

平成 25 年度

地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備

(核種移行データベースの整備)

報 告 書

平成 26 年 3 月

独立行政法人 日本原子力研究開発機構

目 次

| | 頁 |
|--|-------|
| 1. 背景および目的 | 1-1 |
| 2. 収着分配係数データの取得 | 2-1 |
| 2.1 粘土鉱物を対象とした Se のバッチ式収着試験 | 2-1 |
| 2.1.1 目的 | 2-1 |
| 2.1.2 試験法 | 2-1 |
| 2.1.3 試験結果 | 2-1 |
| 2.1.4 収着モデルによる収着挙動の解明 | 2-3 |
| 2.2 岩石および鉱物を対象とした Th のバッチ式収着試験 | 2-7 |
| 2.2.1 目的 | 2-7 |
| 2.2.2 試験法 | 2-7 |
| 2.2.3 試験結果 | 2-7 |
| 2.2.4 収着モデルによる収着挙動の解明 | 2-9 |
| 2.3 砂岩を対象とした Pu のバッチ式収着試験 | 2-13 |
| 2.3.1 目的 | 2-13 |
| 2.3.2 試験法 | 2-13 |
| 2.3.3 試験結果及び考察 | 2-15 |
| 2.4 まとめ | 2-27 |
| 第2章の参考文献 | 2-29 |
| 3. 核種移行パラメータ設定の考え方と課題 | 3-1 |
| 3.1 溶解度 | 3-1 |
| 3.1.1 溶解度設定の考え方 | 3-1 |
| 3.1.2 溶解度評価および課題抽出のための不確かさ解析 | 3-2 |
| 3.1.3 溶解度評価における未整備データおよび課題 | 3-11 |
| 3.2 拡散係数 | 3-12 |
| 3.2.1 拡散係数設定の考え方 | 3-12 |
| 3.2.2 拡散係数設定手法 | 3-14 |
| 3.2.3 拡散係数評価における未整備データおよび課題 | 3-18 |
| 3.3 収着分配係数 | 3-20 |
| 3.3.1 収着分配係数設定の考え方 | 3-20 |
| 3.3.2 Kd 設定の例 | 3-21 |
| 3.3.3 収着分配係数評価における未整備データおよび課題 | 3-34 |
| 3.4 まとめ | 3-36 |
| 第3章の参考文献 | 3-37 |
| 添付資料 平成25年度 地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備 検討委員会委員名簿 | App.1 |

図目次

| | 頁 |
|--|------|
| 図 2.1-1 スメクタイト試料への Se 収着データ..... | 2-2 |
| 図 2.1-2 電気三重層モデルの概要..... | 2-5 |
| 図 2.1-3 収着試験結果とモデル解析結果の比較..... | 2-6 |
| 図 2.2-1 岩石試料への Th 収着データ..... | 2-8 |
| 図 2.2-2 鉱物試料への Th 収着データ..... | 2-8 |
| 図 2.2-3 Th溶存種の存在量 (Th濃度 $10^{-9}M$)..... | 2-10 |
| 図 2.2-4 収着試験結果とモデル解析結果の比較..... | 2-12 |
| 図 2.3-1 粉末 X 線解析による定性分析の結果..... | 2-15 |
| 図 2.3-2 炭酸イオン濃度と Kd の関係..... | 2-19 |
| 図 2.3-3 収着試験終了時のサンプルスペクトル..... | 2-21 |
| 図 2.3-4 収着試験終了時のコンプトンスペクトル..... | 2-21 |
| 図 2.3-5 有機相のサンプルスペクトル..... | 2-22 |
| 図 2.3-6 有機相のコンプトンスペクトル..... | 2-23 |
| 図 2.3-7 水相のサンプルスペクトル..... | 2-23 |
| 図 2.3-8 水相のコンプトンスペクトル..... | 2-24 |
| 図 2.3-9 硝酸溶液 (中和操作後) のコンプトンスペクトル..... | 2-25 |
| 図 2.3-10 逆抽出操作のバックグラウンドのコンプトンスペクトル..... | 2-25 |
| 図 2.3-11 TTA 抽出後の水相のコンプトンスペクトル..... | 2-26 |
| 図 2.3-12 TTA 抽出後の水相のバックグラウンドのコンプトンスペクトル..... | 2-27 |
| 図 3.1-1 溶解度の設定体系..... | 3-2 |
| 図 3.1-2 ニオブの溶解度 (Yajimaら ⁽⁶⁾ より引用)..... | 3-3 |
| 図 3.1-3 $\log K^0$ の不確かさ推定のためのダイヤグラム..... | 3-5 |
| 図 3.1-4 不確かさ解析における確率分布..... | 3-7 |
| 図 3.1-5 溶解度不確かさ解析の結果 (Nb、Tc、U には大きい不確かさ、 Pa、Np には中程度の不確かさ、Zr には小さい不確かさが存在)..... | 3-11 |
| 図 3.2-1 ベントナイト-砂金剛圧縮体の概念図..... | 3-13 |
| 図 3.2-2 核種移行経路の概念図..... | 3-13 |
| 図 3.2-3 イオンの電荷による間隙内分布の違い..... | 3-13 |
| 図 3.2-4 拡散係数の設定体系..... | 3-14 |
| 図 3.2-5 Cs ⁺ イオン拡散挙動の概念図..... | 3-17 |
| 図 3.2-6 ベントナイト系材料に対する拡散データの数..... | 3-18 |
| 図 3.3-1 Kd の設定体系..... | 3-21 |
| 図 3.3-2 泥岩に対する Se の全 Kd データ (a)pH 依存性、(b)イオン強度依存性 (c)初期 Se 濃度依存性)..... | 3-22 |
| 図 3.3-3 抽出した Se の Kd データ (a)pH 依存性、(b)イオン強度依存性 (c)初期 Se 濃度依存性)..... | 3-23 |
| 図 3.3-4 泥岩に対する Se 収着データの分布..... | 3-23 |
| 図 3.3-5 泥岩への Se 収着モデル解析の結果 (凡例の POCl ₀₀₁ M はパイライト(pyrite)0%、粘土鉱物(clay)1%、 地下水のイオン強度 0.01M を示す)..... | 3-24 |
| 図 3.3-6 地層試料を用いて取得した Kd 実験値とモデル解析値 (上限値と下限値)..... | 3-25 |

| | | |
|----------|--|------|
| 図 3.3-7 | 花崗岩に対する Th の全 Kd データ ((a)pH 依存性、(b)イオン強度依存性 (c)初期 Th 濃度、(c)炭酸濃度依存性) | 3-26 |
| 図 3.3-8 | 抽出した Th の Kd データ ((a)pH 依存性、(b)イオン強度依存性 (c)初期 Th 濃度依存性) | 3-27 |
| 図 3.3-9 | 花崗岩に対する Th 収着データの分布 | 3-27 |
| 図 3.3-10 | 花崗岩への Th 収着モデル解析の結果 (凡例の 0.01M_60%は、地下水の炭酸濃度 0.01M、石英含有率 60%を示す) | 3-28 |
| 図 3.3-11 | 岩石試料を用いて取得した Kd 実験値とモデル解析値 | 3-29 |
| 図 3.3-12 | 凝灰岩に対する Th の全 Kd データ ((a)pH 依存性、(b)イオン強度依存性 (c)初期 Th 濃度、(c)炭酸濃度依存性) | 3-30 |
| 図 3.3-13 | 抽出した Th の Kd データ ((a)pH 依存性、(b)イオン強度依存性 (c)初期 Th 濃度依存性) | 3-31 |
| 図 3.3-14 | 凝灰岩に対する Th 収着データの分布 | 3-32 |
| 図 3.3-15 | 長石への Th 収着分配係数の回帰直線 | 3-32 |
| 図 3.3-16 | 泥岩への Th 収着モデル解析の結果 (凡例の 50%、10%は長石含有率を示す) | 3-33 |
| 図 3.3-17 | 岩石試料を用いて取得した Kd 実験値とモデル解析値 | 3-33 |
| 図 3.3-18 | 岩石に対する元素の Kd データ数 | 3-34 |
| 図 3.3-19 | 水酸基との錯生成定数に基づく表面錯生成定数推定の例 (Bradburry et al.(2005) ⁽⁴⁷⁾ より引用) | 3-35 |

表目次

| | 頁 |
|--|------|
| 表 2.1-1 モデル解析に使用したパラメータ値 | 2-5 |
| 表 2.2-1 Th 錯生成反応の平衡定数 | 2-9 |
| 表 2.2-2 モデル解析に使用したパラメータ値 | 2-12 |
| 表 2.3-1 岩石の鉱物組成（相対強度） | 2-16 |
| 表 2.3-2 比表面積、全細孔容積、平均細孔半径及びかさ密度の測定結果 | 2-16 |
| 表 2.3-3 収着試験結果 | 2-17 |
| 表 2.3-4 収着平衡時の重炭酸及び炭酸イオン濃度と K_d | 2-18 |
| 表 2.3-5 予備試験結果 | 2-20 |
| 表 2.3-6 逆抽出による放射能測定結果 | 2-24 |
| 表 2.3-7 TTA 抽出後の水相中の放射能測定結果 | 2-26 |
| 表 3.1-1 PaO^{3+} および U^{4+} の反応についての平衡定数 | 3-4 |
| 表 3.1-2 JAEA-TDB における不確かさと本事業で整備した データライブラリにおける不確かさ | 3-6 |
| 表 3.1-3 解析に用いた 3 種類の地下水組成 | 3-7 |
| 表 3.1-4 溶解度解析の結果 | 3-9 |
| 表 3.2-1 対象元素の支配的な溶存種と電荷 | 3-15 |
| 表 3.3-1 泥岩に対する Se の収着試験結果（平成 21 年度取得） | 3-25 |
| 表 3.3-2 データの少ない元素に対する化学アナログの候補元素（括弧内は酸化数） | 3-35 |

1. 背景および目的

1.背景および目的

放射性廃棄物地層処分の安全評価では、放射性核種を長期間にわたって閉じ込める機能の評価するために、人工バリアや天然バリア中での溶解度、拡散係数、収着分配係数 (**Kd**) といった物質移行に関するパラメータを定量的に示す必要がある。特に数千年以上の長期間を対象とした場合には、バリア材の変質や地下水組成の変動に伴い核種の移行挙動が変化する可能性があるため、処分環境の変化、つまり、地質媒体や地下水組成の時間的・空間的な変遷を考慮してパラメータの変動を評価することが重要である。このようなパラメータの変動要因・変動幅を明らかにするために、これまで核種移行データベースの拡充とパラメータ変動要因の検討を行い、不足するデータについては実験的に取得してきた。

平成 25 年度は、核種移行パラメータについて、データベースの活用方法、理論的モデルの活用方法、実験的なデータ取得手法等を整理し、安全評価データとしての設定の考え方を取りまとめる。特に**Kd**に関しては、安全評価上重要である**Se**および**Th** (⁷⁹**Se**および 4n+1 系列核種の 1 つである²²⁹**Th**が被ばく線量を支配) を対象として、具体的な設定手法について例示を行う。これに際し、**Se**および**Th**を対象としたバッチ式収着試験を実施し、**pH**、炭酸影響下での**Kd**の変動幅を取得するとともに、モデルにより収着現象の解明を行う。さらに、地下環境で**Th**と同じ+IV価アクチニドとして挙動する**Pu**についてもバッチ式収着試験を実施し、+IV価アクチニドの移行パラメータ設定に寄与する。

また、核種の溶解、拡散、収着に係るデータのうち、未整備のデータ (科学的に類似した別の核種を用いて評価しているものも含む) について抽出を行い、整備すべきデータ及び整備に係る課題について抽出する。

2. 収着分配係数データの取得

2. 収着分配係数データの取得

2.1 粘土鉱物を対象とした Se のバッチ式収着試験

2.1.1 目的

堆積岩の一つである泥岩は、一般に石英、長石、層状珪酸塩鉱物、方解石、パイライト、沸石などの鉱物類、岩石片、植物起源の炭質物などから構成されており、このうち、層状珪酸塩鉱物の種類は、カオリナイト、セリサイト、スメクタイト、イライト、緑泥石などの雲母鉱物、粘土鉱物が主要なものである。風化が進行して黄褐色を呈するような泥岩では、緑泥石やパイライトが消滅し、スメクタイトが増加している⁽¹⁾。平成 21 年度の試験において、Se は石英、長石にはほとんど収着しないものの、スメクタイトや緑泥石に収着し、特にパイライトには強固に収着することが分かっている。泥岩への Se の収着挙動は、一義的にはパイライトへの収着によって説明可能であるが、風化によりパイライトが減少した場合にはスメクタイト等の粘土鉱物への収着が支配的となると考えられる。そのため、スメクタイトへの Se の収着試験を実施し、収着挙動についてモデル化を実施した。

2.1.2 試験法

収着試験に先立ち、Se 母液を調整した。試験には放射性同位元素である Se-75 を用いた。雰囲気制御グローブボックス内で、市販の Se-75 溶液 (4 MBq cm⁻³、担体濃度 Na₂SeO₃:100 μg cm⁻³、Eckert & Ziegler Isotope Products, Inc.) 0.5 cm³ に 98 % ヒドラジン溶液 0.5 cm³ を添加し、溶液中の Se を還元した⁽²⁾。3 ヶ月間静置した後、イオン交換水で希釈して全量を 10 cm³ とした。分画分子量 10,000 のフィルター (アドバンテック東洋株式会社) でろ過して不溶残渣を取り除き、Se(-II)母液 (200 kBq cm⁻³、Na₂SeO₃:6×10⁻⁵ mol dm⁻³) を調整した。0.01、0.1 および 1 mol dm⁻³ の塩化ナトリウム (NaCl) 溶液 500 cm³ に、濃度が 0.01 mol dm⁻³ になるように 98% ヒドラジン溶液 (20 mol dm⁻³) を 0.25 cm³ 添加後、Se(-II)母液を 0.1 cm³ 添加し、0.45 μm のフィルターにてろ過して試験液とした (Se 濃度: 1×10⁻⁸ M)。調整後の試験液 1 cm³ を分取し、Ge 検出器

(LOAX-51370/20-P、セイコー・イージーアンドジー株) を用いた放射能分析により Se 初期濃度を測定した。収着試験に用いたスメクタイト試薬 (クニピア F:クニミネ工業株式会社) の比表面積を BET 比表面積計 (Quantachrome 製 NOVA 1200e) にて測定した (16 m² g⁻¹)。スメクタイト試薬 0.1g をポリプロピレン容器に秤取り、試験液 10 cm³ を添加し、HCl または NaOH 溶液によって試験液の pH を 7~12 に調整して収着試験を開始した。2 週間後、試験液の pH を電極により測定した (ROSS 8172BNWP、Thermo Fisher Scientific Inc.)。試験液 2 cm³ をサンプリングして分画分子量 10,000 のフィルターでろ過し、ろ液を 1 cm³ 分取して Se 濃度を放射能分析により測定した。

2.1.3 試験結果

収着試験結果を図 2.1-1 に示す。K_d (m³kg⁻¹) は以下の式により算出した。

$$K_d = \frac{(C_{ini} - C_{eq})}{C_{eq}} \cdot \frac{V_{ini}}{M} \quad (2.1-1)$$

ここで、C_{ini} は試験液中の初期 Se 濃度 (mol dm⁻³)、C_{eq} は収着平衡時の試験液中 Se 濃度 (mol dm⁻³)、V_{ini} は試験液の初期体積 (m³)、M は固相試料の乾燥質量 (kg) である。得られた K_d は 0.002~0.1 m³/kg であり、塩濃度および pH の上昇にともない低下した。本実験で取得したスメクタイトに対する Se の K_d は、平成 21 年度に実施した、還元環境におけるスメクタイトへの Se の収着試験結果と同程度の値であった。本試験における Se のスメクタイトへの収着は、塩濃度および pH

に対し負の依存性を持つことから、鉱物の表面水酸基への表面錯体生成によるものと推定される。スメクタイトは、2枚の SiO_2 四面体シートが1枚の Al_2O_3 八面体シートをはさんで組み合うことによって構造層を形成し、層間物質と共に構造層が積み重なることによって結晶構造を形成している⁽³⁾。そのため、構造層の破断面（結晶端面）には、 $\equiv\text{SiOH}$ 基および $\equiv\text{AlOH}$ 基を含んでいる。これらの表面水酸基のうち、 SiOH 基は零電荷点（pzc）が2以下と低いが、 $\equiv\text{AlOH}$ 基はpzcが7以上⁽⁴⁾と高い。 $\equiv\text{AlOH}$ 基では、試験のpH領域においても正電荷のサイトが比較的多く存在するため、陰イオンである HSe^- の収着に寄与していたと考えられる。

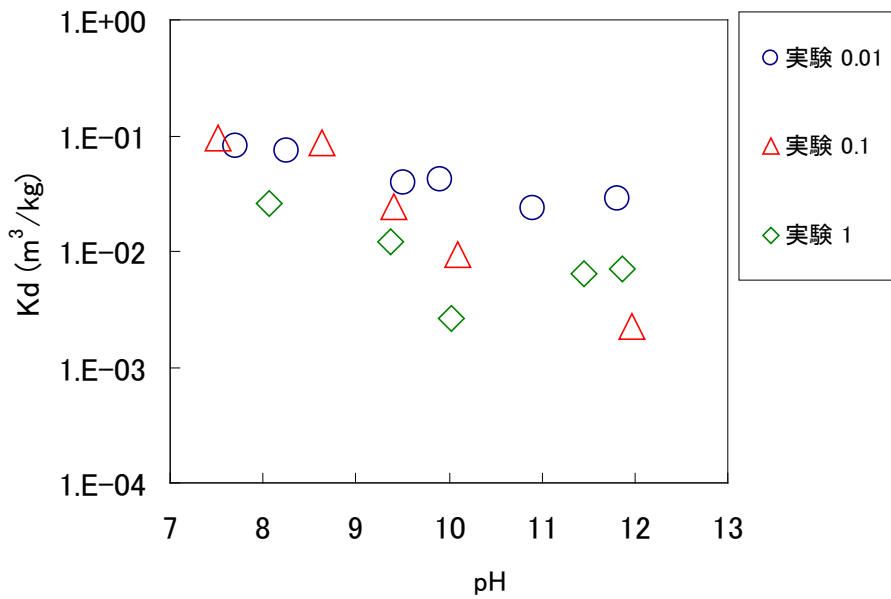


図 2.1-1 スメクタイト試料への Se 収着データ

2.1.4 収着モデルによる収着挙動の解明

スメクタイトへのSe収着挙動の解析には、電気三重層モデルを用いた⁽⁵⁾。本モデルにおいて、鉱物表面に0面、β面およびd面の3つの面を仮定する(図2.1-2)。各面の表面電荷密度(σ_0 , σ_β , σ_d (C/m²))の関係は以下の式で表される。

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (2.1-2)$$

また、各面での表面電位 (ψ_0 , ψ_β , ψ_d (V)) の関係は以下の式で表される。

$$\psi_0 - \psi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_1} \quad (2.1-3)$$

$$\psi_\beta - \psi_d = \frac{-\sigma_d}{C_2} \quad (2.1-4)$$

ここで、 C_1 は内層の静電容量 (F/m²)、 C_2 は外層の静電容量 (F/m²) である。表面水酸基 (≡SOH) は、pHによって以下のように解離する。



ここで、0面に存在する水素イオン濃度 ($[\text{H}^+]_0$ (M)) は、0面の電荷 (ψ_0) の影響により、バルク水中の水素イオン濃度 ($[\text{H}^+]_b$) と以下の関係にある。

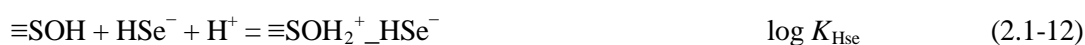
$$[\text{H}^+]_0 = [\text{H}^+]_b \exp\left(\frac{-F\psi_0}{RT}\right) \quad (2.1-7)$$

そのため、式2.1-5および式2.1-6の固有平衡定数 (intrinsic equilibrium constant、 K_{a1}^{int} および K_{a2}^{int}) は、

$$K_{a1}^{\text{int}} = \frac{[\equiv\text{SOH}_2^+]}{[\equiv\text{SOH}][\text{H}^+]_0} = \frac{[\equiv\text{SOH}_2^+]}{[\equiv\text{SOH}][\text{H}^+]_b} \exp\left(\frac{F\psi_0}{RT}\right) \quad (2.1-8)$$

$$K_{a2}^{\text{int}} = \frac{[\equiv\text{SO}^-][\text{H}^+]_0}{[\equiv\text{SOH}]} = \frac{[\equiv\text{SO}^-][\text{H}^+]_b}{[\equiv\text{SOH}]} \exp\left(\frac{-F\psi_0}{RT}\right) \quad (2.1-9)$$

と表される。溶液中に存在するNa⁺イオン、Cl⁻イオンおよびHSe⁻イオンはいずれもβ面に外圏型錯体を形成して収着すると仮定すると考えられており⁽⁶⁾、収着反応はそれぞれ以下の式で示される。



ここでβ面の電荷 (ψ_β) の影響により、β面に存在するイオンの濃度 ($[\text{M}]_\beta$) は、バルク水中のイオン濃度 ($[\text{M}]_b$) と以下の関係にある。

$$[\text{Na}^+]_{\beta} = [\text{Na}^+]_b \exp\left(\frac{-F\psi_{\beta}}{RT}\right) \quad (2.1-13)$$

$$[\text{Cl}^-]_{\beta} = [\text{Cl}^-]_b \exp\left(\frac{F\psi_{\beta}}{RT}\right) \quad (2.1-14)$$

$$[\text{HSe}^-]_{\beta} = [\text{HSe}^-]_b \exp\left(\frac{F\psi_{\beta}}{RT}\right) \quad (2.1-15)$$

式 2.1-13～2.1-15 の固有平衡定数 (K_M^{int}) は以下の式で表される。

$$K_{\text{Na}}^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{SO}^- \text{Na}^+][\text{H}^+]_b}{[\equiv \text{SOH}][\text{Na}^+]_b} \exp\left(\frac{-F(\psi_0 - \psi_{\beta})}{RT}\right) \quad (2.1-16)$$

$$K_{\text{Cl}}^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{SOH}_2^+ \text{Cl}^-]}{[\equiv \text{SOH}][\text{Cl}^-]_b[\text{H}^+]_b} \exp\left(\frac{-F(\psi_{\beta} - \psi_0)}{RT}\right) \quad (2.1-17)$$

$$K_{\text{HSe}}^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{SOH}_2^+ \text{HSe}^-]}{[\equiv \text{SOH}][\text{HSe}^-]_b[\text{H}^+]_b} \exp\left(\frac{-F(\psi_{\beta} - \psi_0)}{RT}\right) \quad (2.1-18)$$

これらの収着種が平衡状態にあれば、表面サイト密度 N_s (C/m^2) および各面での表面電荷密度 σ (C/m^2) は以下のように表される。

$$N_s = \frac{FV}{SW} ([\equiv \text{SOH}_2^+] + [\equiv \text{SOH}] + [\equiv \text{SO}^-] + [\equiv \text{SO}^- \text{Na}^+] + [\equiv \text{SOH}_2^+ \text{Cl}^-] + [\equiv \text{SOH}_2^+ \text{HSe}^-]) \quad (2.1-19)$$

$$\sigma_0 = \frac{FV}{SW} ([\equiv \text{SOH}_2^+] + [\equiv \text{SOH}_2^+ \text{Cl}^-] + [\equiv \text{SOH}_2^+ \text{HSe}^-] - [\equiv \text{SO}^-] - [\equiv \text{SO}^- \text{Na}^+]) \quad (2.1-20)$$

$$\sigma_{\beta} = \frac{FV}{SW} ([\equiv \text{SO}^- \text{Na}^+] - [\equiv \text{SOH}_2^+ \text{Cl}^-] - [\equiv \text{SOH}_2^+ \text{HSe}^-]) \quad (2.1-21)$$

$$\sigma_d = -\sqrt{8RT\varepsilon\varepsilon_0 I_c} \times 10^3 \sinh \frac{FZ\psi_d}{2RT} \quad (2.1-22)$$

ここで S は比表面積 (m^2/g)、 V は溶液の体積 (dm^3)、 W は固相重量 (g)、 F はファラデー定数 ($96485 \text{ C}/\text{mol}$)、 I_c はイオン強度 (M)、 ψ_d は d 面の電位 (V)、 ε は水の比誘電率 ($78.5^{(4)}$) および ε_0 は真空の誘電率 ($8.854 \times 10^{-12} \text{ C}/\text{Vm}$) である。以上の関係から、 $[\equiv \text{SOH}_2^+ \text{HSe}^-]$ および $[\text{HSe}^-]_b$ を計算コード visual minteq コードにより解析した。モデル解析に使用したパラメータ値を表 2.1-1 に示す。式(2.1-18)に示す Se の収着に関するパラメータ $\log K_{\text{HSe}}$ は、実験結果のフィッティングにより求めた。 Se の分配係数 K_d (m^3/kg) は以下の式より算出した。

$$K_d = \frac{[\equiv \text{SOH}_2^+ \text{HSe}^-]}{[\text{HSe}^-]_b} \cdot \frac{V}{M} \quad (2.1-23)$$

モデル解析値と実験値の比較を図 2.1-3 に示す。モデル解析結果は実験結果を概ね再現できており、スメクタイトに対する Se の収着挙動は表面錯形成により説明できることが確認された。

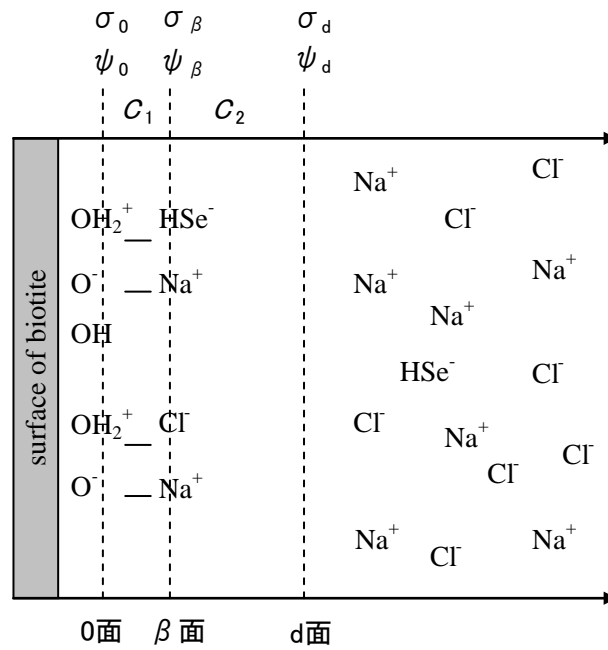


図 2.1-2 電気三重層モデルの概要

表 2.1-1 モデル解析に使用したパラメータ値

| | | | |
|-------|-----------------------|----------------------------|------|
| 比表面積 | S | $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 4.6 |
| サイト密度 | N_s | sites nm^{-2} | 2.0 |
| 静電容量 | C_1 | F m^{-2} | 1.1 |
| | C_2 | F m^{-2} | 0.2 |
| 平衡定数 | $\log K_{a1}$ | — | 8.3 |
| | $\log K_{a2}$ | — | -9.7 |
| | $\log K_{\text{Na}}$ | — | -6.9 |
| | $\log K_{\text{Cl}}$ | — | 8.4 |
| | $\log K_{\text{HSe}}$ | — | 12.1 |

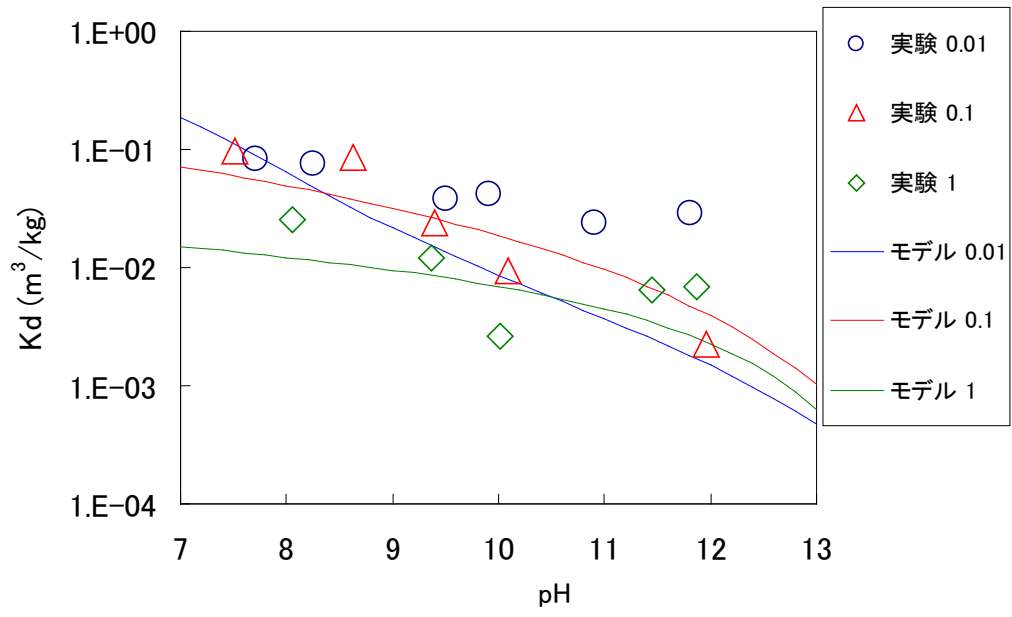


図 2.1-3 収着試験結果とモデル解析結果の比較

2.2 岩石および鉱物を対象とした Th のバッチ式収着試験

2.2.1 目的

結晶質岩および堆積岩を対象とした Th の収着分配係数データを取得するため、結晶質岩の代表として花崗岩、堆積岩の代表として泥岩を用いたバッチ収着試験を実施した。それに加え、岩石の構成鉱物を対象とした収着試験も実施し、Th 収着挙動についてモデル化を行った。

2.2.2 試験法

収着試験の諸条件は、日本原子力学会がまとめた「深地層処分のバリア材を対象としたKdの測定方法の基本手順」⁽⁷⁾を参考に設定した。本文献において、試験の固液比は 1:10 が推奨されているが、本試験においてはThの収着性が高いことが予想されることから、固液比を 1:100 とした。

1.2gの硝酸トリウム四水和物（分子量：552）を 10cm³の 0.1N塩酸に溶解した。この溶液を 0.1N塩酸で 1000 倍希釈し、Th母液を調整した（Th濃度：2×10⁻³ mol dm⁻³）。0.01 mol dm⁻³および 0.1 mol dm⁻³重炭酸ナトリウム（NaHCO₃）溶液をそれぞれ調整した。Thの溶解度⁽⁸⁾を考慮し、各溶液中のTh濃度がそれぞれ 1×10⁻⁹ mol dm⁻³および 1×10⁻⁸ mol dm⁻³となるようにTh母液を添加して試験溶液を調整した。

収着試験には、花崗岩および泥岩、およびこれら岩石の構成鉱物である石英、長石、黒雲母およびスメクタイトを用いた。BET比表面積・細孔分布測定装置（Quantachrome製NOVA 1200e）にて測定した比表面積は、石英 0.7m²/g、長石 1m²/g、黒雲母 4m²/g、スメクタイト 16m²/gであった。固相試料 0.1gをポリプロピレン容器に秤取り、試験液 10 mLを添加し、HClまたはNaOH溶液によって試験液のpHを 2～12 に調整して収着試験を開始した。2週間後、試験液のpHを電極により測定した（ThermoSCIENTIFIC製Orion 8172BNWP）。試験液をサンプリングして分画分子量 10,000 のフィルターでろ過し、ろ液を硝酸で希釈した後、Th-232 濃度をICP-MS（ELAN DRC、パーキンエルマージャパン）で測定した。なお、希釈倍率は、0.01 mol dm⁻³ NaHCO₃溶液では 6 倍、0.1mol dm⁻³NaHCO₃溶液では 15 倍とした。

2.2.3 試験結果

収着試験結果を図 2.2-1 に示す。Kd (m³kg⁻¹) は式 2.1-1 より算出した。

花崗岩の試験において、炭酸 0.01MではKdは 0.1～2 m³/kgであり、pHによる大きな変化は無かった。炭酸 0.1MではKdは 0.008～2 m³/kgであり、pH9 程度で極小となった。泥岩の試験では、Kdの炭酸濃度依存性は顕著ではなく、Kdは 0.07～2 m³/kgであり、低pH領域ではpHの上昇に伴い上昇、pH7 以上ではほぼ一定の値 (0.5 m³/kg程度) であった。石英の試験において、炭酸 0.01MではKdは 0.02～4 m³/kgであり、pHによる大きな変化は無かった。炭酸 0.1MではKdは 0.007～0.4 m³/kgであり、pH9 程度で極小となった。石英に対する収着挙動は、花崗岩と同様の傾向を示した。長石の試験では、Kdの炭酸濃度依存性は顕著ではなく、Kdは 0.02～2 m³/kgであり、pHの上昇に伴い上昇した。黒雲母の試験でも長石と同様の傾向を示し、Kdの炭酸濃度依存性は顕著ではなく、Kdは 0.3～8 m³/kgであり、pHの上昇に伴い上昇した。Kd値は長石に比べ 1 桁程度高かった。スメクタイトの試験では、Kdの炭酸濃度依存性は顕著ではなく、Kdは 0.07～1 m³/kgであり、pHの上昇に伴い上昇した。

花崗岩中の収着傾向は石英の収着傾向と類似しているため、花崗岩中で支配的な収着鉱物は石英と考えられた。それに加え、炭酸濃度 0.1M での長石および黒雲母の Kd 値は、pH9 付近において石英より 2 桁程度高いことから、石英の寄与が小さくなる条件では、これらの鉱物が収着鉱物になる可能性が示された。

一方、泥岩では、長石、黒雲母、スメクタイトのいずれも収着傾向が類似しており、これらの鉱物全てが収着に寄与すると考えられた。

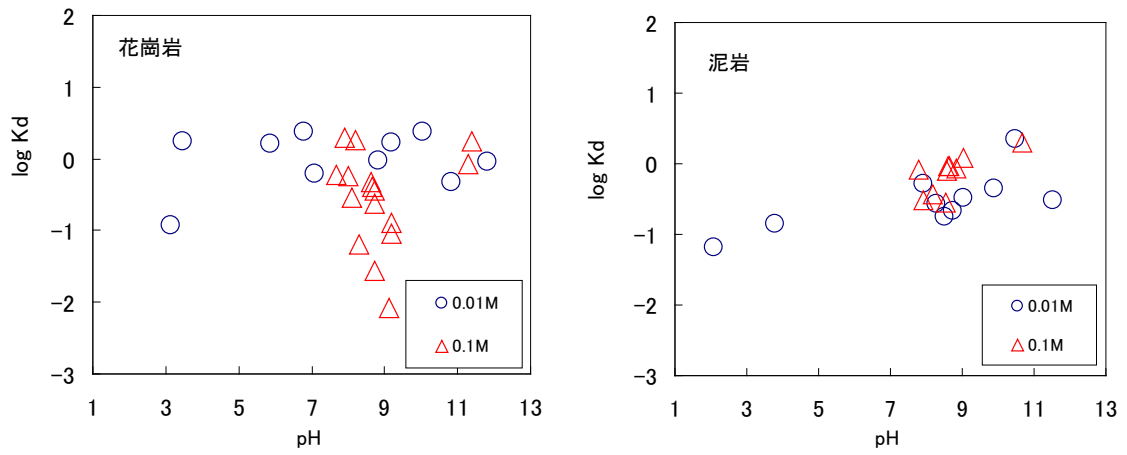


図 2.2-1 岩石試料への Th 収着データ

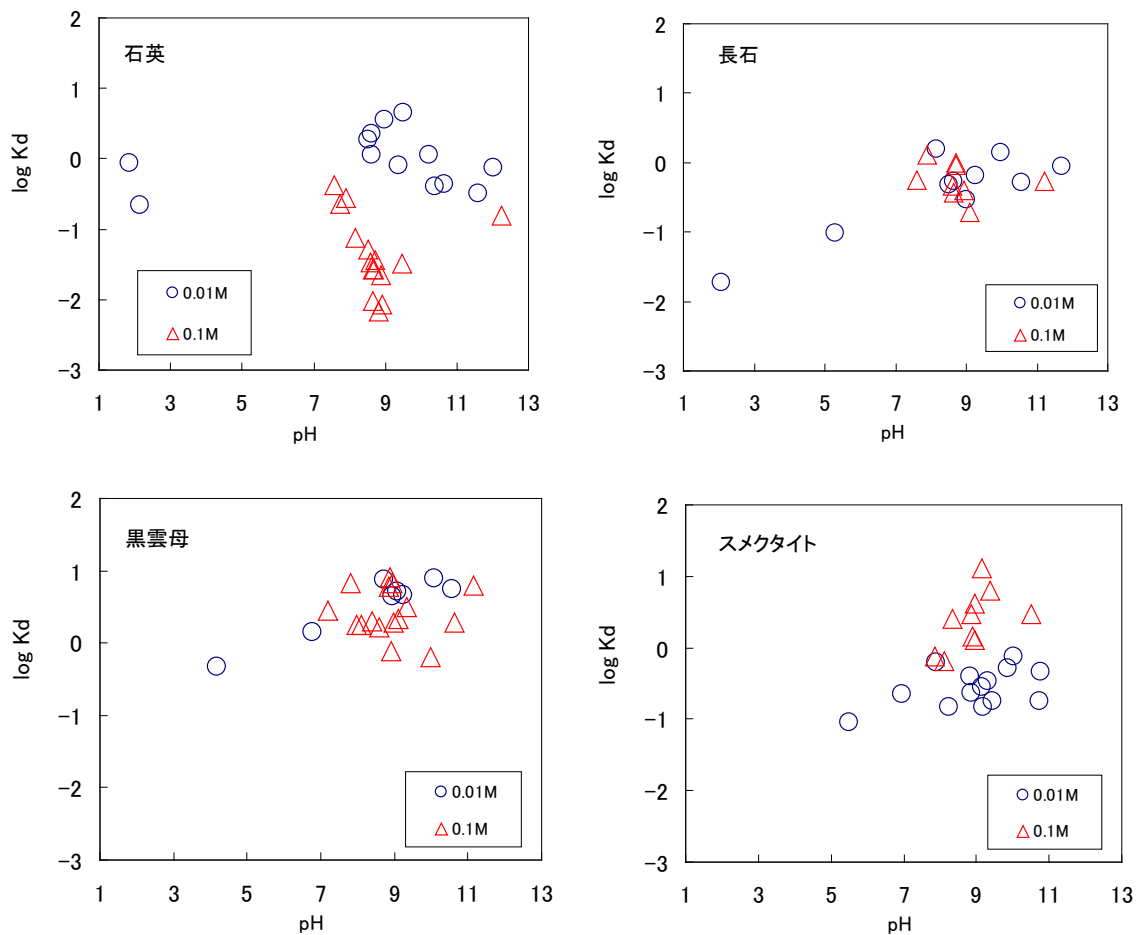


図 2.2-2 鉱物試料への Th 収着データ

2.2.4 収着モデルによる収着挙動の解明

花崗岩におけるTh収着を支配する石英に対し、収着挙動のモデル化を実施した。これまでモデル化の例があるが、低pH領域のみである。石英への収着挙動を解析するモデルには、電気三重層モデルを用いた。Th溶存種は炭酸イオンおよび水酸化物イオンと錯形成する。反応式の平衡定数 (log K) ⁽⁸⁾を表 2.2-1 に、Th溶存種の存在量のpH・炭酸濃度依存性を図 2.2-3 に示す。

表 2.2-1 Th 錯生成反応の平衡定数

| 反応式 | log K |
|---|-----------------|
| $\text{Th}^{4+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{ThOH}^{3+} + \text{H}^+$ | -2.500 ± 0.500 |
| $\text{Th}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_2^{2+} + 2 \text{H}^+$ | -6.200 ± 0.500 |
| $\text{Th}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq}) + 4 \text{H}^+$ | -17.400 ± 0.700 |
| $2 \text{Th}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+} + 2 \text{H}^+$ | -5.900 ± 0.500 |
| $2 \text{Th}^{4+} + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Th}_2(\text{OH})_3^{5+} + 3 \text{H}^+$ | -6.800 ± 0.200 |
| $4 \text{Th}^{4+} + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Th}_4(\text{OH})_8^{4+} + 8 \text{H}^+$ | -20.400 ± 0.400 |
| $4 \text{Th}^{4+} + 12 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Th}_4(\text{OH})_{12}^{4+} + 12 \text{H}^+$ | -26.600 ± 0.200 |
| $6 \text{Th}^{4+} + 14 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Th}_6(\text{OH})_{14}^{30+} + 14 \text{H}^+$ | -36.800 ± 1.200 |
| $6 \text{Th}^{4+} + 15 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{30+} + 15 \text{H}^+$ | -36.800 ± 1.500 |
| $\text{Th}^{4+} + 5 \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ | 31.000 ± 0.700 |
| $\text{Th}^{4+} + 2 \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Th}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2 \text{H}^+$ | 8.798 ± 0.501 |
| $\text{Th}^{4+} + 4 \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Th}(\text{CO}_3)_4\text{OH}^{4+} + \text{H}^+$ | 21.599 ± 0.500 |
| $\text{Th}^{4+} + \text{CO}_3^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{ThCO}_3(\text{OH})_4^{2+} + 4 \text{H}^+$ | -15.605 ± 0.603 |

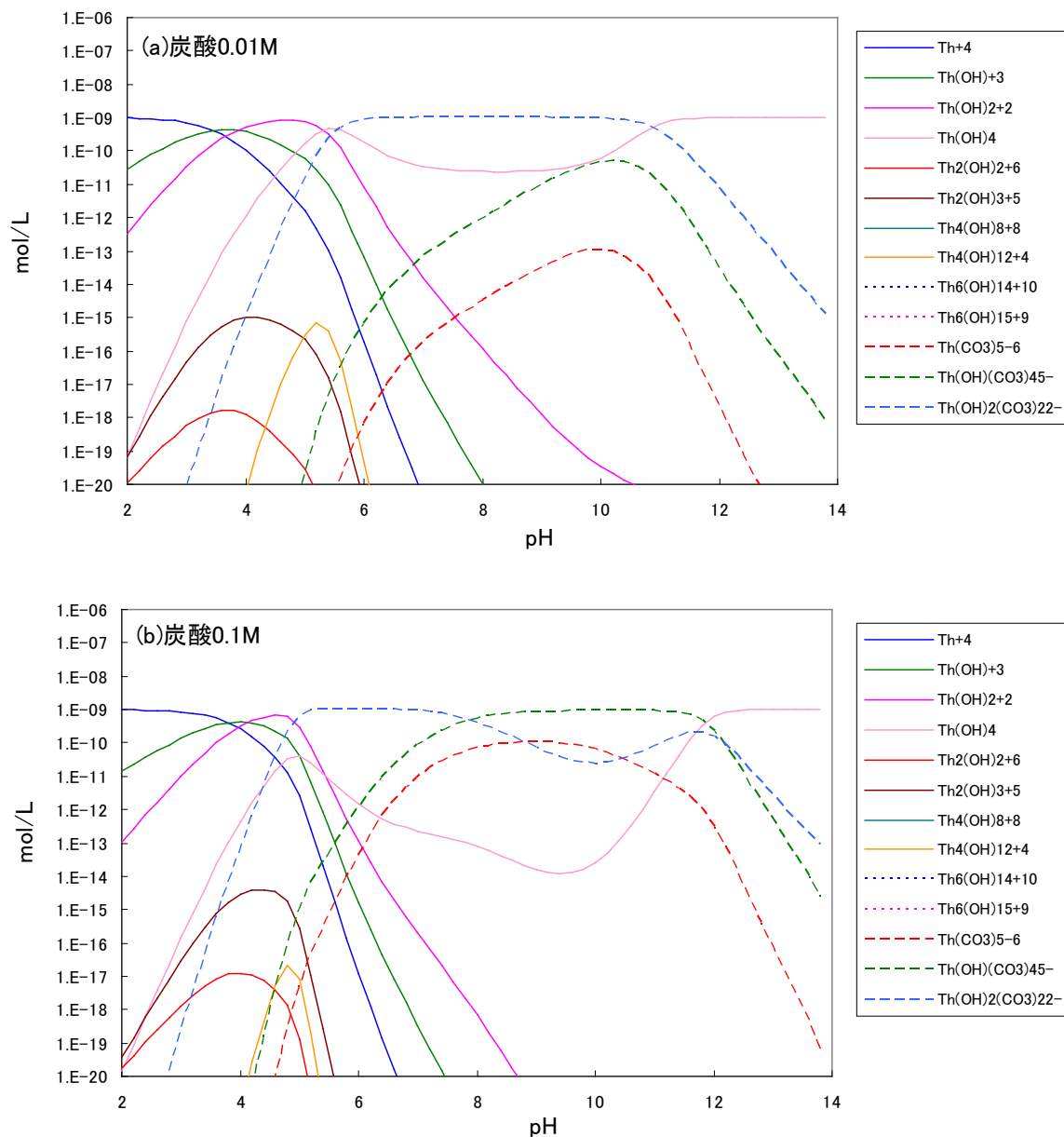


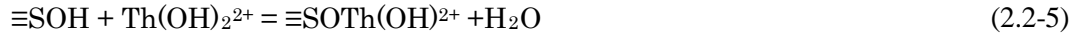
図 2.2-3 Th溶存種の存在量 (Th濃度 10^{-9}M)

石英表面水酸基の解離反応は以下の通りである。



石英に対する Th の収着形態として、溶存種の化学形から以下を推定した。

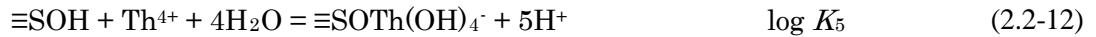
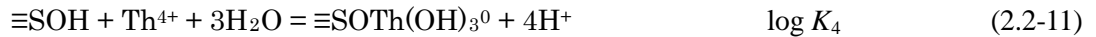
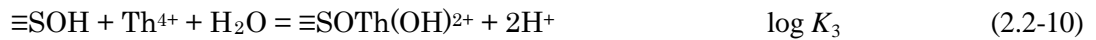




また、高pH領域では $\equiv\text{SO}^-$ が安定であるため、これとの錯生成



を考慮した。さらに、これらの収着形態に加え、低pH領域では2座配位の $(\equiv\text{SO})_2\text{Th}^{2+}$ 生成の可能性がある⁽⁹⁾。Thの収着は内圏型錯体形成が考えられており、これらの収着反応の平衡定数は以下の通りである⁽⁹⁾。



表面水酸基と、溶液中に存在するイオン Na^+ 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} との錯形成反応は、外圏型錯体を仮定した。



以上の関係から、それぞれの種の濃度を計算コードvisual minteqにより解析した。モデル解析に使用したパラメータ値を表 2.2-2 に示す。式 2.2-10 に示すSeの収着に関するパラメータ $\log K_{\text{CO}_3}$ は、実験結果のフィッティングにより求めた。Thの分配係数 K_d (m^3/kg) は以下の式より算出した。

$$K_d = \frac{\sum [\text{Th吸着種濃度}(\text{mol/L})]}{\sum [\text{Th溶存種濃度}(\text{mol/L})]} \cdot \frac{V}{M} \quad (2.2-16)$$

モデル解析値と実験データの比較を図 2.2-4 に示す。モデル解析結果は実験結果を概ね再現できており、石英に対する Th の収着挙動は表面錯形成により説明できることが確認された。

表 2.2-2 モデル解析に使用したパラメータ値

| | | | |
|-------|------------------------|----------------------------|-------|
| 比表面積 | S | $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 0.7 |
| サイト密度 | N_s | sites nm^{-2} | 2.0 |
| 静電容量 | C_1 | F m^{-2} | 1.1 |
| | C_2 | F m^{-2} | 0.2 |
| 平衡定数 | $\log K_{a1}$ | — | -1.2 |
| | $\log K_{a2}$ | — | -7 |
| | $\log K_1$ | — | 2.3 |
| | $\log K_2$ | — | 1.6 |
| | $\log K_3$ | — | 1.55 |
| | $\log K_4$ | — | -9.9 |
| | $\log K_5$ | — | -16.3 |
| | $\log K_{\text{Na}}$ | — | -2.26 |
| | $\log K_{\text{Cl}}$ | — | 8 |
| | $\log K_{\text{CO}_3}$ | — | 7 |

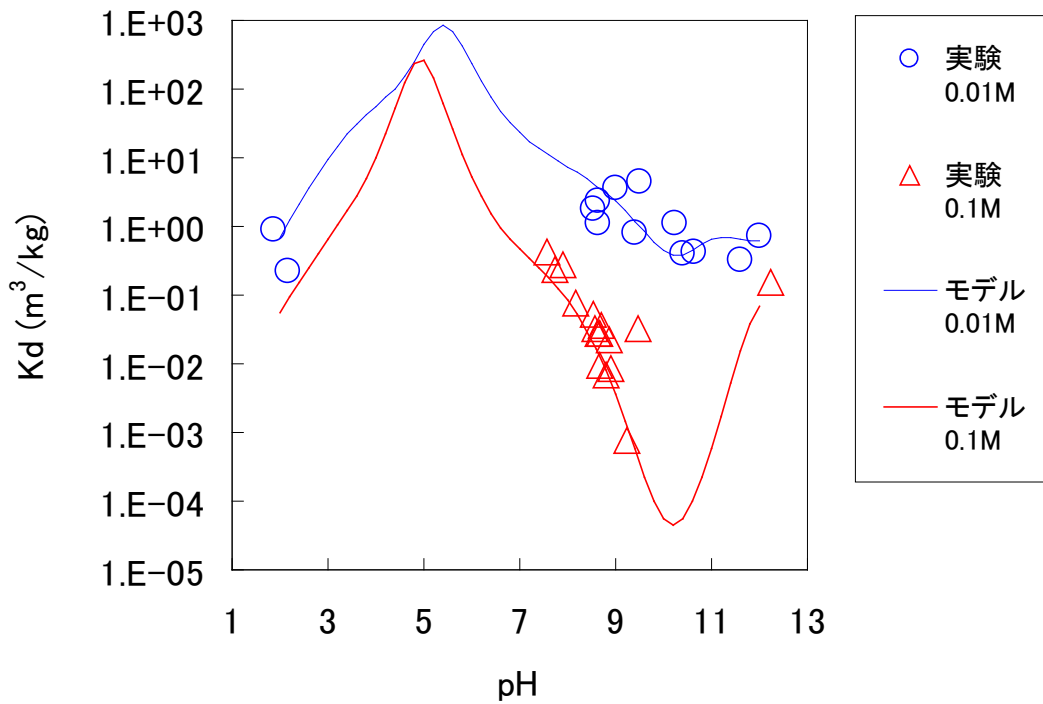


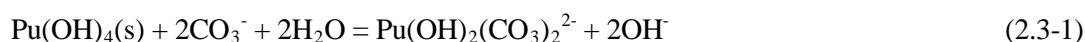
図 2.2-4 収着試験結果とモデル解析結果の比較

2.3 砂岩を対象とした Pu のバッチ式収着試験

2.3.1 目的

核種移行データの取得として、核燃料物質であるアクチニドのPuと岩石を用い、バッチ式収着試験を実施する。処分場サイトの地下水環境下では、一般的に酸化還元電位（Eh）が低く、アクチニドは+IV価で安定であると考えられる。特にアクチニドの+IV価については、低い溶解度やpHとEhの関係から+IV価のデータを取得するのが困難である。そこで²³⁸Puの高い比放射能を利用して、誤差の少ない+IV価のKdを得て、モデル化ができれば他のTh, U, Npといったアクチニドにも適用できると考えられる。

Puを安定的に溶解して収着試験を実施するためには、岩石への吸着量と測定装置の検出限界を考慮しつつ、初期濃度を小さくするか、または、Puが安定的な溶存化学種でより多く溶けるような溶液条件で試験を実施するといった方法が必要である。なおPuの化学種は、処分場の還元的な環境下における地下水中では+IV価のPu(OH)₄(s)が安定な固相であると考えられる。このPu(OH)₄(s)の溶解度が大きく、安定的に溶存する条件として、処分場サイトの地下水環境下で存在する重炭酸イオンに着目し、試験を計画した。以下の反応式により、Puがより安定的に溶存できると考えられる。



平成 24 年度は、堆積岩である砂岩を対象にPuの収着試験を実施し、収着分配係数を取得した。平成 25 年度は、収着試験終了時の炭酸イオン濃度が $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{end}} < 1.E-03 \text{ M}$ となる領域を含んだPuの収着試験を堆積岩の砂岩と結晶質岩の花崗岩を対象に実施し、Kdを取得する。また、溶存しているPuの価数の同定を試みる。

2.3.2 試験法

(1) 岩石の特性試験

収着試験に用いる岩石は、砂岩と花崗岩である。砂岩は、平成 17 年度に深度 229～230 mから採取したものであり、平成 24 年度の試験⁽¹⁰⁾で用いたものと同じである。花崗岩は、コア状のものを粗切断後、遊星ボールミル（伊藤製作所製LP-1）にて粉碎した。めのう乳鉢ですりつぶした花崗岩の粉末をX線回折装置（リガク製SmartLab）にて定性分析を実施し、含有鉱物を同定した。引き続きBET比表面積・細孔分布測定装置（Quantachrome製NOVA 1200e）にて比表面積（BET多点法）、全細孔容積、平均細孔半径及びかさ密度を4回測定した。

(2) 収着試験

Kdは、Puが安定に溶けている状態を確認してから、固相へ収着させる方法で取得する。これは水溶液に溶解しているPuが、例えば、加水分解種から酸化物への溶存化学種の時間的な変化により沈殿等が起こるといった可能性があることから、Yamaguchiら⁽¹¹⁾の手法を参考にする。このため、2つのポリプロピレン（PP）製容器を用意し、一方にはPuが入った試験溶液、他方には固相のみを入れる。Puの溶存確認後に試験溶液を固相のPP製容器へ移し、収着試験を開始する。

重炭酸イオン濃度と炭酸イオン濃度の比が所定の割合になるように、それぞれ 0.5 MのNaHCO₃溶液、Na₂CO₃溶液、NaCl溶液を用いて、イオン強度 0.5 M、25 mLに調整し、30 mLのPP製容器に用意した。これらに²³⁸Puの1 N HNO₃溶液（母液）を10 μL加え試験溶液とし、低

酸素雰囲気 (Ar) 制御型グローブボックス内 (20°C) で試験を開始した。このとき、Puの濃度は、 3.65×10^{-11} Mとなる。

固相は、粒径を 250~500 μ m に分級した砂岩及び粒径を 63~250 μ m に分級した花崗岩をそれぞれ 0.5 g 秤取り、試験溶液とは別の 30 mL の PP 製容器に用意した。

サンプリングは母液投入直後、24 時間後、48 時間後、試験溶液を固相の容器へ移して (収着を開始して) から 1 時間後、24 時間後、48 時間後の計 6 回実施し、1 日 1 回、試験容器を手で 1 分間振とうした。サンプリング時には 0.45 μ m のフィルター (MILLIPORE 製 Millex-HA) を使い、フィルターのコンディショニングとして溶液の上澄みの 0.4 mL、放射能測定分としての上澄みを 1.3 mL、合計 1.7 mL を毎回分取した。そこから 1 mL を分取したものを液体シンチレータ (カクテル、BECKMAN 製 ReadyValue) 3 mL と混合し、液体シンチレーションカウンタ (BECKMAN 製 LS 6500) にて α 線の放射能測定 (測定領域: 0~2,000 keV) を実施した。測定時間は、1 サンプルに対し、180 分間 (30 分間 \times 6 回) とした。

最後のサンプリング後に液相の pH (ThermoSCIENTIFIC 製 Orion 8172BNWP) 及び Eh (ThermoSCIENTIFIC 製 Orion 9678BN) を測定した。また、二酸化炭素電極 (ThermoSCIENTIFIC 製 Orion 9502BNWP) にて試験終了後における溶存二酸化炭素を測定した。

(3) Pu の価数同定試験

(a) 予備試験

Puの岩石への収着試験において、収着平衡時に溶存しているPuの価数を 2-Thenoyltrifluoroacetone (TTA) 抽出⁽¹²⁾により確認する。+IV価の場合、TTAによってPuが抽出される。

予備試験として収着平衡 (Puを含む溶液を砂岩に接触させてから 48 時間後) となった NaHCO_3 溶液と Na_2CO_3 溶液の濃度比が $[\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}] = 0.125 \text{ M} : 0.125 \text{ M}$ の試験溶液を用意した。その試験溶液から 1 mL を PP 製容器に分取し、1 M HCl を 2 mL 加えた。これに 0.4 M TTA/キシレン溶液を 3 mL 加え、10 分間手で振とうした。有機相と水相に分離するので、上に分離している有機相から 1 mL 分取した。その後、有機相をできるだけ取り除き、水相から 1 mL 分取した。分取した有機相及び水相の溶液にカクテルをそれぞれ 3 mL 加え、液体シンチレーションカウンタで測定した。

(b) 逆抽出操作

Puは、+IV価であれば、TTA抽出により有機相に抽出される。有機相に含まれるPuは、有機相と同量の 10 M HNO_3 溶液を加えて 10 分間手で振とうすることにより、硝酸溶液の方に抽出される (逆抽出)。逆抽出操作をしたときのPuの濃度を測定した。

収着平衡 (Puを含む溶液を花崗岩に接触させてから 48 時間後) となった NaHCO_3 溶液と Na_2CO_3 溶液の濃度比が $[\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}] = 0.125 \text{ M} : 0.125 \text{ M}$ の試験溶液から 2 mL を PP 製容器に分取し、1 M HCl を 4 mL 加えた。これに 0.4 M TTA/キシレン溶液を 6 mL 加え、10 分間手で振とうした。有機相と水相に分離するので、上に分離している有機相から 5 mL 分取した。逆抽出操作を行い、硝酸溶液から 1 mL を分取した。分取した硝酸溶液の pH が、カクテルの適用範囲を超えることが予想されることから、硝酸溶液に 10 M NaOH 溶液を 1 mL 加え、1 日静置した。カクテルを 2 mL 加え、液体シンチレーションカウンタで測定した。バックグラウンドの測定には、比較のために、核種を含まない 10 M HNO_3 溶液 1 mL に 10 M NaOH 溶液を 1 mL 加え、1 日静置後にカクテルを 2 mL 加えたものを用いた。

(c) TTA 抽出後の水相の放射能測定

収着平衡 (Puを含む溶液を花崗岩に接触させてから 48 時間後) となった NaHCO_3 溶液と Na_2CO_3 溶液の濃度比が $[\text{HCO}_3^-]:[\text{CO}_3^{2-}]=0.5\text{ M}:0\text{ M}$ の試験溶液から 2 mL を PP 製容器に分取し、1 M HCl を 4 mL 加えた。これに 0.4 M TTA/キシレン溶液を 6 mL 加え、10 分間手で振とうした。有機相と水相に分離するので、有機相をできるだけ取り除き、水相から 1 mL 分取した。分取した水相の pH が、カクテルの適用範囲を超える可能性があることから、10 M NaOH 溶液を 0.1 mL 加えた。1 日静置後にカクテルをそれぞれ 3 mL 加え、液体シンチレーションカウンタで測定した。バックグラウンドの測定には、比較のために、核種を含まない NaHCO_3 溶液 1 mL を用いて TTA 抽出を行い、その水相 1 mL を分取し、10 M NaOH 溶液を 0.1 mL 加え、カクテルを 3 mL 加えたものを用いた。

2.3.3 試験結果及び考察

(1) 岩石の特性試験結果

花崗岩の粉末 X 線回折データより定性分析を実施し、岩石に含まれる鉱物を同定した。その結果を図 2.3-1 及び表 2.3-1 に示す。比較のために砂岩の鉱物組成⁽¹³⁾も表 2.3-1 に示す。

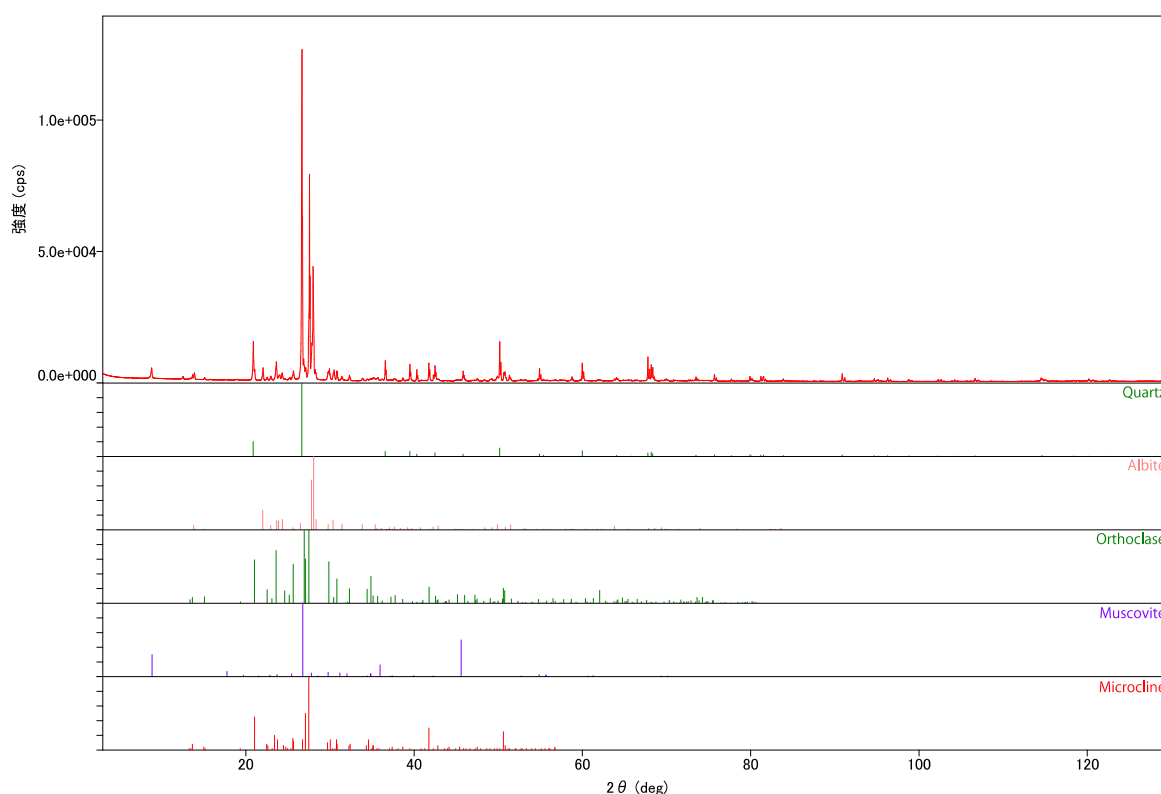


図 2.3-1 粉末 X 線解析による定性分析の結果

表 2.3-1 岩石の鉱物組成（相対強度）

| 鉱物 | 花崗岩 | 砂岩 ⁽¹³⁾ |
|------|-----|--------------------|
| 石英 | +++ | +++ |
| 曹長石 | ++ | ++ |
| 正長石 | ++ | - |
| 微斜長石 | (+) | - |
| 方解石 | - | ++ |
| 緑泥石 | - | (+) |
| 白雲母 | + | (+) |

※相対強度：+++強い、++中位、+弱い、(+)非常に弱い、-不検出

結晶質岩である花崗岩と堆積岩である砂岩では、石英と曹長石が共通的に多く存在していた。花崗岩では正長石が、砂岩では方解石が含まれている点が主な相違点であった。

花崗岩について、比表面積（BET 多点法）、全細孔容積、平均細孔半径及びかさ密度を測定した結果を表 2.3-2 に示す。誤差は、95 %信頼限界（ 2σ ）とした。

表 2.3-2 比表面積、全細孔容積、平均細孔半径及びかさ密度の測定結果

| 花崗岩 | 比表面積 (m^2/g) | 全細孔容積 (m^3/g) | 平均細孔半径 (nm) | かさ密度 (g/cm^3) |
|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------|------------------------------------|
| 1 回目 | 2.15 | 6.30E-9 | 5.86 | 2.58 |
| 2 回目 | 2.20 | 5.35E-9 | 4.87 | 2.59 |
| 3 回目 | 2.35 | 6.27E-9 | 5.34 | 2.50 |
| 4 回目 | 2.03 | 4.82E-9 | 4.75 | 2.61 |
| 平均値 | 2.18±0.21 | (5.68±1.16)E-9 | 5.20±0.80 | 2.57±0.08 |
| 砂岩 ⁽¹³⁾ (参考) | 9.1 | 5.0E-8 | 11 | 1.95 |

砂岩と比べると花崗岩の方は、比表面積や全細孔容積、平均細孔半径が小さく、岩石内の空隙が少ない。

(2) 収着試験結果

²³⁸Puの母液を試験溶液に投入直後、24 時間後、48 時間後の放射能測定結果において、濃度の大きな変動が見られず、母液を試験溶液に投入してから 48 時間は安定に溶解していた。²³⁸Puの母液を試験溶液へ投入してから 48 時間後（収着開始直前）と収着を開始してから 48 時間後の放射能濃度及び試験終了後のpH (pH_end) とEhを表 2.3-3 に示す。放射能濃度の誤差は、95 %信頼限界（ 2σ ）とした。また、試験終了後の溶存二酸化炭素の測定により、所定の重炭酸イオンと炭酸イオンが試験溶液に存在していることを確認した。

表 2.3-3 収着試験結果

| | [HCO ₃ ⁻]/[CO ₃ ²⁻] | 収着開始直前 Pu 濃度 (M) | 収着開始 48 時間後 Pu 濃度 (M) | pH_end | Eh (V) |
|---|---|---------------------|--------------------------|--------|-----------|
| [HCO ₃ ⁻]のみ | 0.01 M / 0 M | (3.62±0.03)E-11 | (6.83±1.49)E-13 | 8.4 | -0.2 |
| | 0.01 M / 0 M ^{**} | (4.14±0.03)E-11 | (3.84±1.46)E-13 | 8.0 | 0.3 |
| | 0.1 M / 0 M | (3.90±0.03)E-11 | (2.32±0.03)E-11 | 8.4 | 0.3 |
| | 0.3 M / 0 M | (3.99±0.03)E-11 | (3.33±0.03)E-11 | 8.5 | 0.3 |
| | 0.5 M / 0 M | (3.90±0.03)E-11 | (3.55±0.03)E-11 | 8.5 | 0.4 |
| [HCO ₃ ⁻]:[CO ₃ ²⁻] = 1:1 | 0.01 M / 0.01 M | (3.83±0.03)E-11 | (4.14±0.17)E-12 | 9.5 | -0.2 |
| | 0.01 M / 0.01 M | (3.84±0.03)E-11 | (3.41±0.17)E-12 | 9.6 | -0.1 |
| | 0.05 M / 0.05 M | (3.84±0.03)E-11 | (2.98±0.03)E-11 | 9.7 | -0.2 |
| | 0.1 M / 0.1 M | (3.80±0.03)E-11 | (3.51±0.03)E-11 | 9.7 | -0.2 |
| | 0.125 M / 0.125 M | (3.87±0.03)E-11 | (3.63±0.03)E-11 | 9.8 | -0.2 |
| [HCO ₃ ⁻]:[CO ₃ ²⁻] = 1:10 | 0.001 M / 0.01 M | (3.69±0.03)E-11 | (6.03±1.49)E-13 | 10.3 | -0.3 |
| | 0.015 M / 0.15 M | (3.86±0.03)E-11 | (2.36±0.03)E-11 | 10.8 | -0.3 |

^{**}砂岩の結果

表 2.3-3 に示した収着開始直前の濃度を初期濃度C₀とし、収着開始 48 時間後の濃度を収着平衡濃度C_{eq}とする。また、収着を開始してから 1 時間後及び 24 時間後をそれぞれC₁、C₂とし、収着開始時の試験溶液の体積をV₀ (19.91 mL)、1 回あたりのサンプリング量をV_s (1.7 mL)、固相の重量をM (0.5 g) とする。このときの収着分配係数K_dは、式(2.3-2)で示される。

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V_0 - (C_1 + C_2 - 2C_{eq}) \cdot V_s}{C_{eq} \cdot M} \quad (2.3-2)$$

収着分配係数の誤差σ_{Kd}については、放射能濃度の誤差のみを考慮し、誤差伝播の式から式(2.3-32.3-3)に示される。

$$\begin{aligned} \sigma_{K_d} &= \left[\left(\frac{\partial K_d}{\partial C_0} \right)^2 \cdot \sigma_{C_0}^2 + \left(\frac{\partial K_d}{\partial C_1} \right)^2 \cdot \sigma_{C_1}^2 + \left(\frac{\partial K_d}{\partial C_2} \right)^2 \cdot \sigma_{C_2}^2 + \left(\frac{\partial K_d}{\partial C_{eq}} \right)^2 \cdot \sigma_{C_{eq}}^2 \right]^{1/2} \\ &= \frac{1}{C_{eq} \cdot M} \left[V_0^2 \cdot \sigma_{C_0}^2 + V_s^2 \cdot (\sigma_{C_1}^2 + \sigma_{C_2}^2) + \{ -C_0 \cdot V_0 + V_s \cdot (C_1 + C_2) \}^2 \cdot \frac{\sigma_{C_{eq}}^2}{C_{eq}^2} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (2.3-3)$$

pH_endと酸解離定数（式(2.3-4)及び式(2.3-5)）から収着平衡時の重炭酸イオン濃度（[HCO₃⁻]_{end}）と炭酸イオン濃度（[CO₃²⁻]_{end}）を求める。なお、式(2.3-4)中のH₂CO₃^{*}は、水に溶解したH₂CO₃とCO₂の和である。



表 2.3-3 に示した結果をもとにまとめたものを表 2.3-4 に、[CO₃²⁻]_{end}⁽¹⁰⁾とKdの関係を既往の研究結果⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾とともに両対数グラフにプロットしたものを図 2.3-2 に示す。

表 2.3-4 収着平衡時の重炭酸及び炭酸イオン濃度と Kd

| | [HCO ₃ ⁻]/[CO ₃ ²⁻] | [HCO ₃ ⁻] _{end} (M) | [CO ₃ ²⁻] _{end} (M) | Kd (m ³ /kg) |
|---|---|--|--|-------------------------|
| [HCO ₃ ⁻] _{のみ} | 0.01M / 0 M | 0.010 | 0.000 | (2.1±0.5)E+00 |
| | 0.01M / 0 M ^{※1} | 0.010 | 0.000 | (4.2±1.6)E+00 |
| | 0.1 M / 0 M | 0.098 | 0.001 | (2.5±0.1)E-02 |
| | 0.3 M / 0 M | 0.294 | 0.004 | (7.3±0.6)E-03 |
| | 0.5 M / 0 M | 0.489 | 0.008 | (3.5±0.5)E-03 |
| [HCO ₃ ⁻]:[CO ₃ ²⁻] = 1:1 | 0.01 M / 0.01 M ^{※2} | 0.017 | 0.003 | (3.2±0.2)E-01 |
| | 0.01 M / 0.01 M ^{※2} | 0.017 | 0.003 | (4.0±0.2)E-01 |
| | 0.05 M / 0.05 M | 0.083 | 0.017 | (1.0±0.1)E-02 |
| | 0.1 M / 0.1 M | 0.160 | 0.040 | (3.1±0.5)E-03 |
| | 0.125 M / 0.125 M | 0.196 | 0.053 | (2.4±0.5)E-03 |
| [HCO ₃ ⁻]:[CO ₃ ²⁻] = 1:10 | 0.001 M / 0.01M | 0.006 | 0.005 | (2.4±0.6)E+00 |
| | 0.015 M / 0.15 M | 0.044 | 0.121 | (2.3±0.1)E-02 |

※1 砂岩の結果 ※2 同じ条件で 2 回実施

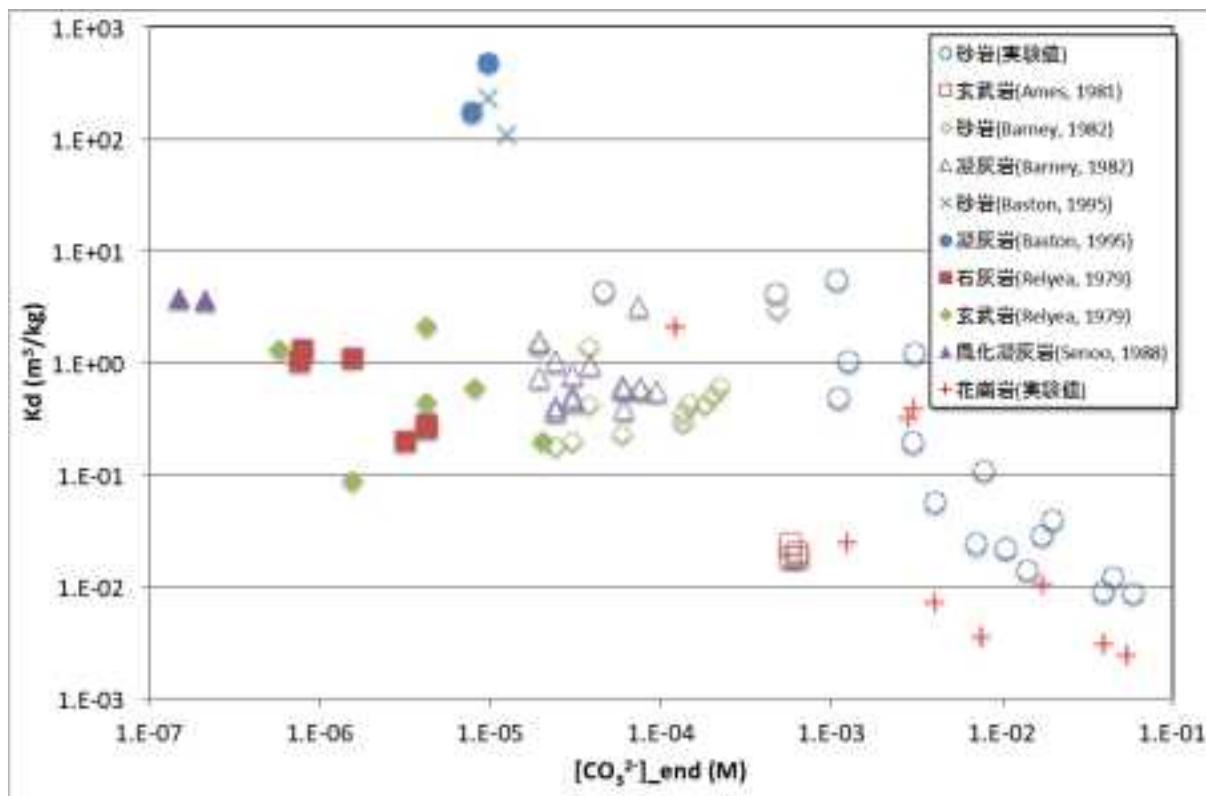


図 2.3-2 炭酸イオン濃度と Kd の関係

花崗岩と砂岩では岩石の特性が異なるものの、 $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{end}} = 1.E-03 \text{ M}$ を境に花崗岩のKdは $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{end}}$ が高くなるにつれて直線的に減少し、砂岩のKdと同様の傾向を示した。これはPuの炭酸錯体が支配的に存在し、負に帯電した岩石表面に収着しにくくなるためであると考えられる。Kdと $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{end}}$ の直線関係は、対数軸に対し概ね-2の傾きが得られている。花崗岩の直線は砂岩に比べ $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{end}}$ が低い方に若干シフトしているようにも見え、結晶質岩の玄武岩のデータ (Ames, 1981) ⁽¹⁵⁾の傾向と近い。次年度以降、結晶質岩を対象に $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{end}} = 1.E-04 \sim 1.E-03 \text{ M}$ のデータを拡充し、収着モデルの構築を検討したい。

一方、 $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{end}} < 1.E-03 \text{ M}$ の領域では、花崗岩と砂岩のKdは、 $1 \text{ m}^3/\text{kg}$ のオーダーであり、既往の研究結果と同様に炭酸イオンに対して濃度依存性が無かった。これはPuの溶存化学種について、 $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{end}} = 1.E-03 \text{ M}$ 以上で炭酸錯体が支配的であったのが、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ の減少により水酸化物錯体が支配的になったとも考えられる。 $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{end}} < 1.E-03 \text{ M}$ の領域についても結晶質岩及び堆積岩を対象にデータを拡充し、次年度以降に収着モデルの構築を検討したい。

(3) Pu の価数同定試験結果

Pu の価数同定予備試験結果を表 2.3-5 に示す。

表 2.3-5 予備試験結果

| | $H^\#$ | cpm |
|-------------|--------|------|
| 有機相 | 541 | 38.8 |
| 水相 | 308 | 38.2 |
| バックグラウンド | 123 | 34.3 |
| (参考) | | |
| TTA 抽出しない場合 | 128 | 319 |

有機相及び水相を測定した結果、バックグラウンドと同等のカウント数であった。予備試験では、 $[\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}] = 0.125 \text{ M} : 0.125 \text{ M}$ の収着試験終了後の溶液を用いており、Pu濃度は、約 300 cpm/mL ($H^\# : 128$) である。TTA抽出操作では、これを3倍に希釈することになるため、有機相と水相のカウント数を足し合わせると約 100 cpmになるはずである。液体シンチレーションカウンタによる測定でカウント数が得られない原因の一つに、クエンチ（消光）が考えられる。

表 2.3-5 の $H^\#$ はクエンチの度合いを示す指標としてH-ナンバと呼ばれ、サンプルとアンクエンチスタンダード（本装置では ^3H の標準線源）のコンプトンスペクトルの変曲点の差異（0～1,000の対数スケール上のチャンネル）を示している。コンプトンスペクトルは、外部標準線源（本装置では ^{137}Cs ）のガンマ線がカクテルの溶媒と相互作用し、溶媒からコンプトン電子が放出されることにより得られる。コンプトン電子は基本的にベータ粒子と等価である。また、 $H^\#$ はクエンチが増加するとともに増加する。

参考に $[\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}] = 0.125 \text{ M} : 0.125 \text{ M}$ の収着試験終了後のTTA抽出しない場合の溶液（サンプル 1 mL + カクテル 3 mL）について、サンプルスペクトルとコンプトンスペクトルを測定した結果を図 2.3-3 と図 2.3-4 に示す。

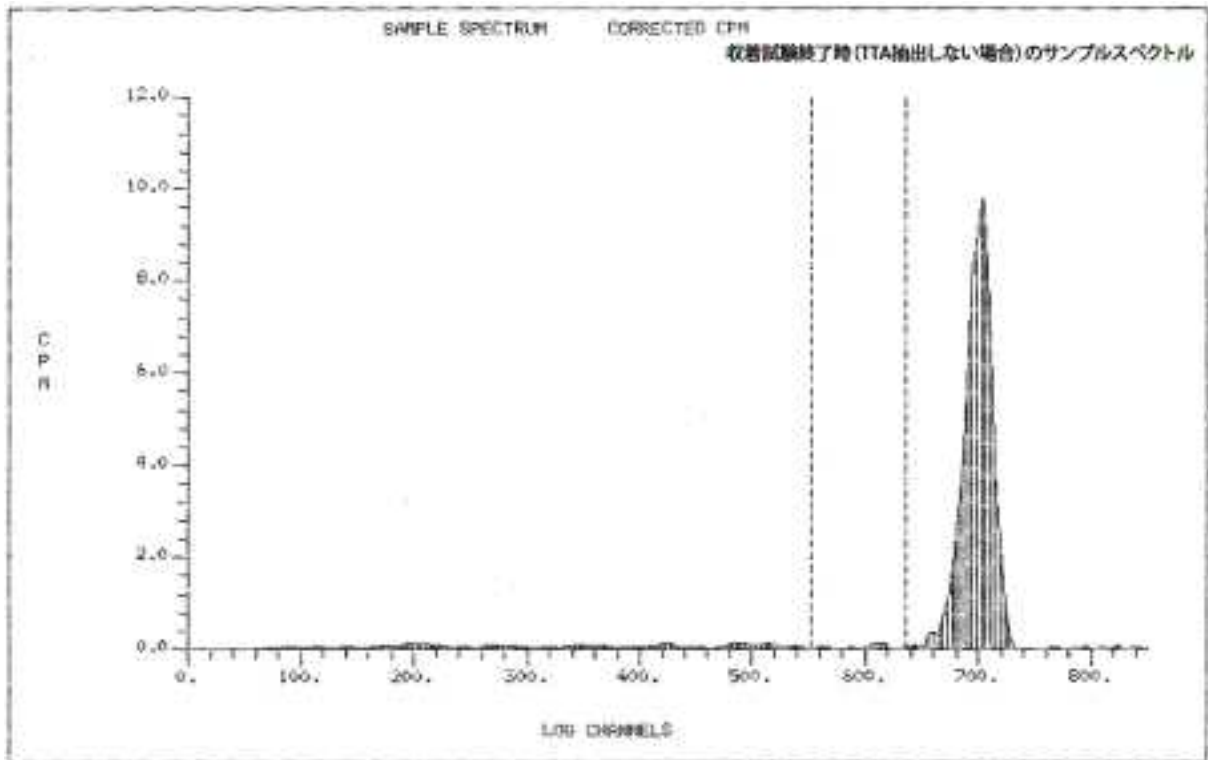


図 2.3-3 収着試験終了時のサンプルスペクトル

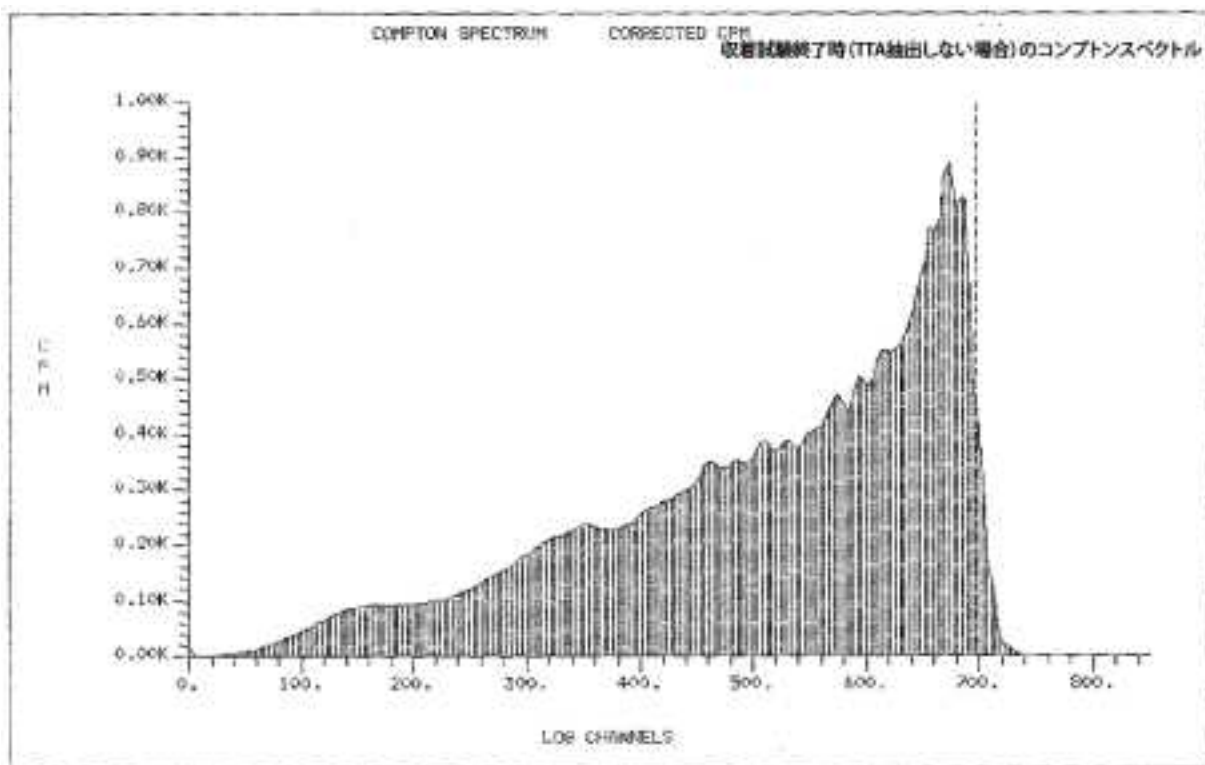


図 2.3-4 収着試験終了時のコンプトンスペクトル

クエンチにはケミカルクエンチとカラークエンチがある。実際に、有機相のサンプルは、TTA/キシレン溶液と同様の黄色に着色されており、明らかにカラークエンチが認められる。

しかしながら、Puのように α 線を放出する核種の放射能測定に液体シンチレーションカウンタが用いられる特徴の一つに、クエンチングの影響を考慮する必要がないことである。 α 線はガウス分布形に類似したピーク状スペクトルを形成する(図2.3-3参照)。クエンチングが起きても、スペクトルが低パルス波高側に変位するだけで、スペクトル面積は不変である。

そこで、有機相及び水相のサンプルを再度測定し、サンプルスペクトルとコンプトンスペクトルを取得した(図2.3-5～図2.3-8)。

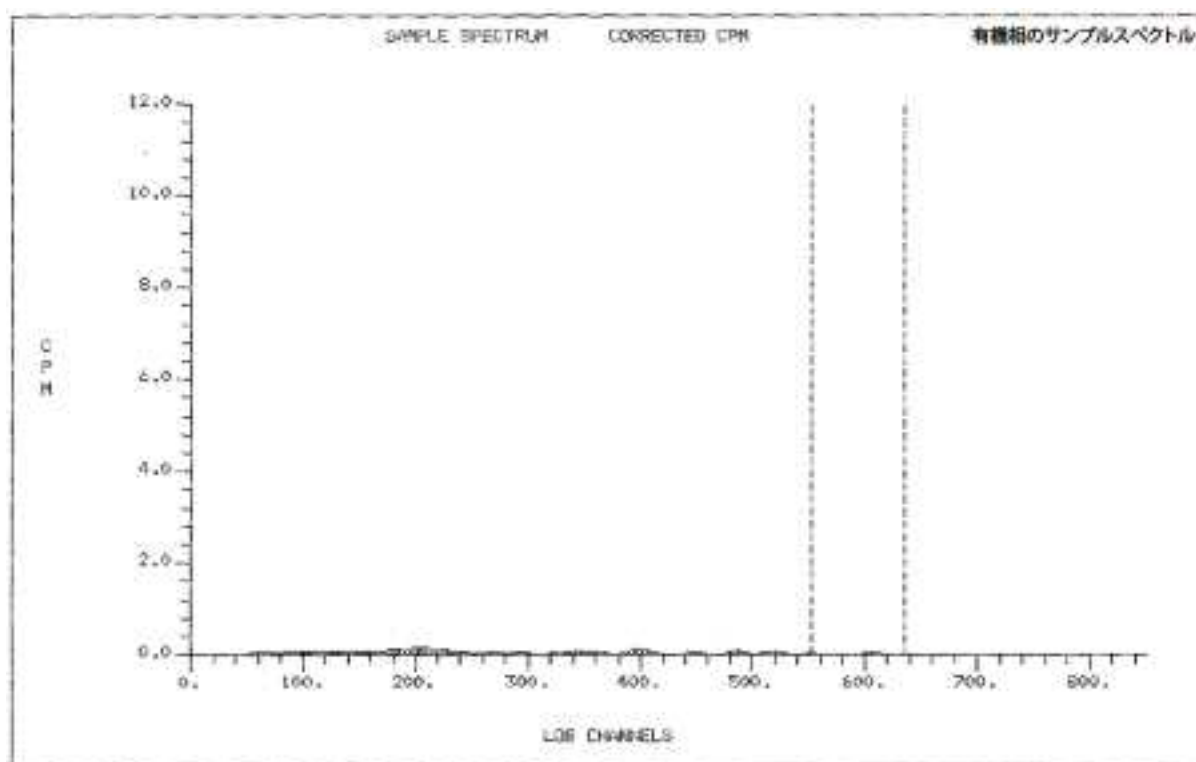


図 2.3-5 有機相のサンプルスペクトル

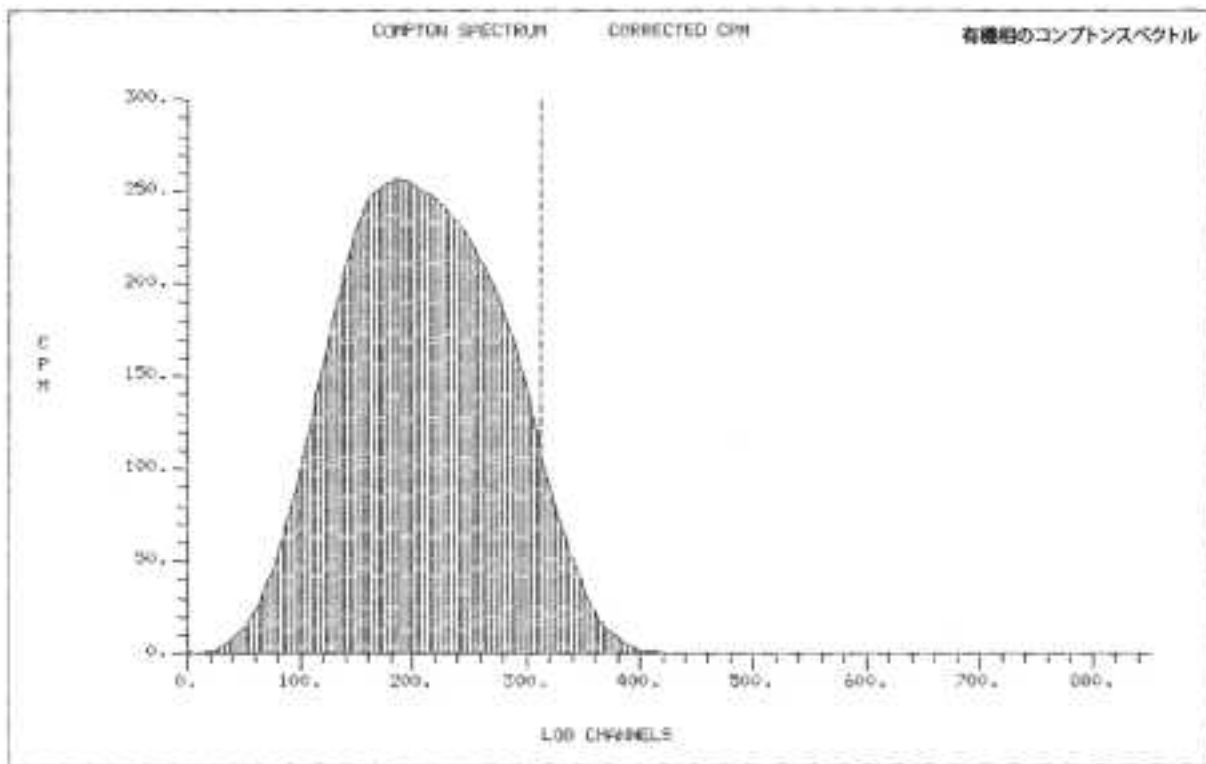


図 2.3-6 有機相のコンプトンスペクトル

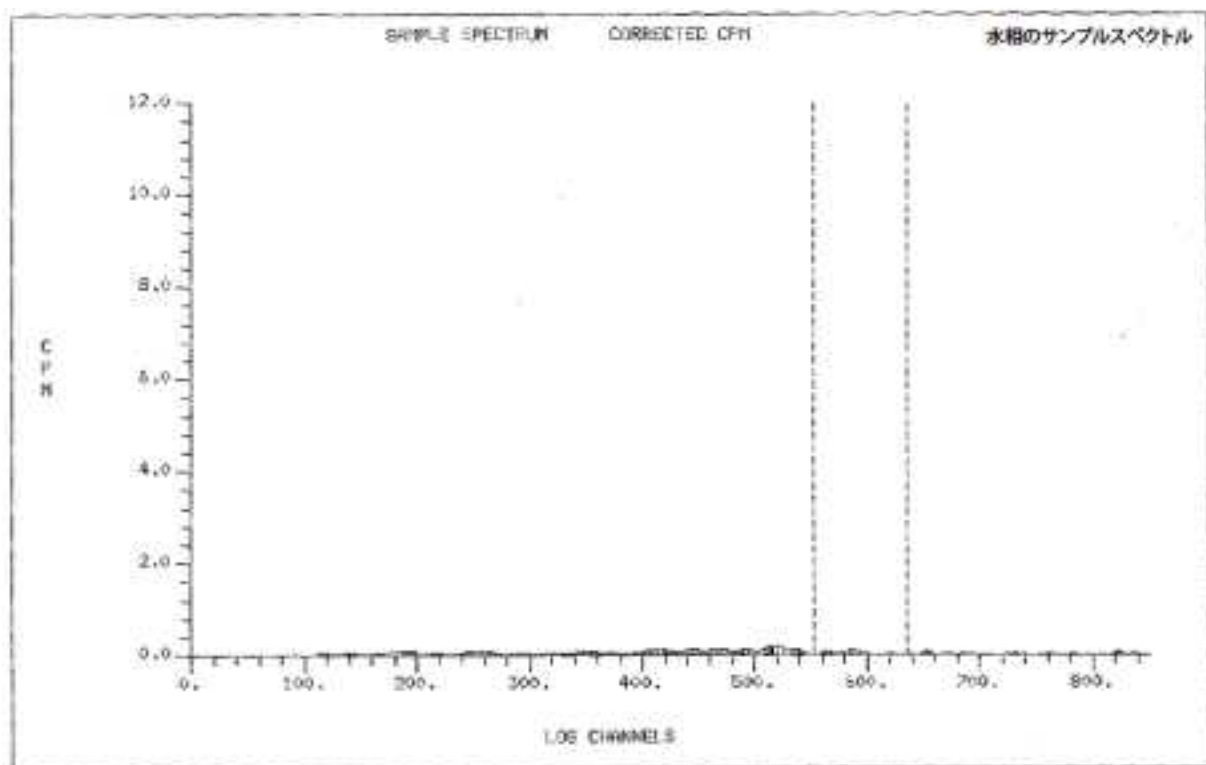


図 2.3-7 水相のサンプルスペクトル

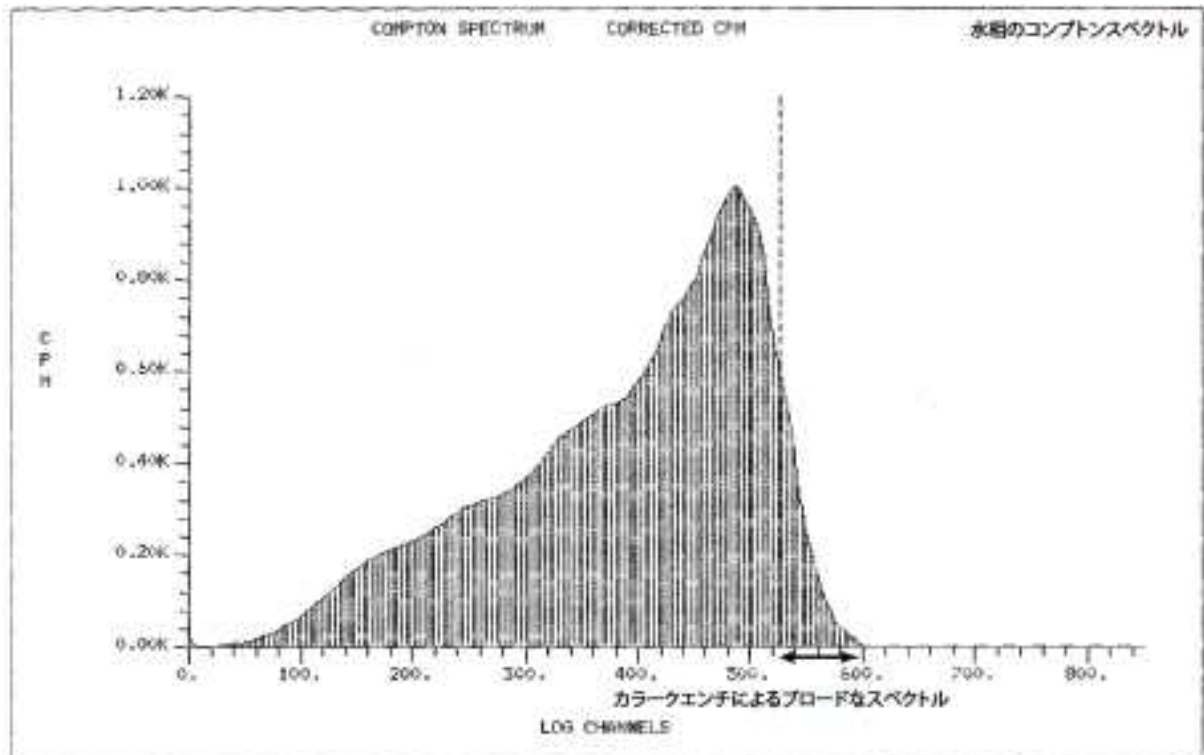


図 2.3-8 水相のコプトンスペクトル

その結果、有機相のコプトンスペクトル（図 2.3-6）のみが明らかに異なる波形を示し、適切に測定されていないものと推測される。

TTA抽出しない場合（図 2.3-4）と水相（図 2.3-8）のコプトンスペクトルを比較すると、 $H^\#$ の差が約 180 であるように、変曲点が約 180 チャンネル分低く水相のコプトンスペクトルが得られている。また、変曲点の高チャンネル側の波形がなだらかになっており、これはカラークエンチの特徴を示している⁽¹⁹⁾。したがって、TTA抽出の際にTTAが水相に紛れ込んでいる可能性が高い。しかしながら、コプトンスペクトルは適切に得られているので、 $H^\#$ が 300 程度であっても、水相に核種が存在していれば、サンプルスペクトルにピークが得られるものと思われる。

このように水相に Pu が存在していない可能性が考えられるために、有機相に存在する Pu を逆抽出操作により硝酸溶液に分離し、中和操作後に測定することにした。その結果を表 2.3-6 に示し、コプトンスペクトルを図 2.3-9 及び図 2.3-10 に示す。

表 2.3-6 逆抽出による放射能測定結果

| | $H^\#$ | cpm |
|----------|--------|------|
| 硝酸溶液 | 395 | 143 |
| バックグラウンド | 247 | 38.1 |

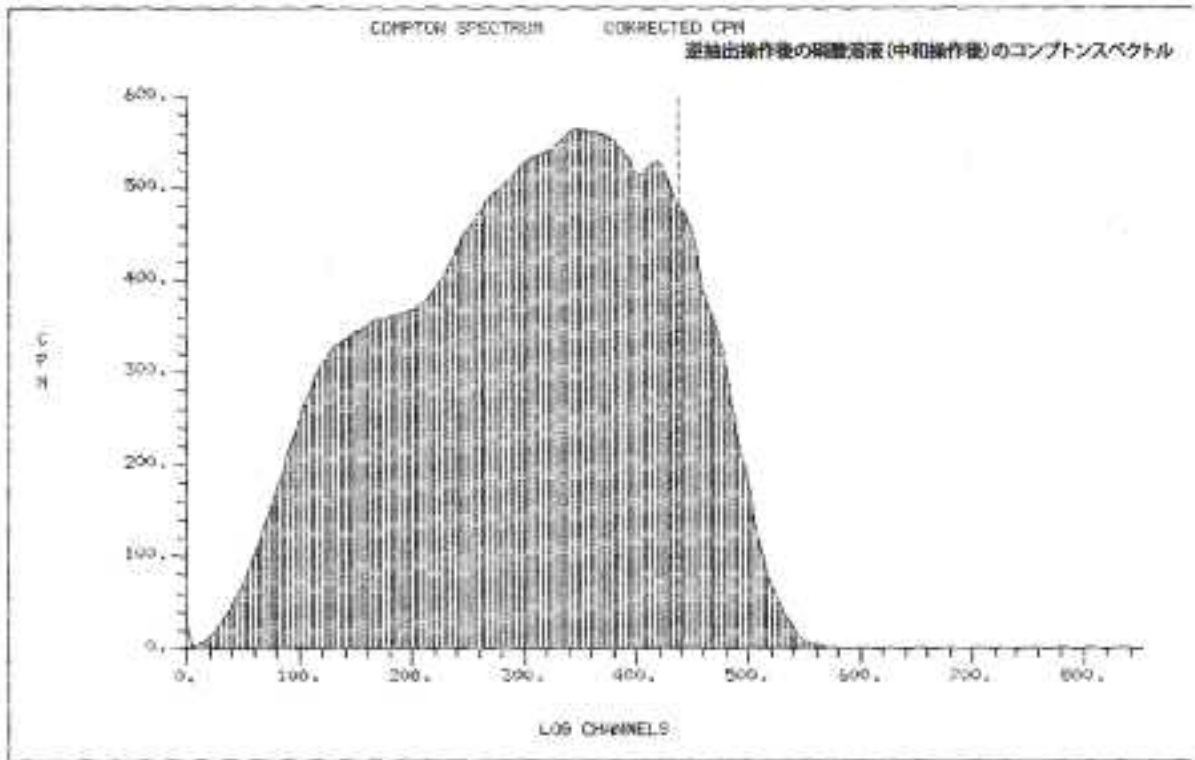


図 2.3-9 硝酸溶液（中和操作後）のコンプトンスペクトル

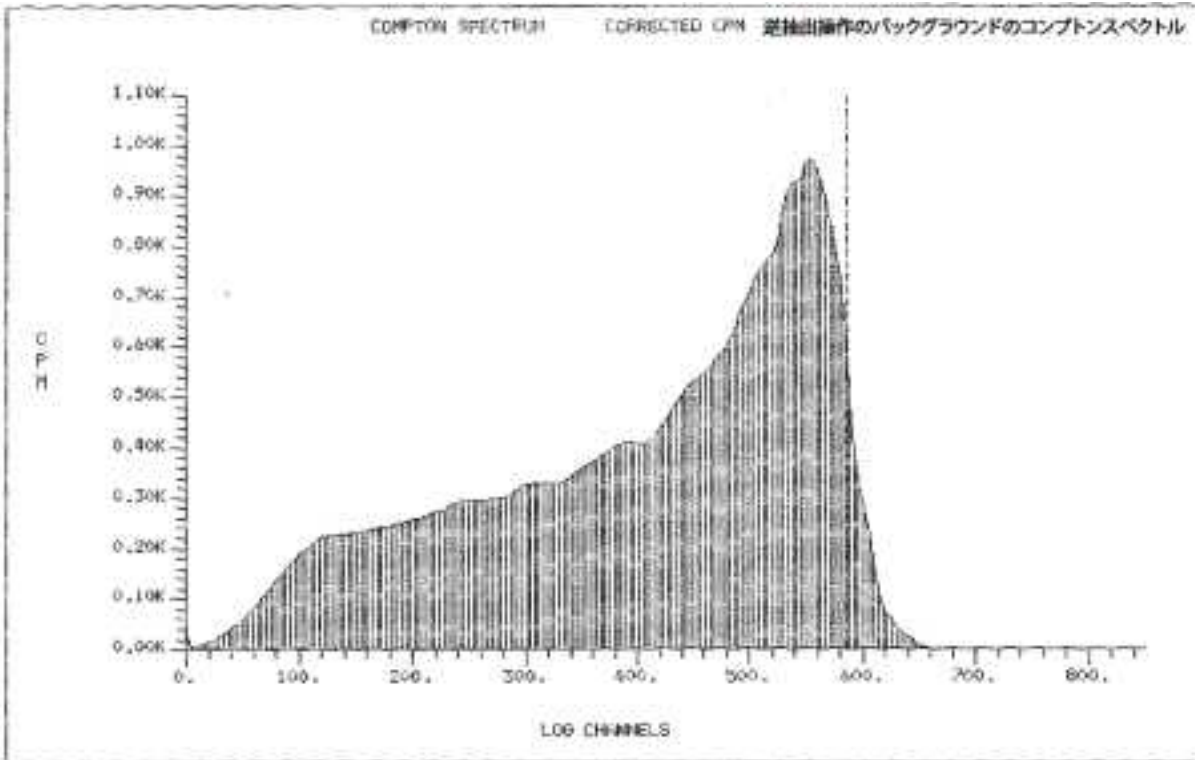


図 2.3-10 逆抽出操作のバックグラウンドのコンプトンスペクトル

硝酸溶液の測定では、カウント数が得られたものの、コンプトンスペクトル（図 2.3-9）が有機相のコンプトンスペクトル（図 2.3-6）と似た形状を示していた。硝酸溶液に有機物相が混じり込み、適切に測定されていないものと推測され、Puが存在しているかどうか定かではなかった。また、バックグラウンドには硝酸溶液の測定と同様に、10 M HNO₃溶液 1 mLと 10 M NaOH 溶液 1 mLの中和操作による高い塩濃度の溶液を用いているが、バックグラウンドのコンプトンスペクトル（図 2.3-10）を見る限りでは、塩濃度の影響は少ないと考えられる。

以上により、有機相に含まれるPuを液体シンチレーションカウンタで測定することは困難であることが判明した。そこで、TTA抽出後の水相中のPuに着目し、その有無を確かめるために、バックグラウンドとして、核種を含まず、収着試験溶液条件に近いNaHCO₃溶液 1 mLを用いてコールド状態でTTA抽出操作を行い、比較することにした。その結果を表 2.3-7 及び図 2.3-11、図 2.3-12 に示す。

表 2.3-7 TTA 抽出後の水相中の放射能測定結果

| | $H^\#$ | cpm |
|----------|--------|------|
| 水相 | 224 | 49.8 |
| バックグラウンド | 251 | 43.1 |

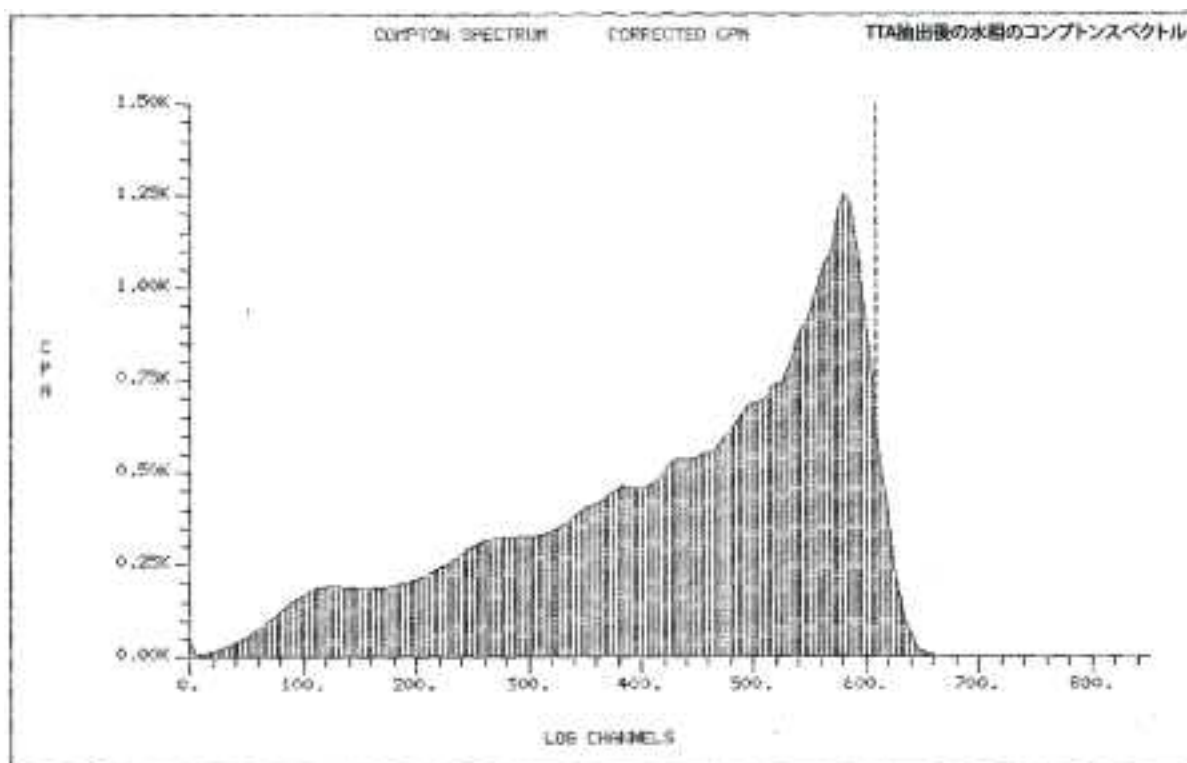


図 2.3-11 TTA 抽出後の水相のコンプトンスペクトル

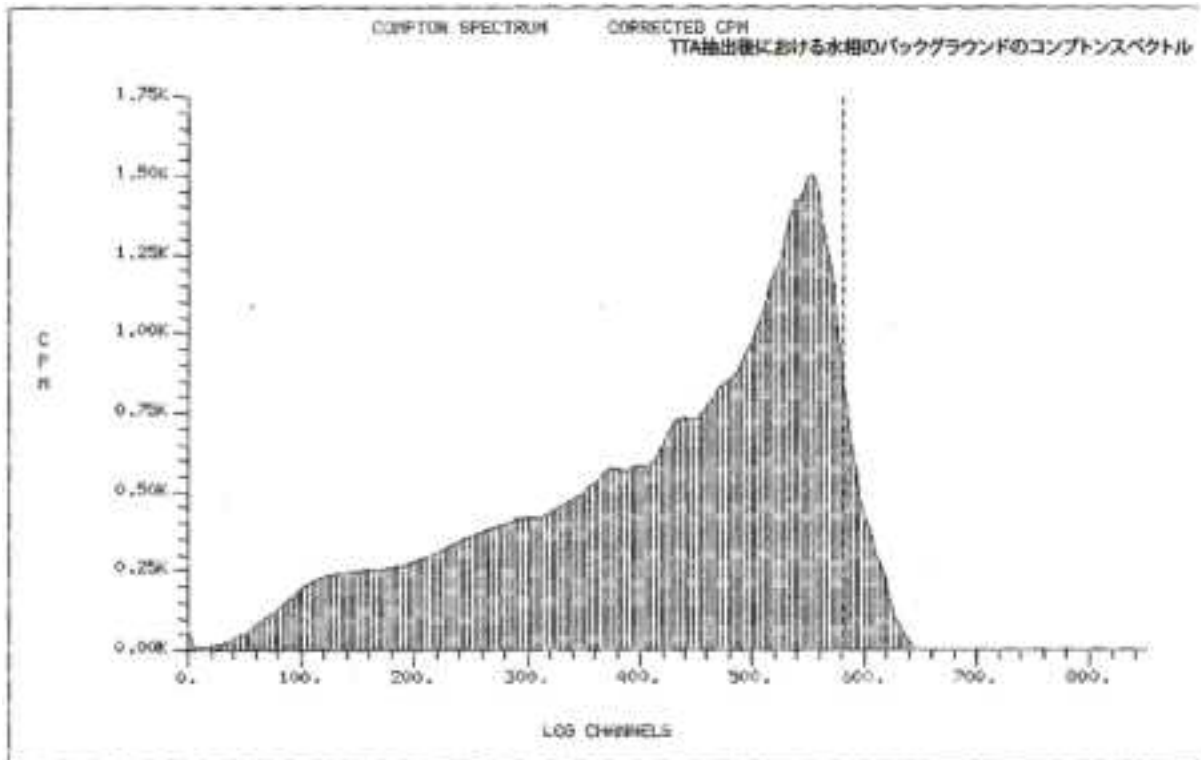


図 2.3-12 TTA 抽出後の水相のバックグラウンドのコンプトンスペクトル

表 2.3-7 より、水相とバックグラウンドのcpmの差がPuの存在量 (0.112 Bq/1.1 mL) である。この試験溶液は、表 2.3-2 の $[\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}] = 0.5 \text{ M} : 0 \text{ M}$ の収着開始 48 時間後濃度に相当するPu (5.35 Bq/mL) を含んでいる。したがって、水相の含まれるPu、つまり+IV価でないPuの存在割合は、1.90 %である。この結果から、収着終了時のPuのほとんどが+IV価であると想定されるが、直接的に有機相のPuを測定できておらず、 α 線スペクトロメトリ等でさらに確認する必要があると思われる。

2.4 まとめ

安全評価上重要である Se、Th および Pu についてバッチ式収着試験を実施し、pH、炭酸影響下での Kd の変動幅を取得した。

Seの収着試験では、スメクタイトを対象とし、収着挙動に対するpHの影響データを取得した。得られたKdは $0.002 \sim 0.1 \text{ m}^3/\text{kg}$ であり、塩濃度およびpHの上昇にともないKdが低下した。本実験で取得したスメクタイトに対するSeのKdは、平成 21 年度に実施した、還元環境におけるスメクタイトへのSeの収着試験結果と同程度の値であった。本試験におけるSeのスメクタイトへの収着は、塩濃度およびpHに対し負の依存性を持つことから、鉱物の表面水酸基への表面錯体生成によるものであると推定された。収着挙動を電気三重層モデルによって解析した結果、モデル解析結果は実験結果を概ね再現できており、スメクタイトに対するSeの収着挙動は表面錯体形成により説明できることが確認された。

Thの収着試験では、花崗岩および泥岩、およびこれら岩石の構成鉱物である石英、長石、黒雲母およびスメクタイトを対象とし、収着挙動に対するpHおよび炭酸の影響データを取得

した。花崗岩中の収着傾向は石英の収着傾向と類似しているため、花崗岩中で支配的な収着鉱物は石英と考えられた。それに加え、炭酸濃度 0.1M での長石および黒雲母の Kd 値は、pH9 付近において石英より 2 桁程度高いことから、石英の寄与が小さくなる条件では、これらの鉱物が収着鉱物になる可能性が示された。一方、泥岩では、長石、黒雲母、スメクタイトのいずれも収着傾向が類似しており、これらの鉱物全てが収着に寄与すると考えられた。石英に対する Th の収着挙動を電気三重層モデルモデルによって解析した結果、モデル解析結果は実験結果を概ね再現できており、石英に対する Th の収着挙動は表面錯形成により説明できることが確認された。

Pu については、収着試験終了時の炭酸イオン濃度が $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{end}} < 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ となる領域を含んだ収着試験を堆積岩の砂岩と結晶質岩の花崗岩を対象に実施し、Kd を取得した。また、溶存している Pu の価数の同定を試みた。

収着試験終了時の炭酸イオン濃度が $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{end}} < 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ となる領域では、花崗岩と砂岩の Kd は、 $1 \text{ m}^3/\text{kg}$ のオーダーであり、既往の研究結果と同様に炭酸イオンに対して濃度依存性が無かった。一方、 $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{end}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 以上の領域では、花崗岩の Kd は $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{end}}$ が高くなるにつれて直線的に減少し、砂岩の Kd と同様の傾向を示した。

収着終了時に溶存している Pu の価数については、TTA 抽出によって有機相へ分離された Pu の直接的な放射能測定を試みたが、カラークエンチの影響により Pu の存在の有無を判断できなかった。しかしながら、水相に残る Pu の放射能を測定した結果、98% の Pu が有機相へ分離されたことが示され、収着終了時に存在している Pu の価数は +IV 価であることが示唆された。

第2章の参考文献

- (1) 土木学会岩盤力学委員会、深地層における軟岩の評価－調査・試験法と力学・水理モデル－報告書、277p、2002.
- (2) Y. Iida, T. Tanaka, T. Yamaguchi, S. Nakayama, “Sorption behavior of selenium(-II) on rocks under reducing conditions,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **48**[2], 279–291, 2011.
- (3) 白水晴雄, 粘土鉱物学－粘土科学の基礎－, 朝倉書店, 1988.
- (4) W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, 3rd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- (5) D. A. Dzombak, F. M. M. Morel, *Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide*, Wiley, New York, 1990.
- (6) 澁谷朝紀, 西川義朗, 乾真一, 内館信幸, 油井三和, “Se の岩石および鉱物に対する吸着挙動に関する研究”, PNC TN8410 94-395, 1994.
- (7) 日本原子力学会, “収着分配係数の測定方法－深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順: 2006”, AESJ-SC-F008:2006, 2006.
- (8) Kitamura, A., Fujiwara, K., Doi, R., Yoshida, Y.: Update of JAEA-TDB: Additional Selection of Thermodynamic Data for Solid and Gaseous Phases on Nickel, Selenium, Zirconium, Technetium, Thorium, Uranium, Neptunium, Plutonium and Americium, Update of Thermodynamic Data on Iodine, and some Modifications, JAEA-Data/Code 2012-006, Japan Atomic Energy Agency (2012).
- (9) Reiller P, Moulin V, Casanova F, Dautel Ch: On the study of Th(IV)-humic acid interactions by competition sorption studies with silica and determination of global interaction constants. *Radiochim Acta* 91, 513-524 (2003).
- (10) 日本原子力研究開発機構, “平成 24 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備報告書”, 2013.
- (11) T. Yamaguchi, S. Nakayama, T. Yoshida, “Interactions between anionic complex species of actinides and negatively charged mineral surfaces”, *Radiochim. Acta* **92**, 677-682, 2004.
- (12) S.C. Foti, E.C. Freiling, “The determination of the oxidation states of tracer uranium, neptunium and plutonium in aqueous media”, *Talanta*, **11**, 385-392, 1964.
- (13) 日本原子力研究開発機構, “平成 22 年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備報告書”, 2011.
- (14) J. F. Relyea, R. J. Serne, “Waste Isolation Safety Assessment Program - Controlled Sample Program Publication Number 2: Interlaboratory Comparison of Batch KD Values”, PNL-2872, 1979.
- (15) L. L. Ames, J. E. McGarrah, B. A. Walker, “Basalt-Radionuclide Reactions: FY-1981 Annual Report”, RHO-BW-CR-127P/PNL-3992, 1981.
- (16) G. S. Barney, “Radionuclide Sorption on Basalt-Interbed Materials - FY 1981 Annual Report”, RHO-BW-ST-35P, 1982.
- (17) G. M. N. Baston, J. A. Berry, M. Brownsword, T. G. Heath, C. J. Tweed, S. J. Williams, “Sorption of Plutonium and Americium on Repository, Backfill and Geological Materials Relevant to the JNFL Low-Level Radioactive Waste Repository at Rokkasho-Mura”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **353**, 957-964, 1995.
- (18) 妹尾宗明, 白橋浩一, 坂本義昭, 小西正郎, 森山昇, “浅地層土壌と合成地下水系におけるプルトニウムの分配係数の測定”, JAERI-M 88-038, 1988.
- (19) 石河寛昭, “最新液体シンチレーション測定法”, 南山堂, 1992.

3. 核種移行パラメータ設定の考え方と課題

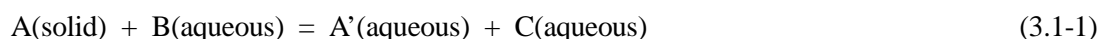
3.核種移行パラメータ設定の考え方と課題

高レベル放射性廃棄物処分の安全評価において重要な 19 元素 (Se、Zr、Nb、Tc、Pd、Sn、Cs、Sm、Pb、Po、Ra、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm) を対象とし、溶解度、拡散係数および収着分配係数を設定する考え方について整理し、課題の抽出を行った。

3.1 溶解度

3.1.1 溶解度設定の考え方

人工バリアとして設置される緩衝材の間隙水は還元性であることが示されている⁽¹⁾。還元条件では、主要な核種の多くは難溶性である。難溶性核種の場合、ガラス固化体からの溶出あるいは親核種からの崩壊によって間隙水中核種濃度が上昇するものの、ある濃度を超えると沈殿により固相を生成し、最終的には沈殿固相と間隙水中の溶存種とが化学平衡に達すると考えられる。この際、難溶性核種の間隙水中濃度は、沈殿固相の溶解度によって評価される。難溶性核種の溶解度は、固相と溶存種の平衡反応 (溶解反応) の平衡定数(K^0)と溶存種の活量係数(γ)から算出される。平衡定数は、溶存種および溶解制限固相の熱力学データ (標準モル生成自由エネルギー($\Delta_f G_m^0$)) から算出される。例えば以下の溶解反応



では、反応のエネルギー変化($\Delta_r G^0$)は $\Delta_f G_m^0$ から以下のように算出され、

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \sum \Delta_f G_m^0 (\text{products}) - \sum \Delta_f G_m^0 (\text{reactants}) \\ &= \Delta_f G_m^0 (A') + \Delta_f G_m^0 (C) - \Delta_f G_m^0 (A) - \Delta_f G_m^0 (B) \end{aligned} \quad (3.1-2)$$

平衡定数 K^0 と $\Delta_r G^0$ の関係は以下の通りである。

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \quad (3.1-3)$$

ここで R は気体定数、 T は温度(K)である。

式 3.1-1 において、溶存種 A' の活量 ($a(A')$) は以下の式で算出される。

$$a(A') = K^0 \times a(A) \times a(B) \div a(C) \quad (3.1-4)$$

活量から溶解度 (濃度) を算出するためには、溶存種の活量係数(γ)が必要となる。

$$[A'] = a(A') \div \gamma_{(A')} \quad (3.1-5)$$

このように、溶解度を評価するためには、熱力学データの整備、溶解/沈殿反応に寄与する沈殿固相および溶存種の決定、および活量係数の決定が必要となる。また、複数の化学種の平衡計算のためには、地球化学計算コードが必要となる。溶解度評価に必要な熱力学データは、これまで熱力学データベースとして取りまとめてきている⁽²⁾。沈殿固相および溶存種については、処分環境で生成するものを核種に応じて慎重に選択する必要がある。活量係数は、塩濃度の低い条件 (イオン強度 $<0.1M$) では、Debye-Hückel やDavies式等の簡便な活量補正式を用い

て算出可能であり⁽³⁾、海水環境のように塩濃度の高い条件（イオン強度≒0.6M）では、SITモデルやPitzerモデルのような⁽⁴⁾、より複雑なモデルを用いた活量補正手法が必要になる。地球化学計算コードは、PHREEQC、EQ3/6、MINTEQA2といったコードが、世界的に広く用いられている。さらに、計算により評価された溶解度は、溶解度実験によって確認する必要がある。溶解度の設定体系を図 3.1-1 に示す。

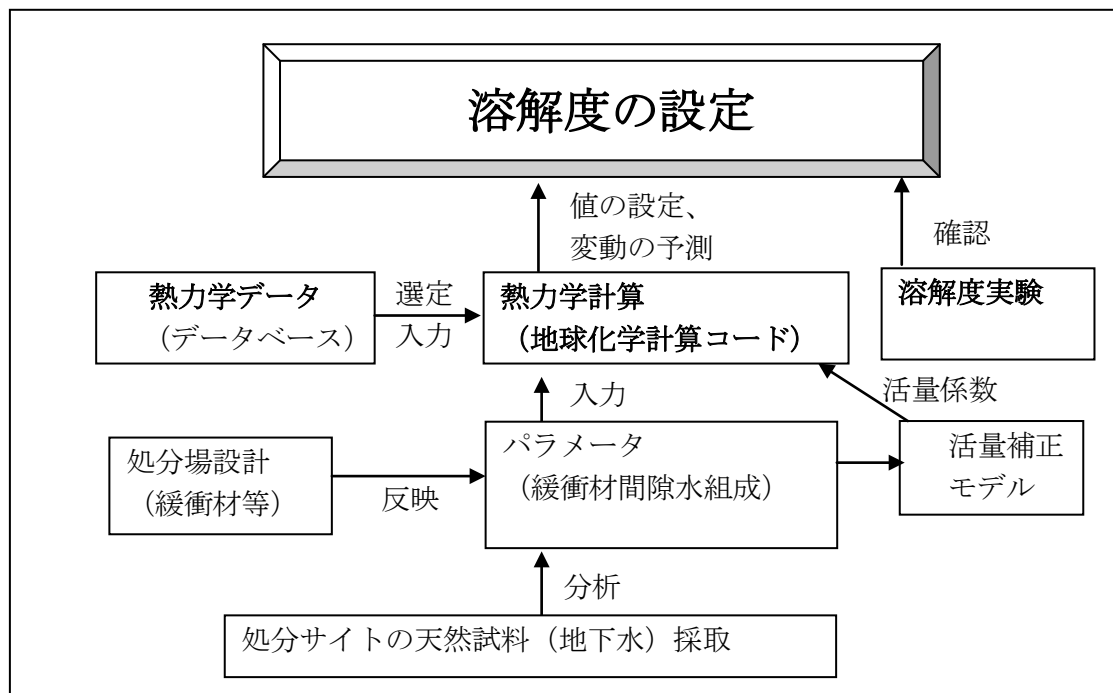


図 3.1-1 溶解度の設定体系

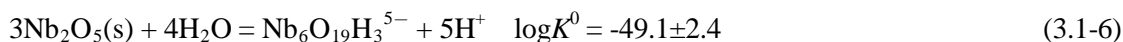
3.1.2 溶解度評価および課題抽出のための不確かさ解析

(1) 熱力学データ

対象とする 19 元素のうち、13 元素（Se、Zr、Nb、Tc、Pd、Sn、Pb、Th、Pa、U、Np、Pu、Am）について検討を行った（Cs、Raは易溶性である。Po(IV)はSe(IV)の化学アナログ、Sm(III)、Ac(III)、Cm(III)はAm(III)の化学アナログにより評価するため、本検討から除いた）。溶解度評価に用いる熱力学データはJAEA-TDB⁽²⁾を内部整合性、溶解度評価の保守性、最近報告されたデータのテストの観点で見直して用いた。見直しの結果、NbとPaについてはこれまでに報告されていない新しいデータを追加することとなった。

(a) ニオブ

ニオブについて、pH>9 の条件では六ニオブ酸イオンが支配的であることが知られている⁽⁵⁾が、JAEA-TDBにはデータが採用されていない。そこで図 3.1-2 に示すように、溶解度データ⁽⁶⁾とポリマー化データ⁽⁵⁾の両方を満たす平衡定数として



を決定した。ポリマー化のデータは $\text{Nb}_6\text{O}_{19}\text{H}_3^{5-}$ がpH > 9 で支配的であることを示しており、

ここから $\log K^0$ 値の-49.1を決定した。一方、図3.1-2の溶解度データのうち未飽和側からのデータに最もよく合う $\log K^0$ は-51.5であった。 $\log K^0$ 値-49.1の場合、pH9における $\text{Nb}_6\text{O}_{19}\text{H}_3^{5-}$ の濃度は 3.2×10^{-6} mol/Lとなり、通常用いられる分光学的検出方法の検出下限濃度に近いと考えられる。これらの検討より、-49.1を最確値に、-51.5を不確かさの範囲に含むように反応(3.1-6)の $\log K^0$ 値として -49.1 ± 2.4 を与えた。

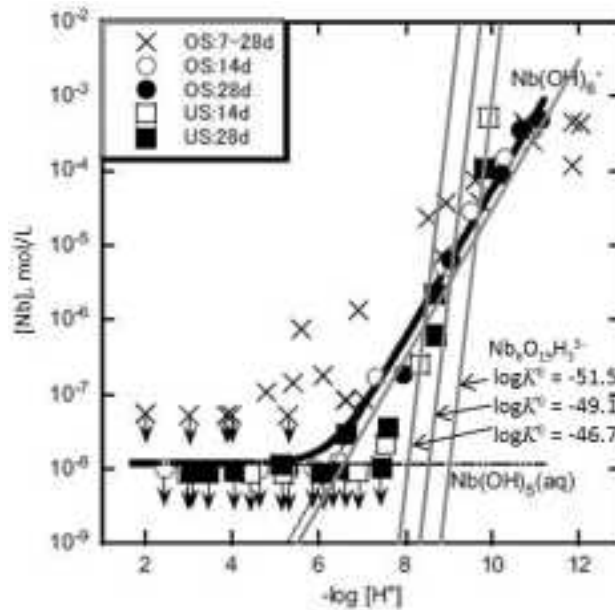
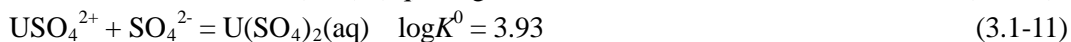
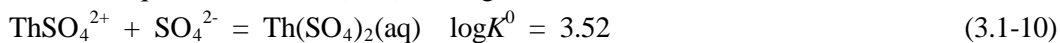
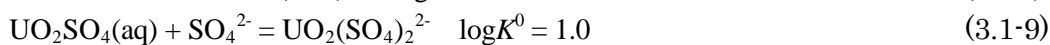
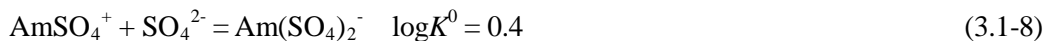
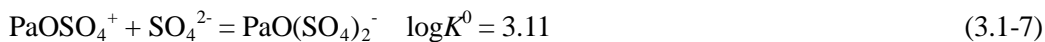


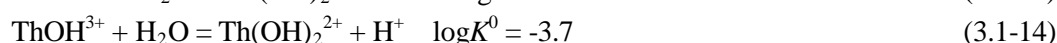
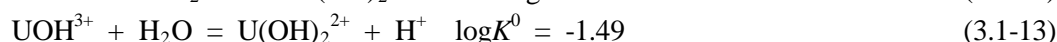
図3.1-2 ニオブの溶解度 (Yajimaら⁽⁶⁾より引用)

(b) プロトアクチニウム

JAEA-TDBは $\text{PaO}(\text{OH})_3(\text{aq})$ と $\text{Pa}(\text{OH})_5(\text{aq})$ の両方の $\log K^0$ を採用していた。これら二つの化学種は同じ組成を持ち、 $\log K^0$ 値を求められた時にも区別されていない。両方のデータを採用していることは適切でないので、ここではより信頼性の高い $\text{Pa}(\text{OH})_5(\text{aq})$ のデータを採用し、 $\text{PaO}(\text{OH})_3(\text{aq})$ のデータは用いないこととした。また、他のアクチニド元素が炭酸錯体を生成することが知られているのに対し、Paについては炭酸錯体のデータが存在しない。炭酸錯体を考慮できないために溶解度評価が保守性を失うことを避けるため、炭酸錯体の $\log K^0$ を評価して、採用することにした。硫酸錯体の平衡定数⁽²⁾を見ると、 PaO^{3+} の錯生成能は Am^{3+} や UO_2^{2+} と比べてはるかに高く、 Th^{4+} や U^{4+} のそれと近いことがわかる。



加水分解反応の $\log K^0$ を見ると、 PaO^{3+} は Th^{4+} より U^{4+} に近い性質を持つことがわかる⁽²⁾。



以上より、 PaO^{3+} の錯生成能は U^{4+} に類似すると判断し、表 3.1-1 に示すように $\text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ 、 $\text{U}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ 、 $\text{U}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ の $\log K^0$ を $\text{PaO}(\text{CO}_3)_5^{7-}$ 、 $\text{PaO}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ 、 $\text{PaO}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{3-}$ の $\log K^0$ として用いることにした。

表 3.1-1 PaO^{3+} および U^{4+} の反応についての平衡定数

| Reactions for PaO^{3+} | $\log K^0$ | Reactions for U^{4+} | $\log K^0$ |
|--|---------------------|--|---------------------|
| $\text{PaOSO}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$ = $\text{PaO}(\text{SO}_4)_2^-$ | 3.11 ± 0.27 | $\text{USO}_4^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ = $\text{U}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$ | 3.93 ± 0.28 |
| $\text{PaOOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ = $\text{PaO}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$ | -1.24 ± 0.02 | $\text{UOH}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ = $\text{U}(\text{OH})_2^{2+} + \text{H}^+$ | -1.49 ± 0.37 |
| $\text{PaOOH}^{2+} + 5\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ = $\text{PaO}(\text{CO}_3)_5^{7-} + \text{H}_2\text{O}$ | 31.79 ± 0.90 | $\text{UOH}^{3+} + 5\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ = $\text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-} + \text{H}_2\text{O}$ | 31.79 ± 0.90 |
| $\text{PaOOH}^{2+} + 4\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ = $\text{PaO}(\text{CO}_3)_4^{5-} + \text{H}_2\text{O}$ | 35.41 ± 0.94 | $\text{UOH}^{3+} + 4\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ = $\text{U}(\text{CO}_3)_4^{4-} + \text{H}_2\text{O}$ | 35.41 ± 0.94 |
| $\text{PaOOH}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ = $\text{PaO}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{3-} + \text{H}^+$ | 13.85 ± 1.12 | $\text{UOH}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ = $\text{U}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-} + \text{H}^+$ | 13.85 ± 1.12 |

(c) その他の元素

パラジウムについて、JAEA-TDBは $\text{Pd}(\text{cr})$ と $\text{Pd}(\text{s})$ の両方のデータを採用していた。JAEA-TDBにおいては、 PdOH^+ 、 $\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 、 $\text{Pd}(\text{OH})_3^-$ の $\log K^0$ が、安定なPd固相は $\text{Pd}(\text{s})$ であることを仮定して決められている。 $\text{Pd}(\text{s})$ よりも熱力学的に安定な $\text{Pd}(\text{cr})$ のデータも採用していることは、上記の事情との整合性を失わせるため適切ではない。内部整合性の維持の観点から、 $\text{Pd}(\text{cr})$ のデータは溶解度評価には用いないことにした。

JAEA-TDBは $\text{U}(\text{OH})_6^{2+}$ のデータを採用していない。理由は実験的根拠が十分でないことであるが、処分場にセメントが用いられ高アルカリ性の化学環境となった場合に $\text{U}(\text{OH})_6^{2+}$ が生成してウランの溶解度を高くする可能性を検討するため、ここではデータを採用した。近年報告された $\text{Ca}_4[\text{An}^{\text{IV}}(\text{OH})_8]^{4+}$ のデータは、最近報告されたデータのテストの観点で採用した($\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$)。Se, Zr, Tc, Sn, Pb, AmについてはJAEA-TDBをそのまま用いた。

(2)溶解度評価の方法

(a) 溶解度の不確かさ解析コード PA-SOL

広く用いられている地球化学計算コードEQ3/6⁽⁹⁾及びPHREEQC⁽¹⁰⁾にモンテカルロ法を用いる確率論的解析機能を付加し、溶解度の不確かさ解析コードPA-SOLを開発した。PA-SOLは、ラテン超キューブランダムサンプリングコードLHS⁽¹¹⁾により、各パラメータについて確率論的分布から値を取得し、多数のパラメータセットを生成する。パラメータセット毎に計算された溶解度の値は、統計論的後処理コード(SPOP)⁽¹²⁾により処理され、累積分布関数CDF (Cumulative Distribution Function)、補累積分布関数CCDF (Complementary Cumulative Distribution Function)、偏順位相関係数PRCC (Partial Rank Correlation Coefficient)が算出される。

(b) 平衡定数 $\log K^0$ に付随する誤差の扱い

平衡定数の誤差から、溶解度の誤差を評価する際には細心の注意が必要である。例えば、JAEA-TDB は以下のようなデータを選定している：



しかし、これらのデータから誤差伝搬の考え方により、



の $\log K^0$ を -16.67 ± 2.32 と見積もるのは間違いである。式(3.1-17)の反応の導出過程⁽²⁾を見ると、式(3.1-18)の反応の $\log K^0$ として -16.67 ± 0.03 ⁽¹³⁾ を採用していることがわかる。式(3.1-18)の反応の $\log K^0$ の誤差は 式(3.1-15)~(3.1-17)から評価してしまうと著しく過大評価になってしまう。そのような誤差の過大評価を避けるため、溶解度制限固相の主要な溶解反応の $\log K^0$ の誤差は、その導出過程に遡って決定した。誤差の導出過程を図 3.1-3 に示す線図に整理した。

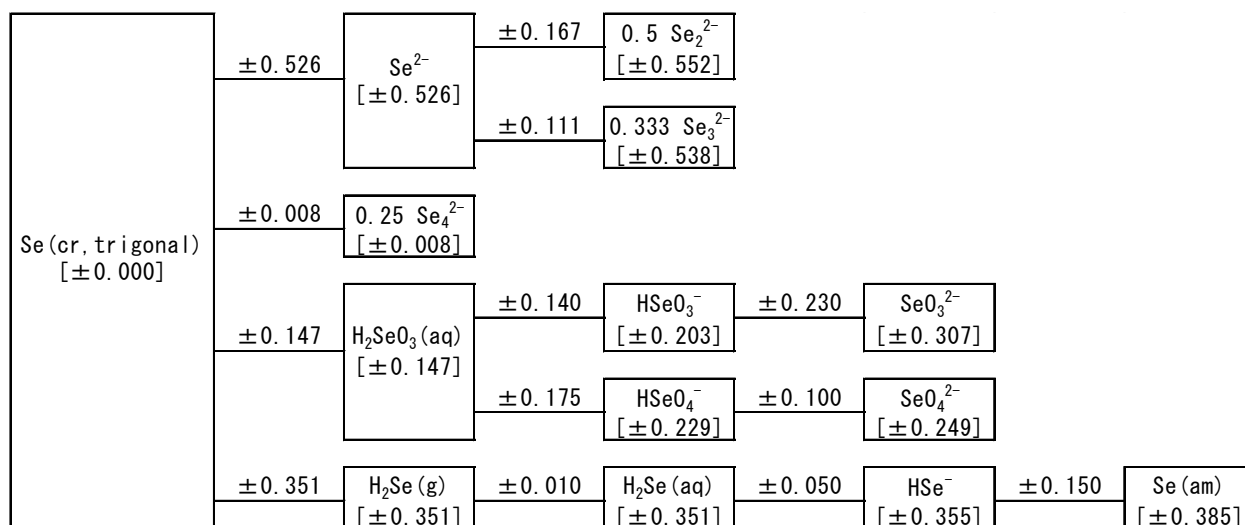
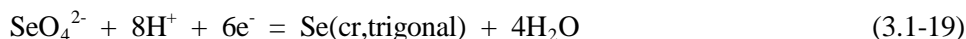


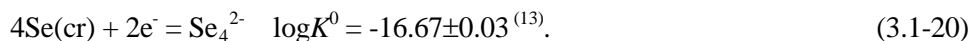
図3.1-3 $\log K^0$ の不確かさ推定のためのダイアグラム

もう一つの注意点は、地球化学計算コードで用いられる親化学種である。例えば、式(3.1-18)の反応の $\log K^0$ を適切に -16.67 ± 0.03 と選定したとしても、PhreeqCはその $\log K^0$ を使って Se_4^{2-} の濃度を計算するわけではない。 SeO_4^{2-} と HSe^- が親化学種に選ばれているので、 Se_4^{2-} の濃度は式(3.1-18)ではなく、式(3.1-15)~(3.1-17)を使って計算される。付随する誤差も、誤算伝搬を使って -16.67 ± 2.32 となってしまう。この問題を解決するため、特別のデータファイルを作成して溶解度の不確かさ解析に用いることとした。このデータファイルでは、溶解度制限固相の生成反応の $\log K^0$ には誤差ゼロを与えた。また、親化学種からある化学種が生成する反応の $\log K^0$ の誤差には、溶解度制限固相からその化学種が生成する反応の $\log K^0$ の誤差を与えた。例えば、

式(3.1-17)については、 340.074 ± 0.030 、下記の反応については -89.186 ± 0.000 を与えた。



これらの値を用いて誤差伝搬を考えれば、 Se_4^{2-} の濃度の不確かさは式(3.1-18)の $\log K^0$ と整合させることができる。



JAEA-TDB に収録されているデータと、ここで作成したデータファイルに収録されているデータを比較して表 3.1-2 に例示した。

表3.1-2 JAEA-TDBにおける平衡定数の不確かさと本事業で整備したデータライブラリにおける平衡定数の不確かさ

| Species | Compilation in JAEA-TDB | | Compilation in our data library | |
|----------------------------------|---|------------------------|---|-----------------------|
| | Reaction | $\log K^0$ | Reaction | $\log K^0$ |
| Se (cr, trigonal) | $\text{HSe}^- = \text{Se}(\text{cr}, \text{trigonal}) + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | 7.616 ± 0.355 | $\text{SeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Se}(\text{cr}, \text{trigonal}) + 4\text{H}_2\text{O}$ | 89.186 ± 0.000 |
| Se^{2-} | $\text{HSe}^- = \text{Se}^{2-} + \text{H}^+$ | -14.914 ± 0.634 | $\text{SeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Se}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 66.656 ± 0.526 |
| $\text{H}_2\text{Se}(\text{aq})$ | $\text{HSe}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{Se}(\text{aq})$ | 3.850 ± 0.050 | $\text{SeO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{Se}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$ | 85.420 ± 0.351 |
| HSeO_3^- | $\text{SeO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HSeO}_3^-$ | 8.360 ± 0.230 | $\text{SeO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HSeO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ | 36.399 ± 0.203 |
| HSe^- | $\text{SeO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{HSe}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ | 81.570 ± 0.435 | $\text{SeO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{HSe}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ | 81.570 ± 0.355 |
| SeO_3^{2-} | $\text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 28.039 ± 0.397 | $\text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 28.039 ± 0.307 |
| Se_3^{2-} | $\text{SeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6.667\text{e}^- = 0.333\text{Se}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 83.311 ± 0.593 | $\text{SeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6.667\text{e}^- = 0.333\text{Se}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 83.311 ± 0.538 |
| Se_4^{2-} | $\text{SeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6.5\text{e}^- = 0.25\text{Se}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 85.019 ± 0.141 | $\text{SeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6.5\text{e}^- = 0.25\text{Se}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 85.019 ± 0.008 |

(c) 地下水化学組成の変動幅

溶解度評価にはFRHP (fresh reducing high-pH, 降水系高pH)地下水組成⁽¹⁴⁾を用いた。溶解度に直接影響する可能性のあるpH, pe, 全炭酸濃度, Na濃度, 全窒素濃度は、表 3.1-3 に示すように不確かさ解析においては変動幅を設定した。これらの変動幅は恣意的に対数正規分布 (-3.09σ から $+3.09\sigma$ の間に限定) を与えた。具体的には、地下水化学組成の変動幅として対数スケールで ± 1 の範囲を正規分布の $\pm 3.09\sigma$ に相当するものとして与えた (図 3.1-4)。確率論的に 1000 ケースの溶解度解析を行った。また、表 3.1-3 に示すように、FRHPとは違ったタイプの 2 種類の地下水組成 SRHP⁽¹⁴⁾ (saline reducing high-pH, 海水系高pH) and OPC⁽¹⁵⁾ (普通ポルトランドセメントの影響を受けた組成) を溶解度評価に用い、安全評価シナリオによる溶解度の違いを確認することとした。

表 3.1-3 解析に用いた 3 種類の地下水組成

| | FRHP water | FRHP water (for uncertainty analysis) | SRHP Water | OPC water |
|----|------------|--|------------|-----------|
| pH | 8.4 | 7.4 – 9.4 Normal | 7.8 | 12.52 |
| pe | -4.7 | -5.7 – -3.7 Normal | -5.2 | -8.8 |
| Na | 2.8E-2 | 2.8E-3 – 2.8E-1 logarithmic normal | 5.7E-1 | 7.0E-5 |
| Ca | 5.3E-5 | 5.3E-5 | 1.4E-2 | 9.5E-3 |
| K | 1.2E-4 | 1.2E-4 | 3.4E-3 | 6.3E-6 |
| Mg | 4.2E-6 | 4.2E-6 | 1.5E-3 | 2.0E-10 |
| Fe | 2.0E-9 | 2.0E-9 | 2.2E-7 | - |
| Al | 3.4E-7 | 3.4E-7 | 3.2E-9 | 1.7E-4 |
| C | 1.6E-2 | 1.6E-3 – 1.6E-1 logarithmic normal | 2.2E-2 | 7.8E-6 |
| S | 1.1E-4 | 1.1E-4 | 7.2E-9 | 2.24E-5 |
| B | 2.9E-4 | 2.9E-4 | 1.7E-3 | - |
| P | 2.9E-6 | 2.9E-6 | 2.6E-7 | - |
| F | 5.4E-5 | 5.4E-5 | 1.0E-4 | - |
| N | 2.3E-5 | 2.3E-6 – 2.3E-4 logarithmic normal | 5.1E-3 | - |
| Cl | 1.5E-5 | 1.5E-5 | 5.9E-1 | 1.7E-4 |
| Si | 3.4E-4 | 3.4E-4 | 2.7E-4 | 1.1E-5 |

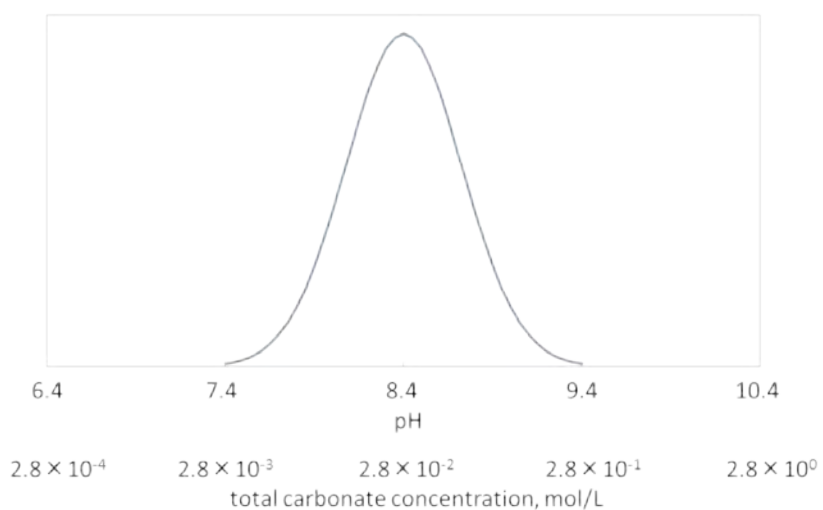
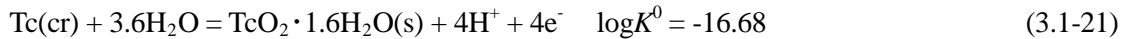


図3.1-4 不確かさ解析における確率分布

(d) 溶解度制限固相

溶解度制限固相は既往の溶解度評価⁽¹⁾ではFeSe₂(cr), ZrO₂(am), Nb₂O₅(am), TcO₂·2H₂O(am), Pd(cr), SnO₂(am), PbCO₃(cr), ThO₂(am), Pa₂O₅(s), UO₂(am), NpO₂(am), PuO₂(am) and AmOHCO₃(cr)が選定されていた。ここでは、溶解度試験⁽¹⁶⁾の結果に基づき、FeSe₂(cr)の代わりにSe(cr)を選定した。Tcについては、Tc(cr)とTcO₂·1.6H₂O(s)の両方が溶解度制限固相として知られている⁽¹⁷⁾。これら二つの固相の安定条件は平衡論的には

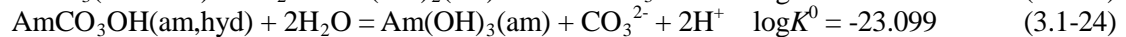
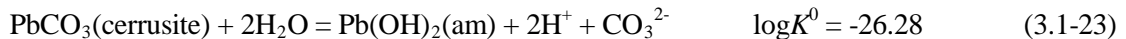


と記述され、これに沿ってpH-pe条件に応じて安定な固相を溶解度制限固相として用いることとした。同様に、PdについてはPd(s)⁽¹⁸⁾かPd(OH)₂(s)^(19,20)のいずれか安定な固相を平衡論的に選択することとした。



Zr, Sn, Th, U, Np, Pu, Amについては、非晶質と結晶質の固相のデータがJAEA-TDBには収録されている。結晶質の固相が溶解度制限固相になるか否かは論議の多いところであるが、根拠となる実験的知見は極めて限られている。ここでは中性からアルカリ性にかけての水質条件下で溶解度を制限する実験的知見のある非晶質の固相Zr(OH)₄(am,fresh), SnO₂(am), ThO₂(am,aged), UO₂(am), NpO₂(am), PuO₂(am,hyd), AmCO₃OH(am,hyd)を溶解度制限固相に選定した。Neck et al.⁽²¹⁾は結晶化度の違うトリウム酸化物の溶解度を実験的に調べ、溶解度はバルクの結晶質固相に制限されるのではなく、表面の非晶質部分によって制限されると結論づけている。ここで非晶質固相を選定したのは、Neck et al.⁽²¹⁾の結果と整合している。

PbとAmについては、炭酸塩固相が選定された。pHが高く、炭酸塩固相が安定でないOPC地下水組成でこれらの元素の溶解度が非現実的に高く評価されるのを防ぐため、水酸化物の固相も選定し、平衡論的に安定な固相を溶解度評価に用いることにした。



既往の溶解度評価では、USiO₄(cr,coffinite)を溶解度制限固相に選定しているものがあるが、ここではUO₂(am, hyd)を選定した。その根拠は、U(IV)とPu(IV)の化学的な類似性と、Pu(IV)の溶解度試験でPu(IV)のケイ酸塩がPuの溶解度を制限しなかった⁽²²⁾ことである。

NbとPaについては、特に新しい知見は見当たらないため、既往の溶解度評価⁽¹⁾で選定された固相Nb₂O₅(s)及びPa₂O₅(s)を選定した。溶解度制限固相は表 3.1-4 に表示した。

表3.1-4 溶解度解析の結果

| Element | Solubility-limiting solid | FRHP water | | | | | | SRHP water | | | OPC water | | | |
|---------|--|------------------------------|---|------------------------|------------------------|-------------------------|--|--------------------------------|--------------------|---|---|--------------------|--|-----------------|
| | | Most likely value evaluation | | | Uncertainty analysis | | | Most likely value evaluation | | | Most likely value evaluation | | | |
| | | Solubility (mol/L) | Major aqueous species | Share | 2.5 percentile (mol/L) | 97.5 percentile (mol/L) | Major influential parameters | PRCC | Solubility (mol/L) | Major aqueous species | Share | Solubility (mol/L) | Major aqueous species | Share |
| Se | SeSe ₂ (trigonal) | 7E-7 | Se ₄ ²⁻ HSe ⁻ Se ₃ ²⁻ | 55% 40% 5% | 4E-8 | 2E-5 | pe pH logK ⁰ of Se ₃ ²⁻ logK ⁰ of HSe | -0.98 -0.7 +0.5 +0.4 | 2E-5 | HSe Se ₄ ²⁻ Se ₃ ²⁻ | 83% 34% 3% | soluble | - | - |
| Zr | Zr(OH) ₄ (am) | 1E-4 | Zr(OH) ₄ (aq) Zr(OH) ₃ (aq) | 97% 3% | 2E-5 | 9E-4 | logK ⁰ of Zr ₄ (OH) ₁₆ (aq) logK ⁰ of Zr(OH) ₄ (aq) | +0.96 -0.6 | 1E-4 | Zr(OH) ₄ (aq) Zr(OH) ₃ (aq) | 97% 3% | 1E-4 | Zr(OH) ₄ (aq) Ca ₂ Zr(OH) ₁₆ ²⁺ Zr(OH) ₃ (aq) | 93% 4% 3% |
| Nb | Nb ₂ O ₅ (s) | 2E-5 | Nb ₂ O ₅ (H ⁺) ⁵ Nb(OH) ₅ Nb ₂ O ₅ (H ⁺) ⁵ | 94% 5% 0% | 3E-7 | 5E-1 | pH logK ⁰ of Nb ₂ O ₅ (H ⁺) ⁵ logK ⁰ of Nb(OH) ₅ Na concentration | +0.95 +0.9 +0.6 +0.5 | 1E-6 | Nb ₂ O ₅ (H ⁺) ⁵ Nb(OH) ₅ Nb(OH) ₃ (aq) | 71% 27% 2% | soluble | - | - |
| Tc | TcO ₂ ·1.8H ₂ O or Tc(cr) | 8E-11 | Tc(OH) ₇ (aq) TcCO ₃ (OH) ₅ TcCO ₃ (OH) ₂ (aq) | 90% 6% 4% | 1E-14 | 5E-9 | pe pH logK ⁰ of Tc(or) | +0.82 +0.82 0.8 | 2E-15 | Tc(OH) ₇ (aq) TcCO ₃ (OH) ₅ | 99% 0% | 3E-9 | Tc(OH) ₅ Tc(OH) ₂ (aq) | 98% 2% |
| Pd | Pd(OH) ₂ (s) or Pd(s) | 5E-26 | Pd(OH) ₂ (aq) | 100% | 6E-28 | 9E-24 | pe pH logK ⁰ of Pd(s) | +0.93 +0.93 +0.9 | 9E-23 | Pd(NH ₃) ₄ ²⁺ | 100% | 2E-24 | Pd(OH) ₂ Pd(OH) ₂ (aq) | 97% 3% |
| Sn | SnO ₂ (am) | 1E-7 | Sn(OH) ₄ (aq) Sn(OH) ₃ Sn(OH) ₆ ²⁻ | 59% 40% 1% | 7E-8 | 3E-7 | pH logK ⁰ of Sn(OH) ₃ Na concentration logK ⁰ of Sn(OH) ₆ ²⁻ | +0.98 +0.93 -0.2 +0.1 | 7E-8 | Sn(OH) ₄ (aq) Sn(OH) ₃ | 82% 18% | 4E-1 | Sn(OH) ₆ ²⁻ | 100% |
| Pb | PbCO ₃ (cerussite) or Pb(OH) ₂ (am) | 1E-6 | PbCO ₃ (aq) Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ PbOH ⁺ | 83% 15% 1% | 7E-7 | 3E-5 | logK ⁰ of PbCO ₃ (aq) pe logK ⁰ of Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ total carbonate concentration | -0.6 -0.4 -0.3 -0.3 | 8E-6 | Pb(OH) ₂ PbCO ₃ (aq) Pb ₂ Pb ²⁺ PbO ₂ ²⁺ | 29% 25% 14% 12% 11% 5% 4% | 1E-1 | Pb(OH) ₂ Pb(OH) ₂ (aq) | 99% 99% |
| Th | ThO ₂ (am hyd) | 1E-7 | Th(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻ Th(CO ₃) ₄ (OH) ⁴⁻ Th(OH) ₄ (aq) | 98% 1% 1% | 3E-9 | 1E-5 | total carbonate concentration logK ⁰ of Th(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻ pH | +0.91 -0.8 +0.2 | 1E-9 | Th(OH) ₄ (aq) Th(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻ | 96% 4% | 1E-9 | Th(OH) ₄ (aq) | 100% |
| Pa | Pa ₂ O ₅ (s) | 2E-3 | PaO(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻ PaO(CO ₃) ₄ ⁴⁻ | 99% 1% | 2E-5 | 2E-2 | total carbonate concentration logK ⁰ of PaO(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻ pH | +0.93 +0.8 +0.6 | 8E-7 | PaO(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻ | 100% | 1E-9 | Pa(OH) ₅ (aq) PaO(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻ | 78% 22% |
| U | UO ₂ (am hyd) | 2E-5 | UO ₂ (CO ₃) ₂ ⁴⁻ UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁵⁻ | 99% 1% | 1E-8 | 6E-3 | total carbonate concentration pH pe logK ⁰ of UO ₂ (CO ₃) ₂ ⁴⁻ | +0.91 +0.9 +0.8 +0.7 | 3E-9 | U(OH) ₄ (aq) U(OH) ₃ ⁻ | 99% 1% | 8E-7 | UO ₂ (OH) ₂ ²⁻ UO ₂ (OH) ₂ | 80% 20% |
| Np | NpO ₂ (am hyd) | 7E-8 | Np(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻ Np(OH) ₄ (aq) Np(CO ₃) ₄ ⁴⁻ | 98% 1% 0% | 3E-9 | 2E-6 | total carbonate concentration logK ⁰ of Np(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻ pe logK ⁰ of Np(OH) ₄ (aq) | +0.95 -0.7 -0.2 -0.2 | 9E-10 | Np(OH) ₄ (aq) Np(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻ | 97% 3% | 1E-9 | Np(OH) ₄ (aq) | 100% |
| Pu | PuO ₂ (am hyd) | 8E-8 | Pu(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻ PuCO ₃ PuCO ₃ ⁻ Pu(CO ₃) ₃ ³⁻ | 86% 12% 1% 1% | 2E-9 | 4E-6 | total carbonate concentration logK ⁰ of Pu(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻ pH logK ⁰ of Pu(CO ₃) ₃ ³⁻ | +0.9 +0.9 -0.5 +0.3 | 4E-8 | PuSiO(OH) ₂ ²⁻ PuCO ₃ Pu ³⁺ PuOH ²⁺ | 93% 5% 1% 1% | 1E-11 | Pu(OH) ₄ (aq) | 100% |
| Am | AmCO ₃ (OH)(am hyd) or Am(OH) ₃ (am) | 4E-6 | Am(CO ₃) ₂ Am(CO ₃) ₃ ³⁻ AmCO ₃ ⁻ AmSiO(OH) ₂ ²⁻ | 88% 7% 5% 1% | 7E-7 | 1E-4 | logK ⁰ of Am(CO ₃) ₂ total carbonate concentration logK ⁰ of Am(CO ₃) ₃ ³⁻ logK ⁰ of AmCO ₃ ⁻ | -0.8 -0.8 -0.4 -0.3 | 3E-5 | AmSiO(OH) ₂ ²⁻ AmCO ₃ ⁻ Am ³⁺ AmO ²⁺ AmOH ₂ ⁺ | 92% 5% 1% 1% 0% | 1E-12 | Am(OH) ₃ (am) Am(OH) ₃ | 99% 1% |

(3) 溶解度評価結果と不確かさの要因分析

(a) 地下水組成の変動幅の溶解度評価結果への影響

溶解度評価結果を表 3.1-4 に示した。FRHP地下水組成に対するSe, Zr, Pa, U, Amの溶解度は既往の評価結果⁽²⁾と比べて著しく高かった。その理由は、

- Seの溶解度制限固相をFeSe₂(cr)からSe(cr, trigonal)に変更したこと
- Zr₄(OH)₁₆(aq)を考慮したこと
- Paの炭酸錯体を考慮したこと
- U(VI)の液相種を考慮したこと
- AmSiO(OH)₃²⁺を考慮したこと

である。Paの炭酸錯体のlogK⁰は実験値ではなく評価した値であることには注意が必要である。

Tcの溶解度は既往の評価結果⁽²⁾と比べて著しく低くなった。これはTc(cr)も溶解度制限固相として考慮したからである。

SRHP地下水組成に対する溶解度は、FRHP地下水組成に対するものと比べて大差なく、最も差が大きかったのはSeで、SRHP地下水組成のほうが約30倍溶解度が高かった。この差は、式(3.1-15)の反応で、SRHP地下水組成のほうがpHが低く、peも低いために生じるものである。

OPC地下水組成では、Se, Nb, Sn, Pbの溶解度はFRHP地下水条件下に比べて著しく高くなった。Se₄²⁻, Nb₆O₁₉H₂⁶⁻, Sn(OH)₆²⁻, Pb(OH)₄²⁻が生成することが、溶解度が高くなる理由である。OPC地下水組成下ではこのように溶解度が高くなる可能性があるため、OPCの影響を受けた地下水が直接廃棄体に接触するようなシナリオでは地層処分の安全性を示すことは容易でないと考えられる。

OPC地下水組成下で、Th, Pa, U, Np, Pu, Amの溶解度はFRHP地下水組成下よりも低くなった。これらの元素については、水酸化炭酸錯体の生成によりFRHP地下水組成下で溶解度が高くなっている。Zr, Th, U, Np, Puについて考慮したCa-Metal(IV)-OH三元錯体は、OPC地下水組成下で生成する可能性が考えられたが、これらの錯体が溶解度を支配することはなく、わずかにCa₂Zr(OH)₆²⁺がZrの濃度の4%を占めたのみであった。U(OH)₆²⁺はOPC地下水組成下で安定なU(IV)の液相種であるが、ウランの溶解度はU(VI)の液相種UO₂(OH)₄²⁻及びUO₂(OH)₃⁻が支配する評価結果となった。

(b) FRHP 地下水条件下における溶解度の不確かさ解析

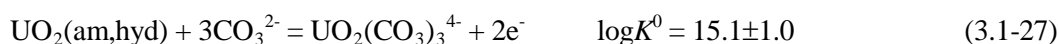
溶解度の不確かさ解析の結果を表 3.1-4 と図 3.1-5 に示した。2.5%値と 97.5%値で表示した溶解度の不確かさの幅は、Nb, Tc, U について大きく、5~7 桁にも及んでいた。Nb の溶解度は主に



によって制限されており、PRCCは表 3.1-4 に示すとおり六ニオブ酸イオンのlogK⁰ とpHが高くなっている。これはNbの溶解度の不確かさは主に六ニオブ酸イオンのlogK⁰ の不確かさとpHの不確かさによって生じていることを示している。Tcの溶解度は主に



によって制限されており、Tcの溶解度の不確かさは、主にpe, pH, Tc(cr)の溶解反応のlogK⁰ の不確かさによって生じていることがわかる。Uの溶解度は主に



によって制限されており、Uの溶解度の不確かさは主にUO₂(am,hyd) が酸化されて溶解する反応のlogK⁰、全炭酸濃度、pH、peの不確かさによって生じている。

溶解度の不確かさはSe, Pd, Th, Pa, Np, Pu, Amについては、中程度、2~4 桁となっていた。これらの元素の溶解度の不確かさには、地下水化学組成の変動幅とlogK⁰ の不確かさの両方が寄与していた。Paの溶解度は実験的にデータが得られていない炭酸錯体生成によって支配されていた。



Zr, Sn, Pb については溶解度の不確かさは小さく、2桁未満の幅であった。これらの元素については、地下水組成が溶解度に与える影響が小さくなっている。

図 3.1-5 には溶解度の分布（補累積分布関数）を、不確かさの大きい元素である Nb, Tc, U、中程度の不確かさを示す元素では Pa, Np、不確かさの小さい元素である Zr について例示した。

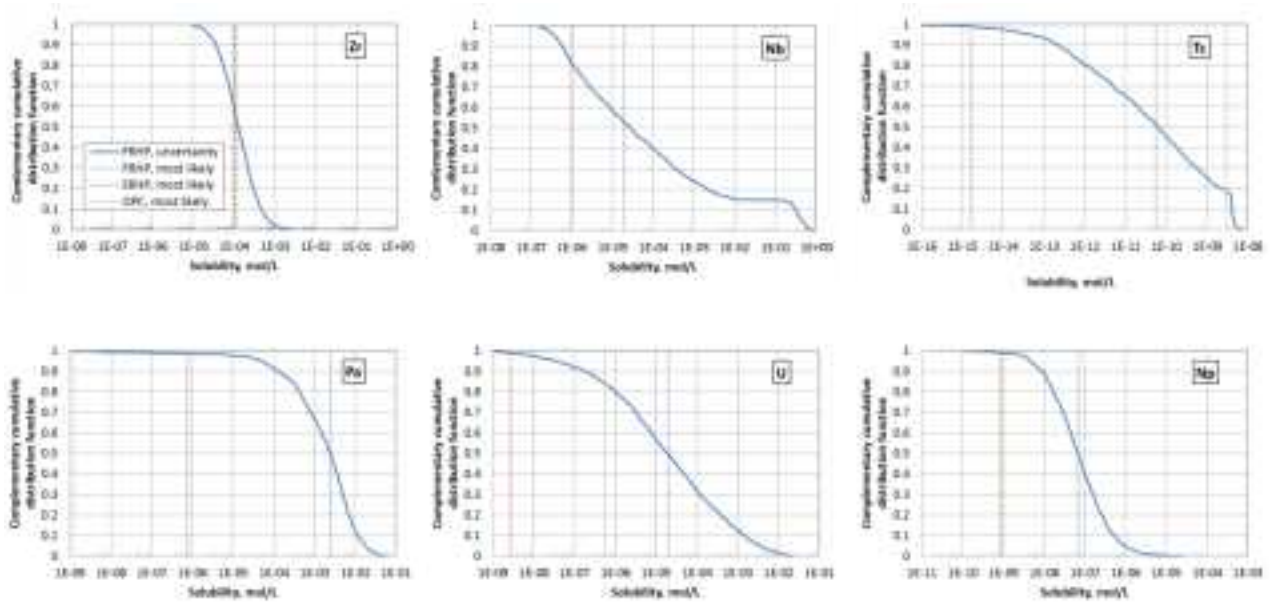


図3.1-5 溶解度不確かさ解析の結果 (Nb、Tc、Uには大きい不確かさ、Pa、Npには中程度の不確かさ、Zrには小さい不確かさが存在)

3.1.3 溶解度評価における未整備データおよび課題

上記の不確かさ解析により、Nb、Tc、Uの熱力学データに付随する誤差の影響が大きいことが確認された。これらのデータに関しては、精度の高いデータ取得が必要である。また、Po、Sm、Ac、Cmに関しては熱力学データが未整備であり、Po(IV)はSe(IV)のデータを、Sm(III)、Ac(III)、Cm(III)のデータはAm(III)の化学アナログを用いて評価せざるを得ない。熱力学データ以外の課題として、緩衝材間隙水の物理化学によるものが挙げられる。間隙は非常に狭い (<1nm) ため、間隙水は自由水とは異なる特性が予想されるものの、間隙水特性 (活量、誘電率、水和特性等) に関する知見が不十分である。また、間隙水における酸化還元平衡/非平衡について不明な点が多いため、硫黄、窒素、炭素の酸化還元によるEhおよび炭酸濃度の変動等についても明確になっていない。さらに、海水環境のように塩濃度の高い条件では、SITモデルやPitzerモデルのような活量補正手法が必要になるものの、イオン相互作用係数といったモデルパラメータの整備が十分ではないことも課題として挙げられる。

3.2 拡散係数

3.2.1 拡散係数設定の考え方

安全評価に用いる拡散係数を設定するためには、緩衝材物性や地下水組成の時間的変遷を考慮する必要がある。このような拡散係数の設定のために、従来から拡散係数データが取得されている。拡散係数は、緩衝材の物理化学特性（材料構成、密度、間隙率、鉱物表面電荷等）、間隙水の水質及び温度、核種の溶存化学形態等の影響を受けることが考えられることから、拡散係数データに加え、これらの情報も併せてデータベースに整備してきた。しかしながら、長期的な処分環境変動（緩衝材の変質や地下水組成の変化）に対し、全ての核種を対象として網羅的に拡散係数データを取得・整備することは不可能である。そのため、環境変化に伴う拡散係数の変動を評価する手法を構築する必要がある。

ベントナイト-砂混合圧縮体の概念図を図 3.2-1 に示す。ベントナイト-砂混合圧縮体は主成分であるモンモリロナイトと石英等の随伴鉱物で構成され、モンモリロナイトは 10 層程度から成る重層体を形成しており、ベントナイト中の間隙は、鉱物粒子の間にある粒子間間隙とモンモリロナイト層間の層間間隙とに分けられる（図 3.2-2）。モンモリロナイトの表面は負に帯電しており、溶存イオンは表面電荷の影響を受ける。陽イオンは表面に濃集される一方、陰イオンは表面から排除される（図 3.2-3）。特に幅の狭い層間間隙ではこの傾向が顕著となり、いわゆる陽イオンの表面拡散現象⁽²³⁾および陰イオン排除効果⁽²⁴⁾により、両イオンの拡散挙動に違いが生じる。また、表面近傍では、水分子が表面に電氣的に拘束されることにより、粘性が高くなると考えられている（図 3.2-3）。これらの事象を考慮し、これまで細孔拡散モデル、陽イオンの表面拡散を取り扱えるモデル、陰イオンの排除効果を表現するモデル、固相表面の電氣的性質に基づきイオンの電荷によって異なる拡散挙動を表現するモデル等、多くの拡散モデルの構築が進められてきた⁽²⁵⁾。しかしながら、全ての核種の移行を評価できる拡散モデルは整備されていない。そのため現状では、既往の拡散データおよび拡散モデル計算を複合的に考慮することにより、拡散係数を設定することが現実的であると考えられる。

図 3.2-4 に設定体系の概念を示す。具体的な拡散係数の設定手順は以下の通りである。

- ① 処分場設計や地下水条件から、緩衝材環境データを設定。
- ② 既往の拡散データの品質を確認。
- ③ 既往の拡散データの分布および傾向を把握。
- ④ 既往データの分布および傾向を説明可能な機構論的拡散モデルにより、基本的なシナリオおよび環境変動に対応する値を評価。
- ⑤ 環境変動・緩衝材変質を考慮した拡散試験により、設定値の妥当性を判断。整合していなければ原因を解明して保守的な値を設定。

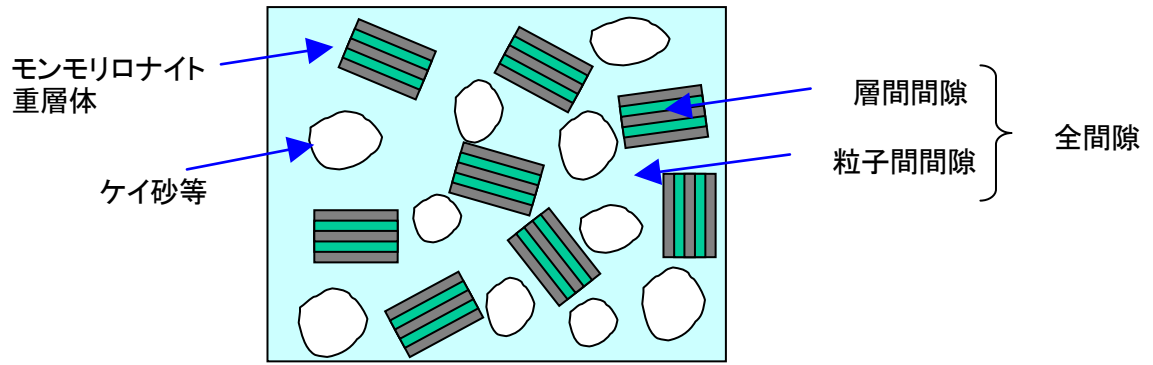


図 3.2-1 ベントナイト-砂混合圧縮体の概念図

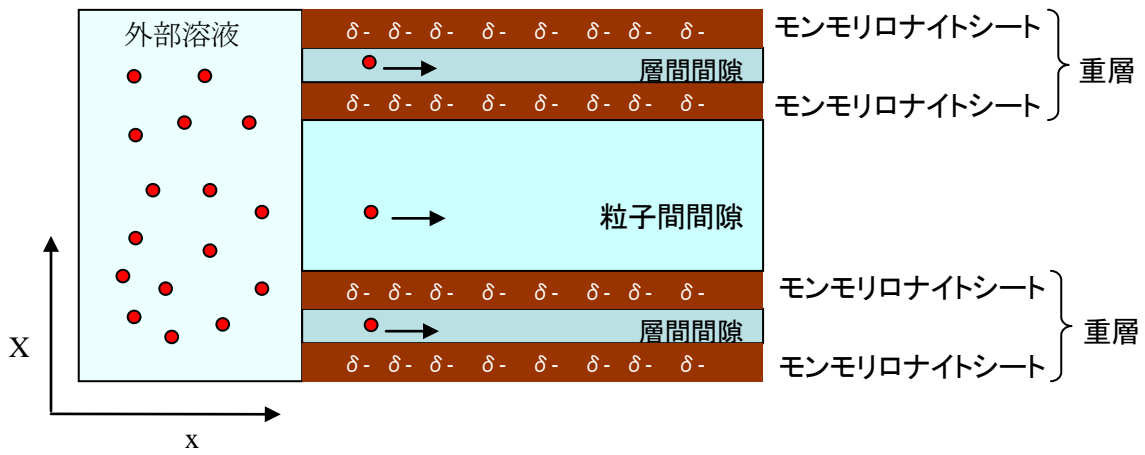


図 3.2-2 核種移行経路の概念図

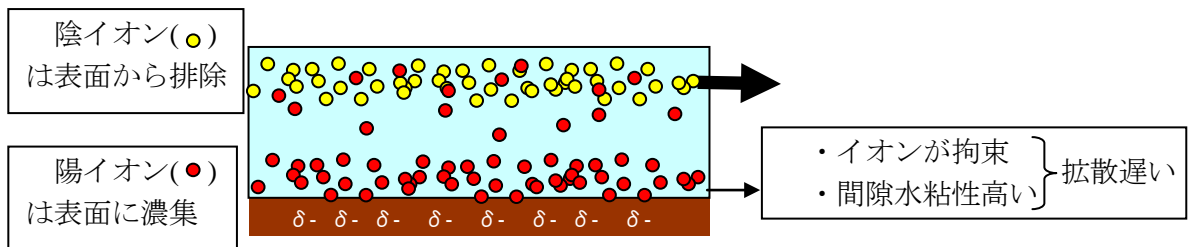


図 3.2-3 イオンの電荷による間隙内分布の違い

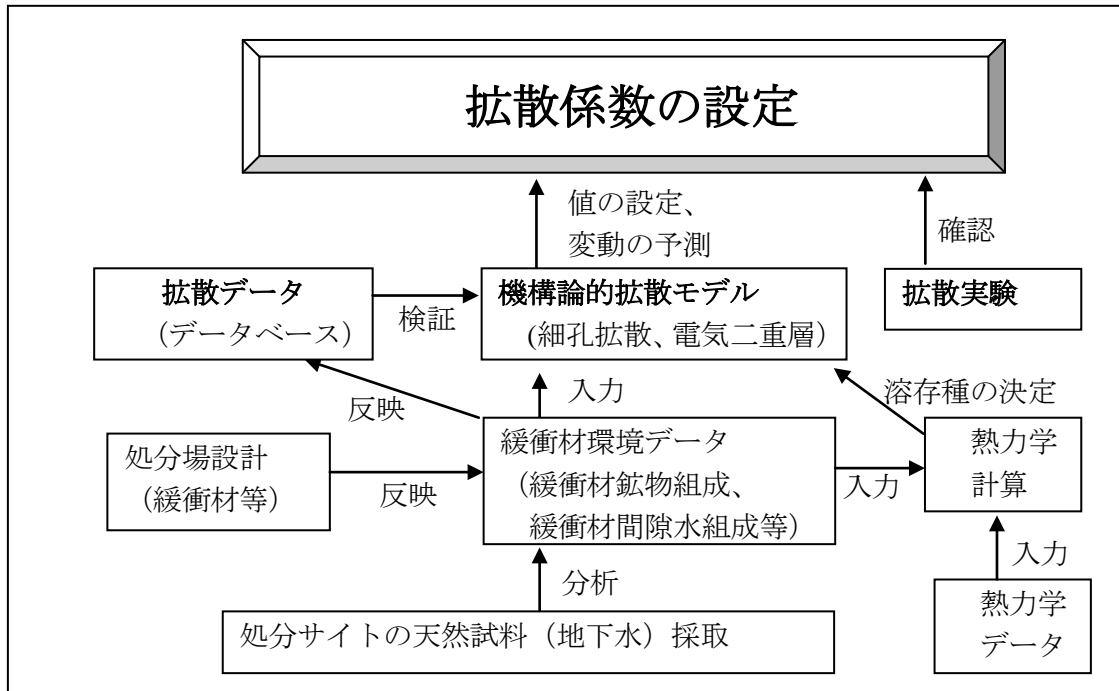


図 3.2-4 拡散係数の設定体系

3.2.2 拡散係数設定手法

緩衝材間隙水中の溶存種の拡散挙動は、固相表面との電気的相互作用の影響を受ける。また、この影響は溶存種の電荷によって異なる。3.1 節において熱力学データから推定した、各元素の支配的な溶存種および電荷を表 3.2-1 にまとめた。ここで、Po(IV)は Se(IV)の化学アナログ、Sm(III), Ac(III), Cm(III)は Am(III)の化学アナログを用いて溶存種を設定した。これらの溶存種を中性溶存種、陰イオン種、陽イオン種に分け、それぞれの拡散係数設定手法について検討した。

表 3.2-1 対象元素の支配的な溶存種と電荷

| 元素 | 支配的溶存種 | 電荷 | 元素 | 支配的溶存種 | 電荷 |
|----|--|----|----|--|----|
| Se | HSe ⁻ | -1 | Ac | Ac(CO ₃) ₂ ⁻ | -1 |
| | Se ₄ ²⁻ | -2 | | AcSiO(OH) ₃ ²⁺ | +2 |
| Zr | Zr ₄ (OH) ₁₆ (aq) | 0 | Th | Th(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻ | -2 |
| Nb | Nb ₆ O ₁₉ H ₃ ⁵⁻ | -5 | | Th(OH) ₄ (aq) | 0 |
| Tc | TcO(OH) ₂ (aq) | 0 | Pa | PaO(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ³⁻ | -3 |
| Pd | Pd(OH) ₂ (aq) | 0 | U | UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻ | -4 |
| | Pd(NH ₃) ₄ ²⁺ | +2 | | U(OH) ₄ (aq) | 0 |
| Sn | Sn(OH) ₄ (aq) | 0 | Np | Np(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻ | -2 |
| Cs | Cs ⁺ | +1 | | Np(OH) ₄ (aq) | 0 |
| Sm | Sm(CO ₃) ₂ ⁻ | -1 | Pu | Pu(CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻ | -2 |
| | SmSiO(OH) ₃ ²⁺ | +2 | | PuSiO(OH) ₃ ²⁺ | +2 |
| Pb | PbCO ₃ (aq) | 0 | Am | Am(CO ₃) ₂ ⁻ | -2 |
| | PbCl ₂ (aq) | 0 | | AmSiO(OH) ₃ ²⁺ | +2 |
| | PbCl ⁺ | +1 | Cm | Cm(CO ₃) ₂ ⁻ | -1 |
| Po | PoO ₃ ²⁻ | -2 | | CmSiO(OH) ₃ ²⁺ | +2 |
| Ra | Ra ²⁺ | +2 | | | |

(1) 中性溶存種

Zr₄(OH)₁₆(aq)やTh(OH)₄(aq)等、電氣的に中性の溶存種は、モンモリロナイト表面負電荷との電氣的相互作用がないため、以下に示す細孔拡散モデル⁽²⁶⁾のような比較的単純なモデルによって、拡散係数の評価が可能である。

$$D_p = G_p \frac{\eta_0}{\eta_p} \phi_p D_v \quad (3.2-1)$$

ここで、 D_p は間隙中の拡散係数、 G_p は間隙の形状因子、 η_0 はバルク水の粘性、 η_p は間隙水の粘性、 ϕ_p は全間隙率、 D_v は自由水中の拡散係数である。形状因子と粘性のパラメータである

$G_p \frac{\eta_0}{\eta_p}$ の値は、例えば、ベントナイト (Kunigel V1) 混合率を変化させて取得したHTOの拡散

実験値⁽²⁷⁾等から算出可能である。自由水中の拡散係数は D_v は、溶存種のイオン半径、電気伝導度等から推定可能である⁽²⁸⁾。

(2) 陰イオン種

HSe等の、単純な陰イオン種の拡散係数は、陰イオン排除モデルにより評価可能である。ベントナイト間隙水中において陰イオンは、モンモリロナイト表面負電荷との電氣的反発により間隙から排除される（図 3.2-3）。特に幅の狭い層間間隙ではその効果が大きくなるため、比較的幅の広い粒子間間隙（図 3.2-2）のみを移行すると仮定した陰イオン拡散モデルが構築されている⁽²⁵⁾。

$$D_{mp} = G_{mp} \frac{\eta_0}{\eta_{mp}} \phi_{mp} D_v \quad (3.2-2)$$

ここで、 ϕ_{mp} は粒子間間隙率、 G_{mp} は粒子間隙の形状因子、 η_{mp} は粒子間間隙水の粘性であり、 ϕ_{mp} はベントナイト-砂圧縮体の透水性から見積もられている。また、

$$G_{mp} \frac{\eta_0}{\eta_{mp}} \approx G_p \frac{\eta_0}{\eta_p} \quad (3.2-3)$$

と近似されている。ここで、粒子間間隙率は全間隙率より小さいため、陰イオンの拡散係数は中性溶存種と比べて小さい値となる。陰イオンは層間も移行するという知見⁽²⁹⁾もあるものの、このようなモデルにより概ね評価可能である。

一方、 $\text{Th}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^2$ 、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_2$ 等の錯イオンの場合、間隙水におけるOHや CO_3^{2-} 等のイオンの活量が自由水中とは異なるため、間隙水中での溶存化学形が自由水中での予想形と異なるおそれがある。また、拡散の遅い負電荷の錯イオンが、拡散の速い化学形（例えば中性溶存種）と化学平衡の状態にある場合、速い溶存種の拡散が元素の移行を支配する可能性がある。そのため、このような元素の拡散係数を設定する際には、支配化学種のみならず、共存する全ての溶存化学種の拡散挙動を考慮する必要がある。

(3) 陽イオン種

一般に、 Cs^+ 等の陽イオン種の拡散係数は、HTOや陰イオンに比べ高い実験値が報告されている⁽³⁰⁾。これは、モンモリロナイト表面負電荷に陽イオンが引きつけられ、間隙水中イオン濃度が外部溶液中の濃度に比べて高い状態にあることから、拡散係数を外部溶液間の濃度勾配から算出した場合、間隙内での実際の拡散係数より高い値となってしまいうためである。実験から得られる拡散係数値と間隙内での拡散係数の相関を示すモデルはいくつか報告されている。主なものは間隙内細孔拡散モデルに、電氣的相互作用を表現するドナン平衡や電気二重層モデル、表面拡散モデル等を組み合わせたものである⁽³¹⁾。しかしながら、図 3.2-3 に示すように、間隙水中での陽イオンはモンモリロナイト表面に電氣的に拘束され、かつ、固相表面では間隙水粘性が高いことから、陽イオン種の拡散係数は中性溶存種に比べて低くなることが予想される。陽イオンの拡散現象を解明するためには、固相表面でのイオンの存在状態、すなわち収着挙動とあわせて検討する必要がある。モンモリロナイトはSi四面体シート2枚の間にAl八面体シートを挟んだ2:1型層状ケイ酸塩であり、シロキサン表面のイオン交換サイトと、結晶端/エッジ表面水酸基による表面錯形成サイトの2種類の収着サイトをもつ（図 3.2-5）。シロキサン表面のイオン交換サイトは主として層間間隙に存在し、 Cs^+ 等の陽イオンが選択的に収着される。一方、結晶端/エッジ表面水酸基の表面錯形成サイトは粒子間間隙に存在し、表面水酸基の解離状態によって陽イ

オンまたは陰イオンを選択的に収着する。例えばCs⁺イオンでは、イオン交換収着しているもののうち、シロキサン極表面（Stern層）に存在するイオンは動けないものの、やや離れた場所（拡散層）に存在するイオンは可動であることが言われている⁽³¹⁾。Ochsらによると、Stern層に存在するイオンは全イオン中の68%と見積もられているものの、環境条件によって存在比は変化する可能性がある。また、Pd(NH₃)₄²⁺やAmSiO(OH)₃²⁺等の錯イオンについては、間隙水中での収着挙動や存在形態についても不明な点が多い。さらに、モンモリロナイト層間は幅が非常に狭いため、イオン半径の大きい錯イオンの場合、層間に入れないことも考えられる。イオンの移行特性に加え、層間間隙水の物理化学特性には不明な点が多いため、層間での拡散現象についての検討が今後も必要である。現状では、緩衝材中の陽イオンの拡散挙動は不明な点が多いため、実験データ等から保守的な値を設定することが現実的と考えられる。

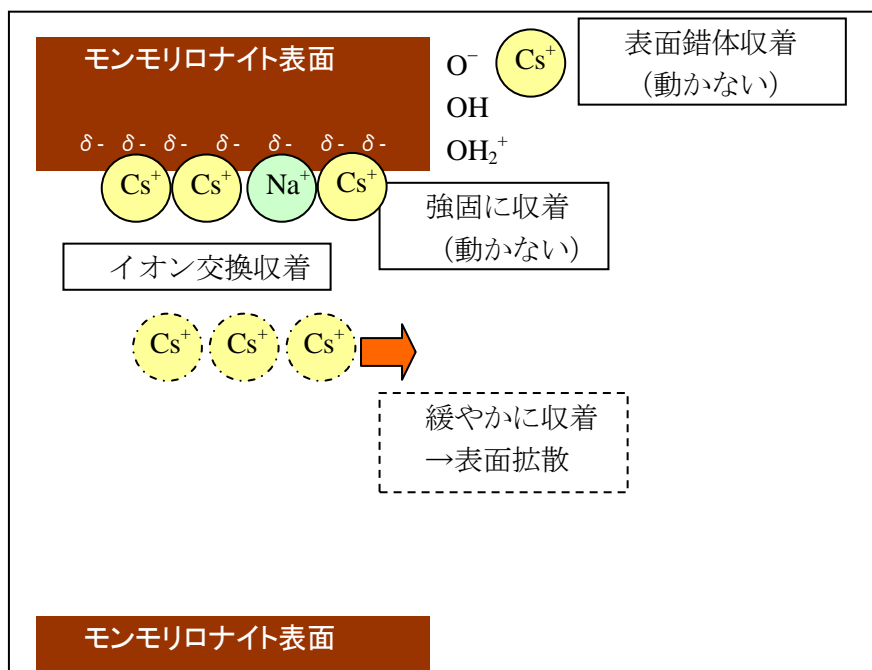


図 3.2-5 Cs⁺イオン拡散挙動の概念図

3.2.3 拡散係数評価における未整備データおよび課題

対象としている 19 元素について、データベースに登録されているデータ数を表 3.3-2 に示す。対象としている 19 元素のうち、Cs はデータ数が多いが、その他の元素のデータは非常に少ない。溶解度が低く、収着性が高く、拡散が遅いという溶存種は、実験的に拡散データを取得することが困難であるということが主な理由と考えられる。特に、Po、Ac、Th、Pa、Cm の 5 元素についてはほとんどデータが存在しない。Po、Ac、Cm については熱力学データも整備されておらず、溶存種の同定についても化学アナログを用いる必要がある。Tc、U、Np、Pu については比較的データが多く存在するものの、これらの元素は酸化数の変化や錯生成の可能性があるため、溶液条件によって拡散係数が大きく異なることが予想されるにもかかわらず、処分環境下で安定な溶存化学形について取得されたデータは少ない。

緩衝材中での拡散係数は変動幅が小さく（一般に 2 桁程度）、他のパラメータに比べ線量評価に対する感度もそれほど高くない⁽³²⁾ことから、これまでは保守的に水の拡散係数を適用して評価されていた⁽¹⁾。緩衝材間隙水中における核種の拡散係数を、水の拡散係数を上限として設定することは合理的であると考えられるが、この際、緩衝材中での溶存種の収着挙動もあわせて検討しなければいけないことに注意が必要であり、今後、拡散現象・収着現象を統合的に評価可能なモデルの整備、現象解明のためのデータ整備が必要である。

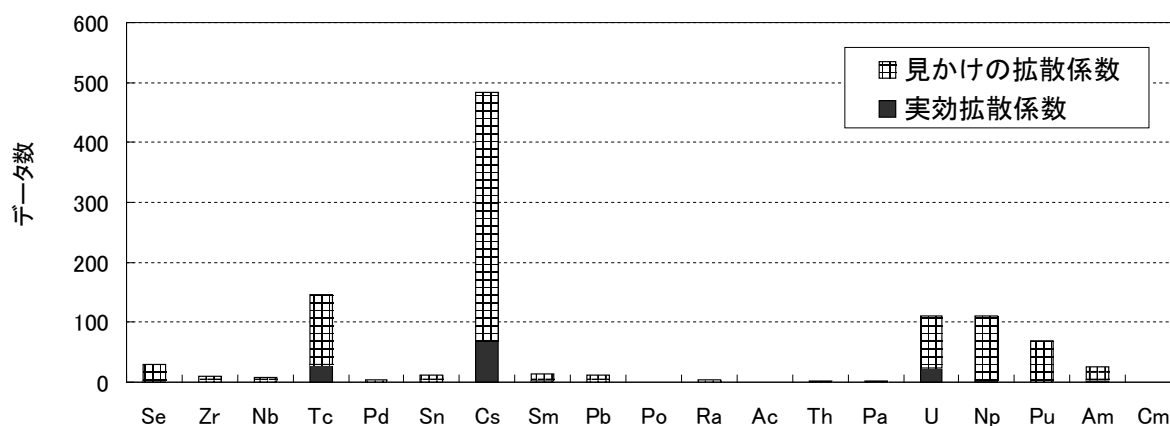


図 3.2-6 ベントナイト系材料に対する拡散データの数

その他の課題として、拡散挙動に対する温度の影響がある。温度影響の補正には、拡散の活性化エネルギーを用いた次式のアレニウスの式によって与えられる。

$$D = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.2-4)$$

ここで、Dは拡散係数(m²/s)、Aは定数、Rは気体定数(J K⁻¹ mol⁻¹)、Tは温度(K)、E_aは見かけの活性化エネルギー(kJmol⁻¹)である。間隙拡散が支配的であり、間隙は自由水で満たされているとした場合、ベントナイト中の放射性核種の拡散の活性化エネルギーは自由水中の値である 18kJmol⁻¹前後の値をとると予想される⁽¹⁾。この場合、処分場環境温度として推定される 60°C前後では、拡散係数は室温の 2 倍程度と計算される。一方、Na型モンモリロナイト中の見かけの拡散係数の活性化エネルギーを調べた研究では、乾燥密度 1.8Mg/m³におけるCsの拡散に対して

52.6 kJ mol⁻¹の活性化エネルギー⁽³³⁾が、また乾燥密度 1.6 Mg/m³におけるNpに対して 39.8 kJ mol⁻¹⁽³⁴⁾が報告されている。活性化エネルギーを 52.6 kJ mol⁻¹とすると、拡散温度が室温 (25°C) から 60°Cに変化した際の拡散の変動は、9.3 倍と計算される。

以上のデータは、見かけの拡散係数から求めた活性化エネルギーであり、収着のエンタルピーの影響を含んだものである。しかし、収着のエンタルピーの影響を受けない、Na型モンモリロナイト中のNa⁺イオンの拡散（自己拡散）およびCl⁻イオンの拡散においても、自由水中の値から外れた活性化エネルギーが報告されている^(35,36)ことから、必ずしも収着のみに原因を求めることは出来ない。すなわち、支配的拡散プロセスが変化する中で活性化エネルギーも変化している可能性は否定出来ない。温度影響を見積もるためには、拡散プロセスの解明と活性化エネルギーの決定が課題となる。

3.3 収着分配係数

3.3.1 収着分配係数設定の考え方

地層処分のような数千年以上に及ぶ長期間を対象とした場合、安全評価に用いるKdを設定するためには、地質媒体や地下水組成の時間的・空間的な変遷を考慮する必要がある。しかしながら、長期的な処分環境（岩石の鉱物組成・物理形状、地下水組成等）の変動に対し、全ての核種を対象として網羅的にKdデータを取得・整備することは不可能である。そのため、環境条件変化に伴うKdの変動を評価する手法を構築する必要がある。環境変動に伴うKdの変動を予測するための手法として、固相条件（鉱物組成等）や液相条件（イオン強度、pH等）とKdの相関からKdの変動を評価する、半定量的手法^(37,38)がある。ただし、パラメータの変動を単純な外挿で評価することは困難であるため、環境条件の変動の程度によっては、より定量的に判断するための根拠が必要になる。より信頼性の高い手法として、現象論的収着モデルの構築が進められており⁽³⁹⁾、イオン交換や表面錯形成といった熱力学的アプローチが取られているものの、現状の熱力学的収着モデルは、

- ・単純系（鉱物系）が良く説明できても、天然の複雑系（岩石系や複合材）での整合性はあまり良くない。
- ・複雑系ではサイトが複数存在し、それぞれ収着特性が異なる。
- ・モデル計算に必要なパラメータを揃えるのが困難。例えば物理パラメータとして、収着鉱物の表面積、収着サイト濃度、核種と接する有効表面積。化学パラメータとして、核種の化学形、溶存量、地下水組成、鉱物組成、収着反応と平衡定数等が必要とされる。
- ・モデル解析するためには、多くの仮定が必要である。

といった問題点がある^(40,41)。そのため、現象論的収着モデルはKdの評価に直接用いるのではなく、設定したKdの科学的信頼性の補完、環境条件の変化に伴うKdの変動幅の推定に用いるのが妥当とされている^(40,42)。

これらの理由から、既往のKdデータ、現象論的収着モデル計算および処分サイト試料を用いて取得されたKdデータを複合的に考慮することにより、Kdを設定することが現実的であると考えられる。図3.3-1に設定体系の概念を示す。具体的なKdの設定手順は以下の通りである。

- ①Kdの取得方法、品質確認の基準を決定。
- ②サイトや処分場設計を踏まえて想定される、環境条件の範囲で取得された既往のKdデータの中から①の基準を満たすデータを抽出し、その分布を把握。
- ③Kdデータの分布に応じて、基本的なシナリオおよび環境変動に対応する確からしい値と変動幅を決定。
- ④Kdの変動に対し、機構論（イオン交換、表面錯形成）的に説明可能なものについては、機構論的説明を付与。
- ⑤サイトの試料を用いて測定されたデータと②の分布を比較し、含まれていれば③で設定した確からしい値をKdとして設定し、外れていれば原因を解明して保守的な値を設定する。

ここで、確からしい値とは、十分な統計的データが存在する場合には、その確率分布の中央値（または平均値）を意味する。十分なデータが存在しない場合には、適切な範囲で保守側になるような値とする。また、Kdの変動幅については、十分な統計的データが存在する場合には、例えば97.5%片側信頼区間の値を用いることが考えられる。しかし、長期的な安全評価における不確かさについては、多くの場合十分な統計的データは整備されていない。このような場合には、現状得られている知見を最大限活用し、適切な保守性を持たせて設定する。

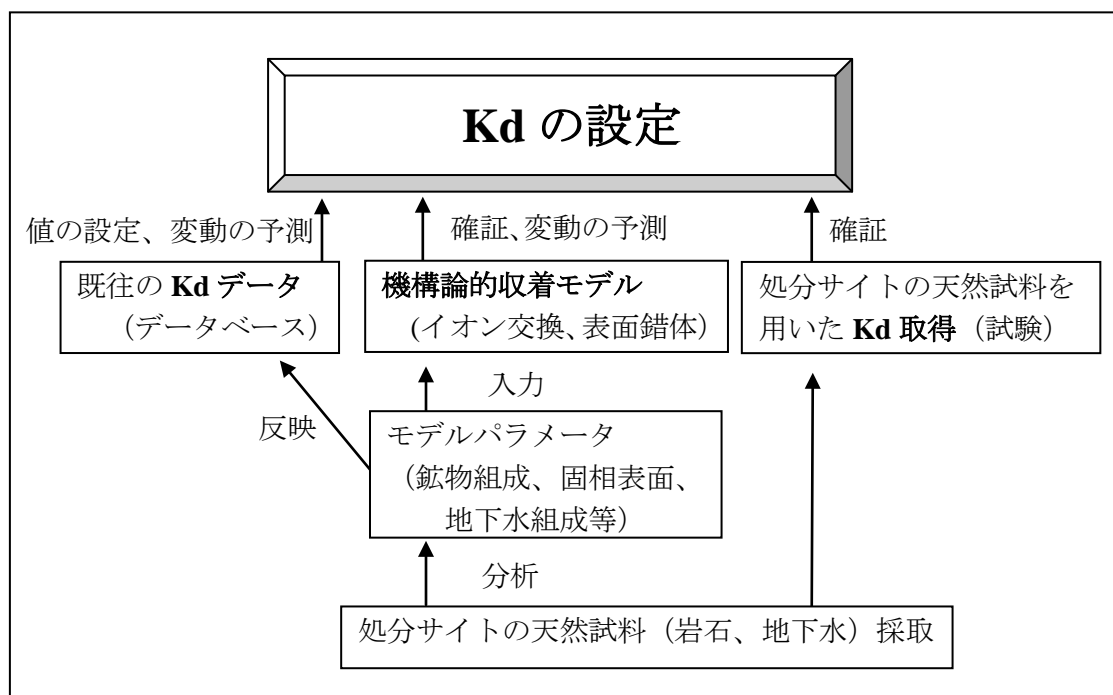


図 3.3-1 Kd の設定体系

3.3.2 Kd 設定の例

(1) 泥岩に対する Se の Kd 設定

(a) 既往データからの評価

データベースに収録された、泥岩系の岩石に対する Se の Kd のデータ数 ($K_d > 0 \text{ m}^3/\text{kg}$ のもの) は 57 件である。地層処分環境における Se の Kd に対する主要な変動要因としては、pH、溶存イオン濃度および初期 Se 濃度が想定された。これらに加え、Se は酸化還元条件によって -II 価、+IV 価、+VI 価の異なる酸化数を取り、それぞれの酸化数で溶存化学形が異なるため、酸化還元条件によって Kd が大きく異なる可能性がある。そのため、既往データを還元性条件と酸化性条件に分類し、pH、溶存イオン濃度および初期 Se 濃度の変動要因に着目して全データを図 3.3-2 にプロットした。

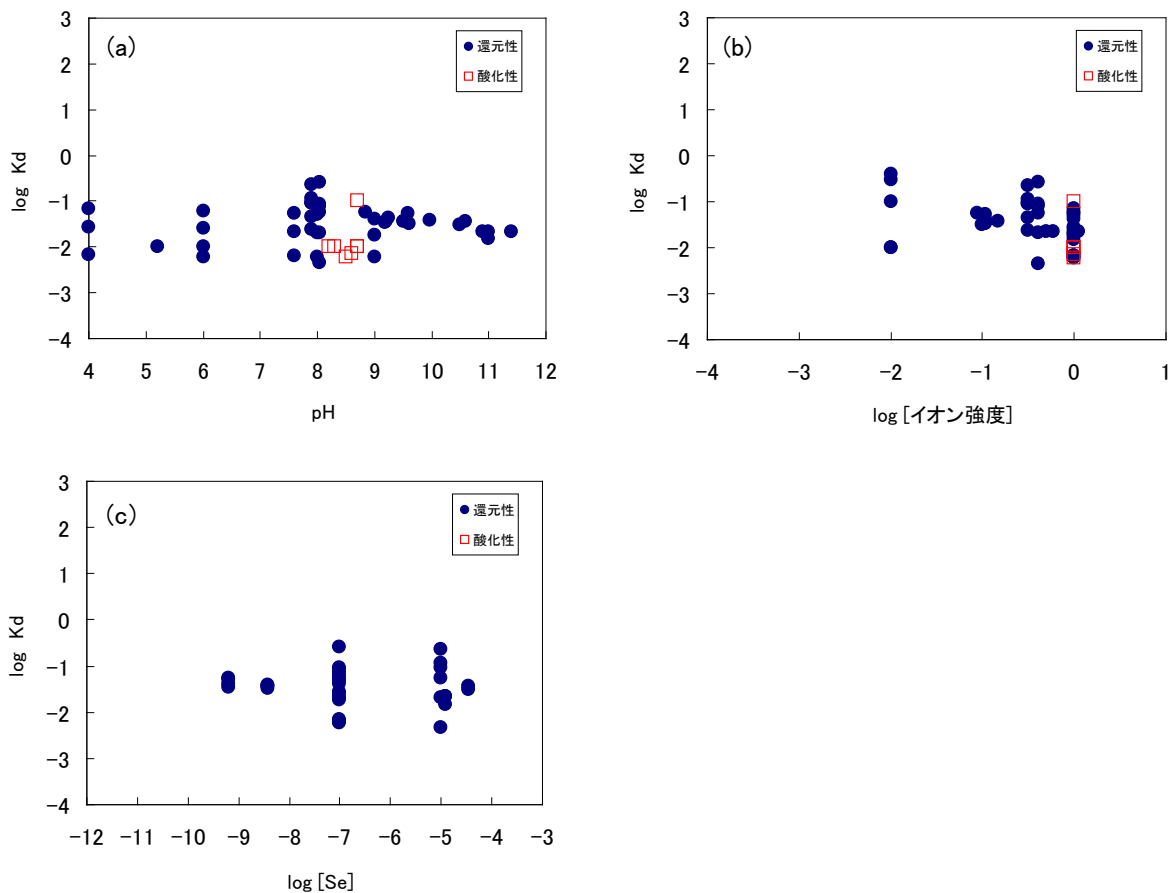


図 3.3-2 泥岩に対する Se の全 Kd データ
 ((a) pH 依存性、(b) イオン強度依存性、(c) 初期 Se 濃度依存性)

全データから、以下の手順によりデータを抽出した。

- ① pH：平成 15 年度に実施した地下水水質に関する調査⁽⁴³⁾において推定された、地下深部（地表面下 100 m 以深）の地下水の「pH 範囲：5～10」を、地層処分環境において想定される岩石中間隙水の pH 範囲として設定した。
- ② 溶存イオン濃度：収集したデータの中には実験水として純水、蒸留水、脱イオン水のみを用いて取得されたものが散見されるが、地下水中の溶存イオン濃度（イオン強度）は Kd の主要な影響因子である可能性があるため、これら純水等を用いて取得されたデータは、処分環境中において想定し得ない非常に低いイオン強度条件で取得されたデータとして除外した。一方、海水より高い塩濃度（1 M 以上）で取得されたデータも除外の対象としたが、収集したデータには 1 M 以上の条件で取得されたデータは存在しなかった。また、イオン強度の記載が無いデータも除外することとした。
- ③ Se 初期濃度：核種初期濃度が極端に高いもの（0.001 M 以上）を除外する方針であったが、収集データは全て 0.001 M 未満であった。

53 件のデータのうち、抽出されたデータは 20 件であり、いずれも還元環境で取得されたものであった。Kd データの pH 依存性、イオン強度依存性、核種初期濃度依存性を図 3.3-3 に示す。いずれの変動要因の影響も顕著ではなかったため、全データを統合して Kd を評価することとした。

23件のKdデータについては、対数平均値:0.05m³/kg、最頻値:0.03 ~0.1m³/kg、最小値:0.005m³/kg、最大値 :0.3m³/kgであった。データの分布を図 3.3-4 に示す。

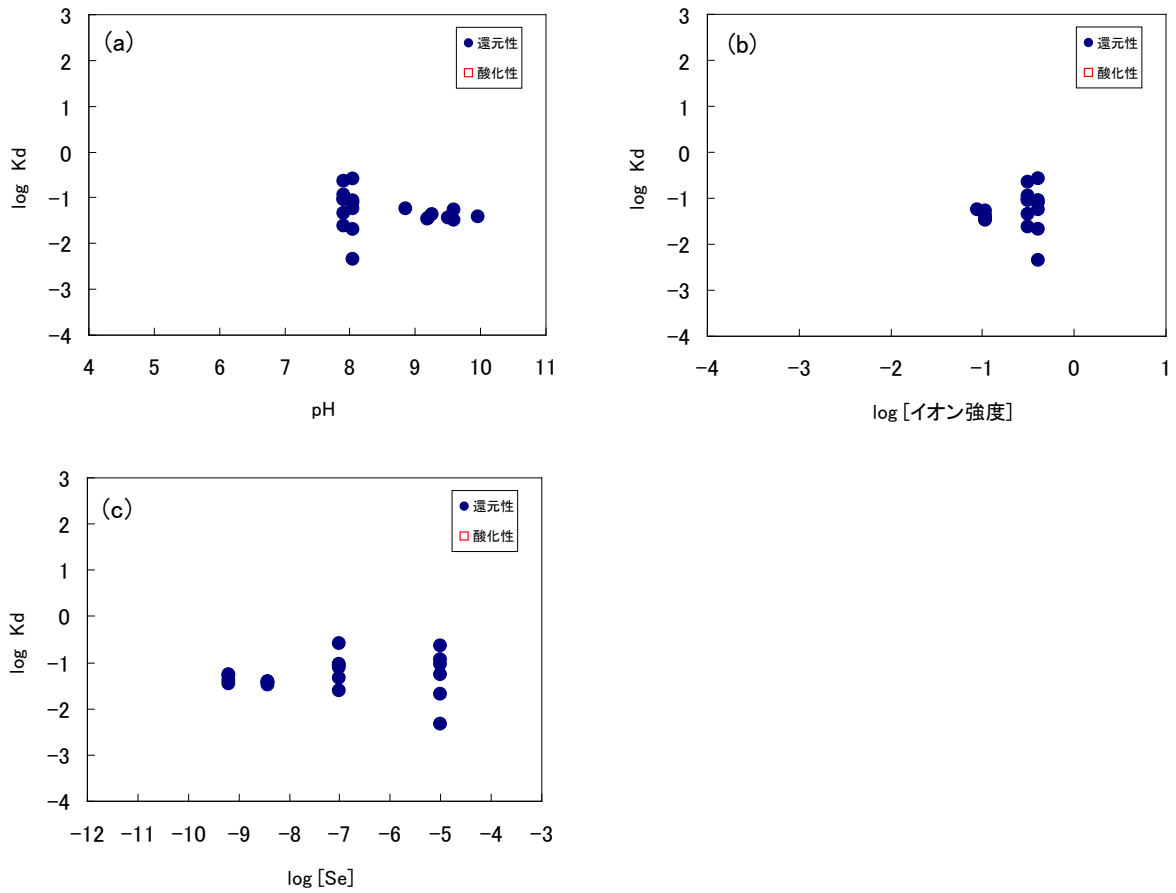


図 3.3-3 抽出した Se の Kd データ
((a) pH 依存性、(b) イオン強度依存性、(c) 初期 Se 濃度依存性)

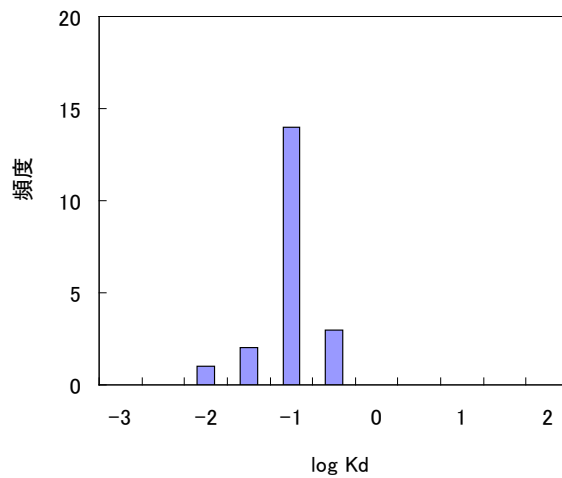


図 3.3-4 泥岩に対する Se 吸着データの分布

(b) 収着モデルによる検討

泥岩において、Seを支配的に収着する鉱物はパイライトおよび粘土鉱物であることがわかっている⁽⁴⁴⁾。パイライトおよび粘土鉱物に対するKdおよび泥岩中のこれら鉱物の含有率から、泥岩に対するKdを算出した。

$$\text{Kd(泥岩)} = \text{Kd(パイライト)} \times [\text{パイライト含有率}] + \text{Kd(粘土鉱物)} \times [\text{粘土鉱物含有率}] \quad (3.3-1)$$

パイライトに対するSeのKdは $5\text{ m}^3/\text{kg}$ 一定とした⁽⁴⁴⁾。粘土鉱物に対するKdは、粘土鉱物をスメクタイトで代表し、2.1節にて示したモデルにより算出した。一般に、泥岩のパイライト含有率は～数%程度、粘土鉱物含有率は数%程度であるため、パイライト含有率を0%および10%、粘土鉱物含有率を1%および10%とし、地下水中のイオン強度を0.01Mおよび0.5Mと設定した8ケースについてモデル計算を実施した。結果を図3.3-5に示す。Kd値はパイライト含有率が0%の条件で $10^4 \sim 0.1\text{ m}^3/\text{kg}$ 、パイライト含有率が5%の条件で $0.3\text{ m}^3/\text{kg}$ である。この結果は、既往のKdデータの分布と概ね一致する。

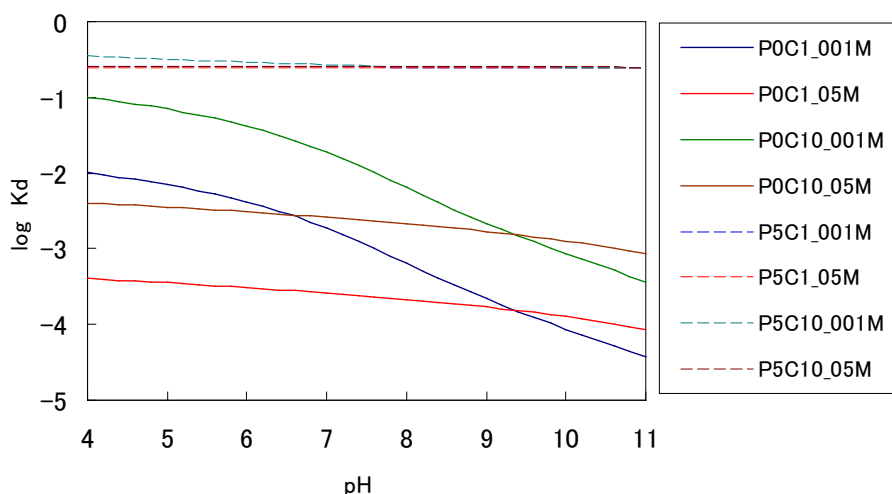


図 3.3-5 泥岩への Se 収着モデル解析の結果 (凡例の P0C1_001M は、パイライト(pyrite)0%、粘土鉱物(clay)1%、地下水のイオン強度 0.01M を示す)

(c) 原位置試料を用いた Kd の取得

泥岩に対するSeのKdを平成 21 年度に取得している⁽⁴⁴⁾。地下の環境を極力損なわずに採取した地層試料を用い、原子力学会で定めたKd取得の標準的手法⁽⁴⁵⁾を用いてバッチ式収着試験を実施した。結果を表 3.3-1 に示す。得られたKd値は中性からアルカリ領域のpHで $0.03 \sim 0.06\text{ m}^3/\text{kg}$ 程度であり、ほぼ一定であった。モデル解析した結果をあわせて図 3.3-6 に示す。実験値は既往データの分布の範囲内であり、パイライト含有率が数%の条件でのモデル解析値と整合する。

表 3.3-1 泥岩に対する Se の収着試験結果（平成 21 年度取得）

| 初期Se濃度 (M) | pH | Kd (m ³ /kg) |
|---------------|-------|----------------------------|
| 1.20E-09 | 8.59 | 0.056 |
| | 9.3 | 0.042 |
| | 9.95 | 0.034 |
| | 11.36 | 0.053 |
| 8.90E-09 | 8.77 | 0.037 |
| | 9.48 | 0.033 |
| | 10.07 | 0.036 |
| | 10.94 | 0.038 |

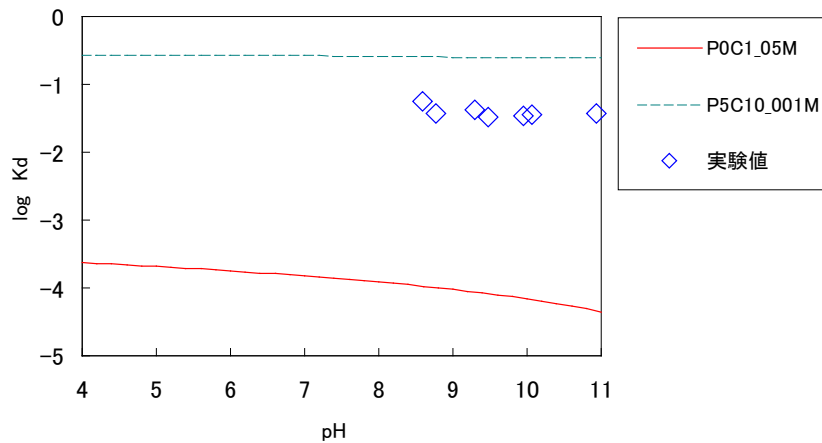


図 3.3-6 地層試料を用いて取得した Kd 実験値とモデル解析値（上限値と下限値）

(d) Kd の設定

既往のKdデータの対数平均値は 0.05m³/kg、最頻値は 0.03 ~0.1m³/kg、最小値は 0.005m³/kg、最大値は 0.3m³/kgであった。モデル計算からもKdは 10⁻⁴~0.3m³/kg程度と見積もられており、既往のKdデータ分布とほぼ整合している。また、地層試料を用いた実験結果は 0.03~0.06m³/kgであり、既往データの分布の範囲内であるものの、既往データの平均値より若干低い値であった。モデル計算から、泥岩に対するSeのKdはパイライト含有率に大きく依存すると考えられるが、現状では実際の地下環境条件が定まっていないため、Kdを既往データの最頻値の下限である 0.03m³/kgと設定することとした。

以上より、既往のKdデータ、収着モデル計算値および地層試料を用いた実測値はほぼ整合しており、本手法により妥当なKd値を設定できることを確認した。なお、本設定値は既往の設定値 (0.01m³/kg) ⁽⁴⁶⁾より若干高いものの同程度の値である。

(2) 花崗岩に対する Th の Kd 設定

(a) 既往データからの評価

データベースに収録された、花崗岩系の岩石に対するThのKdのデータ数 ($Kd > 0 \text{ m}^3/\text{kg}$ のもの) は 22 件である。地層処分環境におけるThのKdに対する主要な変動要因としては、pH、溶存イオン濃度、初期Th濃度および炭酸濃度が想定された。そのため、pH、溶存イオン濃度、初期Th濃度および炭酸濃度の変動要因に着目して全データを図 3.3-7 にプロットした。

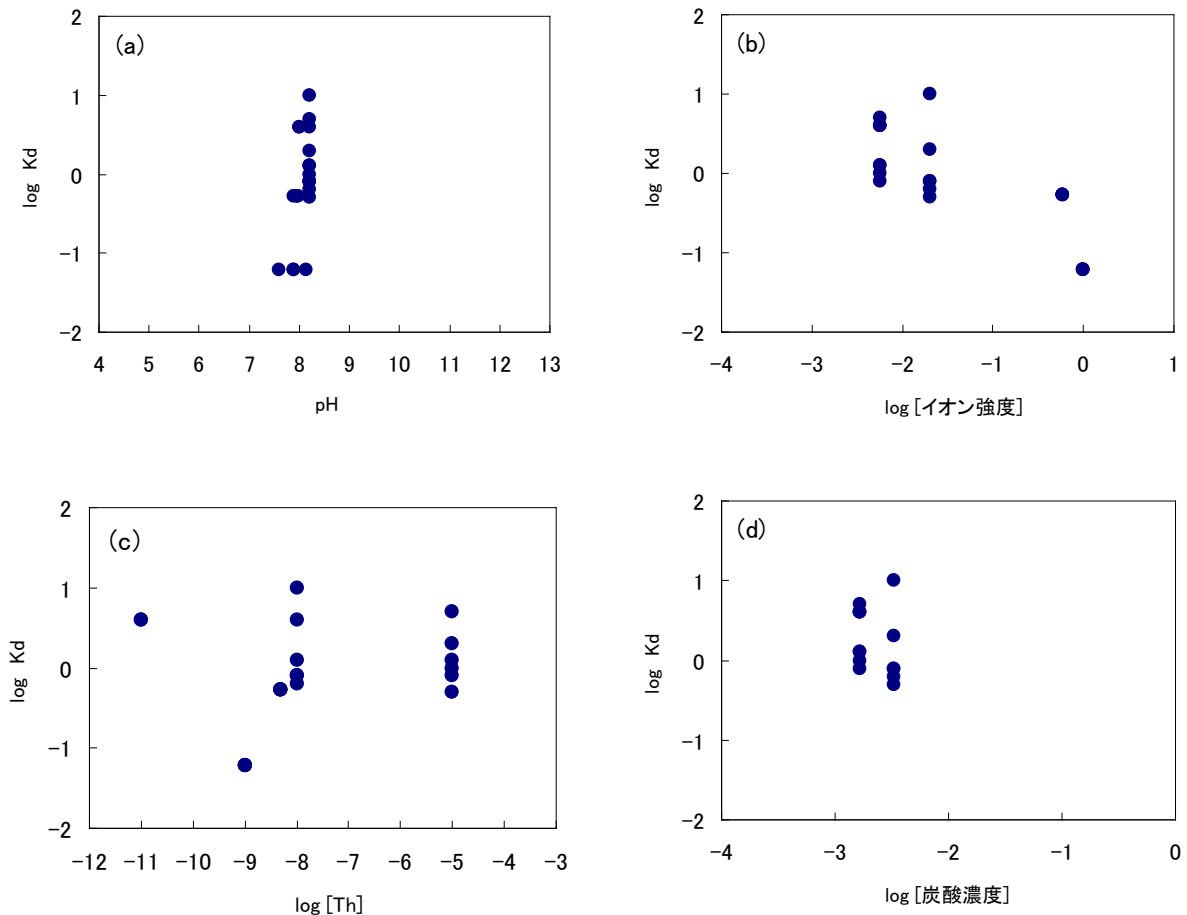


図 3.3-7 花崗岩に対する Th の全 Kd データ

((a) pH 依存性、(b) イオン強度依存性、(c) 初期 Th 濃度、(d)炭酸濃度依存性)

全データから、以下の手順によりデータを抽出した。

- ① pH：地層処分環境において想定される岩石中間隙水の pH 範囲として 5~10 を設定した。収集したデータは、pH8 付近のもののみであった。
- ② 溶存イオン濃度：純水等を用いて取得されたデータ、および 1 M 以上で取得されたデータを除外。

22 件のデータのうち、抽出されたデータは 13 件であった。Kd データの pH 依存性、イオン強度依存性、核種初期濃度依存性を図 3.3-8 に示す。いずれの変動要因の影響も顕著ではなかったため、全データを統合して Kd を評価することとした。

23 件のKdデータについては、対数平均値： $1.7 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、最頻値： $0.3 \sim 1 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、最小値： $0.5 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、最大値： $5 \text{ m}^3/\text{kg}$ であった。データの分布を図 3.3-9 に示す。

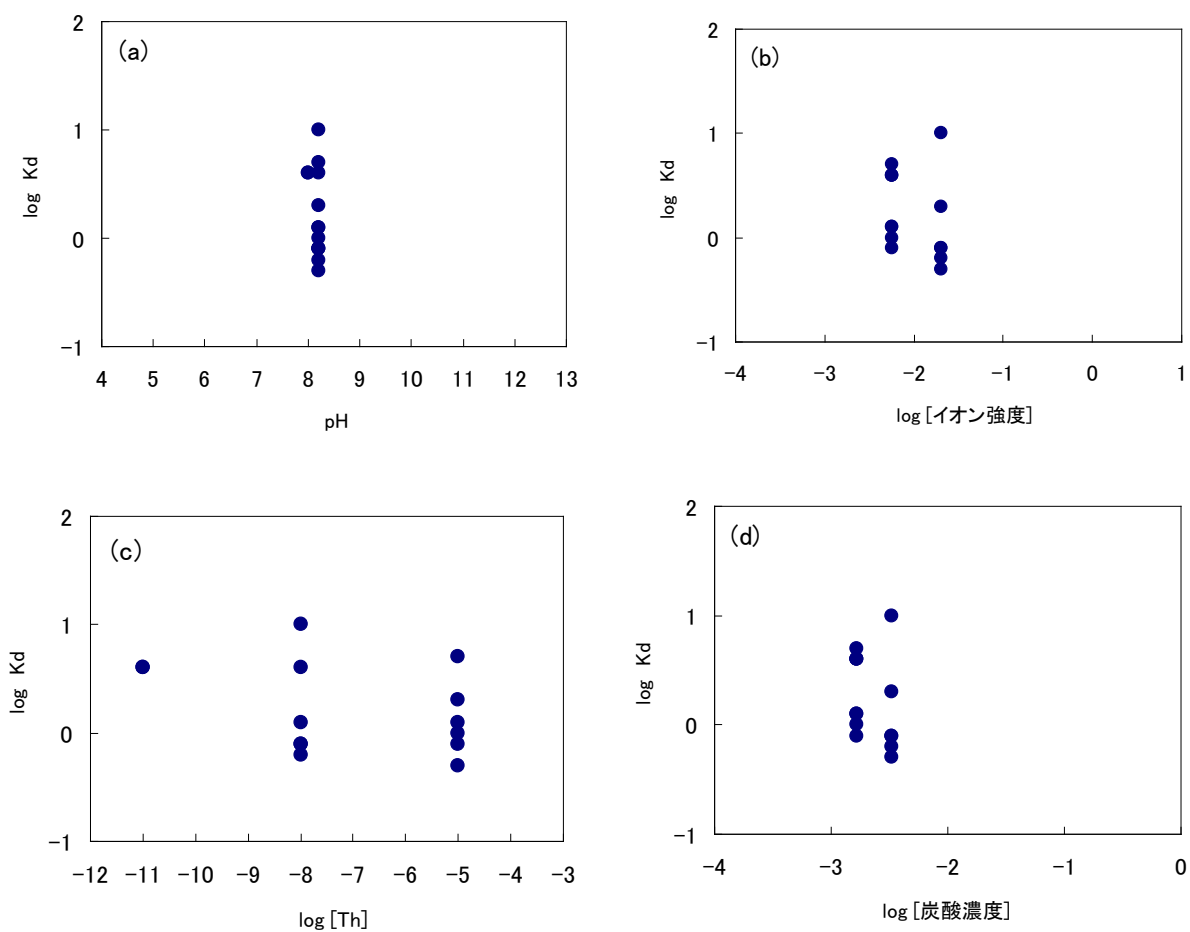


図 3.3-8 抽出した Th の Kd データ
 ((a) pH 依存性、(b) イオン強度依存性、(c) 初期 Th 濃度依存性)

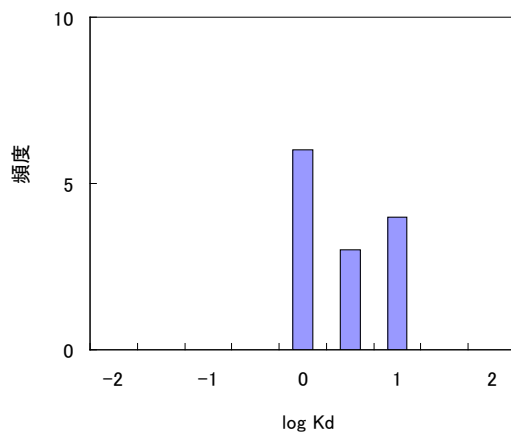


図 3.3-9 花崗岩に対する Th 収着データの分布

(b) 収着モデルによる検討

花崗岩において、Thを支配的に収着する鉱物は石英であることが2.1節で示された。加えて、石英の寄与が低くなる条件では、長石および黒雲母の寄与が期待された。本評価では花崗岩におけるThの支配的な収着鉱物を石英および黒雲母とし、両鉱物に対するKd (m³/kg) および花崗岩中の含有率から、花崗岩に対するKdを算出した。

$$Kd(\text{花崗岩}) = Kd(\text{石英}) \times [\text{石英含有率}] + Kd(\text{黒雲母}) \times [\text{黒雲母含有率}] \quad (3.3-2)$$

石英に対するThのKdは2.1節にて示した電気三重層モデルにより算出した。一般に、花崗岩中の石英含有率は20~60%程度であるため、含有率20%および60%としてモデル計算を実施した。黒雲母に対するThのKdは1 m³/kg、黒雲母含有率は1%とした。地下水中炭酸濃度は0.01Mおよび0.1Mとした。結果を図3.3-10に示す。

Kd値は炭酸濃度に大きく依存し、pH5 から 10 では、0.01Mの条件で0.07~50 m³/kg、0.1Mの条件で0.01~3 m³/kgであった。この結果は、既往のKdデータの分布を含むものの、かなり広い分布である。この原因として、既往データの数が少なく、限られた条件 (pH8 付近、炭酸濃度10⁻³ M程度) で取得されたもののみであったことが考えられる。

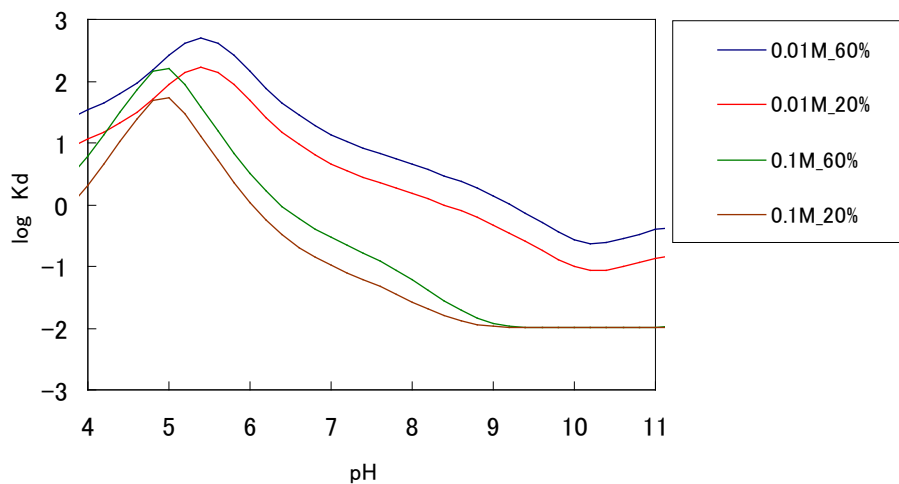


図 3.3-10 花崗岩への Th 収着モデル解析の結果
(凡例の 0.01M_60%は、地下水の炭酸濃度 0.01M、石英含有率 60%を示す)

(c) 原位置試料を用いた Kd の取得

花崗岩に対するThのKd値は、2.1節にて取得したデータを用いることとした。モデル解析した結果をあわせて図3.3-11に示す。実験値 (0.008~2 m³/kg) は既往データの分布より広く分布するものの、モデル解析値と概ね整合した。

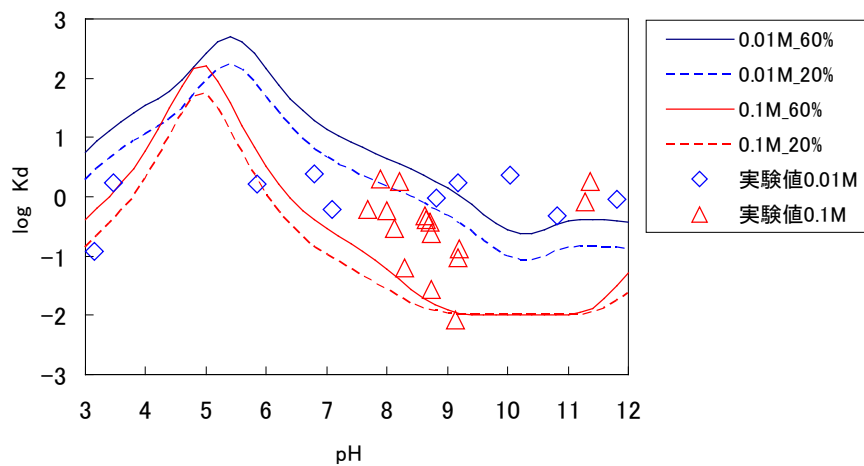


図 3.3-11 岩石試料を用いて取得した Kd 実験値とモデル解析値

(d) Kd の設定

既往の降水系Kdデータの対数平均値は $1.7 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、最頻値は $0.3 \sim 1 \text{ m}^3/\text{kg}$ であった。モデル計算からは、Kdは地下水中の炭酸濃度およびpHに依存して3桁程度変動することが示された。また、岩石試料を用いた実験結果は、 $0.008 \sim 2 \text{ m}^3/\text{kg}$ であり、既往データの分布と同程度であるものの、より低い値も取得された。以上より、Kdは地下水中の炭酸濃度、pH条件を考慮して設定することが望ましいが、現状では実際の地下環境条件が定まっていないため、地下水のpHを中性（7前後）と仮定して、炭酸濃度が0.01M以下の地下水では $1 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、0.01～0.1M程度の地下水では $0.1 \text{ m}^3/\text{kg}$ と設定することとした。これらの設定値は、既往の設定値（ $1 \text{ m}^3/\text{kg}$ ）⁽⁴⁶⁾と同じか1桁低い値である。

(3) 泥岩に対する Th の Kd 設定

(a) 既往データからの評価

泥岩系の岩石に対するThのKdのデータはデータベースに収録されていなかったため、同じ堆積岩である、凝灰岩のデータを参照することとした。データベースに収録された、凝灰岩系の岩石に対するThのKdのデータ数 (Kd > 0 m³/kgのもの) は51件である。地層処分環境におけるThのKdに対する主要な変動要因としては、pH、溶存イオン濃度、初期Th濃度および炭酸濃度が想定された。そのため、pH、溶存イオン濃度、初期Th濃度および炭酸濃度の変動要因に着目して全データを図 3.3-12 にプロットした。

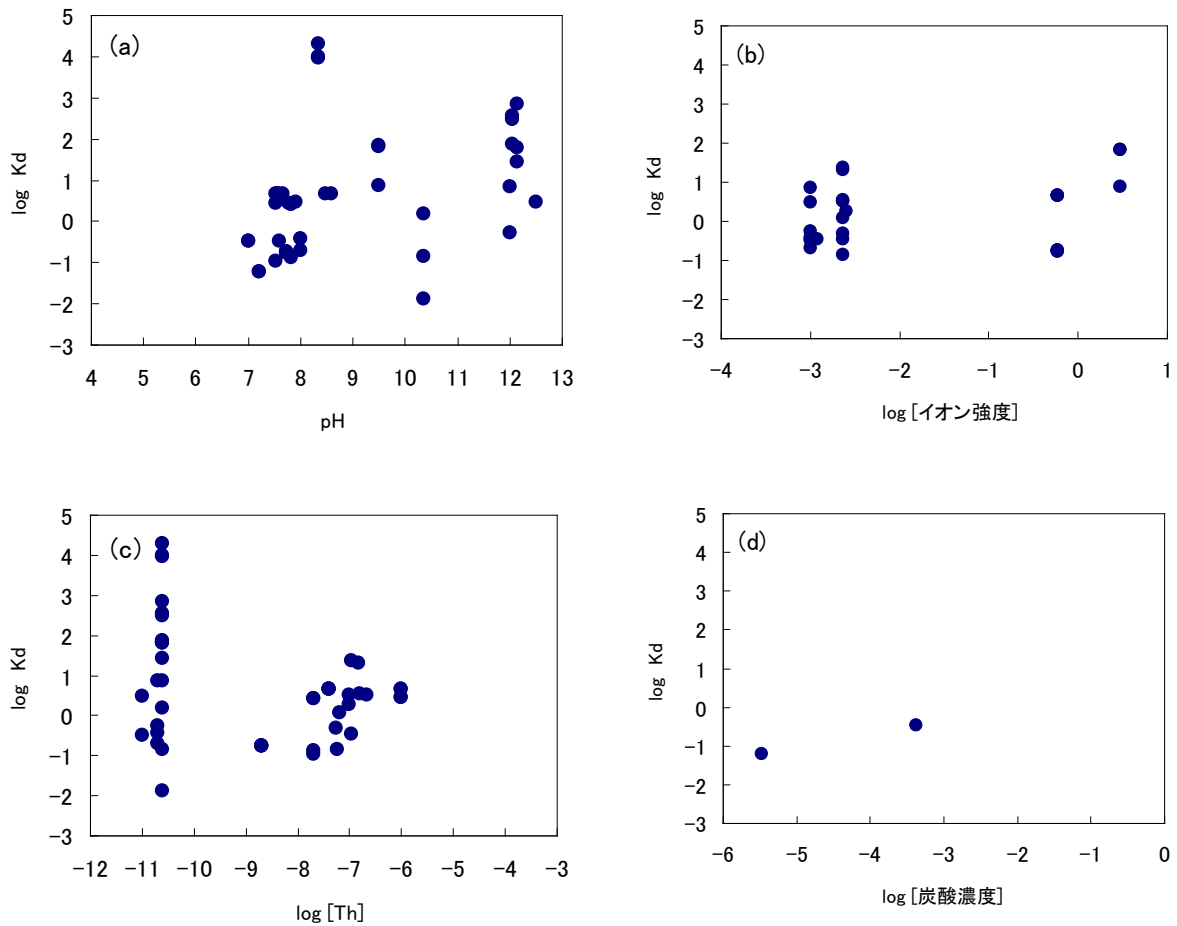


図 3.3-12 凝灰岩に対する Th の全 Kd データ

((a) pH 依存性、(b) イオン強度依存性、(c) 初期 Th 濃度、(d) 炭酸濃度依存性)

全データから、以下の手順によりデータを抽出した。

- ① pH：地層処分環境において想定される岩石中間隙水の pH 範囲として 5~10 を設定した。
- ② 溶存イオン濃度：純水等を用いて取得されたデータ、および 5 M 以上で取得されたデータを除外。

51 件のデータのうち、抽出されたデータは 14 件であった。Kd データの pH 依存性、イオン強

度依存性、核種初期濃度依存性を図 3.3-13 に示す。炭酸濃度の記載があった 2 件のデータは、初期濃度が不明であったため除外された。いずれの変動要因の影響も顕著ではなかったため、全データを統合して K_d を評価することとした。

14 件の K_d データについては、対数平均値： $1.5 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、最頻値： $0.1 \sim 0.3 \text{ m}^3/\text{kg}$ および $3 \sim 10 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、最小値： $0.17 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、最大値： $4.6 \text{ m}^3/\text{kg}$ であった。データの分布を図 3.3-14 に示す。

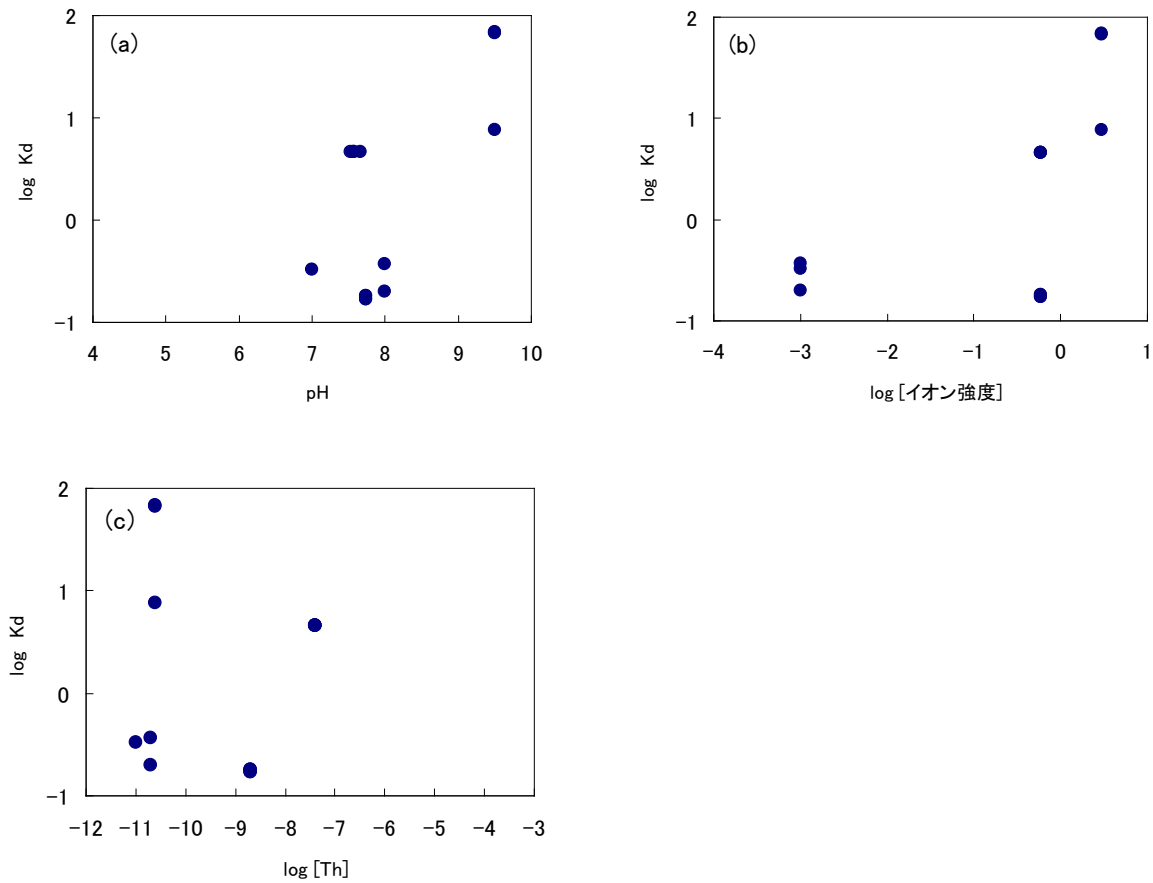


図 3.3-13 抽出した Th の K_d データ
((a) pH 依存性、(b) イオン強度依存性、(c) 初期 Th 濃度依存性)

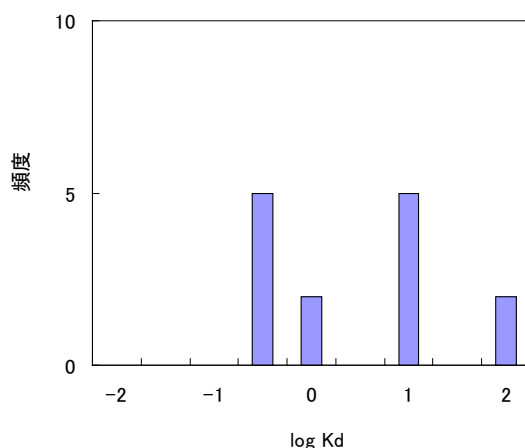


図 3.3-14 凝灰岩に対する Th 収着データの分布

(b)収着モデルによる検討

泥岩において、Thを支配的に収着する鉱物は長石、黒雲母およびスメクタイトであることが2.1節で示された。本評価では、最も含有率の高い長石（一般に10～50%程度）を収着鉱物として、Kd (m³/kg) および含有率から、泥岩に対するKdを算出した。

$$Kd(\text{泥岩}) = Kd(\text{長石}) \times [\text{長石含有率}] \quad (3.3-3)$$

長石に対するThのKdは炭酸濃度依存性が顕著では無く、pH5～10でのKd分布も1桁程度であることから、pHを横軸としてKd対数値の線形回帰により算出した。泥岩に対するThのKdは、長石含有率を10%および50%としてモデル計算を実施した。長石のKd値の算出結果を図3.3-15に、泥岩のKd値の算出結果を図3.3-16に示す。pH5～10でのKd値は0.01～0.4 m³/kgと算出され、既往のKdデータよりもやや低い値での分布であった。

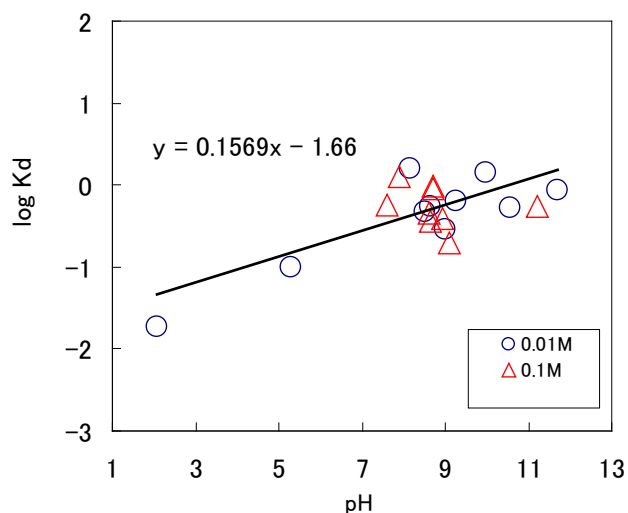


図 3.3-15 長石への Th 収着分配係数の回帰直線

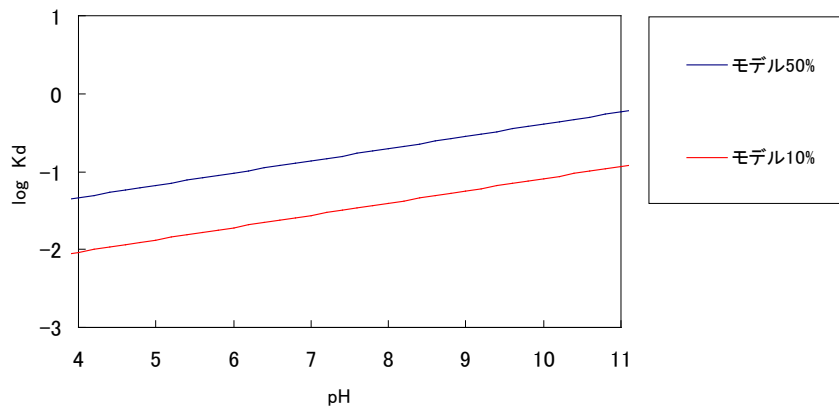


図 3.3-16 泥岩への Th 吸着モデル解析の結果（凡例の 50%、10%は長石含有率を示す）

(c) 原位置試料を用いた Kd の取得

泥岩に対するThのKd値は、2.1 節にて取得したデータを用いることとした。モデル解析した結果をあわせて図 3.3-17 に示す。実験値 (0.3~2.3 m³/kg) は既往データの分布の範囲内であり、モデル解析値より若干高いもの、吸着傾向は整合している。

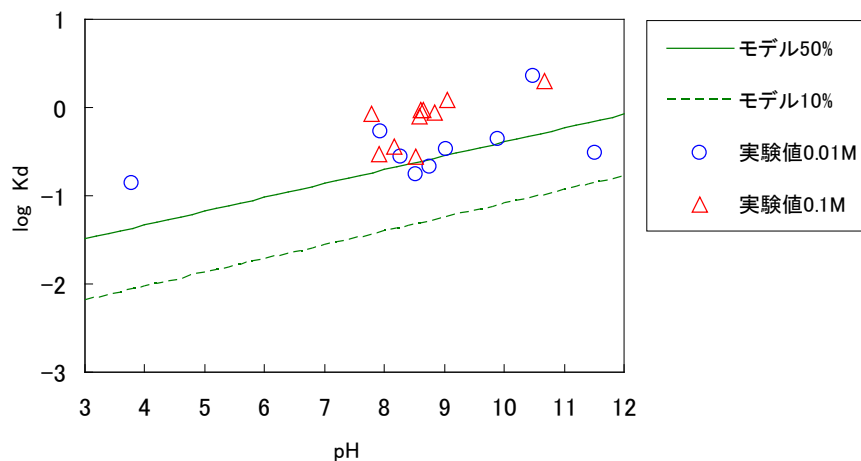


図 3.3-17 岩石試料を用いて取得した Kd 実験値とモデル解析値

(d) Kd の設定

既往のKdデータの対数平均値は 1.5 m³/kg、最頻値は 0.1~0.3 m³/kgおよび 3~10 m³/kgであった。モデル計算からは、pH5~10 でのKd値は 0.01~0.4 m³/kgと算出され、既往のKdデータよりもやや低い値での分布であった。また、岩石試料を用いた実験結果は、0.3~2.3 m³/kg であり、既往データの分布と同程度であった。以上より、泥岩に対するThのKdは 0.3 m³/kgと設定することとした。これらの設定値は、既往の設定値 (1m³/kg) ⁽⁴⁶⁾より若干低いものの同程度の値である。

3.3.3 収着分配係数評価における未整備データおよび課題

上述のように、 K_d に有意な値を設定する場合は科学的根拠が必要である。しかしながら、核種/岩石/地下水組成の組み合わせによっては、データがほとんど存在しない場合もある。対象としている19元素について、データベースに登録されているデータ数を図3.3-18に示す。

対象としている19元素のうち、Pd、Sn、Sm、Pb、Po、Ac、Pa、Cmの8元素についてはほとんどデータが存在しない。データが存在しない理由として、重要と認識されずにこれまでデータ取得が行われていなかった、もしくは、実験的にデータ取得が困難であるかのいずれかと考えられる。一般に、溶解度が低く、収着性の高い条件での収着実験は困難である。

また、Se、Tc、Th、Pa、U、Np、Puについては、酸化数の変化や錯生成により、溶存化学形および収着形態が異なることが予想されるが、処分環境で安定な化学形態で取得されたデータは少ない。このような場合、保守的に考えてもなお「 $K_d > \alpha$ 」といった範囲が導出されれば、値を α に設定できる。しかしながら、収着データ取得が期待できず、収着モデルによる推定も不可能なケースでは、シナリオに応じた最も保守的な値に設定せざるを得ない。

データ取得が困難な場合、化学アナログを用いたパラメータの設定は一つの手段である⁽⁴⁶⁾。例えば4価のアクチニド元素(Th(IV), U(IV), Np(IV), Pu(IV))のように、電子状態の化学的類似性から収着形態を類推可能なものについては、化学アナログの適用は可能と考えられる。データのほとんどない上記8元素に対しては、表3.3-2に示すような化学アナログの候補が考えられるが、その妥当性を判断する根拠は十分とは言えない。さらに、表面錯生成定数の推定には、溶存種の水酸化物イオンとの錯生成定数との相関を用いる方法もある(図3.3-19)⁽⁴⁷⁾。これらの推定手法を K_d 設定に適用するためには、今後更なる妥当性の検討が必要である。

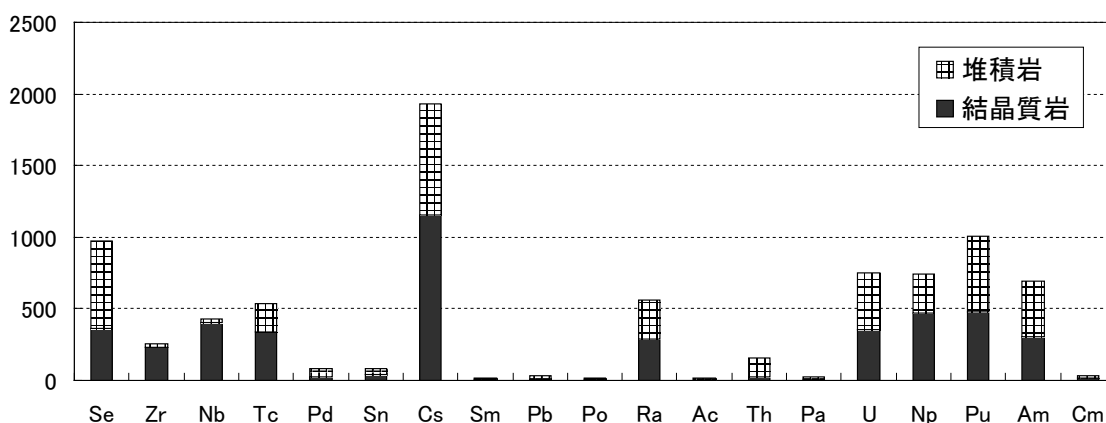


図 3.3-18 岩石に対する元素の K_d データ数

表 3.3-2 データの少ない元素に対する化学アナログの候補元素
(括弧内は酸化数)

| データの少ない元素 | 化学アナログの候補元素 |
|-----------|---------------|
| Pd (II) | Ni (II) |
| Sn (IV) | Zr (IV) |
| Sm (III) | Am (III) |
| Pb (II) | Ni (II) |
| Po (IV) | Se (IV) |
| Ac (III) | Am (III) |
| Pa (III) | Am (III) |
| Pa (V) | Np (V)、Nb (V) |
| Cm (III) | Am (III) |

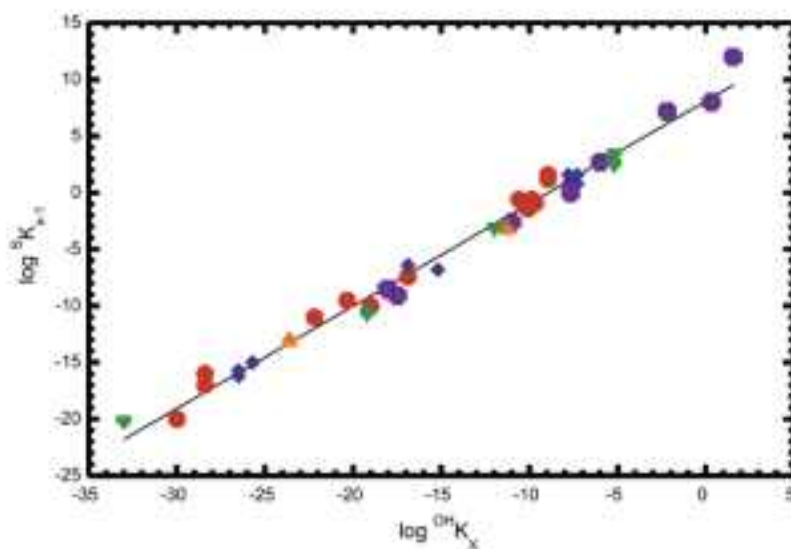


図 3.3-19 水酸基との錯生成定数に基づく表面錯生成定数推定の例
(Bradburry et al.(2005)⁽⁴⁷⁾より引用)。

● : Mn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II); ◆ : Eu(III), Am(III);
■ : Sn(IV), Th(IV); ▲ : Np(V); ▼ : U(VI)。

横軸は溶存種の水酸化物イオンとの錯生成定数、縦軸は表面錯生成定数を表す

3.4 まとめ

核種移行パラメータについて、データベースの活用方法、理論的モデルの活用方法、実験的なデータ取得手法等を整理し、安全評価データとしての設定の考え方を取りまとめた。特に **Kd** に関しては、安全評価上重要である **Se** および **Th** を対象として、具体的な設定手法について例示を行った。

また、核種の溶解、拡散、収着に係るデータのうち、未整備のデータについて抽出を行い、整備すべきデータ及び整備に係る課題について抽出した。溶解度については、不確かさ解析により、**Nb**、**Tc**、**U** の熱力学データに付随する誤差の影響が大きいことが確認され、精度の高い熱力学データの必要性が確認された。熱力学データ以外の課題として、緩衝材間隙水の物理化学特性の解明、間隙水の **Eh** および炭酸濃度の評価および活量補正手法における課題を抽出した。

拡散係数については、対象としている 19 元素のうち、**Cs** はデータ数が多いが、その他の元素のデータは非常に少ないことが確認された。溶解度が低く、収着性が高く、拡散が遅いという溶存種は、実験的に拡散データを取得することが困難であることが課題として抽出された。また、緩衝材中の核種移行挙動として、拡散現象・収着現象を統合的に評価可能なモデルの整備、現象解明のためのデータ整備の必要性について確認した。その他の課題として、温度の影響について検討し拡散プロセスの解明と活性化エネルギーの決定を課題として抽出した。

収着分配係数については、対象としている 19 元素のうち、**Pd**、**Sn**、**Sm**、**Pb**、**Po**、**Ac**、**Pa**、**Cm** の 8 元素についてはほとんどデータが存在しないことが確認された。酸化数の変化や錯生成により溶存化学形および収着形態が異なる元素については、処分環境で安定な化学形態でのデータ取得が必要であるものの、溶解度が低く、収着性の高い条件での収着実験は困難であることが課題として抽出された。

第3章の参考文献

- (1) 核燃料サイクル開発機構, わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性-地層処分研究開発第2次取りまとめ-分冊3 地層処分システムの安全評価, JNC TN1400 99-023, 1999.
- (2) Kitamura, A., Fujiwara, K., Doi, R., Yoshida, Y.: Update of JAEA-TDB: Additional Selection of Thermodynamic Data for Solid and Gaseous Phases on Nickel, Selenium, Zirconium, Technetium, Thorium, Uranium, Neptunium, Plutonium and Americium, Update of Thermodynamic Data on Iodine, and some Modifications, JAEA-Data/Code 2012-006, Japan Atomic Energy Agency (2012).
- (3) W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, 3rd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- (4) A. Olin, B. Nolang, E. G. Osadchii, L.-O. Ohman, E. Rosen, Chemical thermodynamics of selenium, Elsevier, Amsterdam (2005).
- (5) Lothenbach, B., Ochs, M., Wanner, H., Yui, M.: Thermodynamic data for the speciation and solubility of Pd, Pb, Sn, Nb and Bi in aqueous solution. JNC TN8400 99-011 (1999).
- (6) Yajima, T.: Solubility measurements of uranium and niobium. Yayoi Kenkyukai Report, UTNL-R-0331, Nuclear Engineering Research Laboratory, Faculty of Engineering, University of Tokyo, pp.127-144 (1994).
- (7) Fujiwara, K., Yamana, H., Fujii, T., Kawamoto, K., Sasaki, T., Moriyama, H.: Solubility of uranium(IV) hydrous oxide in high pH solution under reducing condition. *Radiochim. Acta*, 93, 347-350 (2005).
- (8) Fellhauer, D., Neck, V., Altmaier, M., Lützenkirchen, J., Fanghänel, Th.: Solubility of tetravalent actinides in alkaline CaCl_2 solutions and formation of $\text{Ca}_4[\text{An}(\text{OH})_8]^{4+}$ complexes: A study of Np(IV) and Pu(IV) under reducing conditions and the systematic trend in the An(IV) series. *Radiochim. Acta* **98**, 541-548 (2010).
- (9) Wolery, T. J., EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide (Version 7.0), UCRL-MA-110662 PT I, (1992).
- (10) Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J., User's Guide to PHREEQC (Version 2)--A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, (1999).
- (11) Iman, R. L., Shortencarier, M. J.: A FORTRAN 77 Program and User's Guide for the Generation of Latin Hypercube and Random Samples for Use with Computer Models, NUREG/CR-3624 (1984).
- (12) Saltelli, A., Homma, T.: LISA Package User Guide Part III, SPOP (Statistical Post Processor), Uncertainty and Sensitivity Analysis for Model Output, Program Description and User Guide. EUR 13924 (1992).
- (13) Iida, Y., Yamaguchi, T., Tanaka, T., Nakayama, S.: Solubility of selenium at high ionic strength under anoxic conditions. *J. Nucl. Sci. Technol.* 47, 431-438 (2010).
- (14) Oda, C., Shibata, M., Yui, M.: Evaluation of Porewater Chemistry in the Buffer Material for the Second Progress Report H12, JNC TN8400 99-078 (1999) [in Japanese].
- (15) Yamaguchi, T., Kataoka, M., Sawaguchi, T., Mukai, M., Hoshino, S., Tanaka, T., Marsal, F., Pellegrini, D.: Development of a reactive transport code MC-CEMENT ver. 2 and its verification using 15-year *in situ* concrete/clay interactions at the Tournemire URL. *Clay Minerals* **48**, 185-197 (2013).
- (16) Iida, Y., Yamaguchi, T., Tanaka, T., Kitamura, A., Nakayama, S.: Determination of the solubility limiting solid of selenium in the presence of iron under anoxic conditions. *Proc. Mobile Fission and*

- Activation Products in Nuclear Waste Disposal*, La Baule, January 16-19, 2007, 135–145 (2009).
- (17) Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.: Data report for the safety assessment SR-Site. SKB TR- 10-52 (2000).
- (18) Wood, S. A.: Experimental determination of the hydrolysis constant of Pt^{2+} and Pd^{2+} at 25°C from the solubility of Pt and Pd in aqueous hydroxide solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1759-1767 (1991).
- (19) van Middlesworth, J. M., Wood, S. A.: The stability of palladium(II) hydroxide and hydroxyl-chloride complexes: An experimental solubility study at 25-85°C and 1 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1751-1765 (1999).
- (20) Oda, C., Yoshikawa, H., Yui, M.: Effects of aging on the solubility of palladium. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 412, pp.881-887 (1996).
- (21) Neck, V., Altmaier, M., Müller, R., Bauer, A., Fanghänel, Th., Kim, J. I.: Solubility of crystalline thorium dioxide. *Radiochim. Acta* **91**, 253-262 (2003).
- (22) Yamaguchi, T., Henmi, K., Iida, Y., Okamoto, H., Tanaka, T.: The effect of the concentration of silicates on the solubility of Pu(IV) in sodium bicarbonate/carbonate solutions. Presented at 14th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (MIGRATION 2013), September 8-13, 2013, Brighton, UK.
- (23) T. Kozaki, J. Liu, S. Sato, “Diffusion mechanism of sodium ions in compacted montmorillonite under different NaCl concentration,” *Phys. Chem. Earth.*, **33**, 957–961 (2008).
- (24) L. R. Van Loon, M. A. Glaus, W. Müller, “Anion exclusion effects in compacted bentonites: towards a better understanding of anion diffusion,” *Appl. Geochem.* 2536–2552 (2007).
- (25) Y. Iida, T. Yamaguchi, T. Tanaka, “Experimental and modeling study on diffusion of selenium under variable bentonite content and porewater salinity,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **48**[8], 1170–1183 (2011).
- (26) I. Neretnieks, “Diffusivities of some constituents in compacted wet bentonite clay and the impact on radionuclide migration in the buffer”, *Nucl. Technol.*, **71**, 458–470 (1985).
- (27) H. Kato, M. Muroi, N. Yamada, H. Ishida, H. Sato, “Estimation of effective diffusivity in compacted bentonite,” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **353**, 277–284 (1995).
- (28) Y. Marcus, *Ion Properties*, Marcus Dekker, Inc., New York (1997).
- (29) T. Kozaki, N. Saito, A. Fujishima, S. Sato, H. Ohashi, “Activation Energy for Diffusion of Chloride Ions in Compacted Sodium Montmorillonite,” *J. Contam. Hydrol.*, **35**, 67-75 (1998).
- (30) 日本原子力研究開発機構, “平成 17 年度放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査報告書 (1/2) [確率論的アプローチによる長期的評価手法の調査]”, 2006.
- (31) M. Ochs, B. Lothenbach, H. Wanner, H. Sato, M. Yui, “An integrated sorption-diffusion model for the calculation of consistent distribution and diffusion coefficients in compacted bentonite,” *J. Contam. Hydrol.*, **47**, 283–296 (2001).
- (32) 日本原子力研究所, 平成 13 年度確率論的アプローチによる長期的評価手法の調査 報告書, 2002
- (33) T. Kozaki, H. Sato, A. Fujishima, S. Sato and H. Ohashi, Activation Energy for Diffusion of Cesium in Compacted Sodium Montmorillonite, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **33**(6), 522-524(1996).
- (34) N. Kozai, K. Inada, T. Kozaki, S. Sato, H. Ohashi and T. Banba, Apparent Diffusion Coefficients and Chemical Species of Neptunium(V) in Compacted Na-Montmorillonite, *Journal of Contaminant Hydrology*, **47**(2-4), 149-158(2001).

- (35) T. Kozaki, A. Fujishima, S. Sato and H. Ohashi, Self-diffusion of Sodium Ions in Compacted Sodium Montmorillonite, *Nuclear Technology*, 121, 63-69(1998).
- (36) T. Kozaki, K. Inada, S. Sato and H. Ohashi, Diffusion Mechanism of Chloride Ions in Sodium Montmorillonite, *Journal of Contaminant Hydrology*, 47(2-4), 159-170(2001).
- (37) M. H. Bradbury, B. Baeyens, Near Field Sorption Data Bases for Compacted MX-80 Bentonite for Performance Assessment of a High-Level Radioactive Waste Repository in Opalinus Clay Host Rock, *PSI Bericht Nr.03-07*, 2003.
- (38) M. Ochs, C. Talerico, SR-CAN: Data and uncertainty assessment. Migration parameters for the bentonite buffer in the KBS-3 concept, *SKB Technical Report TR-04-18*, 2004.
- (39) J.A. Davis, M. Ochs, M. Olin, T.E. Payne, C.J. Tweed, NEA Sorption Project Phase II: Interpretation and Prediction of Radionuclide Sorption onto Substrates Relevant for Radioactive Waste Disposal Using Thermodynamic Sorption Models, *Nuclear Energy Agency Report No 5992*, OECD, 2005.
- (40) 澁谷朝紀, 油井三和, “性能評価で用いる分配係数の設定と現象論的収着モデルの適用性について-OECD/NEA Sorption Workshop における議論-”, *PNC-TN8420 98-014*, 1998.
- (41) 館幸男, 四辻健治, 陶山忠宏, M. Ochs, 油井三和, “地層処分安全評価のための現象論的収着・拡散モデル/データベースの開発; ベントナイト系プロトタイプモデル/データベースの構築”, *JAEA-Research 2009-069*, 2009.
- (42) 朽山修, 高須重紀, 池田孝夫, 木村英雄, 佐藤正知, 長崎晋也, 中山真一, 新堀雄一, 古屋廣高, 三頭聡明, 山口徹治, “核種移行モデルにおける収着分配係数の概念とその適用性”, *原子力バックエンド研究*, 5, p.3-19, 1998.
- (43) 日本原子力研究開発機構, “平成 15 年度放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査報告書 (1/2) [確率論的アプローチによる長期的評価手法の調査]”, 2004.
- (44) 日本原子力研究開発機構, “平成 21 年度放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査報告書”, 2010.
- (45) 日本原子力学会, “収着分配係数の測定方法—深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順: 2006”, *AESJ-SC-F008:2006*, 2006.
- (46) 澁谷朝紀, 陶山忠弘, 柴田雅博, “性能評価で用いる岩石に対する核種の分配係数”, *JNC TN8410 99-051*, 1999.
- (47) Bradbury MH, Baeyens B. Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(II), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 69, 875–892 (2005).

添付資料

添付資料

平成 25 年度「地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備」検討委員会
委員名簿

| | 氏名 | 所 属 ・ 職 位 |
|-----|--------|--|
| 委員長 | 大江 俊昭 | 東海大学 工学部 原子力工学科 教授 |
| 委員 | 稲垣 八穂広 | 九州大学大学院 工学研究院 エネルギー量子工学部門 准教授 |
| 〃 | 小崎 完 | 北海道大学大学院 工学研究院 エネルギー環境システム部門 教授 |
| 〃 | 高橋 知之 | 京都大学 原子炉実験所 原子力基礎工学研究部門 准教授 |
| 〃 | 朽山 修 | (財)原子力安全研究協会 処分システム安全研究所 所長 |
| 〃 | 藤本 慎司 | 大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻 教授 |
| 〃 | 山崎 晴雄 | 首都大学東京 大学院 都市環境科学研究科 地理環境科学域 教授 |
| 〃 | 山元 孝広 | (独)産業技術総合研究所 深部地質環境研究コア 地質情報研究部門 総括研究主幹 |
| 〃 | 渡辺 邦夫 | 埼玉大学 地圏科学研究センター 教授 |

検討委員会開催日

第 1 回 平成 25 年 7 月 24 日

第 2 回 平成 26 年 2 月 14 日

第 3 回 平成 26 年 2 月 24 日