

JNC TN8400 2004-001

圧縮ベントナイト中の C, Cl, I の拡散挙動に及ぼす
ケイ砂混合率及びNaNO₃の影響
(研究報告)

2004 年 5 月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

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大字村松 4-49

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

Inquires 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)
2004

圧縮ベントナイト中の C, Cl, I の拡散挙動に及ぼす
ケイ砂混合率及びNaNO₃の影響

(研究報告)

石寺孝充* 宮本真哉** 佐藤治夫***

要旨

TRU廃棄物処分の安全評価においては、C-14, Cl-36 及びI-129 といった核種のデータ取得が必要であるとともに、硝酸塩の溶出やセメント材料の溶解による地下水の高pH化の影響を評価する必要がある。よって、ケイ砂混合率及びNaNO₃濃度をパラメータとして、高pH条件でCO₃²⁻、Cl⁻及びI⁻のベントナイト中の透過拡散試験を実施し、実効拡散係数（以下 D_e ）及び見かけの拡散係数（以下 D_a ）の取得を行った。さらに、ベントナイト中のCO₃²⁻、Cl⁻、I⁻の拡散挙動について検討を行った。

その結果、CO₃²⁻、Cl⁻、及びI⁻の D_e は $10^{-13} \sim 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ 程度、CO₃²⁻の D_a は $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ 程度、Cl⁻及びI⁻の D_a は $10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ 程度の値が得られた。これらのイオンの D_e 及び D_a はケイ砂混合率の増加と共にそれぞれ増大する傾向が見られ、この変化は、スメクタイト部分密度による規格化で推定することが有効であると考えられた。また、これらのイオンの D_e はNaNO₃濃度の増加に伴ってそれぞれ増大する傾向が見られた。これは、保持因子 α と間隙率 ϵ の関係から、NaNO₃濃度の増加に伴う陰イオン排除効果の低下によるものであると考えられた。さらに、Cl⁻、I⁻の拡散経路はスメクタイト粒子間隙のみに限定されていると推測され、CO₃²⁻はクニゲルV1 中に含まれる方解石との化学平衡により、クニゲルV1 中に保持されることが考えられた。

*核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

**現・株式会社東芝

***核燃料サイクル開発機構 本社 社内公募型研究推進室

The Effect of Silica Sand Content and NaNO₃ Concentration
on Diffusions of C, Cl and I in Compacted Bentonite

(Research Document)

Takamitsu Ishidera*, Shinya Miyamoto** and Haruo Sato***

Abstract

For safety assessment of geological disposal of TRU waste, it is necessary to obtain the diffusivities of C-14, Cl-36 and I-129 and to estimate the effects of the dissolution of NaNO₃ and high pH groundwater condition caused by dissolution of cementitious materials. Therefore, the effective diffusion coefficients (De) and the apparent diffusion coefficients (Da) of CO₃²⁻, Cl⁻ and I⁻ in compacted bentonite were obtained as a function of silica sand content and NaNO₃ concentration under high pH condition by through-diffusion method. Furthermore, the diffusion mechanisms of CO₃²⁻, Cl⁻ and I⁻ were discussed.

The obtained De values of CO₃²⁻, Cl⁻ and I⁻ were in a range of 10⁻¹³ to 10⁻¹⁰ m²/s order and Da values in a range of 10⁻¹² to 10⁻¹¹ m²/s order (CO₃²⁻) and 10⁻¹⁰ m²/s order (Cl⁻ and I⁻). The De and Da values of CO₃²⁻, Cl⁻ and I⁻ increased with increasing silica sand content. The changes of De and Da values appeared to be estimated by smectite partial density. The De values of CO₃²⁻, Cl⁻ and I⁻ increased with increasing NaNO₃ concentration. The increases were interpreted by the decrease of anion exclusion effect. Furthermore, it seems that the pathways of Cl⁻ and I⁻ were limited to the interstitial pore space. The CO₃²⁻ ions were probably retained in the Kunigel V1 as the precipitation of calcite.

* Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

** Toshiba Corporation (present affiliation)

*** Innovative Research Promotion Office, Head Office, Japan Nuclear Cycle Development Institute

目次

1 はじめに - 1 -

2 試験手法 - 2 -

 2.1 試料及び条件 - 2 -

 2.2 試験手順 - 2 -

 2.3 拡散係数の導出 - 3 -

3 試験結果 - 4 -

 3.1 破過曲線及びベントナイト中の濃度分布 - 4 -

 3.2 De 及び Da のケイ砂混合率, $NaNO_3$ 濃度依存性 - 4 -

4 考察 - 5 -

 4.1 ケイ砂混合率のスメクタイト部分密度による規格化 - 5 -

 3.2 ベントナイト中の CO_3^{2-} , Cl^- , I^- の拡散挙動 - 6 -

5 おわりに - 9 -

謝辞 - 9 -

参考文献 - 10 -

表目次

表 1	試験条件.....	- 11 -
表 2 -a	試験条件(CO_3^{2-} , Cl^-).....	- 11 -
表 2 -b	試験条件(I).....	- 11 -
表 3 -a	De 及び Da (CO_3^{2-})	- 12 -
表 3 -b	De 及び Da (Cl^-)	- 12 -
表 3 -c	De 及び Da (I)	- 13 -
表 4	保持因子 α	- 13 -
表 5	スメクタイト部分密度 ρ_{dm} , 粒子間隙の割合 f_p 及び 粒子間隙のみの間隙率 ε_p	- 14 -
表 6	保持因子 α 及び粒子間隙のみの間隙率 ε_p	- 14 -

図目次

図 1	試験フロー	- 15 -
図 2 -a	拡散セル概略図.....	- 16 -
図 2 -b	ベントナイト試料部詳細図.....	- 16 -
図 3	ベントナイト及びフィルター中のトレーサーの濃度分布の概念図.....	- 16 -
図 4	破過曲線 (I)	- 17 -
図 5	ベントナイト中の濃度分布 (I)	- 17 -
図 6	De のケイ砂混合率依存性.....	- 18 -
図 7	Da のケイ砂混合率依存性.....	- 18 -
図 8	De の NaNO_3 濃度依存性	- 19 -
図 9	Da の NaNO_3 濃度依存性	- 19 -
図 10	De のスメクタイト部分密度依存性 (I)	- 20 -
図 11	Da のスメクタイト部分密度依存性 (I)	- 20 -
図 12	保持因子 α の NaNO_3 濃度依存性	- 21 -

1 はじめに

再処理施設や、MOX 燃料加工施設からは超ウラン (TRU) 核種を含む放射性廃棄物が発生する。そのうち、全 α 核種濃度が約 1GBq/t よりも高い廃棄物に加え、長半減期の β 核種である I-129 を含有する廃銀吸着剤を含めた廃棄物は TRU 廃棄物と呼ばれる[1]。この TRU 廃棄物は、人間の生活環境から十分離れた安定な地層中に、適切な人工バリアを構築することにより地層処分することが検討されている。TRU 廃棄物処分の性能評価においては、高レベル放射性廃棄物の地層処分に関する知見を活用することが可能であるが[2]、以下にあげられるような TRU 廃棄物処分に特有の現象については、その影響を別途検討することが必要である。

TRU 廃棄物の廃棄体中には再処理プロセスで発生した硝酸塩が含まれており、ベントナイト中の核種移行挙動に溶出した硝酸塩が影響を及ぼす可能性がある。

C-14, Cl-36, I-129 といった高レベル放射性廃棄物ガラス固化体には含まれない核種を含有しているため、それらの核種移行に関するデータが新たに必要となる。

廃棄体などに使用されているセメント材料の溶解により、地下水の pH が高くなる(pH12.5 程度)可能性がある。

よって、TRU 廃棄物処分の性能評価を行ううえで、移行挙動に関する知見が少ない C-14, Cl-36, I-129 といった核種に関するデータを取得するとともに、硝酸塩及び地下水の高 pH 化の影響を把握することが重要な課題となっている。

TRU 廃棄物処分においては、ベントナイト 70wt%、ケイ砂 30wt%、乾燥密度 1.6Mg/m³のベントナイト砂混合材料が緩衝材の候補材料として設定されている[1]。しかし、緩衝材の性能向上などを目的として、ケイ砂混合率を変更する可能性が考えられ、ベントナイト中の核種の拡散挙動に及ぼすケイ砂混合率の影響を把握することが必要である。また、TRU 廃棄物中に含まれる C-14, Cl-36, I-129 は、CO₃²⁻, Cl⁻, I⁻ といった陰イオンの形態で移行すると考えられている。ベントナイト中の陰イオンの実効拡散係数は塩濃度の増加に伴って増大する傾向があることが報告されており[3-5]、間隙水中の塩濃度が陰イオンの拡散挙動に及ぼす影響を把握することも安全評価上非常に重要である。ベントナイト中を拡散する陰イオンは、スメクタイト表面の負電荷の反発によりスメクタイトの表面から排除されると考えられている。これは、陰イオン排除効果と呼ばれ、この効果によりベントナイト中において陰イオンの拡散可能な間隙は限定されると考えられている[3-7]。そして、間隙水のイオン強度が高くなると陰イオン排除効果が低下し、陰イオンの拡散可能な間隙が増大するため、ベントナイト中の陰イオンの実効拡散係数は塩濃度の増加に伴って増大すると考えられている。

しかし、ベントナイト中の陰イオンの実効拡散係数に及ぼす NaNO_3 の影響について調べた研究は少ない。

よって本試験では、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 I^- について、高pH条件でのベントナイト中の透過拡散試験を実施し、ケイ砂混合率及び NaNO_3 濃度をパラメータとして、実効拡散係数(以下 D_e)及び見かけの拡散係数(以下 D_a)の取得を行った。さらに、 D_e 及び D_a のケイ砂混合率による変化をスメクタイト部分密度により推測するとともに[8]、ベントナイト中の CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 I^- の拡散挙動について検討を行った。

2 試験手法

2.1 試料及び条件

試験条件を表1及び表2-a,bに示す。試験は透過拡散試験法で行った。試験に使用した拡散セルを図2-a, bに示す。試料はベントナイト(クニゲルV1®(クニミネ工業製))を用い、所定のケイ砂混合率で乾燥密度 1.6Mg/m^3 に圧縮充填した。試験溶液は所定の濃度に調整した NaNO_3 溶液を用い、試験開始前に NaOH でpH12.5に調整した。トレーサーは $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 、 Na^{36}Cl 及び非放射性の NaI を用い、それぞれ $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ 、 $^{36}\text{Cl}^-$ 及び I^- として拡散させた。各トレーサーは混合せずにそれぞれ独立して試験を行った。上記試験試料、条件の他に、ベントナイトの種類などによる拡散挙動の違いについても比較を行うため、クニピアF®(乾燥密度 0.9Mg/m^3)も一部使用した。また、 I^- のみ NaNO_3 濃度 $0.1, 1\text{ mol/l}$ 及び乾燥密度 $0.8, 1.8\text{Mg/m}^3$ の条件でも一部試験を実施した。

なお、本試験で使用した拡散セルは、ベントナイト試料と溶液の間にフィルターを介してトレーサーを拡散させる構造となっている(図2-b)。この構造の拡散セルについては、これまで陽イオンにおいて正確な D_e の値を測定できない可能性が指摘されているが[9]、陰イオンに関してはこの問題は起こっていない。

2.2 試験手順

試験フローを図1に、試験に使用した拡散セルを図2に示す。ベントナイトは、恒温槽中 110°C で24時間以上乾燥させた後、これとケイ砂粉末(3号及び5号を1:1で混合)を所定の混合率及び乾燥密度になるように計量し、試料プレートに圧縮充填した。拡散セルを組み立てた後、蒸留水を加え減圧下で2週間程度静置し、ベントナイトを含水飽和させた。含水飽和後、蒸留水を NaNO_3 溶液に交換し2週間程度静置することにより、さらにベントナイトを NaNO_3 溶液で飽和させた。 I^- についてはすべての作業を大気下で、 CO_3^{2-} 、 Cl^- についてはベントナイトの含水飽和以降の作業をすべて N_2 雰囲気グローブボックス内で行い、含水及び NaNO_3 溶液の調製にはグローブボックス内で2時間以上バブリングした脱気水を使用した。

トレーサー溶液を高濃度側セルに添加し拡散試験を開始した後、適当な期間ごとに低濃度側セル及び高濃度側セルの溶液をサンプリングした。トレーサーの濃度の測定には液体シンチレーションカウンタ(CO_3^{2-})、 ^{22}Na ガスフローカウンタ(Cl)及びICP-AES(I)を使用した。ただし、Clはサンプリング溶液をスミア濾紙にしみこませたものを測定試料とした。低濃度側セルのサンプリングによる溶液の減少分は、 NaNO_3 溶液を補充し、解析時にこれを補正した。

試験終了後には、拡散セルを解体し、ベントナイトを1mmずつスライスした。Iについてはスライス片を1mol/lのKCl溶液に約一週間浸漬した後、遠心分離し上澄みを採取し、ICP-AESでベントナイト中のIの濃度を測定した。 CO_3^{2-} 、Clについてはスライス片を1mol/lのNaCl溶液に浸漬した後、遠心分離を行わずに上澄みを採取し、液体シンチレーションカウンタで測定した。

2.3 拡散係数の導出

定常状態において、ベントナイト中の溶質の拡散フラックス J はフィックの第一法則により以下の式で表される[10]。

$$J = -D_e \frac{\partial C_p}{\partial x} \quad (1)$$

ここで、 D_e は実効拡散係数、 C_p は間隙水中の溶質濃度、 x は透過方向の距離である。

C_p/x は間隙水中の溶質の濃度勾配で、定常状態では位置 x によらず一定となる。図3のように、ベントナイト両端の間隙水中の濃度を C_p^1 (高濃度側)、 C_p^2 (低濃度側)とすると、本透過拡散試験において、境界条件は以下のように保持されており、実効拡散係数は以下の式で表される。

境界条件

$$C_p^1, C_p^2 = \text{const.} \quad C_p^1 \gg C_p^2$$

$$D_e = -J \frac{L}{\Delta C_p} \quad (\Delta C_p = C_p^2 - C_p^1) \quad (2)$$

ここで、 L はベントナイト試料の厚さである。拡散フラックス J は破過曲線の傾きより決定できる。

本試験に使用した拡散セルにおいては、ベントナイト試料と溶液セルの間にフィルターが存在しており、ベントナイト両端の間隙水中の濃度を直接求めることが出来ない。そのため、フィルターのための透過拡散試験を行うことによりフィルターの実効拡散係数 D_e^f を求め、以下の式に従ってベントナイト両端の濃度を決定した。

$$\Delta C_p = C_L - C_H + 2J \frac{L_f}{D_e^f} \quad (C_L \cong 0) \quad (3)$$

ここで、 D_e^f はフィルターの実効拡散係数、 L_f はフィルターの厚さ、 C_H は高濃度側セルの濃度、 C_L は低濃度側セルの濃度である。

また、間隙水を含むベントナイト中の溶質の濃度を C_b とすると、定常状態においてフラックス J は見かけの拡散係数 D_a を用いて以下のように表される。

$$J = -D_a \frac{\partial C_b}{\partial x} \quad (4)$$

フラックス J は同様に破過曲線の傾きから求めることができ、 C_b/x はベントナイト中の濃度勾配から求めることが出来る。

式(3)、(4)より、ベントナイト中の実効拡散係数 D_e 及び見かけの拡散係数 D_a を求めた。

3 試験結果

3.1 破過曲線及びベントナイト中の濃度分布

図4に乾燥密度 1.6Mg/m³、ケイ砂混合率 30wt%の条件におけるIの試験の破過曲線を示す。300～1000 時間程度経過した後、Iの積算透過量は時間に対して直線的に増加しており、定常状態に達していると思わせる。その他の条件の試験においても同様に、定常状態であると判断した。図5に乾燥密度 1.6Mg/m³、ケイ砂混合率 30wt%の条件におけるベントナイト中のIの濃度分布を示す。高濃度セル側から低濃度セル側に向かってトレーサーの濃度が直線的に減少しており、拡散が定常状態であることを示している。式(3)及び式(4)に従ってそれぞれの条件におけるCO₃²⁻、Cl⁻、Iの D_e 及び D_a を解析した。その結果を表3-a～cに示す。 D_e の値は10⁻¹³～10⁻¹⁰m²/s程度であり、それぞれの条件においてI>Cl⁻>CO₃²⁻の傾向が見られた。 D_a の値はCO₃²⁻は10⁻¹²～10⁻¹¹m²/s程度、Cl⁻、Iは10⁻¹⁰m²/s程度の値が得られた。

3.2 D_e 及び D_a のケイ砂混合率、NaNO₃濃度依存性

図6、図7にNaNO₃濃度 0.5mol/lの条件におけるCO₃²⁻、Cl⁻、Iの D_e 及び D_a のケイ砂混合率依存性を示す。それぞれのNaNO₃濃度において、 D_e 、 D_a ともケイ砂混合率の増加とともに増大する傾向が見られた。この傾向は、NaNO₃濃度が0.01及び5mol/lの条件でも同様であった。図8、図9に乾燥密度 1.6Mg/m³、ケイ砂混合率 30wt%の条件におけるCO₃²⁻、Cl⁻、Iの D_e 及び D_a のNaNO₃濃度依存性を示す。 D_e はどの元素にお

いてもNaNO₃濃度の増加に伴って増大する傾向が見られた。一方、*Da*に関しては、Cl、Iにおいては顕著なNaNO₃濃度依存性は見られなかったが、CO₃²⁻においてはNaNO₃濃度の増加に伴って増大する傾向が見られた。これらの傾向は、ケイ砂混合率が異なる条件においても同様であった。

4 考察

4.1 ケイ砂混合率のス멕タイト部分密度による規格化

ケイ砂混合率の増加に伴って *De* 及び *Da* は増大する傾向が見られた。また、乾燥密度の異なる試料やクニゲル V1 試料とクニピア F 試料の間でも *De* 及び *Da* の変化が観察された。そこで、ス멕タイト部分密度というパラメータを導入し[8]、これら拡散係数の変化について議論する。

クニゲル V1 はス멕タイトの他に石英や斜長石、方解石、苦灰石、方沸石などの不純物が含まれており[11]、クニゲル V1 中のス멕タイトは、これら不純物の隙間を埋めるように存在している。そのため、クニゲル V1 中を拡散する核種はス멕タイト部分を支配的な拡散経路とし、拡散挙動はス멕タイト部分の特性、特に圧縮密度により大きな影響を受けると考えられる。したがって、ケイ砂混合率や乾燥密度、ペントナイトの種類の変化に伴う *De* 及び *Da* の変化は、ペントナイト中の二次鉱物及びケイ砂が占める体積を除いて計算される、ス멕タイトの部分のみの密度と相関関係があると考えられる。そこで、ス멕タイト部分の密度（ス멕タイト部分密度）を以下の式により求めた[8]。

$$\rho_{dm} = \frac{(1-f_s)f_m\rho_d}{1 - \left\{ \frac{(1-f_s)(1-f_m)}{\rho_{im}} + \frac{f_s}{\rho_s} \right\} \rho_d} \quad (5)$$

ここで、 ρ_{dm} はス멕タイト部分密度(Mg/m³)、 ρ_d はペントナイト乾燥密度(Mg/m³)、 ρ_{im} は二次鉱物の密度(2.7Mg/m³)、 ρ_s はケイ砂の密度(2.7Mg/m³)、 f_s はケイ砂混合率(0~0.5)、 f_m はス멕タイト含有率(0.5)である。それぞれの試験条件におけるス멕タイト部分密度を表5に、ス멕タイト部分密度に対するIの*De*及び*Da*の変化を図10、図11に示す。ス멕タイト部分密度の増加に伴って*De*及び*Da*は直線的に減少する関係が得られた。また、ス멕タイト部分密度がほぼ同じ試料であれば、*De*もほぼ等しい値が得られた（ $\rho_{dm} \sim 0.9 \text{ Mg/m}^3$ のクニゲルV1（ $\rho_d = 1.6 \text{ Mg/m}^3$ 、 $f_s = 30 \text{ wt}\%$ ）試料とクニピアF（ $\rho_d = 0.9 \text{ Mg/m}^3$ ）試料）。このことから、ス멕タイト部分密度で規格化することにより、ケイ砂混合率や乾燥密度、ペントナイトの種類の変化に伴う*De*及び*Da*の変化を推定することが十分有効であると考えられる。

しかしながら，クニゲルV1 ($\rho_d = 0.8\text{Mg/m}^3$) 試料の D_e は他の試料に比べて一桁程度大きな値となり，直線的な関係が得ることができなかったため図10に示していない。また，クニピアF ($\rho_d = 0.9\text{Mg/m}^3$) 試料の D_a も同条件のクニゲルV1 試料の D_a よりも低い値となった。これは，乾燥密度やベントナイト組成が大きく異なる条件では，ベントナイト試料の内部間隙構造，すなわち構造因子も大きく変化したためと考えられる。これらのことから，本試験で実施したケイ砂混合率の範囲内程度の条件の変化であれば，スメクタイト部分密度で規格化することは有効であると考えられるが，より大きな条件の変化には構造因子の変化なども考慮に入れる必要があると考えられる。

3.2 ベントナイト中の CO_3^{2-} , Cl, Iの拡散挙動

CO_3^{2-} , Cl, Iの D_e は NaNO_3 濃度の増加に伴って増大する傾向が見られた。これは， NaNO_3 濃度の増加に伴って間隙水のイオン強度が高くなり，陰イオン排除効果が低下した影響であると考えられる。そこで，保持因子を導入しベントナイト中のこれらの陰イオンの拡散間隙について議論する。

陰イオン排除効果により，ベントナイト中でこれら陰イオンの拡散可能な間隙は，スメクタイト表面の負電荷の影響の及ばない領域に限定されると考えられる。この場合，陰イオンの拡散可能な間隙の割合は間隙率 ε よりも低くなる。また，間隙水のイオン強度が高くなると陰イオン排除効果が低下するため，拡散可能な間隙の割合は増大し間隙率 ε に近づく。よって， NaNO_3 濃度の増加に伴う CO_3^{2-} , Cl, Iの D_e の増大が陰イオン排除効果の低下による影響であれば， CO_3^{2-} , Cl, Iの拡散可能な間隙の割合も同様の変化を示すと考えられる。 CO_3^{2-} , Cl, Iが拡散可能な間隙の割合は保持因子 α より見積もられる。保持因子 α は以下の式で表される。

$$D_e = \alpha D_a \quad (6)$$

$$\alpha = \varepsilon + \rho K_d \quad (7)$$

ここで， ε は間隙率， ρ はベントナイト乾燥密度， K_d は分配係数である。 CO_3^{2-} , Cl, Iのベントナイトへの収着がないと仮定すると($K_d=0$)，式(7)より保持因子 α は間隙率 ε と等しくなり，試験により求められた D_e と D_a から式(6)により求められる保持因子 α は，これらのイオンが実際に拡散している間隙率と等しくなる。式(6)に従って求めた保持因子 α を表4に示す。

間隙率 ε は含水前のベントナイト乾燥重量と，スライス片の重量測定によって得られた含水後の重量から以下の式により計算した。

$$\varepsilon = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{\rho_w V} \quad (8)$$

ここで、 W_{wet} は含水後の重量(kg)、 W_{dry} は含水前の重量(kg)、 V はベントナイトの体積(m^3)、 ρ_w ：水の密度(kg/m^3)である。間隙率 ε は乾燥密度 $1.6Mg/m^3$ の試料でその値は 0.40 ± 0.04 であった。

乾燥密度 $1.6Mg/m^3$ 、ケイ砂混合率 30wt%の条件における保持因子 α の $NaNO_3$ 濃度依存性を図 1 2 に示す。Cl⁻、I⁻及び CO_3^{2-} の保持因子 α は間隙率 ε よりも低い値を示すが、 $NaNO_3$ 濃度の増加に伴って増大した。これらは、 $NaNO_3$ 濃度の低い条件ではCl⁻、I⁻が陰イオン排除効果によりスメクタイト表面より排除され、全間隙に存在できないことを示し、 $NaNO_3$ 濃度の増大に伴って存在可能な間隙が増大することを示すものであると考えられる。この傾向は、陰イオン排除効果の低下により説明される。同様の傾向は、ケイ砂混合率が異なる条件においても観察された。

$NaNO_3$ 濃度が 5mol/l程度の条件では、スメクタイト表面の負電荷の影響領域は非常に小さく、陰イオンはスメクタイト表面からほとんど排除されないと考えられる。そのため、陰イオン排除効果によって拡散経路が限定されず、保持因子 α と間隙率 ε が一致すると考えられる。しかしながら、Cl⁻、I⁻については、図 1 2 に示すように保持因子 α は常に間隙率 ε を下回っており、 $NaNO_3$ 濃度が増加しても一致することはなかった。この結果は、陰イオン排除効果の影響以外にもCl⁻、I⁻が存在できない間隙が存在することを示している。ベントナイト中の間隙はスメクタイト粒子中の層間間隙と、スメクタイト粒子間の間隙から構成されると考えられる。本試験の条件において層間間隙は粒子間間隙に比べ間隙サイズが小さいため、Cl⁻、I⁻が層間間隙に侵入できず、粒子間間隙のみを拡散経路としている可能性が考えられる。この場合、保持因子 α は全間隙率 ε ではなくベントナイト試料中の粒子間間隙のみの間隙率と等しくなる。粒子間間隙のみの間隙率は全間隙 ε に対する粒子間間隙の割合から以下の式により求められる。

$$\varepsilon_p = f_p \varepsilon \quad (9)$$

ここで、 ε_p は粒子間間隙のみの間隙率、 f_p は粒子間間隙の割合である。全間隙に対する粒子間間隙の割合 f_p は、ベントナイト粒子の層間の比表面積と層間距離から得られる層間水の重量を、スメクタイト単位重量中に含まれる水の重量で除することにより、以下の式により求めた[12]。

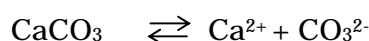
$$f_p = 1 - \frac{A_{in} d \rho_w}{2} \cdot \frac{\rho_d V f_m (1 - f_s)}{W_{wet} - W_{dry}} \quad (10)$$

ここで、 A_{in} はモンモリロナイト層間の比表面積(m^2/kg)、 d は層間距離(m)、 ρ_d はベントナイト乾燥密度(g/m^3)、 V はベントナイト試料の体積(m^3)、 f_m はスメクタイト含有率、 f_s はケイ砂混合率である。表 5 に式 (9) 及び式 (1 0) より求めた、本試験の条件における粒子間間隙の割合 f_p 及び粒子間間隙のみの間隙率 ε_p の値を示す。計算には、

$\rho_w=1 \times 10^3$, $A_{in}=6.55 \times 10^5$ の値を使用し, 層間距離 d は3層構造と仮定し 0.9nmとした [11]。クニゲルV1のスメクタイト含有率は0.5を用いた。

ベントナイト試料中の全間隙に対する粒子間間隙の割合 f_p は, 乾燥密度 1.6Mg/m³, ケイ砂混合率 30wt%の条件においては 60%程度と見積もられ, 粒子間間隙のみの間隙率 ε_p は 0.24 程度と推測される。図 1 1 に示すように, NaNO₃濃度が高くなると保持因子 α は粒子間間隙のみの間隙率 ε_p に近づき, NaNO₃濃度が 5mol/lの条件では両者がよく一致する。この傾向は, ケイ砂混合率が異なる条件においても観察され, 乾燥密度 1.8Mg/m³の試料及びクニピアFの試料についても両者は一致する傾向が見られた。また, 表 6 に報告されている保持因子 α 及び間隙率 ε と[3,5], その試験条件における粒子間間隙のみの間隙率 ε_p の計算結果を示す。どちらの報告についても, 塩濃度が高い条件で保持因子 α は粒子間間隙のみの間隙率 ε_p と一致する傾向が見られた。これらことから, ベントナイト中を拡散するCl⁻, I⁻はスメクタイト粒子中の層間間隙に侵入できず, 拡散経路はスメクタイト粒子間間隙のみに限定されていると推測された。

CO₃²⁻については, NaNO₃濃度が 0.5 及び 5 mol/lの条件において保持因子 α が間隙率 ε よりも大きくなるという結果が得られた。これは, Cl⁻, I⁻と異なりベントナイト中にCO₃²⁻が保持されている可能性を示している。この原因として, クニゲルV1 中に含まれる方解石(カルサイト)の影響が考えられる。本試験における条件(pH12.5)では, 方解石は間隙水中で以下の平衡を保っていると考えられる。



トレーサーとして拡散している¹⁴CO₃²⁻はこの化学平衡により一定量が方解石として沈殿し, クニゲルV1 中に保持されと考えられる。その結果, NaNO₃濃度が 0.5 及び 5 mol/lの条件においてはCO₃²⁻の保持因子 α が間隙率 ε を上回ったものと考えられる。そのため, 不純物として方解石がほとんど含まれていないクニピアFの試料においては, CO₃²⁻の保持因子 α が間隙率 ε を下回る結果が得られている。NaNO₃濃度が 0.01 mol/lの条件においても, CO₃²⁻は方解石としてクニゲルV1 中に保持されていると考えられるが, 陰イオン排除効果の影響が大きく, 保持因子 α が間隙率 ε を下回ったものと考えられる。

また, 圧縮ベントナイト中の分配係数 K_d は, (7)式より導かれる以下の式で算出することができる。

$$K_d = \frac{\alpha - \varepsilon}{\rho} \quad (11)$$

式(11)に基づいて, CO₃²⁻の保持因子 α が間隙率 ε を上回った条件においてCO₃²⁻の分配係数 K_d を算出した。その結果を表7に示す。ただし, このCO₃²⁻の分配係数は方解石との平衡に取り込まれて¹⁴CO₃²⁻が沈殿する現象によるものと考えられ, 収着現象に

よるものではないと考えられる。また、この分配係数 K_d は、クニゲルV1 中の方解石の含有量や粒径、間隙水の組成に影響を受けるものと考えられる。

5 おわりに

TRU廃棄物処分の性能評価上重要な CO_3^{2-} 、Cl⁻、I⁻について、ケイ砂混合率及び NaNO_3 濃度をパラメータとして、高pH条件でベントナイト中の透過拡散試験法による試験を実施し、 De 及び Da を取得するとともに、ベントナイト中の陰イオンの拡散挙動について検討した。その結果、以下のような知見が得られた。

CO_3^{2-} 、Cl⁻、I⁻の実効拡散係数 De は 10^{-13} ~ 10^{-10} m²/s程度、見かけの拡散係数 Da は CO_3^{2-} については 10^{-12} ~ 10^{-11} m²/s程度、Cl⁻、I⁻については 10^{-10} m²/s程度の値が得られた。ケイ砂混合率及び NaNO_3 濃度の増加に伴って De と CO_3^{2-} の Da は増大する傾向が見られたが、Cl⁻、I⁻の Da は NaNO_3 濃度依存性があまり見られなかった。

ケイ砂混合率の変化に伴う De 及び Da の変化は、スメクタイト部分密度で規格化することにより推定することが有効であると考えられた。

CO_3^{2-} 、Cl⁻、I⁻は陰イオン排除効果によりスメクタイト表面から排除されており、 NaNO_3 濃度の増加に伴う De の増加は陰イオン排除効果の低下によるものと推定された。

Cl⁻、I⁻はベントナイト中の層間には侵入できず、粒子間間隙を支配的に拡散していると考えられた。また、 CO_3^{2-} については、方解石との化学平衡によりクニゲルV1 中に保持され、移行が遅延されると考えられた。

謝辞

本研究を行うにあたり、東海事業所処分研究部の黒澤精一氏には作業全般にわたって協力していただいた。(独)産業技術総合研究所の鈴木覚博士には、拡散研究に関する知見と、本試験結果の解釈についてご指導をいただいた。ここで、深い感謝の念を表しておきたい。

参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構 電気事業連合会 共同作業チーム：“TRU 廃棄物処分概念検討書”，JNC TY1400 2000-001(2000)
- [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 - ”，JNC TN1400 99-020 (1999)
- [3] A. Muurinen：“Diffusion of Chloride and Uranium in Compacted Sodium Bentonite”，Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 127, p. 743-747 (1989)
- [4] T. E. Eriksen and M. Jansson：“Diffusion of I, Cs⁺ and Sr²⁺ in Compacted Bentonite – Anion Exclusion and Surface Diffusion” SKB 96-16 (1996)
- [5] 鈴木覚：“人工バリアにおける核種拡散過程に関する研究”，JNC TN8400 2002-006 (2002)
- [6] T. E. Eriksen：“Diffusion in Clay – Experimental Techniques and Theoretical Models”，SKBF/KBS TR 84-05 (1984)
- [7] J. Lehtikoinen, et al.：“Evaluation of Factors Affecting Diffusion in Compacted Bentonite”，Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 412, p. 675-682 (1996)
- [8] H. Sato and S. Miyamoto：“A Study on Diffusion and Migration of Lead in Compacted Bentonite - The Effect of Dry Density, Silica Sand Content and Temperature on Diffusion and Migration of Pb-210 in Sodium Bentonite - ”，JNC TN8400 2001-018 (2001)
- [9] S. Suzuki, et al.：“A Technical Problem in the Through-Diffusion Experiments for Compacted Bentonite”、J. Nucl .Sci. Technol. Vol.40(9), p.698-701 (2003)
- [10] J. Crank：“The Mathematics of Diffusion”，2nd ed., Pergamon Press, Oxford (1975)
- [11] 伊藤雅和，他：“ベントナイトの鉱物組成分析”，PNC TN8430 93-003 (1993)
- [12] T. Kozaki et al.：“Diffusion Mechanism of Chloride Ions in Sodium Montmorillonite”，J. Contaminant Hydrology, 47, p.159-170 (2001)

表 1 試験条件

試験手法	Through-Diffusion 法	
試験料	ベントナイト	
	クニゲル V1	クニピア F
	ケイ砂混合率 乾燥密度	0, 30, 50 wt% 1.6 (0.8, 1.8) Mg/m ³
試験溶液	NaNO ₃ 溶液 (0.01, 0.1, 0.5, 1, 5 mol/l)	
トレーサー	Na ₂ ¹⁴ CO ₃ , Na ³⁶ Cl, NaI	
pH	12.5	
温度	室温	
雰囲気	CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ : N ₂ 雰囲気 I: 大気雰囲気	
測定手法	I: ICP-AES CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ : 液体シンチレーションカウンタ, 2πガスフローカウンタ	

表 2-a 試験条件(CO₃²⁻, Cl⁻)

トレーサー	CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻		
ベントナイト	クニゲル V1		クニピア F
乾燥密度(Mg/m ³)	1.6		0.9
ケイ砂混合率(wt%)	0	30	50
NaNO ₃ 濃度 (mol/l)	0.01		
	0.5		
	5		

表 2-b 試験条件(I)

トレーサー	I			
ベントナイト	クニゲル V1			クニピア F
乾燥密度(Mg/m ³)	1.6	0.8	1.8	0.9
ケイ砂混合率(wt%)	0	30	50	0
NaNO ₃ 濃度 (mol/l)	0.01			
	0.1			
	0.5			
	1			
	5			

表 3-a De 及び Da (CO_3^{2-})

ベントナイト	乾燥密度 (Mg/m^3)	ケイ砂混合率 (wt%)	NaNO_3 濃度 (mol/l)	De ($10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$)	Da ($10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$)
クニゲル V1	1.6	0	0.01	0.065 ± 0.001	0.041 ± 0.003
	1.6	0	0.5	0.56 ± 0.02	
	1.6	0	5	1.1 ± 0.0	0.16 ± 0.02
	1.6	30	0.01	0.18 ± 0.00	0.11 ± 0.01
	1.6	30	0.5	1.1 ± 0.0	0.19 ± 0.01
	1.6	30	5	1.6 ± 0.0	0.24 ± 0.03
	1.6	50	0.01	0.26 ± 0.00	0.17 ± 0.01
	1.6	50	0.5	2.1 ± 0.0	0.39 ± 0.08
	1.6	50	5	1.9 ± 0.1	0.29 ± 0.03
クニピア F	0.9	0	5	1.5 ± 0.0	0.42 ± 0.05

表 3-b De 及び Da (Cl^-)

ベントナイト	乾燥密度 (Mg/m^3)	ケイ砂混合率 (wt%)	NaNO_3 濃度 (mol/l)	De ($10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$)	Da ($10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$)
クニゲル V1	1.6	0	0.01	0.41 ± 0.01	1.7 ± 0.1
	1.6	0	0.5	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.0
	1.6	0	5	2.4 ± 0.1	1.1 ± 0.1
	1.6	30	0.01	0.84 ± 0.01	2.0 ± 0.3
	1.6	30	0.5	3.2 ± 0.1	2.3 ± 0.1
	1.6	30	5	3.3 ± 0.1	1.6 ± 0.0
	1.6	50	0.01	1.3 ± 0.0	2.5 ± 0.2
	1.6	50	0.5	4.7 ± 0.0	3.6 ± 0.3
	1.6	50	5	4.1 ± 0.1	2.3 ± 0.1
クニピア F	0.9	0	5	3.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1

表 3-c De 及び Da (I)

ベントナイト	乾燥密度 (Mg/m ³)	ケイ砂混合率 (wt%)	NaNO ₃ 濃度 (mol/l)	De (10 ⁻¹¹ m ² /s)	Da (10 ⁻¹⁰ m ² /s)
クニゲル V1	1.6	0	0.01	0.35 ± 0.01	1.5 ± 0.1
	1.6	0	0.5	1.8 ± 0.0	1.7 ± 0.1
	1.6	0	5	4.3 ± 0.2	1.9 ± 0.1
	1.6	30	0.01	0.63 ± 0.01	1.6 ± 0.0
	1.6	30	0.1	1.8 ± 0.0	2.2 ± 0.3
	1.6	30	0.5	4.0 ± 0.1	2.8 ± 0.2
	1.6	30	1	5.2 ± 0.2	2.6 ± 0.1
	1.6	30	5	6.7 ± 0.2	2.7 ± 0.1
	1.6	50	0.01	1.8 ± 0.1	1.7 ± 0.2
	1.6	50	0.5	5.4 ± 0.2	3.5 ± 0.0
	1.6	50	5	8.5 ± 0.5	
	0.8	0	5	97 ± 56	4.8 ± 0.1
	1.8	0	5	1.6 ± 0.0	1.1 ± 0.1
	クニピア F	0.9	0	5	5.5 ± 0.2

表 4 保持因子 α

ベントナ イト試料	乾燥 密度 (Mg/m ³)	ケイ砂 混合率 (wt%)	NaNO ₃ 濃度 (mol/l)	保持因子 α			
				CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	I ⁻	
クニゲル V1	1.6	0	0.01	0.16 ± 0.01	0.024 ± 0.002	0.019 ± 0.002	
		0	0.5		0.099 ± 0.005	0.11 ± 0.01	
		0	5	0.66 ± 0.01	0.22 ± 0.02	0.23 ± 0.01	
		30	0.01	0.17 ± 0.01	0.043 ± 0.007	0.030 ± 0.001	
		30	0.1			0.082 ± 0.013	
		30	0.5	0.58 ± 0.03	0.14 ± 0.01	0.14 ± 0.01	
		30	1			0.20 ± 0.01	
		30	5	0.65 ± 0.08	0.21 ± 0.01	0.25 ± 0.02	
		50	0.01	0.15 ± 0.01	0.052 ± 0.005	0.020 ± 0.003	
		50	0.5	0.52 ± 0.12	0.13 ± 0.01	0.15 ± 0.01	
		50	5	0.65 ± 0.08	0.17 ± 0.01		
		0.8	0	5			2.0 ± 1.2
		1.8	0	5			0.14 ± 0.01
		クニピア F	0.9	0	5	0.36 ± 0.05	0.26 ± 0.02

表5 スメクタイト部分密度 ρ_{dm} , 粒子間隙の割合 f_p 及び粒子間隙のみの間隙率 ε_p

乾燥密度 (Mg/m ³)	ケイ砂混合 率(wt%)	スメクタイト 部分密度 ρ_{dm} (Mg/m ³)	間隙率 ε	粒子間隙 の割合 f_p	粒子間隙の みの間隙率 ε_p
1.6	0	1.13	0.40 ± 0.04	0.45	0.19
	30	0.91		0.59	0.24
	50	0.72		0.69	0.26
0.8	0	0.47	0.80	0.70	0.57
1.8	0	1.35	0.40	0.41	0.17
0.9(クニピア F)	0	0.90	0.70 ± 0.03	0.66	0.46

表6 保持因子 α 及び粒子間隙のみの間隙率 ε_p (*鈴木, 2002[5] **Muurinen et al., 1989[3])

	ベントナ イト	乾燥密度 (Mg/m ³)	ケイ砂 混合率 (wt%)	NaCl 濃度 (mol/l)	間隙率 ε	保持因子 α	粒子間隙の みの間隙率 ε_p
I*	クニゲル V1	1.6	30	0.02	0.47	0.14 ± 0.01	0.30
		1.6	30	0.05		0.12 ± 0.01	
		1.6	30	0.1		0.14 ± 0.02	
		1.6	30	0.3		0.21 ± 0.02	
		1.6	30	0.5		0.18 ± 0.01	
Cl**	MX-80	1.2	0	0.01	0.54	0.11	0.26
		1.2	0	0.1	0.52	0.10	0.24
		1.2	0	1	0.49	0.24	0.21
		1.8	0	0.01	0.37	0.02	0.10
		1.8	0	0.1	0.31	0.02	0.04
		1.8	0	1	0.34	0.08	0.07

表7 CO₃²⁻の分配係数 K_d

ベントナイト 試料	乾燥密度 (Mg/m ³)	ケイ砂混合率 (wt%)	NaNO ₃ 濃度 (mol/l)	分配係数 K_d (CO ₃ ²⁻)
クニゲル V1	1.6	0	0.01	-
		0	0.5	-
		0	5	1.6 ± 0.3 x10 ⁻⁴
		30	0.01	-
		30	0.5	1.1 ± 0.1 x10 ⁻⁴
		30	5	1.6 ± 0.3 x10 ⁻⁴
		50	0.01	-
		50	0.5	7.7 ± 5.4 x10 ⁻⁵
クニピア F	0.9	0	5	1.6 ± 0.3 x10 ⁻⁴
		0	5	-

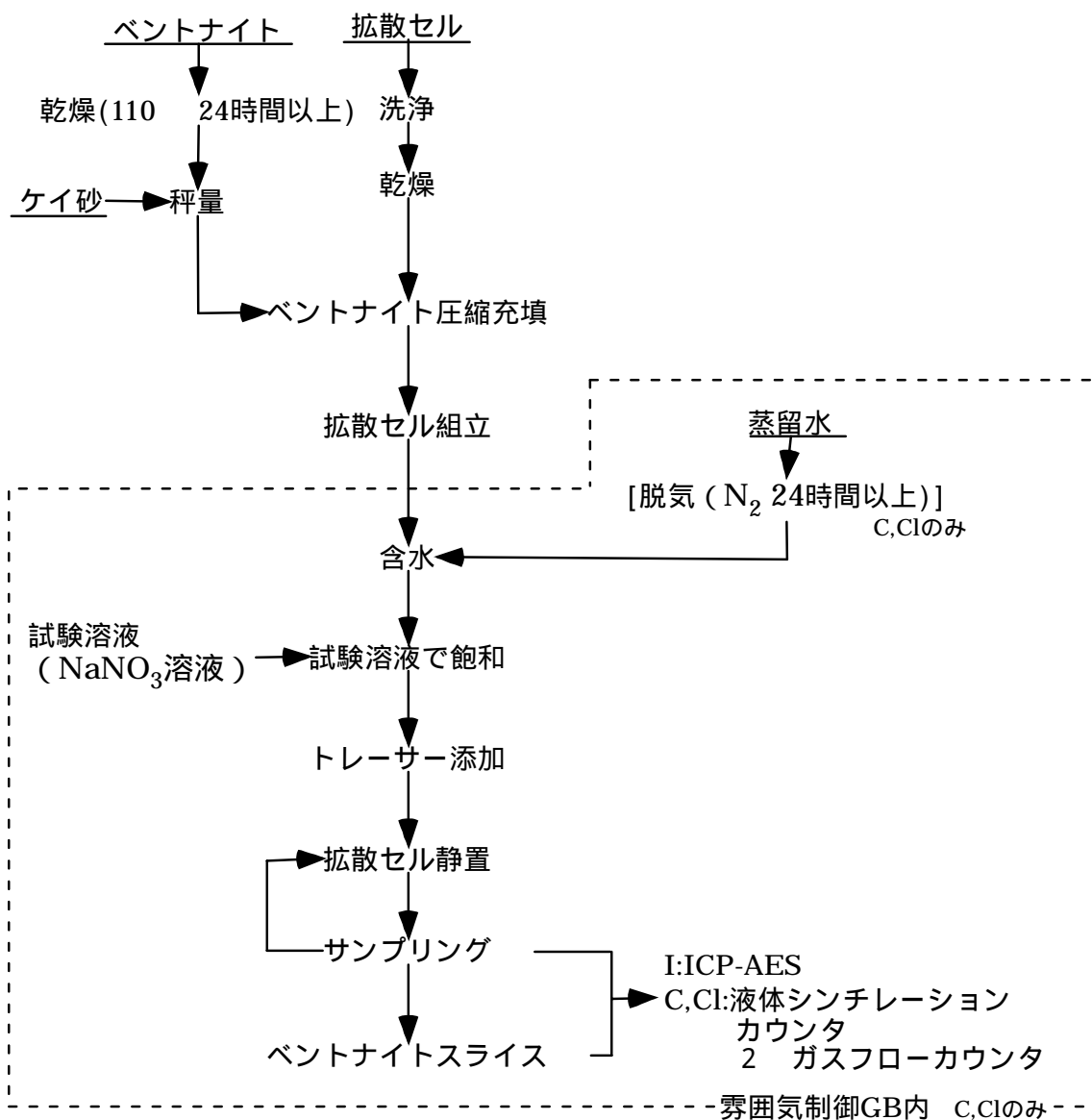


図1 試験フロー

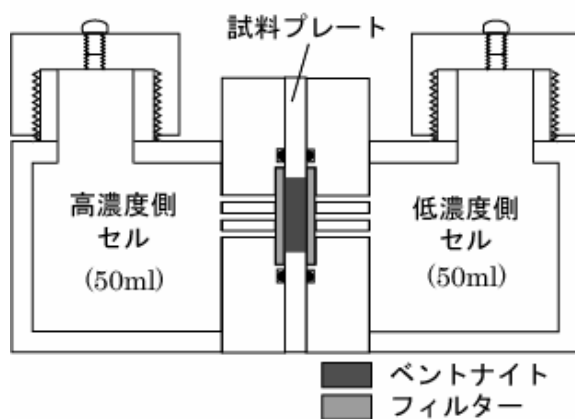


図 2-a 拡散セル概略図

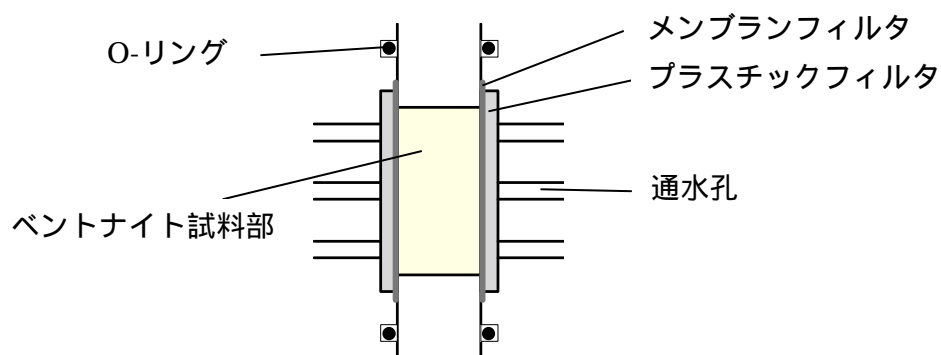


図 2-b ベントナイト試料部詳細図

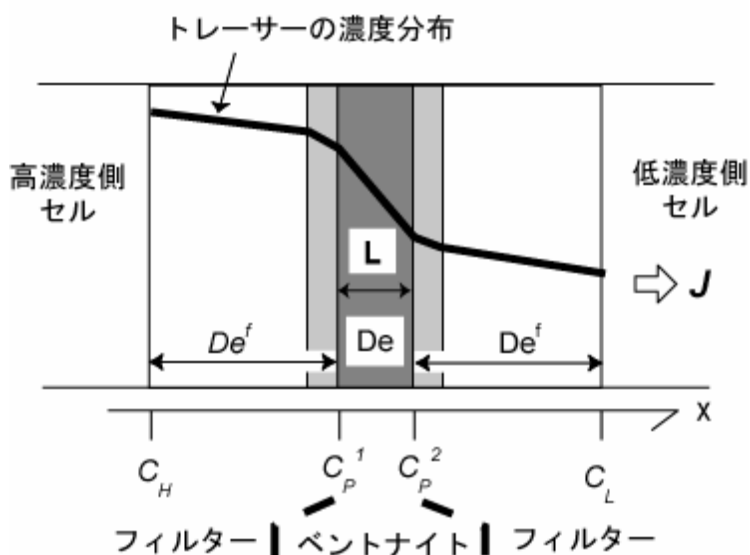


図 3 ベントナイト及びフィルター中のトレーサーの濃度分布の概念図

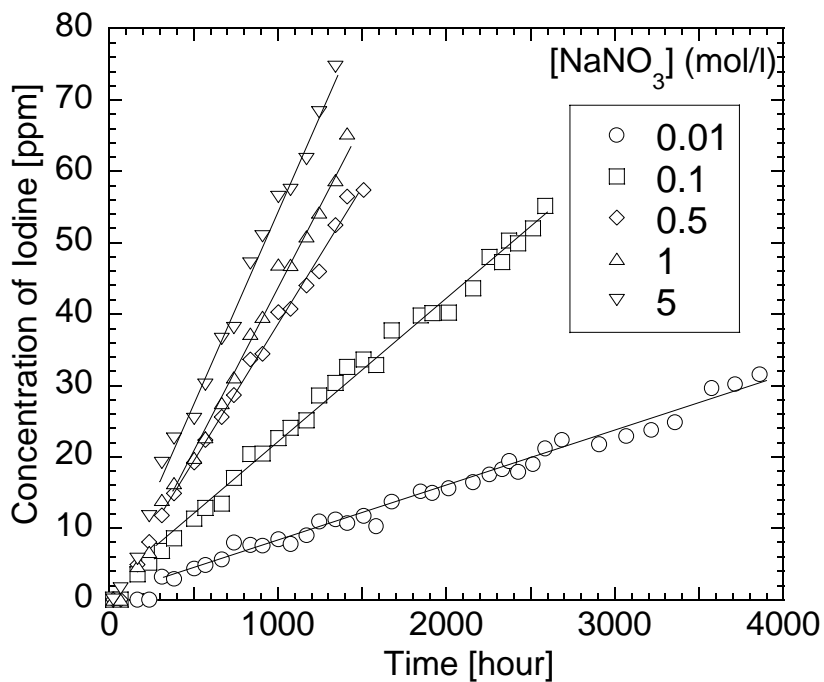


図4 破過曲線 (I)
(乾燥密度 1.6Mg/m^3 , ケイ砂混合率 30wt%)

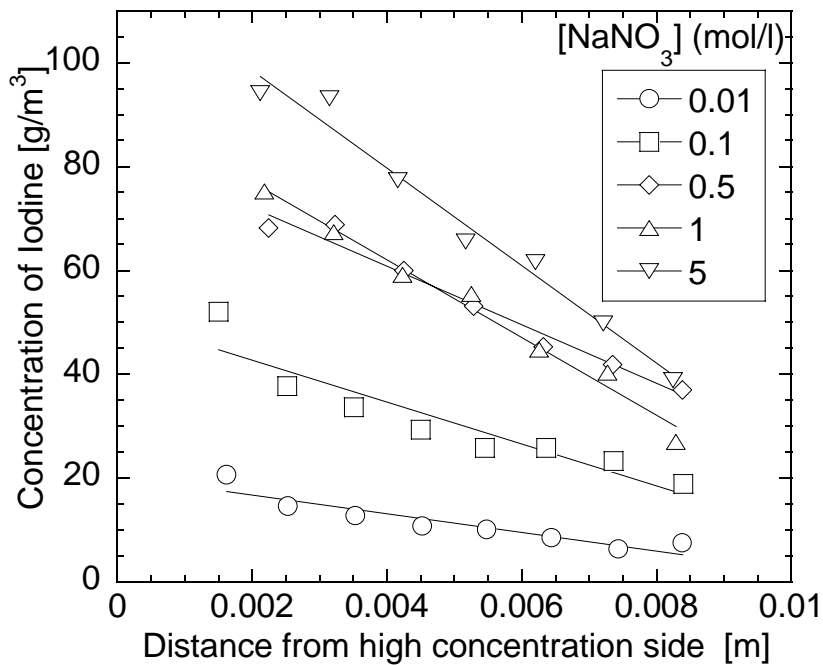


図5 ベントナイト中の濃度分布 (I)
(乾燥密度 1.6Mg/m^3 , ケイ砂混合率 30wt%)

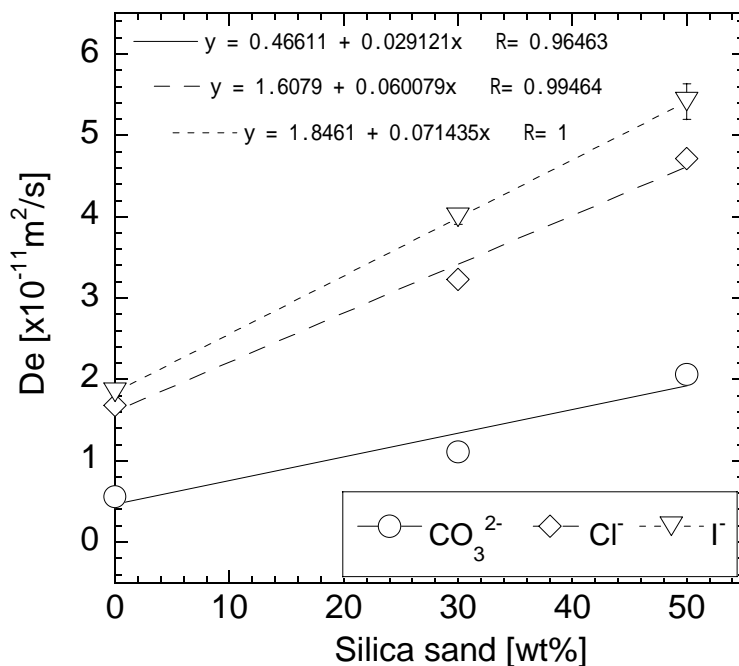


図6 De のケイ砂混合率依存性
(乾燥密度 1.6Mg/m^3 , NaNO_3 濃度 0.5mol/l)

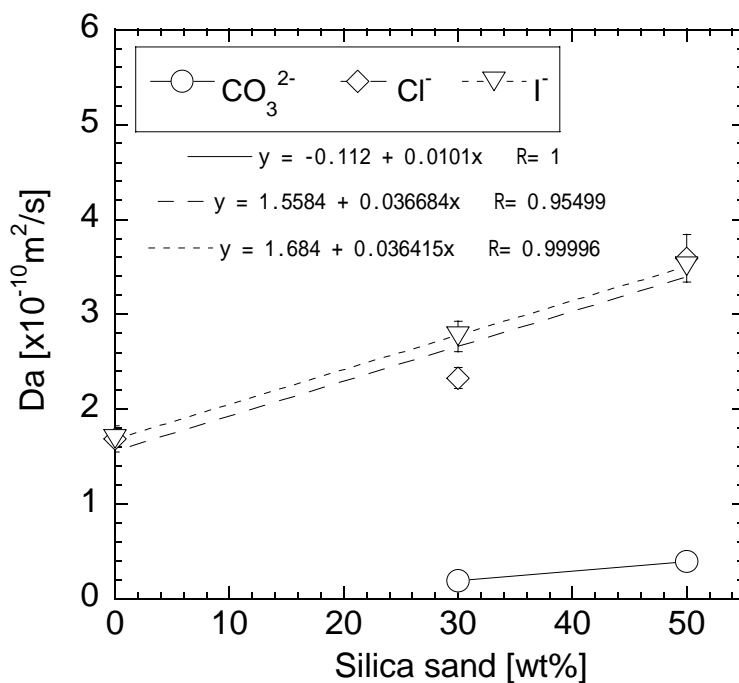


図7 Da のケイ砂混合率依存性
(乾燥密度 1.6Mg/m^3 , NaNO_3 濃度 0.5mol/l)

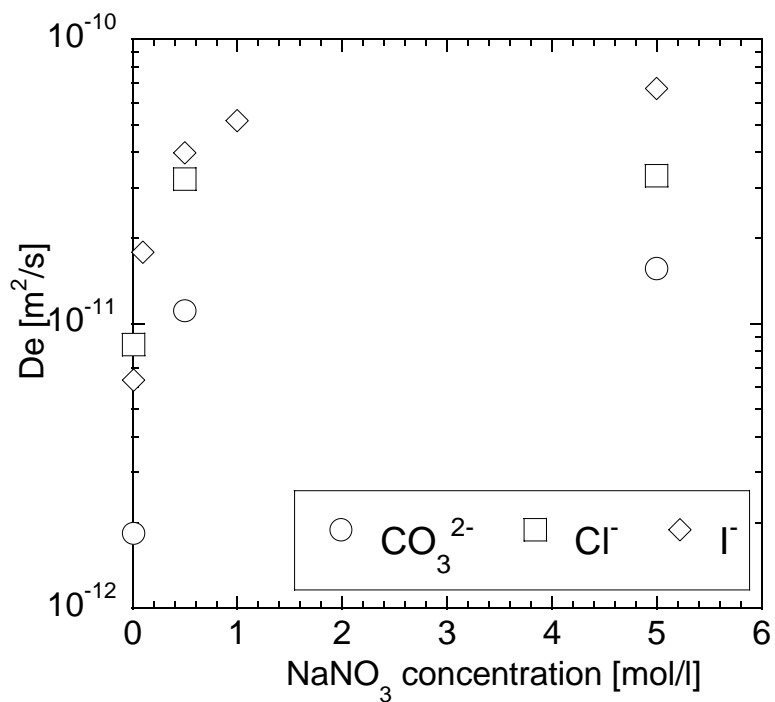


図8 De の NaNO_3 濃度依存性
(乾燥密度 1.6Mg/m^3 , ケイ砂混合率 30wt%)

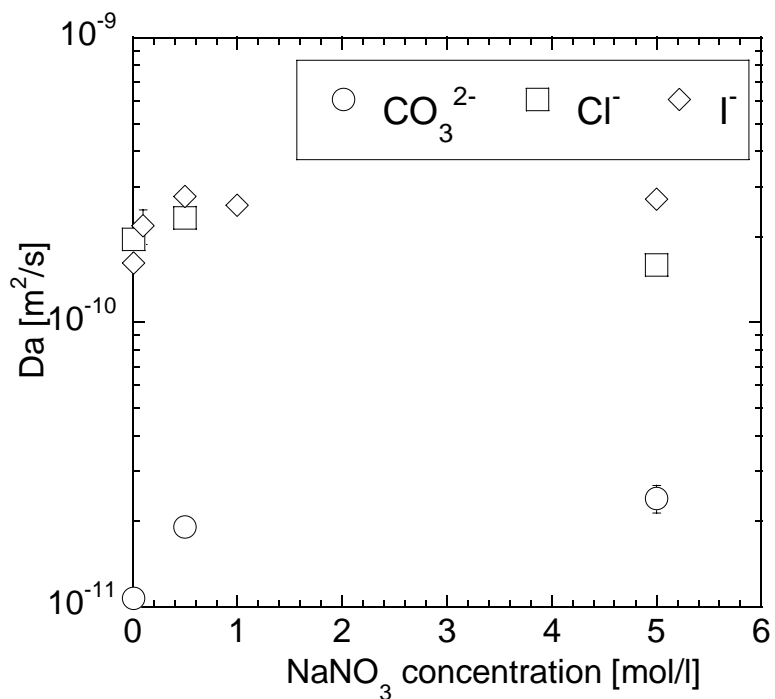


図9 Da の NaNO_3 濃度依存性
(乾燥密度 1.6Mg/m^3 , ケイ砂混合率 30wt%)

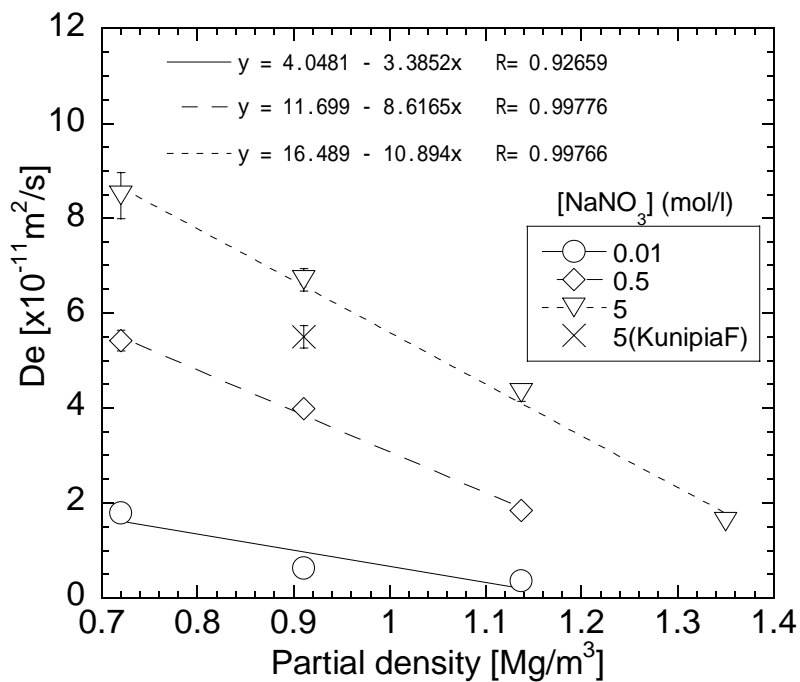


図 1 0 De のスメクタイト部分密度依存性 (I)

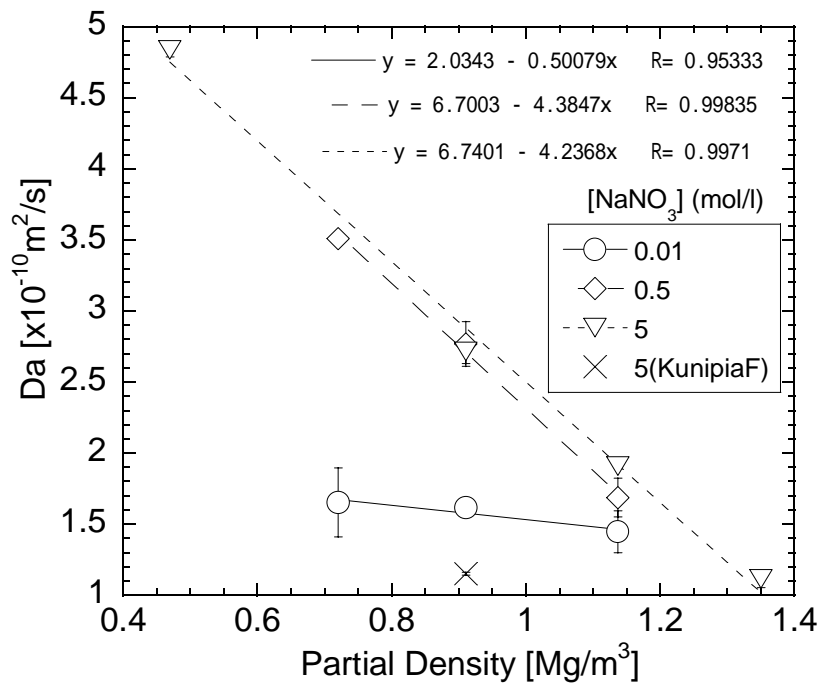


図 1 1 Da のスメクタイト部分密度依存性 (I)

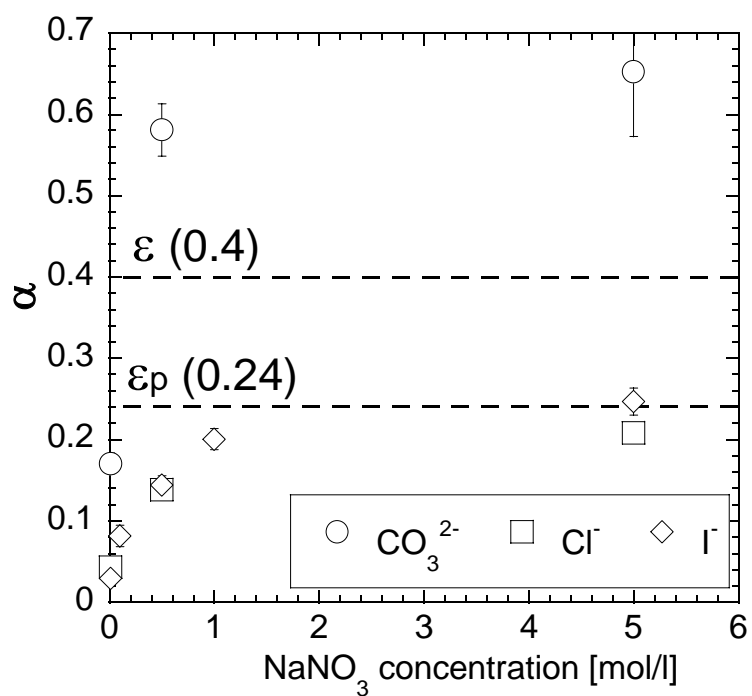


図 1.2 保持因子 α のNaNO₃濃度依存性
(乾燥密度 1.6Mg/m³, ケイ砂混合率 30wt%)