

微小経路内でのアクチニドコロイドの移行に関する研究（Ⅲ）
(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

技術資料		
開示区分	レポートNo.	受領日
☒	J1602 94-001	1994.3.25

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

1994年3月

東京大学工学部システム量子工学科
鈴木研究室

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に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。（注）

〒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

微小経路内でのアクチニドコロイドの移行に関する研究(III)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1994年3月

東京大学工学部システム量子工学科

鈴木研究室

限定資料
PNC ZJ1602 94 - 001
1994年3月

微小経路内でのアクチニドコロイドの移行に関する研究(III)¹

鈴木篤之、長崎晋也

要旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分の性能評価を実施する場合、解析結果から人工バリア内におけるAmの遅延現象が重要であることが報告されている。この解析結果では、人工バリアの候補材であるペントナイトの性能は変化しないことが仮定されている。しかし、ペントナイトは時間とともにイライトへと変化することが知られている。そして、このペントナイトのイライトへの変化にともない、核種の遅延係数や溶解度なども変化することが予測される。本研究では、人工バリア内におけるAmの移行挙動において、Amの遅延係数などが時間変化した時の影響を解析的に検討することとともに、イライトへのAmの吸着現象について、吸着比のpH依存性や固液比依存性を実験的に検討した。この実験結果から、イライト-水系においてもAmの擬似コロイド形成挙動がAmの地球化学的挙動に重要な影響を及ぼすことが明かとなった。

¹本研究は、東京大学工学部が動力炉・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。

COMMERCIAL PROPRIETARY
PNC ZJ1602 94-001
March, 1994

Study on Migration of Actinide Colloids through Minute Paths²

Atsuyuki Suzuki and Shinya Nagasaki

Abstract

For the performance assessment of high level radioactive waste disposal, it is reported that the retardation of Am strongly depends on the performance the artificial barrier. This is an analytical result on the assumption that the performance of bentonite, which is one of candidates for the buffer materials, does not change for a long time at all. However, it is well known that the bentonite changes to illite with time, and the geochemical behavior such as retardation and dissolution are also change according to the change of bentonite to illite.

In this work, we analytically studied the migration behavior of Am in the bentonite, considering the time dependence of the retardation factor and solubility of Am and the dissolution time of glass matrix. We also investigated the sorption behavior of Am on illite experimentally, especially the pH and V/m ration dependence of sorption ratio of Am on illite.

²Work performed by the Faculty of Engineering, the University of Tokyo under the contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

目次

1 章 緒言	1
1 - 1 序	1
1 - 2 研究の目的	2
1 - 3 研究内容	2
1 - 4 研究スケジュール	3
 2 章 人工バリア内核種移行に及ぼす人工バリア 経年変化の影響	 4
2 - 1 序	4
2 - 2 モデル体系	4
2 - 3 解析手法	5
2 - 4 計算パラメータ	6
2 - 5 結果と考察	6
2 - 5 - 1 緩衝材中の濃度分布	7
2 - 5 - 2 緩衝材外側境界における 核種放出	8
2 - 6 除染の効果	9
2 - 7 緩衝材の厚さの影響	10
図表	
 3 章 水／イライト系におけるアメリシウムの 吸着挙動－コロイド形成の影響－	 40
3 - 1 序	40
3 - 2 実験方法	42
3 - 2 - 1 イライト－蒸留水系におけるpH	42
3 - 2 - 2 イライトへのAmの吸着	43
3 - 3 結果と考察	44
3 - 3 - 1 イライト－水系におけるpH	44
3 - 3 - 2 イライトへのAmの吸着	45
3 - 3 - 3 今後の研究課題	47
3 - 4 結論	48
参考文献	50
図表	

1章 緒言

1-1 序

高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価を実施するためには、人工バリアならびに天然バリア中におけるアクチニド元素の地球化学的挙動を解明する必要がある。特に近年、アクチニド元素の地球化学的挙動の中でもコロイド形成とその移行挙動の重要性が指摘されるようになってきた。つまり、コロイド共存系におけるアクチニド元素の溶解度などは熱力学的には正確にその挙動が記述できないことが指摘されている。また、その移行挙動についても、コロイドを無視した系で測定した吸着分配比から予測した移行距離よりはるかに長距離の移行が確認されている。

昨年度の研究においては、その遅延現象が人工バリア性能に強く依存するAmに注目し、人工バリアの有力な候補材であるペントナイト中におけるAmのコロイド形成とコロイド形成とともにAmの吸着現象への影響を検討した。その結果、ペントナイト-水系においてAmはペントナイトから放出される微粒子に吸着し擬似コロイドを形成すること、ならびに擬似コロイドを形成したAmのペントナイトへの吸着比はペントナイトと水の固液比に依存することが明かとなり、人工バリア内におけるアクチニド元素のコロイド形成の重要性が確認された。

ペントナイトは、高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価対象となる時間範囲において、その初期の性能を維持し続けるわけではない。その一例として、ペントナイトの

イライト化が指摘されている。従って、時間軸を考慮しつつ人工バリア内におけるアクチニド元素の地球化学的挙動を理解するためには、ペントナイトのイライトへの変化などをも考慮してコロイド形成や吸着挙動などを検討する必要がある。

また、これまでの人工バリア内における核種の移行（拡散）に関しては多くの解析結果が報告されてきている。その中には、吸着分配比や溶解度といった核種自体のデータの不確実性を考慮した研究も含まれている。しかし、ペントナイトのイライトへの変化にともなう人工バリア材料の性能の変化といった時間の項を含んだ解析はまだ多くは実施されていない。

1-2 研究の目的

人工バリア、特にペントナイトの性能はイライト化などにより変化するという前提のもと、溶解度や吸着分配比などがそれにともない変化する場合、核種の人工バリア内における移行挙動にどのような影響が及ぼされるかを解析的に検討するとともに、ペントナイトが変化した最終生成物としてのイライトに注目し、変化の最終段階のイライト－水系におけるAmの吸着挙動をコロイド形成という観点から実験的に検討することを目的とした。

1-3 研究内容

本研究の内容は以下の通りである。

- (1) 核種の遅延係数、溶解度、ならびにガラス固化体溶解速度の時間変化を考慮した人工バリア内における核種移行解析
- (2) イライト－水系におけるAmのイライトへの吸着挙動に関する実験的研究

1-4 研究スケジュール

本研究は、以下のスケジュールにより実施した。

1. 平成5年10月～平成5年12月

ペントナイト性能の時間変化を考慮した核種移行解析

2. 平成5年12月～平成6年2月

イライトへのAmの吸着挙動に関する実験的研究

3. 平成6年3月

上記の研究成果をとりまとめ、報告書を作成する。

2章 人工バリア内核種移行に及ぼす人工バリア経年変化の影響

2-1 序

人工バリアあるいは天然バリア内の核種移行に関する評価例はこれまで多くの研究例を挙げることができる。しかし、その多くは評価対象期間を通して各バリアが有する核種吸着性能等が変化しないという前提にたつたものであった。確かに吸着係数等の熱力学的データ不確実性を考慮した解析例もいくつか報告されている。しかしこれまで、重要な熱力学的データが時間とともに変化することまでも考慮した評価研究例はほとんどない。

本章では、人工バリア特に緩衝材の経年変化（例えばペントナイトからライトへの変化）が発生するという前提のもと、それに伴い熱力学的データが変化すると仮定して、このような緩衝材の性能変化が核種移行に及ぼす影響を評価した。

2-2 モデル体系

図2-1に本章で対象とした人工バリアの体系を示す。半径0.5 m、高さ1.5 mの円柱状のガラス固化体が厚さ1 mの緩衝材（ペントナイト）に周囲を囲まれているとした。ガラス固化体埋設後1000年経過したときに地下水がガラス固化体に接触し核種の溶出

が開始されると仮定した。核種の溶出モデルとしては、溶解度制限モデルと調和溶解モデルの2種類を考慮し、また核種放出時にはオーバーパックの健全性は完全に喪失されてしまい、溶出した核種は直ちに緩衝材中へ放出されたとした。

2 - 3 解析手法

緩衝材中の核種移行は、緩衝材がベントナイトである状態では拡散支配である。本章では、ベントナイトが経年変化した後の場合でも核種移行は拡散支配であると仮定した。このとき、緩衝材中の核種濃度 $C(r, t)$ は以下の拡散方程式を満足させる。

$$R \frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right) - R \lambda C(r, t) - C(r, t) \frac{\partial R}{\partial t}$$

但し、 R : 遅延係数、 λ : 崩壊定数(1/y)である。

上記の拡散方程式を以下の初期条件ならびに境界条件で解く。但し、埋設後1000年を $t=0$ とおく。

初期条件 : $C(r, 0) = 0$ ($0.5 < r < 1.5$)

境界条件 1 :

(a) 溶解度制限モデル

$$C(0.5, t) = C^*$$

(b) 調和溶解モデル

$$J(0.5, t) = J_s \times f$$

ここで、 C^* は核種の溶解度(mol/m^3)、 J_s はガラス固化体の溶解速度($\text{g}/\text{m}^2/\text{y}$)、 f は核種のガラス固化体中の重量分率である。

(c) ガラス固化体中の核種が完全に溶解あるいは崩壊した後

$$\frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=0.5} = 0$$

これはガラス固化体側には核種の逆流はないという仮定を示している。

境界条件 2 : $C(1.5, t) = 0$

2 - 4 計算パラメータ

本章では、対象とする核種として ^{243}Am を想定した。計算に使用した各種パラメータは以下の通りである。

半減期 : 7.4×10^3 (y)

崩壊定数(λ) : 9.4×10^{-5} (1/y)

遅延係数(R) : $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^2$

拡散係数(D) : 0.01 (m^2/y)

溶解度(C^*) : $10^{-9} \sim 10^{-7}$ (mol/l)

初期インベントリ : 0.36 ($\text{mol}/\text{ガラス固化体 1 本}$)

ガラス固化体中の重量分率(f) : 2.2×10^{-4}

ガラス固化体の溶解速度(J_s) : 5 ~ 500 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{y}$)

本章では、緩衝材の性能変化の結果として、上記パラメータのうち遅延係数(R)、溶解度(C^*)、ならびにガラス固化体の溶解速度(J_s)が時間とともに変化すると考えた。これらのパラメータの時間変化の様子を図 2 - 2 ~ 図 2 - 4 に示す。つまり、 $t = 1000$ 年から $t = 10000$ 年にかけて、遅延係数については $R = 5 \times 10^4 \rightarrow 5 \times 10^2$ へ、溶解度については $C^* = 10^{-9}$ (mol/l) $\rightarrow 10^{-7}$ (mol/l) へ、ガラス固化体の溶解速度については $J_s = 5$ ($\text{g}/\text{m}^2/\text{y}$) $\rightarrow 500$ ($\text{g}/\text{m}^2/\text{y}$) へ変化する場合と、それぞれについて時間変化しない場合とを検討した。

2 - 5 結果と考察

2-5-1 緩衝材中の濃度分布

(1) 溶解度制限の場合

図2-5に、溶解度 $C^* = 10^{-9}$ (mol/l)の場合であって遅延係数Rの時間変化の有無による10000年後の緩衝材中の濃度分布を示す。R = 5×10^4 のときは緩衝材中でAmは完全に吸着されてしまっている様子がわかる。一方、R = 5×10^2 のときは、厚さ1mの緩衝材によってガラス固化体表面濃度に比べて緩衝材外側表面では濃度が2桁低減されるだけであることが示されている。遅延係数が時間とともに減少する場合、遅延係数の減少により当初緩衝材に吸着していたAmの脱着が起こり、多くのAmが吸着していたガラス固化体表面近傍ではR = 5×10^2 の場合より濃度の大きい領域が発生している。

図2-6には、溶解度 $C^* = 10^{-7}$ (mol/l)の場合であって上と同じ条件について計算した結果を示す。定性的には図2-5の結果と同様であるが、この場合には10000年後にはガラス固化体中の ^{243}Am が完全に溶出あるいは崩壊してしまっているために、その効果がガラス表面位置に現われている。

図2-7には、遅延係数R = 5×10^4 の場合であって溶解度C*の時間変化の影響を10000年後の濃度分布という形で示している。遅延係数が大きいため、溶解度が変化した場合でもAmは緩衝材表面には達していない。 $C^* = 10^{-9}$ (mol/l)一定の場合は計算期間中、ガラス表面の濃度は溶解度で制限されるが、 $C^* = 10^{-7}$ (mol/l)ならびに時間変化する場合にはガラス固化体は最後には完全に溶解している。ガラス表面位置で時間変化した方が濃度が大きいのは、 $C^* = 10^{-7}$ (mol/l)の場合の方が早くガラス固化体が溶解しつくしてしまうからである。

図2-8には、遅延係数R = 5×10^2 の場合を示す。

(2) 調和溶解の場合

図2-9に、 $J_s = 5$ (g/m²/y)の場合であって遅延係数Rの時間変化の有無による10000年後の緩衝材中濃度分布への影響を示す。遅延係数が大きい場合には、ガラス固化体表面

における濃度が他の場合と比較して小さくなることがわかった。遅延係数が減少する場合、緩衝材外側表面では最初から小さい遅延係数を有する場合より 1 衍程度濃度が小さい。この傾向は、 $J_s = 500$ (g/m²/y) と溶解速度が大きい場合の結果にも見られる (図 2-10)。

図 2-11 ならびに図 2-12 にはそれぞれ $R = 5 \times 10^4$ ならびに $R = 5 \times 10^2$ の場合であつて、 J_s が時間とともに増加する場合についての結果が示されている。どちらの場合も、10000 年後にはガラス固化体が完全に溶解してしまっているため J_s 依存性がほとんど見られないと考えられる。

2-5-2 緩衝材外側境界における核種放出

(1) 溶解度制限の場合

図 2-13 に、溶解度 $C^* = 10^9$ (mol/l) の場合であつて遅延係数 R の時間変化を考慮した場合の緩衝材外側境界での Am の放出率を示す。2 衍の遅延係数の違いによる放出率への影響には有意なものがある。遅延係数が時間とともに減少する場合、最初から遅延係数が小さい場合に比べて放出開始時間が 1 衍遅れるが放出率のピークを迎えた後の傾向は一致した。時間変化する場合、10000 年後に脱着による効果に基づく放出率のピークが見られた。図 2-14 には、溶解度が $C^* = 10^7$ (mol/l) の場合を示す。定性的には図 2-13 の場合と同様である。

図 2-15 に、遅延係数 $R = 5 \times 10^4$ の場合であつて溶解度 C^* が変化する場合の緩衝材外側境界における放出率を示す。Am 放出率は、溶解度が大きい場合の方が大きく、時間変化がある場合には溶解度の大きい場合と小さい場合との中間の領域に存在することがわかる。図 2-16 には遅延係数が $R = 5 \times 10^2$ の場合を示す。この場合には、10000 年付近で遅延係数が大きい場合の結果から小さい場合の結果へ遷移する様子が見られている。

(2) 調和溶解の場合

図2-17には、 $J_s = 5 (\text{g}/\text{m}^2/\text{y})$ の場合であって遅延係数Rが時間変化する場合についての緩衝材外側境界におけるAm放出率を示す。核種放出率に及ぼす遅延係数の影響の有意性が見られる。遅延係数が時間とともに減少する場合、7000年から放出率の急激な上昇が見られ、10000年後には最初から遅延係数が小さい場合よりも大きな放出率を示すことがわかる。これは、遅延係数の減少とともに脱着の効果に基づくものと考えられる。 $J_s = 500 (\text{g}/\text{m}^2/\text{y})$ の場合を図2-18に示す。定性的に図2-17と同様な結果が得られている。

図2-19に、遅延係数R = 5×10^4 の場合であって溶解速度J_sが時間変化する場合の結果を示す。J_sの増加にともない放出率が増加すること、ならびに時間変化する場合はその中間に位置することが示されている。遅延係数R = 5×10^2 の場合を図2-20に示す。

2-6 除染の効果

本項では、高レベル廃液からの核種の除染が核種放出にどのような影響を及ぼすかを、溶解度と半減期が異なる核種について検討した。

(1) 溶解度制限の場合

図2-21には、除染係数DF = 1の場合であって注目核種の溶解度が緩衝材外側境界での核種放出率に及ぼす影響を示す。溶解度の上昇にともない核種放出率も上昇する。溶解度が極端に大きい場合、ガラス固化体から放出が早期に終了するため溶解度が大きい場合相互間の影響は小さい。図2-22に、DF = 10^4 の場合を示す。溶解度が大きい核種については除染の影響は有意であるが、溶解度の小さい核種についてはガラス固化体表面における濃度が溶解度で制限されているため除染の効果は小さい。

図2-23に、DF = 1の場合で核種放出率に及ぼす核種の半減期の影響を示す。半減期が100年の核種については崩壊により放出率が小さいが、半減期が 10^4 年以上の核種に

については半減期が長いほど核種の放出率が減少することが示されている。DF = 10⁴の結果が図 2-24 である。半減期の長い核種ほど核種放出継続時間が減少させられることが示されている。

(2) 調和溶解の場合

緩衝材外側境界における核種放出率について、図 2-25 は DF = 1 でガラス固化体溶解速度 J_s の影響を評価した結果、図 2-26 はそれで DF = 10⁴ の結果、図 2-27 は DF = 1 で半減期の影響を評価した結果、図 2-28 はそれで DF = 10⁴ の結果を示している。除染の効果は、放出率が除染の割合だけ（つまり 10⁴）減少することで現われる。

2-7 緩衝材の厚さの影響

本項では、緩衝材の厚さを変化させた場合の緩衝材外側境界における核種放出率への影響を評価した。

図 2-29 には、緩衝材の厚さ 0.2 m、吸着分配比 0.1 m³/kg の場合であって半減期の影響を評価した結果を示す。緩衝材中における遅延の効果が小さいため、半減期の短い核種の影響が大きい。図 2-23 と比較することで、緩衝材を厚くすることによる短半減期核種の放出率削減への効果が大きいことがわかった。長半減期核種については、この条件では緩衝材の厚さを厚くすることの効果は小さい。

図 2-30 には、緩衝材厚さ 1 m で分配比 10 m³/kg の場合を示す。緩衝材中における遅延の効果が大きい条件では、長半減期核種の放出開始時間への効果が相対的には大きいが、放出率ピークとしては効果は小さい。

図 2-31 には、厚さ 0.2 m で分配比 10³ m³/kg の場合を示すが、短半減期核種については吸着が大きい条件では緩衝材から放出されないことが示されている。

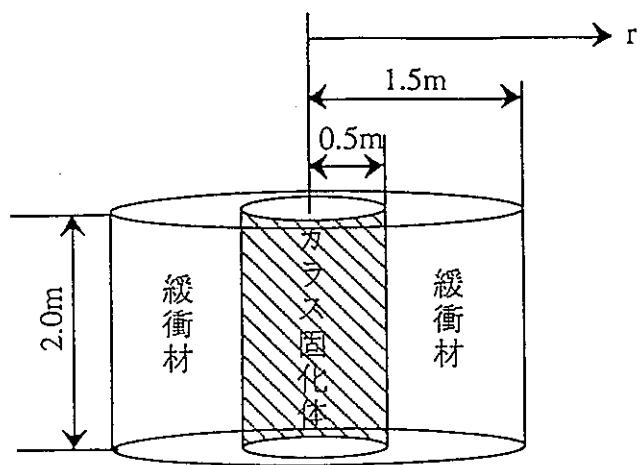


図2-1 解析対象とした人工バリア体系

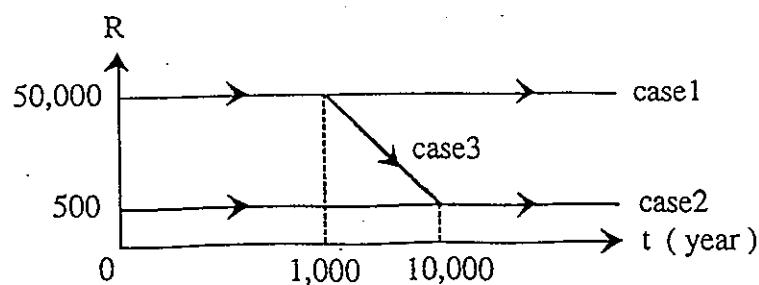


図 2-2 設定した遅延係数Rの時間変化
 Case1 : $R = 50000$ 一定の場合
 Case2 : $R = 500$ 一定の場合
 Case3 : $R = 50000 \rightarrow 500$ と時間変化する場合

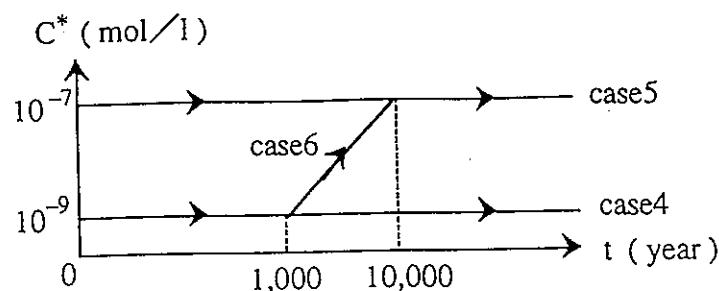


図 2-3 設定した溶解度 C^* の時間変化
 Case4 : $C^* = 10^{-9}$ mol/l一定の場合
 Case5 : $C^* = 10^{-7}$ mol/l一定の場合
 Case6 : $C^* = 10^{-9}$ mol/l \rightarrow 10^{-7} mol/lと時間変化する場合

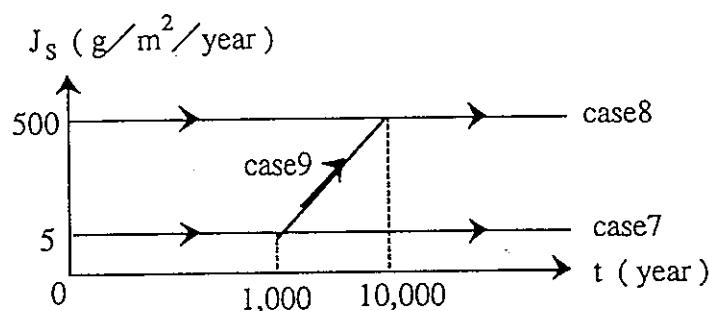


図 2-4 設定したガラス固化体溶解速度 J_s の時間変化
 Case7 : $J_s = 5$ g/m²/y一定の場合
 Case8 : $J_s = 500$ g/m²/y一定の場合
 Case9 : $J_s = 5$ g/m²/y \rightarrow 500 g/m²/yと時間変化する場合

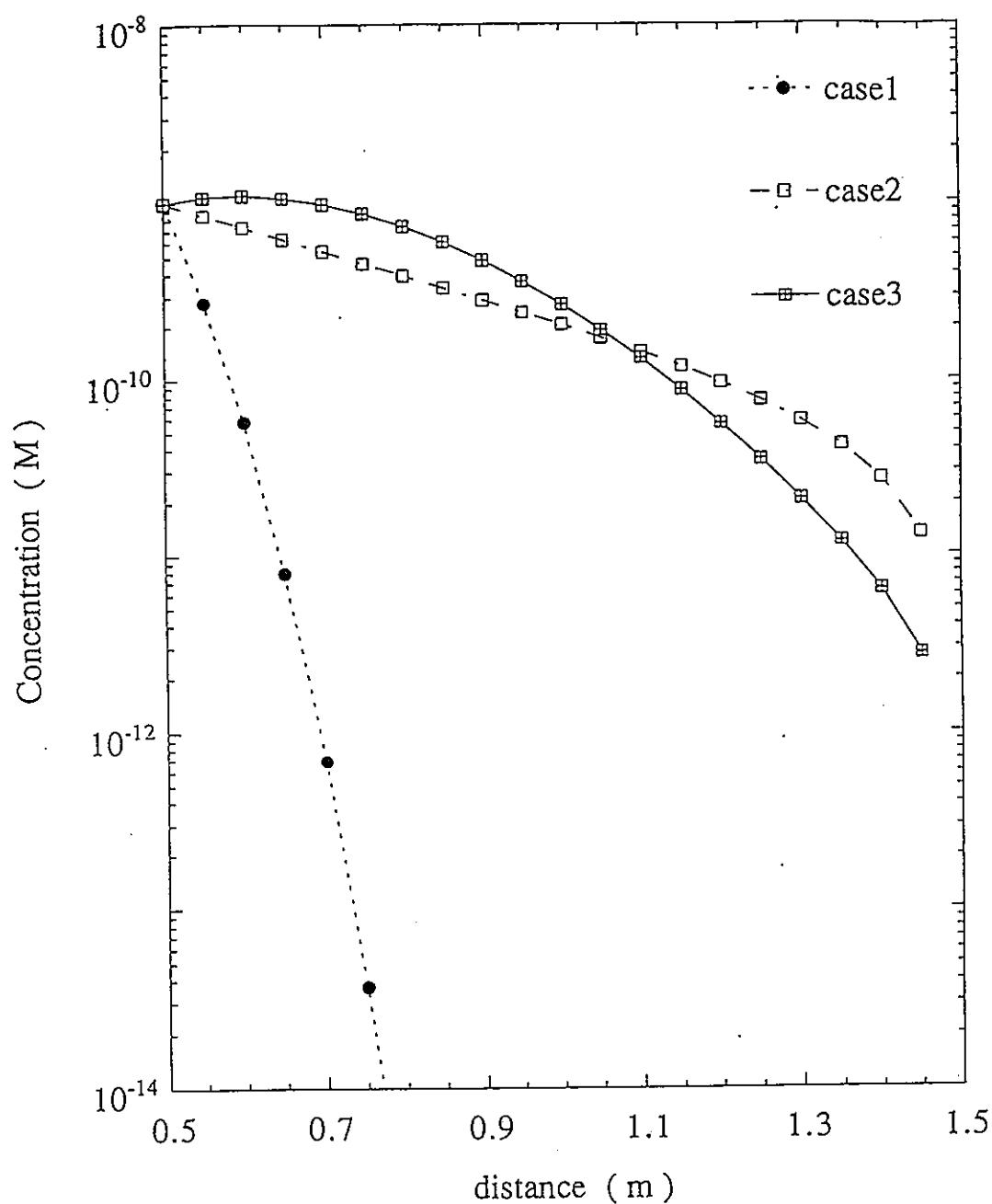


図 2-5 $C^* = 10^{-9} \text{ mol/l}$ 一定で R が変化する場合の
緩衝材中濃度分布（溶解度制限）

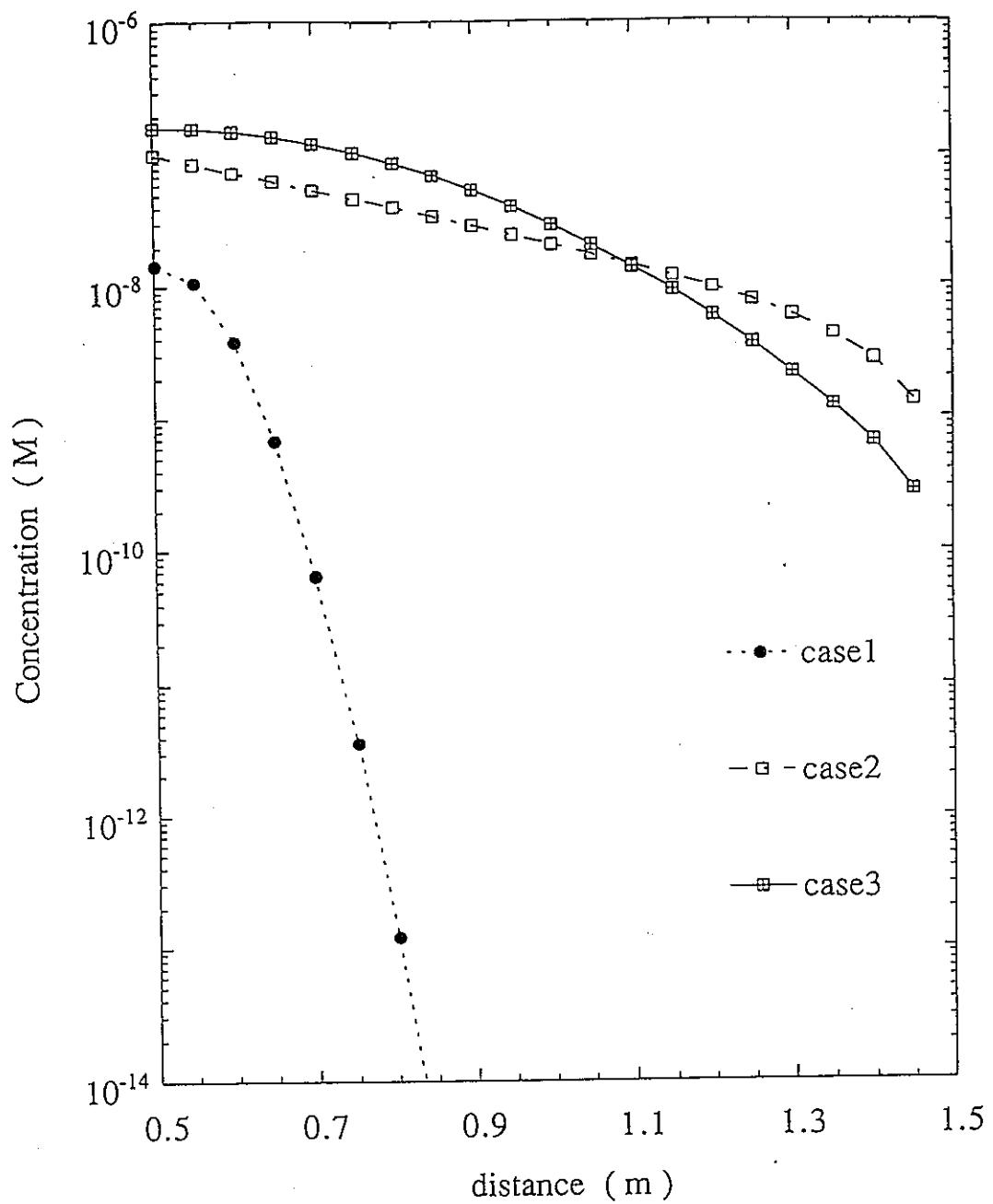


図 2-6 $C^* = 10^{-7} \text{ mol/l}$ 一定で R が変化する場合の
緩衝材中濃度分布（溶解度制限）

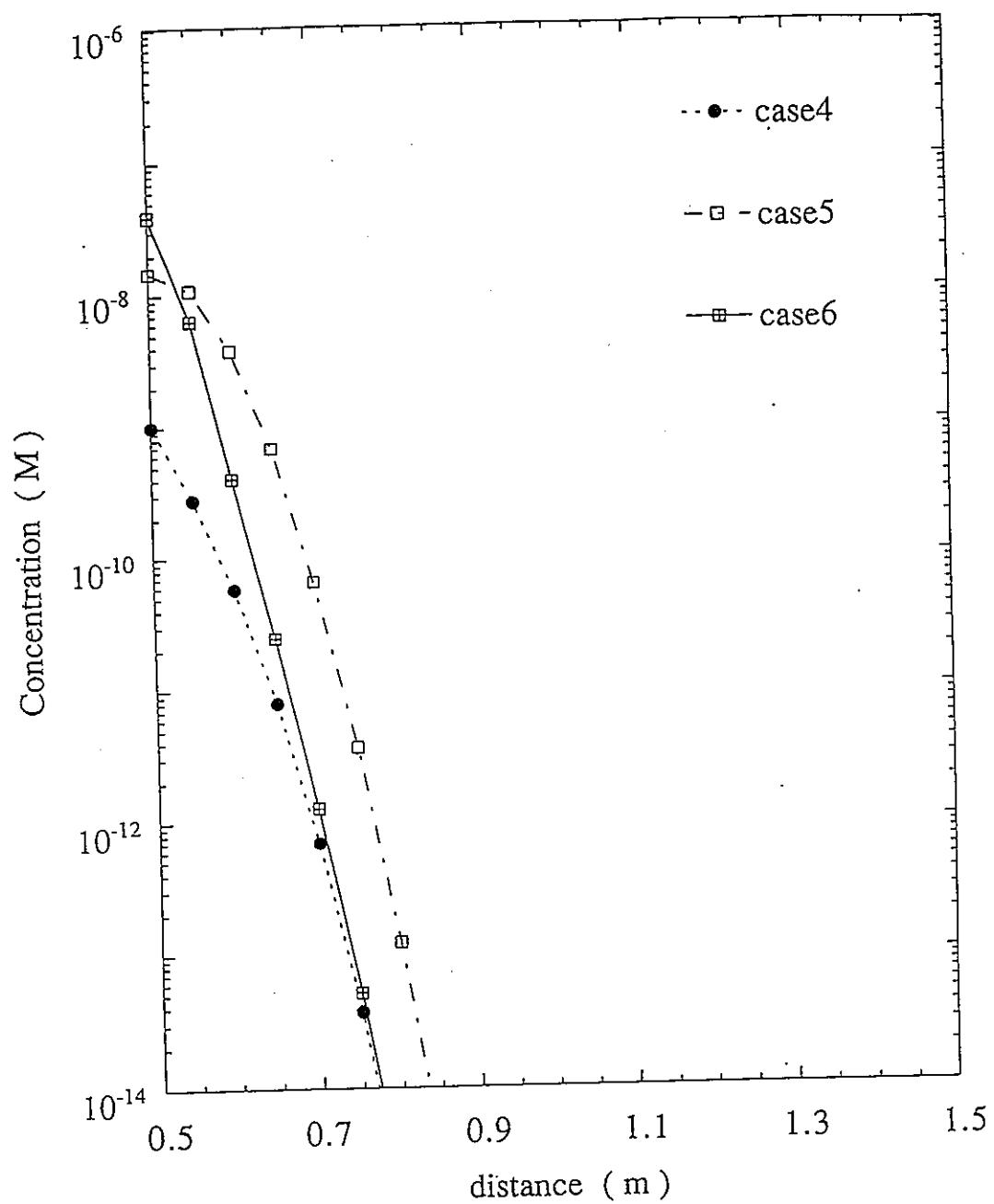


図 2-7 $R = 50000$ 一定で C^* が変化する場合の
緩衝材中濃度分布（溶解度制限）

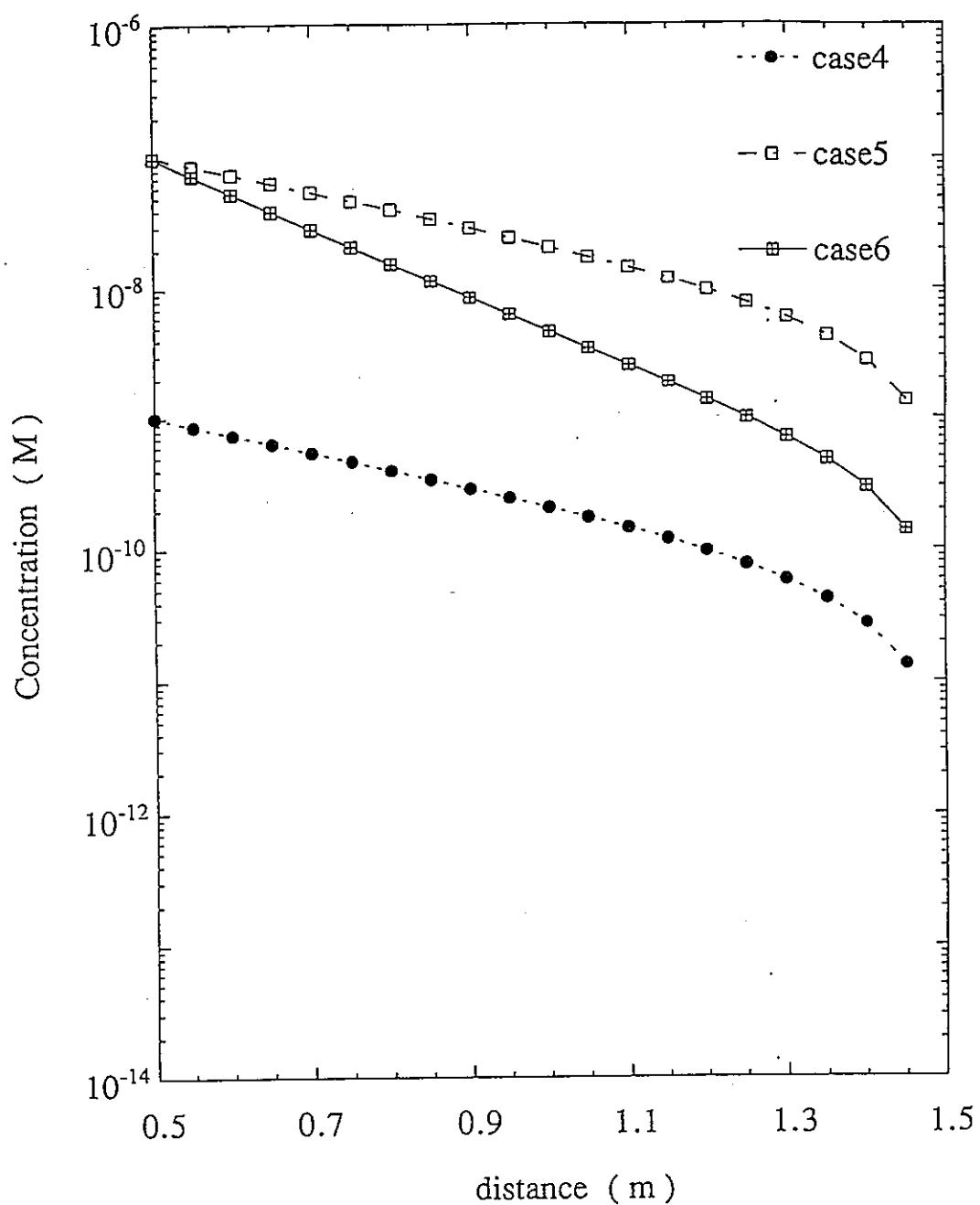


図 2-8 $R = 500$ 一定で C^* が変化する場合の
緩衝材中濃度分布(溶解度制限)

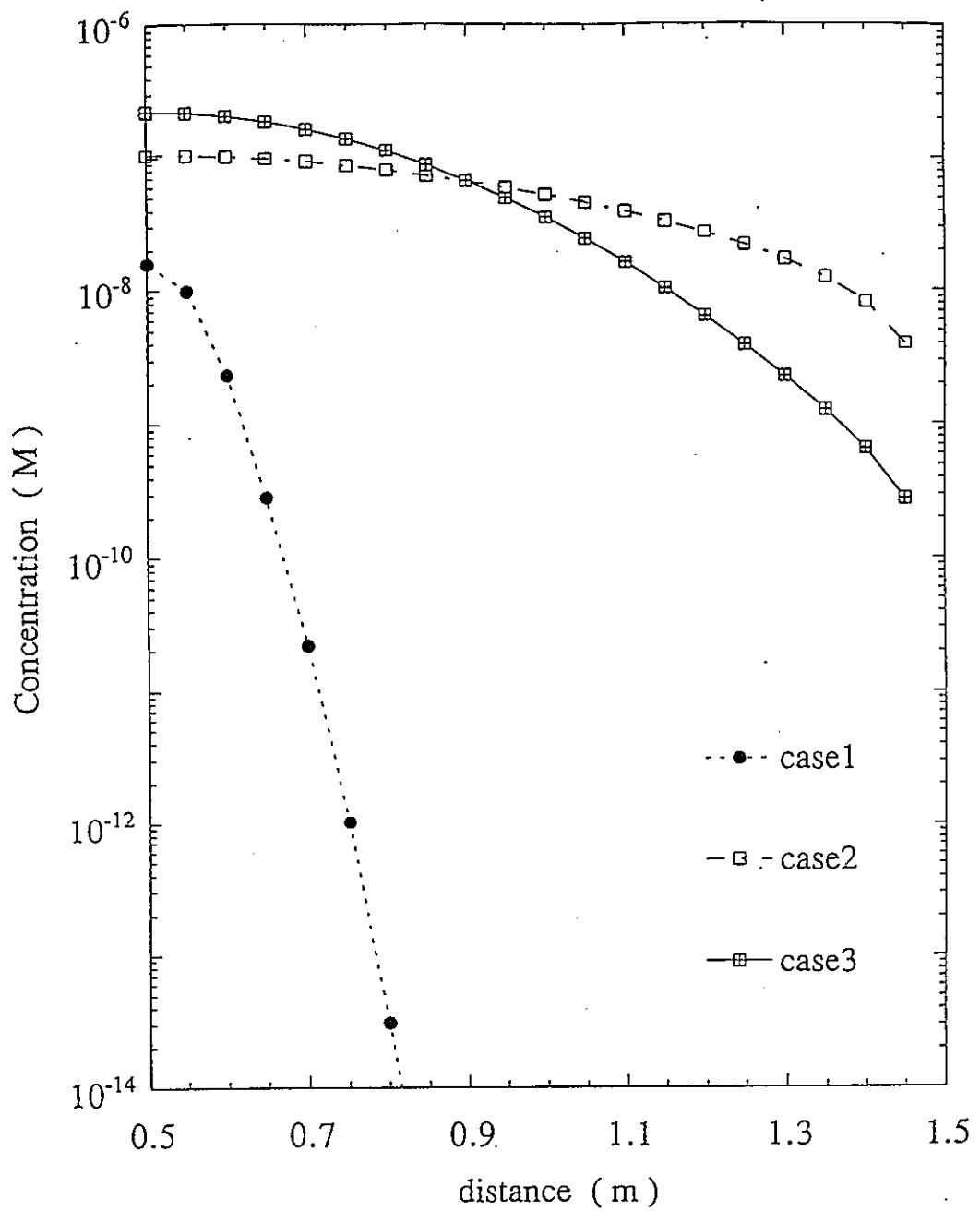


図 2-9 $J_s = 5 \text{ g/m}^2/\text{y}$ 一定で R が変化する場合の緩衝材中濃度分布(調和溶解)

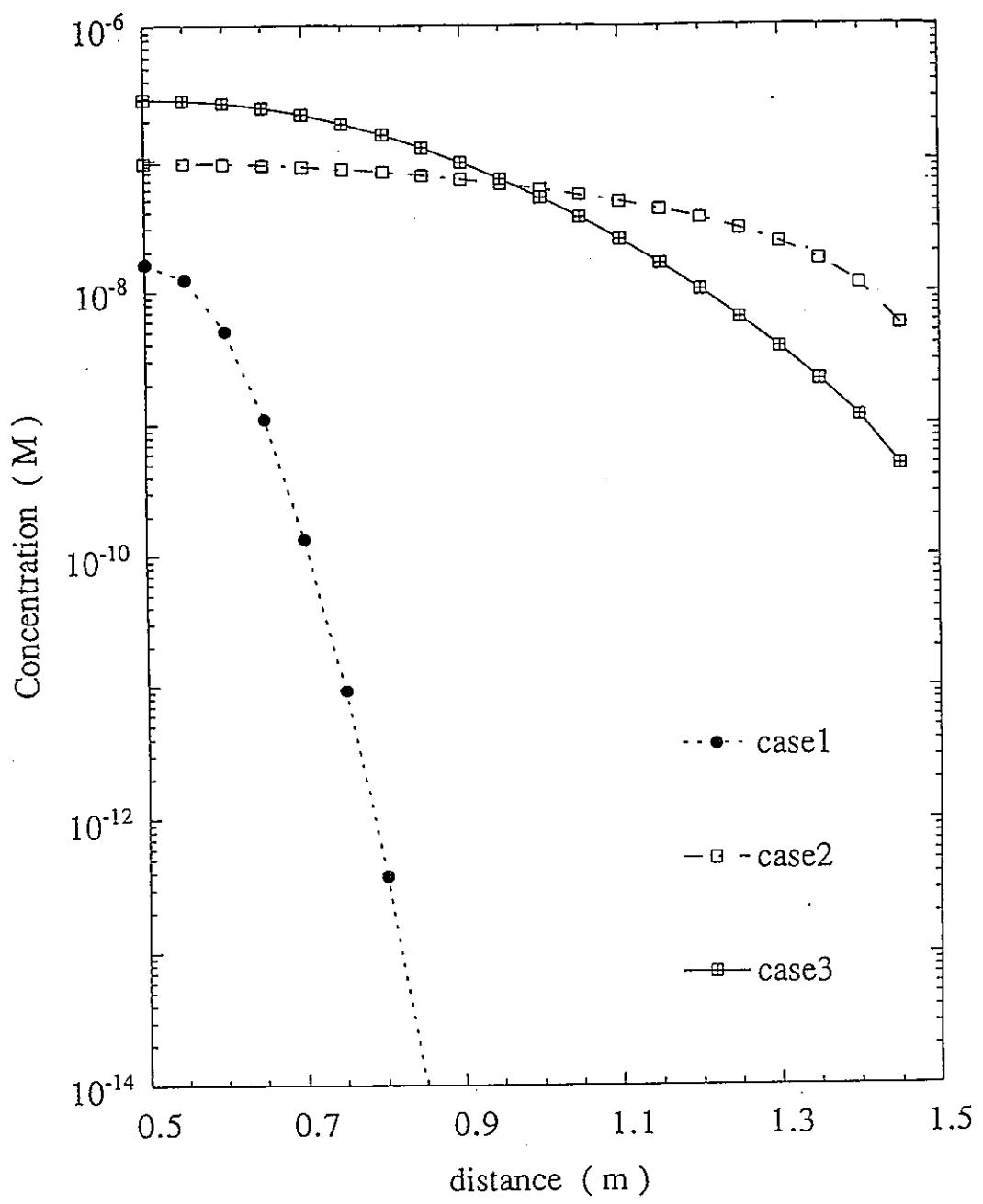


図 2 - 1 0 $J_s = 500 \text{ g/m}^2/\text{y}$ 一定で R が変化する場合の
緩衝材中濃度分布（調和溶解）

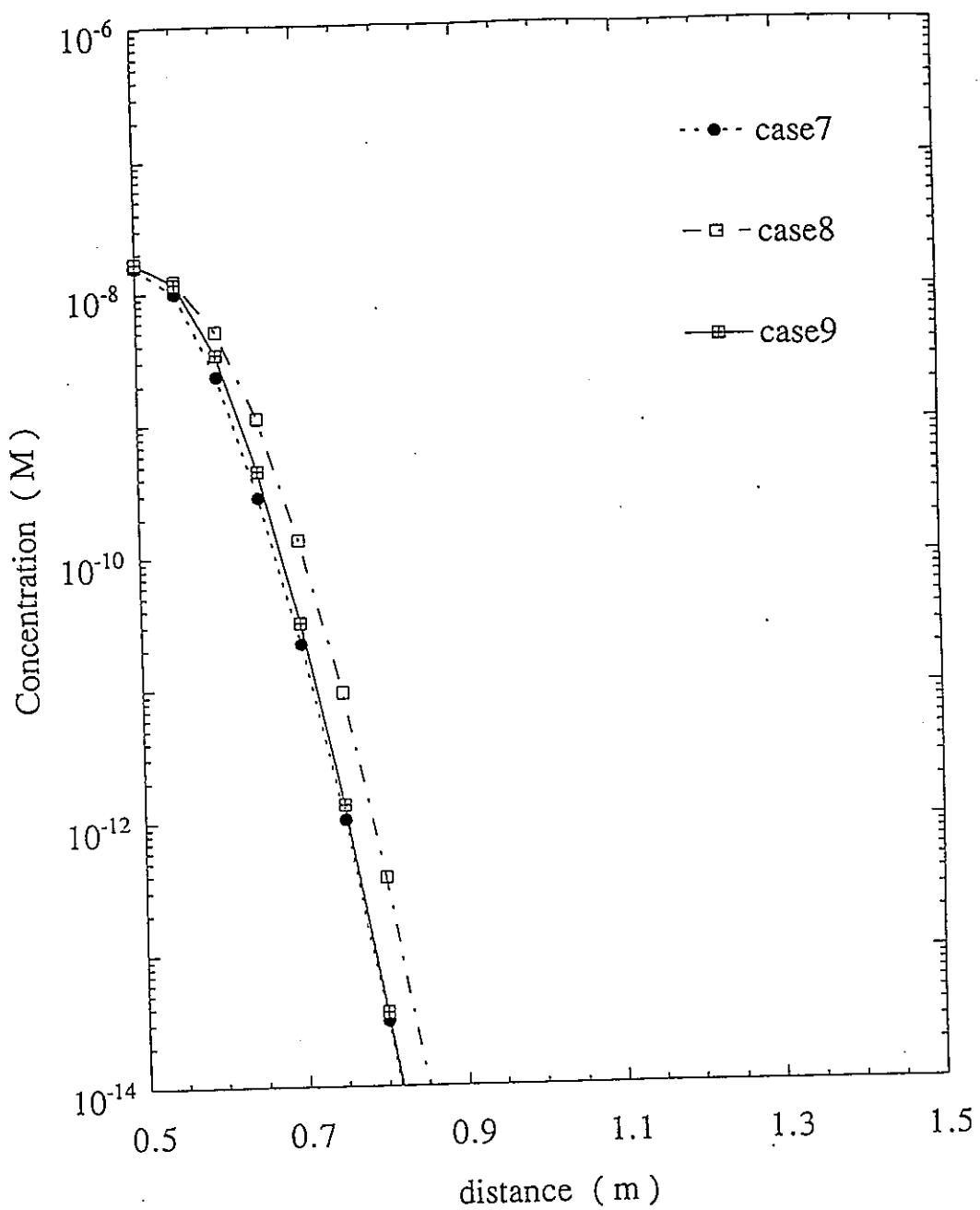


図 2-11 $R = 50000$ 一定で J_s が変化する場合の
緩衝材中濃度分布（調和溶解）

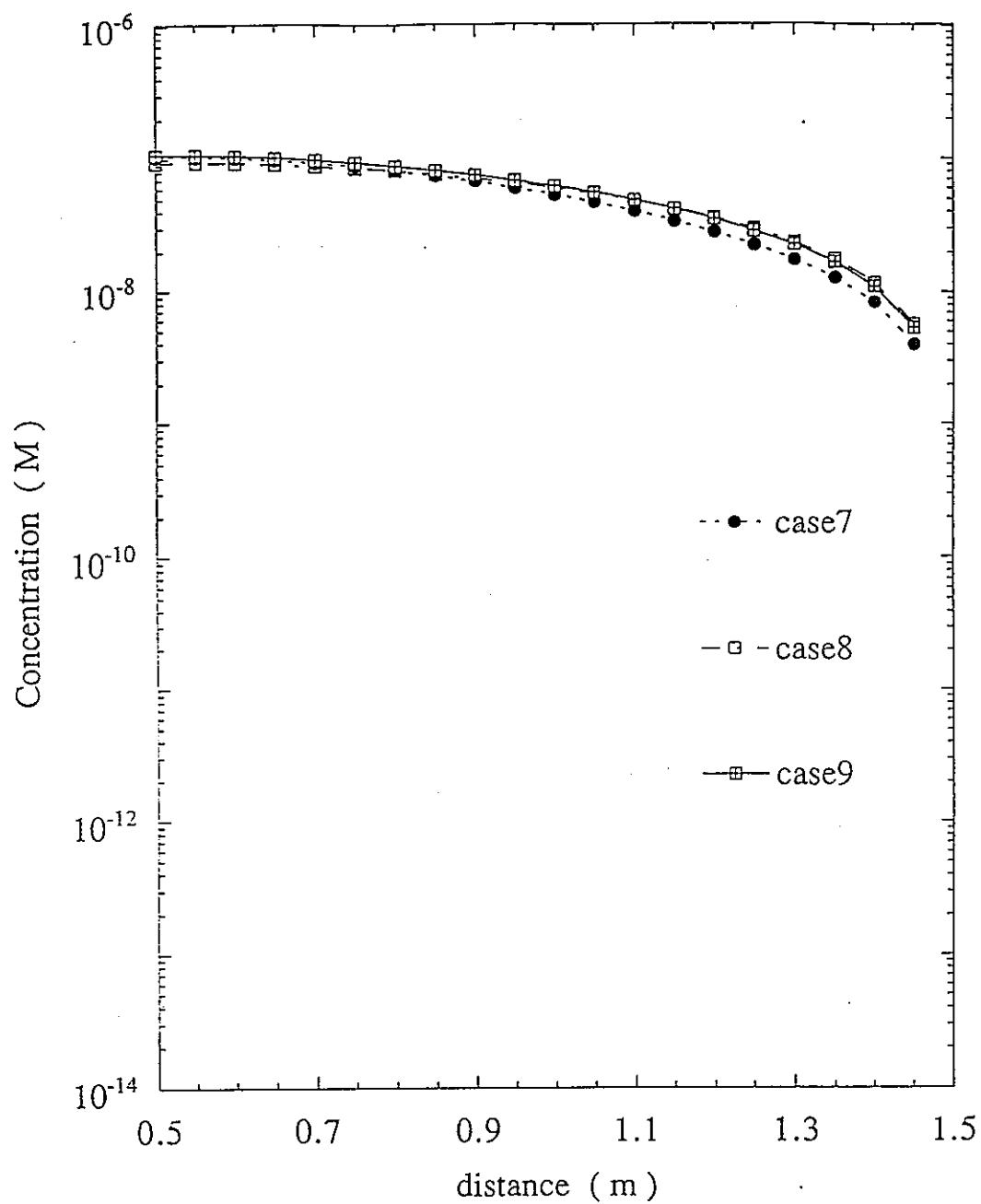


図 2-1-2 $R = 500$ 一定で J_s が変化する場合の
緩衝材中濃度分布（調和溶解）

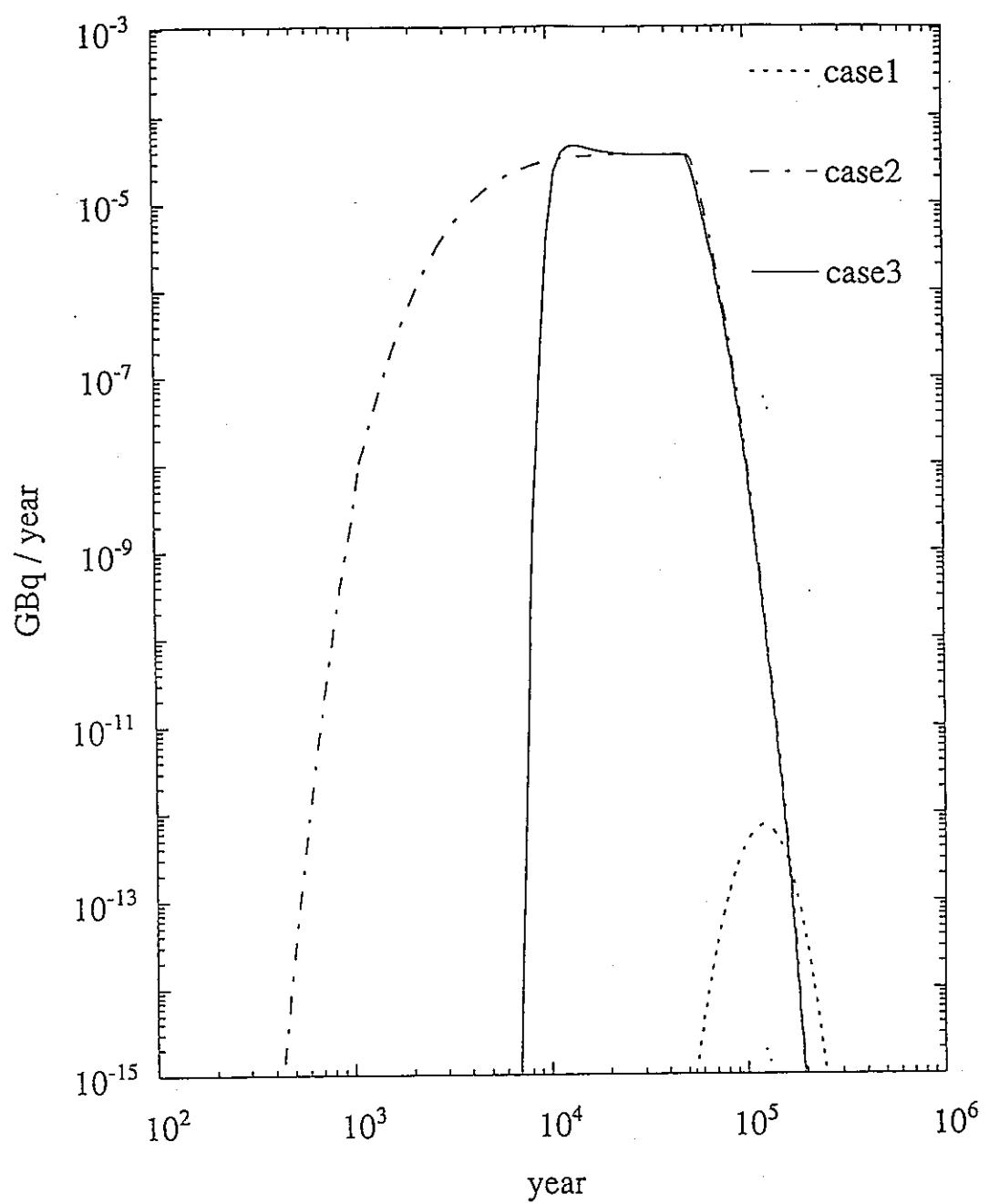


図 2 - 1 3 $C^* = 10^{-9} \text{ mol/l}$ 一定で R が変化する場合の
緩衝材出口濃度の時間変化（溶解度制限）

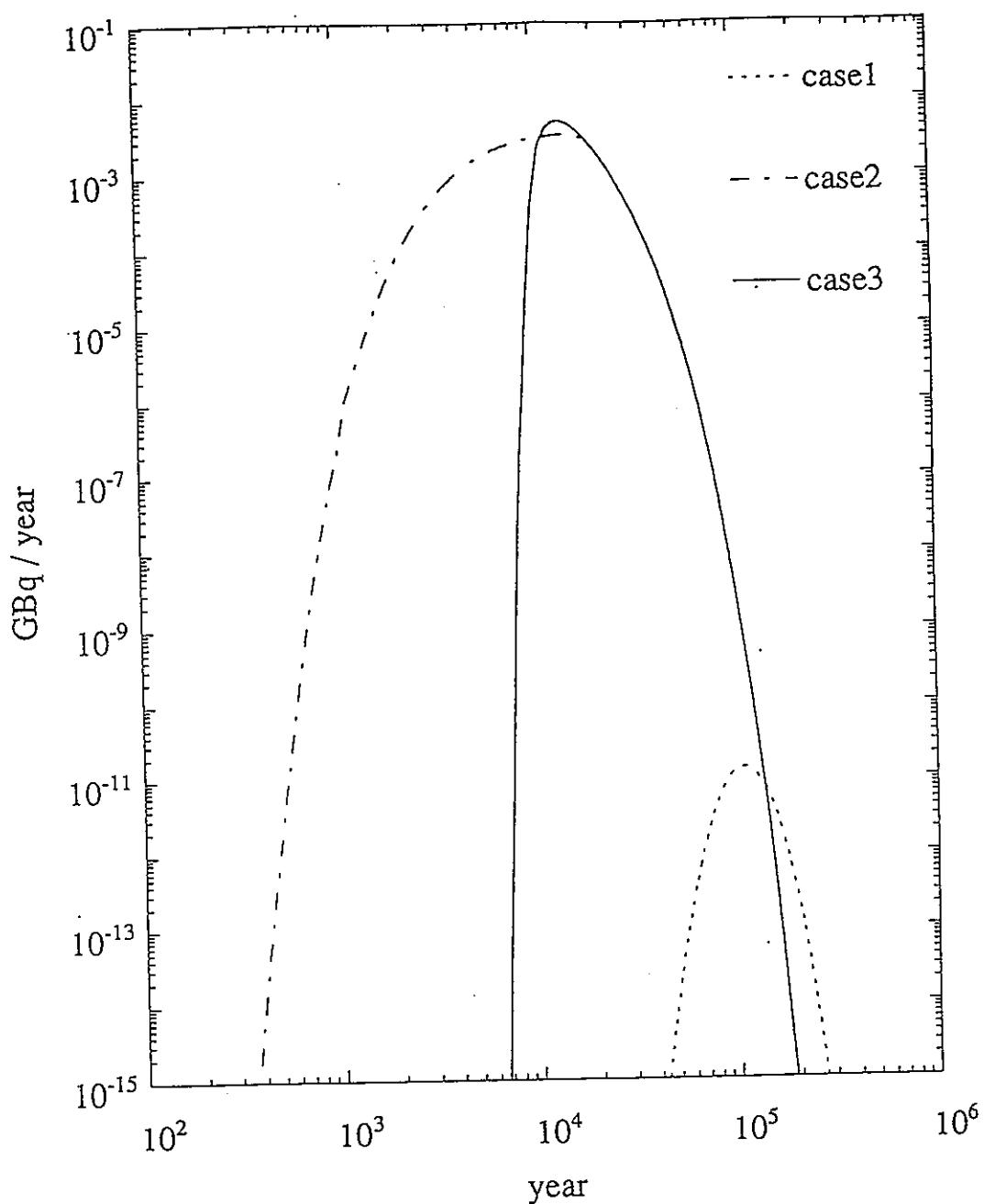


図 2-14 $C^* = 10^{-7} \text{ mol/l}$ 一定でRが変化する場合の
緩衝材出口濃度の時間変化（溶解度制限）

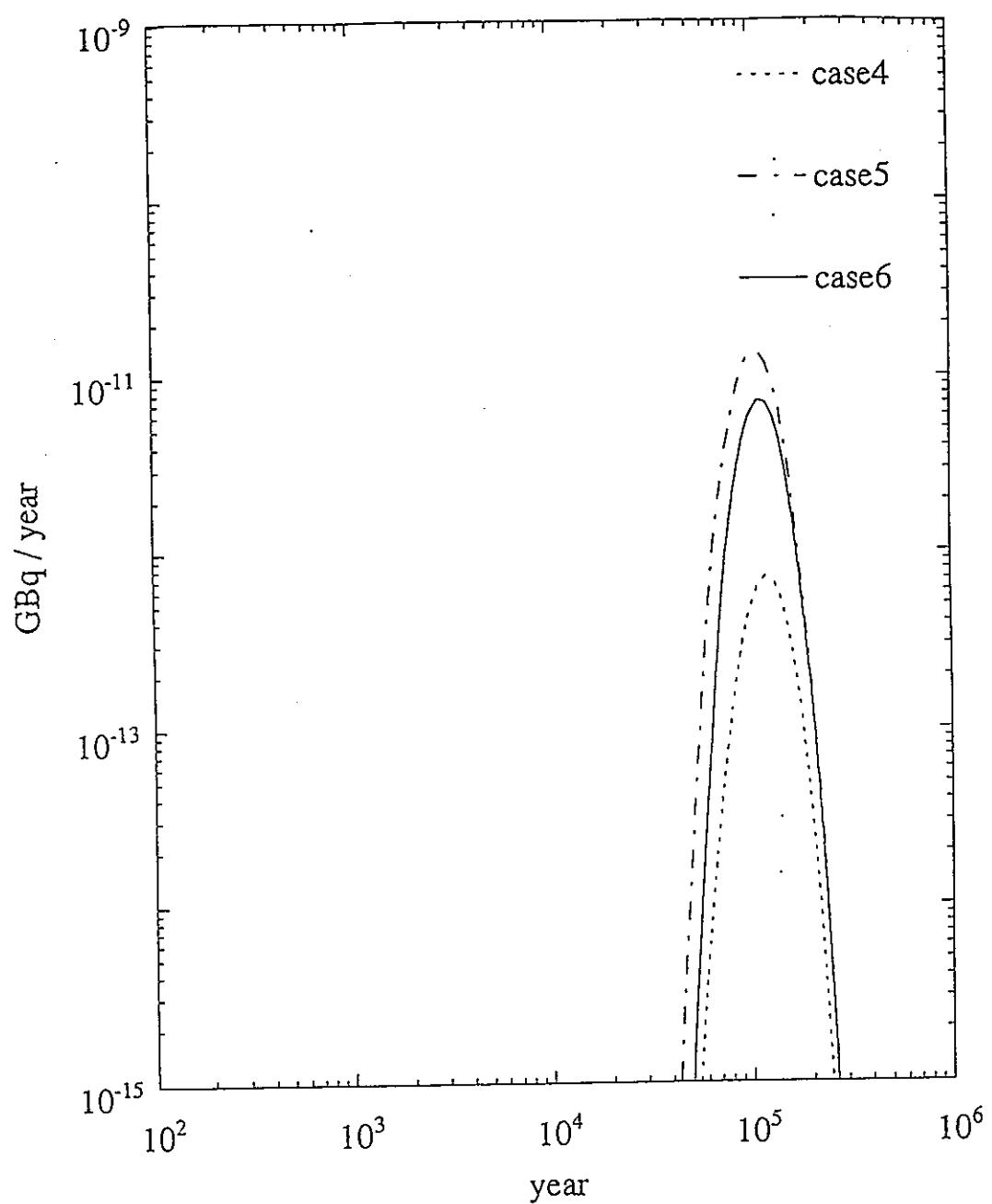


図 2-15 $R = 50000$ 一定で C^* が変化する場合の
緩衝材出口濃度の時間変化（溶解度制限）

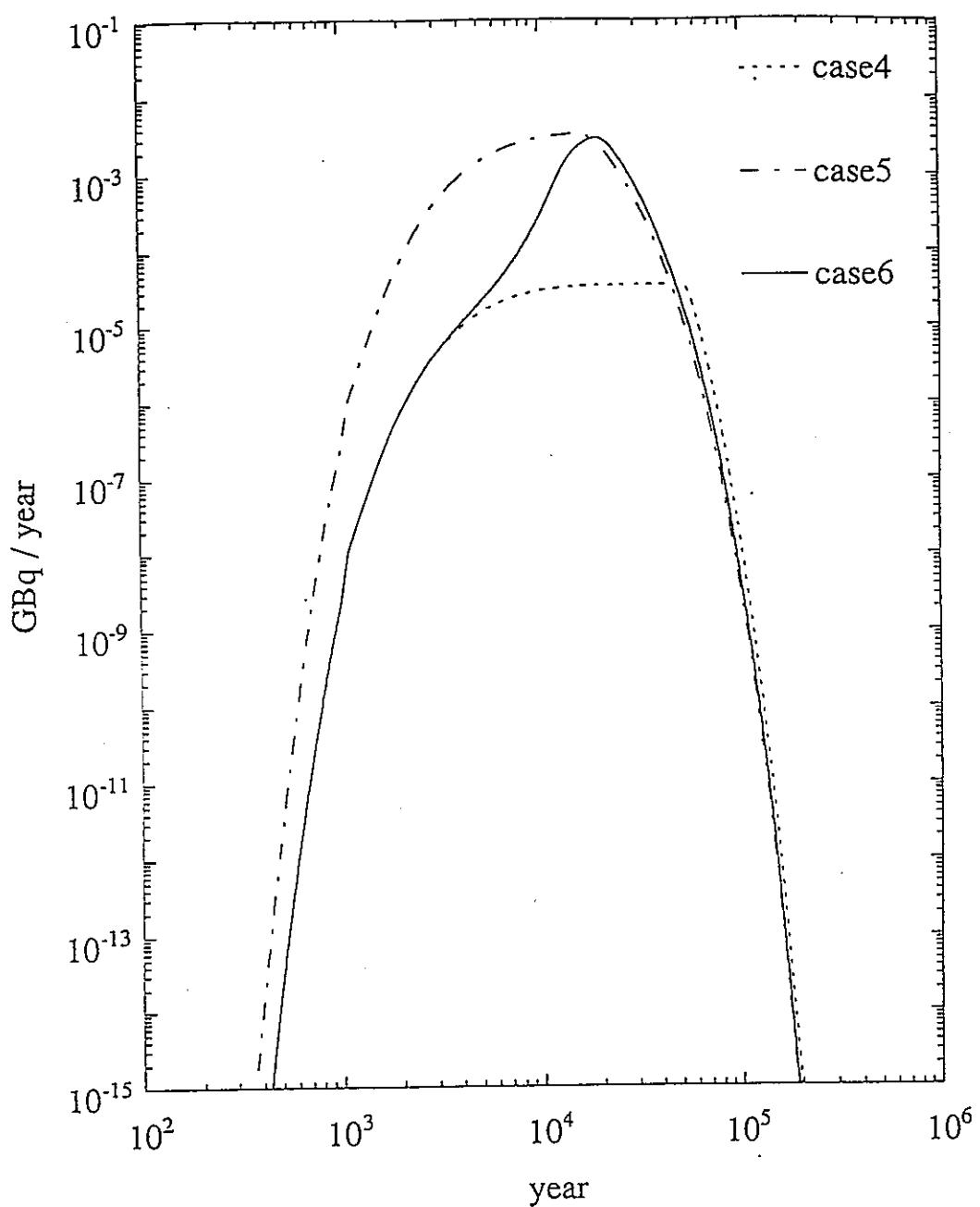


図 2-16 $R = 500$ 一定で C^* が変化する場合の
緩衝材出口濃度の時間変化（溶解度制限）

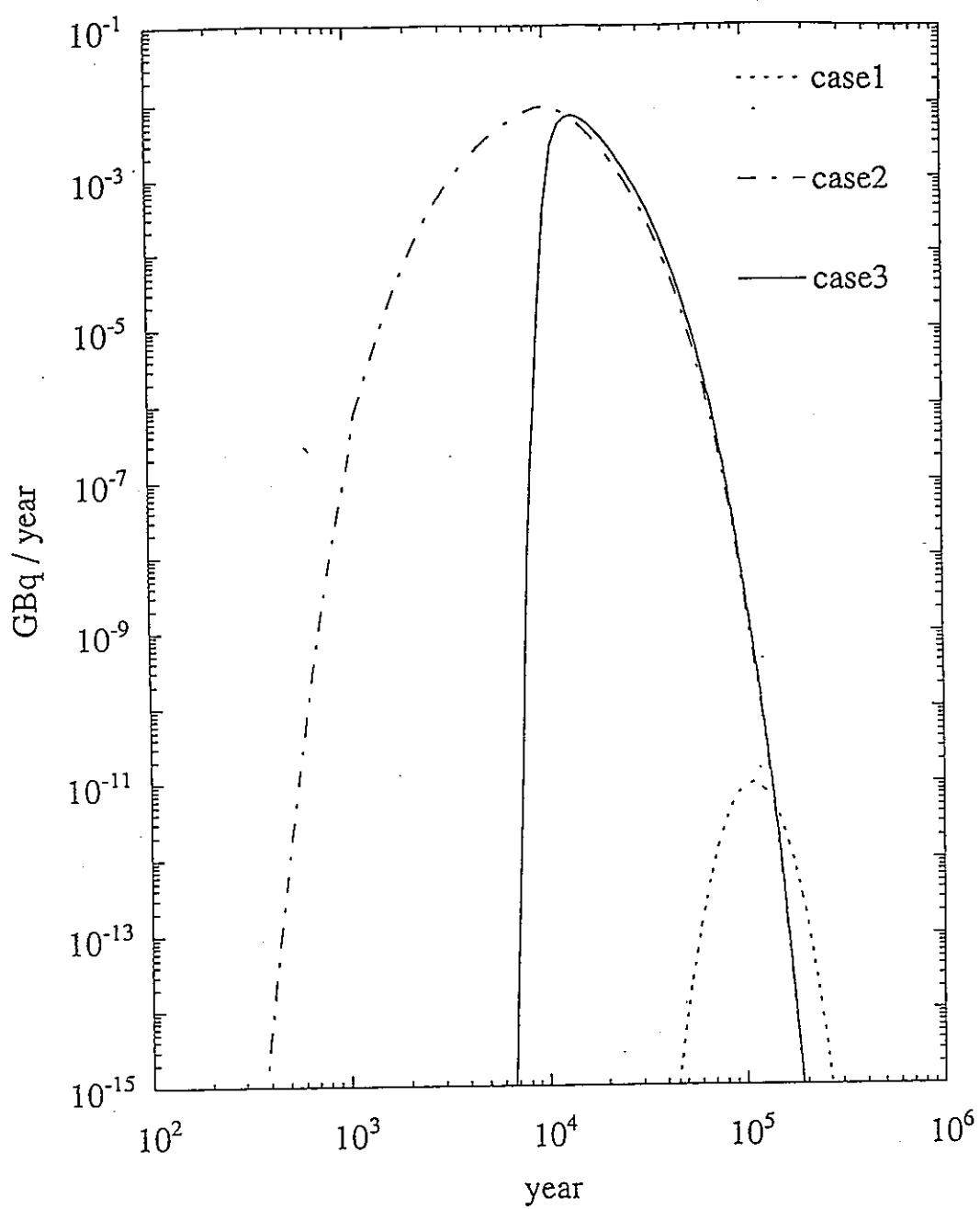


図 2-17 $J_s = 5 \text{ g/m}^2/\text{y}$ 一定で R が変化する場合の
緩衝材出口濃度の時間変化 (調和溶解)

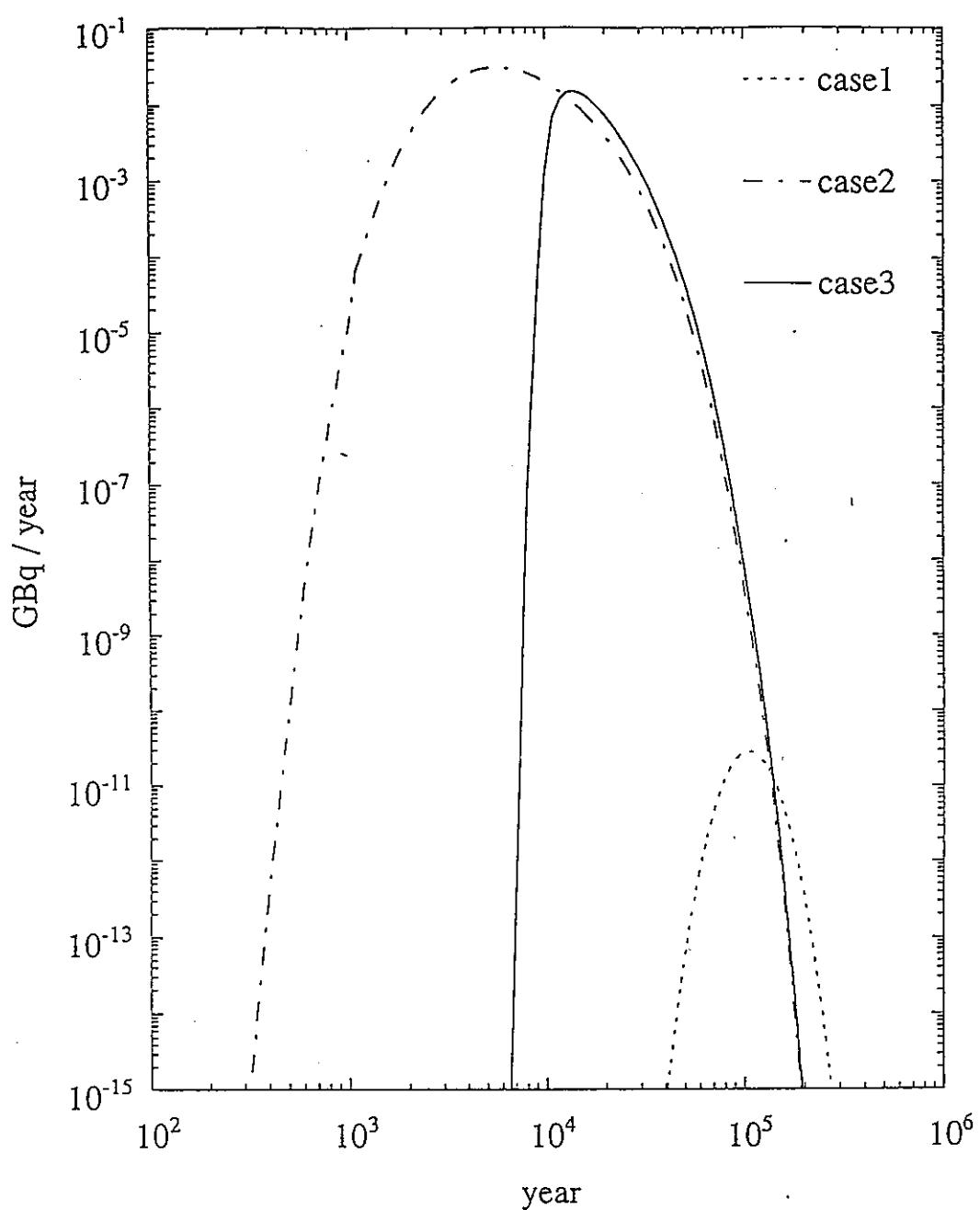


図 2-18 $J_s = 500 \text{ g/m}^2/\text{y}$ 一定で R が変化する場合の
緩衝材出口濃度の時間変化（調和溶解）

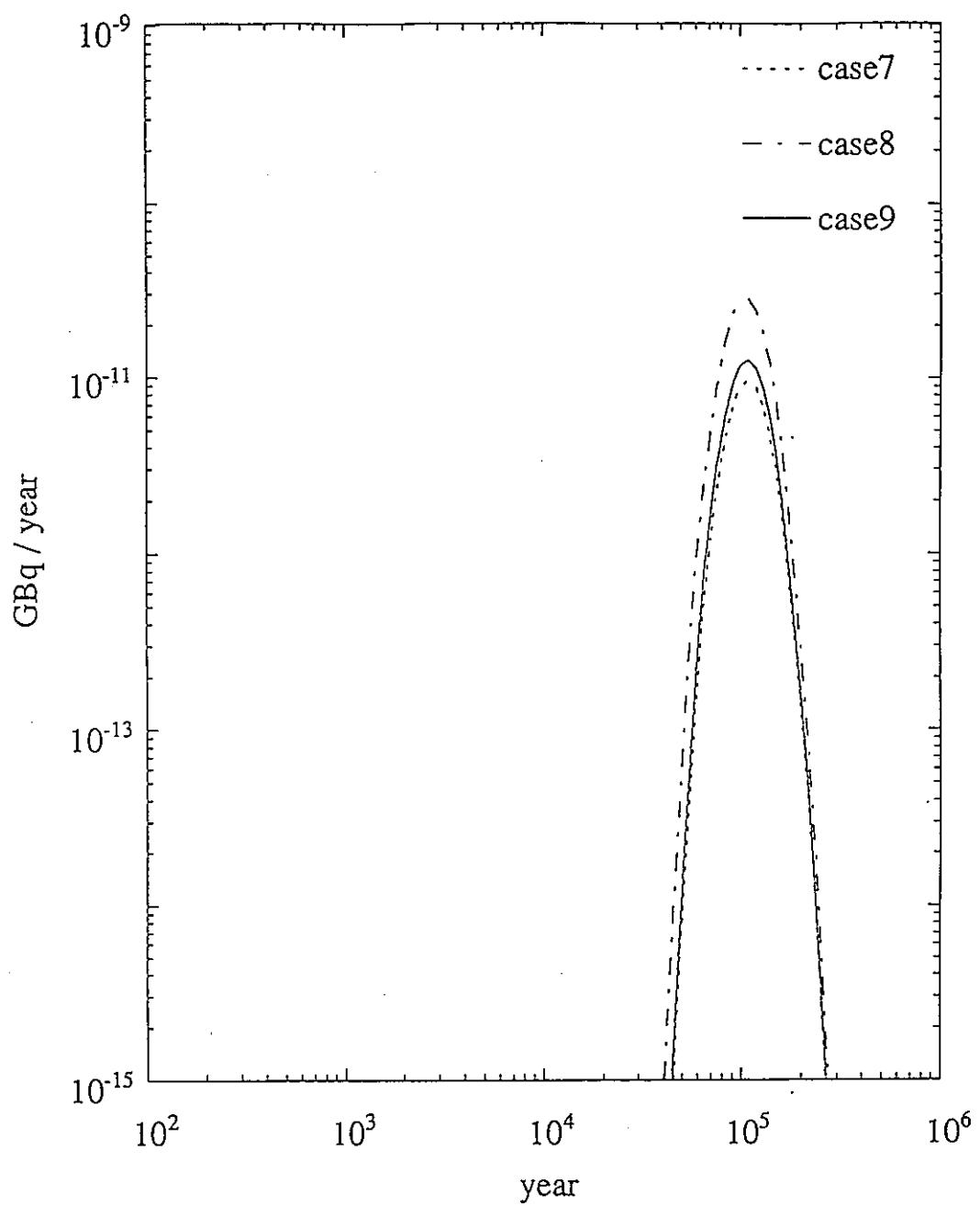


図 2 - 1 9 $R = 50000$ 一定で J_s が変化する場合の
緩衝材出口濃度の時間変化（調和溶解）

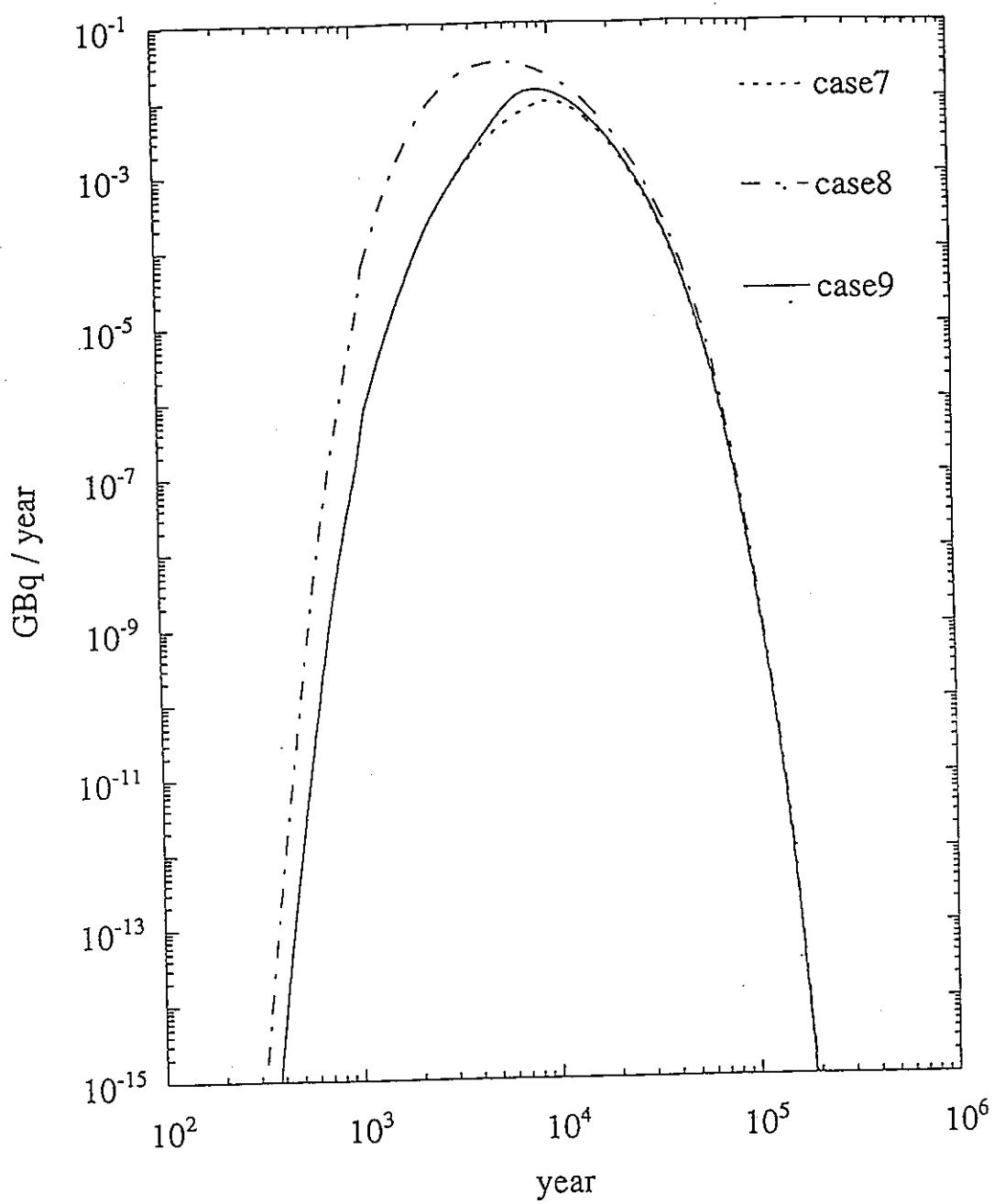


図 2-20 $R = 500$ 一定で J_s が変化する場合の
緩衝材出口濃度の時間変化 (調和溶解)

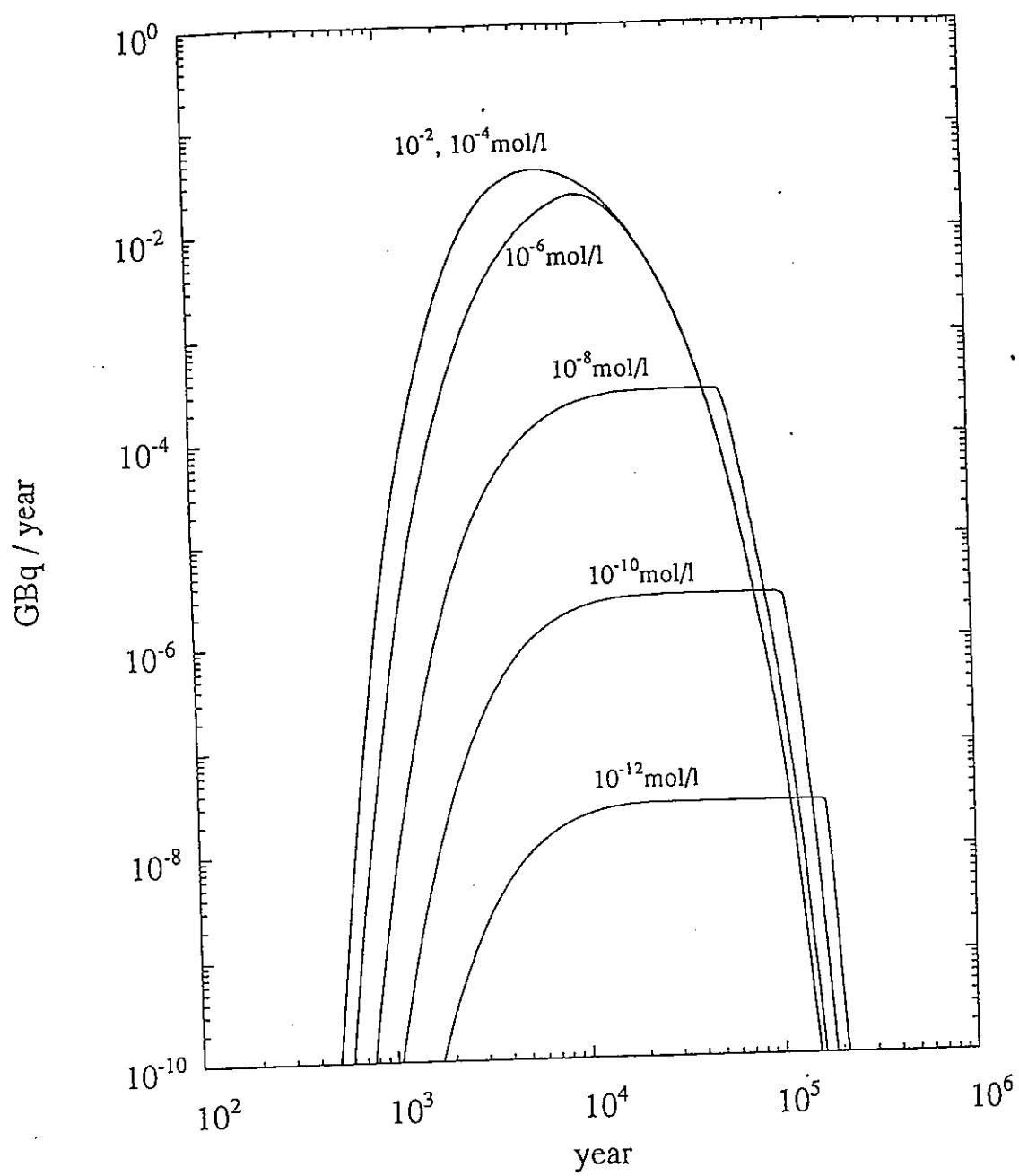


図 2-21 緩衝材出口濃度へ与えるDFの影響
 緩衝材厚さ1m、半減期10000年、DF = 1
 $K_d = 0.1 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、 C^* 変化（溶解度制限）

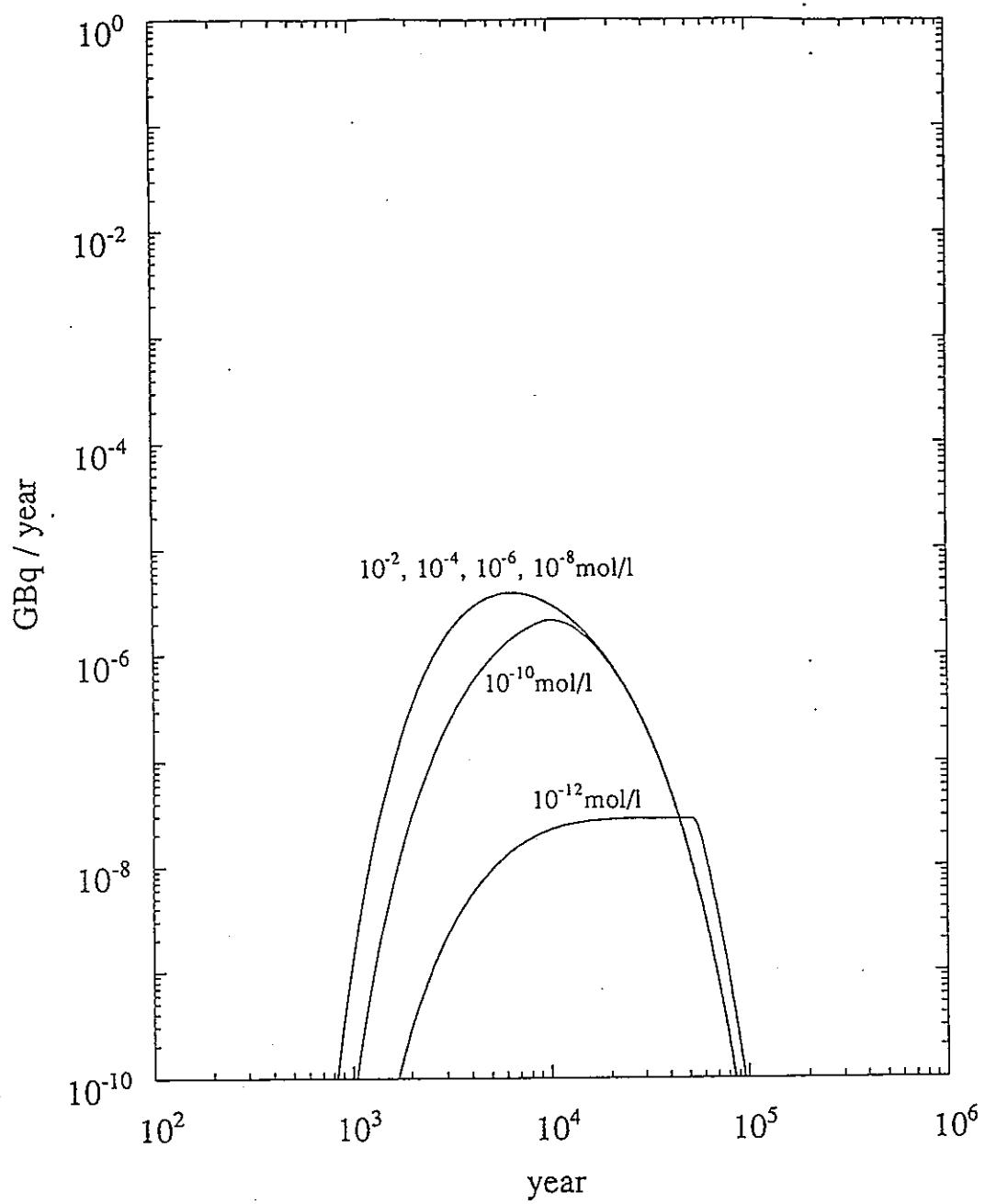


図 2-2-2 緩衝材出口濃度へ与えるDFの影響
 緩衝材厚さ1m、半減期10000年、DF = 10000
 $K_d = 0.1 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、 C^* 変化（溶解度制限）

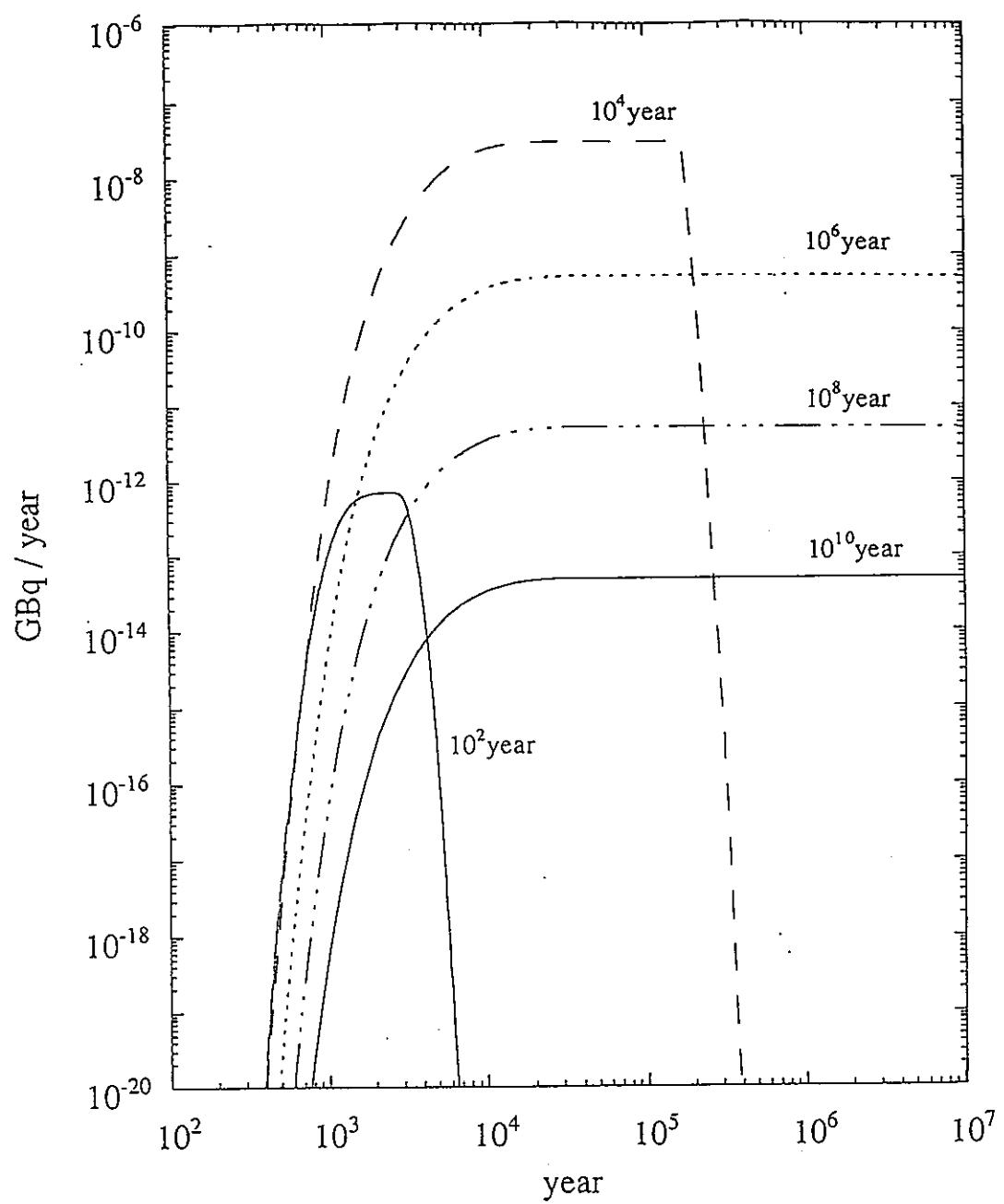


図 2-2-3 緩衝材出口濃度へ与えるDFの影響
 緩衝材厚さ 1 m、DF = 1、K_d = 0.1 m³/kg
 $C^* = 10^{-12}$ mol/l、半減期変化（溶解度制限）

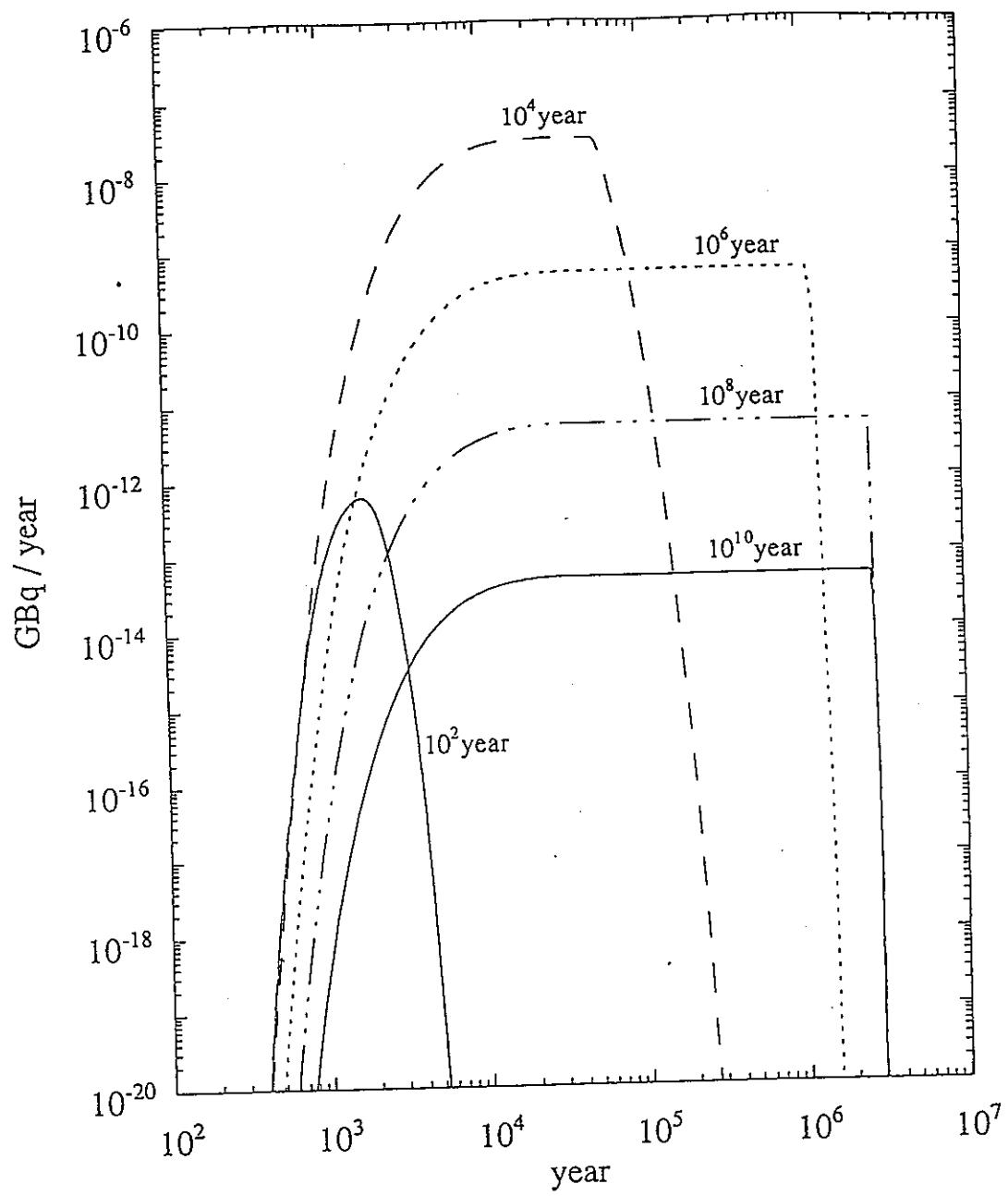


図 2-2-4 緩衝材出口濃度へ与えるDFの影響
 緩衝材厚さ1m、DF = 10000、Kd = 0.1 m³/kg
 $C^* = 10^{-12}$ mol/l、半減期変化（溶解度制限）

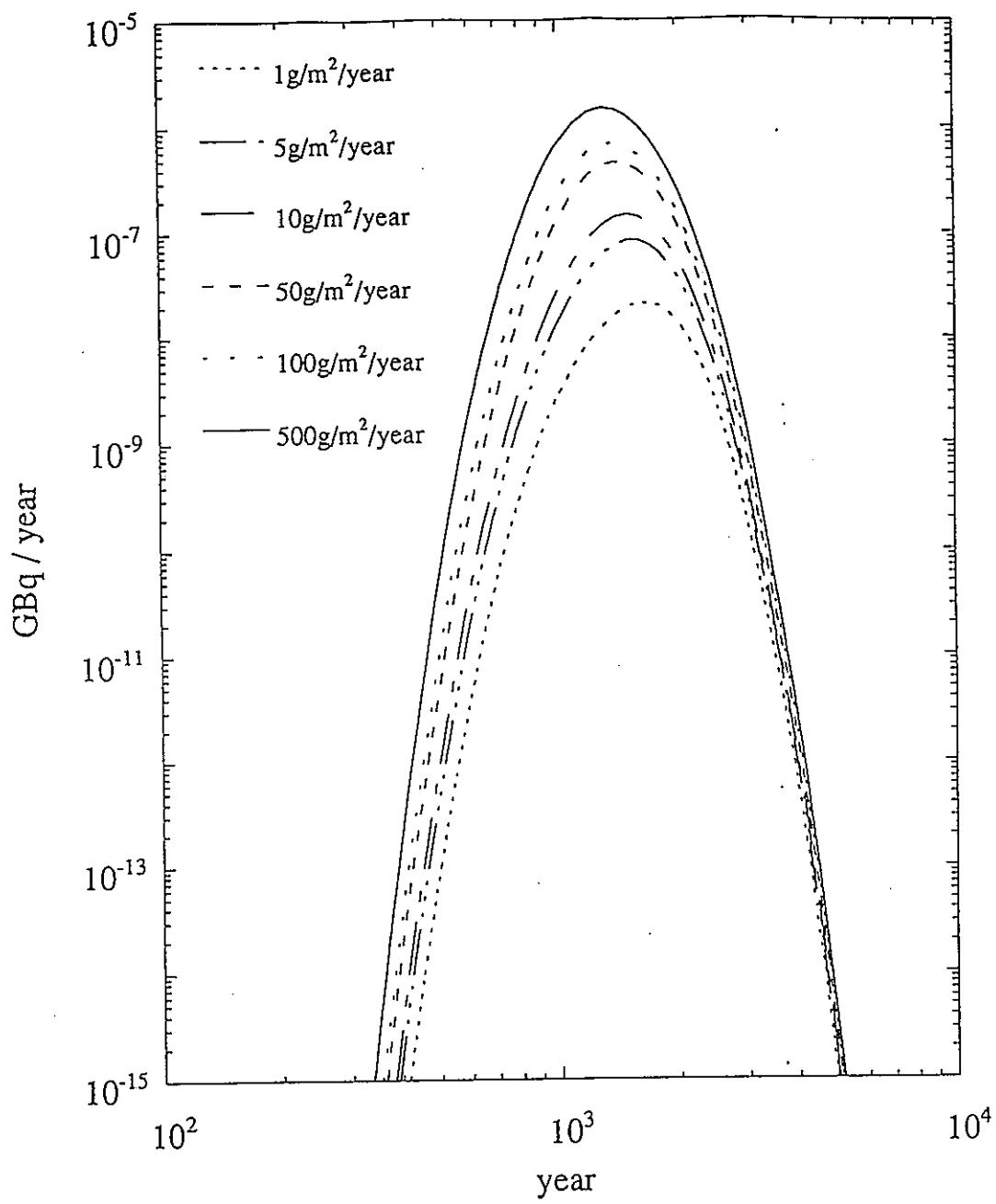


図 2-25 緩衝材出口濃度へ与えるDFの影響
緩衝材厚さ1 m、半減期100年、DF=1
 $K_d = 0.1 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、 J_s 変化（調和溶解）

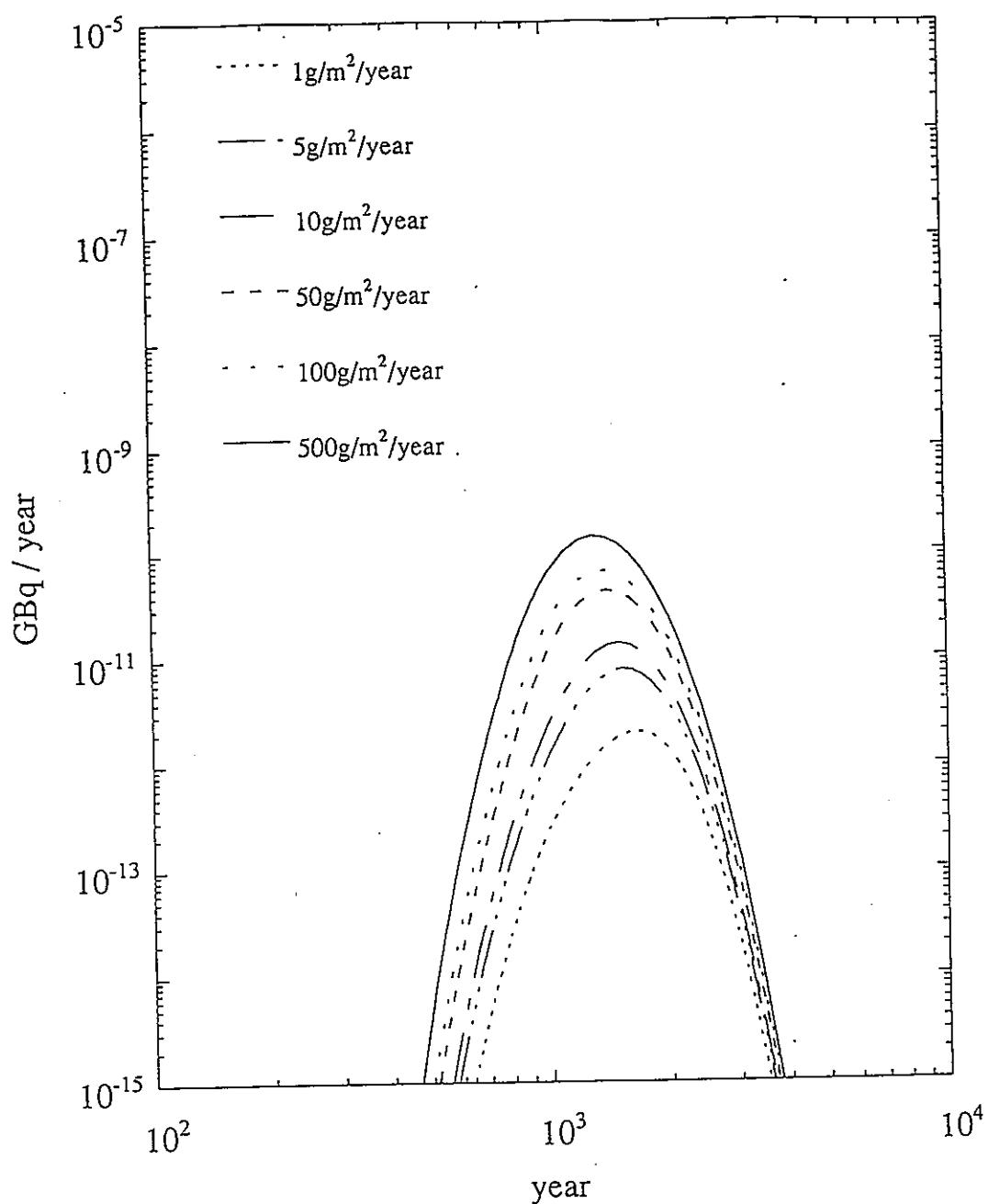


図 2-2-6 緩衝材出口濃度へ与えるDFの影響
緩衝材厚さ1 m、半減期100年、 $DF = 10000$
 $K_d = 0.1 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、 J_s 変化（調和溶解）

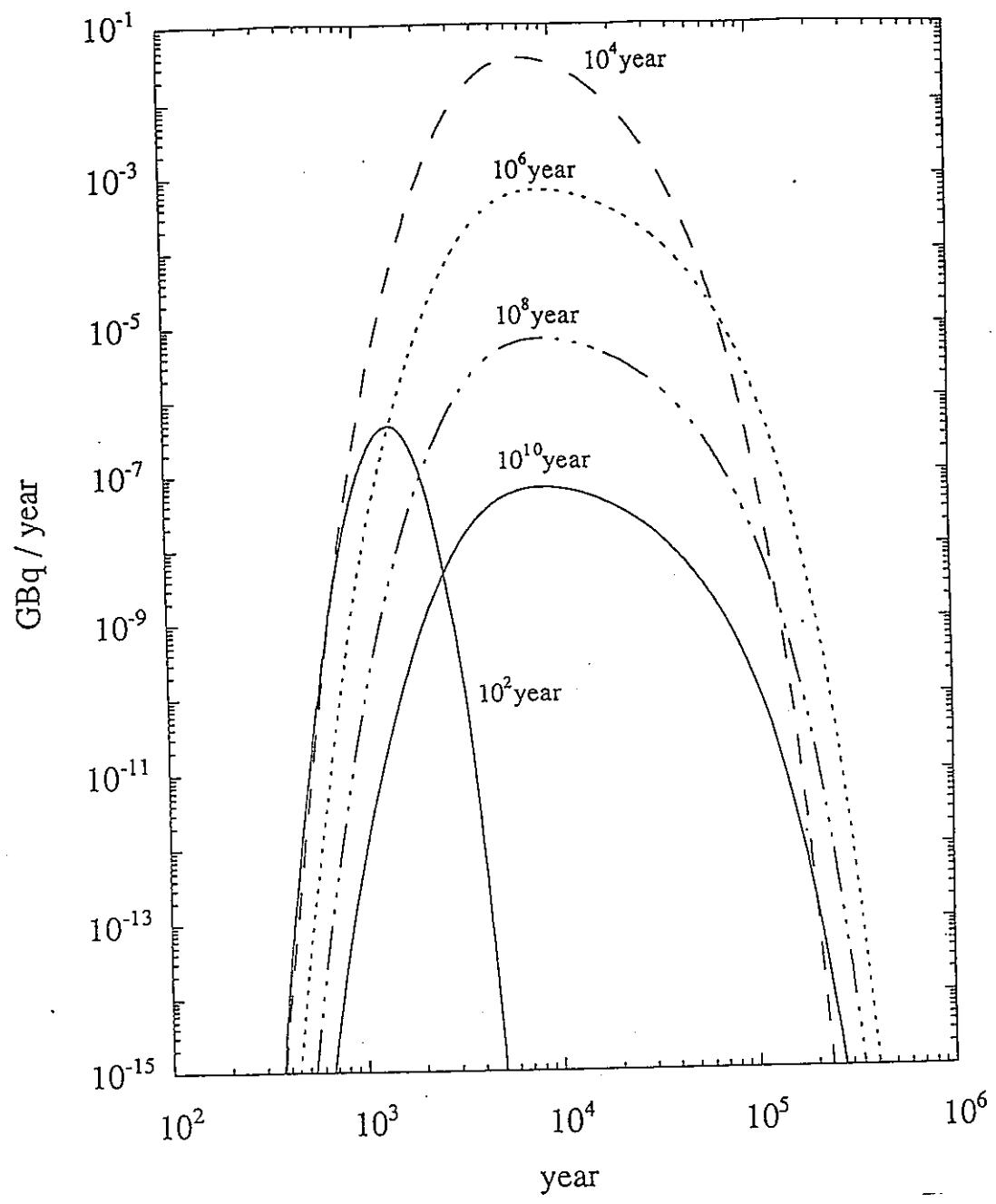


図 2-27 緩衝材出口濃度へ与えるDFの影響
 緩衝材厚さ1m、DF = 1、Kd = 0.1 m³/kg
 $J_s = 50 \text{ g/m}^2/\text{y}$ 、半減期変化（調和溶解）

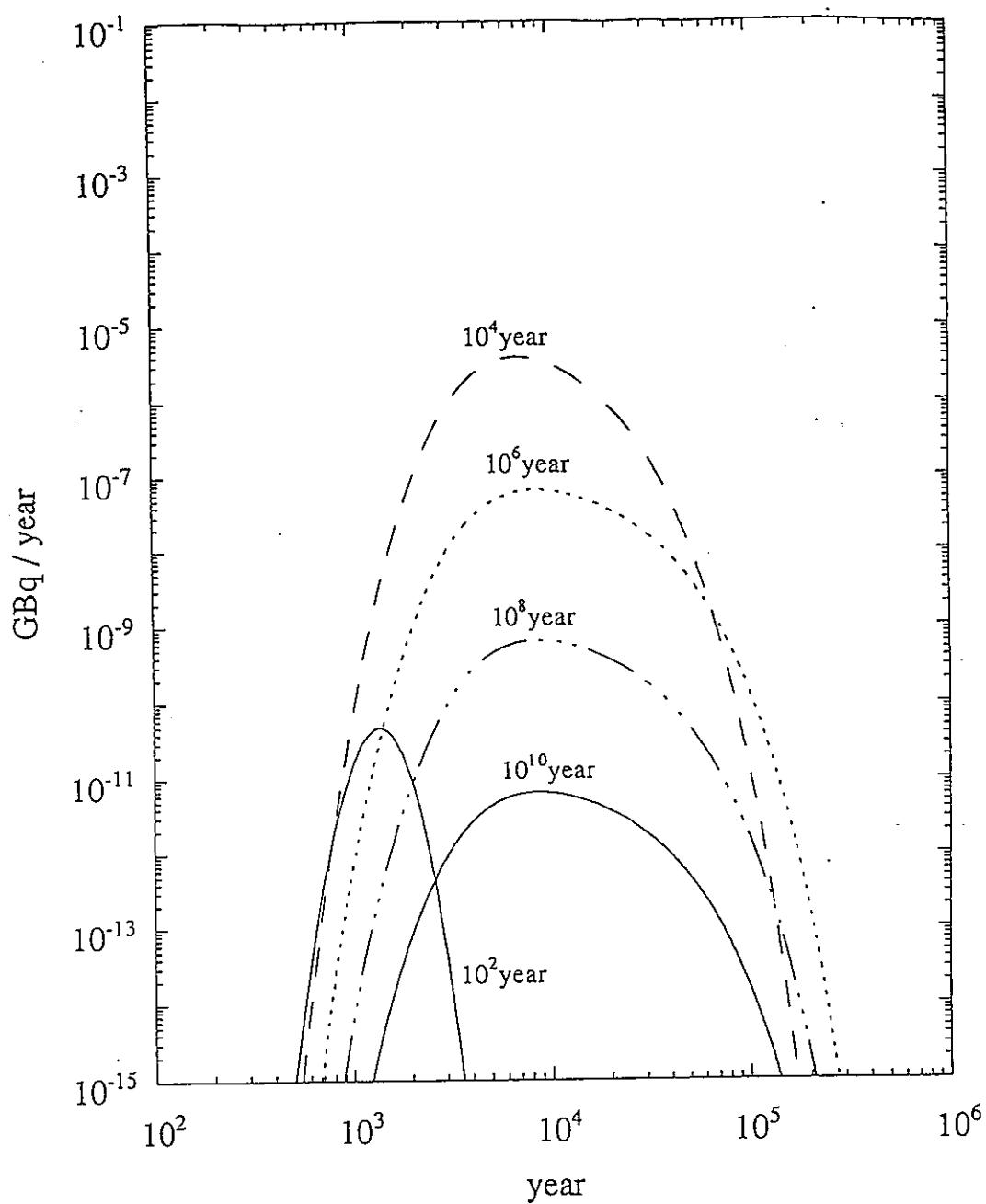


図 2-2-8 緩衝材出口濃度へ与えるDFの影響
 緩衝材厚さ1m、DF = 10000、K_d = 0.1 m³/kg
 J_s = 50 g/m²/y、半減期変化（調和溶解）

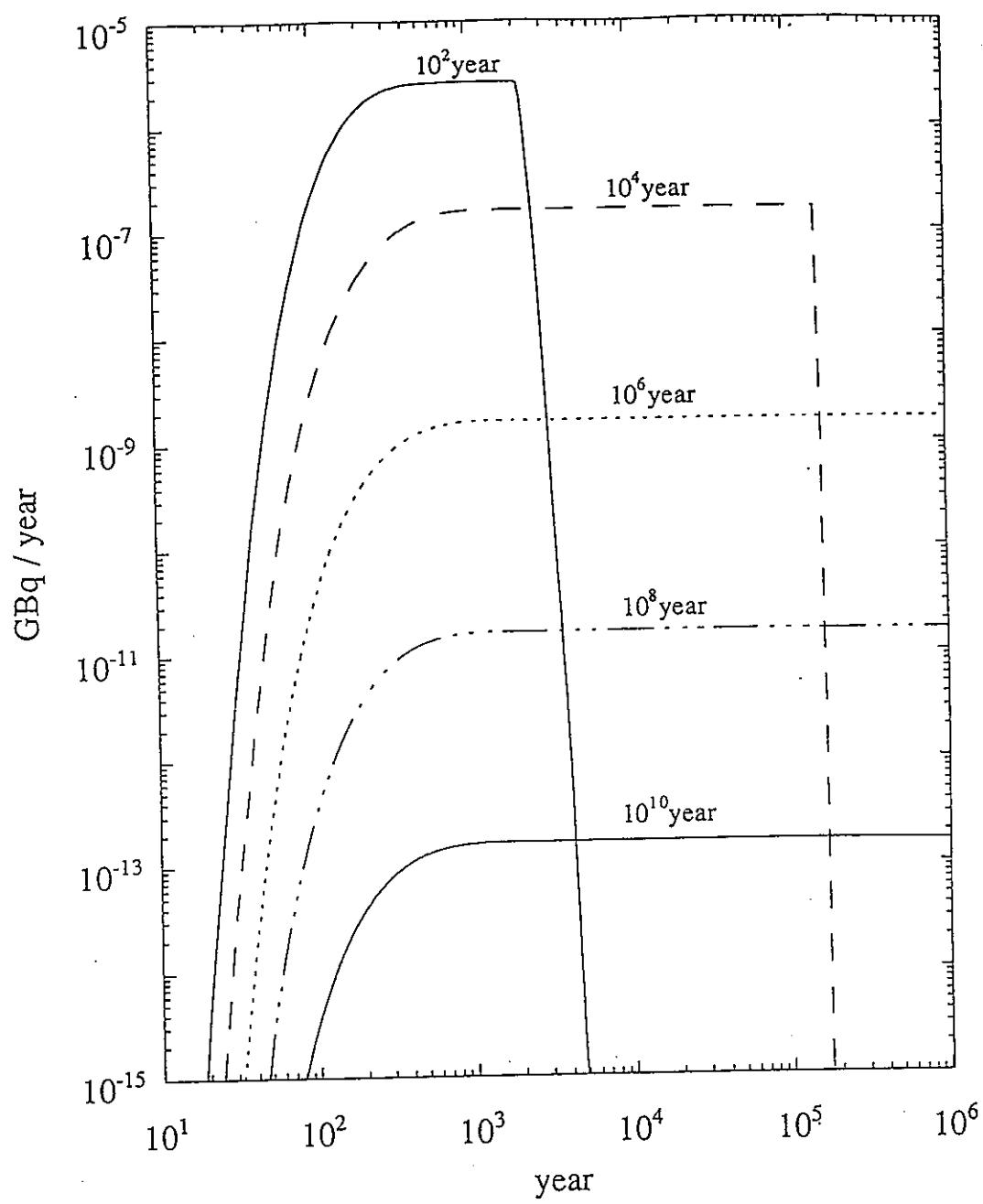


図 2-29 緩衝材出口濃度へ与える緩衝材厚さの影響
 厚さ 0.2 m、DF = 1、Kd = 0.1 m³/kg
 C* = 10-12 mol/l、半減期変化

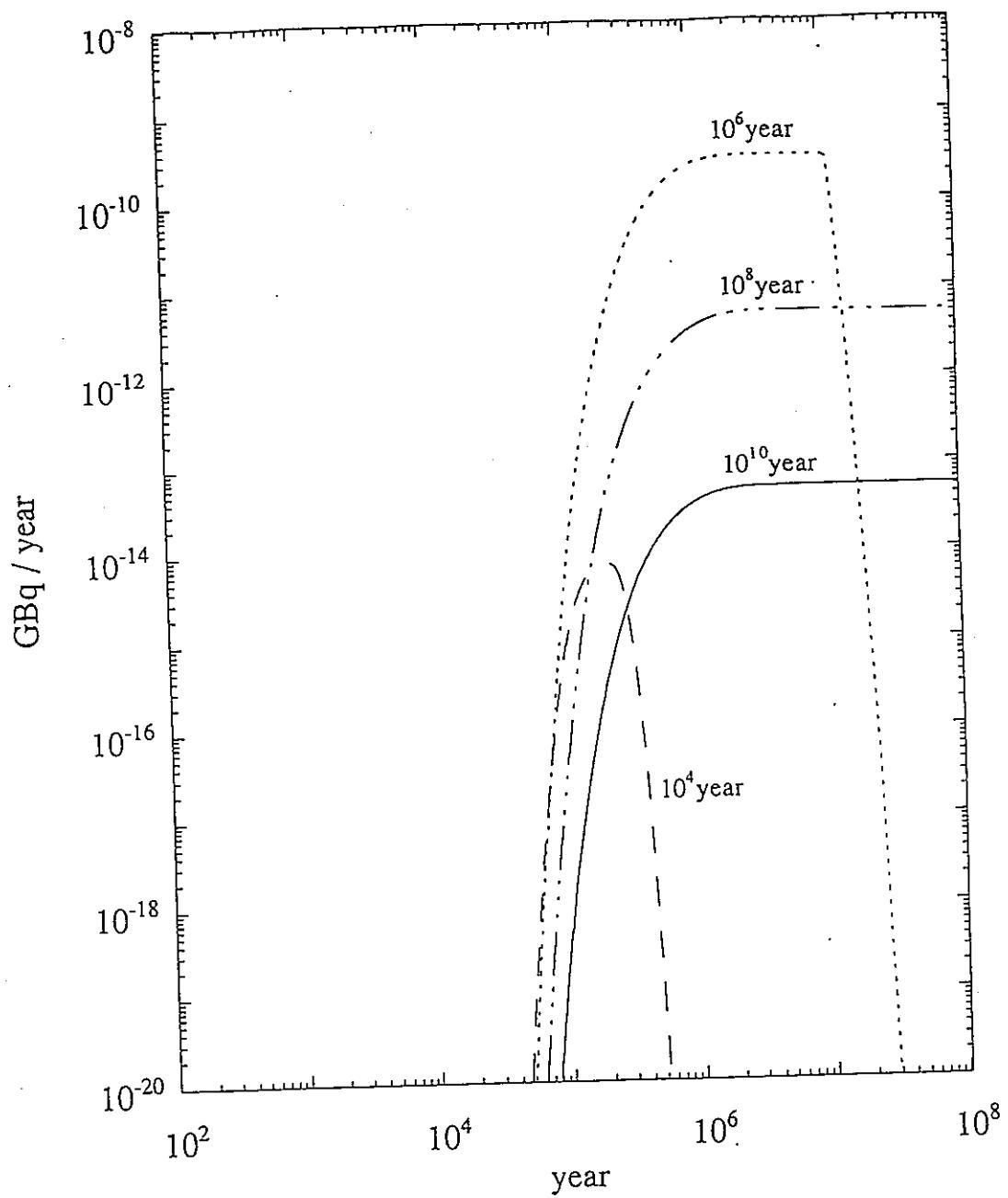


図 2-30 緩衝材出口濃度へ与える緩衝材厚さの影響
 厚さ 1 m、DF = 1、Kd = 10 m³/kg
 $C^* = 10^{-12}$ mol/l、半減期変化

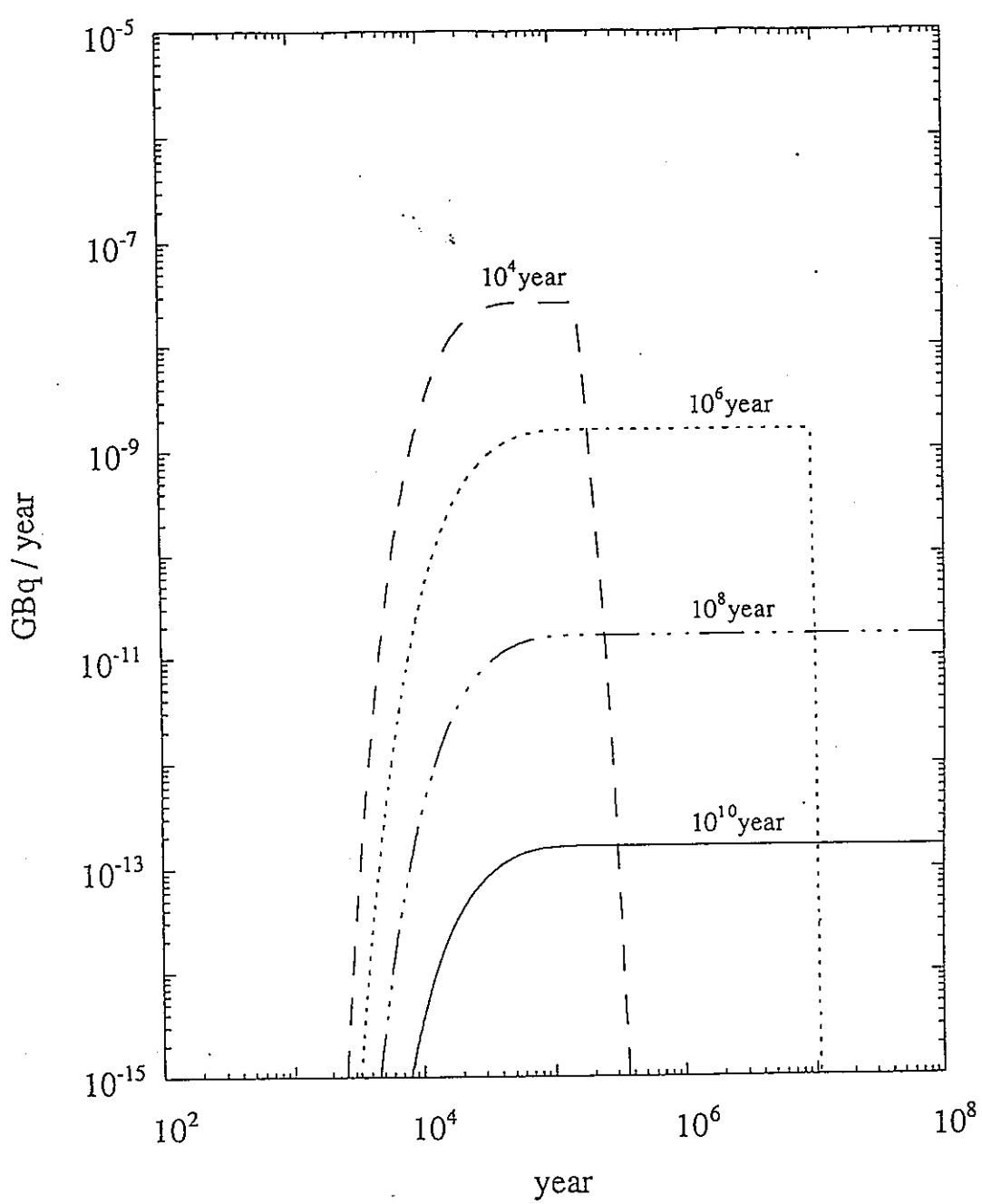


図2-3-1 緩衝材出口濃度へ与える緩衝材厚さの影響
 厚さ0.2 m、DF = 1、Kd = 10 m³/kg
 C* = 10-12 mol/l、半減期変化

第3章 水／イライト系におけるアメリシウムの吸着挙動 —コロイド形成の影響—

3-1 序

地下水中でAmは、共存する地下水コロイドへ吸着することで擬似コロイドを形成しやすいことが多くの研究者によって報告されてきている[1、およびその中の参考文献]。昨年度の研究では、地下水中と同様な現象が、人工バリアを構成するペントナイト中でも観測されるか否か、また人工バリア中においてAmの擬似コロイドが形成される場合、その吸着挙動にどのような影響が与えられるかという観点からの研究を実施した[2]。その結果、ペントナイトと共に存しない蒸留水系（炭酸イオンを含む）では、AmはpH>3において加水分解反応の進行にともない急速に真性コロイドを形成し、pH=7付近においてその粗粒子ならびに真性コロイドの存在割合が最大となること、またアルカリ領域では炭酸錯体の形成が有意になるに従い、コロイドの割合が減少し、またコロイドを形成する速度が減少することが示された。一方、ペントナイトと共に存する系においては、Amはペントナイトから放出されるシリカコロイドあるいはFe(II)コロイドへ吸着することで擬似コロイドを形成している可能性が強く、そのときのコロイドの粒径分布は溶液の処理方法に強く依存することが明かにされた。そして、このようにAm擬似コロイドとして存在することが安定なペントナイト－水系において、ペントナイトへの吸着分配比は実験条件である固液比（V/m比）に対して直線的な依存性を示すこと、ならびにこ

の直線関係がAmの擬似コロイド形成を仮定することで、理論的に説明されることを示すことができた。すなわち、昨年度の研究成果から、Amの人工バリア内の地球化学的挙動を正確に予測するためにはベントナイトから放出されるコロイド粒子との相互作用（擬似コロイド形成）を十分考慮する必要性が認められ、これまで通りの単純にAmイオンのみを対象とした研究では、Amの地球化学的挙動の一方の側面だけの検討に留まってしまう恐れがあることが指摘された。

安ら [3] によって定量的に評価された人工バリアの有するバリア性能評価結果から、人工バリア出口境界におけるAmの影響は、埋設後 $10^4 \sim 10^5$ 年に主に現われることがわかる。

人工バリア緩衝材に使用されるベントナイトに関しては、高レベル放射性廃棄物地層処分性能評価の対象となる超長期間にわたり安定に初期の性能を保持し続けると仮定した研究がこれまで多く実施されてきている。しかし、Eberlらが評価したベントナイトのイライト化の活性エネルギーを用いて計算すると、80°Cでスメクタイトを保持した場合 $10^4 \sim 10^5$ 年で約20%がイライト化することがわかる [4]。また、100°Cで保持した場合、10%のイライト化に2万3千～12万年必要であるとする評価例も報告されている [5]。人工バリア出口境界におけるAmの影響が重要となる時間スケールとイライト化の時間スケールがほぼ同オーダであることや、性能評価に使用した熱力学的データの不確かさ、ならびにイライト化自体もそれを促進させる因子が速度論的効果なのか温度なのか、あるいは溶液の化学的組成に基づくものかは未だに十分に解明されていないことなどから、Amの人工バリア内における様々な地球化学的挙動を解明していくためには、初期のベントナイトに対するAmの吸着挙動やその中のコロイド形成挙動ばかりではなく、ベントナイトの性能の経年変化を考慮した研究が必要となる。

本研究では、ベントナイト（スメクタイト）の変質後の形態の1つであるイライトに注目し、イライト-水系におけるAmの地球化学的挙動を解明することを目的とした。但し、本年度はAmの地球化学的挙動の中でも、イライトへの吸着挙動だけに焦点を絞り、Amの擬似コロイド形成との関係からの検討を行った。

本研究で使用したイライトは、日本地科学社より購入したイライトである。

3-2 実験方法

すべて実験は、大気開放系で実施した。実験溶液は、温度25℃に制御したボックス内に静置され、光の照射は遮蔽された。使用した液相はすべて蒸留水であり、2度の蒸留操作を加えて精製し、使用前には2nmのポアサイズを有する限外濾過ウルトラフィルタで濾過して使用した。

3-2-1 イライト-蒸留水系におけるpH

ベントナイトに関しては、その空隙水中のpH条件に対するpH緩衝性があることが知られている。本研究で使用したイライトに関しても同様なpH緩衝性があるかどうか、ならびにイライト-水系がどのようなpH条件をとるかを確認するために、イライトと蒸留水の固液比（V/m比）を変えてpHがどのような影響を受けるかを確認した。また、pHをアルカリ側および酸性側に変化させた後のpHの変化も測定した。

(1) pHのV/m比依存性

ポリプロピレン容器の中に、一定量のイライトを入れ、その後所定のV/m比になるように蒸留水を添加した。ベントナイトと異なり膨潤性が乏しいため蒸留水を後から添加しても問題は生じなかった。V/m比をV/m=5～25ml/gに調整し、その後15日間の上澄み液中のpHの変化をpH計を用いて測定した。

(2) pH緩衝性

実験試料としては、(1)で使用したイライト-水系の試料をそのまま使用した。(1)の実験終了後、pHを硝酸あるいは水酸化ナトリウム（以下NaOH）を用いて酸性

あるいはアルカリ性に調整した。調整後のpHは、pH = 3 ~ 10であった。pH調整後の上澄み液中のpHの変化を18日間にわたりpH計で測定した。

3-2-2 イライトへのAmの吸着

(1) pH依存性

Amershamより購入したAm-241溶液（1N硝酸溶液）を、0.2M CMPO - 1.4M TBP - n-dodecane溶液を抽出剤、0.05M硝酸溶液を逆抽出溶液として使用し、2回抽出・逆抽出を繰り返した。この精製方法により、購入時に混入している可能性のあるFeなどの不純物やAm-241と放射平衡にあるNp-237などの娘核種は除去できた。

購入したイライトを購入した状態のまま（精製などの操作を加えずに）一定量ポリプロピレン容器に入れた。2度の蒸留操作を加えた蒸留水を、使用の直前にポアサイズ2nmのウルトラフィルタで限外濾過し、その後イライトを入れてあるポリプロピレン容器に添加した。V/m比はV/m = 5 ml/gで一定とした。このポリプロピレン容器に上述したように精製したAm溶液を直前に2nmポアサイズのウルトラフィルタで限外濾過してから添加し、NaOHを用いてpHを調整した。その他の化学的条件は全く調整しなかった。Amの濃度は 1×10^{-9} Mであった。

ベントナイトへのAmの吸着は2週間で平衡に達した[2]が、Csのベントナイトへの吸着実験とイライトへの吸着実験からはイライトの方が平衡に達するのに要する時間が長いとの報告がある[6]こと、事前の予備実験から上澄み液中の濃度変化という観点からは20日間で平衡に達しているように観測されたことから、接触時間は23日間とした。

23日間の接触時間の後、試料容器を遠心分離し、上澄み液をサンプリングしてイライトへの吸着量を評価した。吸着量評価においては、サンプリングした上澄み溶液中のAmのactivityをそのまま測定する方法、サンプリングした上澄み溶液をポアサイズ0.45μmのフィルタで濾過し、その濾液中のAmのactivityを測定する方法、ならびにサンプリ

ングした上澄み溶液をポアサイズ2 nmのウルトラフィルタで限外濾過し、その濾液中のAmのactivityを測定する方法を採用し、それぞれの方法で得たAmのactivityと実験開始時に添加したAmのactivityとからそれぞれの吸着分配比を計算した。Amのactivityは、2πガスフローカウンタと動力炉・核燃料開発事業団殿より貸与されているGe半導体検出器を用いて測定するとともに、濾過の前後でのマスバランスの確認も行った。なお、遠心分離後のサンプリングに先立ち、上澄み溶液のpHをpH電極により測定し、上で計算した吸着分配比を最終段階でのpHにおける吸着分配比であるとした。

(2) V/m 比依存性

購入したイライトを購入した状態のまま（精製などの操作を加えずに）一定量ポリプロピレン容器に入れた。2度の蒸留操作を加えた蒸留水を、使用の直前にポアサイズ2 nmのウルトラフィルタで限外濾過し、その後イライトを入れてあるポリプロピレン容器に添加した。V/m 比は $V/m = 5 \sim 100 \text{ ml/g}$ となるようにした。このポリプロピレン容器に3-2-2で述べた方法により精製したAm溶液を直前に2 nmポアサイズのウルトラフィルタで限外濾過してから添加し、NaOHを用いてpHをpH = 8.2に調整した。pHは実験期間中を通して一定となるようにし、その他の化学的条件は全く調整しなかった。Amの濃度は $1 \times 10^{-9} \text{ M}$ であった。

接触時間は30日とした。30日経過後、上澄み液をサンプリングした。その後の固液分離方法や吸着分配比の計算方法は、3-2-2と同様である。

3-3 結果と考察

3-3-1 イライト-水系におけるpH

イライトと蒸留水を接触させた時の上澄み液中のpH値の、蒸留水体積とイライト質量

比 (V/m 比) 依存性を測定した結果を表 3 - 1 に示す ($V/m = 5 \sim 25 \text{ ml/g}$)。15 日後において pH は $pH = 8.6 \sim 9$ の範囲にあることがわかった。接触時間が長くなるに従い pH の値は徐々に減少する傾向にあること、また V/m 比が増加するに従い pH の値も増加することが明かになった。この傾向はベントナイト一水系における pH の変化と定性的に同様である。本研究では雰囲気制御を行っていないため、明確に断言することはできないが、実処分場条件 ($V/m < 1 \text{ ml/g}$) では pH の値は $pH = 7 \sim 8$ 程度になるものと推測される。

一方、 $pH = 8.6 \sim 9$ 程度になっているイライト一水系の上澄み液に、硝酸あるいは NaOH を添加して上澄み液中の pH を大きく変化させた後の pH の変化を測定した結果を表 3 - 2 に示す。酸性側では $pH = 4.6$ 程度まで変化させた場合には、18 日後には $pH = 8 \sim 8.6$ まで変化しており pH に対する緩衝性が観測された。一方、アルカリ側では $pH = 10$ までの範囲で変化させたが、この場合 $pH = 9.7 \sim 9.8$ まで回復した。本研究では V/m 比の影響がこの緩衝性にどのように現われるかまで明かになるような実験条件で研究を行っていないが、No. 2 ($V/m = 10 \text{ ml/g}$ でアルカリ側にシフト) と No. 3 ($V/m = 15 \text{ ml/g}$ で酸性側にシフト) との関係から、本研究条件ではアルカリ側より酸性側に対して、より強い pH 緩衝性が確認された。但し、No. 5 に見るように、極端な酸性化はイライト自身の構造の破壊を引き起こすため、pH 緩衝性は失われることがわかる。

3 - 3 - 2 イライトへの Am の吸着

(1) 吸着比の pH 依存性

pH = 7.8 から pH = 9 の間におけるイライトへの Am の吸着実験の結果を、図 3 - 1 に示す。図中には、遠心分離後、上澄み液からサンプリングした液相試料の固液分離方法ごとの吸着比 (Kd) が示されている。

上澄み液を濾過せず、そのまま溶液試料として Am の activity を測定した場合、Kd は pH = 7.8 で最大の $Kd = 10^3 \text{ ml/g}$ をとった後、pH の增加に従い単調に減少することがわかった。

同様なKdのpH依存性は、上澄み液試料をポアサイズ $0.45\text{ }\mu\text{m}$ のフィルタで濾過した場合にも見られた。一方、ポアサイズ 2 nm のウルトラフィルタで限外濾過した場合には、 $\text{pH} \leq 8$ で $Kd >> 10^4\text{ ml/g}$ が評価され、その後pHの増加に従いKdは減少しているものの、 $\text{pH} = 8.4$ におけるKdと $\text{pH} > 9$ におけるKdがほぼ等しいという結果が得られた。

このpH領域において、pHの増加に従いKdが減少する傾向は、当該pH領域においてAmが炭酸錯体を主体的に形成することとほぼ一致している。つまり、本研究条件においては、イライトへのAmの吸着挙動は、Amの加水分解生成物が主体的なSpeciationの場合には強く吸着が起こる一方、Amが炭酸錯体を形成するに従い、徐々に吸着が減少していくものと考えられる。

上澄み溶液の濾過方法によって、評価されたKdの値が異なり、細かいポアサイズのフィルタを用いるほどKdが大きくなることから、Am-イライト-水系においてもイライトから放出される微粒子へのAmの吸着が起りコロイドが形成されている可能性が指摘される。本研究の結果からだけでは明確にその原因を特定できないが、限外濾過した場合のKdが $\text{pH} = 8.4 \sim 9.1$ で余り変化しないことも、イライトから放出される微粒子の粒径分布のpH依存性に影響を受けている可能性がある。つまり、 $\text{pH} > 8.4$ 以上のアルカリ溶液と接触する場合に、 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒径を有する粒子の放出がpHの増加にともない抑制されるのに対し、 $0.45\text{ }\mu\text{m} \sim 2\text{ nm}$ の粒径を有する微粒子が選択的、優先的に放出されることが考えられる。

また、図3-1中には前年度報告したAmのベントナイトへの吸着比 ($V/m = 5\text{ ml/g}$) の結果[2]も合わせて明記している。このベントナイト系の実験は、雰囲気制御のもと $\text{pH} = 8.2$ において実施されたものである。実験雰囲気が異なるため直接的なKd値の比較はできないが、人工バリアを構成するベントナイトの主成分がスメクタイトからイライトへ変化した場合であっても、吸着挙動としてとらえた場合、その吸着比は、上澄み溶液からそのまま評価した場合、ポアサイズ $0.45\text{ }\mu\text{m}$ のフィルタで濾過した場合、ポアサイズ 2 nm のウルトラフィルタで限外濾過した場合のどの場合であっても1桁以上の減少は認められないことがわかった。

(2) 吸着比のV/m 比依存性

pH = 8.2に調整した系におけるKdのV/m 比依存性を図3-2に示す。上澄み液からそのまま評価した場合、ポアサイズ0.45 μmのフィルタで濾過した場合、ポアサイズ2 nmのウルトラフィルタで限外濾過した場合のどの場合についても、得られたKd値はV/m 比に対して直線的に増加することがわかった。この傾向は、イライトがアルカリ溶液と接触することでイライトから液相中へ微粒子が放出され、その微粒子へAmが吸着し擬似コロイドを形成していることで説明される。同様な現象はベントナイト系においても観測されている[2]。

イライトを用いた本研究においても、雰囲気の違いはあるがpH条件はベントナイト系と同じpH = 8.2である。前年度報告したベントナイト系におけるKd値[2]と比較すると、V/m 比によらずV/m = 5 ~ 100 ml/gの範囲においては(1)で述べたように、イライト系のKd値はベントナイト系でのKd値と1桁以上の違いはないことがわかった。

3-3-3 今後の研究課題

前年度において、初期状態のベントナイトー水系におけるAmのコロイド形成やそれによる吸着挙動への影響を明かにし、今年度はベントナイトの変化が終了した状態であるイライトに関して、そのイライト化によってAmの吸着挙動がどのような変化を受けるかをコロイド形成を考慮にいれつつ現象を観察した。すなわち、ベントナイトの様々な性能が変化し始める前の状態と変化し終わった状態に関する基礎的な知見を得ることができたと考えられる。図3-1や図3-2に見るようベントナイト系とイライト系について吸着比という観点からは大きな差異はないと考えられるが、ベントナイトのイライト化はある時点でステップ状に急速に進行するものではなく、時間とともに変化していくものと考えられる。そして、コロイド形成という観点からは、必ずしもベントナイト系とイライト系は同じものであるとは断言できない。今後は、時間的に変化する過

渡状態において、Amなどのアクチニド元素がベントナイトとイライトが共存する粘土鉱物に対してどのような吸着挙動の変化を示しつつ擬似コロイドを形成するのか、あるいはそれらのコロイドがどのような地球化学的条件のもとで安定に存在し得るのか、さらには人工バリア内のベントナイトあるいは地下水中の粘土鉱物と擬似コロイドを形成した場合には、Amの人工バリア構成材あるいは地層中の鉱物との地球化学的相互作用にどのような影響が及ぼされるのかを定量化しモデル化する必要があると考えられる。

3 - 4 結論

イライト-水系における液相中のpH条件を測定するとともに、Amのイライトへの吸着挙動を検討した結果、以下の結論を得た。

(1) イライト-水系における液相中のpHを固液比 (V/m 比) を変化させて測定した結果、 $V/m = 5 \sim 25 \text{ ml/g}$ の範囲においてpHはpH = 8.6 ~ 9の範囲にあり、V/m 比が増加するに従いpHも増加することがわかった。また、pHの緩衝性を検討した結果、pH > 4.6程度までの酸性へのシフトでは強いpH緩衝性が確認されたが、pH = 10程度のアルカリへのシフトではあまり強い緩衝性は認められなかった。pH = 3程度の強い酸性へのシフトの後にはイライトの構造破壊のため、pH緩衝性は観測されなかった。

(2) イライトへのAmの吸着挙動を検討した結果、イライトから放出された微粒子へのAmの吸着による擬似コロイド形成が起こり、固液分離方法によって評価される吸着分配比Kd値に差が認められ、Kdは固液分離に使用したフィルタのポアサイズが小さいほど大きいことがわかった。KdのpH依存性から、pH = 7.8 ~ 9の範囲ではpHの上昇とともにKdが減少することが示された。この傾向は、Amの炭酸錯体形成と定性的に一致することから、Am-イライト系では炭酸錯体が主体的になるにつれ吸着が減少すると考えられる。また、KdのV/m 比依存性から、KdはV/m 比に対して直線的に変化する

ことが確認された。このことは、ベントナイト系と同様に、イライト系においてもAmの擬似コロイド形成が吸着挙動に大きな影響を及ぼしていることを示している。イライト系で評価されたKd値は、ベントナイト系で評価されたKd値に比べて1桁以上の差異（減少方向）は認められないことが明かとなった。

参考文献

- [1] Kim, J. I.: Actinide Colloid Generation in Groundwater, *Radiochim. Acta*, 52/53, 71 (1991).
- [2] 動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書:「微小経路内でのアクチニドコロイドの移行に関する研究(II)」、PNC ZJ 1602 93-002.
- [3] 安俊弘他:「高レベル放射性廃棄物地層処分における多重バリア性能の定量的評価」、*J. Nucl. Sci. Technol.*, 投稿中.
- [4] 須藤談話会編:「土をみつめる」、三共出版、1986.
- [5] 動力炉・核燃料開発事業団:「高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度一」、PNC TN 1410 92-081 (1992).
- [6] 高畠勇人:「変質ペントナイト（イライト）中のCsの移行挙動に関する実験的研究」、動力炉・核燃料開発事業団「性能評価研究情報交換会報告書」、PNC TN 1410 91-079 (1991).

表3-1 イライト-蒸留水系における液相中pHのV/m比依存性

経過時間 (日)		4	8	15
No.	V/m (ml/g)			
1	5	8.80	8.60	8.60
2	10	9.03	8.88	8.68
3	15	9.10	8.91	8.78
4	20	9.12	9.00	8.90
5	25	9.18	8.85	9.05

表3-2 イライトー蒸留水系におけるpH緩衝性

経過時間 (日)		3	6	18
No.	変化させた直後			
1	7.29	8.18	8.11	8.59
2	10.02	9.70	9.69	9.69
3	4.65	7.60	7.79	8.11
4	10.0	9.79	10.1	9.79
5	2.91	3.21	3.28	3.80

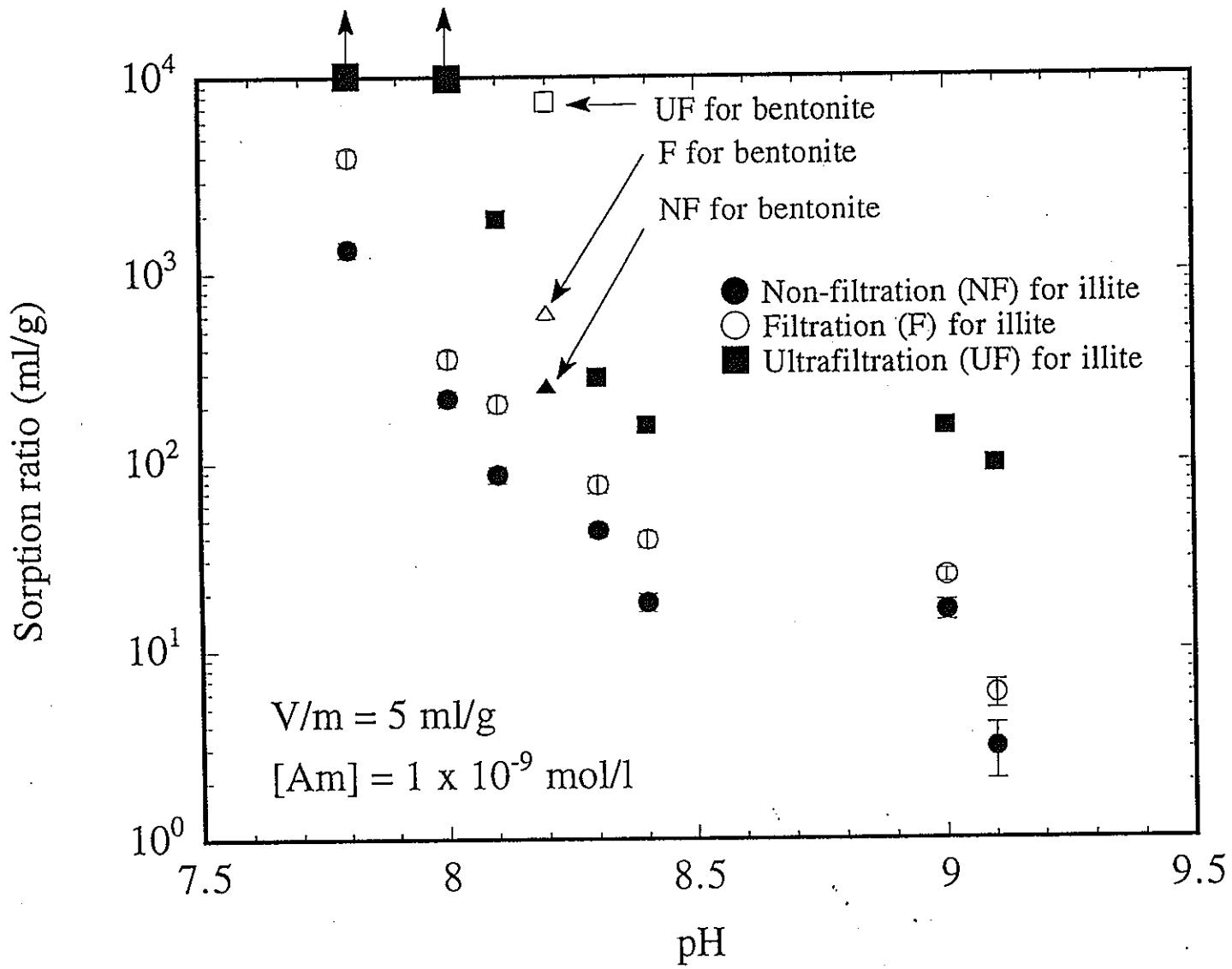


図3-1 イライトへのAm吸着における吸着比のpH依存性

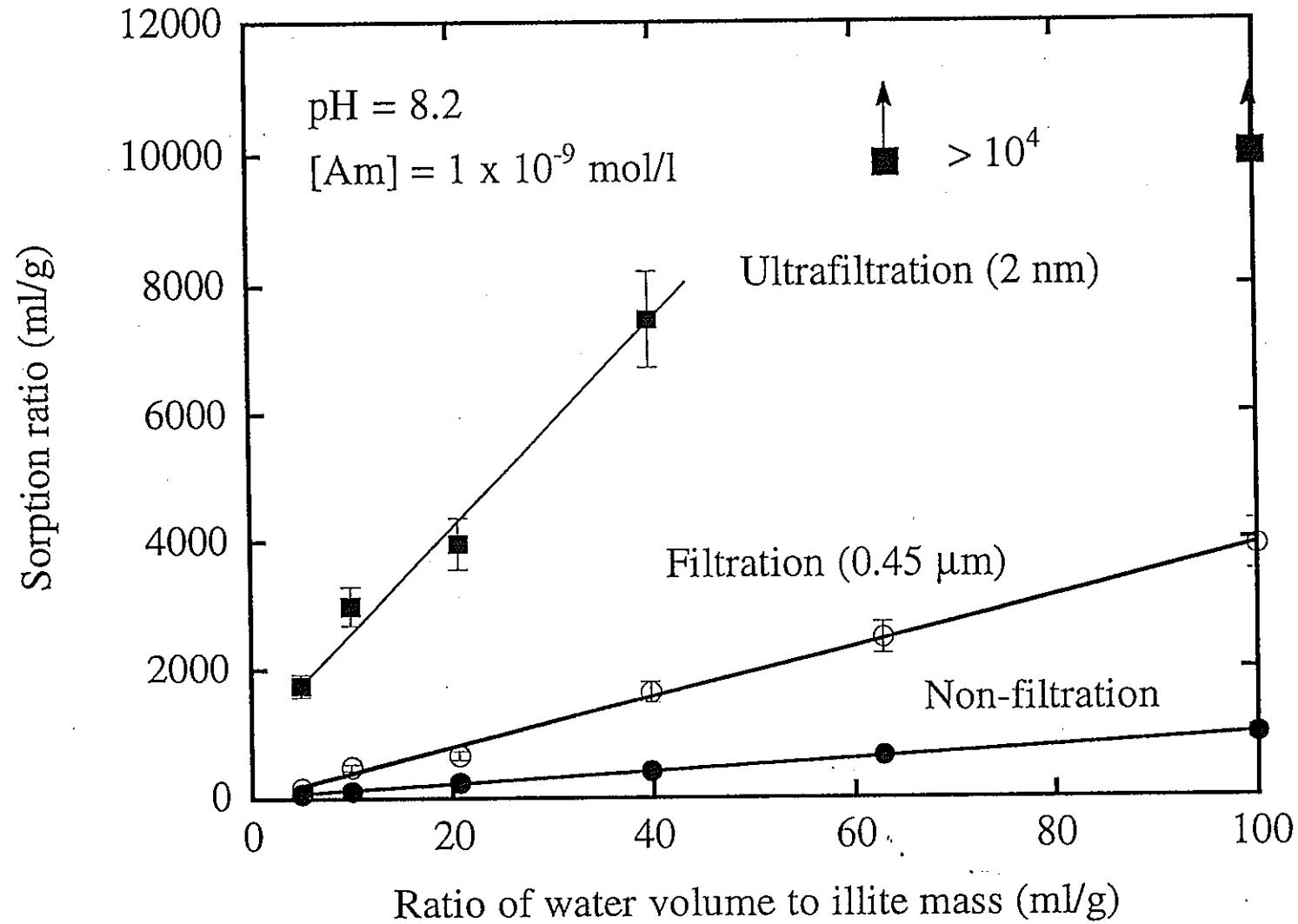


図3-2 イライトへのAm吸着における吸着比のV/m比依存性