

# 核種移行評価の信頼性向上に関する調査 及び技術的レビュー

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2002年2月

財団法人 原子力安全研究協会

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,  
Japan

©核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2002

JNC TJ 8420 2001-011

2002年2月

核種移行評価の信頼性向上に関する調査及び技術的レビュー

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

立川 博一\*

要 旨

核種移行データの信頼性を向上させるために、地層中での核種移行に関する研究およびTRU核種の溶液化学に関する調査検討を行った。研究の実施に当たっては、当該分野の専門家からなる委員会を設置し、総合的かつ多角的に検討を行った。研究課題は次の通りである。

- (1) 還元環境でのベントナイト中のプルトニウムの拡散挙動に関する調査検討
- (2) 放射線によるテクネチウムコロイドの生成・成長過程に関する調査検討
- (3) 4価アクチノイドの錯生成に関する調査検討
- (4) 機能性粘土材料によるヨウ素酸の固定に関する調査検討
- (5) 天然崩壊系列核種の非平衡浸出の影響についての調査検討
- (6) アクチニドイオンの溶液化学種に関する調査検討

また、データ取得方法の標準化に関して、原子力学会において組織された標準化委員会活動の進捗状況および動向を見極めつつ、既存のデータ取得方法などについて議論を行った。

---

本報告書は、(財)原子力安全研究協会が核燃料サイクル開発機構の契約により実施した業務成果に関するものである。

機構担当部署：環境保全・研究開発センター処分研究部放射化学研究グループ

\* (財)原子力安全研究協会

JNC TJ 8420 2001-011

February, 2002

Investigations and Technical Reviews on the Reliability of Prediction for Migration  
Behavior of Radionuclides

Hirokazu Tachikawa \*

ABSTRACT

Experimental investigations for the migration behavior in geological media and for solution chemistry of TRU nuclides were carried out, in order to enhance the reliability of prediction for migration behavior radionuclides. An expert committee was established for comprehensive and multilateral studies and discussion.

The subjects investigated in the expert committee are as follows,

- (1) Diffusion behavior of plutonium in compacted bentonite under a reducing condition
- (2) Radiological formation and growth of technetium collides
- (3) Formation of actinide (IV) complexes
- (4) Fixation of iodate by a functional clay media
- (5) Nonequilibrium leaching of natural decay series nuclides
- (6) Dissolved chemical splices of actinides

Also, concerning standardization of data acquisition methods, the expert committee discussed about existing method with noticing progress and action of the standard committee organized by Atomic Energy Society of Japan.

---

The work was performed by Nuclear Safety Research Association under contract with Japan Nuclear Fuel Cycle Development Institute.

JNC Liaison : Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division

\* Nuclear Safety Research Association

核種移行調査専門委員会

委 員 構 成

平成14年2月現在

(敬称略・五十音順)

委員長	朽山 修	東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻助教授
委 員	出光 一哉	九州大学工学部環境システム科学研究センター 大学院工学研究院エネルギー量子工学専攻助教授
"	関根 勉	東北大学大学院理学研究科化学専攻助教授
"	長崎 晋也	東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻助教授
"	三頭 聰明	東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設助教授
"	森山 裕文	京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻教授
オブザーバー	油井 三和	核燃料サイクル開発機構東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
"	佐藤 治夫	核燃料サイクル開発機構環境保全・社内公募型研究推進室
"	山田 一夫	核燃料サイクル開発機構東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
"	北村 晓	核燃料サイクル開発機構東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部

## 目 次

1. 核種移行データの信頼性向上に関する研究 ······	1
1.1 還元環境でのペントナイト中のプルトニウムの拡散挙動に関する 調査検討 ······	1
1.2 放射線によるテクネチウムコロイドの生成・成長過程に関する 調査検討 ······	11
1.3 4価アクチノイドの錯生成に関する調査検討 ······	23
1.4 機能性粘土材料によるヨウ素酸の固定に関する調査検討 ······	36
1.5 天然崩壊系列核種の非平衡浸出の影響についての調査検討 ······	42
1.6 アクチニドイオノンの溶液化学種に関する調査検討 ······	48
2. 核種移行関連の試験研究に対する技術的レビュー ······	55
付録 ワークショップの検討に使用した資料 ······	付-1(68)
IV価アクチノイドの溶解度に関する注目研究紹介 ······	付-1(68)
還元性条件下におけるウランの溶解度測定 ······	付-2(74)
溶解度評価および熱力学データベース整備に関する研究計画 ······	付-3(81)
圧縮 Na 型モンモリロナイト中におけるヘリウムの拡散と水素の拡散 係数の評価 ······	付-4(87)
JNC における拡散現象に関する研究およびデータベースの整備拡充 について ······	付-5(100)
固相表面に析出したシリカのモノマー化速度 ······	付-6(109)
Am(III)のカオリナイトへの吸着に与えるフミン酸の影響 ······	付-7(118)
コロイド、有機物、微生物の影響評価に関する研究計画 ······	付-8(125)
TRU 廃棄物処分研究の今後の計画と核種移行データ整備の方針 ······	付-9(135)
微弱アルファー線源の新しい利用方法とその問題点 ······	付-10(144)
吸着分配係数の測定法について ······	付-11(149)

拡散現象あるいは収着現象に関する研究について・・・・・・・・	付・12(157)
JNCにおける収着現象に関する研究計画・・・・・・・・	付・13(162)
コロイド移行に関する話題提供・・・・・・・・	付・14(166)
等温滴定型カロリメータによる反応エンタルピーの測定・・・・	付・15(175)

## 1. 核種移行データの信頼性向上に関する調査検討

### 1.1 還元環境でのベントナイト中のプルトニウムの拡散に関する調査検討

#### 1.1.1 はじめに

スメクタイトは緩衝材（ベントナイト）の主要成分鉱物であり、また、花崗岩等の亀裂内部の充填鉱物の一つもある。スメクタイトへの核種の吸着およびその中の拡散挙動は処分場の安全性評価上重要なパラメータである。

本研究では、核種としてプルトニウムを用い、スメクタイト試料（クニミネ工業製、クニピアF）中でのみかけの拡散係数の測定を行った。実験パラメータとしてはスメクタイト試料の乾燥密度、および種類であり、実験は鉄片および腐食生成物を伴う還元環境で行った。

#### 1.1.2 実験

スメクタイト試料を直径 10mm、高さ 10mm の円筒形状で種々の密度に圧縮成形した。クニピアFに対し  $0.8\sim1.6\text{Mg/m}^3$  の 5 カラム、クニゲル V1 に対し密度 1.0~ $2.0\text{Mg/m}^3$  の 6 カラムを用意した。この試料を図 1.1-1 に示すカラムに取り付け、塩化ヒドロキシルアンモニウム 0.1M を含む溶液約 50ml と接触させ、飽和させた。この試料の下面に鉄片を接触させ、さらに約 1 ヶ月鉄腐食生成物を試料中に拡散させた。このカラムを一旦解体し、鉄片にプルトニウム溶液 ( $^{238}\text{Pu}$  を  $1\text{kBq} : 1 \times 10^{-10}\text{M}$  含む) 約 10  $\mu\text{L}$  を塗布した後、再び組み立て、ベントナイト試料中にプルトニウムを拡散浸入させた。接触開始は 2000 年 9 月 27 日であり、2001 年 1 月 30 日（18 週）に乾燥密度  $1.0\text{Mg/m}^3$  のカラム（クニピアF およびクニ

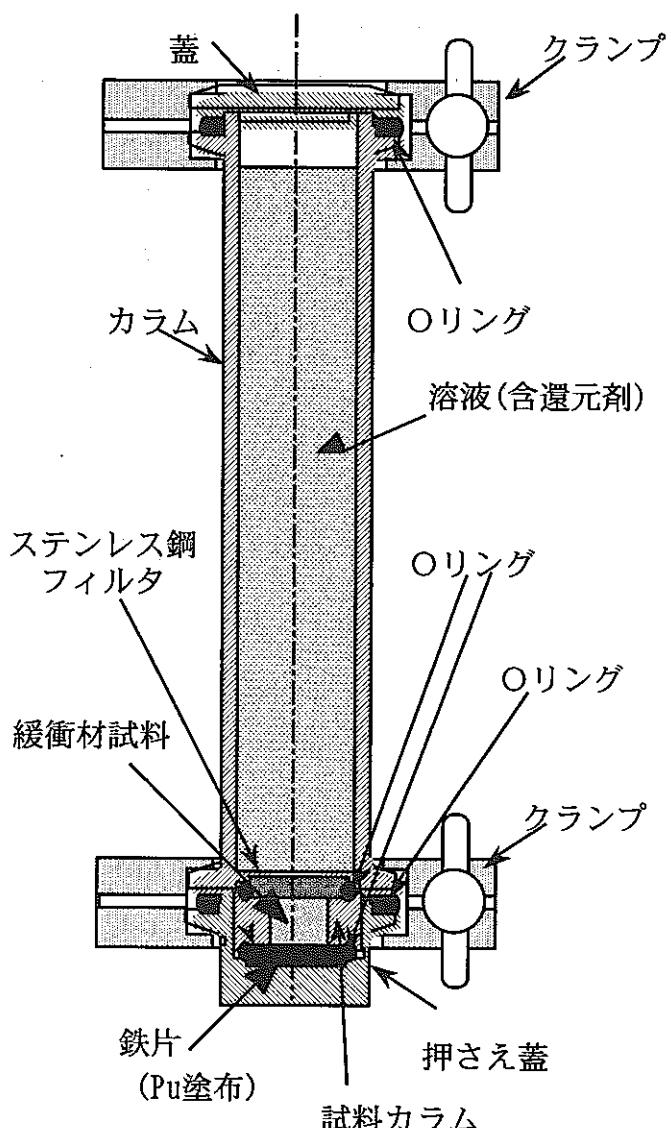


図 1.1-1 拡散実験装置組立図

ゲルV1各1カラム)を2002年1月16日(68週)に乾燥密度1.2Mg/m<sup>3</sup>のカラム(クニピアFおよびクニゲルV1各1カラム)を解体した。この際、カラム上部の液のpHとEhを測定した。拡散期間終了後、試料を0.2~2mmの厚さにスライスし、これを1N硝酸溶液(スライス重量の20倍の重量)で懸濁させ、スマクタイト中のプルトニウムを溶液中に抽出した。この懸濁溶液の上澄み液を採取し、液体シンチレーションカウンターによって、プルトニウム濃度を測定した。

### 1.1.3 結果および考察

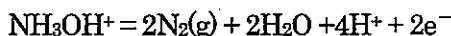
#### 上部溶液のpH、Eh

拡散期間終了後、各カラムの上部溶液のpHとEh測定結果を表1.1-1に示す。18週後のpHは約10のままで、初期状態とほとんど変化していなかったが、68週目には2から3に低下していた。一方、Ehは初期状態では+400mVであったものが、18週目には-60mV程度に低下しており、鉄片との接触によりカラム内が還元性雰囲気になっていたことを示している。68週目の溶液のEhはクニピアFで151mV、クニゲルV1で252mVと上昇しているように見えるが、pHも変化しているため実質的には還元環境を維持している。

表1.1-1 試験カラム上部液のpHとEh

試料名	乾燥密度 (Mg/m <sup>3</sup> )	拡散期間 (週)	pH	Eh (mV)
クニピアF	1.0	18	9.8	-70
クニピアF	1.2	68	2	+151
クニゲルV1	1.0	18	10.1	-60
クニゲルV1	1.2	68	3	+252

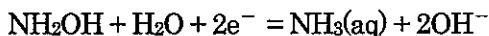
カラム上部の液には還元剤として塩酸ヒドロキシルアミン ( $\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ ) が 0.1M 含まれている。ヒドロキシルアミンの還元反応は下記の通りで、標準電位は -1.8V である。



この反応が進むことにより溶液は酸性となる。

一方、ヒドロキシルアミンは  $\text{Fe(OH)}_2$  に対しては酸化剤として働く事も知られている。

この時の反応は下記の通りであり、標準電位は +0.1V である。



この反応が進むことにより溶液は塩基性となる。

今回得られたカラム上部液の pH/Eh と鉄の存在状態を図 1.1-2 に示す。カラム上部の液は 18 週目では塩基性を維持しており、酸化剤としての反応が起こっていた可能性を否定できないが、 $\text{Fe(II)}$  の見かけの拡散係数 ( $10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$  程度) から推定した拡散距離が 3mm 程度であること、試料内部に鉄腐食生成物の目立った析出がなかったことから、酸化剤としての反応は少なかったと考えられる。68 週目には pH が酸性側に変化しており、還元剤としての反応が起こっていたものと考えられる。後述のように、試料背面および液内に鉄腐食生成物は観察されなかったことから、カラム上部液は還元環境であり、 $\text{Fe(II)}$  に対し未飽和であると考えられる。また、試料内部には鉄腐食生成物が観察されることから、カラム上部の液と試料空隙水の化学環境は異なっている（より塩基性である）と考えられる。

### 試料の観察

カラムを解体した後の試料の観察結果を図 1.1-3 から図 1.1-6 に示す。

図 1.1-3 と 1.1-4 は密度  $1.2\text{Mg/m}^3$  のクニピア F とクニゲル V 1 に試料と接触していた鉄片の写真であり、解体直後は黒緑色であった腐食生成物が空気にふれて赤さびに変化する様子が観察された。また、ペントナイト試料と鉄片の間には特に気泡は認められなかった。

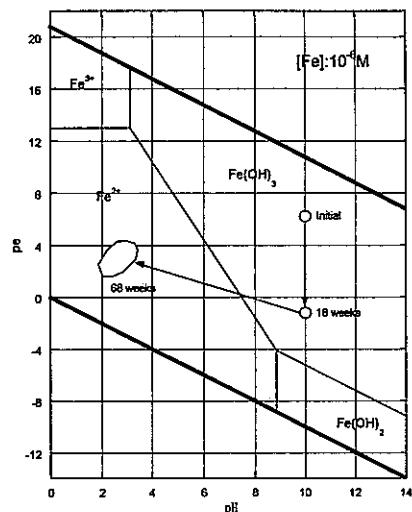


図 1.1-2 鉄の電位 pH 図

図 1.1-5 と 1.1-6 はそれぞれクニピア F とクニゲル V 1 の写真である。それぞれ左の写真は鉄片との接触面、右の写真は上部溶液との接触面である。鉄片との接触面には鉄腐食生成物が多く存在し、クニピア F では第 1 切断面まで、クニゲル V 1 では第 3 切断面まで腐食生成物の浸入が認められた。また、過去の試験では観察された裏面の鉄腐食生成物は認められなかった。これは、溶液側も還元条件であるため、鉄が 2 値のまま溶存したためと考えられる。過去の試験では溶液部分は酸化性条件であり、試料の裏面に拡散した鉄は 3 値となり、その表面に析出したものと考えられる。



図 1.1-3 鉄片の写真（左：解体直後、右：解体後 1 時間、さびが赤さびに変化しつつある。）

クニピア F ( $1.2 \text{Mg/m}^3$ ) と 68 週間接触



図 1.1-4 鉄片の写真（左：解体直後、右：解体後 1 時間、さびが赤さびに変化しつつある。）

クニゲル V 1 ( $1.2 \text{Mg/m}^3$ ) と 68 週間接触

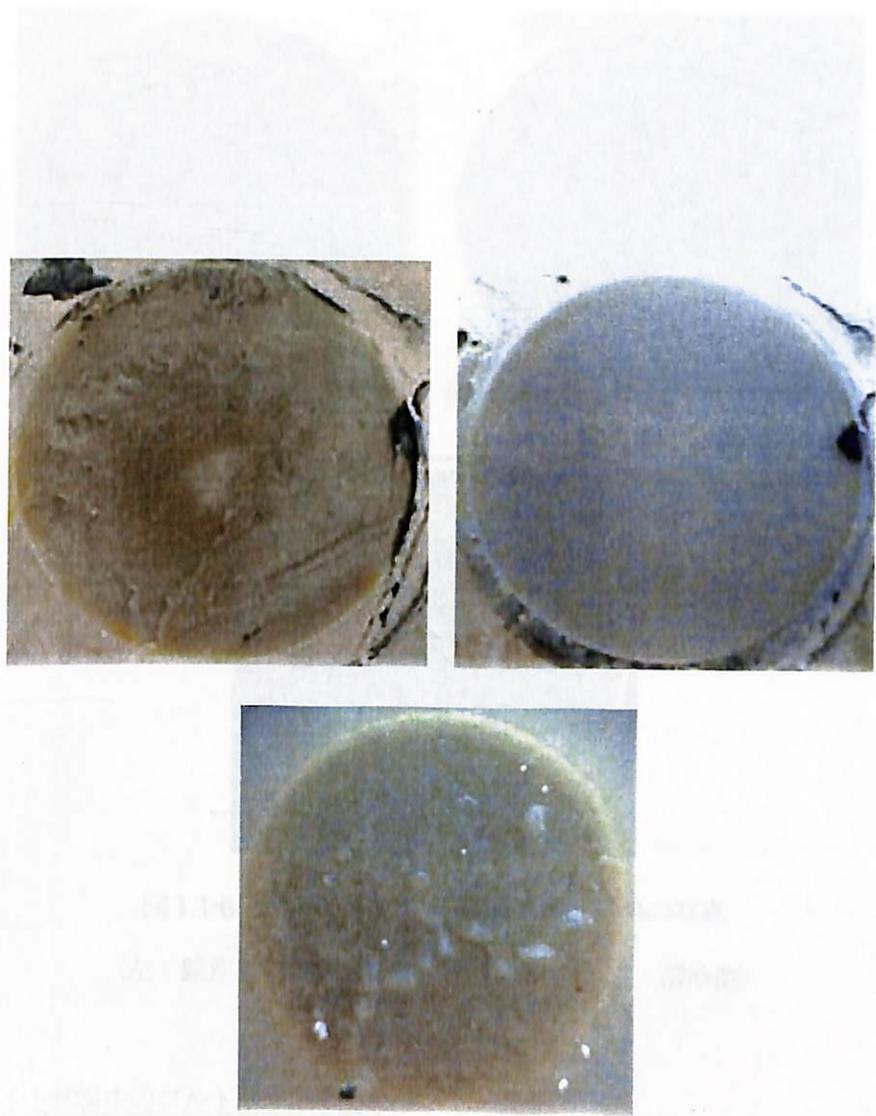


図 1.1-5 クニピア F ( $1.2\text{Mg/m}^3$ ) 試料の写真

(左：鉄片との接触面、中：第1切断面、右：溶液側)

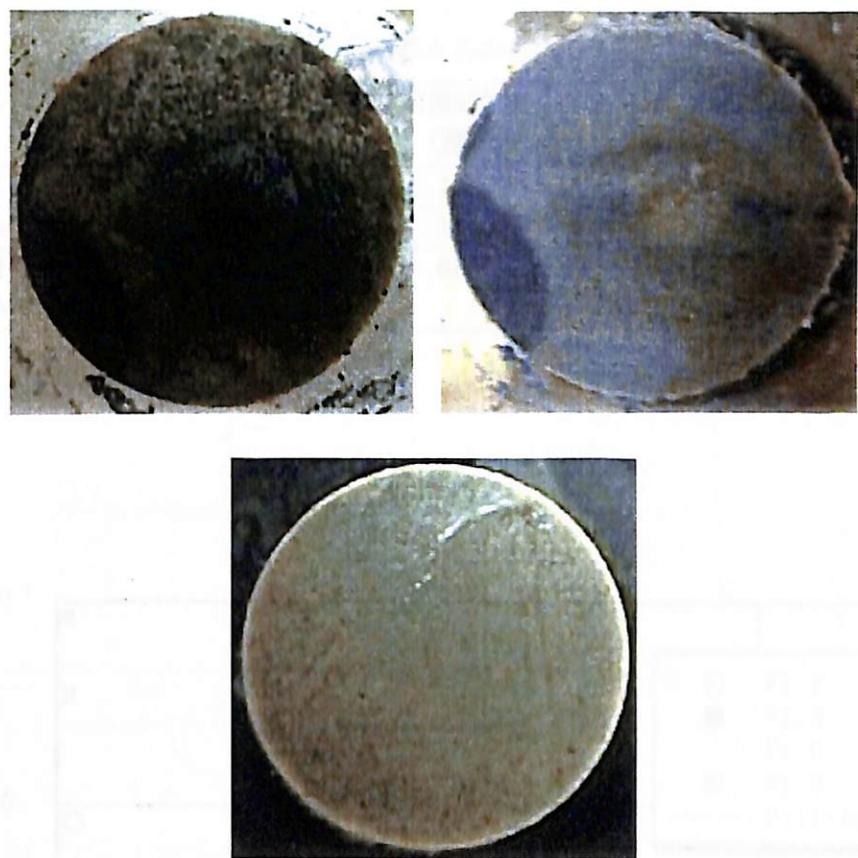


図 1.1-6 クニゲルV1 ( $1.2\text{Mg}/\text{m}^3$ ) 試料の写真

(左: 鉄片との接触面、中: 第1切断面、右: 溶液側)

#### ベントナイト試料中のプルトニウムの分布

図 1.1-7 にベントナイト中のプルトニウムの分布を示す。密度  $1.0\text{Mg}/\text{m}^3$  (18週) に比べ  $1.2\text{Mg}/\text{m}^3$  (68週) の方が、高めの濃度分布となっている。しかし、深さ 1mm 以上の濃度については、バックグラウンドと同等であり、有為な濃度ではない。68週の拡散期間では、クニピア F、クニゲル V1 共に同様な濃度分布となっている。得られた拡散濃度分布から誤差関数を用いてみかけの拡散係数を算出した。拡散係数は、 $(5\pm2)\times 10^{-15}\text{m}^2/\text{s}$ 、切片濃度は  $300\pm100(\text{Bq/g})$  であった。密度  $1.0\text{Mg}/\text{m}^3$  (18週) の結果と共に表2に示す。

過去の測定データと今回の結果の乾燥密度依存性を図 1.1-8 に示す。測定精度が低いものの、みかけの拡散係数はおおむね  $10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$  程度となっている。

表 1.1-2 得られたみかけの拡散係数

試料名	乾燥密度 (Mg/m <sup>3</sup> )	拡散期間 (週)	みかけの拡散係数 (10 <sup>-14</sup> m <sup>2</sup> /s)	切片 (Bq/g)
クニピアF	1.0	18	17.6±0.8	1.6±0.1
クニゲルV1	1.0	18	21±3	0.10±0.01
クニピアF、 クニゲルV1	1.0	68	0.5±0.3	300±100

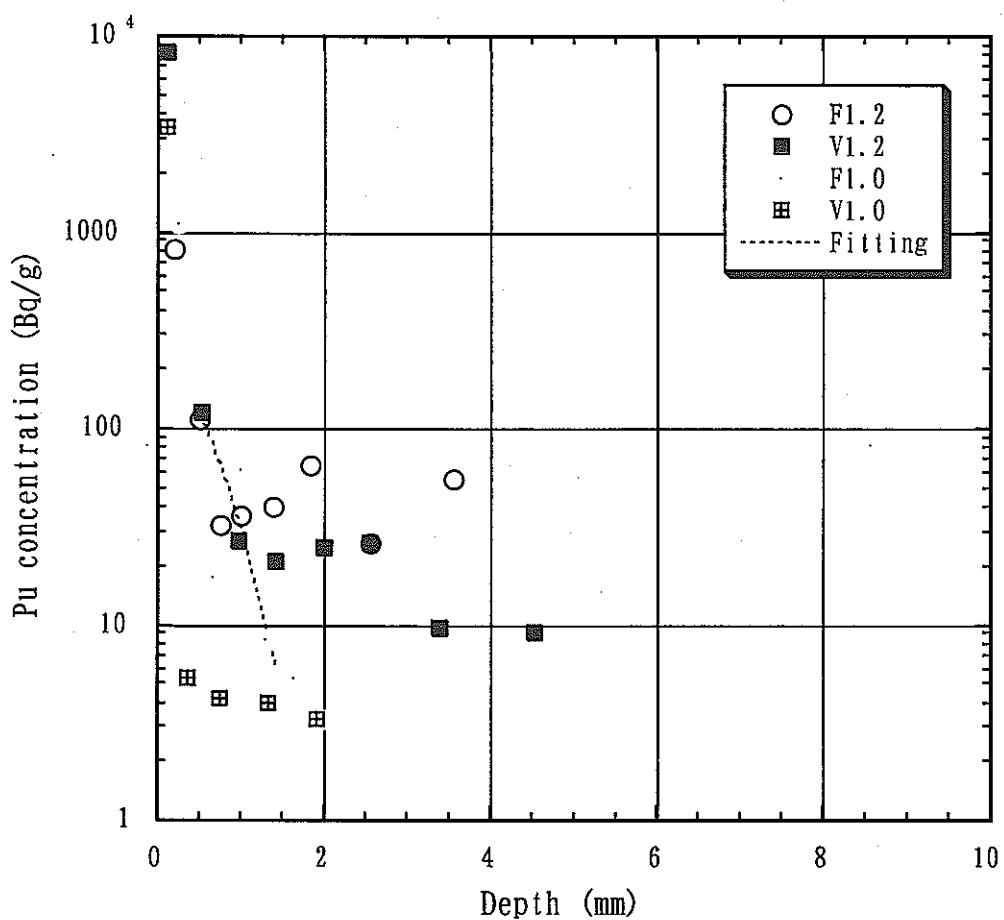


図 1.1-7 ベントナイト中のプルトニウムの拡散浸入分布

密度 1.2Mg/m<sup>3</sup> の試料の拡散期間は 68 週、密度 1.0Mg/m<sup>3</sup> の試料の拡散期間は 18 週

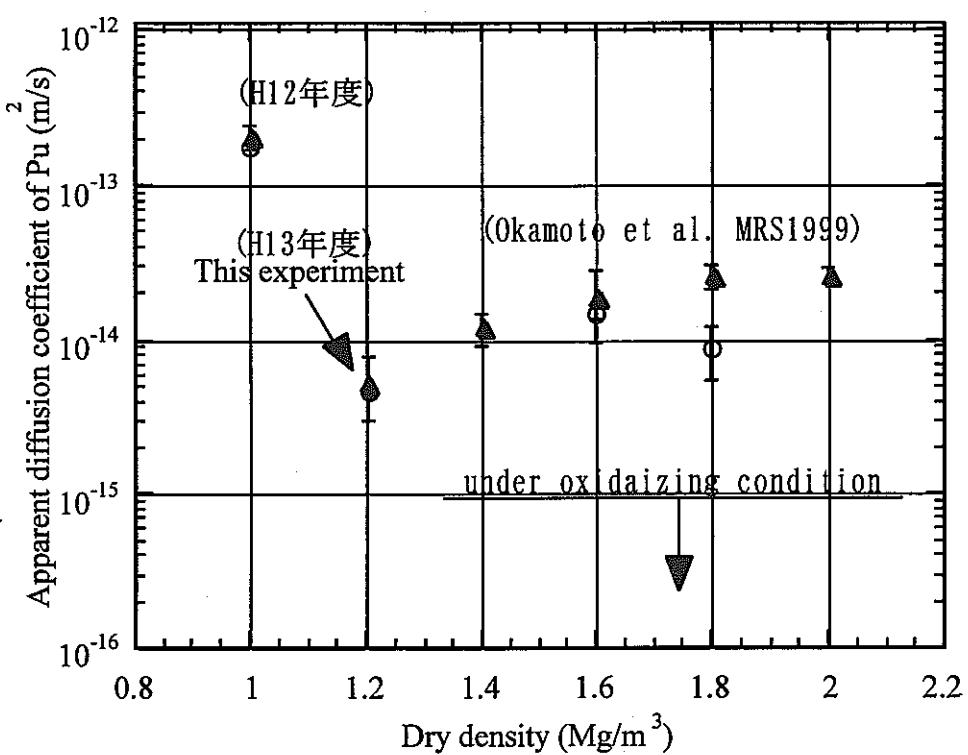


図 1.1-8 得られたみかけの拡散係数の乾燥密度依存性

#### プルトニウムの化学形

図 1.1-9 にプルトニウムの電位 pH 図を示す。プルトニウム濃度  $10^{-10}$ M、Cl<sup>-</sup>濃度 0.1M、炭酸ガス濃度 0 として計算を行った。また、計算に使用したデータを表 1.1-3 に示す。

カラム上部液と、試料内部の化学環境は異なっていると考えられるが、仮にプルトニウムがカラム上部液と同じ環境にあったとすると、18 週目では支配化学種は 4 値のプルトニウム ( $\text{Pu}(\text{OH})_4$ )、68 週目では 3 値のプルトニウムの塩素イオン錯体 ( $\text{PuCl}_3$ ) である。68 週目ではカラム内のどの部分においても、プルトニウムは 3 値で存在すると考えられる。ただし、塩素イオン濃度が高いため、塩素イオンとの錯体を形成している可能性があり、このため従来の拡散係数よりも小さな値となったとも考えられる。

塩素イオンはプルトニウムとの錯体を形成しやすいため、還元剤としては硝酸ヒドロキシルアミンの方が好ましい。また、カラムは充分に気密性であり、鉄の腐食に伴い還元環境となるので、還元剤は不要あるいは最小限で良いと思われる。今後の実験における還元剤の使用に際しては以上の事に注意すべきである。

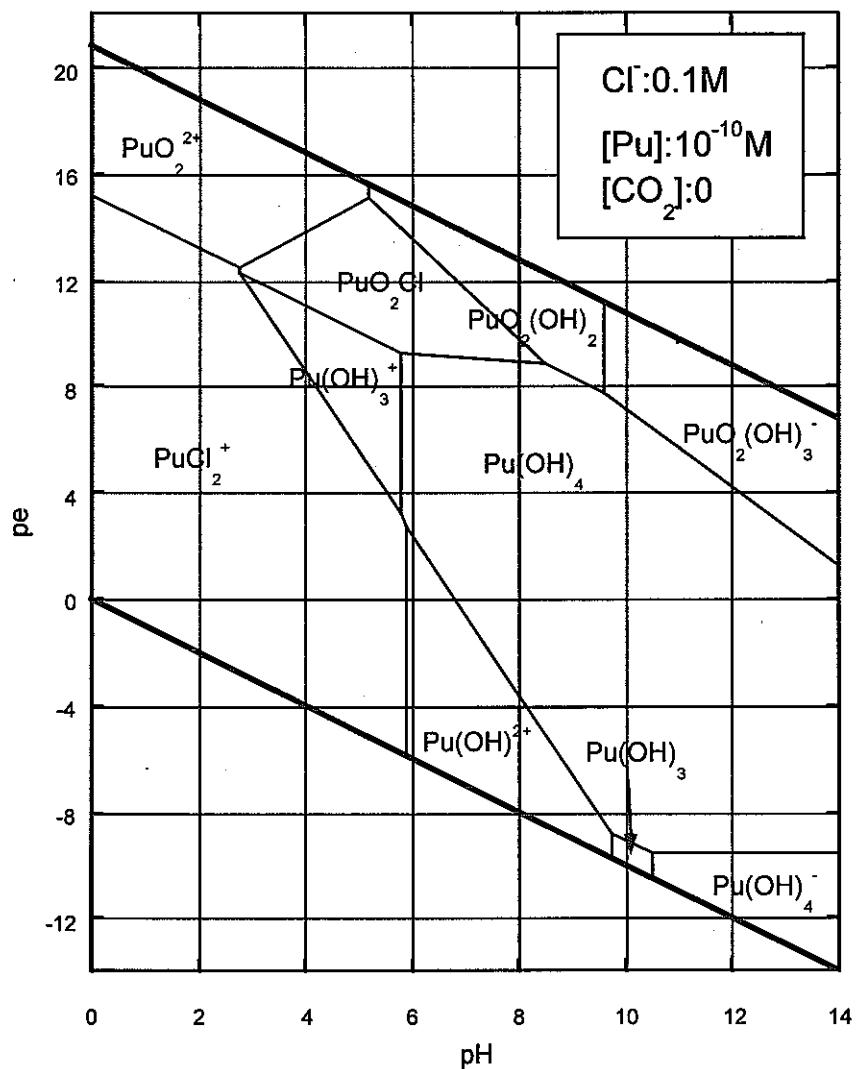


図 1.1-9 プルトニウムの電位 pH 図

表 1.1・3 プルトニウムの化学形に関する熱力学データ

反応式	Log K
$Pu^{4+} + 2 H_2O = PuO_2^{2+} + 4 H^+ + 2 e^-$	-34.9
$Pu^{4+} + 3 H_2O = PuO_2OH^+ + 5 H^+ + 2 e^-$	-40.5
$Pu^{4+} + 4 H_2O = PuO_2(OH)_2^0 + 6 H^+ + 2 e^-$	-45.3
$Pu^{4+} + 5 H_2O = PuO_2(OH)_3^- + 7 H^+ + 2 e^-$	-54.9
$Pu^{4+} + 2 H_2O + CO_3^{2-} = PuO_2CO_3^0 + 4 H^+ + 2 e^-$	-22.9
$Pu^{4+} + 2 H_2O + 2 CO_3^{2-} = PuO_2(CO_3)_2^{2-} + 4 H^+ + 2 e^-$	-19.9
$Pu^{4+} + 2 H_2O + 3 CO_3^{2-} = PuO_2(CO_3)_3^{4-} + 4 H^+ + 2 e^-$	-14.0
$Pu^{4+} + 3 H_2O + CO_3^{2-} = PuO_2(OH)CO_3^- + 5 H^+ + 2 e^-$	-25.05
$Pu^{4+} + 4 H_2O + CO_3^{2-} = PuO_2(OH)_2CO_3^{2-} + 6 H^+ + 2 e^-$	-39.9
$Pu^{4+} + 2 H_2O + 2 CO_3^{2-} = PuO_2H(CO_3)_2^- + 3 H^+ + 2 e^-$	-12.6
$Pu^{4+} + 4 H_2O = PuO_2(OH)_2^- + 6 H^+ + e^-$	-37.6
$Pu^{4+} + 2 H_2O + Cl^- = PuO_2Cl + 4 H^+ + e^-$	-18.77
$Pu^{4+} + H_2O = PuOH^{3+} + H^+$	-1.19
$Pu^{4+} + 2 H_2O = Pu(OH)_2^{3+} + 2 H^+$	-1.79
$Pu^{4+} + 3 H_2O = Pu(OH)_3^+ + 3 H^+$	-4.75
$Pu^{4+} + 4 H_2O = Pu(OH)_4^0 + 4 H^+$	-10.54
$Pu^{4+} + CO_3^{2-} = PuCO_3^{2+}$	19.1
$Pu^{4+} + 2 CO_3^{2-} = Pu(CO_3)_2^0$	33.1
$Pu^{4+} + 3 CO_3^{2-} = Pu(CO_3)_3^{2-}$	42.3
$Pu^{4+} + 4 CO_3^{2-} = Pu(CO_3)_4^{4-}$	45.1
$Pu^{4+} + 5 CO_3^{2-} = Pu(CO_3)_5^{6-}$	44.5
$Pu^{4+} + H_2O + e^- = PuOH^{2+} + H^+$	9.9
$Pu^{4+} + 2 H_2O + e^- = Pu(OH)_2^+ + 2 H^+$	-0.1
$Pu^{4+} + 3 H_2O + e^- = Pu(OH)_3^0 + 3 H^+$	-9.6
$Pu^{4+} + 4 H_2O + e^- = Pu(OH)_4^- + 4 H^+$	-20.1
$Pu^{4+} + CO_3^{2-} + e^- = PuCO_3^+$	23.4
$Pu^{4+} + 2 CO_3^{2-} + e^- = Pu(CO_3)_2^-$	27.9
$Pu^{4+} + Cl^- + e^- = PuCl^{2+}$	16.8

#### 1.1.4 おわりに

- (1) 延べ約 68 週、鉄片とベントナイトを接触させたが、気泡は確認できなかった。
- (2) 68 週後の試験カラム上部の液は pH2~3、Eh150~250mV 程度の還元環境となっていた。
- (3) 68 週後に得られたみかけの拡散係数はいずれも  $5 \times 10^{-15} m^2/s$  程度であった。
- (4) 還元剤により液の pH が変化すること、プルトニウムが塩素イオンと錯体形成しやすいことを考慮して還元剤の選択を行う必要がある。

(九州大学大学院工学研究科 出光 一哉)

## 1.2 放射線によるテクネチウムコロイド生成・成長過程の調査検討

### 1.2.1 はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分に関連して、長寿命の核分裂生成核種やアクチノイド元素の環境中の移行挙動に関する研究の重要性が増している。深部地層中に処分された高レベル廃棄物が地下水と接触した場合、その中に含まれる長寿命放射性核種の溶出およびそれに引き続く移動が起こる可能性があり、放射性核種を含む化学種の特定やその溶解度、錯形成、酸化還元挙動、周囲の岩石等への吸着性などが中心に検討されている。ただし、評価しづらい移行要因の一つとしてコロイドの生成が指摘されている。実際、ネバダ核実験場において地下核実験によって生成したプルトニウムがコロイドを形成し、予想以上に地下水中を移動したことが報告されている[1]。

また、高レベル廃棄物は長期間にわたって高い線量率の放射線場にさらされることがあるため、放射線化学的な検討も不可欠と考える。そこで、代表的な長寿命核分裂生成核種である  $^{99}\text{Tc}$ （半減期 21 万年）に着目し、放射線照射場におけるコロイドの生成について検討を開始した。昨年度の調査報告において、テクネチウム酸化物のコロイドの生成をとりあげたが、本年度はその生成特性を主に調べた。

### 1.2.2 実験

過テクネチウム酸イオン ( $\text{TeO}_4^-$ ) を含む水溶液 (濃度  $5 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) をポリプロピレン製の試料瓶 (5 mL) に入れて封入した。この際、通常の大気中にある水溶液のほかに、アルゴンや酸素、亜酸化窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) ガスでバーリングしておいたものも使用した。また、アルゴンガスで飽和した試料には、あらかじめ水の放射線分解で生成するラジカルスカベンジャーとして *t*-butanol を添加した (0.2 M)。

吸収線量の評価にはセリウム線量計 (0.1 or 0.05 M  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , in 0.4 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) を用い、照射後、紫外可視吸収スペクトルの測定を行った。試料は、上記のポリプロピレン容器に入れ、テクネチウムターゲット試料と並べて照射した。さらにそれぞれの試料に銅片 (20~100 mg) を貼り付け、 $^{65}\text{Cu}(\gamma, n)^{64}\text{Cu}$  反応で生成する  $^{64}\text{Cu}$  の放射能を  $\gamma$  線スペクトロメータ (Ge 半導体検出器 4kMCA) で測定し、照

射位置による吸収線量の補正を行った。

照射は、東北大学原子核理学研究施設の電子 LINAC から得られる制動放射線（最大エネルギー 30 MeV、パルス幅  $3\mu\text{s}$ 、繰返し数 27~300 pps (pulses per second)）を用いた。この際、スイープマグネットを使用して未転換電子を除去しながら、2 min から 7 h 照射した。今回、新たに照射用容器（アルミニウム製、幅 70 mm、高さ 90 mm、長さ 340 mm）を作製し、スイープマグネットの後方部に設置した（図 1.2-1）。この照射容器内には、横 3 列、縦 6 列にわたってターゲットを並べて置くことができる。容器内の試料の温度を測定するために、クロメルアロメル (CA) 熱電対を設置した。CA 熱電対は石英管に入れ、水が入ったポリプロピレン容器の中に浸した。照射容器内に、ビームの下流側から氷冷した空気を流し、照射による温度上昇を防いだ。温度上昇は、LINAC のパルスの繰返し数を増加させ、長時間照射したときに顕著に現われるが、7 h 程度の照射を含む今回の実験では ターゲットの温度を  $17 \pm 3^\circ\text{C}$  の範囲におさえることができた。

照射試料はその一部を限外ろ過し、ろ液中の放射能量と未照射試料の  $^{99}\text{Tc}$  放射能量を比較することによってコロイド生成量を求めた。 $^{99}\text{Tc}$  の放射能は液体シンチレーションカウンターを用いて測定した。また、限外ろ過前後における紫外可視吸光測定および放射能測定を併用し、 $\text{TcO}_4^-$  濃度を求めた。生成したコロイドの電荷を調べるために電気泳動を行った。130  $\mu\text{L}$  の試料溶液を U 字管（内径 1.5 mm、高さ 3 cm）に入れ、白金線を用いて 6 ないし 12 V 印加した。時間は 1 h 以内である。

透過型電子顕微鏡 (TEM) による粒子観察および電子線回折、特性 X 線分析 (TEM 観察時) も行った。

### 1.2.3 結果と考察

$\text{TcO}_4^-$  水溶液を制動放射線で照射すると、照射時間が長くなるにつれて溶液が淡く黒ずんでいき二酸化テクネチウム水和物 ( $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) が生成する。すなわち、照射によって 7 値のテクネチウムが 4 値に還元されたことを意味する。

図 1.2-2 には生成した粒子の TEM 写真例を示す。試料はいずれも空气中で調製したもので、図 1.2-2(a) は約 1 MGy、(b) は 33 kGy の吸収線量において見いだされ

たものである。図 1.2-2(a)と(b)では照射温度の違いがあり、(a)では約 40°C ぐらいにターゲット温度が上昇した場合の例で、(b)は試料冷却（図 1.2-1）を行った場合である。図 1.2-2(a)の粒子はほぼ球形をしており、粒径も比較的大きい (100 nm 前後) のに対し、(b)では小さな粒子の集合体としてコロイド粒子が形成されており、その集合体の粒径は 30~80 nm ぐらいであった。試料冷却を行った場合には、照射時間やパルスの繰返し数の変化、試料条件などに関わらず、このような集合体としての粒子が観察された。この小さな粒子の粒径は約 2 nm であり、コロイドの生成過程の初期に溶液中で安定化したものと考えられる。一方、約 40°C 程度で照射を行った場合には、照射時間が長い場合 (3 h 程度以上) に図 1.2-2(a)のような球形の粒子が主に観察される。比較的短い照射時間では、その形状はまばらであった。すなわち、照射中に再溶解と粒子表面での析出を経て、球状に近い粒子が生成していることを示している。TEM 観察時に、電子線ビームを一つのコロイド粒子にしぼり、発生する特性 X 線を測定した結果を図 1.2-3 に示す。テクネチウムの K、LX 線および酸素の KX 線がはっきりと見られ、コロイド粒子の構成元素がテクネチウムと酸素であることを示している。スペクトル中に銅の X 線が見られるが、これはコロイド粒子の支持台のグリッドから発生し、またグリッドにコーティングされた炭素起源のピークが最も低エネルギー側に現われている。また、電子線回折を行ったが、明瞭な回折パターンは全く見られず、粒子の構造はアモルファスであることがわかった。

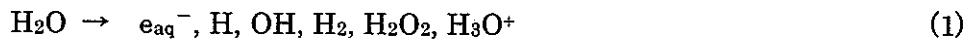
照射試料は、照射終了時には分散状態が目視で確認されるが、数日内の放置で凝集が進み、沈殿を形成するものもあった。また、長い期間にわたって安定に分散状態を保っているものもあり、まだ、分散に関する実験条件を決定するにはいたっていない。ただし、アルゴンでバーリングしておいた試料 (t-butanol を含まない) については分散状態を長く保つことがわかり、少なくとも 8 ヶ月以上 (現在においても) 懸濁溶液の様相を呈している。この溶液の一部を分取し、電気泳動でその荷電を調べたところ、コロイド粒子が溶液中で負に帯電していることがわかった。溶液の pH を下げていくと、pH 3 までは負のままであり、pH 1.5 では泳動方向が逆転し、正に転じた。コロイド粒子が安定に分散状態を保つためには、粒子自身が荷電をもつことが重要であり、また  $TcO_2 \cdot n H_2O$  コロイドの point of zero charge が pH 1.5~3 の間にあることがわかった。

次に、ターゲット中の  $\text{TeO}_4^-$  の量の変化について述べる。昨年度報告したデータは冷却装置無しで照射した結果であり、冷却装置導入後は実験データの再現性が向上した。以降の議論では、冷却装置を使用して得られたデータについてのみ取り上げることとする。

図 1.2-4 には、大気中で調製したターゲット水溶液中の  $\text{TeO}_4^-$  の残存割合を吸収線量に対してプロットした。図中には、LINAC 運転時のパルスの繰返し数を変化させた場合 (60 pps と 300 pps) の結果を示す。繰返し数が 300 pps の場合には、パルス ( $3\ \mu\text{s}$ ) 間隔が約  $3.3\ \text{ms}$  であるのに対し、60 pps の場合にはその 5 倍に広がる。したがって、同じ吸収線量を得るために、両条件では 5 倍の照射時間の開きがある。また、ターゲット溶液に瞬時にエネルギーが与えられてから次のパルスが来るまでの間に残存するラジカル種がテクネチウムの反応に関与すれば、パルスの繰返し数によって  $\text{TeO}_4^-$  の残存割合が異なることになる。図に示したように、パルスの繰返し数による影響はほとんど観察されず、吸収線量によってのみ実験結果がスムーズに変化していることがわかった。すなわち、テクネチウムに関与する反応は短い時間内に起こっていることを示している。

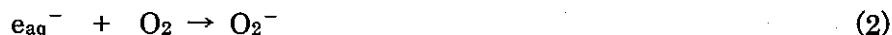
図 1.2-5 には、ターゲットに溶け込ませるガスを変えた場合の  $\text{TeO}_4^-$  残存割合を吸収線量に対してプロットした。図に見られるように、 $\text{TeO}_4^-$  の消失には溶存ガスの影響が強く見られる。アルゴンであらかじめ飽和しておいた試料では、比較的低線量で急激に  $\text{TeO}_4^-$  が消失ていき、5 kGy までには  $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  コロイドが 90% 程度生成した。大気中調製試料では 10 kGy 付近でコロイドの生成が始まり、アルゴン飽和試料の場合に比べてゆっくりと  $\text{TeO}_4^-$  が減少し、20 kGy までにほぼ 90% がコロイドとなって見いだされた。一方、酸素飽和試料および亜酸化窒素飽和試料においては、200 kGy までの吸収線量ではコロイドの生成が全く見いだされず、 $\text{TeO}_4^-$  がそのまま残っていた。

この影響を考えるために、水の放射線分解について考える。水の放射線分解で生成するラジカル種は、中性の場合、



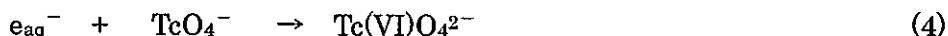
$$G(\text{e}_{\text{aq}}^-) = G(\text{OH}) = G(\text{H}_3\text{O}^+) = 2.7, \quad G(\text{H}) = 0.6, \quad G(\text{H}_2) = 0.45, \quad G(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.7$$

のようになることが知られている[2]。このうち、水和電子は ( $e_{aq}^-$ ) は最も強い還元剤であり、ついで水素ラジカルも還元性ラジカルとして位置づけられる。逆に、OH ラジカルは最も強い酸化剤として作用し、その生成割合も水和電子とほぼ等しい。また、このとき酸素や亜酸化窒素が存在すると、水和電子を効率良く捕捉することが知られている。



(3) の反応では水が関与し、最終的に強い酸化剤である OH ラジカルが生成する。すなわち、酸素や亜酸化窒素を飽和した試料の中で  $TcO_4^-$  が費やされないのは、水和電子が捕捉されてしまうためと考えられ、 $TcO_4^-$  の還元過程には水和電子が強く関わることを示している。

過テクネチウム酸イオンの還元における最初のステップを考えるにあたり、過去のパルスラジオリシスの実験報告が参考になる。Pikae ら[3]は  $TcO_4^-$  水溶液のパルスラジオリシスを行い、 $TcO_4^-$  の減少は水和電子濃度の 1 次の関係にあることを見いだした。同様の関係が Deutsch ら[4]、Libson ら[5]、Heller-Grossman ら[6]によつても確認されており、その反応速度定数は  $1.3 \times 10^{10} \sim 2.5 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の範囲で報告されている。すなわち、水和電子によって 6 値のテクネチウム酸イオン ( $Tc(VI)O_4^{2-}$ ) がまず生成する。



$Tc(VI)O_4^{2-}$  は不安定であって、ただちに



のように不均化反応を起こす。この反応の速度定数は、 $1.3 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と

報告されている[5]。さらに、生成した Tc(V) もさらに不均化し[7]、



の反応を経て 4 値テクネチウムが生成する。反応(6) の速度定数は残念ながら報告がない。ただし、Heller-Grossman ら[5]は、 $\text{TcO}_4^-$  のパルスラジオリシスの実験中にその基溶液の  $\text{TcO}_4^-$  の濃度が高い場合には黒色の沈殿の生成を認めており、それは  $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ではないかとしている。

以上をまとめると、 $\text{TcO}_4^-$  から  $\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  への還元過程においては、水和電子による還元（反応(4)）と、引き続き起こる Tc(VI) および Tc(V) の不均化反応が想定される。

これらの反応で生成する Tc(VI) や Tc(V) を実験的に直接確認することが困難であったため、上記の一連の反応 ((4),(5),(6)) をもとに、プログラム (FACSIMILE, AEA Technology) を用いてシミュレーションすることとした。水の放射線分解に関する多数の反応速度式[8,9]に、上記の 3 つの反応を加え、 $\text{TcO}_4^-$  の濃度変化を計算した。この時、反応(6) の速度定数が未知であるので、反応(5) の速度定数と等しいとした。またこのシミュレーションでは、パルスの繰返し数、パルスあたりの吸収線量、初期の  $\text{TcO}_4^-$  濃度を入力し、それぞれの実験条件を再現するようにした。また、取り扱う反応の数を極力少なくするために、系に t-butanol を十分量添加したアルゴン飽和試料を対象とした。t-butanol の添加により、OH ラジカルが効率的に除去されるほか、H ラジカルも除去される。結果を図 6 に示す。横軸には計算によって得られた  $\text{TcO}_4^-$  の消費量を、縦軸にはコロイドとして実験的に見いだされた Tc(IV) 生成量を便宜的に濃度で表した。また図中には横軸と縦軸の値の 1 : 1 対応を表す実線を示した。全く独立のシミュレーションを行ったのにも関わらず、データ点は実線付近にばらついており、オーダーとしては実験値をよく再現していると言える。すなわち、量的には上記で仮定した一連の 3 つの反応が主に関与して、 $\text{TcO}_4^-$  から  $\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  が生成していることを示唆する。

#### 1.2.4 おわりに

過テクネチウム酸イオンを含む水溶液に制動放射線照射することによって、テクネチウム酸化物コロイドが生成することを見いだした。本実験条件下においては生成したコロイドの粒径は 30~130 nm 程度であった。生成したコロイド粒子の形状は照射温度によって異なっていた。~40°C 程度で照射した場合には、短い時間の照射（数分~数十分）では形状がまばらであるのに対し、長い時間の照射（数時間）では球状のコロイド粒子の生成が見られた。また、ターゲットの温度を 17°C 前後に保った場合には、2 nm ぐらいの小粒子の集合体としてコロイドが形成されていることがわかった。コロイド粒子はアモルファス構造を示した。また、アルゴン飽和試料中で生成したコロイドは、特に長い期間（少なくとも 8 ヶ月以上）にわたって分散状態を保ち、中性付近においては負に帯電していた。このコロイドは酸性(pH 1.5)ではその荷電が正となる。

さらに、過テクネチウム酸イオンの還元過程では、水の放射線分解により生成する水和電子が重要な役割を果たしていることが結論できる。

#### 参考文献

- [1] A.B.Kersting et al. : "Migration of Plutonium in Ground Water at the Nevada Test Site" , Nature, Vol. 397, p. 56(1999)
- [2] Farhataziz, M. A. J. Rodgers: "Radiation Chemistry – Principles and Applications –" , VCH Pub. Inc., Chap. 10(1987)eds.
- [3] A. K. Pikaev et al. : "Pulsed Radiolysis of Neutral Aqueous solutions of Potassium Pertechnetate" , Dokl. Phys. Chem., Vol. 236, p. 992(1977)
- [4] E.Deutsch et al. : "Production, Detection, and Characterization of Transient Hexavalent Technetium in Aqueous Alkaline Media by Pulse Radiolysis and Very Fast Scan Cyclic Voltammetry" , J. Chem. Soc. Chem. Comm., p. 1038(1978)
- [5] K.Libson et al. : "Pulse Radiolysis Studies on Pertechnetate and Perrhenate in Aqueous Media. Decay of the Technetium(VI) Transient" , Inorg. Chem., Vol. 28, p. 375 (1989) Transient" , Inorg. Chem., 28, 375 (1989)

- [6] L.Heller-Grossman et al. : “<sup>99m</sup>Tc Generators – II. Physicochemical Factors in the Radiolytic Reduction of Pertechnetate”, Int. J. Appl. Radiat. Isot., Vol. 32, p. 501(1981)
- [7] J.A.Rard et al. : “Chemical Thermodynamics of Technetium” , Elsevier Science, Amsterdam(1999)
- [8] C. Sunder, H. Christensen : “Gamma-Radiolysis of Water Solutions Relevant to the Nuclear Fuel Waste Management Ptograms” , Nucl. Technol., Vol. 104, p. 403(1993)
- [9] S. P. Mezyk, Z. D.Bartels : “Direct EPR Measurement of Arrhenius Parameter for the Reaction of H Atoms with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and D Atoms with D<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Aqueous Solution” , J. Chem. Soc. Faraday Trans., Vol. 91, p. 3127(1995)

(東北大学大学院理学研究科 関根 勉)

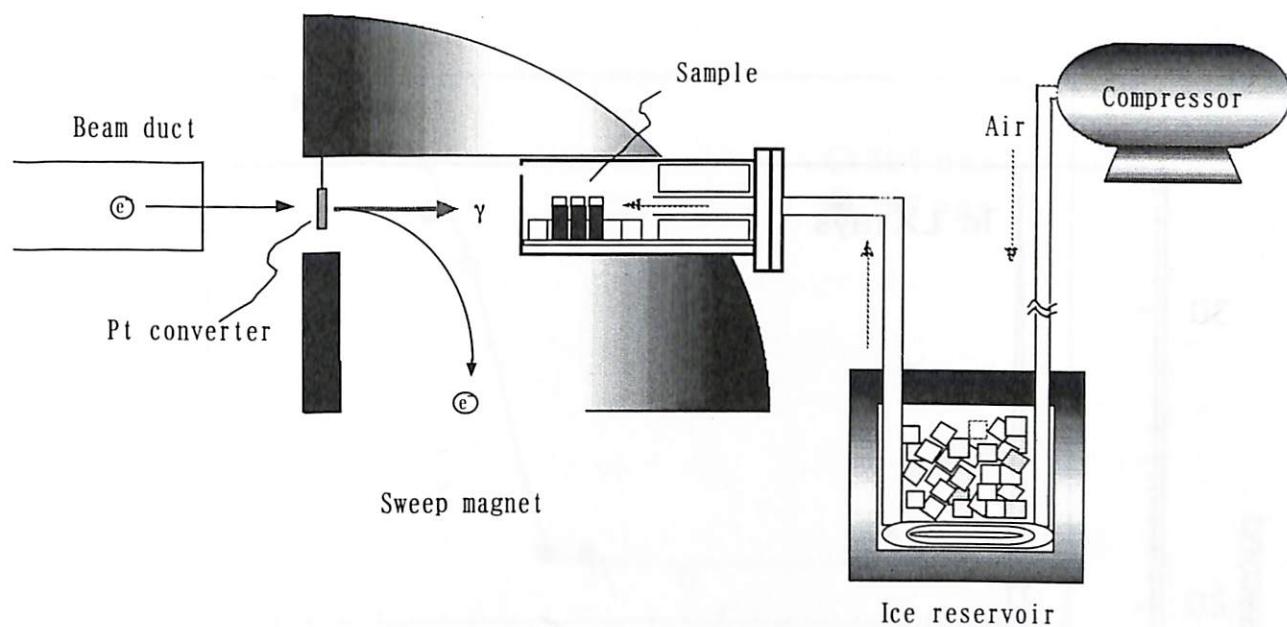


図 1.2-1. 制動放射線照射システムの概略図

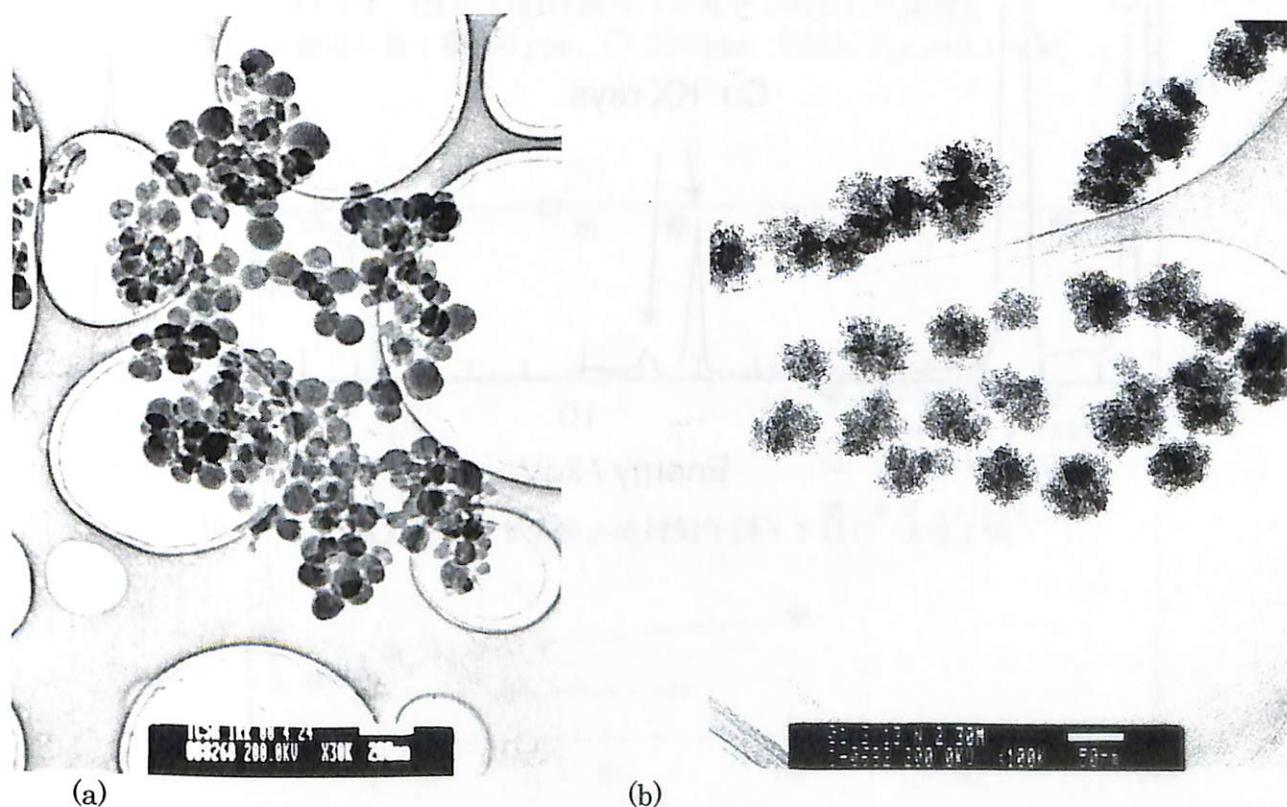


図 1.2-2. 生成したコロイドの TEM 写真例 (大気中で調製した  $TcO_4^-$  試料の照射による)  
照射温度 (a)  $\sim 40^\circ\text{C}$ 、(b)  $17 \pm 3^\circ\text{C}$

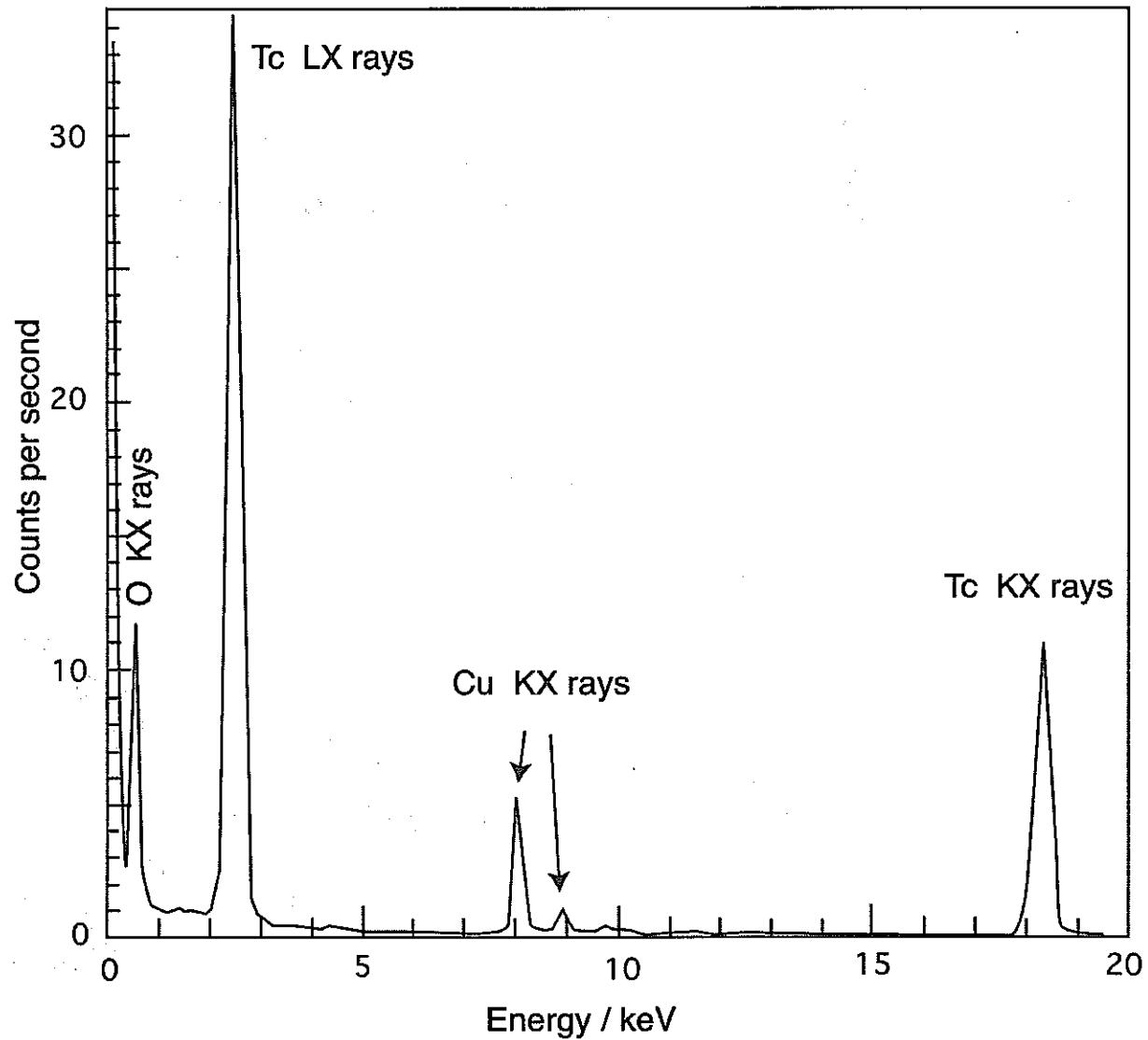


図 1.2-3. コロイド粒子試料から発生する特性X線

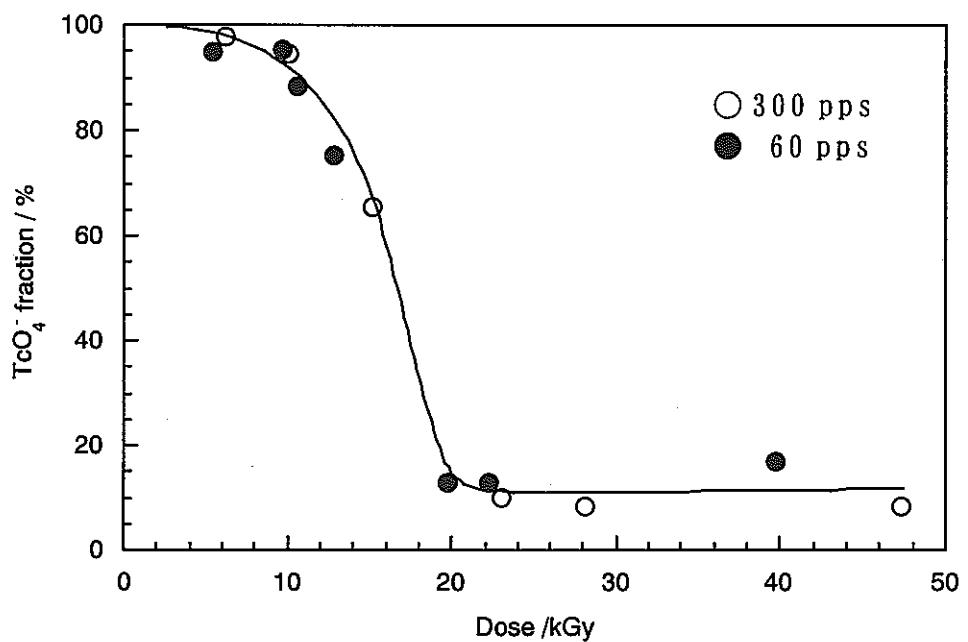


図 1.2-4.  $\text{TcO}_4^-$  の残存割合（大気中で調製した溶液）  
パルス繰返し数：● 60 pps、○ 300 pps  $[\text{TcO}_4^-]_{\text{initial}}=0.1 \text{ mM}$

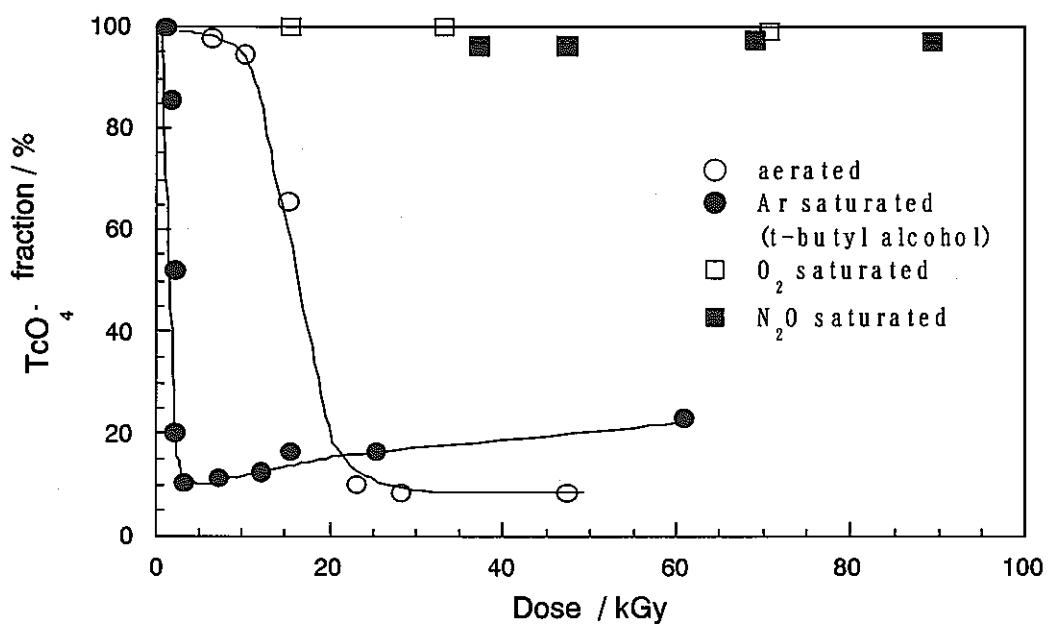


図 1.2-5. 種々の条件において調製した試料における  $\text{TcO}_4^-$  の残存割合  
 $[\text{TcO}_4^-]_{\text{initial}}=0.1 \text{ mM}$  ○：大気中調製試料、●：Ar 饱和試料(0.2 M t-butanol)  
□：O<sub>2</sub> 饱和試料、■：N<sub>2</sub>O 饱和試料

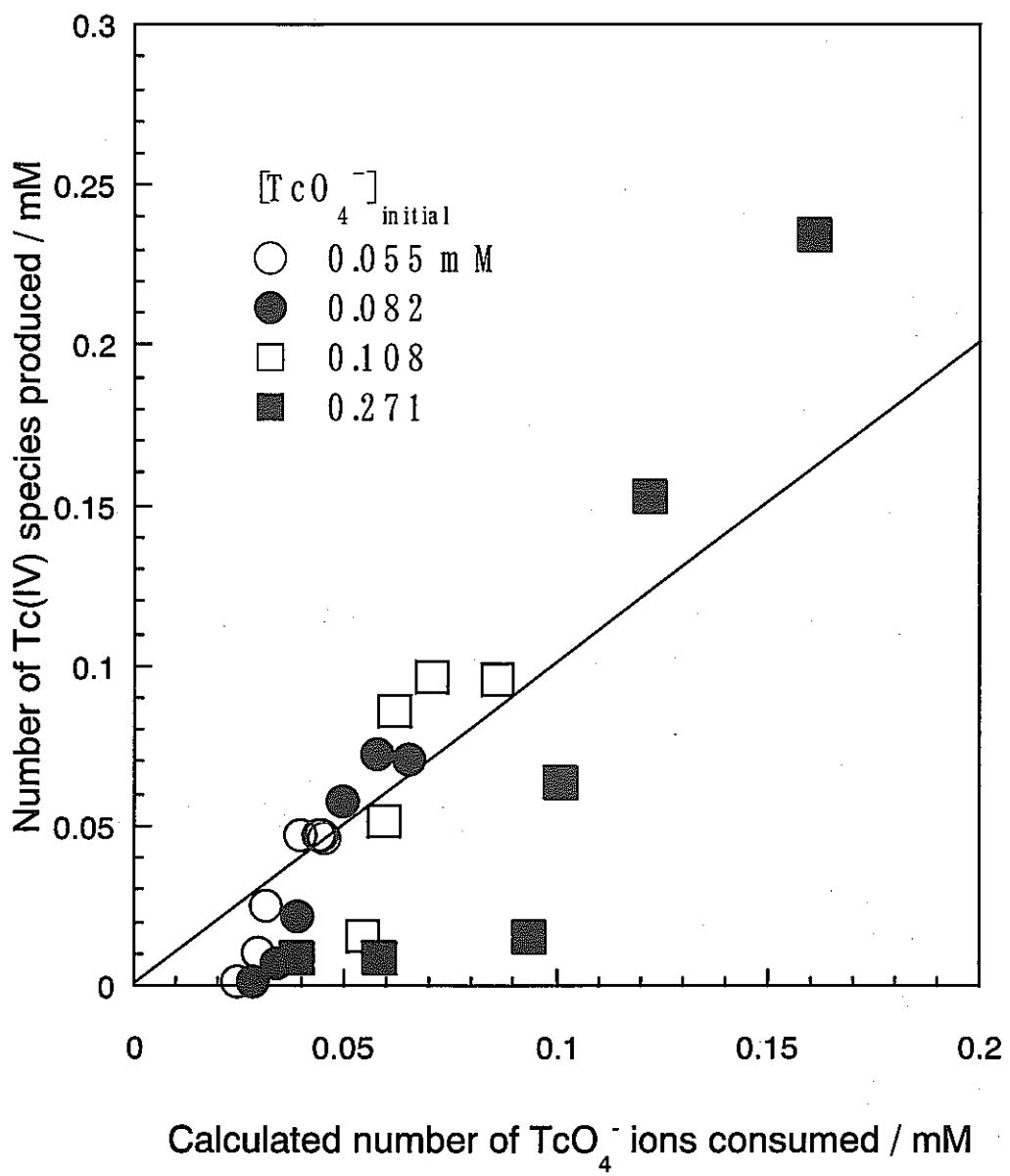


図 1.2-6. シミュレーションによって得られた TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>消費量と実験で得られた Tc(IV)量の関係：図中の直線は 1 : 1 の関係を表す

[TcO<sub>4</sub>] initial : ○ 0.055 mM、● 0.082 mM、□ 0.108 mM、■ 0.271 mM

### 1.3 4価アクチノイドの錯生成に関する調査検討

#### 1.3.1 はじめに

放射性廃棄物処分の安全評価においては、アクチノイドの自然界における挙動の予測が重要な要素となる。中でも、地下の還元雰囲気において安定となる3価、4価のアクチノイドの挙動は、地層処分の長期の安全性に密接に関連している。しかしながら、ウラン、ネプツニウム、プルトニウムは大気雰囲気では5価、6価がより安定となるため、3価、4価の状態を維持することが困難で、その上、5価や6価のジオキソイオン  $\text{MO}_2^+$ 、 $\text{MO}_2^{2+}$  に比べて  $\text{M}^{3+}$ 、 $\text{M}^{4+}$  の形で高い電荷をもっているため、加水分解や共存イオンによる影響を受けやすく、信頼性の高い錯生成定数を求めることが大変難しい。本研究では、特にこうした困難の大きい4価のアクチノイドについて、自然界における挙動評価において重要な無機、有機配位子に対する錯生成定数を求めるため、その第一段階として、溶液中のアクチノイドの原子価分布を正確に把握する方法を確立する。

図1.3-1に示すように、軽アクチノイドのU, Np, Puは溶液中で3価から6価の原子価（酸化状態）をとることができ、これらの原子価分布は、溶液中の酸化還元電位だけではなく、金属イオン濃度、pHさらに共存化学種等にも依存し、また、対象溶液中に複数の原子価が同時に存在する場合もある。加えて、アクチノイドの酸化還元反応速度は迅速なものから非常に遅いものまで多様であり実験時の原子価分布を平衡論で完全に記述することは困難である。このため、アクチノイドの化学的挙動を評価する際、特に溶液中で最も安定なU(VI), Np(V), Pu(III)以外の原子価を扱う場合は、何らかの原子価検定法を用いて実際に原子価を確認しながら実験を進めていく必要がある。

既存のアクチノイドの原子価検定法については文献[1]に、方法および長所短所が概説されている。マクロ濃度のアクチノイドを扱う際は、可視・紫外・近赤外吸収スペクトル法等の分光的手法が有効であるが、これが適用できる濃度は  $10^{-4}\text{ M}$  以上であり、光源にレーザーを用いる光音響法でも適用濃度は  $10^{-6} \sim 10^{-5}\text{ M}$  である。これに対して、溶媒抽出法、沈殿または共沈法、吸着法、イオン交換法、電気泳動法などの化学分離に基づく方法は、極低濃度にまで適用可能な唯一の方法で、放射能測定を用いれば非常に低い濃度まで検出可能で、適用濃度の限界は、核種の半減

期と崩壊様式および検出器の感度により決まる。操作は比較的簡単で複雑な装置を必要としないが、化学操作や用いる分離条件（pH や試薬濃度）が酸化還元平衡を乱す可能性があり、実験には熟練を要する。

そこで本研究ではマクロ濃度からトレーサー濃度のアクチノイドに適用可能で、操作の簡易な化学分離法に基づく原子価検定法を開発することとした。また、検定操作中に対象の原子価が変化することを避けるために検定法の迅速性をも追求した。実験検討に用いるアクチノイドには、4 価、5 価、6 価を溶液中で単独に調製できるネプツニウムを選び、極低濃度には Np-239 ( $\beta^-$ 、半減期 2.35 日) を、常量濃度には Np-237 ( $\alpha$ 、半減期  $2.14 \times 10^6$  年) を用いた。また、4、5、6 価の全ての原子価が単純な化学種で存在可能な酸性度 1M～0.1M 付近での弁別を主眼に据え、従来から用いられている各種の共沈分離や吸着分離について適用性の検討を行い、そのなかで有効な、HDEHP (di(2-ethylhexyl)phosphate) を疎水性多孔質樹脂に含浸することにより調製した樹脂およびリン酸ビスマス沈殿を用いる吸着分離法について詳しく検討した。

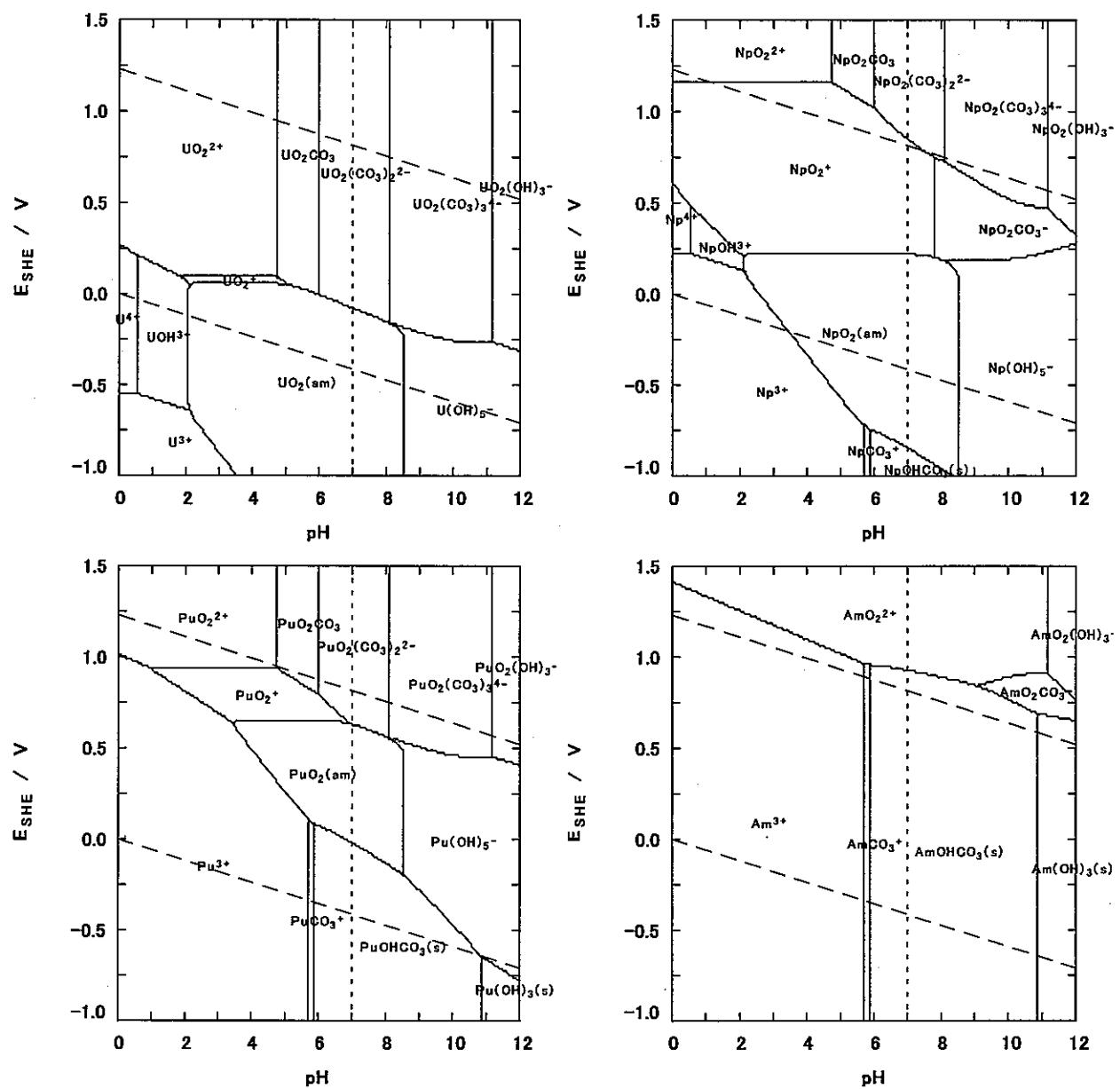


図 1.3-1. 热力学データによるアクチノイドの化学種分布

( $[M]_T = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[CO_3^{2-}]_T = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$ )

### 1.3.2 実験方法

#### 1.3.2(1) ネプツニウム

ネプツニウムはマクロ濃度 ( $10^{-2.5}$  M) では Np-237 を用い、トレーサー濃度 (<  $10^{-12}$  M) では Am-243 よりミルキングして得た Np-239 を用いた。Np-237 の $\alpha$ 線測定は液体シンチレーションカウンターシステムにて行い、Np-239 の $\gamma$ 線測定は NaI (Tl) ウェル型シンチレーションカウンターシステムにて行った。Np の原子価調製はマクロ、トレーサーそれぞれ表 1.3-1 に示した還元剤または酸化剤を用いて行った。

表 1.3-1. Np(IV), Np(V), Np(VI)の調製

	Np(IV)	Np(V)	Np(VI)
$C_{Np} \approx 10^{-2.5}$ M Np-237	H <sub>2</sub> -gas reduction to Np(III) and air oxidation to Np(IV)	HONH <sub>3</sub> Cl $5 \times 10^{-3}$ M	hume with HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub> dissolve in acid
$C_{Np} < 10^{-12}$ M Np-239	FeSO <sub>4</sub> 0.02M	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.02M	KMnO <sub>4</sub> 0.002M

#### 1.3.2(2) 含浸樹脂に対するネプツニウムの吸着実験

含浸樹脂の作成は、メタノール洗浄済みの三菱化学製合成吸着剤セパビーズ SP825 (多孔質スチレンジビニルベンゼン共重合樹脂) に各種キレート試薬を直接、またはベンゼンで希釈した溶液を樹脂に対して充分量浸し、24 時間含浸させ、その後、余分な試薬を純水で洗浄し、75°C で乾燥した。含浸後、樹脂を 75°C で 2 時間加熱したため、樹脂中のベンゼンは完全に抜けていると思われる。含浸させたキレート試薬は H 型 DEHP (di (2-ethylhexyl) phosphate), Al 型 DEHP, DBP (di-n-butyl phosphate), CMP (dihexyl N,N-diethyl carbamoyl methyl phosphonate) の 4 種類である。このうち、H·DEHP と Al·DEHP は希釈剤としてベンゼンを下記のように加えたものを含浸させ調製した。

(H·DEHP-75) : HDEHP 75% + ベンゼン 25% の混合溶液を含浸

(H·DEHP-60) : HDEHP 60% + ベンゼン 40% の混合溶液を含浸

(Al·DEHP-75) : Al 型 HDEHP 75% + ベンゼン 25% の混合溶液を含浸

(Al·DEHP-60) : Al 型 HDEHP 60% + ベンゼン 40% の混合溶液を含浸

また、HDEHP の水素型から Al(III)型への交換は 1M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液を水相とし、50% HDEHP のベンゼン溶液を有機相とした溶媒抽出により行った。この抽出では、

抽出前の水相の pH は 1.67 であったが、抽出後 0.36 になった。Al を抽出した後、有機溶液を 10 時間風乾する事によりベンゼンを除去し Al 型 DEHP を調製した。これらを用いて以下の手順で吸着実験を行った。

1. フィルターカップ（ウルトラフリーMC 遠心式フィルターユニット：フィルター孔径  $0.22\text{ }\mu\text{m}$  : UFC30GV MILLIPORE 社）の中に 0.1 g の含浸樹脂を充填する
2. 各原子価に調整したネプツニウムの溶液を  $500\mu\text{l}$  注入する。
3. 小型ミキサーシェイカー (TITEC Micro Mixer E-36)により 1 分または 10 分間振とう
4. 小型卓上遠心分離器 (チビタン) により遠心分離(3 min)し固液分離
5. 水相から  $100\text{ }\mu\text{l}$  を取り出し、20 倍希釈したものを  $50\mu\text{l}$  サンプリングして放射能測定
6. ネプツニウムの全放射能と水相残留放射能からネプツニウムの固相への吸着率を計算

### 1.3.2(3) リン酸ビスマス沈殿に対するネプツニウムの吸着実験

フィルターカップ中に下記濃度、体積の硝酸ビスマス、リン酸を加えた。

- (1)  $\text{BiPO}_4\cdot 1$  : 0.024M (5g/l)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  in 0.1M  $\text{HClO}_4$   $200\mu\text{l}$  + 2M  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $200\mu\text{l}$   
 $C_{\text{Bi}} = 1.2 \times 10^{-2}\text{ M}$ ,  $C_{\text{PO}_4} = 1\text{ M}$
- (2)  $\text{BiPO}_4\cdot 2$  : 0.024M (5g/l)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  in 0.1M  $\text{HClO}_4$   $400\mu\text{l}$  + 85% $\text{H}_3\text{PO}_4$  (14.7M)  
 $50\mu\text{l}$   
 $C_{\text{Bi}} = 2.1 \times 10^{-2}\text{ M}$ ,  $C_{\text{PO}_4} = 1.6\text{ M}$

これを軽く振り混ぜ 10 分静置後、遠心分離し水相を除去した。フィルター表面に残ったリン酸ビスマス沈殿( $\text{BiPO}_4\cdot 1$ 、 $\text{BiPO}_4\cdot 2$ )を固相として用いて、以下の手順でネプツニウムの吸着実験を行った。

1. フィルターカップ（ウルトラフリーMC 遠心式フィルターユニット：フィルター孔径  $0.22\text{ }\mu\text{m}$  : UFC30GV MILLIPORE 社）の中に  $\text{BiPO}_4\cdot 1$  または  $\text{BiPO}_4\cdot 2$  をセットする。
2. 各原子価に調整したネプツニウムの溶液を  $500\mu\text{l}$  注入する。
3. 小型ミキサーシェイカー (TITEC Micro Mixer E-36)により 10 分間振とう
4. 小型卓上遠心分離器 (チビタン) により遠心分離(3 min)し固液分離
5. 水相から  $100\text{ }\mu\text{l}$  取り出し、20 倍希釈したものを  $50\mu\text{l}$  サンプリングして放射能測定

## 6. ネプツニウムの全放射能と水相残留放射能からネプツニウムの固相への吸着率を計算

### 1.3.3 結果および考察

#### 1.3.3(1) ネプツニウムの原子価調整

まず、1M および 0.1 M HClO<sub>4</sub> の酸性溶液において、約  $3 \times 10^{-3}$  M のネプツニウムを 4, 5, 6 価に調整する方法を検討した。

##### (i) Np(VI) の調製

ネプツニウムを過塩素酸で蒸発乾固した後、0.1M または 1.0 M の HClO<sub>4</sub> で溶解した ( $C_{Np} = 3.34 \times 10^{-3}$  M)。1M HClO<sub>4</sub> 溶液の吸収スペクトルを図 1.3-2 に示す。なおネプツニウムの総濃度は溶液の 20 倍希釈溶液を 50 μl サンプリングし液体シンチレーション測定して求めた。

図 1.3-2 Np(VI) の吸収スペクトル (1 M HClO<sub>4</sub>)

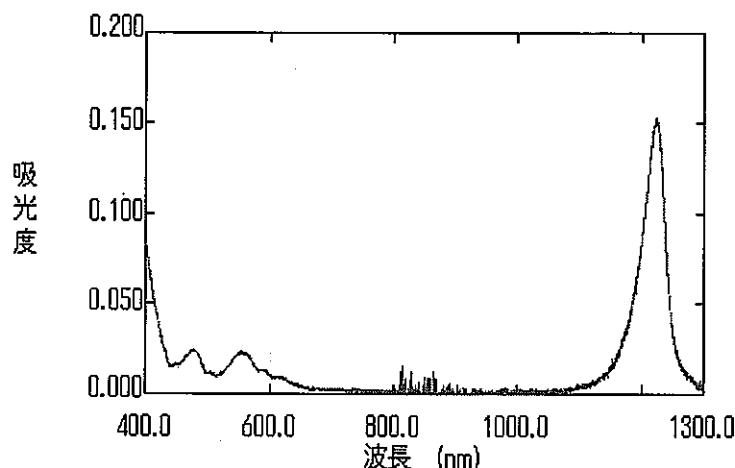


図 1.3-2 より、この溶液中のネプツニウムの原子価は 6 価であることがわかる。極大吸収波長およびその波長における分子吸光係数を、表 1.3-2 に文献値と比較して示す。吸収スペクトルの観察によれば、1.0 M の HClO<sub>4</sub> の溶液中では Np(VI) は長時間安定であるが、酸性度が 0.1M の場合には、放置時間が長くなると（半日以上）5 価が混入してくる。

表 1.3-2 Np(IV), Np(V), Np(VI)の極大吸収波長と分子吸光係数 (1 M HClO<sub>4</sub>)

酸化状態	極大吸収波長と分子吸光係数		
	本研究	文献値	文献
Np(IV)	724 nm, $\epsilon = 124$	724 nm, $\epsilon = 127$	[2-4]
	960 nm, $\epsilon = 160$	959 nm, $\epsilon = 162$	
Np(V)	980 nm, $\epsilon = 388$	980 nm, $\epsilon = 395$	[2-5]
Np(VI)	1221 nm, $\epsilon = 46$	1230 nm, $\epsilon = 45$	[2-4]

### (ii) Np(V)の調製

(i)と同様にしてネプツニウムを過塩素酸で蒸発乾固した後、0.1M または 1.0 M の HClO<sub>4</sub> で溶解したが、このとき還元剤として HONH<sub>3</sub>Cl の 0.1M または 1.0 M HClO<sub>4</sub> 溶液を加えた。 $(C_{Np} = 3.34 \times 10^{-3} M, \text{還元剤濃度 } 5 \times 10^{-3} M)$ 。1M HClO<sub>4</sub> 溶液の吸収スペクトルを図 1.3-3 に、極大吸収波長と分子吸光係数を表 1.3-2 に示す。これらよりこの溶液は Np(V)のみを含むことが分かる。

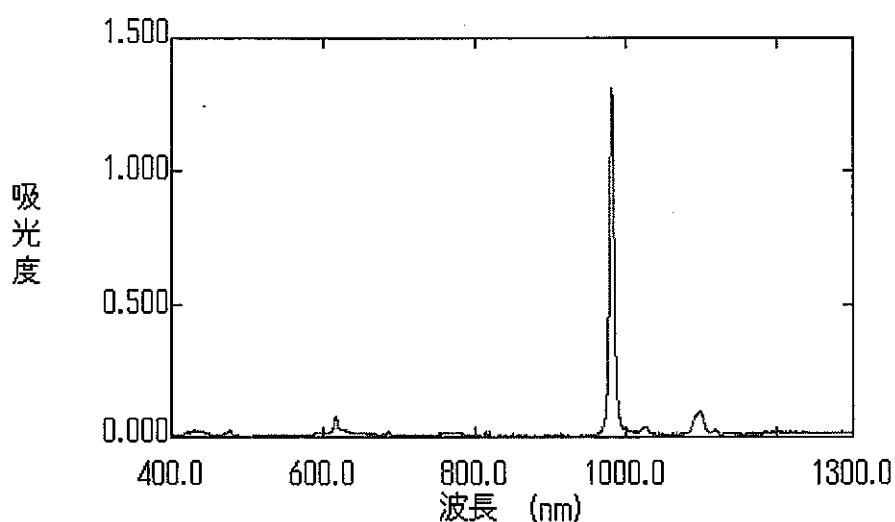


図 1.3-3 Np(V)の吸収スペクトル (1 M HClO<sub>4</sub>)

### (iii) Np(IV)の調製

ネプツニウムを過塩素酸で蒸発乾固した後、1M HClO<sub>4</sub> 数 ml で溶解し  $C_{Np} = 3.25 \times 10^{-3} M$  の 1M HClO<sub>4</sub> 溶液とした。これを白金黒触媒を用いた水素ガスによりバブリングした。およそ 2 時間のバブリングにより溶液は董色を呈し、Np は 3 値ま

で還元されるのでこの時点ではバーリングを終了した（この時 Np(III)と Np(IV)が共存していたと思われる）。この溶液の入った試験管を空気解放し、穏やかに試験管を振とうした。約 20 分後、溶液の色が董色から緑色に変化したため空気解放を終了した。0.1 M HClO<sub>4</sub>溶液の調製では、同様の水素還元操作を  $C_{Np} = 3.25 \times 10^{-2}$  M の 1M HClO<sub>4</sub>溶液について行い、バーリング終了から 1.5 時間後にこの溶液の一部を取り出し、あらかじめ 1.5 時間の水素バーリングをおこなった蒸留水を加え 10 倍希釈した。1 M HClO<sub>4</sub>溶液の吸収スペクトルを図 1.3-4 に、極大吸収波長と分子吸光係数を表 1.3-2 に示す。図よりこの溶液中の支配的な原子価は 4 価であることが分かるが、吸収スペクトルの観察によれば、1.0 M の HClO<sub>4</sub>の溶液中では Np(IV)は比較的長時間安定であるが、酸性度が 0.1M の場合には、放置時間が長くなると（半日以上）5 価が混入してくる。図 1.3-4 よりこの溶液中の原子価は 4 価のみであることが分かる。樹脂吸着実験にこの溶液を使用した後に、再び吸収スペクトルを測定したところ、わずかに 5 価の特徴波長 980 nm にピークが現れた。この波長の 5 価のモル吸光係数より、共存する 5 価の濃度を計算したところ、実験終了時のこの溶液の原子価分布は 4 価 98.6%，5 価 1.4% であった。

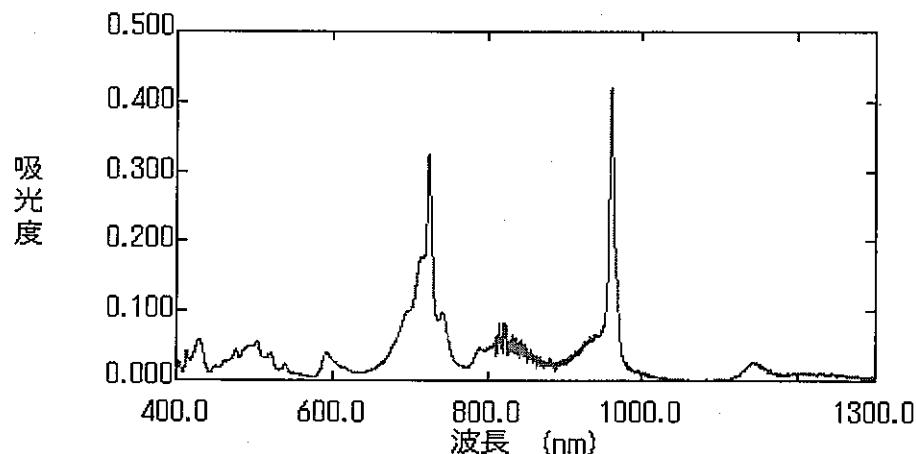


図 1.3-4 Np(IV)の吸収スペクトル (1 M HClO<sub>4</sub>)

### 1.3.3(2) 含浸樹脂に対する各原子価のネプツニウムの吸着挙動

酸性度 0.1 M, 1.0 M の両条件において、原子価を 4, 5, 6 価に調整した  $3 \times 10^{-3}$  M のネプツニウムの各種樹脂に対する吸着挙動を検討した。表 1.3-3 は 1 M HClO<sub>4</sub> の条件で検討した結果であるが、これより H 型 DEHP または Al 型 DEHP 含浸樹脂がマクロ、トレーサー双方に対して 4, 6 価が吸着し 5 価が吸着しないという結果を高い

精度で示しており、本研究の目的とする原子価検定法として有力であることが分かる。

表 1.3・3 含浸樹脂に対するネプツニウムの吸着率 (1 M HClO<sub>4</sub>, 振とう時間 : 10 分)

	Np adsorbed / %					
	Np-237, C <sub>Np</sub> ≈ 10 <sup>-2.5</sup> M			Np-239, C <sub>Np</sub> < 10 <sup>-12</sup> M		
	Np(IV)	Np(V)	Np(VI)	Np(IV)	Np(V)	Np(VI)
H-DEHP-60	81.0	2.0	92.1	98.3	3.0	99.7
H-DEHP-75	96.2	0.5	96.1	98.1	-0.1	99.1
Al-DEHP-60	96.0	2.8	96.6	99.1	3.2	99.6
Al-DEHP-75	99.1	0.6	97.8	99.2	0.0	99.6
DBP	98.0	33.2	77.7	98.5	5.6	91.2
CMP	93.7	15.3	67.1	-	-	-

- : データ未取得

表 1.3・4 含浸樹脂に対するネプツニウムの吸着率 (0.1 M HClO<sub>4</sub>, 振とう時間 : 10 分)

	Np adsorbed / %					
	Np-237, C <sub>Np</sub> ≈ 10 <sup>-2.5</sup> M			Np-239, C <sub>Np</sub> < 10 <sup>-12</sup> M		
	Np(IV) <sup>1)</sup>	Np(V)	Np(VI) <sup>2)</sup>	Np(IV)	Np(V)	Np(VI)
H-DEHP-60	80.3	2.6	89.0	99.8	7.9	100.0
H-DEHP-75	91.6	2.6	90.2	100.0	5.3	100.0
Al-DEHP-60	91.2	-0.1	90.3	99.6	4.3	100.0
Al-DEHP-75	92.1	2.6	90.0	99.7	3.7	99.9

1) Np(IV): 93.5 %, Np(V) : 6.5 %, 2) Np(VI): 92 %, Np(V): 8 %

表 1.3・4 は表 1.3・3 で有望である H-DEHP および Al-DEHP 含浸樹脂について、0.1 M HClO<sub>4</sub> の酸性度で同様の検討を行った結果である。但しこの条件下では、Np(IV)および Np(VI)は安定度が低いため、この検討を行った Np-237 を用いた実験では、吸光度から確認した各原子価の百分率は、表の下に示したような値であった。したがって表 1.3・4 の結果は、H-DEHP-60 を除いた他の樹脂では、この条件に対しても 4, 6 価が吸着し 5 価が吸着しないことを示している。樹脂(H-DEHP-60)では、いずれの酸性度においても、吸着率が他の樹脂に比べ低い。含浸試薬の量の少ないことが吸着速度等に影響を与えているものと思われる。(H-DEHP-60)と(Al-DEHP-60)では樹脂に含浸されている HDEHP の量はほぼ等しいが、(Al-DEHP-60)では吸着率

の減少は生じていない。このことから、H型 HDEHP に比べ、Al型 HDEHP では 4 値及び 6 値のネプツニウムの吸着が起こりやすくなっていることが分かる。これはプロトンとの交換に比べ、 $\text{Al}^{3+}$ との交換の方が速度的に起こり易くなっているためではないかと思われる。

以上の検討から Al型 HDEHP 樹脂が、4 値と 5 値あるいは 6 値と 5 値の弁別に有効であることが確認できた。但し本方法では 10 分の振とう時間用いており、可能性は低いが、系によってはこの振とう時間が原子価状態を変化させるかもしれない。そこでさらに操作時間の短縮を図るため、より短い振とう時間での弁別の可能性について検討した。表 1.3-5 は Al型 HDEHP 樹脂について、振とう時間を 1 分として検討した結果である。この結果より、マクロ濃度のネプツニウムに対する含浸樹脂吸着分配は、振とう時間 1 分では平衡に達していないことが分かる。すなわち、トレーサー濃度に対しては、振とう時間を 1 分として原子価検定を行うことが可能であるが、マクロ濃度に対しては振とう時間を短縮することはできない。また、この表より、樹脂に対するネプツニウムの吸着は Al-DEHP-75 樹脂の方が Al-DEHP-60 樹脂よりも速いこと、すなわち含浸溶液中の Al型 HDEHP の含有量が高い方が有利である事が分かる。

以上の検討結果から、含浸樹脂を用いた吸着分離は

- Al-1 含浸樹脂 (Al型 DEHPA 75% + benzene 25% の混合溶液を含浸) を用いる
- 振とう時間を 10 分とする

という条件を用いれば、マクロからトレーサーまでの広い濃度範囲で 4 値および 6 値が吸着して、5 値が吸着しないという良好な弁別を得られることが分かった。

表 1.3-5 Al型 HDEHP 含浸樹脂に対するネプツニウムの吸着率

(振とう時間 : 1 分)

	Np adsorbed / %					
	Np-237, $C_{\text{Np}} \approx 10^{-2.5} \text{ M}$			Np-239, $C_{\text{Np}} < 10^{-12} \text{ M}$		
	Np(IV) <sup>1)</sup>	Np(V)	Np(VI)	Np(IV)	Np(V)	Np(VI)
1 M $\text{HClO}_4$						
Al-DEHP-60	19.3	-3.2	61.7	98.1	0.9	97.2
Al-DEHP-75	75.7	-1.8	96.5	97.8	1.1	97.7
0.1 M $\text{HClO}_4$						
Al-DEHP-60	8.6	-0.6	62.1	98.0	0.1	99.4
Al-DEHP-75	40.8	-0.3	94.6	98.2	2.1	99.4

<sup>1)</sup>  $\text{Np(IV)} > 98.6 \%$ ,  $\text{Np(V)} < 1.4 \%$

### 1.3.3(3) リン酸ビスマス沈殿に対する各原子価のネプツニウムの吸着挙動

酸性度 0.1 M, 1.0 M HClO<sub>4</sub> の両条件において、原子価を 4, 5, 6 価に調整した約 3×10<sup>-3</sup> M のネプツニウムのリン酸ビスマス沈殿に対する吸着挙動を検討した。表 1.3-6 に吸着実験結果を示す。BiPO<sub>4</sub>-1, BiPO<sub>4</sub>-2 を用いたリン酸ビスマス吸着系は、酸性度 0.1 M, 1 M 双方ににおいて 4 価のみ吸着し、5, 6 価は吸着しないという結果を得た。BiPO<sub>4</sub>-1, BiPO<sub>4</sub>-2 の沈殿の違いによるネプツニウムの吸着分配の変化は認められなかった。生成沈殿の絶対量が多く扱い易いという面や、沈殿生成の際に市販のリン酸を直接用いるという利便性から BiPO<sub>4</sub>-2 を用いる方が簡便である。表の結果からこの系はマクロ濃度からトレーサー濃度までの広い濃度範囲のネプツニウムに適用可能なことが分かる。以上の考察から、リン酸ビスマス沈殿を用いた吸着分離は

- BiPO<sub>4</sub>-1 または BiPO<sub>4</sub>-2 リン酸ビスマス沈殿を用いる。
- 振とう時間を 10 分とする

という条件を用いれば、マクロからトレーサーまでの広い濃度範囲で 4 価が吸着して、5, 6 価が吸着しないという良好な弁別を得られることが分かった。

表 1.3-6 リン酸ビスマス沈殿に対するネプツニウムの吸着率

(振とう時間：10 分)

	Np adsorbed / %					
	Np-237, C <sub>Np</sub> ≈ 10 <sup>-2.5</sup> M			Np-239, C <sub>Np</sub> < 10 <sup>-12</sup> M		
	Np(IV) <sup>1)</sup>	Np(V)	Np(VI)	Np(IV)	Np(V)	Np(VI)
1 M HClO <sub>4</sub>						
BiPO <sub>4</sub> -1	98.2	1.6	0.5	98.9	1.5	1.8
BiPO <sub>4</sub> -2	98.7	1.7	0.5	99.4	1.9	2.4
0.1 M HClO <sub>4</sub>						
BiPO <sub>4</sub> -1	98.7	2.0	2.4	99.5	0.9	4.4
BiPO <sub>4</sub> -2	98.6	0.7	0.0	100	0.6	3.7

1) Np(IV) > 98.6 %, Np(V) < 1.4 %,

### 1.3.4 おわりに

簡易かつ迅速に原子価検定を行える方法の開発において、余分な化学種の混入による試料の原子価変化を避ける目的から、原子価検定法として、化学的に単純な固体への吸着反応を利用する方法を検討した。この結果、Al-DEHP 含浸樹脂、リン酸ビスマス沈殿に対して、ネプツニウムは、マクロからトレーサーの広い濃度範囲において表 1.3-7 に示すように分配することを確認した。表中○は吸着、×は非吸着を表す。

表 1.3-7 Al-DEHP 含浸樹脂、リン酸ビスマス沈殿に対するネプツニウムの吸着挙動

	IV	V	VI
Al 型 HDEHP 含浸樹脂	○	×	○
BiPO <sub>4</sub> 沈殿	○	×	×

この 2 つの系を組み合わせることにより 4, 5, 6 価の弁別を行うことができる。軽アクチノイドは原子価が同じであればほぼ同様に挙動するので、ウランとネプツニウムに関してはその濃度によらず、この手法により簡単に原子価検定を行うことができる。本手法はフィルターカップを用いた体積 500μl 程度の小さな実験系で適用可能であり、あらかじめ樹脂や沈殿を用意すれば、放射能を含む試料に対する操作は、試料を加えた後に振とう、遠心分離と簡便な操作であるため、グローブボックス内での原子価検定にも適している。グローブボックス内で行う場合は、試料注入、振とう、遠心分離をボックス内で行えば、前後の操作はボックスから取り出して行って差し支えない。一般に固一液分配は、液一液分配に比べ遅い反応である。このため、今回用いた系も迅速性という面では若干劣り、振とう時間は 10 分という設定になった。しかし、これまでの検討では、樹脂、リン酸ビスマス沈殿、双方の吸着反応中にネプツニウムの原子価の変化は認められなかった。したがって、これらの分離系では、原子価の弁別を妨害するほどの酸化還元反応は起こらないと考えられる。

## 参考文献

- [1] O. Tochiyama, et al. : " An Overview of Actinide Redox Speciation Methods: Their Applicability, Advantages and Limitation" , *Evaluation of Speciation Technology*, Workshop Proceedings, Tokai-mura, Ibaraki, Japan 26-28 Oct. 1999, p. 389, OECD/NEA (2001)
- [2] J.J. Katz et al. : "The Chemistry of the Actinides", Chapman Hall, New York, Vol. 1, pp. 465-469, 485-487 & 784-787 (1986).
- [3] W. Runde et al. : "Actinide Speciation in Concentrated Chloride Solution" *Sci. Basis Nucl. Waste Man.* XX. eds W.J. Gray and I.R. Triay, MRS, p. 693 (1997).
- [4] G.A. Burney, R.M. Harbour : "Radiochemistry of Neptunium", NAS-NS-3060 (1974).
- [5] H. Nitsche, E.M. Standifer : "Neptunium(V) Complexation with Carbonate", In: *Lanthanide and Actinide Research*, Vol. 3, p. 203(1990).

(東北大学大学院工学研究科 柄山 修)

## 1.4 機能性粘土材料によるヨウ素酸の固定に関する調査検討

### 1.4.1 はじめに

FT-IR によって、 $\text{HTNO}_3$  層間に収着した  $\text{IO}_3^-$  はその構造を変化させていること、またその変化は  $\text{HTNO}_3$  層間の水酸基との配位によって引き起こされている可能性が示唆された。そのため本系に量子化学計算を適用し、 $\text{IO}_3^-$  が収着した  $\text{HTNO}_3$  の構造最適化によって  $\text{IO}_3^-$  構造変化に関する知見を得た。

$\text{NO}_3^-$  とのイオン交換反応によって  $\text{IO}_3^-$  が AEC(Anion Exchange Capacity)まで収着した  $\text{HTNO}_3$  は  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]_2\text{IO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  という組成を取っているものと考えられる。この組成を単位とした結晶構造を量子化学計算に適応する場合、相当量の原子を計算系に含める必要がある。さらに、53 個の電子をもつ I を計算に含める必要があることから、計算コストの増大が見込まれる。そのため、本研究では計算コードとして “CASTEP”(Cambridge serial total energy package)を用いた。CASTEP は結晶計算に特化された DFT(Density Functional Theory)計算コードであり、周期境界条件により 3 次元方向への無限連続体として結晶を計算することが可能であることのほか、”norm-conserving pseudopotential”と呼ばれる有効核ポテンシャル近似や BFGS(Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)スキームによる構造最適化などにより計算コストを抑えることが可能であるため、本系に最も適した計算コードの一つであると考えられる。本系では  $\text{IO}_3^-$  の O 原子と層間水酸基との間の水素結合を評価することが肝要となるため、GGA(generalized gradient-corrected approximation)レベルでの DFT 計算を行った。

HTs(Hydrotalcite-type materials)の層状構造はブルーサイト層と呼ばれる構造から構成されていることが知られている。ブルーサイトそれ自身は一般的に  $\text{CdI}_2$  型結晶として知られる六方最密充填の水酸基格子を一層おきに  $\text{Mg}(\text{II})$  が占有した構造をとっている。 $\text{HTNO}_3$  では  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]_2\text{IO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  という組成が示すとおり、 $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]$  を単位とする水酸化物層を形成しているため、単位結晶はブルーサイトのそれを 8 倍したもの ( $a, b$  軸方向の平面状に 4 倍、 $c$  軸方向に 2 倍) となり、本研究においても図に示すような単位結晶格子を用いて計算を行った。結晶格子の初期配置に関しては、最近のわれわれの研究によって得られた実験値を使用した。層間に収着した  $\text{IO}_3^-$  の構造の初期値に関しては、Gaussian98 (B3LYP/LanL2DZ)

によってあらかじめ最適化された値を用いた。

現実的には、 $\text{IO}_3^-$ 収着後においても  $\text{HTNO}_3$  層間には水分子が含まれている。しかしながら、以下の理由によって本計算には層間に水分子を含めていない。まず、既往の研究によって、 $\text{HTNO}_3$  層間の  $\text{NO}_3^-$  はその上下の水酸基層と直接（配位水を介さず）結合していることが XRD による評価から明らかになっている。さらにわれわれの最近の研究において、 $\text{IO}_3^-$  もまた水酸基層と直接結合していることがわかっている。さらに DTA/TG などによる熱分析の結果から、層間に含まれる水分子の殆どは非常に弱い結合によって層間に保持されていることがわかっている。以上から、層間の水分子は  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{IO}_3^-$  の交換反応において、とくに収着した  $\text{IO}_3^-$  の構造という観点においては影響が小さいと考えられた。さらには  $4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 12$  原子をさらに単位結晶に含めることによる計算コストの著しい増加が懸念された。したがって本研究では水分子を含まない図 1.4-1 の系において構造最適化を行った。

上述した単位格子を設定するにあたり、 $\text{IO}_3^-$  は  $\text{C}_{3v}$  群に属する 4 面体構造をとっていることから、結晶中の Al と  $\text{IO}_3^-$  間の配向に関して 2 種類の単位結晶を初期値として設定することができる（図 1.4-1 中の Str.I および Str.II）。原理的にはどちらの初期構造を用いても最終的には構造最適化計算によって最も安定化した結晶構造が得られるはずである。しかしながら、現実的には最適化の計算スキームの制約により計算が途中で止まってしまう可能性が高い。仮に最も安定した構造が Str.I のような構造（双方の  $\text{IO}_3^-$  の I が Al に面さない構造）を取るとする。もし Str.II を初期構造として計算を開始した場合、Str.II から Str.I への構造変化の過程で  $\text{IO}_3^-$  が“ひっくり返る”過程が存在することになるが、この構造はおそらく非常に不安定な構造であると考えられる。構造最適化スキームではある程度のエネルギー差を閾値としてスキームを終了するため、Str.I にたどり着く前に計算スキームが終了し、結果として本当に最適化された構造を得られない可能性が高い。したがって本研究では Str.I および II 双方を初期構造として構造最適化を行い、双方の結果を比較することにより最も安定と考えられる構造を得た。構造最適化計算にあたっては、すべての原子に 3 次元方向への自由度を与えた条件下で計算を行った。また、すべての計算は Octane Workstation (Silicon Graphics Inc.) によって行われた。

### 1.4.2 結果および考察

構造最適化された結晶構造を図 1.4-2 に示す。この計算によって得られた構造の全系エネルギーは Str.I と Str.II に対してそれぞれ -16531.7654eV と -16531.1272eV であった。このことから、最も安定な構造は Str.I であるということができる。今回用いられた系の結晶は Al との配位に関して 2 種類の異なる水酸基をもっている。ここでは Al と直接配位している A-type (図中 "\*" で示された水酸基)、直接配位していないものを B-type (図中 "1,2,3" で示された水酸基) とする。3 個の Al に配位した水酸基 (A-type) の方がより強く正電荷を帯びていると考えられる。Str.II では  $\text{IO}_3^-$  のもつ O のうち 2 つは "A-type" と結合しているが、一つは B-type とのみ結合していることがわかる。一方 Str.Iにおいては  $\text{IO}_3^-$  のもつ O のうち 2 つは "A-type" と結合している点では同じであるが、もう一つは B-type のみでなく A-type とも結合していることがわかる。この結合が安定性の違いを生じ、結果として Str.I がより安定な構造となっている原因であると考えられる。

さらに、図 1.4-2 中に示した平面における電荷密度分布を図 1.4-3 に示す。この結果から A-type に属する水酸基が一様な電荷密度を有していないことがわかる。これは 3 つの A-type に属する水酸基それが結晶中での配置により完全には同一条件にはないことが原因であり、このことが最終的に収着した  $\text{IO}_3^-$  の構造変化をもたらしているものと考えられる。

構造最適化された結晶格子の c 軸方向距離は 15.3Å と評価された。この値は XRD によって実験的に得られた値である 15.8Å に比べ 0.5Å 小さく評価された。この結果は水分子を系に含めなかったことによる影響であると考えられる。水分子を含めた系による計算を今後行う予定である。

(東京大学大学院新領域創成科学研究科 長崎 晋也)

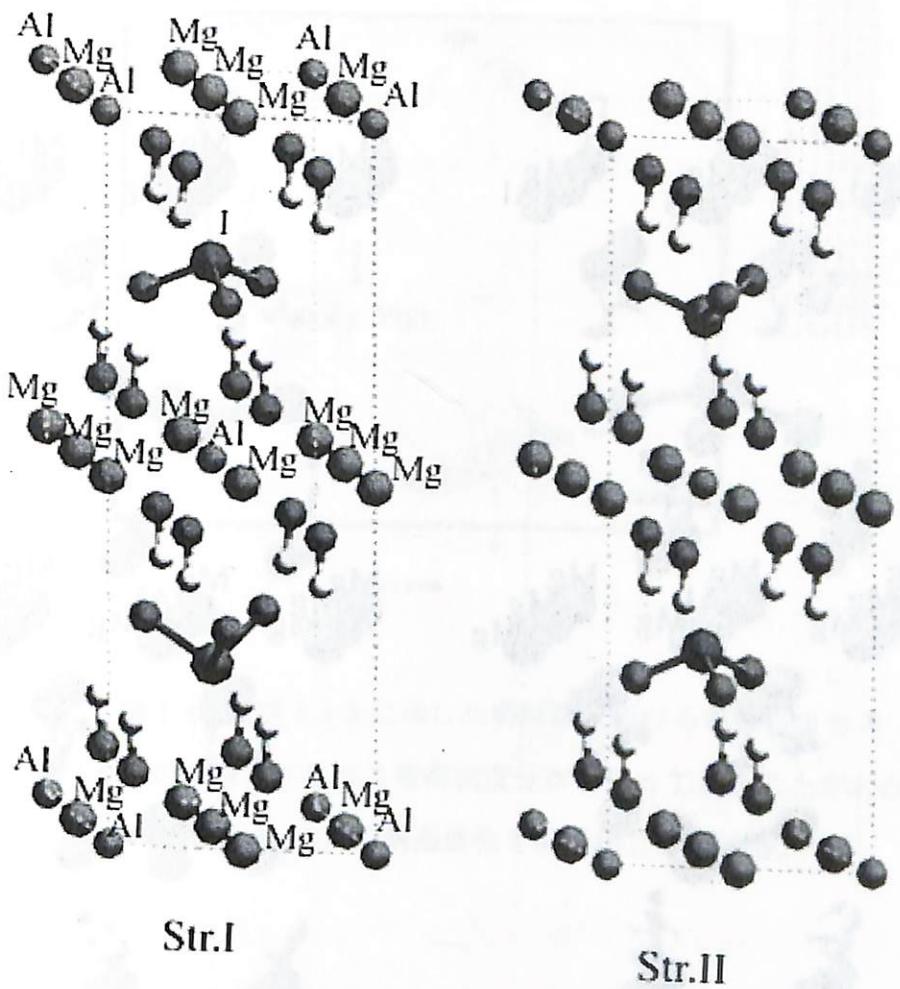


図 1.4-1 計算に用いられた初期構造。

$\text{IO}_3^-$  と Al との配位の方法により 2 種類の初期構造が考えられる

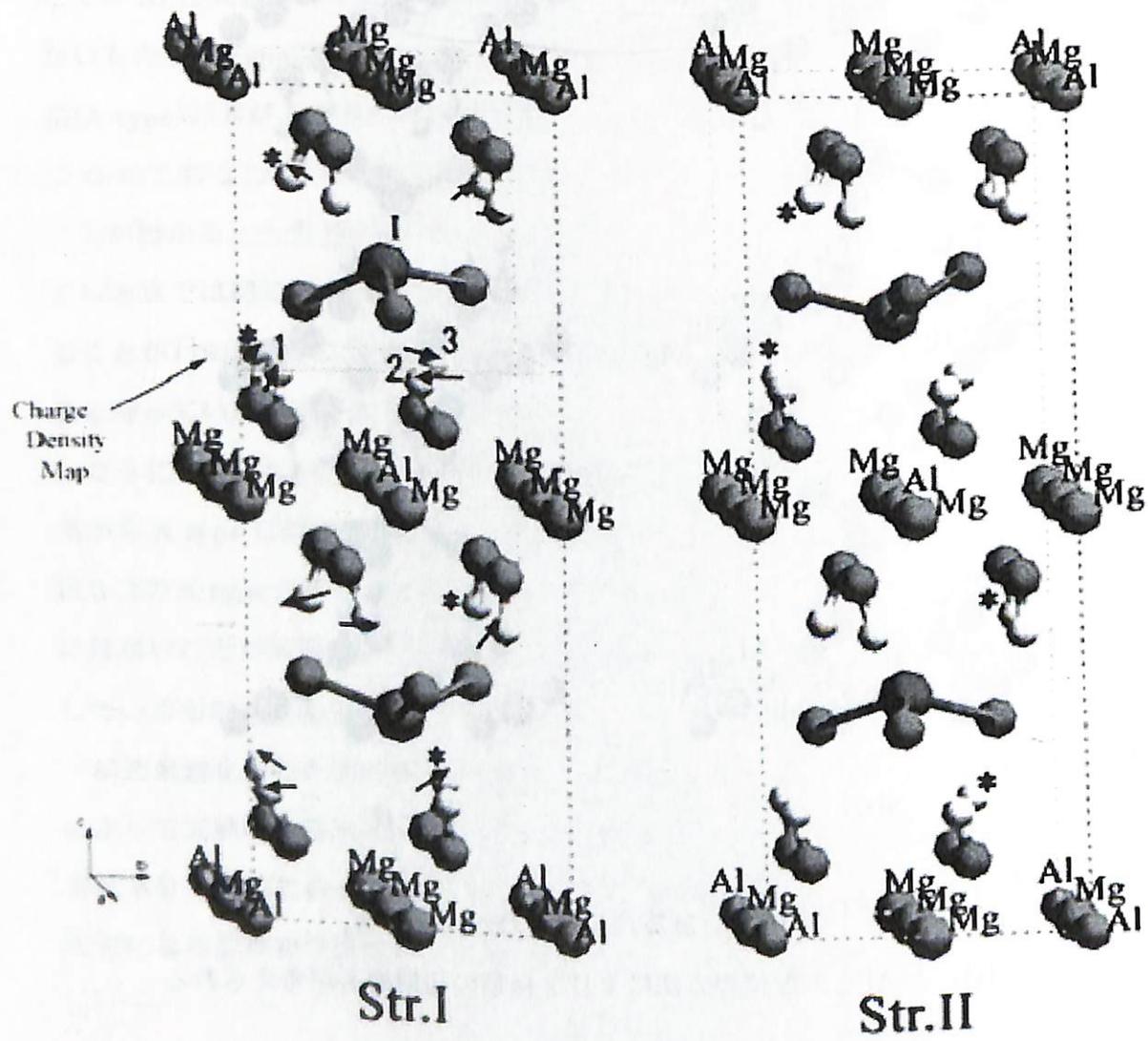


図 1.4-2 計算によって得られた最適化構造

Str.I の方がより安定であることが評価された。異なる層間水酸基との配位が Str.I,II 間の安定性の違い、さらには  $\text{IO}_3^-$  の構造変化の原因となっている。

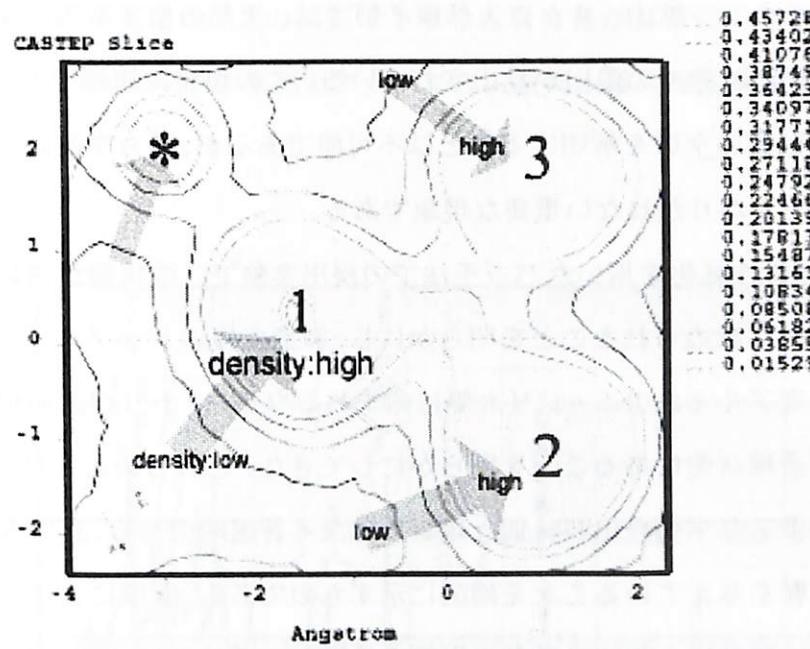


図 1.4・3 図 1.4・2 に示した切断面における電荷密度分布  
それぞれの水酸基が異なる電荷密度分布を持っていることがわかる。  
これが  $\text{IO}_3^-$  の構造変化を引き起こしている。

## 1.5 天然崩壊系列核種の非平衡浸出の影響についての調査検討

### 1.5.1 はじめに

深地層処分された核種移行挙動の評価は、熱力学的平衡を仮定して行われている。一方、いくつかのウラン鉱山、オクロ天然原子炉では、天然の壊変系列核種の溶出について、放射非平衡状態での浸出が見出されている。この現象は複雑であり、実験室での実験だけではその全容を解明することは不可能であるが、熱力学的評価検討のあり方を問うものともなりかねない重要な現象である。

これまでの放射性鉱物を用いたバッチ法での浸出実験で、娘核種が選択的に浸出される傾向が共通に認められることを明らかにし、製造工程のトップエンドで地下水を利用する高純度アルミニウム・シリカ等に含まれるウラン・トリウム同位体が娘核種の放射非平衡濃縮状態にあることを明らかにしてきた。これらのこととは、天然崩壊系列の地下水による非平衡浸出が特別な現象ではなく普遍的であり、且つ既に現代の産業製品にも影響を与えていることを端的に示すものである。環境における天然放射性崩壊系列の移行挙動は人為的な活動の影響を受けない自然現象であるが、産業活動に伴う天然放射性崩壊系列の移行挙動は人為的操作によって自然の放射非平衡濃縮を不用意に取込んだものである。今年度は、強酸性条件での放射非平衡浸出現象について検討した。

### 1.5.2 天然放射性鉱物からの浸出挙動の検討

昨年度、特にトリウム同位体についてバッチ法での中性の水、弱酸性溶液での浸出試験では、再沈積または吸着の影響が顕著であることが示された。そこで、今年度は再沈積の起こらない強酸性条件でバッチ法で浸出実験を行った。

この試験に使用した鉱物は、風化したウラン鉱石であり、粉碎後の細粒部分(0.125 mm < 粒径 < 1.25 mm)を浸出試験に用いた。この鉱石中の  $^{238}\text{U}$  ( $^{234}\text{Th}$  との放射平衡を仮定)、 $^{230}\text{Th}$ 、 $^{226}\text{Ra}$  (186 keV  $\gamma$  線強度より  $^{235}\text{U}$  の寄与を差し引いて算出) 及び  $^{235}\text{U}$  濃度を、 $\gamma$  線スペクトロメトリーにより定量したところ、それぞれ  $310 \pm 10 \text{ Bq/g}$ 、 $320 \pm 20 \text{ Bq/g}$ 、 $300 \pm 70 \text{ Bq/g}$ 、 $15 \pm 5 \text{ Bq/g}$  であり、ウラン濃度 2.6% でほぼ放射平衡に達した天然ウラン鉱物であることが確認された。

図 1.5-1 に 1M 塩酸浸出液から分離したトリウムフラクションの  $\alpha$  スペクトルを示した。図 1.5-1 にはウラン系列の  $^{230}\text{Th}$  とアクチニウム系列の  $^{227}\text{Th}$  及びその娘核種の  $^{223}\text{Ra}$  の  $\alpha$  ピークが認められるが、トリウム系列の  $^{232}\text{Th}$  及び  $^{228}\text{Th}$  のピークは見られない。このことは、この鉱石のトリウム含有量が非常に小さいことを示している。従って、今回はウラン系列とアクチニウム系列核種の浸出挙動を検討した。

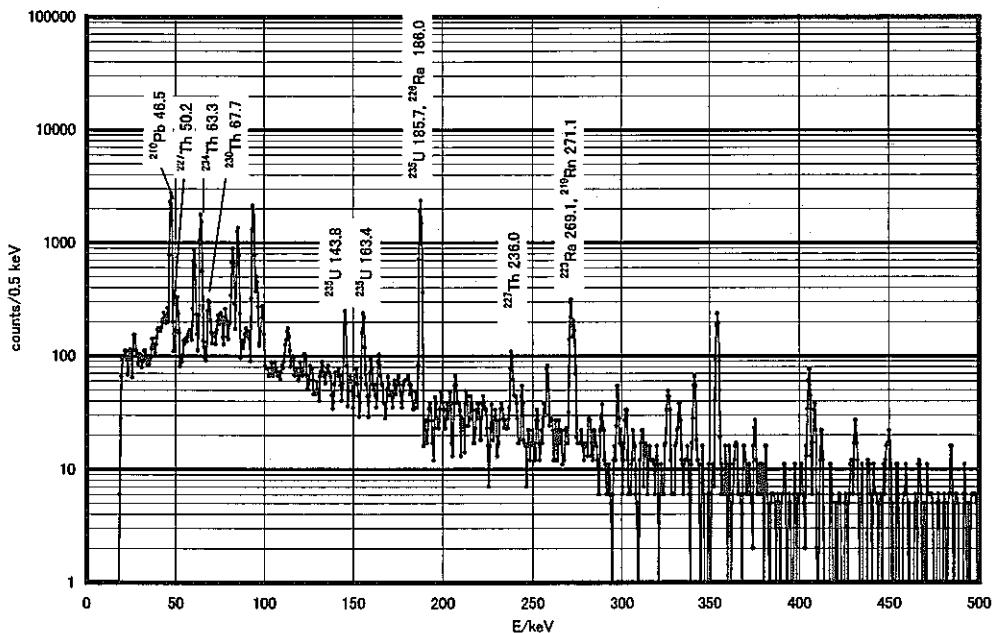


図 1.5-1 浸出液から分離したトリウムの  $\alpha$  スペクトル  
 $^{228}\text{Th}$  のピークが重なる  $^{227}\text{Th}$  (半減期 18 日) のある程度の減衰を期待して分離 40 日後に測定。

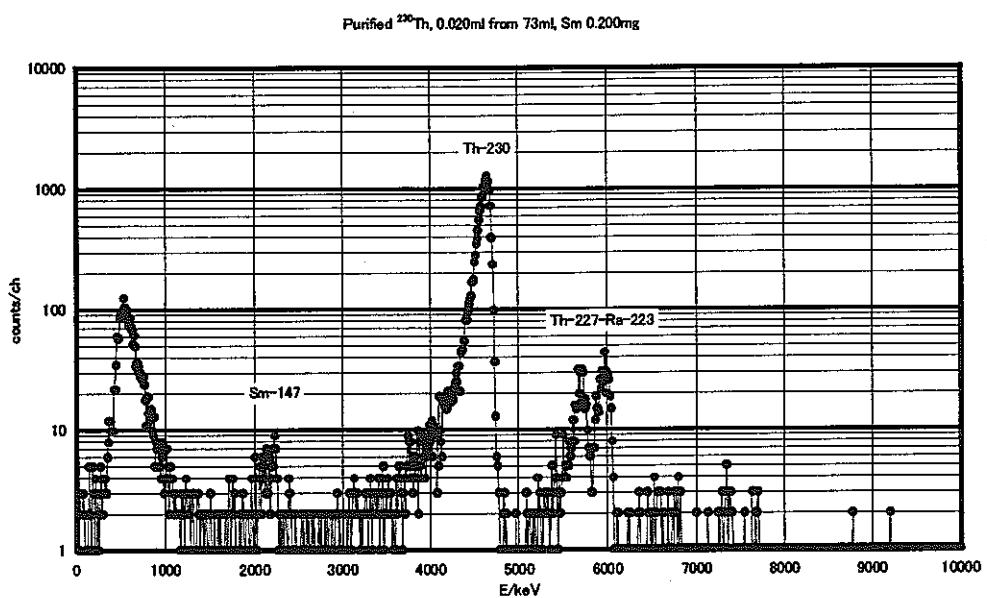


図 1.5-2 6M 塩酸 1 時間浸出液の  $\gamma$  線スペクトル

### 1.5.3 浸出時間による浸出量の変化

上記のウラン鉱石 2 g をポリプロピレン製遠心管に精粹し、0.5M、1M、6M 塩酸溶液 10ml を加えて、室温で攪拌（約 100rpm）しながら浸出した。浸出後は遠心分離（4000rpm）して上澄み液の  $\alpha$  線と  $\gamma$  線のスペクトルを測定した。浸出液の  $\gamma$  線スペクトルを図 1.5-2 に、6 M 塩酸浸出における浸出量の浸出時間変化を図 1.5-3 に示す。

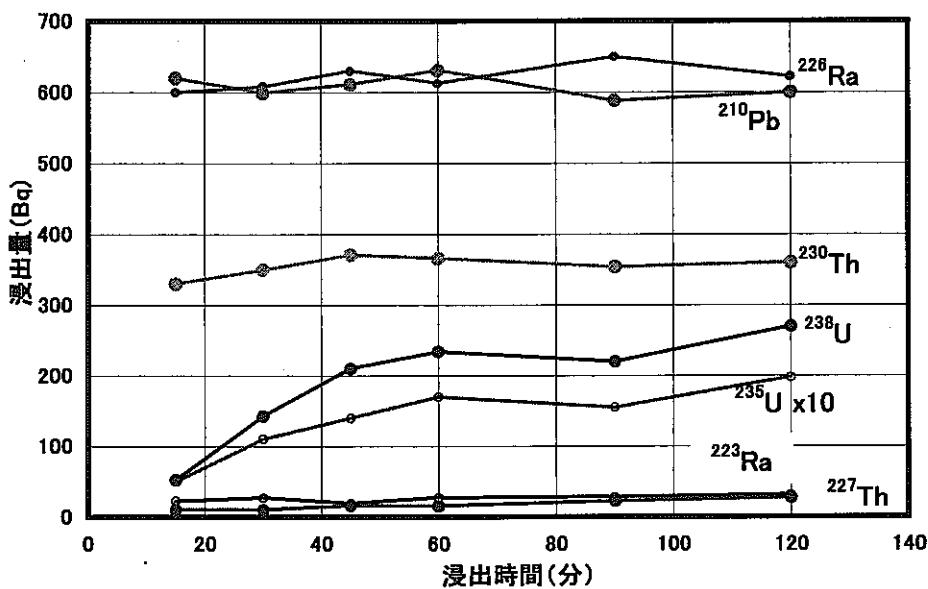


図 1.5-3 浸出時間による浸出量の変化

$\gamma$  線スペクトルはかなり複雑であるが、 $^{210}\text{Pb}$ (46.5 keV)、 $^{227}\text{Th}$ (50.2 keV, 236.0 keV)、 $^{234}\text{Th}$ (63.3 keV)、 $^{230}\text{Th}$ (67.7 keV)、 $^{235}\text{U}$ (185.7 keV, 163.4 keV, 143.3 keV)、 $^{223}\text{Ra}$ (269.1 keV)、のピークが検出された。このうち  $^{235}\text{U}$  の 185.7 keV ピークは殆ど同じエネルギーの  $^{226}\text{Ra}$  のピークと重さなるが、浸出量は  $^{226}\text{Ra}$  が十分に大きいので、163.4 keV と 143.3 keV の  $\gamma$  線で  $^{235}\text{U}$  を定量して 185.7 keV 成分を計算・減算することにより  $^{226}\text{Ra}$  の 186 keV  $\gamma$  線の強度を求めることができる。同じように  $^{219}\text{Rn}$  の  $\gamma$  線と重さなる  $^{223}\text{Ra}$  の 269 keV の  $\gamma$  線についてはアンフォールディングが可能である。

崩壊系列の親核種の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$  と崩壊系列核種とのあいだに、浸出量の時間変化について、はっきりとした違いが認められる。 $^{238}\text{U}$  と  $^{235}\text{U}$  の浸出量は浸出時間 1 時間までは比較的急激に、それ以降は緩やかに増加する傾向が見えるのに対して、系列核種の浸出量は、ここで検討した時間範囲では殆ど一定であり時間変化を示さない。このことは、系列核種は、浸出されやすいサイトに存在し、親核種はより浸出されにくいサイトにも存在していることを示すものと解釈できる。浸出時間 1 時間以降の平均値で比較すると系列親核種の  $^{235}\text{U}$  と  $^{238}\text{U}$  の浸出率は約 50% であるが、系列娘

核種の  $^{226}\text{Ra}$  と  $^{210}\text{Pb}$  では 90% 以上が浸出されている。

#### 1.5.4 塩酸濃度による浸出量の変化

塩酸濃度による浸出割合の変化を表 1.5-1 に示す。

表 1.5-1 塩酸濃度による浸出率の変化

(固/液比 2 g/10 ml、浸出時間 1 時間)

崩壊系列		浸出割合 (%)		
		0.5M 塩酸	1M 塩酸	6M 塩酸
ウラン系列	$^{238}\text{U}$	9 ± 5	10 ± 5	37 ± 8
	$^{230}\text{Th}$	68 ± 15	68 ± 15	59 ± 11
	$^{226}\text{Ra}$	92 ± 15	90 ± 13	98 ± 11
	$^{210}\text{Pb}$	95 ± 10	106 ± 12	98 ± 10
アクチニウム系列	$^{235}\text{U}$	15 ± 10	15 ± 8	57 ± 10
	$^{227}\text{Th}$	62 ± 20	68 ± 20	83 ± 20
	$^{228}\text{Ra}$	93 ± 10	110 ± 15	93 ± 13

系列親核種の  $^{238}\text{U}$  と  $^{235}\text{U}$  の浸出割合は、6 M 塩酸で 40–50% であり、濃度が低いと浸出割合は小さくなる。それに対して、 $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{210}\text{Pb}$  及び  $^{228}\text{Ra}$  の浸出割合は殆んど塩酸濃度に影響されず、0.5M 塩酸でも 90% を超えている。計数誤差が大きく細かい議論は困難であるが、系列親核種と Ra 及び Pb の浸出割合には明らかな有意差があり、崩壊系列核種が化学的に活性なサイトに存在していると判定できる。

また、ウラン系列の  $^{210}\text{Pb}$  の浸出割合はほぼ 100% であり定量的である。このことは、 $^{210}\text{Pb}$  が  $^{222}\text{Rn}$  の下流にあり、鉱石の結晶格子に捕われることなく非常に活性な状態で存在していることを示している。 $^{210}\text{Pb}$  の半減期が 21 年であることを考慮すると、この鉱石は約 200 年の間は熱変性等による再結晶化などの影響を受けていないと判断できる。

トリウム核種の浸出割合も親核種より明らかに大きいが、Ra 及び Pb ほど大きくない。このことは、系列下位の核種ほど浸出されやすいことを示している。

#### 1.5.5 まとめ

ウラン含有率約 2.6% の鉱石粉末の強酸性溶液 (0.5M 以上の塩酸溶液) による浸出試験の結果、明らかに  $\alpha$  崩壊系列核種の浸出割合が、親核種より大きいことが認め

られた。特に、化学的に活性な Ra 核種及びラドン同位体の下流に存在する  $^{210}\text{Pb}$  の浸出は殆んど定量的である。今回見出された Ra 及び Pb の浸出挙動が、直ちに非平衡浸出であると結論できないが、ウランより化学的に溶解され難いトリウム同位体  $^{230}\text{Th}$  の浸出には、明確に  $\alpha$  反跳の効果が認められた。

(東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設 三頭 聰明)

## 1.6 アクチニドイオンの溶液化学種に関する調査検討

### 1.6.1 はじめに

地層処分の安全性を評価するにあたっては、長寿命で放射線学的毒性の高い超ウラン元素の地球環境中での挙動を理解し、そして予測することが不可欠となっている。しかしながら、これらの元素は中性付近の水溶液中できわめて複雑な化学挙動を示し、その解明は今なお不十分である。この傾向は、実験の困難ないわゆる還元雰囲気の場合に著しい。地層処分が行われるような深地層は還元性といわれており、還元種の化学挙動および移行特性に関する知見が現在求められている。

本研究においては、このような状況に鑑み、超ウラン元素を含むアクチニド元素一般についての溶液化学種に関する知見を深める観点から、ウランなどの代表的な元素を用いて実験的な検討を行うとともに、関連文献を調査することを目的としており、本年度は特にウランの加水分解定数について調査検討した。ウランの加水分解定数については様々な方法で求められている。しかしながら、そのほとんどが第一加水分解定数( $\text{UOH}^{3+}$ )のみであり、第二加水分解定数( $\text{U(OH)}_2^{2+}$ )などについては報告数が少なく、しかも得られた値は大きく異なっている[1-4]。このため、本研究では、還元条件下におけるウラン(IV)の加水分解定数を溶媒抽出法を用いて求め、文献値と比較検討した。

### 1.6.2 実験

ウラン原液は  $^{233}\text{U}$  (同位体比が 99%以上) の酸化物を 1.0M  $\text{HClO}_4$  に溶解して調製した。溶媒抽出には TTA(theenoyl trifluoroacetone)を溶解したキシレン溶液を用いた。この有機溶媒に Ar ガスを吹き込み、溶存酸素を除去した。TTA およびキシレンは和光純薬工業の（株）の特級試薬であり、特に精製は行わなかった。

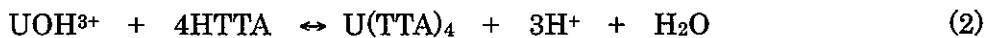
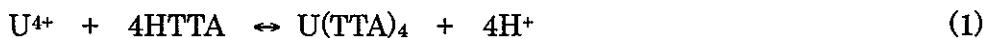
原液を亜鉛アマルガムを充填したカラムに通すことにより、ウランの大部分を 4 倍に還元した。また 6 倍のウランを除去するため、0.1M の TTA 溶液を用いた溶媒抽出を行い、有機相に 4 倍のウランのみを分離した。この有機相を用いて加水分解定数を求めるための溶媒抽出を行った。

加水分解定数測定のための溶媒抽出の有機相は、4 倍のウランを含む有機溶媒にキシレンを加えることによって TTA 濃度を調整したもの用いた。水相はイオン強

度と水素イオン濃度( $[H^+]$ )を  $HClO_4$  及び  $NaClO_4$  を用いて調整したものを用いた。分配比は  $^{233}U$  の  $\alpha$ 線を測定することにより求めた。有機相中の  $^{233}U$  については 2.0 M  $HClO_4$  を用いて逆抽出することにより求めた。 $\alpha$ 線測定の試料は、水相の一部を分取し、蒸発乾固させて作成した。

### 1.6.3 溶媒抽出の結果

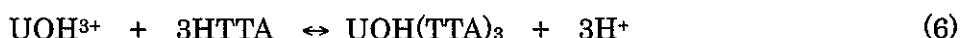
図 1.6-1 に溶媒抽出の結果を示す。縦軸は分配比 D の対数  $\log D$ 、横軸は水素イオン濃度( $pH_c$ )を表している。分配比  $\log D$  の傾きについては、低い  $pH_c$  の領域では傾きが 4 に近いが  $pH_c$  が高くなるにつれその傾きが小さくなっていることが確認される。このことから、この実験条件では以下の抽出平衡反応が支配的に起こっていると考えられる。



また、水相中においては次の加水分解反応が起こっていると考えられる。



図 1.6-2 に TTA の濃度に対する分配比の傾向を示した。この結果から、 $pH_c$  の低いところでは TTA の濃度に対して傾きが 4 に近い値を示しているが、 $pH_c$  が高くなるにつれ傾きは小さくなっていることが確認される。このことからこの実験では、(6)式で示されるような反応があると考えられる。



(1)、(4)-(6)式に基づき、得られた実験データを解析した。最小自乗法により求め

たそれぞれの平衡定数を表 1.6-1 に示す。イオン強度  $I=0$  における加水分解定数は SIT 法[1]を用いることにより求めた。この実験からは安定度定数は  $\beta_2$  の値までしか求まらなかったが、(7)、(8)式で表される加水分解定数  $\beta_3$ 、 $\beta_4$  については、今回得られた加水分解定数  $\beta_1$ 、 $\beta_2$  の値と剛体球モデル[5]を用いることにより計算で求めた。



今回得られた安定度定数を用いて  $pH_c$  に対する加水分解種の存在割合を計算した(図 1.6-3)。この結果から、 $pH_c$  が中性付近より高くなると  $U(OH)_4^-$  が主に存在していること、 $pH_c=0$  付近でも 4 値のウランは加水分解し始めていることなどが分かる。

#### 1.6.4 加水分解定数の文献値との比較

表 1.6-2 に示すように、今回得られた値はこれまでの報告値に比べて若干高い値であるが、同様の溶媒抽出法によって測定された Np[6]と Pu[7]については、今回とほぼ同様の値が報告されている。溶媒抽出法においては、分光的手法などの他の方法に比べて、かなり低濃度の U、Np、Pu が用いられているので、このことが差異の原因であることも考えられる。則ち、アクチニドイオノンの濃度が高くなると、単核化学種に加えて多核化学種が生成される可能性があるので、そのことを考慮した解析が必要と考えられる。今後、さらなる検討が必要である。

#### 1.6.5 おわりに

ウランの加水分解定数については様々な方法で求められているが、そのほとんどが第一加水分解定数( $U(OH)_3^+$ )であり、第二加水分解定数( $U(OH)_2^{2+}$ )などについては報告数が少ない。また、報告されている値は大きく異なっている。このため、還元条件下におけるウラン(IV)の加水分解定数を溶媒抽出法を用いて求めた。その結果、これまでの報告値に比べて若干高い値を得た。報告値にみられる差異については、

測定に用いたアクチニドイオンの濃度が原因であることも考えられる。

### 参考文献

- [1] I. Grenthe et al. : "The Chemical Thermodynamics of Uranium" , North-Holland, Amsterdam(1992)
- [2] N. S. Nikolaev, Yu. A. Luk'yanyadhev : " The Hydrolysis of Uranium Tetrafluoride" , Sov. At. Energy, Vol. 11, p. 704(1961)
- [3] Yu. P. Davydov, V. M. Efremenkov : "Investigation of the Hydrolytic Properties of Tetravalent Uranium II. Conditions of Formation of Mononucleaer and Polynuclear Hydroxo Complexes of U(IV) in Solution" , Sov. Radiochem., Vol. 17, p. 160(1975)
- [4] V. Neck, J. I. Kim : "Solubility and Hydrolysis of Tetravalent Actinides" , Radiochim. Acta, Vol. 89, p. 1(2001)
- [5] H. Moriyama et al. : "Analysis of Mononuclear Hydrolysis Constants of Actinide Ions by Hard Sphere Model" , Radiochim. Acta, Vol. 87, p. 97(1999)
- [6] J. Duplessis, R. Guillaumont : "Hydrolyse du Neptunium Tetravalent" , Radiochem. Radioanal. Lett., Vol. 31, p. 293(1977)
- [7] H. Metivier, R. Guillaumont: "Hydrolyse du Plutonium Tetravalent" , Radiochem. Radioanal. Lett., Vol. 10, p. 27(1972)

(京都大学大学院工学研究科 森山裕丈)

表 1.6-1. U(IV)の TTA 抽出より得られた平衡定数

	$I = 1.0$	$I = 0$
$\log K$ , reaction (1)	$4.94 \pm 0.14$	
$\log \beta_1$ , reaction (4)	$13.40 \pm 0.52$	$14.71 \pm 0.53$
$\log \beta_2$ , reaction (5)	$25.97 \pm 0.40$	$28.28 \pm 0.42$
$\log \beta_3$ , reaction (7)	$36.30 \pm 0.47^*$	$39.18 \pm 0.45^*$
$\log \beta_4$ , reaction (8)	$46.22 \pm 0.59^*$	$48.88 \pm 0.59^*$
$\log K_1$ , reaction (6)	$-1.72 \pm 0.38$	

表 1.6-2. An(IV)の加水分解定数

An(IV)	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	Ref.
U(IV)	$13.46 \pm 0.06$		[1]
	11.5	21.8	[2]
	12.5	23.9	[3]
	$13.6 \pm 0.2$	$26.9 \pm 1.0$	[4]
	$14.71 \pm 0.53$	$28.28 \pm 0.42$	This work
Np(IV)	$14.55 \pm 0.2$	$28.35 \pm 0.3$	[5]
Pu(IV)	$14.6 \pm 0.2$	$28.6 \pm 0.3$	[6]

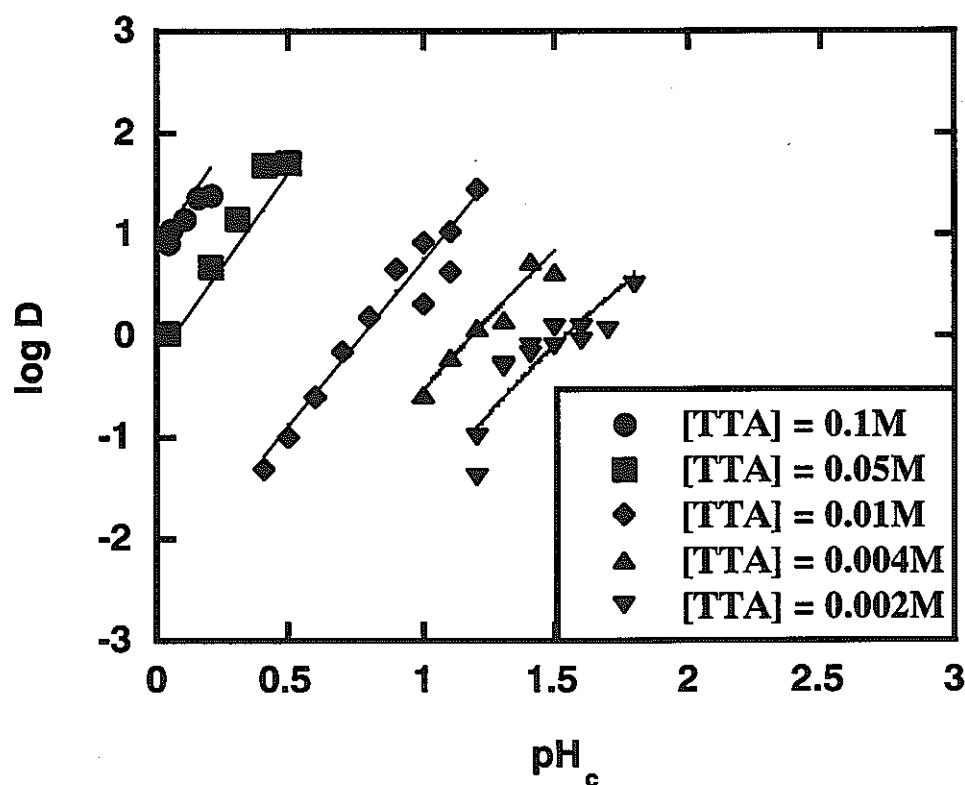


図 1.6-1  $\log D$  の  $pH_c$  依存性

各印は、実験値を示し、近似曲線は、式 (1), (4)-(6)に基づき最小自乗法により求めた。

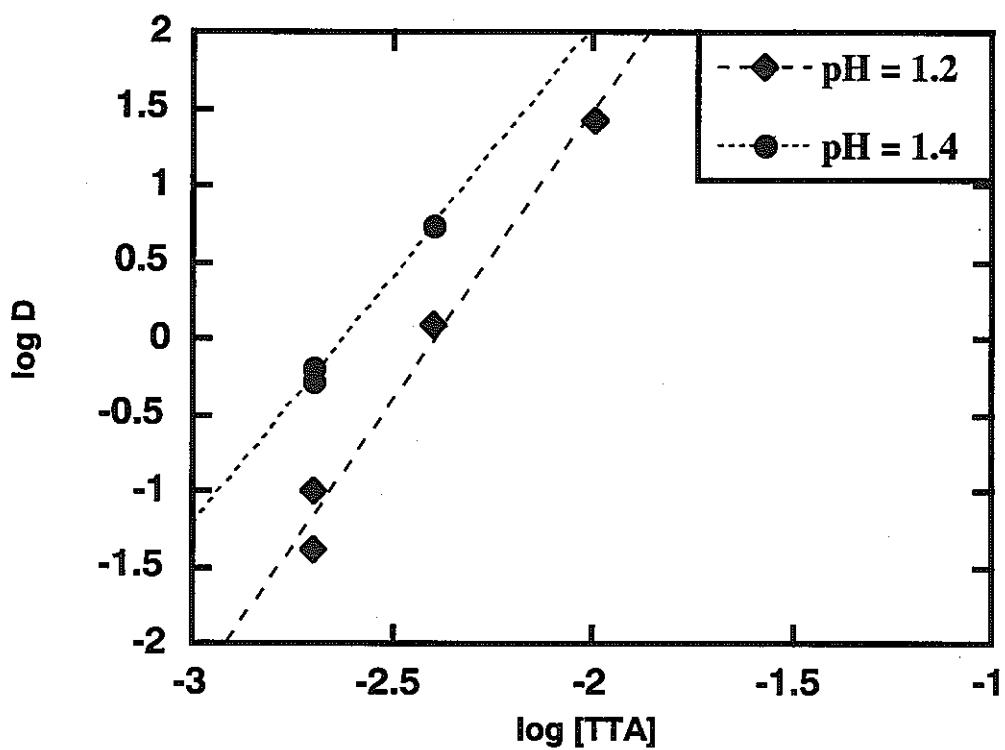


図 1.6-2  $\log D$  の TTA 濃度依存性

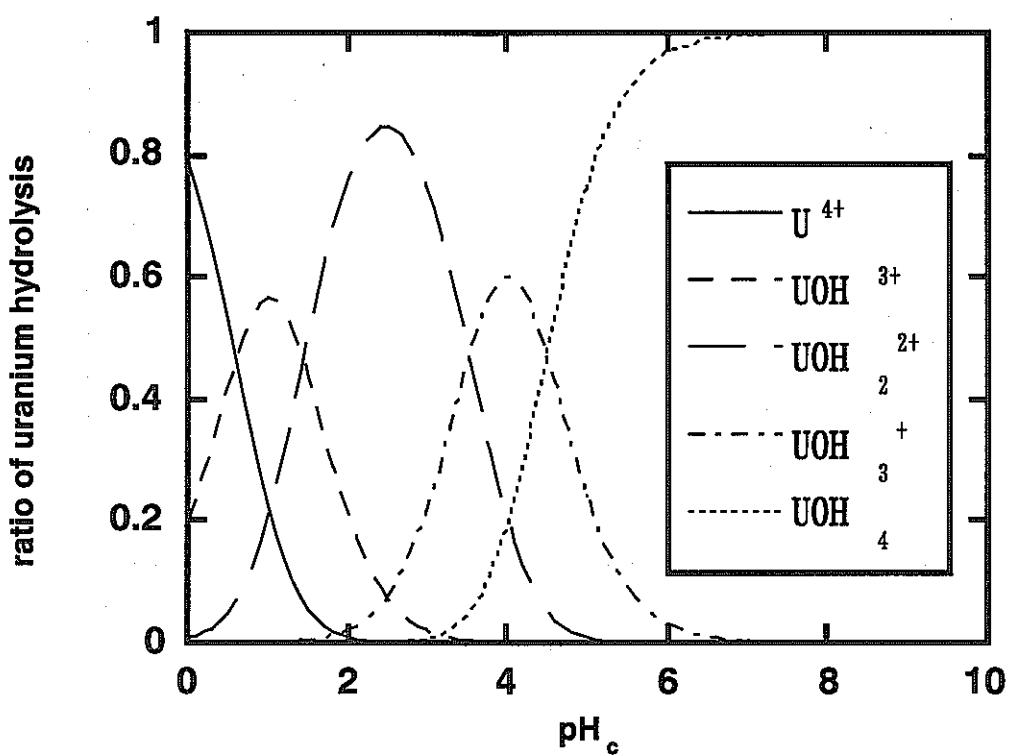


図 1.6・3 U(IV) 加水分解種の存在割合 ( $I = 1.0 \text{ M}$ )

## 2. 核種移行関連の試験研究に対する技術的レビュー

処分研究に関連した課題として、将来的には、処分場の選定条件および核種移行関連の取得方法の標準化が求められる。後者については、日本原子力学会において組織された標準化委員会で進められつつあるが、これらの進捗情況および動向を見極めつつ、既存の核種移行関連のデータ取得方法等について技術的なレビューを行うこととし、ワークショップを開催した。

以下にワークショップの概要を、また検討にあたって使用した資料を付録に示す。

### ○ワークショップ概要

- ・日時 平成14年 1月10日（木） 13：30～21：00  
1月11日（金） 9：00～12：00
- ・場所 東北大学金属材料研究所アクチノイド元素実験棟研修セミナー室
- ・出席者（敬称略・順不同）
  - 朽山 修 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻助教授
  - 出光一哉 九州大学大学院工学研究科エネルギー量子工学専攻助教授
  - 長崎晋也 東京大学大学院新領域創成科学研究科助教授
  - 三頭聰明 東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設助教授
  - 森山裕丈 京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻教授
  - 佐藤正知 北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻教授
  - 桐島 陽 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻博士課程1年
  - 千田太詩 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻修士課程2年
  - 藤井俊行 京都大学原子炉実験所バックエンド工学研究部門助手
  - 藤原健壮 京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻博士課程2年
  - 木下久美子 北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻修士課程2年
  - 桜木智史 北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻博士課程2年
  - 原 光雄 東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設助手

鈴木吉光	東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設技官
渡辺 信	東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設技官
佐藤治夫	核燃料サイクル開発機構社内公募型研究推進室
北村 晃	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター
柴田雅博	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター
亀井玄人	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター
芦田 敬	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター
能登屋信	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター
飯島和毅	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター
飛塚早智子	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター
石寺孝充	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター
三原守弘	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター
諸岡幸一	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター
上野健一	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター
小原幸利	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター
鎮守浩史	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター
加藤大生	核燃料サイクル開発機構東海事業所環境保全・研究開発センター
高須亜紀	(財)原子力安全研究協会企画研究部
立川博一	(財)原子力安全研究協会企画研究部

#### ・配付資料

第28回核種移行調査専門委員会タイムテーブル（案）

第28回核種移行調査専門委員会参加予定者

前回議事録

28-1)IV価アクチノイドの溶解度に関する注目研究紹介（桐島氏）

28-2)還元性条件下におけるウランの溶解度測定（藤原氏）

28-3)溶解度評価および熱力学データベース整備に関する研究計画（北村氏）

28-4)圧縮Na型モンモリロナイト中におけるヘリウムの拡散と水素の拡散係数の評

価（佐藤氏（北大））

28-5)圧縮ペントナイト中のNa<sup>+</sup>イオンの輸率の測定（木下氏）

28-6)JNCにおける拡散現象に関する研究およびデータベースの整備拡充について

（佐藤氏）

28-7)固相表面に析出したシリカのモノマー化速度（千田氏）

28-8)Am(III)のカオリナイトへの吸着に与えるフミン酸の影響（桜木氏）

28-9)コロイド・有機物・微生物の影響に関する研究計画（飯島氏）

28-10)TRU廃棄物処分研究の今後の計画と核種移行データ整備の方針（三原氏）

28-11)微弱アルファー線源の新しい利用法とその問題点（三頭委員）

28-12)吸着分配係数の測定方法について（森山委員）

28-13)拡散現象あるいは吸着現象に関する研究について（出光委員）

28-14)JNCにおける吸着現象に関する研究計画（柴田氏）

28-15)コロイド移行に関する話題提供（長崎委員）

28-16)等温滴定型カロリメータによる反応エンタルピーの測定（朽山委員長）

・議事

配布資料 28-1)～28-16)に基づき、各位から説明があった。

(1) IV 価アクチノイドの溶解度に関する注目研究紹介（東北大：桐島氏）

【主な内容】

「Migration 01」で発表されたアモルファス Th(IV)水酸化物の溶解度積を LIBS を用いて求め、液相化学種を EXAFS を用いて求めた研究の紹介があった。

【主な質疑応答】

佐藤（JNC）：溶解度積を求め、Rai とに比較をしているが、溶解度積そのものは、変わらないのではないか。

桐島：それほど変わっていない。溶存化学種の決め方による。

佐藤（北大）：結晶とアモルファスの区別はできるのか。

桐島：著者は、最後で変化がないことと確認しているが、平衡については議論の余地があると考えている。ただし、コロイドの特性についてはよく分からぬ。

佐藤（JNC）：この発表については、私も会場で聞いているが、会場からコロイドの取り扱いについて質問があった。しかし、調べていないのでコロイドとの反応もアモルファスと仮定して取り扱ったということである。

## （2）還元性条件下におけるウランの溶解度測定（京大：藤原氏）

### 【主な内容】

U(IV)の溶液化学種について検討し、錯生成定数  $\beta$  を求めた。TTA を用いた抽出操作を行い、分配係数の pH 依存性および TTA 濃度依存性を検討した。

### 【主な質疑応答】

佐藤（北大）：U の価数決定で溶媒抽出の方法は、1つだけないので他の方法も試してみてはどうか。

藤原：他の方法も考えている。Th などで、同じ実験をして行くつもりである。

出光： $\beta_3$ に他の研究者のデータを入れて計算してみるとどうなるのか。

藤原：高くなる。ただし、あまり差はない。

朽山：吸収スペクトルは、何を測定したのか。

藤原：ろ液をそのまま測定している。

朽山：溶媒抽出時の U の濃度は、どれくらいか。また、原子価は、どうなっているのか。

藤原： $10^{-7} \sim 10^{-6}$  M のオーダー。U は、4 価であるが、1 ヶ月以上経つと 6 価が出てくる。pH を変えるなりして、他の pH のデータも取りたい。他の還元方法（例えば、H<sub>2</sub>バブリング）も考えたい。

朽山：ロシアのグループは、この研究結果に近いデータを出している。6 価が混じってくると言っていた。

藤原：還元剤が、タイムスパンをかけると効かなくなるのが現状である。

(3) 溶解度評価および熱力学データベース整備に関する研究計画 (JNC: 北村氏)

【主な内容】

JNC の溶解度評価および熱力学データベース整備に関する研究計画について説明があった。

【主な質疑応答】

佐藤（北大）：処分後、比較的短時間経過後に対するデータの取り組みが必要である。Th 添加ガラスからの Th の浸出のように、ガラス固化体に近いところを追いかけていくことがポイントである。アクチニドのデータも大事だが、だんだん現実的なデータにシフトすることも大事。シリケート鉱物も大事でないか。

森山：計画が明確でないのではないか。

北村：計画はあるのだが、具体化していないものが多い。

(4) 圧縮 Na 型モンモリロナイト中におけるヘリウムの拡散と水素の拡散係数の評価 (北大: 佐藤氏)

【主な内容】

圧縮 Na 型モンモリロナイト中におけるヘリウムの拡散と水素の拡散係数の評価について説明があった。

【主な質疑応答】

佐藤 (JNC) : 活性化エネルギーが水中と氷中では、氷の方が小さい。氷の方が原子間距離が大きく、空孔が大きいので拡散しやすく、活性化エネルギーが小さくなっていること。

佐藤（北大）：それも有力な考え方のひとつである。

三原：処分場での圧縮ベントナイトのガス拡散は、ガス溶存モデルである。

亀井：溶存 H<sub>2</sub> の拡散を評価にどう結びつけるのか。

佐藤（北大）：マイナーなモデルであり、ガス圧が上昇すると再現性のあるデータが取れない。むしろ拡散により抜ける条件を把握することを考えることがもう一つのアプローチである。

佐藤 (JNC) : 第 2 次取りまとめでは、H<sub>2</sub> の拡散と透気の両方を取り扱ってい

る。拡散によっても抜けていくのでデータは、重要である。

#### (5) 圧縮ペントナイト中の $\text{Na}^+$ イオンの輸率の測定（北大：木下氏）

##### 【主な質疑応答】

圧縮 Na 型モンモリロナイト中において放射性核種に対し既存イオンがどのように影響するのか検討するために、圧縮 Na 型モンモリロナイト中の Na イオンの輸率測定実験した結果の報告があった。

##### 【主な質疑応答】

朽山：トレーサのプロファイルの違いは何か。

木下：左右対称でないのは、今後の課題である。

出光：電気浸透流のせいではないか。Migration でもこのことが議論になっていた。

佐藤（北大）：ランダムでない移動が入るとこのようになる。

朽山：輸率 0.75 の意味は何か。 $\text{Na}^+$  のカウンターは何か。

木下：全電流の 75% のキャリアーが  $\text{Na}^+$  であったということである。カウンターは、 $\text{OH}^-$  だと思うがはっきりとは分からぬ。

佐藤（JNC）：輸率は、系が変わると変化するものであり、この輸率は、この系 ( $0.1\text{M NaClO}_4$ ) に対してのみ適用できるものである。

#### (6) JNC における拡散現象に関する研究およびデータベースの整備拡充について

(JNC：佐藤氏)

##### 【主な内容】

JNC の拡散現象に関する研究計画について説明があった。

##### 【主な質疑応答】

朽山：Ra について確認しないのか。Ra は、共沈すると言うが心配である。

佐藤（JNC）：第 2 次取りまとめでは、文献値に基づいて Ra の共沈を取り扱っている。

朽山：共沈で本当によいのか。

北村：やらなければならぬと言う認識はあるが、共沈の現象は、よく分かっ

ていないので、今後の課題としている。

佐藤（JNC）：Sr をアナログとして実験してみたが、きちんとした結果が得られていない。

朽山：第2次取りまとめで、文献調査で良しとしているが心配である。

森山：重要なのは、標準化検討とデータ拡充ではないか。どれをどこまでやるか明らかにする必要がある。

佐藤（JNC）：全て実施する。スケジュールもイメージしてある。

森山：標準化の提案は行うのか。

佐藤（JNC）：提案はしない。今後、標準検討委員会のようなものが立ち上がった際に、取得方法や理論などについての情報を提供できるように基盤情報整理する。

森山：スケジュールがよく分からない。

佐藤（JNC）：全ての研究が同時に進行するわけではなく、5年後にデータが出てくるわけでもない。全テーマとも示してはいないがスケジュールは決まっている。例えば、標準化検討については、3年後に中間報告、5年後さらにリバイスしたものと考えている。

#### （7） 固相表面に析出したシリカのモノマー化速度（東北大：千田氏）

##### 【主な内容】

地下水中に多量に存在するシリカは、析出、重合、モノマー化（溶解）を繰り返し、放射性核種移行に影響を及ぼすことが懸念される。アモルファスシリカ表面に析出したシリカに着目した実験について報告があった。

##### 【主な質疑応答】

三頭：セメント系では、Ca 共存系も検討してみると良い。

佐藤（JNC）：アモルファスシリカの粒径はいくらか。細孔径分布は。

千田：ふるい分けで 74～149 μm にしてある。細孔径分布は測れない。

朽山：BET 法では、測定できないか。

千田：BET 法では無理。

森山：シリカコロイドの定義は何か。

千田：モリブデンイエロー法で定量されるのは、2～3 nm以下のもので溶解性シリカコロイドは、それ以上の粒径のものである。

森山：比表面積の違いによる速度定数の検討をしているが、400m<sup>2</sup>/gと、300m<sup>2</sup>/gで有意な差といえるか。

千田：400m<sup>2</sup>/gと100m<sup>2</sup>/g位の差があれば良かった。試料を調製したが、コロイドになってしまった。

#### (8) Am(III)のカオリナイトへの吸着に与えるフミン酸の影響（北大：桜木氏）

##### 【主な内容】

TRU の吸着に与えるフミン酸の影響を検討するために、イオン強度およびCa イオン濃度の影響を実験で確認するとともに、線形結合モデル（Linear Additive Model）によるフミン酸存在下でのAm(III)のカオリナイトへの吸着量を検討した。

##### 【主な質疑応答】

朽山：Am の回収率は、確認しているか。pH が高いが、マテリアルバランスは取れているか。

桜木：バッチ毎に確認しており、どれもほぼ同じ。

朽山：Am は、コロイドになりやすい。

森山：複雑な現象である。

#### (9) コロイド・有機物・微生物の影響に関する研究 JNC 研究計画

(JNC：飯島氏)

##### 【主な内容】

JNC のコロイド、有機物および微生物影響評価研究についての報告があった。

##### 【主な質疑応答】

桐島：フミン酸-Np 錯体の溶解度の定義は何か。

飯島：分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルターを通過したもので定義している。Np は、IV 値およびV 値が共存している。

桐島：混合状態での原子価確認はどうしているのか。

飯島：TTA-キシレンによる溶媒抽出で行っている。

桐島：抽出の際の pH はどうなっているのか。IV 値の抽出中に V 値から IV 値に還元されないのである。

飛塚：pH の調整は、実施していない。pH を下げるときフミン酸が凝集してしまう。

森山：V 値から IV 値への反応は遅いので、抽出時の還元は考えにくい。

#### (10) TRU 廃棄物処分研究の今後の計画と核種移行データ整備の方針

(JNC：三原氏)

##### 【主な内容】

JNC の TRU 廃棄物処分研究の今後の計画と核種移行データ整備の方針の報告があった。

##### 【主な質疑応答】

出光：C-14 の化学形については有機形態のものが一般的なので、よく見ておく必要がある。有機形態の C-14 の Kd 値については、データベースが出ていている。

#### (11) 微弱アルファー線源の新しい利用法とその問題点（三頭委員）

##### 【主な内容】

原子力関係者の発想を変え、廃棄物を利用してみるという観点から自然のランダム確率事象としてアルファー線源を IC カード、ヘルスケア R P G (Random Pulse Generator) 等に利用する技術の紹介があった。

##### 【主な質疑応答】

佐藤（北大）：ヘルスケアとの関わり合いとは何か。

三頭：ヘルプ情報のことで、ケアサービスセンターへ暗号を送る際に利用するものである。

### (12) 収着分配係数の測定方法について（森山委員）

#### 【主な内容】

収着分配係数の測定方法について、現在、日本原子力学会に設置されている標準化委員会の概要、分配係数標準原案の概要、論点および今後の予定について紹介があった。

#### 【主な質疑応答】

佐藤（北大）：LLW の分配係数には、コロイドや有機物による影響があり大変複雑なのに標準化を HLW より先に実施したのはどうしてか。流れとしては、これでよいのか。

森山：LLW の方がニーズがあった。

三頭：標準化の目的は何か。再現性のことか。同じサンプルを同条件で各機関にて試験すると同じ答えになるのか。再現性はあまり期待できないのではないか。

森山：目的は、再現性にある。平衡については、プラスアルファーとしている。学術的なものとは別であると認識してもらいたい。

朽山：意味がよく分からぬ。多数決で決めると言った、政治的なものなのか。安全評価のガイドラインのためのものか。

佐藤（JNC）：最低限の拠り所といった意味合いある。

### (13) 拡散現象あるいは収着現象に関する研究について（出光委員）

#### 【主な内容】

表面拡散現象、ベントナイト中の核種の存在状態、ベントナイト中の鉄の腐食による水素発生、ベントナイトへのアクチノイド元素の収着に関する研究の紹介があった。さらに、MRS2001 でのトピックスの紹介もあった。

#### 【主な質疑応答】

佐藤（北大）：ベントナイトの表面のところは、液と接触しているため、抜け出ているのではないか。

出光：表面のプロットは、乱れるので使わない。外挿値を用いた。

佐藤（北大）：鈴木氏の結果は、何度も profile をとる必要がある。低濃度溶

液側を0にしているがwell-definedになっていない。

出光：入ってくるスピードと出していくスピードの問題がある。

佐藤（北大）：手法自身に課題がある。

出光：数字だけでなく何が起きているか見る必要がある。

朽山：空隙率はどうやって求めているのか。

出光：拡散試験後にスライスして、乾燥させ、重量測定して水分重量から算出  
している。

#### (14) JNCにおける収着現象に関する研究計画 (JNC: 柴田氏)

##### 【主な内容】

JNCの収着現象に関する研究計画について説明があった。

##### 【主な質疑応答】

佐藤（北大）：圧縮ベントナイト中のKdとバッチ法からのKdの整合性の問題  
は重要。

#### (15) コロイド移行に関する話題提供 (長崎委員)

##### 【主な内容】

コロイド移行についてNpを用いた研究結果と移行モデルの報告があった。

##### 【主な質疑応答】

三頭：回転は考えていないのか。

長崎：考えていない。

三頭：回転の効果もあるかも知れない。

佐藤（北大）：帶電分布が知りたいのか。

長崎：そこまで考えていない。

佐藤（JNC）：分子間力、静電的相互作用考慮していくのか。

長崎：考えて行くつもりである。複雑な式を入れるかどうかは、検討していく。

佐藤（JNC）：ブラウン運動を考慮することはできるのか。

長崎：可能である。界面活性剤のミセル化は、シミュレーションできる。

森山：Npの結果（カラム試験）に適用することはできそうか。

長崎：フミン酸をどういう粒子にするか考える必要がある。

森山：2次元のシミュレーションとなるのか。

長崎：3次元もシミュレーションできる。

佐藤（北大）：温度設定できるか。

長崎：温度設定も可能である。特徴の1つでもある。

佐藤（北大）：非弾性散乱は、シミュレーションできるのか。

長崎：非弾性散乱は、とりいれている。

#### （16）等温滴定型カロリメータによる反応エンタルピーの測定および総合討論

（朽山委員長）

##### 【主な内容】

最近、高価であるが市販された等温滴定型カロリメータによる反応エンタルピーの測定について紹介すると共に、ワークショップの総合討論を行った。

##### 【主な質疑応答】

佐藤（北大）： $\Delta H_{m,t}$  を求めるには、 $\Delta C_p$  測定が必要。 $\Delta C_p$  求めるのは、大変である。

朽山：温度を変えて $\Delta C_p$  を求めることになろう。

森山：生成物の確認は、どうやってするのか。

朽山：別の方法で求める必要がある。反応の熱が徐々に出てくる。フィッティングにより求めることができるが、分光法みたいな確認はできない。

##### 【フリーディスカッション】

朽山：地下環境で還元を何がコントロールしているのか考えなければならないのではないか。

佐藤（JNC）：Se の場合は、Fe が重要であると考えられるので、これについては研究する。実際の地下環境で電位が低いからと言って、還元されるとは言えず、redox pair が問題である。現実的に還元環境を支配しているものが何か、現状では特定できていないので、地球化学的データを調べつつ、基礎データとして値数をコントロールした系でデータを整備した方がよいと考え

る。

桐島：酸化還元の速度論は、考えないのか。

佐藤（JNC）：非常に難しい問題だと思う。具体的な実験計画はない。

亀井：酸化還元の原因として、有機物の分解、バイライトの酸化等がある。実験室で使用する還元剤としては、問題とならない試薬、例えばアニチオノ酸ナトリウムを使用する。

佐藤（JNC）：アニチオノ酸ナトリウムは、低 pH では使用できない。還元剤は、その都度適切なものを選定しながら行う。

佐藤（北大）：核種の吸着については、どこかで有機物の寄与を明らかにしておく必要がある。土壤には、有機物が多く含まれているので考慮する必要があるのではないか。有機物は、中性から弱アルカリ域で吸着が増大する。アプローチに気を付ける必要がある。

亀井：有機物は、サイトに依存する。核種の溶解度、拡散、吸着、有機物影響について、フミン酸を代表として今後ともこれでよいのか考える必要がある。フミン酸は、微生物により低分子のものになる。具体的サイトが決まった際には、dominant な有機物を中心に考える。

佐藤（北大）：LLW の処分では重要となる。Site specific な対応をできるようにする必要があるかも知れない。

朽山：地下のフミン酸とフルボ酸については、分かっていない。

森山：標準原案では、分析化学便覧を参考のこととしている。有機物については、土壤の特性、炭素含有率では、腐食組成が効いてくる。

柴田：標準原案の Kd の測定で、試験期間として 7 日というのが「保守的」という記述は、安全評価を意識しているのか。

森山：その通りであるが、検討の必要がある。

朽山：標準化は、曖昧なところがある。

森山：浅地層における土壤に対する Kd の標準化については、原研がバックアップセンター的役割を果たした。深地層については、バックデータの蓄積を含めて JNC のその役割を期待したい。

以上

付録 ワークショップにおける検討に使用した資料

## IV価アクチノイドの溶解度に関する注目研究紹介

**Solubility of amorphous Th(IV) hydroxide –  
application of LIBD to determine the solubility  
product and EXAFS for aqueous speciation**

By V. Neck, R. Muller, J.I. Kim et al.

Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung

Migration '01 : 8<sup>th</sup> International Conference on Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere (地圏におけるアクチニド元素と核分裂生成物の化学と移行に関する第8回国際会議)において発表された注目研究

東北大院・工 桐島 陽

### 研究背景

•  $\text{Th}(\text{OH})_4$  (am) 溶解度の報告されているは値は広い幅を持つ。  
• アモルファス固相の生成過程の違い(沈殿方法、熟成、温度、洗浄)に起因する固相状態の差や、コロイドの取り扱いの違い等が原因



• 洗浄・乾燥を充分行ったアモルファス固相の溶解度測定  
• LIBDによるコロイド発生の検出から成る、固相を用いない溶解度測定法  
• EXAFSによる溶存種の化学種同定

## 実験概要1

### ◆溶解度測定 (Östhols, E. らの方法を参照)

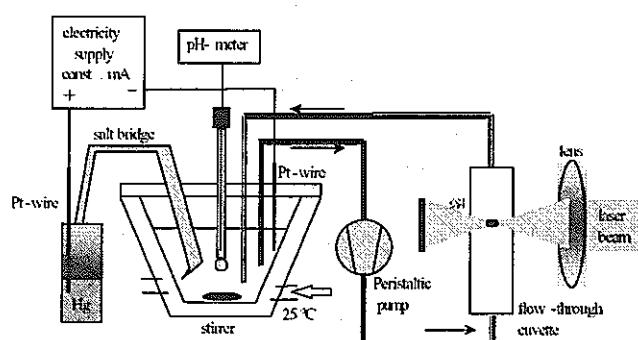
- pH 10 でアモルファス沈殿を作り、純水で洗浄後、室温で一週間の真空乾燥
- 重量分析から求めた含水組成は  $\text{ThO}_2 \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$
- このアモルファスを各pHのバッチに加え、一定間隔で Th濃度を測定した。この結果、平衡到達には2ヶ月以上要した。
- 10kD ウルトラフィルター(孔径 1.4nm)にて固相分離し Th溶解度を測定、但し中性以上では Th(IV) がフィルターに吸着するため、90000 rpmの遠心分離により固一液分離

### ◆EXAFS

- Thorium L3 edge の X線吸収を測定
- サンプル中の大きなコロイドを 1 kD のフィルタにて除去。過飽和溶液ではろ過後に再度コロイドが生成され、pHが下がった。

## 実験概要 2-1

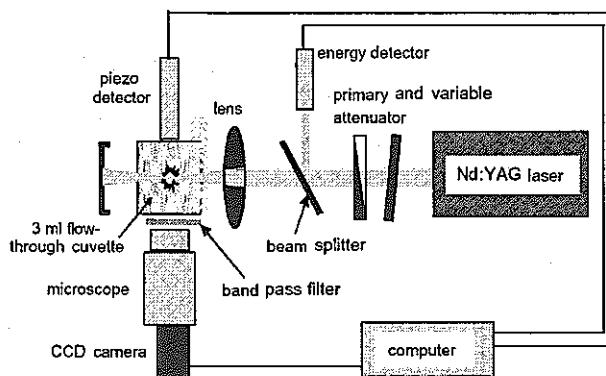
### ◆Coulometric pH titration + colloid detection by LIBD



T. Bundschuh, R. Knopp, V. Neck et al.; Radiochim. Acta **88**, 625 (2000)

- Coulometric 滴定は  $[\text{Th}]_{\text{total}} = 1.2 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $\text{pH} > 2.7$  で、局所的過飽和による不安定コロイドの生成を避けるために、電流を最小で 0.05 mA (24時間で  $4.48 \times 10^{-5} \text{ mol}$  の  $\text{OH}^-$  を 60 ml の溶液に供給することに相当) に設定し、数日間かけ非常にゆっくりと行った(定電流電解)。

## 実験概要 2-2



- LIBD (laser-induced breakdown detection) : 0.32 mJのパルスレーザによりコロイドのみプラズマ化し、誘発される音波を piezo electric detector で検知し、コロイドの発生を検出する。また、CCDカメラによりプラズマ光の強度を測定する。

T. Bundschuh, R. Knopp, V. Neck et al.; Radiochim. Acta 88, 625 (2000)

## 実験概要 2-3

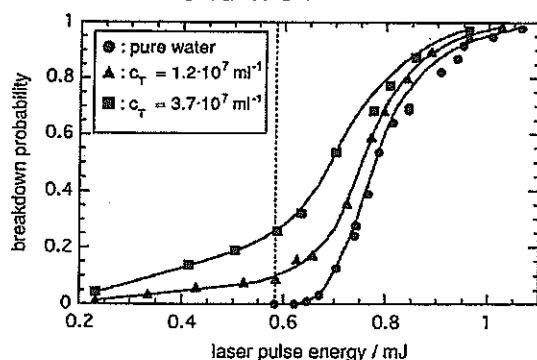


Fig. 2. Dependence of the breakdown probability on the laser pulse energy and polystyrene particle number density  $c_T$ ; the size of the polystyrene particles is 110 nm in diameter

- 固体は液体よりもプラズマ化し易く、固体に近いコロイドも純水に比べプラズマ化し易い。

•Breakdown 率 = breakdown 発生数 / レーザショット数

F. J. Scherbaum, R. Knopp, J. I. Kim; Appl. Phys. B 63, 299-306 (1996)

## 実験概要 2-4

- Breakdown 率は溶液中の粒子密度と粒子径に依存する。
- 分子の誘電性の違いから物質の種類にも依存する。

F. J. Scherbaum, R. Knopp, J. I. Kim;  
Appl. Phys. B 63, 299-306 (1996)

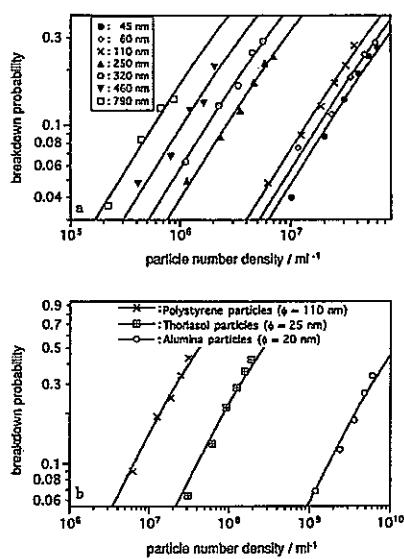
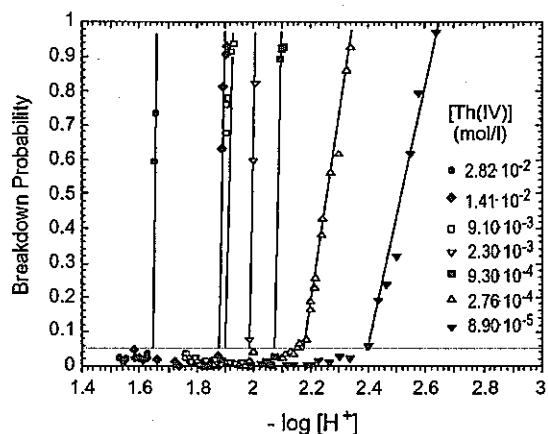


Fig. 3. Dependence of the breakdown probability on the particle number density; curves are calculated by (2); a) polystyrene particles,  $E_s = 0.57 \pm 0.07 \text{ mJ}$ ; b)  $E_s = 1.13 \pm 0.09 \text{ mJ}$

## LIBD+titration 実験結果 1 $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ $3 < \text{pH} < 5$

- Breakdown率の上昇でコロイドの発生を確認し、その直前、直後のTh全濃度の平均値から、それぞれのpHの溶解度を求めた。
- 局所的過飽和による不安定コロイドの寄与を避けるため、Th濃度に応じて、滴定は1 mA～0.05 mAの間で電流を変化させ、数日間かけて行われた。
- 滴定終点のコロイドが安定コロイドであることを確認するため1～3ヶ月後にもBreakdown率を確認した。
- $[\text{Th}] < 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\text{pH} > 4$ では、ガラス壁面への吸着によりピークが現れなかった。
- サンプルを1 kDのフィルターでろ過し、Thコロイドの量を測定した。

### LIBD+ titration 実験結果 2 ThO<sub>2</sub> (coll.) 1.5 <pH< 2.5



T. Bundschuh, R. Knopp, V. Neck et al.; Radiochim. Acta 88, 625 (2000)

### 溶解度の比較 1

•沈殿等の固相を用いず、コロイドを固相とみなし、その発生点から導出した溶解度は、十分な洗浄と乾燥させたアモルファスから求めたÖsthols らのデータとよく一致した。

•Rai らのデータは100倍以上の溶解度を示しており、彼らの用いた、乾燥をさせていない、水洗いのみのアモルファスは、孔径2 nmのフィルターを通り抜け、容易に溶液中に分散できる小さなコロイドを大量に含んでいると考えられる。

## 溶解度の比較 2

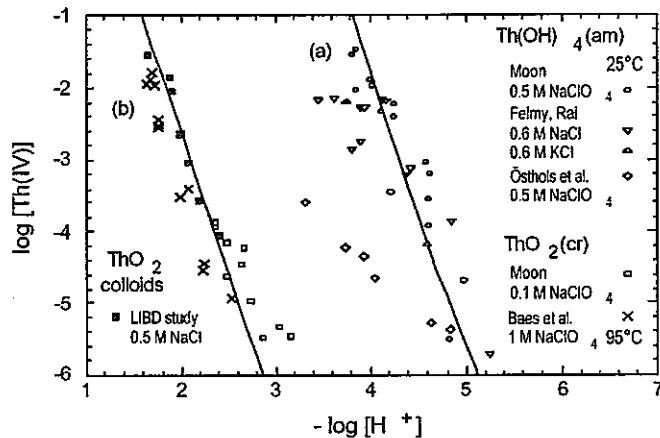


Fig. 5: Comparison of the literature solubilities with those of the present LIBD method

T. Bundschuh, R. Knopp, V. Neck et al.; Radiochim. Acta 88, 625 (2000)

## まとめ

- 溶解度に到達した際に生成するコロイドは数ヶ月にわたり不溶であり、沈降・沈殿しない。LIBDを用いてこのコロイドに着目して求めた溶解度は、適切な調整法により調整した $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ を用い、2ヶ月以上の平衡時間を経て測定した溶解度とよく一致し、本手法の有効性が示された。
- EXAFSによる分析結果より、過飽和状態で溶液中に分散しているコロイドはアモルファス固相と同様の構造を持つ事が分かった。これは上記の沈殿の全く存在しないコロイドのみのサンプルから求めた溶解度とアモルファス沈殿から求めた溶解度が一致する事実を裏付けるものである。
- 同様の手法を用いて酸化物コロイドから求めた $\text{ThO}_2$ の溶解度も、 $\text{ThO}_2(\text{cr.})$ を固相として求めた値とよく一致し、さらに結晶の熱力学的データから計算した溶解度積とも近い値を示した。

T. Bundschuh, R. Knopp, V. Neck et al.; Radiochim. Acta 88, 625 (2000)

## 研究紹介

核種移行調査専門委員会  
H.14.1.10  
(28-2)

### 還元性条件下におけるウランの溶解度測定

Solubility measurement of uranium under reducing condition

藤原 健壯 京大工

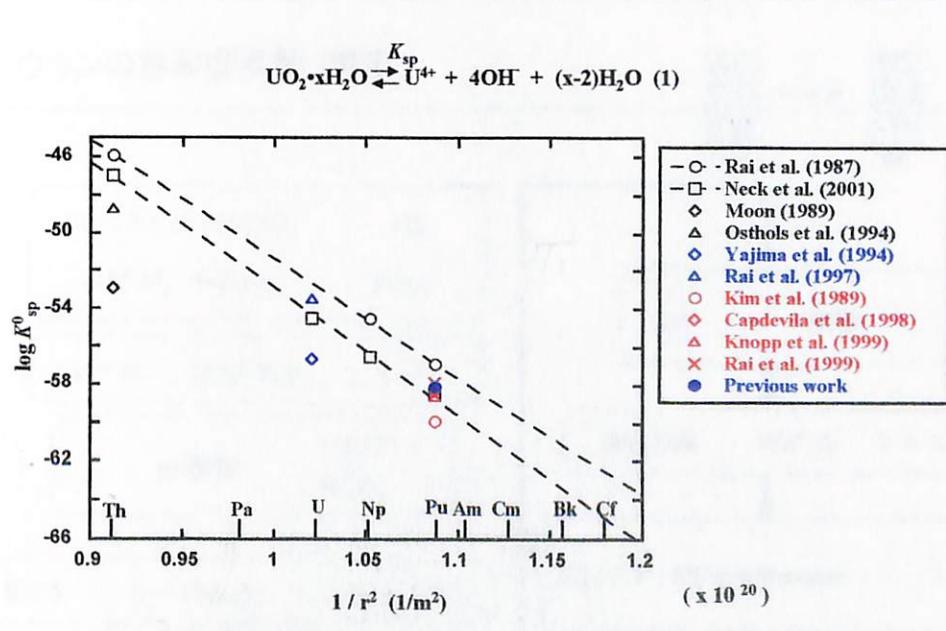


Fig. 1. Comparison of Solubility Products of  $\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

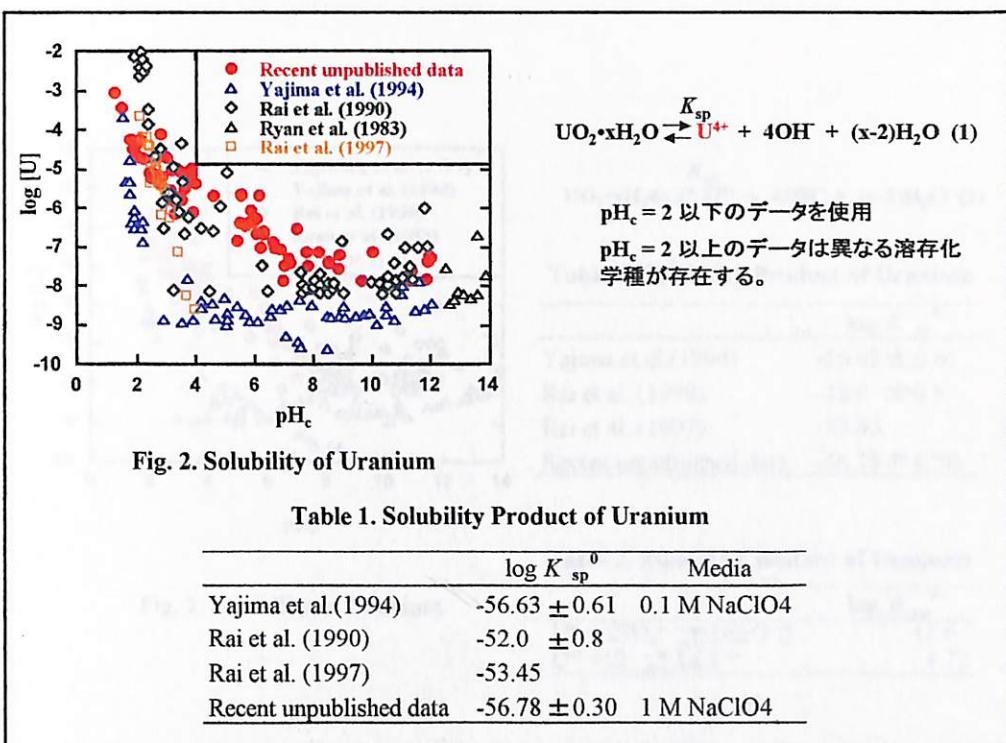
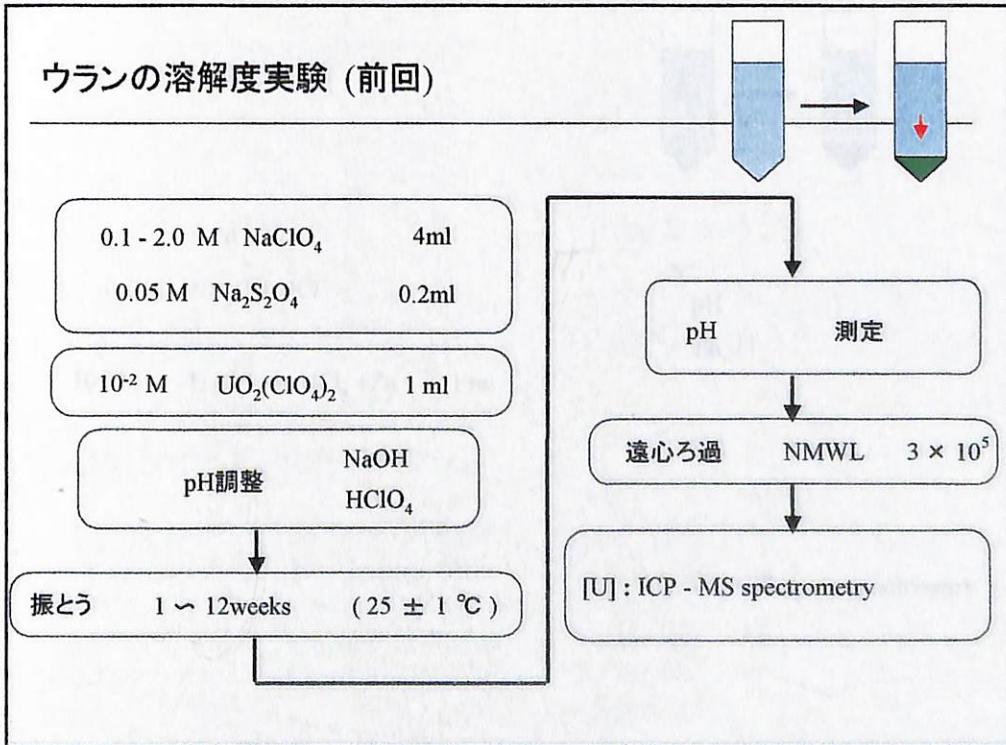


Fig. 2. Solubility of Uranium

Table 1. Solubility Product of Uranium

	$\log K_{sp}^0$	Media
Yajima et al.(1994)	-56.63 $\pm$ 0.61	0.1 M NaClO <sub>4</sub>
Rai et al. (1990)	-52.0 $\pm$ 0.8	
Rai et al. (1997)	-53.45	
Recent unpublished data	-56.78 $\pm$ 0.30	1 M NaClO <sub>4</sub>



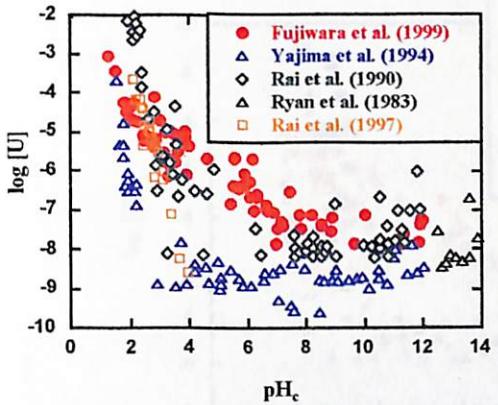


Fig. 2. Solubility of Uranium

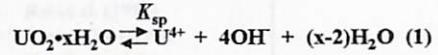


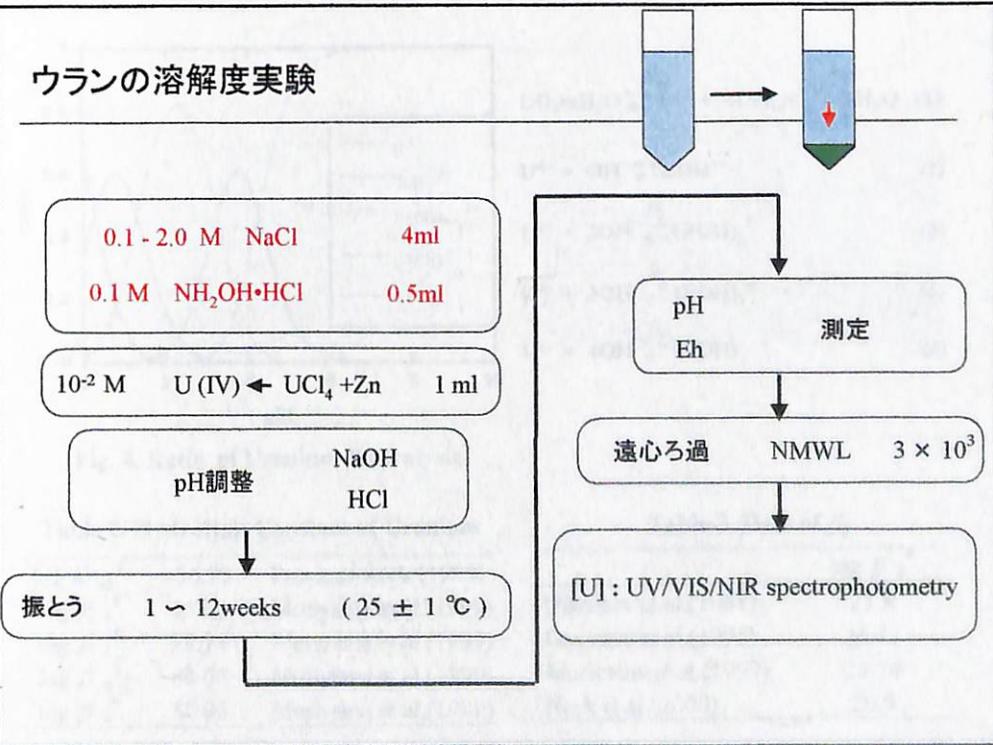
Table 1. Solubility Product of Uranium

	$\log K_{sp}^0$
Yajima et al.(1994)	-56.63 ± 0.61
Rai et al. (1990)	-52.0 ± 0.8
Rai et al. (1997)	-53.45
Recent unpublished data	-56.78 ± 0.30

Table 2. Stability Constant of Uranium

	$\log \beta_{sp}^0$
$\text{U}^{4+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{U}(\text{SO}_4)_2$	11.6
$\text{U}^{4+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{UCl}^{3+}$	1.72

### ウランの溶解度実験



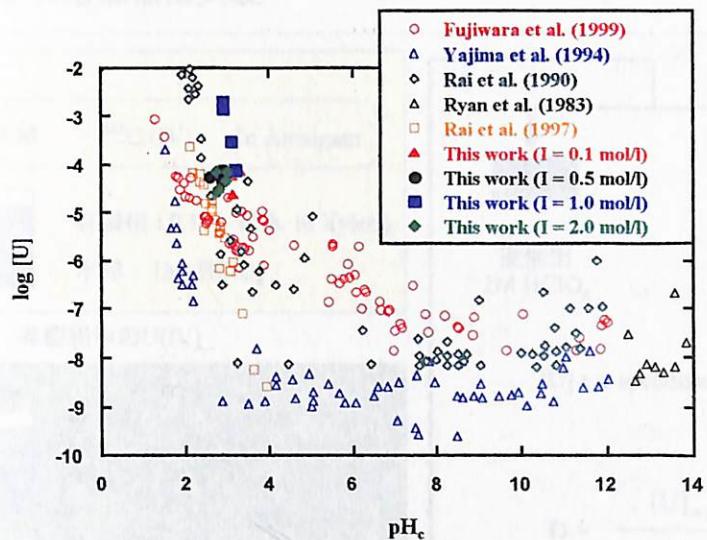


Fig. 3. Solubility of Uranium

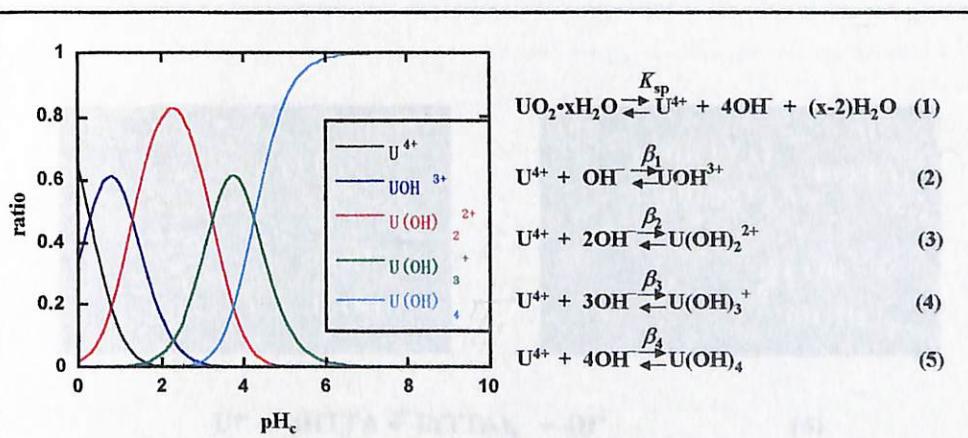


Fig. 4. Ratio of Uranium Hydrolysis

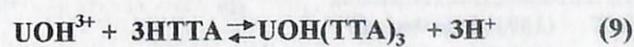
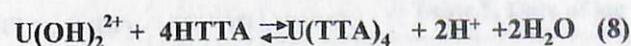
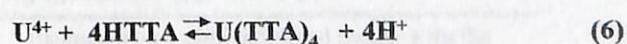
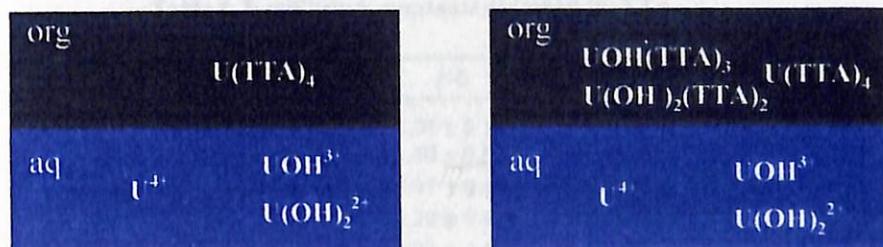
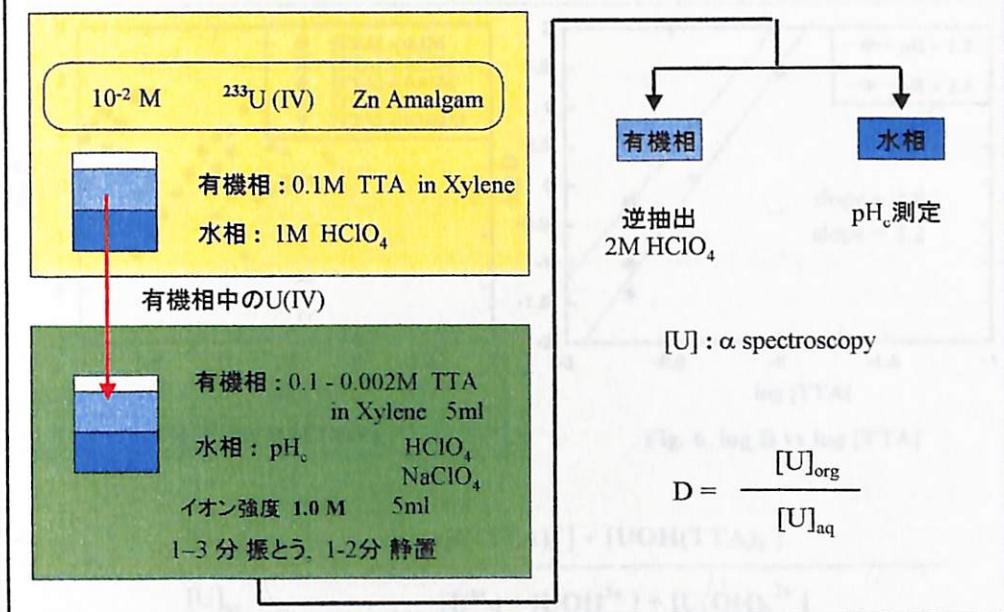
Table 2. Hydrolysis Constant of Uranium

$\log K_{sp}^0$	-56.78	Previous work (1999)
$\log \beta_1^0$	15.03	Moriyama et al.(1999)
$\log \beta_2^0$	28.74	Moriyama et al.(1999)
$\log \beta_3^0$	40.06	Moriyama et al.(1999)
$\log \beta_4^0$	50.06	Moriyama et al.(1999)

Table 3. Data of  $\beta_2$

	$\log \beta_2^0$
Nikolaev et al.(1961)	21.8
Davydov et al.(1975)	26.12
Moriyama et al.(1999)	28.74
Neck et al.(2000)	26.9

## ウランの溶媒抽出実験



### ウランの溶媒抽出の結果

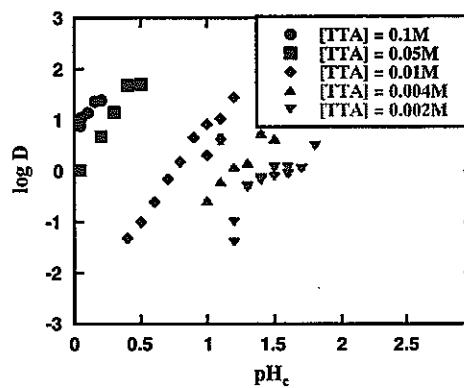


Fig. 5.  $\log D$  of U(IV)

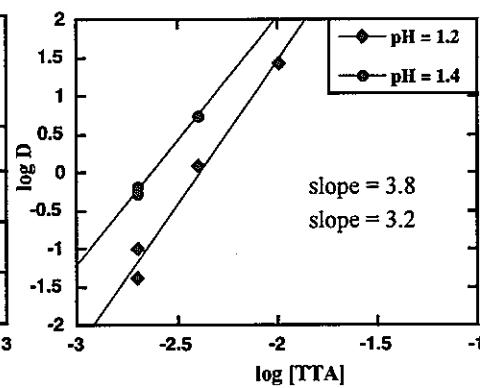


Fig. 6.  $\log D$  vs  $\log [TTA]$

$$D = \frac{[U]_{org}}{[U]_{aq}} = \frac{[U(TTA)_4] + [UOH(TTA)_3]}{[U^{4+}] + [UOH^{3+}] + [U(OH)_2^{2+}]}$$

Table 4. Equilibrium constants obtained by TTA extraction of U(IV).

	$I=0$	$I=1.0$
$\log K$ , reaction (6)	$4.94 \pm 0.14$	
$\log \beta_1$ , reaction (2)	$13.40 \pm 0.52$	$14.71 \pm 0.53$
$\log \beta_2$ , reaction (3)	$25.97 \pm 0.40$	$28.28 \pm 0.42$
$\log \beta_3$	$36.30 \pm 0.47^*$	$39.18 \pm 0.45^*$
$\log \beta_4$	$46.22 \pm 0.59^*$	$48.88 \pm 0.59^*$
$\log K_1$ , reaction (9)	$-1.72 \pm 0.38$	

\* Estimated by a semi-empirical model with the use of the present data of  $\beta_1$  and  $\beta_2$ .

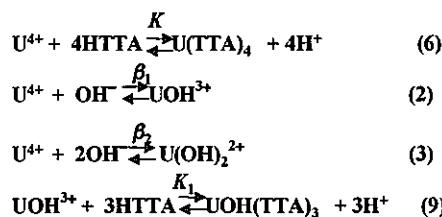


Table 5. Data of  $\log \beta_2^0$

	$\log \beta_2^0$
Nikolaev et al.(1961)	21.8
Davydov et al.(1975)	26.12
Moriyama et al.(1999)	28.74
Neck et al.(2000)	24.3
This work	$28.42 \pm 0.31$

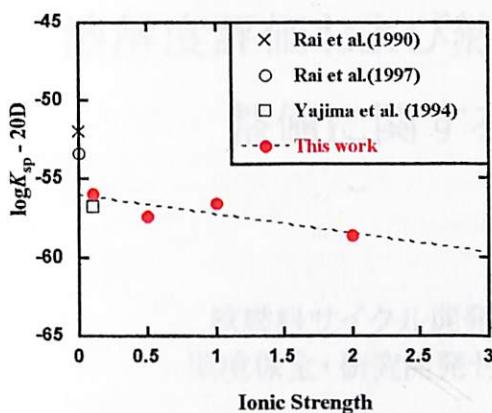
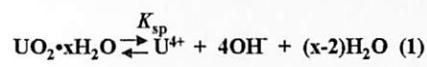


Fig. 7.  $\log K_{sp}$  of U(IV)

Table 6. Solubility Product of Uranium

	$\log K_{sp}^0$
Yajima et al.(1994)	$-56.63 \pm 0.61$
Rai et al. (1990)	$-52.0 \pm 0.8$
Rai et al. (1997)	$-53.45$
Recent unpublished data	$-56.78 \pm 0.30$
This work	$-55.78 \pm 1.00$

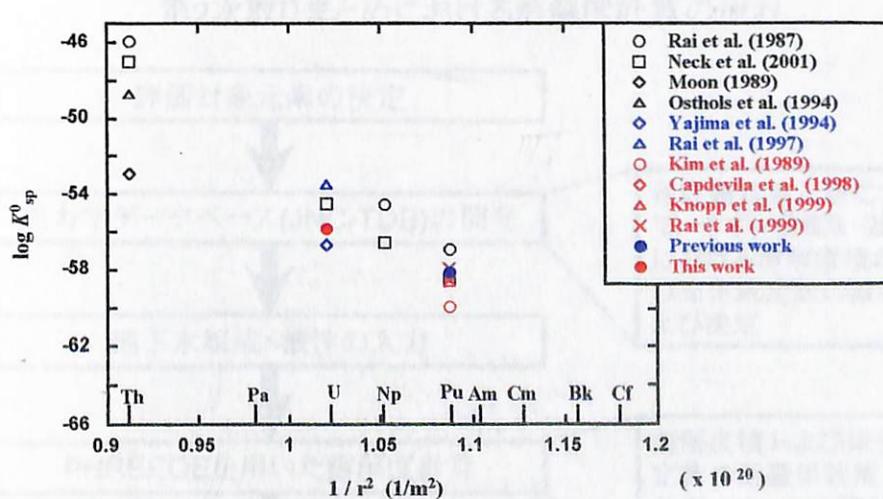


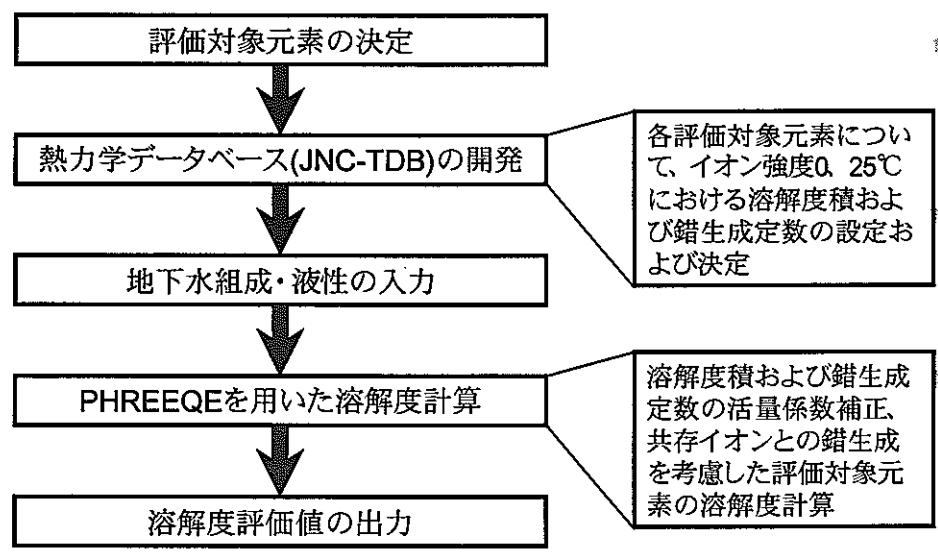
Fig. 8. Comparison of Solubility Products of  $\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

## 溶解度評価および熱力学データベース 整備に関する研究計画

核燃料サイクル開発機構 東海事業所  
環境保全・研究開発センター 処分研究部

北村 晓

### 第2次取りまとめにおける溶解度計算の流れ

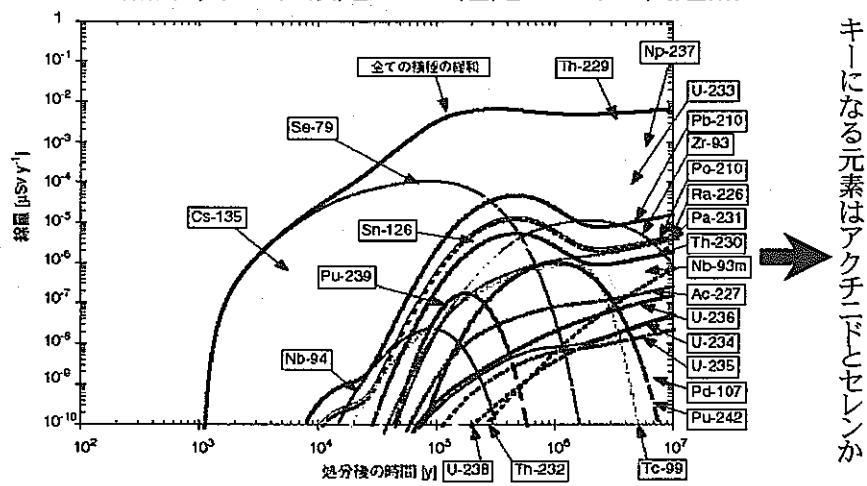


## レファレンスケースにおける放射性元素の溶解度設定値

元素	溶解度 [M at 25°C]	溶解度制限固相	主要容存化学種
Se	3×10	FeSe <sub>2</sub> (cr)	HSe <sup>-</sup>
Zr	1×10	ZrO <sub>2</sub> (am)	Zr(OH) <sub>4</sub> (aq)
Nb	1×10	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (am)	Nb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup>
Tc	4×10	TcO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O(am)	TcO(OH) <sub>2</sub> (aq)
Pd	1×10	Pd(cr)	Pd(OH) <sub>2</sub> (aq)
Sn	5×10	SnO <sub>2</sub> (am)	Sn(OH) <sub>5</sub> <sup>-</sup> , Sn(OH) <sub>4</sub> (aq)
Cs	可溶性	-	Cs <sup>+</sup>
Sm	2×10	SmOHCO <sub>3</sub> (cr)	Sm(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Sm(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SmCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Pb	2×10	PbCO <sub>3</sub> (cr)	PbCO <sub>3</sub> (aq), Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
Ra	1×10	Ra-Ca-CO <sub>3</sub>	Ra <sup>2+</sup>
Ac	2×10	AcOHCO <sub>3</sub> (cr)	Ac(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Ac(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , AcCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Th	5×10	ThO <sub>2</sub> (am)	Th(OH) <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Pa	2×10	Pa <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s)	PaO(OH) <sub>3</sub> (aq)
U	8×10	UO <sub>2</sub> (am)	U(OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , U(OH) <sub>4</sub> (aq)
Np	2×10	NpO <sub>2</sub> (am)	Np(OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , Np(OH) <sub>4</sub> (aq)
Pu	3×10	PuO <sub>2</sub> (am)	Pu(OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , Pu(CO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> <sup>(4-2n)</sup> (n=2,3,1)
Am	2×10	AmOHCO <sub>3</sub> (cr)	Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , AmCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Cm	2×10	CmOHCO <sub>3</sub> (cr)	Cm(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Cm(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CmCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>

\*降水系地下間隙水を想定: pH=8.4, E<sub>h</sub>=-276mV, 無機炭素濃度=1.6×10<sup>-2</sup>M

## 熱力学データ設定および選定における問題点



- 全般的に熱力学データが不十分な元素が多い
- 溶解度制限固相の妥当性確認が必要 → Se, Pa
- 酸化還元反応の熱力学データが不足 → Se, Pa, Np, Pu
- 熱力学データによる計算値を採用せず、共沈を考慮して設定 → Ra

## 今後5年間の溶解度研究計画の一覧

- アクチニド元素の溶解度測定およびスペシエーション
  - 炭酸共存下におけるNp(IV)の溶解度測定
  - $\text{NpO}_2(\text{am})$ の溶解度積の決定
  - レーザー誘起光音響分光法(LPAS)によるNp(IV)溶存化学種のスペシエーション
  - 時間分解レーザー誘起発光分光法(TRLF-S)によるCm溶存化学種のスペシエーション
  - Puの溶解度測定およびコロイドの影響の評価(外部)
  - Np(IV)およびPu(IV)の溶解度制限固相のスペシエーション(含外部)
  - 高アルカリおよび硝酸イオン共存系におけるPuの溶解度測定
  - $\text{ThSiO}_4(\text{s})$ の溶解度に関する研究(外部)
  - $\text{UO}_2(\text{am})$ の温度変化による $\text{UO}_2(\text{cr})$ への変遷(外部)
- ランタニドおよびアクチニドの熱力学データの解析(外部)
- 地層処分模擬環境下でのSeの溶解度測定
- Raの共沈挙動に関する調査および研究
- 溶解度に与える温度に関する調査および研究
- 圧縮ペントナイト中における核種の溶解度評価

## 炭酸共存下におけるNp(IV)の溶解度測定

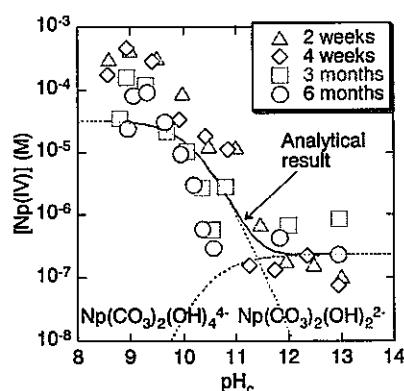


図 Np(IV)溶解度の $\text{pH}_c$ 依存性  
(I = 2.0 M,  $C_T = 0.1 \text{ M}$ )

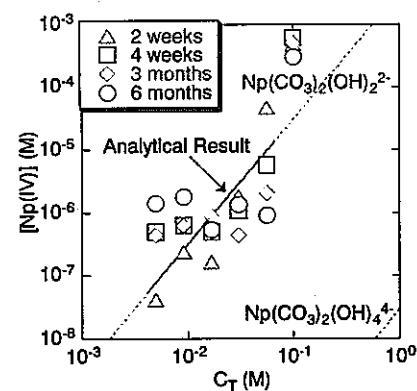
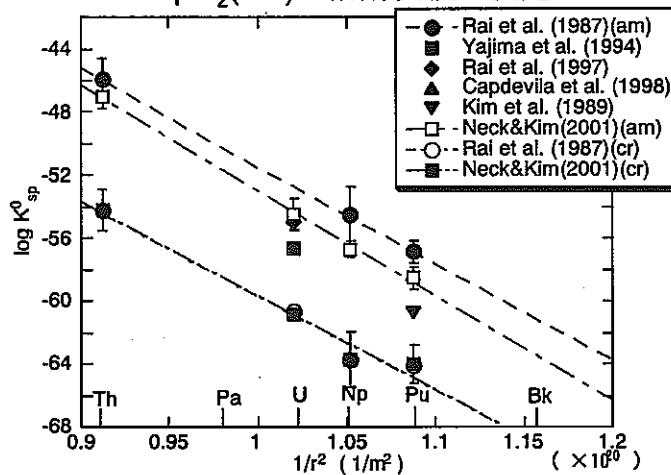


図 Np(IV)溶解度の $C_T$ 依存性  
(I = 2.0 M,  $\text{pH}_c(\text{avg.}) = 9.0$ )

- これまでに、Np(IV)溶解度の $\text{pH}_c (= -\log [\text{H}^+])$ 依存性および全炭酸濃度( $C_T$ )依存性を取得し、支配的な溶存化学種の決定を行ってきた
- $\text{pH}_c > 12$ 以上で存在する溶存種(いまのところ $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ と予想)の決定が不十分 → 溶解度の $C_T$ 依存性の再取得を検討中

**NpO<sub>2</sub>(am)の溶解度積の決定**図  $AnO_2(am)$ および $AnO_2(cr)$ の溶解度積の結晶イオン半径との関係

- 試薬だけで酸性水溶液中でNpをIV価に維持することが困難
  - 適切な還元剤が見あたらない
- 電解還元装置の導入を検討中

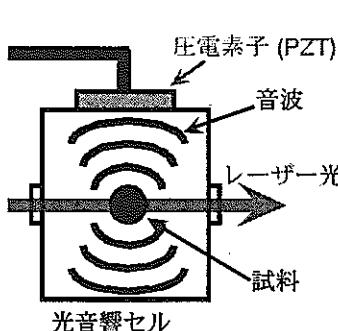
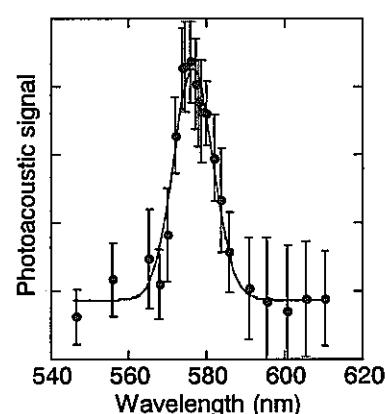
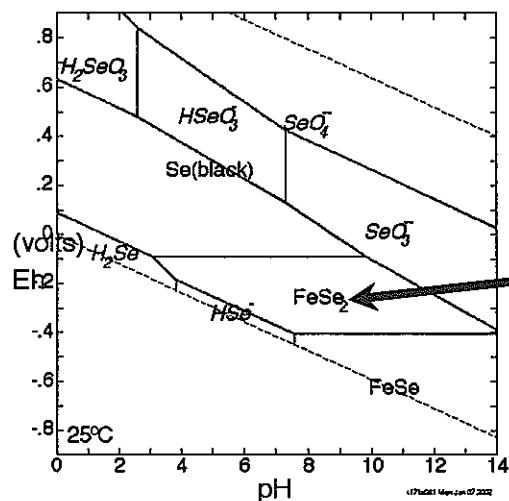
**レーザー誘起光音響分光法(LPAS)による  
Np(IV)溶存化学種のスペシエーション**

図 光音響測定の原理

図 576nm付近における $Nd^{3+}$ の光音響スペクトル( $[Nd^{3+}] = 2 \times 10^{-4} M$ )

- これまでに、NdおよびSmを用いた予備試験を実施
- 現状では、吸光度測定に比べて濃度で1桁感度が向上する程度
- さらなる性能向上を目指し、試運転を継続中

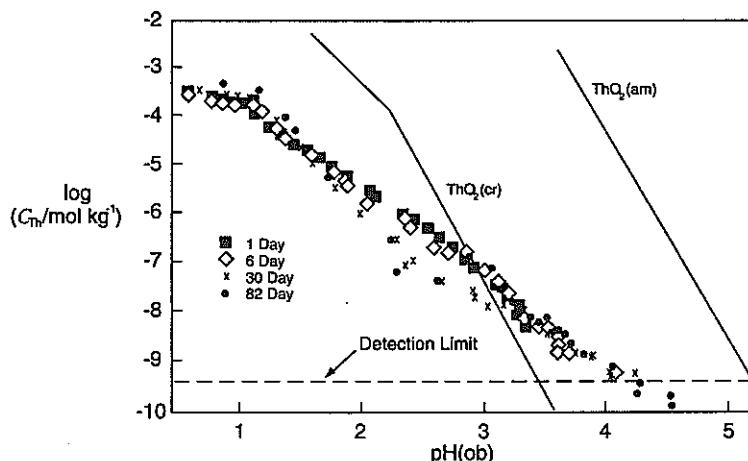
## 地層処分模擬環境下でのSeの溶解度測定



- 鉄-セレン系におけるSeの溶解度制限固相(レファレンスケースでは $\text{FeSe}_2$ )および溶存化学種(同 $\text{HSe}^\pm$ )の同定が必要
- 過飽和試験の結果からは、溶解度制限固相が $\text{Se}(\text{cr})$ から $\text{FeSe}_2$ に変遷していくことが確認されている
- レファレンスケース( $\text{pH}=8.4, \text{E}_\text{h}=-276\text{mV}$ )においては溶解度が非常に低く、溶存Se濃度の定量が困難
- 純粹な鉄セレン化合物( $\text{FeSe}$ および $\text{FeSe}_2$ )の合成、不飽和試験実施、ICP-MS等による極微量Se定量法の開発などが課題

図 鉄セレン系におけるSeのPourbaix図  
([Se]= $10^{-7}\text{M}$ , [Fe]= $10^{-4}\text{M}$ , 25°C, 1atm)

## Thドープガラスの浸出試験におけるTh溶解度



- Thドープガラスからの浸出試験によるTh溶解度を調べたところ、 $\text{ThO}_2(\text{am},\text{cr})$ とは異なる溶解度曲線が得られた。
- 実は溶解度制限固相が $\text{ThSiO}_4(\text{s})$ のような別のものではないか？

### その他の研究テーマより

- 溶解度に与える温度に関する調査および研究
  - 温度が上昇すれば固体の溶解度は上昇するものが多い
  - 非晶質固相が結晶化し溶解度が低下するというのは複合的な現象であり、そのメカニズムを明らかにすべき
  - 文献調査が先決、その後必要に応じてデータ取得の予定
  - 結果から温度依存性の一般論を導き出すのは難しいかも
- Raの共沈挙動に関する調査および研究
  - Raに限って、熱力学データからの計算値より大幅に低い値を設定している。定量的に評価すべき
  - AEAT等の報告書を検討するなど十分な文献調査が先決
- 圧縮ペントナイト中における核種の溶解度評価
  - 第2次取りまとめでは、溶解度をバルク水中のもので評価
  - バルク水と間隙水では活量係数が大幅に異なる可能性
  - 透過拡散法をベースにした溶解度測定を検討中
  - 手法についての十分な議論が必要

### 今後の取り組みに対して予想される問題点

- 热力学的データ取得/選定の目的の確認
  - 性能評価計算に供するもので十分なのか?  
→データ取得は比較的容易だが、やや定性的
  - 純粋な熱力学データを取得するべきなのか?  
→より定量的な評価が可能となるが、データ取得が困難

第2次取りまとめにおいては、純粋な熱力学データ設定を目標にしておきながら、多くの元素で実現できなかった。今後より現実的な溶解度計算を行うためには、どのような方針で取り組んでいくのか十分に検討する必要がある。

## *In our laboratory*

圧縮ペントナイト中の  
水の蒸気圧測定

ペントナイト中における  
鉄の腐食に関する研究

圧縮ペントナイト中の  
イオンの拡散

圧縮ペントナイト中のガスの  
移行挙動（拡散）に関する研究

鉱物への核種吸着に与える  
天然有機物の影響

Fe型モンモリロナイト  
に関する基礎的研究

界面動電現象  
に関する研究

圧縮ペントナイト中  
における核種移行

## 圧縮Na型モンモリロナイト中における ヘリウムの拡散と水素の拡散係数の評価

北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻

東原 知広(DC1) ○佐藤 正知

## *Agenda*

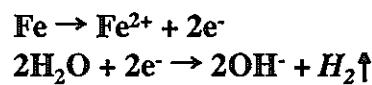
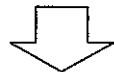
1. Introduction
2. Experimental material and procedure
3. Results
  - i) Apparent diffusion coefficients of helium as a function of dry density
  - ii) Activation energies for diffusion of helium
4. Discussion
  - i) Diffusion mechanism of helium (cavity-to-cavity diffusion model)
  - ii) Estimation of hydrogen diffusion coefficient
5. Conclusions

## *Introduction*

### *Background*

高レベル放射性廃棄物の地層処分、および  
TRU廃棄物処分において

金属材料の腐食に伴い、  
水素ガスの発生



ベントナイト緩衝材の非透水性によりガス圧が  
上昇する可能性

ベントナイトの長期健全性に対するガスの影響の基礎研究

## *Previous works*

### ガスの拡散に対する過去の報告例

Eriksen and Jacobsson (1982), Neretnieks (1985)

H<sub>2</sub>ガスの拡散係数  
圧縮ペントナイト  
透過法



“surprisingly low” (Eriksen and Jacobsson 1982, Wikramaratna et al. 1993)

### 北大におけるこれまでの研究

1. Na型モンモリロナイト中のヘリウムの拡散係数 (Sato et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 38, 577-580, (2001))
2. Ca型モンモリロナイト中のヘリウムの拡散係数とモンモリロナイト中における水素の拡散係数の評価 (*Higashihara et al., J. Nucl. Fuel Cycle Environ.*, 7, 51-55, (2001))
3. Na型モンモリロナイト中におけるヘリウムの拡散の活性化工エネルギー (*Higashihara et al. (submitted to Eng. Geol.)*)

## *Purpose of the present work*

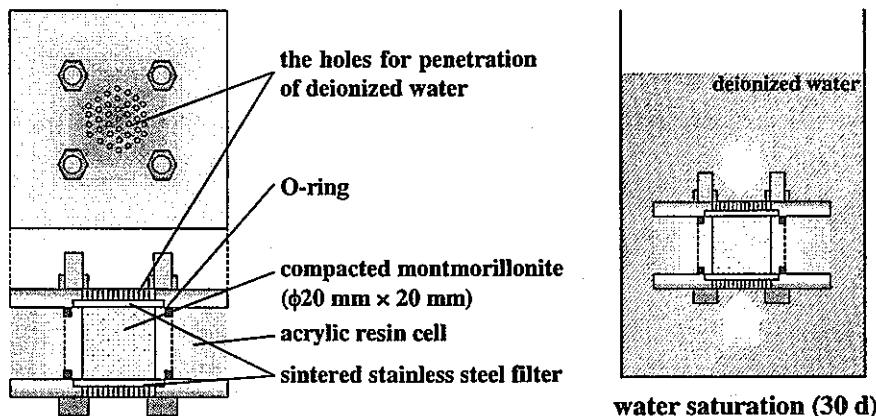
### 圧縮モンモリロナイト中における

- ヘリウムの拡散係数の決定
- ヘリウムの拡散の活性化工エネルギーを決定
- ヘリウムの拡散プロセスを検討
- 水素ガスの拡散係数の評価

## Experimental materials and procedure

### *Specimen*

Na型モンモリロナイト粉末：クニピアF



### *Procedure*

圧縮Na型モンモリロナイト ( $\rho = 0.8 \sim 1.6 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ )

↓ 膨潤 (30日間)

溶存ヘリウムの拡散 (278 ~ 315 K, 6.0 h)

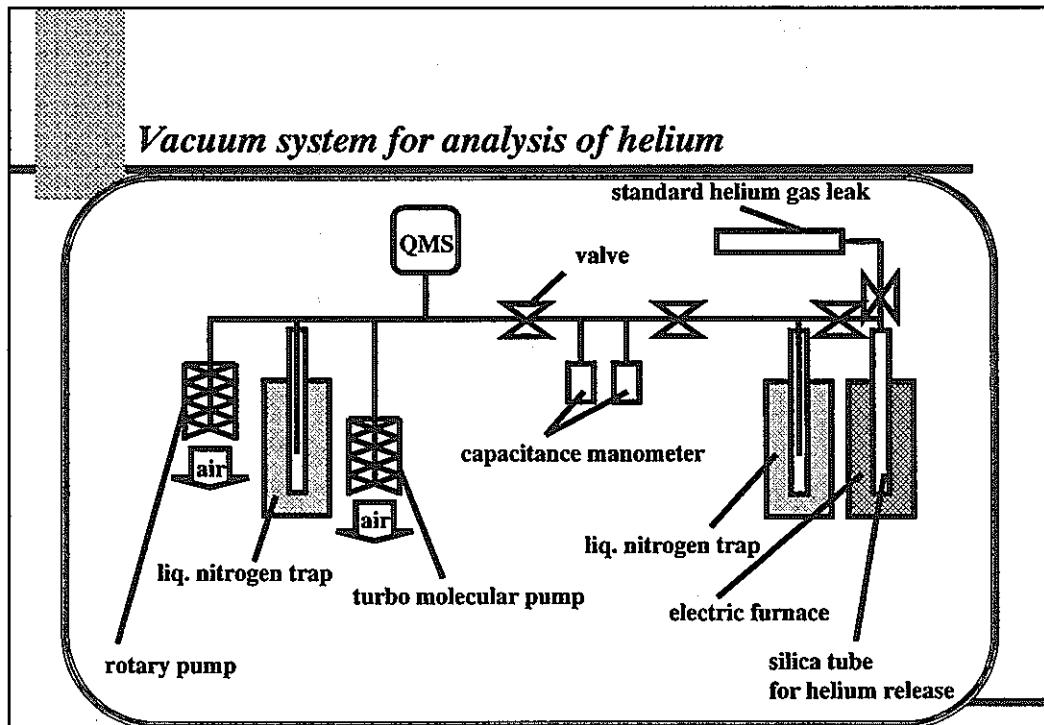
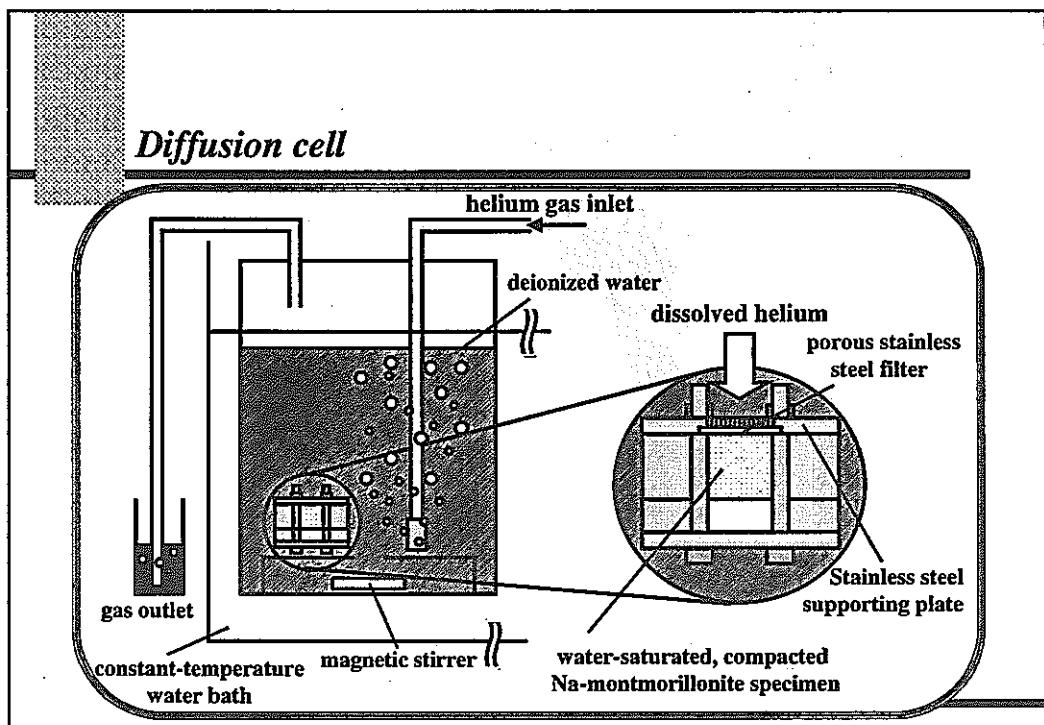
Diffusion cell

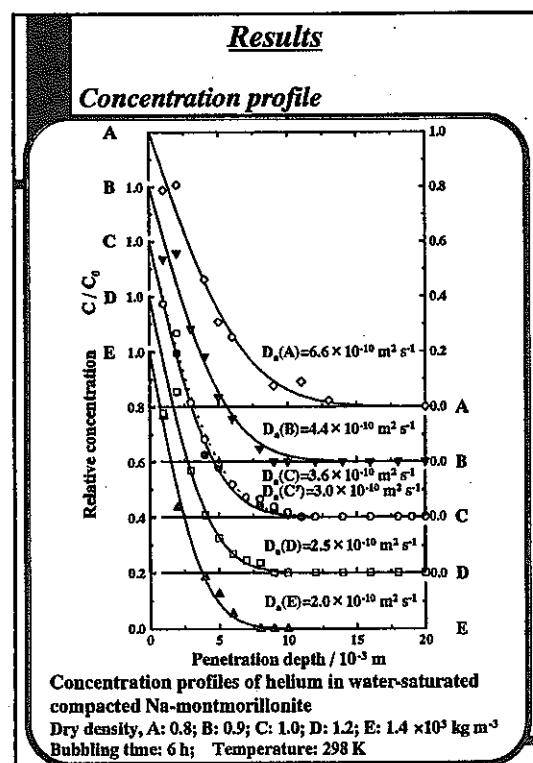
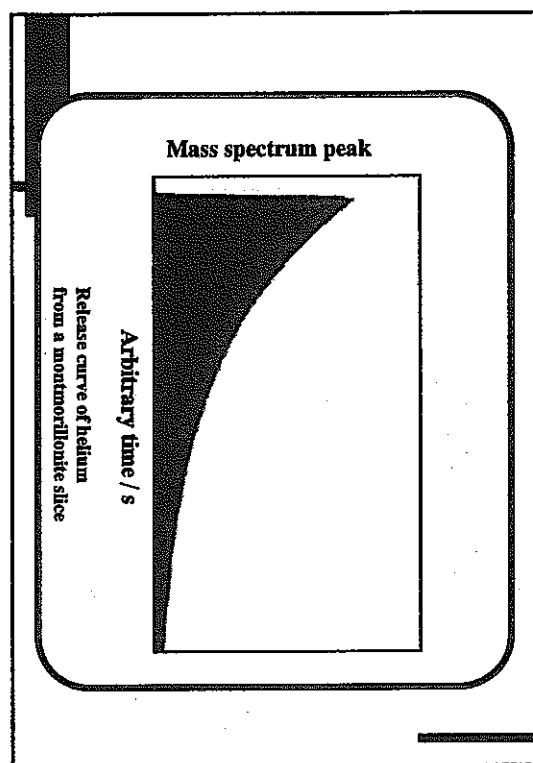
↓ 1.0 mm間隔に切り分け、液体窒素に浸漬

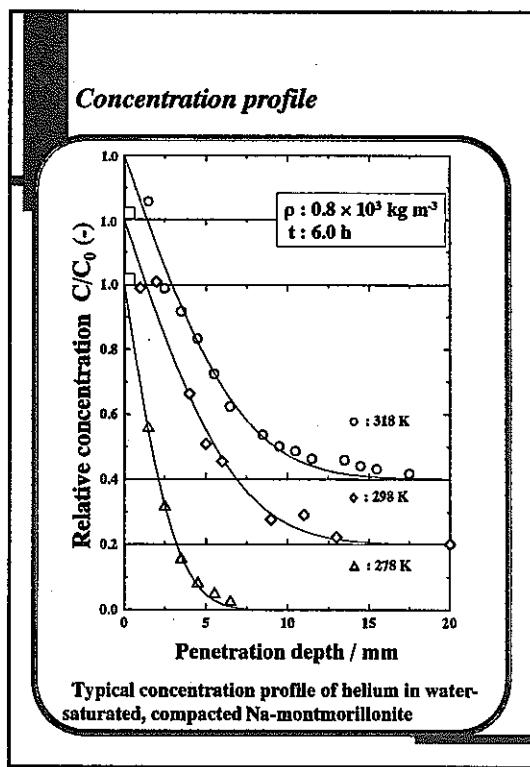
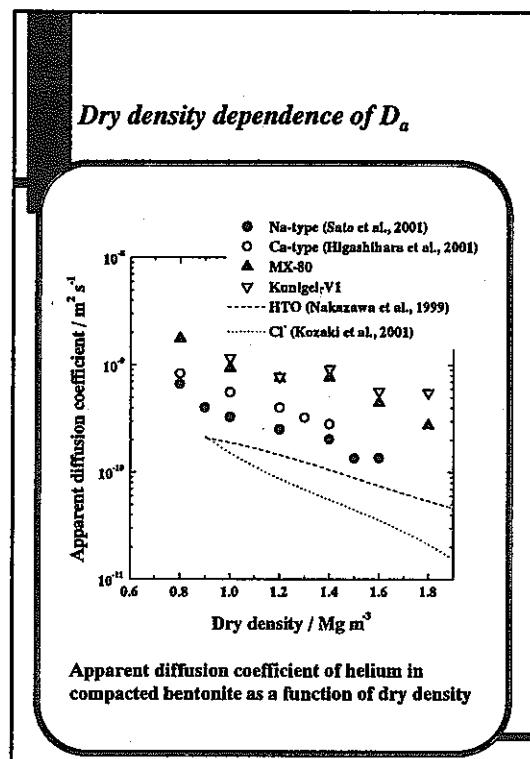
四重極質量分析計 (QMS)によるヘリウム量の分析

Vacuum system

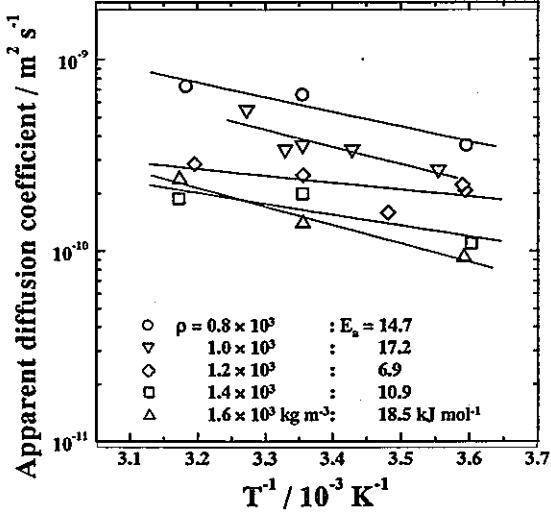
↓ ヘリウムの濃度分布、見かけの拡散係数 $D_a$ 、 $C/C_0 = erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}}\right)$



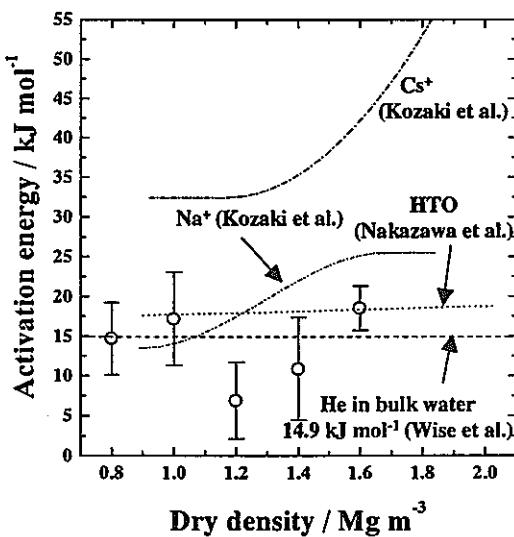




### Temperature dependence of $D_a$ of helium



### $E_a$ for diffusion of helium



## Discussion

### *D<sub>θ</sub> and E<sub>a</sub> in water, ice, and montmorillonite*

	Diffusion coefficients in water at 298 K / m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Activation energy / kJ mol <sup>-1</sup>		
		in water	in ice	in Na-montmorillonite
He	$7.5 \times 10^{-9}$ (a)	14.9 (a)	11 ~ 13 (b)	$6.9 \pm 4.8 \sim 19 \pm 2.8$
H <sub>2</sub>	$6.1 \times 10^{-9}$ (a)	16.5 (a)	--	--
HTO	$2.4 \times 10^{-9}$ (c)	19 (c)	56.4 (c) 65.6 (c)	18 (d)
H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	$2.7 \times 10^{-9}$ (c)	18 (c)	--	--
O <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{-9}$ (a)	18.3 (a)	--	--
N <sub>2</sub>	$2.9 \times 10^{-9}$ (a)	19.5 (a)	--	--
Ar	$2.6 \times 10^{-9}$ (a)	21.0 (a)	--	--
Na <sup>+</sup>	$1.4 \times 10^{-9}$ (e)	18.4 (c)	--	14 ~ 25 (f)

(a) Wise and Houghton (1966), (b) Haas et al. (1971), (c) Eisenberg and Kauzmann (1969),  
 (d) Nakazawa et al. (1999), (e) Parsons (1959), (f) Kozaki et al. (1998)

### *Diffusion mechanism of helium*

水中のヘリウムの拡散メカニズムは氷の中とほとんど同じである

ヘリウムは

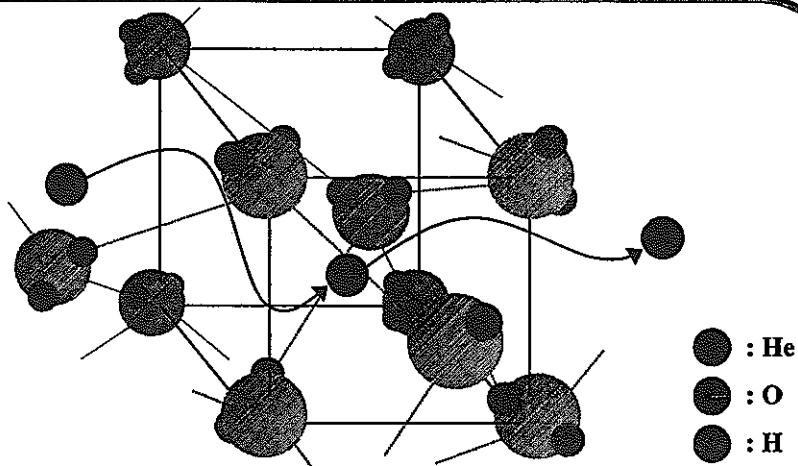
- 水中において他の化学種よりも大きな拡散係数を持つ
- 水中において他の化学種よりも小さな活性化エネルギーを示す
- 氷の中における水分子の自己拡散のE<sub>a</sub>よりも明らかに小さなE<sub>a</sub>を示す

ヘリウムの原子サイズは他の化学種よりも小さく、水分子の運動の状態に関わらず移行できる

ヘリウムは水中であれ氷の中であれH<sub>2</sub>O分子間の空隙(cavity)を拡散するのではないか(The cavity-to-cavity (Herbert et al. 1994) diffusion)

ヘリウムは水、氷、モンモリロナイト中において同じように振る舞う

### *The cavity-to-cavity diffusion\**



(\*Herbert et al. J. Chem. Phys. 1994)

### *Diffusion path of helium in montmorillonite*

#### 圧縮モンモリロナイト中におけるヘリウムの拡散経路

1. ヘリウムは乾燥密度 $0.8 \sim 1.6 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の範囲において間隙水中を拡散する
2. モンモリロナイト層間中の水分子が氷のように強く運動を制限されていたとしても、ヘリウムは水分子間の空孔(cavity)を拡散する可能性がある

## *Diffusion behavior of helium and hydrogen gas*

ヘリウムと同様、水素ガスの分子サイズは他の化学種より小さい。  
バルク水中の $D_a$ 、 $E_a$ はヘリウムと同程度である。



モンモリロナイト中における水素ガスの拡散挙動はヘリウムの  
拡散挙動に近い

モンモリロナイト中における水素ガスの拡散係数を、  
ヘリウムの拡散係数を用いて評価

仮定：モンモリロナイト中における水素ガスの拡散の幾何学的因子 $f_{H_2}$   
はヘリウムの幾何学的因子 $f_{He}$ と等しい

$$D_a(H_2) = f_{He} D_{0, H_2}$$

## *Estimation of diffusion coefficients of $H_2$*

モンモリロナイトへの吸着を無視できるとすれば、ヘリウムの拡散の幾何学的  
因子 $f_{He}$ は

$$f_{He} = D_a / D_{0, He} \quad (1)$$

$D_a$  : モンモリロナイト中におけるヘリウムの見かけの拡散係数  
 $D_{0, He}$  : バルク水中のヘリウムの拡散係数

仮定：モンモリロナイト中における水素の拡散挙動はヘリウムの拡散挙動と  
ほぼ同様である

$$f_{H_2} = f_{He} \quad (2)$$

したがってモンモリロナイト中における水素の見かけの拡散係数 $D_a(H_2)$ はバル  
ク水中の水素の拡散係数 $D_{0, H_2}$ を用いて

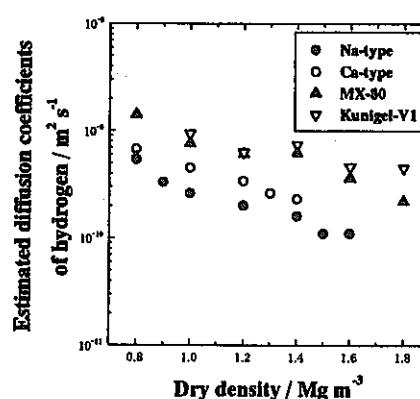
$$D_a(H_2) = f_{He} D_{0, H_2}$$

## *Estimated $D_a$ of hydrogen in compacted bentonite*

Dry density / $\text{Mg m}^{-3}$	Estimated diffusion coefficient of hydrogen in water-saturated compacted bentonite / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (298 K)			
	Na-mont.	Ca-mont.	MX-80	Kunigel-V1
0.8	$5.4 \times 10^{-10}$	$6.7 \times 10^{-10}$	$1.4 \times 10^{-9}$	--
0.9	$3.3 \times 10^{-10}$	--	--	--
1.0	$2.6 \times 10^{-10}$	$4.5 \times 10^{-10}$	$7.6 \times 10^{-10}$	$9.4 \times 10^{-10}$
1.2	$2.0 \times 10^{-10}$	$3.4 \times 10^{-10}$	$6.1 \times 10^{-10}$	$6.3 \times 10^{-10}$
1.3	--	$2.6 \times 10^{-10}$	--	--
1.4	$1.6 \times 10^{-10}$	$2.3 \times 10^{-10}$	$6.2 \times 10^{-10}$	$7.4 \times 10^{-10}$
1.5	$1.1 \times 10^{-10}$	--	--	--
1.6	$1.1 \times 10^{-10}$	--	$3.6 \times 10^{-10}$	$4.6 \times 10^{-10}$
1.8	--	--	$2.2 \times 10^{-10}$	$4.5 \times 10^{-10}$

The diffusion coefficient of  $\text{H}_2$  in bulk water:  $6.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  (Wise et al. 1966)

## *Diffusion coefficients of hydrogen*



Estimated diffusion coefficients of hydrogen in  
compacted bentonite as a function of dry density

## Conclusions

1. 圧縮モンモリロナイト中におけるヘリウムの拡散の活性化工エネルギーは  
 $7 \sim 19 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度である。  
乾燥密度に依存しない。  
水中 ( $14.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、氷中 ( $11 \sim 13 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) の値とほぼ等しい。
2. モンモリロナイト中のヘリウムの拡散挙動はバルク水中や氷中と同様であると考えられる (The cavity-to-cavity diffusion)。
3. ヘリウムは間隙水中だけでなく層間水中も拡散する可能性がある。
4. モンモリロナイト中における水素とヘリウムの拡散挙動が等しいと仮定し  
ベントナイト中の水素ガスの拡散係数を評価するとヘリウムよりもやや小さな値を示した。

## JNCにおける拡散現象に関する研究および データベースの整備拡充について -当面5年(2001-2005)の研究計画-

核燃料サイクル開発機構 東海事業所 処分研究部  
佐藤治夫

1. 最近の動向
2. 研究計画策定に当たり考慮した方針等
3. 第2次取りまとめの拡散係数の取り扱い(1), (2), (3)
4. 第2次取りまとめにおける課題整理(1), (2)
5. 当面5年(2001-2005)の目標
6. 人工バリア中の拡散研究(1), (2), (3)／岩石中の拡散研究
7. 標準化検討
8. データベースの整備拡充
9. 研究例(1), (2), (3)

*Japan Nuclear Cycle  
Development Institute*



1

### 最近の動向

- 平成11年11月：第2次取りまとめ公表
  - ・HLW地層処分の技術的可能性について議論
- 平成12年6月：処分事業法(特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律)公布
  - ・HLWは300m以深に処分
- 平成12年10月：原子力発電環境整備機構(NUMO)設立
  - ・処分事業が本格化
- 平成12年11月：原子力利用長期計画(9回目)公表
  - ・国、関係機関の役割
  - 安全規制や安全評価に必要な研究開発
  - 深地層の科学的研究等の基盤的研究
  - 地層処分技術の信頼性向上に関する技術開発等
  - 特にJNCへのニーズ
  - 深地層の研究施設、地層処分放射化学研究施設等を活用し、地層処分技術の信頼性確認や安全評価手法の確立に向けた研究開発

2

## 研究計画策定に当たり考慮した方針等

### 原子力利用長期計画(9回目)

#### 安全研究年次計画(平成13-17年度)

- ・処分環境を模擬した条件でのデータ取得
- ・現象理解および安全評価のためのモデルの確立
- ・データベースの整備
- ・データ取得方法の標準化に向けた検討

#### JNCの外部課題評価委員会全体計画(平成13年8月)

- ・第2次取りまとめの課題
- ・基盤データの整備拡充  
還元雰囲気、イオン強度依存性(海水系等)、温度の影響、セメントの影響、腐食生成物の影響
- ・拡散移行メカニズムに関する現象解明とモデルの開発
- ・データやモデルの適用性確認  
圧縮ペントナイトおよび岩石基質部中の遅延とバッチ実験からのKdの整合性
- ・データベースの整備拡充
- ・データ取得方法の標準化に向けた情報整備

3

## 第2次取りまとめでの拡散係数の取り扱い(1)

### 基本的設定の考え方

- ・人工バリア中の拡散研究

$D_a$ は $K_d$ を求めるため使用。 $D_a$ と $D_e$ より $K_d$ を算出

対象元素に対する実測の $D_e$ がある場合は実測値に基づき設定。酸化還元条件に鋭敏な元素は、酸化還元状態を考慮し適切な条件での $D_e$ 設定

還元条件： $Cs$ の $D_e$

酸化条件： $Cs, Tc, Np, U$ の $D_e$

実測値が存在せず間隙水中での溶存化学種の形態が単純であり、電荷の類似性からアナログデータが利用可能な場合はアナログデータに基づいて設定

還元条件： $HSe^-$ に対して $I^-$ の $D_e$

酸化条件： $SeO_4^{2-}$ に対して $CO_3^{2-}$ の $D_e$

実測値がなく間隙水中で化学種が中性であったり複数の化学種が混在する場合は、HTDのデータに基づいて設定

還元条件： $Cs, Se$ 以外の元素

酸化条件： $Cs, Se, Tc, Np, U$ 以外の元素

4

## 第2次取りまとめでの拡散係数の取り扱い(2)

### 基本的設定の考え方(続き)

- ・岩石中の拡散研究

データの存在する岩種が偏在(大半が花崗岩類、砂質系岩石は少ない)

拡散係数データベースに基づいて統計的に $D_e$ を設定

同じ条件に対しては全ての元素に対して同じ $D_e$ 設定

設定においては $D_e$ の実測値と間隙率との相関に基づいて設定

各岩種ごとの $D_e$ と間隙率との実験式

### パラメータの影響

- ・人工バリア中の拡散研究

密度の影響： $D_e$ の密度依存性実験式

還元条件：Cs, HT0の $D_e$ , Se : Ca型クニゲルVI中のI-の $D_e$

その他の元素 : HT0の $D_e$

酸化条件 : Cs, Tc, Np, Uの $D_e$ , その他の元素 : HT0の $D_e$

ケイ砂混合の影響 : Da, Deのケイ砂混合率依存性実測値

還元条件 : Cs : 考慮せず(Cs, Se(IV), HT0, Fe(II, III), U(IV, VI)のDa

からなし判断), Se : I-の $D_e$ , その他の元素 : HT0の $D_e$

酸化条件 : Cs, Tc, Np, U : 考慮せず, Se : CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の $D_e$

その他の元素 : HT0の $D_e$

5

## 第2次取りまとめでの拡散係数の取り扱い(3)

### パラメータの影響(続き)

- ・人工バリア中の拡散研究

イオン強度の影響： $D_e$ のイオン強度依存性

全ての元素 : HT0の $D_e$ (Ca型クニゲルVI中のCs, I, C, クニゲルVI中のI, Cl, Cの $D_e$ のイオン強度依存性より判断)

温度の影響： $D_e$ の活性化エネルギーで補正

全ての元素に対して一律  $\Delta E = 15.05 \text{ kJ/mol}$

- ・岩石中の拡散研究

イオン強度の影響： $D_e$ データの不確実性として評価設定

温度の影響 : ベントナイトと同様

6

## 第2次取りまとめにおける課題整理(1)

これまでの実測データや知見を整理した結果抽出された課題

- ・人工バリア中の拡散研究

- 元素の多様性が限定(特に $D_e$ )

- 酸化還元に鋭敏な元素に対する実測データや知見不足( $D_e$ は皆無)

- イオン強度や共存イオンの影響に対する実測データや知見不足

- ケイ砂混合の影響に対する実測データや知見不足

- 温度の影響に関する実測データや知見不足( $D_e$ は皆無)

- セメント系材料の影響に関する実測データや知見不足

- 腐食生成物の影響に関する実測データや知見不足

- 有機物の影響の程度が不明確

- ・岩石中の拡散研究

- データの存在する岩種が偏在(大半が花崗岩類、砂質系岩石は少ない)

- 元素の多様性が限定(特に $D_e$ )

- 酸化還元に鋭敏な元素に対する実測データや知見不足( $D_e$ は皆無)

- イオン強度や共存イオンの影響に対する実測データや知見不足

- 温度の影響に関する実測データや知見不足( $D_e$ は皆無)

- セメント系材料の影響に関する実測データや知見不足

7

## 第2次取りまとめにおける課題整理(2)

現象解明およびモデル開発に関する課題

- ・人工バリア中の拡散研究

- 表面拡散現象の理解

- 圧縮ペントナイト中の遅延とバッチ実験からの $K_d$ の整合性

- 専門家のコンセンサスを得た理論的モデルがない

- 細孔拡散モデル

- 電気二重層理論に基づいたモデル

- 溶液構造論に基づいたモデル

- 表面拡散と間隙水中拡散の複合モデル

- MD/HA結合解析モデル

- ・岩石中の拡散研究

- 表面拡散現象の理解

- 岩石基質部中の遅延とバッチ実験からの $K_d$ の整合性

- 専門家のコンセンサスを得た理論的モデルがない

8

## 当面5年(2001-2005)の目標

概要調査地区選定に向けた国の適合性確認や処分事業者のニーズに対応するための研究

- ・第2次取りまとめの課題に対する研究  
設定データの整合性、妥当性等設計や環境条件の多様性に対する確認  
(元素の多様性、酸化還元条件、イオン強度、共存イオン、温度の影響、ケイ砂混合の影響、セメント影響、腐食生成物の影響、岩種の多様性)
- ・サイト選定の裕度拡大のための研究  
海水系データの拡充等
- ・地層処分概念の信頼性向上のための研究  
現象解明、長期挙動、セメント影響、岩石基質部への拡散深さ等
- ・標準化検討  
データ取得方法の標準化に向けた基盤情報の整備
- ・データベースの整備拡充  
データベースの開発  
既存のデータベースの更新

9

## 人工バリア中の拡散研究(1)

第2次取りまとめの補強及びサイト選定裕度拡大のための研究

ポイント：基盤データの整備拡充。データが存在しないか信頼性に課題が残り、かつ安全評価上重要な元素に着目

- ・低酸素下でのペントナイト中のPbの拡散移行に関する研究  
条件：*In-diffusion*法、低酸素条件、クニゲルV1、乾燥密度、  
ケイ砂混合率、温度(研究中：研究例(1))  
取得情報：*Da*の密度・ケイ砂混合の影響、*Da*の活性化工エネルギー
- ・還元条件でのペントナイト中のSeの拡散移行に関する研究  
条件：透過拡散法、還元条件、クニゲルV1、乾燥密度、ケイ砂混合率、  
イオン強度(クニゲルV1/スマクタイト)、温度(予備試験中)  
取得情報：*De*, *Da*の活性化工エネルギー、密度・イオン強度・ケイ砂混合の影響
- ・ペントナイト中のPuの拡散移行に関する研究  
大気条件：*In-diffusion*法、クニピアF/クニゲルV1、乾燥密度(研究中)  
還元条件：*In-diffusion*法、クニゲルV1、乾燥密度、ケイ砂混合率、  
イオン強度  
取得情報：*Da*の密度・イオン強度・ケイ砂混合の影響

10

## 人工バリア中の拡散研究(2)

### 地層処分概念の信頼性向上のための研究

ポイント：現象解明およびモデル開発に係わる研究（含基盤データ取得）

- ・ベントナイト中のSr, I, HDの拡散移行に及ぼすイオン強度および温度の影響に関する研究

条件：透過拡散法、スメクタイト、乾燥密度、イオン強度、温度  
(研究中)

取得情報： $D_e, D_a$ の密度・イオン強度の影響・活性化工エネルギー、  
粘土粒子の配向の影響、イオン電荷の影響

- ・ベントナイト中のCsの拡散移行に及ぼすイオン強度の影響に関する研究

条件：透過拡散法、スメクタイト、乾燥密度 $1.4\text{Mg/m}^3$ 、イオン強度  
(研究中)

取得情報： $D_e, D_a$ の密度・遅延に対するイオン強度の影響

- ・還元条件でのベントナイト中のNpの拡散移行に及ぼす炭酸濃度の影響に関する研究

条件：透過拡散法、還元条件、スメクタイト、乾燥密度、炭酸濃度、  
イオン強度、ケイ砂混合率

取得情報： $D_e, D_a$ の密度・イオン強度・炭酸濃度・ケイ砂混合の影響、  
バッチ実験からの $K_d$ との整合性

11

## 人工バリア中の拡散研究(3)

### 地層処分概念の信頼性向上のための研究(続き)

ポイント：現象解明およびモデル開発に係わる研究（含基盤データ取得）

- ・ベントナイト中のNpの拡散移行に及ぼす腐食生成物の影響に関する研究  
(共同研究)

条件：In-diffusion法、還元条件/腐食生成物存在下、  
クニゲルV1/スメクタイト、乾燥密度(クニゲルV1) (研究中)

取得情報： $D_a$ の密度・腐食生成物の影響

- ・分子動力学(MD)/均質化手法(HA)結合解析法を用いた核種拡散移行モデルの開発(共同研究)

MD法：最適なポテンシャル関数の開発(開発中)

粘土粒子の配向方向等の移行経路を制御した系での拡散実験値およびXRD, SEM, TEMなどの観察結果、並びに吸着実験とEXAFS測定による吸着構造と対比(研究中)

HA法：計算コードの開発(開発中)

XRD, SEM, TEM観察などに基づいた間隙構造モデルの開発(開発中)

MD/HA結合：粘土粒子の配向方向等の移行経路を制御した系と複雑系に対して間隙構造モデルを組み合わせて $D_e, D_a$ との対比  
(研究中：研究例(2))

12

## 岩石中の拡散研究

### 地層処分概念の信頼性向上のための研究

ポイント：現象解明およびモデル開発に係わる研究（含基盤データ取得）

- ・砂岩中のCs, Iの拡散移行に関する研究

条件： $In-diffusion$ 法/透過拡散法、イオン強度、トレーサ濃度、温度  
(HDOやさらに電荷をパラメータとした実験も検討中) (研究中)

取得情報： $Da$ ,  $De$ のイオン強度・トレーサ濃度の影響・活性化エネルギー  
岩石基本特性(間隙率、細孔径分布、間隙内比表面積等)

- ・岩石マトリクス部への拡散深さに関する研究

方法：国内外での坑道等原位置における変質部の厚さやレジン注入試験  
および間隙率の分布等を調査した文献を調査

圧力下での拡散試験関連の文献調査

圧力下での細孔径分布や間隙率等の間隙特性の測定(検討中)

圧力下での拡散試験等の実施(検討中)

13

## 標準化検討

### データ取得方法の標準化に向けた基盤情報の整備

ポイント：拡散係数の取得方法等の標準化を行う際の基盤情報として整理

方法：文献調査に基づいて、これまで報告されている拡散係数に係わる  
データ取得方法について整理

観点：測定手順、解析方法・理論、取得されるパラメータ、測定限界、  
問題点、留意点

## データベースの整備拡充

### データベースの整備および既存のデータベースの更新

ポイント：人工バリア中拡散係数データベースの整備開発および天然バリ  
アに対する拡散係数データベースの更新

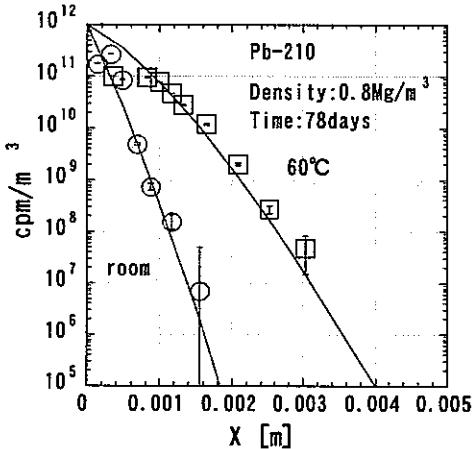
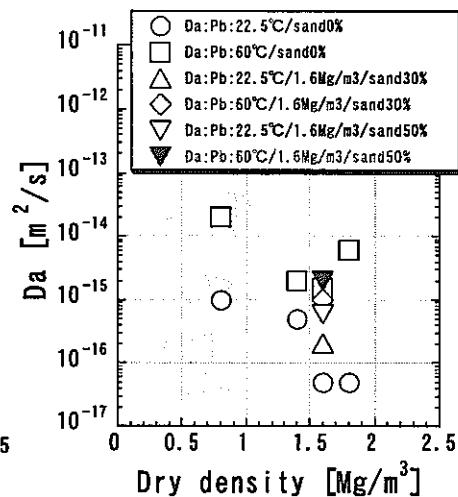
人工バリア：体系的なデータベースが存在しないことから、データベー  
スを整備

天然バリア：既存のデータベース(岩種を4分類、26種の情報)を更新  
(整備中：研究例(3))

方法：文献調査に基づく基盤データの調査

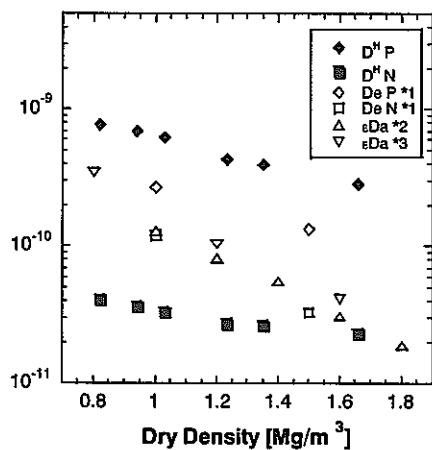
14

## 現状での研究例(1)

ペントナイト中のPbの濃度分布測定例  
ペントナイト：クニゲルV1ペントナイト中のPbのDaの乾燥密度、ケイ砂混合率、温度の影響測定例  
ペントナイト：クニゲルV1  
Da: 見掛けの拡散係数

15

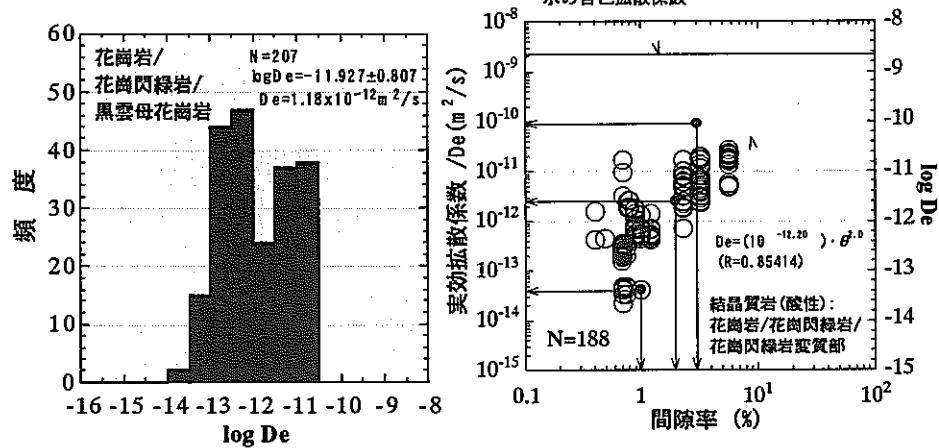
## 現状での研究例(2)

粘土粒子の配向方向を考慮したペントナイト中のHT0のD<sub>e</sub>のMD-HA結合解析結果と実測値の比較例

1. H. Sato, JNC TN8400 99-064.
2. Y. Torikai, 北海道大学博士論文, 1996.
3. Sato et al., J. Nucl. Sci. Tech., 1992.

16

### 現状での研究例(3)



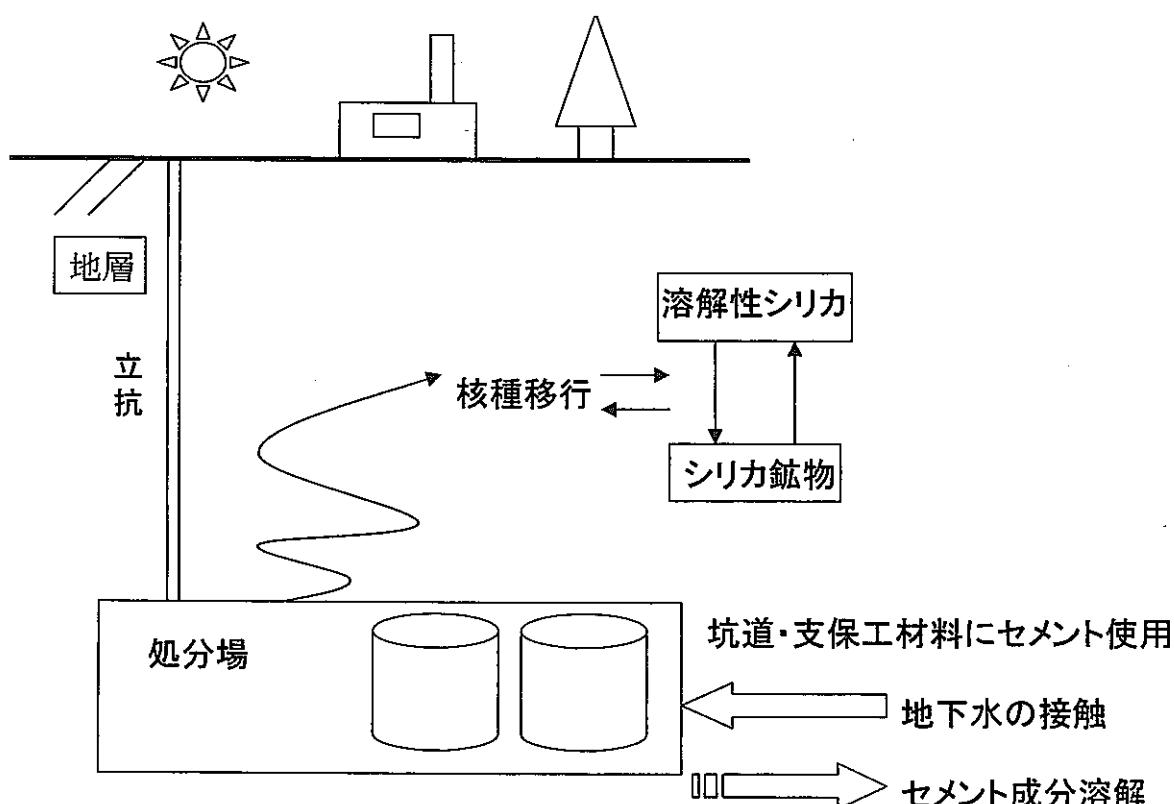
$D_e$ のヒストグラム例  
岩種：結晶質岩酸性岩

$D_e$ と間隙率との関係例  
直線中央は最小二乗近似直線。上下線は  
最小二乗近似直線と平行な直線  
岩種：結晶質岩酸性岩

# 固相表面に析出したシリカの モノマー化速度

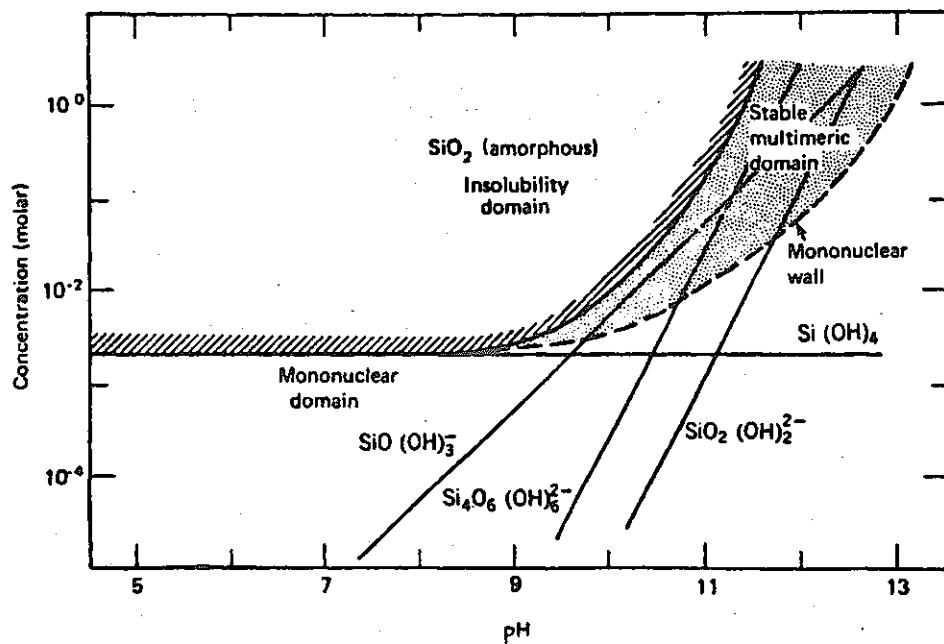
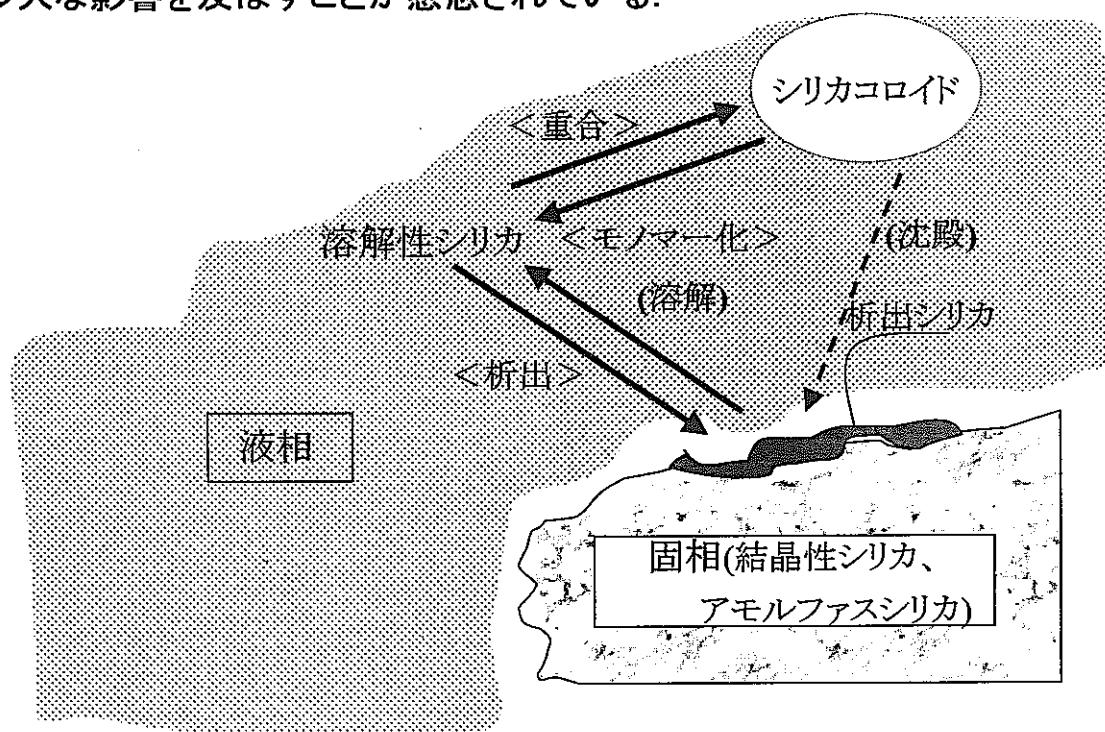
東北大院・工

○千田太詩 新堀雄一 枝山修 田中紘一



セメントの溶解により局所的に  $\rightarrow$  地下に多量に存在するシリカ( $\text{SiO}_2$ )が  
pH13程度まで上昇する。

地下中に多量に存在するシリカ( $\text{SiO}_2$ )は温度やpHの変化によって析出や重合、モノマー化(溶解)を繰り返し、放射性核種の移行に多大な影響を及ぼすことが懸念されている。



非晶質シリカを伴う平衡時における化学種  
Stumm & Morgan (1996)

pH10付近を境に大きく溶解度が変化する

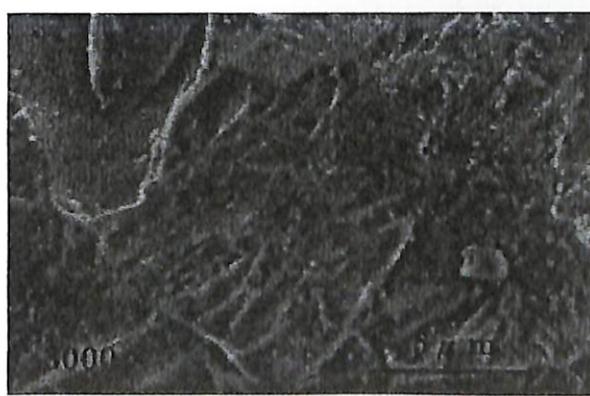
表面積が大きい非晶質シリカに関して研究することが重要  
本研究室でもこれまでに以下のようなことを報告している。

- ・高pH領域における非晶質シリカの溶解速度(Niiboriら, 2000)
- ・過飽和ケイ酸の重合および析出の挙動(春日ら, 1999)
- ・シリカコロイドのモノマー化速度(千田, 卒論) など

今回は特に、アモルファスシリカ表面に析出したシリカに注目する。

- 三点に注目
- ・析出したシリカは溶け易いのか？
  - ・析出は細孔内部まで入り込むのか？
  - ・析出と同時に、コロイド生成は起こらないのか？

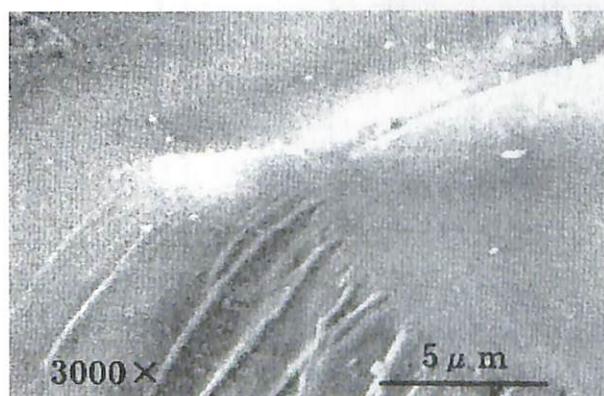
シリカを析出させたアモルファスシリカ表面のSEM写真



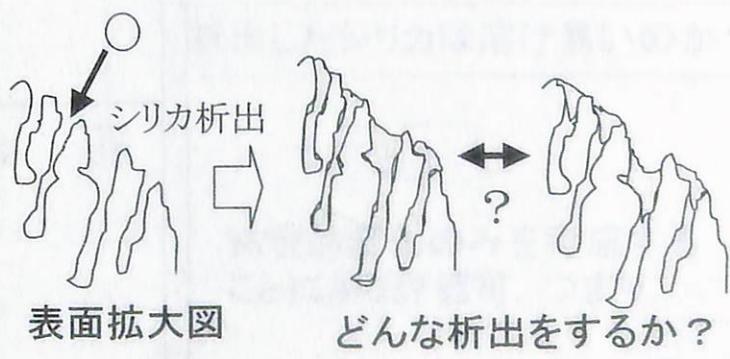
析出無し



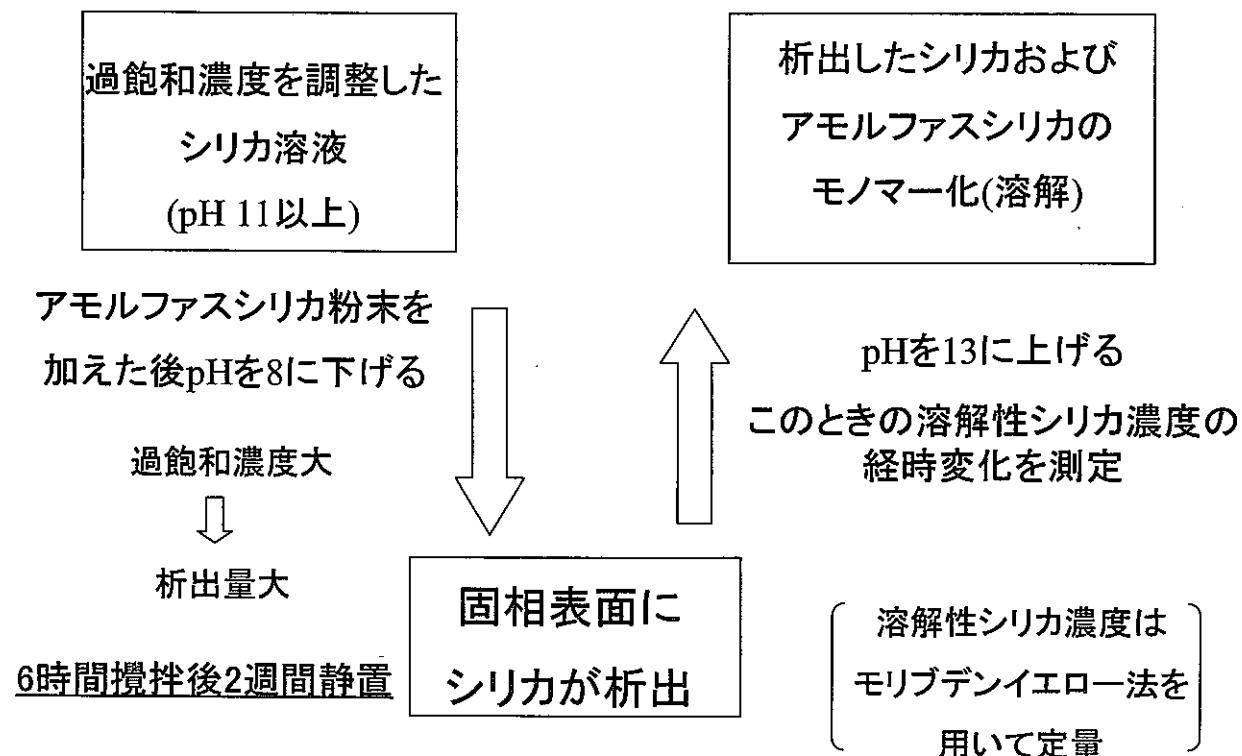
過飽和濃度  $3.2 \times 10^{-3} \text{ M}$  で析出



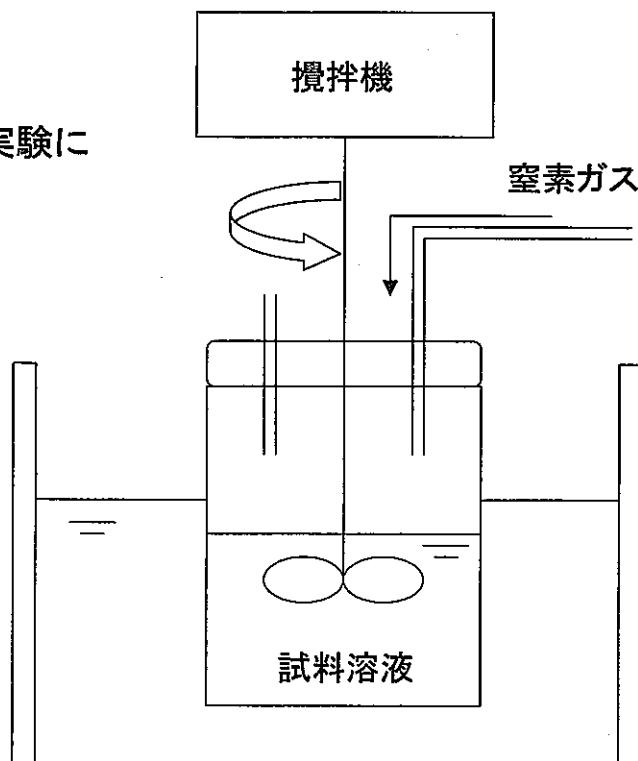
過飽和濃度  $3.7 \times 10^{-2} \text{ M}$  で析出

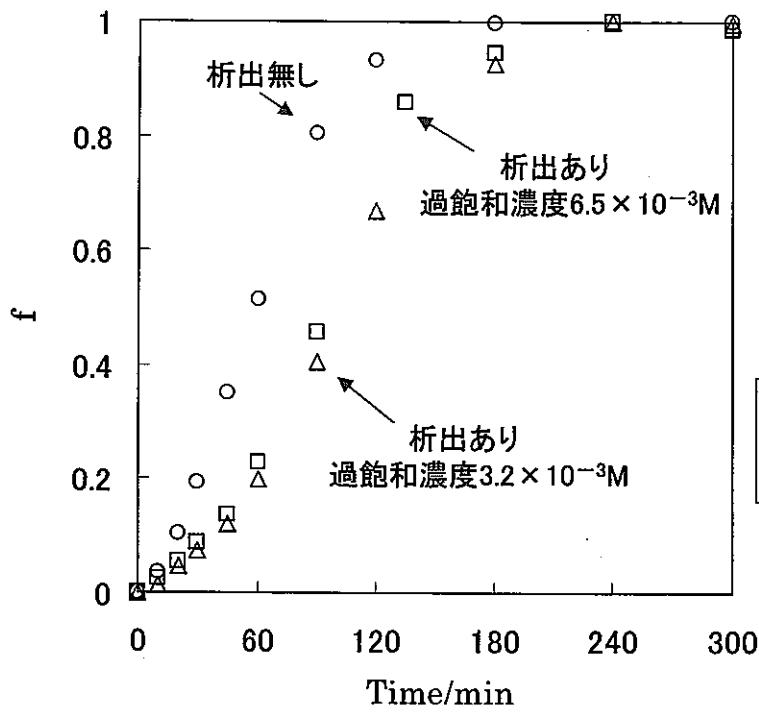


## <実験について>



シリカの析出およびモノマー化実験に用いた実験装置





溶解率 $f$ の経時変化(25°C)

△過飽和濃度 $3.2 \times 10^{-3}M$ では $f$ にして0.05析出  
□過飽和濃度 $6.5 \times 10^{-3}M$ では $f$ にして0.10析出

$$\text{溶解率 } f = \frac{C - C_0}{C_e - C_0}$$

$C$ : 溶解性シリカ濃度

$C_0$ : モノマー化開始時の濃度

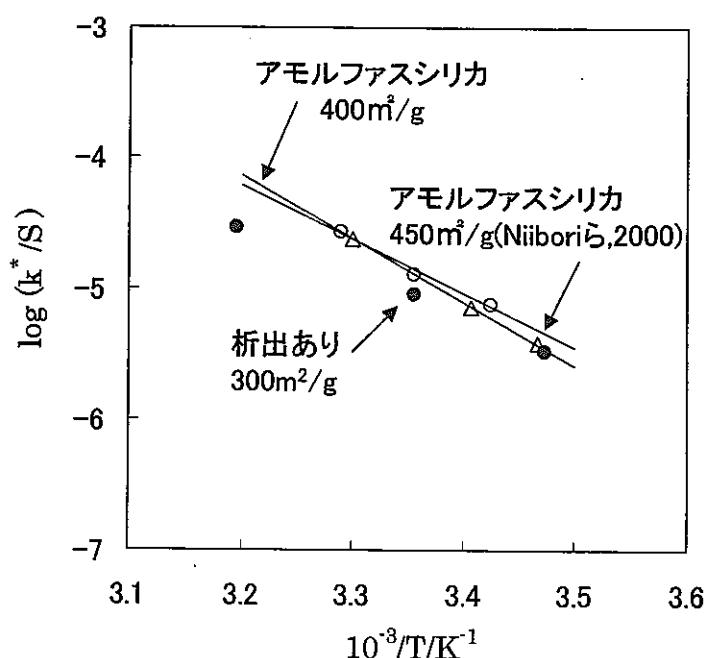
$C_e$ : モノマー化終了時の濃度

アモルファスシリカの溶解と比較して初期の溶解に遅れが確認できる

### ● BET比表面積( $N_2$ )で比較

・析出の無いアモルファスシリカ  
 $400m^2/g$

・過飽和濃度 $6.5 \times 10^{-3}M$ で  
析出させたアモルファスシリカ  
 $300m^2/g$



溶解初期の速度定数を  
比表面積で除して比較

ほぼ同様の傾向を示している

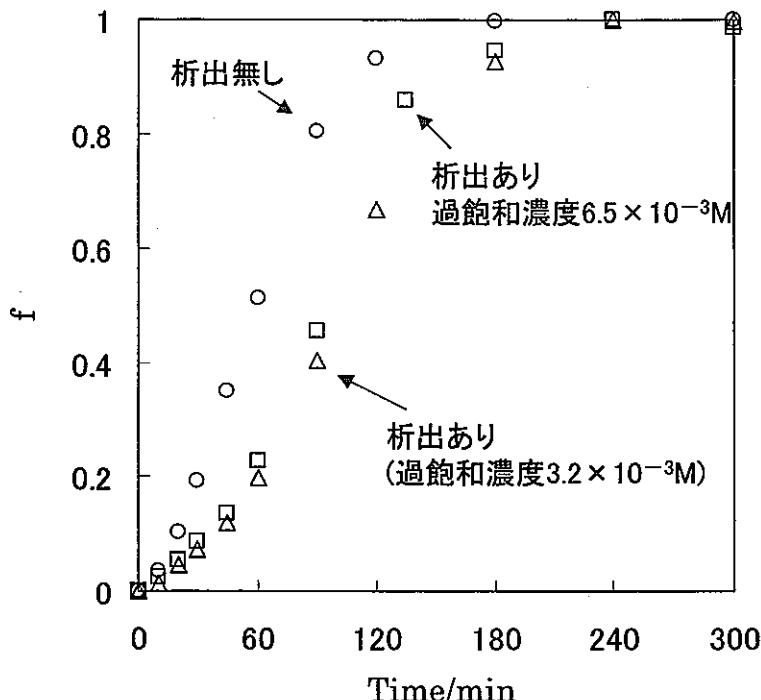
↓  
比表面積を考慮することで  
同様の評価ができる可能性

析出したシリカは溶け易いのか？

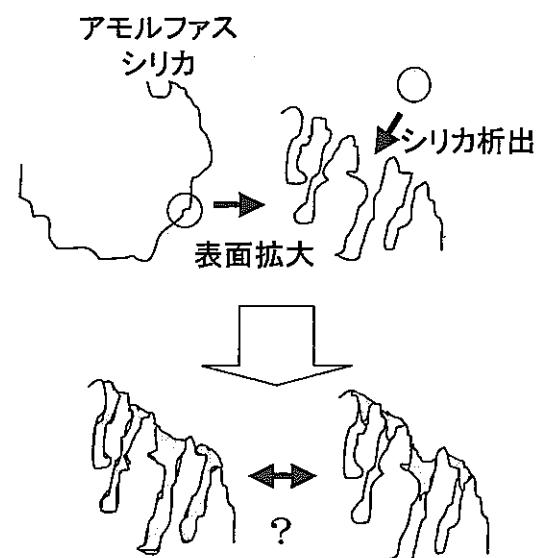


物理的変化のみを考慮することにより評価可。つまり、

（析出したシリカとアモルファスシリカ  
でそれほど違いが無い可能性）



溶解率 $f$ の経時変化(25°C)



・溶解率 $f=0.05, 0.10$ 以降のモノマー化について

析出したシリカがアモルファスシリカに先行してモノマー化が終了するとしたらそれ以後では同様の挙動を示すはずである

### 球形モデル

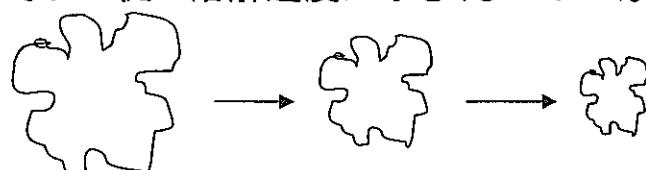
←アモルファスシリカの溶解を説明  
(Niiboriら, 2000)

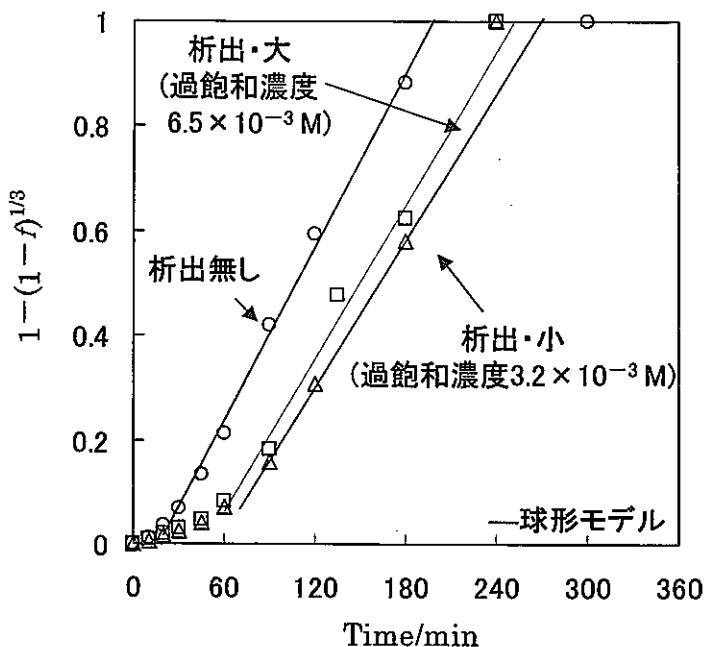
$$V \frac{dC}{dt} = k^* S$$

$V$ : バルクの体積  
 $S$ : 溶解するシリカを球形と仮定した場合の  
バルク中におけるシリカの全表面積

$$1 - (1 - f)^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{3} k' t$$

モノマー化の進行に伴い、表面積が小さくなる。  
それに従い溶解速度が小さくなっていく。





析出したシリカが無くなった  
領域に球形モデルを適用  
速度定数を比較⇒それぞれ近い値をとるが、  
比表面積( $400\text{ m}^2/\text{g}$ と $300\text{ m}^2/\text{g}$ )の差と比較  
してどうか。(初期の比表面積の差を維持し  
てモノマー化しているのか)

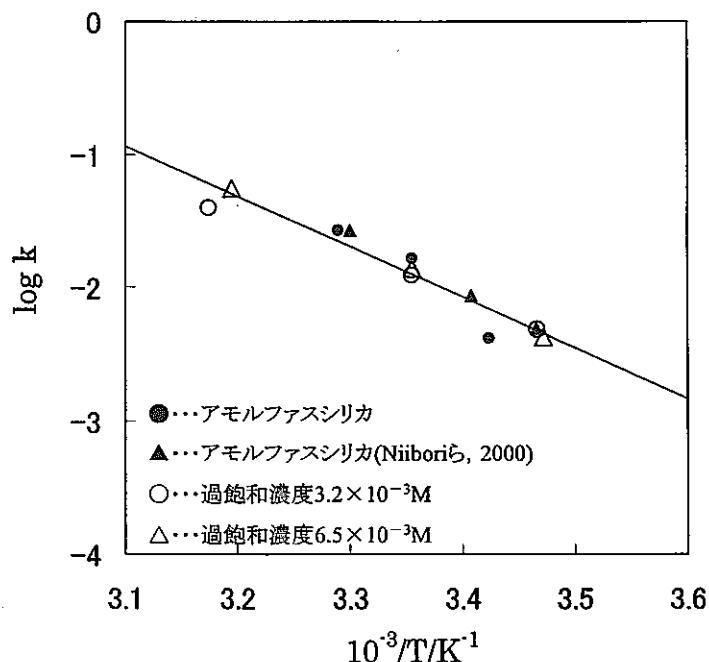
得られた速度定数はそれぞれ

析出無し:  $5.5 \pm 0.1$   
析出・小:  $4.7 \pm 0.1$   
析出・大:  $4.9 \pm 1.0$   
( $\times 10^{-3}$ )

これらを同じくらいと見  
るならば

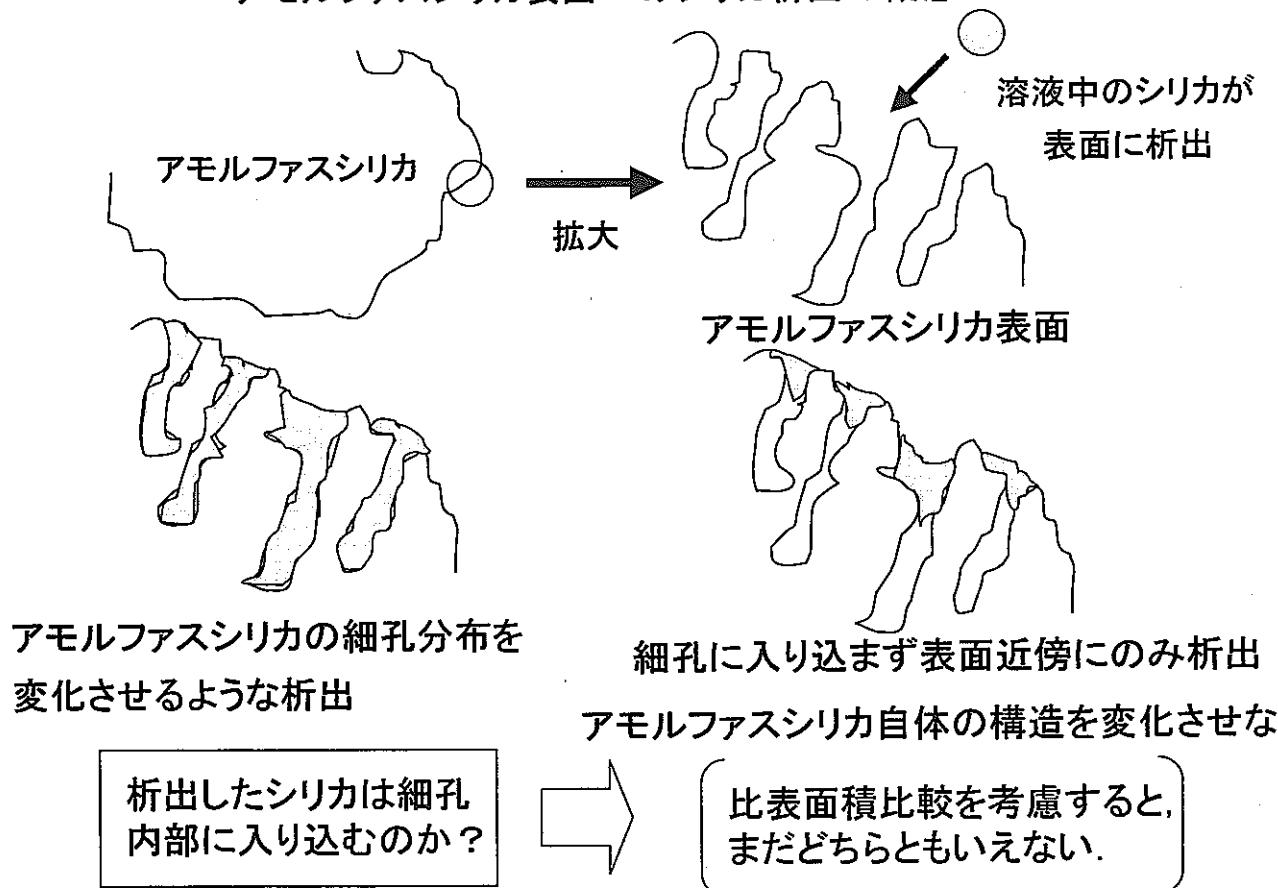


もし速度定数の比が4:3程度  
ならこのような析出と考えられ  
る



球形モデルのフィッティングより求めた  $k$  の  
アレニウスプロット

## アモルファスシリカ表面へのシリカ析出の概念



析出と同時に、コロイド生成は起こらないのか？

固相がある場合はコロイドが生成しないものと考えられているが

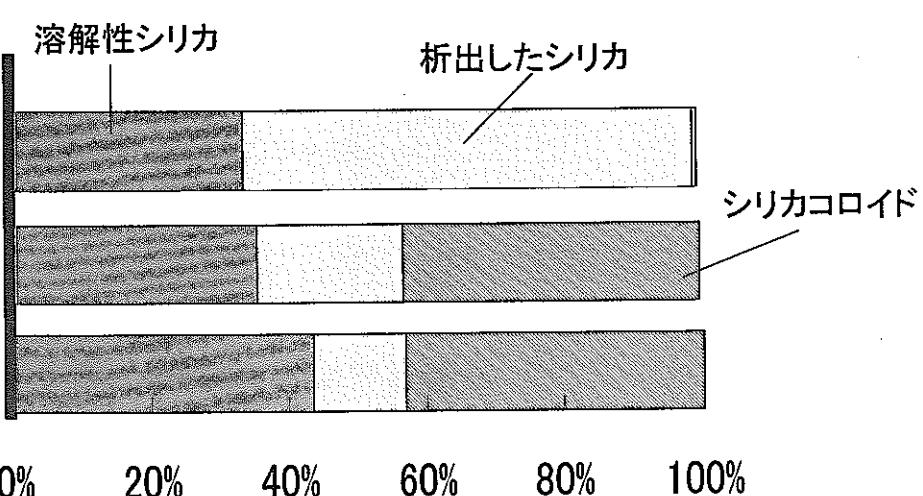
〔過飽和濃度、固相の表面積によっては  
析出と同時にコロイドも生成する。〕

〔過飽和濃度  $6.5 \times 10^{-3} \text{ M}$   
でpH 8にして析出、重合〕

アモルファスシリカ 0.5 g  
( $400 \text{ m}^2/\text{g}$ )

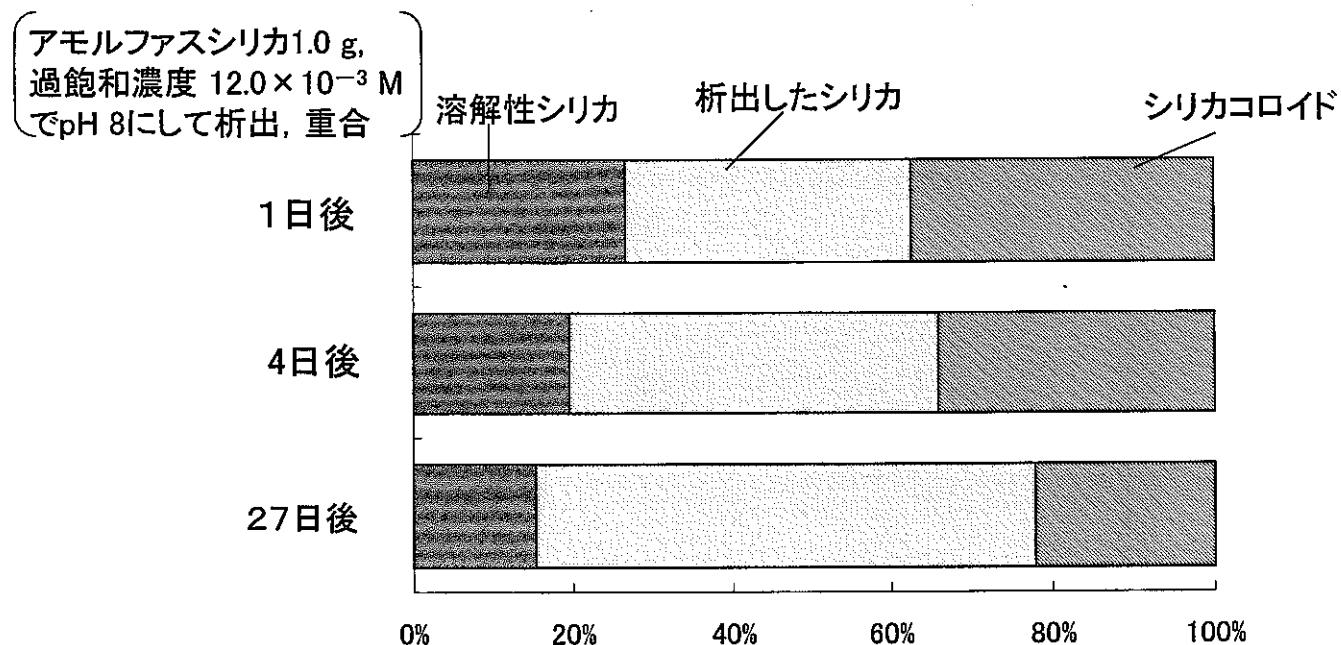
アモルファスシリカ 0.1 g  
( $400 \text{ m}^2/\text{g}$ )

石英 1.0 g  
( $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ )



## <析出・コロイド生成の経時変化>

析出が主になっていると思われる条件下でも  
コロイド生成も同時に起きているという可能性

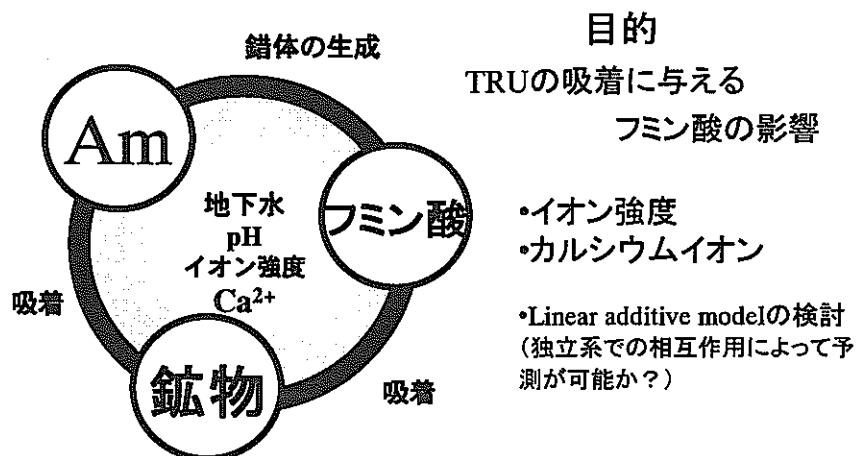


# Am(III)のカオリナイトへの吸着に与える フミン酸の影響

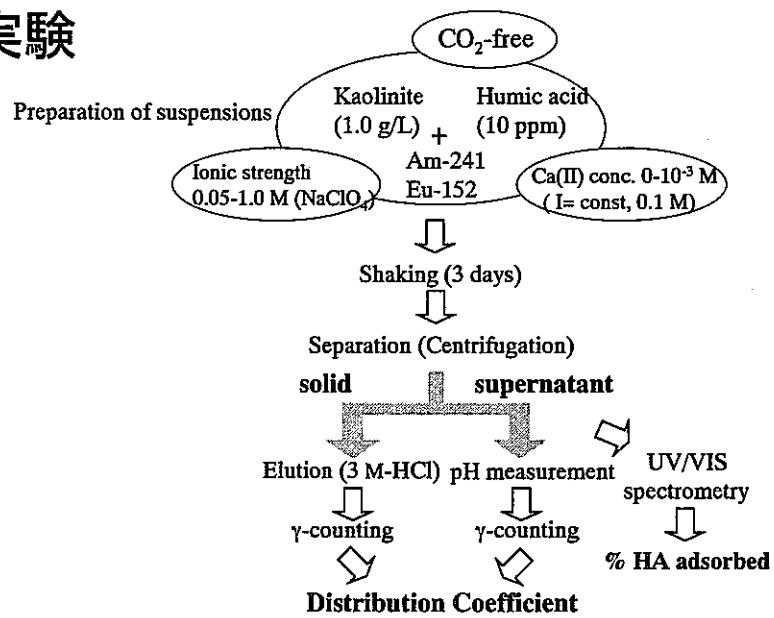
北大院・工・量子エネルギー工学専攻  
博士課程2年

桜木智史

## 背景 高レベル放射性廃棄物処分の安全評価

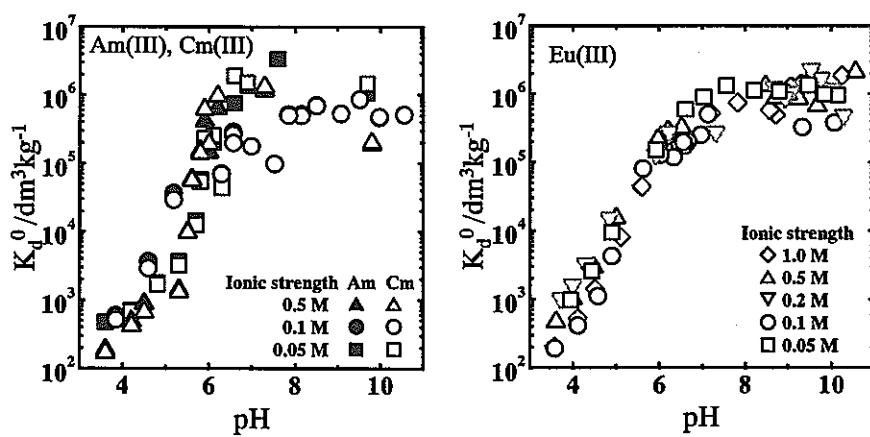


## 実験



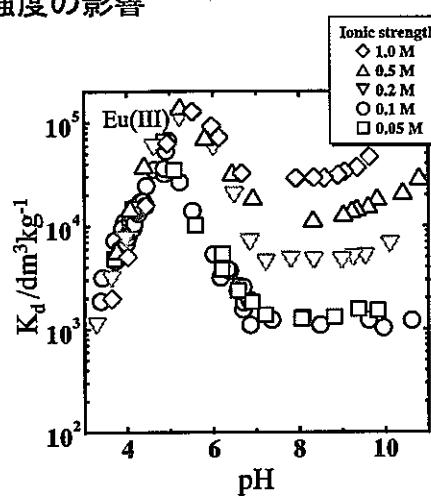
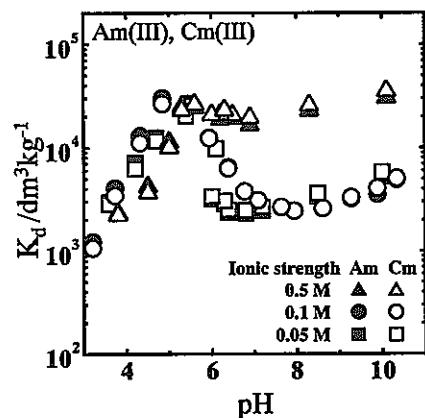
## 結果

フミン酸が存在しないときの吸着:  
イオン強度の影響



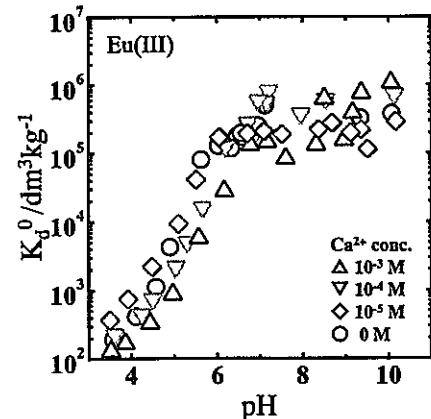
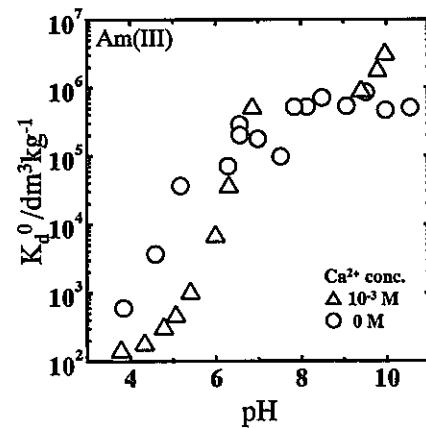
## 結果

### フミン酸存在下での吸着: イオン強度の影響



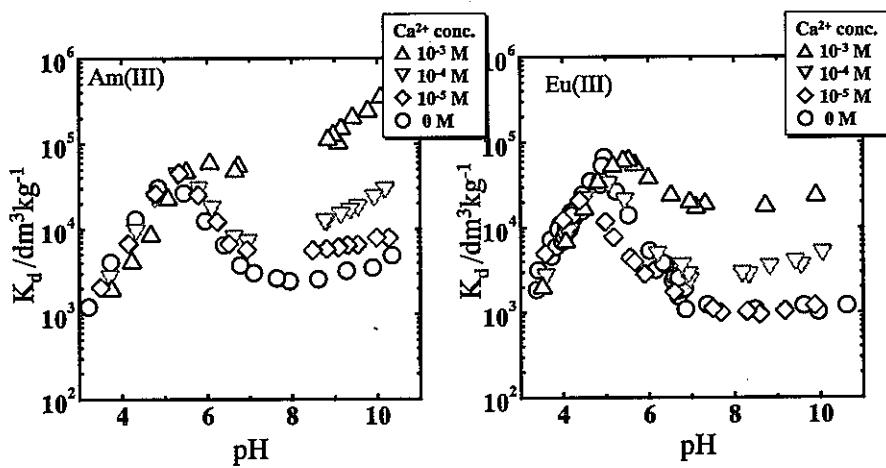
## 結果

### フミン酸が存在しないときの吸着: カルシウムイオンの影響

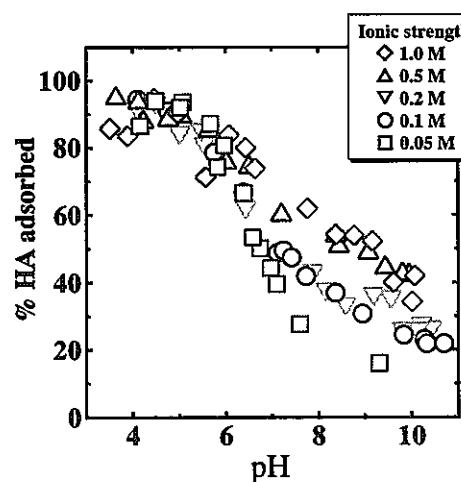


## 結果

### フミン酸存在下での吸着: カルシウムイオンの影響



## 結果と考察 フミン酸のカオリナイトへの吸着: イオン強度の影響



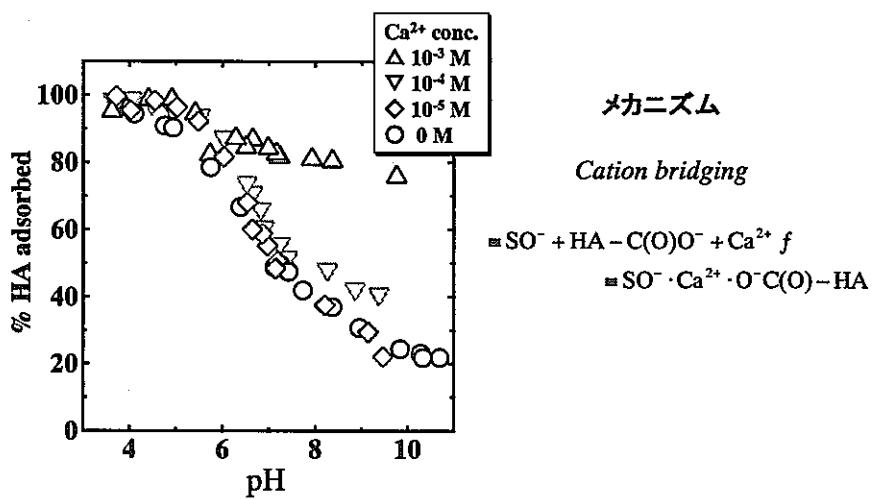
メカニズム

pHの増加→静電的反発

イオン強度の増加→静電的反発  
を弱める

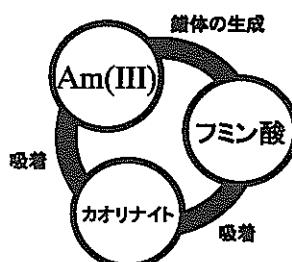
↓  
*van der Waals* 力が効果的

## 結果と考察 フミン酸のカオリナイトへの吸着: カルシウムイオンの影響



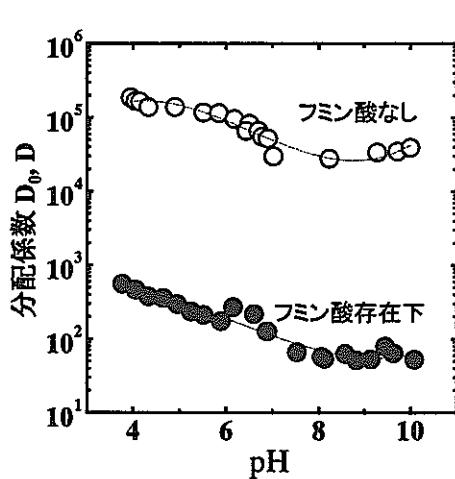
## 考察 線形結合モデル(linear additive model)

フミン酸存在下での  
Am(III)のカオリナイト = カオリナイト  
への吸着量 + カオリナイトへ  
への吸着量



## 結果

### Dowex AG50W × 4へのAm(III)の分配係数



[AmHA] / [Am(III)] の導出

フミン酸が存在しないときの  
イオン交換樹脂への分配係数,

$$D_0 = \frac{(Am)_{resin}}{[Am]}$$

フミン酸存在下での分配係数,  
 $D = \frac{(Am)_{resin}}{[Am] + [AmHA]}$

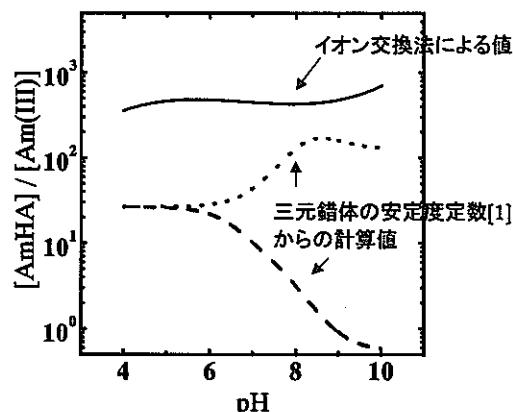
より, Am(III)のフミン酸への分配比,

$$\frac{[AmHA]}{[Am]} = \frac{D_0}{D} - 1$$

を得ることができる。

## 結果

### フミン酸へのAm(III)の分配比のpH依存性



計算値は以下の文献値より算出

- $\log\beta^{Am(OH)HA}=12.71$  [1]
- $\log\beta^{Am(OH)2HA}=17.40$  [1]
- $\log\beta^{CmOH}=5.76$  [2]
- $\log\beta^{Cm(OH)2}=11.1$  [2]
- $\log\beta^{AmOH}=7.38$  [3]
- $\log\beta^{Am(OH)2}=13.5$  [3]

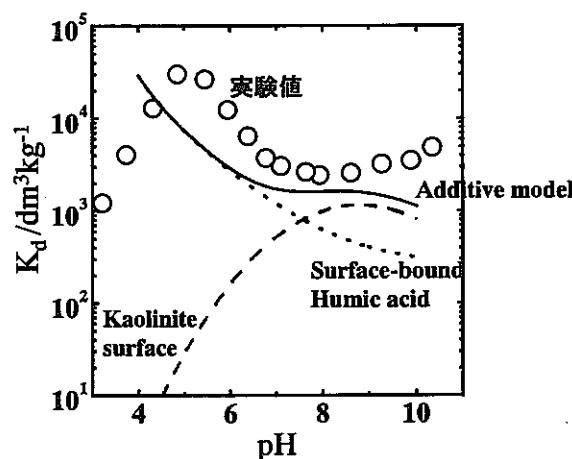
[1] Morgenstern, M., Klenze, R., Kim, J. I.: The Formation of Mixed-Hydroxo Complexes of Cm(III) and Am(III) with Humic Acid in the Neutral pH Range, Radiochim. Acta 88, 7 (2000).

[2] Fanganel, Th., Kim, J. I., Paviet, P., Klenze, R., Hauser, W.: Thermodynamics of radioactive trace elements in concentrated electrolyte solutions: Hydrolysis of Cm<sup>3+</sup> in NaCl-solutions, Radiochim. Acta 66/67, 81 (1994).

[3] Silva, R. J. et al.: Chemical Thermodynamics of Americium, Nuclear Energy Agency OECD, (1995).

## 考察

Linear additive modelによる分配係数:



## まとめ

✓ フミン酸存在下でのAm(III)のカオリナイトへの吸着は…

- ・イオン強度0.2M以上
- ・カルシウムイオン濃度 $10^{-4}\text{M}$ 以上

において著しく増加する. ( $\text{pH} > 6$ )

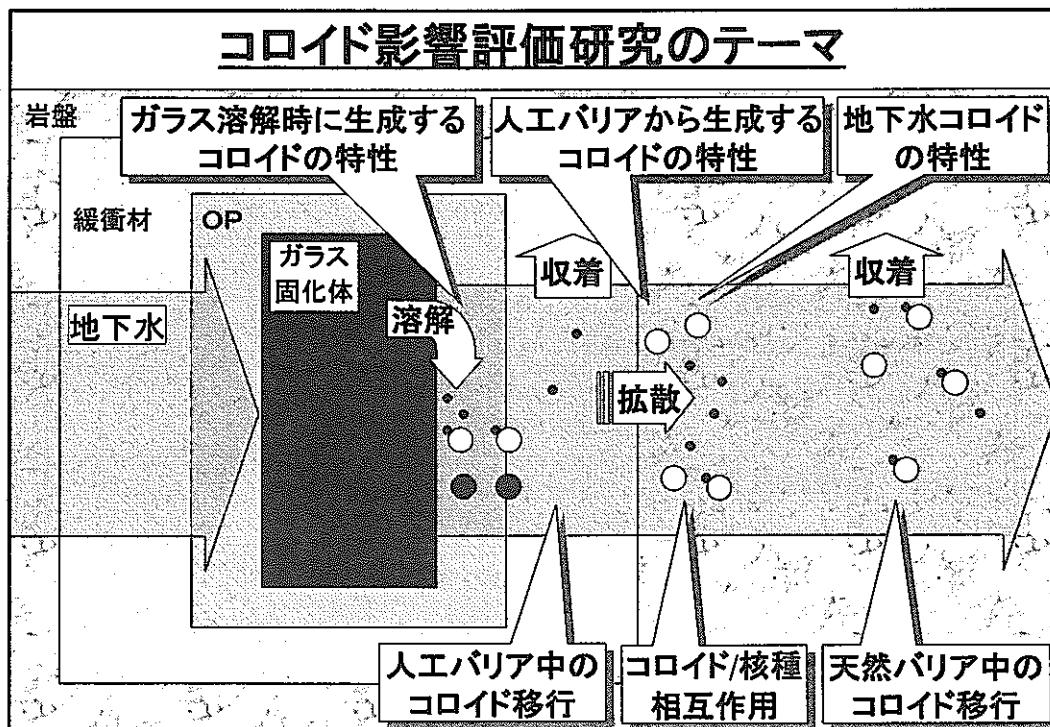
↓  
Am(III)-フミン酸錯体の吸着が増加したため.

✓ linear additive model は成立しない?

# コロイド、有機物、微生物の影響評価に関する研究計画

平成14年1月10日  
第28回 核種移行調査専門委員会

核燃料サイクル開発機構 処分研究部  
飯島 和毅

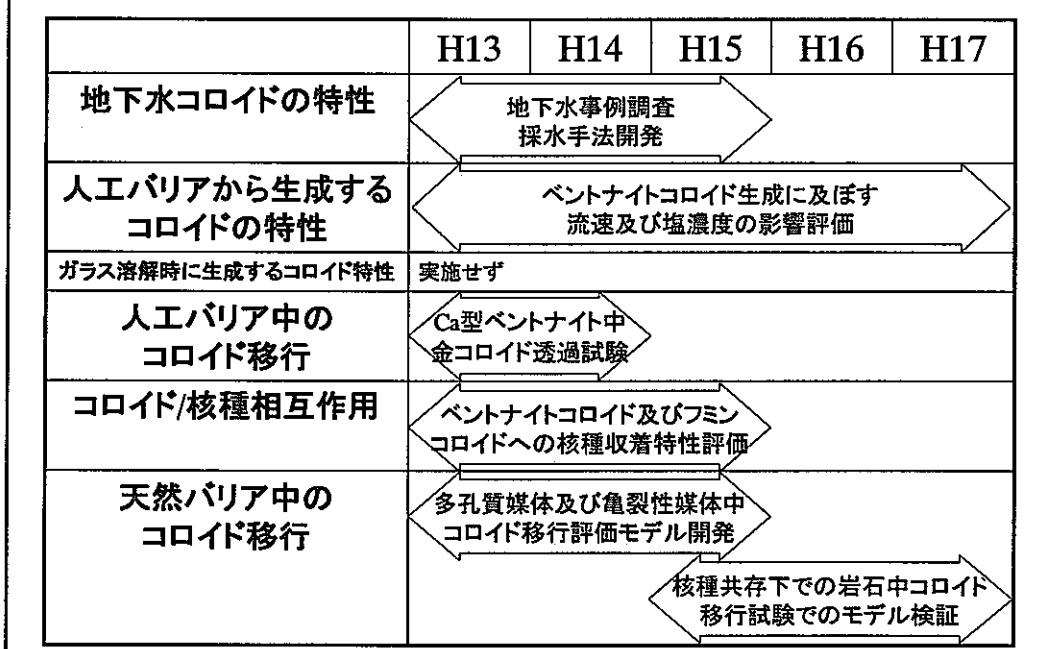


## 第2次取りまとめでのコロイドの取り扱い

研究テーマ	得られた知見	性能評価時
地下水コロイドの特性	海外での地下深部花崗岩中 コロイド濃度は 0.1ppm以下。	ベントナイト コロイド: 1ppm
人工バリアから生成する コロイドの特性	地下水流速が遅くベントナイト コロイドは生成しにくい。	生成しない
ガラス溶解時に生成する コロイドの特性	難溶性の核種は真性コロイド や擬似コロイドを形成。	コロイドは透過 しないことから、 シナリオでは考 慮しなかった。
人工バリア中の コロイド移行	粒径15nmの金コロイドはベン トナイト中を透過できない。	瞬時/線形/可逆 1,000m <sup>3</sup> /kg
コロイド/核種相互作用	天然コロイド等への分配係数 は大きなもので 1,000m <sup>3</sup> /kg。	天然コロイド等への分配係数 は大きなもので 1,000m <sup>3</sup> /kg。
天然バリア中の コロイド移行	コロイドの存在で移行助長。 フィルター効果で移行遅延。	フィルター効果 を考慮しない

線量の増加は、レファレンスケースの数倍程度

## コロイド影響評価研究計画

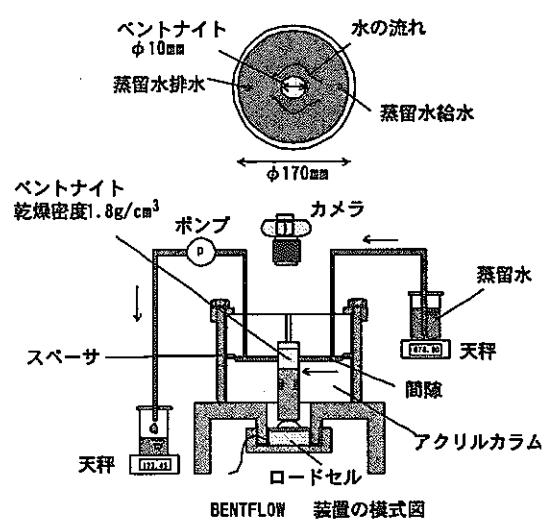


## 地下水コロイドの特性評価

- ◆ 地下水中に天然に存在するコロイドに関する事例調査
  - 実地下水中に含まれるコロイドの組成、濃度、粒径分布等のデータの取得
  - コロイド生成と地質・地下水化学との関連の評価
  - 採水・分析技術の開発

## 人工パリアから生成するコロイドの特性評価

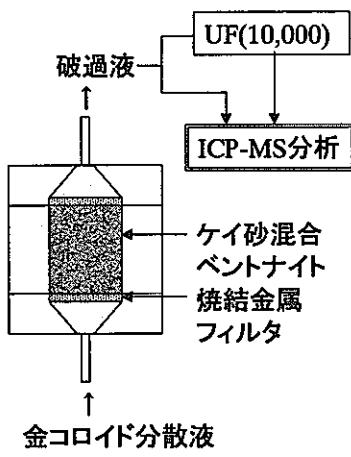
- ◆ ベントナイトコロイド生成条件に関する検討
  - 圧密ベントナイトの浸食現象とコロイド生成量の把握
  - ベントナイトコロイドの安定性と地下水化学との関連の評価



## 人工バリア中のコロイド移行の評価

### ◆ 圧縮ベントナイト中の 金コロイド移行試験

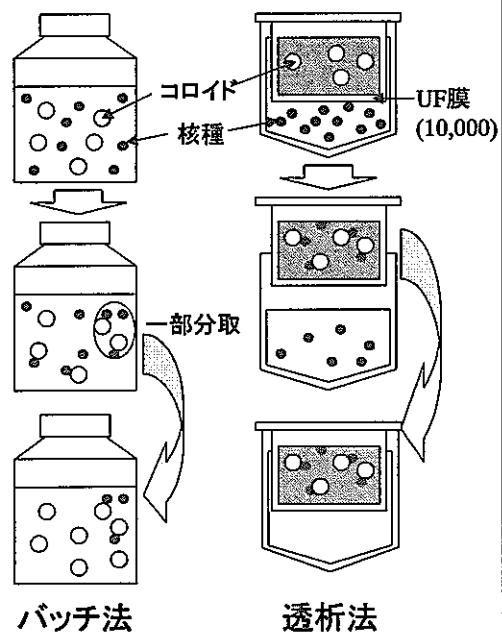
- 模擬変質ベントナイト中及び海水系地下水水中でのコロイドの破過可能性評価
- Ca型ベントナイト+ケイ砂(30%)/金コロイド+蒸留水
- Na型ベントナイト+ケイ砂(30%)/金コロイド+NaCl溶液



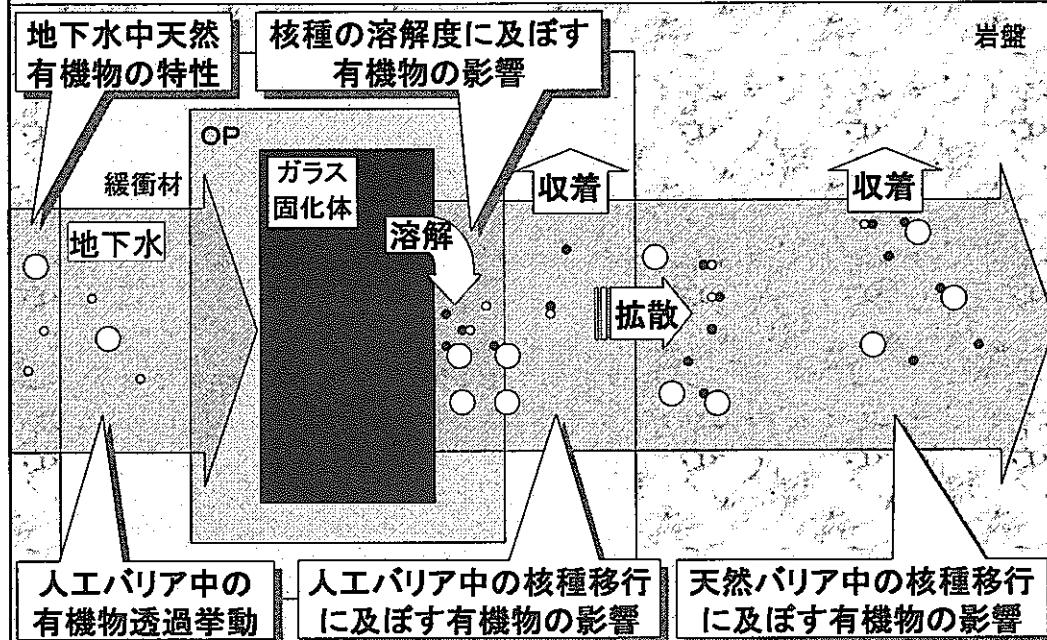
## コロイド/核種相互作用の評価

### ◆ コロイドへの核種の 吸着試験・脱離試験

- バッチ法、透析法で吸着挙動を評価
- ベントナイトコロイド、フミンコロイド (濃度: 0.1~10 mg/L)
- Np(IV), Am(III), Tc(IV), Cs
- 2ヶ月後、一部を分取し、核種を含まない溶液に添加して、脱離挙動を評価



## 有機物影響評価研究のテーマ



## 第2次取りまとめでの有機物の取り扱い

研究テーマ	得られた知見	性能評価時
地下水中天然有機物の特性	深部地下水中の有機炭素濃度は数ppm。	シナリオでは、考慮しなかった。
核種の溶解度に及ぼす有機物の影響	炭酸錯体等に比べ有機物錯体は支配的な化学種でない。	シナリオでは、考慮しなかった。
人工バリア中の有機物透過挙動	分子量の大きな有機物はベントナイトを透過できない。	有機物は透過しない。
人工バリア中の核種移行に及ぼす有機物の影響	有機物濃度の上昇に伴い分配係数が減少。人工バリア中の有機物影響は考慮済。	シナリオでは、考慮しなかった。
天然バリア中の核種移行に及ぼす有機物の影響	有機物コロイドは少ない。有機物の存在で分配係数減少。	分配係数の不確実性に包含。

具体的な地質環境条件での研究に依存

## 有機物影響評価研究計画

	H13	H14	H15	H16	H17
地下水中天然有機物の特性	代表的な腐植物質試料の選定 茂原地下水中の有機物の定量		観延地下水からの有機物抽出		
核種の溶解度に及ぼす有機物の影響	フミン酸濃度、pH、イオン強度の影響評価		競合イオン(炭酸等)の影響評価		
人工バリア中の有機物透過挙動	ベントナイト中 有機物透過試験				
人工バリア中の核種移行に及ぼす有機物の影響			ベントナイト中の拡散・収着に及ぼす有機物の影響評価		
天然バリア中の核種移行に及ぼす有機物の影響				岩石への核種の収着に及ぼす有機物の影響評価	

## 人工バリア中の有機物の透過挙動評価

### ◆ 圧縮ベントナイト中の有機物透過試験

#### 【試験方法】

◇パラメータ：ベントナイトの乾燥密度、  
ケイ砂混合率、イオン強度、  
有機物の分子量

◇主に高イオン強度、高pH

◇有機物：可溶性有機物

特に腐植物質に似た構造と官能基を持つ  
化合物(カルボキシル基に富む多環芳香族等)

◇圧縮ベントナイト

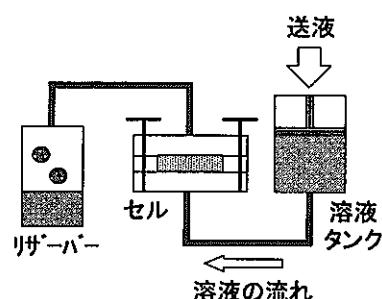


図 試験装置の概要

## 核種の溶解度に及ぼす有機物の影響評価

### ◆ 還元条件でのNp溶解度に及ぼすフミン酸の影響評価

#### 【試験方法】

◇パラメータ :

有機物濃度、pH、イオン強度、  
競合イオン濃度(炭酸、Ca等)

◇バッチ法

◇有機物 : 腐植物質に着目  
フミン酸、フルボ酸

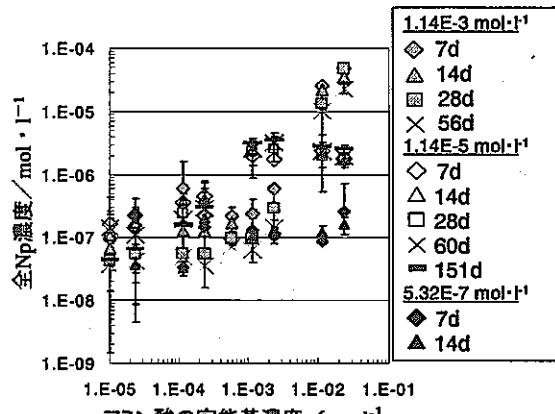


図 全Np濃度(IV値及びV値)の  
フミン酸濃度依存性

## 人工バリア及び天然バリア中の 核種移行に及ぼす有機物の影響

### ◆ 人工バリア中の核種の拡散・収着に及ぼす影響評価

### ◆ 天然バリア中の核種の収着に対する影響評価

[ベントナイトを透過する有機物量が問題となる場合、または、  
核種の溶解度に対する有機物の影響が大きい場合、特に重要]

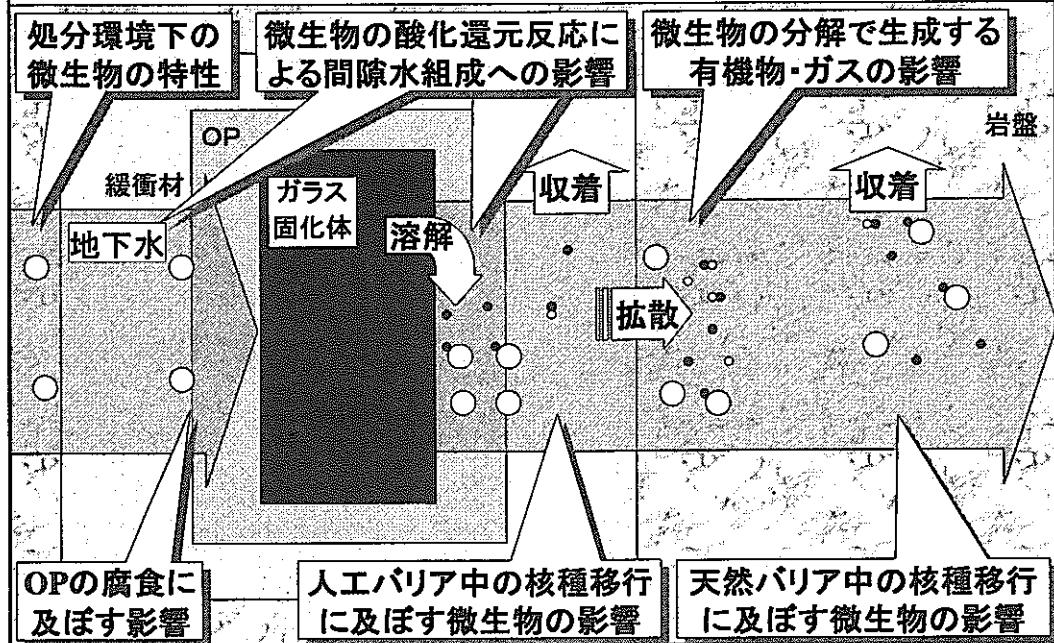
#### 【試験方法】

◇パラメータ : 有機物濃度、pH、イオン強度、  
競合イオン濃度(炭酸、Ca等)

◇試験法 : バッチ法 (カラム法も検討)

◇有機物 : 特に腐植物質に着目(フミン酸、フルボ酸)

## 微生物影響評価研究のテーマ



## 第2次取りまとめでの微生物の取り扱い

研究テーマ	得られた知見	性能評価への反映
処分環境下の微生物の特性	硫酸塩還元菌、メタン生成細菌が生存可能。	以下の影響毎に検討。
OPの腐食に及ぼす影響	緩衝材中での硫酸塩還元菌の活性が低い。	炭素鋼OPの腐食に影響を及ぼす可能性は低い。
微生物の酸化還元反応による地下水、間隙水組成への影響	地下水、間隙水中に微生物活動によりガスが溶解する。	化学反応を加味。
人工バリア中の核種移行に及ぼす微生物の影響	飽和後は、大腸菌が圧縮ベントナイト中を透過できない。	微生物が透過しないことから、シナリオでは考慮しなかった。
微生物の分解で生成する有機物・ガスの影響	(メタンガスの溶解度が大きい。)	ガスによる核種移行への影響は考えにくい。
天然バリア中の核種移行に及ぼす微生物の影響	微生物の移行は、岩石によるフィルター効果で遅延。	シナリオでは考慮しなかった。

具体的な地質環境条件での研究に依存

## 微生物影響評価研究計画

	H13	H14	H15	H16	H17
処分環境下の微生物の特性			原位置微生物調査 地層処分環境下での微生物の馴化		
OPの腐食に及ぼす影響	予定なし				
微生物の酸化還元反応による間隙水組成への影響		文献調査等			
人工バリア中の核種移行に及ぼす微生物の影響		ペントナイト中の微生物移行試験			
微生物の分解で生成する有機物・ガスの影響		文献調査等			
天然バリア中の核種移行に及ぼす微生物の影響		微生物への核種吸着データの取得 微生物への核種吸着モデル開発			微生物コロイド 影響評価モデルの開発

### 処分環境下の微生物の特性評価

- ◆ **微生物の地層処分環境条件における馴化の研究**
  - 高アルカリ環境下での微生物によるアスファルト分解挙動を評価する。
  - 天然環境のサンプル採取
  - 高アルカリ環境への馴化試験
  - 馴化サンプルを用いたアスファルト分解試験
  - アスファルト分解速度に及ぼす採取条件、馴化条件等の影響評価

## 核種移行に及ぼす微生物の影響評価

- ◆ ベントナイト中の微生物移行挙動評価
  - Na型ベントナイト、Ca型ベントナイト
  - 降水系地下水、海水系地下水
- ◆ 超長期のベントナイト中微生物移行・生息状況調査
  - ベントナイト鉱床中の微生物分布
  - 環境因子の及ぼす影響評価
- ◆ 微生物と核種の相互作用評価
  - 硫酸塩還元菌共存下
  - ベントナイト(クニゲルV1)へのNp収着挙動評価
  - pHの影響評価

# TRU廃棄物処分研究の今後の計画と 核種移行データ整備の方針

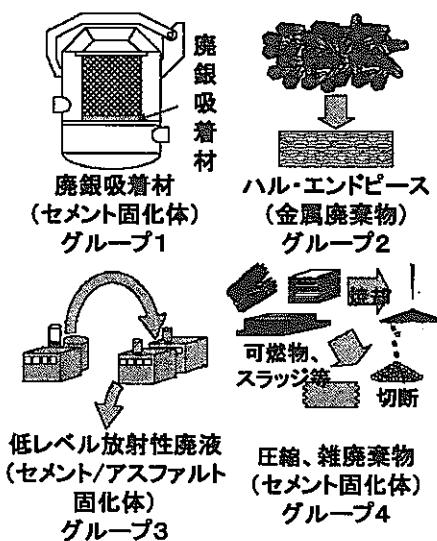
原安協ワークショップ  
2002年1月10日

核燃料サイクル開発機構 東海事業所  
環境保全・研究開発センター処分研究部  
処分材料研究Gr

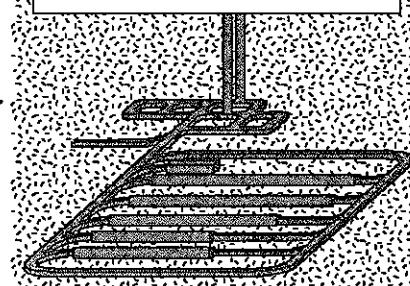
三原 守弘

1

## TRU廃棄物処分における特徴(HLWとの比較)

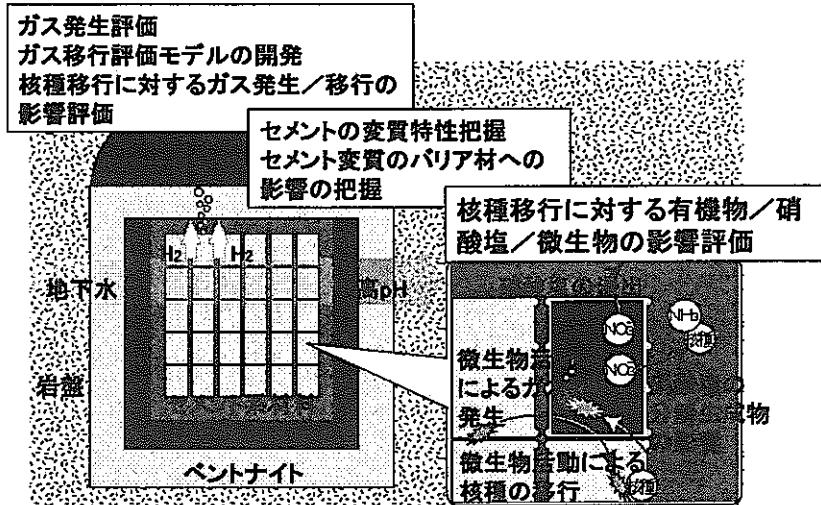


- 廃棄体が多種多様
- 低発熱性の廃棄体
- 大空洞への集中処分可能
- 充填材としてセメントを大量に使用



2

## TRU廃棄物処分における特有課題



3

## TRU廃棄物処分研究の目的

### ●「B.E報告書」及び「TRU廃棄物処分概念検討書」における技術的課題



・処分技術の合理化、詳細化

・安全性評価の信頼性向上



・バリア材料の長期的変遷等に係る特有な現象の正確な把握とモデル構築

・現象に対応したバリアの力学的/水理的特性データ及びシステム性能を支配するI-129、C-14や主要アクチニド元素の核種移行データの取得整備等

●機構廃棄物の処分計画(管理プログラム)への反映

4

「B.E報告書」及び「TRU廃棄物処分概念検討書」において示された技術的課題と今後のサイクル機構における研究項目

技術的課題	サイクル機構における研究項目	担当
1. 安全評価の信頼性向上 ・個別現象モデル／データ整備	(1)核種移行に係わる個別現象モデル／データ整備	主として JNC
・システム性能評価	(2)処分システムの性能評価	
2. 処分技術の合理化、詳細化 ・人工バリア技術	(3)人工バリア技術の適正化	主として 電力等
・処分施設の設計施工技術		
3. 処理技術の高度化	(4)固化処理技術の高度化	JNC／電 力等
4. 廃棄体データベースの整備	* 管理プログラムで実施中	JNC／電 力等

5

具体的な研究項目(1)

(1)核種移行に係る個別現象モデル／データ整備	
(イ)セメント系材料の変質の影響評価	<ul style="list-style-type: none"> <li>・セメント変質モデルの高度化(Caの供給量の定量化)</li> <li>・セメント浸出液の地球化学環境への影響把握等</li> <li>・バリア材料(ペントナイト、岩盤)への化学的影響の把握</li> <li>・セメントの特性(力学的／水理学的特性等)の長期的な変遷把握</li> </ul>
(ロ)金属腐食の影響評価	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ガス発生評価、核種浸出挙動の把握等</li> </ul>
(ハ)ガス移行の影響評価	<ul style="list-style-type: none"> <li>・移行モデルの高度化、核種移行への影響評価</li> </ul>
(二)有機物の影響評価	<ul style="list-style-type: none"> <li>・含有有機物の分解／浸出挙動の把握</li> <li>・バリア材・核種移行への影響評価</li> </ul>
(ホ)硝酸塩の影響評価	<ul style="list-style-type: none"> <li>・バリア材・核種移行への影響評価</li> <li>・硝酸塩の変遷(アンモニア等)に関する検討</li> </ul>
(ヘ)微生物の影響評価	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高pH環境下での微生物の活性／透過性の把握</li> <li>・核種との相互作用の検討</li> </ul>

6

## 具体的な研究項目(2)

### (2) 処分システム性能評価

(イ)シナリオ解析／個別現象の重要度評価	・シナリオ構築／FEPの再整理／個別現象の重要度評価
(ロ)データ整備	・I-129,C-14等の主要核種の移行データ等の整備／品質保証
(ハ)コード開発／解析環境の整備	・コード開発／改良
(二)核種移行解析／被ばく評価	・評価ケースの設定／個々のパリア性能評価
(ホ)安全評価に係わる検討	・安全裕度の評価／環境影響評価
(ヘ)処分概念に係わる検討	・合理的処分概念の検討

### (3) 人工パリア技術の適正化

(イ)パリア材料の物性評価	・ペントナイト／岩盤の水理特性、物性把握
(ロ)処分システムの長期安定性評価	・処分システムの長期安定性／ニアフィールド水理場の変遷評価システムの検討
(ハ)低アルカリ性コンクリートの開発	・低アルカリ性コンクリートの影響把握、実用性検討等

### (4) 固化処理技術の高度化

(イ)核種保持材料の開発	・ヨウ素保持材料の開発
--------------	-------------

7

## TRU廃棄物処分研究スケジュール

実施項目	年度					
	2000 H12	2001 H13	2002 H14	2003 H15	2004 H16	2005 H17
<b>創度化検討</b>						
放射性廃棄物分科会			■ 安全規制の考え方			
基準専門部会				■ 放射性廃棄物の検討		
高レベル廃棄物			■ 立地手順公審		■ 調査地区選定	
TRU廃棄物					■ 四合玉閣原子力部会：費用削減化検討	
<b>低レベル廃棄物管理プログラム</b>						
①TRU核種を含む放射性廃棄物の処分研究	■ 基本計画策定			見直し		
②核種移行に係る個別現象モデル／データ整備				■ 中間チェック		
③処分システム性能評価			■ 放射性廃棄物に用いる基礎データの収集／基礎データの収集	▼ 性能評価への反映／データ取扱問題		
④人工パリア技術の適正化			■ ラジオイオコードの自信／条件の予測的保守性評価／自信の検討	▼ 放射性廃棄物／自信の検討		評議／とりまとめ
⑤固化処理技術の高度化			■ ラジオイオコードの自信／条件の予測的保守性評価／自信の検討	▼ 放射性廃棄物への反映／データ取扱問題		
⑥ヨウ素保持材料の開発／基礎データの収集／基础データの貯蔵			■ ヨウ素保持材料の開発／基礎データの収集／基础データの貯蔵	▼ 放射性廃棄物への反映／データ取扱問題		

8

## 核種移行データ整備における課題(1)

### レファレンスケース

溶解度は、JNC-TDBを用いた地球化学平衡計算及び元素の化学的類似性(一部実測値も使用)で設定。

→JNC-TDBの高アルカリ環境での適用性の検討が必要。

分配係数は、セメント系材料についてはPSI95-06をベースとした文献値を設定(ヨウ素については、JNC実測値、変質したセメント系材料の分配係数は推定値)。ペントナイトについては、主要核種のカルシウム化ペントナイトの見かけの拡散係数JNC実測値及び元素の化学的類似性により設定。岩盤については、第2次とりまとめの値及び元素の化学的類似性により設定。

→セメント系材料の変遷を考慮した核種の分配係数の整備が必要。ペントナイトについては取得してきたデータの見直し及びカルシウム化以外の変質(ゼオライトなど)を想定した分配係数の整備が必要。岩盤については、HLW研究で対象となっていない核種のデータ整備が必要。

9

## 核種移行データ整備における課題(2)

### レファレンスケース(つづき)

拡散係数は、セメント系材料については拡散バリアとしての機能を想定せず。ペントナイトについては、カルシウム型化ペントナイトに対する主要核種(I, Cs, HTO)の実測値を参考に設定。

→セメント系材料の拡散バリアとしての適用性検討。ペントナイトについては主要核種以外のデータ整備及びカルシウム化以外の変質(ゼオライトなど)を想定した拡散係数の整備が必要。

10

## 核種移行データ整備における課題(3)

### 硝酸塩影響ケース

イオン強度の影響として核種移行データを設定(二次とりまとめにおける海水系地下水の設定値を参考)。

→硝酸塩共存条件におけるデータの整備。硝酸イオンが変遷した条件におけるデータ整備(アンモニアなど)が必要。

### 高アルカリブルーム影響ケース

岩盤がセメント水和物の一つであるC-S-Hに変質したと想定し、セメント系材料に対する分配係数を設定。

→高アルカリで変質させた岩石に対する分配係数の整備が必要。

11

## 核種移行データ整備における課題(4)

### その他

海水系地下水を想定したケースや低アルカリ性コンクリートを使用したケースは実施せず。

→海水系地下水や低アルカリ性コンクリートに対するデータ整備

有機物影響については、アスファルトに関する研究よりその影響は小さいと判断。

→アスファルト以外の有機物(TBP、セルロース、フッ素ゴム、エピクロロヒドリンゴム、ウレタン樹脂など)も混入する可能性もあり今後研究が必要。

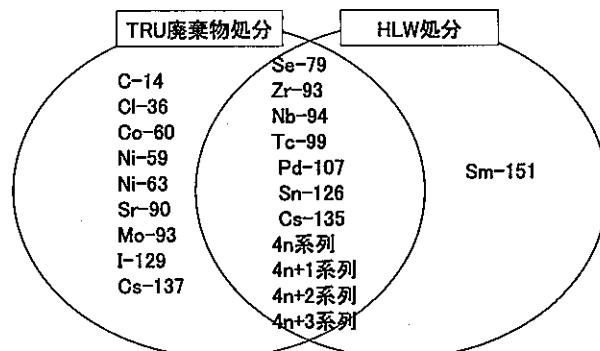
炭素の化学形態は、無機と想定。

→有機形態の報告もあり今後研究が必要。

12

## 核種移行データ整備における課題の対応方針

核種移行データ整備における課題を解決するためのデータ取得件数は莫大なものとなるため、線量評価における重要性及び元素の化学的類似性の観点からデータ取得を優先する元素(核種)を絞り込む。



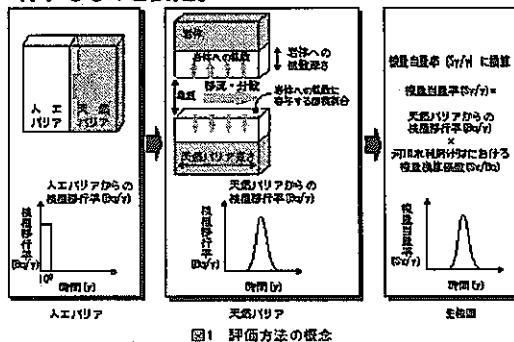
13

## 線量評価の観点からデータ取得対象とする核種の優先順位付け

### 評価方法

TRU廃棄物処分概念検討書で評価されている核種について、溶解度及び分配係数を考慮せずに核種移行解析を実施し、線量率評価を実施。

インベントリ及び水理パラメータについては、TRU廃棄物処分概念検討書の値をそのまま用い、人工バリアからの核種の移行率は、全インベントリが1年で天然バリアに移行するものと仮定。



評価結果例		
線量	区分	元素
~10 <sup>-5</sup>	高	C,Ni,Se,Sr,Nb,Sn,I,Np,Pu,Am,Cm
10 <sup>-5</sup> ~10 <sup>-7</sup>	中	Cl,Zr,Mo,Tc,Cs,Ac,Th,Pa,U
10 <sup>-7</sup> ~	低	Co,Pd,Pb,Ra

4

サイクル→  
機構

## 化学的類似性の分類の観点からのデータ 取得対象とする核種の優先順位付け

核種(元素)の化学的類似性の分類結果

分類	元素		主要な特徴
	遷元性	酸化性	
化学形態不明	C(有機)		
ハロゲン	Cl, I		
陰イオン	C(無機), Se, Mo		
	Tc		
陽イオン	I II III IV V VI	Cs Sr, Ra Co, Ni, Pb, Pd Sn, Zr Nb <Sm>, Ac, Am, Cm Th Pu, U, Np, Pa(?) - -	水酸化物化学種 水酸化物化学種
遷移金属			
ラントニド + アクチニド			

○はHLW 比分で対象。

15

サイクル→  
機構

## 核種移行データ整備においてデータ取得を 優先する元素

元素	元素選定理由
C(無)	廃棄体グループ2で線量評価上重要。
C(有)	廃棄体グループ2で線量評価上重要。
Cl	ハロゲン元素の一つとして対象。
Ni	廃棄体グループ2で線量評価上重要。陽イオンニ価(遷移金属)の代表。
Se	廃棄体グループ2で線量評価上重要。
Sr	廃棄体グループ2で線量評価上重要。陽イオンニ価(アルカリ土類金属)の代表。
Nb	廃棄体グループ2で線量評価上重要。原子価V価(遷移金属)の代表。
Sn	廃棄体グループ2で線量評価上重要。原子価IV価(遷移金属)の代表。
I	廃棄体グループ1で線量評価上重要。陰イオン一価(ハロゲン)の代表。
Cs	廃棄体グループ2で線量評価上重要。陽イオン一価の代表。
Th	廃棄体グループ2で線量評価上重要。原子価IVの代表
Np	廃棄体グループ2で線量評価上重要。原子価IV及びVの代表
Pu	廃棄体グループ2~4で線量評価上重要。原子価IV及びVIの代表
Am	廃棄体グループ2~4で線量評価上重要。原子価IIIの代表

16

## 核種移行データ整備における今後の予定

基本的にデータ取得を優先する元素を中心に研究を進める。さらに有機物影響や硝酸塩影響については、廃棄体グループ3, 4が中心に問題となるためこれらのグループで重要となる元素(Pu,Amなど)を優先に研究を進める。

## 「微弱アルファー線源の新しい利用法とその問題点」

-----乱数・確率発生器としての利用-----

東北大/金研 三頭聰明

- ・自然のランダム確率事象としての放射性崩壊の測定技術を利用して乱数（暗号）と確率発生器を作る。
- ・アルファー線の検出  
一定のパルス波高信号  
外部からの擾乱が不可能（セキュリティ）
- ・確率の発生には、パルスの発生時間間隔の指数分布を利用。  
(JNC では自然系列と人工 TRU の弁別に応用)

線源の安全性は？

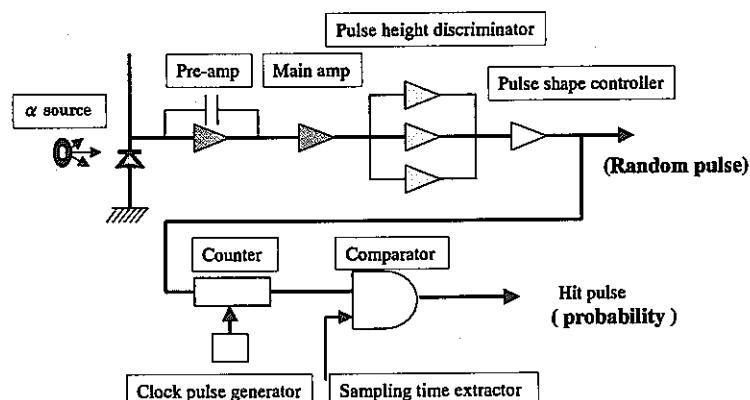


Fig.1 Block diagram of random pulse and probability

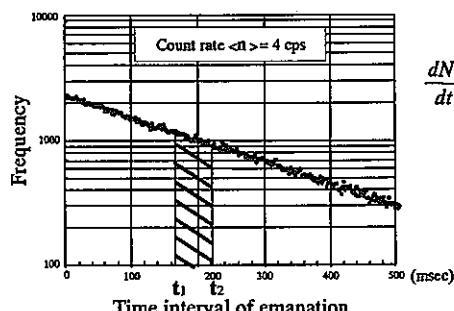


Fig.2 The relationship between the time interval and its frequency.

$$\begin{aligned}
 P(t_1, t_2) &= \frac{[\text{The number of } \alpha \text{ particles detected between } t_1 \text{ and } t_2]}{[\text{The average number of the whole detected } \alpha \text{ particles per second}]} \\
 &= \frac{\left[ A \int_{t_1}^{t_2} e^{-nt} dt \right]}{\left[ A \int_{t_0}^{\infty} e^{-nt} dt \right]} = e^{-nt_1} - e^{-nt_2} \quad \dots \quad (1)
 \end{aligned}$$

### Demonstration model

#### ■ Advantage

- Using Ultra Low Active Alpha Source
- Small IC Package

#### ■ Outline

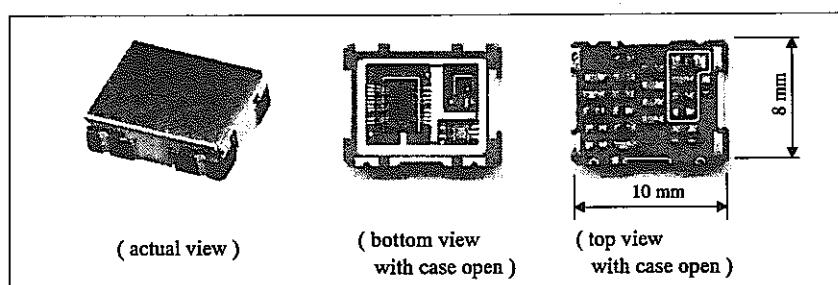


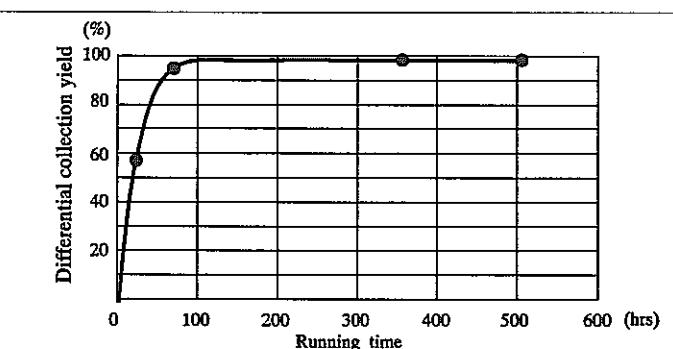
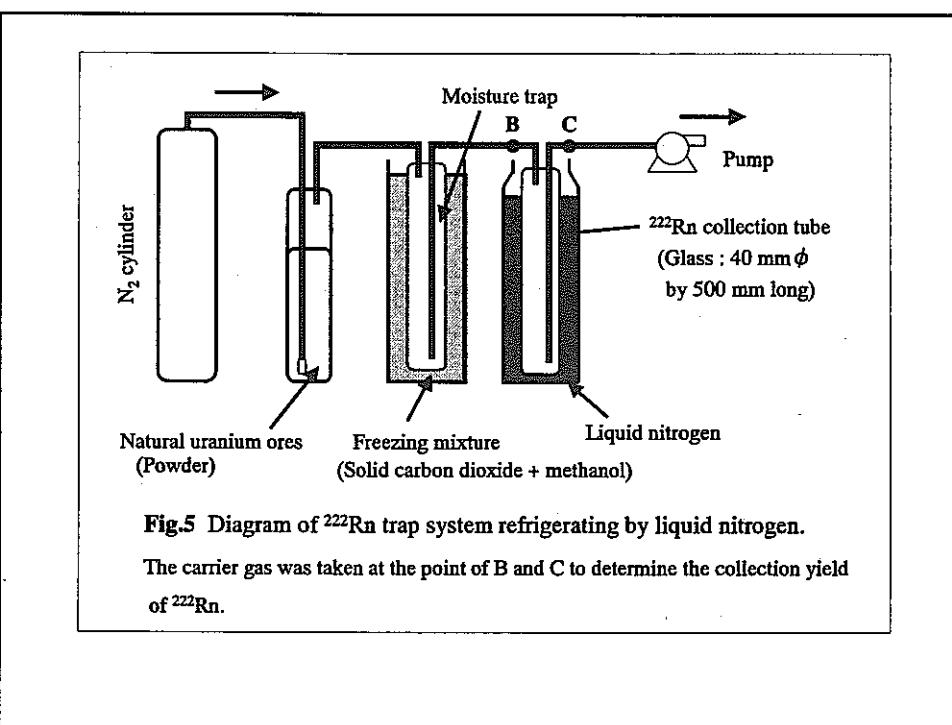
Fig.3 Natural random pulse generator

**Some applications of using a low radioactive source below 100 Bq.**

- As a random number generator
  - Personal Digital Assistance
  - IC Card
- As a probability generator
  - Pachinko machine
  - Slot machine                   etc.,

**Table.1 Characteristics of some alpha active sources.**

Nuclide	T <sub>1/2</sub>	E <sub>α</sub> /MeV	E <sub>γ</sub> /keV	Daughter
<sup>241</sup> Am	432 y	5.443 5.486	59.5	<sup>237</sup> Np
<sup>244</sup> Cm	18.1 y	5.763 5.805		<sup>240</sup> Pu
<sup>210</sup> Pb	22.3 y		46.5	
↓				
<sup>210</sup> Bi	5.0 d			
↓				
<sup>210</sup> Po	138.4 d	5.304		
↓				
<sup>206</sup> Pb	stable			



**Fig.6** Collection yield of  $^{222}\text{Rn}$  by the liquid nitrogen trap.  
(operating at 76 K for 21 days.)

$^{222}\text{Rn}$  source : powder of natural uranium ores.

The average flow rate of the carrier gas :  $170 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

The activity concentration of  $^{222}\text{Rn}$  at the inlet of the radon collection tube ;  $621 \text{ kBq/m}^3$ .

The differential collection yield of  $^{222}\text{Rn}$  is calculated from the ratio of the alpha counts in the carrier gas at the point of B and C shown in Fig 5.

RPG の市場予測と  $^{210}\text{Pb}$  線源の必要数量(2004年日本のみ)

用途	数量	線源数量
パチンコ機	月産30万台の80%	$100 \text{ Bq} \times 3 \times 10^5 \times 0.8 = 24 \text{ MBq}$
携帯電話	年産1000万個の10%	$100 \text{ Bq} \times 10^6 = 100 \text{ MBq}$
電子取引(銀行向けのみ)	年産10億個の30%	$100 \text{ Bq} \times 10^9 \times 0.3 = 30 \text{ GBq}$
自動車の鍵	予測不能	
ホームキー	予測不能	
個人電子商取引	予測不能	

$^{226}\text{Ra}$  の必要数量 :

発生する  $^{222}\text{Rn}$  を 100% 捕集するとして  $384 \times$  線源数量

- ・ パチンコ用 : 約 9 GBq (243 mg)
- ・ 携帯電話用 : 約 3.2 GBq (86 mg)
- ・ 銀行向け : 約 960 GBq (26 g)

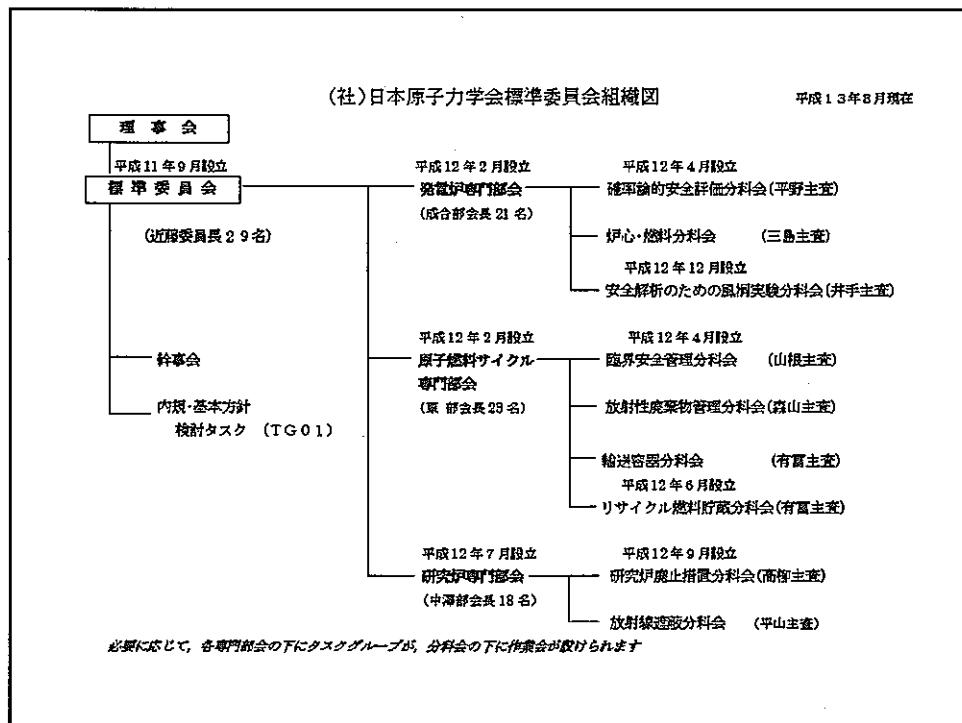
## 収着分配係数の測定方法について 一標準化の動向一

京都大学・森山裕丈

- 標準委員会の概要
- 分配係数標準原案の概要
- 論点の紹介
- 今後の予定

### 標準委員会の目的

- 日本原子力学会は1999年9月22日に原子力標準を制定・改定することを使命とする標準委員会(Standards Committee of AES)を設置
- 原子力標準は、原子力施設の安全性と信頼性を確保し、その技術水準の維持向上を図る観点から、原子力施設の設計・建設・運転・廃止措置において実現すべき技術及び技術的活動の仕様について、原子力技術の提供者、利用者、専門家が最新の知見を踏まえ、その影響を受ける可能性のある関係者の意見も聴取するなど公平、公正、公開の原則を遵守しながら審議し、合意したところを文書化した規格・指針・手引きなど
- 国家標準ではなく、民間が作成する民間標準であり、産業界が共同して、消費者に市場における健全な製品を識別する基準を提供することを目指して、実現すべき技術のあり方について合意できるところを隨時文書化することを基本理念として作成
- 民間が作成して国民の合意を得た標準を行政がニーズに応じて利用し、さらにそれを国際標準化していくことも考えられ、最近では、各国ともこうした民間活動を奨励する方向



## 標準委員会の活動状況

標準原案	検討状況	担当分科会
発電炉専門部会		
1. 原子炉停止時の確率論的安全評価の実施手順	発電炉専門部会にて原案作成中	確率論的安全評価分科会
2. 燃料の過渡沸騰遷移に関する基準	分科会にて原案作成中	炉心・燃料分科会
3. 沸騰水型軽水炉の安定性評価基準	H14年度より検討開始予定	炉心・燃料分科会
4. 安全解析のための風洞実験手法の標準化	分科会にて原案作成中	安全解析のための風洞実験分科会
原子燃料サイクル専門部会		
1. 臨界安全基本事項	分科会にて原案作成中	臨界安全管理分科会
2. 放射性廃棄物処分における安全評価パラメータ(分配係数)に関する測定方法の標準化	分科会にて原案作成中	放射性廃棄物管理分科会
3. 使用済燃料等の輸送容器保守方法の標準化(使用済燃料・混合固化物新燃料・高レベル放射性廃棄物輸送容器定期点検基準: H2000 (AESJ-SC-F001:2000))	平成12年12月12日制定 平成13年3月16日発行	輸送容器分科会
4. 輸送容器の安全解析手法の標準化	分科会にて原案作成中	輸送容器分科会
5. リサイクル燃料貯蔵施設(輸送貯蔵兼用金属キャスク方式)の標準化	分科会にて原案作成中	リサイクル燃料貯蔵分科会
6. リサイクル燃料貯蔵施設(コレットモジュール方式)の標準化	H14年度より検討開始予定	リサイクル燃料貯蔵分科会
研究炉専門部会		
1. 研究炉施設の廃止措置に関する標準	分科会にて原案作成中	研究炉廃止措置分科会
2. 放射線遮蔽設計データの標準化	分科会にて原案作成中	放射線遮蔽分科会

## 分配係数の標準原案（目的）

- ・ “収着”は多様な物理的・化学的因素が複雑に絡んだ現象で、測定条件によって収着分配係数が大きく異なる場合があることが知られています。そのため、データ間の相互比較をするには測定条件の整合性などの細かい判断が必要となり、相互比較を行うことは容易ではありません。
- ・ そこで、まず、データ間の相互比較が容易に行えるように測定の基本となる条件を整理し、それを基本手順として提示することとしました。
- ・ その際、現在までに得られているデータを調査し、比較的簡単にかつ広く利用されている”大気条件でのパッチ法”を選定し、現時点において標準化が可能な項目を整理して「安定に収着分配係数を得るための基本手順」として制定しました。

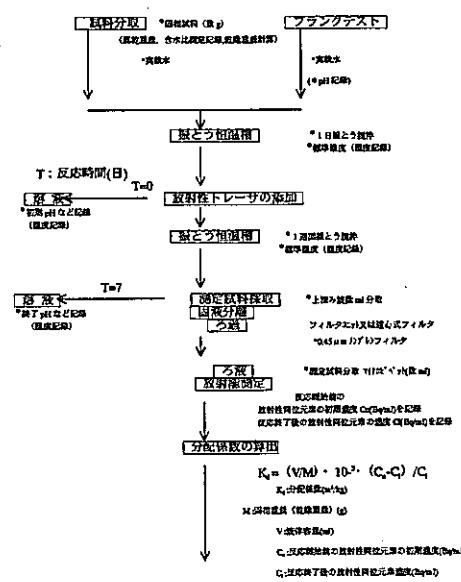
## 分配係数の標準原案（構成）

1. 適用範囲
  2. 引用規格
  3. 定義
    - a) 収着分配係数
    - b) 放射性トレーサ
  4. 試料の取扱
  5. 測定方法
    - 5.1 準備
      - a) 試料の前処理
      - b) 使用機器
    - 5.2 操作
      - a) 試料の分取
      - b) 実験水の調製
    - 5.3 放射能測定
    - 5.4 計算方法、数値の丸め方、単位
    - 5.5 測定結果の表示、記録
  6. 安全
- 付図1 分配係数の測定方法の流れ図  
付表1 引用規格類  
附属書1(規定) 分配係数の測定に適した記録項目  
解説(規格の一部ではない。)

## 分配係数の標準原案（適用範囲）

- この標準は、放射性廃棄物の処分の分野で利用されている吸着分配係数について、浅地中処分のバリア材（土壌、セメント系材料、ペントナイト系材料等）を対象とし、バッチ法による測定値の信頼性や再現性を確保して測定値の相互比較を可能とするための基本手順を規定する。

## 分配係数の標準原案（流れ図）



## 分配係数の標準原案(記録項目)

1. 一般的事項：測定機関、測定者氏名、測定年月日
2. 試料に関する事項：固相試料に関する一般的項目（試料の種類、試料名、採取地、採取状況、調製状況、その他）、固相試料の物理的性質（含水比、比表面積、粒度分布、比重、湿润密度、その他）、固相試料の化学的性質（pH Eh、EC、CEC、AEC、鉱物組成、その他）
3. 対象放射性同位元素などに関する事項：対象放射性同位元素名、製造元、製造規格、半減期、原液の溶存形態、保管液の溶存状態、化学的濃度と放射化学的濃度、化学的特性（pH、Eh、EC、化学形）
4. 実験水の化学的特性に関する事項：pH、Eh、EC、共存イオン種及び濃度
5. 測定条件に関する事項：
  - 機器・機材（測定容器、ピベット、天秤、ろ過器、振とう機、恒温槽、放射能測定機器）
  - ブランクテスト試料に関する事項（pH、Eh、EC、共存イオン種及び濃度、反応開始前の放射性同位元素の濃度）
  - 固液混合試料に関する事項（pH、Eh、EC、共存イオン種及び濃度、反応終了時の放射性同位元素の濃度、その他）
  - 測定条件及び分配係数に関する事項（試料量、溶液量、固液比、固液分離方法、測定試料数、接触時間、設定温度、分配係数値、平均分配係数値、その他）

## 論点(標準の目的)

- 安全評価のために使用する、使用できることを記載すべきである。
- この基準案に定められている測定方法は、従来の安全評価に用いた方法（実績）と異なるのではないか。
- 固定されたある標準的な方法（今般策定された方法に準拠したもの）を当標準委員会（または専門部会または分科会）が実験者の実験技量をオーソライズするための手段とする、標準化方法のベンチマークテスト化を提案。
- 「分配係数測定法のための標準試料」のようなものを検討してはどうか。例えば、原子力学会から配布されている標準試料を用いて「吸着分配係数の測定法」に基づいて測定した場合、得られる分配係数がどの程度の範囲あるか、等を示すことができれば、大変有効。

## 論点（前処理、実験水）

- この方法では実際の帶水層より液相中の安全イオンが少なく、分配値は実際より大きくなり安全側の評価にならない。乾燥試料に脱イオン水を加えて実験水とする場合、実際の地下水よりもイオン濃度が少なくなる。そうすると吸着試験において高目の分配係数が得られるということ。これを避けるには実験水を作成する場合に地下水に近い組成の合成地下水を用いるのが良い。

## 論点（可逆性、平衡）

- $K_d$ が系の平衡に基づくパラメータである以上、吸着の $K_d$ と脱着の $K_d$ とは値が一致するはず。…個人的な経験によれば、錯生成能の高い金属元素ではほとんどの場合一致しない。多くは脱着 $K_d >$ 吸着 $K_d$ という結果を示す。
- 可逆性の成立を示さなくては $K_d$ と認知しないとしては、吸着 $K_d$ として正しく測定された値を排除することになりかねないので、常に可逆性の成立を示すことを求めることには難がある。しかしながら、現在安全評価において採用されている、いわゆる移流-分散方程式が吸着平衡を大前提としている以上、吸着-脱着の可逆性を実験的に示せないことを当然視はできない。

## 論点（固液分離 コロイド）

- 本文では「固液分離方法は0.45mmメンプランフィルタを基本とする。」としている。数的には少ないが、以下のような固液分離方法の違いについての文献がある。
- Baston et al.(1992)によるCoのclayへの吸着試験では、Coの吸着はorganic carbonの量に依存するとしている。このため、全ての溶液において、吸着分配係数(RD)は使用した固液分離方法に依存するとしている。DOCの増加に伴って、有機Co錯体が形成され、そしてこの錯体はclay表面への低い吸着性をもっているようだとしている。
- Berry et al.(1991)によるUのclayおよびflag stoneへの吸着試験においては、固液分離方法の違いによる影響についての記述は無い。しかし、取得された吸着分配係数データから、固液分離方法の違いによる傾向性が認められる。
- Ikeda and Amaya(1998)は、Am, Sr, NbおよびPbの凝灰岩、ペントナイトおよび花崗閃緑岩への吸着試験を行っている。この場合、Amについての蒸留水系における凝灰岩およびペントナイトへの試験結果において、0.45mmメンプランフィルタと分画分子量10000の限外ろ過フィルタの吸着分配係数は異なったとある。ここではコロイドの影響としている。
- Nakayama et al.(1986)は、Am, NpおよびPaの花崗岩、凝灰岩および石英への吸着試験を行っている。固液分離方法の影響について、Np(V)の吸着分配係数においては固液分離方法の影響は無いとしている。一方、Am(III)の吸着分配係数がフィルタのサイズに大きく依存する。それは、破碎岩石の小さな粒子によるというよりAm(III)のコロイドの粒子によるものとしている。
- Ueta et al.(1999)は、核種移行データベースの開発研究の中においてThのペントナイト、凝灰岩および花崗閃緑岩への吸着試験を行っている。分画分子量10000の限外ろ過フィルタの吸着分配係数は0.45mmメンプランフィルタのものよりも高いという結果である。その理由についての考察は無い。

## 論点（その他）

- 容器へのトレーサの吸着量をブランクテストのみで評価するのはとても危険。ここで示されているブランクテストは、固相が存在する場合と存在しない場合におけるトレーザの容器壁への吸着挙動が同じであることが前提となっている。しかし実際には、固相の有無によって挙動が異なる元素が存在する。例えば、ブランクテストでは容器壁への吸着量が大きいが、固相が存在すると、ほとんど容器壁には吸着されない場合がある。
- このような場合、吸着試験後、固相と液相を除去して容器壁への吸着量を直接的に測定するか評価する必要もあるのではないか。測定に正確性を期すためには、両者を併用して行うべきである。従って、分配係数の測定方法の流れにおいても、容器壁への吸着量評価という項目を付け加えた方がよいのではないか。

## 今後の予定

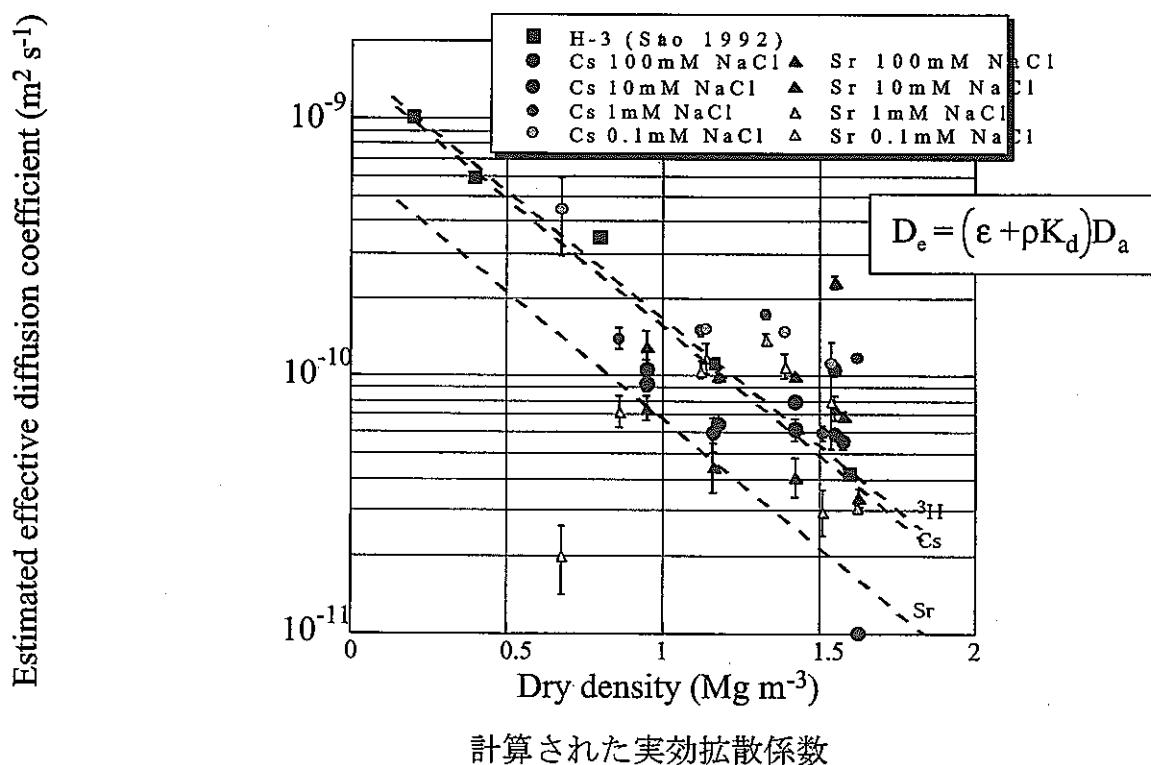
- ・ 原子燃料サイクル専門部会及び標準委員会での投票・決議、パブリックコメントを経て、制定の予定。
- ・ 後続の作業として、高レベル放射性廃棄物処分に係る分配係数の測定方法、LLW放射性廃棄物処分の安全評価における標準的手法、廃棄体放射能濃度評価方法の標準化など。

# 拡散現象あるいは吸着現象に関する研究について

- ・表面拡散について
- ・ベントナイト中の核種の存在状態
- ・ベントナイト中での鉄の腐食と水素発生
- ・ベントナイトへのアクチノイド元素の吸着に関する研究
- ・MRSでのトピックス

平成14年1月11日

九州大学大学院工学研究院  
環境システム科学研究中心  
出光 一哉



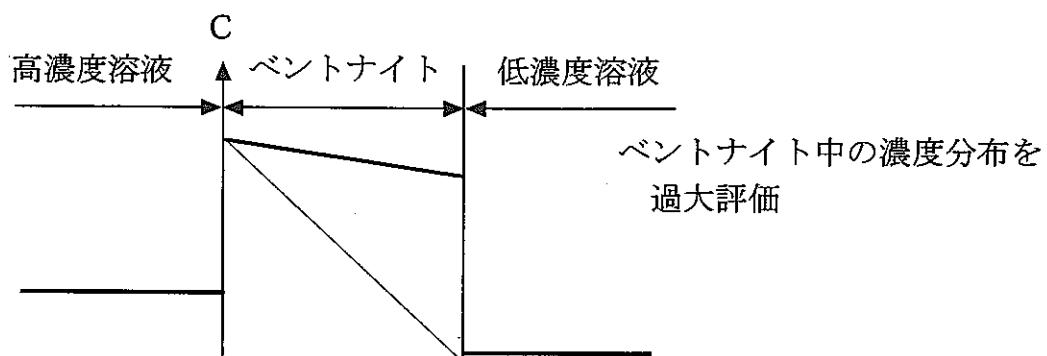
透過実験

密度  $1.6 \text{Mg/m}^3$  ケイ砂30%

イオン強度 50mM

$\text{Sr}^{2+}$  De  $10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$  <  $10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$  (九大データ)

実は・・・



X.Wang, G.Montavon, Y.Andres, B.Grambow  
Migration'01 PB2-23

ガラスキャピラリー

内径1mm

ベントナイト

約 $1 \text{Mg/m}^3$

キャピラリーからベントナイトを  
押し出し、濃度分布を測定

解析方法は九大と同じ

Srの実効拡散係数は

${}^3\text{H}$ の実効拡散係数の10倍

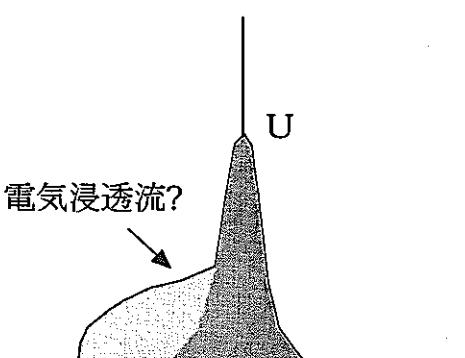
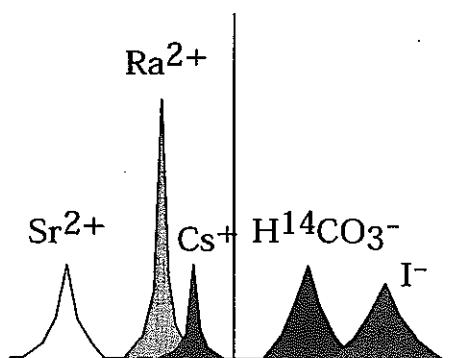
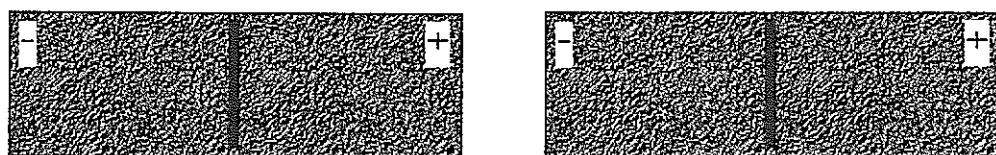
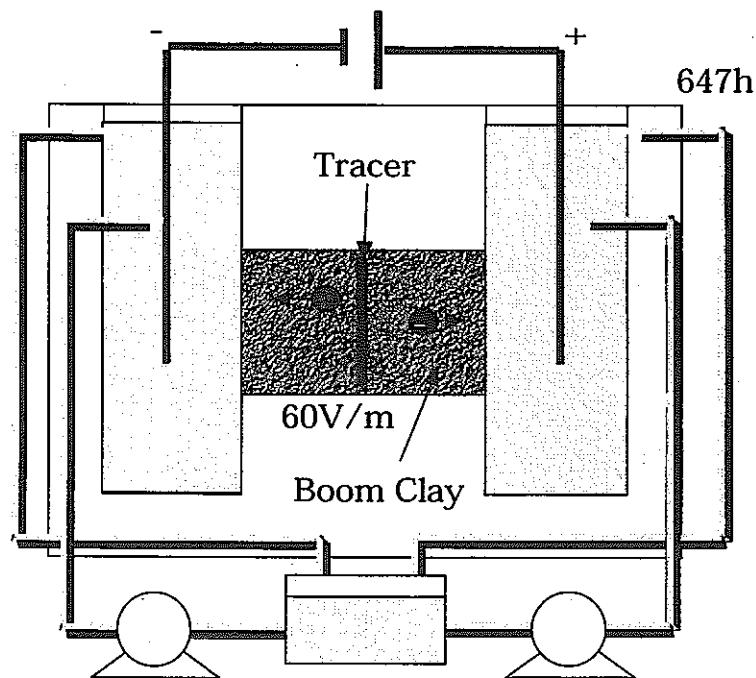
トレーサ溶液

${}^{59}\text{Ni}$ ,  ${}^{99}\text{Tc}$ ,  ${}^3\text{H}$ ,  
 ${}^{90}\text{Sr}$ ,  ${}^{137}\text{Cs}$

・ベントナイト中の核種の存在状態

N.Maes, H.Moors, L.Wang, P.De Canniere, M.Put

Migration'01 B2-04



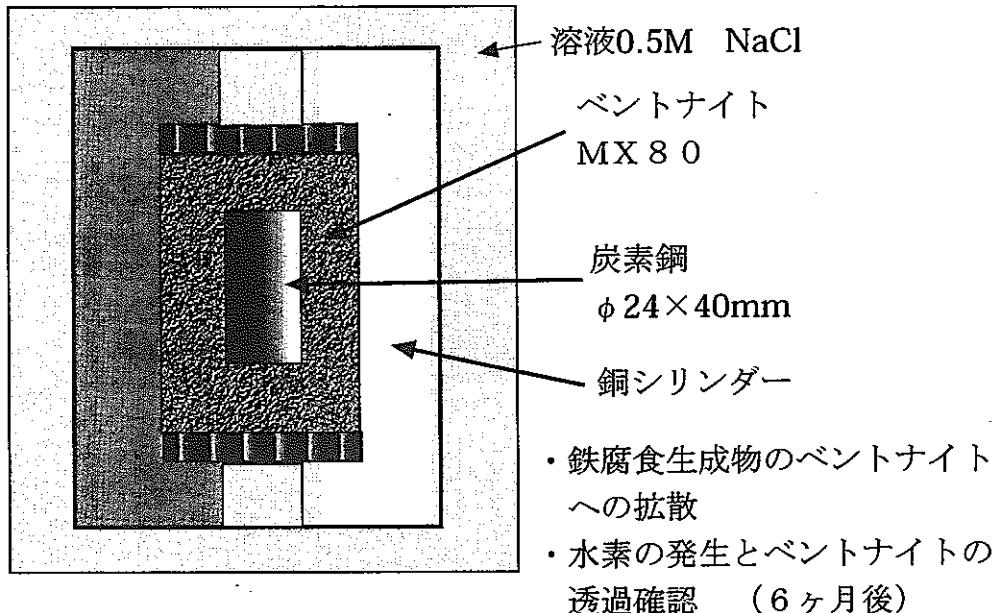
$$\text{UO}_2.25 \text{ [U]} = 4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{UO}_2.00 \text{ [U]} = 10^{-10} \text{ M}$$

・ベントナイト中の鉄の腐食と水素発生

T.Carlsson, H.Kumpulainen, J.Lehikoinen, A.Muurinen

MRS'01 JJ11.2

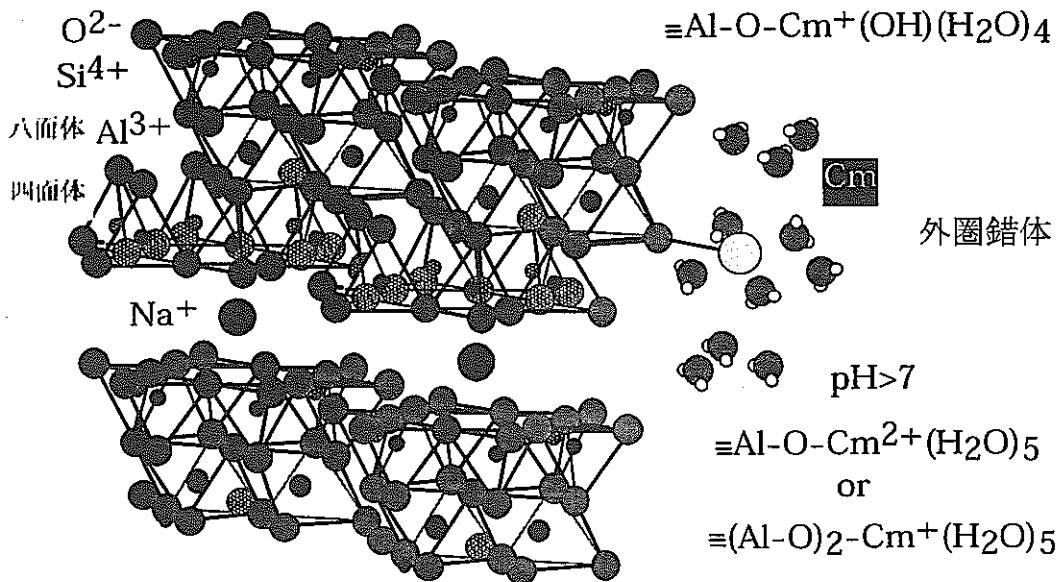
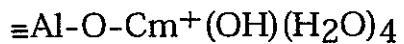


・ベントナイトへのアクチノイド元素の吸着に関する研究

Th.Stumpf, A.Bauer, J.I.Kim, F.Coppin

Migration'01 A5-02

pH>5



・MRSでのトピックス（その1）

Ewing教授が、本会議の25周年を祝って、この25年間を総括した。

材料別発表数

ガラス関連：500件以上、セラミックス：300件以上、

使用済み燃料関係：200件以上

ブレイクスルーとなった研究 12件

本会議の立上げとなつたRoy(1978)、評価に関する

MaCombi(1988)、

セラミックス固化体に関するRingwood(1984)、

ガラスの溶解挙動に関するGrambow(1982,1984)、Chick(1983)、

使用済み燃料に関するMaConell(1996)、Wronkiewiz(1996)、

キャニスター腐食に関するSugues(1998)、Werme(1999)、

移行現象に関するPigford(1987)、Conca(1992)

今後更に研究すべき項目

長期予測方法の確立、腐食生成物の影響、

コロイド、分離技術、使用済み燃料の特徴

・MRSでのトピックス（その2）

Y.Zhang, K.Hart, B.Begg, Z. Aly et al. (MRS'01 JJ6.1)

J.P.Icenhower, B.P.McGrail, W.J.Weber et al.(JJ6.2)

Puを含む廃棄物固化体：Pyrochlore[A<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] A:Y, Gd,

Lu

構造、アクチニド、ランタニドの置換サイト、

原子価と溶解特性に関する報告

PuO<sub>2</sub>の溶解について(in Brine)

V.M.Oversby (JJ15.3)

まず、水との反応でPuO<sub>2.5</sub>となり、次にPu(V)が溶解

不均化反応により 溶液中：Pu(VI) 沈殿：Pu(IV)水酸化物

見かけの溶解度はこれらの反応の競争によって決る

次回2002年は再び11月末にボストンで開催

2003年はアメリカを離れ

スウェーデンのカルマ一 6月15～18日で開催

## JNCにおける収着現象に関する研究計画

核燃料サイクル開発機構 東海事業所  
環境保全・研究開発センター 処分研究部  
処分パリア性能研究Gr／放射化学研究Gr  
(核種移行研究計画WG)

柴田 雅博、北村 晓、油井 三和

### 第2次とりまとめにおける収着現象の取り扱い

(収着による遅延のパラメータの設定方法)

#### ペントナイト

- ・圧縮ペントナイト中のみかけの拡散係数および実効拡散係数の実測値から分配係数相当値を導出
- ・みかけの拡散係数実測値のない元素については、化学アナログを適応
- ・バッチ収着データにより、収着に与える溶液条件、温度の影響を議論
- ・一部の元素(Cs, Ra, Pb, Am)に対し、熱力学的収着モデル(イオン交換表面錯体)により推定される値を議論

#### 岩石

- ・バッチ収着試験による分配係数データベースより、与えられた処分環境条件に類似した実験条件(岩種、溶液条件(pH, Eh, イオン強度、温度))において、適切な手法(初期濃度、固液分離方法)で行われた実験結果を抽出し、その値の幅から保守的な値を選定した。
- ・データの少ない元素については、化学アナログを適応



- ・既存の実験値中心の値の設定
- ・収着メカニズムの理解に基づく現象説明、メカニスティックモデルによる設定値のサポートは不十分
- ・不足データの明確化

## 当面5年間の研究目標

第28回核種移行調査専門員会  
2002.1.10-11 東北大学金属材料研究所(大洗)

### 第2次とりまとめの補強およびサイト選定裕度拡大のための研究

データの不足している元素／条件でのバッチ吸着試験を実施しデータベースの拡充を行う。

→海水系、堆積岩系 (Np(IV), Ra, Pu 等)

### 地層処分概念の信頼性向上のための研究

地層処分システムの安全評価において、人工バリアおよび天然バリアでの、吸着による遅延のパラメータをより適切に設定ことができる様に、設定手続および設定値に対して、現象理解に基づく説得性のある論理構築を行う。

拡散等の移行の研究とのリンク

### 吸着(分配係数)データベースの更新

文献調査等によるデータ抽出およびデータベースの更新整備

## 地層処分概念の信頼性向上のための研究

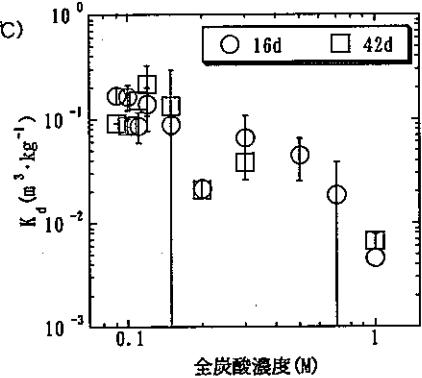
第28回核種移行調査専門員会  
2002.1.10-11 東北大学金属材料研究所(大洗)

- スメクタイトに対するアクチニド吸着挙動の溶液条件依存性の詳細評価
  - 炭酸共存下でのNp(IV)の吸着試験  
(炭酸濃度, pH, イオン強度パラメータ, 脱離試験)
  - 溶存化学種、固相の表面状態等と吸着の関係から熱力学的吸着モデルを検討する。  
溶解度、熱力学データ、拡散データ等を併せて、Np(IV)の核種移行挙動の総合的評価をめざす。
- OECD/NEA Sorption project - Phase 2への参加による、性能評価への吸着モデルの利用可能性に関する多国間での検討
- スペクトル解析による吸着形態の評価に関する研究
- 吸着現象の温度依存と吸着の熱力学データの整備非可逆吸着
- 不可逆吸着現象の解明に関する研究
- 岩石に対するバッチ吸着データと母岩マトリックでの遅延パラメータとの整合性確認
- 圧縮ベントナイトを用いたバッチ吸着試験、拡散からの吸着遅延パラメータとの整合性確認

炭酸共存下でのNp(IV)の吸着試験

(戸村ほか, 2001年原子力学会秋の大会より)

試験方法	バッチ法
雰囲気	N <sub>2</sub> 雰囲気 (0.2<1 ppm)、室温 (22 ± 2 °C)
固相	精製スメクタイト 0.2 g
液相	1M-NaCl溶液 20m l (1:100)
還元剤	0.01M-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (Eh <-300m V)
炭酸濃度	NaHCO <sub>3</sub> , 0.09 ~ 1M
初期 Np 濃度	1 × 10 <sup>-6</sup> M
pH	8.0 ~ 9.0
試験期間	~42 日
固液分離法	限外ろ過 10000 M WCO
振とう	100 rpm
Np 定量方法	Si半導体検出器、液体シチレーション検出器



炭酸濃度の増加にともない 分配係数が減少した。

溶液中にはNp(IV)とNp(V)が存在しており、炭酸濃度の増加とともにNp(IV)が増加する傾向であった。吸着の支配化学種はNpO<sub>2</sub><sup>+</sup>?

→ 試験条件を再検討の上、再試験を準備中

OECD/NEA Sorption project - Phase 2 における吸着モデルの検討

設定されたテストケース (バッチ試験結果のデータセット) に対し、各参加チームがモデルによる推定を行うベンチマークを実施する。

→ 様々なモデル化のアプローチを系統的に比較することで、モデルの利点・限界等を示すとともに性能評価の観点からのモデル利用に対する評価・推薦を行うことを目的としている。

スケジュール

2000.9.28. プロジェクトスタート

2001.12.1. Technical Direction Team による問題設定、参加チームの確認

2002.5.31. 各チームによるモデル化作業、回答の提出

2002.秋 Technical Direction Team による比較評価

モデルチームが集合するWorkshop

2003.春 統合レポートの作製、レポートレビュー

OECD/NEA Sorption project - Phase 2 における吸着モデルの検討

参加機関 (11カ国 14機関 21チーム)

ANSTO, NIRAS/ONDRAF, RAWRA, POSIVA, ANDRA(2), IPSN, JNC,  
CRIEPI, ENRESA(2), NAGRA(2), BNFL, Nirex, USNRC(3), German Group(3)

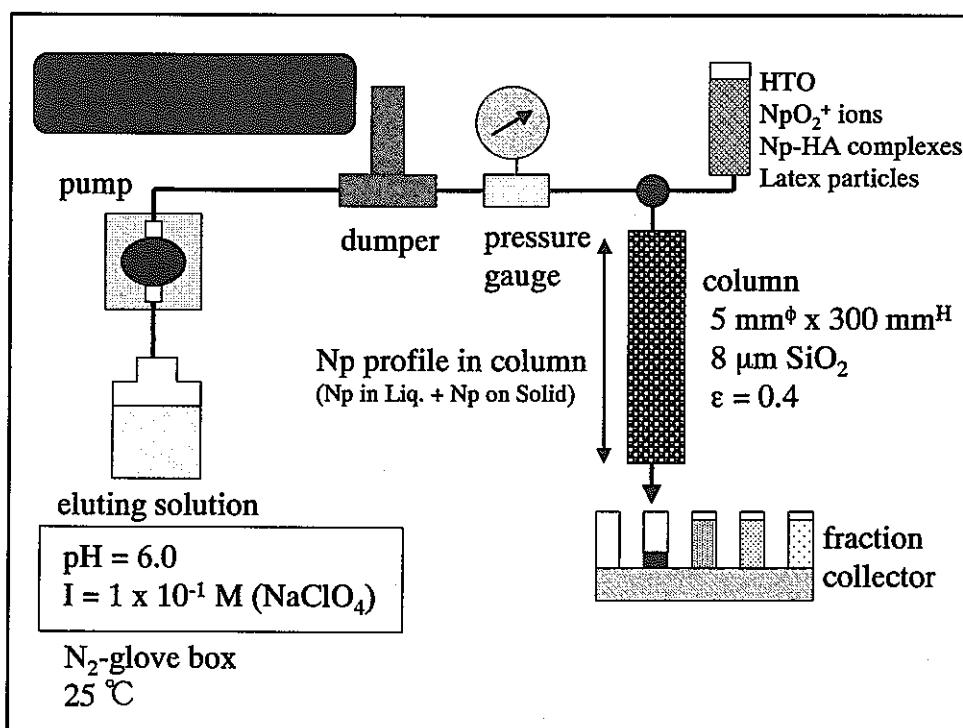
モデル化ケース (7ケース)

1. Np sorption onto iron oxides
  2. Se sorption onto iron oxides
  3. U sorption onto quartz
  - ④ Ni sorption onto montmorillonite
  - ⑤ Np sorption onto montmorillonite
  - ⑥ U sorption onto Koongarra weathered schist and component minerals
  7. Co sorption onto a number of specific soil types
- (全チーム実施義務問題)

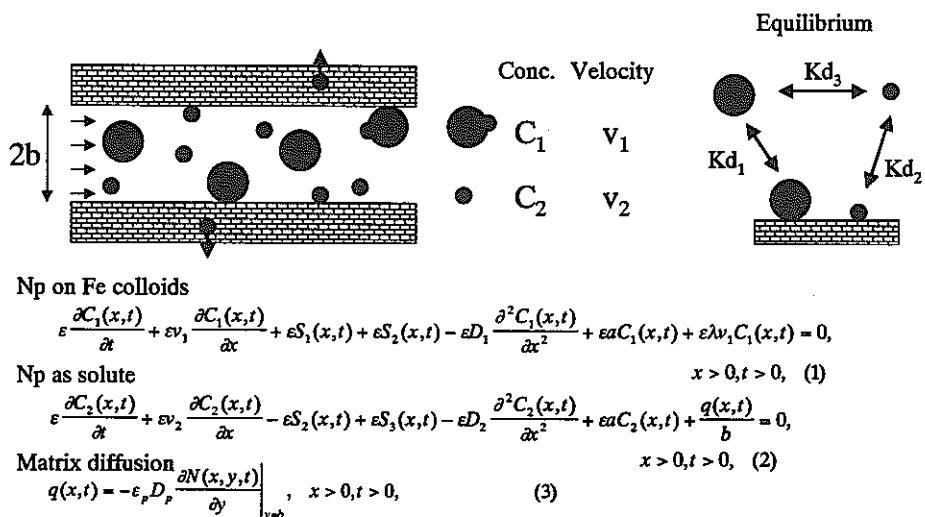
## 大洗ワークショップ

コロイド移行に関する話題提供

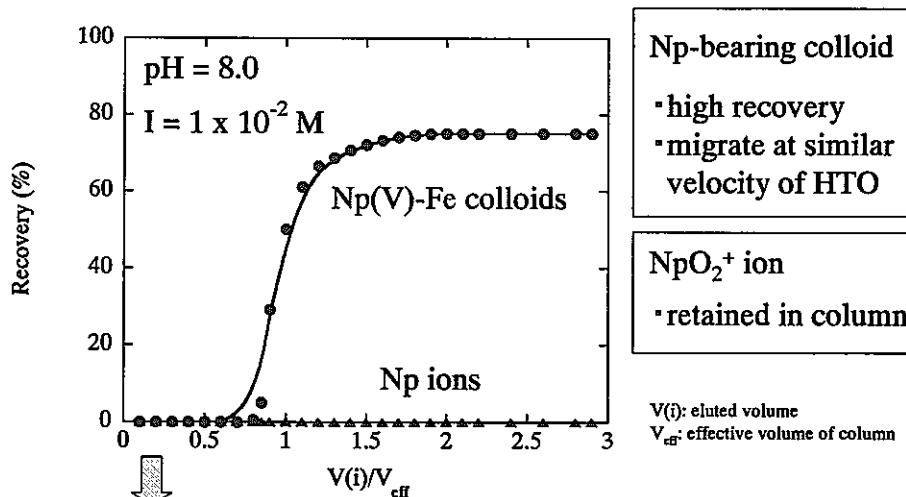
東京大学大学院新領域創成科学研究科  
長崎 晋也



In a previous study:  $\text{NpO}_2^+$  ions &  $\text{Np(V)-Fe(III)}$  colloids

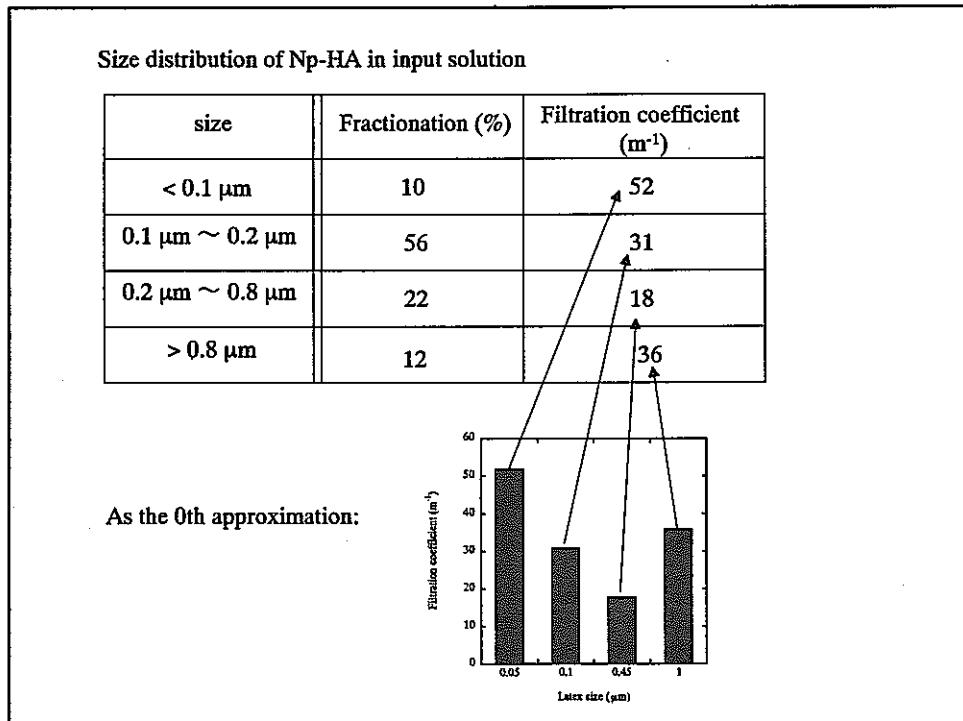
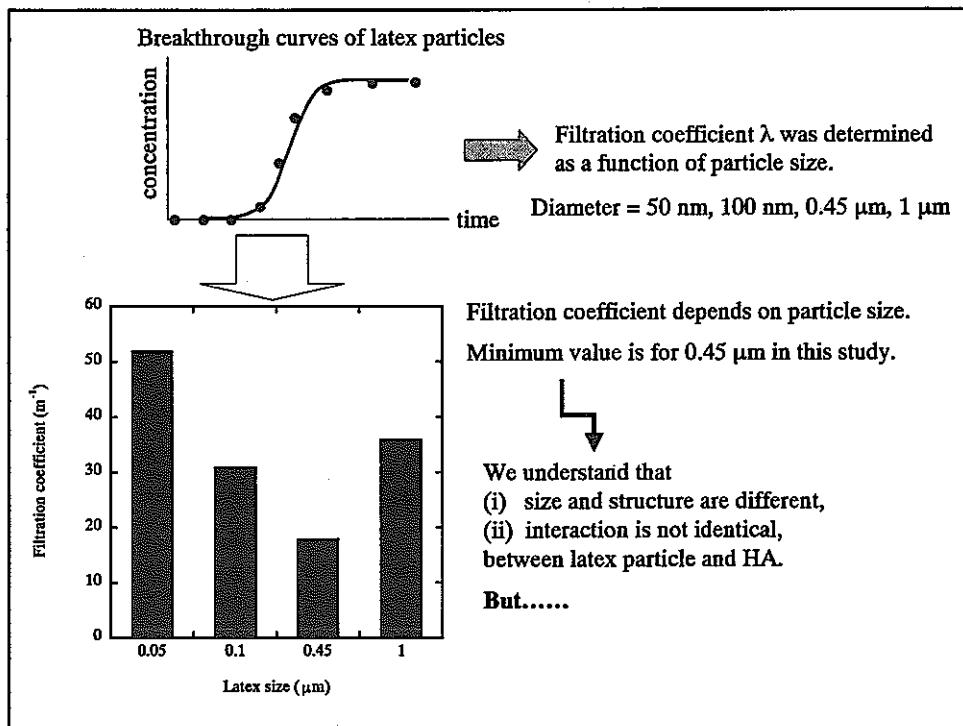


### Breakthrough curves of $\text{NpO}_2^+$ ions and $\text{Np-Fe}$ colloids



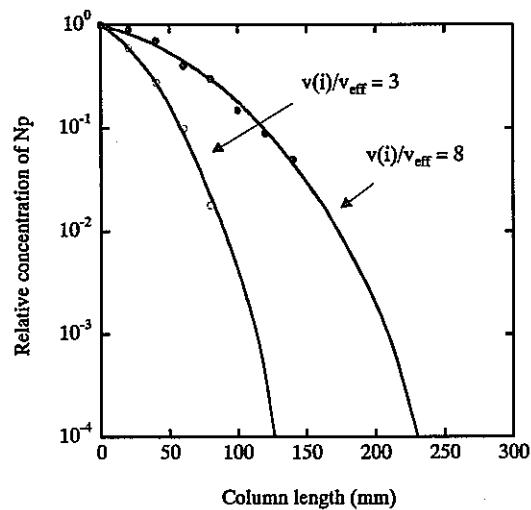
Numerical result agreed relatively well with breakthrough curve.

But filtration coefficient should be assumed.

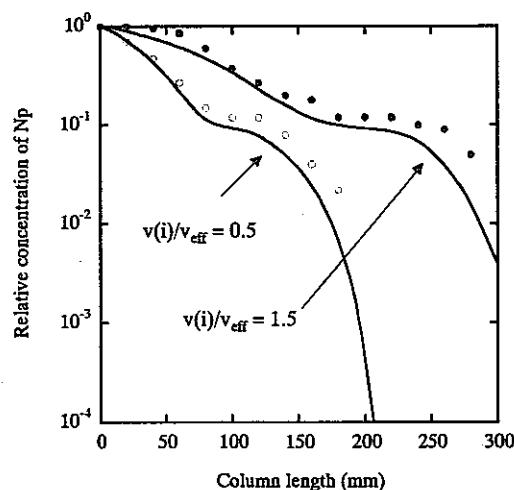


Concentration profiles of Np in the columns

$\text{NpO}_2^+$  ion (HA free)



Np-HA



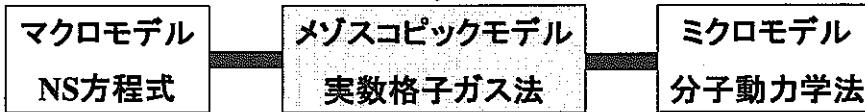
## 従来の流体計算モデル

- |              |                            |
|--------------|----------------------------|
| ・マクロモデル      | ナビエ・ストークス方程式               |
| ・流体を連続体として表現 |                            |
| ・近似、差分が必要なため | 複雑流れの計算には不適<br>予測性の高い解析は困難 |

- |                        |        |
|------------------------|--------|
| ・ミクロモデル                | 分子動力学法 |
| ・流体を原子・分子(粒子)の集合体として表現 |        |
| ・物理としては、完全に正しい。        |        |
| ・粒子数が膨大となるため、実体系の流れに   |        |
| 適用する事は事実上不可能           |        |

## 実数格子ガス法(RLG)

- ・流体を表現できる適度な大きさの仮想粒子を用いる事により実体系の流れの計算が可能
- ・仮想粒子間に物理に則した相互作用を導入

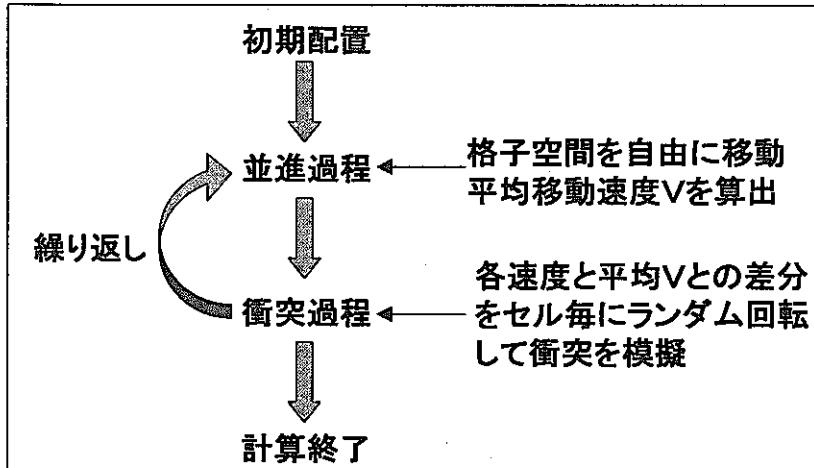


### 特徴

- |                            |                            |
|----------------------------|----------------------------|
| ①希薄で非連続な流体を表現可能            | エアロゾル、<br>コロイド粒子の<br>計算に適当 |
| ②熱の表現を取り込む事ができるため熱ゆらぎが表現可能 |                            |

## 実数格子ガス法の計算手順

並進過程と衝突過程を分離して処理



## 境界条件

RLG(実数格子ガス法)……ミクロモデルに近い

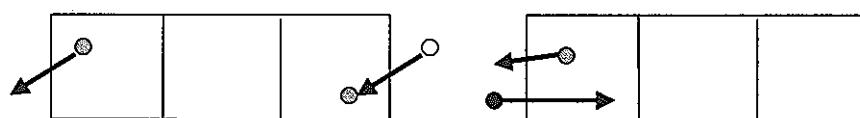
計算領域外に出た粒子の取り扱いの定義が必要

- ・偏微分方程式 不要
  - ・境界自体がルールを持つ
- } 非常に複雑な形状も表現可能

### 代表的な例

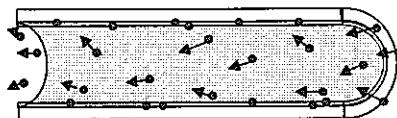
・周期境界

・恒温壁境界



## 例1：微粒子の生体内での挙動

人の気管支 → 壁面が濡れている細い管



- ・微粒子が空気と共に移動する際の挙動
- ・壁面に付着した時の分布

エアロゾルの人体に対する影響評価を推測

## 付着を考慮した境界条件

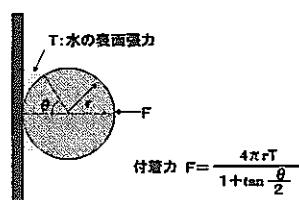
### 付着力

- ・分子間力……極めて微小
- ・静電気力……乾燥状態
- ・水の表面張力…湿潤状態

### 水の表面張力による減速

トラップ

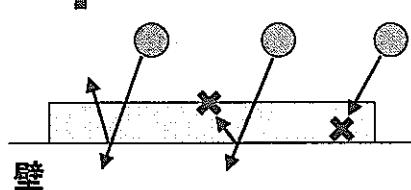
壁による跳ね返り後の速度を与える。



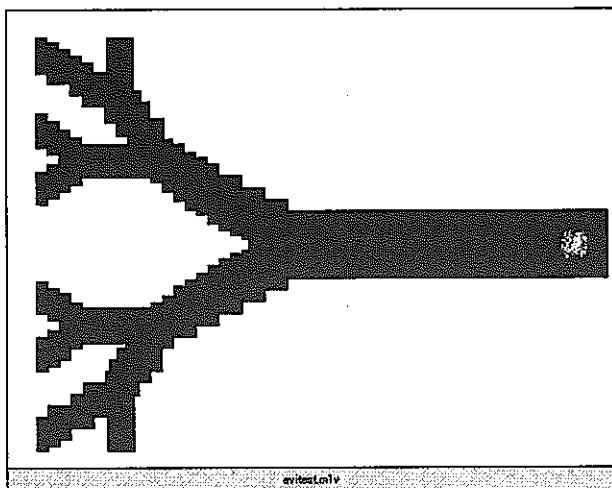
### 水の表面張力による減速

再配置

トラップ

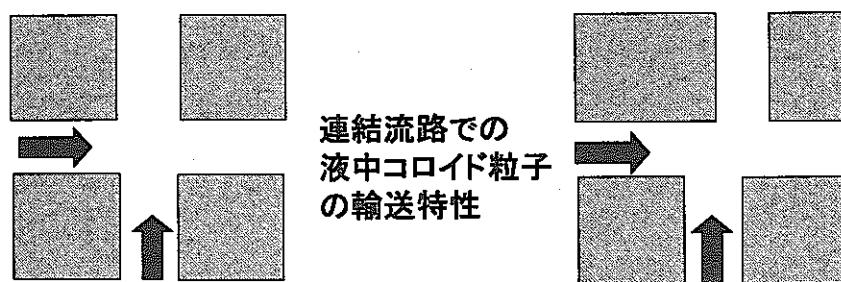


## Weibelの肺モデルでの計算例



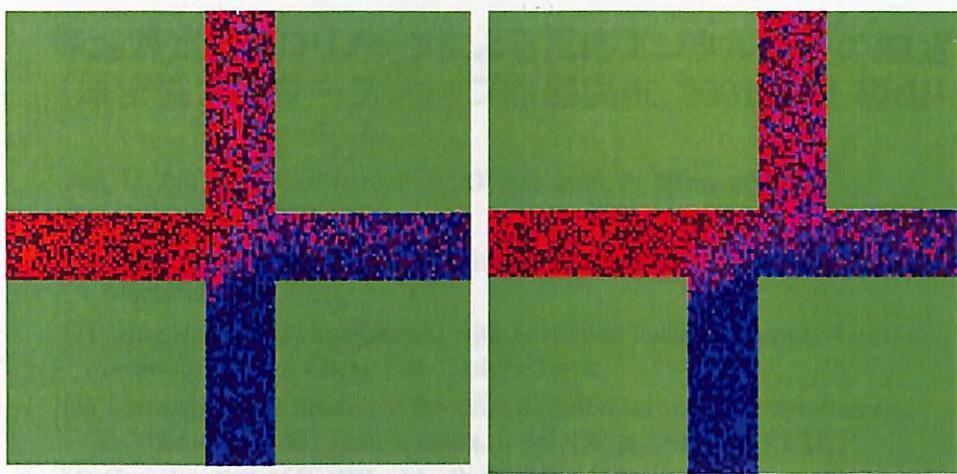
赤色部は粒子が多数付着した部分  
分岐後は外側に付着しやすい傾向が見られる。

## 例2: フラクチャー・ジャンクション



連結流路での  
液中コロイド粒子  
の輸送特性

- ・流路には事前に無色の液体を左方、下方から流している。  
(流量、初期速度etcは同じ条件)
- ・充分な時間経過後にそれぞれの粒子をinlet部に混入
- ・赤粒子と青粒子の性質は全く同一(トレーサ(着色)の違いのみ)



- (4) Colorimetry of barbituric acids with tetraalkylammonium salts. Part I. Barbituric acid and its analogs. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 1919-44.
- (5) Colorimetric and spectrophotometric studies of barbiturate complexes with tetraalkylammonium and tetraalkylimmonium in acetonitrile and dimethylsulfoxide. Inorg. Chim. Acta, 306 (2000) 43-64.

## △H, △S の取得の重要性

### （1）高濃度の△G (or logK) の推算

$$\log K_{1,2} = \log K_{1,2}^{\text{obs}} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial \Delta H}{\partial T} dT$$

$$\Delta H = \text{const.} \text{ とする} \Rightarrow \log K_{1,2} = \log K_{1,2}^{\text{obs}} + \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

△H<sub>1,2</sub> の値を変化させると、△G<sub>1,2</sub> が大きく変化する。

### （2）錯体解離度の算出

△H<sub>1,2</sub> が△H<sub>1,2</sub><sup>obs</sup> と等しい場合に、△G<sub>1,2</sub> = 0 となる。

## 等温滴定型カロリメータによる反応エンタルピーの测定 (原安協大洗ワークショップ話題提供, 2001/1/11, 枝山)

Rao, L., Jun Jiang, Zanonato, P. L., Di Bernardo, P., Bismondo,  
Garnov, A. Y., Choppin, G. R.:

- (1) Complexation of Uranium(VI) with Malonate at Variable Temperatures, Migration 2001
- (2) Complexation of Uranium(VI) with Acetate at Variable Temperatures, to be published in J. Chem. Soc., Dalton Trans.
- (3) Thermodynamic Studies of the Complexation between Neodymium and Acetate at Elevated Temperatures, J. Sol. Chem., 30 (2001) 1-18.
- (4) Complexation of Eu(III) with alkyl-substituted malonamides in acetonitrile, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 1939-44.
- (5) Calorimetric and spectroscopic studies of Eu(III) complexation with tetramethylmalonamide and tetrasuccinamide in acetonitrile and dimethylsulfoxide, Inorg. Chim. Acta, 306 (2000) 49-64.

## $\Delta H$ 、 $\Delta S$ の取得の重要性

### (1) 高温での $\Delta G$ (or $\log K$ ) の推算

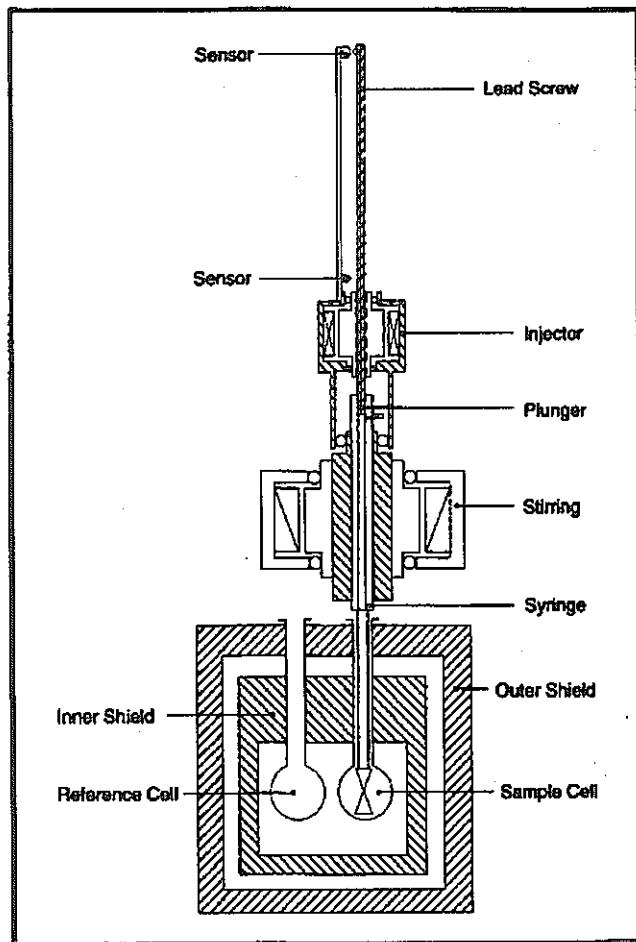
$$\log K_{T_2} - \log K_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_m}{(RT^2)} dT$$
$$\Delta H_m ; \text{const. とすると } \log K_{T_2} - \log K_{T_1} = -\frac{\Delta H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$
$$\Delta H_m \text{ の温度変化 } H_{m,T} = \Delta H_{m,298} + \int_{298}^T \Delta C_{p,m} dT$$

### (2) 错生成機構の解明

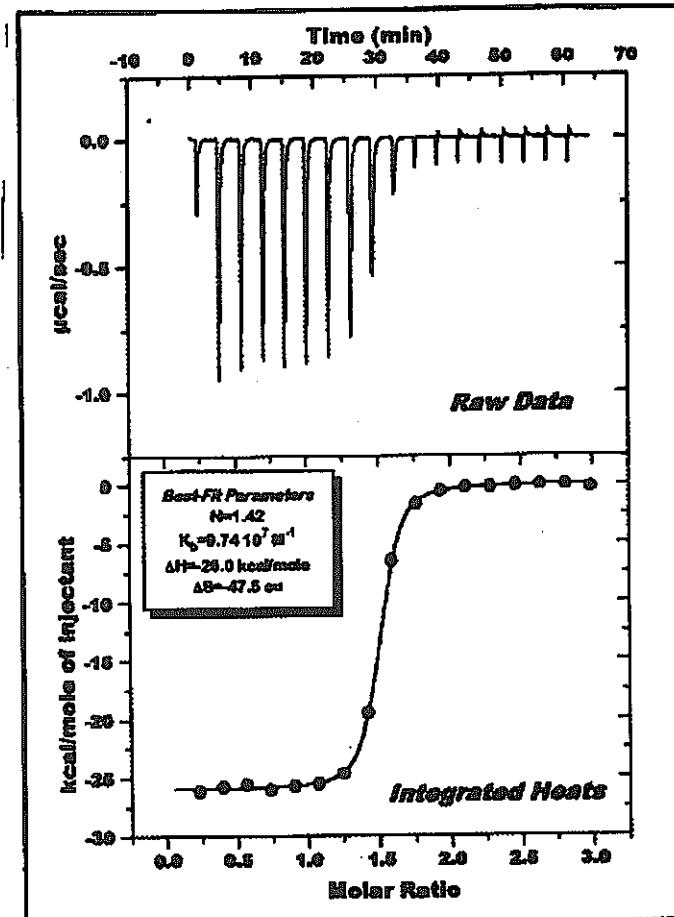
配位数、水和数

結合の性質(共有性 vs. イオン性、内圏 vs. 外圏)

# ISOTHERMAL TITRATION CALORIMETRY



**FIGURE 1.** Diagram of the ITC cell. A modified syringe containing the ligand rotates in place during the ITC experiment. The end of the syringe has been modified to provide continuous mixing. The plunger is computer-controlled and repeatedly injects precise volumes of ligand into the cell containing the macromolecule.



**FIGURE 2.** Representative data from an ITC experiment. Top Panel shows the raw heat data obtained over a series of injections. The bottom panel shows a binding isotherm created by plotting the areas under the peaks in the top panel against the molar ratio of ligand added to macromolecule present in the cell. The box represents the best values for the stoichiometry, equilibrium constant, and enthalpy, respectively. The  $\chi^2$  statistic of the fit is given. The solid line represents the calculated curve using best-fit parameter values.

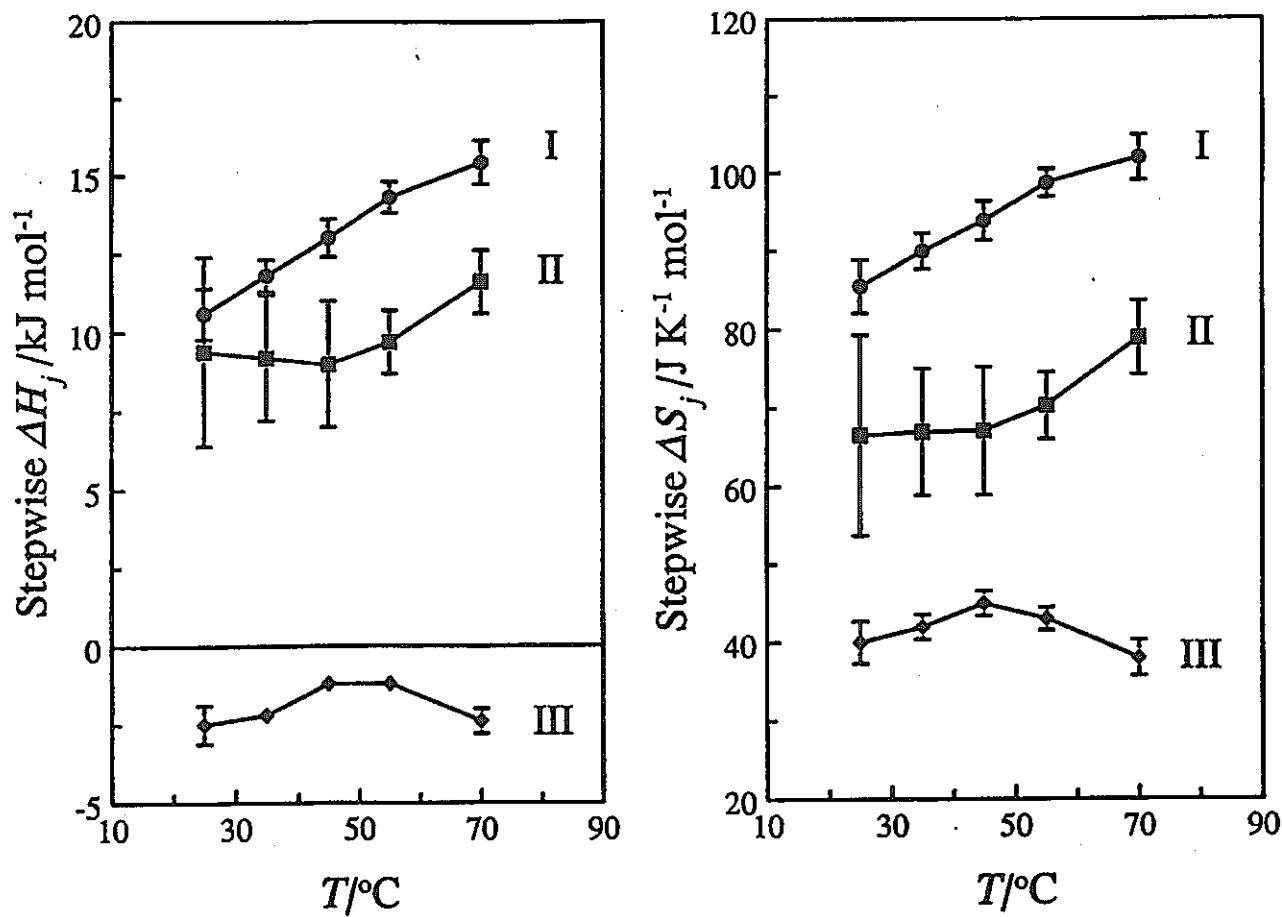
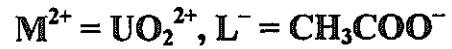


Fig. 3 Stepwise enthalpy and entropy of uranyl acetate complexation as functions of temperature.  $I = 1.05 \text{ mol kg}^{-1} \text{ NaClO}_4$ .



$\Delta H_1 > \Delta H_2 > \Delta H_3$  : 水和水を取り除くためのエネルギー

$\Delta S_1 > \Delta S_2 > \Delta S_3$  : 水和水の放出、配位子の固定

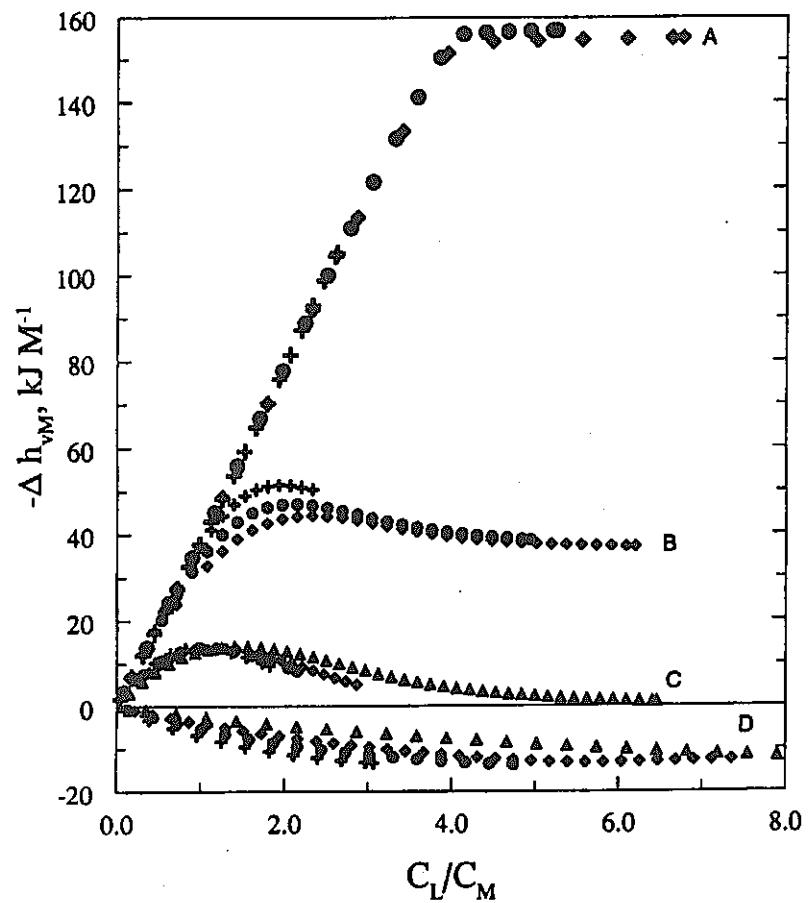
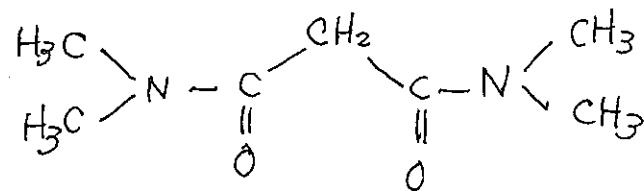


Fig. 3. Eu(III)-TMMA systems.  $\Delta h_{v,M}$  as a function of the ligand to metal ratio ( $C_L/C_M$ ) in AN containing different amounts of DMSO. (A) No DMSO;  $C_M^0 = 33.3$  (+), 16.7 (●), 8.33 mM (◆). (B)  $[DMSO]/[Eu] = 5.0$ ;  $C_M^0 = 33.7$  (+), 16.7 (●), 8.34 mM (◆). (C)  $[DMSO]/[Eu] = 7.2$ ;  $C_M^0 = 33.8$  (+), 25.3 (●), 16.9 (◆), 8.44 mM (△). (D) 10.0% DMSO,  $C_M^0 = 34.3$  (+), 20.6 (●), 13.7 (◆), 6.85 mM (△).

B = DMSO

$\frac{[B]}{[Eu]}$			$\log K$	$\Delta H$	$\Delta S$	
			/ kJ mol <sup>-1</sup>	/ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>		
≥ 30	$EuB_9 + L$	$\rightleftharpoons$	$EuB_7L + 2B$	1.3	22	101
7.2	$EuB_7 + L$	$\rightleftharpoons$	$EuB_7L$	2.5	-32	-60
	$EuB_7L + L$	$\rightleftharpoons$	$EuB_5L_2 + 2B$	1.7	46	188
5.0	$EuB_5 + L$	$\rightleftharpoons$	$EuB_5L$	3.9	-40	-61
	$EuB_5L + L$	$\rightleftharpoons$	$EuB_5L_2$	2.8	-20	-19
	$EuB_5L_2 + L$	$\rightleftharpoons$	$EuB_3L_3 + 2B$	2.0	30	139
なし	$Eu + 4L$	$\rightleftharpoons$	$EuL_4$	> 22	-156	< 0



Tetramethylmalonamide