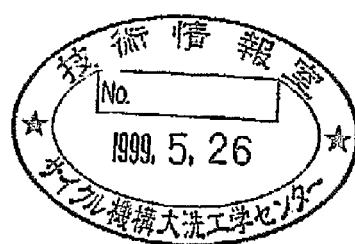


人工バリア中の核種移行挙動に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 委託研究成果報告書)



1999年2月

北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻

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ください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松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)

目 次 要 旨

1章 序 論	1
2章 ベントナイトの変質反応とその核種移行に与える影響に関する研究	4
2. 1 はじめに	4
2. 2 実験方法	5
2. 3 結果と考察	11
2. 4 まとめ	19
3章 ベントナイト随伴鉱物の溶解およびオーバーパックの 腐食反応に伴う緩衝材の変質過程に関する研究	20
3. 1 はじめに	20
3. 2 実験方法	21
3. 3 結果と考察	27
3. 4 まとめ	39
4章 結 論	40
参考文献	42

人工バリア中の核種移行挙動に関する研究

大橋弘士*、佐藤正知*、小崎 完*

要 旨

地層処分の安全評価の基礎研究として、粘土緩衝材の長期にわたる健全性を、Na型モンモリロナイトのCa型化に伴うバリア性能の変化から検討した。Na/Ca混在型モンモリロナイト中のCs⁺イオンの見かけの拡散係数を、拡散温度およびCa²⁺イオン当量分率を変数として測定した。Cs⁺イオンの見かけの拡散係数は、拡散温度323および313 KではCa²⁺イオン当量分率に依存せず、ほぼ一定の値を示した。しかし、298および288 KではCa²⁺イオン当量分率の増加とともに減少する傾向が認められた。Cs⁺イオンの拡散の活性化エネルギーは、Ca²⁺イオン当量分率が0(Na型)から0.75の間で、34 kJ mol⁻¹から38 kJ mol⁻¹に徐々に増加する傾向を示したが、その後急激に増加し、Ca²⁺イオン当量分率0.94および1.0(Ca型)で49 kJ mol⁻¹を示した。活性化エネルギーのこうした急激な変化は、細孔拡散あるいは外表面拡散では説明できず、Cs⁺イオンが主にモンモリロナイト層間を拡散していることを示唆する結果となった。

ベントナイト中の鉄の腐食および腐食生成物の移行挙動に及ぼす黄鉄鉱の酸化の影響を、放射化した鉄箔および乾燥時間を変えたベントナイト試料を用いた腐食実験より評価した。ベントナイトの乾燥時間とともに、ベントナイトの黄鉄鉱含有量およびベントナイト懸濁液のpHが低下するとともに、ベントナイト懸濁液中の硫酸イオン濃度の増加が認められた。このことは、乾燥中において黄鉄鉱の酸化が徐々に進行することを示している。ベントナイト中の鉄の平均腐食速度および鉄の腐食生成物の見かけの拡散係数は、乾燥時間の違いによって異なった値を示した。これらの原因として、黄鉄鉱の酸化にともなうpHの低下が考えられる。1,10-フェナントロリン吸光光度法を用いた化学分析より鉄腐食生成物の主たる化学形態としてFe²⁺が考えられた。また、FT-IRによる分析の結果、鉄箔近傍の2価の鉄の一形態が硫酸第一鉄であることが示唆された。

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

契約番号：100D0251

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

*北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻

Study on Migration Behavior of Radionuclides in Engineered Clay Barrier

Hiroshi Ohashi*, Seichi SATO* and Tamotsu KOZAKI*

Abstract

As a basic research for geological disposal of high-level radioactive wastes, long-term durability of clay buffer materials was studied from the viewpoint of performance of clay as barrier, which would be changed when exchangeable cations (Na^+ ions) of Na-montmorillonite were replaced with Ca^{2+} ions. The apparent diffusion coefficients of Cs^+ ions were determined as functions of the diffusion temperature and the ionic equivalent fraction of Ca^{2+} ions. The apparent diffusion coefficients were almost constant at higher temperatures, 323 and 313 K, while they decreased with increasing ionic equivalent fraction at lower temperatures, 298 and 288 K. The activation energy increased from 34 kJ mol^{-1} to 38 kJ mol^{-1} as the ionic equivalent fraction increased from zero to 0.75, after which it increased steeply and reached 49 kJ mol^{-1} at the ionic equivalent fractions of 0.94 and 1.0. These findings cannot be explained by the pore water or surface diffusion model. Interlayer diffusion is suggested as the most probable explanation for the diffusion of Cs^+ ions.

Corrosion experiments were carried out using neutron-activated iron foils and bentonite specimens with different drying periods to evaluate the effects of oxidation of pyrite on the corrosion rates of iron and the apparent diffusion coefficients of the corrosion products in bentonite. There was a decrease in the quantity of pyrite in the bentonite during drying, together with a decrease in pH, and an increase in SO_4^{2-} concentration in bentonite-water suspension. These results indicate that the oxidation of pyrite proceeded gradually during the drying process. It was found that the average corrosion rate of iron and the apparent diffusion coefficients of iron corrosion products in the compacted bentonite increased with the drying period. It is likely that the decrease of pH caused by the oxidation of pyrite affects the corrosion rates and the apparent diffusion coefficient. Chemical analysis of the corrosion products was also performed using 1,10-phenanthroline as a colorimetric indicator and Fe^{2+} was considered to be predominant in the diffusion of the corrosion products. The results of FT-IR measurements suggested that ferrous sulfate was a possible chemical form of corrosion products.

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

*Division of Quantum Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628, JAPAN

1 章 序 論

高レベル放射性廃棄物は、主に核分裂生成物からなる半減期は短いが高いレベルの放射能を有する核種と、超ウラン元素を主とした放射能レベルは低い極めて長い半減期をもつ核種を含んでいる。このため、その処分を行うにあたっては、超長時間スケールで廃棄物を生物圏より隔離するとともに、特に放射能レベルの高い最初の千年間ほどは廃棄物を確実に封じ込めることが要求される。

地層処分は、地下数百から千メートルの安定した岩盤中に、オーバーパックと呼ばれる金属製容器ならびに緩衝材と呼ばれる粘土（圧密したベントナイト）による工学的バリアを設けて廃棄物を処分する方法で、現在最も有力な処分方法と考えられている[1-3]。この方法では、オーバーパックが処分後数百年から千年の間放射性核種をその内部に確実に封じ込めるが、さらにそのオーバーパックの健全性が損なわれた後は、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働き、処分全体の安全性を超長時間にわたって確保する仕組みになっている。

このうち、オーバーパックに関しては、金属材料の腐食がその健全性に大きな影響を及ぼすとされる。とくに、スイスおよび日本においては、オーバーパック材として炭素鋼が候補に挙げられていることから、圧密したベントナイト中の炭素鋼の腐食挙動の解明が安全評価上重要な研究課題とされている。地層処分環境下の炭素鋼の腐食速度は、処分環境の化学的条件、腐食生成物の移行など、様々な因子の影響を受けると考えられる。また、腐食生成物には、核種の収着および非晶質鉄鉱物の結晶化過程における固定作用が期待されること[4]、腐食生成物がオーバーパック近傍に留まることにより腐食に対する一種の保護層の形成が期待されること[5]、さらに鉄の腐食生成物の緩衝材中の分布が酸化還元雰囲気敏感な核種の移行を検討する上で重要な情報であること[6,7]などから、移行挙動を含めた詳細な検討が必要とされている。

一方、緩衝材中の放射性核種の移行挙動に関しては、圧密ベントナイトが低い透水係数を有していることから、おもに拡散が支配していると考えられている。このため、ベントナイト中のイオンの拡散現象は、特に精力的に研究が進められてきており、いくつかの拡散モデルが提案されるに至っている。このうち、「細孔拡散モデル」は、現在最も一般的なモデルである[8-10]。このモデルでは、水で飽和した粘土中には水で満たされた細孔が存在し、イオンはその中を拡散すると仮定して、その際、細孔の屈曲度など

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があることを考慮に入れている。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いるが、粘土の圧密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が過小に評価される問題等が指摘されている。こうした問題に対し、粘土に吸着したイオンはその吸着サイトに留まっておらず粘土試料表面を拡散するとした、「表面拡散モデル」が提案されている[11-16]。また、最近では、ベントナイト粒子間に生じると考えられる電気二重層の重なりによって、細孔の実効的な大きさが変化するとしたモデル[17-19]が提案されている。しかし、その一方で、圧密度の高い領域における見かけの拡散係数の過小評価は、高圧密度の試料において収着係数が低下することに起因するもので、表面拡散の寄与は顕著でないとの説もあり[20]、圧密ベントナイト中のイオンの拡散挙動は、未だ十分に解明されたとはいえない。従って、圧密したベントナイト中のイオンの拡散挙動をより正確に理解するためには、拡散現象に対して、種々の手法を用いて、多くの詳細なデータを収集し、様々な観点から検討を加える必要がある。

さらに、長期に及ぶ処分期間内では、処分場で用いられるセメント構造材あるいは地下水から Ca^{2+} イオンが、またオーバーパック材料の腐食に伴い鉄イオンが徐々に緩衝材中にもたらされる。一般に Na 型モンモリロナイトを主成分とする緩衝材中に Ca^{2+} イオンあるいは鉄イオンがもたらされた場合、Na 型モンモリロナイトはそれぞれ Ca 型あるいは鉄型に変質し、これによって緩衝材に期待されている諸性能が失われるおそれがある[21]。従って、これら Ca 型あるいは Fe 型化への変質によるバリア性能の低下ならびに変質速度を定量的に評価することも必要である。

本委託研究の初年度である平成 9 年度は、拡散過程を検討する上で重要なパラメータの一つである拡散の活性化エネルギーに着目し、Na 型モンモリロナイト中の Na^+ 、 Cs^+ 、 Sr^{2+} ならびに Cl^- のそれを、圧密度の異なる試料中でそれぞれ実験的に求めるとともに、圧密度の増加に伴うモンモリロナイト試料の底面間隔の変化を X 線回折法により求め、試料の含水率に関するデータと併せて、緩衝材中の陽イオンの拡散プロセスについて検討を加えた[22]。

委託研究 2 年目となる本年度は、まず、Ca 型化に伴うバリア性能の変化を、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトを Na 型から徐々に Ca 型に変化させた試料中で、 Cs^+ イオンの見かけの拡散係数を測定することによって評価した。また、その際の拡散の活性化エネルギーの変化から、初年度に行った活性化エネルギーに関する研究結

果と併せて、Cs⁺イオンの拡散機構について検討を加えた。

一方、オーバーパックの腐食反応ならびにベントナイトの変質反応を明らかにするための基礎研究の一環として、ベントナイトの随伴鉱物であり、緩衝材中の酸化還元雰囲気に大きな影響を及ぼすとされる黄鉄鉱に着目し、その酸化がベントナイト中の鉄の腐食ならびに腐食生成物の移行挙動に及ぼす影響について検討を加えた。黄鉄鉱は、廃棄物処分後徐々に酸化して、廃棄物埋設時に廃棄物とともに地下処分場に持ち込まれた酸素を消費するとされる[3]。しかし、その一方で、黄鉄鉱は大気雰囲気の室温中においても徐々に酸化することが報告されている[23]。これはすなわち、ガラス固化体搬入直後から地下処分場を埋め戻すまでの間に、ベントナイト緩衝材中の黄鉄鉱の酸化が、ガラス固化体からの熱と大気からの酸素の供給を受けて進行する可能性を示唆しており、従って、その後処分環境を還元雰囲気に保つのに十分な量の黄鉄鉱が残存し得るかについては検討の余地がある。また、黄鉄鉱の酸化によって生じる硫酸は、pHの低下など腐食環境の変化を引き起こす可能性も危惧される。このため、ここではまず、378Kに保持したオープン中でベントナイト試料を乾燥させた際の黄鉄鉱の酸化挙動を、ベントナイト中の黄鉄鉱量、ベントナイト懸濁液のpHおよび硫酸イオン濃度の経時変化から評価した。また、黄鉄鉱の酸化状態を変えた圧密ベントナイト中の放射化鉄箔で模擬したオーバーパック材の腐食実験を行い、その中の放射性核種であるFe-59を追跡することで、平均腐食速度ならびに腐食生成物の移行挙動を同時に観察し、それらに及ぼす黄鉄鉱の酸化の影響を評価した。さらに、同様の実験を非放射化鉄箔試料を用いて行い、腐食生成物の酸化還元状態の分析を湿式法およびFT-IRによって試みた。

2章 ベントナイトの変質反応とその核種移行に与える影響

2.1 はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価において、緩衝材である圧密ベントナイト中の放射性核種の拡散挙動の解明は重要な研究課題の一つである。このため現在まで多くの関連研究が進められ、その中で、細孔拡散モデル[8-10]、表面拡散モデル[11-16]あるいは電気二重層モデル[17-19]などによる拡散現象の説明が試みられてきた。しかしその詳細な拡散機構については、未だ十分に解明されていない。

このため、平成9年度委託研究では、各種イオンの拡散の活性化エネルギーとモンモリロナイト試料の層間距離の観点から拡散挙動を検討した。この結果、拡散の活性化エネルギーが乾燥密度依存性を示すこと、またそれがモンモリロナイト試料の層間距離と対応していることを明らかにした。また、これによって、モンモリロナイト中のイオンが単一の拡散プロセスではなく、モンモリロナイト層間あるいは外表面の拡散などの複数のプロセスによって移行している可能性を示唆するものと結論づけたが、その詳細な拡散モデルに関する議論までは至らなかった[22]。

一方、前章で述べたように、長期に及ぶ処分期間内では、処分場で用いられるセメント構造材あるいは地下水から Ca^{2+} イオンが緩衝材にもたらされると考えられる。これによって、緩衝材中の Na 型モンモリロナイトが Ca 型に変質し、緩衝材に期待されている諸性能が失われるおそれがある。例えば、Choi と Oscarson[24]は、 Sr^{2+} イオンおよびトリチウム水 (HTO) の拡散係数が、Na 型に対して Ca 型モンモリロナイト中で大きな値となることを報告している。また、彼らは、ベントナイトの細孔サイズ分布を水銀圧入法で調べ、Na 型に対して Ca 型が比較的大きな細孔を多数有していることを明らかにし、Na 型と Ca 型間で認められる拡散係数の差がこの細孔分布の差に起因するとした。

そこで、今年度は、Na/Ca 混在型のモンモリロナイト試料中の Cs^+ イオンの見かけの拡散係数に着目し、こうした緩衝材の変質にともなうバリア性能の低下を評価した。また、同時に、拡散の活性化エネルギーを求めることによって、 Cs^+ イオンの拡散挙動に及ぼす細孔分布などの粘土試料内部の微細構造の変化の影響と、交換性陽イオンの影響を調べ、昨年度の研究で示唆された Cs^+ イオンがモンモリロナイト層間内あるいは外表面上を拡散している可能性を再検討した。

2. 2 実験方法

2. 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 型あるいは Ca 型に置換・精製した。Na 型へ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 1 mol dm^{-3} の NaCl 溶液約 2 dm^3 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 NaCl 溶液を加えた。以上の操作を 3 回繰り返し、 Ca^{2+} イオンを始めとした Na^+ イオン以外の交換性陽イオンを取り除いた。Ca 型化への置換は、同様の操作によって、モンモリロナイト試料を 1M CaCl_2 溶液中で 4 回懸濁させた。次に、上記の方法で完全に Na 型あるいは Ca 型に置換した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。過剰塩を除去した試料は、半透膜より取り出して約 85°C のオープン中で乾燥させ、その後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 (粒径 $75\text{-}150 \mu\text{m}$) の試料とした。

以上の方法で精製したモンモリロナイト粉末を約 105°C のオープン中で乾燥させ、水分を除去した。乾燥後、所定の乾燥密度の試料 (1.0 および 1.8 Mg m^{-3}) となるようにアクリル製セル中でモンモリロナイト粉末試料を圧縮成型し、直径 20 mm、高さ 20 mm の円柱状ペレットを作成した。円柱状ペレットは、図 2-1 に示すように、ステンレス鋼製焼結フィルター (孔サイズ $2 \mu\text{m}$) を介して室温でイオン交換水と接触させ膨潤させた。膨潤時間は 30 日とした。

Na/Ca 混在型モンモリロナイト試料は、Na 型および Ca 型モンモリロナイトを所定の比率で混合し、それを圧密し、蒸留水で膨潤させて調製した。なお、Na/Ca 混在試料の Ca^{2+} イオン当量分率は、モンモリロナイト混合物から 1M NH_4Cl 溶液で抽出した Na^+ および Ca^{2+} イオン量から確認した。 NH_4Cl 溶液中の Na^+ および Ca^{2+} イオン濃度は誘導プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) を用いて測定した。

2. 2. 2 見かけの拡散係数の測定

見かけの拡散係数は、非定常拡散法によって行った。あらかじめ所定の温度に設定しておいた膨潤完了後の試料のそれぞれの片面に、トレーサー溶液を約 10mm^3 均一に塗布し、図 2-2 に示すように塗布面をあわせて組み立て拡散させた。拡散時間は、後述する(2-3)式の条件を満たすように、核種およびペレットの乾燥密度に応じて 72.1 ~ 479.3 時間とした。なお、本実験で用いた RI トレーサーには、日本アイソトープ協会製の ^{137}Cs を用いた。

トレーサーを所定の時間拡散させた後、図 2-3 に示す押し出し治具に拡散対のセルを装着し、粘土試料をマイクロメーターで計りながら拡散源から 0.5mm ずつ押し出しスライスし、各スライス片を放射能測定用試料とした。

スライス片中の ^{137}Cs の放射能は、NaI シンチレーションカウンター (Aloka 社製 ARC-380) を用いて行った。

実験で得られた濃度プロファイルの一例を図 2-4 に示す。

トレーサーの濃度分布から拡散係数を求めるため、以下のような解析を行った。

一次元の Fick の第 2 法則は、

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

である。ここで、

C : 濃度

X : 拡散源からの距離(m)

D : 拡散係数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

T : 拡散時間(s)

である。

D が拡散源からの距離に依存せず、一定であるとみなすと、(2-1)式は、

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

となる。本実験ではトレーサーが試料の末端に到達しないように拡散時間を設定したため、体系の長さは無限遠と仮定できる。また塗布した拡散源の量が極めて微量であるこ

とから、薄膜拡散源からの拡散と見なすことができる。従って、(2-2)式を解くにあたり初期条件及び境界条件を次のように設定した。

$$\text{初期条件: } C(0, 0) = \infty$$

$$C(x, 0) = 0, |x| > 0$$

$$\text{境界条件: } C(\pm\infty, t) = 0, t \geq 0$$

この条件下で(2-2)式の解は

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (2-3)$$

となる[24]。ここで M は拡散源の総量で

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} C dx, \quad (2-4)$$

である。

(2-3)式 of 自然対数を取ると、

$$\ln C = \ln A - \frac{x^2}{4Dt}, \quad A = \ln \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}}, \quad (2-5)$$

となる。(2-5)式から横軸に x^2 、縦軸に $\ln C$ をとり、濃度分布を最小自乗法により最適化して得た直線において、時間 t における勾配 $-1/4Dt$ から拡散係数を得た。なお、濃度 C として、放射能測定によって求めた1スライス片中の崩壊率(dpm)または計数率(cpm)を用いた。

拡散の活性化エネルギーは、見かけの拡散係数の温度依存性より求めた。

まず、アレニウスの式は、

$$D = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2-6)$$

D : 拡散係数($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

A : 定数

R : 気体定数($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

T : 拡散温度(K)

E_a : 見かけの活性化エネルギー(kJ mol⁻¹)

である。

ここで、(2-6)式の両辺の自然対数をとると、

$$\ln D = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (2-7)$$

が得られる。そこで、横軸に $1/T$ 、縦軸に $\ln D$ をとり、最適化直線の傾き $-E_a/R$ から見かけの拡散の活性化エネルギーを得た。

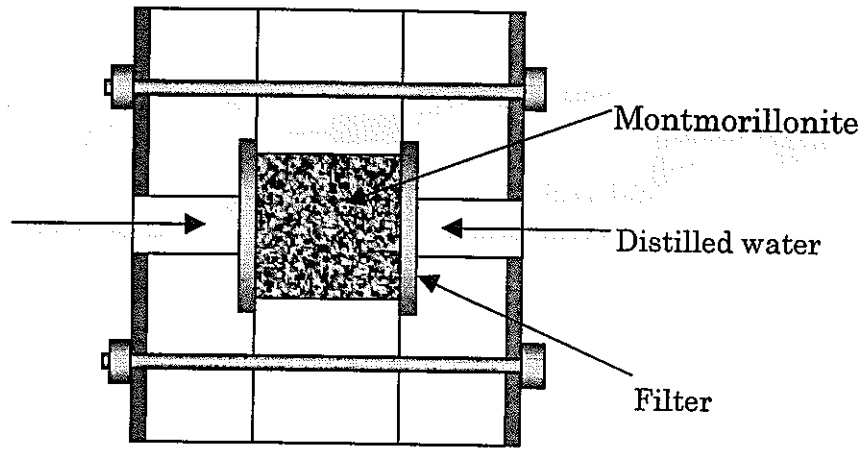


図 2 - 1 膨潤用セル

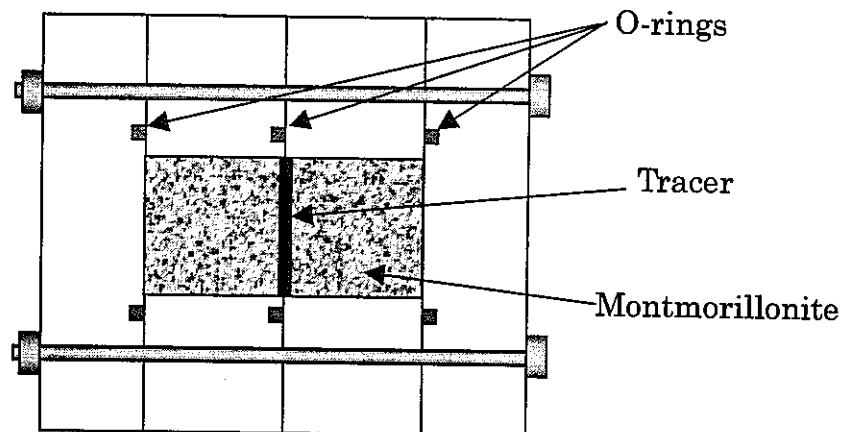


図 2 - 2 拡散用セル

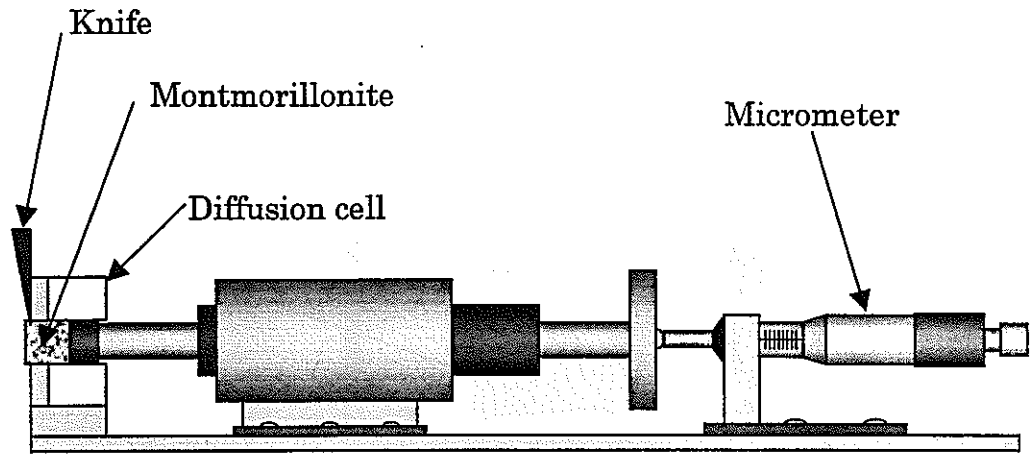


図2-3 モンモリロナイト試料のセクションング

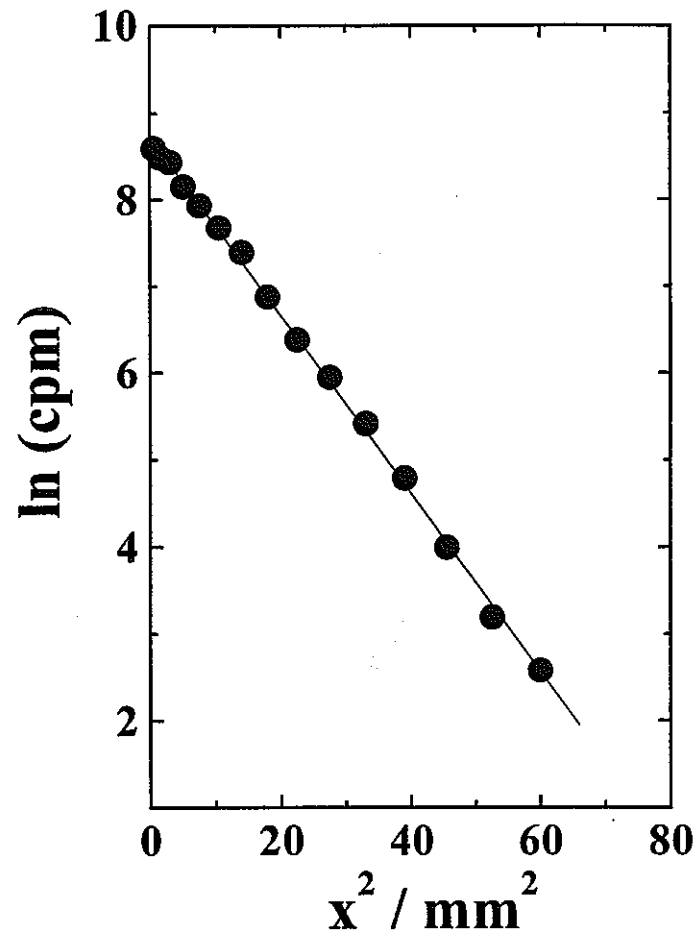


図2-4 Na/Ca型モンモリロナイト中の ^{137}Cs の濃度プロファイル (乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} ; 拡散温度 298K ; Ca^{2+} イオン当量分率 0.5 ; 拡散時間 6 日)

2. 3 結果と考察

Cs⁺イオンの Na/Ca 混在型モンモリロナイト中の拡散挙動を乾燥密度 1.0 Mg m⁻³の条件下で調べた。図 2-5 に各拡散温度における Cs⁺イオンの見かけの拡散係数の Ca²⁺イオン当量分率依存性を示す。Cs⁺イオンの見かけの拡散係数は、拡散温度 323 および 313 K では Ca²⁺イオン当量分率に依存せず、ほぼ一定の値を示した。しかし、298 および 288 K では Ca²⁺イオン当量分率の増加とともに減少する傾向が認められた。すなわち、Cs⁺イオンの拡散に対する Ca 型化の影響は、温度によってその傾向が異なるものの、Ca 型化に伴って緩衝材のバリア性能は維持あるいは向上することが示された。

Choi と Oscarson[24]は、I, HTO および Sr²⁺の見かけの拡散係数ならびに実効拡散係数が Na 型より Ca 型の方が大きいことを報告し、さらに細孔拡散モデルに基づき、それが Ca 型のモンモリロナイトでは細孔サイズが大きくなることに起因すること、また陽イオンである Sr²⁺イオンでは、Na 型に比べて Ca 型の小さな収着係数が Ca 型中での見かけの拡散係数を増大させることを指摘している。しかしながら、ここで得られた Cs⁺イオンの見かけの拡散係数は、拡散温度 323 および 313 K において、彼らの報告と逆の傾向を示した。このことは、Cs⁺イオンが、Choi と Oscarson が Sr²⁺イオンの拡散に対して報告している細孔拡散モデルとは異なったプロセスで拡散していることを示唆している。

Na/Ca 混在型モンモリロナイト中の Cs⁺イオンの見かけの拡散係数の温度依存性を図 2-6 に、また活性化エネルギーの Ca²⁺イオン当量分率依存性を図 2-7 に示す。Cs⁺イオンの拡散の活性化エネルギーは、Ca²⁺イオン当量分率が 0 (Na 型) から 0.75 の間で、34 kJ mol⁻¹から 38 kJ mol⁻¹に徐々に増加する傾向を示したが、その後急激に増加し、Ca²⁺イオン当量分率 0.94 および 1.0 (Ca 型) で 49 kJ mol⁻¹を示した。

拡散の活性化エネルギーは、拡散過程を検討する上で重要なパラメータの一つである。例えば、細孔拡散が支配的なプロセスである場合、活性化エネルギーは自由水中の値と等しくなるとともに、その値は圧密度の影響を受けないと予想される。逆に、表面拡散の寄与など拡散プロセスに変化がある場合には、活性化エネルギーにその影響が現れる可能性がある。こうした観点から、前年度は、Na 型モンモリロナイト中の Na⁺、Cs⁺、Sr²⁺ならびに Cl⁻の拡散の活性化エネルギーを測定し、活性化エネルギーが乾燥密度の増加とともに変化することを報告した[22]。ただし、今回の Na/Ca 混在型モンモリロナイト中の Cs⁺の値を含め、ここで議論している拡散の活性化エネルギーは見かけの拡

散係数の温度依存性より求めていることから、収着エンタルピーの影響を受けている可能性がある。昨年度の研究では、そうした収着エンタルピーの影響を否定するには至らなかった。しかし、例えば、 Na^+ および Cl^- イオンの拡散の活性化エネルギーが、特定の条件下で自由水中の値より低くなることなどから、収着エンタルピーとは異なる別の因子が活性化エネルギーに大きな影響を及ぼしていることが推察された。

今回得られた Ca 型化に伴う活性化エネルギーの変化に対する収着エンタルピーの影響を、文献値が得られる懸濁液の場合で計算した。Na 型モンモリロナイトへの Cs^+ イオンの収着のエンタルピーは $-11.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ [26]であるのに対して、Ca 型モンモリロナイトへの Cs^+ イオンの収着のエンタルピーは、Na 型モンモリロナイトへの Ca^{2+} イオンの収着のエンタルピー ($+5.6 \text{ kJ eq}^{-1}$) [27]を用いることにより、 $-16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ と計算される。すなわち、Na 型から Ca 型へ変化した場合の Cs^+ イオンの収着のエンタルピーの差は 5.6 kJ mol^{-1} であり、懸濁液と圧密した試料との差が考えられるものの、本研究で観察された Ca 型化に伴う拡散の活性化エネルギーの急激な増加 (約 15 kJ mol^{-1}) を説明するには十分でないことが判った。このことから、Ca 型化によって、細孔サイズの変化などモンモリロナイト試料の微細構造の変化が引き起こされるばかりでなく、 Cs^+ イオンの拡散プロセスも変化していることがここでも示唆された。

圧密モンモリロナイト中のイオンの拡散経路として、細孔、モンモリロナイト外表面、およびモンモリロナイト層間が挙げられている [28]。このうち、すでに述べたように、見かけの拡散係数の Ca^{2+} イオン当量分率依存性から、 Cs^+ イオンの拡散への細孔拡散の寄与は小さいと考えられることから、モンモリロナイト外表面およびモンモリロナイト層間のいずれかが Cs^+ イオンの主たる拡散経路と推察される。

Na/Ca 混在型モンモリロナイトでは、 Ca^{2+} イオンが選択的にモンモリロナイト層間に入ることで、その場合層間イオンはそれぞれ同種のものに統一されること (Na 型層間と Ca 型層間の 2 つができ、Na/Ca 混在層間は形成されない、いわゆる「demixing」作用があること)、Ca 型モンモリロナイトは最大で 3 水分子層までしかとらないことなどが知られている [29]。このため、Na 型モンモリロナイトの Ca 型化の際には、 Na^+ から Ca^{2+} への置換反応が最初は層間で選択的に進み、その後、層間での反応が十分進行した後にモンモリロナイト外表面上で起こると考えられる。このため、 Cs^+ イオンが主にモンモリロナイト外表面を拡散すると仮定すると、層間で置換反応が進んでいる間はその拡散の活性化エネルギーに及ぼす Ca 型化の影響はほとんど見られないが、 Ca^{2+}

イオンが外表面に現れ始めると、Na⁺イオンの拡散に対して報告されているように[30]、拡散の際のジャンプ距離が Ca²⁺イオンの出現によって増大することにより、活性化エネルギーが増加すると考えられる。また、これとは逆に、Cs⁺イオンが主にモンモリロナイト層間を拡散すると仮定すると、Ca 型化の影響はその初期段階から影響を受けることが予想される。粉末モンモリロナイト試料の比表面積として、Na 型試料では、BET 法で 45 m² g⁻¹、EGME 法で 700 m² g⁻¹ が得られている[31]。また、Ca 型試料では、BET 法で 34 m² g⁻¹、EGME 法で 670 m² g⁻¹ である[32]。ここで BET 法はモンモリロナイト試料の外表面のみを、EGME 法では層間を含むすべての面積を測定していることから、モンモリロナイト試料の全外表面に占める内表面の比は、Na 型および Ca 型ともに約 0.9 と高い。このため、上で述べたモンモリロナイト外表面への Ca²⁺イオンの出現は、Ca²⁺イオン当量分率が高い領域で起こるものと予想される。

こうした観点から、Cs⁺イオンの拡散プロセスについて検討を加えた。まず、Cs⁺イオンは Na 型および Ca 型モンモリロナイト中をそれぞれ単一の拡散プロセスで移行すると考え、また Na 型と Ca 型が混在することによる幾何学的因子の変化などは無視できるとすると、Na/Ca 混在型モンモリロナイト中の Cs⁺イオンの見かけの拡散係数は次式で表される。

$$D_t = nD_{Ca} + (1-n)D_{Na} \quad (2-8)$$

ここで、 D_t : Na/Ca 混在型モンモリロナイト中の Cs⁺イオンの見かけの拡散係数(m² s⁻¹)

D_{Ca} : Ca 型モンモリロナイト中の Cs⁺イオンの見かけの拡散係数(m² s⁻¹)

D_{Na} : Na 型モンモリロナイト中の Cs⁺イオンの見かけの拡散係数(m² s⁻¹)

n : Ca 型モンモリロナイトの Cs⁺イオンの拡散への寄与率(-)

である。

(2-8)式を、Ca²⁺イオン当量分率 0.5、0.75 および 0.87 における Cs⁺イオンの見かけの拡散係数の実験値に最適化させて、Ca 型モンモリロナイトの Cs⁺イオンの拡散への寄与率 n の最適値を決定した。なお、この時、それぞれの拡散温度における D_{Ca} および D_{Na} には、図 2-6 の Ca²⁺イオン当量分率 1.0 および 0 における最小自乗直線から求めた値を用いた。図 2-8、2-9 および 2-10 に、得られた最適化直線を実験値とともにそれぞれ示す。最適化によって得られた、Ca 型モンモリロナイトの Cs⁺イオンの拡散への寄与率 n は、Ca²⁺イオン当量分率 0.50、0.75 および 0.87 において、それぞれ 0.45、0.50 および 0.71 であった。これは、すなわち、Ca²⁺イオン当量分率が 0.50 と比

較的低い状態においても、Ca型モンモリロナイトの寄与率が0.45と高い値を示していることから、この系においてはCs⁺イオンのモンモリロナイト外表面上の拡散が支配的になっていないことを示唆している。これは、Berry and Bond[14]が、表面拡散はSr²⁺イオンでは顕著なものの、Cs⁺イオンはモンモリロナイト表面に強い力で収着することから表面拡散は起こらないと指摘していることとも一致している。

Cs⁺イオンの拡散現象を説明しうるプロセスとして残されるのが層間拡散である。モンモリロナイトのCs⁺イオンに対するイオン交換反応の選択性は高く、従ってイオン交換によって層間に取り込まれるCs⁺イオンは多いと考えられる。Na/Ca混在型モンモリロナイトでは、Ca²⁺イオンが選択的にモンモリロナイト層間に入り、そのときdemixing作用によって層間イオンはそれぞれ同種のものに統一される。また、Na型およびCa型モンモリロナイトが結晶のc軸方向にそれぞれランダムに積層するセグレーション構造を有しているとされる[33]。このため、モンモリロナイト中のCs⁺イオンは、Na型とCa型の両方の層間を拡散経路として移行すると考えることができ、また、イオン交換反応の選択性の違いからCs⁺イオンはCa型よりNa型の層間に多く取り込まれることを考慮すると、Ca²⁺イオン当量分率よりも若干高いCa型モンモリロナイトの寄与率を説明できる。

前年度に報告したNa型モンモリロナイト中のCs⁺イオンの拡散の活性化エネルギーでは、乾燥密度1.0 Mg m⁻³および1.2 Mg m⁻³で約34 kJ mol⁻¹であったが、乾燥密度が1.4 Mg m⁻³を越えると急増し、乾燥密度1.8 Mg m⁻³では53 kJ mol⁻¹を示した。Cs⁺イオンが主として表面拡散で移行するとするならば、乾燥密度の増加はモンモリロナイト粒子の接触あるいは近接をもたらすことから、表面拡散は乾燥密度の高い領域でより支配的なプロセスとなり、活性化エネルギーは一定となるはずである。しかし、活性化エネルギーが急増し始めた乾燥密度1.4 Mg m⁻³は、X線回折で2水分子層のピークが現れ始めた乾燥密度でもあり、Cs⁺イオンが主として層間拡散で移行するとし、またNa型モンモリロナイト中では3水分子層の層間中の活性化エネルギーを34 kJ mol⁻¹、2水分子層の層間中の活性化エネルギーを53 kJ mol⁻¹と考えると、Cs⁺イオンの拡散の活性化エネルギーの乾燥密度依存性も合理的に説明できる。

以上の結果から、モンモリロナイト中のイオンの拡散は、その支配的なプロセスが、モンモリロナイトの圧密度、交換性陽イオンの他、拡散するイオンの種類によって、粘土外表面の拡散、細孔水中の拡散、モンモリロナイト層間の拡散の間で移り変わるもの

であり、従来の拡散モデルのように画一的な機構とは異なることが明らかになった。今後、支配的なプロセスが移り変わる条件をより詳細に把握すると同時に、地層処分の安全評価に向けて定量的なモデルの検討が大きな課題と考えられる。

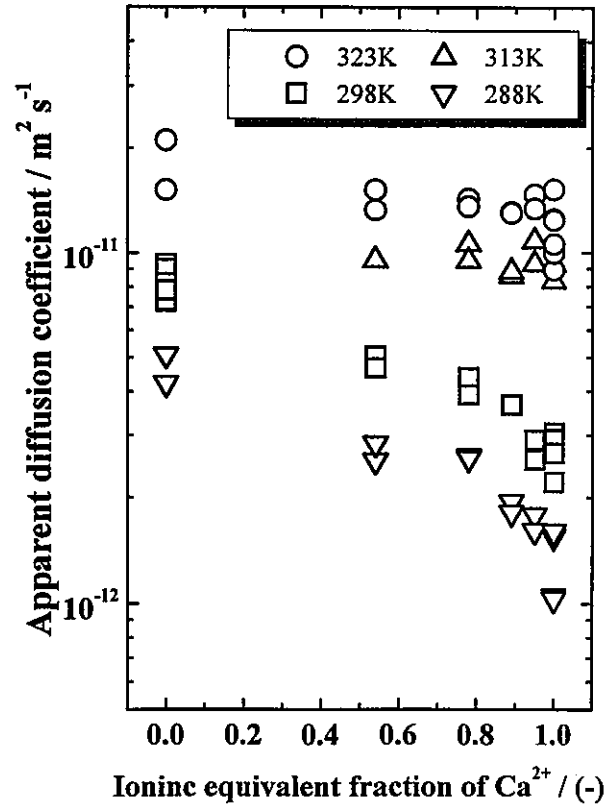


図 2-5 Cs⁺イオンの見かけの拡散係数の Ca²⁺イオン当量分率依存性

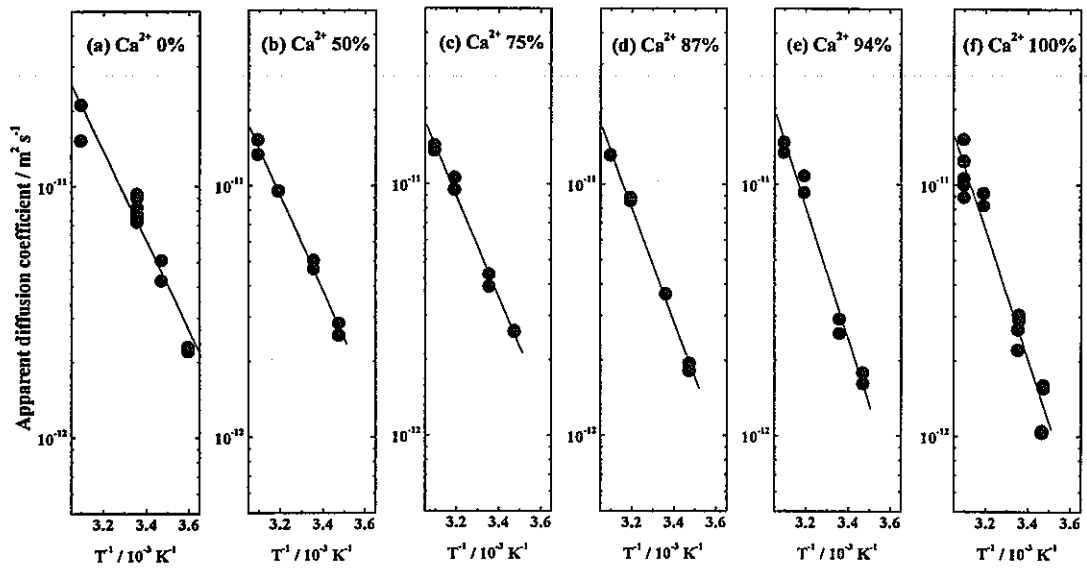


図 2-6 Na/Ca 混在型モンモリロナイト中の Cs⁺イオンの見かけの拡散係数の温度依存性 (乾燥密度 1.0 Mg m⁻³)

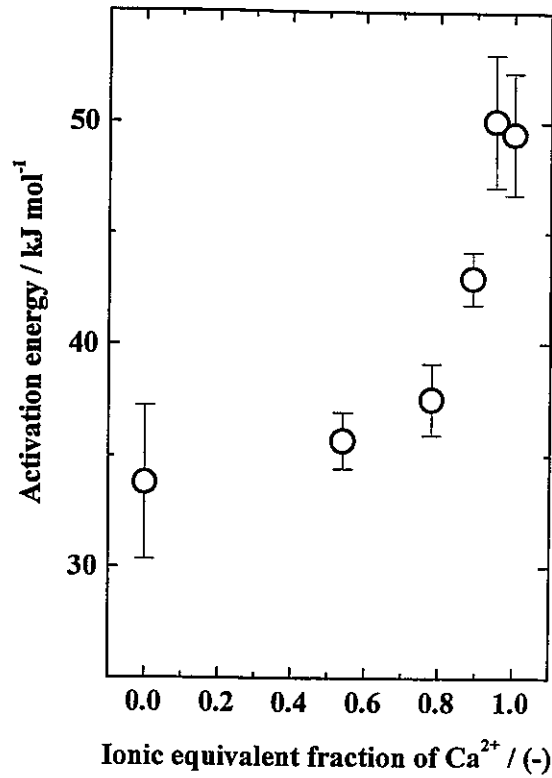


図 2-7 Cs⁺イオンの拡散の活性化エネルギーの Ca²⁺イオン当量分率依存性

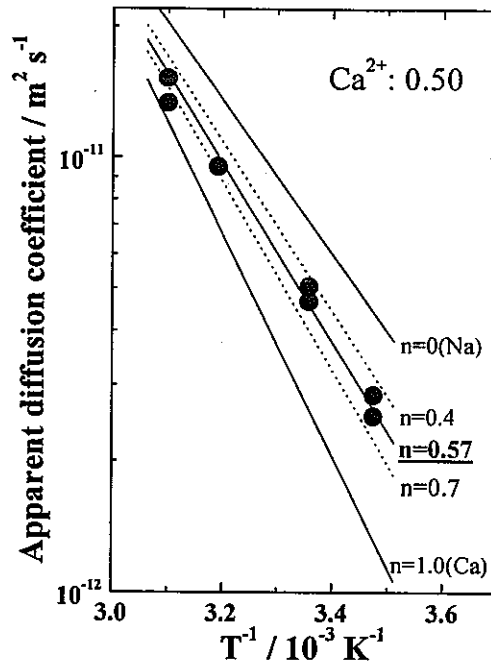


図 2-8 Cs⁺イオンの拡散係数と Ca 型モンモリロナイトの寄与率 (Ca²⁺イオン当量分率 0.50)

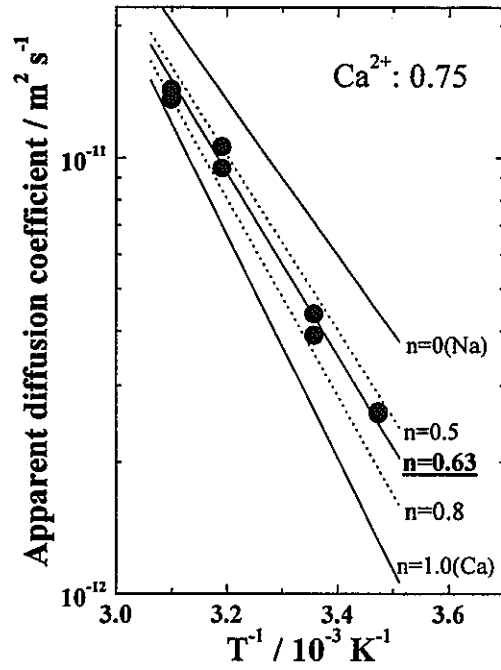


図 2-9 Cs⁺イオンの拡散係数と Ca 型モンモリロナイトの寄与率
(Ca²⁺イオン当量分率 0.75)

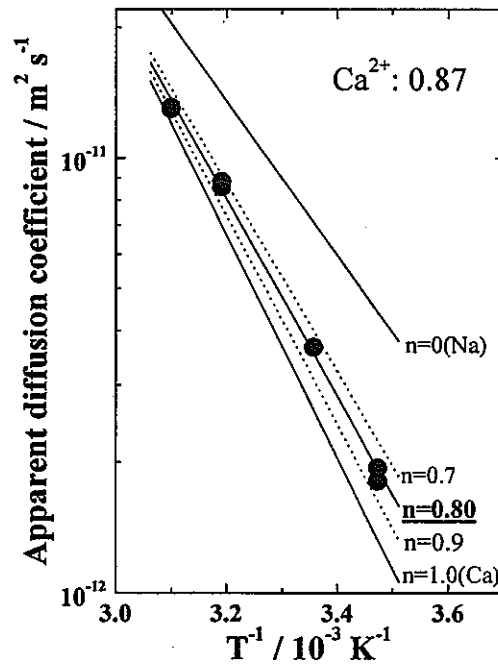


図 2-10 Cs⁺イオンの拡散係数と Ca 型モンモリロナイトの寄与率
(Ca²⁺イオン当量分率 0.87)

2. 4 まとめ

粘土緩衝材の Ca 型化に伴うバリア性能の変化を、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトを徐々に Na 型から Ca 型に変化させた試料中での Cs⁺イオンの見かけの拡散係数から評価した。得られた Cs⁺イオンの見かけの拡散係数は、拡散温度 323 および 313 K では Ca²⁺イオン当量分率に依存せず、ほぼ一定の値を示した。しかし、298 および 288 K では Ca²⁺イオン当量分率の増加とともに減少する傾向が認められた。これは、温度によってその傾向が異なるものの、Cs⁺イオンの拡散に限ればバリア性能に及ぼす Ca 型化の影響は小さい、あるいは Ca 型化に伴って緩衝材のバリア性能が向上することを示している。

Na/Ca 混在型モンモリロナイト中の Cs⁺イオンの見かけの拡散係数の温度依存性から求めた拡散の活性化エネルギーは、Ca²⁺イオン当量分率が 0 (Na 型) から 0.75 の間で、34 kJ mol⁻¹ から 38 kJ mol⁻¹ に徐々に増加する傾向を示したが、その後急激に増加し、Ca²⁺イオン当量分率 0.94 および 1.0 (Ca 型) で 49 kJ mol⁻¹ を示した。活性化エネルギーのこうした急激な変化は、収着のエンタルピーの変化だけでは説明できず、Cs⁺イオンの拡散プロセスの変化に起因することが示唆された。

Na/Ca 混在型のモンモリロナイト試料中の Cs⁺イオンに対して、Na 型および Ca 型モンモリロナイトがそれぞれ独立して拡散に寄与すると仮定して、そのうちの Ca 型モンモリロナイトの寄与分を計算により求めた。この結果、Ca²⁺イオン当量分率 0.50 における Ca 型モンモリロナイトの寄与率は 0.45 と大きいことが明らかになった。このことは Na⁺イオンと Ca²⁺イオンとの置換反応が選択的に層間で進行し、Ca²⁺イオン当量分率の低い条件下においても Ca 型化が Cs⁺イオンの拡散に影響を及ぼしていることを示し、Cs⁺イオンが主にモンモリロナイト層間を拡散していることを示したものである。

第3章 ベントナイト随伴鉱物の溶解およびオーバーパックスの腐食反応に伴う緩衝材の変質過程に関する研究

3.1 はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、工学バリアの一つであるオーバーパックスは、特に放射能レベルの高い処分後数百年から千年の間の核種封じ込めに極めて重要な役割を担っている。このため、地層処分の安全評価を行うに当たっては、その間のオーバーパックスの健全性を左右する腐食反応が大きな問題となる。とくに、スイスおよび日本においては、緩衝材として圧密したベントナイトが、またオーバーパックス材として炭素鋼がそれぞれ候補に挙げられていることから、圧密したベントナイト中の炭素鋼の腐食挙動の解明が重要な課題とされている[2,3]。

地層処分環境下の炭素鋼の腐食速度は、処分環境の化学的條件、腐食生成物の移行など、様々な因子の影響を受けると考えられる。このうち、処分環境の化学的條件については、核種の移行挙動とも密接に関連していることから、Na スメクタイトのイオン交換反応、方解石の溶解および黄鉄鉱の酸化還元反応に注目したベントナイト-水反応の検討がなされている[34]。また、腐食生成物の移行については、1章で述べたように、核種の鉄腐食生成物への収着および非晶質鉄鉱物の結晶化過程における固定作用が期待されること[4]、腐食生成物がオーバーパックス近傍に留まることにより腐食に対する一種の保護層の形成が期待されること[5]、鉄の腐食生成物の緩衝材中の分布が酸化還元雰囲気敏感な核種の移行を検討する上で重要な情報であること[6,7]などから、圧密したベントナイト中の鉄イオンの移行挙動に関する研究が行われ、見かけの拡散係数が報告されている。

黄鉄鉱は、ベントナイト中に随伴鉱物として含まれ、その強い還元作用がオーバーパックスの腐食挙動に好影響を及ぼすことが期待されている。例えば、廃棄物埋設時に廃棄物とともに地下処分場に持ち込まれた酸素は、そのほとんどが早い時期にこの黄鉄鉱によって消費されるとされ、オーバーパックスの腐食は主に還元雰囲気下の水素発生型の反応によって極めて遅い速度で、なおかつ均一に進行すると考えられている[3]。しかし、その一方で、示差熱分析で得られた黄鉄鉱の酸化の温度が 773K 前後であるにもかかわらず[29]、黄鉄鉱は大気雰囲気の中においても徐々に酸化することが報告されてい

る[23]。これはすなわち、ガラス固化体搬入直後から地下処分場を埋め戻すまでの間に、ベントナイト緩衝材中の黄鉄鉱の酸化が、ガラス固化体からの熱と大気からの酸素の供給を受けて進行する可能性を示唆しており、従って、その後処分環境を還元雰囲気を保つのに十分な量の黄鉄鉱が残存し得るかについては検討の余地がある。また、黄鉄鉱の酸化は、反応生成物として硫酸をその雰囲気にもたらし、pHの低下など腐食環境の変化を引き起こすことも考慮する必要がある。

そこで本研究ではまず、黄鉄鉱の酸化反応に着目し、378Kに保持したオープン中でベントナイト試料を乾燥させた際の黄鉄鉱の酸化挙動を、ベントナイト中の黄鉄鉱量、ベントナイト懸濁液のpHおよび硫酸イオン濃度の経時変化から評価した。

次に、黄鉄鉱の酸化状態を変えた圧密ベントナイト中のオーバーパック模擬材の腐食実験を行った。従来、オーバーパック模擬材の腐食速度は、試料の重量減あるいはカソード反応で生じる水素ガス量から評価されてきた[35,36]。しかし地層処分環境下での腐食速度は極めて小さいことから、実験期間の長期化や微量分析などの実験上の困難が伴っていた。そこで、本研究では、オーバーパック模擬材に放射化した鉄箔を用い、その中の放射性核種であるFe-59を追跡することで微量分析を可能とし、さらにベントナイト中のFe-59の濃度分布を求めることにより腐食生成物のベントナイト中の移行挙動に関する情報も併せて収集する手法を考案し、採用した。ここでは、この放射化鉄箔を用いた実験方法により、鉄箔の平均腐食速度を求めるとともに、鉄腐食生成物のベントナイト中の見かけの拡散係数を求め、それらに及ぼす黄鉄鉱の酸化の影響を評価した。また、同様の実験を非放射化鉄箔試料を用いて行い、腐食生成物の酸化還元状態を1,10-フェナントロリン吸光度法によって明らかにするとともに、FT-IRによる分析を試み、ベントナイト緩衝材中の鉄オーバーパック材の腐食挙動の解明を目指した。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 黄鉄鉱の酸化挙動

ベントナイト中の黄鉄鉱の酸化挙動は、ベントナイト試料を378Kに保持したオープン中で、一定期間乾燥させた後の黄鉄鉱量、蒸留水に懸濁させた際の懸濁液のpHおよ

び硫酸イオン濃度を測定することによって明らかにした。ベントナイト試料には、クニミネ工業（株）製クニゲルーV1を用いた。クニゲルーV1の鉱物組成をTable 3-1に示す[37]。黄鉄鉱の定量は、Schneiderらの報告[38]による方法に従った。これは、塩酸と硝酸に対する黄鉄鉱の溶解量の差から黄鉄鉱の存在量を間接的に求めるものである。各溶液中の鉄濃度の測定は、1,10-フェナントロリン吸光光度法によって行った。吸光度の測定には、（株）島津製作所製紫外可視分光光度計UV-160Aを用いた。一方、懸濁液のpHは、所定の期間乾燥させたベントナイト試料を蒸留水中に液-固比10となるように入れ、30分間スターラーで攪拌したのち測定した。また、pH測定後の懸濁液をミリポアフィルター(MILLEX-VV、0.1 μm)で濾過し、濾液中の硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ（日本ダイオネクス（株）製QIC）で測定し、懸濁液の硫酸イオン濃度を決定した。なお、用いた試薬はすべて関東化学（株）製特級試薬である。

3. 2. 2 平均腐食速度および腐食生成物の見かけの拡散係数の決定

ベントナイト中の鉄の腐食速度および腐食生成物の見かけの拡散係数は、放射化鉄箔を試料として用いて腐食実験の結果から求めた。まず、2章で用いたアクリル製セル(図2-1)にベントナイト試料を入れて圧密し、それをステンレス鋼製焼結フィルターを介して蒸留水と接触させ、膨潤させた。次に、乾燥密度 1.2Mg m^{-3} の2個のベントナイト試料(直径20mm、長さ20mm)の間に、図3-1に示すように、放射化鉄箔試料を挟み込み一定期間腐食させた。放射化鉄箔試料は、ニラコ(株)製の鉄箔(純度99.999%、厚さ0.075mm、直径18mm)を京都大学原子炉実験所のKUR圧気輸送管(No.2)において中性子束 $2.75 \times 10^{17}\text{n m}^{-2}\text{s}^{-1}$ で60分間照射して得た。照射直後の鉄箔試料のFe-59の放射能は $1.3 \times 10^5\text{Bq}$ である。腐食終了後、鉄箔をベントナイトから剥がし取り、蒸留水中で超音波洗浄した。また、ベントナイトは鉄箔との接触面から図2-3に示したセクションングジグを用いて一定距離毎にスライスした。洗浄液中およびスライス片中のFe-59の放射能は、NaIシンチレーションカウンター(Aloka(株)製ARC-380)で測定した。

放射能測定の結果から、鉄の平均腐食速度を求めた。まず、鉄箔より溶出した全放射

能 A_{total} (Bq)は、

$$A_{total} = \sum_{i=1}^n A_i + A_{surf} \quad , \quad (3-1)$$

で与えられる。ここで、 A_i は各スライス片中の Fe-59 の放射能(Bq)、 A_{surf} は鉄箔に付着していた鉄腐食生成物の Fe-59 の放射能(Bq)、 n はスライス片の数である。

鉄箔の腐食量、 W_{cor} (kg)は、鉄箔の Fe-59 の比放射能 A_{sp} (Bq kg⁻¹)から、次式によって求めた。

$$W_{cor} = \frac{A_{total}}{A_{sp}} \quad , \quad (3-2)$$

後に述べるように鉄箔の腐食が不均一であることを示唆する結果が認められたが、ここでは鉄箔の腐食が均一腐食であると仮定して、実験期間中の平均腐食速度 R_{cor} (m y⁻¹)を次式を用いて求めた。

$$R_{cor} = \frac{W_{cor}}{\rho S t_{exp}} \quad , \quad (3-3)$$

ただし、 ρ は鉄の密度(kg m⁻³)、 S は試料の表面積(m²)、 t_{exp} は腐食時間(y)である。

一方、腐食生成物のベントナイト中の濃度分布は、拡散源濃度一定と仮定して解いた、Fick の第 2 法則の解である次式で示される[25]。

$$C(x,t) = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right\} \quad (3-4)$$

ここで、 C_0 は拡散源濃度(count m⁻³)、 D_a は腐食生成物の見かけの拡散係数(m² s⁻¹)である。

放射能測定で得られたベントナイト中の放射能の濃度分布に対し、(3-4)式を最小二乗法により適合させ、鉄の腐食生成物の見かけの拡散係数を求めた。

3. 2. 3 腐食生成物の分析

ベントナイト中の鉄の腐食生成物の酸化還元状態の決定は、1,10-フェナントロリン吸光光度法[39]によって行った。まず、非放射化鉄箔試料を放射化鉄箔試料の場合と同

様の方法で腐食させた後、ベントナイト試料をスライスし、スライス片を 3M 塩酸中に入れて 90 分間保持し、その中の鉄の腐食生成物を溶出させた。次に、溶出液を遠心分離し、上澄み液中の鉄濃度および 2 価の鉄の濃度を 1,10-フェナントロリン吸光光度法によって求めた。なお、実験操作中の試料の酸化を防ぐため、ベントナイトのスライスおよび溶解は窒素ガス置換したグローブボックス内で行った。

腐食生成物の FT-IR による分析は、KBr 錠剤法によって行った。腐食生成物は、窒素雰囲気グローブボックス内で KBr 粉末と混合し、加圧成型して錠剤とした。赤外吸収スペクトルは、(株) 島津製作所製フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR-8600PC を用いた。測定は、分解能 0.5、波数範囲 $4600\sim 400\text{cm}^{-1}$ 、積算回数 100 回とした。なお、大気中の炭酸ガスおよび水蒸気の影響を除くため、試料室は乾燥窒素ガスでパージした。

表 3-1 クニゲル-V1 の鉱物組成[37]

Mineral	Contents / wt%
Smectite	46-49
Quartz	0.5-0.7
Chalcedony	37-38
Plagioclase	2.7-5.5
Calcite	2.1-2.6
Dolomite	2.0-2.8
Analcime	3.0-3.5
Pyrite	0.5-0.7

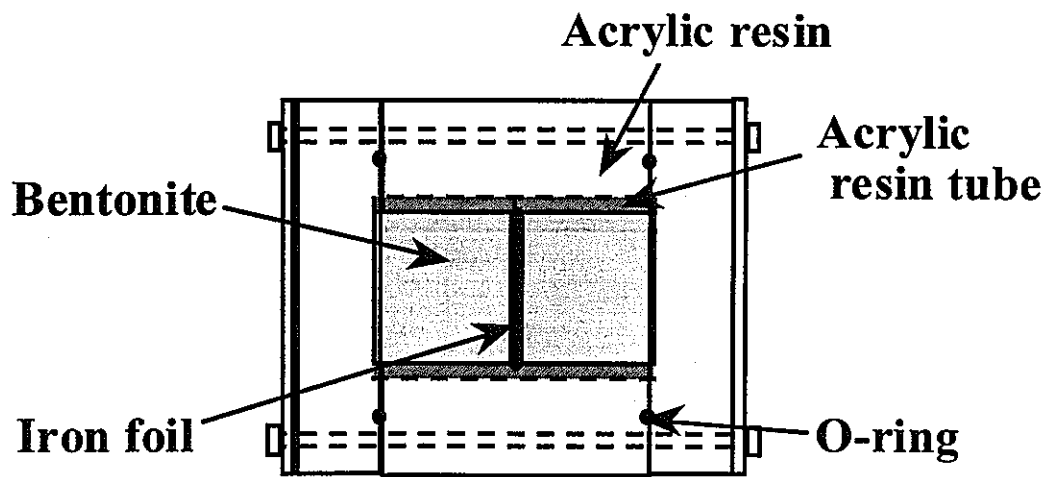


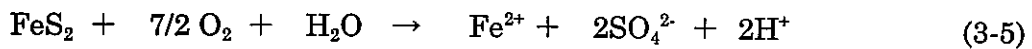
図 3 - 1 鉄箔試料の腐食実験

3. 3 結果と考察

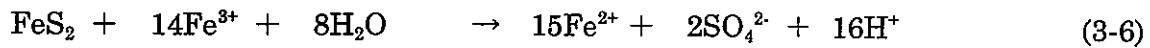
3. 3. 1 黄鉄鉱の酸化挙動

378K のオープン中で乾燥させたベントナイト試料の懸濁液の pH および硫酸イオン濃度の経時変化を図 3-2 に、黄鉄鉱含有量の経時変化を図 3-3 に示す。ベントナイト試料の乾燥時間が増加するとともに、懸濁液の pH の減少と硫酸イオン濃度の増加が認められた。また、ベントナイト中の黄鉄鉱量は乾燥時間の増加とともに減少することが認められた。

黄鉄鉱は、酸素を含む水溶液中で、



の反応によって酸化する。また、pH が 3 以下では、3 価の鉄の溶解度が上がるため、黄鉄鉱は酸素の有無に関わらず、



の反応により酸化する[40]。さらに、773K 付近では、酸化および熱分解反応が起こるとされている[29]。これらのうち、(3-5)式の反応は、大気雰囲気下のベントナイト懸濁液中で進行し、懸濁液の pH の低下ならびに硫酸イオン濃度の増加をもたらすことが報告されている[34]。

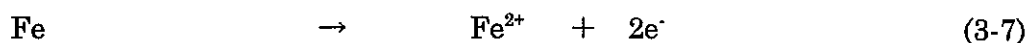
本研究において観察された変化は、pH がアルカリ側の領域であったこと、黄鉄鉱量と pH の減少および硫酸イオン濃度の増加が観察されたこと、硫酸イオンの増加量が黄鉄鉱の酸化反応で生じる硫酸イオンの量とほぼ一致することから、(3-5)式の反応によるものと考えられる。このことは、ベントナイト中の黄鉄鉱は、378K のオープン中においても、表面吸着水などのベントナイト試料中に残留している水あるいは大気中の水蒸気と酸素により酸化することを示している。このため、実験あるいは実際の処分時において、ベントナイト試料の保存あるいは乾燥処理などの履歴の違いにより、ベントナイト試料中に含まれている黄鉄鉱の酸化の程度が異なる可能性がある。また、ガラス固化体搬入直後の処分場では、ベントナイト緩衝材がガラス固化体からの熱と大気からの酸素の供給を受けた場合に、かなり早い時期から黄鉄鉱の酸化が進む可能性があることを示唆している。

3. 3. 2 鉄の腐食速度

鉄の腐食速度に与える黄鉄鉱の酸化の影響を検討するため、乾燥時間の異なるベントナイト試料を用いて鉄の腐食実験を行った。24 時間乾燥させたベントナイト試料ではほとんどの腐食生成物が鉄箔近傍にとどまっていたのに対し、100 日以上乾燥させた試料では腐食生成物の移行による濃度分布が認められた。腐食生成物の移行が認められた試料に対して、腐食生成物の濃度分布に拡散源濃度一定と仮定して解いた拡散方程式の解である(3-4)式を最小自乗法により適合させ、腐食生成物のベントナイト中の見かけの拡散係数を求めた。乾燥時間が 119 日および 203 日のベントナイト試料中の鉄の腐食生成物の濃度分布を、最適化曲線とともに図 3-4 および図 3-5 に示す。最適化曲線は測定された濃度分布をほぼ再現している。このようにして得られた見かけの拡散係数は、119 日乾燥試料では $1.0\sim 3.4\times 10^{-13}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ 、203 日乾燥試料で $9.6\times 10^{-13}\sim 1.7\times 10^{-12}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ となった。24 時間乾燥させたベントナイト試料ではほとんどの腐食生成物が鉄箔近傍にとどまっていたことを考えると、黄鉄鉱の酸化が腐食生成物の移行挙動に影響を及ぼしていることがわかる。

移行が認められた腐食生成物の分布は、多くの場合、鉄箔をはさんで左右非対称となった。これは、鉄箔が腐食する際、

アノード反応：



カソード反応：



の 2 つの反応のうち、いずれかが片側で選択に起ったことにより、酸化還元雰囲気や pH などの違いが生じ、腐食生成物の拡散がそれらの影響を受けたことに起因すると考えられる。

一方、全溶出放射線量から(3-3)式を用いて求めた鉄箔の平均腐食速度は、24 時間乾燥させたベントナイト試料中では最大で $3.2\times 10^{-6}\text{m y}^{-1}$ であったのに対し、100 日以上乾燥させた試料中では $7.7\times 10^{-6}\sim 1.4\times 10^{-5}\text{m y}^{-1}$ の値を示し、黄鉄鉱の酸化の程度の違

いにより、平均腐食速度も影響を受けることが明らかになった。

3. 3. 3 腐食生成物の分析

腐食ならびに腐食生成物の移行挙動をより詳細に検討するため、非放射化鉄箔を用いた同様の腐食実験を行い、生成した腐食生成物の酸化還元状態を 1,10-フェナントロリン吸光光度法によって決定した。ベントナイトスライス片からの鉄の腐食生成物の溶出は、3M 塩酸中で 90 分間行うこととした。予備実験から、2 価の鉄の酸素による酸化あるいは(3-6)式に示した黄鉄鉱による 3 価の鉄の還元などの溶出処理中の鉄の酸化還元状態の変化は無視しうることを確認した。しかし、この方法では、ベントナイト試料からの鉄の溶出量は濃塩酸中で半日溶出する方法の約 60%に低下することがわかった。鉄の腐食生成物は腐食反応時の温度が低く、また反応時間も短いので、比較的溶けやすい非晶質の形に留まっていると考えられる。従って、実験結果は鉄腐食生成物の酸化還元状態を反映し得るものと考えられるが、ここではベントナイト中に存在する鉄の酸化還元状態を推定する一つの目安を与えると考えらるにとどめる。

図 3-6 に、この方法によって求めた膨潤前のベントナイト中に含まれる 2 価鉄/全鉄比の、ベントナイトの乾燥時間に対する依存性を示す。測定値にばらつきがみられるが、乾燥開始から 100 日程度まではほぼ全量が 2 価の鉄であったのに対し、それ以降 2 価の鉄の割合は乾燥時間の増加とともに減少する傾向を示した。これは、オープン中での乾燥時間が増すにつれて、黄鉄鉱の酸化反応が進行し黄鉄鉱以外の鉄化合物が増加するとともに、徐々にその中の 2 価の鉄の酸化も進行していることを示しているものと思われる。

次に、203 日間乾燥させたベントナイト試料中で鉄箔を約 60 日間腐食させて得られた濃度分布の一例を図 3-7 に示す。全鉄の濃度は鉄箔近傍で高い値を示すとともに鉄箔から離れるに従い徐々に減少し、放射化鉄箔を用いて行った実験結果とほぼ一致した。2 価鉄/全鉄比に着目すると、鉄箔近傍において 2 価鉄/全鉄比は高く、腐食生成物の移行に寄与しているのは主として 2 価の鉄であることがわかる。また、2 価の鉄の分布とは逆に、3 価の鉄の量は鉄箔に近づくにつれ減少する傾向にあり、鉄箔の近傍ではほ

とんど認められない。これは、ベントナイト中に元から含まれていた 3 価の鉄の酸化物あるいは水酸化物が溶解・移行したことを示している。この原因として、鉄の腐食に伴う pH の変化あるいは鉄の腐食のカソード反応の一部が 3 価の鉄の還元反応によって分担されたことなどが考えられる。しかしながら、最初に述べたように、ここでの分析は黄鉄鉱以外の鉄を全量溶出したものではないため、今後、溶出条件を変えた実験ならびに放射化鉄箔からの腐食生成物に対する同様の分析が必要である。

FT-IR によって求めた、腐食実験前後の粘土試料の赤外吸収スペクトルを図 3-8 および図 3-9 に示す。腐食前のベントナイト試料の吸収スペクトルである図 3-8 では、 3600cm^{-1} 付近でのモンモリロナイトの八面体の OH 基の伸縮振動に起因する吸収、 $3500\text{-}3400\text{cm}^{-1}$ 付近での層間水の O-H の伸縮振動に起因する幅広い吸収、 $1100\text{-}950\text{cm}^{-1}$ 付近での Si-O の伸縮振動に起因する強い吸収など、ベントナイトの主たる構成鉱物であるモンモリロナイトに特有の吸収ピークが認められた。一方、図 3-9 に示す腐食実験後の鉄箔近傍の粘土試料の赤外吸収スペクトルでは、図 3-8 に認められるモンモリロナイトに起因する吸収ピークに加えて、 $3500\text{-}3300\text{cm}^{-1}$ 付近での幅広い吸収と、 1100cm^{-1} 付近での強い吸収が認められた。二つの吸収ピークは、それぞれ、結晶水の O-H の伸縮振動に起因する吸収、 SO_4^{2-} イオンの S-O の三重縮重振動に起因する吸収であり、硫酸塩の特徴的なピークである。すでに述べたように、鉄腐食生成物はベントナイト-鉄界面に 2 価の鉄として析出すると考えられる。また、黄鉄鉱の酸化により粘土試料中には SO_4^{2-} イオンが存在することなどから、FT-IR で認められた硫酸塩は、鉄箔から溶出した Fe^{2+} イオンと SO_4^{2-} イオンとの反応によって生成した硫酸第一鉄であると考えられる。すなわち、FT-IR 測定によって鉄箔近傍の 2 価の鉄の形態が硫酸第一鉄であると示唆された。

以上に述べたように、ベントナイト試料乾燥中の黄鉄鉱の酸化による試料中の酸化還元状態、pH、硫酸イオン濃度の変化は、ベントナイト中の鉄の腐食挙動ならびに腐食生成物の移行挙動に顕著な差をもたらすことが明らかになった。

このうち、平均腐食速度については、硫酸イオンは 3000ppm 程度までは腐食速度に対してほとんど影響を及ぼさないことが報告されている[41,42]。従って、腐食速度に対してベントナイト中の酸化還元状態あるいは pH が寄与した可能性が高い。Fe-H₂O 系の Eh-pH 図によると、pH が約 9~13 の水溶液中において鉄はほぼ不働態領域にあ

るが、還元雰囲気下で pH が低下すると腐食領域に入ることがわかる[43]。圧密・膨潤したベントナイト中の鉄に対して、この図をそのまま適用するには多少問題があるが、一つの目安として、黄鉄鉱の酸化に伴う pH の低下と鉄の平均腐食速度の増加との関連を示唆している。

一方、腐食生成物の移行挙動についても、長時間乾燥させたベントナイト試料で鉄の腐食生成物の見かけの拡散係数が増加した理由として、黄鉄鉱の酸化に伴う pH の低下の寄与が挙げられる。Idemitsu らは、鉄イオンのベントナイト中の見かけの拡散係数を炭素鋼共存系および非共存系で測定し、炭素鋼共存系で拡散係数が高い値を示すことを報告している。また、その違いは、酸化雰囲気となる炭素鋼非共存系と還元雰囲気となる共存系での鉄イオンの化学形の相違に起因すると説明している[6]。しかし、鉄箔共存下で実験を行った本研究においては、移行した鉄の腐食生成物のほとんどが2価の鉄であり、観測された鉄の腐食生成物の見かけの拡散係数の増加を酸化還元雰囲気の相違で説明することはできない。固相が $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の時の2価の鉄の水に対する溶解度[44]を見ると、pH が 10.5 では $\text{Fe}(\text{OH})^+$ が溶液中に主に存在するのに対して、pH が低下するにつれて Fe^{2+} の割合が急激に増加し、pH が 9 では2価の鉄のほとんどが Fe^{2+} となっていることがわかる。このことは、黄鉄鉱が酸化し pH が低下するにつれ、ベントナイト中を移行している鉄の腐食生成物の化学形が、 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ から Fe^{2+} へ変化している可能性を示唆している。また、pH の低下は、鉄イオンのベントナイトへの収着係数の減少をもたらし、見かけの拡散係数を引き上げる可能性も考えられ、ベントナイト中の鉄の腐食挙動および腐食生成物の移行挙動を把握する上で、これらについて今後より詳細な検討が必要と思われる。

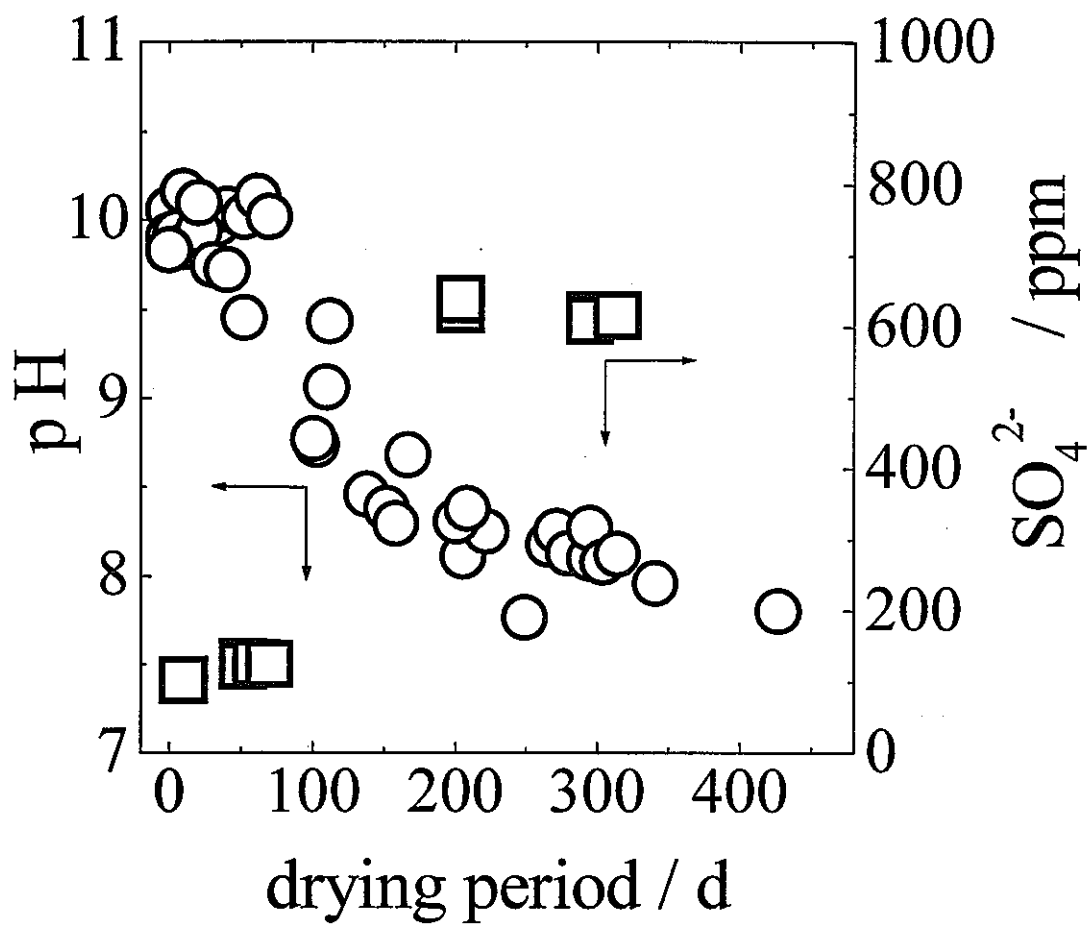


図 3-2 ベントナイト試料の乾燥時間とその懸濁液のpHおよび硫酸イオン濃度との関係 (乾燥: 378K、大気雰囲気オープン中)

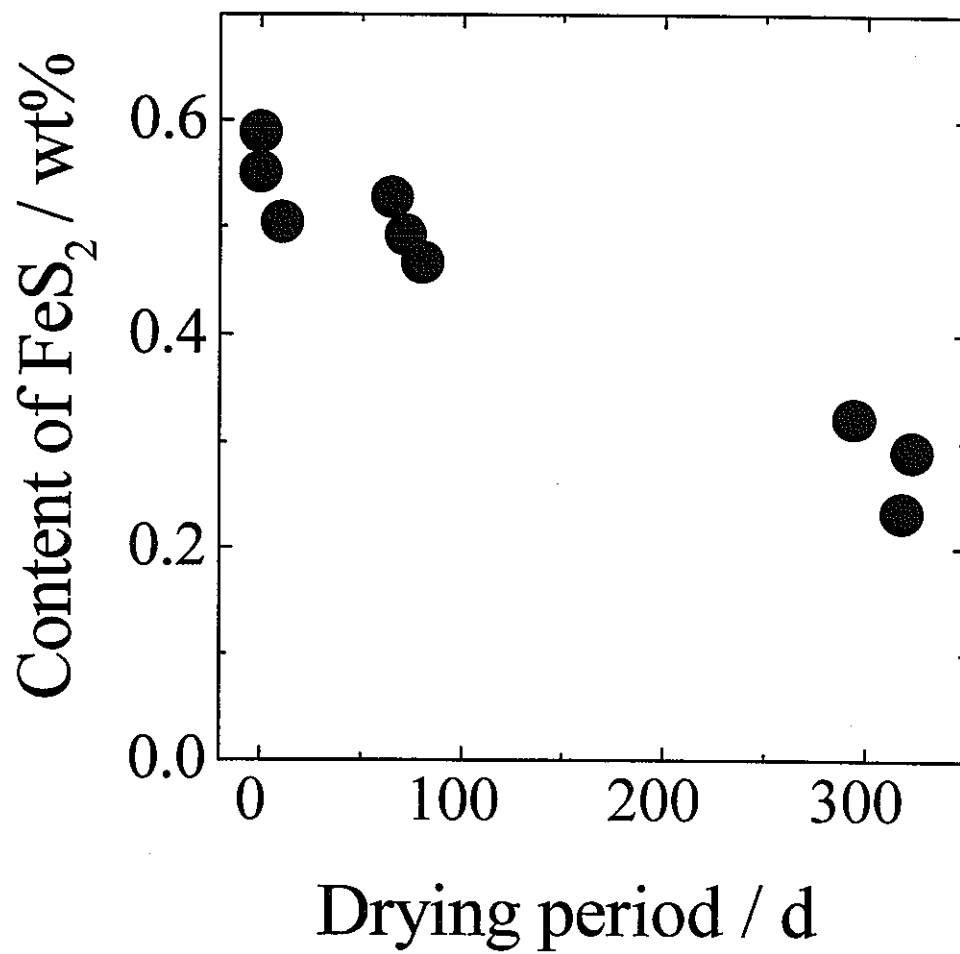


図 3-3 ベントナイト試料の乾燥時間とその懸濁液のpHおよび硫酸イオン濃度との関係 (乾燥: 378K、大気雰囲気オープン中)

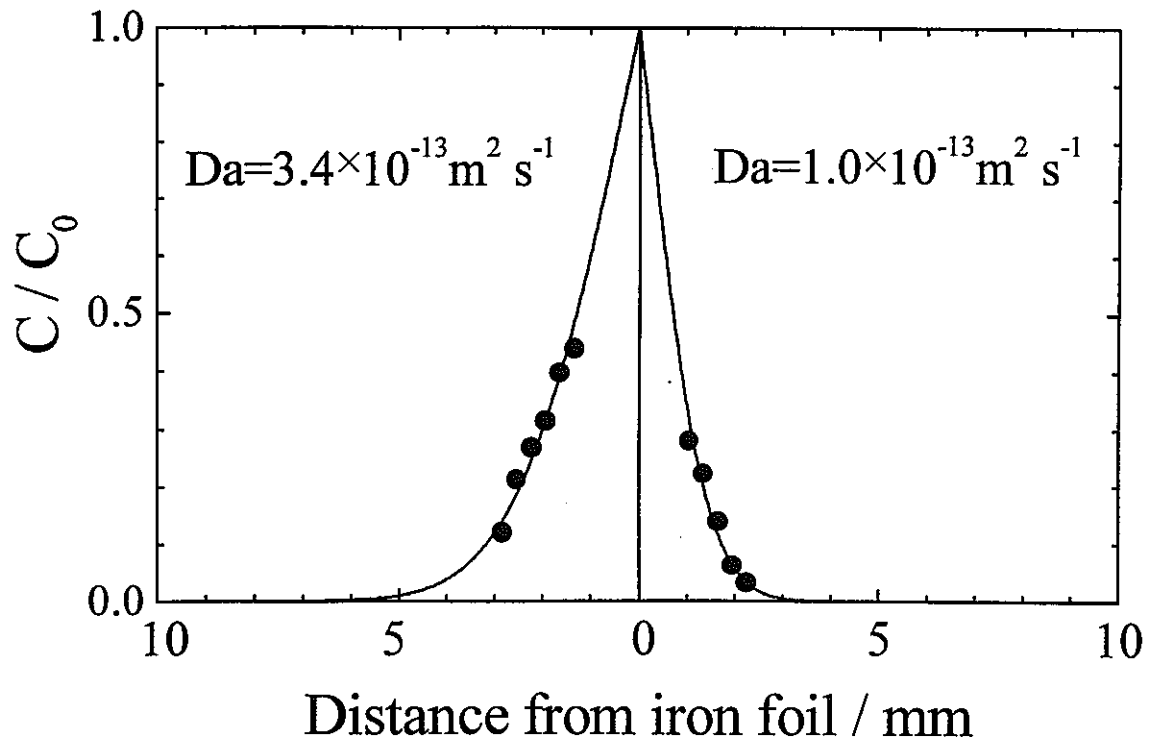


図3-4 ベントナイト試料中の鉄の腐食生成物の濃度分布
 (乾燥密度 : 1.2 Mg m^{-3} ; 乾燥時間 : 119d; 腐食時間 : 64d, 腐食温度, 303K)

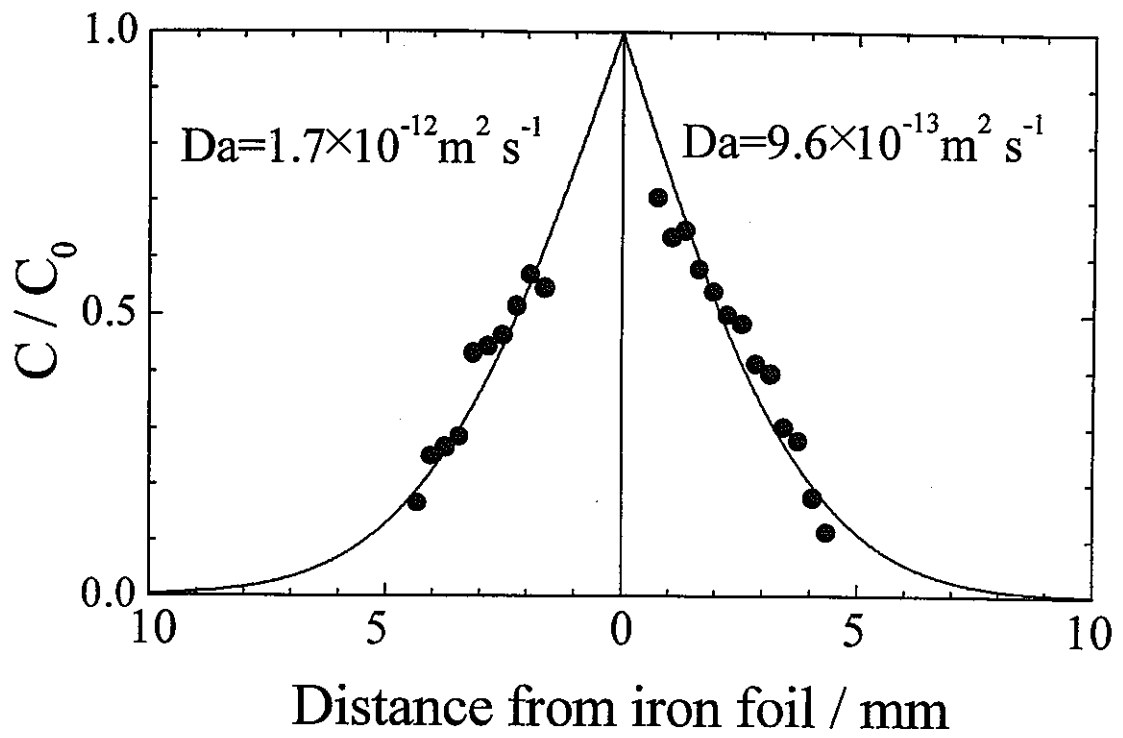


図3-5 ベントナイト試料中の鉄の腐食生成物の濃度分布
 (乾燥密度: 1.2 Mg m^{-3} ; 乾燥時間: 203d; 腐食時間: 59d, 腐食温度: 303K)

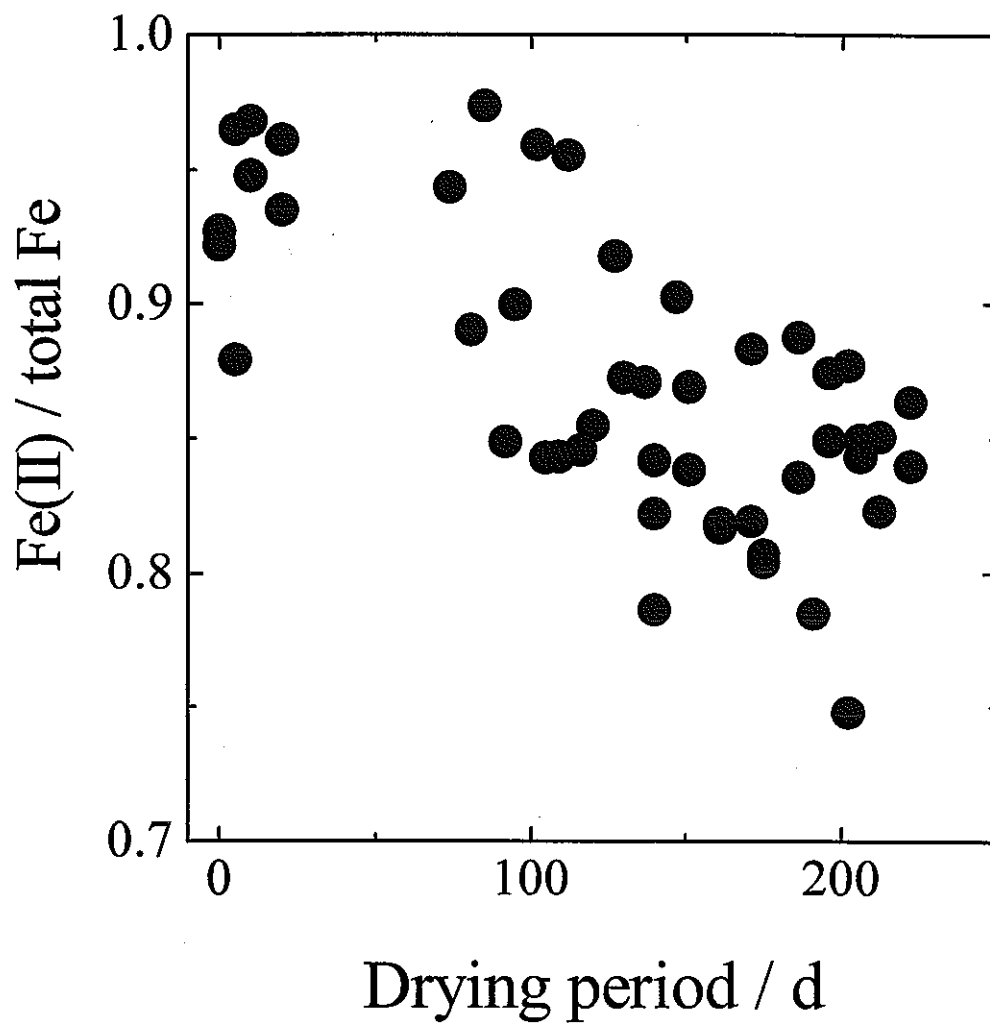


図3-6 ベントナイト中の鉄の2価鉄/全鉄比の乾燥時間依存性

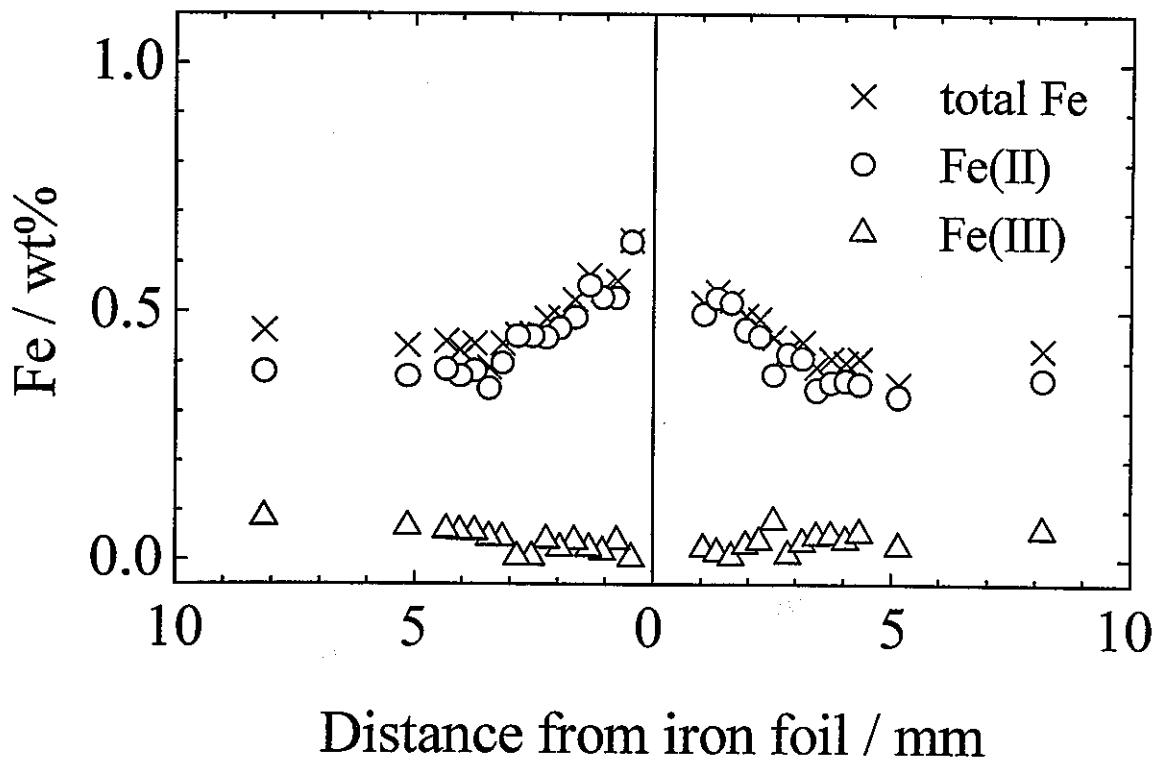


図3-7 ベントナイト試料中の全Fe、Fe(II) および Fe(III)の濃度分布
 (乾燥密度: 1.2 Mg m^{-3} ; 乾燥時間: 203d; 腐食時間: 59d, 腐食温度: 303K)

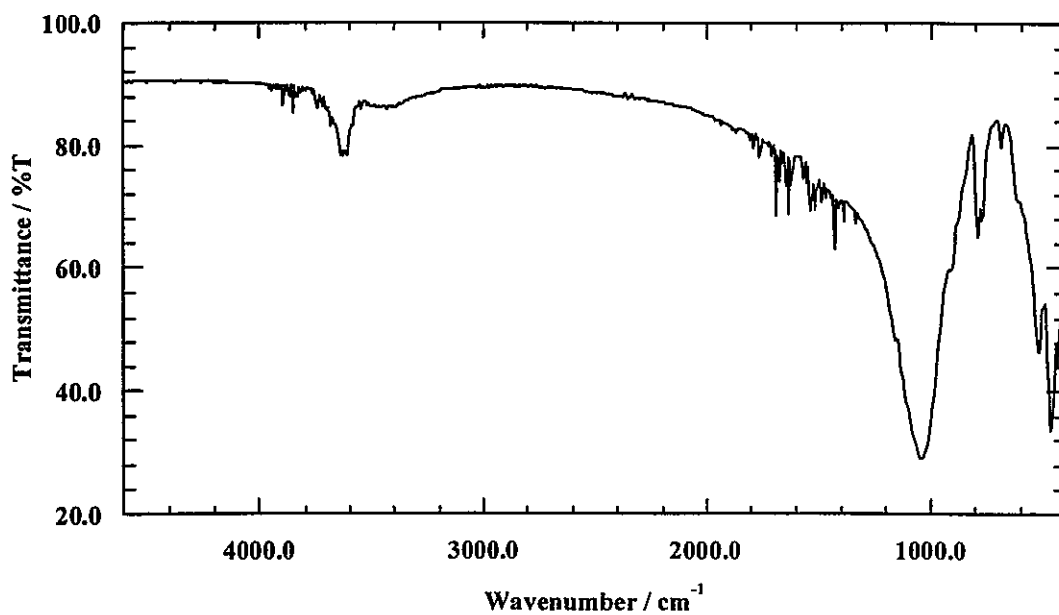


図3-8 クニゲル-V1の赤外吸収スペクトル

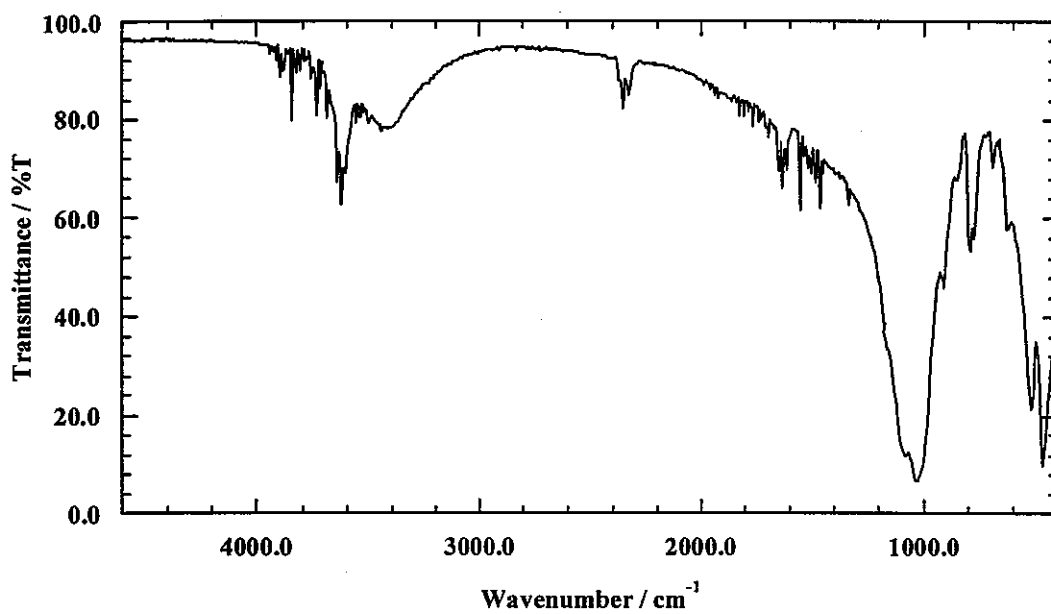


図3-9 鉄腐食生成物を含むクニゲル-V1の赤外吸収スペクトル

3. 4 まとめ

地層処分の安全評価の基礎研究として、ベントナイト中に存在する黄鉄鉱に着目し、ベントナイトの乾燥中における黄鉄鉱の酸化挙動を調べた。黄鉄鉱の定量分析、ベントナイト懸濁液の pH ならびに硫酸イオン濃度の測定結果から、乾燥中において黄鉄鉱の酸化が徐々に進行することを明らかにした。これは、ベントナイトの保存あるいは乾燥処理などの履歴の違いにより、ベントナイト中に含まれている黄鉄鉱の酸化の程度が異なる可能性を示すとともに、ベントナイト緩衝材がガラス固化体搬入直後の処分場においてガラス固化体からの熱と大気からの酸素の供給を受けた場合に、その中の黄鉄鉱の酸化がかなり早い時期から進行する可能性を示唆している。

そこで黄鉄鉱の酸化が鉄の腐食速度ならびに腐食生成物の移行挙動に与える影響を評価するため、乾燥時間の異なったベントナイト試料を用いて鉄の腐食実験を行った。放射化鉄箔試料を用いた実験から得られた平均腐食速度および鉄の腐食生成物の見かけの拡散係数は、乾燥時間の違いによって異なった値を示した。1,10-フェナントロリン吸光光度法によって、腐食生成物の酸化還元状態を検討し、腐食生成物の移行に寄与しているのは主として2価の鉄であると推定した。また、FT-IRによる分析の結果、鉄箔近傍の2価の鉄の一形態が硫酸第一鉄であることが示唆された。これらの結果から、ベントナイト中の鉄の腐食ならびに腐食生成物の移行挙動が、黄鉄鉱の酸化に伴う pH の低下の影響を受けている可能性を明らかにした。

4章 結 論

地層処分の安全評価の基礎研究として、粘土緩衝材の長期にわたる性能劣化の影響を、モンモリロナイトのCa型化に伴うCs⁺イオンに対するバリア性能の変化から検討した。さらに、ベントナイトの随伴鉱物である黄鉄鉱に対して、ベントナイトの乾燥中の酸化挙動を調べるとともに、それとオーバーパックの腐食および腐食生成物の移行挙動との関係を検討した。

粘土緩衝材のCa型化に伴うバリア性能の変化は、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトを徐々にNa型からCa型に変化させた試料中でのCs⁺イオンの見かけの拡散係数から評価した。得られたCs⁺イオンの見かけの拡散係数は、拡散温度323および313 KではCa²⁺イオン当量分率に依存せず、ほぼ一定の値を示した。しかし、298および288 KではCa²⁺イオン当量分率の増加とともに減少する傾向が認められた。これは、温度によってその傾向が異なるものの、Cs⁺イオンの拡散に限ればバリア性能に及ぼすCa型化の影響は小さいか、あるいはCa型化に伴って緩衝材のバリア性能が向上することを示している。

Na/Ca混在型モンモリロナイト中のCs⁺イオンの見かけの拡散係数の温度依存性から求めた拡散の活性化エネルギーは、Ca²⁺イオン当量分率が0 (Na型) から0.75の間で、34 kJ mol⁻¹から38 kJ mol⁻¹に徐々に増加する傾向を示したが、その後急激に増加し、Ca²⁺イオン当量分率0.94および1.0 (Ca型) で49 kJ mol⁻¹を示した。活性化エネルギーのこうした急激な変化は、収着のエンタルピーの変化だけでは説明できず、Cs⁺イオンの拡散プロセスの変化に起因することが示唆された。

Na/Ca混在型のモンモリロナイト試料中のCs⁺イオンに対して、Na型およびCa型モンモリロナイトがそれぞれ独立して拡散に寄与すると仮定して、そのうちのCa型モンモリロナイトの寄与分を計算により求めた。この結果、Ca²⁺イオン当量分率0.50におけるCa型モンモリロナイトの寄与率は0.45と大きいことが明らかになった。このことは、Na⁺イオンとCa²⁺イオンとの置換反応が選択的に層間で進行するCa²⁺イオン当量分率の低い条件下においても、Ca型化がCs⁺イオンの拡散に影響を及ぼしていることを示し、Cs⁺イオンが主にモンモリロナイト層間を拡散していることを示したものとと言える。

ベントナイト中に存在する黄鉄鉱に着目した研究においては、ベントナイトを乾燥した際の黄鉄鉱の酸化挙動を調べ、黄鉄鉱の定量分析、ベントナイト懸濁液のpHならび

に硫酸イオン濃度の測定結果から、乾燥中において黄鉄鉱の酸化が徐々に進行することを明らかにした。これは、ベントナイトの保存あるいは乾燥処理などの履歴の違いにより、ベントナイト中に含まれている黄鉄鉱の酸化の程度が異なる可能性を示すとともに、ベントナイト緩衝材がガラス固化体搬入直後の処分場においてガラス固化体からの熱と大気からの酸素の供給を受けた場合に、その中の黄鉄鉱の酸化がかなり早い時期から進行する可能性を示唆している。

黄鉄鉱の酸化が鉄の腐食速度ならびに腐食生成物の移行挙動に与える影響を評価するため、乾燥時間の異なったベントナイト試料を用いて鉄の腐食実験を行った。放射化鉄箔試料を用いた実験から得られた平均腐食速度および鉄の腐食生成物の見かけの拡散係数は、乾燥時間の違いによって異なった値を示した。1,10-フェナントロリン吸光度法によって、腐食生成物の酸化還元状態を検討し、腐食生成物の移行に寄与しているのは主として2価の鉄であると推定した。また、FT-IRによる分析の結果によって、鉄箔近傍の2価の鉄の一形態が硫酸第一鉄であることが示唆された。これらの結果から、ベントナイト中の鉄の腐食ならびに腐食生成物の移行挙動が、黄鉄鉱の酸化に伴うpHの低下の影響を受けている可能性を明らかにした。

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] Nagra, NAGRA NTB 93-09E, (1994).
- [3] Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Research and development on geological disposal of high-level radioactive waste -First progress report-. PNC TN1410 93-059(1992).
- [4] 大貫敏彦、村上隆、磯部博志、柳瀬信之、佐藤努、*放射性廃棄物研究*, **2**, 137-143(1996).
- [5] Anantatmula, R. P., *Sci. Basis Nucl. Waste Manage. VIII*, 273-278(1985).
- [6] Idemitsu, K., Furuya, H. and Inagaki, Y., *Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XVI*, 467-474(1993).
- [7] 出光一哉、*放射性廃棄物研究*, **1**, 43-52(1994).
- [8] Torstenfelt, B., SKB Tech. Rep. 86-14, (1986).
- [9] Neretnieks, I., *Nucl. Technol.* **71**, 458-470 (1985).
- [10] Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M. and Sasaki, N., *J. Nucl. Sci. Technol.* **29**, 873-882 (1992).
- [11] Kim, H., Suk, T., Park, S. and Lee, C., *Waste Manage.* **13**, 303-308 (1993).
- [12] Muurinen, A., Penttilä-Hiltunen, P. and Uusheimo, K., *Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XII*, 743-748 (1989).
- [13] Cheung, S. C. H. and Gray, M. N., *ibid.*, 677-681 (1989).
- [14] Berry, J. A., Bond, K. A., *Radiochim. Acta*, **58/59**, 329-335 (1992).
- [15] Jahnke, F. M. and Radke, C. J., US DOE Rep., LBL-20406 (1985).
- [16] Eriksen, T. E., SKB Tech. Rep. 89-24, (1989).
- [17] Muurinen, A., VTT Publications 168, (1994).
- [18] Kato, H., Muroi, M., Yamada, N., Ishida, H. and Sato, H., *Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XVIII*, 277-284 (1994).
- [19] Sato, H., Yui, M. and Yoshikawa, H., *ibid.*, 269-276 (1994).
- [20] Oscarson, D. W., *Clays Clay Miner.*, **42**, 534-543(1994).
- [21] 出光一哉、内川貞之、古屋廣高、稲垣八穂広、池田孝夫、小山田潔、日本原子力学

- 会「1997年秋の大会」予稿、I38、沖縄(1997).
- [22] 動力炉・核燃料開発事業団委託研究成果報告書、「圧縮ベントナイト中のイオンの拡散に関する研究」, PNC ZJ 1600 98-001(1998).
- [23] Sasaki K., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **21**,4649-4655(1994).
- [24] Choi, J.-W. and Oscarson, D. W., *J. Contaminant Hydrology*, **22**, 189-202(1996).
- [25] Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 11-21(1975).
- [26] Gast, R. G., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **36**, 14-19(1972).
- [27] Bolt, G. H., *Soil Chemistry B. Physico-Chemical Models*. Elsevier, Amsterdam, 208-212(1979).
- [28] Pusch, R., Karnland, O. and Muurinen, A., SKB Tech. Rep. 89-34, (1989).
- [29] 日本粘土学会編、粘土ハンドブック、第2版、技報堂出版、(1987).
- [30] Dufey, J. E., Banin, A., Laudelout, H. G. and Chen, Y., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40**, 310-314(1976).
- [31] Kozaki, T., Sato, Y., Nakajima, M., Kato, H., Sato, S. and Ohashi, H., *J. Nucl. Mater.* (in printing).
- [32] 加藤博康、私信 (1997)
- [33] Iwasaki, T. and Watanabe, T., *Clays Clay Miner.*, **36**, 73-82(1988).
- [34] 油井三和、佐々木康雄、澁谷朝紀、佐藤治夫、*放射性廃棄物研究*, **1**, 33-42(1994).
- [35] Johnston, R. G., Anantatmula, R. P., Lutton, J. M. and Rivera, C. L., *Advances in Ceramics*, **20**, 341-349(1986).
- [36] Simpson, J. P. and Schenk, R., *Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XII*, 389-396(1989).
- [37] 伊藤雅和、岡本真由美、鈴木啓三、柴田雅博、佐々木康雄、ベントナイトの鉱物組成分析、*日本原子力学会誌*, **36**, 1055-1058(1994).
- [38] Schneider, J. W. and Schneider, K., *Ceramic Bull.*, **69**, 107-109(1990).
- [39] 日本工業規格、JIS M0202-1987.
- [40] Stucki, J. W., *Iron in Soils and Clay Minerals*, D. Reidel Publishing Company, 625-675(1985).
- [41] Honda, A., Teshima, T., Tsurudome, K., Ishikawa, H., Yusa, Y. and Sasaki, N., *Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XIV*, **212**, 287-294(1991).
- [42] Nodaka, M., Ishikawa, H., Yusa, Y. and Sasaki, N., *Proc. of the 1989 Joint Int. Waste*

Manage. Conf. , Kyoto, Japan,1989, 1, 589-593(1989).

[43] Wranglén, G. 著, 吉沢四郎, 他訳、金属の腐食防食序論, 化学同人, 54(1973).

[44] Baes,C. F. and Mesmer, R. E., The Hydrolysis of Cations, A Wiley-Interscience publication,
236(1976).