

JAERI-Research
98-017



天然バリア中におけるTRU核種の分配係数；
コロイド状化学種のサイズ関与

1998年3月

田中忠夫・村岡 進

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。
入手の間合わせは、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、お申し越してください。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）で複写による実費頒布をおこなっております。

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, 1998

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷(株)

天然バリア中におけるTRU核種の分配係数：
コロイド状化学種のサイズの関与

日本原子力研究所東海研究所安全性試験研究センター環境安全研究部

田中 忠夫・村岡 進

(1998年2月19日受理)

堆積物試料（海岸砂、凝灰質砂、黒ボク土、黄色土、赤色土、砂岩、凝灰岩）を対象として、 $^{237}\text{Np(V)}$ 、 $^{238}\text{Pu(IV)}$ 及び $^{241}\text{Am(III)}$ のバッチ法による吸着実験を実施した。液相中に存在するコロイド状化学種のサイズ分布を調べるとともに、地層間隙によるコロイド状化学種のフィルトレーションの効果を考慮した分配係数を取得した。

^{237}Np の場合、全ての堆積物試料と平衡にある液相中にコロイド状化学種は存在せず、分配係数に地層によるフィルトレーションの効果を考慮する必要はないことが分かった。一方、 ^{241}Am は液相中で $0.45\mu\text{m}$ より大きな粒子として存在し、地層間隙にトラップされる固相成分とみなすことができた。 ^{238}Pu の場合、凝灰質砂と赤色土と平衡にある液相中ではコロイド状化学種の存在は確認されなかった。しかし、海岸砂では $2\sim 6\text{nm}$ 、砂岩では $0.45\mu\text{m}$ 以上を主とした、また凝灰岩と黄色土では $2\text{nm}\sim 0.45\mu\text{m}$ 以上の様々な大きさのコロイド状化学種の存在が認められた。この結果は、信頼性の高い ^{238}Pu の分配係数を選定するためには、堆積物層間隙を移行可能なコロイドの大きさを把握することが不可欠であることを指摘するものである。

Distribution Coefficients of TRU-nuclides in Natural Barriers;
Influence of Size of Colloidal Species

Tadao TANAKA and Susumu MURAOKA

Department of Environmental Safety Research
Nuclear Safety Research Center
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received February 19, 1998)

Adsorption behavior of $^{237}\text{Np(V)}$, $^{238}\text{Pu(IV)}$ and $^{241}\text{Am(III)}$ onto sedimentary materials: coastal sand, tuffaceous sand, and soil, yellowish soil, reddish soil, sandstone and tuff had been examined by a batch experiment. Size distribution of the colloidal species of the radionuclides in solutions was measured by ultrafiltration method, and valid distribution coefficient for evaluating the migration ability of the radionuclides through the sedimentary materials was decided by taking account of filtration effects of the colloidal species by geological formations.

As to ^{237}Np , there is no colloidal ^{237}Np species in the solutions equilibrated with each sedimentary material. The distribution coefficient of ^{237}Np must be not affected by the filtration effects. On the other hand, most of ^{241}Am in the solutions is present as coarse particles larger than $0.45 \mu\text{m}$. Such a particulate ^{241}Am can regard as a fraction trapped by geological formations.

There is no colloidal ^{238}Pu species in the solutions equilibrated with tuffaceous sand and reddish soil. Various sizes of colloidal ^{238}Pu species were observed in the solutions equilibrated with coastal sand, yellowish soil, tuff and sandstone. This results point out that it is necessary to grasp colloid size passed through geological formations in order to decide valid distribution coefficient of ^{238}Pu .

Keywords: Adsorption, $^{237}\text{Np(V)}$, $^{238}\text{Pu(IV)}$, $^{241}\text{Am(III)}$, Colloid Size, Filtration,
Sedimentary Materials, Distribution Coefficient, Geological Formation.

目 次

1. 緒 言	1
2. 実 験	2
2.1 堆積物試料	2
2.2 放射性水溶液	2
2.3 実験方法	2
3. 結果及び考察	3
3.1 吸着率の時間変化	3
3.2 液相中における放射性核種化学種のサイズ分布	4
3.3 コロイド状化学種の移行性を考慮した分配係数の選定	5
4. 結 言	6
謝 辞	7
参考文献	8

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Sedimentary Samples	2
2.2 Radioactive Solution	2
2.3 Method	2
3. Results and Discussion	3
3.1 Time Course of Adsorption Ratio	3
3.2 Size Distribution of TRU-nuclides Species in Solutions	4
3.3 Validation of Distribution Coefficients Taking Account of Migratory Mobility of Colloidal Species	5
4. Conclusions	6
Acknowledgement	7
References	8

This is a blank page.

1. 緒 言

我が国では、現在建設中の大型再処理施設の操業、回収したプルトニウムの利用⁽¹⁾、海外に委託している使用済燃料の再処理に伴って発生するTRU核種を含む低(中)レベル放射性廃棄物の返還⁽²⁾など、TRU核種を含む廃棄物の発生量が今後増大するものと考えられる。このような情勢の下、日本原子力研究所では燃料サイクル安全工学研究施設(NUC EF)において、TRU核種を含む廃棄物を地層中に処分する場合の安全評価手法の高度化に寄与することを目指した試験研究を進めている^{(3)~(5)}。本報は、NUCEFで実施している地質媒体とTRU核種との相互作用に関する研究から得られた成果の一部をまとめたものである。

TRU核種を含む廃棄物には、ネプツニウム、プルトニウム、アメリシウムなど、半減期が長く生態への毒性が強い α 線を放出するアクチニドが高い割合で含まれている(Table 1 参照)⁽⁶⁾。このようなTRU核種を含む廃棄物を地層中に埋設処分する場合、アクチニドの人間社会への接近に対して、土壌や岩石などの”天然バリア”が有する移行抑止効果が期待される。土壌や堆積岩層など多孔質媒体中における放射性核種の移行は、地下水の移流拡散現象と地質媒体/地下水間での反応とによって主に制御される。実際の環境中で生じる地質媒体/地下水間での反応は、吸着・脱離、溶解・沈殿、固定、錯形成などの反応機構やイオン、コロイド、錯体などの化学形態が多種多様に混在した非常に複雑な系にある。特にアクチニドイオンは、地下水中で加水分解や溶存する炭酸イオンとの反応生成物が凝集して形成される真性コロイドになりやすい。一般に、Ⅲ価とⅣ価のアクチニドイオンが真性コロイドを最も形成しやすく、Ⅴ価は小さいとされている⁽⁷⁾。また、アクチニドイオンは、地下水中に存在する土壌微細粒子や腐植酸などのコロイド状粒子に吸着することによって疑似コロイドを形成する^{(8) (9)}。このような、地下水中でのコロイド状アクチニド化学種の形成は、コロイドが地下水とともに地層中を移行する条件にある場合アクチニドの移行を促進させるよう作用する。一方、地層間隙などに捕獲される条件にある場合、コロイドの形成は移行を抑止させるように作用する。したがって、アクチニドの地層中における移行挙動について信頼性の高い評価を行うためには、コロイドの存在を地質媒体/地下水間での反応や地層中移行モデルに反映させることが必要であると考えられる。

一方、青森県の六ヶ所村で現在進められている原子力発電所から発生する低レベル放射性廃棄物の浅地層中への埋設事業の安全審査など⁽¹⁰⁾、現在の地層処分の安全評価においては、放射性核種の地層中移行を定量的に評価するため、地質媒体/地下水間で生じる全ての反応が一定の平衡定数の下で瞬時に成り立つことを仮定した反応、すなわち分配係数で記述される反応が多くで採用されている。したがって、分配係数を採用した移行評価モデルが、水溶液中で多様な化学形態で存在するアクチニドの移行評価に妥当なモデルであるか否かを確認するとともに、必要に応じより信頼性の高い吸着モデルや移行モデルを提案することは重要な研究課題の一つである。しかし、現在の安全評価における放射性核種の移行現象が分配

係数を用いて評価されている以上、TRU核種の移行を信頼性高く評価するための分配係数の取得手法、選定方法を確立することも重要な検討課題である。したがって、本質的な面からより現実的な吸着・移行モデルの構築を図る研究と、従来のモデルの適用に際して評価結果に十分な信頼性を与えられる分配係数の定義の確立を図る研究との両面からの取り組みが必要であると考えられる。

本研究は、地下水中にコロイド状アクチノイド化学種が存在する場合の分配係数の評価手法を確立することを目的としている。日本各地に一般的に分布している堆積層：海岸砂、凝灰質砂、黒ボク土、黄色土、赤色土、砂岩、凝灰岩を対象として、これら堆積層が存在する酸化性雰囲気的环境下で支配的な原子価⁽¹¹⁾である $^{237}\text{Np}(\text{V})$ 、 $^{238}\text{Pu}(\text{N})$ 及び $^{241}\text{Am}(\text{III})$ のバッチ法による吸着実験を実施し、液相中に存在するコロイド状化学種の取り扱い方による分配係数への影響を調べるとともに、コロイド状化学種を形成しやすいTRU核種の地層中移行評価に適用するために妥当な分配係数の選定を試みた。

2. 実 験

2.1 堆積物試料

本実験に用いた堆積物試料としては、日本国内に広く分布し、物理化学的性質の異なる砂、土壌及び堆積岩を選定した。砂試料は、茨城県那珂郡東海村の日本原子力研究所敷地内から採取した石英を主成分とする海岸砂及び青森県上北郡六ヶ所村の低レベル放射性廃棄物貯蔵施設敷地内から採取した凝灰質砂の2種類である。土壌試料は、茨城県牛久市から採取した腐植物質を多く含有する黒ボク土、愛知県瀬戸市から採取した黄色土及び赤色土の3種類である。堆積岩は、上述の貯蔵施設敷地内から採取した砂岩及び凝灰岩の2種類である。これら堆積物試料の物理化学的性質をTable 2に示す。砂及び土壌は風乾した後、1mm以上の粗砂を除去してから実験に使用した。岩石は1mm以下のサイズに粉碎して使用した。

2.2 放射性水溶液

実験に使用した放射性核種はフランスLMRIから購入した $^{237}\text{NpO}_2\text{NO}_3$ (Code No.: LMRI-NP237-ELSA45)、 $^{238}\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ (Code No.: LMRI-PU238-ELSA45) 及び $^{241}\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ (Code No.: LMRI-AM241-ELSA45) の硝酸酸性水溶液である。これらを脱イオン水で約 10^4Bq/cm^3 に希釈したものを放射性水溶液原液として実験に供した。原液のpHは1mol/dm³のNaOHで4程度に調整した。

2.3 実験方法

放射性核種の試料への吸着実験はバッチ法で行った。実験の概略図をFig. 1に示す。砂、土壌または粉碎した堆積岩0.5gと脱イオン水10cm³とを50cm³テフロン容器に入れ25°Cの恒

温槽内で振とうしながら7日間接触させて固液相の温度、pH、Eh、イオンやコロイド等の溶出をほぼ平衡に至らしめた。この混合物に液相中の放射性核種濃度が 10^3 Bq/cm^3 となるよう ^{237}Np 、 ^{238}Pu または ^{241}Am の原液を添加して吸着反応を開始させた。吸着反応は 25°C で168時間行い、反応開始から3、24、48、96及び168時間後の上澄み液を 0.1 cm^3 採取し、放射性核種濃度を測定した。

液相中に存在する放射性核種化学種のサイズ分布を調べるため、168時間後の上澄み液については、孔径 0.1 、 $0.45 \mu\text{m}$ 及び分画分子量(平均孔径) $5,000$ (2 nm)、 $30,000$ (6 nm)、 $100,000$ (20 nm)、 $300,000$ (50 nm)のMILLIPORE製フィルターでろ過し、フィルター透過液 1 cm^3 中の放射性核種濃度を測定した。また、上澄み液についてはpH及びEhを測定した。

堆積物試料と水溶液の間における放射性核種の分配係数は、上澄み液及びフィルター透過液中の放射性核種の濃度から(1)式を用いて計算した。

$$K_d^{Fi} = \frac{C_0 - C_e^{Fi}}{C_e^{Fi}} \cdot \frac{V}{W} \quad (1)$$

ここで、 K_d^{Fi} は C_e^{Fi} を平衡後の濃度として計算した分配係数(cm^3/g)、 C_0 は液相中における放射性核種の初期濃度(Bq/cm^3)、 C_e^{Fi} は上澄み液または i の孔径のフィルターを透過したる液中の放射性核種濃度(Bq/cm^3)、 V は水溶液の体積(cm^3)、 W は試料の重量(g)である。

なお、各放射性核種の濃度は、 ^{237}Np 及び ^{241}Am はORTEC製 γ 線スペクトロメーターを用いて、 ^{238}Pu はPACKARD製液体シンチレーションカウンター：TRI-CARB 1600TRを用いて測定した。また、pH及びEhは、HORIBA製pHメーター：F-22を用いて測定した。

3. 結果及び考察

3.1 吸着率の時間変化

吸着反応開始から168時間までの上澄み液中の ^{237}Np 、 ^{238}Pu 及び ^{241}Am の濃度の変化をFigs. 2~4の(a)に示す。上澄み液中の ^{237}Np の濃度は、砂岩を除いて吸着反応開始から48時間で概ね一定になることから、168時間でほぼ平衡に到達したと思われる。 ^{238}Pu の場合は、吸着反応開始から3時間で液相に添加した ^{238}Pu の50~85%が試料に吸着した。その後 ^{238}Pu の吸着はゆっくり進行し、168時間後に至ってもほとんどの試料で吸着反応は完全には平衡に至らなかった。上澄み液中の ^{241}Am の濃度は、いずれの試料についても吸着反応開始からわずか3時間でほぼ検出限界まで減少し、液相に添加した ^{241}Am のほとんど全てが急速に試料へと吸着することが分かった。

Figs. 2~4の(b)は、Figs. 2~4の(a)における上澄み液採取時間ごとに測定した ^{237}Np 、 ^{238}Pu 及び ^{241}Am の濃度に対応する見掛けの分配係数を算出した結果である。また、Table 3

は168時間後の上澄み液中のTRU核種濃度を平衡濃度と定義して(1)式から計算した分配係数及び168時間後の液相のpH, Ehをまとめて示したものである。 ^{238}Pu の分配係数は、上澄み液中の濃度変化の傾向を反映して反応の初期に顕著に増大した後、反応時間が長くなるに従って徐々に大きくなり、168時間経過後においても増大し続ける傾向を示す。このような吸着傾向は、種々の堆積物試料に対する ^{238}Pu の吸着にはイオン交換反応のような表面における速い吸着反応と試料表面の官能基との化学結合や試料内部への拡散などの遅い吸着反応との両方が混在していることを示唆するものである。また、 ^{237}Np の分配係数は ^{238}Pu 及び ^{241}Am に比べて2桁以上小さな値であることが分かった。これは、一般的に知られているように、 $[\text{O}=\text{Np}=\text{O}]^+$ という構造に起因するV価の ^{237}Np の反応性の小ささを反映した結果である⁽¹²⁾。一方、 ^{241}Am については、III価のアクチノイドの大きな反応性を反映して地質媒体への吸着性が大きいと、3核種の中で最も大きな分配係数を与える。

3.2 液相中における放射性核種化学種のサイズ分布

Fig. 5 (a), (b)及び(c)は、上澄み液を各孔径のフィルターを透過させた後の液中に存在する ^{237}Np , ^{238}Pu 及び ^{241}Am の濃度を示したものである。

^{238}Pu の場合、□の凝灰質砂と×の赤色土では、いずれのフィルターを透過した液中における ^{238}Pu 濃度に変化はみられず、本実験で選定したフィルターの孔径の範囲にコロイド状の ^{238}Pu 化学種の存在は確認されなかった。一方、○の海岸砂、■の黄色土、●の砂岩、▲の凝灰岩については、分画分子量5,000より大きな孔径のフィルターによって液相中の ^{238}Pu のほとんどがトラップされ、これら堆積物試料と平衡にある地下水で ^{238}Pu は様々な大きさのコロイド状化学種として存在することが見いだされた。特に、●の砂岩では $0.45\ \mu\text{m}$ 以上フラクション中に、○の海岸砂では分画分子量で5,000~30,000(平均孔径2~6nm)のフラクション中に、多くの ^{238}Pu 化学種が存在することが分かった。Table 4は、別途実施した土壌や堆積岩試料と脱イオン水を接触させて液中に溶離してくる成分分析の内、 ^{238}Pu の水酸化物及び炭酸錯体のコロイド形成を引き起こすpH, 重炭酸イオン、並びに ^{238}Pu を収着して疑似コロイドを形成させる可能性が考えられる浮遊性ケイ酸、水酸化物や酸化物コロイドとして溶存する鉄及びアルミニウム、腐植物質の濃度を示したものである。岩体を1mm以下に粉碎した砂岩及び凝灰岩試料では、粉碎に伴い微細な粉体が生じることから浮遊性ケイ酸濃度が高くなる。 ^{238}Pu 化学種のほとんどが $0.45\ \mu\text{m}$ 以上の大きさであった砂岩は、高いpHと重炭酸イオン濃度を有するので、コロイド状 ^{238}Pu 化学種は炭酸錯体あるいは浮遊性ケイ酸に収着した疑似コロイドであるものと思われる。一方、分画分子量5,000~30,000のフラクションのコロイド状 ^{238}Pu 化学種の存在が確認された海岸砂と凝灰岩では、他の試料と比べて重炭酸や腐植物質の溶出が顕著にみられることから(Table 4)、炭酸や腐植物質との錯体である可能性が高いと推察される。

一方、吸着実験を行った全ての堆積物試料に関して、 ^{237}Np はいずれのフィルターを透過させた液中でも ^{237}Np 濃度に変化はみられず、コロイド状化学種の存在は確認されなかった。 ^{237}Np は酸性領域からpH7付近まで安定な $^{237}\text{NpO}_2^+$ として存在するが、塩基性領域では

$^{237}\text{NpO}_2\text{OH}$ や $^{237}\text{NpO}_2\text{HCO}_3$ 等の非陽イオン性化学種を形成する⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。pH及び重炭酸イオン濃度が高い砂岩についての実験系では、水溶液中にこれら非陽イオン性化学種を明らかに形成しているはずである。しかし、本実験系における ^{237}Np 濃度では、これら非陽イオン性化学種が水溶液中で凝集・会合してコロイド状化学種を形成しなかったものと考えられる。また、堆積物試料に対する ^{237}Np の吸着親和性は小さく、土壌中有機物等との錯形成能も小さいことから⁽⁷⁾⁽¹⁵⁾、 ^{238}Pu のような疑似コロイドの形成もほとんどなかったものと考えられる。

^{241}Am は168時間後の上澄み液中に僅かしか確認されなかったが、 $0.45\mu\text{m}$ より小さな孔径のフィルターでろ過することによって液相中から除去された。この結果は、吸着実験後の液相中に存在する ^{241}Am のほとんどは、コロイドの定義より大きな粒子であることを示している。 ^{241}Am は溶解度の極めて小さな水酸化物をpH5程度から形成する⁽¹⁶⁾。また、炭酸イオンや有機物との錯形成能も高い⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。したがって、これら非陽イオン性化学種の凝集・会合や疑似コロイドの形成により、大きな粒子性化学種を形成したものと考えられる。

3.3 コロイド状化学種の移行性を考慮した分配係数の選定

吸着平衡後の液相を様々な孔径を有するフィルターを透過させたる液中のTRU核種濃度の比較から、地質媒体の種類及び放射性核種の種類によって様々な大きさのコロイド状のTRU核種化学種が液相中に存在することが分かった。環境中において、地下水中に存在するコロイドは周辺の地質媒体と何らかの相互作用を起こす。そのうち最も重要な相互作用の一つは、地層間隙によるコロイドのフィルトレーションである⁽¹⁹⁾。コロイド状化学種が地層媒体中を移行することを想定すると、ある大きさ以上の化学種は地層中を移行する際に地層間隙に捕獲されるものと考えられる(Fig. 6)。このような実際の地層中で起こるコロイド状化学種のフィルトレーション現象をバッチ実験に置き換えると、地層間隙に捕獲されるフラクションは固相に吸着する成分とみなすことができる。そこで、本バッチ実験で用いたフィルターを地層とみなし、ある孔径を有するフィルターに捕獲されたフラクションはフィルターと同じ孔径を有する地層間隙に捕獲される固相成分と仮定して分配係数を計算した。 ^{237}Np 、 ^{238}Pu 及び ^{241}Am の分配係数の計算結果をFig. 7(a)、(b)及び(c)にそれぞれ示す。

水溶液中でコロイド状化学種の存在が観察されなかった ^{237}Np の分配係数は、フィルターの孔径に依存しないで一定の値を示した。

^{238}Pu の場合、フィルターの孔径より大きなフラクションを固相とみなすと、コロイド状化学種が多く存在する海岸砂や砂岩については、フィルターの孔径の設定によって分配係数で1桁以上の違いが生じることが分かった。

^{241}Am は堆積物試料への吸着性が大きいため、実験系に導入した ^{241}Am のほとんどが試料に吸着することがFig. 4から見出された。したがって、上澄み液中に存在するコロイド状化学種を全て液相成分とみなしたとしても、すなわちフィルターを透過させない上澄み液を(1)式における Ce^{F} として分配係数を計算しても、 ^{237}Np 及び ^{238}Pu に比べて大きな分配係数を与える。また、このように反応性が高い ^{241}Am は堆積物試料への吸着性が高いばかりではな

く、液相に溶存するコロイドとの反応性も高く、疑似コロイドを形成しやすい。また、前述のように加水分解等により ^{241}Am 自身も真性コロイドを形成する。したがって、液相中に僅かに存在する ^{241}Am についても、そのほとんどは $0.45\ \mu\text{m}$ 以上のサイズのコロイド状化学種（正確にはコロイドの大きさ $1\ \mu\text{m}$ を越えた粒子を含む）である（Fig. 5(c)）。したがって、 $0.45\ \mu\text{m}$ 以上のサイズを固相とみなすだけで海岸砂で $1,200\text{cm}^3/\text{g}$ 、凝灰質砂で $5,400\text{cm}^3/\text{g}$ 、その他の試料では $6,900$ から $10,000\text{cm}^3/\text{g}$ 以上の大きな分配係数を与えることが分かった。

本実験結果を下に、堆積物層中におけるTRU核種の移行評価に用いる分配係数として相対的に妥当な値を検討した。環境中を地下水とともに移行可能なコロイド・粒子の大きさは、砂の場合に $0.45\ \mu\text{m}$ 以上のコロイド・粒子の一部の移行が観察されているが⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、浅地層における天然の地下水中に存在する粒子のほとんどは $0.45\ \mu\text{m}$ のフィルターで除去できる。したがって、 $0.45\ \mu\text{m}$ のフィルターによるろ過が最も一般的な固液分離手法として採用されている。 ^{241}Am については、 $0.45\ \mu\text{m}$ 以上のコロイド・粒子が堆積物層間隙を移行する可能性がある海岸砂層と凝灰質砂層については、コロイド・粒子成分を全て移行可能な化学種と仮定して保守的な分配係数値を選定すると、それぞれ 330 、 $2500\text{cm}^3/\text{g}$ となる。他の試料についての ^{241}Am の分配係数は、土壌層では $0.45\ \mu\text{m}$ より小さなコロイドが間隙を移行するものと仮定して、一方より緻密構造である堆積岩層では $0.1\ \mu\text{m}$ より小さなコロイドが間隙を移行するものと仮定することにより、 $10,000\text{cm}^3/\text{g}$ と選定することができる。コロイドの存在が無視できる ^{237}Np の分配係数はフィルトレーションの効果を考慮する必要はないと推察される。これら核種に対して ^{238}Pu の場合、堆積物試料の種類によってコロイド形成の有無、形成するコロイドの種類や大きさが異なるため本実験結果のみで信頼性の高い分配係数を選定することはできない。信頼性の高い分配係数を選定するためには、実際に堆積物層に様々な大きさのコロイド・粒子を透過させるカラム実験を行って間隙中を移行するコロイド・粒子の大きさを同定し、本実験結果と照合することが不可欠である。

4. 結 言

堆積物試料（海岸砂、凝灰質砂、黒ボク土、黄色土、赤色土、砂岩、凝灰岩）を対象として、 ^{237}Np (V)、 ^{238}Pu (IV)及び ^{241}Am (III)のバッチ法による吸着実験を実施し、液相中に存在するコロイド状化学種の分配係数への影響を地層間隙によるコロイド状化学種のフィルトレーションを考慮して検討した。

^{237}Np の場合、全ての堆積物試料と平衡にある液相中にコロイド状化学種の存在は確認されなかった。この結果から、 ^{237}Np の分配係数はフィルトレーションの効果を考慮する必要はないことを示した。一方、液相中に存在する ^{241}Am のほとんどは、 $0.45\ \mu\text{m}$ より大きな粒子として存在し、地層間隙にトラップされるフラクションであることが分かった。 ^{238}Pu の場合、凝灰質砂と赤色土と平衡にある液相中ではコロイド状の ^{238}Pu 化学種の存在は確認され

なかった。しかし、海岸砂では2～6 nm、砂岩では0.45 μm以上を主とした、また黄色土と凝灰岩については1 nm～0.45 μm以上の様々な大きさのコロイド状化学種の存在が認められた。この結果から、信頼性の高い²³⁸Puの分配係数を選定するためには、堆積物層間隙を移行可能なコロイドの大きさを把握することが不可欠であることを指摘した。

以上の結果から、堆積物試料に対するTRU核種の吸着挙動を定量的に解釈するためには、液相中に存在するコロイド状化学種の取り扱い方を考慮する必要があることが示唆された。

本研究では、分配係数に及ぼす地層間隙によるコロイド状化学種のフィルトレーションの効果について検討したが、コロイドの移行に関してはコロイドと地質媒体表面との相互作用によりコロイドの拡散や移行が制御される可能性が指摘されている⁽²²⁾。したがって、地層中におけるコロイド状化学種の移行を定量的に評価する手法を確立するためには、今後の課題として、本研究で指摘した地層によるフィルトレーション効果の評価と併せて、間隙を移行する小さなコロイドが受ける拡散効果や遅延効果の評価を検討する必要があると考える。

謝 辞

本報をまとめるにあたり貴重なご助言を頂きました環境安全研究部天然バリア研究室の武部慎一氏に深く感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 原子力環境整備センター, 原環センタートピックス No.25, (1993).
- (2) 日本原子力産業会議: 放射性廃棄物管理ガイドブック, (1988).
- (3) N U C E F 実験計画検討グループ: JAERI-M 94-066, (1994).
- (4) 内藤淑孝, 他: 原子力工業, 40, 13 (1994).
- (5) 藤根幸夫, 久保田益充, 村岡進, 荒克之: 原子力工業, 43, 26 (1997).
- (6) T R U 廃棄物検討委員会平成2年度報告書: T R U 廃棄物処理・処分のあり方(その3), (1991).
- (7) G.R.Choppin: *Radiochim.Acta*, 32, 43 (1983).
- (8) S.Nagasaki, S.Tanaka and A.Suzuki: *J.Nucl.Sci.Technol.*, 31, 141 (1994).
- (9) A.Saltelli, A.Avogadro and G.Bidoglio: *Nucl.Technol.*, 67, 245 (1984).
- (10) 日本原燃産業株式会社: 六ヶ所低レベル放射性廃棄物貯蔵センター廃棄物埋設事業許可申請書, (1988).
- (11) 中山慎一: 原子力誌, 32, 970 (1988).
- (12) G.A.Burney and R.M.Harbour: *NAS-NS-3060*, (1974).
- (13) 坂本義昭: 放射性廃棄物研究, 1, 107 (1994).
- (14) B.E.Stout, M.S.Caceci, F.Nectoux and M.Pages: *Radiochim.Acta*, 46, 1891 (1989).
- (15) L.Carlsen: *European Appl.Res.Rept.-Nucl.Sci.Technol.*, 6, pp.1419 (1985).
- (16) V.Moulin, P.Robouch, P.Vitorge and B.Allard: *Radiochim.Acta*, 44/45, 33 (1988).
- (17) J.I.Kim, G.Buckau, E.Bryant and R.Klenze: *ibid.*, 48, 135 (1985).
- (18) T.Tanaka and M.Senoo: *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 353, 1013 (1995).
- (19) J.F.MacCarthy and J.M.Zachara: *Environ.Sci.Technol.*: 23, 496 (1989).
- (20) 田中忠夫, 山本忠利: JAERI-Research 94-010, (1994).
- (21) 大貫敏彦, 和達嘉樹: 原子力誌, 25, 486 (1983).
- (22) 鎮守浩史, 他: 日本原子力学会「1997年秋の大会」予稿集, pp.693 (1997).

Table 1 Radionuclides contained in TRU wastes*.

Radionuclide	Radioactivity (Bq/m ³)
¹⁴ C (5.7×10 ³ y)	5.5×10 ²
⁶⁰ Co (5.27y)	5.1×10 ⁷
⁶³ Ni (100y)	4.1×10 ⁶
⁹⁰ Sr (28.8y)	4.7×10 ⁸
⁹⁹ Tc (2.14×10 ⁵ y)	8.7×10 ⁴
¹⁰⁶ Ru (366.5d)	2.1×10 ⁸
¹²⁹ I (1.6×10 ⁷ y)	2.1×10 ²
¹³⁴ Cs (2.06y)	3.2×10 ⁸
¹³⁷ Cs (30.2y)	6.5×10 ⁸
¹⁴⁴ Ce (284.5d)	2.0×10 ⁸
¹⁵⁴ Eu (8.5y)	5.6×10 ⁷
²³⁸ Pu (87.7y)	3.2×10 ⁷
²⁴¹ Pu (14.4y)	6.8×10 ⁸
²⁴¹ Am (433y)	8.7×10 ⁶
²⁴⁴ Cm (18.1y)	2.4×10 ⁷
α-nuclides	7.3×10 ⁷

*: Estimated concentration ⁽⁶⁾

Table 2 Physico-chemical properties of the sedimentary samples.

	Coastal sand	Tuffaceous sand	Ando soil	Yellowish soil	Reddish soil	Sandstone	Tuff
Specific gravity	2.69	2.65- 2.75	2.72	2.73	2.74	2.81	2.57
Cation exchange capacity (meq/100g)	1.9	1.8 - 3.4	17.2	5.2	8.7	24.8	16.5
Chemical composition (%)							
SiO ₂	78.20	73.88-74.83	51.59	76.72	66.57	38.48	62.89
Al ₂ O ₃	8.31	10.85-12.37	21.28	8.60	19.71	14.63	14.15
TiO ₂	0.36	0.23- 0.30	1.23	0.70	0.53	0.77	0.34
Fe ₂ O ₃	2.46	1.47- 3.80	3.66	3.80	4.79	18.71	4.99
CaO	1.95	2.31- 2.43	1.15	0.06	0.01	9.65	3.20
MgO	0.98	0.86- 1.82	1.71	0.28	0.41	5.24	1.68
FeO	-	1.12- 1.72	6.54	1.49	0.32	2.88	1.29
Na ₂ O	2.55	1.58- 1.72	0.59	0.08	0.09	2.22	2.56
K ₂ O	2.70	0.40- 0.42	0.59	0.39	1.25	0.87	2.18
P ₂ O ₅	-	0.05- 0.06	0.32	0.07	0.07	0.13	0.05
MnO	0.07	0.05- 0.07	0.15	0.01	0.03	0.08	0.06
H ₂ O	2.04	3.35- 4.07	11.24	7.16	5.89	3.53	6.34
Humic substance (mgC/100g)	21	33 -37	2895	249	21.6	2	2
Humic acid (mgC/100g)	8.7	1 - 2	1347	38.7	<1	<1	<1

Table 3 Distribution coefficient K_d after 168 h and pH and Eh of solution .

	Coastal sand	Tuffaceous sand	Ando soil	Yellowish soil	Reddish soil	Sandstone	Tuff
K_d (cm^3/g)							
^{237}Np	12	2.3	42	3.4	5.0	7.4	4.1
^{238}Pu	180	780	7100	3200	400	200	210
^{241}Am	330	9500	>10000	5500	>10000	560	1800
pH	7.5-8.0	6.5-6.8	6.0-6.4	4.8-5.0	4.8-5.2	8.6-9.1	6.8-7.2
Eh (mV)	240-300	340-470	350-400	400-420	400-410	220-270	270-310

Table 4 Physico-chemical properties of the equilibrated solution.

	Coastal sand	Tuffaceous sand	Ando soil	Yellowish soil	Reddish soil	Sandstone	Tuff
pH	7.5	6.4 - 6.5	6.4	4.8	4.8	8.6	6.8
Eh (mV)	240	420 - 470	370	370	360	320	450
K ⁺ (mg/dm ³)	1.4	0.17- 0.32	7.9	0.80	0.20	4.7	1.5
Na ⁺ (mg/dm ³)	1.2	2.2 - 3.0	0.50	0.40	0.40	48.2	5.9
Mg ²⁺ (mg/dm ³)	0.60	0.13- 0.23	0.50	0.10	<0.10	0.19	0.60
Ca ²⁺ (mg/dm ³)	8.8	0.15- 0.55	3.5	1.4	<0.10	0.79	0.87
HCO ₃ ⁻ (mg/dm ³)	2.9	2.8 - 3.6	1.3	1.3	0.50	136	8.3
SiO ₂ (mg/dm ³)	-	5.9 - 7.4	12.5	1.7	2.8	34.8	35.4
Fe (mg/dm ³)	0.9	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Al (mg/dm ³)	1.3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Humic substance (mgC/dm ³)	1.4	<1	<1	<1	<1	16.4	6.1
Humic acid (mgC/dm ³)	1.4	<1	<1	<1	<1	<1	<1

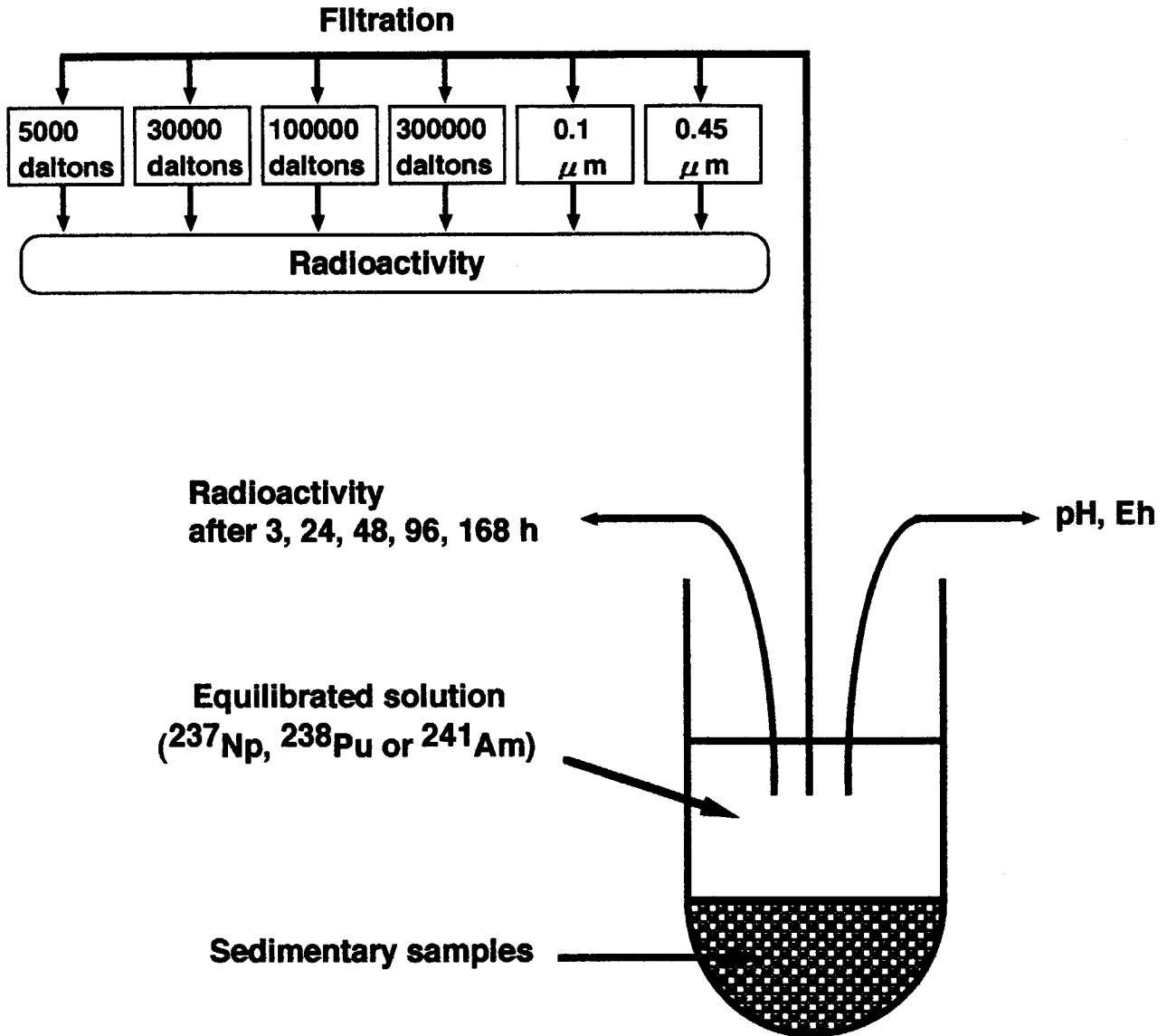


Fig.1 Schematical flow diagram of adsorption experiment.

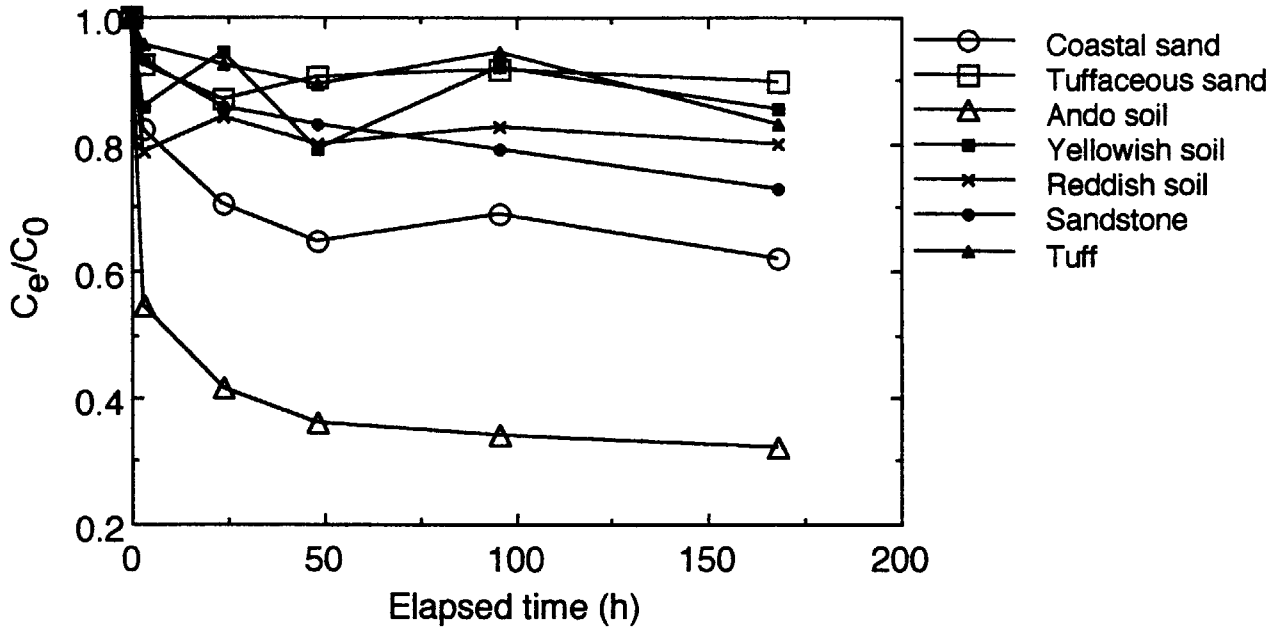


Fig.2 (a) Time course of ^{237}Np concentration in supernatant;
 ^{237}Np concentration is normalized to the initial one C_0

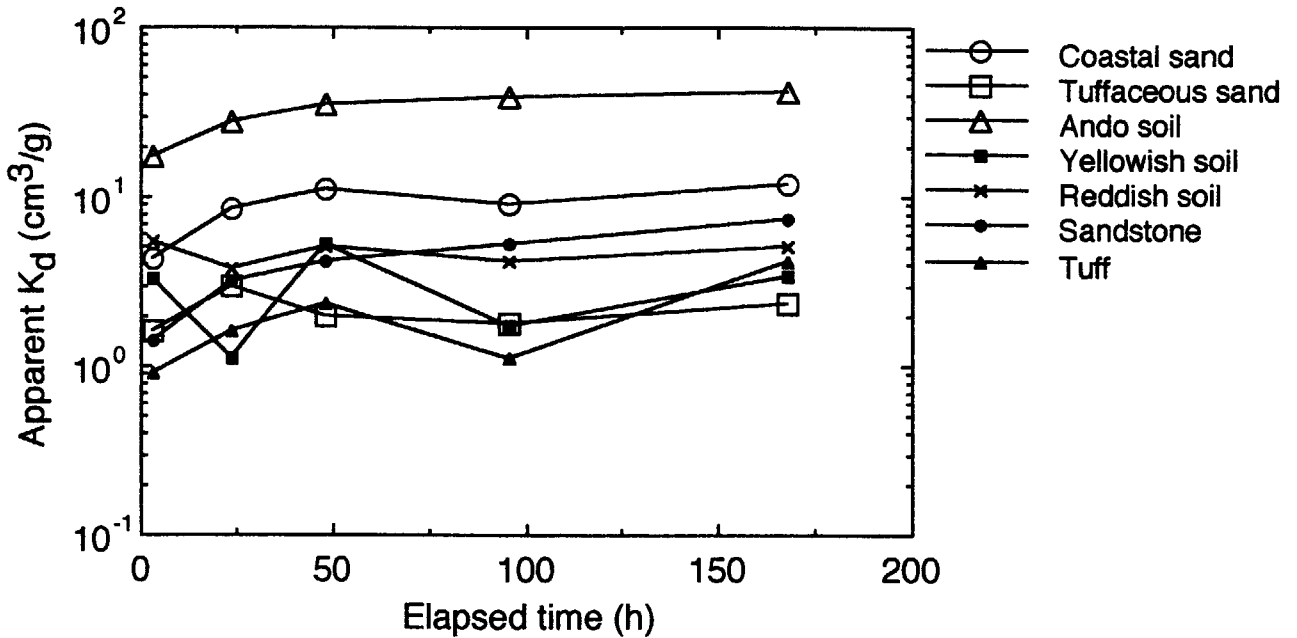


Fig.2 (b) Time course of apparent distribution coefficient of ^{237}Np .

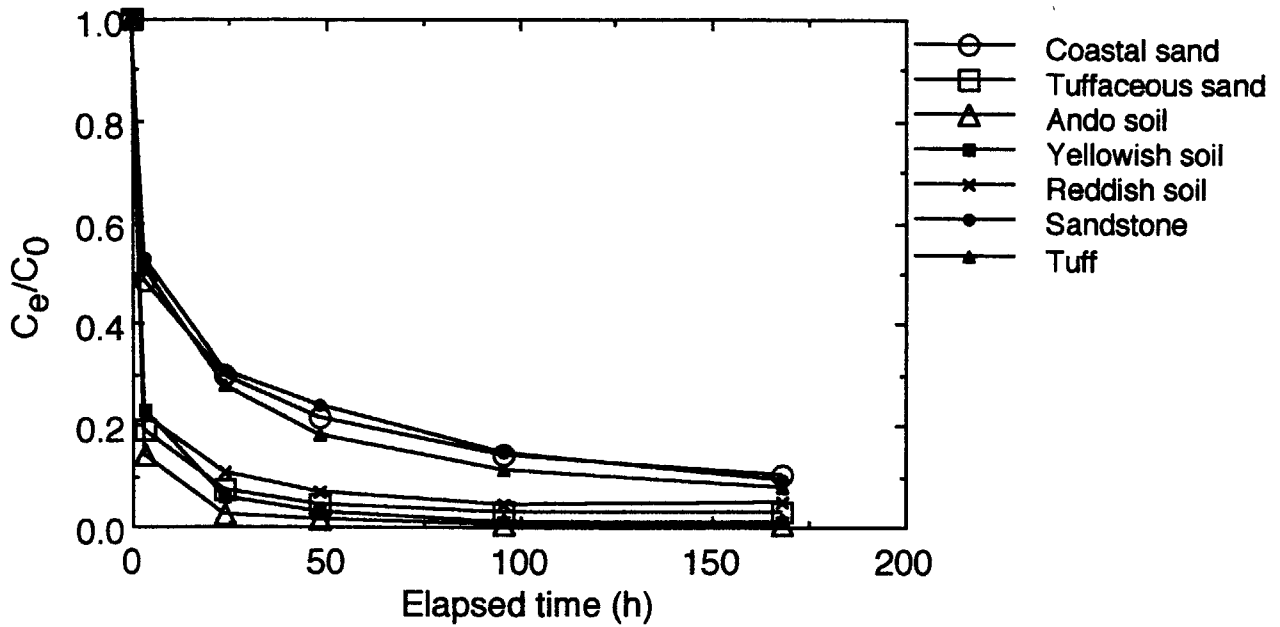


Fig.3 (a) Time course of ^{238}Pu concentration in supernatant;
 ^{238}Pu concentration is normalized to the initial one C_0

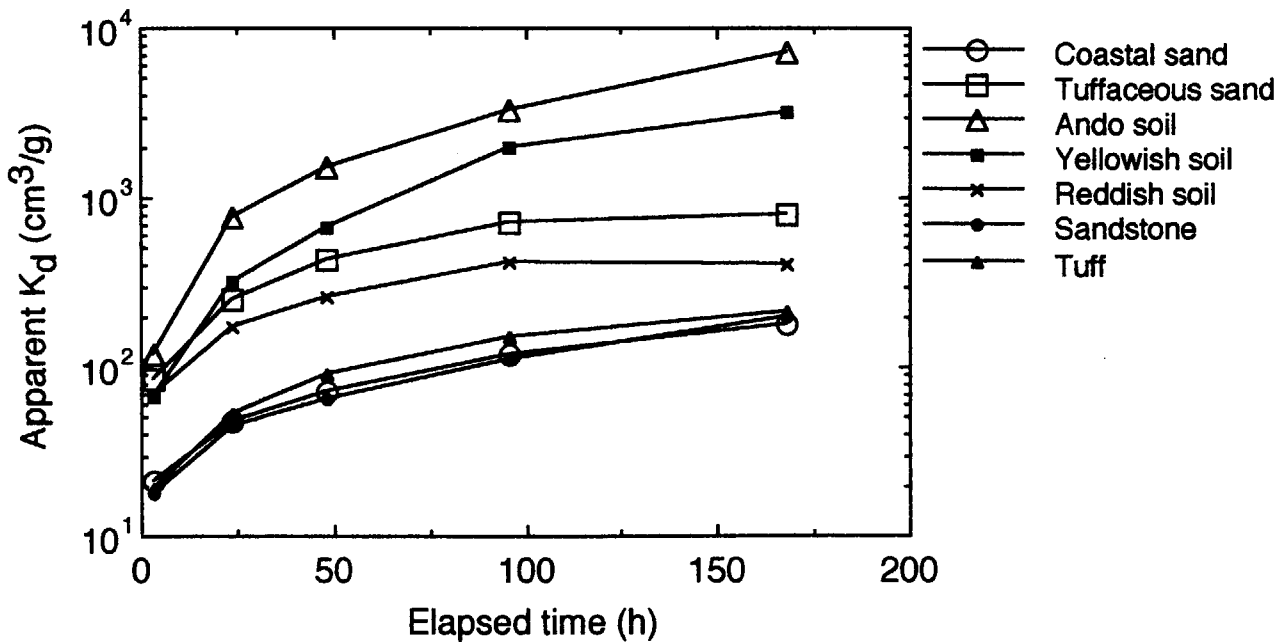


Fig.3 (b) Time course of apparent distribution coefficient of ^{238}Pu .

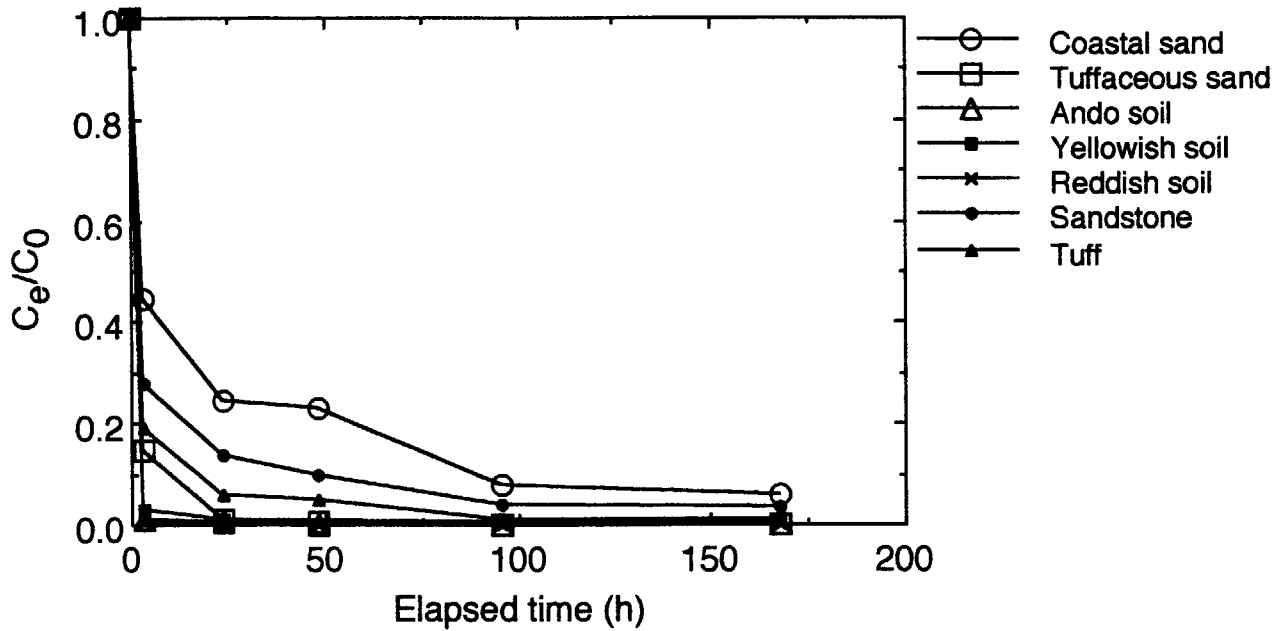


Fig.4 (a) Time course of ^{241}Am concentration in supernatant;
 ^{241}Am concentration is normalized to the initial one C_0

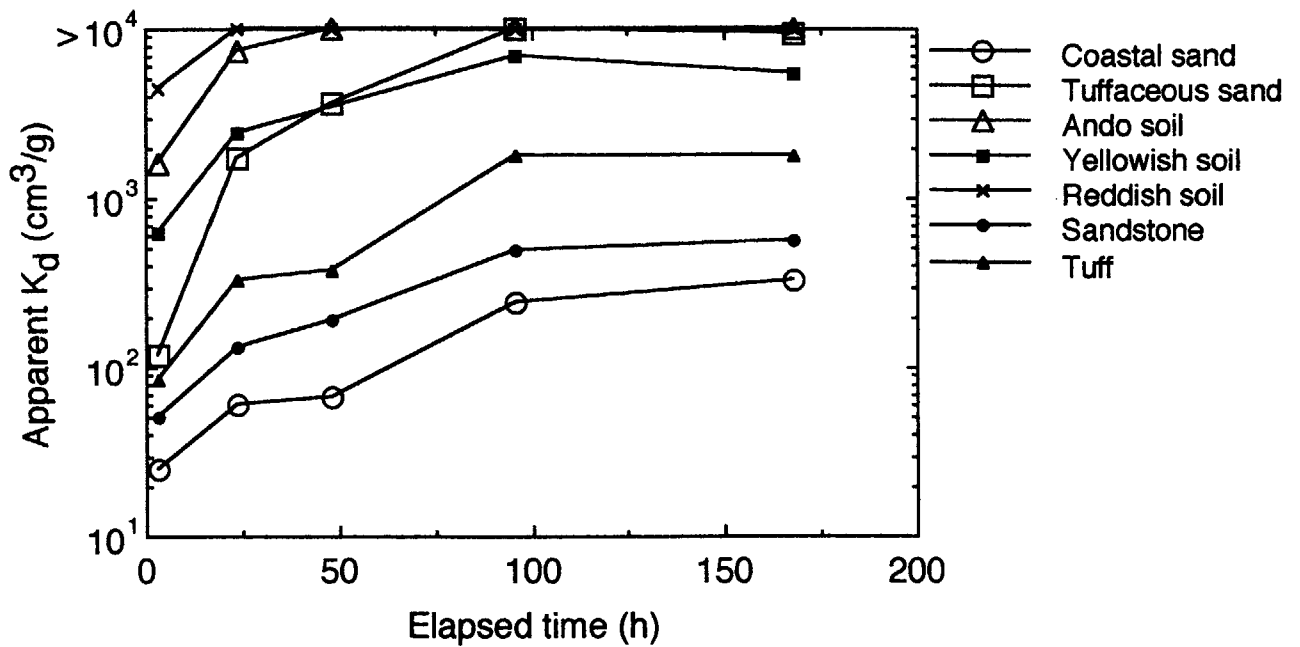


Fig.4 (b) Time course of apparent distribution coefficient of ^{241}Am

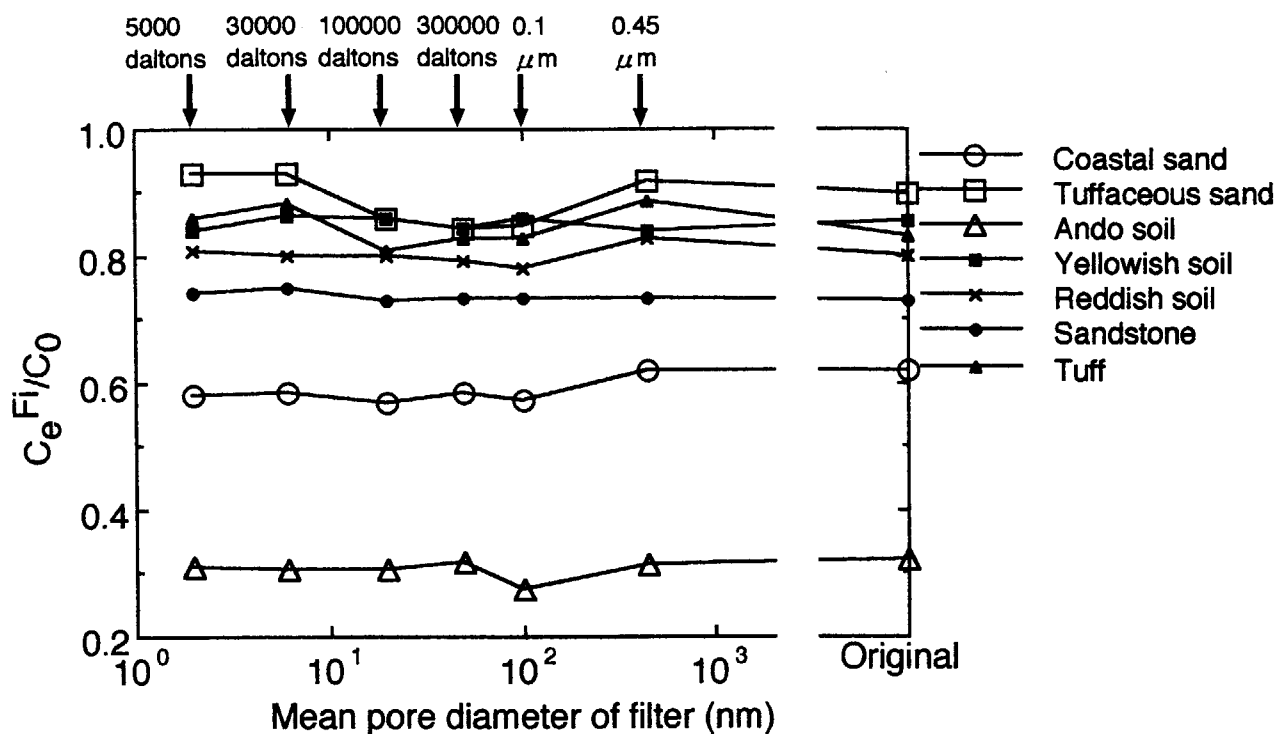


Fig.5 (a) Concentration of ^{237}Np in solution passed through each filter; Concentration of ^{237}Np is normalized to the initial one C_0 .

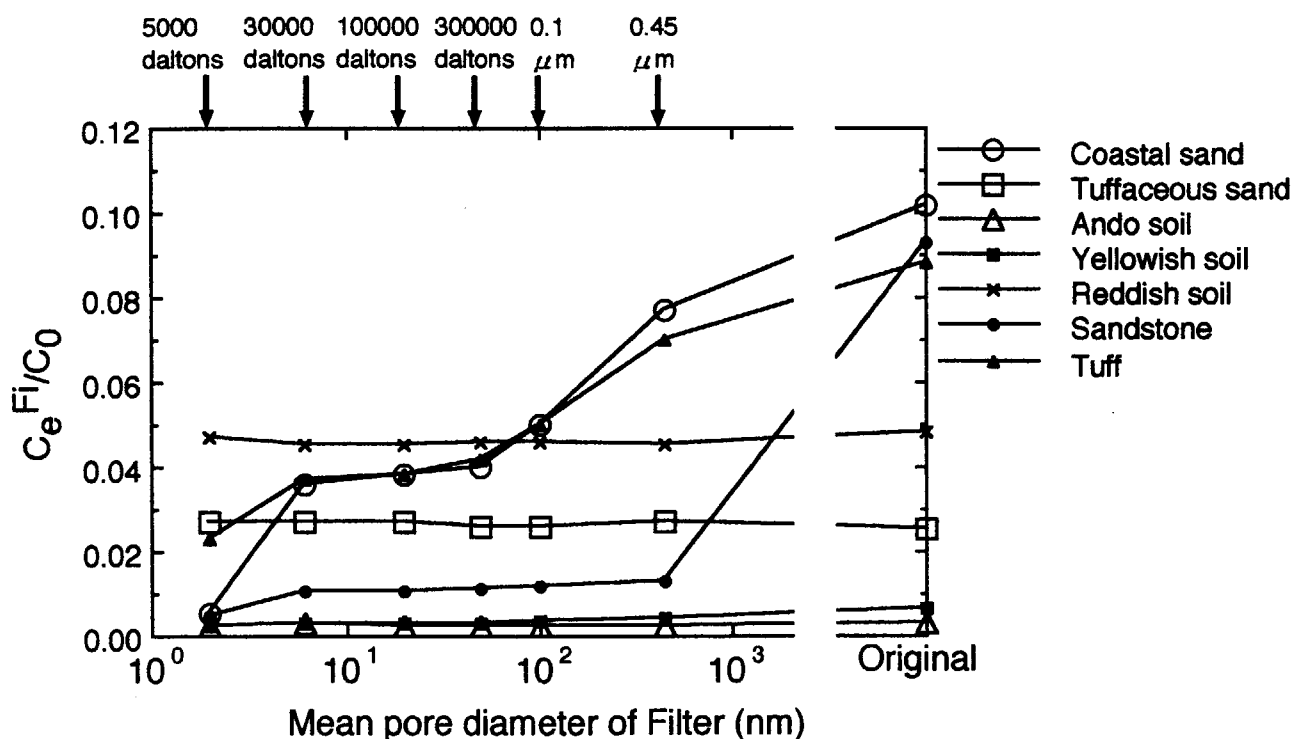


Fig.5 (b) Concentration of ^{238}Pu in solution passed through each filter; Concentration of ^{238}Pu is normalized to the initial one C_0 .

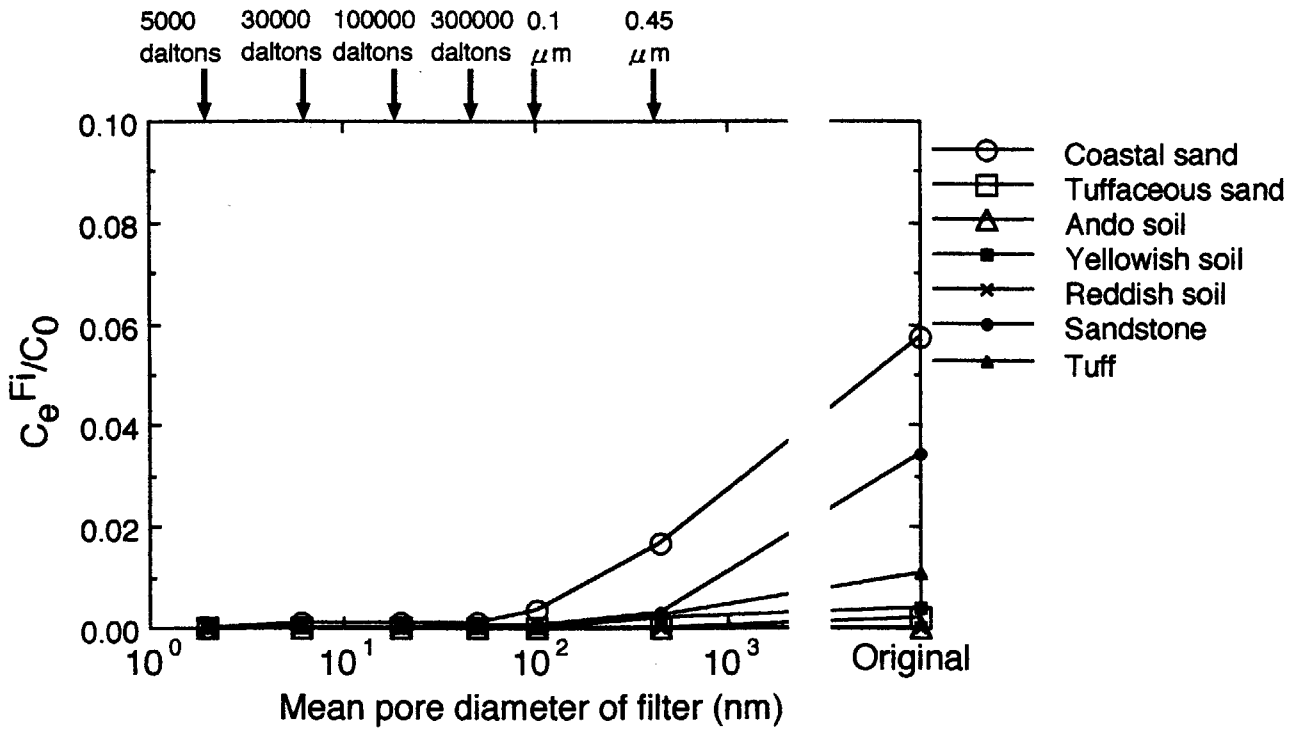


Fig.5 (c) Concentration of ^{241}Am in solution passed through each filter; Concentration of ^{241}Am is normalized to the initial one C_0 .



Fig.6 Migratory mobility of colloidal particles through a porous geological formation.

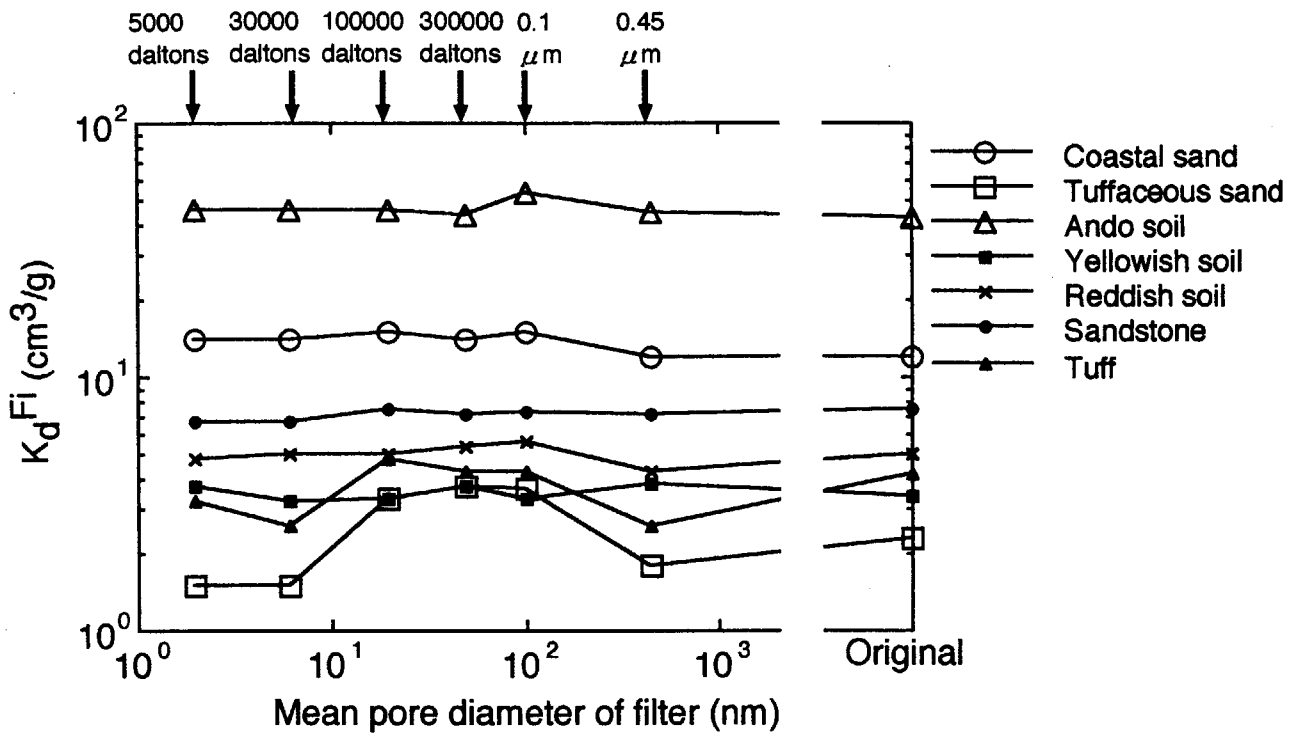


Fig.7 (a) Distribution coefficient K_d^{Fi} of ^{237}Np taking account of the size of colloidal species in solution.

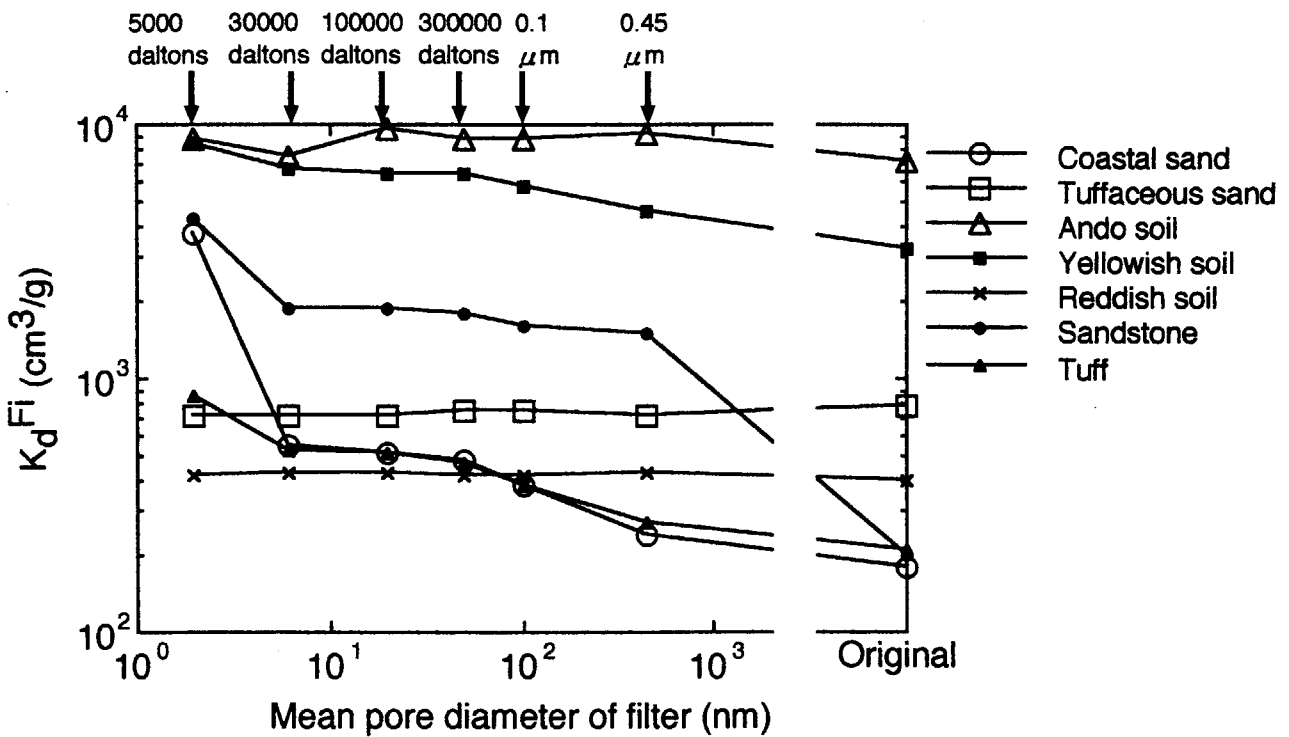


Fig.7 (b) Distribution coefficient K_d^{Fi} of ^{238}Pu taking account of the size of colloidal species in solution.

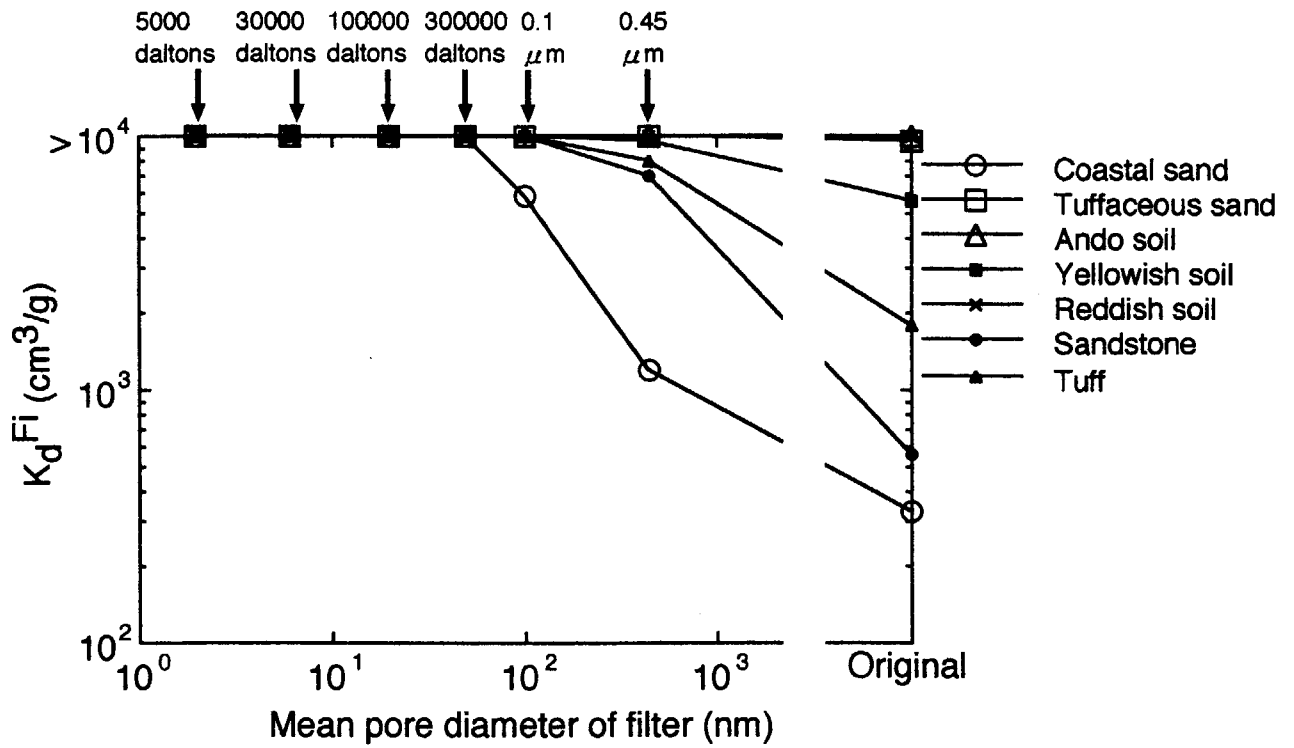


Fig.7 (c) Distribution coefficient K_d^{Fi} of ²⁴¹Am taking account of the size of colloidal species in solution.

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
物質の量	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	
光束流	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m ²
放射線量	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量等量	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=1.60218×10⁻¹⁹J

1 u=1.66054×10⁻²⁷kg

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	bar
ガ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラ	rad
レ	rem

1 Å=0.1nm=10⁻¹⁰m

1 b=100fm=10⁻²⁸m²

1 bar=0.1MPa=10⁵Pa

1 Gal=1cm/s²=10⁻²m/s²

1 Ci=3.7×10¹⁰Bq

1 R=2.58×10⁻⁴C/kg

1 rad=1cGy=10⁻²Gy

1 rem=1cSv=10⁻²Sv

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, 1eVおよび1u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。
- E C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=10⁴St (ストークス)(cm²/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg (Torr)	lbf/in ² (psi)
力	1	10.1972	9.86923	7.50062×10 ³	145.038
	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	0.101972	2.77778×10 ⁻⁷	0.238889	9.47813×10 ⁻⁴	0.737562	6.24150×10 ¹⁸
	9.80665	1	2.72407×10 ⁻⁶	2.34270	9.29487×10 ⁻³	7.23301	6.12082×10 ¹⁹
	3.6×10 ⁶	3.67098×10 ⁵	1	8.59999×10 ⁵	3412.13	2.65522×10 ⁶	2.24694×10 ²⁵
	4.18605	0.426858	1.16279×10 ⁻⁶	1	3.96759×10 ⁻³	3.08747	2.61272×10 ¹⁹
	1055.06	107.586	2.93072×10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515×10 ²¹
	1.35582	0.138255	3.76616×10 ⁻⁷	0.323890	1.28506×10 ⁻³	1	8.46233×10 ¹⁸
	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

- 1 cal= 4.18605J (計量法)
 = 4.184J (熱化学)
 = 4.1855J (15°C)
 = 4.1868J (国際蒸気表)
 仕事率 1 PS (馬力)
 = 75 kgf·m/s
 = 735.499W

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

天然バリア中におけるTRU核種の分配係数—コロイド状化学種のサイズ関与