

還元環境条件下でのベントナイト中の
U,NpおよびTcの見かけの拡散係数
(研究報告)

1999年11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下さい。

〒 319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

核燃料サイクル開発機構 東海事業所

運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Information Section,

Administration Division,

Tokai Works,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194

Japan

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

1999

還元環境条件下でのペントナイト中の
U, NpおよびTcの見かけの拡散係数
(研究報告)

加藤博康* 中澤俊之* 上田真三*
柴田雅博**

要　旨

圧縮状態のペントナイト中での収着現象の評価の一環として、酸化／還元環境により原子価が敏感に変化する U, Np および Tc について地下還元環境を模擬した還元性雰囲気中での見かけの拡散係数測定を実施した。ペントナイト試料には山形県産の Na 型ペントナイトであるクニゲル V1(クニミネ工業株式会社製)を用いた。乾燥密度ならびに試験液性依存性を測定するために、下記の条件にて In-diffusion 型の拡散試験を実施し見かけの拡散係数を測定した。

取得された拡散プロファイルは一様でなく、複数の拡散プロファイルが混在する場合も見られた。各拡散プロファイルに対して解析を行い取得された、還元環境下での見かけの拡散係数の範囲を以下に示す。

元素 : U	乾燥密度 1.4(g/cm ³) / 純水系	: $1.2 \times 10^{-15} \sim 1.2 \times 10^{-13}$ (m ² /s)
	乾燥密度 1.8(g/cm ³) / 純水系	: $1.1 \times 10^{-14} \sim 1.7 \times 10^{-13}$ (m ² /s)
	乾燥密度 1.8(g/cm ³) / 3wt.%NaCl 溶液系	: $9.3 \times 10^{-15} \sim 2.1 \times 10^{-14}$ (m ² /s)
元素 : Np	乾燥密度 1.4(g/cm ³) / 純水系	: $2.4 \times 10^{-15} \sim 1.6 \times 10^{-14}$ (m ² /s)
	乾燥密度 1.8(g/cm ³) / 純水系	: $1.6 \times 10^{-14} \sim 4.9 \times 10^{-14}$ (m ² /s)
	乾燥密度 1.8(g/cm ³) / 3wt.%NaCl 溶液系	: $1.3 \times 10^{-15} \sim 2.6 \times 10^{-14}$ (m ² /s)
元素 : Tc	乾燥密度 1.4(g/cm ³) / 純水系	: $7.0 \times 10^{-15} \sim 7.4 \times 10^{-13}$ (m ² /s)
	乾燥密度 1.8(g/cm ³) / 純水系	: $2.2 \times 10^{-14} \sim 5.2 \times 10^{-13}$ (m ² /s)
	乾燥密度 1.8(g/cm ³) / 3wt.%NaCl 溶液系	: $1.9 \times 10^{-15} \sim 3.5 \times 10^{-13}$ (m ² /s)

* 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 環境エネルギー研究所

** 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

November, 1999

**Apparent Diffusion Coefficients of Uranium, Neptunium and Technetium
in Compacted Bentonite under Reducing Conditions**

Hiroyasu KATO* Toshiyuki NAKAZAWA* Shinzo UETA*
Masahiro SHIBATA**

Abstract

As a part of the evaluation for the sorption phenomena of nuclides in compacted bentonite, apparent diffusivities for uranium, neptunium and technetium that are redox-sensitive elements, were measured under reducing conditions.

Bentonite used was a sodium bentonite, Kunigel V1. Apparent diffusivities were measured by using in-diffusion method (concentration profile method), under the conditions with varying dry densities of compacted bentonite and sorts of the solution used for water saturation of bentonite in diffusion experiments.

As a result of the measurements, following ranges of values for apparent diffusivities were acquired.

	Dry density /Solution type	: Apparent diffusivity (m^2/s)
Uranium	1.4(g/cm^3) / pure water	: $1.2 \times 10^{-15} \sim 1.2 \times 10^{-13}$
	1.8(g/cm^3) / pure water	: $1.1 \times 10^{-14} \sim 1.7 \times 10^{-13}$
	1.8(g/cm^3) / 3wt.% NaCl solution	: $9.3 \times 10^{-15} \sim 2.1 \times 10^{-14}$
Neptunium	1.4(g/cm^3) / pure water	: $2.4 \times 10^{-15} \sim 1.6 \times 10^{-14}$
	1.8(g/cm^3) / pure water	: $1.6 \times 10^{-14} \sim 4.9 \times 10^{-14}$
	1.8(g/cm^3) / 3wt.% NaCl solution	: $1.3 \times 10^{-15} \sim 2.6 \times 10^{-14}$
Technetium	1.4(g/cm^3) / pure water	: $7.0 \times 10^{-15} \sim 7.4 \times 10^{-13}$
	1.8(g/cm^3) / pure water	: $2.2 \times 10^{-14} \sim 5.2 \times 10^{-13}$
	1.8(g/cm^3) / 3wt.% NaCl solution	: $1.9 \times 10^{-15} \sim 3.5 \times 10^{-13}$

* Mitsubishi Materials Corporation, Central Research Institute, Energy and Ecosystem Laboratories

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

目 次

1.はじめに.....	1
2. 試験.....	2
2.1 試験条件.....	2
(1) ベントナイト試料および試験液性.....	2
(2) 試験トレーサ.....	2
2.2 試験方法・装置.....	4
2.3 試験手順.....	5
2.4 データ解析方法.....	6
(1) 濃度プロファイル解析手法.....	7
(2) 見かけの拡散係数解析手法.....	8
3. 結果.....	11
3.1 拡散プロファイル.....	11
3.2 解析解による最適化.....	11
3.3 各元素の見かけの拡散係数.....	13
(1) U の見かけの拡散係数.....	13
(2) Np の見かけの拡散係数.....	13
(3) Tc の見かけの拡散係数.....	13
4. 考察.....	15
(1) U の見かけの拡散係数.....	15
(2) Np の見かけの拡散係数.....	16
(3) Tc の見かけの拡散係数.....	16
5.まとめ.....	18
6. 今後の課題.....	19
謝辞.....	20
引用文献.....	21

表 目 次

表-1 拡散試験条件.....	22
表-2 見かけの拡散係数解析結果.....	23

図 目 次

図 1.1 Tc-99 の電気泳動試験結果(乾燥密度 1.4g/cm ³ ,純水系).....	24
図 1.2 Tc-99 の電気泳動試験結果(乾燥密度 1.8g/cm ³ ,純水系).....	24
図 1.3 Tc-99 の電気泳動試験結果(乾燥密度 1.8g/cm ³ ,模擬海水系).....	24
図 1.4 Cl-36 の電気泳動試験結果、純水系.....	25
図 1.5 Cs-137 の電気泳動試験結果、純水系.....	25
図 2 非定常拡散試験体系.....	26
図 3 拡散試験フロー.....	27
図 4 クニゲル V1 から浸出するバックグラウンドウラン量.....	28
図 5.1 U の濃度プロファイル測定結果.....	29
図 5.2 Np の濃度プロファイル測定結果.....	30
図 5.3 Tc の濃度プロファイル測定結果.....	31
図 6.1(1) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化 (元素 U、乾燥密度 1.4g/cm ³ 、純水系).....	32
図 6.1(2) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化 (元素 U、乾燥密度 1.8g/cm ³ 、純水系).....	33
図 6.1(3) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化 (元素 U、乾燥密度 1.8g/cm ³ 、模擬海水系).....	34
図 6.2(1) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化 (元素 Np、乾燥密度 1.4g/cm ³ 、純水系).....	35
図 6.2(2) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化 (元素 Np、乾燥密度 1.8g/cm ³ 、純水系).....	36

図 6.2(3) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化 (元素 Np、乾燥密度 1.8g/cm ³ 、模擬海水系).....	37
図 6.3(1) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化 (元素 Tc、乾燥密度 1.4g/cm ³ 、純水系).....	38
図 6.3(2) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化 (元素 Tc、乾燥密度 1.8g/cm ³ 、純水系).....	39
図 6.3(3) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化 (元素 Tc、乾燥密度 1.8g/cm ³ 、模擬海水系).....	40
図 7.1 U の見かけの拡散係数の比較.....	41
図 7.2 Np の見かけの拡散係数の比較.....	41
図 7.3 Tc の見かけの拡散係数の比較.....	41

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における緩衝材には、止水性、自己シール性、核種収着性、熱伝導性、化学的緩衝性、オーバーパック支持性、応力緩衝性、透気性、コロイドろ過性、長期健全性、製作施工性等の多岐にわたる性能が要求される。現状において、このような要求性能を満たす材料として最も期待されているのが圧縮ペントナイトである。本研究は、圧縮ペントナイトに対するこれらの要求性能のうち、核種収着性を評価することを目的として実施した。

ペントナイトに対する核種収着性に関する研究に関しては、様々な核種に対して数多くの研究がなされてきている。しかし、これらのデータに関しては、取得法ならびに取得環境の観点から次の点が指摘される。

- ・バッチ式の収着試験データであること(液固比が高い系、すなわち固相が希薄な系において、液相中核種濃度と固相中核種濃度の分配比から決定されるデータであること)
- ・大気雰囲気下において測定されたデータであること

バッチ式の収着試験は、試験操作の容易性の観点から数多くのデータが取得されていて、ペントナイトを圧縮した状態は、液固比が非常に小さく、ペントナイト間隙中の電場特性、またそれに起因する水の特性等の液相(間隙水)環境が、液固比が高い系の液相環境とは異なるため、核種収着現象がバッチ式収着試験で評価される場合と異なる可能性がある。一方、データ取得環境に関しては、酸化／還元電位に対し原子価が敏感なアクチナイト等の元素に関しては大気下ではペントナイト間隙水中での化学種が地下還元環境とは異なるため、核種収着性能への影響が懸念される。

このような背景を踏まえ、本研究では、圧縮状態のペントナイト中の収着現象の評価の一環として、酸化／還元環境により原子価が敏感に変化するU、NpおよびTcについて地下還元環境を模擬した還元性雰囲気中での見かけの拡散係数測定を実施した。

2. 試験

2.1 試験条件

(1) ベントナイト試料および試験液性

ベントナイト試料には山形県産のNa型ベントナイトであるクニゲルV1(クニミネ工業株式会社製)を用いた。乾燥密度ならびに試験液性依存性を測定するために、ベントナイトの圧縮度ならびに圧縮ベントナイトを浸漬する試験溶液の液性を以下の3条件とし、拡散試験を行った。

- ・乾燥密度 1.4 g/cm^3 、純水系
- ・乾燥密度 1.8 g/cm^3 、純水系
- ・乾燥密度 1.8 g/cm^3 、模擬海水系

模擬海水系の溶液は3wt.%塩化ナトリウム溶液を用いた。還元環境を維持するためにそれぞれ還元剤として亜二チオノ酸ナトリウムを初期濃度として $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ になるように加えた。拡散試験中、浸漬液中の酸化還元電位が極端に上昇した場合はさらに還元剤を添加して還元雰囲気を維持した。

(2) 試験トレーサ

試験トレーサは、劣化U、Np-237、Tc-99を、それぞれ予め還元して還元環境で想定される原子価に調整した。拡散試験に供するトレーサ原液の作製手法、ならびに作製後のトレーサ原液中の元素の原子価状態に関して以下に記述した。

(a) トレーサ原液の作製手法

Uトレーサ原液

Ar雰囲気制御下(気相O₂濃度<0.1ppm)において、3N硝酸溶液に硝酸ウラニル(劣化ウラン)を溶解し、ウラン濃度 0.1 mol/l の硝酸溶液を作製した。4V、2Aの直流電流を3時間流してウランをIV価に電解還元した。その後、10%TBP-四塩化炭素を用いて液相中に残存するU(VI)を溶媒抽出した。抽出は3回繰り返した。U(VI)が抽出された有機相は廃棄し、最後の水相のみ回収した。還元状態を維持するためにヒドラジンを加え、予め亜二チオノ酸ナトリウム濃度が、 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ になるように濃度調整にしておいたベントナイト浸漬液(圧縮ベントナイトの含水・膨潤時の液相)で10倍に希釈した。最後に水酸化ナトリウム溶液でpHを6~7付近に調製しUトレーサ原液とした。

NpおよびTcトレーサ原液

Np-237についてはRI溶液(0.5N-塩酸液性、AEA社製)を0.5N-塩酸溶液を用いて放射能濃度100 kBq/mlになるように希釈した。Tc-99についてはRI固体(過テクネチウム酸アンモニウム、Amersham社製型番Tc-1)を蒸留水を用いて溶解し50 kBq/mlに希釈した。Ar雰囲気制御下において、希釈後の各RI溶液に、予め亜二チオン酸ナトリウム溶液濃度が 5×10^3 mol/lになるように調整したペントナイト浸漬液を加えて希釈したのち一週間放置した。最後に水酸化ナトリウム溶液でpHを6~7付近に調製しNpおよびTcトレーサ原液とした。

(b) トレーサ原液中の元素の原子価状態の確認

UおよびNpの原子価の確認

UおよびNpは、大気環境下の水溶液中ではU(VI)またはNp(V)の原子価で存在するのに対して還元環境下では、U(IV)、Np(IV)の原子価をとる。ここでは、溶媒抽出法によりトレーサ原液中のU(IV)、Np(IV)の純度を測定した。

高純度Ar雰囲気下においてトレーサ原液中のUまたはNpを0.5M TTA-キシレン溶液で抽出した。有機相に抽出された元素濃度割合からIV価で存在する量を求めた。その結果、Uについては99%以上、Npについては80%程度がIV価の形態で存在することを確認した。

Tcの原子価の確認

Tcは大気環境下の水溶液中ではTc(VII)の原子価で安定に存在するのに対して、環境環境下ではTc(VII)の原子価をとる。中性から弱アルカリ性のペントナイト浸漬液中においては、Tc(VII)はTcO₄⁻の化学形態で、Tc(IV)はTcO(OH)₂⁰の化学形態をとることが予想され、Tc(IV)は中性のイオンとして存在する。ここでは、トレーサ原液中のTcの電気泳動試験を行うことにより原子価を確認した。

高純度Ar雰囲気下において、泳動用ろ紙を泳動装置にセットし、ろ紙を亜二チオン酸溶液 0.005 mol/lに浸漬させた。Tcのトレーサ原液を0.45 μmのメンプランフィルターでろ過した後、それぞれ 0.1 mlをろ紙に滴下して電圧を 25 Vかけて泳動させた。泳動終了後、雰囲気制御ボックス内でろ紙を自然乾燥させ、1cm刻みに切断した。切断したろ紙をバイアル瓶に入れ、液体シンチレータ(PACKARD社、PICO-FLOUR40、検出下限：7 cpm)を

加えて、液体シンチレーションカウンタ(PACKARD社 TRI-CARB 2750TR/LL)を用いて放射能濃度を測定しTcの泳動状況を観察した。なお、電荷状態と泳動距離との関係について比較を行うため、電荷状態が+1価として安定しているCs-137および-1価として安定しているCl-36を用いて、同条件で測定を行った。試験結果を図1.1～1.5に示した。Tcは、ペントナイト浸漬液中においては、大気環境ではVII価のTcO₄⁻の化学形を有するが、還元環境ではIV価のTcO(OH)₂⁰イオンが支配的となると推定される。そのため、IV価が支配的である場合には電気泳動を行っても移動しない結果となることが推察される。本試験結果では、わずかに陽極側に移動している傾向が見られた。この結果から作製したトレーサ原液中にはわずかに陰イオン形態の化学形のTcが存在する可能性はあるものの、Clの電気泳動結果と比較してTcの移動距離が短いことを考慮するとTc(IV)の中性種が支配的であったことが推定された。

2.2 試験方法・装置

見かけの拡散係数の測定方法には、濃度プロファイル法¹⁾を用いた。濃度プロファイル法による見かけの拡散係数測定の基本原理は、均質媒体中において、ある一定のトレーサ濃度分布を持つ初期状態から、所定時間経過後のトレーサの濃度プロファイルへの変化を観察することにより非定常状態での拡散係数(見かけの拡散係数)を解析するものである。本研究では、拡散係数の解析を簡略化するために、試験を一次元体系で実施した。拡散試験体系を図2に示す。中空円筒型(直径20mm、長さ20mm)のステンレス製のカラムホルダー内に所定の乾燥密度が得られるようにペントナイトを充填した。充填した試験カラムの上端にトレーサ原液を塗布し、下端は孔径2μm、厚さ1mmのステンレス製の焼結フィルタを介して、還元剤が入っているペントナイト浸漬液に接液させた。これは圧縮ペントナイト中が常に還元環境になるように配慮したものであり、このシステムでペントナイト中の還元環境が維持されることが佐藤²⁾により報告されている。液中の溶存酸素による還元剤の劣化(酸化)を極力さけるために拡散試験はAr雰囲気制御下において実施した。所定の拡散試験期間経過後、圧縮ペントナイトカラムを押し出し、トレーサ塗布面から約0.2または0.5mm間隔でセクショニングを行った。得られた圧縮ペントナイト各スライス片の重量ならびにトレーサ濃度から圧縮ペントナイトカラム内でのトレーサ濃度分布を求め、これを用いて見かけの拡散係数を解析した。拡散試験は、各条件とも繰り返し数3で実施した。このうち、1件は拡散状況を確認するため

に暫定的に約0.5mm間隔で濃度プロファイルを測定した。残りの2件は、より詳細な拡散プロファイルを測定するために、約0.2mm間隔で濃度プロファイルを測定した。

2.3 試験手順

試験手順の詳細を以下に示すとともに、フロー図として図3にまとめた。

①トレーサ原液の作製

U、NpおよびTcの各元素に対して、還元環境下での拡散試験に供するため各トレーサを還元し、トレーサ原液を作製した。トレーサ原液は水酸化ナトリウムで、最終的にpH6～7程度に調整したため沈殿を含むサスペンションとなった。

②非定常拡散カラムへのベントナイトの充填

ベントナイト(クニミネ工業製クニゲルV1)を110℃、24時間乾燥させたものを、所定の乾燥密度になるよう秤量し、非定常拡散カラムホルダーに1軸圧縮充填した。

③カラムの脱気・膨潤

ベントナイト試料を充填した非定常拡散試験装置をAr雰囲気グローブボックス内(気相酸素濃度<0.1ppm)に搬入し、 5×10^{-3} mol/lの濃度になるように亜二チオン酸ナトリウム濃度を調整した試験溶液(純水または模擬海水)中に浸し、1時間真空脱気を行った。その後、Ar雰囲気グローブボックス中で大気圧に戻したのち常温常圧下で約1ヶ月間試験溶液中で含水飽和させた。

④トレーサの塗布・拡散試験の開始

試験溶液で十分飽和させた後、ベントナイトカラムの上端にトレーサ原液を沈殿ごと25 μ l塗布し拡散試験の開始とした。この際、ベントナイトカラムの下端は、焼結フィルタを介して 5×10^{-3} mol/lの亜二チオン酸ナトリウムを含むベントナイト浸漬液と常に接液させた状態を維持した。定期的に浸漬液中のpHならびにEhをモニタリングし、Ehの上昇が見られた場合は亜二チオン酸ナトリウムを添加し、還元環境(Eh : -0.5～-0.6[V] vs SCE)を維持した。pHは浸漬期間を通して7程度であった。

⑤試料のセクショニング・スライス片の濃度測定

所定の期間拡散させた後、グローブボックスから拡散試験装置を取り出し、素早く試料を塗布面から約0.2mm間隔または0.5mm間隔でセクショニングを行い、スライス片の重量

を速やかに秤量した。各スライス片を110℃で24時間乾燥させ、乾燥後のスライス片の重量を測定することによりスライス片乾燥重量ならびに含水量を測定した。

Tcの試験については乾燥後のスライス片に、1N硝酸2mlを加え、3時間程度浸とうさせた後、液体シンチレータ(PACKARD社、PICO-FLOUR40)を18ml加えてよく振り、液体シンチレーションカウンタ(PACKARD社 TRI-CARB 2750TR/LL)で固相ごと直接、放射能測定することにより、スライス片中のトレーサ濃度を求めた。

Uの試験については秤量後、一律に1N硝酸4または10ml加えたのち、24時間振とう器(60rpm)を用いて浸出させた。その後、上澄み液1mlを分取し、分画分子量10000のフィルタで固液分離した後、ICP-MS(誘導結合プラズマー質量分析：横河電機製HP-4500)により濃度を測定した。この際、固相中に予め含まれるバックグラウンド成分の浸出の影響を評価するため、事前にトレーサを添加していないペントナイトを用いて、固相量を変化させたUの浸出試験を行い、硝酸浸出時のUのバックグラウンド成分浸出量を評価した。ペントナイト乾燥量と浸出U濃度の関係を図4に示した。浸出U濃度は試料を1N硝酸4mlに24時間浸漬させたときの液相中のウラン濃度分析値から求めたものである。

Npについては、Tcと同様の放射線測定、およびUと同様のICP-MSの分析を併用した。試験繰り返し数3件のうち、2件は放射線測定、1件はICP-MSでの分析を行った。なお、Npは天然に存在しない元素であるのでICP-MS測定での固相からのバックグラウンド量は評価していない。

以上、本研究では、元素、ペントナイト乾燥密度、試験溶液液性、拡散期間、セクショニング幅をパラメータとして見かけの拡散係数測定を行った。本研究で実施した拡散試験の条件をまとめて、表-1に整理した。

2.4 データ解析方法

本節では以下の2種類のデータの解析手法を示した。

①濃度プロファイル解析手法

試験終了時スライス片の重量ならびにトレーサ濃度からの圧縮ペントナイト中の濃度プロファイルの解析手法。

②見かけの拡散係数解析手法

トレーサ濃度プロファイルからの見かけの拡散係数解析手法。

(1) 濃度プロファイル解析手法

圧縮ペントナイト中での濃度プロファイルすなわちトレーサ濃度Cと位置Xのデータは、試験終了時のスライス片の重量ならびにトレーサ濃度から算出した。

以下に算出手法を示す。

①濃度C

i 番目のスライス片中のトレーサ濃度Cは、圧縮ペントナイトスライス片単位重量当たりのトレーサ元素量として求めた。Uについては、バックグラウンド浸出成分の補正を行った。

以下に濃度の算出式を示す。

1) ICP-MS分析の場合(U、Np)

$$C_i = \frac{(T_i - T_{i-BG}) \cdot V}{W_i} \quad \text{式-1}$$

C_i : i 番目のスライス片中のトレーサ元素の濃度 [$\mu\text{g/g}$]

T_i : i 番目のスライス片を硝酸に浸出させたときの浸出液中のトレーサ元素の濃度 [$\mu\text{g/l}$]

T_{i-BG} : i 番目のスライス片と同乾燥重量のクニゲルV1を硝酸に浸出させたときの浸出液中のトレーサ元素の濃度(Npは0) [$\mu\text{g/l}$]

W_i : i 番目のスライス片の乾燥前の重量 [g]

V : スライス片の酸浸出量 [l]

2) 放射線分析の場合(Np、Tc)

$$C_i = \frac{T_i}{W_i} \quad \text{式-2}$$

C_i : i 番目のスライス片中のトレーサ濃度 [cpm/g]

T_i : i 番目のスライス片中のトレーサ量 [cpm]

W_i : i 番目のスライス片の乾燥前重量 [g]

(2) 位置X

各スライス片は所定の厚さを目標にセクショニングするが、圧縮ベントナイトカラムの押し出し時の誤差により必ずしもセクショニング幅は均等ではなく、目標厚さからずれるため、圧縮ベントナイトカラム中での各スライス片の存在した位置は、スライス片の乾燥重量から補正した。トレーサ塗布面から押し出された*i*番目のスライス片の乾燥重量をW_iとすると、*i*番目のスライス片のトレーサ塗布面からの距離X_iは次式で表される。

$$X_i = \frac{W_i + W_{i-1}}{2} \times \frac{L}{\sum_{j=1}^n W_j} + X_{i-1} \quad \text{式-3}$$

X_i：スライス片*i*のトレーサ塗布面からの距離 [m]

L：圧縮ベントナイトカラム長さ [m]

n：スライス片の数 [-]

(2) 見かけの拡散係数解析手法

拡散試験終了時のトレーサ濃度プロファイルから見かけの拡散係数を算出するための解析解を以下に示す。本研究における拡散試験で予測される拡散挙動を考慮し、2種類の初期・境界条件に対する拡散方程式の解析解³⁾を適用した。

一次元のFickの第2法則は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{式-4}$$

C：核種濃度 [cpm/g, μg/g, mol/g]

t：拡散時間 [s]

x：拡散源からの距離 [m]

D：拡散係数 [m²/s]

である。Dが位置・濃度に依存せず一定であると仮定すると式-4は次式で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{式-5}$$

式-5を本拡散試験体系の初期・境界条件のもとで解くことにより以下の解析解が得られる。

①薄膜拡散源に対する解析解

圧縮ペントナイトの片端面に塗布したトレーサが沈殿を起こさず、全量圧縮ペントナイト中に拡散する際の解である。

薄膜拡散源に対する初期条件および境界条件は、

初期条件として、 $x > 0 \quad t = 0 \quad C = 0$

境界条件として、 $x \rightarrow \infty \quad t \geq 0 \quad C = 0$

(但し、ここで、 $x \geq 0$)

である。

これらの条件下での解は、次式になる。

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad \text{式-6}$$

$$M = \int_0^{+\infty} C dx$$

②境界濃度一定(コンスタントソース)に対する解

圧縮ペントナイトに塗布したトレーサが沈殿を起こし、塗布面でのトレーサ元素濃度がトレーサ元素の溶解度で一定となる場合である。沈殿からトレーサ元素が供給されるため、塗布面($X=0$)におけるトレーサ元素濃度は時間に依らず一定となる場合である。

境界濃度一定の場合、初期条件および境界条件は

初期条件として、 $C(t,X) = 0, \quad t = 0, \quad X > 0$

境界条件として、 $C(t,X) = C_0, \quad t > 0, \quad X = 0$

解析解は以下の式となる。

$$\frac{C(t, X)}{C_0} = erfc\left(\frac{X}{2\sqrt{D_a \cdot t}}\right) \quad \text{式-7}$$

ここで、

$$erfc(Z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z \exp(-\eta^2) d\eta$$

本研究により塗布したトレーサ元素原液は、各元素とも沈殿を含んだサスペンションである。そのため、見かけの拡散係数の解析解は、以下の場合を除いて式-7を用いるのが妥当であると判断される。

- a. 塗布トレーサ元素の沈殿量が少なく、溶解・拡散によりすべて消失した場合
- b. 沈殿からの溶解速度が遅く、拡散源濃度が一定とならない場合

上記、a.またはb.の影響が存在する場合は、むしろ式-6の解析解で評価する方が妥当である。本研究では、a.に関しては拡散試験終了時の濃度プロファイル上の拡散源濃度から沈殿の消失はないものと判断した。b.の溶解速度に関しては溶解速度と拡散速度の比較により決定されるが現状においては、溶解速度の知見が乏しいため溶解速度》拡散速度と仮定した。

3. 結果

3.1 拡散プロファイル

各拡散試験によって取得された拡散プロファイルを、拡散トレーサ塗布面を含むデータは除いて、Uについては図5.1に、Npについては図5.2に、Tcについては図5.3にそれぞれ示した。各図とも上図が乾燥密度 1.4g/cm^3 の純水系、中図が乾燥密度 1.8g/cm^3 の純水系、下図が乾燥密度 1.8g/cm^3 の模擬海水系に対する試験結果である。式-7から、境界濃度一定の拡散源からの拡散は $x/t^{0.5}$ を横軸にプロットすることにより拡散期間に依存しないデータとして整理できるため、グラフの縦軸はC(濃度)、横軸は $x/t^{0.5}$ (距離／時間 $^{0.5}$)のデータで、拡散期間の異なる3試験を同グラフ上にプロットした。

全体的に、各プロファイルは $x/t^{0.5}$ の増加に伴い、濃度が減少する傾向が見られる。しかし、図5.1に示したUの濃度プロファイルでは、 $x/t^{0.5}$ がある程度増加すると濃度が一定になる傾向が見られる。これについては、濃度データ解析時における、ペントナイトに予め含有する天然のUの減算分(前述図-4)の誤差によるもので、拡散試験時に塗布したトレーサ成分の拡散によるものではないと考えられる。試験No. U-*-*-1のデータ(セクショニング幅0.5mmのデータ)については、 $x/t^{0.5}$ の増加とともに濃度が減少する傾向が見られているが、同条件における他の2つのプロファイルと比較してみるとわかるように、ペントナイトに予め含有する天然のUの減算分の誤差範囲内のデータであり信頼性は高くないデータと考えられる。全体の傾向としてはUについては、密度、試験液性条件で拡散プロファイルが顕著に異なるような傾向は見られない。

図5.2に示したNpについては、放射線測定により取得したプロファイル(試験No. Np-*-*-1および-2)とICP-MS分析により測定した濃度プロファイルを同時に示した。グラフ内の両濃度値は対応性はなくプロファイルの傾向のみ比較可能である。模擬海水系の放射線測定時データのプロファイルが、純水系と比較してプロファイルの広がりが若干小さい傾向がみられるものの、ICP-MS分析の結果では違いはみられない。Npについても、Uと同様、密度、試験液性条件で拡散プロファイルが顕著に異なるような傾向は見られないことがわかる。

図5.3に示したTcについてもUと同様、密度、試験液性条件で拡散プロファイルが顕著に異なるような傾向は見られなかった。

3.2 解析解による最適化

取得した各プロファイルに対して見かけの拡散係数の解析を行った。見かけの拡散係数の

解析は、試験体系、トレーサ塗布条件を考慮して、境界濃度一定条件の解析解(式-7)を用いた。トレーサ塗布面は、沈殿を含むため解析のプロファイルから除外した。塗布面から2番目のデータから、式-7の解析で最適化できる範囲(データとしては2~7点程度)を任意に選定して最適化を行った。各濃度プロファイルに対する最適化曲線を、Uについては図6.1(1)~(3)に、Npについて図6.2(1)~(3)に、Tcについては図6.3(1)~(3)にそれぞれ示した。

図6.1に示したUについては、表面近傍から離れた部分は最適化曲線では再現できなかった。これに関しては前述のように予めベントナイトに存在する天然U(バックグラウンドU)の成分の評価誤差による影響が考えられる。

図6.2に示したNp、ならびに図6.3に示したTcについても、表面近傍から離れた部分において最適化曲線で再現できないケースが多く見られた。グラフの傾向としては、拡散プロファイルが2つ存在し、2種類のプロファイルが重なっているグラフとして捕らえることも可能である。そのため、参考までに表面近傍プロファイルで最適化できなかった領域(以降、2次プロファイルと称す。)に対して、別途、拡散プロファイルの解析を試みた。拡散プロファイルの解析は、境界条件が不明確なため、式-6による薄膜拡散源に対する解析解ならびに式-7による拡散源濃度一定に対する解析解の2種類の解析(拡散係数は後述表-2)を行った。どちらの解析手法でも2次プロファイルは良好に最適化可能であった。図6.2および図6.3内には、より大きな拡散係数値が解析された拡散源濃度一定に対する解析解による2次プロファイルの最適化結果も併記した。このような、2つのプロファイルの存在の原因は、複数の化学種の存在が考えられる。特に、Np、Tcについては、トレーサ原液中の原子価の確認(2.1節)において、支配的ではないものの酸化性化学種の存在が示唆されている。このような酸化性化学種は、還元性化学種と比較して拡散係数が比較的大きいため、2次プロファイル生成の大きな要因になる可能性がある。但し、上述の解析は独立した2つの種が存在するという仮定に基づいており、実際は、複数の化学種が存在する場合には間隙水中で化学種分配が起こりながら進むので、いずれの境界条件で解析したとしても正しい拡散係数としては解析されないことに注意が必要である。

表-2には、解析により取得された見かけの拡散係数をまとめて示した。なお、Uについては解析された拡散係数のばらつきが大きいので、後述3.3節において2次プロファイル存在の可能性も含めて取得拡散係数値の信頼性を検討した。

3.3 各元素の見かけの拡散係数

(1) Uの見かけの拡散係数

NpおよびTcと同様に、Uも酸化性化学種は、還元性化学種よりもより大きな見かけの拡散係数を有する可能性があり、2次プロファイルが存在する可能性がある。バックグラウンド補正の問題等もあり、2次プロファイルを明確に判断するのは難しいが、最適化して取得された拡散係数値は同一化学種の拡散係数としては、かなりばらついているため、ここでは、敢えて、解析に用いたデータの範囲ならびに拡散プロファイルの形状を基に表面近傍および2次プロファイルの拡散を分けた。表-2には表面近傍の拡散と2次プロファイルの拡散として、わけて見かけの拡散係数を示した。また、図5.1からわかるように、試験No. U-*-*-1に示すプロファイルは、試験No. U-*-*-2および3のバックグラウンド影響以下のデータを解析していることを考慮するとデータとしての信頼性は乏しい。また、図6.1(2)に示すように試験No. U-D-18-3については、拡散源のデータを除くとバックグラウンド影響分とほぼ同じ濃度範囲での解析となっており、解析結果の信頼性は乏しい。このような信頼性の乏しいデータについては、表-2においてデータを()書きにして示した。

本研究の試験条件内で取得された見かけの拡散係数は、表-2に示すように、乾燥密度、試験液性に対して明確な違いを確認できず、表面近傍の拡散に対して $1.2 \times 10^{-15} \sim 2.1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ となった。2次プロファイルと判断した拡散に対しては、信頼性の乏しいデータも含めて $6.1 \times 10^{-14} \sim 1.7 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ と表面近傍での拡散に比べ1桁弱程度大きな値となった。

(2) Npの見かけの拡散係数

乾燥密度依存性に関しては、2次プロファイルで表される拡散に関しては、密度が低い方が若干、拡散係数が大きい傾向が見られた。また、試験液性依存性に関しては模擬海水系では、純水系よりも2次プロファイルと判断した拡散係数が小さい傾向が見られた。表面近傍の拡散に関しては、拡散係数に対する明確な違いは確認できなかった。

本研究の試験条件内で取得された見かけの拡散係数は、表-2に示すように、表面近傍の拡散に対して $1.3 \times 10^{-15} \sim 4.9 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ となった。2次プロファイルと判断した拡散に対しては $4.8 \times 10^{-14} \sim 7.7 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ と表面近傍での拡散に比べ1桁程度大きな値となった。

(3) Tcの見かけの拡散係数

乾燥密度依存性に関しては、表面近傍の拡散については、本研究の試験条件の範囲では

密度が高いほど、拡散係数が大きくなる傾向が見られた。また、同乾燥密度条件における試験液性依存性に関しては、模擬海水系の方が拡散係数が小さい傾向にある結果となった。2次プロファイルと判断した拡散に関しては、明確な乾燥密度ならびに試験液性依存性は確認できなかった。

本研究の試験条件内で取得された見かけの拡散係数は、表-2に示すように、表面近傍の拡散に対して $1.9 \times 10^{-15} \sim 1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ となった。2次プロファイルと判断した拡散に対しては $2.3 \times 10^{-13} \sim 5.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ と表面近傍での拡散に比べ1桁程度大きな値となった。

4. 考察

本試験では、一つの拡散試験において複数の拡散プロファイルが混在するケース場合があった。この原因として、化学形の異なる複数の拡散種が存在している可能性が示唆される。特に、本試験の対象元素であるU、NpおよびTcについては、還元環境下と大気下環境下(以降、酸化環境と称す。)では、元素の原子価も異なり、化学形も明らかに異なる。さらに、同じ還元環境でも、複数の化学形態を取る可能性もある。

ここでは、現状において報告されているクニゲルV1中での拡散係数データと比較して、本研究において解析された各プロファイルが、いずれの環境の化学形態を持った拡散種に近いものであるかを検討し、還元環境におけるデータとしての適用性を検討した。

(1) Uの見かけの拡散係数

Uの見かけの拡散係数は、出光ら⁴⁾により酸化環境ならびに還元環境下の両者のデータが取得されている。出光らの還元環境下のデータは、鉄腐食生成物存在下において取得されたデータである。

図7.1に本試験結果と文献値を比較した結果を示した。本試験における表面近傍の拡散プロファイルから解析された見かけの拡散係数は出光らにより取得されたデータよりも1オーダ程度小さい値であることがわかる。一方、本研究において2次プロファイルとしたデータから解析された見かけの拡散係数は、出光らの還元環境におけるデータを若干上回る値であることがわかる。ちなみに出光らによる酸化環境(大気中)のデータは、還元環境(鉄腐食生成物存在下)のデータより1オーダ程度大きな値を示している。

前述のように、プロファイルの形状およびそれから導出される拡散係数の値に再現性は乏しい。表面近傍でのプロファイルと異なる、2次プロファイルの存在は示唆されるものの、バックグラウンド評価の困難さもあり、その定量性には疑問がある。

ここでは出光らの還元環境のデータと比較的近く、2次プロファイルとして評価された値を含め、還元環境でのUの見かけの拡散係数は以下の範囲になる。

乾燥密度1.4 (g/cm ³)／純水系	: $1.2 \times 10^{-15} \sim 1.2 \times 10^{-13}$ (m ² /s)
乾燥密度1.8 (g/cm ³)／純水系	: $1.1 \times 10^{-14} \sim 1.7 \times 10^{-13}$ (m ² /s)
乾燥密度1.8 (g/cm ³)／模擬海水系	: $9.3 \times 10^{-15} \sim 2.1 \times 10^{-14}$ (m ² /s)

(2) Npの見かけの拡散係数

Npの見かけの拡散係数は、佐藤ら⁵⁾により酸化環境のデータのみが取得されている。図7.2に本試験結果と文献値を比較した結果を示した。本試験における表面近傍の拡散プロファイルから解析された見かけの拡散係数は佐藤らにより取得された酸化環境での拡散係数より1オーダ以上小さい値が得られた。一方、本研究において2次プロファイルから解析された見かけの拡散係数は、佐藤らの酸化環境におけるデータを同程度の値であることがわかる。Npについては、初期のトレーサ溶液にNp(V)が混在していた可能性があるため(2.1(2)参照)、間隙水が還元性であったとしてもNpの酸化還元平衡が到達していなかった可能性もある。よって、表面近傍のプロファイルから解析された見かけの拡散係数のみ還元化学種での見かけの拡散係数として有効であり、2次プロファイルは酸化化学種の寄与によるものと考えられる。

従って、還元環境中でのNpの見かけの拡散係数は、表面近傍の拡散に対する拡散係数のみを対象として以下の範囲となる。

乾燥密度1.4 (g/cm ³)／純水系	: $2.4 \times 10^{-15} \sim 1.6 \times 10^{-14}$ (m ² /s)
乾燥密度1.8 (g/cm ³)／純水系	: $1.6 \times 10^{-14} \sim 4.9 \times 10^{-14}$ (m ² /s)
乾燥密度1.8 (g/cm ³)／模擬海水系	: $1.3 \times 10^{-15} \sim 2.6 \times 10^{-14}$ (m ² /s)

(3) Tcの見かけの拡散係数

Tcの見かけの拡散係数は、佐藤ら⁵⁾ならびに黒田ら⁶⁾により酸化環境および還元環境のデータが取得されている。還元環境下のデータは、黒田らにより取得されたものであり、鉄腐食生成物存在下において取得されたデータである。

図7.3に本試験結果と文献値を比較した結果を示した。文献値の比較から酸化環境と還元環境ではTcの見かけの拡散係数は2オーダー程度異なることがわかる。これは酸化環境ではTcはTc(VII)の原子価を有し、TcO₄⁻の化学形態を有し、ベントナイトへほとんど吸着せず拡散するのに対して還元環境ではTc(IV)の原子価となり、ベントナイトへの吸着が顕著に起こるためであると考えられる。試験結果の2次プロファイルのプロファイルから解析された値は、黒田らにより還元環境で取得されたデータとほぼ同程度の値を示しており、また、表面近傍のプロファイルから解析された見かけの拡散係数はさらに1オーダ程度小さな拡散係数を有することがわかる。

本研究で得られた2種類の拡散プロファイルの原因については、Tc(IV)の複数の化学種が

存在していた可能性や、混在していたTc(VII)が還元されながら拡散していた可能性等が考えられ断定はできない。ここでは、2次プロファイルから解析された拡散係数値が、黒田らの還元環境のデータと比較的近いことから、2次傾きから求められる値も含め還元環境での見かけの拡散係数とした。

本研究において取得された還元環境中でのTcの見かけの拡散係数は以下の範囲となる。

乾燥密度1.4 (g/cm³)／純水系 : $7.0 \times 10^{-15} \sim 7.4 \times 10^{-13}$ (m²/s)

乾燥密度1.8 (g/cm³)／純水系 : $2.2 \times 10^{-14} \sim 5.2 \times 10^{-13}$ (m²/s)

乾燥密度1.8 (g/cm³)／模擬海水系 : $1.9 \times 10^{-15} \sim 3.5 \times 10^{-13}$ (m²/s)

5. まとめ

圧縮状態のベントナイト中での収着現象の評価の一環として、酸化／還元環境に原子価が敏感に変化するU、NpおよびTcについて地下還元環境を模擬した還元性溶液中での見かけの拡散係数測定を実施した。

ベントナイト試料には山形県産のNa型ベントナイトであるクニゲルV1(クニミネ工業株式会社製)を用いた。乾燥密度ならびに試験液性依存性を測定するために、ベントナイトの乾燥密度ならびに試験溶液液性をパラメータとして、In-diffusion型(濃度プロファイル法)の拡散試験を行い、見かけの拡散係数を測定した。

既存の文献と比較することにより、U、Tcに関しては、表面近傍のプロファイルならびに2次プロファイルの両者とも還元環境での拡散と判断した。Npについては、2次プロファイルは酸化環境でのデータであると判断し、表面近傍の拡散のみ還元環境での拡散と判断した。下記に取得された見かけの拡散係数の範囲を示す。

元素：U

乾燥密度1.4 (g/cm³)／純水系 : $1.2 \times 10^{-15} \sim 1.2 \times 10^{-13}$ (m²/s)

乾燥密度1.8 (g/cm³)／純水系 : $1.1 \times 10^{-14} \sim 1.7 \times 10^{-13}$ (m²/s)

乾燥密度1.8 (g/cm³)／模擬海水系 : $9.3 \times 10^{-15} \sim 2.1 \times 10^{-14}$ (m²/s)

元素：Np

乾燥密度1.4 (g/cm³)／純水系 : $2.4 \times 10^{-15} \sim 1.6 \times 10^{-14}$ (m²/s)

乾燥密度1.8 (g/cm³)／純水系 : $1.6 \times 10^{-14} \sim 4.9 \times 10^{-14}$ (m²/s)

乾燥密度1.8 (g/cm³)／模擬海水系 : $1.3 \times 10^{-15} \sim 2.6 \times 10^{-14}$ (m²/s)

元素：Tc

乾燥密度1.4 (g/cm³)／純水系 : $7.0 \times 10^{-15} \sim 7.4 \times 10^{-13}$ (m²/s)

乾燥密度1.8 (g/cm³)／純水系 : $2.2 \times 10^{-14} \sim 5.2 \times 10^{-13}$ (m²/s)

乾燥密度1.8 (g/cm³)／模擬海水系 : $1.9 \times 10^{-15} \sim 3.5 \times 10^{-13}$ (m²/s)

6. 今後の課題

本試験の結果、U、Tcについては還元環境において複数の拡散が存在する可能性が示唆された。また、Npについては一部、酸化状態の化学種が拡散している可能性が示唆されたもの、これらの可能性に対して厳密にその存在を評価してはいない。今後、さらなる見かけの拡散係数データの充実を図るにあたり、重要と考えられる点を以下に列挙した。

①表面近傍におけるより細かいセクショニング手法の確立

本研究では表面近傍での拡散に対して、取得されたデータ点が少なかったため、データのばらつきが大きくなつた。今後は、本試験で実施したセクショニング幅0.2mmよりもさらに細かい濃度プロファイルを取得するための技術開発を行うことにより、表面近傍での遅い拡散に対する精度の高い見かけの拡散係数の取得が期待できる。

②ベントナイト間隙中での元素の存在形態(化学種)の推定

本研究のように拡散プロファイルが、複数の拡散プロファイルにより混在している可能性がある場合、その原因を明確化する必要がある。原因の一つとして、複数の化学種が混在する可能性が示唆されるが、本研究内で化学種特定するには至らなかつた。今後は、元素のスペシエーション、拡散化学種の化学形態分析の分析等の検討も加え、複数の拡散プロファイルが生じる原因を検討していく必要がある。

③RIを用いた非定常拡散試験の実施(Uに対して)

本研究では、Uについては、劣化Uをトレーサとして元素分析によりデータを取得したが、ウランが天然に存在するためその影響を減算することにより、拡散プロファイルを検討したものの、減算時の誤差等により、バックグラウンド成分を厳密に評価することができなかつた。今後はU-233等の天然に存在しないRIを使用し見かけの拡散係数測定を行い、より精度の高いデータを取得することが望まれる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、サイクル機構処分研究部、油井三和、佐藤治夫、館幸男の各氏には、有益な御助言をいただいた。ここに記して、感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 例えばB. Torstenfelt, H . Kipatsi, B . Allard, Measurements of Ion Mobilities in Clay, Soil Sci., Vol.139[6], 512-516, 1985.
- 2) H. Sato, Diffusion behaviour of Se in Compacted Sodium Bentonite under Reducing Conditions, PNC Technical Report, PNC TN8410 97-075, 1997.
- 3) Crank, J., The Mathematics of diffusion, 2nd ed., Oxford University Press, London, 1975.
- 4) K.Idemitsu, H. Furuya, Y. Tachi, Y. Inagaki, Diffusion of Uranium in Compacted Bentonite in the Presence of Carbon Steel, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.333, pp.939-946, 1994.
- 5) 佐藤治夫、渋谷朝紀、緩衝材および岩石への吸着・拡散メカニズム、動燃技報、No.91, PNC TN8410 94-284, pp.71-89,1994.
- 6) Y. Kuroda, K. Idemitsu, H. Furuya, Y. Inagaki, T. Arima, Diffusion of Technetium in Compacted Bentonites in the Reducing Condition with Corrosion Products of Iron, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.465, pp.909-916, 1997.

表-1 拡散試験条件

試験No.	元素	乾燥密度 (g/cm ³)	試験溶液 液性	拡散期間 (日)	セクショニング幅 (mm)	トレーサ濃度 測定法
U-D-14-1	U	1.4	純水	55	0.5	ICP-MS
U-D-14-2	U	1.4	純水	123	0.2	ICP-MS
U-D-14-3	U	1.4	純水	174	0.2	ICP-MS
U-D-18-1	U	1.8	純水	96	0.5	ICP-MS
U-D-18-2	U	1.8	純水	123	0.2	ICP-MS
U-D-18-3	U	1.8	純水	174	0.2	ICP-MS
U-S-18-1	U	1.8	模擬海水	96	0.5	ICP-MS
U-S-18-2	U	1.8	模擬海水	123	0.2	ICP-MS
U-S-18-3	U	1.8	模擬海水	175	0.2	ICP-MS
Np-D-14-1	Np	1.4	純水	50	0.5	放射線測定
Np-D-14-2	Np	1.4	純水	76	0.2	放射線測定
Np-D-14-3	Np	1.4	純水	226	0.2	ICP-MS
Np-D-18-1	Np	1.8	純水	50	0.5	放射線測定
Np-D-18-2	Np	1.8	純水	76	0.2	放射線測定
Np-D-18-3	Np	1.8	純水	226	0.2	ICP-MS
Np-S-18-1	Np	1.8	模擬海水	50	0.5	放射線測定
Np-S-18-2	Np	1.8	模擬海水	76	0.2	放射線測定
Np-S-18-3	Np	1.8	模擬海水	226	0.2	ICP-MS
Tc-D-14-1	Tc	1.4	純水	83	0.5	放射線測定
Tc-D-14-2	Tc	1.4	純水	109	0.2	放射線測定
Tc-D-14-3	Tc	1.4	純水	164	0.2	放射線測定
Tc-D-18-1	Tc	1.8	純水	83	0.5	放射線測定
Tc-D-18-2	Tc	1.8	純水	109	0.2	放射線測定
Tc-D-18-3	Tc	1.8	純水	164	0.2	放射線測定
Tc-S-18-1	Tc	1.8	模擬海水	83	0.5	放射線測定
Tc-S-18-2	Tc	1.8	模擬海水	109	0.2	放射線測定
Tc-S-18-3	Tc	1.8	模擬海水	164	0.2	放射線測定

表-2 見かけの拡散係数解析結果

試験No.	元素	乾燥密度 (g/cm ³)	試験溶液	拡散期間 (日)	セクショニング 幅 (mm)	トレーサ濃度 測定法	見かけの拡散係数 (m ² /s)		
							表面近傍プロファイルの解析		
							拡散源濃度一定に対する解	2次傾きの解析	
U-D-14-1	U	1.4	純水	55	0.5	ICP-MS	-	(1.2E-13)	-
U-D-14-2	U	1.4	純水	123	0.2	ICP-MS	-	6.8E-14	-
U-D-14-3	U	1.4	純水	174	0.2	ICP-MS	1.2E-15	-	-
U-D-18-1	U	1.8	純水	96	0.5	ICP-MS	-	(1.2E-13)	-
U-D-18-2	U	1.8	純水	123	0.2	ICP-MS	1.1E-14	-	-
U-D-18-3	U	1.8	純水	174	0.2	ICP-MS	-	(1.7E-13)	-
U-S-18-1	U	1.8	模擬海水	96	0.5	ICP-MS	(1.8E-14)	-	-
U-S-18-2	U	1.8	模擬海水	123	0.2	ICP-MS	2.1E-14	-	-
U-S-18-3	U	1.8	模擬海水	175	0.2	ICP-MS	9.3E-15	-	-
Np-D-14-1	Np	1.4	純水	50	0.5	放射線測定	1.6E-14	7.7E-13	5.3E-13
Np-D-14-2	Np	1.4	純水	76	0.2	放射線測定	1.6E-14	2.6E-12	4.9E-13
Np-D-14-3	Np	1.4	純水	226	0.2	ICP-MS	2.4E-15	2.3E-13	8.0E-14
Np-D-18-1	Np	1.8	純水	50	0.5	放射線測定	4.9E-14	1.5E-13	1.1E-13
Np-D-18-2	Np	1.8	純水	76	0.2	放射線測定	3.2E-14	5.1E-13	1.9E-13
Np-D-18-3	Np	1.8	純水	226	0.2	ICP-MS	1.6E-14	1.1E-13	5.0E-14
Np-S-18-1	Np	1.8	模擬海水	50	0.5	放射線測定	2.6E-14	-	-
Np-S-18-2	Np	1.8	模擬海水	76	0.2	放射線測定	1.3E-15	-	-
Np-S-18-3	Np	1.8	模擬海水	226	0.2	ICP-MS	1.3E-15	4.8E-14	2.7E-14
Tc-D-14-1	Tc	1.4	純水	83	0.5	放射線測定	6.8E-14	7.4E-13	4.8E-13
Tc-D-14-2	Tc	1.4	純水	109	0.2	放射線測定	8.1E-15	-	-
Tc-D-14-3	Tc	1.4	純水	164	0.2	放射線測定	7.0E-15	3.8E-13	2.3E-13
Tc-D-18-1	Tc	1.8	純水	83	0.5	放射線測定	1.0E-13	5.2E-13	3.6E-13
Tc-D-18-2	Tc	1.8	純水	109	0.2	放射線測定	7.5E-14	-	-
Tc-D-18-3	Tc	1.8	純水	164	0.2	放射線測定	2.2E-14	2.6E-13	1.7E-13
Tc-S-18-1	Tc	1.8	模擬海水	83	0.5	放射線測定	-	3.5E-13	-
Tc-S-18-2	Tc	1.8	模擬海水	109	0.2	放射線測定	1.1E-14	2.3E-13	1.1E-13
Tc-S-18-3	Tc	1.8	模擬海水	164	0.2	放射線測定	1.9E-15	2.8E-13	1.9E-13

()のデータは拡散プロファイルデータに基づき、信頼性の乏しいデータとして判断したもの

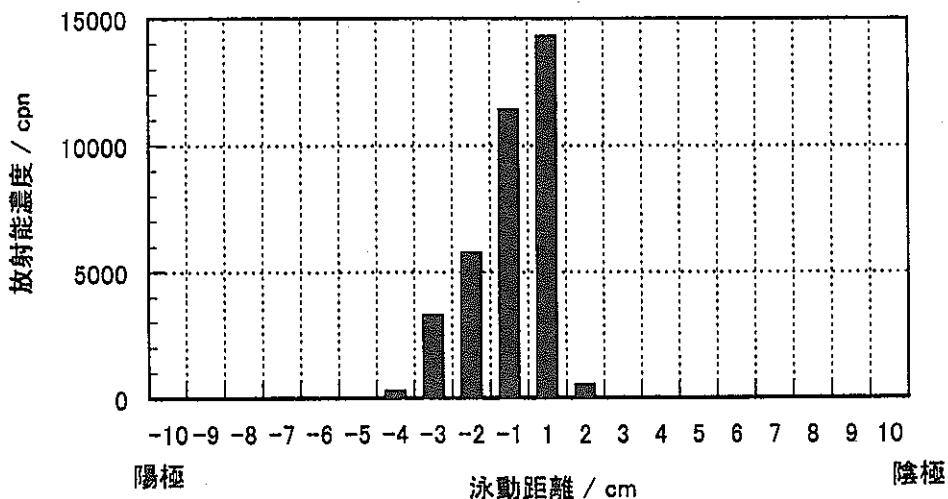


図1.1 Tc-99の電気泳動試験結果(乾燥密度 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$,純水系)

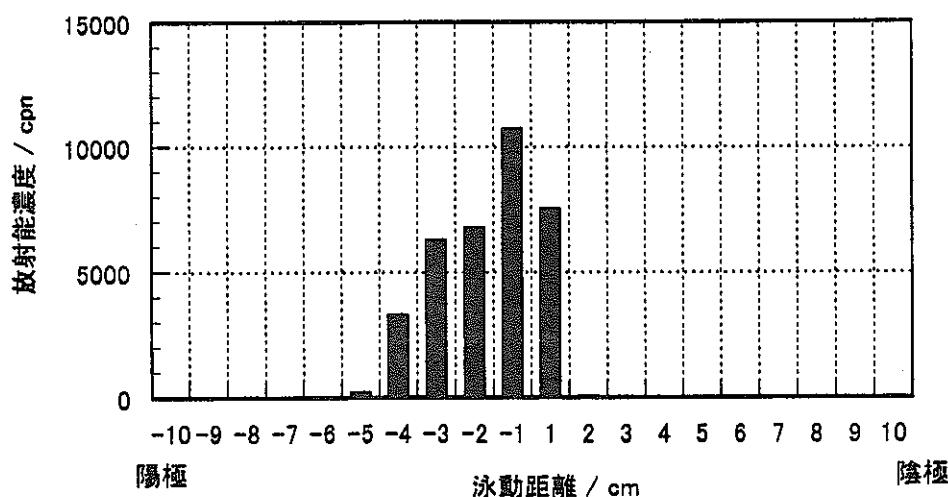


図1.2 Tc-99の電気泳動試験結果(乾燥密度 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$,純水系)

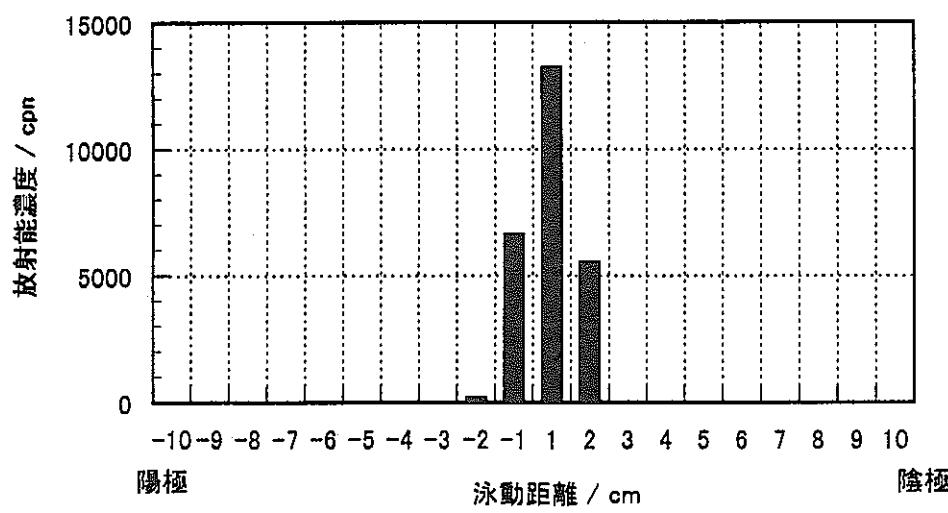


図1.3 Tc-99の電気泳動試験結果(乾燥密度 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$,模擬海水系)

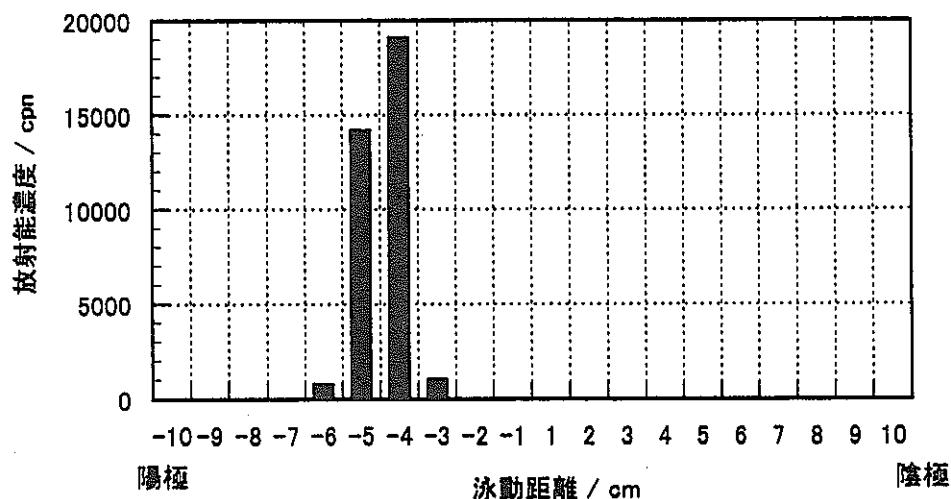


図1.4 Cs-137の電気泳動試験結果,純水系

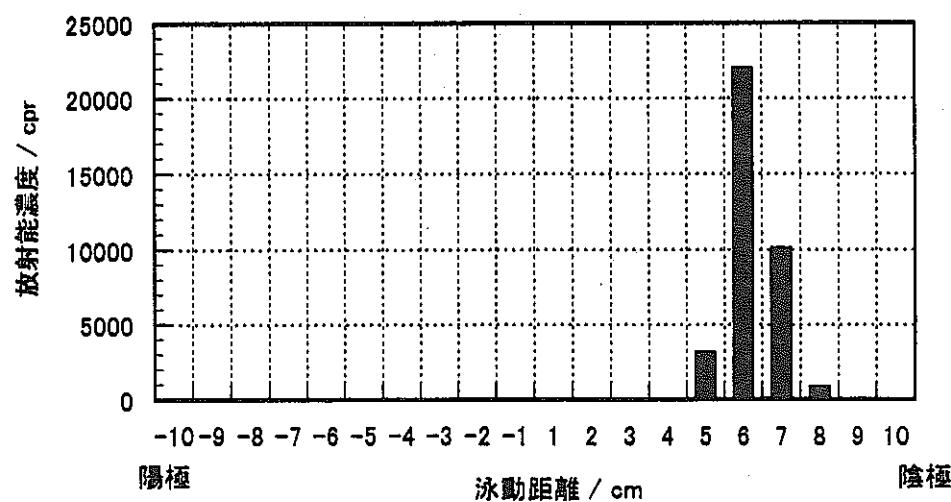


図1.5 Cs-137の電気泳動試験結果,純水系

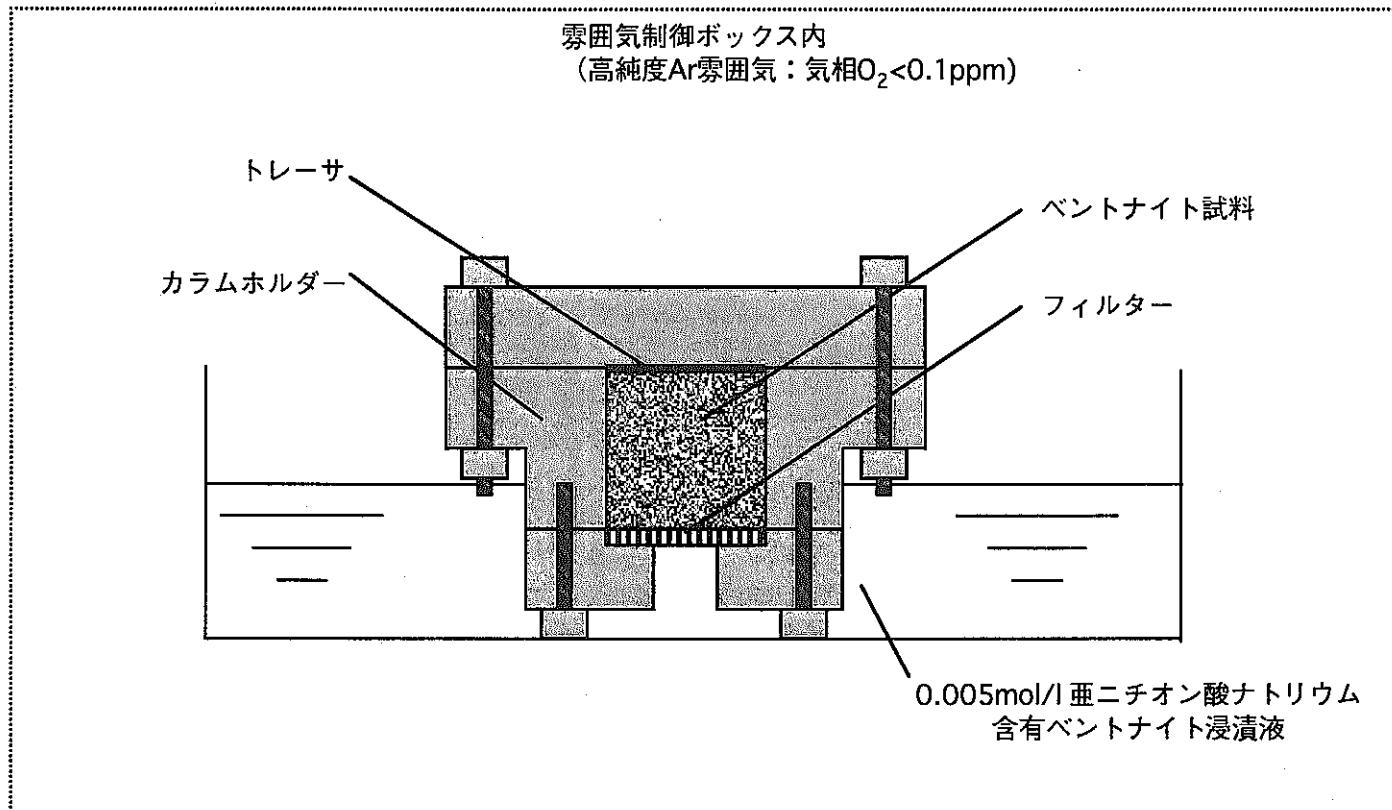


図2 非定常拡散試験体系

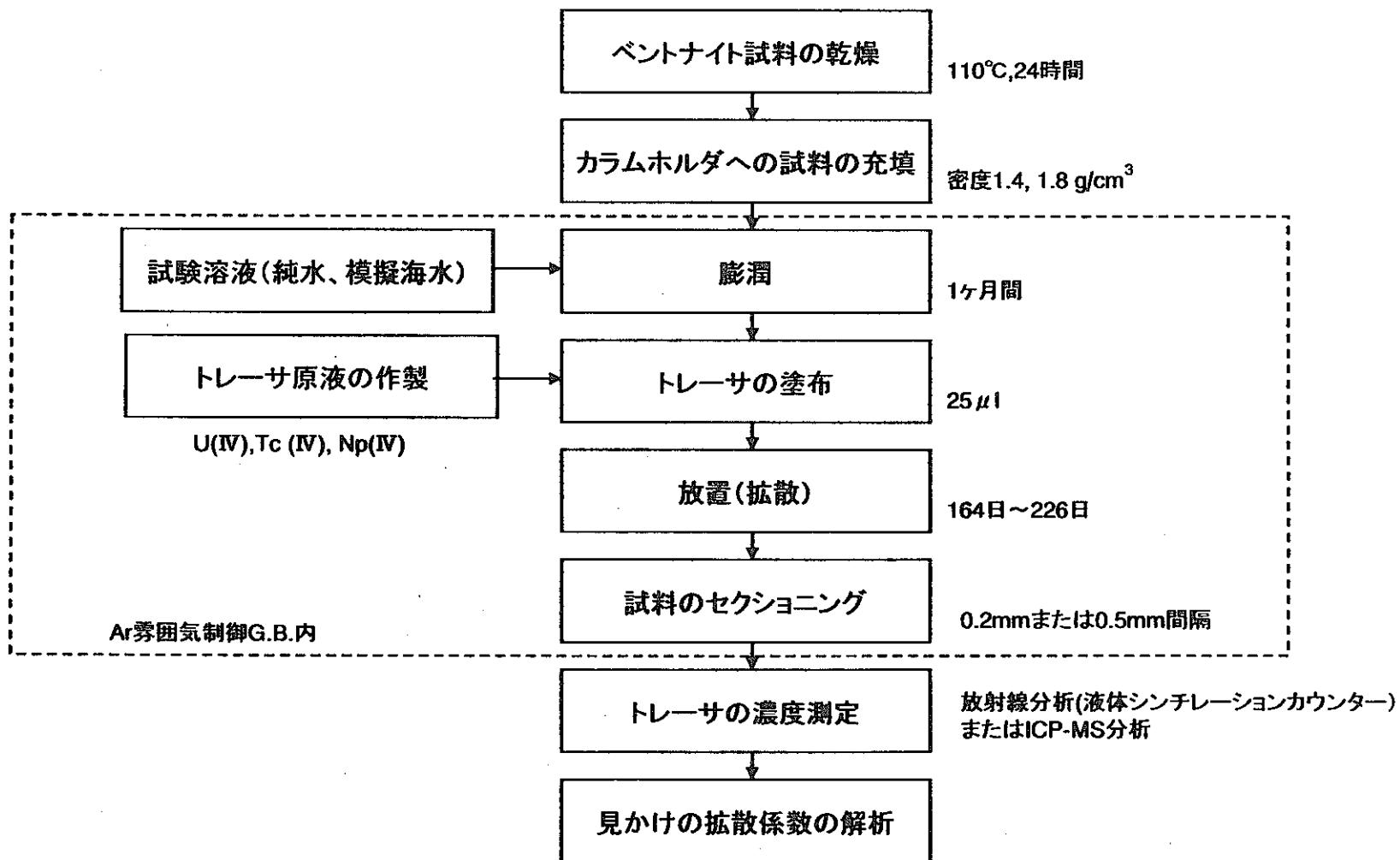


図3 拡散試験フロー

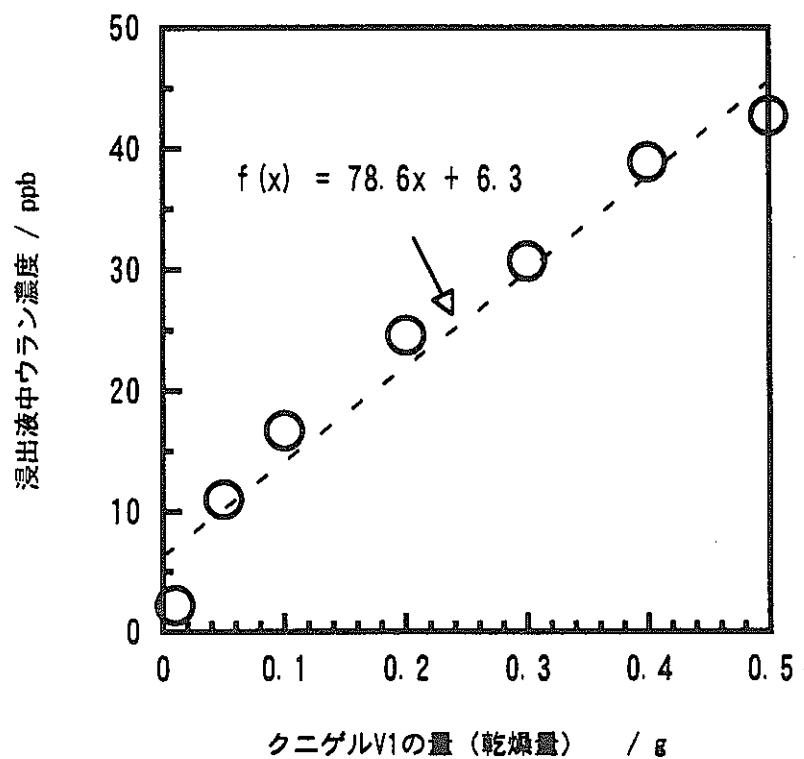
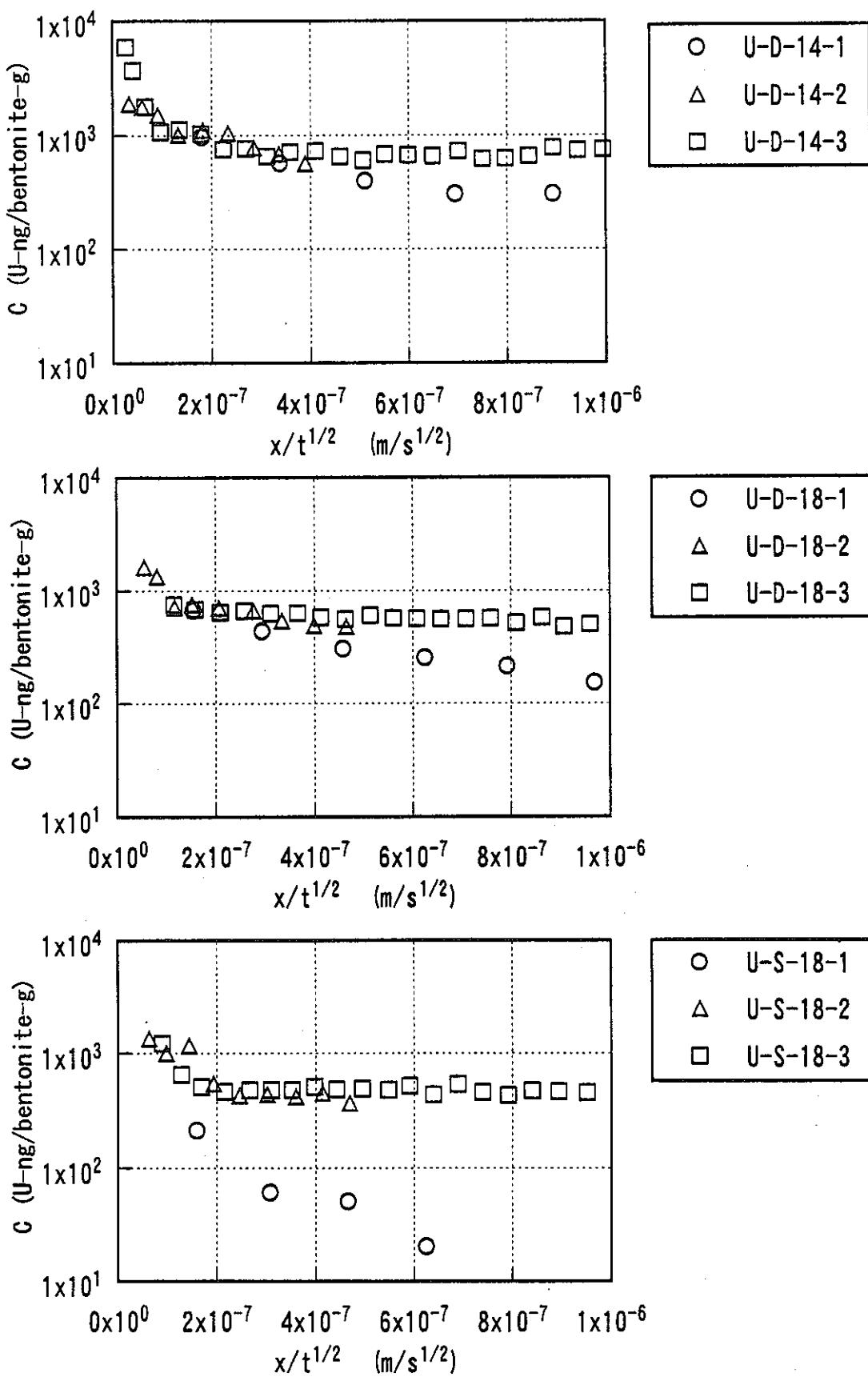


図4 クニゲルV1から浸出するバックグラウンドウラン量

図5.1 U の濃度プロファイル測定結果(上から乾燥密度 1.4g/cm^3 純水系、乾燥密度 1.8g/cm^3 純水系、乾燥密度 1.8g/cm^3 海水系)

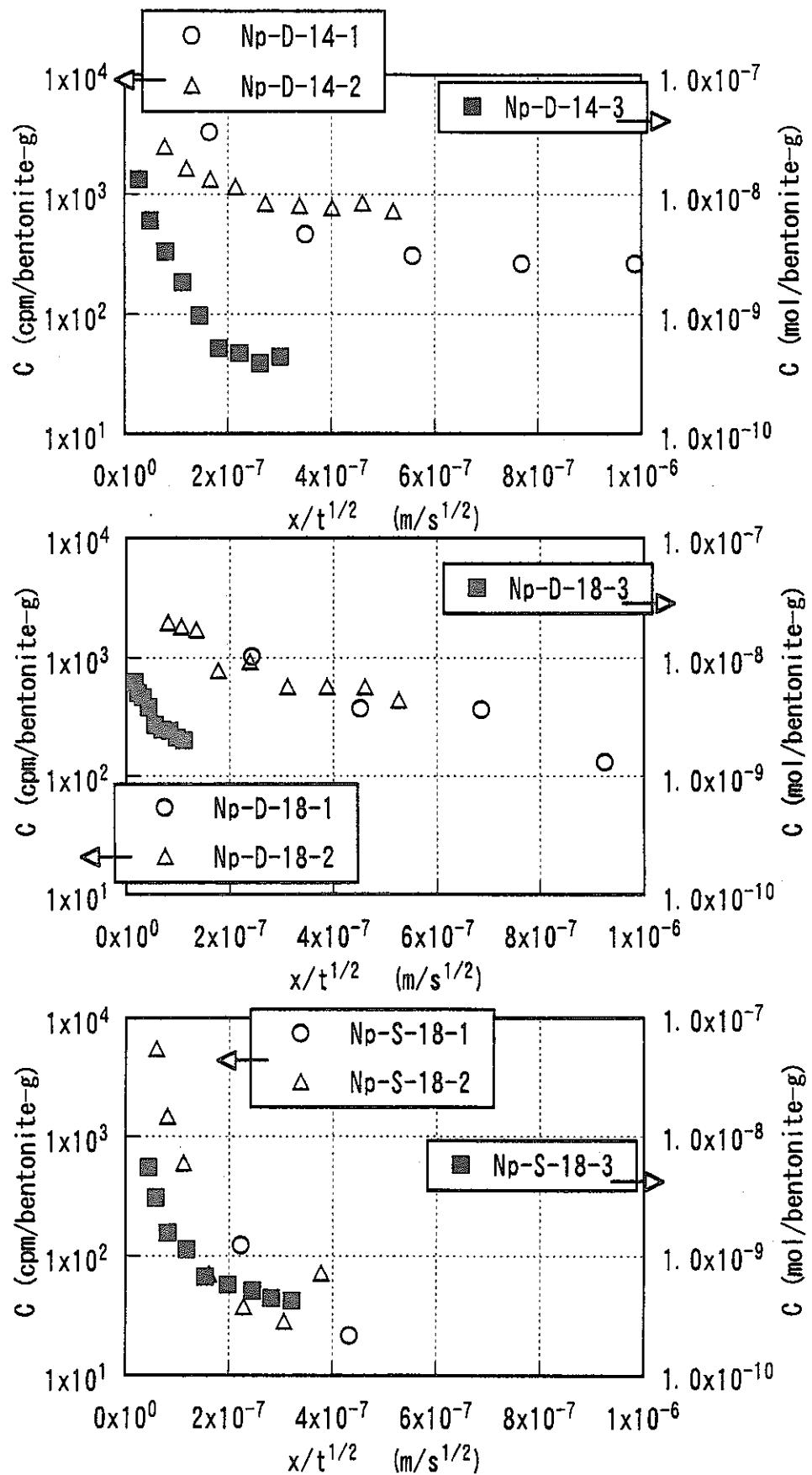


図 5.2 Np の濃度プロファイル測定結果

(上から乾燥密度1.4g/cm³純水系、乾燥密度1.8g/cm³純水系、乾燥密度1.8g/cm³海水系)

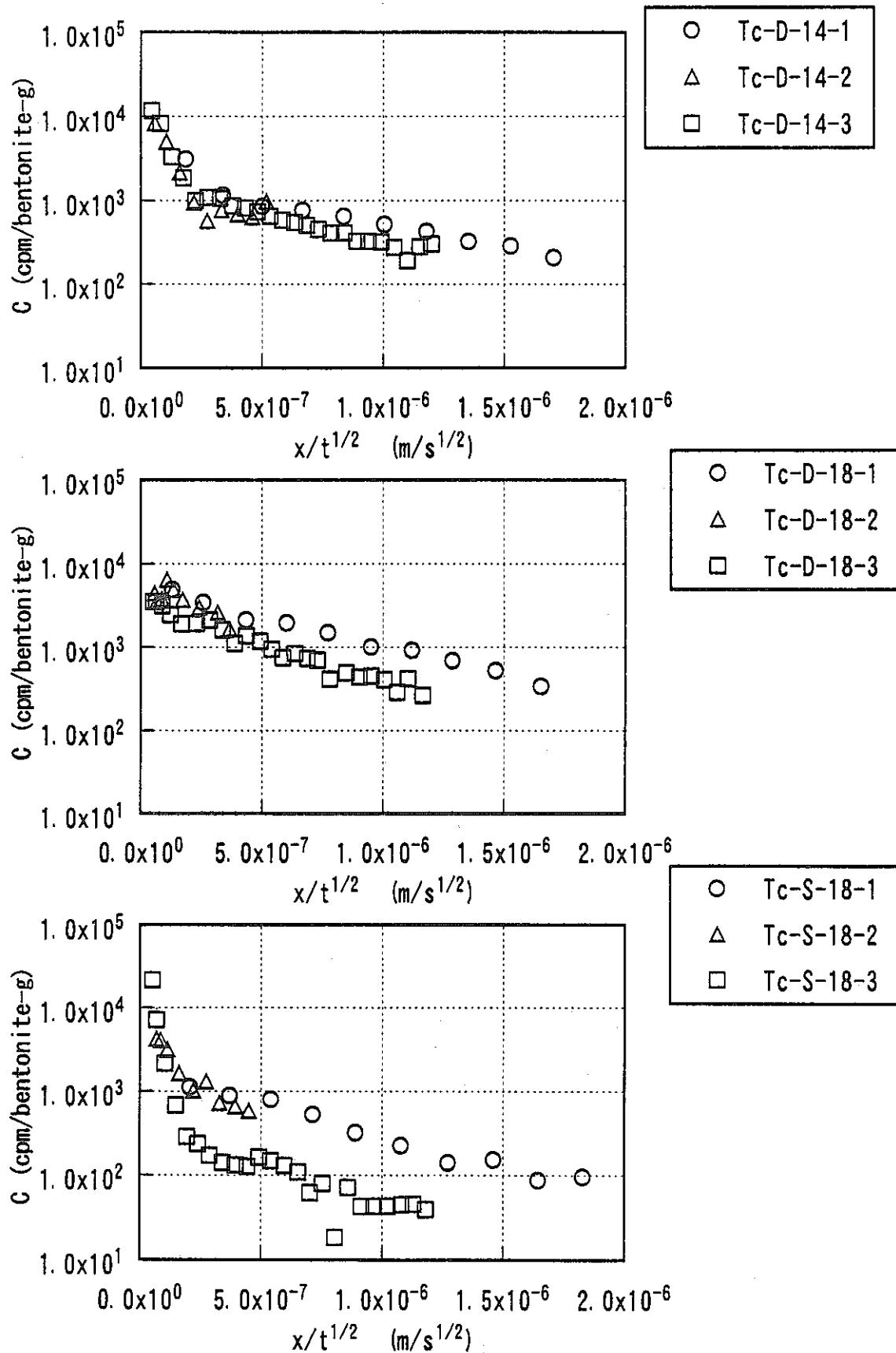


図 5. 3 Tc の濃度プロファイル測定結果

(上から乾燥密度 1.4g/cm^3 純水系、乾燥密度 1.8g/cm^3 純水系、乾燥密度 1.8g/cm^3 海水系)

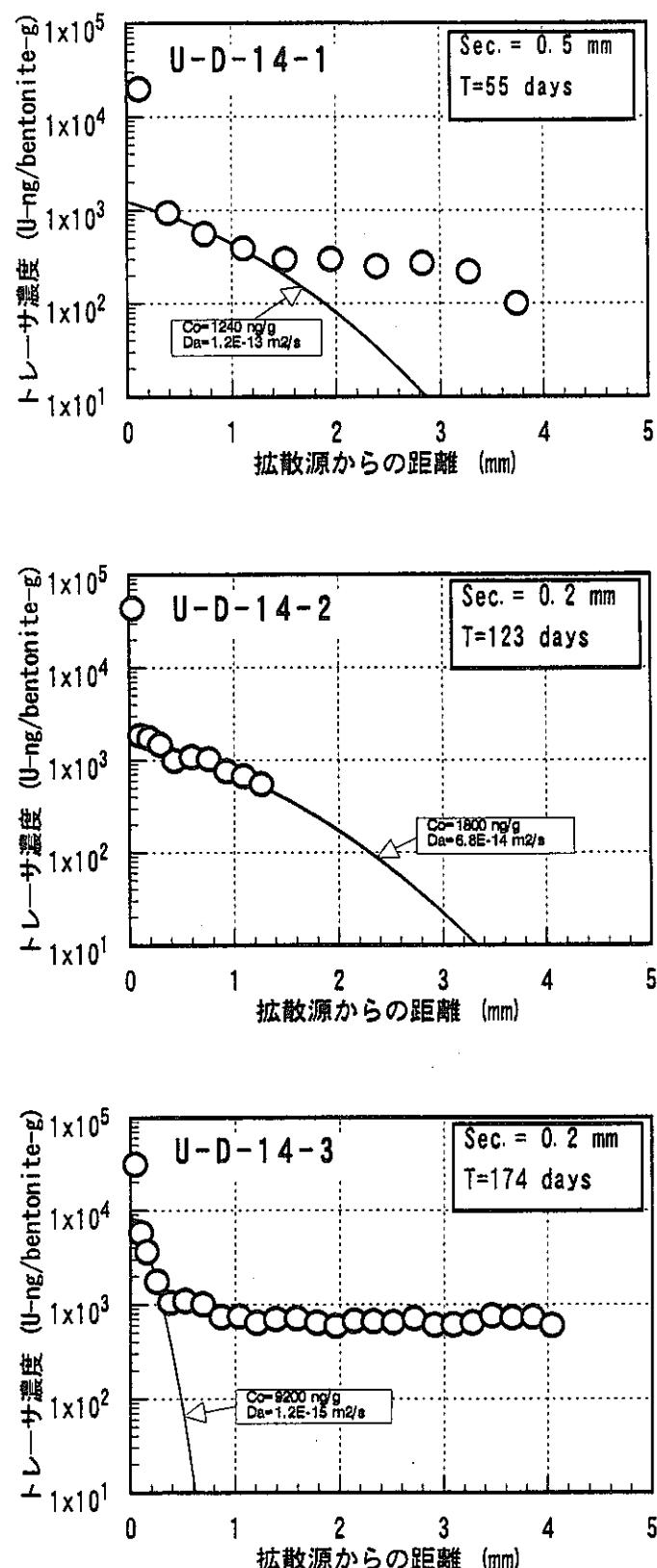


図 6. 1 (1) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化
(元素U、乾燥密度 1.4 g/cm^3 、純水系)

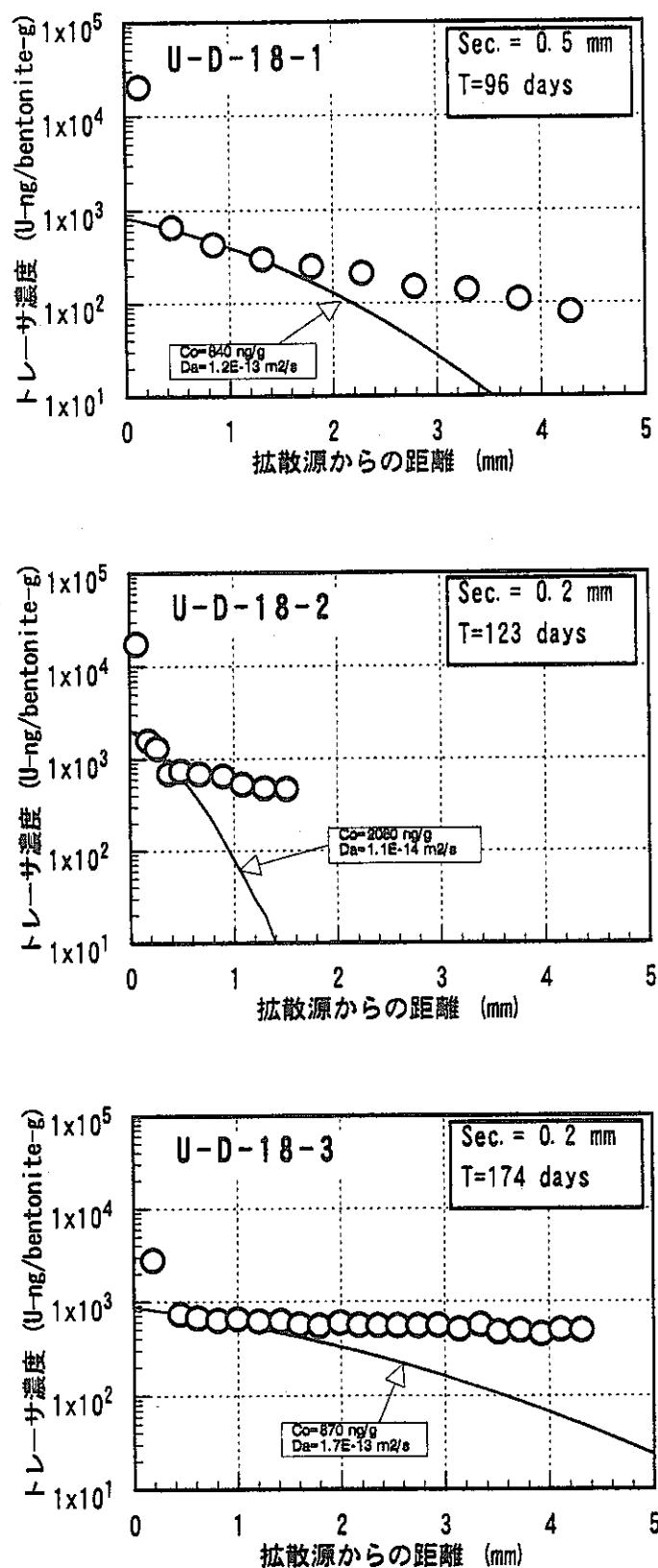


図 6. 1 (2) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化
(元素U、乾燥密度 $1.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、純水系)

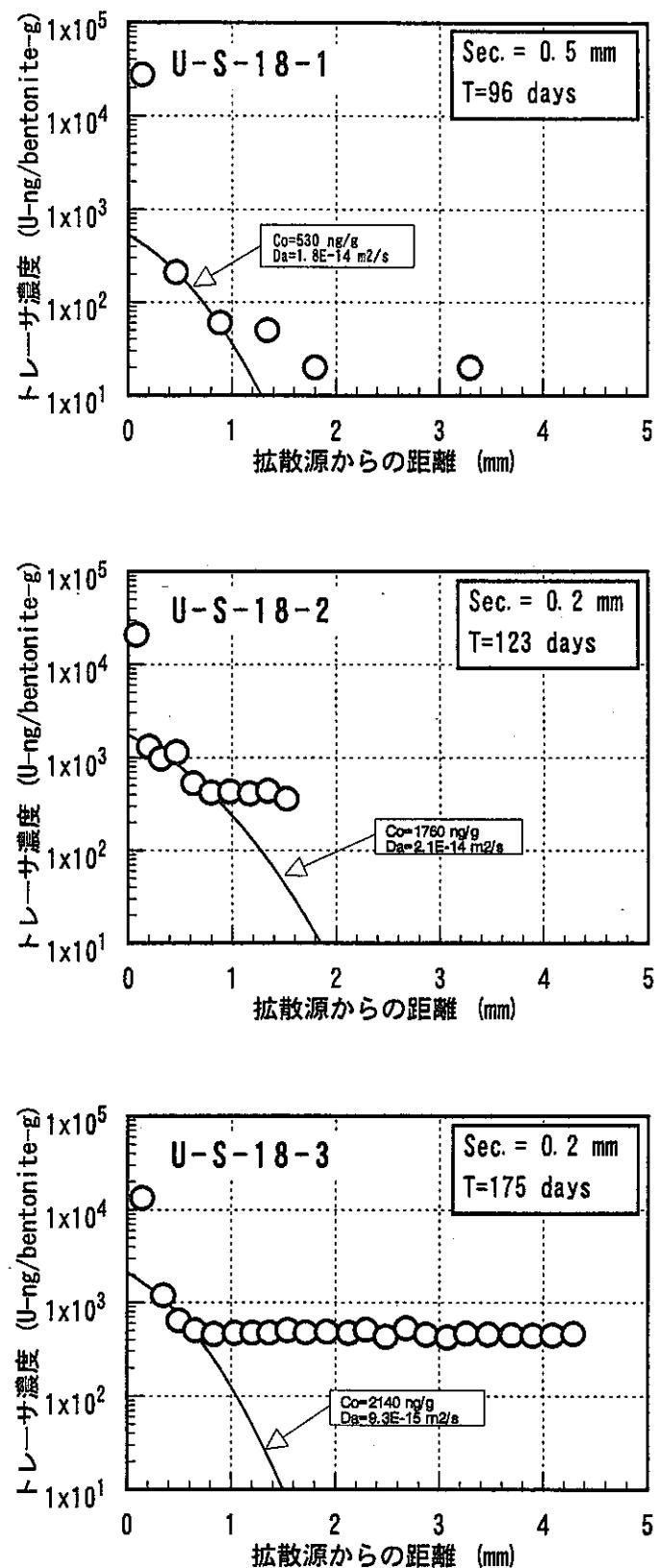


図 6. 1 (3) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化
(元素U、乾燥密度 $1.8/\text{cm}^3$ 、模擬海水系)

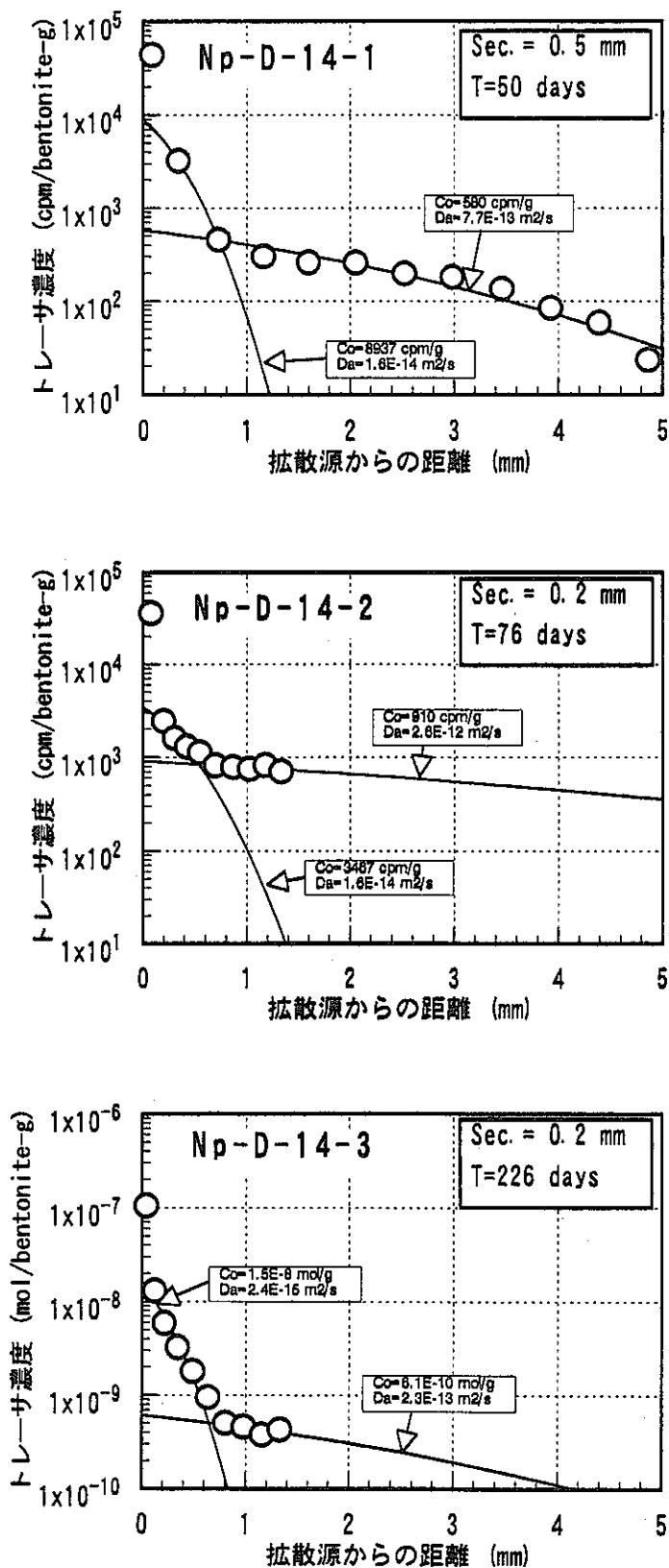


図 6. 2 (1) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化
(元素 Np、乾燥密度 1.4 g/cm^3 、純水系)

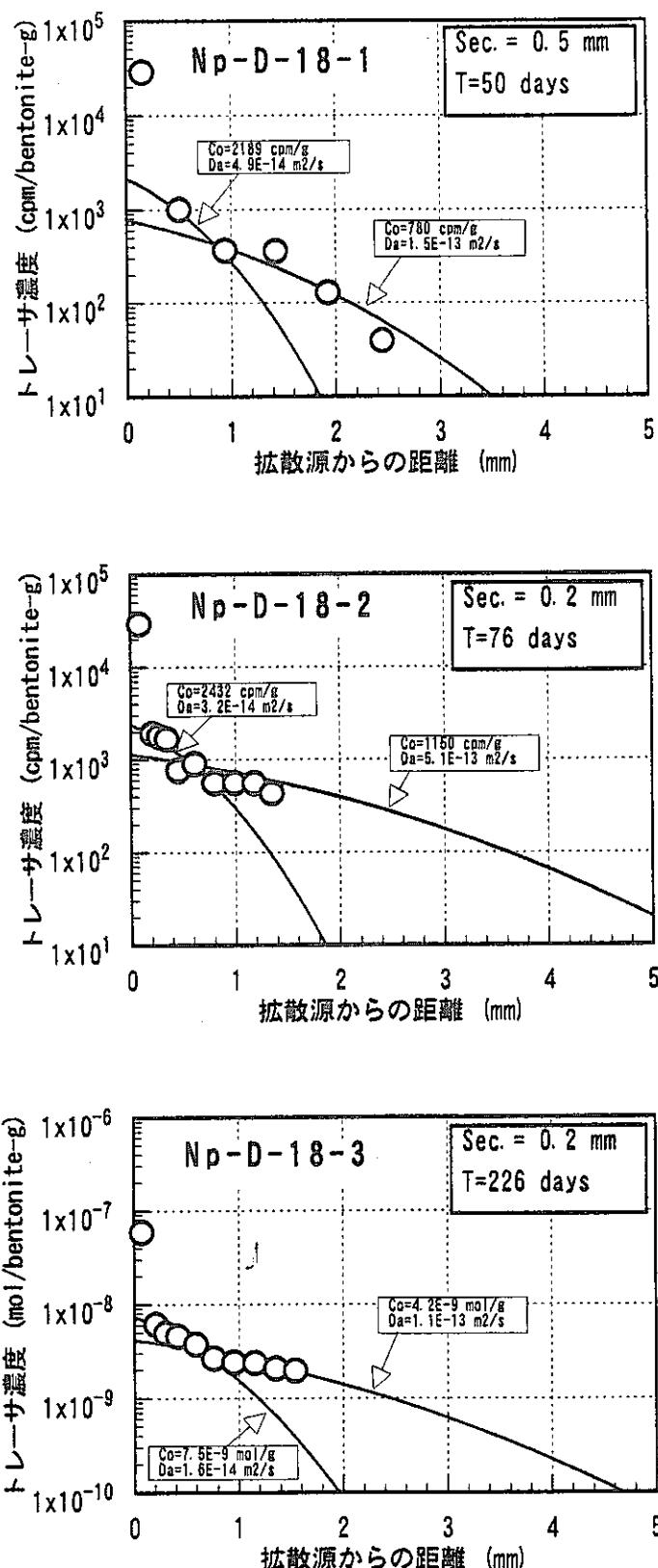


図6. 2 (2) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化
(元素N p、乾燥密度 $1.8/\text{cm}^3$ 、純水系)

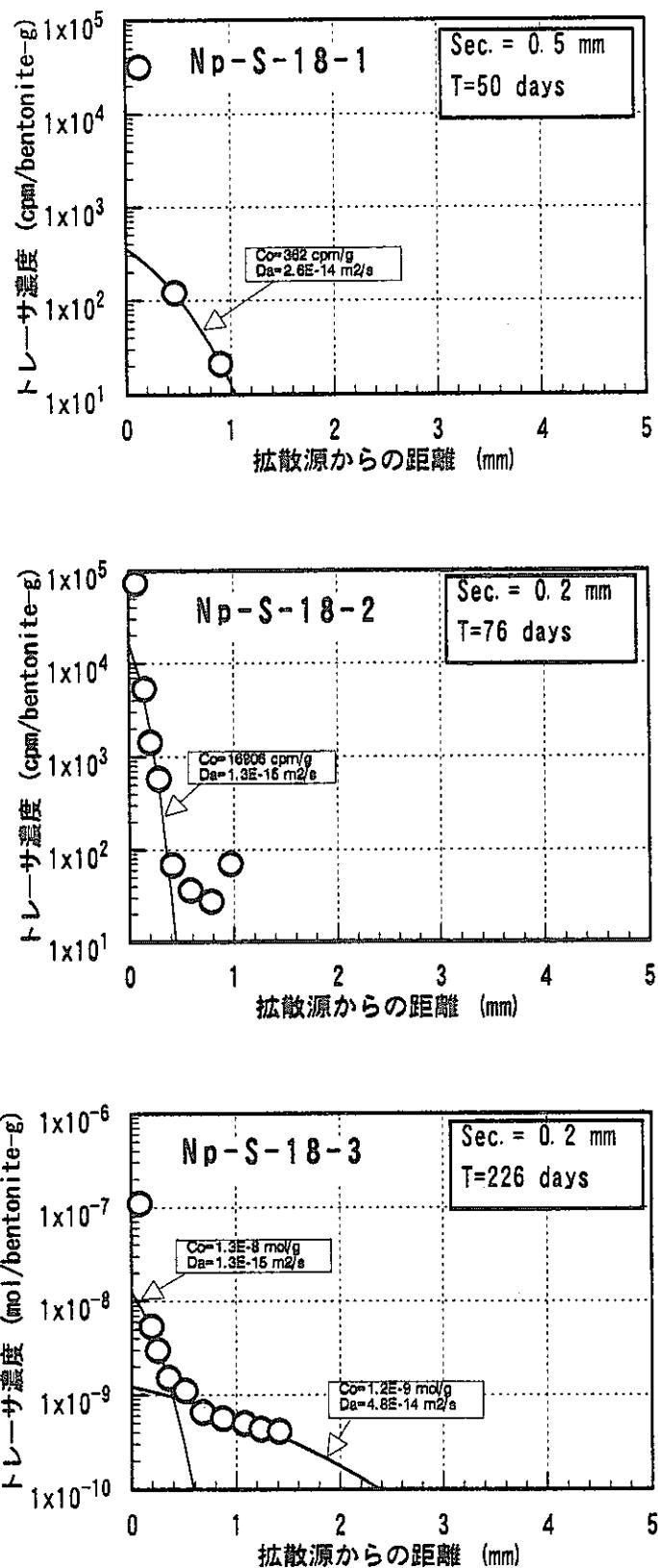


図 6. 2 (3) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化
(元素Np、乾燥密度 $1.8/\text{cm}^3$ 、模擬海水系)

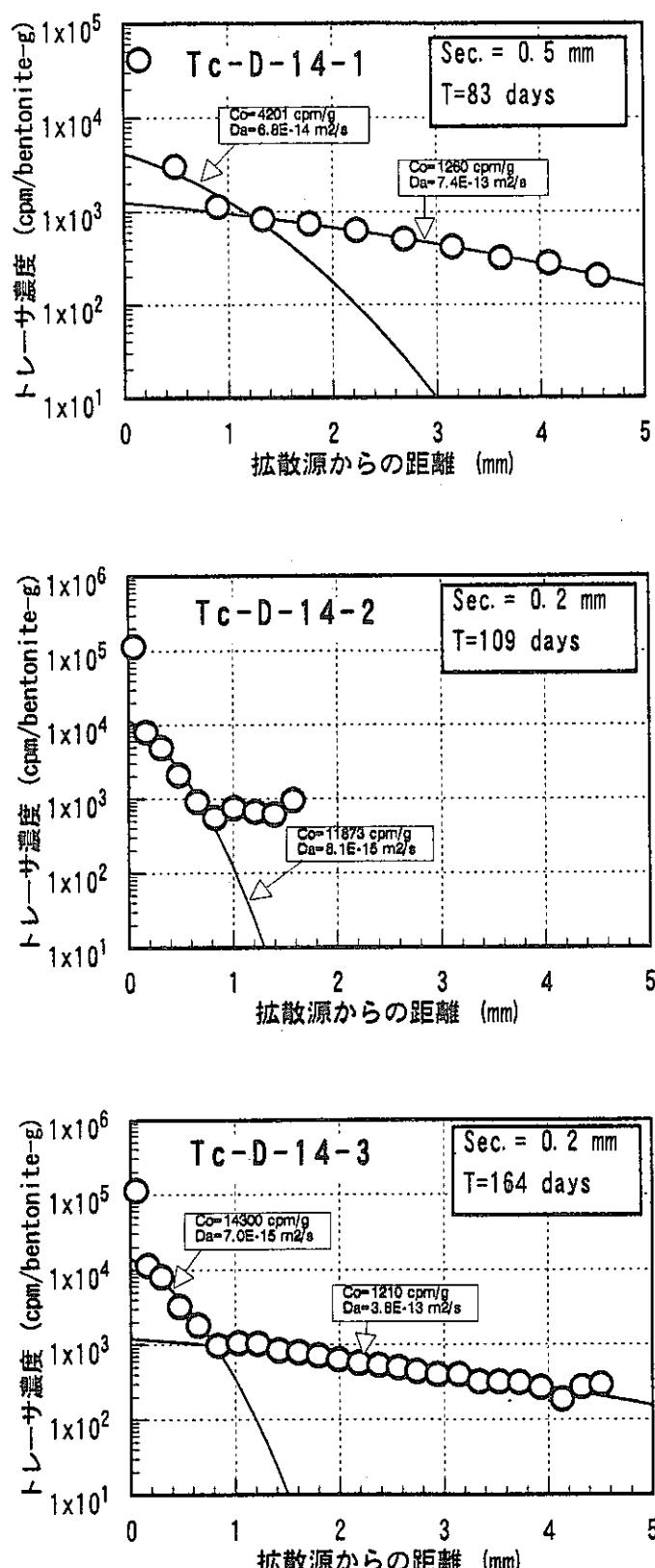


図 6. 3 (1) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化
(元素 Tc、乾燥密度 1.4 g/cm^3 、純水系)

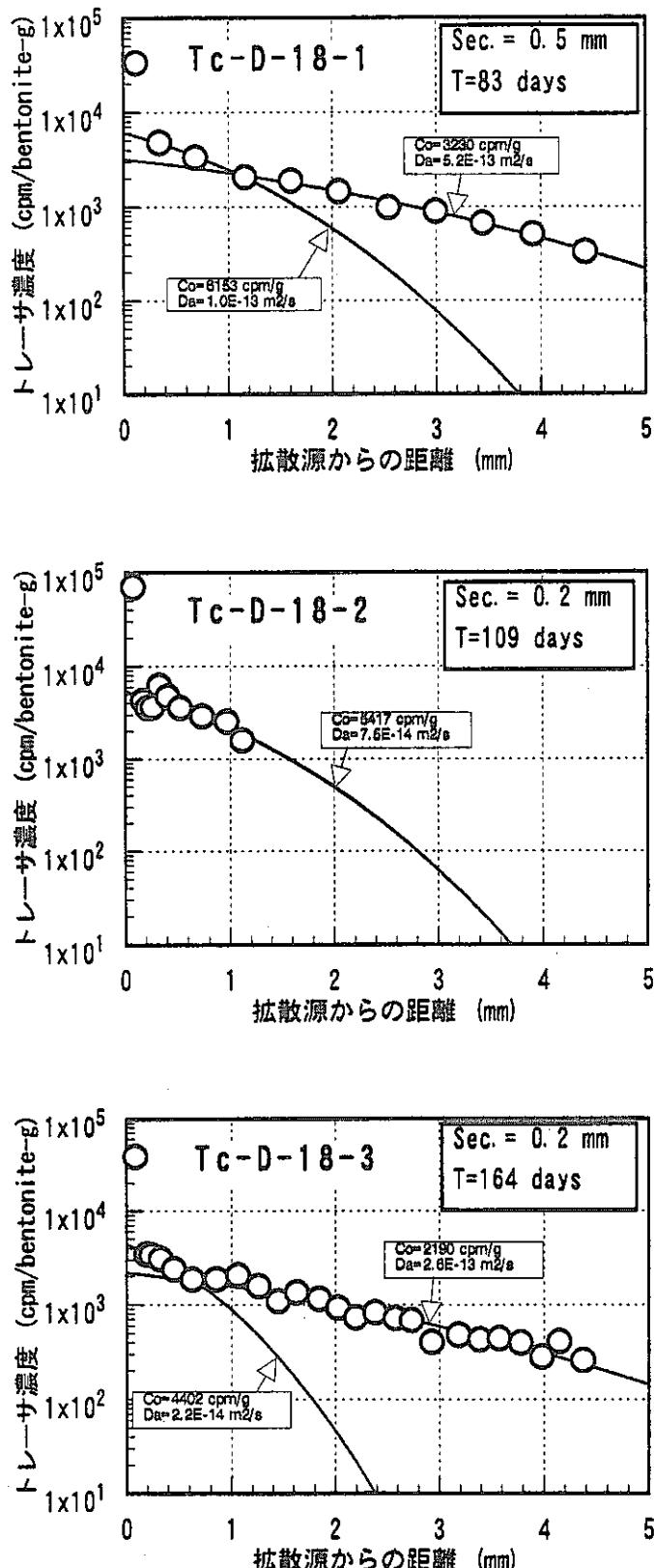


図 6. 3 (2) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化
(元素 Tc、乾燥密度1.8/cm³、純水系)

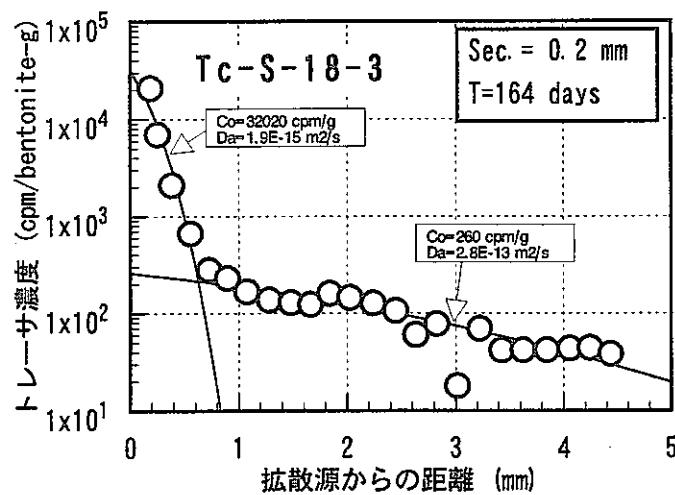
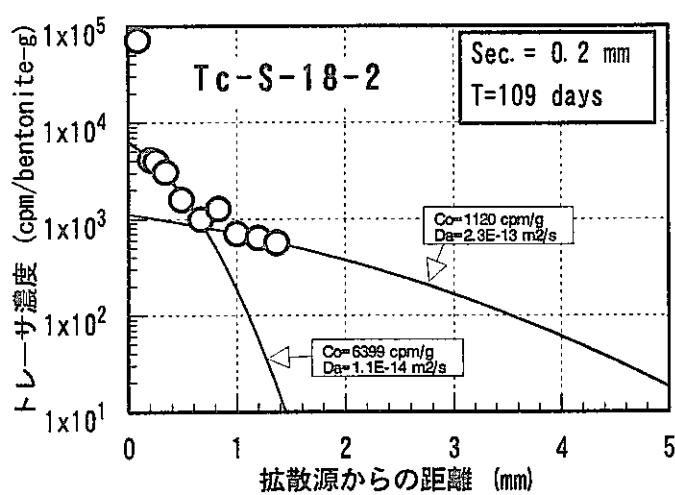
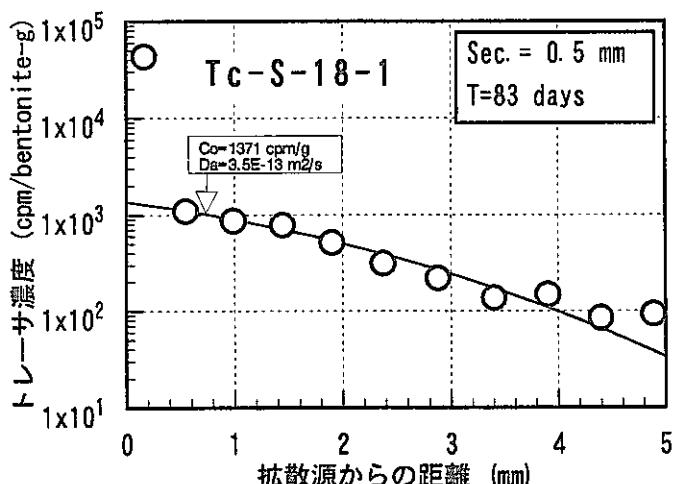


図 6. 3 (3) 拡散試験終了時の濃度プロファイルおよび解析解による最適化
(元素 Tc、乾燥密度 1.8/cm³、模擬海水系)

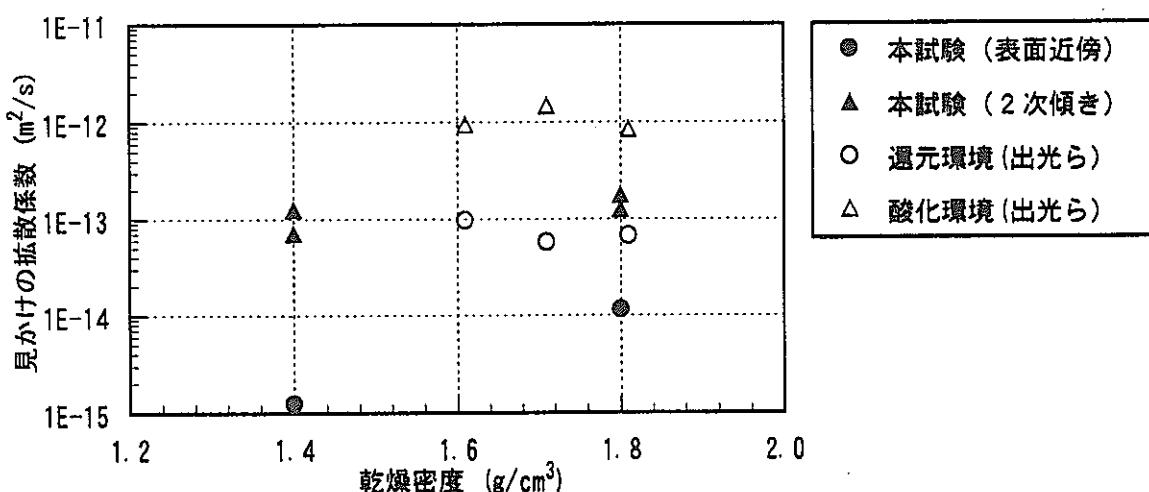


図 7. 1 Uの見かけの拡散係数の比較

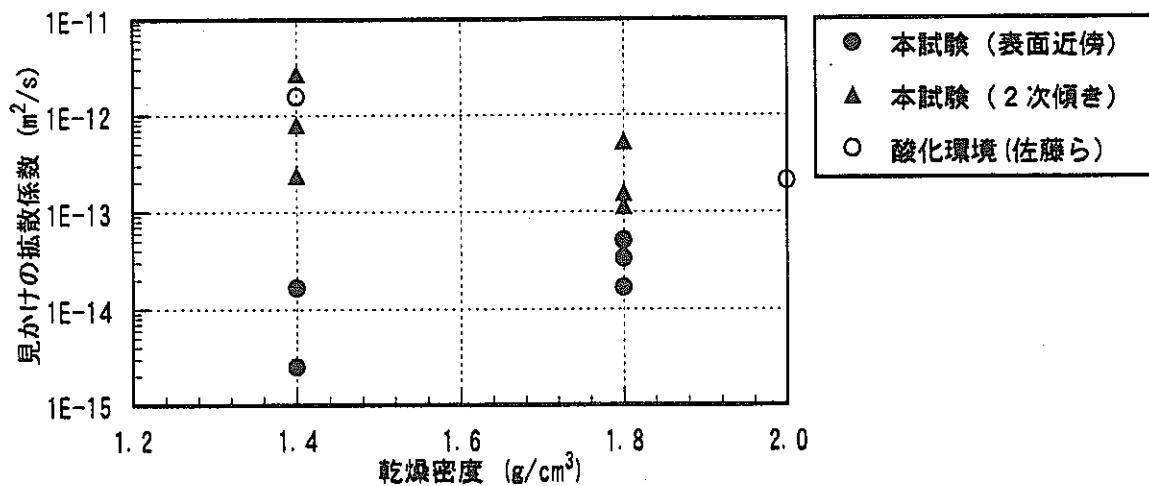


図 7. 2 Npの見かけの拡散係数の比較

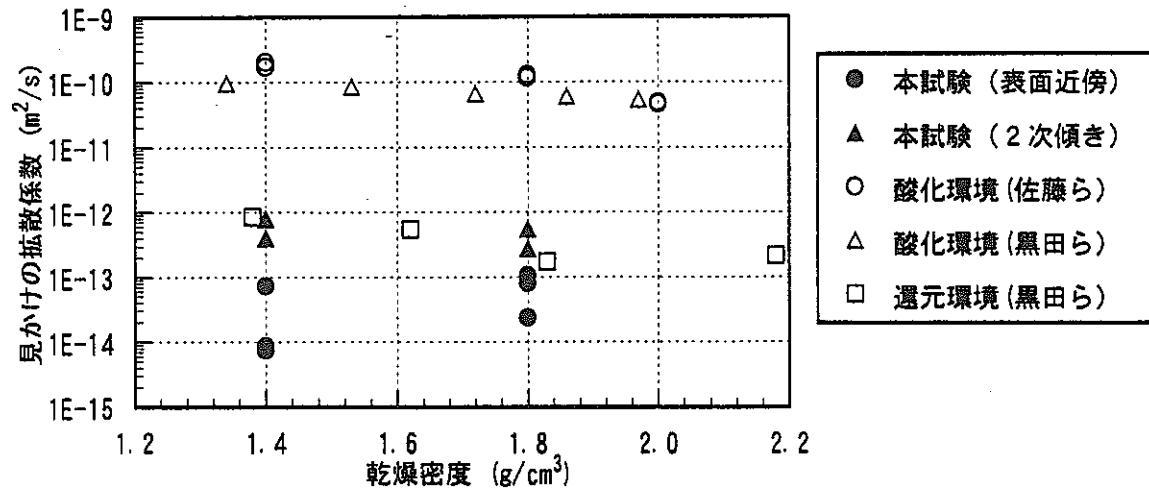


図 7. 3 Tcの見かけの拡散係数の比較