

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（平成 15 年度）

（核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書）

2004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

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries 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)

2004

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（平成15年度）
（核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書）

立川 博一*

要 旨

核燃料サイクル開発機構で策定したコロイド・有機物の影響評価に係る研究計画及び得られたその研究成果について、(財)原子力安全研究協会内に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レビューを行った。

また、核種移行データの信頼性を向上させるために、人工バリア材及び天然バリア材中でのアクチノイド元素や核分裂生成物の溶液化学及び移行挙動に関する調査検討を行った。研究課題は次の通りである。

- (1) アクチノイド(VI)の水和酸化物の溶解度積に関する調査検討
- (2) 緩衝材中のプルトニウムの拡散と電界移動挙動
- (3) 圧縮ベントナイト中での溶解度の推測モデル
- (4) 鉄鋼材料に関するアルファ放射体の汚染の実態調査

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と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

Investigations and Technical Reviews on the Reliability of Prediction for Migration
Behavior of Radionuclides (H15)
(Document Prepared by Other Organization, Based on the Contract)

Hirokazu Tachikawa *

ABSTRACT

The research plan of the validation on effects of colloids and organic materials drawn up by the Japan Nuclear Fuel Cycle Development Institute and its' research outcome were reviewed comprehensively by an expert committee established in the Nuclear Safety Research Association.

Additionally, experimental investigations for the migration behavior of actinide elements and fission products in engineering barrier and natural barrier medias, and for solution chemistry of them were carried out and discussed by the committee, in order to enhance the reliability of prediction for migration behavior of radionuclides.

The subjects investigated by the expert committee are as follows:

- (1) Research on solubility products of An(III) hydroxide.
- (2) Diffusion and electromigration behavior of plutonium in buffer material.
- (3) Analysis of the nuclide solubility in compacted bentonite.
- (4) Survey of the actual contamination by alpha emitters in steel materials.

The work was performed by the Nuclear Safety Research Association under contract with the 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16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教授
委員	出光 一哉	九州大学工学部環境大学院工学研究院 エネルギー量子工学部門教授
"	大江 俊昭	東海大学工学部応用理学科エネルギー工学専攻教授
"	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
"	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
アドバイザー	亀井 玄人	核燃料サイクル開発機構東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
"	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
"	柴田 雅博	核燃料サイクル開発機構東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
"	飯島 和毅	核燃料サイクル開発機構東海事業所 環境保全・研究開発センター処分研究部
"	黒澤 進	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 暁	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
"	藤原 健壮	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 . はじめに	1
2 . 核種移行関連の試験研究に対する技術的レビュー	3
2.1 サイクル機構におけるコロイド・有機物影響評価等に関するレビュー結果 . 3	
2.1.1 朽山委員長からのレビューコメント	3
2.1.2 出光委員からのレビューコメント	9
2.1.3 大江委員からのレビューコメント	10
2.1.4 佐藤委員からのレビューコメント	11
2.1.5 三頭委員からのレビューコメント	13
2.1.6 森山委員からのレビューコメント	16
2.2.核種移行関連の試験研究にかかる情報交換	20
3 . 核種移行データの信頼性向上に関する調査研究	47
3.1 アクチニド(VI)の水和酸化物の溶解度積に関する調査検討	47
3.1.1 はじめに	47
3.1.2 実験	47
3.1.3 結果と考察	48
3.1.4 おわりに	54
3.2 緩衝材中のプルトニウムの拡散と電界移動挙動	55
3.2.1 はじめに	55
3.2.2 実験	55
3.2.3 結果および考察	56
3.2.4 補足実験 (電気化学的方法)	63
3.2.5 おわりに	65
3.3 圧縮ベントナイト中での溶解度の推測モデル	66
3.3.1 はじめに	66

3.3.2	実施内容	66
3.3.3	浸透圧法による間隙水中主要イオン濃度の測定	67
3.3.4	pH 法による表面水酸基の酸塩基解離定数の測定	78
3.3.5	顕微鏡電気泳動法によるゼータ () 電位の測定	83
3.3.6	緩衝材中のウラン溶解度の解析	84
3.3.7	おわりに	90
3.4	鉄鋼材料に関するアルファ放射体の汚染の実態調査	93
3.4.1	はじめに	93
3.4.2	研究経過	95
3.4.3	実試料の分析結果と考察	98
3.4.4	おわりに	102
4	おわりに	103
	参考文献	104

付録 1 各大学の研究発表およびサイクル機構における研究の進捗状況

- 1 - 1) 熱量滴定による Eu(III)-グリコール酸錯体の錯生成定数の決定・・・ 付-1(1)
- 1 - 2) 溶媒抽出法による希土類-アミン錯体の安定度定数の決定・・・・・・ 付-1(14)
- 1 - 3) ジルコニウムイオンの溶解度測定および化学種同定の試み・・・・・・ 付-1(27)
- 1 - 4) 圧縮ベントナイトの間隙水化学特性に関する研究 - 浸透圧を利用した
 微量間隙水中のNa⁺濃度評価 - 付-1(38)
- 1 - 5) 電位勾配下における圧縮 Na 型モンモリロナイト中の Np(V)と Sr(II)
 の移行挙動 付-1(46)
- 1 - 6) フミン酸による金属イオンの錯生成の定量的記述 付-1(51)
- 1 - 7) 岩石中のアメリカシウムUの移行に及ぼす腐植物質の影響 付-1(64)
- 1 - 8) サイクル機構における溶解度研究の進捗状況 付-1(71)
- 1 - 9) サイクル機構における収着研究の進捗状況 付-1(81)
- 1 - 10) サイクル機構における拡散研究の進捗状況 (圧縮ベントナイト及び
 凝灰岩中のC、Cl、Iの拡散挙動に及ぼすNaNO₃の影響) 付-1(89)
- 1 - 11) 放射性廃棄物処分における緩衝材及び岩石マトリクス中の核種拡散
 移行過程での固液界面現象と移行モデルの高度化に関する研究・・ 付-1(96)

付録 2 サイクル機構における試験研究に対する技術的レビューに使用した資料

- 2 - 1) 核種移行に及ぼすコロイド・有機物の影響評価研究の概要 付-2(1)
- 2 - 2) ベントナイトコロイドへの Cs の収着挙動とコロイドの
 キャラクタリゼーション 付-2(5)
- 2 - 3) JNC 研究のレビュー (ベントナイトコロイドへの Np 及び Cs の収着挙動)
 付-2(16)
- 2 - 4) 亀裂性岩盤中の核種移行に及ぼすコロイドへの核種収着速度の影響
 - 実験と数値解析 - 付-2(21)
- 2 - 5) Np 溶解度に及ぼすフミン酸の影響評価 付-2(26)
- 2 - 6) コロイド・核種移行原位置試験結果と COLFRAC を用いた解析
 (1)試験の概要と結果 付-2(35)
- 2 - 7) コロイド・核種移行原位置試験 - COLFRAC を用いた試験解析 - .. 付-2(53)

表 目 次

表 3.1-1	アクチニド () 水和酸化物の溶解度積	53
表 3.2-1	試験カラム上部液の pH と Eh	56
表 3.2-2	得られたみかけの拡散係数	60
表 3.2-3	プルトニウムの化学形に関する熱力学データ	63
表 3.3-1	硫酸ナトリウム水溶液の浸透係数	69
表 3.3-2	圧縮ベントナイトの浸透圧計測結果と換算 Na 濃度	72
表 3.3-3	圧縮ベントナイト間隙中の水の活量	75
表 3.3-4	溶質の平均活量係数の推定値	78
表 3.3-5	表面解離反応のパラメータ値	82
表 3.3-6	Stern の電気二重層理論による解析	84
表 3.3-7	ウラン溶解度の解析条件	89
表 3.3-8	圧縮ベントナイト間隙水中のウラン溶解度の解析結果	90
表 3.4-1	ウランとトリウム添加実験の結果	98
表 3.4-2	赤鉄鉱標準試料の分析	100
表 3.4-3	鉄試薬中のウランとトリウム同位体	101

目 次

図 3.1-1	UO ₂ (OH) ₂ のX線回折法によるスペクトル	49
図 3.1-2	振とう期間に対する溶液中のUO ₂ ²⁺ の濃度変化	49
図 3.1-3	U(VI) 水和酸化物の溶解度測定結果	50
図 3.1-4	溶解度積のイオン強度依存性	52
図 3.1-5	アクチニド(VI)の水和酸化物の溶解度積とアクチニルイオンの イオン半径の逆数の関係	54
図 3.2-1	拡散実験装置組立図	55
図 3.2-2	鉄の電位 pH 図	57
図 3.2-3	鉄片の写真	58
図 3.2-4	クニゲルV 1 (1.6Mg/m ³) 試料の写真	59
図 3.2-5	ベントナイト中のプルトニウムの拡散浸入分布	60
図 3.2-6	得られたみかけの拡散係数の乾燥密度依存性	61
図 3.2-7	プルトニウムの電位 pH 図	62
図 3.2-8	電気化学的移動実験装置	63
図 3.2-9	電位印加によるプルトニウムの濃度分布	64
図 3.3-1	改良型浸透圧測定セル	67
図 3.3-2	硫酸ナトリウム水溶液の発生浸透圧の実測値と理論値との比較	69
図 3.3-3	浸透圧測定による活性炭間隙中の硫酸ナトリウム水溶液濃度の値	70
図 3.3-4	圧力センサーの出力電圧の経時変化	71
図 3.3-5	ベントナイト間隙水中 Na イオン濃度と固液比との関係	73
図 3.3-6	浸透係数 と間隙水の重量モル濃度 m との関係	77
図 3.3-7	クニピア F の滴定曲線 (室温)	80
図 3.3-8	クニピア F の滴定曲線の実測値と理論曲線との比較	82
図 3.3-9	ゼータ電位と電解質濃度の関係	83
図 3.4-1	シリカにおけるトリウム系列娘核種の非平衡濃縮の例	93
図 3.4-2	鉄のスルファミン酸溶解液からのフッ化サマリウム共沈 フラクションの スペクトル	94

図 3.4-3	ウラン・トリウム標準添加、鉄の塩酸溶解・アスコルビン酸還元後、フッ化サマリウム法で作製した線源のスペクトル	96
図 3.4-4	鉄試料中の ppb レベルのウラン・トリウムの検出を目的とする溶解・分離操作	97
図 3.4-5	赤鉄鉱標準試料 JSS 805-1 から分離したウランとトリウムの α スペクトル	99

1. はじめに

核燃料サイクル開発機構（以下「サイクル機構」という）では、高レベル放射性廃棄物の地層処分の技術的実現性を示すことを目的とした「わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第2次取りまとめ -」（以下「第2次取りまとめ」という）[1]を平成11年11月に国に提出した。この報告書に対する国の評価委員会報告書では、引き続き放射性同位元素を用いた核種移行研究を着実に進める必要があるとしている。また、国の原子力長期利用計画や通産省（現、経済産業省）告示によれば、サイクル機構は深地層の研究施設や地層処分放射化学研究施設等を用いた地層処分の信頼性向上に関わる基盤的研究が求められるとされている。さらに、サイクル機構の外部課題評価委員会全体計画では、基盤データの拡充、長期試験、標準化、具体的な地質環境条件でのデータ取得等を挙げている。

これらの背景及び必要性を踏まえながら、高レベル放射性廃棄物の地層処分が事業化段階に入ったこと、処分事業の進展に合わせた安全規制や基準の策定が必要になることを念頭に置いた研究計画が求められる。このことから、サイクル機構では第2次取りまとめの課題に対する研究、地層処分概念の信頼性向上、及びサイト選定の裕度を広げる研究を実施することを目的として、平成13年度から5年間の研究計画を策定した。ここで計画された研究内容は、溶解度及び熱力学データベース開発、収着現象及び収着データベース開発、拡散現象及び拡散データベース開発、コロイド・有機物・微生物影響評価、放射線影響評価など多岐にわたっており、それぞれの分野で高度な専門性が要求される。

平成15年度は上記5年計画の中間の年度にあたることから、これまでの研究成果を振り返るとともに、今後の研究計画についての必要性・実現性などの観点からレビューを行うことが重要であると言える。また、このレビューを行うにあたっては、諸外国における核種移行研究の動向を踏まえ、最新の研究成果等の調査を行うことも重要であると言える。

本調査研究では、（財）原子力安全研究協会内に、大学関係者等による核種移行調査専門委員会（委員長 朽山 修・東北大学）を組織し、サイクル機構で策定した上述の研究計画および得られた研究成果について総合的かつ多角的なレビューを行

うとともに、核種移行データの信頼性を向上させるため、人工バリア材および天然バリア材中でのアクチニド元素や核分裂生成物の溶液化学および移行挙動に関する調査検討を実施した。

2. 核種移行関連の試験研究に対する技術的レビュー

2.1 サイクル機構におけるコロイド・有機物影響評価等に関するレビュー結果

本レビューは 2.2 項で報告するワークショップにおいて説明のあった、サイクル機構におけるコロイド・有機物影響評価等に係る研究に対して実施したものである。レビュー対象資料については付録 2 に添付した。

2.1.1 朽山委員長からのレビューコメント

(1) Np 溶解度に及ぼすフミン酸の影響評価

本レビューでは、飯島らの研究（付録 2-5）を参照した。詳細な内容は[2]に従って①フミン酸のキャラクタリゼーション、②ネプツニウムの酸化状態検定、③溶解度の変化に関する平衡の取り扱い、についてコメントする。

①フミン酸のキャラクタリゼーション

フミン酸の官能基濃度について、[2]中の図 2.3-4 の結果より、23.4 meq/g ([2]中の p.8 では単位を meq/L としているがこれは間違いであろう)と、一般に報告されている値と比べて大きい値を得ている。これは明らかに常識的でない値であるので、見過ごしにはできない。滴定曲線を見ると図の縦軸が pH でなく mV となっているため、どのような pH でどのような変化が起きているかわかりにくい。形状から見て強酸の強塩基による滴定曲線に類似しているように見える（8割が中和されるまでの pH の変化が 2 ほどにとどまっている）。これは滴定対象であるフミン酸に比べてより多くの強酸(HCl)が溶液中に共存していることを疑わせる。実験の記述からは、何 mg のフミン酸試料が被滴定溶液中にあるのかわからないため、共存する HCl が被滴定溶液調製の際の過剰の HCl なのか精製フミン酸試料に残留しているものか判定できない。被滴定溶液調製の際の過剰の HCl は $0.1 \text{ mol/L} \times 3 \text{ mL} = 0.3 \text{ meq}$ であるので、おそらく HCl が精製フミン酸試料に残留していると思われる。滴定中の物質収支は

$$V_T[\text{H}^+] \rightleftharpoons [\text{NaOH}]_T = V_A[\text{HCl}]_T + V_T[\text{OH}^-] + W(\text{R}^-)$$

$$V_T = V_i + V_A + V_B$$

V_T : 全体積

V_i : 初期試料体積 (30 mL)

V_A : 加えた酸の体積 (8 mL) $[\text{HCl}]_T$: 加えた酸の濃度 (0.1 mol/L)

V_B : 加えた塩基の体積 (5 mL + 滴加体積)、

$[\text{NaOH}]_T$: 加えた塩基の濃度 (0.1 mol/L)

W : 加えたフミン酸質量 (g) (R) : フミン酸官能基濃度 (eq/g)

となっているので、滴定実験の条件がフミン酸の官能基濃度を検出できる条件かどうか確認する必要がある。

ネプツニウムの酸化状態検定

本検定法の原理は、 Np^{4+} が TTA により有機相に抽出されやすいのに比べて、他の酸化状態 (NpO_2^+ , NpO_2^{2+}) のイオンは抽出されにくいことを利用している。
 Np^{4+} の抽出機構は、

$$\text{HT} \rightleftharpoons (\text{HT})_o \quad K_{\text{DR}} = \frac{[\text{HT}]_o}{[\text{HT}]} \quad (\log K_{\text{DR}} = 1.52 \text{ for xylene, } I = 0.1)$$

TTA の水相、有機相間の分配。 (IUPAC [3])

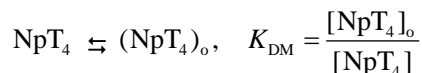
$$\text{HT} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{T}^- \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{T}^-]}{[\text{HT}]}, \quad \text{p}K_a = 6.28 (I = 0.1)$$

TTA の水相での酸解離

(IUPAC [3] または NIST Stability Constants [4])

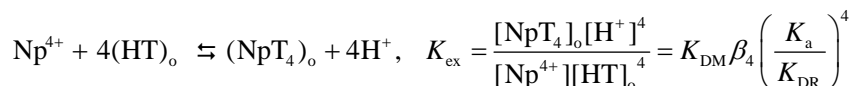
$$\text{Np}^{4+} + n\text{T}^- \rightleftharpoons \text{NpT}_n^{4-n}, \quad \beta_n = \frac{[\text{NpT}_n^{4-n}]}{[\text{Np}^{4+}][\text{T}^-]^n}$$

水相での $\text{Np}(\text{IV})$ の TTA 錯体生成



中性錯体の有機相への分配

となり全抽出平衡は



$$\begin{aligned} \log K_{\text{ex}} &= 5.15 \text{ (HNO}_3, \text{ cyclohexane)} \\ &= 5.6 \text{ ((Na}^+, \text{H}^+)\text{ClO}_4^-, \text{ HT in C}_6\text{H}_6\text{)} \\ &= 4.22 \text{ (HNO}_3, \text{ HT} < 0.1 \text{ in C}_6\text{H}_6\text{)} \end{aligned}$$

IUPAC [3]

で、ネプツニウムの分配比は

$$D_M = \frac{[\text{NpT}_4]_o}{[\text{Np}^{4+}] + [\text{NpT}^{3+}] + [\text{NpT}^{2+}] + [\text{NpT}^+] + [\text{NpT}_4]} \approx \frac{[\text{NpT}_4]_o}{[\text{Np}^{4+}]} = K_{\text{ex}} \left(\frac{[\text{HT}]_o}{[\text{H}^+]} \right)^4$$

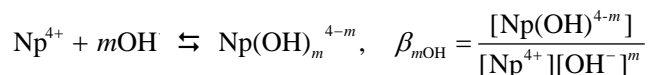
のように表される（溶媒抽出の教科書を参照のこと）。水相中の電荷のあるTTA錯体の寄与は大きくないが、 $\log D_M$ のpHに対する上昇勾配を4より小さく鈍らせる効果がある。このように Np^{4+} はpHが高くなるほど有機相に抽出されるようになる。しかしpHが高くなるといくつかの問題が出てくる。

(a)TTA の分配

TTAの分配と酸解離の式からHT, $(\text{HT})_o$, T^- の濃度の変化を計算してみるとわかるように、pHが $\text{pKa} + \log K_{\text{DR}}$ 付近より高くなると、加えたTTAのほぼ全てが有機相で $(\text{HT})_o$ として存在するという近似が成り立たなくなり、ネプツニウムの分配比は（次に述べる加水分解の影響がなければ） $D_M = [\text{NpT}_4]_o / [\text{NpT}_4] = K_{\text{DM}}$ で頭打ちになるか、1:4錯体より高次の錯体（ NpT_5^- など）ができると減少する。

(b)加水分解

pHが高くなると次のような加水分解反応が共存するようになる。



+4 価の金属イオンではこの反応は非常に起こりやすく、 U^{4+} 、 Np^{4+} 、 Pu^{4+} などではpHが 0.5 付近から急速にこの反応が進むことが知られている。水酸化物錯体は一般に有機相には抽出されず、水相に溶存するか電気的中性錯体は沈殿する。したがってネプツニウムの分配比は

$$D_M = \frac{[\text{NpT}_4]_o}{[\text{Np}^{4+}] + \sum [\text{NpT}_n^{4-n}] + \sum [\text{Np}(\text{OH})_m^{4-m}]}$$

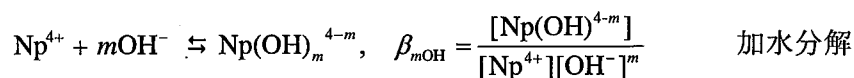
となる。pHが高くなると加水分解反応はどんどん進むため、これを無視できなくなる。またpHが高くなると、 T^- の濃度が高くなり、酸性では抽出されない他の酸化状態 (NpO_2^+ 、 NpO_2^{2+}) のイオンも抽出されるようになる。ネプツニウムの場合、 NpO_2^+ はTTAのみでは抽出されないが、 NpO_2^{2+} はpHが高くなると抽出されるようになる。

その他にもTTAのケト型とエノール型の変化などがあり、pH 7 ~ 8 を超えるとTTAの化学的安定性は保証されない。これらの理由により、 $\text{Np}(\text{IV})$ の酸化状態検定は酸性溶液中で行われる。何よりも留意すべき点は、この検定法は、 $\text{Np}(\text{IV})$ であれば有効というのではなく、 Np^{4+} が抽出されやすいという性質を利用しているという点で、TTAより錯生成力の強い物質が存在している場合や、加水分解などの副反応が顕著であるような条件では適用できないということである。本研究のようにpHの高い条件で適用したり、フミン酸による錯生成の影響が無視できない条件で適用したりするのは、議論を錯綜させるだけで得策とはいえないと思う。

溶解度の変化に関する平衡の取り扱い

この実験の結果を見る限り、ネプツニウムは $\text{Np}(\text{IV})$ として存在していると考えてよいと思う。ここでは他の酸化状態はないとして、ネプツニウムの溶解平衡とフミン酸による錯生成について考察する。フミン酸のないときのネプツニウムの溶解度は次の平衡により支配されていると考えられる（炭酸塩錯体の生成などの副反応はないものとする）。

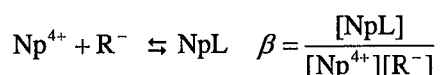
副反応はないものとする)。



これより $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{s})$ と溶解平衡にあるネプツニウムの溶解度は

$$\begin{aligned} [\text{Np}(\text{IV})]_{\text{T}} &= [\text{Np}^{4+}] + [\text{Np}(\text{OH})^{3+}] + \dots \\ &= \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]^4} (1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \dots) = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]^4} (1 + \sum \beta_m [\text{OH}^-]^m) \end{aligned}$$

ここにフミン酸が共存すると(簡単のためフミン酸は完全解離して R^- として存在すると仮定する)。



という錯生成が起こる。 $[\text{NpL}]$ はフミン酸コロイドに捕捉されたネプツニウムの濃度である。さらに簡単のためこうして定義した β がある条件で定数とみなせるとする

と、 $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{s})$ と溶解平衡にあるネプツニウムの溶解度は

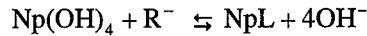
$$\begin{aligned} [\text{Np}(\text{IV})]_{\text{T}} &= [\text{Np}^{4+}] + \sum [\text{Np}(\text{OH})_m^{4-m}] + [\text{NpL}] \\ &= \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]^4} (1 + \sum \beta_m [\text{OH}^-]^m + \beta [\text{R}^-]) \end{aligned}$$

となる。本報告ではフミン酸のないときの溶解度を pH を変えて求め、中性領域ではほぼ一定の溶解度になることより、これを $[\text{Np}^{4+}]$ であると考えて解析をすすめているようであるが、これは間違いで、中性領域で一定となるのは $[\text{Np}(\text{OH})_4]$ という中性種であると考えられる。すなわちこの報告で求められているのは

($[\text{Np}^{4+}] = [\text{Np}(\text{OH})_4]$ なので)

$$\begin{aligned} [\text{Np}(\text{IV})]_T &= [\text{Np}(\text{OH})_4] + [\text{NpL}] \\ &= \frac{K_{sp}}{[\text{OH}^-]^4} (\beta_4 [\text{OH}^-]^4 + \beta [\text{R}^-]) \end{aligned}$$

の条件での溶解度変化で



の平衡定数にあたりと考えると考えられる（報告書の β は β/β_4 にあたり、 $\text{Np}(\text{V})$ などの β と比べるべき $\log \beta$ としては加水分解に関する $\log \beta_4$ を加えた値となる）。 $\log \beta_4$ については信頼性が限られるが本報告書 p. 4 の値から概算することができるので、お考え願いたい。

(2) ベントナイトコロイドの特性評価と核種の収着

無機コロイドの場合は、フミン物質の場合とは異なり、天然にバックグラウンドとして存在するのか、ベントナイト等の特定の場所を起源としてもたらされたものが移行していくのか考える必要がある、すなわち、核種の移行過程においてこのような無機コロイドの地下水中濃度はどうなるのかが問題となると思われる。これを知るためには、無機コロイドの起源（ベントナイト、岩石等）、安定性、岩石等の固相との接触による分配や析出などを知る必要があり、その上でどこかで生成した無機コロイドがいつまでも安定で、これに収着した核種が脱着せず擬似コロイドとしていつまでも移行していく場合に問題となるわけであるから、この場合には平衡とともに速度（可逆性）の問題をも解決する必要がある。その意味で、可逆収着・不可逆収着を考慮されているのは評価するが、その前にこれらのコロイドの安定性（起源からはなれて岩石等と接触しているとき）を知る必要があるのではないかと思う。

キャラクタリゼーションでは、コロイドの化学的組成、官能基の種類、コロイド分子量分布とコロイド単位あたりの官能基密度が特に重要となると思う。なかでも官能基は一体何なのか。フミン物質ではカルボキシル基、フェノール性水酸基など生物起源の官能基が主となるが、無機コロイドの場合は、どうなるのか。ベントナイトコロイドの場合は、単にベントナイト固体が断片化したものであるのかどうか、

岩石コロイドではケイ酸コロイドのようなもので、岩石表面にあるときより再配列しやすくなり、この結果不可逆的な化学種が形成されるのかどうかなど気になる。また無機コロイドの場合、分子量は有機コロイドに比べて小さく、高分子電解質効果が小さいと予想されるが（これには分子量分布や官能基密度の情報が必要だが）、それでも金属イオンを強く結合するのであればそれはなぜなのか気になる。本研究では、核種相互作用／コロイド移行モデルまで考えているが、もう少し基礎に戻ってゆっくりと考えたほうがかえって近道なのではないだろうか。かつての Kd 測定のように「群盲象をなでる」ようなことのないよう考えながらあわてず研究を進めていただきたい。

2.1.2 出光委員からのレビューコメント

(1) 評価におけるコロイドの扱いについて

第2次取りまとめ[1]においては、コロイドの影響評価は可逆平衡を考慮しており、流れてくる溶液濃度が低い場合には岩盤に吸着したコロイドは溶液に戻るため、安全評価上コロイド影響は大きくないとされていたが、実際には不可逆反応も起こりうるため、その場合の評価も必要であり、またトレーサ濃度も不明確であるとのコメントを出したことがある。今後のコロイド研究ではコロイドの量と安定性の研究に加えて、それらコロイドへの吸着が不可逆的に起こりうるのかを明確にすることが必要である。

(2) コロイドの安定性について

現在、試験管中での観察結果に基づいてコロイドの安定性を議論しているが、実際の環境中でもコロイドが安定に存在するかは確認しなければわからない。コロイド粒子の吸着を考える際には静電反発の影響が大きいため、ゼータ電位測定によってコロイドの吸着特性を調査すべきである。ベントナイトコロイドが負に帯電している一方で、鉄系鉱物（雲母等）、天然のセメントコロイドのような物質は中性から pH9 程度までの領域で正に帯電するため、両者は吸着しやすい。

不可逆反応については吸着実験が多くなされているので、コロイドが吸着後、どういった条件下であれば脱離しにくいのかを調べておくことが有効である。

(3) 環境条件について

安定性について考える上では、イオン強度についても考慮が必要である。陽イオンの多い状況ではコロイドの吸着を決めるゼータ電位が変化しうするため、コロイドが安定でなくなる可能性がある。そのため、海水系での安定性については見直しが必要である。

(4) 原位置試験の重要性

原位置試験によってしか確認できない調査項目として、天然起源のコロイドが存在しているか、また存在しているならばどのようなコロイドかを知ることが挙げられる。その上で、そのコロイドが不可逆な吸着を起こすかどうかについて調べることが必要である。ただし、還元性雰囲気では地下環境に存在すると予想される鉄系のコロイドは正に帯電すると予想されるので、Seのような陰イオンがコロイドに吸着し、地下水の流れに乗り、早く移動する危険性があるので、そのような可能性も含めて検討すべきである（ただし、還元環境では Se は陰イオンにはならないかもしれない）。

2.1.3 大江委員からのレビューコメント

亀裂性岩盤中の核種移行に及ぼすコロイドへの核種収着速度の影響－実験と数値解析－について報告（付録 2-4）についてのみコメントする。

(1) 報告全般について

記述内容は妥当と思われる。従って、報告内容は妥当と判断した。

(2) 亀裂性岩盤中の核種移行に及ぼすコロイドへの核種収着速度の影響－実験と数値解析－について

コロイドをコロイドとして適正に取り扱っていないところに問題を感じる。すなわち、コロイドは帯電した微小な粒子であるところが最も本質的な部分である。しかし、付録 2-4) では、何の電荷も持たない単なる粒子としてしか扱われてい

ない。反応速度定数の中に帯電状態の情報が陰的に含まれている、との見方も可能であるが、陽に帯電状態が反映されていないのは、コロイドを扱っている限り非常に奇異である。恐らく、この反応速度定数なるものは、溶液の pH やイオン強度に大きく依存するはずであり、また、依存しなければ非常におかしなことになる。

ゼータ電位が計測されているが、それは移行の評価には全く利用されていない。今後、コロイドや亀裂表面での帯電特性を考慮した検討がなされることを期待する。

2.1.4 佐藤委員からのレビューコメント

「核種移行に及ぼすコロイド・有機物の影響評価研究概要」（付録 2-1）についてコメントする。

(1) 「核種とコロイド・有機物相互作用の評価」（4 枚目スライドに関し、「フミン酸と Np(IV)との錯生成試験」とともに、核種のフミン酸への吸着分配係数 Kd 値の測定を行なうことが重要と考える。このアプローチにより、広い pH 領域と塩濃度（イオン強度）領域のデータを得ることができ、鉍物に対する核種吸着に与えるフミン酸の影響を大きく把握できる（特に log Kd のイオン強度依存性は重要である）。

(2) 「核種とコロイド・有機物相互作用の評価」（4 枚目スライド）と「天然バリア中のコロイド移行挙動評価」（5 枚目スライド）は、核種と鉍物との相互作用とともに binary（2 元系）相互作用である。binary 研究の取り組みは欠かせないが、さらに、バッチ法により①核種、②コロイド・有機物、③鉍物からなる ternary（3 元系）の相互作用の研究を進め、鉍物への核種吸着へのコロイド・有機物の影響を大きく把握する必要があるのではないか。フミン酸のかなりの部分は鉍物に吸着しており、また吸着したフミン酸は核種と錯形成していることをどう考えるかは、研究開発を進める上で大きな検討課題の一つである。

当研究室では、(1)については、イオン交換法で測定を行った（フミン酸存在下での Am (III)、Eu (III) のイオン交換樹脂への吸着分配係数の測定）。その結果、広い pH 等の溶液条件で、Am (III)、Eu (III) のフミン酸への吸着分配係数を決定した。二元錯体、三元錯体など、錯形成反応は特に中性から弱アルカリ性の領域にかけて複雑で、今のところ明らかにされていないと言っている。(1)のアプローチでは、トータルとして、フミン酸と Am (III) との化学的相互作用（フミン酸に対する Am(III)の吸着分配係数）を決定でき、三元系に Additivity モデル¹を用い、モデルとのずれから吸着の過程を検討するなど、より複雑な系での評価に役立つ貴重なデータを得ることができると考える。

次に(2)について当研究室では、① Am(III)、フミン酸、カオリナイト、② Am(III)、フミン酸、ヘマタイトからなる 2 種類の ternary (3 元系) での Am (III) のカオリナイトとヘマタイトに対する吸着分配係数を測定した。この実験結果を解析し、吸着分配係数の支配的因子を明らかにするため、

- (a) Am (III) のカオリナイト、又は、ヘマタイトへの吸着分配係数決定
- (b) フミン酸のカオリナイト、又は、ヘマタイトへの吸着率の測定
- (c) Am (III) のフミン酸への吸着分配係数測定

を行い、binary (2 元系) からなる(a)~(c)の実験をベースに additivity モデルで 3 元系の Am (III)、フミン酸、カオリナイト (又はヘマタイト) に関する実験の説明を試みた。その結果、additivity モデルで結果の概略を何とかとらえることができた。このことは additivity モデルをもとにして保守的評価を行ない、フミン酸やフルボ酸の核種移行に関する平衡論的な面からの安全評価へのモデルの取り込みのアプローチのあり方を明らかにできると考える。このようなアプローチがあっても良いのではないか。

この研究の過程で、塩濃度依存性 (イオン強度依存性) について検討した。その結果①Am (III) や Eu (III) のカオリナイト (又はヘマタイト) への吸着分配係数はほとんど影響を受けないこと、②フミン酸のカオリナイト (又はヘマタイト) へ

¹ 2 元系でのデータ (核種の鉱物への吸着分配係数等) を用いて、3 元系での核種のフミン酸存在下における吸着分配係数を評価するというアプローチの仕方のこと。保守的評価のモデル化には有用であるという議論もなされている。

の吸着率はイオン強度増加とともに一様に増加し、そのことによる Am (III) の吸着分配係数に対する影響はやや大きいものの、それほど影響があるとは言えないことが分かった。③Am (III) のフミン酸への吸着分配係数（通常は錯形成定数と呼ぶべきかも知れないが、錯形成反応を特定して、錯形成定数を決定できる pH 範囲は pH4~pH6 の間と限られる。）は pH 4~pH10 の広い範囲で吸着分配係数が低下する顕著なイオン強度依存性が認められた。

これらの2元系での実験データをもとに3元系での Am (III) の吸着分配係数の測定結果を解析する中で、低 pH 側 (pH4~6) ではフミン酸錯体を形成した状態で表面に吸着している Am (III) の占める割合が支配的である。一方、高 pH 側 (pH8~10) では、フミン酸錯体がやや不安定になるため、結果的にカオリナイトやヘマタイトに無機イオンの形態で Am (III) として強く吸着される結果を得た。塩濃度増加とともに Am (III) のフミン酸錯体の Log Kd (Am(III)/フミン酸) は低下し、そのことにより、Am (III) のカオリナイト（又はヘマタイト）への吸着分配係数は増加する結果となった。従って、イオン強度が小さい条件の下で、かつ高 pH 側では、フミン酸の存在により Am(III)の吸着分配係数が最も低下することが分かった。この点が、平衡論的アプローチで考慮すべき点である。Am (III) の吸着分配係数が低下してもなおかなり大きな値を有しており、評価結果に大きな影響を与えないと考えるが、詳細はもう少し実験的研究を続ける必要がある。当研究室では以上の平衡論的アプローチで検討を進めてきた。

その一方で、水の動きのある系でのフミン酸の挙動を調べ、核種移行過程への影響評価を検討する動的アプローチが必要であり、現在、当研究室でも平衡論的アプローチをベースに動的アプローチを進めている。

2.1.5 三頭委員からのレビューコメント

(1) 総括的コメント

私のサイクル機構における放射性廃棄物の地層処分安全性評価研究に対する認識は、

- 「 i. 原子力発電に利用した使用済核燃料の有効利用のための再処理で発生する高レベル放射性廃棄物の処分に関するものである。

ii. わが国では安全な地層を選定し深地層埋設処分する」

との国策に基づいて行われている、というものである。

サイクル機構（旧動燃）を中心とした関係者の努力と意欲的な取組みによって、上記の方針は原子力開発関係者（以下、グループと記す）には広く浸透し、共通の認識として定着している。しかし、この認識は現状ではあくまでグループに限られたものあることを認識する必要がある。本専門委員会委員で上記の方針に反対、又は処分に反対の人はいないと考えるが、現状において国民共通の認識にはなっていない。のみならず、今後も国民共通の認識となることは期待できないと考えざるを得ない。即ち、かなり頑迷な反対意見（運動）の存在下に推進せざるをえない国策である。

その上、

iii. 使用済燃料の再処理は、あくまで高速炉開発を前提としたものであり、

iv. 処分地は、科学的合理的に選定されるのではなく、多分に社会的・政治的に決定される

ことをしっかり認識しなくてはならない。

このような実情を認識すると、処分の安全評価試験は、グループ内部のコンセンサスを得るためだけでなく、少なくともiiiに対する国民共通の理解を浸透させるものであることが求められる。

今回の大洗ワークショップで発表された研究等（付録 1-8）～付録 2-7）を参照のこと）に対するコメントを求められる時、上記の i、ii、iii、iv の前提と実情から、上記の個別研究課題の選定の妥当性に物足りなさを感じるのは私だけであろうか。

勿論、上記の個別研究テーマが、第 2 次取りまとめ[1]において積み残されたいくつかの技術的問題を解明しようと真摯に取り組まれているものであることに異議を持っているのではない。しかし、上記の課題は、やむを得ないことではあるが、i、ii、iii、iv の前提・実情から見ると余りに個別的であり、i、ii のためだけに特化し、その方針を容認したグループ内だけで、iii、iv には取敢えず目をつぶって行われているものに思われる。開発の現場で、処分問題の試験研究に取り組んでいる研究者、特に若手研究者には、現状に目をそむけずに困難な問題に取り組んでいる

自負と自覚を忘れないで欲しい。基本的な立場を、繰返し確認し総括することは決して怠ってはならないのであるから。

以下に、ワークショップにおける私のコメントと質問を上記の観点から補足説明する。

(2) 個別コメント

①サイクル機構における溶解度研究の進捗状況（JNC:北村氏、藤原氏）の発表に対して

これまでの研究をもとに Np(IV)水和酸化物の溶解度積測定という課題を抽出し、科学的に成果をあげつつあることは評価できる。しかし、この課題が処分問題全体にどのような影響・関係を持っているかについて、どう認識しているか明白ではない。

②サイクル機構における収着研究の進捗状況（JNC:北村氏、夏氏）の発表に対して

この課題は、第2次取りまとめ[1]において、海水系地下水における核種の収着についても十分な根拠に基づいた評価が行われていないという問題点を認識し、信頼性向上のためにベントナイトおよび堆積岩に対する Cs、Se の収着についてのバッチ試験と、幌延地区の岩石に対する Cs の収着挙動については発表されたものと理解する。

実験室での Kd 値の測定評価については評価・理解できるが、幌延地区での実験との関係が充分考察されてない。幌延地区での試験は、一種の原位置試験であるので、実験室での試験とどのように関連付けるか、もっと掘り下げた検討が必要である。Cs の収着挙動が、実験室でのそれと矛盾しないとの発表であったが、その視点そのものが正当かどうか判断できない。幌延地区だけの試験では普遍化できない。本専門委員会内の議論であっても、最小必要限度の前提の説明が必要である。

③Np 溶解度に及ぼすフミン酸の影響評価（JNC:飯島氏）の発表に対して

コロイド（場合によっては沈殿等の巨大成分も）存在する条件で、TTA抽出で錯体の安定度定数を測定するという手法そのものの選択の理由が判らない。基礎研究では、絶対的といっているほど取組まれない実験条件を選定するのは何故か説明されていない。実験法の変更も含めて、この課題に対する取組み方を再考する必要がある。

不均質・非平衡成分混在系での抽出について、十分な検討がない。

④コロイド・核種移行原位置試験結果と COLFRAC を用いた解析（JNC・飯島氏、黒澤氏）の発表に対して

処分研究グループでは、「ベントナイトコロイド」という用語が用いられているが、この用語そのものが適当であるかどうか知らない。平均粒径 $235 \pm 90 \text{ nm}$ の分散粒子をコロイドと呼ぶのは正しいのか、検討が必要であろう。この原位置試験は、「ベントナイト（特定条件で選別された）分散粒子共存系での放射性同位元素の移行実験」と呼ぶべきであり、少なくとも「コロイドと核種の移行実験」という表現は適当ではない。ヨウ素の破過曲線をプローブとして、立ち上り部分の違いから、移行促進の有無を議論しているが、コロイド（ベントナイト分散粒子）の破過挙動が説明されていない。

原位置試験は非常に重要であるが、現場での制約条件・束縛条件がどのように効くか十分に検討し、正しく把握されないと、間違った結論を導く可能性がある。少なくとも、今回の試験は、遅延・促進効果をみるために適当な条件で実施されていたとは判断できない。原位置試験の重要性は、広く認識されるので、国内で実施する困難、また別の試験施設を捜す努力を回避すべきでない。国内で実施した実績のない原位置試験だけでは、国内での処分地選定の根拠にはなりえず、且つそれに関与できるとも思えない。

2.1.6. 森山委員からのレビューコメント

(1) 全体的なコメント

個々の研究は、それぞれの目的に応じて一定の成果が得られており、また今後の成果も期待できる。ただし、全体的な観点からは、他の類似の事業（原子力環境整

備促進・資金管理センター、経済産業省、文部科学省ほか)と比較して、その不足を補うのか、または、独立に行うのか、という点が必ずしも明らかではない。即ち、各研究の評価を適切に行うためには、放射性廃棄物処分の研究開発プログラムの全体像に関する情報が不可欠であるが、その情報が不足、もしくは不明確であり、全体的な観点からの評価は困難であった。

少なくとも国内においては情報の一元化を目指すべきであるから、サイクル機構の研究だけではなく、他の類似の事業を含めて、放射性廃棄物処分の研究開発プログラムの全体像の観点からの検討を行うことが強く望まれる。

(2) 核種移行に及ぼすコロイド・有機物の影響評価研究への個別コメント

当面の目標のもとで研究が進められているということであるが、上記の観点からは、もっと具体的な目標が欲しい。即ち「安全評価においては、少なくともこの点を明確にするべきであるから、この時点までに、この点を明確にする、もしくはこれを開発する。」というように、具体的な目標設定を行うべきである(単に現象の解明を目指すということでは、プロジェクト研究ではない)。

①ベントナイトコロイドへの Np 及び Cs の収着挙動

- ・ Np 及び Cs の収着挙動とともに、ベントナイトコロイド自体の特性が測定されているので、適切である。
- ・ 実験結果からは、複数の収着サイトの存在が示唆されているので、そのサイトを特定するとともに、存在比、収着能、容量を明確にする必要がある。
- ・ 今後、 $Np(IV)$ の収着挙動の測定が予定されているが、この場合は特に沈澱の生成に注意する必要がある。

②亀裂性岩盤中の核種移行に及ぼすコロイドへの核種収着速度の影響－実験と数値解析－

- ・ 他の委員からのコメントにもあるように、多くの要素が関与する現象であるから、モデルの評価に当っては、試験条件を変化させることによって良く確認する必要がある。

③Np 溶解度に及ぼすフミン酸の影響評価

- ・ 以前にもコメントしたように、イオン価数の確認に当っては、強度の高い吸収ピークを用いる必要がある。
- ・ 溶媒抽出法によるイオン価数の測定に当っては、その操作中のイオン価数の変化などについて、あらかじめ良く確認しておくことが重要である。
- ・ Np(IV)の実験においては、特に沈澱の生成に注意する必要がある。

④コロイド・核種移行原位置試験結果と COLFRAC を用いた解析

- ・ 原位置試験結果の報告[5]によれば、ベントナイトコロイドの無い場合においても、試験溶液の調製時に放射性核種の一部が既にコロイドになっていたとされている。このことを考慮すれば、今回の試験結果は、ベントナイトコロイドの無い場合においてもコロイドの挙動を観測していることになる。

(3) その他、国際的活動について

放射性廃棄物については、全世界共通の課題でもあることから、国際的な活動も従来から活発に行われている。実際、その影響は超長期にわたるものであって、この意味からは人類共通の課題とも言える。このため、他の原子力技術とは異なり、むしろ積極的に情報交換や共同研究が行われており、このような活動を通じて、国際的な枠組みのもとにコンセンサスを確立することが、それぞれの国でのコンセンサスを確立することにも大いに役立つと考えられている。

わが国の参加する国際的な活動も行われているが、これまでのところ、どちらかと言えば、情報の入手や先行プログラムの学習にとどまっている側面が強い(実際、今回の報告においても、データの提供を受けたということに止まっているような印象を受けた)。

しかしながら、国の代表的研究開発機関であるサイクル機構としては、この状況にも配慮して、長期の視点をもって国際化を図る必要がある。即ち、双方向の情報交換を行い、例えば共通のデータベースや国際的な標準を整備していくこと

などにもっと積極的に貢献する必要がある。

なお、整備すべきモデルやデータベースについては、各国共通のものとともに、わが国特有のものがあり、このようなものについても、国際的な枠組みのもとでのコンセンサスが必要になることもある。わが国からの国際標準の提案を含めて、戦略的に対応していくことが望まれる。

2.2 核種移行関連の試験研究に係る情報交換

諸外国および国内における核種移行関連データの取得方法およびデータの整備状況に関する動向調査をしつつ、サイクル機構の研究計画および最近の研究成果について技術的なレビューを行い、その内容についてより多くの研究者と情報交換することを目的としてワークショップ(第34回核種移行調査専門委員会)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のうち、各大学の研究発表およびサイクル機構における研究の進捗状況を付録1、サイクル機構における試験研究に対する技術的レビューに使用した資料を付録2に添付する。

ワークショップ概要

・日時 平成16年1月6日(火) 13:30~21:00

1月7日(水) 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教授

出光一哉 九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門教授

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

佐々木隆之 京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻助教授

木村貴海 日本原子力研究所物質科学研究部抽出分離化学グループ

中山真一 日本原子力研究所燃料サイクル安全工学部処分安全研究室

上田正人 日本原子力研究所燃料サイクル安全工学部処分安全研究室

前田敏克 日本原子力研究所燃料サイクル安全工学部処分安全研究室

湯川和彦 日本原子力研究所燃料サイクル安全工学部処分安全研究室

久保新太郎 京都大学工学部物理工学科4年

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 3 年
北野博之	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 1 年
佐藤哲也	東北大学工学部量子エネルギー工学科 4 年
東原知広	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 3 年
河合克招	東海大学大学院工学研究科応用理学専攻修士課程 2 年
鈴木康之	東海大学大学院工学研究科応用理学専攻修士課程 1 年
斉藤拓己	東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻博士課程 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 暁	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
増田嗣也	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
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
黒澤 進	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
藤原健壮	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
佐野絵理	(財)原子力安全研究協会企画研究部

・配付資料

前回議事録案

34-1) 熱量滴定による Eu(III)-グリコール酸錯体の錯生成定数の決定(東北大:
北野氏)

- 溶媒抽出法による希土類-アミン錯体の安定度定数の決定（京大：久保氏）
- 34-2)ジルコニウムイオンの溶解度測定および化学種同定の試み（京大：佐々木氏）
- 34-3) 圧縮ベントナイトの間隙水化学特性に関する研究 - 浸透圧を利用した微量間隙水中の Na^+ 濃度評価 - （東海大：河合氏）
- 電位勾配下における圧縮 Na 型モンモリロナイト中の Np(V) と Sr(II) の移行挙動（北大：東原氏）
- 34-4) フミン酸による金属イオンの錯生成の定量的記述（朽山委員長）
- ゲータイトへのフミン酸の吸着挙動：吸着等温線、誘起電荷、ポテンシャルプロファイル（東大：斉藤氏）
- 34-5)岩石中のアメリカシウム（注）の移行に及ぼす腐植物質の影響（原研：前田氏）
- 34-6) サイクル機構における溶解度研究の進捗状況（JNC：北村氏、藤原氏）
- サイクル機構における吸着研究の進捗状況（JNC：北村氏、夏氏）
- サイクル機構における拡散研究の進捗状況（圧縮ベントナイト及び凝灰岩中の C, Cl, I の拡散挙動に及ぼす NaNO_3 の影響）（JNC：石寺氏）
- 放射性廃棄物処分における緩衝材及び岩石マトリクス中の核種拡散移行過程での固液界面現象と移行モデルの高度化に関する研究（JNC：佐藤氏）
- 34-7) - 核種移行に及ぼすコロイド・有機物の影響評価研究の概要（JNC：飯島氏、増田氏、黒澤氏）
- ベントナイトコロイドへの Cs の吸着挙動とコロイドのキャラクタリゼーション（JNC：増田氏、飯島氏）
- ベントナイトコロイドへの Np の吸着挙動（JNC：増田氏、飯島氏）
- 亀裂性岩盤中の核種移行に及ぼすコロイドへの核種吸着速度の影響 - 実験と数値解析 - （JNC：黒澤氏）
- Np 溶解度に及ぼすフミン酸の影響評価（JNC：飯島氏）
- コロイド・核種移行原位置試験結果と亀裂性媒体中の物質移行挙動解析コード（COLFRAC）を用いた解析（JNC：飯島氏、黒澤氏）

・ 議事

配布資料 34-1) ~ 34-7) に基づき、各位から説明があり、質疑応答を行った。

(1) 熱量滴定による Eu(III)-グリコール酸錯体の錯生成定数の決定 (東北大: 北野氏)

【主な内容】

アクチノイドの錯生成定数は、常温付近の値が求められているが、処分場環境のような高温条件での値は求められていない。このため、第二外挿法による平衡定数の推測に必要な高温での熱力学定数を求める必要がある。本試験では、Am(III)の代替物質として非放射性的のEu(III)を用い、カルボキシル基を含む有機酸の典型的なものとしてグリコール酸によって熱量滴定を行い、グリコール酸のプロトン化の反応熱とこの熱量滴定に用いる過塩素酸の希釈熱、錯生成反応熱、グリコール酸塩の希釈熱の測定を行った。その結果、熱量滴定による熱力学定数の決定の可能性を見いだした。

【主な質疑応答】

森山：熱量測定からどのように平衡定数が算出されるのか。

北野：実験では、同体積ずつ加えたときに発生する熱量を測定しており、反応が起らなくなると熱量も小さくなる。この熱量変化の総和から求めた。例えばプロトン化での曲線は、酸塩基滴定と同じような曲線になる。錯生成での曲線は、Tableau (北野注：解析プログラム「Tableau」は Excel による物質収支の計算プログラムである。)を用いた解析によれば、1:1の反応が進み、後半では1:2の反応が起きているために、発生熱量は落ちていない。計算では、濃度計算を同時に行う。

森山：これは完全解離を仮定しているのか。また、グラフを見るとEu³⁺は最後まで解離していないように見えるがこれはどう解釈するのか。

北野：平衡定数が大きければ、瞬間に解離する。グラフは、2段階目の反応が同時に起こってしまうために、なだらかな波形になってしまっていると考えられている。

森山：平衡定数の誤差が小さいが、通常これほど誤差が小さくならないのではないか。

朽山：ここでは、フィッティングに対する誤差であり、計算上のばらつきである。

佐藤（北大）：カロリメータの較正はどの様に行っているのか。かなり広い範囲の温度領域を求めているが、地層処分環境では温度変化はない。温度依存性についてはどの程度考慮しているのか。また、どの様な種類の錯体が温度に敏感なのか。

北野：カロリメータの較正については電氣的に熱を発生させることで行っている。Rao 氏（パークレー大学）が温度変化により、 H が変わると報告しているため、どの程度の変化となるのか実験を試みた。しかし温度依存性の有無についてはまだ決められない。

朽山：Rao 氏は、van't Hoff 則（ $C_p=0$ ）の仮定が有効でなく、近似として用いることができる場合が少ない、としている。実際に効くのは溶解度や電荷の大きさが異なるものであり、特に電荷が大きいものは敏感に変化があるかもしれないが、調べてみないとわからない。

斉藤：実験条件はどの様になっているのか。1:2 の反応では、どの様な熱量で、信頼性はどのように考えているか。

北野：滴定では、10 μ l ずつ滴下しており、試料容量は、1,200 μ l である。平衡計算をしたところ、1:2 の反応はすべてが反応するわけではない。熱的には小さくなく、ゆっくりと反応熱が下がる。量的には、数%程度である。信頼性については、未だはっきりしていない。

朽山：信頼性は 1:2 がどれだけ生成するかで効いてくると考えている。

（2）溶媒抽出法による希土類-アミン錯体の安定度定数の決定（京大：久保氏）

【主な内容】

アクチノイドイオンは、非共有電子対を持つ安定な錯体を形成する。そこで、アミンとf元素の錯体安定性に関する熱力学評価のために溶媒抽出法のマスキング効果を用い、希土類元素 - アミンの安定度定数を求める実験を行った。実験としてはアミンとしてサイクレンを添加するものとししないものの2つの系についてpHをパラメータとしたランタノイド元素の抽出を行った。その結果、想定した平衡反応からのpH - log Dプロットの傾きと実験値は一致せず、マスキング効

果も見いだせなかった。抽出化学種の同定の検討が今後の課題である。

【主な質疑応答】

藤原：溶媒抽出実験では、ランタノイド各 400ppb とあるが、測定に用いた ICP-MS の検出限界値は、どの程度か。抽出結果の図の $\log D = -1$ の部分では、測定誤差が大きくなるために、傾きが小さくなるのではないか。

久保：検出限界は 10ppb 程度である。誤差評価は 50ppb 程度である。

朽山：有機相、水相ともに添加量と検出量の整合は取れているか。

久保：有機相と水相の分析を行っているが、初期量と一致していない。

藤原：収支がとれていないのは第 3 相が生成したためとは考えられないか。実験のランタノイド初期値を 400ppb よりも、より濃い条件で試みてはどうか。

久保：少なくとも目視では第 3 相の生成は認められていないが、詳細については確認していない。初期のより濃い条件で実験を試みたときは、分析に ICP-AES を用いたのだが初期値の低い条件での結果と同様な傾向を示した。

桐島：TOPO の量が多いので、第 3 相は生成しうると思われる。TOPO 濃度を下げても良いのではないか。また、すべてのランタニド元素の平衡定数を、同一の値にして良いのか。

佐々木：ICP-MS 測定における希土類の検出感度は、1ppb 程度である。従って初期濃度 400ppb において $\log D = \pm 2$ まで有意であると考えている。しかし、回収率が悪く、例えば水相あるいは有機相に損失分を上乗せするなどの検討を試みたが、信頼に足る結果が得られなかったので、紹介しなかった。クロロホルム系の溶媒では TOPO 無しで抽出できるのだが、アミンの生成に着目しているので有機相に分配しないようシクロヘキサンを用いた。少なくとも目視では第 3 相を確認出来ていないが、他の系を検討すべきかも知れない。

(3) ジルコニウムイオンの溶解度測定および化学種同定の試み(京大：佐々木氏)

【主な内容】

アクチノイドイオンの化学種の同定およびそれらの熱力学データの整備が進め

られているが、高価数イオンは、挙動が複雑で信頼性のある情報の入手が困難である。そこで、高価数イオンとしてZr()に着目し溶解度の測定およびポリマー錯体を直接観察できるエレクトロスプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS) を用いた化学種同定を試みた。Zr溶解度測定では、低pH側の測定データを取得しており、現在、中性から高pH側にかけて実験を行っている。ESI-MSの測定では、ZrCl₄系およびZr(ClO₄)₄系の測定を実施した。

【主な質疑応答】

三頭：なぜ、Zr のような複雑な元素に取り組んだのか。Ti や希土類元素について試みるのも良いだろう。

佐々木：利用した ESI-MS が放射性物質を扱えないため、条件検討として、まずは Zr を試した。

木村： 価ならば Hf のほうが良いのではないか。Zr については実際よく分かっていない部分が多いため、試験対象とするのは困難である。例えば、モノオキソイオンについて試験を行ったところ、挙動が不明で難解であった。

三頭：多核錯体種について ESI-MS でどのようなことが見えるのか。

佐々木：当初は、Zr : OH の 4:8 の構造までは見えないだろうと考えていた。実際には、エージングをしていくとポリマー錯体の描像に示した構造にある OH の架橋部分が脱水して Zr-O-Zr の強固な構造となり、ESI-MS で観察できるのではないかと考えているが、まだ確認するまでには至っていない。

北村：Zrの溶解度の測定では中性域からpH8 位までの溶解度は既に測定されたのか。Zrの溶解度については、第2次取りまとめ[1]のデータベース設定のために測定されており、そこでは中性域から高pH域にかけて 10^{-8} mol/lの下あたりでばらついていたが、この研究は既存の結果と整合がとれているのか。

森山：この研究は、北村氏の指摘の事項よりも高 pH 側において溶解度が上昇するのかどうかを求めたいという趣旨である。Zr では、pH の上昇に伴う溶解度の増加はないと考えられているが、その確認を試みた例は無いようである。

(4) 圧縮ベントナイトの間隙水化学特性に関する研究 - 浸透圧を利用した微量間隙水中の Na^+ 濃度評価 - (東海大：河合氏)

【主な内容】

圧縮ベントナイト中の Na^+ 濃度は間隙水化学特性に与える影響が大きいため、正確に知ることが必要である。しかしながら、圧縮ベントナイト中の間隙水については、高い固液比のため Na^+ 濃度の実測が困難である。そこで固液分離せずに、多孔質媒体中の間隙水から発生する浸透圧から直接間隙水中の Na^+ 濃度の実測方法を開発することを目的に研究を行ったところ、測定が可能であることが確認された。さらにクニピアF、クニゲルV1の2種類の圧縮ベントナイト間隙水について試験したところ、既存のデータ[6]や計算結果と比較しても良好な結果が得られた。今後は高圧縮密度のクニゲルV1についてもデータを取得し、取得データから活量係数や溶解度の計算を行う。

【主な質疑応答】

佐藤 (JNC) : 特にクニゲル V1 には可溶性の塩が入っているため、平衡状態で発生する浸透圧には、 Na 以外のイオンに由来する浸透圧も含んで測定していると考えられるが、その影響についてはどのように考えているか。例えば圧縮ベントナイトをより高純度のものに変えるか、完全に Na 型に置換すると良い。また、圧力センサー横の水は何を用いているか。

河合 : 蒸留水を用いている。

出光 : 半透膜と水の間金属フィルターが入っているために、もしも金属フィルター内部の左右で濃度の勾配ができてしまった場合、圧力が正確に測定できないのではないかと。また、活性炭では問題がなくとも、ベントナイトでは表面に電荷があるため、イオンは筒抜けにはならず、ベントナイト自身が半透膜のような効果を持つ可能性がある。その場合測定結果にその影響が含まれているのではないかと。

河合 : 活性炭を利用した理由は、多量の活性炭に対して少量の Na_2SO_4 溶液を適用し圧力の応答を確認したものである。なお、ベントナイトとセンサーの

間の水の量を変えて測定を行い、水の量などの影響を受けない事を確認している。

佐藤（北大）：センサーが応答する圧力は、水が押されて生じる圧力を感知することになるのか。

河合：その通りで、膨潤圧でなく間隙水圧を測定している。

(5) 電位勾配下における圧縮 Na 型モンモリロナイト中の Np(V)と Sr(II)の移行挙動（北大：東原氏）

【主な内容】

地層処分の性能評価において⁹⁰Sr、²³⁷Npは重要な核種であるため、圧縮ベントナイト中の核種の化学形や吸着挙動について解明する必要がある。電位勾配を与えて移行を促進した状態でNp(V)とSr(II)の移行挙動について調べたところ、Sr(II)は陽イオンとしてふるまい、イオン移動により移行したが、Np(V)は陽イオン形態、陰イオン形態ともに移動していないことがわかった。電位勾配によって生じる水の流れ分である電気浸透流による移行もしていないことから、エッジサイトへの強い吸着が原因と考えられる。

【主な質疑応答】

佐藤（JNC）：実験時間が4時間と20時間を比較した場合、電気浸透流による移動距離は時間に比例するので、20時間のほうが水の移動距離が大きくなる。Npの炭酸錯体が移動しにくかったのは電気浸透流とは逆方向の陽極側に進むためか。また、今回得たプロファイルから拡散係数を求めた場合、どの程度になるか。

東原：電気浸透流による移動距離は時間に比例する。ベントナイト表面は負に帯電しているため、アニオンは反発して間隙の中央部分に存在するが、動きやすい位置にあるにもかかわらず、電気浸透流による移行がないことから、水の流れに乗らないところに存在していると考えている。今回の試験結果から拡散係数を求めてみると $10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ オーダーで、今までに報告されている値[7]と整合性があるものの、拡散係数を測定するには20時間では短

期間で、プロファイルの広がりが狭いことから、拡散係数の精度があまり良くない。

桐島：Np(V)のキャリアーはどれぐらいか。また、実験開始前に化学種は確認したか。粘土中で還元反応が起きている可能性はないか。

東原：キャリアーとしては ^{237}Np を用いており、濃度は、 10^{-5}mol/l 程度に調整している。化学種確認については、粘土中からの脱離作業が困難であることから、今回は計算コードによる計算のみである。

出光：クニピアFを用いている場合は、還元反応の起きる可能性は低い。クニゲルV1であれば、黄鉄鉱（パイライト： FeS_2 ）が含まれるので、還元反応もありうる。

朽山：移行はKd値と電荷の競合によると思う。SrはNaに比べて電荷が大きい、Kd値も大きいため結局動きが遅い可能性がある。炭酸塩錯体の移動はNp(V)と平衡関係となり、 NpO_2^+ のKd値がある程度大きいため、抑えられているのではないかと。イオンの移行を考える際にはKd値と電荷密度の関係を見て比較することが必要である。

佐藤（北大）：液体に比べて固体が多い系で行っているため、バッチ法で求めたKd値は参考程度としている。

出光：経験的には、Np()の拡散はもっと速いものだと思う。Npの拡散が遅いのは、エッジに吸着して動かないのではなく、SrやNaと拡散経路が異なるためかもしれない。あるいはここではNpは電荷がなにかと打ち消し合い、電位勾配による加速が促進されていないのかもしれない。

佐藤（北大）：もっと時間をかければ、Np()も動くのかもしれない。ただし、実験装置の関係上、これ以上期間を長くすることはできず、期間を延長しての拡散係数の取得は予定していない。

三頭：電位勾配として $3.9 \times 10^{-2}\text{V/m}$ を与えた理由はなにか。

東原：電流を30mAに一定とした場合の電圧の測定結果が電位勾配は $3.9 \times 10^{-2}\text{V/m}$ であった。過去のNa、Srを用いた実験と条件をそろえるために実験条件を30mA、電位勾配 $3.9 \times 10^{-2}\text{V/m}$ とした。

(6) フミン酸による金属イオンの錯生成の定量的記述(朽山委員長)

【主な内容】

フミン物質は、動植物、微生物が分解、縮合を繰り返し生成する複雑な有機高分子化合物であり金属イオンの移行を支配することが知られている。フミン物質を定量的に記述するにあたり、高分子電解質性、組成不均一性を考慮する必要がある。フミン物質と陽イオンの相互作用のモデルには、幾つか報告があるが解離官能基濃度を用いて表したフミン酸錯体のみかけの錯生成定数を求める式を導出した。概念モデルは、上述のフミン物質の性質を定性的に説明でき、導出式は化学種分布を求める平衡計算に組み込むことが可能である。

【主な質疑応答】

森山：陽イオンとフミン物質の相互作用を表す式は便利であるが とは何か。何かに依存しないのか。また、イオン強度についてはどう取り扱っているのか。

朽山：フミン酸の場合、 は解離度のことで、pH に依存する。イオン強度依存性は、既に含まれているが、SIT モデルでなく、コロイドの多重電荷のずり面とバルクの金属イオンそれぞれに対して と活量係数を含めた形でイオン強度依存性も考慮している。

森山：コロイドについて を求めることはできるのか。

朽山：恐らく無理であろう(補足： はイオン強度の高い条件で活量係数の補正を行う際の、当該イオンとこのイオンと反対電荷の大量イオンとの間の相互作用を表す係数であり、単純なイオン同士については、この係数を求めることができるが、フミン酸陰イオン(高分子陰イオン)と対イオン(Na^+)との間の相互作用係数は求めることができないという議論)。

森山： の項についてはあまり単純に変数としないで、関数とするべきであろう。多項式で錯生成と活量係数の変化について表す項とすればよいのではないか。

朽山：指摘の通りであろう。バルクの観点から、熱力学で SIT モデルあるいは

Debye-Hückel モデルを使う等の概念とは異なる。イオン対は考慮しないということである。錯生成と活量係数の変化を完全に分けられないので、そのことを考慮している。

斉藤：金属イオンを導入することで、 β の値は変わりうるものなのか。また、パラメータ m の物理的な意味はなにか。

朽山： β の値は変わる。ここでは、フミン酸が大過剰の場合で評価しているので変化しないと思うが、実際に金属イオンが導入された場合に、どれだけ活量が下がるのか知る必要がある。 β について解離しているフミン酸官能基は、プロトンがついている分と金属イオンがついている分を差し引く必要がある。しかしながら、金属イオンがどの程度官能基を中和しているのかは分からないため、恐らく電荷の分を中和しているとみることになる。それには、金属イオン濃度の高い場合のデータを取得して行かないとよく分からない。この部分は、Kim 氏の単純な錯生成モデル[8]を取り込めると良いのではないかと考える。また、パラメータ m が大きいほど均質性が高いことを示している。 m の値は、不均質に分布するサイトのそれぞれの錯生成力とその反応容量がどのように分布しているかによって決まるので、 m の大小を単純に不均質性と結びつけることは難しい。

(7) ゲータイトへのフミン酸の吸着挙動：吸着等温線、誘起電荷、ポテンシャルプロファイル（東大：斉藤氏）

【主な内容】

金属イオンの環境挙動を予測するためには、幅広い条件下で適応できるモデルが必要とされる。そこで、ゲータイトへのフミン酸の吸着挙動に着目し、評価を行った。従来の実験室系のモデルである Ligand and Charge Distribution (LCD) モデルではフミン酸のゲータイトへの吸着に適応できない問題点があるため、複数の天然コロイドの混合体に対する金属イオンの吸着モデルの開発、および検証に必要な情報の収集を行った。吸着試験および電位差滴定を行い、得られた誘起電荷量を元に固液界面状態について Poisson-Boltzmann 方程式を用いてポテンシャル分布から吸着の構造を検討した。今後は LCD モデルの拡張としてポテンシ

ャル分布の取り込みや複合系での実験データの蓄積を予定している。なお、この研究は東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻の田中知教授の研究グループがサイクル機構より受託している研究の成果の一部である。

【主な質疑応答】

森山：実際の処分環境で、 N_p とフミン酸が吸着したものがさらにゲータイトに吸着するのはどの程度の割合と考えているのか。今後は実際の処分環境下での影響について定量的なアプローチがほしい。

斉藤：深地層では腐植物質の濃度は低いという報告があり、全てのフミン酸が何らかの鉱物に付着していることが想定される。その場合、純粋なフミン酸に対する吸着だけでなく、フミン酸、鉱物および金属イオンの3種が共存する系で、腐植物質との相互作用を取り入れたモデルを構築する必要があると考えている。

枋山：現段階ではフミン酸と金属イオンとの錯生成はフミン酸のゲータイトへの吸着の有無に影響をうけないとする研究が多い[9-11]。

佐藤（北大）：カオリナイトと、Ca を用いて過去に同様の試験を試みたことがある。カオリナイトでも PZC が 4 以下であり、鉱物表面とフミン酸表面が負電荷同士でも Ca を添加すると実際には引き合っている現象が起きている。その現象を説明する影響因子はどこに含めているのか。

斉藤：配位子交換などによる化学的相互作用と考えており、凝集を引き起こす DLVO 理論が成立するような大きさの系ではないと考えている。

佐藤（JNC）：実際には表面は部分的に正電荷が含まれており、全体として負電荷となっているのではないか。それとも、一様な負電荷を仮定しているのか。

斉藤：ここでは一様に負電荷が分布している系を仮定し、モデル化している。

（8）岩石中のアメリカシウム（Am）の移行に及ぼす腐植物質の影響（原研：前田氏）

【主な内容】

岩石中で腐植物質が核種の移行挙動に及ぼす影響については適切な評価手法

を確立し安全評価へ反映させることが必要である。そこで、腐植物質共存下での核種収着性および透過性について現象の把握と数式化を目的としたバッチ収着試験およびフルボ酸物質共存下での²⁴¹Amの拡散試験を行った。その結果、フルボ酸共存下では非共存下に比べ、50%程度の有効拡散係数の低下が見られた。しかし、Kd値についてはバッチ式の場合と拡散試験の結果が定性的に一致しないため、試験を継続し検討している。

【主な質疑応答】

亀井：今回圧縮状態で得られた Kd 値はバッチ法による値とどの程度開きがあるのか。

前田：1桁以上の開きがある。試験の結果が逆転しているため、検討中である。

出光：高濃度側の濃度を定常時の濃度でなく、試験開始時の濃度を用いて評価すると、拡散係数はどのようになるか。また、高濃度側で初期に濃度が減少した原因として、溶液に接触している亀裂などに Am が吸着している可能性がある。初期濃度変化に伴い傾きが変わると、切片もずれ、Kd 値が変わるので、高濃度側の濃度変化を抑えるために高濃度側の容積を大きくすることが有効である。

前田：初期の濃度を用いた場合は要旨集の値のように、共存系、非共存系ともに拡散係数がほぼ同じ値となる。高濃度側の濃度は試験開始直後に急激に落ちているので、沈殿ではないかと考えているが、確認はしていない。高濃度側の低下分を吸着分として評価した場合もバッチ試験結果と一致していない。

佐藤（JNC）：高濃度側だけにフルボ酸を入れているが、低濃度側のフルボ酸濃度は測定しているのか。Am は高濃度側のみに入れ、フルボ酸を両水槽に入れてはどうか。

前田：低濃度側も測定しているが、測定に用いている UV 検出器の検出限界値（1ppm）以下であるため、透過しているか確認できない。高濃度側のフルボ酸濃度を上げて試験を実施しているが、両水相にフルボ酸を投入する試験は行っていない。現在の試験の経過については 2004 年春の原子力学

会で紹介する予定である。

(9) サイクル機構における溶解度研究の進捗状況 (JNC : 北村氏、藤原氏)

【主な内容】

サイクル機構における溶解度研究として、平成 14 年度に炭酸共存化の $Np(IV)$ の溶解度測定とヒドロキソ炭酸錯体の熱力学データの取得を行い、また鉄セレン化合物の溶解度測定を行った。本年度は、これらの継続と $Np(IV)$ 水和酸化物の溶解度積測定を開始しており、見かけの溶解度積を求めた。

【主な質疑応答】

朽山：付録 1-8) スライド 14 の $NpO_2 \cdot H_2O$ の溶解度曲線は、どのようにフィッティングしているのか。

藤原：加水分解定数 (文献値) を固定して、本実験のデータに合うように曲線を求めている。

森山：傾きはどの様になっているのか。

藤原：Neck の値[12]に近い。

朽山：少しずれていないか。イオン強度を下げると値は下がると考えられる。

藤原：pH が高いものについては、平衡に達していなかったと考えている。

桐島：Neck氏の引用をしているが、実験方法は同じなのか。

藤原：大差はないが、過飽和側の実験での還元剤が異なる。Rai 氏[13]と Neck 氏の違いについては加水分解定数の評価が異なっているだけである。溶解度自体は、本実験の値と Rai 氏および Neck 氏でほぼ同じである。

森山：実験値自体はその通りであろうが、溶解度曲線の傾きを見ると、フリーの Np ではなく、既に加水分解したものの値を測定しているのではないか。確認をするほうが良い。

(1 0) サイクル機構における収着研究の進捗状況 (JNC : 北村氏、夏氏)

【主な内容】

第 2 次取りまとめ[1]では変動シナリオとしてイオン強度の高い海水系還元性

地下水（SRHP）中における核種の収着についても若干の評価を行っているものの、SRHP中の収着分配係数(Kd)についてのデータは少ない。そこで収着挙動の信頼性向上のために、ベントナイトおよび堆積岩に対するCs、Seの収着についてバッチ試験を行った。Csについてはベントナイトの場合、Na⁺に比べK⁺に対する濃度依存性が大きい、堆積岩ではNa⁺濃度には依存せず、K⁺濃度のみ依存するという結果が得られており、両者の違いを説明することは困難である。一方、SeのKd値は取得できていない。

幌延地区の岩石に対するCsの収着挙動については岩石の種類に関わらずイオン強度依存性が見られ、Kd値はほぼ変わらなかった。

【主な質疑応答】

三頭：幌延地区の岩石そのものに有機物は含まれているか。

北村：地下水のTotal Organic Carbon(TOC)を測定したところ、若干含まれているようである。詳細は今後調べる予定である。ただし、採取後の保存状態などの問題から、現段階で地下環境での有機物含有量を定量することは難しいと思われる。

佐藤（北大）：有機物は分子量が大きいため、重さに対する単位を用いる場合には留意する方がよい。地下水に有機物が含まれており、岩盤表面に吸着しているのかもしれない。

森山：サイクル機構のような研究機関では、原子力学会の標準を意識してKdデータを取得してもらいたい。学会では、深地層でのKdデータ取得の標準化についても検討しようとしており、ここで紹介されているデータもそのバックデータになる。

北村：試験は学会標準に則ってデータを取得しており、まだデータ取得がされていないものについては今後取得する予定である。

亀井：データ取得方法の検証として、バッチ試験を行った上で拡散試験からもKdを求め、両者を比較する予定である。モデル化については、吸着サイトも含めた形でデータベース検証を行う予定である。

朽山：堆積岩のKd値は、K依存性で説明できるか。また、Cs濃度を変化させ

ば濃度依存性についてのデータが取得可能か。

北村：SRHPのK含有率から予測されるKd値と概ね一致するが、詳細については検討中である。この試験ではCs濃度は一定であるが、別件の研究での取得データをあわせれば、Cs濃度依存性の検討が可能になると思われる。

佐藤（JNC）：粘土分を分離してXRDで測定したところ、イライトが多く含まれている可能性が示唆されており、詳細については検討中である。溶液系の濃度と併せて選択係数から収着容量が計算できるかもしれない。

(11) サイクル機構における拡散研究の進捗状況（圧縮ベントナイト及び凝灰岩中のC, Cl, Iの拡散挙動に及ぼすNaNO₃の影響）(JNC：石寺氏)

【主な内容】

再処理からのTRU廃棄物の埋設処分を想定し、NaNO₃の影響評価と陰イオンの拡散挙動について議論を行うことを目的として、NaNO₃存在下、高pH条件でのベントナイトおよび凝灰岩中のCO₃²⁻、Cl⁻、I⁻の透過拡散試験を実施した。その結果、ベントナイトではNaNO₃濃度の増加に伴い実効拡散係数の増加が見られた。この原因として陰イオン排除効果の低下による影響があると考えられる。一方凝灰岩では濃度が増加すると実効拡散係数は低下するという逆の傾向が得られ、その原因として構造因子(Formation Factor：FF)の低下が考えられる。

【主な質疑応答】

森山：何故凝灰岩ではFFが低下するのか。ベントナイト表面と凝灰岩表面とも同じような電気的な排除効果があると考えられるのではないかと。

石寺：NaNO₃を凝灰岩に含めたとき、凝灰岩表面に二次鉱物の生成ほどではないが構造の変化があり、FFが低下したと考えている。

佐藤（JNC）：高pH、高塩濃度、低温条件下では二次鉱物が生成したとしてもアモルファス状態であるため、現状では同定が困難である。イオン排除の場合には経路の間隙径が効くため、ベントナイトよりも間隙径の大きい凝灰岩ではイオン排除の効果は小さく、移行経路上の構造変化の影響が大きいと考えられる。

森山：ここでは、定性的な評価よりも定量的な評価が必要である。

朽山：NaNO₃と凝灰岩が反応し、表面に変質層があると考えらるならば、まず充分に両者を長期間接触させてから拡散試験を行ってはどうか。変質層について明確にしなければ、この現象を構造因子のみで説明できるのか疑問がある。

佐藤（JNC）：NaNO₃と長期接触後の拡散試験については実施していない。ただし、凝灰岩については重水の試験結果から構造因子の低下は起きていることは確かであるため、その影響を考慮しているが、拡散係数の低下についてはその他にも原因はありうる。

出光：間隙率は変化しているか。

佐藤（JNC）：変化している可能性はあるかもしれない。ただし、結晶ができていないわけではないため、間隙率変化を評価するのは困難である。

出光：水銀圧入法で測定してみてもどうか。

(12) 放射性廃棄物処分における緩衝材及び岩石マトリクス中の核種拡散移行過程での固液界面現象と移行モデルの高度化に関する研究（JNC：佐藤氏）

【主な内容】

圧縮ベントナイトと砂岩試料についてKd値および熱力学特性についての検討を行った。圧縮ベントナイトについては配向特性と拡散移行経路におよぼす影響を把握し、間隙水は自由水よりも粘性などの特性が異なる可能性を示した。砂岩については間隙中の粘性分布等を計算し、静電的モデルによって概ね拡散係数が推定できる見通しが得られた。また、バッチ法と拡散法によるKd値の不整合要因について検討した結果、トレーサー濃度や比表面積を一致させることでKd値も一致する事が示された。

【主な質疑応答】

佐藤（北大）：なぜ砂岩に対して蒸気圧測定を行ったのか。また、モデル計算では実験結果と計算結果が一致していたということであるが、表面近傍の水と間隙水の特性が異なる場合、収着に大きく影響するのか。

佐藤 (JNC) : 砂岩である必要は無いが、水分乾燥曲線等から砂岩は均一な媒体であることを確認している。均一な媒体のほうが取り扱いや解析が容易であるため、現象を解明しやすい。核種は、間隙水を解して移行することから熱力学測定を行った。特に、固液界面近傍の間隙水の特性は固相との相互作用を理解する上で重要であると考えた。特性変化による収着への影響は結論的にはあまり効かなかった。この試料については、表面からの影響を強く受けるのは表面からの距離が 1nm 程度までの水である。

森山 : 付録 1-12) スライド 11 左図で、低濃度側を測定した場合、どのような傾向となるか。また、研究成果のまとめとして、バッチ法と拡散法間の Kd 値が一致しない場合、どのような条件の違いがあり、どちらを安全評価に用いるのが良いか。

佐藤 (JNC) : 低濃度については北村 (JNC) が示したとおりである。Kd 値は高くなり、やがてねてくる地点があると予想しているが、現状では、これまで測定した濃度範囲でもまだ依存している。Kd 値と圧縮密度の関係についての直線はイオン交換が原因である可能性は低く、イライトを含有するために選択的な吸着ではないかと考えている。ではないが、岩石に対するバッチ試験と拡散試験の Kd 値測定結果では、試料の比表面積やトレーサー濃度、間隙水条件を合わせれば Kd 値も一致する。

(1 3) 核種移行に及ぼすコロイド・有機物の影響評価研究の概要 (JNC : 飯島氏)
および (1 4) ベントナイトコロイドへの N_p 及び C_s の収着挙動 (JNC : 増田氏、飯島氏)

【主な内容】

コロイド・有機物影響評価研究の当面の目標は、コロイドについて、その特性評価手法の開発、可逆収着・不可逆収着を考慮したコロイド - 核種相互作用 / コロイド移行モデルの開発、ベントナイトコロイドに重点を置くとなっている。有機物については、その特性評価手法の開発、有機物 - 核種相互作用に関する基盤情報と基本モデルの提示、フミン酸に重点を置くとなっている。

Npの収着試験については、アクチニドの代表としてNp(IV)を用いたベントナイトコロイドへの収着データの取得が目的とされるが、予備試験としてNp(V)の収着試験を試みた。その結果、Np(V)のKd値は、Na⁺濃度、pH、ベントナイトの種類によって差が無かった。

Csについては、ベントナイトコロイドへの収着・脱離試験を行った。その結果、Kd値は粒状よりもコロイド状のベントナイトの方が大きくなり、Cs濃度や収着期間に依らないことが確認された。ベントナイトコロイドは、粒径が450nm以上の比較的大きく、積層数の比較的少ないフレーク状のコロイドであることが確認された。

【主な質疑応答】

出光：ベントナイトコロイドのTEM観察から、コロイドは球形でなくフレーク状で存在していると見て良いのか。

飯島：球形とはほど遠い形態で、薄いフレーク状あることが確認された。

佐藤（北大）：モンモリトナイトの表面から離れたフレーク状のコロイドについてコロイドとベントナイト間を行ったり来たりすることがあると思われる。収着の可逆・不可逆性を確認することが重要で、コロイドがベントナイトに付くことを捉える必要がある。有機物コロイドは溶液中に浮遊しているというより収着して存在している方が多そうである。岩石は表面積が大きいいため、岩石に収着しているコロイドの評価が大事である。

飯島：コロイドが岩石やベントナイトに収着することは考えられる。サイクル機構の解析コードに盛り込む予定である。ただし、Csの収着挙動の可逆性については、今後検討していく。コロイド - 核種の2元系とコロイド - 核種 - 岩の3元系とで挙動がどの様に異なるのか今後検討したい。

森山：脱離しやすいサイトとしにくいサイトの割合はどの程度存在するのか。また、収着は表面ではなく、層間で起こるのか。その場合、収着速度はどのようになるのか。

飯島：脱離しにくいサイトは、恐らく、収着等温線より0.01~0.1%程度と考えられる。FEBEXベントナイトは、クニピアFと異なり、イライトを若干含

有している可能性があり、これが Cs の不可逆的収着挙動を示すサイトであると考えている。もし、Cs の不可逆的収着サイトがイライト部分だとすると、Cs の層間への拡散が kinetics だろうと考えられている。

出光：Cs はイオン半径が K に近いので挙動が同じになると考えられる。可逆的な場合は水分子があるが、不可逆的な場合は水分子が抜けて固まってしまっているのであろう。Cs によってイライト化はおきるのか。また、層間に収着するのであれば、時間とともに増加するか。

飯島：イライトの場合、層間には水和水の取れたK⁺が入っており、層間距離は 10 程度であるが、その層の末端にはFrayed Edge Site (FES)と呼ばれる層間が開いたサイトがあり、ここは水とCs⁺や水とK⁺がちょうど収まる大きさになっているため、収着しやすい。一方、スメクタイトの場合、層間距離は 15 程度で、Cs⁺は水をしたままこの層間に収着されると予想されるが、これがイライト化するためには、水和水が取れて層間距離が 10 になるまで層構造が崩れることが必要である。このような層の崩壊は、長い時間がかかると推測され、どこまでスメクタイトの収着挙動の評価に取り込むか慎重に考える必要があると考える。

朽山：濃度依存性はどのように現れるのか。

飯島：FEBEX ベントナイトの場合、吸着等温線が二段になって現れる。

木村：コロイドの粒径について、0.8 μm のろ過で区別しているが、粒径としては大きい。分散系として安定なのか。

飯島：コロイドを調製する際に1ヶ月静置させ、その上澄みを採取している。上澄み液中には安定に存在している。

佐藤 (JNC)：沈降試験を 20 の条件で行うと 2 μm 以上の非帯電粒子は、8 時間で 10cm 沈降する。この上澄み液では、1 ヶ月の期間分散させても沈降していないことから、コロイド状の物質が安定に存在していると考えている。

出光：吸着移行実験を行う系では表面が正に帯電した鉱物（鉄系鉱物）があるので、その場合は負に帯電したベントナイトコロイドは液中で安定とは限らない。

飯島：先程、指摘のあったベントナイト - 岩の分配係数が必要であると考えている。

(15) 亀裂性岩盤中の核種移行に及ぼすコロイドへの核種収着速度の影響 - 実験と数値解析 - (JNC：黒澤氏)

【主な内容】

分配係数設定モデルの高度化を目的として、核種 - コロイドおよび核種 - 岩盤の収着試験とコロイド共存下での亀裂中の移行試験を実施した。試験結果より、コロイドの影響を考慮した核種移行解析モデルの適用にあたり、特に核種 - コロイドの収着反応の反応速度とコロイドのろ過効果を考慮することが重要であると考えられる。

【主な質疑応答】

前田：付録 2-4)スライド 9 の解析結果(2)の平衡論に基づく解析に比べて速度論を考慮した解析曲線の立ち上がりの方が遅れているのはなぜか。亀裂入り口濃度(C_0)と出口濃度(C)の比(C/C_0)について 1 にならないものは、ろ過による破過を示しているが、そのまま溶液を流すとピークに 2 段目が現れるのか。

黒澤：平衡論については、コロイドに吸着して流出したものを対象とし、速度論側では、岩盤につき、さらにコロイドから離れたものを示しているからである。2 段目のピークが現れるかどうかについては不明。

朽山： $C/C_0 = 1$ にならない例では、ある長さの亀裂媒体でろ過されるため、カラム幅が長ければ全部ろ過されることになるか。

黒澤：この実験のろ過の解析では、5 cm のカラムとしているが、体系の変化によって解析結果は異なり、指摘の通りである。実験結果を解釈するにあたりコロイドろ過係数を考慮することは、有効であるだろうと考えているが、これを性能評価にどのように反映するかについては、サイクル機構内部で検討したい。

佐藤(北大)：どの程度溶液を流すと C/C_0 が 1 になるか検討してみることも必

要であろう。

出光：亀裂の断面観察を行ったか。これが分かるとモデル化に寄与する情報が得られるはずである。この実験では、コロイドがどこまで移行するのか、コロイドろ過係数を単一の値にするのか、時間依存にするのか等の課題がある。

黒澤：亀裂の断面観察は、実施していない。サイクル機構内の他のメンバーがフラックスを観察しているようだが、deposit はあると聞いている。この点についても性能評価にどのように反映するかについて検討したい。

佐藤(北大)：亀裂性媒体中の物質移行挙動解析コード(COLFRAC)による解析で、コロイド表面への収着の可逆性・不可逆性は考慮しているのか。ろ過については、亀裂の大きさに依るものと吸着に依るものがあるが、それはどの様になっているのか。また、Ca イオンなどのイオン強度の影響はどうか。

黒澤：コロイドと亀裂については、ろ過だけ考慮している。コロイドについて COLFRAC では付録 2-4)スライド7のモデル解析工程 の部分のフィッティングパラメータで考慮している。トラップされたコロイドへの収着については、平衡論と速度論で評価している。現在、モデルの概念は正しいと考えており、どこまで実験系について正しく示すことができるか確認を行っているところである。イオン強度が変わった場合についても、ろ過係数について検討していく。

出光：この試験では、花崗閃緑岩へのコロイドの収着について速度定数をバッチで求めている。反応速度を中心に行っているのならば、反応速度定数で良いが、例えば花崗閃緑岩を粉砕してみた場合では、内部への浸入の速度も考えられる。今回の場合は、ブロック状にした試料と粉砕した試料で同一の数値を用いて評価して良いのだろうか。図を両対数表示にする、 t で表示してみるなどして、解析モデルの式が本当に適応可能か検討してみると良いだろう。本当にそのモデルでよいのか確認する必要がある。

黒澤：ここでは、マトリクスと亀裂表面の両方について考慮している。第2次取りまとめ[1]では前者のみであったが、今回はコードの検証という目的のため両者の評価を行ったものである。寄与はマトリクス側が大きく、亀裂表

面について遅延係数を考慮してもマトリクス側で十分評価できる。但し、まだ不明な部分もある。

(1 6) Np 溶解度に及ぼすフミン酸の影響評価 (JNC : 飯島氏)

【主な内容】

Np(IV)とフミン酸(HA)の錯生成挙動の安定度定数、可逆性・kineticsおよびHA分子量の影響を評価することを目的に錯生成試験を行った。実験は、フミン酸の沈殿を考慮してpHを下げずに溶媒抽出したものと、pHを下げて溶媒抽出を行ったものの2種類を実施した。その結果から安定度定数の評価を行い、NpO₂(am)の沈殿生成kineticsおよびNp(IV)が安定なHA内部サイトへ移動するkineticsが存在することを確認し、低pHでも解離しない不可逆なサイトが存在することが示唆され、HA分子量の影響評価を行った。

【主な質疑応答】

三頭：pH8の条件で、TTA抽出は可能か。

飯島：pH8の条件ではうまくいかなかったのでpHを下げて行った。

朽山：昨年のワークショップでも同じ指摘があった。酸は硝酸を用いているが、塩酸を用いる方が良い。

森山：解釈の仕方に依るだろうが、「回収率」という表現は、誤解を生じるのではないか。そもそも、抽出は100%の回収はできないものである。今回の発表は手法の問題についての説明なので、今後の方向性を示すほうが良い。

飯島：回収率ではなく、「抽出したもの」、「非抽出のもの」および「沈殿したもの」としたい。

朽山：高pHでは、Np(IV)とすると溶解度以上になっている。沈殿もあるのだろうが、フミン酸 - Npの結合はpH1程度ではくずれない。フミン酸無しの条件で、Npが高pHと低pHで抽出されるか確認すると良い。次にフミン酸有りの条件で、Np(IV)とHAはつよい錯生成をするはずである。5mg/lのフミン酸では、Npに対し反応容量にして1/10の量となっている。残りのNpは、フミン酸のない時のNpの挙動と同じとなる。これによって回

収率が検討できよう。この評価を行わないとフミン酸と一緒にになった Np の挙動を見ているのか、フリーのものを見ているのか分からない。

飯島：今後、沈殿が再溶解するかどうか、確認していく。

木村：Np の原子価について、Np(IV)の 723nm と Np(V)の 617nm の吸収スペクトルで確認しているが、後者のピーク強度は前者の 1/10 程度と小さいため、原子価検定に相応しくない。980nm 程度まで測定しないと Np()は決定しにくい。さらにバックグラウンドについても注意が必要である。

飯島：指摘の通りであるが、これは装置上の問題である。バックグラウンドについては、フミン酸が存在するとバックグラウンドが高くなる。

朽山：TTA キシレン抽出について、原子価検定に拘っても仕方がない。Np は、IV 価と見て良いだろう。

桐島：付録 2-5) スライド 7 の実験 2 で、硝酸で pH を下げて TTA で抽出したときの吸収スペクトルは測定しているのか。液体シンチレーションカウンタの測定では、フミン酸がクエンチャーにならないのか。

飯島：実験 2 では初期 Np 濃度が低いため、スペクトル測定は行っていない。pH 調整後の遠心分離によりフミン酸は除去されているため、無機相は無色でありクエンチングの可能性は低いと考えている。

(17) コロイド・核種移行原位置試験結果と COLFRAC を用いた解析

(JNC : 飯島氏、黒澤氏)

【主な内容】

スイスのグリムゼル試験場において国際プロジェクトの一つであるコロイドと核種の移行遅延実験(CRR)が実施された。この原位置試験でコロイドが同伴することにより Am(III)、Pu(IV)の移行促進が確認されたが、Cs、U(VI)については移行促進が確認されなかった。コロイドが存在しない場合には、アクチニド核種の一部は移行が遅延されないことが確認された。実験結果については、物質移行挙動解析コード (COLFRAC) を用いて解析を進めている。

【主な質疑応答】

三頭：原位置試験では、出口側の原子価を確認しているのか。Npの原子価はV価でよいのか。また、回収できなかった分はどこかに吸着しているということか。それは先のモデルにも反映されているのか。

飯島：出口側の原子価は確認していないが、Npは 価、U、Thは 価と考えており、回収できなかった分については指摘の通りである。30%程度は遅延しており、それをモデル1に反映している。

朽山：この試験で溶液が岩に接触している時間は2時間程度である。接触期間は十分なのであろうか。これではマトリクス拡散は起こり得ない。

三頭：コロイドはI⁻より破過が早いということは、I⁻も遅延しているということか。

飯島：コロイドは亀裂の壁面近傍ではなく、流れの速い中心部分を移動しているためと考えている。

朽山：細かい亀裂に入っていないということでないか。

飯島：別の dipole では、破過曲線の右側（テイリング）をみると分かる。今回の試験は亀裂に入らない場合の破過曲線と解釈している。

森山：事前に渡された文献[5]によると、コロイドを添加していない試験(1)のカクテル中にコロイドが認められている。となると、試験(1)の破過曲線はコロイド成分の破過曲線ではないか。出口側でコロイドであることを確認していないのか。

飯島：インラインLIBDで確認している。ただ、大きさが1nm程度になると感度が低下してしまう。ベントナイトコロイドのように粒径の大きなコロイドであれば、I⁻の破過曲線との違いが顕著になるが、例えば1nm程度の小さなコロイドであれば、ご指摘のようにコロイドであってもI⁻と同様の破過を示す可能性もある。

三頭：回収されなかったものが遅れてどのように出てくるのか知ることが大事であるため、このまま終了しては解析の意味がないのではないか。亀裂によって変わることはないか。

朽山：岩盤を切り出し、分布についてさらに調査を進めるのか。

飯島：岩盤の切り出しは実施しない。主眼をどこに置くのかに依るのだが、核種

移行についての試験は別に行っている。今回は、コロイド共存条件下でどのような変化がおきるかを確認する試験であった。図にあるテイリングについては、検討が十分でないが、今回は破過直後の立ち上がりの変化に着目した。

三頭：つまりこの試験は、流れのはやい条件下での実験ということか。

飯島：その通りである。処分場環境に近い条件の実験は別に実施することになる。

その際の流速はこれよりも遅くなる。

3. 核種移行データの信頼性向上に関する調査研究

3.1 アクチニド(VI)の水和酸化物の溶解度積に関する調査検討

3.1.1 はじめに

アクチニドの水和酸化物の溶解度積は溶解度の大小を論ずる上で基本的な指標であり、加水分解定数や錯生成定数を定める場合にも用いられることがあるので、きわめて重要な値である。しかしながら、文献値の値は分散しており、信頼性の高いデータが求められている[14]。このため、アクチニドの系統性に着目した研究も行われており、例えばRaiらによれば、4価のアクチニド水和酸化物の場合は「溶解度積の値 ($\log K_{sp}^{\circ}$) と4価の結晶イオン半径の逆数の自乗との間に直線関係がみられる」とされている[13]。そのような関係は同様のアクチニドの水和酸化物の溶解度積を見積もる上で有用である。実際、これまでの我々の研究においてもPu(IV)[15]とU(IV)[16]の水和酸化物の溶解度積を求めることにより、イオン半径の減少に伴い溶解度積の値が減少することを確認した。

本年度は、昨年度に引き続いて、特に6価の溶解度積について検討した。即ち、U(VI)の水和酸化物の溶解度積を測定して、昨年度測定したPu(VI)の水和酸化物の溶解度積との比較検討を行った。

3.1.2 実験

(1) ウラン原液の調製

ウランは天然のものを用いた。まず固体 ($UO_2(NO_3)_2$) を8Mの硝酸で溶解し、不溶性残渣をフィルターで除去した。硝酸を除去するため蒸発乾固と1M $NaClO_4$ による残渣の溶解を数回繰り返して、1M $NaClO_4$ の水溶液とした。

(2) 試料調製

過飽和法および不飽和法による溶解度測定を行った。イオン強度の調整に $NaClO_4$ を、水素イオン濃度(pH_c)の調整にNaOH、 $HClO_4$ を用いた。これらの試薬は和光純薬工業(株)製の特級試薬であり、特にその精製は行わなかった。純水はオルガノ(株)製カートリッジ純水器G-20型で精製した後、Millipore Co. Ltd. のMILLI-QIIシステムによってさらに精製したものをを用いた。一連の実験

はグローブボックス内で行い、二酸化炭素の影響を排除するためにArガス雰囲気下で行った。

試料水溶液の調製にあたっては、10mlポリプロピレン製チューブにNaClO₄水溶液 (0.1、0.5、1.0M) を約4 ml入れ、ウランの原液 1 mlを加えた。その溶液のpH_cをNaOH、HClO₄を用いて調整した。

(3) 濃度測定

試料水溶液を 25±1°Cで一定期間振とうさせたあと、試料水溶液のpH_cおよび酸化還元電位を測定した。液相の一部を、分画分子量 3 × 10³のメンブランフィルター (日本ミリポア・リミテッド社) で遠心ろ過(6000rpm)し、ろ液中のウランの濃度をICP-MS法で測定した。水素イオン濃度は、

Sample solution in 1M NaClO₄ | (1- 0.01) M NaClO₄, 0.01 M NaCl | AgCl, Ag

を参照電極としてガラス電極により測定した[17]。この電極の電位はグランプロット法[18]により校正した。なお、溶解しているウランのイオンの価数を吸光スペクトルにより測定した。

3.1.3 結果と考察

(1) ウランの溶解度

溶液中のウランは吸光スペクトルによって6価であることを確認した[19]。また固相については、図 3.1-1 に示すように、X線回折法によって6価の水和酸化物であることを確認した[20]。

図 3.1-2 に、振とう期間に対する水溶液中のUの濃度変化を示す。過飽和法の実験では、時間の経過に伴いウランの濃度が減少すること、約10日で平衡に到達することを確認した。また不飽和法の実験では、時間の経過に伴いウランの濃度が増加すること、この場合も約10日で平衡に達することを確認した。これらのことから、10日以上振とう期間をおいた場合の実験結果を溶解度の測定値として採用した。結果を図 3.1-3 に示す。

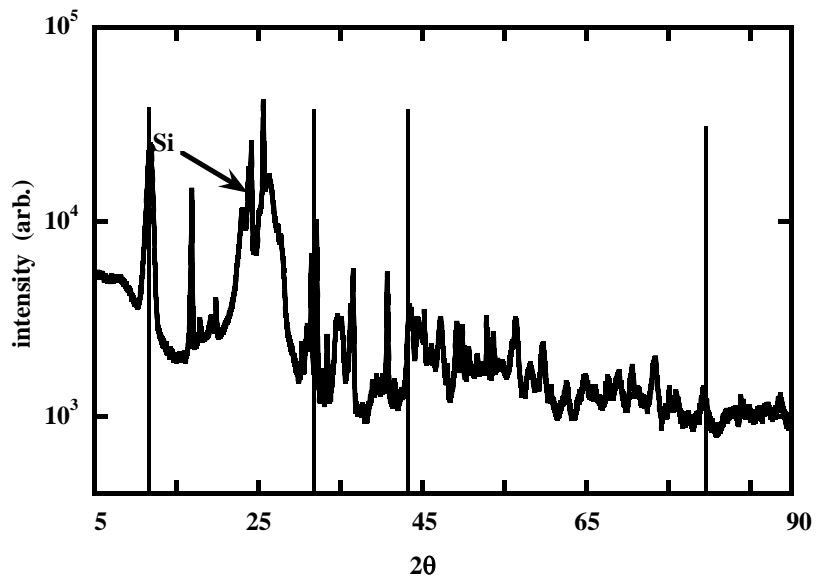


図 3.1-1 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ のX線回折法によるスペクトル

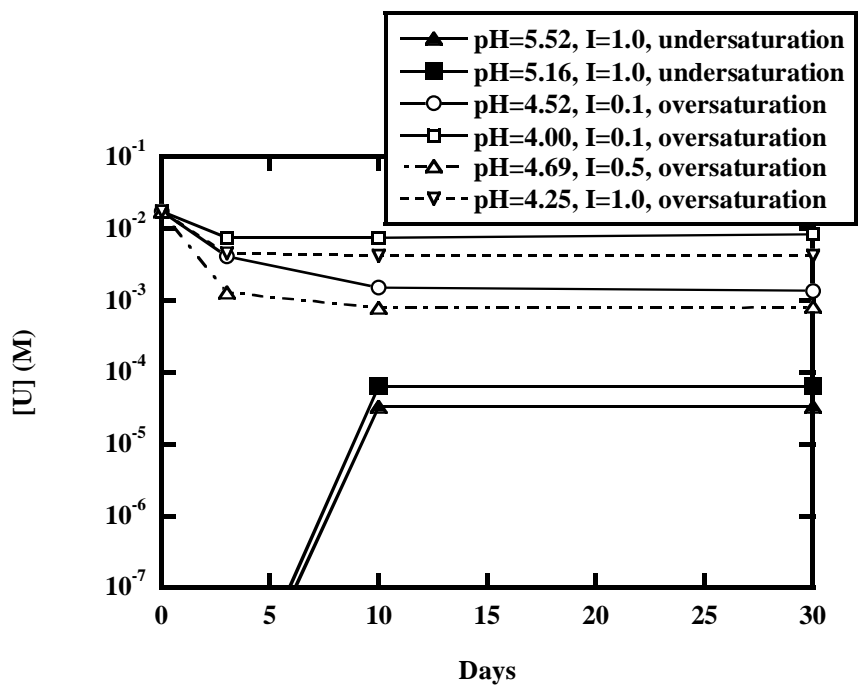


図 3.1-2 振とう期間に対する溶液中の UO_2^{2+} の濃度変化

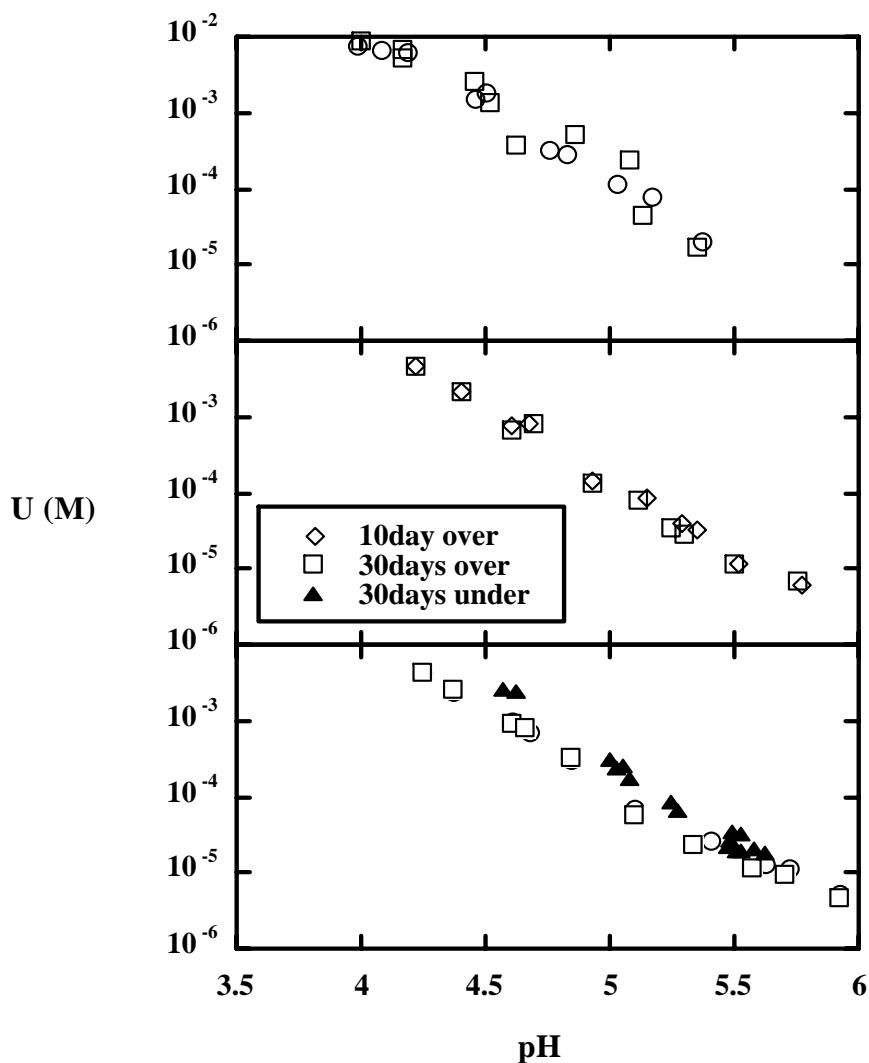


図 3.1-3 U(VI) 水和酸化物の溶解度測定結果

(2) ウラン(VI)水和酸化物の溶解度積

吸光スペクトルの結果から液相中では UO_2^{2+} が存在していることが確認されており、また固相はX線回折の結果より6価のウランの水和酸化物($UO_2(OH)_2$)であると考えられるので、この系の溶解平衡は(3.1-1)式で表される。



実験で得られた溶解度の結果と水のイオン積(pK_w)[21]を用いて(3.1-1)式の平衡定数を最小自乗法により求めた。ただし、この場合、pH 5以上の領域においては加水分解種(UO_2OH^+)が生成される可能性があるため、pH 5以下のデータを用いた。イオン強度 $I=0$ における溶解度積の値(K_{sp}°)はSIT法(specific ion

interaction theory) [14]に従って求めた。SIT法によれば K_{sp}° の値は(3.1-2)式で表される。

$$\log K_{sp}^{\circ} = \log K_{sp} - 6D + [(\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^{-}) + 2 (\text{OH}^{-}, \text{Na}^{+})] I_m \quad (3.1-2)$$

ここで $(\text{OH}^{-}, \text{Na}^{+})$ と $(\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^{-})$ はイオン相互作用係数 (specific interaction coefficients) の値、 D はDebye-Hückel項、 I_m は重量モル濃度を示している。

図 3.1-4 に溶解度積のイオン強度依存性を示す。この図で、縦軸は溶解度積をDebye-Hückel項[14]で補正した値 ($\log K_{sp}(I_m) - 6D$)、横軸はイオン強度 I_m を示しており、直線の傾きからイオン相互作用係数 $((\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^{-}) + 2 (\text{OH}^{-}, \text{Na}^{+}))$ 、切片から $\log K_{sp}^{\circ}$ の値が求められる ($\log K_{sp}^{\circ} = -22.08 \pm 0.26$)。また、文献値 $\Sigma(\text{OH}^{-}, \text{Na}^{+}) = 0.04 \pm 0.01$ [14]を用いることにより、 $(\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^{-})$ の値も求めた ($(\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^{-}) = 0.35 \pm 0.18$)。得られた $(\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^{-})$ の結果は報告値 ($(\text{UO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^{-}) = 0.46 \pm 0.05$ [14]) に比べて若干小さかった。

今回の結果に対する UO_2OH^{+} の影響については、反応(3.1-3)の可能性を検討した。



各反応の平衡定数の文献値 ($\log K_5^{\circ} = 8.5 \pm 0.5$ [14]、 $(\text{UO}_2\text{OH}^{+}, \text{ClO}_4^{-}) = -0.02 \pm 0.40$ [14])を用いて計算した結果、pH 5以下の領域において UO_2OH^{+} の濃度は UO_2^{2+} に比べて十分に小さいことを確認した。

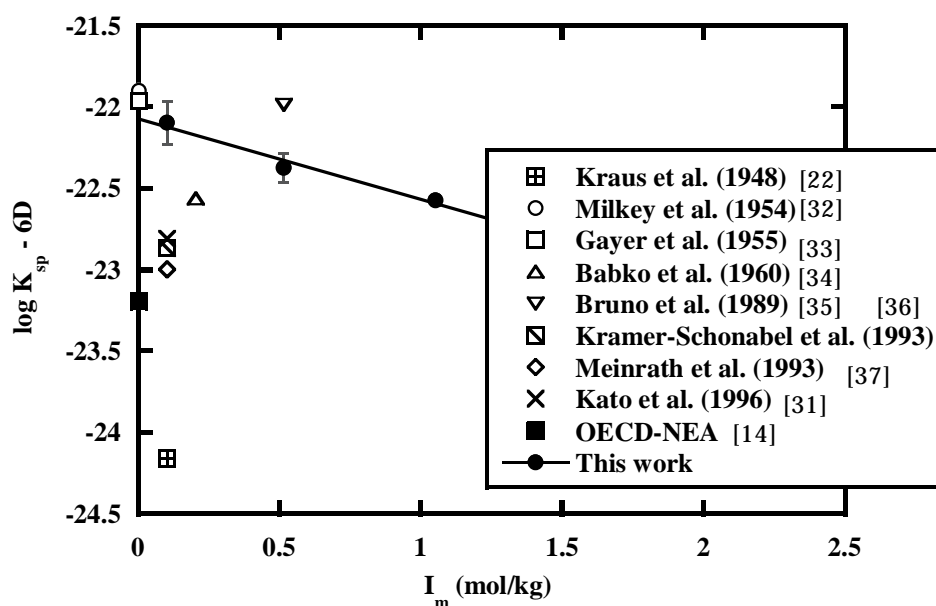


図 3.1-4 溶解度積のイオン強度依存性

(3) 得られたウラン(VI)の K_{sp}° と文献値との比較

表 3.1-1 に、本実験で得られた結果を文献値[14、21 - 37]と比較して示す。イオン強度の補正を行っていない文献値についてはSIT法を用いて K_{sp}° の値を求めた。今回得られた溶解度積と文献値との差については、固相の状態や平衡時間などの実験条件の差に起因するものと考えられる。

Raiら[13]の文献によれば、4価のアクチニド水和酸化物の溶解度積の値は4価のアクチニドイオンの結晶イオン半径の逆数の自乗と直線的な関係にあるとされている。そのような関係は同様のアクチニドの水和酸化物の溶解度積を見積もる上で大変有用である。今回は、6価のアクチニドの水和酸化物について同様の比較を試みた。図 3.1-5 に、アクチニド(VI)の溶解度積とアクチニルイオンのイオン半径の逆数の関係を示す。このイオン半径は、アクチニルイオン中のアクチニド原子と水と水中の酸素原子の距離の測定値から推定されたものである[38]。今回測定した U(VI)の値を昨年度の Pu(VI)の値[29]と比較すると、図 3.1-5 に示すように、イオン半径が小さくなると溶解度積の値も小さくなる傾向があると考えられる。この傾向は、4価の場合と同様である。

表 3.1-1 アクチニド () 水和酸化物の溶解度積

	Media	$\log K_{sp}$	$\log K_{sp}^{\circ}$ at $I=0$	Refs.
Pu	0.1 M NaNO ₃	- 20.5	- 21.10*	Kraus [22]
		- 22.74		Moskvin[23]
	0.186 mM HNO ₃	- 24.52 ± 0.18	- 24.56*	Gel'man[24]
	0.1 M NaClO ₄	- 24.05 ± 0.25	- 24.65 ± 0.26*	Musante[25]
	0.1 M NaClO ₄	- 23.0	- 23.6*	Lierse[26]
	0.1 M NaClO ₄	- 21.1 ± 0.1	- 21.7 ± 0.11*	Pashalidis[27]
		- 22.500± 1.000	NEA-TDB[28]	
	0.1 to 1.0 M NaClO ₄		- 22.88 ± 0.39	Fujiwara[29]
Np	0.1 M NaNO ₃	- 21.6	- 22.20*	Kraus [22]
		- 22.7		Moskvin[23]
	$I=0$		- 21.4	Baes[11]
	0.1 M NaClO ₄	- 21.72 ± 0.13	- 22.32 ± 0.14*	Kato[31]
		- 21.74 ± 0.22	- 22.34 ± 0.22*	
			- 22.530± 0.400	NEA-TDB[28]
U	0.1 M NaNO ₃	- 23.5	- 24.10*	Kraus [22]
	$I=0$		- 21.9 ± 0.3	Milkey[32]
	$I=0$		- 21.96	Gayer[33]
	0.2 M NH ₄ NO ₃	- 21.74	- 22.45*	Babko[34]
	0.5 M NaClO ₄	- 20.93 ± 0.01	- 21.71 ± 0.04*	Bruno[35]
	0.1 M NaClO ₄	- 22.21 ± 0.01	- 22.81 ± 0.04*	Kramer- Schnabel[36]
	0.1 M NaClO ₄	- 22.34 ± 0.23	- 22.94 ± 0.23*	Meinrath[37]
		- 22.20 ± 0.12	- 22.80 ± 0.13*	
	0.1 M NaClO ₄	- 22.15 ± 0.06	- 22.75 ± 0.07*	Kato[31]
		- 23.191± 0.428	NEA-TDB[14]	

*Recalculated from the experimental data by using the SIT corrections[14].

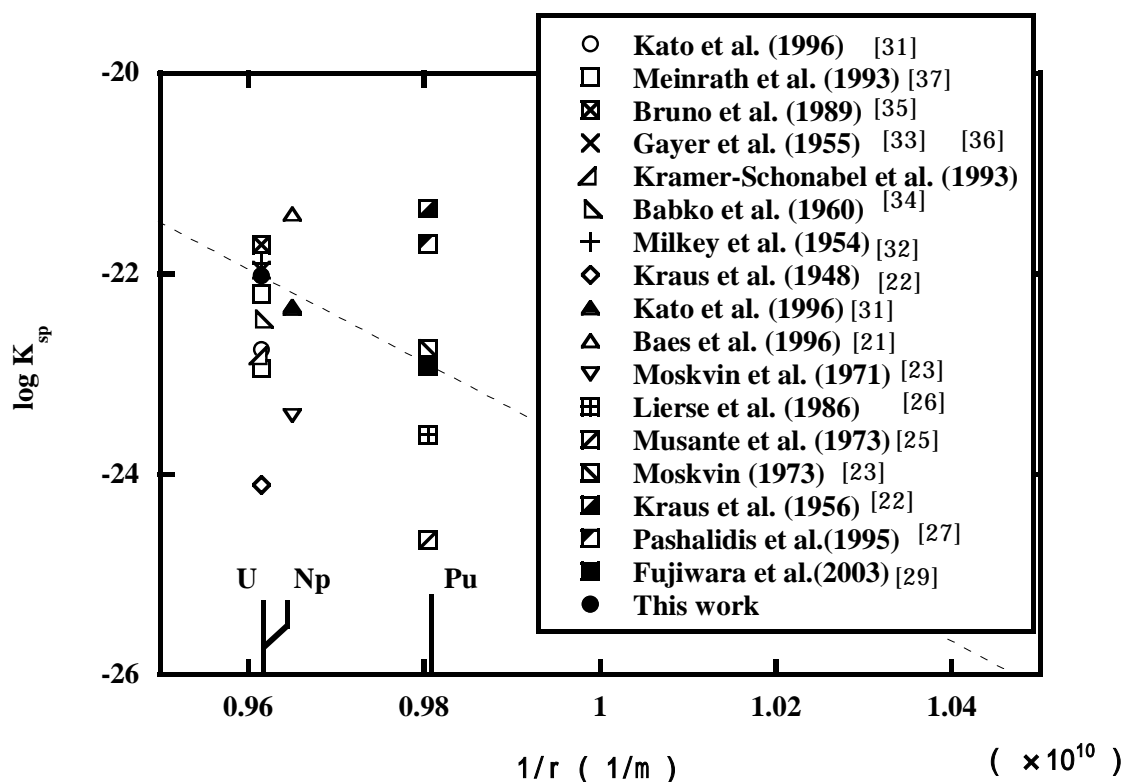


図 3.1-5 アクチニド(VI)の水和酸化物の溶解度積と
 アクチニルイオンのイオン半径の逆数の関係

3.1.4 おわりに

酸化性条件下において、U(VI)の溶解度を測定し、溶解度積を求めた。過飽和法と不飽和法の実験を行うことにより、得られた溶解度は平衡値であることを確認した。また、異なるイオン強度で測定を行うことにより、イオン強度0における溶解度積の値を求めた ($\log K_{sp}^{\circ} = -22.08 \pm 0.26$)。

(京都大学大学院工学研究科 森山 裕丈)

3.2 緩衝材中のプルトニウムの拡散と電界移動挙動

3.2.1 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でもある。スメクタイトへの核種の吸着およびその中で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。

3.2.2 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 $0.8 \sim 1.6 \text{Mg/m}^3$ の5カラム、クニゲルV1に対し密度 $1.0 \sim 2.0 \text{Mg/m}^3$ の6カラムを用意した。この試料を図 3.2-1 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Pu溶液（ ^{238}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Pu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

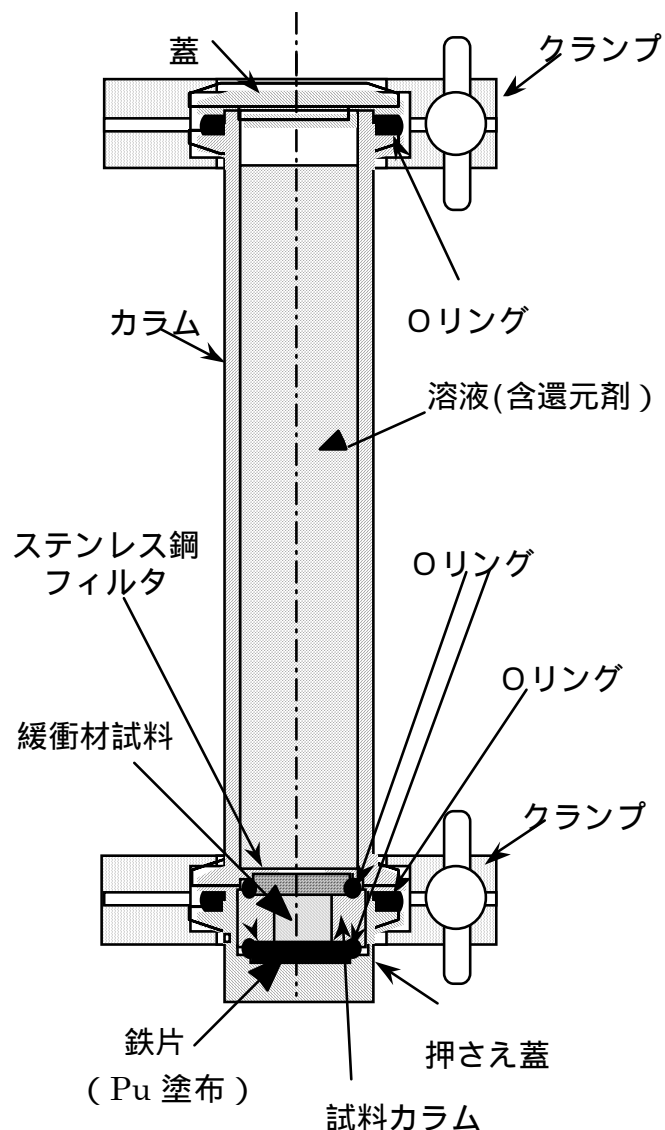


図 3.2-1 拡散実験装置組立図

30日(18週)に乾燥密度 1.0Mg/m³のカラム、2002年1月16日(68週)に乾燥密度 1.2Mg/m³のカラム、2002年9月30日(104週)に乾燥密度 1.4Mg/m³のカラム、2003年9月13日(154週)に乾燥密度 1.6Mg/m³のカラム(クニゲルV1)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、スメクタイト中のPu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、Pu濃度を測定した。

3.2.3 結果および考察

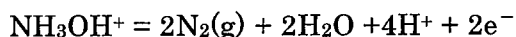
(1)上部溶液の pH、Eh

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 3.2-1 に示す。18週以後の pH は約 10 のままで、初期状態からほとんど変化していなかったが、68週目のみ 2~3 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週目以後の溶液の 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 も変化しており実質的には還元環境を維持している。

表 3.2-1 試験カラム上部液の pH と Eh

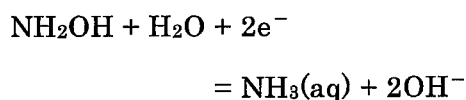
試料名	乾燥密度 (Mg/m ³)	拡散期間 (週)	pH	Eh (mV)
クニピアF	1.0	18	9.8	-70
クニピアF	1.2	68	2	+151
クニピアF	1.4	104	8~9	+263
クニゲルV1	1.0	18	10.1	-60
クニゲルV1	1.2	68	3	+252
クニゲルV1	1.4	104	8~9	+252
クニゲルV1	1.4	154	8-9	+250

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 (NH₂OH/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 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 3.2-2 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、Fe(II)の見かけの拡散係数 (10⁻¹²m²/s 程度) から推定した拡散距離が 3 mm 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。しかし、104 週目では再び pH8~9 となっており、前回 68 週の結果は pH 測定の際に酸化反応により pH 低下が起こっていた可能性が高い。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、104 週以後においてもカラム上部液は還元環境であり、Fe(II)に対し未飽和であると考えられる。

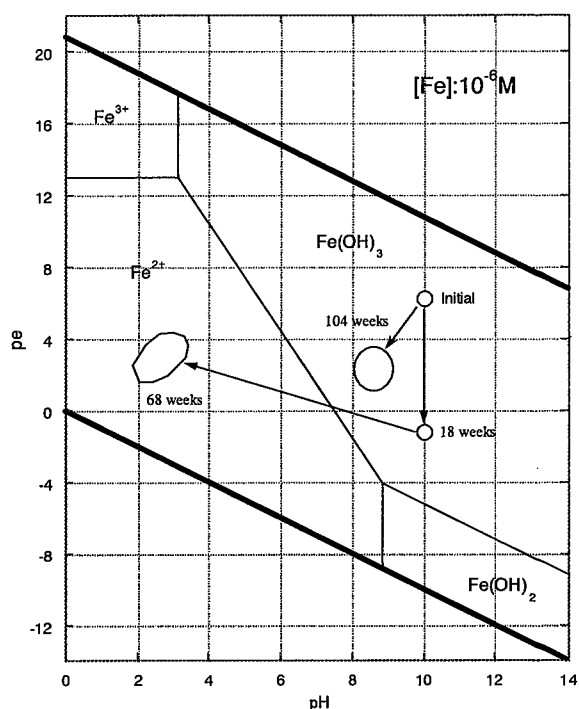


図 3.2-2 鉄の電位 pH 図

(2)試料の観察

カラムを解体した後の試料の観察結果を図 3.2-3 から図 3.2-4 に示す。

図 3.2-3 は密度 1.6Mg/m^3 のクニゲル 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、ベ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 3.2-4 はクニゲル 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、クニゲル V 1 の第 7 切断面（約 3 mm）まで腐食生成物が浸入している様子が認められた。第 8 切断面では腐食生成物は認められなかった。また、裏面に若干の鉄腐食生成物（赤黄色）が認められた。これは、試料の裏面に拡散した鉄が 3 価となり、その表面に析出したものと考えられる。



図 3.2-3 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。）クニゲル V 1（ 1.6Mg/m^3 ）と 154 週間接触

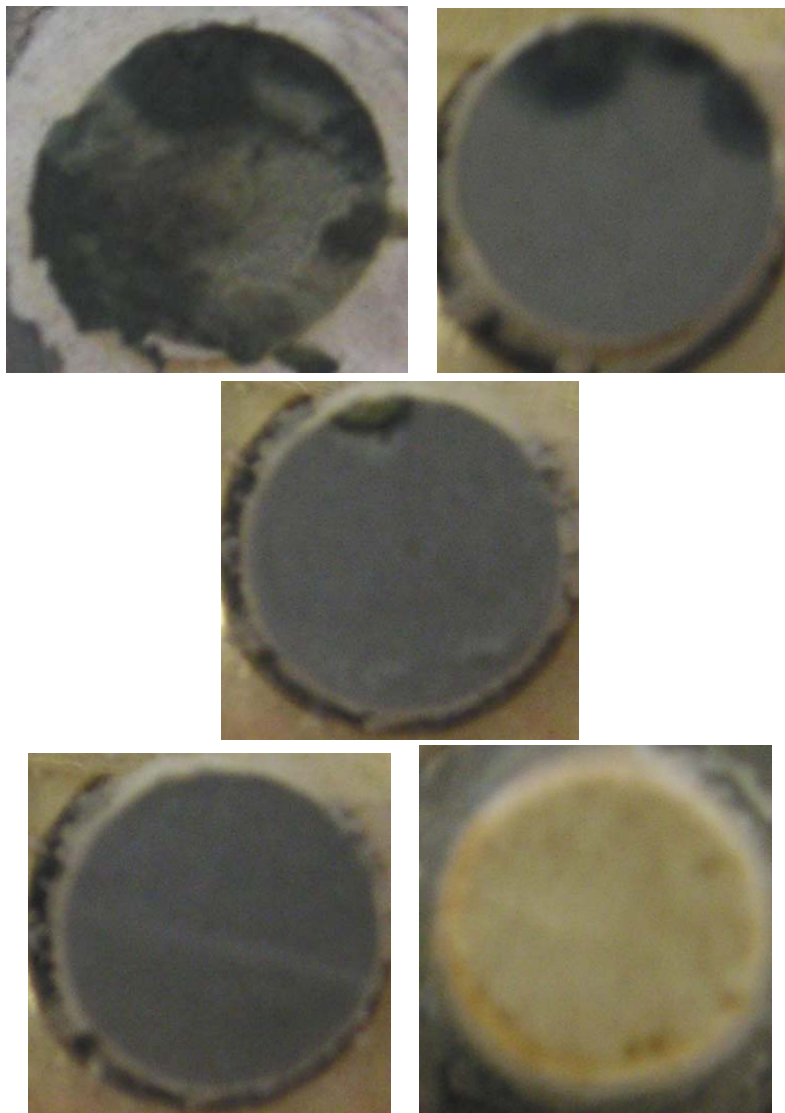


図 3.2-4 クニゲルV1 (1.6Mg/m³) 試料の写真

(上段 左：鉄片との接触面、中：第1切断面 0.3mm、右：第7切断面 2.9mm)

(下段 左：第8切断面 3.9mm、右：裏面)

(3)ベントナイト試料中のプルトニウムの分布

図 3.2-5 にベントナイト中のプルトニウムの分布を示す。密度 1.0Mg/m³ (18週) に比べ 1.2Mg/m³ (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、有意な濃度ではない。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、 $(5\pm 2)\times 10^{-15}\text{m}^2/\text{s}$ 、切片濃度は $300\pm 100(\text{Bq}/\text{g})$ であった。
 密度 $1.0\text{Mg}/\text{m}^3$ (18 週) の結果と共に表 3.2-2 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 3.2-6 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。今回、154 週の拡散実験では、第 1 切断片以後の試料から Pu を検出することができなかつた。

表 3.2-2 得られたみかけの拡散係数

試料名	乾燥密度 (Mg/m^3)	拡散期間 (週)	みかけの拡散係 数 ($10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$)	切片 (Bq/g)
クニピア F	1.0	18	17.6 ± 0.8	1.6 ± 0.1
クニゲル V 1	1.0	18	21 ± 3	0.10 ± 0.01
クニピア F、 クニゲル V 1	1.2	68	0.5 ± 0.3	300 ± 100
クニピア F、 クニゲル V 1	1.4	104	0.12 ± 0.08	300 ± 100
クニゲル V 1	1.6	154	—	—

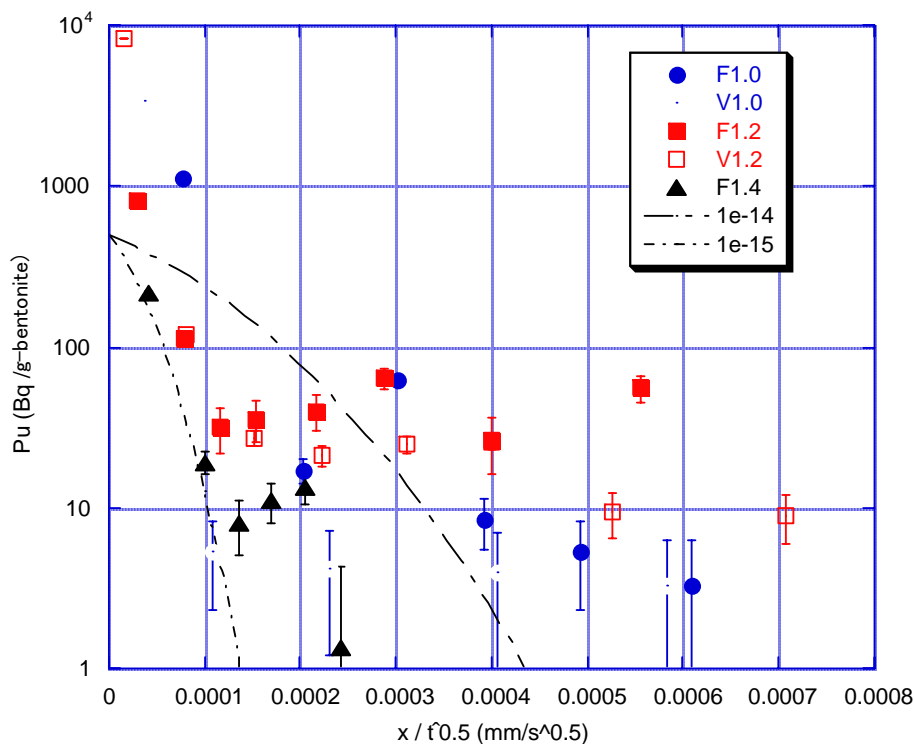


図 3.2-5 ベントナイト中のプルトニウムの拡散浸入分布

密度 $1.4\text{Mg}/\text{m}^3$ (拡散期間 104 週)、密度 $1.2\text{Mg}/\text{m}^3$ (68 週)、密度 $1.0\text{Mg}/\text{m}^3$ (18 週)

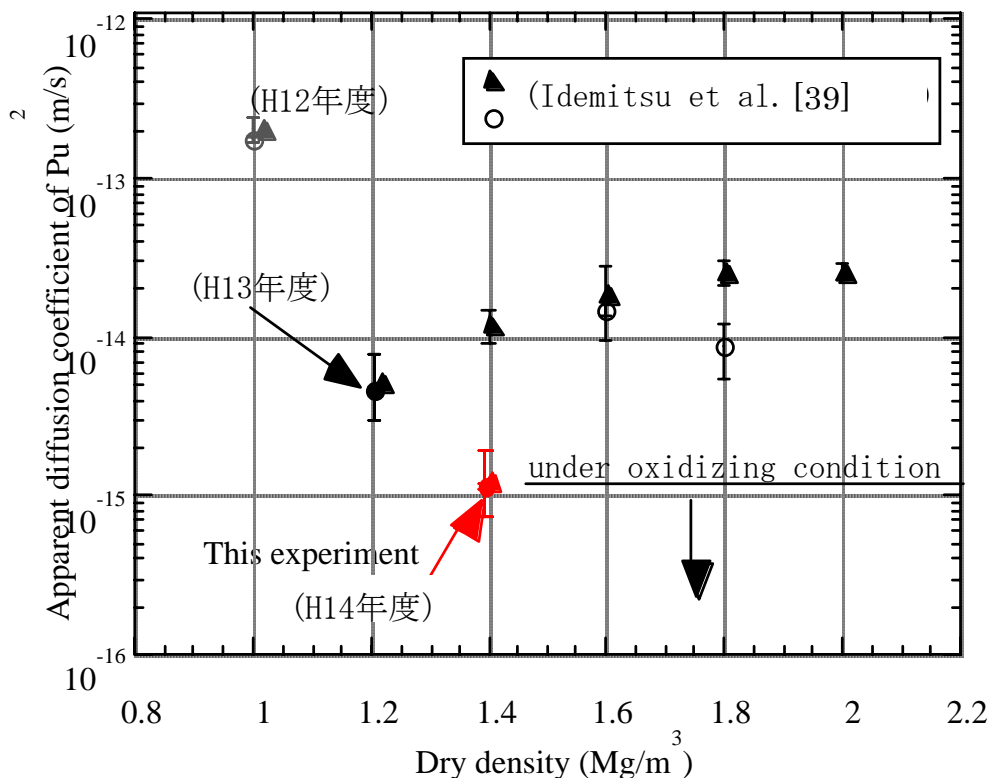


図 3.2-6 得られたみかけの拡散係数の乾燥密度依存性

(4) プルトニウムの化学形

図 3.2-7 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^- 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 3.3-3 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 価のプルトニウム ($\text{Pu}(\text{OH})_4^0$)、68 週目では 3 価のプルトニウムの塩素イオン錯体 (PuCl_2^+) であったが、今回 104 週目は再び 4 価のプルトニウム ($\text{Pu}(\text{OH})_4^0$) である。このため、以前報告した拡散係数[39]よりも 1 桁ほど低い値になったものと思われる。ただ、104 週の試験においては腐食生成物の浸入が少なく、以前のデータが腐食生成物の浸入に伴うものである可能性も考えられる。今回、154 週の試験では、プルトニウムの移行が確認できず、当初から 4 価のプルトニウム ($\text{Pu}(\text{OH})_4^0$) であり、移行しなかった可能性がある。ただし、鉄腐食生成物につ

いては、偏在はしているが、深さ 3 mm 程度まで浸入しており、プルトニウムを 3 価に還元するのに十分な条件であったとも考えられる。

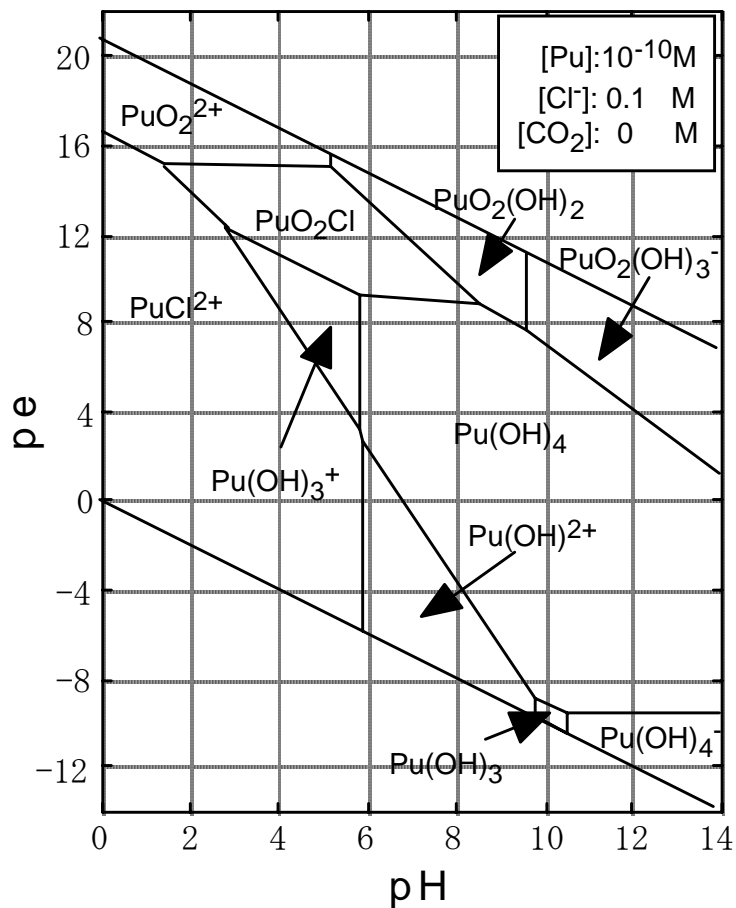


図 3.2-7 プルトニウムの電位 pH 図

表 3.2-3 プルトニウム化学形の熱力学データ[40]

反応式	Log K
$\text{Pu}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2^{2+} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-34.9
$\text{Pu}^{4+} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2\text{OH}^+ + 5 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-40.5
$\text{Pu}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2(\text{OH})_2^0 + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-45.3
$\text{Pu}^{4+} + 5 \text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2(\text{OH})_3^- + 7 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-54.9
$\text{Pu}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} = \text{PuO}_2\text{CO}_3^0 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-22.9
$\text{Pu}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_3^{2-} = \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-19.9
$\text{Pu}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{CO}_3^{2-} = \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-14.0
$\text{Pu}^{4+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} = \text{PuO}_2(\text{OH})\text{CO}_3^- + 5 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-25.05
$\text{Pu}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} = \text{PuO}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-39.9
$\text{Pu}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_3^{2-} = \text{PuO}_2\text{H}(\text{CO}_3)_2^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-12.6
$\text{Pu}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2(\text{OH})_2^- + 6 \text{H}^+ + \text{e}^-$	-37.6
$\text{Pu}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- = \text{PuO}_2\text{Cl} + 4 \text{H}^+ + \text{e}^-$	-18.77
$\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} = \text{PuOH}^{3+} + \text{H}^+$	-1.19
$\text{Pu}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Pu}(\text{OH})_2^{3+} + 2 \text{H}^+$	-1.79
$\text{Pu}^{4+} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Pu}(\text{OH})_3^+ + 3 \text{H}^+$	-4.75
$\text{Pu}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Pu}(\text{OH})_4^0 + 4 \text{H}^+$	-10.54
$\text{Pu}^{4+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{PuCO}_3^{2+}$	19.1
$\text{Pu}^{4+} + 2 \text{CO}_3^{2-} = \text{Pu}(\text{CO}_3)_2^0$	33.1
$\text{Pu}^{4+} + 3 \text{CO}_3^{2-} = \text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{2-}$	42.3
$\text{Pu}^{4+} + 4 \text{CO}_3^{2-} = \text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	45.1
$\text{Pu}^{4+} + 5 \text{CO}_3^{2-} = \text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	44.5
$\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{PuOH}^{2+} + \text{H}^+$	9.9
$\text{Pu}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Pu}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+$	-0.1
$\text{Pu}^{4+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Pu}(\text{OH})_3^0 + 3 \text{H}^+$	-9.6
$\text{Pu}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Pu}(\text{OH})_4^- + 4 \text{H}^+$	-20.1
$\text{Pu}^{4+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{e}^- = \text{PuCO}_3^+$	23.4
$\text{Pu}^{4+} + 2 \text{CO}_3^{2-} + \text{e}^- = \text{Pu}(\text{CO}_3)_2^-$	27.9
$\text{Pu}^{4+} + \text{Cl}^- + \text{e}^- = \text{PuCl}^{2+}$	16.8

3.2.4 補足実験（電気化学的方法）

プルトニウムのベントナイト中での拡散係数は非常に小さく、また溶解度も低いため、通常の拡散実験では正確な測定や化学形の推定は困難である。そこで、電気化学的に加速した条件でのプルトニウムの移動に関する予備的な実験を行った。

実験装置を図 3.2-8 に示す。図のようにベントナイト試料の一面を

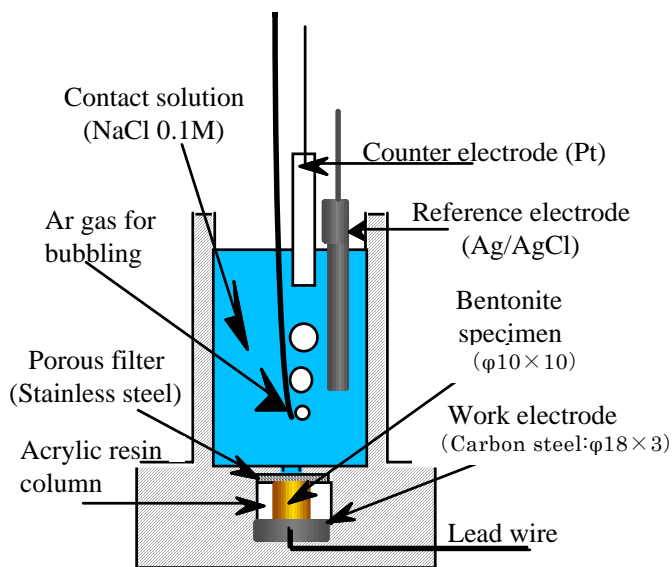


図 3.2-8 電気化学的移動実験装置

炭素鋼と接触させ、他の面を 0.1M NaCl 溶液と接触させた。試験では炭素鋼を作用極、溶液中に浸した白金板を対極とし、同じく溶液に浸した参照電極 (Ag/AgCl) とともにポテンシオスタットに接続した。炭素鋼とベントナイト試料の界面にプルトニウムを含む溶液 (^{238}Pu を 1 kBq : 1×10^{-10} M 含む) 約 10 μL を塗布した後、炭素鋼に電位を印加した。炭素鋼の電位を一定に保ち(0.3 V vs. Ag/AgCl) 最大 24 時間維持した。各々の試験終了後、試料を 0.5~1.0mm の厚さにスライスし、1N HCl でスライス片中のプルトニウムを脱離後、液体シンチレーション検出器を用いて定量し濃度プロファイルを得た。

図 3.2-9 に 24 時間 (昨年度の実験) および 48 時間炭素鋼に電位を印加した後のプルトニウムの濃度分布を示す。プルトニウムは陰極に向かって、わずか 48 時間で 3 年分の拡散に匹敵する移動をした。また、切片濃度から求めた、密度 1.4Mg/m³ のモンモリロナイト中の移動可能なプルトニウムの最大濃度は、30~50pmole/g であった。

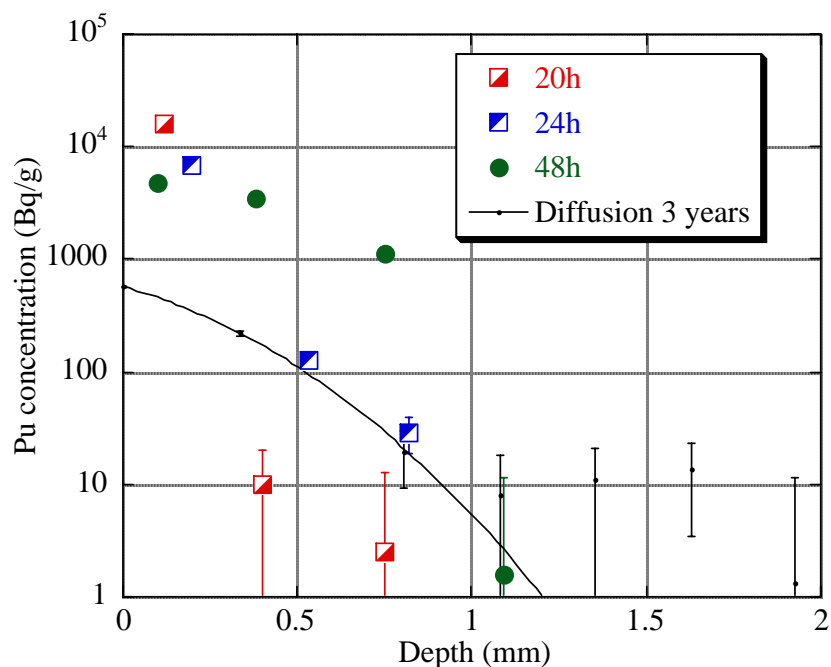
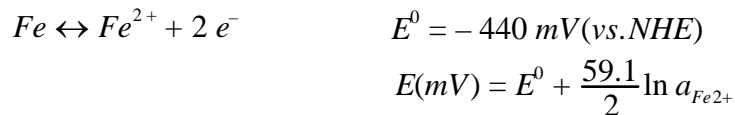


図 3.2-9 電位印加によるプルトニウムの濃度分布 (乾燥密度 1.4Mg/m³)

48 時間の通電時間中、適時通電を止め、鉄電極部分の腐食電位を測定した。通電開始直前の腐食電位は -800mV (vs. Ag/AgCl) であったが、通電 2 時間以後の

腐食電位は約 -650mV (vs. Ag/AgCl) でほぼ一定となった。この一定電位は下記の鉄腐食反応による電位と考えられる。



通電開始前には鉄電極表面に2価の鉄がほとんど存在しないため低い電位であるが、腐食の進行と共に鉄電極とベントナイト界面に2価の鉄が蓄積し電位が上昇する。通電2時間以後は2価の鉄の濃度がほぼ一定となり、上記の電位を示したものと考えられる。そのときの界面での2価鉄の活量は1に近い。このときのpHは明確ではないが、水素ガス発生をしていないことと、通電2時間以降の界面近傍のpeは約 -7.5 程度となることから、pHは7近傍と考えられる。このとき、予想されるプルトニウムの化学形は、図3.2-7から PuOH^{2+} と考えられる。

3.2.5 おわりに

- (1) 延べ約154週、鉄片とベントナイトを接触させたが、プルトニウムの移動は確認できなかった。
- (2) 154週後の試験カラム上部の液はpH8~9、Eh~+250mV程度の還元環境となっていた。
- (3) 鉄腐食生成物は偏在はしているが、深さ3mmまで浸入していた。
- (4) 電気化学的実験においてプルトニウムは正のイオンとして移動しているものと考えられる。
- (5) 48時間の通電によりプルトニウムは約1mm移動していた。
- (6) 通電により、強制的にプルトニウムを移動させたとき、ベントナイト中のプルトニウムの最大濃度は30~50pmole/gであった。
- (7) 通電2時間以降における鉄の腐食電位から、移動しているプルトニウムの化学形は PuOH^{2+} と考えられる。

(九州大学大学院工学研究院 出光 一哉)

3.3 圧縮ベントナイト中での溶解度の推測モデル

3.3.1 はじめに

現在、高レベル放射性廃棄物の地層処分に高い安全性が期待される背景には、深部地下の処分環境でTRU核種等の溶解度が極めて低い事が要因の一つとなっている。この溶解度は、人工バリア内、すなわち主に緩衝材中での値であり、地下深部の還元性地下水と緩衝材の構成成分ベントナイトとの地球化学的相互作用によって決定される条件によって、溶解度は一義的に決まる。この相互作用を解析する手法は、1960年代から開発が進み、シミュレーション手法として完成の域にある。しかし、緩衝材は高圧縮されており、ベントナイトに比べて地下水量が極端に少ない条件にある。一方、元来、水量と固体量とが適度な比率をもっている系に対して開発された方法をこの様な条件まで拡張して使用することの妥当性は明かではない。従って、これまでの手法により推定された溶解度は、妥当性が明かでない方法によるものである。

圧縮されたベントナイト中のイオンの移行経路は極めて微小であり、数10以下と考えられている[41]。そのような微小間隙に存在する水は、通常バルク水とは著しく異なった状態にあるため、地層処分において着目されるイオン(例えばTRU核種や長半減期のFP核種などのイオン)がどのような状態にあるかを、単純なバルク水の理論を適用して検討することが妥当であるか否か、十分に吟味されなければならない。そこで、「圧縮ベントナイト中での核種溶解度を解析的に評価すること」を目的とした。

3.3.2 実施内容

標記の評価を行うための解析パラメータを取得するために以下の実験を行った。

- ・ 浸透圧測定法による圧縮ベントナイト間隙水のイオン強度の測定
- ・ pH滴定法による表面水酸基の酸塩基解離定数の測定
- ・ 顕微鏡電気泳動法によるゼータ電位の測定

さらに、上記の入力パラメータを基に、次の手順で核種溶解度を算定した。

- ・ 改良ポアソン・ボルツマン方程式に立脚した解析法による圧縮ベントナイ

ト間隙水中のイオン活量係数の算定

- ・ 圧縮ベントナイト中の拡散試験より溶解度が実験的に推測されているウラン溶解度の解析的評価、実験値との比較

3.3.3 浸透圧法による間隙水中主要イオン濃度の測定

(1) 浸透圧測定セル

図3.3-1に示す浸透圧測定装置により測定した。この装置は純水相、ベントナイト相および圧力センサーで構成され、純水相はアクリル製、ベントナイト相はベントナイトの膨潤圧が加わるためステンレス製である。

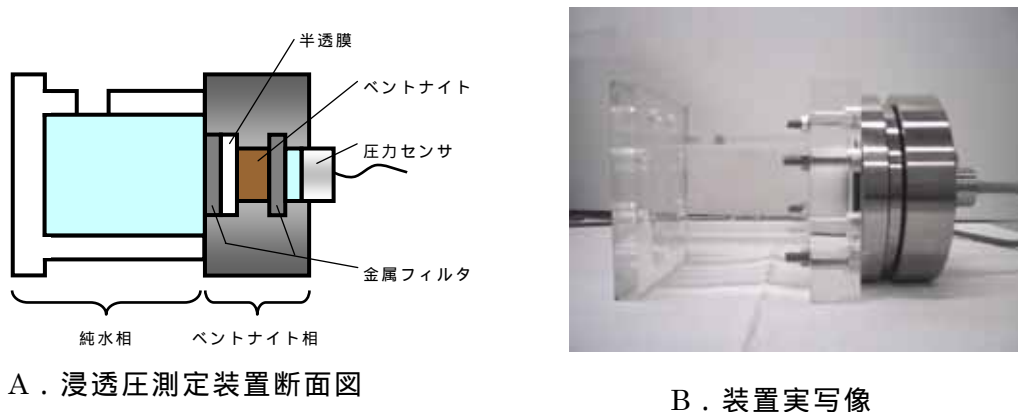


図3.3-1 改良型浸透圧測定セル

この装置では純水相のNa濃度を变化させ、逐次発生浸透圧を計測し、Na濃度と浸透圧との関係を求めて、その関係から浸透圧が発生しなくなるNa濃度を外挿し、その時の濃度を間隙水中濃度とみなす。この方法は、純水相とベントナイト相の濃度差がなくなった時、拡散の影響を無視できる、浸透係数を与えることなく間隙水中の濃度が直接定量できる、などの利点を有している。

(2) 装置の作動確認

上記の浸透圧測定装置が正常に作動しているかどうかを、次の2試料の測

定により確認した。硫酸ナトリウム水溶液、硫酸ナトリウム水溶液含浸活性炭。

(a) 濃度既知の硫酸ナトリウム水溶液による確認

濃度既知の硫酸ナトリウム水溶液を図3.3-1のベントナイト層の代わりに注入し、その時発生する圧力の実測値と、(3.3-1)式で示される式[42]から求めた理論値とを比較した。

$$\Pi = \frac{RT}{V_A} \frac{\nu M_A}{1000} m \phi \quad (3.3-1)$$

ただし、R：ガス定数

T：絶対温度

V_A ：溶媒の部分モル体積 ν ：電解質の化学量論的係数

(Na_2SO_4 では3)

M_A ：溶媒の分子量

m：重量モル濃度

：浸透係数

計算に用いた浸透係数は表3.3-1に掲げる文献値[42,43]をもとに回帰曲線を作り、それを用いて必要な濃度における値を推定した。

表3.3-1 硫酸ナトリウム水溶液の浸透係数

重量モル濃度	浸透係数[43]	平均活量係数[44]
0.1	0.793	0.445
0.2	0.753	0.365
0.4	0.705	0.320
0.6	0.678	0.289
1.0	0.642	0.201
1.4	0.625	0.1746
2.0	0.621	0.1520
2.5	0.635	0.1418
3.0	0.661	0.1365
3.5	0.696	0.1345

図3.3-2に理論値と実測値の比較を示す。両者の一致が良好であることから、本装置のセル内の金属フィルタなどが圧力損失の原因とはなっておらず、装置は適正に作動しているものと考えられる。

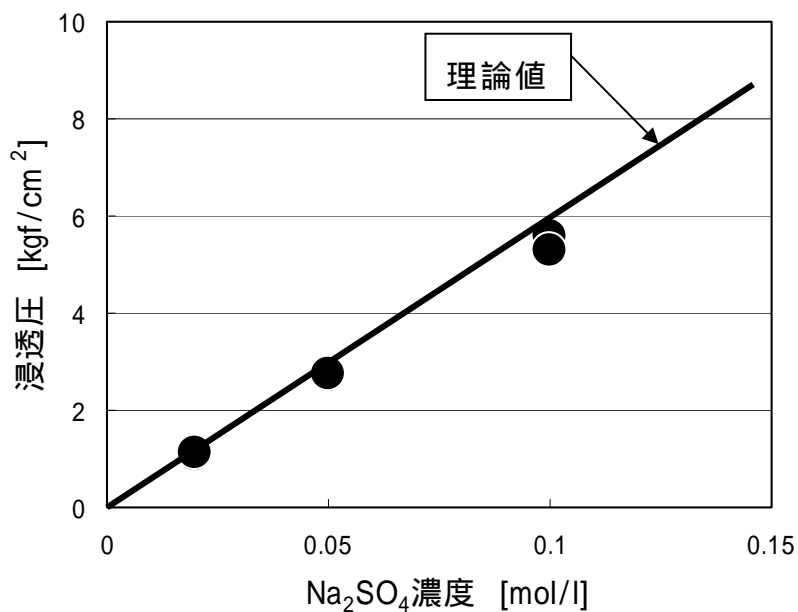


図3.3-2 硫酸ナトリウム水溶液の発生浸透圧の実測値と理論値との比較

(b)多孔体間隙水の測定による確認

多孔性物質内の間隙水に濃度既知の硫酸ナトリウムを含浸させ、その試料を測定装置に設置して、その濃度を測定して既知の値と一致するか否かを確認した。多孔体としては、粉碎した活性炭を用いた。

浸透圧から間隙水濃度への換算は次のように行った。まず、純水相側のNa濃度を0～0.04[mol/L]の範囲で変化させ、逐次その時の発生浸透圧を計測し、Na濃度と浸透圧との関係を直線回帰して求めて、その関係から浸透圧が発生しなくなるNa濃度を外挿し、その時の濃度を間隙水中濃度と等しいとみなした。

図3.3-3に測定結果を示すが、浸透圧測定から推定される硫酸ナトリウム濃度は0.0495[mol/L]であり、これは活性炭に含浸させた時の濃度である0.05[mol/L]とほぼ等しい。従って、本装置によって、多孔体間隙水の濃度が測定可能であると考えられる。

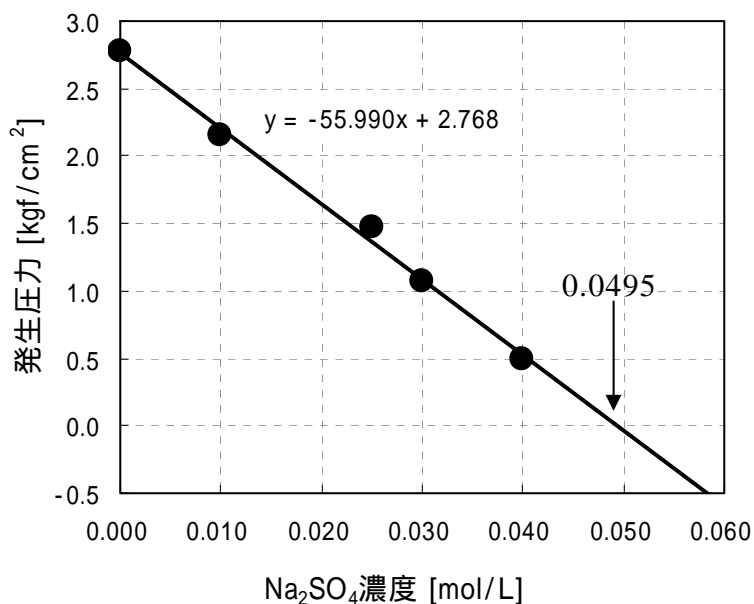


図3.3-3 浸透圧測定による活性炭間隙中の硫酸ナトリウム水溶液濃度の値

(3)圧縮ベントナイト間隙水中のNaイオン濃度の測定

クミネ工業製のクニピアFを圧縮整形した試料を供試体とした。所定密度に圧縮した整形体は10日間、蒸留水中で減圧下において膨潤させた後、膨潤

圧セルにセットし圧力の経時変化を測定した。そして、圧力が一定に達したと判断した状態での圧力を浸透圧と見なした。なお、圧縮ベントナイトの膨潤圧そのものはステンレス製の金属容器で拘束しているため、力学的には変形などは生じない設計となっている。

図3.3-4に圧力に対応した圧力センサーの出力電圧の経時変化の例を示す。また、水溶液相側の硫酸ナトリウム濃度を変化させながら図3.3-3と同様のデータを採取し、そのゼロ圧力への外挿値をもって間隙水中濃度と見なした。

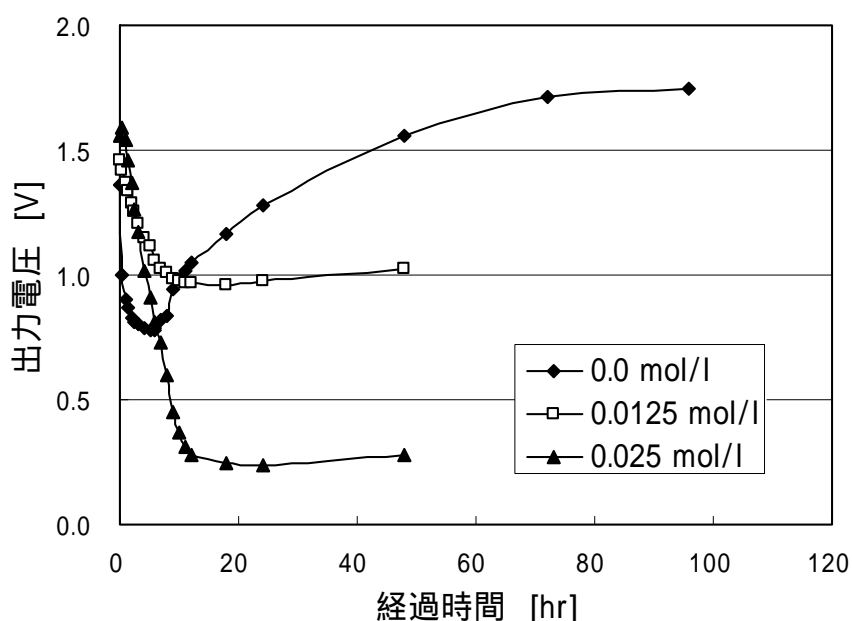


図3.3-4 圧力センサーの出力電圧の経時変化（圧縮密度 1.0g/cm^3 ）

圧縮密度 0.30 、 1.0 、 1.8 g/cm^3 の3種類のベントナイトについて、浸透による発生圧力とNa濃度との関係を測定した結果を表3.3-2に示す。このNa濃度は、硫酸ナトリウム水溶液を対象として換算した濃度であり、必ずしも元素としてのNaそのものの濃度ではないことに留意しなければならない。

表3.3-2 圧縮ベントナイトの浸透圧計測結果と換算Na濃度

mol/L	圧縮密度 0.3 [g/cm ³]					
添加Na ₂ SO ₄ 濃度	0	0.002	0.004	0.00666	0.008	0.010
終了時Na ⁺ 濃度	0.0011	0.00397	0.00783	0.01281	0.01452	0.01852
圧力 [kgf/cm ²]	0.62	0.526	0.376	0.254	0.200	0.067
換算Na濃度	0.0210					

mol/L	圧縮密度 1.0 [g/cm ³]			圧縮密度 1.8 [g/cm ³]		
添加Na ₂ SO ₄ 濃度	0	0.0125	0.025	0	0.050	0.075
終了時Na ⁺ 濃度	0.0011	0.025	0.050	0.0024	0.100	0.150
圧力 [kgf/cm ²]	1.75	1.025	0.280	5.395	2.455	1.165
換算Na濃度	0.0586			0.188		

なお、表3.3-2中の終了時Na⁺濃度とは、測定中に半透膜を通して水溶液側に漏洩したNaイオンの濃度であり、完璧な半透膜であればこれはゼロでなければならない。しかし、漏洩率をゼロとすることは事実上不可能であるため、ここでは、測定終了時に再度水相側のNa⁺濃度を測定し、その値を水相側濃度として解析に用いた。ただし、表3.3-2から判るように、漏洩による濃度上昇は無視できる程度であり、あまり大きな濃度の変化は無い（表中のNa⁺濃度をNa₂SO₄濃度に換算するには1/2倍するので、殆ど初期濃度と違いはない）。

図3.3-5に、これまでに測定されたベントナイト間隙水中のNa⁺イオン濃度と固液比との関係を示す。固液比が非常に小さい場合は、ベントナイトの懸濁液を遠心分離、ろ過した後の溶液を測定したものである。図中の○印はサイクル機構（旧動燃）が測定した値[6]である。また図中の実線は、ベントナイトの主成分鉱物であるモンモリロナイト中の交換性Naイオンがすべて間隙水中濃度に寄与すると仮定した場合、陽イオン交換容量（CEC）[45]から算出される理論上の上限濃度である。Na⁺イオン濃度はこの値を超えることは無い。

同図には本提案の浸透圧計測によって推定した濃度を■で示してある。本

方法による値が従来の測定値の傾向の延長上（か、そのわずか下）に位置していることが判る。

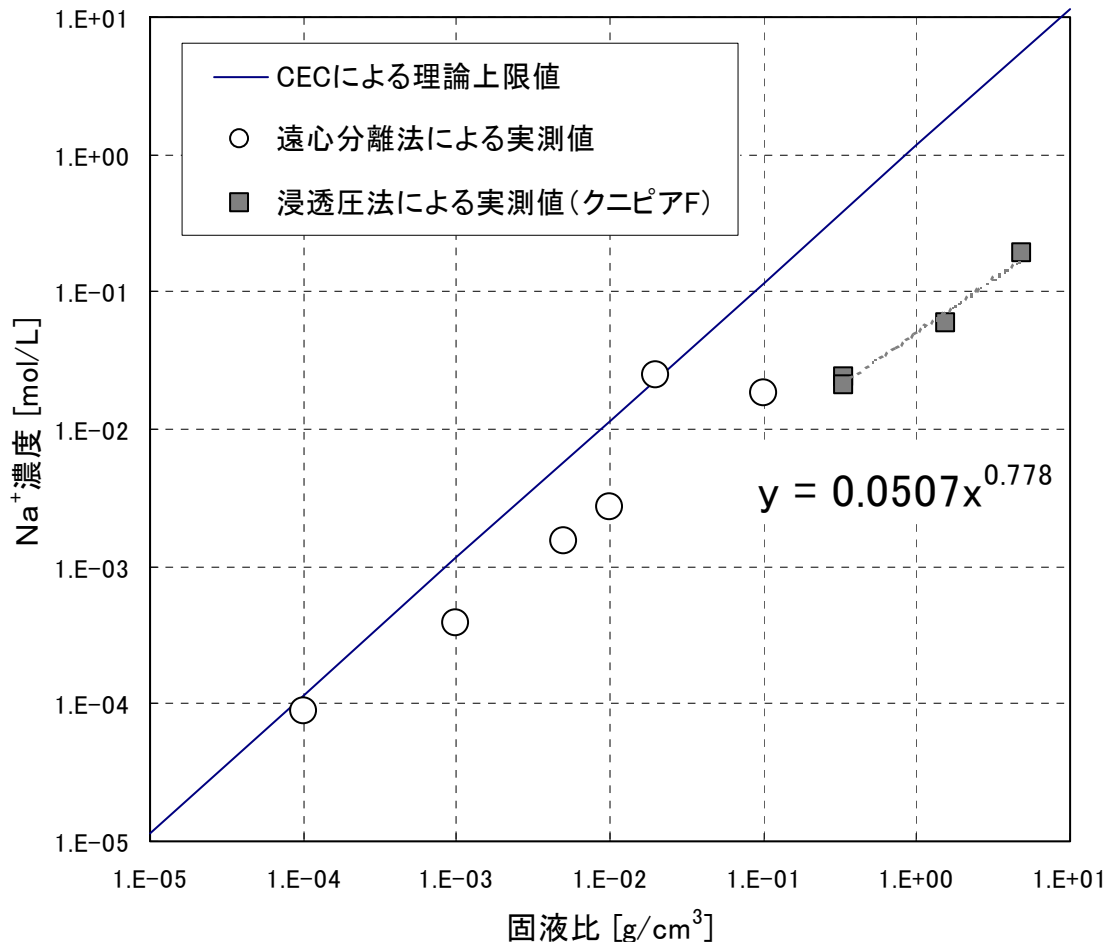


図3.3-5 ベントナイト間隙水中Naイオン濃度と固液比との関係

(4)浸透圧測定による溶媒の活量[46]

図3.3-1の浸透圧測定セルの水溶液が純溶媒であれば、そのセルに対しては、温度・圧力の変化が無いので、平衡状態ではギブスエネルギー変化はゼロである。

$$d(G_A)_{pure\ solvent} = 0 \tag{3.3-2}$$

水溶液を添加した場合には、溶質の添加と、それによる浸透圧の発生があるので、ギブスエネルギー変化には、①溶媒のモル分率 x_A の変化、②圧力変化、

の2つによる影響が現れる。

①は理想溶液を仮定すれば、 $RT \, d(\ln x_A)$ として、また、②は $\bar{V}_A \, dP$ として表される。ただし、 \bar{V}_A は溶媒の部分モル体積である。すなわち、

$$d\bar{G}_A = \bar{V}_A dP + RT \cdot d \ln x_A \quad (3.3-3)$$

溶媒セル側の純溶媒はなんら影響を受けないから、平衡状態では $d\bar{G}_A = 0$ 、つまり、

$$\bar{V}_A dP = -RT \cdot d \ln x_A \quad (3.3-4)$$

上式を、溶媒のモル分率 $x_A = 1$ から x_A まで積分すれば、圧力は初期状態の P_{init} から P_{final} まで変化するので、 \bar{V}_A は一定で、純溶媒のモル体積 V_A に等しい（希薄溶液の仮定）とすれば、

$$\int_{P_{init}}^{P_{final}} \bar{V}_A dP = - \int_1^{x_A} RT \cdot d \ln x_A \quad (3.3-5)$$

$$\ln x_A = X \text{ とすれば、} \quad \frac{dX}{dx_A} = \frac{1}{x_A} \quad \text{より} \quad d \ln x_A = \frac{dx_A}{x_A}$$

$$\int_1^{x_A} d \ln x_A = \int_1^{x_A} \frac{1}{x_A} \cdot dx_A = \ln x_A \quad (3.3-6)$$

$$V_A (P_{final} - P_{initial}) = -RT \cdot \ln x_A \quad (3.3-7)$$

ここで、A(溶媒)、B(溶質)の2成分系を考える。 $x_A = 1 - x_B$ であるから、 $x_B \ll 1$ の場合には、 $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \cong -x_B$ と見なせるので、

$$V_A \cdot \Pi = RT \cdot x_B \quad (3.3-8)$$

両辺に n_A を乗ずると、

$$n_A V_A \cdot \Pi = RT \cdot n_A x_B \quad (3.3-9)$$

$$\begin{aligned} n_A x_B &\Rightarrow (n_A + n_B) \cdot x_B = n_A \cdot x_B + n_B (1 - x_A) \\ &\cong n_B - n_B \cdot x_A \\ &\cong n_B \quad (\because x_A \cong 1, x_B \cong 0) \end{aligned} \quad (3.3-10)$$

これから、

$$n_A V_A \cdot \Pi \cong RT \cdot n_B \quad (3.3-11)$$

溶質の容量モル濃度をMとおけば、

$$\Pi \cong \frac{n_B}{n_A V_A} \cdot RT \quad (3.3-12)$$

この式はよく知られたvan' t Hoff の式に他ならない。

実存溶液の場合には、溶媒のモル分率を活量に置き換えて、

$$\Pi = P_{final} - P_{initial} = -\frac{RT}{V_A} \cdot \ln a_A \quad (3.3-13)$$

つまり、浸透圧の測定値を、今度は、ゼロ濃度に外挿すれば、それが純溶媒を用いた時の浸透圧となるから、この値を(3.3-13)式に代入すれば、圧縮ベントナイト中の溶媒の活量が推定できる。

表3.3-3 圧縮ベントナイト間隙中の水の活量

圧縮密度 g/cm ³	回帰直線*	ゼロ濃度外挿圧力 kgf/cm ²	水の活量	自由水の活量
0.3	C=-55.147m+0.623	0.0113	0.995	1.000
1.0	C=-30.084m+1.782	0.0592	0.987	0.999
1.8	C=-28.615m+5.401	0.1888	0.961	0.995

* mは水相側のモル濃度

表3.3-3には、比較のため、地球化学計算コード「PHREEQE」で用いられている[47]自由水の活量の算定式から計算した値も併記した。今回、浸透圧より見積もった値は自由水のそれよりも小さく、間隙中では水が束縛された状態にあることが示唆される。

$$a_{H_2O} = 1 - 0.017 \sum_{i=1}^n m_i \quad (3.3-14)$$

ただし、 m_i : i 番目のイオンの重量モル濃度

圧縮状態のベントナイト中の水の活量については、Torikaiら[48]によって、蒸気圧の測定から次のような値が示されている。彼らによれば、圧縮密度 $1.79[\text{g}/\text{cm}^3]$ 、含水率22.9%において、水の活量は0.839であった。当然、蒸気圧測定であるから、含水率によって水の活量の見積もりは変化し、含水率の低下とともに、活量1からの乖離がより大きくなる。しかし、Torikaiらの測定値と今回の測定値とを比較すると、相当大きな差が認められ、この原因については今のところよく判っていない。

(5) 溶質の活量係数

上記で溶媒の活量係数を求めたので、今度は、溶質の活量係数を求める。浸透圧係数が既知であると、この値から溶質の平均活量係数が得られる[50]。電解質の平均活量係数は次のように表される。

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu}} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} \quad (3.3-15)$$

$m_+ = \nu_+ m$, $m_- = \nu_- m$ の条件を満足する電解質ならば、

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}} \quad (3.3-16)$$

また、 $(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} = m_{\pm} = m(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}$ であるから、微分して、

$$d \ln m_{\pm} = d \ln m \quad (3.3-17)$$

溶媒の活量と浸透係数との関係から、

$$\ln a_A = -\frac{\nu m M_A}{1000} \phi \quad (3.3-18)$$

変形し、さらに、

$$\frac{1000}{M_A} d \ln a_1 = -\nu m \cdot d \ln(\gamma_{\pm} m) = -\nu \cdot d(\phi m) \quad (3.3-19)$$

$$d \ln \gamma_{\pm} + d \ln m = \frac{1}{m} \phi \cdot dm + d\phi \quad (3.3-20)$$

整理して、

$$d \ln \gamma_{\pm} = (\phi - 1) \cdot d \ln m + d\phi \quad (3.3-21)$$

結局、

$$\ln \gamma_{\pm} = \phi - 1 + \int_0^m (\phi - 1) d \ln m \quad (3.3-22)$$

となって、浸透係数 ϕ を溶液の重量モル濃度 m の関数として得られれば、電解質溶液の溶質に関する平均の活量係数の値 γ_{\pm} が得られる。

図 3.3-6 は、(3.3-18)式を用いて溶媒の活量を浸透係数 ϕ に換算し、さらに、表 3.3-2 の間隙水濃度の換算値 m を使って、 m の自然対数と $\phi - 1$ との関係を示したもので、今回は密度を 3 点しか測定できていないため、わずか 3 つのプロットしかないが、2 次曲線にフィッティングして、その適合関数を (3.3-22)式に従って積分することにより、その間隙水濃度における溶質の平均活量係数 γ_{\pm} を推定した。推定結果を表 3.3-4 に示す。

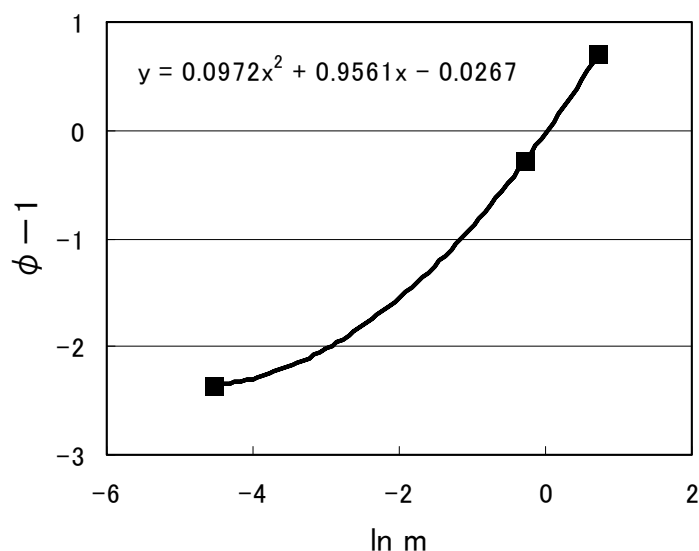


図3.3-6 浸透係数 ϕ と間隙水の重量モル濃度 m との関係

表3.3-4 溶質の平均活量係数の推定値

圧縮密度 g/cm ³	重量モル濃度 m	浸透係数 φ	平均活量係数	
			lnγ±	γ±
0.3	0.0105	0.7256	1.425	4.15
1.0	0.0298	0.7190	0.076	1.08
1.8	0.094	0.7183	-1.057	0.347

表3.3-4中の活量係数の値については、Oheらの示す理論解析結果[50]と整合的ではあるが、必ずしも傾向が一致しているとは言えない。この理由についても、今後検討の必要がある。

3.3.4 pH法による表面水酸基の酸塩基解離定数の測定

電気二重層モデルを溶解度の解析に利用するためには、固相の表面解離特性から、表面水和基の酸塩基解離反応の平衡定数を得ておく必要がある。

$$SOH + H^+ \rightarrow SOH_2^+ \quad K_1 = \frac{[SOH_2^+]_s}{[SOH]_s [H^+]_b \cdot \exp\left(-\frac{F\psi_s}{RT}\right)} \quad (3.3-23)$$

$$SOH \rightarrow SO^- + H^+ \quad K_2 = \frac{[SO^-]_s [H^+]_b \cdot \exp\left(-\frac{F\psi_s}{RT}\right)}{[SOH]_s} \quad (3.3-24)$$

ただし、 $[SOH]_s$, $[SO^-]_s$, $[SOH_2^+]_s$: 各々中性、負、正に帯電した表面水和基の濃度 [mol/L]

$[H^+]_b$: バルク溶液中でのプロトンの活量 [mol/L]

F : ファラデー定数

R : ガス定数

T : 絶対温度

ψ_s : 表面電位

この反応の平衡定数を求めるためにpH滴定を行った。手順は以下の通りである。

- ・ 粉状ベントナイト0.5 g に対し電解質溶液として塩化ナトリウム水溶液 150mLの割合で分散させる。
- ・ 水酸化ナトリウム水溶液を添加し、検液をpH11程度のアルカリ性にする。
- ・ 塩酸を微量滴下しながら、溶液のpHを測定する。pHと酸滴下量から、式(3.3-25)を用いて表面電荷密度に換算する。この関係を図示したものが滴定曲線である。

測定は、東亜電波社製のpHタイトレータを用い、電解質は0.1、0.01、0.001規定の塩化ナトリウム水溶液とした。よって、系に存在するイオンは Na^+ 、 Cl^- 、 H^+ および OH^- の4種類に加えて恐らくベントナイトから溶出する微量成分がある。しかし、この溶出成分量は電解質水溶液に含まれるイオン量に比べて無視できると考えられるので、ここではこれらの成分の寄与を無視した。

図3.3-7に滴定曲線を示す。この表面電荷は、上記の反応式から判るとおり、溶液のpH、電荷質濃度に依存する。

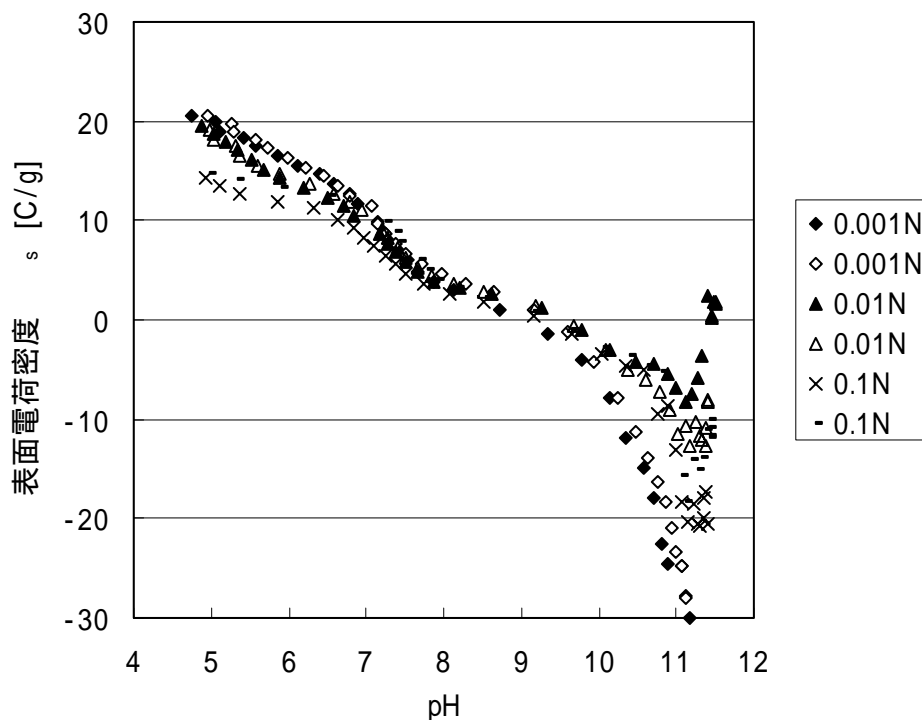


図3.3-7 クニピアFの滴定曲線（室温）

表面電荷を、 H^+ と OH^- の2つのイオンの競合吸着反応の結果と見なし、表面の帯電サイトの総数を N_s [mol/m²]とした時、Langmuir型の吸着等温式を仮定すると、表面電荷 [C/m²]は次のように表すことができる。

$$\sigma_s = F \cdot N_s \frac{K_1 [H^+]_b \cdot \exp\left(-\frac{F\psi_s}{RT}\right) + K_2 / [H^+]_b \cdot \exp\left(\frac{F\psi_s}{RT}\right)}{1 + K_1 [H^+]_b \cdot \exp\left(-\frac{F\psi_s}{RT}\right) + K_2 / [H^+]_b \cdot \exp\left(\frac{F\psi_s}{RT}\right)} \quad (3.3-25)$$

ただし、 σ_s : 表面電荷密度 [C/m²]

F : ファラデー定数 [C/mol]

N_s : 表面帯電サイト数 [mol/m²]

$[H^+]_b$: バルク溶液中でのプロトン濃度 [mol/L]

ψ_s : 表面電位 [V]

R : ガス定数

T : 絶対温度 [K]

さらに、固液界面に形成されるSternの電気二重層理論[49]を適用すると、次の3式が同時に成立する。(3.3-26)式は拡散層の電荷密度を表すGouy-Chapman式、(3.3-27)式は固液界面のヘルムホルツ層をコンデンサーと見立てたときの静電容量、(3.3-28)式は電気中性条件を各々表している。

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_d = -1.17 \times 10^{-5} \sqrt{C} \sinh(19.46 \times |Z| \cdot \psi_d) \\ \psi_s - \psi_d = \frac{\sigma_s}{G} \\ \sigma_s + \sigma_d = 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (3.3-26) \\ (3.3-27) \\ (3.3-28) \end{array}$$

ただし、 σ_d : 拡散層の電荷密度 [C/cm²]

Z : 電解質溶液の電荷 (= 1)

C : 電解質溶液の濃度 [mol/L]

ψ_d : 拡散層電位 [V]

G : ヘルムホルツ層の静電容量 [F/m²]

$$[H^+]_b = \frac{\sigma_s \left\{ 1 + \left[1 + 4K_1 (10^{-pHz})^2 \frac{N_s^2 - \sigma_s^2}{\sigma_s^2} \right] \right\}}{2(N_s - \sigma_s)K_1 \left\{ \exp \left[-\frac{F}{RT} \frac{\sigma_s}{G} - 2 \operatorname{arcsinh} h \frac{\sigma_s}{K\sqrt{C}} \right] \right\}} \quad (3.3-29)$$

ただし、pHz : 等電位点

等電位点付近では表面電位が0に近く、ボルツマン項 $\exp(-F\psi_s/RT)$ がほぼ1と見なせる。その時、(3.3-28)式は通常のLangmuir型吸着等温線と同じとみなせるので、固体表面の酸塩基解離定数は等電位点(表面電荷が0となるpH)付近のデータをLangmuirプロットすることから求めた[52]。また、残りのパラメータ値は、実測値を滴定曲線(3.3-28)式に適合させることにより同定した。

表3.3-5 表面解離反応のパラメータ値

パラメータ	記号	単位	設定数値
表面サイト総数	N_s	[C/g]	22
比表面積	S_w	[m ² /g]	566
等電位点	pHz		9.35
酸塩基解離定数	log K_1	[l/moles]	7.50
	log K_2	[l/moles]	- 10.79
キャパシタンス	G	[F/m ²]	1.00
定数	K		1.17E - 10
	F/RT		0.038921695
電解質濃度	C	[mol/L]	0.001、0.01、0.1

このように同定されたパラメータが妥当であるかどうかを示すため、解析結果と実測値との比較を図3.3-8に示す。pHが11以上になると、恐らく粘土の構造自体が破壊されるようになるため、適合性が下がるが、高pH域を除けば、解析値は概ね実測結果をカバーできることが判る。

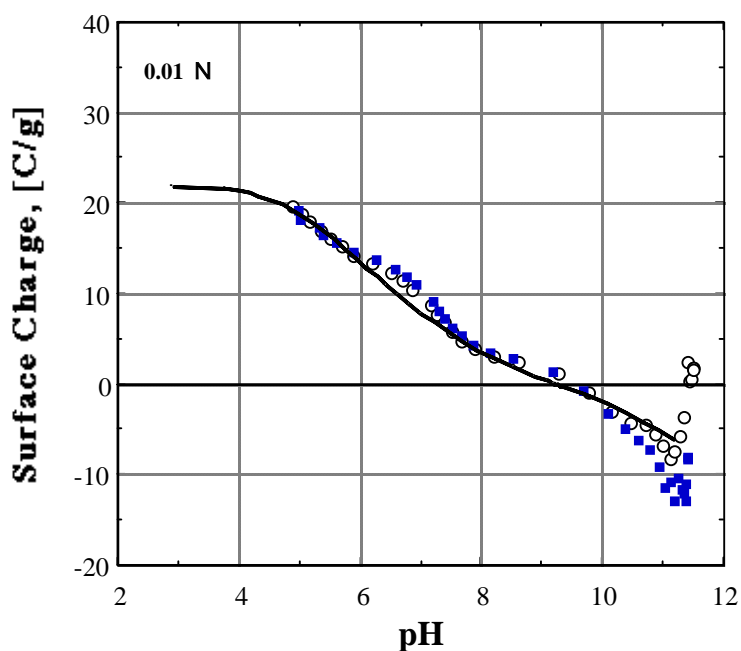


図3.3-8 クニピア F の滴定曲線の実測値と理論曲線との比較

3.3.5 顕微鏡電気泳動法によるゼータ（ ζ ）電位の測定

上記のpH滴定法によって得られる表面水酸基の酸塩基解離定数は、固液界面の物性値であり、電気二重層理論を適用するには、固液界面から水和イオン分子の半径程度離れた位置での電位に関する情報が必要となる。そこで、ゼータ電位を測定した。測定は、英国ペンケム社製のゼータ電位測定装置を用いた。測定結果は、滴定曲線から得た酸塩基解離定数によって得た電気二重層の静電ポテンシャル分布が妥当か否かを判断する上での情報となる。

ゼータ電位は1-2型電解質の炭酸水素ナトリウム水溶液とし、その濃度を種々に変化させて測定した。測定結果を図3.3-9に示す。濃度0.1Mまではほぼ一定のゼータ電位、約 - 50mVを示し、1Mでは急激に値が上昇し、電位の符号が逆転することが判る。

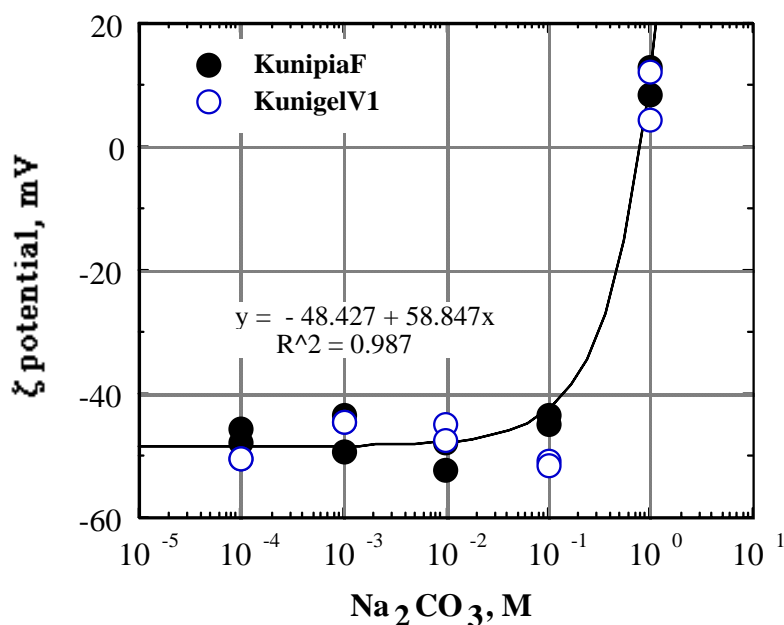


図3.3-9 ゼータ電位と電解質濃度の関係

表面帯電特性の測定が妥当で、表面電位などの推定が適正に行えるかどうかをチェックするために、まず、Sternの電気二重層理論によって、上記のゼータ電位の測定値を解析的に再現できるか否かを検討した。解析には、Sternモデルによる電位解析コード「MICROQL」[51]を用い、炭酸イオンや重炭酸イオンは表面解離点に吸着する可能性があるため、それらの影響も考慮した。

表3.3-6 Sternの電気二重層理論による解析

Na ₂ CO ₃ 濃度 [M]		0.001	0.01	0.05	0.1	1.0
表面電位 Ψ_s [mV]		- 89.5	- 67.7	- 53.6	- 48.3	- 37.1
拡散層電位 Ψ_d [mV]		- 77.7	- 48.9	- 29.4	- 22.4	- 7.7
pH		7.58				
表面	SOH ₂ [HCO ₃]	$SOH + 2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow SOH_2HCO_3 \quad K = -19.1$				
錯体	SOH ₂ [H ₂ CO ₃] ⁻	$SOH + 3H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow SOH_2H_2CO_3^- \quad K = -25.3$				

上記の表中の結果から、ゼータ電位に近い拡散層電位 Ψ_d と図3.3-8の値とを比較すると、必ずしも十分な一致にまでは至っていない。この原因は、「MICROQL」が簡易コードであるために、イオン強度の相違や、pH変化などに対応していないためと考えられるが、おおよその傾向は再現されていると考えられるので、以降の解析では、ここで得られた表面解離特性を用いた。

3.3.6 緩衝材中のウラン溶解度の解析

ここまで得られたデータ、すなわち、間隙水の電解質濃度(Na₂SO₄換算)、表面水酸基の解離定数、ゼータ電位などを用いて、圧縮ベントナイトの間隙水の電気化学特性を推定し、それを元にイオン種の活量係数を算定して、ウラン溶解度を解析的に求めた。解析手法はOheらが示した方法[50]に準拠した。

(1) 溶解度の解析

溶解度の解析は、地球化学計算コード「MINEQL」を用い、活量係数を微小間隙水の電気化学特性を考慮して修正する方法を用いた。

Marcusの理論[53]によれば、ギブスエネルギーに対する静電的寄与は、静電エネルギー項 E_e と、体積 V 中のイオンの配列に起因する混合エントロピー項 S を用いて次のように表すことが出来る。

$$G = E_e - TS + \sum_i n_i \mu_i^0 \quad (3.3-30)$$

$$\delta(E_e - TS) = kT \sum_i \left(\ln \frac{N_i}{V_i} \right) \delta N_i \quad (3.3-31)$$

ただし、 n_i : イオン i の個数密度

μ^0 : 化学ポテンシャル

N_i : イオン i の総数

V_i : イオン i の分布する空間体積

T : 絶対温度

K : ボルツマン定数

化学ポテンシャルは

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{\partial G}{\partial N_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} \left(E_e - TS + \sum_i N_i \mu_i^0 \right) = \frac{\delta(E_e - TS)}{\delta N_i} + \mu_i^0 \\ &= \mu_i^0 + kT \ln \frac{N_i}{V_i} \end{aligned} \quad (3.3-32)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(c_i \gamma_i) = \mu_i^0 + \frac{RT}{N_A} \ln \left(\frac{N_i}{V} \gamma_i \right) \quad (3.3-33)$$

ただし、 c_i : イオン i のモル濃度

γ_i : イオン i の活量係数

よって、

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln \frac{N_i}{V_i} \Leftrightarrow \mu_i = \mu_i^0 + \frac{RT}{N_A} \ln \left(\frac{N_i}{V} \gamma_i \right) \quad (3.3-34)$$

$$kT \ln \frac{N_i}{V_i} = \frac{RT}{N_A} \ln \left(\frac{N_i}{V} \gamma_i \right) \rightarrow \frac{1}{V_i} = \frac{1}{V} \gamma_i \quad (3.3-35)$$

結局、活量係数は静電ポテンシャル分布を体積積分することで得られる。

$$\frac{1}{\gamma_i} = \frac{1}{V} \int_Y \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) dY \quad (3.3-36)$$

(2) 静電ポテンシャル分布の解析

ベントナイトの間隙は狭隘であり、そこでの固液比はかなり大きな状態である。その様な場合、溶液量に比べて固体量が多いために、水中の誘電率は固体の影響を受けて、バルクの水とは異なり空間分布を有する。この時、静電ポテンシャルを解析するPoisson-Boltzmann方程式に対して、誘電率の空間分布に起因する水和力まで考慮して修正する必要[54]がある。

修正Poisson-Boltzmann方程式はm.k.s単位系では、

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon_0 \left\{ \varepsilon(x) + E(x) \frac{d\varepsilon(x)}{dE(x)} \right\}} \sum_i n_i^b z_i \exp\left[-\left(\frac{ez_i}{kT}\right)\psi(x) - \left(\frac{H_i}{kT}\right)\left(\frac{1}{\varepsilon(x)} - \frac{1}{\varepsilon_b}\right) \right] \quad (3.3-37)$$

ただし、 $H_i = \frac{z_i^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot 2r_i}$

$$\beta = \frac{5\mu}{2kT} (\eta_{vis}^2 + 2) = 1.41 \times 10^{-8} [mV^{-1}]$$

$$\mu = 6.17 \times 10^{-30} [Cm] = 1.87 [Debye] \quad \text{水分子の双極子モーメント}$$

$$\eta_{vis} = 1.33 \quad \text{水の屈折率 (可視光領域)}$$

o : 真空中の誘電率

b : バルク水の比誘電率

e : 電荷素量

$$\varepsilon(x) = \eta^2 + (\varepsilon_b - \eta^2) \left(\frac{3}{\beta \cdot E(x)} \right) \left[\coth\{\beta \cdot E(x)\} - \frac{1}{\beta \cdot E(x)} \right] \left(\frac{dE}{dx} \geq 2.0 \times 10^7 [V/m] \right)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon(x)}{dE(x)} = & (\varepsilon_b - \eta^2) \frac{3}{\beta} \cdot \left(-\frac{1}{E(x)^2} \right) \left[\coth\{\beta \cdot E(x)\} - \frac{1}{\beta \cdot E(x)} \right] \\ & + (\varepsilon_b - \eta^2) \left(\frac{3}{\beta \cdot E(x)} \right) \left[-\beta \operatorname{cosech}^2\{\beta \cdot E(x)\} + \frac{1}{\beta \cdot E(x)^2} \right] \end{aligned} \quad (3.3-38)$$

右辺第1項は $-\frac{\varepsilon(x) - \eta^2}{E(x)}$ と表されるから、

$$\frac{d\varepsilon(x)}{dE(x)} = -\frac{\varepsilon(x) - \eta^2}{E(x)} - \frac{\varepsilon_b - \eta^2}{E(x)} \cdot 3 \cdot \left[\operatorname{cosech}^2\{\beta \cdot E(x)\} - \frac{1}{\beta^2 \cdot E(x)^2} \right] \quad (3.3-39)$$

$$\text{ただし、} \coth x = -\operatorname{cosech}^2 x = -\left(\frac{1}{\sinh x} \right)^2 = \left(\frac{2}{e^x - e^{-x}} \right)^2$$

もし、誘電率の変化がなければ、上記式は通常のPoisson-Boltzmann方程式に還元される。

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum_i n_i^b z_i \exp\left[-\left(\frac{ez_i}{kT}\right)\psi(x)\right] \quad (3.3-40)$$

水和力を含んだ修正Poisson-Boltzmann方程式は2階常微分方程式であるので、これを多元連立常微分方程式にする。

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = -E(x) \quad (3.3-41)$$

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{e \sum_i n_i^b z_i \exp\left[-\left(\frac{ez_i}{kT}\right)\psi(x) - \left(\frac{H_i}{kT}\right)\left(\frac{1}{\varepsilon(x)} - \frac{1}{\varepsilon_b}\right)\right]}{\varepsilon_0 \left\{ \varepsilon(x) + E(x) \frac{d\varepsilon(x)}{dE(x)} \right\}} \quad (3.3-42)$$

ただし、境界条件は

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=x_m} = 0 \quad (\text{平板間の中心で電位勾配 } 0) \quad (3.3-43)$$

$$\psi|_{x=0} = \psi_0 \quad \text{または、表面での電荷密度を与えても良い。} \quad (3.3-44)$$

解析を行うには、2つの関数 ψ と E の初期値、および $d\psi/dx$ 、 dE/dx の初期値が必要となるが、前者の初期値は必ず入力する必要がある。しかし、 ψ は陽に与えられても、 E は与えられていない。そこで、 $d\psi/dx = -E$ の関係を用い、次の接触値定理[55]から E の初期値を設定した。

$$\sigma_s = -\int_0^{d/2} z e \rho dx = \varepsilon_0 \varepsilon_b \int_0^{d/2} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = \varepsilon_0 \varepsilon_b \left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x=0} = \varepsilon_0 \varepsilon_b [-E]_{x=0} \quad (3.3-45)$$

上記式は水和力の項を含まない古いタイプのP-B式から得られるものなので、厳密には正しくはない。これを第一近似として、 E の初期値を決定する。

$$E(0) \cong -\frac{\sigma_s}{\varepsilon_0 \varepsilon_b} \quad (3.3-46)$$

また、この関数の初期値が決まると自然に $d\psi/dx$ の初期値も決まってしまう。

$$\left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x=0} = -E(0) \cong \frac{\sigma_s}{\varepsilon_0 \varepsilon_b} \quad (3.3-47)$$

残りの初期値については、

$$\psi(0) = \psi_0 \quad (3.3-48)$$

ただし、次の条件は、修正P-B方程式そのものであるから、通常のP-B式による解析を行って、これを初期値として繰り返し計算が必要である。

$$\left[\frac{dE}{dx} \right]_{x=0} = \left[-\frac{d^2\psi}{dx^2} \right]_{x=0} \rightarrow \text{P-B equation} \quad (3.3-49)$$

(3) 解析条件

解析においては、ウランの溶解度制限固相として schopite $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を想定した。また、Na-montmorillonite以外にもchalcedny、calciteとdolomiteを共存固相として追加した。また、炭酸ガス分圧は大気のその1/10とし、酸化還元電位は酸化雰囲気での $p_e=3.47$ とした。これらの条件は、ベントナイト、クニゲルV1の圧縮成型体を用いた拡散試験[56]に整合的なものを想定した。

表3.3-7 ウラン溶解度の解析条件

	記号	単位	設定	
圧縮密度	ρ	g/cm^3	1.0	1.8
真密度	ρ_{abs}	g/cm^3	2.88	
底面間隔	b		18.7	15.3
共存鉱物			Na-montmorillonite	
			chalcedny	
			dolomite	
ウランの溶解度制限固相			schoopite	
間隙幅	d/2		57.59	9.41
換算 Na_2SO_4 濃度		Mol/L	0.0293	0.094
表面電位	Ψ_0	mV	- 46.7	- 42.9

ベントナイトの構造は、層状体シートの大きさを $9.88 \times 1,000 \times 1,000$ とし、8枚の層状体で一つの単位（重層体）を構成しているもの[57]とした。また、間隙幅はX線回折で得られた底面間隔b[58]、および、上記の構造から、間隙幅dは次のように求めた。

$$\frac{d}{2} = 4 \times 9.88 \left[\left(\frac{\rho_{\text{abs}}}{\rho} - 1 \right) - \frac{7(b - 9.88)}{8 \times 9.88} \right] \quad (3.3-50)$$

(4) 解析結果

圧縮ベントナイトとしてクニピア F の圧縮成型体を想定し、間隙水中のウラン溶解度を解析した結果を表 3.3-8 に示す。

圧縮密度が大きくなると

- ・ ウランの溶解度は低下する ($1.3 \times 10^{-5} \rightarrow 2.2 \times 10^{-6}$)
 → クニゲル V1 のウラン拡散試験から予想される溶解度の傾向に一致
- ・ 間隙水のやや pH は低下する (7.87 → 7.50)
- ・ 平均活量係数は (0.680 → 0.425)

浸透圧測定からの活量係数の傾向に一致

- ・ 間隙水中の Na イオン濃度は上昇する ($5.76 \times 10^{-2} \rightarrow 9.39 \times 10^{-2}$)

浸透圧測定からの濃度の傾向に一致

これらの傾向は、実験から得た結果から推定される値に定性的に一致する。

表 3.3-8 圧縮ベントナイト間隙水中のウラン溶解度の解析結果

解析項目	手法	1.0 g/cm ³	1.8 g/cm ³
pH	MINEQL解析値	7.87	7.50
平均活量係数 ± Na ₂ SO ₄ 換算	修正PB方程式	0.680	0.425
	浸透圧からの推定値	1.08	0.347
ウラン溶解度 Mol/L	MINEQL解析値	1.3×10^{-5}	2.2×10^{-6}
	KuigelV1推測値	$4.2 \times 10^{-7} \sim 1.6 \times 10^{-6}$	2.0×10^{-6}
Na濃度 Mol/L	MINEQL解析値	5.76×10^{-2}	9.39×10^{-2}
	浸透圧からの推定値	5.86×10^{-2}	1.88×10^{-1}

3.3.7 おわりに

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性を担保するうえで重要な因子である TRU 核種等の溶解度は、これまで従来の手法を用いた解析のみが先行し、そ

の解析手法の妥当性については殆ど議論されていなかった。

圧縮されたベントナイト中のイオンの移行経路は数10 以下の幅しかないと考えられている[41]。そのような微小間隙に存在する水は、通常バルク水とは著しく異なった状態にあるため、地層処分において着目されるイオンがどのような状態にあるかを、単純なバルク水の理論を適用して検討することが妥当であるか否か、十分に吟味されなければならない。そこで、「圧縮ベントナイト中の核種溶解度を解析的に評価すること」を目的として検討を行った。そして、標記の評価を行うための解析パラメータを取得するために以下の実験および解析を行った。

- ・ 浸透圧測定法による圧縮ベントナイト間隙水のイオン濃度の測定
- ・ ベントナイト試料の表面帯電状態の測定
- ・ 圧縮ベントナイト間隙水中のイオン活量係数の算定
- ・ 圧縮ベントナイト中のウラン溶解度の解析的評価

その結果、以下のような結果を得た。

(1) 浸透圧測定法による圧縮ベントナイト間隙水のイオン濃度の測定

自作浸透圧測定装置を用い、純水相のNa濃度を变化させ、逐次発生浸透圧を計測し、Na濃度と浸透圧との関係を求めて、その関係から浸透圧が発生しなくなるNa濃度を外挿し、その時の濃度を間隙水中濃度とした。この方法は、純水相とベントナイト相の濃度差がなくなった時、拡散の影響を無視できる、浸透係数を与えることなく間隙水中の濃度が直接定量できる、などの利点を有している。

その結果、通常バルク水に適用する地球化学計算手法から推定される濃度よりも低い濃度が検知された。

(2) ベントナイト試料の表面帯電状態の測定

pH滴定法による表面水酸基の酸塩基解離定数の測定、および、顕微鏡電気泳動法によるゼータ電位の測定から、粉状ベントナイト試料の表面の帯電状態に関するデータを得た。

(3) 圧縮ベントナイト間隙水中のイオン活量係数の算定

浸透圧測定法によって得たデータを元に、熱力学的な検討を加え、圧縮ベントナイト間隙水中の溶媒の活量、およびイオンの平均活量係数を求めることが出来た。溶媒の活量からは間隙水が束縛状態にあること、イオン活量係数からは圧縮密度 1.8g/cm^3 の場合でイオンが 0.3M の Na_2SO_4 水溶液中に存在するのに相当する状態にあることが判った。

以上の情報を元に、固液界面の誘電率の空間分布を考慮した改良型Poisson-Boltzmann方程式を解き、静電ポテンシャル分布を求めて、Marcus理論からイオンの活量係数を理論的に導出した。

(4) 圧縮ベントナイト中のウラン溶解度の解析的評価

イオンの活量係数を基に、地球化学計算コード「MINEQL」を用いて圧縮ベントナイト間隙水中でのウランの溶解度を推測した。得られた結果は、ウランの溶解度、平均活量係数、間隙水中のNaイオン濃度、などの実測あるいは実験結果からの推測値と整合的であり、これまで検討が不十分であった、微小間隙中での水溶液中での溶解度を評価する手法として、ここで提案する手法が有効であるものと考えられる。

(東海大学工学部 大江 俊昭)

3.4 鉄鋼材料に関するアルファ放射体の汚染の実態調査

3.4.1 はじめに

これまでの放射性鉍物を用いた浸出実験等で、天然崩壊系列の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、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とトリウム同位体の組成が、図 3.4-1 に例示したような娘核種の放射非平衡濃縮状態にあること等を明らかにしてきた。これらのことは、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、且つ現代の産業製品にも影響を与えていることを示すものである。

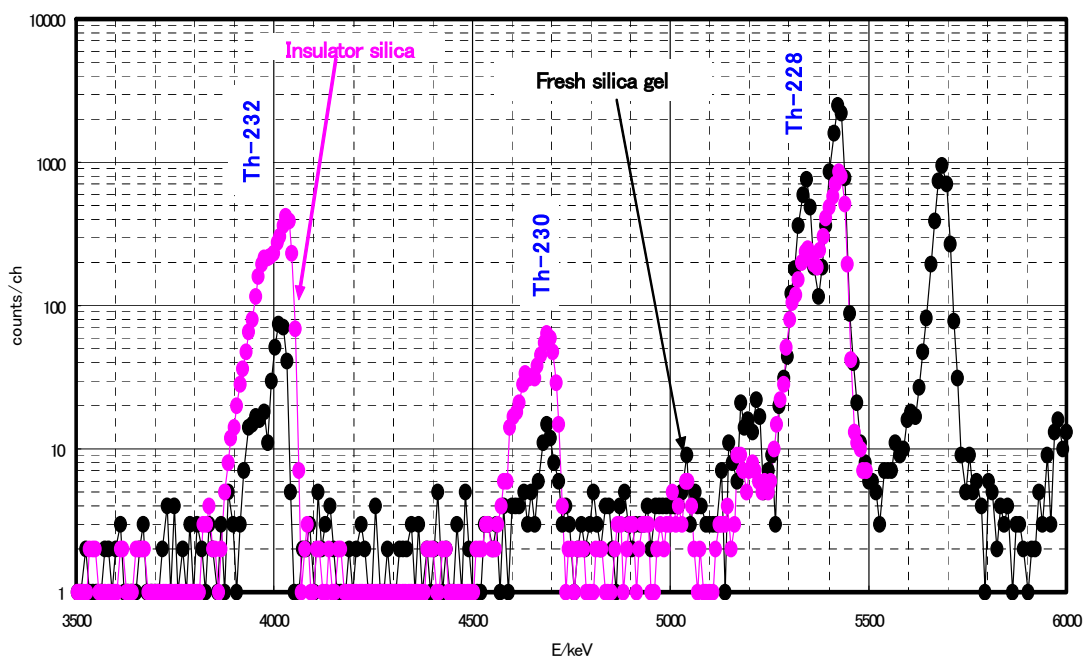


図 3.4-1 シリカにおけるトリウム系列娘核種の非平衡濃縮の例

環境における地下水への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取込んだものである。この現象は放射性廃棄物処分に特化した核種移行挙動とは言えないが、極微弱汚染の移行現象として興味深い。

昨年度から放射非平衡浸出現象の産業製品への影響について調査研究を始め、先ず鉄についてスルファミン酸 (HAS) 溶解法によって、アルファ汚染の実態を予備

的に調査した。その結果、図 3.4-2 のようにトリウムの汚染があることは確認できたが、ウランを検出することはできなかった。

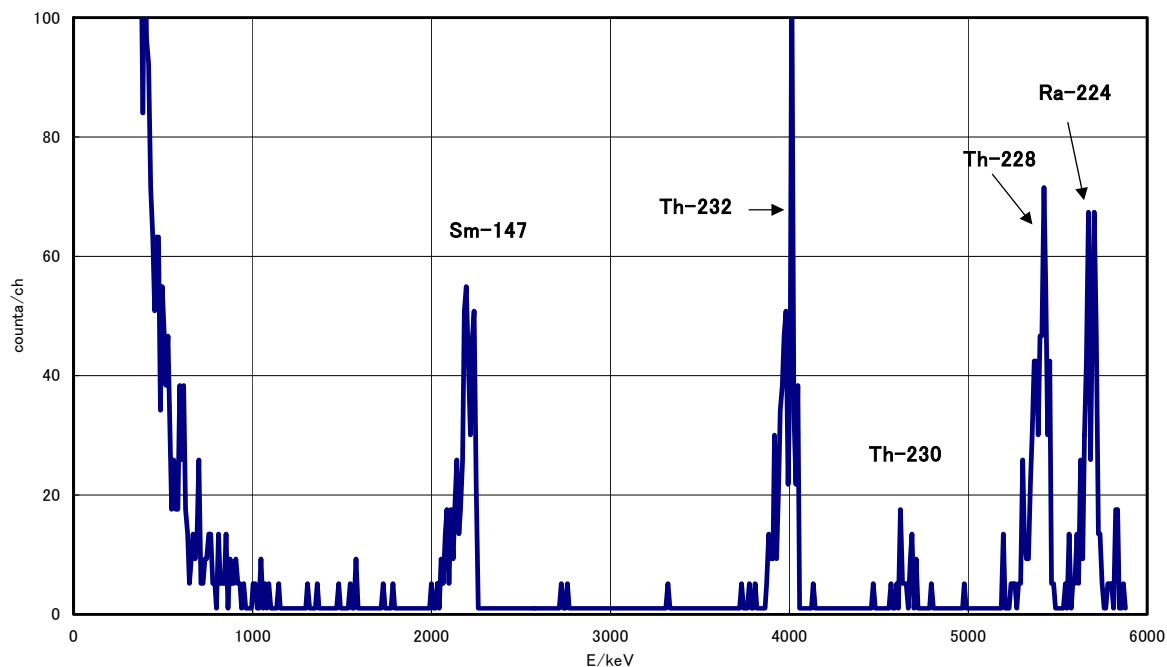


図 3.4-2 鉄の硫酸溶液からのフッ化サマリウム共沈フラクションの α スペクトル

鉄のHAS溶解で発生する水素によってウランがIV価に還元され、フッ化サマリウムに共沈するとの予想に反して、図 3.4-2 にはトリウムの同位体とその娘核種の ^{224}Ra の α ピークだけが認められ、 ^{238}U と ^{234}U の α ピークは全く認められない。フッ化サマリウムに共沈するのは、アクチノイドのIII価とIV価であり（ラジウムの共沈挙動は未解明）、IV価のトリウムは共沈しているので上述の条件で調製したHAS溶解液中のウランはIV価ではなくVI価であると判断される。即ち、鉄のHAS溶解の時に発生する水素ではウランのVI価は還元できない。

上記の事実は、HAS 溶解液中では鉄は II 価であるがウランは VI 価で溶解することを示していると判断できる。従って、ウランを IV 価に還元してフッ化サマリウム共沈できる化学形にするためには Cr(II)等の強い還元剤を使用する必要があることが判明した。一方、鉄は II 価で存在しているので、還元剤の必要量はウランの還元に必要な還元電位を保障することで充分であり、鉄の HAS 溶解液にウランの還

還元剤を投入してもその還元剤が鉄の還元消費されることはない。鉄の HAS 溶解は、鉄を II 価に調製できる優れた溶解法ではあるが、溶解に長い時間を要するという欠点を持っている。今年度は、鉄試料についてより詳細に溶解法等の分析方法の妥当性を含めて検討し、鉄鋼材料と鉄を含む試薬についてアルファ汚染の実態調査を行った。

3.4.2 研究経過

(1) 溶解法の改善

鉄鋼の JIS 分析法[59]では、還元剤として塩化ヒドロキシルアンモニウムを添加した塩酸溶解法が採用されている。

HAS溶解法に変わる溶解法としてこのJIS溶解法について検討した。純鉄 1g に、12 M塩酸 10ml、11.3 μ g相当のウラン試料 (^{238}U : 141mBq)、トリウム 33.3 μ g (^{232}Th : 135mBq相当)、塩化ヒドロキシルアンモニウムを 0.5 gを加えた後、130 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上で鉄を加熱還流溶解した。溶解後、純水 15 mlで希釈し、アスコルビン酸 1gを添加し、ウランと鉄を還元した。還元後、原子吸光用サマリウム標準液(和光純薬(株)製、サマリウム 0.99 mg/ml)1 mlと濃フッ化水素酸 5 mlを加え、フッ化サマリウム沈殿を生成させてU(IV)とトリウムを共沈させた。沈殿はサイクロポアフィルター(Whatman Co.Ltd 孔径 0.2 μm ろ過面積直径 45 mm)上に吸引ろ過し、ポリエチレン製の板に貼りつけた後、真空乾燥して α 線源を作成した。このようにして作製した α 線源のスペクトルを図 3.4-3 に示す。

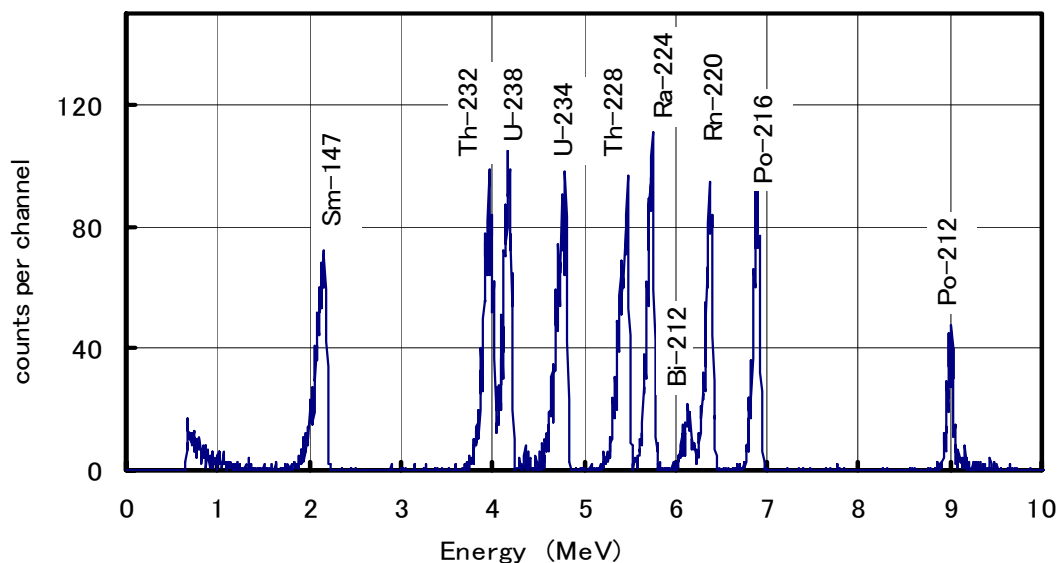


図 3.4-3 ウラン・トリウムの標準添加、鉄の塩酸溶解・アスコルビン酸還元後、フッ化サマリウム法で作製した線源の α スペクトル

図 3.4-3 の α スペクトルには、トリウムとウランが認められ、 ^{147}Sm を内標準としたトリウムとウランの定量値は、初期の標準添加量に一致した。

鉄 1g という条件ではあるが、JIS の鉄鋼分析法に基づく溶解法が、本研究目的に有効であることが確かめられた。また、図 3.4-3 のエネルギー分解能は 60 keV であり、このような分解能が得られることは、鉄が全く共沈していないことを示しており、U(IV)と Th(IV)のフッ化サマリウム（ランタニド）共沈法はマトリックスの鉄を除去するための優れた方法であることも確認できた。

(2) 実試料分析法

(1) で述べた鉄試料溶解・フッ化サマリウム共沈操作は、1 mg のサマリウムによる U(IV)と Th(IV)の定量的な共沈条件によって共沈直前の溶液量が 30ml に制限されることより、鉄試料量を 1g、12M 塩酸溶液量 10ml に制限して行ったものである。ppb レベルの分析を行うには、鉄の試料量を 10g 程度に多くする必要がある。その鉄試料を溶解するには、塩酸 100ml アスコルビン酸 5 g が必要となり、フッ化ランタニド共沈に供する溶液量が、200ml 程度になることが避けられない。フッ化ランタニド共沈は、マトリックスの鉄を除去するために必須である

ので、定量的に U(IV)と Th(IV)を捕集するためには、10~20mg のランタニドを使用する必要がある。

上記のことを考慮して、鉄試料中の ppb レベルのウランとトリウムの検出を目的とする分離操作として、次のようなフローを決定した。

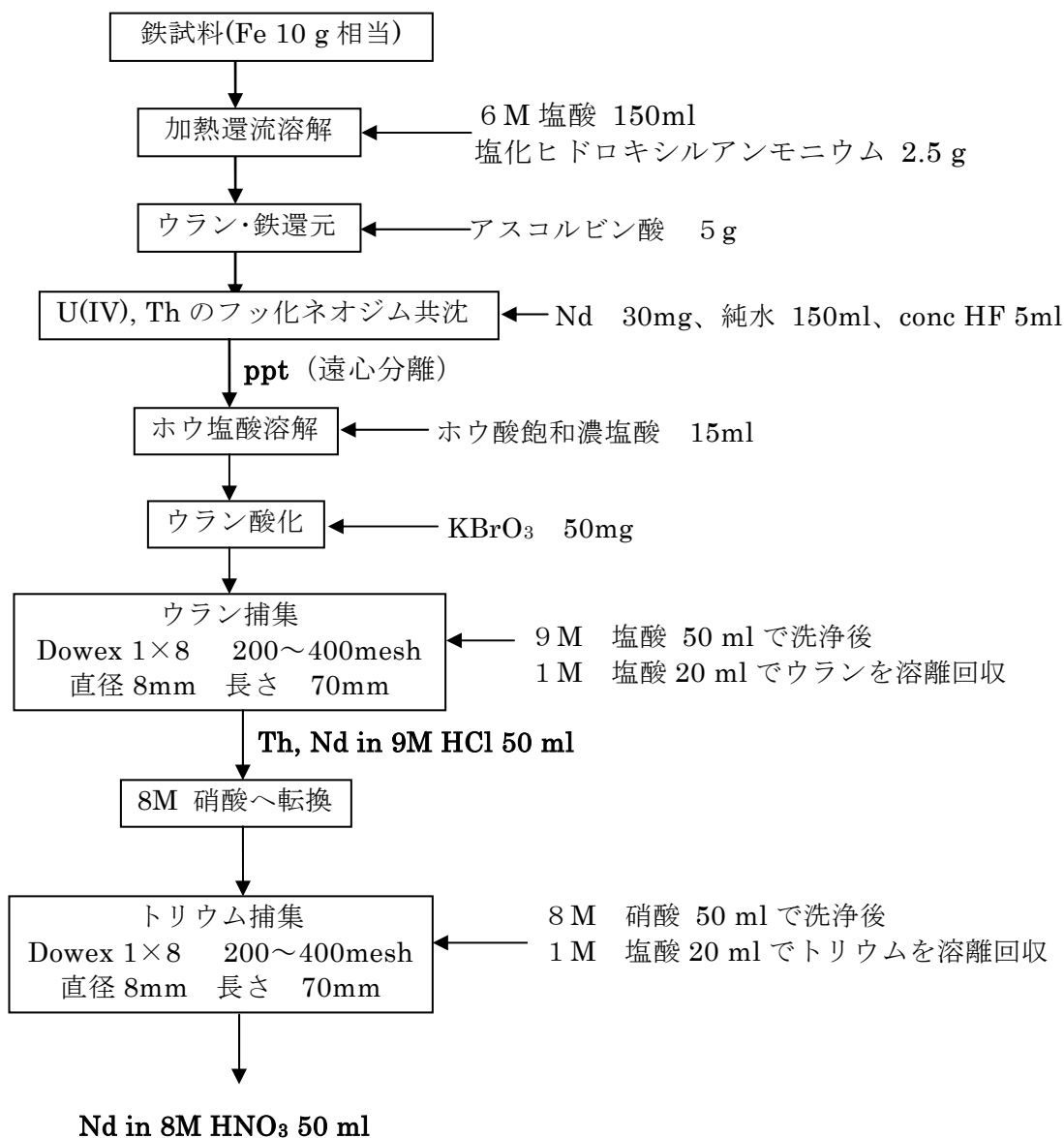


図 3.4-4 鉄試料中の ppb レベルのウラン・トリウムの検出を目的とする
溶解・分離操作

上記の溶解・分離操作では、ウランは VI 価、トリウムは IV 価で回収される。

トリウムはそのまま、ウランは Cr(II)、又はアスコルビン酸などで還元してフッ化サマリウム法を適用して定量できる。

(3)回収率と再現性

上記のフローシートは、若干複雑であるので、鉄鋼協会標準試料をウラン 10 μ g (124 mBq) とトリウム 30 μ g(120 mBq)を加えた塩酸で溶解し、ウランとトリウムの回収率と定量値の再現性を検討した。ウランとトリウムの定量値のどちらかが異常値を示した 2 例を除く、9 試料の分析結果を表 3.4-1 に示す。

表 3.4-1 ウランとトリウム添加実験の結果(単位:mBq)

	試料数	添加量 (mBq)	最小値 (mBq)	最大値 (mBq)	平均値 (mBq)	標準偏差 (mBq)
U-238	9	124	115	130	122	5.3
Th-232	9	118	99	125	115	7.8

表 3.4-1 の結果は、ウラン (平均回収率 98.3%)、トリウム (平均回収率 97.4%) 共にほぼ定量的に回収され、2 σ 基準で 10~15%の相対偏差で定量できることを示している。

3.4.3 実試料の分析結果と考察

(1) 赤鉄鉱(天然ヘマタイト)の分析

実試料の一つとして、機器放射化分析 (INAA) によるウランとトリウムの分析値[60]が報告されている赤鉄鉱標準試料、JSS805-1 (ブラジル産) と JSS803-4 (オーストラリア産) を分析した。

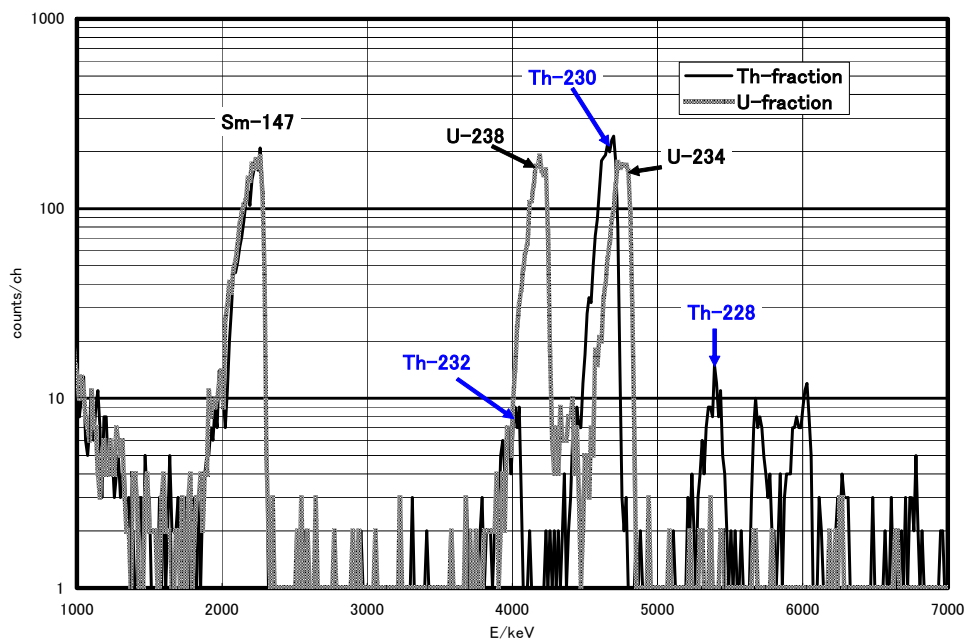


図 3.4-5 赤鉄鉱標準試料 JSS 805-1 から分離したウランとトリウムの α スペクトル

この分析では図 3.4-4 のフローを若干変更し、試料 5 g をフッ化水素酸と塩酸の混酸で加熱溶解し乾固寸前まで蒸発後、再び 6 M 塩酸で溶解した。その後、アスコルビン酸と亜鉛を加えて鉄を II 価、ウランを IV 価に還元した。還元後、ウラン及びトリウムをフッ化ネオジム共沈で鉄から分離し、その後は図 3.4-4 のフローに従って定量した。 α スペクトルの例を図 3.4-5 に、分析結果を表 3.4-2 に示す。

表 3.4-2 赤鉄鉱標準試料の分析

JSS 試料	崩壊系列	核種	本研究(mBq/g)	INAA[60](mBq/g)
805-1	Th-series	Th-232	1.48 ± 0.29 (0.37ppm)	1.42 ± 0.12
		Th-228	1.42 ± 0.29	
	U-series	U-238	43.0 ± 1.9 (3.5ppm)	42.3 ± 2.5
		U-234	43.7 ± 1.9	
		Th-230	36.9 ± 1.6	
803-4	Th-series	Th-232	10.2 ± 1.7 (2.5ppm)	10.6 ± 1.2
		Th-228	11.3 ± 1.8	
	U-series	U-238	17.9 ± 1.8 (1.4ppm)	19.0 ± 1.0
		U-234	15.9 ± 1.7	
		Th-230	12.3 ± 1.9	

分析試料数各 3、誤差は標準偏差

どちらの試料でも ^{232}Th と ^{228}Th 、及び ^{238}U と ^{234}U はそれぞれ放射平衡に近い状態であるが、 ^{230}Th は、 ^{238}U と ^{234}U より低い放射能値が得られた。天然物の赤鉄鉱で、トリウムがウランより浸出されやすいとは考えられないので、上記の分析結果は、赤鉄鉱としての析出時にウランがトリウムより多く取り込まれたことを示している。又、赤鉄鉱の析出年代は、 ^{230}Th の半減期 (75,380 年) から考えて 70 万年よりは若いと判断できる。2 試料だけの測定結果から余り多くの推定をすることは適当ではないが、Fe(III) を主成分とするヘマタイト析出にあたってトリウムよりウランの方が取り込まれやすいことは、酸化鉄がウラニルの選択的な捕集剤として働き得ることを示している。

(2) 鉄試薬中のウランとトリウム

未だ分析例は少ないが、硝酸第 2 鉄 9 水和物、と塩化第 1 鉄 4 水和物 (いずれも和光純薬特級) を試料としてウランとトリウムの同位体組成を測定した。その結果を、表 3.4-3 に示す。

これらの試料のトリウムとウランの含有量は少なく、分析例も少ないので、ここに示した結果は、鉄試薬に放射非平衡が見えるかどうかのサーベイと考えるべきである。

表 3.4-3 鉄試薬中のウランとトリウム同位体

鉄試薬	崩壊系列	核種	測定値 (mBq/g)	備考
FeCl ₂ · 4H ₂ O	Th-series	Th-232	0.095±0.05	分析例：2 試料量：鉄 5g 相当 測定時間各 50 万秒以上
		Th-228	0.25±0.10	
	U-series	U-238	≥0.025	
		U-234	~0.12	
		Th-230	~0.11	
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Th-series	Th-232	>0.004	分析例：2 試料量：鉄 5g 相当 測定時間各 50 万秒以上
		Th-228	3.5±1.2	
	U-series	U-238	>0.002	
		U-234	6.1±0.8	
		Th-230	1.7±0.5	

どちらの試薬においても²²⁸Thは²³²Thより濃縮されており、²³⁴Uも²³⁸Uより濃縮されている傾向が見られる。即ち、放射非平衡濃縮があることは認められる。

しかし、十分な精度で定量できているとは言えないのが実情である。今回は高純度の試薬を用いたが、50万秒以上の測定時間で²²⁸Th、²³⁰Th、²³⁴Uがやっとピークとして見えるという状態である。測定時間を一桁延ばすのは実際的ではなく、系統的な検討は困難である。従って、今後は、

①試料量を増加させる、

②純度の低い試薬で検討する

等の方策で測定例を増やして検討を進めたい。

3.4.4 おわりに

鉄試料中のウランとトリウムをフッ化サマリウム法による定量法について、鉄試料量 10g までは再現性良く測定できる試料分解法と鉄マトリックスの除去法が確立できた。その方法に基づき、天然ヘマタイト中のウランとトリウム同位体を定量した。 ^{238}U と ^{234}U 、及び ^{232}Th と ^{228}Th は放射平衡状態にあると考えられるが、 ^{230}Th の放射能濃度は ^{238}U より小さい値が得られた。このことは、ヘマタイト析出にあたって、ウランがトリウムより取り込まれやすいことを示している。

鉄試薬中のウランとトリウム含有量は非常に小さく正確な測定には分析法の改善が必要であるが、娘核種が放射非平衡状態で濃縮されている傾向が認められた。

(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)

4. おわりに

(1) 核種移行関連の試験研究に対する技術的レビュー

サイクル機構で策定した核種移行に関する研究のうち、コロイド・有機物の影響評価に係る研究計画および研究成果について、原子力工学、地球化学、放射化学等の専門家に依頼して総合的かつ多角的に技術的レビューを実施した。

(2) 核種移行評価の信頼性向上に関する調査検討

核種移行データの信頼性を向上させるため、人工バリアおよび天然バリア中でのアクチノイド元素や核分裂生成物の溶液化学および移行挙動に関する調査検討を行った。

① アクチノイド(VI)の水和酸化物の溶解度積に関する調査検討

ウラン(VI)の水和酸化物の溶解度積を測定し、プルトニウム(VI)の水和酸化物の溶解度積との比較検討を行った。また、アクチノイドイオンについての化学的相似則の適用条件を明確にするため、既存の熱力学データにみられる系統性を検討するとともに、必要に応じて実験的な測定を行った。

② 緩衝材中のプルトニウムの拡散と電界移動挙動

スメクタイト試料中でのプルトニウムのみかけの拡散係数の測定を行った。拡散試験はスメクタイト試料の乾燥密度と期間をパラメータとし、鉄腐食生成物共存系の還元環境で行った。また、電気化学的に移動を加速した試験を行い、プルトニウムの移行挙動についての知見を得た。

③ 圧縮ベントナイト中での溶解度の推測モデル

圧縮ベントナイト中における溶解度を解析的に評価することを目的として、pH 滴定法による表面水酸基の酸塩基解離定数の測定、顕微鏡電気泳動法によるゼータ電位の測定、浸透圧測定法による圧縮ベントナイト間隙水のイオン強度の測定を行い、溶解度の算出を行った。

④ 鉄鋼材料に関するアルファ放射体の汚染の実態調査

鉄鋼材料および鉄を含む試薬（硝酸第2鉄9水和物と塩化第1鉄4水和物）について、アルファ放射能による汚染の有無の実態調査を行った。この調査によって娘核種が非平衡状態で濃縮されていることを確かめた。

参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構: “わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 -地層処分研究開発第2次取りまとめ- 総論レポート”, JNC TN1400 99-020(1999)
- [2] 飛塚早智子,他: “還元条件における Np の溶解度に及ぼすフミン酸の影響” .JNC TN8400 2003-018(2003)
- [3] IUPAC ,Equilibrium Constants of Liquid-Liquid Distribution Reactions Part IV, Pergamon Press, (1978)
- [4] A. E. Martell,et al.: “NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes: Version 6.0”, NIST Standard Reference Database 46 (2001)
- [5] A. Moeri, et al.: “The colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site: influence of bentonite colloids on radionuclide migration in a fractured rock” ,Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects Vol.217, p.33-47 (2003)
- [6] 佐々木康之. (JNC) .私信
- [7] N. Kozai, et al. : “Apparent Diffusion Coefficients and Chemical Species of Neptunium (V) in Compacted Na-Montmorillonite” ,J. Contam. Hydrol., Vol.47, p.149~158 (2001)
- [8] G. Buckau, et al.: “A comparative spectroscopic study of the fulvate complexation of trivalent transuranium ions” , Radiochim. Acta, Vol.57, p.105~111 (1992)
- [9] K.R.Czerwinski, et al. : “Interaction of europium with humic acid covalently bound to silica beads” , Radiochim. Acta, Vol. 88, p.417~424 (2000)
- [10] M.Morgenstern, et al.: “The formation of mixed-hydroxo complexes of Cm(III) and Am(III) with humic acid in the neutral pH range” , Radiochim. Acta, Vol.88, p.7~16 (2000)
- [11] H. Geckeis, et al.: “Solid-water interface reactions of actinides and homologues: Sorption onto mineral surfaces” , Radiochim. Acta, Vol.87, p.13~21 (1999)

- [12] V.Neck, et al.: “A spectroscopic study of the hydrolysis, colloid formation and solubility of Np(IV)” , Radiochim. Acta Vol.89, p.439(2001)
- [13] D. Rai, et al.: “Solubility of $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O(am)}$ in the Presence of Cu(I)/Cu(II) Redox Buffer” , Radiochim. Acta Vol.42, p.35~41 (1987)
- [14] I.Grenthe, et al. :Chemical Thermodynamics of Uranium. North-Holland, Amsterdam (1992)
- [15] K.Fujiwara, et al. : “Solubility Product of Plutonium Hydrous Oxide”, J. Nucl. Fuel Cycle Environ.Vol.7,p.17 (2001)
- [16] K.Fujiwara, et al. : “Solubility Product of Uranium Hydrous Oxide” , J. Nucl. Sci. Technol. Supplement Vol.3, p.290 (2002)
- [17] T. Yamamura, et al. : “Solubility of U(VI) in Highly Basic Solutions”, Radiochim. Acta Vol.83, p.139(1998)
- [18] G. Gran : “Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations. Part II.” ,Analyst, Vol.77,p.661 (1952)
- [19] J. J.Katz, et al. :The Chemistry of the Actinide Elements. Volume 1. Chapman and Hall, New York(1986)
- [20] T. M. Kahmer , et al. :Powder diffraction file. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania 19073-3273 U.S.A.(1997)
- [21] Jr.C. F.Baes, R. E. Mesmer :The Hydrolysis of Cations, John Wiley & Sons, New York (1976)
- [22] K. A. Kraus : “Hydrolytic Behavior of the Heavy Elements” Proc. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy(Geneva) Vol.7, p.245 (1956)
- [23] A.I.Moskvin, V.P.Zaitseva : “ Hydrolytic behavior of Plutonyl in Aqueous Solutions.” ,Radiokhimiya Vol.4, p.73 (1962)
- [24] A.D.Gel'man, et al. : “Complex Compounds of Transuranium Elements” , English translation by C. N. Turton and T. I. Turton, Consallants Bureau Inc. NY pp.23~29 (1962)
- [25] Y.Musante, M.Porthhault : “Contribution a L'Etude des Formes Hydroxylees de L'Ion Plutonyle.” ,Radiochem. Radioanal. Lett.Vol.15, p.299 (1973)

- [26] Ch.Lierse, J. I.Kim : “Chemisches Verhalten von Plutonium in Natorlichen Aqatischen Systemen: Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Redoxreaktionen” , Rep. RCM 02286, Institut für Radiochemie, TU München(1986)
- [27] I.Pashalidis, et al.: “Spectroscopic Study of the Hydrolysis of PuO_2^{2+} in Aqueous Solution” , Radiochim. Acta Vol.68, p.99 (1995)
- [28] R. J Lemire, et al. : Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium. North-Holland, Amsterdam (2001)
- [29] K.Fujiwara, et al. : “Solubility Product of Pu (VI) Hydrous Oxide” , Radiochim. Acta Vol.91, p.81 (2003)
- [30] A. I.Moskvin : “Hydrolytic Behavior of Neptunium (IV, V, VI).” , Radiokhimiya, Vol.13, p681 (1971)
- [31] Y. Kato, et al. : “Solid-Liquid Phase Equilibria of Np(VI) and of U(VI) under Controlled CO_2 Partial Pressures” , Radiochim. Acta Vol.74, p21 (1996)
- [32] R.G.Milkey : “Stability of Dilute Solution of Uranium, Lead, and Thorium Ions.” ,Anal. Chem Vol.26, p.1800 (1954)
- [33] K.H.Gayer, H.Leider : “The Solubility of Uranium Trioxide $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Solutions of Sodium Hydroxide and Perchloric Acid at 25 °C” , J. Am. Chem. Soc. Vol.77, p.1448 (1955)
- [34] A.K.Babko, V.S.Kodenskaya: “Equilibria in Solutions of Uranyl Carbonate Complexes” , Russ, J. Inorg. Chem. Vol.5, p.1241 (1960)
- [35] J.Bruno, A. Sandino : “In Scientific Basis for Radioactive Waste Management XII” , Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.127, p.871 (1989)
- [36] U.Kramer-Schnabel, et al. : “Solubility Products and Complex Formation Equilibria in the Systems Uranyl Hydroxide and Uranyl Carbonate at 25 °C an I = 0.1 M” , Radiochim. Acta Vol.56, p.183 (1992)
- [37] G.Meinrath, T. Kimura : “Behaviour of U(VI) Solids under Conditions of Natural Aquatic Systems” , Inorg. Chim. Acta Vol.204, p.79 (1993)
- [38] V.Neck, J.I.Kim : “An Electrostatic Approach for the Prediction of Actinide

- Complexation Constants with Inorganic Ligands-Application to Carbonate Complexes” , Radiochim. Acta Vol.88, p.815 (2000)
- [39] K .Idemitsu, et al. : “Diffusion of Pu in Compacted Bentonites in the Reducing Condition with Corrosion Products of Iron” , Proceedings of Materials Research Society Symposium on Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIII,Vol.608, pp.261-266
- [40] M. Yui, et al.: “JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-level Radioactive Waste Disposal System” , JNC TN8400 99-070.(1999)
- [41] H.Komine, N.Ogata : “Prediction for Swelling Characteristics of Compacted Bentonite” , Can.Geotech.J. Vol.33, p.11~22 (1996)
- [42] G.N.Lewis & M.Randall, Revised by K.S. Pitzer & L. Brewer, Thermodynamics, 2nd Ed., p324, McGraw-Hill,(1961)
- [43] 日本化学会編：化学便覧、基礎編Ⅱ改訂4版、p463.丸善。(2001)
- [44] R.A.Robinson & R.H.Stokes, Electrolyte Solutions, p486, Butterworths,(1955)
- [45] クニミネ工業(株)、カタログ値.1991年版
- [46] G.M.Barrow :Physical Chemistry, 5th Ed., p294, McGraw-Hill,(1988)
- [47] D.L.Parkhurst, et al.: PHREEQE – A Computer Program for Geochemical Calculations, p52, USGS/WRD/WRI-81/018, U.S.G.S., (1980)
- [48] Y.Torikai, et al.: “Thermodynamic properties of water in compacted sodium montmorillonite” , Nucl.Technol,Vol.115,p.73 (1996)
- [49] G.N.Lewis, M.Randall, Revised by K.S. Pitzer & L. Brewer,: Thermodynamics, 2nd Ed, p322, McGraw-Hill,(1961)
- [50] T.Ohe, et al: “Numerical Analysis of Uranium Solubility in Compacted Bentonite Applying the Activity Correction for Strong Interaction between Liquid/Solid Interface” ,J.Nucle.Sci.Tech.,Vol.39,p.582 (2002)
- [51] J.Westall: MICROQL II. Computation of Adsorption Equilibria in BASIC, Swiss Federal Institute of Technology, Duebendorf (1979)
- [52] 大江俊昭,他:高レベル廃棄物固化体の浸出性(その5) ステンレス腐食生成部への

溶出シリコン吸着モデルとそのガラス固化体浸出性評価への適用.電力中央研究所報告,285039 (1986)

- [53] R.A.Marcus, : “Calculation of thermodynamic properties of polyelectrolyte” , J.Chem.Phys., Vol.23, p.1057 (1955)
- [54] S.Basu, M.M.Sharma : “Effect of Dielectric Saturation on Disjoining Pressure in Tin Films of Aqueous Electrolytes” ,J.Colloid Interface Sci., Vol.165,p.355.(1994).
- [55] J.N.イスラエルアチヴィリ著、近藤保、大島広行訳:分子間力と表面力、マグローヒル,p162(1985)
- [56] H.Sato : “Data Setting for Effective Diffusion Coefficients (De) of Nuclides in the Buffer for Reference Case in Performce Assessment of the Geological Disposal of High” , PNC TN8410 98-097, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Co., (1998)
- [57] 中野政詩:土の物質移動学、東京大学出版会、p153 (1991).
- [58] T.Kozaki, et al.: “Effect of Dry Density on Activation energy for Diffusion of Strontium in Compacted Sodium Montmorillonite” , Mat,Res.Soc.Symp.Proc., Vol.465, p.893(1997)
- [59] JISG0417.鉄及び鋼－化学成分定量用試料の採取及び調製(1999)
- [60] 鈴木章悟、平井昭司 “機器中性子放射化分析法による高純度鉄及び鉄鉱石標準物質中の微量元素の定量” 分析化学.Vol.44(3),p.209-215 (1995)

付録 1 各大学の研究発表および

サイクル機構における研究の進捗状況

(事前配布の予稿と当日発表資料を掲載)

付 1-1) 熱量滴定による Eu(III) - グリコール酸錯体の錯生成定数の決定

Calorimetric study of Eu(III) complexation with glycolic acid

東北大院・工 ○北野博之 朽山修 新堀雄一 三村均 田中紘一

Hiroyuki KITANO Osamu TOCHIYAMA Yuichi NIBORI Hitoshi MIMURA Koichi TANAKA

1.緒言 地層処分の安全評価において、将来、オーバーパックが破損した後、地下水により溶出してくるアクチノイドと地下圏に存在する諸物質との相互作用を理解しておくことは、重要である。その一つである錯生成定数はこれまで多くのデータが求められてきたが、それらのほとんどが常温付近の値である。処分場付近ではそれよりも高温であると考えられるために、これまでの値では十分な信頼を得ることは困難である。本研究では、アクチノイドと各種有機物との相互作用の基礎として、Am(III)の代替として非放射性のEu(III)を用い、カルボキシル基を含む有機物の典型的なものとしてグリコール酸(HOCH₂COOH)を用い、熱量滴定によりこの決定に必要なグリコール酸のプロトン化エンタルピー及びEu(III)との錯生成エンタルピーを直接測定により決定し、同時に各反応の平衡定数の検討も行った。

2.実験方法 プロトン化反応については、20 mMグリコール酸に150 mM過塩素酸を滴下し、各滴下に対して発生する反応熱をカロリメータによって測定した。錯生成反応については、10 mM Eu(III)の10 mM HClO₄に250 mMグリコール酸を滴下し、同様に反応熱を測定した。実験条件は、25°CでI = 1.0 Mに調整し、反応容器は300 rpmで攪拌した。実験で得られた結果をBindworksまたはLetagrop解析プログラムによっ解析した。

3.実験結果 図1にグリコール酸のプロトン化反応の熱測定の結果を示す。解析の結果、プロトン化定数は $\log K = 3.58 \pm 0.03$ 、プロトン化エンタルピーは $\Delta H = (-1.92 \pm 0.02)$ kJ/molと求まった。また、図2にグリコール酸とEu(III)との錯生成反応の熱測定の結果を示す。錯生成反応エンタルピーのみを変数として求めると $\Delta H_1 = (-3.37 \pm 0.02)$ kJ/mol, $\Delta H_2 = (-4.65 \pm 0.29)$ kJ/molと求まる。ここで、錯生成定数を同時に求めると $\log \beta_1 = 2.41 \pm 0.01$, $\log \beta_2 = 4.65 \pm 0.02$ となり、錯生成エンタルピーは $\Delta H_1 = (-3.59 \pm 0.03)$ kJ/mol, $\Delta H_2 = (-9.29 \pm 0.36)$ kJ/molと求まる。このように、錯生成が多段にわたっておこる場合には、その平衡定数を熱量滴定データから決定することには困難な点があり、また解析プログラムの改良などの更なる検討が必要である。

4.結言 熱量滴定を用いた反応定数と反応エンタルピーの測定を行った。その結果、直接測定によるエンタルピーの決定の可能性を見出した。

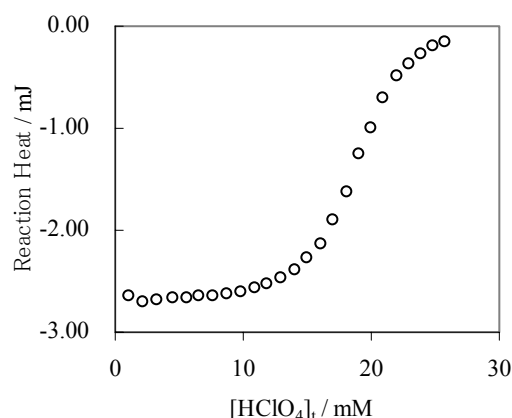


図 1.グリコール酸のプロトン加熱の測定

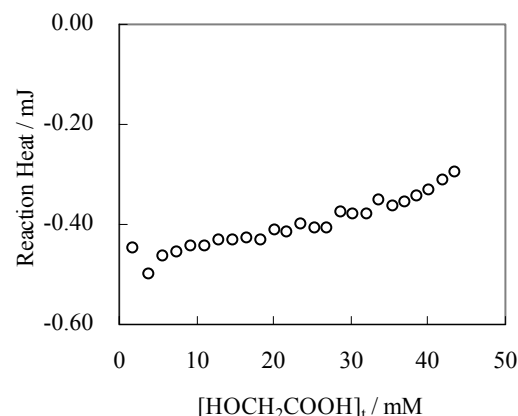


図 2.グリコールとEu³⁺との錯生成熱の測定

熱量滴定によるEu() - グリコール酸錯体の
錯生成定数の決定

Calorimetric study of Eu() complexation with glycolic acid

東北大院・工 北野博之 朽山修 新堀雄一 三村均 田中紘一

～ 背景 ～

地層処分¹⁾の安全評価において、核種移行²⁾(安全シナリオ)を調査することは重要である

核種に地下でどのような現象がおこるのか
(拡散や吸着などの収着、錯生成³⁾…)

〔放射性核種が生物圏に悪影響を与えなくなるまでの
十分な時間の確保に強く関係する〕

核種の移行の様子や地下物質との相互作用
についての研究が必要

～ 目的 ～

核種の挙動の評価には、地下水中に含まれる諸物質との相互作用の**平衡定数**が必要

処分場周辺では、**高温**である

しかし・・・ 現在得られているのは**常温付近**のデータのみである

高温での**熱力学定数**を求める

～ 第二外挿法 ～

高温での平衡定数の**推測方法**

Gibbsの自由エネルギー変化の式利用

$$\Delta_r G_m^0 = \Delta_r H_m^0 - T \Delta_r S_m^0$$

< 必要になる情報 >

- 参照温度 T_0 (298 K) の平衡定数
- 熱容量の変化 $\Delta_r C_{p,m}^0$ の温度依存性か
 $\Delta_r C_{p,m}^0$ が一定とみなせるほど温度範囲が狭い
- $\Delta_r H_m^0(T_0)$ または $\Delta_r S_m^0(T_0)$

～ 第二外挿法における近似 ～

(1) $\Delta_r H_m^0$ 一定の近似

参照温度 T_0 と外挿温度 T が ± 10 K 以下であるなら
 $\Delta_r C_{p,m}^0$ をゼロとする近似により、平衡定数への誤差は
 もととの信頼性の範囲内になる

(2) $\Delta_r C_{p,m}^0$ 一定の近似

外挿温度範囲が 20 K より大きいときに用いられる

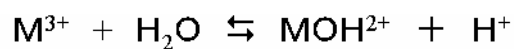
(3) 等電的および等クーロンの反応

(1) の仮定がかなり広い範囲 ($T = 473$ K) で良い近似となる
 (2) の仮定はさらに広い範囲 ($T = 623$ K) で適用できる

～ 等電的反応、等クーロンの反応 ～

等電的反応

(反応物の正(負)電荷の総和が生成物の正(負)電荷の総和に等しい)



等クーロンの反応

(反応物と生成物について、個々のイオンの大きさが等しいような等電的反応)



反応エンタルピー …… 反応に関与するイオン種間、イオン種と溶媒間の**静電的な相互作用**による

静電的相互作用の相殺 温度に対して**一定**である

～ 水溶液化学種の熱容量の推定～

地球化学的に興味のある**高温高压**での熱力学量

(DQUANT式、Helgeson-Kirkham-Flowersモデル)

修正HKFモデルが最もよく受け入れられる

修正HKFモデルとは・・・

- 1.各イオン固有の部分と溶媒中の化学種との溶媒和
 - 2.局所的溶媒構造の静電的圧縮の破壊
- の寄与の和として、熱容量を推定する

しかし、今回の目的では対象の温度範囲が**狭い**

～ 第二外挿法 ～

< 必要になる情報 >

- 参照温度 T_0 (298 K) の**平衡定数**
- 熱容量の変化 $\Delta_r C_{p,m}^0$ の温度依存性か
 $\Delta_r C_{p,m}^0$ が一定とみなせるほど**温度範囲が狭い**
- $\Delta_r H_m^0(T_0)$ または $\Delta_r S_m^0(T_0)$

参照温度での**エンタルピー**を求める必要がある

～ 熱量測定 ～

エンタルピーを直接測定できる

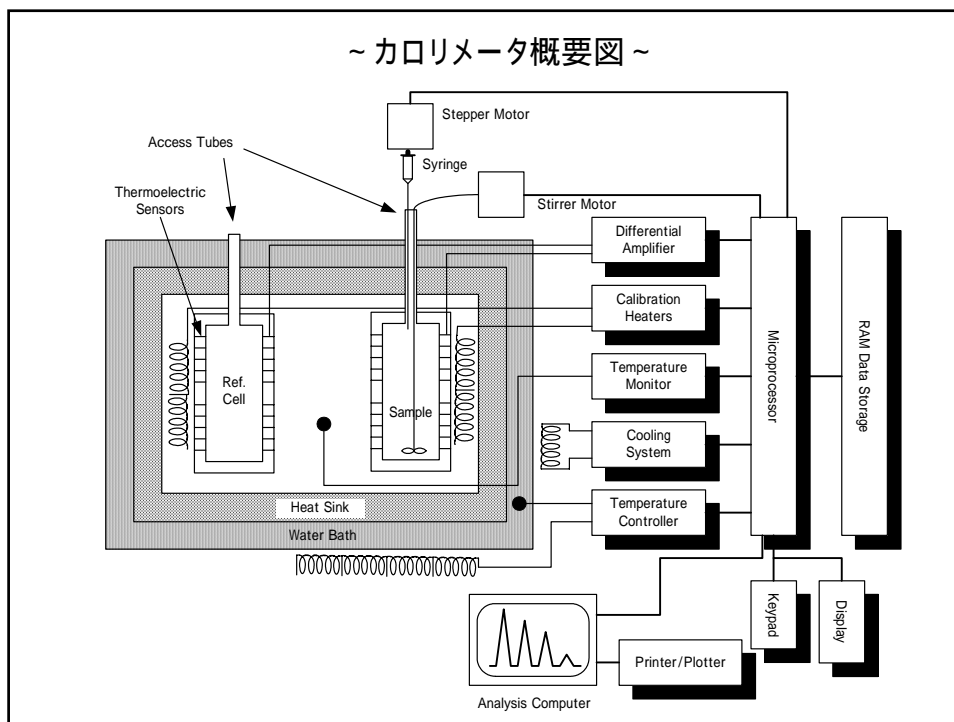
等温熱測定

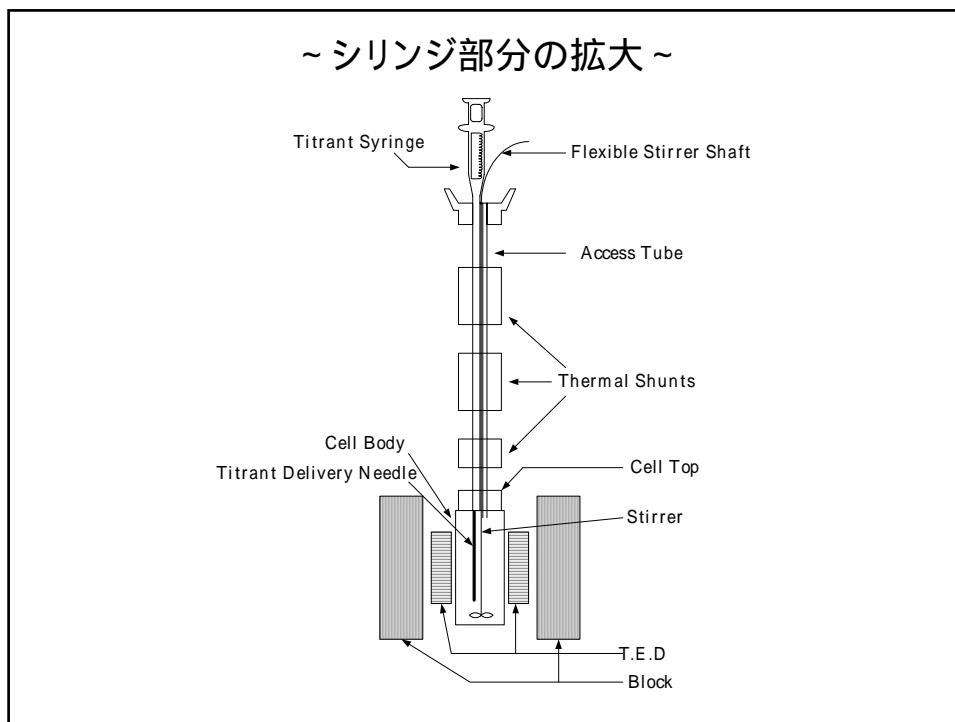
- 一定温度において、直接熱測定を行う
- μ Jオーダーでの測定が可能（非常に敏感）
- データポイントは20～50点

示差熱測定

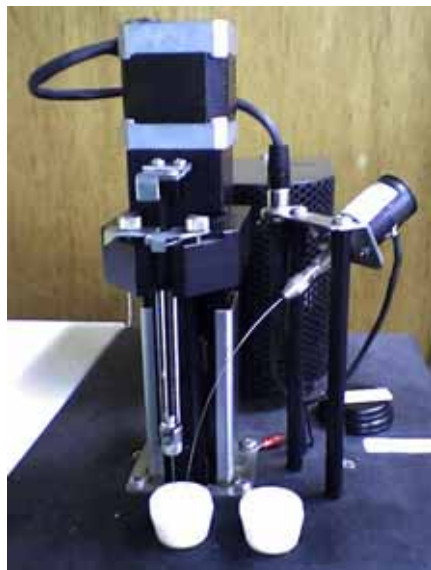
- 温度を変化させながらの熱測定（熱容量）
- 反応容器が大きく、mJオーダーでの測定
- 連続でデータの採取が可能

～ カロリメータ概要図 ～





～ シリンジ部分拡大 ～



～ セルの大きさ ～



～ 実験概要 ～

人工バリアの保障期間: 約1000年
ガラス固化体中の放射能毒性: ^{241}Am

放射性核種が**錯体形成**を行うと
より溶解できるようになり、**安全評価**に影響

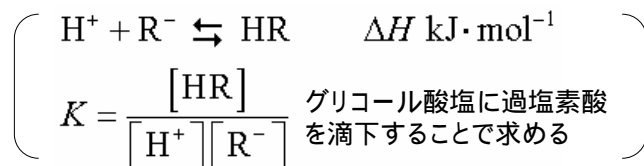
金属… Am^{3+} の代わりとして Eu^{3+} (非放射性)

配位子… 有機酸の典型的なものとして **グリコール酸**

グリコール酸 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$

～グリコール酸プロトン化～

・**熱量滴定**によるグリコール酸の
プロトン化反応定数とプロトン化熱の測定

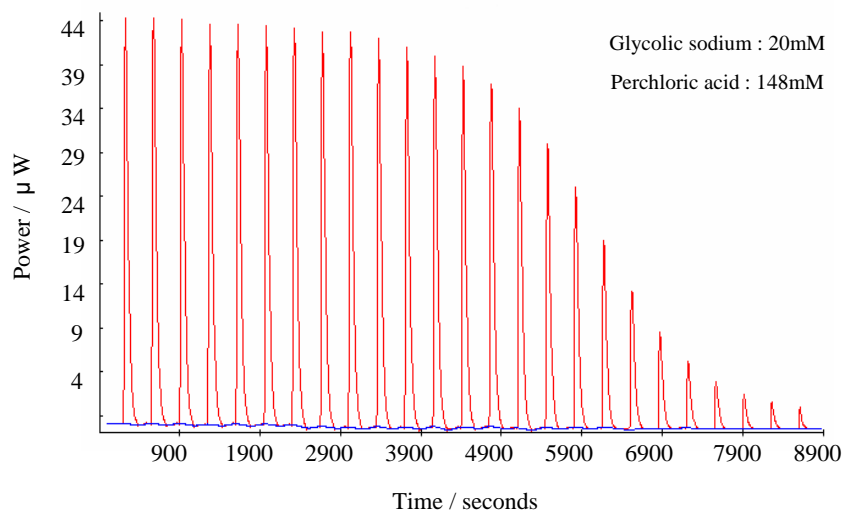


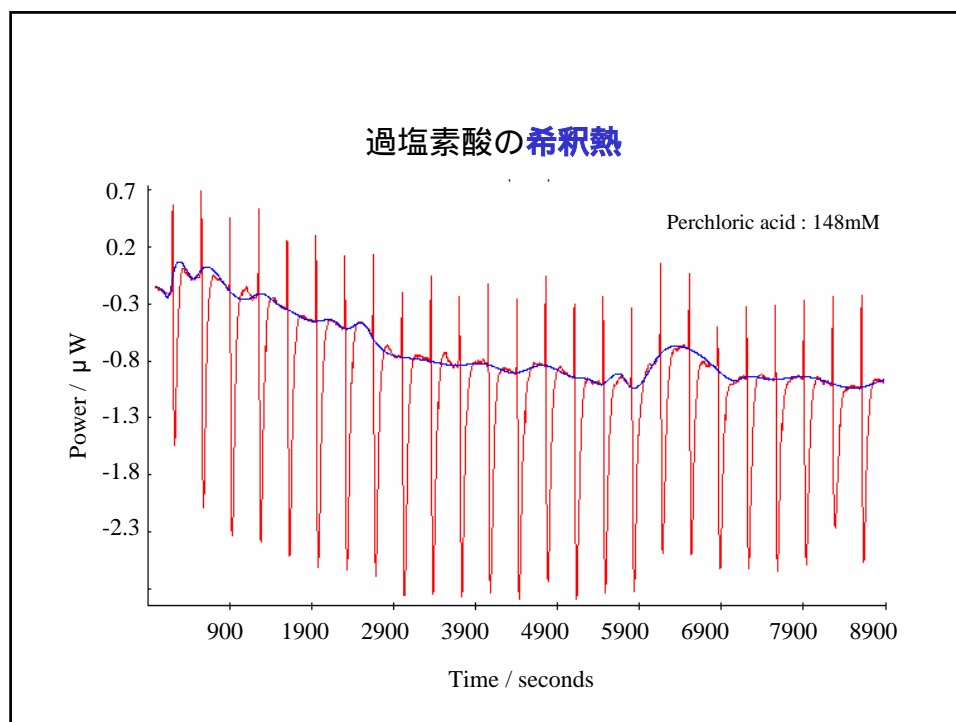
・過塩素酸の**希釈熱**の測定

(過塩素酸を蒸留水に滴下する)

～プロトン化反応熱の測定結果～

グリコール酸のプロトン化熱





~ 解析結果 ~

・**プロトン化定数** K $K = 3800 \pm 300$

($\log K$ $\log K = 3.58 \pm 0.03$)

・**プロトン化熱** H $\Delta H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1.92 \pm 0.02$

文献値 (NIST Standard Reference database 46 Version 6.0 (2001))

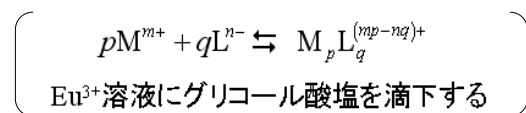
・プロトン化定数 K $K = 4073$

($\log K$ $\log K = 3.61$)

・プロトン化熱 H $\Delta H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1.6$

～ 錯生成反応 ～

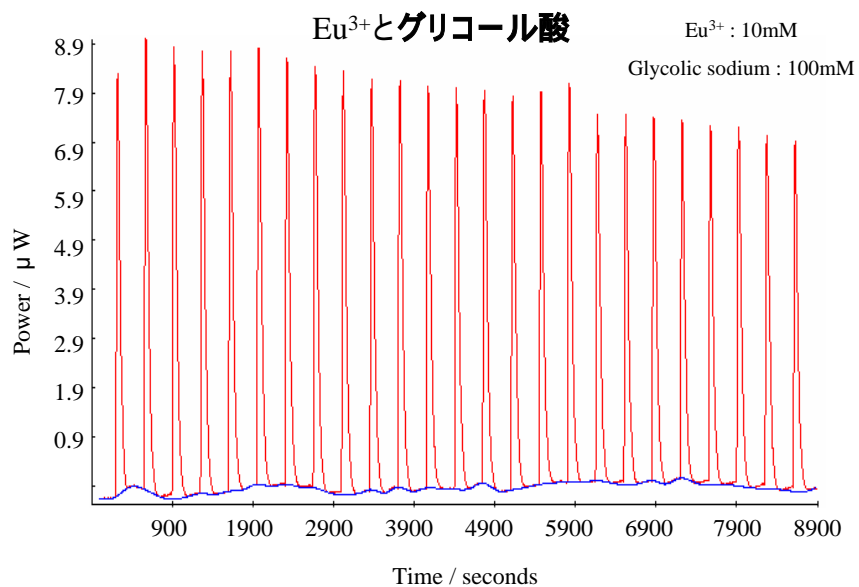
- ・熱量測定による**錯生成定数**と
錯生成エンタルピーの測定

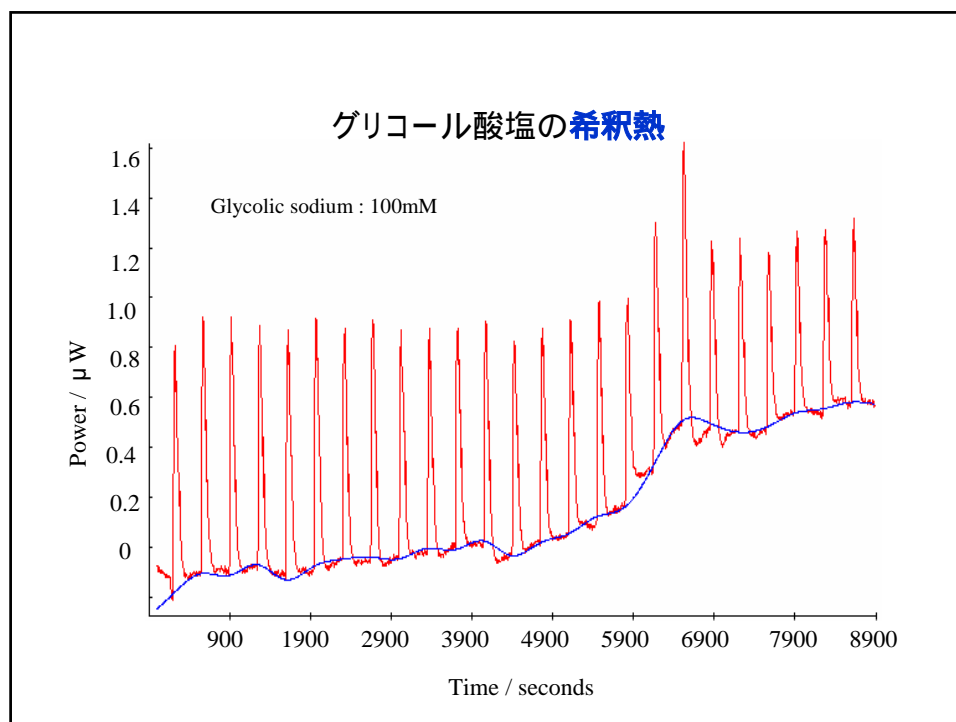


錯体形成は単純に1:1のみの反応だけではなく
1:2、時には1:3の錯体形成が生じる・・・解析が困難

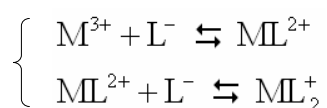
- ・グリコール酸塩溶液の希釈熱の測定

～ 錯生成反応熱の測定結果 ～





~ 解析結果 ~



エンタルピーのみ変数; $\Delta H_1 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -3.37 \pm 0.02$

$\Delta H_2 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -4.65 \pm 0.29$

平衡定数を同時に計算; $\log K_1 = 2.41 \pm 0.01$

$\log K_2 = 2.24 \pm 0.02$

$\Delta H_1 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -3.59 \pm 0.03$

$\Delta H_2 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -5.70 \pm 0.36$

～まとめ～

熱量滴定により、熱力学定数を求める可能性を見出した

～今後の課題～

平衡定数を同時に求めるには…

濃度、pH、用いる溶液の種類(塩、酸)などの条件

プログラムの改良により解析誤差を軽減

などの検討が必要

付 1-2) 溶媒抽出法による希土類-アミン錯体の安定度定数の決定

(京大工) ○久保新太郎 佐々木隆之 森山裕丈

Kubo Shintaro Sasaki Takayuki Moriyama Hirotake

[要約] 溶媒抽出法を用いて中性窒素配位子と 3 価 f 元素との水溶液内における錯体の安定度定数(β)の導出を試みた。これに先立ち、同系の抽出平衡反応について解析したところ、水相中における有機抽出剤との錯形成やアミンによる協同効果の可能性などを考慮する必要があるということが分かった。

[キーワード] アミン 希土類 安定度定数 溶媒抽出法

【緒言】 5f 電子軌道を有するアクチノイドイオンは総じて硬い酸であるが、特に軽アクチノイドにおいては負に荷電した酸素配位子のみならず、非共有電子対を持つ窒素配位子と安定な金属錯体を形成することができる。この特性を利用した 3 価希土類元素との相互分離試薬の開発などがこれまで進められてきたが、反応機構に関する基礎的知見はほとんど得られていない。また、環境中においてはフミン酸等の天然有機化合物や生物物質等、水溶性含アミン物質が多く存在するが、酸素アニオン配位サイトと比して金属との結合力が弱く、その安定性・選択性発現への寄与は重視されてこなかった。本研究では、窒素配位子と f 元素の水溶液内における錯体安定性に関する熱力学的評価を進めるため、溶媒抽出法におけるマスキング効果を利用した安定度定数の導出を試みた。

【実験】 β の導出：溶媒抽出反応による β の算出方法を示す。ランタノイドイオン、oxine (8-Hydroxyquinoline)、TOPO (Tri-*n*-octylphosphine oxide) をそれぞれ M、HQ、P とすると $M^{3+} + 3HQ + nP \rightleftharpoons MQ_3P_n + 3H^+$ なる協同抽出反応で表され、有機相(o)-水相(a)間の分配比 D は $[MQ_3P_n]_o/[M^{3+}]_a$ となる。さらに水相に環状アミン配位子 cyclen(L) を添加したとき、水相中における $M^{3+} + L \rightleftharpoons ML^{3+}$ 反応によって、分配比 $D^* = [MQ_3]/([M^{3+}] + [ML^{3+}])$ と考えられるので、 $D^*/D = 1 + \beta [L]$ となり両者の分配比の比較から β を得る。抽出実験：水相には 13 種の希土類元素を加え、pH を HClO₄、NaOH で調整し、NaClO₄ により $I = 0.1M$ とした。水相と等量のシクロヘキサンに HQ 及び P (各 $2 \times 10^{-2}M$: 金属イオンに対し大過剰) を加えた後、室温で 30 分間振とうした。両相の金属濃度は ICP-MS にて測定した。

【結果と考察】 図 1 に一例として Sm の抽出結果を示す。cyclen 無の系(□)において、直線部分の傾きは上述の平衡式から予想される 3 にならなかった。そこで Sm とオキシンの水相中での錯形成反応、すなわち LnQ_2^{2+} 、 LnQ_2^{2+} の生成を加味した平衡反応を仮定すると、分配比 $D^{**} = [MQ_3P_n]/([M^{3+}] + [MQ_2^{2+}])$ となる。文

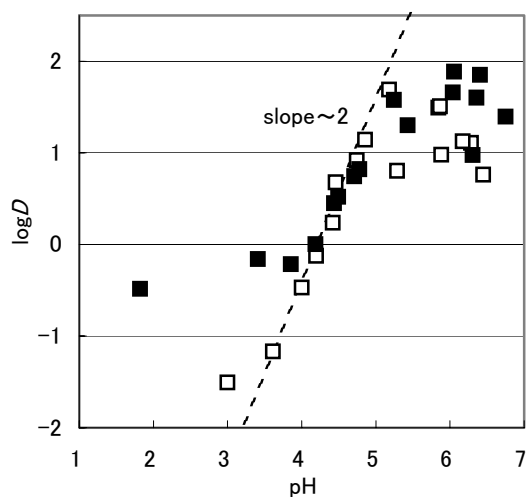


図 1 pH-log D プロット

献値から Sm オキシン 1:1 錯体の安定度定数を例えば 10^{10} と仮定すると、図 1 に破線で示す傾き 2 の関係が得られる。なおこの仮定にあたり加水分解による D の低下の影響(文献値を参考に $\beta_{MOHn(n=1\sim3)} = 10^6, 10^{11}, 10^{18}$ とした)も併せて考慮したが、図 1 の pH 域ではその寄与は顕著に現れなかった。一方 cyclen 有の系(■)においても、直線部分での傾きがほぼ 2 となった。さらに、予想した抽出率の低下(マスキング効果)は観察されず、特に pH1.5~4.0 においては逆に抽出率が向上することが分かった。理由として、cyclen の抽出反応への寄与、すなわち抽出錯体 MQ_3P_n への外圏配位型反応による分配促進などが考えられるため、抽出種を同定するためのさらなる検討が必要である。

溶媒抽出法による 希土類-アミン錯体の 安定度定数の決定

京大工 久保新太郎(デビュー戦です)
佐々木隆之 森山裕丈

研究の目的と概要

アクチノイドイオンは、
負に荷電した酸素配位子や、
非共有電子対を持つ窒素配位子と安定な金属錯体形成可。

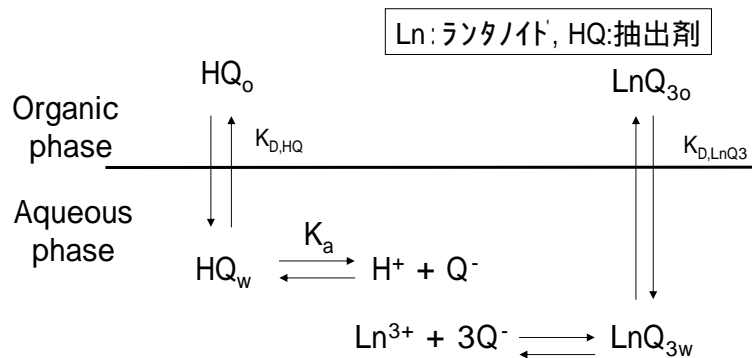
3価希土類との相互分離試薬の開発...
反応機構に関する基礎的知見が少ない
環境中には水溶性含アミン物質が多く存在...
その安定性・選択性発現への寄与は軽視



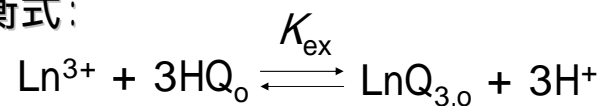
アミンとf元素の水溶液内における錯体安定性に関する
熱力学的評価を進めるため、
溶媒抽出法におけるマスキング効果を利用して、
希土類-アミン錯体の安定度定数を決定する。

理論： の決定法について

抽出反応系 1 : アミンなしの場合



抽出平衡式:

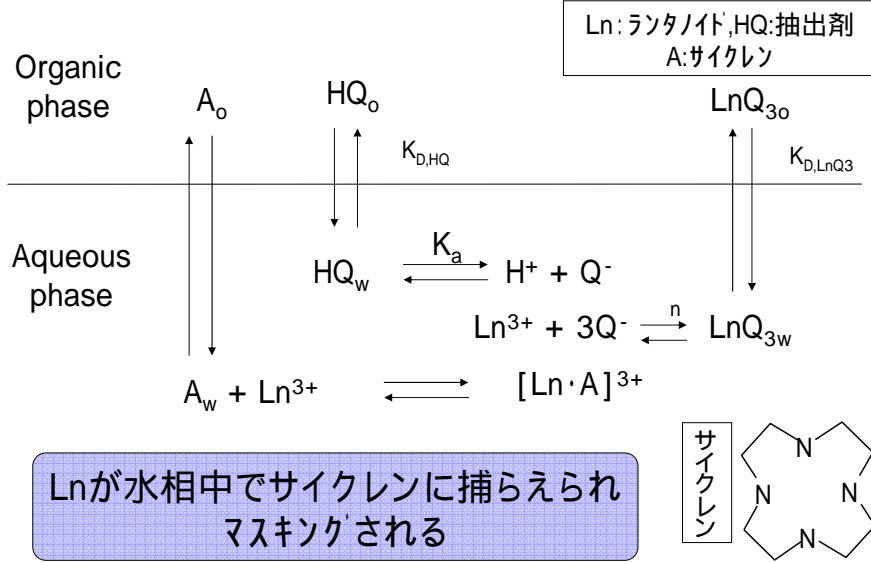


分配比: $D = \frac{[\text{LnQ}_3]_o}{[\text{Ln}^{3+}]_w} = \frac{K_{ex} [\text{HQ}]_o^3}{[\text{H}^+]^3}$

$$\log D = \underbrace{\log K_{ex} + 3 \log [\text{HQ}]_o}_{\text{定数項}} + 3\text{pH}$$

↓
pHに対して傾き 3

抽出反応系 2 : アミンを水相に添加した場合



安定度定数 の算出法

$$A + Ln^{3+} \rightleftharpoons LnA^{3+} (+ LnA_2^{3+} + \dots)$$

$$= \frac{[LnA^{3+}]_w}{[Ln^{3+}][A]_w}$$

D : アミン無し, D^* : アミンあり, アミン: A

$$D = \frac{[LnQ_3]_o}{[Ln^{3+}]}, \quad D^* = \frac{[LnQ_3]_o}{[Ln^{3+}] + [LnA^{3+}]_w}$$

$$\longrightarrow D^* / D = 1 + [A]_w$$

$$\log D^* - \log D = \log(1 + [A]_w)$$

は分配比の差から決定できるはず

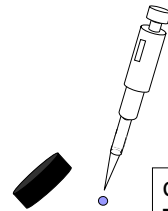
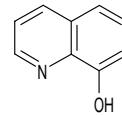
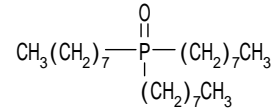
溶媒抽出実験

水相には13種の希土類元素を加え、pHをHClO₄、NaOHで調整した。

イオン強度は、アミン無しの場合、NaClO₄により I = 0.1Mとした。

水相と等量のシクロヘキサソキシシン及びTOPO (各 2×10^{-2} M; 金属イオンに対し大過剰) を加えた後、室温で30分間振とうした。

両相の金属濃度をICP-MSにて測定した。



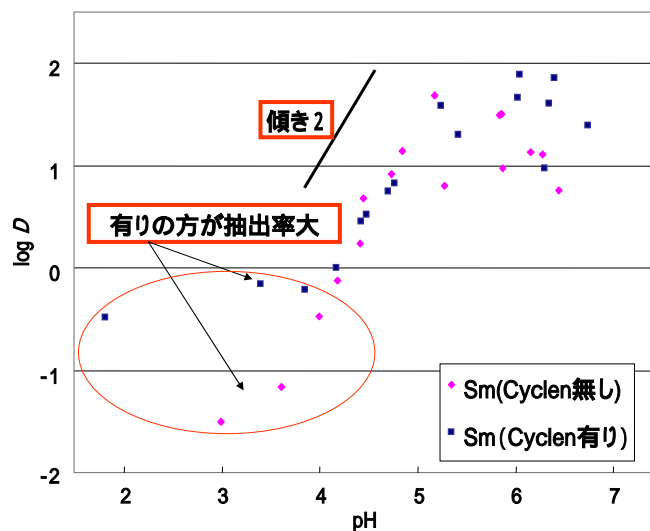
oxine : 2×10^{-2} M
TOPO : 2×10^{-2} M

シクロヘキサソキシシン相

イメージ映像

サイクレン 無し
ランタノイド : 各400ppb
サイクレン 有り
ランタノイド : 各400ppb
サイクレン : 1.5×10^{-3} M
水相

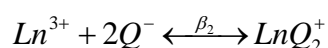
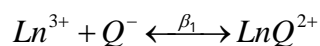
抽出結果 : Smの場合



傾き 2 について

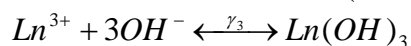
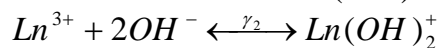
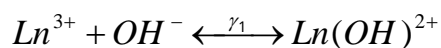
水相中でのoxine錯体の寄与

OH⁻と同様にLnQ²⁺, LnQ₂⁺などの存在の可能性



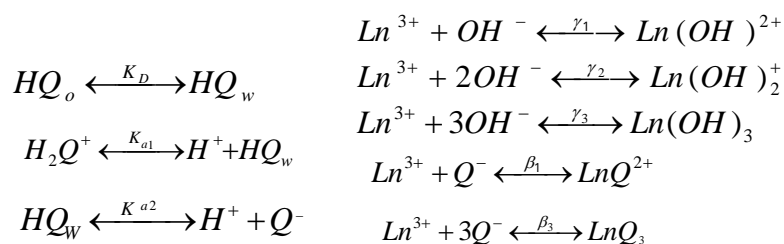
水酸化物錯体の寄与

Ln³⁺だけでなくLn(OH)²⁺, Ln(OH)₂⁺などの存在の可能性



抽出分配のシミュレーション

以下の平衡反応を考慮する



K _D	K _{a1}	K _{a2}	1	3	1	2	3
10 ⁻³	10 ^{4.7}	10 ^{9.65}	10 ¹⁰	10 ³⁰	10 ⁶	10 ¹¹	10 ¹⁸

文献値

仮定

文献値

Critical Stability Constants, Vol.6 second supplement (1989), PLENUM PRESS, R.M. Smith and A.E. Martell

Critical Stability Constants, Vol.6 second supplement (1989), PLENUM PRESS, R.M. Smith and A.E. Martell
のFe(III), In(III)などを参考

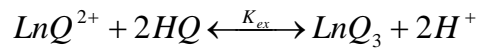
U.K. Frolova
Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. SSSR. Khim. I Khim. Technol. 9, 176- (1966)

水相中でのオキシン錯体生成の寄与

このときの分配比 D は、

$$D = \frac{[LnQ_3]}{[Ln^{3+}] + [LnQ^{2+}]} \iff D = \frac{[LnQ_3]}{[LnQ^{2+}]}$$

抽出平衡式を



Q: 大過剰なら $[Ln^{3+}]$ は無視できると仮定

と表すと

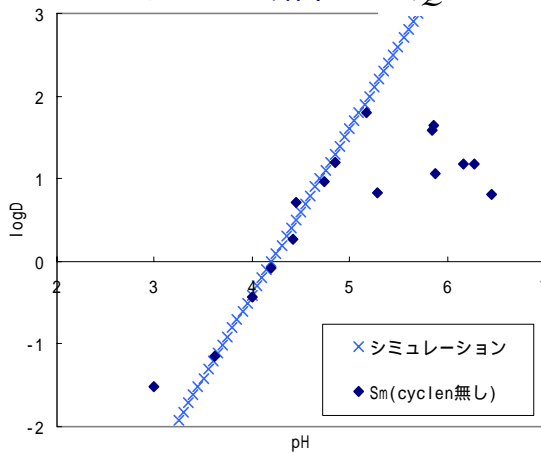
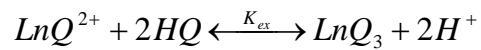
$$K_{ex} = \frac{[LnQ_3][H^+]^2}{[LnQ^{2+}][HQ]^2} \iff D = K_{ex} \cdot \frac{[Q^-]^2}{K_{a2}}$$

$$\text{ここで、} [Q^-] = \frac{[HQ]_{ini} \cdot K_{a2}}{[H^+]} \cdot \left(1 + \frac{1}{K_D} + \frac{[H^+]}{K_{a1}}\right)$$

これより K_{ex} の値を求める。

水相中でのオキシン錯体の寄与

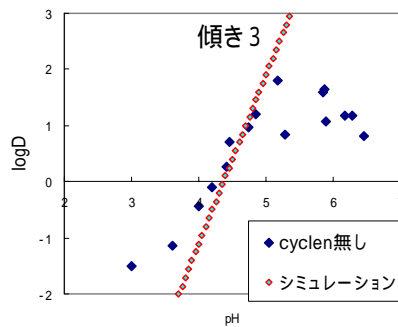
シミュレーション結果



傾きは2となり、
 $K_{ex} = 10^1$ となった

水相中での水酸化物錯体生成の寄与
 このときの分配比Dは、

$$D = \frac{[LnQ_3]}{[Ln^{3+}] + [Ln(OH)^{2+}] + [Ln(OH)_2^+] + [Ln(OH)_3]}$$



$K_{ex} = 10^1$ 程度となったが、
傾きは3であった

OH⁻、Q⁻両方の影響を考慮

このときの分配比Dは

$$D = \frac{[LnQ_3]}{[Ln^{3+}] + [LnQ^{2+}] + [Ln(OH)^{2+}] + [Ln(OH)_2^+] + [Ln(OH)_3]}$$

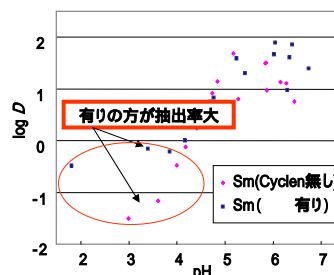
水相中でのオキシン錯体の寄与により、
logD-pHグラフの傾きが2となる。

得られた K_{ex} は、

La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
10^{-1}	$10^{0.3}$	$10^{0.3}$	10^1	10^1	10^1	$10^{1.2}$	$10^{1.4}$	$10^{1.5}$	$10^{1.7}$	10^2	$10^{2.3}$	$10^{2.4}$

酸性側での抽出挙動について

1. サイクレンによる寄与



1) Lnとオキシンのアニオン性錯体 ($\text{Ln}_m\text{Q}_n^{-(n-3m)}$)
とアミン (AH_2^{2+}) による抽出の可能性
オキシン (最低でも) 4 配位は立体的に困難

2) サイクレンの外圏配位型反応による分配促進など(?)
アミンの有機相への分配のしやすさについて調べる

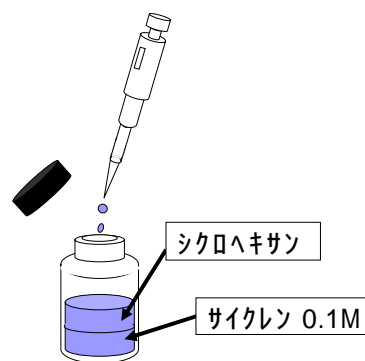
アミンの分配実験

水相にサイクレン
(初期濃度約15,000ppm)を添加し、
有機相には抽出剤を添加しない。

抽出手順は先の実験と同様。

振とう後の両相のアミン濃度を
全窒素分析装置 (TNA: Total Nitrogen
Analyzer) で定量した。

TNA: 窒素化合物を燃焼酸化してNOにし、
オゾンと反応させ、その際発生する光強度がNO濃
度に比例することを利用。



イメージ映像

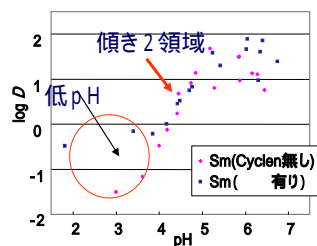
アミン分配実験結果

pH	有機相の アミン濃度 (ppm)	分配定数 P_A
4.00	5.82	4×10^{-4}
8.11	19.72	1×10^{-3}

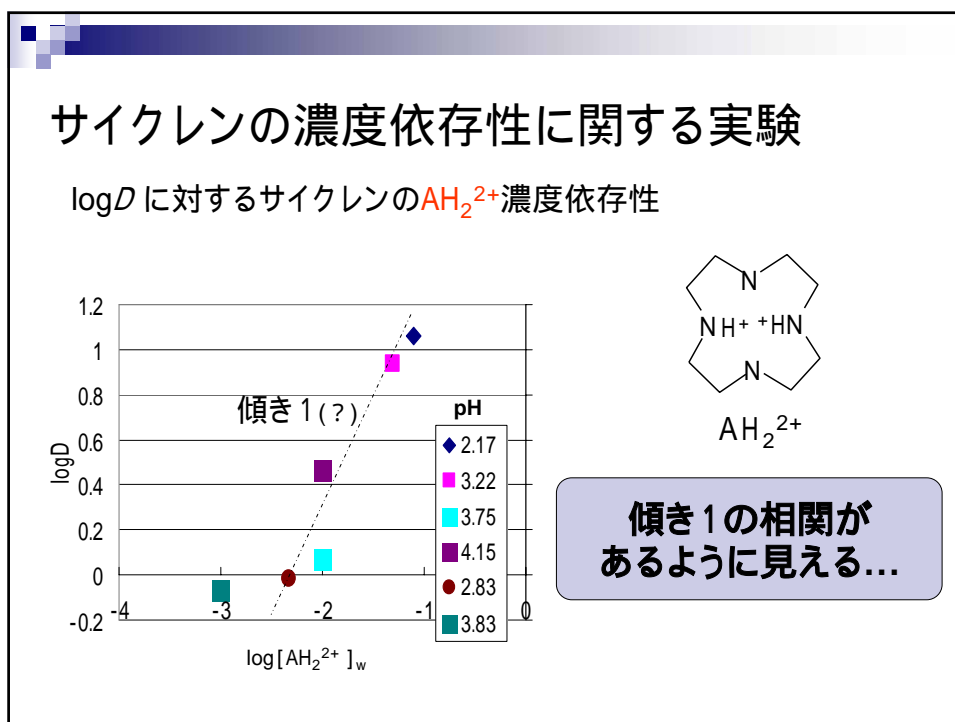
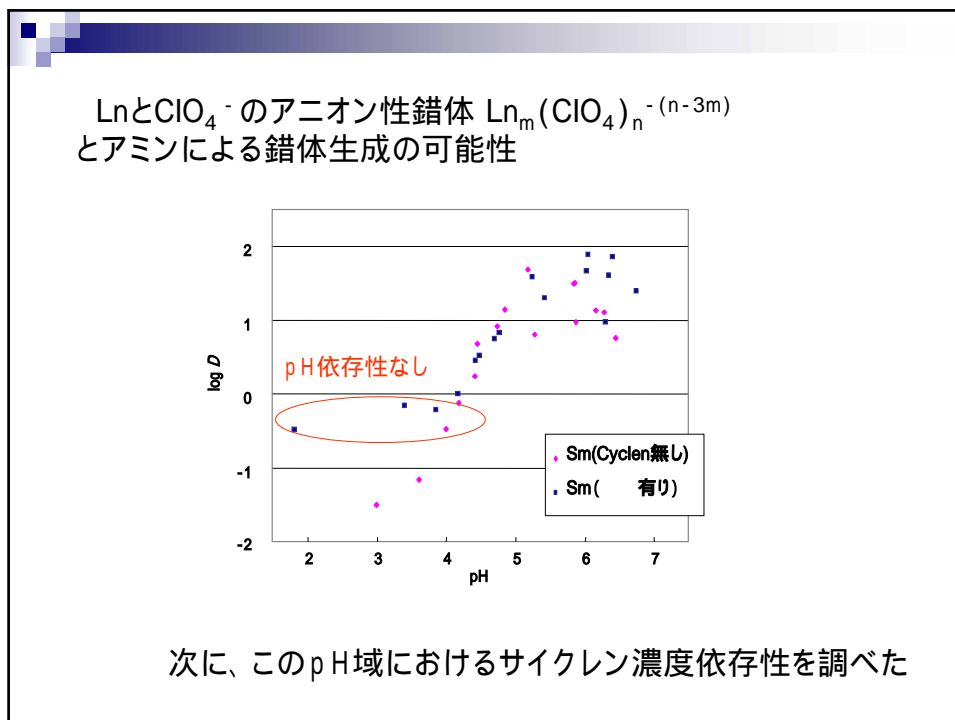
本実験を行った抽出pH領域では、
有機相にアミンはほとんど分配しないことが分かった。

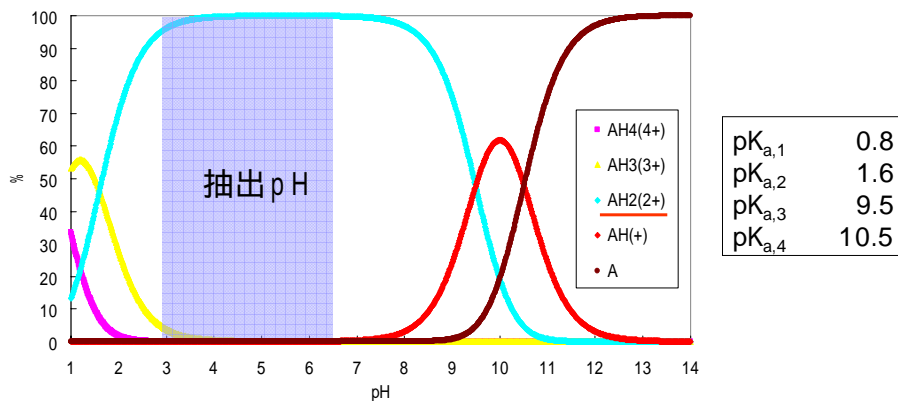
酸性側での抽出挙動について

2. イオン強度による影響



- サイクレンを添加した場合、pHがアルカリ側にシフト。
HClO₄を添加 ($I = 1$ 以上)。
- イオン強度の影響とすれば、
傾き2の直線領域においても、
低pH域と同様に D の増加がみられるはず。
- 見られなかった。



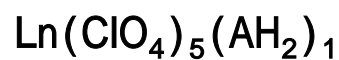
サイクレンの化学状態のpH依存性: AH_2^{2+} 

pH3 ~ 7付近は AH_2^{2+} が支配的である

以上の結果と考察から、

低pH域において、 $\log D$ のpH依存性が無い。
オキシン、 OH^- は反応に関与しない
 AH_2^{2+} 濃度に依存性が見られる。

ということから、



のような中性錯体が分配比の増加に寄与している
可能性がある。

結言

サイクレンを添加した場合としなかった場合の抽出実験を行い、その抽出反応の解析に挑戦したが、かなり複雑であった。

を求めることができなかった。。。が、

いい勉強になりました。

付 1-3) ジルコニウムイオンの溶解度測定および化学種同定の試み

(京大院・工) 村上治子 ○佐々木隆之 森山裕丈

Murakami Haruko Sasaki Takayuki Moriyama Hirotake

【要約】 ジルコニウムイオンの溶解度測定を行うとともに、エレクトロスプレーイオン化質量分析法による化学種同定を試みた。

【キーワード】 ジルコニウム、溶解度、加水分解、エレクトロスプレーイオン化質量分析法

【緒言】 高レベル放射性廃棄物地層処分の安全評価や、再処理分離プロセスの高度化に関連して、水溶液中におけるアクチノイドイオンなどの化学種の同定、熱力学データの整備が進められている。しかしながら、高い価数のイオンの場合は、加水分解や多核錯体生成の影響から水溶液中における挙動は複雑であり、安定度定数の取得や配位状態などの化学種同定が特に困難である。本研究では、高い価数のイオンの例として、4価のジルコニウムイオンに着目し、その溶解度を測定するとともに、エレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)法を用いて化学種の同定を試みた。ESI-MS法は、MoulinらによってTh(IV)の加水分解種の測定に応用された例があり、単核の加水分解種とともに、多核の化学種(ポリマー)にも適用可能と期待される方法である。

【溶解度測定】 Zr(IV)の初期濃度を 10^{-2} mol dm⁻³ (M)、pH_cを0.9~14に調製した溶液を $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の嫌気性グローブボックス内に静置した。なお、イオン強度はNaClO₄を用いて、0.5、1、2Mとした。低pH_c側では、50日以上静置後、溶液を分画分子量5,000~50,000のフィルターにより遠心ろ過し、ろ液中のZr濃度をICP-MSまたはICP-AESで定量した。Zrの溶解度は、pH_c1~2ではほぼ全量溶解しており、それ以上では溶解度の低下が見られた。なおICP-MS測定に際しては、ろ液の塩濃度を低下させるために0.1M硝酸で1万倍以上希釈する必要があり、溶解度が低いと予想される中性、アルカリ側に関しては現在検討中である。

【ESI-MS測定】 10^{-3} ~ 10^{-2} M程度のZr溶液から、pH1付近においてポリマー錯体を形成するとの報告に従い[2]、ZrCl₄およびZr(ClO₄)₄ 0.1M溶液(各pH~1)を調製した。これを上記グローブボックス内で3日間静置した後、アセトニトリルで1万倍に希釈し、ESI-MS測定に供した。なお、通常イオン強度の補正に用いるNaClO₄またはNaClは対象元素のスペクトル観察の妨げになり、また、高塩溶液がESI-MS導入系に負荷を与える可能性があることから、今回は用いなかった。

得られた質量スペクトルの一例を図1に示す。解析の結果、得られたピークにはZrのポリマー錯体を確認することはできなかった。理由として、(1)プロトンとアセトニトリルによる錯体H(AN)_m⁺+nH₂Oなどによって装置の上限感度を超えてしまい、微小な目的ピークを検出できない、(2)Zrは同位体が4個以上存在し、同位体スペクトルによる解析が容易でない、(3)溶存する主要なポリマー錯体種としてZr₄(OH)₈⁸⁺が提唱されているが[2]、高多価イオンの場合、溶媒和が極めて強く気相イオンが生成しにくいことなどが考えられる。今後、高電荷錯体の溶媒和を低下させるためのカウンターイオンの導入や他の希釈溶媒(水、アルコール系)の適用を試み、その効果について検討する予定である。

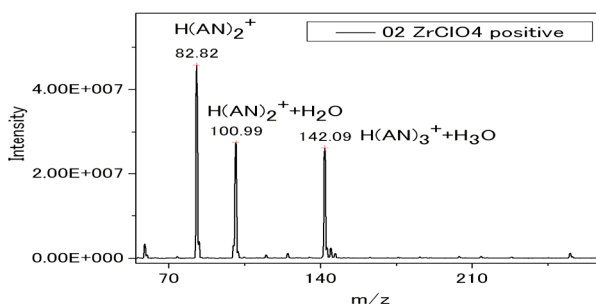


図1 ESI-MS スペクトル

[1] C. Moulin et al., *Analy. Chem. Acta.*, 441 (2001) 269,
 [2] A. J. Zielen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 3937.

ジルコニウムイオンの溶解度測定 および化学種同定の試み

(京大院・工) 村上治子 佐々木隆之 森山裕丈



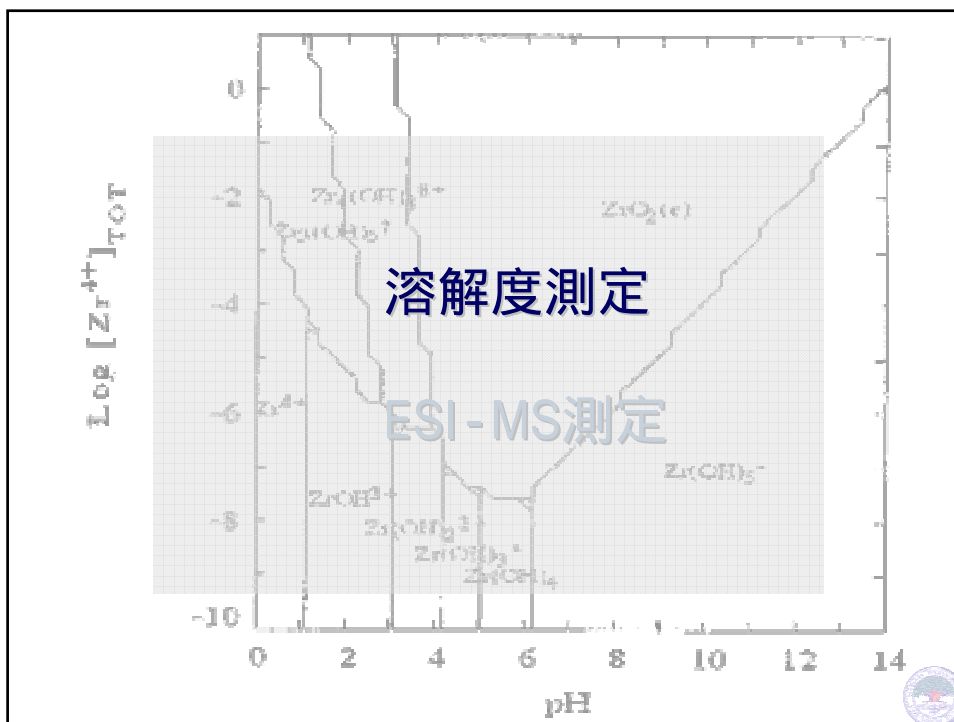
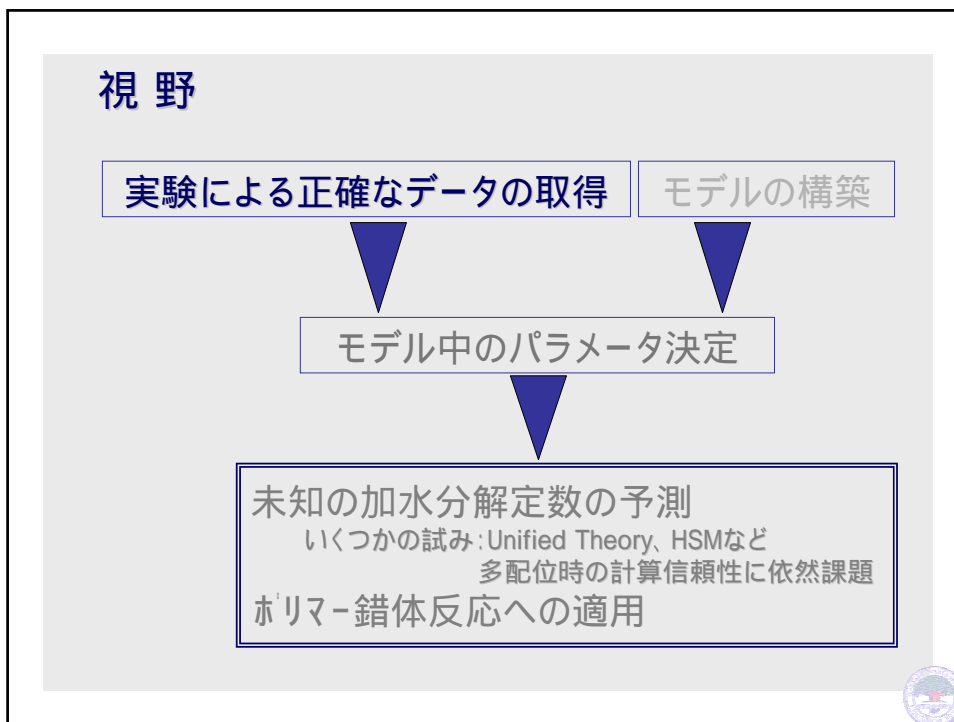
研究の目的と概要

アクチノイドイオンなどの化学種の同定、およびそれら化学種熱力学データ整備が進められている。

特に、高価数イオンは、
加水分解や多核錯体生成の影響から水溶液中における挙動が複雑。
信頼性の高い安定度定数、配位状態などの化学種情報の入手が特に困難。

高価数イオンの例として、Zr(IV)に着目し、
溶解度の測定、
ESI-MS法による化学種の同定を試みた。





TDBに基づく Zr水酸化物のシミュレーション

PNC-TDB

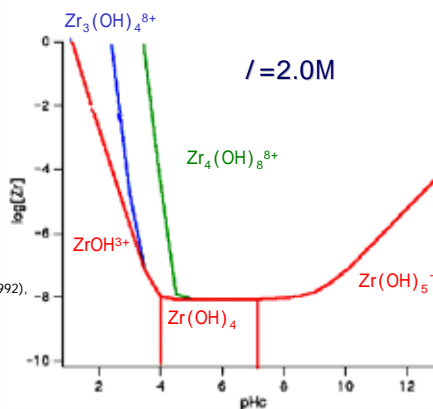
Species	Reaction	logK
ZrO ₂ (am)	ZrO ₂ (am) = Zr(OH) ₄ (aq) - 2H ₂ O	-8.0
ZrOH ³⁺	Zr ⁴⁺ + H ₂ O - H ⁺ = ZrOH ³⁺	0.3
Zr(OH) ₂ ²⁺	Zr ⁴⁺ + 2H ₂ O - 2H ⁺ = Zr(OH) ₂ ²⁺	
Zr(OH) ₃ ⁺	Zr ⁴⁺ + 3H ₂ O - 3H ⁺ = Zr(OH) ₃ ⁺	
Zr(OH) ₄ (aq)	Zr ⁴⁺ + 4H ₂ O - 4H ⁺ = Zr(OH) ₄ (aq)	-9.7
Zr(OH) ₅ ⁻	Zr ⁴⁺ + 5H ₂ O - 5H ⁺ = Zr(OH) ₅ ⁻	-18.0
Zr ₃ (OH) ₄ ⁸⁺	3Zr ⁴⁺ + 4H ₂ O - 4H ⁺ = Zr ₃ (OH) ₄ ⁸⁺	-0.6
Zr ₄ (OH) ₈ ⁸⁺	4Zr ⁴⁺ + 8H ₂ O - 8H ⁺ = Zr ₄ (OH) ₈ ⁸⁺	-6.0

Ionic Coefficient	ε (n,m)
ε (1,0)	0.84
ε (1,1)	0.5
ε (1,2)	0.39
ε (1,3)	0.17
ε (1,4)	0
ε (1,5)	0.51
ε (H ⁺ , ClO ₄ ⁻)	0.14

Taken by K. Fujiwara et al.,
Radiochim. Acta, 91 (2003) 345.
Chemical Thermodynamics of Uranium (1992),
North-Holland, I. Grenthe et al.

Activity of Water	
I=2M	-0.031

高次錯体の ε は1と仮定。
ただし、0.5としても結果にほとんど影響無し。



Igorによるシミュレーション結果

Zrの溶解度実験結果

Ar雰囲気; 酸素濃度10ppm以下

初期Zr濃度; 10⁻²M

イオン強度 (NaClO₄);

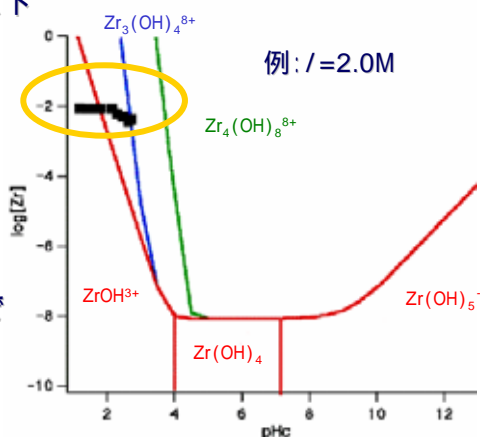
0.5, 1.0, 2.0M

pH調整; NaOH, HClO₄

25 ± 0.1 °C, 10d以上静置

分画分子量5,000のフィルターで
遠心ろ過

ICP-MS / -AESで定量



溶解度測定
ESI-MS測定
electrospray ionization

ホリマ-錯体の描像

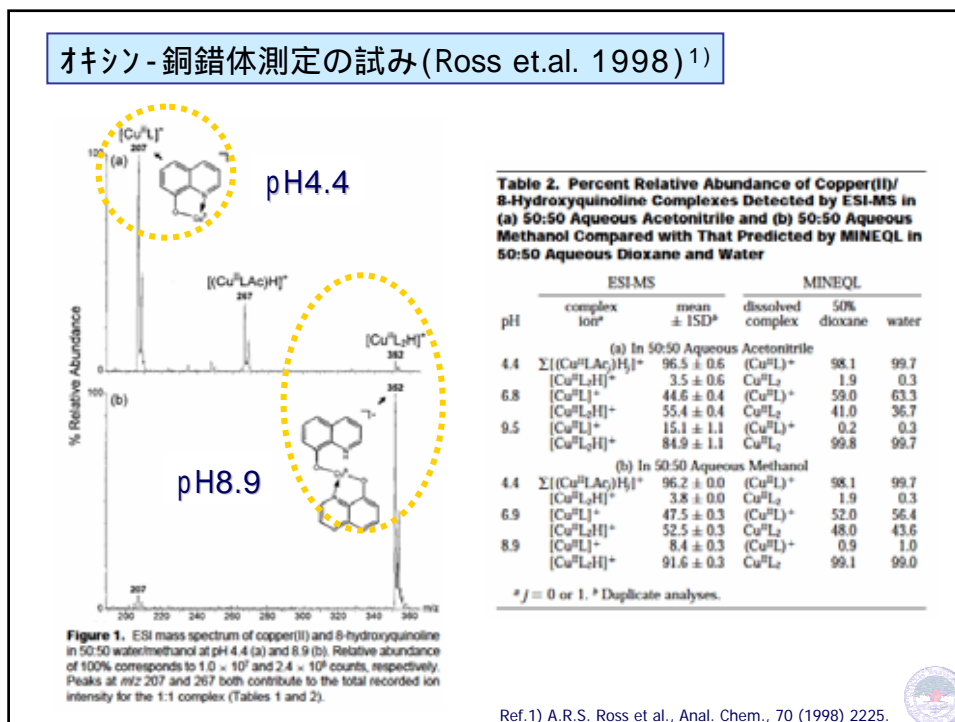
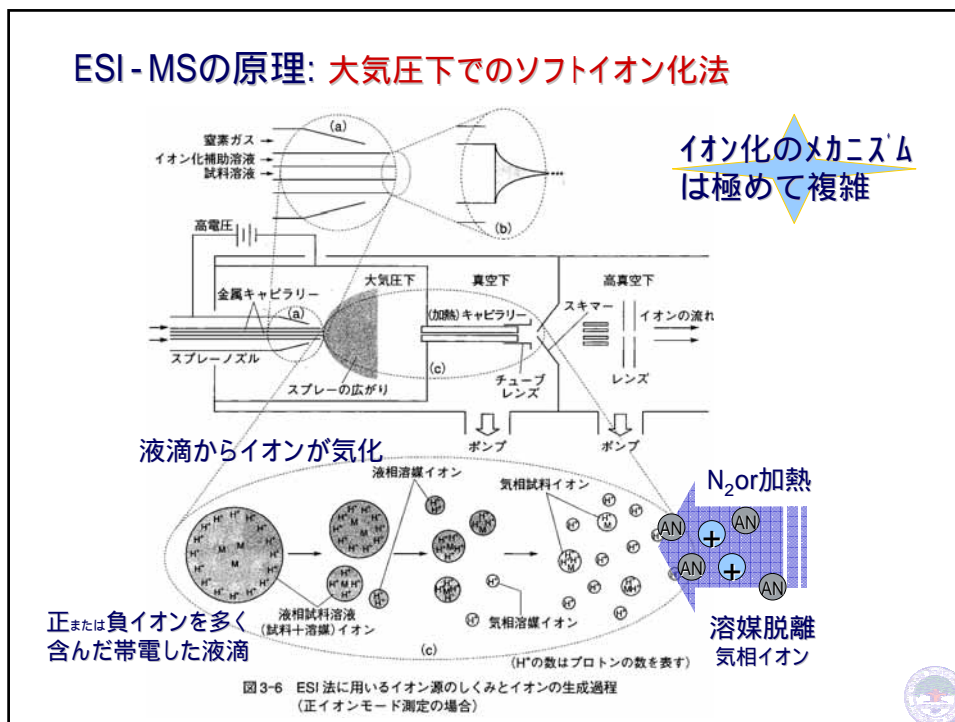
ICP-MS / AES

Fig. 8.2. Square planar structure of $M_4(OH)_8(H_2O)_{16}X_2^{(8-2)+}$ in solution, showing all eight positions for anion binding. M, Zr^{4+} or Hf^{4+} ; X, Cl^- or Br^- ; O_1 , OH oxygen; O_2 and O_3 , H_2O oxygens. From Muha and Vaughan (1960).

$Zr_4(OH)_8^{8+}$ の一例;

J.S. Johnson and K.A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 3937.
G.M. Muha and P.A. Vaughan, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 1943.

- 滴定法、溶解度等のカーブ等から間接的に提案
- OH架橋構造だが時間が経つと、 O^{2-} に？ 直接観察



Th(IV)加水分解【単核】種測定の試み(Moulin et.al. 2001)²⁾

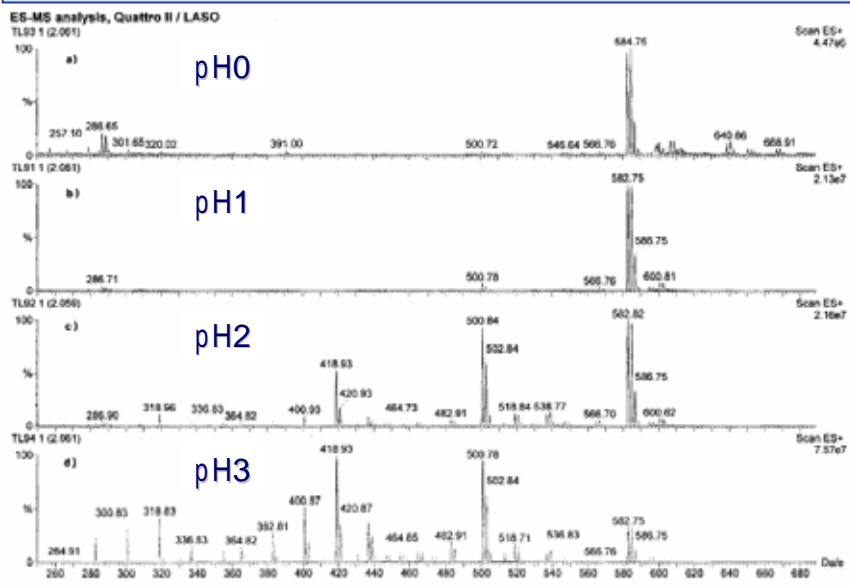


Fig. 2. ES-mass spectra of thorium at 1×10^{-3} M: (a) pH 0, (b) pH 1, (c) pH 2, and (d) pH 3 in perchloric acid.

Ref. 2) C. Moulin et al., Anal. Chem. Acta., 441 (2001) 269.

Th水酸化物錯体の安定度定数を求める(1/2)

Table 3
Thorium species quantification

Thorium complexes	m/z	Thorium species (%)
pH = 0		
$[\text{Th}(\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	583	100 (Th^{4+})
pH = 1		
$[\text{Th}(\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	565	3
$[\text{Th}(\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	583	86
$[\text{Th}(\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	601	6
$[\text{Th}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	501	95 (Th^{4+}) 5 ($\text{Th}(\text{OH})^{3+}$)
pH = 2		
$[\text{Th}(\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	565	2
$[\text{Th}(\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	583	37
$[\text{Th}(\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	601	3
$[\text{Th}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	483	2
$[\text{Th}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	501	26
$[\text{Th}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HCl}]^+$	519	4
$[\text{Th}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{HCl}]^+$	537	5
$[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	401	4
$[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	419	11
$[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{HCl}]^+$	437	3
$[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	319	18 ($\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$) 3 ($\text{Th}(\text{OH})_3^+$)
pH = 3		
$[\text{Th}(\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	583	10 (Th^{4+})
$[\text{Th}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	483	5
$[\text{Th}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	501	21
$[\text{Th}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HCl}]^+$	519	5
$[\text{Th}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{HCl}]^+$	537	4
$[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)]^+$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]^+$	383	5
$[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	401	8
$[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	419	17
$[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{HCl}]^+$	437	8
$[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	319	40 ($\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$) 3
$[\text{Th}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$	301	4
$[\text{Th}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	319	5
$[\text{Th}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	337	2
$[\text{Th}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	355	1
$[\text{Th}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	319	15 ($\text{Th}(\text{OH})_3^+$)

Th水酸化物錯体の安定度定数を求める(2/2)

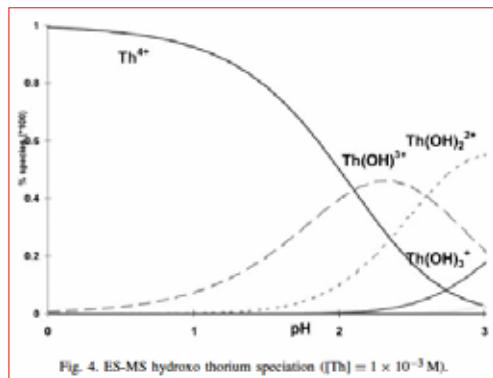


Fig. 4. ES-MS hydroxo thorium speciation ([Th] = 1 × 10⁻³ M).

Table 1
Formation constants for thorium hydroxides at *I* = 0 and 25°C^a

Reaction	Bacs and Mesmer [1]	Grestie and Lagerman [5]	Ekberg et al. [9]	Moon [6]	Robouch [7]
Th ⁴⁺ + H ₂ O → Th(OH) ³⁺ + H ⁺	-3.22	-3.15	-2.75	-0.95	0.05
Th ⁴⁺ + 2H ₂ O → Th(OH) ₂ ²⁺ + 2H ⁺	-6.94	-	-7.5	-4.5	-0.59
Th ⁴⁺ + 3H ₂ O → Th(OH) ₃ ⁺ + 3H ⁺	-11.7	-9.08	-12.9	-6.4	-3.78
Th ⁴⁺ + 4H ₂ O → Th(OH) ₄ + 4H ⁺	-15.87	-13.87	-18.1	-12.1	-8.66

^a All data have been normalized to ionic strength = 0 using the extended Davies equation.

His work

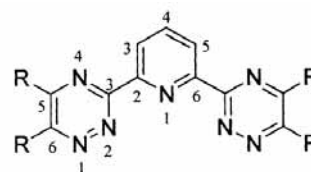
-2.0 ± 0.2
-4.5 ± 0.5
-7.5 ± 1

希土類-窒素配位子型錯体の安定度定数 (Moulin et.al. 2002)³⁾

N配位型 An(III) / Ln(III)

相互分離試薬:

DATPs bis(dialkyltriazinyl)pyridines



L

DMTP

DnPTP

DiPTP

R

CH₃

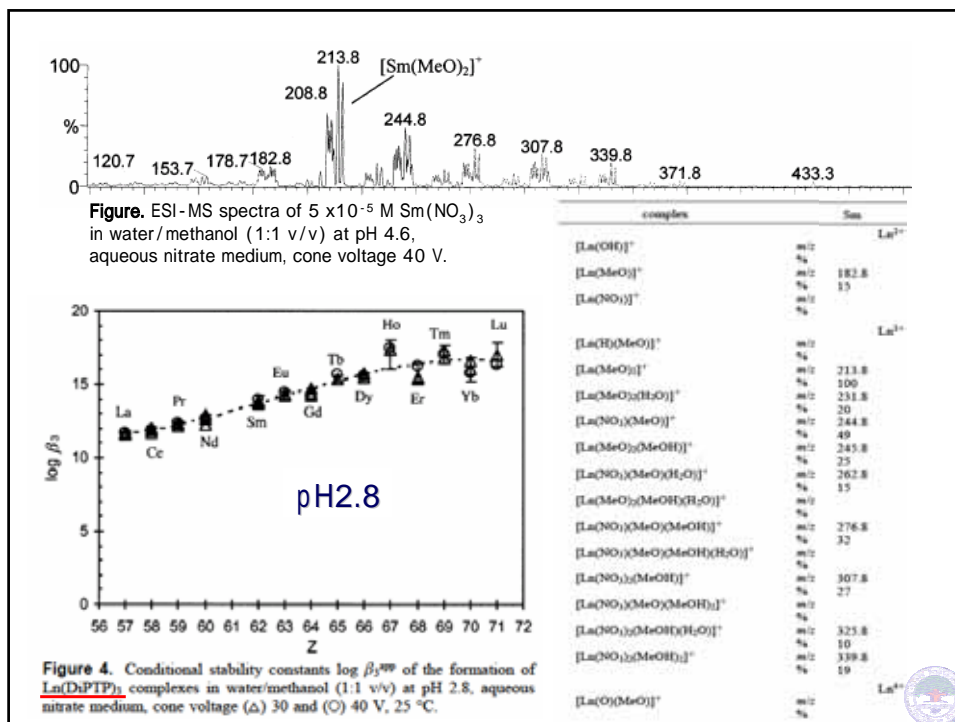
CH₃-CH₂-CH₂

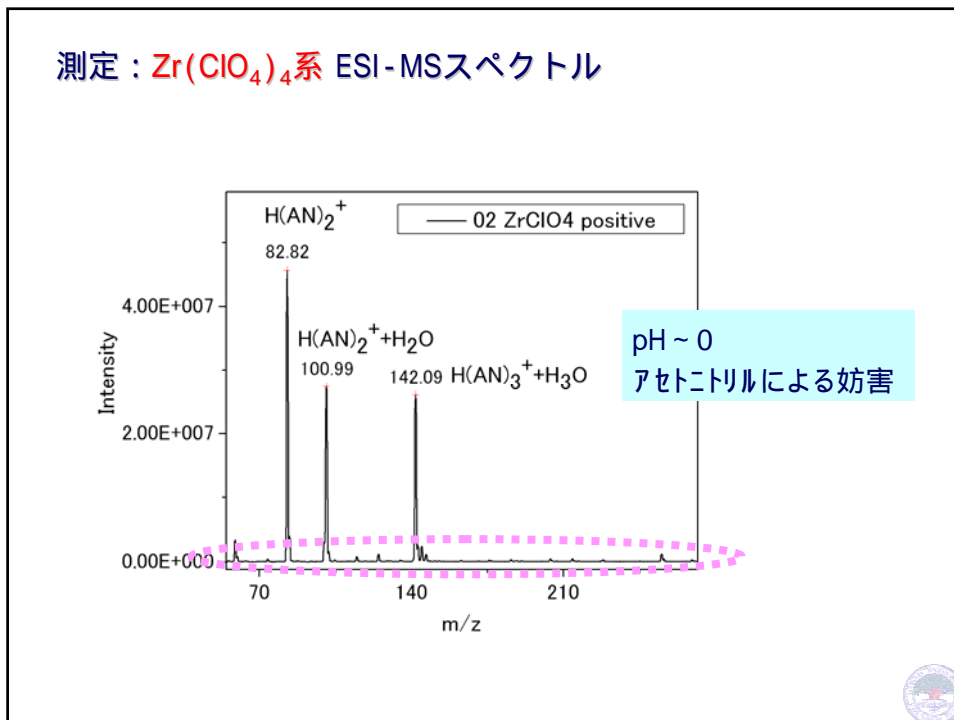
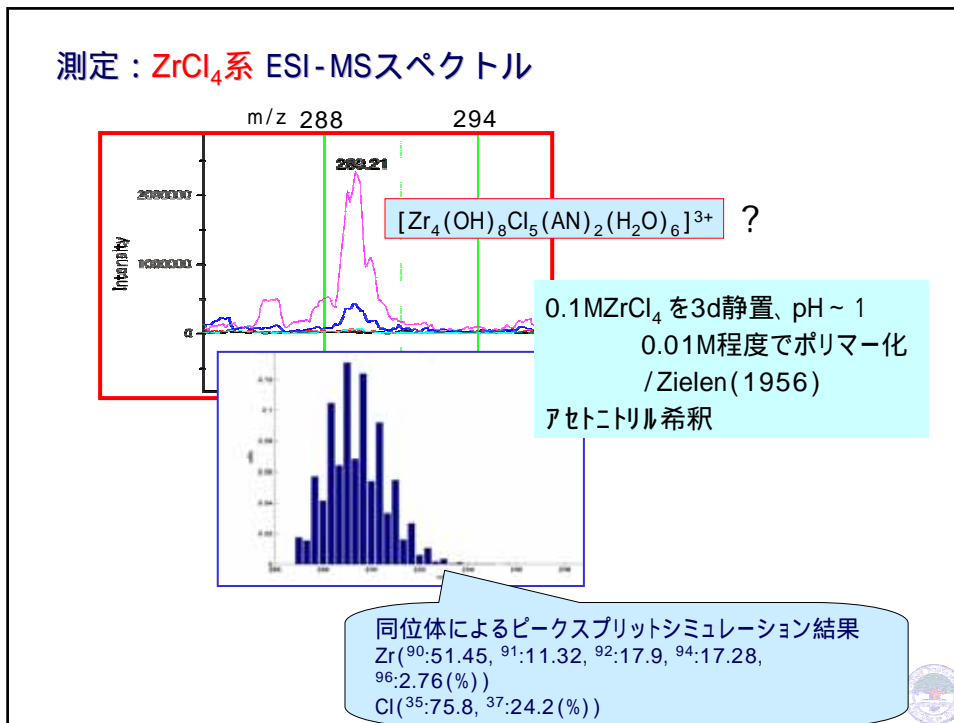
(CH₃)₂-CH

SF_{Am/Eu} > 130
D_{Am} = 20 ~ 60
Without any synergist

ML₃(NO₃)₃·HNO₃ from SE slope analysis

Ref.3) C. Moulin, N. Charron, G. Plancque, H. Virelizier, Appl. Spectr., 54 (2000) 843.





今後の課題

溶解度実験の継続

ESI-MSによる種々の溶存金属水酸化物、ポリマーの検出

錯体安定度定数の導出 既存法による実験データをもとに検証

測定溶液

溶媒の選択

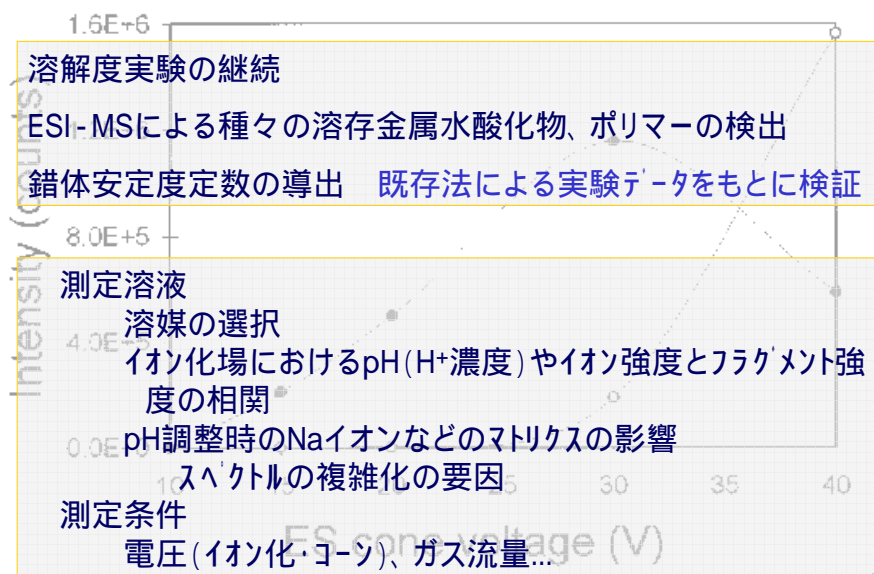
イオン化場におけるpH(H⁺濃度)やイオン強度とフラグメント強度の相関

pH調整時のNaイオンなどのマトリクスの影響

スペクトルの複雑化の要因

測定条件

電圧(イオン化・コア)、ガス流量...



付 1-4)

圧縮ベントナイトの間隙水化学特性に関する研究

—浸透圧を利用した微小間隙水中のNa⁺濃度評価—

Study on the Pore Water Chemistry of Saturated Compacted Bentonite

—Sodium Concentration Analysis in the Pore Water by Osmotic Pressure Measurement—

東海大学院・工 ○河合 克招 大江 俊昭

KAWAI KATSUAKI OHE TOSHIAKI

圧縮ベントナイト中のNa⁺濃度は間隙水化学特性に与える影響が大きいため正確に知ることが重要である。高圧縮ベントナイト微小間隙水中のNa⁺濃度を直接測定する新たな手法として浸透圧を利用した方法を提案する。

キーワード：圧縮ベントナイト，浸透圧，溶解度，Na⁺濃度

《概要》

放射性廃棄物の地層処分において、緩衝材間隙水中での核種の沈殿・溶解は重要である。それを定量的に評価するためには間隙水中の核種の溶解度が必要になる。そのためには間隙水中の共存イオン濃度を測定することが不可欠であり、ここでは緩衝材の主成分であるNa⁺濃度を測定する。しかし、高圧縮緩衝材中の間隙水は微量であり、固液分離することは極めて困難である。そこで浸透圧を用いて間隙水中のNa⁺濃度を測定する新しい方法の開発を行なう。

《方法・結果》

① 半透膜を作製・性能評価

酢酸セルロースを用いて半透膜を作製した。Na₂SO₄aqを用いて拡散試験を行い、半透性を確認した。

② 浸透圧の原理を利用したアクリル製の実験装置を試作

以下のような浸透圧測定装置を作製した。(図1)

③ 多孔質媒体の間隙水濃度の測定

活性炭を用いた実験により、多孔質媒体中の間隙水濃度が測定可能であることを確認した。(図2)

④ 圧縮ベントナイトを用いた実験

クニピアF、クニゲルV1を用いて、間隙水中のNa⁺濃度を測定した。(図3)

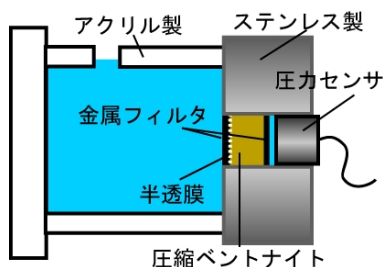


図1.浸透圧測定装置の概略

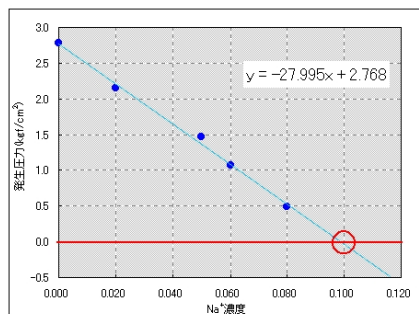


図2.多孔質媒体中の間隙水濃度の測定

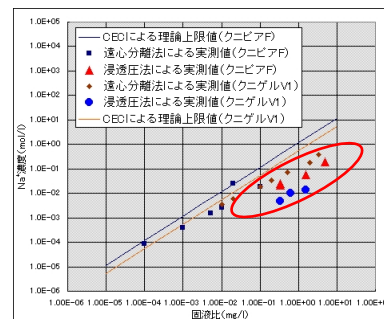


図3.取得データと既存データの比較

本研究は(財)原子力環境整備促進・資金管理センターによる「平成13及び14年度地層処分重要基礎研究調査」に基づく成果の一部である。



圧縮ベントナイトの 間隙水化学特性に関する研究

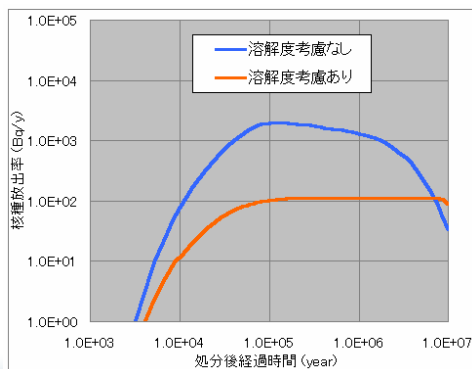
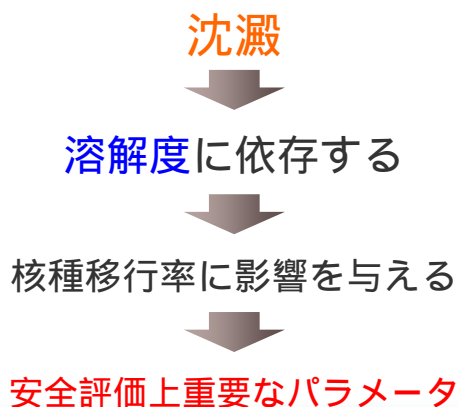
浸透圧を利用した微小間隙水中のNa⁺ 濃度評価

Study on the Pore Water Chemistry of Saturated Compacted Bentonite
- Sodium Concentration Analysis in the Pore Water by Osmotic Pressure Measurement -

東海大学院・工
河合 克招 大江 俊昭

第34回核種移行調査専門委員会

背景



緩衝材出口の沈澱による²³⁷Npの移行率の変化
JNC：第2次とりまとめ(1999)

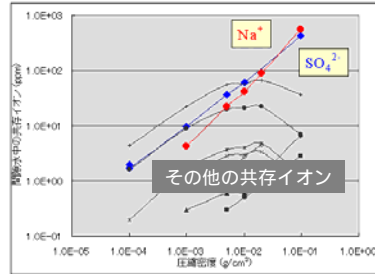
目的

間隙水中の核種の溶解度が必要

溶解度は共存イオンの影響を受ける

間隙水中の共存イオンの大半は Na^+ , SO_4^{2-} であるので Na^+ の定量をする

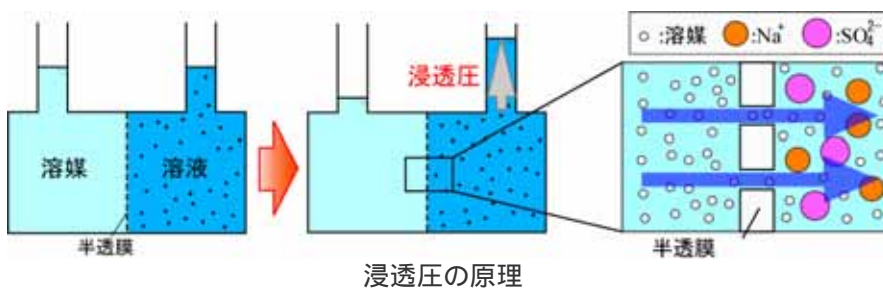
遠心分離・ろ過法により実測済み



蒸留水系における液中元素（イオン）濃度と乾燥密度との関係 (PNC,1991rep)

浸透圧を用いた新しい方法を開発

浸透圧の原理

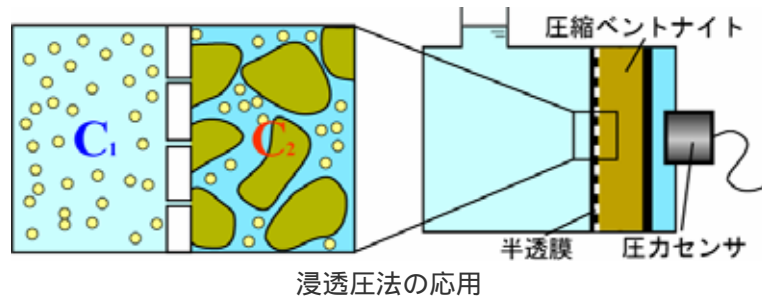


濃度差

浸透圧

浸透圧を知ることで、溶液濃度が得られる

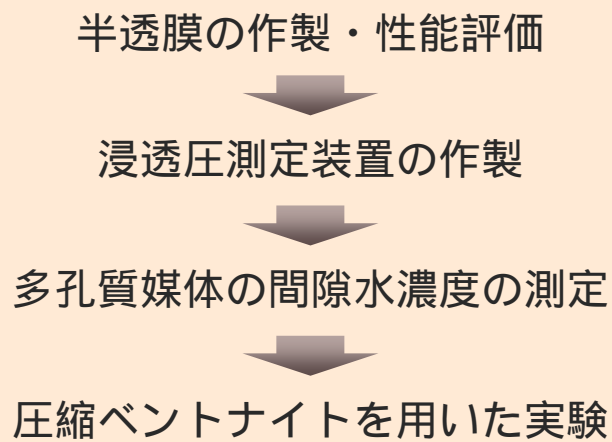
浸透圧法の応用



溶液濃度 C_1 = 間隙水濃度 C_2

浸透圧が 0 になる

研究の流れ



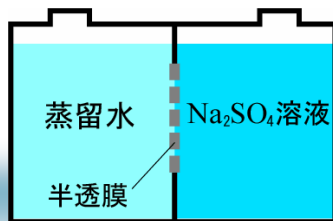
半透膜の作製・評価

酢酸セルロースを用いて半透膜を作製

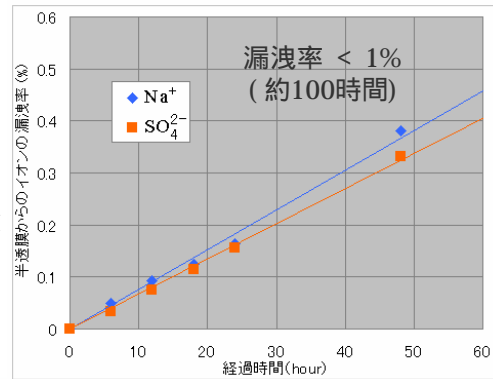


半透膜

Na₂SO₄ 溶液を用いて膜の性能試験

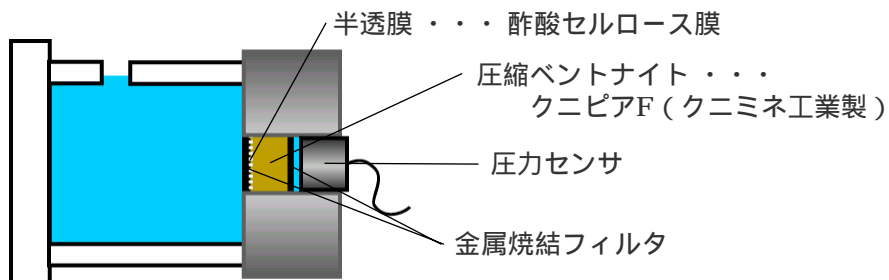


性能評価



純水相へのイオン透過率の経時変化

浸透圧測定装置



ベントナイト相：

膨潤圧力が加わるためステンレス製

溶液相：大気開放のためアクリル製

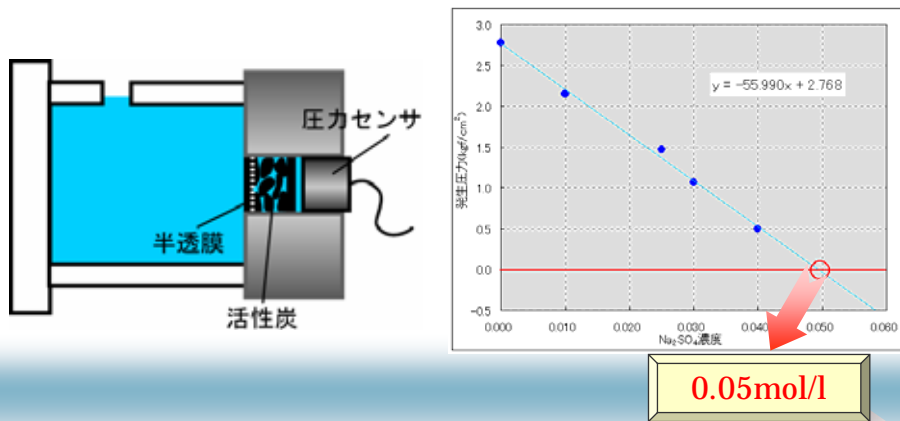


浸透圧測定装置

多孔質媒体の間隙水濃度の測定

多孔質媒体として活性炭を用いた。

間隙水濃度は $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{aq}$ (0.05mol/l)に調製。



多孔質媒体中の間隙水濃度の測定

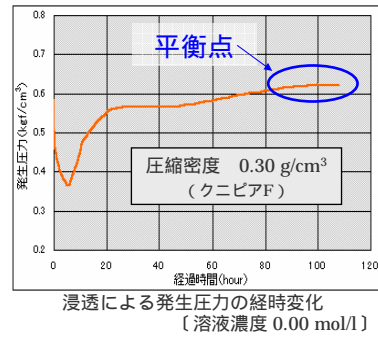
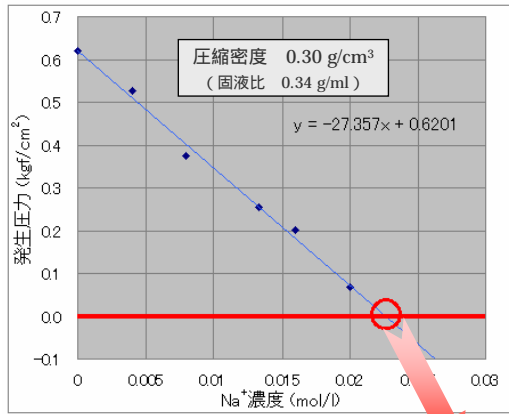
圧縮ベントナイトを用いた実験

方法

- (1) ベントナイト相に粉末のクニピアFを入れ、ベントナイト相を組み立てる。
- (2) 蒸留水の中にベントナイト相を入れ、デシケータ内にて7日間以上膨潤させる。
- (3) 浸透圧測定装置を組み立て、溶液相に様々な濃度の $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{aq}$ を入れ、各濃度に対する浸透圧を測定する。



結果 1



各濃度に対する浸透圧

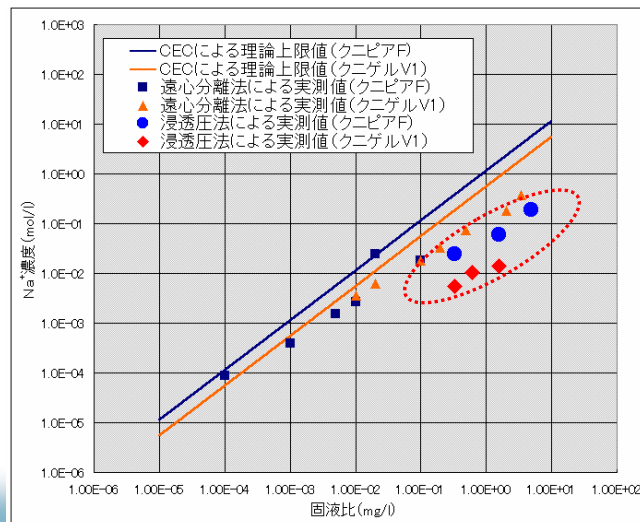
圧縮ベントナイト間隙水中のNa⁺濃度

結果 2

浸透圧測定法による測定結果

クニピアF		クニゲルV1	
圧縮密度 (g/cm ³)	Na ⁺ 濃度 (mol/l)	圧縮密度 (g/cm ³)	Na ⁺ 濃度 (mol/l)
0.3	2.42E-02	0.3	0.53E-02
1.0	5.96E-02	0.5	1.07E-02
1.8	1.89E-01	1.0	1.43E-02

既存データとの比較



取得データと既存データの比較

まとめ

固液分離せずに間隙水により発生する浸透圧から間隙水中の Na^+ 濃度が求められることを確認できた。

また、クニピアFに関しては得られた Na^+ 濃度と既存のデータを比較したところ妥当であると言えるので、浸透圧法は間隙水中の Na^+ 濃度の定量に利用できる。

今後の課題

- ・ 高圧縮のクニゲルV1を用いて実験を行う。
- ・ 取得したデータを用いて活量計数を算出し、溶解度の計算を行う。

電位勾配下における圧縮Na型モンモリロナイト中のNp(V)とSr(II)の移行挙動 付 1-5) Migration behavior of Np(V) and Sr(II) in water-saturated, compacted

Na-montmorillonite under an electric potential gradient

(北大院・工) ○東原知広, 赤木頼昌, 佐藤正知, 小崎 完,

HIGASHIHARA Tomohiro, AKAGI Yorimasa, SATO Seichi, KOZAKI Tamotsu

(東北大金研・大洗) 三頭聰明, 原 光雄, 鈴木吉光

MISTUGASHIRA Toshiaki, HARA Mitsuo, SUZUKI Yoshimitsu

【緒言】高レベル廃棄物の地層処分安全評価において、ベントナイト緩衝材中の核種移行挙動を解明する必要がある。ガラス固化体から溶出したアクチノイド元素は地下水の化学的条件に依存してその化学形が変化する。また、膨潤したベントナイト中には間隙水のほか表面水や層間水が存在し、核種の化学形はこれらの化学的条件に依存する。したがって吸着などの移行挙動は間隙水等の化学的条件の影響を受ける。本研究では電位勾配を印加した圧縮ベントナイト中でSr(II)とNp(V)を移行させた。得られた濃度分布をもとにベントナイト中における核種の化学形を検討し、ベントナイト間隙水化学の評価に用いられる地球化学計算コードの結果と比較するとともに移行挙動を考察した。

【実験】粘土試料としてクニミネ工業(株)製クニピアF(Na型モンモリロナイト)を用いた。粘土粉末を内径20 mm, 高さ20 mmの亚克力樹脂製セルを用いてカラム状に圧縮成型し、0.1 MのNaClO₄またはNa₂CO₃溶液に30日間接触、膨潤させた。⁸⁵Sr(II)トレーサーは日本アイソトープ協会から購入したものを用いた。²³⁹Np(V)トレーサーは²⁴³Am溶液からミルキングによって分離し、1)陽イオンとして塗布するものをイオン交換水に、2)陰イオンとして塗布するものを0.1 M Na₂CO₃溶液に溶解した。Srと1)はNaClO₄で膨潤した圧縮ベントナイトカラムに、2)はNa₂CO₃で膨潤したカラムに薄膜状に塗布し、放射能を含まない粘土カラムと組み合わせ分極セルとした。分極は30 mAの定電流で行い、時間は20 hとした。実験終了後、カラムを0.5 mm間隔に切り分けた。各試料片から放出されるのγ線を測定することによって粘土中の濃度分布を得た。

【結果と考察】分極終了後の圧縮Na型モンモリロナイト中の²³⁹Np(V)とSr(II)の濃度分布をFig. 1に示す。これまでに電位勾配下においてNa⁺イオンは4 hで12 mm程度、間隙水は3 mm程度移行することを確認している⁽¹⁾。これに対し、Sr(II)の移動速度は間隙水よりも大きく、4 hでcathode側へ5 mm程度移行していることが確認された。このことからSr(II)はベントナイト中において陽イオンとして存在したと考えられる。一方で陽イオンとして塗布したNp(V)は20 hの分極にも関わらずほとんど移行しなかった。このことから粘土中でNp(V)が固相に強く束縛されている可能性が示唆された。また、陰イオンとして塗布した場合もNp(V)のピーク位置にはほとんど変化が見られなかった。Cl⁻イオンがanode側へ移行したことを考えると、NpO₂CO₃についても陽イオントレーサーの場合と同様にモンモリロナイト表面に強く拘束されたものと考えられる。

(1) Higashihara, T. et al., Applied Clay Science (accepted)

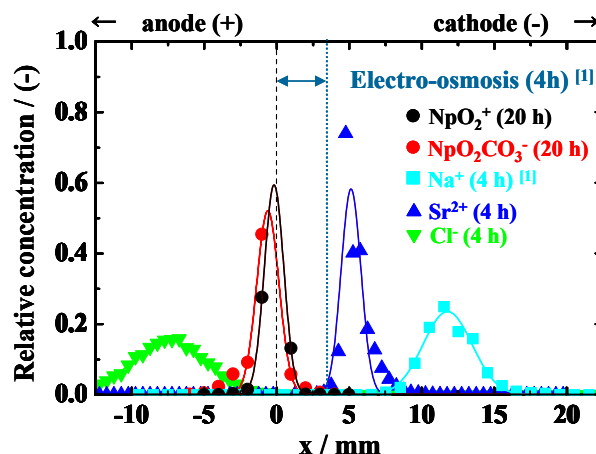


Fig. 1 Concentration profile of ²³⁹Np(V) and Sr(II) in Na-montmorillonite under potential gradient

電位勾配下における圧縮Na型モンモリロナイト中の Np(V)とSr(II)の移行挙動

Migration Behavior of Np(V) and Sr(II) in Water-Saturated,
Compacted Na-Montmorillonite under an Electric Potential
Gradient

東原 知広¹、赤木 頼昌¹、佐藤 正知¹、小崎 完¹
三頭 聡明²、原 光雄²、鈴木 吉光²

1. 北海道大学大学院工学研究科 量子エネルギー工学専攻
2. 東北大学金属材料研究所 附属材料試験炉利用施設

Introduction

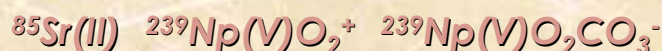
地層処分におけるベントナイト緩衝材の性能評価

核種移行挙動の研究

Sr(II)-90とNp(V)-237は地層処分の安全評価において重要な核種である

本研究において

電位勾配を加えた圧縮ベントナイトにおいて



を移行させ、ベントナイト中での核種の化学形や間隙水化学、
吸着挙動について検討する

Experimental

試料の調製

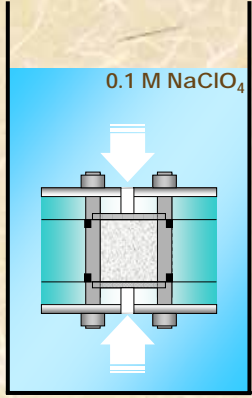
モンモリロナイト試料 : クニピア-F
 乾燥密度 : 1.0 Mg m⁻³
 膨潤溶液
 for NpO₂⁺ : 0.1 M NaClO₄
 for NpO₂CO₃⁻ : 0.1 M Na₂CO₃
 膨潤期間 : 30 d
 トレーサー
 : ⁸⁵Sr(II)
 : ²³⁹NpO₂⁺ (0.1 M NaClO₄)
 : ²³⁹NpO₂CO₃⁻ (0.1 M Na₂CO₃)
 : ²⁴³Am溶液より

通電実験

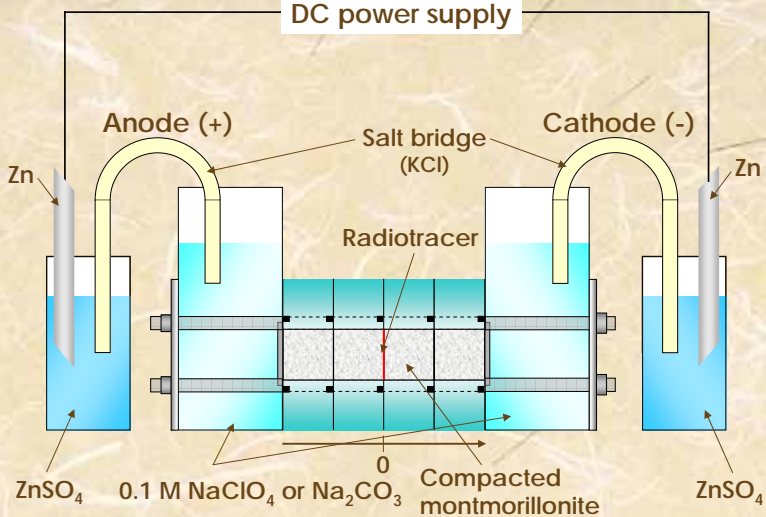
電位勾配 : 3.9 × 10⁻²V m⁻¹
 電流値 : 30 mA
 通電時間 : 4 h (⁸⁵Sr)
 : 20 h (²³⁹Np)

解析

イオン移動実験 :
$$C(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D_{Np}t}} \exp\left\{-\frac{(x-U_{Np}t)^2}{4D_{Np}t}\right\}$$



saturation (30 d)



DC power supply

Anode (+) Salt bridge (KCl) Cathode (-)

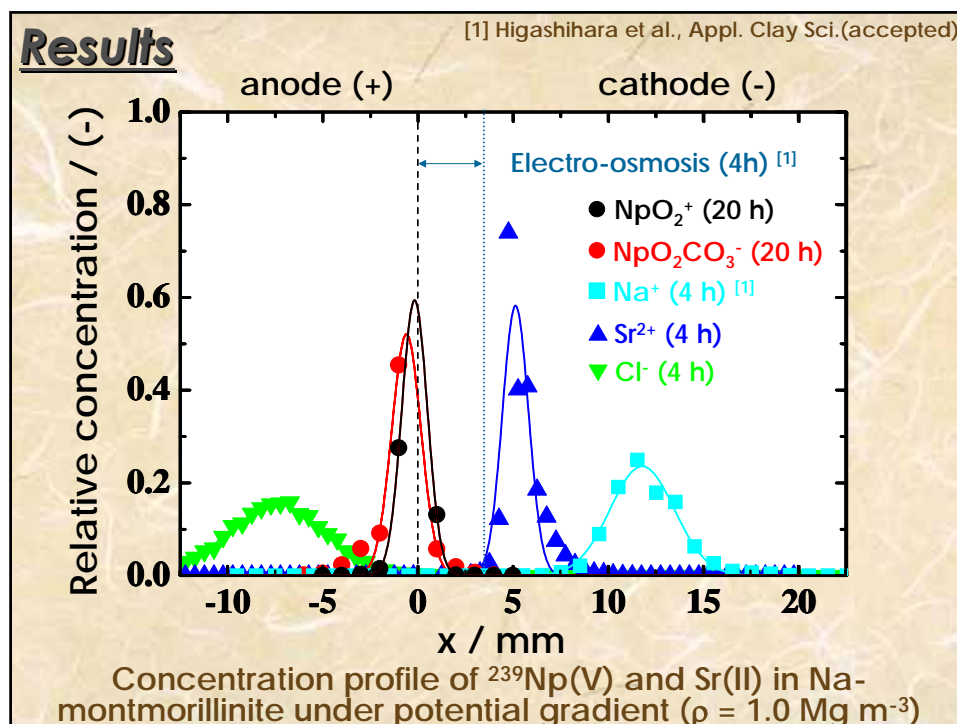
Zn Radiotracer Zn

ZnSO₄ 0.1 M NaClO₄ or Na₂CO₃ 0.1 M Na₂CO₃ ZnSO₄

0 Compacted montmorillonite

Fig. Experimental set-up for electromigration of Sr(II) and Np(V) in water-saturated, compacted Na-montmorillonite

Radio tracer	⁸⁵ Sr(II)	²³⁹ NpO ₂ ⁺	²³⁹ NpO ₂ CO ₃ ⁻
Solution	0.1 M NaClO ₄	0.1 M Na ₂ CO ₃	



Discussion

電位勾配下の圧縮Na型モンモリロナイト中において

1) Sr^{2+} は分極によってcathode側へ移行した(4 hで5 mm程度)。
 Sr(II) はモンモリロナイト中において陽イオンとして振る舞う

2) NpO_2^+ は20 hの分極にもかかわらず移行しなかった。

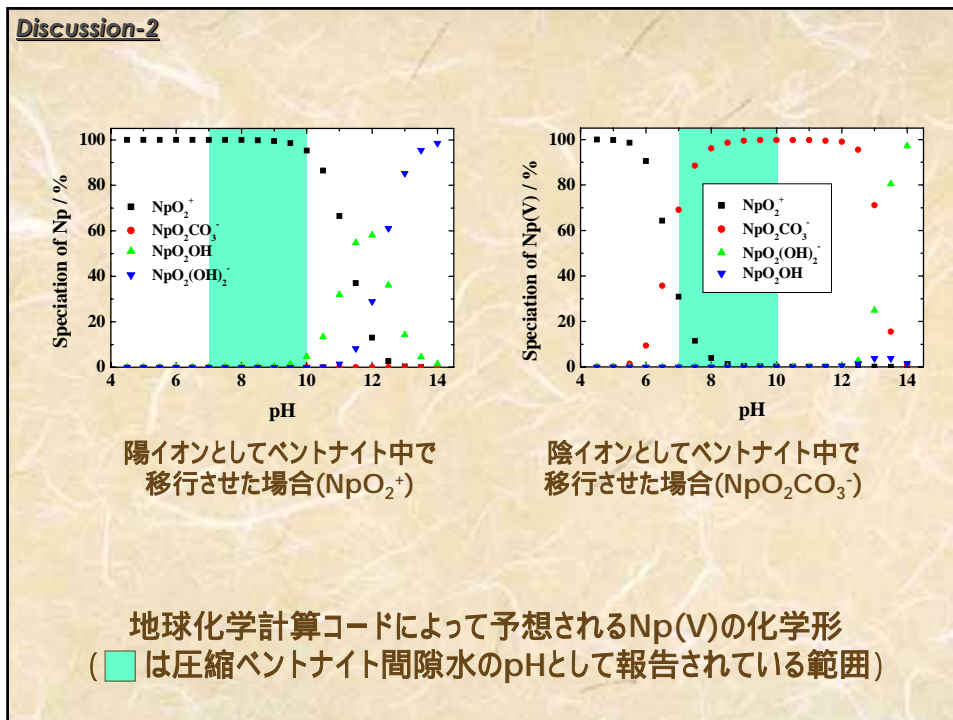
↔

Na ⁺ は12 mm (4 h)	イオン移動
Sr ²⁺ は5 mm (4 h)	イオン移動
水 (He)は3 mm (4h)	電気浸透

3) Cl^- がanode側へ移行した(4 hで7 mm程度)にもかかわらず、
 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ は移行しなかった。



NpO_2^+ 錯形成において炭酸イオンとモンモリロナイトシート末端部分との競合関係、特に後者との相互作用が強いことを示唆している。



Conclusions

圧縮Na型モンモリロナイト (1.0 Mg m^{-3}) に電位勾配を加え、 $^{85}\text{Sr(II)}$ と $^{239}\text{Np(V)}$ トレーサーを移行させた。

Sr(II) はイオン移動 (electromigration) によって cathode 側へ移行した。
 Sr(II) は陽イオンとして振る舞う

Na^+ や Cl^- 、間隙水 (He) が電位勾配によって移行したにもかかわらず、 NpO_2^+ および $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ は移行しなかった。

NpO_2^+ 錯形成において炭酸イオンとモンモリロナイトシート末端部分との競合関係、特に後者との相互作用が強い可能性が考えられる。

付 1-6)

フミン酸による金属イオンの錯生成の定量的記述 Quantitative description of metal-humate complexation

(東北大院工) ○ 柗山修 新堀雄一 田中紘一 窪田卓見 桐島陽 Budi Setiawan

フミン酸およびポリアクリル酸について、溶媒抽出法又はイオン交換法によりいくつかの金属イオンとの錯生成を検討し、イオン強度（ナトリウムイオン濃度）、pH（フミン酸の解離度）、金属イオン濃度によるみかけの錯生成定数の変化と、フミン酸の高分子電解質性および組成不均一性との関係を明らかにした。

1. イオン強度の影響 フミン酸は高分子骨格に解離性官能基を固定しているため、高分子近傍に對イオンの凝集した領域を形成する。熱運動により、この領域の對イオンは、完全に高分子の負電荷を電氣的に中和するには到らず、残留負電荷を有する高分子はコロイドとして挙動する。金属イオンの錯生成は、この領域の對イオンとの交換による高分子への捕捉（領域結合）または捕捉された金属イオンの官能基への結合（サイト結合）として起こる。對イオン凝集領域の構造は、バルク溶液中の對イオン濃度（イオン強度）に依存して緩やかに変化し、電荷が完全に中和されている場合の Donnan 平衡に似た形で進行すると考えられる。

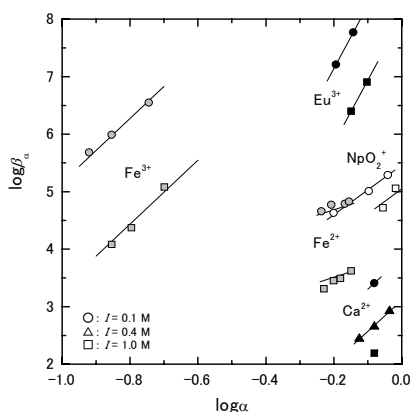
2. 解離度の影響 解離度の増加とともに隣接する官能基が共に解離して多座配位が起こりやすくなる効果（高分子電解質効果）と、より弱い酸が解離して強い塩基として働く効果（組成不均質性効果）の両方が考えられる。いずれも pH が 7 以下の領域ではカルボキシル基が相互作用の中心を担っているため、変化は連続的に起こると考えられる。

3. 金属イオンの濃度の影響 フミン酸の組成が不均質で金属イオンと強く錯生成する官能基と弱く錯生成する官能基が含まれている場合には、強いサイトから順に錯生成され順次占有飽和が起こる。サイトの分布が比較的連続である場合には、金属イオンの濃度の増加に伴ってみかけの錯生成定数はなだらかに減少すると予想される。

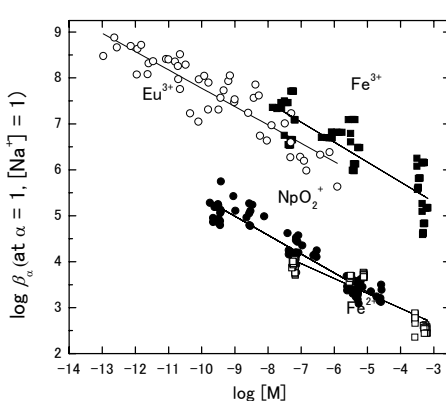
4. みかけの錯生成定数の定式化 以上の考察により、解離官能基濃度を用いて表したフミン酸錯体のみかけの錯生成定数は、

$$\log \beta_{\alpha} = \log \left(\frac{[ML]}{[M][R]} \right) = \log \beta_{\alpha}^{*} + a \log \alpha - b \log [Na^{+}] - m \log [M]$$

と表されると考えた。この式は、金属イオン依存に対してはフミン酸に対する Freundlich 型吸着を考えることと等価であり、ナトリウム濃度依存に対しては部分的 Donnan 平衡を考えることに相当する。図 1,2 はこの式の実験結果への適用結果であり、妥当な適合性を示している。



(左) 図 1 各種金属イオンのフミン酸錯体生成定数の解離度およびイオン強度依存性



(右) 図 2 各種金属イオンのフミン酸錯体生成定数の金属濃度依存性

$$\beta_{\alpha} = \frac{[ML]}{[M][R]}$$

[M] : 水相中遊離金属イオン濃度 (mol/dm³)

[ML] : フミン物質に結合している金属イオンの濃度 (mol/dm³)

[R] : 解離官能基濃度, α : 解離度

(HR)_T : フミン物質の総濃度 (g/l)

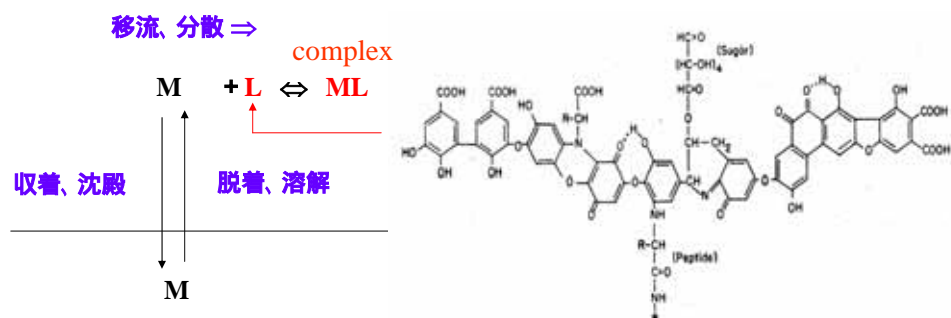
フミン酸による金属イオンの錯生成の定量的記述

原子力安全研究協会核種移行調査専門委員会

2004年1月6日大洗 ワークショップ

朽山修（東北大院工）

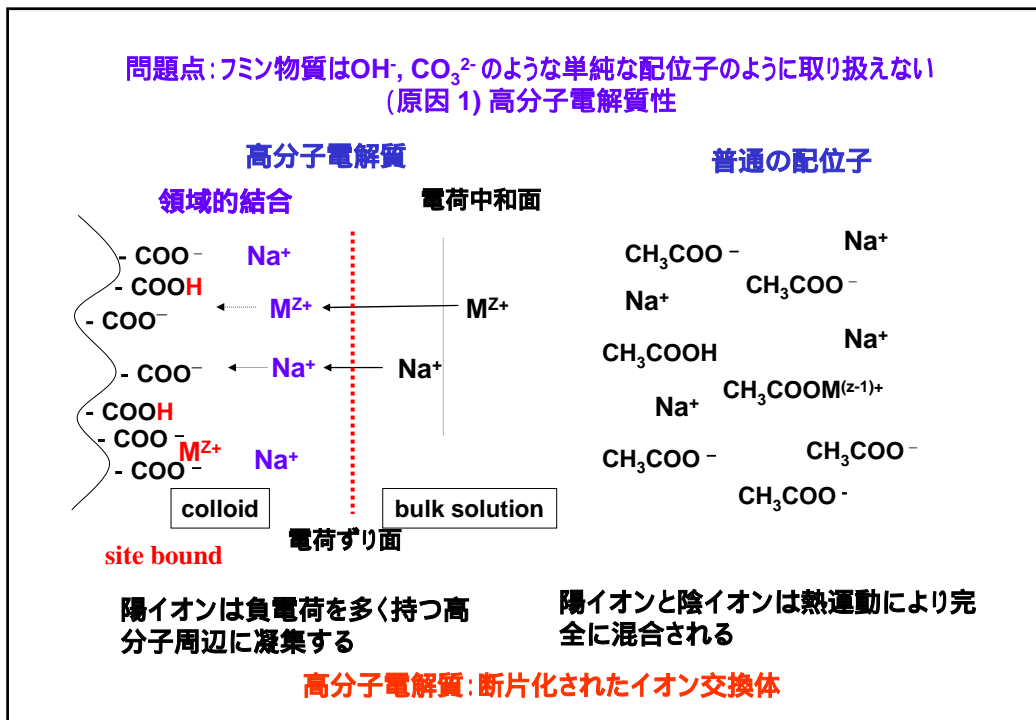
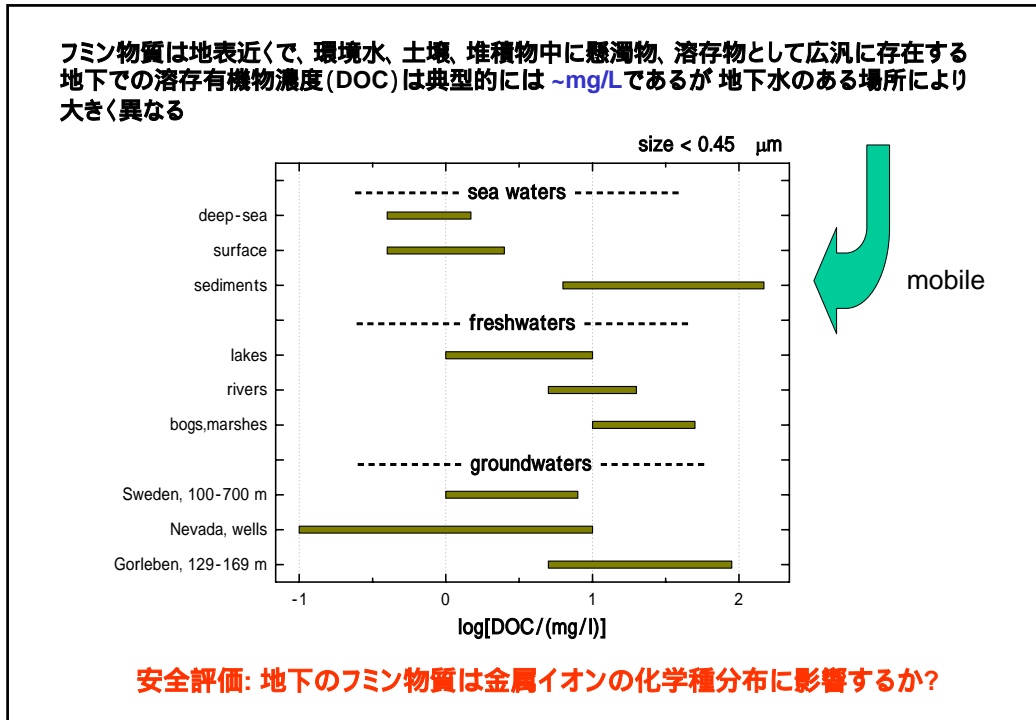
フミン物質：植物、動物、微生物が分解、縮合を繰り返して生成する、弱酸性の官能基を持つ複雑な有機高分子化合物



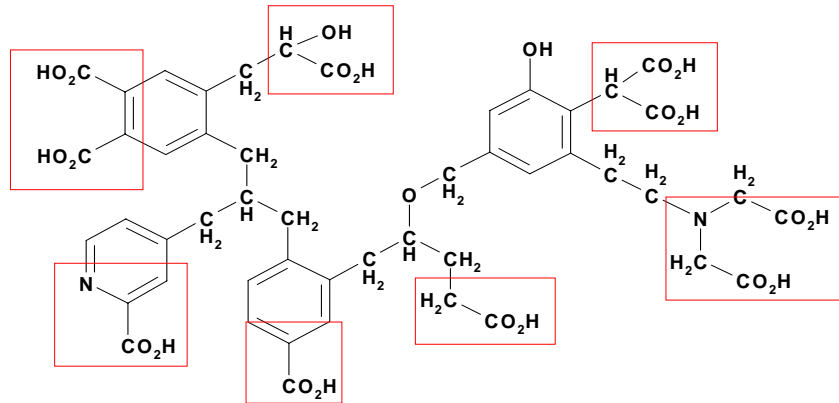
$$K_d = \frac{[M]_{\text{solid}}}{([M] + [ML])_{\text{water}}}$$

フミン物質 = フミン、フミン酸、フルボ酸：
 反応性官能基を持つ有機高分子化合物の類縁化合物の集合体

地表生態圏：フミン物質はプロトンや多くの金属イオンと強く相互作用して、可溶性の擬似コロイドを生成し、それらの濃度を緩衝したり、移行を支配することが広く知られている



問題点: フミン物質はOH, CO₃²⁻のような単純な配位子のように取り扱えない
(原因2) 組成不均質性



フミン物質は種々の構造不均質な高分子の組成不均質な混合物で種々の官能基を含む、錯生成力が強いサイト、弱いサイトの組成(構成比)に依存して、異なる官能基の相互作用全体に対する寄与はサイトの占有率に依存。錯生成力の強い少量成分は、低い金属イオン濃度でまず占有飽和される

フミン物質と陽イオンの相互作用のモデル化

- 単純な錯生成: Charge neutralization model (J. I. Kimら)¹⁾
金属イオンと錯生成するフミン物質の官能基容量 (Loading capacity) を正しく定めれば相互作用はただ一つの錯生成定数で表せる
錯生成反応終点近くの情報のみを利用
- 官能基の分布: Model V/VI (E. Tippingら)²⁾
相互作用の滑らかな変化を説明するために比較的多くの官能基を考える必要がある
- 連続関数: NICA/NICCA-Donnan model (D. G. Kinniburghら)³⁾
Langmuir-Freundlich 式を基礎とする

$$\theta = \frac{(Kc)^m}{1 + (Kc)^m}$$

競争反応の評価はやや複雑になる

$$\theta_i = \frac{(K_i c_i)^{n_i} \cdot \left[\sum (K_i c_i)^{n_i} \right]^p}{\sum (K_i c_i)^{n_i} \cdot \left[1 + \sum (K_i c_i)^{n_i} \right]^p}$$

Ref.1) Buckau, G., Kim, J. I., Klenze, R., Rhee, D. S., Wimmer, H., *Radiochim. Acta*, **57**, 105-111 (1992).
Ref.2) Tipping, E., *Carbon binding by humic substances*, Cambridge University Press, Cambridge 2002.
Ref.3) de Wit, J. C. M., van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K., *Sci. Technol.*, **27**, 2015-2022 (1993).

方針

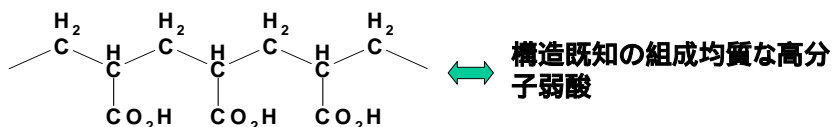
1. みかけの相互作用定数の定義:

$$K_{app} = \frac{[ML]}{[M][R]} \quad \text{cf. } K = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

[R]: 酸解離している官能基の濃度(C_R)

[ML]: フミン物質に結合している M の濃度

2. ポリアクリル酸と比べる



1. 配位数 (いくつかの官能基が各金属イオンに配位しているか):
 $\log K_{app}$ の α による変化
2. 密集電荷の影響 (コロイドはどの程度陽イオンをひきつけるか):
 $\log K_{app}$ の $[Na^+]$ による変化
3. 組成不均質性: $\log K_{app}$ の C_M/C_R 比による変化

実験 (二相分配: 溶媒抽出、イオン交換)

フミン物質 = Aldrich フミン酸

<p>有機相 (キシレン)</p> <p>10⁻³ M TTA</p> <p>10⁻³ M TBP</p>	<p style="text-align: center;">$+3(TTA)_o + (TBP)_o = (MT_3B)_o$</p> <p style="text-align: center;">↑</p>
<p>水相</p> <p>フミン酸/ポリアクリル酸</p> <p>¹⁵²Eu³⁺: 10⁻⁸ M – 10⁻⁵ M</p> <p>0.02 – 1.0 M NaClO₄</p> <p>pcH = 5.0 – 5.5 (MES + THAM)</p>	<p style="text-align: center;">$M + \nu R \rightarrow ML$</p>

$$K_{app} = \frac{[ML]}{[M][R]} \quad D = \frac{[MTB]_o}{[M] + [ML]} = \frac{D_0}{1 + K_{app}[R]}$$

二相分配: C_M/C_R を広い範囲で変えることができる

陽イオン-フミン物質相互作用の概念モデル (1)

Donnan 平衡に類似

領域結合

電荷中和面

Na+ Mz+ Na+ Na+

colloid bulk solution

サイト結合 電荷ずり面

組成不均質性を反映

$$M^{z+} + zNa^+ \rightleftharpoons \overline{M^{z+}} + zNa^+$$

$$\overline{M^{z+}} + \overline{L^{m-}} \rightleftharpoons \overline{ML^{z-m}}, (L^{m-} = \nu R^-)$$

$$M^{z+} + \overline{L^{m-}} + zNa^+ \rightleftharpoons \overline{ML^{z-m}} + zNa^+$$

$$K_{app} = K_x \left(\frac{[\overline{Na^+}]}{[Na^+]} \right)^z \left(1 + K_{int} \frac{1}{\nu[R^-]} \right)$$

$[\overline{Na^+}]$ コロイドに結合している対イオン

⇕

$[Na^+]$ と共に増加、電気二重層の電荷密度、分子量、コロイドの立体配座、官能基の親水性

⇕

$[Na^+]$ の変化は電荷中和面と電荷ずり面の間に
ある過剰の $[Na^+]$ によりうすめられる
 $\log K_{app} = \log K - b \log [Na^+]$

陽イオン-フミン物質相互作用の概念モデル (2)

組成不均質性：相互作用定数の値とその反応容量

$$K_i = \frac{[ML_i]}{[M][L_i]} \quad (\text{各サイト}) \Rightarrow K_{app} = \frac{\sum [ML_i]}{[M] \sum [L_i]} \quad (\text{全体})$$

$$C_L = \sum C_i \Rightarrow C_i = [L_i] + [ML_i] = [L_i](1 + K_i[M])$$

$$C_M = [M] + \sum [ML_i] = [M](1 + \sum K_i[L_i])$$

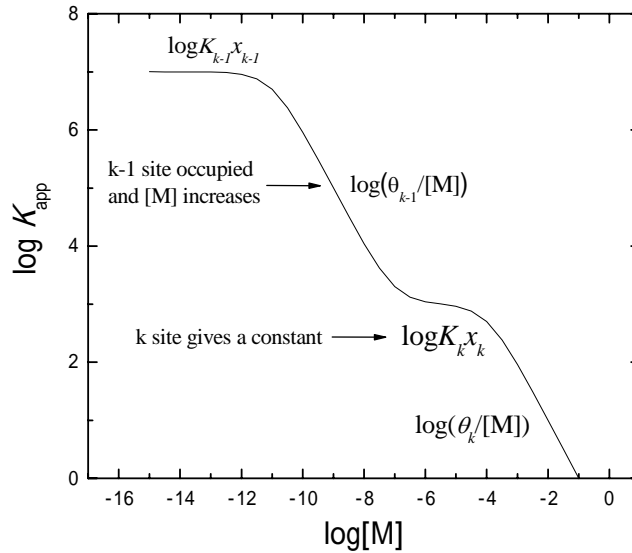
ある $[M]$: $i \leq k: K_i[M] \gg 1$ (サイトは飽和)
 $i > k: K_i[M] \ll 1$ (錯生成進行中)

$C_M \ll C_L$ のとき: $\sum [L_i] = C_L - \sum [ML_i] \approx C_L$

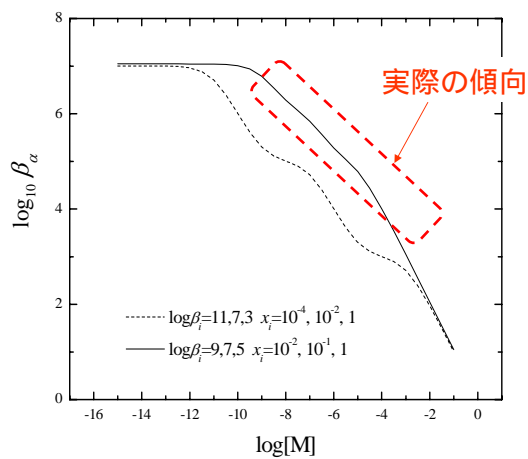
$$K_{app} = \frac{\sum K_i[L_i]}{\sum [L_i]} = \frac{1}{C_L} \sum \left(\frac{K_i C_i}{1 + K_i[M]} \right) = \sum \left(\frac{K_i x_i}{1 + K_i[M]} \right), (x_i = \frac{C_i}{C_L})$$

$$= \sum_{i \leq k} \frac{x_i}{[M]} + \sum_{i > k} K_i x_i = \frac{\sum_{i \leq k} x_i}{[M]} + K_{k+1} x_{k+1}, (\sum_{i \leq k} x_i = \theta_k \text{ サイト占有率})$$

サイトの占有に伴う $\log K_{app}$ の変化



錯生成サイトの分布



不均質サイトの分布はかなり連続的

$$\log K_{app} = \log \frac{[ML]}{[M][R]} = \log K - m \log[M] \quad \longrightarrow \quad \theta = \frac{[ML]}{[R]} = K[M]^{1-m} \quad (1-m < 1)$$

$m < 1$ で錯生成定数が小さくなる

Freundlich の吸着等温式に等価

陽イオン-フミン物質相互作用の概念モデル(3)
配座数: 実際に関与している官能基の数

配座数の考慮: 配位子として解離電荷を定義に用いているが実際には多座配位が起こっている (cf. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ で $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ が配位するのに解離-COO-の濃度を定義に用いている)



-COO-がランダムに分布しているときにこれがv個対になっている単位を見つける確率は $[-\text{COO}^-]^v$ に比例



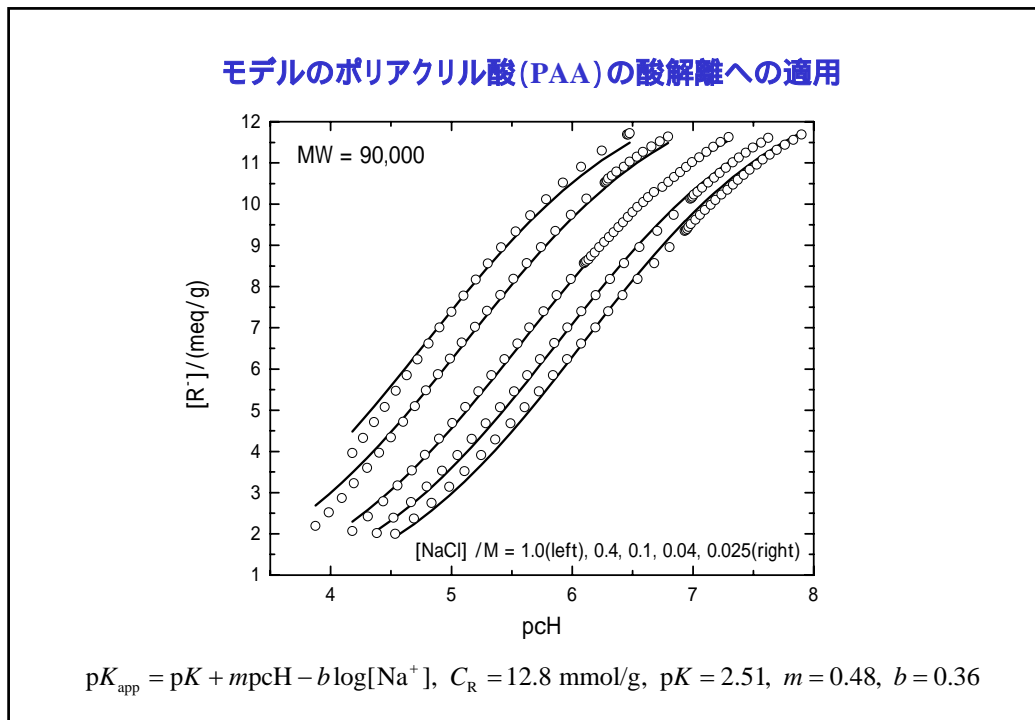
$$\log K_{\text{app}} = \log K + a \log \alpha$$

陽イオンとフミン物質の相互作用を表す式

$$K_{\text{app}} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{R}]}$$

$$\log K_{\text{app}} = \log K - m \log [\text{M}] + a \log \alpha - b \log [\text{Na}^+]$$

1. 単純
2. 化学的に理解しやすい
3. 競争反応を考えると、平衡計算に組み込める

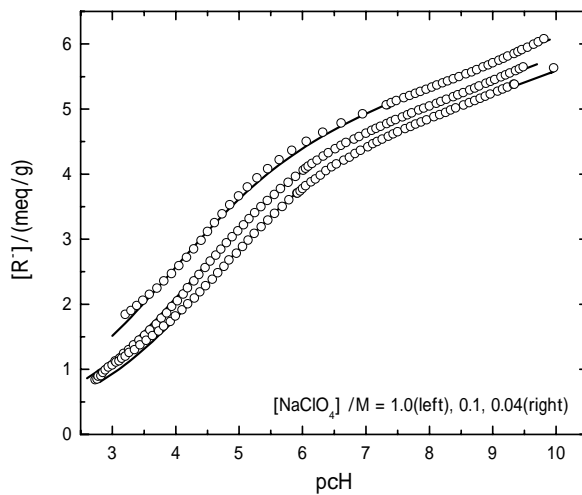


PAAの酸解離に関するパラメータ

MW	$C_{\text{R},1}$	$\text{p}K_1$	m_1	b	$\frac{\text{p}K_1}{1 - m_1}$
PAA, NaClO ₄					
450k	13.8(2)	2.15(4)	0.55(1)	0.35(1)	4.78
90k	12.8(1)	2.51(4)	0.48(1)	0.36(1)	4.85
5k	11.7(1)	2.58(5)	0.46(1)	0.34(1)	4.76
2k	10.2(1)	2.61(5)	0.45(1)	0.30(1)	4.74
PAA, NaCl					
450k	13.7(1)	2.21(3)	0.53(1)	0.37(1)	4.73
90k	13.2(1)	2.32(2)	0.51(1)	0.39(1)	4.78
5k	12.0(1)	2.51(4)	0.47(1)	0.35(1)	4.72
2k	10.3(1)	2.53(5)	0.46(1)	0.33(1)	4.67

$\frac{\text{p}K_1}{1 - m_1}$: $\alpha = 0.5$ での $\text{p}K_{\text{app}} = \text{pcH}$

モデルのAldrichフミン(HA)の酸解離への適用

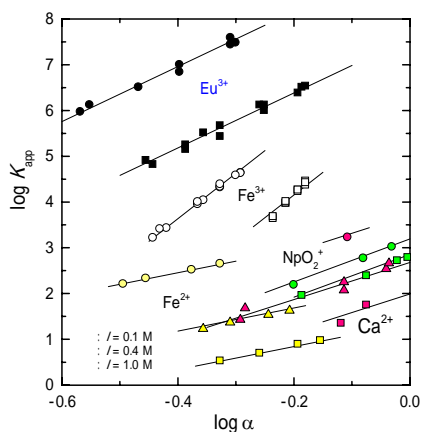


$$pK_{app} = pK + mpcH - b \log[Na^+],$$

$$C_{R1} = 4.3 \text{ mmol/g}, pK_1 = 1.58, m_1 = 0.59, b = 0.16, pK_{1(1/2)} = 3.87$$

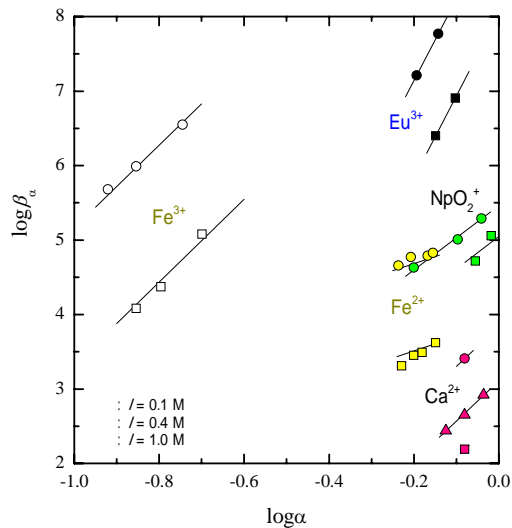
$$C_{R2} = 3.2 \text{ mmol/g}, pK_2 = 1.75, m_2 = 0.81, b = 0.16, pK_{2(1/2)} = 9.38$$

PAA錯体への適用: $\log \alpha$, $\log[Na^+]$ 依存性



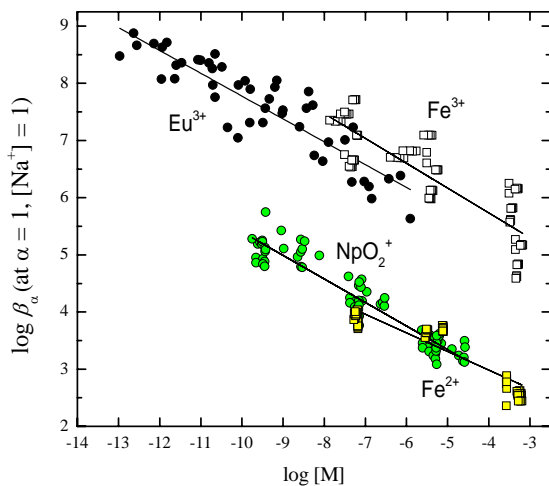
$$\log K_{app} = \log K + a \log \alpha - b \log[Na^+] \quad \log \alpha, \log[Na^+] \text{ に直線的に依存}$$

HA錯体への適用: $\log \alpha$, $\log[\text{Na}^+]$ 依存性



$\log K_{\text{app}} = \log K + a \log \alpha - b \log[\text{Na}^+]$ $\log \alpha$, $\log[\text{Na}^+]$ に直線的に依存

HA錯体への適用: $\log [M]$ 依存性



$\log K_{\text{app}}$:
 PAA: $\log [M]$ に依存しない、
 HA: $\log [M]$ に依存、ほぼ直線的で勾配は金属イオンによらず同じくらい

PAA錯体とHA錯体のlog K_{app}

$$\log K_{app} = \log \frac{[ML]}{[M][R]} = \log K - m \log[M] + a \log \alpha - b \log[Na^+]$$

		log K	m	a	b
PAA	Eu ³⁺	7.6 ± 0.1	0	6.0 ± 2.0	1.8 ± 0.1
	Fe ³⁺	6.1 ± 0.1	0	9.9 ± 0.4	1.5 ± 0.1
	Fe ²⁺	1.4 ± 0.1	0	2.8 ± 0.2	2.2 ± 0.1
	Ca ²⁺	2.0 ± 0.1	0	4.1 ± 0.5	1.7 ± 0.2
	NpO ₂ ⁺	2.9 ± 0.1	0	4.7 ± 0.3	0.3 ± 0.1
HA	Eu ³⁺	3.2 ± 0.3	0.40 ± 0.03	11.0 ± 2.4	1.3 ± 0.1
	Fe ³⁺	4.0 ± 0.3	0.43 ± 0.03	2.9 ± 0.2	1.0 ± 0.1
	Fe ²⁺	1.7 ± 0.2	0.32 ± 0.01	2.6 ± 0.6	1.2 ± 0.1
	NpO ₂ ⁺	1.3 ± 0.1	0.41 ± 0.01	2.4 ± 0.1	0.1 ± 0.1

複数のイオンが競合する平衡計算への組み込み

$$\log K_{app} = \log \frac{[ML]}{[M][R]} = \log K - m \log[M] + a \log \alpha - b \log[Na^+]$$

		independent variables			equilibrium constants
		M	X	Y	log K
equilibrium species	M	1			
	X		1		
	Y			1	
	MX	1	1		log β _{MX}
	MX ₂	1	2		log β _{MX₂}
	MY	1		1	log β _{MY}
total	C _M	1			
	C _X		1		
	C _Y			1	

各行の情報 (平衡)

$$\beta_{MX} = \frac{[MX]}{[M][X]}, \beta_{MX_2} = \frac{[MX_2]}{[M][X]^2}, \beta_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

各列の情報 (物質収支)

$$C_M = 1 \times [M] + 1 \times [MX] + 1 \times [MX_2] + 1 \times [MY]$$

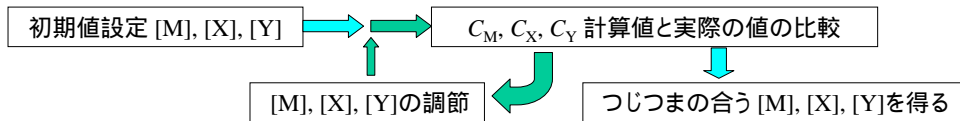
$$C_X = 1 \times [X] + 1 \times [MX] + 2 \times [MX_2]$$

$$C_Y = 1 \times [Y] + 1 \times [MY]$$

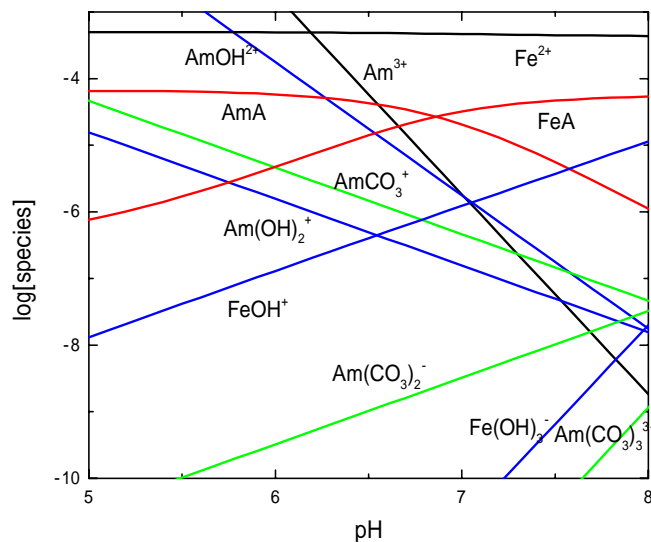
$$C_M = [M] + \beta_{MX}[M][X] + \beta_{MX_2}[M][X]^2 + \beta_{MY}[M][Y]$$

$$C_X = [X] + \beta_{MX}[M][X] + 2\beta_{MX_2}[M][X]^2$$

$$C_Y = [Y] + \beta_{MY}[M][Y]$$



化学平衡計算の例



$[\text{Fe(II)}]_{\text{T}} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$
 $[\text{HA}]_{\text{T}} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$

Am(III)の化学種分布はFe(II)-HA錯体の生成程度によらない

Fe(II)-HA錯体の生成はHAのコロイド電荷を変化させると予想される

AmOHCO₃(s)と平衡にあるAm(III), Fe(II)の化学種濃度分布
 $I = 0.1$ での値を利用、Am(III)についてはEu(III)-HAのデータを利用

結論

1. $\log K_{\text{app}}$ は $\log \alpha$, $\log [\text{Na}^+]$, $\log [\text{M}]$ と直線関係で近似できる.

$$\log K_{\text{app}} = \log \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{R}]} = \log K - m \log [\text{M}] + a \log \alpha - b \log [\text{Na}^+]$$

2. フミン物質の高分子電解質性と組成不均質性を考慮した概念モデルは提案式を定性的に説明できる.
3. 提案式は化学種分布を求める平衡計算に組み込むことができ、競争反応を評価できる可能性がある.

付 1-7) 岩石中のアメリシウムの移行に及ぼす腐植物質の影響

EFFECTS OF HUMIC SUBSTANCES ON AMERICIUM MIGRATION IN ROCKS

原 研 上田正人 ○前田敏克 向井雅之 田中忠夫 放計協 小沼義一

Masato UEDA Toshikatsu MAEDA Masayuki MUKAI Tadao TANAKAIR M Yoshikazu ONUMA

腐植物質が Am-241 の岩石中移行挙動に及ぼす影響について調べるため、拡散試験による実験的な検討をおこなった。

キーワード：腐植物質，フルボ酸，花崗岩，Am-241，拡散試験，有効拡散係数

1. 緒言

地下水中に含まれる腐植物質は、アルカリ土類、遷移金属、ランタニド、アクチニドなどと錯体を生成し岩石や土壌への吸着特性を変化させることから、放射性物質の移行に影響を及ぼす可能性がある。これまでににおこなわれた粒状岩石試料を用いたバッチ式吸着試験により、腐植物質共存下における TRU 核種の分配係数の低下が確認されており、吸着性が高く移行性が低いとされていた TRU 核種に対するより信頼性の高い評価の必要性が浮上している。一方、核種は腐植物質と錯形成することによって分子サイズが変化することから、吸着性のみならず岩石中の微細な空隙を介した透過性にも影響を及ぼすことが推察される。本研究では、腐植物質共存下における Am-241 の拡散試験を実施し、岩石中の核種移行に及ぼす腐植物質の影響について検討した。

2. 実験方法

ディスク状に成型した花崗岩を挟んだ透過拡散セルを用意し、ディスク試料に接する両槽にそれぞれ人工地下水を150ml充填した。このうち、片側の地下水にAm-241溶液もしくはAm-241と腐植物質の混合溶液をAm濃度が350Bq/mlになるよう添加した。試験に用いた腐植物質はフルボ酸で、溶液中の濃度は30mg/Lとした。試料添加後、セルを大気中、室温にて静置した。試験期間中、低濃度側と高濃度側の溶液中Am濃度を適宜測定し、岩石中におけるAmの拡散挙動を調べた。

3. 結果及び考察

フルボ酸の平均分子サイズは数 nm であり、花崗岩の平均空隙孔径である約 160nm に対して十分小さいことから、花崗岩空隙中におけるフルボ酸錯体の移行には細孔拡散モデルを適用することが可能と考えられる。図1に、フルボ酸が共存する系および共存しない系における透過拡散セルの低濃度側での Am 濃度比の経時変化を示す。このとき、プロットの傾きは Am の岩石中における吸着を考慮しない拡散係数（有効拡散係数）を表す。図1より、花崗岩中における Am の有効拡散係数はフルボ酸の共存により約 1/2 に低下することがわかる。これは、錯形成による分子サイズの増大にともなう移行性の減少が原因と考えられる。

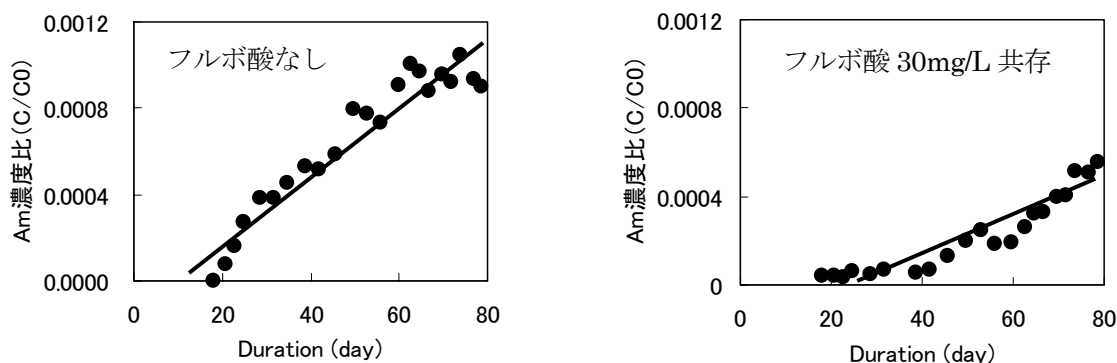


図1 低濃度側における Am 濃度比の経時変化

*本研究は文部科学省からの受託研究「NUCEF 等研究施設廃棄物処分に係わる核種移行影響評価試験」の成果の一部であり、この内容の一部は日本原子力学会 2004 春の年会にて発表予定

岩石中のアメリシウムの移行に及ぼす 腐植物質の影響

EFFECTS OF HUMIC SUBSTANCES ON AMERICIUM
MIGRATION IN ROCKS

(文科省受託事業:NUCEF等研究施設廃棄物処分に係わる
核種移行影響評価試験)

原研 処分安全研究室

*この成果の一部は2004日本原子力学会春の年会で発表予定

1

背景と目的(1)

対象廃棄物:

- ・長寿命 核種を含むNUCEF等の施設からの廃棄物や核燃料使用施設の解体廃棄物
- ・TRU廃棄物

処分方法:

埋設処分(浅地処分からいわゆる余裕深度処分,地層処分まで)

処分実施のためのアプローチ:

- ・人工および天然バリアによる放射性核種の隔離性能の評価
- ・上記廃棄物の処分環境に特有で、核種挙動に影響を与える可能性がある現象のうち、評価手法が確立していない現象^{1,2)}に対する研究

適切・妥当な評価手法を安全評価へ反映

1) 第2次とりまとめ(1999):JNC
2) TRU廃棄物処分概念検討書(2000):JNC 電事連

2

背景と目的(2) - 腐植物質の影響 -

収着性への影響

- 腐植物質と錯体を形成することにより核種の岩石に対する**収着性が低下**
- 例) 岩石への収着性が高く溶解度が低いため移行性は低いと認識されてきたTRU核種
錯体となり移行性が**増大する可能性**

現象の把握 モデル化
評価手法の確立 影響評価

移行性への影響

- 錯体のサイズによっては岩石中の**移行性が変化**
- 例) 核種が分子サイズの大きな錯体となり岩石間隙水中の移行性低下あるいは、微細な空隙に浸入しにくくなる？
大きな亀裂などへの流入増加？

3

これまでの進捗 - 収着性(1) -

- 腐植物質の共存に伴う核種の収着性低下の実験的検討
多くの既存データ
- 腐植物質が共存する複雑系における核種の収着を「核種 - 地層」
単独系でのKdを用いた式により予測する **数式化**

腐植物質が地層に収着しない場合 (花崗岩など)

溶液中での錯形成反応

$$M^{m+} + nHS \leftrightarrow M \cdot HS_n$$

$$Kd = \frac{[M^{m+}]_{solid}}{[M^{m+}] + [M \cdot HS_n]}$$

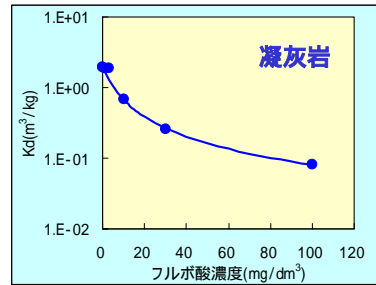
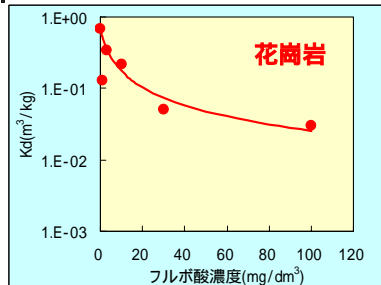
ここで, Kd_m : $[HS]=0$ でのKd

$$Kd = \frac{Kd_m}{1 + \beta[HS]^n}$$

: 見かけの錯形成定数

4

これまでの進捗 - 収着性(2) -



Am(III)の岩石に対するKdとフルボ酸濃度との関係および解析結果

$$Kd = \frac{Kd_m}{1 + \beta[HS]^n}$$

	花崗岩	凝灰岩
Am(III)	n=0.950, Log = -4.14	n=1.08, Log = -4.49

・フィッティングにより得られたAm(III)についてのパラメータ値は、2つの岩石を用いた試験で概ね一致
 固液界面における分配平衡と錯形成モデルで評価できることを示唆

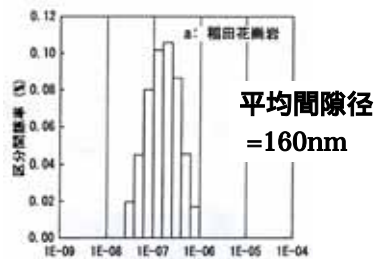
5

移行性(1) 岩石の間隙と錯体分子サイズ

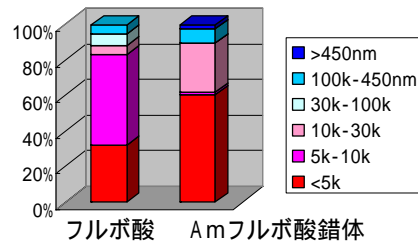
検討課題

核種が分子サイズの大きな錯体となり岩石中の微細な空隙に浸入しにくくなる？

錯体となり間隙水中の移行性（有効拡散係数）が変化する？



花崗岩の間隙分布(山口ら, 1996)



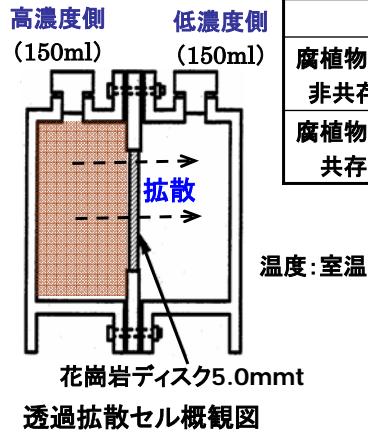
フルボ酸錯体の分子サイズ分布

花崗岩間隙に比べて錯体は十分小さく浸入可能と考えられる

6

移行性(2)透過拡散試験方法

花崗岩ディスク中のAm拡散試験をおこない、細孔拡散モデルによって有効拡散係数を導出する



	高濃度側	低濃度側
腐植物質 非共存	人工地下水 Am-241(350Bq/ml)	人工 地下水
腐植物質 共存	人工地下水, フルボ酸 (30mg/L) Am-241(350Bq/ml)	人工 地下水

pH	8.57
Ca ²⁺	3.8
Na ⁺	90
K ⁺	2.6
NO ₃ ⁻	3.7
SO ₄ ²⁻	15
HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	190

人工地下水の
主な組成(mg/L)

7

移行性(3)細孔拡散モデル

Fickの第2法則

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

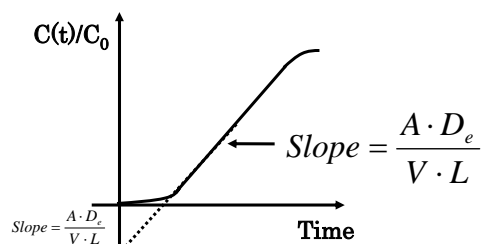
D_a : 見かけの拡散係数

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\varepsilon + \rho \cdot K_d} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

D_e : 有効拡散係数
 ε : 間隙率
 ρ : 密度
 K_d : 分配係数

$$D_e = D_{aq} \cdot G_f \cdot \varepsilon$$

D_{aq} : 水中拡散係数
 G_f : 幾何学因子

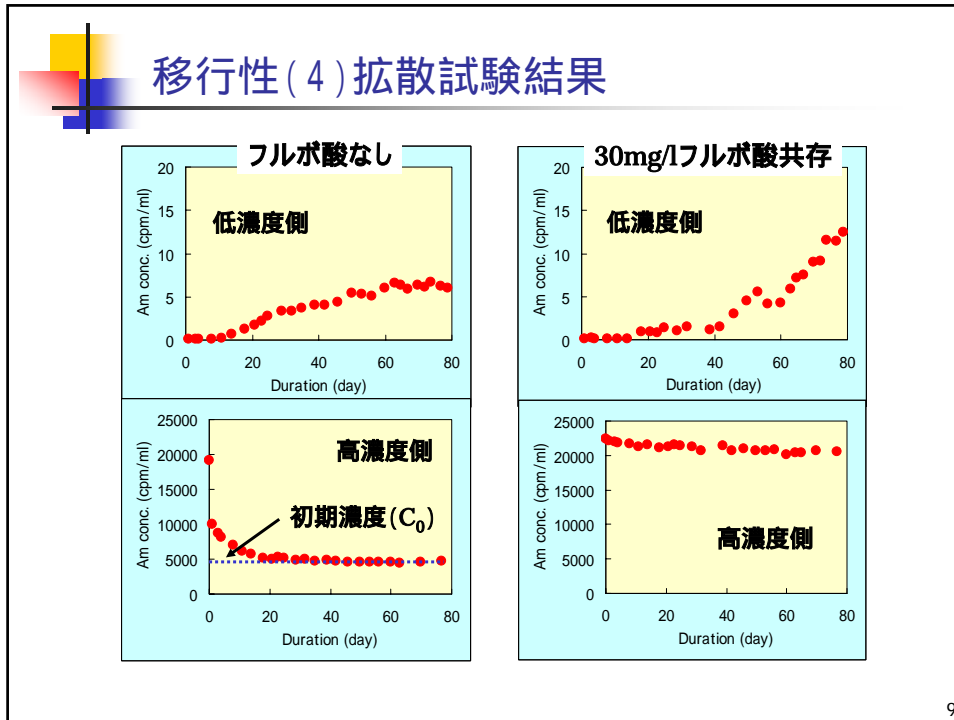


$$\frac{A \cdot L \cdot (\varepsilon + \rho K_d)}{6V}$$

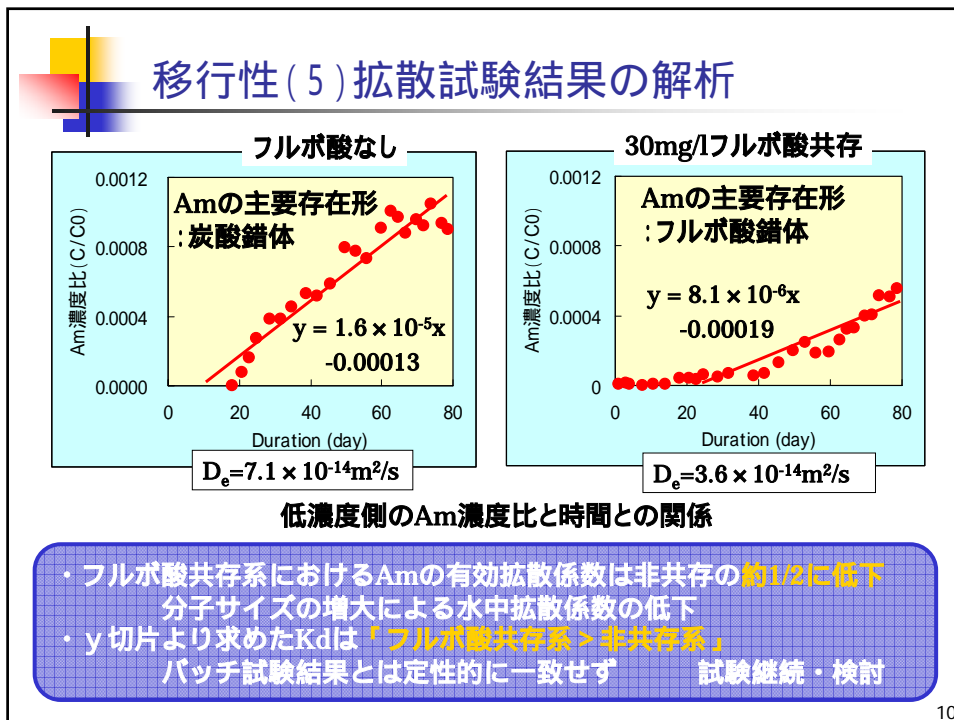
D_e : 有効拡散係数 (m²/s)
 A : ディスク面積 (m²)
 V : 溶液体積 (m³)
 L : ディスク厚さ (m)
 t : 時間 (sec)

低濃度側の核種濃度比と時間との関係

8



9



10



今後の予定

- ・細孔内移行性に及ぼす錯体分子サイズの影響検討
 - ・腐植物質濃度をパラメータとした核種移行試験の実施
など
- 移行性への影響評価手法の確立

付 1-8)

サイクル機構における溶解度研究の進捗状況
Progress of Study on Solubility of Radionuclides in JNC

北村 暁, 藤原 健壮
Akira KITAMURA, Kenso FUJIWARA

○緒言

サイクル機構では、放射性核種の溶解度評価を行うために、熱力学データベース（JNC-TDB）を構築してきている。このデータベースでは、各熱力学データについて、既存の報告値から最適なものを選択する形をとっているが、還元条件におけるアクチニド元素および核分裂生成物の熱力学データの報告値は少なく、その信頼性に疑問が残るものも多い。高レベル放射性廃棄物の地層処分における線量評価の結果からは、特にアクチニド(IV)とセレン(Se)の熱力学データの信頼性向上が重要な課題となっている。また、現行のJNC-TDBでは高アルカリ性水溶液中における溶解度評価のためにはデータが不十分であることから、TRU 廃棄物処分の性能評価を行う上でも、データの拡充を行う必要が生じている。

平成 14 年度は、主に炭酸共存下におけるNp(IV)の溶解度測定を行い、ヒドロキソ炭酸錯体の熱力学データの取得を行ってきたほか、鉄セレン化合物の溶解度測定を実施してきた。今年度は、これらの研究を継続するほか、新たにNp(IV)水和酸化物の溶解度積 (K_{sp}) 決定のための溶解度測定を開始した。これまでに得られている実験結果の概要および今後の予定を、以下に報告する。

○炭酸共存下・高アルカリ水溶液中における Np(IV)の溶解度測定

高アルカリ水溶液中における実験は、主に不飽和法で行った。Np(IV)の溶解度制限固相は、Np-237(V)貯蔵溶液 (1 M HClO₄) に 1 M NaOH と 0.05 M Na₂S₂O₄の混合溶液を過剰に加え、溶液を還元性かつアルカリ性にすることによって生成した。この混合溶液を除去したのち、所定濃度のNa₂CO₃ と 0.05 M Na₂S₂O₄の混合溶液を加え、溶解度実験を開始した。このときのNp-237の量は、溶液 20 ml に対して 2.4×10^{-3} g と推定された。溶液のイオン強度 (I) は、NaClO₄を用いて 2.0 M もしくは 2.9 M に調整した。試料は $22 \pm 3^\circ\text{C}$ で振とうし、一定期間ごとに水溶液中のpH_c (= $-\log[\text{H}^+]$), 酸化還元電位 (E_h ; 対標準水素電極), 溶存Np濃度 ([Np]) の測定を行った。また、一部の試料については、全炭酸濃度 (C_T) の測定も実施した。溶存Np濃度測定においては、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターもしくは分画分子量 1×10^4 の限外ろ過フィルターを用いて固液を分離し、ろ液を中のNp-237を半導体検出器もしくは液体シンチレーション検出器で測定することにより、定量を行った。放射能測定以外の作業は、すべてアルゴン雰囲気グローブボックス ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) で実施した。

得られた溶解度の C_T 依存性を、図 1 に示す。2 種のフィルターによる[Np]の差は有意ではなかったため、以降の考察では両者の結果を区別しないこととした。図 1 の(a)(b)(c) いずれの図においても、[Np]が C_T の増大とともに高くなっていくことがわかる。図 1 中の各条件において、単一の溶存化学種が支配的に存在すると仮定すると、本実験における C_T 依存性と既報のpH_c依存性の結果を併せることによって、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ であると推定される。このとき、

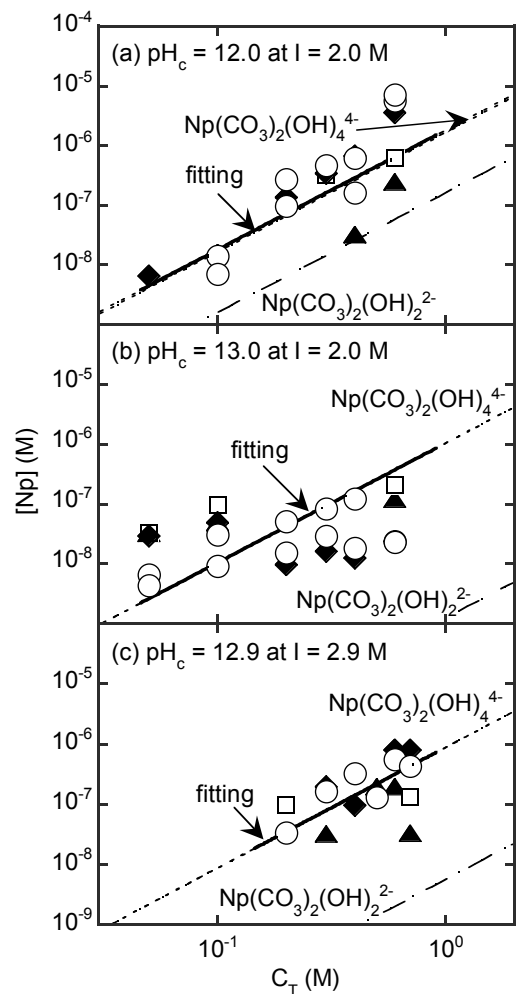


図 1 不飽和実験で得られた高アルカリ水溶液中におけるNp(IV)溶解度の全炭酸濃度 (C_T) 依存性
図中の▲, □, ◆, ○は、(a)(b)ではそれぞれ 0.5, 1, 3, 5 か月の振とう期間を、(c)ではそれぞれ 1, 2, 3, 4 か月の振とう期間を示す。実線は最小二乗適合結果であり、破線および点線は各溶存化学種の寄与を示す。

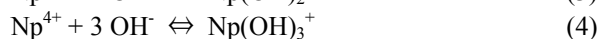
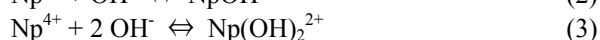
の $I = 0 \text{ M}$ における平衡定数 (K^0) は、 $10^{-6.7 \pm 0.2}$ と得られた。Raiらの溶解度積 ($K_{sp}^0 = 10^{-54.5 \pm 0.3}$) を用いて安定度定数 β^0 に変換すると、 $10^{47.8 \pm 0.4}$ が得られた。この値は、報告者の過去の報告値とほぼ一致しており、今回の結果を加えることにより、溶存化学種の化学形および熱力学データの信頼性向上に寄与するものとなった。

ONp(IV)水和酸化物の溶解度積

前項で述べた研究では K_{sp} に文献値を用いているが、当研究グループでも K_{sp} の決定を試みることにし、過飽和法による溶解度測定を行った。まず、 1 M HClO_4 中に溶解している Np(V) を $\text{H}_2\text{-N}_2$ 混合ガス (0.5%) バブリングにより、白金触媒を介して Np(IV) に還元させた。次にポリプロピレン製試験管に 1.0 M NaClO_4 を入れ、これに還元させた Np の原液を加え、 NaOH 、 HClO_4 を用いて pH_c を調整した。試料水溶液は、遮光したボックス内で、固液平衡が確認されるまで、室温で静置させた。静置後、溶液を分取し、分画分子量 3×10^3 のフィルターで遠心ろ過した。そのろ液について、 α 線半導体検出器で測定することにより Np の濃度を、吸光スペクトル法により溶存している Np のイオンの価数を調べた。また、その時点でのサンプルの pH_c および酸化還元電位を測定した。実験は酸素の影響を抑えるために、 N_2 ガス雰囲気グローブボックス内で行った。

図 2 に、得られた溶解度の結果と文献データをあわせて示す。得られた溶解度は文献値と同様に pH_c の増加に伴い減少していたが、文献値と比較して高い傾向を示した。また、固相については目視から $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ であると考えられる。液相については孔径の異なるフィルターでろ過をして、濃度を測定することにより、今回の実験ではコロイドの影響がないことが確認された。また、吸光スペクトルから、溶存している Np は 4 価であることが確認され、他のイオンは確認されなかった。

次に、得られた溶解度の pH_c に対する傾きと文献から、本実験の pH_c 領域では Np は (2)-(4) 式で表されるような加水分解をおこなっていると考えられる。



このような加水分解反応を考慮して、(5) 式で表される見かけの溶解度積を求めた。

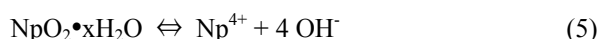


図 2 に示すように、得られた実験データを最小二乗法で適合させることにより、表 1 に示す見かけの溶解度積を求めた。さらに、得られた見かけの溶解度積についても SIT 法で $I=0$ に補正した。その値は Neck らの文献値に近く、Rai らの文献値と離れている。その原因は加水分解定数の評価の差であると考えられる。

○還元条件下における鉄セレン化合物の溶解度測定

平成 13~14 年度にかけては、二セレン化鉄 (FeSe_2) の溶解度を、支配溶存化学種が SeO_3^{2-} になる条件で測定したところ、溶解度制限固相が $\text{Se}(\text{cr})$ になったと思われること、溶存 Fe 濃度が定量できないところまで低下し、その挙動が不明確だったことなどが結果として得られた。このことを受け、本年度はアルカリ性水溶液中における $\text{Fe}(\text{II})$ の溶解挙動を調べるとともに、再度 FeSe_2 の溶解度測定を実施する予定である。

○今後の予定

Np(IV) については、 K_{sp} 決定のための溶解度測定を継続するとともに、溶媒抽出法による加水分解定数の決定などを試みる。Se の溶解度測定については、前述のように $\text{Fe}(\text{II})$ の溶解挙動を調べつつ取り組む必要があるほか、硫黄 (S) との共存系における溶解度測定も試みる。また、TRU 廃棄物処分の性能評価を目的として、高アルカリ・硝酸塩中における Pu(IV) の溶解度測定なども予定している。

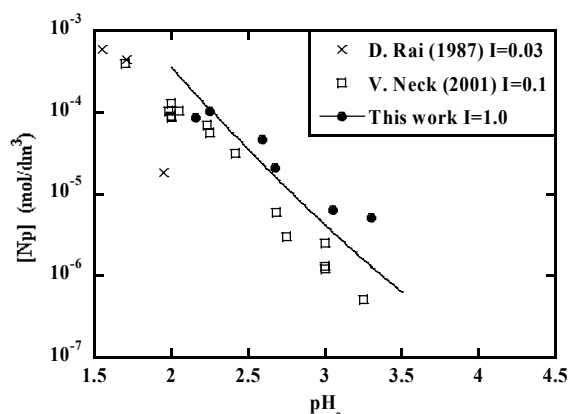


図 2 酸性溶液中における Np(IV) の溶解度測定の結果。実線は、(1)~(4) 式を用いた最小二乗適合の結果を示す。

表 1 得られた Np(IV) 水和酸化物の溶解度積と文献の報告値

Ref.	I (M)	K_{sp}
D. Rai (1987)	0.03	-53.3 ± 0.3
	0	-54.5 ± 0.3
V. Neck (2001)	0.1	-54.4 ± 0.4
	0	-56.4 ± 0.4
This work	1.0	-53.1 ± 0.3
	0	-56.2 ± 0.3

サイクル機構における 溶解度研究の進捗状況



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
放射化学研究グループ

北村 暁, 藤原 健壮

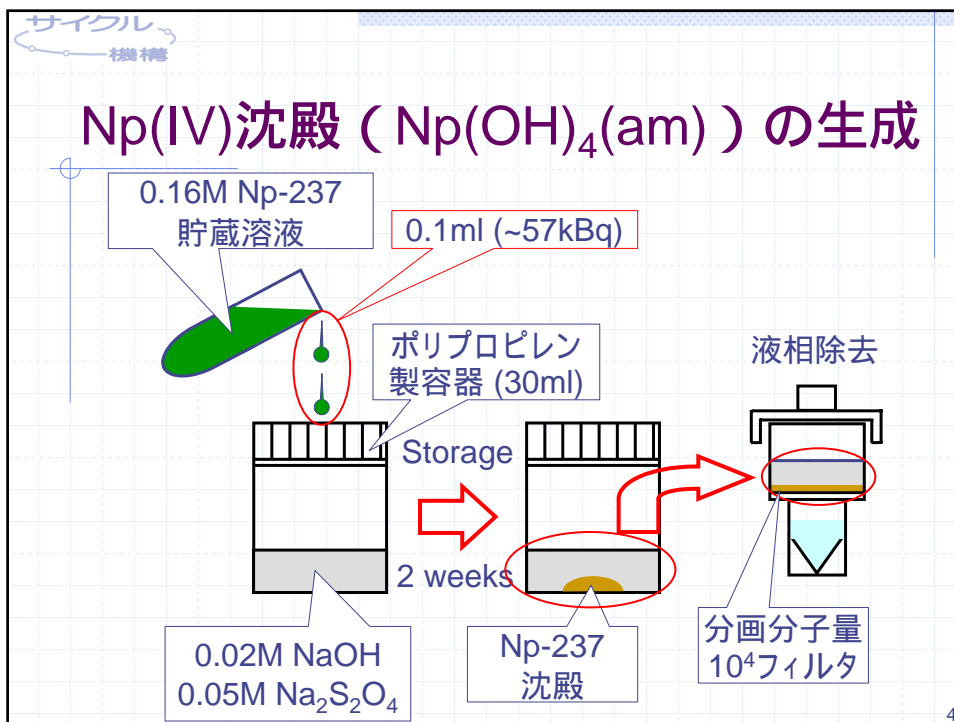
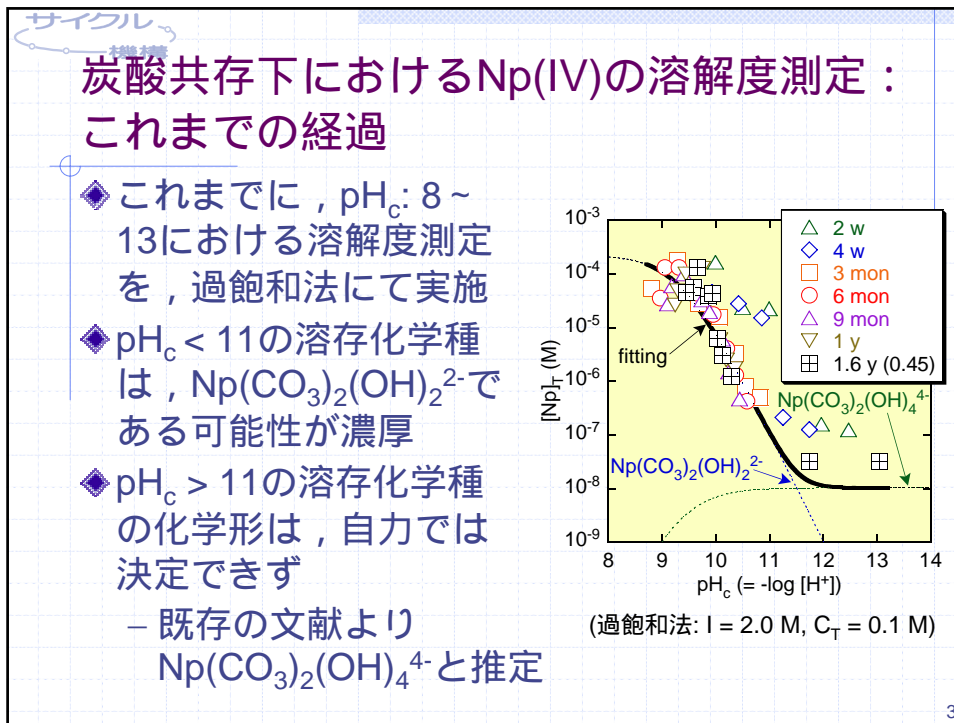
1

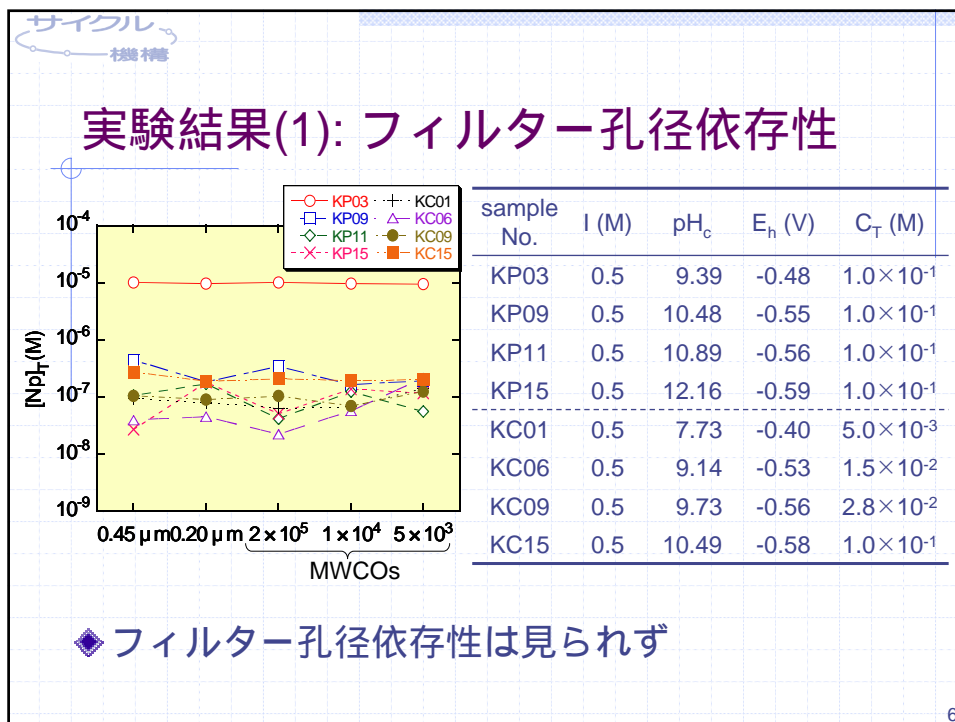
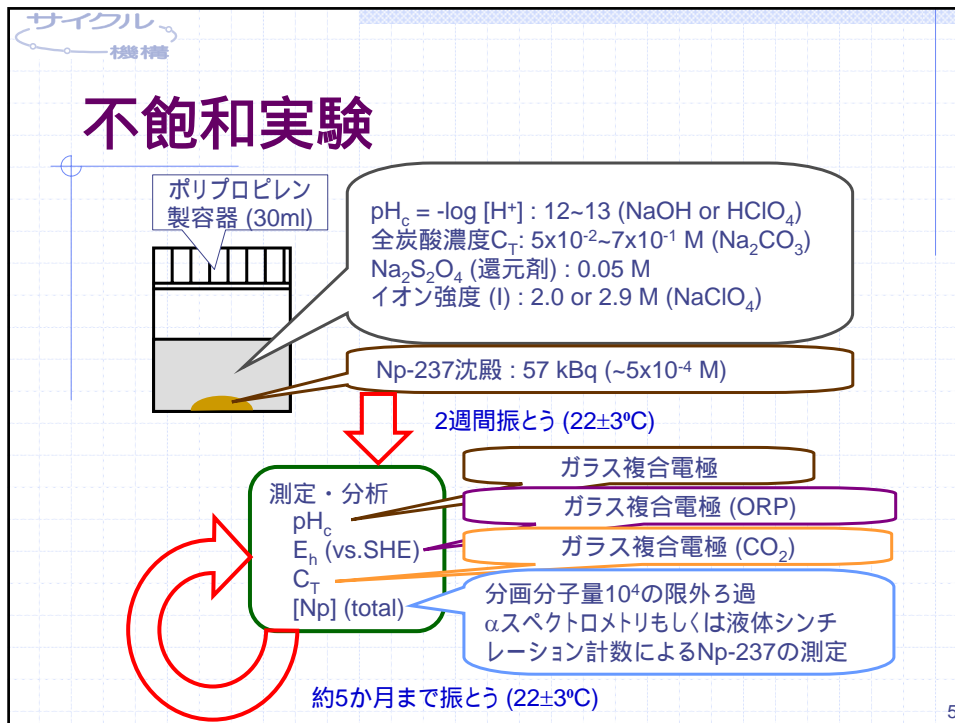


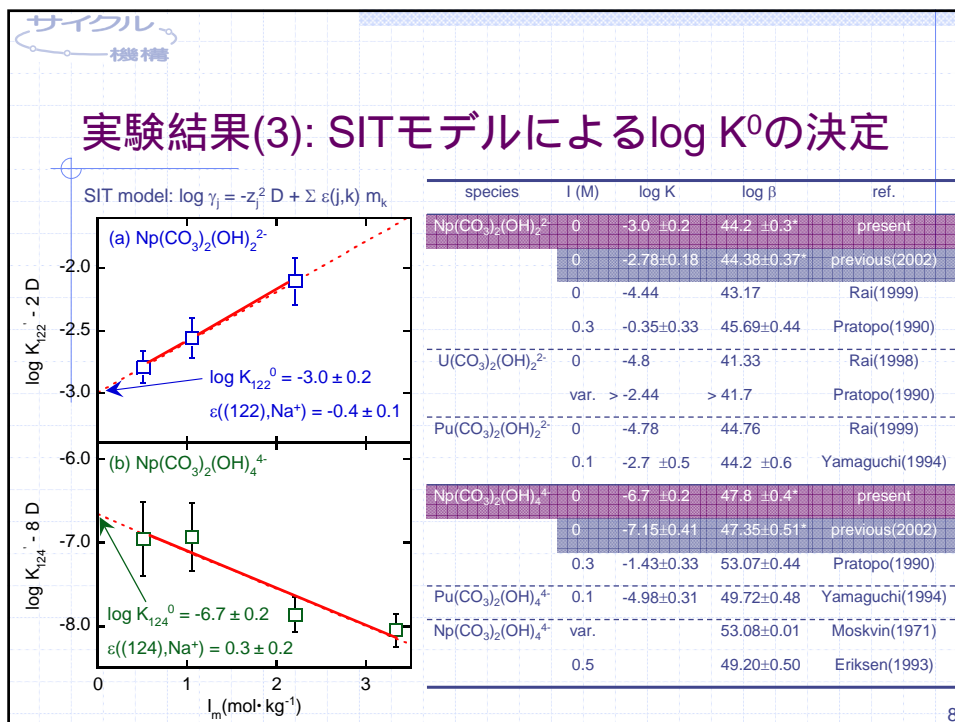
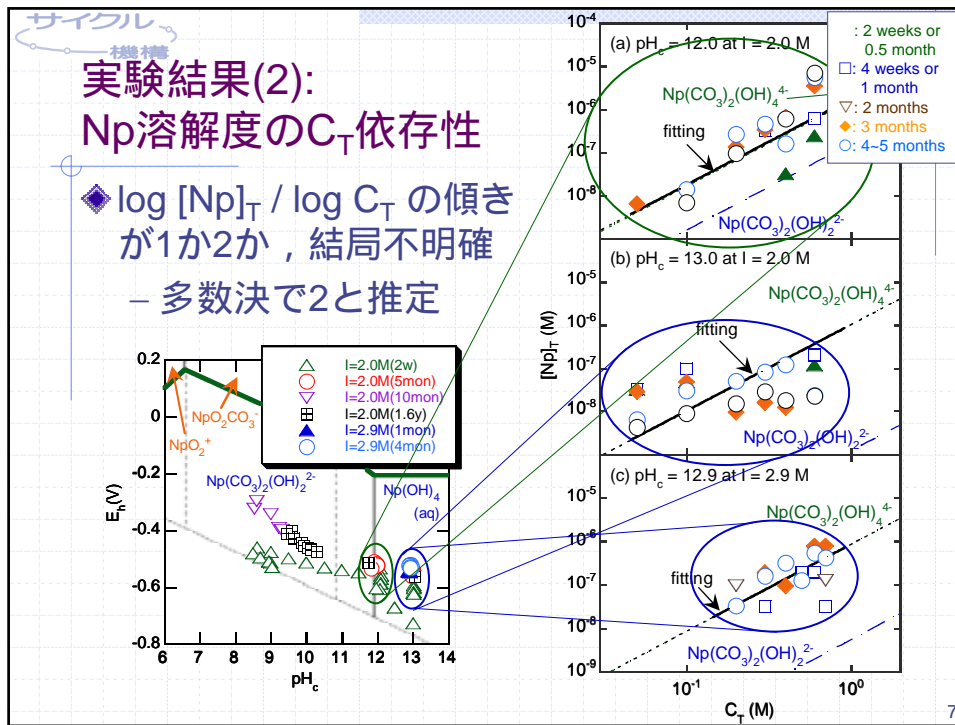
溶解度研究の主なテーマ

- ◆炭酸共存下におけるNp(IV)の溶解度測定
- ◆Np(IV)水和酸化物の溶解度積 (K_{sp}) 決定
- ◆還元条件下におけるNpの溶解度に及ぼす
フミン酸の影響
- ◆還元条件下における鉄セレン化合物の溶
解度測定
- ◆高アルカリ・硝酸塩溶液中におけるPu(IV)
の溶解度測定

2







サイクル機構

鉄セレン化合物の溶解度測定（予定）

- ◆ アルカリ性水溶液における二セレン化鉄（ FeSe_2 ）の溶解度実験
 - 実験後の固相の分析
 - FRHP, SRHP条件における溶解度測定
- ◆ アルカリ性水溶液における鉄(II)の溶解度実験
 - 溶解度制限固相の同定および溶解度再評価
- ◆ 硫黄共存系におけるセレンの溶解度実験
 - 黄鉄鉱（ FeS_2 ）共存系における溶解度測定
- ◆ 熱力学データとしての評価

9

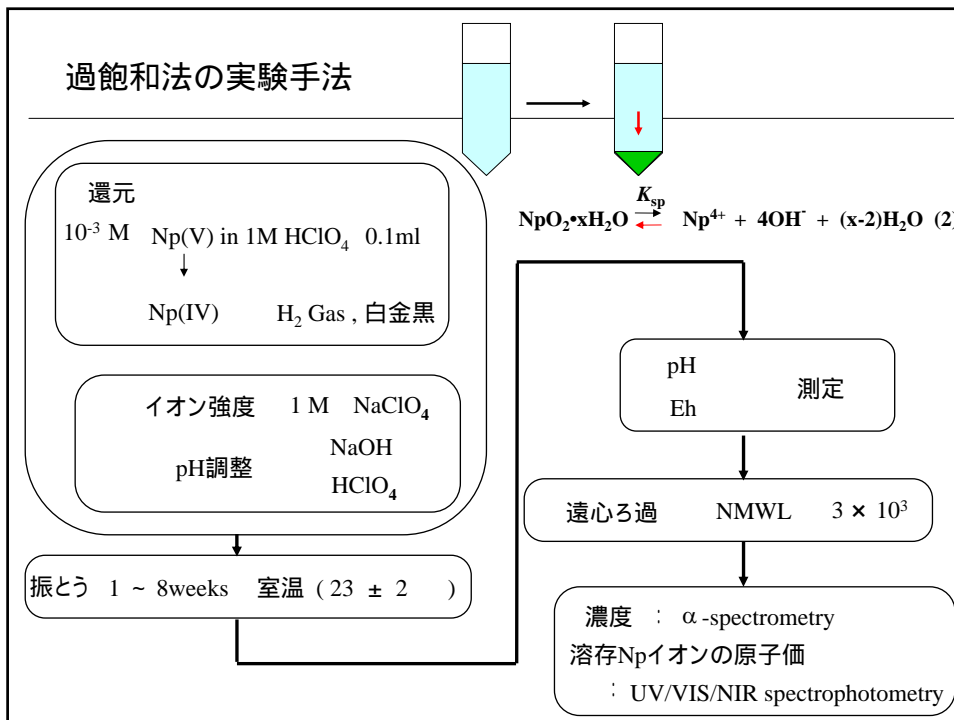
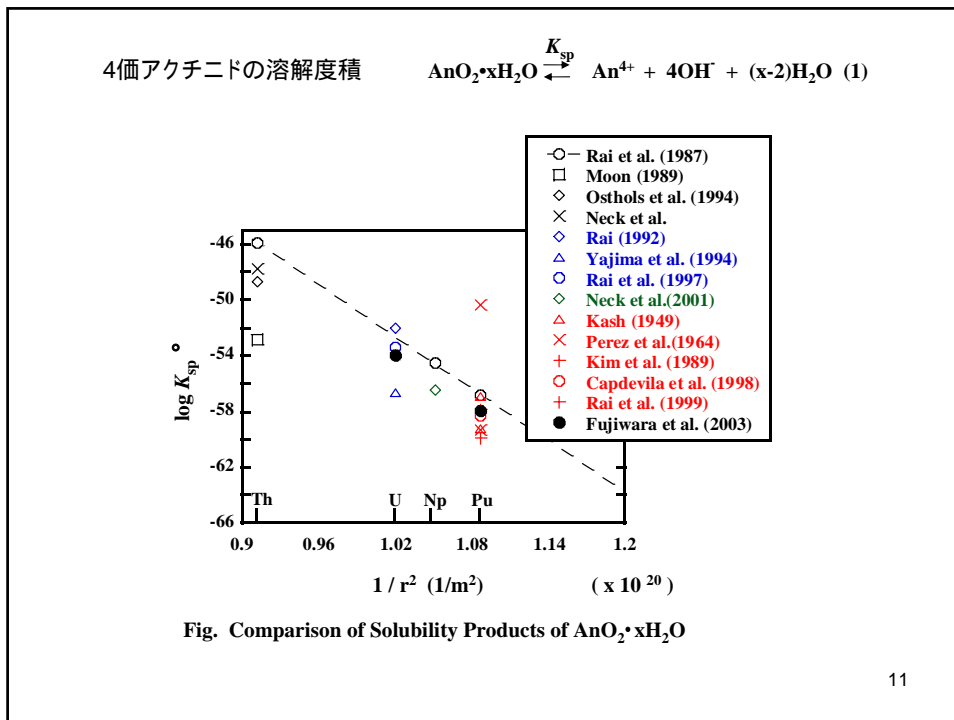
サイクル機構における溶解度研究の進捗状況

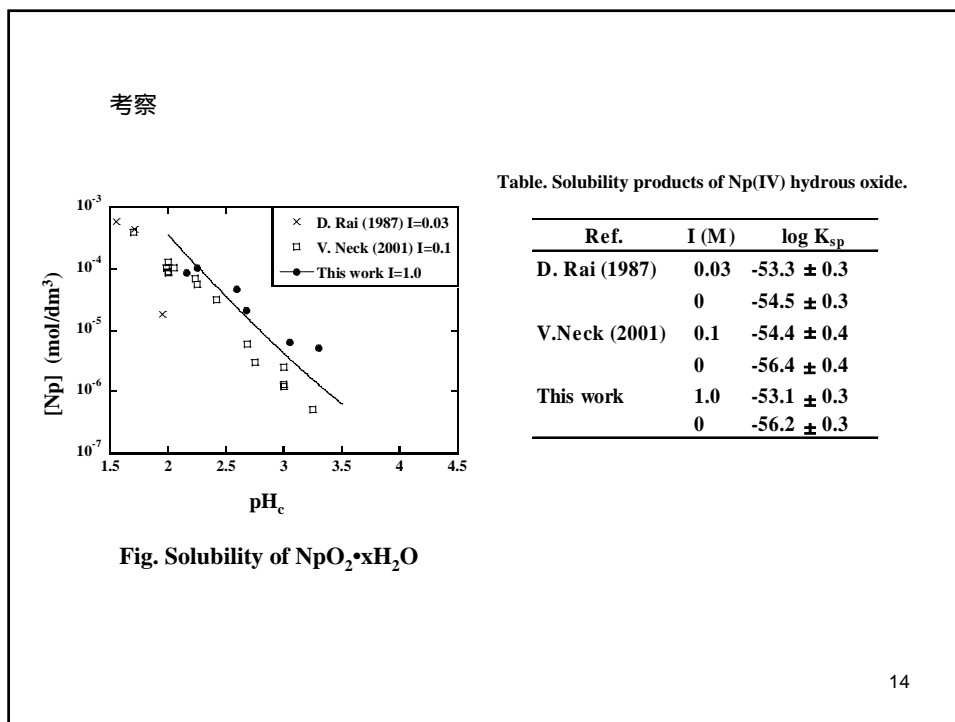
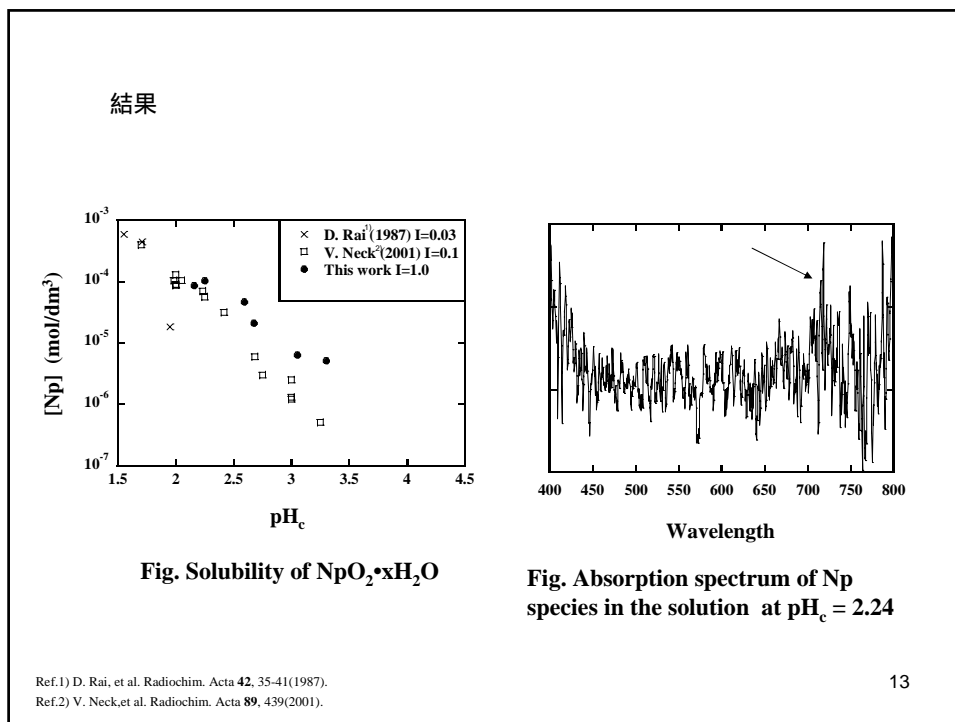
H.16. 1. 6
核種移行調査専門委員会

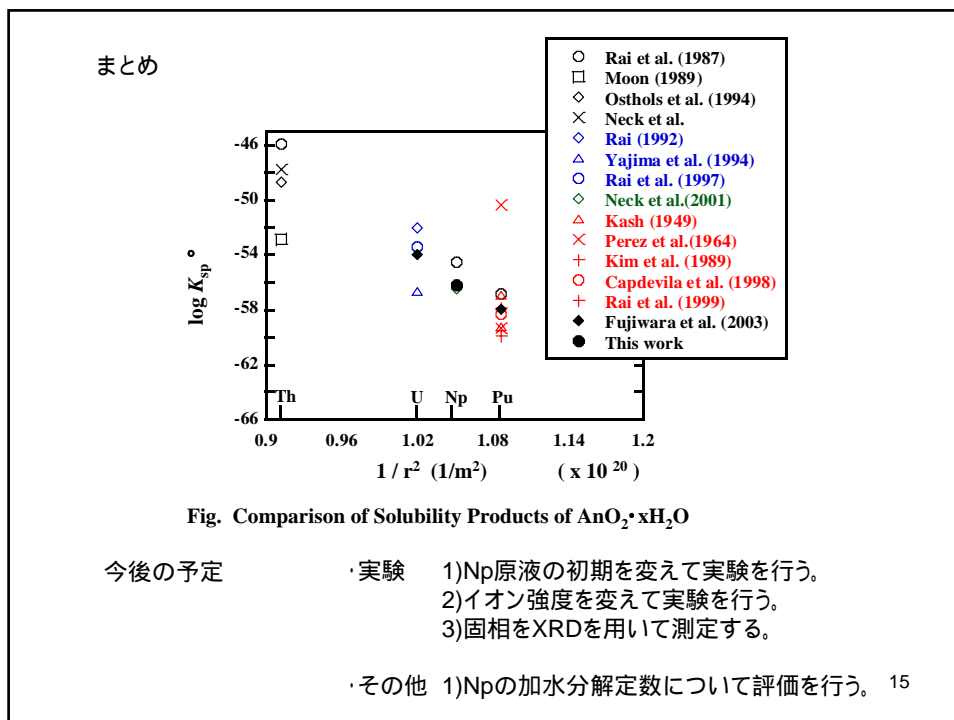
Np(IV)水和酸化物の溶解度積

藤原 健壮

10







付 1-9)

サイクル機構における核種収着研究の進捗状況 Progress of Study on Sorption Behavior of Radionuclides in JNC

北村 暁,
Akira KITAMURA,

夏 暁彬
Xiaobin XIA

○緒言

高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価を行うにあたり、放射性核種の地中移行挙動を明らかにすることが求められている。地層処分研究開発第2次取りまとめ（2000年レポート）では、レファレンスケースとして、降水系還元性地下水（FRHP）中における放射性核種の移行挙動を評価している。同レポートにおいては、変動シナリオとして海水系還元性地下水（SRHP）中における移行挙動においても若干の評価を行っているが、SRHPのような比較的イオン強度の高い（約0.7M）水溶液における収着分配係数（ K_d ）の報告値はそれほど多くなく、収着挙動の信頼性向上のために新規に K_d を取得することが重要であると考えられる。このことから、とくに重要な元素について、ベントナイトおよび堆積岩に対する K_d をバッチ法により取得することとした。さらに、長期的な安全性評価の信頼性向上のため、堆積岩-海水系地下水での収着のモデル化に関する研究も開始した。そのため、収着メカニズムの検討を行うための K_d 取得も、併せて行うこととした。

平成15年度は、対象元素としてセシウム（Cs）およびセレン（Se）を選択し、実験を行っている。これまでに得られている実験結果の概要を、以下に報告する。

○ベントナイトおよび堆積岩に対するCsの分配係数の競合イオンの影響

本実験もバッチ法で行った。岩石試料としては、市販の砂岩（和歌山県産（中新世））および泥岩（宮城県産（二畳紀））を用い、いずれも粉碎後、粒径を380 μm 以下に調整した。水溶液としては、第2次取りまとめ¹⁾で設定した海水系地下水（SRHP）を模擬した溶液（ $[\text{Na}^+] = 5.8 \times 10^{-1} \text{ M}$, $[\text{K}^+] = 1.1 \times 10^{-2} \text{ M}$ などを含有）のほか、比較のために0.02~0.7MのNaClおよびKCl水溶液を用いた。ポリプロピレン製容器に固相1.0gと水溶液20mlを入れ、Cs（トレーサーとしてCs-137を含有）の初期濃度を約 $1 \times 10^{-8} \text{ M}$ として実験を開始した。水溶液のpHを7~9に調整したのち、室温（ $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ）において振とうを開始した。0.5~11か月経過後、水溶液の一部をろ過したのち、Cs-137の娘核種であるBa-137mの662 keVの γ 線をNaIシンチレーション検出器で測定した。本実験も、 N_2 雰囲気グローブボックス（ $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$ ）中で行った。

砂岩に対する K_d の結果を、図2に示す。本研究で得られた K_d は、第2次取りまとめにおける設定値（ $0.05 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ）よりも高い値となった。 K_d にpHやNaCl濃度の依存性が見られない一方で、KCl濃度の依存性が見られていることがわかる。また、同じイオン強度でも K^+ の含有量が高くなるにつれて K_d が低下していることがわかる。同様の結果が、泥岩に対する K_d でも得られている。

アルカリ金属イオンのイオン交換選択性から考えると、 Cs^+ の収着は Na^+ よりは K^+ の影響を大きく受けるものと考えられるが、両媒体に対する K_d の傾向の差を単純に説明することは難しい。粘土質岩石に対するCsの収着は、岩石中のイライトが支配収着基であり、このイライトに対する K^+ との競争反応によって説明できるとの報告がある。本研究で用いた砂岩および泥岩の鉱物組成分析ではイライトの存在を示唆するデータが得られており、イライトの寄与を含めた種々の収着モデルの適用性を検討しながら、堆積岩に対するCsの収着挙動について考察を行った。なお、ベントナイト（クニゲルVI[®]）に対しては、KCl濃度依存性のみならずNaCl濃度依存性が見られているほか、同じイオン強度では同じ K_d 値が得られており、堆積岩とは異なった結果が得られている。

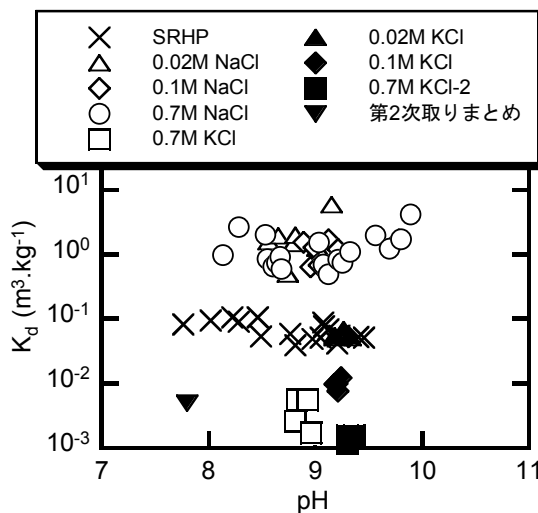


図2 種々の溶液中における砂岩に対するCsの分配係数

○ベントナイトおよび堆積岩におけるSeの分配係数測定

前項で述べたCsの収着実験と同様に、和歌山県産の砂岩および宮城県産の泥岩に対するSeの収着実験を行った。水溶液条件も、前項のCsの実験と同様である。ただし、還元条件を維持するために、還元剤として0.001Mないし0.01Mの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を添加している。また、液固比は15 ml : 0.15 gとし、Se-75含有Se溶液の初期濃度を $1.7 \times 10^{-7} \text{ M}$ とした。1~8週間経過後、水溶液の一部をろ過したのち、Se-75の136 keVおよび265 keVの γ

線をNaIシンチレーション検出器で測定した。本実験も、 N_2 雰囲気グローブボックス中で行った。

実験結果の一例を、図3に示す。本研究では K_d を求めるにあたり、固相なしの空白試料も用意しているが、図3に示すように、空白試料中の溶存Se濃度([Se])が初期濃度を下回っていること、ベントナイト入り試料の[Se]が空白試料の[Se]を上回っていることなど、まだ K_d を決定するには至っていない。サイクル機構の熱力学データベース(JNC-TDB)による計算からは、 E_h が約-0.25Vより低い条件では[HSe⁻]として溶存し、高い場合はSe(cr)として沈殿することが予想されるが、図3の結果はこの予想と一致していない。トレーサー濃度のSeがポリプロピレン製容器の壁に収着した可能性もあることから、原因を調査中である。なお、実験開始後の[Se]は、ベントナイト>泥岩≧砂岩となっていることから、相対的にはSeが砂岩に最も強く収着するものと思われる。

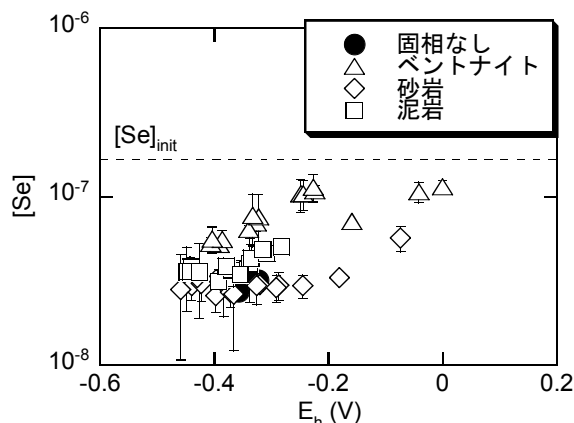


図3 0.7M NaCl水溶液中の収着実験における溶存Seの酸化還元電位 (E_h) 依存性

○幌延の岩石に対するCsの収着挙動

北海道・幌延地区における試錐調査が平成13年度より本格化し、岩石および地下水が採取され、試験研究に供することができるようになった。このことを受け、幌延地区の岩石および地下水を用いたバッチ収着実験を開始した。表1に示す4種の堆積岩(いずれも粉碎後、粒径を250 μm 以下に調整)を用いて、バッチ収着実験を行った。実験は、 N_2 雰囲気グローブボックス ($O_2 < 1$ ppm) 中で行った。水溶液としては、幌延にて採取した天然地下水を元に合成した海水系地下水(SGW)と、比較のために脱イオン水(DIW)を用いた。このSGWは 3.6×10^{-1} MのNaClや 1.1×10^{-2} MのKClなどを含有しており、そのイオン強度は0.41である。Cs濃度は $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ M、液固比は5, 50および500 $ml \cdot g^{-1}$ 、振とう時間は1~265 hとした。水溶液のpHは7~8であった。溶存Cs濃度([Cs⁺])の定量には、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を用いた。

得られた分配係数の例を、図1に示す。SGW条件下での K_d の値は、DIWと比べて約1桁低くなっていることがわかる。これは、 K_d がイオン強度の依存性を持っていることによるものであると考えられる。特に、この海水系地下水中に多く含まれる、 K^+ や NH_4^+ による影響が大きいと考えられる。また、初期Cs濃度が高い条件では、 K_d が低下していることがわかる。このことは、Csの収着サイトが飽和している可能性を示している。さらに、DIW、SGWいずれにおいても、ごく一部の結果を除き、 K_d が岩石試料の種類にかかわらずほぼ同じ値となっていることがわかる。このことは、Csの収着サイトが飽和している可能性を示している。このうち、岩石AのDIW中における K_d は、岩石B、C、Dに比べて、高[Cs⁺]条件において低くなっている。このことは、岩石A中におけるCsの収着基が他の固相よりも少ないことを示唆している。この収着基は粘土鉱物中に含まれているものと予想されるが、現在確認のための実験を継続している。

表1 幌延地区で採取した収着実験用の岩石試料

試料名	岩芯位置(m)	地層名	岩石種類
A	108.45~108.80	声問層	珪藻質泥岩
B	266.66~267.00	声問層	珪藻質泥岩
C	404.65~405.00	稚内層	硬質泥岩
D	504.70~505.00	稚内層	硬質頁岩

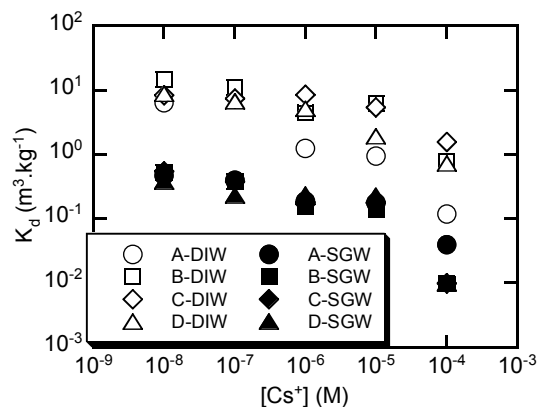


図1 幌延堆積岩に対するCsの分配係数 (K_d) のCs濃度依存性

○今後の予定

収着に関するいずれの研究においても、Seの実験を実施もしくは継続する。また、Np(IV)の収着実験も予定している。さらに、砂岩および泥岩の収着実験については、Ra, Ni, Pu等の実験も予定している。また、TRU廃棄物処分の性能評価を目的として、高アルカリ・硝酸塩溶液中におけるPu(IV)の収着実験も実施する。さらに、収着メカニズムや、未知の条件に対する収着挙動の予測の手法についても、今後検討を行っていく。

サイクル機構における 収着研究の進捗状況



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
放射化学研究グループ

北村 暁, 夏 暁彬

1



収着研究の主なテーマ

- ◆還元条件・炭酸共存下におけるスメクタイトに対するNpの収着挙動（中断）
- ◆海水系地下水におけるベントナイトおよび堆積岩に対するCs, Seの収着挙動
- ◆マグネタイト表面におけるNp(V)の還元
- ◆高アルカリ・硝酸塩溶液中におけるベントナイトおよび堆積岩に対するPuの収着挙動
- ◆幌延地区の岩石に対するCsの収着挙動

2

サイクル機構

海水系地下水におけるベントナイトおよび堆積岩に対するCs, Seの収着挙動

- ◆ 海水系地下水のような高イオン強度 ($> 0.1 \text{ M}$) における収着分配係数 (K_d) 報告値の不足
 - 特に対堆積岩で顕著
- ◆ 性能評価上, データ取得が重要である元素
 - Ni, Se(-II), Cs, Ra, Np(IV), Pu(III,IV)
 - 5年計画で取得予定 (15年度は3年目)
- ◆ 比較的取り組みやすい (と思われる) Csからデータ取得を開始 (14年度 ~)
 - バッチ法にて実施
 - K_d の pH, イオン強度 (I , E_h) 等の依存性を調査

3

サイクル機構

実験手順

ポリプロピレン製容器 (30ml)

SRHP ($I = 0.6 \text{ M}$), $0.02 \sim 0.7 \text{ M NaCl}$, $0.02 \sim 0.7 \text{ M KCl}$
 pH: $6 \sim 10$ (NaOH or HCl)
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (還元剤): 0.01 M (Seのみ)
 $[\text{Se}]_{\text{init}} = 1.7 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{Cs}]_{\text{init}} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$

N_2 雰囲気 ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$)

クニゲルV1®, 砂岩 (和歌山), 泥岩 (宮城)

1 or 2週間振とう ($22 \pm 3^\circ\text{C}$)

液固比
 Cs: 20 ml.g^{-1}
 Se: 100 ml.g^{-1}

測定・分析
 pH_c
 E_h (vs. SHE)
 $[\text{Se}]$ or $[\text{Cs}]$

ガラス複合電極
 ガラス複合電極 (ORP)

孔径 $0.45 \mu\text{m}$ メンブレンによる過NaIシンチレーション計数によるSe-75もしくはCs-137の線の測定

最長約11か月まで振とう ($22 \pm 3^\circ\text{C}$)

4

サイクル機構

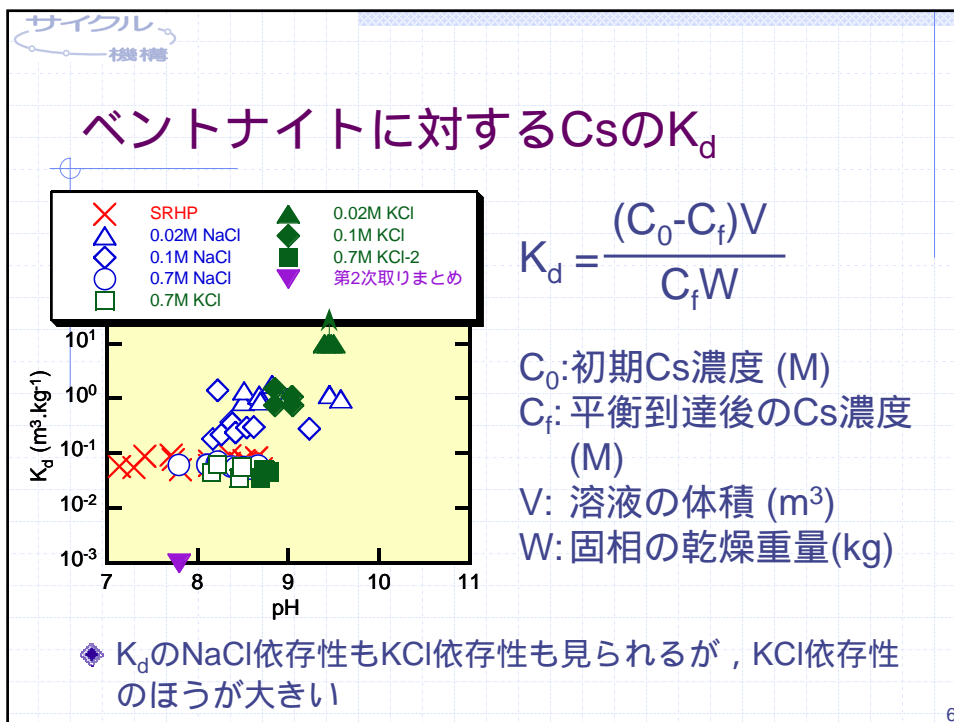
水溶液の組成

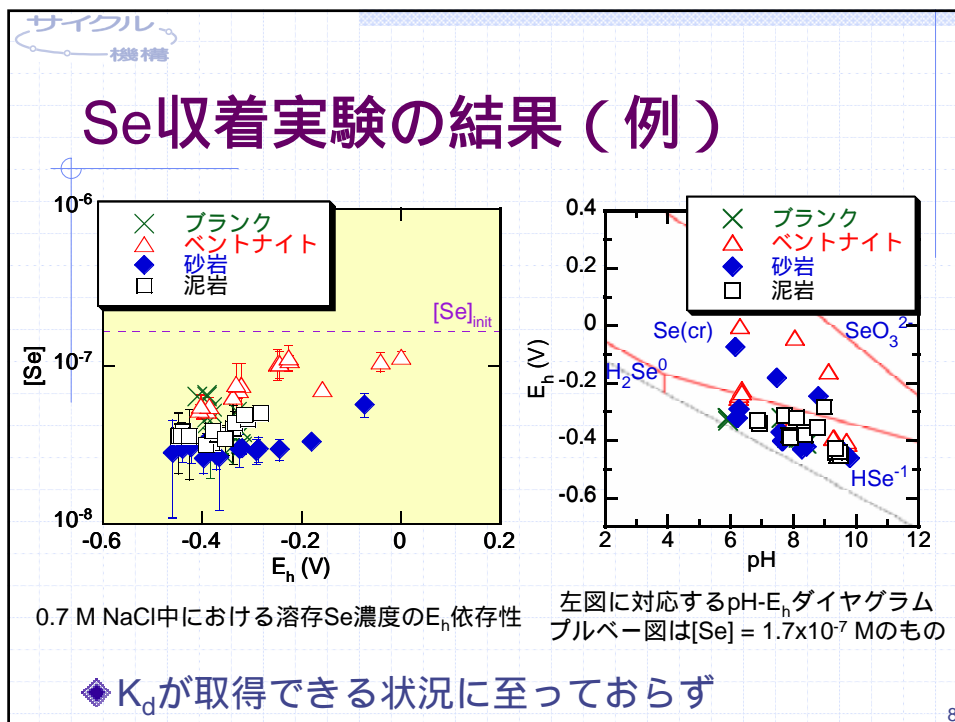
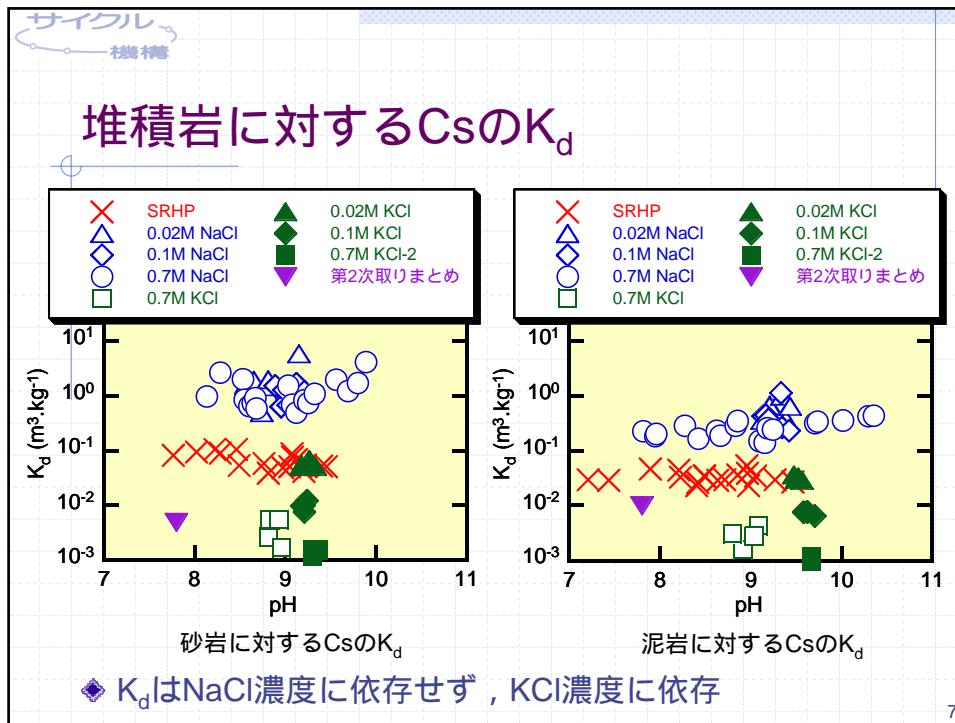
海水系模擬地下水 (SRHP)

化学式など	模擬間隙水 (対ベントナイト)	模擬地下水 (対堆積岩)	NaCl水溶液	KCl水溶液
NaCl	5.6×10^{-1}	5.8×10^{-1}	$2.0 \times 10^{-2} \sim 7.0 \times 10^{-1}$	-
CaCl ₂	1.4×10^{-2}	-	-	-
KCl	-	1.1×10^{-2}	-	$2.0 \times 10^{-2} \sim 7.0 \times 10^{-1}$
NaHCO ₃	-	1.5×10^{-2}	-	-
Na ₂ S ₂ O ₄ *	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}
目標pH	7.8	8.0	-	-
イオン強度	0.60	0.64	0.02 ~ 0.7	0.02 ~ 0.7

*Se吸着実験のみ

5





サイクル機構

幌延地区の岩石に対するCsの収着挙動

- ◆ 北海道・幌延地区の試錐調査が本格化（13年度～）
 - 岩石および地下水の採取
 - 室内実験に供与
- ◆ バッチ法による収着実験の開始

試料名	岩芯位置 (m)	地層名	岩石種類
A	108.45 ~ 108.80	声問層	珪藻質泥岩
B	266.66 ~ 267.00	声問層	珪藻質泥岩
C	404.65 ~ 405.00	稚内層	硬質泥岩
D	504.70 ~ 505.00	稚内層	硬質頁岩

9

サイクル機構

実験手順

ポリプロピレン製容器

脱イオン水(DIW)もしくは合成海水系地下水(SGW; I = 0.41)
pH: 7~8 (無調整)
[Cs]_{init} = 1.0x10⁻⁸ ~ 1.0x10⁻⁴ M

N₂雰囲気 (O₂ < 1 ppm)

岩石試料 (< 250 μmに粉砕)

1時間振とう (22±3°C)

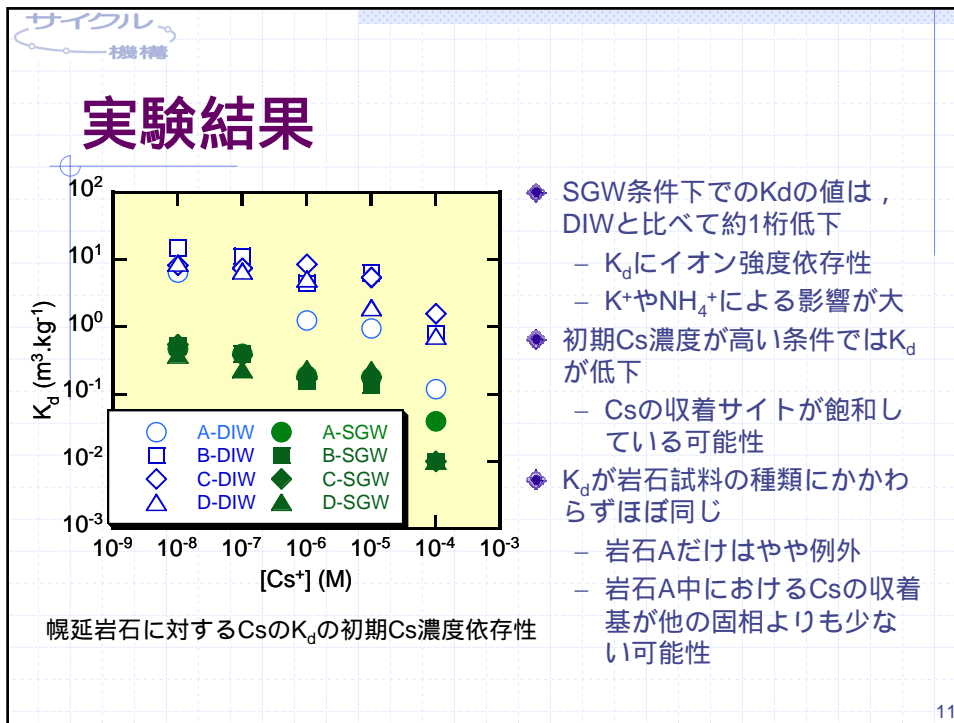
液固比: 5, 50, 500 ml.g⁻¹

測定・分析
pH_c
[Cs]

ガラス複合電極
ICP-MSによる定量

最長265時間まで振とう (22±3°C)

10



11

サイクル機構

幌延岩石収着実験における地下水 (HDB-3孔) の組成 (濃度の単位はmg.l⁻¹)

pH	6.7		
ORP	-19.7 mV		
Na ⁺	6900	Fe	0.19
K ⁺	320	Si	27
Ca ²⁺	220	Cl ⁻	11600
Mg ²⁺	210	Br ⁻	99
Sr ²⁺	5.7	NO ₃ ⁻	0.4
Li ⁺	22.0	SO ₄ ²⁻	38
Al ³⁺	0.1	HCO ₃ ⁻	2463
NH ₄ ⁺	380	TOC	52
H ₂ S	0.1	TIC	530

12

付 1-10) サイクル機構における拡散研究の進捗状況 (圧縮ベントナイト及び凝灰岩中のC, Cl, Iの拡散挙動に及ぼすNaNO₃の影響) サイクル機構 石寺孝充

TRU廃棄物処分の安全評価において重要なC, Cl, Iについて、NaNO₃存在下、高pH条件で圧縮ベントナイト及び凝灰岩中の実効拡散係数 (De) を取得した。その結果、NaNO₃濃度の増加に伴って、ベントナイトではDeが増大する傾向、凝灰岩では低下する傾向が見られた。

1. 背景・目的 再処理施設やMOX燃料加工施設から発生するTRU廃棄物は、その特性に応じた適切な人工バリアと天然バリアを組み合わせた多重バリアシステムにより、長期的な安全を確保する地層処分が検討されている。TRU廃棄物処分には以下のような特有の現象があり、それらによって及ぼされる影響を検討する必要がある。

- ・ 再処理プロセスで発生した廃棄物中から溶け出した硝酸塩が、核種移行挙動に影響を及ぼす可能性がある
- ・ C-14, Cl-36, I-129 などの HLW には含まれない核種を含有しており、新たなデータ取得が必要となる
- ・ 廃棄体等に使用されているセメント系材料の溶解により、地下水が高 pH 化される可能性がある

そのため、TRU廃棄物処分の性能評価上重要な元素であるC, Cl, Iについて、NaNO₃存在下、高pH条件でのベントナイト及び凝灰岩中のThrough-Diffusion法による試験を実施し、実効拡散係数 (De) を取得するとともに、NaNO₃が拡散挙動に及ぼす影響について調べた。

2. 試験手法 試料はベントナイト (クニゲルV1®) 及び凝灰岩 (大谷石)、溶液はNaOHによりpH12.5 に調整し、パラメータとしてNaNO₃濃度 : 0.01~5mol/lの条件で試験を行った。ベントナイトの試験については、拡散セルにベントナイト(Φ20x10mm)を圧縮充填し、蒸留水を加え低圧下で含水飽和させた後、試験溶液を加えて飽和させた。凝灰岩の試験については、凝灰岩サンプル(Φ30x10mmもしくはx20mm)を拡散セルに設置し、試験溶液を加え低圧下で含水させた。トレーサとしてNa₂¹⁴CO₃, Na³⁶Cl, NaIを添加して試験を開始した後、所定の期間毎に試験溶液をサンプリングし溶液中のトレーサ濃度の測定を行い、得られた破過曲線よりDeを求めた。また、構造因子(Formation Factor : FF)の変化を観察するため、凝灰岩についてはHDOでも試験を行った。

3. 結果 図1、2にCO₃²⁻, Cl⁻, I⁻のDeのNaNO₃濃度依存性を示す。ベントナイトにおいてはNaNO₃濃度が増加するに伴ってこれらのDeがそれぞれ増大する傾向が見られた。これは、NaNO₃濃度の増加に伴って、陰イオン排除効果が低下したためと考えられた。また、保持因子αからの考察により、ベントナイト中の陰イオンはスメクタイト層間隙よりも粒子間隙を支配的に拡散していると考えられた。凝灰岩においては、NaNO₃濃度が増加するに伴ってCO₃²⁻, Cl⁻, I⁻のDeがそれぞれ低下する傾向が見られた。HDOのDeも低下する傾向が見られることから、この原因の一つとして、凝灰岩の構造因子(FF)の減少が考えられた。

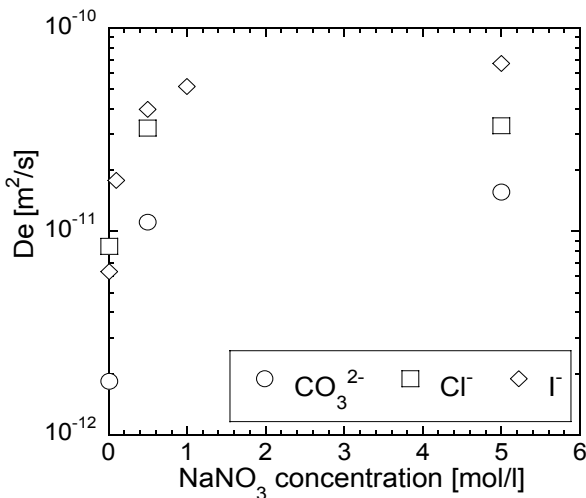


図1 DeのNaNO₃濃度依存性 (ベントナイト)

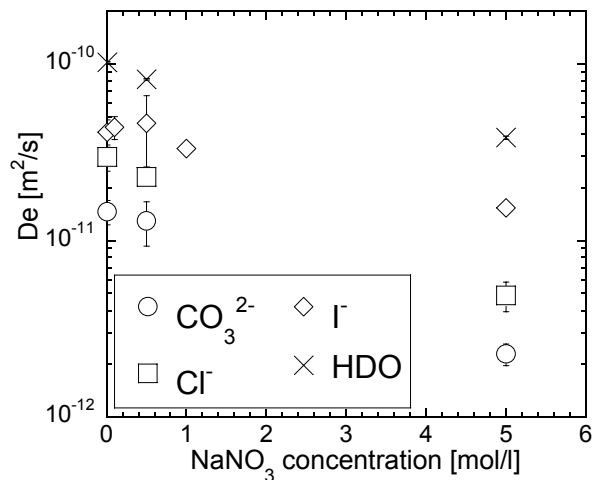


図2 DeのNaNO₃濃度依存性 (凝灰岩)

サイクル機構における拡散研究の進捗状況

〔 圧縮ベントナイト及び凝灰岩中のC, Cl, I の
拡散挙動に及ぼすNaNO₃の影響 〕

サイクル機構 石寺孝充

背景・目的

研究の背景

再処理施設

・低レベル濃縮廃液
・廃溶媒、廃銀吸着剤等

MOX燃料加工施設

・雑廃棄物

TRU核種を含む放射性廃棄物 (**TRU廃棄物***)
として地下深部の安定な地層中に処分を検討

TRU廃棄物処分の安全評価

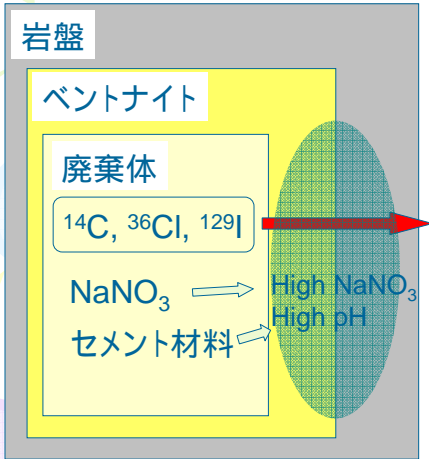
高レベル廃棄物の地層処分に関する知見の活用

・分配係数、拡散係数等の性能評価上重要なパラメータの活用

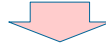
*TRUを含む廃棄物の中で、全核種濃度が約1GBq/tよりも高く、
浅地層処分以外の地下埋設処分が適切と考えられるもの

背景・目的

TRU廃棄物処分の安全評価



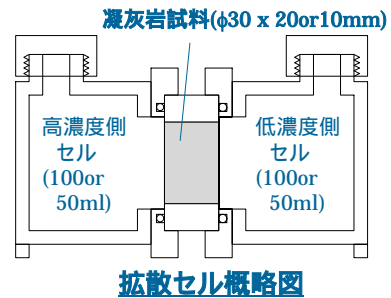
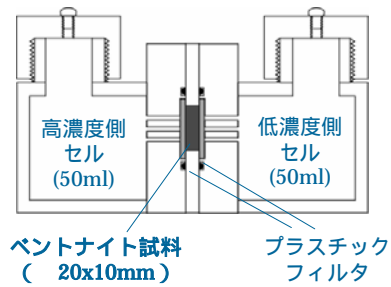
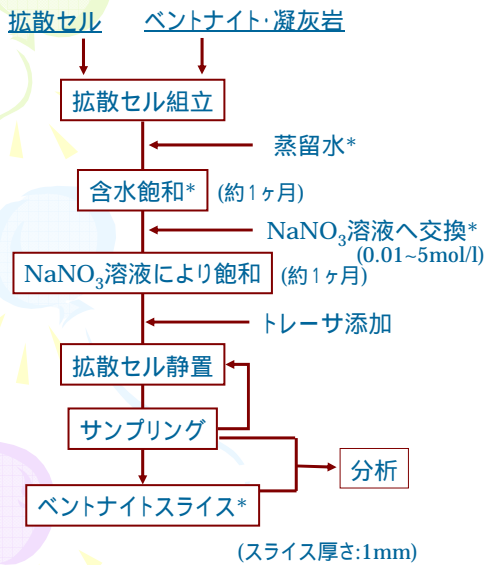
NaNO₃存在下、高pH条件下でのベントナイト及び凝灰岩中のCO₃²⁻, Cl⁻, I⁻の透過拡散試験を実施



- (1) CO₃²⁻, Cl⁻, I⁻の実効拡散係数(De)を取得
NaNO₃の影響を評価
- (2) ベントナイト及び凝灰岩中の陰イオンの拡散挙動について議論

試験手法

試験フロー及び拡散セル概略図



*はベントナイトの試験のみ

試験手法

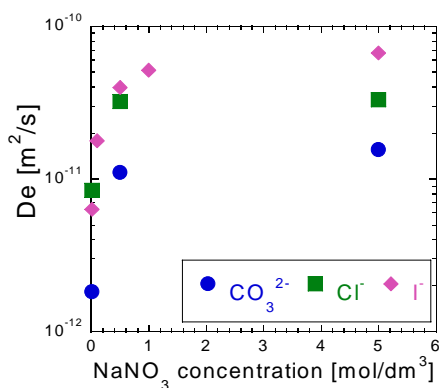
試験条件

試験手法	Through-diffusion法
試料	・クニゲルV1 ・凝灰岩(大谷石)
ケイ砂混合率	0, 30, 50wt%
乾燥密度	1.6Mg/m ³
試験溶液	NaNO ₃ 溶液(0.01, 0.1, 0.5, 1, 5mol/l)
トレーサー	NaI, Na ³⁶ Cl, Na ₂ ¹⁴ CO ₃ , HDO**
pH	12.5
温度	室温
雰囲気	I, HDO: 大気雰囲気 Cl, C: N ₂ 雰囲気
測定手法	I: ICP-AES Cl, C: 2 ガスフローカウンタ 液体シンチレーションカウンタ

**凝灰岩のみ

結果1(ベントナイト)

DeのNaNO₃濃度依存性(ベントナイト)



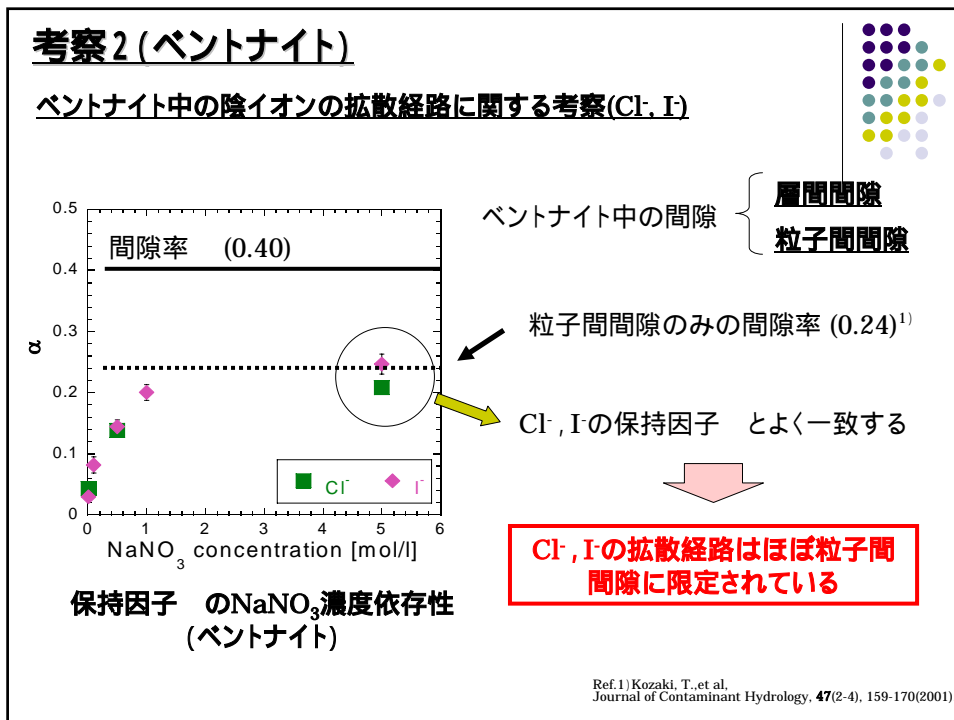
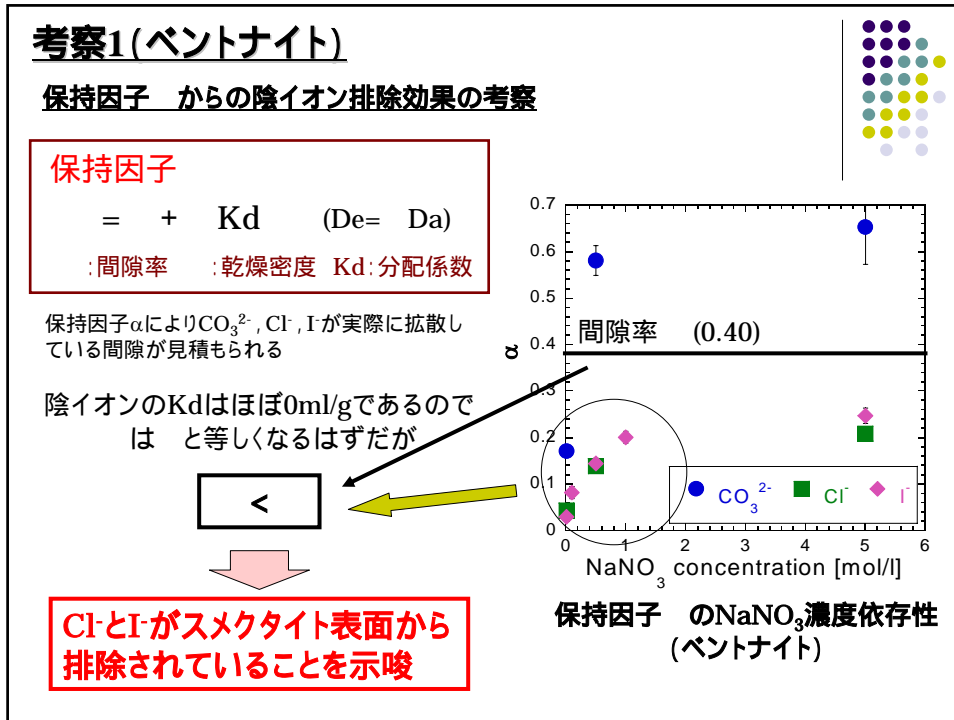
DeのNaNO₃濃度依存性(ベントナイト)

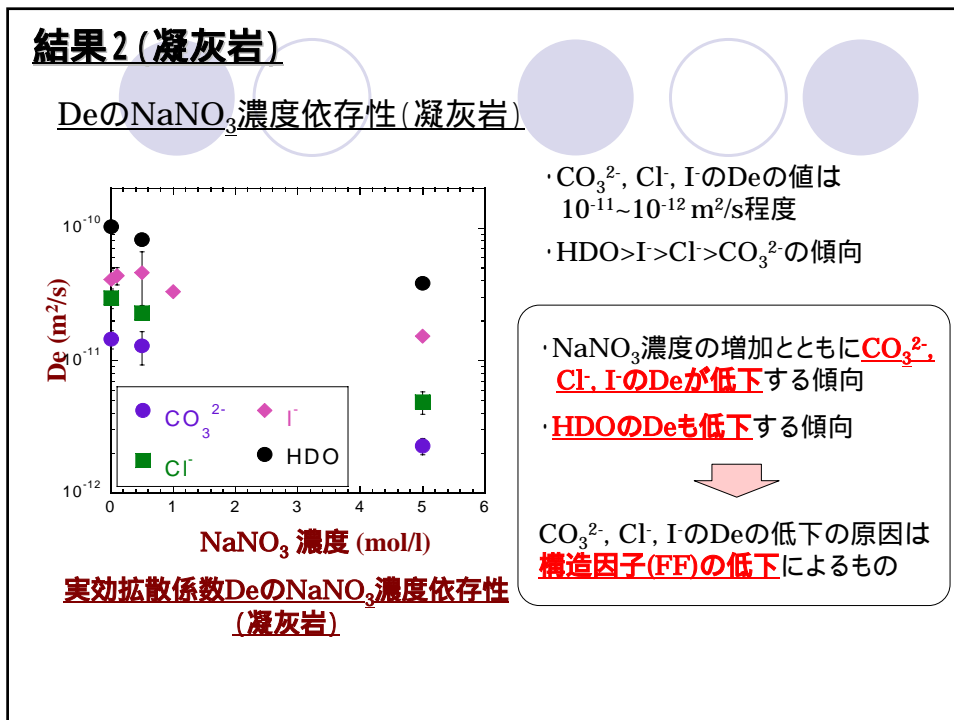
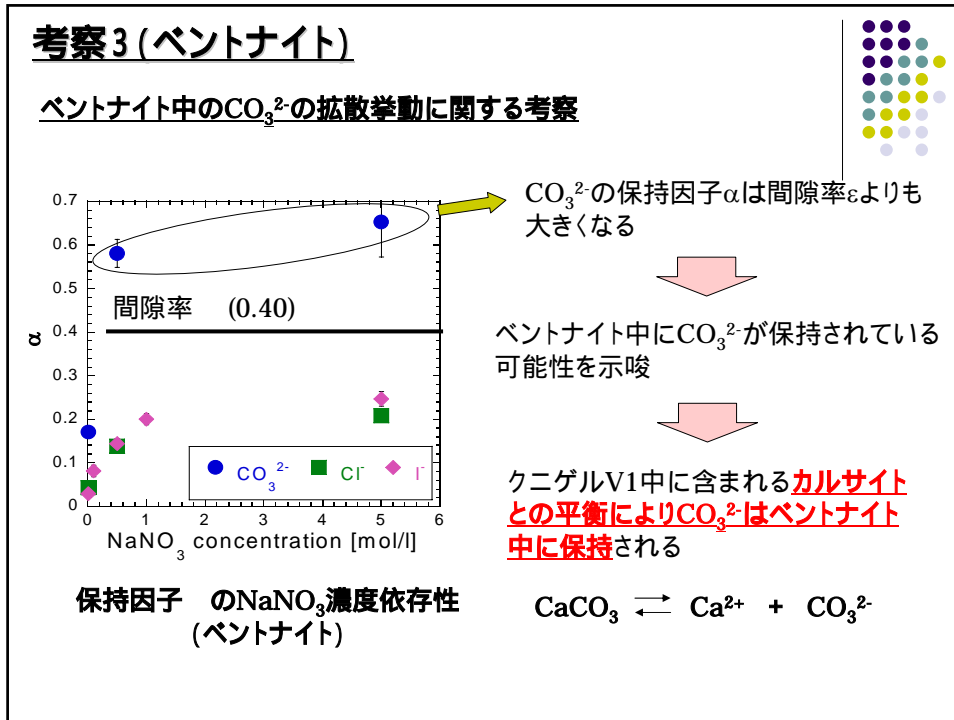
ベントナイト中の
実効拡散係数(De)はNaNO₃濃度が
増加するにつれて増大

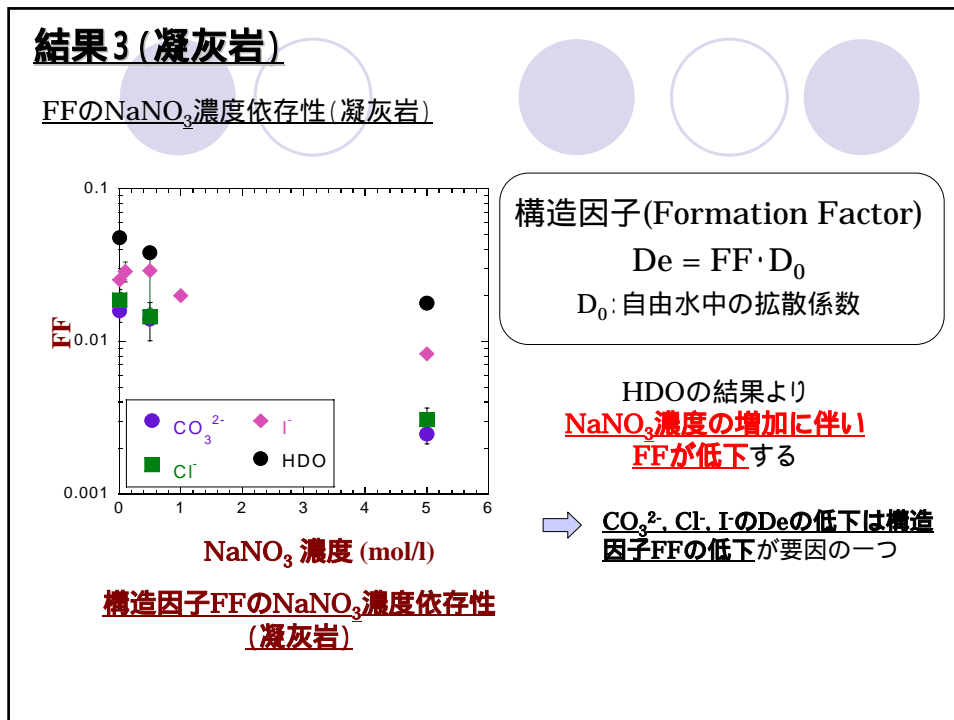
**陰イオン排除効果の低下
による影響**

陰イオンはスメクタイト表面の負電荷により排除
間隙水のイオン強度が高くなるとスメクタイト
表面の負電荷の影響が低下

陰イオンの拡散経路の増大







結論

NaNO₃存在下、高pH条件下でのベントナイト及び凝灰岩中のCO₃²⁻, Cl⁻, I⁻の透過拡散試験を実施し、実効拡散係数Deを取得した

ベントナイト

- ・NaNO₃濃度の増加とともにDeは増加する傾向を示した。
 ⇒ 陰イオン排除効果が低下し陰イオンの拡散経路が増大
- ・Cl⁻, I⁻は粒子間空隙を支配的に拡散する
- ・カルサイトとの平衡によりCO₃²⁻はベントナイト中に保持される

凝灰岩

- ・NaNO₃濃度の増加とともにDeは低下する傾向を示した。
 ⇒ NaNO₃濃度の増加に伴う構造因子FFの低下がその要因の一つ

付 1-11)

放射性廃棄物処分における緩衝材及び岩石マトリクス中の
核種拡散移行過程での固液界面現象と
移行モデルの高度化に関する研究

サイクル機構

佐藤 治夫

Haruo SATO

1. 緒言

放射性廃棄物の地層処分における安全評価では、緩衝材及び岩石中の核種やイオンの拡散移行過程の解明は、処分場からの放出率に大きな影響を及ぼすことから重要であると同時に、長期的な予測の精度向上につながる。筆者は、緩衝材及び岩石マトリクス中の拡散移行過程のうち、特に、移行経路や固液界面での相互作用に着目して研究を進めており、このうち岩石については、多孔質媒体を対象とした拡散移行メカニズムの解明を進めている。

本報告では、緩衝材及び岩石マトリクス中の核種拡散移行過程に関する研究について、これまでに得られた結果の概要と現状における進捗状況について紹介する。

2. 緩衝材中の核種拡散移行過程に関する研究

緩衝材の候補材であるNa型ベントナイトは、シート構造を持つ粘土鉱物のスメクタイト(モンモリロナイト)積層体(重層体)より構成されることから、特定の方向から圧縮成型すると、粘土粒子に方向性(異方性)が生じ、微細間隙構造、延いては核種拡散移行特性に影響を及ぼす可能性がある。このことから、圧縮ベントナイト中の配向特性について調べた。その結果、スメクタイト含有率の高いベントナイトは、圧縮方向に対して直角方向に粘土粒子が配向する様子が電子顕微鏡により観察され、その傾向は、ベントナイト密度が増加すると顕著になることが分かった。

次に、この結果に基づいて、トリチウム(HTO)及び重水(HDO)による拡散実験を行ったところ、配向方向と平行に拡散させた場合の拡散係数の方が、配向方向に対して直角方向に拡散させた場合よりも大きく、異方性があること、その程度はベントナイト密度が増加すると大きくなり、電子顕微鏡の観察結果とも一致した。また、拡散の活性化エネルギーは自由水中よりも高目であり、間隙水の特性は自由水とは異なる可能性が考えられた。

さらに、電荷の影響を検討するため、 I^- と Cs^+ イオンに対する拡散係数と活性化エネルギーの異方性及びイオン強度の影響について調べた。現在、実験は継続中であるが、現状得られている結果をまとめると、 I^- イオンは、低イオン強度($[NaCl]=0.01M$)では、配向方向への拡散係数の方が配向方向に対して直角方向よりも大きい傾向であり、HTOやHDOの傾向とも一致した。一方、イオン強度が海水程度の $[NaCl]=0.51M$ になると、拡散方向に依存して拡散係数の傾向が異なること、活性化エネルギーは自由水中よりも高く、密度の増加に伴って上昇すること、また、拡散係数と同様に、拡散方向、イオン強度、密度に依存して傾向が異なった。これは、密度やイオン強度の変化に伴って微細間隙構造が変化し、拡散種のイオン電荷に依存して移行経路が異なること、イオン強度の変化により間隙水の活量に変化すること、固相表面からの静電的影響が変化することなどによるものと考えられる。

3. 岩石マトリクス中の核種拡散移行過程に関する研究

岩石に対する拡散係数データベースを整備したところ、堆積岩、特に砂質系岩石に対するデータや知見が限られることが分かった。これらのことを考慮して、標準試料として市販されている白浜砂岩を対象とした研究を実施した。まず、砂岩の物理化学特性の測定及び微細間隙構造の観察を行い、間隙率や細孔径分布、陽イオン交換容量などを把握すると共に、ほぼ均一な多孔質媒体であることが分かった。この結果に基づいて、固液界面での静電的相互作用のモデルを検討し、間隙中でのポテンシャル分布や粘性分布、拡散係数分布を計算するモデルを提案すると共に、砂岩中の Cs^+ と I^- イオンの拡散係数の予測解析に適用した。

次に、 Cs^+ と I^- イオンに対するIn-diffusion法による拡散実験を行い、拡散移行過程での遅延に及ぼすイオン強度とトレーサ濃度の影響を調べた。その結果、 Cs^+ イオンの見掛けの拡散係数(Da)と収着容量ともイオン強度の影響はほとんど受けないものの、トレーサ濃度の影響を強く受けた。このことから、実効拡散係数(De)と収着分配係数(Kd)もイオン強度の影響を余り受けないと考えられ、この傾向は、モデルによる予測結果の傾向とも一致した。

また、蒸気圧法により、移行経路となる岩石中の間隙水の熱力学特性を測定評価し、界面近傍での間隙水の存在状態と固相表面からの影響領域を見積ると共に、これは、固相表面からの静電的影響によると推定されることや、ポテンシャル分布から求めた静電的な粘性の影響領域の解析結果ともよく一致することが示された。

さらに、バッチ法と拡散法間での Kd の不整合要因について検討した。バッチ法による収着実験を Cs^+ と I^- イオンに対して行い、これまでに報告されている白浜砂岩に対する Kd や上記の拡散実験からの Kd と比較検討し、間隙水条件、トレーサ濃度条件、比表面積を一致させることで、両方法から得られる Kd は一致した。加えて、現在、 Cs^+ と I^- イオンに対する透過拡散実験を実施中であり、この実験から得られる Da 、 De 、 Kd によりモデルの検証を行うほか、これまでに得られた個別の実験からのデータと比較検討し、バッチ法と拡散法間での Kd の整合性についても検討する。

核種移行調査専門委員会 大洗ワークショップ(H16.1.6~7)

放射性廃棄物処分における緩衝材及び 岩石マトリクス中の核種拡散移行過程で の固液界面現象と移行モデルの高度化 に関する研究

核燃料サイクル開発機構

佐藤治夫

研究の目的

放射性廃棄物の地層処分システムを構成する緩衝材及び岩石マトリクス中での核種の拡散移行過程における相互作用について、

間隙水化学(特にイオン強度)と移行経路及び微細間隙構造変化が拡散移行に及ぼす影響を熱力学的側面から明らかにすること

間隙水の特性、特に粘性に関する知見を得ること

核種と固液界面における静電的相互作用及び粘性分布に関するモデルを構築し、拡散係数や拡散移行プロセスの解析に適用すること

研究の概要

緩衝材中の核種拡散移行過程に関する研究

圧縮ベントナイト中の粘土粒子の配向特性

圧縮ベントナイト中の拡散移行経路への粘土粒子の配向の影響
(HTO、HDOの拡散)

圧縮ベントナイト中の拡散係数及び活性化エネルギーに及ぼす粘土
粒子の配向及びイオン強度の影響 (HDO、Cs⁺、I⁻の拡散) (継続)

岩石マトリクス中の核種拡散移行過程に関する研究

非定常法による砂岩中の拡散移行 (Cs⁺、I⁻)

静電的モデルによる両イオンのDeの解析 (イオン強度の影響)

蒸気圧法による砂岩中の間隙水の熱力学特性の測定評価

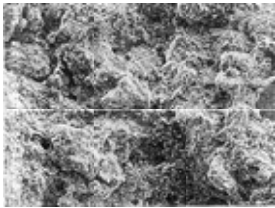
バッチ法による砂岩に対するKdの測定評価 (Cs⁺、I⁻)

透過拡散法による砂岩中の拡散移行 (Cs⁺、I⁻) (継続)

研究成果の概要: 配向特性

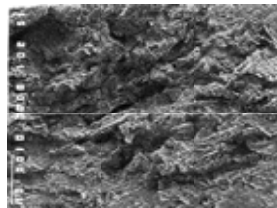
SEM観察結果例 (密度1.6Mg/m³) 圧縮方向

クニゲルV1



圧縮直角方向

クニピアF



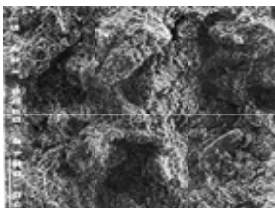
圧縮直角方向

クニゲルV1

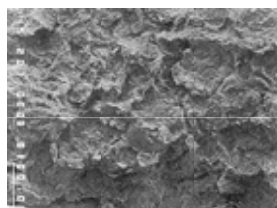
圧縮方向に対して軸方向・直角方向とも粘土粒子の構造に変化が見られない

クニピアF

圧縮方向に対して直角方向に粘土粒子の配向が観察



圧縮同軸方向

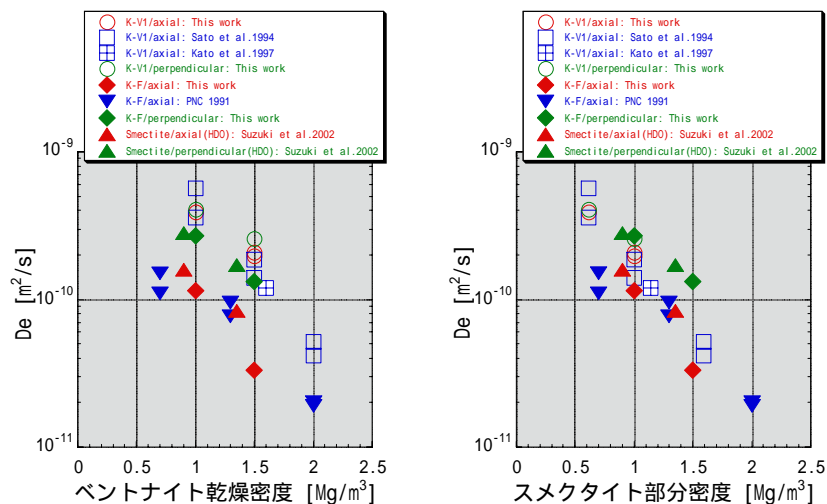


圧縮同軸方向

100μm

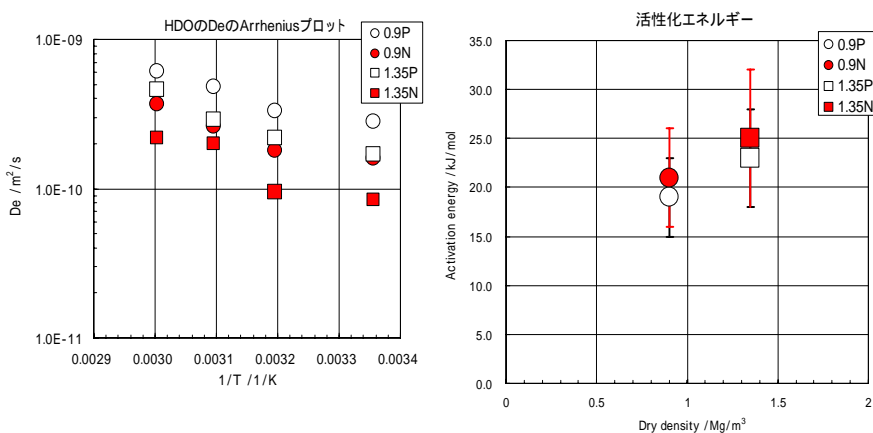
研究成果の概要: 拡散係数の異方性

圧縮ベントナイト中のHTO及びHDOのDeの配向方向依存性



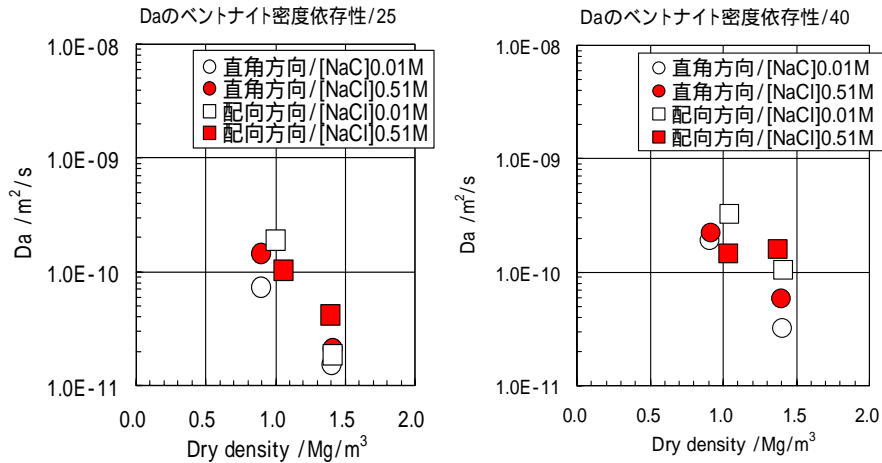
研究成果の概要: 活性化エネルギーの異方性

圧縮ベントナイト中のHDOのDeの活性化エネルギーの配向方向依存性 (P: 配向方向, N: 直角方向)



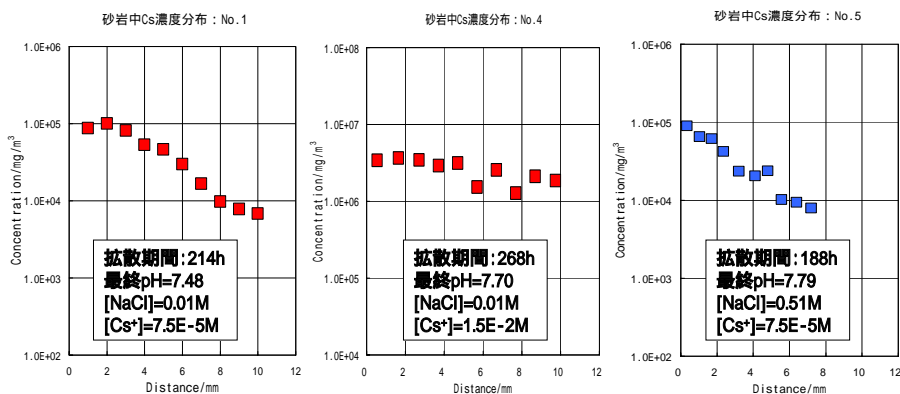
研究成果の概要: 拡散係数の異方性 (研究中)

圧縮ベントナイト中のI⁻イオンのDaのイオン強度及び配向方向依存性



研究成果の概要: 非定常拡散実験

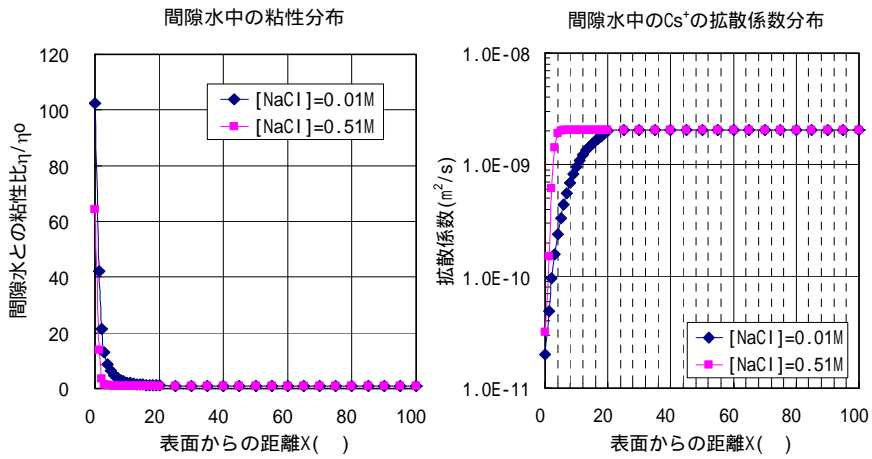
砂岩試料表面から深さ方向へのCs⁺イオンの濃度分布例



Da及び収着容量はイオン強度の影響を受けない
 両パラメータの傾向より、KdやDeも同様な傾向の可能性

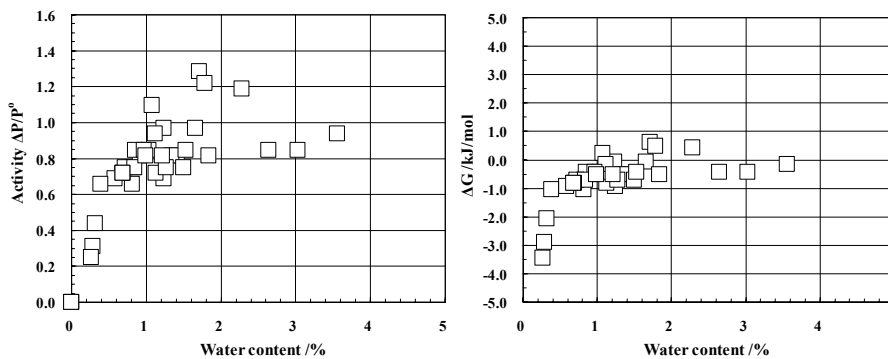
研究成果の概要: 拡散移行解析

静電モデルによる砂岩間隙中での粘性分布及び拡散係数分布計算例



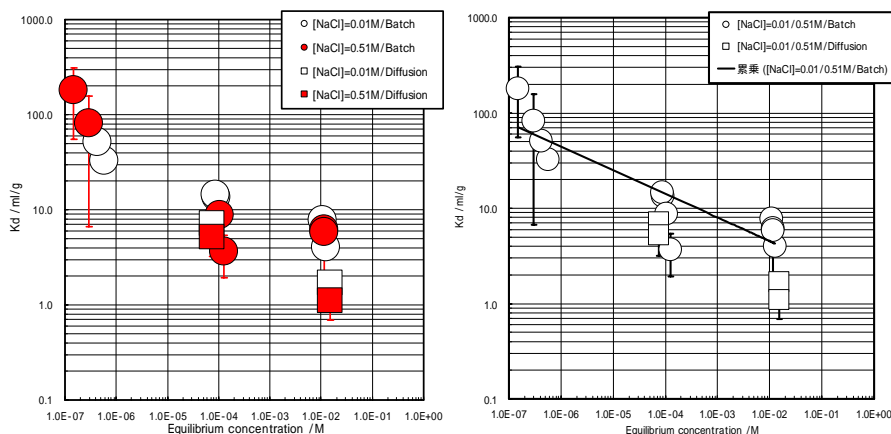
研究成果の概要: 熱力学特性

蒸気圧法による砂岩中の間隙水の熱力学特性測定例



研究成果の概要:Kdの整合性

砂岩に対するバッチ法及び拡散法からのCs⁺イオンのKd



研究成果のまとめ

緩衝材中の核種拡散移行過程に関する研究

圧縮ベントナイト中の粘土粒子の配向特性 (スメクタイト含有率と密度との関係) と拡散移行経路に及ぼす影響 (HTO、HDOのDe) を把握
 圧縮ベントナイト中のHDOのDeの活性化エネルギーから、間隙水は自由水よりも自由度が小さく、粘性などの特性が異なる可能性

岩石マトリクス中の核種拡散移行過程に関する研究

砂岩を対象とした研究を行い、微細間隙構造や物理化学特性に基づいて、静電的モデルにより粘性分布や拡散係数分布を計算することができ、これに幾何学因子と間隙率を考慮することで、概ね拡散係数(De)を推定できる見通し

バッチ法と拡散法間でのKdの不整合要因について検討し、間隙水条件、トレーサ濃度条件、比表面積を一致させることで、両者のKdはほぼ一致

付録 2 サイクル機構における試験研究に対する
技術的レビューに使用した資料

付2-1)

核種移行に及ぼすコロイド・有機物の 影響評価研究の概要

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

放射化学研究グループ 飯島 和毅、増田 嗣也
処分バリア性能研究グループ 黒澤 進

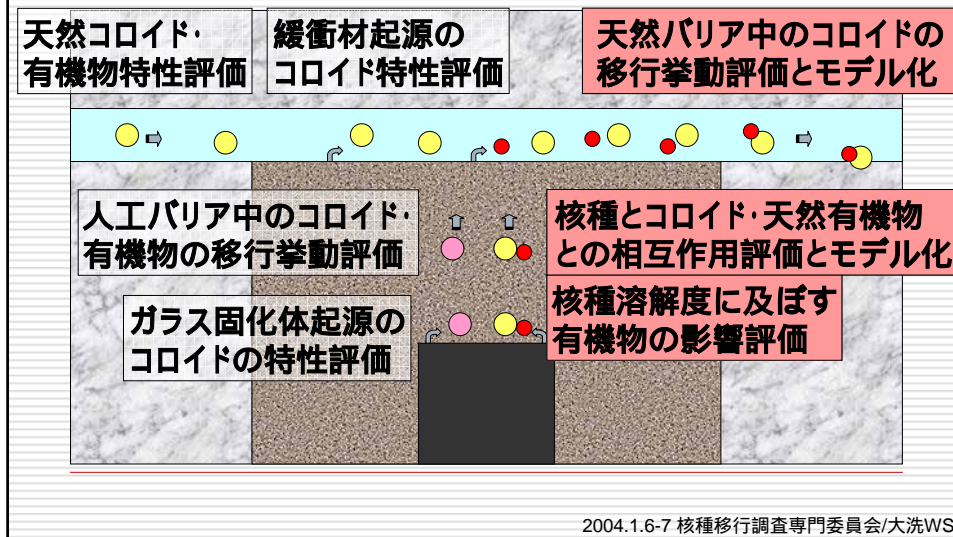
2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

コロイド・有機物影響評価研究の当面の目標

- コロイド
 - コロイド特性評価手法の開発
 - 可逆収着・不可逆収着を考慮したコロイド - 核種相互作用 / コロイド移行モデルの開発
 - ベントナイトコロイドに重点
- 有機物
 - 有機物特性評価手法の開発
 - 有機物 - 核種相互作用に関する基盤情報と基本モデルの提示
 - フミン酸に重点

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

コロイド・有機物影響評価研究の全体像



核種とコロイド・有機物相互作用の評価

- ベントナイトコロイドへのNp(IV), Cs収着試験
 - 収着特性の評価とモデルの検討
 - 収着量(分配係数)
 - 収着の可逆性、収着・脱離速度
- フミン酸とNp(IV)との錯生成試験
 - 錯生成特性の評価とモデルの検討
 - 錯生成定数
 - 錯生成の可逆性
 - 分子量の影響評価

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

天然バリア中のコロイド移行挙動評価

- COLFRAC
 - 亀裂性媒体中の物質移行挙動解析コード
- CRRプロジェクト
 - 花崗岩中のコロイド + 核種移行の原位置試験
- CFMプロジェクト
 - 花崗岩中の圧縮ベントナイトからのコロイド生成 + 核種移行の原位置試験

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

天然コロイドの特性評価

- 地下水コロイドの採取方法検討
- 地下水コロイドの特性評価
 - コロイドの濃度・粒径分布測定、状態観察、電位測定
- 原位置地下水環境への補完処置
 - 酸化還元電位、炭素分圧の変化への配慮

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

緩衝材起源のコロイド特性評価

- 圧縮ベントナイトの浸食試験(BENTFLOW)
 - ベントナイト浸食に及ぼす流速・塩濃度の影響評価
 - 流出液中のベントナイトコロイドの特性評価

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

人工バリア中の有機物移行挙動評価

- 圧縮ベントナイト中のポリアクリル酸透過試験
 - 圧縮ベントナイトのフィルトレーション効果の確認
 - 透過しうる有機物の限界分子量
 - 有機物の透過挙動に及ぼす塩濃度の影響

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

付2-2)

ベントナイトコロイドへのCs収着挙動と コロイドのキャラクタリゼーション

核燃料サイクル開発機構 処分研究部

放射化学研究グループ

飯島 和毅 増田 嗣也 戸村 努

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

報告の概要

- ベントナイトコロイドへのCs収着・脱離試験
- ベントナイトコロイドのキャラクタリゼーション
- FEBEXベントナイト(CRRプロジェクト)との比較
- まとめと今後の予定

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

核種とコロイドとの相互作用

- **ベントナイトコロイド**
 - Csの収着挙動評価
 - 収着・脱離のkinetics評価
 - COLFRACによる移行挙動評価
 - 収着等温線の取得
 - Np(IV)の収着挙動評価

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

Cs収着・脱離試験の概要

- **収着等温線の取得**
 - より大きな粒径のベントナイトのデータと比較
- **脱離挙動の評価**
 - 脱離のkineticsの評価
 - 脱離挙動に及ぼす収着期間の影響評価

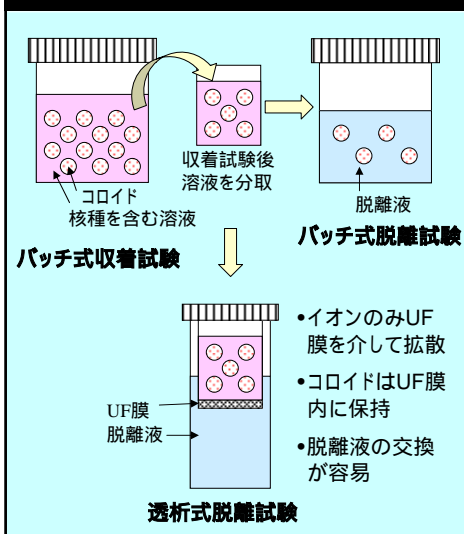
2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

収着試験

- バッチ式収着試験 (30mL)
- ベントナイトコロイド
 - 初期NaCl濃度: 3×10^{-4} mol/L
 - クニピアFから調製
 - スメクタイト濃度: 約0.9g/L
- 初期Cs濃度: $10^{-4} \sim 10^{-9}$ mol/L (11点)
 - Cs-137濃度: 約1 ~ 0.5 kBq/mL
- 濃度測定: スペクトル測定
- 繰り返し数: 2

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

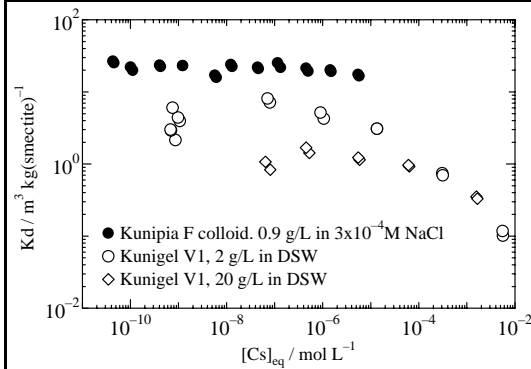
脱離試験



- **バッチ式脱離試験**
 - 収着試験液1.5mLを脱離液13.5mLに添加
- **透析式脱離試験**
 - 収着試験液2mLをUF膜 (MWCO 10,000)を介して脱離液5.2mLに接触
- **脱離液**
 - コロイド溶液のUFろ液 (MWCO 10,000)と同じイオン濃度の溶液を合成

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

収着試験結果



- **コロイドは粒状のベントナイトよりKd大**

- 溶液中塩濃度は同程度
 - Na: 7.0×10^{-4} (V1, 2g/L)
 - 8.4×10^{-4} (コロイド)

[単位: mol/L]

- K, Mg, CaはD.L.以下
- ベントナイト種類の影響?
- コロイドとして存在する場合の表面積の増加

- **KdはCs濃度に依らない**

- 17 ~ 26 m³/kg
- 1 ~ 21日でほぼ一定

コロイド状及び粒状ベントナイトへのCsの分配係数
 収着期間 コロイド: 1d, Kunigel V1: 30d
 スメクタイト含有量 Kunipia F: 100%, Kunigel V1: 46%
 1)佐藤治夫ら動燃技報, No. 91, pp. 71-89(1994).
 JNC-SDBより加工

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

ベントナイトコロイド

- **調製方法**

- ベントナイト:クニピアF, クニゲルV1
- 溶液: 3×10^{-4} , 3×10^{-3} mol/L NaCl
- 固液比: 2 g/L
- ベントナイトと溶液を1時間攪拌して分散させた後、1ヶ月静置
- 上澄みを分取し、0.8μmのフィルターでろ過

- **濃度評価**

- ICP-AESによりAl, Si濃度を測定
- モンモリロナイト組成から化学量論的にコロイド濃度を算出

- **粒径分布評価**

- 孔径の異なるろ紙でろ過し、Si濃度を測定
- Si濃度の差から、その粒径範囲に含まれるコロイド濃度を算出

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

コロイド溶液中濃度測定結果

ベントナイト	初期NaCl (mol/L)	Al(mol/L)	Si(mol/L)	Al/Si比
クニピアF	3×10^{-4}	$(3.5 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(8.6 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	0.41 ± 0.06
	3×10^{-3}	$(2.8 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$(7.0 \pm 0.9) \times 10^{-3}$	0.41 ± 0.08
クニゲルV1	3×10^{-4}	$(4.1 \pm 0.6) \times 10^{-4}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-3}$	0.39 ± 0.08
	3×10^{-3}	$(2.9 \pm 1.4) \times 10^{-4}$	$(7.9 \pm 3.6) \times 10^{-4}$	0.38 ± 0.25

モンモリロナイトの構造式: $E_{0.33}(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$ **Al/Si = 0.418**

クニピアFから調製したコロイド: **モンモリロナイトコロイド**

クニゲルV1から調製したコロイド: モンモリロナイトコロイド + シリカコロイド

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

コロイド濃度の評価

溶液	ろ過	元素	濃度(mol/L)	コロイド濃度(g/L)
初期コロイド 溶液	0.8 μ m	Al	$(3.5 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	0.81 ± 0.07
		Si	$(8.6 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	0.81 ± 0.09
収着試験溶液 (10日後)	0.8 μ m	Al	$(2.0 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	0.47 ± 0.07
		Si	$(4.4 \pm 0.6) \times 10^{-3}$	0.41 ± 0.05
	なし	Al	$(4.1 \pm 0.1) \times 10^{-3}$	0.94 ± 0.03
		Si	$(9.7 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	0.91 ± 0.02

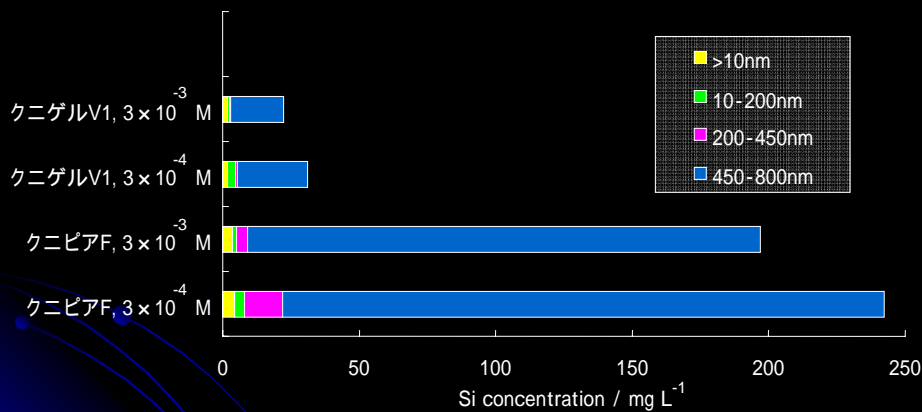
・溶液中の全Si・Al濃度の増加: コロイド溶液を採取する時の深さの影響

・試験中のコロイド成分の減少: 凝集により粒径が大きくなった可能性

・試験中のコロイド中Si分の減少?

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

ベントナイトコロイドの粒径分布



粒径450nm以上の比較的大きなコロイドが大部分を占めている。

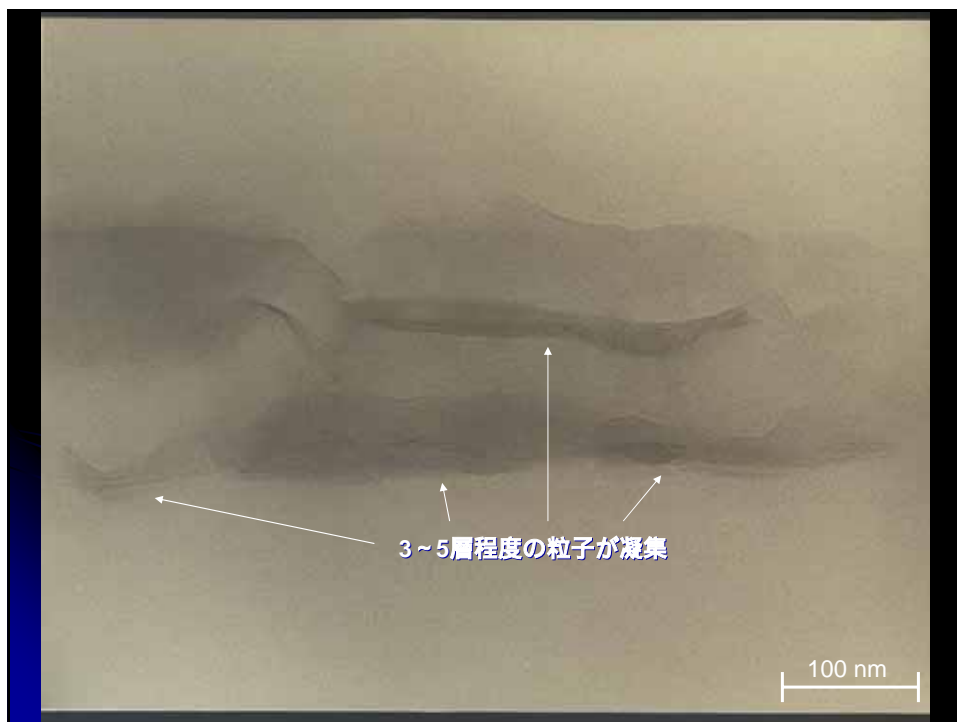
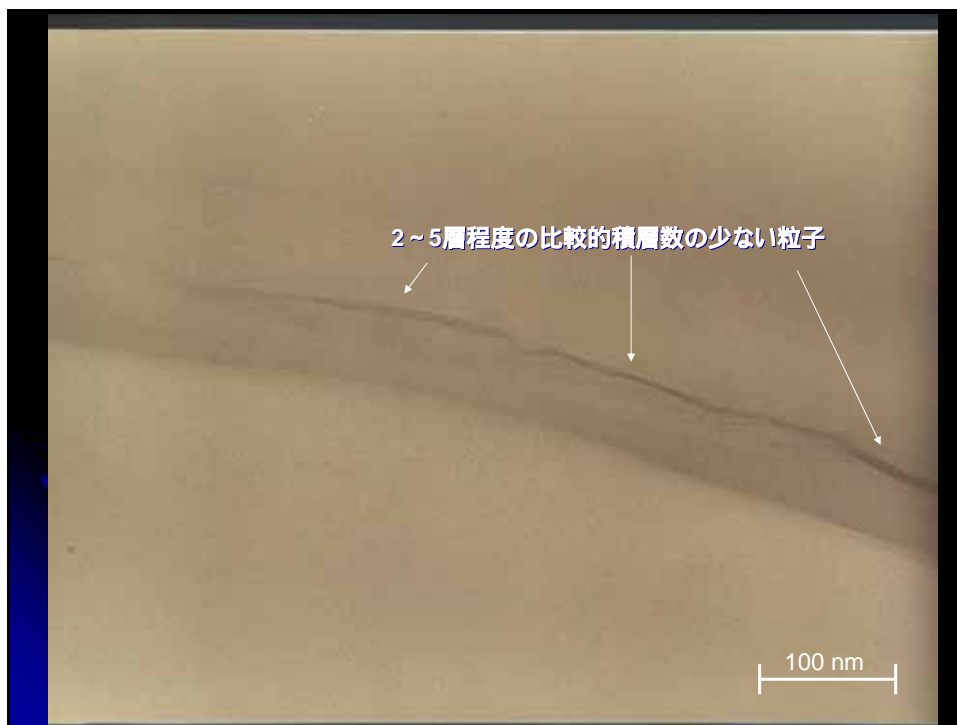
2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

ベントナイトコロイドのTEM観察



- ・結晶面上方からのTEM観察では、鮮明な画像得られなかった。
- ・コロイドを樹脂中に固定し、切り出した断面を観察した。

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS





ベントナイトコロイドの形状



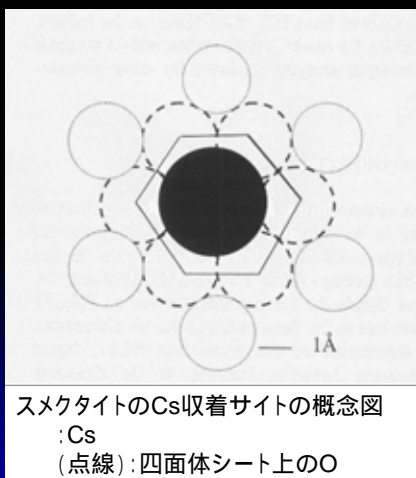
積層数が少なく、比表面積が大きい

ベントナイトコロイドのKdが大きくなった可能性

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

Cs収着サイト

M. Nakano et al., Appl. Clay Sci., 23(2003)15-23



- Csは四面体シート上のOのhexagonal cavityに収着されると推定

- EXAFS測定
- MD計算

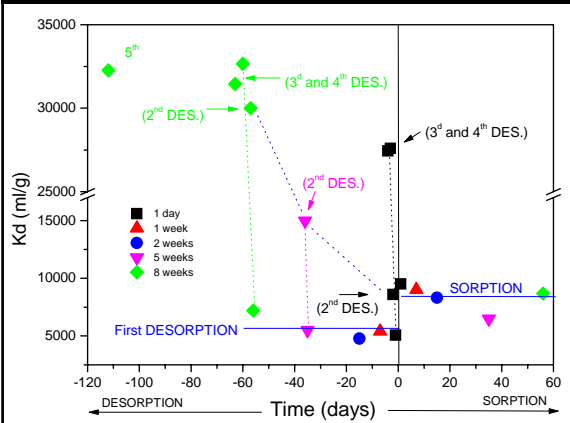


- 表面積(特に底面部)増加によりCsのKdが増加との推定を支持

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

FEBEXベントナイトとの比較

CRR Experiment, NTB 03-02 (Draft)



● 実験条件

- バッチ式収着試験
- FEBEXベントナイトコロイド：2 g/L
- グリムゼルGW中
- 初期Cs：約 10^{-7} M
- 遠心分離後、新しいGW中に分散
- バッチ式脱離試験

● 結果

- 速やかに収着平衡
- 脱離しにくいフラクションが存在、収着期間とともに増加

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

まとめ

- **ベントナイトコロイドへのCs収着挙動**
 - $K_d = 17 \sim 26 \text{ m}^3/\text{kg}$, Cs濃度や収着期間に依らない
 - 粒状のベントナイトより K_d は大きい
- **ベントナイトコロイドのキャラクタリゼーション**
 - 450nm以上の大きな粒子が80～90%以上
 - 積層数が比較的少ない
- **ベントナイトコロイドの方が底面部分に存在する収着サイト面積が大きい**ため、 K_d が大きくなったと推定

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

今後の予定

- 脱離試験
 - 脱離kineticsのモデル化
 - 遅い脱離kineticsを示す収着サイトの有無を確認
- クニゲルV1起源のコロイドとの比較
 - K_d に及ぼす粒子形状やコロイド性状の影響評価
- コロイドのキャラクタリゼーション
 - 表面積、 電位測定

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

付2-3)

サイクル機構における研究のレビュー

〔ベントナイトコロイドへのNp及びCsの収着挙動〕

サイクル機構 増田嗣也、飯島一毅

目的

本試験の目的は、アクチニド()の代表としてNp()を用いた、クニゲルV1およびクニピアF起源のベントナイトコロイドへの収着データの取得である。

ただし、対象核種のNpはNp()単独で存在する条件での試験が難しく、Np()の収着データ取得にはNp(), Np()共存系での試験が必要となる。

今回の試験はNp()を用いたベントナイトコロイドへの収着データの取得を行い、Np()の収着データ取得のための予備試験とした。

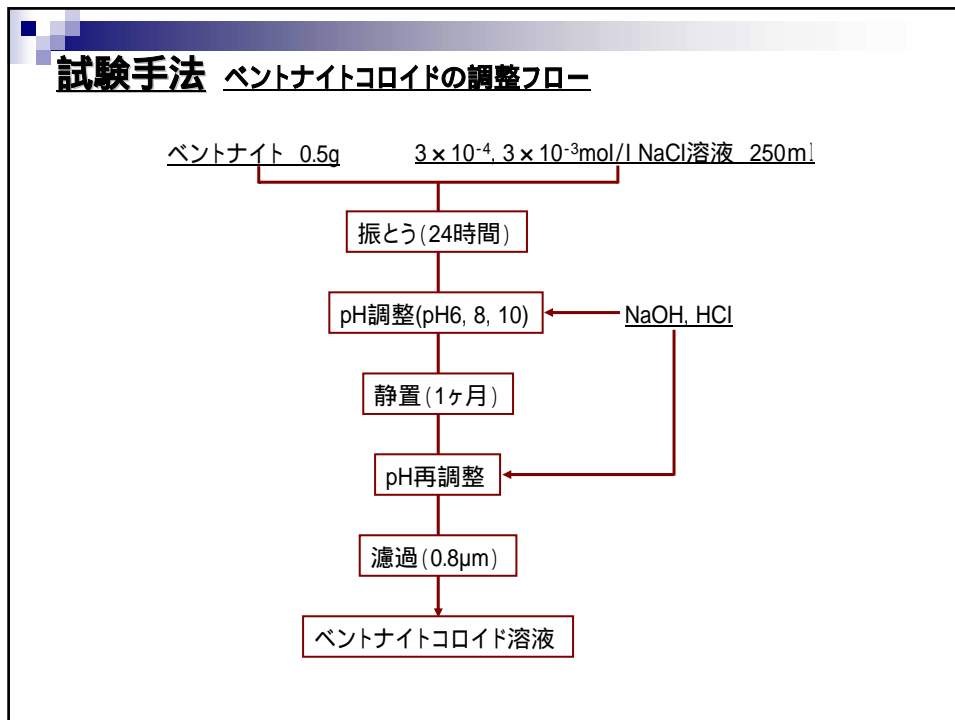
試験手法

収着試験条件

試験手法	バッチ法	
コロイド溶液		
ベントナイト	・クニゲルV1	・クニピアF
Na ⁺ 濃度	・ 3×10^{-4} mol/l	・ 3×10^{-3} mol/l
コロイド濃度	400 ~ 1400mg/l	
対象核種	Np()	
核種初期濃度	8×10^{-6} mol/l	
pH	6, 8, 10	
温度	室温	
振とう速度	60rpm	
雰囲気	O ₂ 濃度1%以下のN ₂ 雰囲気	
測定手法	線半導体検出器	

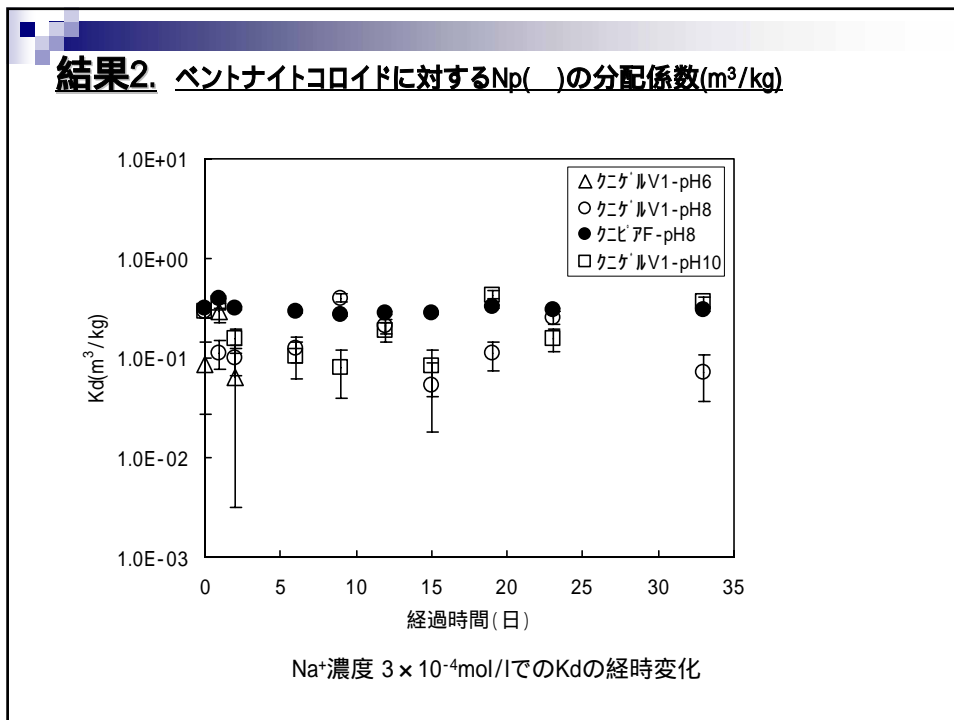
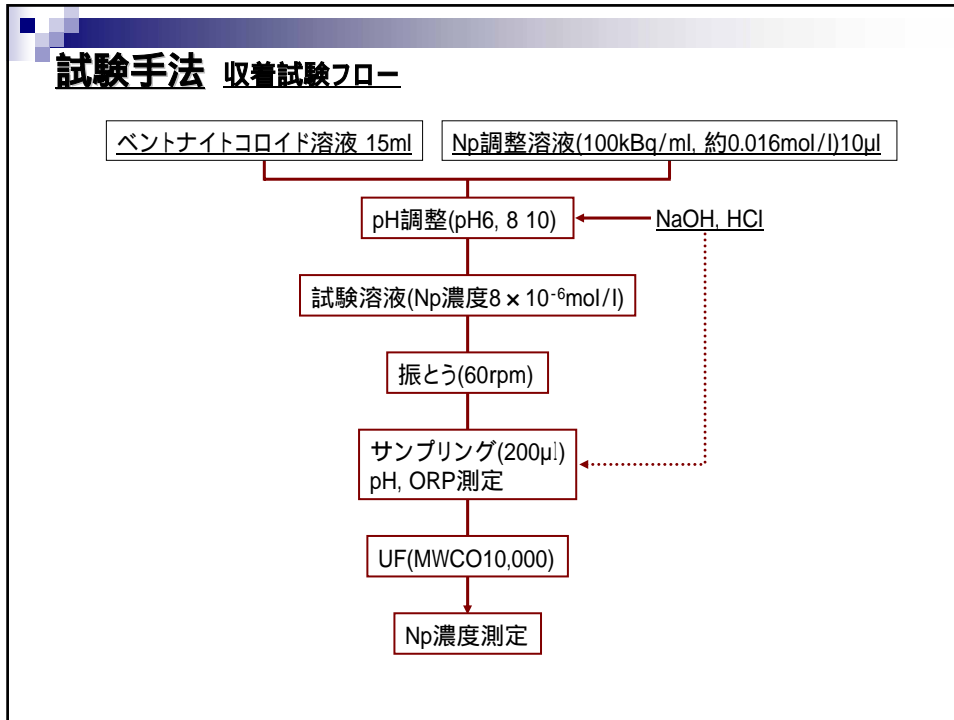
試験材料 ベントナイトの鉱物組成例

	鉱物組成	クニゲルV1	クニピアF
モンモリロナイト	$(\text{Na}, \text{Ca}_{1/2})_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	46 ~ 49	98.99
石英 / 玉髄	SiO ₂	29 ~ 38	<1
長石類	NaAlSi ₃ O ₈ - CaAl ₂ Si ₂ O ₈	2.7 ~ 2.6	
方解石	Ca(CO ₃)	2.0 ~ 2.8	<1
苦灰石	CaMg(CO ₃) ₂	3.0 ~ 3.5	
方沸石	NaAlSi ₂ O ₆ · H ₂ O	0.5 ~ 0.7	
黄鉄鉱	FeS ₂	0.5 ~ 0.7	
有機物		0.31 ~ 0.34	



結果1. ベントナイトコロイドの濃度・表面電位・平均粒径

Na ⁺ 濃度 (mol/l)	ベントナイト種別	pH	コロイド濃度 (mg/l)	電位 (mV)	平均粒径 (μm)
3 × 10 ⁻⁴	クニゲルV1	pH6	407.5	-35.7	0.499
		pH8	469.0	-37.4	0.416
		pH10	429.2	-39.1	0.464
	クニピアF	pH8	1403.9	-37.0	0.419
3 × 10 ⁻³	クニゲルV1	pH6	- - -	-34.1	0.571
		pH8	511.2	-35.8	0.470
		pH10	557.2	-34.7	0.519



結果3. ベントナイトコロイドに対するNp()の分配係数(m³/kg)

経過時間 (日)	Na ⁺ 濃度 3 × 10 ⁻⁴ mol/l				Na ⁺ 濃度 3 × 10 ⁻³ mol/l	
	クニゲルV1	クニゲルV1	クニピアF	クニゲルV1	クニゲルV1	クニゲルV1
	pH6	pH8	pH8	pH10	pH8	pH10
0	8.75 × 10 ⁻²	2.92 × 10 ⁻¹	3.22 × 10 ⁻¹	2.93 × 10 ⁻¹		
1	2.90 × 10 ⁻¹	1.13 × 10 ⁻¹	4.00 × 10 ⁻¹	3.55 × 10 ⁻¹		
2	6.30 × 10 ⁻²	1.01 × 10 ⁻¹	3.12 × 10 ⁻¹	1.54 × 10 ⁻¹		
6	- - -	1.25 × 10 ⁻¹	2.95 × 10 ⁻¹	1.02 × 10 ⁻¹		
9	- - -	4.02 × 10 ⁻¹	2.74 × 10 ⁻¹	8.12 × 10 ⁻²		
12	- - -	2.08 × 10 ⁻¹	2.82 × 10 ⁻¹	1.88 × 10 ⁻¹		
15	- - -	5.37 × 10 ⁻²	2.86 × 10 ⁻¹	8.16 × 10 ⁻²	- - -	1.48 × 10 ⁻²
19	- - -	1.11 × 10 ⁻¹	3.27 × 10 ⁻¹	4.30 × 10 ⁻¹		
23	- - -	2.57 × 10 ⁻¹	3.07 × 10 ⁻¹	1.57 × 10 ⁻¹		
30					- - -	2.94 × 10 ⁻³
33	- - -	7.23 × 10 ⁻²	3.03 × 10 ⁻¹	3.68 × 10 ⁻¹		
平均	<1	0.17 ± 0.11	0.31 ± 0.04	0.22 ± 0.13	<1	<1

まとめ

1. 本試験では、Na⁺濃度、pH、ベントナイトの種類によって、Np()の分配係数に大きな差は見られなかった。
2. Na⁺濃度3 × 10⁻⁴mol/l、pH8でのベントナイトコロイドに対するNp()の分配係数(m³/kg)は、クニピアFで0.3程度、クニゲルV1では0.2程度であった。他の水準については、ばらつきが大きいなど特定の値は得られなかったが、1以下と推測された。
3. クニピアFでの分配係数の経時変化は、数日以内に一定となった。クニゲルV1では有意なpH依存性はみられず、KdのばらつきはクニピアFより大きい。




今後の予定

ベントナイトコロイドに対するNp(), Np()共存系での収着データの取得

JNC
2004/01/07
付2-4)

**亀裂性岩盤中の核種移行に及ぼすコロイドへの核種収着速度の影響
－実験と数値解析－**

黒澤進*1, 茨木希*2, 油井三和*1, 上田真三*3, 吉川英樹*1

*1  *2  *3 

1

JNC

▶ 研究背景、目的

核種がコロイドに収着した場合、核種の移行はイオンの場合とは異なり、コロイドの移行特性に伴って促進されることが懸念される。

↓

放射性廃棄物の地層処分システムの安全性を検討する際、核種移行評価の観点からコロイドの影響評価は重要な検討項目の一つである。

↓

● JNC2次取りまとめでの評価：
核種－コロイド－岩盤間の分配係数設定モデルによる評価

↓

● 本研究では：
モデルの高度化を目的として、
(1) 核種－コロイド、核種－岩盤の収着試験
(2) コロイド共存下での核種の亀裂中の移行試験
を行い、核種の移行特性に与える収着反応速度の影響について検討

2

JNC

▶ 実験(1) – 収着試験

① 核種-コロイド

② 核種-岩石

試験条件

- 1) 核種: $Cs^+ 7.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ (100 ppb-Cs, CsCl 使用)
- 2) コロイド: ベントナイト(クニピアF)/蒸留水 = 0.01 g/L
- 3) 岩石試料: 粉碎花崗閃緑岩 25g (粒径: 425~710 μm , BET: 0.128 m^2/g)
- 4) 試験法: バッチ式収着試験(大気下、室温)

3

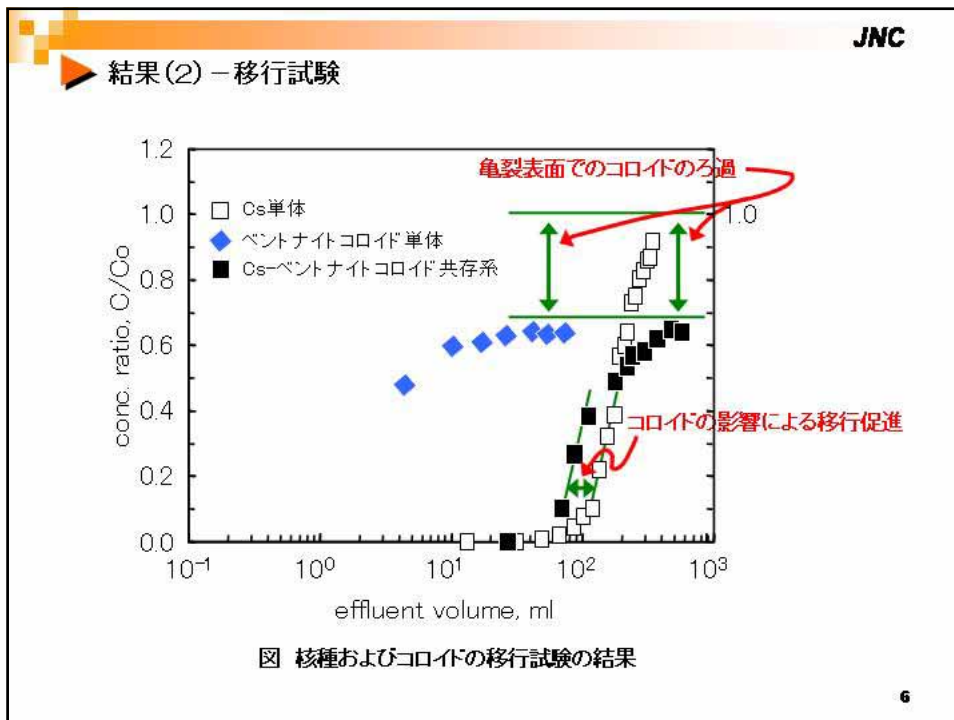
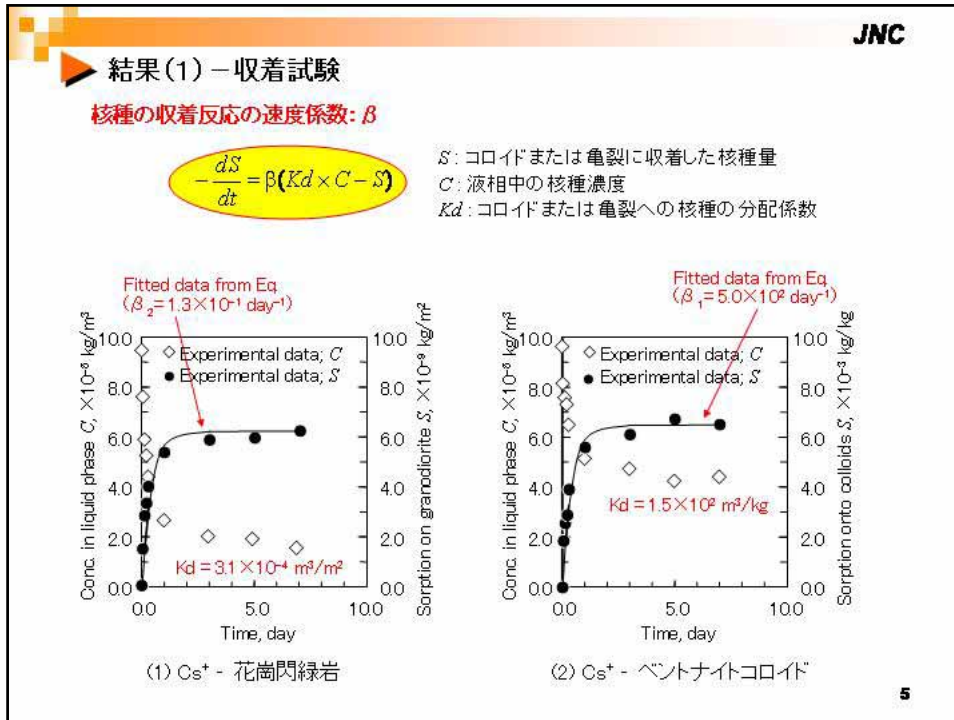
JNC

▶ 実験(2) – 移行試験

試験条件

- 1) 通液試料
 - i) 核種のみ: $Cs^+ 7.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ (100 ppb-Cs, CsCl 使用)
 - ii) コロイドのみ: ベントナイト(クニピアF)/蒸留水 = 0.01 g/L
 - iii) 核種+コロイド
- 2) 亀裂: $5 \times 5 \times 0.05 \text{ cm}$
- 3) 流速: 5 cm/hr

4



JNC

▶ **モデル解析 (COLFRAC: Ibaraki and Sudicky, 1995)¹⁾**

★ 核種
● コロイド

③ 移動性コロイドに到着した核種量 S_m

$$2b \left(\frac{\partial S_m}{\partial t} + q_m \frac{\partial S_m}{\partial l} - \frac{\partial}{\partial l} D_m \frac{\partial S_m}{\partial l} + \lambda_d S_m - \frac{\partial}{\partial t} R_{C_f-S_m} + \lambda q_m S_m \right) = 0$$

q_m : 亀裂中のコロイド速度, D_m : コロイドの分散係数

① 亀裂中の核種濃度 C_f

$$2b \left(\frac{\partial C_f}{\partial t} + v_f \frac{\partial C_f}{\partial l} - \frac{\partial}{\partial l} \theta D_f \frac{\partial C_f}{\partial l} + \lambda C_f + \frac{\partial}{\partial t} R_{C_f-S_m} \right) + 2 \left(\frac{\partial}{\partial t} R_{C_f-S_s} + \frac{\partial}{\partial t} R_{C_f-S_f} \pm q_{fc} \right) = 0$$

$2b$: 亀裂幅, v_f : 流速, θ : 空隙率, D_f : 核種の分散係数,
 λ_f : 崩壊定数, $R_{C_f-S_m}$: 移動性コロイドに到着した核種量,
 $R_{C_f-S_s}$: 亀裂表面に到着した核種量,
 $R_{C_f-S_f}$: ろ過されたコロイドに到着した核種量,
 q_{fc} : 核種の亀裂マトリクス部での移流・分散を表す項

④ ろ過されたコロイドに到着した核種量 S_f

$$2b \left(\frac{1}{b} \frac{\partial S_f}{\partial t} + \frac{1}{b} \lambda_d S_f - \frac{\partial}{\partial t} R_{C_f-S_f} - \lambda q_m S_m \right) = 0$$

λq_m : 移動性コロイドのフィルトレーション,
 S_m : 移動性コロイドに到着した単位質量あたりの核種量

ここで、

$\frac{\partial S_s}{\partial t} = \beta_s (Ks \times C_f - S_s)$	}	到着の反応速度を考慮
$\frac{\partial S_f}{\partial t} = \beta_f (Kd \times C_f - S_f)$		
$\frac{\partial S_m}{\partial t} = \beta_m (Kd \times C_f - S_m)$		

β_s : 亀裂表面における到着の反応速度定数,
 β_f : ろ過されたコロイドとの到着の反応速度定数,
 β_m : 移動性コロイドとの到着の反応速度定数

② 亀裂表面に到着した核種量 S_s

$$2b \left(\frac{1}{b} \frac{\partial S_s}{\partial t} + \frac{1}{b} \lambda_d S_s - \frac{\partial}{\partial t} R_{C_f-S_s} \right) = 0$$

Ref.1) M. Ibaraki et al. Water Resources Research, 31, pp.2945-2969(1995).

7

JNC

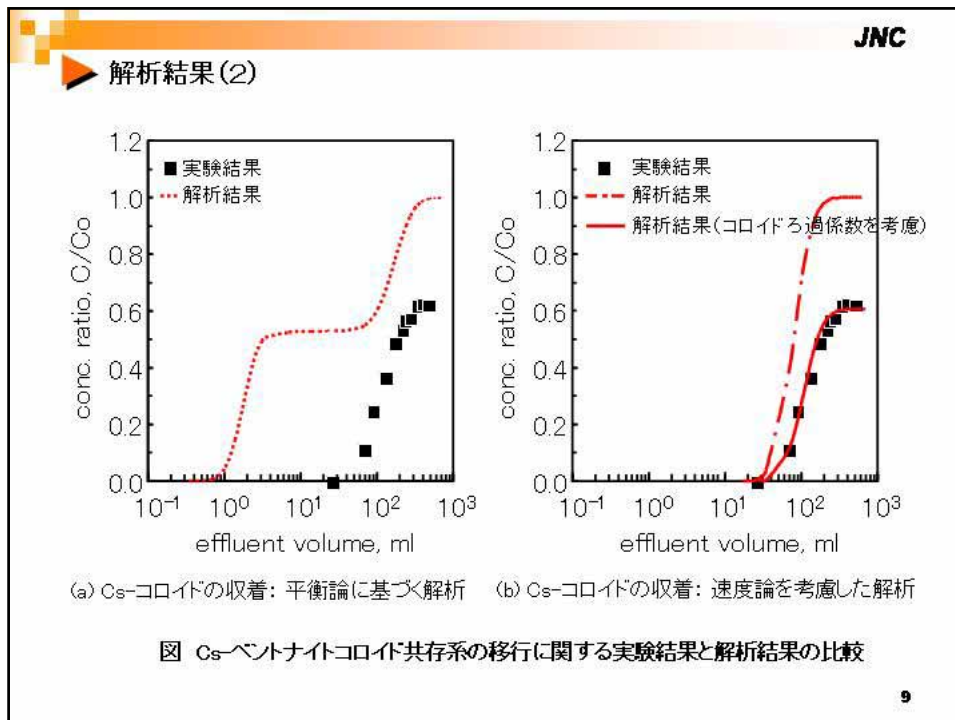
▶ **解析結果(1)**

(a) Cs-亀裂表面の到着: 平衡論に基づく解析

(b) Cs-亀裂表面の到着: 速度論を考慮した解析

図 Cs単体の移行に関する実験結果と解析結果の比較

8



- JNC**
- まとめ**
- 実施した本移行試験の条件下では、Cs+の亀裂中の移行は、ベントナイトコロイドが共存する場合にはコロイドに収着して移行することにより、Cs+単体の移行と比較して促進されることが認められた。ただし、そのコロイド共存系でのCs+の移行は、ベントナイトコロイド単体の移行挙動と比較すれば、移行遅延が認められる。
 - コロイドが共存する系の核種移行を解析するにあたっては、核種-コロイドの収着反応を平衡論/速度論で扱うかにより結果が大きく異なり、収着プロセスとして速度論を考慮することの必要性が示された。
 - さらに、亀裂中でコロイドがろ過されることに伴い、コロイドに収着した核種も亀裂内に留まることが認められ、それによる核種の放射能減衰が期待される。
 - したがって、コロイドの影響を考慮した核種移行解析モデルの適用にあたっては、とくに核種-コロイドの収着反応の反応速度、およびコロイドのろ過効果を考慮することが重要であると考えられる。
- 10**

付2-5)

Np溶解度に及ぼすフミン酸の 影響評価

核燃料サイクル開発機構 処分研究部

放射化学研究グループ

飯島 和毅 飛塚 早智子 小原 幸利

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

報告の概要

- 実験1 : pHを下げずに溶媒抽出
- 実験2 : pHを下げてから溶媒抽出
- 考察
 - 3つのNpフラクション
 - 3つのkinetics
- まとめと今後の予定

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

研究の目的

- Np(IV)とフミン酸(HA)の錯生成挙動
 - 安定度定数の評価
 - 可逆性・kinetics評価
 - HA分子量の影響評価

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

実験条件(1)

Np concentration : 1.14×10^{-3} , 1.14×10^{-5} mol/L
HA concentration : 0, 1, 5, 50, 100, 500, 1,000 mg/L
NaClO₄ : 0.1 mol/L
Na₂S₂O₄ : 0.05 mol/L (Eh ~ -300mV)
pH : 8 (adjusted by NaOH, NaClO₄)
Shaking duration : 7 ~ 357 d

Ultra-Filtration (MWCO : 10,000)

Solvent Extraction (0.5mol/L TTA in xylene)
Mixing, Centrifugation

Inorganic phase

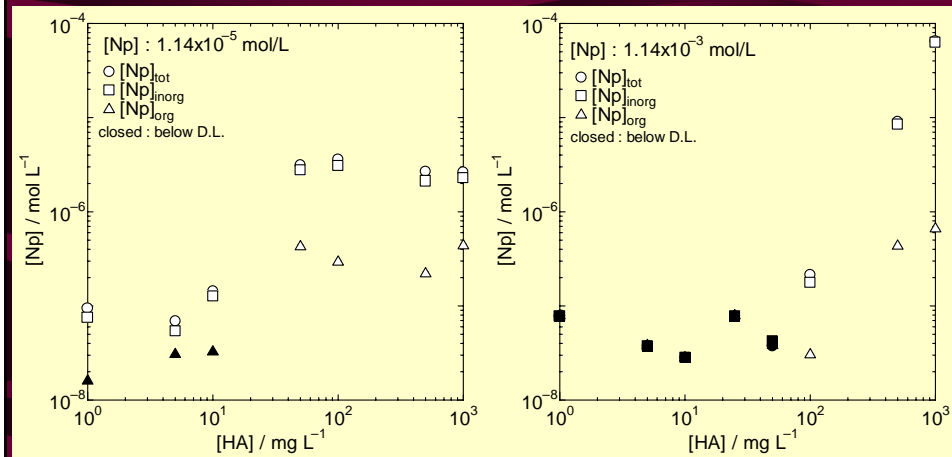
Organic phase

Back Extraction (conc HNO₃)

spectrometry

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

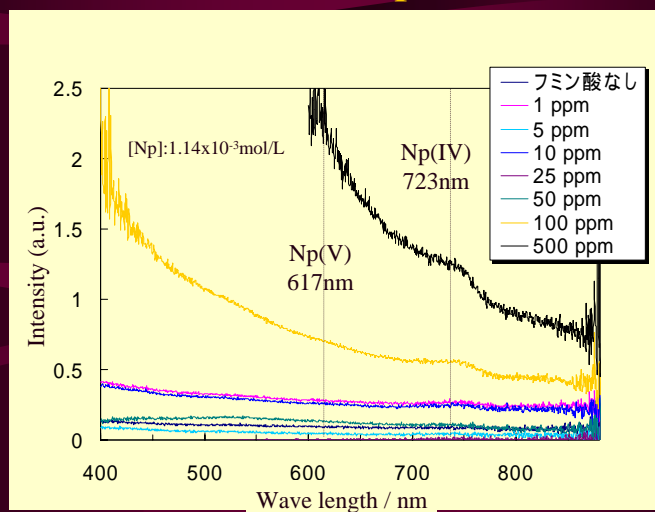
実験(1)結果 HA濃度の影響



フミン酸濃度が高くなると、溶液中のNp濃度が増加
 フミン酸の影響が認められる濃度領域は、初期Np濃度に依存
 TTA-キシレンに抽出されないのはNp(V)? Np(IV)-HA錯体?

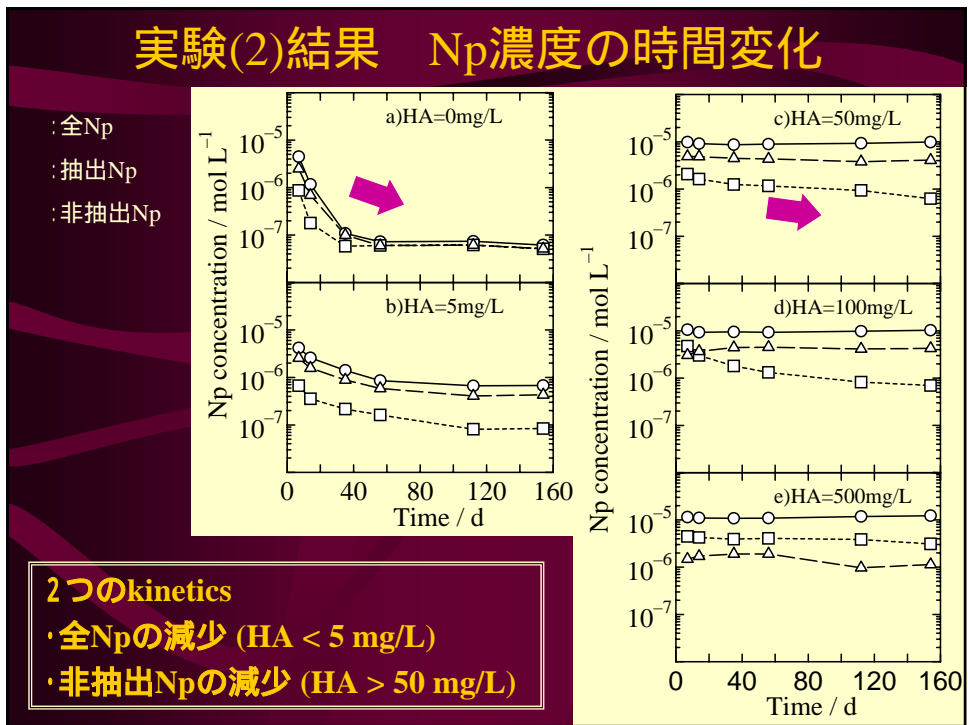
2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

実験(1)結果 Npの原子価

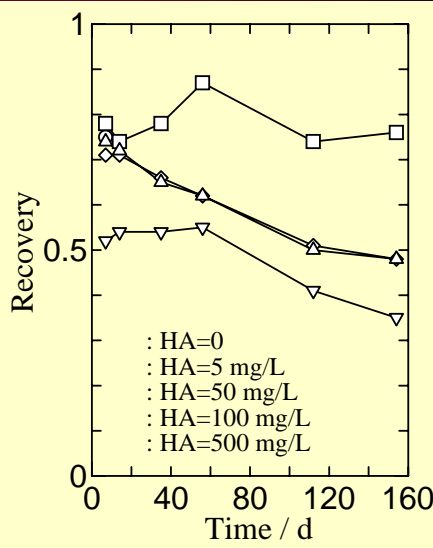


Np(IV)のピークは発現するが、Np(V)のピークは発現しない
 Np(IV)が主だが、Np(IV)-HAがTTA-キシレンに抽出されない

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS



実験(2)結果 Np回収率の時間変化

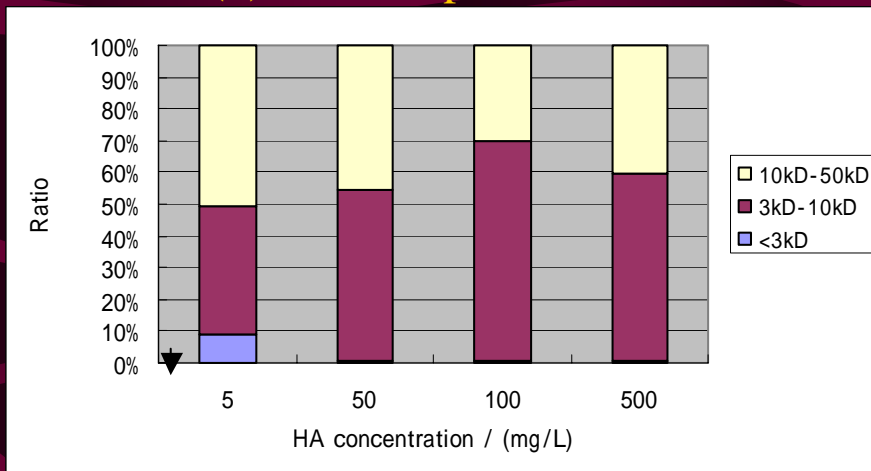


$$\text{回収率} = \frac{\text{抽出Np} + \text{非抽出Np}}{\text{全Np}}$$

- ・HA=5mg/Lでは、0.8程度で一定
- ・HA>50mg/Lでは、Np回収率が約0.2減少
- ・HA=500mg/Lでは、回収率が最も低い
- ・溶媒抽出のpH調整時にHAが沈殿
- ・遠心分離の際に器壁に付着・損失
- ・HAに付随してNpが損失

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

実験(2)結果 Npの分子量分布

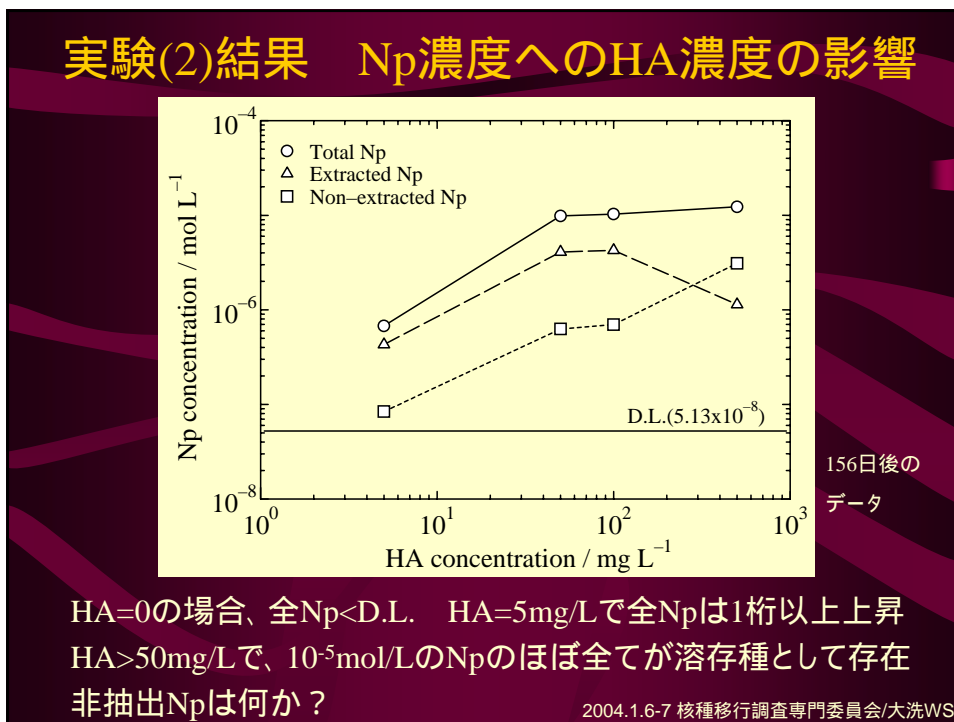
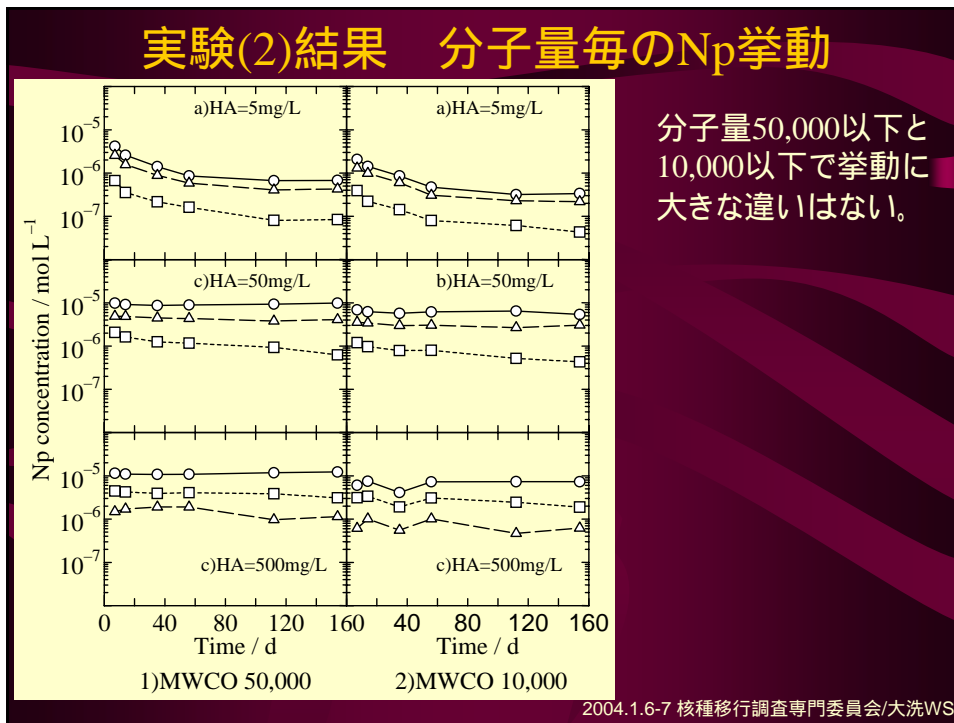


分子量3,000以上のフラクションが大部分 HA錯体

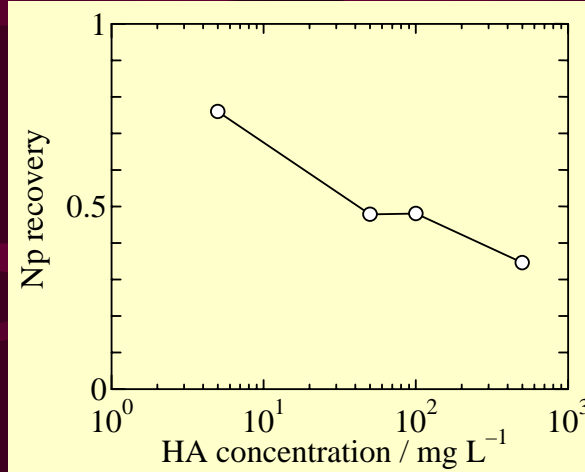
(AldrichのHA分子量 : 4,000 ~ 20,000)

分子量3,000以下のフラクションは検出限界以下 ICP-MS測定

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS



実験(2)結果 Np回収率へのHA濃度の影響



156日後の
データ

HA濃度が高くなると、Np回収率が低下
溶媒抽出のpH調整時に沈殿したHAに付随してNpが損失

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

考察(1)3つのNpフラクションは？

- **抽出Np**
 - 錯生成していないNp(IV) (NpO₂(am))
 - Np(IV)錯体で、溶媒抽出でpHを下げた際に解離したもの
- **非抽出Np**
 - Np(V)の存在は考えにくい(吸光度測定結果)
 - HAは溶媒抽出時の低pHでは沈殿する
 - Np(IV)-フルボ酸(FA)錯体か？
- **損失Np**
 - Np(IV)-HA錯体で、溶媒抽出時にpHを下げた際に解離しなかったもの
 - 不可逆的な錯生成が存在する？

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

考察(2) 3つのkineticsは？

- **全Npの減少 (HA<5 mg/L)**
 - NpO₂(am)の沈殿生成のkinetics
- **非抽出Npの減少 (HA>50 mg/L)**
 - Np(IV)-FA錯体の減少 Np(IV)-HA錯体の増加
- **Np回収率の減少(HA>50 mg/L)**
 - Np(IV)-HA錯体のうち解離しにくいサイトの増加
 - HA中の官能基が立体的に交差して多価金属が安定に存在しうるサイトを構成
 - このようなサイトはHA内部により多いと推測
 - Np(IV)がより安定なHA内部のサイトに移動するkinetics

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

まとめ

- **安定度定数の評価**
 - HA=5mg/Lでも、全Np濃度が1桁以上増加
 - HA>50mg/Lで10⁻⁵mol/LのNp全てが錯生成
- **可逆性・kinetics評価**
 - NpO₂(am)の沈殿生成kinetics、Np(IV)が安定なHA内部サイトに移動するkineticsが存在
 - pHを低くしても解離しない不可逆的なサイトが存在する可能性が示唆された
- **HA分子量の影響評価**
 - 分子量>10,000のNpが40%、分子量<10,000のNpが60%程度存在

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

今後の予定

- **安定度定数の評価**
 - HA濃度5 ~ 50mg/L間でのNp挙動の詳細な評価
(どのHA濃度でNpが飽和するか?)
 - 分子量3,000以下のNp濃度測定(ICP-MS)
- **可逆性・kinetics評価**
 - 滴定等によるHA錯生成挙動の変化の確認
- **HA分子量の影響評価**
 - GPCを用いたHAの分子量分布測定
 - FA、Np(IV)-FA錯体存在の確認

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

付2-6)

コロイド・核種移行原位置試験 ● 結果とCOLFRACを用いた解析 (1) 試験の概要と結果

核燃料サイクル開発機構 処分研究部
飯島 和毅 黒澤 進 油井 三和

2004.1.6-7 核種移行調査専門委員会/大洗WS

報告の概要

- CRRプロジェクトとグリムゼル試験場の概要
- 室内試験
 - ベントナイトコロイドの生成と安定性
 - バッチ収着・脱離試験
- 原位置試験
 - 試験エリアの選定
 - 放射性核種カクテルの調製
 - 原位置核種移行試験結果

CRRプロジェクトと ● グリムゼル試験場の概要

CRRプロジェクト

- Colloid and Radionuclide Retardation
 - スイス・グリムゼル試験場(GTS)での国際プロジェクトの一つ
- 目的
 - コロイドが存在する場合の核種の移行遅延挙動に関する理解を深める
 - 移行モデルに基づく予測と比較することにより、性能評価に適用しうる評価手法を確立する。
- プロジェクトの枠組み
 - 原位置試験: 岩盤に核種とコロイドを注入する核種移行試験
 - 室内試験
 - モデリング



グリムゼル地下水の組成

Cation	mol/L	Anion	mol/L
Na ⁺	6.9e-4	SO ₄ ²⁻	6.1e-5
K ⁺	5.0e-6	F ⁻	6.1e-5
Mg ²⁺	6.2e-7	Cl ⁻	1.6e-4
Ca ²⁺	1.4e-4	Br ⁻	3.8e-7
Sr ²⁺	2.0e-6	I ⁻	1.0e-9
Rb ⁺	2.5e-8	Alkallinity	4.5e-4
Cs ⁺	5.0e-9	HCO ₃ ⁻	2.9e-4
		CO ₃ ²⁻	4.2e-5
pH	9.6 ± 0.2	OH ⁻	1.3e-5
Eh	~ -300 mV	H ₃ SiO ₄ ⁻	4.2e-5
		H ₄ SiO ₄	2.1e-4

GTSのShear zoneの鉱物組成

	Granodiorite	Mylonite	Fault gouge
Quartz	23	17	15
Plagioclase / albite	23	32	28
K-feldspar	20	11	7
Biotite	14	30	41
Chlorite	3	<1	<1
Muscovite	8	5	4
Epidote	5	3	3
Titanite	2	2	2
Rutile	trace	trace	trace
Zircon	trace	trace	trace
Apatite	trace	0.25	trace
Ilmenite	1	trace	trace
Orthite	1	<1	<1
Clay minerals	<1	<1	0 - 1

Shear zoneの特徴

- やや薄層化したGranodiorite中のMylonite
- heavily brecciated shear zone
 - 1 ~ 30 cm 幅
 - 1 ~ 6 channelに集中する水流
 - 0.1 ~ 4 mmのchannel幅
 - 主にmylonite中に存在 (空隙率0.1-0.4%)
 - granodiorite中にも点在 (空隙率0.5-2%)
 - Channel中にfault gougeが存在 (空隙率10-40%)

● 室内試験

ベントナイトコロイドの生成と安定性
バッチ収着・脱離試験

FEBEXベントナイト

● 組成

- smectite : 93 ± 2 %
- その他の成分
 - quartz, plagioclase, cristobalite, potassic feldspar, calcite, trydimite

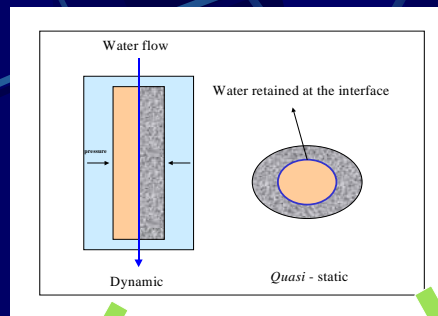
● イオン交換能

- CEC : 102 ± 4 meq/100g
- グリムゼル地下水中のベントナイト中交換性陽イオン
 - Ca^{2+} : 29%, Mg^{2+} : 31%, Na^{+} : 29%, K^{+} : 3%

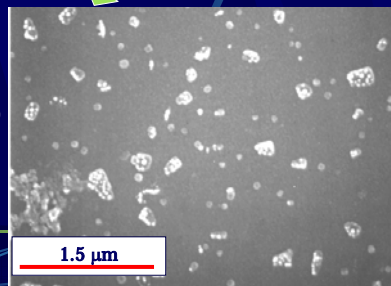
FEBEXベントナイトコロイド

- FEBEXベントナイトをDSWで10～15回洗浄後、15,000回転で2分間遠心分離
- ベントナイトコロイド溶液
 - pH 7.1
 - ζ ポテンシャル： -40 ± 2 mV
 - 固相濃度：175 mg/L
 - 平均粒径： 235 ± 90 nm
 - 最大粒子数分布：70 nm

ベントナイトコロイドの生成

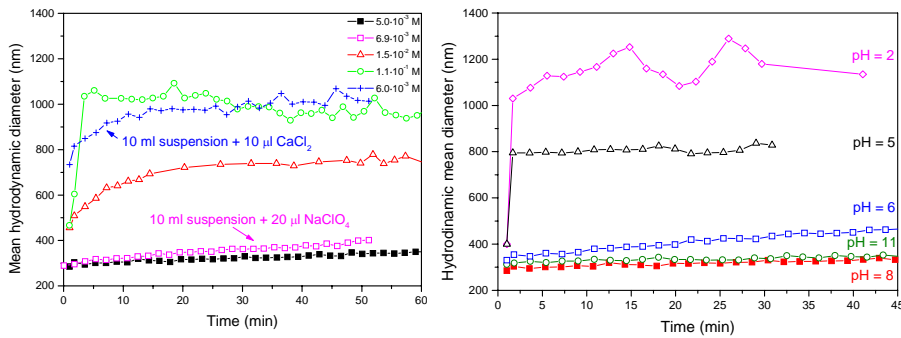


- ・ 38 × 150mm
- ・ 0.17-0.48 mL/d
- ・ 粒径200-300nmのコロイドが生成
- ・ Si, Al, Mg, Ca, Feを含有



- ・ 内径45, 外径85 mm, 高さ155mm
- ・ 1月後の境界部分の水を採取・分析
- ・ 固相濃度200mg/L, コロイド分4-8 mg/L

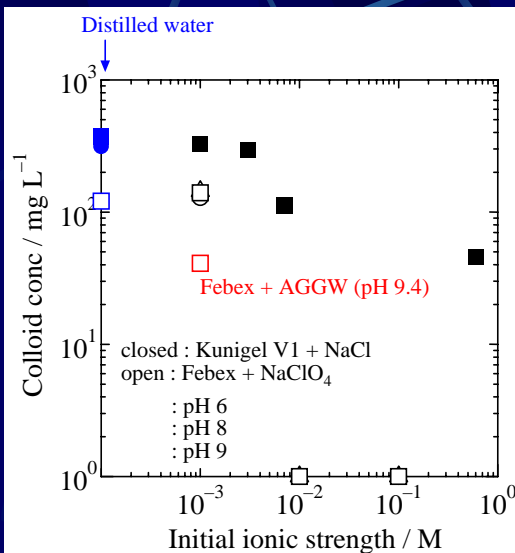
コロイドの安定性



Na塩で 10^{-3}mol/L 程度のイオン強度なら、コロイドの凝集は無視しうる

pH 6 ~ 11程度なら、コロイドの凝集は無視しうる

コロイドの種類と濃度の設定



Febex、Kunigel V1とも低イオン強度であれば安定に存在

・Kunigel V1の場合、不純物が多く、Siコロイドを形成する可能性がある。

・他の同様のプロジェクトでは、コロイド濃度を10 ~ 200 mg/L に設定。



Febexベントナイト 20 mg/L を試験条件とした。

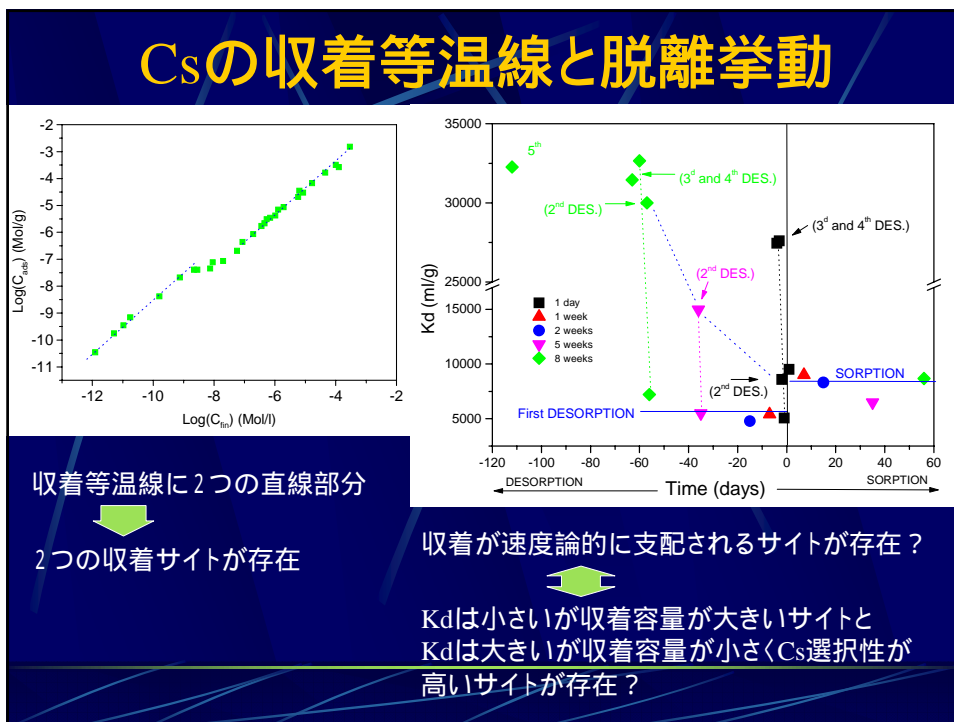
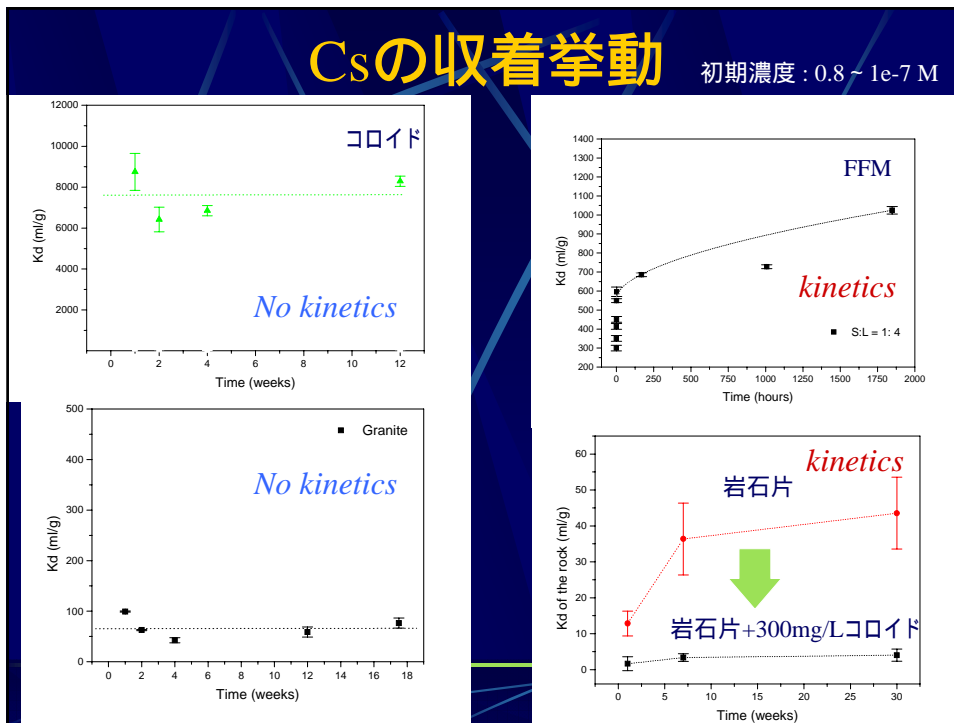
2週間後の溶液中コロイド濃度
(初期ベントナイト濃度 : 2 g/L)

コロイドの安定性のまとめ

- ほとんど水が流れないような条件下でも、ベントナイト/岩石境界で、コロイドが生成。
- Na^+ 濃度が 10^{-3} mol/L程度であれば、コロイドは安定に存在しうる。
- クニゲルV1はSiコロイドを生成する可能性があることから、FEBEXを選定。
- コロイド濃度は20mg/Lに設定。

収着・脱離試験

- 核種: Cs, U(VI)
- バッチ収着試験
 - 固液比(g/mL)
 - 対ベントナイトコロイド: 1/435
 - 対花崗岩, 亀裂充填鉱物(FFM): 1/4
 - 対粒状(1-2g)亀裂内岩石片: 5 ~ 10/40
 - GGW中, pH 9.1 ~ 9.3, Eh ~ -300mV
- 脱離試験
 - 収着試験後の溶液を遠心分離
 - 上澄みを除去後、新しいGGWを入れ、再分散

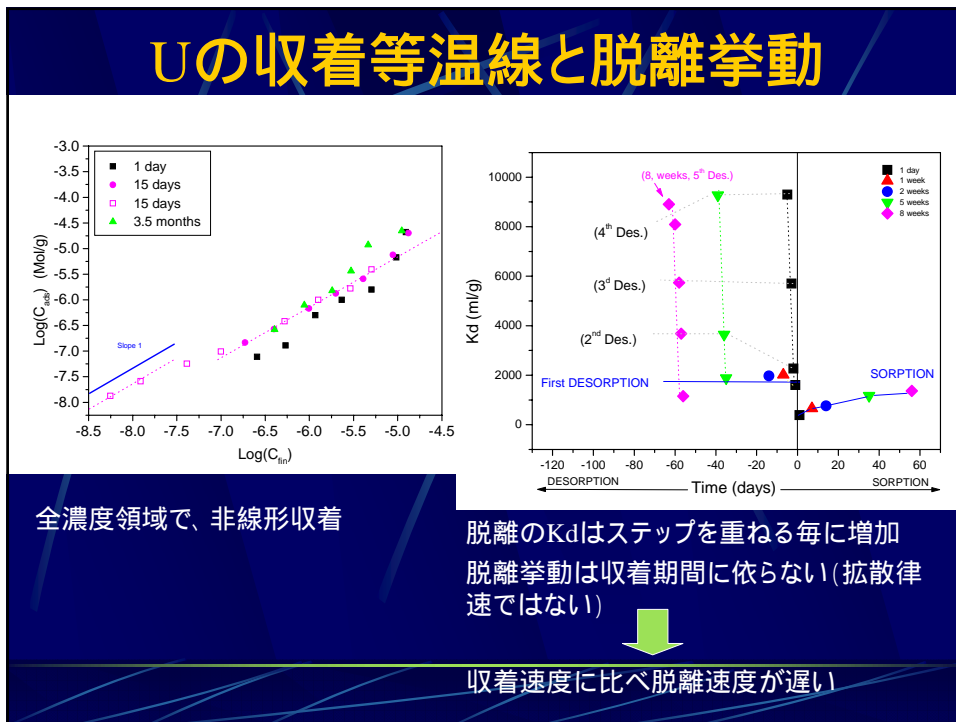
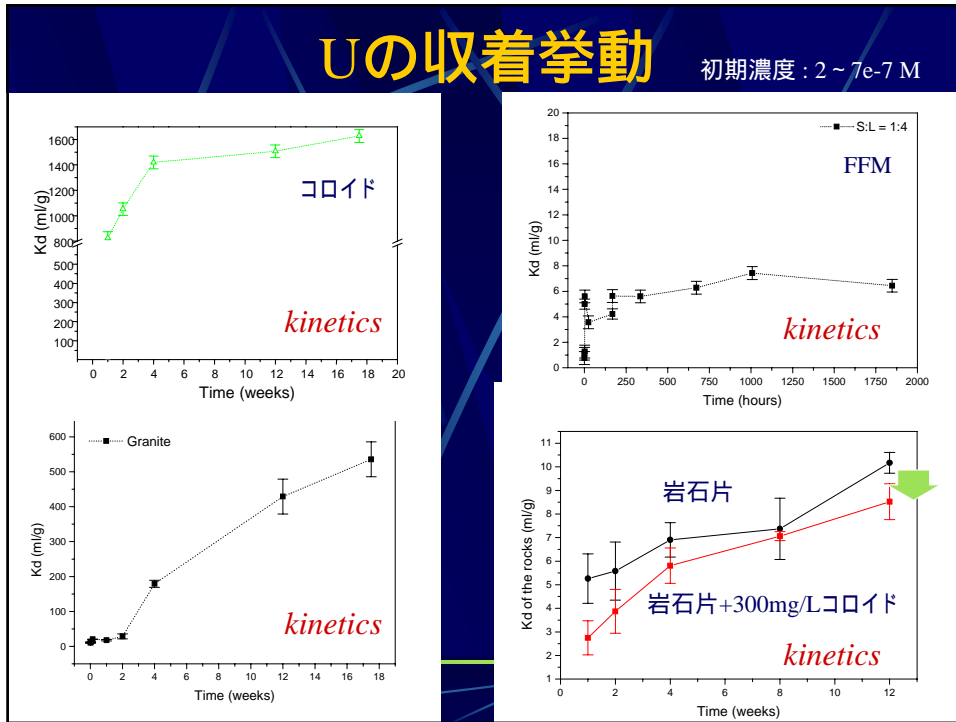


収着等温線に2つの直線部分

2つの収着サイトが存在

収着が速度論的に支配されるサイトが存在？

Kdは小さいが収着容量が大きいサイトと
Kdは大きいが収着容量が小さくCs選択性が高いサイトが存在？



収着・脱離試験

● バッチ収着試験

● 核種と初期濃度

- Np(V) : 1×10^{-8} M
- Pu(IV) : 4×10^{-11} M (FFM試験のみ 7×10^{-10} M)
- Am(III) : 1×10^{-9} M

● 固液比

- 対ベントナイトコロイド : 20 mg/L
- 対花崗岩, 亀裂充填鉱物(FFM) : 4 mg/L

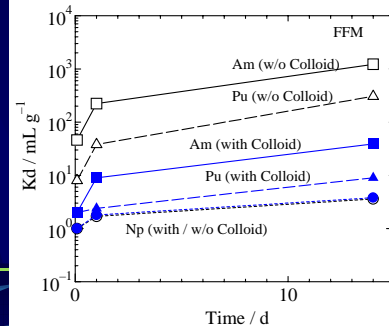
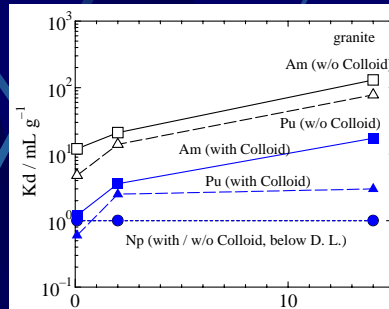
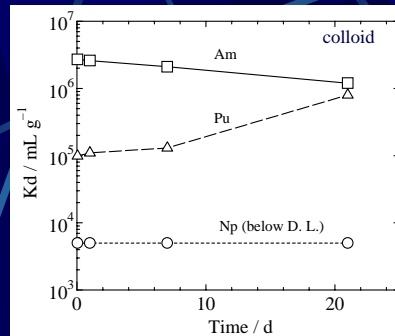
● GW中, pH 9.1 ~ 9.3, Eh ~ -300mV

● 脱離試験

● 収着試験後の溶液を2種類のフィルターで処理

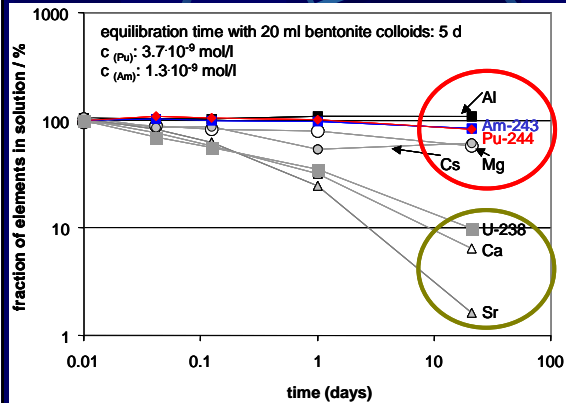
- キレートイオン交換フィルター
- イオン交換フィルター

収着試験結果



- ・Npはほとんど何にも収着しない。
- ・Am及びPuの収着にはkineticsが存在。固体中への拡散か？
- ・コロイドが存在すると、Am及びPuの岩あるいはFFMへの収着は大きく低下。

脱離試験結果



・Cs, Am, Puの解離は比較的遅い。

・U, Ca, Srはコロイドからほぼ定量的に脱離される。

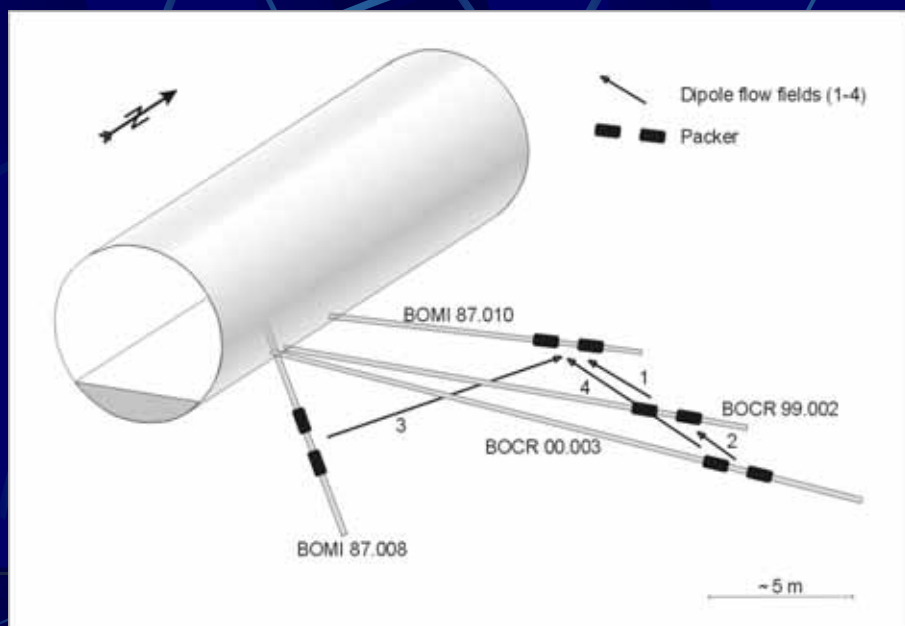
収着・脱離試験のまとめ

- ベントナイトコロイドへの収着・脱離について、
 - Csに対しては、Cs選択性が異なる2つの収着サイトが存在する可能性がある。
 - U(VI)は、収着速度に比べて脱離速度は遅いが、ほぼ定量的に脱離される。
 - Pu(IV), Am(III)の解離速度は比較的遅い。
- Cs, U(VI), Pu(IV), Am(III)は、コロイドが存在すると、岩石への収着が減少し、移行が促進される可能性が高い。

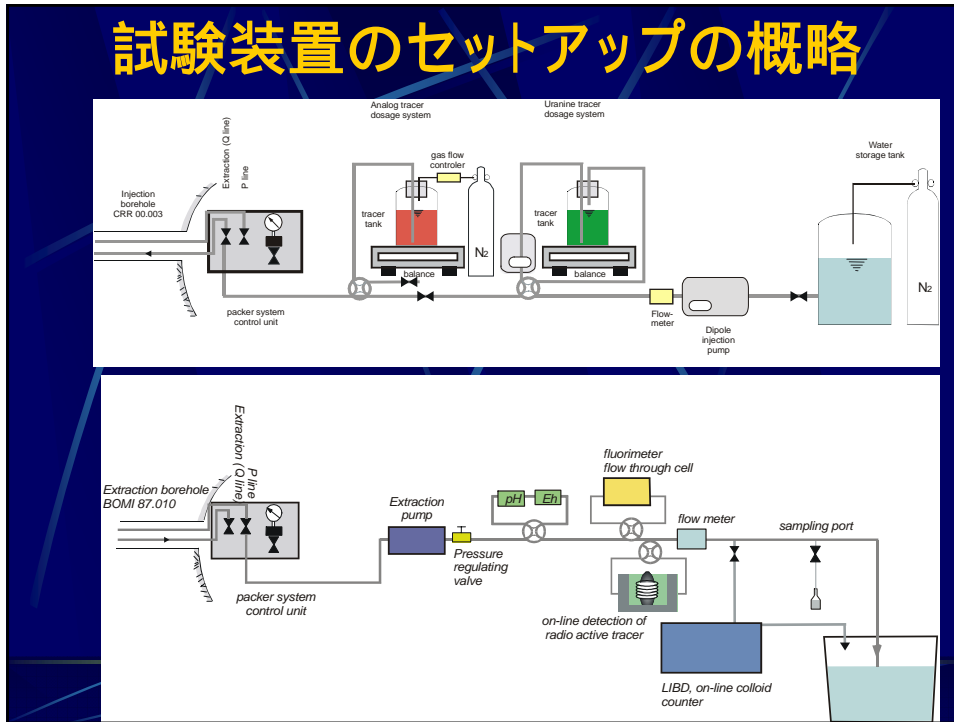
● 原位置試験

試験エリアの選定
放射性核種カクテルの調製
原位置核種移行試験結果

原位置試験エリアの概略



試験装置のセットアップの概略



試験エリアの選定

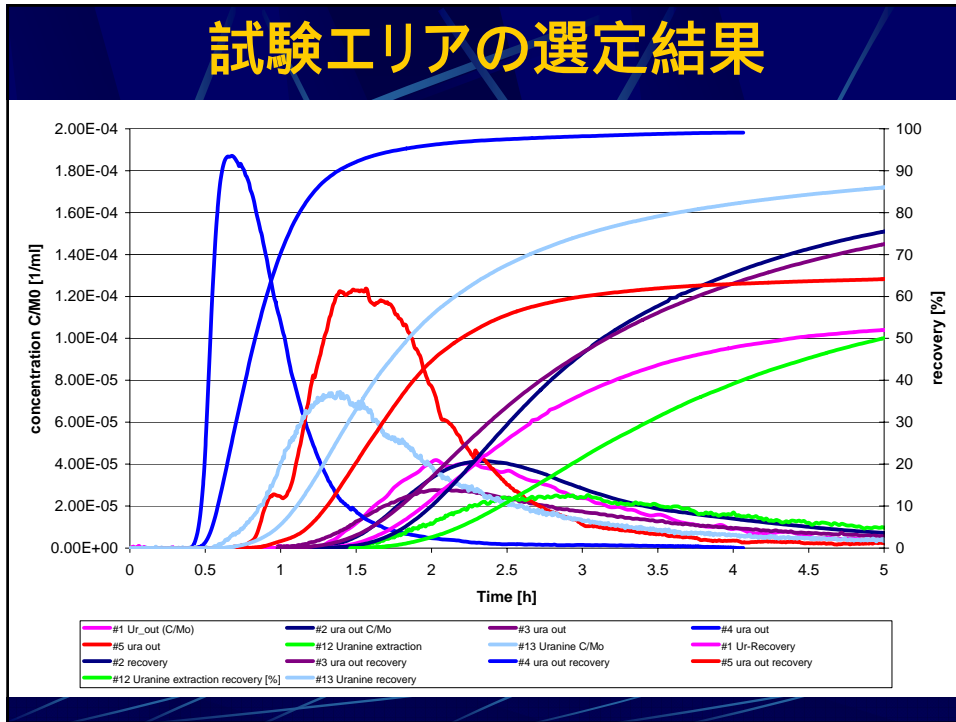
Run No.	#1	#2	#3	#13	#4	#5	#12
Dipole	1	1	1	1	2	2	4
Length [m]	2.23	2.23	2.23	2.23	1.71	1.71	3.94
Injection rate [mL/min]	8	6	8	10	10	5	10
Extraction rate [mL/min]	12	160	213	150	250	75	150
β -value	1.5	26.7	26.6	15.0	25.0	15.0	15.0

条件1: 注入したトレーサーを100%回収すること

条件2: Shear zone中のResidence timeは1時間以上とすること

条件3: 必要ならOvercoringが可能なこと

条件4: できるだけ直線的な流路であること



試験エリアの選定結果

Run No.	#1	#2	#3	#13	#4	#5	#12
Dipole	1	1	1	1	2	2	4
Length [m]	2.23	2.23	2.23	2.23	1.71	1.71	3.94
Injection rate [mL/min]	8	6	8	10	10	5	10
Extraction rate [mL/min]	12	160	213	150	250	75	150
β -value	1.5	26.7	26.6	15.0	25.0	15.0	15.0
Residence time [h]	1.65	1.70	1.55	1.20	0.17	0.82	2.17
Recovery [%]	55	93	95	94	98	65	76

原位置試験用カクテル組成

核種	計算値			原位置試験での設定値		
	固相	原子価	溶解度 (mol/L)	原子価	#1濃度(mol/L)	#2濃度(mol/L)
Am	AmOHCO ₃ (am)	III	10 ⁻⁷	III	²⁴³ Am : 5.9e-9	²⁴¹ Am : 6.6e-10
Th	Th(OH) ₄ (am)	IV	10 ⁻⁸	IV	²³² Th : 1.1e-8	²³² Th : 1.1e-8
Pu	Pu(OH) ₄ (am)	IV	10 ⁻¹⁰	IV	²³⁸ Pu : 4.4e-10 ²⁴² Pu : 9.9e-9	²³⁸ Pu : 4.8e-11 ²⁴² Pu : 6.7e-9
Np	Np(OH) ₄ (am)	IV	10 ⁻⁸	V	²³⁷ Np : 9.4e-7	²³⁷ Np : 1.1e-6
U	U(IV)solids ?	IV	10 ⁻⁸	VI	²³⁸ U : 9.5e-7	²³³ U : 8.7e-7
Tc	TcO ₂	IV	10 ⁻⁸	IV		⁹⁹ Tc : 1.0e-8

その他の核種 (mol/L)

¹³¹I : 0.9 ~ 1.2e-12 (非吸着性核種)

⁸⁵Sr : 1.1 ~ 1.3e-11

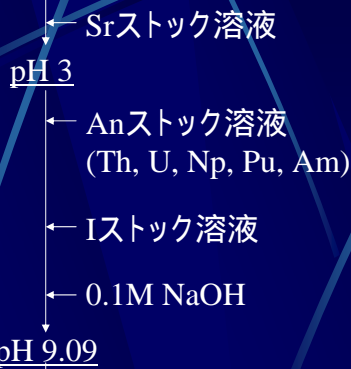
¹³⁷Cs : 1.4e-8 (Run #2のみ)

Run #1 : 核種のみ

Run #2 : 核種+ベントナイトコロイド (20mg/L)

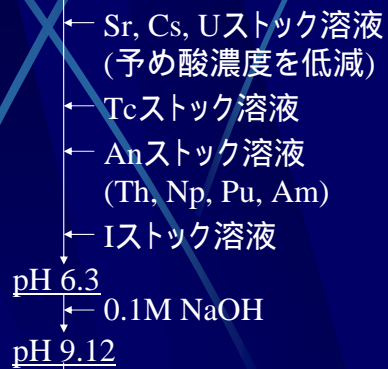
カクテルの調製方法

GGW (pH 9.1)

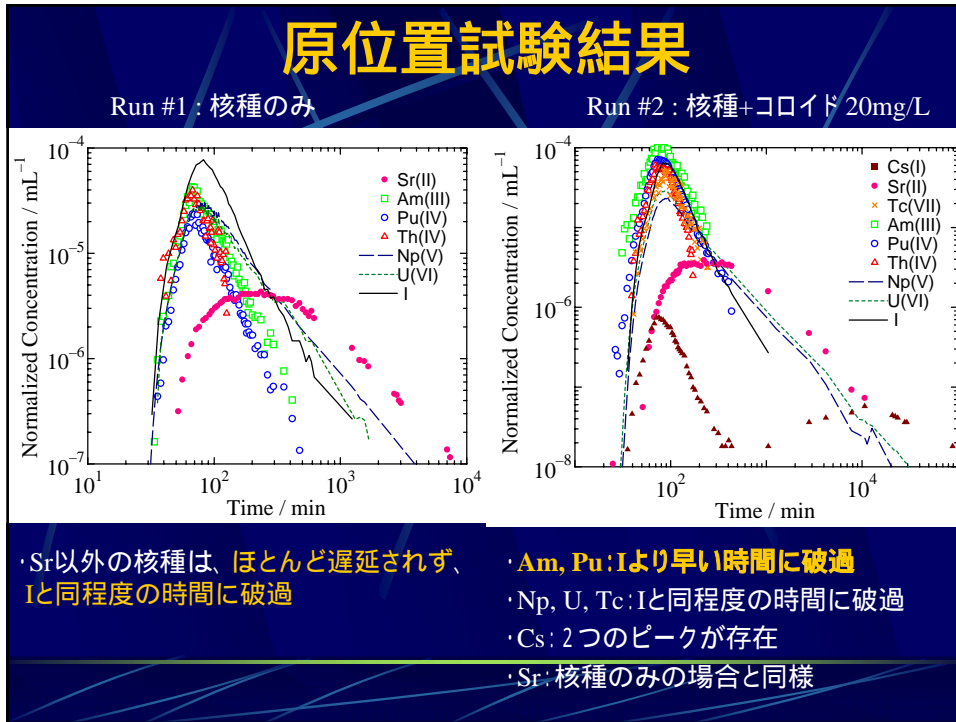


Run #1 (調製8日後)

Colloid 20mg/L in GGW (pH 9.21)



Run #2 (調製5日後)



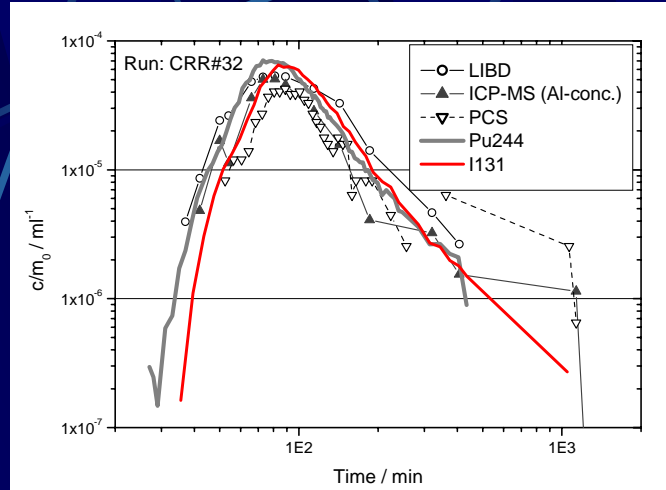
核種の回収率

核種	Run #1	Run #2
I	102 ± 10	92 ± 10
Am	34 ± 4 (43 ± 10)	<D.L. (70 ± 9)
Th	<D.L.	63 ± 8
Pu	21 ± 3 (33 ± 10)	86 ± 11 (70 ± 9)
Np	70 ± 8 (67 ± 10)	82 ± 4 (80 ± 9)
U	62 ± 9	103 ± 5 (80 ± 9)
Tc	-	<D.L.
Cs	-	70 ± 7
Sr	87 ± 10	88 ± 9

コロイドが存在する場合、回収率が増加

()内は 測定、斜字は 測定、他はICP-MSで測定

コロイドの挙動は？



LIBD及びICP-MSで検出されるコロイドは、Puと同様、Iより早い破過
回収率は80%以上

原位置試験のまとめ

- コロイドが存在すると、コロイドに同伴することにより、Am(III)、Pu(IV)の移行が促進された。
 - 回収率の増加
 - 非収着性のIより早く、コロイドと同様の破過挙動
- コロイドの影響が大きいと考えられたCs, U(VI)は、コロイドによる移行促進はほとんどない。
- コロイドが存在しない場合でも、アクチノイド核種の一部は移行が遅延されない。
 - 遅い岩石への収着kineticsが原因か？

付2-7)


Colloid AND Radionuclide Retardation Project

Grimsel area



**コロイド・核種移行原位置試験
— COLFRACを用いた試験解析 —**

黒澤進^{*1}, 茨木希^{*2}, 油井三和^{*1}, Scott JAMES^{*3},
飯島和毅^{*1}, Russell ALEXANDER^{*4}

*1



*2




*3



*4



1




◆ 研究目的

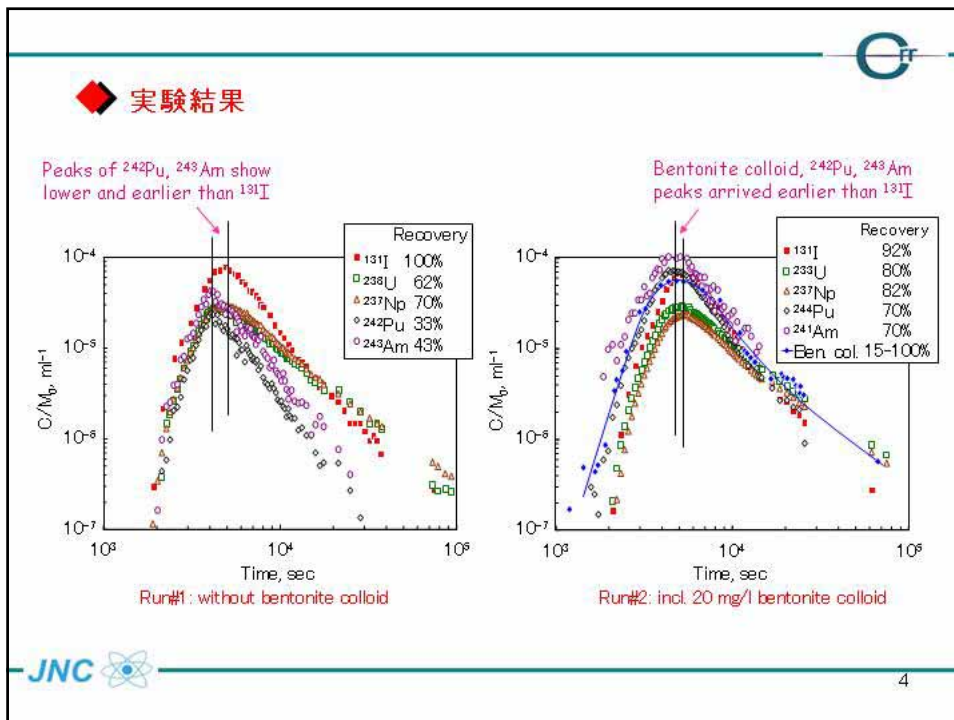
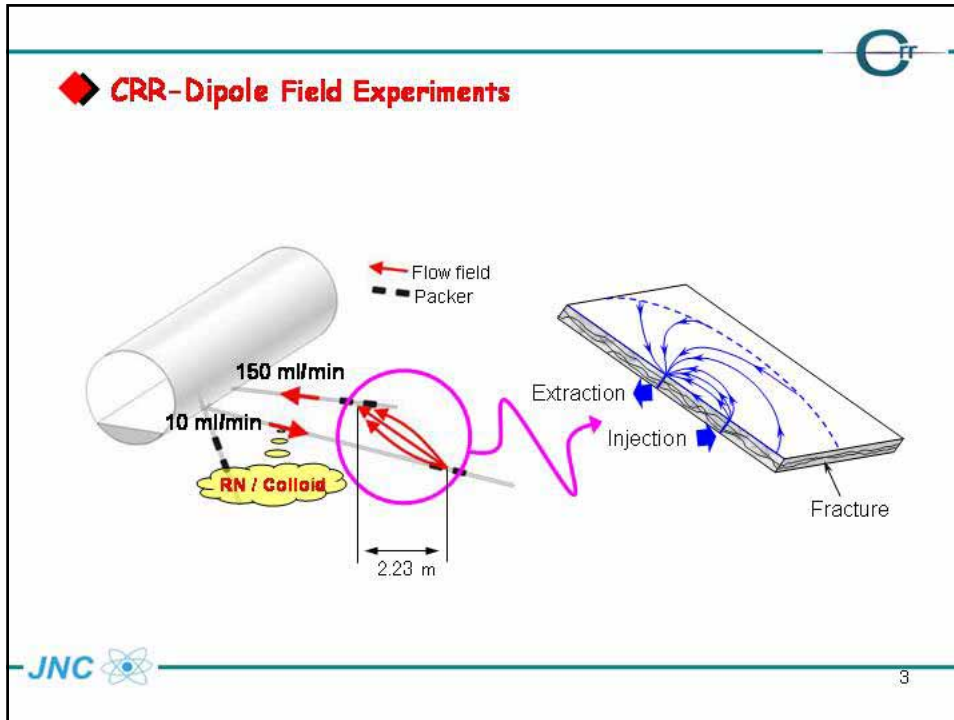
フィールドにおける核種およびコロイドの移行実験例は少なく、提案されるモデルに関しては、フィールドの実験までを解析して有意にその実用性が検証された例はほとんどない。

JNCでは、1998年よりスイス放射性廃棄物管理共同組合(Nagra)との共同研究の一環において、グリムゼル岩盤試験場(スイス)の花崗岩中の透水性亀裂を利用したコロイドと核種の移行遅延実験(Colloid and Radionuclide Retardation Experiment; CRR実験)に参画した。

本研究では、CRR実験に関して、JNCが高度化を進めるコロイドの影響を考慮した核種移行計算コードを使用して、実験対象亀裂での核種移行解析を行い、その移行挙動に及ぼすコロイドの影響ならびにモデルの実用性について検討した。

JNC 

2



◆ コロイドの影響を考慮した核種移行のモデル化

☑ 核種のマトリクス拡散 ☑ 核種-コロイドの吸着

☑ 移流・分散

☑ 核種-亀裂表面の吸着 ☑ コロイド・フィルトレーション

★ 核種
○ コロイド

JNCとNagraのモデル取扱いの特異点

	JNC	Nagra
RN-Colloid	Equilibrium / Kintics	Equilibrium
RN-Fracture surface	Equilibrium / Kintics	Equilibrium

JNC

5

◆ COLFRAC (Ibaraki et al., 1995)¹⁾

① 亀裂中の核種濃度 C_f

$$2b \left(\frac{\partial C_f}{\partial x} + v_f \frac{\partial C_f}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial t} \theta D_f \frac{\partial C_f}{\partial x} + \lambda C_f + \frac{\partial}{\partial t} R_{C_f-S_m} \right) + 2 \left(\frac{\partial}{\partial t} R_{C_f-S_s} + \frac{\partial}{\partial t} R_{C_f-S_f} \pm q_{fc} \right) = 0$$

② 亀裂表面に吸着した核種量 S_s

$$2b \left(\frac{1}{b} \frac{\partial S_s}{\partial t} + \frac{1}{b} \lambda_d S_s - \frac{\partial}{\partial t} R_{C_f-S_s} \right) = 0$$

③ 移動性コロイドに吸着した核種量 S_m

$$2b \left(\frac{\partial S_m}{\partial t} + q_m \frac{\partial S_m}{\partial l} - \frac{\partial}{\partial t} D_m \frac{\partial S_m}{\partial l} + \lambda_d S_m - \frac{\partial}{\partial t} R_{C_f-S_m} + \lambda q_m S_m \right) = 0$$

④ ろ過されたコロイドに吸着した核種量 S_f

$$2b \left(\frac{1}{b} \frac{\partial S_f}{\partial t} + \frac{1}{b} \lambda_d S_f - \frac{\partial}{\partial t} R_{C_f-S_f} - \lambda q_m S_m \right) = 0$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial S_s}{\partial t} &= \beta_s (K_s \times C_f - S_s) \\ \frac{\partial S_f}{\partial t} &= \beta_f (K_d \times C_f - S_f) \\ \frac{\partial S_m}{\partial t} &= \beta_m (K_d \times C_f - S_m) \end{aligned} \right\} \text{吸着の反応速度を考慮}$$

β_s : 亀裂表面における吸着の反応速度定数,
 β_f : ろ過されたコロイドとの吸着の反応速度定数,
 β_m : 移動性コロイドとの吸着の反応速度定数

① 亀裂中の核種濃度 C_f

② 亀裂表面に吸着した核種量 S_s

③ 移動性コロイドに吸着した核種量 S_m

④ ろ過されたコロイドに吸着した核種量 S_f

q_m : 亀裂中のコロイド速度, D_m : コロイドの分散係数

λq_m : 移動性コロイドのフィルトレーション,
 S_m : 移動性コロイドに吸着した単位質量あたりの核種量

JNC

6

Ref.1) M. Ibaraki et al. Water Resources Research, 31, pp.2945-2969(1995).

