

# 核種の溶解・移行挙動の 研究手法の調査・研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究報告書)

## 概要

1988年3月

三菱金属株式会社

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒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

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

# 核種の溶解・移行挙動の 研究手法の調査・研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究報告書)

## 概要

1988年3月

三菱金属株式会社

## 核種の溶解・移行挙動に関する研究手法の動向調査

市川 倫夫\*

## 要 旨

本調査では、高レベル放射性廃棄物の処分におけるガラス固化体、緩衝材、岩体中での核種の溶解・移行挙動について、現在提案されているモデルやその改善の方向を調査し、その中の主要なパラメータを整理し、それらパラメータの測定法について検討を行った。結果は、以下のようにまとめられる。

ガラス固化体からの核種の長期的浸出挙動を、短期的試験から得られるデータから予測するモデルとして、Grambow モデルがある。このモデルでは、アクチニド元素の溶解度データを取得することが必要である。溶解度を推定するための既存のデータは信頼性に乏しく、測定に当たっては、固液分離と環境調整に留意することが重要である。

緩衝材中の核種移行では、性能評価上見掛けの拡散係数の値が必要である。しかしながら、移行の機構については不明な点が多いため、現象理解のための基礎的研究の結果から効率的なデータ取得の方法を探索すべきである。見掛けの拡散係数の測定には、静置方式による濃度プロファイル法が適切と考えられる。

岩体中の核種移行の遅延には、マトリックス拡散が重要であることは広く認められている。一方、地下水による移流・分散についてはサイト条件への依存度が大きく、また、現象が複雑であり、それを考慮したモデル化の手法は充分には確立されてはいない。したがって、岩体中の核種移行に関するデータの蓄積はマトリックス拡散を優先して行われるべきである。マトリックス拡散の評価には、静置方式による非吸着性トレーサーのブレイクスルー法、微視的分析を用いた核種の濃度プロファイル法、及びバッチ法を組み合わせることが適切と考えられる。

---

本報告書は、三菱金属(株)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の概要である。

契約番号：620C149

事業団担当部課室および担当者：地層処分対策室 梅木博之

\*原子力技術センター 技術第2部

MARCH, 1988

Survey on the Experimental Methods of Nuclide Solubility and Migration Study  
Related to Underground Waste Disposal

Michio Ichikawa\*

## Abstract

This survey has been focused on the proposed models of nuclide behavior in high-level waste disposal system, such as glass waste form, buffer material, and host rock. The key parameters in the models has been identified, and data acquisition method on these parameters have been examined. The results obtained are summarized as follows.

- i) Glass leaching model proposed by Grambow can be used to estimate long-term release rate of nuclides based on the data obtained from laboratory experiments. The key parameters required in this model are actinide solubilities. Existing data to estimate the solubility are less reliable. So it is necessary to manage carefully the solid-liquid separation and control of chemical condition of experiment.
- ii) Parameter needed to predict retardation of nuclide migration in buffer is apparent diffusivity of nuclide. On the other hand, nuclide migration mechanism is not elucidated at all, and the number of data to be obtained is large. Accordingly, basic approach to clarify the mechanism can be devoted to create effective scheme to get the complete data. The static concentration profile method has been selected as an appropriate experimental method to measure apparent diffusivity.
- iii) It is well known that the diffusion into rock matrix gives an great degree of retardation to nuclide migration, however, groundwater flow within fracture in rock is too complex to identify, and its modelling technique is now developing. The combination of static break-through experiment of non-sorbing tracers, microscopic analysis of concentration profile and batch sorption experiment is recommended to evaluate matrix diffusivity.

---

Work performed by Mitsubishi Metal Corporation under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison : Waste Management and Raw Material Division, Waste Isolation  
Office, Hiroyuki Umeki

\* Waste Management technology Department, Nuclear Engineering Center

## 1. 調査の目的と方針

放射性廃棄物の処分の安全性を評価するためには、考慮すべき時間が長期に亘るため、モデルによる実証という方法が採用される。核種移行はモデル化の対象となる主要な現象であり、それを予測することは処分の安全評価を行う上で、極めて重要である。本調査の目的は、今後行われる核種の溶解・移行挙動に関する研究における研究手法を提案することである。研究手法についての検討の前提として、安全評価における核種挙動のモデル化、核種挙動現象の理解についての現状を把握することが必要である。そこで、先ず現在提案されているモデルやそれに対する改善の方向性を調査し、その中でモデルにおける主要パラメータを整理し、その測定法についての検討を行った。

本研究では、高レベル放射性廃棄物の処分を対象として、ガラス固化体、緩衝材、岩体における核種の移行挙動及び核種の溶解度について、それぞれ検討を行った。

## 2. ガラス固化体からの核種放出

### 2.1 長期浸出挙動

廃棄物ガラスの浸出において、小さなSA/Vまたは、高流速溶液中では、マトリックス溶解がほぼ一定速度で進行する。これに対し、大きなSA/Vまたは低流速溶液中では、シリカの飽和により浸出速度が減少し、浸出速度は流速に依存する。実際の処分環境を想定した場合、後者のシリカの飽和効果のある系で、廃棄物ガラスが浸出すると考えた方が現実的であり、試験としては、静的浸出試験、低流速浸出試験、溶解度試験がこれに対応する。

ガラスからの浸出は、時間的に以下の3つの領域からなる。

#### ① 初期反応速度支配領域：

浸出量は、時間に対し直線的に増加する。

#### ② 飽和近傍領域：

シリカの飽和効果により、浸出速度は、極めて小さくなり、溶液濃度はほぼ一定値を保つ。

#### ③ 定常反応速度支配領域：

浸出速度は沈澱物生成速度と等しくなるまで小さくなり、浸出と沈澱物生成が定常状態となり、初期反応速度とは異なる定常反応速度により、ガラスがなくなるまで浸出量が時間に対し、直線的に増加する。沈澱物には安定相と準安定相が存在し、準安

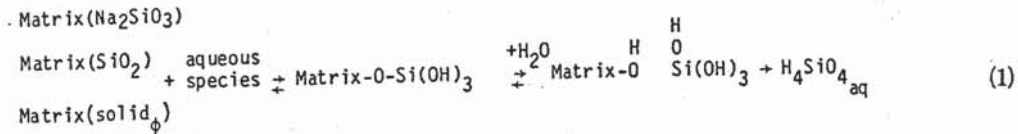
定相はゆっくりと安定相へと変化すると考えられる。

以上のような、廃棄物ガラスの浸出の長期挙動を予測するため次に述べるモデル化の試みがなされた。

## 2.2 浸出モデルの開発

Grambow<sup>1)</sup>は飽和効果のある系での長期浸出挙動を説明するため、以下のモデルを提案した。

ガラス表面での溶解反応は下式のように表される。



このうち、律速段階は、不可逆となる次の反応である。(図1参照)

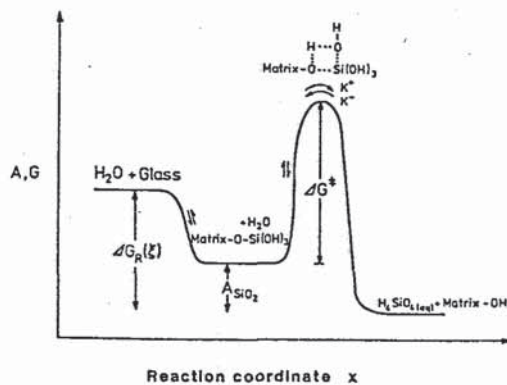
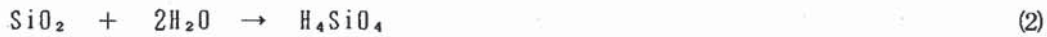


図1 Schematic energy profile along the reaction coordinate

この場合の反応速度は、次の1次反応で表される。

$$r_m(t) = K^+(\xi)(1 - \text{IAP}^* / K^*) \quad (3)$$

$r_m(t)$  : 反応速度  
 $\text{IAP}^*$  :  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ の活量  
 $K^+$  : 反応速度定数  
 $K^*$  : 律速反応の平衡定数  
 $\xi$  : 反応進行度

また,

$$r_m(t) = S^{-1} \cdot d\xi/dt = (S/V)^{-1} \cdot V^{-1} \cdot d\xi/dt \quad (4)$$

式(3), (4)より,

$$t = 1/(S/V) \int_0^\xi (K^+ (\xi)(1 - \exp(-A^*(\xi)/RT))^{-1} V^{-1} d\xi \quad (5)$$

ここで、

$$A^* (\xi) = -2.303 RT \log(IAP^* (\xi) / K^*) \quad (6)$$

式(5)により、ガラス固化体の浸出量を時間 $t$ の関数として求めることができる。なお、式(5)の積分は  $K^* = \text{一定}$ と仮定することにより計算される。なお、 $IAP^*$  は地球化学コード PHREEQE によって以下のように求められる。

固化体から溶出した各核種の地下水との化学平衡はサブ計算コード PHREEQE を用いて行う。アルゴリズムは以下の通りである。

- ① 地下水の初期条件を計算する。すなわち地下水を構成するイオン、化学成分の濃度を地下水と平衡にある鉱物種から計算する。
- ② 時間を進める。すなわち地下水中へ時間ステップ間に溶出した核種量を、既存の地下水成分に加算する。同時に、地下水の流れにより取り去られ減少する各成分濃度を計算し、時間ステップ内正味の溶解分量を定める。
- ③ 地下水中の各核種の化学平衡を計算し、珪素の飽和度を決定する。すなわち PHREEQEコードにより、地下水中の全ての化学成分の平衡を、地下水を取り巻く鉱物、及び地下水から析出した鉱物との析出反応平衡をも考慮して計算する。この析出鉱物は、ガラス表面層を構成する化合物と考えることができる。ただし、析出鉱物の成分、種類は入力で与える。

このようにして、地下水の中の珪素の飽和濃度が予測され、その活量係数  $IAP$ により、固化体の溶出速度が予測される<sup>2)</sup>。

Grambowモデルによる予想は実験結果と良い一致を得ている。また、地下水と人工バリア構成材との反応後の溶液の組成がわかれば、種々の系におけるガラス固化体の長期浸出挙動の予測を行うことができる。

これに対し、Grambowモデルの問題としては、

- ① 準安定相存在下において PHREEQE による平衡計算だけで充分か<sup>3)</sup>。
- ② 式(3)で  $K^* = \text{一定}$ としているが、 $pH$ が一定でかつ式(2)以外の化学反応がないとして良いか<sup>2)</sup>。

などが挙げられる。また、ガラスの主成分についてのみしか、モデルの適用がなされていない点も今後の課題と考えられる。



## 2.3 PNCのデータへの浸出モデルの適用について

Grambowのモデルは、短期の浸出データを用いて、長期の浸出速度を予測する唯一のものであり、浸出液中におけるシリカの溶解度を PHREEQEにより求め、そこから導かれたその時の活量係数 IAPにより浸出率を予測するものである。よってシリカよりも溶解度の高い元素については、シリカと相合的に浸出するとして浸出率を求めることができる。これに対し、アクチニド元素のような極めて溶解度の低い元素についてはシリカと相合的に浸出するとすれば、かなり保守的な浸出率となってしまう。PNCの浸出データに Grambowモデルを適用する場合、シリカより溶解度の高い元素（例えば、B, Cs, Li, Mo, Na など）には適用可能だが、こうした元素の沈澱種及び熱力学的データをPHREEQEのデータベースに追加する必要がある。

## 3. 緩衝材中の核種移行

### 3.1 既存安全評価における考え方<sup>4)</sup>

核種の移行は次の2つの段階に分けて考えられている。

#### ①核種が緩衝材をブレイク・スルーするまでの期間

(KBSでは入口濃度の5%をブレイク・スルーとしている。)

#### ②緩衝材中の核種の濃度分布が定常に達した後の期間

厳密には①から②への過渡的期間が存在するが、それは無視している。

安全評価では、次のような扱いが行われている。

- ・試験により緩衝材材料中の見掛けの拡散定数を測定し、その値から、実際の緩衝材において十分な閉じ込め・減衰が期待できる核種と然らざる核種を分ける。
- ・充分減衰しない核種に対し、緩衝材は②の期間、岩体への漏洩率を低減するバリアとして機能する。緩衝材外側での核種のフラックスは緩衝材中の拡散と緩衝材からそれに接する割れ目への移行により決定される。遅延機構として線形吸着平衡を仮定して、この拡散係数を、見掛けの拡散係数に遅延係数を乗じることにより推定している。分配定数はバッチ吸着試験から求めた値を用いている。また、緩衝材への吸着が無い中性分子などの拡散定数の測定が行われている。

したがって、試験で評価すべき量は、見掛けの拡散定数と分配定数となる。

現在、緩衝材中の核種移行のメカニズムについてこの考え方が必ずしも普遍的に受け入

られているわけではなく、次節に述べるような考え方をモデルに取り入れることが試みられている。

### 3.2 その他のモデル

緩衝材の主材料であるベントナイト（モンモリロナイト）による核種移行の遅延機構としては、①固体表面への吸着、②モンモリロナイト結晶中への取り込み／鉱物化、③モンモリロナイト粒子間水相における析出の3つが挙げられる。

①の固体表面への吸着では、ベントナイトに限らず、一般の固相／水相間での吸着の型として、i) 等温吸着平衡モデル、ii) 質量作用モデル、iii) 表面錯体化反応モデルがある<sup>5)</sup>。また、①の中には、②のプロセスの初期段階となるものもある。

②は、モンモリロナイト結晶が保存されている場合には、交換性イオンの固着現象として知られており、また、変質過程においては新しい鉱物の構成元素として核種が取り込まれることも考えられる。③は基本的に核種と水中溶存成分との反応であり、緩衝材の存在は水相の化学的条件を決定する要因となりうる。

上記は核種遅延機構に関する現象面からの知見あるいは可能性を挙げたものであるが、これらのなかで、安全評価モデルにおいて従来採用されてきたものは、分配係数モデルである。しかしながら、分配係数モデルにかわり、このようなモデルを考慮することにより、緩衝材の破過時間は分配係数モデルで予測されるものに比べ小さくなるという指摘が行われている。この例として、特定の等温吸着線を仮定せずに実測された分配係数を用い<sup>6)</sup>、あるいはラングミュア型の吸着平衡を考えて<sup>7)</sup>、破過時間が数桁小さくなる可能性があることが示されている。また、実験データの解析の面からも分配係数モデル以外の吸着の型を考慮することの有効性が示されている<sup>8)</sup>。

以上のように、遅延機構として一般に認められたものは現在のところ存在せず、種々の考え方が提示されているという状況である。この原因は、ベントナイト（モンモリロナイト）カラム内での核種移行現象そのものの理解が充分でない点にある。そもそも、圧密ベントナイトカラム中の核種移行経路となる極めて狭い空間（～数10Å）において、固相と液相とへの分配という概念が成立するかどうか<sup>9)</sup>、あるいは核種のイオン半径よりも狭い空間の存在による物理的ふるい効果の可能性<sup>10) 11)</sup>といった点が近年指摘されている。これらの基礎的立場での検討がモデル化にどのように反映されていくかの予想は、現時点では困難であるが、今後の動向に注目すべきであると思われる。

### 3.3 ナチュラル・アナログ

緩衝材中の大規模核種移行は行われておらず、これを補い、また長期間の試験に替わるものとして、ナチュラル・アナログを位置づけることができる。但し、その事例は多いとはいえず、今回の調査では次の2件が取り上げられた。

#### ① 米国ニューメキシコ州のウラン鉱床<sup>12)</sup>

この堆積性ウラン鉱床（ジュラ～白亜系）には、カオリン、緑泥石、イライト、モンモリロナイト、イライト—モンモリロナイト混合層鉱物が多く含まれている。Rb-Sr年代測定によれば、ウランの鉱化作用と粘土鉱物群の形成がほぼ同時に行われたと考えられるとともに、Rb、Srに対して閉鎖系を保ってきたことが示されている。また、微量元素の分析結果によれば、全岩石中の含有量と比較して、粘土鉱物群中に希土類元素が1.06～14.3倍濃集していることが認められている。希土類元素以外にも、親銅元素や、Nb、Ta、Ba、Thも濃集している。これらの粘土鉱物群は磁鉄鉱と共存していることから、低いEh状態にあったと考えられる。したがって、これら粘土鉱物は地層中で収着性に優れていると考えられる。

#### ② 英国スコットランドの湖成粘土層<sup>13)</sup>

スコットランドのLoch Lomondには、Frondian海進の海成層を挟む湖成粘土層が堆積している。この間に挟在する海成層をソースタームとしてみなし、泥質堆積物中の元素の移行を調査している。ボーリングコアを採取（全5.2m）し、20以上の元素について深度10cm毎に濃度を測定し、海成層の分布位置との関係を調査している。元素のプロファイルはいくつかのパターンに分類されるが、特にヨウ素は海成層にのみ多く含まれ、上下に移行していないことが認められた。この数千年オーダーでのヨウ素の保持は興味深い、原因はまだ判明していない。

### 3.4 取得すべきデータと試験手法

核種移行の機構が解明されていないため、予想される処分環境条件全てについて安全評価の入力データを取得するのはその数が膨大となる。予想される処分環境条件での系統的なデータ取得とともに、移行機構把握のための基礎的試験を実施し、その結果から、効率的なデータ取得の方法を組み立てつつ作業を進めることが適当と考えられる。

基礎的試験における主要パラメータは、空隙水のイオン強度、模擬核種の電荷と水和エネルギー、充填密度であり、データの取得においては、pH、Eh、緩衝材の鉱物組成、

が主要なパラメータと考えられる。

試験手法としては、静置方式による濃度プロファイル法が適切であろう。

#### 4. 岩体中の核種移行

##### 4.1 既存安全評価における考え方

KBS-3及びProject Gewährでは、共に母岩は花崗岩であり、地質媒体は割れ目系として扱われている。採用されている数式モデルはKBS-3、Project Gewährとも同じであり、

- ・割れ目中の移流と分散による核種移行
- ・割れ目に接する岩体中へのマトリックス拡散

が、考慮されている。ただし、

- ・割れ目系のネットワークを忠実に表現することは、困難であること
- ・移流による核種移行の経路となりうるのは割れ目のなかの一部にすぎないこと

などの理由により、モデルにおいては以下のような単純化が行われている<sup>4)</sup>。

##### ① 地下水流速，分散係数

対象とする系における流速，分散を正確に把握することは困難であるため，値の正確さを期待していない。

##### ② 有効収着比表面積

核種の収着に寄与するのは接液面積の内の一から、単位体積当たりの収着能は見掛け上減少することになる。そこで、分散係数を大きくとり、かつ収着に有効な割れ目の割合を小さな値とすることで、この影響を補償し、有効収着比表面積の量そのものを数式化することを避けている。

##### ③ 腐植酸との錯体形成

分配係数を1/10に減少させることで補償している。アクチナイドの分配係数は元々大きいため、この影響は小さい。

##### ④ 真性・擬似コロイドの形成

地下水流速が小さい場合には、真性コロイドはイオンで存在するよりもむしろ移動度は減少する。擬似コロイドでは、その核種収着能が小さいため、イオン状核種の濃度に比べ無視できる。

#### ⑤ 有効拡散係数

通常の水中の拡散係数に比べ、ポア内における拡散係数はポアの捻じれ率及び経路の狭まり（篩効果）やデッドエンドの存在により小さくなる。これに空隙率（ポアの体積分率）を乗じたものをポア内有効拡散係数としている。マトリックス拡散係数はポア内有効拡散係数を遅延係数で除したものとしている。

### 4.2 核種移行に関わる現象

#### (1) 割れ目内地下水流及び核種移行

現象の理解の面では、KBS-3で考慮したメカニズム以外のものは新たに取り上げられてはいない。しかしながら、その詳細については以下のような知見の整理・確認が行われている<sup>14) 15) 16)</sup>。

- ・測定された非吸着性スปีーシーズの拡散係数は2桁近くの幅があり、特定の値で代表させることは困難である。
- ・割れ目内充填物中の拡散係数は、充填物の無い岩体の場合と同等もしくはより大きく、充填物がマトリックス拡散を抑制することはない。
- ・同一拡散係数で比較すると、割れ目充填物中の空隙率は、岩体と同等もしくはより大きな値をとる。これは、割れ目充填物中には「貯留」空隙が多く、「移行」空隙が少ないことを示している。
- ・岩圧を受けている場合の拡散係数は、圧力解放系における値の20～70%となる。これは、圧力によりポア断面積の減少、捻じれ率の増加などによりもたらされると考えられる。
- ・原位置試験で得られた濃度プロファイルから、フィッティングにより、チャネリング、マトリックス拡散などの効果を分離・解析することは困難である。
- ・割れ目は平行平板ではなく、ランダムに分布したチャンネルの集合であると考えられる（図2）。

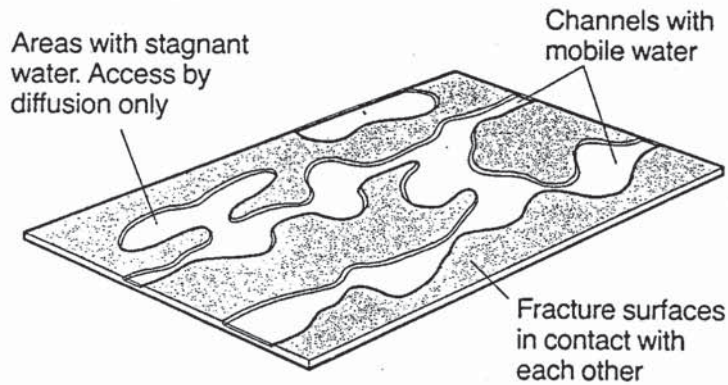


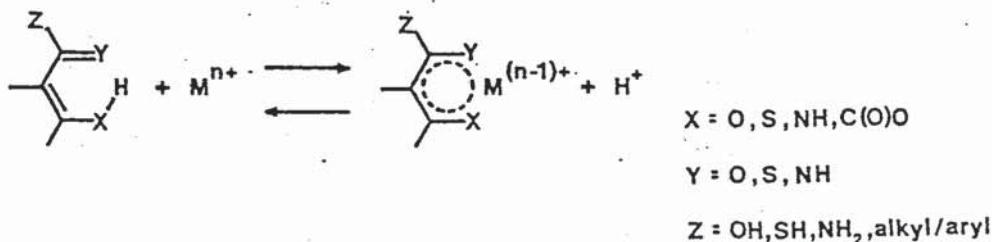
図2 Concept of water flow within a fracture

(2) 腐植の影響

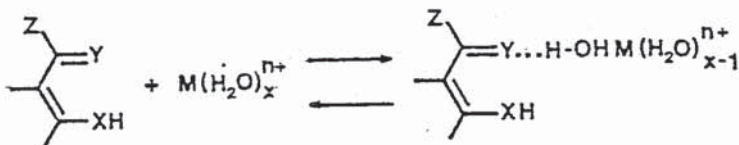
本件についてはデータが少なく、現象の把握が充分に行われているとは言えない。既存データからは腐植の影響は以下のようにまとめられている<sup>17)</sup>。

① フミン酸/フルボ酸との反応

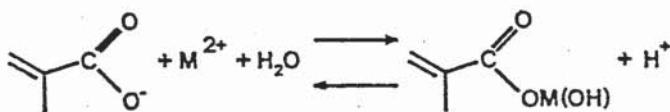
・キレート反応 —— 主要と考えられる。



・水素結合 —— 核種の水和イオンとの間の反応であり、Yが酸素の場合に限られる。



・塩生成 —— フミン酸/フルボ酸がカルボン酸基を持つ場合に起こりうる。



## ② 液相での反応

アクチナイドとの反応では、安定性に富む錯体が形成される。いずれの錯体においても、アクチナイド：フミン酸／フルボ酸比が1：1のものと1：2のものが生成される。相互作用定数 ( $\beta$ ) (化学構造不明のため「平衡定数」や「安定度定数」とは区別する) はTh, Phで特に大きい ( $\log \beta > 10$ )。

Buでは、 $\log \beta$ は6～10程度、Sr, Co, Niでは2～6程度である。

## ③ 固相 (フミン酸) との反応

pH 6と9における分配定数 ( $m_l$ ) (固相1g中の量と固相1gを含む液相1ml中の量の比) はCs：0.01～0.5, Sr：0.03～1.6, Co：0.04～0.7の値が報告されている。

アクチナイドでは吸着量 (フミン酸1g当たりのmg吸着量) として、

U：125.1 (pH=2.5) — 879.9 (pH=5.5)

Th：69.8 (pH=1.5) — 389.7 (pH=3.5)

の報告例がある。

いずれもpHの増加とともに吸着量が増加する傾向がある。

以上のように、液相においては、核種は、有料物との錯体形成により、その電荷が中性もしくは負となったときには、移動度が増加し得る。しかしながら、分子量が大きな錯体が形成された場合には、物理的な濾過により移行が遅延されることも考えられる。

固体有機物との反応は移行遅延に寄与する可能性がある。

## (3) 擬似コロイドによる核種移行

KBS-3において、擬似コロイドによる核種移行を考慮する必要が無いとしている理由は、次の2つである。

① 地下水中に存在するコロイドの濃度は低く ( $0.5 \times 10^{-3} \text{ g/l}$ )、かつコロイドに対する核種の分配係数は5 l/g程度であるため、コロイドに担持された核種の水中濃度は、溶存している核種濃度に比べ充分小さい。

② 処分場においては緩衝材として導入されるベントナイトが、水中に分散してコロイドとなることが考えられるが、地下水中に存在する $\text{Ca}^{2+}$ によりベントナイトはNa型からCa型に置換され、その結果ゲルとして凝集するため、コロイドとして水中に分散するものはほとんど無い。

②については実測例があり、その根拠が示されているが、①の中の分配係数についての根拠は、KBS-3では明確にされていなかった。一方、その後1985年のMRS Sympo-

siumにおいて、Amの擬似コロイドへの収着とその移行を評価し、擬似コロイドによる移行を考慮する必要はないことが示されており<sup>18)</sup>、KBS-3での判断に対する明確な根拠が与えられた。

確認は、モンモリロナイトと石英のコロイド粒子へのAmの分配係数測定とAmを吸着したこれらのコロイドの花崗岩カラム及びアルミナカラムでの輸送評価を通じて行われた。コロイド粒子への分配係数は石英で0.2 ~ 0.4 l/g, モンモリロナイトで6 ~ 16 l/gの値が得られた。コロイド分散系に花崗岩またはアルミナ粒子を加えると、コロイドに吸着していたAmは添加された粒子へ再分配されると同時に、コロイド自身も粒子に付着する。液クロを用いたカラム試験では、流速が大きいことに起因すると思われる数%以下の流出/流入濃度比が認められたものの、いずれのカラムにおいてもカラム体積の880倍まで破過は生じなかった。

### (3) 岩体中核種移行試験手法

マトリックス拡散は地下水による移行（移流、分散）よりも普遍的に考えられるものであり、特に、地下水流速が小さい場合には、核種の懸おう遅延に大きく寄与するともいわれている。したがって、当面これについての研究に優先度を与えることが妥当と考えられる。

マトリックス拡散に関する試験においては、現在考えられる主要影響因子を抽出し、それらの個々について研究を行うとともに、可能ならば、包括的な現象を把握するという総合的なアプローチにより、核種移行現象を解明し、かつデータの取得を行うことが適当と考えられる。マトリックス拡散に対する影響因子とそのための試験として、以下のものが挙げられる。

#### ・ポアの性状

乾燥前後の重量測定、電気伝導度測定、拡散セル法による非収着性トレーサー試験などにより、岩体中の有効空隙率について検討を行う。

#### ・核種と岩石固相との相互作用

バッチ吸着試験及びカラム (crushed) 吸着試験により、吸着の型や速度論的なパラメータを把握する。包括的現象把握が室内試験では困難な核種・岩種の組み合わせについては、非収着性トレーサー試験から得られる見掛けの拡散係数とここで得られる結果から、核種の見掛けの拡散係数を推定することが考えられる。

#### ・包括的現象把握



核種拡散試験を行う。見掛けの拡散係数が比較的大きいと予想される場合には、拡散セル法によりその値を求める。拡散係数が小さな場合には、岩石試料中の核種濃度プロファイルを超マイクロ・オートラジオグラフィ等の手法により分析し、それから拡散係数を求める。

非吸着性トレーサーを用いた試験には、拡散セル法が適当である。この方法では、 $10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$  オーダーの拡散係数測定が行われている。

## 5. 核種の溶解度

### 5.1 核種溶解度推定のための基礎データの現状

#### (1) 既存データのまとめ

既存の錯体安定度定数や溶解度積の値が報告者により異なっている場合が多い。その変動幅は数桁以上となるものもある。このようなデータのばらつきの原因として Rai は次の点を挙げている<sup>19)</sup>。

#### ・ 固相／液相分離の不完全性

現在のように限外炉過などの極めて微細な粒子を液相から分離する技術が利用できるようになった以前のデータでは、分離が充分ではなく、微細な固相が液相に含まれていたため、液相濃度を実際より高く見積っていた。

#### ・ 環境制御の不完全性

不均化反応を伴う核種では、酸化還元電位を調整するための雰囲気制御が必要であるが、その精度が充分ともなわなかった。

#### ・ 誤差の畳重

上記2つの原因で誤差を含んでいるデータに基づき、更に新たなデータが加えられた。

なお、標準酸化還元電位は Pu, Np の4価については Rai 測定値と従来の報告値とは一致しており、現在、その信頼性が議論の対象とはされていない。

#### (2) データ取得の考え方

(1)で述べたように既存のデータの多くは信頼性に乏しい状況にある。したがって、処分における安全評価を行う場合には、これらの値について信頼できるデータ取得することが望まれる。しかしながら、地下水中に存在する多くの錯体形成イオン、酸化還元状態、及び核種について、全ての組み合わせを対象にすると、試験の数が膨大なものとな

り、かなり困難となる。現在のところ溶解度積や錯体の安定度定数についてそれらを統一的に説明する考え方が確立されてはいないが、そのための努力は行われている。その一つとして、 $R_{ai}$ による4価の核種の溶解度積をイオン半径の自乗の逆数で整理する方法がある(図3)<sup>20)</sup>。

経験的に、4価のアクチニドの水酸化物と酸化物それぞれの溶解度積の対数は $1/r^2$ と直線関係にあり、この関係を用いれば、測定点以外の溶解度積を推定することができる。

## 5.2 溶解度測定法

5.1で述べたようにこの分野で注目すべきKey personとして $R_{ai}$ が挙げられる。彼が従来のデータに対し十分な根拠をもって反論を加えることを可能にしたのは、基本的にはその実験技術の妥当性であったことに鑑み、彼が行った固液分離と環境制御についてその概要を以下にまとめる。

### (1) 固液分離

固液分離は、遠心分離では不可能であり、限外濾過を適用することが必要である<sup>21)</sup>。 $R_{ai}$ の使用しているフィルターはpH3~10では、Amicon type F25 Centriflo Membrane Corne (分画分子量:25000)、pH12~14では、Nuclepore Ultrafilter Type FNo1F7257 (分画分子量:20000)である。限界濾過膜は、試料溶液と同一のpH溶液中でゲル化され、さらに吸着を少なくするために事前に試料溶液を濾過したものが用いられている。10M以上のNaOH溶液では、Millipore Solvinert UGWP 250nmが使用されている<sup>22)</sup>。

### (2) Eh調整

$R_{ai}$ の行なった実験では、4価のTh, U, Np, Pu及び3価のAmの溶解度あるいは平衡定数が測定されている。このうち、雰囲気調整が積極的に行なわれたのは、UとNpである<sup>23)24)</sup>。試験は99.99%以上の純度の $N_2$ あるいはAr中で行われ、還元剤として、亜ニチオン酸ナトリウム( $Na_2S_2O_4$ , 高pH)、亜鉛、鉄、ニッケル、鉛の金属粉(低いpH)が用いられた。これらの還元剤は単に酸化還元電位を低く保つことを目的に使用されている。酸化還元電位を一定に保ついわゆるRedox Bufferの選択方法として定まったものは無く、試行錯誤を重ね経験的に行われている。Npについては、安定性、速やかな平衡到達、及び系にじょう乱を与えないことなどから、 $CuCl$ と $CuCl_2$ が用いられている。

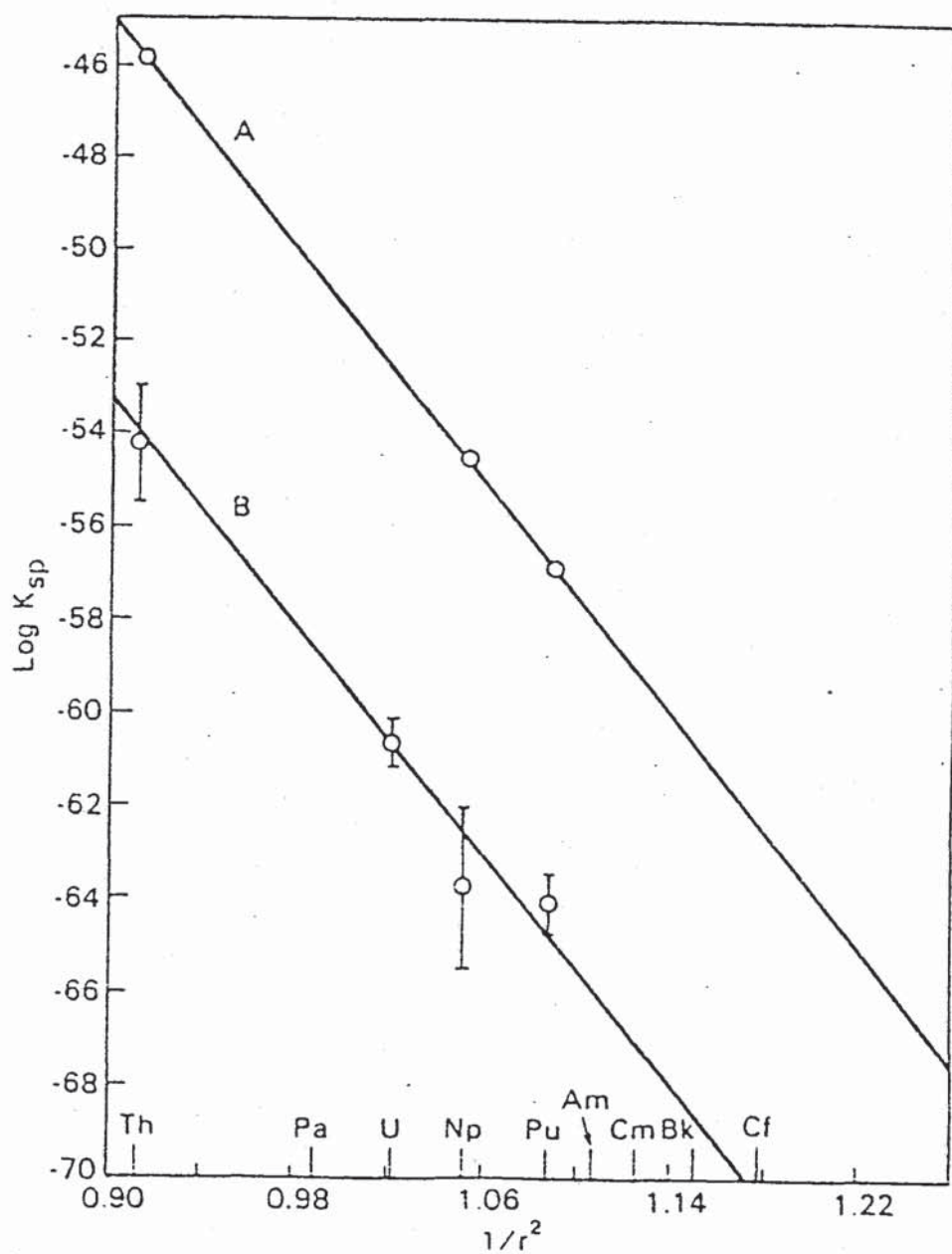


Fig 3 Variation of solubility products of actinide dioxides.

(A)Hydrous oxides, experimental errors are within the point diameters, (B)Crystalline oxides, error bars represent

reported accuracy in the experimental thermodynamic measurements.

A mとT hでは、水酸化物の溶解度が測定されている<sup>22) 25)</sup>。このとき、空気からの炭酸ガスの影響をさけるため、不活性ガスをパージしたグローブボックス内で試験が行われている。

参考文献

- 1) B. Grambow, "A General Rate Equation for Nuclear Waste Glass Corrosion", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, p15, (1985)
- 2) B. Grambow et al., "Glass/Water Reaction with and without Bentonite Present- Experiment and Model", Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, p187, (1986)
- 3) J. L. Crovisier et al., "Dissolution of Basaltic Glass in Seawater : Experiments and Thermodynamic Modelling", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, p273, (1985)
- 4) "Final Storage of Spent Nuclear Fuel-KBS-3", SKBF/KBS, 1983
- 5) A. B. Muller et al., "Conclusions from a NEA Workshop : Phenomelogocal Sorption Modelling in Performance Assessment of Radioactive Waste Dispsal Sytem", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, p817, (1984)
- 6) C. Pescatore et al., "Sorption Capacity Limited Retardation of Radionuclide Transport in Water-Saturated Packing Materials", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, p369, (1985)
- 7) P. L. Chambre et al., "Prediction of Waste Performance in a Geologic Repository" Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, p985, (1984)
- 8) H. M. Anderson et al., "Nonlinear Concentration Effects on Radionuclide Diffusion and Mobility in Compacted Bentonite", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, p531, (1985)
- 9) 菅野卓治, : 第3回「放射性廃棄物セミナー」パネルディスカッションにおける討論
- 10) 滝沢等 : 昭和60年(第23回)原子力学会年会要旨集 G43
- 11) 北瀬等 : 昭和62年原子力学会秋の大会予稿集 L21
- 12) D. G. Brookins, "Clay Minerals Suitable for Overpack IN Waste Repositories : Evidence from Uranium Deposits", Scientific Basis for Nuclear Waste Management II, p427, (1980)
- 13) I. G. McKinley et al., "A Ntural Analogue Study of Radionuclide Migration in Clays", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, p851, (1984)

- 14) K. Skagius et al., "Diffusivities in Crystalline Rock Materials", Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, p75, (1986)
- 15) H. Abelin et al, "Final Report of Migration in a Single Fracture — Experimental results and evaluation", SKBF/KBS, KBS TR 85-03, (1985)
- 16) H. Abelin et al, "Flow and Tracer Experiments in Crystalline Rocks : Results from Several Swedish In Situ Experiments", Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, p627, (1986)
- 17) L. Charlson, : "The Interaction of Radionuclides with Naturally Occurring Organics", in The Effects of Natural Organic Compounds and of Microorganisms on Radionuclide Transport, OECD/NEA, 1985
- 18) U. Olofsson et al., "Formation and Transport of Americium Pseudocolloids in Aqueous System", Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, p729, (1986)
- 19) D. Rai, Private Communication
- 20) D. Rai et al., "Solubility of  $\text{NpO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (am) in the Presence of  $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$  Redox Buffer", *Radiochimica Acta*, 42, p35 (1987)
- 21) D. Rai et al., "Solubility of Plutonium Compounds and Their Behavior in Soils", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, p490. (1980)
- 22) D. Rai et al., "Thorium(IV) Hydrrous Oxide Solubility", *Inorg. Chem.*, 26, P4140, (1987)
- 23) D. Rai et al., "The Solubility of Uranium(IV) Hydrrous Oxide in Sodium Hydroxide Solutions under Reducing Conditions", *Polyhedron*, 2, P947, (1983)
- 24) D. Rai et al., "Neptunium(IV) Hydrrous Oxide Solubility under Reducing and Carbonate Conditions, *Inorg. Chem*, 24, P247, (1985)
- 25) D. Rai et al., "Am (III) Hydrolysis Constants and Solubility of Am (III) Hydroxide", *Rodochimica Acta*, 33, P201, (1983)