

カルシウム型ベントナイトに対する核種の吸着特性に関する研究(Ⅱ)

(動力炉・核燃料開発事業団 研究内容報告書)

技術資料		
開示区分	レポートNo.	受領日
Z	J1214 95-005	1995.6.2

この資料は技術管理室保存資料です
閲覧には技術資料閲覧票が必要です
動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室

1995年3月

三菱重工業株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。については、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

82

カルシウム型ベントナイトに対する核種の吸着特性に関する研究(Ⅱ)

向井 悟^{*1}・滝 洋^{*1}・土井 基尾^{*2}

西 日

本研究では、カルシウム型に変化したベントナイトに対する核種の吸着特性を把握するために、以下に示す研究を実施した。

- (1) カルシウム型ベントナイトと模擬地下水との浸出液を調整し、溶液中の pH, Eh 及び元素分析を行った。また、大気雰囲気下と雰囲気制御下 (Ar 雰囲気下, O₂濃度 1 ppm 以下) における浸出液の化学組成について比較・検討した。
- (2) 大気雰囲気下と雰囲気制御下において、カルシウム型ベントナイトに対する Np, I (雰囲気制御下), 及び C (大気雰囲気下) の分配係数測定試験をバッチ法により実施し、以下の分配係数が得られた。

① Np の分配係数 :	$1.1 \times 10^2 \text{ ml/g}$	Ca型ベントナイト-蒸留水系
	$4.1 \times 10^1 \text{ ml/g}$	クニケルV1-蒸留水系
② I の分配係数 :	2.9 ml/g	Ca型ベントナイト-蒸留水系
	1.5 ml/g	Ca型ベントナイト-水酸化カルシウム系
③ C の分配係数 :	$1.7 \times 10^1 \text{ ml/g}$	Ca型ベントナイト-蒸留水系
	$1.6 \times 10^3 \text{ ml/g}$	Ca型ベントナイト-水酸化カルシウム系

本報告書は、三菱重工業株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号 : 060D0313

事業団担当部課室及び担当者 : 環境技術開発部地層処分開発室 (間野 正)

*1 : 原子力応用技術部放射線技術開発グループ

*2 : 燃料サイクル技術部燃料サイクルシステム設計課

Study on Sorption Characteristics of Nuclides for Ca-Type Bentonite(Ⅱ)

Satoru Mukai*¹ · Hiroshi Taki*¹ · Motoo Doi*²

Abstract

The following works have been carried out to study the sorption characteristics of Ca-type bentonite for nuclides.

- (1) Exuded solutions with Ca-type bentonite and synthetic groundwater were prepared, and pH, Eh and elements in these solutions were analyzed. The chemical compositions in the exuded solutions under air or inert atmosphere (Ar gas, O₂:under 1 ppm) condition were compared with each other.
- (2) Under air or inert atmosphere condition, experiments for measuring distribution coefficients of Np, I (under air condition) and C (inert atmosphere condition) for Ca-type bentonite were conducted by batch method, and following distribution coefficients were obtained.

①Kd of Np :	$1.1 \times 10^2 \text{ mL/g}$	Ca-type bentonite - distilled water system
	$4.1 \times 10^1 \text{ mL/g}$	Kunigel-VI - distilled water system
②Kd of I :	2.9 mL/g	Ca-type bentonite - distilled water system
	1.5 mL/g	Ca-type bentonite - Ca(OH) ₂ solution system
③Kd of C :	$1.7 \times 10^1 \text{ mL/g}$	Ca-type bentonite - distilled water system
	$1.6 \times 10^3 \text{ mL/g}$	Ca-type bentonite - Ca(OH) ₂ solution system

Work performed by Mitsubishi Heavy Industries. Ltd. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison: Waste Technology Development Division, Geological Isolation Technology Section, Tadashi Mano.

*1: Nuclear Application Technology Department, Radiation Technology Group

*2: Nuclear Fuel Cycle Engineering Department, Fuel Cycle Systems Designing Section

目 次

1. はじめに -----	1
2. 実施内容 -----	3
2.1 カルシウム型ベントナイト浸出液の調製及び検討 -----	3
2.2 カルシウム型ベントナイトに対する核種の分配係数 の取得及び検討 -----	3
3. 試験 -----	5
3.1 供試材 -----	5
3.2 ベントナイトと模擬地下水の浸出液の調製 -----	5
3.3 試験液の調製 -----	5
3.4 分配係数測定試験 -----	6
4. 試験結果及び評価 -----	9
4.1 カルシウム型ベントナイトの浸出液の調製 -----	9
4.2 試験液の調製 -----	10
4.3 分配係数測定試験 -----	11
4.4 評価 -----	14
5. あとがき -----	21
6. 引用文献 -----	23

図 目 次 (1 / 2)

図 3 - 1	浸出液の調製方法（大気下） -----	25
図 3 - 2	浸出液の調製方法（雰囲気制御下） -----	26
図 3 - 3	p H に対する全炭酸の濃度分布 -----	27
図 3 - 4	分配係数測定試験液前処理方法（大気下） -----	28
図 3 - 5	分配係数測定試験液前処理方法（雰囲気制御下） -----	29
図 3 - 6	分配係数測定試験方法（大気下） -----	30
図 3 - 7	分配係数測定試験方法（雰囲気制御下） -----	31
図 3 - 8	分配係数測定試験における試験液サンプリング 及び分析前処理 -----	32
図 3 - 9	限外濾過フィルタ前処理 -----	33
図 4 - 1	浸出液の p H -----	34
図 4 - 2	浸出液の E h -----	35
図 4 - 3	浸出液中の N a 濃度 -----	36
図 4 - 4	浸出液中の C a 濃度 -----	37
図 4 - 5	浸出液中の S i O ₂ 濃度 -----	38
図 4 - 6	浸出液中の S O ₄ ²⁻ 濃度 -----	39
図 4 - 7	浸出液中の C l ⁻ 濃度 -----	40
図 4 - 8	浸出液中の全炭酸濃度 -----	41
図 4 - 9	N p 分配係数測定試験における N p - 2 3 7 濃度（カルシウム型 ベントナイト-蒸留水系） -----	42
図 4 - 1 0	N p 分配係数測定試験における N p - 2 3 7 濃度（クニゲル V 1 - 蒸留水系） -----	43
図 4 - 1 1	I 分配係数測定試験における I - 1 2 9 濃度（カルシウム型ベン トナイト-蒸留水系） -----	44
図 4 - 1 2	I 分配係数測定試験における I - 1 2 9 濃度（カルシウム型ベン トナイト-水酸化カルシウム飽和溶液系） -----	45
図 4 - 1 3	C 分配係数測定試験における C - 1 4 濃度（カルシウム型ベント ナイト-蒸留水系） -----	46
図 4 - 1 4	C 分配係数測定試験における C - 1 4 濃度（カルシウム型ベント ナイト-水酸化カルシウム飽和溶液系） -----	47
図 4 - 1 5	N p 溶解度試験 -----	48

図 目 次 (2 / 2)

図 4 - 1 6 N p - 2 3 7 濃度への pH 及び Ca 濃度の影響	-----	49
図 4 - 1 7 N p のプルバー線図	-----	50
図 4 - 1 8 I のプルバー線図	-----	51
図 4 - 1 9 溶液中の $\delta^{13}\text{C}$ の経時変化図	-----	52
図 4 - 2 0 C - 1 4 濃度の測定値と計算値 (カルシウム型ベントナイト-蒸留水系)	-----	53
図 4 - 2 1 C - 1 4 濃度の測定値と計算値 (カルシウム型ベントナイト-水酸化カルシウム飽和溶液系)	-----	54
図 4 - 2 2 ネプツニウムの溶解度 (M) の計算値と溶液中の化学種	-----	55

表 目 次

表 3 - 1	クニゲルV 1 と C a 型クニゲルV 1 の物性比較 -----	56
表 3 - 2	浸出液の調製条件 -----	57
表 3 - 3	浸出液の分析方法 -----	58
表 3 - 4	R I 標準溶液の仕様 -----	59
表 3 - 5	分配係数測定試験条件 -----	60
表 4 - 1	浸出液の pH 及び E h の測定結果 -----	61
表 4 - 2	浸出液の元素分析結果 (陽イオン及び S i O ₂) -----	62
表 4 - 3	浸出液の元素分析結果 (陰イオン) -----	63
表 4 - 4	カルシウム型ベントナイト浸出液の分析結果 (浸漬開始から 38日後) -----	64
表 4 - 5	試験液中の目標初期濃度 -----	65
表 4 - 6	N p - 2 3 7 試験液の調製結果 -----	66
表 4 - 7	I - 1 2 9 試験液の調製結果 -----	67
表 4 - 8	C - 1 4 試験液の調製結果 -----	68
表 4 - 9	N p - 2 3 7 分配係数測定試験結果 (1/2) -----	69
表 4 - 9	N p - 2 3 7 分配係数測定試験結果 (2/2) -----	70
表 4 - 1 0	N p - 2 3 7 の分配係数 -----	71
表 4 - 1 1	I - 1 2 9 分配係数測定試験結果 -----	72
表 4 - 1 2	I - 1 2 9 の分配係数 -----	73
表 4 - 1 3	C - 1 4 分配係数測定試験結果 -----	74
表 4 - 1 4	C - 1 4 の分配係数 -----	75
表 4 - 1 5	N p - 2 3 7 分析結果 -----	76
表 4 - 1 6	ベントナイトに対する核種の分配係数 -----	77
表 4 - 1 7	種々の媒体に対するN p 及びUの吸着に関するデータ -----	78
表 4 - 1 8	C a 型及びN a 型吸着特性の違いについて -----	79
表 4 - 1 9	C の反応速度定数 -----	80
表 4 - 2 0	種々の固体に対するC の分配係数 -----	81
表 4 - 2 1	N p 溶解度測定例 -----	82

1. はじめに

T R U廃棄物の処分では、廃棄物の固形化材及び廃棄物間の充填材などにカルシウムを豊富に含有するセメント系材料の使用が検討されている。そのため、T R U廃棄物の処分に際し、緩衝材にナトリウム型ベントナイトを使用した場合、地下水シナリオにおいて比較的早期にカルシウム型に変化することが考えられる。

昨年度の研究では、大気雰囲気下においてナトリウム型ベントナイトがカルシウム型になることで核種の分配係数が変化することを定量的に確認した。

本研究では、処分環境を模擬した雰囲気制御下においてベントナイトと模擬地下水の浸出液を調製し、溶液中に存在する陽イオン、陰イオンの分析を行った。この溶液を用いてカルシウム型に変化したベントナイトに対して核種（Np, I, C）の分配係数の測定を行った。昨年度に実施した大気雰囲気下の分配係数測定試験の結果、Npの分配係数にはナトリウム型及びカルシウム型ベントナイトで差が見られたため、本研究では、雰囲気制御下において、カルシウム型との比較としてクニゲルV1に対するNpの分配係数の測定も行った。I-129及びC-14はT R U廃棄物に含まれる核種として重要なため、これらの核種のカルシウム型ベントナイトに対する分配係数測定試験を行った。これらの試験結果を踏まえてカルシウム型ベントナイトに対する核種の収着挙動について検討した。

2. 実施内容

本研究では、カルシウム型ベントナイトに対する核種（Np, I, C）の分配係数を測定するため、以下の研究を実施した。

2.1 カルシウム型ベントナイト浸出液の調製及び検討

クニゲルV1をカルシウム型に変化させたベントナイトを模擬地下水に分散・浸漬させることにより、カルシウム型ベントナイト浸出液を調製し、溶液中のイオン濃度を測定した。また、大気雰囲気下と雰囲気制御下における浸出液の化学組成について検討した。

2.2 カルシウム型ベントナイトに対する核種の分配係数の取得及び検討

テフロン容器中で試験液にベントナイトを分散・浸漬させ、所定時間ごとに溶液を分取し、固液分離後液相中の核種濃度を測定することにより、分配係数を取得した。また、分配係数の測定結果からカルシウム型ベントナイトに対する吸着挙動について検討した。

3. 試験

3.1 供試材

本試験では、クニゲルV1をカルシウム型に変化させたベントナイト及びクニゲルV1の2種類の試料（PNC殿より支給）を供試材とした。試験に使用したベントナイトは、カルシウム処理により膨潤力、pH、導電率、浸出陽イオン（Na及びCaイオン）、一部の化学組成に変化があることを除き、大きな変化はなく、ほぼカルシウム型になったベントナイトとなっている（表3-1参照）。

3.2 ベントナイトと模擬地下水の浸出液の調製

浸出液は、所定量のベントナイトを、模擬地下水として蒸留水及び水酸化カルシウム飽和溶液に、溶液中の元素濃度が安定した状態になるまで浸漬させることにより調製した。水酸化カルシウム飽和溶液は、セメント系材料からカルシウムが溶出してくるため、これを模擬する地下水として用いた。浸出液の調製は、大気雰囲気下と雰囲気制御下（Arガス雰囲気下、O₂濃度1ppm以下）で行った。それぞれの雰囲気下での浸出液の調製方法を図3-1及び図3-2に示す。また、浸出液調製のための試験条件を表3-2に示す。図3-2における脱ガスのためのバーリングは2hr以上行った。溶液は1回／1日攪拌して所定時間毎にサンプリングし、溶液中のpH、Eh、ベントナイトの主要構成元素を分析した。元素分析は、サンプルを限外濾過した後、表3-3に示す方法により行った。なお、炭酸イオン濃度については、全炭酸濃度を分析し溶液のpHから図3-3に示すpHに対する全炭酸の濃度分布を用いて、それぞれの比率を推定することとした。

3.3 試験液の調製

試験液の調製方法を図3-4及び図3-5に示す。核種添加前の0.45μmフィルタ濾過は、固液分離のために行った。固液分離した浸出液に核種を添加した。雰囲気制御下の試験では、核種添加に先立ち還元剤（Na₂S₂O₄）を添加して還元性にした。核種を添加した後、pHが変化した場合には、pH調整前及び調整後の浸出液中の核種濃度を測定し、pH調整による沈澱物形成の有無の確認を行った。試験に用いたRI標準溶液の仕様を表3-4に示す。

3.4 分配係数測定試験

3.4.1 試験方法

分配係数測定試験はバッチ法により実施した。分配係数測定試験方法を図3-6及び図3-7に示す。また、試験条件を表3-5に示す。テフロン容器内で、試験液100mLにベントナイト2gを分散・浸漬させた。溶液を1回／1日攪拌して所定時間毎にサンプリングし、固液分離後溶液中の核種濃度を測定した。浸漬前後の溶液中の核種濃度の変化量から、ベントナイトへの核種の吸着量を求め、分配係数を算出した。霧囲気制御下の試験では、所定の酸化還元電位を保つため試験溶液に適宜還元剤を添加した。試験期間中、ベントナイトを含む試料中のpHが変化した場合にはブランク試料のpHを、ベントナイトを含む試料のpHに調整した。

3.4.2 サンプリング及び濃度測定

サンプリング及び測定前処理方法を図3-8に示す。試験液を静置した状態では、ベントナイトが容器底に沈降しているため、サンプリング直前に十分攪拌し、微量精密ピペットで迅速にサンプリングし、サンプリングによる固液比の変化を防止した。サンプリングした試験液は、限外濾過膜（分画分子量：10000）により濾過し、液相中の核種濃度を測定した。核種の濃度は表3-3に示す方法で分析した。

限外濾過膜は、試験液の濾過に先立ち、フィルタへの核種の吸着防止及びpH変化による吸着防止のため、図3-9に示す前処理を行った。

3.4.3 核種の分析方法

霧囲気制御下ではNp-237の溶解度が低く（ 10^{-8}mol/l 以下）放射能による測定が困難なことが予想されるため、検出感度の高いICP-MSを用いてNp-237の分析を行った。検出下限値は液性にもよるが、ベントナイト平衡液を100倍希釈した場合の検出下限値は約 $4 \times 10^{-11}\text{mol/l}$ （10ppt）であった。分析は以下の手順で行った。サンプリングした試験液を限外濾過した後、濾液を1mL採取し、分析可能な試料量を確保するため、100mLに希釈し、希釈した溶液中のNp-237を分析した。

I-129の分析は以下の方法で行った。サンプリングした試験液を限外濾過した後、濾液をマイクロピペットで1mL採取した。採取した濾液をφ47mm濾紙に

マウントし、低エネルギー用 Ge 半導体検出器で 1000 秒計測した。

C-14 の分析は、以下の方法で行った。I-129 の分析と同様に濾液を 1 mL 採取した後、液体シンチレータ 11 mL と混合し、液体シンチレーションカウンタで計測（20 分計測 × 3 回）した。

4. 試験結果及び評価

4.1 カルシウム型ベントナイト浸出液の調製

カルシウム型ベントナイトを蒸留水及び水酸化カルシウム飽和溶液に、浸漬させることにより調製した。浸漬期間は約40日であった。

カルシウム型ベントナイト浸出液のpH及びEhの測定結果を図4-1～図4-2及び表4-1に示す。カルシウム型ベントナイトの添加により、いずれの浸出液もpHはアルカリ側に変化した。雰囲気制御下では、時間と共にpHの変化は殆どみられず、ほぼ一定の値で推移した。一方、大気中の浸出液のpHは若干の減少がみられた。

浸出液のEhは、かなりばらつきが見られ時間と共に若干上昇傾向にある。これは、還元剤の添加によるEhの制御をしていないためと考えられる。

浸出液中のNa濃度を図4-3及び表4-2に示す。Na濃度は、浸漬期間中ほぼ一定の値で推移した。カルシウム型ベントナイトと水酸化カルシウム飽和溶液の浸出液中のNa濃度は、カルシウム型ベントナイトと蒸留水の浸出液中のNa濃度よりも若干高めであった。これは、カルシウム型ベントナイトに若干含まれる交換性Naイオンとカルシウムイオンとの交換反応によるのではないかと考えられる。今、水酸化カルシウム飽和溶液の浸出液中のNa濃度と、蒸留水の浸出液中のNa濃度の差が、カルシウム型ベントナイトに吸着しているNaのイオン交換によるとする。このとき、測定された雰囲気制御下、及び大気下での浸出液中のNa濃度を用いて、ベントナイトに吸着しているNaイオンの量を推定すると、それぞれ2.7 meq/100g、及び1 meq/100gとなる。これは、カルシウム型ベントナイトの陽イオン交換容量の2～4%に相当する。

昨年度の研究において天然環境でのナトリウム型及びカルシウム型に変化したベントナイトと蒸留水の浸出液中のNa濃度は、浸漬34日後それぞれ89.3 ppm, 13.7 ppmであった。本研究でのカルシウム型ベントナイトと蒸留水の浸出液中のNa濃度は11.9 ppmであり、昨年度のカルシウム型ベントナイト浸出液と同程度であった。

浸出液中のCa濃度を図4-4及び表4-2に示す。カルシウム型ベントナイトと水酸化カルシウム飽和溶液の浸出液中のCa濃度は、浸漬期間中ほぼ一定の値で推移した。カルシウム型ベントナイトと蒸留水の浸出液中のCa濃度は上昇傾向が見られ

た。Ca濃度の増加はベントナイト中の鉱物の溶出によると考えられる。Ca濃度の増加率は、霧囲気制御下に比べて大気下の方が大きかった。この理由としては、大気中ではCO₂の吸収によりpHが低下し、Ca²⁺の溶解度が増加したことが考えられる。

浸出液中のSiO₂濃度を図4-5及び表4-2に示す。SiO₂濃度は浸漬初期に高く浸漬期間と共に減少し、数ppm程度でほぼ一定となった。濃度減少の原因として、SiO₂の分析では浸出液を限外濾過しているため、SiO₂のコロイド生成によりSiO₂の微細粒子が除去されたためではないかと考えられる。

昨年度のナトリウム型及びカルシウム型ベントナイト浸出液中のSiO₂濃度はそれぞれ、418 ppm, 83.1 ppmであり、本試験結果よりも高い値であった。これは、昨年度の分析では固液分離に0.2 μmフィルターを用いたためと考えられる。

浸出液中のSO₄²⁻濃度を図4-6及び表4-3に示す。SO₄²⁻濃度には、ばらつきが見られるが浸漬開始後40日でほぼ一定になっていると考えられる。大気下でのSO₄²⁻濃度は霧囲気制御下でのSO₄²⁻濃度に比べて高めの値であった。

浸出液中のCl⁻濃度を図4-7及び表4-3に示す。Cl⁻濃度は浸漬開始後40日でほぼ一定となった。浸出液間のCl⁻濃度の差はあまり見られず1~2 ppm程度であった。ベントナイトの分析結果からClは0.01%以下であり、仮にベントナイト中のClが溶液中に溶出した場合Cl⁻濃度は約2 ppm以下となる。従って、浸出液中のCl⁻は、ベントナイト中のClの溶出によると考えられる。

浸出液中の炭酸イオン(HCO₃⁻/CO₃²⁻)濃度を図4-8及び表4-3に示す。炭酸イオン濃度は、浸漬期間中ほぼ一定の値で推移しており、カルシウム型ベントナイトと蒸留水の浸出液の方がカルシウム型ベントナイトと水酸化カルシウム飽和溶液の浸出液に比べて高めの値であった。また、大気下の方が霧囲気制御下よりも若干高めであった。

浸出液中のpH及び元素分析結果から、ベントナイトを浸漬後、いずれの浸出液も約40日でpH及び主要構成元素の濃度はほぼ安定した状態にあると考えられる。従って、これらのベントナイト浸出液を用いて、次項に示す分配係数測定試験のための試験液を作製した。ベントナイト浸出液の最終分析結果を表4-4に示す。

4.2 試験液の調製

図3-4及び図3-5に示す試験液調製方法に従って試験液を調製した。上記4.2

項で調製した浸出液は、固液分離するために遠心分離操作(10000rpm)を行った後、上澄み液を0.45 μmフィルタで濾過した。Np-237とI-129の試験液では、濾液に還元剤を添加し所定のEhに調整した後、対象核種を添加し、分配係数測定試験のための試験液を作製した。C-14の試験液では、大気中の試験のため固液分離した後、核種を添加した。核種の添加量は、浸出液の元素分析結果を基に、Np(OH)₄及びCaCO₃の沈殿を生じない濃度に設定した。核種の目標初期濃度を表4-5に示す。

添加した核種のうち、I-129では、添加により試験液のpHが上昇したため、1N-HClを用いて添加前のpHに調整した。Np-237及びC-14では、pHは殆ど変化しなかったため、pH調整はしなかった。試験液のpH及び核種濃度の測定結果を表4-6～表4-8に示す。

表4-6から、蒸留水とベントナイトの浸出液では、Np-237濃度はほぼ目標濃度に近い値であった。一方、水酸化カルシウム飽和溶液とベントナイトの浸出液では、Np-237濃度が大きく減少した。これは、Np-237を含む沈殿物を生じた可能性があるため、Np-237分配係数測定試験は、蒸留水とベントナイトの浸出液を用いて実施することとし、水酸化カルシウムとベントナイトの浸出液については、沈殿物の生成条件を明らかにするため、pH及びCa²⁺イオン濃度によるNp溶解度への影響を調べる試験を実施した。Np溶解度試験の詳細は4.3.5項で述べる。

表4-7から、試験液中のI-129濃度は目標濃度に近く、pH調整前後で大きな濃度変化はなかったため、この試験液を分配係数測定試験に用いた。

表4-8から、試験液中のC-14濃度は目標濃度にほぼ近い値であったため、この試験液を分配係数測定試験に用いた。

4.3 分配係数測定試験

4.3.1 分配係数の算出方法

ベントナイトに対する核種の分配係数は、液相中の核種濃度変化より、次式を用いて求めた。

$$K_d = \frac{(C_0 - (C_{B0} - C_{B1}) - C_1) \times V}{W} \times \frac{1}{C_1}$$

ここで、K_d：分配係数 (mL/g)

C₀：ベントナイト添加前の液相中核種濃度 (Bq/mL)

C_1 : 吸着平衡時の液相中核種濃度 (Bq/mℓ)

C_{B0} : ブランク試験液の試験前核種濃度 (Bq/mℓ)

C_{B1} : ブランク試験液の平衡時核種濃度 (Bq/mℓ)

V : 試験液量 (= 100 mℓ)

W : ベントナイト添加量 (= 2 g)

分配係数測定試験は、試験前の核種濃度をいずれの試料も同じ濃度にして実施したため ($C_0 = C_{B0}$)、上式は次の様になる。

$$K_d = \frac{(C_{B1} - C_1) \times V}{W} \times \frac{1}{C_1}$$

4.3.2 Np 分配係数測定試験

4.2項で作製したNp-237試験液に、ベントナイトを浸漬させて分配係数測定試験を開始した。浸漬後、所定時間毎の液相中のpH, Eh 及びNp-237濃度の測定結果を図4-9～図4-10及び表4-9に示す。

サンプルの液相中pHは、ベントナイトの添加により若干変化したが、その後ほぼ一定で推移した。ブランクのpHは、サンプルのpHと同じになるように、NaOHを添加してpHを調整した。また、Ehは-300mV以下になる様に適宜還元剤を添加した。

図4-9に示すカルシウム型ベントナイト-蒸留水系の試験において、浸漬開始初期に溶液中のNp濃度の減少が見られた。その後、10日後ぐらいまで濃度変化は殆どなかったが、20日前後にブランク及びサンプル共、有意な濃度の減少が見られ、その後浸漬期間と共に濃度は安定する傾向が見られた。ブランクの溶液を濾過しないで測定したところ、Np濃度は減少前の濃度に近い値であった。図4-10に示すクニゲルV1-蒸留水系の試験においても、20日前後に同様なNp濃度の減少傾向が見られた。浸漬開始初期のNp濃度の減少は、ベントナイトへのNpの吸着によると考えられる。浸漬20日頃のNp濃度の減少は、ブランクのNp濃度が減少していることから、Npを含む沈殿（おそらくNpO₂）を生じたためと考えられる。

4.3.1項で述べた方法により、Np-237の分配係数を算出すると表4-10となった。沈殿を生じていないと推定される浸漬期間約10日までのNp濃度

データを用いて、分配係数を算出すると、平均的には以下の値となった。

Ca型ベントナイト-蒸留水 : 1.1×10^2 ml/g

クニゲルV1 - 蒸留水 : 4.1×10^1 ml/g

4.3.3 I 分配係数測定試験

4.2項で作製したI-129試験液に、ベントナイトを浸漬させて分配係数測定試験を開始した。浸漬後、所定時間毎の液相中のpH, Eh及びI-129濃度の測定結果を図4-11～図4-12及び表4-11に示す。

液相中のpHは、ベントナイトの添加により若干変化したが、その後ほぼ一定で推移した。ブランクのpHは、サンプルのpHと同じになるように、NaOHを添加してpHを調整した。溶液中のEhは、蒸留水系では約-300mV、水酸化カルシウム飽和溶液系では約-450mVになるように還元剤を添加して調整した。

カルシウム型ベントナイト-蒸留水系、及びカルシウム型ベントナイト-水酸化カルシウム飽和溶液系いずれにおいても、サンプル液相中のI-129濃度は、ブランクの濃度に比べて若干低い程度であった。I-129濃度は、浸漬期間中（約30日）、ほぼ一定の値で推移した。

4.3.1項で述べた方法により、I-129の分配係数を算出すると表4-12となった。ブランクとサンプルの濃度差が小さいために、分配係数には若干ばらつきが見られるが、平均的には大略以下の値となった。

Ca型ベントナイト-蒸留水 : 2.9 ml/g

Ca型ベントナイト-Ca(OH)₂ : 1.5 ml/g

4.3.4 C 分配係数測定試験

4.2項で作製したC-14試験液に、ベントナイトを浸漬させて分配係数測定試験を開始した。浸漬後、所定時間毎の液相中のpH及びC-14濃度の測定結果を図4-13～図4-14及び表4-13に示す。

液相中のpHは、ベントナイトの添加により若干変化したが、その後ほぼ一定で推移した。

カルシウム型ベントナイト-蒸留水系の分配係数測定試験での溶液中C-14濃度は、試験開始後若干減少し、浸漬時間と共に若干の漸減傾向が見られた。

カルシウム型ベントナイト-水酸化カルシウム飽和溶液系の分配係数測定試験での溶液中 C - 14 濃度は、試験開始後約 1 桁減少し、時間と共に漸減傾向が見られた。C - 14 濃度の浸漬時間に対する減少率はカルシウム型ベントナイト-蒸留水系よりも大きかった。また、ブランクの C - 14 濃度も減少傾向を示したが、サンプルとは濃度の減少率が異なっていた。

5.4.1 項で述べた方法により、C - 14 の分配係数を算出すると表 4-14 となった。表 4-14において、浸漬期間が長くなるにつれてブランク濃度が減少するため、分配係数が 0 となるが、ブランク補正をしない場合には分配係数は浸漬期間と共に増加傾向が見られた。ブランク補正をしない場合の分配係数は、36 日後には以下の値となった。

$$\text{Ca 型ベントナイト-蒸留水} : 1.7 \times 10^{-1} \text{ ml/g}$$

$$\text{Ca 型ベントナイト-Ca(OH)}_2 : 1.6 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$$

浸漬時間がさらに長い場合、C の分配係数は上記の値よりも大きくなると考えられる。

4.3.5 Np - 237 溶解度試験

(1) 試験方法

Np 溶解度への Ca^{2+} イオン濃度及び pH の影響を調べるために、図 4-15 の手順に従って溶解度試験を実施した。種々の Ca^{2+} イオン濃度及び pH の試験液を作製するために、 Ca(OH)_2 溶液に CaCl_2 溶液を添加することにより Ca^{2+} イオン濃度を調整した。また、NaOH 溶液を添加することにより pH を調整した。

試験は以下の範囲で実施した。

$$\text{pH} : 9 \sim 13$$

$$\text{Ca}^{2+} \text{濃度} : 5 \times 10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Ca^{2+} イオン濃度及び pH を調整した後、所定の E h に調整し Np-237 を添加した。

添加量は $2 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$ (約 470 ppt) とした。Np-237 を添加した試験液を限外濾過し、濾液中の Np-237 濃度を ICP-MS を用いて測定した。

(2) 試験結果

Np-237 濃度の測定結果を表 4-15 に示す。表 4-15 の測定結果より Np-

237濃度とpHの関係を図4-16に示す。図4-16より、 Ca^{2+} 濃度が 10^{-2} mol/l以上の場合にはpH11~12の間でNp-237濃度が減少した。 Ca^{2+} 濃度が低い場合、pHに依らずNp-237濃度はほぼ一定の値であった。

4.4 評価

4.4.1 Npの分配係数

本研究で得られたベントナイトに対する核種の分配係数を表4-16に示す。表4-16及び表4-10に示すベントナイトに対するNp-237の分配係数の測定結果より、いずれのベントナイトにもNp-237の吸着が見られた。Np-237の分配係数は、Ca型ベントナイトの方がNa型ベントナイト（クニゲルV1）よりも高かった。この傾向は、平成5年度に実施した大気下でのNa型ベントナイト及びCa型ベントナイトに対するNp-237の分配係数の傾向と同じであった。本研究で用いたベントナイトは、前年度に用いたベントナイトとは若干種類が異なるため、単純に比較はできないが、霧囲気制御下の方が大気下より分配係数が高いと推定される。

図4-17に示すNp-H₂O系のプルバー線図⁽¹⁾より、霧囲気制御下では溶液中の核種はNp(OH)₄が支配的と考えられることから、イオン交換反応による吸着よりも、ベントナイト鉱物への物理吸着あるいは、ベントナイト表面の水酸基との表面錯体形成反応による吸着が考えられる。

Npの吸着挙動を明かにするために、種々の媒体に対するNpの吸着に関する文献を調査した。種々の媒体に対するNpの吸着データの調査結果を表4-17に示す。Npの吸着試験は殆どが大気下で実施されており、霧囲気制御下での吸着データとしては唯一炭酸溶液中で実施した試験データのみであった。表4-17より、Npの吸着挙動として以下のことがいえる。①低pH（約7以下）では、吸着性は小さい。pH約8以上で、分配係数は2~3桁高くなる。分配係数が高くなるpHはNpの加水分解の始まるpH（約7）とほぼ一致している^{(13), (14), (16)}。②炭酸イオンの存在により、吸着率は若干低下する⁽¹⁴⁾。

表4-17に示す文献調査結果より、Npの吸着プロセスとして以下の吸着が推定される。

- ・ベントナイトとアルミナで分配係数に、あまり差がないことから、物理吸着に

による吸着が考えられる⁽¹³⁾。

- ・低pHでは、吸着したNpはK⁺により抽出されることから、NpO⁺のイオン交換プロセスも考えられる⁽¹⁴⁾。
- ・高pHでは、加水分解生成物（Npの水酸化物）を生じるためイオン交換による吸着の可能性は小さく、ベントナイト表面でのNpの錯体生成による吸着が考えられる^{(14), (15)}。
- ・炭酸イオンの存在による吸着率低下の原因として、炭酸錯体の生成が考えられる⁽¹⁴⁾。
- ・霧囲気制御下では、Npのコロイドの生成が分配係数に影響している可能性が考えられる⁽¹⁵⁾。

これらの検討結果から、これらの吸着プロセスについて、①Npの吸着プロセスとしての可能性、②Ca型及びNa型ベントナイトでの吸着特性の違いを生ずる可能性に着目し、表4-17の文献調査結果をもとに整理した。整理結果を表4-18に示す。表4-18から、Ca型ベントナイトの方がNa型ベントナイトよりもNpの吸着性が高かった原因として、ベントナイト表面での錯体生成によるNpの吸着、ベントナイト微粒子へのNpの吸着、及びNpのコロイド生成等が考えられる。すなわち、多価イオン（Caイオン）の存在により、Npの吸着したベントナイト微粒子あるいは高pHで生成したNpのコロイドが凝集し、溶液の濾過の際にこれらの微細粒子が除去されたことが一因として考えられる。しかし、大気下でのベントナイトに対するNpの吸着に関して、Npのコロイド生成の可能性は小さいことから、ベントナイト表面でのNpの錯体生成に及ぼす溶液中のCaイオンの影響も含めて、今後検討する必要があると思われる。仮に、Npの吸着に関して、コロイド生成の寄与があるならば、蒸留水系よりもCa(OH)₂系で分配係数が大きくなると推定される。

4.4.2 Iの分配係数

表4-16及び表4-12に示すI-129の分配係数の測定結果から、I-129の分配係数は蒸留水系、Ca(OH)₂飽和溶液系いずれにおいても小さかった。平成6年度に実施した大気中でのI-129のベントナイトに対する分配係数は小さく、本研究で得られた分配係数値と同程度であり、霧囲気による違いは見られなか

った。分配係数が小さいのは、pHがアルカリ性の領域で雰囲気に依らず、Iは陰イオン (I^-) の形で安定に存在するためと考えられる⁽¹⁾ (図4-18参照)。

4.4.3 Cの分配係数

表4-16及び表4-14に示すC-14の分配係数の測定結果から、蒸留水系においてCa型ベントナイトへのC-14の若干の吸着が見られた。蒸留水系での分配係数は、浸漬開始して約1週間後から漸増傾向が見られた。 $Ca(OH)_2$ 飽和溶液系においても分配係数は漸増傾向が見られたが、蒸留水系よりも分配係数は2桁高かった。C-14は溶液中に炭酸イオンとして添加されているため、ベントナイトへの吸着機構として考えられる項目として以下の事が挙げられる。

(1) $Ca^{12}CO_3(s)$ と溶液中の $^{14}CO_3^{2-}$ の同位体交換

(2) $CaCO_3(s)$ の沈殿生成

(3) ベントナイト粒子中への CO_3^{2-} の拡散

$Na_2CO_3(99\%^{13}C)$ を添加したカルサイト飽和溶液を用いてカルサイト結晶との相互作用を調べた結果⁽⁷⁾では、図4-19に示す様に、いずれのケースでも溶液中の ^{13}C 濃度の減少が見られた。図4-19の濃度曲線は2つの勾配から成っており、相互作用として試験初期での比較的速い反応と長期にわたる比較的緩やかな反応の2段階の反応が推定される。最初の速い反応は、 HCO_3^- イオンのカルサイト表面へのイオン交換による吸着と考えられる。第2段階の緩やかな反応は、固相のカルサイトからの ^{12}C の溶解、溶液中の ^{13}C との混合、結晶表面への $Ca^{13}CO_3$ の再結晶による同位体交換と考えられる。このうち、再結晶は比較的ゆっくりした反応であり、これが反応律速と考えられている。図4-19の第2段階での ^{13}C 濃度は指数関数的に減少しており、この段階での反応は1次反応に従っていると考えられる。

本研究での溶液中の ^{14}C 濃度も図4-13及び図4-14からほぼ指数関数的に減少していると見られる。濃度データへのフィッティングの結果を図4-20及び図4-21に示す。フィッティングの結果、測定値は計算値とよく合うことが分かった。フィッティングにより得られた反応速度定数を、表4-21に示す。表4-21から、蒸留水系での速度定数は、文献(7)のカルサイト飽和溶液系とほぼ同じオーダーとなった。従って、溶液中の ^{14}C 濃度が減少傾向を示すのは、同位体交換によるのではないかと考えられる。ただし、この反応速度は半減期300d程度の緩や

かな反応であり、本試験期間は30日程度であることから算出した定数にはかなり誤差を含んでいると考えられる。より正確な定数の算出には、長期間（数100日程度）の試験が必要と思われる。

一方、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液系では、速度定数は蒸留水系よりも1～2桁高い値となっている。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液のCa濃度は蒸留水系よりも高く、C濃度が減少傾向を示すのは同位体交換よりも $\text{CaCO}_3(s)$ の沈澱生成によると考えられる。表4-20に示すコンクリートに対するCの分配係数の測定例から、Ca濃度が高い場合分配係数は1000～2000 mL/g のオーダーであり、これは $\text{CaCO}_3(s)$ の沈澱生成によると報告されている。本研究で得られた分配係数は、これに近いオーダーとなっており、 $\text{CaCO}_3(s)$ の沈澱生成によると考えられる。また、ブランクとサンプルで濃度勾配が異なっているが、これはベントナイトからの溶出イオンの影響により沈澱生成が妨げられたのではないかと考えられる。

溶液中のCの減少割合は $t^{-0.5}$ に比例していないことから、ベントナイト粒子中の CO_3^{2-} の拡散の可能性は小さいと考えられる。

4.4.4 Npの溶解度

図4-16に示す $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液中のNp-237濃度の測定結果から、 Ca^{2+} 濃度及びpHが共に高い場合に濃度の減少が見られた。これ以外の領域では、Np-237濃度に顕著な変化は見られなかった。

Npの溶解度に及ぼすpH及び Ca^{2+} 濃度の影響に着目して文献調査した結果を表4-21に示す。表4-21に示すNpの溶解度と図4-16の結果を比較することにより以下のことがいえる。

(1) Ca^{2+} 濃度が低い場合

Npのフーリエ線図（図4-17参照）より還元性雰囲気では、 $\text{Np}(\text{OH})_4$ が支配的である。また、図4-22に示すNpの溶解度⁽⁸⁾より、還元性雰囲気での溶解度は低く、pHに依らず $10^{-9} \sim 10^{-8}$ M程度と考えられている。また沈澱物として $\text{NpO}_2(s)$ が考えられている。

還元性雰囲気においてpH10～12でNpの溶解度を測定した結果⁽¹²⁾では、pHに依らず溶解度は 8×10^{-9} Mとなっている。本試験結果において、 Ca^{2+} 濃度が低い程Np-H₂O系に近いと考えられ、Np-237濃度がpHに依らず、ほぼ一定の値を

示していることは妥当な結果と考えられる。

(2) Ca^{2+} 濃度が高い場合

本研究で測定したNp-237濃度はpH 1.1～1.2の間で、濃度が減少していた。この原因として以下の事が考えられる。

・ Caを含む化合物の沈澱

文献調査結果では、還元性雰囲気下でのCaを含む化合物は見あたらなかった。ただし、大気下における溶解度試験では、pHの増加（6→8.5）と共に溶解度が減少した（表4-20の文献(4)参照）。これは、沈澱物として $\text{Na}_{\text{p}}\text{O}_2\text{CO}_3$ を生じたと報告されている⁽⁴⁾。一方、文献(11)によれば、 CaCO_3 の存在によりNpの溶解度が1桁以上減少している。このことから、Ca及び炭酸イオンを含む溶解度の小さい化合物が存在するのではないかと推測される。

大気下で種々の地下水中的Npの溶解度を調べた結果⁽⁵⁾、pH 1.2の溶液でpH 7～8の溶液に比べてNpの濃度が1～2桁低下していた。pH 1.2の溶液はセメントと接した溶液を濾過したものであることから、Caイオンの影響が考えられる。

・ 炭酸イオンの影響

還元性雰囲気において、炭酸イオンを含む溶液中のNpの溶解度⁽⁶⁾にはpH依存性がみられ、Npと炭酸イオンとの錯体生成によりpH依存性の説明がされている。しかし、Npの溶解度は $10^{-7} \sim 10^{-6}\text{M}$ 程度であり、純水系の溶解度（ 10^{-9}M のオーダー）よりも高く、本研究でのNp濃度低下の原因とは考えられない。

Npの溶解度に関する文献を調査した結果、還元性雰囲気下でCaイオンの影響を明らかにした文献は見あたらなかった。しかし、大気下では CaCO_3 の存在によるNp溶解度の低下が報告されており、この原因として、Ca及び炭酸イオンを含む溶解度の小さい化合物が存在するのではないかと推測される。本試験は、Npの溶解度に関する予察的な試験であるが、今後、Npの溶解度に対してCaイオンの影響を検討する必要があると考えられる。

5. あとがき

T R U 廃棄物の処分環境を模擬した雰囲気制御下において、カルシウム型ベントナイトと模擬地下水を調製し、この溶液を用いて分配係数測定試験を実施した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) カルシウム型ベントナイトと模擬地下水の浸出液を調製し、溶液中の陽イオン、陰イオンの分析を行った。分析の結果、ベントナイト浸漬後約 40 日で浸出液は、ほぼ安定した状態となった。
- (2) カルシウム型ベントナイトに対する核種 (Np, I, C) の分配係数測定試験を実施し、以下の分配係数が得られた。

① N p の分配係数 :	$1.1 \times 10^2 \text{ ml/g}$	Ca型ベントナイト-蒸留水系
	$4.1 \times 10^1 \text{ ml/g}$	クニゲルV1-蒸留水系
② I の分配係数 :	2.9 ml/g	Ca型ベントナイト-蒸留水系
	1.5 ml/g	Ca型ベントナイト-水酸化カルシウム系
③ C の分配係数 :	$1.7 \times 10^1 \text{ ml/g}$	Ca型ベントナイト-蒸留水系
	$1.6 \times 10^3 \text{ ml/g}$	Ca型ベントナイト-水酸化カルシウム系

N p の分配係数は、Ca型ベントナイトの方がクニゲルV1よりも高かった。この傾向は、前年度実施した大気下でのCa型及びNa型ベントナイトに対する分配係数の傾向と同じであった。この原因として、ベントナイト表面でのN p の錯体生成、ベントナイト微粒子へのN p の吸着、及びN p のコロイド生成等が考えられる。

I のカルシウム型ベントナイトへの吸着性は小さく、蒸留水系と水酸化カルシウム系の違いは殆ど見られなかった。

C の分配係数は、浸漬期間と共に漸増傾向が見られた。この原因として、蒸留水系では、ベントナイト中に含まれるカルサイトと溶液中の炭酸イオンとの同位体交換、水酸化カルシウム系では大気中のCO₂吸収によるCaCO₃の沈殿の生成が考えられる。

- (3) 雰囲気制御下でのNp-237の溶解度の予察的試験の結果、pHが約12以上、及びCa濃度が約 10^{-2} mol/l 以上の領域で減少することがわかった。

6. 引用文献

1. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution* : Pergamon Press, Oxford, (1966)
2. B. Allard, et al., *Sorption Studies of H¹⁴CO₃⁻ on Some Geologic Media and Concrete : Scientific Basis for Nuclear Waste Management Vol.2*, 465-472 (1980)
3. 放射性廃棄物の地層処分に関する地球化学プロセス : OECD/NEA (1982) p43
4. H. Nitsche et al., *Dependence of Actinide Solubility and Speciation on Carbonate Concentration and Ionic Strength in Groundwater* : *Radiochim. Acta* 58/59, 27-32, (1992)
5. S. J. Wisbey, *Preliminary Studies on the Effect of Radiolytic Oxidation on Radionuclide Solubility* : AERE-R-11992 (1986)
6. M. I. Pratopo et al., *Carbonate Complexation of Neptunium(IV) and Analogous Complexation of Ground-Water Uranium* : *Radiochim. Acta* 51, 27-31, (1990)
7. A. A. Mozeto, *Laboratory Study on Carbon Isotope Uptake by Calcite from Carbonate in Aqueous Solution* : IAEA-SM-270/3, p591-602, (1984)
8. W. J. Martin, *The Interaction of Carbon-14 Carbonate Solution Species with Semiarid Sediment* : PNL-SA-20000 (1991)
9. R. Hietanen et al., *Sorption of Cesium, Strontium, Iodine and Carbon in Concrete and Sand* : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 44, 891-898, (1985)
10. J. Matsumoto et al., *Adsorption of Carbon-14 on Mortar* : *MRS' 94* 141-142 (1994)
11. D. C. Pryke et al., *Determination of the Solubilities and Degrees of Sorption of Uranium, Plutonium, Americium, and Neptunium under Near-Field conditions for Disposal* : AERE-R11891 (1984)
12. F. T. Ewart, *The Solubility of Neptunium(IV) at High pH* : AERE-R11975 (1985)
13. B. Allard et al., *Sorption of Actinides in Well-Defined Oxidation States on Geologic Media : Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Vol.5,

775-782 (1982)

- 1 4 . Y. Sakamoto, Influence of Carbonate of Np(V) onto Soil : Radioactive Waste Research 1(1), 107-113 (1994)
- 1 5 . M. I. Pratopo et al., Sorption and Colloidal Behavior of Np(IV) in a Bentonite-Carbonate Solution System : J. Nucl. Sci. Technol. 30(6), 560 -566 (1993)
- 1 6 . G. W. Beall et al., Chemical Reactions in the Bedrock-Groundwater System of Importance for the Sorption of Actinides : Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 2, 625-631 (1980)
- 1 7 . N. Kozai et al., Sorption Behavior of Neptunium on Bentonite -Effect of Calcium Ion on the Sorption- : MRS'94 165-166 (1994)
- 1 8 . H. Mimura, ベントナイトへの放射性核種の吸着特性 : 核理研研究報告 23(1), 88-96 (1990)
- 1 9 . M. Tsukamoto et al., Surface Complexation Modelling of Neptunium Sorption onto Bentonite : Radioactive Waste Research 1(1), 115-123 (1994)

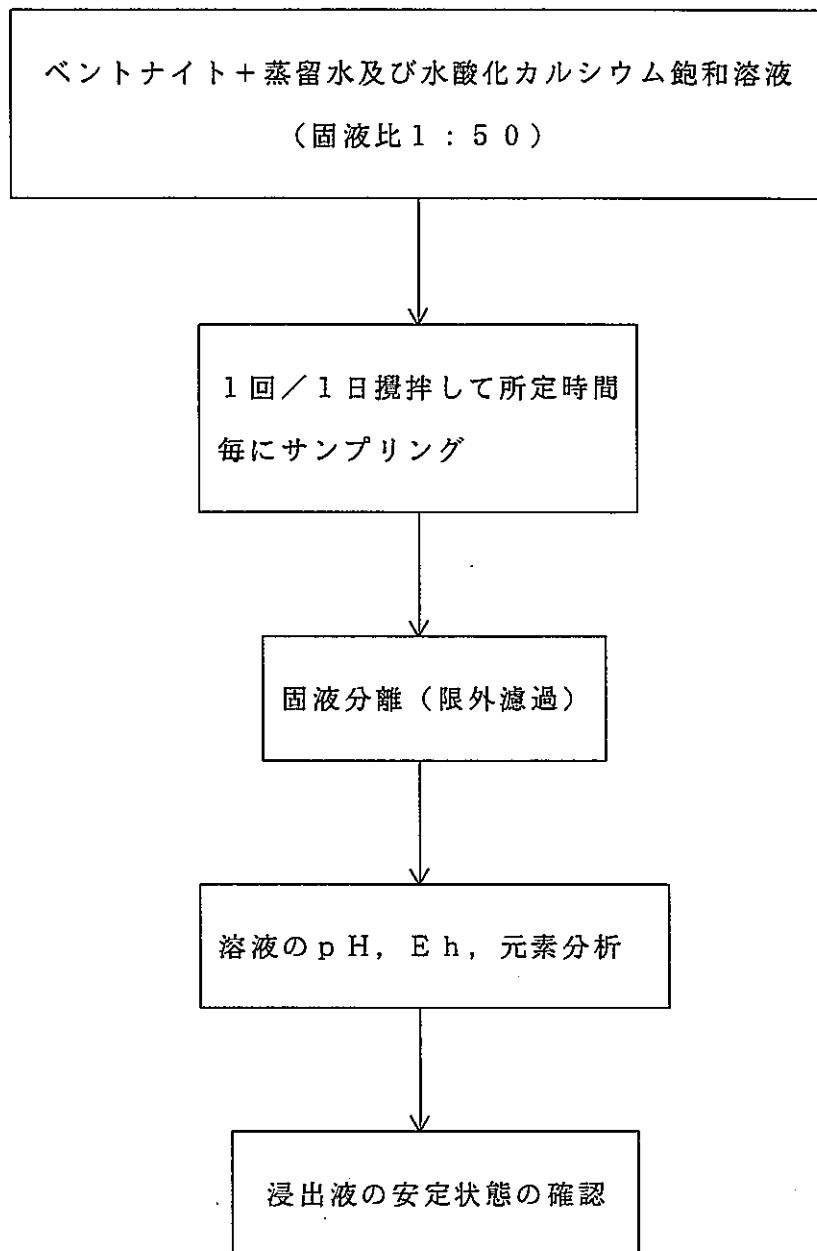


図 3 - 1 浸出液の調製方法（大気下）

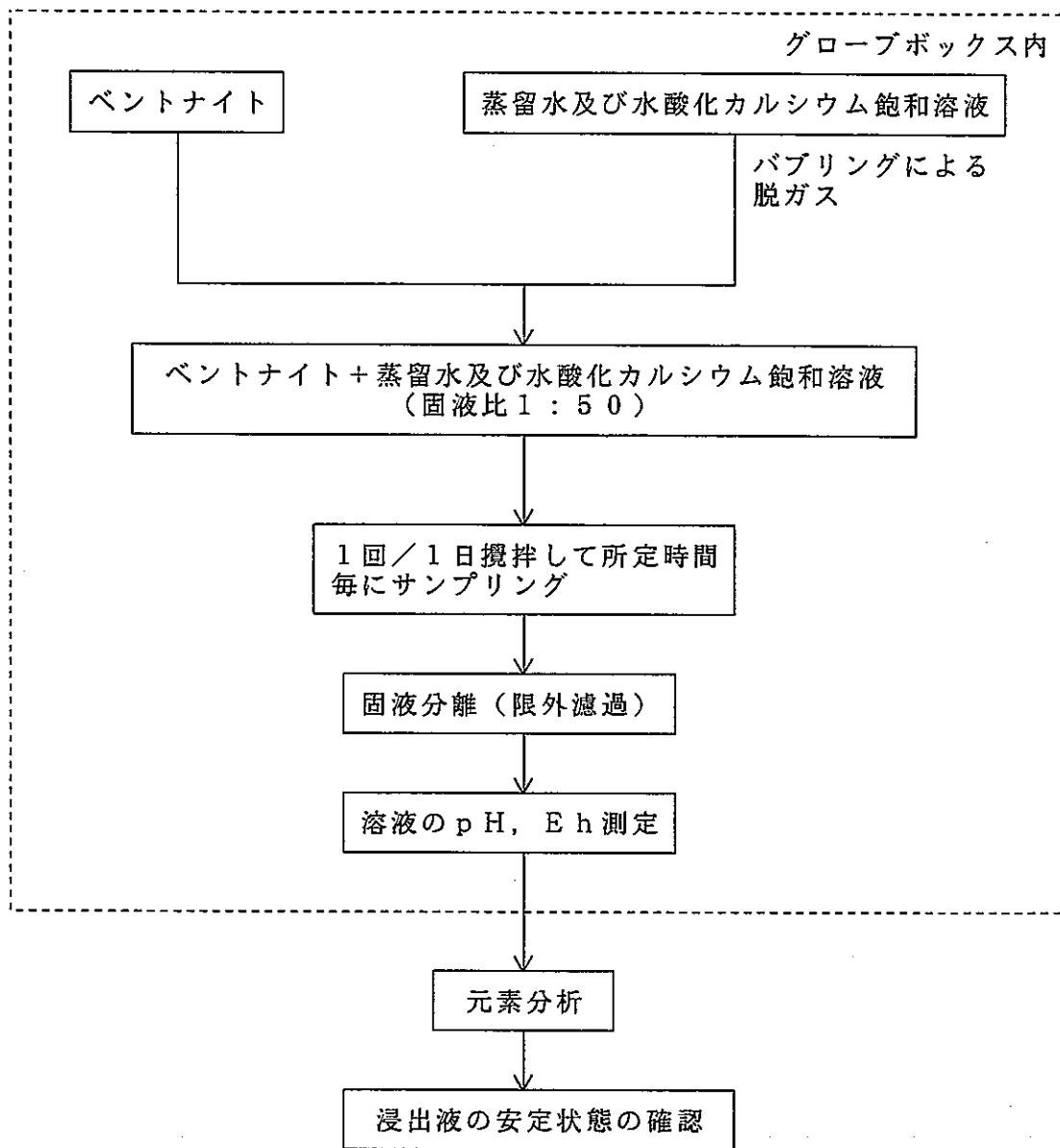


図 3-2 浸出液の調製方法（雰囲気制御下）

pHに対する全炭酸の濃度分布 (25 °C)

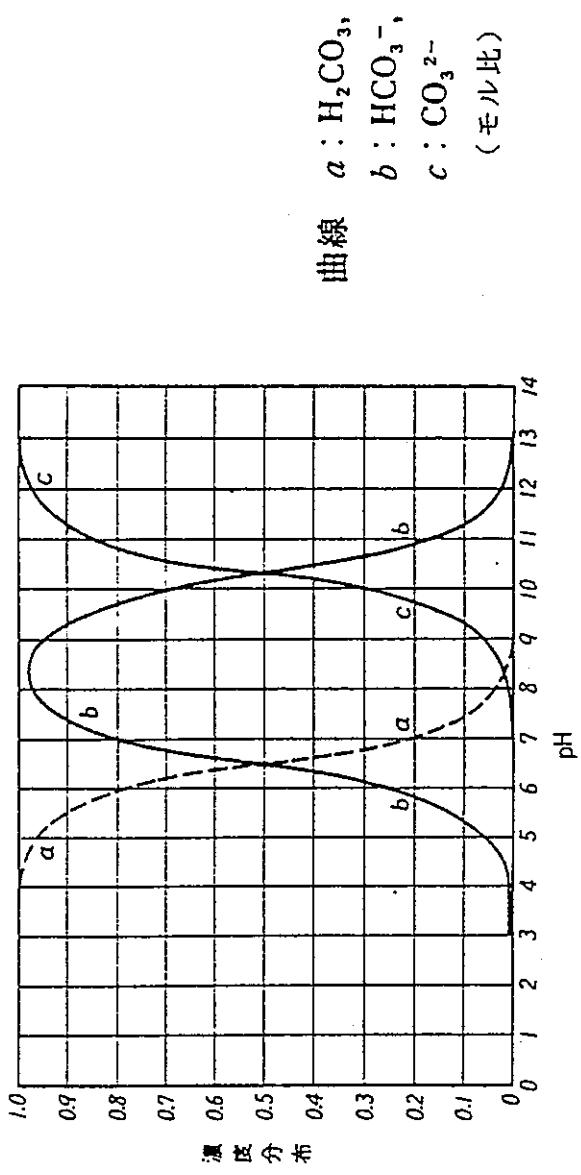


図 3-3 pHに対する全炭酸の濃度分布

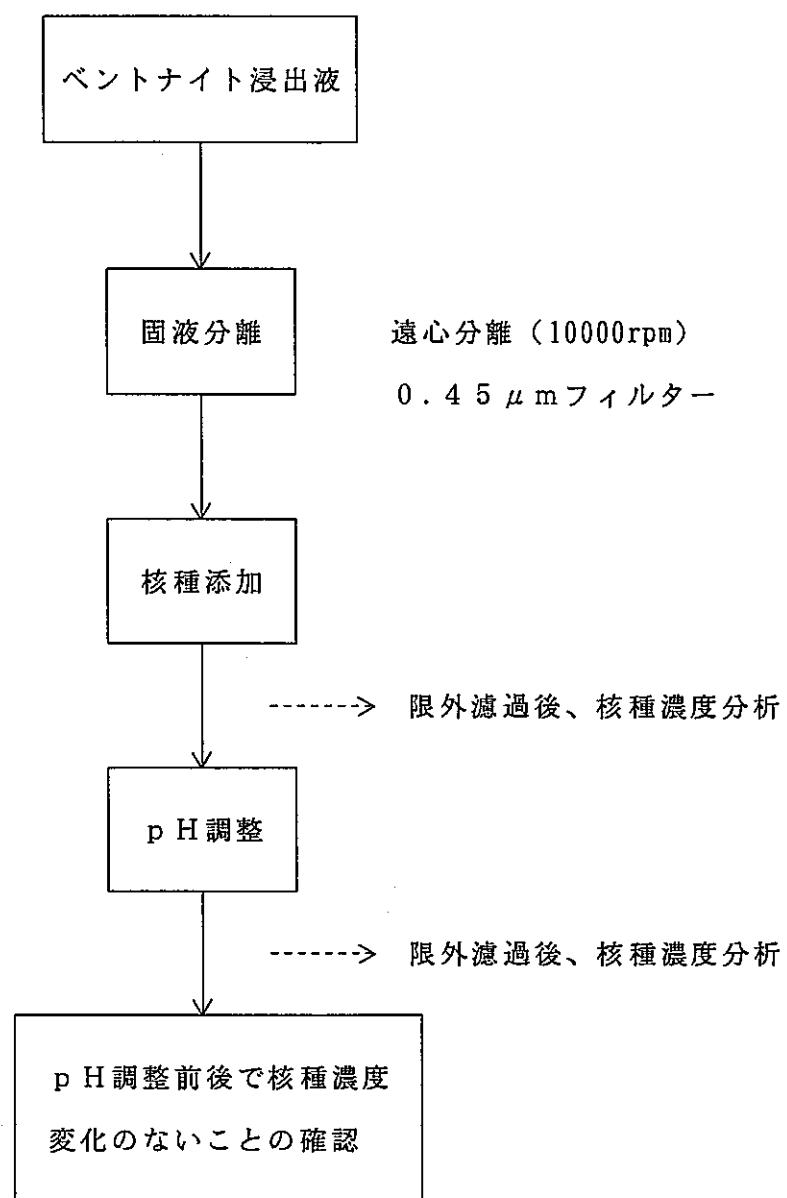


図 3-4 分配係数測定試験液前処理方法（大気下）

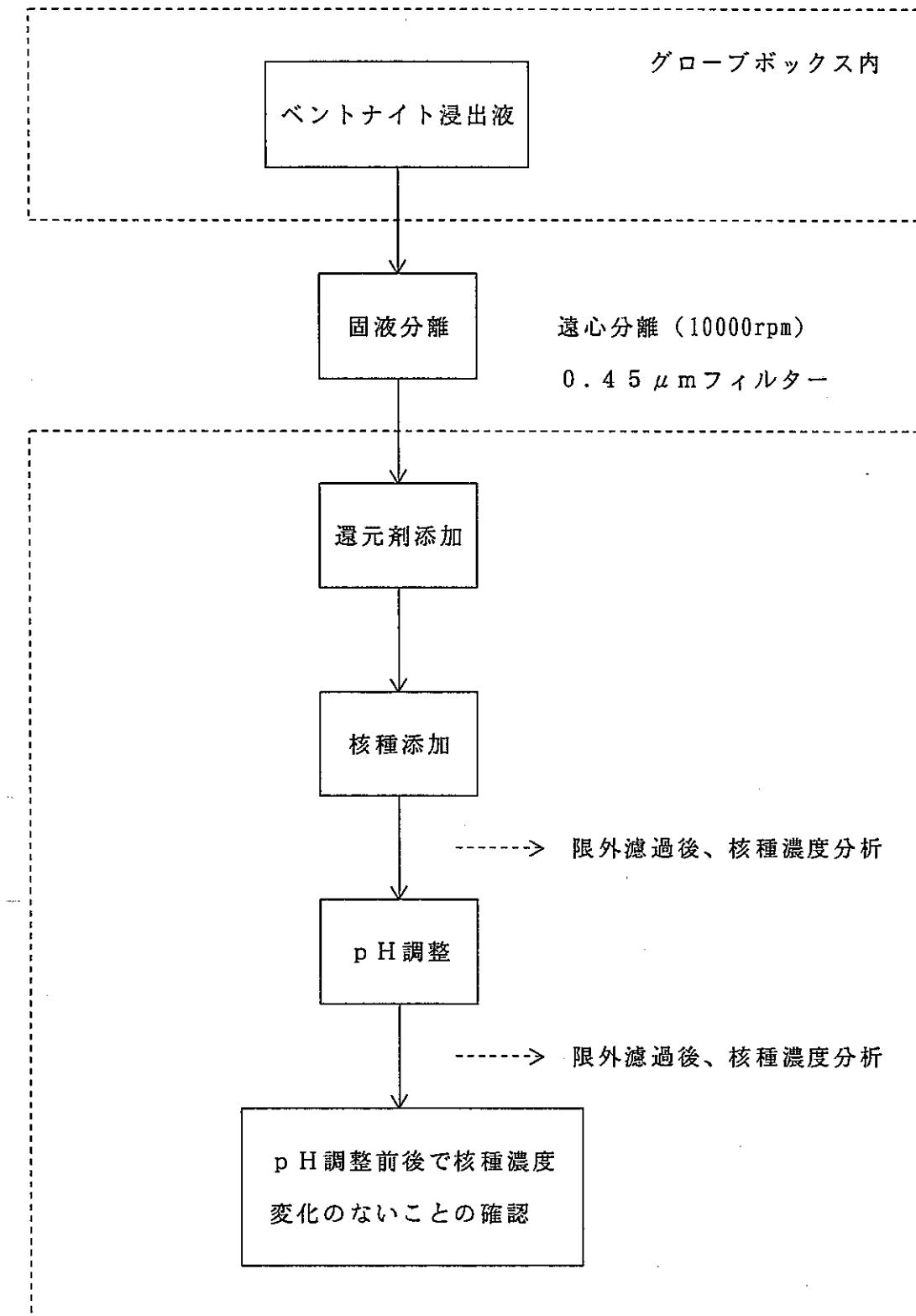


図3-5 分配係数測定試験液前処理方法（雰囲気制御下）

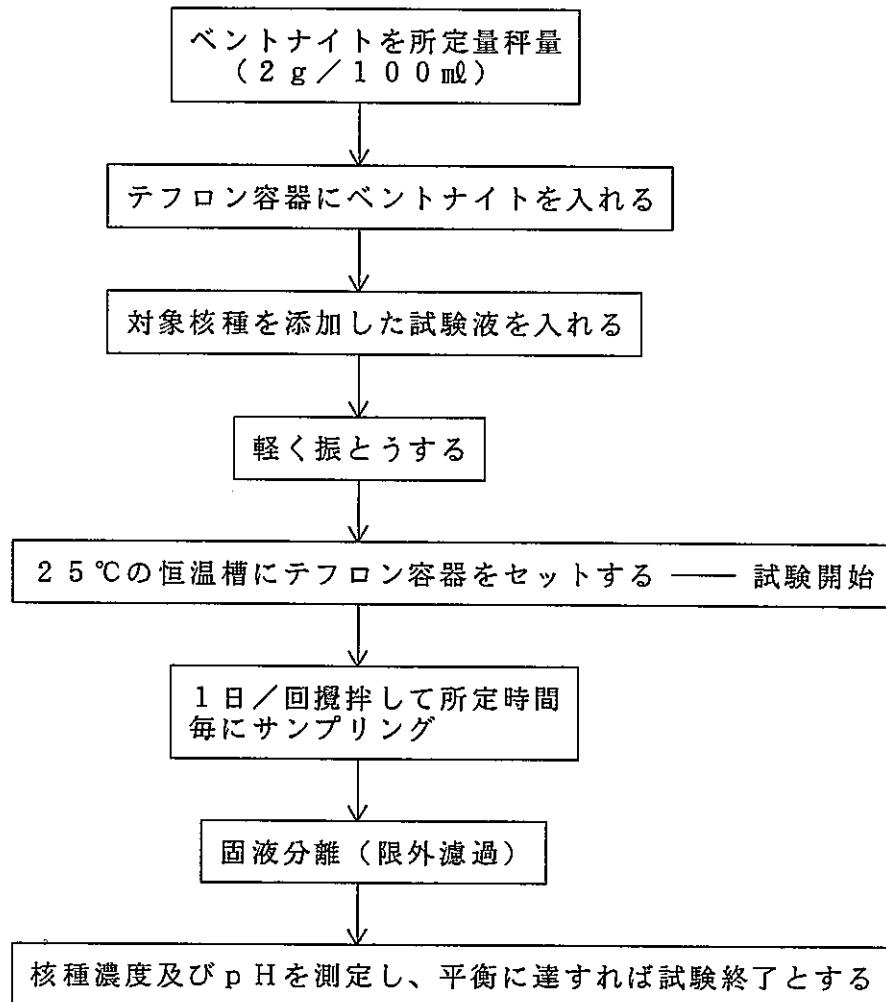


図 3 - 6 分配係数測定試験方法（大気下）

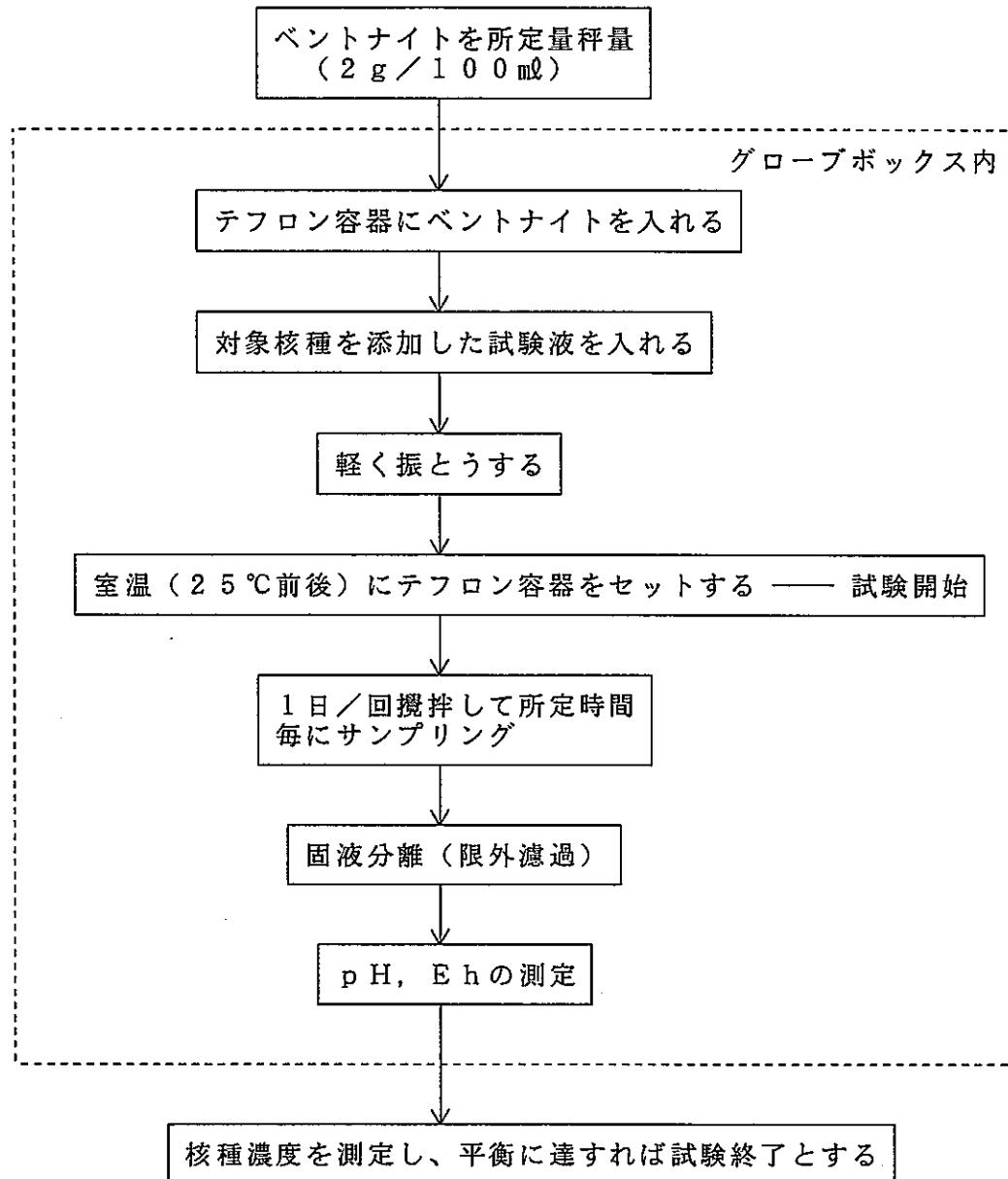


図 3-7 分配係数測定試験方法（雰囲気制御下）

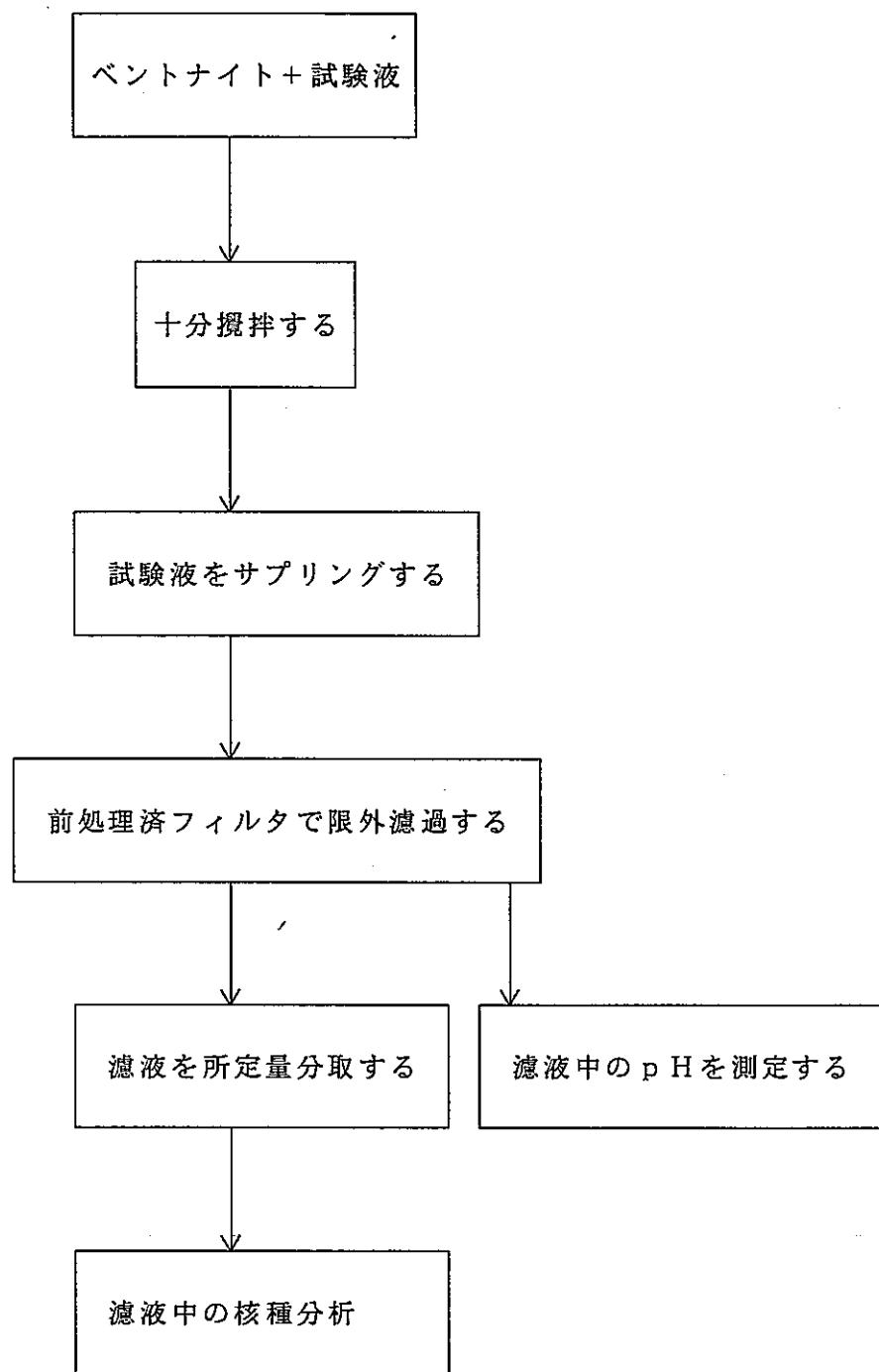


図 3-8 分配係数測定試験における試験液サンプリング及び分析前処理

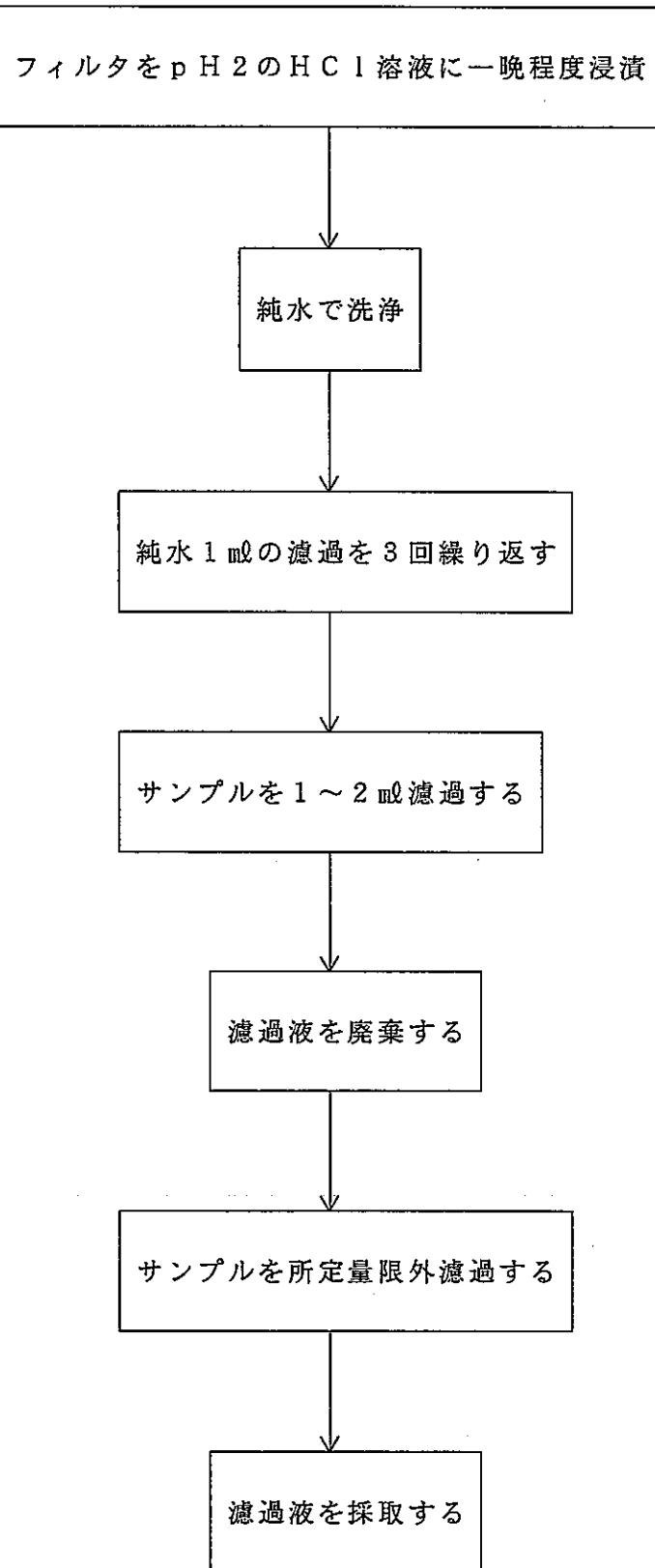


図 3 - 9 限外濾過フィルタ前処理

pH vs time

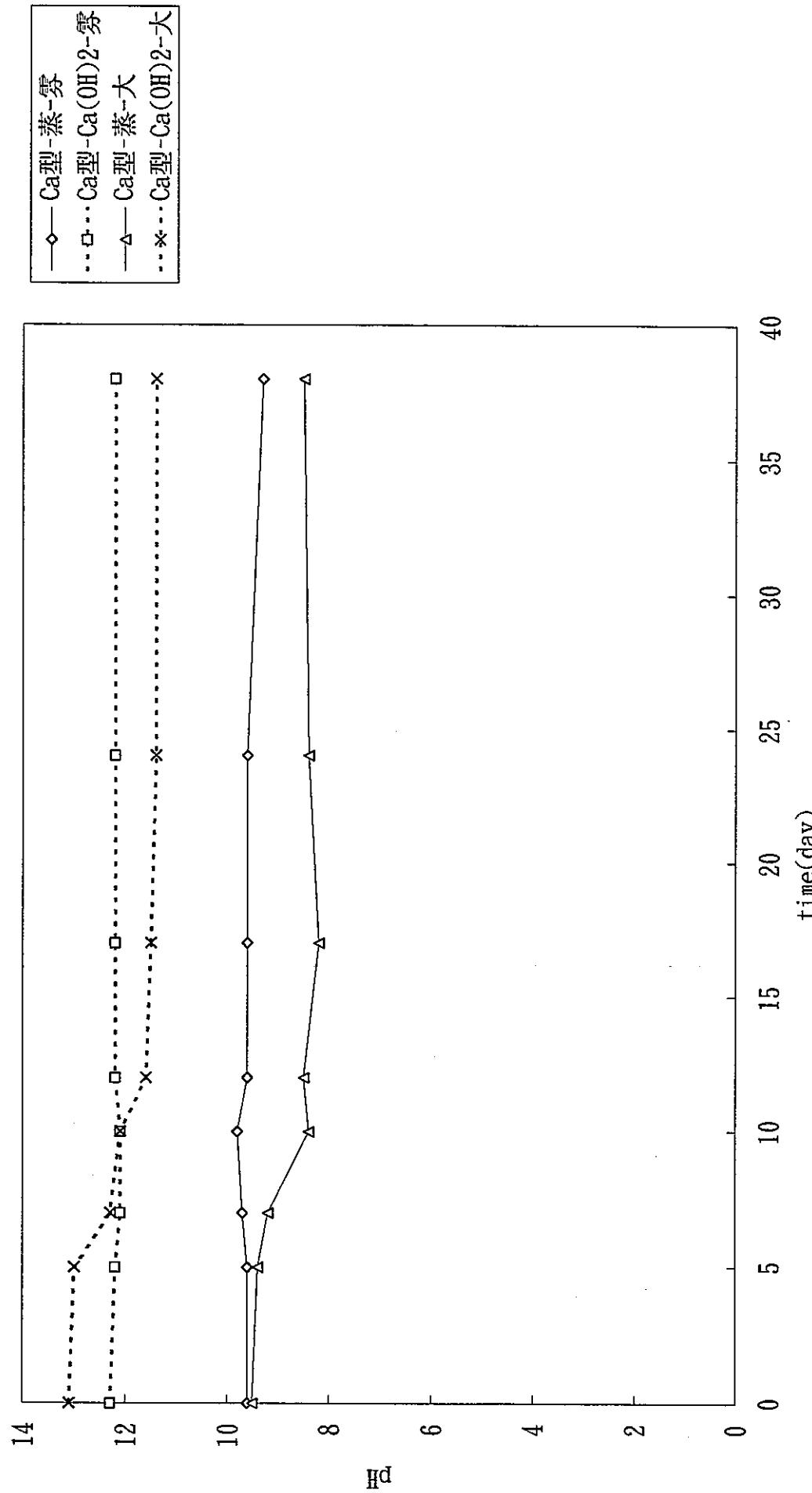
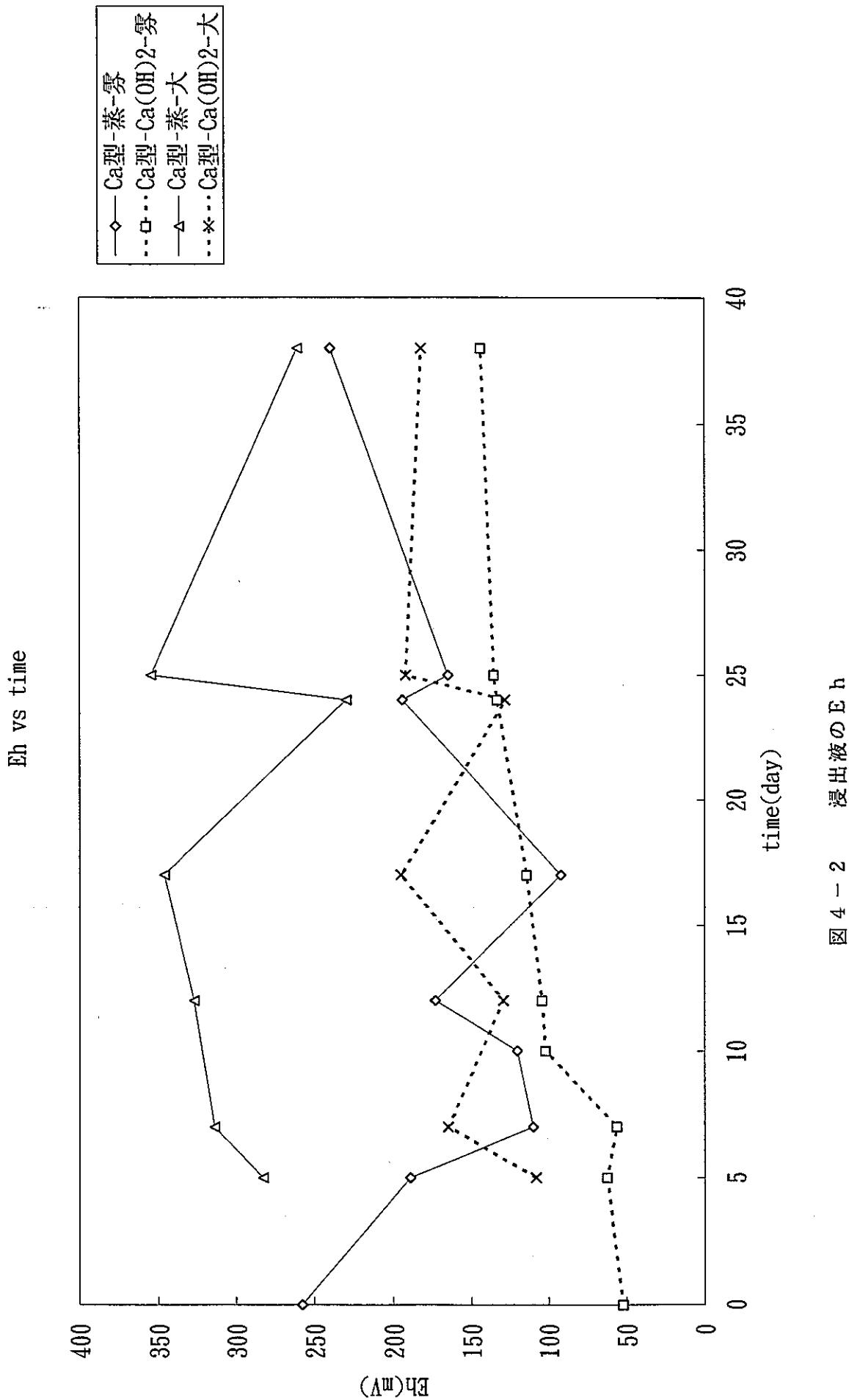


図 4-1 浸出液の pH



Na vs time

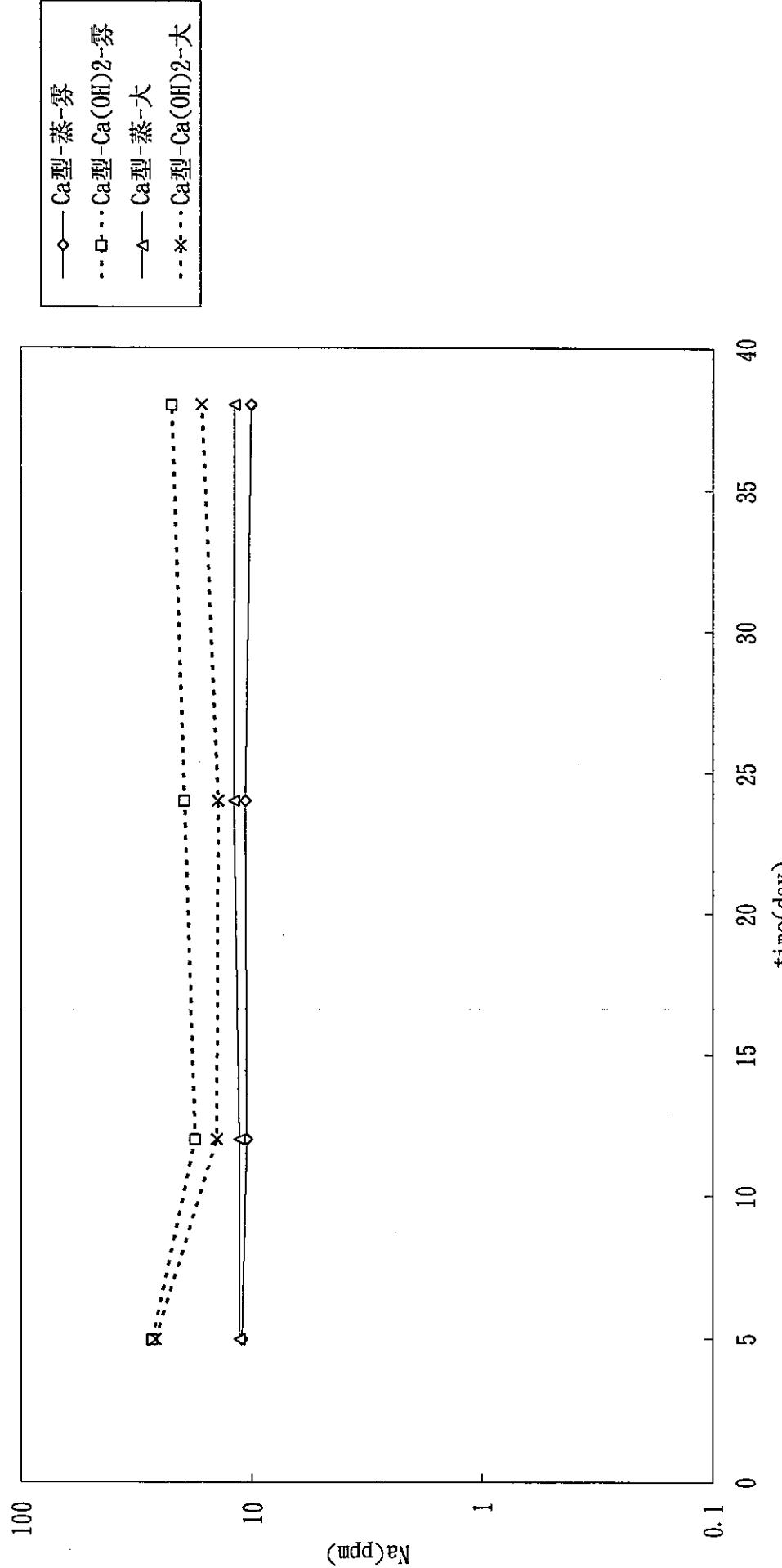


図 4-3 浸出液中の Na 濃度

Ca vs time

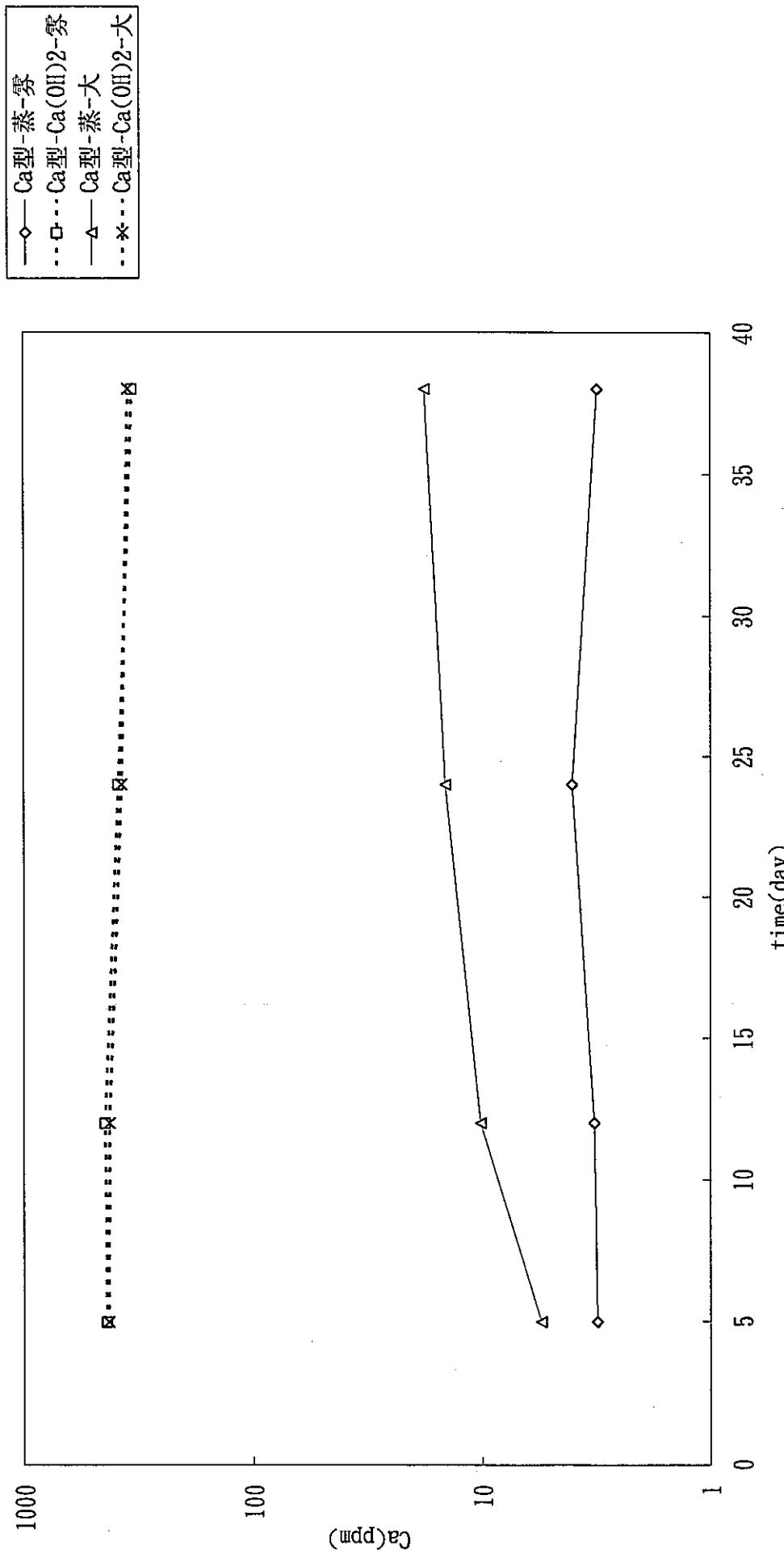


図 4-4 浸出液中の Ca 濃度

SiO₂ vs time

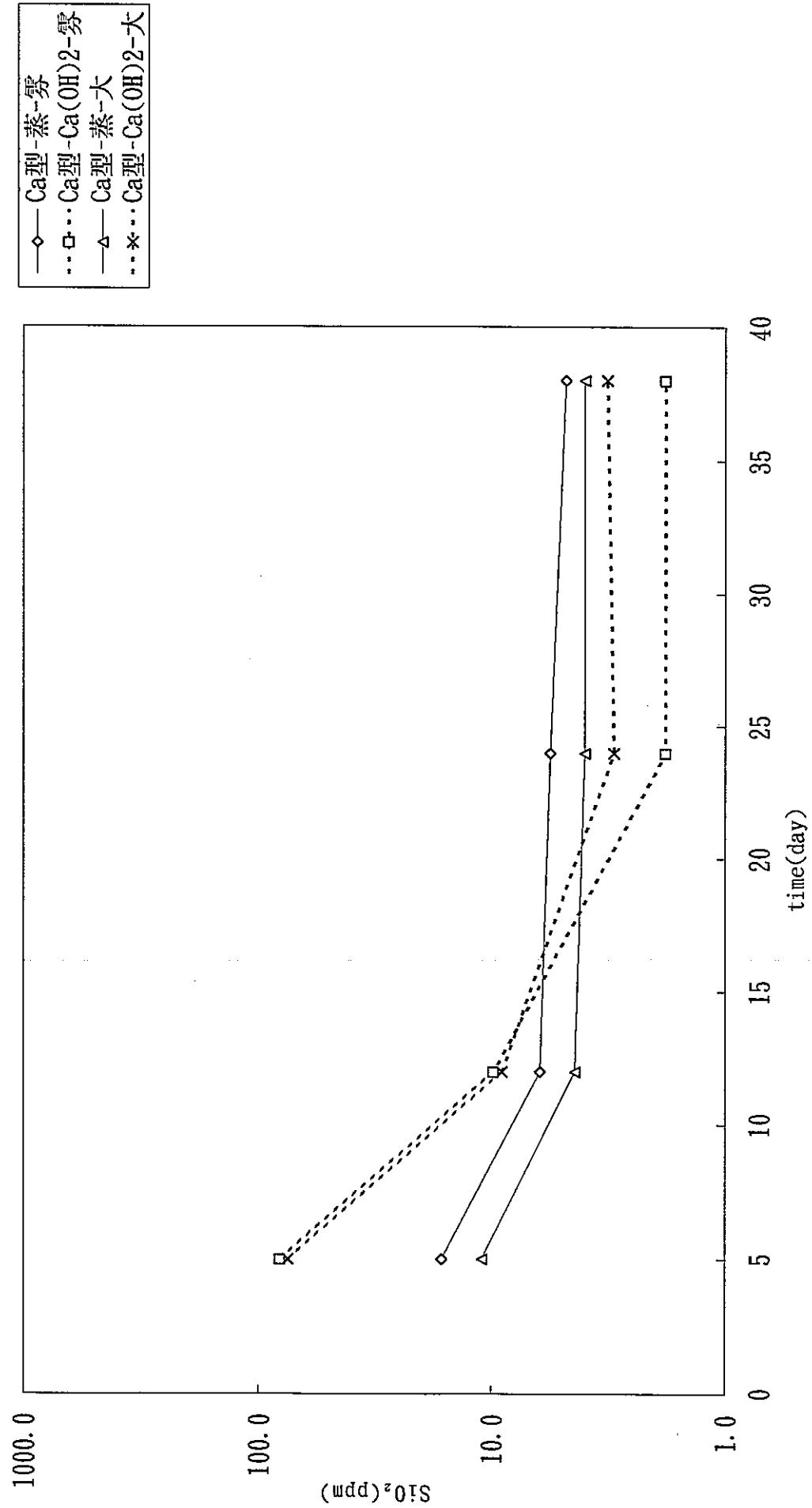


図4-5 浸出液中のSiO₂濃度

SO₄²⁻ vs time

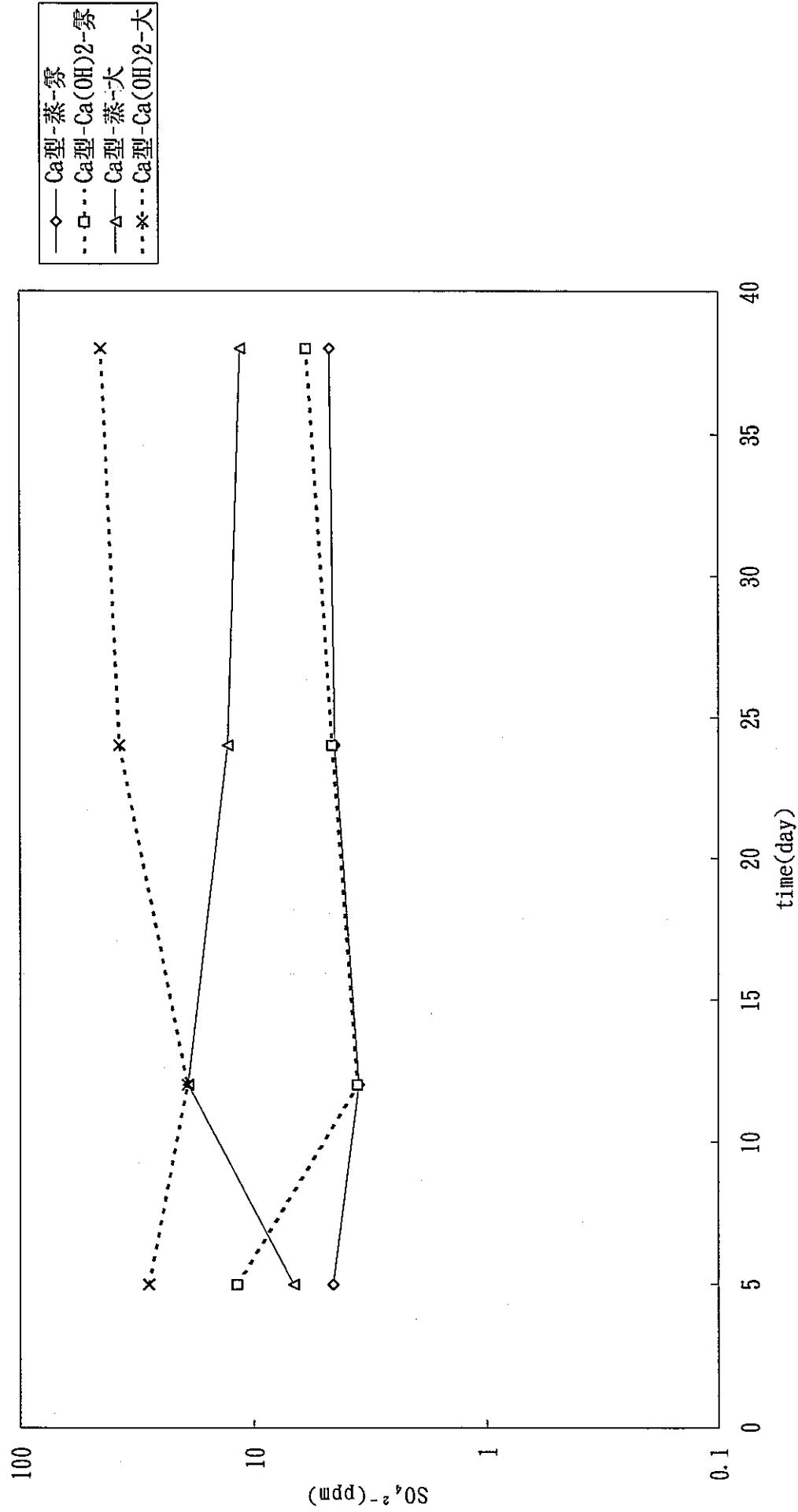


図 4-6 浸出液中の SO₄²⁻濃度

Cl⁻ vs time

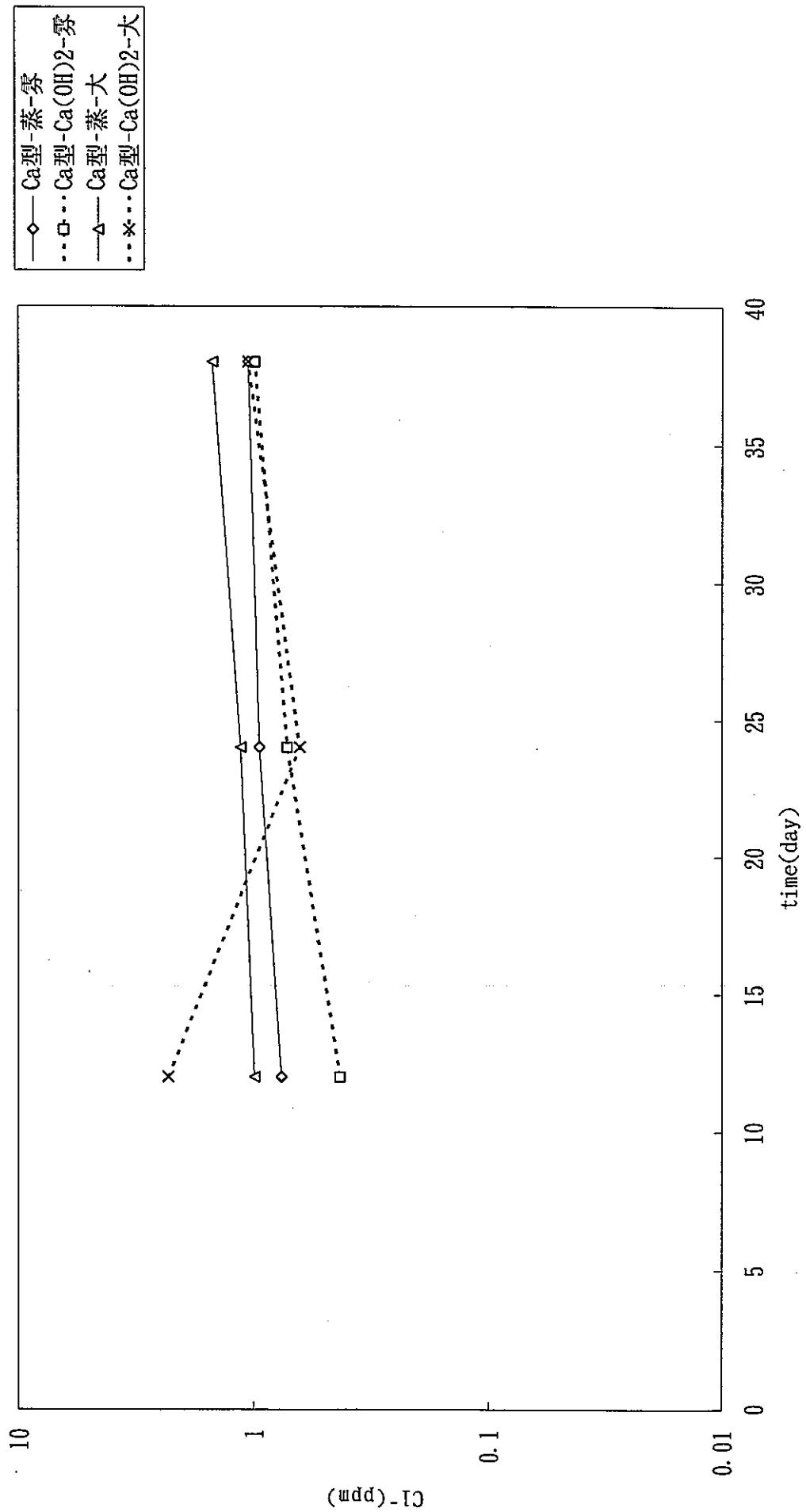


図4-7 浸出液中のCl⁻濃度

HCO₃⁻/CO₃²⁻ vs time

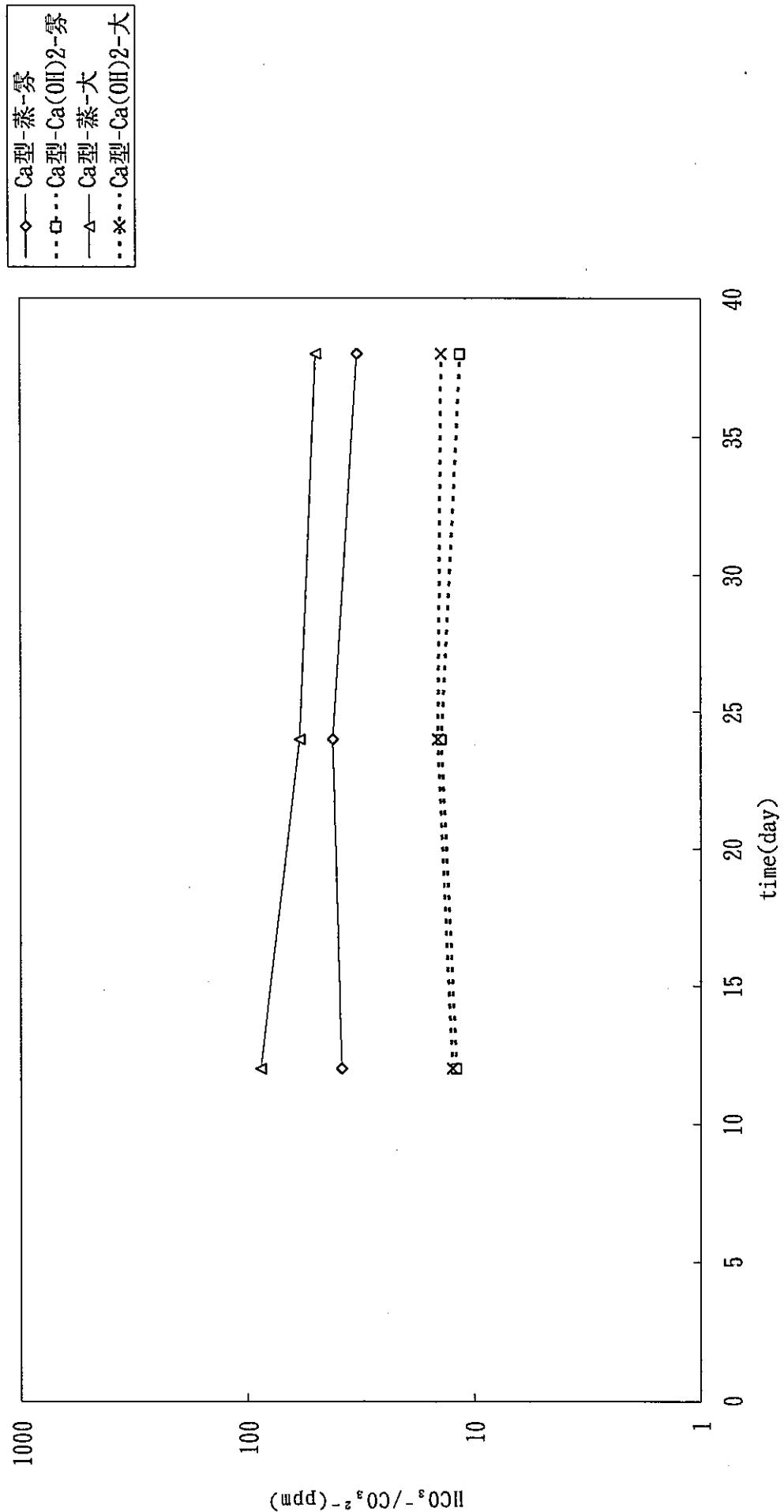


図 4-8 浸出液中の全炭酸濃度

Np-237 vs time

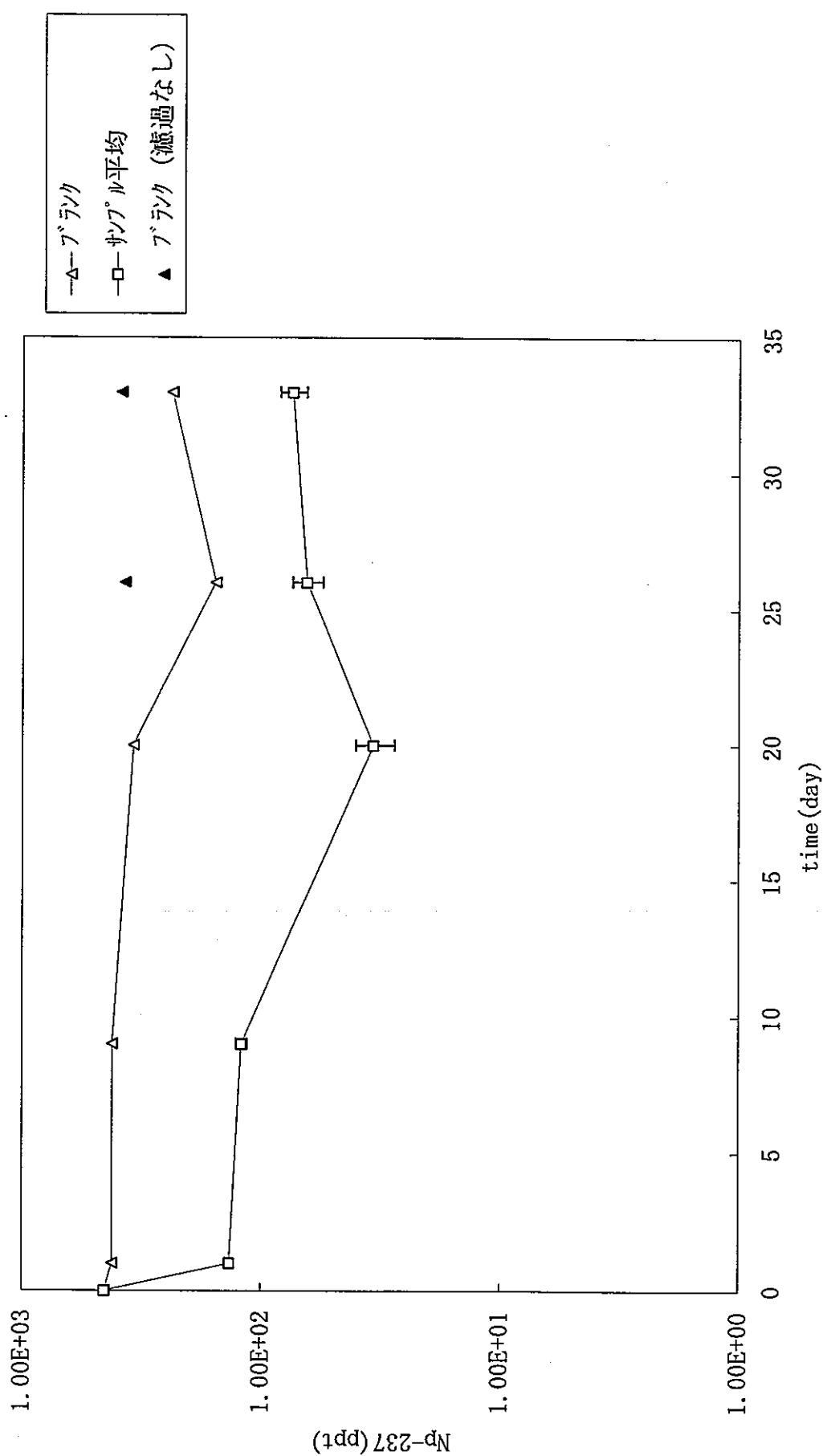


図 4 - 9 Np 分配係数測定試験における Np-237 濃度
(カルシウム型ベンチライド一熱留水系)

Np-237 vs time

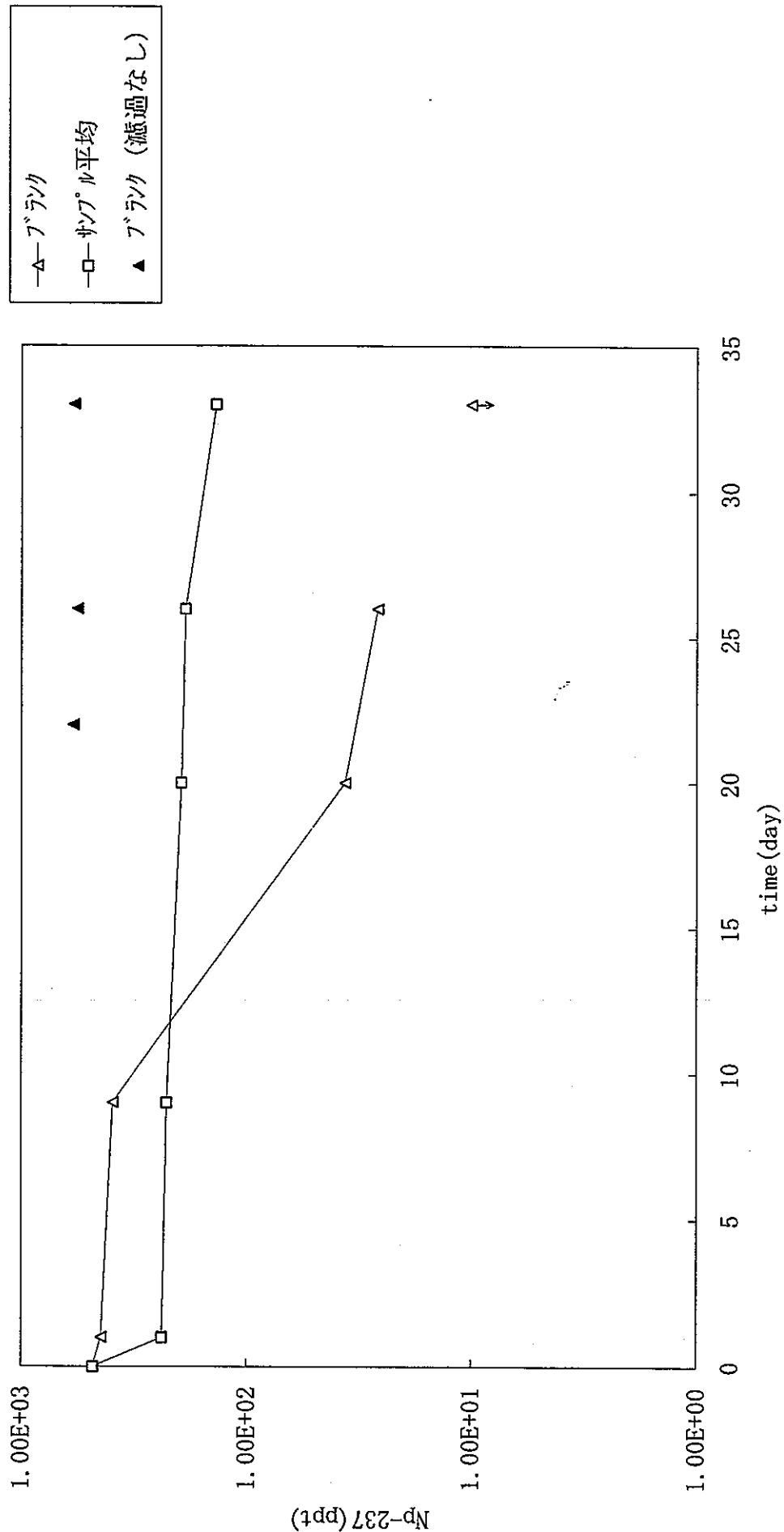


図 4-10 Np 分配係数測定試験における Np-237 濃度
(クニゲル V1 - 蒸留水系)

I-129 vs time

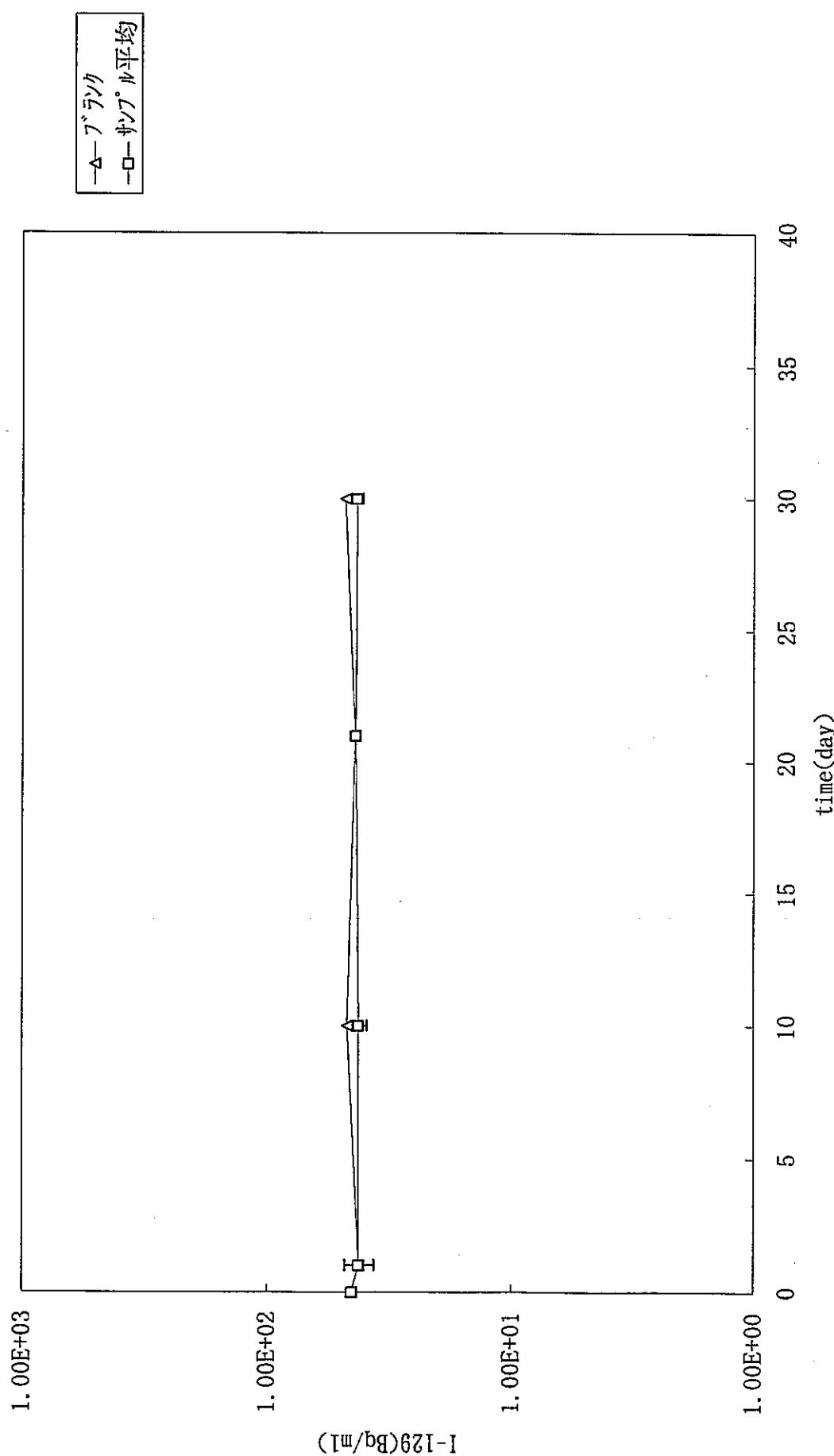


図 4-1-1 I 分配係数測定試験における I-129 濃度
(カルシウム型ベントナイト-蒸留水系)

I-129 vs time

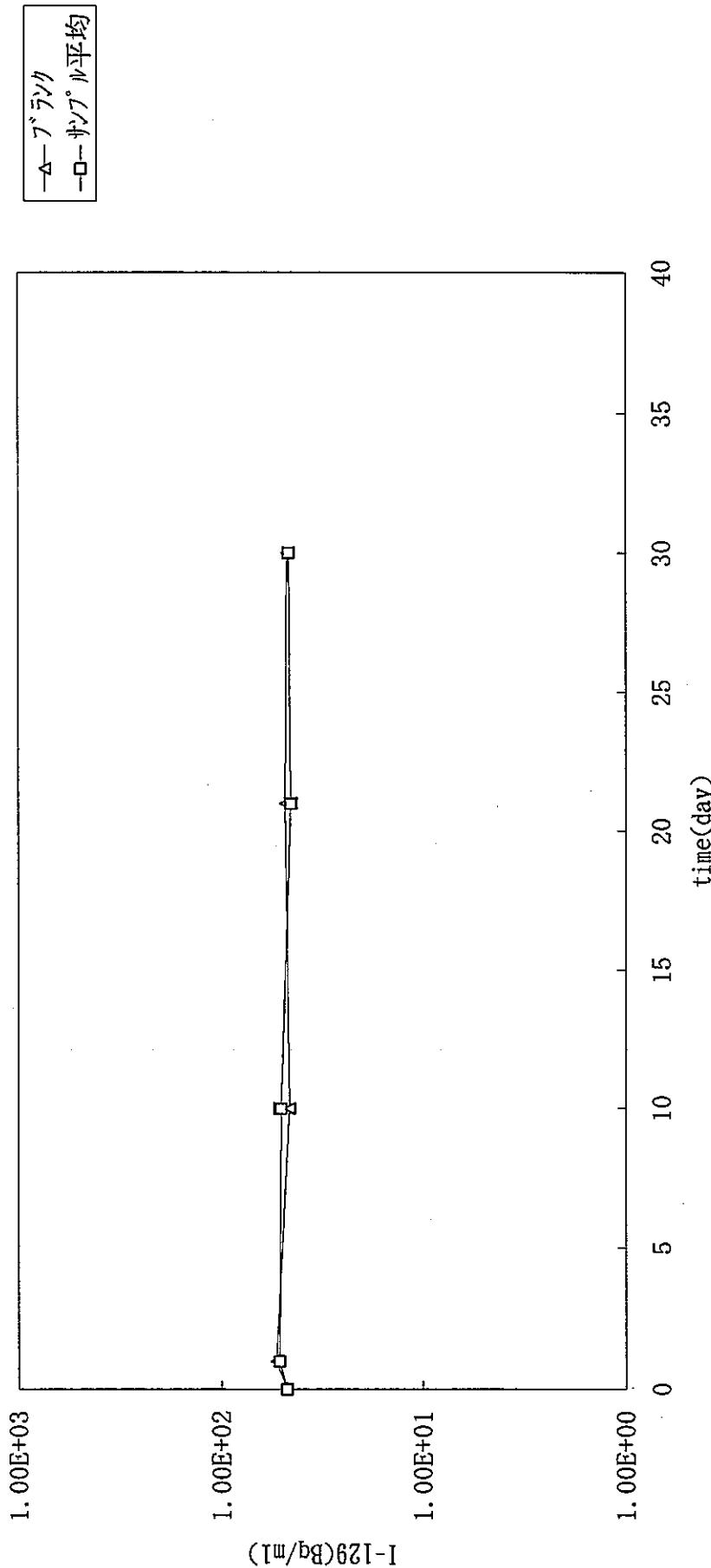


図 4-1-2 I 分配係數測定試験における $\text{I} - \text{I}^2\text{9}$ 濃度
(カルシウム型ベントナイト - 水酸化カルシウム飽和溶液系)

C-14 vs time

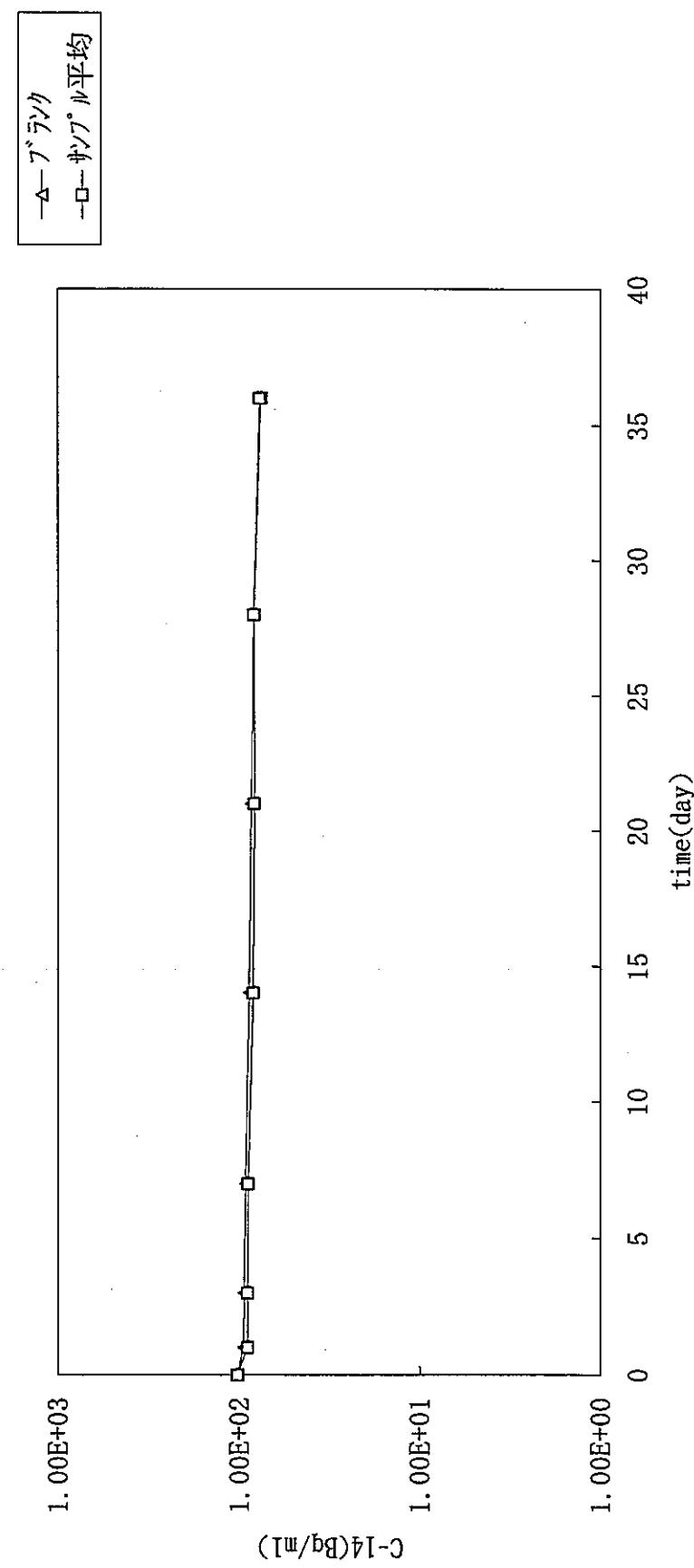


図 4 - 1 3 C 分配係数測定試験における C - 14 濃度
(カルシウム型ベントナイト - 蒸留水系)

C-14 vs time

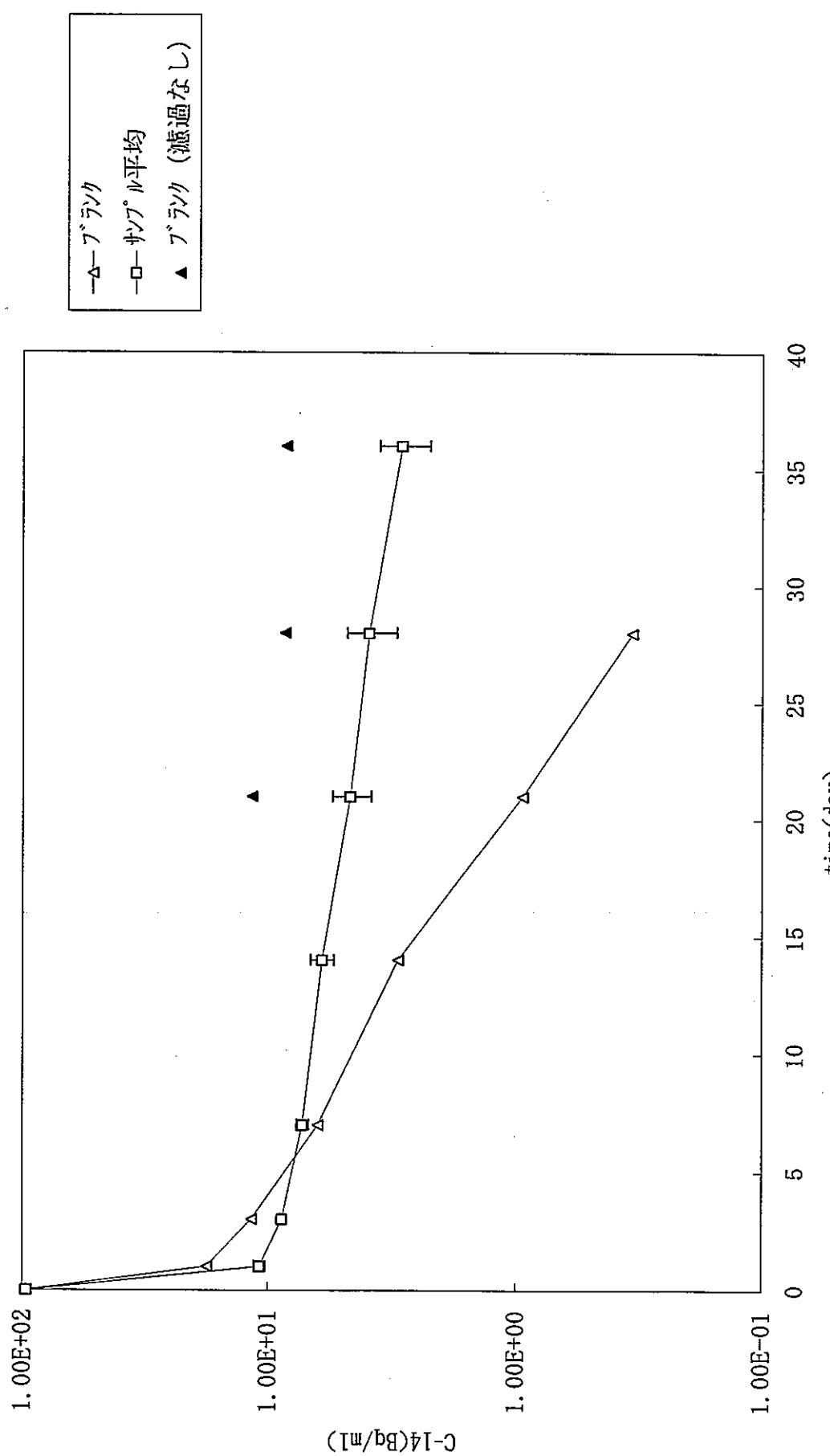


図 4-14 C 分配係数測定試験における C-14 濃度
(カルシウム型ベントナイト - 水酸化カルシウム飽和溶液系)

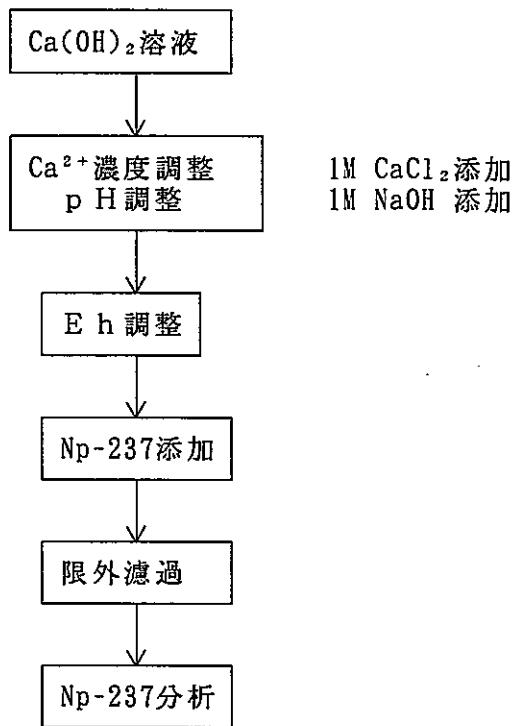


図 4-1-5 Np 溶解度試験

Np-237 vs pH

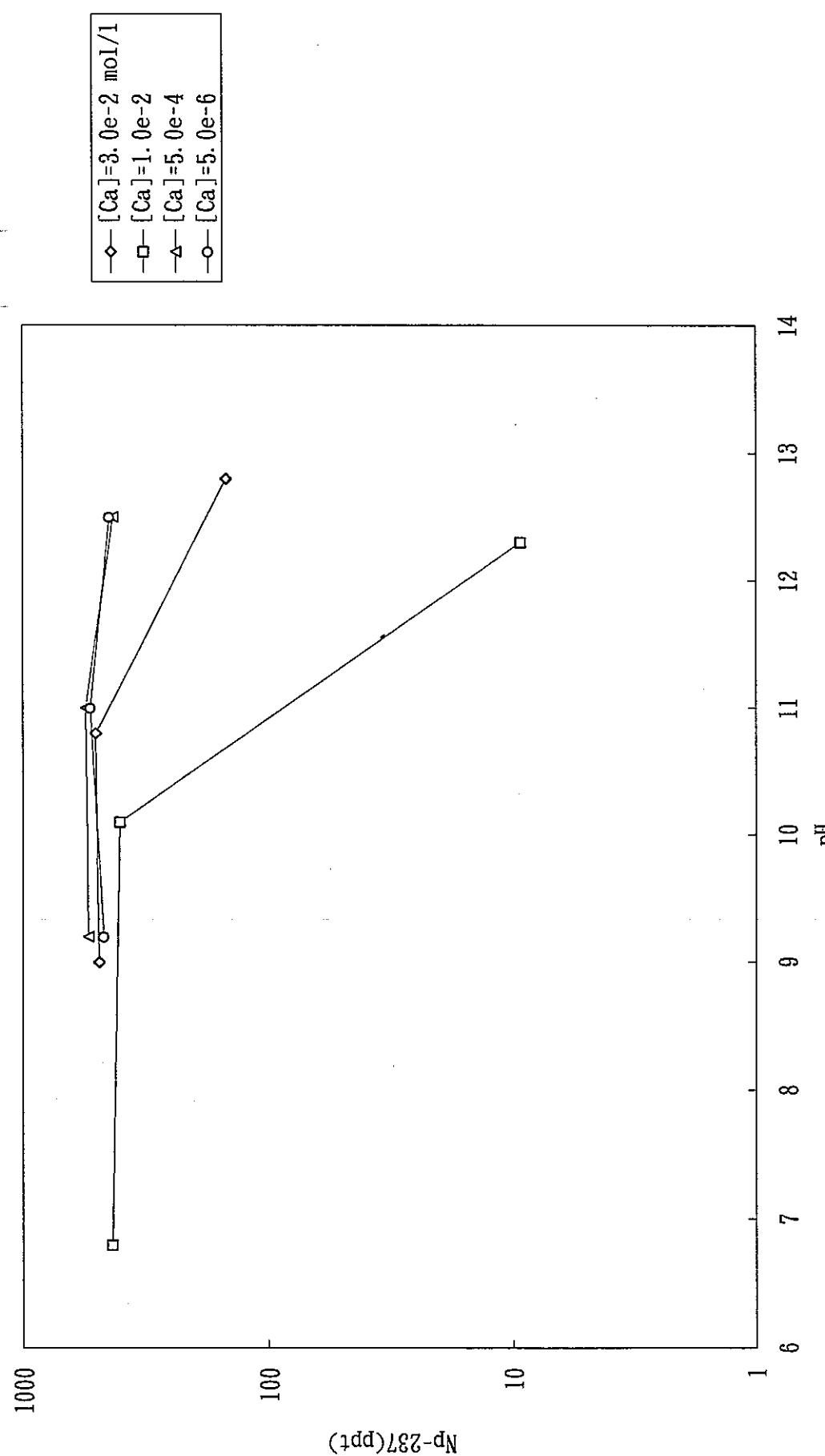


図4-16 Np-237濃度へのpH及びCa濃度の影響

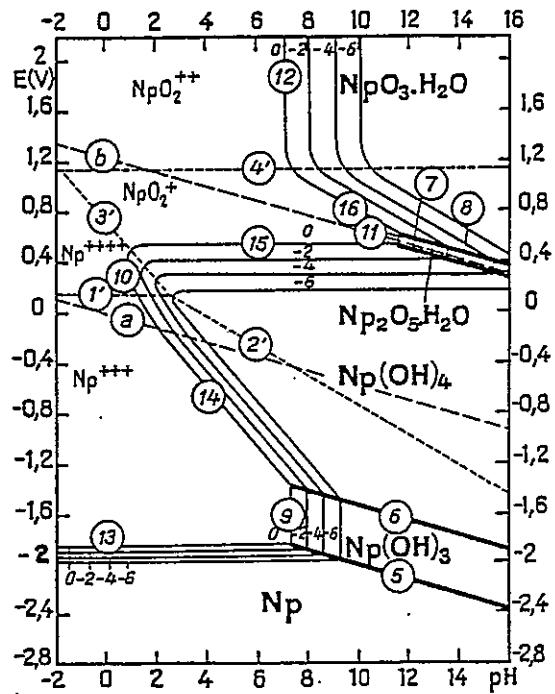


図 4-17 Np のプルベー線図

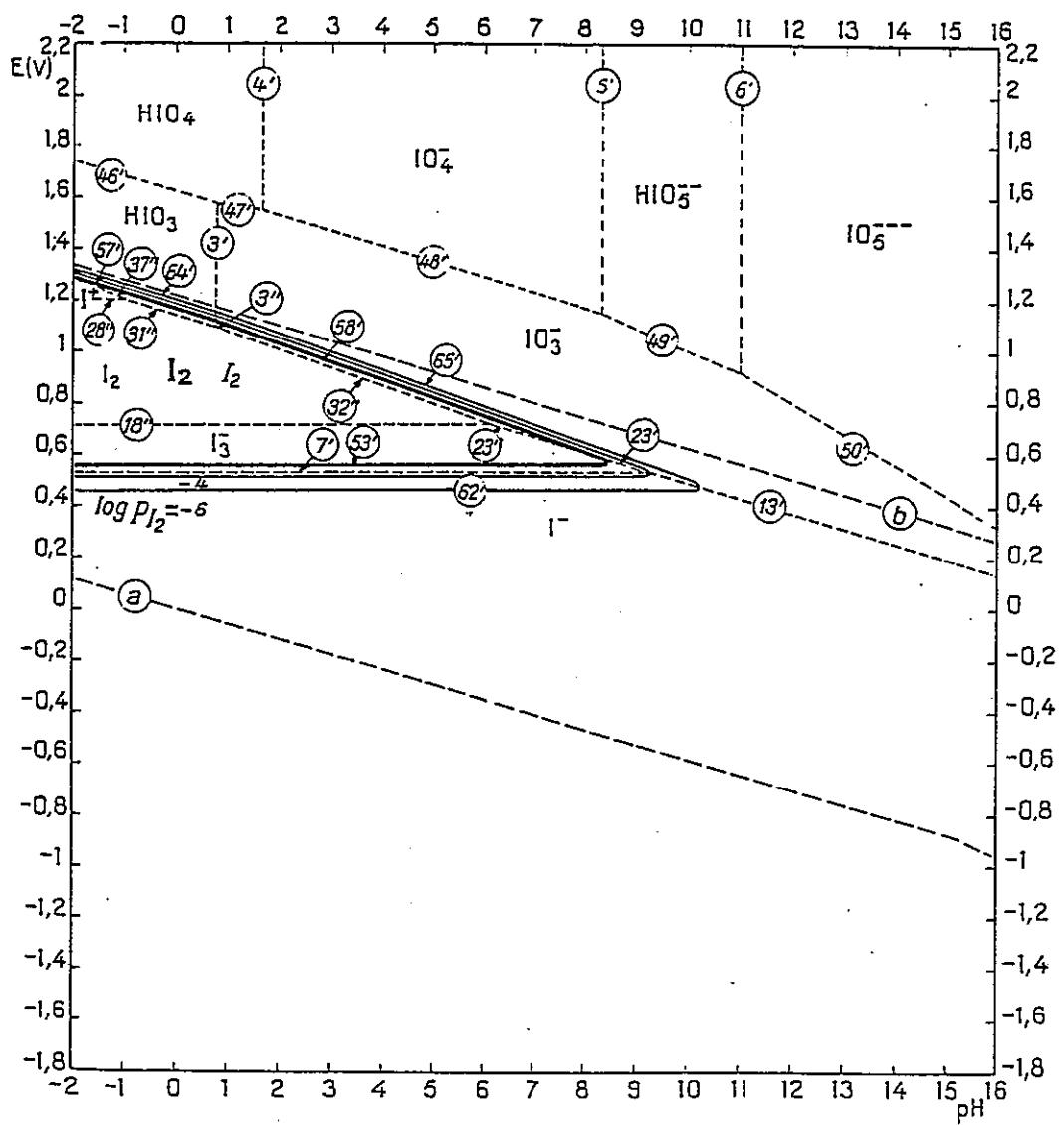
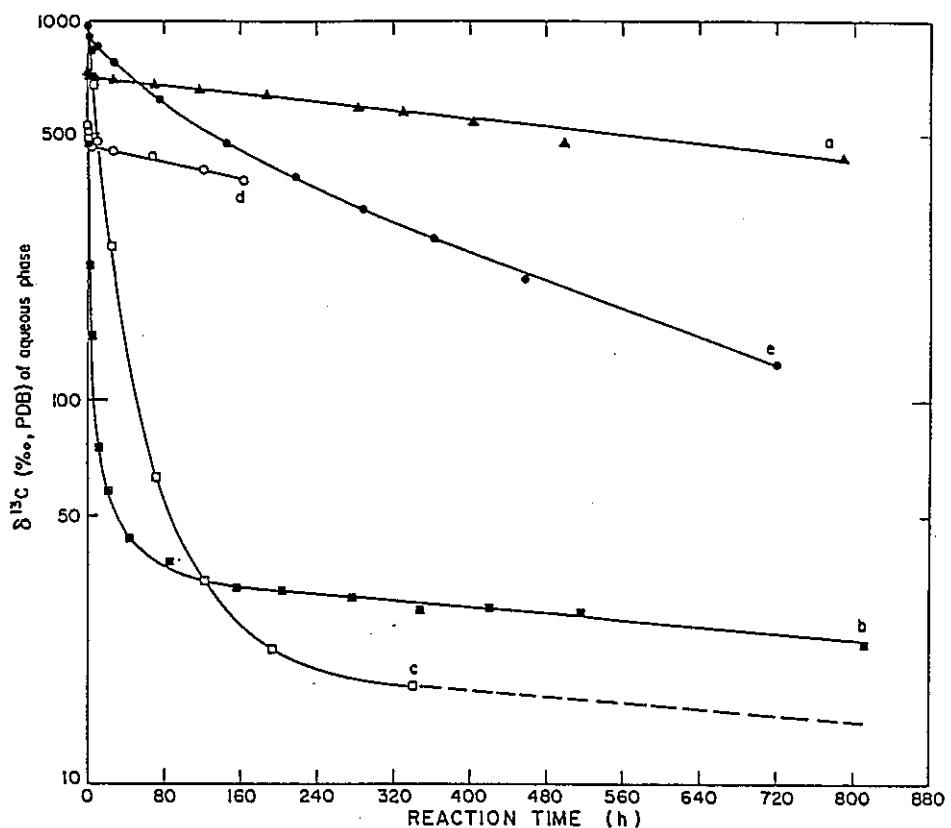


図 4-18 I のプルベー線図



$\delta^{13}\text{C}$ values of aqueous carbonate in positive-gradient experiments. a - aged/crushed calcite (38–45 μm); b - unaged/crushed calcite (38–45 μm); c - unaged/crushed calcite (125–180 μm); d - aged/precipitated calcite ($\sim 5 \mu\text{m}$); e - unaged/precipitated calcite ($\sim 5 \mu\text{m}$).

図 4-19 溶液中の $\delta^{13}\text{C}$ の経時変化図

C-14 vs time

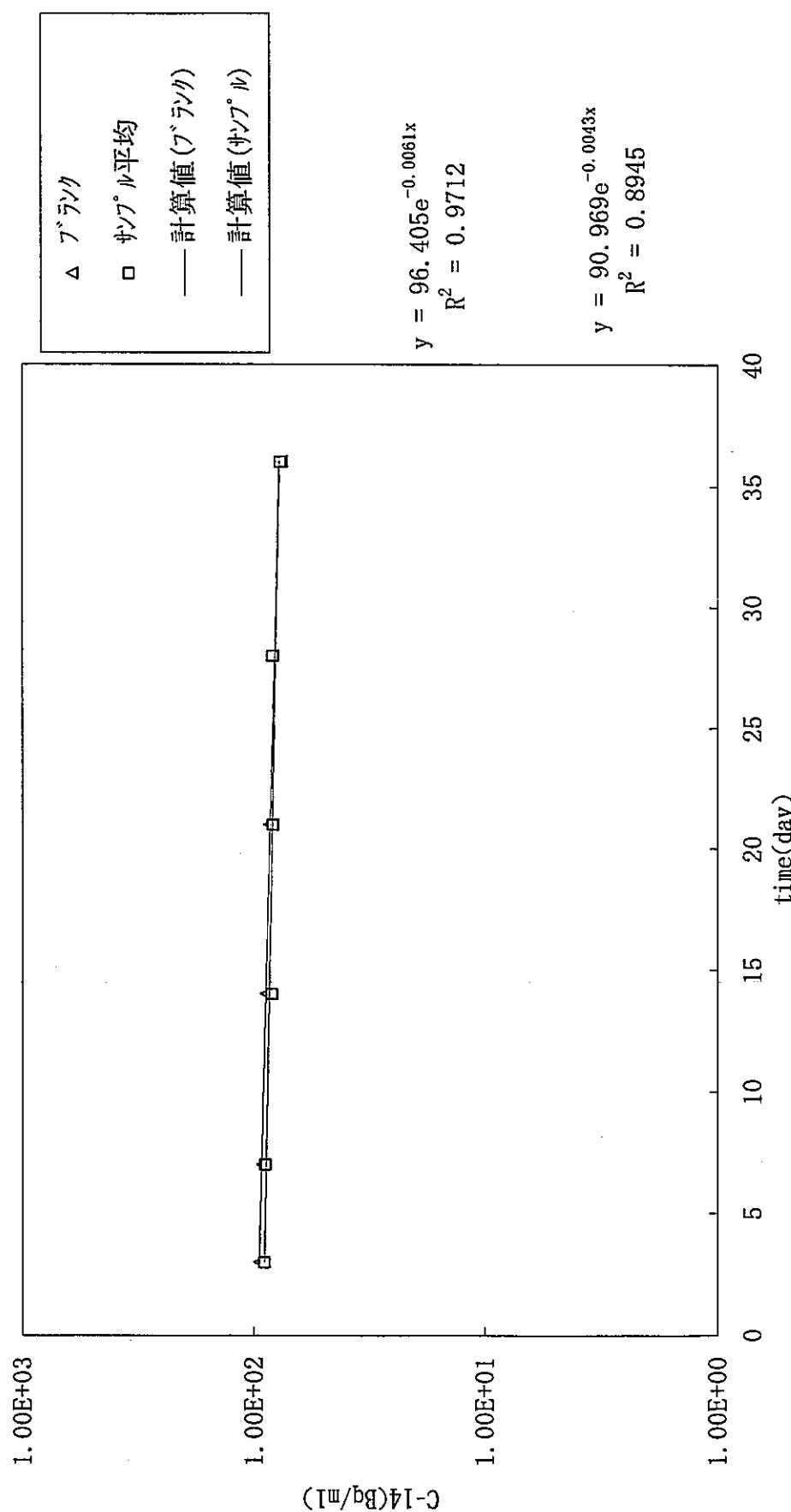


図4-20 C-14濃度の測定値と計算値
 (カルシウム型ベントナイト-蒸留水系)

C-14 vs time

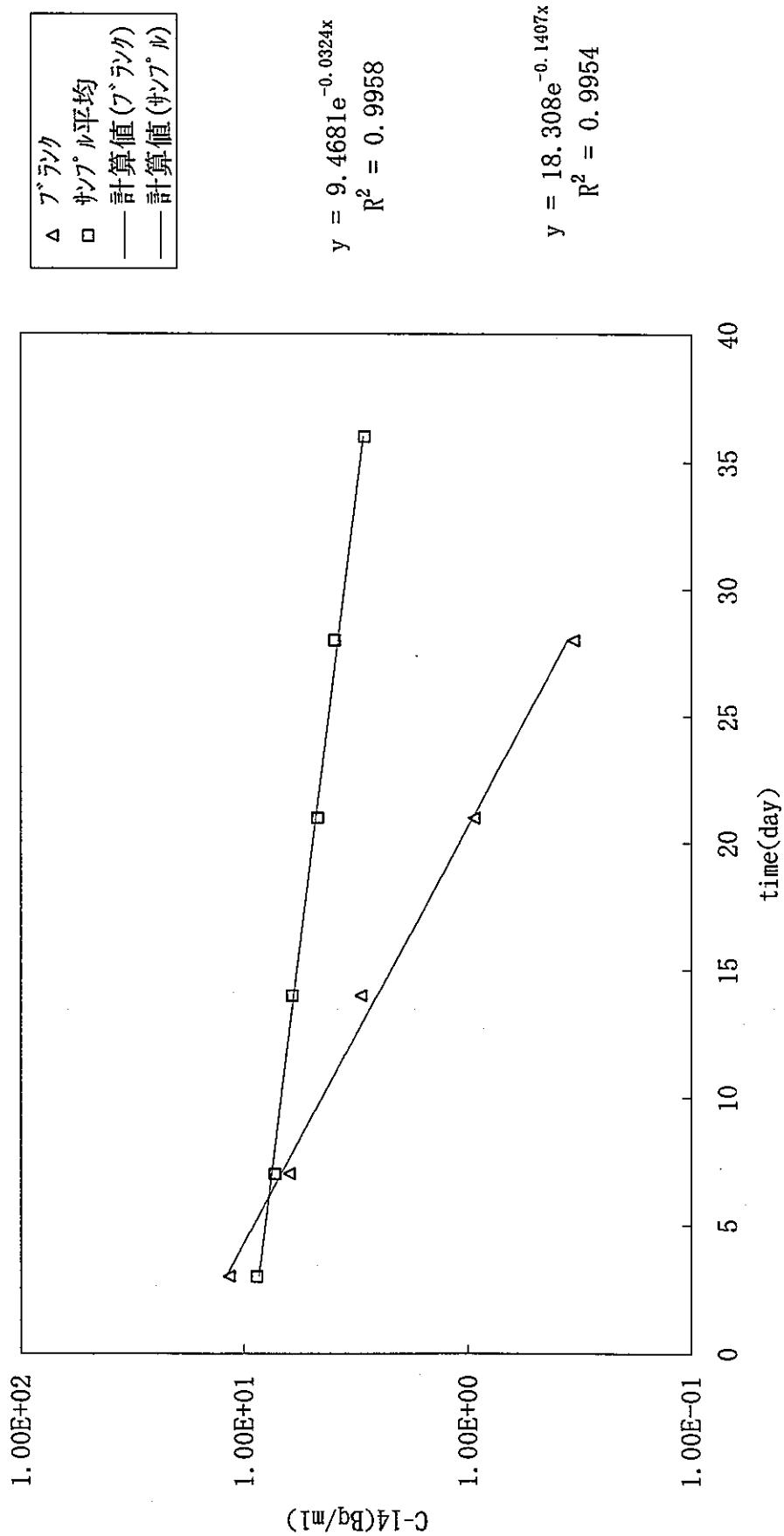


図 4-21 C-14 濃度の測定値と計算値
(カルシウム型ベントナイト水酸化カルシウム飽和溶液系)

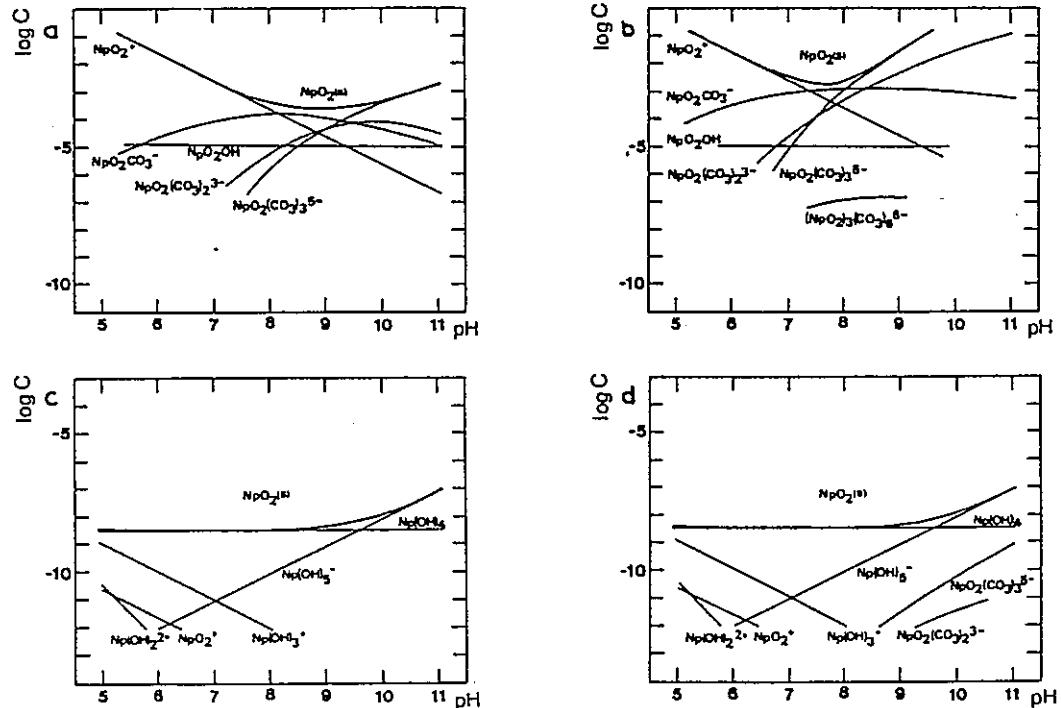


図 4-22 ネプツウムの溶解度 (M) の計算値と溶液中の化学種

$$Eh = 0.8 - 0.06 \text{pH} \text{ (a, b)}, Eh = 0.2 - 0.06 \text{pH} \text{ (c, d)}, p(\Sigma CO_3) = 3.3 \text{ (a, c)}, \\ p(\Sigma CO_3) = 2.1 \text{ (b, d)} [23].$$

表3-1 クニゲルV1とCa型クニゲルV1の物性比較

		クニゲルV1	Ca処理クニゲルV1
水分	(%)	5.9	5.8
膨張力	(ml/2g)	17	6
pH		10.1	9.4
導電率	(μS/cm)	330	75
メチレンブルー吸着量	(mmol/100g)	70.0	71.3
浸出陽イオン量	(meq/100g)		
Na ⁺		53.9	5.2
K ⁺		1.4	1.4
Ca ²⁺		48.5	102.8
Mg ²⁺		7.4	7.0
Total		111.2	116.4
陽イオン交換容量	(meq/100g)	59.9	60.8
化学組成	(%)		
SiO ₂		70.6	69.4
TiO ₂		0.18	0.17
Al ₂ O ₃		13.5	13.2
Fe ₂ O ₃		0.96	1.00
FeO		0.58	0.54
MnO		0.08	0.08
MgO		2.25	2.24
CaO		2.17	3.61
Na ₂ O		2.56	0.88
K ₂ O		0.33	0.30
P ₂ O ₅		0.04	0.05
Loss		5.35	7.31
Total		98.6	98.8
Total S		0.09	0.06
SO ₄ ²⁻		0.08	0.02
CO ₂		2.16	2.23
Cl ⁻		<0.01	<0.01

表 3 - 2 浸出液の調製条件

初期液組成	蒸留水及び水酸化カルシウム飽和溶液
固液比	1 : 50 (2 g / 100 mL)
安定状態の確認	主要構成元素濃度及びpHの経時変化の測定
雰囲気	大気下／雰囲気制御下 (Ar 雰囲気, O ₂ 濃度 1 ppm以下)
浸出液の分析	pH, Eh, Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , 全Fe, SiO ₂
試料	<ul style="list-style-type: none"> ・カルシウム型ベントナイト (クニゲルV1をカルシウム型に変化させたベントナイト) ・クニゲルV1*

*: 雰囲気制御下でのみ使用

表3-3 浸出液の分析方法

分析元素	分析方法	検出下限値* (ppm)
N a ⁺	I C P 発光分光分析	0.003
K ⁺		0.03
C a ²⁺		0.003
M g ²⁺		0.001
全F e		0.009
S i O ₂		0.08
C l ⁻	イオンクロマトグラフィー	0.05
S O ₄ ²⁻		0.1
H C O ₃ ⁻ / C O ₃ ²⁻	全無機C分析	1.0 as C

* : 実サンプルの分析に基づく実績値

表 3 - 4 R I 標準溶液の仕様

核種	溶液仕様	溶液量 (ml)	放射能量 (kBq)
N p - 2 3 7	2N-HNO ₃	5	2 3 4
C - 1 4	Na ₂ CO ₃ 5mg/g in H ₂ O	5	2 3 8 . 6
I - 1 2 9	NaI + 0.1N-NaOH	5	3 8 . 8

表 3 - 5 分配係数測定試験条件

液組成	蒸留水及び水酸化カルシウム飽和溶液とベントナイト*の浸出液
期 間	1 ケースあたり約 30 日（平衡に達するまでの期間）
温 度	室 温 (25 °C)
対象元素	N p, I, C
固液比	1 : 50 (2 g / 100 mL)
雰囲気	大気下 : C 雰囲気制御下 : N p, I
繰り返し数	3 回 + ブランク 1 回

* : クニゲル V 1 をカルシウム型にさせたベントナイト

N p の試験ではクニゲル V 1 も使用

表 4 - 1 浸出液の pH 及び Eh の測定結果

平衡液の pH	
経過日数	0
Ca型-蒸-零	9.6
Ca型-Ca(OH)2-零	12.3
Ca型-蒸-大	9.5
Ca型-Ca(OH)2-大	13.1
	0
	5
	7
	10
	12
	17
	24
	38

平衡液の Eh	
経過日数	0
Ca型-蒸-零	258
Ca型-Ca(OH)2-零	52
Ca型-蒸-大	-
Ca型-Ca(OH)2-大	-
	0
	5
	7
	10
	12
	17
	24
	25
	38

単位 : mV

表4-2 浸出液の元素分析結果（陽イオン及びSiO₂）

平衡液中のNa濃度

経過日数	5	12	24	38
Ca型-蒸-霧	11.0	10.5	10.7	10.1
Ca型-Ca(OH)2-霧	26.9	17.6	19.6	22.3
Ca型-蒸-大	11.3	11.3	12.0	11.9
Ca型-Ca(OH)2-大	26.0	14.2	14.0	16.5

単位: ppm

平衡液中のCa濃度

経過日数	5	12	24	38
Ca型-蒸-霧	3.1	3.2	4.0	3.1
Ca型-Ca(OH)2-霧	436.2	447.0	390.8	338.8
Ca型-蒸-大	5.5	10.2	14.5	17.8
Ca型-Ca(OH)2-大	429.7	429.2	377.6	353.0

単位: ppm

平衡液中のSiO₂濃度

経過日数	5	12	24	38
Ca型-蒸-霧	16.4	6.2	5.6	4.8
Ca型-Ca(OH)2-霧	81.0	9.8	1.8	1.8
Ca型-蒸-大	11.0	4.4	4.0	4.0
Ca型-Ca(OH)2-大	74.6	9.0	3.0	3.2

単位: ppm

表4-3 浸出液の元素分析結果（陰イオン）

平衡液中の SO_4^{2-} -濃度

経過日数	5	12	24	38
Ca型-蒸-霧	4.6	3.5	4.5	4.7
Ca型-Ca(OH)2-霧	11.8	3.6	4.6	6.0
Ca型-蒸-大	6.8	19.0	12.9	11.4
Ca型-Ca(OH)2-大	28.3	19.2	37.8	45.1

単位: ppm

平衡液の Cl^- -濃度

経過日数	5	12	24	38
Ca型-蒸-霧	<0.5	0.8	1.0	1.1
Ca型-Ca(OH)2-霧	<0.5	0.4	0.7	1.0
Ca型-蒸-大	<0.5	1.0	1.1	1.5
Ca型-Ca(OH)2-大	<0.5	2.3	0.6	1.1

単位: ppm

平衡液の炭酸イオン濃度

経過日数	12	24	38
Ca型-蒸-霧	38.6	42.1	33.0
Ca型-Ca(OH)2-霧	12.0	14.0	11.5
Ca型-蒸-大	87.5	59.0	49.8
Ca型-Ca(OH)2-大	12.5	14.5	14.0

単位: ppm

表4-4 カルシウム型ベントナイト浸出液の分析結果（浸漬開始から38日後）

分析項目	浸出液の種類			
	Ca型-蒸-霧	Ca型-Ca(OH) ₂ -霧	Ca型-蒸-大	Ca型-Ca(OH) ₂ -大
p H	9.3	12.2	8.5	11.4
N a	10	22	12	17
C a	3.1	340	18	350
S i O ₂	5.1	1.9	4.3	3.4
K	1.3	4.0	2.2	4.3
M g	0.32	0.002	0.52	0.002
全F e	0.17	0.014	<0.009	0.011
C l ⁻	1.1	1.0	1.5	1.1
S O ₄ ²⁻	4.7	6.0	11	4.5
全C	6.5	2.3	9.8	2.8
H C O ₃ ⁻	30	0	49	1
C O ₃ ²⁻	3	12	1	13
H C O ₃ ⁻ /C O ₃ ²⁻	33	12	50	14

濃度の単位：ppm

Ca型-蒸-霧：霧囲気制御下でのCa型ベントナイトと蒸留水の浸出液

Ca型-Ca(OH)₂-霧：霧囲気制御下でのCa型ベントナイトとCa(OH)₂飽和溶液の浸出液

Ca型-蒸-大：大気下でのCa型ベントナイトと蒸留水の浸出液

Ca型-Ca(OH)₂-大：大気下でのCa型ベントナイトとCa(OH)₂飽和溶液の浸出液

表4-5 試験液中の目標初期濃度

核種	蒸留水系	水酸化カルシウム系
Np-237	2.0×10^{-9}	2.0×10^{-9}
C-14 (安定Cを含む)	1.1×10^{-4}	1.0×10^{-4}
I-129	4.3×10^{-5}	4.7×10^{-5}

単位: mol/l

表4-6 Np-237試験液の調製結果

平衡液	pH	Eh (mV)	Np-237濃度 (ppt)
Ca型ベントナイト-蒸留水	8.3	-320	454
Ca型ベントナイト-Ca(OH) ₂	12.2	-450	<3
クニゲルV1-蒸留水	9.5	-330	484
クニゲルV1-Ca(OH) ₂	12.2	-460	29

表 4 - 7 I - 1 2 9 試験液の調製結果

平衡液	平衡液 の調製	p H	E h (m V)	I-129濃度 (Bq/mL)
Ca型ベントナイト-蒸留水	核種添加前	8.1	- 2 9 0	—
	核種添加後	1 0 . 0	—	5 5 . 6
	p H 調整後	8.1	—	5 3 . 3
Ca型ベントナイト-Ca(OH) ₂	核種添加前	1 2 . 3	- 4 5 0	—
	核種添加後	1 2 . 3	—	6 1 . 5

表 4 - 8 C - 14 試験液の調製結果

平衡液	平衡液 の調製	p H	C-14濃度 (Bq/ml)
Ca型ベントナイト－蒸留水	核種添加前	8.4	—
	核種添加後	8.7	103
Ca型ベントナイト－ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	核種添加前	12.4	—
	核種添加後	12.4	96.8

表4-9 Np-237分配係数測定試験結果(1/2)

Np-237分配係数測定試験(カルシウム型ベントナイト-蒸留水)

測定項目	経過日数	0	1	9	20	26	33
pH	フーランク	8.3	9.0	9.4	8.5	7.7	7.6
	サンプル	8.3	8.9	8.7	8.5	8.2	8.2
Eh (mV)	フーランク	-320	-420	-343	-438	-393	-390
	サンプル	-320	-394	-348	-441	-270	-269
Np-237濃度 (ppt)	フーランク	4.54E+02	4.20E+02	3.44E+02	1.56E+02	2.36E+02	
	サンプル-1	4.54E+02	1.39E+02	1.26E+02	3.14E+01	6.21E+01	7.20E+01
	サンプル-2	4.54E+02	1.30E+02	1.14E+02	2.97E+01	5.73E+01	6.60E+01
	サンプル-3	4.54E+02	1.38E+02	1.22E+02	4.14E+01	7.47E+01	8.40E+01
	サンプル平均	4.54E+02	1.36E+02	1.21E+02	3.42E+01	6.47E+01	7.40E+01
標準偏差	0.00E+00	4.93E+00	6.11E+00	6.32E+00	8.99E+00	9.17E+00	

Np-237分配係数測定試験(ウニカM1-蒸留水)

測定項目	経過日数	0	1	9	20	26	33
pH	フーランク	9.5	9.4	9.0	8.8	8.5	8.5
	サンプル	9.5	9.5	9.5	9.3	9.1	9.0
Eh (mV)	フーランク	-330	-350	-340	-433	-302	-395
	サンプル	-330	-357	-353	-452	-334	-406
Np-237濃度 (ppt)	フーランク	4.84E+02	4.44E+02	3.92E+02	3.66E+01	2.62E+01	<10
	サンプル-1	4.84E+02	2.36E+02	2.19E+02	1.97E+02	1.90E+02	1.33E+02
	サンプル-2	4.84E+02	2.46E+02	2.26E+02	1.86E+02	1.80E+02	1.41E+02
	サンプル-3	4.84E+02	2.27E+02	2.28E+02	1.98E+02	1.86E+02	1.35E+02
	サンプル平均	4.84E+02	2.36E+02	2.24E+02	1.94E+02	1.85E+02	1.36E+02
標準偏差	0.00E+00	9.50E+00	4.73E+00	6.66E+00	5.03E+00	4.16E+00	

表4-9 Np-237分配係数測定試験結果(2/2)

Np-237分配係数測定試験(カリシム型ベントナイト-蒸留水、ランクろ過なし)

測定項目	経過日数	26	33
Np-237濃度 (ppt)	ランク	3.74E+02	3.87E+02

Np-237分配係数測定試験(ケニガW1-蒸留水、ランクろ過なし)

測定項目	経過日数	22	26	33
Np-237濃度 (ppt)	ランク	5.90E+02	5.68E+02	5.85E+02

表4-10 Np-237の分配係数

試験ケース	浸漬期間での分配係数 (ml/g)				
	1日	9日	20日	26日	
Ca型ペントナイト-蒸留水	1.0×10 ² (1.2×10 ²)	1.2×10 ² (1.4×10 ²)	4.5×10 ² (6.1×10 ²)	7.1×10 ¹ (3.0×10 ²)	1.1×10 ² (2.6×10 ²)
クニゲルV1-蒸留水	4.4×10 ¹ (5.3×10 ¹)	3.8×10 ¹ (5.8×10 ¹)	0.0 (7.5×10 ¹)	0.0 (8.1×10 ¹)	0.0 (1.3×10 ²)

() : ブランク補正なしの場合

表4-11 I-129分配係数測定試験結果

I-129分配係数測定試験 (カルシウム型ベントナイト-蒸留水)

測定項目	経過日数	0	1	10	21	30
pH	ブランク	8.1	7.8	7.5	7.6	7.4
	サンプル	8.1	8	7.6	7.8	7.6
Eh (mV)	ブランク	-290	-270	-297	-211	-263
	サンプル	-290	-258	-310	-220	-257
I-129濃度 (Bq/ml)	ブランク	4.47E+01	4.18E+01	4.67E+01	4.35E+01	4.77E+01
	サンプル-1	4.47E+01	4.85E+01	4.35E+01	4.45E+01	4.31E+01
	サンプル-2	4.47E+01	3.83E+01	4.39E+01	4.21E+01	4.03E+01
	サンプル-3	4.47E+01	3.91E+01	3.85E+01	4.35E+01	4.49E+01
	サンプル平均	4.47E+01	4.20E+01	4.20E+01	4.34E+01	4.28E+01
	標準偏差	0.00E+00	5.67E+00	3.01E+00	1.21E+00	2.32E+00

I-129分配係数測定試験 (カルシウム型ベントナイト-水酸化カルシウム飽和溶液)

測定項目	経過日数	0	1	10	21	30
pH	ブランク	12.4	12.2	12.1	12.1	12
	サンプル	12.4	12.2	12.1	12.1	12
Eh (mV)	ブランク	-450	-466	-440	-501	-486
	サンプル	-450	-451	-440	-516	-430
I-129濃度 (Bq/ml)	ブランク	4.76E+01	5.36E+01	4.61E+01	4.80E+01	4.71E+01
	サンプル-1	4.76E+01	5.14E+01	4.62E+01	4.40E+01	4.67E+01
	サンプル-2	4.76E+01	5.22E+01	5.48E+01	4.29E+01	4.33E+01
	サンプル-3	4.76E+01	5.08E+01	5.04E+01	4.88E+01	4.92E+01
	サンプル平均	4.76E+01	5.15E+01	5.05E+01	4.52E+01	4.64E+01
	標準偏差	0.00E+00	7.02E-01	4.30E+00	3.14E+00	2.96E+00

表4-12 I-129の分配係数

試験ケース	浸漬期間での分配係数 (ml/g)			
	1日	10日	21日	30日
Ca型ペントナイト-蒸留水	0.0	5.6	0.12	5.7
Ca型ペントナイト-Ca(OH) ₂ 飽和溶液	2.0	0.0	3.1	0.75

表 4-13 C-14 分配係数測定試験結果

C-14分配係数測定試験（カルシウム型ベントナイト-蒸留水）

測定項目	経過日数	0	1	3	7	14	21	28	36
pH	ブランク	8.7	8.6		9.0	8.6	8.2	8.1	8.1
	サンプル	8.7	8.7		8.7	8.4	8.3	8.3	8.3
C-14濃度 (Bq/ml)	ブランク	1.03E+02	9.51E+01	9.43E+01	9.20E+01	8.84E+01	8.55E+01	8.30E+01	7.60E+01
	サンプル-1	1.03E+02	9.07E+01	9.01E+01	8.86E+01	8.36E+01	8.28E+01	8.02E+01	7.52E+01
	サンプル-2	1.03E+02	8.91E+01	8.93E+01	9.00E+01	8.40E+01	8.23E+01	8.47E+01	7.70E+01
	サンプル-3	1.03E+02	8.99E+01	9.09E+01	8.89E+01	8.28E+01	8.27E+01	8.39E+01	7.86E+01
	サンプル平均	1.03E+02	8.99E+01	9.01E+01	8.92E+01	8.35E+01	8.26E+01	8.29E+01	7.69E+01
標準偏差		0.00E+00	8.00E-01	8.00E-01	7.37E-01	6.11E-01	2.65E-01	2.40E+00	1.70E+00

C-14分配係数測定試験（カルシウム型ベントナイト-水酸化カルシウム飽和溶液）

測定項目	経過日数	0	1	3	7	14	21	28	36
pH	ブランク	12.4	12.2		12.3	12.4	12.5	12.4	12.4
	サンプル	12.4	12.2		12.3	12.3	12.4	12.6	12.5
C-14濃度 (Bq/ml)	ブランク	9.68E+01	1.78E+01	1.17E+01	6.32E+00	3.02E+00	9.43E-01	3.37E-01	<8.41E-2
	サンプル-1	9.68E+01	1.08E+01	8.86E+00	6.88E+00	5.57E+00	4.09E+00	3.14E+00	2.26E+00
	サンプル-2	9.68E+01	1.14E+01	8.87E+00	7.67E+00	6.82E+00	5.64E+00	4.89E+00	3.61E+00
	サンプル-3	9.68E+01	1.03E+01	8.66E+00	7.32E+00	5.88E+00	4.36E+00	3.81E+00	2.86E+00
	サンプル平均	9.68E+01	1.08E+01	8.80E+00	7.29E+00	6.09E+00	4.70E+00	3.95E+00	2.91E+00
標準偏差		1.35E-06	5.51E-01	1.18E-01	3.96E-01	6.51E-01	8.28E-01	8.83E-01	6.76E-01

C-14分配係数測定試験（カルシウム型ベントナイト-水酸化カルシウム飽和溶液、ブランクろ過なし）

測定項目	経過日数	21	28	36
C-14濃度 (Bq/ml)	ブランク	1.17E+01	8.59E+00	8.51E+00

表 4-14 C-14 の分配係数

試験ケース	浸漬期間での分配係数 (ml/g)						
	1日	3日	7日	14日	21日	28日	
Ca型ペントナイト-蒸留水	2.9 (7.3)	2.3 (7.2)	1.6 (7.7)	2.9 (1.2)	1.8 (1.2)	0.1 (1.2)	0.0 (1.7)
Ca型ペントナイト-Ca(OH) ₂ 飽和溶液	7.6 (400)	1.6 (500)	0.0 (610)	0.0 (740)	0.0 (980)	0.0 (1200)	0.0 (1600)

() : ブランク補正なしの場合

表 4 - 1 5 Np - 237 分析結果

模擬液 N o.	p H	C a ²⁺ (mol/l)	E h (m V)	Np-237濃度 (ppt)
1	6 . 8	1 0 ⁻²	- 3 7 0	4 3 7
2	1 0 . 1	1 0 ⁻²	- 4 0 0	4 0 6
3	1 2 . 3	1 0 ⁻²	- 4 9 0	9 . 3
P - 1	1 2 . 8	3 × 1 0 ⁻²	- 4 4 0	1 4 9
P - 2	1 0 . 8	3 × 1 0 ⁻²	- 3 2 0	5 0 7
P - 3	9 . 1	3 × 1 0 ⁻²	- 2 9 0	4 9 2
P - 4	1 2 . 5	5 × 1 0 ⁻⁴	- 4 4 0	4 3 3
P - 5	1 1 . 0	5 × 1 0 ⁻⁴	- 3 2 0	5 5 6
P - 6	9 . 2	5 × 1 0 ⁻⁴	- 2 9 0	5 4 4
P - 7	1 2 . 5	5 × 1 0 ⁻⁶	- 4 4 0	4 4 7
P - 8	1 1 . 0	5 × 1 0 ⁻⁶	- 3 2 0	5 3 3
P - 9	9 . 2	5 × 1 0 ⁻⁶	- 2 9 0	4 7 1

表 4-1-6 ベントナイトに対する核種の分配係数

核種	ベントナイト	模擬地下水	pH	Eh (mV)	分配係数 (ml/g)
Np-237	Ca型ベントナイト	蒸留水	8.6	-350	1.1×10 ² *1
	クニゲルV1	蒸留水	9.5	-350	4.1×10 ¹ *1
I-129	Ca型ベントナイト	蒸留水	7.8	-270	2.9*2
	Ca型ベントナイト	水酸化カルシウム飽和溶液	12.2	-460	1.5*2
C-14	Ca型ベントナイト	蒸留水	8.5	(大気下)	1.7×10 ¹ *3
	Ca型ベントナイト	水酸化カルシウム飽和溶液	12.4	(大気下)	1.6×10 ³ *3

*1：浸漬9日までの平均値

*2：浸漬30日までの平均値

*3：浸漬36日後の値(ブランク補正なし)

表4-17 種々の媒質に対するNp及びUの吸着に関するデータ

核種	固相の種類	液性	分配係数 (mL/g)	吸着率 (%)	備考	文献 No.
Np (V)	ペントナイト (Wyoming MX-80) Al_2O_3	模擬地下水(全塩濃度306ppm, 全炭酸イオン123ppm), pH8.5 0.01M NaClO_4 , pH8.5 0.01M NaClO_4 , pH11~12	49~115 6.3 25~150	<10 20~70	ペントナイトと Al_2O_3 の吸着の違い、吸着率の pH依存性を調べた。	(13)
Np (V)	土壤 (高鎧ローム)	0.01M NaClO_4 , pH5.5 0.01M NaClO_4 , pH7.5以上 0.01M NaClO_4 , 0.07M NaHCO_3 pH7.5以上	— — —	20 90 70~80	Npの吸着反応を表面錯体モデルにより評価した。 (pH5.5以下では、吸着したNpはKClにより抽出され たが、pH7.5以上では、吸着したNpはKClにより殆ど 抽出されなかった。)	(14)
Np (V)	ペントナイト (クニボンド)	0.1M NaClO_4 , 0.1M NaHCO_3 pH+p=11.35 0.1M NaClO_4 , 0.1M NaHCO_3 pH+p=7.25	10~10 ⁴	—	Npの吸着反応を明らかにし、Np (IV) のコロイド生成の可能性を示唆した。	(15)
Np (IV)	火成岩	人工地下水(pH4~9)	3~10 ³	—	岩石中のいくつかの鉱物に対して分配係数のpH依 存性を調べた。	(16)
Np (V)	ペントナイト Na-スクタイト Ca-スクタイト	0.01M NaClO_4 , pH2~8 0.01M NaClO_4 , pH2~8 0.01M NaClO_4 , pH2~8	10~20 200~200 10~20	— — —	ペントナイトに対するNpの吸着に及ぼすCaの影 響について検討した。	(17)
U (VI)	ペントナイト (Wyoming MX-80)	0.1M HClO_4 - NaClO_4 - NaOH , pH2 pH5~6 pH7~10 pH11	Na型(Ca型) 10 ² (10 ²) 10 ⁴ (10 ⁴) 約10 ³ (10 ³) 2000(1000)	— — — —	ペントナイトのカチオン型の変化による核種の吸着 特性の変化を調べた。	(18)

表4-18 Ca型及びNa型ベントナイトの吸着特性の違いについて

吸着プロセス	Npの場合の本試験条件下での吸着の可能性(A)	理由	Ca型とNa型で吸着特性の違いを示す可能性(B)	理由	可能性(A×B)
イオン交換による吸着	×	高pH(8以上)では、イオン交換によるNpの吸着の可能性は小さい。 ^{(13), (14)} 。	○	固体表面での静電的相互作用の違いにより吸着性が異なると考えられる。pH5以下でCa ²⁺ イオンが吸着を妨げることが報告されている ⁽¹⁷⁾ 。	×
物理吸着	△	Npの吸着プロセスの1つとして考えられる ⁽¹⁸⁾ 。	×	固体の種類によって吸着性が異なることは考え難い。	×
固体表面での錯体生成による吸着	△	高pH(8以上)での吸着データを錯体生成により、説明した文献があった ^{(14), (19)} 。	△	Ca型とNa型の吸着性の違いを説明した文献は見あたらなかったが、溶液の組成の違いにより吸着性が異なる可能性が考えられる。	△
ベントナイト微粒子への吸着	△	Npのデータは見あたらなかったが、アクチニド元素として、Uと同様の吸着挙動を示すことが推定される。	○	Uの場合、Na型よりもCa型の方がK _d が大きくなっている、これは、多価カチオンベントナイトのほうが凝集しやすく、沈降率が増加したためと考えられる ⁽¹⁸⁾ 。	△
Npのコロイドの生成	○	Np(V)のコロイド生成の可能性は小さいが、Np(IV)では、コロイド生成の可能性を示すデータが報告されている ⁽¹⁶⁾ 。	△	コロイドの生成には、溶液のpHやイオン強度に依存すると考えられる。	△

○：可能性あり
 △：可能性多少あり
 ×：可能性が少ない

表 4 - 1 9 C の反応速度定数*

試料	速度定数 (sec ⁻¹)	備考
Ca型ベントナイト-蒸留水-ブランク	7.1 × 10 ⁻⁸	本研究
Ca型ベントナイト-蒸留水-サンプル	5.0 × 10 ⁻⁸	
Ca型ベントナイト-Ca(OH) ₂ 飽和溶液-ブランク	1.6 × 10 ⁻⁶	
Ca型ベントナイト-Ca(OH) ₂ 飽和溶液-サンプル	3.8 × 10 ⁻⁷	
カルサイト-カルサイト飽和溶液	2.8 × 10 ⁻⁸	文献(7)

* : 反応速度定数は下式で与えられる。

$$C = C_0 e^{-a \cdot t}$$

C : 浸漬後の液相中 C - 14 濃度 (Bq / ml)

C₀ : 液相中 C - 14 初期濃度 (Bq / ml)

a : 反応速度定数 (sec⁻¹)

t : 浸漬期間 (sec)

表 4-20 種々の固体に対する C の分配係数

固相の種類	液相の種類	浸漬日数	分配係数 (mℓ/g)	引用文献
堆積岩	天然地下水 (pH:8)	4.7	0.99~1.18	
	上記地下水に 25w/o の CaCO ₃	4.7	3.58~4.48	(8)
	を添加			
	上記地下水に 25w/o の Ca(OH) ₂	4.7	6.34~6.43	
コンクリート 砂利	地下水 (pH:12.5, Ca:520~ 1200 ppm)	7	1.850~2.040	
	地下水 (pH:7)	7	1.8~3.0	(9)
	地下水とコンクリートの平衡 液	7	7.0~1.50	
モルタル	蒸留水	7.0	1.000	(10)
コンクリート カルサイト	人工地下水 (pH:8)	7	1.600	
	人工地下水 (pH:8)	7	3.5	(2)

表4-21 Np溶解度測定例

溶液の種類	Np濃度(mol/l)	雰囲気	濾過条件	引用文献
純水(NaOH溶液, pH:1.0～13)	8×10^{-9}	雰囲気制御下 (Eh:-480mV)	AMICON CF25 フィルタによる濾過	(12)
炭酸塩溶液(pH:8～12.5)	$10^{-7} \sim 10^{-6}$	雰囲気制御下	0.45 μm 及び分画分子量10000フィルタ	(6)
コンクリート平衡液 Ca(OH) ₂ 飽和溶液 Ca(OH) ₂ /CaCO ₃ 飽和溶液 CaCO ₃ 飽和溶液 (pH:12～13)	2×10^{-6} 4×10^{-6} 5×10^{-8} 2×10^{-8}	大気下	遠心分離後、濾過	(11)
種々の鉱物(ペソナイト+花崗岩+セメント)の平衡液 (pH:7)	1×10^{-4}	大気下	分画分子量10000フィルタによる濾過	(5)
花崗岩の平衡液(pH:8.3) ペソナイト平衡液(pH:9.5) セメント平衡液(pH:11.8)	1×10^{-4} $(7 \sim 9) \times 10^{-6}$ $(8 \sim 30) \times 10^{-6}$			
天然地下水(pH調整) pH:6 pH:7 pH:8.5	5×10^{-3} 1×10^{-4} 4×10^{-6}	大気下	Amicon社製フィルタ(Centricon-30)による濾過	(4)