

性能評価研究の紹介（溶解度・収着研究）

小林大志^{*1}

放射性廃棄物処分の安全性評価では、放射性核種の長期に亘る移行挙動を把握する必要がある。本報告では、核種の移行挙動を評価する上で重要な核種の溶解度および収着分配挙動に関する研究例の一部を紹介する。溶解度に関する研究紹介では、深部地下水に含まれる天然のアクチノイドイオンの濃度測定結果を示すとともに、熱力学平衡計算に基づく解釈について説明する。一方、収着分配挙動に関する研究紹介では、1価のカチオンである Cs^+ イオンの花崗岩構成鉱物（黒雲母、長石、石英）に対する収着分配係数 K_d を表面錯体モデルに基づき解析し、各成分の加成則に基づき花崗岩の K_d を再現する試みについて説明する。

Keywords: 地層処分、核種移行挙動、溶解度、収着分配挙動

1 はじめに

放射性廃棄物の地層処分の安全性を評価するためには、廃棄物に含まれる放射性核種の移行挙動を、処分システムのシナリオに基づき把握する必要がある。放射性廃棄物から溶出した核種のうち、多価金属イオンとなる核種は、廃棄体近傍で溶解・再沈殿反応を起こし、地下水中の核種濃度は、生成した難溶性固相との溶解平衡によって支配される。地下水には様々な無機および有機配位子が存在しており、核種との溶存錯体やコロイドを含む濃度である”見かけの溶解度”が、核種の移行量に大きく影響する。一方、これら溶存錯体、コロイドや可溶性の核種は、間隙水および地下水を移行する際、緩衝材や周辺母岩との収着分配反応により遅延を受ける。溶液中の核種濃度に対する固相中の核種濃度の比は、収着分配係数 (K_d) と呼ばれ、核種の移行評価における重要なパラメータの1つである。本稿では、核種の移行挙動を把握する上で重要な溶解度および収着分配挙動について、それぞれの研究例[1, 2]の一部を紹介する。

2 深部地下水中的アクチノイドイオンの濃度

2.1 背景と目的

長半減期核種であるアクチノイド元素は、地下深部の還元的な酸化還元電位の影響を受け、主に3・4価イオンとして振る舞うことが知られている。地下水におけるアクチノイド元素の溶解度を定量的に予測するため、これまで室内での実験研究を中心に、関連する錯生成反応の平衡定数や固相の溶解度積などの熱力学データの整備が進められている[3, 4]。現在の安全評価では、3・4価アクチノイド元素の溶解度を支配する溶解度制限固相を、溶解度の高い非晶質、すなわちアモルファス状態の固相と仮定し、より保守的な評価がなされている[5]。

一方、これまでフィールド研究としての深部地下水の分析では、従来の地表からのボーリング採水では様々な深度で採取が可能である一方、人工的な懸濁物の混入による擾乱を受けて原水の状態が変化するという課題が挙げられて

Brief introduction of researches related to the safety assessment on the geological disposal of radioactive wastes by Taishi KOBAYASHI (kobayashi@nucleng.kyoto-u.ac.jp)

*1 京都大学大学院 工学研究科 原子核工学専攻

Kyoto University, Graduate School of Engineering, Department of Nuclear Engineering

〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂

本稿は、日本原子力学会バックエンド部会 2017 バックエンド週末基礎講座における講演内容に加筆したものである。

きた。しかし、近年では、深地層研究所の地下調査坑道の水平ボーリング孔から採水することにより、水質や核種の存在状態を維持したままの採水が可能となった。このような信頼性の高い採水法により深部地下水の基礎情報の取得が世界的に進められており、分析例の少ない天然アクチノイド元素の濃度や存在状態をより正確に把握することができると思われる。しかし、わが国で得られた深部地下水中的アクチノイド元素に関する知見を既往の熱力学データに基づいて解釈し、また、そのための熱力学モデルの高度化に資する試みはほとんど行われていないのが現状である。

そこで、同研究では、わが国の深部地下水中的天然アクチノイド (Th, U) 濃度を測定するとともに、実測濃度を既往の熱力学データを用いた溶解度計算によって解釈することを目指した[1]。地下水試料は、日本原子力研究開発機構の深地層研究所である岐阜県の瑞浪超深地層研究所および北海道の幌延深地層研究センター両サイトにて採取した。

2.2 実験

まず、幌延深地層研究センターおよび瑞浪超深地層研究所の地下調査坑道にある水平ボーリング孔に、地下水が空気に触れないように 10kDa 孔径のろ過装置を直結、コロイド成分を除去し、1 L のテフロン製ボトルに採水した。次に、分析前処理として 1 L の地下水サンプルに濃硝酸を 10 mL 添加した後、加熱処理し、Th および U 錯体の解離を促し化学種を均一にした。前処理を行ったサンプルを、キレートディスクに通水して対象元素をディスクに捕集した後、酸回収して 10 mL に濃縮した。深部地下水中の対象元素濃度は ICP-MS の検出限界付近にあり、精度よく定量するためには濃縮が不可欠である。濃縮後の Th および U 濃度を ICP-MS によって定量し、深部地下水に含まれる濃度を算出した。なお比較のため、フィルタを通さずに別途採水を行い、コロイドを含む地下水の Th および U 濃度を求めた。

2.3 結果と考察

Fig. 1 に幌延深地層研究センターの深度 140m において採取した地下水に含まれる Th および U の未濾過濃度および濾過後の溶存種濃度の測定結果を示す。実測濃度には、Th, U とともにろ過後の濃度低下が見られたことから、地下水にはコロイド態としての Th, U が存在し、これを現場濾過によって除去できたと考えられる。また、比較のため、図中にそれぞれの核種の海水中平均濃度[6]を示す。海水由来の幌延地下水中的 Th 濃度は一般的な表層海水平均濃度と同程度の極めて低い値を示した一方、U 濃度は 6 価のウ

ラニルイオンが支配的とされる海水よりも 3 衡以上低く, Th 濃度と同程度の値が得られたことから, 還元環境下において 4 価イオンとして存在する可能性が推察された。このような地下水での現象を理解するため, 热力学計算による実測濃度の評価を行った。

热力学計算では地下水条件のほか, 溶存種の飽和溶解度を制限する固相および溶存化学種を仮定する必要がある。溶解度制限固相は, 4 価の結晶性およびアモルファスの酸化物, 6 価の結晶性酸化物の存在を仮定した。また, 溶存化学種は, 4 価 Th, U および 6 価 U の水酸化物錯体, 炭酸錯体, および水酸化物と炭酸イオンの 3 元錯体を仮定した。さらに, 地下水条件として, 深地層研究所でモニタリングした pH, Eh, 炭酸イオン濃度の値を用いた。

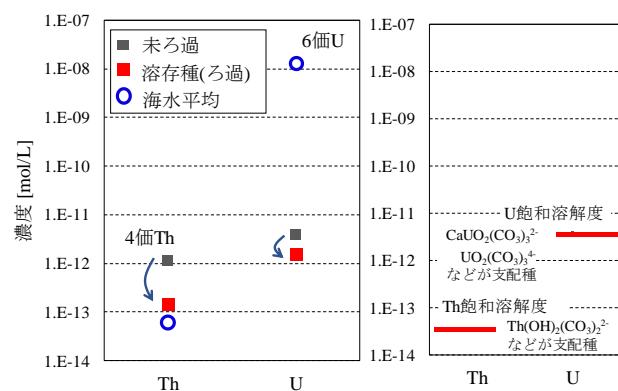


Fig. 1 Th and U concentrations at the HOU boreholes of 07-V140-M03, together with the concentrations in the average seawater [1] (Left). Thermodynamic analysis of Th and U concentrations under the condition of HOU underground water (Right).

Fig. 1 に热力学計算による結果を示す。Th, U ともに 4 価の結晶性酸化物を制限固相と仮定した場合の飽和溶解度が, 実測値をよく再現することがわかった。また, 支配的な溶存種は, Th では 3 元錯体である一方, U では還元環境下で微量存在する 6 価 U の炭酸錯体となった。热力学計算の結果は飽和溶解度であり, 実測された Th および U が地下深部で飽和状態であるかを検証するため, 岩石および地下水を地上実験室に持込み, 浸漬試験を実施した。

液相は濃度を実測したものと同じサンプリング地点で採水した未濾過の地下水を用い, 固相は地下水と同様の水平ボーリング採取したコア試料を粉碎し, 表面積を増加させた試料を用いた。なお, 浸漬中に大気接触しないように Ar 霧囲気のグローブボックス内でボトルに封入し, 4 から 5 カ月間室温にて静置した。静置後の浸漬液相の pH および Eh を測定したところ, Eh は還元的であったもののやや値が上昇した。浸漬後の Th 濃度は実測濃度と一致したことから, 地下水中 Th は結晶性酸化物のように溶解度積のきわめて低い岩石固相と飽和平衡であると考えられ, 地下水中の低濃度の U についても, 4 価 U の酸化物固相と飽和平衡にあると推察された。なお, 浸漬実験で濃度が上昇した U は, Eh の上昇を加味すれば, 実験値と良く一致することから, 热力学計算モデルが柔軟で高い信頼性を有している

ことが示された。

Fig. 2 に瑞浪超深地層研究所の深度 300m において採取した地下水に含まれる Th および U の未濾過濃度および濾過後の溶存種濃度の測定結果を示す。瑞浪地下水中の Th 濃度は, 幌延地下水中の Th 濃度と同程度の値を示した一方, U 濃度は, 幌延地下水中の U 濃度より 1 衡程度高い値を示した。降水由来と考えられる瑞浪地下水では, 炭酸イオン濃度が非常に低く, Th および U の飽和溶解度に対する热力学計算を行ったところ, Th では水酸化物錯体が支配的と考えられた。Th 濃度の実測値は, Th のアモルファス水酸化物 ($\text{ThO}_2(\text{am})$) および結晶性酸化物 ($\text{ThO}_2(\text{cr})$) を溶解度制限固相と仮定した際に計算される値の中間の値を示すことが分かった。また, U 濃度の実測値についても, 4 価 U のアモルファス固相 (水酸化物またはケイ酸塩) と結晶性固相 (酸化物またはケイ酸塩) を溶解度制限固相と仮定した際に計算される値の中間の値となることが分かった。瑞浪地下水中における Th および U 濃度の実測値の解釈には, 溶解度制限固相の設定が今後の課題と考えられる。

現在の安全評価では, 溶解度積が 6 衡程度高いアモルファス固相を仮定した評価が行われており, こうした知見の積み重ねがより現実的な, すなわちより低い溶解度積をもつ制限固相の設定につながると期待される。

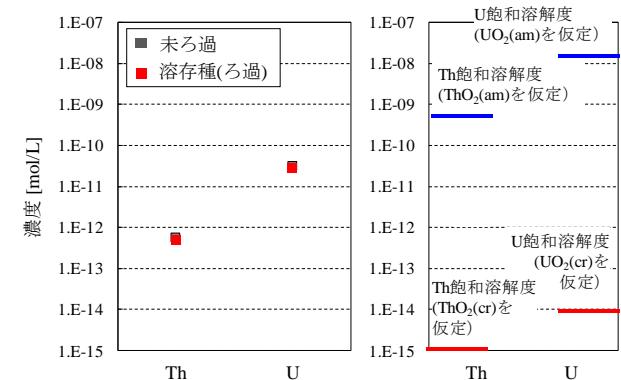


Fig. 2 Th and U concentrations at the MIZ boreholes of 09MI20 [1] (Left). Thermodynamic analysis of Th and U concentrations under the condition of MIZ underground water (Right).

3 パッチ法による花崗岩成分への Cs 収着分配係数の測定と解釈

3.1 背景と目的

収着分配係数 (K_d) は, 放射性核種の移行挙動を長期に亘って予測する上で重要なパラメータであり, これまで様々な実験条件と手法のもとで膨大な数の値が取得されてきた。しかし, K_d 値は鉱物の種類や pH, イオン強度, 核種濃度などの溶液条件により変化するため, 統一的な解釈は容易ではない。そこで, 収着分配実験手法の学会標準が定められるとともに, 国内外の機関において K_d 値のデータベースの整備が進められている[7]。データベースに基づき, 安全評価対象条件での K_d を記述するためには, 既存のデータを俯瞰し, その傾向に基づいて定性的に評価するととも

に、 K_d に影響を及ぼす主要因子に着目し、鉱物組成、表面特性、溶存化学種、共存イオン濃度等の条件を考慮して半定量的に推定評価する。さらに、より定量的に幅広い環境条件下での K_d 値を評価するためのアプローチの一つとして、メカニズムの理解に基づく現象論的吸着モデルに関する検討がある。核種の鉱物への吸着メカニズムを表すモデルとして、液相中のカチオンと層状鉱物の層間のカチオンの不可逆的交換反応であるイオン交換反応や、鉱物表面の特定のサイトでの錯生成反応を考える表面錯体反応が挙げられる。

一方、岩石は種々の鉱物から形成され、それぞれの鉱物は異なる K_d 値を持つ。花崗岩において特徴的なように、同じ岩種でも、生産地などによりその組成は変動するため、岩石としての K_d 値も異なる可能性が考えられる。本研究では、花崗岩に対する 1 値のカチオンである Cs の K_d 値を対象として、主要な構成鉱物である黒雲母、長石および石英の K_d 値の溶液条件依存性を吸着モデルを用いて解釈し、さらに、集合体である花崗岩の K_d 値の地下水条件による変動を予測することを目指した[2]。

3.2 実験

実験では、バッチ式吸着分配実験によって、黒雲母および長石に対する Cs の K_d 値を測定した。それぞれの鉱物は市販のものを用い、30-60 メッシュのふるいにかけた後、洗浄、乾燥させて用いた。なお、石英については、既報文献において求められている結果[8]を用いることとした。鉱物試料 1 g を 10 mL の NaClO_4 溶液 ($10^{-2} \sim 1 \text{ M}$) に加え、さらに Cs を初期濃度 ($[\text{Cs}]$) が $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ M}$ となるように添加した。また、このときの pH は 3, 5, 7, 9 および 11 になるように HClO_4 または NaOH を用いて調整した。温度 25°C の Ar 霧囲気のグローブボックスにおいて時折攪拌し、3 週間静置した後、上澄み液 4 mL を $0.45 \mu \text{m}$ 孔径のフィルタでろ過した。ろ液に含まれる Cs 濃度 ($[\text{Cs}^+]$) を ICP-MS を用いて定量し、以下の式に基づいて K_d 値を得た。

$$K_d = \frac{[\text{Cs}] - [\text{Cs}^+]}{[\text{Cs}^+]} \cdot \frac{V}{W} \quad (1)$$

ここで、 W は鉱物試料の重量 (g)、 V は試料溶液の体積 (L) を示す。

3.3 結果と考察

Fig. 3 に Cs の黒雲母および長石に対する K_d 値の測定結果[2]を示す。黒雲母の場合、 K_d 値は pH の増加とともにわずかに増加し、鉱物表面の酸解離反応により負の電荷の割合が増えたことに起因すると考えられた。長石の場合、同様の傾向が見られたが、その影響は黒雲母の方が顕著に現れた。また、両者とも、イオン強度の増加とともに K_d 値は低下する傾向を示し、電解質イオンである Na^+ イオンとの競争反応を示唆している。一方、金属イオン濃度の影響では、Cs イオンの初期濃度が高いほど小さい K_d 値を示す結果となった。Cs の吸着サイトのうち、強い吸着サイトは既に飽和している可能性が考えられた。

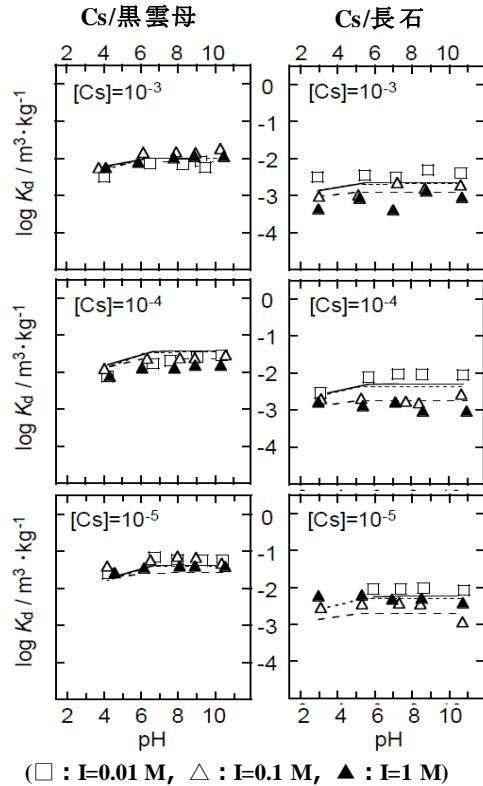
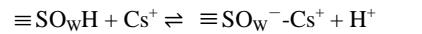
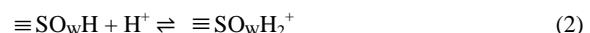


Fig. 3 Influence of pH on K_d values of Cs^+ onto biotite (left) and microcline (right) at different initial Cs concentrations and ionic strengths [2].

Fig. 3 および既往文献[8]において得られた K_d 値の pH、 $[\text{Cs}]$ およびイオン強度に対する依存性を定量的に再現するための吸着モデルとして、本研究では 2 サイト表面錯体モデルの適用が試みられた。鉱物表面において強い吸着サイトと弱い吸着サイトの 2 種類の吸着サイトを仮定し、それぞれのサイトでの酸解離反応、 Cs^+ イオンおよび電解質である Na^+ イオンの表面錯生成反応を考慮した。例として弱いサイトでの各反応式を以下に示す。



各鉱物に対する Cs の K_d 値を解析することで、表面錯体生成反応の平衡定数などをパラメータとして決定した。次に、石英 20%、長石 70%、および黒雲母 10% の組成比を持つ稻田花崗岩に対する Cs の K_d 値について、モデルによる予測結果と実験値の比較を Fig. 4 に示す。それぞれの組成比で重み付けし、各鉱物の K_d 値を足し合わせた花崗岩の K_d 値の計算結果は、実験値[9]を概ね再現することが分かった。また、花崗岩の見かけの K_d 値に対するそれぞれの鉱物の寄与は、中性 pH 付近では長石の占める割合が大きく、pH が高くなるとともに石英や黒雲母の寄与も増加することが示された。このようなモデルパラメータの加成則による手法を用いれば、任意の pH、イオン強度、および初期金

属イオン濃度における岩石の K_d 値の予測が可能である例を示すことができた。

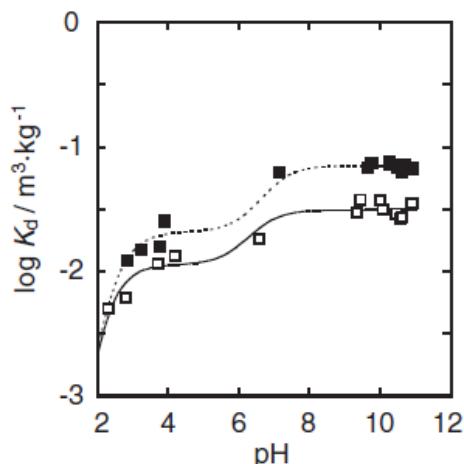


Fig. 4 Distribution coefficients of Cs+ onto Inada granite and the fitting results by the two-site model [2]. Marks from [9]: □ and ■ for $I = 0.01$ and 0.1 , respectively.

参考文献

- [1] Sasaki, T., Koukami, T., Kobayashi, T., Kirishima, A., Murakami, H., Amano, Y., Mizuno, T., Iwatsuki, T., Sasamoto, H., Miyakawa, K.: Determination of natural thorium and uranium concentrations in Horonobe and Mizunami Underground Research Laboratory groundwater and its thermodynamic analysis, *J. Nucl Sci. Technol.*, **54**, 373-381 (2017).
- [2] Sasaki, T., Terakado, Y., Kobayashi, T., Takagi, I., Moriyama, H.: Analysis of sorption behavior of cesium ion on mineral components of granite, *J. Nucl Sci. Technol* **44**, 641-648 (2007).
- [3] Guillaumont, R., Fanghänel, Th., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D., Rand, M. Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. In: Chemical Thermodynamics. (Mompéan, F. J., et al., eds.) Vol. 5, Elsevier, North-Holland, Amsterdam (2003).
- [4] 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. (2012).
- [5] 核燃料サイクル機構:我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, JNC TN1400 99-020 (1999) .
- [6] 国立天文台:理化学年表, (2006).
- [7] Taichi, Y., Suyama, T.: Development of JAEA Sorption Database (JAEA-SDB): Update of Sorption/QA Data in FY2015, JAEA-Data/Code 2015-028. (2016).
- [8] Silva, R. J., Benson, L. V., Yee, A. W. et al.: Waste Isolation Safety Assessment Program Task 4: Collection and Generation of Transport Data, PNL-SA8571, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California, 249 (1979).
- [9] Kitamura, A., Yamamoto, T., Moriyama H. et al.: Selective adsorption behavior of cesium ions onto granite, *J. Fuel Cycle Environ.*, **4**, 39-45 (1997).