性廃棄物ガラス固化体の長期健全性」といったニーズに沿った研究と「マイナーアクチノイド(MA)酸化物の基礎物性」や「新セラミック固化体の探索」など新しい核燃料サイクルの構築を目指してシーズを生み出そうという研究が行われた。

燃料関連分野においては、「燃料の高燃焼度化」や「プルサーマル利用」を念頭において、これらの実現に必要と考えられる各種基礎物性の実験的解明が主として進められた。具体的には、「金属 FP の移行挙動」、「U-Np-Pu 酸化物系の相平衡と熱物性」、高燃焼度化下で生成が予想される「各種化合物の基礎物性や蒸発挙動」、酸素ポテンシャル上昇の抑制と図る「添加物入り燃料の基礎物性とその照射」などである。一方、廃棄物関連分野においては、「ガラス固化体の長期健全性」と TRU 元素固化用「セラミック体の基礎物性」の研究が行われた。

これらの研究では、基本的な化合物の基礎物性の解明から工学的に重要な現象の解明及び物性値の取得まで、非常に幅広い領域で貴重なデータを生み出してきた。個々の研究は非常に質の高い成果を揚げているが、カバーしている領域があまりにも広いため、研究の全体としての成果や方向性は見えにくいものとなってしまった感がある。アクチノイドの固体化学の進展といった広い視点から、本分野の研究をまとめていくという努力を継続することが今後重要となろう。

第4期の進め方

第4期からは「アクチノイド元素の固体化学と燃料工学」と分類テーマ名を改称し、燃料や廃棄物にとらわれず幅広くアクチノイドの固体科学研究を実施し、その成果を工学的研究に生かそうという趣旨で研究課題の募集が行われた。本分野で採択された課題は以下の2件である。

- 1) メスバウア分光法によるアクチノイド化合物の構造化学的研究
- 2) アクチノイド元素処理用セラミック固化体の結晶構造と熱物性測定

前者は、固体化合物中における Np の化学状態をミクロな視点から観測するものであり、具体的には、Np-O 間距離、Np イオンの配位数、配位構造等とメスバウアパラメータとの相関を系統的に明らかにしようというものである。後者は、アクチ

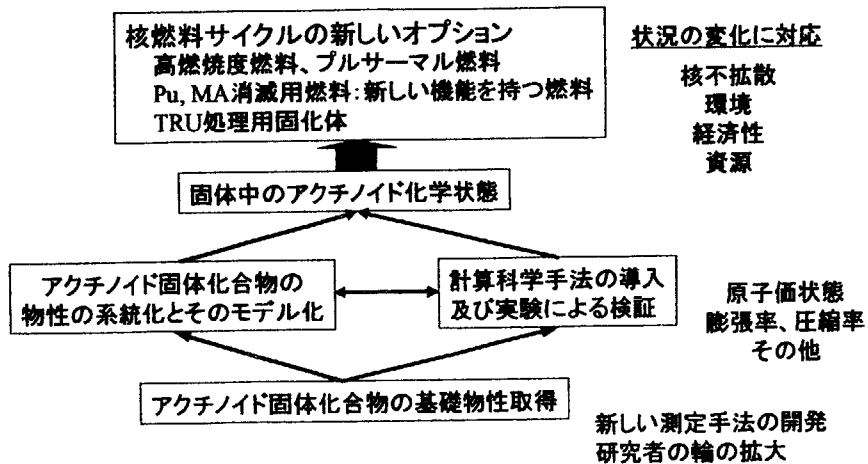
ノイド廃棄物の新しい固化体探索を目的としたもので、候補材の基礎物性データの取得・整備並びに固化体中のアクチノイドの挙動解明などマクロな視点からのアプローチである。

最近、新しい固化体として有望な安定化ジルコニア中に Np を固溶させた試料の Np の化学状態に関して、メスバウア分光法により興味深い結果が得られている。還元雰囲気中で調製した $(Zr,Y,Np)O_{2-x}$ 固溶体中の Np の化学状態は、3 価と 4 価ではなく、4 価と 5 価(約 10%)であるという。さらに、4 価の Np には環境の異なる 2 つのサイトが存在する。詳細な解析は今後に譲るとして、このような固体中におけるアクチノイドの化学状態に関する情報は、廃棄物固化体の重要な性質である浸出挙動にインパクトを与えるものであり、また、固体化合物のモデル化にとっても重要である。このような点に今回の 2 つの課題の接点があり、今後、モデル化を進め、計算科学的手法の導入という展開が期待できる。

第 4 期以降、「アクチノイド元素の固体化学と燃料工学」分野の展望を図 1 に示す。核不拡散、環境、経済性、資源等の社会情勢の変化に柔軟に対応し、核燃料サイクルの新しいオプションを提案できる体制と十分なデータベースの構築が最終目標となろう。そのためのバックグラウンドは、アクチノイド化合物の基礎物性の実験的解明である。ここでは、先に述べたメスバウア分光法などの新しい測定手法の開発・導入及び若手研究者の育成を含めた研究集団の拡充が是非とも必要である。アクチノイド特に TRU 元素を取り扱う実験は多大に困難と時間を要し、また、それらを取り扱う施設も限定されているため、すべてにデータの取得は不可能に近い。そこで、基礎物性の系統化と計算科学的手法によるデータの補完が重要となろう。これまで本分野においては計算科学的なアプローチは行われておらず、研究素地に乏しい。従って、計算科学的手法を用いた研究の充実のためには、計算のためのモデル化や基礎物性データ蓄積のみならず、研究者の輪を広げていく努力が不可欠であろう。

第 4 期計画における研究課題と展望
第 2 分野「アクチノイド元素の固体化学と燃料工学」

今後の展開: 第 4 期以降に向けて



第 1 図

固体中におけるアクチノイドの化学状態の解明は、学問的にもまた工学的にも非常に興味深くかつ重要な課題である。また、重要な現象も種々見いだされその解明が必要となろう。大学と原研それぞれの特長を生かした共同研究を進めることがこれまで以上に求められている。研究会やセミナーなどの機会を設け、研究ポテンシャルの向上と研究協力者の拡大を図る努力が必要と思われる。

3.4 第3分野「アクチノイド元素の溶液化学と分離分析技術」

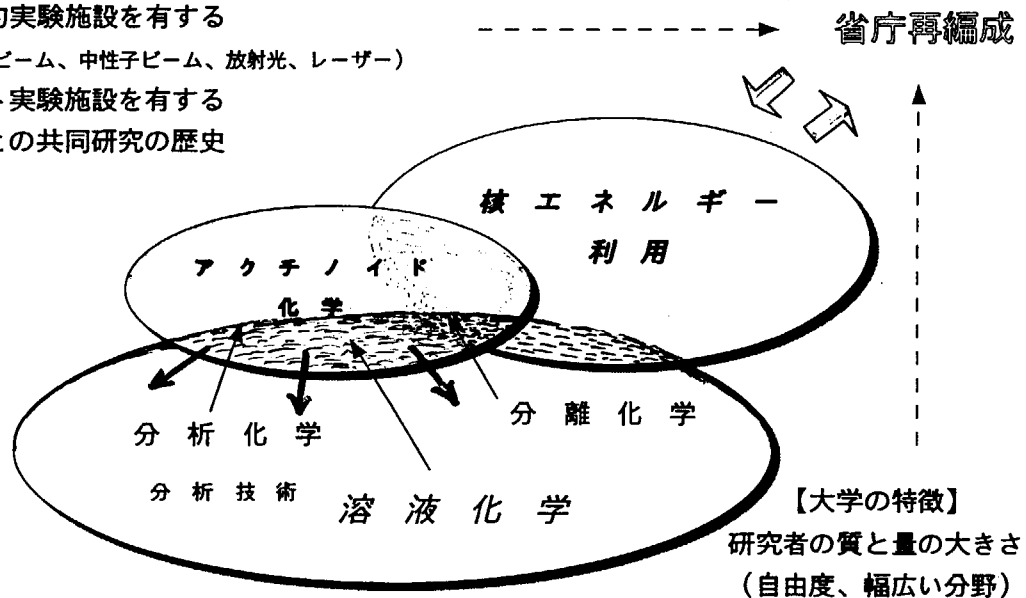
原研 館盛 勝一

第四期研究の展望

第四期の第三分類テーマ名は「アクチノイド元素の溶液化学と分離分析技術」に変わった。即ち研究分野の幅を広く「溶液化学」と「分離分析技術」とし、同時に研究対象をより限定的にアクチノイドとしている。

【原研の特徴】

1. 先端実験施設を有する
(イオンビーム、中性子ビーム、放射光、レーザー)
2. ホット実験施設を有する
3. 大学との共同研究の歴史



プロジェクト共同研究の考え方と取り組み方

(アクチノイド元素の溶液化学と分離分析技術)

第2図

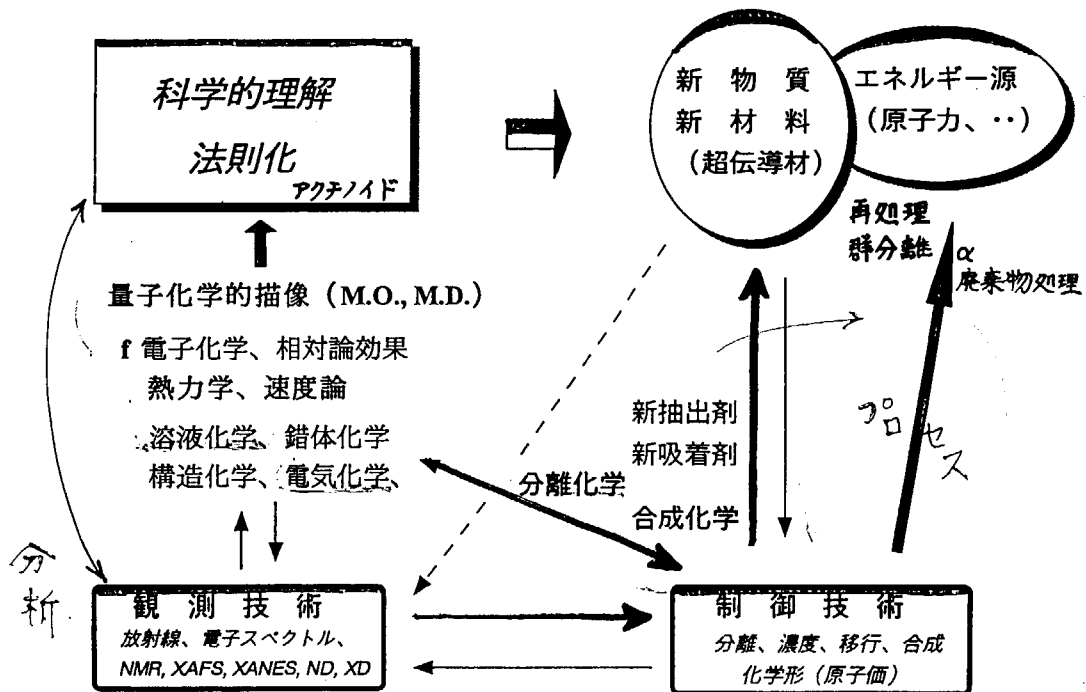
この意味するものは、全国的に幅広く存在する「溶液化学の研究者」、「分離化学の研究者」、「分析技術の研究・技術者」を対象に、アクチノイドという複雑な特性を有する対象への挑戦の呼びかけである。この呼びかけは、「溶液化学」、「分離化学」及び「分析技術」が飛躍的に進歩している現在、「原子力分野の外回り」で得られているそれら最新の成果をも意識的に取り込む必要性を意識したものである。最もやっかいな対象であるアクチノイドの「化学的特性の深い理解と、高度な応用技術開発」に挑戦するには、その様な最新の武器（理論や手段）が極めて有効と考えられる。ところで、原子力分野以外の研究者との共同研究を始める場合、よ

く指摘されるアクチノイドの「取り扱いの困難さ」は、原研が様々な施設を整備充実させ、利用に供する事によって克服出来るし、また、これが原研・大学プロジェクト共同研究の一つの特徴でもある。

以上の議論の上に立って、これ迄の 13 年間のプロジェクト共同研究の後（第四期）に行うべき第三分類の共同研究の課題とはいかなるものであるべきか？平成 11 年度の共同研究として採択された研究課題は、以下の 3 件のみである、

- 1) アクチノイド等の新分離系に関する研究 --- 佐賀大学・物質科学研究部
- 2) 3 価 f 軌道元素イオンの混合溶媒系の溶液化学 -- 静岡大学・物質科学研究部
- 3) アクチノイドイオンの電気化学データの正確な評価を基礎とする分離化学の展開
 --- 京都工芸繊維大学・先端基礎研究センター

ここで、1) は主にソフト系官能基を有する配位子によってアクチノイド(III)とランタノイド(III)の相互分離を達成しようとする研究で、新物質開発の側面を持つ。また 2) は f 軌道遷移元素イオンの溶媒和、水和の状態を明かにして、それらのイオンの反応特性を考察する研究である。3) の研究は、アクチノイドイオンの酸化還元反応等を左右する電気化学データを再評価し、欠落データの取得を行うものである。



『アクチノイド元素の溶液化学と分離分析技術』の展望

第 3 図

これらの研究は、いずれもアクチノイドの溶液化学、分離化学そして電極反応を利用する分析化学等と深く係わっている。そこで、先に述べた論点からこれらの課題を観て見ると、1) のソフト系新規配位子の開発は、 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^+ といったいわゆるソフト系金属を選択的に回収するソフトドナー系物質の開発を行っ

ている研究者と深く関わっている。2) の溶液化学研究もそれ自身がランタノイドという非アクチノイドを対象としたものであり、同じ f 軌道電子を有するランタノイドの研究は、アクチノイドの類似対象あるいは対照物質として極めて重要である。その点でランタノイド（錯体）の溶液化学、配位化学を専門とする多くの研究者とは強い関連がある。一方、3) の研究はアクチノイドを用いた実験データが必須であり、他の系の電気化学データはあくまで補助的意味しか持たない。従って、取得すべきデータの優先度を付ける際に、他の系との関連やその応用性において協力関係を考慮すべきかも知れない。

先に述べた、アクチノイドの「化学的特性の深い理解と、高度な応用技術開発」という目標からは、以上の研究は決して十分とは言えず、特に前段の研究については、理論的アプローチ（計算機化学を含む）との密接な連携が必要となる。また後段の研究については、民間あるいは現場サイド（JNC など）との協力も必要かもしれない。

第四期においては、第三期以上に同じ分類内の関係者が頻繁に討論やセミナーの機会を持って、その対象分野を総合的に発展させる事を意識的に追及する事が重要となっている。

3.5 第4分野「廃棄物処分と環境化学」

武蔵大学人文学部・根津化学研究所 薬袋 佳孝

第4期に至るまで

第3期までは分類テーマ「廃棄物処分の基礎化学的研究」として、放射性廃棄物の地層処分に関する様々な基礎的研究プロジェクトが展開された。放射性核種の地中移行における移動相は地下水であることから、地下水への放射性核種の溶解に関与する化学反応についての平衡論的解析と速度論、そして地下水自体の移動が研究の主な対象であった。前者については極めて多岐な化学プロセスが想定され、それぞれについてその詳細を明らかにすることが求められた。地中での化学プロセスに関与する物質としては、人工バリア周辺ではガラス固化体・キャニスター・ベントナイトなどの材料、天然バリア領域では地層を構成する多様な鉱物や土壤有機物などが挙げられる。これらの多種多様な物質群が地中移行の様々な段階で関与すると予想された。また、化学プロセスについてみると、固液分配に直接関与するものに限定しても、加水分解、錯生成、酸化還元、吸着、イオン交換、鉱物化反応、共沈など極めて多彩である。

(a) 多領域にわたる学際的研究グループの構成 この一方で、地層処分の方法論的な確立は核エネルギー利用の基盤であることが社会的にも認知され、研究のプロジェクト的推進が強く求められるに至った。その中であって、プロジェクト共同研究は原研を一方の核として、多様な分野の大学側研究者をこの研究課題に集結させる大きな役割を担った。分類テーマの含む内容の多様性から、化学の固有分野である放射化学・分析化学・溶液化学の他に、地球科学分野である鉱床学・岩石学・地球化学などの領域の研究者が、原子力工学の研究グループと共に参画した。

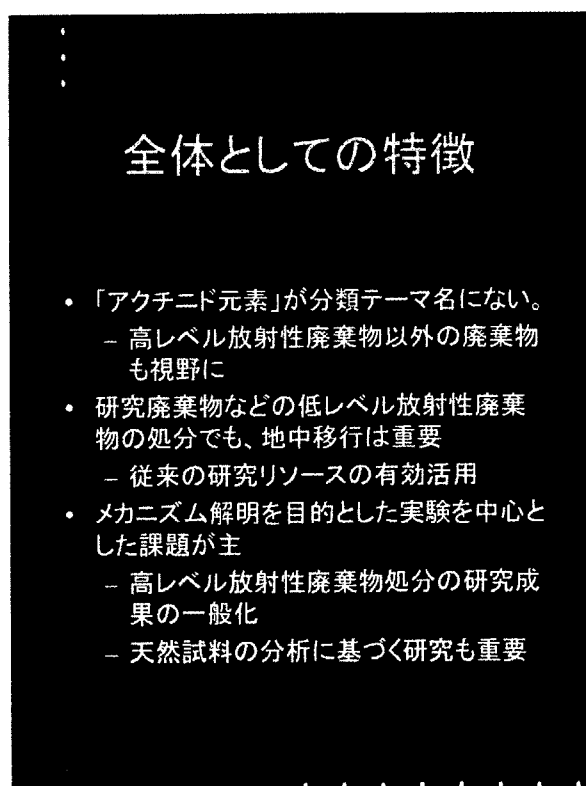
(b) 国際水準の研究成果 これらの多様な研究者集団による成果は、近年、我が国で開催された放射性廃棄物処分に関する国際会議、MRS'95 および Migration'97 の成功の一端を担うものであった。地層処分は核エネルギーを利用してきた先進諸

国の共通の課題であり、多くの先進国で集中的に研究が推進されている。この中にあって、これらの国際会議が成功裏に終わったことは、我が国の研究レベルが国際的にも注目されるものであることを示している。学術研究の多くが研究室単位で実施される中にあって、分野の学際性と社会的ニーズを反映してのプロジェクト共同研究は新たな共同研究のあり方として注目される成果を収めてきた。

第4期の特徴

プロジェクト共同研究が第4分類のような学際性の高い研究分野の推進には特に有効なシステムであることは、これまでの研究成果からも明らかである。第4期を迎えた現在にあって、放射性廃棄物の地層処分は依然として重要かつ緊急を要する研究課題である。これまでの研究成果を踏まえての研究の一層の発展が望まれる。これに加えて、これまでに蓄積された研究成果並びにそれを可能とした研究者間の多様な連携は、より広い範囲の廃棄物を対象とした処分研究への展開を展望させるものがある。最も厳密な形で安全性評価研究が展開されてきたのは、高レベル放射性廃棄物の地層処分であり、この領域での研究リソースは他の廃棄物処分の方法論を確立する上で極めて有用である。また、このような研究の展開は、廃棄物処分が現代社会を支える基盤技術であることが認識され、社会的要請としてその開発が研究機関に望まれていることに、呼応するものである。

(a) アクチノイド化学の位置付け 第4期の他の分類テーマについてみると、学術的に重要とされるアクチノイド化学に重点を置くプロジェクトが指向されている。これに対して、第4分類では社会的要請にも基づく研究対象の拡大から、アクチノイドまたはアクチノイド化学を分類テーマ名に含まないこととなった(図4)。アクチノイド化学は放射性廃棄物処分環境下でのアクチノイドの挙動推定の基礎であり、本分類テーマの推進に当たっても、中核的な研究領域であることは他の分類テーマ



第4図

と全く同様である。しかし、分類テーマ名にアクチノイドを含むことは研究対象である廃棄物をより限定したものにとらえてしまう危険性がある。このため、アクチノイド化学の重要性を認識しながらも、より包括的な分類テーマ名を採用することになった。

(b) 環境化学への展開 分類テーマ名には従来の基礎化学的研究に代わって、環境化学が廃棄物処分と並立した形で用いられている。環境化学は化学の学際領域の一つととらえられがちであるが、環境という緊急性のある社会的ニーズに応えるべく化学という学問体系自体を再構成した分野ともみなされる。このため、基礎化学と応用化学、物理化学・有機化学・無機化学・分析化学といった従来の化学の枠組みとは別視点による体系づけがなされるべき領域である。環境化学をはじめとする環境科学全体としては環境動態・環境影響評価・環境保全といった分類が、例えば文部省科学研究費補助金の分科細目として、提示されている(図5)。これらの分類は、環境という緊急の課題にどのように対処し解決するかに重点を置いての体系づけである。また、解決を図る場に着目して、大気環境・水質環境・土壌環境・海洋環境などに区分けされることもしばしば行われる。

第4期では、研究対象の廃棄物の種類がより多様なものになるとともに、環境影響が懸念される非放射性物質も研究の視野に入ってくると展望される。非放射性物質の環境影響とその防止はこれまでの環境化学が対象としてきた中核的なテーマであり、環境動態・環境影響評価・環境保全のそれぞれの立場から多彩な研究が展開されている。廃棄物処分に関する研究プロジェクトを中核とし、広い範囲の環境化学を指向してのプロジェクト研究の新展開を希求するところには第4期の特徴が色濃く現れている。

今後の展開

- 研究対象廃棄物の種類の拡大
 - より広範な領域での研究の展開
 - 新たな研究課題の提案やグループニングの変更
- テーマ間の相違の拡大
 - グループ間の情報交換の必要性
- 環境動態、環境影響評価、環境保全のバランス
 - 生態系影響や処分負荷軽減技術なども課題
- 研究アプローチの多様化
 - 新たなナチュラルアナログ系の模索
 - 計算機利用の推進

第5図

(c) 学際的な研究グループの構成 第3期以前からも廃棄物処分にに関する研究は様々な専門領域を持つ研究グループが共同して研究プロジェクトを展開してきた。研究対象の拡大と多様化にともない、この傾向は第4期でさらに拡大することが予想される。第3期までは化学・原子力工学・地球科学領域間の連携が研究の推進に大きな役割を担ってきた。これを中核として、非放射性物質を対象としてきた環境化学領域や廃棄物工学領域の研究グループの参画も、第4期以降のプロジェクト共同研究の進展によっては、期待されるところである(図5)。

プロジェクト共同研究採択課題

第4分類テーマ「廃棄物処分と環境化学」では、7課題が平成11年度より実施されることとなった(表2)。他の分類テーマに比べて多くの研究課題が幅広い領域に渡って提案されており、この分類テーマの持つ学際性の広がりを実に示すものとなった。

表2. 研究課題一覧

| 課題名 | 研究グループ | 対象とする相 | 対象とする現象 | 研究手法 |
|--------------------------------------|--------------------|--------|-----------|------|
| 緩衝材中のオーバーパック材の腐食と核種移行挙動に関する研究 | 北海道大学 環境安全研究部 | 固相 | 鉱物化 吸着 | 実験 |
| アクチノイド元素含有鉱物の生成に関する基礎的研究 | 九州大学 環境安全研究部 | 固相 | 鉱物化 | 実験 |
| 鉱物の結晶化機構とウランの挙動 | 東京大学 環境安全研究部 | 固相 | 鉱物化 | 実験 |
| 地層中における放射性核種コロイドの移行挙動に関する研究 | 東京大学 環境安全研究部 | 溶液 | コロイド | 実験 |
| 地下水におけるアクチノイド元素の溶存形態に関する研究 | 近畿大学 環境安全研究部 | 溶液 | 有機物 | 実験 |
| 固液界面におけるアクチノイド(III)高分子電解質錯体の微視的構造の推定 | 武蔵大学 先端基礎研究センター | 溶液 | 有機物 | 実験 |
| アクチノイド環境動態解析のための地表水及び地下水の地球化学 | 和歌山大学 環境安全研究部 | 分析 | 地下水動態 | 分析 |

研究課題は実験室系での基礎データの取得に関するものが6件を占めた(表2、図4)。廃棄物処分研究は、実系(もしくはその模擬系)についての分析的研究・実験室系での基礎データ取得に関する研究が両輪を成して推進されることが望まれる。平成11年度に開始されるテーマは後者に関するものが主であるが、研究プロジェクトの進行にともない、より均衡の取れた形でプロジェクトの推進が図られると期待される。

実験室系での研究課題は固体物質の生成に直接関係するものが3課題、水溶液に関するものも同じく3課題であった。両者では、研究対象・実験手法のいずれについても大きな相違がある。物質の固液分配の解明には一面に偏ることがないテーマの展開が必要であり、今後も今回のようなバランスのとれた課題提案が期待される。

研究グループの構成についてみると、大学側研究グループは原子力工学3グループ、地球化学・鉱床学1グループ、分析化学1グループ、放射化学1グループ、地球化学1グループである。このような多領域にわたる研究グループの展開は本分類テーマの特徴を反映したものである。

今後の展望

(a) 研究リソースの有効活用 研究廃棄物などの低レベル放射性廃棄物の処分でも、放射性核種の地中移行は重要な研究対象である(図4)。高レベル放射性廃棄物の処分に関する研究で蓄積された研究リソースを有効に活用していくことが望まれる。施設・設備といったハード面が研究リソースとして注目される向きがあるが、研究者間の相互信頼関係の構築や情報交換などのソフト面も重要である。第3期までの研究の展開の中で培われてきた研究リソースを活用し、さらに広範な研究対象に挑戦していくことこそが第4期のプロジェクト共同研究における大きな課題である。

(b) 研究情報の交換 研究リソースのソフト面での充実を促進するためには研究グループ間の情報交換の活発化を図ることが有効とみられる。第4期では研究対象廃棄物の種類の拡大が想定されることから、研究グループ間の情報交換の必要性が以前にまして強調されるべきである(図5)。また、非放射物質の環境挙動も研究対象となる可能性があることから、非放射性物質の環境化学・廃棄物工学の研究グループとの情報交換も望まれる。これまでの研究リソースを有効に活用しつつ、新たな研究グループの参画と研究テーマの開拓が第4期を通じて進められることとなる。

(c) 新課題への挑戦と新手法の導入 第4期を通じて、環境科学を構成する要素である環境動態・環境影響評価・環境保全のいずれの領域についても研究の発展の方向があることを意識しておくことが望まれよう。生態系影響や処分負荷軽減技術などもプロジェクト共同研究の新たな課題となることも想定される。

研究対象となる廃棄物の多様化にともない、研究手法にも新たな方法の導入が必要となることが予想される。実系(またはその模擬系)の分析に基づく研究では、従来のナチュラルアナログの代替系を模索することが考えられる。これはナチュラルアナログの適用範囲の確定とも密接に関係する点である。また、実験室系での基礎データの取得に関する研究との間を結びつけるものとしての計算機実験(シミュレーション実験)の本格的導入も課題の一つである。

このように、本分類を巡って様々な課題が第4期には想定されている。プロジェクト共同研究を有効に活用して、環境化学への展開を意識しつつ、第4期を通じて新たな研究課題が模索されて行くと期待される。

3.6 総合討論での重要な観点

司会 東京大学 田中 知

各研究分野からの報告の後行われた総合討論における、主な意見をまとめると次のようになる。

(研究範囲と用語)

第 1 から第 4 分野で使用している言葉、例えば環境一つについても、どこまでが範囲なのかももう少し議論しておくことが望ましい。分野間でのテクニカルタームについてすり合わせをした方がよい。

(処分との関わり)

研究の裾野が広がって、産業界もその基礎に支えられている。電力等でよく言われるのは、その基礎的部分が処分にどのようにかかっているのか。その役割分担も含めて、全体としての意義がわかりやすく見えてくるとよい。

(民間との共同研究)

研究を活性化するには、大学だけ、原研だけ、産業界だけで孤立してはだめで、協力しないといけない。目的研究ばかりでなく、基礎研究もその中に入れないと、目的研究もうまくいかないと思う。この共同研究は、目的研究と基礎研究かうまくミックスしている。さらに拡大して、民間が入った方が活性化すると思いますが、原研の体制上難しいところがあるのでは。例えば大学と民間では、あまり放射能の高い物は使用できないし、アクチノイドでは、ウランとトリウムぐらいで、それ以上のものはせいぜい数マイクロ Ci オーダでしか扱えない。だから、大学の先生が、産業界で直面している問題の基礎研究を行おうとしても原研や動燃を利用することを考えないとうまくいかない。今後、民間も入った研究を願望します。(原研コメント) 原研大学プロジェクトで、それ以外の人が入る余地があるかもしれませんが、原研のシステムとしては、共同研究というシステムがありますので、やり方によっては方法がある。

(産業界よりの個人的立場で)

広い研究をやるのは、大学の自由性を考えて良いことだと思いますが、原子力産業、事業は既に動いている。処分等の問題も現実にある形を見ようとしている。処分という問題は、原子力という限られた分野だけでなく、社会という今迄コンタクトしたことがない分野とコンタクトしなければならない。社会に、正確さと、長い時間というものを示さなければならない。事業側が示しても社会に理解されにくい。社会が理解するためには、大学や国の研究機関が必要。今迄あまり研究されていないアクチノイドの総合的研究が必要。産業では、目的をはっきりさせ、多少は目に見えるような成果も必要である。

(基礎的な問題と身近な問題)

基礎的なことを重要と思っていることと、身近にある問題を片づけることをどう整理し解決していくかが大事である。このような大規模なだけでなく、小規模でいいから話し合いの場をもっと多く持つ方がいい。

(プロジェクト共同研究の意義)

プロジェクト共同研究の意義。ここで得られる成果が、次へのステップのためのブレイクスルーが作られる、あるいは新しい場を提供する、新しい知見を提供する。このことによって燃料サイクルにもっといいものができるなど、そのようなことがあれば、プロジェクト共同研究は、成功だと思う。

(基礎研究のターゲット)

基礎研究のターゲットを決めるのは難しい。ターゲットと成果をいつまでにという管理が難しい。第3期が応用研究だったのに、第4期が基礎研究になったロジックが大変だったと思う。乾式再処理がトレンドなのに、原研では溶液であり、そのへんの要求があるのですか。

(アクチニド化学研究でのパイプを)

バックエンド大学原研の共同研究というのは、ある意味では、アクチニド化学なり、バックエンド化学なりの一番太いパイプだと思っている。他にも共同研究はいろいろあるが、予算の割には非常に大きな役割を果たしている。今問題になっているのは原子力の変遷、20年前でしたら原子炉を動かせばいい、それから再処理が入ってきて、今や生化学も地球化学も環境化学もすべてのものを含めて原子力は考えていかなければならない時代になってきている。原子力人口はというと、溶液化学だけとってみたらほんの少ししかない。電気化学では、1940年代から50年代で止まってしまって、今では陳腐なものになってしまっている。今や経済、原子力大国になっているので、今すぐ役に立たなくても基礎的に、系統的にアクチニドを知っておく必要がある。そのパイプが、大学共同研究であり、それ以外のところでは考えられない。溶液化学だけとってみても3件だけですが、随時このグループが話し合っ、こんな分野の人に入って欲しいというのを作って、依頼して、なんとか入ってもらって、アクチニド全体を見ていく必要がある。

(原研/大学のパイプ)

文部省から予算をいただいて、原研の施設を共同利用する一つの事業になっている。大学と原研との関係は、基本的に三つに分けられる。一つは共同利用。原研以外の人がお金を出して利用させていただく、一方的な利用。二つ目に協力研究という昔からある制度であり、制約がある。原研も大学も予算が付きにくい。第三の関係がバックエンド共同研究。大学と原研の研究者のパイプが一番太い。バックエンドや放射線高度利用について、次の展開をみている。どんな研究をするかというのは大切ですが、原研と大学との太いパイプが大切というところを認識している。これ自身、制度的にも予算的にも保証が十分なされていないところで頑張っている。

4. まとめと閉会の挨拶

本日は、10時から5時半迄の長時間に亘って熱心な発表と討論をして頂き、われわれ事務局と致しましても、企画したかいがあったものと感謝しております。これも先ほどの議論にありましたように、アクチノイドの研究開発に対する熱い思いの現れと思っております。

さて本プロジェクト共研は昭和61年に開始されましたが、大学におかれましては内藤先生を、原研においては梅沢さんを初めとした多くの方々のご苦勞があったことと思います。お陰様で、今日に至る13年間、大学と原研を結ぶ太いパイプが築かれてきました。第3期の終了に当たり、その成果の集大成が原子力学会誌の10月号に掲載される予定でございます。

第4期を始めるに当たりまして、全体を貫く思想、考え方が重要でございますが、趣意書に書いてありますように、“アクチノイド元素に関する化学と工学”と言う大きな課題が決まっております。その意味するところを私なりに次のように考えております。原子力エネルギーを享受している現状を認識し、そのバックとなる学術レベルの研究をしっかりと行って、工学を支えていかなければならないと。基礎から工学応用までを一貫して対象にしているわけでありまして。次に、この課題をどのように進めたらよいか重要です。

先ほどからの議論において、原研に対しての厳しいご意見も伺って来ました。昨年の組織編成で、燃料研究部と材料研究部と一緒にし、物質科学研究部として出発しました。本共研の事務局を私ども物質科学研究部が務めております。原研と大学との関係においては、施設利用だけでなく研究交流の有効性を図るため、協力研究推進室が今年から新しく設置されました。ここの初代室長の前川さんが先ほど挨拶されたように、原研として、全所的に統一した組織としての対応が始まっております。色々の点で当該推進室を活用して、本プロジェクト共研を実りあるものとしたく思います。

最後になりますが、これまでの歴史において、文化の大きな発展は、異質のもの出会いとその葛藤から生じるケースが多いようです。その意味で、様々なカテゴリーの人たち、即ち自由闊達な発想をしそれを追究する大学の先生方、ゆるやかではあるが、ミッションを持った原研の研究者、それから企業人としてのミッションを持った方々、これらの人々が一緒になって意見を交わすことで、これまでと違った新しい考え方、それに基づいた新分野への挑戦と結果が生まれてくるものと期待されます。20世紀の大きな発明・発見は、量子力学と相対論の発見と体系化であると言われております。新知識の発見・拡大が現在の科学文明を築いたとも言えるでしょう。まさにこのようなことに対応する、萌芽となるような発見が本共同研究から生まれてきたら、これに勝る喜びはないかと思っております。

本日は大変長い間の熱心な御討論有り難うございました。これをもちまして終わりの挨拶とさせていただきます。

日本原子力研究所 物質科学研究部長 勝田 博司

付録

原研・大学プロジェクト共同研究シンポジウム
 -バックエンド分野における化学研究の成果と今後の展望-

期日：1999年1月27日（水）
 会場：国立教育会館 6階 601号会議室

10:00～10:15 開会挨拶 田中 知（東大）

第一部：プロジェクト共同研究（第3期）の成果報告

10:15～12:15 座長 中原 弘道（都立大）

<セッション1> TRUリサイクルのための核化学的研究

10:15 (1) 新ランタノイド核種の発見 市川 進一（原研）
 10:45 (2) 新アクチノイド核種の発見 大浦 泰嗣（都立大）

<セッション2> 燃料・廃棄物の固体化学的研究

11:15 (1) Np-Pu-U-O系の相平衡に関する研究 白数 訓子（原研）
 11:45 (2) 添加物入り酸化物燃料の化学的性質に関する研究 藤野 威男（東北大）

12:15～13:15 休憩

13:15～15:15 座長 館盛 勝一（原研）

<セッション3> 再処理・廃棄物処理の基礎化学的研究

13:15 (1) アクチノイドイオンの液液、固液界面での電極反応 吉田 善行（原研）
 13:45 (2) ピューレックスプロセスにおけるNp、Tcの挙動について 松本 史朗（埼玉大）

<セッション4> 廃棄物処分の基礎化学的研究

14:15 (1) 鈷物の変質とそのウランの移行への影響 大貫 敏彦（原研）
 14:45 (2) 緩衝材中のオーバーパック材の腐食と核種移行に関する研究 小崎 完（北大）

15:15～15:30 コーヒーブレイク

第二部：第四期計画における研究課題と展望

15:30 パネル討論

導入討論 田中 知（東大）
 課題提案 中原 弘道（都立大）、館盛 勝一（原研）、葉袋 佳孝（武蔵大）、
 山下 利之（原研）
 全体討論 司会 田中 知（東大）

17:30 まとめと閉会挨拶 勝田 博司（原研）

Part 2: Panel Discussion “Perspectives and Research Activities in the Next Phase”

| | | |
|-------|----------------------|---|
| 15:30 | Introductory Remarks | Satoru Tanaka (Univ. Tokyo) |
| | Group 1 | Hiromichi Nakahara (Tokyo Metropolitan Univ.) |
| | Group 2 | Toshiyuki Yamashita (JAERI) |
| | Group 3 | Shoichi Tachimori (JAERI) |
| | Group 4 | Yoshitaka Minai (Musashi Univ.) |
| | Discussions | Chairman: Satoru Tanaka (Univ. Tokyo) |
| 17:30 | Closing Remarks | Hiroji Katsuta (JAERI) |

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

| 量 | 名称 | 記号 |
|-------|--------|-----|
| 長さ | メートル | m |
| 質量 | キログラム | kg |
| 時間 | 秒 | s |
| 電流 | アンペア | A |
| 熱力学温度 | ケルビン | K |
| 物質質量 | モル | mol |
| 光度 | カンデラ | cd |
| 平面角 | ラジアン | rad |
| 立体角 | ステラジアン | sr |

表3 固有の名称をもつSI組立単位

| 量 | 名称 | 記号 | 他のSI単位による表現 |
|---------------|--------|----|---------------------|
| 周波数 | ヘルツ | Hz | s ⁻¹ |
| 力 | ニュートン | N | m·kg/s ² |
| 圧力, 応力 | パスカル | Pa | N/m ² |
| エネルギー, 仕事, 熱量 | ジュール | J | N·m |
| 工率, 放射束 | ワット | W | J/s |
| 電気量, 電荷 | クーロン | C | A·s |
| 電位, 電圧, 起電力 | ボルト | V | W/A |
| 静電容量 | ファラド | F | C/V |
| 電気抵抗 | オーム | Ω | V/A |
| コンダクタンス | ジーメン | S | A/V |
| 磁束 | ウェーバ | Wb | V·s |
| 磁束密度 | テスラ | T | Wb/m ² |
| インダクタンス | ヘンリー | H | Wb/A |
| セルシウス温度 | セルシウス度 | °C | |
| 光束 | ルーメン | lm | cd·sr |
| 照射度 | ルクス | lx | lm/m ² |
| 放射能 | ベクレル | Bq | s ⁻¹ |
| 吸収線量 | グレイ | Gy | J/kg |
| 線量当量 | シーベルト | Sv | J/kg |

表2 SIと併用される単位

| 名称 | 記号 |
|---------|-----------|
| 分, 時, 日 | min, h, d |
| 度, 分, 秒 | °, ', " |
| リットル | l, L |
| トン | t |
| 電子ボルト | eV |
| 原子質量単位 | u |

1 eV = 1.60218 × 10⁻¹⁹ J
1 u = 1.66054 × 10⁻²⁷ kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

| 名称 | 記号 |
|----------|-----|
| オングストローム | Å |
| バ | b |
| バール | bar |
| ガリ | Gal |
| キュリー | Ci |
| レントゲン | R |
| ラド | rad |
| レム | rem |

1 Å = 0.1 nm = 10⁻¹⁰ m
1 b = 100 fm = 10⁻²⁸ m²
1 bar = 0.1 MPa = 10⁵ Pa
1 Gal = 1 cm/s² = 10⁻² m/s²
1 Ci = 3.7 × 10¹⁰ Bq
1 R = 2.58 × 10⁻⁴ C/kg
1 rad = 1 cGy = 10⁻² Gy
1 rem = 1 cSv = 10⁻² Sv

表5 SI接頭語

| 倍数 | 接頭語 | 記号 |
|-------------------|------|----|
| 10 ¹⁸ | エクサ | E |
| 10 ¹⁵ | ペタ | P |
| 10 ¹² | テラ | T |
| 10 ⁹ | ギガ | G |
| 10 ⁶ | メガ | M |
| 10 ³ | キロ | k |
| 10 ² | ヘクト | h |
| 10 ¹ | デカ | da |
| 10 ⁻¹ | デシ | d |
| 10 ⁻² | センチ | c |
| 10 ⁻³ | ミリ | m |
| 10 ⁻⁶ | マイクロ | μ |
| 10 ⁻⁹ | ナノ | n |
| 10 ⁻¹² | ピコ | p |
| 10 ⁻¹⁵ | フェムト | f |
| 10 ⁻¹⁸ | アト | a |

(注)

- 表1 5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar, barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

| 力 | N (=10 ⁵ dyn) | kgf | lbf |
|---|--------------------------|----------|----------|
| | 1 | 0.101972 | 0.224809 |
| | 9.80665 | 1 | 2.20462 |
| | 4.44822 | 0.453592 | 1 |

粘度 1 Pa·s (N·s/m²) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))

動粘度 1 m²/s = 10⁴ St (ストークス) (cm²/s)

| 圧 | MPa (=10 bar) | kgf/cm ² | atm | mmHg (Torr) | lbf/in ² (psi) |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | 1 | 10.1972 | 9.86923 | 7.50062 × 10 ³ | 145.038 |
| 力 | 0.0980665 | 1 | 0.967841 | 735.559 | 14.2233 |
| | 0.101325 | 1.03323 | 1 | 760 | 14.6959 |
| | 1.33322 × 10 ⁻⁴ | 1.35951 × 10 ⁻³ | 1.31579 × 10 ⁻³ | 1 | 1.93368 × 10 ⁻² |
| | 6.89476 × 10 ⁻³ | 7.03070 × 10 ⁻² | 6.80460 × 10 ⁻² | 51.7149 | 1 |

| エネルギー・仕事・熱量 | J (=10 ⁷ erg) | kgf·m | kW·h | cal (計量法) | Btu | ft·lbf | eV | 1 cal = 4.18605 J (計量法) |
|-------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| | 1 | 0.101972 | 2.77778 × 10 ⁻⁷ | 0.238889 | 9.47813 × 10 ⁻⁴ | 0.737562 | 6.24150 × 10 ¹⁸ | = 4.184 J (熱化学) |
| | 9.80665 | 1 | 2.72407 × 10 ⁻⁶ | 2.34270 | 9.29487 × 10 ⁻³ | 7.23301 | 6.12082 × 10 ¹⁹ | = 4.1855 J (15 °C) |
| | 3.6 × 10 ⁶ | 3.67098 × 10 ⁵ | 1 | 8.59999 × 10 ⁵ | 3412.13 | 2.65522 × 10 ⁶ | 2.24694 × 10 ²⁵ | = 4.1868 J (国際蒸気表) |
| | 4.18605 | 0.426858 | 1.16279 × 10 ⁻⁶ | 1 | 3.96759 × 10 ⁻³ | 3.08747 | 2.61272 × 10 ¹⁹ | 仕事率 1 PS (仏馬力) |
| | 1055.06 | 107.586 | 2.93072 × 10 ⁻⁴ | 252.042 | 1 | 778.172 | 6.58515 × 10 ²¹ | = 75 kgf·m/s |
| | 1.35582 | 0.138255 | 3.76616 × 10 ⁻⁷ | 0.323890 | 1.28506 × 10 ⁻³ | 1 | 8.46233 × 10 ¹⁸ | = 735.499 W |
| | 1.60218 × 10 ⁻¹⁹ | 1.63377 × 10 ⁻²⁰ | 4.45050 × 10 ⁻²⁶ | 3.82743 × 10 ⁻²⁰ | 1.51857 × 10 ⁻²² | 1.18171 × 10 ⁻¹⁹ | 1 | |

| 放射能 | Bq | Ci |
|-----|------------------------|-----------------------------|
| | 1 | 2.70270 × 10 ⁻¹¹ |
| | 3.7 × 10 ¹⁰ | 1 |

| 吸収線量 | Gy | rad |
|------|------|-----|
| | 1 | 100 |
| | 0.01 | 1 |

| 照射線量 | C/kg | R |
|------|-------------------------|------|
| | 1 | 3876 |
| | 2.58 × 10 ⁻⁴ | 1 |

| 線量当量 | Sv | rem |
|------|------|-----|
| | 1 | 100 |
| | 0.01 | 1 |

原研・大学プロジェクト共同研究シンポジウム報告書 ―バックエンド分野における化学研究の成果と今後の展望― 1999年1月27日、国立教育会館、東京