

JNC TJ 8400 2004-022

緩衝材中の核種移行挙動に及ぼす処分環境因子 に関する基礎的研究(Ⅱ)

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2005年2月

北海道大学

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせ
してください。

〒 319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122 (代表)
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,
Japan

©核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2005

緩衝材中の核種移行挙動に及ぼす処分環境因子 に関する基礎的研究 (II)

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

小崎 完*、佐藤正知*

要 旨

圧縮ベントナイトは、高レベル放射性廃棄物の地層処分において有力な緩衝材候補であり、その重要な機能の一つは、廃棄体から周囲の岩盤までの放射性核種の移行を遅延することである。従って、圧縮ベントナイト中の放射性核種の拡散挙動は、地層処分の安全評価のための重要な研究課題の一つである。

そこで本研究では、Na型モンモリロナイトの主要な交換性陽イオンであるNa⁺イオンが放射性核種の拡散挙動に影響を及ぼし得ることから、Na型モンモリロナイト中のNa⁺イオンに対する定常拡散実験を行った。拡散実験では、異なる拡散温度において、拡散によってモンモリロナイト試料中に浸入する²²Naの累積浸入量とモンモリロナイト試料より浸出する²²Naの累積透過量の経時変化を測定した。累積透過量に対して最適な実効拡散係数および保持因子を、拡散体系の中で²²Naの同位体希釈を考慮する解析法と考慮しない解析法の2つの方法で求めた。しかしながら、解析で得られたそれらのパラメータは、累積浸入量に対しては適合しなかった。このことは、拡散の体系の中に、未知の拡散プロセスが存在することを示唆している。

本報告書は、北海道大学が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 放射化学研究グループ
*北海道大学

Effects of repository environment on diffusion behavior of radionuclides in buffer materials (II)

(Document Prepared by Other Organization, Based on the Trust Contract)

Tamotsu KOZAKI*, Seichi SATO*

Abstract

Compacted bentonite is considered as a candidate buffer material in the geological disposal of high-level radioactive waste. An essential function of the compacted bentonite is to retard the transport of radionuclides from waste forms to the surrounding host rock after degradation of an overpack. Therefore, diffusion behavior of radionuclides in the compacted bentonite is one of the important issues to be studied for the safety assessment of the geological disposal.

In this study, through-diffusion experiments were performed for sodium ions in compacted Na-montmorillonite, since sodium ions are the major exchangeable cations of the Na-montmorillonite which may affect the diffusion behaviors of radionuclides. Cumulate fluxes of ^{22}Na ions diffusing into the montmorillonite (inlet) and out of the montmorillonite (outlet) were monitored as a function of time in the diffusion experiments under different diffusion temperature. The best-fitted parameters of effective diffusion coefficients and capacity factors to the cumulate fluxes of outlet were obtained by the analysis with or without the consideration of isotopic dilution of ^{22}Na in the diffusion system. However, the parameters could not fit to the cumulate flux of inlet. This suggests that there must be still unknown diffusion process in the diffusion system.

This work was performed by Hokkaido University under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

*Hokkaido University

目 次

1. 緒 論.....	1
2. 実験方法.....	3
2. 1 モンモリロナイト試料の調製.....	3
2. 2 拡散実験.....	3
3. 結果と考察.....	5
3. 1 実験結果.....	5
3. 2 定常拡散法における拡散係数の決定.....	6
3. 2. 1 同位体希釈を考慮しない場合.....	6
3. 2. 2 同位体希釈を考慮する場合.....	7
3. 2. 3 フィルター補正.....	11
3. 3 解析結果.....	11
3. 3. 1 同位体希釈を考慮しない場合.....	11
3. 3. 2 同位体希釈を考慮する場合.....	12
3. 4 Na型モンモリロナイト中のNa ⁺ イオンの拡散挙動とそのモデル化.....	12
4. 結 論.....	13
参考文献.....	14

表目次

表 1 同位体希釈を考慮しない解析法によって求めた 実効拡散係数および保持因子	1 6
表 2 同位体希釈を考慮した解析法によって求めた 実効拡散係数および保持因子	1 6

図目次

図. 1 モンモリロナイト試料の膨潤	1 7
図. 2 定常拡散実験用セル	1 7
図. 3(a) $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度：1.0 Mg m ⁻³ 、拡散温度：288K)	1 8
図. 3(b) $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度：1.0 Mg m ⁻³ 、拡散温度：288K)	1 8
図. 4(a) $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度：1.0 Mg m ⁻³ 、拡散温度：298K)	1 9
図. 4(b) $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度：1.0 Mg m ⁻³ 、拡散温度：298K)	1 9
図. 5(a) $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度：1.0 Mg m ⁻³ 、拡散温度：313K)	2 0
図. 5(b) $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度：1.0 Mg m ⁻³ 、拡散温度：313K)	2 0
図. 6(a) $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度：1.0 Mg m ⁻³ 、拡散温度：323K)	2 1
図. 6(b) $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度：1.0 Mg m ⁻³ 、拡散温度：323K)	2 1
図. 7 拡散終了後のモンモリロナイト中の ^{22}Na の分布 (モンモリロナイト乾燥密度：1.0 Mg m ⁻³)	2 2

図. 8	固相の放射能測定および累積浸入・透過量から算出した、 拡散終了後のモンモリロナイト中の ^{22}Na の全放射能の関係	2 2
図. 9	累積浸入および透過量計算のフローチャート	2 3
図. 10	$^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する (5) 式を用いた解析結果 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 288K)	2 4
図. 11	$^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する (5) 式を用いた解析結果 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 298K)	2 4
図. 12	$^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する (5) 式を用いた解析結果 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 313K)	2 5
図. 13	$^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する (5) 式を用いた解析結果 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 323K)	2 5
図. 14	(6) 式を用いて計算した $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 288K 、 $De: 1.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $\alpha: 0.95$)	2 6
図. 15	(6) 式を用いて計算した $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 298K 、 $De: 1.7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $\alpha: 1.4$)	2 6
図. 16	(6) 式を用いて計算した $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 313K 、 $De: 3.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $\alpha: 2.5$)	2 7
図. 17	(6) 式を用いて計算した $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 323K 、 $De: 3.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $\alpha: 1.9$)	2 7
図. 18	$^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する、同位体希釈効果を考慮した 解析結果 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 288K)	2 8
図. 19	$^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する、同位体希釈効果を考慮した 解析結果 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 298K)	2 8

図. 20	$^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する、同位体希釈効果を考慮した 解析結果（モンモリロナイト乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度：313K） 29
図. 21	$^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する、同位体希釈効果を考慮した 解析結果（モンモリロナイト乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度：323K） 29
図. 22	同位体希釈効果を考慮した解析結果に基づいて計算した、 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの 累積浸入量の経時変化（モンモリロナイト乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、 拡散温度：288K） 30
図. 23	同位体希釈効果を考慮した解析結果に基づいて計算した、 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの 累積浸入量の経時変化（モンモリロナイト乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、 拡散温度：298K） 30
図. 24	同位体希釈効果を考慮した解析結果に基づいて計算した、 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの 累積浸入量の経時変化（モンモリロナイト乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、 拡散温度：313K） 31
図. 25	同位体希釈効果を考慮した解析結果に基づいて計算した、 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの 累積浸入量の経時変化（モンモリロナイト乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、 拡散温度：323K） 31

1 緒 論

高レベル放射性廃棄物の地層処分において緩衝材として用いられる圧縮ベントナイトは高い止水性や放射性核種の移行遅延作用などを有していることから、処分システムにおいて多くの重要な役割を担っている[1,2]。特に、オーバーパックの健全性が損なわれると想定される処分後数百年から千年以降は、ベントナイト緩衝材が放射性核種の外部への移行を遅延させるバリアとして機能することにより、処分全体の安全性を超長期間にわたって高めるとされている。従って、地層処分の安全評価を行うに当たって、放射性核種に対するベントナイト緩衝材の閉じ込め性能に関する研究、すなわち放射性核種の拡散や収着に関する研究が極めて重要な課題とされている。

ベントナイトは、シート構造を有するモンモリロナイトを主たる構成鉱物とする、膨潤性の粘土である。これは、モンモリロナイトが水と接触すると、そのシート層間に水が浸入して膨張することに起因する。この膨潤性は、圧縮ベントナイトの内部微細構造を、ベントナイトの圧縮度や含水の程度あるいは接触する地下水組成によって変化させ、さらにこれによって放射性核種の拡散挙動も影響を受けると考えられる。従って、放射性核種の拡散挙動を検討するためには、処分場環境を模擬した環境下で実験的に拡散係数を求めるだけでなく、ベントナイトの内部微細構造を検討し、両者の関連性を議論することが必要である。

現在まで、ベントナイト中の放射性核種の拡散挙動に関して、多くの研究が行われてきた。その中で、水で飽和したベントナイト緩衝材中には、団粒構造のモンモリロナイト粒子間に水で満たされた空隙（細孔）が存在し、イオンはその中を拡散すると仮定して、その際、空隙の屈曲度などの幾何学的因子ならびに収着に伴う移行遅延因子の影響を考慮に入れた細孔拡散モデルが提案されるに至っている[3-5]。しかしながら、このモデルは大部分のイオンの移行現象を簡潔に表現できてはいるが、粘土の圧縮度が高い領域で収着性の高いイオンの見かけの拡散係数を、実験値に対し過小に評価する傾向にある。こうした問題に対して、モンモリロナイトの表面に収着した放射性核種は固定されておらず、その表面を拡散するとして、上述の細孔拡散モデルを補正した表面拡散モデルが提唱されている[6-8]。また、これとは逆に、細孔拡散モデルによる見かけの拡散係数の過小評価は高乾燥密度における収着係数を過大に評価した結果であるとの指摘もある[9]。

一方、モンモリロナイトはシートが負に帯電しており、その電荷を打ち消すために層間に交換性陽イオンを有している。地層処分緩衝材としては、一部の国で Ca^{2+} 型ベントナイトが用いられるが、我が国を始め多くの国々では Na^+ 型の使用が考えられている。この交換性陽イオンは、膨潤能などベントナイトの諸特性に密接に関連している。また、放射性核種がイオンの形でベントナイト中を移行する場合には、イオン交換反応の相手イオンとして、また電荷移動を補償するイオン種として、放射性核種の移行挙動に影響

を及ぼす可能性が考えられる。しかしながら、現時点において、こうした観点からの研究例は極めて少なく、交換性陽イオンである Na^+ イオン自身の移行挙動についても研究例が限られている[10-14]。

そこで本研究では、緩衝材中の放射性核種移行挙動に及ぼす処分環境因子の影響についてデータを収集するとともに、そのメカニズムを検討することを目的とした。研究初年度である平成15年度は、異なる塩濃度溶液で膨潤した圧縮Na型モンモリロナイト中の Cl^- イオンの見かけの拡散係数を非定常拡散法にて決定し、放射性核種の拡散挙動に及ぼす塩濃度と温度の影響を検討した。研究2年目となる本年度は、交換性陽イオンである Na^+ イオンの挙動に焦点を当てた研究として、定常拡散法を用いてNa型モンモリロナイト中における Na^+ イオンの実効拡散係数および見かけの拡散係数を求め、それらから Na^+ イオンの拡散挙動について検討を加えた。

2 実験方法

2. 1 モンモリロナイト試料の調製

実験に用いたモンモリロナイト試料はクニミネ工業製クニピアFである。実験に先立ちクニピアFの交換性陽イオンをNa型に置換・精製した。交換性陽イオンの置換は次の手順により行った。まず、モンモリロナイト粉末約20gを約1MのNaCl溶液約2 dm³に加え、約24時間攪拌・懸濁させた。その後、この懸濁液を約24時間静置し、モンモリロナイトを沈殿させた後上澄みを捨て、新しい溶液を加えた。以上の操作を3回繰り返して、Na⁺イオン以外の交換性陽イオンを取り除いた。次に、上記の方法で完全に交換性陽イオンを置換したNa型モンモリロナイトを透析用セルロースチューブ(VISKASE SALES CORP 製、UC36-32-100)の中に入れ、蒸留水と接触させることにより、試料中の過剰塩を除去した。過剰塩の除去は、蒸留水を数日おきに交換しながら、蒸留水中の塩化物イオンが認められなくなるまで行った。塩化物イオンの残存の有無は、硝酸銀溶液との白濁反応によって確認した。その後、モンモリロナイト試料を半透膜より出し、約85°Cのオープン中で乾燥させた。乾燥後、試料を自動乳鉢によって粉碎し、ふるいを用いて粒径が100-200メッシュの試料(粒径75-150 μ m)を得た。

2. 2 拡散実験

前述の方法にてNa型に精製したモンモリロナイト粉末を、378Kのオープンで乾燥させた後、内径20mm、厚さ10mmの亚克力製セル中に乾燥密度1.0 Mg m⁻³となるように圧縮成形した。次に、試料両端にステンレス鋼製焼結フィルター(孔サイズ2 μ m)を取り付け、図.1に示す膨潤セルに組み立て、常温・常圧下で7日以上イオン交換水で膨潤させた。膨潤終了後のイオン交換水中の主たるイオン濃度は、高周波プラズマ発光分析装置(島津製作所製、ICPS-7500)にて定量した。

拡散実験は、定常拡散法によって行った。まず、図.2に示すように、2つの溶液タンクの間、紙フィルター(孔サイズ0.2 μ m)とステンレス製焼結フィルター(孔サイズ2 μ m)を介して、前述の方法で圧縮・膨潤したモンモリロナイト試料を置き、拡散セルを組み立てた。次に、片方のタンク(低濃度側タンク)には試料を膨潤した際に用いた水を、もう片方のタンク(高濃度側タンク)には同じく試料を膨潤した際に用いた水とトレーサとして²²Na⁺イオンを含むNaCl溶液を加えた。この時、両タンクの液面の高さは同じであり、且つNa⁺イオンの濃度差が50 ppmとなるように調整した。また、実験セルは、気泡等を取り除くため、あらかじめデシケーターを用い真空ポンプで減圧・脱気した。タンクの容量は130 ml、RIトレーサには、日本アイソトープ協会より購入した²²Naを含むNaCl溶液を用いた。

拡散セル、溶液および粘土試料は、実験期間を通じて所定の温度(288、298、313、323K)に維持した。また、実験期間中は高濃度側タンクのNa濃度が、初期濃度の±

10%以内になるように、随時 ^{22}Na を含む NaCl 溶液を添加すると同時に、両タンクの液面の高さが常に等しくなるように溶液量を調整した。

$^{22}\text{Na}^+$ イオンの移行量は、高濃度側タンクおよび低濃度側タンク溶液から 0.5ml ずつを定期的に採取し、その放射能の経時変化より決定した。タンク溶液の採取は、両タンクをマグネットスターラにより十分攪拌した後に行い、その放射能は NaI(Tl) シンチレーションカウンタ (Aloka 社製、ARC-380) にて計数した。

実験終了後、拡散セルを解体し、押し出しジグに試料を取り付け、マイクロメータで測りながら粘土試料を 0.5 mm ずつ押し出し、カッターでスライスした。スライスした試料片を放射能測定用サンプルとした。また、試料片の一部を含水率測定に供した。含水率は、試料片を 378K のオープン内で乾燥させ、乾燥前後の重量差から以下の式を用いて含水率を算出した。

$$W = \frac{M_0 - m}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

W : 含水率 [%]

M_0 : 乾燥前のモンモリロナイト試料の重量 [g]

m : 乾燥後のモンモリロナイト試料の重量 [g]

3 結果と考察

3.1 実験結果

乾燥密度 $1.0 [\text{Mg m}^{-3}]$ の Na 型モンモリロナイト試料を用いた定常拡散実験において、拡散温度 288、298、313、323K で得られた、(a) $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量および(b)累積透過量、の経時変化を、図. 3 (a),(b)、図. 4(a),(b)、図. 5(a),(b)、図. 6(a),(b)にそれぞれ示す。図から明らかなように、 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量は拡散開始から徐々に増加するが、その増加割合は時間の経過とともに緩やかになった。一方、 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量は、定常拡散実験における典型的な破過曲線と同様に、拡散開始から暫くの間ゼロに近い値で推移し、その後徐々に増加して、最終的に直線的に増加する傾向を示した。拡散温度毎の累積浸入量および透過量を比較すると、両者ともに拡散温度の増加とともに増加しており、また透過における破過時間は拡散温度の増加とともに減少している。これは、拡散係数が温度とともに増加したことが、累積浸入量および透過量に反映されたものと考えられ、拡散実験が順調に行われたことを示すものと思われる。

各拡散温度における実験終了後の Na 型モンモリロナイト試料中の ^{22}Na 分布を図. 7 に示す。試料両端 1mm 程度（フィルターから 2 スライス片分）までは、拡散セル分解時のフィルターへの持ち出しなどに起因すると考えられる ^{22}Na 放射能の若干の低下が認められたが、それ以外の中心部分ではいずれの拡散温度においても ^{22}Na の放射能は高濃度側タンクからの距離に関わらずモンモリロナイト中でほぼ一定であった。これは、他の核種の定常拡散実験で観察される濃度分布と明らかに異なっており、(a)液相（空隙水）中に存在する Na^+ イオンに比べて、固相（モンモリロナイト）中に交換性陽イオンとして存在する Na^+ イオンの割合が極めて大きく、このため液相の濃度勾配はモンモリロナイトスライス片中の Na^+ イオン量にほとんど影響を及ぼさなかったこと、(b)モンモリロナイト試料中の同位体交換は比較的速やかに進行しており、このため ^{22}Na の比放射能はモンモリロナイト試料中でほぼ一定であったこと、によるものと考えられる。

図. 8 に、各拡散温度における固相（スライス片）中の ^{22}Na の放射能の総和に対する、液相の ^{22}Na 量の変化（累積透過量と累積浸入量の差）より求めた ^{22}Na のモンモリロナイト試料中への残存量の関係を示す。なお、固相の放射能測定は、20枚のスライス片のうち含水率測定に使用した1枚（粘土試料の中央部）に対しては実施していないため、この部分の放射能は隣接するスライス片2枚の平均値と仮定した。

以上の方法で求めた ^{22}Na の放射能は、各拡散温度とも、液相の変化から求めた値の方が、固相から求めたものより 10%前後大きくなった。また、図. 8 から明らかなように、各温度における値は良い直線性を示した。このうち前者については、放射能測定時の検出効率が、固相と液相に対して異なっていたことが原因と考えられる。一方、後者については、放射能測定時の検出効率の差を考慮すれば、 ^{22}Na のマスバランスには大きな問題がないことを示唆するものと言える。

各温度における粘土試料の含水率は、40.10% (288 K)、44.30% (298 K)、39.50% (313 K)、40.40% (323 K) であり、298 K において若干高い値を示したが、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} の試料としてほぼ妥当な値であった。

3. 2 定常拡散法における拡散係数の決定

3. 2. 1 同位体希釈を考慮しない場合

一般に、定常拡散法では、拡散係数は以下の方法によって決定される。

まず、一次元の Fick の第二法則は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) \quad (2)$$

D : 拡散係数 $[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$

$C(x,t)$: 濃度 $[\text{mol m}^{-3}]$

x : 拡散源 (ここでは高濃度側タンク) からの距離 $[\text{m}]$

t : 拡散時間 $[\text{s}]$

である。 D が拡散源からの距離に依存せず一定であるとし、拡散係数として実効拡散係数 $D_e [\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$ を用いると式(2)は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\alpha} \left(\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right) \quad (3)$$

となる。ここで、

$C(x,t)$: Na^+ イオン濃度 $[\text{mol m}^{-3}]$

α : 収着容量 $[-]$

である。

本研究では、定常拡散実験は以下の初期条件および境界条件で行った。

初期条件 : $C(x,0) = 0 (0 \leq x \leq L)$

境界条件 : $t > 0$ 、 $C(0,t) = C_0$ 、 $C(L,t) = 0$

ここで、

C_0 : 高濃度側タンクの Na^+ イオン濃度 $[\text{mol m}^{-3}]$

L : 拡散試料の厚さ $[\text{m}]$

である。なお、低濃度側タンクの Na^+ イオンの濃度 $C(L,t)$ は、 C_0 の値に比べ十分小さい値 (10 分の 1 以下) であったので、 $C(L,t) = 0$ とした。

式(3)を上記の条件で解くと Na^+ イオンの累積透過量 $Q_{out} [\text{mol}]$ は次式で示される [15]。

$$Q_{out} = ALC_0 \left[\frac{D_e}{L^2} t - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_n \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} t\right) \right] \quad (4)$$

ここで、

A : 拡散試料の断面積 [m²]

である。

この式の括弧内の第三項は t が十分大きいとき 0 となる。すなわち、拡散が定常になると、 Q_{out} は次式に従う。

$$Q_{out} = ALC_0 \left(\frac{D_e}{L^2} t - \frac{\alpha}{6} \right) \quad , \quad (t \rightarrow \infty) \quad (5)$$

従って、累積透過量の経時変化曲線のうち、十分時間が経過した後の直線性を示した部分の傾きより D_e/L^2 を、またその直線の x 切片より α を得ることができる。

同様に、Na⁺イオンの累積浸入量 Q_{in} [mol] は次式で示される。

$$Q_{in} = ALC_0 \left[\frac{D_e}{L^2} t + \frac{\alpha}{3} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_n \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} t\right) \right] \quad (6)$$

3. 2. 2 同位体希釈を考慮する場合

本研究では交換性陽イオンとトレーサがともに Na であるため、同位体交換反応により試料中の非放射性的の交換性陽イオンである ²³Na⁺イオンと放射性トレーサである ²²Na⁺イオンとが置換することが予想される。すなわち、試料中に浸入した ²²Na⁺イオンの一部は試料内で非放射性的の ²³Na⁺イオンと置き換わり、その結果として低濃度側タンクの比放射能は高濃度側タンクに比べ低くなる可能性がある。このため、正確な累積透過量を得るためには、低濃度側タンクの ²²Na⁺イオン濃度を測定すると同時に、比放射能の変化を考慮する必要がある。

そこで、ここでは ²²Na⁺イオンの拡散において、

- ・ 高濃度側タンク内溶液の比放射能は一定（濃度勾配による拡散が十分大きく、自己拡散による ²³Na⁺の高濃度側タンクへの逆流はない）
- ・ 液相一固相間のイオン交換は拡散に比べ十分短時間で起こる。試料中の比放射能は位置に依存せず一定であり、低濃度側タンク中の比放射能は試料中の比放射能と等しい。

と仮定して、解析を行うこととした。

Na⁺イオンが濃度を一定としたタンクから濃度調整を行っていない低濃度側タンクへ試料を通じて拡散する際の、位置 x [m] における Na⁺イオン濃度 $C(x,t)$ [mol m⁻³] は、式(3)を以下の初期条件および境界条件で解くことによって得られる。

$$\text{初期条件} : C(x,0) = 0 \quad (0 \leq x \leq L)$$

$$\text{境界条件} : t > 0 \quad , \quad C(0,t) = C_0 \quad , \quad C(L,t) = C(t)$$

しかし、低濃度側タンクの Na⁺イオン濃度 $C(t)$ は時間の関数であるため解析解を得ることが難しい。そこで、ここでは計算機を用いて D_e および α の導出を試みた。

まず、透過した Na⁺イオンによる低濃度側タンク濃度の増加が無視できる微小時間 Δt [s] を考える。このとき $C(t)$ は定数となるので、位置 x におけるトレーサ濃度 $C(x, t)$ [mol m⁻³] は、

$$C(x, t) = C_0 + \{C(t) - C_0\} \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_n \frac{C(t) \cos n\pi - C_0}{n} \sin \frac{n\pi x}{L} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} t\right) \quad (7)$$

となる[15]。また、その際の流束 J [mol m⁻² s⁻¹] は Fick の第一法則を用いて次式で表される。

$$J = -D_e \left(\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right) = D_e \left\{ C_0 - C(t) \right\} \frac{1}{L} - \frac{2D_e}{L} \sum_n \left\{ C(t) \cos n\pi - C_0 \right\} \cos \frac{n\pi x}{L} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} t\right) \quad (8)$$

従って、時間 t から微小時間 Δt 経過する間に、試料中の位置 x を通過する Na⁺イオンの量 $\Delta Q(x, t)$ は、式(8)を時間積分することで以下のように得られる。

$$\Delta Q(x, t) = A \int_t^{t+\Delta t} J dt = A \left[D_e \{C_0 - C(t)\} \frac{\Delta t}{L} - \frac{2L\alpha}{\pi^2} \sum_n \frac{C(t) \cos n\pi - C_0}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{L} \left\{ \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} t\right) - \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} (t + \Delta t)\right) \right\} \right] \quad (9)$$

ここで、

A : 試料の断面積 [m²]

である。

同様に粘土試料中に浸入する Na⁺イオン量、 $\Delta Q(0, t)$ 、および、試料を透過して低濃度側タンクに漏出する Na⁺イオン量、 $\Delta Q(L, t)$ 、は式(9)において、 $x=0$ 、および $x=L$ のときの値なので、それぞれ以下のように表される。

$$\Delta Q(0, t) = A \left[D_e \{C_0 - C(t)\} \frac{\Delta t}{L} + \frac{2L\alpha}{\pi^2} \sum_n \frac{C_0 - C(t) \cdot (-1)^n}{n^2} \left\{ \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} t\right) - \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} (t + \Delta t)\right) \right\} \right] \quad (10)$$

$$\Delta Q(L,t) = A \left[D_e \{C_0 - C(t)\} \frac{\Delta t}{L} + \frac{2L\alpha}{\pi^2} \sum_n \frac{C_0(-1)^n - C(t)}{n^2} \left\{ \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} t\right) - \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} (t + \Delta t)\right) \right\} \right] \quad (11)$$

一方、さらに Δt 時間が経過した、 $t + \Delta t$ から $(t + \Delta t) + \Delta t$ の間の Na^+ イオンの移動量は、低濃度側タンク内に Na^+ イオンが $\Delta Q(L,t)$ 分加わって、そこでの濃度が増加することから、その増加した濃度を新たに $C(t + \Delta t)$ とすると、浸入量と透過量はそれぞれ次式で示される。

$$\Delta Q(0,t + \Delta t) = A \left[D_e \{C_0 - C(t + \Delta t)\} \frac{\Delta t}{L} + \frac{2L\alpha}{\pi^2} \sum_n \frac{C_0 - C(t + \Delta t) \cdot (-1)^n}{n^2} \left\{ \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} (t + \Delta t)\right) - \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} (t + 2\Delta t)\right) \right\} \right] \quad (12)$$

$$\Delta Q(L,t + \Delta t) = A \left[D_e \{C_0 - C(t + \Delta t)\} \frac{\Delta t}{L} + \frac{2L\alpha}{\pi^2} \sum_n \frac{C_0(-1)^n - C(t + \Delta t)}{n^2} \left\{ \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} (t + \Delta t)\right) - \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} (t + 2\Delta t)\right) \right\} \right] \quad (13)$$

同様に、 $n\Delta t$ から $n\Delta t + \Delta t$ の間の浸入量および透過量は以下の式で与えられる。

$$\Delta Q(0,n\Delta t) = A \left[D_e \{C_0 - C(n\Delta t)\} \frac{\Delta t}{L} + \frac{2L\alpha}{\pi^2} \sum_n \frac{C_0 - C(n\Delta t) \cdot (-1)^n}{n^2} \left\{ \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} n\Delta t\right) - \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} (n+1)\Delta t\right) \right\} \right] \quad (14)$$

$$\Delta Q(L,n\Delta t) = A \left[D_e \{C_0 - C(n\Delta t)\} \frac{\Delta t}{L} + \frac{2L\alpha}{\pi^2} \sum_n \frac{C_0(-1)^n - C(n\Delta t)}{n^2} \left\{ \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} n\Delta t\right) - \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{L^2 \alpha} (n+1)\Delta t\right) \right\} \right] \quad (15)$$

本研究では、時間 $t = 0$ より所定の時間 $t = m\Delta t$ まで、 m 回のステップの計算を行うこととし、 Δt 間の $\Delta Q(0,t)$ および $\Delta Q(L,t)$ を計算し、このうちの $\Delta Q(L,t)$ を次の

ステップの $C(L, t + \Delta t)$ に反映させた。これにより所定の拡散時間内の全移動量 $Q_t(0, t)$ および $Q_t(L, t)$ を次式から計算した。

$$Q_t(0, t) = \sum_{n=1}^m \Delta Q(0, n\Delta t) \quad (16)$$

$$Q_t(L, t) = \sum_{n=1}^m \Delta Q(L, n\Delta t) \quad (17)$$

以上の計算手順をフローチャートとして図. 9 に示す。なお、フローチャート中のパラメータ V は溶液タンクの容量 [m³] である。

²²Na⁺イオンの累積浸入量と累積透過量の経時変化は、高濃度、低濃度各溶液の比放射能を考慮することによって計算される。高濃度溶液の比放射能 R_0 は、前述のように一定と仮定した。また、低濃度溶液の比放射能 $R_{out}(t)$ [-] は、試料中の比放射能と等しく、また試料中の比放射能は位置に依存せず一定であると仮定したので、次式で表すことができる。

$$R_{out}(t) = \frac{R_0 Q_t(0, t)}{M} \quad (18)$$

ここで、

R_0 : 高濃度側タンク中の初期比放射能 [-]

$Q_t(0, t)$: 全 Na⁺イオンの累積浸入量 [mol]

M : モンモリロナイト中の交換性 Na⁺イオンの総量 [mol]

である。

従って、²²Na⁺イオンの累積浸入量、²² $Q_t(0, t)$ 、および累積透過量、²² $Q_t(L, t)$ 、は次式で表される。

$${}^{22}Q_t(0, t) = R_0 Q_t(0, t) \quad (19)$$

$${}^{22}Q_t(L, t) = \frac{R_0 Q_t(0, t)}{M} Q_t(L, t) = \frac{{}^{22}Q_t(0, t)}{M} Q_t(L, t) \quad (20)$$

以上の計算を、 D_e および α を変数として繰り返し行い、実験にて得られた ²²Na⁺イオンの累積浸入量および累積透過量に最適な値の組合せを求めた。

3. 2. 3 フィルター補正

定常拡散実験では、トレーサはモンモリロナイト試料以外に焼結フィルターと紙フィルター中を拡散する。このため、前節で述べた解析によって得られた実効拡散係数は両フィルター中の拡散係数の影響を含んでいる。そこで、フィルター中の拡散係数をフィルターのみを用いた同様の定常拡散実験によって決定し、以下の式を用いてそれらの影響を補正した。

$$D_{e,mont} = \frac{L_{mont}}{\frac{L_{total}}{D_e} - \frac{2L_{filt}}{D_{e,filt}}} \quad (21)$$

ここで、

$D_{e,mont}$: モンモリロナイト試料中の $^{22}\text{Na}^+$ イオンの実効拡散係数 [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

D_e : 実験で得られた (補正前の) 実効拡散係数 [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

$D_{e,filt}$: フィルターのみの実効拡散係数 [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

L_{mont} : モンモリロナイト試料の厚さ [m]

L_{filt} : フィルターの厚さ [m]

L_{total} : 試料全体の厚さ ($L_{total} = L_{mont} + 2 \times L_{filt}$) [m]

である。

得られたフィルターのみの実効拡散係数 $D_{e,filt}$ は、 $2.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (288 K)、 $3.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (298 K)、 $5.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (313 K)、 $6.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (323 K) と十分大きく、またその活性化エネルギーはこの温度範囲にて 18.4 kJ mol^{-1} であり、自由水中の Na^+ イオンの拡散の活性化エネルギーと一致した。このことから、本研究で求めたフィルター中の拡散係数は妥当であり、またそれがモンモリロナイト中の $^{22}\text{Na}^+$ イオンの拡散に及ぼす影響は無視できるほど小さいと判断した。

3. 3 解析結果

3. 3. 1 同位体希釈を考慮しない場合

実験で得られた ^{22}Na の累積透過量に対して、式(5)を用いて透過同位体希釈を考慮せずに解析した結果を図. 10~13 に示す。累積透過量の経時変化は、拡散開始から一定時間を経過した後には良い直線性を示しており、その直線の傾きおよび x 切片より D_e および α を決定した。得られた D_e および α を Table 1 に示す。一方、このようにして得られた D_e および α から、式(6)を用いて計算した累積浸入量を実験値と共に図. 14、図. 15、図. 16、図. 17 に示す。計算値はいずれの温度においても実験値を大幅に下回っており、また経時変化の傾向も再現されていない。この不一致は、累積透過量から求めた D_e が過小に、また α が過大に見積もられた可能性を示唆しており、低濃度溶液において同位体希釈の効果を考慮しなかったことに起因すると考えられる。

3. 3. 2 同位体希釈を考慮する場合

実験で得られた ^{22}Na の累積透過量に対し、式(17)を用いて解析した結果を図. 18~21 に示す。いずれの拡散温度においても、解析結果は累積透過量の経時変化の曲線を良く再現できている。解析によって得られた D_e および α の最適値を Table 2 に示す。

一方、累積透過量に対する解析で求めた D_e および α の値を用いて、式(16)から計算した累積浸入量の経時変化を、実験値とともに図. 22、図. 23、図. 24、図. 25 に示す。

同位体希釈を考慮しなかった場合に比べて、解析結果はかなり実験値に近づいたが、実験開始直後では実験値より大きく、また逆に一定時間経過後では実験値を下回る結果となった。

3. 4 Na型モンモリロナイト中のNa⁺イオンの拡散挙動とそのモデル化

Na型モンモリロナイト中のNa⁺イオンの定常拡散実験における累積透過量の経時変化に対して、解析の結果得られた実効拡散係数および保持因子の値は、その解析手法によって異なった。例えば、298 Kでは、従来法では実効拡散係数が $1.7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、保持因子が1.4であったのに対し、同位体希釈を考慮した解析手法では実効拡散係数が $3.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、保持因子が17.5となった。また、実効拡散係数および保持因子から求めた見かけの拡散係数は、従来法では $1.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、同位体希釈を考慮した解析手法では $2.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となった。これらは、同位体希釈を考慮したモデルにおいて若干高めの値が得られてはいるものの、非定常拡散法によって同一条件のモンモリロナイト試料に対して得られた見かけの拡散係数である $7.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [13]より低い。これらの値を用いて算出した累積浸入量が実験値を下回ったことから明らかのように、同位体希釈を考慮したモデルにおいても、実効拡散係数を過小に、保持因子を過大に評価している可能性が示唆された。すなわち、本研究で行った解析は、Na⁺イオンの拡散現象を未だ十分に記述できるものではないと言える。

現時点で考えられる解析上の問題として、解析を行う上での仮定であった、「高濃度側タンク内溶液の比放射能は一定（濃度勾配による拡散が十分大きく、自己拡散による²³Naの高濃度側タンクへの逆流はない）」が適切でなかったことが挙げられる。これは、濃度勾配による高濃度側から低濃度側へのNa⁺イオンの拡散がそれほど早くなく、それに比べて高濃度側タンク内溶液とモンモリロナイト試料との間で、Na⁺イオンの自己拡散による同位体希釈が顕著に進んだ場合に起こり得る。この場合、高濃度タンク内溶液の²²Naの比放射能は低下することから、放射能濃度を一定に設定した本実験では、トレーサの添加に伴い、高濃度タンク内溶液中の全Na⁺イオン濃度を増加させることとなる。すなわち、実験においては、解析で想定した条件よりも濃度勾配が大きくなっており、これによってNa⁺イオンの移行がより促進される結果（解析結果は過小評価）となる。

以上の仮説を検証するためには、タンク内溶液の全Na⁺イオン濃度を実測するとともに、一定濃度勾配下での全Na⁺イオンの拡散係数を決定する必要がある。また、固液界面における²²Naの同位体希釈効果および全Na⁺イオンの濃度勾配下での拡散の両方を組み入れた解析コードを開発し、2つのプロセスが複合した体系における累積浸入量ならびに累積透過量を計算し、実験値と照合することも不可欠となる。これらについては、次年度以降に順次研究を進める予定である。

4 結 論

高レベル放射性廃棄物地層処分の安全評価のための基礎的研究として、緩衝材の候補材料である圧縮 Na 型ベントナイト中の放射性核種の移行挙動ならびにそれに及ぼす処分環境因子の影響を明らかにする必要がある。研究 2 年目である本年は、Na 型モンモリロナイトの主たる交換性陽イオンである Na^+ イオンに焦点を当てた研究として、定常拡散法による Na 型モンモリロナイト中の Na^+ イオンの実効拡散係数および見かけの拡散係数の決定を試みた。

実験の結果、定常拡散実験における Na 型モンモリロナイト中の $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量および累積透過量は、同拡散実験法に見られる典型的な経時変化を各拡散温度において示すこと、また浸入量および透過量ともに拡散温度の増加とともに増加する傾向にあることなどが明らかになった。これらは実験が順調に進行したことを示唆するものであるが、累積透過量の経時変化を一般的な解析式を用いて解析したところ、いずれの拡散温度においても、得られた実効拡散係数および保持因子は、非定常拡散実験から得られた報告値より低く、またそれらを用いて計算した累積浸入量は、実験値を大きく下回ることが示された。

そこで、このような現象の生じた原因として、モンモリロナイト試料内の ^{22}Na の同位体希釈反応を考え、その効果を考慮に入れた解析プログラムを製作して、あらためて実験値に対して解析を行った。しかし、累積浸入量の実験値と計算値の乖離は若干減少したものの、本質的な解決には至らなかった。このことは、 Na^+ イオンの拡散において、未だ把握できていないプロセスが存在する可能性があることを示唆している。この問題については、次年度以降の課題として、実験ならびに検討を加える必要がある。

参考文献

- [1] D. G. ブルッキンス著、石原健彦・大橋弘士訳: 放射性廃棄物処分の基礎、現代工学社(1987)
- [2] 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—総論レポート”、JNC TN1400 99-020(1999)
- [3] Torstenfelt, B.: “Migration of fission products and actinides in compacted bentonite”, SKB Tech. Rep., pp. 86-14, (1986)
- [4] Neretnieks, I.: “Diffusivities of some constituents in compacted wet bentonite clay and the impact on radionuclide migration in the buffer”, *Nucl. Technol.*, Vol. 71, pp. 458-470 (1985)
- [5] Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M. and Sasaki, N.: “Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 29, pp. 873-882 (1992)
- [6] Muurinen, A., Penttilä-Hiltunen, P. and Uusheimo, K.: “Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite”, *Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XII*, pp. 743-748 (1989)
- [7] Berry, J. A. and Bond, K. A.: “Studies of the extent of surface diffusion in the migration of radionuclides through geological materials”, *Radiochim. Acta*, Vol. 58/59, pp. 329-335 (1992)
- [8] Eriksen, T. E.: “Some notes on diffusion of radionuclides through compacted clays”, SKB Tech. Rep., pp.89-24 (1989)
- [9] Oscarson, D. W.: “Surface Diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays?”, *Clays Clay Miner.*, Vol. 42, pp. 534-543 (1994)
- [10] Muurinen, A., Olin, M., Uusheimo, K.: “Diffusion of sodium and copper in compacted sodium bentonite at room temperature”, *Sci. Basis. Nucl. Waste Manage. XIII*, pp. 641-647 (1990)
- [11] Molera, M. and Eriksen, T.: “Diffusion of $^{22}\text{Na}^+$, $^{85}\text{Sr}^+$, $^{134}\text{Cs}^+$ and $^{57}\text{Co}^{2+}$ in bentonite clay compacted to different densities: experiments and modeling”, *Radiochim. Acta*, Vol. 90, pp. 753-760 (2002)
- [12] Van Loon, L. R., Soler, J., Muller, W., and Bradbury, M.: “Anisotropic diffusion in layered argillaceous rocks: A case study with opalinus clay”, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, pp. 5721-5728 (2004)
- [13] Kozaki, T., Fujishima, A., Sato, S. and Ohashi, H.: “Self-diffusion of sodium ions in compacted sodium montmorillonite”, *Nucl. Technol.*, Vol. 121, No. 1, pp. 63-69 (1998)
- [14] Kozaki, T., Fujishima, A., Saito, N., Sato, S., and Ohashi, H.: “Effects of dry density and exchangeable cations on the diffusion process of sodium ions in compacted

montmorillonite”, *Proc. of 6th International Workshop on key Issues in Waste Isolation Research*, Paris, France, pp. 215-222 (2001)

- [15] Crank, J.: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, pp. 11~21(1975)

表 1 同位体希釈を考慮しない解析法によって求めた
実効拡散係数および保持因子

拡散温度	実効拡散係数 ($\times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	保持因子 (-)
288 K	1.2	0.95
298 K	1.7	1.4
313 K	3.4	2.5
323 K	3.3	1.9

表 2 同位体希釈を考慮した解析法によって求めた
実効拡散係数および保持因子

拡散温度	実効拡散係数 ($\times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	保持因子 (-)
288 K	3.0	16.7
298 K	3.6	17.5
313 K	5.6	29.1
323 K	6.2	20.4

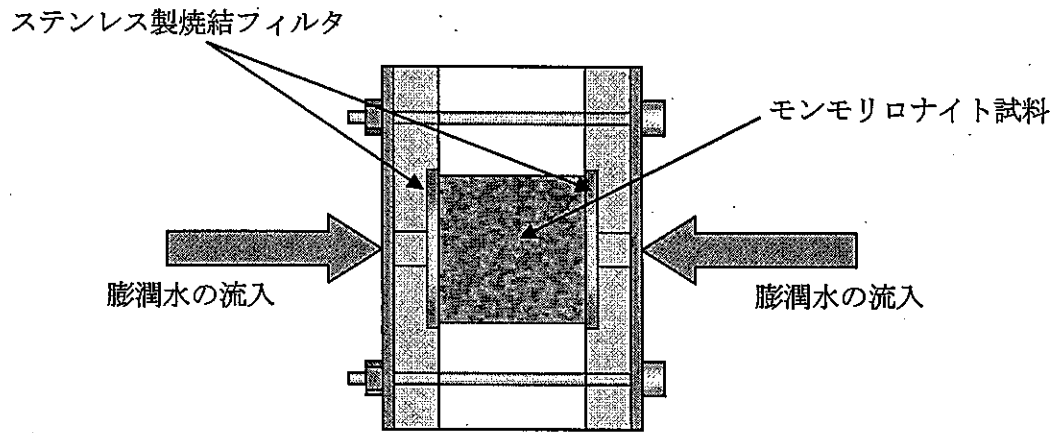


図1 モンモリロナイト試料の膨潤

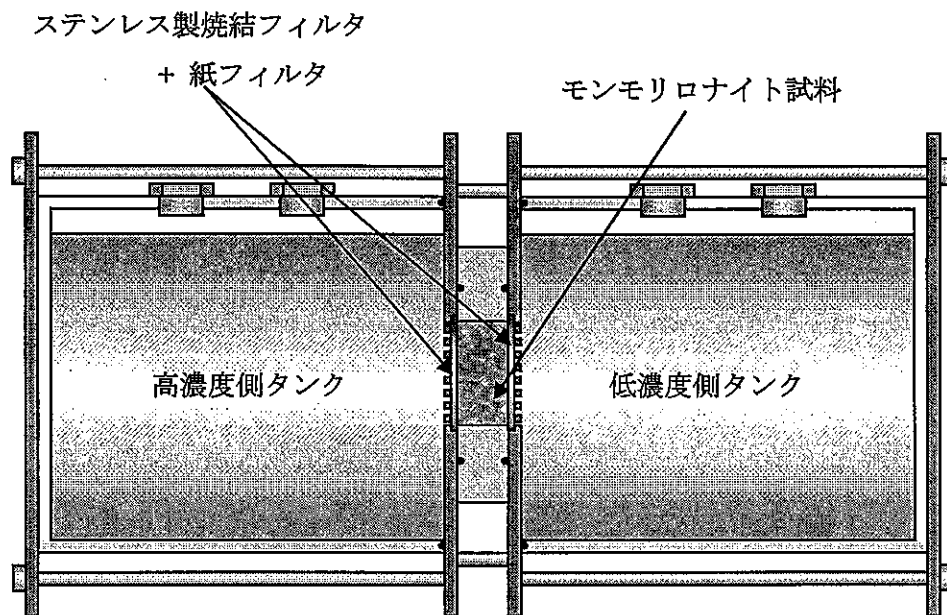


図2 定常拡散実験用セル

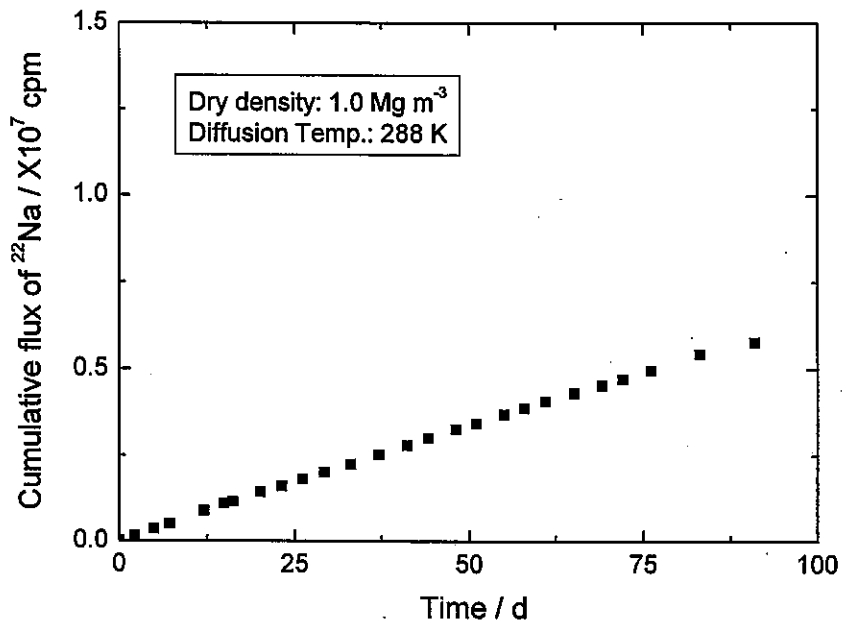


図 3(a) $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化
 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 288K)

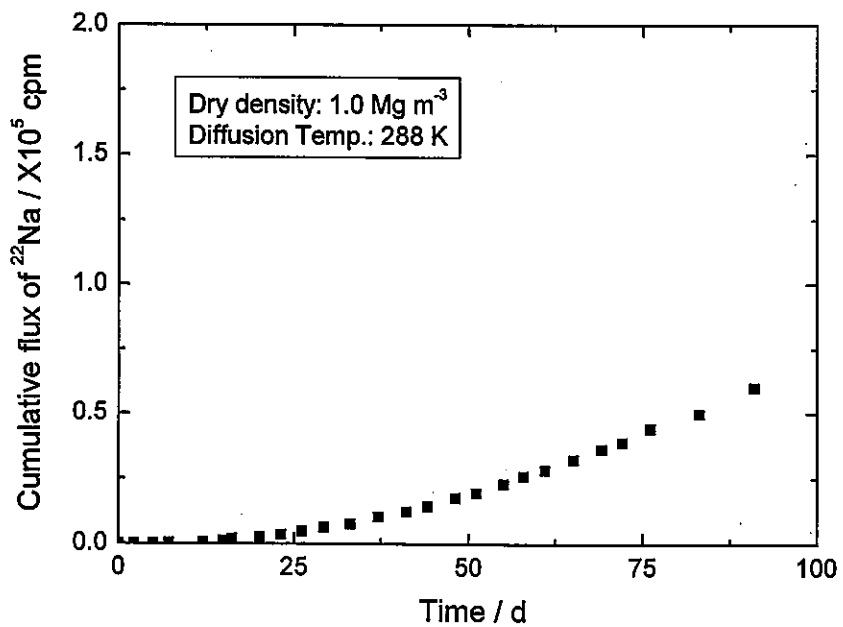


図 3(b) $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化
 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 288K)

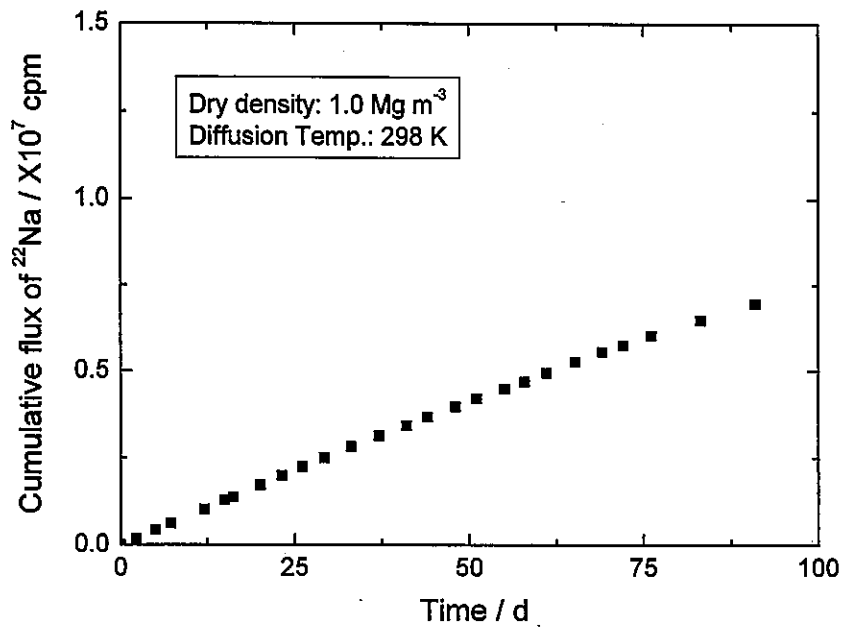


図 4(a) $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化
(モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 298K)

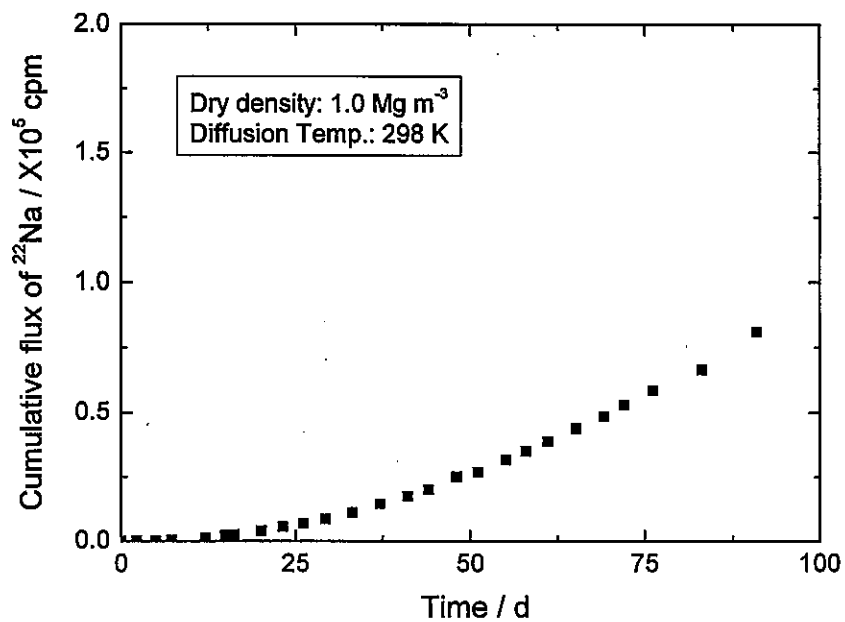


図. 4(b) $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化
(モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 298K)

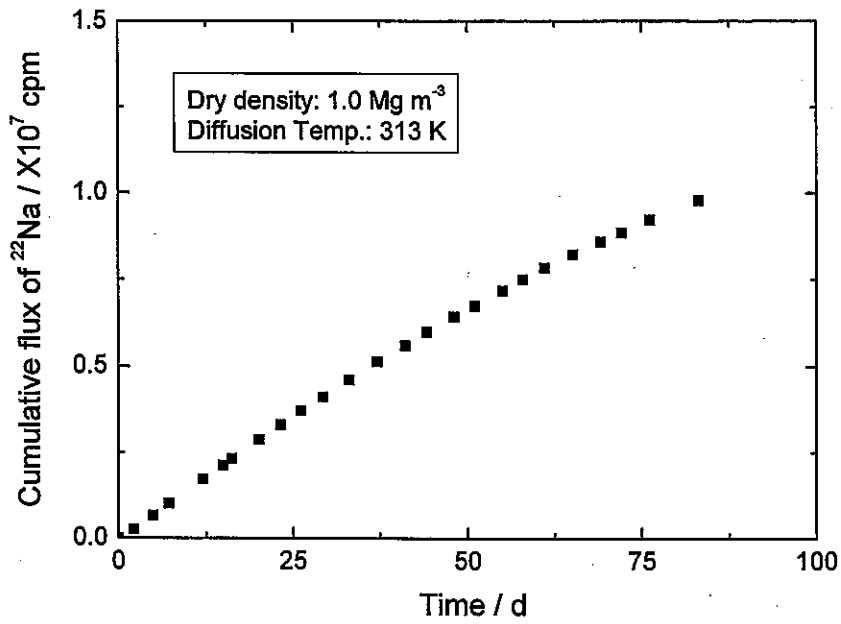


図. 5(a) ²²Na⁺イオンの累積浸入量の経時変化
(モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m⁻³、拡散温度: 313K)

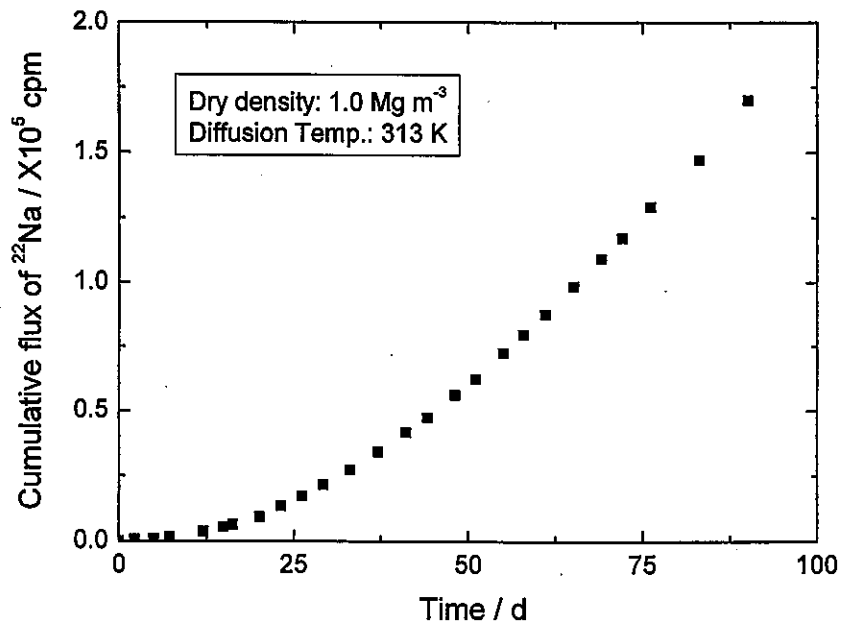


図. 5(b) ²²Na⁺イオンの累積透過量の経時変化
(モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m⁻³、拡散温度: 313K)

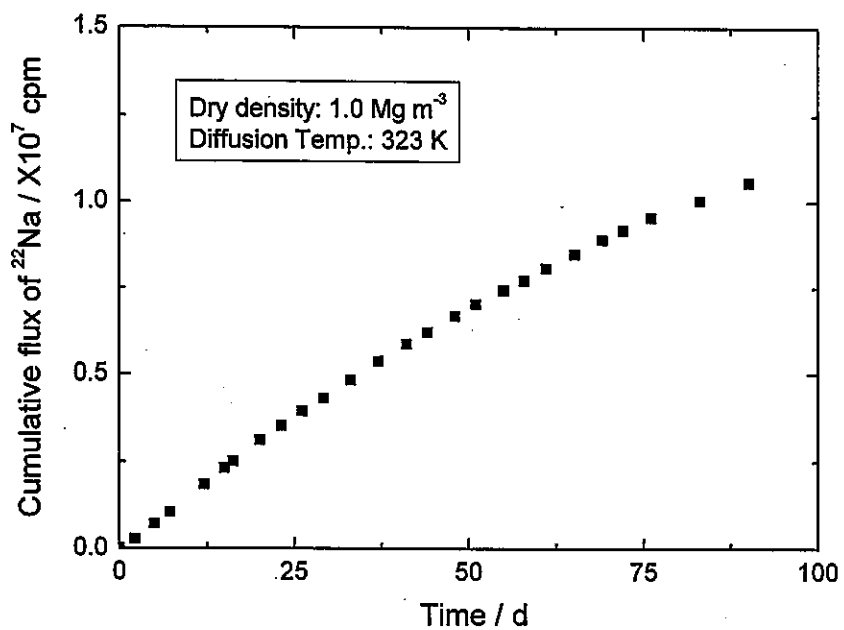


図. 6(a) $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化
 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 323K)

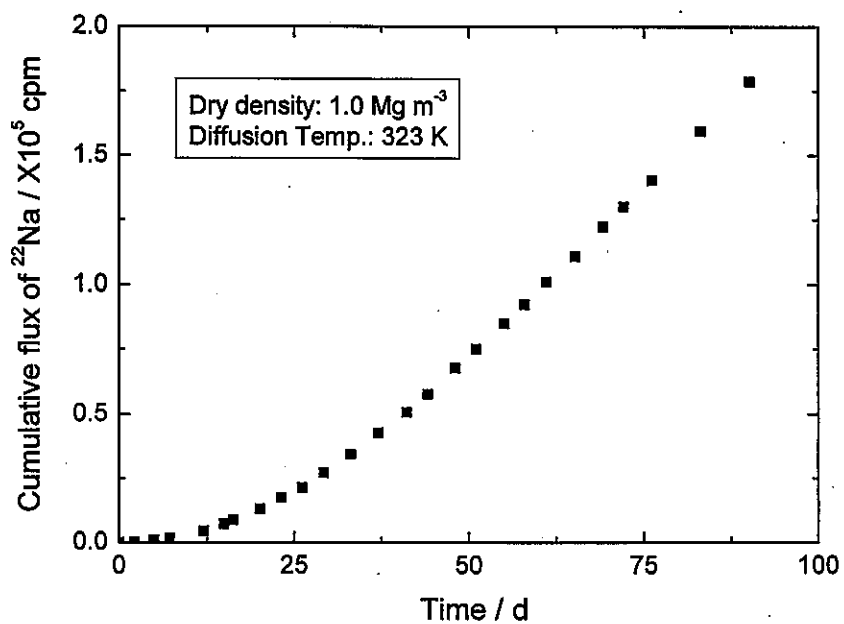


図. 6(b) $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化
 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 323K)

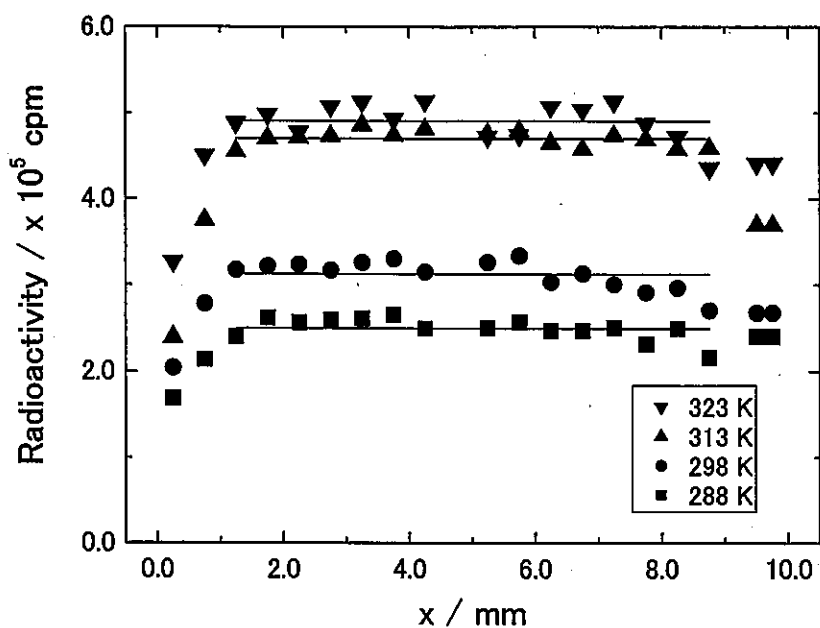


図. 7 拡散終了後のモンモリロナイト中の ^{22}Na の分布
(モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3})

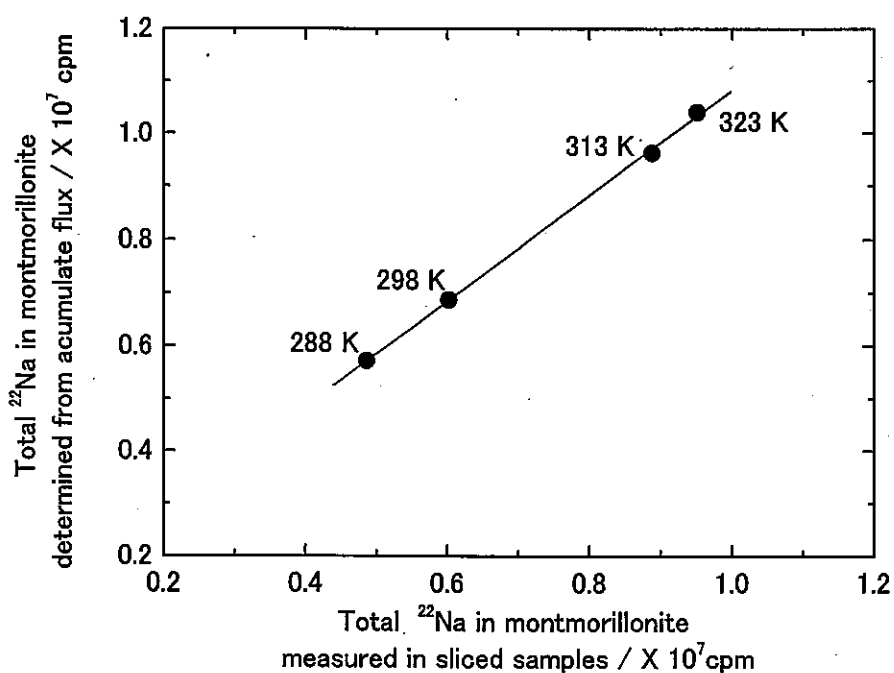


図. 8 固相の放射能測定および累積浸入・透過量から算出した、拡散終了後のモンモリロナイト中の ^{22}Na の全放射能の関係

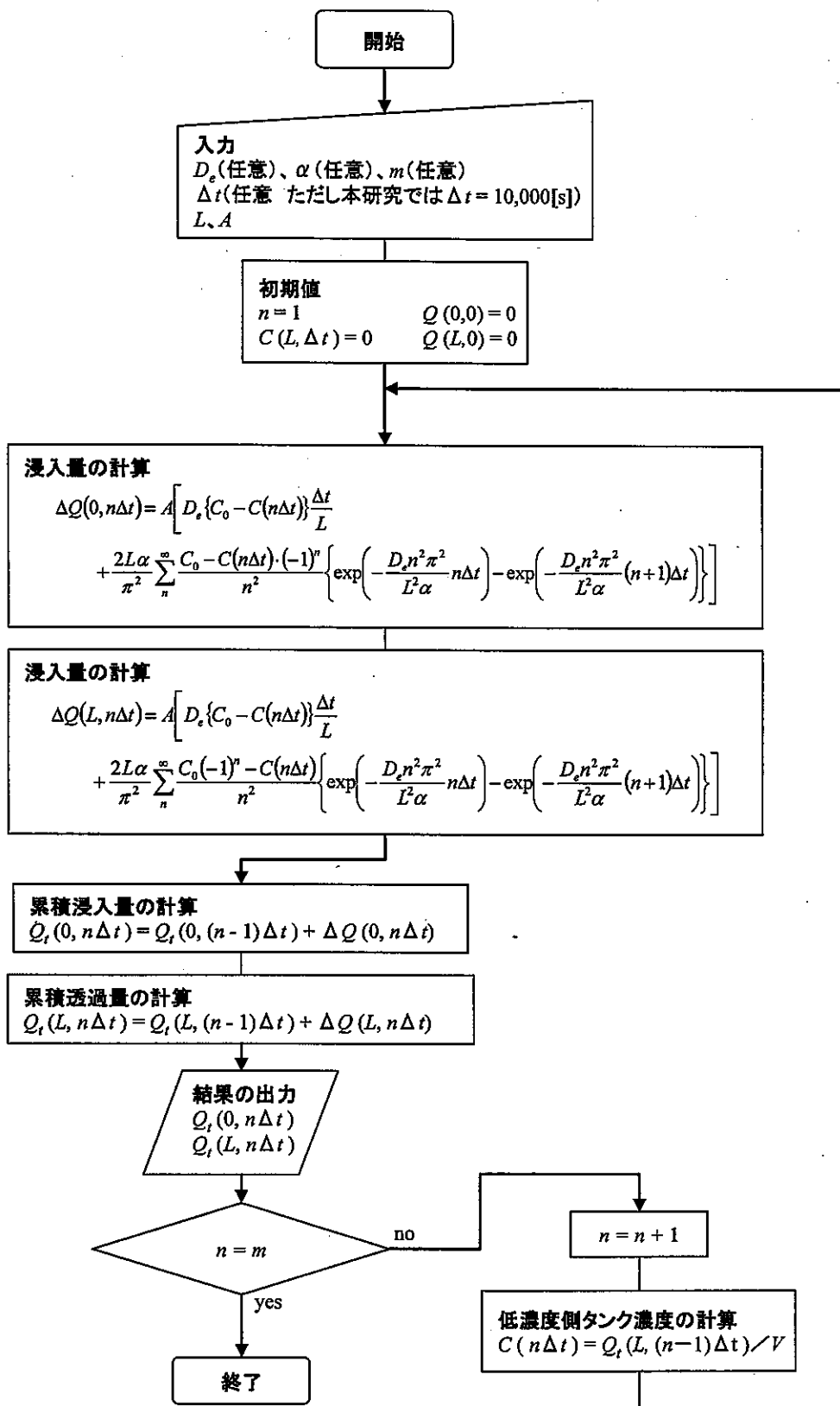


図. 9 累積浸入および透過量計算のフローチャート

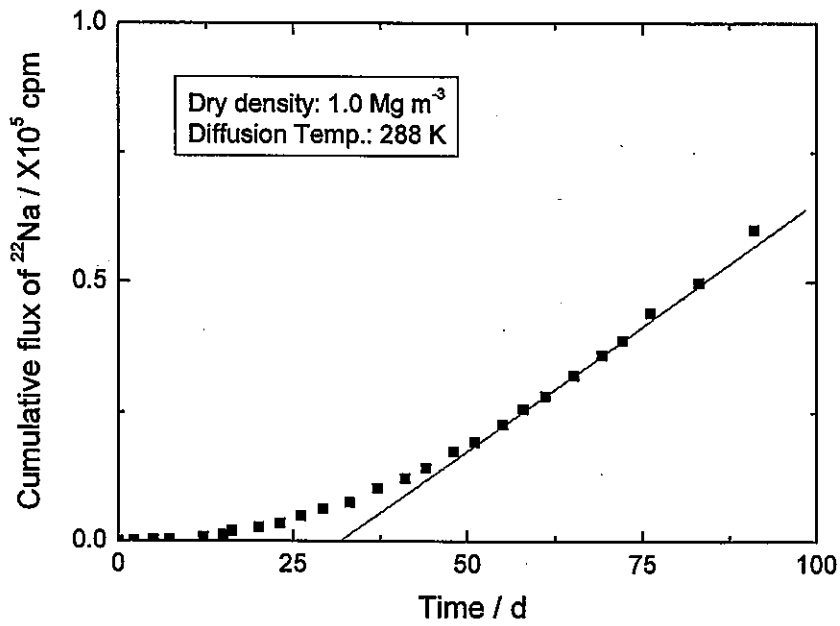


図. 10 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する (5) 式を用いた解析結果
(モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 288K)

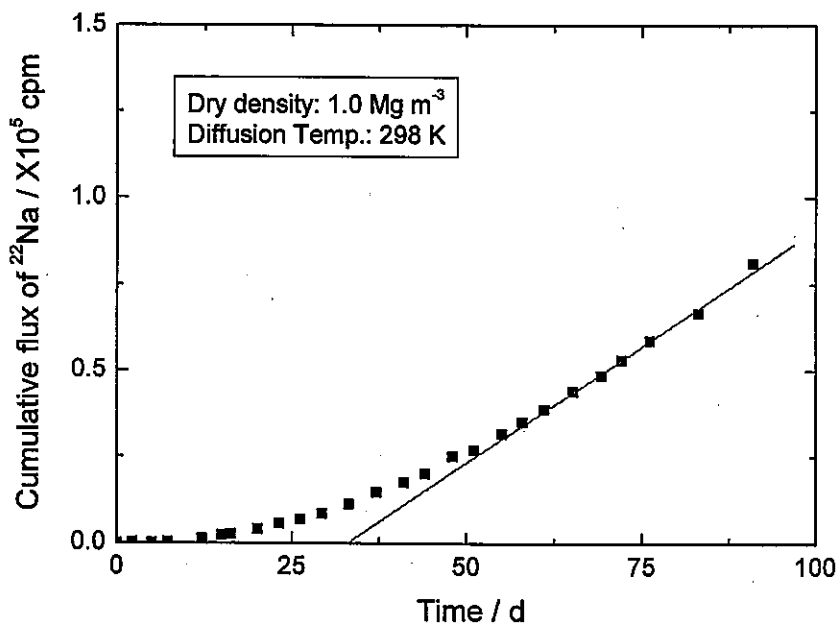


図. 11 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する (5) 式を用いた解析結果
(モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 298K)

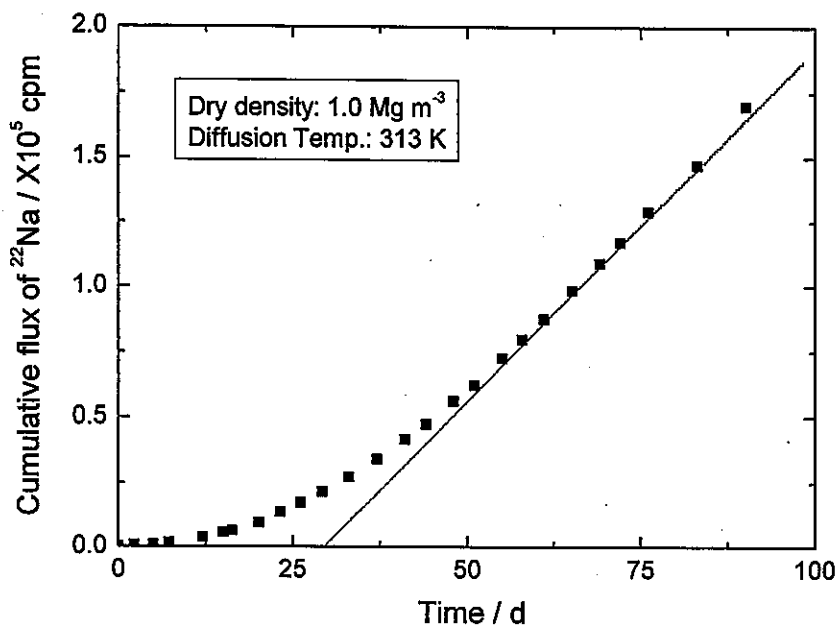


図. 12 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する (5) 式を用いた解析結果 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 313K)

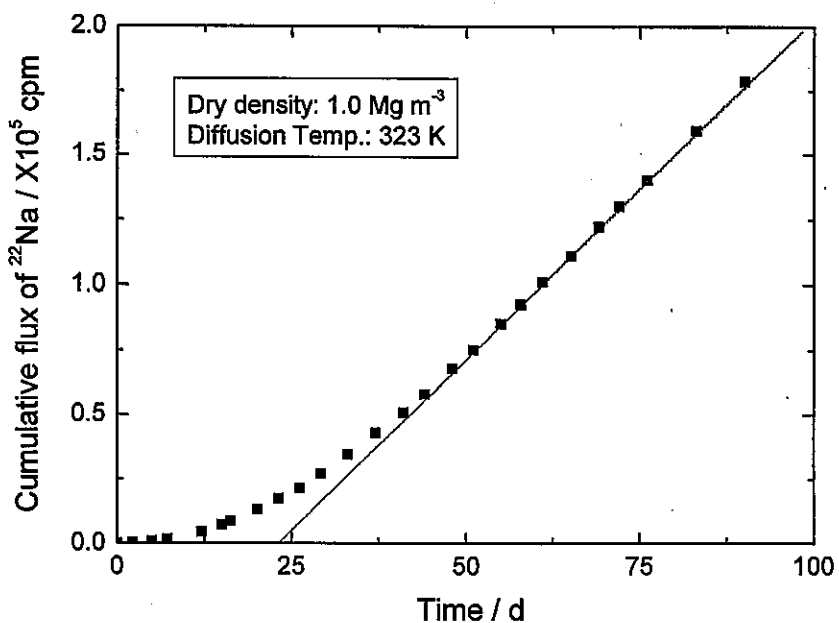


図. 13 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する (5) 式を用いた解析結果 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 323K)

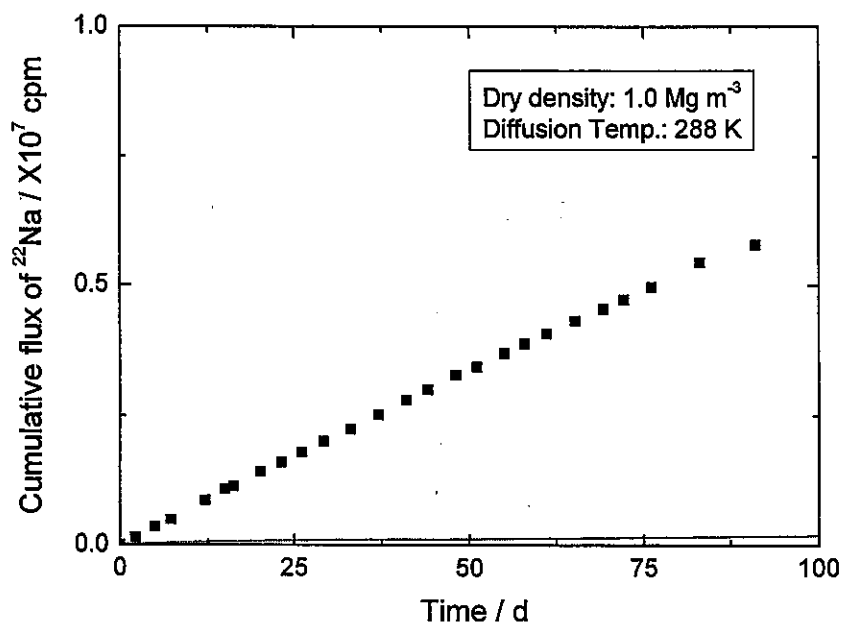


図. 14 (6) 式を用いて計算した $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 288 K 、 $D_e: 1.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $\alpha: 0.95$)

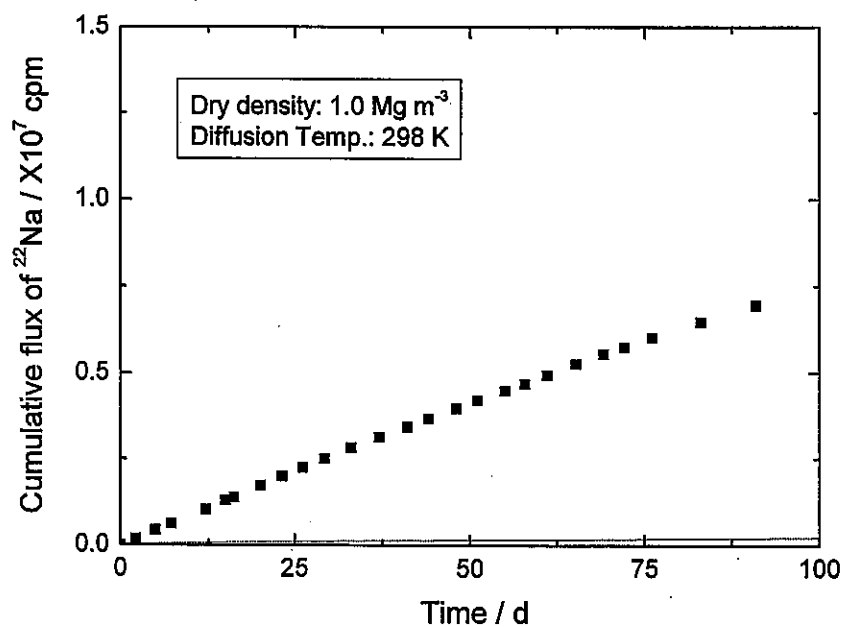


図. 15 (6) 式を用いて計算した $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 298 K 、 $D_e: 1.7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $\alpha: 1.4$)

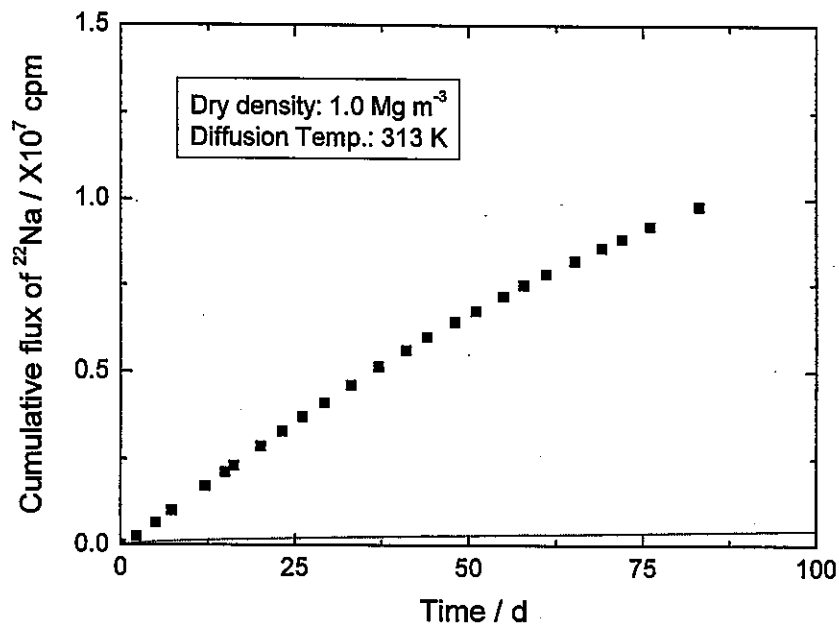


図. 16 (6) 式を用いて計算した $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 313K 、 $D_e: 3.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $\alpha: 2.5$)

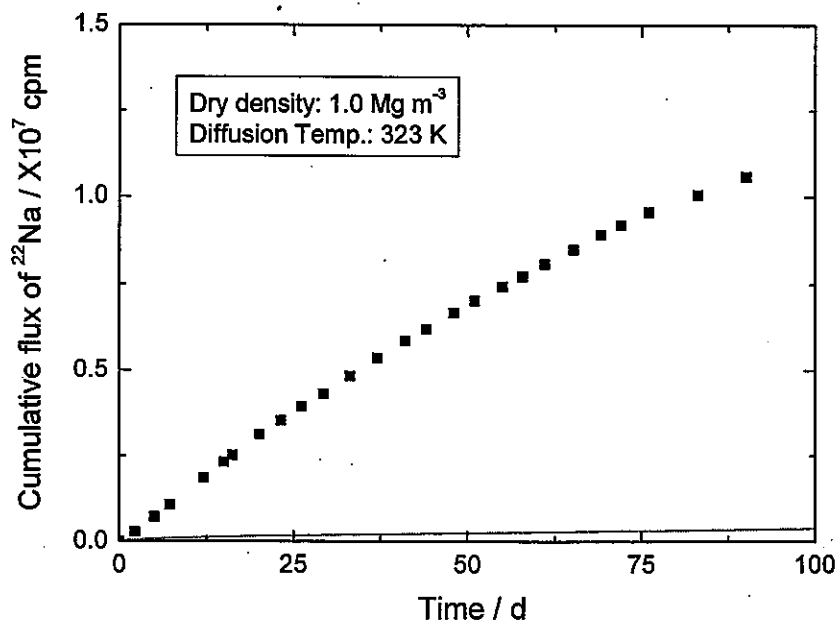


図. 17 (6) 式を用いて計算した $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 323K 、 $D_e: 3.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $\alpha: 1.9$)

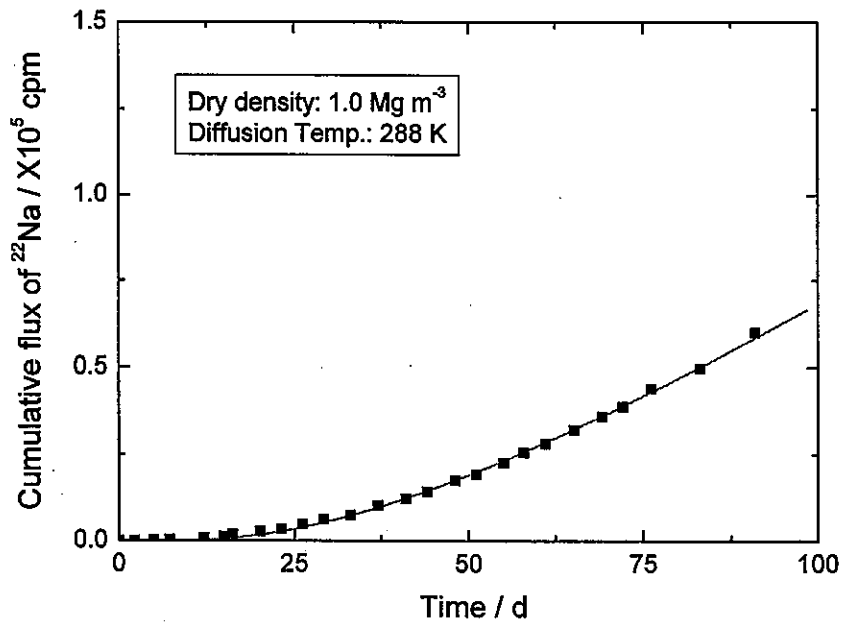


図. 18 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する、同位体希釈効果を考慮した解析結果 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 288K)

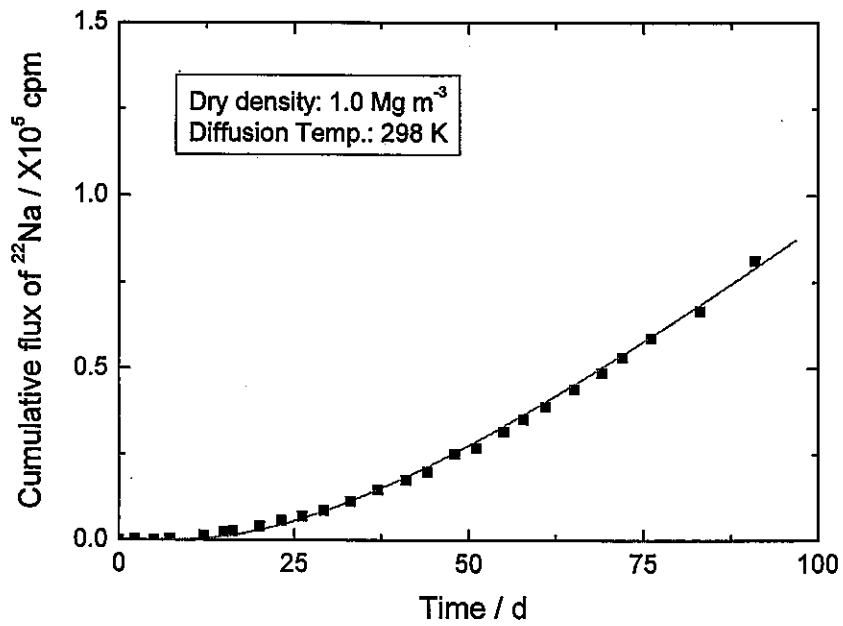


図. 19 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する、同位体希釈効果を考慮した解析結果 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 298K)

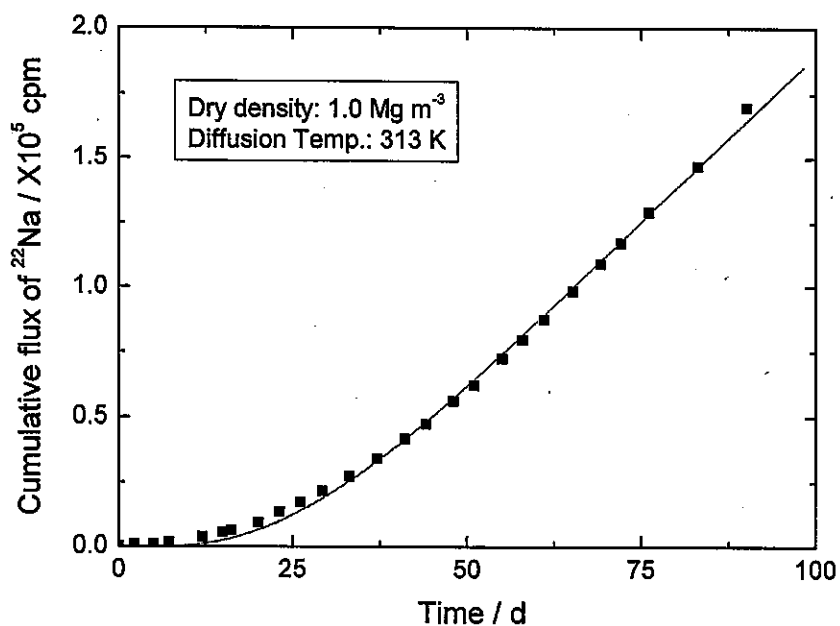


図. 20 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する、同位体希釈効果を考慮した解析結果（モンモリロナイト乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度：313K）

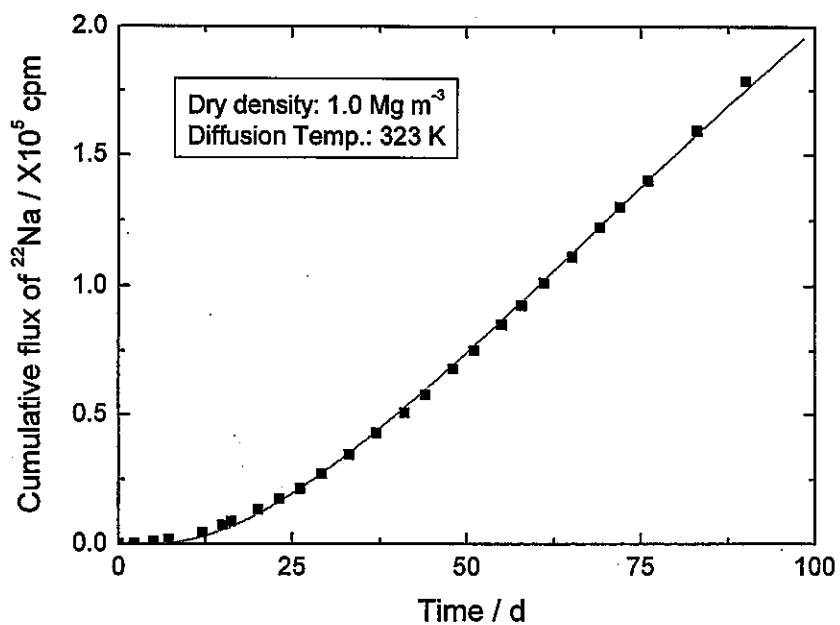


図. 21 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積透過量の経時変化に対する、同位体希釈効果を考慮した解析結果（モンモリロナイト乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度：323K）

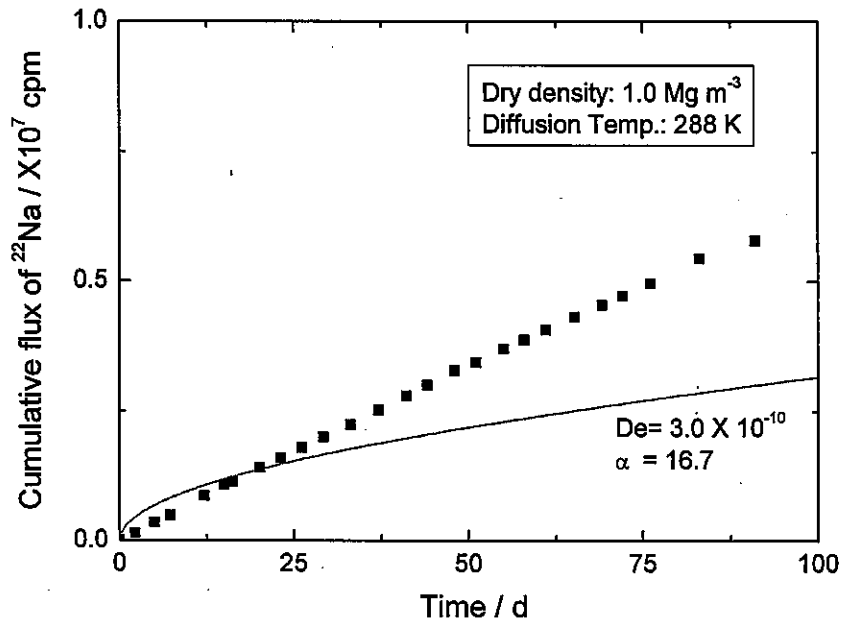


図. 22 同位体希釈効果を考慮した解析結果に基づいて計算した、 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 288K)

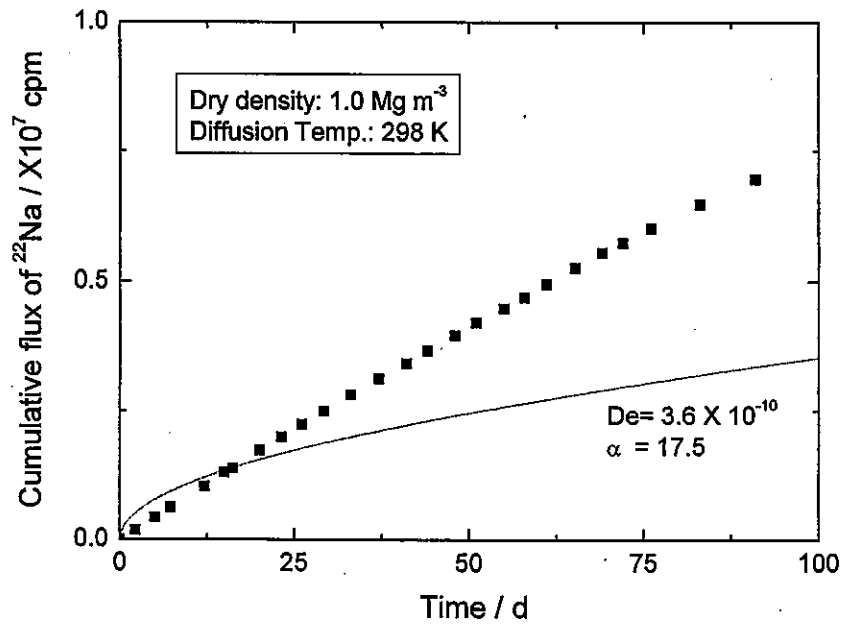


図. 23 同位体希釈効果を考慮した解析結果に基づいて計算した、 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 298K)

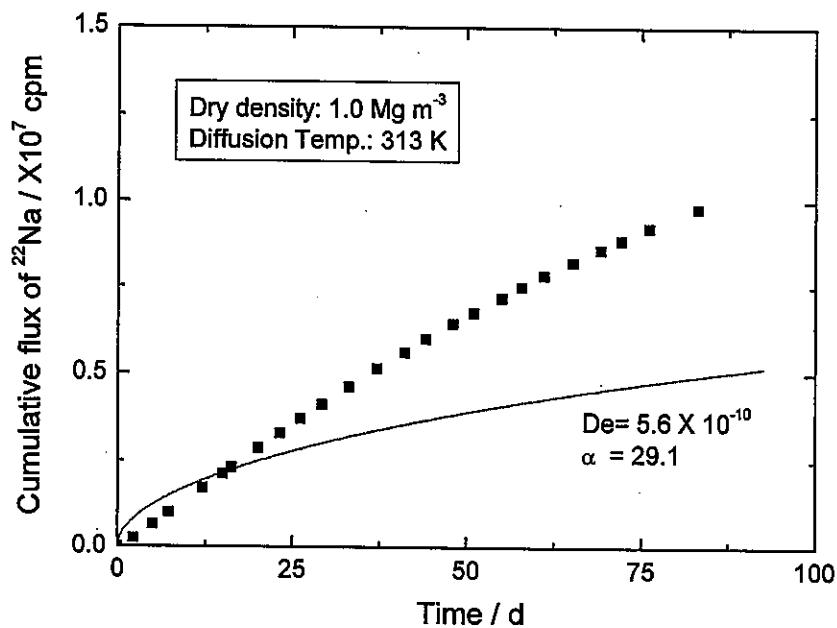


図. 24 同位体希釈効果を考慮した解析結果に基づいて計算した、 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 313K)

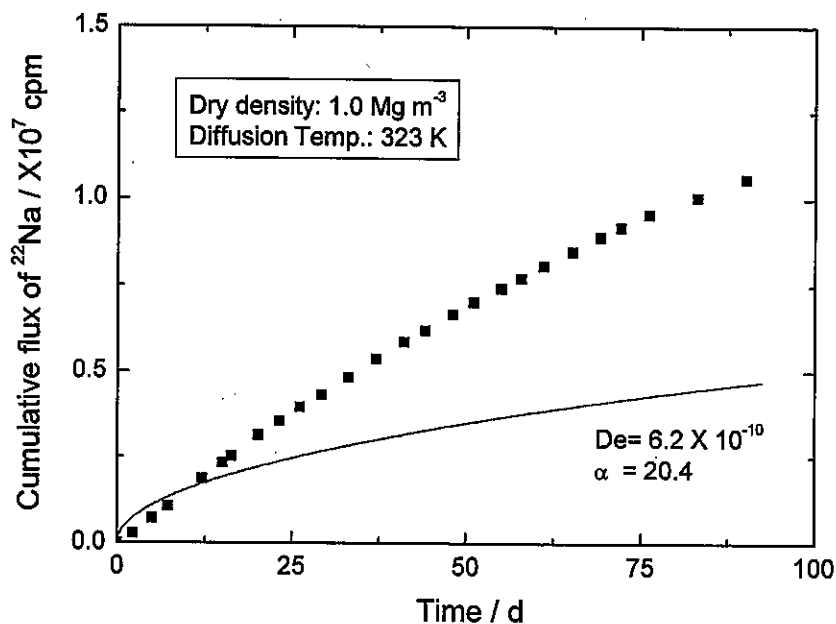


図. 25 同位体希釈効果を考慮した解析結果に基づいて計算した、 $^{22}\text{Na}^+$ イオンの累積浸入量の経時変化 (モンモリロナイト乾燥密度: 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度: 323K)

