

緩衝材に関わる固溶体モデル 及び核種拡散挙動に関する研究 成果概要

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1993年 2 月

三菱マテリアル株式会社

配付限定

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配付するものです。従って、その取扱には十分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。また今回の配付目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

This document is not intended for publication. No Public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問合せは下記に願います。

〒 107 東京都港区赤坂 1 - 9 - 13

動力炉・核燃料開発事業団

技術管理部 技術情報室

配布限定

1993年2月

緩衝材に関わる固溶体モデル及び拡散挙動に関する研究

田中 皓*

要 旨

緩衝材による地下水の化学的緩衝作用及び核種の移行挙動は、いずれも高レベル放射性廃棄物処分施設の性能評価研究分野における重要な研究対象である。今年度は、化学的緩衝作用についてスメクタイトを固溶体として捉えたモデル開発のためのデータ取得に着手した。また、核種の移行挙動については、モデル確証のためのデータ取得、ベントナイトの基礎的特性の把握を行った。結果は以下の通りである。

1. 固溶体モデル開発のためのデータ取得

(1) 化学的緩衝性特性試験

イオン交換反応について、平衡定数、固相を含めた物質収支及びpHの影響の面から検討を行い、試験手法の改善及び反応における H^+ の考慮の必要性が明らかになった。

(2) スメクタイトの骨格の溶解速度に関する試験

スメクタイトをモンモリロナイト、バイデライト及びノントロナイトの固溶体と考え、Mg, Fe, Alの浸出指標としての適用性を検討した。pH中性付近における3か月、90℃までの浸出では、これら元素の有意な浸出は観察されなかった。

2. ベントナイトの空隙構造に関する検討

(1) クニゲルV 1での定常拡散試験

Tc, Cs, Raについて定常拡散試験を行い、実効拡散係数を測定した。TcとCsについては電気二重層理論からの推定と一致したが、Raでは異なる傾向が観察された。

(2) クニゲルV 1のゼータ電位測定

昨年度行ったクニピアでの表面電位測定値と同様の値が得られた。また、電解質のタイプを厳密に扱った場合と1:1型で近似した場合とで得られる表面電位がほぼ一致することが確認された。

(3) 実効拡散係数の圧密方向依存性の検討

クニゲルV 1では圧密方向依存性は認められないが、クニピアでは圧密方向と同じ方向で小さな拡散係数が得られた。この結果は、SEM観察により粒子の微視的配向で説明されることが確認された。

本報告書は、三菱マテリアル株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：040D0191

事業団担当課室及び担当者：環境技術開発推進本部 処分研究グループ 内藤守正

*原子力技術センター 技術第2部

A Study on Solid-Solution Model
and Nuclide Diffusion Behavior of Buffer Material

Hiroshi Tanaka

Abstract

Many researches have been dedicated to chemical buffering of groundwater and nuclide migration in buffer material. In this fiscal year, data acquisition has started to model chemical buffering considering smectite as a solid-solution, and has been continued to validate applicability of electrical double layer theory. Results obtained can be summarized as follows ;

1. Data acquisition for solid-solution modelling

(1) Chemical buffering characteristics experiment

Ion exchange behavior was examined on the equilibrium constants, mass balance and the effect of pH. Needs to improve the experimental technique and to include proton exchange was clarified.

(2) Smectite dissolution experiment

Considering smectite as a solid-solution of montmorillonite, beiderite and nontronite, the suitability of leached Mg, Fe and Al for dissolution measure was examined. But detectable leaching was not observed in the condition of three month exposure up to 90 °C in neutral pH.

2. Examination on the pore structure of compacted bentonite

(1) Through diffusion experiment of KUNIGEL V-1

Through diffusion experiment was carried out on Tc, Cs and Ra to measure effective diffusivities. Prediction based on diffusivity electrical double layer theory gave good agreement for Tc and Cs, while poor agreement for Ra.

(2) Zeta potential measurement on KUNIGEL V-1

Estimated surface potential had same value as KUNIPIA. The estimation showed insensitivity on electrolyte type difference between 1:1 and 1:2.

(3) Dependence of effective diffusivity on compaction direction

The difference was not observed in KUNIGEL V-1. But in KUNIPIA, smaller diffusivity was obtained in direction same as compaction. The result was supported by SEM showed microscopic particle orientation.

Work performed by Mitsubishi Materials Corporation under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No. : 040D0191

PNC Lieson : Morimasa Naito, Isolation System Research Program, Radioactive Waste Management Project

* Waste Management Technology Department, Nuclear Technology Center

目次

第1章 研究計画	1
1.1 目的	1
1.2 実施項目	1
第2章 固溶体モデル開発のためのデータ取得	3
2.1 化学的緩衝性特性試験	3
2.1.1 データ取得の考え方	3
2.1.2 化学的緩衝性特性の検討	6
2.2 スメクタイトの骨格の溶解速度に関する試験	15
2.2.1 試験方法	15
2.2.2 試験結果	16
第3章 ベントナイトの空隙構造に関する検討	21
3.1 クニゲルV1での定常拡散試験	21
3.1.1 テクネチウムの定常拡散試験	21
3.1.2 セシウムの定常拡散試験	27
3.1.3 ラジウムの定常拡散試験	30
3.1.4 まとめ	32
3.2 クニゲルV1の表面電位測定	35
3.2.1 ゼータ電位の測定	35
3.2.2 表面電位の推定	38
3.3 実効拡散係数の圧密方向依存性の検討	41
3.3.1 試験装置	42
3.3.2 試験条件	42
3.3.3 試験結果	43

表目次

Table 2.1.1	Conditions of measurement of ion exchange equilibrium constant	7
Table 2.1.2	Initial concentration of each ion	7
Table 2.1.3	Ion-exchange equilibrium constants of Na-smectite	8
Table 2.1.4	Condition of measurement of absorbed ion amount	10
Table 2.1.5	Mass balance of elements between initial and final solution	11
Table 2.1.6	Conditions of pH effective for ion exchange constant	12
Table 2.1.7	Ion exchange constants of Na-smectite at each pH	13
Table 2.2.1	Composition of Na-smectite sample	15
Table 2.2.2	Conditions of Na-smectite leaching test	16
Table 2.2.3	Results of Na-smectite leaching test	17
Table 3.1.1	Chemical composition of synthetic pore water for Kunigeru VI	22
Table 3.1.2	Effective diffusivity of Technetium in compacted bentonite	26
Table 3.1.3	Chemical composition of synthetic pore water for Kunigeru VI	27
Table 3.1.4	Effective diffusivity of Cesium in compacted bentonite	28
Table 3.1.5	Chemical composition of synthetic pore water for Kunigeru VI	30
Table 3.1.6	Effective diffusivity of Radium in compacted bentonite	31
Table 3.1.7	Effective diffusivity for Kunigel VI	33
Table 3.2.1	Results of ζ -potential measurement -Effect of suspension concentration-	36
Table 3.2.2	Chemical composition of the solution	37
Table 3.2.3	Results of ζ -potential measurement. -Effect of electrolyte concentration-	37
Table 3.3.1	Test condition of direction dependence of tracer diffusion	42
Table 3.3.2	Effective diffusivity of tritiated water with dependence of direction of tracer diffusion	44

目次

Fig. 2.1.1	Kielland plots of Na-smectite	9
Fig. 2.1.2	Effect in kielland plots with pH condition	14
Fig. 2.2.1(1)	Results of Na-smectite leaching test(pH, Eh, Na, K)	18
Fig. 2.2.1(2)	Results of Na-smectite leaching test(Ca, Al, Si)	19
Fig. 3.1.1	Schematic drawing of apparatus for steady-state diffusion test	22
Fig. 3.1.2	Schematic drawing of apparatus of High-conc. reservoir tank	23
Fig. 3.1.3	Amounts of Technetium diffusing through bentonite as a function of time	25
Fig. 3.1.4	Amounts of Cesium diffusing through bentonite as a function of time	29
Fig. 3.1.5	Amounts of Radium diffusing through bentonite as a function of time	32
Fig. 3.1.6	Relation between apparent density and effective deffusivity of Kunigel V-1	34
Fig. 3.2.1	Effect of electrilyte types on ζ -potential -Kunigel V-1-	39
Fig. 3.2.2	Effect of electrilyte types on ζ -potential -Kunipia F-	40
Fig. 3.3.1	Relation between the direction of sample compression and tracer diffusion	41
Fig. 3.3.2	Relation between apparent dry density of bentonite and effective diffusivity of tritiated water	45

第1章 研究計画

1.1 目的

緩衝材による地下水の化学的緩衝作用は、主要構成成分である粘土鉱物（スメクタイト鉱物）のイオン交換反応及び構成鉱物の溶解挙動により支配される。また、核種の移行挙動は、核種と緩衝材との相互作用及び拡散媒体である緩衝材の空隙特性によって支配される。

本年度は昨年度まで実施してきた空隙特性に関する研究を継続するとともに、化学的緩衝作用に関してモンモリロナイトを固溶体として捉えたモデル開発のためのデータ取得に着手した。

1.2 実施項目

1.2.1 固溶体モデル開発のためのデータ取得

緩衝材として使用されるベントナイトの化学的緩衝性を検討するためには、まず主成分であるスメクタイトについてイオン交換特性を把握することが必要である。本年度は、スメクタイトを固溶体として捉えるモデル開発に着手するにあたり、ベントナイトから精製したスメクタイトを用いた、①化学的緩衝特性試験、②スメクタイトの骨格の溶解速度に関する試験、を実施した。

(1) 化学的緩衝特性試験

ベントナイトの化学的緩衝性を検討するためには、主成分であるスメクタイトのイオン交換特性を把握することが必要である。本試験ではNa型スメクタイトを選定し、イオン交換平衡定数及び選択係数等固溶体モデル開発のために必要な特性データを取得するとともに、その測定手法についても検討した。

(2) スメクタイトの骨格の溶解速度に関する試験

スメクタイトは端成分鉱物（モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト）の固溶体である。スメクタイトの浸出試験を行い、各端成分鉱物からの浸出する元素濃度を測定し、端成分鉱物の溶解速度について検討を行った。

1.2.2 ベントナイトの空隙構造に関する検討

圧密ベントナイト中の空隙は、その物理的形狀とともに核種の静電気相互作用を加味した実効空隙として捉えることが重要である。今年度は、①理論を確証・構築するための新たなデータの取得、②試験条件（圧密方向）の影響についての検討、を行なった。

(1) クニゲルV 1での T_c 及び C_s の定常拡散試験

クニゲルV 1を対象に T_c 及び C_s の実行拡散係数を測定した。

(2) クニゲルV 1の表面電位測定

電気二重層理論を用いて拡散係数を解析するために、クニゲルV 1のゼータ電位を測定し、その値から表面電位の推定を行なった。

(3) 実効拡散係数の圧密方向依存性の検討

トリチウム水をトレーサとしてベントナイトの密方向に着目した実効拡散試験を実施した。

第2章 固溶体モデル開発のためのデータ取得

2.1 化学的緩衝性特性試験

Na型スメクタイトを対象に K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H^+ とのイオン交換平衡定数及び選択係数等の特性データの取得方法を検討するとともに測定を行った。

2.1.1 データの取得の考え方^{1), 2)}

Na型スメクタイトのイオン交換平衡反応を2.1.1式のように仮定する。

スメクタイトに結合しているイオンをA、溶液中に存在するイオンをBとし、それぞれのイオンの電荷を Z_A 、 Z_B とする。Xはスメクタイトの構造式をその電荷の量が1になるように規格化したものとして表す。



MX_{Z_M} : イオンが吸着している固相 (スメクタイト相)

MCl_{Z_M} : 塩化物の溶液種

Z_M : イオンの電荷数

(1) 各定数の定義と関係

(a) イオン交換平衡定数 (K_{ex})

イオン交換平衡定数は2.1.2式で定義される。

$$K_{ex} = \frac{[BX_{Z_B}(s)]^{Z_A} [ACl_{Z_A}(aq)]^{Z_B}}{[AX_{Z_A}(s)]^{Z_B} [BCl_{Z_B}(aq)]^{Z_A}} \quad (2.1.2)$$

[] : 活量

(b) 選択係数 (K_G)

イオン交換平衡定数を当量分率を用いて表し、固相の活量を1と仮定した場合を選択係数 K_G として定義する。

$$K_G = \frac{E_B^{Z_A} [ACl_{Z_A}]^{Z_B}}{E_A^{Z_B} [BCl_{Z_B}]^{Z_A}} \quad (2.1.3)$$

E_M : 固相に吸着したイオンの当量分率

(2) 各定数の求め方

(a) 固相中のイオンの当量分率 (E_B)

イオン交換平衡後の固相中のイオンの当量分率 E_B は2.1.4 式により算出した。

$$\begin{aligned}
 E_B &= \frac{Z_B q_B}{Z_A q_A + Z_B q_B} \\
 &= \frac{Z_B q_B}{CEC} \\
 &= \frac{Z_B [C_0(B) - C(B)] \times V / M}{CEC} \quad (2.1.4)
 \end{aligned}$$

q_M : 固相に吸着されているイオンの濃度 (mol/kg)
 C_0 : 初期の溶液中のイオンの当量濃度 (eq/l)
 C : 平衡後の溶液中のイオンの当量濃度 (eq/l)
 V : 液相の体積 (l)
 M : 固相の質量 (g)
 CEC : 陽イオン交換容量 (eq/g)

(b) 液相中のイオンの活量

液相中のイオンの平均活量係数 (γ_{MCl}) はDaviesの式により求めた。

$$\log \gamma_{MCl} = -A \left| Z_+ Z_- \right| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 I \quad (2.1.5)$$

I : イオン強度

(c) イオン交換平衡定数 (K_{ex})

イオン交換平衡定数 (K_{ex}) は、選択係数 ($\ln K_G$) を交換イオンの固相中の当量分率 (E_B) で積分することにより得られる。よって、2.1.6 式により求めた。

$$\begin{aligned}
 \ln K_{ex} &= \ln K_G - [\ln K_G - (Z_A - Z_B)] + \int_0^1 \ln K_G dE_B \\
 &= (Z_A - Z_B) + \int_0^1 (\ln K_G) dE_B \quad (2.1.6)
 \end{aligned}$$

(d) 反応自由エネルギー (G_r)

反応自由エネルギー (G_r) は2.1.7 式により求めた。

$$G_r = -RT \ln K_{eq} \quad (2.1.7)$$

R : 気体定数 (8.314 J/mol/K)

T : 絶対温度 (298.1 K)

2.1.2 化学的緩衝性特性の検討

(1) イオン交換平衡定数の測定

(a) 目的

Na型スメクタイトと K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H^+ イオンのイオン交換平衡定数を取得することを目的とした。

(b) 試験方法

Na型スメクタイト試料は、動燃事業団から支給されたものを用いた。

試験はバッチ法により行い、固液比は1.00g/100ml に設定した。溶液中の K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H^+ イオン濃度は、 KCl 、 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 HCl を用いて調整し、さらにイオン強度調整剤として $NaCl$ を0.1mol/l 加えた。

Na型スメクタイトを試験溶液に接液後、スターラで24時間攪拌後、24時間の静置を行った。pHを測定後、溶液を採取して遠心分離（20000rpm, 90分）を行い、上澄液を分画分子量10000 の加圧式限外ろ過フィルター（ミリポア社、TGC-1 型）を用いてろ過を行った。Na型スメクタイトの陽イオン交換容量はセミマイクロショーレンベンガー法により測定した。Na型スメクタイトのイオン交換平衡定数の測定条件を表2.1.1 及び表2.1.2 にまとめた。

イオン交換平衡定数（ K_{ex} ）は、Kjellandプロット（固相中の交換イオンの当量分率（ E_B ）と選択係数（ K_{ex} ）のプロット）を行い、2.1.6 式により算出した。

Table.2.1.1 Conditions of measurement of ion exchange equilibrium constant

項目	測定条件
固相試料	Na型スメクタイト
交換性イオン種	K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+
交換性イオンの濃度	表2.1.2 参照
固液比	1.0g/100ml
接触時間	48時間 (振とう24時間)
温度	室温 ($20 \pm 5^\circ C$)
固液の分離	遠心分離 + 限外ろ過 (分画分子量 10000)
分析方法	Na, K ----- 原子吸光法 Ca, Mg ----- ICP分析法 H^+ ----- pH測定
繰り返し試験数	1回/条件

Table.2.1.2 Initial concentration of each ion

初期溶液中の 当量濃度 (eq/ℓ)	K^+ (KCl)	Ca^{2+} ($CaCl_2$)	Mg^{2+} ($MgCl_2$)	H^+ (HCl)
0.0005	○	○	○	○
0.001	○	○	○	○
0.002	○	○	○	○
0.005	○	○	○	○
0.01	○	○	○	○
0.02	○	○	○	○
0.05	○	○	○	○
0.1	○	○	○	○

(d) 測定結果

Na型スメクタイトの陽イオン交換容量は 108meq/100gであった。

Kiellandプロットを図2.1.1 に示し、イオン交換平衡定数を求めた結果を表2.1.3 に示す。

Table 2.1.3 ion-exchange equilibrium constants of Na-smectite

項目		$\frac{\text{K-smec}+\text{Na}}{\text{Na-smec}+\text{K}}$	$\frac{\text{Ca-smec}+\text{Na}}{\text{Na-smec}+\text{Ca}}$	$\frac{\text{Mg-smec}+\text{Na}}{\text{Na-smec}+\text{Mg}}$	$\frac{\text{H-smec}+\text{Na}}{\text{Na-smec}+\text{H}}$
$\text{Ln}K_{ex}$	測定値	0.59	1.08	0.68	2.26
	文献値 ²⁾	0.53~1.40	0.06~0.17	——	0.44~0.67*
ΔG_r (KJ/mol)	測定値	-1.47	-2.68	-1.69	-5.60
	文献値 ²⁾	-1.30~-3.48	-0.25~-0.84	——	-1.01~-1.55*

注) 文献値はモンモリロナイトによるデータ

* : H 型モンモリロナイトに Na^+ を交換させて得た値の逆算値

Na型スメクタイトのイオン交換平衡定数は、 $\text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ の順に高かった。

本試験で得られたNa型スメクタイトのイオン交換平衡定数と文献値の比較を行った。文献値はモンモリロナイトについて得られている値である。文献値はモンモリロナイトの種類及び初期溶液濃度等の測定条件により、大きな範囲を持って示されている。 H^+ イオン交換反応定数の文献値は、H 型モンモリロナイトから得られたNaのイオン交換反応定数から逆算したものである。

今回の測定値が文献値の範囲と一致したのは K^+ のみである。 Ca^{2+} と H^+ については文献値よりもかなり大きな値となっている。 H^+ については、陽イオン交換サイト以外への吸着があるものと考えられるため、H 型ベントナイトを用いる等、さらに試験手法を含めた検討が必要であるものと考えられる。

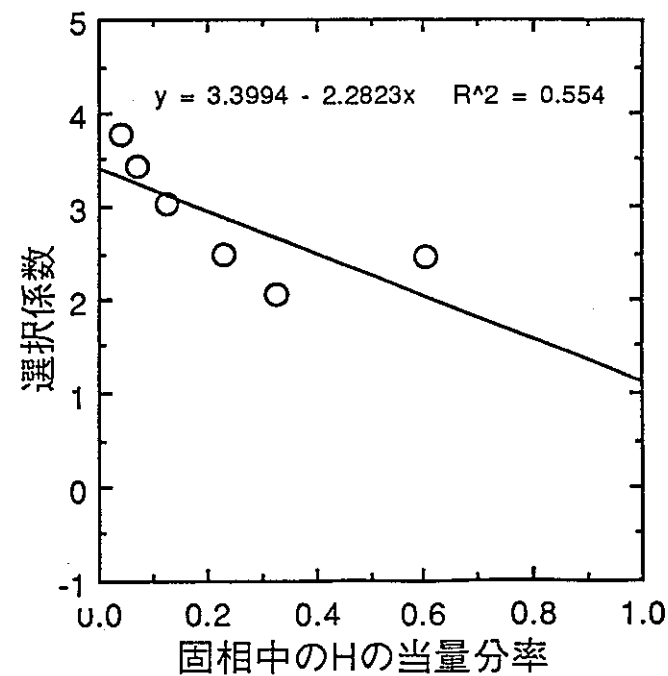
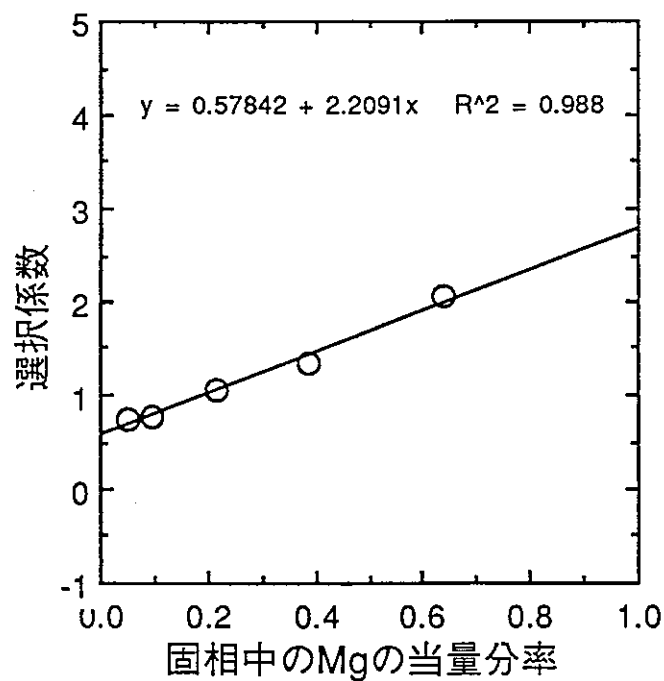
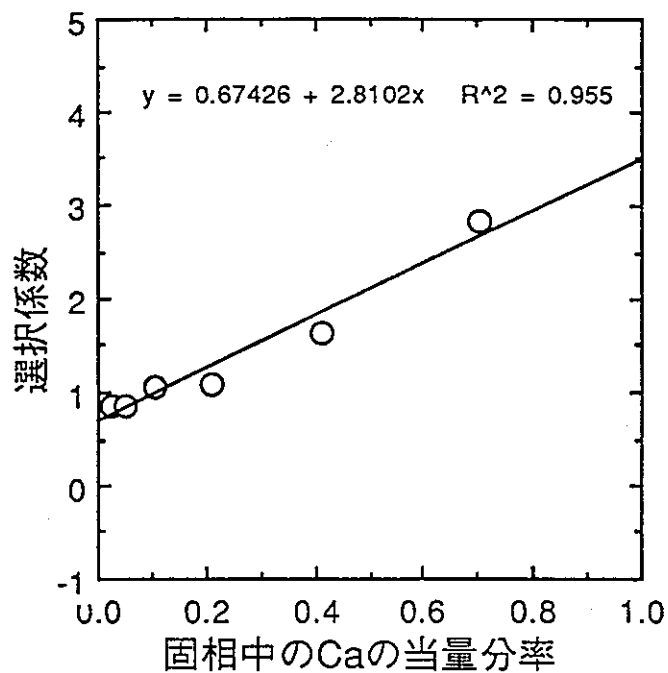
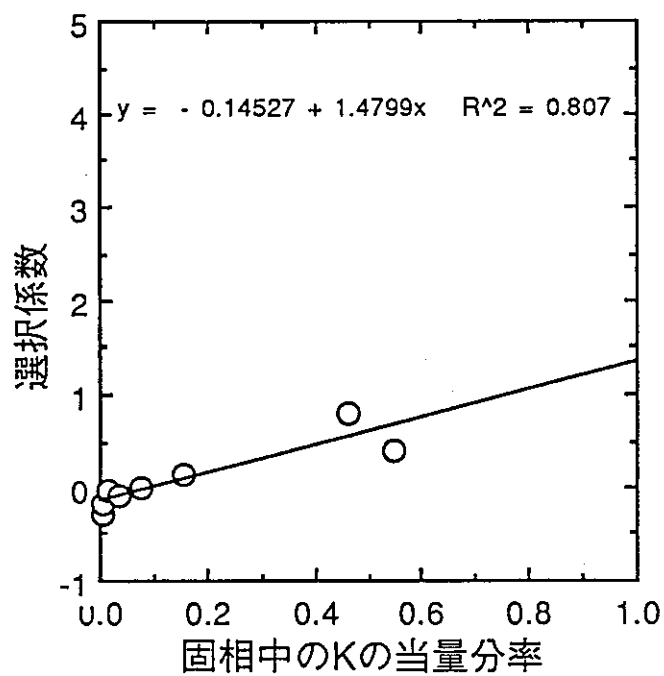


Fig.2.1.1 Kielland plots of Na-smectite

(2) 固相に吸着したイオンの収支の検討

(a) 目的

イオン交換平衡定数試験では、溶液中からNa型スメクタイトに吸着したイオン量を溶液中での濃度変化から評価した。イオン交換平衡定数の測定手法としての妥当性を確認することを目的として、平衡後のNa型スメクタイトに吸着しているイオンを直接定量し、収支の検討を行った。

(b) 試験方法

試験条件はイオン交換平衡定数測定試験に基づき、各交換性イオン種についてそれぞれ3点の濃度条件を設定した。

試験方法は、イオン交換平衡定数測定試験と同様とし、Na型スメクタイト中のイオン量は、HFを用いて全量溶解して測定した。試験マトリクスを表2.1.4に示す。

Table 2.1.4 Condition of measurement of absorbed ion amount

初期溶液中 の当量濃度 (eq/l)	K ⁺ (KCl)	Ca ²⁺ (CaCl ₂)	Mg ²⁺ (MgCl ₂)	H ⁺ (HCl)
0.001	○	○	○	○
0.01	○	○	○	○
0.1	○	○	○	○

(c) 試験結果

初期溶液中の元素の量と吸着後に測定された元素の総量を求め、表2.1.5に示した。初期溶液中の元素の量に対する吸着後に定量された元素の量の比を収率とした。

K及びCaの収率はほぼ100±10%以内であった。このことから、K及びCaについては、溶液の濃度変化から固相の吸着量を評価した本試験方法は妥当な方法であるものと判断できた。

Mgについては初期濃度が低くなるに従い収率は大きく低下した。この原因は不明であるが、可能性としては限外ろ過で除去されたコロイドの影響が考えられる。

Table 2.1.5 Mass balance of elements between initial and final solution

イオン 交換 反応	元素	初期の元素 存在量(a) (mol)	吸着後の元素存在量			収率 (b)/(a) (%)
			液相存在量 (mol/100ml)	固相吸着量 (mol/g)	合計量(b) (mol)	
Na $\rightleftharpoons$ K	K ⁺	1.0×10^{-4}	9.2×10^{-5}	1.9×10^{-5}	1.10×10^{-4}	111
		1.0×10^{-3}	9.2×10^{-4}	1.8×10^{-4}	1.10×10^{-3}	110
		1.0×10^{-2}	9.4×10^{-3}	8.9×10^{-4}	1.03×10^{-2}	103
	Na ⁺	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	-2.2×10^{-4}	0.98×10^{-2}	98
		1.0×10^{-2}	1.1×10^{-2}	-4.2×10^{-4}	1.06×10^{-2}	106
		1.0×10^{-2}	1.2×10^{-2}	-7.5×10^{-4}	0.45×10^{-2}	113
Na $\rightleftharpoons$ Ca	Ca ²⁺	5.0×10^{-5}	2.3×10^{-5}	2.2×10^{-5}	4.5×10^{-5}	90
		5.0×10^{-4}	2.8×10^{-4}	1.7×10^{-4}	4.5×10^{-4}	90
		5.0×10^{-3}	4.2×10^{-3}	3.6×10^{-4}	4.56×10^{-3}	91
	Na ⁺	1.0×10^{-2}	9.7×10^{-3}	-7.6×10^{-5}	9.62×10^{-3}	96
		1.0×10^{-2}	1.1×10^{-2}	-4.0×10^{-4}	1.06×10^{-2}	106
		1.0×10^{-2}	1.2×10^{-2}	-8.5×10^{-4}	1.12×10^{-2}	112
Na $\rightleftharpoons$ Mg	Mg ²⁺	5.0×10^{-5}	2.4×10^{-5}	-1.5×10^{-5}	0.9×10^{-5}	18
		5.0×10^{-4}	2.9×10^{-4}	8.5×10^{-5}	3.75×10^{-4}	75
		5.0×10^{-3}	4.3×10^{-3}	3.0×10^{-4}	4.6×10^{-3}	92
	Na ⁺	1.0×10^{-2}	9.7×10^{-3}	-1.8×10^{-4}	9.52×10^{-3}	95
		1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	-4.3×10^{-4}	0.96×10^{-2}	96
		1.0×10^{-2}	1.1×10^{-2}	-8.3×10^{-4}	1.02×10^{-2}	102
Na $\rightleftharpoons$ H	Na ⁺	1.0×10^{-4}	9.7×10^{-3}	-1.6×10^{-4}	0.95×10^{-2}	95
		1.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	-3.5×10^{-4}	0.97×10^{-2}	97
		1.0×10^{-2}	1.1×10^{-2}	-6.2×10^{-4}	1.04×10^{-2}	104

(3) pHの影響確認試験

(a) 目的

イオン交換平衡定数の測定条件のうち、pHによる影響について調べるため、Na型スメクタイトと K^+ のイオンの交換反応について確認試験を行った。

(b) 試験方法

試験条件はイオン交換平衡定数測定試験と同様とし、初期溶液のpH条件のみ、HCl及びKOHを用いてpH3及び11に調整した。KOHを加える場合には、Kの初期濃度が設定値となるようにKClの添加量を補正した。試験マトリクスを表2.1.6に示す。

Table 2.1.6 Conditions of pH effective for ion exchange constant

初期溶液の K 濃度 (mol/ℓ)	pH 3	pH無調整	pH11
0.0005	○	○	○
0.001	○	○	○
0.002	○	○	○
0.005	○	○	○
0.01	○	○	○
0.02	○	○	○
0.05	○	○	○
0.1	○	○	○

(c) 試験結果

各pH条件で得られたKiellandプロットを図2.1.2に示す。また、イオン交換平衡定数を求めた結果を表2.1.7に示す。

表2.1.7より、pH条件により得られるKのイオン交換平衡定数に差があることが認められた。pH3～5の範囲ではイオン交換平衡定数の差は小さいが、高pH条件ではイオン交換平衡定数が大きくなる傾向にあった。

この原因として、pHが低い場合には K^+ よりも吸着しやすい（イオン交換平衡定数大きい） H^+ の存在量が増えるため、 K^+ のイオン交換反応が阻害されることが考えられる。

Table.2.1.7 Ion exchange constants of Na-smectite at each pH

項 目	pH 3 (pH3.0~3.3)	無調整 (pH4.4~4.7)	pH11 (pH10.8~11.0)
$\text{Ln}K_{ex}$	0.72	0.59	1.46
ΔG_r (kJ/mol)	-1.77	-1.47	-3.62

(4) まとめ

(a) イオン交換反応定数の測定

Na型スメクタイトを対象にバッチ式吸着試験を行い、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H^+ のイオン交換平衡定数を測定した。その結果、イオン交換平衡定数 ($\text{Ln}K_{ex}$) はそれぞれ、0.59, 1.08, 0.68, 2.26であった。Na型スメクタイトのイオン交換平衡定数とモンモリロナイトについて得られている文献値と比較した結果、一致したのは K^+ のみであり、 Ca^{2+} と H^+ では文献値よりも大きな値であった。

(b) 固相に吸着したイオンの収支の検討

イオン交換平衡定数を測定するために行ったバッチ式吸着試験について、試験終了後に固相試料を分析して、吸着したイオンの収支を検討した。その結果、K 及び Ca の収支はほぼ一致し、K 及び Ca については溶液の濃度変化から固相の吸着量を評価する本試験方法の妥当性を確認した。Mg については初期濃度が低くなるに従い収支は大きく低下した。この原因は不明であるが、可能性としては限外ろ過で除去されたコロイドの影響が考えられた。

(c) pH による影響確認試験

イオン交換平衡定数を測定する際の pH による影響について確認するため、Na型スメクタイトと K^+ のイオン交換平衡定数を pH 3 及び pH11 で測定した。その結果、高 pH 条件ではイオン交換平衡定数は大きくなり、pH 条件により得られる K^+ のイオン交換平衡定数に差があることが認められた。表 2.1.3 に示したイオン交換平衡定数の測定結果において、 H^+ のイオン交換平衡定数は K^+ よりも大きいことから、交換しやすいものと判断される。pH が低い場合には、 H^+ の影響により K^+ の交換反応は阻害される可能性があった。

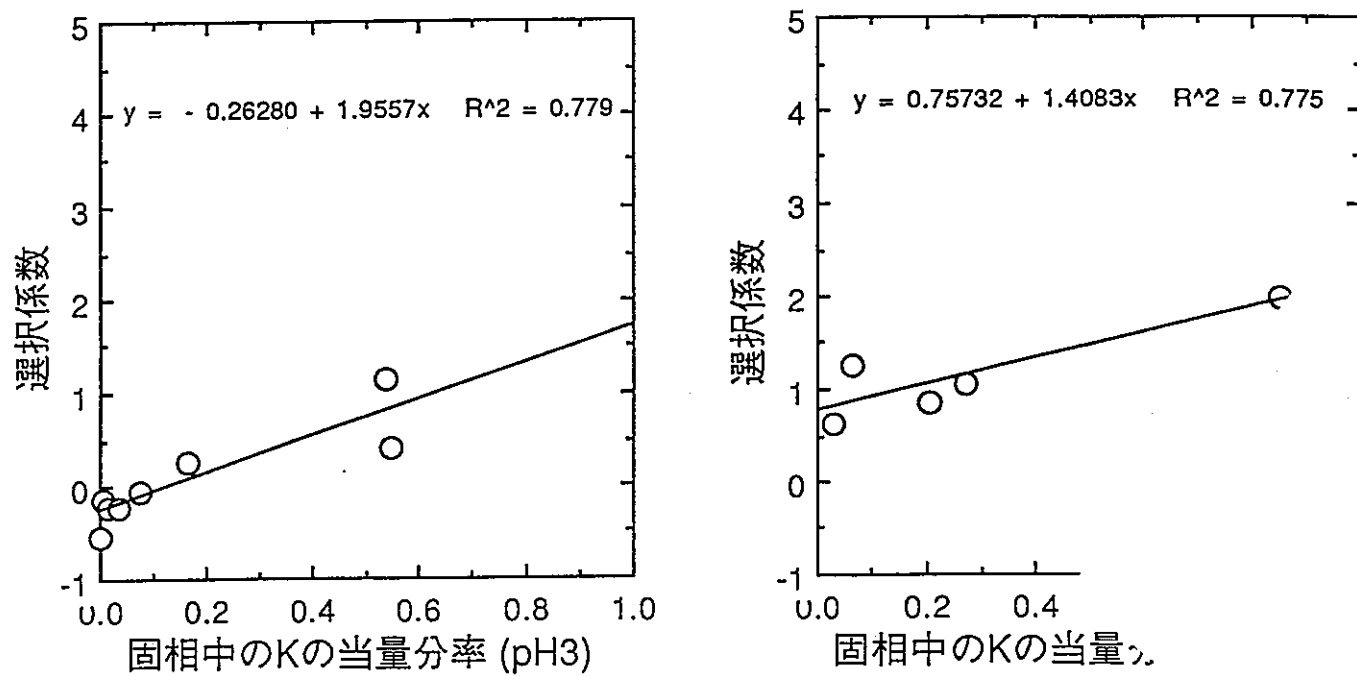


Fig. 2.1.2 Effect in kielland plots with pH condition

2.2 スメクタイトの骨格の溶解速度に関する試験

スメクタイトは端成分鉱物（モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト）の固溶体である。端成分鉱物の溶解速度を調べるために、スメクタイトの浸出試験を行い、各端成分鉱物からの浸出する元素濃度を測定した。測定結果から、ノントロナイトはFe、モンモリロナイトはMgに着目し、バイデライトはAlの全体の浸出量から、ノントロナイト及びモンモリロナイトの寄与を補正して評価することとした。

2.2.1 試験方法

(1) 試験試料

試料は2.1.1で使用したNa型スメクタイトを使用した。

スメクタイト試料の組成及び割合を表2.2.1に示す。

Table 2.2.1 Composition of Na-smectite sample

端成分鉱物		存在割合
モンモリロナイト	$M_{0.03}Si_{4.00}(M^{3+}_{1.67}Mg_{0.33})O_{10}(OH)_2$	77%
バイデライト	$M_{0.03}(Si_{3.67}Al_{0.33})Al_2O_{10}(OH)_2$	22%
ノントロナイト	$M_{0.03}(Si_{3.67}Al_{0.33})Fe_2O_{10}(OH)_2$	1%

注) M : 交換性陽イオン

(2) 浸出条件及び分析方法

浸出試験の浸出条件を表2.2.2に示す。試験は大気雰囲気中でバッチ法により行った。蒸留水1000mlをテフロン容器に入れて温度を25, 60, 90℃に調整した後、乾燥させたNaスメクタイト10.0gを攪拌しながら接液させた。1時間～91日間の期間内で、pH, Ehの測定を行うとともに30ml/回のサンプリングを実施した。サンプリングした溶液は遠心分離（20000rpm 90分）を行った後、加圧式限外ろ過フィルター（ミリポア製、TGC-1型）を用いて限外ろ過を行った。Naは原子吸光法、Mg, Al, Fe, SiはICP発光分析法により濃度を測定した。

Table 2.2.2 Conditions of Na-smectite leaching test

項目	試験条件
試料	固相 Na型スメクタイト
	液相 蒸留水
容器	テフロン容器
液固比	10.0g/1000ml
雰囲気	大気雰囲気
温度	25, 60, 90℃ (恒温槽使用)
測定項目及び方法	pH, Eh pH電極, ORP 電極
	Na 原子吸光法
	Mg, Al, Fe, Si ICP分析
サンプリング頻度	試験前, 1日, 7日, 28日, 56日, 91日
サンプリング量	30ml/回
ろ過方法	遠心分離+限外ろ過 (分画分子量 10000)
N数	1 バッチ/温度条件

2.2.2 試験結果

試験結果を表2.2.3 及び図2.2.1 (1)～(2)に示す。

91日間の浸出試験の結果, pH, Eh及び各元素の濃度の経時変化は1日間でほぼ一定となった。各元素の濃度については, いずれの温度条件においてもNaとSiが高く, 特にSiは温度により高くなる傾向があった。また, 温度が高くなるに従ってpHも若干低くなる傾向が見られた。その他の元素濃度については, 温度による差はほとんど見られなかった。Si濃度によりpHが低下した原因については, Siが $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$ イオンとして溶解することによる影響と考えられる。

骨格成分の溶解指標元素であるFe (ノントロナイト) 及びMg (モンモリロナイト) 等はいずれも定量下限以下であり, 溶解速度の評価は不可能であった。

Table 2.2.3 Results of Na-smectite leaching test

(mol/ℓ)

	項目	試験前	1 日	7 日	28日	56日	91日
25 °C	pH	5.70	6.51	6.40	6.39	6.27	6.16
	Eh	427	261	277	338	323	333
	Na	2.1×10^{-5}	4.9×10^{-4}	4.4×10^{-4}	4.2×10^{-4}	4.3×10^{-4}	5.0×10^{-4}
	K	$<6.4 \times 10^{-6}$	1.4×10^{-5}	9.3×10^{-6}	1.3×10^{-5}	1.4×10^{-5}	9.9×10^{-6}
	Ca	$<3.1 \times 10^{-6}$	$<3.1 \times 10^{-6}$	$<3.1 \times 10^{-6}$	$<3.1 \times 10^{-6}$	4.6×10^{-6}	5.4×10^{-6}
	Mg	$<5.1 \times 10^{-6}$	$<5.1 \times 10^{-6}$	$<5.1 \times 10^{-6}$	$<5.1 \times 10^{-6}$	$<5.1 \times 10^{-6}$	$<5.1 \times 10^{-6}$
	Al	$<4.6 \times 10^{-6}$	1.6×10^{-5}	1.3×10^{-5}	9.5×10^{-6}	$<4.6 \times 10^{-6}$	$<4.6 \times 10^{-6}$
	Fe	$<2.2 \times 10^{-6}$	$<2.2 \times 10^{-6}$	$<2.2 \times 10^{-6}$	$<2.2 \times 10^{-6}$	$<2.2 \times 10^{-6}$	$<2.2 \times 10^{-6}$
	Si	$<8.9 \times 10^{-6}$	2.1×10^{-4}	2.8×10^{-4}	2.9×10^{-4}	2.8×10^{-4}	2.8×10^{-4}
60 °C	pH	5.70	6.02	6.10	6.36	5.83	5.74
	Eh	427	266	278	288	302	315
	Na	2.1×10^{-5}	4.9×10^{-4}	4.4×10^{-4}	3.5×10^{-4}	4.2×10^{-4}	4.9×10^{-4}
	K	$<6.4 \times 10^{-6}$	1.4×10^{-5}	1.3×10^{-5}	1.0×10^{-5}	1.9×10^{-5}	7.0×10^{-6}
	Ca	$<3.1 \times 10^{-6}$	$<3.1 \times 10^{-6}$	$<3.1 \times 10^{-6}$	$<3.1 \times 10^{-6}$	$<3.1 \times 10^{-6}$	$<3.1 \times 10^{-6}$
	Mg	$<5.1 \times 10^{-6}$	$<5.1 \times 10^{-6}$	$<5.1 \times 10^{-6}$	$<5.1 \times 10^{-6}$	$<5.1 \times 10^{-6}$	$<5.1 \times 10^{-6}$
	Al	$<4.6 \times 10^{-6}$	$<4.6 \times 10^{-6}$	6.0×10^{-6}	5.4×10^{-6}	6.9×10^{-6}	$<4.6 \times 10^{-6}$
	Fe	$<2.2 \times 10^{-6}$	$<2.2 \times 10^{-6}$	$<2.2 \times 10^{-6}$	$<2.2 \times 10^{-6}$	$<2.2 \times 10^{-6}$	$<2.2 \times 10^{-6}$
	Si	$<8.9 \times 10^{-6}$	4.2×10^{-4}	4.3×10^{-4}	4.1×10^{-4}	4.2×10^{-4}	4.1×10^{-4}
90 °C	pH	5.70	5.81	5.72	5.78	5.50	5.51
	Eh	427	292	283	355	248	252
	Na	2.1×10^{-5}	6.4×10^{-4}	6.6×10^{-4}	6.6×10^{-4}	6.0×10^{-4}	4.6×10^{-4}
	K	$<6.4 \times 10^{-6}$	1.0×10^{-5}	1.2×10^{-5}	1.2×10^{-5}	1.1×10^{-5}	9.0×10^{-6}
	Ca	$<3.1 \times 10^{-6}$	$<3.1 \times 10^{-6}$	$<3.1 \times 10^{-6}$	$<3.1 \times 10^{-6}$	3.5×10^{-6}	4.9×10^{-6}
	Mg	$<5.1 \times 10^{-6}$	$<5.1 \times 10^{-6}$	$<5.1 \times 10^{-6}$	$<5.1 \times 10^{-6}$	$<5.1 \times 10^{-6}$	$<5.1 \times 10^{-6}$
	Al	$<4.6 \times 10^{-6}$	$<4.6 \times 10^{-6}$	$<4.6 \times 10^{-6}$	$<4.6 \times 10^{-6}$	6.9×10^{-6}	2.3×10^{-5}
	Fe	$<2.2 \times 10^{-6}$	$<2.2 \times 10^{-6}$	$<2.2 \times 10^{-6}$	$<2.2 \times 10^{-6}$	$<2.2 \times 10^{-6}$	$<2.2 \times 10^{-6}$
	Si	$<8.9 \times 10^{-6}$	5.7×10^{-4}	6.6×10^{-4}	6.6×10^{-4}	7.1×10^{-4}	6.7×10^{-4}

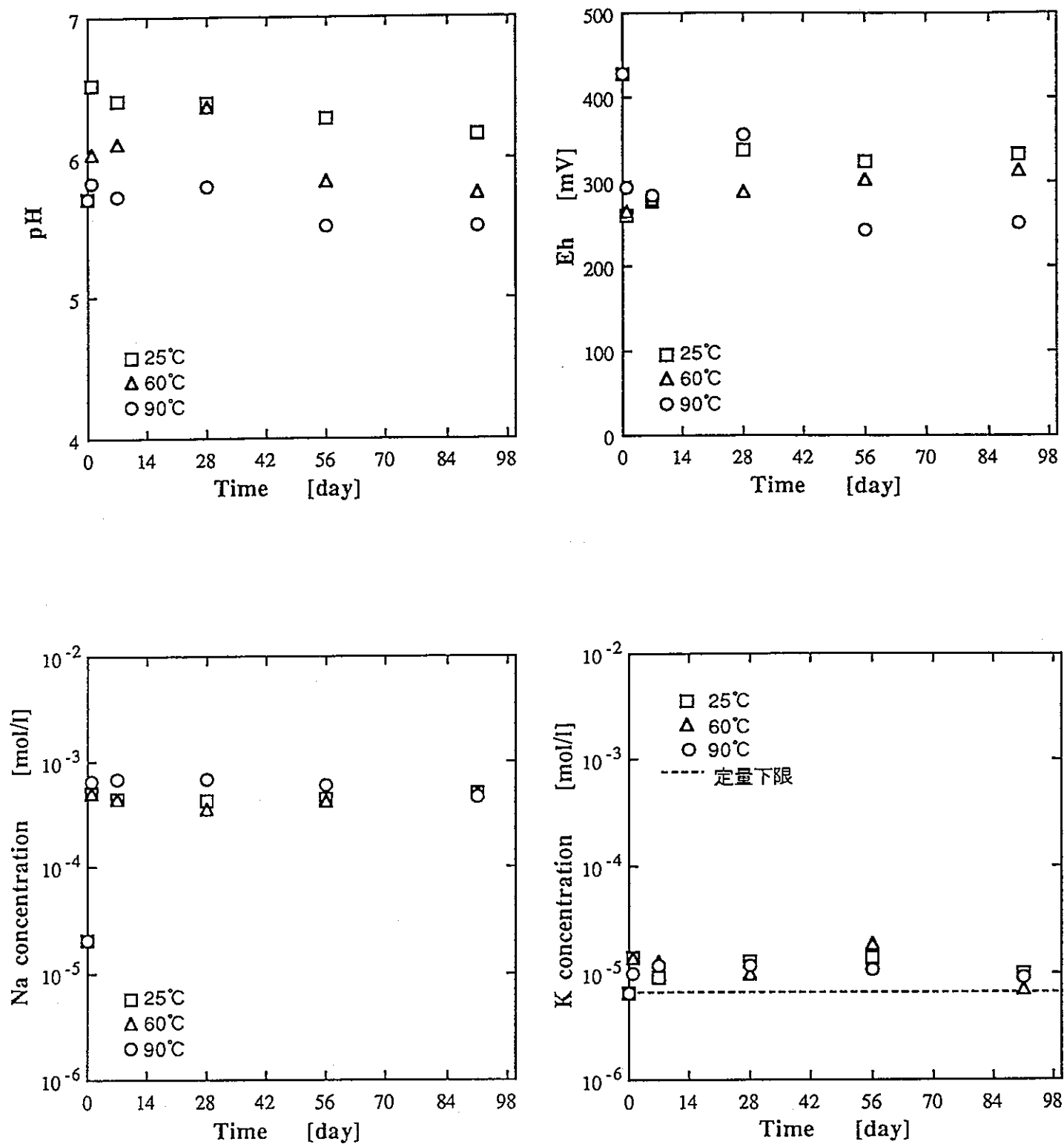


Fig. 2.2.1(1) Results of Na-smectite leaching test
(pH, Eh, Na, K)

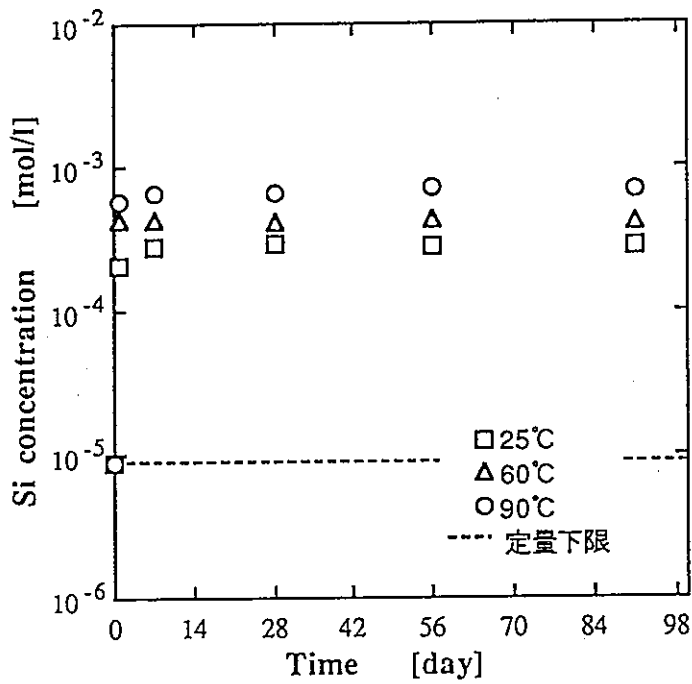
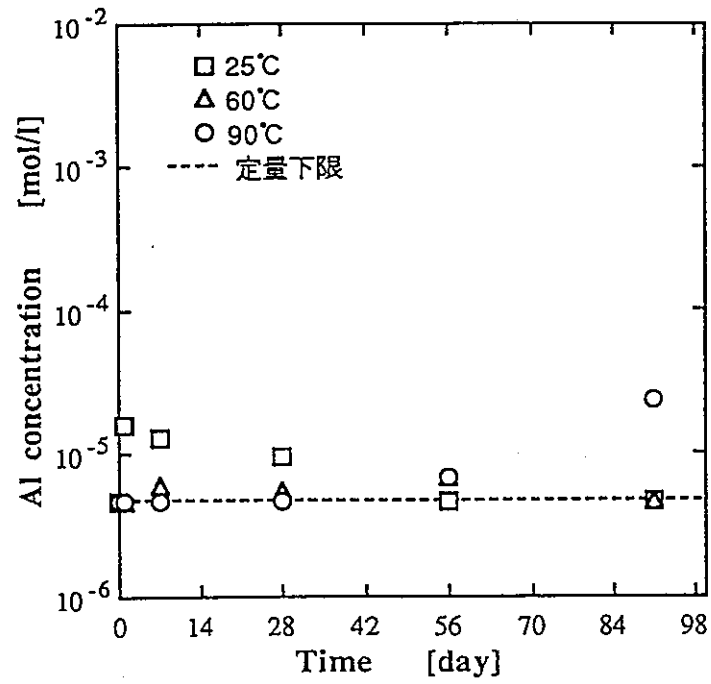
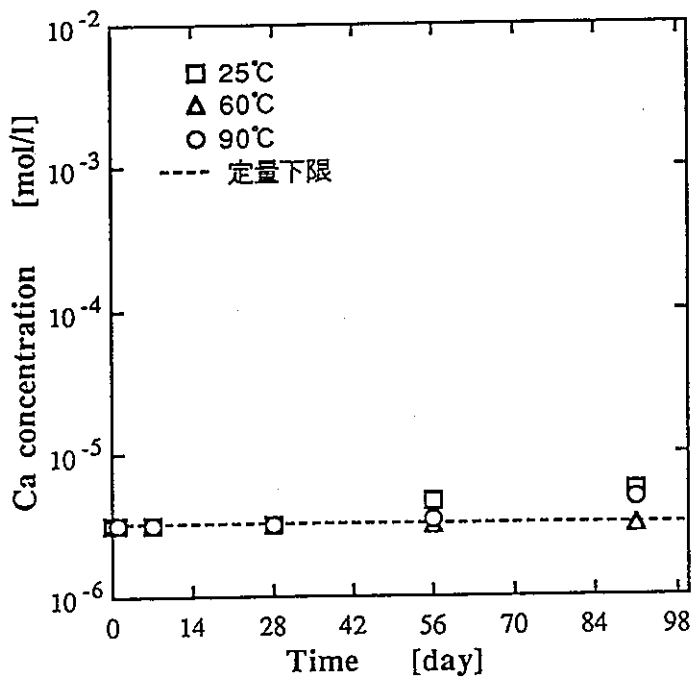


Fig. 2.2.1(2) Results of Na-smectite leaching test
(Ca, Al, Si)

参考文献)

- 1) 日本粘土学会編, 粘土ハンドブック (第2版), 114-122 (1987)
- 2) G.H. Bolt, Soil chemistry (Developments in soil science 5B), 27-41
(1982) Elsevier-Amsterdam-Oxford-New York

第3章 ベントナイトの空隙構造に関する検討

圧密ベントナイト中の空隙は、その物理的形狀とともに核種の静電気相互作用を加味した実行空隙として捉えることが重要である。今年度は、①理論を確認・構築するための新たなデータの取得、②試験条件（圧密方向）の影響、について検討を行なった。

①については、昨年度までの検討の基礎となってきた電気二重層理論の適用性を、従来データの蓄積が乏しいアニオン（Tc）及びカチオン（Cs）について実効拡散係数のデータを加えつつ検討した。このために、ベントナイトのゼータ電位測定を行なった。また、②については従来のデータ取得方法の妥当性を検証するための一環として、ベントナイトの圧密方向に対する実効拡散係数の依存性を検討した。

3.1 クニゲルV1での定常拡散試験

3.1.1 テクネチウムの定常拡散試験

(1) 試験方法

(a) 試料

試料としてクニミネ工業(株)製クニゲルV1を使用し、テクネチウムの定常拡散試験を実施した。クニゲルV1は、下記の条件で調製した。

- ・充填密度 0.4 g/cm³, 1.8 g/cm³
- ・粒度 200 ～350 メッシュ (0.042 ～0.074mm)
- ・試料形状 2.0 cmφ × 0.5 cm^L

(b) 試験手順

① 試験装置

試験に用いた装置の概念を図 3.1.1に示す。試料は、装置中央部に正対して配置された2枚のフィルターにより保持されている。ベントナイトは、フィルターホルダに開けられた孔を通して両リザーバ中の模擬空隙水と接触しており、膨潤はできないものの湿潤は可能な状態である。フィルターホルダの孔は、1989年度の研究成果を受けて、トレーサの拡散現象に影響しないように配置されている。また、両リザーバの容量はいずれも 100mlである。

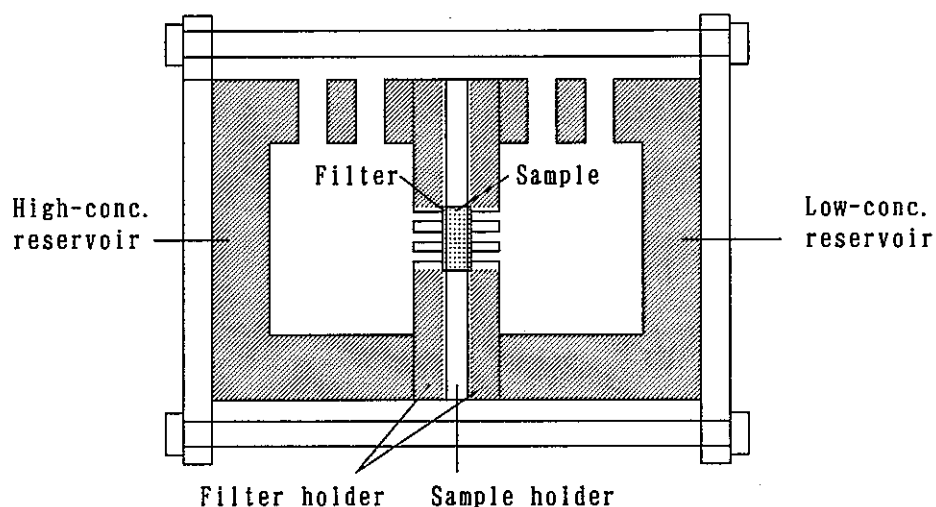


Fig. 3.1.1 Schematic drawing of apparatus for steady-state diffusion test.

② 模擬空隙水の作成

模擬空隙水の組成は、前述のと電位の測定の場合と同様、種々の固液比で取得したベントナイトと平衡にある溶液の組成から外挿的に求めたものである。テクネチウムの定常拡散試験における試料の充填密度である 0.4g/cm^3 及び 1.8g/cm^3 の場合の模擬空隙水の組成を表3.1.1 に示す。

Table 3.1.1 Chemical composition of synthetic pore water for Kunigeru VI.

充填密度 (g/cm^3)	Na^+ (mol/l)	Cl^- (mol/l)	SO_4^{2-} (mol/l)
0.4	8.9×10^{-2}	7.6×10^{-4}	9.0×10^{-3}
1.8	8.3×10^{-1}	7.1×10^{-3}	8.4×10^{-2}

③ トレーサの添加

Tc-99 のトレーサ濃度は約 1500Bq/ml (計数值約 $80,000\text{ cpm/ml}$) とした。

④ 高濃度側リザーバタンクの設置

ベントナイトへの吸着による高濃度側リザーバ中のセシウム濃度の低下が予想されるため、図3.1.2 に示すように高濃度リザーバと同じ模擬空隙水及びトレーサ濃度に調製した溶液を保持した容積 1 l のリザーバタンクを付加し、高濃度側リザーバ中の濃度低下を抑えた。

⑤ トレーサ濃度の測定

各リザーバタンクのトレーサ濃度の測定は、1回のサンプリング量を 0.5 ml/回 とし、液体シンチレーションカウンタで放射能を測定した。

⑥ 試験の終了

トレーサ濃度の変化率がほぼ一定となったことを確認した時点で、ベントナイト中の拡散によるフラックスが定常状態に達したと判断して、試験を終了した。試験は、約6週間を要した。

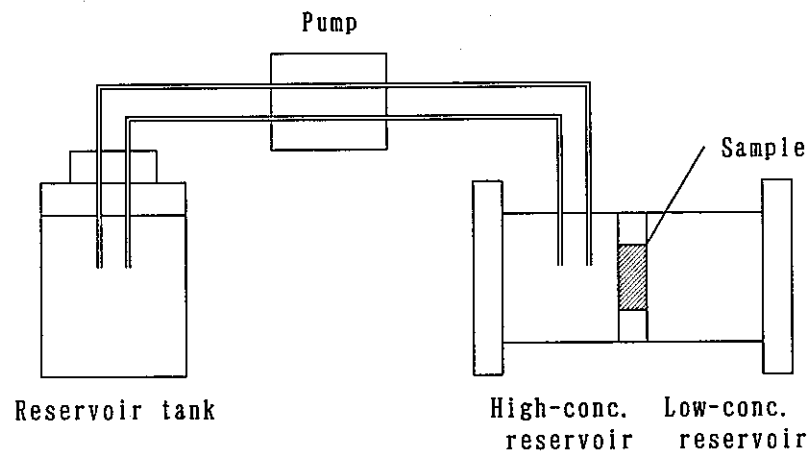


Fig. 3.1.2 Schematic drawing of apparatus of High-conc. reservoir tank.

(2) 試験結果

(a) 実効拡散係数の算出方法

ベントナイトの実効拡散係数は次式で表される。

$$D_e^{ben} = \frac{f \cdot l^{ben}}{c_0 - 2 f \cdot l^{fil} / D_e^{fil}} \quad (3.1.1)$$

D_e^{fil}	: フィルター中の実効拡散係数	(m^2/s)
f	: 拡散フラックス	(cpm/s)
l^{ben}	: 試料の厚さ	(m)
l^{fil}	: フィルターの厚さ	(m)
c_0	: 高濃度側リザーバの初期濃度	(cpm/m^3)

試験結果を用いて、3.1.1 式に従って最小二乗法フィッティングを行い、拡散係数を算出した。

(b) 積算透過量

図3.1.3 は、充填密度 $0.4g/cm^3$ 及び $1.8g/cm^3$ のベントナイトを対象に実施したテクネチウムの定常拡散試験における、積算透過量の経時変化である。

$0.4 g/cm^3$ の試料に対しては試験開始初期から拡散フラックスはほぼ一定であり、速やかに定常状態に到達していることが分かる。充填密度 $1.8g/cm^3$ の場合、一定のフラックスが得られたのは約 100日経過した時点からである。

実効拡散係数を算出した結果を表3.1.2 に示す。充填密度の増加に伴い、拡散係数が低下する傾向が明瞭に見られている。

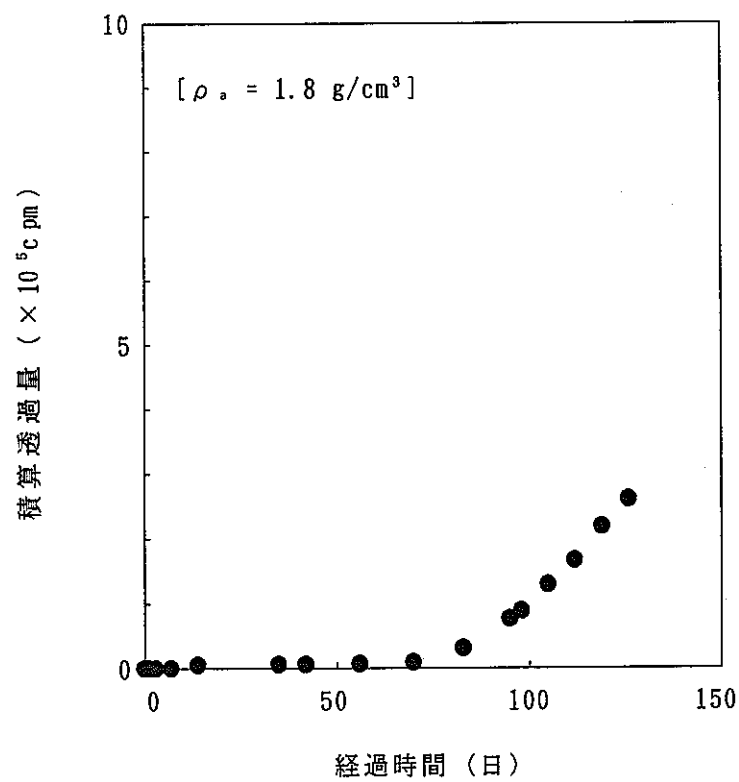
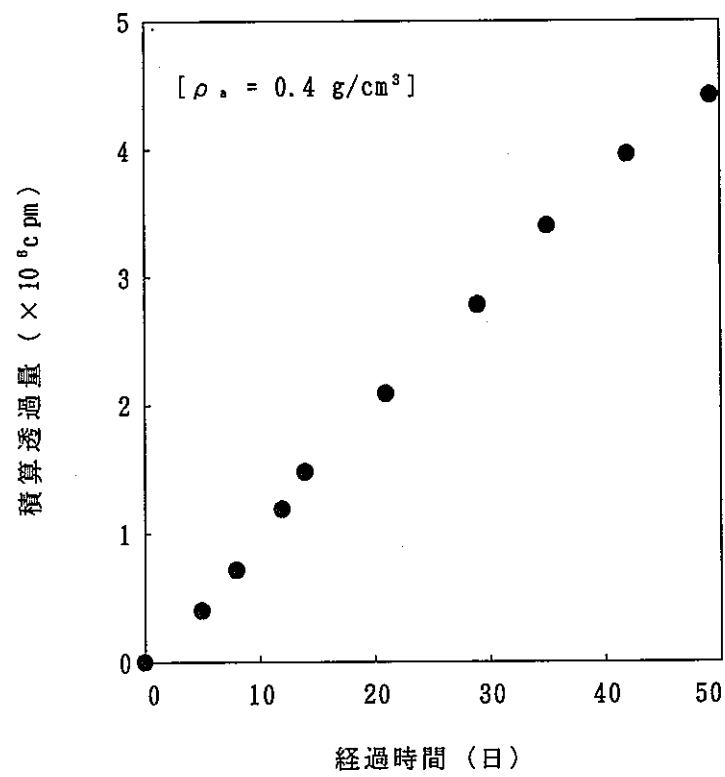


Fig. 3.1.3 Amounts of Technetium diffusing through bentonite as a function of time.

Table 3.1.2 Effective diffusivity of Technetium in compacted bentonite.

試料	充填密度 (g/cm ³)	定常拡散係数 (m ² /s)	フィルタ拡散係数 (m ² /s)	備考
クニゲル V 1	0.4	1.24×10^{-10}	1.18×10^{-10}	—
	1.8	9.30×10^{-12}	1.43×10^{-10}	—
	1.3	$4.4 \sim 4.9$ $\times 10^{-11}$	$1.0 \sim 2.6$ $\times 10^{-10}$	1989年度データ
	2.0	1.36×10^{-12}	6.43×10^{-11}	1990年度データ
		1.85×10^{-12}	6.43×10^{-11}	

3.1.2 セシウムの定常拡散試験

(1) 試験方法

(a) 試料

試料としてクニミネ工業(株)製クニゲルV 1を使用した。

- ・ 充填密度 0.4 g/cm³, 0.8 g/cm³
- ・ 粒度 200 ~ 350 メッシュ (0.042 ~ 0.074mm)
- ・ 試料形状 2.0 cmφ × 0.5 cm^h.

(b) 試験手順

セシウムの拡散試験は、前節で記したテクネチウムの拡散試験と同じ手法で実施した。模擬空隙水の組成を表3.1.3 に示す。

Cs-137のトレーサ濃度は約 1500Bq/ml (計数値約 80,000 cpm/ml) とした。

Table 3.1.3 Chemical composition of synthetic pore water for Kunigeru V1.

充填密度 (g/cm ³)	Na ⁺ (mol/l)	Cl ⁻ (mol/l)	SO ₄ ²⁻ (mol/l)
0.4	8.9×10^{-2}	7.6×10^{-4}	9.0×10^{-3}
0.8	1.7×10^{-1}	1.4×10^{-3}	1.7×10^{-2}

(2) 試験結果

(a) 実効拡散係数の算出方法

実効拡散係数の算出方法は、テクネチウムの場合と同様である。

(b) 積算透過量

図3.1.4 は、各試験におけるセシウムの積算透過量の経時変化である。いずれの場合も約10日経過した時点は、積算透過量は直線的に変化しており、拡散によるフラックスが定常に達したことを示している。

(3) 追加試験

セシウムの拡散試験結果を整理した所、充填密度 0.4g/cm^3 から 1.4g/cm^3 まで拡散係数が一様に暫減する傾向を示すが、充填密度 1.8g/cm^3 から 2.0g/cm^3 にかけて拡散係数は急激に低下している。このため、充填密度 1.8g/cm^3 及び 2.0g/cm^3 の試料について、セシウムの拡散係数の追試を実施した。充填密度以外の試験条件については、(1)項で記述したものと全く同じ条件である。

以上の結果から得られるセシウムの定常拡散係数を表3.1.4に示す。 1.4g/cm^3 及び 1.8g/cm^3 の圧密試料については1991年度に、 2.0g/cm^3 の圧密試料については1990年度にデータを取得しているため、表に併記した。

1.8g/cm^3 および 2.0g/cm^3 の試料に対して再測定した定常拡散係数は、前回の測定値とほぼ同等であり、過去の測定結果についても十分な精度で測定されていたものと判断できる。

Table 3.1.4 Effective diffusivity of Cesium in compacted bentonite.

試料	充填密度 (g/cm^3)	定常拡散係数 (m^2/s)	71ルタ拡散係数 (m^2/s)	備考
クニゲルV 1	0.4	1.23×10^{-9}	4.40×10^{-11}	---
	0.8	8.63×10^{-10}	3.50×10^{-11}	---
	1.4	3.88×10^{-10}	3.10×10^{-11}	1991年度データ
	1.8	2.53×10^{-10}	3.10×10^{-11}	1991年度データ
		1.55×10^{-10}	3.10×10^{-11}	---
	2.0	3.18×10^{-11}	8.15×10^{-11}	1990年度データ
		4.25×10^{-11}	8.20×10^{-11}	---

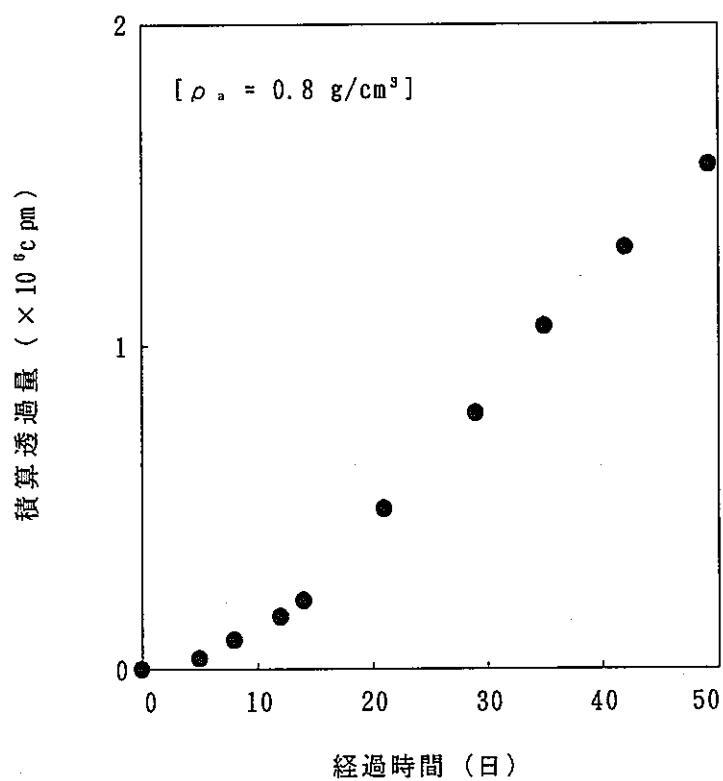
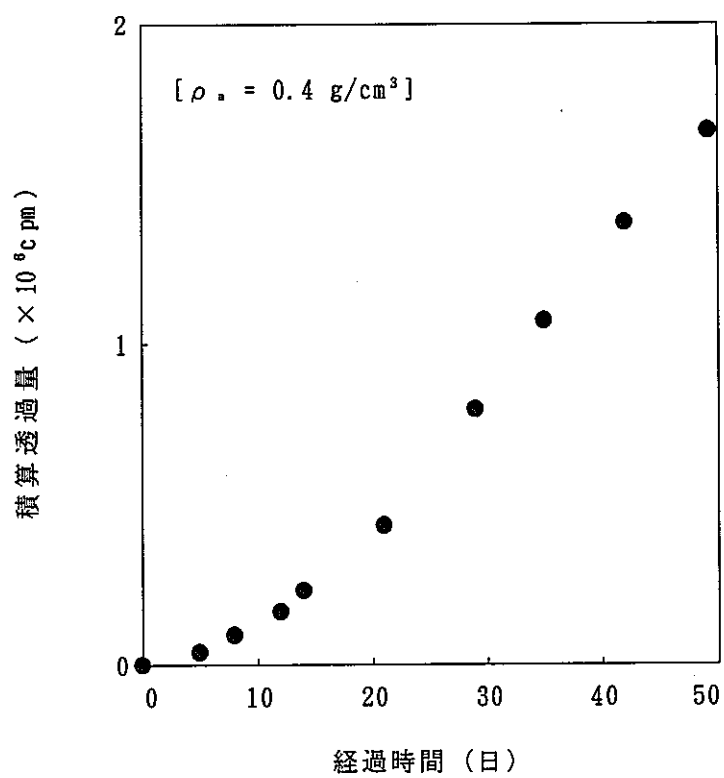


Fig. 3.1.4 Amounts of Cesium diffusing through bentonite as a function of time.

3.1.3 ラジウムの定常拡散試験

1991年度の委託研究「ベントナイト中における核種の微視的移行メカニズムに関する研究(III)」においてベントナイト(クニゲルV1)中のラジウム(Ra-226)の実効拡散係数の測定を、充填密度1.0及び2.0g/cm³の試料に対して実施した。しかし、低濃度セル中のラジウム濃度が年度内に有意な変化を示さなかったため、拡散係数を求めることが不可能であった。本件については、その後も試験を継続しており、約600日経過することによって実効拡散係数の算出が可能となった。以下、ラジウムの試験結果について報告する。

(1) 試験方法

(a) 試料

試料としてクニミネ工業(株)製クニゲルV1を使用した。クニゲルV1は、下記の条件で調製した。

- ・ 充填密度 0.4 g/cm³, 0.8 g/cm³
- ・ 粒度 200 ~ 350 メッシュ (0.042 ~ 0.074mm)
- ・ 試料形状 2.0 cmφ × 0.1 cm^h

(b) 試験手順

ラジウムの拡散試験は、テクネチウムの拡散試験と同じ手法で実施した。

模擬空隙水の組成はを表3.1.5に示す。

Ra-226のトレーサ濃度は、約40Bq/ml(計数値約2,500 cpm/ml)とした。

Table 3.1.5 Chemical composition of synthetic pore water for Kunigeru V1.

充填密度 (g/cm ³)	Na ⁺ (mol/l)	Cl ⁻ (mol/l)	SO ₄ ²⁻ (mol/l)
1.0	2.4×10 ⁻¹	2.0×10 ⁻³	2.4×10 ⁻²
2.0	1.2×10 ⁰	9.9×10 ⁻³	1.2×10 ⁻¹

(2) 試験結果

(a) 実効拡散係数の算出方法

実効拡散係数の算出方法は、テクネチウムの場合と同様である。

(b) 積算透過量

図3.1.5 は、各試験におけるラジウムの積算透過量の経時変化である。充填密度 1.0g/cm^3 では約200 日経過した時点で、充填密度 2.0g/cm^3 では約 500日経過した時点で、積算透過量の線型な変化が観察され始めている。

表3.1.6 に、ラジウムの定常拡散係数を示す。

Table 3.1.6 Effective diffusivity of Radium in compacted bentonite.

試料	充填密度 (g/cm^3)	定常拡散係数 (m^2/s)	フィルタ拡散係数 (m^2/s)	備考
クニゲルV 1	1.0	6.82×10^{-12}	1.18×10^{-10}	---
	2.0	2.41×10^{-12}	1.18×10^{-10}	---

3.1.4 まとめ

これまでにクニゲルV 1を使用して取得した種々の核種の定常拡散係数を表3.1.7 及び図3.1.6 にまとめて示した。

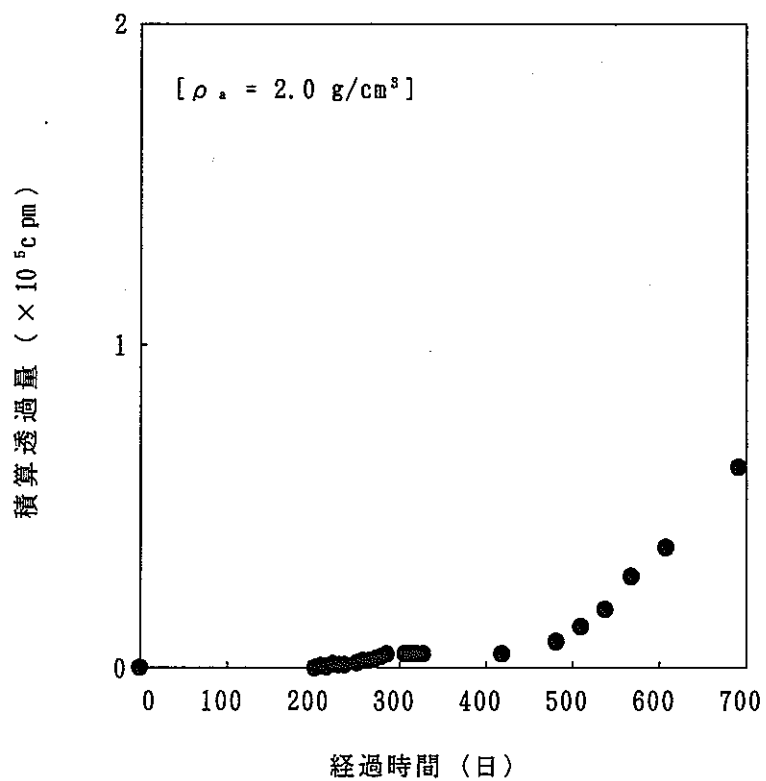
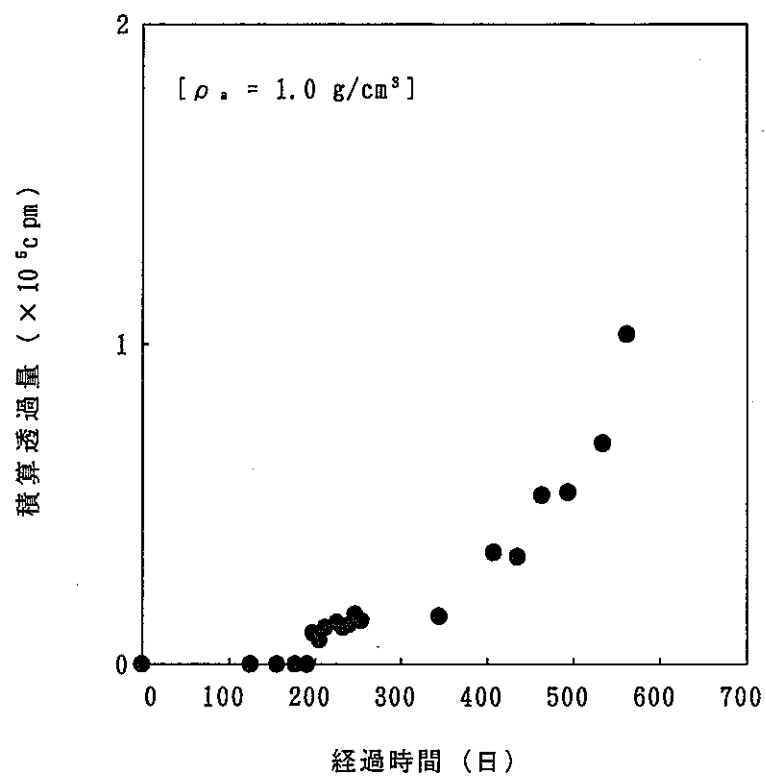


Fig. 3.1.5 Amounts of Radium diffusing through bentonite as a function of time.

Table 3.1.7 Effective diffusivity for Kunigel V1

試 料	核 種	充填密度 (g/cm ³)	定常拡散係数 (m ² /s)
クニゲル V 1	H-3	1.0	3.60×10 ⁻¹⁰ 5.64×10 ⁻¹⁰
		1.5	1.39×10 ⁻¹⁰ 1.86×10 ⁻¹⁰
		2.0	4.17×10 ⁻¹¹ 5.14×10 ⁻¹¹
	Tc-99	0.4	1.24×10 ⁻¹⁰
		1.3	4.4~4.9 ×10 ⁻¹¹
		1.8	9.30×10 ⁻¹²
		2.0	1.36×10 ⁻¹² 1.85×10 ⁻¹²
	Cs-137	0.4	1.23×10 ⁻⁹
		0.8	8.63×10 ⁻¹⁰
		1.4	3.88×10 ⁻¹⁰
		1.8	2.53×10 ⁻¹⁰ 1.55×10 ⁻¹⁰
		2.0	3.18×10 ⁻¹¹ 4.25×10 ⁻¹¹
	Ra-226	1.0	6.82×10 ⁻¹²
		2.0	2.41×10 ⁻¹²
	U (劣化)	1.0	1.87×10 ⁻¹¹
		2.0	4.21×10 ⁻¹²
	Np-237	0.8	1.24×10 ⁻¹⁰
		1.4	2.47×10 ⁻¹¹
		1.8	2.51×10 ⁻¹²

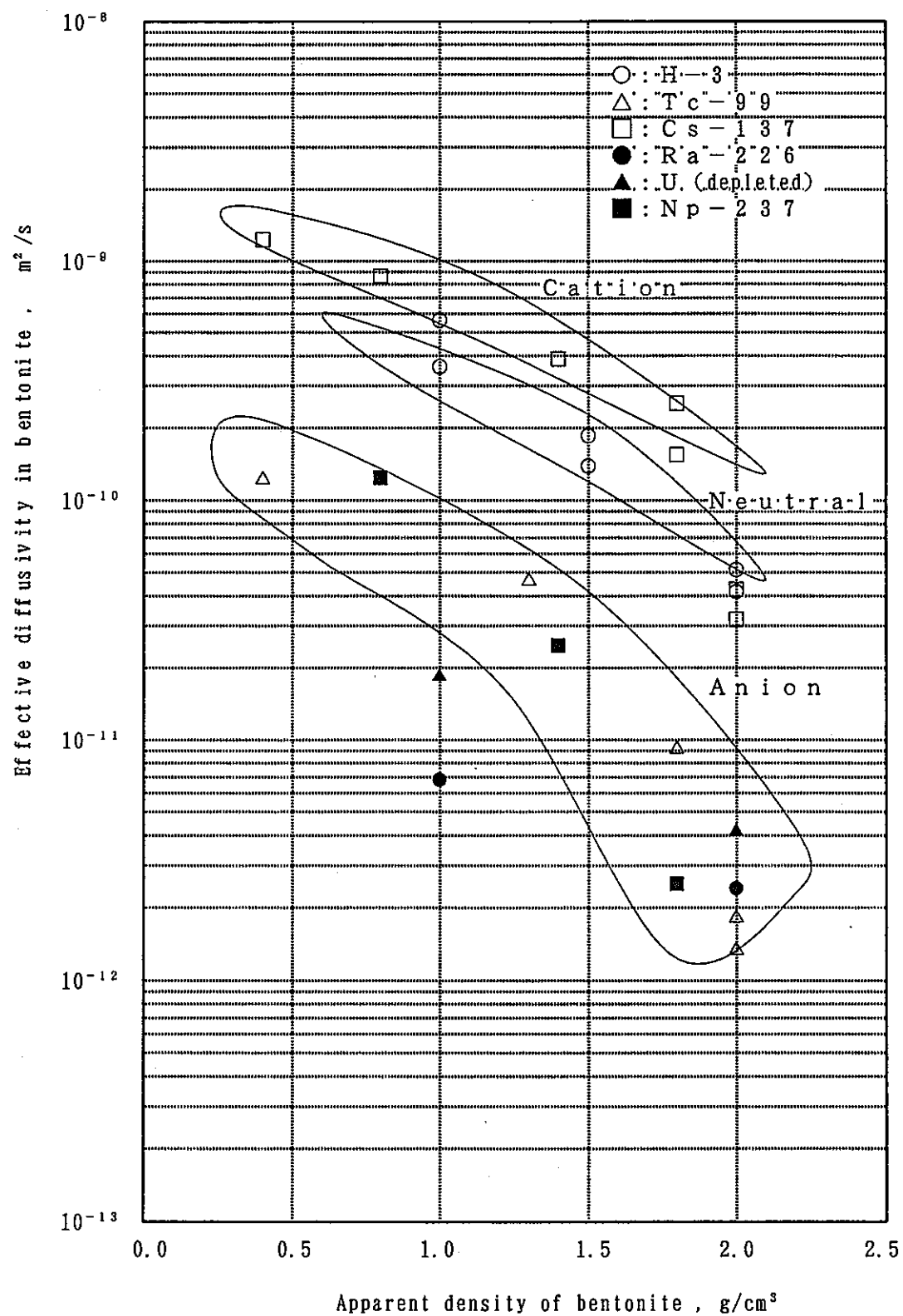


Fig. 3.1.6 Relation between apparent density and effective diffusivity of Kunigel V-1.

3.1 クニゲルV1の表面電位測定

粘土の表面電位は、圧密粘土中の核種の移行挙動を電気二重層理論をもとに検討する際に必要となる基本的な量であり、粘土粒子サスペンションに電場を印加したときの粘土粒子の易動度、及びPoisson-Boltzmann 方程式を解くことによって得られる電位分布から推定することができる。昨年度は、Poisson-Boltzmann 方程式を解くに当たり、水溶液を1 : 1型電解質とすることにより、方程式を簡略化するという近似的な扱いを行った。今年度は、 $\text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} / \text{CO}_3^{2-}$ を主成分とする溶液系における電位を表す方程式の厳密解を用いた推定を行い、クニゲルV1の表面電位の正確を見積もりを行うとともに、昨年度の推定値の妥当性の検討を行った。

3.2.1 ゼータ電位の測定

(1) 測定方法

測定方法は電気泳動法を採用した。Debye とHuckelは、球状粒子の動きと液相の粘性による抵抗の釣り合いを考えるStokesの法則からゼータ電位を次のように導いている。

$$\zeta = \frac{6 \pi \eta u}{\varepsilon E} \quad (3.2.1)$$

ζ : ゼータ電位

η : 液相の粘性係数

u : 易動度

ε : 液相の誘電率

E : 外部電場の強さ

米国Pen Kem 社の全自動界面動電現象解析装置SYSTEM 3000 を用いて易動度を測定し、

3.2.1 式によりゼータ電位を算出した。

(2) 懸濁粒子密度依存性

クニゲル V 1 について、0.01～0.03g を純水 100ml 中に入れた場合の測定結果を表 3.

2.1 に示す。

得られるゼータ電位は比較的誤差が大きいものの、粒子密度にほとんど依存しないことがわかった。

Table 3.2.1 Results of ζ -potential measurement.
-Effect of suspension concentration-

No.	試料	懸濁粒子濃度 (g/100ml)	測定値 (mV)
1	クニゲル V 1	0.01	-40.7 ± 8.4
2		0.02	-49.3 ± 11.1
3		0.03	-39.9 ± 13.8

(3) 電解質濃度依存性

充填密度 0.01～2.0g/cm³ までの範囲で予想される模擬空隙水の組成を表 3.2.2 に示す。

これらの模擬空隙水におけるクニゲル V 1 のゼータ電位を測定した。

結果を表 3.2.3 に示す。充填密度の増加すなわち電解質濃度の増加により、ゼータ電位の絶対値は減少する傾向に見られた。

Table 3.2.2 Chemical composition of the solution

No.	充填密度 (g/cm ³)	試薬濃度 (mol/l)			全アニオン 濃度 (mol/l)	懸濁溶液 の pH
		Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄		
1	0.01	1.88E-2	4.11E-4	4.85E-3	2.41E-2	9.9
2	0.05	2.00E-2	4.28E-4	5.17E-3	2.56E-2	9.8
3	0.1	2.17E-2	4.79E-4	5.60E-3	2.78E-2	9.8
4	0.2	2.54E-2	5.48E-4	6.57E-3	3.25E-2	9.9
5	0.3	2.98E-2	6.50E-4	7.70E-3	3.82E-2	9.8
6	0.5	4.10E-2	8.90E-4	1.06E-2	5.25E-2	9.8
7	1.0	9.11E-2	1.98E-3	2.35E-2	1.17E-1	9.8
8	1.3	1.47E-1	3.20E-3	3.80E-2	1.88E-1	9.8
9	1.6	2.37E-1	5.17E-3	6.14E-2	3.04E-1	9.8
10	2.0	4.50E-1	9.77E-3	1.16E-1	5.76E-1	9.9

Table 3.2.3 Measured ζ -potential

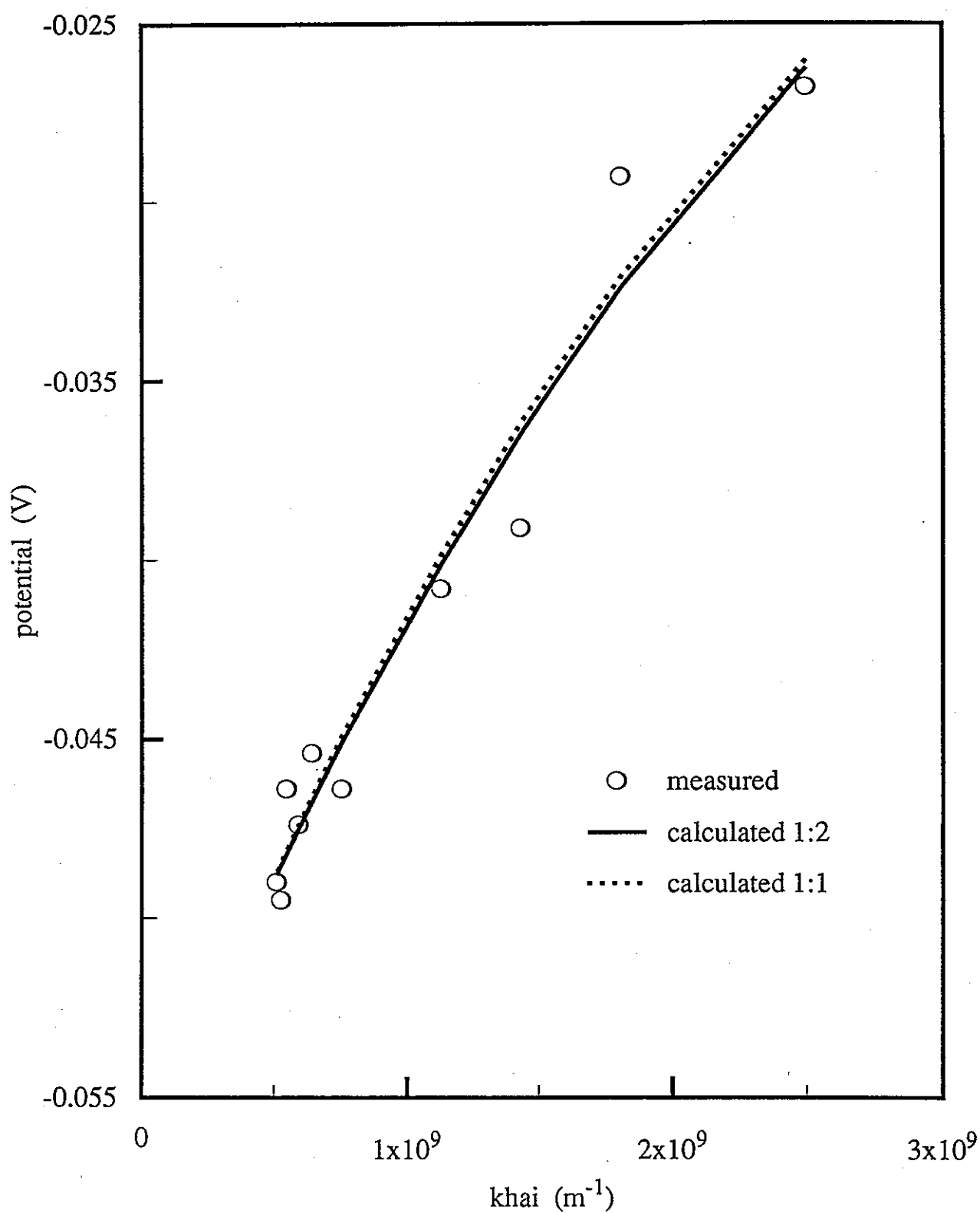
No.	充填密度 (g/cm ³)	測定値 (mV)
1	0.01	-49.0 ± 10.2
2	0.05	-49.5 ± 7.2
3	0.1	-46.4 ± 5.8
4	0.2	-47.4 ± 7.8
5	0.3	-45.4 ± 7.1
6	0.5	-46.4 ± 5.5
7	1.0	-40.8 ± 4.1
8	1.3	-39.1 ± 7.9
9	1.6	-29.3 ± 4.2
10	2.0	-26.8 ± 4.6

3.2.2 表面電位の推定

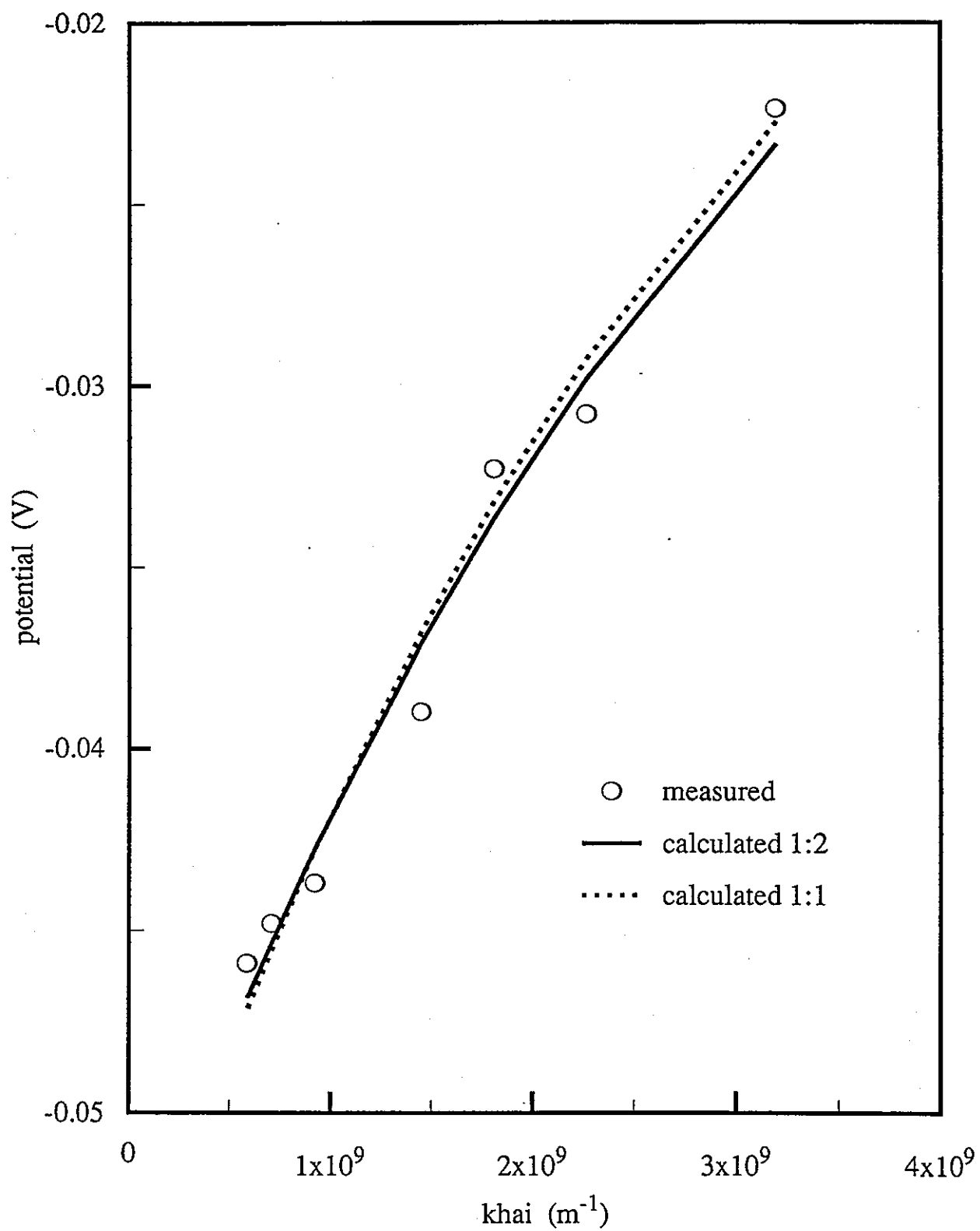
3.2.1 で測定した電位は表面電位そのものでなく、粒子の移動に付随する水膜の表面の電位（ ζ 電位，界面動電位，Streaming potential）である。

クニゲル V 1 の ζ 電位と塩強度に対応したパラメータである κ の関係を図 3.2.1 に示した。実線は 1 : 2 型，点線は 1 : 1 型の電解質溶液として，Poisson-Boltzmann 方程式を解き，表面電位と水膜の厚さのフィッティング値を用いて電位を計算した値である。昨年度測定したクニピア F についても，同様に図 3.2.2 に示した。

クニゲル V 1 及びクニピア F についても 2 つの曲線がほぼ一致する。このことから，1 : 2 型及び 1 : 1 型の電解質溶液についても，表面電位及び水膜の厚さはほぼ同じであるものと推定された。

Fig. 3.2.1 Effect of electrilyte types on ζ -potential

—Kunigel V-1 —

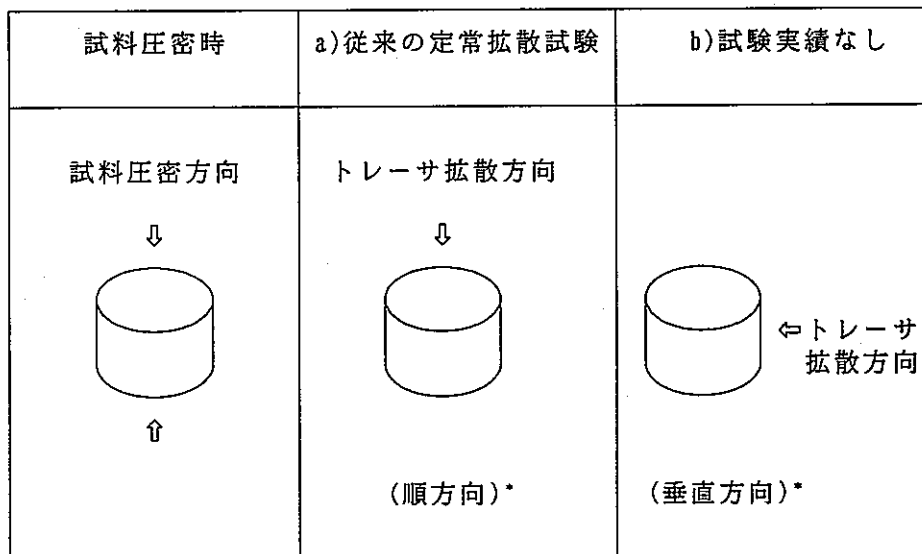
Fig. 3.2.2 Effect of electrolyte types on ζ -potential

—Kunipia F —

3.3 実効拡散係数の圧密方向依存性の検討

ベントナイトの実効拡散係数の測定に際しては、円柱状の圧密体として試験を実施している。このとき、ベントナイト圧密体作製の試料ホルダーは、定常拡散試験で使用する試料ホルダーを兼用しており、このため、試料の圧密方向はトレーサの拡散方向に対して常に一定の方向性を有することとなる。これに対し、平成3年度に実施したクニピアFの圧密体のSEM写真は、圧密体の断面の性状が圧密方向により異なっていることを示している。

試料の圧密方向とトレーサの拡散方向の関係を図3.3.1に示す。図中に示したように、本報告書では従来の定常拡散試験のトレーサ拡散方向すなわち試料圧密方向の平行線を順方向、従来試験を実施していない試料圧密方向に対して垂直な方向を垂直方向と称することとする。ここでは、垂直方向の拡散試験が可能なように拡散試験装置を改良し、トリチウム水を用いた定常拡散試験を実施した。



*本報告書では、拡散方向は図中のように定義した。

Fig. 3.3.1 Relation between the direction of sample compression and tracer diffusion

3.3.1 試験装置

立方体状の圧密試料を作製し、これを回転させることによって圧密方向と拡散方向の関係を变化させた。

3.3.2 試験条件

(1) 試料

試験試料はクニピアF及びクニゲルV1をそれぞれ用い、充填密度は 1.5g/cm^3 及び 1.0g/cm^3 の2条件とした。試験条件を表3.3.1にまとめる。

トリウム濃度は約 1500Bq/ml (計数值約 $90,000\text{cpm/ml}$) とした。

Table 3.3.1 Test condition of direction dependence of tracer diffusion.

No.	試料	充填密度 (g/cm^3)	拡散方向*	トレーサ
1	クニゲルV1 ($200\sim 330\text{メッシュ}$)	1.5	順方向	トリチウム水
2			垂直方向	
3		1.0	順方向	
4			垂直方向	
5	クニピアF ($150\sim 200\text{メッシュ}$)	1.5	順方向	
6			垂直方向	
7		1.0	順方向	
8			垂直方向	

* 拡散方向については、Fig. 3.3.1を参照。

(2) 試料のSEM写真

クニゲルV1及びクニピアFについて、それぞれ充填密度 1.0 、 1.6 、 2.0g/cm^3 で充填し、順方向及び垂直方向の試料断面のSEM写真を撮影した。

圧密による方向依存性は、クニピアFとクニゲルV1で顕著な相違を示しており、この傾向は充填密度に依存していないようである。クニピアFは、試料粒子が圧密方向に対して偏平に圧縮されたと思われる様相を呈していた。これに対しクニゲルV1は圧密方向に対して試料の観察方向の影響は見られなかった。

この原因として、試料中のモンモリロナイト以外の成分が影響していることが考えられる。クニピアFはほぼ100 %モンモリロナイトにより構成されている。モンモリロナイトは柔らかいため圧密に対してそのまま圧縮される。しかしクニゲルV 1中には石英や長石などが全体の約50%含まれている。石英や長石は硬いため圧縮によって変形しない。このため、圧縮軸方向に与えられた応力の方向性を分散させる効果を示し、共存するクニゲルV 1中のモンモリロナイトは等方的に圧縮される。これは推論に過ぎない。確認するためにはクニピアFに何らかの硬質材料を混入させ、圧密してみる方法が挙げられる。

なお、これらのSEM観察結果からは、拡散試験に関してもクニピアFでは方向依存性があり、クニゲルV 1では方向依存性はないことが予想される。

3.3.3 試験結果

表3.3.2 及び図3.3.2 は、各試験結果を元に算出した実効拡散係数を示したものである。クニゲルV 1については、圧密方向による実効拡散係数への影響はないものは判断できる。クニピアFについては、順方向と垂直方向の結果を対比した場合、明らかに垂直方向の実効拡散係数が高くなっており、両者の相違は充填密度 1.0 g/cm^3 の場合と 1.5 g/cm^3 の場合で大差なく、いずれも2～2.5 倍の範囲にあった。

Table 3.3.2 Effective diffusivity of tritiated water with dependence of direction of tracer diffusion

試料	充填密度 (g/cm ³)	拡散 方向 ^{*1}	定常拡散係数 (m ² /s)	74ℓ拡散係数 (m ² /s)	備考
ケニゲルV 1	1.0	順方向	3.88×10^{-10}	2.72×10^{-10}	本年度データ
		垂直方向	4.09×10^{-10}	2.76×10^{-10}	立方体試料を使用
	1.5	順方向	2.08×10^{-10}	2.10×10^{-10}	
			1.98×10^{-10}	2.10×10^{-10}	
	1.5	垂直方向	2.57×10^{-10}	2.66×10^{-10}	
	1.0	順方向	3.60×10^{-10} 5.64×10^{-10}	9.12×10^{-11} "	1990年度データ 1990年度データ
	1.5	順方向	1.39×10^{-10} 1.86×10^{-10}	9.82×10^{-11} "	円柱状試料を 1990年度データ 使用
	2.0	順方向	4.17×10^{-11} 5.14×10^{-11}	7.48×10^{-11} "	
ケニゲルF	1.0	順方向	1.15×10^{-10}	3.03×10^{-10}	本年度データ
		垂直方向	2.70×10^{-10}	3.05×10^{-10}	立方体試料を使用
	1.5	順方向	3.31×10^{-11}	3.01×10^{-10}	
		垂直方向	1.33×10^{-10}	2.45×10^{-10}	1989年度データ *2 円柱状試料を使用
	0.7	順方向	$1.1 \sim 1.5$ $\times 10^{-10}$	$1.0 \sim 2.6$ $\times 10^{-10}$	
	1.3	順方向	$7.7 \sim 9.5$ $\times 10^{-11}$	$1.0 \sim 2.6$ $\times 10^{-10}$	
	2.0	順方向	$1.9 \sim 2.0$ $\times 10^{-11}$	$1.0 \sim 2.6$ $\times 10^{-10}$	

*1 拡散方向については、図3.3.1を参照。

*2 測定値の幅は、フィルター拡散係数の評価値の相違によるものであり、統計的データ評価によるものではない。

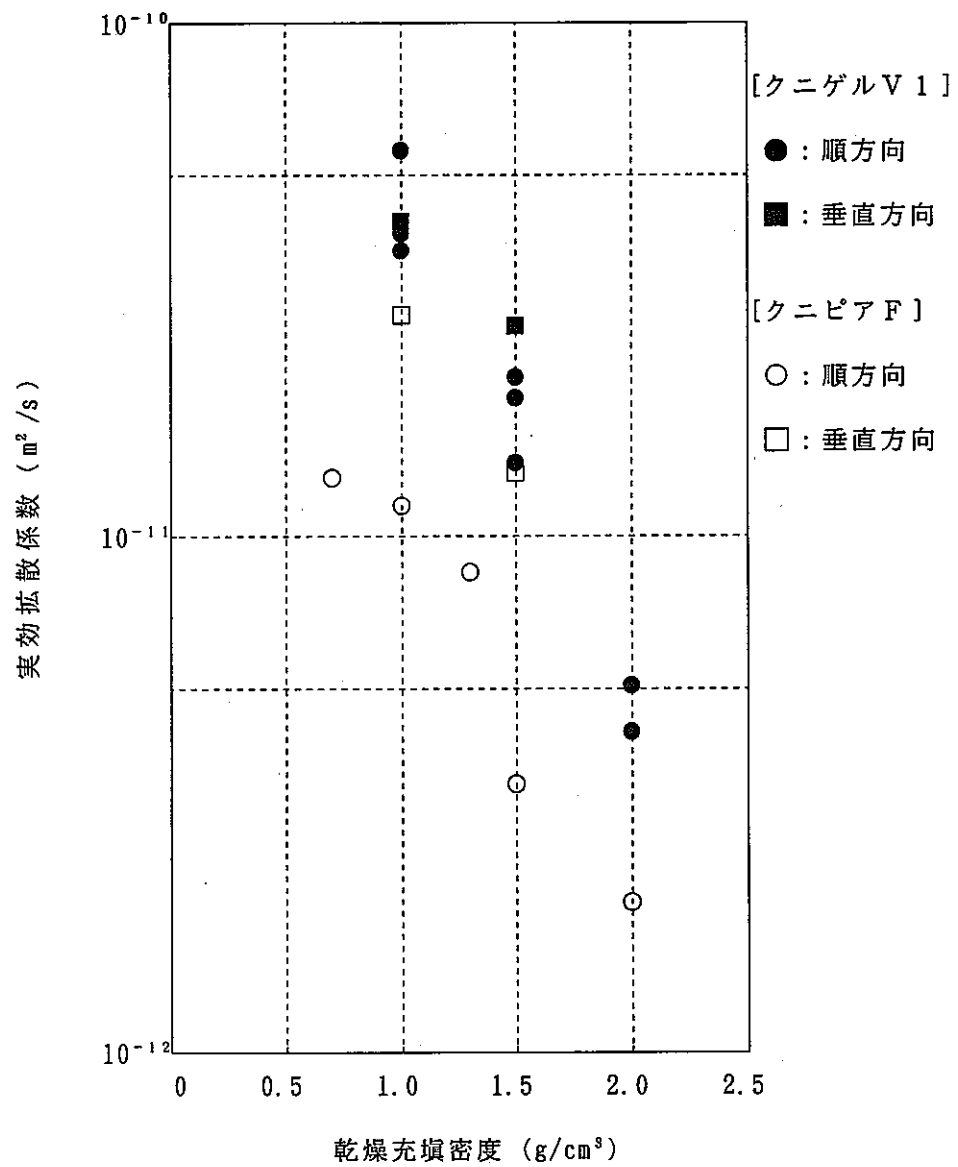


Fig. 3.3.3 Relation between apparent dry density of bentonite and effective diffusivity of tritiated water

(3) まとめ

以上記したベントナイト圧密方向とトレーサ拡散方向の関係によるベントナイト中トリチウム水の実効拡散係数への影響に関する試験結果は、次のようにまとめられる。

- ① クニゲルV 1を試料とする場合、圧密方向と拡散方向の関係は実効拡散係数に影響しない。これは、クニゲルV 1中に含まれる石英、長石等の変形し難い成分が応力方向を分散させる効果を有し、これにより変形し易いモンモリロナイト成分の変形が全方向的になるためと考えられる。
- ② クニピアFを試料とする場合、圧密方向と拡散方向の関係は実効拡散係数に影響し、圧密方向に対して同じ方向にトレーサが拡散した場合に比べ、垂直方向に拡散した場合は約2～2.5倍実効拡散係数は高くなる。これは圧密時に、クニピアFの大半を占めるモンモリロナイト成分が一方向的に圧縮するためと考えられる。
- ③ 圧密した試料を模擬空隙水で膨潤させた試料について、観察面を変えて撮影したSEM写真は、上記①及び②を裏付けている。