# 凝灰岩中のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>の拡散挙動に及ぼす NaNO<sub>3</sub>の影響

(研究報告)

## 2005年9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) 2005

## 凝灰岩中のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>の拡散挙動に及ぼす NaNO<sub>3</sub>の影響

#### (研究報告)

石寺孝充\* 佐藤治夫\*\*

#### 要旨

TRU廃棄物処分においては,評価上重要な核種である<sup>14</sup>C, <sup>36</sup>Cl, <sup>129</sup>Iの核種移行デー タが必要である。また,TRU廃棄物処分に特有の現象として,廃棄体からの硝酸ナト リウム(NaNO<sub>3</sub>)の溶解や,セメント系材料の溶解による地下水の高pH化があげら れる。よって本研究では,我が国の代表的な凝灰岩の一つである栃木県大谷産の凝灰 岩を用いてCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,Cl-及びI-の透過拡散試験を実施し,実効拡散係数(*De*)に及ぼす NaNO<sub>3</sub>の影響を調べた。また,凝灰岩中の拡散挙動を詳細に調べるために,HDO及 びHTOを用いた試験を行うとともに,試験終了後には,凝灰岩試料の変質を調べるた め,XRD測定,SEM観察,EPMA観察を行った。その結果,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,Cl-,I-の*De*は10<sup>-12</sup> ~10<sup>-11</sup>m<sup>2</sup>/s程度の値が得られ,NaNO<sub>3</sub>濃度の増加とともに低下する傾向が見られた。 HDO及びHTOの*De*もNaNO<sub>3</sub>濃度の増加に伴って低下する傾向が見られた。試験溶液 による凝灰岩試料の変質は観察されなかったことから,*De*の低下は凝灰岩試料の構造 変化によるものではなく,これらのイオンの自由水中の拡散係数の低下によるものと 考えられた。また,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の見かけの拡散係数(*Da*)及びNaNO<sub>3</sub>濃度 5mol/dm<sup>3</sup>の条 件におけるCl-の*Da*は他のイオンの*Da*に比べて小さな値が得られ,凝灰岩試料中に保 持されている可能性が考えられた。

\* 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 \*\* 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 NaNO3 on Diffusion of CO32-, Cl- and I- ions in Tuff

(Research Document)

Takamitsu Ishidera\* and Haruo Sato\*\*

#### Abstract

The migration data of <sup>14</sup>C, <sup>36</sup>Cl and <sup>129</sup>I nuclides are required for safety assessment of TRU waste disposal. The specific phenomena for TRU waste disposal such as the influence of NaNO<sub>3</sub> concentration and the hyper alkaline groundwater due to degradation of cementitious materials should be considered for reliable safety assessment. In this study, the effective diffusion coefficient (*De*) for  $CO_3^{2-}$ , Cl<sup>-</sup> and I<sup>-</sup> ions in tuff were determined with various NaNO<sub>3</sub> concentrations under hyper alkaline condition. The obtained *De* values for  $CO_3^{2-}$ , Cl<sup>-</sup> and I<sup>-</sup> ions were on the order of  $10^{-12}$ - $10^{-11}$ m<sup>2</sup>/s and decreased with increasing NaNO<sub>3</sub> concentration. The *De* values for HDO and HTO were also decreased with increasing NaNO<sub>3</sub> concentration. Because the degradation of tuff samples was not observed by X-Ray diffractometry, SEM and EPMA, the decreases in the *De* values were considered to be due to the decreases in the diffusivities in free water. The apparent diffusion coefficient (*Da*) values for Cl<sup>-</sup> ion with 5mol/dm<sup>3</sup> NaNO<sub>3</sub> concentration and for  $CO_3^{2-}$  ion were lower than those of the other conditions. These low *Da* values suggested retardation in tuff samples.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

<sup>\*\*</sup> Innovative Research Promotion Office, Head Office, Japan Nuclear Cycle Development Institute

## 目次

1	13	まじめに	Ξ	. 1
1	.	1	TRU廃棄物処分の概念	. 1
1		2	TRU廃棄物処分における課題	. 2
1		3	本研究の目的	. 3
2		試験手演	去	. 5
2	2.	1	凝灰岩試料の特性	. 5
2	2.	2	試験条件及び試験手順	. 5
2	2.	3	拡散係数の導出	. 7
3		战験結果	果	10
3	3.	1	実効拡散係数 $De$ ,保持因子 $lpha$ ,見かけの拡散係数 $Da$	10
3	3.	2	XRD測定,SEM観察,EPMA観察,ICP-AES濃度分析結果	10
4	뷛	<b>š察</b>		12
Z	Ļ.	1	他の文献値との比較	12
Z	ŀ.	2	凝灰岩中の拡散挙動	13
5	đ	\$わり	ະ	16
参考	۲Ę	て献		17
付釒	录	全試精	料の拡散データ	29
				付(1)

## 表目次

表1	大谷石試料の鉱物組成	18
表 2	大谷石試料の化学組成	18
表 3	試験条件	18
表 4	$CO_3^2$ , $Cl$ , $I$ の実効拡散係数 $De$ , 保持因子 $\alpha$ , 見かけの拡散係数 $Da$	19
表 5	HDO及びHTOの実効拡散係数 $De$ ,保持因子 $\alpha$ ,見かけの拡散係数 $Da$	19
表 6	トレーサーの自由水中の拡散係数	20
表 7	NaNO <sub>3</sub> 溶液の粘性率 $\eta$ によるHDO及びHTOの $De$ の補正値	20
付表 1	1 全試料のI-の実効拡散係数 $De$ ,保持因子 $lpha$ ,見かけの拡散係数 $Da$	30
付表 2	2 全試料のCl-の実効拡散係数 $De$ ,保持因子 $lpha$ ,見かけの拡散係数 $Da$	30
付表 3	3 全試料の $\mathrm{CO}_3^2$ の実効拡散係数 $De$ ,保持因子 $lpha$ ,見かけの拡散係数 $Da$	31
付表 4	4 全試料のHDOの実効拡散係数 $De$ ,保持因子 $lpha$ ,見かけの拡散係数 $Da$	31
付表 5	5 全試料のHTOの実効拡散係数 $De$ ,保持因子 $\alpha$ ,見かけの拡散係数 $Da$	32

## 図目次

図 1	凝灰岩試料写真	21
図 2	拡散セル(大)写真	21
図 3	拡散セル概略図	22
図 4	破過曲線(Cl-)	22
図 5	凝灰岩試料のXRDプロファイル	23
図 6	凝灰岩試料のSEM写真	24
図 7	EPMA観察結果 1	25
図 8	EPMA観察結果 2	26
図 9	試験終了後の凝灰岩成分の試験溶液への溶出量	26
図 10	本試験で得られた実効拡散係数Deと他の文献値との比較	27
図 11	本試験で得られた見かけの拡散係数Daと他文献値との比較	27
図 12	実効拡散係数DeのNaNO₃濃度依存性	28
図 13	HDO及びHTOのDeと粘性率ηによるDeの補正値との比較	28
付図 1	- 破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化 1	33
付図 2	? 破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化 2	34
付図 3	3 破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化 3	35
付図 4	破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化 4	36
付図 5	6 破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化 5	37
付図 6	6 破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化 6	38
付図 7	7 破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化 7	39
付図 8	3 破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化 8	40
付図 9	) 凝灰岩試料のSEM写真 2	41
付図 1	0 凝灰岩試料のSEM写真 3	42

#### 1 はじめに

#### 1.1 TRU 廃棄物処分の概念

我が国において,放射性廃棄物はその発生場所により,発電所廃棄物,サイクル廃 棄物,RI・研究所等廃棄物,及び変換廃棄物に分類されており,このうちサイクル廃 棄物は,高レベル放射性廃棄物,TRU核種を含む放射性廃棄物及びウラン廃棄物に分 類されている。高レベル放射性廃棄物は使用済燃料の再処理過程で分離される高レベ ル放射性廃液であり,ウラン廃棄物はウランの転換・成形加工・濃縮等で発生する。 TRU核種を含む放射性廃棄物は、核燃料サイクル事業で発生する廃棄物のうち、高レ ベル放射性廃液とウラン廃棄物以外のものを指し、使用済燃料の再処理やMOX燃料加 工施設から発生する。また,返還廃棄物中に含まれる高レベル放射性廃棄物以外の廃 棄物も,TRU核種を含む放射性廃棄物として処分することとなっている。このTRU核 種を含む放射性廃棄物のうち,全α核種濃度が約1GBq/tよりも低く,かつβγ核種濃度 も比較的低いものに関しては、浅地中処分が可能と考えられている。これに対し、TRU 核種を含む放射性廃棄物のなかでも,全α核種濃度が約1GBq/tよりも高いものに加え, 長半減期のB核種であるI-129の濃度が高い廃銀吸着剤を含めたものは,浅地中処分以 外の地下埋設処分が適切と考えられており ,これをTRU廃棄物と呼んでいる。TRU廃 棄物は、ハル・エンドピースや放射性核種濃度が高い工程から発生する濃縮廃液 MOX 燃料加工施設から発生する雑廃棄物などにI-129の濃度が高い廃銀吸着材を加えたも のであり,高レベル放射性廃棄物のガラス固化体が4万本発生する規模の操業を行っ た場合,その発生量は合計で約18000m<sup>3</sup>と予測されている[1]。これらの廃棄物は,一 部がアスファルト固化などの処理が行われているもののほとんどが未処理であり,最 終的にはハル・エンドピースは圧縮処理,その他の廃棄物はセメント固化処理される ことが検討されている。TRU廃棄物中で, I-129の総インベントリの約97%は廃銀吸 着材のものであり,その他の核種の総インベントリの大半はハル・エンドピースのも のである。

TRU 廃棄物は放射性核種濃度が比較的高く,人間の生活環境から長期間隔離してお くことが適当と考えられるため,地層処分が検討されている。TRU 廃棄物の地層処分 は,人間活動や隆起・浸食等の地表における外乱の影響が及ばないような地下数百メ ートル以深の安定な地層中に,廃棄体や充填材,ベントナイト緩衝材などからなる人 エバリアと安定な地層という天然バリアを組み合わせた多重バリアシステムにより, 長期的な安全性を確保する[1]。TRU 廃棄物には有機物や金属が含まれ,その性状が 多様でかつ放射性核種濃度も廃棄体ごとに大きく異なる。そのため,個々の廃棄物の 特性を考慮して,評価上重要な I-129 を含む廃棄体(グループ1),C-14 を多く含み 発熱等の影響を考慮する必要がある廃棄体(グループ2),硝酸塩やアスファルトを含 み核種の溶解・収着・移行挙動に影響を及ぼす可能性のある廃棄体(グループ3),及 び上記3つ以外の放射性濃度が低い廃棄体(グループ4)の4つのグループに分類し, 各グループに適切な人工バリアを設置することとなっている。グループ1は主に廃銀 吸着材のセメント固化体,グループ2はハル・エンドピースの圧縮収納体からなり, 半減期が長く地下水に移行しやすい核種を含むため,人工バリアでの核種移行抑制措 置の強化等を目的としてベントナイトを設置することが検討されている。グループ3 は主に低レベル濃縮廃液のアスファルト及びセメント固化体からなり,グループ3及 び4にはベントナイトを設けないこととしている。

TRU 廃棄物の地層処分の安全評価においては,人類に影響が及ぶ経路として地下水 により放射性核種が生物圏に運ばれる地下水シナリオが考えられている。TRU 廃棄物 処分に影響を及ぼす事象としては,セメント系材料の変質,ベントナイト系材料の変 質(高アルカリ化,カルシウム型化),周辺岩盤の変質,廃棄体中の硝酸塩及びガス発 生の影響があげられている。TRU 廃棄物地層処分の具体的な処分概念とその安全性の 見通しを検討した TRU 廃棄物処分概念検討書[1]において核種移行評価を行った結果, これらの影響を考慮しても,TRU 廃棄物の地層処分の安全性を確保することが可能で あるとしている。TRU 廃棄物処分概念検討書においては,この核種移行評価を行った 具体的な参照となる仕様例(レファレンスケース)として,緩衝材はモンモリロナイ ト含有率 50%(クニゲル V1 相当)のベントナイト 70wt%にケイ砂 30wt%を混合し たもの,岩種として結晶質岩と堆積岩の2種類を選定している。

#### 1.2 TRU 廃棄物処分における課題

TRU 廃棄物処分概念検討書において, TRU 廃棄物処分に特有な現象については, 得られた知見の範囲内で保守的と考えられるモデル・データを用いて評価した。しか し,処分技術の合理化,詳細化並びに安全評価の信頼性の向上のためには,データの 取得整備や TRU 廃棄物処分に特有な現象が及ぼす影響をより正確に把握することが 重要な課題である。

核種移行評価の結果,I-129 やC-14 は処分システム性能の支配核種になることが明 らかになった。これら2 核種及び同様に易溶性で地下水中において陰イオンとして存 在するCl-36 は,高レベル放射性廃棄物の地層処分においては評価対象核種となって おらず,その知見を活用することができない。特にC-14 については,拡散係数の報告 がほとんど存在しない。処分環境においてI及びClはそれぞれI-及びClの陰イオンの形 態で移行すると考えられている。また,Cについては,現状では明確になっていない が,無機の化学形態で浸出した場合,CO3<sup>2</sup>の形態で移行すると考えられている。その ため,TRU廃棄物処分の信頼性向上のためには,CO3<sup>2</sup>,Cl-及びI-の核種移行データの 拡充が必要である。

TRU廃棄物地層処分の移行媒体の対象として,ベントナイト及び岩石があげられる。

ベントナイトについては報告済[2]であり,岩石については代表的な岩種について順次 拡散係数を取得し報告する予定となっている。対象とする堆積岩種の一つとして,凝 灰岩があげられる。凝灰岩中の核種の実効拡散係数は,これまでCl, I, K+, Na+, SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の5核種について報告されており,10<sup>-9</sup>~10<sup>-12</sup>m<sup>2</sup>/sの値が得られている。佐藤は岐阜 県土岐市東濃鉱山から採取した凝灰岩試料についてNaClの透過拡散試験を行い,Na+ 及びClの実効拡散係数を取得している[3]。喜多らは静岡県伊豆産の凝灰岩試料を用い てKIの透過拡散試験を行い,Iの実効拡散係数を取得している[4]。佐藤及び喜多らの 試験においては,拡散源の高濃度側ボトルに0.1M-NaCl及び1M-KI溶液を加え,低 濃度側ボトルに蒸留水を加えて試験を行っているため,得られた実効拡散係数はNaCl 及びKIの電解質拡散係数であることに注意すべきである。Conca,J.は0.1M-KClを用 いて電気伝導度測定により実効拡散係数を決定している[5]。また,Tachi, et al.は東 濃鉱山から採取した凝灰岩試料について,pH8及び10に調整した0.1M-NaCl溶液中 でSeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の透過拡散試験を行っている[6]。このように,数例の報告例はあるものの凝 灰岩に対する実効拡散係数の実測値は少なく,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>に関しては実効拡散係数が報告さ れていない。

処分場内の地下水は、TRU廃棄物処分に特有な現象としてあげられるセメント系材 料の溶解と廃棄体中の硝酸塩の影響を受ける。セメント系材料が溶解すると,まずセ メント中のナトリウム及びカリウムが溶け出すことによりpHが13程度に維持される 期間(Region I)があると考えられている。その後,水酸化カルシウムの溶解によっ てpHが 12.5 程度に維持される期間 (Region II)が続き,水酸化カルシウムが消失す るとpHはセメント水和物のカルシウム珪酸塩水和物(C-S-Hゲル)に支配され,徐々 にpHが下がる(Region III)。実際の処分環境においては, Region Iは数百年から数千 年, Region IIは数千年から数万年, Region IIIは数万年以上続くと考えられている。 また, 硝酸塩を含む廃棄体からは硝酸塩が地下水に溶出する。 硝酸イオンは処分環境 では窒素分子やアンモニウムイオンに還元されるが,微生物や還元剤として使用され る鉄の容量によってその生成量が制限されるため,地下水中には硝酸イオンの形態の まま存在する可能性が考えられている。硝酸塩は核種の拡散挙動に影響を及ぼすと考 えられる。しかし,その影響について調べられた文献は存在しない。そのため,TRU 廃棄物処分概念検討書では高イオン強度環境として評価を行っている。廃棄体中に含 まれる硝酸塩の総量から処分施設中の硝酸イオン濃度を求めると約 1.87x104mol/m3 となり,硝酸ナトリウムの溶解度(約13mol/dm3)を上回る。このような高イオン強 度での核種の拡散係数もまた報告されていない。

#### 1.3 本研究の目的

本研究では,我が国の代表的な凝灰岩の一つであり,標本としても広く用いられて

いる栃木県大谷産の凝灰岩を用いてCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl-及びI-の透過拡散試験を実施し,評価上 必要となる実効拡散係数(以下,*De*)を取得した。パラメータとして試験溶液の硝酸 ナトリウム(NaNO<sub>3</sub>)濃度を調整し,セメント系材料の溶解の影響を考慮したpH12.5 の条件で試験を行い,これらの陰イオンの拡散挙動に及ぼす硝酸塩の影響を調べた。 これら陰イオンの拡散メカニズムを解明するため,HDO及びHTOを用いても試験を 行い,凝灰岩中の核種の基礎的な拡散挙動について検討を行った。また,試験溶液に よる岩石の変質の有無を調べるため,試験終了後の凝灰岩試料についてXRD測定, SEM観察,EPMA観察を行い,試験終了後の溶液についてICP-AESにより凝灰岩構 成元素の浸出量の測定を行った。

#### 2 試験手法

#### 2.1 凝灰岩試料の特性

試料は,大谷石と称され我が国で広く利用されている栃木県大谷産の凝灰岩を使用 した。この凝灰岩の特性については事前に分析作業が行われている。分析された項目 は真密度及び間隙率の測定,薄片観察,粉末X線回折分析,化学組成分析等である。 真密度及び間隙率の測定は,まず自然状態で試料重量を測定した後,低圧下で含水飽 和させ水中重量を測定する。水中重量測定後,取り出して強制湿潤重量を測定,最後 に乾燥炉で乾燥させて強制乾燥状態での重量を測定し,これらの重量の差から真密度 及び間隙率を測定している。大谷石の密度の測定結果は自然状態で 1.651Mg/m<sup>3</sup>,強 制湿潤状態で 1.845Mg/m<sup>3</sup>,乾燥状態で 1.431Mg/m<sup>3</sup>,有効間隙率は 41.4%と報告さ れている。薄片観察はモード分析により試料中の各鉱物の相対含有量を,粉末X線回 折分析では粉末試料中に含まれる鉱物の同定を行っている。報告されている結果を表 1 に示す。大谷石は火山ガラスや火山ガラスと粘土鉱物からなる基質から主に構成さ れており,斜長石や石英を含む。間隙には斜プチロル沸石が晶出しており,熱水変質 を受けているものと推定されている。大谷石の化学組成分析結果を表2に示す。大谷 石はSio他,Al,Fe,Ca,Na,Kなどが構成元素として検出された。

#### 2.2 試験条件及び試験手順

試験条件を表3に示す。凝灰岩試料は,大谷石を直径約30mm,長さ20mmもしくは10mmの円柱状に加工,表面を研磨した。試料を拡散セルに固定するため,図1に示す写真のように,円柱状の凝灰岩の周りを樹脂で固めて使用した。拡散セルは溶液部の容量が100mlの大型のセルと50mlの小型のセルの2種類を使用し,長さ20mmの凝灰岩試料には大型のセルを,長さ10mmの試料には小型のセルを使用した。図2に大型のセルに長さ20mmの試料をセットした写真を,図3に拡散セルの概略図を示す。CO3<sup>2</sup>及びCl-の試験はグローブボックス内で行ったため,作業スペースを小さく抑えるために小型のセルを使用し,I-の試験は凝灰岩試料の不均質性の影響をできる限り抑えるために長さ20mmの試料を用い,大型のセルを主に使用した。

凝灰岩試料を拡散セルに設置した後,高濃度側及び低濃度側容器に所定の濃度の NaNO<sub>3</sub>溶液を加え,減圧下で数日静置しNaNO<sub>3</sub>溶液で飽和させた。NaNO<sub>3</sub>溶液は NaNO<sub>3</sub>粉末(関東科学株式会社製 JIS特級)から調製し,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及びCl<sup>-</sup>の試験では NaNO<sub>3</sub>濃度を0.01,0.5 及び 5mol/l,I<sup>-</sup>の試験では0.01,0.1,0.5,1,5mol/lの条件で試 験を行った。試験溶液はすべて試験開始前にNaOHでpH12.5 に調製した。

NaNO<sub>3</sub>溶液で凝灰岩試料を飽和させた後,高濃度側及び低濃度側のNaNO<sub>3</sub>溶液の pHを再度 12.5 に調整し,高濃度側溶液にトレーサーを添加して拡散試験を開始した。 トレーサーは、 $CO_3^{2+}$ 、Cl-及びI-の試験について、 $Na_2^{14}CO_3$ 溶液(Amersham plc社製), Na<sup>36</sup>Cl溶液(Amersham plc社製)及び非放射性のNaI(和光純薬工業株式会社製) 溶液をそれぞれ使用した。購入時、 $Na_2^{14}CO_3$ 及びNa<sup>36</sup>Clは 3.3x10<sup>-2</sup>mol/dm<sup>3</sup>のHCOH 溶液をベース溶液としており、 $^{14}C$ 及び<sup>36</sup>Clの濃度はそれぞれ 4.71x10<sup>-2</sup>mol/dm<sup>3</sup> (4.68x10<sup>8</sup>Bq/dm<sup>3</sup>)及び 1.54x10<sup>-3</sup>mol/dm<sup>3</sup>(4.72x10<sup>7</sup>Bq/dm<sup>3</sup>)である。トレーサー添加時 は、セルの高濃度側容器からNa<sub>2</sub><sup>14</sup>CO<sub>3</sub>については 200µl、Na<sup>36</sup>Clについては 1mlの NaNO<sub>3</sub>溶液を取り除き、等量のトレーサー溶液を添加することにより調製した。それ ぞれのトレーサーの高濃度側の初期濃度の計算値は <sup>14</sup>Cで 1.88x10<sup>-4</sup>mol/dm<sup>3</sup>(1.87x10<sup>6</sup>Bq/dm<sup>3</sup>), <sup>36</sup>Clで 3.08x10<sup>-5</sup>mol/dm<sup>3</sup>(9.44x10<sup>5</sup>Bq/dm<sup>3</sup>)であ る。NaIについては、高濃度側容器から 50µl~1ml取り除き、粉末から調製した 1mol/dm<sup>3</sup>のNaI溶液を等量添加して 0.001~0.01mol/dm<sup>3</sup>の濃度となるように調製した。 た。各トレーサーは混合せずに独立して試験を行った。

拡散試験開始後は,高濃度側及び低濃度側溶液を定期的にサンプリングし,それぞれの濃度を測定し,得られた破過曲線から実効拡散係数Deを取得した。 $CO_3^2$ -及びClの 試験では,高濃度側溶液は 100µl,低濃度側溶液は 500µlサンプリングし,それぞれ 0.1mol/dm<sup>3</sup>のNaOH溶液で 1.5mlに希釈した後,希釈した溶液 500µlを 3mlの液体シ ンチレーター(Packard Bioscience社製 ULTIMA GOLD XR)と混合して,液体シ ンチレーションカウンター(Packard Instrument社製 2770TR/SL)で測定した。 I・の試験では 200µl~3mlサンプリングし,数mlに希釈もしくは希釈せずにICP-AES (島津製作所製 ICPS-7500)で測定した。低濃度側セルのサンプリングによる溶液 の減少分はNaNO<sub>3</sub>溶液を補充し,解析時に濃度補正を行った。

定常状態に達していると判断し,破過曲線からDeを取得した後,CO3<sup>2</sup>及びCIの試 験に使用した一部のセルを用いてHTOの拡散試験を,Iの試験に使用した一部のセル を用いてHDOの拡散試験を行った。HTOの拡散試験は,CO3<sup>2</sup>及びCIの試験終了後, <sup>14</sup>C及び<sup>36</sup>Clによるバックグラウンドを極力排除するため高濃度側及び低濃度側の溶 液を全量取り除き,取り除いた溶液と同じ濃度のNaNO3溶液へ交換して拡散試験を開 始した。HTOは購入時の濃度が 2.32x10<sup>8</sup>Bq/dm<sup>3</sup>であり,添加時は,セルの高濃度側 溶液からそれぞれ 500µl取り除き,等量のHTO溶液を加えた。HTOの高濃度側の濃度 は 2.32x10<sup>6</sup>mol/dm<sup>3</sup>である。HTOの試験では,CO3<sup>2</sup>及びCIの試験と同様に,高濃度 側溶液から 100µl,低濃度側溶液から 500µlサンプリングし,それぞれ 0.1mol/dm<sup>3</sup>の NaOH溶液で 1.5mlに希釈した後,希釈した溶液 500µlを 3mlの液体シンチレーター と混合して,液体シンチレーションカウンターでその濃度を測定した。HDOの拡散試 験は,Iの試験終了後,高濃度側及び低濃度側の溶液をNaOH溶液で再度pH12.5 に 調整して拡散試験を開始した。HDOについては,高濃度側溶液から 5ml取り除き等量 のD<sub>2</sub>O溶液を加えることにより調製し,HDOの高濃度側の濃度を 10wt%として拡散 試験を開始した。HDOの濃度は,高濃度側溶液は 200µlサンプリングし 2mlに希釈, 低濃度側溶液は 2mlサンプリングし, それぞれHNO3で約pH8 に中和した後, ATRセルを用いてFT-IR (Perkin Elmer社製 System 2000)により測定した。CO3<sup>2-</sup>, Cl-及びHDOの試験については, 拡散セルを組み立てた後, 溶液調製, 含水飽和以降の作業を全てN2雰囲気グローブボックス内で行った。グローブボックスのO2濃度及びCO2濃度は 1ppm以下である。I-及びHDOの試験は全て大気下で行った。

試験終了後,凝灰岩試料の変質を調べるために,I及びHDOの試験に使用した試料 についてXRD測定, SEM観察及びEPMA観察を行った。また, 試験終了後の溶液に ついて,凝灰岩構成元素の溶解量を調べるために,ICP-AESにより試験溶液中の元素 濃度を測定した。凝灰岩試料は,試験終了後に拡散セルから取り外し,ビーカー中で イオン交換水に浸して試料中のNaNO3を除去する作業を数回繰り返した。その後,円 柱状の凝灰岩試料を装置にそのまま設置し,試料とセルの高濃度側もしくは低濃度側 溶液の接触面のXRD測定(株式会社リガク社製 rint2100)を行った。測定は,X線 Cu-Kα/40kV/20mAを使用し,走査範囲は 2θ/θで2°から60°まで行った。測定に用 いた試料は,試験に使用していない凝灰岩試料,NaNO3濃度0.01mol/dm3溶液を用い て試験を行った試料及び 5mol/dm3溶液を用いて試験を行った試料の 3 種類について 行った。試料の浸漬期間は 0.01mol/dm<sup>3</sup>の試料で 1 年程度, 5mol/dm<sup>3</sup>の試料で 8 ヶ月 程度である。XRD測定を行った後、それぞれの試料を粉砕し、SEM観察試料について は 5mm x 5mm程度の破片を試料台に設置して金蒸着を行うことにより作製した。 SEM観察はXRD測定と同様に、試料と試験溶液の接触面を観察した。EPMA試料は、 試料破片を樹脂に埋め込み研磨機で削り,金蒸着を行うことにより作製した。EPMA 観察はSi, Ca, K, Na, Al, Feについて行った。試験終了後の溶液のICP-AESによる濃度 測定は, Si, Ca, K, Na, S, Al, Feについて行った。

#### 2.3 拡散係数の導出

凝灰岩中におけるトレーサーの実効拡散係数 De は,1次元のフィックの第1法則 を用いて以下の式で表される。

$$J = -D_e \frac{\partial C_p(t, x)}{\partial x} \tag{1}$$

ここで,Jはトレーサーのフラックス,C<sub>p</sub>(t, x)は凝灰岩間隙水中のトレーサーの濃度, xは凝灰岩試料の高濃度側溶液端面からの距離である。定常状態においては,凝灰岩試 料中のトレーサーの濃度勾配は端面からの距離によらず一定であると考えられるため, 以下の境界条件を仮定するとDeは式(2)で表される。 境界条件

 $C_p(t, 0) = C_H, \quad C_p(t, l) = 0$ 

$$D_e = J \frac{l}{C_H} \tag{2}$$

ここで,/は試料の長さである。破過曲線が直線的に増加した時点で拡散が定常状態に 到達したと判断し,直線部分の傾きからフラックスJを算出した。*C<sub>H</sub>*は高濃度側溶液 のトレーサー濃度の平均値とし,求められたJ及び*C<sub>H</sub>*より式(2)に従って*D*eを決定した。

また,凝灰岩中での一次元のトレーサーの拡散挙動は,フィックの第2法則を用いると以下の式で表される。

$$\frac{\partial C(t,x)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C(t,x)}{\partial x^2}$$
(3)

ここで, *C*(*t*, *x*)は間隙水を含む凝灰岩全体に対するトレーサー濃度である。式(3)を以下の初期,境界条件で解くと低濃度側溶液側へ透過するトレーサーの積算透過量 *Q*(*t*) は以下の式で表される[7]。

#### 初期条件

0 ≤ *x* ≤ *l* において *C*(0, *x*) = 0 境界条件 *t* > 0 において*C*(*t*, 0) = *C<sub>H</sub>*α, C(*t*, *l*)=0

$$Q(t) = AlC_{H} \left\{ \frac{D_{e}}{l^{2}} t - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{(-1)^{n}}{n^{2}} \exp\left(-\frac{D_{e}n^{2}\pi^{2}t}{l^{2}\alpha}\right) \right] \right\}$$
(4)

ここで, *A* は試料断面積, *α*は保持因子である。式(4)の導出には,見かけの拡散係数 *Da* と実効拡散係数 *De* の間には以下の関係があることを用いた[8]。

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} \tag{5}$$

式(4)は時間 t が十分大きくなると以下の式の形に漸近する

$$Q(t) = D_e \left(\frac{AC_H}{l}\right) t - \alpha \left(\frac{AlC_H}{6}\right)$$
(6)

拡散試験中,常に上記境界条件が成立していると仮定すると,低濃度側溶液中のトレ ーサーの濃度変化は以下の式で表される。

$$C_L(t) = \frac{Q(t)}{V} \tag{7}$$

ここで ,*C<sub>L</sub>(t*)は低濃度側容器中のトレーサー濃度 ,*V*は低濃度側溶液の体積(m<sup>3</sup>)である。 試験開始後十分に時間が経過し,拡散が定常状態であると判断された試料について, 破過曲線と時間軸との切片から保持因子αを算出した。また,*De*及びαから式(5)より 見かけの拡散係数*Da*を算出した。

#### 3 試験結果

#### 3.1 実効拡散係数 De,保持因子 a,見かけの拡散係数 Da

図 4 にNaNO3濃度 0.01, 0.5, 5mol/dm<sup>3</sup>の条件におけるCl<sup>-</sup>の低濃度側溶液中のトレ ーサー濃度の時間変化(以下,破過曲線)の例を示す。全試料の破過曲線は付図1~8 に示す。破過曲線縦軸の低濃度側溶液のトレーサー濃度は,サンプリングによる濃度 減少を補正した値である。破過曲線が直線的に増加した時点で拡散が定常状態に到達 したと判断し,直線部分の傾きから式(2)に従って実効拡散係数Deを求めた。拡散 が定常に達するまでの時間は数日~数ヶ月程度であり,NaNO3濃度が高い条件ほど定 常に達するまでに時間を要した。また、この直線を外挿した時間軸との切片から、式 (6)及び(7)に従って保持因子 $\alpha$ を求めた。保持因子 $\alpha$ 及びDeから式(5)に従って見 かけの拡散係数Daを求めた。得られた $CO_3^2$ , Cl, IのDe, Da,  $\alpha$ を表 4 に, HDO及び HTOのDe, Da, αを表5に示す。表4及び表5に示す値は, それぞれのトレーサーに 対して同じNaNO3濃度の試料についてまとめた値である。それぞれの凝灰岩試料ごと に得られたDe, Da,  $\alpha$ の値は付表 1~5 に示す。Deはほとんどのトレーサー及び試験 条件で 10<sup>-11</sup>m<sup>2</sup>/sのオーダーであり, NaNO3濃度 5mol/dm<sup>3</sup>のCO3<sup>2</sup>及びCl·の試験のみ 10-<sup>12</sup>m<sup>2</sup>/sオーダーであった。αはI-及びCl-の試験では 0.14~0.29 の値が得られ,  $5 \text{mol/dm}^3$ の条件のCl 及びCO<sub>3</sub><sup>2</sup>の $\alpha$ は他のI とCl の $\alpha$ に比べて大きな値が得られた。 HDO及びHTOの $\alpha$ も 0.27~0.62 であり、ばらつきは大きいもののI-及びCIの $\alpha$ に比べ て大きな値が得られたと言える。DaはNaNO3濃度 0.01~1mol/dm3の試料については CO<sub>3</sub><sup>2</sup>·以外のトレーサーで 10<sup>-10</sup>m<sup>2</sup>/sオーダー, CO<sub>3</sub><sup>2</sup>·で 10<sup>-11</sup>m<sup>2</sup>/sのオーダーであったの に対し、5mol/dm3の条件ではそれぞれのトレーサーについてこれらの値より1桁程度 低い値が得られた。

#### 3.2 XRD 測定, SEM 観察, EPMA 観察, ICP-AES 濃度分析結果

図 5 に凝灰岩試料のXRDプロファイルを示す。図中上段が試験に使用していない試料,中段がNaNO3濃度 0.01mol/dm<sup>3</sup>の試験に使用した試料,下段が 5mol/dm<sup>3</sup>の試験 に使用した試料のプロファイルである。事前に行われたXRDによる鉱物分析では,石 英や斜プチロル沸石などが確認されている。本試験においても,これらの鉱物のピー クが確認された。3 試料のプロファイルを比較すると,ピークの高さの違いにあるも のの,試験に使用した試料のプロファイルに新たなピークは確認されず,浸漬による 変質鉱物の生成は確認できなかった。ピークの高さの違いは,測定した試料部分に含 有する鉱物量の違いによるものであると考えられる。また,結晶化していないアモル ファス状の変質層が生成していれば,低角度でブロードなピークが確認されると可能 性があるが,これらも確認されていない。図中上段のスペクトルに鋭いピーク(番号 23)が観察されているが,このピークに相当する鉱物は同定されなかった。別途行わ れたXRD測定ではこのピークは観察されておらず,また,このような非常に鋭いピークは鉱物由来のものとは考えづらいことから,凝灰岩試料の含有鉱物によるものではないと考えられる。

SEM観察は試料表面全体について行った。観察の結果,どの試料においても石英や 斜プチロル沸石,その他火山ガラスと考えられる部分が観察された。NaNO3濃度 0.01mol/dm<sup>3</sup>及び 5mol/dm<sup>3</sup>の試験に使用した試料の表面は,未使用試料と比較して大 きな変化は見られなかった。しかしながら,凝灰岩試料は非常に不均質であるのに対 し,観察試料は 5mm x 5mm程度の大きさであるため,試験に使用していない試料と 5mol/dm<sup>3</sup>の試験に使用した試料の間で,鉱物組成の変化を直接比較することができな かった。図 6 に試験未使用の凝灰岩試料 0.01mol/dm<sup>3</sup>の試験に使用した試料のSEM観 察写真の一部を示す。図 6 右下写真には試験溶液への浸漬によって生成した表面変質 層の可能性があるゲル状物質が確認されているが,これは表面のごく一部分のみであ り,他の部分には確認することができなかった。また,このゲル状物質は,試料作製 時の真空蒸着等で生成した可能性も否定できない。その他の撮影した表面の全SEM観 察写真を付図 9 及び付図 10 に示す。

EPMA観察の結果を図 7 及び図 8 に示す。図の左側が試験未使用試料,右側が 5mol/dm<sup>3</sup>の試験に使用した試料である。EPMA観察を行った2試料は別々に試験に使 用した異なる試料であるため,間隙構造や鉱物組成が異なる。そのため,試験使用前 と使用後での間隙構造の変化を直接比較はできない。EPMA観察の結果,Naについて は表面濃度の増加が,CaやKについては表面濃度の低下の可能性が示唆されたものの, 全体的な濃度の大きな変化や,間隙などへの特定元素の凝集などは観察されず,Si,Al, Feについては5mol/dm<sup>3</sup>浸漬後も明確な濃度変化は見られなかった。

図 9 に試験終了後溶液のICP-AES測定結果を示す。凝灰岩成分の溶出量はSiで 10~25mgであり, Al, S, Ca, Feは 5mg以下であった。NaNO3濃度の増加とともにSi の溶出量は減少,Kの溶出量は増大する傾向が見られた。しかしながら,5mol/dm<sup>3</sup>の 試験に使用した溶液においては,Kの濃度が凝灰岩試料の組成から推定される試料中 のK含有量を上回っており,K濃度の増大はNaNO3中の不純物のKによるものと考え られる。

-11-

#### 4 考察

#### 4.1 他の文献値との比較

図 10 に本試験で得られた実効拡散係数Deと他の文献値との比較を間隙率に対して プロットした図を示す。Deは収着の影響が現れないため,全体的には自由水中の拡散 係数[9](表6)が大きな化学種であるHDO, HTO, K+, I-, Cl-などが高いDeを示し,自 由水中の拡散係数が小さい $SeO_3^2$ -や $CO_3^2$ -といった元素はDeも小さい傾向があると言 える。また,岩石中の陰イオンのDeは一般的には間隙率の減少に伴って低下する傾向 が見られるが[4],凝灰岩のみで比較すると明確にその傾向が現れていない。これは, 凝灰岩のみの比較では間隙率の変化が少ないため,間隙率が数%以下である結晶質岩 等と比較した場合と比べて明確な傾向が現れにくいためと考えられる。本試験で得ら れたDeは  $10^{-11} \sim 10^{-12}m^2/s程度であり,他の文献値とほぼ同じであった。$ 

図 11 に本試験で得られた見かけの拡散係数Daと他の文献値との比較を示す。図に示す他の文献値のDaは,報告されているDe及び保持因子 $\alpha$ から式(5)に従って算出したものである。凝灰岩試料のDaは10<sup>-12</sup>~10<sup>-9</sup>m<sup>2</sup>/s程度の値が得られており,Deよりも幅広い分布を示す。これは,Daは凝灰岩に対する収着挙動等の影響を含んでいるため,各化学種の収着挙動等の違いが現れた結果と考えられる。図より,HDOやHTO, FなどのDaは10<sup>-10</sup>m<sup>2</sup>/s程度の値を示し,SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>やCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等は10<sup>-12</sup>~10<sup>-11</sup>m<sup>2</sup>/s程度の値を示した。HDOやHTOは凝灰岩に対する収着がほとんどないと考えられるため, 10<sup>-10</sup>m<sup>2</sup>/s程度のDaの値を示す化学種は凝灰岩に対する収着等の影響がほとんどない ものと考えられる。これに対し,SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>やCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>はHDOやHTOに比べ1桁から2桁低いDaが得られており,これは,自由水中の拡散係数の違いのみでは説明できない。 Tachi, et al.は拡散試験と同時にバッチ収着試験を行い,凝灰岩へのSeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の収着を確認している[6]。また, $\alpha$ も比較的高い値が報告されており,これらの化学種は凝灰岩 への収着等によって保持されていると考えられる。本試験においては,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のDa及びNaNO<sub>3</sub>濃度5mol/dm<sup>3</sup>の条件におけるCl·Daが低い値を示し,これらのイオンは凝 灰岩試料中に保持されていると言える。

本試験のような高pH条件では,鉱物の表面はほぼ負に帯電していると考えられるた め,CO<sub>3</sub><sup>2</sup>-及びCl·の鉱物に対する分配係数は非常に低いと考えられる。また,CO<sub>3</sub><sup>2</sup>-及 びCl·は本試験条件では熱力学的に安定であるため[10],他の化学形態をとっている可 能性も低い。よって,これらのイオンが保持される現象は,凝灰岩への収着によるも のではないと推測される。CO<sub>3</sub><sup>2</sup>-については,凝灰岩の間隙水中に溶け出したCa<sup>2+</sup>と Ca<sup>14</sup>CO<sub>3</sub>を形成し,沈殿することによって凝灰岩中に保持された可能性が考えられる。 pH12.5 におけるCaCO<sub>3</sub>の溶解度は10<sup>-4</sup>mol/dm<sup>3</sup>程度であり,これはトレーサーとして 添加した<sup>14</sup>CO<sub>3</sub><sup>2</sup>-の濃度とほぼ同等である。凝灰岩試料中にはCaが 0.2~0.3g含まれて おり,その1%が溶解すると間隙水中のCa<sup>+</sup>の濃度は10<sup>-4</sup>mol/dm<sup>3</sup>程度に達する。同様 の現象がベントナイト(クニゲルV1)を使用した試験でも観察されており[2],<sup>14</sup>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> はCa<sup>14</sup>CO<sub>3</sub>として凝灰岩中に沈殿し保持されていることは十分起こりうる現象である と言える。これに対し,Cl-は溶解度が高いため,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の様に凝灰岩構成元素と沈殿 を形成する可能性は低い。Cl-については,0.01mol/dm<sup>3</sup>及び0.5mol/dm<sup>3</sup>の条件では高 いDaが得られており,凝灰岩へ保持される現象はNaNO<sub>3</sub>濃度の増加に要因があると 推測される。NaNO<sub>3</sub>の溶解度は約13mol/dm<sup>3</sup>であるのに対し,NaClの溶解度は約 6mol/dm<sup>3</sup>程度であり,本試験の条件における5mol/dm<sup>3</sup>に近い。そのため,一つの可 能性として高濃度のNa<sup>+</sup>の影響によって凝灰岩表面に析出したことが考えられるが, この現象についてはより考察が必要である。

#### 4.2 凝灰岩中の拡散挙動

図 12 に*De*のNaNO<sub>3</sub>濃度依存性を示す。全てのトレーサーの*De*は, NaNO<sub>3</sub>濃度が 増加するに従って低下する傾向が見られた。特にNaNO<sub>3</sub>濃度 5mol/dm<sup>3</sup>の条件では 0.01~1mol/dm<sup>3</sup>の条件に比べて明確に低下する傾向が見られた。*De*は式(7)のよう に基本パラメータに分解される[11]。

$$D_e = FF \cdot D_0 = \varepsilon \frac{\delta}{\tau^2} D_0 \tag{7}$$

ここで, $D_{0}$ は自由水中の拡散係数,FFは形状因子と呼ばれ,収斂度 $\delta$ ,屈曲度 $\tau$ ,間隙 率 $\varepsilon$ によって表される。屈曲度 $\tau$ は媒体中での拡散経路の複雑さを表す因子であり,収 斂度 $\delta$ は間隙水中で凝灰岩構成鉱物表面とトレーサーとの相互作用の程度を表す因子 である。よって式(7)より,Deの低下は,NaNO<sub>3</sub>濃度の増加に伴うFFの減少もしく は $D_{0}$ の低下によって引き起こされたものであると考えられる。

FFの減少は収斂度 $\delta$ 及び間隙率 $\varepsilon$ の減少もしくは屈曲度 $\tau$ の増大によって引き起こされる。本試験で用いた凝灰岩試料の間隙率は約40%あり,凝灰岩の間隙サイズは本試料においては計測されていないが,数µmから数十nm程度であると考えられる[12]。 鉱物表面から相互作用を受ける間隙水の範囲は表面から数nm程度の範囲と考えられ [13],凝灰岩試料中の全間隙水の体積に比べて非常に少ないと考えられる。よって, 鉱物表面の相互作用の影響がほとんどないと考えて $\delta$ =1と仮定できる。また,屈曲度  $\tau$ の増大や間隙率 $\varepsilon$ の減少には必ず間隙構造の変化が伴う。本試験でのDeの低下が屈曲 度 $\tau$ の減少のみで引き起こされたと仮定すると,実際に拡散する距離は0.01mol/dm<sup>3</sup>の 条件に比べて 5mol/dm<sup>3</sup>では 1.5~2 倍程度に増加していなければならない。間隙率 $\varepsilon$ の減少のみで引き起こされたと仮定しても,間隙率は半分以下に減少しなければなら ない。また,屈曲度 $\tau$ と間隙率 $\varepsilon$ の関係は独立ではなく, $\tau^2 = \varepsilon^{0.3}$ の関係があるという報 告もあり[12],この関係を仮定すると,間隙率 $\varepsilon$ は2/3以下に減少しなければならない。

このような大きな間隙構造の変化があれば、本試験で行った分析手法を用いて実際に その変化を観察することができるはずである。間隙構造を変化させる要因として、高 アルカリ,高NaNO3濃度に浸漬した影響による変質鉱物の生成が考えられる。しかし ながら、本試験は室温で行われており、浸漬期間も数ヶ月程度であることから、変質 鉱物が多量に生成したとは考えにくく、XRD観察でも新たな変質鉱物の生成は確認さ れていない。間隙構造を変化させる他の要因として,鉱物化していないアモルファス 状の変質層の生成が可能性として考えられる。SEM観察においては変質層の可能性の ある物質が観察されている。しかしながら, EPMA観察では, 凝灰岩試料表面にNa 濃度の増大が観察されたものの,それ以外の元素については特に変化は見られていな い。間隙率を半分程度に減少させるような厚さの変質層が生成していた場合, EPMA |写真の間隙部分(黒い部分)に凝灰岩基質部分とは構成元素が異なる部分が観察され ると考えられる。しかしながら, EPMA観察からそのような厚い変質層の存在は示唆 されない。また,凝灰岩構成元素の溶出量も凝灰岩試料の重さ約 20gに対して,約 0.1wt%程度のSiしか溶出しておらず,凝灰岩基質の溶出によって大きな間隙構造の変 化がもたらされたとも言えない。さらに,HDOやHTOにおいては 0.01mol/dm3から 5mol/dm<sup>3</sup>へNaNO<sub>3</sub>濃度が低下した際のDeの低下は 1/2 程度であるが .CO<sub>3</sub><sup>2</sup>やClでは 1/5 程度までDeが低下する。Deの低下が間隙構造の変化によるもののみであれば,全 トレーサーに対して同等の割合でDeも低下しなければならず,このことからもDeの低 下が間隙構造の変化に起因することは否定される。これらの考察から, Deの低下はFF の減少によって引き起こされたものではないと考えられる。

実効拡散係数Deの低下のもう一つの要因として,トレーサーの自由水中の拡散係数 D<sub>0</sub>の低下が考えられる。本試験のようにバックグラウンド電解質濃度に比べて十分に 少量のトレーサーイオンが拡散する場合,周囲の環境が一定に保たれることからトレ ーサーイオンと反対電荷を持つイオンによる影響を無視することができる。このよう な条件下における拡散をトレーサー拡散と呼び,本試験におけるCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I-に対する D<sub>0</sub>はトレーサー拡散係数として扱われる。しかしながら,本試験のような様々な NaNO<sub>3</sub>濃度の溶液中でのCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I-に対するトレーサー拡散係数の報告値は存在し ない。また,イオンiのトレーサー拡散係数D<sub>i</sub>はイオンiのモル伝導率<sub>λi</sub>と以下の関係式 で表される[14]。

$$D_i = \frac{RT\lambda_i}{z_i^2 F^2} \tag{8}$$

ここで,Rは気体定数,Tは絶対温度,Ziはイオンiの電荷数,Fはファラデー定数である。しかしながら,様々なNaNO3濃度の溶液中でのCO3<sup>2-</sup>,Cl-,I-に対するモル伝導率の報告値も存在しなN。そのため,CO3<sup>2-</sup>,Cl-,I-につNて,文献値によってDiの値を補

正し, *De*の変化を推測することはできないと考えられる。これに対し, HDO分子及 びHTO分子の拡散挙動は溶液中のH<sub>2</sub>O分子とほぼ同じであるとみなすことができる ため,HDO及びHTOの自由水中の拡散係数*D*<sub>0</sub>は水の自己拡散係数*D*<sub>w</sub>として表される。 水の自己拡散係数*D*<sub>w</sub>は水の粘性率ηと以下のストークス - アインシュタインの関係に 従うと考えられている。

$$D_{w} = \frac{kT}{6\pi\eta r} \tag{9}$$

ここで,kはボルツマン定数,rは水分子の半径である。それぞれのNaNO3濃度における粘性率ηを表(7)に示す[15]。水の粘性率ηはNaNO3濃度の増加に伴って増大する傾向が見られる。そのため,水の自己拡散係数D<sub>w</sub>はNaNO3濃度が増加するに従って低下すると考えられる。よって,HDO及びHTOのDeの変化を以下の式を用いて補正した。

$$D_e = \mathrm{FF} \cdot \frac{\eta_0}{\eta} D_w^0 \tag{10}$$

ここで, $\eta_0$ は純水の粘性率, $D_w^0$ は純水中の水の自己拡散係数である。NaNO<sub>3</sub>濃度 0.01mol/dm<sup>3</sup>における水の粘性率を純水と同じと仮定するとHDO及びHTOのFFはそ れぞれ0.040及び0.035と求められる。純水中の水の自己拡散係数 $D_w^0$ は2.275 x 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/sとした(表6)。式(10)により補正したDeを表7及び図13に示す。図13より, 水の粘性率により補正したHDOのDeの値は,得られたDeの値を比較的よく表してい ると言える。しかしながら,HTOのDeは補正値と一致しなかった。この原因として, HDOの試験に比べて岩石の試料が薄いため試料の不均質性の影響が大きく,基準とし た 0.01mol/dm<sup>3</sup>の試料とその他の試料間のDeの不均質性が大きかった可能性が考え られるが,この原因については今後の検討課題としたい。

#### 5 おわりに

TRU廃棄物処分において評価上重要な核種である<sup>14</sup>C, <sup>36</sup>Cl, <sup>129</sup>Iの核種移行データを 取得するため,我が国の代表的な凝灰岩の一つである栃木県大谷産の凝灰岩を用いて 高pH条件でCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>及びI-の透過拡散試験を実施し,実効拡散係数*De*に及ぼす NaNO<sub>3</sub>の影響を調べた。また,凝灰岩中の拡散挙動を詳細に調べるために,HDO及 びHTOを用いた試験を行うとともに,試験終了後には,凝灰岩試料の変質を調べるた め,XRD測定,SEM観察,EPMA観察を行った。その結果を以下にまとめる。

- 凝灰岩(大谷石)に対するCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>の実効拡散係数Deは 10<sup>-12</sup>~10<sup>-11</sup>m<sup>2</sup>/sの値が 得られた。
- 凝灰岩に対するCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl., I<sup>-</sup>のDeは, NaNO<sub>3</sub>濃度の増加に伴って低下する傾向が 見られた。
- ・数ヶ月から1年程度の期間,高pH条件,高NaNO3濃度溶液に室温で試験を行った 凝灰岩試料の変質は観察されなかった。
- ・ HDO及びHTOのDeもNaNO3濃度の増加に伴って低下した。

凝灰岩の変質が観察されなかったことや,HDOの Deの低下がNaNO<sub>3</sub>溶液の粘性率 を用いたDeの補正値と比較的よく一致したことなどから,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,Cl<sup>-</sup>,I<sup>-</sup>のDeの低下は 凝灰岩試料の構造変化によるものではなく,溶液中のこれらのイオンの自由水中の拡 散係数の低下に起因するものであると考えられた。また,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の見かけの拡散係数 Da及びNaNO<sub>3</sub>濃度 5mol/dm<sup>3</sup>の条件におけるCl<sup>-</sup>のDaは他のイオンのDaに比べて小さ な値が得られた。他の文献値のDaと比較した結果でも,凝灰岩への収着が確認されて いるSeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のDaとこれらのDaが近い値を示した。よって,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及びNaNO<sub>3</sub>濃度 5mol/dm<sup>3</sup>の条件におけるCl<sup>-</sup>は凝灰岩中に保持されていると考えられた。

#### 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] 石寺孝充,宮本真哉,佐藤治夫:"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NaNO<sup>3</sup>の影響", JNC TN8400 2004-001 (2004)
- [3] H. Sato : "Through-diffusion Experiments on NaCl through Tuff Measurement of Tortuosity – ", PNC TN8410 96-111 (1996)
- [4] 喜多治之,岩井孝幸,中嶋悟:"花崗岩および凝灰岩間隙水中のイオンの拡散係数の測定",応用地質, Vol.30, pp.84-90 (1989)
- [5] J. L. Conca, M. J. Apted and R. C. Arthur:" Direct Determination of Transport Parameters in Repository Materials", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 294, p. 839-844 (1993)
- [6] Y. Tachi, T. Shibutani, et al. :" Sorption and Diffusion Behavior of Selenium in Tuff", J. Contam. Hydrol., Vol.35, p.77-89 (1998)
- [7] J. Crank : The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford (1975)
- [8] I. Neretnieks : "Diffusion in the Rock Matrix: An Important Factor in Radionuclide Retardation?", J. Geophys. Res., Vol.85, p.4379-4397 (1980)
- [9] Marcus, Y. : Ion Properties, Marcel Dekker, Inc., New York (1997).
- [10] W. Stumm and J. Morgan : Aquatic chemistry, Chemical equilibria and rates in natural waters, Third Ed., John Wiley & Sons, New York, p.148, (1996)
- [11] K. Skagius and I. Neretrieks:" Diffusion in Crystalline Rocks ", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 11, p.509-518 (1982)
- [12] 西山勝栄,中嶋悟,他:"岩石間隙水中のイオンの拡散と間隙の性質",鉱山地質, Vol.40, p.323-336 (1990)
- [13] 佐藤治夫:" 放射性廃棄物処分における緩衝材及び岩石マトリクス中の核種拡散移 行過程での固液界面現象と移行モデルの高度化に関する研究", JNC TN1400 2004-003 (2004)
- [14] 玉虫伶太: 電気化学 第2版, 東京化学同人 (1967)
- [15] D. R. Lide (ed.) : CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed., CRC press, Boca Raton (2004)

表1 大谷石試料の鉱物組成

鉱物名	含有率(%)
ガラス	36.0
基質(ガラス及び粘土鉱物)	30.7
斜プチロル沸石	18.6
斜長石	8.0
_ 石英	3.3

表 2 大谷石試料の化学組成

項目	含有率(wt%)	項目	含有率(wt%)
SiO <sub>2</sub>	69.70	Na <sub>2</sub> O	2.92
TiO <sub>2</sub>	0.13	K <sub>2</sub> O	3.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.75	$P_2O_5$	0.01
T-Fe	1.17	$H_2O^+$	6.42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.27	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	2.34
FeO	0.36	T-S	< 0.01
MnO	0.05	SO <sub>3</sub>	< 0.01
MgO	0.38	$CO_2$	< 0.01
CaO	1.57	Ig-loss	8.56

表 3 試験条件

トレーサー	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , HTO	I.	HDO
試料形状	φ30mm x 10mm	φ30mm x 20 or 10mm	φ30mm x 10mm
NaNO₃濃度	0.01, 0.5, 5mol/l	0.01, 0.1, 0.5, 1, 5mol/l	0.01, 0.1, 0.5, 1, 5mol/l
初期 pH	12.5	12.5	12.5
温度	$22.5\pm2.5$	$25.0\pm1.0$	$25.0\pm1.0$
雰囲気	N₂雰囲気	大気雰囲気	大気雰囲気
測定手法	液体シンチレーショ ンカウンター	ICP-AES	FT-IR
n 数	2	2~3	1~2

	NaNO₃濃度	実効拡散係数	促结田之。	見かけの拡散係数
	(mol/dm³)	$De (x10^{-11}m^2/s)$		$Da (x10^{-10}m^2/s)$
CO32-	0.01	$1.5 \pm 0.1$	$1.1 \pm 0.1$	$0.10 \pm 0.01$
	0.5	$1.3 \pm 0.1$	$0.71\pm0.09$	$0.12\pm0.02$
	5	$0.31 \pm 0.03$	$0.56\pm0.07$	$0.037 \pm 0.006$
Cl	0.01	$2.8 \pm 0.1$	$0.15\pm0.02$	$2.0 \pm 0.3$
	0.5	$2.3 \pm 0.0$	$0.15 \pm 0.01$	$1.4 \pm 0.1$
	5	$0.58 \pm 0.01$	$1.2 \pm 0.03$	$0.042 \pm 0.002$
I-	0.01	$2.6 \pm 0.1$	$0.23 \pm 0.02$	$0.53\pm0.03$
	0.1	$4.2 \pm 0.3$	$0.24 \pm 0.03$	$1.8 \pm 0.2$
	0.5	$3.5 \pm 0.1$	$0.29\pm0.02$	$1.6 \pm 0.1$
	1	$3.3 \pm 0.2$	$0.16\pm0.06$	$2.1 \pm 0.8$
	5	$1.4 \pm 0.1$	$0.14\pm0.02$	$0.69\pm0.10$

表 4 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>の実効拡散係数De, 保持因子α, 見かけの拡散係数Da

表 5 HDO 及び HTO の実効拡散係数 De,保持因子α,見かけの拡散係数 Da

	NaNO₃濃度 (mol/dm³)	実効拡散係数 De (x10 <sup>-11</sup> m²/s)	保持因子 $lpha$	見かけの拡散係数 <i>Da</i> (x10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> /s)
HDO	0.01	$9.2 \pm 0.3$	$0.46\pm0.02$	$1.8 \pm 0.1$
	0.1	$8.8 \pm 0.3$	$0.58 \pm 0.03$	$1.5 \pm 0.1$
	0.5	$8.1 \pm 0.3$	$0.41\pm0.02$	$1.7 \pm 0.1$
	1	$8.9 \pm 0.3$	$0.62\pm0.03$	$1.5 \pm 0.1$
	5	$4.4\pm0.2$	$0.58\pm0.03$	$0.60 \pm 0.03$
HTO	0.01	$8.0 \pm 0.5$	$0.27\pm0.07$	$2.9 \pm 0.8$
	0.5	$5.8 \pm 0.3$	$0.47\pm0.06$	$1.2 \pm 0.2$
	5	$2.4 \pm 0.1$	$0.36 \pm 0.02$	$0.65 \pm 0.04$

トレーサー	自由水中の拡散係数 (m²/s)
H <sub>2</sub> O(HDO,HTO)	2.275 x 10 <sup>-9</sup>
I-	2.045 x 10 <sup>-9</sup>
Cl	2.033 x 10 <sup>-9</sup>
CO3 <sup>2-</sup>	9.23 x 10 <sup>-10</sup>
$K^+$	1.957 x 10 <sup>-9</sup>

1.334 x 10<sup>-9</sup>

8.13 x 10<sup>-10</sup>

表6 トレーサーの自由水中の拡散係数

 $Na^+$ 

 $SeO_{3^{2-}}$ 

表 7 NaNO<sub>3</sub>溶液の粘性率ηによるHDO及びHTOのDeの補正値

NaNO₃濃度	粘性率 $\eta$	De 補正値(HDO)	De 補正値(HTO)
(mol/dm³)	(mPa·s)	(x 10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	(x 10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)
0	1.002	9.19	8.02
0.059	1.004	9.17	8.00
0.119	1.007	9.14	7.98
0.238	1.012	9.10	7.94
0.359	1.018	9.05	7.89
0.483	1.025	8.98	7.84
0.607	1.032	8.92	7.78
0.734	1.04	8.85	7.72
0.862	1.049	8.78	7.66
0.991	1.059	8.70	7.59
1.123	1.069	8.61	7.51
1.256	1.081	8.52	7.43
1.527	1.107	8.32	7.26
1.806	1.138	8.09	7.06
2.387	1.215	7.58	6.61
2.689	1.263	7.29	6.36
4.326	1.609	5.72	4.99
6.2	2.226	4.14	3.61



図1 凝灰岩試料写真



図2 拡散セル(大)写真



図 4 破過曲線 (Cl-)



 $2\theta/\theta$ 

鉱物名	ピーク	20(°)	鉱物名	ピーク	20(°)
	No.			No.	
斜プチロル沸石	1	9.819	斜プチロル沸石	16	28.459
	2	11.139		17	29.039
	3	12.920		18	30.059
	4	14.920		19	32.000
	5	16.879		20	32.799
	6	17.299			
	7	19.079	石英	14	26.600
	8	22.399		22	36.639
	9	22.739			
	10	23.680	斜長石	13	26.279
	11	25.059		15	28.019
	12	26.019		21	35.439

## 図 5 凝灰岩試料の XRD プロファイル



### 図 6 凝灰岩試料の SEM 写真

左列:試験未使用試料(左上:196倍 左中:980倍 左下:5810倍) 右列:0.01mol/dm<sup>3</sup>の試験に使用した試料(右上:212倍 右中:1060倍 右下:6290倍)



図7 EPMA 観察結果1 (上図:Si(上)Fe(下),下図:Na(上)Al(下)) (図中左側が試験未使用試料,右側が5mol/dm<sup>3</sup>の試験に使用した試料)



### 図 8 EPMA 観察結果 2

(Ca(上)K(下))

(図中左側が試験未使用試料,右側が 5mol/dm3の試験に使用した試料)





図 10 本試験で得られた実効拡散係数 De(図中赤)と他の文献値(黒)との比較



図 11 本試験で得られた見かけの拡散係数 Da (図中赤)と他文献値(黒)との比較



図 13 HDO 及び HTO の *De* と粘性率 ηによる *De* の補正値との比較

#### 付録 全試料の拡散データ

試験に使用した全試料についての実効拡散係数 *De*,保持因子α,見かけの拡散係数 *Da*を付表 1~5 に示す。また,全試料の破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化を図 1 ~45 に示す。試料 IR03-2, IR03r, IR03s については,低濃度側溶液の I の濃度が変化 しないため,試験を途中で終了した。しかしながら,より長期にわたって試験を行っ ていれば,破過曲線が得られた可能性が高い。IR02s は時間軸との切片が負になった ため,α及び *Da*を算出していない。*De*,α,*Da*の算出には,拡散が定常に達したと 考えられる点から,低濃度側溶液の濃度が高濃度側溶液の濃度の 10%以下の点までを 使用した。付図 46 及び付図 47 に図 6 で示したもの以外の SEM 写真を示す。

Sample	直径	厚さ	NaNO <sub>3</sub>	実効拡散係数	保持因子 $\alpha$	見かけの拡散係数
No.	(mm)	(mm)	(mol/dm <sup>3</sup> )	$De (x10^{-11}m^2/s)$		$Da (x10^{-10}m^2/s)$
IR01	28.7	18.3	0.01	$3.58\pm0.52$	$0.38\pm0.06$	$0.948 \pm 0.200$
IR02	28.8	18.3	0.5	$6.02\pm0.72$	$0.32 \pm 0.05$	$1.89 \pm 0.37$
IR03	28.8	19.3	5	$1.53 \pm 0.17$	$0.11 \pm 0.02$	$1.44 \pm 0.33$
IR01-2	29.1	18.7	0.01	$4.60 \pm 0.18$	$0.92\pm0.05$	$0.498 \pm 0.035$
IR02-2	28.9	18.7	0.5	$3.20 \pm 0.15$	$0.26\pm0.06$	$1.20 \pm 0.28$
IR03-2	29.0	18.0	5	-		-
IR03r	29.1	19.1	5	-		-
IR01s	29.0	9.70	0.01	$1.98 \pm 0.08$	$0.16 \pm 0.03$	$1.86 \pm 0.48$
IR02s	29.0	9.36	0.5	$2.40 \pm 0.13$	-	-
IR03s	29.0	9.42	5	-		-
IR04	28.9	19.1	0.1	$4.76 \pm 0.45$	$0.27 \pm 0.05$	$1.53 \pm 0.34$
IR05	28.9	19.8	0.1	$3.92 \pm 0.39$	$0.22\pm0.04$	$1.25 \pm 0.34$
IR06	28.9	18.1	1	$3.47 \pm 0.39$	$0.17 \pm 0.10$	$2.11 \pm 1.27$
IR07	28.8	18.8	1	$3.17 \pm 0.39$	$0.15 \pm 0.07$	$2.06 \pm 1.02$
IR08	29.1	19.2	0.01	$3.98 \pm 0.13$	$0.14 \pm 0.03$	$2.77\pm0.58$
IR09	29.0	19.4	0.5	$5.02 \pm 0.14$	$0.29\pm0.03$	$1.73 \pm 0.19$
IR10	29.1	19.3	5	$1.39 \pm 0.07$	$0.22 \pm 0.03$	$0.62 \pm 0.100$

付表 1 全試料のI・の実効拡散係数De,保持因子α,見かけの拡散係数Da

付表 2 全試料のClの実効拡散係数De,保持因子 $\alpha$ ,見かけの拡散係数Da

Sample	直径	厚さ	NaNO <sub>3</sub>	実効拡散係数	保持因子 $\alpha$	見かけの拡散係数
No.	(mm)	(mm)	(mol/dm <sup>3</sup> )	$De (x10^{-11}m^2/s)$		$Da (x10^{-10}m^2/s)$
ClR01	29.1	96.8	0.01	$2.61 \pm 0.09$	$0.14 \pm 0.04$	$1.82 \pm 0.47$
ClR02	29.4	97.4	0.5	$2.36\pm0.9$	$0.13 \pm 0.01$	$1.78 \pm 0.20$
ClR03	29.1	97.4	5	$0.554 \pm 0.029$	$0.88\pm0.05$	$0.628 \pm 0.048$
ClR04	29.1	96.8	0.01	$3.33 \pm 0.16$	$0.16 \pm 0.03$	$2.13 \pm 0.43$
ClR05	29.1	99.0	0.5	$2.23\pm0.05$	$0.18 \pm 0.02$	$1.25 \pm 0.14$
ClR06	29.0	98.2	5	$0.590 \pm 0.016$	$1.48 \pm 0.05$	$0.400 \pm 0.017$

Sample	直径	厚さ	NaNO <sub>3</sub>	実効拡散係数	保持因子α	見かけの拡散係数
No.	(mm)	(mm)	(mol/dm <sup>3</sup> )	$De (x10^{-11}m^2/s)$		$Da (x10^{-10}m^2/s)$
CR01	29.1	94.6	0.01	$1.62 \pm 0.09$	$1.80 \pm 0.26$	$0.0897 \pm 0.0137$
CR02	29.1	97.6	0.5	$1.55 \pm 0.11$	$1.37 \pm 0.18$	$0.113 \pm 0.017$
CR03	29.1	93.6	5	$0.305 \pm 0.068$	$1.25\pm0.29$	$0.0245 \pm 0.0078$
CR04	29.1	97.0	0.01	$1.29 \pm 0.16$	$0.86 \pm 0.14$	$0.151 \pm 0.031$
CR05	29.0	98.0	0.5	$1.10 \pm 0.13$	$0.50\pm0.10$	$0.220 \pm 0.051$
CR06	29.1	96.2	5	$0.315 \pm 0.036$	$0.52\pm0.07$	$0.0608 \pm 0.0107$

付表 3 全試料の $CO_3^2$ の実効拡散係数De,保持因子 $\alpha$ ,見かけの拡散係数Da

付表 4 全試料の HDO の実効拡散係数 De,保持因子 $\alpha$ ,見かけの拡散係数 Da

Sample	直径	厚さ	NaNO <sub>3</sub>	実効拡散係数	保持因子 $\alpha$	見かけの拡散係数
No.	(mm)	(mm)	(mol/dm <sup>3</sup> )	$De (x10^{-11}m^2/s)$		$Da (x10^{-10}m^2/s)$
DR01	29.1	19.2	0.01	$10.2 \pm 0.53$	$0.45 \pm 0.03$	$2.27\pm0.20$
DR02	29.0	19.4	0.5	$8.19 \pm 0.47$	$0.56 \pm 0.04$	$1.47 \pm 0.14$
DR03	29.1	19.3	5	$3.82 \pm 0.17$	$0.64 \pm 0.05$	$0.599 \pm 0.058$
DR04	28.9	18.6	0.01	$9.03 \pm 0.44$	$0.66 \pm 0.07$	$1.36 \pm 0.17$
DR05	28.8	19.2	0.5	$8.29 \pm 0.61$	$0.48 \pm 0.06$	$1.71 \pm 0.26$
DR06	28.7	19.5	5	$5.20\pm0.32$	$0.88 \pm 0.06$	$0.588 \pm 0.054$
DR07	28.9	19.1	0.1	$9.45 \pm 0.39$	$0.56 \pm 0.04$	$1.70 \pm 0.13$
DR08	28.9	19.8	0.1	$8.28 \pm 0.35$	$0.61 \pm 0.05$	$1.35 \pm 0.12$
DR09	28.9	18.1	1	$8.78 \pm 0.34$	$0.60 \pm 0.05$	$1.46 \pm 0.13$
DR10	28.8	18.8	1	$9.17 \pm 0.44$	$0.64 \pm 0.04$	$1.44 \pm 0.12$
DR11	29.0	9.31	0.01	$7.92 \pm 0.66$	$0.41 \pm 0.04$	$1.95 \pm 0.26$
DR12	29.0	9.76	0.5	$8.04 \pm 0.40$	$0.31 \pm 0.03$	$2.60 \pm 0.29$
DR13	28.9	9.73	5	$4.99 \pm 0.25$	$0.19 \pm 0.06$	$2.64 \pm 0.87$

Sample	直径	厚さ	NaNO <sub>3</sub>	実効拡散係数	保持因子 $\alpha$	見かけの拡散係数
No.	(mm)	(mm)	(mol/dm <sup>3</sup> )	$De (x10^{-11}m^2/s)$		$Da (x10^{-10}m^2/s)$
TR01	29.1	96.8	0.01	$8.32 \pm 0.70$	$0.30 \pm 0.11$	$2.80 \pm 1.07$
TR02	29.1	97.0	0.01	$7.77 \pm 0.63$	$0.26 \pm 0.10$	$3.04 \pm 1.18$
<b>TR03</b>	29.1	99.0	0.5	$5.66 \pm 0.36$	$0.52\pm0.08$	$1.09 \pm 0.17$
<b>TR04</b>	29.0	98.0	0.5	$5.96 \pm 0.47$	$0.39 \pm 0.10$	$1.51 \pm 0.40$
<b>TR05</b>	29.0	98.2	5	$2.11 \pm 0.11$	$0.37 \pm 0.03$	$0.571 \pm 0.050$
<b>TR06</b>	29.1	96.2	5	$2.78 \pm 0.14$	$0.35 \pm 0.03$	$0.785 \pm 0.067$

付表 5 全試料の HTO の実効拡散係数 De,保持因子 $\alpha$ ,見かけの拡散係数 Da



付図1 破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化1 (左上:IR01 右上:IR02 左中:IR03 右中:IR01-2 左下:IR02-2 右下:IR01s)



付図 2 破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化 2 (左上:IR02s 右上:IR04 左中:IR05 右中:IR06 左下:IR07 右下:IR08)



付図3 破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化3(左上:IR09 右上:IR10 左中:ClR01 右中:ClR02 左下:ClR03 右下:ClR04)



付図 4 破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化 4(左上: ClR05 右上: ClR06 左中: CR01 右中: CR02 左下: CR03 右下: CR04)



付図 5 破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化 5 (左上:CR05 右上:CR06 左中:DR01 右中:DR02 左下:DR03 右下:DR04)



付図 6 破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化 6 (左上:DR05 右上:DR06 左中:DR07 右中:DR08 左下:DR09 右下:DR10)



付図7 破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化7 (左上:DR11 右上:DR12 左中:DR13 右中:TR01 左下:TR02 右下:TR03)



付図 8 破過曲線及び高濃度側溶液の濃度変化 8 (左上: TR04 右上: TR05 左下: TR06)



付図 9 凝灰岩試料の SEM 写真 2

- 左列:0.01mol/dm<sup>3</sup>の試験に使用した試料(図6と別部分)(左上:192倍 左中:960倍 左下:5670倍)
- 右列: 5mol/dm<sup>3</sup>の試験に使用した試料(右上: 235 倍 右中: 1170 倍 右下: 6140 倍)







付図 10 凝灰岩試料の SEM 写真 3 5mol/dm<sup>3</sup>の試験に使用した試料(左上:234 倍 右上 1170 倍 左下:6120 倍)