

セメント系材料と Np(V) および Pu(IV) の相互作用†

小西正部†† 坂本義昭††† 妹尾宗明†††† 森山昇††††

人工バリアにコンクリート系材料を用いる放射性廃棄物の処分施設では、セメントの放射性物質に対するバリア性能を評価する必要がある。特に、セメント系の材料は空気中の炭酸ガスや地下水中の炭酸イオンと反応して中性化が進むため、中性化にともなう放射性核種との相互作用を評価しておくことが重要である。そのため、 $^{239}\text{Pu(IV)}$ と $^{237}\text{Np(V)}$ のセメントに接触した高アルカリ地下水での挙動および中性化したセメント材料への吸着挙動をバッチ法により調べた。その結果、中性化していないセメント系材料との接触液は pH12 以上を示し、そのときの K_d 値は $^{239}\text{Pu(IV)}$ および $^{237}\text{Np(V)}$ のいずれに対しても 10^5 ml/g 以上と大きな値を示すことが分かった。また、中性化にともない接触水の pH は低下し、 $^{239}\text{Pu(IV)}$ および $^{237}\text{Np(V)}$ の K_d 値も徐々に低下するが、接触水の pH が 10 となった場合にも、それぞれの K_d 値は 10^4 ml/g および 10^3 ml/g 程度と高い値を保持し、その化学バリア効果が大きいことも分かった。さらに、合成地下水と種々の pH を示すセメント接触液中の $^{237}\text{Np(V)}$ について、粒径分布と紫外-可視分光分析測定により存在形態を推定した。その結果、セメント接触液中の方が大きな粒径のコロイドが生じ易いことおよびより低い pH 値で吸着ピークの変化が生じることが分かった。

また、セメント系材料の中性化は長期に及ぶ現象であるが、ニアフィールドの化学的環境の変化に関連するため、人工バリアの適正な評価のためには、中性化の影響の考慮も必要であることが分かった。

Keywords: $^{239}\text{Pu(IV)}$ 、 $^{237}\text{Np(V)}$ 、 CO_2 、 HCO_3^- 、中性化、合成地下水、高アルカリ地下水溶液、 K_d 、コロイド、処分施設

It is important to evaluate sorption ability of cementitious materials to enclose radionuclides therein in waste repository. The cementitious material will be neutralized by interaction with CO_2 in air and HCO_3^- in groundwater and this neutralization is supposed to have an effect on the sorption ability of the materials. Therefore, it is necessary to clarify this effect of degraded cement by neutralization.

The behaviors of $^{239}\text{Pu(IV)}$ and $^{237}\text{Np(V)}$ in a highly alkaline groundwater solution contacting with cement and also their sorption on degraded neutralized cement paste were studied by batch method.

It was found that K_d values of $^{237}\text{Np(V)}$ or $^{239}\text{Pu(IV)}$ on non-neutralized cement were as large as over 10^5 ml/g . The values gradually decreased with decreasing pH of the solution following neutralization of the cement paste. At pH 10, the K_d values of $^{239}\text{Pu(IV)}$ and $^{237}\text{Np(V)}$ remained in the order of 10^4 and 10^3 ml/g , respectively, and chemical barrier ability was still large. Chemical behaviors of $^{237}\text{Np(V)}$ were also studied by spectroscopic method and particle size measurement. A shift of absorption peak was found and colloidal $^{237}\text{Np(V)}$ was observed to be formed in solution contacting with cement. Colloidal $^{237}\text{Np(V)}$ would be filtrated by cementitious materials in a repository.

For the performance assessment of artificial barriers, it is necessary to take into account that chemical atmosphere in near field is affected by neutralization of cementitious materials, which will occur over a very long period.

Keywords: $^{239}\text{Pu(IV)}$ 、 $^{237}\text{Np(V)}$ 、 CO_2 、 HCO_3^- 、neutralization, synthetic groundwater, highly alkaline groundwater solution, K_d , colloid, spectroscopic method, repository

1. はじめに

放射性廃棄物処分場において、セメント系材料は種々の人工バリア材料として用いられる。低レベル廃棄物のコンクリート固化体はもとより、再処理施設から発生する TRU 廃棄物に対してもコンクリート固化体を用いることが想定される。さらに、処分サイトにおけるコンクリート製のピット、空隙充填材、地層処分におけるサイロ壁やプラグ等の躯体材料、あるいはグラウト充填材等として用いることが検討されている[1,2]。処分施設におけるこれらセメント系材料の人工バリアとしての機能は、止水性だけでなく、その高い pH 値が微生物活動を抑制

したり、多くの元素の溶解度を低く保持する点でも、処分場にとって有益であるとされている[3]。

しかし、セメント系材料は長期間自然環境に曝されることにより物理的あるいは化学的な変化を生じる。物理特性変化の代表としては亀裂の発生やそれに伴う強度や透水性の低下があり、化学的変化としては地下水による水酸化カルシウムの溶脱や中性化による pH 低下が挙げられる。A. Atkinson らは処分場コンクリートの地下水中のイオンに対する耐久性等を予測・評価しており、湿潤状態にある条件下での中性化速度については定性的には無視し得るとしている[4]。

一方、浅地層の不飽和土壌中では微生物や植物根等の作用により、炭酸ガス濃度が大気中の 100 倍以上の濃度となる場合もあり[5]、このような条件下では中性化が早く進行する可能性もある。また、地下水中には主要な溶存陰イオンとして炭酸イオンが存在し、賦存地質によりその溶存濃度は大きく異なるため[6]、その濃度により地下水中でも中性化速度が変化することが考えられる。セ

† Interaction between Cementitious Materials and Np(V) or Pu(IV), by Masao Konishi (oku01316@niftyserve.or.jp), Yoshiaki Sakamoto, Muneaki Senoo and Noboru Moriyama

†† (株)奥村組技術研究所 Technical Research Institute, Okumura Co. 〒300-26 茨城県つくば市大砂 387

††† 日本原子力研究所企画室付き Planning Div., Japan Atomic Energy Research Institute 〒100 東京都千代田区内幸町 2-2-2

†††† (財)原子力環境整備センター 研究第二部 Second Research Div., Radioactive Waste Management 〒105 東京都港区虎ノ門 2-8-10 第 15 森ビル

††††† 茨城職業能力開発短期大学校 Ibaraki Polytechnical College 〒310 茨城県水戸市水府町 864-4

メント系材料の人工バリア特性をより保守的に考慮するためには、このような厳しい環境下を想定したセメント系材料の中性化挙動を検討しておくことが重要と考えられる。

さらに、硬化セメント空隙水中には高 pH で多量のイオンを含んでいることが知られている[例えば 7]。FP や TRU 元素の多くはこのような高 pH 溶液中で、加水分解やそれともなうコロイドの生成量の増加に関する報告や[8,9]、セメントと接触した溶液中におけるコロイド形成や吸着に関する報告も多い[例えば 10]。D. C. Pryke らは、セメントへの TRU 元素の吸着が大きいことや炭酸カルシウムの共存が TRU 元素の溶解度に影響を及ぼすこと等を報告している[11]。セメント系材料は先に示したように環境の影響を受けてその pH 値や組成自体が変化する。そのため、中性化したセメント系材料を用いた吸着やそのセメント接触液中での TRU 元素の挙動についての検討も必要と考えられる。

以上のように、処分施設に用いられるセメント系材料の化学バリア特性を評価するためには、経時的な材料特性の変化を考慮することが重要と考えられる。

本研究では、セメント系材料の化学変化の例として炭酸ガスあるいは炭酸イオンとの接触による中性化に着目し、中性化速度に関する検討と中性化した材料への ²³⁷Np(V)、²³⁹Pu(IV)の吸着挙動およびその材料と接触した溶液中における ²³⁷Np(V)の存在形態について調べ、セメント系人工バリア材特性の経時変化について考察した。

2. 実験

2.1 セメント試料

2.1.1 セメントペースト試料

試験には、普通ポルトランドセメントと水との重量混合比を 3:1 としたセメントペースト（水セメント比 34%）を試料として用いた。セメントペーストは 28 日間気中養生後に乳鉢で粉碎し、ふるい調整（105~250 μm）したもの（FC セメント試料）および次に示す方法で中性化促進させものを試験用試料とした。

2.1.2 中性化促進試料

セメント試料の中性化を促進するために、ふるい調整後のセメントペースト試料を炭酸ガス雰囲気下（90%以上）に放置して、中性化促進試料を作製した。

セメントの中性化は、水和反応によりセメントゲル中に飽和溶液あるいは結晶として生成した水酸化カルシウムが炭酸カルシウムに変化する現象であり、セメント中の水酸化カルシウムの変化量を中性化の指標とすることができる。中性化反応式を次に示す[12]。



ここでは、熱重量-示差熱分析（TG-DTA 分析；20~1000℃）により定量した水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウム量から、(1)式の関係 considering (2)式により試料の中性化割合を求めた。FC（フレッシュセメント）および C69（69% 中性化したセメント）約 50 mg の DTA 曲線を図 1 に示す。各試料の $[\text{Ca}]_0$ および $[\text{Ca}]_t$ は、DTA 曲線と TG 曲線から、 Ca(OH)_2 の吸熱反応部分（約 500℃）に相当する重量変化量を求めて算出した。

実験に用いた試料の中性化の割合を表 1 に示す。

$$\text{中性化の割合} = \frac{[\text{Ca}]_0 - [\text{Ca}]_t}{[\text{Ca}]_0} \quad (2)$$

ここに $[\text{Ca}]_0$: フレッシュセメントの単位重量当りの Ca(OH)_2 の量

$[\text{Ca}]_t$: 中性化したセメントの単位重量当りの Ca(OH)_2 の量

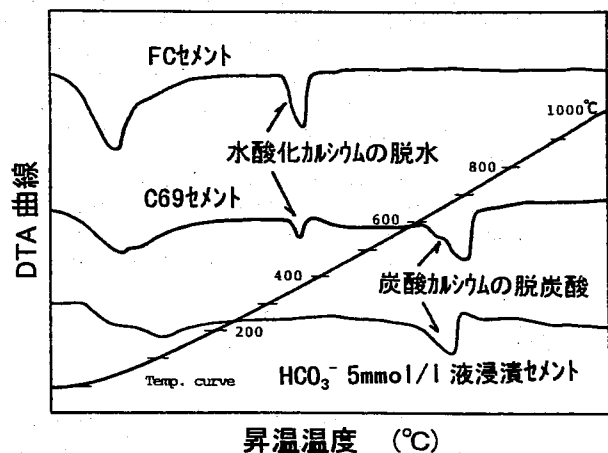


図1 セメント試料の熱重量-示差熱分析特性

FC セメント: 未中性化セメント試料,
C69 セメント: 中性化割合 69% のセメント試料

表1 セメント試料の中性化の割合

試料名	中性化の割合 (%)	CO ₂ 接触時間*1 (h)
FC セメント	0	0
C44 セメント	44	1890(気中放置)
C67 セメント	67	20(促進*1)
C71 セメント	71	168(促進*1)
C69 セメント	69	1820(促進*1)

*1 CO₂ 濃度は 90%以上

2.2 試験方法

2.2.1 セメントの中性化試験

セメント試料の気中における中性化促進試験は、2.1.2に示した中性化促進試料作製と同様の方法で実施した。

また、帯水層中に存在するコンクリートは地下水中炭酸イオンとの反応も予想される。そのため、重炭酸濃度を調整した溶液にセメント試料を浸漬して中性化試験を実施した。試験には、脱イオン水、表2に示す合成地下水(pH9)の重炭酸イオン濃度を 0.2 mmol/l とした溶液、脱イオン水と重炭酸ナトリウムを用いて重炭酸イオン濃度を1および5 mmol/l に調整した溶液の4種類とし、これらの溶液 (25 ml) に表1に示したFCセメント 100 mg を6日あるいは20日間浸漬した。溶液中におけるセメントの中性化は、図1に示すように水酸化カルシウムの溶解が伴い、その減少量による評価が困難である。そのため、生成した炭酸カルシウム量を熱重量分析で測定し中性化の程度を評価した。このとき、各重炭酸イオン浸漬セメント中で生成した炭酸カルシウム量は、TG-DTA分析結果から浸漬セメント中の炭酸カルシウム量を求め、同様の方法で求めた脱イオン水中セメントの炭酸カルシウム量 (6および20日浸漬時にそれぞれ0.36および0.45 mmol/g) を減じた値とした。

2.2.2 バッチ法による K_d 値の測定

表1に示す中性化セメント (C44~C69) を用いて、バッチ法による吸着実験を行った。溶液は表2の組成の合成地下水を用いた。なお、 ^{239}Pu および ^{237}Np の原液がそれぞれ 10 N および 1 N 硝酸溶液であり、pH 調整に水酸化ナトリウム溶液を使用したため、実際に用いた溶液のイオン強度はそれぞれ約 0.4 および 8.6×10^{-3} mg/l である。

実験は、まず秤量したセメント試料(10~50mg)をポリプロピレン製の遠心沈澱管に入れ、それに平衡 pH が所定の値になるように初期 pH を 1.8~3.2 に調整した ^{239}Pu (2.7×10^{-7} mol/l) あるいは ^{237}Np (2.4×10^{-5} mol/l) 溶液を 50 ml 分取したものを加えて試験溶液とし、水温 30 °C に保った恒温槽中で所定時間連続振とうした。このとき ^{239}Pu および ^{237}Np はそれぞれ、IV価およびV価に調整して用いた。試験溶液は、1週間および3週間後に遠心分離法により固液相を分離(3000 G, 30 min.)して液相部の平衡 pH

および放射能濃度を測定した。放射能の測定は、 2π ガスフローカウンターあるいは液体シンチレーションカウンターを用い、分配係数は次式により求めた。

$$K_d = \frac{(C_0 - C)}{C} \cdot \frac{V}{W} \quad (3)$$

ここに、 K_d : 分配係数 (ml/g)
 C_0 : 溶液初期濃度
 C : 平衡濃度
 V : 溶液量 (ml)
 W : 試料量 (g)

2.2.3 合成地下水およびセメント接触液中の挙動

地下水中およびセメントと接触した地下水中での ^{239}Pu および ^{237}Np の存在状態を確認するため、3種類の溶液を用いた試験を実施した。試験に用いた溶液は表2の合成地下水および合成地下水に2種類のセメント(FC および C69 セメント) を投入して1週間接触させた上澄み溶液 (以降 FC および C69 セメント接触液) を用いた。FC および C69 セメント接触液の合成地下水(W_1)とセメント(W_2)との固液比(W_1/W_2)は 250 ml/g とし、このときの平衡 pH はそれぞれ約 12 および 11 であり、カルシウム濃度は 280 mg/l および 28 mg/l である。これらの合成地下水およびセメント接触液 55 ml に ^{239}Pu (IV)あるいは ^{237}Np (V) 溶液を添加して試験溶液 (各溶液の濃度はおよそ 3×10^{-7} mol/l および 4×10^{-5} mol/l) とした。その後の溶液の振とう、遠心分離操作および濃度測定等はバッチ法と同じとし、容器壁面 (ポリプロピレン製) への付着量は、溶液を廃棄した後に 1 mg/l の硝酸で洗浄してその濃度から求めた。

2.2.4 溶液中のコロイド測定

合成地下水およびセメント接触液中の ^{237}Np の挙動を調べるため、吸着実験および 2.2.3 に示した試験溶液の代表的なものについて、溶液中のコロイド生成状況をメンブランフィルターによる粒径分布測定および紫外-可視分光分析により調べた。合成地下水、FC セメント接触液および C69 セメント接触液の pH 値はそれぞれ 9、12 および 11 であり、試験溶液 (4 ml) の濃度および初期 pH 値は、 ^{237}Np 原液を $1 \sim 4 \times 10^{-5}$ mol/l の濃度になるように添加し、硝酸あるいは水酸化ナトリウム溶液を適量加えて pH 値を調整した。その後振とう放置し、粒径分布試験には平衡時間を1週間とした溶液を、紫外-可視分光分析には1~2週間とした試料溶液を用い、試験前に溶液(未遠心分離)の濃度および pH 値を測定してそれぞれ初期濃度(C_0)および平衡 pH 値とした。容器はポリプロピレン製のものを用いた。

表2 合成地下水組成

試薬種類	濃度
Na_2SO_4	7.54 mg/l
NaHCO_3	19.69 mg/l
NaCl	8.56 mg/l
KCl	1.52 mg/l
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.02 mg/l
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	17.56 mg/l
ionic strength	6×10^{-4} mol/l

0.05~1 μm メンブランフィルターによる粒径測定は、フィルター通過後の溶液中の ²³⁷Np 濃度を測定し、初期濃度で除して通過率(C/C₀)を求めた。この通過率とフィルター径から溶存する ²³⁷Np の粒径を推定した。

また、紫外-可視分光分析は、粒径測定した溶液と同様のものを用いて 950~1010 nm 域の吸光スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

3.1 セメント試料の中性化

空气中放置(気相雰囲気)試料と中性化促進試料中の水酸化カルシウム濃度の経時変化を図2に示す。

気相雰囲気試料中の水酸化カルシウム量は、1.0 mmol/g まで比較的早く減少しその後は非常にゆるやかに減少する。一方、促進条件下ではおよそ20時間で約0.5 mmol/g に減少した後にゆるやかに減少する傾向がみられる。一般にコンクリートの中性化は炭酸ガスの拡散によって進行し、その進行速度は $t^{1/2}$ 則に従うものとされている[7]。両条件下の $t^{1/2}$ の値が10.5時間以上の水酸化カルシウム濃度について、最小2乗法による近似直線を求めれば次式となる。

$$\text{気相雰囲気中} : Ca = -2.7 \times 10^{-4} \cdot t^{1/2} + 0.98; \quad R^2 = 0.033 \quad (4)$$

$$\text{CO}_2 \text{促進条件} : Ca = -2.3 \times 10^{-3} \cdot t^{1/2} + 0.53; \quad R^2 = 0.0074 \quad (5)$$

ここに Ca:セメント試料中のCa(OH)₂存在量 (mmol/g)
 t :セメント試料中の雰囲気中存置時間 (h)
 R²:平均2乗誤差

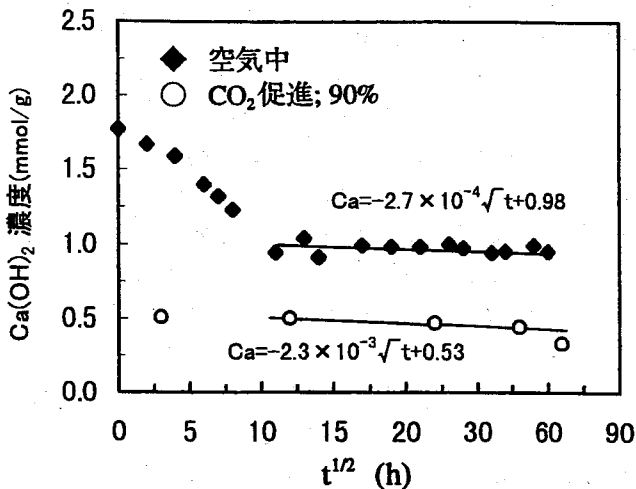


図2 セメント試料の中性化速度

ここで、これらの式に基づいて今後も中性化が進行すると仮定し、気相雰囲気試料中の水酸化カルシウム量が0.5 mmol/g (促進条件下での水酸化カルシウム量に相当)となる時の時間を求めれば約350年となる。この仮定によれば、ここで作製した中性化促進試料は自然暴露でおよそ350年後の状態に相当することとなり、気相中におけるセメント系材料の中性化は長期にわたる現象であると言える。

地下水中の重炭酸イオン濃度と浸漬セメント中の炭酸カルシウム生成量の関係を図3に示す。炭酸カルシウム生成量は、浸漬液中の重炭酸イオン濃度とともに増加し、さらに浸漬期間が6日から20日と長くなった場合も増加する傾向が認められる。このことから、現象的には通気層および帯水層のいずれにおいても、環境中の炭酸濃度に依存して中性化が進行するものと予測できる。

これらのことから、処分場に用いられるセメント系材料のバリア性能を適正に評価するためには、中性化も考慮する必要があると言える。

3.2 中性化セメントに対する ²³⁹Pu(IV)および ²³⁷Np(V)の分配係数

表1に示す試料を用いたバッチ試験結果を図4および5に示す。図に示すpHは初期溶液pH値を1.8~3.2として調整した場合の平衡pHである。なお、試験期間は1週間とし、一部試料について3週後のK_d値も測定した。その結果、1週間後の平衡pHが11以上を示す試料では、3週間後の値の変化は認められなかった。また、1週間後に酸性のpH値を示す試料ではpH値の増加とK_d値の増加が見られた。これはセメント試料が溶液と反応していることや沈殿物形成等の影響によるものと考えられ、

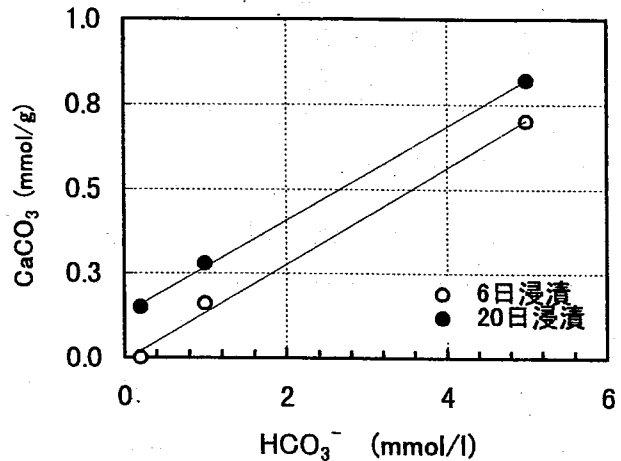


図3 重炭酸溶液中におけるセメント試料の中性化

試験溶液の組成が変化している可能性が高い。セメント試料と溶液の平衡は組成中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や CaCO_3 との溶解平衡も生じるため、適切な平衡時間の設定が非常に困難である。本来 K_d 値の測定には平衡状態における値を用いる必要があるが、これらの理由から図4および5には1週間後の平衡 pH とその時の K_d 値を示す。

図より、 ^{239}Pu および ^{237}Np のいずれも、平衡 pH が低い場合には K_d 値が 10^2 ml/g オーダーを示し、高 pH になるとともに 10^5 ml/g オーダーに増加する傾向を示すことが分かる。また、 ^{239}Pu の K_d 値は pH の増加とともに漸増するが、 ^{237}Np では pH 8 までおよそ 200 ml/g とほぼ一定値を示し pH 10~12 のアルカリ域で急激に増加する。また図5より、未中性化セメント (FC セメント) および中性化セメントのいずれに対しても、平衡 pH 値が同じであれば K_d 値もほぼ同じ値を示すと言える。一方、固液比を 250 ml/g とした FC セメントと合成地下水の平衡 pH はおよそ 12 を示す。図より、その時の ^{239}Pu および ^{237}Np に対する K_d 値はそれぞれ 10^4 および 10^5 ml/g 以上と非常に大きな値を示すことが分かる。また、同じ固液比の C67~C69 セメントの合成地下水との平衡 pH はおよそ 11 であり、 K_d 値は ^{239}Pu および ^{237}Np に対していずれも 10^4 ml/g 程度の値を示す。

地層中においてセメント系材料が中性化してその pH が低下すれば、平衡 pH 値が低下し ^{239}Pu および ^{237}Np の K_d 値も減少する可能性がある。A. Atkinson は地下水中に存在する地層処分施設のコンクリート構造物の挙動とし

て、Ca や Si の溶解と Mg や炭酸塩などの地下水中元素との反応によりその pH 値は初期の 12~13 から賦存の地下水 pH 値 (およそ pH 7~9) に漸近するとし、その期間を数百万年オーダーであると予測している[3]。セメントが完全に中性化して炭酸カルシウム化した場合、その pH 値は理論上炭酸カルシウムの 1 次解離の状態である pH 10 になる[12]と推定されるが、その時の K_d 値はおよそ $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ で 10^4 ml/g および $^{237}\text{Np}(\text{V})$ で 10^3 ml/g と化学バリア効果は十分に高いことも分かる。

これらのことから、セメント系材料の人工バリア機能は高いと言えるが、より保守的な人工バリア特性の評価を行うためには、pH 低下に伴う K_d 値の変化を考慮することが必要と考えられる。また、難透水性を示す低水セメント比材料を用いるなど、使用材料の配慮を行うことで、地下水や炭酸ガスの侵入による pH 低下を抑制した高い化学バリア性の維持も可能となると言える。

3.3 合成地下水およびセメント接触液中の $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ および $^{237}\text{Np}(\text{V})$ の挙動

合成地下水中の pH 値の調整ともなう ^{239}Pu の挙動を図6に示す。ここでは、1週間および3週間後の液相中に存在する $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ の割合、およびポリプロピレン製容器壁面に付着した割合を示す。図より $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ の壁面への付着量は、pH 6~7 で 70% 以上を示し、それより高い pH では減少する傾向がみられる。ことに pH 9 以上では液相中存在量も減少していることが分かる。これは、

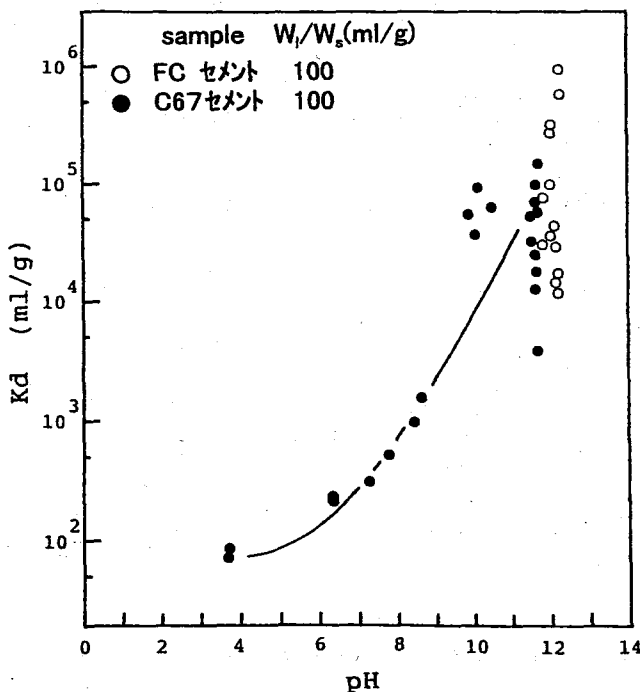


図4 セメント試料の ^{239}Pu に対する K_d 値
平衡時間: 1週間, W_1 : 溶液量, W_2 : セメント量
 ^{239}Pu 初期濃度: $2.7 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$, 容器: ポリプロピレン

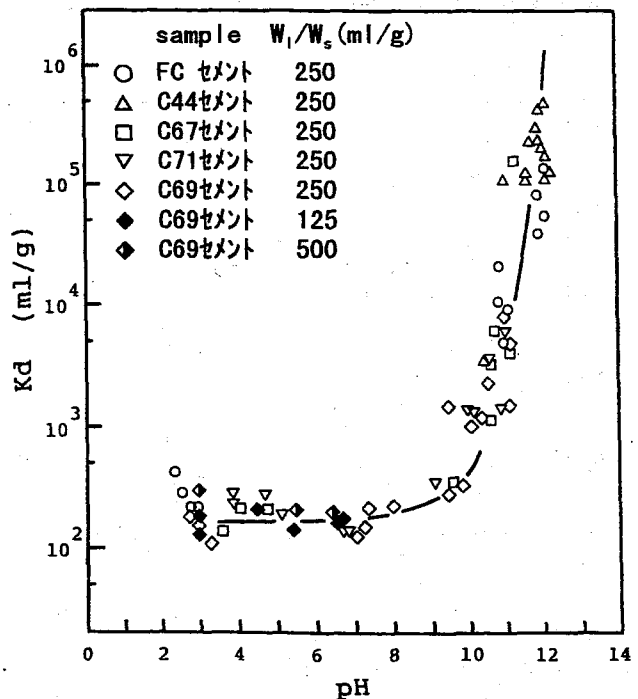


図5 セメント試料の ^{237}Np に対する K_d 値
平衡時間: 1週間, W_1 : 溶液量, W_2 : セメント量
 ^{237}Np 初期濃度: $2.4 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$, 容器: ポリプロピレン

$^{239}\text{Pu(IV)}$ の加水分解挙動や炭酸錯体形成による影響であると考えられる。また、図4に示した高 pH 領域における K_d 値の増加は、このようなアルカリ域における $^{239}\text{Pu(IV)}$ の挙動によるものと考えられる。

合成地下水、FC および C69 セメント接触液中の ^{237}Np の挙動を図7に示す。図より ^{237}Np の液相中存在量が減少する pH 値は、それぞれ、10.5, 10 および 7.5 と異なり、合成地下水、C69 セメントおよび FC セメント接触液の順に低い値を示す。いずれの溶液中でも、酸性から pH 7.5 付近までは溶液中に ^{237}Np が全量存在する。このとき、 ^{237}Np はプレベ-線図[13]から NpO_2^+ の 1 価イオンとして存在すると考えられる。即ち、この pH 領域におけるセメント接触液中の ^{237}Np は NpO_2^+ が主体であり、図5の結果も考慮すれば NpO_2^+ とセメントとの分配係数は 10^2 ml/g オーダーの値を示すと考えられる。また、液相中から ^{237}Np が減少するときの pH 値が各溶液で異なるのは、擬似コロイドの核となり得る溶存イオン量の差によるものと考えられる。セメントが溶液に接触すれば水酸化カルシウムの溶出によるカルシウム濃度の増加が生じ[4]、中性化の進行に伴い炭酸カルシウムからの溶出へと変化するため、用いた溶液中の溶存イオン量の差はカルシウムイオンが最も顕著であると考えられる。実際カルシウム濃度は、2.2.1 および 2.2.3 に示したように合成地下水、C69 セメント接触液および FC セメント接触液でそれぞれ 2.02, 28 および 280 mg/l であり、他のイオンの影響は明確ではないが、カルシウム濃度が高い溶液ほど低い pH 値で C/C_0 が減少する傾向を示すと言える。

3.4 $^{239}\text{Pu(IV)}$ および $^{237}\text{Np(V)}$ の地下水およびセメント接触液中の存在形態

合成地下水および C69 セメント接触液中の ^{237}Np に関する紫外-可視分光分析結果を図8(1)および(2)に示す。図より合成地下水中では、pH が酸性領域から pH10 程度まで 980 nm のピークが卓越し、pH 10.7 になると 990 nm にシフトし、いずれも単一の吸収ピークであることが分かる。一方、中性化セメント接触液中では、980 と 990 nm の2カ所に吸収ピークを示す点が特徴であり、980 nm の吸収ピークのみが観測されるのは pH 3.9 の場合のみである。2カ所の吸収ピークは pH 8.3~9 の溶液でみられ、pH が大きくなれば 980 nm の吸収ピークは殆ど観察されなくなる。一般に、 NpO_2^+ の吸収ピークは 980 nm に卓越するものとされており[14]、990 nm の吸収ピークは加水分解によるもの[9]あるいは炭酸錯体によるもの[14]の2説がある。また、980 nm の吸収ピークは炭酸イオン濃度の増加とともにピークが小さくなることも報告されている[15]。さらに、アルカリ溶液中では炭酸錯体が優勢となり、 Np(VI) の生成や炭酸ガスの溶解により Np(V) の水酸化物の沈殿が抑制されるという推測もある[16]。本実験結果でも価数の同定や吸収ピークのシフトが生じる理由は明らかにできていない。しかし合成地下水の重炭酸イオン濃度がおよそ 10^{-4} mol/l (表2) であることと、および A. Atkinson らの報告を参考にしてセメント接触水の炭酸濃度を推定すれば 10^{-3} mol/l となり[4]、これらの濃度差がピークシフトの一要因であると考えられる。いずれにしても、合成地下水中とセメント接触液中では ^{237}Np

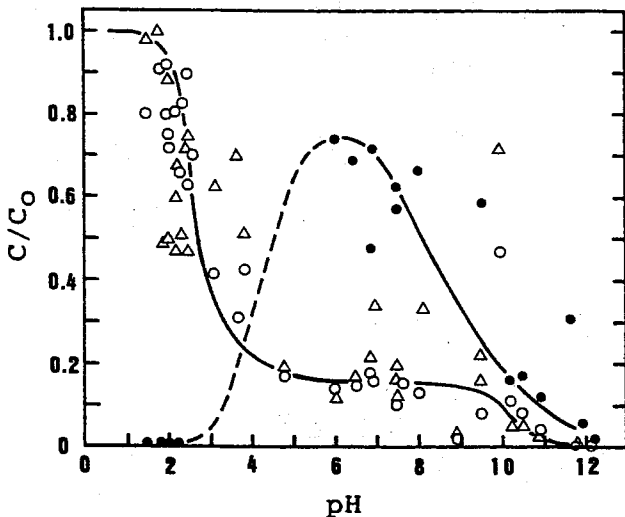


図6 合成地下水中の ^{239}Pu の挙動
 C_0 (初期濃度): $3 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$, C : 平衡濃度(Δ 1週間後液相中濃度, \circ 3週間後液相中濃度, \bullet 壁面付着量), Ca濃度: 2 mg/l , 容器: ポリプロピレン

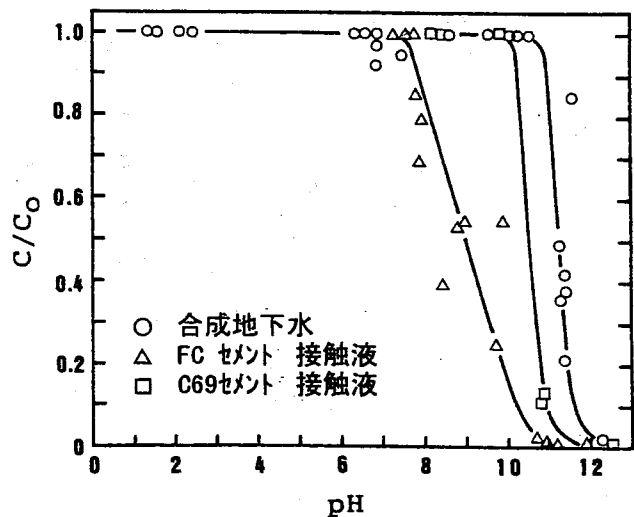
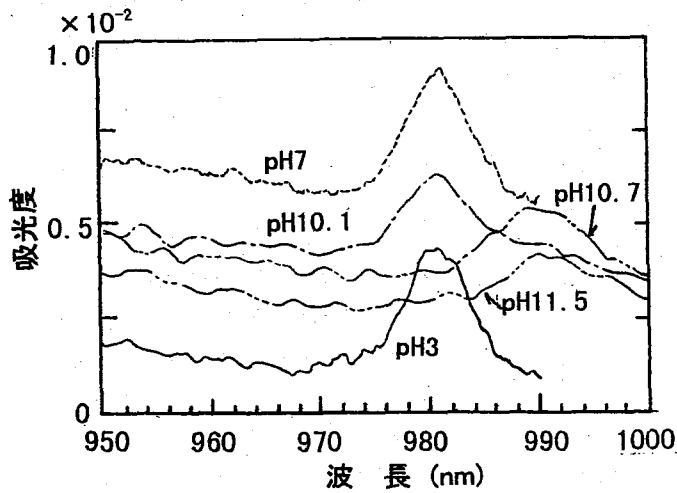
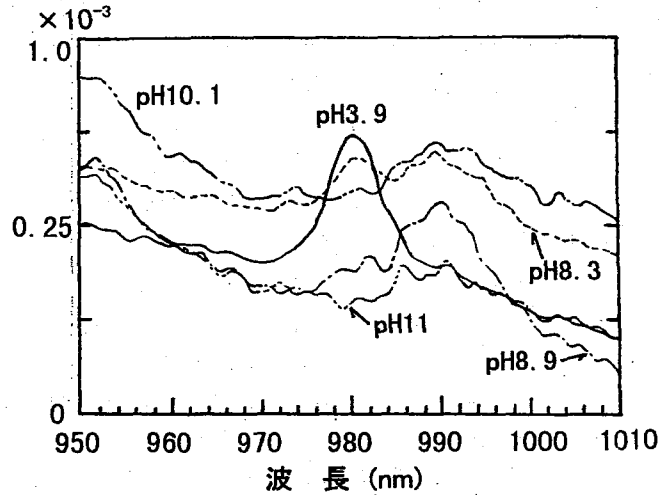


図7 合成地下水中およびセメント接触液中の ^{237}Np の挙動
 C_0 (初期濃度): $4 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, C : 平衡濃度(Δ 1週間後液相中濃度, \circ 3週間後液相中濃度, \bullet 壁面付着量), Ca濃度: 地下水: 2 mg/l , FC: 280 mg/l , C69: 28 mg/l , 容器: ポリプロピレン



(1) 合成地下水中

平衡時間: 2 週間, ²³⁷Np 初期濃度: 4×10^{-5} mol/l, Ca 濃度: 2mg/l, 容器: ポリプロピレン



(2) C69 セメント接触液中

平衡時間: 2 週間, ²³⁷Np 初期濃度: 4×10^{-5} mol/l, Ca 濃度: 280mg/l, 容器: ポリプロピレン

図8 ²³⁷Np の紫外-可視吸光スペクトル

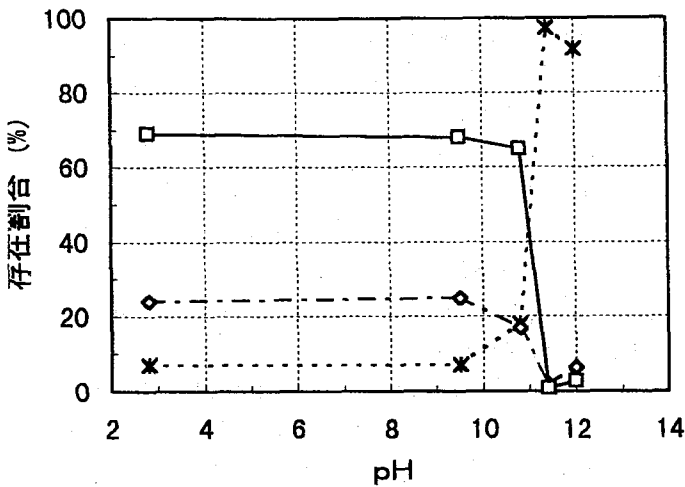


図9 合成地下水中の ²³⁷Np の粒径分布

平衡時間: 1 週間, ²³⁷Np 初期濃度: 1.2×10^{-5} mol/l, Ca 濃度: 2 mg/l, 容器: ポリプロピレン

の pH に伴う挙動が異なり、賦存地下水とコンクリート系人工バリアと接触した地下水の中ではその化学形態の違いが生じると推定される。そのため、²³⁷Np の人工バリア中の移行評価においては、コンクリート材料の pH 変化やそれに伴う化学種の差を考慮する必要があると考えられる。

合成地下水中の ²³⁷Np のメンブランフィルターによる粒径分布測定結果を図 9 に示す。また、FC および C69 セメント接触溶液中の測定結果を図 10 に示す。図の粒径分布は、フィルター通過溶液濃度から、各フィルタ

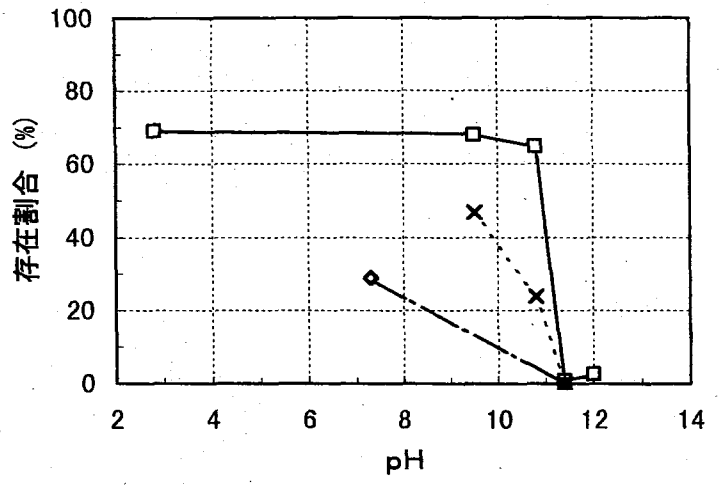


図10 溶液種類による粒径 0.05 μm 以下の ²³⁷Np の存在割合

平衡時間: 1 週間, ²³⁷Np 初期濃度: 1.2×10^{-5} mol/l, Ca 濃度: 地下水: 2mg/l, FC: 280mg/l, C69: 28mg/l, 容器: ポリプロピレン

ーサイズ区間に溶存する ²³⁷Np 量を溶液初期濃度の割合として求めたものである。

図 9 より、酸性から pH 10.8 を示す合成地下水中では、²³⁷Np の粒径分布変化に大きな差はない。しかし、pH 11.4 以上となると急激に粒径が大きくなるのが分かる。このとき、²³⁷Np の粒径分布は 0.05 μm 以下がほとんど無く、1 μm 以上が約 97 % を占める。また、図 10 より、FC セメント接触液中および C69 接触液中の pH 7.3~11.4 の範囲における 0.05 μm 以下の粒径の存在割合は、合成地下

水中よりも値が小さいことが分かる。さらに、C69 接触液中では $0.05 \mu\text{m}$ 以下の ^{237}Np が pH9.3 で 47% 存在する。FC セメント接触液中では pH7.3 で 29% であり、同じ pH では C69 セメント液の方が小さい粒径のものが多いと言える。これらのことから図 7 の結果と同様に、擬似コロイドの核となり得る溶存イオンが多く存在するセメント接触液中で ^{237}Np はよりコロイドとなり易く、さらにカルシウム等の溶存イオン量が多い溶液ほど顕著であると考えられる。

一方、コンクリートマトリックス中の空隙はセメントペーストの空隙量に依存することが知られている[17]。セメントペーストは多孔質であり、空隙中の自由水は主として毛細管空隙やひび割れが通路となって移動する[18]。Th. A. Bier ら[19]によれば普通ポルトランドセメントペースト (W/C=0.5, 養生 7 日) 中の空隙の大きさは、 $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 付近に分布することを示している。コンクリートマトリックス中の核種移行は、このような空隙中の自由水が媒体となる。

健全なコンクリート中の自由水は、FC セメント接触液に近い性状を有しているものと考えられる。亀裂中やコンクリートマトリックス中の ^{237}Np の移行を想定した場合、コロイド形成による粒径サイズの方が空隙サイズに対して大きければ物理的なフィルトレーションが生じる。各溶液中の ^{237}Np 粒径が $0.8 \mu\text{m}$ 以上 (合成地下水

のみ $1.0 \mu\text{m}$ 以上) の存在割合を図 11 に示す。図より pH が 11 以上と空隙中の自由水が FC セメント接触液に近い状態では、ほとんどの ^{237}Np は $0.8 \mu\text{m}$ 以上のコロイドとして存在し、コンクリート中のポーアに捕捉される。しかし、自由水の pH が中性化等により低下すれば $0.8 \mu\text{m}$ 以上の粒径のものが減少し、フィルトレーション効果の低下が生じる可能性があると言える。一方 Th. A. Bier らの、中性化したコンクリート中の空隙分布の測定結果によれば、中性化によって空隙容積は減少するが、空隙径の分布幅 ($0.002 \sim 0.2 \mu\text{m}$) に与える影響は小さいことを示している[18]。これらのことから、中性化の進行につれて、コンクリートの物理的なフィルトレーション効果は大きくなるが、同時に空隙水 pH 値が低くなり ^{237}Np コロイド粒径が小さくなるために逆にフィルトレーション効果の低下も生じる可能性があり、コンクリート中の移行を評価する場合には両方の効果を考慮する必要があると言える。

4. 結論

放射性廃棄物処分場に用いられるコンクリート材料と IV 価および V 価に調整した ^{239}Pu および ^{237}Np を用いて、地下水中の炭酸イオンによるセメントペーストの中性化挙動、中性化セメントへの ^{239}Pu と ^{237}Np の吸着およびセメント接触溶液中における ^{237}Np の存在形態を調べた。その結果をまとめれば以下のようなものである。

- ・ 合成地下水浸漬セメントの炭酸カルシウム生成量の測定により、地下水における中性化速度は重炭酸イオン濃度に比例して進行することが分かった。
- ・ セメントに対する ^{239}Pu および ^{237}Np の K_d 値は pH 12 で 10^5 ml/g オーダーと非常に大きな値を示すが、平衡 pH 値の低下とともに減少し、pH 7 以下では 10^2 ml/g オーダーとなる。セメントの中性化が進んで CaCO_3 が生成された場合、その時の地下水との間の平衡 pH は 10 程度に低下し、それにともない K_d 値は 10^3 ml/g となる可能性があるが、化学バリア効果は十分に期待できる値であると言える。

・ 地下水溶液の pH が 10 以上となれば、 ^{239}Pu および ^{237}Np のコロイド形成量は急激に増加する。一方、セメント接触液中では pH 7 近傍からコロイド形成量が増加する。しかし、セメント系材料が中性化して pH 低下が進めば、その接触液中では合成地下水中のコロイド形成挙動に近くなる。

・ 合成地下水溶液の pH が 11 以上のときの粒径分布は、 $0.05 \mu\text{m}$ 以下が殆ど無く $1 \mu\text{m}$ 以上が約 97% を占める。また、セメント接触液では pH 7 の溶液で約 34% が $0.8 \mu\text{m}$ 以上を示し、pH の増加に伴う粒径増大傾向は合成地下水よりも顕著である。

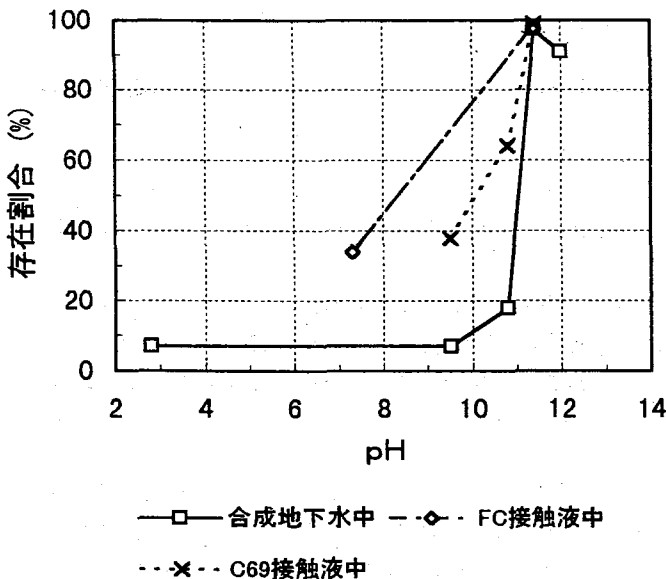


図 11 溶液種類による粒径 $0.8 \mu\text{m}$ 以上(合成地下水は $1.0 \mu\text{m}$ 以上)の ^{237}Np の存在割合
平衡時間: 1 週間, ^{237}Np 初期濃度: $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, Ca 濃度: 地下水: 2 mg/l , FC: 280 mg/l , C69: 28 mg/l , 容器: ポリプロピレン

・ 中性化の進行につれて空隙容積が減少するため、コンクリートによる ^{237}Np のフィルトレーション効果は大きくなるが、pH 値の低下に伴いコロイド粒径が小さくなるために相反する効果も生じる。

以上のことから、地層中に構築されたコンクリート製の処分構造物は、その高い pH 値により高いバリア効果を期待できると言える。しかし、通気層あるいは帯水層のいずれにおいても中性化は進行するため、周辺地下水との間の平衡 pH が低下し、そのためこれら材料と ^{239}Pu および ^{237}Np との K_d 値も変化してその値は小さくなることも予測される。また、中性化による pH 低下はコロイド形成挙動にも影響を及ぼす可能性があることも分かった。これらのセメント系材料の pH 変化挙動は非常に長期間に及ぶが、人工バリア効果をより詳細に検討するためには、 K_d 値の経時変化等を考慮した評価も必要であると言える。

謝辞

試験の実施に当たり多大な助力と有益な助言を頂いた白橋浩一氏（日本原子力研究所 NUCEF 試験室）、山本耕一郎氏（三菱重工業(株)高砂製作所）並びに関係各位に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] Larsson, A. et al.: Review of final repository for reactor waste at FORSMARK, Swedish Nuclear Power Inspectorate, April (1983).
- [2] 動力炉・核燃料開発事業団：地層処分研究開発の現状。PNC N4410 90-001 (1990).
- [3] Atkinson, A.: The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal, AERE-R11777, AERE Harwell Oxfordshire (1985).
- [4] Atkinson, A., Hearne, J. A.: An assessment of the long-term durability of concrete in radioactive waste repositories, AERE-R11465, AERE Harwell Oxfordshire (1984).
- [5] 八幡俊雄：土壌の物理，東京大学出版，東京，pp.117-120 (1969).
- [6] 地下水ハンドブック編集委員会編：地下水ハンドブック，建設産業調査会，pp. 131-135 (1980).
- [7] Höglund, S. et al.: Sorption of some fission products and actinides in concrete systems. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 50, pp. 683-690 (1985).
- [8] 柴田雄次 他監修：無機化学全書 X VII-2 プルトニウム(中井敏夫他編)，丸善出版社，東京，pp. 158-160 (1976).
- [9] Sevost'yanova, E. P., Khalturin, G. V.: Hydrolytic Behavior of Neptunium(V). *Sov. Radiochem.* translated from *Radiokhimiya*, Vol. 6, 870-876 (1976).
- [10] Allard, B., Eliasson, L., Höglund, S., Andersson, K.: Sorption of Cs, I and actinides in concrete systems, SKB TR 84-15, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (1984).
- [11] Pryke, D. C., Rees, J. H., Streeton, R. J. W.: Determination of the solubilities and degrees of sorption of uranium, plutonium, americium and neptunium under near-field conditions for disposal, AERE-R11391, AERE Harwell Oxfordshire, pp. 3-10 (1984).
- [12] 和泉意登志 他編：コンクリート構造物の耐久性シリーズ 中性化，技報堂出版，東京，pp. 1-6 (1986).
- [13] Jensen, B. S.: Migration phenomena of radionuclides into the geosphere, A39, Harwood Academic Publishers (1982).
- [14] Nitsche, H., Edelstein, H. M.: Solubilities and speciation of selected transuranium ions. Comparison of non-complexing solution with a groundwater from the Nevada tuff site. *Radiochimica Acta* 39, 23-33 (1985).
- [15] 井上泰：核燃料サイクルバックエンド化学における諸課題—Np のふるまい—，東大・原子力研究総合センター研究会資料 (1988).
- [16] Ueno, K., Saito, A.: Solubility and adsorption spectra of a carbonate complex of pentavalent neptunium. *J. Radiochem. Radioanal. Letters* 22, 127-133 (1975).
- [17] 後藤幸正 他監訳：ネピルのコンクリートの特性，技報堂出版，東京，pp. 329-334 (1979).
- [18] 岩崎訓明：コンクリートの特性，共立出版，東京，pp. 142-143 (1979).
- [19] Bier, Th. A.: Influence of type of concrete and curing on carbonation progress and structure of hydrated cement pastes. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 85, pp. 123-134 (1987).