

カルシウム型ベントナイトに対する核種の収着特性に関する研究

－ 概 要 －

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

技 術 資 料		
開示区分	レポ ー ト No.	受 領 日
Σ	J1214 94-009(I)	1994.11
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1994年3月

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

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

技術協力部 技術管理室

カルシウム型ベントナイトに対する核種の収着特性に関する研究

向井 悟*・滝 洋*・土井英雄*

要 旨

本研究では、人工バリア材料中の核種移行を評価する上で重要なベントナイトに対する核種の収着特性に着目して、以下に示す研究を実施した。

- (1) カルシウム型、及びナトリウム型ベントナイトに対する核種の分配係数の文献調査を行って、その結果をまとめた。
- (2) 分配係数測定試験のための試料として、ナトリウム型及びカルシウム型純粋モンモリロナイトを用いた。ベントナイトの主要構成鉱物であるモンモリロナイトを、ベントナイト原石から精製抽出した。このナトリウム型純粋モンモリロナイトをカルシウム型化させた。また、天然環境でのカルシウム型ベントナイト、及びナトリウム型ベントナイトを採取した。これらのベントナイトについて、化学成分、鉱物組成の分析を行ない、試料の性状を確認した。
- (3) 大気下において、ナトリウム型、及びカルシウム型ベントナイトと蒸留水の平衡液を調製し、これらの平衡液を用いて、各ベントナイトに対する核種 (Cs, Np, C, I, Se) の分配係数をバッチ法 (固液比 1 : 50) にて得ることができた。得られた分配係数を以下に示す。

① Cs の分配係数 :	8.5×10^1 ml/g	-----	Na型モンモリロナイト
	4.2×10^2 ml/g	-----	Na型ベントナイト
	4.0×10^3 ml/g	-----	Ca型モンモリロナイト
	2.9×10^3 ml/g	-----	Ca型ベントナイト
② Np の分配係数 :	4.8×10^1 ml/g	-----	Na型モンモリロナイト
	7.5×10^0 ml/g	-----	Na型ベントナイト

	6.9×10^0	ml / g	-----	Ca型モンモロナイト
	1.1×10^2	ml / g	-----	Ca型ヘクトナイト
③ C の分配係数	2.5×10^0	ml / g	-----	Na型モンモロナイト
	~ 0	ml / g	-----	Na型ヘクトナイト
	2.4×10^2	ml / g	-----	Ca型モンモロナイト
	5.9×10^0	ml / g	-----	Ca型ヘクトナイト
④ I の分配係数	3.0×10^0	ml / g	-----	Na型モンモロナイト
	~ 0	ml / g	-----	Na型ヘクトナイト
	~ 0	ml / g	-----	Ca型モンモロナイト
	1.4×10^0	ml / g	-----	Ca型ヘクトナイト
⑤ S e の分配係数	5.4×10^0	ml / g	-----	Na型モンモロナイト
	2.2×10^0	ml / g	-----	Na型ヘクトナイト
	2.2×10^0	ml / g	-----	Ca型モンモロナイト
	2.2×10^0	ml / g	-----	Ca型ヘクトナイト

本報告書は、三菱原子力工業株式会社が動力炉・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：050D0342

事業団担当部課室及び担当者：環境技術開発部地層処分開発室（間野 正）

*：大宮研究所

Study on Sorption Characteristics of Nuclides for Ca-Type Bentonite

Satoru Mukai* · Taki Hiroshi* · Hideo Doi*

Abstract

The following works have been carried out to study the sorption characteristics of bentonite for nuclides which are important to evaluate the performance of the engineered barrier materials.

- (1) The distribution coefficient data of nuclides between Ca- and Na- type bentonites were collected from the literature survey.
- (2) We prepared the experimental materials of Na- and Ca- type montmorillonite which were used for sorption tests. Montmorillonite was extracted and purified from bentonite, which is the main component of bentonite. The pure Na-type montmorillonite was transformed to pure Ca-type montmorillonite. The Ca- and Na- type bentonites in natural environment were also taken. The chemical and mineral composition of these bentonites were analyzed.
- (3) Under atmospheric conditions the equilibrated solutions with Na- or Ca- type bentonite and distilled water were prepared, and the distribution coefficients K_d of nuclides (Cs, Np, C, I, Se) were obtained by a batch technique (solid to solution ratio=1:50) with these solutions, as follows.

① K_d of Cs :	8.5×10^1 mL/g	-----	Na-type montmorillonite
	4.2×10^2 mL/g	-----	Na-type bentonite
	4.0×10^3 mL/g	-----	Ca-type montmorillonite
	2.9×10^3 mL/g	-----	Ca-type bentonite
② K_d of Np :	4.8×10^1 mL/g	-----	Na-type montmorillonite
	7.5×10^0 mL/g	-----	Na-type bentonite
	6.9×10^0 mL/g	-----	Ca-type montmorillonite

	1.1×10^2	ml / g	-----	Ca-type bentonite
③Kd of C :	2.5×10^0	ml / g	-----	Na-type montmorillonite
	~ 0	ml / g	-----	Na-type bentonite
	2.4×10^2	ml / g	-----	Ca-type montmorillonite
	5.9×10^0	ml / g	-----	Ca-type bentonite
④Kd of I :	3.0×10^0	ml / g	-----	Na-type montmorillonite
	~ 0	ml / g	-----	Na-type bentonite
	~ 0	ml / g	-----	Ca-type montmorillonite
	1.4×10^0	ml / g	-----	Ca-type bentonite
⑤Kd of Se :	5.4×10^0	ml / g	-----	Na-type montmorillonite
	2.2×10^0	ml / g	-----	Na-type bentonite
	2.2×10^0	ml / g	-----	Ca-type montmorillonite
	2.2×10^0	ml / g	-----	Ca-type bentonite

Work performed by Mitsubishi Atomic Power Industries, Inc. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison: Waste Technology Development Division, Geological Isolation Technology Section, Tadashi Mano.

* : Omiya Technical Institute.

目 次

1. はじめに	1
2. 実施内容	3
2.1 カルシウム型ベントナイトに対する核種の分配係数 についての文献調査	3
2.2 ナトリウム型ベントナイト（ナトリウム型純粋モンモリロナイト） の調製	3
2.3 カルシウム型ベントナイトの調製・採取・分析	3
2.4 ナトリウム型・カルシウム型ベントナイトに対する 核種の分配係数の測定	3
2.5 ナトリウム型ベントナイトの収着特性との比較・検討	3
3. 文献調査	5
3.1 分配係数の測定値	5
3.2 ナトリウム型・カルシウム型ベントナイトの収着特性の違い	5
4. 試験	7
4.1 供試材	7
4.2 ナトリウム型純粋モンモリロナイトの調製	7
4.3 カルシウム型純粋モンモリロナイトの調製・分析	7
4.4 天然環境でのベントナイトの採取	7
4.5 ベントナイトと蒸留水の平衡液の調製	7
4.6 試験液の作製	8
4.7 分配係数測定試験	8
5. 試験結果及び評価	15
5.1 ベントナイト試料の分析結果	15
5.2 ベントナイトと蒸留水の平衡液の調製	15
5.3 試験液の作製	15
5.4 分配係数測定試験	15
5.5 ナトリウム型ベントナイトの収着特性との比較・検討	16
6. あとがき	25

目 次

図 3 - 1	N a 型及び C a 型モンモリロナイトに対する C s の分配係数の比較	6
図 4 - 1	平衡液の調製	9
図 4 - 2	分配係数測定試験液前処理方法	11
図 4 - 3	分配係数測定試験方法	12
図 5 - 1	平衡液の p H	17
図 5 - 2	平衡液の電導度	18
図 5 - 3	N a 型モンモリロナイト平衡液の元素分析結果	19
図 5 - 4	C a 型モンモリロナイト平衡液の元素分析結果	20
図 5 - 5	N a 型ベントナイト平衡液の元素分析結果	21
図 5 - 6	C a 型ベントナイト平衡液の元素分析結果	22

表 目 次

表 4 - 1	平衡液の調製条件	-----	10
表 4 - 2	分配係数測定試験条件	-----	13
表 5 - 1	ベントナイトに対する核種の分配係数	-----	23

1. はじめに

T R U 廃棄物処分では、廃棄物の固形化材及び廃棄物間の充填材などにカルシウムを豊富に含有するセメント系材料の使用が考えられている。このため、T R U 廃棄物の処分に際し、人工バリア材として高レベル放射性廃棄物処分で検討が進められているナトリウム型ベントナイトが、セメント系材料から溶出してくるカルシウムイオンにより、徐々にカルシウム型に変化することが考えられる。このため、T R U 廃棄物の処分システムの性能評価上ナトリウム型からカルシウム型に変化したベントナイト中の核種の収着特性を把握する必要がある。

本研究では、人工バリア材料中の核種移行を評価する上で重要なベントナイトの収着特性について着目し、カルシウム型ベントナイト、ナトリウム型ベントナイトに対する核種 (Cs, Np, C, I, Se) の分配係数の測定を行った。また、その結果を踏まえて両者の収着特性の違いについて比較・検討した。

2. 実施内容

本研究では、カルシウム型ベントナイト、ナトリウム型ベントナイトに対する核種（Cs, Np, C, I, Se）の分配係数を測定するために、以下の研究を実施した。

2.1 カルシウム型ベントナイトに対する核種の分配係数についての文献調査

カルシウム型ベントナイトに対する核種の分配係数に関する文献を調査し、調査結果をまとめた。

2.2 ナトリウム型ベントナイト（ナトリウム型純粋モンモリロナイト）の調製

ベントナイトの主要構成鉱物である、モンモリロナイトをベントナイト原石から精製抽出し、分配係数測定のための試料とした。

2.3 カルシウム型ベントナイトの調製・採取・分析

天然試料との比較用のカルシウム型ベントナイトとして、ナトリウム型純粋モンモリロナイトを室内でカルシウム型化させたものを分配係数測定のための試料とした。

また、天然で存在するカルシウム型に変化したベントナイト及びナトリウム型ベントナイトを採取し、分配係数測定のための試料とした。

カルシウム型に調製したベントナイト及び天然で産出したカルシウム型ベントナイトについて、その化学分析、鉱物組成の分析を行った。

2.4 ナトリウム型・カルシウム型ベントナイトに対する核種の分配係数の測定

深地層中の地下水は、ベントナイトとほぼ平衡状態になっていると考えられるので、模擬地下水として、蒸留水とベントナイトの平衡液を調製し、分配係数測定のための試験液に使用した。

テフロン容器内で、試験液にベントナイトを分散・浸漬させ、所定時間ごとに溶液を分取し、固液分離後液相中の核種濃度を測定することにより、分配係数を算出した。

2.5 ナトリウム型ベントナイトの収着特性との比較・検討

分配係数の測定結果を踏まえて、カルシウム型ベントナイトとナトリウム型ベントナイトの収着特性を比較・検討した。

3. 文献調査

3.1 分配係数の測定値

カルシウム型ベントナイトに対する核種の分配係数のデータは、ナトリウム型に対する測定値よりも少ないため、カルシウム型及びナトリウム型両方について調査した。分配係数は測定条件に依存するため、本研究に近い条件のものに着目して分配係数の測定値を整理した。その結果、以下のことがわかった。

- (1) セシウム分配係数は、Csイオン及び共存イオンが低いとき、室温ではpHに依存せず、1000前後の値をとる。
- (2) ネプツニウムの分配係数の測定データは十分ではないが、pH8～9以下では数10程度と小さく、pH9以上では100以上となっている。
- (3) 炭素の分配係数は、Na型モンモリロナイトで～0.20、Ca型化したベントナイトでは8.6が報告されている。
- (4) よう素の分配係数の測定値はあまり多くないが、pH8～9で1以下の小さな値となっている。
- (5) セレニウムの分配係数の測定値は少なく、また収着試験の再現性の困難さが報告されておりデータにばらつきが見られる。

3.2 ナトリウム型・カルシウム型ベントナイトの収着特性の違い

ナトリウム型及びカルシウム型のベントナイトを用いて、同じ条件で分配係数を測定した文献を調査し、それぞれのベントナイトに対する分配係数を比較した。その結果、CsとNpでは、カルシウム型ベントナイトはナトリウム型ベントナイトに比べて分配係数が大きくなっている。しかし、他の核種（例えばSr）では、逆にナトリウム型の方がカルシウム型に比べて分配係数が大きくなっている。分配係数の値は核種濃度によっても変わるため（図3-1参照）、どちらのベントナイトが分配係数が大きくなるかは一概にはいえない。したがって、個々の核種について検討する必要があると考えられる。

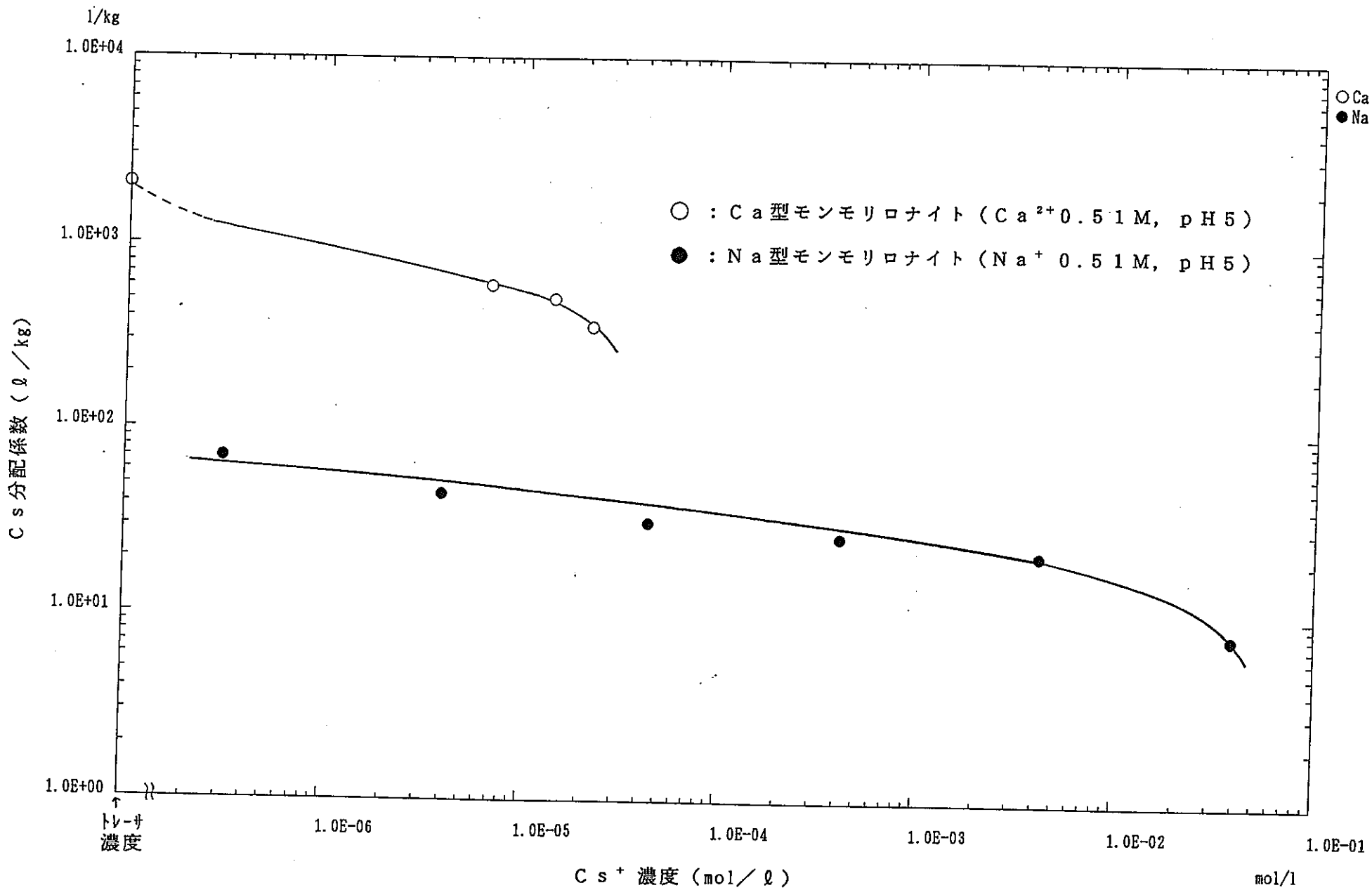


図 3 - 1 Na型及びCa型モンモリロナイトに対するCsの分配係数の比較

4. 試験

4.1 供試材

本試験では、ナトリウム型純粋モンモリロナイト、カルシウム型純粋モンモリロナイト、ナトリウム型ベントナイト及びカルシウム型ベントナイトの4種類の試料を供試材とした。

4.2 ナトリウム型純粋モンモリロナイトの調製

ベントナイトの主要構成成分であるモンモリロナイトをベントナイト原石から以下の工程により精製抽出した。

- (1) 水簸による鉱物分離
- (2) 炭酸塩鉱物を除去するための酸処理
- (3) 不純物を除去し、交換性陽イオン(Na)に統一するためのイオン交換樹脂による処理
- (4) 化学分析、交換性陽イオン及び陽イオン交換容量の測定

4.3 カルシウム型純粋モンモリロナイトの調製・分析

ナトリウム型純粋モンモリロナイトを塩化カリウム水溶液でイオン交換し、純粋なカルシウム型モンモリロナイトを精製した。

カルシウム型純粋モンモリロナイトの交換性陽イオン及びCEC測定、化学成分分析、X線回折を行った。

4.4 天然環境でのベントナイトの採取

月布地域においてカルシウム型に変化したベントナイト及びナトリウム型ベントナイトを採取した。

採取したベントナイトの交換性陽イオン及びCEC測定、化学成分分析、X線回折を行った。

4.5 ベントナイトと蒸留水の平衡液の調製

平衡液は、蒸留水とベントナイトを固液比1:50で浸漬することにより調製した。平衡の確認は、1回/1日攪拌しながら、所定時間ごとにサンプリングし、ベントナ

イトの主要構成元素、pH及び電気伝導度を測定することにより行った。元素測定は、サンプルを0.2 μmのフィルターで濾過した後、ICP発光分光分析により行った。

平衡液の調製方法を図4-1に示す。また、平衡液調製のための試験条件を表4-1に示す。

4.6 試験液の作製

試験液の作製方法を図4-2に示す。核種添加前の8.0 μmフィルタ濾過は、固液分離のために行った。核種を添加した後、pH調整前及び調整後の平衡液中の核種濃度を測定し、核種添加による沈澱物形成の有無の確認を行った。

4.7 分配係数測定試験

分配係数測定試験方法を図4-3に示す。250 mLのテフロン容器にベントナイト2 gと試験液100 mLを入れ、攪拌した後恒温槽（温度25℃）に静置して試験を開始した。以後、所定時間毎にテフロン容器中の試験液をサンプリングし、pH及び核種濃度を測定した。試験中、試験液は1回/日攪拌した。試験条件を表4-2に示す。

試験液を静置した状態では、ベントナイトが容器底に沈降しているため、サンプリング直前に十分攪拌し、微量精密ピペットで迅速にサンプリングし、サンプリングによる固液比の変化を防止した。サンプリングした試験液は、限外濾過膜により濾過し、固液分離した後、核種濃度測定、及びpH測定を行った。

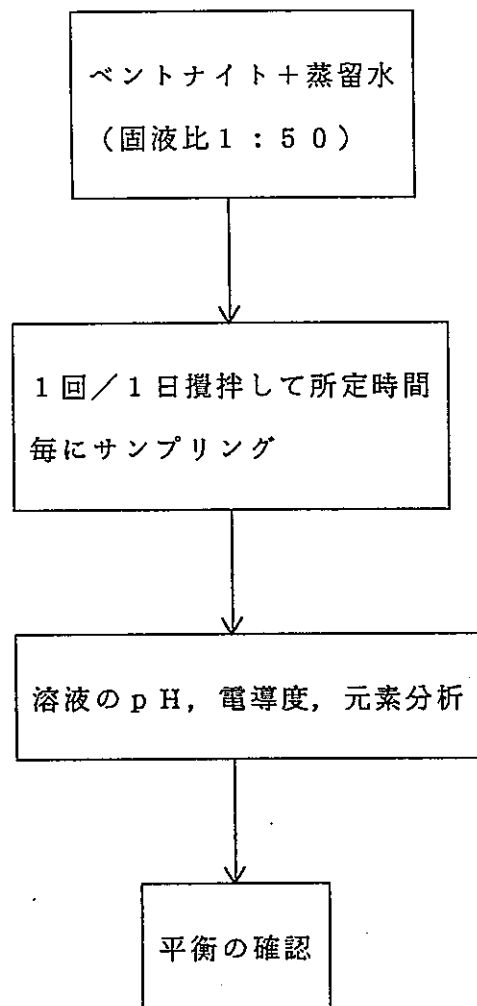


図4-1 平衡液の調製

表 4 - 1 平衡液の調製条件

固液比	1 : 5 0 (2 g / 1 0 0 ml)
平衡の確認	主要構成元素、p H及び電気電導度の測定
サツ° リンク方法	1 回 / 1 日攪拌しながら所定時間毎
試 料	<ul style="list-style-type: none"> ・ナトリウム型純粋モンモリロナイト (月布産ベントナイトを調製したもの) ・カルシウム型純粋モンモリロナイト (ナトリウム型モンモリロナイトをカルシウム化させたもの) ・天然環境でのナトリウム型ベントナイト (月布産) ・天然環境でのカルシウム型ベントナイト (月布産)
平衡確認元素	S i , N a

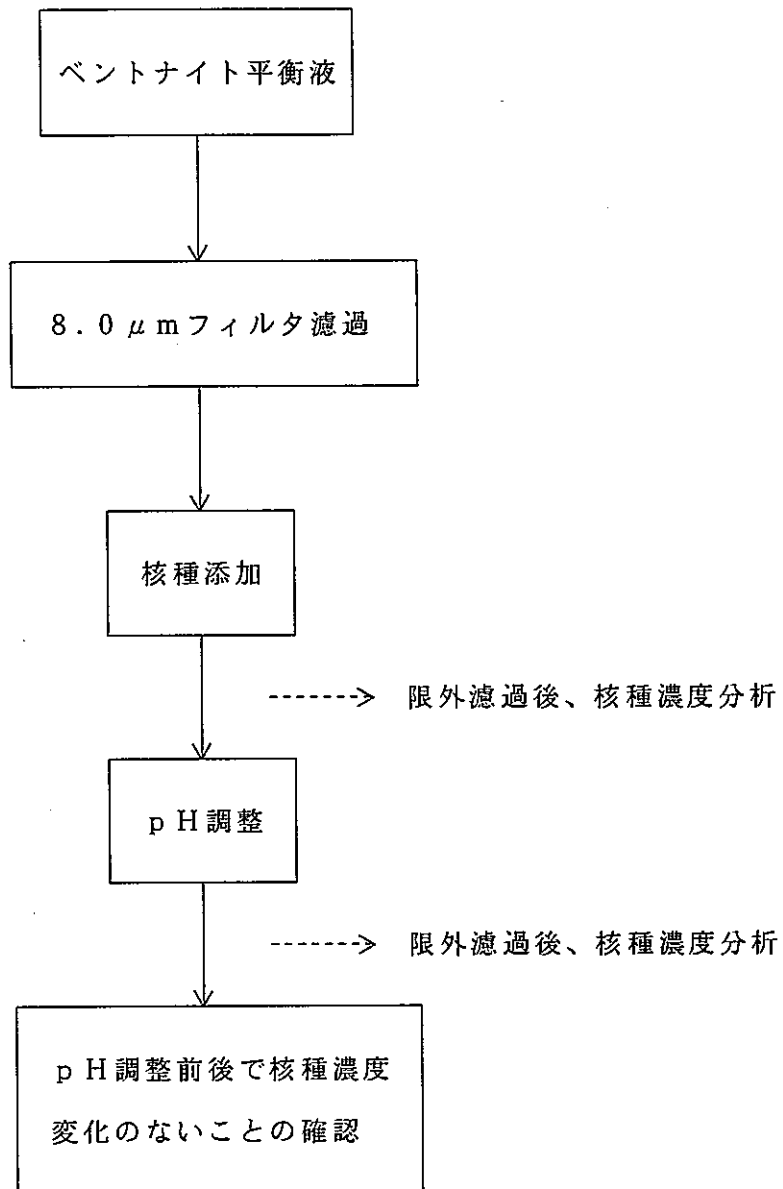


図 4 - 2 分配係数測定試験液前処理方法

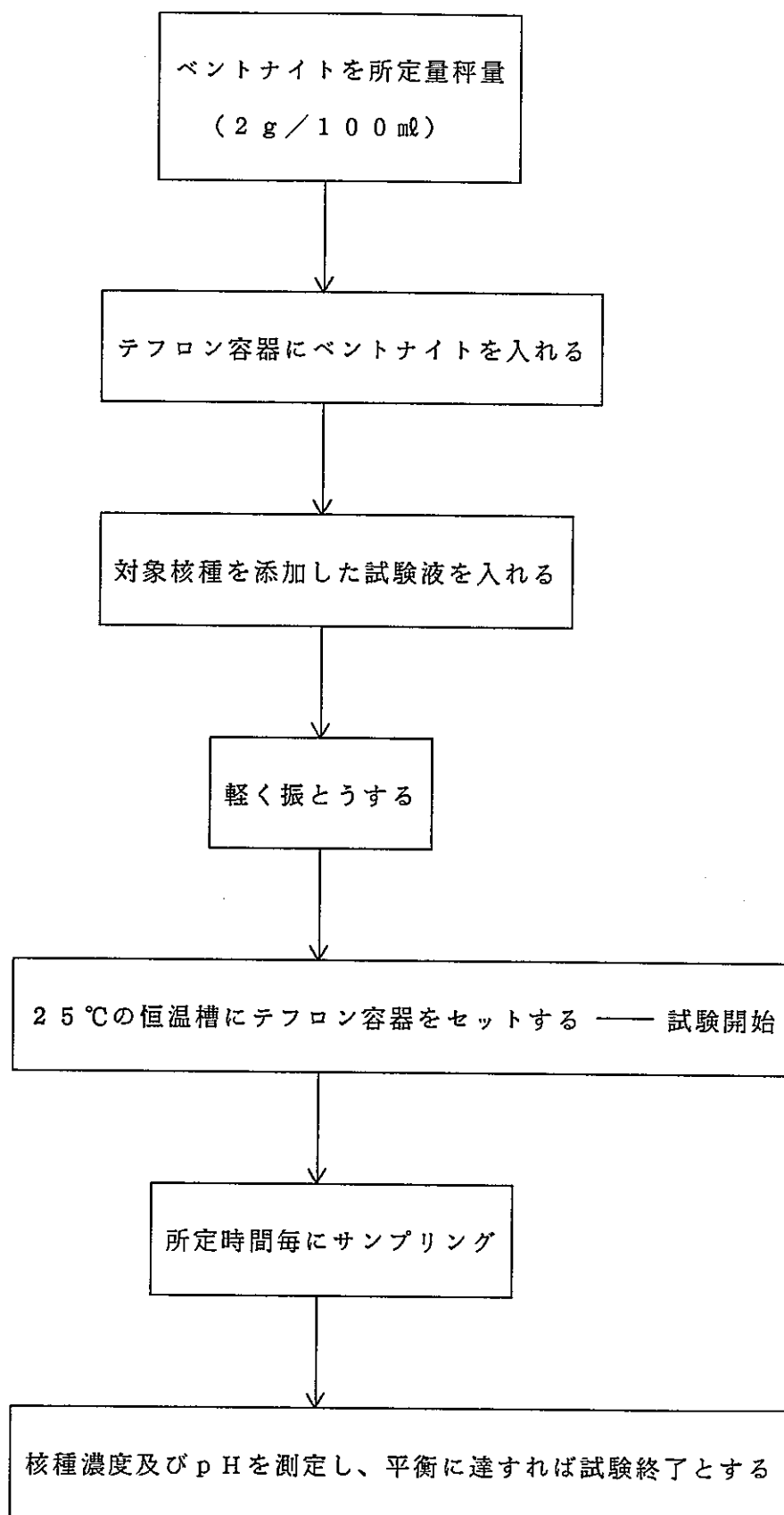


図4 - 3 分配係数測定試験方法

表 4 - 2 分配係数測定試験条件

液組成	ベントナイトと蒸留水の平衡液
期 間	1 ケースあたり約 20 日 (平衡に達するまでの期間)
温 度	室 温 (25 °C)
対象元素	C s , N p , C , I , S e
固液比	1 : 50 (2 g / 100 mL)
雰囲気	大気下
試 料	<ul style="list-style-type: none"> ・ ナトリウム型純粋モンモリロナイト (月布産ベントナイトを調製したもの) ・ カルシウム型純粋モンモリロナイト (ナトリウム型モンモリロナイトをカルシウム化させたもの) ・ 天然環境でのナトリウム型ベントナイト (月布産) ・ 天然環境でのカルシウム型ベントナイト (月布産)

5. 試験結果及び評価

5.1 ベントナイト試料の分析結果

調製したナトリウム型純粋モンモリロナイト及びカルシウム型純粋モンモリロナイトの浸出陽イオン及びCEC測定結果から、ベントナイト原石からナトリウム型純粋モンモリロナイトが精製されていることが確認できた。また、精製したカルシウム型純粋モンモリロナイトは、ほぼ（約94%）カルシウム化されていることがわかった。

天然環境でカルシウム型に変化したベントナイトでは、CECの測定結果から、約83%がカルシウム化していることがわかった。

5.2 ベントナイトと蒸留水の平衡液の調製

蒸留水にベントナイトを添加した後のpH及び電導度の測定結果を図5-1～図5-2に示す。

ベントナイトの添加により、ナトリウム型及びカルシウム型ベントナイトのpHはアルカリ側に変化した。一方、ナトリウム型及びカルシウム型モンモリロナイトのpHは、最初若干アルカリ性を示したが、時間と共にわずかな低下が見られ、若干酸性を示した。ベントナイト添加後の電導度は、最初、増加傾向が見られるが、時間と共にほぼ一定の値になった。

平衡液中の元素分析の結果を図5-3～図5-6に示す。元素分析の結果、Siはデータの変動があるが、約40日後はほぼ一定となっている。Naは、時間と共に増加し、約40日後はほぼ一定の値となっている。これらの元素分析の結果から、平衡液の調製を開始して約40日後には固液平衡になっていると考えられる。

5.3 試験液の作製

図4-2に示す試験液作製方法に従って試験液を作製した。平衡液は、遠心分離操作（15000rpm）を行った後、上澄み液を8.0 μ mフィルタで濾過した。濾液に核種を添加し、分配係数測定試験のための試験液を作製した。核種添加により、試験液のpHが低下したものについては、1N-NaOHを添加して、核種添加前のpHにpHを調整した。

5.4 分配係数測定試験

5.3項で作製した試験液に、ベントナイトを浸漬させて、分配係数測定試験を開始した。浸漬開始後、30～40日でほぼ分配平衡に達したため、液相中の核種の初期濃度と平衡時の濃度の変化より、ベントナイトに対する核種の分配係数を求めた。求めた分配係数を表5-1に示す。

5.5 ナトリウム型ベントナイトの収着特性との比較・検討

表5-1より、Csのベントナイトに対する分配係数は、試験に用いた5核種(Cs, Np, C, I, Se)のなかで、最も大きい値であった。Na型及びCa型ベントナイトに対する分配係数を比較すると、Ca型の方がNa型よりも大きい傾向が見られた。ただし、分配係数測定試験におけるNa型モンモリロナイトとNa型ベントナイトの試験液の初期濃度が、Ca型ベントナイトの試験液に比べて1桁以上低くなっていることから、溶液中に残存するベントナイトの極微細粒子への吸着の影響について検討する必要があると考えられる。また、ベントナイトの不純物である石英、長石等への吸着の影響についても、今後明かにする必要があると考えられる。

Npの分配係数はCsに次いで大きい値であった。Na型及びCa型ベントナイトに対する分配係数を比較すると、Ca型の方が大きくなっていた。しかし、Na型及びCa型モンモリロナイトでは、Ca型の方が若干小さい値となっていた。この原因として、分配係数へのpHの影響が考えられる。

CのNa型モンモリロナイト及びNa型ベントナイトに対する分配係数は小さかった。Ca型モンモリロナイト及びCa型ベントナイトでは、Na型に比べて分配係数が大きい傾向が見られた。特にCa型モンモリロナイトでは、他のベントナイトに比べて分配係数が2桁高くなっている。この原因として、液相中に残存するベントナイト成分へのCの吸着や炭酸塩(CaCO₃, MgCO₃など)の沈澱の生成が考えられる。

I及びSeは、いずれのベントナイトにもほとんど収着が見られなかった。

平衡液のpH

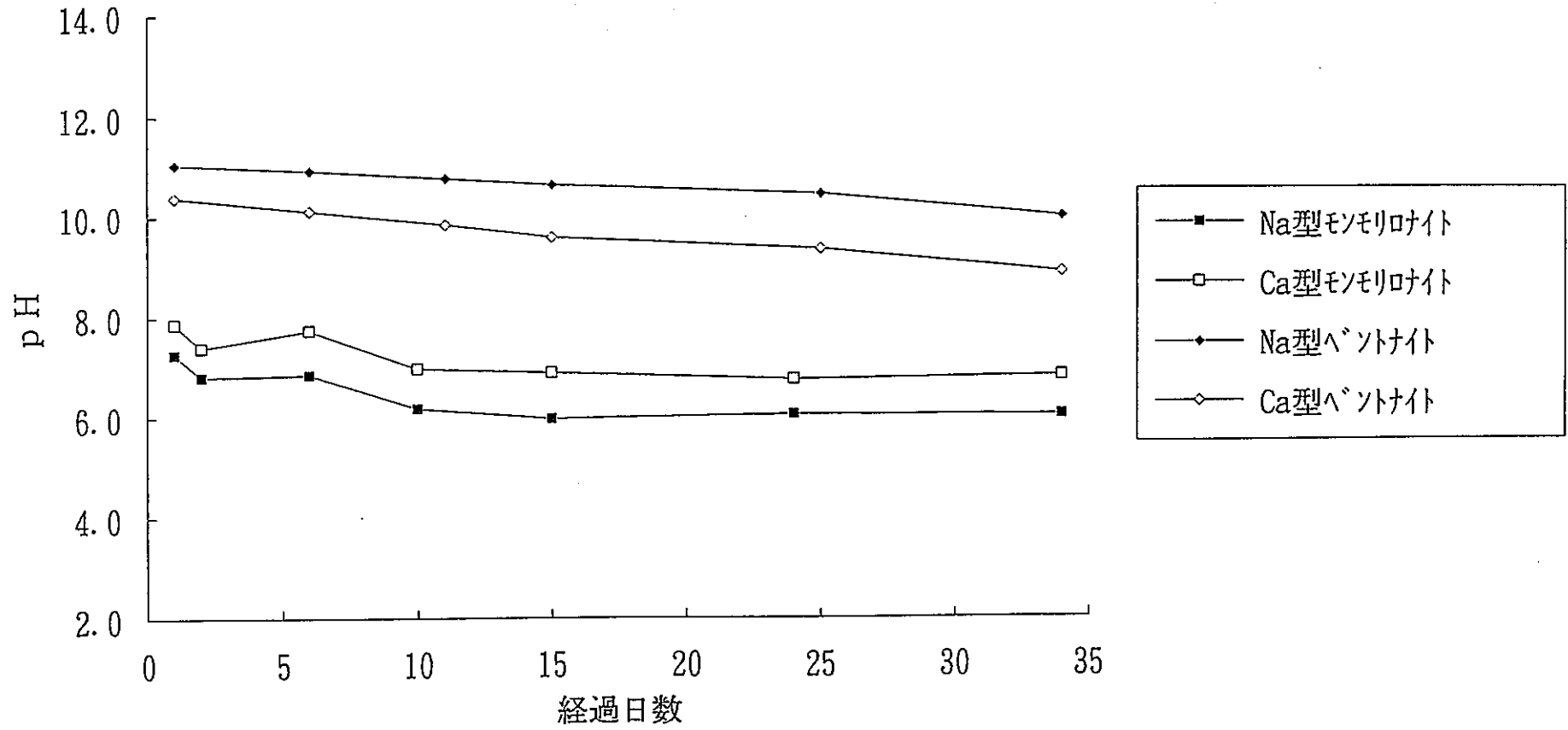


図5-1 平衡液のpH

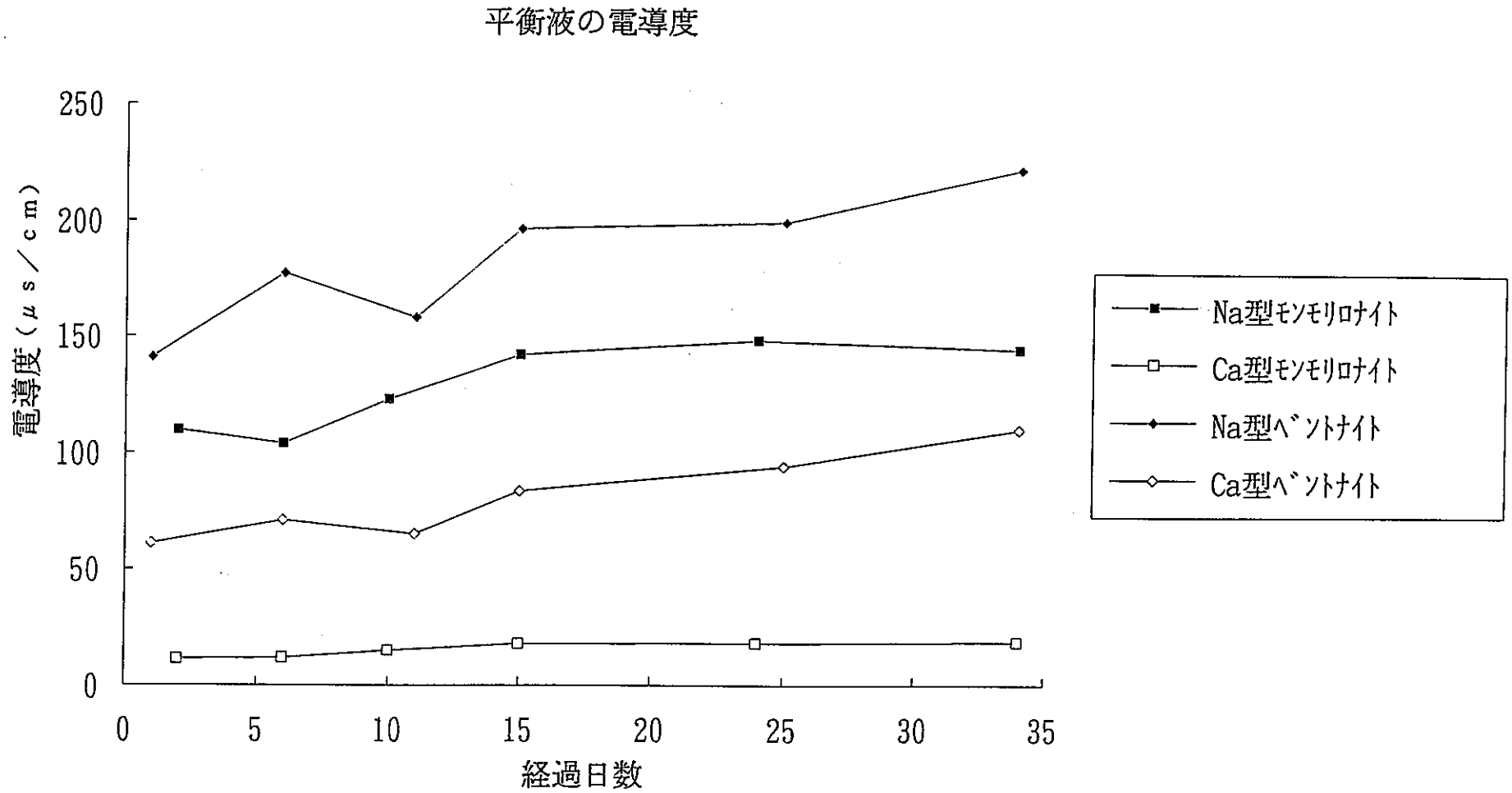


図 5 - 2 平衡液の電導度

Na型モンモリロナイト

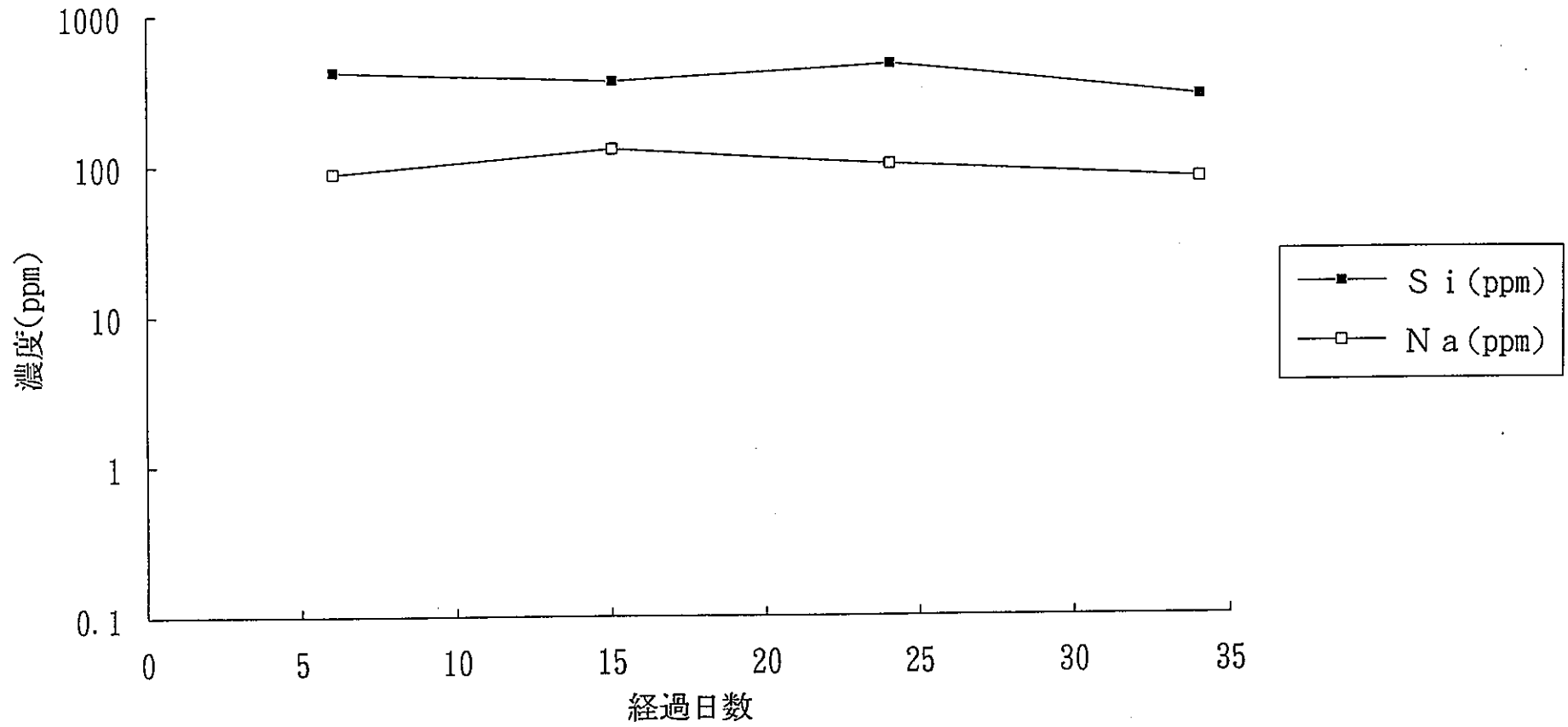


図5-3 Na型モンモリロナイト平衡液の元素分析結果

Ca型モンモリロナイト

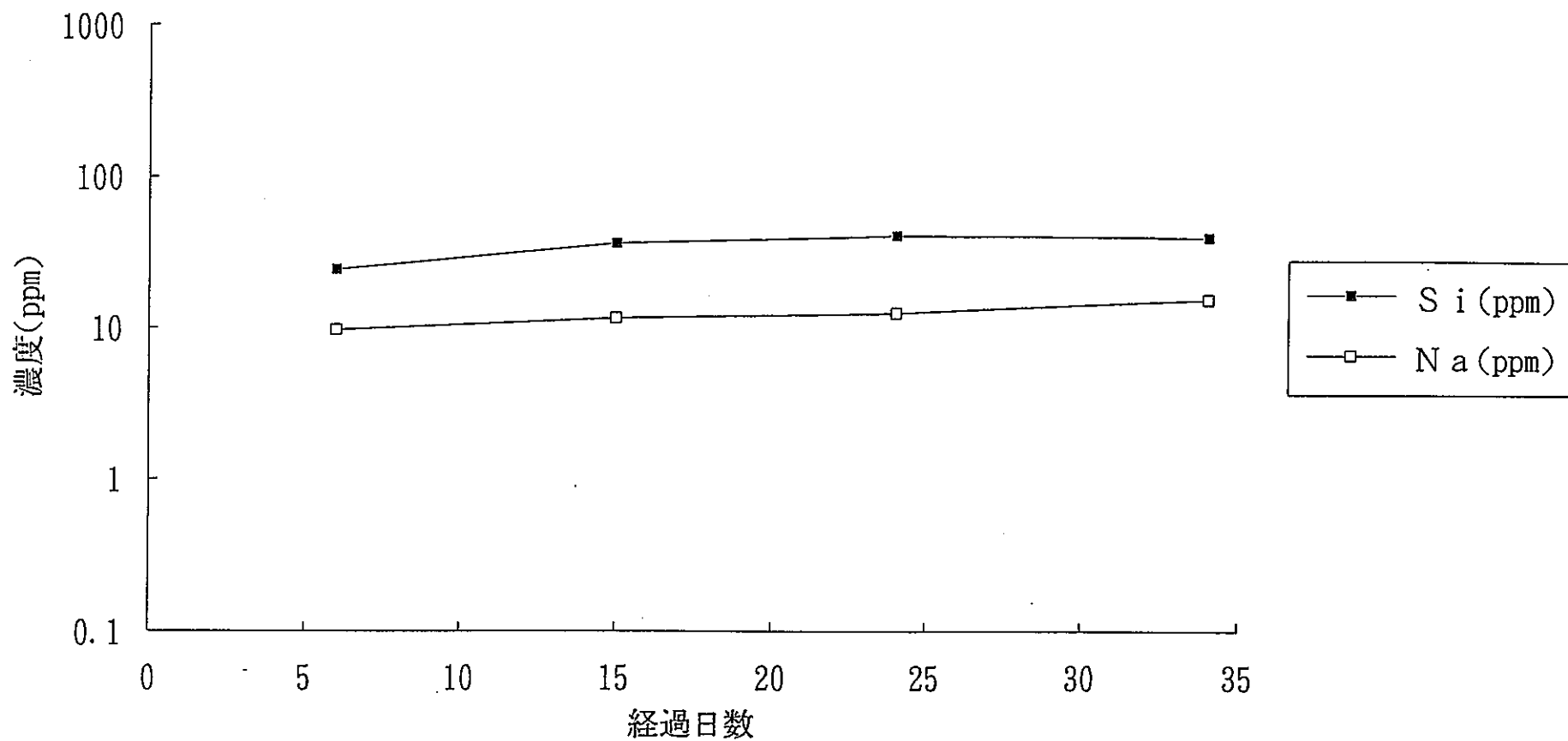


図5-4 Ca型モンモリロナイト平衡液の元素分析結果

Na型ベントナイト

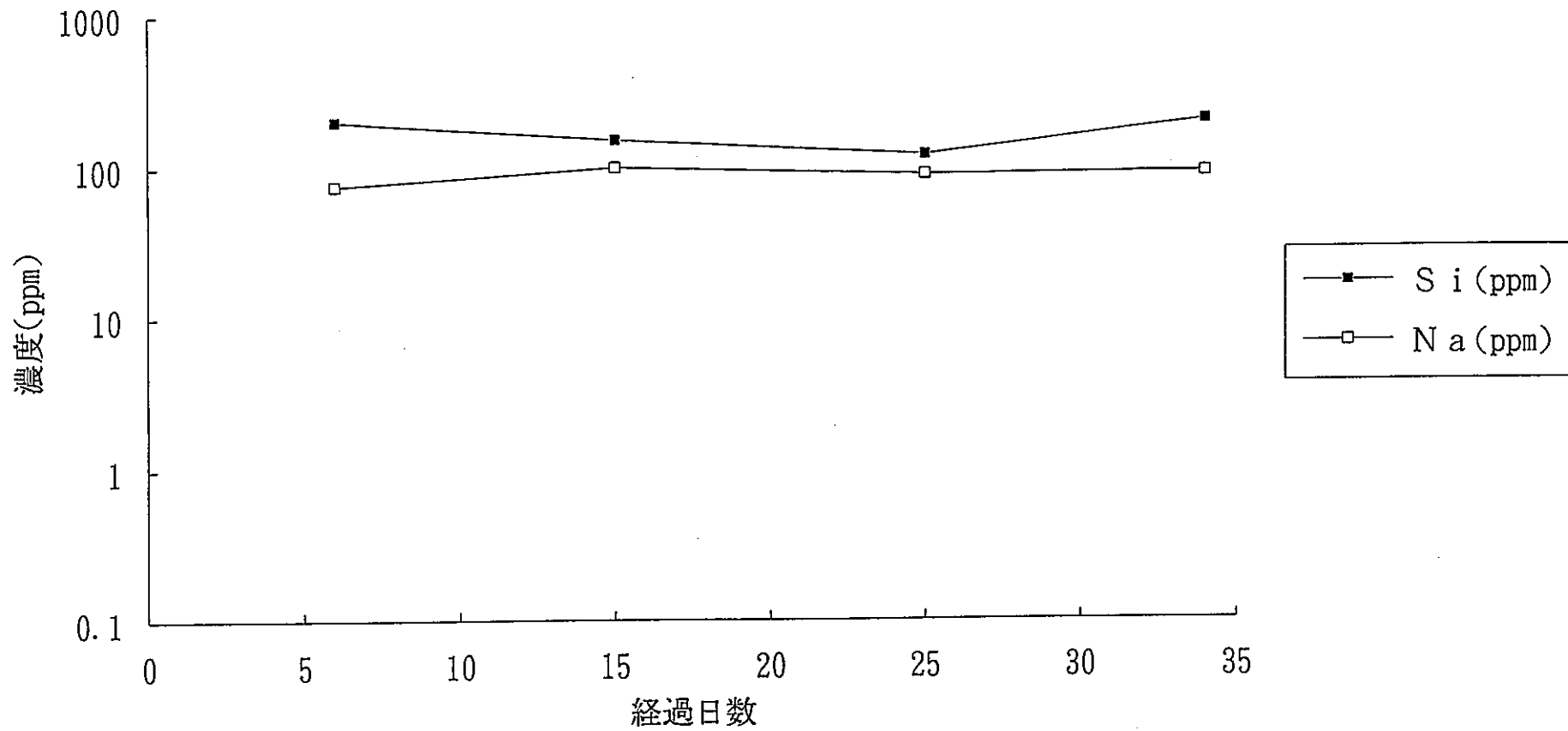


図5-5 Na型ベントナイト平衡液の元素分析結果

Ca型ベントナイト

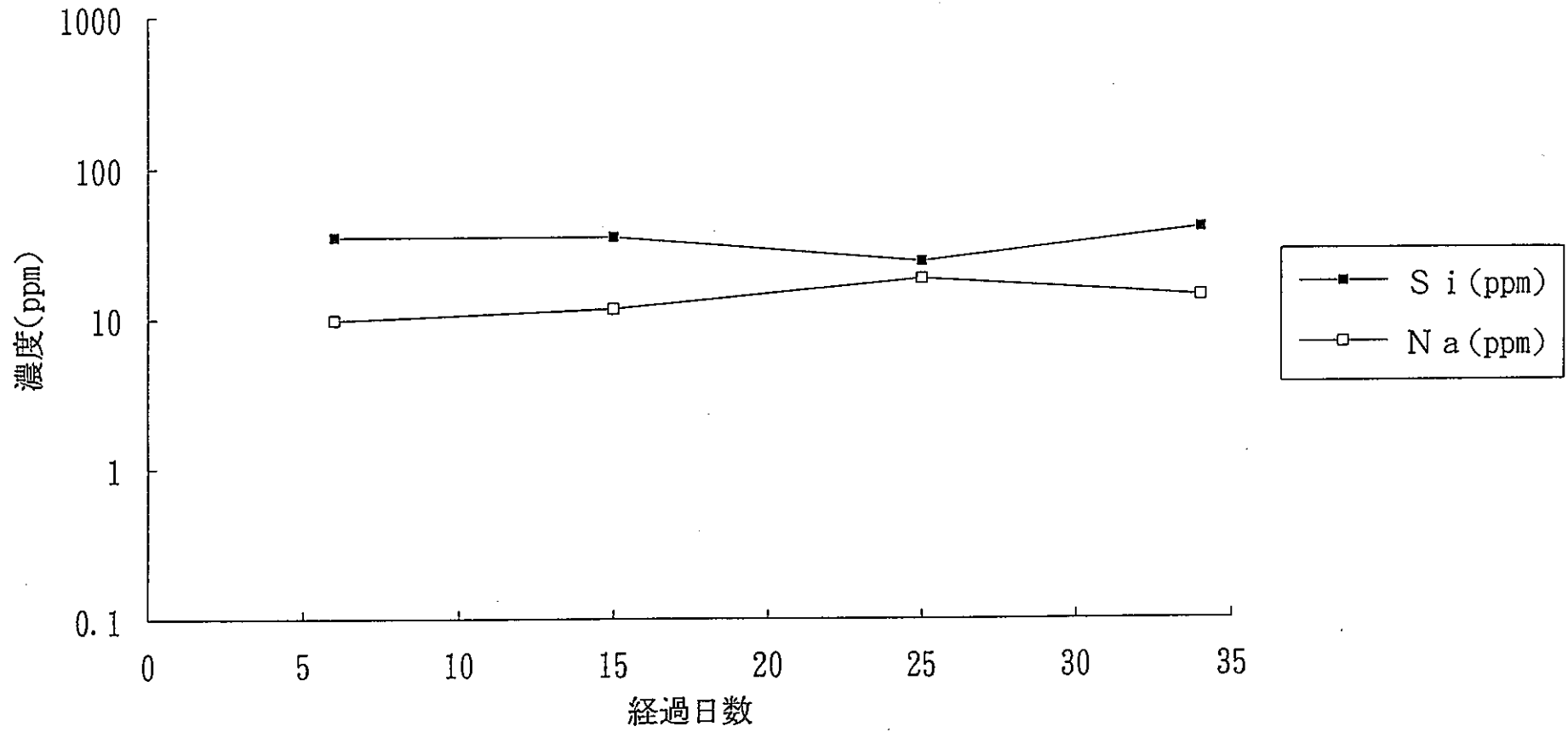


図5-6 Ca型ベントナイト平衡液の元素分析結果

表5-1 ベントナイトに対する核種の分配係数

核種	分配係数 (ml/g)			
	Na型モンモリロナイト	Na型ベントナイト	Ca型モンモリロナイト	Ca型ベントナイト
Cs-134	8.5×10^1	4.2×10^2	4.0×10^3	2.9×10^3
Np-237	4.8×10^1	7.5×10^0	6.9×10^0	1.1×10^2
C-14	2.5×10^0	~0	2.4×10^2	5.9×10^0
I-129	3.0×10^0	~0	~0	1.4×10^0
Se	5.4×10^0	2.2×10^0	2.2×10^0	2.2×10^0

6. あとがき

人工バリア材料中の核種移行を評価する上で重要なベントナイトに対する核種の収着特性に着目して、カルシウム型及びナトリウム型ベントナイトに対する分配係数測定試験を実施した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) カルシウム型ベントナイトに対する核種の分配係数に関する文献調査を行い、Cs及びNpでは、ナトリウム型ベントナイトに比べてカルシウム型ベントナイトの方が分配係数が大きいことがわかった。しかし、Srでは逆になるため、どちらのベントナイトが分配係数が大きいかは一概に言えず、個々の核種についてデータを取得する必要があると考えられる。
- (2) ベントナイト原石から、その主要構成成分であるモンモリロナイトを精製抽出することができた。また、精製したナトリウム型モンモリロナイトをカルシウム化することができた。これらの試料は、分配係数測定のための試料として用いることができた。
- (3) 5核種（Cs, Np, C, I, Se）のNa型及びCa型ベントナイトに対する分配係数を得ることができた。得られた分配係数を下表に示す。

核種	分配係数 (ml/g)			
	Na型モンモリロナイト	Na型ベントナイト	Ca型モンモリロナイト	Ca型ベントナイト
Cs-134	8.5×10^1	4.2×10^2	4.0×10^3	2.9×10^3
Np-237	4.8×10^1	7.5×10^0	6.9×10^0	1.1×10^2
C-14	2.5×10^0	~0	2.4×10^2	5.9×10^0
I-129	3.0×10^0	~0	~0	1.4×10^0
Se	5.4×10^0	2.2×10^0	2.2×10^0	2.2×10^0