

JAERI-M
90-179

岩石コアを用いた放射性核種の拡散実験

1990年10月

熊田 政弘・岩井 孝幸*・佐川 民雄
鈴木 隆次**・西山 勝栄*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公開している研究報告書です。

入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し込みください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1990

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 ニッセイエプロ株式会社

岩石コアを用いた放射性核種の拡散実験

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

熊田 政弘・岩井 孝幸^{*}・佐川 民雄^{*}
鈴木 隆次^{**}・西山 勝栄^{*}

(1990年9月17日受理)

高レベル放射性廃棄物に含まれる長寿命核種の一つである²³⁷Npの大気雰囲気中における有効拡散係数を直径40 mm, 厚さ5 mmの花崗岩試料を用いて求めると共に, 厚さ20 mmの花崗岩試料中に拡散したネプツニウムの様子を切断面の α オートラジオグラフィにより調べた。その結果, 地下水に飽和した花崗岩中を拡散する²³⁷Npの有効拡散係数は $2.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{sec}$ となった。また, 固体飛跡検出器を用いたオートラジオグラフから花崗岩中の黒雲母がstrage 'poreとなる間隙を有し, 拡散物質を保持していることが示された。

Diffusion Experiment of a Radionuclide in Granitic Rock Cores

Masahiro KUMATA, Takayuki IWAI*, Tamio SAGAWA
Takatsugu SUZUKI** and Katsue NISHIYAMA*

Department of Environmental Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 17, 1990)

An effective diffusion coefficient of neptunium-237 which is one of hazardous long-lived radionuclide including high level radioactive waste was determined by using 40 mm diameter and 5 mm thick disks under an aerobic condition. An alpha autoradiography was performed for cross sections of a 20 mm thick granite disk to study the penetrated neptunium into granite. The effective diffusion coefficient of neptunium diffused through a water saturated granite was about $2.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{sec}$. The autoradiograph of solid state track detectors clearly showed that biotite constituting granite has storage pores and keep diffusing species in it.

Keywords: High Level Radioactive Waste, Long-lived Nuclide,
Effective Diffusion Coefficient, ^{237}Np , Water Saturated
Granite, Aerobic Condition, Biotite, Storage Pore,
Alpha Autoradiography, Solid State Track Detector

* Kumagai Gumi Co., Ltd.

** Mitsui Construction Co., Ltd.

目 次

1. 緒 言	1
2. 実 験	1
2.1 岩石試料	1
2.2 試験溶液	2
2.3 拡散実験	2
2.4 α オートラジオグラフィ	3
3. 有効拡散係数の決定	4
4. 結果及び考察	5
4.1 ネプツニウムの拡散係数	5
4.2 岩石に浸透したネプツニウム	8
5. ま と め	9
謝 辞	9
文 献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Rock sample	1
2.2 Test solution	2
2.3 Diffusion experiments	2
2.4 α autoradiography	3
3. Determination of an effective diffusion coefficient	4
4. Results and discussion	5
4.1 Diffusion coefficient of neptunium	5
4.2 Neptunium penetrated into granite	8
5. Summary	9
Acknowledgement	9
References	10

1. 緒 言

高レベル放射性廃棄物地層処分の処分対象岩のひとつに挙げられている花崗岩などの結晶質岩中に建設される処分場から漏洩する核種は一般に、岩体中の破碎帯部を通して地下水とともに移行すると考えられ、破碎帯の岩石表面における核種の吸着や破碎帯部から周辺のいわゆる健岩部に核種が拡散・浸透していくことによる遅延効果が期待されている¹⁾。結晶質岩石中の間隙をとおり溶質の拡散は低温において、一般に信じられているより大きいことが地質学的な見地から指摘されている²⁾。超ウラン元素の一つであるネプツニウムの同位体の中でも²³⁷Npは、高レベル廃棄物地層処分の安全評価上重要な長半減期核種であり、評価の指標核種ともなりうる³⁾と考えられている。また、ネプツニウムは酸化還元電位とpHに依存して安定な原子価が変化し、還元性条件では酸化性条件に比較してほぼ3桁ほど吸着係数が大きい⁴⁾など、深地層条件下における移行挙動が注目されている。地下水に溶解している核種が花崗岩などの結晶質岩石中を拡散・浸透していく場合、岩石を構成している異種鉱物粒の間や鉱物の劈開などの結晶粒界が岩石中の高速拡散路として重要な役割を果たすと考えられる。さらに、拡散経路となる結晶粒界等は岩石中の移行過程における長期の岩石-水-核種の相互作用を考えた場合、核種の吸着や固定化の可能性が期待される場としても重要である。そこで、本研究では、目視的に亀裂のない花崗岩のコアを用いて地下水に飽和した花崗岩試料を通るネプツニウムの拡散係数を求めるとともに、実験後のコアを切断して切断面の α オートラジオグラフィから、ネプツニウムの花崗岩中への浸透について検討したのでこれを報告する。拡散実験は、WASTE Fホット化学実験室のフード内で行った。岩石試料を中央に挟んで両側にアクリル製のセルを配したサンドイッチ状の拡散セルを作成し、セルの一方にネプツニウムを含んだ地下水を満たし、試料中を拡散して他方の地下水に出てきた²³⁷Npの濃度変化を調べることによって有効拡散係数を求めた。参考のため、一般に非吸着性トレーサとして用いられているウラニウムを用いた拡散実験を行ったので併せて報告する。

2. 実 験

2.1 岩石試料

実験に用いた岩石は、茨城県稲田産黒雲母花崗岩である。化学組成をTable.1に示す。花崗岩などの結晶質岩中を非吸着性物質が拡散していく場合、有効拡散係数と岩石の有効間隙率の間には相関関係があると考えられている⁵⁾ので、実験に先行して試料とした花崗岩コア試料の有効間隙率を測定した。30 cm立方の花崗岩試料から、目視的に亀裂のない直径40 mmのコアをコアドリルを用いて切り出した。このコアから長さ100 mm, 40 mm, 20 mm及び5 mmの4種類の試料を用意し、実験に用いるコアの長さを検討した。試料の有効間隙率は、建設省「土木試験基準」KDK S 0510-1968に準拠して測定した。あらかじめ真空デシケータ中で脱気した

1. 緒 言

高レベル放射性廃棄物地層処分の処分対象岩のひとつに挙げられている花崗岩などの結晶質岩中に建設される処分場から漏洩する核種は一般に、岩体中の破碎帯部を通して地下水とともに移行すると考えられ、破碎帯の岩石表面における核種の吸着や破碎帯部から周辺のいわゆる健岩部に核種が拡散・浸透していくことによる遅延効果が期待されている¹⁾。結晶質岩石中の間隙をとおり溶質の拡散は低温において、一般に信じられているより大きいことが地質学的な見地から指摘されている²⁾。超ウラン元素の一つであるネプツニウムの同位体の中でも²³⁷Npは、高レベル廃棄物地層処分の安全評価上重要な長半減期核種であり、評価の指標核種ともなりうる³⁾と考えられている。また、ネプツニウムは酸化還元電位とpHに依存して安定な原子価が変化し、還元性条件では酸化性条件に比較してほぼ3桁ほど吸着係数が大きい⁴⁾など、深地層条件下における移行挙動が注目されている。地下水に溶解している核種が花崗岩などの結晶質岩石中を拡散・浸透していく場合、岩石を構成している異種鉱物粒の間や鉱物の劈開などの結晶粒界が岩石中の高速拡散路として重要な役割を果たすと考えられる。さらに、拡散経路となる結晶粒界等は岩石中の移行過程における長期の岩石-水-核種の相互作用を考えた場合、核種の吸着や固定化の可能性が期待される場としても重要である。そこで、本研究では、目視的に亀裂のない花崗岩のコアを用いて地下水に飽和した花崗岩試料を通るネプツニウムの拡散係数を求めるとともに、実験後のコアを切断して切断面の α オートラジオグラフィから、ネプツニウムの花崗岩中への浸透について検討したのでこれを報告する。拡散実験は、WASTE Fホット化学実験室のフード内で行った。岩石試料を中央に挟んで両側にアクリル製のセルを配したサンドイッチ状の拡散セルを作成し、セルの一方にネプツニウムを含んだ地下水を満たし、試料中を拡散して他方の地下水に出てきた²³⁷Npの濃度変化を調べることによって有効拡散係数を求めた。参考のため、一般に非吸着性トレーサとして用いられているウラニウムを用いた拡散実験を行ったので併せて報告する。

2. 実 験

2.1 岩石試料

実験に用いた岩石は、茨城県稲田産黒雲母花崗岩である。化学組成をTable.1に示す。花崗岩などの結晶質岩中を非吸着性物質が拡散していく場合、有効拡散係数と岩石の有効間隙率の間には相関関係があると考えられている⁵⁾ので、実験に先行して試料とした花崗岩コア試料の有効間隙率を測定した。30 cm立方の花崗岩試料から、目視的に亀裂のない直径40 mmのコアをコアドリルを用いて切り出した。このコアから長さ100 mm, 40 mm, 20 mm及び5 mmの4種類の試料を用意し、実験に用いるコアの長さを検討した。試料の有効間隙率は、建設省「土木試験基準」KDK S 0510-1968に準拠して測定した。あらかじめ真空デシケータ中で脱気した

蒸留水中に花崗岩コアを沈めて真空ポンプで吸引し、強制的に水に飽和した状態を得た。Fig. 1は、飽和状態に至るまでの湿潤空中重量の時間変化を示したものである。いずれの試料の場合でもおよそ30-50時間ではほぼ一定の飽和重量を示した。Table. 2に有効間隙率の測定結果を示す。コアの長さに関わらず、試料とした花崗岩の有効間隙率は0.6-0.9%の範囲にあったので、有効拡散係数測定のためには厚さ5mmの試料を、花崗岩中へ浸透したネプツニウムの分布を α オートルラジオグラフィにより調べるためには20mmの試料を用いた。

2.2 試験溶液

試験溶液にはWASTEFホット化学実験室のグローブボックス内に保管されていた三角フラスコ(30ml用)の中の約1mlの ^{237}Np 溶液(3M HNO_3 溶液: およそ0.03 mCiの ^{237}Np を含有)を原液として用いた。エッペンドルフピペットを用いて原液0.5mlを500mlメスフラスコに分取し、筑波山の地下250m付近から採取してきた天然の地下水を加えて500mlとし、試験溶液を作成した。地下水の化学組成をTable. 3に示す。地下水は、前もって0.45 μm のミリポアフィルターを通し粒子分を除去した。 ^{237}Np を添加した試験溶液をメスフラスコからポリエチレン製容器に移し、WASTEFホット化学実験室のフード内に保管した。

ネプツニウムの放射能測定に際しては、ORTEC製低エネルギー用高純度ゲルマニウムプレーナー型検出器をORTEC製MCAに接続して低エネルギー光子スペクトル(LEPS)から29.3 keVの γ 線を用いて測定した。LEPSによる放射能測定においては、溶液500 μl を直径25mmのステンレス皿にとり、蒸発乾固した後、高周波加熱装置で焼付けたものを測定試料として鉛遮蔽体付きの検出器で測定した。試験溶液は、大気中で平衡状態になるまで約1ヶ月間、定期的に溶液のpHを測定すると共に、溶液中のネプツニウム濃度を測定して濃度変化を調べたが、測定期間中濃度はほとんど変化がなく試験溶液は大気と平衡に達していると思なした。分画分子量10000のフィルターを用いて試験溶液を限外濾過したが、濾液の放射能濃度は試験溶液と変わらなかった。ネプツニウムはコロイド状粒子を形成しておらず、すべて溶解していると判断した。試験溶液中のネプツニウム濃度は1117 Bq/ml, pHは7.2~7.5でほぼ中性であった。 ^{237}Np の溶解度は、大気と平衡にある水中において、中性からアルカリ性にかけてpHの増加と共に減少し、pH=10付近で最小となり再び増加するというpH依存性があり⁶⁾、中性付近の溶解度は約 2×10^{-4} mol/lである。ほぼ中性の試験液中のネプツニウム濃度は 1.58×10^{-4} mol/lであり、溶液は大気と平衡していると考えられるのでネプツニウムは全て Np(V) として溶解している。

2.3 拡散実験

拡散のパラメータを求めるための幾つかの実験のうち、中央の岩石試料の両側にセルを配したサンドイッチ状の拡散セルを使って、一方のセルに拡散源となる高濃度溶液を入れ、試料を通して低濃度側に拡散した溶質の濃度変化から拡散係数を求める方法は、through-diffusion experimentと呼ばれ、溶質の吸着の程度とは無関係に定常状態における有効拡散係数(3.1節参

照)を求めるのに適した方法と考えられている⁷⁾。そこで、厚さ5mmの稲田産黒雲母花崗岩を内径40mmの亚克力製の円盤状リングにはめ込み、亚克力製の2つの容器の中央に組み込んで拡散セルを作成し(Fig. 2参照)、セルの一方に²³⁷Npを含む試験溶液を入れて拡散源とし、他方には地下水を入れてthrough-diffusion experimentを行った。花崗岩試料と亚克力製リングとの間はシリコン系樹脂でシールし、両側のセルと試料をはめ込んだリングとの間にシリコンゴムのOリングを介し、両サイドのセルを6組のボルトナットで締めつけて密封した。拡散セルの拡散源側に試験溶液73mlを入れ、他方のセルには圧力差が生じないように水面が等しくなるまで地下水を入れた。実験はホット化学実験室のフード内において室温で行った。地下水側から定期的にサンプリングして、拡散源側から地下水に飽和した花崗岩試料を通して拡散する²³⁷Npの放射能濃度を測定した。試験は、花崗岩試料2試験体について行った。試験に先立ち、花崗岩試料を地下水で飽和させるため、地下水を満たしたデシケータ中に試料を沈め、間隙率測定の要領で、真空ポンプを利用して強制的に飽和させた。セルの地下水側を満杯にして数日間放置し、漏れのないことを確認してから拡散源側の溶液を注入し、地下水側の水面を調整して実験を開始した。

非吸着性のトレーサとしてウラニウムを用いた実験では、同様の拡散セルを用い、拡散源側に10000ppmのウラニウム溶液を入れ、低濃度側に純水を満たして低濃度側の溶液5mlを定期的にサンプリングした。溶液中のウラニウムの濃度はUV分光光度計を用いて検量線法により定量した。溶液中のウラニウム濃度が低い場合には可視領域の480nmのピークを使い、高濃度では紫外領域の235nmのピークを使って測定した。サンプリングした溶液はそのつどセルに戻し、溶液量に変化しないようにした。

2.4 αオートラジオグラフィ

花崗岩中に浸透したネプツニウムの様子を調べるため、前節の拡散実験の要領で²³⁷Npを花崗岩中に拡散させ、試料中に浸透したNpの分布をαオートラジオグラフィにより調べた。拡散セル中央の岩石試料の厚さを20mmと厚くし、試験溶液を拡散源として²³⁷Npを花崗岩試料中に拡散させた。約2ヶ月後、地下水側の溶液をサンプリングして放射能強度を測定し、ネプツニウムが地下水中に検出されないことを確認してから溶液を廃棄して試験を終了し、拡散セルを解体して岩石試料を回収した。2組の拡散セルから回収した岩石試料は十日間ほど自然乾燥させた後、一つの試料を拡散方向に2つに切断した(Photo. 1参照)。精密低速切断機(アイソメット)を用いて拡散方向逆向きから切断し、拡散方向に核種の汚染が広がることを極力避けるようにした。切断面についてαオートラジオグラフィを実施して、拡散方向へのネプツニウムの浸透の様子を調べた。もう一つの試料では、拡散出口側表面についてαオートラジオグラフィを行い、拡散出口側表面まで核種が浸透していないことを確認した。

αオートラジオグラフィは固体飛跡検出器(SSTD: Solid State Track Detector)を用いて行った。切断面及び拡散出口表面の接写写真とαオートラジオグラフィの結果とを対比させることにより花崗岩中に浸透した²³⁷Npの挙動を調べた。実験で用いたSSTDは、1978年にCartwriteらが見いだしたCR-39である⁸⁾。CR-39は、allyl diglycol carbonate

の商標名で、絶縁性固体としてプラスチックを使ったものである。組成は $C_{12}H_{18}O_7$ 、比重 1.32 である。非常に分解能が高く、8.8 MeV の α 線に対しても感度を有し、ポリカーボネイトや硝酸セルロースフィルムのにきい値に比べて大幅に低く、 α 放射能測定に極めて有効な検出器であると考えられている⁸⁾。実験には、ソーラオプチカルジャパン社製の厚さ 1.6 mm のものを使用した。

オーナラジオグラフィの実施に先立ち、電着した 37 Bq と 370 Bq の 2 つの ^{237}Np 標準線源を用いて、 α 放射能強度と露出時間及び α トラック数との関係からおよその露出時間を推定した。ガラス固体化の α オートラジオグラフィ⁹⁾の経験から、核種が均一に分布している場合、 10^4 個/ mm^2 程度のトラック密度であればマクロオートラジオグラフィとしても、観察倍率 600 倍程度のマイクロオートラジオグラフィとしても充分解析できると推定されたので、この様な α トラック密度を与える α 放射能強度と露出時間との関係を求めた (Fig. 3 参照)。ZnS シンチレーションサーベイメーターで測定した切断面表面の α 放射能強度は 150 cps (2.7 Bq/cm^2) であったので、ネプツニウムが切断面に均一に分布しているとするとおよそ 100 時間程度の露出で α トラックが検出できると思われた。すでに岩石薄片への α 核種の吸着実験の経験からネプツニウムの分布においても不均質な分布が予想されたので、実際には予想の 100 時間を目安として、60, 240, 360, 941 時間の 4 段階の露出時間を標準露出時間とした。さらに、拡散出口側のオートラジオグラフィでは 960 時間、断面のオートラジオグラフィでは 1080 時間の露出を行った。

エッチングは、 $\text{NaOH} + \text{KOH} + \text{KMnO}_4$ 水溶液を用いて、 50°C で 180 分、360 分及び 720 分間の 3 段階のエッチングを行った。

自然乾燥させた岩石試料をシリカゲルを入れたデシケータ中に 5 日間保管し、オートラジオグラフィを実施する直前にさらにランプ加熱を 2 時間行い、試料表面の水分を取り除いた。SSTD への汚染を防ぐため、試料をルミラ膜 (有機膜、比重 1.4) で密封し、膜の上から SSTD に露出を与えた。

3. 有効拡散係数の決定

拡散は、系内の濃度勾配が自然に減少する過程であり、一般に、一次元系においてある特定の一点における濃度変化の割合は、フィックの第二法則

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

で与えられる。ここで D は拡散係数で一定である。花崗岩などの結晶質岩を多孔質媒体と見なすと、岩石中の拡散については、間隙率、tortuosity 及び吸着などの効果を考慮した見かけの拡散係数を用いる必要があり、rock capacity factor (α) を導入すると

$$D = \frac{De}{\alpha} \quad (\alpha = \epsilon + Kd\rho) \quad (2)$$

と表わすことができる^{5,10)}。ここで De は、有効拡散係数、 ϵ は、間隙率、 Kd は、吸着係数、 ρ は岩石の密度である。初期濃度ゼロの多孔質媒体中を距離 $x = 0$ の濃度が C_1 、拡散出口側の

の商標名で、絶縁性固体としてプラスチックを使ったものである。組成は $C_{12}H_{18}O_7$ 、比重 1.32 である。非常に分解能が高く、8.8 MeV の α 線に対しても感度を有し、ポリカーボネイトや硝酸セルロースフィルムの子きい値に比べて大幅に低く、 α 放射能測定に極めて有効な検出器であると考えられている⁸⁾。実験には、ソーラオプチカルジャパン社製の厚さ 1.6 mm のものを使用した。

オーナラジオグラフィの実施に先立ち、電着した 37 Bq と 370 Bq の 2 つの ^{237}Np 標準線源を用いて、 α 放射能強度と露出時間及び α トラック数との関係からおよその露出時間を推定した。ガラス固体化の α オートラジオグラフィ⁹⁾ の経験から、核種が均一に分布している場合、 10^4 個/ mm^2 程度のトラック密度であればマクロオートラジオグラフィとしても、観察倍率 600 倍程度のマイクロオートラジオグラフィとしても充分解析できると推定されたので、この様な α トラック密度を与える α 放射能強度と露出時間との関係を求めた (Fig. 3 参照)。ZnS シンチレーションサーベイメーターで測定した切断面表面の α 放射能強度は 150 cps ($2.7 \text{ Bq}/\text{cm}^2$) であったので、ネプツニウムが切断面に均一に分布しているとするとおよそ 100 時間程度の露出で α トラックが検出できると思われた。すでに岩石薄片への α 核種の吸着実験の経験からネプツニウムの分布においても不均質な分布が予想されたので、実際には予想の 100 時間を目安として、60, 240, 360, 941 時間の 4 段階の露出時間を標準露出時間とした。さらに、拡散出口側のオートラジオグラフィでは 960 時間、断面のオートラジオグラフィでは 1080 時間の露出を行った。

エッチングは、 $\text{NaOH} + \text{KOH} + \text{KMnO}_4$ 水溶液を用いて、 50°C で 180 分、360 分及び 720 分間の 3 段階のエッチングを行った。

自然乾燥させた岩石試料をシリカゲルを入れたデシケータ中に 5 日間保管し、オートラジオグラフィを実施する直前にさらにランプ加熱を 2 時間行い、試料表面の水分を取り除いた。SSTD への汚染を防ぐため、試料をルミラ膜 (有機膜、比重 1.4) で密封し、膜の上から SSTD に露出を与えた。

3. 有効拡散係数の決定

拡散は、系内の濃度勾配が自然に減少する過程であり、一般に、一次元系においてある特定の一点における濃度変化の割合は、フィックの第二法則

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

で与えられる。ここで D は拡散係数で一定である。花崗岩などの結晶質岩を多孔質媒体と見なすと、岩石中の拡散については、間隙率、tortuosity 及び吸着などの効果を考慮した見かけの拡散係数を用いる必要があり、rock capacity factor (α) を導入すると

$$D = \frac{De}{\alpha} \quad (\alpha = \epsilon + Kd\rho) \quad (2)$$

と表わすことができる^{5, 10)}。ここで De は、有効拡散係数、 ϵ は、間隙率、 Kd は、吸着係数、 ρ は岩石の密度である。初期濃度ゼロの多孔質媒体中を距離 $x = 0$ の濃度が C_1 、拡散出口側の

距離 $x = \ell$ の点における濃度が C_2 ($C_2 \ll C_1$) の時の拡散方程式の解は, Crank (1975)¹¹⁾ の式に(2)式の関係代入して,

$$\frac{C(x, t)}{C_1} = 1 - \frac{x}{\ell} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{\ell} \exp \left(-\frac{De n^2 \pi^2 t}{\ell^2 \alpha} \right) \quad (3)$$

となる。ここで, $x = \ell$ における単位面積中を通して拡散していく割合 J は, フィックの第一法則により

$$J = -De \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

で与えられる。式(4)を時間 t で積分すると $x = \ell$ の点において媒体の単位面積中を通過した拡散物質の全量 Q を得ることができる。

$$\frac{Q}{\ell C_1} = \frac{De t}{\ell^2} - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left(-\frac{De n^2 \pi^2 t}{\ell^2 \alpha} \right) \quad (5)$$

時間 t が大きくなると式(5)の指数項はゼロに近づき, 時間 t と拡散量 Q との関係は,

$$Q = \frac{C_1 De}{\ell} t - \frac{C_1 \ell \alpha}{6} \quad (6)$$

となって, 傾きが $C_1 De / \ell$ で, 時間切片が $C_1 \ell \alpha / 6$ という直線で近似できる。従って, 拡散出口側の濃度 $C_2(t)$ ($= Q/V$) は, 時間が充分長くなった定常状態では, (6)式から,

$$C_2(t) = \frac{A \ell C_1}{V} \left[\frac{De t}{\ell^2} - \frac{\alpha}{6} \right] \quad (7)$$

で表される直線で近似できる^{5,7)}。ここで, A は試料の断面積, V は拡散出口側の容積である。温度, 圧力が一定であれば, 濃度 C_2 は, 定常状態において時間変化に対して $De \cdot A C_1 / V \ell$ という傾きを持った直線となる。この直線の傾きから, 拡散物質の吸着等の化学的性質とは無関係に有効拡散係数 De を求めることができる。

4. 結果及び考察

4.1 ネプツニウムの拡散係数

Fig. 4 は, 地下水に飽和した厚さ 5 mm の花崗岩試料中を通して拡散してきた ^{237}Np の濃度変化を示したものである。図中の直線は, 最初のデータを除いた残りの全データを最小自乗法によって直線回帰したものである。回帰した直線の相関係数は 0.996 となり, 5 mm の花崗岩試料を通して拡散したネプツニウムは, 実験時間の範囲で定常的な拡散 (steady-state diffusion) と見なせる。この直線の傾きから(7)式に従って求めた ^{237}Np の花崗岩試料中の有効拡散係数は, $2.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{sec}$ であった。Table. 4 に有効拡散係数及び直線と時間軸との切片 $t = \alpha/6$

距離 $x = \ell$ の点における濃度が C_2 ($C_2 \ll C_1$) の時の拡散方程式の解は, Crank (1975)¹¹⁾ の式に(2)式の関係代入して,

$$\frac{C(x, t)}{C_1} = 1 - \frac{x}{\ell} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{\ell} \exp \left(-\frac{De n^2 \pi^2 t}{\ell^2 \alpha} \right) \quad (3)$$

となる。ここで, $x = \ell$ における単位面積中を通して拡散していく割合 J は, フィックの第一法則により

$$J = -De \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

で与えられる。式(4)を時間 t で積分すると $x = \ell$ の点において媒体の単位面積中を通過した拡散物質の全量 Q を得ることができる。

$$\frac{Q}{\ell C_1} = \frac{De t}{\ell^2} - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left(-\frac{De n^2 \pi^2 t}{\ell^2 \alpha} \right) \quad (5)$$

時間 t が大きくなると式(5)の指数項はゼロに近づき, 時間 t と拡散量 Q との関係は,

$$Q = \frac{C_1 De}{\ell} t - \frac{C_1 \ell \alpha}{6} \quad (6)$$

となって, 傾きが $C_1 De / \ell$ で, 時間切片が $C_1 \ell \alpha / 6$ という直線で近似できる。従って, 拡散出口側の濃度 $C_2(t)$ ($= Q/V$) は, 時間が充分長くなった定常状態では, (6)式から,

$$C_2(t) = \frac{A \ell C_1}{V} \left[\frac{De t}{\ell^2} - \frac{\alpha}{6} \right] \quad (7)$$

で表される直線で近似できる^{5,7)}。ここで, A は試料の断面積, V は拡散出口側の容積である。温度, 圧力が一定であれば, 濃度 C_2 は, 定常状態において時間変化に対して $De \cdot A C_1 / V \ell$ という傾きを持った直線となる。この直線の傾きから, 拡散物質の吸着等の化学的性質とは無関係に有効拡散係数 De を求めることができる。

4. 結果及び考察

4.1 ネプツニウムの拡散係数

Fig. 4 は, 地下水に飽和した厚さ 5 mm の花崗岩試料中を通して拡散してきた ^{237}Np の濃度変化を示したものである。図中の直線は, 最初のデータを除いた残りの全データを最小自乗法によって直線回帰したものである。回帰した直線の相関係数は 0.996 となり, 5 mm の花崗岩試料を通して拡散したネプツニウムは, 実験時間の範囲で定常的な拡散 (steady-state diffusion) と見なせる。この直線の傾きから(7)式に従って求めた ^{237}Np の花崗岩試料中の有効拡散係数は, $2.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{sec}$ であった。Table. 4 に有効拡散係数及び直線と時間軸との切片 $t = \alpha/6$

から計算した α の値を示す。Fig. 5は、同じく花崗岩試料中を拡散してきたウラニンの濃度変化を示したものである。図中の直線は試験開始後90日以降の測定点を最小自乗法によって直線回帰したものである。Table. 4にウラニンについての拡散実験の結果を併せて示す。濃度-時間曲線から最小自乗法によって直線回帰を求め、その傾きから算出した有効拡散係数は、 $\pm 15\%$ 程度の誤差を持っている¹²⁾

地下水に飽和した花崗岩中を非吸着性の溶質が拡散する場合は、孔隙を水で満たした多孔質媒体中を拡散していくのと同じで、岩石中の間隙の大きさが拡散する粒子の大きさより大きい場合、間隙水中を通る溶質は、まるで岩石の壁がない水中を移動しているように動く。through-diffusion experiment の定常状態における濃度-時間曲線の直線の傾きから、実験的に得られる有効拡散係数 D_e は、式(7)から明らかなように、拡散源の濃度と拡散出口側の容積及び試料の大きさによって決定されるもので、溶質の吸着特性や溶質粒子の大きさなどには全く依存しない値である。すなわち、得られた D_e は間隙水中を移動する溶質の拡散係数であり、拡散する溶質と溶媒及び多孔質物質との3成分によって決定する性質である。これは、溶質が水中を自由に拡散するときの拡散係数 D_0 と、

$$D_e = D_0 \Psi \quad (8)$$

という関係がある。 Ψ は、Diffusibility⁵⁾あるいはformation factor⁷⁾と呼ばれ、拡散する溶質には関与しない、間隙のジオメトリーのみに依存するパラメータとして岩石の特性の一つとして考えられている。有効拡散係数 D_e は溶質の水中拡散係数と岩石の持つ Ψ の値に依存して変化するが、ある特定の岩石については種々の拡散種についての D_0 が分かっているならば、ある一つの拡散種について D_e を求めるだけで、 $\Psi = D_e/D_0$ の関係から他の全ての拡散種の D_e を計算することができるはずである。

液相中における溶質の拡散係数については、まだ確立した計算方法がなく、いくつかの拡散モデルが検討され、経験的な関係式が提案されている。Hayduk-Laudieの関係式¹³⁾は非電解質が水中を拡散する場合の水中拡散係数の算出に用いることができる。Skagius and Neretnieks (1986)⁷⁾は、スウェーデンに産出する花崗岩質岩石について一般的に非吸着性のトレーサとして用いられているウラニンのほか、ヨウ素及びCr-EDTAの3種の非吸着性トレーサーを用いて多数の拡散実験を行い、この関係式からウラニンの水中拡散係数、 $4.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、を算出している。このウラニンの水中拡散係数から求めた稲田花崗岩の Ψ は、 0.98×10^{-4} (3試験体の単純平均)となる。

稲田花崗岩についてはヨウ素の有効拡散係数の測定結果があり¹²⁾、同様にしてヨウ素の水中拡散係数から Ψ を計算すると、約 1.1×10^{-3} となる。これはウラニンの有効拡散係数から求めた値とほぼ1桁オーダーが違っている。このことは、花崗岩のような結晶質岩に存在する鉱物間の結晶粒界や結晶内部の間隙を考慮する必要があることを示していると考えられる。 Ψ は、tortuosity τ とconstrictivity δ 及び間隙率 ϵ を用いて、

$$\Psi = \epsilon \delta / \tau^2 \quad (9)$$

と表すことができる⁵⁾。溶質が岩石中を移行する場合、間隙の連続性connectivityと間隙の持

つ溶質の保持容量 storage capacity とが溶質の移動に影響を与える。連続する間隙は connecting pore と呼ばれ、溶質を保持することができるような間隙は storage pore と呼ばれる。storage pore は connecting pore とつながっているが、一端が閉じた間隙である。岩石中には、これらの間隙の他に、独立して connecting pore とつながっていない間隙が存在するが、このような間隙は岩石中を移動する溶質には関与しないので考慮する必要がない。岩石中の全間隙率 ϵ_{tot} は connecting pore の割合 ϵ^+ (溶質の移行に関与する間隙率の意味から transport porosity と言われることもある) と storage pore の割合 ϵ_s との和

$$\epsilon_{tot} = \epsilon^+ + \epsilon_s$$

として表される。溶質粒子が connecting pore のみを通して岩石中を移行するとすると、式(9)の間隙率 ϵ は transport porosity ϵ^+ で置き換えられる⁷⁾。間隙の大きさが拡散する溶質粒子の大きさより大きい場合には、 Ψ はたしかに溶質に依存しないパラメータとなるが、溶質粒子が間隙の大きさより大きくなってくると、 ϵ^+ は相対的に小さくなるし、通らない間隙が増えることから Ψ も小さくなると考えられる。ウランは、ベンゼン環を含む分子量 376.28 の芳香族系炭化水素の仲間で、水素の一部をナトリウムで置換したものであるから、これが中性の粒子として溶存しているとすると、ベンゼン環の炭素間距離 1.39 Å を用いて大ざっぱに計算してみると長辺は 10 Å (0.001 μm) 近い大きな粒子となる。一方、ヨウ素のイオン半径は 2.06 Å (I^-)¹⁴⁾ であるからウランの粒子に比べてだいぶ小さなものである。ヨウ素の有効拡散係数から求めた Ψ がウランの結果から求めたものより大きくなっていることの一つの解釈として、溶質粒子のサイズの大きさが影響しているのではないかと考えられる。すなわち、ウランでは、溶質粒子サイズがヨウ素より大きいため、相対的に transport porosity ϵ^+ が小さくなったことによって、全間隙が等しいにも関わらず Ψ が小さくなったのではないだろうか。3節で述べた拡散方程式では、間隙の大きさや拡散する溶質粒子のサイズとは無関係に拡散係数を扱っていたが、間隙の大きさと拡散する溶質粒子のサイズとの関係も考慮する必要があると思われる。

実験で得られた濃度-時間曲線の定常状態における直線の時間軸切片から求めた α の値は、岩石の持つ拡散種許容量ともいうべきもので、 $\alpha = \epsilon + \rho Kd$ (式(2)のこの中の式)として表される⁷⁾。Brudbury & Stephen¹⁵⁾ は、^{95m}Tc、¹³⁷Cs 及び ⁸⁵Sr の3核種について砂岩を対象とした拡散実験を行い、実験で得た α の値からこの関係式を用いて各核種の分配係数を求めている。拡散実験から得られる α の値は、実験開始直後の pre-steady state の部分の精密な吟味が必要であり、定常状態の直線の時間軸切辺から求めたのでは誤差が大きく¹⁶⁾ なるが、参考のため間隙率と α とからネプツニウムの花崗岩への分配係数を計算すると、 $Kd = 0.003 \text{ ml/g}$ となる。²³⁷Np は大気と平衡にあるいわゆる aerobic condition の水中では、5 価として広い pH 範囲において安定に存在することが知られている。試験溶液はほぼ中性付近の溶液であるからネプツニウムの化学形としては NpO_2^+ が優勢と考えられる。 NpO_2^+ は地下水中の炭酸塩を配位子とする炭酸ガス錯体 ($NpO_2(CO_3)^-$ あるいは $NpO_2(CO_3)_2^{3-}$) を形成して安定に存在し、岩石表面に可逆的に収着するため大気雰囲気中でバッチ法により測定されたネプツニウムの堆積岩への吸着係数は 1.4 ~ 3.7 ml/g と、弱い吸着性を示している⁴⁾。

4.2 岩石に浸透したネプツニウム

花崗岩中に拡散浸透したネプツニウムの様子を調べるため約2ヶ月間の拡散実験を行った厚さ20mmの花崗岩コアを拡散方向に平向に切断し、切断面及び拡散出口側表面について α オートラジオグラフィを実施した。

Photo. 2 (a) は、試料の拡散出口側表面についてCR-39 固体飛跡検出器を用いて45日間の露出を行い、50°C、12時間(720分間)のエッチングを行ったオートラジオグラフを示したものである。CR-39 飛跡検出器には、製造から使用までの期間中、大気中に保管しておく、ラドン及びその娘核種、及びCR-39 内部に含まれる不純物からの α 放射性核種によりバックグラウンド飛跡が見られる¹⁷⁾ことが知られている。そこで、オートラジオグラフの露出時間と同じ45日間保管しておいた未使用のCR-39をやはりオートラジオグラフと同じ50°C、12時間のエッチングを行いバックグラウンド飛跡を調べた。Photo. 2 (b)は未使用の検出器に観察された α トラックを示したものである。

拡散出口側のオートラジオグラフと未使用の検出器に観察されたトラックとを比較すると、オートラジオグラフの α トラックはCR-39 自身のバックグラウンドトラックと同様に均一に分布しており、トラック密度もほぼ等しく、CR-39 自身のバックグラウンドトラック以外の α トラックとしては識別できない。このことから、拡散出口のオートラジオグラフに観察された α トラックはCR-39 自身のバックグラウンドトラックであり、約2ヶ月間の拡散実験ではネプツニウムは20mmの花崗岩コアを貫通していないと考えられた。

花崗岩中のstrage pore ; 切断面のオートラジオグラフ(Photo. 3参照)は、拡散源側表面からおよそ7~9mmまでの範囲に α トラックが濃集していることを示している。この α トラックが濃集している範囲には、さらに高濃集部が存在している。花崗岩試料の切断面写真と比較すると、トラックの高濃集部位置は、花崗岩の黒雲母の存在位置に対応している。このラジオグラフィに捉えられたネプツニウムは、岩石中の間隙に入り込んだ α 核種を捉えていると考えられる。花崗岩中に浸透したネプツニウムは、黒雲母結晶の隙に浸透し、保持されていると考えられる。花崗岩の構成鉱物である長石は、双晶や劈開などが発達し、核種の通路としては、黒雲母より好都合と思われたが、黒雲母周辺の長石中に α トラックはあまり観察されなかった。同様に、核種の通路として重要な役割を果たすと考えられていた異種鉱物間の粒界にも α トラックはほとんど検出できなかった。これらのことから、鉱物粒界や、長石中の割れ目は、主に、核種の移行に寄与する連続した間隙transport pore となり、黒雲母の場合には、移行よりも核種の保持に寄与する不連続間隙strage poreを形成していると考えられる。

花崗岩中のネプツニウムの浸透深さ ; Garrels et al. (1949)²⁾ は、水に飽和した石灰岩中を通して拡散するイオンの拡散浸透深さを次の式により求めている。

$$\frac{C_0 - C}{2C_0} = \text{Error Integral} \left[\frac{s}{\sqrt{2Dt}} \right] \quad (10)$$

ここで、 C_0 は拡散源側の溶液の濃度、 C は浸透深さ先端の濃度、 s は浸透深さ (cm)、 D は拡散係数 (cm^2/day)、 t は拡散に要した時間 (day) である。この(10)式に、実験から得られたネプツニウムの拡散係数を代入して、拡散源側のネプツニウム濃度の百分の一の濃度の浸透深さを求めると、2ヶ月間では4.5mm浸透することとなる。千分の一の濃度の浸透深さは、5.7mmとなる。試験終了直前の拡散出口側地下水中にはネプツニウムは検出できなかったことと、花崗岩試料の拡散出口表面の α オートラジオグラフィの結果から、大気中2ヶ月間の拡散では、地下水中のネプツニウムは、20mmのコアを貫通していないと判断される。花崗岩中に浸透したネプツニウムは切断面の α オートラジオグラフと上記の有効拡散係数からの浸透深さの計算とから、花崗岩中におよそ7~9mm程度に留まっていると思われる。オートラジオグラフィに現れた α トラックから得られたネプツニウムの浸入深さに近い値となる。これは、拡散実験から得られたネプツニウムの拡散係数が、オーダー的に妥当であることを裏付けるものと思われる。拡散源側の濃度が一定などの仮定を置いた場合、同じ式を使って、地下の廃棄物処分場から漏洩したネプツニウムの千分の一の濃度の溶液が、動水勾配のない状態で、亀裂のない花崗岩中を半減期の 10^6 年かかって到達する距離は、120m程度となり、処分場周辺の100mほどの健岩部を核種が拡散する場合、核種の減衰を期待することができるのではないだろうか。

5. ま と め

健全な花崗岩中を移行するネプツニウムの拡散係数を求め、移行挙動を調べるために試験後拡散方向の α オートラジオグラフィを行った結果、大気と平衡にある地下水に飽和した花崗岩中を拡散するネプツニウムの有効拡散係数は、ほぼ $2.5 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{sec}$ であった。これは処分場周辺の100m程度の健岩部中を核種が拡散する場合、拡散過程において核種が減衰することが期待できることを示すものと考えられた。また、花崗岩中では、粒界や、長石中のマイクロクラックは、連続する間隙として移行に寄与するが、黒雲母中の間隙は、浸透した核種を保持しているstrage poreと考えられた。地下深部で地下水に飽和した花崗岩中を核種が長期にわたって移行する場合、黒雲母周辺における岩石-水-核種の相互作用が核種の遅延や固定化に重要な役割を果たすと推定された。

謝 辞

本実験を実施するにあたり、放射能測定に関してWASTE F管理室の田村行人氏に親切に御指導戴いた。ここに感謝の意を表します。また、オートラジオグラフィに関しては、二上和広氏(千代田メンテナンス(株))に手助けして戴き、ここに感謝の意を表します。また、ホット作業に際しては、高レベル廃棄物処理処分研究室の村岡進(現人工バリア研究室長)、永野哲志両氏に補佐して戴いた、ここに感謝の意を表します。

ここで、 C_0 は拡散源側の溶液の濃度、 C は浸透深さ先端の濃度、 s は浸透深さ（cm）、 D は拡散係数（ cm^2/day ）、 t は拡散に要した時間（day）である。この(10)式に、実験から得られたネプツニウムの拡散係数を代入して、拡散源側のネプツニウム濃度の百分の一の濃度の浸透深さを求めると、2ヶ月間では4.5mm浸透することとなる。千分の一の濃度の浸透深さは、5.7mmとなる。試験終了直前の拡散出口側地下水中にはネプツニウムは検出できなかったことと、花崗岩試料の拡散出口表面の α オートラジオグラフィの結果から、大気中2ヶ月間の拡散では、地下水中のネプツニウムは、20mmのコアを貫通していないと判断される。花崗岩中に浸透したネプツニウムは切断面の α オートラジオグラフと上記の有効拡散係数からの浸透深さの計算とから、花崗岩中におよそ7~9mm程度に留まっていると思われる。オートラジオグラフィに現れた α トラックから得られたネプツニウムの浸入深さに近い値となる。これは、拡散実験から得られたネプツニウムの拡散係数が、オーダー的に妥当であることを裏付けるものと思われる。拡散源側の濃度が一定などの仮定を置いた場合、同じ式を使って、地下の廃棄物処分場から漏洩したネプツニウムの千分の一の濃度の溶液が、動水勾配のない状態で、亀裂のない花崗岩中を半減期の 10^6 年かかって到達する距離は、120m程度となり、処分場周辺の100mほどの健岩部を核種が拡散する場合、核種の減衰を期待することができるのではないだろうか。

5. ま と め

健全な花崗岩中を移行するネプツニウムの拡散係数を求め、移行挙動を調べるために試験後拡散方向の α オートラジオグラフィを行った結果、大気と平衡にある地下水に飽和した花崗岩中を拡散するネプツニウムの有効拡散係数は、ほぼ $2.5 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{sec}$ であった。これは処分場周辺の100m程度の健岩部中を核種が拡散する場合、拡散過程において核種が減衰することが期待できることを示すものと考えられた。また、花崗岩中では、粒界や、長石中のマイクロクラックは、連続する間隙として移行に寄与するが、黒雲母中の間隙は、浸透した核種を保持しているstrage poreと考えられた。地下深部で地下水に飽和した花崗岩中を核種が長期にわたって移行する場合、黒雲母周辺における岩石-水-核種の相互作用が核種の遅延や固定化に重要な役割を果たすと推定された。

謝 辞

本実験を実施するにあたり、放射能測定に関してWASTE管理室の田村行人氏に親切に御指導戴いた。ここに感謝の意を表します。また、オートラジオグラフィに関しては、二上和広氏（千代田メンテナンス(株)）に手助けして戴き、ここに感謝の意を表します。また、ホット作業に際しては、高レベル廃棄物処理処分研究室の村岡進（現人工バリア研究室長）、永野哲志両氏に補佐して戴いた、ここに感謝の意を表します。

ここで、 C_0 は拡散源側の溶液の濃度、 C は浸透深さ先端の濃度、 s は浸透深さ（cm）、 D は拡散係数（ cm^2/day ）、 t は拡散に要した時間（day）である。この(10)式に、実験から得られたネプツニウムの拡散係数を代入して、拡散源側のネプツニウム濃度の百分の一の濃度の浸透深さを求めると、2ヶ月間では4.5mm浸透することとなる。千分の一の濃度の浸透深さは、5.7mmとなる。試験終了直前の拡散出口側地下水中にはネプツニウムは検出できなかったことと、花崗岩試料の拡散出口表面の α オートラジオグラフィの結果から、大気中2ヶ月間の拡散では、地下水中のネプツニウムは、20mmのコアを貫通していないと判断される。花崗岩中に浸透したネプツニウムは切断面の α オートラジオグラフと上記の有効拡散係数からの浸透深さの計算とから、花崗岩中におよそ7~9mm程度に留まっていると思われる。オートラジオグラフィに現れた α トラックから得られたネプツニウムの浸入深さに近い値となる。これは、拡散実験から得られたネプツニウムの拡散係数が、オーダー的に妥当であることを裏付けるものと思われる。拡散源側の濃度が一定などの仮定を置いた場合、同じ式を使って、地下の廃棄物処分場から漏洩したネプツニウムの千分の一の濃度の溶液が、動水勾配のない状態で、亀裂のない花崗岩中を半減期の 10^6 年かかって到達する距離は、120m程度となり、処分場周辺の100mほどの健岩部を核種が拡散する場合、核種の減衰を期待することができるのではないだろうか。

5. ま と め

健全な花崗岩中を移行するネプツニウムの拡散係数を求め、移行挙動を調べるために試験後拡散方向の α オートラジオグラフィを行った結果、大気と平衡にある地下水に飽和した花崗岩中を拡散するネプツニウムの有効拡散係数は、ほぼ $2.5 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{sec}$ であった。これは処分場周辺の100m程度の健岩部中を核種が拡散する場合、拡散過程において核種が減衰することが期待できることを示すものと考えられた。また、花崗岩中では、粒界や、長石中のマイクロクラックは、連続する間隙として移行に寄与するが、黒雲母中の間隙は、浸透した核種を保持しているstrage poreと考えられた。地下深部で地下水に飽和した花崗岩中を核種が長期にわたって移行する場合、黒雲母周辺における岩石-水-核種の相互作用が核種の遅延や固定化に重要な役割を果たすと推定された。

謝 辞

本実験を実施するにあたり、放射能測定に関してWASTE F管理室の田村行人氏に親切に御指導戴いた。ここに感謝の意を表します。また、オートラジオグラフィに関しては、二上和広氏（千代田メンテナンス(株)）に手助けして戴き、ここに感謝の意を表します。また、ホット作業に際しては、高レベル廃棄物処理処分研究室の村岡進（現人工バリア研究室長）、永野哲志両氏に補佐して戴いた、ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) I. Neretniks (1980), Diffusion in the rock matrix : An important factor in radionuclide retardation ? J. Geophys. Res., vol. 85, B 8, pp. 4379-4397.
- 2) R. M. Garrels, R. M. Dreyer and A. L. Howland (1949), Diffusion of ions through intergranular spaces in water-saturated rocks, Bulletin of the Geological Society of America, vol. 60, pp. 1809-1828.
- 3) 阪上正信 (1986), 地層処分になぜネプツニウムか? 「放射性廃棄物の地層処分に関する総合的基礎研究」, 文部省, pp. 51-67.
- 4) K. H. Lieser and U. Mühlenweg (1988), Neptunium in the Hydrosphere and in the Geosphere 1. Chemistry of Neptunium in the Hydrosphere and Sorption of Neptunium from Groundwaters on Sediments under Aerobic and Anaerobic Conditions, Radiochimica Acta, vol. 43, pp. 27-35.
- 5) K. Skagius and I. Neretnieks (1986), Properties and Diffusivities of Some Nonsorbing Species in Crystalline Rocks, Water Resources Research, Vol. 22, No. 3, pp. 389-398.
- 6) 中山真一他 (1986), ネプツニウム (V) の溶解度と石英粉充填カラム中の移行, 日本原子力学会講演要旨集「昭61分科会」, p. 141.
- 7) D. A. Lever (1986), Some notes on experiments measuring diffusion of sorbed nuclides through porous media, Harwell Report AERE-R-12321, 24 p.
- 8) 林孝義 (1980), 固体飛跡検出器としてのCR-39プラスチック, 応用物理, Vol. 49, No. 7, 57-64.
- 9) T. Sagawa & S. Tashiro (1986), Alpha Autoradiography of Vitrified Forms, JAERI-M 86-131, pp. 90-94.
- 10) M. H. Bradbury and A. Green (1985), Measurement of Important Parameters Determining Aqueous Phase Diffusion Rate Through Crystalline Rock Matrices, Journal of Hydrology, vol. 82, pp. 39-55.
- 11) J. Crank (1975), "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., pp. 49-50, Oxford University Press, New York.
- 12) 喜多治之, 岩井孝幸, 中嶋悟 (1989), 花崗岩および凝灰岩間隙水中のイオンの拡散係数の測定, 応用地質, vol. 30, pp. 84-90.
- 13) R. C. Reid, J. M. Prausnitz & T. K. Sherwood (1977), "The properties of gases and liquids", 3rd ed., McGraw-Hill, New York.
- 14) 日本化学会, (1975) 「化学便覧, 基礎編II」, p. 1407.
- 15) M. H. Bradbury and I. G. Stephen (1985), Diffusion and Permeability

Based Sorption Measurements in Intact Rock Samples, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 50, pp. 81-90.

- 16) M. H. Bradbury, D. Lever and D. Kinsey (1982), Aqueous Phase Diffusion in Crystalline Rock, Scientific Basis for Radioactive Waste Management V, Elsevier Science Publishing Co., pp. 569-578.
- 17) N. Ishigure & O. Matsuoka (1987), Evaluation of Background in CR-39 Detector for α -Particle Detector, Hoken Butsuri, 22, 287-293.

Table 1 Chemical composition of Inada granite

	weight percent(%)		weight percent(%)		weight percent(%)
SiO ₂	76.49	FeO	1.16	Na ₂ O	3.00
TiO ₂	0.19	MnO	0.03	K ₂ O	3.02
Al ₂ O ₃	12.06	MgO	0.20	H ₂ O(+)	0.30
Fe ₂ O ₃	0.57	CaO	1.98	H ₂ O(-)	0.40

Table 2 Effective porosities of granite samples

sample No.	length (mm)	effective porosity(%)	sample No.	length (mm)	effective porosity(%)
5-1	4.81	0.66	40-1	40.50	0.71
5-2	4.80	0.61	40-2	40.35	0.75
20-1	20.50	0.85	40-3	40.40	0.79
20-2	20.65	0.89	100-1	100.35	0.70
20-3	20.35	0.86	100-2	100.20	0.74
20-4	20.50	0.74	100-3	100.50	0.74

Table 3 Chemical composition of groundwater^{a)}

	conc. (ppm)		conc. (ppm)		conc. (ppm)
NH ₄	<0.1	Mn	<0.1	Cl	4.7
Na	19.2	Cr	<0.1	NO ₃	0.7
K	0.7	Ni	<0.1	PO ₄	<0.5
Ca	5.5	Al	<0.1	Si ^{b)}	7.0
Mg	<0.1	HCO ₃	47	Si ^{c)}	6.9
Fe	<0.1	SO ₄	8.3		

a) ionic strength I=0.077, b) total silica, c) dissolved silica

Table 4 Effective diffusion coefficients and alpha values

tracer	sample No.	D_e (m ² /sec)	α
²³⁷ Np	(3)	2.1×10^{-13}	1.6×10^{-2}
	(4)	2.9×10^{-13}	4.0×10^{-3}

Uranine	(1)	4.7×10^{-14}	1.5×10^{-2}
	(2)	3.5×10^{-14}	1.7×10^{-2}
	(3)	5.0×10^{-14}	7.1×10^{-2}

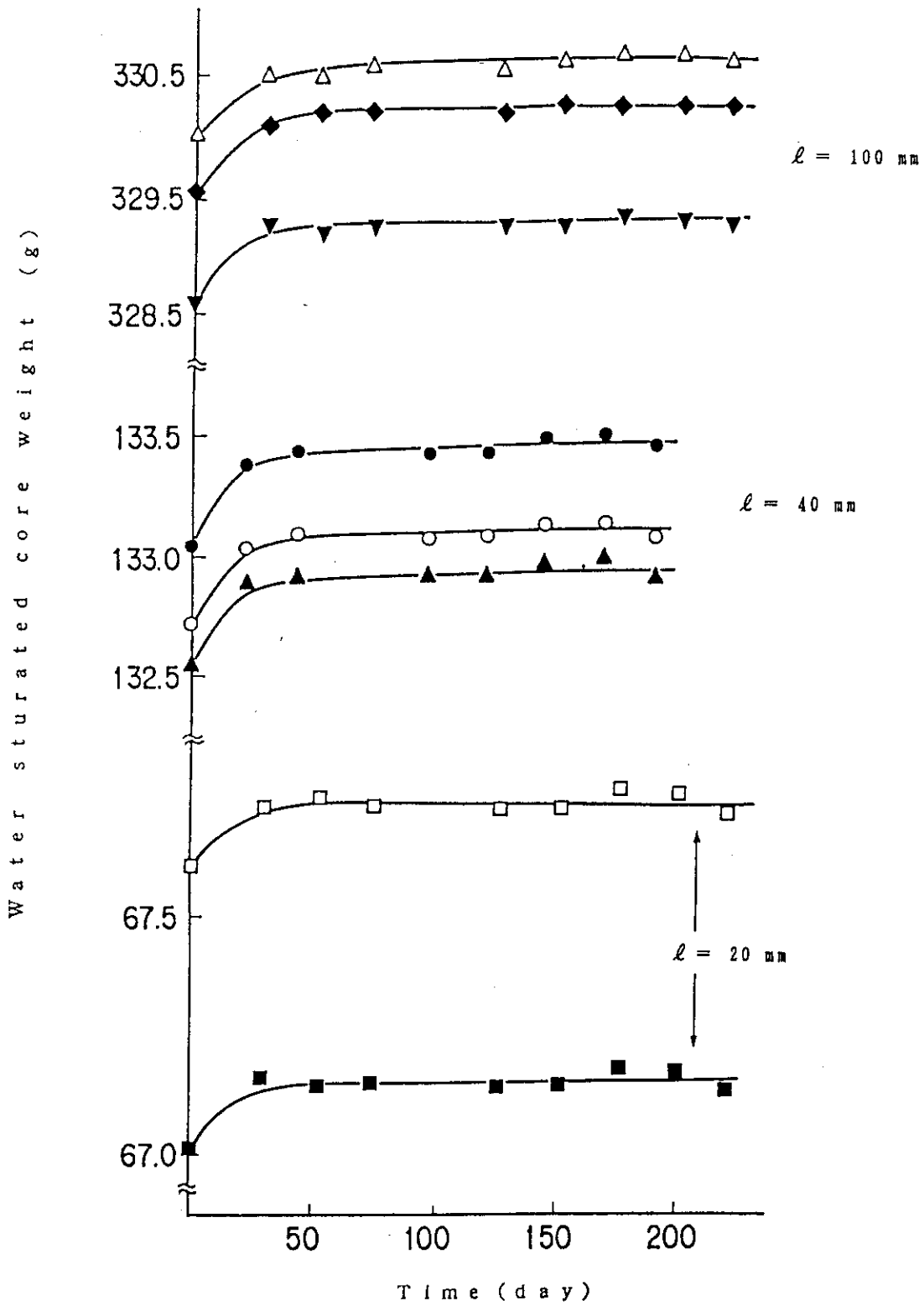


Fig.1 Weight change of water saturated granite cores

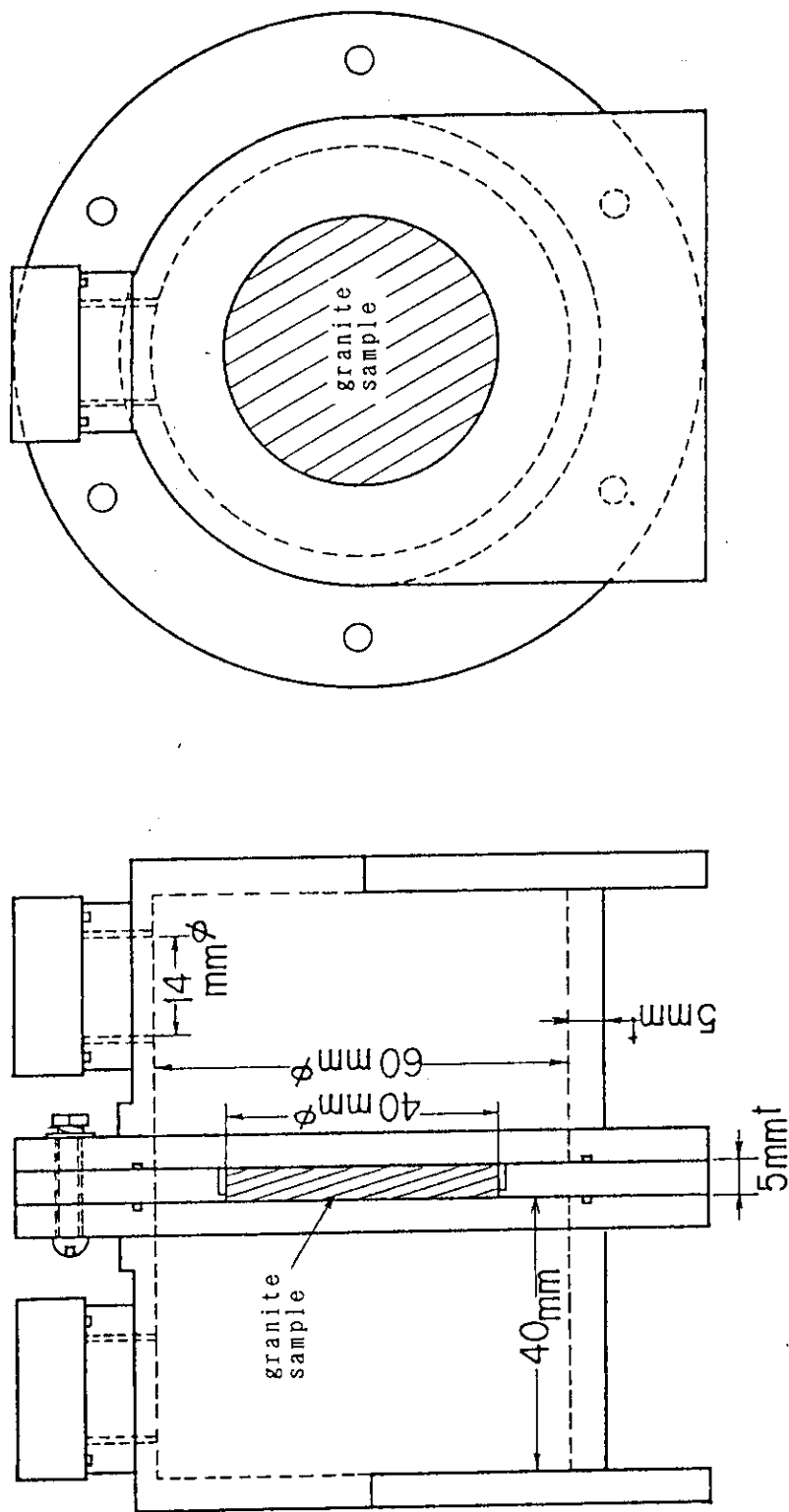


Fig. 2 Diffusion cell used in the experiments with 5mm thick granite samples

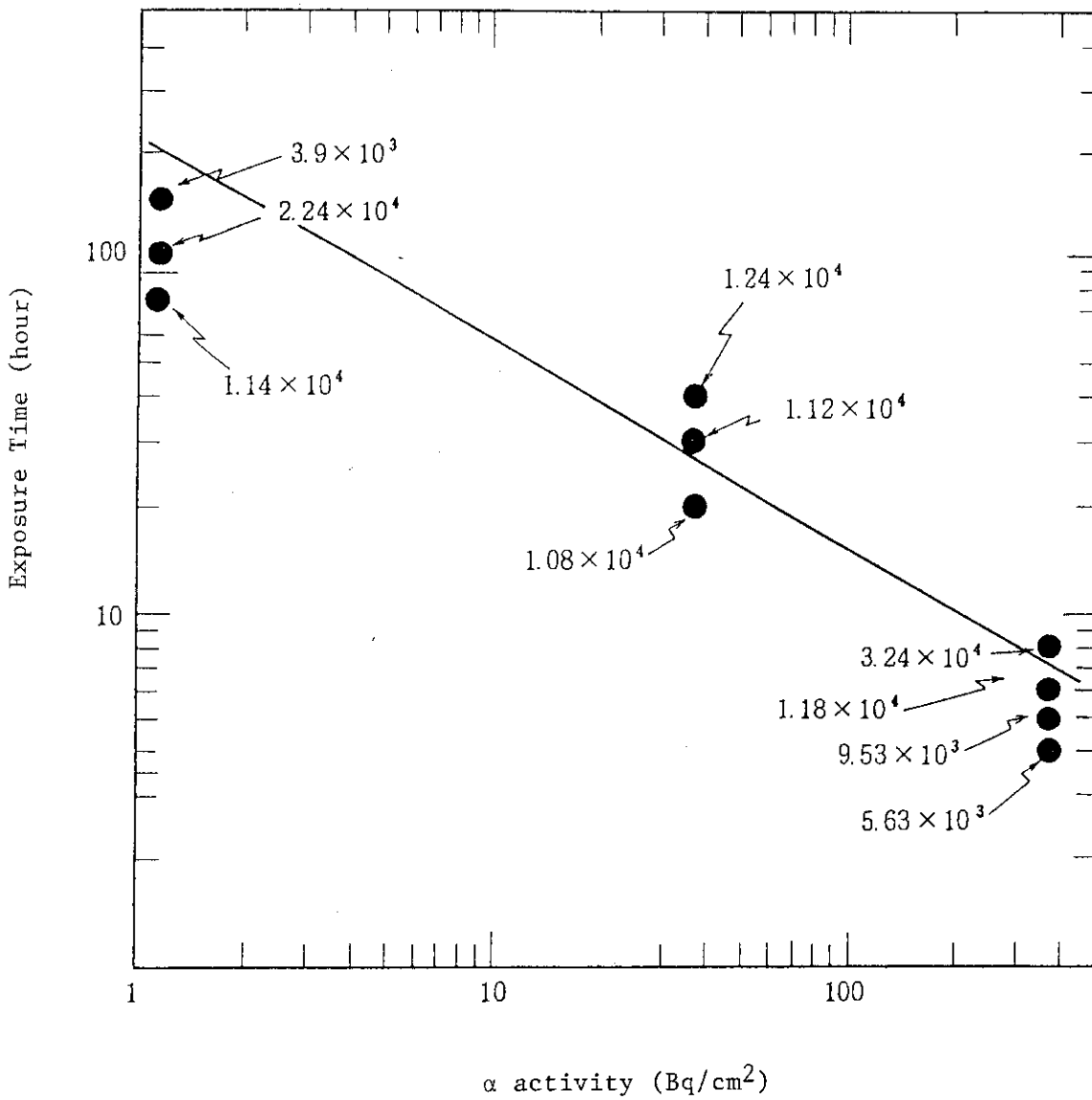


Fig. 3 α activities of ^{237}Np and exposure time of CR-39 for the track density of about 10^4 track/mm² on a CR-39 detector under certain etching conditions. Two ^{237}Np standardized radioactive sources were used. (numerical values indicate the track density, unit=track/mm²)

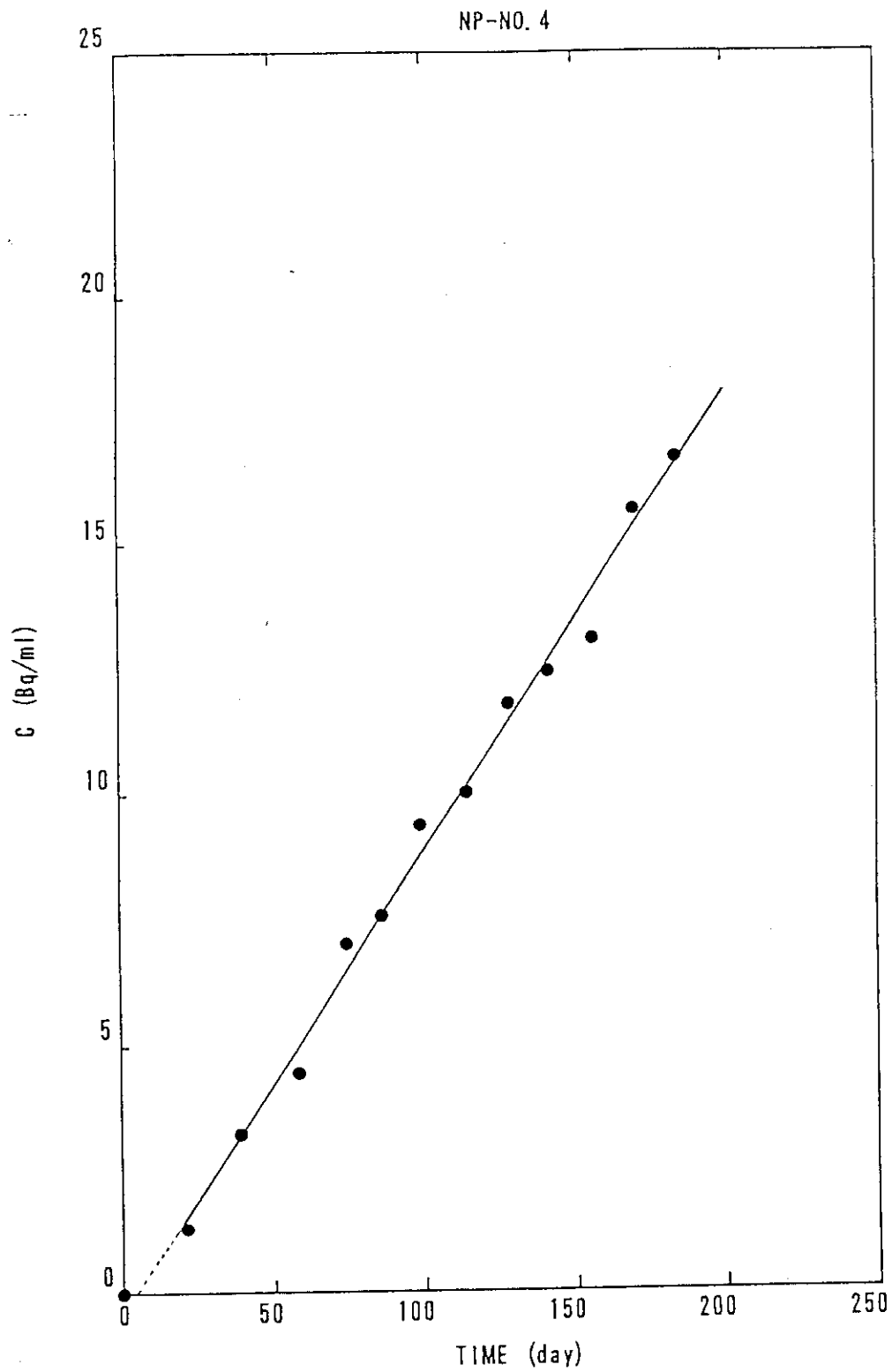


Fig. 4 Concentration versus time for neptunium diffusion through water saturated granite.

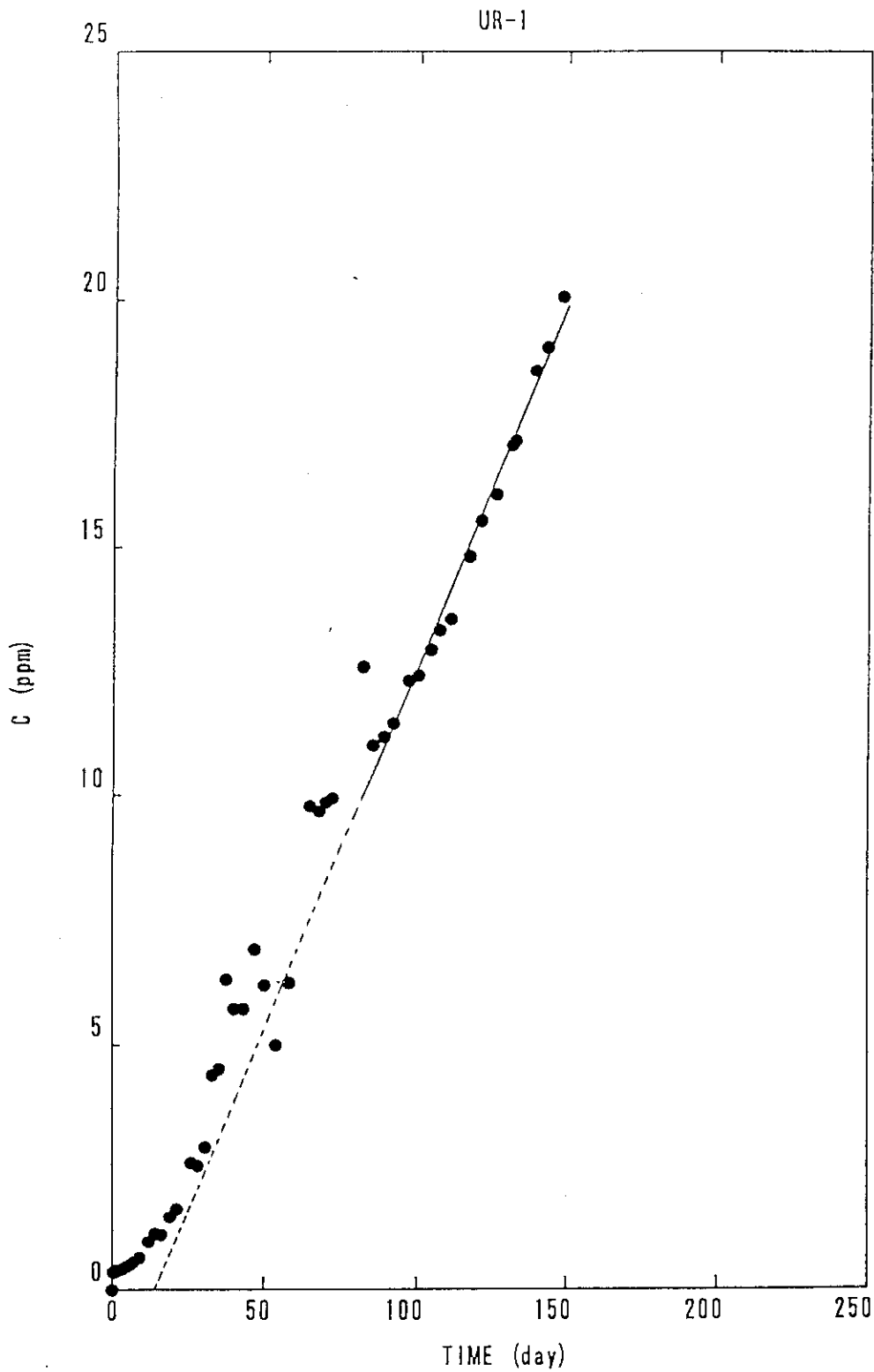


Fig.5 Concentration versus time for uranine diffusion through water saturated granite.

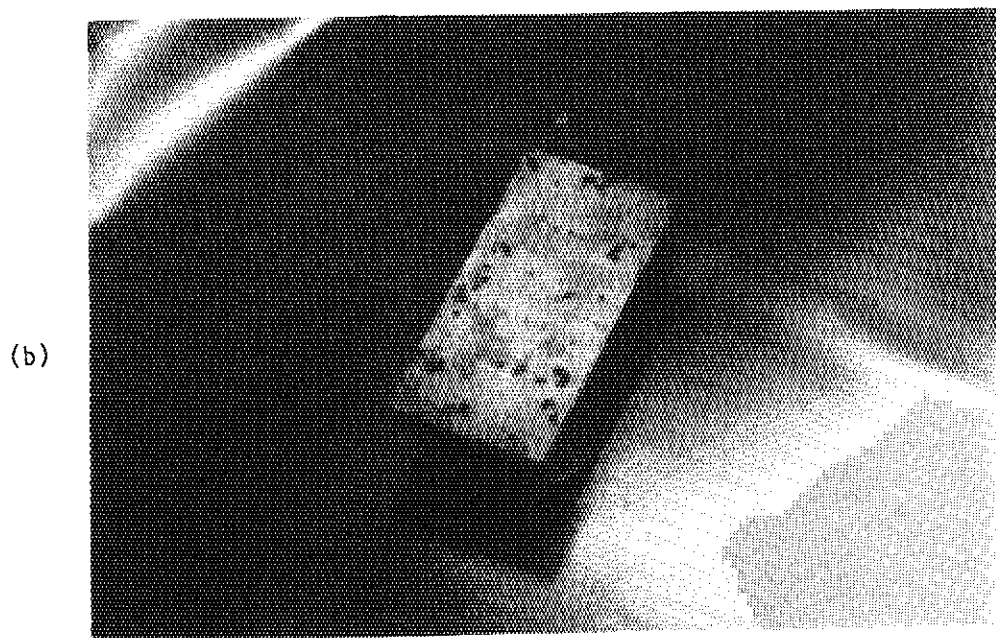
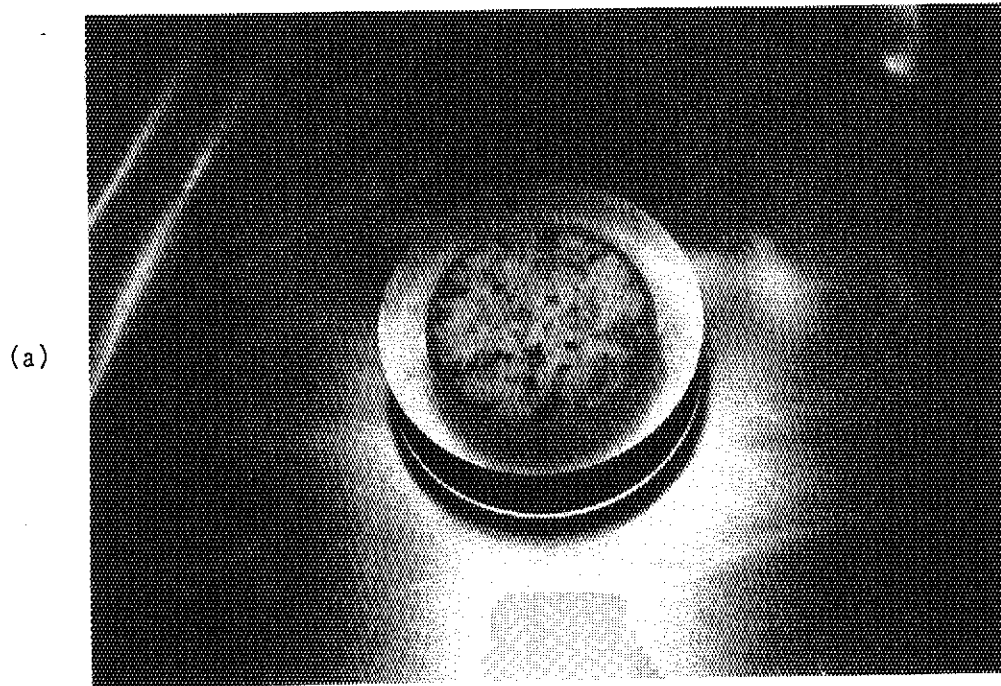
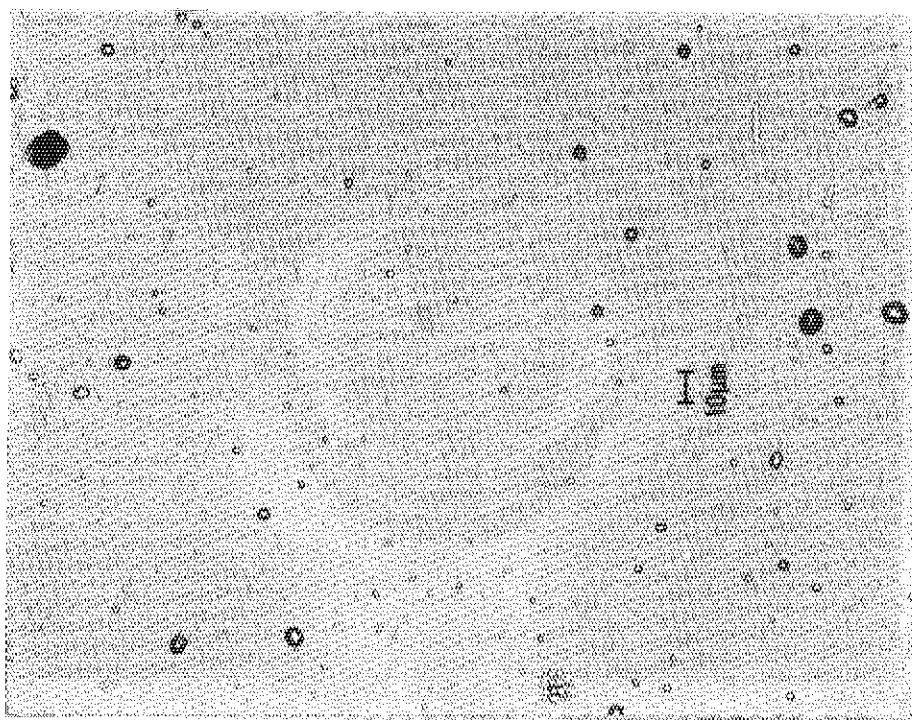


Photo.1 Granite sample for α autoradiography.

(a) 20mm thick granite set in a 40mm inner diameter acril tube

(b) cut surface of a granite sample

(a)



(b)

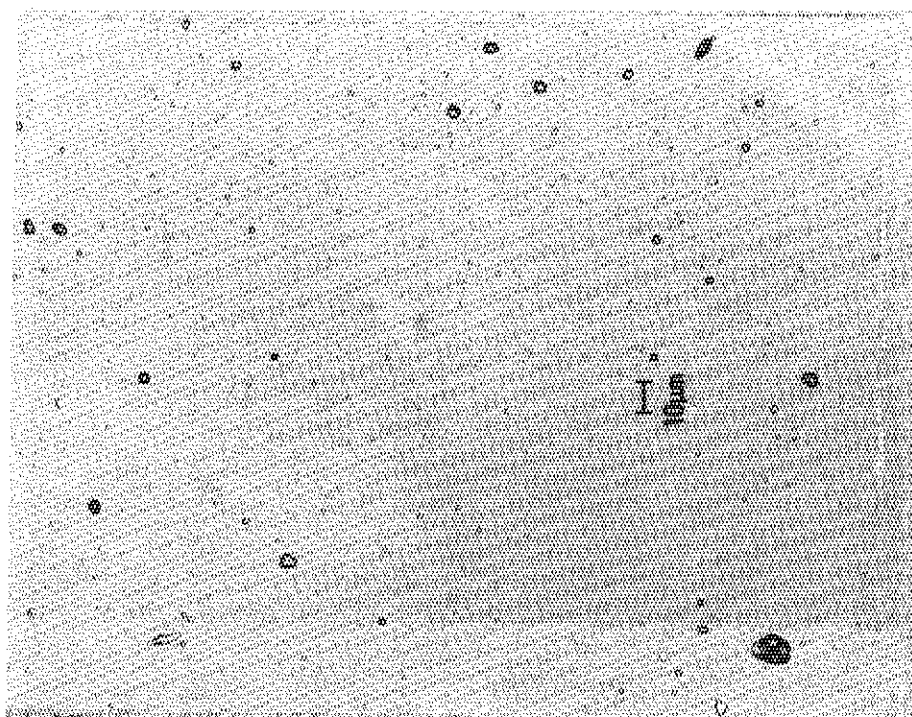


Photo.2 α autoradiograph for the outlet surface of the granite sample :(a) and an unused CR-39 detector eched under same conditions :(b).

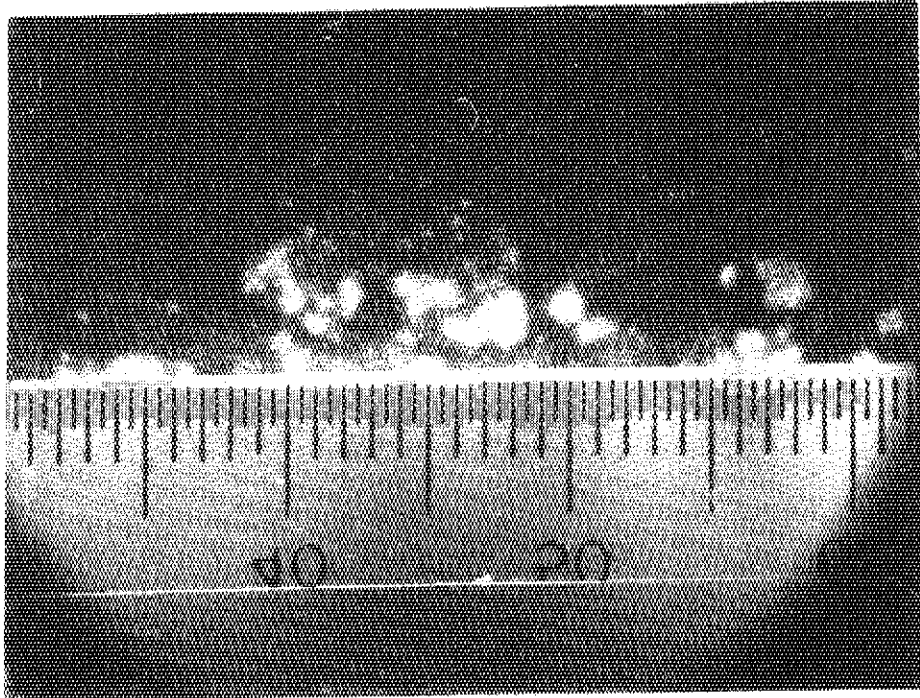


Photo.3 α autoradiograph for the cut surface of the granite sample.