JNC TN8430 2004-004

# 還元環境,硝酸塩存在下における Puのセメント材料に対する収着データ (試験報告)

## 2005年1月

## 核燃料サイクル開発機構 東海事業所

二〇〇五年一月

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, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute) 2004

#### 還元環境, 硝酸塩存在下における Pu のセメント材料に対する収着データ

#### (試験報告)

須黒 寿康, 能登屋 信, 西川 義朗\*1, 中村 亮将\*1, 黒羽 光彦, 澁谷 朝紀, 亀井 玄人, 山田 一夫

#### 要旨

TRU廃棄物処分の安全評価上不可欠なプルトニウム(Pu)のセメント材料に対する収着 データを取得した。処分環境として(1)還元的であり,(2)廃棄物に相当量の硝酸塩が含 まれることを考慮し,極低酸素濃度(O<sub>2</sub>≤1ppm),還元条件(還元剤:Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)で NaNO<sub>3</sub> 濃度を変数(0~0.5M)として普通ポルトランドセメント(OPC)に対するバッチ式収着試 験を行った。プルトニウムの初期添加量として,2.84×10<sup>-10</sup>Mの1ケース,液固比は 100mLg<sup>-1</sup>及び1000mLg<sup>-1</sup>の2ケースとした。温度25±5℃,試験期間7,14,28日でいず れも振とうは行わなかった。その結果,PuのOPCに対する分配係数(Kd, mLg<sup>-1</sup>)の値 は,液固比100mLg<sup>-1</sup>の場合 50~1000mLg<sup>-1</sup>,同様に1000mLg<sup>-1</sup>の場合100~ 10000mLg<sup>-1</sup>の範囲となった。これらのKd 値については,試験時間の経過に伴い分配係 数が上昇する傾向が示された。

これらの結果にもとづき,著者らは Pu の OPC への保守的な *Kd* 値として 50mL g<sup>-1</sup>を 推奨する。

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 Gr \*1検査開発株式会社

## JNC TN8430 2004-004 January, 2005

#### Data on plutonium sorption onto cementitious materials under conditions of reducing and of presence of nitrate

(Survey Document)

Toshiyasu Suguro, Shin Notoya, Yoshiaki Nishikawa\*1, Ryosuke Nakamura\*1, Tomoki Shibutani, Mitsuhiko Kuroha, Gento Kamei and Kazuo Yamada

#### Abstract

In terms of safety assessment of TRU waste disposal, data on plutonium sorption on cementitious materials have been obtained by means of a static batch-type experiment. Because the repository condition will be reducing and be affected by considerable amount of nitrate, the authors carried out the experiments using ordinary portland cement (OPC) under the reducing (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as added as reductant) and anoxic condition (O<sub>2</sub>≤1ppm) and solution of 0 to 0.5 M NaNO<sub>3</sub>. Other experimental conditions are: liquid/solid (L/S) ratios; 100 and 1000mL g<sup>-1</sup>, Initially added plutonium;  $2.84 \times 10^{-10}$  M, Temperature;  $25\pm5$ °C and Reaction times; 7,14 and 28 days.

The experimental results suggest that distribution coefficient (*Kd*) ranges 50 to 1000 mL g<sup>-1</sup> in case of L/S=100mL g<sup>-1</sup>. Similarly the *Kd* ranges, 100 to 10000mL g<sup>-1</sup> at L/S=1000mL g<sup>-1</sup>. These *Kd* values tend to increase with lapsing reaction time.

On the basis of these results, we recommend  $50mL g^{-1}$  as a conservative Kd value of plutonium on OPC in a TRU waste repository condition.

Radiochemistry Research Group, Waste Isolation Research Division, Waste

Management snd Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

\*1 Inspection Development Co.Ltd.

1	緒	言
1	l.1	背景・目的
1	1.2	収着試験における Pu の初期添加濃度の検討
2	試	験方法
2	2.1	バッチ収着試験
2	2.2	Pu の酸化状態の確認
2	2.3	α線スペクトロメトリー ······5
3	試	験結果
3	.1	<b>Pu</b> の溶解度測定結果
3	.2	水素イオン濃度指数及び酸化還元電位6
3	.3	分配係数の導出
3	.4	TTA 抽出結果6
3	.5	硝酸塩濃度の影響
4	考察	察
5	結	雪
6	参え	考文献

.

### 図目次

図 1.2.1	JNC-TDB を基に作成した Pu の pH-Eh ダイアグラム9
図 1.2.2	PHREEQE-A による Pu 溶解度計算結果
図 2.1.1	OPC に対する Pu の収着試験フロー
図 2.2.1	溶媒抽出手順
図 3.1.1	Pu の溶解度試験手順
図 3.1.2	Pu 添加量確認結果
図 3.3.1	OPC に対する Pu の分配係数(液固比 100mL g <sup>-1</sup> )
図 3.3.2	OPC に対する Pu の分配係数(液固比 1000mL g <sup>-1</sup> )

## 表 目 次

表 2.1.1	OPC の物理・化学的特性
表 2.1.2	OPC に対する Pu の収着試験条件
表 2.1.3	<b>Pu</b> の同位体組成比
表 2.1.4	ORP の Eh(vs.SHE)への変換表14
表 2.3.1	αスペクトロメトリーの検出限界確認結果
表 3.1.1	Pu の溶解度試験条件
表 3.2.1	OPC に対する Pu の収着試験結果

- iv -

#### 1. 緒言

1.1 背景·目的

再処理施設及び MOX 燃料施設の核燃料サイクル施設から発生する超ウラン(TRU) 核種を含む放射性廃棄物は TRU 廃棄物と呼ばれている。この TRU 廃棄物は, 廃棄体 の性状がセメント, 有機物, 金属等を多く含み, 多種多様である。この TRU 廃棄物の 処分の安全評価のためには, これまでの高レベル放射性廃棄物処分の安全評価から得ら れた知見の他に, TRU 廃棄物に特有の条件も着目してデータ取得を進める必要がある [1]。

再処理施設で発生する放射性廃棄物には、その操業に伴い発生する「プロセス廃棄 物」と、運転・保守及び補修に伴い発生する「雑廃棄物」の2つに大分される。プロセ ス廃棄物はさらに、「低レベル濃縮廃液」「廃溶媒」「廃樹脂」「廃活性炭」「ハルエンド ピース」「廃銀吸着材」「スラッジ」の7つに分けられる。このうち、低レベル濃縮廃液 は、再処理施設の各工程から発生する酸回収凝縮水、分析廃液、排ガス洗浄液、各機器 の除染等の廃液を集め蒸発濃縮したものであり、アクチニド元素を初めとする多くの放 射性元素を含むと共に,酸回収凝縮水の主な成分である NaNO3, NaNO2, Na2CO3, NaHPO4 が多く含まれている。すなわち、低レベル放射性廃液には高濃度の硝酸塩が存 在する事になる。TRU 廃棄物処分概念検討書[1](以下「概念検討書」という。)による と、保守的に廃棄体充填率が高い結晶質岩系での処分施設概念において、施設中の間隙 率を 0.15 として施設内の硝酸イオン濃度を求めたところ, 50℃における硝酸ナトリウ ムの溶解度である 13.4mol·dm<sup>·3</sup>を上回る 1.87×10<sup>4</sup>mol·m<sup>·3</sup>であった。このため、低レ ベル濃縮液を含む TRU 廃棄物の処分に関する検討には、放射性核種と硝酸塩からの硝 酸イオンとの錯生成、硝酸イオンによる化学形態の変化を考慮する必要がある。しかし ながら、硝酸塩の影響を評価する試験は不十分であり、今後ともデータの蓄積を行って いく必要がある。

概念検討書において示されている TRU 廃棄物処分の基本的考え方は、全α核種濃度 が一応の目安区分である 1GBq/t を大きく超えないものについては、一般的な地下利用 深度に対して十分余裕を持った 50~100m へ、また、全α核種濃度が 1GBq/t 超え、浅 地中以外の地下埋設処分が適切と考えられる TRU 廃棄物については、地下数百メート ル以深の安定な地層中にそれぞれ処分すること(以下「地層処分」という。)が適当と 考えられている。概念検討書によると、低レベル濃縮廃液の放射能はα核種濃度で、核 燃料サイクル開発機構(以下「JNC」という。)のアスファルト固化体で 3.9×10<sup>9</sup>Bq/t、

-1-

1998 年以降での低レベル濃縮廃液で 9.9×10<sup>9</sup>Bq/t, 民間再処理操業廃棄物としての低 レベル濃縮廃液で 2.1×10<sup>10</sup>Bq/t と見積もっている。従って,低レベル濃縮廃液も地層 処分を想定したデータの蓄積が必要である。

処分施設閉鎖後の地下水の化学的条件は,溶存酸素が金属の腐食等により消費され, 比較的速やかに負の値となると予想されている[1]。従って,酸化還元に鋭敏な核種につ いては,,還元条件を模擬した試験が重要となる。加藤ら[2]は,セメント系材料に対す る核種の収着データをまとめ,セメント系材料に対する Pu の分配係数を 9 編の文献か ら 71 件報告している。しかしながら,還元条件にて得られた値はほとんどなく,また, セメント以外の鉱物に対する収着データはほとんど整備されていない。

以上から, Pu について, 還元環境下で且つ, 硝酸塩の存在下におけるセメントへの 収着挙動に関するデータ取得を目的とした試験を行った。

1.2 収着試験における Pu の初期添加濃度の検討

収着試験における Pu の初期添加量を決定するために,地球化学平衡計算コード(以下「PHREEQE-A」という。)を用いた熱力学平衡計算を行った。なお,PHREEQE-A は、イオンが対になった水溶液モデルを基礎として、pH,酸化還元電位、質量輸送を 反応進行の関数とした、平衡下での多相系の溶液成分が計算可能なコンピュータープロ グラムである[3]。

本予察計算に使用した熱力学データベースは、核燃料サイクル開発機構熱力学データ ベース(以下「JNC-TDB」という。)を用いた[4]。計算条件は 2.1 項で示す本試験の試 験条件である。図 1.2.1 に pH-Eh ダイアグラムを示す。ダイアグラムの作成は地球化学 計算コード「The Geochemist's Workbench」[5]を用い、熱力学データベースとして JNC-TDB を用いた。計算条件は蒸留水系で、気体の溶解は想定せず、Pu のみが溶解 しているものとした。 2.1 項で示す試験条件では溶液の酸化還元電位(ORP; Oxdation-reduction potential)を Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> により還元状態にコントロールし、溶液の pH は 12 である。この結果より PHREEQE-A による計算は溶解度制限固相を PuO<sub>2</sub>(am)と仮定して行った。計算結果を図 1.2.2 に示す。

予察計算の結果によると、低 pH 側から pH9 付近まで溶液中の Pu の溶解度は急激に 減少し、pH9.5 以上で 10<sup>-10</sup>M と、ほぼ一定の溶解度を取る事が予想される。これより、 本試験において溶液に添加する Pu の濃度を 2.84×10<sup>-10</sup>M とした。この濃度では、添加 した Pu が若干溶解度を上回り、Pu 水酸化物固相を生成する可能性はあるが、固相へ Pu が収着することにより溶液中の Pu 濃度が減少し, Pu 水酸化物固相は溶解するもの と考えられる。したがって,試験への影響は小さいと考える。

#### 2 試験方法

2.1 バッチ収着試験

収着試験は静的バッチ法により行った[6]。ただし,試験開始時と試験溶液採取時にそ れぞれ 10 秒程度,反応容器を手で振って振とうさせた。また,ブランクテストは行わ なかった。固相は普通ポルトランドセメント(以下「OPC」という。)を選択した。 OPC は建設材料として比較的安価で安全確保の性能を要していることから,構造躯体 の候補材料として挙げられており,また,力学的,化学的な試験結果が多く存在するこ と,低レベル放射性廃棄物処分場で使用の実績があることから,充填材の候補材料とし て考えられている。物理・化学的特性は武井らにより報告されている[7]。OPC の化学 成分を表 2.1.1 に示す。OPC は粉砕した後にふるいにて 250 µ m 以下とした。それらの 一部を 110℃の恒温槽で一昼夜乾燥し,乾燥後の重量を測定する事により吸着している 水分の重量補正を行った。

主な試験条件を表 2.1.2 に示す。また、試験フローを図 2.1.1 に示す。試験は酸素濃 度1 ppm 以下の Ar 雰囲気である雰囲気制御グローブボックス内で実施した。試験に使 用した Pu は、AEA Technology 社から購入したもので、2M の硝酸溶液に溶存している。 <sup>238</sup>Pu 同位体組成比は 99.91%である。<sup>238</sup>Pu の同位体組成比を表 2.1.3 に示す。試験に 使用した水は、蒸留水製造装置(ADVATEC GS-500)にて製造した蒸留水を、さらに 超純水製造装置(ADVANTEC CPW-200)を透過させて精製したものを用いた(以下 「二段蒸留水」という。)。この二段蒸留水を雰囲気制御グローブボックス内へ搬入し、 24 時間バブリングによる溶存酸素等の脱気を行うことにより脱気水を作製した。試験 容器は 30mL の PTFE(Polytetrafluoroethylene)製の容器を用い,試験開始前に雰囲 気制御下で,あらかじめ所定量の脱気水,Na2S2O4,NaNO3 及び固相(OPC)を添加 した。Na2S2O4 は 0.01M となるように,NaNO3 は 0.1,0.3,0.5M となるように添加 した。試験液の液固比は、100mLg<sup>-1</sup>及び1000mLg<sup>-1</sup>となるように、OPC を 0.2g(乾燥 重量:約 0.15g), 0.02g(乾燥重量:約 0.015g)添加した。飽和 Ca(OH)2 溶液 (0.169 g/100g 水)により試験液の水素イオン濃度指数 pH を 12 となるように調整し、Pu 貯蔵 溶液を試験容器に添加して、試験開始とした。この時の液量は 20 mL である。試験液 の pH 及び ORP の測定は、ガラス複合電極(TOA GST-5421C, PTS-5011C)及び

pH-イオンメーター (TOA Ion mater IM-40S) を用いて測定した。測定した ORP の Eh (vs SHE) への変換は,表 2.1.4 に示す各温度における補正値を加えて求めた。Pu 貯蔵溶液 (2M 硝酸溶液) 添加後の pH は低下しなかったため,pH の再調整は行わなか った。Pu の初期濃度は  $10^{-10}$ M であり,Pu の添加後 7 日及び 14 日後にサンプリングを 行った。サンプリングは分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルター (ADVANTEC 社 製)を用いて行い,コロイドの影響についての比較を行うため,一部のサンプルについ ては孔径  $0.45 \mu$ m のフィルター (ミリポア社製)を用いて固液分離を行った。固液分 離後はポリプロピレン製のサンプリングジャグへ分取し,容器の壁面へ Pu が付着する ことを防ぐために,HNO<sub>3</sub>を 1M となるように添加した。

#### 2.2 Pu の酸化状態の確認

試験液中に含まれる Pu 原子価を確認するために, TTA (Thenoyltrifluoroacetone; 4, 4, 4-Trifluoro-1-(2-thienyl)-1, 3-butanedione) 溶媒抽出法による Pu(IV)の抽出を行った。TTA をキシレンに 0.5M となるように添加し, TTA-キシレン溶液とした。TTA は, 4 価のアクチニドを選択的に抽出できる抽出剤である[8]。TTA は pH=0 以上で 4 価のアクチニドをほぼ 100%抽出するが, 10M の硝酸へは容易に逆抽出される事が知られている[9,10]。本試験ではこの性質を利用して試験液中に含まれる全 Pu 濃度における Pu(IV)の割合を求めた。操作は全て酸素濃度 1ppm 以下の雰囲気制御グローブボックス内で行った。

溶媒抽出手順を図 2.2.1 に示す。操作は容量 1.5mL のポリプロピレン製遠心沈でん管 (以下「遠沈管」という。)を用いて行った。この遠沈管に TTA-キシレン溶液を 500  $\mu$ L 及びサンプリングした液を等量添加し,小型振とう機(イカジャパン IKA-VIBRAX-VXR)で1分間振とうした。さらに,有機相と水相を分離するために,小型微量遠心器 (トミー精工 PMC-060)を用いて,6200rpm にて 1 分間の遠心分離を行い Pu(IV)を 有機相に抽出した。分離後に有機相を 350  $\mu$  L 分取し, Pu(IV)を水相へ逆抽出した。逆 抽出においては,上記抽出操作とは別に遠沈管を用意しておき,水相としてあらかじめ 等量の 12M の HNO3 水溶液加えておいた。水相と有機相を接触させた後は,上記抽出 と同様に 1 分ずつの振とう及び遠心分離を行った。分離後に有機相をマイクロピペッタ 一で取り除き,水相をポリプロピレン製のジャグに 100  $\mu$  L 分取した。この逆抽出操作 においても、ポリプロピレン容器の壁面へ Pu が付着することを防ぐために、HNO3 を 1M となるように添加した。

-4-

2.3 α線スペクトロメトリー

サンプリングした液中の Pu の濃度は、 $\alpha$ 線スペクトロメトリーにより決定した。サンプリングした液液の 50 $\mu$ L をマイクロピペッターを用いて直径 2cm 暑さ 1mm のステンレス (SUS304) 製の皿に滴下し、高周波加熱装置 (タカノ電子工業製 THF-400) により焼付け固定し、 $\alpha$ 線測定用の試料とした。 $\alpha$ 線の測定は、イオン注入型低バックグラウンド検出器 (ORTEC BU-020-450-AS)、 $\alpha$ 線測定モジュール (ORTEC SOLOIST) 及びマルチチャンネルアナライザー (ORTEC ETHERNIM 920E) を用いて行った。

本試験に用いた a 線スペクトロメーターの検出限界は,以下に示す 3 g 法に従って求めた。

上式を用いて,試料の計数時間,バックグラウンドの計数時間にそれぞれの測定時間 を,バックグラウンドの計数率には実際にバックグラウンド計数により得られたカウン ト数を代入して,各検出器毎の検出限界を得た。バックグラウンドの測定は約3日間行 った。各検出器の検出限界を表 2.3.1 に示す。

3. 試験結果

3.1 Pu の溶解度測定結果

添加した溶液の Pu 濃度 ( $2.84 \times 10^{-10}$ M(pH12)) が溶解度に達しているかを確認する ために試験を実施した。その試験条件を表 3.1.1 に,試験手順を図 3.1.1 に示す。試験 の結果を PHREEQE-A による PuO<sub>2</sub>(am)の溶解度計算結果と比較したところ,添加溶 液は, PuO<sub>2</sub>(am)に関して溶解度に達しているといえる。この濃度では,Pu 水酸化物固 相を生成する可能性はあるが,固相 (OPC) へ Pu が収着することにより溶液中の Pu 濃度が減少し,Pu 水酸化物固相は溶解するものと考えられる。試験結果を図 3.1.2 に示 す。

-5-

3.2 水素イオン濃度指数及び酸化還元電位

収着試験により得られた試験期間7日目及び14日目での溶液中のPu 濃度,水素イ オン濃度指数 (pH)及び酸化還元電位(Eh)を表 3.2.1 に示す。pH は7日及び14日と もに12以上で安定している。OPCを主成分としたセメント系材料は,高アルカリ領域 に緩衝性を持つ事が知られており,この結果は、セメント系材料1kg あたりの浸出液量 20L での浸出液のpH が約12であったという結果と一致する[11]。溶液のEh は、試験 期間7日で・500mVsHE以下となり、14日で・447mVsHE以下となった。本試験の結果は、 セメント系材料の鉱物組成条件を用いてPHREEQE-Aによる計算結果であるpH:12.5, Eh:・426 mVsHE[1]よりやや低いEh であるものの、計算結果をほぼ支持するものであっ たといえる。

**3.3** 分配係数の導出

分配係数(Kd)は以下の式に従って導出した[6]。

$$K_{d} = \frac{C_{s}}{C_{i}} \times 10^{-3} = \frac{V}{M} \cdot \frac{(C_{0} - C_{i})}{Ci} \times 10^{-3}$$

ここで, Kdは分配係数 (mL g<sup>-1</sup>), Cs は固相中の放射性核種濃度 (Bq/g), C<sub>L</sub> は液相 中の放射性核種濃度 (Bq/mL), C<sub>0</sub> は反応開始時 (T=0 日)の液相中の放射性核種初期 濃度 (Bq/mL), C<sub>i</sub> は反応終了時の液相中の放射性核種初期濃度 (Bq/mL), M は固相 の乾燥重量 (g), V は液相の体積 (mL) である。

計算の結果,液固比 100mL g<sup>-1</sup>における Kd は 50~100(mL g<sup>-1</sup>),液固比 1000 mL g<sup>-1</sup> の場合は 100~10000mL g<sup>-1</sup>の範囲となった。しかし,これらを含め,α線の検出下限 に近いか,それをさらに下まわる試料(96 試料中 56 件)も多い結果となった。液固比 100mL g<sup>-1</sup>における分配係数を図 3.3.1,液固比 1000mL g<sup>-1</sup>における分配係数を図 3.3.2 に示す。

3.4 Pu 原子価の推定結果

本試験では、試験後溶液の全体濃度が既に検出限界であり、TTA を用いた溶媒抽出に より価数を確認することはできなかった。

3.5 硝酸塩濃度の影響

硝酸塩濃度の違いが、分配係数に与える影響を確認するため、硝酸塩濃度を 0.1M,0.3M,0.5M と振分け分配係数を評価したが、本試験範囲(0.1~0.5M)では明確な違 いを確認することはできなかった。

#### 4. 考察

液固比 100mL g<sup>-1</sup>の分配係数は 50~1000(mL g<sup>-1</sup>),液固比 1000mL g<sup>-1</sup>では 100~ 10000(mL g<sup>-1</sup>)の値を得た。加藤ら[2]は, Pu の分配係数は液固比にあまり依存しないと しているが,本研究では液固比により 1 桁程度の相違が生じた。この原因のひとつとして 分析装置の測定性能が考えられる。ちなみに検出下限値から求めた分配係数は液固比 100mL g<sup>-1</sup>では 847(mL g<sup>-1</sup>),液固比 1000mL g<sup>-1</sup>では 8470(mL g<sup>-1</sup>)となる。

5. 結言

試験の結果,安全評価上,硝酸塩濃度 0.1~0.5M での OPC に対する Pu の分配係数は, 液固比 100mL g<sup>-1</sup> の時 50~1000(mL g<sup>-1</sup>)の範囲に,液固比 1000mL g<sup>-1</sup> では 100~ 10000(mL g<sup>-1</sup>)の範囲にあることがあきらかとなった。以上の結果,安全評価において, Pu の OPC に対する分配係数の値としては,50(mL g<sup>-1</sup>)を用いれば安全側であると考える。

本試験では、試験後溶液中の Pu 濃度は分析装置(αスペクトロメトリー)の検出限界 (4.46E-14mol/L)付近に達し、正確な分配係数を算出することができない場合も多かっ たので、今後は、添加法(Pu を溶解度以下で数回に分け添加していき、αスペクトロメ トリーで検出できる範囲内で分配係数を求める方法)等、最適な試験方法を検討する必要 がある。

また,低レベル放射性廃液には高濃度の硝酸塩が存在する[1]事から硝酸塩濃度を高くした試験(1~3M 程度)を実施する必要がある。しかし,溶液中に 0.5M 以上の NaNO<sub>3</sub>などの不揮発性の塩が存在すると,焼付け時に皿上に析出し,Pu からのα線の放出を妨害しαスペクトロメトリーでの正確は測定ができなくなる。これを解決するため,測定試料作製時に電着法等を採用する等,塩による影響を軽減する対策をとる必要がある。

6. 参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構,電気事業連合会:"TRU廃棄物処分概念検討書", JNC TY1400 2000-001(2000)
- [2] 加藤 大生,他:"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",JNC TN8400 2001-029(2002)
- [3] Parkhurst, D.L. et al. : "PHREEQE-A Computer Program for Geochemical Calculations", U.S.Geological Survey, Water-Resources Investigations p.80-

96(1980)

- [4] Yui, M. et al : "JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-Level Radioactive Waste Disposal System", JNC TN8400 99-070(1999)
- [5] Bethke C : "Geochemical Reaction Modeling", Oxford Univ. Press, New York, p.397(1996)
- [6] 近藤 駿介,他:"収着分配計数の測定方法-浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順:2002",(社)日本原子力学会標準,AESJ-SC-F003:2002(2002)
- [7] 武井 明彦,他:"セメント系材料の推理・力学特性の変遷に関する研究", JNC TJ8400 2002-028(2002)
- [8] Poskanzer, A.M., Foreman Jr., B. M. : "A Summary of TTA Extraction Coefficients", J. Inorg. Chem., vol.<u>16</u>, p.323(1961)
- [9] 中井 敏夫,他:無機化学全書 XVII-2 プルトニウム,丸善株式会社, p.23(1967)
- [10] Rai, D: "Solubility Product of Pu(IV) Hydrous Oxide and Equilibrium Constants of Pu(IV)/Pu(V), Pu(IV)/Pu(VI), and Pu(V)/Pu(VI) Couples", *Radiochim. Acta*, vol.<u>35</u>, p.97(1984)
- [11] 例えば、三原 守弘、他:"シリカフュームを混合したセメントペーストの浸出試 験とモデル化"、放射性廃棄物研究, vol.<u>3</u>, No.2, p.71(1997)



図 1.2.1 JNC-TDB を基に作成した Pu の pH-Eh ダイアグラム



図 1.2.2 PHREEQE-A による Pu 溶解度計算結果

## 表 2.1.1 OPC の物理・化学的特性

化学分析(JIS R 5202:1999)

化学成分(%)							
ig.loss	insol.	SiO <sub>2</sub>	A1 <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca0	MgO	SO3
0. 62	0. 04	21.24	5.24	2. 51	64.86	1.84	2.02

	全アルカリ(%)
	Na₂0eq
	0. 59

		化学成分	分(%)		
Na <sub>2</sub> 0	K <sub>2</sub> O	Ti0 <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> 0 <sub>5</sub>	MnO	Cl
0. 23	0. 54	0. 32	0.37	0.04	0.016

(財) セメント協会・研究会(2000)

	条件
固相試料	OPC;普通ポルトランドセメント
粒径(µm)	<250
初期 Pu 添加量(M)	2.84 × 10 <sup>-10</sup>
液固比(mL g⁻¹)	100, 1000
初期 pH	12
硝酸塩濃度(M)	NaNO <sub>3</sub> ; 0, 0.1, 0.3, 0.5
還元剤(M)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ;0.01
試験温度(℃)	室温;25±5
試験容器	PTFE*
振とう	なし
試験期間(d)	7, 14, 28
固液分離	限外ろ過(MWCO10,000)
Pu 濃度の測定法	α スペクトロメトリー

## 表 2.1.2 OPC に対する Pu の収着試験条件

\* Polytetrafluoroethylene



図 2.1.1 OPC に対する Pu の収着試験フロー

•

······································				
質量数	238	239	240	242
組成比(%)	99.91	0.03	0.01	0.05

## 表 2.1.3 Pu の同位体組成比

## 表 2.1.4 ORP の Eh (vs. SHE) への変換表

温度(℃)	補正値(mV)
10	214
15	209
20	204
25	199
30	194
35	189

DKK-TOA 科学機器総合カタログ'98 より





## 表 2.3.1 αスペクトロメトリーの検出限界確認結果

検出器 №.	バックグランド 測定時間(s)	バックグランド カウント数	検出効率	検出下限値 (moi/L)
1	256,693	10	0.253	3.81E-14
2	256,693	0	0.249	1.87E-14
3	256,693	3	0.250	2.70E-14
4	256,693	0	0.253	1.83E-14
5	256,693	5	0.252	3.07E-14
6	256,693	2	0.256	2.42E-14
7	256,693	3	0.252	2.69E-14
8	256,693	2	0.245	2.52E-14
9	256,693	0	0.239	1.94E-14
10*1		—		
11	262,146	1	0.242	2.23E-14
12	262,146	1	0.247	2.19E-14
13	262,146.7	10	0.211	4.47E14
14	256,693	4	0.246	2.96E-14
15	256,692	1	0.239	2.31E14
16	256,692	6	0.250	3.27E-14

・3 σ 法により算出

\*1:検出器No.10は故障中のため未測定

## 表 3.1.1 Pu の溶解度試験条件

	条件		
プルトニウム 同位体比	2003.5.1現在 <sup>238</sup> Pu:0.013, <sup>239</sup> Pu:91.241, <sup>240</sup> Pu:8.503, <sup>241</sup> Pu:0.191, <sup>242</sup> Pu:0.052(wt%)		
プルトニウム 添加濃度	10 <sup>-6</sup> M		
液相	①硝酸イオン共存 ・0M-NaNO <sub>3</sub> ・0.1M-NaNO <sub>3</sub> ・0.3M-NaNO <sub>3</sub> ・0.5M-NaNO <sub>3</sub>		
pН	9.5		
浸漬液	脱気水		
試験容器 ポリプロピレン製 (30mL用)			
液量	20mL .		
還元剤	削 Na₂S₂O₄適量(Eh∶ー280mV <sub>SHE</sub> を目標)		
温度	室温(約 25℃)		
雰囲気	気 アルゴンガス雰囲気(酸素濃度 1ppm 以下)		
試験期間	15, 33, 91(d)		
N 数	2		
固液分離	・限外ろ過(MWCO10,000)又は遠心ろ過(目開き 0.45 µ m)		
分析項目	・pH ・Eh ・各固液分離後のプルトニウム濃度		







91d

-7.5 ٣



4

4

<u>~</u>

º Hơ

-10.5

14

3

Ø 2

-9.5

ĥ

-10



◯ 14d □ 33d ◇ 91d

Ο Ó

-8.5

œ

NaNO<sub>3</sub>[0.5M]

-7.5





 $\Diamond$ 

-9.5

റ്

-10

-8.5







-19 -

-9.5 -10

റ്

Log [Pu]

-8.5

ŝ

-10.5 f

表 3.2.1 0PC に対する Pu の収着試験結果

28 日日	分配係数 (mL g <sup>_1)</sup>	>847.37	>847.37	(322.31, >847.37)	>847.37	>847.37	>847.37	>847.37	>847.37	5510.66±947.84	(8365.81, >8473.65)	2480.7±1957.64	> 8473.65	> 8473.65	>8473.65	>8473.65	>8473.65
	Eh (mV <sub>SHE</sub> )	-511	-497	-482	-470	-489	-476	-476	-461	-502	-511	-526	-531	-511	-521	-481	-481
14 日目	Hđ	12.53	12.53	12.52	12.52	12.45	12.43	12.45	12.46	12.29	12.29	12.24	12.24	12.14	12.13	12.10	12.10
	分配係数 (mL g <sup>-1</sup> )	205.83±13.38	(585.55, >847.37)	>847.37	>847.37	>847.37	591.32±87.02	(782.58, >847.37)	>847.37	>8473.65	3497.96±1033.37	781.97±108.22	>8473.65	>8473.65	>8473.65	>8473.65	$5487.05\pm1548.52$
	Eh (mV <sub>SHE</sub> )	-488	-461	-454	-447	-467	-484	-472	-476	-501	-516	-526	-532	-519	-522	-478	-476
	Hq	12.58	12.60	12.53	12.55	12.53	12.50	12.44	12.45	12.37	12.37	12.29	12.29	12.22	12.22	12.11	12.10
7 日日	分配係数 (mL g <sup>_1</sup> )	47.36±0.03	$136.35 \pm 36.97$	(98.21, >847.37)	38.13±1.84	97.20±15.35	>847.37	(444.55, >847.37)	>847.37	$11000.31 \pm 1010.21$	$338.00 \pm 46.23$	189.33±119.45	(1333.76, >8473.65)	(1510.08, >8473.65)	(2070.67, >8473.65)	(93.94, >8473.65)	1122.88±78.76
	Eh (mV <sub>SHE</sub> )	-524	-546	-578	-577	-566	-581	-502	-513	-571	-577	-575	-575	-568	-570	-511	-515
	Hđ	12.67	12.67	12.67	12.65	12.65	12.63	12.38	12.38	12.51	12.49	12.40	12.41	12.35	12.33	12.07	12.07
液固比		100	100	100	100	100	100	100	100	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
NaNo <sub>3</sub> 濃度		0	0	0.1	0.1	0.3	0.3	0.5	0.5	0	0	0.1	0.1	0.3	0.3	0.5	0.5

## JNC TN8430 2004-004



[<sub>1</sub>\_\$ ]ɯ]*py*