

深地層条件下における放射性核種の移行実験[†]

— Canada、Manitoba 州 Lac du Bonnet 付近の花崗岩および地下水を用いたネプツニウムおよびプルトニウムのカラム実験 —

中山真一^{††}T.T.Vandergaaf^{†††}熊田政弘^{††}

1. はじめに

日本原子力研究所は、1987年よりカナダ原子力公社 (AECL: Atomic Energy of Canada Limited) との協力研究協定の下、Manitoba 州の AECL Whiteshell 研究所近郊 Lac du Bonnet に建設された地下実験施設 (URL: Underground Research Laboratory) において、花崗岩地下水中で放射性核種の移行に関する研究を行ってきた。これまでにテクネシウム (Tc) およびヨウ素 [1, 2] ならびにアメリシウム (Am)、ネプツニウム (Np) およびプルトニウム (Pu)[3] に対してカラム実験を行い、Tc およびこれらの TRU 元素が花崗岩構成鉱物のひとつである黒雲母など含鉄鉱物によく吸着されたことを確認した。

1991、1992年度はそれぞれ Np および Pu に対して再度実験を行った。今回の実験の目的は、(1) カラムを通過してきた非吸着性の Np および Pu を、カラムの後方に接続したフィルターおよびイオン交換樹脂によって捕集し、Np および Pu の化学形を推定すること、ならびに (2) カラム内の地下水流速を変え、これらの元素の移行がいわゆる移流拡散モデルで記述できるかどうかを確認すること、である。

2. 実験

本実験の設備等については既報 [2] に、またカラム充填物質である破碎帯花崗岩の採取、粉碎・カラムへの充填方法、鉱物組成、地下水組成、実験データなどは年報 [4] にそれぞれ詳述されている。本報ではこれらについてはくわしくは述べず、Np、Pu のカラム試験とその結果の解釈に必要な事柄を述べる。

2.1 実験施設

カラム実験は、AECL 地下実験施設内の原研実験室に設置されたグローブボックスの中で行った。グローブボックス内部は、長期間にわたって酸素 (O₂) 濃度を 1ppm 程度に維持することが可能である。一般に、深部地下水の O₂ 濃度は極めて低く、グローブボックス内部の O₂ 濃度を 1ppm (溶存酸素濃度 = 0.04ppb, 25℃) 程度に維持したとしても、それだけで地下深部の雰囲気を実験室に模擬することは不可能である。今回のカラム試験においても、カラムを流出した地下水は、グローブボックス内部の微量の酸素に瞬間的に酸化される。しかし、大気中 (O₂: 21%) に比べ、地下水を地下の低酸素濃度雰囲気と近づけるためには、本装置は非常に有効である。

実験室坑道の下部には破碎帯が存在し、実験室からその破碎帯までボーリング孔が掘削してある。地下水は、そのボーリング孔から汲み上げ、直接グローブボックス内へ導入される。このように、地下水採取を閉鎖系で行うことによって、空気との接触を避け、地下水の酸化を抑える。さらに、地下水が地下という温度変化の小さい空間内でしか移動しないことによって、移送中の地下水温度の変化が少なく、溶存ガス圧の変化を防ぐ。このようにして、地下水の本来の化学的性状の変化を最小限に抑えることが可能である。

2.2 地下水組成

[†] Experimental Study on Nuclides Migration Under the Deep Geological Condition. - Column Tests on Neptunium and Plutonium with Granite and Groundwater at Lac du Bonnet, Manitoba, Canada, by Shinichi Nakayama, T. T. Vandergaaf, and Masahiro Kumada

^{††} 日本原子力研究所環境安全研究部 Dept. of Environmental Safety Research, Japan Atomic Energy Research Institute

^{†††} カナダ原子力公社 Whiteshell Lab., Atomic Energy of Canada Ltd.

ボーリング孔から採取した地下水の pH、Eh、および電気伝導度は、グローブボックス導入直前に連続的に測定されている。これらの値は実験期間中ほとんど一定であり、pH=9、Eh=160mV、電気伝導度 = 1340 μ S/cm であった。Eh = 160mV という値が、地下水の本来の酸化還元状態を表わしていることは、次のような類推による；地下水はほんの僅かの酸素によって速やかに酸化され、酸化された場合、Eh の値は pH=9 において 400mV 程度になる。したがって、Eh が 160mV という低い値を維持していることは、地下水が移送途中に空気によって酸化されてはいないことを示している。また他に酸化剤となりうる物質は存在しない。さらに、地下水導入管の材質はステンレススチールであるが、もしステンレススチールが腐食していたとすると、鉄の溶出によって Eh の値は 160mV よりはるかに低くなるはずである。以上の理由から、上記に示した Eh の値が破碎帯地下水の本来の値を正しく表わしていると推定できる。

地下水の組成は、ボーリング孔、実験室内のグローブボックス前のタンク、およびカラム流出口において採取した地下水に対して分析されたが、その組成はほとんど同じであった。この結果は、pH、Eh、電気伝導度を含め、地下水組成が実験期間中一定であったことを示すだけでなく、地下水がカラム充填物質（粉碎した破碎帯花崗岩）を通過してもその組成に変化がなかったことから、カラム内が準平衡状態に達していたことをも示している。実際、地下水注入開始前と実験終了後とに、カラムの入口付近、中央付近、出口付近それぞれの場所から充填物の一部を取り出し、エネルギー分散型 X 線分析装置付き走査型電子顕微鏡 (SEM/EDX) で分析したが、その結果によれば、3ヶ月間地下水を流し続けてもその間には鉱物の変質はほとんど起こっていなかった。

2.3 カラム実験

カラムは内側をテフロンでコーティングしたステンレススチール製で、内半径 2.54cm、長さ 20cm である。充填物質は地下水採取地点と同じ破碎帯中の花崗岩であり、粉碎して大きさが 180-850 μ m のものを充填した。採取した破碎帯花崗岩コアは窒素雰囲気下に置き、粉碎や充填などはグローブボックス内の地下水で行うなど、空気との接触を最小限に抑えた。

放射性核種 (^{237}Np 、 ^{238}Pu) は地下水に添加し、カラム前のリザーバーに蓄えた。実験ラン開始とともにリザーバーを開き、放射性核種を添加した地下水がカラム内へ流入する。水の動きのトレーサーとしてトリチウム

水を加えた。トリチウムは非吸着性であるので、吸着現象には関与せず、チャネリングなど異常な流れを検出することができる。

放射性核種のリザーバー中における濃度、すなわち初期濃度は、 ^{237}Np : 26 $\mu\text{mol}/\ell$ (161Bq/ml)、 ^{238}Pu : 2.34 nmol/ ℓ (356 Bq/ml)、 ^3H : 123 Bq/ml であった。各カラムに注入した放射性核種を含む地下水量は 30ml であるので、各放射性核種のカラム当りの注入全量は ^{237}Np : 4.83kBq、 ^{238}Pu : 10.7kBq、 ^3H : 3.69kBq である。Np の酸化状態は、TTA/TOA¹-分析 [5,6] によれば、すべてが Np(V) であり、また Pu は Pu(IV) が 66%、Pu(V,VI) が 34% であった。

カラムは 4 本を平行にランした。4 本のうち 3 本に放射性核種を注入した地下水を流下させ、それぞれ地下水流速を異ならせた。Np のランでは、0.3、1.0 および 3.0 ml/hr、Pu のランでは 1.0、3.0 および 10ml/hr である。Np の場合の地下水流速 0.3、1.0 および 3.0ml/hr は線流速に換算するとそれぞれ 0.11、0.38、1.2cm/hr である。Pu ではそれぞれ約 0.4、1.2、4.0cm/hr である。残りの 1 本のカラムはレファレンスカラムとして、放射性核種を含まない地下水を流下させ、地下水組成の分析に用いた。地下水流下期間は 95 日間とした。カラム流出液はフラクションコレクターで一定時間毎に集め、 ^{237}Np 、 ^{238}Pu 、 ^3H の放射能を分析した。

試験終了後カラム充填物を取りだして、およそ 20 等分し、それぞれのフラクションに吸着した Np、Pu を 6N 硝酸で抽出して吸着量を求めた。

カラム後段にはカラムを流下した Np、Pu の化学形を同定するためにフィルターとイオン交換樹脂を接続した。フィルターは孔径 1000nm および孔径 50nm のもの、イオン交換樹脂は陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂で、この順に接続した。フィルターとイオン交換樹脂は試験終了後 6N 硝酸または 2N 塩酸で洗浄し、抽出された Np、Pu の濃度を測定した。放射能測定は液体シンチレーションカウンターを用いて行った。

2.4 Pu の逐次抽出

後述するように、Pu のカラム試験では予想と異なる結果が得られ、この原因を探るため、試験終了後充填物をカラムから取りだし、Pu が最も多く吸着している部分に対して逐次抽出を行った。逐次抽出の方法は、Tessier

1. 0.5M-Thenoylfluoroacetone in xylene / 0.5M-Trioctylamine in xylene

らが河川底堆積物に付着したカドミウム (Cd)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn) など微量元素に対して適用した方法 [7]、Amacher & Baker が汚染土壌からのクロム (Cr)、Pu、Mn の抽出に適用した方法 [8]、ならびに柳瀬らが、オーストラリア、クンガラウラン鉱床近辺の鉱物からウラン (U) の抽出に適用した方法 [9] を参考にし、次のような順序で行った。酢酸ナトリウム (NaOAc) + 酢酸 (HOAc) - 塩酸ヒドロキシルアミン ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) - 過酸化水素水 (H_2O_2) - 6N 塩酸 - フッ酸・硝酸・塩酸の混酸である。

上記の研究 [7-9] によれば、NaOAc+HOAc はイオン交換性元素を抽出し、また炭酸塩を溶解する。 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ によって鉄の水酸化物が、 H_2O_2 によって有機物が、6N 塩酸では粘土鉱物が、そして最後の混酸では花崗岩のマトリックスであるシリカが溶解される。この一連の操作によって異なる化学形態あるいは異なる鉱物に吸着している Pu を分離することができる。

2.5 バッチ吸脱着試験

Np、Pu に対してバッチ吸脱着試験を行った。吸着媒体および溶液はカラム試験に供したものと同一である。すなわち、地下実験室下部の破碎帯から採取し、粉碎した花崗岩、および同じ破碎帯から採取した地下水である。 ^{237}Np の初期濃度は $27\mu\text{mol}/\ell$ 、 ^{238}Pu の初期濃度は $1.37\text{nmol}/\ell$ 、または $1.17\text{nmol}/\ell$ である。

実験は、酸素濃度を 0.5ppm 以下に維持したグローブボックスの中で行った。吸着時間は 1、3、10 日とし、吸着実験後デカンテーションによって地下水を除去し、残った花崗岩に新しい地下水を添加して脱着試験を行った。脱着試験の期間は 10 日である。吸着試験の場合も脱着試験の場合も、地下水中の ^{237}Np 、 ^{238}Pu の濃度を測定して分配係数 K_d を算出した。放射能の測定は液体シンチレーションカウンターを用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 カラム試験とバッチ試験

3.1.1 ネプツニウム

Np のカラム試験では、ほとんど全ての Np がカラムに充填された破碎帯花崗岩に吸着され、カラム外への流下は認められなかった。したがって、フィルターからもイオン交換樹脂からも検出されなかった。

図 1 はカラム充填物質の単位質量あたりの Np 吸着量分布を示したものである。図の向かって左側がカラム入

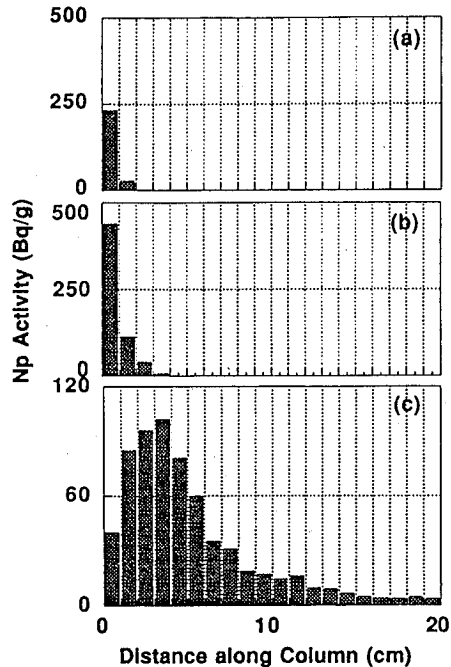


図 1 ^{237}Np のカラム試験の結果。粉碎した破碎帯花崗岩に吸着した ^{237}Np の分布。地下水流速: (a) 0.3 ml/hr (0.11 cm/hr), (b) 1.0 (0.38), (c) 3.0 (1.2)。 $x = 0\text{ cm}$ がカラム入口、 $x = 20\text{ cm}$ がカラム出口。花崗岩および地下水は AECL URL の地下の破碎帯から採取したもの。充填した花崗岩粒の大きさは $180\text{--}850\mu\text{m}$ 。花崗岩に吸着した Np を 6N 硝酸で抽出し測定。地下水の $\text{pH}=9$ 、 $E_h=160\text{mV}$; ^{237}Np の初期濃度: $27\mu\text{mol}/\ell$; 地下水流下時間: 95 日。

口、右側が出口である。地下水流速が大きくなるにつれて前方 (カラム出口側) への吸着が増え、最大流速 (3.0 ml/hr) ではピークが現れている。地下水流速が大きいほど前方に移行するという事実は、通常の移流拡散モデルが予測するとおりである。

実験結果が、どの程度忠実に移流拡散モデルによって記述できるかを調べるため、最大流速における分布に対し、一次元移流拡散モデルのフィッティングを試みた。基礎となる式は $0 < t$ 、 $0 < x < L$ に対して、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho \frac{\partial S}{\partial t} \quad (1)$$

$$S = K_d C \quad (2)$$

初期条件は、 $0 < x < L$ に対して、

$$C(x, 0) = 0, \quad (3)$$

$$S(x, 0) = 0, \quad (4)$$

境界条件は $0 < t$ に対して、

$$C(0, t) = C_0 [h(t) - h(t - T)], \quad (5)$$

および

$$C(\infty, t) = 0 \quad (6)$$

である。ここに、 C (mol/l) は放射性核種の濃度、 S (mol/kg) は充填物質に吸着した放射性核種の濃度、 D (m^2/s) は拡散係数、 v (m/s) は地下水流速、 t (s) は放射性核種注入時からの時間、 x (m) はカラム入口からの距離、 L (m) はカラムの長さ (=0.2m)、 $h(t)$ はステップ関数、 T (s) は核種注入時間 (=30ml/地下水流速 [ml/hr])、 C_0 (mol/l) は放射性核種の初期濃度で、リザーバー中の濃度に等しい。 K_d (m^3/kg) は分配係数、 ρ (kg/m^3) は充填物質の密度、および ϵ (m^3/m^3) は空隙率である。

今回のカラム実験結果に適用するために、式(1)から(6)で表されるモデルは以下のような仮定に基づいている。

1. 放射性核種の移行は地下水による移流と、移流に起因する機械的拡散(分散)によって支配される。
2. 縦方向の拡散は無視でき、核種の移行は一次元が支配的である。
3. カラム充填物質は均質に充填されている。したがって、チャネリングなどの地下水の不均質な流れはなく、空隙率は空間的、時間的に一定である。
4. 拡散係数も時間的、空間的に一定である。拡散長(拡散係数と地下水流速の比)は、フィールドではよく観察されるように、本来は距離とともに増加するが、今試験の20cm長さのカラム内では一定とする。
5. カラム充填物質が有する吸着性能は、巨視的には

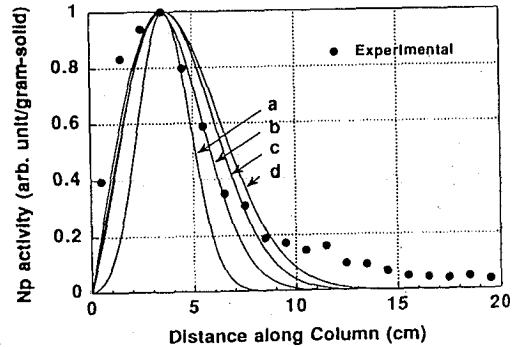


図2 カラム充填物質(破碎帯花崗岩)に吸着した ^{237}Np の分布(図1(c))に対する一次元移流拡散モデルの適用。 $x = 3.5\text{cm}$ における測定値で規格化した。(拡散係数 D (m^2/s)、遅延係数 R) = a: 1×10^{-8} 、900、b: 5×10^{-8} 、1500、c: 1×10^{-7} 、2000、d: 5×10^{-7} 、7000。

カラム全体に亘って等しく、かつ時間的にも一定である。その性能は単一の値 K_d で代表する。

6. Np、Pu の半減期に比べてカラム実験期間は非常に短いため、放射性崩壊による核種の消滅は無視できる。
7. カラムの長さは有限であるので、厳密には境界条件(6)ではなく、カラム出口($x = 0.2\text{m}$)にてフラックス=0の条件を使わなくてはならない。しかし図1に見られるように、フィッティングの対象となる分布はカラム入口付近に留まっており、主としてこの部分をフィットさせるため、カラム出口付近で生じる誤差は無視する。
8. 表面拡散など吸着した核種の移行は無視する。
9. カラムは最初は ^{237}Np 、 ^{238}Pu で汚染していない(式(3)(4))。
10. 放射性核種と充填物質の間には吸着、脱着以外の化学的、地球化学的相互作用はない。吸着脱着の速度は速く、瞬時に平衡に達する。
11. 放射性核種がリザーバーからカラム入口まで移動する間の拡散は無視する。したがって、カラム入口において式(5)で表されるピストン注入様の境界条件を仮定する。

図2にフィッティングの結果を示す。吸着分布の最大値(カラム入口から4番目のフラクション)でカーブを

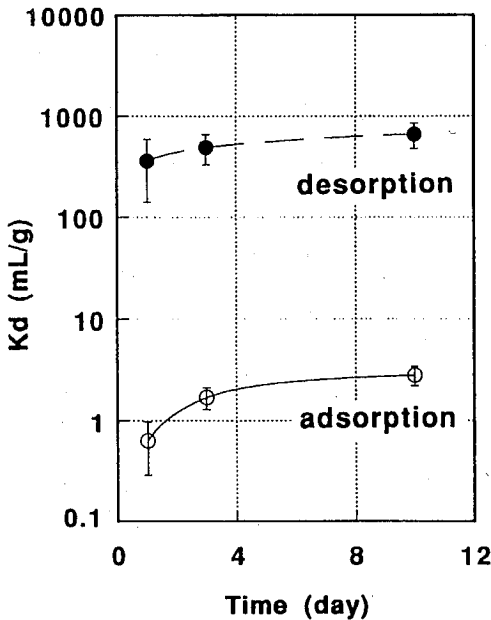


図3 ^{237}Np のバッチ吸脱着試験の結果。1、3、10日間の各吸着試験のあと10日間の脱着試験を行った。花崗岩および地下水は AECL URL の地下の破砕帯から採取したもの。花崗岩粒の大きさは $180\text{--}850\mu\text{m}$ 。地下水の $\text{pH}=9$ 、 $\text{Eh}=160\text{mV}$ ； ^{237}Np の初期濃度： $26\mu\text{mol}/\ell$ 。

規格化し、拡散係数 D と遅延係数 $R (= 1 + \rho K_d \frac{\epsilon}{1-\epsilon})$ に値を代入した。前方に延びるなだらかなカーブは拡散現象に特有なものだが、図に見られるとおり、4 ケースのうちのどの場合もこの部分を十分にはフィッティングできない。4 ケースの中で比較的良好なのは、拡散係数が $5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 、遅延係数が 1500 のカーブである。この拡散係数の値では分散長 (D/v) は約 1.5cm であり、カラム長 20cm の 10 分の 1 のオーダーであるから、水力学的には矛盾のない値である。

上で求められた遅延係数 $R = 1500$ は $K_d = 600$ に相当する。一方、分配係数 K_d はバッチ吸脱着試験からも得られる。図 3 はその結果である。明らかに吸着の K_d と脱着の K_d には差があり、その差は 2 桁にも及んでいる。吸着の K_d は 10 日後で約 $3\text{mL}/\text{g}$ と小さく、脱着の K_d は 700 にも達した。すなわちこの系では、 Np は吸着しにくい、一旦吸着したものは脱着しにくい、ということを示している。10 日迄しか実験を行っていないため、吸着・脱着の反応速度が極めて遅く、いずれ単一の

値に収束するのか、あるいは実際に吸着と脱着とに別々のメカニズムが働いて二種類の K_d が存在するようになるのか、この結果から判断はできない。しかし、カラム実験の期間、すなわち 3ヶ月程度では同一の値に収束するとは見えない。

カラム試験から得られた K_d は 600 であった。この値はバッチ試験の結果によれば、吸着の K_d ではなくて脱着の K_d 、 $700\text{mL}/\text{g}$ に近い値である。すなわちカラム試験で観察された遅延は吸着の K_d ではなく、脱着の K_d によって決められたものである。

カーブの前方に伸びた部分はフィッティングと一致しなかった。仮に Np に吸着しやすいものと吸着しにくいものとの二成分が存在するとしても、吸着しにくい成分が $K_d = 3\text{mL}/\text{g}$ に相当すると結論づけることはできない。 $K_d = 3\text{mL}/\text{g}$ は遅延係数に換算して $R = 8$ であり、実験期間 3ヶ月間にカラム外に流下しているはずだからである。しかし実際には検出はされていない。また前回の実験 [4] では、微量の Np が早い時期にカラム外に流下していたが、今回はそれが再現されなかった。

このように Np の移行がふたつの部分に別れるという現象、そしてそれが定量的に再現されないという結果については、その原因はわかっていない。水力学的に考えられる理由は、カラム径が 2.54cm と比較的太いため、ふたつ以上のパス、すなわち multipath が生じているかも知れないということである。

3.1.2 プルトニウム

吸着、脱着の K_d が大きく異なるという現象は、 Np だけでなく Pu でも観察された。図 4 に見られるように、二つの K_d の差は 1 桁弱と、 Np より小さいものの、吸着 K_d より脱着の K_d が明らかに大きい。

図 5 は Pu のカラム試験の結果である。地下水流速を大きくすると Pu のほとんどはカラム入口に留まるが、さらに大きくすると少量の Pu がカラム全体にわたって吸着する。これらの結果は上述の一次元移流拡散モデルでは統一的に記述できない。

地下水流速が最小の分布 (図 5(a)) から分配係数 K_d を計算すると、200 から $400\text{mL}/\text{g}$ の間にある。バッチ試験で得られた脱着の K_d が約 $200\text{mL}/\text{g}$ 、吸着の K_d が約 $30\text{mL}/\text{g}$ であるから、 Pu の場合も明らかに、カラム試験に現れた吸着 Pu の分布は脱着の K_d に支配されている。

Pu の吸着分布の異常については、物理的な原因も疑われた。カラム実験では、地下水流速を大きくするとカラムにかなり高い圧力がかかり、充填物の入口に近い部

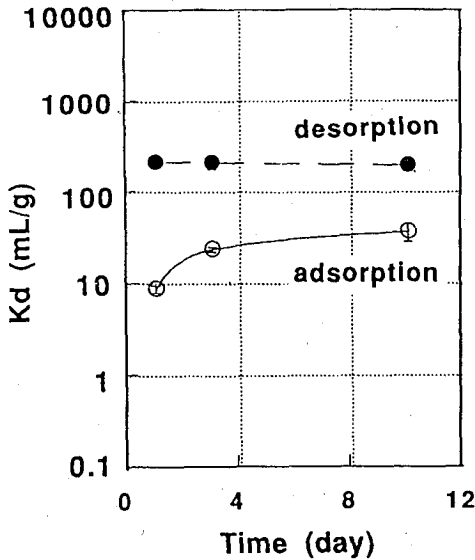


図4 ^{238}Pu のバッチ吸脱着試験の結果。1、3、10日間の各吸着試験のあと10日間の脱着試験を行った。花崗岩および地下水は AECL URL の地下の破碎帯から採取したもの。花崗岩粒の大きさは $180\text{--}850\mu\text{m}$ 。地下水の $\text{pH}=9$ 、 $\text{Eh}=160\text{mV}$ ； ^{238}Pu の初期濃度： 1.37 または $1.17\text{nmol}/\ell$ 。

分が圧密されてフィルトレーションが起きたり、あるいは逆に充填物が破壊されてみずみちが生ずることがあり得る。しかし、本実験では、カラムを解体した際に目視で観察した限りでは、そのような形跡はなかった。さらに、地下水移動のトレーサーとして加えたトリチウムのカラム出口における時間対濃度のグラフは、カラム内の地下水移動が移流拡散モデルにはほぼ従っていることを示していた。すなわち移行経路に非均質な箇所が生じたための異常は見られなかった。

Pu のカラム実験における重要な問題点は、物質収支がとれていないことである。 Pu のほとんど全てがカラム内に留まったにも拘らず、それらを集計しても、カラムによっては注入量の10%程度にしかならないものもあった。リザーバー内壁などへの吸着、あるいは充填物へ吸着した Pu の抽出が6N硝酸では不十分で、吸着したままの Pu が存在し、吸着量を正確に測定していない、などの原因が考えられる。カラム内壁への吸着がないことは確かめた。

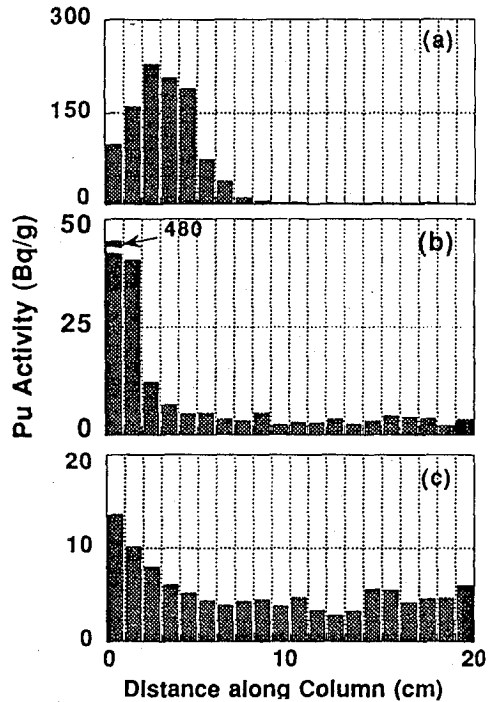


図5 Pu のカラム試験の結果。粉碎した破碎帯花崗岩に吸着した ^{238}Pu の分布。地下水流速：(a) 1.0 ml/hr (0.4 cm/hr)、(b) 3.0 (1.2)、(c) 10 (4.0)。 $x = 0\text{ cm}$ がカラム入口、 $x = 20\text{ cm}$ カラム出口。花崗岩および地下水は AECL URL の地下の破碎帯から採取したもの。充填した花崗岩粒の大きさは $180\text{--}850\mu\text{m}$ 。花崗岩に吸着した Pu を6N硝酸で抽出し測定。地下水の $\text{pH}=9$ 、 $\text{Eh}=160\text{mV}$ ； ^{238}Pu の初期濃度： $2.34\text{nmol}/\ell$ ；地下水流下時間：95日。

3.2 コロイドおよびイオン交換樹脂によるスペシエーション

N_p ではフィルターマイオン交換樹脂に捕集された量はほとんどなかった。 Pu では表1に示すように捕集された。フィルターに捕集された Pu は孔径 1000nm のフィルターでも孔径 50nm のフィルターでもごく僅かであり、コロイド状の Pu はほとんど存在しない。イオン交換樹脂に捕集された Pu では、陽イオン交換樹脂よりも陰イオン交換樹脂に多い。これらの結果から、カラム外に流下した Pu はアニオンが多いと推定できる。ただし、捕集された量はどのカラムでも注入全量 (10.7kBq) に比べて極めて微量であるため、定量的な判断は不可能である。

表1 フィルターおよびイオン交換樹脂に留まった²³⁸Pu (Bq)

Filter/Ion exchange resin (a)	Column 1	Column 2	Column 3
1000nm-pore filter	0.01	0.90	0.57
50nm-pore filter	(Not detected)	0.15	0.73
cation exchange	1.5	2.0	3.0
anion exchange	9.0	42.0	29.5

(a) この順序で接続した

3.3Puの逐次抽出

Puのカラム試験では、3つのカラム内でのPuの吸着分布は、単一の K_d による瞬時吸着平衡を仮定した一次元移流拡散モデルには従わなかった。その原因のひとつとして、3つのカラム間での吸着挙動が異なるという可能性を調べるために、逐次抽出法を試みた。その結果が表2である。

表2 カラム試験において、カラム内に充填した破碎帯花崗岩に吸着した²³⁸Puに対する逐次抽出の結果(上段:Bq、下段:全体に対する%)

抽出段階(a)	Column 1	Column 2	Column 3
酢酸+酢酸 ナトリウム	51.2 (18.3)	1520 (27.8)	13.0 (1.2)
塩酸ヒドロキシ ルアミン	124 (44.3)	3160 (57.8)	15.6 (1.5)
過酸化水素水	20.4 (7.3)	400 (7.3)	5.4 (0.5)
6N塩酸	6.4 (2.3)	192 (3.5)	960 (91.0)
フッ酸+硝酸+ 塩酸	78 (27.9)	192 (3.5)	61.1 (5.9)

(a) この順序で用いた

カラム1(地下水流速:1.0ml/hr)では、塩酸ヒドロキシルアミンに抽出されたものが最も多く、混酸、酢酸ナトリウム+酢酸、と続く。カラム2(地下水流速:3.0ml/hr)でも、塩酸ヒドロキシルアミンに抽出されたものが最も多く、酢酸ナトリウム+酢酸にも有意量抽出されたが、混酸には抽出されなかった。さらにカラム3(地下水流速:10.0ml/hr)ではほとんど全部が塩酸に抽出された。

本試験で用いた試薬では、NaOAc+HOAcによってイオン交換性のPuおよび炭酸塩に吸着していたPuが、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ によって鉄水酸化物に吸着していたPu

が、6N塩酸によって粘土鉱物に吸着していたPuが、そして混酸によってシリカに吸着していたPuが抽出されると期待した。

しかしながら、逐次抽出法で用いる試薬、その使用順序、抽出効率、抽出速度などに関する知識は経験的な要素が高く、どの元素にも適用できる一般化された方法は確立されていない。FeやMnなどの遷移元素[7]やU[9]に対して確立された方法が、必ずしもPuに対しても信頼性があるとは言えないのが現状である。表2からわかることは、同じ抽出操作をしても各抽出剤に抽出されるPuの割合は3つのカラム間で大きく異なっているということである。したがって、花崗岩に吸着したPuが、花崗岩のどの成分あるいは鉱物に吸着していたか、あるいはどのような吸着形態かを決定することは不可能であるものの、何等かの原因で、Puが吸着していた鉱物、成分や吸着形態に3つのカラム間で違いが生じていることを明かにできたとと言える。

3.4 吸着の K_d と脱着の K_d が異なる結果について

バッチ吸脱着試験の結果、NpについてもPuについても脱着の K_d が吸着の K_d より非常に大きいことがわかった。吸着の K_d よりも脱着の K_d の方が大きいという実験結果はNpとPuに限ったことでなく、日本の花崗岩、凝灰岩および石英に対するAm[10]でも、またほかの元素でもしばしば観察されることであり、それぞれなんらかの特有のメカニズムが働いていると考えられる。

たとえば、セシウム(Cs)のように粘土鉱物の層間イオンとイオン交換しやすい元素は、粘土鉱物の構造の中に取り込まれて、必ずしも脱離しないことはよく知られている。また、Cr(III)は鉄が共存すれば針鉄鉱(ゲーサイト)のFeと置換して固定される[11]。またBidoglio[12]によれば、ユーロピウム(Eu)のヒドロキシルアパタイトへの吸着を時間分解レーザー誘起蛍光分析法によって

調べたところ、初期の短時間に表面に吸着した Eu が、時間とともにカルシウムと置換して、アパタイト格子内に固定されるらしいことを示す結果が得られた。

Np や Pu が酸化還元に敏感な (redox-sensitive) 元素であることを考えると、吸着しにくいと言われている Np(V) が Fe(II) を含む鉱物、たとえば磁鉄鉱 (Fe_3O_4) の表面で、吸着しやすいと言われている Np(IV) に還元されて吸着され、その結果脱着しにくくなった、という可能性も否定できない。溶液中で、Np(V) より Np(IV) の方が一般に錯体生成定数が大きいことを考えれば、この推測もあながち的はずれではないが、実験的にまだ確かめられていない。

Np に対する、この、いわゆる還元吸着の可能性は、当初 Beall ら [13,14] によって示唆された。彼らは空気と接する水溶液中においてさえも (Np(IV) も Fe(II) も空気酸化を受ける)、Np(V) が花崗岩中の Fe(II) を含む鉱物、パイライト (FeS_2) と黒雲母、に多く吸着したことを確認し、これらの鉱物表面で、Np が Np(IV) として吸着した可能性があると推測した。しかし、Nakayama & Sakamoto[15] が行った磁鉄鉱と黒雲母への Np(V) の吸着実験では、Np が Fe(II) を含まない鉱物に比してよく吸着されるという結果は得られず、Beall ら [13,14] の結果は再現されなかった。Hakanen & Lindberg[16] は Np(V) を岩石片に吸着させ、吸着した Np を 1M HCl で抽出して、抽出された Np の価数を TTA 分析によって決定した。その結果、吸着した Np には明らかに Np(IV) が含まれていて、還元吸着が起こっていたと主張した。しかし、固体に吸着している元素を抽出する際にはたびたび価数変化が起こることはよく知られており、抽出された Np が Np(IV) であったとしても、そのことが吸着していた Np が Np(IV) であることの証左には成り得ない。

$\text{Np(V)} + \text{Fe(II)} = \text{Np(IV)} + \text{Fe(III)}$ の反応は、燃料再処理関連の基礎研究として、酸溶液に対していくつかの速度論的研究が行われているものの、pH 領域の水溶液に対しては研究されていない。さらに、pH 領域中における鉱物への吸着に際し、この酸化還元反応が定量的に起こる可能性に対しては何等検討されていない。鉱物表面における酸化還元反応を伴う吸着は、天然においては surface-mediated redox process と呼ばれ、珍しい反応ではない。実際、コバルト (Co) がマンガン鉱物や人工のマンガン酸化物表面で Co(II) から Co(III) へ酸化されることが報告されている [17,18]。また、上記の Bidoglio[12] も、セリウム (Ce) が $\delta\text{-MnO}_2$ 表面で Ce(III) から Ce(IV) へと酸化されたことを XANES を用いて確認した。アク

チド元素の鉱物表面反応に関しては、アクチノイドの地球化学の研究の一つとして興味あるトピックである。

3.5 カラム充填物に吸着した Pu 分布

図 3 および表 2 に見たように、カラムに充填した破碎帯花崗岩への Pu の吸着は、実験間で結果が大きく異なっていた。その原因は明かにされていず、今後の研究に待たなければいけないが、可能性のひとつは充填物質の吸着性能に関する微視的不均質性である。

前述したように、Pu の酸化数が複数にわたっているために、複数の溶存種が共存しながら移行した可能性があること、そしてそれにもなると各鉱物との吸・脱着の選択性も単純ではないこと、が考えられる。

Np は、本実験の溶液条件下では NpO_2^+ (ネプツニルイオン) として存在する。今までの吸着データによれば、 NpO_2^+ は一般的に吸着しにくい化学種である。吸着性の低い NpO_2^+ から見れば、吸着媒体が吸着性の異なる鉱物を含んでいたとしても、一様な吸着性をもつ媒体と見なせる。一方、ある程度吸着する溶存種を含む Pu は、吸着性能の高い鉱物に選択的に吸着される。したがって、Pu の分布は吸着性能の高い鉱物の分布に影響される。このことは、核種の濃度と吸着性の高いサイト数との間の相対的大小に関係するだろうが、本カラム試験では、Pu の濃度が非常に低く、吸着性能の高い極く微量のサイトの存在が、Pu の吸着分布を不均質にした一因であると言える。

このことは、選択的吸着を示す元素に対しては、モデル適用に際して注意が必要であることを示唆している。モデルでは一般に、吸着媒体は均一である、ということももっとも基本的な前提である (モデルに対する仮定 (5))。しかし、吸着の選択性が顕著な元素に対してはこの前提が成立しない。

カラムの充填物はもとより、その粉碎方法、充填方法は合計 8 本のカラムに対して全く同じである。充填に際しては均質さを保つように十分注意した。小数のカラムだけ不均質に充填されたとは考えにくい。実際、たとえば充填後のカラムの空隙率は 0.51 ± 0.01 程度で一定である。したがって、カラムの機械的性質を決める巨視的な充填は均一である。しかし、微視的にみた場合、吸着しやすい元素に対して充填物の吸着性能も均一であることは確認されていない。

4. 結論と今後の研究方向

本実験において次のような結果が得られた。

1. Np も Pu もほとんど全てがカラム内の花崗岩に吸着された。Pu では、カラムを通過しフィルターやイオン交換樹脂に捕集された部分が極くわずかに存在したが、その化学形を信頼性をもって同定することはできなかった。Np ではフィルターやイオン交換樹脂にはほとんど捕集されなかった。
2. カラム充填物質に吸着した Np の分布は、地下水流速が大きいほど後方に現れ、ほぼ一次元移流拡散モデルの予測する通りであった。しかし、Pu ではカラム充填物質に吸着した分布が地下水流速に依存せず、一次元移流拡散モデルでは記述することはできなかった。
3. バッチ吸脱着試験では、Np においても Pu においても脱着の K_d の方が吸着の K_d よりも桁違いに大きく、吸脱着の不可逆性を示した。カラム試験から得られた K_d は、脱着の K_d に近い。
4. Pu が吸着した破碎帯花崗岩に対して逐次抽出法を適用したところ、各抽出剤によって抽出された割合が実験間で異なり、吸着場所や吸着形態に違いがある可能性を指摘した。

本カラム実験は、細部に亘り非常に注意深く行われた実験である。ボーリング孔の掘削や岩石コアの採取に際しては、採取地点の地下水を冷却水として使い、採取したコアは窒素ガス下で保存、運搬を行い、粉碎・カラムへの充填は同じ箇所から採取した地下水で行った。これらはどれも岩石を空気に触れさせず、本来の化学性状を維持するための工夫である。さらに、地下水に関しても、本報において簡単に触れたように、細心の注意を払って、実験に供された。このように、本実験には、地下の雰囲気や大気中でも維持できるよう最大の努力がなされた。

また、カラム試験の実験条件の設定や確認等に関しても、従来行われてきた数多くのカラム実験の中でも、特に優れて綿密に行われた実験と言える。地下水の組成が実験中に一定であることの確認、同じく鉱物組成が一定であり、地下水と充填物質とが地球化学的に平衡状態にあったことの確認、トレーサーとしてのトリチウムを用いた地下水流れに関する水理学的条件が正常であることの確認など、いわゆる“初期条件”、“境界条件”が明確にされているという意味において、実験結果と理論（数学モデル）とが合致しなくても、いわば“言い訳のきかない”綿密さである。このような状況下において行われた試験では、われわれが有しているこれまでの核種移行の知識（数学モデル）をもってすれば、十分に説明できる結果が得られるはずであると、期待されたのも当然で

あった。

にもかかわらず、今回のカラム試験では、その期待に反して、さまざまな説明し得ない現象が現われた。Pu、Np の吸着 K_d と脱着 K_d の違い、Pu の移行の異常、微量吸着性鉱物が Pu 吸着に及ぼす可能性、吸着 Np 移行の二成分化など、それらの現象は、ひとつひとつ丹念に実験によって解明していかなくてはならない。

カラム試験は、媒体中の元素の移動を確認することができるという意味において非常に実際的な方法であるとともに、多くの情報が得られるという点において活用価値が高い方法である。実際的なデータ、すなわち元素がある時間にある距離を移動した、というデータが得られるため、データを採って事足りりとしているカラム試験も少なくない。しかし、移行を表わす理論がある程度確立されている段階で、かつ本研究のように、その理論を適用するに足るほど実験条件が明確にされている研究においては、理論との食い違いが現われた場合、その食い違いの原因を解明することが可能な距離にあると考えられ、徹底的な研究が望まれる。さもないければ、核種移行の理論と実際との溝は縮まることはないであろう。本カラム試験は決して最終結果ではなく、むしろ今後の解明を待つ“出発点”である。

5. 謝辞

地下実験室 URL の JAERI 実験室におけるカラム実験操作は D. G. Juhnke、およびバッチ吸着試験は K. V. Tickner による。実験結果の解釈については、木村英雄、柳瀬信之、磯部博志、山口徹治各氏、および環境安全研究部地質環境研究室長 関根敏一博士から貴重な意見をいただいた。本協力協定の遂行にご尽力いただいている同部天然バリア研究室長 妹尾宗明博士に感謝いたします。

6. 参考文献

- [1] 熊田、T. T. Vandergraaf: 日本原子力学会 1990 年年会要旨集、K48、p.190 (1990).
- [2] Kumata, M., and T. T. Vandergraaf: *Proc. 3rd Int. Symp. on Adv. Nucl. Ener. Res. - Global Environment and Nuclear Energy*, March 13-15, 1993, Mito, Japan.
- [3] 熊田、T. T. Vandergraaf: 日本原子力学会 1991 年年会要旨集、K22、p.512 (1991).
- [4] Juhnke, D. G., and T. T. Vandergraaf: *JAERI Radionuclide Retardation Mechanism Experimental Program*, Final Report 1991-1993, AECL Research

(1993).

[5] Burney, G. A., and R. M. Harbour: *Radiochemistry of Neptunium*, USAEC Technical Information Center, Oak Ridge, Tennessee (1974).

[6] Ahrland, S., et al.: *Solution Chemistry in The Chemistry of the Actinides*, Pergamon Press, Oxford (1975).

[7] Tessier, A., et al.: *Anal. Chem.*, **51**, 844 (1979).

[8] Amacher, M. C., and D. E. Baker: *Redox Reactions involving Chromium, Plutonium and Manganese in Soils*, Final Report for the period 1 July 1978 to 20 September 1981. The Penn. State Univ., Report DOE/DP/04515-2 (1982).

[9] Yanase, N.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 387 (1991).

[10] Nakayama, S., et al.: *Mem. of the Fac. of Eng., Kyoto Univ.*, **48**, 275 (1986).

[11] Amonette, J. E., and D. Rai: *Clays and Clay Min.*, **38**, 129 (1990).

[12] Bidoglio, G., et al.: *Radiochim. Acta*, **58/59**, 191 (1992).

[13] Beall, G. W., et al.: *An Autoradiographic Study of Actinide Sorption on Climax Stock Granite*, ORNL-5617 (1980).

[14] Beall, G. W., et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Management II* (C. J. M. Northrup, Jr., ed.) 1980, p.625.

[15] Nakayama, S., and Y. Sakamoto: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 153 (1991).

[16] Hakanen, M., and A. Lindberg: *ibid.*, **52/53**, 147 (1991).

[17] Dillard, J. G., and D. L. Crowther: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 1565 (1984).

[18] Manceau, A., et al.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 105 (1987).