

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)

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)

1988年3月

三菱金属株式会社

1988年3月

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、静置方式による非収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㈱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：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

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

目 次

第1章 調査の目的と方針	1
第2章 ガラス固化体からの核種放出	2
2.1 長期浸出挙動	2
2.2 浸出モデルの開発	4
2.2.1 Grambow モデル	4
2.2.2 拡散モデル	8
2.3 PNCのデータへの浸出モデルの適用について	10
第3章 緩衝材中の核種移行	16
3.1 線形収着モデル	16
3.2 その他のモデル	22
3.2.1 既存吸着理論を適用したモデル	22
3.2.2 適応例とその効果	30
3.3 ナチュラル・アナログ	36
3.4 取得すべきデータと試験手法	40
第4章 岩体中の核種移行	46
4.1 既存安全評価での考え方	46
4.1.1 KBS-3でのモデルと入力パラメータ	46
4.1.2 Project Gewähr でのモデルと入力パラメータ	50
4.2 原位置での試験手法と得られた成果	55
4.2.1 STRIPA	55
4.2.2 MOLにおける原位置核種移行試験	60
4.3 核種移行に関わる現象	62
4.3.1 割れ目系における現象	62
4.3.2 腐植の影響	65
4.3.3 擬似コロイドの影響	74

4.4	カラム試験手法	76
第5章	核種の溶解度	83
5.1	核種溶解度推定のための基礎データの現状	83
5.2	溶解度測定法	99

目 次

☒ 2 - 1	Groundwater flow rate dependence of leaching rate	2
☒ 2 - 2	Time dependence of normalized elemental mass loss in glass waste forms	3
☒ 2 - 3	Grambow model applied for SRL TDS-131 glass reaction with deionized water (70 °C) in flow and solubility test	3
☒ 2 - 4	Schematic energy profile along the reaction coordinate	5
☒ 2 - 5	The effect of bentonite on glass leaching : Model and experiment	8
☒ 2 - 6	Glass reaction model in STRAG	9
☒ 2 - 7	STRAG results compared with JSS experimental data	10
☒ 2 - 8	Calculated and measured Pu leaching from glass waste form	13
☒ 3 - 1	Schematics of nuclide concentration profile in barriers	17
☒ 3 - 2	Schematic representation of surface species and surface charge-potential relationship for the constant layer model	25
☒ 3 - 3	Schematic representation of surface species and surface charge-potential relationship for the triple layer model	28
☒ 3 - 4	Nonlinear sorption isotherm and concentration profile	31
☒ 3 - 5	Breakthrough time T_b as function of N_b / N^* and retardation coefficient K	31
☒ 3 - 6	Measured concentration profile for U	32
☒ 3 - 7	Measured and theoretical concentration profile for Np	32
☒ 3 - 8	Measured and theoretical concentration profiles for Sr	33
☒ 3 - 9	Measured and theoretical concentration profile for U using nonlinear model	33
☒ 3 - 10	Measured and theoretical concentration profile for NP using nonlinear model	33

☒ 3 - 11	Measured and theoretical concentration profile for Sr using nonlinear model	33
☒ 3 - 12	Comparison of linear and nonlinear model predictions for Np-237 flux at backfill boundary	34
☒ 3 - 13	Element profiles from Loch Lomond	38
☒ 4 - 1	Nuclides carried by the water in a fracture diffuse in to the rock matrix	47
☒ 4 - 2	Schematic view of tracer injection	57
☒ 4 - 3	Schematic view of the 2-D test site	57
☒ 4 - 4	Location of injection and some collecting holes	58
☒ 4 - 5	Main parts of equipment outside injection hole	58
☒ 4 - 6	In Situ migration test in a borehole	61
☒ 4 - 7	Concept of water flow within a fracture	63
☒ 4 - 8	Effective diffusivities versus porosities ditermined by the leaching method	64
☒ 4 - 9	Formation of humic acids	65
☒ 4 - 10	Shematic segmental structure of humic and fulvic acids	66
☒ 4 - 11	Complex formation by chelation	66
☒ 4 - 12	Interaction between hydrated ion and humic/fulvic acids by hydrogen bonding	67
☒ 4 - 13	Reaction of metal ion with isolated carboxylic acid group	67
☒ 4 - 14	Dialysis of an aqueous solution of U (VI)	70
☒ 4 - 15	Dialysis of an aqueous solution of U (VI)	70
☒ 4 - 16	Removal americium pseudocolloids by centrifugation (17000 rpm, 30 min) after various storage time	74
☒ 4 - 17	The sorption of americium pseudocolloids on alumina (10 g/l, 0.090-0.125 mm) after various time	75
☒ 4 - 18	Schematic view of diffusion cell experiment	78

☒ 5 - 1	Measured apparent solubilities of Np(IV) hydrous oxide in different redox agents	85
☒ 5 - 2	Variation of solubility products of actinide dioxides	100

表 目 次

表 2 - 1	Thermodynamic data of some mineral dissolution reactions.....	7
表 2 - 2	Mechanisms included in glass leaching models	9
表 2 - 3	Thermodynamic data for Pu phosphate	11
表 2 - 4	Thermodynamic data for some selected Pu species	11
表 2 - 5	Thermodynamic data for some Pu-containing minerals	12
表 3 - 1	Diffusion data, penetration times and maximum relative outflows to the far field for some important nuclides	20
表 3 - 2	Measured diffusivities and distribution coefficients	21
表 3 - 3	Normalized breakthrough times	30
表 3 - 4 a	Clay minerals (Both from barren rocks and from uraniferous rocks)	37
表 3 - 4 b	Additional clay mineral information	37
表 3 - 5	Rare earth element data from barren rocks	38
表 3 - 6	Sorption/desorption data	39
表 4 - 1	Data for central calculation case	49
表 4 - 2	Distribution coefficient for radionuclides in granitic bedrock- groundwater system	49
表 4 - 3	Nuclide-independent parameters for geosphere transport	53
表 4 - 4	Equilibrium distribution constants K_d (m^3/kg) for hydrothermally altered granite	54
表 4 - 5	Determined effective diffusivities of iodide, uranine and Cr-EDTA	64
表 4 - 6	Interaction between Eu^{3+} and humic(HA)/fulvic(FA) acids	68
表 4 - 7	Interaction between actinides and humic/fulvic acids	69
表 4 - 8	Dissociation constants and formation constants of Th	70

表 4 - 9	Mobility of americium pseudocollids in columns packed with alumina or granite	75
表 5 - 1	Selected actinide complex formation constants (log K)	87
表 5 - 2	Concentration of Pu in 0.0015M CaCl ₂ solution after contact with ²³⁹ PuO ₂ (c) and ²³⁹ Pu (OH) ₄ (am) for approximately 90 days	101

第1章 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。

2.1 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（図2-1参照）¹⁾。

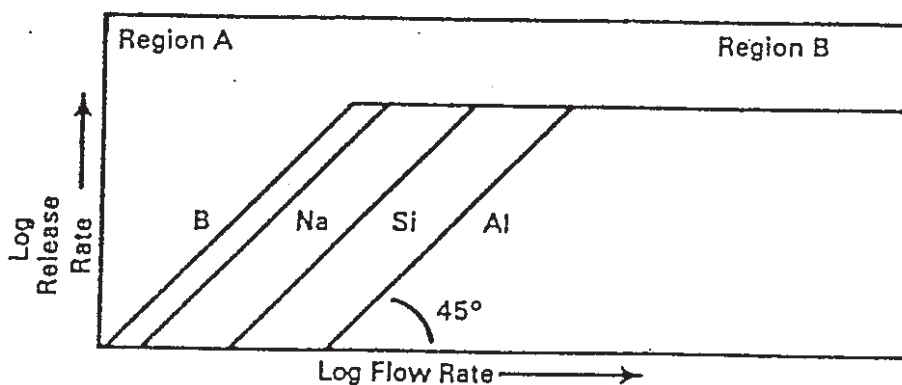


図2-1 Groundwater flow rate dependence of leaching rate

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。図2-2は静的浸出試験²⁾の例、図2-3は低流速浸出試験及び溶解度試験の例³⁾である。

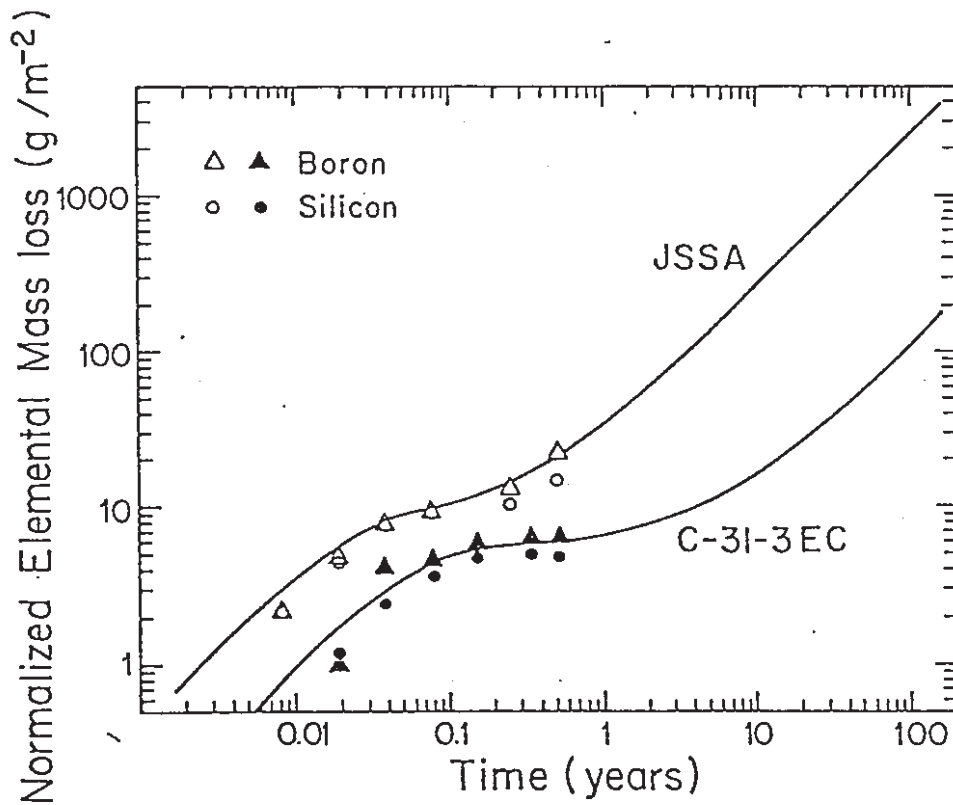


图 2-2 时间依赖性归一化元素质量损失在玻璃废物形式

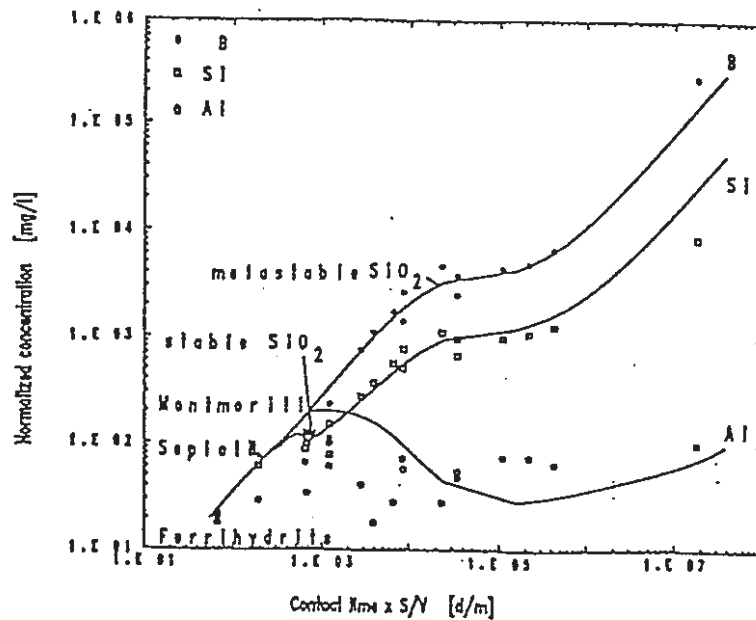


图 2-3 Grambow 模型应用于 SRL TDS-131 玻璃反应与去离子水 (70°C) 在流动和溶解度测试

図 2 - 2, 3 から, 浸出量の時間 (または時間×SA/V) 依存性のデータが以下の 3 つの領域からなることが示される。

① 初期反応速度支配領域 :

浸出量は, 時間に対し直接的に増加する。

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。

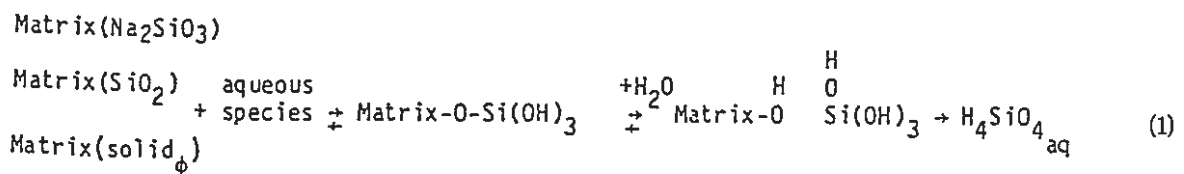
以上のような, 廃棄物ガラスの浸出の長期挙動を予測するため次に述べるモデル化の試みがなされた。

2. 2 浸出モデルの開発

2. 2. 1 Grambowモデル (速度論+平衡論的取扱い)

Grambow⁴⁾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 2 - 4 参照)



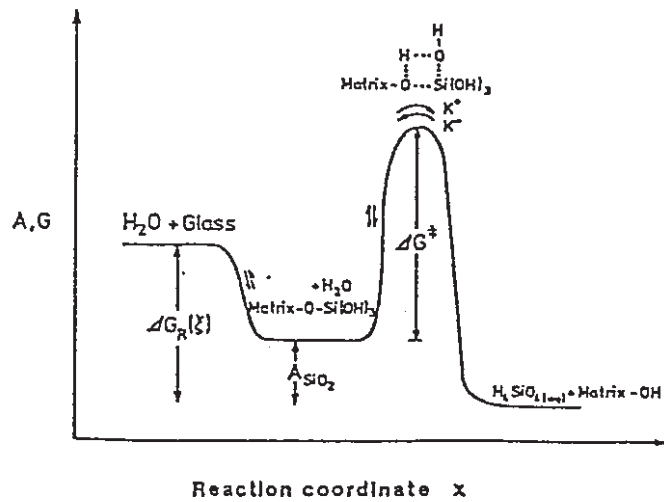


図 2-4 Schematic energy profile along the reaction coordinate

この場合の反応速度は、次の 1 次化学反応式で表される。

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

$r_m(t)$: 反応速度

K^+ : 反応速度定数

ξ : 反応進行度

IAP^* : H_4SiO_4 の活量

K^* : 律速反応の平衡定数

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た。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の種から計算する。
- 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 PHREEQB2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，ガラス固化体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⁵⁾。

PHREEQB2中のデータベースの一部を表 2-1 に示す。

表 2-1 Thermodynamic data of some mineral dissolution reactions

Mineral Name	ΔG_f° (kcal/mol)	ΔH_f° (kcal/mol)	Reaction Considered	$\log K$	ΔH_r° (kcal/mol)	Ref.
Albite Low	-886.308	-939.680	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	2.985	39.91	a
Analcime	-738.098	-790.193	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	7.185	-23.622	a
Anorthite			$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	-19.714	11.58	b
Artinite	-613.915	-698.043	$\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+$ $\rightleftharpoons 2\text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$	19.93	-32.20	a
Barite			$\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-9.976	6.28	b
Boehmite	-435.0	-471.0	$\text{AlO}(\text{OH}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	9.609	-28.56	c
Brucite	-199.646	-221.390	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	16.44	-26.82	a
CSH(I)			$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$	8.08		d
Ferrihydrite	-166.0	-197.0	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	3.79	-19.55	e
Gibbsite			$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	8.77	-22.8	b
Montmorillonite			$3\text{Na}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\rightleftharpoons \text{Na}^+ + 7\text{Al}^{3+} + 11\text{H}_4\text{SiO}_4$	19.06	-127.90	f
Na-Nontronite	-1078.271		$3\text{Na}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}^{\text{III}}(\text{Al}_{0.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 18\text{H}^+ + 12\text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons 6\text{Fe}^{3+} + \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 11\text{H}_4\text{SiO}_4$	-24.570		g
Nepheline	-472.872	-500.241	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{Na}^+$	5.476	-23.622	a
Portlandite	-214.74	-235.68	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	22.675	-30.690	g
Pyrochrochite			$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	15.088	-22.59	b
Pyrolusite			$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	15.861	-29.18	b
Pyrophyllite	-1255.997	-1345.313	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$	22.598	-30.827	a
Rhodochrosite			$\text{MnCO}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.475	-2.585	b
Sepiolite	-2211.192	-2418.00	$\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_7 \cdot 5(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-37.4	-275.8282	a
SiO ₂ am	-202.892	-214.568	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$	-2.728	2.298	a
SiO ₂ (exp)			$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$	-2.935		h
Strengite			$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{OH}^-$	-34.9		i
BaMoO ₄	-349.3	-373.8	$\text{BaMoO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-}$	-11.34	-6.774	e
CaMoO ₄			$\text{CaMoO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-}$	-8.0	-0.7	j
Nd(OH) ₃	-28.320		$\text{Nd}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Nd}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	18.87		k

Grambowモデルの適用結果を図2-5に示す。

実験結果と良い一致を得ている。また図2-5⁶⁾に示すようにベントナイト-水系における浸出試験の解析にも用いられ、良い結果が得られている。

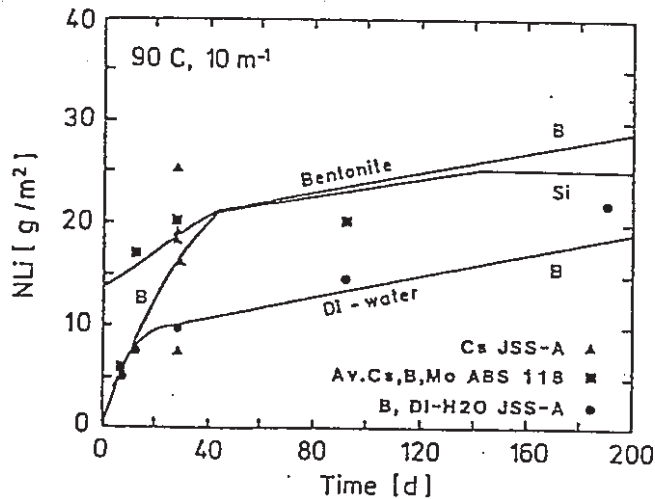


図2-5 The effect of bentonite on glass leaching : Model and experiment

このように、Grambowモデルは、例えば、ベントナイト中のモンモリロナイトで系が飽和しているとして、PHREEQEにより、 H_4SiO_4 の活量を求めることができる⁶⁾。すなわち、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モデルの問題点としては、

- 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⁷⁾。
- ② 式(3)で K^+ = 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。⁵⁾

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。

2.2.2 拡散モデル

固化体内表面層内の核種の拡散について考慮して、フィックの法則を用いて数式化したもので、ソックスレー試験⁸⁾や表面相の元素分布^{9) 10) 11)}に適用した例がある。しかし、

このモデルでは、平衡論的な取扱いを含まないため、これだけでは、シリカの飽和効果などを説明できず、Grambowモデルに加えた形でコンピュータコード化した例⁵⁾がある。(STRAG 図2-6 参照)

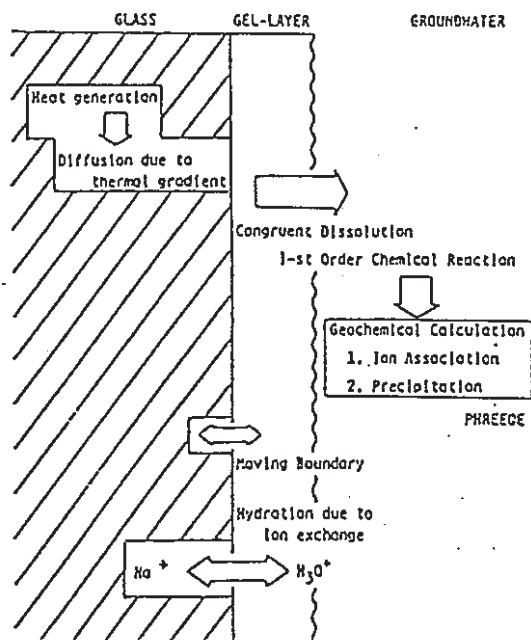


図2-6 Glass reaction model in STRAG

これまでに報告された浸出モデルの例を表2-2¹²⁾に示す。

表2-2 Mechanisms included in glass leaching models

開発者 文献	表面層の 拡散	表面層 移動境界	化学反応・溶解平衡	マトリックス 溶解	コード名
Douglas	●			●	
Boksay	●	●		●	
Wiley	●	●	●	●	
Wallace	●	●			
Kuhn			●	●	●
Machiels	●		●		
Sullivan	●	●	●	●	GELON
Pescatore	●	●	●	●	LIX
Bannba	●	●			
Grambow			●	●	●
Kinoshita	●	●	●	●	STRAG

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。(例えば図2-7は電中研が Grambow モデルに基づくコード STRAGを用いて求めた、アクチニド元素の浸出率の例であり保守的な値となっている。) これは、PHREEQE内の沈澱種のデータベース中に、アクチニド元素のデータがなかったためであり、こうしたアクチニド元素の浸出率シミュレーションを行う試みが一部電中研にてなされた¹³⁾。すなわち、表2-3~5にPuの沈澱種に関するデータを追加し、JSSプロジェクトで得られたPuの浸出量とシミュレーションの結果を図2-8のように比較した。

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PREEQEのデータベースに追加する必要がある。

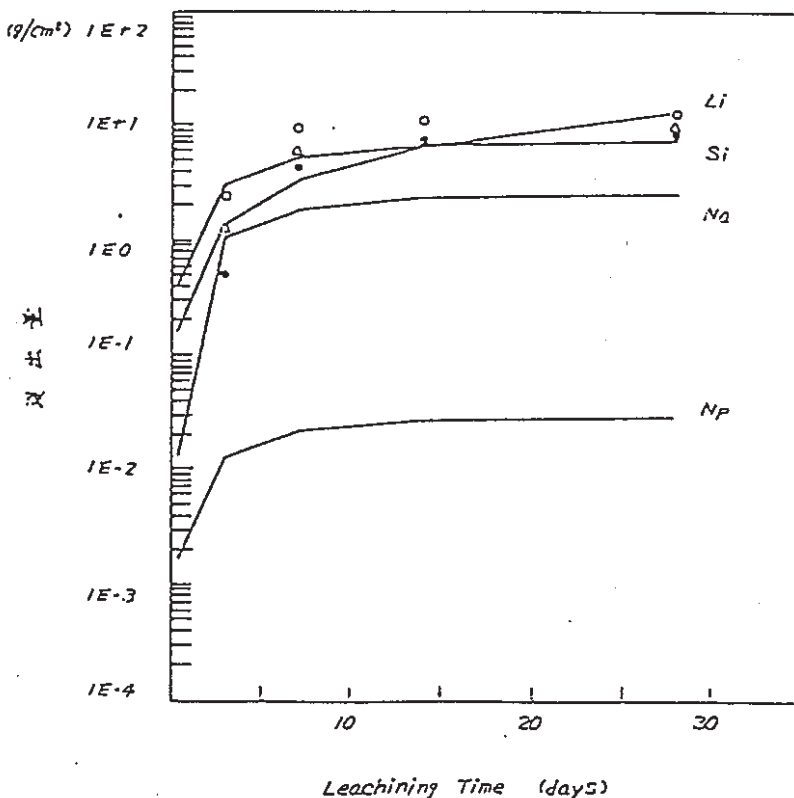


図2-7 STRAG results compared with JSS experimental data
 (●シリカ, ○リチウム, △ナトリウムの各実験結果)
 (ネプツニウムなどのアクチニド核種はシリカの浸出に比例するとして計算した。)

表 2 - 3 Thermodynamic data for Pu phosphates

Pu Phosphate	ΔG_f° (kcal/mol)	ΔH_f° (kcal/mol)	Reaction Considered	logK	ΔH_f° (kcal/mol)
$\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$	-456.5	-451.4	$\text{Pu}^{4+} + \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$	-11.728	119.36
$\text{Pu}(\text{HPO}_4)^{2+}$	-393.2	-359.9	$\text{Pu}^{4+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{HPO}_4)^{2+}$	24.98	38.23
$\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2$	-668.3	-662.0	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{HPO}_4)_2$	47.76	78.06
$\text{Pu}(\text{HPO}_4)_3^{2-}$	-941.7	-932.4	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{HPO}_4)_3^{2-}$	69.30	113.59
$\text{Pu}(\text{HPO}_4)_4^{4-}$	-1215	-1212	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{PO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{HPO}_4)_4^{4-}$	90.72	139.92
$\text{Pu}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$	-411.8	-407.3	$\text{Pu}^{4+} + \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$	38.61	26.83

* All thermodynamic data are found in the reference of Lemire et al., J. Chem. Eng. Data., 25(1980)361.

表 2 - 4 Thermodynamic data for some selected Pu species

Pu Species	ΔG_f°	ΔH_f°	Reaction Considered	logK	ΔH_f°
Pu^{3+}	-138.3**	-141.5**	$\text{Pu}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+}$	-17.01	-13.3
$\text{Pu}(\text{OH})^{2+}$	-184.1	-190.4	$\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	9.03	6.115
Pu^{4+}	-115.1**	-128.2**			
$\text{Pu}(\text{OH})_4$	-328.9	-323.5	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+$	-9.48	77.96
$\text{Pu}(\text{CO}_3)^{2+}$	-296.8	-276.0	$\text{Pu}^{4+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{CO}_3)^{2+}$	40.70	14.04
$\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$	-225.3	-222.2	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-2.33	42.63
PuO_2^+	-203.2	-218.6**	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^-$	-18.53	63.13
$\text{PuO}_2(\text{OH})$	-246.7	-239.8	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH}) + 5\text{H}^+ + e^-$	-28.20	93.35
PuO_2^{2+}	-180.9**	-196.5**	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	-34.88	68.33
$\text{PuO}_2(\text{OH})^+$	-229.9	-223.0	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH})^+ + 5\text{H}^+ + 2e^-$	-40.51	105.15
$\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$			$\text{Pu}^{4+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH})_3^- + 7\text{H}^+ + 2e^-$	-55.07	

* All thermodynamic data are expressed in kcal/mol unit, and these values are found mostly in reference of Lemire et al., J. Chem. Eng. Data., 25(1980)361.

** The Chemical Thermodynamics of Actinides Elements and Compounds, part 2., IAEA, 1984.

表 2-5 Thermodynamic data for some Pu-containing minerals

Mineral Name	ΔG_f° (kcal/mol)	ΔH_f° (kcal/mol)	Reaction Considered	log K	ΔH_f° (kcal/mol)	Ref.
Pu(OH) ₃ (s)	-277.7	-271.2	$\text{Pu(OH)}_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + \text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	5.48	-61.945	1
Pu(OH) ₄ (s)	-340.8	-333.2	$\text{Pu(OH)}_4 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.777	-68.26	1
PuO ₂ (s)	-238.5	-375.0	$\text{PuO}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-7.34	-31.03	1
PuO ₂ (OH) (am)	-252.4	-246.2	$\text{PuO}_2(\text{OH}) (\text{am}) + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$ $\rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O}$	24.02	-86.93	
PuO ₂ (OH) ₂	-289.4	-282.0	$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ + \text{e}^-$ $\rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O}$	16.45	-119.46	1
PuO ₂ (HPO ₄) (s)	-458.4	-447.4	$\text{PuO}_2(\text{HPO}_4) + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	10.34	-123.36	1
Pu(HPO ₄) ₂ (s)	-673.5	-729.3	$\text{Pu(HPO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+$	-51.57	-10.76	1

a. H.G. Helgeson et al., Am. J. Sci., 278-A, 1978.

b. J.W. Ball et al., PB80-224140, 1980.

c. L.V. Benson and L.S. Teague, LBL-11448, 1980.

d. Solid Solution Model

e. R.M. Garrels and C.L. Christ, "Solutions, Minerals, and Equilibria", 1965.

f. H.G. Helgeson, Am. J. Sci., 267(1969)729.

g. K.H. Krupa and E.A. Jenne, PNL-4276, 1982.

h. JSS Project Phase IV report, 1987.

i. G.H. Bolt and M.G.H. Bruggenwert ed., "Soil Chemistry. A", 1976.

j. L.G. Sillen and A.E. Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", 1964.

k. M.J. Flodinec et al., Mat. Res. Soc. Proc., 26(1984)753.

l. R.J. Lemire et al., J. Chem. Eng. Data., 23(1980) 361.

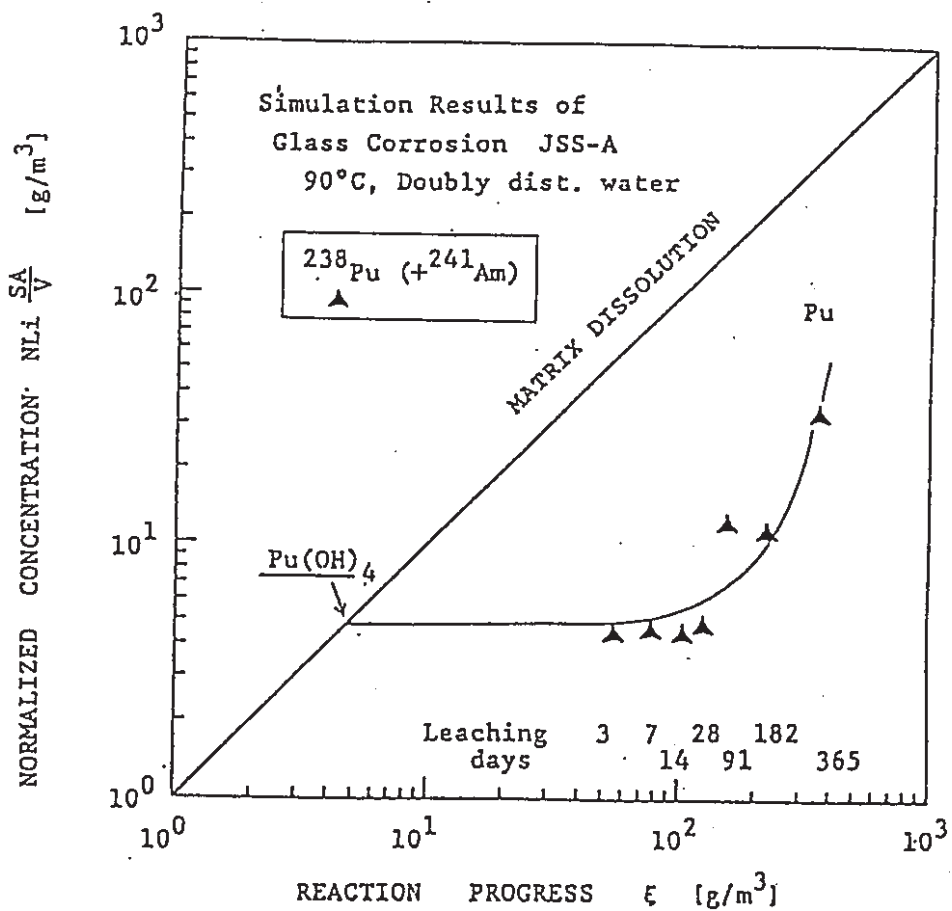


图 2-8 计算和测量的 Pu 从玻璃废物形式浸出

第2章の参考文献

- 1) J. E. Mendel, "Final Report of the Defense High-Level Waste Leaching Mechanisms Program", PNL-5157, (1984)
- 2) E. Freude et al., "Long-Term Release from High Level Waste Glass-Part 4 IV : The Effect of Leaching Mechanism", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, pp.99-112, (1985)
- 3) B. Grambow, "A General Rate Equation for Nuclear Waste Glass Corrosion", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, pp.15-27, (1985)
- 4) 木下ら, 「高レベル廃棄物固化体の浸出性(その7) — 放射性核種移行モデルの開発」, 電力中央研究所報告 — 285052, (1986)
- 5) B. Grambow et al., "Glass/Water Reaction with and without Bentonite Present-Experient and Model", Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, pp.187-194, (1986)
- 6) T. Banba, "Leaching Model of Nuclear Waste Glass", J. Nucl. Sci. Technol., pp.1075-1082, (1986)
- 7) J. L. Crovisier et al., "Dissolution of Basaltic Glass in Seawater: Experiments and Thermodynamic Modelling", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, pp.273-280, (1985)
- 8) T. M. Sullivan et al., "Modeling Chemical Interactions in the Hydrated Layers of Nuclear Waste Glasses", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, pp.597-605, (1984)
- 9) R. M. Wallace et al., "Leaching Chemistry of Defense Borosilicate Glass", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VI, pp.23-28, (1983)
- 10) G. Malow, "The Mechanism for Hydrothermal Leaching of Nuclear Waste Glasses Properties and Evaluation of Surface Layers", Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, pp.25-36, (1982)
- 11) B. Grambow et al., "Leach Testing of Glasses under Near-Saturation Conditions", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, pp.623-634, (1984)

- 12) 大江, 「ガラス固化体の浸出挙動」, 放射性廃棄物研究連絡会セミナー資料
- 13) 大江, 「高レベル廃棄物地層処分時の人工バリア内での核種の化学反応シミュレーション」, 電中研報告 T86103

第3章 緩衝材中の核種移行

本章では、既存の安全評価において採用されている線形吸着モデル、そのモデルに対する改良点及びナチュラル・アナログ研究事例をまとめ、今後取得すべきデータとそのため
の試験手法について検討を行った。

3.1 線型吸着モデル

既存安全評価における代表例として、スウェーデン（KBS-3）とスイス（Project Gewähr）
でのモデルについてまとめた。

(1) モデルの概要¹⁾

放射性核種の緩衝材中への移行は、容器であるキャニスタが腐食し、廃棄体そのもの
が地下水と接触した時点より開始される。この場合、キャニスタの腐食生成物は酸化物
あるいは硫化物であり、この領域を通過する際に核種が被る遅延作用も一つのバリアと
考えている。

地下水との接触により核種が浸出し移行する場合、放射線分解生成物による化学的雰
囲気が核種の移行に影響があることが知られているが、緩衝材中での核種の移行との関
連づけは十分に行われておらず、独立した事象として定性的な検討がなされている。

緩衝材中の核種の移行は、廃棄体と地下水との接触により開始され、その移行過程は
拡散現象として取り扱われている。浸出した核種は個々の移動度（有効拡散係数）に応
じ緩衝材中を移行し、徐々に緩衝材中に濃度分布を形成していく。図3-1に時間の経
過にともなう緩衝材中の濃度変化の概略を示す。図ではキャニスタの効果が記載されて
いるが、実際の評価では、そのモデル化が現時点では困難であるため割愛されている。
緩衝材中の核種の濃度分布を基に、緩衝材から母岩へ放出される核種のうち重要となる
核種の同定に関して、以下のような判断基準を設定している。

① 核種が緩衝材中をブレイク・スルーするまでの期間の評価

② 緩衝材中の核種の移行が定常に達した後の評価

①の核種が緩衝材中をブレイク・スルーするまでの期間は、緩衝材外側の核種濃度が
緩衝材内側に形成される核種濃度の5%に達するまでの期間としている。

②の緩衝材中の核種の移行が定常に達した後の評価では、核種移行は緩衝材中の拡散
と岩石中の水を含んだ割れ目への拡散を考慮している。後者の岩石中への拡散は緩衝材
の外側の境界濃度を評価する上で重要である。また、この場合、岩体マトリックス中へ

の拡散は無視できる程度のものであるとし割れ目への移行のみを考慮している。さらに、核種の緩衝材中の移行は廃棄体から岩石まで三次元の拡散として取り扱われている。緩衝材と母岩の接触面での境界条件は、シンクとなる母岩への移行を十分大きくとるといふ単純化が行われており、そのため緩衝材以降の核種の移行は、並行した割れ目の続く岩体への拡散としてモデル化されている。

また、①から②に遷移する期間の核種の移行に関しては議論されていない。

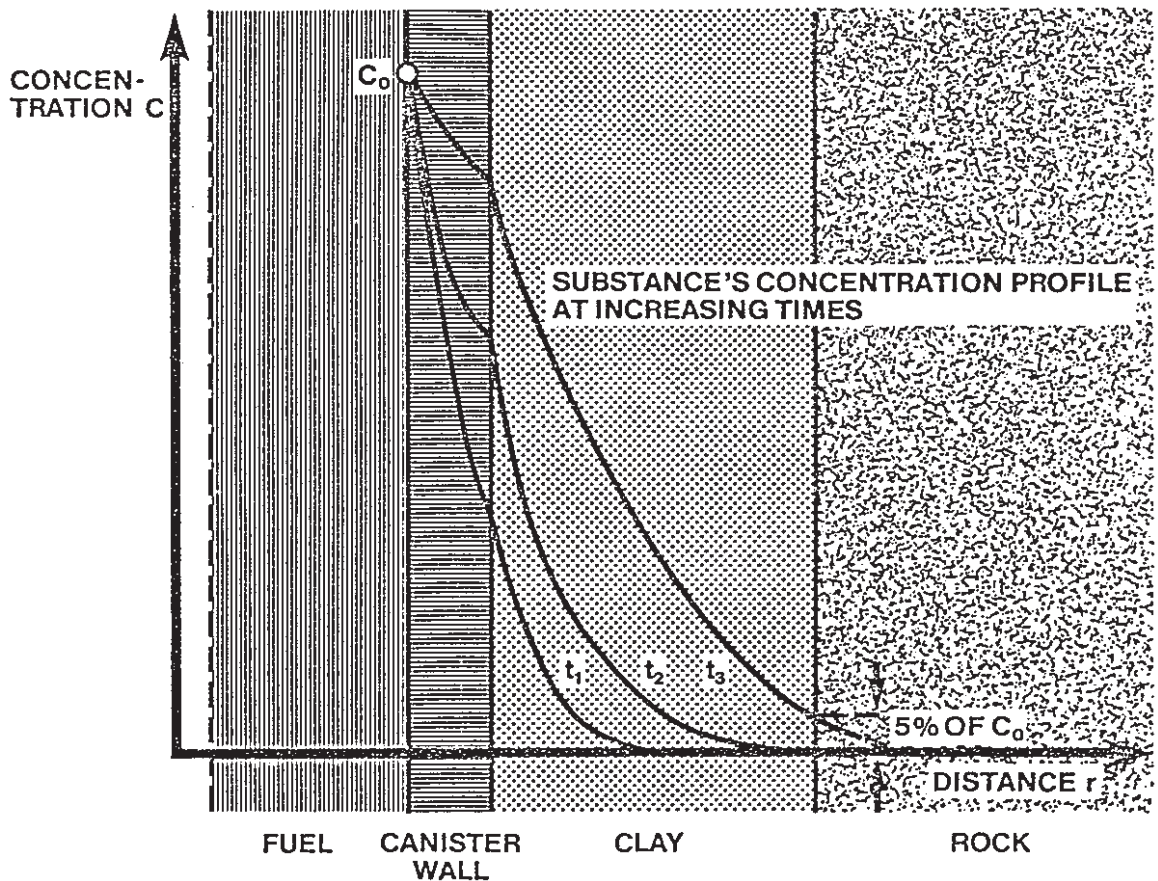


図 3 - 1 Schematic concentration profile in barriers
(t_3 shows the profile at the time when nuclide concentration at clay-rock interface reaches $0.05 \cdot C_0$)

(2) モデルの数式表現^{2) - 6)}

緩衝材中の核種の移行を取り扱う数式モデルとして一次元の核種移行について、以下に概略を記す。

一般に、地下水の流れが存在する場合の核種の移行は、水の流れに伴う移流と核種の濃度勾配に基づく拡散により行われる。対象とする核種の時間 t 、位置 x における微小区間でのマスバランスをとることにより、フィックの第二法則の変形として、以下の式を得る。

$$\epsilon \frac{dc}{dt} + \frac{ds}{dt} + \epsilon V \frac{dc}{dx} - \epsilon D \frac{d^2c}{dx^2} = 0$$

ここで、 ϵ は空隙率、 V は空隙中の流れる水の粒間流速、 D は拡散定数である。また c は水中の核種の濃度、 s は固体中の核種の濃度である。

この固体中の核種濃度は、線形吸着平衡を仮定することにより、次のように表現することが可能である。

$$s = \rho \cdot k_d \cdot c$$

これから、マスバランス式は以下のように変換することができる。

$$\left(1 + \frac{\rho k_d}{\epsilon}\right) \frac{dc}{dt} + V \frac{dc}{dx} - D \frac{d^2c}{dx^2} = 0$$

ここで、分配係数の含まれた項を、

$$Rf = 1 + \frac{\rho k_d}{\epsilon}$$

とおくと、上式は簡略化されて、

$$Rf \frac{dc}{dt} + V \frac{dc}{dx} - D \frac{d^2c}{dx^2} = 0$$

となる。この式における Rf は、一般に遅延係数と呼ばれる。また、この式は緩衝材中のように地下水の流速が非常に小さく、移流による核種移行が拡散による核種移行に比べてほとんど無視できるような場合は、次式のようにさらに簡略化される。

$$Rf \frac{dc}{dt} - D \frac{d^2c}{dx^2} = 0$$

(3) モデルにおける評価項目

(1)の①(ブレイクスルーするまで)の期間の評価は、減衰により消滅する核種を同定するため、あるいはどの程度核種が減衰するかを判断することを目的として行われる。表3-1にベントナイト緩衝材中を移行する場合の計算結果の概略を示す。カラム5の値が大きな値を示している核種については、5%濃度になるまでの時間がその核種の半減期よりも長いということを表している。具体的に、緩衝材への流入に対する緩衝材からの流出の比の最大値(カラム6)によると、緩衝材の効果が顕著な核種とそうでない核種(値が1の核種)が存在する。キャニスタの寿命を100,000年としてその間の減衰の効果も合わせて上記の流出/流入比を試算した結果がカラム9の値である。

流出/流入比の最大値が1の核種については、緩衝材は緩衝材からの放出を低減させるバリアとして機能する。たとえばPu-239では、放出は緩衝材が無い場合に比べ最大でも0.054倍にしかない。

以上から、緩衝材中の核種移行の基本的な評価モデルの考え方は次の様にまとめられる。

- ・ 試験により、緩衝材材料中の見掛けの拡散係数を測定し、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それ以外の核種を分ける。
- ・ 十分に減衰しない核種に対しては、緩衝材は(1)の②の期間は、岩体への放出率を低減するバリアとして機能する。緩衝材外側の核種のフラックスは、緩衝材の拡散及び緩衝材に接する岩体の割れ目への移行により決まる。

(2)に挙げた拡散方程式に対して、実際に実験室などで測定できる拡散係数は、見掛けの拡散係数である。緩衝材中では、核種の収着現象がおこるため、有効拡散係数(D_e)と見掛けの拡散係数(D_a)の間には、次のような関係式が成立するとしている。

$$D_e = D_a (1 + K_d \rho (1 - \epsilon) / \epsilon)$$

ここで、 K_d は分配係数、 ρ は固相の真密度、 ϵ は空隙率を表す。すなわち、遅延機構として線型吸着平衡を仮定し、見掛けの拡散係数に遅延係数を乗じることにより有効拡散係数を推定している。この式より、見掛けの拡散係数が小さく実際の測定が困難な場合には、見掛けの拡散係数は収着が無視できるようなトレーサーの拡散係数とバッチ試験から得られる分配係数の値を用いて評価することができる。

したがって、線形吸着モデルを採用した場合に、試験で評価すべき値は、

表 3-1 Diffusion data, penetration times and maximum relative outflows to the far field for some important nuclides

Column 1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nuclide	$D_a \times 10^{12}$ m^2/s	$t_{1/2}$ years	$t_{0.05}$ years	$t_{0.05}/t_{1/2}$	$\max N_i^{\text{out}}/N_i^t$	Canister penetration at 10^5 years		
						$\frac{10^5}{t_{1/2}}$	N_i^5/N_i^0	$\max N_i^{\text{out}}/N_i^0$ for $D_a \max$
^{129}I	9	1.6×10^7	53	0	1	0	1	1
^{99}Tc	53	2.1×10^5	9	0	1	0.5	1	1
^{137}Cs	1-8	30	60-480	2-16	$9 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2}$	>100	0	0
^{135}Cs	1-8	3×10^6	60-480	0	1	0	1	1
^{90}Sr	2-25	29	19-240	0.7-8.5	$2 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-2}$	>100	0	0
$^{226}\text{Ra}^\pm$	2-25	1.6×10^3	19-240	0	1	63	0	0
$^{229}\text{Th}^\pm$	$5-9 \times 10^{-3}$	7.3×10^3	$56-100 \times 10^3$	7.7-14	$2 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-4}$	13.6	8×10^{-5}	2×10^{-8}
^{231}Pa	1	3.3×10^4	478	0	1	2.8	0.14	0.14
^{234}U								
^{235}U	1		478	0	1	0	1	1
^{236}U								
^{238}U								
^{237}Np	0.2-0.4	2.1×10^6	$1.2-2.4 \times 10^3$	0	1	0	1	1
^{239}Pu	$7-30 \times 10^{-3}$	2.4×10^4	$16-69 \times 10^3$	0.7-2.9	$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-2}$	4.2	0.055	3×10^{-3}
^{240}Pu	$7-30 \times 10^{-3}$	6.6×10^3	$16-69 \times 10^3$	2.4-10.5	$7 \times 10^{-5} - 7 \times 10^{-3}$	15.1	3×10^{-5}	2×10^{-7}
^{241}Am	$4-14 \times 10^{-3}$	433	$32-120 \times 10^3$	69-260	0	>100	0	0
^{243}Am	$4-14 \times 10^{-3}$	7.9×10^3	$32-120 \times 10^3$	4.3-16.2	$8 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-3}$	13.5	9×10^{-5}	9×10^{-8}

N_i^0 : 時間 0 から浸出したと仮定した場合の燃料からの核種の流出

N_i^5 : 時間 10^5 年から浸出したと仮定した場合の燃料からの核種の流出

N_i^t : 時間 t から浸出したと仮定した場合の燃料からの核種の流出

N_i^{out} : 緩衝材から流出する核種の流出

$t_{0.05}$: 緩衝材から流出する核種の濃度が流入する濃度の 5% となる時間

D_a : 見掛けの拡散係数

- ・ 入口濃度 C_0 。
- ・ 見掛けの拡散係数
- ・ 分配係数

である。試験結果の一例を表 3-2 に示す⁶⁾。

但し、緩衝材としてベントナイトを使用する場合、その性質は一般の多孔質媒体とは以下の点で異なる³⁾。

- ・ 空隙は非常に小さい。
- ・ 空隙の表面は電荷を帯びている。
- ・ 空隙中の水の一部は、緩衝材表面と比較的強固に結合している。

そのため、線形吸着平衡が緩衝材中の核種移行を記述するモデルとしての保守性を十分に有しているか否かについては、疑問の余地がある。

表 3-2 Measured diffusivities and distribution coefficients

Element	$\log C_i^a)$	Time	$(D_a)_{av} \times 10^{14}$	$(D_a)_{max} \times 10^{14}$	$K_d^g)$	$D_{av} \times 10^{10}$	$D_{max} \times 10^{10}$
		d	m^2/s	m^2/s	m^3/kg	m^2/s	m^2/s
Sr	-11	50	180	1200	2.9	100	670
Cs	-10	53	140	200	1.4	39	57
Th	-14	64	0.46	0.85	≥ 6	≤ 0.55	≤ 1.0
Pa	-13	76	≥ 57	≥ 60	5.0	≥ 55	≥ 60
U	-8	62	58	82	0.093	1.1	1.5
U ^{b)}	-8	54	19	34			
U ^{c)}	-8	62	57	94			
U ^{d)}	-8	63	20	38			
U ^{e)}	-8	53	4.5	11			
Np	-9	69	22	37	0.12	0.52	0.88
Pu	-9	53	0.69	3.0	3.5	0.48	2.1
Am	-9	77	0.40	1.4	6.6	0.53	1.8

- a) Number of moles initially added
 b) 600 mg/l HCO_3^- in aqueous phase
 c) 10 mg/l humic acid in the aqueous phase
 d) 1% $Fe_3(PO_4)_2(s)$ in the clay
 e) 0.5% $Fe(s)$ in the clay
 f) Preliminary values
 g) For total nuclide concentrations of $\leq 10^{-9}M$

3.2 その他のモデル

従来の線型吸着モデルに替わるものとして提案されているモデルの考え方，各モデルにおける主要なパラメータ，適用例，及びモデル化に際しての課題を以下にまとめた。

3.2.1 既存吸着理論を適用したモデル

ラングミュア型等温式，フロイントリッヒ型等温式，イオン交換，表面錯体形成に基づくモデルの概要を以下にまとめた。

(1) ラングミュア型等温式及びフロイントリッヒ型等温式

① ラングミュア型等温式

ラングミュア型の吸着式は，吸着分子が吸着媒の表面に一層だけ配列して単分子層を形成するという単分子層吸着理論に基づいて導かれる。この理論では，固体表面には一定数の吸着サイトがあり，一つのサイトには一つの分子が吸着されるとして，全てのサイトが吸着分子によって占められた時の吸着量が飽和吸着量 S_T であると考えている。

$$[S_T] = [\bar{S}] + [S]$$

$$\begin{aligned} [S_T] &: \text{飽和吸着量} \\ [\bar{S}] &: \text{空サイトの密度} \\ [S] &: \text{占有サイトの密度 (吸着種の固相濃度)} \end{aligned}$$

活量係数を1とすれば，固相濃度は次式で与えられる。

$$[S] = \frac{K_L [S_T] [C]}{1 + K_L [C]}$$

K_L : 吸着反応の平衡定数

② フロイントリッヒ型等温式

ラングミュア型では吸着サイトの性質は同一不変であるのに対し，フロイントリッヒ型ではサイトにMaxwell-Boltzmann タイプの分布を仮定している。この場合の吸着は，次式のように，1つの空サイトに対し液相の吸着種の $1/n$ が化学量論的に反応すると考えることができる。

$$\bar{S} + 1/n (C) = S$$

吸着種の比ベサイトが過剰に存在するとして，物質収支を考慮しないことにすれば，空サイトの活量を便宜上1とすることができる。このとき，質量作用則から，固相濃度として次式が得られる。

$$S = K_F [C]^{1/n}$$

K_F : 吸着反応の平衡定数

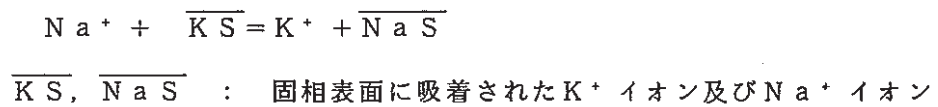
これら吸着等温式によるモデルでは、

- 1) 吸着された化学種と表面サイトの電荷収支
- 2) 吸着種と固体表面との間の静電相互作用
- 3) 吸着イオン以外の水溶成分と固相の反応

を考慮していないため、複数の種類の吸着サイトや吸着種を含む系を扱うことができない。1)を考慮したイオン交換モデル、さらに2)と3)を考慮した表面錯体形成モデルについて次項にまとめた。

(2) イオン交換モデル

これは吸着された化学種と表面サイトの電荷収支を考慮したモデルである。K⁺イオンとNa⁺イオンを例とした以下の反応を考える。



質量作用の法則から、次式を得る。

$$K = \frac{[\text{K}^+][\overline{\text{NaS}}]}{[\text{Na}^+][\overline{\text{KS}}]}$$

多くのモデルでは、イオン交換容量は十分大きいいため、液相濃度に変化しても固相の濃度（正確には活量）比は一定であるという仮定が適用できる場合を扱っている。このとき、次式のように、

$$\frac{[\text{K}^+]}{[\text{Na}^+]} = K \frac{\{\overline{\text{KS}}\}}{\{\overline{\text{NaS}}\}}$$

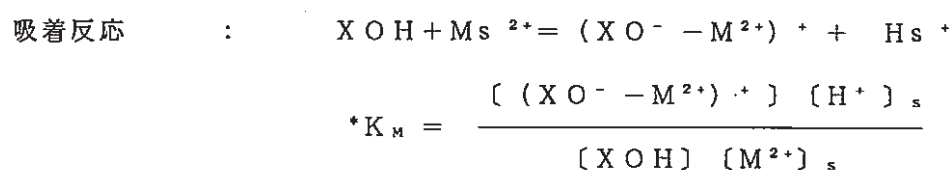
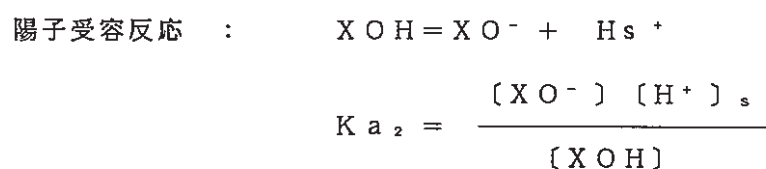
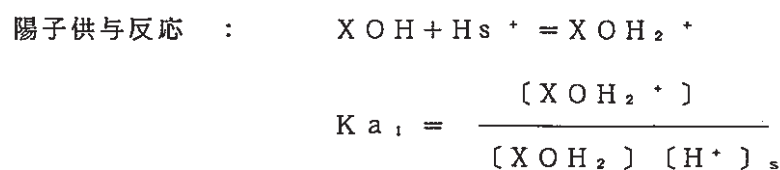
平衡状態においては、液相の交換イオンと被交換イオンの活量比は常に一定となる。

(3) 表面錯体形成モデル

このモデルは、前項までのモデルに比べ吸着の微視的現象にまで立ち入った知見を基に構成されており、或る程度複雑な現象に対しても適用可能性を有している。

このモデルでは、水と接触する固相表面に存在するXOHを吸着サイトとして扱っている（但し、XはSi, Fe, Ti, Al, Mn等、固液界面にある固相内原子を表している）。また、この固相表面の水酸基は、酸/塩基（両性）の特性を持ち、溶液中の溶質イオンと錯体を形成する配位子と考えられる。固相表面で起こる陽子供与反応、

陽子受容反応，及び吸着反応の平衡定数は，それぞれ次のように与えられる。（吸着種として，ここでは2価のカチオンを例とした。）



ここで， $[\]$: 括弧内のイオンの活量
 $[\]_s$: 括弧内の電気二重層内にあるイオンの活量

固液界面での吸着反応と一般の溶液中での錯体化反応との違いは，吸着イオンと電荷を有する固相の間の静電ポテンシャルが存在することである。この効果は，化学ポテンシャルの変化として，溶液中の活量に対し表面近傍での活量に次式のような補正を与える。

$$[A^z]_s = [A^z]_{aq} \exp(-ZF\phi/RT)$$

$[A^z]_s$: 電気二重層内にある A^z イオンの活量
 $[A^z]_{aq}$: 溶液中の A^z イオンの活量
 Z : イオンAの荷電数
 F : フェラデー定数
 ϕ : 静電ポテンシャル
 R : 気体定数
 T : 絶対温度

固体表面の化学種の活量係数については，それを推定できるだけの理論的基礎が確立されていないため，活量係数を1とする近似が行われている。

表面錯体形成モデルには，定容量モデルと三重層モデルがある。具体例として以下では， Na^+ ， Cl^- ， SO_4^{2-} 及び吸着イオンとして Cd^{2+} の固液界面における吸着反応を取り上げる。

① 定容量モデル^{7) 8) 9)}

固液界面を模式的に示したものを図3-2に示す。このモデルでは， H^+ ， OH^- 及び Cd^{2+} といった吸着に関与するイオンは固相に最も近い σ 面に存在し，電荷 σ とポテ

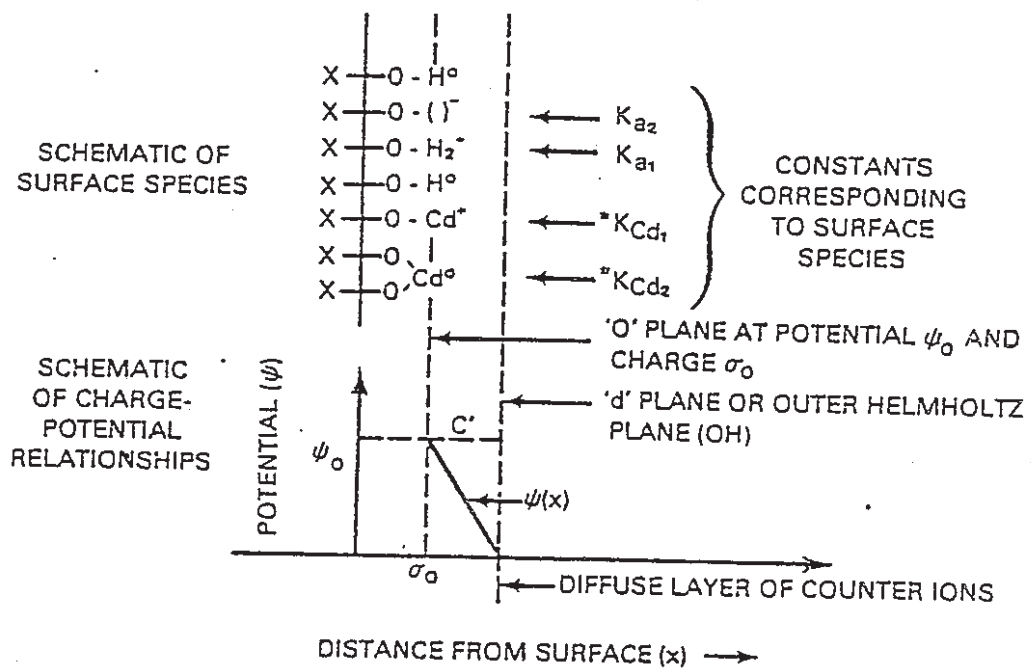


Fig 3 - 2 Schematic representation of surface species and surface charge-potential relationship for the constant capacitance layer model. Brackets in the "o" plane indicate deprotonated surface sites

ンシャル ψ_0 を与える。吸着されない Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} は表面に配位せず、電気二重層外の拡散層に存在すると考える。電気二重層内の表面電荷 σ と静電ポテンシャル ψ_0 の関係は以下のように表される。

$$\sigma = C' \psi_0$$

C' : 電気二重層の電気容量

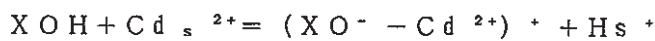
固液界面での加水分解及び吸着反応の平衡定数はそれぞれ以下のようなになる。



$$K_{a1} = \frac{[\text{XOH}_2^+]}{[\text{XOH}] \{ \text{H}^+ \}} \exp(\lambda \psi)$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{XO}^-] \{ \text{H}^+ \}}{[\text{XOH}]} \exp(-\lambda \psi_0)$$



$$^*K_{cd1} = \frac{[\text{XO}^- - \text{Cd}^{2+}] \{ \text{H}^+ \}}{[\text{XOH}] \{ \text{Cd}^{2+} \}}$$



$$^*K_{cd2} = \frac{[(\text{XO}^-)_2 - \text{Cd}^{2+}] \{ \text{H}^+ \}^2}{[(\text{XOH})_2] \{ \text{Cd}^{2+} \}} \exp(-\lambda \psi_0)$$

但し、 $\lambda = F/RT$

$\{ \}$ はバルク溶液中の活量を示す。

表面吸着サイトとそこに吸着されているイオンとの物質収支から、次式を得る。

$$N_s S_A C_s / N_A = [\text{XOH}] + [\text{XO}^-] + [\text{XOH}_2^+] \\ + [\text{XO}^- - \text{Cd}^{2+}] + 2 [(\text{XO}^-)_2 - \text{Cd}^{2+}]$$

N_A : アボガドロ数

S_A : 固相の比表面積 (m^2/g)

C_s : 溶液濃度 (g/ℓ)

N_s : 表面サイト密度 (number of sites / m^2)

また固液界面での電荷収支から、次式を得る。

$$C' \psi_0 S_A C_s / F = [\text{XOH}_2^+] - [\text{XO}^-] + [\text{XO}^- - \text{Cd}^{2+}]$$

電気二重層の容量、固相の表面電荷密度、比表面積、pH、表面反応の平衡定数、溶液のイオン強度などが与えられれば、以上の関係から吸着量を計算することができる。

② 三重層モデル^{10) 11)}

このモデルでは、拡散層の内側を2つの定容量層として取り扱っており、それぞれの層は以下のように特徴づけられるものとしている(図3-3)。

- 1) o面には H^+ 及び OH^- のみが配位し、表面電荷 σ_o 、静電ポテンシャル ψ_o を与える。
- 2) 他の吸着イオンは、o面の電荷に対して異符号になるようにb面(内部ヘルムホルツ面)に配置し、表面電荷 σ_b 、静電ポテンシャル ψ_b を与える。
- 3) d面(外部ヘルムホルツ面)の外側には、拡散層が形成される。

拡散層内の全表面電荷 σ_d は、Gouy - Chapmanの拡散二重層理論からd面の静電ポテンシャル ψ_d を用いて得られる。1価の電解質の場合は次式のようなになる。

$$\sigma_d = - (\epsilon \epsilon_0 R I T)^{1/2} \sinh(F \psi_d / 2 R T)$$

ϵ : 比誘電率
 ϵ_0 : 真空の誘電率
 I : イオン強度

o面~b面、b面~d面の静電容量をそれぞれ C_1 、 C_2 とすると各表面電荷は以下のように表される。

$$\sigma_o = C_1(\psi_o - \psi_b)$$

$$\sigma_b = C_1(\psi_b - \psi_o) + C_2(\psi_b - \psi_d)$$

$$\sigma_d = C_2(\psi_d - \psi_b)$$

定容量モデルの場合と同様、平衡定数は次のように与えられる。



$$K_{a1} = \frac{[XOH_2^+]}{[XOH] \{H^+\}} \exp(\lambda \psi)$$



$$K_{a2} = \frac{[XO^-] \{H^+\}}{[XOH]} \exp(-\lambda \psi_o)$$



$$* K_{Na} = \frac{[XO^- - Na^+] \{H^+\}}{[XOH] \{Na^+\}} \exp[-\lambda(\psi_o - \psi_b)]$$

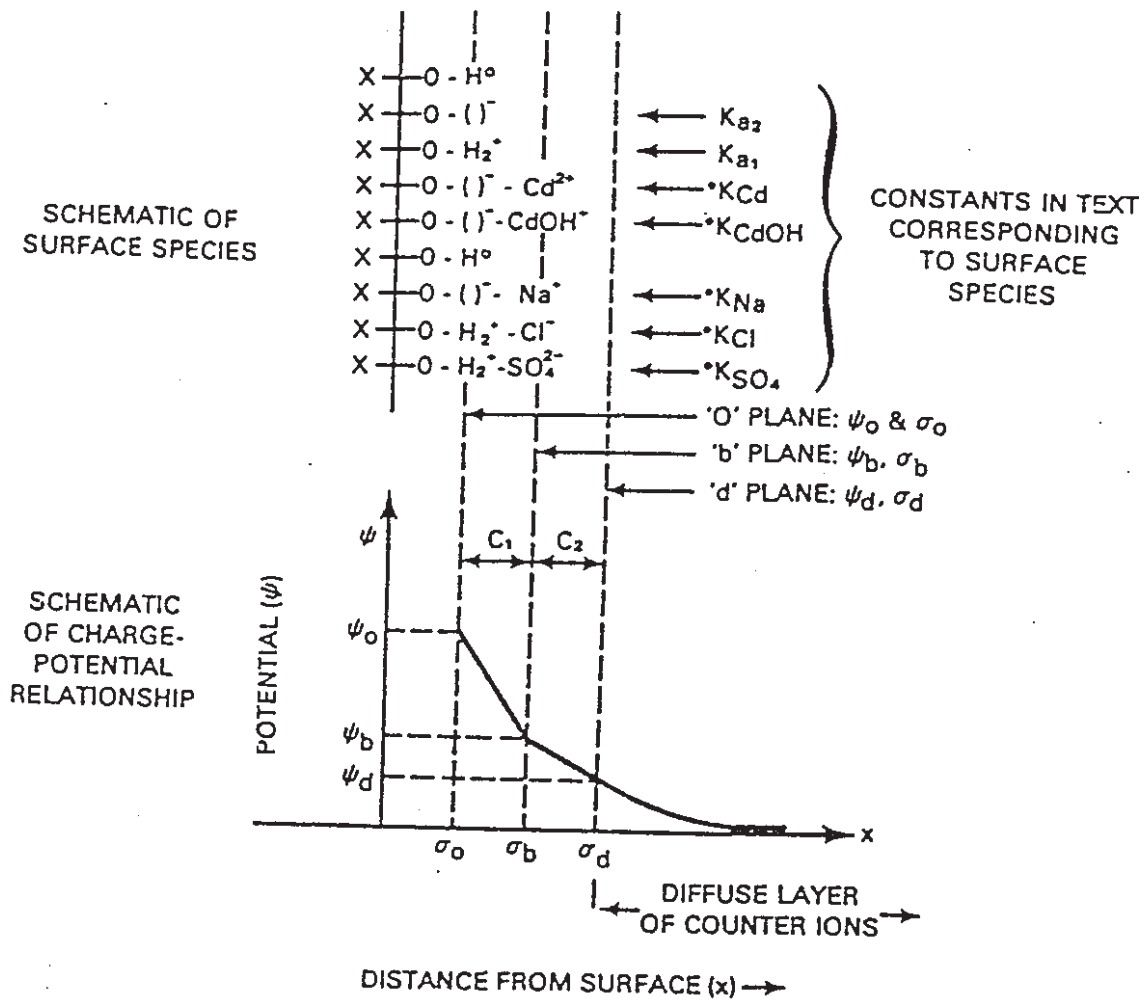
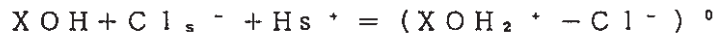
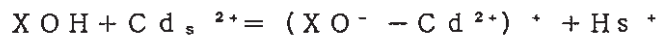


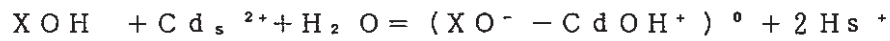
图 3-3 Schematic representation of surface species and surface charge-potential relationship for the triple layer model. Brackets in the "o" plane indicate deprotonated surface sites



$$^*K_{\text{Cl}} = \frac{[\text{XOH}_2^+ - \text{Cl}^-]}{[\text{XOH}] \{ \text{Cl}^- \} \{ \text{H}^+ \}} \exp [\lambda (\psi_0 - \psi_b)]$$



$$^*K_{\text{Cd}} = \frac{[\text{XO}^- - \text{Cd}^{2+}] \{ \text{H}^+ \}}{[\text{XOH}] \{ \text{Cd}^{2+} \}} \exp [-\lambda (\psi_0 - 2\psi_b)]$$



$$^*K_{\text{CdOH}} = \frac{[\text{XO}^- - \text{CdOH}^+] \{ \text{H}^+ \}^2}{[\text{XOH}] \{ \text{Cd}^{2+} \} \{ \text{H}_2\text{O} \}} \exp [-\lambda (\psi_0 - \psi_b)]$$



$$^*K_{\text{SO}_4} = \frac{[\text{XOH}_2^+ - \text{SO}_4^{2-}] \{ \text{H}^+ \}^2}{[\text{XOH}] \{ \text{SO}_4^{2-} \} \{ \text{H}^+ \}} \exp [\lambda (\psi_0 - 2\psi_b)]$$

物質収支についても、定容量モデルと同様次式が得られる。

$$\begin{aligned} N_s S_A C_s / N_A &= [\text{XOH}] + [\text{XOH}_2^+] + [\text{XO}^-] \\ &+ [\text{XOH}_2^+ - \text{Cl}^-] + [\text{XO}^- - \text{Na}^+] + [\text{XO}^- - \text{Cd}^{2+}] \\ &+ [\text{XO}^- - \text{CdOH}^+] + [\text{XOH}_2^+ - \text{SO}_4^{2-}] \end{aligned}$$

電荷収支に関しては、o面、b面、d面それぞれにおいて、次式が成立する。

$$\begin{aligned} \text{o面} : \\ \sigma_o (S_A C_s) / F &= [\text{XOH}_2^+] + [\text{XOH}_2^+ - \text{Cl}^-] - [\text{XO}^-] \\ &- [\text{XO}^- - \text{Na}^+] - [\text{XO}^- - \text{Cd}^{2+}] \\ &- [\text{XO}^- - \text{CdOH}^+] + [\text{XOH}_2^+ - \text{SO}_4^{2-}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b面} : \\ \sigma_b (S_A C_s) / F &= [\text{XO}^- - \text{Na}^+] - [\text{XOH}_2^+ - \text{Cl}^-] \\ &+ 2 [\text{XO}^- - \text{Cd}^{2+}] + [\text{XO}^- - \text{CdOH}^+] \\ &- 2 [\text{XOH}_2^+ - \text{SO}_4^{2-}] \end{aligned}$$

d面 (1価の電解質の場合)

$$C_2(\psi_d - \psi_b) = -(\epsilon \epsilon_0 R T)^{1/2} \sinh(F\psi_d / 2RT)$$

以上の諸式から、吸着量を推定することができる。

定容量モデルでは、吸着イオンと吸着に関与しない支持電解質とをその扱い方において分けているため、溶液状態が一定の系に対しては、三重層モデルよりも実測すべきデータの種類は少ない。しかしながら、溶液組成が変化した場合には、その都度データを更新することが要求される。一方、三重層モデルでは、定容量モデルで吸着されないとした支持

電解質までを反応のなかに含めているため、モデル自体は複雑なものとなっているが、ここで用いられる平衡定数は定容量モデルよりも普遍性を有しており、応用性に優れている。但し、そろえるべきデータの種類はその分多くなる。

3.2.2 適応例とその効果

分配係数一定モデルの検証例、並びにラングミュア等温吸着及びフロイントリッヒ等温吸着の適用例を以下に挙げる。

(1) 粘土質土壌及び岩塩中でのUの吸着破過時間¹²⁾

吸着サイトが飽和することで、吸着挙動に変化が生じること及びウラン浸出液濃度の吸着係数依存性を検討するため、ウランの粘土質土壌及び岩塩中での破過時間を計算した。入力データとして、次の分配係数 K_d a) ~ d) を用いた。

- a) $K_d = \Delta S / \Delta C$
- b) $K_d = S / C$
- c) $K_d = 4.2 \times 10^3$ (希薄溶液での S / C の実測値)
- d) $K_d = 6.25$ (高濃度溶液での S / C の実測値)

但し、 S : ウランの固体中濃度
 C : ウランの溶液濃度
 $\Delta S / \Delta C$: S の C に対する傾き

計算結果を表 3-3 に示す。

表 3-3 Normalized breakthrough times

dS/dC	0.5 C_{sat}	Breakthrough Concentration	
		0.1 C_{sat}	0.05 C_{sat}
$\Delta S / \Delta C$	1.0	1.00	1.00
S / C	1.3	1.57	1.58
4.2×10^3	802.0	646.00	559.00
6.25	1.2	0.97	0.85

破過時間の相対比は破過濃度の設定レベルにほとんど依存せず、いずれのレベルにおいても低濃度での分配係数を用いた場合に大きな破過時間の試算値が得られている。

(2) 緩衝材中の吸着破過時間¹³⁾

ラングミュア型の吸着を考慮すると、緩衝材空隙水中の核種の濃度プロファイルで飽和吸着量に相当する液相濃度領域においては吸着による遅延は作用しないことになる。

(図3-4)。この影響について、計算による感度解析が行われた。

核種移行を示す物質収支式中にラングミュア型の非線形型シンクタームを導入し、破過時間を計算した結果を図3-5に示す。図中 N^* は入口濃度、 N_b は吸着サイトが飽和する液相濃度の下限値であり、その比が大きい程、すなわち、吸着反応の平衡定数と飽和吸着量が大きい程、破過時間が増加する。

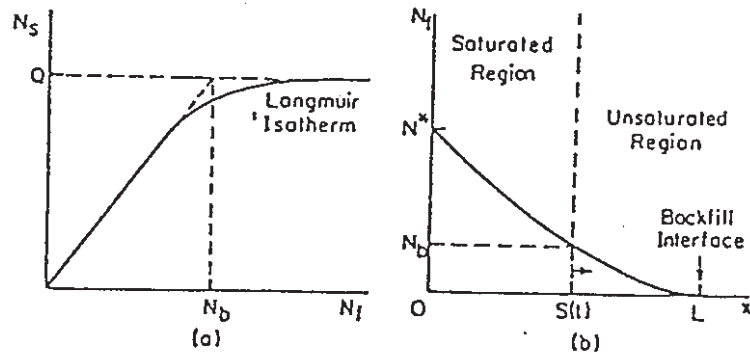


図3-4 Nonlinear sorption isotherm and concentration profile

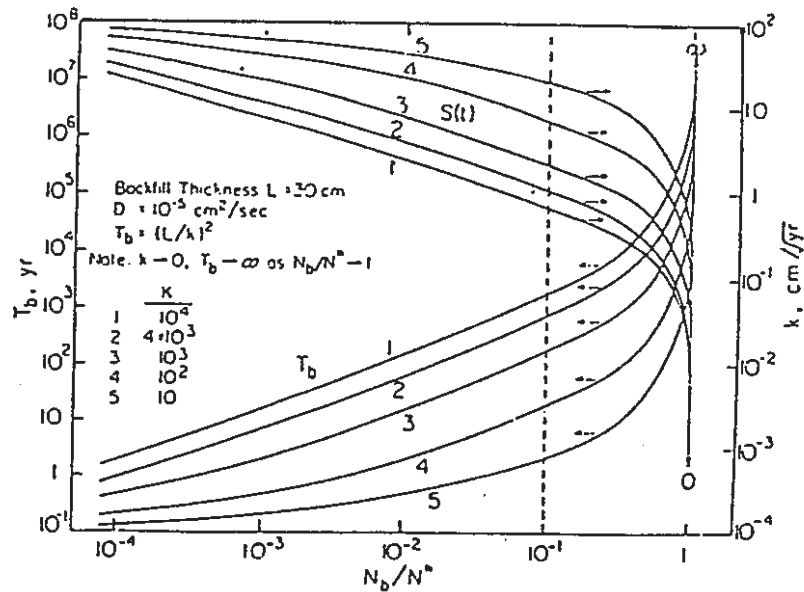


図3-5 Breakthrough time T_b as functions of N_b / N^* and retardation coefficient K

(3) U, Np, Th, Puの圧密ベントナイト中の核種移行を表す濃度プロファイル¹⁴⁾

核種移行を表す物質収支式にフロイドリッヒ型の非線形型シンクタームを考慮して、U, Np, Th, Puの圧密ベントナイト中の核種移行実験で得られた濃度プロファイルへの理論曲線のフィッティングを行った。その結果、線形型シンクタームを用いて計算した場合に比較して、実験結果との一致がより良好になった。さらに、このモデルによって長時間経過後の核種放出率が低減することが示された。

図3-6～図3-8は、各々U, Np, Srの圧密ベントナイト中の核種の濃度プロファイルを示したものである。—は試験結果を示し、---は線形型シンクタームを導入したモデルによる計算結果である。計算結果と試験結果の一致は良好ではない。次に図3-9～図3-11は、フロイドリッヒ型の非線形型シンクタームを導入したモデルによる計算結果を---で示したものである。実験結果は大幅に改善されている。線形型シンクモデルと非線形型シンクモデルを用いて、²³⁷Npの埋め戻し材の境界での核種放出率を計算した結果を、図3-12に示す。非線形モデルでは、長時間経過後の核種放出率が低減することが示されている。

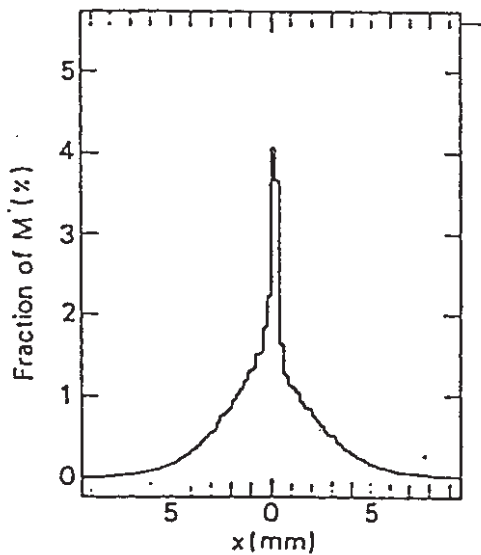


図3-6 Measured concentration profile for U

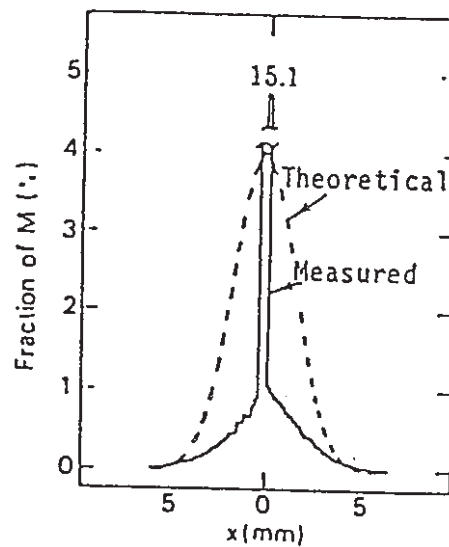
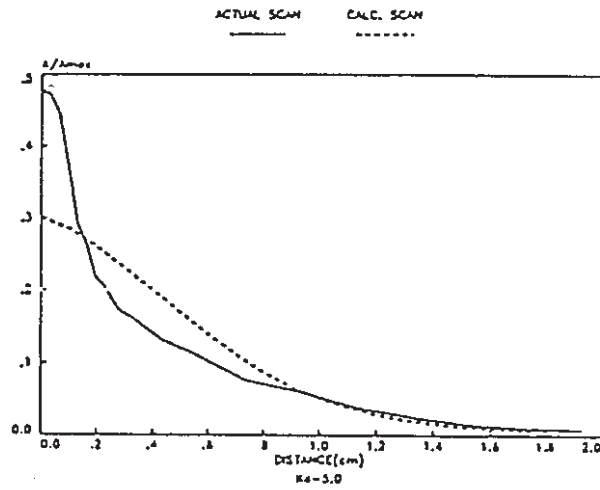
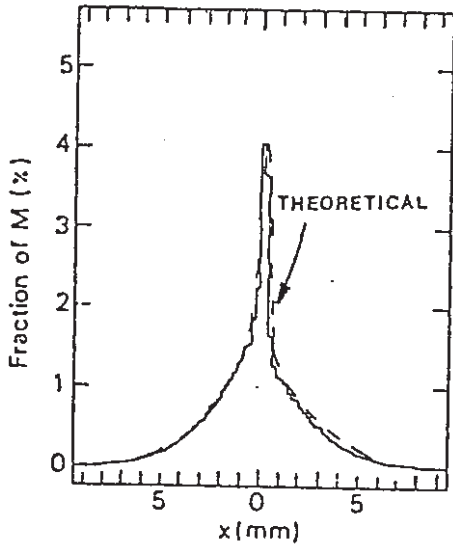


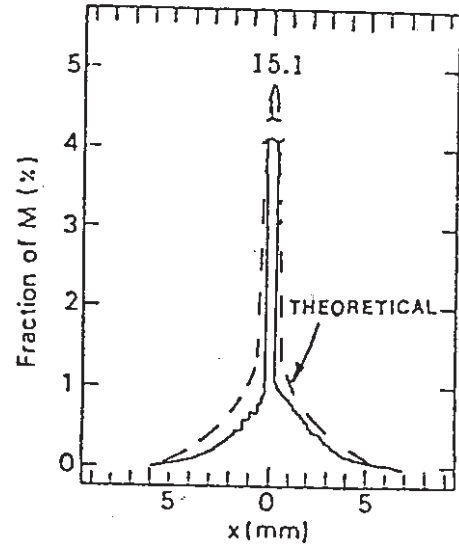
図3-7 Measured and theoretical concentration for Np



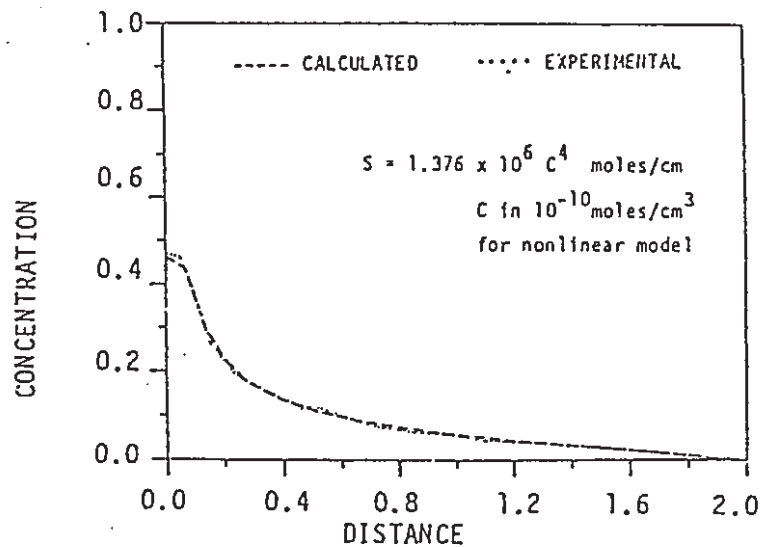
☒ 3-8 Measured and theoretical concentration for Np



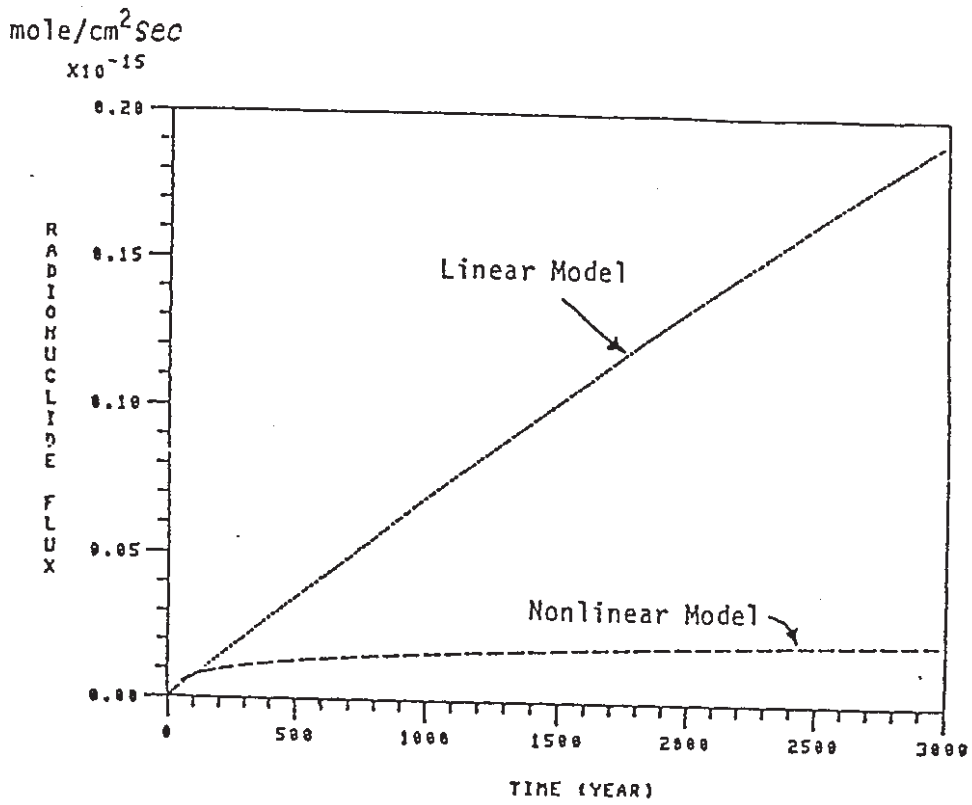
☒ 3-9 Measured and theoretical concentration for U using nonlinear model



☒ 3-10 Measured and theoretical concentration for Np using nonlinear model



☒ 3-11 Measured and theoretical concentration for Sr using nonlinear model



☒ 3-12 Comparison of linear and nonlinear model prediction for Np-237 flux at buffer boundary

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、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考えられる。

3.3 ナチュラル・アナログ

緩衝材の主要材料と考えられる粘土中における核種移行についてのナチュラル・アナログの例は、ガラスや粘土の熱的安定性についての調査例に比べ、極めて少ない。今回の文献調査では次に示す米国のウラン鉱床及びスコットランド湖成層の例が摘出された。いずれも、定量的に核種の移行を推察できるものではないが、室内試験を補完する長期間経過後のデータとして重要である。

(1) 米国ニューメキシコ州のウラン鉱床¹⁵⁾

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。ここでの調査で扱った試料の年代、個数及び鉱物組成を表3-4 a, b, に示す。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。鉱床の低品位部の希土類元素含有量について、全岩と粘土鉱物との間で比較した結果を表3-5に示す。全岩中の含有量と比較して、粘土鉱物中に希土類元素が1.06～14.3倍濃集していることが認められる。希土類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に寄与し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¹⁶⁾

スコットランドのLoch Lomondに分布する堆積物（Flondrian海進堆積物を含む）のコアを用いて、 $10^3 \sim 10^4$ 年にわたる粘土中の元素の移行を調査している。採取したコアは5.20mで大半が湖成層であるが、G.L.-3～4 mに海成層を挟在している。この海成層を‘ソースターム’として扱い、10cm毎の試料採取を行い、23種類の元素について実施した。大きな傾向としては、

- i) 海成層に多含 Sb, Br, I, Sc, Cr, La, Ce, Sn, Eu, Th, U, Lu
- ii) 海成層にほとんど含まれない Na, K, Rb, Al, Ba, Fe, Co, Hf, Ta, Lu
- iii) 海成層と陸成層の境界に多含 Al, As, Fe, Co

が認められた。図3-13に実際の深度に対するプロファイルの数例を示す。

表 3 - 4 a Clay minerals (Both from barren rocks and from uraniferous rocks)

Formation Member Bed/Unit	Age	Number of Samples Included In This Report	
		Barren	Ore Zone
Mancos	Cretaceous	6	--
Dakoka	Cretaceous	9	--
Morrison			
Brushy Basin	L. Jurassic		
Jackpile Ss.		6	30
Shales		18	--
Poison Canyon Ss.		22	12
Westwater Canyon Ss.	L. Jurassic	24	40
Recapture Shale	L. Jurassic	9	--

表 3 - 4 b Additional clay mineral information

Unit	Clay Minerals (%) in Rock	Avg. Range in Abundance of Clay Minerals				
		Kaol.	Chlor.	Ill.	Mont.	Ill.-Mont.
<u>Barren</u>						
Mancos	~90	0-5	<5	10-20	<20	50-70
Dakota-bentonite	~70	2-40	<2	<10	20-50	10-20
-sandstone	~25	72-95	--	<10	<10	<15
Jackpile	2-5	40-95	<15	5-15	10-20	0-10
Brushy Basin Sh.	70-95	<20	<20	<15	80-90	20-30
Poison Canyon	0.5-3	25-85	<5	10-20	<10	30-60
Westwater Canyon	1-20	10-70	<10	<20	<15	30-60
Recapture	80-100	0-25	<5	5-20	10-30	40-100
<u>Ore Zone</u>						
Jackpile	<20	>50	<30	20-40	<20	10-40
Poison Canyon	<10	>50	<20		10-40	
Westwater Canyon	<25	20-60	10-50	10-20	15	10-50

Note: The clay content of the rocks studied are extremely variable (2) as are the abundances of clay minerals in the barren and ore zone samples (1, 2, 4). Abbreviations: Kaol. = kaolinite; Chlor. = chlorite; Ill. = illite; Mont. = montmorillonite; Ill.-Mont. = mixed-layer montmorillonite.

表 3-5 Rare earth element data from barren rocks (data in ppm)

	A.	B.	C.	D.
	$< 2\mu$ REE	WR REE	R	R_x
Mancos Shale	68 - 147	75 - 110	0.9 - 1.5	1.22
Dakota Formation	307 - 502	13 - 413	1.2 - 34.4	14.3
Jackpile Sandstone	266 - 3100	91 - 1500	2.1 - 3.3	2.78
Poison Canyon	23 - 498	48 - 186	0.3 - 8.8	2.89
Brushy Basin	50 - 238	41 - 536	0.3 - 3.0	1.74
Westwater Canyon a)	82 - 409	44 - 388	1.1 - 3.8	2.06
b)	101 - 568	47 - 255	1.0 - 5.5	2.28
c)	55 - 138	55 - 106	0.9 - 1.3	1.06
Recapture Shale	68 - 147	75 - 110	0.9 - 1.5	1.22

Note: Barren rocks refers to those with low uranium contents (i.e., less than 100 ppm). Column A = range in total REE for the $< 2\mu$; Column B = range in total REE for whole rocks; Column C = ranges in the average $< 2\mu$ REE/WR REE for each rock unit; Column D = mean (R_x) for the ranges shown in Column C. a) = Ambrosia Lake district; b) = San Mateo area; c) = area north of Ambrosia Lake.

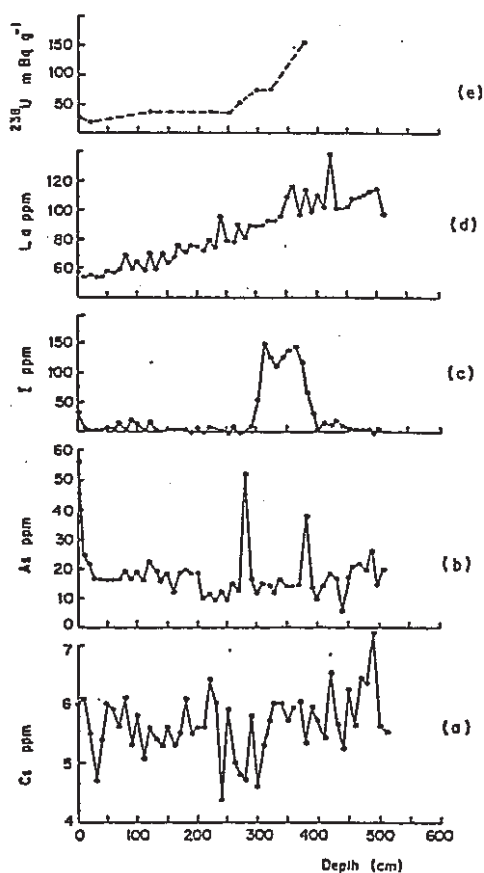


图 3-13 Elemental profiles from Loch Lomond

図3-13中の(b)及び(c)は i) ii) のパターンに相当し、移行がほとんど認められないことを示す。(a)のような全体に一律なパターンは、現世堆積物と比較することによって、環境にかかわらず濃度が一定なのか、それとも移行によって再配分されたかを知ることができるとしている。Naは移行によると判断されている。(d)及び(e)のパターンはいくつかのランタニド、Ra, U に認められる。これは海成層に多含まれていた元素の一部が移行したと考えられている。

海成層と湖成層について1試料ずつ(LLMとLLL)バッチ試験を実施した。対象核種、条件、結果を表3-6に示す。

ほとんどの場合、収着の可逆性は乏しい。CeやCoでは海成層に対して湖成層の方が著しく分配係数が大きい。I, Tc, Np は分配係数が小さくTcでは測定限界以外である(LLL)。

結論として、

- ① 可変的なremobilisationのデータが得られた。
- ② I が海成層で固定されており、さらに調査すべきである。
- ③ 収着性能のデータと元素プロファイルとは対応はほとんどつかない。

を挙げ、今後の調査として間隙水の分析より実際に近い水を用いた収着脱着の調査等を挙げている。

表3-6 Sorption/desorption data

a) Nuclide (input aqueous conc g/ml)	Expt [*]	Sh (mV)	pH (corp)	pH (desorp)	K _{sorp} ⁺ (ml/g)	K _{desorp} ⁺ (ml/g)
¹³¹ I (1.8x10 ⁻⁷)	1	568	6	6	4.1	18
	2	461	6	6	0.9	3.8
	3	610	4	4.5	3.3	7.1
	4	607	4	4.5	2.1	5.1
¹³⁹ Ce (1.8x10 ⁻⁷)	1	513	6	6	830	1900
	2	424	6	6	1100	2100
	3	608	4	4.5	9.1	18
	4	607	4	4.5	8.5	19
⁶⁰ Co (9.5x10 ⁻⁸)	1	545	6	6	330	720
	2	476	6	6	390	1000
	3	607	4	4.5	6.6	7.3
	4	606	4	4.5	6.5	7.2
^{99m} Tc (2.3x10 ⁻¹³)	1	579	6	6	< 1	< 1
	2	495	6	6	< 1	< 1
	3	582	4	4.5	2.8	5.0
	4	578	4	4.5	3.0	5.7
²³⁵ Np (4.8x10 ⁻¹³)	1	737	4.5	4.5	3.0	5.2
	2	764	4.5	4.5	4.1	4.2
	3	670	3	4	3.6	7.0
	4	663	3	4	3.5	6.1

^{*} expt 1 = LLL/air
2 = LLL/N₂ 3 = LLM/air
4 = LLM/N₂ ⁺ mean value, variation between
duplicates generally ~ 10%

3.4 取得すべきデータと試験手法

3.2で述べたように緩衝材中の核種移行を説明する考え方として、現在のところ、一般に受け入れられているものはない。しかしながら、既存の粘土のイオン交換理論や、イオンの水和等を考慮するという最近の動向から、緩衝材中の核種の見かけの拡散定数に対する主要な試験パラメータとして、粘土中の水に含まれる化学成分及びそのイオン強度が重要であることは指摘できる。その他に、核種移行に影響を与える因子としては、母岩中の未擾乱の地下水組成、人工バリアとの反応による組成変化などが挙げられるが、これらの影響が明確にされていない現在、その変動範囲を全て考慮したパラメトリックな試験ではその数が膨大なものとなる。したがって、アプローチの方法として、予想される核種移行環境の範囲内での系統的なデータ取得とともに、移行現象の解明に向けての基礎的試験を実施し、後者の結果から、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妥当と考えられる。

以下で、基礎的立場からのアプローチ、予想される処分環境の範囲内での主要パラメータ、及び、それらの試験手法について述べる。

(1) 移行現象解明のためのアプローチ

緩衝材中の核種移行は①空隙に存在する水の性質、②その中における核種の特性、及び、③多孔質系を形成するベントナイト粒子の充填状態によって決定されると考えられる。これら3つの面からアプローチとして、それぞれ以下のようなことが考えられる。

① 水の性質

圧密ベントナイト中での移行の遅延が、いわゆる吸着現象一般で考えられている固層と液相との間の核種の分配を前提としたものとしては考えにくい理由は、圧密ベントナイトの主成分であるモンモリロナイト平均の層間距離が、次式から推定されるように極めて小さく、

$$d = 26.3 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_c} \right)$$

d : 層間距離 (Å)

ρ : ベントナイトの充填密度 (g/cm³)

ρ_c : モンモリロナイト真密度 (~ 2.6 g/cm³)

イオンの直径と同程度となることによる (例えば、上式で充填密度 2.0 g/cm³のベントナイトではdは3.3Åとなる)。核種の周囲の水分子は、モンモリロナイトの骨格構

造の負電荷に配向して、分子間には水素結合による相互作用が働いている。したがって、このような系における移動度に影響を与えている因子の1つとして、イオンの水和エネルギーを挙げることができる。

また、バッチ実験のようにベントナイト粒子が水中に分散している状態での吸着理論としては、粒子近傍に形成される電気二重層でのカチオンの過剰で吸着を説明することが行われており、古典的な扱いとしては確立されたものとなっている。この場合にも、電気二重層理論だけでは、同一電荷をもつ異種イオン間の選択性の違いを説明できないため、水和エネルギーによる説明が導入されている。

以上から、移行現象解明のための水相側からのアプローチとしてはイオンの水和エネルギーに着目して、水相のイオン強度をパラメータとして見かけの拡散定数を測定することが考えられる。

② 核種の特 性

核種の移行する経路は極めて狭い空間であり、それは充填物がランダムに配向した複雑な形状をもっている。しかも、その充填物と核種との間には静電的な相互作用や水和が関与するため移行挙動はさらに複雑なものとなっている。そこで、両者の影響を分離するため、等電荷イオンで水和エネルギーが異なるイオン、例えば Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs などを用いて見かけの拡散定数を測定することが考えられる。また逆に、静電相互作用に注目して、イオン半径が等しく、電荷の異なるイオンの拡散定数を測定することが考えられる。この中には、正電荷を持つもの以外に、アニオン或いは中性分子も含まれる。

なお、使用する核種は、水質によって形態が変化するような実核種よりも、挙動が単純なモデル核種を用いるほうが現象の理解に有効と考えられる。

③ 充 填 状 況

充填状況の影響の検討では、古典的な吸着理論が適用できるサスペンションの状態から圧密状態までの間で核種の吸着あるいは移行挙動がどのように変化するかを層間距離を支配する固液比（充填密度）を変えて試験することが必要である。

(2) 処 分 環 境 条 件 に 対 応 し た デ ー タ の 取 得

これは安全評価での入力データを取得することを目的として実施されるものであるが、現在のところ、処分環境条件が特定できないため、それをパラメータとして実核種を用いた見かけの拡散定数とバッチでの k_d を測定することとなる。 k_d は見かけの拡散定数を

整理するときに必要な可能性がある。

主要なパラメータは、水相の化学組成と固相の鉱物組成に大別できる。

① 水相の化学組成

地下水の性状として、pHは中性から弱アルカリ性、塩強度は希薄なものから海水程度までを考える必要がある。さらに、核種移行が問題となる時点では、緩衝材との相互作用や金属容器の腐食により組成が変化していると考えられる。現在、ほぼ予想されることとして、腐食による酸化還元電位の低下が挙げられるが、この状況がどの程度の期間維持されるのかは、緩衝材中の酸化剤、及び、腐食生成物の移行速度によって決定される。

酸化還元電位としては、鉄系材料が金属容器に使用される場合を考慮して、Fe(II)/Fe(III)でバッファーされる電位から、空気飽和までが範囲となると考えられる。

② 固相の鉱物組成

ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは、長時間高温にさらされると他の鉱物相へと変質することが知られている。典型的な例は、混合層鉱物を経て、イライトへ変質する過程であるが、天然において比較的広く見られるこのようなプロセスが処分条件下においても起こるかどうかが、また、共存するイオン種に応じてどのような鉱物相が生成されるのかは現在のところ明確ではない。

したがって、当面ベントナイトにセリサイトを混合し、その混合比を変えた試験を行うことが考えられる。

(3) 試験手法

バッチ実験と異なり、カラム試験では特に定められた方法があるわけではなく、研究者がそれぞれに考案した方法で試験が行われている。試験方法を測定対象、放射能測定法、核種との接触方法で分類すると次のようになる。

① 測定対象

・ブレークスルー法

ベントナイトカラムの両端を溶液に接触させ、片方にドーブされた核種がカラムを通過し、他方の溶液に出てくるフラックスを求める。この方法では、溶液との接触のために介在するフィルターへの吸着や、試験に要する時間、得られる情報量の点で次の濃度プロファイル法に比べ問題がある。

・濃度プロファイル法

カラムの一部に核種をドーブし、カラムをブレイクスルーする前にその濃度プロファイルを求め、拡散定数を得る。

現在、この方法がブレイクスルー法に比べ多用されている。

② 放射能測定法

濃度プロファイル法において、その放射能を測定するためには次のような方法が用いられている。

・カラムスライス法

ベントナイトカラムを拡散方向に順次切断し、各スライスの放射能を測定し、プロファイルを求める。

・ γ スキャン法

膨潤圧の小さなカラムで、肉薄の容器を用いることができ、かつ核種が γ エミッターである場合に適用できる。コリメートした γ 線検出器を用い、任意の時刻の濃度プロファイルが得られるため、情報量が多く、そのため1カラム当たりのデータの精度を向上させることができる。

・リボンへの擦過法

ほとんど行われていないが、ストライプ状の濾紙にカラムをこすりつけてゆき、ストライプを適当な大きさに切断して、塗布された試料の量とその放射能からプロファイルを得る方法がある。

③ 核種との接触法

①のブレイクスルー法のようにバルクの溶液と接触させる方法と、少量の溶液をカラムへ添加する方法、カラムと同一の材料の粘土に核種を混合し、それをカラムと接触させる方法などがある。

第3章の参考文献

- 1) " Final Storage of Spent Nuclear Fuel - KBS-3 "
- 2) I. Neretnieks, " Leach Rates of High Level Waste and Spent Fuel. --Limiting Rates as Determined by Backfill and Redrock Conditions.", Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, p 559
- 3) Project Report NGB 85-09
- 4) B. Torstenfelt, " Radioactive Diffusion and Mobilities in Compacted Bentonite ", SKBF-KBS-83-34
- 5) B. Torstenfelt, " Diffusion Measurements in Compacted Bentonite ", Scientific Basis for Nuclear Waste Management IV, p 295
- 6) B. Torstenfelt, " Transport of Actinides through a Bentonite Backfill ", Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, p 659
- 7) C. Huang and W. Stumm, "Specific Adsorption of Cations on Hydrous γ - Al_2O_3 ", J. Colloid Interface Sci. 43, p409, (1973)
- 8) P.W. Schindler et al., "Ligand Properties of Surface Silanol Groups: I. Surface Complex Formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ", J. Colloid Interface Sci. 55, p496, (1976)
- 9) W. Stumm et al., "Interaction of Metal Ions with Hydrous Oxide Surfaces" Croat. Chem. Acta. 48, p491, (1976)
- 10) D.E. Yates et al., "Site-binding Model of the Electrical Double Layer at the Oxide/Water Interface", Chem. Soc. Faraday I. 70, p1807, (1974)
- 11) J.A. Davis et al., "Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface: I. Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes", J. Colloid Interface Sci. 63, p480, (1978)
- 12) C. Pescatore et al., "Sorption Capacity Limited Retardation of Radionuclides Transport in Water-Saturated Packing Materials", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, p369, (1985)
- 13) P.L. Chambre et al., "Prediction of Waste Performance in a Geologic Repository", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, p985, (1984)

- 14) 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)
- 15) D.G. Brookins, "Clay minerals suitable for overpack in waste repositories : Evidence from uranium deposits", Scientific Basis for Nuclear Waste Management II, p427, (1980)
- 16) I.G. Mckinley et al., "A natural analogue study of radionuclide migration in clays", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, p851, (1984)

第4章 岩体中の核種移行

4.1 既存安全評価での考え方

4.1.1 KBS-3でのモデルと入力パラメータ¹⁾

(1) モデルの概要

核種の移行媒体として、結晶質岩を考慮しており（花崗岩等）、比較的大きな割れ目他に結晶間の微細な割れ目を移行経路としている。前者の比較的大きな割れ目での核種の移行は、水の移行によるもの（移流）と、水が割れ目中を通過する時に移行経路の分岐による核種の分散により行われる。後者では、微細な割れの構造の中には、貯留による核種移行を遅らせる空隙（dead pore）が存在している。この空隙の存在により、収着効果の小さい核種においても、水の流れよりもより緩やかに移行するものと考えている。

核種の移行は、以上の2つの経路により行われるものと考えている。つまり、

① 岩石割れ目中の核種の移行

② 岩石中（結晶の微細な粒間または粒内割れ目）への移行

である。

①の岩石割れ目中の核種の移行では、核種は、イオン形態、帯電した、または帯電していない錯体、あるいはコロイドとして存在する。コロイドとして存在する核種も長期的な核種移行では、分解し溶解した形態となり移行するものと考えられている。核種の移行は、イオン交換、移行経路に沿った鉱物により収着され、遅延されながら行われる。また核種の岩石表面への収着は可逆、非可逆過程（鉱物化）の反応によっても行われる。この場合、鉱物化等の非可逆過程が核種の遅延に関して重要となるが、この反応に対する反応速度論的評価が現在のところ不十分であることから、現段階でのこの鉱物化による効果については無視されている。

②の岩石中への核種の移行では、核種は岩石内の空隙への拡散または内部表面への収着により行われる。拡散による内部への浸入は、フィックの拡散方程式により評価される。この場合、遅延性を考慮した拡散方程式となる。図4-1に水の流れによる核種移行と拡散による核種移行の概略を示す。

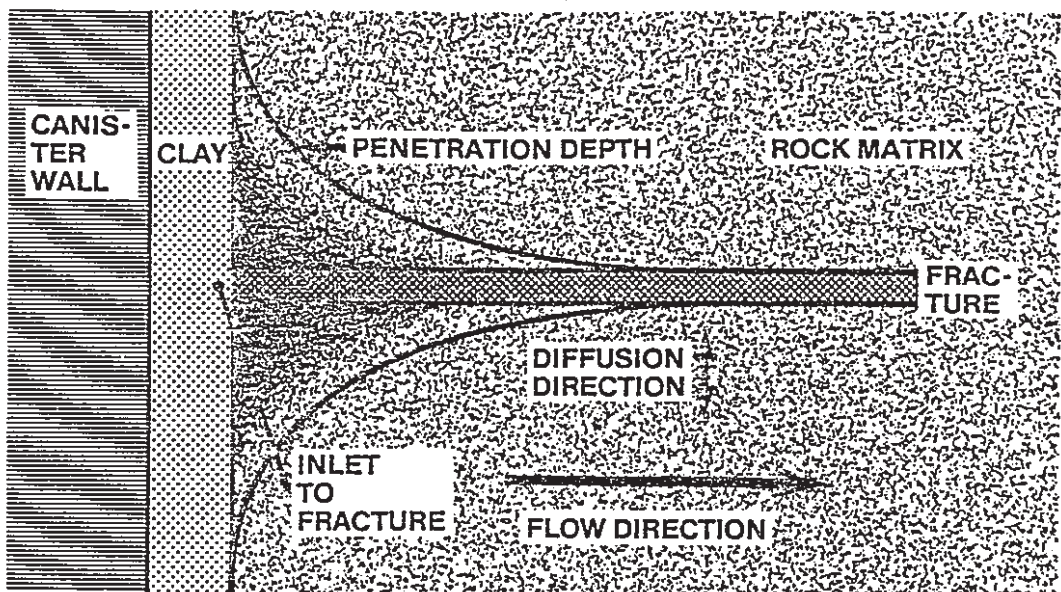


図 4-1 Nuclides carried by the water in a fracture diffuse into the rock matrix

(2) モデルの数式的表現

核種の移行は、簡略化のために一次元方程式により行われている。移流と分散による核種の移行が岩石割れ目の中での移行を評価するために、また拡散による核種の移行が岩石中での移行を評価するために使用されている。

前者の式に対しては、水の流れ、水による分散、岩石中のポアへの拡散、及び吸着が考慮されている。以下にその方程式を示す。

$$\frac{\partial c_f^i}{\partial t} + U_f \frac{\partial c_f^i}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 c_f^i}{\partial z^2} = a D_p \epsilon_p \frac{\partial c_p^i}{\partial x} \Big|_{x=0} - \lambda^i c_f^i + \lambda^{i-1} c_f^{i-1} \quad (4-1)$$

である。

ここで、それぞれの記号は、

- C_r^i : 移流中の核種 i の濃度
- U_r : 移流の平均速度 (U_0 / ϵ_r)
- D_L : 分散係数
- $D_p \epsilon_p$: 岩石中の有効拡散係数

- C_p : 岩石ポア中の核種 i の濃度
 X : 割れ面からの距離 (割れに対して垂直な方向)
 λ^i : 核種 i の崩壊定数
 a : 単位液量当たりの収着面積
 ε_r : 空隙率

である。

また後者の拡散による核種の移行の式に対して、

$$\frac{\partial C_p^i}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_p^i}{\partial x^2} - \lambda^i C_p^i + \frac{K_d^{i-1}}{K_d^i} \lambda^{i-1} C_p^{i-1} \quad (4-2)$$

である。

ここでそれぞれの記号は、

- D_a : 岩石内拡散係数
 K_d : 岩石への収着係数

である。

この式は、(4-1)式の右辺第一項によりつながっている。そのために両者の式は同時に解いていく必要がある。

(3) モデルに使用されるパラメータ

解析に使用された主要なデータを表4-1に示す。地下水の流れは、キャニスタから断層までの最短距離で評価されており、それ以降は、地表までの最短距離で評価されている。

吸着に関するデータは表4-2に示すものが使用されている。核種の表面吸着(割れ目表面への吸着か、岩石内部への吸着か)に関する区別はされていない。これは、化学形が明確なセシウム及びストロンチウムにおいて両者の値にあまり相違がないことが一つの判断理由となっている。

水の流速 U_r は、岩石の空隙率が一定でないこと、また広範囲にわたる空隙率の把握がなされていないことから十分な評価はなされていない。また、分散係数の値も十分に把握されたものでなく、チャンネリング等の効果によりその値が大きく変化するものと考えられている。

表4-1 Data for central calculation case

Water flow at a depth of 500 m	U_o	$10^{-4} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{year})$
Flow porosity	ϵ_f	10^{-4}
Fracture frequency, water-bearing fractures	$1/S$	0.2 m^{-1}
Porosity of matrix	ϵ_p	0.002
Effective diffusivity for dissolved substances (all nuclides)	$D_p \epsilon_p$	$5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 / \text{s}$
Peclet's number (gives dispersion coefficient)	Pec	2
Distance for nuclide migration in rock	Z_o	100 m

表4-2 Distribution coefficient for radionuclides in granitic bedrock-groundwater system

Element	Distribution coefficient, m^3 / kg	
	Values used	Best estimate
Co	0.2	
Ni	0.2	
Sr	0.004^a	
Zr	4	
Nb	4	
Tc	0.05 (0.0002)	
I	0	
Cs	0.05^a	
Lanthanides	5	
Ra	0.1^a	
Th	5	13^b
Pa	5	23
U	5 (0.01)	$>13^b$ (0.06) ^c
Np	5 (0.01)	$>13^b$ (0.03)
Pu	5 (3)	6 (4.3)
Am	5	6

4.1.2 Project Gewähr でのモデルと入力パラメータ²⁾

(1) モデルの概要

放射性核種の地下水中の移行は、多くの物理的、化学的過程に影響を受ける。溶解した核種は複雑な割れ目網を移行したり、淀んだ領域においては拡散する。このようなミクロな移行の表現は、空隙の構造や遅延のメカニズムが十分に把握されていないので不可能である。また、ミクロな移行に関する評価は本質的ではない。しかしながら、岩体の特性は、平均的なものとして、REV(representative elementary volume) で特性づけられている。このREV は浸透性や空隙率の平均的なものを表現させるために十分大きなものでなければならないが、移行問題を取り扱う領域よりも十分小さなものでなければならない。REV は要求される程度にもよる。ポーラスな媒体として取り扱うような微細な割れ目を伴う岩石では、REV の値は割れの空間分布より大きくとる必要がある。

空隙率は、カキライトの割れ目や空隙の構造によって、あるいはアプライトやペグマタイトの割れ目の回りの変質領域及び水の移行が存在する割れ目により与えられる。カキライトの割れ目は、管の網状のものとしてモデル化されており、アプライト／ペグマタイト岩脈は、並行な平板割れとしてモデル化されている。

カキライトでは、モデル化した管の径を仮定しており(R)、この時の空隙率は、

$$\varepsilon_{\text{eff}} = n\pi R^2$$

n は単位面積当たりの管の数である。

また、並行な平板割れ目の発生する系においては、割れ目の隙間を b とすると、

$$\varepsilon_{\text{eff}} = n b$$

である。 n は単位長さ当たりの割れ目の数である。

核種の分散・移流では、地下水の流れが一つの大きな因子となるが、この場合上記の網状構造が核種の物理的な分散(縦方向の分散(a_L)及び横方向の分散(a_T))に寄与する。また、淀み域では拡散による移行も考慮する必要がある。流れの比較的大きい場所においては、後者はあまり考慮されていないようである。

(2) モデルの数式的表現

核種の移行は巨視的な物質収支と簡略化した核種移行の式により表現されている。水の移行は一次元とし、移流と分散による核種の移行を支配的なものとしている。また、拡散による微細割れ目や空隙中の移行についても考慮されている。水の移行経路が上記のモデル化されたものである場合(管の網状または並行な平板割れ)、拡散による核種

の移行は移流や分散によるものに比べて小さいため、拡散による移行は水の移行経路と直角方向のみ検討すれば十分であることとしている。

以上のことから、評価上考慮される核種の移行経路は、

- ① 割れ目に沿った一次元方向の移行
- ② 割れ目に垂直な方向への拡散による移行

であり、両者はそれぞれ以下の式で記述されている。

①の式に対して

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_{eff} C_f^i + \delta S_f^i) = \epsilon_{eff} \left\{ D_f \frac{\partial^2 C_f^i}{\partial z^2} - v_f \frac{\partial C_f^i}{\partial z} + \frac{2}{R} \epsilon_p D_p \frac{\partial C_p^i}{\partial r} \right\} - \lambda_i (\epsilon_{eff} C_f^i + \delta S_f^i) + \lambda_{i-1} (\epsilon_{eff} C_f^{i-1} + \delta S_f^{i-1}) \quad (4-3)$$

②の式に対して

$$\frac{\partial}{\partial t} [\epsilon_p C_p^i + (1-\epsilon_p) \rho S_p^i] = \epsilon_p D_p \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_p^i}{\partial r} \right) - \lambda_i [\epsilon_p C_p^i + (1-\epsilon_p) \rho S_p^i] + \lambda_{i-1} [\epsilon_p C_p^{i-1} + (1-\epsilon_p) \rho S_p^{i-1}], \quad r \geq R \quad (4-4)$$

ここでそれぞれの記号は、

- C_f^i : 割れ目中の核種濃度
- C_p^i : 空隙中の核種濃度
- S_f^i : 割れ目表面の核種濃度
- S_p^i : 岩石中の微細割れ目表面の核種濃度
- δ : 割れ目の比表面積
- D_f : 割れ目方向の流体力学的分散係数
- v_f : 割れ目の中の水の速度
- ϵ_p : 岩体の有効空隙率
- D_p : 岩石中の拡散係数
- R : 核種移行管の半径
- λ_i : 崩壊定数
- ρ : 岩石の密度

である。

この一次元による近似は、全体に十分満足できる評価結果を与えてくれるものであり、基本的に均質な系において取扱う問題であれば有効である。

(3) モデルに使用されるパラメータ

現段階では、移行評価モデルに要求されているほとんどのパラメータの値が十分に確立されておらず、地域的なもの、あるいはサイトスペシフィックでないものが多い。そのため、処分場の安全評価では、保守的な値を採用する傾向にある。しかし、これらのパラメータにはかならず幅を持たせることが必要である。実際的なデータが不足している場合に、過度に保守的な値を使うことは安全評価において過大評価する可能性がある（このことは、その後の方針等にも影響してくる）、十分注意する必要がある。表4-3及び表4-4にそれぞれ核種に依存しないパラメータと核種に依存するパラメータを示す。表中には二つのデータが示されているものがあるが、左項に現実的な値（現実的な値であるが保守側にある）を右項に保守的な値を示す。

表 4 - 3 Nuclide-independent parameters for geosphere transport

Tube frequency n	1 m⁻², 9 m⁻²
Fissure frequency n	10 m⁻¹
Tube radius R	5·10⁻³ m, 5·10⁻⁴ m
Fissure aperture b	10⁻⁴ m
Specific discharge in the kakirite/ dyke zone	1.5·10⁻¹¹ m/s
Average specific discharge in the middle crystalline q_m	1.2·10⁻¹³ m/s
Average specific discharge in the upper crystalline q_0	2·10⁻⁹ m/s
Dispersion length a_L	50 m, 250 m
Rock density of the kakirite zone	2616 kg/m³
Matrix porosity ε_p (kikirite)	3.3·10⁻²
Matrix diffusion constant D_p for the kakirite zone	1.5·10⁻¹⁰ m²/s, 1.5·10⁻¹¹ m²/s
Extent of altered zones . Fissures (\bar{D}) . Kakirite zone ($D \cdot 2$)	10⁻³ m 1.0 m, 0.5 m
Migration distance l	500 m, 1700 m (see text)

The base case parameters are in bold type

表 4 - 4 Equilibrium distribution coefficients K_d (m^3/kg) for hydrothermally altered granite

Element	K_d (m^3/kg)	
	realistic	conservative
Ac	5	0.25
Am	5	0.5
Cs	0.03*	0.006*
Cm	5	0.5
I	0.001	0
Pb	1	0
Mo	0.005	0
Np	1	0.1
Pd	0.01	0
Pu	5	0.5
Pa	1	0.01
Ra	1	0.05
Rn	0	0
Sm	2.5	0.25
Se	0.005	0
Tc	0.25	0.005
Th	1	0.01
Sn	0.05	0
U	1	0.05
Zr	5	0.1

* For concentration of 10^{-4} moles/l (different to NTB 84-40 where the data is for 10^{-8} moles/l).

4.2 原位置での試験手法と得られた成果

本節では、原位置における核種移行試験として、割れ目系であるSTRIPA及び多孔質系であるMolでの試験をとりあげ、その手法と成果をまとめた。ただし、Molについては試験が最近開始されたものであるため、手法のみを整理した。

4.2.1 STRIPA³⁾

(1) 目的

STRIPAでの原位置試験のうち核種移行に関わるものは、花崗岩中の割れ目を対象とした透水試験及び核種移行試験である。その主目的は、実験室試験で得られた花崗岩中の放射性核種の収着・遅延に関する結果を移行距離が10mに達する環境下にまで拡張できるかどうかを調べることである。試験目的の細目は以下の通りである。

- ・収着に関する実験室データを実環境下における観察結果と比較するための基礎資料を得ること。
- ・制御され、かつ十分に解明された実環境条件下における非収着性および収着性トレーサの移行を観察すること。
- ・試験結果が放射性核種移行の予測に有益となるような方法でトレーサの移行を解釈すること。
- ・少量の水および収着したトレーサを含む割れ目面の適切な採取技術を開発すること。
- ・放射性トレーサを使用する前に非放射性トレーサを用いて経験を積むこと。

(2) 試験方法

主調査は次の5項目である。

- ① 試験個所の位置決定と準備
- ② 注入個所と採水個所間の連絡性の試験
- ③ トレーサの注入と流出水の採取
- ④ 割れ目面の採取と分析
- ⑤ 結果の解析

試験は、坑道を通過する割れ目を用いて行われた。注水は坑道の天盤から5～10m上部の箇所で行い、割れ目の坑道に露出している部分で採水を行った。さらに収着性トレーサを注入した割れ目を、注入終了後に掘削して採取し、トレーサの分布状況を調べた。

試験方法の概念図を図4-2に、試験サイトの概略を図4-3に示す。

試験に使用した割れ目は、地下360mに位置している。これは予想される処分場深度と同程度の深度に存在する、花崗岩中の天然の割れ目を選んだためである。この割れ目内には自然の地下水流がある。

注入個所と採水個所間の連絡性を調べるために、圧力パルス試験を行った。注水孔と採水孔で圧力値とともに、水の損失量も測定した。

トレーサの注入は、図4-3のFracture 2にのみ行った。注水孔は、径が76mmであり、割れ目との交点が予め決めておいた植だけ坑道の上部に位置するように設置された。注入孔の設置数は5孔である。図4-4に坑道断面と割れ目に交差している注入孔の位置関係を示す。また図4-5にはトレーサ注入システムを示す。

採水孔は、割れ目と並行になるように設置した。採水孔はFracture 1に13孔、Fracture 2に15孔、割れ目以外の濡れている壁面に3孔の計31孔設けた。

採水孔を掘削する前に、換気による水の蒸発を防ぐために、坑道に露出している割れ目をプラスチック製のシートで膠を用いて覆った。採水は無酸素状態下で行った。さらに割れ目から流出するほとんど全ての地下水を採取した。

トレーサは収着性と非収着性の2種類を用いた。トレーサの種類と初期濃度は以下の通りである。

非収着性トレーサ

アルブミン (高分子)	100 (ppm)
ブロムチモルブルー (BTB)	150
エルベニル (染料)	40
エオシン (染料)	18, 93
沃素 (アニオン)	80
ウラニン (染料)	23, 31

収着性トレーサ

Cs ⁺	60
Sr ⁺²	30
Eu ⁺³	0.02
Nd ⁺³	0.2
Th ⁺⁴	<0.001
U ⁺⁴ , U ⁺⁶	3

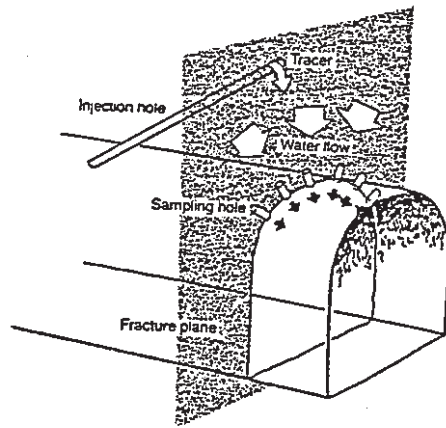


图 4—2 Schematic view of tracer injection

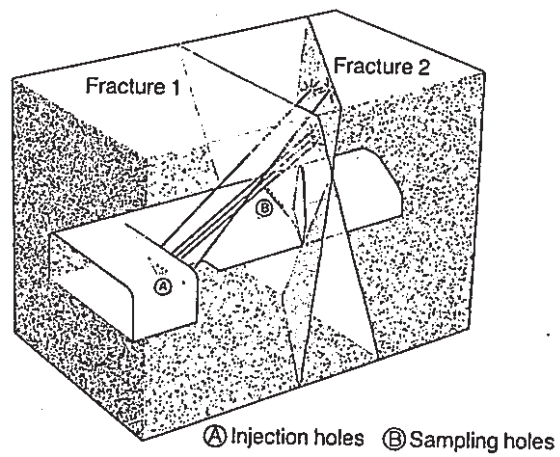


图 4—3 Schematic view of the 2-D test site

Injection holes

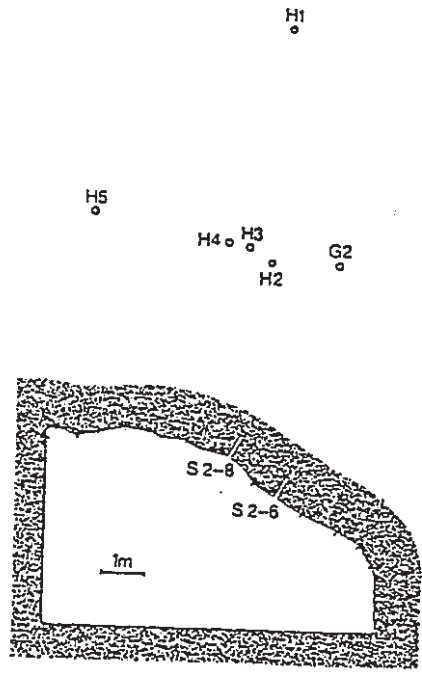


图 4-4 Location of injection and some collecting holes

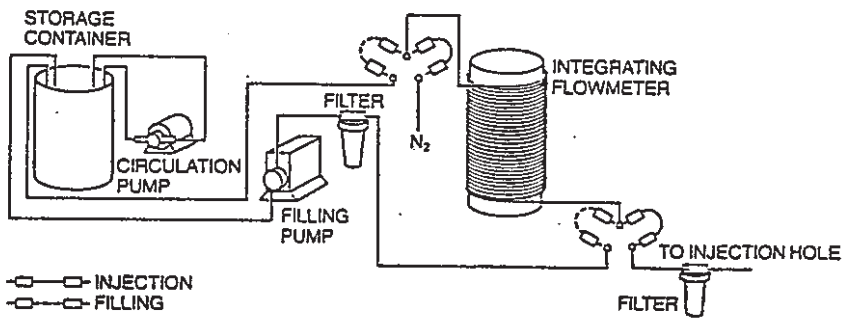


图 4-5 Main parts of equipment outside injection hole

収着性トレーサは1ヵ所で継続して7ヵ月（ただしSrは5.5ヵ月、Uは3ヵ月）注入した。非収着性トレーサは、収着性トレーサと同じ注入孔を用いる場合は、収着性トレーサの注入を乱さないように、両者を混合してパルス状に注入した。非収着性トレーサのみ注入する孔においては、トレーサを注入しない間は地下水のみを注入し、注入量を一定に保った。注入圧は、注入箇所自然水頭より約10%大きな値とした。

コアは径20cm、長さは平均5mのものを16個採取した。さらに実験室で、割れ目に垂直に径23mmで20~50mmの小コアを採取した。割れ目面から0.2mmの厚さ5mmの深度まで採取し、それぞれに含まれる収着性トレーサ量を分析した。

(3) 試験結果

透水パルス試験では、圧力パルスに対する応答はかなり相違していた。これは割れ目特性が、割れ目に沿って一定ではないことを示している。

流量測定では、総計40個所で測定を行った。その結果、流出を認めたのはそれらのうちの一部のみであった。さらに水の流れる部分（チャンネル部分）は水の流れない部分で分離されていた。これらのチャンネル部分は割れ目の5~20%を占めていた。

非収着性トレーサの破過曲線からも明瞭なチャンネルがいくつか存在していることがわかった。

水の滞留時間と流量から決定した割れ目幅は、スリット中の層流を仮定した時の圧力差を生じさせ得る同等の割れ目と比べ、桁のオーダーで非常に大きいことが明らかとなった。したがって、現状の透水試験からは、実際の地下水流れに寄与している空隙率を推定することは困難であるといえる。

対象とした割れ目面内においては、水は非常に不均一に流れている。多くの部分は水の流れになんらの寄与もしていない。水は10~100cmの幅と思われるチャンネル中を流れている。4.5mを超える長さで調査した2つのチャンネルは、少なくとも一個所にて連絡していた。

Cs, Sr, Eu, Nd, Uの収着性トレーサが割れ目面上に濃集して認められた。また、Cs, Sr, Eu, Ndについては近傍の岩石基質内にも認められた。濃度は注入孔付近で最も高かった。得られた濃度の深さ方向の変化は、ある程度割れ目面の凹凸の程度に関係している可能性がある。CsとSrに認められた岩石基質内部への移行深度は表面の凹凸の程度よりもはるかに大きかった。このことは室内試験にて認められる岩石基質部への拡散や収着のような核種移行の遅延機構が実環境においても存在していることを示している。天

然のバックグラウンドの変動，割れ目充填物の変化により，この試験においてこれらの遅延機構を十分に定量的に評価することはできなかった。結果は，どのような収着モデルを考慮しても大きな違いはなく，本試験で得られたプロファイルから収着機構を推定することはできなかった。Srは試験前の予想よりも大きく遅延した。これは予想よりも大きいKd値によるためか，移行する水に接している割れ目表面積が非常に大きいことによるものであろう。この割れ目表面積の増大は割れ目中を粘土が充填していることによるためか，微細な数条の割れ目に分かれたものが坑道に到達する前に再び一体となったことによるためであろう。

4.2.2 M o lにおける原位置核種移行試験⁴⁾

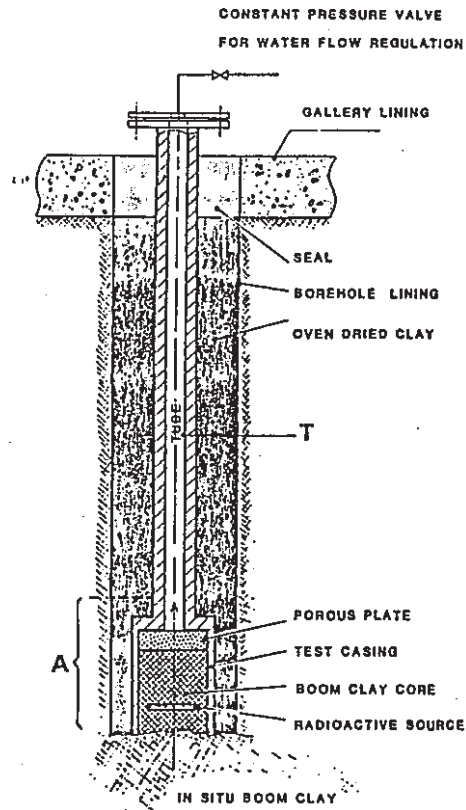
図4-6に原位置核種移行試験の概念図を示す。特に，Boom Clay 本来の化学的条件を保存することに注意が払われている。

図中Aの部分は，雰囲気調整が行われた実験室において組み立てられた後，原位置にてチューブTと接続される。チューブ内は粘土層の地下水と平衡な成分のガスで満たされ，その圧力を変えることにより，試験部を上向きに通過する地下水流速を制御する。

核種の移行はチューブ内の水に含まれる核種の濃度をモニターすることにより行われる。核種のソースとしては，核種をドーピングした粘土，ガラスあるいはUO₂ペレットが予定されている。

この特徴として，以下の点が挙げられる。

- ・核種の移行範囲を試験部にのみ限定できるため，地層が汚染されない。
- ・基本的にブレイクスルー法であるため，測定対象は測定の容易な液相濃度となり，かつ，オーバーコアリングの時期を適切に決定することができる。



☒ 4 - 6 In situ Migration Test in a Borehole

4.3 核種移行に関わる現象

4.3.1 割れ目系における現象

岩体中の割れ目系の現象について、KBS-3発表後も研究は継続されており、それに関する知見は徐々に蓄積されつつある。しかしながら、それは、KBS-3で行われたモデル化の考え方と大きく異なるものではなく、基本的にはKBS-3の考え方の確認となっている。以下に割れ目内の地下水流の概念、割れ目内充填物中の拡散定数、岩圧の影響についての知見をまとめる。

(1) 割れ目内の地下水流

スウェーデンにおける原位置試験から、次の結果が得られている⁵⁾。

割れ目を無限平行平板として取扱うことは現実的ではない。割れ目で境される岩体ブロックは、全周囲を割れ目で完全に境されるものではなく、互いに連結しており、割れ目も同様に貯留部を有するチャンネルが互いに連結しているものと考えられる。したがって、岩体中の地下水の流れは不均一であり、局所的な湿潤部と乾燥部を形成していると思われる(図4-7)。

(2) 割れ目内充填物の影響

割れ目内充填物中の拡散係数については、充填物の無い岩体と同等もしくはより大きな値であり、充填物が岩体中への拡散を抑制することはないとの報告がある⁶⁾。健全な花崗岩と片麻岩、及び割れ目をコーティングしている鉱物を試料とし、被収着性物質としてヨウ素、ウランおよびCr-EDTAを用いての通液試験の結果、割れ目をコーティングしている鉱物と花崗岩または片麻岩を比較すると、両者はほぼ等しいか、割れ目をコーティングしている鉱物の方が大きくなっている(表4-5参照)。これは移動している地下水から岩体基質への核種の移行(マトリックス拡散)が可能であることを示している。

また、同一拡散係数で比較した場合、割れ目をコーティングした鉱物の空隙率は岩体に比べ非常に大きな値をとる(図4-8参照)。これは、割れ目中の空隙には、核種の移行に関与しない「貯留」空隙の割合が岩体中の空隙に比べ多いことを示している。図4-8の空隙率は「貯留」空隙と「移行」空隙の総計であり、拡散係数は「移行」空隙にのみ関与するためである。

(3) 岩圧の影響

カラムとその両端の液体槽全体を加圧媒体に浸漬し、処分状周辺の岩盤に加わっているのと同程度の静水圧を加えたとき、拡散係数の変化が観察されている⁶⁾。230～280気圧の圧力下では拡散係数は常圧の40%程度に、また300～530気圧で20～70%に減少する。原因としては、圧力によるポア断面積の減少、捻じれ率の増加などが考えられている。

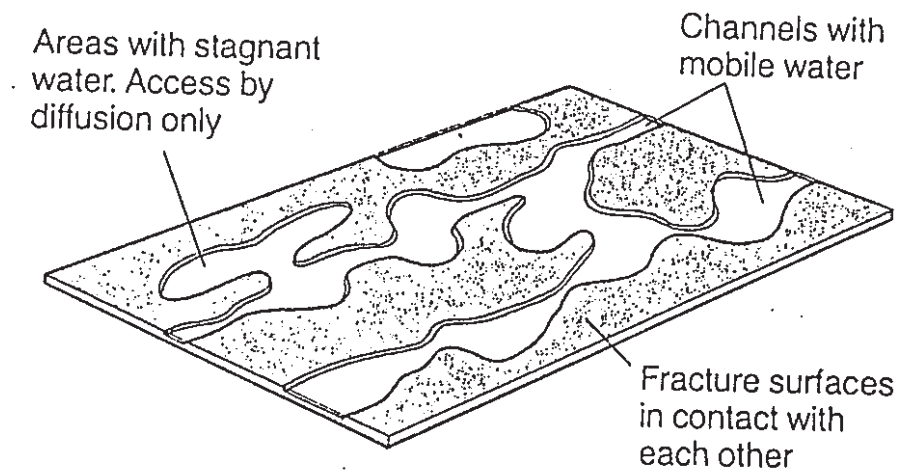


図4-7 Concept of water flow within a fracture

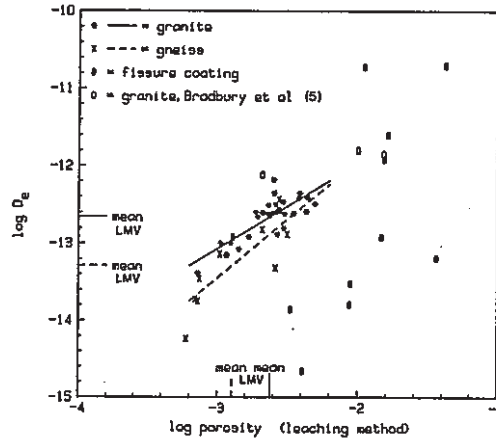


图 4-8 Effective diffusivities versus porosities determined by the leaching method

表 4-5 Determined effective diffusivities of Iodide, Uranine and Cr-EDTA

	Effective diffusivity, $D_e \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$		
	Iodide	Uranine	Cr-EDTA
Fissure coating material	0.2 - 6000 (14)	0.7 - 4000 (10)	0.6 - 50 (3)
Granites	4 - 66 (38)	0.2 - 7 (7)	0.6 - 5 (6)
Gneisses	1 - 36 (9)	0.3 - 8 (7)	0.6 - 3 (4)

4.3.2 腐植の影響

核種移行に対する有機物の影響についての研究はあまり多くない。その理由として、有機物との反応が複雑であるために現象そのものの解明が困難であることが一因となっている。一般に、土壌中の有機物はアミノ基、水酸基、カルボキシル基等から構成されており、フミン酸やフルボ酸のような有機酸として存在することが多い。土壌の種類にもよるが、有機物は約1～3%土壌中に含有されており、フミン酸やフルボ酸はmg/lのオーダーで存在する。なお、有機物は表層部のみに限らず、深地下においてもその存在が確認されている⁷⁾。

漏洩核種が有機物を配位し錯体を形成してしまうと、天然バリアでの収着作用が大きく減少すると考えられている。ただ、全く移行の遅延を起こさないわけではなく、錯体自身が収着性を示すために多少の遅延効果は期待できる。現在、有機物の存在が核種移行にどの程度の影響を及ぼすかに関する研究が行われ始めたところであり、ここでは、有機物の影響のうちの腐植の影響を中心にまとめた^{8) 9)}。

(1) フミン酸及びフルボ酸の構造

フミン系有機物は、酸・アルカリへの溶解性から厳密には4種類存在するが、地下水環境中で存在する可能性の高いのは、フミン酸(アルカリに可溶)やフルボ酸(酸に可溶)である。

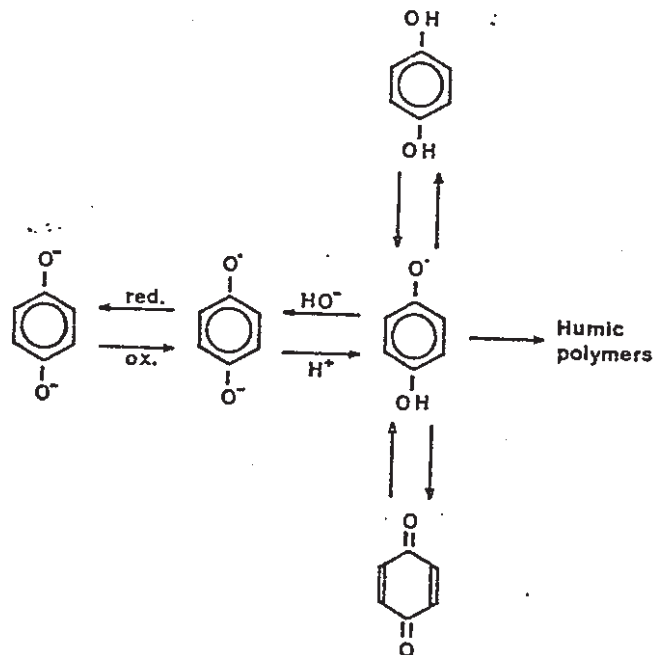


図4-9 Formation of humic acids

フェノールやフェノール酸からフミン酸を生成する律速段階には、アルカリ雰囲気では安定化するセミキノラジカルの存在が関係している¹⁰⁾。そのセミキノンは互いに結合して、安定なフミン酸ポリマーを形成する(図4-9)。フミン酸やフルボ酸の構造は、詳細に同定されているわけではないが、分光分析などによりある程度は解明されている。フミン酸やフルボ酸の分子内には、いろいろな官能基がある。それらは、硝酸や硫酸の誘導体であり、また水酸基等である。フルボ酸はフミン酸に較べて分子量は小さいが、分子中での水酸基やカルボキシル基の割合が大きい。官能基が1, 3の位置にある場合に(図4-10), 錯体の生成, 例えば金属イオンとの反応に大きな影響を及ぼす。フミン酸やフルボ酸は核種のイオンとキレート結合し, その多くは可溶性の錯体を形成する。

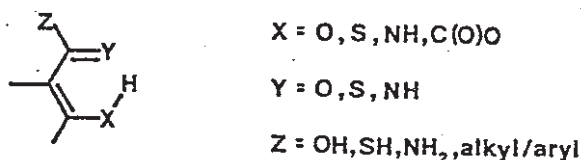


図4-10 Schematic segmental structure of humic and fulvic acids

(2) フミン酸やフルボ酸との反応

図4-10における構造体のフミン酸と核種の反応は、両者とも可溶性の場合は均一に起こり、固体フミン酸と金属イオンとの反応では不均一反応(固体表面における反応)が起こる。フミン酸やフルボ酸と核種との反応は、キレート反応が主要な反応であると考えられる(図4-11)。



図4-11 Complex formation by chelation

また、水和した核種イオンとフミン酸あるいはフルボ酸中のヘテロ原子との間では、水素結合による反応も起こりうる。この反応は、図4-12中に示されるYが酸素の場合

に限られる^{11) 12)}。

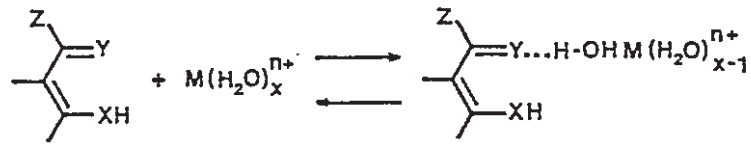


図4-12 Interaction between hydrated ion and humic/fulvic acids by hydrogen bonding

もう一つの反応の可能性は、図4-13に示されるように、カルボン酸基等と金属イオンの反応であり、いわば塩の生成反応である。

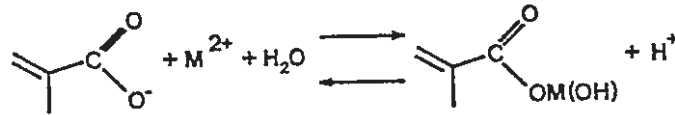


図4-13 Reaction of metal ion with isolated carboxylic acid group

錯体化の程度の評価には生成定数という値が導入されている。化学構造が特定されていないため、この値は平衡定数や安定度定数と区別して用いられている。すなわち、フミン酸やフルボ酸の錯体化サイトが複数の種類存在するため、金属と配位子の比は通常整数ではなく、錯体もいろいろな形態をとる可能性があるということが、導入の理由である。

フミン酸に対する重金属の結合は、カチオン/ポリカルボキシレートの反応と同様に、電解質の影響を受けるという報告もある¹³⁾。すなわち、フミン酸への金属の結合は、pH依存性を示し、金属/配位子比が減少するとともに生成定数は増加し、またフミン酸のアニオン基の電荷の増加(pHの増加)とともに生成定数は増加する。金属イオンは原子価が2以上のとき、フミン酸やフルボ酸とは均一に反応して可溶性の錯体を生成する。その際、反応定数は、2.5-6.5の範囲にある。また、固体フミン酸への収着も金属イオンの原子価やpHの増加とともに増加する^{14) 15)}。

以下に溶液での均一反応と固体との不均一反応について、知見をまとめる。

(3) 均一反応

放射性核種とフミン酸やフルボ酸との反応は、金属イオンあたりの配位子の数 (j) と生成定数 ($\log \beta$) で特徴づけられる。ただし、Euやアクチナイドは複数の j に対しそれぞれの生成定数が定義される。

① F P核種との反応

Csの場合、どの pH 領域でも $\log \beta$ は 1 以下である。Sr, Co, Niについては、以下に示す通りである。(pH/ μ / j / $\log \beta$ の順)

Sr/フミン酸: 4.5/0.05/0.75/3.3, 7.0/0.1/0.82/3.4

Co/フミン酸: 4.5/0.05/1.0/5.2, 6.5/0.1/1.0/6.0

Co/フルボ酸: 3.5/0.1/1.0/2.5, 5.0/0.1/1.0/3.9

Ni/フミン酸: 5 / — / 1.1 / 3.6,

Ni/フルボ酸: 3.5/0.1/1.0/3.3, 5 / 0.1 / 1.0 / 4.2

上記のデータより、Co, Sr, Niは pH が 4 以上の環境中ではフミン酸やフルボ酸と反応して可溶性の錯体を形成しやすいことがわかる。また、 $\log \beta$ の大小から判断すると、Coは pH 依存性が強いがSrは弱いことが観察されるが、イオン強度を考慮に入れる必要がある。これらの核種と有機物の比をみると、Coは 1 : 1 でフミン酸やフルボ酸と錯体を形成するが、Srは配位子に対し多少不足気味で錯体を形成する。これは、Srは塩を生成しやすいアルカリ土類金属であるのに対し、Coは 3d 軌道に空席を残す遷移金属であり、その空席が錯体生成に関与するためである。

② Eu及びアクチナイドとの反応

3 価のEuとフミン酸やフルボ酸との反応を、表 4-6 に示す^{*)}。

表 4-6 Interaction between Eu^{3+} and humic(HA)/fulvic(FA) acids

Ligand	pH	μ	j	$\log \beta$
HA	4.50 ^a	0.1 ^b	1.00/2.00	7.8/10.7
HA(III)	4.47 ^a	0.05	0.99 ± 0.08	6.15 ± 0.15
HA(L)	4.48 ^a	0.05	1.04 ± 0.16	6.20 ± 0.23
HA(L)	4.48 ^a	0.1 ^c	0.93 ± 0.14	5.88 ± 0.17
FA	4.50 ^a	0.1	1.00/2.00	6.9/11.0
FA	3.2	0.3 ^c	1.00	6.9

a acetate buffer
 b μ adjusted by KCl
 c μ adjusted by NaCl

Euとフミン酸やフルボ酸の錯体化反応の反応定数は、Coの反応定数より約1～2桁大きい。Euとフルボ酸との錯体生成においては、以下の傾向が確認されている¹⁶⁾。

- ・ Euは、pH = 3.5～9.5 の領域では、フルボ酸中の2以上のカルボキシル基と錯体化する。
- ・ 上記より低いpH領域では、単一のカルボキシル基とEuの錯体が支配的である。
- ・ pH = 7.5～9.5 の領域では、分子中のフェノール基の酸素又は芳香族カルボン酸を含んだキレート錯体が支配的となる。

アクチナイドとフミン酸やフルボ酸との反応についてはデータが少ないが、表4-7に示すように、その生成定数は非常に大きい。表では、どの反応においても錯体は2種類存在し、j値が1/1または2/1となっている。

4価、6価のUとフミン酸やフルボ酸との反応におけるpH依存性を図4-14と図4-15に示す。図4-14と図4-15は、溶液中で核種が錯体化反応を起こしていなければ篩効果により透析膜を通過するという性質を利用して得られたデータであり、縦軸は錯体化していない種の割合、すなわち透析してくる割合を示している。pH ≤ 4では4価のUが6価のUより強固な錯体を形成する。また、この反応は、2種類の結合サイトが存在するため、生成定数の値は2桁の範囲に分散している。

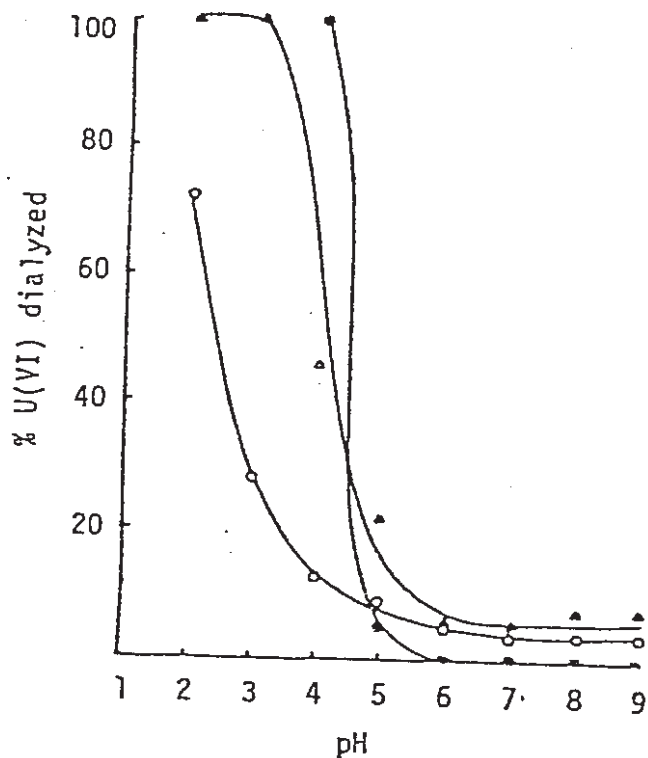
表4-7 Interaction between actinides and humic/fulvic acids

M	ligand	pH	μ	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
Th ⁴⁺	HA	3.5	0.1		6.74 ^a
Th ⁴⁺	HA	3.95/5.03	0.1	11.1/13.2	16.2/18.4
Th ⁴⁺	FA	4.01/5.00	0.1	9.8/10.8	13.5/15.1
UO ₂ ²⁺	HA	5	0.1		5.68 ^b
UO ₂ ²⁺	HA	3.5-7	0.1	7.8 ^c	-
UO ₂ ²⁺	HA	4.04	0.1	5.11	8.94
Pu ³⁺	HA	~4	-	12.0	14.0
Pu ⁴⁺	HA	~4	-	17.5	24
Pu ⁶⁺	HA	~4	-	12.5	15
Am ³⁺	HA	6.5		6.4	10.6
Am ³⁺	HA	4.5	0.1	7.3	11.0

^a j=1.92 corresponding to an almost pure 1:2 complex

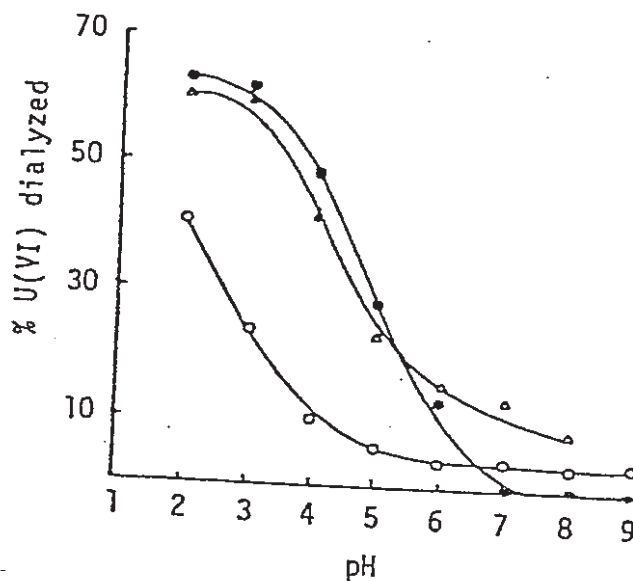
^b j=1.26 corresponding ca. 75% 1:1 complex and 25% 1:2 complex

^c only $\log \beta_1$ determined. No pH variation given



○ : フミン酸
 △ : フルボ酸
 ● : タンニン酸

図 4-14 Dialysis of an aqueous solution of U(VI)



○ : フミン酸
 △ : フルボ酸
 ● : タンニン酸

図 4-15 Dialysis of an aqueous solution of U(IV)

4 価の Th はフミン酸やフルボ酸と強固な錯体を形成し、その安定化定数はフミン酸の解離定数の増加とともに大きくなる (表 4-8) ¹⁷⁾。

表 4-8 Dissociation constants and formation constants of Th

解離定数	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
0.25	11.14 ± 0.01	16.17 ± 0.02
0.43	12.03 ± 0.02	17.29 ± 0.04
0.54	13.18 ± 0.04	18.43 ± 0.17
0.37	10.74 ± 0.01	15.79 ± 0.04
0.39	10.94 ± 0.02	16.43 ± 0.06

また、Th とフミン酸の解離反応を調べることにより、4 価の Th とフミン酸との反応には、異なった塩基性度のサイトが少なくとも 4 種類関与することが知られている ¹⁸⁾。

Th と同様、Pu とフミン酸の錯体においても、速度論的に不活性な状態の結合形態が存

在する。また、腐植の存在によりPuの価数が増加することが確認されている。すなわち、Puは酸性溶液中では4価として存在するが、pHが3以下ではフミン系物質により還元されて3価となる。しかし、酸性溶液中では、種々の酸化状態のPuの水和反応が競争反応となるため、たとえば、好気性雰囲気中でpH \geq 3.1ならば、還元は起こらない。嫌気性雰囲気ならば、還元が起こり得るが、それでもpHが6以上では、4価の水酸化物が安定となり、還元は起こらない。4価のPuが5価又は6価へ酸化されるポテンシャルは、環境中のpH領域では小さいため、腐植土のようなフェノール族により容易に還元される。このような物質(腐植土)が環境中に豊富にあれば、5価6価のPuの存在は、支配的ではなくなる¹⁹⁾。

また、Npもフミン酸により6価から4価に還元されるが、Uは還元されない²⁰⁾。

(4) 不均一反応

固体フミン酸へのCs, Sr, Coの吸着に関するデータは少ないが、pHの上昇とともにCsの吸着能は増加する傾向が認められている。一方、Cs, Sr, Coを1モル含んだフミン酸試料を使って脱着試験を行うと、SrやCoはほとんど除去されるが、Csは30~50%しか除去できず、また、NiやCoのフミン酸への吸着は、pHの上昇、金属イオンの減少、平衡に達しているフミン酸濃度の増加とともに吸着効率が増加するといわれている¹⁵⁾。

核種とフミン酸の系に対する分配定数は、pHの関数となる。pHが6~9の範囲であれば、

$$C s : 0.01 \sim 0.5$$

$$S r : 0.03 \sim 1.6$$

$$C o : 0.04 \sim 0.7$$

の値が得られる。ここで分配定数は、固相1g中の核種の量と固相1gを含む液相1ml中の核種の量との比[m]として定義される。一方、ウランやトリウム、セシウム、ストロンチウム、コバルトのフミン酸へ吸着能(フミン酸単位重量[g]あたりの金属イオン重量[mg])は、次の通り大きな値を示す¹⁴⁾。

$$U : 125.1 (pH = 2.5) \sim 879.9 (pH = 5.5)$$

$$Th : 69.8 (pH = 1.5) \sim 389.7 (pH = 3.5)$$

この場合も、pHの増加に伴って金属の吸着能は増加する。また、ウラニルイオンのフミン酸に対する吸着も報告されており²¹⁾、その吸着能の大きさから、海水からの回収にフミン酸を使用する提案をしている報告もある²²⁾。フミン酸は、重碳酸/炭酸溶液

から、6価のU, Np, Puを強力に吸着する²³⁾ため、オークリッジの土壌を汚染したPuの少なくとも一部は、土壌中の有機物に吸着されるであろうといわれている²⁴⁾。

Puは天然中の腐植土に強固に吸着し、これは解離していないカルボキシル基とのイオン交換反応とも考えられるが、キレート反応も起こっている^{25) 26) 27)}。分配係数の対数はpHに対しは線型の依存性を示す²⁵⁾。

(5) 有機物の存在する土壌中の核種移行

地下水による核種移行は、いろいろなパラメータの影響を受け、その一つが、天然中で生成した有機物との不均一反応(吸着反応)及び/又は均一反応(錯体生成)である。一般的に、以下の結論が得られる。

- ・アクチナイドはどの酸化状態であっても、あるフミン系物質と強固な錯体を形成する。
- ・この錯体化は、炭酸との錯体や水和反応と比較すると、低いpHの場合に重要となる。
- ・錯体化反応は可逆反応であるが、結合が離れる反応は非常に遅い場合もある。
- ・土壌と結合しない可溶性フミン系物質は、土壌環境中に、あまり吸着しない錯体の生成反応を助長する物質として作用する。しかし、酸化物やシリカ物表面への吸着量に関する有効なデータはない。

核種移行に対する有機物の影響の解明にともない、核種/有機物の錯体化と地質媒体との反応を調査していくと、以下の問題点が浮き上がってくる。

- ・錯体は本当に吸着するのか、吸着するならばどの程度吸着するのか
- ・土壌環境中で錯体を破壊し、核種を溶離させる要素が存在するのか

錯体の吸着は、錯体自身の電荷による。しかし、中性の錯体も分子量の大きな有機配位子を持つ場合には有機物そのものに吸着することが知られている²⁸⁾。錯体は金属イオンに較べて吸着能が小さくても、吸着能があればそれは重要な遅延機能として作用する可能性がある。フミン系物質を含む土壌中ではTh(IV)の移行が遅いことから、Pu(IV)のような化学的に類似した核種の移行も遅いものと推定される^{18) 19) 20) 29)}。

また、AmやPuはpH 9以上では、加水分解しており、フミン系物質による溶解や移行に、重要な影響をうけない。しかし、酸性土壌では、Pu(IV)よりもAm(III)の方が加水分解の程度が大きいので、より移行しやすくなる。

地下水中の無機イオン、例えばフッ素イオンが水酸イオンと水素結合して、核種を含

んだ錯体に作用し、錯体の移行を速める可能性も存在する³⁰⁾。さらに、地下水中にフミン酸とEDTAが存在すると、核種移行が遅延されるという現象も観察され、有機物との競争反応も考慮する必要がある。

4.3.3 疑似コロイドの影響

地下水中に陽イオンとして存在する核種は、人工構造物や処分場の周囲に存在する地層に非常によく収着する。しかし負に帯電したコロイドに核種が収着した場合、核種の移動性はカチオンに比べ飛躍的に大きくなると予想される。ここで問題となるのは、イオン状態で存在する核種の量と水中に分散するコロイドに吸着した量の比（コロイドに対する分配定数）、及び、核種を吸着したコロイドの濃度と移動性である。これらの点について、Amを用いて検討した報告がある³¹⁾。この報告では、疑似コロイドによる移行を考慮する必要はないと結論されている。

実験では、モンモリロナイトと石英のコロイド粒子へのAmの分配係数の測定を行い、石英の場合で0.2~0.4 l/g、モンモリロナイトの場合で6~16 l/g程度値を得た。さらにコロイド分散系に花崗岩またはアルミナ粉末が共存する場合には、Amの液相濃度の減少は、固相である花崗岩やアルミナ粉末が存在することにより急速に起こり、液相から減少したAmの量も多くなった（図4-16, 4-17参照）。この実験では、以下のようなメカニズムが働いたと推定されている。

- ① Amがコロイドから脱着され花崗岩やアルミナ粒子に再収着した
- ② コロイドそのものが固相に収着した

さらに、高速液クロを用い、花崗岩またはアルミナカラムへAmの疑似コロイド溶液を通液したカラム試験が行われた（表4-9参照）。この試験では、一部（~数%）の疑似コロイドがカラムを通過したが、これは流速が大きかったことに起因すると考えられ、カラム体積の880倍まで破過は認められなかった。

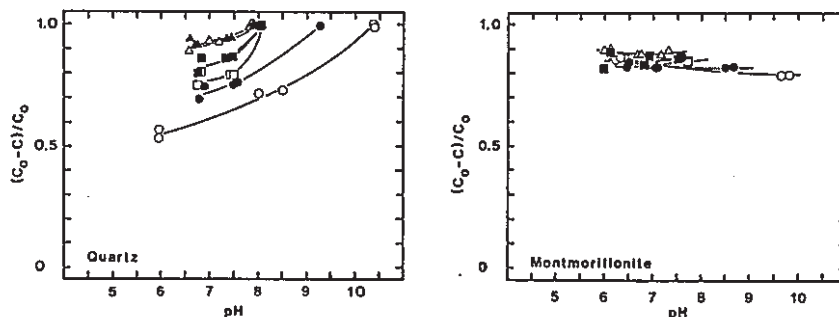


図4-16 Removal of americium pseudocolloids by centrifugation (17000 rpm, 30 min) after various storage times (○ at the start, ● 6 h, □ 1 d, ■ 1 w, △ 6 w and ▲ 6 months)

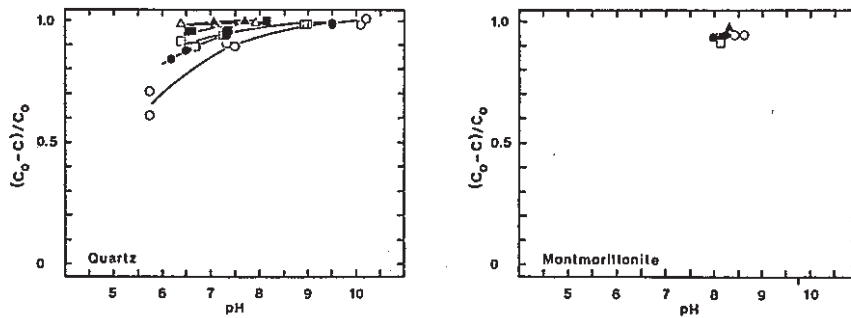


图 4-17 The sorption of americium pseudocolloids on alumina (10 g/l, 0.019 - 0.125 mm) after various times (○ at the start, ● 6 h, □ 1 d, ■ 1 w, △ 6 w and ▲ 6 months)

表 4-9 Mobility of americium pseudocolloids in columns packed with alumina or granite

Sorbent ^a	Colloidal carrier ^b	Initial pH	Flow rate ml/min	Elution % ^c	Max. volume ^d
a	Qz	6	0.05	0.2	120
a	Qz	6	0.5	0.3	25
a	Qz	8	0.05	0.5	95 ^e
a	Qz	8	0.5	6.0	200
a	Mo	8	0.05	0	90
a	Mo	8	0.5	6.2	250
b	Qz	8	0.05	0	150
b	Mo	8	0.05	0.2	350
b	Mo	8	0.5	4.4	120
c	Qz	8	0.05	0	140
c	Qz	8	0.5	0.3	220
c	Mo	8	0.05	0.1	380
c	Mo	8	0.5	3.2	210

^a a = Al₂O₃, 0.090-0.125 mm; b = Al₂O₃, 0.125-0.250 mm; c = Stripa granite, 0.090-0.125 mm

^b Qz = quartz, Mo = montmorillonite

^c Fraction passing through the column (average of two runs) with little retention (calibration with Na-22); 0 indicates no significant activity above background

^d Maximum volume (number of column volumes) that passed through the column (without break-through in any case)

^e Ca 880 column volumes in one column with the dimensions 23 cm x 4 mm

4.4 岩体中核種移行試験手法

既存の安全評価報告書では、岩体（割れ目系）での核種移行は、割れ目中の移流と分散及び岩体基質への拡散（マトリックス拡散）の2つの現象を考慮することにより評価が行われている。

割れ目中の移流と分散は一次元で表現した簡単なモデルにより、その取り扱いが行われているが、実際の割れ目内の地下水流れは複雑であり、現象をより忠実に表現するモデルは現在開発途上にあるといえる。また、割れ目内地下水が主体となる広域地下水流動は基本的にサイト・スペシフィックな現象であり、我が国の地層処分に関わる研究開発の状況から判断すると現在そのモデル化の優先度は高いとはいえない。

一方、マトリックス拡散は割れ目内の地下水移行／核種移行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、核種移行の遅延に大きく寄与するといわれている。

したがって、岩体中の核種移行に関する研究開発は、マトリックス拡散から着手することが妥当と思われる。以下にマトリックス拡散試験手法についてまとめる。

(1) マトリックス拡散推定の方向性

マトリックス拡散に関する研究の前提として、以下の事項を考慮することが必要と考えられる。

- ・マトリックス拡散の推定値はいずれ性能評価に使用されるものであるため、マトリックス拡散に関する試験は拡散係数の値を得ることに留まらず、マトリックス拡散が広く受け入れられるだけの現象の理解を与えるものでなければならない。
- ・試験の条件によっては、実際の核種の拡散速度が小さいため、室内試験では時間的、空間的に妥当な規模で試験を行うことが困難な場合がある。

したがって、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、integrateされた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妥当と考えられる。

マトリックス拡散に対する影響因子としては、次のものが挙げられる。

- ① ポアの性状
- ② 核種と岩石固相との相互作用
- ③ 核種の形態

①は核種移行が行われる媒体に、③は移行種にそれぞれ関わる項目であり、②はそれらの間の相互作用（収着）である。

①のポアの性状については、地圧下と圧力解放下ではポアの構造が変化し、そのため拡散係数が数割程度変化するといわれているが、当面圧力解放下での試験を行い、手法の確立及びデータの蓄積を行った上で、圧力の影響を検討するべきと考えられる。

②の核種と岩石固相との相互作用については、収着機構が必ずしも明らかにされていない現在、既存の評価方法を種々組み合わせた検討が必要であろう。

③の核種形態については、第2章でも主要な課題とされており、第5章でこれについての検討を行うため、ここでは、①と②を検討の対象とする。

(2) 評価項目と評価試験

(1)で挙げた①、②及び包括的現象把握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。

(3) 試験装置の概念と解析法

見掛けの拡散係数が比較的大きい核種や非吸着性トレーサーの試験を行う拡散セル法、及び拡散係数が小さい核種について行う濃度プロファイル法について、試験装置の概念と解析法を示す。

① 拡散セル法

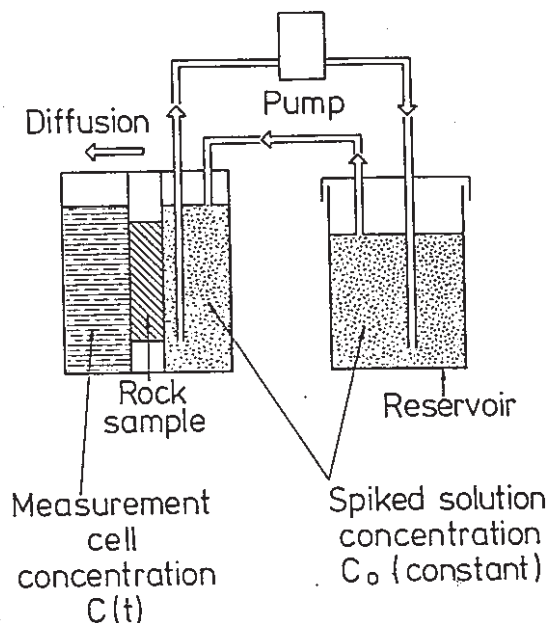


図 4-18 Schematic view of diffusion cell experiment

入口側を一定濃度に保ち、出口側の濃度変化を追跡する。入口側溶液はセル内の溶液濃度を均一にするため循環される。入口濃度を適宜モニターし、必要に応じて核種を添加し、濃度を一定に保つ。図では省略されているが、出口側セル内でも攪拌を行い、濃度分布を均一にする。

出口側濃度が入口側濃度の比べ充分低い場合には、低濃度側への拡散量は次式で与えられる。

$$\frac{Q}{A L C_1} = \frac{D_i t}{L^2} - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp - \left(\frac{D_i n^2 \pi^2 t}{L^2 \alpha} \right)$$

Q : 時間 t の間の総拡散量 (= C₂ V)

A : 試料断面積

L : 試料厚さ

D_i : 固有の拡散係数 (= α D_a)

D_a : 見掛けの拡散係数

C_1 : 入口側濃度

C_2 : 出口側濃度

V : 出口側液量

α : rock capacity factor ($= \varepsilon + \rho \cdot K_d$)

この式は、時間経過とともに次式に漸近する。

$$\frac{C_1}{C_2} - \frac{V L}{A} = D_i t - \frac{\alpha L^2}{6}$$

したがって、出口側濃度の変化を追跡し、濃度変化が時間に対しリニアになった領域の傾きから固有の拡散係数を、リニア部分を時間0に外挿した値から α を、それぞれ得ることができる。さらに、非収着性トレーサー試験において、トレーサーが真に“非収着性”であるならば、

$$\alpha = \varepsilon$$

となる。この値を重量法や電気伝導度法から得られる値と比較検討し、さらに、この値から収着性核種の K_d を推定し、バッチ法やカラム法などの吸着試験結果との比較検討を行うことにより、移行現象解明のためのアプローチとして(1)に記載した考え方が適当であるかを検討しつつ、研究を進める。

Harwellでの試験では、直径25~75mm、厚さ5~20mmの試料で、 $10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ オーダーまでの見掛けの拡散係数が得られている。拡散時間は数か月、セル容積は25ml、リザーバの容積は400ml程度である。

② 濃度プロファイル法

この試験では、岩体に核種を拡散させるための装置では、特に工夫をこらすべき点は、

- ・雰囲気制御(核種形態の推定が行えるようにする。)
- ・試料の形状/表面仕上げ(一次元化等の解析の簡素化を図るとともに、拡散距離に比べ表面のラフネスを充分小さくする。)

以外は無いと思われる。本法では、微視的濃度分布の測定が試験手法上最も大きな課題と考えられる。ちなみに、アクチニドの場合(見掛けの拡散係数値 $\sim 10^{-19} \text{m}^2/\text{s}$)、試験期間を妥当な範囲内(~ 1 年間)に納めようとするれば、 $10 \mu\text{m}$ の領域での核種濃度分布を測

定することが必要となる。

現存技術では、超マイクロ・ラジオオートグラフィにより、析出した銀粒子の分布をSEMで観察するという方法が考えられる。

また、開発途上にある分析方法としては、原研 中嶋 悟先生の顕微赤外分光法が注目される。

(4) 拡散セル法に関わる予備的検討事項

現段階で考えられる、試験の実施に当たり事前に検討すべき事項を以下に記す。

① 装置内壁への核種／トレーサーの収着

セル、リザーバ、循環装置等の接液部への核種の収着が実際上無視できるような材料を選定するか、或いは適切な表面処理を施す。または、装置への収着の影響が定量的に評価できるような試験方法を設定する。

② 岩石試料の性状

成型や表面仕上げなどにより発生するマイクロな傷の影響を検討する。

③ トレーサー液性

カウンター・イオン種や濃度の影響を検討する。

第4章の参考文献

- 1) "Final Storage of Spent Nuclear Fuel—KBS-3"
- 2) "Project Report NGB 85-09"
- 3) H. Abelin et al., "Final report of the migration in a single fracture — Experimental results and Evaluation", STRIPA PROJECT, 85-03, (1985)
- 4) P. N. Henrion et al., "Migration of radionuclides in Boom Clay", Radioactive Waste Management and the Fuel Cycle, 6, No. 3-4, p313, (1985)
- 5) 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)
- 6) K. Skagius et al., "Diffusivities in crystalline rock materials", Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, p75, (1986)
- 7) J. L. Means et al., "The organic geochemistry of deep ground waters and organo-radionuclide interactions at hydrothermal conditions ", Battelle Columbus Lab., Nov. 1982
- 8) L. Carlsen, "The interaction of radionuclide with naturally occurring organics" , in "Proceeding of an NEA workshop held in Paris on 12th June 1985"
- 9) U. Olofsson et al., "Complexes of actinides with naturally occurring organics - Literature survey", SKBF/KBS TR-83-09, (1983)
- 10) M. Schnitzer, Proc. int. Peat Sym., Bemidji, Minnesota, Oct. 1981
- 11) R. Schroeder et al., J. Phys. Chem., vol. 61, p921, (1957)
- 12) W. R. Snyder et al., Spectrochim. Acta, vol. 29A, p1225, (1973)
- 13) H. P. van Leeuwen et al., Proc. Int. Conf. on Heavy Metals in the Environment, Heiderberg, September, 1983, vol. 2, p1219
- 14) J. V. Ibarra et al., Fuel, vol. 58, p827, (1979)
- 15) H. Kerndorff et al., Geochem. Cosmochim. Acta, vol. 44, p1701, (1980)
- 16) J. Marinski, "The interaction of Eu(III) with fulvic acid", SKBF/KBS TR-82-41, (1982)
- 17) K. L. Nash et al., J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 42, p1045, (1980)

- 18) G.R.Choppin et al., J. Inorg. Nucl. Chem., vol.43, p357, (1981)
- 19) E.A.Bondiatti et al., "Transuranium Nuclide in the Environment", IAEA, Vienna, (1976)
- 20) K.Nash et al., Environ. Sci. Tech., vol.15, p834, (1981)
- 21) Z.Borovic et al., Chem. Geol., vol.27, p39, (1979)
- 22) K.Wagener et al., Thalassia Jugoslavica, vol.16, p185, (1980)
- 23) K.Nash et al., Environ. Sci. Technol., vol.15, P834, (1981)
- 24) E.A.Bondiatti et al., "Transuranium Nuclide in the Environment", IAEA, Vienna, 1976
- 25) N.Schebetovskii et al., Radiokhimiya, vol.17, p952, (1975)
- 26) M.Yamamoto et al., J. Radiat. Res., vol.22, p134, (1981)
- 27) M.Yamamoto et al., J. Radiat. Res., vol.22, p71, (1981)
- 28) L.Carlsen et al., "Organic pollutants in the terrestrial environment",
to be published in the Riso-M report series
- 29) E.Bertha et al., J. Inorg. Nucl. Chem., vol.40, p655, (1978)
- 30) J.Polonski et al., J. Environ. Qual., vol.11, p452, (1982)
- 31) U.Olofsson et al., "Formation and transport of americium pseudocolloids in aqueous system", Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, p729, (1986)

第5章 核種の溶解度

核種の溶解度を推定するためには、核種の存在する環境の化学的条件とそこにおける核種の化学形態毎の存在量を計算するための基礎的物性値の2種類のデータが必要である。前者については、処分システム特に人工バリアシステムにおいて、システムの各構成要素との反応により地下水に含まれる成分がどのように変化するかを把握することが必要である。この場合、核種の溶解度推定という平衡論的扱いに対し、実際に起こる緩慢な反応をいくつかの時間領域に分割し、各領域において代表的と考えられる化学的条件を平衡状態として置き替えることが要求される。したがって、人工バリアシステム内において物質移動を主にコントロールする緩衝材については、その中での核種移行のメカニズムを解明する作業を今後実施することは、核種そのものの移行とともに人工バリア内、特にガラス/地下水界面近傍における化学的雰囲気の変化や特定の雰囲気の維持期間を推定することにも役立つと思われる。

以下では、後者のアクチナイドを中心とした主要核種の化学形態毎の存在量推定のための熱力学データの取得状況を整理するとともに、データ取得のための試験技術上のポイントについてまとめた。

5.1 核種溶解度推定のための基礎データの現状

遷移金属、ランタノイド、アクチノイドに属する核種は、それが存在する水相の化学的条件によっては、極めて低濃度でしかイオンとして溶存することができない。

このことは、安全評価における取り扱いのうえでは、放出シナリオ、地下水理、吸脱着には影響されずに、存在しうる最大濃度として溶解度を与えるという点、及び、場合によっては、その溶解度が核種の放出が起こった環境において既に最大許容濃度を下回る可能性があるという点で重要である。

核種の溶解度は、裸のイオンに水や錯体形成イオンを配位した種々の形態の核種量の和として与えられる。

これらの濃度は各化学形態の核種を生成する反応に対応した平衡定数、すなわち溶解度積や錯体の安定度定数から推定することができる。

これらの基礎的定数の多くはアクチナイド化学の勃興期に主に再処理における関心のもとで多くのデータが取得された。したがって、その条件は強酸性であり、近年興味の対象

とされてきている廃棄物の陸地処分における中性ないしは弱アルカリ性とは化学的条件において大きく異なっており、現在それらのデータの外挿による適用性が検討されている。

ここでは、既存データをまとめ、それらの問題点と今後のデータ取得について検討した。

(1) 既存データのまとめ

表5-1にU, Np, Pu, Amの溶解度積と地下水中の主要錯体形成イオンとの安定度定数を示した。表はAllard²⁾がまとめた値に、Kim²⁾及びRai^{3)~6)}のデータを加筆し作成したものである。

一般に錯体形成イオンのなかでは、酸素を有する配位子及び、F⁻が錯体形成能力が大きく、酸素及びF⁻が周族原子に置換したものでは、原子量が高いもの程錯体形成能力は小さくなる。

配位子が同一の場合には一般に錯体の安定度は中心のアクチノイドイオンの価数による次のような序列がある。



これは、有効電荷/イオン半径の比と同一の傾向を有する。⁷⁾

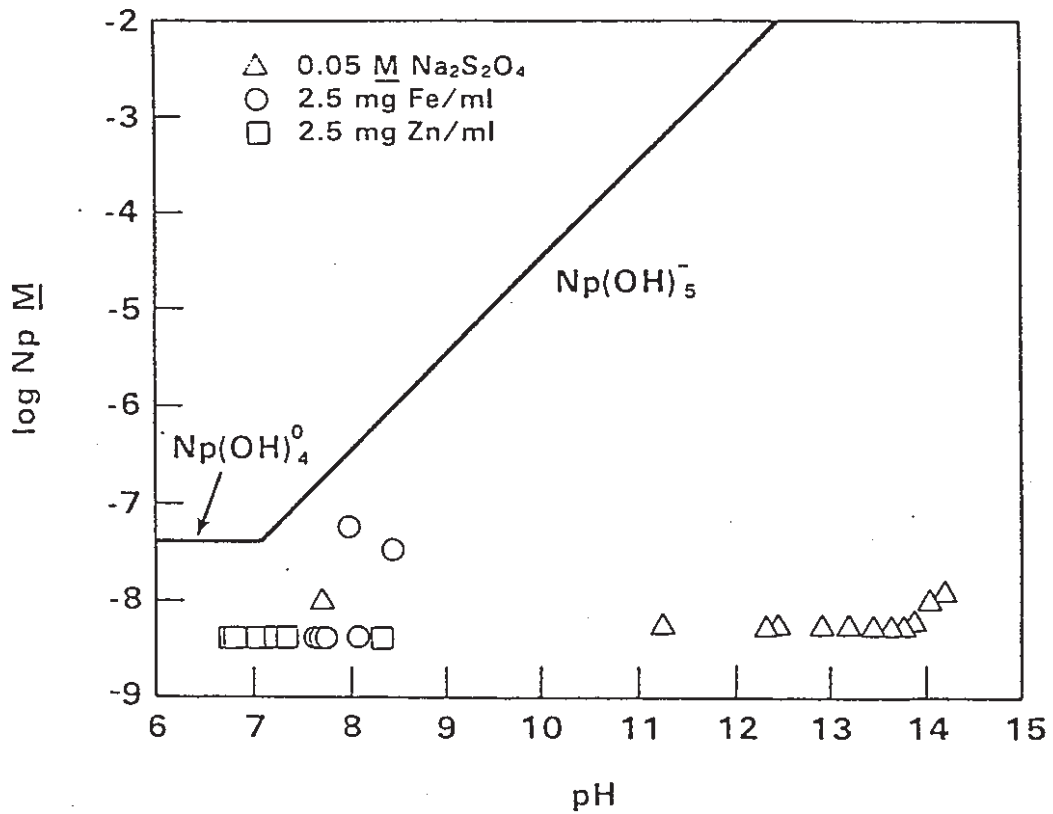
表に挙げたように、錯体安定度定数や溶解度積の値が報告者により異なっている場合が多い。表の値はlogKで示しているため、これらの値を用いて計算が行われれば、報告者により溶解度は数桁以上異なるものとなる。Npでの典型的な例を図5-1に示す⁸⁾。直線はAllard等の値を用いて計算されたものであり、プロットはRaiの測定値である。このような予測値と測定値との乖離の原因としてRaiは次の点を挙げている。⁹⁾

・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。



5-1 Measured apparent solubilities of Np (IV) hydroxide in different redox agent (detection limit for Np $\sim 10^{-8.3} - 10^{-8.4}$ M). Solid line represents predicted solubilities from currently available thermodynamic data.

・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されることはない。

(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、これらのデータについて信頼できる値を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、その方向の努力は行われている。その一つとして、Rai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5-2)⁴⁾。

配位子とアクチノイド原子との結合は主に静電力である。これは、アクチノイド収縮として知られるように原子番号が大きなもの程イオン半径が小さくなることから、電荷密度が大きい原子番号が大きなもの程大きくなる。経験的に、4価のアクチノイ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。

一方、溶解度積や錯体の安定度定数等の値のバラつきが、安全評価上どの程度の影響を与えるのかを評価し、取得すべきデータの優先度を決定することも必要である。具体的には、溶解度についての各熱力学的定数の感度解析を実施し、それらのなかから溶解度に対し支配的であり、かつ現状データの変動幅の大きなものを同定するという作業を行う。

表 5—1 Selected actinide complex formation constants (log K)

(a) Trivalent actinides

		Np(III)		Pu(III)		Am(III)		An(III)		
OH ⁻	(1, 1)	(6.6 ± 0.5) (6.6)	(F) (K)	6.7 ^a 6.0 ± 0.5 7.05 (7.2) 7.2 ± 0.5 6.0 ± 0.2 6.7 7.2	(A) (B) (C) (D) (F) (G) (I) (K)	7.9 ^a 8.0 ^b (8.2) 7.9 6.0	(A) (C) (D) (I) (K)	6.0	(J)	
	(1, 2)	(11 ± 1) (11)	(F) (K)	(12.1 ± 1.0) (12.1)	(F) (K)	(15) (11.1)	(D) (K)	11.0	(J)	
	(1, 3)	(15 ± 2) (15)	(F) (K)	(16.7 ± 1.5) (16.7)	(F) (K)	(21) (15.5)	(D) (K)	15.5	(J)	
	(1, 4)	(18 ± 2) (18)	(F) (K)	(20.2 ± 2.0) (20.2)	(F) (K)	(25) (18.9)	(D) (K)	19.0	(J)	
	(2, 2)	(15 ± 2) (15)	(F) (K)	(16 ± 2) (16)	(F) (K)	(19) 14.14	(D) (K)	14	(J)	
	(3, 5)					(46) 41.5	(D) (I)	37	(J)	
	(1, 3) (s)	(-24 ± 2)	(F)	-19.7 -19.7 -25 ± 2 -19.5 ± 1.2 -19.7	(B) (C) (F) (G) (I)	-19.57 (-28) -19.6 -17.5	(C) (D) (I) (P)	-23.3 -23.1 ^c -23.5	(B) (I) (J)	
	CO ₃ ²⁻	(1, 1)			9.6	(I)			6.5	(J)
	(1, 2)				12.9	(I)			11.0	(J)
	(1, 3)				16.2	(I)			14.5	(J)
(1, 4)						(11)	(D)			
AnOH(CO ₃) ²⁻								12.5 ^d	(J)	
(2, 3) (s)						(-33)	(D)	-32 ^d -31	(I) (J)	
NO ₃ ⁻	(1, 1)					0.26 ^e 0.26 ^e (-1)	(A) (C) (D)			

	Np(III)	Pu(III)	Am(III)	An(III)
H ₂ PO ₄ ⁻ (1, 1)		2.5 ± 0.7 (G)	2.51 (A) 2.51 (C) (2.5) (D) 2.73 (K)	2.4 (J)
(1, 2)			3.72 (K)	
HPO ₄ ²⁻ (1, 1)				(6) (J)
PO ₄ ³⁻ (1, 1) (s)			(-23) (D)	-23 (J)
SO ₄ ²⁻ (1, 1)		1.26 ^e (A) 1.26 ^e (C) (3.7) (D) 3.5 ± 0.6 (G) 1.26 (I) 3.5 (K)	1.86 ^r (A) 3.68 (C) (3.6) (D) 1.57 (I) 3.6 (K)	3.5 (J)
(1, 2)			2.82 ^r (A) (5.6) (D) 2.66 (I) 5.0 (K)	5.2 (J)
F ⁻ (1, 1)		4.0 ± 2.3 (G)	3.39 ^r (A) 3.39 (C) (4.3) (D) 3.39 (I) 4.3 (K)	4.3 (J)
(1, 2)			6.11 ^r (A) 6.11 (C) (7.5) (D) 6.11 (I) 7.4 (K)	7.6 (J)
(1, 3)			9.0 ^r (A) (10.8) (D) 9.0 (I) 10.6 (K)	10.8 (J)
(1, 3) (s)		-15.6 (C) -10.2 ± 2.3 (G)	-15.11 (C) (-15) (D)	-10.2 (J)
Cl ⁻ (1, 1)		-0.1 ^g (A) (1.1) (D) -0.1 (I)	-0.1 ^g (A) 1.17 (C) (1.0) (D) -0.1 (I) 1.1 (K)	
(1, 2)			(0.5) (D)	

(b) Tetravalent actinides

	Th(IV)	U(IV)	Np(IV)	Pu(IV)	An(IV)	
OH - (1.1)	10.8 (A)	13.3 (A)	12.5 (A)	12.14 (A)	13.5 (A)	(J)
	10.8 ± 0.2 (B)	13.35 ± 0.04 (B)	12.51 ± 0.05 (B)	13.5 ± 0.1 (B)		
	10.8 (C)	13.00 (C)	11.95 (C)	(13.2) (D)		
	10.8 (D)	13.3 (D)	12.5 (D)	13.7 ± 0.3 (F)		
	10.8 ± 0.3 (F)	13.34 (E)	13.2 ± 0.4 (F)	13.5 ± 0.5 (G)		
	10.8 (H)	13.4 ± 0.4 (F)	11.7 (I)	13.6 (I)		
	10.8 (K)	13.3 ± 1.3 (G)	12.51 (K)	13.5 (K)		
		12.2 (I)				
	13.35 (K)					
(1.2)	21.1 (A)	(25.4) (B)	(24) (D)	(25.7) (B)	25.5 (B)	(J)
	21.1 ± 0.2 (B)	23.7 (C)	(25.2 ± 0.7) (F)	(25) (D)		
	21.07 (C)	(25) (D)	(25.2) (K)	(25.7 ± 0.6) (F)		
	21.1 (D)	(25.7) (E)		26.7 ± 3.5 (G)		
	22.2 (F)	(25.5 ± 0.8) (F)		26.8 (I)		
	21.0 (H)	(25.7 ± 3.5) (G)		(25.7) (K)		
	21.07 (K)	25.5 (I)				
		(25.4) (K)				
(1.3)	< 30.3 (B)	(36.2) (B)	(34) (D)	(36.7) (B)	36.0 (B)	(J)
	< 30.3 (C)	(36) (D)	(36.4 ± 1.1) (F)	(36) (D)		
	(30) (D)	(37.08) (E)	(36.7) (K)	(36.7 ± 0.9) (F)		
	(30.3) (E)	(36.6 ± 1.2) (F)		37.0 ± 3.5 (G)		
	30.3 (K)	(37.0 ± 3.5) (G)		37.5 (I)		
		(36.2) (K)		(36.7) (K)		
(1.4)	40.1 ± 0.3 (B)	(45.7) (B)	(43) (D)	46.5 ± 0.2 (B)	45.5 (B)	(J)
	40.1 (C)	(46) (D)	(46.1 ± 1.4) (F)	(45) (D)		
	(37) (D)	(47.4) (E)	(46.1) (K)	46.5 ± 1.2 (F)		
	40.1 (F)	(46.3 ± 1.6) (F)		46.4 ± 3.5 (G)		
	40.1 (G)	(47.4 ± 3.5) (G)		46.5 (K)		
	40.1 (K)	(45.7) (K)				
(1.5)	(44) (D)	54.0 (A)	(50) (D)	(55.0) (B)	50 (B)	(J)
		54.0 ± 0.1 (B)	(53 ± 2) (F)	(52) (D)		
		54.0 (D)	(53) (K)	(55 ± 2) (F)		
		(56.8) (E)		55.0 ± 3.5 (G)		
		54.0 ± 2 (F)		(55) (K)		
		56.8 ± 1.4 (G)				
		54 (F)				
		54.0 (K)				
(2.2)	(21.9) (A)	(27) (D)	(26) (D)	(27) (D)	27 (D)	(J)
	21.86 ± 0.06 (B)	(27 ± 3) (F)	(26 ± 3) (F)	(27 ± 3) (F)		
	21.86 (C)	(27) (K)	(26) (K)	(27) (K)		
	(23) (D)					
	21.9 ± 0.06 (F)					
	21.84 (H)					
21.86 (K)						

	Th(IV)	U(IV)	Np(IV)	Pu(IV)	An(IV)					
(4, 8)	(90.9) 90.9 ± 0.1 (91) 90.9 ± 0.1 90.8 90.9	(A) (B) (D) (F) (G) (K)				(210)	(J)			
(6, 15)	173.2 173.24 ± 0.06 173.2 173.1 173.24	(A) (B) (D) (E) (K)	192.8 192.81 192.8 192.6 196	(A) (B) (D) (E) (K)						
(1, 4) (s)	-44.7 ^h -43.17 -44.7 -44.7 -45.9	(A) (C) (D) (F) (O)	-46.23 (-48) (-55.0) (-54 ± 2)	(C) (D) (E) (F)	-55.22 (-46) (-53 ± 2) -54.5	(C) (D) (F) (N)	-47.3 -55.15 (-47.3) -55.2 ± 1.2 -56.85	(A) (C) (D) (F) (L)		
AnO ₂ (s)	-49.7 -49.7 ± 0.5 -49.7 -49.7 -49.7 -49.67	(A) (B) (C) (D) (F) (G)	-56.2 -57.8 -52.37 (-56.2) -60.6 -57.8 ± 2 -60.6 ± 0.4 -56.2	(A) (B) (C) (D) (E) (F) (G) (I)	-60 (-51) -58.7 ± 2 -55.4	(B) (D) (F) (I)	-62.0 -62.5 (-55) -62.5 ± 1.2 -63.3 ± 0.1	(B) (C) (D) (F) (G)	-54	(J)
CO ₃ ²⁻ (1, 1)	11.03	(K)			40.7 ± 3.7	(G)	(42) ⁱ	(J)		
					41 ⁱ	(I)				
					40.7	(K)				
(1, 2)					47.1	(M)				
(1, 3)					55.0	(M)				
(1, 4)					57.9	(M)				
(1, 5)					59.6	(M)				
					62.4	(M)	(37)	(J)		
NO ₃ ⁻ (1, 1)	0.67 ^r (1.8)	(A) (D)	1.6 1.6	(A) (D)	1.7 ^j 0.38 ^a 1.7	(A) (C) (D)	1.8 0.72 ^a 1.8	(A) (C) (D)		
(1, 2)	(1.5)	(D)	(1.6)	(D)	0.08 ^a (1.6)	(C) (D)	(2.4)	(D)		
(1, 3)	(2)	(D)	(1.5)	(D)	(1.0)	(D)	(2.3)	(D)		
(1, 4)	(1)	(D)	(1.1)	(D)	(1)	(D)	(1)	(D)		
H ₂ PO ₄ ⁻ (1, 1)	3.96 ^k (4.7) 4.64 4.52	(A) (D) (H) (K)	(5)	(D)	(5)	(D)	(5)	(D)	4.5 (J)	

	Th (IV)		U (IV)		Np (IV)		Pu (IV)		An (IV)	
(1, 2)	7.5 ^k (8.2) 8.91 8.88	(A) (D) (H) (K)	(8)	(D)	(8)	(D)	(8)	(D)	8.9	(J)
HPO ₄ ²⁻ (1, 1)	10.8 12.9	(H) (K)	12.0 12.1 ± 3.7 12	(E) (G) (K)			13.0 ± 1.4 13	(G) (K)	13.0	(J)
(1, 2)	22.8 28.0	(H) (K)	22.0 22.0 ± 3.7 22	(E) (G) (K)			23.8 ± 1.4 24	(G) (K)	23.8	(J)
(1, 3)	31.3 34.5	(H) (K)	30.6 30.7 ± 3.7 31	(E) (G) (K)			33.4 ± 1.4 33	(G) (K)	33.4	(J)
(1, 4)			38.7 38.7 ± 3.7 39	(E) (G) (K)			43.1 ± 1.4 43	(G) (K)		
(1, 2) (s)	-19.92 -26.9	(C) (H)	-26.8 -26.8 ± 0.4	(E) (G)			-27.7 -27.6 ± 1.4	(C) (G)	-27	(J)
PO ₄ ³⁻ (3, 4) (s)	-78.6	(H)	(-90)	(D)						
SO ₄ ²⁻ (1, 1)	3.22 ^k (5.5) 5.46 5.45	(A) (D) (H) (K)	3.42 ^k (5.6) 5.46 5.5 ± 1.4 3.42 5.47	(A) (D) (E) (G) (I) (K)	3.51 ^k (5.7) 3.41	(A) (D) (I)	(5.8) 5.8 ± 1.4 3.66 5.8	(D) (G) (I) (K)	5.6	(J)
(1, 2)	5.53 ^k (9) 9.75 9.73	(A) (D) (H) (K)	5.82 ^k (9) 9.75 9.8 ± 3.0 9.72	(A) (D) (E) (G) (K)	(9) 5.42	(D) (I)	(9) 10.3 ± 3.0 7.4	(D) (G) (K)	10.3	(J)
(1, 3)	(10) 10.52 10.50	(D) (H) (K)								
(1, 4)	8.50 8.48	(H) (K)								
F ⁻ (1, 1)	8.44 ± 0.2 8.65 8.44 8.03 8.03	(A) (C) (D) (H) (K)	7.15 ^l (9.2) 8.6 8.6 ± 1.4 9.0 8.6	(C) (D) (E) (G) (I) (K)	(8.5) 8.3	(D) (I)	6.77 ^a 7.94 (8) 8.0 ± 1.4 6.77 8.0	(A) (C) (D) (G) (I) (K)	8.6	(J)

	Th (IV)		U (IV)		Np (IV)		Pu (IV)		An (IV)	
(1. 2)	15.1 ± 0.2 (A)		12.40 ⁴ (C)		(14.8) (D)		(15) (D)		14.5 (J)	
	15.08 (D)		(16.0) (D)		14.5 (I)					
	14.25 (H)		14.5 (E)							
	14.25 (K)		14.5 ± 1.4 (G)							
			15.7 (I)							
			14.4 (K)							
(1. 3)	19.8 ± 0.4 (A)		17.30 ⁴ (C)		(20) (D)		(20) (D)		19.1 (J)	
	19.8 (D)		(21) (D)		20.3 (I)					
	18.90 (H)		19.1 (E)							
	18.93 (K)		19.1 ± 2.3 (G)							
			21.2 (I)							
			19.1 (K)							
(1. 4)	23.2 (A)		(26) (D)		(25) (D)		(25) (D)		23.6 (J)	
	23.2 (D)		23.6 (E)		25.1 (I)					
	22.31 (H)		23.7 ± 2.3 (G)							
	22.31 (K)		23.6 (K)							
(1. 5)			25.2 (E)						25.3 (J)	
			25.3 ± 3.0 (G)							
			25.2 (K)							
(1. 6)			27.7 (E)							
			27.6 ± 3.0 (G)							
			27.7 (K)							
(1. 4) (s)	-25.3 (C)		-21.24 (C)		(-28) (D)		-19.22 (C)		-24 (J)	
	(-27) (D)		(-28) (D)				(-28) (D)			
	-30.2 (H)		-18.5 (E)				-13.2 ± 5.8 (G)			
			-23.5 ± 3.7 (G)							
			-27.6 ^m (E)							
			-27.5 ± 2.3 ^m (G)							
Cl ⁻ (1. 1)	1.38 (A)		0.30 (A)		0.15 (A)		0.14 ^a (A)			
	1.38 (C)		0.8 (C)		-0.04 ^a (C)		0.15 ^a (C)			
	1.38 (D)		(1.5) (D)		(1.2) (D)		(1.3) (D)			
	1.11 (H)		(1.33) (E)		0.15 (I)		0.9 ± 0.7 (G)			
	1.09 (K)		2.5 ± 1.4 (G)				0.14 (I)			
			0.26 (I)				0.9 (K)			
			1.46 (K)							
(1. 2)	(0.4) (D)		(1) (D)		-0.24 ^a (C)		-0.17 ^a (A)			
	0.84 (H)				(0.91) (D)		(1.0) (D)			
	0.80 (K)				-0.24 (I)		-0.17 (I)			
(1. 3)	1.66 (H)									
	1.65 (K)									
(1. 4)	1.23 (H)									
	1.26 (K)									

(c) Pentavalent actinides

		U (V)		Np (V)		Pu (V)		An (V)	
OH ⁻	(1, 1)	(4 ± 1)	(D)	5.15	(B)	4.8	(B)	4.6	(J)
				4.01	(C)	4.3	(C)		
				5.0 ± 0.8	(F)	4.3 ± 0.8	(F)		
				4.0	(I)	4.3 ± 2.3	(G)		
				5.15	(K)	4.3	(I)		
					4.3	(K)			
	(1, 2)	(8 ± 2)	(D)	(10 ± 2)	(F)	(9 ± 2)	(F)		
				(10)	(K)	(9)	(K)		
	(1, 1) (s)			< -9.3	(B)	< -8.6	(B)	-8.8	(J)
				-9.09	(C)	-9.30	(C)		
			-9.1 ± 1.0	(F)	-9.3 ± 1.0	(F)			
			-9.1	(I)	-8.5 ± 1.4	(G)			
					-9.3	(I)			
CO ₃ ²⁻	(1, 1)			5.9	(K)			(5)	(J)
	(1, 2)							(9)	(J)
	(1, 3)			16.3	(K)			(14)	(J)
NO ₃ ⁻	(1, 1)	(0.1)	(D)	(1.1)	(B)				
HPO ₄ ²⁻	(1, 1)			3.38	(C)	2.8	(K)		
				3.3	(K)				
SO ₄ ²⁻	(1, 1)	(2.0)	(D)					2	(J)
F ⁻	(1, 1)	(3.7)	(D)					3.7	(J)
	(1, 2)	(6.3)	(D)						
	(1, 3)	(7.6)	(D)						
	(1, 4)	(7.7)	(D)						
Cl ⁻	(1, 1)	-0.1	(I)	-0.3	(I)	-0.17	(C)		
				0.3	(K)	-0.17	(I)		
						-0.17	(K)		

(d) Hexavalent actinides

	U (VI)		Np (VI)		Pu (VI)		An (VI)		
OH ⁻	(1, 1)	8.2	(A)	8.9	(A)	8.4	(A)	8.3	(J)
		8.2 ± 0.2	(B)	8.85 ± 0.09	(B)	8.4 ± 0.2	(B)		
		9.86	(C)	10.63	(C)	8.70	(C)		
		8.2	(D)	8.9	(D)	8.4	(D)		
		8.2	(E)	9.1 ± 0.5	(F)	8.9 ± 0.3	(F)		
		8.1 ± 0.2	(F)	8.6	(I)	8.4 ± 1.4	(G)		
		8.2 ± 0.5	(G)	8.85	(K)	7.9	(I)		
		8.1	(I)			8.4	(K)		
		8.9	(K)						
		(1, 2)	15.98	(C)	18	(D)	16.99	(C)	16.0
		(18)	(D)	(17.8 ± 0.8)	(F)	(16)	(D)		
		(17.2 ± 0.8)	(F)	(17.8)	(K)	17.6 ± 0.5	(F)		
		16.1 ± 0.9	(G)			17	(I)		
		16	(I)			17.6	(K)		
		(17.2)	(K)						
	(1, 3)	18.36	(C)	(23 ± 2)	(D)	21.29	(C)		
		(22)	(D)	(23)	(K)	22 ± 2	(F)		
		(21 ± 2)	(F)			21.3	(I)		
		18.2	(I)			22	(K)		
		21	(K)						
	(2, 2)	22.4	(A)	21.6	(A)	19.6	(A)	22.5	(J)
		22.38 ± 0.02	(B)	21.61 ± 0.06	(B)	19.64 ± 0.15	(B)		
		22.94	(C)	21.6	(D)	19.49 ^a	(C)		
		22.4	(D)	21.6 ± 0.8	(F)	19.6	(D)		
		22.35	(E)	20.9	(I)	20.3 ± 0.3	(F)		
		22.4 ± 0.2	(F)	21.61	(K)	19.7 ± 2.3	(G)		
		22.4 ± 0.9	(G)			20.1	(I)		
		21.6	(I)			19.64	(K)		
		22.38	(K)						
	(3, 5)	54.4	(A)	52.5	(A)	48.4	(A)	54.5	(J)
		54.37 ± 0.03	(B)	52.51 ± 0.06	(B)	48.35 ± 0.09	(B)		
		54.4	(D)	52.5	(D)	48.4	(D)		
		54.38	(E)	53 ± 1	(F)	50 ± 0.5	(F)		
		55 ± 1	(F)	50.7	(I)	48.3 ± 3.7	(G)		
		54.3 ± 1.2	(G)	52.51	(K)	49.3	(F)		
		52.6	(I)			48.35	(K)		
		54.4	(K)						
	(1, 2) (s)	-22.4	(A)	< -21.4	(B)	-24.52	(C)	-23.0	(J)
		-22.4 ± 0.2	(B)	-22.70	(C)	-22.8 ± 1	(F)		
		-23.03	(C)	(-22)	(D)	-24.4 ± 1.4	(G)		
		-22.4	(D)	-22.7 ± 1.2	(F)	-24.5	(I)		
		-22.4	(E)	-22.7	(I)				
		-22.4	(F)						
		-22.2	(G)						
		-22.4	(I)						

	U (VI)		Np (VI)		Pu (VI)		An (VI)	
CO ₃ ²⁻	(1, 1)	(12)	(D)		12.0 ^a	(C)	10.0 (J)	
		10.06	(E)		12	(I)		
		10.1 ± 0.4	(G)					
		10.1	(I)					
		9.9	(K)					
	(1, 2)	14.6	(C)		15.04	(C)	16.7 (J)	
		(14.7)	(D)		14.9 ± 2.3	(G)		
		16.98	(E)		15	(I)		
		17.1 ± 0.4	(G)		15	(K)		
		17.1	(I)					
		16.7	(K)					
	(1, 3)	18.3	(C)		18.3	(I)	23.8 (J)	
		(18.9)	(D)					
		21.40	(E)					
		21.4 ± 0.4	(G)					
	21.4	(I)						
	21.4	(K)						
(3, 6)						60.5 (J)		
(AnO ₂) ₃ (OH) ₃ CO ₃ ⁺						46 (J)		
(1, 1) (s)	-10.54	(C)		-12.77 ^a	(C)	-13.8 (J)		
	-14.46	(E)						
	-14.2 ± 0.2	(G)						
	-14.4	(I)						
NO ₃ ⁻	(1, 1)	(0.8)	(D)	-0.9 ^a	(A)			
				(1.0)	(D)			
H ₂ PO ₄ ⁻	(1, 1)	3.03	(E)		3.93 ^a	(C)	3.0 (J)	
		2.9 ± 0.5	(G)		4.0 ± 2.2	(G)		
		3.0	(K)		11	(K)		
	(1, 2)	5.47	(E)				5.5 (J)	
		5.5 ± 0.7	(G)					
	(1, 3)	7.18	(E)					
		7.2 ± 0.7	(G)					
	HPO ₄ ²⁻	(1, 1)	8.40	(E)				8.4 (J)
			8.4 ± 7.3	(G)				
		8.43	(K)					
(1, 2)		18.6	(E)				18.5 (J)	
		18.5 ± 7.3	(G)					
		18.8	(K)					
(1, 1) (s)	-12.17 ^o	(A)	(-13)	(D)	-12.6 ± 2.3 (G)	-12.6 (J)		
	-10.67	(C)						
	(-13)	(D)						

	U (VI)		Np (VI)		Pu (VI)		Am (VI)
	(2, 2) (s) -23.5 ± 2.3	(G)					
PO ₄ ³⁻	(3, 2) (s) -49.7 -46.33 (-51) -49.0 -49.1 ± 3.0	(A) (C) (D) (E) (G)	(-50)	(D)			-23.5 (J)
SO ₄ ²⁻	(1, 1) 2.95 2.95 2.75 3.0 ± 0.7 1.81 2.95	(A) (D) (E) (G) (I) (K)	3.27 1.90 ^a 3.27 1.82 3.27	(A) (C) (D) (I) (K)	3.3 ± 1.6 (G) 3 (K)		3.0 (J)
	(1, 2) 4.0 4.0 4.25 2.5 4.3	(A) (D) (E) (I) (K)	2.77 ^a (4.1) 2.62	(C) (D) (I)			4.3 (J)
	(1, 3) 3.7 (5.2) 3.7 4.7	(A) (D) (F) (K)	(5)	(D)			
F ⁻	(1, 1) 4.3 ^r 4.54 ^g (4.8) 5.10 5.1 ± 0.3 4.54 5.16	(A) (C) (D) (E) (G) (I) (K)	4.6 3.96 ^a 4.6 3.85 4.6	(A) (C) (D) (I) (K)	5.7 ± 0.7 (G) 5.6 (K)		5.7 (J)
	(1, 2) 7.97 ^a (8.3) 8.96 9.0 ± 0.4 7.97 8.85	(A) (D) (E) (G) (I) (K)	7.00 ^r 6.97 ^a (7.5) 6.97 7.7	(A) (C) (D) (I) (K)	11.0 ± 0.7 (G) 11.0 (K)		11.1 (J)
	(1, 3) 10.55 ^a (10.9) 11.35 11.3 ± 0.4 10.55 11.42	(A) (D) (E) (G) (I) (K)	(10)	(D)	15.9 ± 0.7 (G) 15.9 (K)		15.9 (J)
	(1, 4) 12.0 ^a (12.3) 12.56 12.6 ± 0.4 12 11.97	(A) (D) (E) (G) (I) (K)	(11)	(D)	18.8 ± 0.7 (G) 18.8 (K)		18.8 (J)

	U (VI)		Np (VI)		Pu (VI)		An (VI)
Cl ⁻ (1.1)	0.21	(A)	0.3 ^r	(A)	(0.4)		(D)
	0.21	(C)	-0.35 ^r	(C)	-0.3 ± 0.7		(G)
	0.21	(D)	(0.2)	(D)	0.1		(I)
	0.24	(E)	-0.1	(I)	-0.3		(K)
	1.8 ± 1.4	(G)					
	0.21	(K)					

^a I=0.1	^e I=1.0	ⁱ An(OH) ₃ CO ₃ ⁻	^m AnF ₄ × 2.5H ₂ O(s)
^b I=0.1, 23 °C	^f I=0.5	^j 20°C	ⁿ I < 0.2
^c Data for Nd	^g I=1.0, 20°C	^k I=2	^o I=0.3, 20°C
^d Data for Eu	^h 22°C	^l I=0.12	^p I=0.4

A : R. M. Smith, A. E. Martell, Critical Stability Constants, Vol. 4,

Inorganic Complexes, Plenum Press, New York 1976

B : C. F. Baes, R. F. Mesmer, The Hydrolysis of Cations, John Wiley and Sons, New York 1976

C : L. L. Ames, D. Rai, R. J. Serne, "A Review of Actinide-Sediment Reactions with an Annotated Bibliography", BNWL-1983, Battelle Northwest Lab., Richland 1976

D : B. Allard, H. Kipatsi, B. Torstenfelt, "Sorptions av langlivade radionuklider i lera och berg. Del 2", KBS Teknisk Rapport 98, Kärnbränslesäkerhet, Stockholm 1978 and B. Allard and G. W. Beall, "Predictions of Actinide Species in Groundwater", Workshop on the Environmental Chem. and Research of the Actinide Elements, Warrenton Oct. 8-12, 1978.

E : D. Langmuir, "Uranium Solution-mineral Equilibria at Low Temperatures with Application to Sedimentary Ore Deposits", Geochim. Cosmochim. Acta 42, p547-569, 1978

F : B. Allard, H. Kipatsi and J. O. Liljenzin, "Expected Species of Uranium, Neptunium and Plutonium in Neutral Aqueous Solutions", J. Inorg. Nucl. Chem. 42 p1015-1027, 1980

G : R. J. Lemire and P. Tremaine, "Uranium and Plutonium Equilibria in Aqueous Solutions to 200°C", AECL-6655, Whiteshell Nuclear Res. Est., Pinawa 1980

- H : D. Langmuir and J. S. Herman, " The Mobility of Thorium in Natural Waters at Low Temperatures ", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, p1753-1766, 1980
- I : B. Skytte Jensen, " Critical Review of Available Information on Migration Phenomena of Radionuclides into the Geosphere ", Final Rep. Contract 066-78-1 WASDK, Ris ϕ Nat. Lab., Ris ϕ , 1981.
- J : B. Allard, " Solubilities of Actinides in Neutral or Basic Solutions ", in *Actinides in Perspective*, N. M. Edelstein (Ed.), Pergamon Press, Oxford and New York, p553, 1982
- K : S. L. Phillips, " Hydrolysis and Formation Constants at 25°C ", LBL-14313, Lawrence Berkeley Lab., Berkeley 1982.
- L : D. Rai, " Solubility Product of Pu (IV) Hydrous Oxide and Equilibrium Constants of Pu(IV)/Pu(V), Pu (IV)/Pu(VI), and Pu (V)/Pu(VI) Couples, " *Radiochimica Acta*, 35, p97-106, 1984
- M : J. I. Kim et al., " Complexation of the Plutonium(IV) Ion in Carbonate-Bicarbonate Solution ", ACS symposium Series No. 216, 317, American Chemical Society, 1983
- N : D. Rai et al., " Solubility of $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in the Presence of Cu(I)/Cu(II) Redox Buffer ", *Radiochimica Acta*, 42, p35-41, 1987
- O : D. Rai et al., " Thorium (IV) Hydrous Oxide Solubility ", *Inorg. Chem.*, 26, p4140, 1987
- P : D. Rai et al., " Am (III) Hydrolysis Constants and Solubility of Am(III) Hydroxide ", *Radiochimica Acta*, 33, p201-206, 1983

5.2. 溶解度測定法

5.1 で述べたようにこの分野で流用すべきKey personとしてRai 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、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

表5-2に、6000Gで40分遠心分離を行った後の上澄液と、それを濾過した濾液にそれぞれ含まれるPu量を示す。¹⁰⁾ 高pH側で濾過の有無によりPu濃度に最大3桁の差が見られる。PuO₂(c)との接触溶液を濾過した際にフィルターで捕集されたPuのX線回折パターンは、PuO₂(c)のものであり、濾過によりPu濃度に差が生ずる原因はフィルターへのPuイオンの吸着ではなく、不溶性粒子がフィルターで捕集されていることによるものである。すなわち、遠心分離では液中に微細な粒子とした分散したPuを分離できないことが示されている。

その後の平衡定数を求めた実験においては、固液分離のためには限界濾過が行われている^{3), 4), 5), 6), 8)}。使用しているフィルターはpH3~10では、Amicon type F25 Centriflo Membrane Corne (分画分子量は25000) pH12~14では、Nuclepore Ultrafilter Type FNo.1F7257 (分画分子量20000)である。限界濾過膜は円すい形のペーパーフィルターに塗付されており、その支持板とともに濾液捕集用の外筒に装着され、遠心分離器にかけられる。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。

なお、10M以上のNaOH溶液では、Millipore Solvinert UGWP 250nmが使用されている¹¹⁾。

(2) Eh調整

Raiが行なった実験では、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。4価が主に対象とされているのは、コロンビア玄武岩中への処分を前提として還元雰囲気試験条件として設定されたことによる。この他に、濃度測定の限界も考慮されている。

雰囲気調整が積極的に行なわれたのは、UとNpである^{4), 8), 11)}。試験は99.99%以上の純度のN₂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

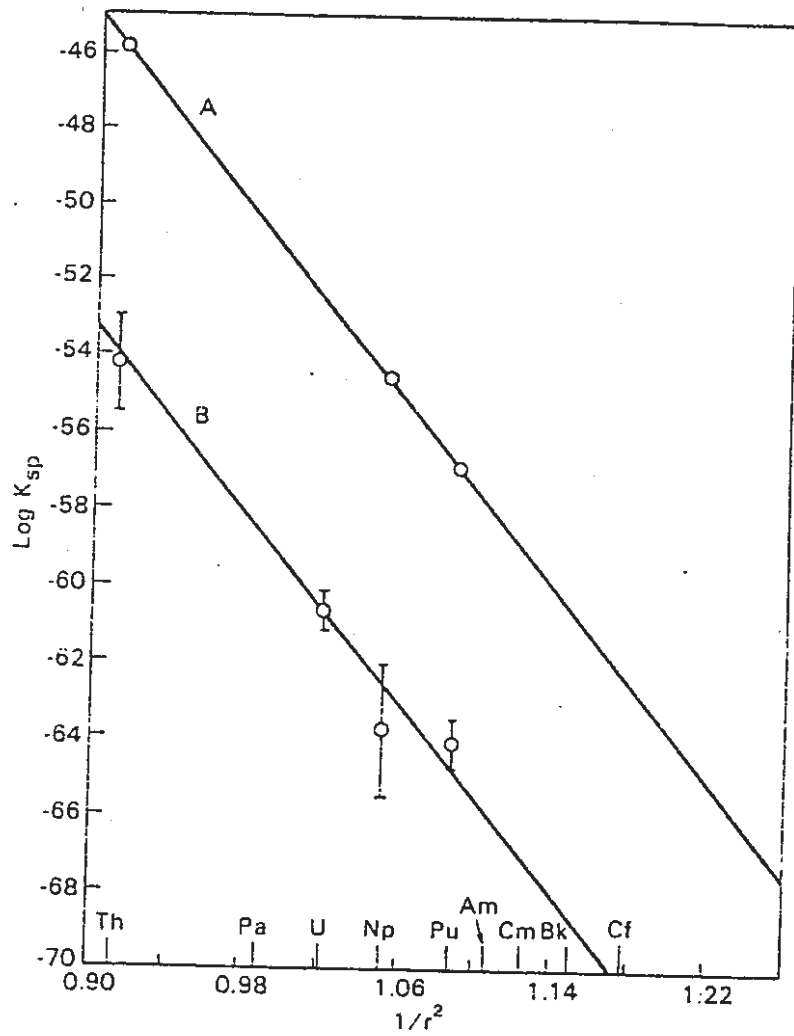


图 5-2 Variation of solubility products of actinide dioxides. (A) Hydrous oxides, (B) Crystalline oxides

表 5 - 2 Concentration of Pu in 0.0015M CaCl₂ solution after contact with ²³⁹PuO₂(c) and ²³⁹Pu(OH)₄(am) for approximately 90 days

Sample no.	pH	Log Pu(mol/Liter) in solution *		
		Unfiltered	Filtered through	
			0.1 μm	0.015 μm
<u>Solutions contacting PuO₂ (c) **</u>				
13	3.80	-6.14	-6.17	-6.12
14	3.80	-6.09	-6.08	-6.05
15	4.30	-6.42	-6.60	-6.57
16	4.30	-6.43	-6.43	-6.44
18	5.40	-5.69	-7.28	-7.29
17	5.45	-6.15	-7.46	-7.47
19	7.30	-6.33	-8.70	-8.55
20	7.30	-5.62	-8.71	-8.78
<u>Solutions contacting Pu(OH)₄(am) **</u>				
21	3.95	-4.40	-4.44	-4.46
22	4.00	-4.54	-4.54	-4.52
5	4.00	-3.90	-4.31	ND
6	4.00	-3.39	-4.22	ND
24	5.00	-5.26	-5.25	-5.25
23	5.05	-5.43	-5.44	-5.47
8	5.25	-4.99	-5.17	ND
7	5.30	-5.19	-5.31	ND
26	6.60	-6.51	-6.77	-6.79
25	6.70	-6.56	-6.83	-6.98
10	6.80	-5.18	-6.63	ND
9	6.83	-5.71	-6.73	ND
27	7.50	-7.43	-7.54	-7.58
28	7.70	-7.19	-7.77	-7.79
12	7.85	-5.21	-7.11	ND

* All solution were centrifuged at 6,000g for 40 min; ND=not determined; the average values of three subsamples counted from each sample are given and the error(one standard deviation) in all the samples was $< \pm 0.06$, except in unfiltered PuO₂ (c) samples 19 and 20 and Pu(OH)₄(am) samples 7 and 9 where the error varied from ± 0.13 to ± 0.18 .

** Approximately 8 mg of crystalline PuO₂ or amorphous Pu(OH)₄ were shaken with 20 ml of 0.0015M CaCl₂.

(Na₂S₂O₄, 高pH), 亜鉛, 鉄, ニッケル, 鉛の金属粉 (低いpH) が用いられた。これらの反応の平衡定数と標準電位は次の通りである。

reaction	logK	E°, V
2 SO ₃ ²⁻ + 2 H ₂ O + 2e ⁻ = S ₂ O ₄ ²⁻ + 4OH ⁻	-37.86	-1.12
Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-13.86	-0.409
Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-25.79	-0.763
Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-4.25	-0.126
Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	-7.77	-0.23

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。すなわち, Uの価数を4価に維持するために用いられた0.05M亜硝酸ナトリウムや亜鉛パウダー (1.6mg/cm²) は, 酸素のスキャベンジャーであり, 酸素分圧を10⁻⁹⁰以下とするために使用されている。

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, 系にじょう乱を与えないことなどから, CuClとCuCl₂ が用いられている。

Cu (I) /Cu (II) の平衡電位に関わる反応とその平衡定数は次の通りである。

Reaction(a)	LogK°
Cu ²⁺ + e ⁻ = Cu ⁺	2.62
Cu ⁺ + Cl ⁻ = CuCl	2.70
Cu ⁺ + 2Cl ⁻ = CuCl ₂ ⁻	5.51
Cu ²⁺ + Cl ⁻ = CuCl ⁺	0.40
Cu ²⁺ + Cu(c) = 2Cu ⁺	-6.25

これらの値からCu (I) /Cu (II) で規定される酸化還元電位は次式で表すことができる。

$$Eh(mv) = 59.2 \left[2.62 - \log \frac{[Cu(I)] (1/r_2 + 10^{0.4} [Cl^-])}{[Cu(II)] (1/r_1 + 10^{2.70} r_1 [Cl^-] + 10^{5.51} r_1 [Cl^-]^2)} \right]$$

ここで r₁, r₂ はそれぞれ1価, 2価のイオンの活量係数であり, Davies の式から計算される。白金電極を用いた測定値は上式と良く一致している。

AmとThでは、水酸化物の溶解度が測定されている^{5) 6)}。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た。

第5章の参考文献

- 1) B. Allard, "Actinide Solution Equilibria and Solubilities in Geologic System", SKBF/KBS TR 83-35
- 2) J. I. Kim et al., "Complexation of the Plutonium (IV) Ion in Carbonate - Bicarbonate Solution", ACS symposium Series No.216, p317, American Chemical Society, (1983)
- 3) D. Rai, "Solubility Product of Pu (IV) Hydrrous Oxide and Equilibrium Constants of Pu(IV)/Pu(V), Pu (IV) / Pu (VI) , and Pu(V)/Pu (VI) Couples " , Radiochimica Acta, 35, p97 (1984)
- 4) D. Rai et al., "Solubility of $\text{NpO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (am) in the Presence of Cu(I)/Cu(II) Redox Buffer", Radiochimica Acta, 42, p35 (1987)
- 5) D. Rai et al., "Thorium(IV) Hydrrous Oxide Solubility", Inorg. Chem., 26, P4140 (1987)
- 6) D. Rai et al., "Am (III) Hydrolysis Constants and Solubility of Am (III) Hydroxide", Radiochimica Acta, 33, P201 (1983)
- 7) S. Ahrland, "Solution Chemistry and Kinetics of Ionic Reactions" in The Chemistry of the Actinide Elements, 2nd Ed., p1480, Chapman and Hall (1986)
- 8) D. Rai et al., "Neptunium(IV) Hydrrous Oxide Solubility under Reducing and Carbonate Conditions", Inorg. Chem., 24, P247 (1985)
- 9) D. Rai, Private Communication
- 10) D. Rai et al., "Solubility of Plutonium Compounds and Their Behavior in Soils", Soil Sci. Soc. Am. J., 44, P490 (1980)
- 11) D. Rai et al., "The Solubility of Uranium(IV) Hydrrous Oxide in Sodium Hydroxide Solutions under Reducing Conditions", Polyhedron, 2, P947 (1983)