# セメント系材料に対する核種の 収着データベースの整備 (研究報告)

# 2002年1月

## 核燃料サイクル開発機構

## 東海事業所

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

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Cooperation Section, Technology Management Division, Japan Nuclear Cycle Development Institute 4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184 Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute) 2002

JNC TN8400 2001-029 2002 年 1 月

## セメント系材料に対する核種の収着データベースの整備

### (研究報告)

加藤 大生<sup>1</sup>,嶺 達也<sup>2</sup>,三原 守弘<sup>3</sup>

## 大井 貴夫<sup>3</sup>,本田 明<sup>3</sup>

#### 要旨

TRU 廃棄物の処分システムにはセメント系材料の使用が考えられている。セメント系材料には収着 により核種の移行を遅延させる機能が期待されている。このため、TRU 廃棄物の処分システムの評価 においては、セメント系材料に対する核種の分配係数 Kd が重要なパラメータとなる。セメント系材料 に対する核種の収着に関する研究は、国内外で数多く報告されている。したがって、既存の知見を整 理し、核種の分配係数を把握しておく必要がある。

本報告では、性能評価上重要となる C, Cl, Ni, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Tc, Sn, I, Cs, Sm, Pb, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm 等の元素を対象として、セメント系材料に対する分配係数を文献及び内部実験結果から抽出・整理し、収着データベース(SDB)としてまとめた。

SDB 整備の過程で、Se, Tc, Pa, U, Pu, Np 等といった実験雰囲気や酸化還元電位により化学形態が変 化すると考えられる元素について、実験雰囲気が制御された条件で得られた分配係数はいくらかある ももの、酸化還元電位が制御された条件で得られた分配係数はほとんどないことを把握した。また、 Se, Mo, Sm, Cm, Ac の分配係数がこれまで測定されていないことが分かった。これらの元素のうち、Se 及び Mo について、OPC(普通ポルトランドセメント)に対する分配係数をバッチ収着実験により取得 し、SDB に反映した。

1検査開発株式会社

- <sup>2</sup>東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分材料研究グループ (現在 三井造船株式会社)
- <sup>3</sup>東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分材料研究グループ

## The Sorption Database of Radionuclides for Cementitious Materials

Hiroshige KATO<sup>1</sup>, Tatsuya MINE<sup>2</sup>, Morihiro MIHARA<sup>3</sup>, Takao OHI<sup>3</sup> and Akira HONDA<sup>3</sup>

#### ABSTRUCT

Cementitious materials will be used for the TRU waste repository as a component of engineered barrier system. The distribution coefficients which represent the retardation of radionuclides migration for the cementitious materials would be one of the important parameter for the safety assessment. The much information of radionuclide sorption onto the cementitious materials has been accumulated through the study in the world. Therefore it is necessary to compile the information and Kd of the radionuclides reported in previous studies.

In this report, the Kd of the important radionuclides, such as C, Ni, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Tc, Sn, I, Cs, Sm, Pb, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, for the cementitious materials were compiled as the Sorption Database (SDB).

For radionuclides to be sensitive to the redox potential, e.g. Se, Tc, Pa, U, Pu and Np, some Kds measured under the controlled atmosphere had been reported, and few Kds measured under the controlled redox potential had been reported. For Se, Mo, Sm, Cm and Ac, the distribution coefficients had not been reported, therefore distribution coefficients of Se and Mo for OPC (Ordinary Portland Cement) pastes were measured by batch sorption experiments and these data were added into the SDB.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Inspection Development Co. Ltd.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Material Research Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works (now Mitsui Engineering and Shipbuilding Co. Ltd.)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Material Research Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

## 目 次

1.	は	じめに	1		
2.	収	着データベース ( SDB:Sorption Data Base ) の作成	2		
	2.1	SDB の各項目	2		
	2.2	セメント系材料に対する放射性元素の分配係数の調査 / 収集	2		
3.	SE	DB 整備結果	5		
	3.1	炭素 (C)	9		
	3.2	塩素 (Cl)	. 10		
•	3.3	ニッケル (Ni)	. 11		
•	3.4	セレン (Se)	. 14		
•	3.5	ストロンチウム (Sr)	. 14		
	3.6	ジルコニウム (Zr)	. 15		
	3.7	ニオブ (Nb)	. 16		
	3.8	モリブデン (Mo)	. 18		
	3.9	テクネチウム (Tc)	. 18		
	3.10	スズ (Sn)	. 19		
	3.11	ヨウ素 (I)	. 20		
	3.12	セシウム (Cs)	. 22		
	3.13	サマリウム (Sm)	. 23		
	3.14	鉛 (Pb)	. 23		
	3.15	ラジウム (Ra)	. 25		
	3.16	アクチニウム (Ac)	. 25		
	3.17	トリウム (Th)	. 25		
	3.18	プロトアクチニウム (Pa)	. 26		
	3.19	ウラン (U)	. 28		
	3.20	ネプツニウム (Np)	. 29		
	3.21	プルトニウム (Pu)	. 30		
	3.22	アメリシウム (Am)	. 32		
	3.23	キュリウム (Cm)	. 33		
	3.24	プロメチウム (Pm)	. 33		
4.	各	国におけるセメント系材料に対する分配係数の設定値	. 35		
5.	今	後の研究課題	. 37		
6.	お	わりに	. 38		
7.	謝	辞	. 39		
8.	参	考文献	. 40		
付録1 セメント系材料に対するセレン、モリブデンの収着実験					
付	<b>録</b> 2	セメント系材料に対する核種の収着データベース(CD-ROM)			

## 表 目 次

表-1	SDB の各項目	4
表-2	セメント環境における各元素の溶解度	5
表-3	実験条件が分配係数に及ぼす影響	6
表-4	出典一覧	7

## 図目次

圛-1	セメント系材料に対する C の分配係数の分布状況	10
叉-2	セメント系材料に対する Cl の分配係数の分布状況	11
逖-3	セメント系材料に対する Ni の分配係数の分布状況	12
圛-4	Ni の分配係数の初期濃度依存性	13
図-5	Ni の分配係数の浸漬期間依存性	13
叉-6	セメント系材料に対する Se の分配係数の分布状況	14
叉-7	セメント系材料に対する Sr の分配係数の分布状況	15
叉-8	セメント系材料に対する Zr の分配係数の分布状況	15
叉-9	セメント系材料に対する Nb の分配係数の分布状況	17
叉-10	Nb の分配係数の初期濃度依存性	17
圛-11	Nb の分配係数の浸漬期間依存性	17
圛-12	セメント系材料に対する Mo の分配係数の分布状況	18
図-13	セメント系材料に対する Tc の分配係数の分布状況	19
圛- 14	セメント系材料に対する Sn の分配係数の分布状況	20
図-15	セメント系材料に対するIの分配係数の分布状況	21
図-16	I の分配係数の初期濃度依存性	21
図-17	セメント系材料に対する Cs の分配係数の分布状況	23
図-18	セメント系材料に対する Pb の分配係数の分布状況	24
図-19	セメント系材料に対する Ra の分配係数の分布状況	25
叉-20	セメント系材料に対する Th の分配係数の分布状況	26
叉-21	セメント系材料に対する Pa の分配係数の分布状況	27
叉-22	Pa の分配係数の初期濃度依存性(1)	27
叉-23	Pa の分配係数の初期濃度依存性(2)	28
叉-24	Berry らによるセメント系材料に対する Pa の収着機構	28
叉-25	セメント系材料に対する U の分配係数の分布状況	29
叉-26	セメント系材料に対する Np の分配係数の分布状況	30
叉-27	Np の分配係数の浸漬期間依存性	30
叉-28	セメント系材料に対する Pu の分配係数の分布状況	31
図-29	雰囲気制御条件と大気条件での Pu の分配係数の比較	32
叉-30	セメント系材料に対する Am の分配係数の分布状況	33
図-31	セメント系材料に対する Pm の分配係数の分布状況	34
叉-32	各元素のセメント系材料に対する分配係数の最小値、最大値と各研究機関における	
彭	設定値との比較	36

1. はじめに

TRU 核種を含む放射性廃棄物のうち、含まれる 核種の放射能濃度が低く、かつ含まれる ・ 核 種の放射能濃度の比較的低いものは、原子炉施設から発生する低レベル放射性廃棄物と同様に、浅地 中に処分することが考えられる。一方、それ以外の、含まれる 核種の放射能濃度が比較的高い放射 性廃棄物の処分にあたっては、人工バリア等が高度化された処分や地層処分等の浅地中処分以外の処 分方法が適切と考えられる(以下、このような処分の対象となる放射性廃棄物を「TRU 廃棄物」とい う)(原子力委員会,1991)。

この TRU 廃棄物の処分システムの設計概念においては、廃棄体や充填材、構造躯体にセメント系材料の使用が考えられている(核燃料サイクル開発機構,2000)。セメント系材料には、放射性核種の収着による処分施設からの放射性核種の移行を遅延させる機能が期待されており、その機能の程度は分配係数で表される。このため、TRU 廃棄物処分システムの性能評価においては、セメント系材料に対する放射性核種の分配係数が重要なパラメータとなっている。

セメント系材料に対する放射性核種の分配係数は国内外で数多く報告されている。性能評価におけ る入力パラメータとして分配係数を設定するためには、既存の分配係数を収集し、その中から性能評 価での想定に基づいた適切な条件で測定されたものを抽出できるよう整理しておく必要がある。また、 このとき既存データが存在しない、あるいは既存データの信頼性が乏しい元素については、データを 充実しておかなければならない。

そこで、TRU 廃棄物処分概念検討書(核燃料サイクル開発機構,2000)において挙げられている、 高レベル放射性廃棄物にはほとんど含まれないC-14やI-129といったTRU 廃棄物に特徴的な核種を含 む性能評価上重要な23元素(C、Cl、Ni、Se、Sr、Zr、Nb、Mo、Tc、Sn、I、Cs、Sm、Pb、Ra、Ac、 Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm)を対象として、セメント系材料に対する放射性元素の分配係数を文 献調査及び内部実験結果から抽出・整理し、収着データベース(SDB)としてまとめた。また、SDB を作成する際に放射性元素の収着挙動に関するさまざまな知見が得られた。本書は、これらについて 報告するものである。

なお、本書ではこれまで報告されているデータや知見について整理することを目的としており、処 分システムの性能評価を行うための分配係数の設定については本書の範囲外とした。

-1-

2. 収着データベース (SDB: Sorption Data Base)の作成

#### 2.1 SDB の各項目

サイクル機構の高レベル放射性廃棄物処分研究においては、渋谷らによって、粘土系材料及び岩石 に対する核種の分配係数が収着データベース(JNC-SDB)として取りまとめられており(渋谷ら,1999) 分配係数に影響を及ぼす実験条件等が分配係数とともにデータベース化されている。これは、これら の材料の鉱物組成や化学組成が複雑かつ不均質であり、これらの材料に対する核種の分配係数も実験 条件により異なるため、安全評価において分配係数を設定するにあたっては、分配係数に影響を及ぼ す実験条件等の因子に対し、検討しなければならないためである。このことは、セメント系材料を対 象とした場合も同様である。このため、渋谷ら(1999)の報告を参考にして、表-1 に示す実験条件等 の項目を定め、文献から情報を抽出して分配係数とともにデータベースとしてまとめた。なお、SDB の作成には、パーソナルコンピュータで表計算ソフトとして幅広く用いられている Microsoft<sup>®</sup> Excel<sup>®</sup> を使用した。

2.2 セメント系材料に対する放射性元素の分配係数の調査 / 収集

本書におけるセメント系材料とは、セメントを硬化材料とした硬化体の総称である。セメント系材 料の代表的なものとして、セメントペースト、モルタル、コンクリートが挙げられる。セメントペー ストとは、セメント(粉末原料)と水を練り混ぜ、ある期間養生し、硬化させたものを指す。単にセ メントと水のみでなく、各種の混和材(剤)料を含んだものもセメントペーストと呼ばれる。モルタ ルとはセメントと細骨材とを水で練り混ぜ、硬化させたものを指す。ここで、骨材とは、モルタル、 コンクリートを作製するためにセメント粉末及び水と練り混ぜる砂、砂利、砕石その他これに類似の 材料をいう。コンクリートとは、粗骨材とセメント粉末、水を練り混ぜ、硬化させたものをいう。

これらのセメント系材料を対象として、文献調査、場合によっては実験を行い、放射性元素の分配係数を取得した。

(1) 文献調査

原則として公開文献を対象として調査を行った。文献データベースである INIS<sup>1</sup>(1990~1998年)を 用いて、"sorption or adsorption or absorption + cement or concrete or cementitious "をキーワードとして文 献を検索した。検索された文献について、アブストラクトから必要と判断したものを入手し、調査し た。また、国内の知見についても調査するため、1988~1999年の日本原子力学会「春の年会」「秋の大 会」予稿集も対象とした。

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> International Nuclear Information System の略。原子力の平和利用のため、IAEA が加盟国や関連する国 際機関の協力を得て運用している情報システム。

(2) 実験

先に述べた 23 元素のうち、文献調査において報告例のないものについては、一部バッチ収着実験を 実施し、分配係数を取得した。実験の詳細については付録1に示す。

表-1 SDB の各項目

項目	内容
元素	元素名を示す。対象は、性能評価上重要となる 22 元素のほか、Cl や Eu など、文献に記載のあるす べての元素とした。
固相	固相種類を示す。主にセメント系材料を対象とした。一部、鉱物やベントナイト系材料のデータも入力した。略号で記載されている固相については、別途、固相補足シートを作成し、その内容が分かるようにした。
液相	液相種類を示す。液相種類を略号化して入力した。略号化した液相については、別途、液相補足シー トを作成して、その内容が分かるようにした。
化学形態の分類	実験系での元素の化学形態を示す。文献から元素の化学形態が読み取れるものについて入力した。
分配係数種類	以省機構を示す。文献に収省機構が記載されている場合に入力した。 文献中で使用されている分配係数の種類や記号を示す。その他、特殊な分配係数、例えば desorption Rd
	等を扱っている場合は、それが分かるように入力した。
出発物質	出発物質を示す。文献に出発物質が記載されている場合に入力した。
出典	出典を入力した。なお別途"出典"データシートを作成し、それに出典を一覧表にまとめた。
初期濃度	元素の初期濃度を示す。単位を可能な限り mol/l に換算して入力した。放射性同位体が使用されキャリア濃度が不明な場合は、単位換算をせずに、濃度単位を付けて入力した。
液固比	バッチ実験における液固比を示す。
浸漬期間	浸漬期間(試験期間)を示す。
	回次)7離力法を示す。   宇輸温度を示す
	液相のpHを示す。
最終 Eh	実験終了時の液相の Eh を示す。
実験雰囲気	実験雰囲気を示す。文献中に実験雰囲気が記載されている場合に入力した。
	実験手法を示す。なお、以下のように実験方法を略して入力した。 バッチ法 batch 透過拡散 (Through-diffusion)法 Th-D 濃度プロファイル(In-diffusion)法 In-D
試料サイズ・比表面   積	固相の粒度あるいは大きさ、比表-面積を示す。文献中にこれらが記載されている場合に入力した。 粒度、大きさついては、単位を mm に統一して入力した。
反応容器	反応容器の素材を示す。
繰返し数	分配係数が N 回の実験の平均値で報告されている場合の、その繰返し数 N を示す。ただし、平均値 の元となる個々のデータが記載されている場合には、繰返しを 1 とし、個々のデータをそれぞれ入力 した。
分析技術	分析方法を以下のように省略して入力した。 Grosscounting gross / Liquid-scintillation-counting L-scin / NaI-scintillation-counting NaI-scin / -counting -count / -spectrometry -spect / -spectrometry -spect
液組成の記載	液相組成の記載の有無を示す。なお、セメント平衡液の主要成分である Na , Ca , K , Mg , Fe , Cl , SO4 <sup>2-</sup> , HCO3 <sup>-</sup> , SiO2 , TOC については、濃度を mol/l に換算し、データベースへ入力した。
固相組成の記載	固相組成の記載の有無を示す。
溶解度の考慮	溶解度の記載について以下の4ラングに分け、そのラングを入力した。 A:溶解度試験を実施し、その溶解度以下となるように初期濃度を設定したデータのうち、文献中に 溶解度試験結果の記載があるもの。
	B:溶解度試験を実施し、その溶解度以下となるように初期濃度を設定したテータのうち、文献中に 溶解度試験結果の記載がないもの。
	C:他文献等から溶解度を考慮して初期濃度を設定している。 D:溶解度についての記載がない。
pH,Eh コントロール 法の記載	実験系の pH 及び Eh を制御している場合に、その制御方法を示す。
炭酸沈殿するイオ ンの考慮	収着実験では、元素によって、外部から侵入してきた炭酸イオンと沈殿物を形成することがある。こ の沈殿について考慮の有無を示す
コロイド、有機物に	コロイド、有機物の影響について記載がある場合に、その内容を入力した。
ついての記載	
容器への収着考慮	容器への収着についてどのように評価しているかを示す。
<u>退兀削の</u> 俚親 試料の準備方法	夫駅に ) 次用 C16 に 退 元 利 の 性 親 C 不 9 。 固 相 滴 相 等 の 準 備 方 法 を 入 力 し た
温度制御方法	実験系の温度の制御方法を入力した。
固液分離方法の適 合性	元素によっては、溶液中でコロイド等を形成することがある。このような場合、固液分離方法によって、固液分離後の溶液中の元素濃度が変化する。このため、収着試験では固液分離方法が重要となる。
収着メカニズム、モ デルの議論	収着メカニズムあるいはモデルについてどのように考察しているかを示す。
<u>, かい</u>	競合イオンによる収着への影響等について、どのように考察しているかを示す。
放射線効果の考慮	放射線が収着に与える影響、トレーサー核種の放射線の減衰等、放射線効果に関する考察の内容を示 す。

JNC TN8400 2001-029

#### 3. SDB 整備結果

本項では、各元素の収着に関する既存の知見をまとめるとともに、作成した SDB から、セメント系 材料を対象として、沈殿の影響が排除された条件で測定された分配係数を抽出し、その分配係数の分 布状況を例えば図-1 のような分布図でまとめた。

分配係数の分布範囲について議論するためには、セメント水和物の組成や含有される骨材の種類等 が同一な固相のデータを抽出しなければならない。しかし、実験に使用されている固相は個々の報告 によってセメントの種類、混和材や骨材の種類とその混合割合、練り混ぜ時の水セメント比や養生温 度等が異なり、また、セメント水和物の組成について記述のある報告はほとんどないため、収着の観 点から、同一な固相とみなせるもののデータを抽出し、比較することは困難であった。したがって、 本書ではセメント系材料を一括して取り扱った。

また、処分システムの性能評価で用いる分配係数とは、固相にどれだけ元素が収着するかというパ ラメータである。特にバッチ実験による分配係数の測定にあたっては、元素の初期添加量をその実験 系での溶解度より高く設定してしまうと、元素の沈殿が生じる。この場合、沈殿物も固相に収着した とみなされ、分配係数が高く見積もられる。このため、溶解度以下の濃度条件で測定されたと考えら れる下記 a)、b)に該当する分配係数をデータベースから抽出して作成した。

- a) 表-1 中の「溶解度の考慮」において、A、B、C のいずれかにランク付けされる分配係数
- b) 表-1の「溶解度の考慮」でDに該当する分配係数のうち、初期濃度を表-2に示す溶解度より低 く設定して取得された分配係数

ここで、表-2 に示す溶解度は、TRU 廃棄物処分概念検討書(核燃料サイクル開発機構,2000)にお いて設定されているセメント環境における各元素の溶解度である。

なお、表-3 に、6 項目の実験条件(初期濃度、液固比、浸漬期間、固液分離方法、液相のイオン強度、 粉砕粒度)が分配係数に及ぼす影響を一覧表としてまとめた。また、表-4 に SDB から抽出された分配 係数の出典先をまとめた。

元素	溶解度	元素	溶解度	元素	溶解度	元素	溶解度
С	3 × 10 <sup>-5</sup>	Nb	1 × 10 <sup>-7</sup>	Sm	$1 \times 10^{-10}$	U	$1 \times 10^{-7}$
Cl	易溶性	Mo	$1 \times 10^{-4}$	Pb	$1 \times 10^{-2}$	Np	8 × 10 <sup>-9</sup>
Ni	$1 \times 10^{-7}$	Tc	$1 \times 10^{-7}$	Ra	1 × 10 <sup>-6</sup>	Pu	1 × 10 <sup>-9</sup>
Se	$5 \times 10^{-4}$	Sn	1 × 10 <sup>-3</sup>	Ac	$1 \times 10^{-10}$	Am	$1 \times 10^{-10}$
Sr	$1 \times 10^{-4}$	Ι	易溶性	Th	$4 \times 10^{-9}$	Cm	$1 \times 10^{-10}$
Zr	1 × 10 <sup>-8</sup>	Cs	易溶性	Pa	$1 \times 10^{-10}$	单)	单位:mol/l)

表-2 セメント環境における各元素の溶解度

	初期濃度	液固比	浸漬期間	固液分離方法	液相のイオン強度	粉砕粒度
	高低	大小	短 長	粗細	<u> </u>	大小
С	Bayliss 5(1988)	Bayliss ら(1988)	Bayliss 5(1988)	- Bayliss 5(1988)		
		Hietanen $\mathcal{B}(1985)$				
Ni				Hietanen 5(1984a)		
Se	- 付録 1	- 付録 1		- 付録 1		
Sr		- Atkinson ら(1986)			Hietane $\mathcal{B}(1984a)$	- Atkinson(1986)
Zr	- Kulmala 6(1993)		- Kulmala ら(1993)	- Kulmala ら(1993)		
Nb				Pilkington 5(1990)		
				Baker ら(1994)		
Mo	- 付録1	- 付録 1		- 付録 1		
Tc	- Bayliss 5(1992)					
Sn				Bayliss 5(1989)		
Ι	嶺ら(1997)	- 嶺ら(1997)	- 嶺ら(1997)	- 嶺ら(1997)		
	Baker 5(1994)	Jiang 5(1993)	- Atkinson 5(1986)			
	Jiang 5(1993)					
Cs	- Atkinson 6(1986)	Atkinson 5(1986)	- Atkinson ら(1986)		Allard ら(1984)	- Atkinson 6(1986)
					Atkinson <b>b</b> (1986)	
					Hietanen 5(1984b)	
Ra	Bayliss 5(1988)					
Ac						
Th						- Atkinson ら(1986)
Pa	Berry 5(1988)			Berry 6(1988)		
U	- Brownsword 5(1989)	Pryke 5(1984)		- Brownsword 5(1989)		
	. ,			- Morgan ら(1988)		
Np			Morgan 5(1988)			
Pu		- Pryke ら(1984)				
		- Ewart 5(1987)				
Am						
Cm						

:分配係数が高くなる,-:分配係数に影響なし, :分配係数が小さくなる

表-4 出典一覧

出典	対象元素
Hietanen, R., Alaluusua, M. et al. (1985), Sorption of cesium, strontium, iodine, nickel, and carbon in mixtures of concrete, crushed rock and bitumen, YJT-85-38	C, Sr, I, Cs
Hietanen, T., Jaakkola, T. et al. (1984), Sorption of cesium, strontium, iodine and carbon in concrete and sand, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 44, pp. 891-898	C, Sr, I, Cs
Heatane, R., Kaemaeraeinen, ET. et al. (1984), Sorption of strontium, cesium, nickel, iodine and carbon in concrete, YJT-84-04	C, Sr, I, Cs
Bayliss, S., Ewart, F.T., et al. (1988), The solubility and sorption of lead-210 and carbon-14 in a near field environment, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 112, pp. 33-42	C, Pb
Matsumoto, J., Banda, T. et al. (1995), Adsorption of carbon-14 on mortar, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 353	С
Cooper, M. J. (1988), The nirex safety assessment research programme : Annual report for 1987/88, NSS/R133	C, Pb, Ra, Pa
Sallot, F. A., Bradbury, M. H. et al. (1992), Diffusion and adsorption studies on hardened cement paste and the effect of carbonation on diffusion rates. Cement and Concrete Research. Vol. 22, pp. 439-444	Cl, I, Cs
Baker, S., McCrohon, R. et al. (1994), The sorption of niobium, tin, iodine and chlorine onto Nirex reference vault backfill Mat Pea Soa Sump Proc Vol 222 pp 710 724	Cl, Nb, Sn, I
Dackhin, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 533, pp. 719-724 加藤正平,梁瀬芳晃 (1993),海岸土壌及びコンクリート粉に対するコンクリート廃棄物中放射性核種の分配係数, JAERI-M 93-113	Cl, Cs
Pilkington, N. J., Stone, N. S. (1990), The solubility and sorption of nickel and niobium under high pH conditions, NSS/R186	Ni, Nb
Kulmala, S., Hakanen, M. (1993), The solubility of Zr, Nb and Ni in groundwater and concrete water, and sorption on crushed rock and cement, YJT-93-21	Ni, Zr, Nb
Holgersson, S., Albinsson, Y. (1997), Effect of gluco-isosaccharinate on Cs, Ni and Pm sorption onto, and diffusion in cement, Radiochimica Acta 82,pp.393-398	Ni, Cs, Th
Idemitsu, K., Fueuya, H. et al. (1991), Migration of cesium, strontium and cobalt in water-saturated concrete, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 212, pp. 427-432.	Sr, Cs
田中忠夫,山本忠利 (1995),地層中移行試験に用いる放射性核種供給源構成素材の核種吸着・脱離特性,日本 原子力学会誌 Vol 37 No.1 np. 51-58	Sr, Cs
Ewart F T. Terry S. et al. (1985). Near field sorption data for caesium and strontium. AFRE-M-3452	Sr Cs
Bayliss, S., Haworth, A. et al. (1992) Radioelement behaviour in a cementitious environment, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.	Tc
Bayliss, S., Ewart, F. T. et al. (1989), The solubility and sorption of radium and tin in a cementitious near-field	Sn, Ra
Holland, T. R., Lee, D. J. (1989), Radionuclide getters in the near-field chemistry of repositories annual report -February 1989, AEEW-R-2517	I, Cs, Ra
Holland, T. R., Lee, D. J. (1992), Radionuclide getters in cement, Cement and Concrete Research, Vol.22, pp. 247-258	I, Cs, Ra
Fenton, A., Holland, T. R. et al. (1992), The use of cement for the solidification of intermediate level radioactive wastes in the UK. AEA-D and R-0410	I, Cs, Ra
Hoglund, S., Eliasson, L.et al. (1986), Sorption of some fission products and actinides in concrete system, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 50, pp. 683-690	I, Cs, Th
Allard, B., Eliasson, L. et al. (1984). Sorption of Cs. Land actinides in concrete systems. SKB-TR-84-15	L Cs. Th
Andersson K. Torstenfelt B et al. (1981). Diffusion of ceasium in Concrete Waste Management Vol. 3. pp. 235-242.	L Cs
Andersson, K., Torstenfelt, B. et al. (1983). Sorption and diffusion studies of Cs and Lin concrete. SKB-TR-83-13	L Cs
(財) 原子力環境整備センター他 (1989) 各種バリア材の分配係数について	I, Cs
Liang L Huang V et al. (1993) Study of nuclide migration of fission products I Sorption of iodine on concrete Journal	I, CS
of Nuclear and Radiochemistry, Vol.15, No.1, pp. 40-45	1
嶺達也,三原守弘 他 (1997), 種々のセメント糸材料に対するヨウ素、セシウムの吸着試験, PNC TN8410 97-258	I, Cs
藤原愛,妹尾宗明 他 (1997),放射性核種の変質モルタルに対する分配係数の測定(社)日本原子力学会 1997 年秋の大会要旨集 I12, pp. 644	I, Cs
Aggarwal, S., Angus, M. J. et al. (1990): Phase characterization of cementitious components of a waste repository and the potential of individual phases for sorption of radioisotopes, Waste Processing, Transportation, Storage and Disposal. Technical Programs and Public Education, pp.399-406	Cs
Shimooka, K., Takabe, S. et al. (1989), Performance experiment of LLRW disposal conerete vault migration behavior of radionuclides in backfill and concrete, Low and Intermediate Level Radioactive Waste Management, Vol. 1, pp.581-586	Cs

出典	対象元素		
武部慎一,下岡謙司 他(1989),セメントモルタル中の137Csの拡散に関する研究,JAERI-M 89-211	Cs		
Johnston, H. M., Wilmot, D. J. (1992), Sorption and diffusion studies in cementitious grouts, Waste Management, Vol. 12,	Cs		
рр. 289-297, 1992			
Sasaki, T., Idemitsu, K. et al. (1996), Sorption behavior of cesium in a concrete or mortar, 1996 SERNIA Symposium on	Cs		
Environmental Radioactive Nuclides Impact in Asia, pp. 27-32			
望月光雄,下岡謙司 他 (1991), Cs, Co の分配係数に与えるコンクリートの影響,(社)日本原子力学会 1991	Cs		
秋の大会要旨集 J21, pp. 569			
Berry, J. A., Hobley, J. et al. (1988), Solubility and sorption of protactinium in the near-field and far-field environments of			
a radioactive waste repository, NSS/R122			
Morgan, R. D., Pryke, D. C. et al. (1987), The sorption of actinides on candidate materials for use in repositories,			
AERE-R 12369			
Morgan, R. D., Pryke, D. C. et al. (1988), Data for the sorption of actinides on candidate materials for use in repositories,	U, Np		
AERE-R 12370			
Pryke, D. C., Ree, J. H. et al. (1984), Determination of the solubilities and degrees of sorption of uranium, plutonium,			
americium and neptunium under near-field conditions for disposal, AERE-R 11399			
Brownsword, M., Buchan, A. B. et al. (1989), The solubility and sorption of uranium(VI) in a cementitious repository,	U		
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 176, pp. 577-582			

表-4 出典一覧(続き)

3.1 炭素 (C)

セメント系材料に対する C の分配係数は、7 件の文献により 37 件報告されていた。図-1 に C の分配 係数の分布状況を示す。この図に含まれる分配係数はすべて無機 C のものである。この図に示すよう に、分配係数の範囲は 9.4×10<sup>1</sup> ~ 2.1×10<sup>4</sup>ml/g であった。また、取得されている分配係数のうち、8 割以 上が 1×10<sup>3</sup>ml/g 以上であった。

Bayliss ら(1988)は、雰囲気制御条件下で2種類のセメントグラウト<sup>1</sup>(OPC<sup>2</sup>に BFS<sup>3</sup>と粉末消石灰 を練りまぜ硬化させた OPC/BFS グラウト、SRPC<sup>4</sup>に粉末消石灰を練り混ぜ硬化させた SRPC グラウト) に対して、液固比、初期濃度(10<sup>-9</sup>~10<sup>-7</sup>mol/1)、浸漬期間をパラメータとした C-14(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)のバッチ 収着実験を実施し、どちらのセメント系材料においても、液固比が小さいほど、C の初期濃度が高い ほど、浸漬期間が長いほど、C の分配係数が大きくなる結果を報告している。Bayliss ら(1988)は得 られた結果に対し、C-14の収着はセメント系材料に含まれる安定Cとの同位体交換によるものと考え、 次のように考察している。液固比を小さくする、すなわち固相の割合を大きくすると、液相中の C-14 が固相に接触しやすくなり、C-14の同位体交換が起こりやすくなる。この同位体交換はC-14が固相中 を拡散しながら起こるため、反応に時間がかかる。これらの理由から、液固比を小さくする、また浸 漬期間を長くすると C-14 の分配係数が大きくなる。また、C の初期濃度が 10<sup>-9</sup>~10<sup>-7</sup>mol/l の範囲では セメント中における同位体交換が可能なサイトがまだ飽和に達していないため、初期濃度が高いほど 分配係数が大きくなる。さらに、Bayliss ら(1988)の結果では、OPC/BFS グラウトと SRPC グラウト とでCの分配係数を比較すると、SRPCグラウトの方がC-14の分配係数が大きくなることが示された。 このことについて、Bayliss ら(1988)は、OPC/BFS グラウトより SRPC グラウトの方が固相内部への C-14の拡散が速く、短時間で内部の安定Cと同位体交換できるためと考察している。なお、Baylissら (1988)の結果から判断すると、液固比、初期濃度、浸漬期間の3つのパラメータのうち、浸漬期間 による影響が最も大きく、C の分配係数は 10 日から 100 日にかけて、SRPC グラウトで 10<sup>2</sup>ml/g から 10<sup>4</sup>ml/g、OPC/BFS グラウトで 10<sup>2</sup>ml/g から 2×10<sup>3</sup>ml/g 程度まで上昇していた。浸漬期間の経過にとも ない分配係数が大きくなる傾向については、Allard ら(1981)によっても報告されている。Bayliss ら (1988)はセメント系材料に対する C-14 の収着を安定 C との同位体交換によって説明している。Bayliss ら(1988)はCを添加したセメント平衡液を0.45 µm フィルタと MWCO<sup>5</sup>30,000 の限外ろ過フィルタ とで固液分離し、その濃度を比較した結果、両者に全く相違がないことから、C はセメント環境にお いてコロイドを形成しないとも考察している。

Hietanen らは C (HCO<sub>3</sub> として添加)の分配係数の液固比依存性を調査しており、液固比が小さいほど C の分配係数が小さくなる結果を得ている (Hietanen ら, 1985)。このことは上述した Bayliss らの報告と異なるものである。さらに、Hietanen らはコンクリート片に C-14 のトレーサー溶液を滴下し、

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> 主に隙間の充填等に使用される。用途上、懸濁時の粘度を高める必要があるため、一般的に細かい混 和材を使用し、水セメント比を小さくして練り混ぜる。

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> 普通ポルトランドセメント (Ordinary Portland Cement)。ポルトランドセメントの一種で最も一般的 に使用されている。

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> 高炉スラグ (Blast Furnace Slag)。

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> 耐硫酸塩ポルトランドセメント (Sulfate-Resisting Portland Cement)。ポルトランドセメントの一種で 硫酸塩に対する耐久性を強化したセメント。

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> 分画分子量。

それをオートラジオグラフィー<sup>1</sup>で分析することにより、C は主にコンクリート中の骨材(サンドバラ スト)へ収着することを報告している(Hietanen ら, 1984a)。

セメント環境においては、C は炭酸カルシウムとして沈殿するため、その分配係数を把握すること は難しい。また、収着と沈殿を明確に区別することも困難であり、その解釈によって分配係数は大き く変化する。図-1 に示す分配係数はどれも CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>もしくは HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>といった陰イオンの化学形態でのもの である。これらの分配係数の約7割が10<sup>3</sup>ml/g と、他の溶液中で陰イオンとして存在する Cl、I、Se、 Mo(これらの元素については以降で述べる)といった元素のものと比較して、格段に大きいことから、 これらの分配係数は沈殿の影響を受けている可能性がある。このため、処分システムの性能評価にお ける C の分配係数の設定に当たっては、本研究で得られた知見を踏まえ、慎重に検討しなければなら ない。一方、TRU 廃棄物にはアスファルトをはじめとする有機物を多く含むものがあり(核燃料サイ クル開発機構,2000) 同位体交換により有機系の C-14 が存在する可能性がある。しかし、有機 C の 収着に関する報告はほとんどないため、今後、重点的に調査しなければならない。



図-1 セメント系材料に対するCの分配係数の分布状況

3.2 塩素 (CI)

セメント系材料に対する Cl の分配係数は、3 件の文献により 9 件報告されていた。図-2 に Cl の分配 係数の分布状況を示す。この図に示すように、分配係数の範囲は 8.0×10<sup>-1</sup> ~ 3.8×10<sup>1</sup>ml/g であった。

Baker ら (1994)は OPC グラウトに対する Cl の分配係数の初期濃度依存性について調査し、初期濃度が 5×10<sup>-8</sup>~5×10<sup>-1</sup>mol/l の範囲において、初期濃度が高くなるにともない分配係数が小さくなることを報告している。ただし、Cl の分配係数は最大でも 38ml/g と低い値であった。

セメント系材料に対する CI の分配係数は拡散法によっても取得されていた。Sallot ら(1992)は、

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>放射性物質の存在や分布を放射線の写真作用を利用して記録する方法。

Through-diffusion 法により SRPC ペーストに対する CI の分配係数を測定し、25ml/g の分配係数を報告している。

セメント系材料以外に、セメント条件での粘土、砂等に対する Cl の分配係数が加藤ら(1993)によって測定されていた。それらの分配係数は、セメント条件と地下水条件とで変化がなく、いずれも 0 ~ 1.5ml/g と非常に小さい値であった(加藤ら,1993)。



図-2 セメント系材料に対する Cl の分配係数の分布状況

3.3 ニッケル (Ni)

セメント系材料に対する Ni の分配係数は、3 件の文献より 308 件報告されていた。図-3 に Ni の分配 係数の分布状況を示す。この図に示すように分配係数の範囲は 1.0×10<sup>0</sup> ~ 1.6×10<sup>3</sup>ml/g であった。また、 約 7 割の分配係数が 10<sup>2</sup>ml/g の桁であった。

Pilkington ら(1990)は、大気雰囲気と還元性雰囲気で Ni の溶解度が変わらないと考え、数種類の セメント硬化体を使用した溶解度実験及びバッチ収着実験を大気下で実施している。このとき、 Pilkington ら(1990)は、バッチ収着実験において、固相が共存した場合(浸漬実験)と固相が共存し ない場合(プランク実験)とで Ni の実験容器への収着量が異なり、固相が共存しない場合には容器へ の Ni の収着量が大きいことを確認しており、分配係数を、 セメント共存時でも Ni が容器壁面へ収 着すると仮定した場合(プランク実験で得られた Ni の濃度を初期濃度に適用)と、 セメント共存時 には容器壁面よりセメントに選択的に収着すると仮定した場合の 2 通りの方法で算出している。 の 方法で算出した場合には、Ni の分配係数は 10<sup>0</sup>ml/g となるが、容器への収着挙動の違いを考慮した の方法で算出した場合には、分配係数は 10<sup>2</sup>ml/g 以上となる。この結果から、Pilkington ら(1990)は、 セメント系材料に対する Ni の分配係数は 1 桁以上低下することから、Ni は有機物と錯体を形成するこ とを示唆している。

Kulmala ら(1993)は、初期濃度、浸漬期間をパラメータとし、ポルトランドセメント硬化体を使用 した Ni のバッチ実験を実施している。図-4、5 に Ni の分配係数の初期濃度依存性及び浸漬期間依存性 をそれぞれ示す。この図は Kulmara ら(1993)の文献中のデータをプロットしたものである。図中の IVO 及び TVO はそれぞれ海水系地下水と降水系地下水である。Kulmala ら(1993)は得られた分配係 数について考察していないが、これらの図から、Kulmala ら(1993)の実験範囲においては、Niの分 配係数は初期濃度や浸漬期間によりそれほど大きな影響を受けないことが伺える。また、固液分離方 法の違いについても、遠心分離と 0.1 µm フィルタとで分配係数に有意な差はみられない。これらの違 いより、液相の違いによる方が Ni の分配係数に及ぼす影響が大きく、図-4、5 では海水系地下水であ る IVO において分配係数がやや小さくなっている。しかし、液相の違いによっても分配係数は桁で変 わるほどではなかった。

Holgersson ら(1998)は、セルロース及び ISA (イソサッカリン酸)<sup>1</sup>が Ni の分配係数に及ぼす影響 を調査し、それらの有機物が存在しても Ni の分配係数は低下しないことを報告している。この結果は、 前述した Pilkington ら(1990)の結果とは異なるものである。Holgersson ら(1998)の報告には固液分 離方法が明記されていないが、実験容器に遠心分離用チューブが使用されていることから、固液分離 を遠心分離で行っていることが推測される。これに対し、Pilkington ら(1990)は 0.45 µm フィルタで 固液分離を行っている。したがって両者の実験結果の相違は固液分離によるものと推測されるが、有 機物の種類や劣化等の違いの影響についても検討する余地があると考える。



図-3 セメント系材料に対する Ni の分配係数の分布状況

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> セルロースをアルカリ溶液中に長期間放置した場合に生じる有機物の1種。



図-4 Ni の分配係数の初期濃度依存性

(Kulmalaら(1993)のデータをプロットして作成)



#### 図-5 Ni の分配係数の浸漬期間依存性

(Kulmalaら(1993)のデータをプロットして作成)

3.4 セレン (Se)

図-6 に Se の分配係数の分布状況を示す。Se についての報告は、文献調査で存在しなかったため、バッチ収着実験により得られた OPC ペーストに対する Se の分配係数を図-6 に示した。実験の詳細については付録1 に示す。

バッチ収着実験では、液固比(100:1、10:1)、固液分離方法(0.45  $\mu$  m フィルタ、MWCO10,000 の限 外ろ過フィルタ)、初期濃度(10<sup>-6</sup>~10<sup>-4</sup>mol/1)をパラメータとした。また、Se は Eh によって異なる化 学形態となることが考えられたため、還元剤(亜ニチオン酸ナトリウム)を使用して、溶液の Eh を -100mV 程度で維持した。OPC ペーストに対する Se の分配係数は 7.5×10<sup>1</sup>~4.6×10<sup>2</sup>ml/g であり、液固 比、固液分離方法による有意な差はみられなかったが、初期濃度が高くなるにともない若干が小さく なる傾向が示された。



図-6 セメント系材料に対する Se の分配係数の分布状況

3.5 ストロンチウム (Sr)

セメント系材料に対する Sr の分配係数は、6 件の文献により 32 件報告されていた。図-7 に Sr の分配係数の分布状況を示す。この図に示すように、分配係数の範囲は 1.6×10<sup>-1</sup> ~ 3.2×10<sup>1</sup>ml/g であった。また、報告されている Sr の分配係数はほとんどが 10ml/g 以下であった。

Hietanen ら(1984a)は、Srを収着させたコンクリートをオートラジオグラフィーにより分析し、Sr が骨材よりセメント成分に比較的よく収着していたことを報告している。また、Sr の分配係数は液相 のイオン強度に大きく依存することも報告している。

田中ら(1995)は、セメント系材料(硬化体)に対する Sr の分配係数の経時変化を調査し、結果として短時間(約3日)で収着平衡に達したことを報告している。

Atkinson ら(1986)は、セメント系材料(SRPC)に対する Sr の分配係数の粉砕粒度及び液固比依存 性を調査し、これらの要因よって分配係数は変化しないと報告している。



図-7 セメント系材料に対する Sr の分配係数の分布状況

3.6 ジルコニウム (Zr)

セメント系材料に対する Zr の分配係数は、1 件の文献により 96 件報告されていた。図-8 に Zr の分 配係数の分布状況を示す。この図に示すように、分配係数の範囲は 4.0×10<sup>1</sup> ~ 9.9×10<sup>4</sup>ml/g であった。

Kulmala ら (1993)は、初期濃度、浸漬期間、固液分離方法をパラメータとしたポルトランドセメン ト硬化体に対する実験を実施し、それらのパラメータが Zr の分配係数に及ぼす影響は小さいと報告し ている。また、図-8 に示す分配係数のうち、比較的低い 10<sup>1</sup> ~ 10<sup>2</sup>ml/g の分配係数は、透析膜チューブ を用いた(固相とトレーサーとを透析膜で分けた)実験で取得されていた。この場合、固相に収着す るためにはトレーサーが透析膜を透過しなければならない。Kulmara ら (1993)は、透析膜を使用した 実験で Zr の分配係数が低下することについて考察していないが、分配係数の低下の理由として、セメ ント環境において Zr が透析膜を透過できないような大きさのコロイドを形成していることが考えられ る。このような条件下でのデータは特殊であり、これらのデータを除けば、セメント系材料に対する Zr の分配係数は 10<sup>3</sup>ml/g 程度期待できると考えられる。



図-8 セメント系材料に対する Zr の分配係数の分布状況

3.7 ニオブ (Nb)

セメント系材料に対する Nb の分配係数は、3 件の文献により 240 件報告されていた。分配係数の範囲は 1.0×10<sup>0</sup> ~ 1.2×10<sup>5</sup>ml/g であった。図-9 に Nb の分配係数の分布状況を示す。この図に示すように、取得されている分配係数の 8 割が 10<sup>2</sup> ~ 10<sup>3</sup>ml/g であった。

図-9 に含まれる分配係数のうち、比較的小さいものは Pilkington ら(1990)によって報告されていた。 Pilkington ら(1990)は、Nb についても Ni と同様に数種類のセメント硬化体を使用した実験を実施し、

セメント共存時でも容器壁面へ収着すると仮定した場合(ブランクで得られた濃度を初期濃度とし て分配係数を算出)と、 セメント共存時には容器壁面よりセメントに選択的に収着すると仮定した 場合の2通りの方法で分配係数を算出している。なお、小さい分配係数は セメント共存時でも容器 壁面へ収着すると仮定した場合の結果である。また、固液分離方法についても、固液分離をしなかっ た場合と、MWCO25,000フィルタで固液分離した場合とで比較しており、MWCO25,000フィルタで固 液分離した場合において高い分配係数が得られている。これらを考慮して、Pilkington ら(1990)は、 セメント系材料に対する Nb の分配係数は 1 × 10<sup>3</sup>ml/g が妥当としている。

Kulmalaら(1993)は初期濃度及び浸漬期間をパラメータとしたポルトランドセメント硬化体に対す るバッチ収着実験を実施している。図-10、11 に Nb の分配係数の初期濃度依存性及び浸漬期間依存性 を示す。これらの図は Kulmala ら(1993)によって報告されている文献中のデータをプロットしたも のである。Kulmalaら(1993)は溶解度実験を実施し、溶解度以下となるように Nb の初期濃度を設定 してバッチ実験を行っている。しかし、図-10 に示されるように、初期濃度が高くなるにともない Nb の分配係数が大きくなることから、初期濃度の高い条件では沈殿が生じている可能性があると Kulmala ら(1993)は考察している。また、浸漬期間の影響について、実験範囲において Nb の分配係数は変わ らなかったと報告している。固液分離方法の違いについて Kulmala ら(1993)はとくに触れていない が、図-10、11 からも固液分離方法(遠心分離と 0.1 µm フィルタ)が異なっても Nb の分配係数がそれ ほど変化しないと考えられる。

しかし、 $0.45 \mu m$  フィルタと MWCO30,000 フィルタとで比較した場合には、MWCO30,000 フィルタ で固液分離を行った方が Nb の分配係数が大きくなることが、Baker ら(1994)によって報告されている。ただし、それぞれの分配係数は、 $3.5 \times 10^4 m l/g$ ( $0.45 \mu m$  フィルタ)、 $4.1 \times 10^4 m l/g$ (MWCO30,000 フィルタ)であり、大きな差ではなかった。

-16-



図-9 セメント系材料に対する Nb の分配係数の分布状況



図-10 Nb の分配係数の初期濃度依存性



(Kulmala ら (1993) のデータをプロットして作成)



(Kulmala ら (1993) のデータをプロットして作成)

3.8 モリブデン (Mo)

Mo についての報告は、文献調査では存在しなかったため、バッチ収着実験により OPC ペーストに 対する Mo の分配係数を測定した。その結果を図-12 に示した。実験の詳細については付録1 に示す。 OPC ペーストに対する Mo の分配係数は 4.0×10<sup>0</sup>~8.6×10<sup>2</sup>ml/g であった。バッチ収着実験では、初期 濃度、液固比、固液分離方法をパラメータとした。図-11 において、比較的低い分配係数については、 初期濃度を分析装置の定量下限値付近まで低く設定したため、精度よく分析できなかった場合の分配 係数である。それより高く初期濃度を設定した条件では、初期濃度の違いによる分配係数の影響がみ られなかった。また、液固比(100:1、10:1)、固液分離方法(0.45 µ m フィルタ、MWCO10,000 フィル タ)の影響もなかった。



図-12 セメント系材料に対する Mo の分配係数の分布状況

#### 3.9 テクネチウム (Tc)

セメント系材料に対する Tc の分配係数は、1 件の文献により4 件報告されていた。図-13 に Tc の分 配係数の分布状況を示す。分配係数の範囲は 1.4×10<sup>3</sup> ~ 6.2×10<sup>3</sup>ml/g といずれも 10<sup>3</sup>ml/g の桁であった。

Tc は溶液中では Tc (VII)、Tc (IV)が安定である。酸化条件では Tc (VII)が最も安定であり、陰イオン である TcO<sub>4</sub> として存在する。この場合、前述した Cl あるいは後述する I と同様にセメント系材料や岩 石等の種々の物質に収着し難く、分配係数が小さくなる(菅野、1988)。しかし、還元条件では TcO<sub>2</sub> や Tc(OH)<sub>4</sub>等の Tc(IV)として存在し、この場合には逆にそれらの物質によく収着することが考えられる。 Bradbury ら(1995)は、Tc の分配係数について酸化条件では 0~1ml/g、還元条件において 100~1,000ml/g と設定している。

Bayliss ら(1992)は、Tcの化学形態が酸化還元電位に鋭敏で、還元性となることが予想される処分 場環境ではTc(IV)が支配的になると考え、還元剤を用いて処分場環境を模擬した条件での実験を実施 している。図-13に示す分配係数はすべて Bayliss ら(1992)によって報告されているものである。こ れらの値は、液相種類(セメント平衡水と海水系セメント平衡水)、固液分離方法(0.45µmと

-18-

MWCO30,000)が異なる条件下で取得されたものであるが、セメント系材料(OPC グラウト)に対す る Tc の分配係数は 1×10<sup>3</sup>~6×10<sup>3</sup> ml/g と、桁で変わることはなかった。また、分配係数の経時変化から、 6 週間で収着平衡に達することも Bayliss ら(1992)によって報告されている。Bayliss ら(1992)によ って得られた Tc の分配係数は溶液中で陰イオンとして存在する Cl、I、Se、Mo の分配係数と比較して 明らかに大きいことから、Tc (IV)のものと推定される。しかし、Bayliss ら以外に Tc についての報告例 はなく、また Bayliss ら(1992)の報告でも化学形態の確認はされていないため、化学形態による Tc の分配係数の相違に関して確証は得られていない。



図-13 セメント系材料に対する Tc の分配係数の分布状況

3.10 スズ (Sn)

セメント系材料に対する Sn の分配係数は、2 件の文献により 26 件報告されていた。図-14 に Sn の 分配係数の分布状況を示す。この図に示すように、分配係数の範囲は 2.4×10<sup>2</sup> ~ 2.0×10<sup>5</sup>ml/g であった。 Bayliss ら (1989)は、SRPC グラウトに対する Sn の分配係数を固液分離した場合としなかった場合 で比較しており、固液分離を 0.45 µ m フィルタもしくは MWCO30,000 フィルタで行った場合では 10<sup>4</sup>ml/g 以上となるが、固液分離をしない場合ではそれより 2 桁小さくなることから、Sn はセメント平 衡液中で様々な大きさのコロイドを形成しているか、あるいは非常に小さいセメント粒子に収着して いると推測している。



図-14 セメント系材料に対する Sn の分配係数の分布状況

3.11 ヨウ素 (I)

セメント系材料に対する I の分配係数は、16 件の文献により 287 件報告されていた。図-15 に I の分 配係数の分布状況を示す。I の分配係数の範囲は 0~1.2×10<sup>3</sup>ml/g であった。

Hietanen ら(1984a)は、コンクリート中の I の収着サイトについて、オートラジオグラフィーによって骨材部分よりセメント成分に I が収着することを確認している。また、Andersson ら(1989)はコンクリートを作製する際に骨材を減量することにより I の移行遅延機能をコンクリートに持たせることができると報告している。

Holland ら(1989) や Atkins ら(1990)は、I がセメント水和物の1 つである AFm<sup>1</sup>に含まれる硫酸 イオンとのイオン交換により取り込まれることを報告している。金子ら(1995)はこれに着目し、セ メント中の AFm 型化合物を増やすことによって、I の分配係数を2 桁以上向上させることに成功し、 初期濃度が 0.1mol/I の場合において 100ml/g の分配係数を得ている。

Baker ら(1994)は初期濃度、固液分離方法がIの分配係数に及ぼす影響について報告している。図 -16 にセメント系材料(OPC に微粉消石灰を練り混ぜ硬化させた OPC グラウト)に対するIの分配係 数の初期濃度依存性を示す。この図は、Baker ら(1994)の結果をプロットしたものである。この図に 示すように、初期濃度が高くなるにともないIの分配係数が小さくなる結果が得られている。また、こ の図から、セメント系材料に対するIの分配係数は固液分離に依存しないことも分かる。これらの傾向 については嶺ら(1997)によっても報告されている。

嶺ら(1997)はセメント系材料の種類や浸漬期間、液固比がIの分配係数に及ぼす影響についても報告している。

省ら(1997)は4種類のセメントペースト(OPC、MHP<sup>2</sup>、9:1 BFS/OPC、9:1PFA<sup>1</sup>/OPC)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Tri-Calcium-Aluminate Ferrite・mono(sulfate,-hydroxide)・hydrate。代表的なものとして、カルシウムモノ サルフェート水和物(3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CaSO<sub>4</sub>・12H<sub>2</sub>O)が挙げられる。

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> 中庸熱ポルトランドセメント。 養生時の水和熱を抑えたセメントで、諸外国にて実験によく用いられ ている SRPC に水和物の組成が似ている。

に対して得られた I の分配係数を比較し、これらのうち、MHP ペーストに対して最も高い分配係数が 期待できると報告している。また浸漬期間の影響については、浸漬期間が長くなるにともないわずか に分配係数が増加するものの(数 ml/g 程度の増加) 桁で変わるほどではなく、液固比についてもその 依存性は見られなかったと報告している。しかし、Jiang ら(1993)の報告では、液固比が 90:1~10:1 の範囲において、液固比の低下にともない、コンクリートに対する I の分配係数も小さくなる結果が示 されている。なお、Jiang ら(1993)の結果では、I の初期濃度が 1 × 10<sup>-7</sup>mol/l において、I の分配係数 は液固比 90:1 で約 11ml/g、10:1 で約 1ml/g であり、その差は 10ml/g 程度であった。



図-15 セメント系材料に対するIの分配係数の分布状況







<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> フライアッシュ (Pulverized Fly Ash)

3.12 セシウム (Cs)

セメント系材料に対する Cs の分配係数は、25 件の文献により 322 件報告されていた。図-17 に Cs の分配係数の分布状況を示す。この図に示すように、Cs の分配係数は 0 ~ 3.7×10<sup>3</sup>ml/g の範囲であった。 今回対象とした元素の中で、Cs に関する文献が最も多く、非常に多くの分配係数が報告されていた。

Hoglundら(1986)は、約70年前に打設されたコンクリートに対するCsの分配係数が健全なコンク リートのものと比較して高くなる結果を得ている。また望月ら(1991)も、打設後20~50年のコンク リートについて、炭酸化した部分と健全な部分とのCsの分配係数を比較し、炭酸化部分のCsの分配 係数が健全な部分のそれより1.5倍以上大きくなったことを報告している。この傾向について、Hoglund ら(1986)はコンクリートに含まれる骨材成分の違いによるものと考察しているのに対し、望月ら (1991)は、液相組成(コンクリートからの陽イオンの溶出量)の違いによる影響の方が大きいと考 察している。Allardら(1984)やHietanenら(1984b)は、Csのような1価の陽イオンの収着メカニズ ムは主にイオン交換であり、それゆえ、海水系のようなイオン強度が高い条件ではCsの分配係数が低 くなると報告している。また、Atkinsonら(1986)や、嶺ら(1997)によっても、Csの分配係数が低 るるともないセメント系材料から溶出するNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>といった競合イオンの濃度が 高くなるため、分配係数が小さくなることが報告されている。これらの報告から、打設後数年が経過 し、炭酸化が進行したり、地下水との接触によりアルカリ成分が溶脱したコンクリートでは、Csと競 合する陽イオンの溶出量が低いため、Csの分配係数が大きくなると考えられる。

一方で、セメント系材料における Cs の収着サイトを考えた場合には、骨材の種類が重要となる。 Andersson ら (1989)の実験では、骨材を含まないセメントより骨材を練り混ぜたモルタルの方に Cs がよく収着していた。また、Hietanen ら (1984a)は、オートラジオグラフィーによって Cs が主にコ ンクリート中の骨材(サンドバラスト)部分に収着することを確認している。さらに、Hietanen ら(1984a) は骨材の鉱物組成に着目し、Cs の分配係数が骨材中の Biotite(雪母)の量に依存すると報告している。 Aggarwal ら (1990)は養生時に一定温度を加えて作製したセメント硬化体(BFS/OPC、PFA/OPC)に 対して Cs のバッチ収着実験を実施し、BFS/OPC の場合には養生時の温度を変化させても分配係数に変 化はないが、PFA/OPC の場合には養生時の温度が高いほどセメント系材料中においてトバモライトの 様な結晶性の C-S-H<sup>1</sup>が増えるため、分配係数が高くなると報告している。また、これを裏付けるかの ように、Holland ら (1989)によって、セメント環境において Cs の分配係数がトバモライトに対して 高い(1×10<sup>4</sup>ml/g)ことが確認され、骨材としてトバモライトあるいはゼオライト系鉱物(これもトバ モライトと同様に Cs の分配係数が大きかった)を添加することが Cs の分配係数の向上に有効である と報告されている。これらの報告から、Cs はセメント系材料の骨材部分に収着することが考えられ、 骨材の種類により Cs の分配係数が変化することが推測される。

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系化合物、水和反応により生成する。



図-17 セメント系材料に対する Cs の分配係数の分布状況

3.13 サマリウム (Sm)

今回調査した範囲では、Sm について報告している文献は1件もなかった。

3.14 鉛 (Pb)

セメント系材料に対する Pb の分配係数は、2 件の文献により 21 件報告されていた。図-18 に Pb の 分配係数の分布状況を示す。この図に示すように、Pb の分配係数は 4.8×10<sup>2</sup>ml/g~1.0×10<sup>5</sup>ml/g の範囲で あった。

Bayliss ら(1988)は、処分場で想定される還元性雰囲気を模擬した雰囲気制御下で2種類のセメント系材料(BFS/OPC グラウト、SRPC グラウト)に対する Pb のバッチ収着実験を実施している(ただし、文献中には、Eh に関する具体的な数値や還元剤の使用についての記載はない)。Bayliss ら(1988)は、0.45 µm フィルタと MWCO30,000 フィルタで固液分離を行い、MWCO30,000 フィルタで固液分離した液相では Pb がまったく検出されなかったため、0.45 µm フィルタで固液分離した場合の分配係数を報告していた。その結果、SRPC グラウトに対しては初期濃度が 10<sup>-3</sup>mol/1 及び 10<sup>-5</sup>mol/1 において、Pb の分配係数はそれぞれ 5×10<sup>2</sup>ml/g 及び 5×10<sup>3</sup>ml/g であり、BFS/OPC グラウトに対しては初期濃度 が 10<sup>-3</sup>mol/1 において 2×10<sup>3</sup> ml/g であった。

また、Bayliss ら (1988) は Pb の透過実験を行い、フィルタの種類によりセメント平衡液中の Pb 濃 度が変化することも報告している。セメント平衡液に Pb を添加し、それぞれ 0.45 µm フィルタ、 MWCO30,000 フィルタ、MWCO25,000 フィルタを透過させた溶液中の Pb の濃度は 0.45 µm フィルタ > MWCO25,000 > MWCO30,000 の順で低くなっていた。フィルタの孔径は 0.45 µm フィルタ > MWCO30,000 フィルタ > MWCO25,000 の順で細かくなり、セメント平衡液中で Pb がコロイド等を形 成し、その大きさによりろ過後の Pb の濃度が変化するのであれば、MWCO25,000 フィルタでろ過した

-23-

後の溶液中の Pb 濃度は、MWCO30,000 フィルタでの Pb 濃度と同等か、それ以下となる。この2 種類 のフィルタで Pb 濃度が逆転したことについて、両者の材質の違い(MWCO25,000 フィルタ及び MWCO30,000 フィルタの材質はそれぞれセルロース及びポリスルホン)による可能性を挙げている。 このようにセメント平衡液中の Pb 濃度は、フィルタの種類によって大きく変化する可能性があるため、 Pb の溶解度実験あるいは収着実験等を行うときには使用するフィルタを検討する必要がある。



図-18 セメント系材料に対する Pb の分配係数の分布状況

3.15 ラジウム (Ra)

セメント系材料に対する Ra の分配係数は、5 件の文献により 30 件報告されていた。図-19 に Ra の 分配係数の分布状況を示す。この図に示すように、Ra の分配係数は 1.2×10<sup>1</sup>~1.1×10<sup>5</sup>ml/g の範囲であ った。

Bayliss ら(1989)は、BFS/OPC グラウトと SRPC グラウトに対して得られた Ra の分配係数を比較 しており、SRPC グラウトで 10<sup>2</sup>ml/g、BFS/OPC グラウトで 10<sup>3</sup>ml/g と、BFS/OPC グラウトの方が Ra の分配係数が高くなると報告している。この傾向について、Bayliss ら(1989)は Ra がセメント系材料 に含まれる硫黄と反応し、RaS あるいはその他の硫化物を形成するため、より硫黄成分の多い BFS/OPC において Ra の分配係数が大きくなると考察している。

Holland ら(1989)は、骨材としてゼオライト系鉱物を添加することが Ra の分配係数を向上することに有効であり、Ca 型ゼオライト MS5A を添加することによって、SRPC 硬化体に対する Ra の分配係数を 3 桁(10<sup>2</sup> 10<sup>5</sup>ml/g)向上できることを報告している。



図-19 セメント系材料に対する Ra の分配係数の分布状況

3.16 アクチニウム (Ac)

今回調査した範囲では、Ac についての報告は1件もなかった。

3.17 トリウム (Th)

セメント系材料に対する Th の分配係数は、3 件の文献により 47 件報告されていた。図-20 に Th の 分配係数の分布状況を示す。この図に示すように、分配係数の範囲は 1.0×10<sup>0</sup> ~ 7.0×10<sup>3</sup>ml/g であった。 図-20 に含まれる分配係数のうち、比較的小さい 10<sup>0</sup> ~ 10<sup>1</sup>ml/g の桁の分配係数は Holgersson ら(1997) に報告されており、有機物共存条件で取得された分配係数であった。Holgersson ら(1997)は溶液中に ISA 及びセルロースを添加することによって、それらがセメント硬化体(スウェーデン製ポルトラン ドセメント)に対する Th の分配係数に及ぼす影響を調査している。その結果、ISA が 5×10<sup>-3</sup>mol/l 存在 することによって、Th の分配係数は ISA が共存しない場合より 1~2 桁小さくなるが、その影響は浸 漬期間が短い場合であり、浸漬期間を 2 ヶ月以上に設定した場合には、ISA が共存しても分配係数は ほとんど低下しなかった。また、セルロースについては、共存濃度が 5g/l であれば影響を受けないが、 100g/l になると Th の分配係数が 2~3 桁低くなる結果が得られている。



図-20 セメント系材料に対する Th の分配係数の分布状況

3.18 プロトアクチニウム (Pa)

セメント系材料に対する Pa の分配係数は、2 件の文献により 41 件報告されていた。図-21 に Pa の分 配係数の分布状況を示す。この図に示すように、分配係数の範囲は 8.7×10<sup>1</sup> ~ 3.0×10<sup>5</sup>ml/g であった。

Berry ら(1988)は、2種類のセメント系材料(SRPC グラウト、BFS/OPC グラウト)に対し、固液 分離方法及び初期濃度が Pa の分配係数に及ぼす影響について調査している。図-22、23 に Berry らの 結果を示す。これらの図は、Berry ら(1988)の結果をプロットしたものである。これらの図に示され るように、いずれのセメント系材料においても初期濃度が高くなるにともない Pa の分配係数も大きく なっている。Berry ら(1988)はあらかじめ Pa の溶解度実験を実施し、それ以下となるように初期濃 度を設定しているため、Pa が沈殿を生じているとは考えにくい。Berry ら(1988)は、この結果から Pa のセメント系材料への収着は単純なイオン交換によるものではないと判断し、これらの図に示され るようにフィルタの孔径が小さいほど Pa の分配係数が大きくなることから、Pa がセメント環境におい て高分子化学種(polymeric species)を形成すると考え、初期濃度の影響について次のように説明して いる。図-24 に Berry ら(1988)のセメント系材料に対する Pa の収着機構を示す。まず、セメント系 材料へある Pa 原子(あるいは分子)が収着する。次にその Pa 原子(あるいは分子)を起点に高分子 化学種を形成する。このとき、液相中の Pa の濃度が高いほど高分子化学種を形成しやすくなるため、 初期濃度が高くなるにともない分配係数が高くなる。また、図-22、23 を比較して分かるように、Berry ら(1988)によって SRPC グラウトと OPC/BFS グラウトとでは Pa の分配係数が変わらないことが報 告されている。



図-21 セメント系材料に対する Pa の分配係数の分布状況



図-22 Paの分配係数の初期濃度依存性(1)

(Berry ら (1988) のデータをプロットして作成)



図-23 Pa の分配係数の初期濃度依存性(2)

(Berry ら (1988) のデータをプロットして作成)



図-24 Berry らによるセメント系材料に対する Pa の収着機構

(Berry ら (1988)の報告をもとに作成)

3.19 ウラン (U)

セメント系材料に対する U の分配係数は、4 件の文献により 116 件報告されていた。図-25 に U の分 配係数の分布状況を示す。この図に示すように、分配係数の範囲は 1.1×10<sup>1</sup> ~ 2.5×10<sup>4</sup>ml/g であった。

U、Np、Pu、Am といったアクチニド元素は実験雰囲気や液相の Eh により化学形態が変化し、また 錯体を形成する可能性があるため(例えば Allard, 1984)、セメント系材料に対する U の分配係数を測 定するときには、実験雰囲気や液相の Eh に注意する必要がある。

Brownsword ら(1989)は、Uの炭酸錯体を抑制するため雰囲気制御下で実験を実施している(ただし、液相の Eh は測定されていない)が、その他の研究者らは実験雰囲気について考慮していなかった。

Brownsword ら(1989)は、固液分離方法、初期濃度がセメント系材料(BFS/OPC 硬化体)に対する Uの分配係数に及ぼす影響について調査しており、セメント系材料に対する Uの分配係数は、固液分 離方法(MWCO25,000、MWCO30,000、0.45 µm フィルタ)及び初期濃度(4×10<sup>-7</sup>~4×10<sup>-9</sup>mol/1)に依 存せず、2.5×10<sup>4</sup>ml/g であったと報告している。また、固液分離については、遠心分離と MWCO25,000 フィルタとでセメント平衡液中の U の濃度が変わらないことも Morgan ら(1988)によって確認され ている。

Pryke ら(1984)は、液固比の影響について、液固比が小さくなるにともない U の分配係数が大きくなることを報告している。

Hoglund ら(1986)は、高pH、還元条件でのUの重要な化学種はU<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>、UO<sub>3</sub>であり、これらはセ メント環境において一価の陽イオンと低溶解性の錯体を形成すると報告している。また、U、Pu、Np 等の酸化状態が高いアクチニドについて、液相のpHの上昇とともに陰イオンの形態となる化学種が増 えるため、Iと同様にセメント系材料への収着が低下するとも報告している。

Rougeau ら(1992)は、ウラン鉱山のナチュラルアナログ研究により、コンクリート中のアモルファ ス相及び C-S-H によって地下水中の U が遅延されることを報告している。



図-25 セメント系材料に対する U の分配係数の分布状況

#### 3.20 ネプツニウム (Np)

セメント系材料に対する Np の分配係数は、3 件の文献により 19 件報告されていた。図-26 に Np の 分配係数の分布状況を示す。この図に示すように、分配係数は 8.5×10<sup>1</sup> ~ 2.7×10<sup>4</sup>ml/g の範囲であった。 この図に含まれる分配係数はすべて大気雰囲気条件で取得されており、液相の Eh や実験雰囲気が制御 された条件での分配係数は報告されていなかった。

Morgan ら(1988)は、OPC/PFA(10:1)硬化体に対する Np の分配係数を初期濃度、液固比、浸漬 期間を変化させて測定している。図-27 に Morgan らの結果を示す。この図は Morgan らの結果をプロ ットして作成したものである。この図に示されるように、Np の分配係数は浸漬期間が長くなるにとも ないわずかに大きくなる傾向にあるが、初期濃度、液固比には依存していないことが分かる。

小西ら(1991)は、Np分子の大きさが pH により変化し、pH11.4 を境にそれより高い pH 領域では Np分子の大きさが急激に大きくなることから、地下水とセメント浸出液とで Np は異なる化学種とな り、このため、セメント系材料の変質にともなう化学種の変化、すなわち分配係数の経時変化を考慮 する必要があると指摘している。



図-26 セメント系材料に対する Np の分配係数の分布状況



図-27 Np の分配係数の浸漬期間依存性

(Morgan ら (1988)のデータをプロットして作成)

3.21 プルトニウム (Pu)

セメント系材料に対する Pu の分配係数は、9 件の文献により 71 件報告されていた。図-28 に Pu の 分配係数の分布状況を示す。この図に示すように、分配係数は 3.0×10<sup>2</sup> ~ 2.9×10<sup>5</sup>ml/g の範囲であった。

図-28 に含まれる分配係数のうち、9 件のデータが雰囲気制御下で取得されていた。しかし、Eh が制 御された条件での分配係数は報告されていなかった。図-29 に雰囲気制御条件と大気条件での Pu の分 配係数の比較を示す。この図は、図-28 に用いたデータで作成した。図-29 では、雰囲気制御条件と大 気条件とで、分配係数にあまり差はなく、むしろ固液分離方法に依存するように見受けられた。特に、 固液分離方法に限外ろ過が採用された場合には 10<sup>4</sup> ~ 10<sup>5</sup>ml/g と高い分配係数が取得されていた。 Ewart ら (1987) と Pryke ら (1984) によって、セメント系材料に対する Pu の分配係数の液固比依存性が報告されている。Ewart ら (1987) は BFS/OPC 系硬化体に対する Pu の分配係数を液固比が 40:1 と 400:1 とで比較し、それぞれ Pu の分配係数が 1×10<sup>4</sup> ~ 2×10<sup>4</sup>ml/g (40:1), 2×10<sup>4</sup> ~ 3×10<sup>4</sup>ml/g (400:1) であることから、Pu の分配係数は液固比に依存しないと報告している。一方、Pryke ら(1984)は BFS/OPC 系硬化体に対する分配係数を液固比 100:1 と 10:1 とで比較し、それぞれが 2×10<sup>3</sup>ml/g (100:1) 及び 8×10<sup>3</sup>ml/g(10:1)と、液固比の小さいほうが Pu の分配係数が大きくなると報告している。Ewart ら(1987) と Pryke ら (1984) とでは実験条件が異なるため、両者の結果を比較することは難しいが、液固比が変わっても Pu の分配係数が桁で変わることはないことが推測できる。

また、Ewartら(1987)はセメント系材料に含まれる C-S-H やエトリンガイド等の水和物を単体で合成し、これらの水和物を用いてバッチ収着実験を実施しており、セメント系材料(BFS/OPC)と比較して各水和物の方が Pu の分配係数が大きくなると報告している。しかしながら、Aggarwalら(1990)は、C-S-H よりセメント系材料(BFS/OPC、PFA/OPC)の方が分配係数が大きくなるため、C-S-H 以外に Pu の収着サイトがあると推測している。

Aggarwal ら(1990)は、5種類のセメント系材料に対して得られた Pu の分配係数を比較しており、 Pu の分配係数が小さかったセメント系材料(10:1PFA/OPC)について、分配係数が小さい理由として セメント系材料に含有される水和物量が少ないことを挙げている。

Greenfield ら(1992)は、有機物が Pu の分配係数に与える影響を調査しており、セメントに 10%の セルロースを加え、それを加熱することによって得られた浸出液を用いた場合には、Pu の分配係数が 2~3 桁小さくなることを報告している。



図-28 セメント系材料に対する Pu の分配係数の分布状況



図-29 雰囲気制御条件と大気条件での Pu の分配係数の比較

3.22 アメリシウム (Am)

セメント系材料に対する Am の分配係数は、10 件の文献により 45 件報告されていた。図-30 に Am の分配係数の分布状況を示す。この図に示すように、分配係数は 1.9×10<sup>1</sup> ~ 7.0×10<sup>4</sup>ml/g の範囲であった。 これらの分配係数のおよそ 5 割が雰囲気制御下で取得されていたが、液相の Eh は制御されていなかった。また、固液分離方法に限外ろ過が採用された場合の分配係数は 10<sup>3</sup> ~ 10<sup>4</sup>ml/g と大きい値であった。

Atkinson ら(1988)は粉砕粒度が Am の分配係数に及ぼす影響を調査している。その結果、粉砕試料(0.125~0.25mmと1~2mm)では、粒度が違っても分配係数はほぼ同じ値を示した。この理由について、Atkinson ら(1988)は、セメント系材料が多孔質であり、粒度を変えて粉砕してもその比表面積は変わらないため、分配係数に変化がみられなかったと考察している。また、3mm 厚さの試料片を使用した場合には粉砕試料と比較し分配係数が1桁小さくなる結果が得られたが、これは短期間での結果であり、長期的なタイムスケールでは3mm 厚さの試料片においても粉砕試料と同程度の分配係数が得られ、分配係数は粉砕粒度に依存しないと推測している。

Bayliss ら(1992)は、濃度プロファイル法(In-diffusion 法)で SRPC に対する Am の分配係数 1.2
 × 10<sup>4</sup>ml/g を取得しており、バッチ法で取得した分配係数 1.0×10<sup>4</sup>ml/g とほぼ一致したと報告している。
 Ewart ら(1990)は、Am についてもセメント系材料(BFS/OPC 系硬化体)と合成水和物とで分配係
 数を比較し、Pu と同様にそれぞれ水和物単体の方が Am の分配係数が高くなる結果を報告している。



図-30 セメント系材料に対する Am の分配係数の分布状況

3.23 キュリウム (Cm)

今回調査した範囲では、Cm についての報告は一件もなかった。

3.24 プロメチウム (Pm)

セメント系材料に対する Pm の分配係数は、1 件の文献により 20 件報告されたいた。図-31 に Pm の 分配係数の分布状況を示す。この図に示すように、分配係数は 1.0×10<sup>-2</sup> ~ 4.0×10<sup>1</sup>ml/g の範囲であった。 Holgersson ら (1997)はセメント硬化体 (スウェーデン製ポルトランドセメント)を対象とした Pm の分配係数に及ぼす有機物の影響を調査しており、模擬セメント平衡液にセルロースパウダーを 100g/l 添加し、劣化させた溶液においては、 Pm の分配係数が 2 桁以上低くなるが、5g/l 程度の添加量であれ ば分配係数に影響を及ぼさない結果を得ている。また、ISA の影響についても、その濃度が 5 × 10<sup>-3</sup>mol/l であれば Pm の分配係数に影響を及ぼさないことを報告している。



図-31 セメント系材料に対する Pm の分配係数の分布状況

#### 4. 各国におけるセメント系材料に対する分配係数の設定値

図-32 に本 SDB で得られた各元素のセメント系材料に対する分配係数の最小値、最大値と、各国の 研究機関が性能評価レポート等で設定している分配係数との比較を示す。この図から分かるように、 各国の研究機関が設定している分配係数は、今回調査した分配係数の範囲内か、あるいはその範囲よ り低い領域に存在した。

各国の性能評価レポート等では、文献調査からは得ることができなかった Se, Mo, Sm, Cm の分配係 数が設定されていた。酸化状態、イオンの大きさが互いによく似た元素は、同じような化学的性質を 示すことが知られている(化学アナログ)。これら4元素に関する報告がないにもかかわらず、これら の分配係数が設定されているのは、pH-Eh ダイアグラムから予想される処分環境での化学形態を考慮 し、化学アナログにより代替元素の分配係数を利用しているからである。NAGRA のレポートを例にす ると、Cm については、Cm は3 価の化学種で存在すると予想され、Cm と同じ3 価の化学種として存 在すると予想される Am の分配係数で代用し、また、Se や Mo については、処分環境で陰イオンとし て存在すると予想されるため、Cl や I のような陰イオン元素の分配係数が低いことを考慮し、分配係 数を低く設定している(Bradbury 6, 1995)。今回、これら4元素のうち、Se 及び Mo についてはバッ チ収着実験により分配係数を取得した。しかし、Sm 及び Cm の分配係数は把握されていないため、性 能評価におけるこれらの元素の重要度を考慮し、必要に応じ分配係数を取得しなければならない。

一方、Se、Tc、U、Pu、Np、Am等といった元素については、大気起源の溶存成分との錯体形成、酸 化還元電位による化学形態の変化が考えられる。NAGRAのレポートでは、これらの元素について酸化 条件と還元条件とで、それぞれ分配係数が設定されている(Bradbury ら,1995)。しかし、実際には、 グローブボックス等を用いて実験雰囲気を不活性ガスで制御した条件で得られた分配係数はいくらか 報告されているものの、酸化還元電位が還元剤等により制御された条件ではほとんど得られていない のが現状であった。このため、今後の研究課題としては、酸化還元電位を制御した条件で実験を実施 し、可能であれば化学種ごとのデータを取得することにより、信頼性を高めることが挙げられる。





## 図-32 各元素のセメント系材料に対する分配係数の最小値、最大値と各研究機関における設定値との比較

log[分配係数(ml/g)]=-3 は分配係数が 0ml/g であることを意味する。

5. 今後の研究課題

今後の研究課題として、以下のことが挙げられる。

報告例のない元素や既存データの信頼性が乏しい元素のデータ整備 還元雰囲気のデータ整備 固相の状態を考慮したデータ整備 硝酸塩、有機物等の共存下でのデータ整備

文献調査等からセメント系材料に対する核種の分配係数を収集し、SDB としてまとめた。この SDB 整備により、これまでに分配係数の報告例のない元素を把握した。また、評価対象となる元素の中に は、酸化還元雰囲気に鋭敏で化学形態が異なるものがある。評価対象元素として、Se、Tc、Pa、U、 Np 及び Pu が該当する。これらの元素の分配係数を測定する際には、実験雰囲気や溶液の酸化還元電 位を制御することが重要となる。しかし、ほとんどの分配係数が大気下で測定されており、実験雰囲 気が制御された条件での分配係数はごくわずかであったため、これらの元素については、酸化還元雰 囲気を制御してデータを取得する必要がある。

また、セメント系材料は原料とするセメントの種類が同じであっても、混和材や骨材の種類、練り 混ぜ条件によって水和物の組成が異なる。さらに、セメント系材料は地下水との反応により長期的に 変遷すると考えられている。セメント系材料の変遷は、セメント系材料から溶出するナトリウム及び カリウムによって、その空隙水の pH が 12.5 を超えている期間(Region I)、ナトリウム及びカリウム が枯渇し、セメント水和物の水酸化カルシウムの溶出によって pH が 12.5 程度で維持されている期間 (Region II)、及び水酸化カルシウムが溶出し、枯渇した後の期間(Region III)に大きく分けることが できる。セメント系材料の変遷は、セメント系材料の物性を変化させるとともに、処分場の化学環境 をも変化させるため、核種の分配係数に与える影響も大きいと予想される。NAGRA のレポートでは、 セメント系材料の変遷にともなう水和物組成の変化に着目し、セメント系材料に対する核種の収着サ イトを C-S-H と仮定し、変遷にともなう C-S-H の減少量から、それぞれの変遷期間での各元素の分配 係数を設定している(Bradbury ら, 1995)、しかし、Region III でのセメント系材料に対する核種の分 配係数を測定した例はあまりない。このため、セメント系材料の変遷を考慮した分配係数を測定する ことは言うまでもなく、セメント系材料を構成する水和物の組成や添加物の混合割合といった固相の 状態と、その固相に対する核種の分配係数との関係を明らかにし、設定した分配係数の妥当性を評価 できるようにしておくことが重要である。

さらに、TRU 廃棄物には硝酸塩や有機物を多量に含む廃棄体もある。これらが共存することによっ ても分配係数は変化すると予想される。今回の調査範囲においては、有機物の影響を調査した例はい くつか散見されたが、硝酸塩の影響を調査した例は見つからなかった。処分システムの性能評価の信 頼性を向上させる上で、有機物、硝酸塩の影響によって分配係数がどう変化するか調査することも必 要である。

以上を踏まえ、今後は性能評価における重要性を考慮し、計画的にデータを整備していく。

JNC TN8400 2001-029

6. おわりに

今回の作業により、Se, Mo, Sm, Cm のセメント系材料に対する分配係数がほとんど取得されていないことを把握した。これらの元素のうち、Se 及び Mo についてはバッチ収着実験により分配係数を取得した。

今後は整備した SDB を有効に活用し,処分システムの性能評価の信頼性を向上させるため,一層の データ整備を進めていく。 7. 謝辞

本研究のうち、「セメント系材料に対するセレン、モリブデンのバッチ収着実験」については、株式 会社東芝殿に実施して頂いた。ここに深く感謝致します。 8. 参考文献

- 加藤正平,梁瀬芳晃(1993):海岸土壌及びコンクリート粉に対するコンクリート廃棄物中放射性核種 の分配係数, JAERI-M 93-113
- 金子昌章,豊原尚美 他(1995):セメントによる放射性ヨウ素の固定化,(社)日本原子力学会 1995 秋の大会要旨集 J23, pp. 681
- 菅野卓治(1988): 地層中の移行に関連するテクネチウムの溶液化学,日本原子力学会誌, Vol. 30, No. 4, pp. 313-318

原子力委員会 放射性廃棄物対策専門部会(1991): TRU 核種を含む放射性廃棄物の処理処分について 小西正郎,坂本義昭 他(1997): セメント系材料と Np(V)および Pu(IV)の相互作用,原子力バックエ ンド研究, Vol. 4, No. 1, 47-55

澁谷朝紀,吉川英樹 他(1992): ベントナイト及び岩石中での核種の分配係数, PNC TN8410 92-163 渋谷朝紀,陶山忠宏 他(1999):核種のベントナイトおよび岩石に対する収着データベース, JNC TN 8410 99-050

- 田中忠夫,山本忠利(1995):地層中移行実験に用いる放射性核種供給源構成素材の核種吸着・脱離特 性,日本原子力学会誌, Vol. 37, No.1, pp. 51-58
- 田中知,長崎晋也 他(1997):放射性廃棄物処分システムにおいてセメントに期待される役割,日本 原子力学会誌, Vol. 39, No. 12, pp. 1008-1018
- 核燃料サイクル開発機構 電気事業連合会 共同作業チーム(2000): TRU 廃棄物処分概念検討書, JNC TY1400 2000-001
- 望月光雄,下岡謙司 他(1991): Cs, Co の分配係数に与えるコンクリートの影響,(社)日本原子力 学会1991秋の大会要旨集 J21, pp. 569
- 嶺達也,三原守弘 他(1997):種々のセメント系材料に対するヨウ素、セシウムの吸着実験,PNC TN8410 97-258
- Aggarwal, S., Angus, M. J. et al. (1990): Phase characterization of cementitious components of a waste repository and the potential of individual phases for sorption of radioisotopes, Waste Processing, Transportation, Storage and Disposal. Technical Programs and Public Education, pp.399-406
- Allrard, B. (1985): Radinuclide sorption on carbonate clayish rock, NAGRA NTB 85-20
- Allard, B., Eliasson, L. et al. (1984): Sorption of Cs, I and actinides in concrete systems, SKB-TR-84-15
- Allard, B., Torstenfelt, B., Andersson, K. : Sorption studies of H14CO3- on some geologic media and concrete, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.3, pp. 465-472
- Andersson, K., Torstenfelt, B. et al. (1983): Sorption and diffusion studies of Cs and I in concrete, SKB-TR-83-13
- Atkins, M., Glasser, F. P. (1990) : Encapsulation of radioiodine in cementitious waste forms, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 176, pp. 15-22
- Atkinson, A., Ewart, F. T. et al.(1988): Experimental and modelling studies of the near-field chemistry for Nirex repository concepts, NSS/R133
- Atkinson, A., Nickerson, A. K. (1986): Diffusion and sorption of Cs, Sr and I in water-saturated cement, AERE R 12124

- Baker, S., McCrohon, R. et al. (1994): The sorption of niobium, tin, iodine and chlorine onto Nirex reference vault backfill, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 333, pp. 719-724
- Bayliss, S., Ewart, F. T. et al. (1989): The solubility and sorption of radium and tin in a cementitious near-field environment, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 127, pp. 879-886
- Bayliss, S., Ewart, F.T., et al. (1988) : The solubility and sorption of lead-210 and carbon-14 in a near field environment, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 112, pp. 33-42
- Bayliss, S., Haworth, A. et al. (1992): Radioelement behaviour in a cementitious environment, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 257, pp. 641-648
- Berry, J. A., Hobley, J. et al. (1988): Solubility and sorption of protactinium in the near-field and far-field environments of a radioactive waste repository, NSS/R122
- Berry, J. A. (1992): A review of sorption of radionuclides under the near- and far-field conditions of an underground radioactive waste repository part I: work funded by the department of the environment and UK Nirex Ltd, DOE/HMIP/RR/92/061 Part I
- Bradbury, M. H., Sarott, F. A.( 1995 ). Sorption database for the cementitious near-field of a L/ILW repository for performance assessment, PSI Bericht Nr.95-06, 1995
- Brownsword, M., Buchan, A. B. et al. (1989): The solubility and sorption of uranium(VI) in a cementitious repository, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 176, pp. 577-582
- Ewart, F. T., Howse, R. M., Thomason, H. P., Williams, S. J., Cross, J. E. (1986): The solubility of actinides in the near field, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 50, pp. 701-708
- Ewart, F. T., McCrohon, R. (1990) : Mechanisms of soption in the near field, AERE-R 13800
- Ewart, F. T., Tasker, P. W. (1987) : Chemical effect in the near-field, Waste Management, Vol. 3, pp. 71-78
- Greenfield, B. F., Moreton, A. D. et al. (1992): The effects of the degradation of organic materials in the near field of a radioactive waste repository, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.15, pp.299-306
- Hietanen, R., Kaemaeraeinen, E.-T. et al. (1984a) : Sorption of strontium, cesium, nickel, iodine and carbon in concrete, YJT-84-04
- Hietanen, R., Jaakkola, T. et al. (1984b): Sorption of cesium, strontium, iodine and carbon in concrete and sand, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 44, pp. 891-898
- Hietanen, R., Alaluusua, M. et al. (1985), Sorption of cesiumu, strontium, iodine, nickel and carbon in mixtures of concrete, crushed rock and bitumen, YJT-85-38
- Hoglund, S., Eliasson, L.et al. (1986): Sorption of some fission products and actinides in concrete system, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 50, pp. 683-690
- Holgersson, S., Albinsson, Y. (1998): Effect of gluco-isosaccharinate on Cs, Ni and Pm sorption onto, and diffusion in cement, Radiochimica Acta 82,pp.393-398
- Holland, T. R., Lee, D. J. (1989): Radionuclide getters in the near-field chemistry of repositories annual report -February 1989, AEEW-R-2517
- Jiang, L., Huang, Y. et al. (1993). Study of nuclide migration of fission products I. Sorption of iodine on concrete, Journal of Nuclear and Radiochemistry, Vol.15, No.1, pp. 40-45
- Kulmala, S., Hakanen, M. et al. (1993): The solubility of Zr, Nb and Ni in groundwater and concrete water, and sorption on crushed rock and cement, YJT-93-21

- Pilkington, N. J., Stone, N. S. (1990): The solubility and sorption of nickel and niobium under high pH conditions, NSS/R186
- Pryke, D. C., Ree, J. H. et al. (1984): Determination of the solubilities and degrees of sorption of uranium, plutonium, americium and neptunium under near-field conditions for disposal, AERE-R 11399
- Rougeau, P., Menager, M. T. et al. (1992): Migration of uranium in old mine concretes: implications for the behaviour of cementitious barriers in a radioactive waste repository, Geochronigue, No. 42
- Sallot, F. -A., Bradbury, M. H. et al (1992): Diffusion and adsorption studies on hardened cement paste and the effect of carbonation on diffusion rates, Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 439-444

Wiborgh, M. (ed.) (1995): Prestudy of final disposal of long-lived low and intermediate level waste, SKB-95-03

## 付録1 セメント系材料に対するセレン、モリブデンの収着実験

#### 1. 実験へのアプローチ

収着実験の手法には、簡単な操作かつ比較的短時間で実施することができるバッチ法を採用した。 バッチ収着実験により分配係数を取得する場合には、対象元素の初期濃度(初期に添加する元素の量) 固液分離方法、液固比に注意をしなければならない。

分配係数とは、固相に元素がどれだけ収着するかを示す値である。当該条件での溶解度より初期濃 度を高く設定すると、実験中に対象とする元素の沈殿が生じ、この沈殿物も固相に収着したとみなさ れるため、分配係数が大きく見積もられてしまう。このため、初期に添加する元素の濃度を溶解度以 下にする必要がある。また、元素がコロイドを形成した場合、固液分離の方法(フィルタの孔径)に よって分離した液相中の元素濃度が変化し、分配係数が変動する可能性がある。さらに、バッチ収着 実験では実際の処分環境での液固比を模擬できないため、液固比が分配係数に与える影響を把握する 必要がある。

バッチ収着実験では、セレン及びモリブデンの初期濃度を溶解度以下となる3点で実施した。また、 固液分離時のフィルタサイズ(孔径)及び液固比もパラメータとした。なお、地下深部の低酸素雰囲 気を模擬するため、雰囲気制御グローブボックス(窒素雰囲気、酸素濃度1ppm以下)を使用してバッ チ収着実験を実施した。

#### 2. 材料の準備

(1) セレン、モリブデンの準備

セレンの実験には、亜セレン酸ナトリウム( $Na_2SeO_3$ )とRIトレーサとしてSe-75(半減期119.8日) を使用した。モリブデンの実験には、モリブデン酸ナトリウム( $Na_2MoO_4$ )を使用した。なお、セレンの分析はガンマ線計測(Se の検出下限値:3.0×10<sup>-8</sup>mol/1)、モリブデンの分析はICP-MS(Mo の検出下限値:9.0×10<sup>-8</sup>mol/1)により行った。

(2) セメント系材料の準備

セメント系材料には、これまでにも、国内外で多くの実験が行われ、物性等がよく把握されている OPCペースト(普通ポルトランドセメントペースト)を用いることとし、以下の手順で作製した。

未水和セメントをなくすため、普通ポルトランドセメントと蒸留水を水/セメント比 150%で練り混 ぜ、温度 20 で 28 日間養生した。養生後、これを粉砕し、粒度が 0.125 ~ 0.25mm となるようにふるい 分けした。粉砕した OPC の比表面積は、21.4m<sup>2</sup>/g (BET 法により測定)であった。 3. 実験

バッチ収着実験においてセレン及びモリブデンの沈殿を避けるため、セレン及びモリブデンの飽和 溶液を調製し、その飽和溶液を希釈した溶液に OPC ペーストを浸漬させて、セレン及びモリブデンの 分配係数を取得した。図-1 に実験フローを示す。



図-1 実験フロー

#### 3.1 セメント平衡液の準備

雰囲気制御グローブボックス内で、脱気水(窒素ガスにより流量 11/min で 2 時間バブリングした蒸 留水)とOPC ペーストを液固比が 100ml:1g もしくは 10ml:1g となるようにポリプロピレン製の容器に 混入して、1 週間浸漬させた。このとき、セレンの実験に使用する溶液には、還元剤としての亜二チオ ン酸ナトリウムを濃度が 1.0×10<sup>-5</sup>mol/1 となるように添加し、平衡液の Eh が-100mV 程度に保たれるよ うにした。浸漬期間中は、1 日 5 分間ハンドシェークにより振とうした。1 週間後、0.45 µm フィルタ でろ過してセメント平衡液(以下、CW という。)を調製した。表-1 に CW の pH 及び Eh を示す。

表-1 CW の pH 及び Eh

	液固比 (ml/g)	pН	Eh (mV)
Se 用 CW <sup>*</sup>	100:1	12.3	-118
	10:1	12.1	-118
Mo 用 CW	100:1	12.5	206
	10:1	12.4	209

\*Se 用には亜二チオン酸ナトリウムを 1 × 10<sup>-5</sup>mol/l となるように添加

3.2 実験溶液調製

#### (1) 調製手順

表-2 にセメント環境下でのセレン及びモリブデンの溶解度についての文献調査結果を示す。セレンの溶解度については Baston ら (1996) や Bayliss ら (1992) によって  $10^{-7} \sim 10^{-5}$  mol/l と幅広い範囲で報告されていた。一方、モリブデンの溶解度については、Kindness ら (1994) によって報告されており、 $5 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$  mol/l であった。これらの調査結果から、CW に添加するセレン及びモリブデンの濃度がそれぞれ過飽和となるよう、セレンについては  $1 \times 10^{-3}$  mol/l、モリブデンについては  $5 \times 10^{-4}$  mol/l とした。

表-2 セメント環境下でのセレン及びモリブデンの溶解度の文献調査結果

	液相	pН	Eh ( mV )	溶解度(mol/l)	報告者
Se	セメント平衡液	12.5	-350 ~ -370	$2 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5}$	Baston ら (1996)
	セメント平衡液	12.0	-405	$9 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-7}$	Bayliss & (1992)
Мо	セメント平衡液	高別別*1	_*2	$5 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$	Kindness 5 (1994)

\*1具体的な数値については文献中に記載なし

<sup>\*2</sup>記載なし

調製手順を以下に述べる。窒素雰囲気制御グローブボックス内で、還元剤を添加した CW に亜セレン酸ナトリウムを、還元剤を添加していない CW にモリブテン酸ナトリウムをそれぞれ 1×10<sup>-3</sup>mol/l

(Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>)、5×10<sup>-4</sup>mol/l(Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>)となるよう添加した。30日間、1週間に1度サンプリングし、 0.45µmフィルタでろ過した後、グローブボックスから搬出し、液相中の元素濃度を分析した。セレン の実験においては、pH 及び Eh をモニタリングし、溶液の Eh が上昇した場合には、その都度、亜ニチ オン酸ナトリウム溶液を添加し、Eh が-100mV 程度となるよう調整した。なお、表-3 に実験溶液の調 製条件をまとめる。

固相	Se Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>
	Mo $Na_2MoO_4$
液相	Se Se用 CW ( $100ml:1g^*, 10ml:1g^*$ )
	Mo Mo用CW (100:1 <sup>*</sup> ,10:1 <sup>*</sup> )
固相添加濃度	Se $1 \times 10^{-3}$ mol/l
	Mo $5 \times 10^{-4}$ mol/l
Eh 調整	Se 4×10 <sup>-3</sup> mol/lのNa <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 溶液で適宜調整
	Mo なし
固液分離	0.45µm フィルタ
実験期間	30日
実験雰囲気	窒素雰囲気(酸素濃度 1ppm 以下)
温度	室温
容器	ポリプロピレン

表-3 実験溶液の調製条件

\*CW 調製時の OPC ペーストと脱気水の液固比を示す。

(2) セレンの実験溶液の調製結果

図-2 にセレンを添加した CW の pH 及び Eh の経時変化を示す。実験期間中、pH に変動はなかった が、Eh に途中で上昇がみられたため、 $4 \times 10^{-3}$ mol/l の亜ニチオン酸ナトリウム溶液 1ml を 1 週間に 1 回、計 4 回添加した。なお、最終的な亜ニチオン酸ナトリウムの濃度は、CW 調製時に添加した量と 合せて  $5 \times 10^{-5}$ mol/l である。

図-3 に CW 中のセレン濃度の経時変化を示す。CW 中のセレンの濃度は CW 調製時の液固比の違い によらず、セレン添加後から 20 日ごろまでは減少する傾向を示した。その後は液固比 100:1 で調製し た CW では 5 × 10<sup>-4</sup>mol/1、液固比 10:1 で調製した CW では 3 × 10<sup>-4</sup>mol/1 でほぼ一定の値となった。以上 の結果より、セレンのバッチ収着実験における初期濃度を 3 × 10<sup>-4</sup>mol/1 以下に設定することとした。



図-2 セレンを添加した CW の pH 及び Eh の経時変化



図-3 CW に溶存するセレンの濃度の経時変化

(3) モリブデンの実験溶液の調製結果

図-4 にモリブデンを添加した CW の pH 及び Eh の経時変化を示す。この図に示すように、pH 及び Eh に変動はみられなかった。図-5 に CW 中のモリブデン濃度の経時変化を示す。CW 中のモリブデン の濃度は CW 調製時の液固比の違いによらず、実験開始後 7 日までに急激に減少し、その後は約 1.4 × 10<sup>-4</sup>mol/l で一定の値を示した。CW 中の Mo の濃度は、Kindness ら (1994)によって報告されている 溶解度と比較し、わずかに低いものの、桁で変わることはなかった。以上の結果より、モリブデンの バッチ収着実験における初期濃度を 1.4 × 10<sup>-4</sup>mol/l 以下に設定することとした。



図-4 モリブデンを添加した CW の pH 及び Eh の経時変化



図-5 CW に溶存するモリブデンの濃度の経時変化

#### 3.3 バッチ収着実験

#### (1) 実験方法

表-4 にバッチ収着実験条件を示す。初期濃度は表-4 に示すようにそれぞれの元素の溶解度以下の 3 点を設定した。バッチ収着実験には、3.2 で調製した各々の溶液を分取し、各元素濃度が表-4 に示す濃 度となるように各 CW で希釈した溶液を用いた。これらの溶液と粉砕した OPC を液固比が 100ml:1g もしくは 10ml:1g となるようにポリプロピレン製の容器に混入した。このとき、液固比 100ml:1g の実 験には液固比 100ml:1g で調製した CW を、液固比 10ml:1g の実験には液固比 10ml:1g で調製した CW を使用した。また、容器へのセレン、モリブデンの収着を考慮するため、OPC ペーストを添加しない 溶液のみのブランク実験も並行して実施した。7 日間静置浸漬後、0.45 µm フィルタもしくは MWCO (分画分子量)10,000 フィルタ(孔径約 1.5nm)で固液分離し、液相中のセレン、モリブデンの濃度を 分析した。MWCO10,000 フィルタで固液分離する際には、前処理として 0.45 µm フィルタによる固液 分離を実施した。なお、分析以外の操作をすべて窒素雰囲気制御グローブボックス内で行い、繰り返 し数を 2 とした。液相分析後、次式によって分配係数を算出した。

$$Kd = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V}{M} \qquad \cdot \cdot \cdot$$

ここで、

*Kd*:分配係数(ml/g)

*C*<sub>0</sub>: ブランク溶液中の Se、Mo の濃度 (mol/l)

C: 収着平衡後の溶液中の Se、Mo の濃度 (mol/l)

V : 溶液体積 (ml)

をそれぞれ示す。

表-4 バッチ収着実験条件

固相	OPC ペースト
液相	溶解度実験後の溶液を 0.45 µ m フィルタでろ過し、各 CW
	で希釈した溶液
液固比	100ml:1g, 10ml:1g
初期濃度	Se 液固比 100:1 2.5×10 <sup>-4</sup> , 2.5×10 <sup>-5</sup> , 2.5×10 <sup>-6</sup> (mol/l)
	液固比 10:1 2.1 × 10 <sup>-4</sup> , 2.1 × 10 <sup>-5</sup> , 2.1 × 10 <sup>-6</sup> (mol/l)
	Mo 液固比 100:1 6.9×10 <sup>-5</sup> , 6.9×10 <sup>-6</sup> , 6.9×10 <sup>-7</sup> (mol/l)
	液固比 10:1 7.0×10 <sup>-5</sup> , 7.0×10 <sup>-6</sup> , 7.0×10 <sup>-7</sup> (mol/l)
固液分離	0.45µmフィルタ, MWCO10,000フィルタ
浸漬期間	7日
実験雰囲気	窒素雰囲気(酸素濃度 1ppm 以下)
温度	室温
容器	ポリプロピレン
繰り返し数	N=2

(2) OPC ペーストに対するセレンの分配係数の測定結果

表-9、10 にセレンのブランク実験結果及び分配係数算出結果を示す。分配係数の算出には、繰り返し数を2 としたブランク実験の結果の平均値を用いた。また、図-6 に分配係数と初期濃度、液固比、固液分離との関係を示す。図-6 に示すように、セレンの分配係数は、初期濃度(ブランク試料中のセレンの濃度)、固液分離、液固比によって有意な差はみられず、100~200ml/g 程度であった。



図-6 初期濃度、固液分離、液固比とセレンの分配係数との関係

液固比	初期濃度	ブランク試料中の	実験終了時の	実験終了時のEh
( ml/g )	( mol/l )	Se濃度 ( mol/l )	pH	( mV )
100:1	$2.1 \times 10^{-4}$	$1.85 \times 10^{-4}$	12.50	-127.6
		$2.08 \times 10^{-4}$	12.50	-117.6
	2.1 × 10 <sup>-5</sup>	1.78 × 10 <sup>-5</sup>	12.32	-108.6
		$1.78 \times 10^{-5}$	12.32	-146.6
	2.1 × 10 <sup>-6</sup>	$2.14 \times 10^{-6}$	12.30	-80.6
		$2.21 \times 10^{-6}$	12.30	-95.6
10:1	$2.5 \times 10^{-4}$	$2.63 \times 10^{-4}$	12.39	-247
		$2.28 \times 10^{-4}$	12.39	-220
	$2.5 \times 10^{-5}$	$2.10 \times 10^{-5}$	12.16	-249
		$2.27 \times 10^{-5}$	12.16	-224
	$2.5 \times 10^{-6}$	$2.35 \times 10^{-6}$	12.13	-181
		$2.48 \times 10^{-6}$	12.13	-206

(i) 0.45 µ m フィルタで固液分離した場合

## (ii) MWCO10,000 フィルタで固液分離した場合

液固比	初期濃度	ブランク試料中の	実験終了時の	実験終了時のEh
( ml/g )	( mol/l )	Se濃度(mol/l)	pН	( mV )
100:1	$2.1 \times 10^{-4}$	$1.75 \times 10^{-4}$	12.50	-127.6
		$2.03 \times 10^{-4}$	12.50	-117.6
	2.1 × 10 <sup>-5</sup>	1.75 × 10 <sup>-5</sup>	12.32	-108.6
		$1.60 \times 10^{-5}$	12.32	-146.6
	2.1 × 10 <sup>-6</sup>	$1.46 \times 10^{-6}$	12.30	-80.6
		$1.82 \times 10^{-6}$	12.30	-95.6
10:1	$2.5 \times 10^{-4}$	$2.21 \times 10^{-4}$	12.39	-246.6
		$2.18 \times 10^{-4}$	12.39	-219.6
	$2.5 \times 10^{-5}$	$2.00 \times 10^{-5}$	12.16	-248.6
		$2.23 \times 10^{-5}$	12.16	-223.6
	$2.5 \times 10^{-6}$	$1.50 \times 10^{-6}$	12.13	-180.6
		$1.37 \times 10^{-6}$	12.13	-205.6

## 表-6 OPCペーストに対するセレンのバッチ収着実験結果

液固比 ( ml/g )	初期濃度 (mol/l)	ブランク試料中の Se濃度の平均値 (mol/l)	収着平衡後の Se濃度(mol/l)	Seの分配 係数 (ml/g)	試験終了 時のpH	試験終了時 のEh(mV)
100:1	$2.1 \times 10^{-4}$	$1.97 \times 10^{-4}$	$1.06 \times 10^{-4}$	85.4	12.50	-14
			$1.12 \times 10^{-4}$	75.4	12.50	-47
	2.1 × 10 <sup>-5</sup>	$1.78 \times 10^{-5}$	9.31 × 10 <sup>-6</sup>	91.2	12.32	-40
			$9.80 \times 10^{-6}$	81.6	12.32	-29
	$2.1 \times 10^{-6}$	$2.18 \times 10^{-6}$	$5.60 \times 10^{-7}$	288	12.30	-37
			$6.70 \times 10^{-7}$	225	12.30	-37
10:1	$2.5 \times 10^{-4}$	$2.46 \times 10^{-4}$	$2.22 \times 10^{-5}$	101	12.39	4
			$2.33 \times 10^{-5}$	95.4	12.39	-43
	$2.5 \times 10^{-5}$	2.19 × 10 <sup>-5</sup>	$1.24 \times 10^{-6}$	166	12.16	23
			$1.08 \times 10^{-6}$	192	12.16	-276
	$2.5 \times 10^{-6}$	$2.42 \times 10^{-6}$	$6.83 \times 10^{-8}$	344	12.13	-5
			$1.78 \times 10^{-7}$	126	12.13	6

(i) 0.45 µ m フィルタで固液分離した場合

## (ii) MWCO10,000 フィルタで固液分離した場合

液固比 ( ml/g )	初期濃度 (mol/l)	ブランク試料中の Se濃度の平均値 (mol/l)	収着平衡後の Se濃度(mol/l)	Seの分配 係数 (ml/g)	試験終了 時のpH	試験終了時 のEh(mV)
100:1	$2.1 \times 10^{-4}$	$1.89 \times 10^{-4}$	9.55 × 10 <sup>-5</sup>	97.9	12.50	-8.6
			9.69 × 10 <sup>-5</sup>	95.0	12.50	-41.6
	$2.1 \times 10^{-5}$	$1.68 \times 10^{-5}$	$8.11 \times 10^{-6}$	107	12.32	-34.6
			8.41 × 10 <sup>-6</sup>	99.2	12.32	-23.6
	2.1 × 10 <sup>-6</sup>	$1.64 \times 10^{-6}$	$3.86 \times 10^{-7}$	325	12.30	-31.6
			$5.77 \times 10^{-7}$	184	12.30	-31.6
10:1	$2.5 \times 10^{-4}$	$2.20 \times 10^{-4}$	$1.80 \times 10^{-5}$	112	12.39	9.4
			$1.25 \times 10^{-5}$	166	12.39	-37.6
	2.5 × 10 <sup>-5</sup>	2.12 × 10 <sup>-5</sup>	5.77 × 10 <sup>-7</sup>	357	12.16	28.4
			$6.38 \times 10^{-7}$	322	12.16	-270.6
	$2.5 \times 10^{-6}$	$1.44 \times 10^{-6}$	<3.04 × 10 <sup>-8</sup>	>462	12.13	0.4
			$9.11 \times 10^{-8}$	148	12.13	11.4

(3) OPC ペーストに対するモリブデンの分配係数の測定結果

表-11、12 にモリブデンのブランク実験結果及び分配係数算出結果を示す。セレンと同様に、分配係 数の算出には、繰り返し数を2 としたブランク実験の結果の平均値を用いた。また、図-7 に分配係数 と初期濃度、液固比、固液分離との関係を示す。モリブデンの分配係数は、図-7 に示すように、初期 濃度を最も低くした条件において、分配係数が低い値となった。これは、溶液の塩濃度が高く、ICP-MS で分析する際に、モリブデンのイオン化率の低下したため、検出限界値が通常より高なり、低濃度の モリブデンが精度よく分析できなかったためである。それを除いた2 点の濃度での OPC ペーストに対 するモリブデンの分配係数は 100ml/g 程度であり、セレンと同様に初期濃度、固液分離、液固比によっ て分配係数に有意な差はみられなかった。



図-7 初期濃度、固液分離、液固比とモリブデンの分配係数との関係

液固比	初期濃度	ブランク試料中の	試験終了時の	試験終了時のEh
( ml/g )	( mol/l )	Mo濃度(mol/l)	pН	( mV )
100:1	6.9 × 10 <sup>-5</sup>	5.86 × 10 <sup>-5</sup>	12.64	22.4
		$6.23 \times 10^{-5}$	12.64	49.4
	6.9 × 10 <sup>-6</sup>	3.91 × 10 <sup>-6</sup>	12.55	81.4
		$3.47 \times 10^{-6}$	1255	71.4
	6.9 × 10 <sup>-7</sup>	4.84 × 10 <sup>-7</sup>	12.54	66.4
		$4.77 \times 10^{-7}$	12.54	89.4
10:1	$7.0 \times 10^{-5}$	5.44 × 10 <sup>-5</sup>	12.56	5.4
		$5.65 \times 10^{-5}$	12.56	-2.6
	$7.0 \times 10^{-6}$	$4.23 \times 10^{-6}$	12.43	-5.6
		$4.26 \times 10^{-6}$	12.43	12.4
	$7.0 \times 10^{-7}$	$5.49 \times 10^{-7}$	12.41	8.4
		$5.25 \times 10^{-7}$	12.41	6.4

## 表-7 ブランク実験結果

(i)	0.45 µ m	フィ	ルタ	で固液分離	した場合
-----	----------	----	----	-------	------

## (ii) MWCO10,000 フィルタで固液分離した場合

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
液固比	初期濃度	ブランク試料中の	試験終了時の	試験終了時のEh
( ml/g )	( mol/l )	Mo濃度(mol/l)	pН	( mV )
100:1	6.9 × 10 <sup>-5</sup>	5.91 × 10 <sup>-5</sup>	12.64	22.4
		$6.20 \times 10^{-5}$	12.64	49.4
	6.9 × 10 <sup>-6</sup>	6.59 × 10 <sup>-6</sup>	12.55	81.4
		$6.20 \times 10^{-6}$	1255	71.4
	6.9 × 10 <sup>-7</sup>	$7.52 \times 10^{-7}$	12.54	66.4
		$7.48 \times 10^{-7}$	12.54	89.4
10:1	$7.0 \times 10^{-5}$	5.31 × 10 <sup>-5</sup>	12.56	5.4
		5.11 × 10 <sup>-5</sup>	12.56	-2.6
	7.0 × 10 <sup>-6</sup>	6.19 × 10 <sup>-6</sup>	12.43	-5.6
		$6.20 \times 10^{-6}$	12.43	12.4
	$7.0 \times 10^{-7}$	$7.65 \times 10^{-7}$	12.41	8.4
		$7.20 \times 10^{-7}$	12.41	6.4

## 表-8 OPC ペーストに対するモリブデンのバッチ収着実験結果

液固比 ( ml/g )	初期濃度 (mol/l)	ブランク試料中の Mo濃度の平均値 (mol/l)	収着平衡後の Mo濃度 (mol/l)	<b>分配係数</b> (ml/g)	試験終了 時のpH	試験終了時 のEh(mV)
100:1	6.9 × 10 <sup>-5</sup>	6.05 × 10 <sup>-5</sup>	$3.34 \times 10^{-5}$	81.0	12.64	94.4
			$3.32 \times 10^{-5}$	82.1	12.64	96.4
	$6.9 \times 10^{-6}$	$3.69 \times 10^{-6}$	$1.53 \times 10^{-6}$	141	1255	97.4
			$1.36 \times 10^{-6}$	171	12.55	100.4
	6.9 × 10 <sup>-7</sup>	$4.81 \times 10^{-7}$	$3.00 \times 10^{-7}$	60.2	12.54	104.4
			$2.93 \times 10^{-7}$	64.0	12.54	97.4
10:1	$7.0 \times 10^{-5}$	5.55 × 10 <sup>-5</sup>	$2.47 \times 10^{-6}$	215	12.56	89.4
			$2.29 \times 10^{-6}$	232	12.56	88.4
	$7.0 \times 10^{-6}$	$4.25 \times 10^{-6}$	$3.67 \times 10^{-7}$	106	12.43	88.4
			$3.82 \times 10^{-7}$	101	12.43	88.4
	$7.0 \times 10^{-7}$	$5.37 \times 10^{-7}$	$1.69 \times 10^{-7}$	21.8	12.41	88.4
			$1.82 \times 10^{-7}$	19.5	12.41	87.8

(i) 0.45 µ m フィルタで固液分離した場合

## (ii) MWCO10,000 フィルタで固液分離した場合

液固比 ( ml/g )	初期濃度 (mol/l)	ブランク試料中の Mo濃度の平均値 (mol/l)	収着平衡後の モリブデン濃度 ( mol/l )	分配係数 (ml/g)	試験終了 時のpH	試験終了時 のEh(mV)
100:1	6.9 × 10 <sup>-5</sup>	6.06 × 10 <sup>-5</sup>	6.31 × 10 <sup>-6</sup>	860	12.64	94.4
			$7.18 \times 10^{-6}$	743	12.64	96.4
	6.9 × 10 <sup>-6</sup>	$6.40 \times 10^{-6}$	$3.22 \times 10^{-6}$	98.8	1255	97.4
			$2.05 \times 10^{-6}$	212	12.55	100.4
	6.9 × 10 <sup>-7</sup>	$7.50 \times 10^{-7}$	$4.80 \times 10^{-7}$	56.2	12.54	104.4
			$4.18 \times 10^{-7}$	79.5	12.54	97.4
10:1	$7.0 \times 10^{-5}$	$5.21 \times 10^{-5}$	7.94 × 10 <sup>-6</sup>	55.6	12.56	89.4
			$4.23 \times 10^{-6}$	113	12.56	88.4
	$7.0 \times 10^{-6}$	$6.20 \times 10^{-6}$	$5.17 \times 10^{-7}$	110	12.43	88.4
			$9.01 \times 10^{-7}$	58.8	12.43	88.4
	$7.0 \times 10^{-7}$	$7.43 \times 10^{-7}$	$3.78 \times 10^{-7}$	9.63	12.41	88.4
			$5.39 \times 10^{-7}$	3.78	12.41	87.4

#### 4. まとめ

既存の報告例を見つけることができなかったセメント系材料(OPC ペースト)に対するセレン及び モリブデンの分配係数をバッチ収着実験で測定した。

セレンの分配係数は、初期濃度が 10<sup>-6</sup>~10<sup>-4</sup>mol/l の範囲において 100~200ml/g 程度であり、初期濃度の違いによる変化はみられなかった。また、固液分離や液固比によっても分配係数に有意な差はみられなかった。

モリブデンの分配係数は初期濃度が 10<sup>-6</sup>~10<sup>-5</sup>mol/l の範囲において 100ml/g 程度であり、セレンと同様に初期濃度、固液分離、液固比により分配係数に有意な差はみられなかった。。

#### 5. 参考文献

Baston, G. M. N., Brownsword, M. et al. (1996) : Further near-field solubility studies, NSS/R357

- Bayliss, S., Haworth, A. et al. (1992): Radioelement behaviour in a cementitious environment, Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 257, pp. 641-648
- Kindness, A., Lachowski, E. E. et al.(1994): Immolization and fixation of molybdenum(VI) by portland cement, Waste Management, Vol.14, No. 2, pp. 97-102