

TRU廃棄物処分における核種挙動研究（Ⅱ）

（動力炉・核燃料開発事業団 研究内容報告書）

1995年3月

財団法人 産業創造研究所

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番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries 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)

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。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

技術開発推進部 技術管理室

TRU 廃棄物処分における核種挙動研究 (II)

九石正美*、池田泰久*、熊谷幹郎*

要 旨

TRU 廃棄物処分では、地下水に対して可溶性で、長半減期核種のヨウ素 129 及び炭素 14 が性能評価上重要な核種である。そのためこれら核種を浸出しにくい固化体及び移行の遅延を期待できる緩衝材の開発を行なう必要がある。本研究では、固化体からのそれら核種の浸出や人工バリア中の移行挙動を把握し、処分に適した固化体及び緩衝材を開発することを目的として調査及び実験検討を行い、以下のような成果を得た。

- (1) 核種の閉じ込め性能の高い固化体及びそれらの製造方法の調査・検討
 - ① 高レベル廃棄物で検討されている金属やセラミックのオーバーパックを TRU 廃棄物にも適用することは可能である。高レベル廃棄物に比べ熱や放射線の影響は軽減される。
 - ② TRU 廃棄物の固化体の研究はコンクリートに関するものが最も多い。
 - ③ ヨウ素の閉じ込め性能の高い固化体には、低温でガラス化できる LPD 法やゾル・ゲル法、直接 AgI をガラス化する超イオン伝導ガラスなどが示唆された。
 - ④ ^{14}C の閉じ込めには、炭化物系セラミックス (SiC) の合成が非常に安定な固化体を形成しうることが示唆された。
- (2) 処分環境下 (還元雰囲気) での天然鉱物や無機イオン交換体への吸着実験
 - ① 鉱物 a. Serpentine、b. Chrysotile を含む Serpentine、c. Chrysotile 及び酸化物試料として d. 酸化マグネシウムと e. 水酸化ニッケルについて還元雰囲気下でヨウ素の吸着実験を行った。その結果、還元雰囲気下でも吸着することが確認された。
 - ② ZPC はいずれも $\text{pH}=10$ 以上の高い値を示した。
 - ③ 緩衝材粘土中の ^{14}C の拡散速度は I や Tc に比べて遅い。原因は ^{14}C の化学形態である。
 - ④ カルサイトへの ^{14}C の同位体交換は、 HCO_3^- の吸着とカルサイトの再結晶反応があった。
- (3) 拡散遅延が期待できる緩衝材の調査・検討
 - ① 緩衝材中の拡散を遅延する方法には、不溶性沈澱を作る方法がある。
 - ② 無機イオン交換体の添加により、拡散を遅延させる方法もある。
 - ③ 高圧密ベントナイト中ではイオン排斥によりヨウ素の拡散は遅延される。
 - ④ 有機物を含む粘土は含まない粘土に比べて拡散速度が極端に低下しすることから、有機物とヨウ素のなんらかの相互作用が考えられている。
- (4) ヨウ素等のハロゲン元素胚胎地層の調査・検討
 - ① 茂原のヨウ素胚胎地層は、海成起源物質の死骸が沈澱堆積してできたものである。
 - ② ヨウ素が拡散して消失しなかった原因は、地層構造や泥岩層の存在で海水や天水が侵入しにくかったこと及び平均 130 万年前と比較的新しい地層であることが示された。
 - ③ 茂原のかん水に含まれるヨウ素の化学形態は大部分が I^- イオンであり、かん水の分析では有機物との相互作用は確認されなかった。
 - ④ 放射性廃棄物処分場候補地のカナダ楕状地は、深部に高塩水溜りをもつ塩水地層であるが、少量のヨウ素を含む地層も存在し、ヨウ素の移行挙動について検討している。

本報告書は、(財)産業創造研究所が動力炉・核燃料開発事業団に委託により実施した研究の成果である。

契約番号：060D0218

事業団担当部課及び担当者：環境技術開発部 地層処分開発室 間野 正

*：(財)産業創造研究所 原子力化学工学センター

A Study on Nuclide Behavior in TRU Waste Management

Masami Sazarashi*

Yasuhisa Ikeda*

Mikio Kumagai*

Abstract

In the disposal of TRU wastes, ^{129}I and ^{14}C nuclides, which have long half-lives and are soluble in groundwater, are important for assessing the performance of disposal methods. Hence, it is necessary to develop the solidification method for controlling leaching and buffer materials for retarding migration of nuclides. In the present study, some experiments were carried out to understand the behaviors of migration and leaching of nuclides in artificial buffer materials, and to develop the solidification method and buffer materials for waste disposal. The results are summarized as follows :

- (1) Examination of solidification matrix and its preparation methods
 - ① Metallic and ceramic materials as overpack for high-level wastes are also applicable as the overpack materials for TRU wastes.
 - ② Cements have been studied as one of candidates for solidification matrix.
 - ③ LPD, sol-gel, and vitrification methods are expected to be applicable to the solidification of ^{129}I wastes.
 - ④ SiC ceramics is expected to be applicable to the solidification of ^{14}C wastes.
- (2) Adsorption experiments of I^- ions on natural minerals and inorganic ion exchangers under reduction environment
 - ① Adsorption experiments of I^- ions on serpentine, serpentine containing chrysotile, chrysotile, magnesium oxide, and nickel hydroxide were examined under the reduction environment. These materials were found to adsorb I^- ions even under reduction environment.
 - ② Values of ZPC for these materials are more than 10.
 - ③ Diffusion rate of ^{14}C in clay is slower than those of I and Tc species. This is due to the chemical forms of ^{14}C .
 - ④ Isotope exchange of ^{14}C in calcite takes place with adsorption of HCO_3^- on calcite and its recrystallization.
- (3) Examination of materials with retardation effect
 - ① Formation of insoluble precipitation contributes to the retardation of nuclides in buffer materials.
 - ② Mixing inorganic ion exchangers into buffer materials is effective for retardation of nuclides.
 - ③ Diffusion of I^- ions in high compacted bentonite is retarded by ion exclusion.
 - ④ Diffusion rate of I^- ions in clay with organic compounds is slower than that in clay without organic ones. This is considered to be attributed to the interaction between clay and organic compounds.
- (4) Examination of halogen germinal layer
 - ① Iodine germinal layer at Mohara is considered to be formed by deposits of sea organisms.
 - ② Holding of iodine in this layer is supposed to be due to the layer structure.
 - ③ Iodine in saline groundwater is present as I^- ion.
 - ④ The migration of I^- ions in saline groundwater and brines in plutons has been studied in Canada.

Work performed by Institute of Research and Innovation under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

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

* : IRI, Nuclear Chemistry and Chemical Engineering Center

目 次

1. 緒 言	1
2. 核種の閉じ込め性能の高い固化体及びそれらの製造方法の調査・検討	2
2.1 放射性ヨウ素や炭素を含む廃棄物に関する調査	2
2.1.1 キャニスターやオーバーパック	2
2.1.2 固定化材	5
2.2 新規固定・固化技術に関する調査	9
2.2.1 新規 ¹²⁹ I 固定化処理技術	9
2.2.2 新規 ¹⁴ C 固定化処理技術	23
2.3 まとめ	32
3. 処分環境下（還元雰囲気）での天然鉱物や無機イオン交換体への吸着実験	33
3.1 ヨウ素吸着特性	33
3.1.1 吸着材の選択及び調製法	33
3.1.2 吸着材のキャラクタリゼーション	37
3.1.3 吸着材のZPC測定	42
3.1.4 ヨウ素吸着試験	46
3.2 ¹⁴ C化学種の処分環境下における 拡散移行挙動及び同位体交換に関する調査	51
3.2.1 拡散移行挙動に関する調査	51
3.2.2 同位体交換に関する調査	55
3.3 まとめ	59
4. 拡散遅延が期待できる緩衝材の調査・検討	60
4.1 地下の状態	60
4.2 物質の拡散	61
4.3 限外ろ過	64
4.4 文献調査	66
4.5 まとめ	106
5. ヨウ素等のハロゲン元素胚胎地層の調査・検討	108
5.1 茂原地区のヨウ素胚胎地層に関する調査	108

5.2	かん水中のヨウ素の化学形態分析	116
5.3	高塩水地層に関する調査	120
5.4	まとめ	131
6.	再処理の工程も考慮したヨウ素129及び炭素14の処理・処分研究方策の検討	132
6.1	委員会の構成	132
6.2	第一回委員会議事録	132
6.3	第二回委員会議事録	135
6.4	第三回委員会議事録	138
6.5	講演内容	140
7.	結 言	142
8.	参考文献	145
付録ー1	「天然におけるハロゲン化銀の産出状況とその安定保存の可能性」 地質調査所 青木正博	151
付録ー2	「土壌中のヨウ素挙動」 筑波大 関 李紀	158

1. 緒 言

再処理工場で発生する比較的放射能濃度が高く浅地中処分に適さない廃棄物（TRU 廃棄物）は、いわゆる TRU 核種のみを含むものではなく、他の長半減期核種をも含んでいる。単に α 核種濃度 1GBq/ton で低レベル廃棄物と分類しているに過ぎない。したがって、再処理工場で発生する濃縮スラッジなどは TRU 廃棄物に分類される場合が多い。特に、オフガス処理廃液を含んだ濃縮スラッジは長半減期核種のヨウ素 129 や炭素 14 を多く含んでいる。これらの核種は、地下水に可溶性で収着しにくいことから、TRU 廃棄物処分の性能評価上重要な核種と考えられている。

本研究においても、ヨウ素の収着を目的に天然や人工の吸着材について検討を行ってきたが、ヨウ素の収着はその環境条件で大きく左右され、長半減期であるゆえに拡散の遅延効果による減衰も期待しにくく、多くの困難を伴うことが明らかに成ってきた。

そこで、本年度からは、対象をヨウ素 129 と炭素 14 とし、収着以外にも核種を浸出しにくい固化体についての検討や遅延を期待できる緩衝材についての検討などを行なう。また、ナチュラルアナログとして国内に存在するヨウ素胚胎地層について地下水中のヨウ素の化学形態や地層構造などを調査し、ヨウ素が閉じ込められている原因について検討を行なう。

また、専門委員会を設け、これまで得られてきた結果や今年度の結果を基に再処理の工程も考慮したヨウ素 129 及び炭素 14 の処分研究方策について体系的なレビューを行い、今後の進めるべき研究の方向性を明らかにする。

すなわち、本研究は固化体からの核種浸出や人工バリア中の移行挙動を把握し、処分に適した固化体及び緩衝材を開発することを目的として行なうものである。

2. 核種の閉じ込め性能の高い固化体及びそれらの製造方法の調査・検討

2.1 放射性ヨウ素や炭素を含む廃棄物に関する調査

2.1.1 キャニスターやオーバーパック

地下水環境下でのヨウ素や炭素の吸着が難しいならば、キャニスターやオーバーパックを核種の放出を防止することもひとつの手法である。これらに関する研究は主として高レベル廃棄物を対象として研究されているが、TRU 廃棄物への適用も可能と考えられるので調査を行った。

ドイツでは E. SMAILOS ら¹⁾ が、岩塩層処分場を対象として高塩水中での炭素鋼の腐食を検討している。発熱する廃棄物キャニスターを想定して高温下で試験を行い、試料には微粒化炭素鋼 (fine-grained steel) を選んでその腐食性を試験した。その結果を、図 2-1 に示すように、岩塩水や HgS 及び加熱に対しても良好であった。この実験より微粒化炭素鋼は 90℃ で 20mm、170℃ で 60mm の厚さがあれば 300 年は保障できると考えられた。

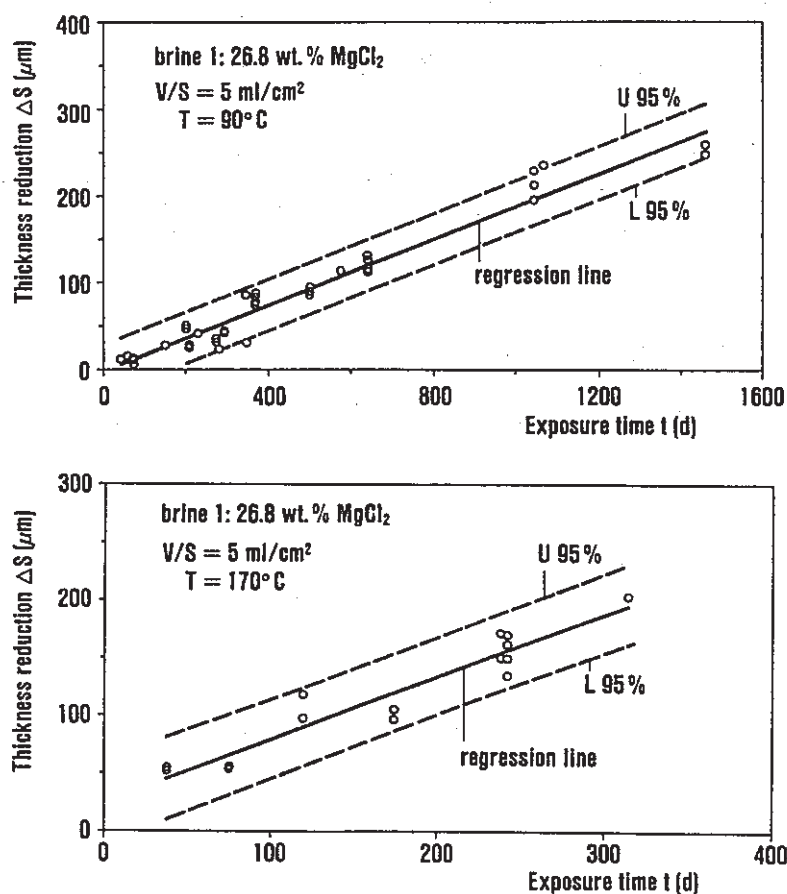


図 2-1 Thickness reduction of fine-grained steel in brine 1 at 90°C and 170°C

M.B. MCNEIL ら²⁾ は、銅や銅合金の腐食性について検討している。銅は図 2-2 に示すように地下水環境下で熱力学的に安定で腐食の問題はないように考えられている。しかし、長期にわたる処分では実験室では予想できないような突然の破壊が起こる恐れがある。その原因は硫酸還元菌のような微生物による腐食の加速現象と考えられている。このような現象は実験室で再現するのは難しいと注意を喚起している。

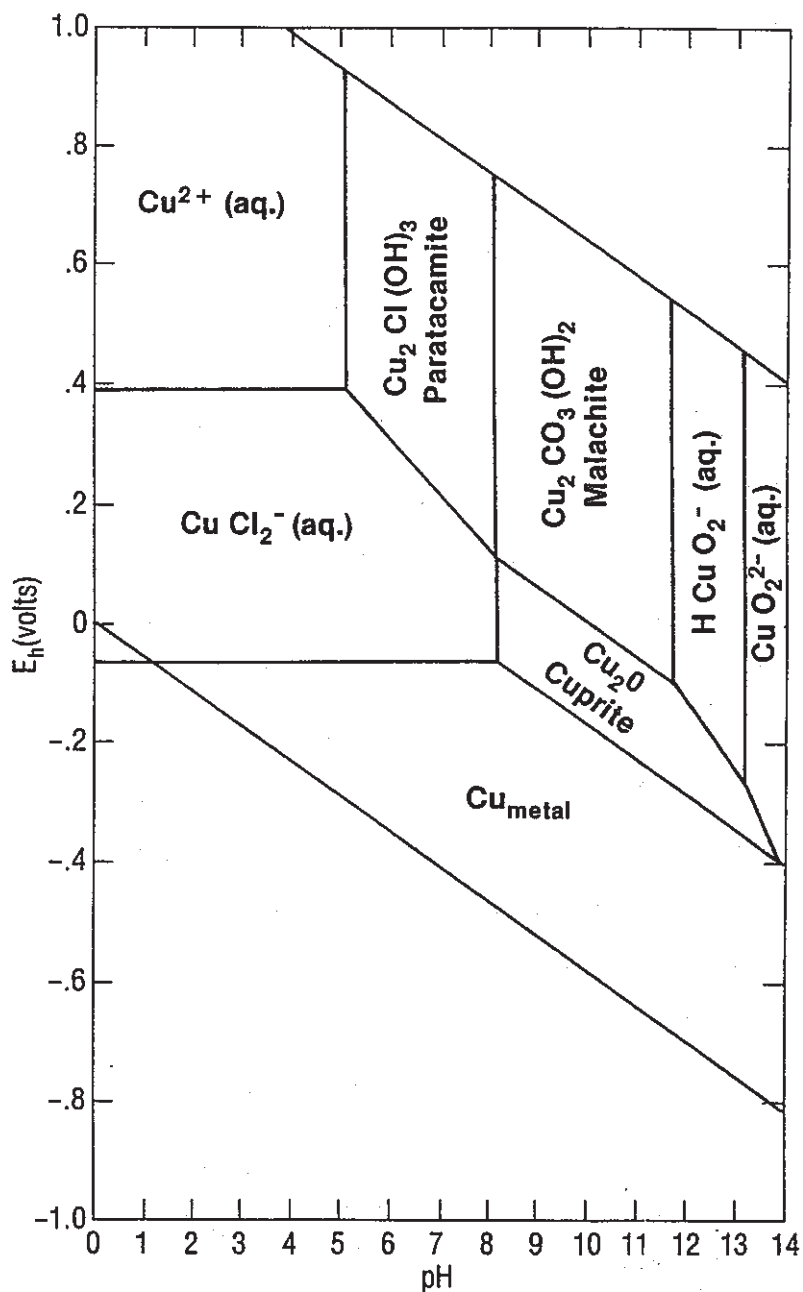


図 2-2 Stability diagram for copper in seawater at 25°C.

複合材については P.M. MASHEW ら³⁾ が検討している。コンテナにチタン、ライニング材に鉛を使うとすると鉛のガルバニック腐食を考慮する必要がある。しかし、それでも腐食速度は小さく、25mm の鉛の厚さで少なくとも 3,500 年は保障されると計算された。

動燃⁴⁾ では、耐食性に優れたセラミックについて検討している。厚さ 40mm のセラミックの実規模オーバーパックを作った。280 ~ 560kg/cm² の外部圧力に耐える設計であるが、課題は不均一な圧力によるひび割れや蓋のシール方法や検査方法などであるとしている。

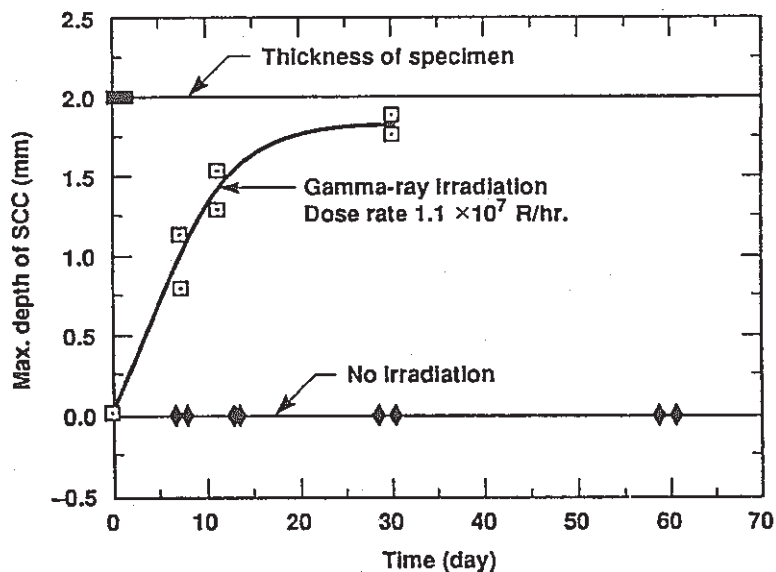
J.C. FAMER ら⁵⁾ は、銅、銅合金、ニッケル合金、アルミニウム青銅、SUS304、SUS316 の高レベル廃棄物用コンテナ材について塩水中での腐食性を検討している（表 2-1）。ステンレスについては割れ目腐食の問題と図 2-3 に示すように放射線の影響がある。その他の材料の腐食性は極めて少ない。また、放射線の影響については、D.W. SHOESMITH ら⁶⁾ が詳しく検討している。鉄と炭素鋼、銅と銅合金、ステンレス鋼、ニッケル合金及びチタンとチタン合金について放射線量と腐食の関係を検討した。Fe や Cu は、5Gy/h の線量率で全面腐食が増大する。一方、低線量率では全面腐食が低下する傾向もある。ユッカマウンテンのように湿度が高く、酸化性のゼオライト層では 10³ Gy/h 以上の線量率で酸の濃縮がおこる。腐食に及ぼす放射線の影響は様々である。不動態膜を強化して耐腐食性を増大する反面局部腐食の感受性をも増大する傾向にある。また、チタンのように、割れ目腐食が抑制される場合もあれば、ハステロイのように点食が増大するものもある。このように放射線の影響は非常に複雑である。

以上のように、高レベル廃棄物では種々の金属やセラミックまで検討されている。基本的には、これらの材料は TRU 廃棄物にも適用することは可能である。しかも、高レベルに較べて熱や放射線の影響は軽減される。ただし、TRU 廃棄物の固化体性状や処分環境に応じた検討が必要であろう。

表 2-1 Relative crevice corrosion resistance of metals and alloys in quiet seawater.

Metal or alloy	Resistance
Cu-30Ni-0.5Fe (CDA 715)	Best - very little attack
Aluminum bronzes (CDA 613)	Best - very little attack
Alloy 825	Less - significant attack
Copper (CDA 102)	Less - significant attack
Type 316 stainless steel	Pit initiation at crevice
Type 304 stainless steel	Pit initiation at crevice

図 2-3 Effects of gamma irradiation on SCC failures of sensitized Type 304 stainless steel [Ref. 10]. Gamma irradiation promotes IGSCC in sensitized microstructure.



2.1.2 固定化材

中低レベル廃棄物はセメント固化される場合が多く、また処分にはコンクリートサイロが想定されるので、核種の挙動研究はセメントに関するものが多い。従って、ここではコンクリートやその間隙水中でのヨウ素や炭素の挙動研究を調査した。その他の固定化材については次節で検討する。

a. 吸着能

D.R. BROWN ら⁷⁾ は、セメント成分のヨウ素固定能力を検討した。結果を表 2-2 に示すように、硫酸カルシウムアルミナ ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) が $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ や CaI_2 を形成して固定することができるとしている。ただし、ヨウ素の溶出性はポルトランドセメントに固定した AgI よりは大きくなるが、Ba、Ca、Hg のヨウ素酸塩とは同程度である。

表 2-2 Comparison of Iodine Leach Data for Cement Composites.

	IODINE WASTE FORM							
	AgI	Hg(IO_3) ₂	Ca(IO_3) ₂	Ba(IO_3) ₂	Ba(IO_3) ₂	Ba(IO_3) ₂	I-SODALITE	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
WEIGHT PERCENT IODINE IN CEMENT COMPOSITE	~8	~8	~8	~8	~10	15	1.8	2.0
IODINE LEACH DATA								
ICFL (cm)	$\sim 6 \times 10^{-6}$	4×10^{-3}	6×10^{-3}	2×10^{-3}	3×10^{-2}	--	--	4.7×10^{-3}
D_{eff} (cm ² /sec)	--	--	--	--	--	1.6×10^{-10}	2×10^{-12}	1.6×10^{-12}
LEACH TEST	STATIC	STATIC	STATIC	STATIC	MODIFIED IAEA	MODIFIED IAEA	MODIFIED PAIGE	MODIFIED MCC-1
LEACHANT	DISTILLED WATER	DISTILLED WATER	DISTILLED WATER	DISTILLED WATER	DISTILLED WATER	DISTILLED WATER	DEIONIZED WATER	DEIONIZED WATER
TEMPERATURE (°C)	19-23	19-23	19-23	19-23	~25	~25	25	38
TEST DURATION (DAYS)	25	25	25	25	25	UP TO 250	UP TO 24	28
REFERENCE	BURGER ET AL.	BURGER ET AL.	BURGER ET AL.	BURGER ET AL.	CLARK	MORGAN ET AL.	BARNES ET AL.	CURRENT WORK

R. HIETANEN ら⁸⁾ は、セメントや砂などの骨材に対するヨウ素や炭素の吸着性を吸着試験やオートラジオグラフィーなどを用いて検討した。図 2-4 に吸着試験結果を示す。ラジオグラフィーでは両者とも骨材には殆ど吸着せずに、セメントでヨウ素の $K_d=2.5 \sim 7.7 \text{ ml/g}$ 、炭素は約 $2,000 \text{ ml/g}$ であった。炭素の高い K_d は、セメントの高 pH による炭酸塩の溶解度低下のためと考えられた。

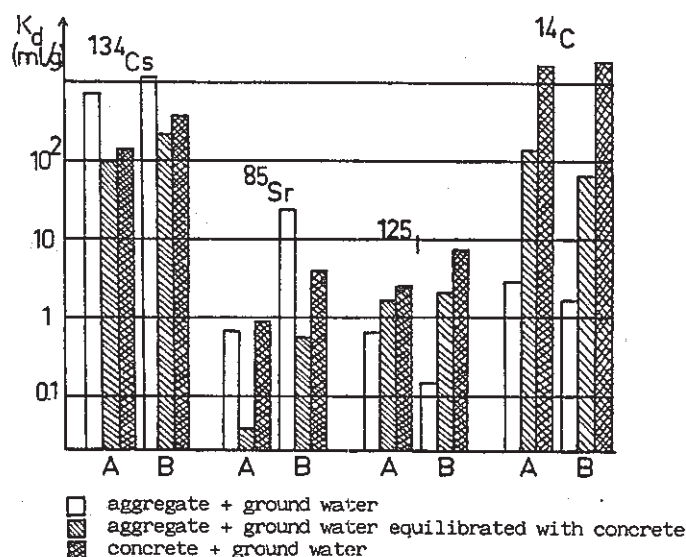


図 2-4 Comparison of the K_d -values of cesium-134, strontium-85, iodine-125 and carbon-14 for concrete samples and their aggregates by the batch method using natural ground water and ground water equilibrated with concrete.
A = samples from the Imatra Power Company
B = samples from the Industrial Power Company Ltd

S. HOGLUND ら⁹⁾ は、表 2-3 に示すように、いくつかのセメントやシリカについて核種の吸着実験を実施している。ヨウ素は、図 2-5 のように、セメントの種類に関わらず、その分配比は $K_d=10^{-1} \text{ m}^3/\text{kg}$ 程度であり、シリカの $K_d=10^{-2} \text{ m}^3/\text{kg}$ より約一桁高く、地層環境よりはかなり吸着能があるとしている。

表 2-3 Solid cement phases [1]

Type	Water/cement ratio	% Ballast ^a	Additives, etc.
Standard Portland	0.5	52	-
French Standard Portland	0.36	15 ^b	≤0.5% thinning agent
Sulfate resistant	0.5	52	-
Blast furnace slag	0.5	52	-
High alumina	0.5	52	-
Fly ash	0.5	52	10% fly ash
Silica	0.32	49	8% silica fume + 1.2% naphtalene

^a Quartz sand, 0.1-0.25 mm

^b Fontaine Bleau sand, <0.3 mm

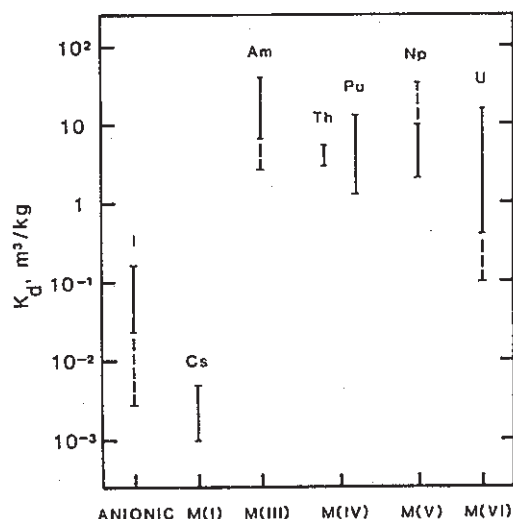


図 2-5 Ranges of distribution coefficients (K_d) for the various systems given in Table 2-3 (The solid lines indicate the range for the majority of the systems)

M. ATKINS ら¹⁰⁾ は、セメント固化体中のヨウ素の化学形態や収着性について検討している。セメント中のヨウ素の化学形態は I^- である。セメント水和物はヨウ素の収着能を持つ。その機構は、セメント水和層内（あるいは上）への収着や取り込みであり、それはおそらく SO_4^{2-} 格子サイト内の置換によって起こると考えられた。また、 AgI はセメント固化体中で不安定であり、 Ag が還元されて I^- が溶出する恐れもあることが示された。

以上のように、ヨウ素はコンクリートに僅かに吸着する性質はあるが、多くは期待できないと考えられる。炭素は研究例はすくないが、コンクリート間隙水がアルカリであるので炭酸カルシウムの沈澱を生成して保持される傾向にあることが分かった。また、たとえ、コンクリートに AgI として固定しても還元雰囲気などの処分条件次第では溶出する恐れがあることが示された。

b. 移行挙動

コンクリート中のヨウ素の拡散については、A. ATKINSON ら¹¹⁾ や R.J. SERNE¹²⁾ らが検討している。前者は、各種のセメント固化体、モルタル及びグラウトについて透水性や核種の拡散性を検討した（表 2-4）。高炉スラグ（BSF）セメントが最も低い拡散係数を示したが、その原因にコンクリートの空隙率の少なさ等が挙げられている。後者は大きさの異なるコンクリートサンプルを用いてヨウ素の溶出試験を行い、実効拡散係数を求めた（表 2-5）。その結果、ヨウ素は拡散理論にしたがって溶出が起これと結論している。

表 2-4 Summary of experimental parameters for diffusion through concretes.
(All intrinsic diffusion coefficients are given as $D_i/10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.)

	Iodide		HTO		Strontium		Caesium	
	D_i	α	D_i	α	D_i	α	D_i	α
SRPC-mortar	9.6	0.2	12.0	0.16	0.6	0.67	3.52	4.4
SRPC-conc.	2.2	0.12	3.3	0.16	0.41	0.63	1.86	5.3
BFS/OPC-mort.	0.02	0.2	0.56	0.16	0.004	0.02	0.07	0.56
BFS/OPC-conc.	-	-	0.77	0.16	0.032	0.14	0.13	0.44
Lime grout	110	0.09	263	0.28	39	0.32	184	0.18

表 2-5 Iodide Inventory Scale-Up Results

Inventory ^{125}I	Leachant	ANSI6.1 Test		Static Test	
		LI	$D_{e(\text{cum})} (\text{cm}^2/\text{s})$	$D_{e(\text{cum})} (\text{cm}^2/\text{s})$	$-\log D_e$
0.5mCi/L	GW	7.47 ± 0.63	3.85×10^{-8}	3.54×10^{-8}	7.45
	GW	7.54 ± 0.62	2.93×10^{-8}	3.91×10^{-8}	7.41
5.0mCi/L	GW	7.43 ± 0.64	4.60×10^{-8}	1.16×10^{-7}	6.94
	GW	7.63 ± 0.99	3.85×10^{-8}	6.25×10^{-8}	7.20
50 mCi/L	GW	7.56 ± 0.64	3.20×10^{-8}	5.20×10^{-8}	7.28
	GW	7.56 ± 0.60	3.69×10^{-8}	4.31×10^{-8}	7.37

このように、ヨウ素の吸着がコンクリートに期待できないならば、コンクリートを緻密にするような対策が考えられる。

c. 移行遅延対策その他

ヨウ素の拡散試験は行っていないが、コンクリートを改良して核種の浸出を抑える研究はいくつかある。T. NISHI ら¹³⁾は、セメントにラテックスを加えることにより核種の浸出性を改良した。空隙率の減少や粘度の上昇により、拡散速度が低下するという(図 2-6)。

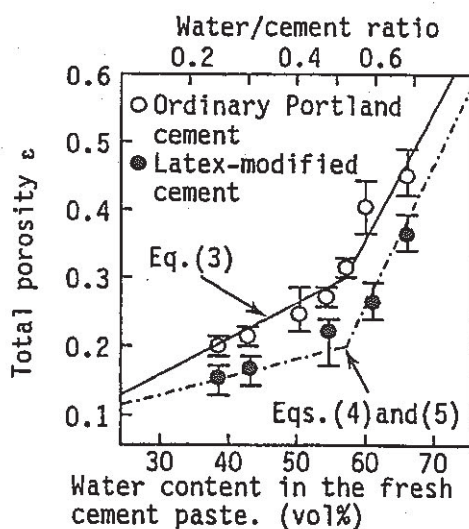


図 2-6 Relationships between Water Content in the Fresh Paste and Total Porosity of Hardened OPC and Latex-modified Cement.

E.W. MACDANIEL ら¹⁴⁾は、OPCセメント、フライアッシュセメント及びBFSセメントなどの核種浸出性を検討している。また、添加剤としてアタパルジャイトやベントナイトについても評価した。添加剤は重金属に対しては効果あるが、テクネチウムに対しては殆ど効果がなかった。テクネの拡散防止という意味ではBFSセメントが効果が大きかった。この原因はスラグ成分の鉄イオンや硫化物との反応と考えられた。

A. ATOKINSON ら¹⁵⁾は、セメントの耐久性について検討している。セメント固化体は化学的には $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (C-H-S)のゲルであり、OPCやBFSセメントのpHは10.5以上で通常の処分場では数十万年保たれると考えられる。一方、PFA (Pulverized Fuel Ash) では $\text{pH}=9\sim 10$ に低下する場合も考えられる。

W. HEAFIELD¹⁶⁾は、各種マトリックスからの核種の浸出性について検討している。マトリックスにはPolymer Modified Cement (PMC)、PFA Cement、BFS Cement、2種のポリマーとした。そのほかに、ベントナイトのような埋め戻し材についても検討した。結果はBFS/OPCマトリックスがアクチノイドに対して最もよい結果が得られた。

以上のように、コンクリート固化体の改良やその核種溶出特性の研究は進んでいるが、ヨウ素や炭素の浸出性を検討した研究は少ない。今後、このようなアニオンを対象とした遅延対策を検討する必要がある。

2.2 新規固定・固化技術に関する調査

2.2.1 新規¹²⁹I固定化処理技術

放射性ヨウ素の処理・処分法として現在検討されているものに、銀添シリカあるいは銀添アルミナにヨウ化銀として、あるいは他の難溶性のヨウ化物として固定化した後、適当なマトリックス材で固化し、深地層処分する方法がある。しかし、昨年度までの研究により、ヨウ化銀やヨウ化水銀が還元性の水溶液に接触した場合、銀あるいは水銀に還元され、ヨウ素を吸着性の低い I^- イオンとして溶出することが明らかとなった。このことは、放射性ヨウ素を難溶性のヨウ化物と固定しても、還元性の地下水に接触した場合、長期的な健全性が保たれないことを示唆している。また、多くの天然鉱物や無機イオン交換体への I^- イオン吸着性を調べた結果、殆ど吸着しないことが明らかとなった。これらのことは、従来検討されていたような難溶性のヨウ化物による固定・固化法

は、基本的に不適當であることを示している。

これらの問題点を解決する方法として、固定・固化体を長期的に地下水と接触しえないようにすることが挙げられる。その一つの方法として、天然にも存在するようにシリカガラスで固化体を被覆することが考えられる。しかし、一般的には、固化体をシリカガラスにより被覆するためには、高温の熔融シリカガラスに浸漬する必要があり、ヨウ化物が揮発してしまう可能性がある。

そこで、低温でシリカの膜あるいはガラスを作成する方法が求められるが、その方法として、液相析出（LPD=Liquid Phase Deposition）法とゾル・ゲル法が挙げられる。

以上の他に、直接 AgI をガラス化する方法も考えられる。その例として、AgI をガラス成分とする超イオン伝導ガラスが挙げられる。

1) LPD 法の適用^{1 7) ~ 2 2)}

a) LPD 法とは

LPD 法は、 SiO_2 が過飽和状態にあるケイフッ化水素酸（ H_2SiF_6 ）の水溶液中（ $30 \sim 35^\circ\text{C}$ ）に基材を浸漬し、溶液内が過飽和から飽和状態へと移行する過程で発生するケイ酸ゾル [$\text{Si}(\text{OH})_4$] を SiO_2 膜の積相成長に利用する技術である。

LPD 法は、室温近くの溶液中に基材を浸漬するだけで、その表面に SiO_2 膜を形成することが可能な画期的なコーティング法で、ガラス、セラミックス、プラスチックへの適用が可能であり、かつその表面形状にかかわらず SiO_2 膜が得られることを特徴とする。表 2-6 に他の SiO_2 コーティング製法との比較を示す。他の製法が数百 $^\circ\text{C}$ の加熱温度を必要とするのに対し、ほぼ常温で製膜可能であることがわかる。

表 2-6 SiO_2 コーティング

プロセス	作 製 条 件	温 度	特 徴
CVD法	例 $\text{SiH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 他	400～ 950 $^\circ\text{C}$	
プラズマCVD法	例 $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$	200～ 300 $^\circ\text{C}$	
ディッピング法	例 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	～ 500 $^\circ\text{C}$	
反応性RFスパッタ		400 $^\circ\text{C}$	
真空蒸着		400 $^\circ\text{C}$	
熱酸化		～ 1000 $^\circ\text{C}$	Siのみ
LPD法		常 温	

b) SiO₂ 膜形成過程

LPD 法の原理図を図 2-7 に示す。前述したように LPD 法は SiO₂ の過飽和状態か

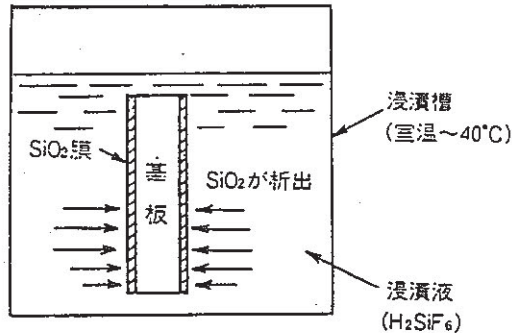


図 2-7 LPD 法原理図 (略図)

ら飽和状態への移行を利用するが、この過飽和状態は、SiO₂ 源（例えばシリカゲル）を飽和した H₂SiF₆ の水溶液に、ホウ酸（H₃BO₃）あるいはアルミニウム片（Al）などの反応開始剤を添加することにより得られる。以下に、現在考えられている SiO₂ 過飽和状態形成反応を示す。



すなわち、SiO₂ の添加は式 (2-1) の反応を左の方向へ移動させ、ホウ酸あるいはアルミニウムの添加は式 (2-2) の残存 HF の消費を通し式 (2-1) の反応を右の方向に移動させる。結果として、H₃BO₃ あるいは Al の添加により、SiO₂ 過飽和状態が形成され、SiO₂ の析出が始まると考えられている。

この場合、溶液中に析出した SiO₂ はコロイドゾル（ケイ酸ゾル：Si(OH)₄）として存在し、その後凝集・ゲル化を経て基材表面に積層し、更に積層した Si(OH)₄ ゲルが縮重合することにより、3 次元的な SiO₂ 膜が形成され则认为られている。

上述した機構により SiO₂ 膜が形成されたとすると、膜形成速度は H₃BO₃ あるいは Al の添加量の増加、また温度上昇とともに速くなるはずである。図 2-8 と 2-9 に添加 H₃BO₃ 量及び温度と析出速度の関係を示す。このように、添加 H₃BO₃ 量、浸

漬液温度が重要な因子であり、これらを適切に制御することにより、析出速度を 250 ~ 500 Å/h にすることが可能となる。

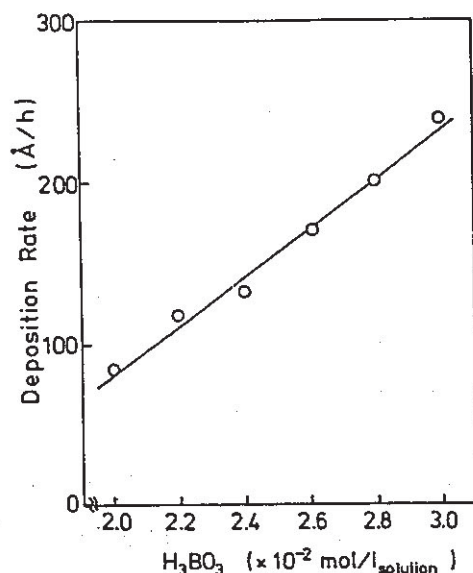


図 2-8 Dependence of deposition rate on added H_3BO_3 quantity at

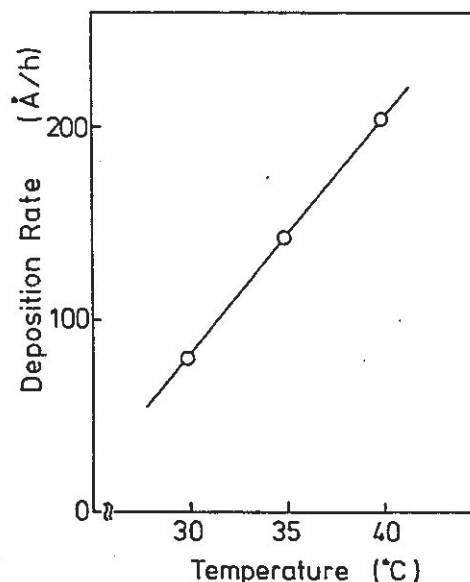


図 2-9 Temperature dependence of deposition rate. 2.4×10^{-2} mol/l solution H_3BO_3 was added.

c) LPD 法による SiO_2 膜の性質

① ち密性

ケイ酸ゲルの縮重合反応を経て膜形成が進むため、極めてち密な被膜が形成される。図 2-10 及び表 2-7 に各種製法により得られた SiO_2 膜のち密性をエッチング速度で評価した結果を示す。これより、未焼成においても CVD 法による SiO_2 膜と同等の性質を有し、焼成することによりスパッタ法によるものをしのぎ、石英ガラスに近づくことがわかる。また、屈折率についても同様な傾向を示し、LPD 法 SiO_2 膜がち密であることがわかる。

② 構造

X 線回折の結果から、析出膜は非晶質 SiO_2 膜であることが確認されている。しかし、図 2-11 に示す赤外反射スペクトル (IRRS) からわかるように、他の SiO_2 膜製法と比較して、非架橋酸素を持った Si-O 結合より Si-O-Si 結合により構成されている。非架橋性酸素原子が少ないことから、不純物イオンの取込みも少なくなることが予想される。

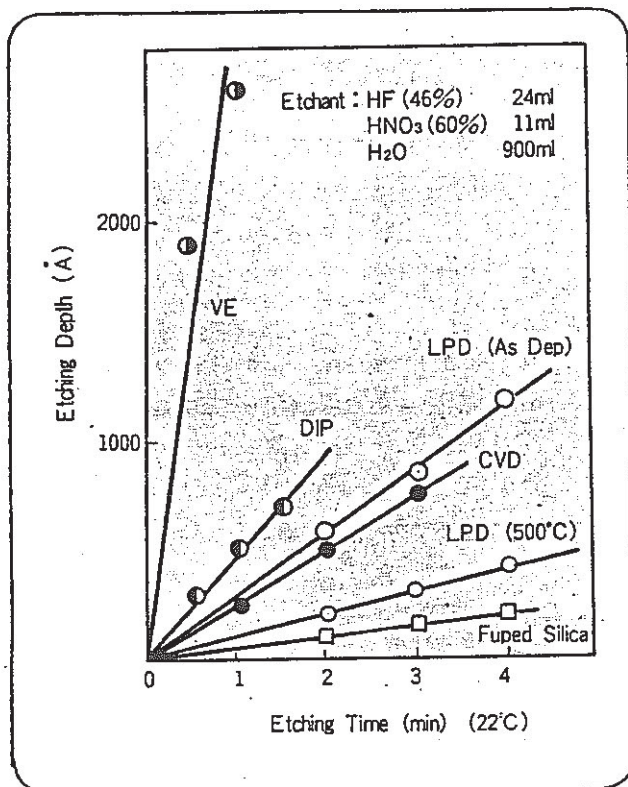


図 2-10 種々の方法により作成した SiO₂ 膜のエッチング速度

表 2-7 各種 SiO₂ 薄膜の性質

製法 (温度)	屈折率	エッチングレート (nm/s)*
CVD (400°C)	1.43 ~ 1.46	1.0 ~ 2.5
プラズマ CVD (300°C)	≥ 1.46	0.3 ~ 5.0
反応性スパッタリング (600°C)	1.46	0.38 ~ 0.52
rf スパッタリング (450°C)	1.465 ~ 1.483	0.4 ~ 1.2
EB 蒸着 (400°C)	1.464 ~ 1.476	2.8 ~ 3.3
熱酸化 (1000°C)	1.462	0.2
LPD (35°C)	1.43 ~ 1.44	1.3 ~ 1.5

※ P-エッチ液による評価結果を示した。

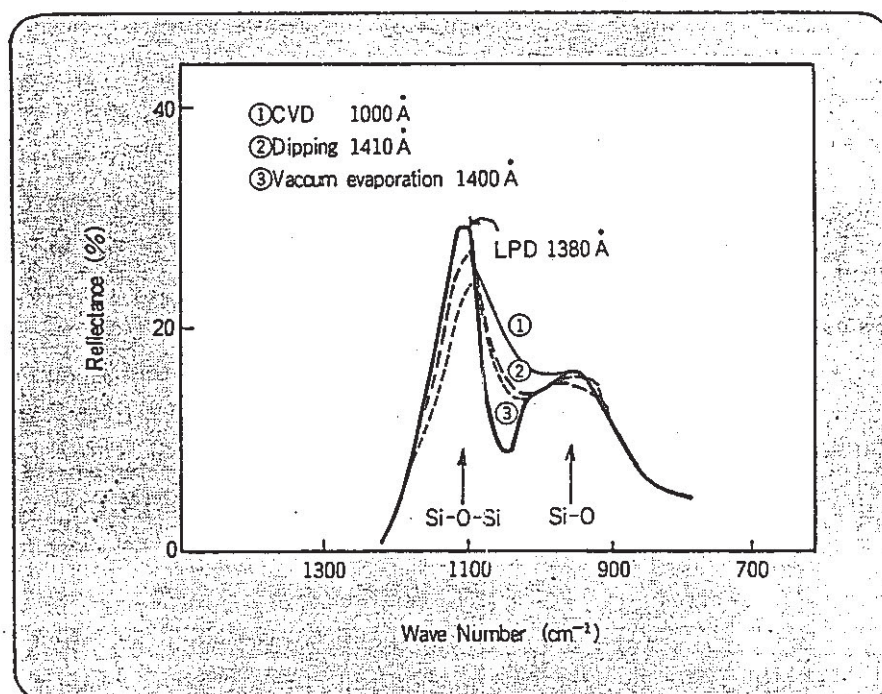


図 2-11 種々の方法により作成した SiO₂ 膜の赤外反射スペクトル (IRRS)

d) LPD 法の放射性ヨウ素固化体への適用性

現状、放射性ヨウ素は、銀添シリカ、銀添アルミナ、銀添ゼオライト等に AgI として固定する方法が検討されている。そこで、LPD 法の適用としては、ヨウ素固定化材を圧縮成形した後、その固化体の表面を SiO₂ 膜でコーティングする方法が考えられる。

この方法の可能性を評価するためには、

- ・ 適当な速度で SiO₂ 膜が固化体表面に形成されるか。
- ・ SiO₂ 膜の形成前に、AgI が浸漬液中に溶出しないかどうか。
- ・ 得られる膜厚で、優れた耐浸出性が保持できるか。

等について検討する必要がある。

2) ゼル・ゲル法の適用^{2 3) ~2 5)}

a) ゼル・ゲル法とは

ゼル・ゲル法は、溶液から出発し、化合物の加水分解・重縮合反応による溶液のゾル化、ゾルのゲル化の過程を経て、加熱処理により、脱水縮合して酸化物のガラス、セラミックスを合成する方法である。従来のガラスあるいはセラミックスの合成が、高温で処理して熔融するか、拡散により所望の化学結合を有する組織・構造体を合成することにより行っているの対し、比較的低温で合成することが可能となる。そのため、このゼル・ゲル法を「低温合成法」とも言われている。

ゼル・ゲル法の出発原料化合物としては、主に金属アルコキシドまたは類似の化合物（アセチルアセトナート、シュウ酸、酢酸等を配位子とする金属錯体）が用いられているが、その他に、塩化物、硝酸塩、酸化物などの無機化合物も用いられる。

b) ゼル・ゲル法の特徴

ゼル・ゲル法の特徴は、以下の通りである。

- ・ 条件を選ぶことにより、ガラスを熔融法と比較してはるかに低い温度でつくることができる。
- ・ セラミックスの焼結温度を下げることができる。
- ・ 多成分系では、成分を均質に混合することができる。
- ・ 微粒のセラミックスをつくることができる。
- ・ 純粋なガラスまたはセラミックスを作製しうる。
- ・ 従来のガラス熔融法では得られない新しい組成のガラスを作製しうる。

c) ゼル・ゲル法によるシリカガラスの作製

シリカガラスを金属アルコキシドであるケイ酸エチルを原料として、ゼル・ゲル法により合成する方法の概略を図 2-12 に示す。まず、水とエチルアルコールとケイ酸エチルを混合して均一な溶液 (2) を調製する。水はケイ酸エチルを加水分解するためのものであり、エチルアルコールは溶媒である。この溶液を室温で放置すると加水分解と重縮合反応が進行し、溶液は固化し寒天状のゲルになる。このゲル体を更に放置すると、水とエチルアルコールが蒸発し、(3) のような収縮固化体が得られる。この固化体をゆっくり加熱し、1,200℃で熱処理するとシリカガラスが得られる。

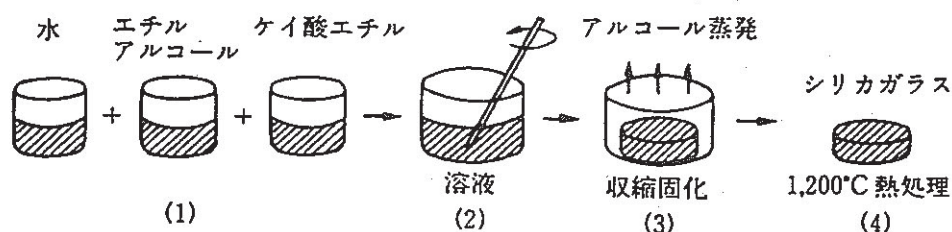
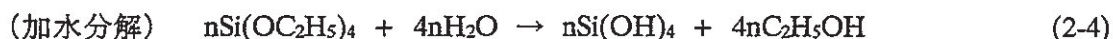


図 2-12 金属アルコキシドの加水分解、脱水縮合反応によるシリカ (SiO_2) ガラスの低温合成法の概念図⁴⁾

以上述べたプロセスにおいて、ケイ酸エチルは次の示すように、加水分解・脱水縮合反応を起こし、3次元構造を形成する。



これらの反応式は、化学量論関係を表しているもので、反応機構を示すものではない。実際にはさらに複雑な反応により3次元構造が形成される。

ところで、ゼル・ゲル法でバルクガラス体を作る場合の問題点は、図 2-12 における (3) の軟質ゲル体が乾燥ゲル体に変化する過程、及び乾燥ゲル体の加熱によって密なガラス体に変化していく過程で細かく割れ易いことである。この問題点を解決する方法について多くの研究がなされ、出発溶液の調合組成の水の割合を多くする（例えば $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]=20 \sim 50$ ）必要があること、通常加水分解の触媒に用いる酸の代わりに少量のアンモニアを添加するほうがよいこと、乾燥制御剤とし

てフォルムアミド (NH_2CHO) を溶液の調合時に添加することが効果的であることが明かとなってきた (表 2-8 参照)。その結果、大きなシリカガラスが加熱途中で割れることなく得られるようになっている。例として、表 2-9 に典型的なバルクシリカガラス合成用の出発原料と組成を示すとともに、図 2-13 にバルクシリカガラスの合成における、各過程の性状を示す。

表 2-8 バルクシリカゲル体合成の方法

方 法	研究者	所 属
①超臨界条件でのオートクレーブ乾燥	Zarzycki ら ⁶⁾	フランス・モンペリエ大学
②シリカエアロゾルの原料としての利用	Rabinovich ら ^{10,11)} Scherer ら ¹²⁾	アメリカ・ベル研究所 アメリカ・コーニング社
③テトラアルコキシシランとシリカ微粒子混合物のゲル化	Toki ら ¹⁵⁾	セイコー・エプソン
④加水分解・重合条件の調節	山根 ら ¹⁰⁾ 須佐 ら ¹⁷⁾	東京工業大学 日立製作所
⑤乾燥制御剤 (DCCA) の使用	Wallace ら ¹⁾ 足立 ら ³⁾	アメリカ・フロリダ大学 京都大学
⑥高塩酸濃度の出発溶液の使用	幸塚 ら ¹³⁾	京都大学

表 2-9 バルクのシリカゲル体およびガラス体の合成に使用した出発溶液の調合組成

化 合 物	化学組成	モル比
テトラメトキシシラン (TMOS)	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	1.0
水	H_2O	10
メタノール	CH_3OH	2.2
ジメチルフォルムアミド (DMF)	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	1.0
アンモニア	NH_4OH	3.7×10^{-4}

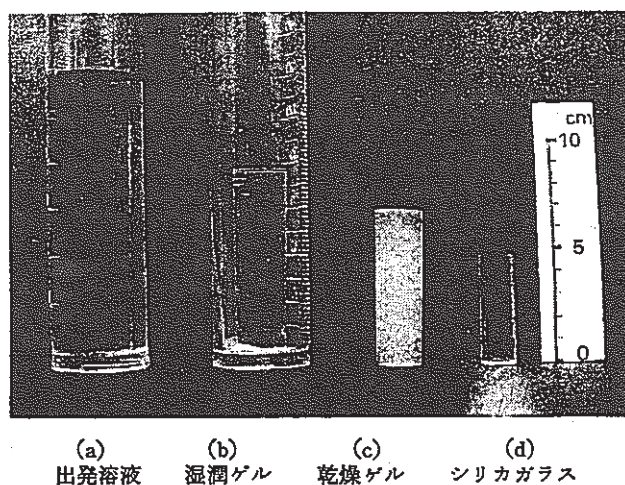


図 2-13 溶液、ゲル、ガラスの写真

d) ゼル・ゲル法によるシリカコーティング膜の作製

加水分解・重縮合反応の途上にあるゾル液に基材を浸漬し、一定速度で引き上げると、基材表面がゾル液で覆われ、ゲル化後加熱すれば均一なガラスコーティング膜が形成される。あまり高い温度で加熱できない基材へのガラスコーティングにゾル・ゲル法は有効であると報告されている。

シリカコーティング膜を作製するには、図 2-12 に示すように調合したゾル液にコーティングしたい材料を浸漬し、ゲル化後加熱処理する。コーティング膜の厚さは、浸漬回数とともに直線的に増加し（図 2-14）、基材の引き上げ速度を速くすると厚いコーティング膜が得られることが知られている。溶液組成としては、 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ をバルクガラスを作る場合と同等にすることが望ましい。

典型的な溶液組成の例を表 2-10 に示す。また、この溶液を用いたシリカコーティング膜作製における、粘度と膜厚の関係の測定結果を図 2-15 に示す。これより、膜厚はゾルの粘度にも依存するが、最高 $0.3 \sim 0.35 \mu\text{m}$ の膜が形成されることがわかる。

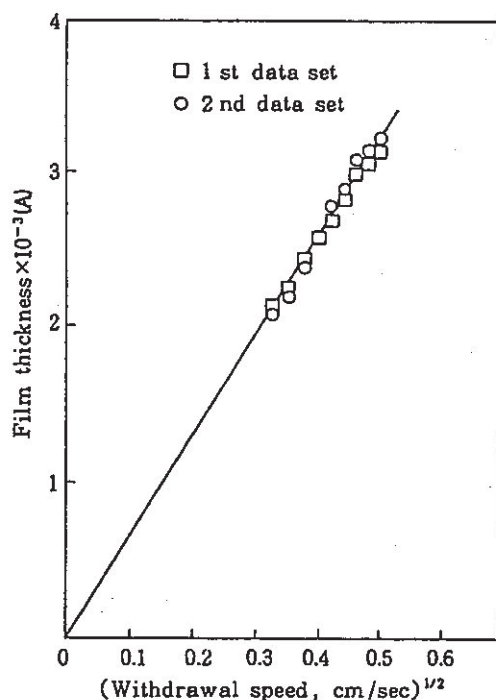
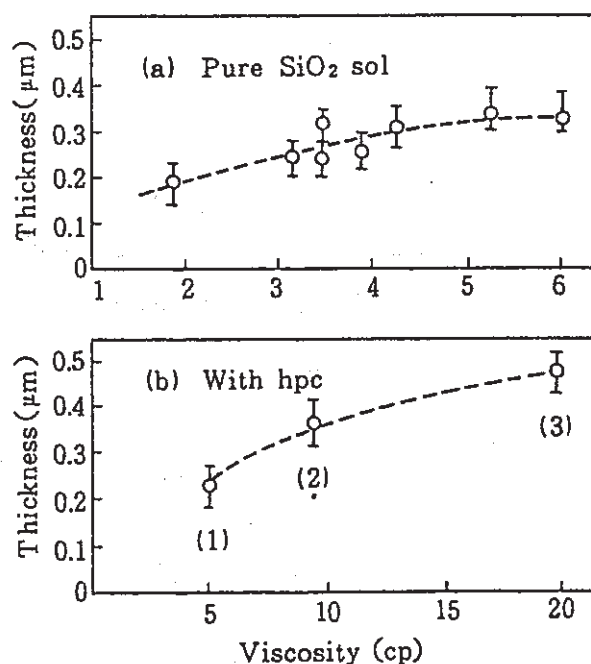


図 2-14 5wt%SiO₂ ゾルからの SiO₂ コーティング膜の厚さと引き上げ速度の関係

表 2-10 SiO₂ コーティング用金属アルコキシド溶液の組成例¹⁰⁾

Si(OC ₂ H ₅) ₄	25 g
C ₂ H ₅ OH	37.6 g
H ₂ O	23.5 g *
HCl	0.3 g

* [H₂O] / [Si(OC₂H₅)₄] = 11図 2-15 SiO₂ ゾルからの SiO₂ コーティング膜の厚さとゾルの粘度との関係¹⁰⁾

(b)は増粘剤 hpc (ヒドロキシプロピルセルロース)を添加した場合

e) ゾル・ゲル法の放射性ヨウ素固化体への適用性

LPD 法においても述べたように、放射性ヨウ素は、銀添シリカ、銀添アルミナ、銀添ゼオライト等に AgI として固定する方法が検討されている。そこで、ゾル・ゲル法の適用としては、ヨウ素固定化材を圧縮成形した後、その固化体の表面を SiO₂ 膜でコーティングするか、バルクシリカガラスの中に固化体を閉じ込める方法が考えられる。

ゾル・ゲル法の利点は、出発溶液が固化体の内部にまで浸透しうることから、固化体に細孔が存在してもそこでゲル化し、細孔を埋めることができることである。

バルクガラスに閉じ込める方法としては、ゾルからゲルに変化する適当な段階で、固化体をゲル中に入れることにより可能と考えられる。

これらの方法の可能性を評価するためには、

- ・十分な強度の SiO_2 膜が固化体表面に形成されるか。
- ・ SiO_2 膜の形成前に、 AgI が浸漬液中に溶出しないかどうか。
- ・ゲル化した膜の焼成時に AgI が揮発しないか。
- ・得られる膜厚で、優れた耐浸出性が保持できるか。
- ・亀裂のないバルクガラス固化体を得られるか。
- ・バルクゲル体の焼成時に AgI が揮発しないか。

等について検討する必要がある。

3) その他

a) ガラス固化

1) 及び 2) で述べた様な、 ^{129}I 固化体をシリカガラスで被覆する方法以外に、直接ガラス化する方法も考えられる。

その候補として、機能性ガラスとして活発に研究されている超イオン伝導ガラスが挙げられる^{26)~29)}。これまで最も研究がされているのは Ag^+ 系ガラスであり、その基本組成は $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{M}_m\text{O}_n$ (M_mO_n は種々の酸化物) と表される。代表的な Ag^+ 系超イオン伝導ガラス組成を以下に示す。

- ・ $80\text{AgI} \cdot 20\text{Ag}_2\text{MoO}_4$
- ・ $70\text{AgI} \cdot 10\text{Ag}_2\text{Se} \cdot 20\text{P}_2\text{Se}_5$
- ・ $60\text{AgI} \cdot 30\text{Ag}_2\text{O} \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3$
- ・ $85\text{AgI} \cdot 15\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$

これらのガラスの作製法であるが、基本的にはガラス組成の化合物を混合、混合組成によるが $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 位で熔融した後、急冷する方法が採られる(例、図 2-16)。

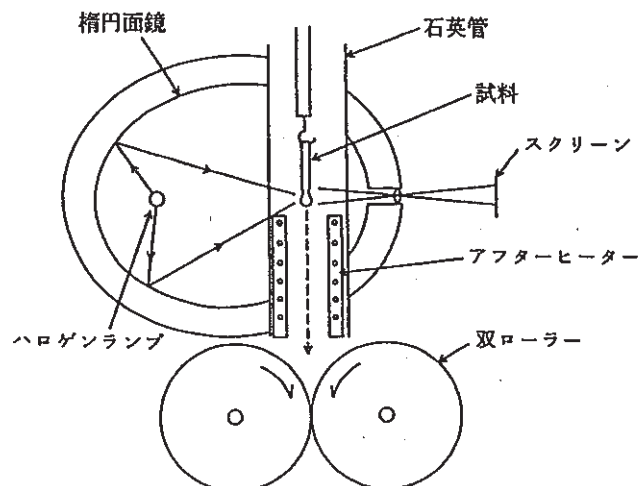


図 2-16 集光加熱炉と双ローラーとを組合せた超急冷装置

AgI の融点及び沸点がそれぞれ 550 °C と 1,510 °C であることから、熔融処理中に一部の AgI が蒸発することが予想される。それゆえ、放射性ヨウ素の固化に適用するためには、ガラス組成を検討し、より低温で熔融しうるようにする必要がある。その例として、450 °C で熔融するバナジウム系ガラスがある。その代表的な組成は $66.6\text{AgI} \cdot 22.2\text{Ag}_2\text{O} \cdot 11.1(0.8\text{V}_2\text{O}_5 + 0.2\text{P}_2\text{O}_5)$ である³⁰⁾。

上記の Ag^+ 系の他に、ヨウ素を含む超イオン伝導ガラスとして、次の基本組成のものがある³¹⁾。

- ・ $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$
- ・ $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$
- ・ $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$
- ・ $\text{CuI-Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$
- ・ $\text{CuI-Cu}_2\text{O-MoO}_3$
- ・ $\text{CuI-Cu}_2\text{MoO}_4\text{-CuPO}_3$

以上、超イオン伝導性ガラスを例として、ヨウ素を閉じ込めうるガラスについて述べた。

b) 無機陰イオン交換体³²⁾

放射性ヨウ素の固定化を目的に、新しい無機陰イオン交換体が検討されている。その一つに、 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ がある。この化合物は、 $4\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{BiO}(\text{OH})$ を熱分解することにより合成される。合成条件と得られた化合物の SEM 写真を表 2-11 と図 2-17 にそれぞれ示す。

この化合物 (1.00g) の I^- イオンとの反応性が NaI 溶液 (0.1mol/dm^3) を用いて測定されている。その結果を図 2-18 と表 2-12 に示す。これより、温度が高いほど反応が速くなり、 0.05mol/dm^3 の I^- イオンを 99.9% 除去しうることを、これより低い濃度の I^- イオンは、すべて除去されることがわかる。また、生成物を同定したところ、 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ であった。これより、次に示すイオン交換反応が起こると考えられた。



この反応に基づき、 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ イオン交換体の交換容量が測定された。その結果を表 2-13 に示す。これより、最大イオン交換容量として、 0.82meq/g が得られた。

表 2-11 The successful experimental conditions of the synthesis of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$

Heating Temperature/°C	Heating Time/h
400	24 ~ 48
425	19 ~ 24
450	4 ~ 6

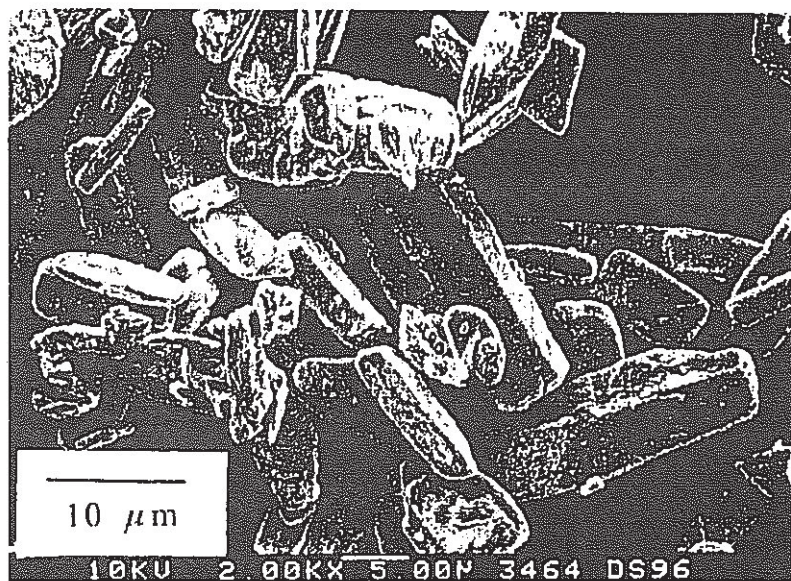


图 2-17 Scanning electron micrograph of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$

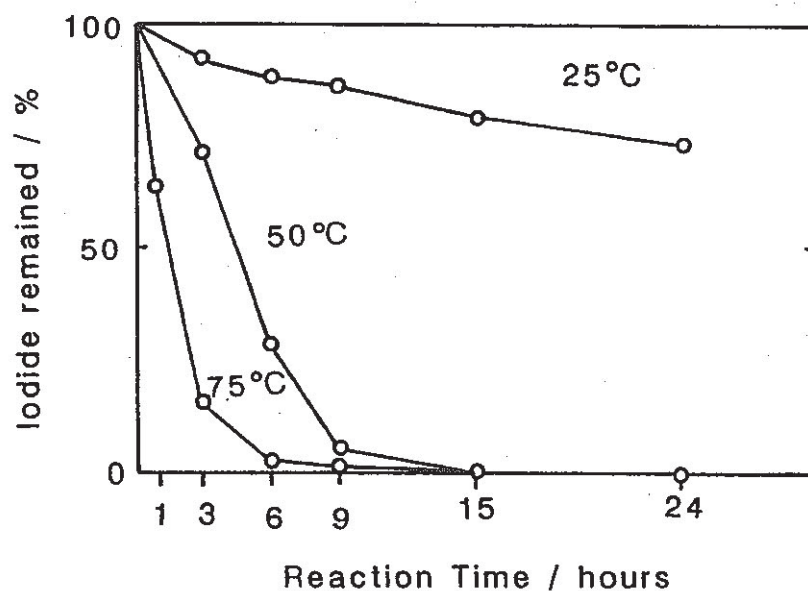


图 2-18 Extent of reaction, iodide remained vs. reaction time

表 2-12 The results of the ion exchange reaction

The concentration of iodide ion /mol dm ⁻³	
before reaction	after reaction
5 x 10 ⁻²	2.9 x 10 ⁻⁶
5 x 10 ⁻³	0
5 x 10 ⁻⁴	0
(The limit of detection: 5 x 10 ⁻⁷)	

表 2-13 The ion exchange capacity

The concentration of NaI solution /mol dm ⁻³	The ion exchange capacity /meq g ⁻¹	
	at 50 °C	at 75 °C
0.2	0.46	0.76
0.3	0.29	0.82
0.4	0.17	0.80
0.5	0.14	0.76

ただし、この試験において、生成物に BiOI が観測され、イオン交換反応は上式だけではないことが示唆された。また、HCO₃⁻イオンの影響も測定されたが、I⁻の除去に影響を与えないことがわかった。

以上述べたように、Bi₅O₇NO₃ イオン交換体は、放射性ヨウ素の固定化剤として、条件によっては用いられる可能性があるが、AgI と同様、還元雰囲気では、式(2-6)に示す反応を起こす可能性があるため、長期の安定性を考慮した場合、放射性ヨウ素固定化剤としては、不適当と考えられる。ただし、図 2-19 に示すように、AgI よりも、還元雰囲気において安定であると言える³³⁾。

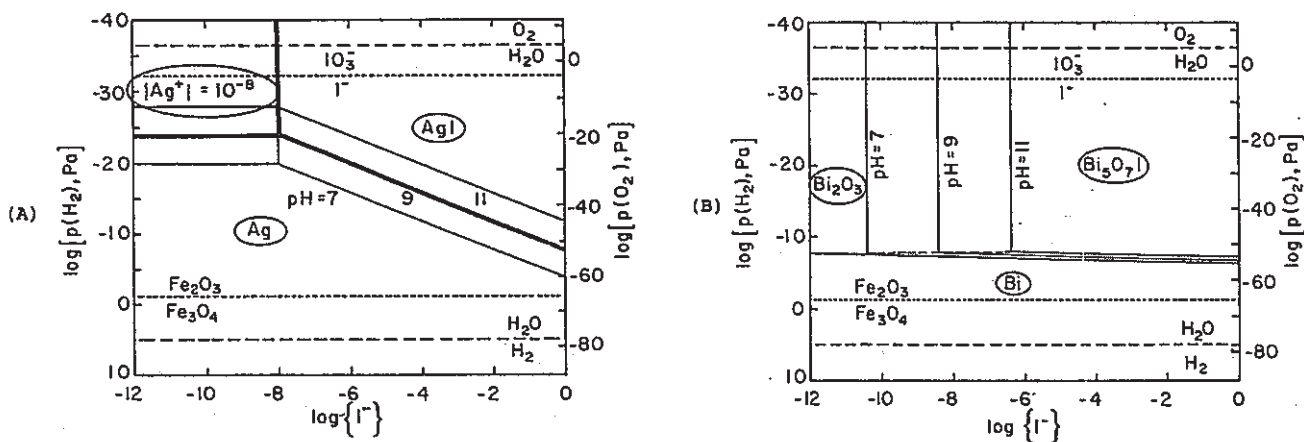
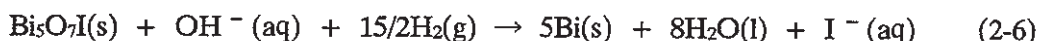


図 2-19 — Calculated stability limits of (a) AgI and (b) Bi₅O₇I as functions of pH, iodide activity, and redox conditions at 25°C. Dashed lines represent stability limits of water; dotted lines represent I⁻/IO₃⁻ and Fe₂O₃/Fe₃O₄ redox couples. Diagonal lines in (a) and near-horizontal lines in (b) correspond to control of dissolved iodide activity by Equilibria 10 and 9, respectively. Vertical lines in (a) and (b) correspond to control by the solubility product of AgI, and Equilibrium 4, respectively.

2.2.2 新規 ^{14}C 固定化処理技術

ここでは、炭化物系セラミックスの合成法及びその合成法に適した原料への $^{14}\text{CO}_2$ の変換法に関する調査を行い、炭化ケイ素等のセラミックスとして ^{14}C を固定・固化する方法の可能性について検討する。炭化物系セラミックスは表 2-14 に示すように融点、硬度が高く、非常に安定な ^{14}C の固化体を形成しうると期待される³⁴⁾。

表 2-14 代表的炭化物の特性

特 性	SiC	TiC	WC	TaC
密 度 (g/cm^3)	3.2	4.8	15.8	14.5
融 点 ($^{\circ}\text{C}$)	~ 3000	~ 3100	~ 2700	~ 3900
硬 度 (kg/mm^2)	~ 2500	~ 3000	~ 2000	~ 2000
比 熱 ($\text{cal}/\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}$)	0.16 (RT)	0.2	0.056 (265 $^{\circ}\text{C}$)	0.19 (RT)
熱伝導率 ($\text{cal}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C}$)	0.08 \sim 1.2	0.08 \sim 1.1		
熱膨張係数 ($1/^{\circ}\text{C}$)	$4\sim 5\times 10^{-6}$ (RT \sim 2000 $^{\circ}\text{C}$)	7.2×10^{-6} (RT \sim 800 $^{\circ}\text{C}$)	2.9×10^{-6} (RT \sim 2200 $^{\circ}\text{C}$)	6.7×10^{-6} (RT \sim 1900 $^{\circ}\text{C}$)
ヤング率 (kg/mm^2)	$3.5\sim 7.0\times 10^4$	4.6×10^4	6.9×10^4	3.7×10^4
ポアソン比	0.19	0.19		
電気抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	$10^{-4}\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	$10^{-4}\sim 10^{-3}$
結 晶 系	立方, 六方	立 方	六方, 立方	立 方

1) 炭化物系セラミックスの合成法

一般的な炭化物の合成法を表 2-15 に示す³⁵⁾。これらの方法のうち、炭素と金属あるいは金属酸化物との反応による炭化物合成法が、 ^{14}C の固定・固化に利用できる可能性がある。

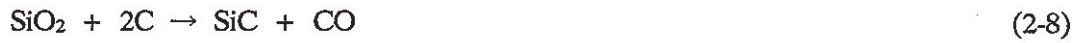
表 2-15 炭化物の種々の合成法

方 法	反 応 (Me は金属)
(a) 炭化物	① 不活性ガス中または減圧下で金属または水素化合物と炭素の反応 $\text{Me (金属)} + \text{C} \rightarrow \text{MeC}$ $\text{MeH} + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + \text{H}_2$
	② 不活性ガス中または減圧下で金属酸化物と過剰炭素の反応 $\text{MeO} + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + \text{CO}$
	③ 金属と炭化水素または一酸化炭素の反応 $\text{Me} + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{MeC} + \text{H}_2$ $\text{Me} + \text{CO} \rightarrow \text{MeC} + \text{CO}_2$
	④ 水素中での金属塩化物と炭化水素または金属カルボニルからの気相反応 $\text{MeCl}_x + \text{C}_y\text{H}_n + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeC} + \text{HCl} + (\text{C}_x\text{H}_m)$ $\text{Meカルボニル} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeC} + (\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O})$

例えば、炭化ケイ素 (SiC) の製造法において、 SiO_2 と炭素から製造する場合、 SiO_2 粉と炭素粉の混合物を図 2-20 に示すような反応炉において、不活性雰囲気下 $\leq 2,000^{\circ}\text{C}$ で反応させる。この場合、次に示す反応が起こると考えられている³⁶⁾。



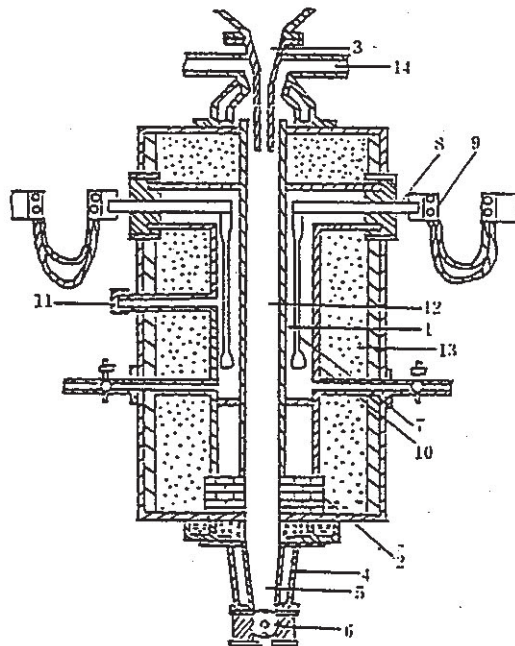
followed by



or



また、Si 粉末と炭素を用いる場合、SiC は両粉末を不活性雰囲気下、1,400 °C前後で反応させることにより合成される。炭化チタンはTi 粉末とカーボンブラックの混合物を 1t/ cm²内外の圧力で成形し、黒鉛質の容器に入れ、高純度水素の気流中で 1,500 ~ 1,700 °Cに加熱・浸炭させることにより合成される。このように、金属あるいは金属酸化物と炭素を反応させて炭化物を合成する場合、高温・高圧下のような厳しい条件が必要となる。



1: 反応筒, 2: 耐火物, 3: 原料ホッパー, 4: 水冷ジャケット, 5: 冷却域, 6: 生成物排出口, 7: 発熱体, 8: 黒鉛製導体, 9: 銅製ホルダー, 10: 保護外筒, 11: 測温パイプ, 12: 内部発熱筒, 13: 断熱層, 14: ガス排出ダクト

図 2-20 堅型 β -SiC 製造炉

上記の方法より低い温度で炭化物を合成しうる方法にハロゲン化物法がある³⁵⁾。このハロゲン化物法は、常温で固体の揮発性金属ハロゲン化物と炭素を還元剤の存在下で反応させ、炭化物を得る方法である。この場合、どのようなハロゲン化物と還元剤を選択するかが重要となる。金属ハロゲン化物において、揮発性で、しかも常温で固体のものは少なく、表 2-16 に示すような化合物がある。また、還元剤は、アルカリ

表 2-16 塩化物の物理的性質

族	塩化物	分子量	融点(℃)	沸点(℃)
IV	TiCl ₃	154.3	440 (分解)	660
	TiCl ₄	189.7	-25	136.4
	ZrCl ₃	197.6	350 (分解)	—
	ZrCl ₄	233.0	437 (25 atm)	331 (昇華)
V	NbCl ₅	270.2	204.7	254
	TaCl ₅	358.2	216	242
VI	CrCl ₂	122.9	824	—
	CrCl ₃	158.4	1150	1300 (昇華)
	WCl ₅	361.1	248	275.6
	WCl ₆	396.6	275	346.7
	UCl ₃	344.4	842	—
	UCl ₄	379.8	590	792

金属、アルカリ土類金属、その他還元力のあるものであればどの金属でもよいが、個々の反応に適した還元剤が採用される。このハロゲン化物法による炭化チタンの合成法を例にすると、塩化チタンを原料とし、還元剤として Pb、Al、Mg を用いる場合の炭化物生成自由エネルギーは、図 2-21 に示すようになる³⁵⁾。これより、還元剤としては Mg が最も優れていることがわかる。しかし、表 2-17 に示す副生成物である各還元剤の塩化物の性質から、反応が 1,000℃で行われた場合、PbCl₂ はほぼ気体で存在するが、MgCl₂ は液体で存在するため反応を阻害することが予想される。一方、AlCl₃ は 182.7℃で昇華するため、TiC と容易に分離しうる。これより、以上 3 反応系では、TiCl₃、Al 及び C の粉末混合物を出発原料とする方法が有望と考えられる。

同様のことは、他の金属ハロゲン化物に関しても成立し、還元剤との組合せにより、比較的温和な条件で炭化物を合成し、副生成物から分離することが可能となると考えられる。

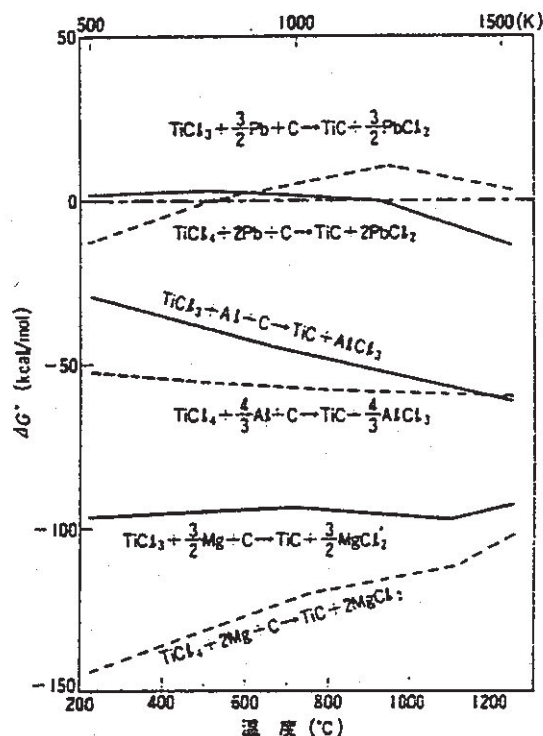


図 2-21 塩化チタンからの炭化チタン合成の自由エネルギー変化

表 2-17 副生成物の融点と沸点

副生成物	融点(°C)	沸点(°C)
MgCl ₂	714	1418
AlCl ₃	—	182.7 (昇華)
PbCl ₂	498	954

以上の他に、最近セラミックス粉体や金属間化合物の合成法として、広く用いられている方法に、燃焼合成法（SHS 法（Self-propagating High Temperature Synthesis））がある^{37)~39)}。これは、大きな生成熱を有する化合物（標準生成エンタルピーが負のもの、すなわち発熱反応）が化合する際に放出する反応熱により、原料とは異なる化合物を合成する方法であり、次のような特徴がある。

- ・外部から加熱することなく、反応系が自己発熱的に、そして自己伝播的に合成を行い得る。
- ・3,000 °C というような通常の方法では困難な高温が容易に得られる。
- ・秒単位の非常に短い時間で合成反応が終了する。

表 2-18 に SHS 法により得られる化合物の例を、表 2-19 に代表的な合成反応式を示す。ここに示すように、各種炭化物も合成しうることがわかる。

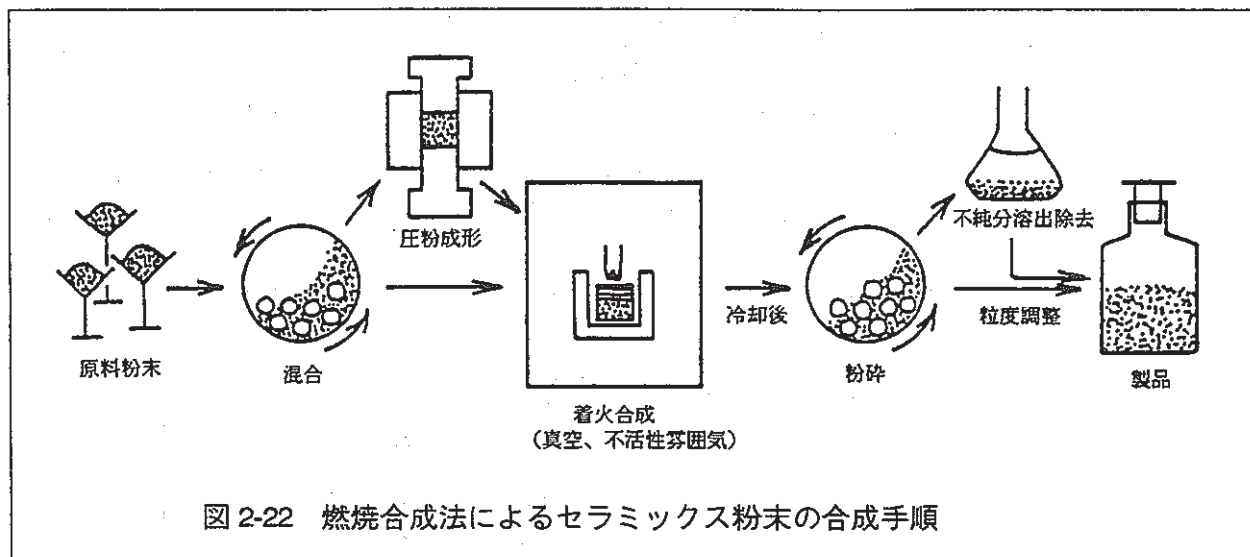
表 2-18 燃焼合成で得られる化合物例

炭化物	TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, Ta ₂ C, TaC, SiC, B ₄ C, Mo ₂ C
ホウ化物	TiB ₂ , TiB, ZrB ₂ , HfB ₂ , NbB ₂ , NbB, TaB ₂ , TaB, MoB, MoB ₂ , WB
窒化物	TiN, TaN, NbN, ZrN, HfN, Si ₃ N ₄ , AlN, BN, SIALON
炭窒化物	TiC-TiN, NbC-NbN, HfC-HfN, TaC-TaN
ケイ化物	MoSi ₂ , TiSi ₂ , Ti ₃ Si ₂ , ZrSi ₂ , TaSi ₂ , NbSi ₂ , YSi ₂ , LaSi ₂
金属間化合物	TiNi, TiAl, NiAl, CoAl, Nb ₃ Al
複合化合物	$2\text{Ti} + 2\text{B} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{TiB}_2$, $3\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow \text{TiC} + 2\text{TiB}_2$,
	$\text{Ti} + \text{Si} + 2\text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{SiC}$, $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow 3\text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$,
	$\text{TiO}_2 + \text{Zr} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{ZrO}_2$, $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow 3\text{SiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$,
	$\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{MgO}$, $2\text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{Al} + \text{C} \rightarrow \text{B}_4\text{C} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$,
	$\text{WO}_3 + 2\text{Al} + \text{C} \rightarrow \text{WC} + \text{Al}_2\text{O}_3$

表 2-19 燃焼合成法における各種セラミックスの合成反応式

	$\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$
	$\text{Zr} + 2\text{B} \rightarrow \text{ZrB}_2$
	$\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$
	$\text{Zr} + \text{C} \rightarrow \text{ZrC}$
	$\text{Ta} + \text{C} \rightarrow \text{TaC}$
	$\text{Ti} + 0.5\text{N}_2 \rightarrow \text{TiN}$
	$3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
	$\text{Al} + 0.5\text{N}_2 \rightarrow \text{AlN}$
	$\text{B} + 0.5\text{N}_2 \rightarrow \text{BN}$
	$\text{Ti} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TiH}_2$
	$\text{Mo} + 2\text{Si} \rightarrow \text{MoSi}_2$
	$3\text{Ti} + \text{NaN}_3 \rightarrow 3\text{TiN} + \text{Na}$
	$4\text{Ti} + \text{NH}_4\text{N}_3 \rightarrow 4\text{TiN} + 2\text{H}_2$
Ti +	$\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{TiC}_x\text{N}_y$
Zr +	$\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{ZrN}_x\text{H}_y$
$\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{Mg}$	$\rightarrow \text{TiB}_2 + 5\text{MgO}$
$\text{Ti} + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg}$	$\rightarrow \text{TiB}_2 + 3\text{MgO}$
$\text{SiO}_2 + \text{C} + 2\text{Mg}$	$\rightarrow \text{SiC} + \text{MgO}$
$2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C} + 6\text{Mg}$	$\rightarrow \text{B}_4\text{C} + 6\text{MgO}$
$\text{TiO}_2 + \text{C} + 2\text{Mg}$	$\rightarrow \text{TiC} + 2\text{MgO}$
$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 3\text{Mg}$	$\rightarrow 2\text{BN} + \text{MgO}$
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{B}$	$\rightarrow 2\text{CrB} + \text{B}_2\text{O}_3$
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{B}$	$\rightarrow 2\text{CrB}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$
$\text{MoO}_3 + 5\text{Mo} + 5\text{B}$	$\rightarrow 3\text{Mo}_2\text{B} + \text{B}_2\text{O}_3$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Fe} + 8\text{B}$	$\rightarrow 6\text{FeB} + \text{B}_2\text{O}_3$
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{Al}$	$\rightarrow 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Fe}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$	$\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$
$\text{MoO}_3 + 2\text{Al} + \text{B}$	$\rightarrow \text{MoB} + \text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{MoO}_3 + 2\text{Al} + 2\text{Si}$	$\rightarrow \text{MoSi}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
$3\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} + 3\text{N}_2$	$\rightarrow 6\text{VN} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$
$3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Al} + 4\text{C}$	$\rightarrow 2\text{Cr}_3\text{C}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{CrO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{Al} + 2\text{C}$	$\rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{BaO}_2 + \text{TiO}$	$\rightarrow \text{BaTiO}_3$
$\text{BaO}_2 + 0.5\text{Ti} + 0.5\text{TiO}_2$	$\rightarrow \text{BaTiO}_3$
$3\text{Cu} + 2\text{BaO}_2 + 0.5\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

このような特徴をもつ SHS 法によるセラミックス粉体の基本合成手順を図 2-22 に示す。 ^{14}C の固化体の製造を目的とした場合、粉碎工程は必要とせず、原料の混合、真空容器中での保持・脱気、原料粉末への一部着火、合成の手順となろう。



現在まで着火方法として、様々なものが考案されている。表 2-20 にそれらをまとめた。着火方法は大きく接触型と非接触型に分類される。どの着火法を選択するかは、どの様な合成法をとるかに依存する。雰囲気に関しては、窒化物、水素化物以外の合成系においては、通常真空下あるいはアルゴン、ヘリウム等の不活性ガスが用いられる。 ^{14}C の固化体を合成するのは、不活性ガスにする必要がある。温度についてみると、通常はなんら加熱することなく、室温で着火するが、反応熱が比較的小さくて室温では自己伝ぱ的に反応が進まない場合は、環境温度を上げる必要がある。

表 2-20 燃焼合成における各種の着火方法

接 触 型	非 接 触 型
着火反応物	バーナー
タングステンヒータ	タングステンコイル
グラファイトヒータ	プラズマ
細線誘導アーク	レーザー
直接通電	アーク

2) 合成法に対応した原料への $^{14}\text{CO}_2$ の変換法

1) に述べたように、 ^{14}C を炭化物として固定・固化するには、 $^{14}\text{CO}_2$ を ^{14}C に還元する必要がある。ここでは、 CO_2 から C への変換法について調査し、 ^{14}C を炭化物として固定・固化するための原料にしうるか検討する。

a) 金属酸化物による CO_2 分解法a-1) ウスタイト型金属酸化物^{40)~42)}

ウスタイト (FeO) や ZnO 、 MnO が、 CO_2 との酸化還元反応により、マグネタイト、スピネル型金属酸化物を形成することを利用する方法で、 650°C で加熱し急冷して得られるウスタイトにより、 300°C - 500°C で CO_2 は C にまで分解される。研究例を以下に述べる。

ウスタイトは、シュウ酸鉄を窒素気流中 650°C で熱分解し、急冷することにより合成された。これを石英製反応管 ($10\text{mm} \times 300\text{mm}$) に取り、純窒素気流中で所定の温度に昇温した後、 CO_2 に置換し、石英反応管の両端を閉じて反応させた。固相は粉末 X 線回折により同定し、固体試料中の炭素量は、元素分析装置により定量した。その結果、次の知見が得られた。 300°C における反応で反応管内の圧力減少が観察された。元素分析の結果、反応後の試料は、化学量論的な C を含み、圧力減少に対応した CO_2 の分解による C への分解が起こっていると考えられた。このとき CO_2 の酸素は、ウスタイト中に取り込まれたものと理解する。 CO_2 の C への分解の経時変化を図 2-23 に示す。反応が平衡に達した時の気体化学種は

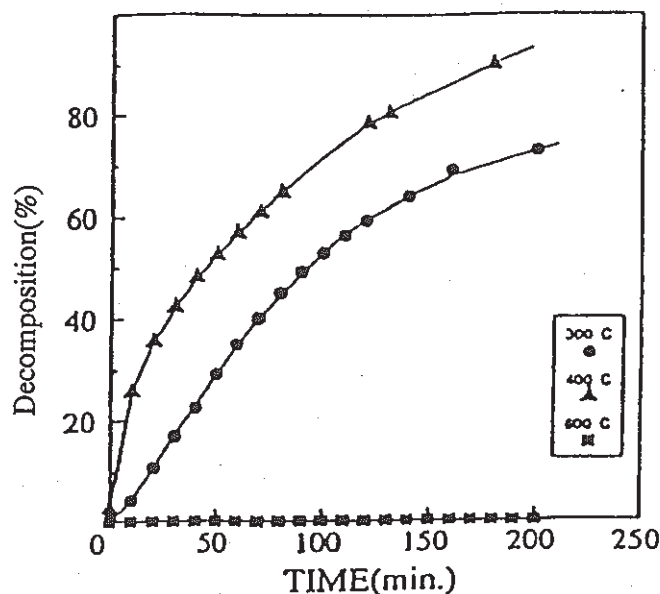


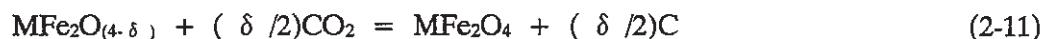
図 2-23 Decomposition of CO_2 to CO by wustite

CO_2 および CO のみであり、 CO_2 の分解は CO 、 C へと段階的に進行するものと推察された。X 線回折の結果、 CO_2 の分解に伴いウスタイトのピークは消滅し、マグネタイトのピークが現れることがわかった。反応温度を 400°C に上げると反応

速度がさらに増加したが、600℃にまで上げるとCO₂がCにまで分解する反応は起こらず、COに変化する反応が観察された。600℃における反応後の試料はマグネタイトとウスタイトの混合相であった。ウスタイトが570℃以上で安定相を持つことを考慮すると、600℃においてCO₂にまで分解しないのはウスタイトが安定相を形成しCOからCへの反応が起こりにくくなったためであると推察される。一方、570℃以下ではウスタイトは安定相をもたないので、CO₂をCにまで分解した後、マグネタイトへ構造変換する。したがって、この分解反応は570℃以下におけるウスタイトの不安定性に起因しているものと推察された。この反応系を用いることにより、水素などの還元物質を用いることなくCO₂をCにまで分解できる。

a-2) 酸素欠損型スピネル型金属酸化物^{43)~48)}

スピネル型金属酸化物を水素で部分的に還元すると、酸素欠損型スピネル型金属酸化物が得られる。これとCO₂を反応させると、次式で示す酸化還元反応によりCにまで還元される。



ここで、Mは遷移金属であり、その種類によって分解活性が異なる。また、分解量は、水素還元とCO₂分解を繰り返すことにより、スピネル化合物の分解活性を損なうことなくCを析出させることができる。

b) その他の方法

二酸化炭素は、上に述べたスピネル型金属酸化物を用いて300℃において容易にメタンに変換できる⁴⁹⁾。マグネタイトを水素により還元処理して得られる活性化マグネタイトとCO₂の反応によりマグネタイト上に生成させたCは、水素との反応により容易にメタンに変化させることができる(図2-24)。

湿式合成により得られたマグネタイト30gを石英製反応管に充填し、300℃において水素ガスと12時間処理した後、CO₂を0.5 cm³/g-Fe₃O₄だけ反応させ、Cを析出させた。この試料を150-350℃において水素ガス(1atm)と析出Cの接触水素化を観察した。ガス組成は、上述の様にガスクロマトグラフで求めた。

図2-25にマグネタイトの酸素欠損度と析出したCのうち300℃で水素と30分間反応させた時のメタンへの転換率の関係を示す。酸素欠損度(δ)が0.06以上であれば30分間で析出Cのうち70%以上がメタンに転換されることが分かった。ま

た、吸着等温線は解離型等温吸着式にほぼ従っており、 CO_2 の初期吸着熱は 40kJ/mol と推定された。これは、 CO_2 の解離エネルギーより高いことから CO_2 は直接 C にまで分解され、この解離吸着による活性の高い反応中間体が高効率メタン化を引き起こしていると考えられる。

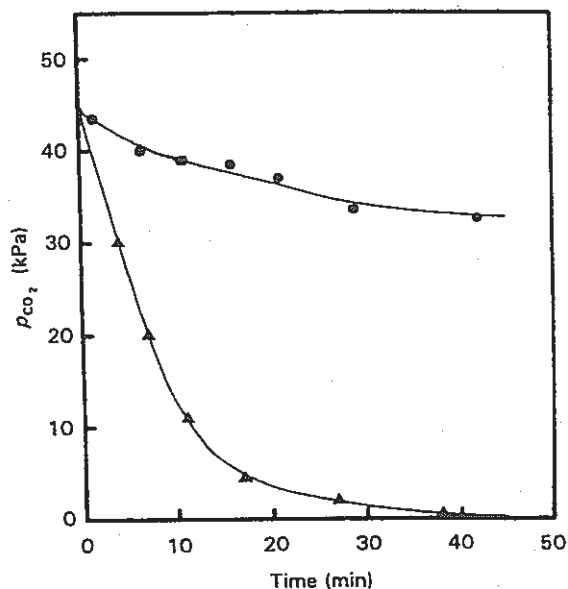


図 2-24 Change in p_{CO_2} as a function of time for reaction with (●) activated magnetite and (▲) Ni(II)-bearing ferrite at 300°C . Material, 3.0 g; conditions for hydrogen-reduction: 1.5 h in a flow rate of $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$; amount of injected CO_2 , 10 cm^3 .

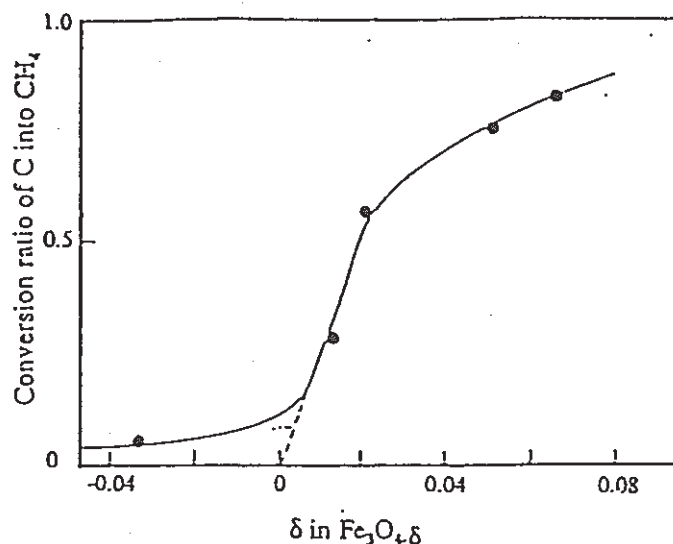


図 2-25 Increase in the $\text{C} \rightarrow \text{CH}_4$ conversion ratio with an increase in δ in AM

こうして得られたメタンと SiCl_4 を CVD 法により反応させ、 SiC にすることが可能であり、 ^{14}C の固定・固化に適用しうると期待される。

2.3 まとめ

本章の調査結果の要点を列挙すると以下のようになる。

- ① TRU 廃棄物を対象としたキャニスターやオーバーパックはあまり検討されていないが、高レベル廃棄物では種々の金属やセラミックまで検討されている。基本的には、これらの材料は TRU 廃棄物にも適用することは可能である。しかも、高レベルに較べて熱や放射線の影響は軽減される。ただし、固化体性状や処分環境に応じた検討が必要となる。
- ② TRU 廃棄物の固化体の研究はコンクリートに関するものが最も多い。コンクリート固化体の改良やその核種溶出特性の研究は進んでいるが、ヨウ素や炭素の浸出性を検討した研究は少ない。今後、このようなアニオンを対象とした遅延対策を検討する必要がある。
- ③ ヨウ素の閉じ込め性能の高い固化体には、低温でガラス化できる LPD 法やゾル・ゲル法、直接 AgI をガラス化する超イオン伝導ガラスなどが示唆された。しかし、これらの研究が放射性廃棄物の固定化を対象としているのではないので、今後この方向からの研究が必要であろう。
- ④ ^{14}C の閉じ込めには、炭化物系セラミックス (SiC) の合成が非常に安定な固化体を形成しうることが示唆された。 CO_2 から C に分解し、 SiC を合成する技術は確立されているが、放射性廃棄物を対象となるので収率などが問題となろう。

3. 処分環境下（還元雰囲気）での天然鉱物や無機イオン交換体への吸着実験

3.1 ヨウ素吸着特性

3.1.1 吸着材の選択及び調製法

昨年度まで人工吸着材を含めて種々のヨウ素吸着材について検討しているが、本年度は鉱物の ZPC（ZERO POINT OF CHARGE 又は PZC : POINT OF ZERO CHARGE とも言う。）に着目して試料を選択した。ZPC はその名のごとく試料表面の電位が零になる pH であり、それより低 pH で試料表面はプラスに荷電し、 I^- イオンのようなアニオンを吸着しやすくなる。反面、ZPC より高い pH では表面がマイナスとなり、 I^- イオンは吸着しにくくなると考えられる。

そこで、ヨウ素吸着材の選択に当たっては、地下水環境や緩衝材間隙水は弱アルカリを想定されていることから、このような環境下で吸着能を示すためにはなるべく高い PZC の鉱物類が好ましい。Aquatic Chemistry (1981)¹⁾ にはいくつかの鉱物や酸化物の ZPC が載っている（表 3-1）。特に高い ZPC を示すものが酸化マグネシウムと

表 3-1 ZERO POINT OF CHARGE"

Material	pH _{ZPC}
α -Al ₂ O ₃	9.1
α -Al(OH) ₃	5.0
γ -AlOOH	8.2
CuO	9.5
Fe ₃ O ₄	6.5
α -FeOOH	7.8
γ -Fe ₂ O ₃	6.7
"Fe(OH) ₃ "(amorph)	8.5
MgO	12.4
δ -MnO ₂	2.8
β -MnO ₂	7.2
SiO ₂	2.0
ZrSiO ₄	5
Feldspars	2-2.4
Kaolinite	4.6
Montmorillonite	2.5
Albite	2.0
Chrysotile	> 12

"The values are from different investigators who have used different methods and are not necessarily comparable. They are given here for illustration.

Chrisotile である。後者は温石綿 ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) と訳されるじゃもん石 (Serpentine) の一種である。また、じゃもん石と呼ばれるものも単独で存在するばかりではなく、Chrisotile を包含している場合が多いと言われている。そこで、それぞれのヨウ素吸着能を検討するために、① Chrisotile を殆ど含まない Serpentine、② Chrisotile を含む Serpentine 及び③ Chrisotile のみを取り出したものを試料とした。試料の外観を写真 3-1 に示す。

酸化物試料には、酸化マグネシウムの他に ZPC が高いと言われている水酸化ニッケルを選択した。産地等は以下の通りである。

- ① Serpentine (Loc : 埼玉県皆野町)
- ② Serpentine、Chrisotile 混合鉱物 (Loc : Thetford Quebec, Canada)
- ③ Chrisotile (Loc : Thetford Quebec, Canada)
- ④ 酸化マグネシウム (MgO : 和光純薬特級試薬)
- ⑤ 水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$: 和光純薬一級試薬)

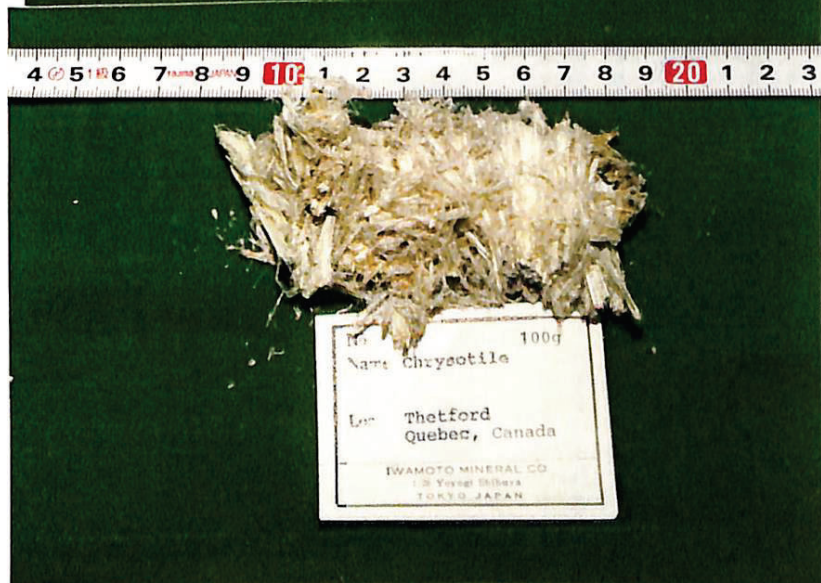
鉱物はステンレス製の乳鉢で疎粉碎した後、ボールミルで微粉碎し、 $74\ \mu\text{m}$ の標準ふるいで乾式分級し、そのふるい下を試料とした。試薬はそのまま用いた。



①Serpentine
(じゃもん石)



②Serpentine&Chrysotile
(温石綿包含じゃもん石)



③Chrysotile
(温石綿)

写真 3-1 鉱物試料の外観

This is a blank page.

3.1.2 吸着材のキャラクタリゼーション

鉱物の組成は蛍光 X 線及び XRD で求めた。使用した装置は島津 X 線分析装置 SFX-1200BF 並びに理学電気の XRD である。表面積はマイクロメトリクス社のフローソープ II 2300 で測定した。蛍光 X 線による分析結果を表 3-2 から表 3-4 に示す。三者とも Mg と Si が主成分で、外観は異なっているが、じゃもん石 ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) であることが確認された。また、XRD パターンを図 3-1 から図 3-3 に示す。じゃもん石の XRD 粉末パターンは 1 : 1 型鉱物としては比較的大きな $7.2 \sim 7.3 \text{ \AA}$ の底面反射 (2 次反射は $3.6 \sim 3.6 \text{ \AA}$) と、 $1.53 \sim 1.54 \text{ \AA}$ の 060 反射によって特徴づけられる。更に、クリソタイルは約 2.50 \AA に強い反射を示す²⁾。以上のことから鉱物学的にもじゃもん石であることが確認された。

吸着材の表面積は一昼夜 105°C で乾燥してから測定した。結果を表 3-5 に示す。

表 3-2 Serpentine の蛍光 X 線分析結果

試料 I02: SAMPLE (2) S		I グループ I001: 全元素定性		ファイルNo. = 046 試料形態 = 金属	
No.	化合物名	スペクトル	処 理	標準値	強度 (kcps) 計算値 (%)
1	O	O K α	3:未知		13.8127 55.9798
2	Mg	Mg K α	3:未知		77.9788 19.6467
3	Si	Si K α	3:未知		144.3025 11.8522
4	Fe	Fe K α	3:未知		287.2213 6.8752
5	C	C K α	3:未知		0.1705 3.6474
6	Al	Al K α	3:未知		11.1938 1.0174
7	S	S K α	3:未知		4.2001 0.2737
8	Cr	Cr K α	3:未知		7.4289 0.2615
9	Ni	Ni K α	3:未知		13.1503 0.1970
10	Mn	Mn K α	3:未知		3.1022 0.0931
11	Cl	Cl K α	3:未知		0.3217 0.0502
12	Ca	Ca K α	3:未知		0.7391 0.0450
13	Co	Co K α	3:未知		1.5569 0.0207
14	Ti	Ti K α	3:未知		0.1431 0.0148
15	K	K K α	3:未知		0.1344 0.0116
16	V	V K α	3:未知		0.1127 0.0057
17	Zn	Zn K α	3:未知		0.5435 0.0050
18	Cu	Cu K α	3:未知		0.2737 0.0031

表 3-3 Serpentine & Chrisotile 混合鉱物の蛍光 X 線分析結果

試料 I03: SAMPLE (3) C+S		I グループ I001: 全元素定性		ファイルNo. = 047 試料形態 = 金属	
No.	化合物名	スペクトル	処 理	標準値	強度 (kcps) 計算値 (%)
1	O	O K α	3:未知		14.0607 55.3202
2	Mg	Mg K α	3:未知		91.2770 23.5296
3	Si	Si K α	3:未知		144.0017 12.8545
4	Fe	Fe K α	3:未知		265.6685 6.9018
5	Al	Al K α	3:未知		5.6903 0.5672
6	Cr	Cr K α	3:未知		5.9854 0.2301
7	Ni	Ni K α	3:未知		12.3672 0.1976
8	S	S K α	3:未知		2.0798 0.1482
9	Mn	Mn K α	3:未知		3.1999 0.1048
10	Cl	Cl K α	3:未知		0.4763 0.0811
11	Ca	Ca K α	3:未知		0.4459 0.0297
12	Co	Co K α	3:未知		1.5675 0.0226
13	V	V K α	3:未知		0.0863 0.0047
14	Zn	Zn K α	3:未知		0.4689 0.0046
15	Cu	Cu K α	3:未知		0.2538 0.0031

表 3-4 Chrisotile の蛍光 X 線分析結果

試料 101: SAMPLE (1) C

1 グループ 1001: 全元素定性
ファイルNo. = 045 試料形態 = 金 属

No.	化合物名	スペクトル	処 理	標準値	強度 (kcps)	計算値 (%)
1	O	O K α	3:未知		13.5721	53.6805
2	Mg	Mg K α	3:未知		88.5743	20.7061
3	Si	Si K α	3:未知		143.5018	10.9026
4	Fe	Fe K α	3:未知		364.8653	7.9586
5	C	C K α	3:未知		0.3050	5.9001
6	Al	Al K α	3:未知		2.6394	0.2260
7	Ca	Ca K α	3:未知		3.2560	0.1790
8	Cl	Cl K α	3:未知		0.7988	0.1125
9	Ni	Ni K α	3:未知		6.7749	0.0983
10	Mn	Mn K α	3:未知		3.5300	0.0973
11	S	S K α	3:未知		1.3120	0.0776
12	Co	Co K α	3:未知		2.1266	0.0257
13	Cr	Cr K α	3:未知		0.7512	0.0239
14	P	P K α	3:未知		0.1356	0.0094
15	Zn	Zn K α	3:未知		0.2764	0.0024

表 3-5 試料の表面積

サンプル名	乾燥前重量 (g)	乾燥後重量 (g)	サンプル重量 (g)	表示値 (m ²)	比表面積 (m ² /g)
① Serpentine	0.9915	0.9761	0.1405	2.58	18.36
② Chrysotile +Serpentine	0.6528	0.6400	0.1235	3.37	27.29
③ Chrysotile	0.6368	0.6188	0.0421	1.51	35.87
④ MgO	0.5331	0.5311	0.0715	0.22	3.08
⑤ Ni(OH) ₂	0.7277	0.7124	0.1547	11.08	71.62

SAMPLE NAME: Serpentine.
 TARGET: Cu
 VOL. and CUR: 40KV 30mA
 SLITS: DS 1 RS .15 SS 1
 SCAN SPEED: 4. DEG/MIN.
 STEP/SAMPL.: .01 DEG
 PRESET TIME: .15 SEC
 FILE NAME: SZ.S100
 OPERATOR: Kimura
 COMMENT:

DATE: 95.01.18
 SMOOTHING NO.: 7
 THRESH. INTEN.: 0 CPS
 2nd. DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
 WIDTH: 0 DEG
 B.G. REDUCTION: NO EXECUTION
 OUTPUT FILE:

Sample Name: Serpentine

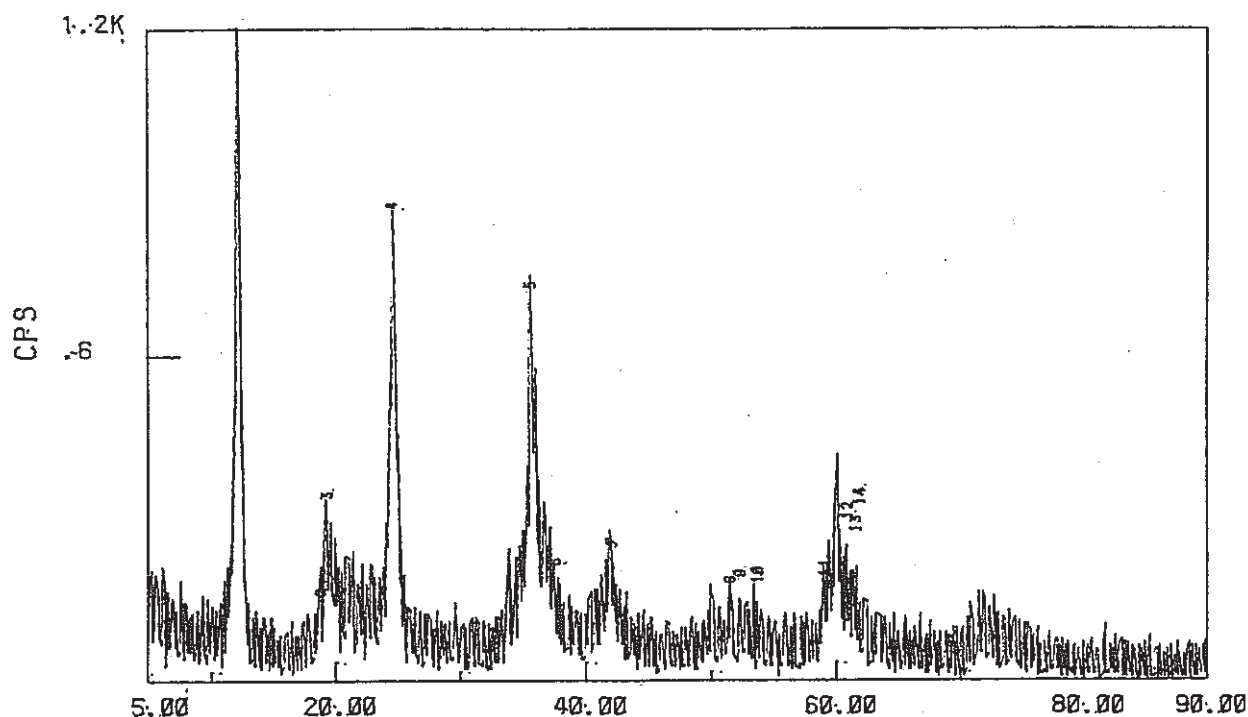


図 3-1 Serpentine の XRD パターン

No.	2-Theta	INTEN.	d	WIDTH	I/I0
1	10.00	1.1	7.4	.345	1.00
2	11.00	1.1	6.6	.255	1.00
3	12.00	1.1	6.0	.255	1.00
4	13.00	1.1	5.6	.255	1.00
5	14.00	1.1	5.2	.255	1.00
6	15.00	1.1	4.8	.255	1.00
7	16.00	1.1	4.4	.255	1.00
8	17.00	1.1	4.0	.255	1.00
9	18.00	1.1	3.6	.255	1.00
10	19.00	1.1	3.2	.255	1.00
11	20.00	1.1	2.9	.255	1.00
12	21.00	1.1	2.6	.255	1.00
13	22.00	1.1	2.3	.255	1.00
14	23.00	1.1	2.0	.255	1.00
15	24.00	1.1	1.7	.255	1.00
16	25.00	1.1	1.4	.255	1.00
17	26.00	1.1	1.1	.255	1.00
18	27.00	1.1	.8	.255	1.00
19	28.00	1.1	.5	.255	1.00
20	29.00	1.1	.2	.255	1.00
21	30.00	1.1	.1	.255	1.00
22	31.00	1.1	.1	.255	1.00
23	32.00	1.1	.1	.255	1.00
24	33.00	1.1	.1	.255	1.00
25	34.00	1.1	.1	.255	1.00
26	35.00	1.1	.1	.255	1.00
27	36.00	1.1	.1	.255	1.00
28	37.00	1.1	.1	.255	1.00
29	38.00	1.1	.1	.255	1.00
30	39.00	1.1	.1	.255	1.00
31	40.00	1.1	.1	.255	1.00
32	41.00	1.1	.1	.255	1.00
33	42.00	1.1	.1	.255	1.00
34	43.00	1.1	.1	.255	1.00
35	44.00	1.1	.1	.255	1.00
36	45.00	1.1	.1	.255	1.00
37	46.00	1.1	.1	.255	1.00
38	47.00	1.1	.1	.255	1.00
39	48.00	1.1	.1	.255	1.00
40	49.00	1.1	.1	.255	1.00
41	50.00	1.1	.1	.255	1.00
42	51.00	1.1	.1	.255	1.00
43	52.00	1.1	.1	.255	1.00
44	53.00	1.1	.1	.255	1.00
45	54.00	1.1	.1	.255	1.00
46	55.00	1.1	.1	.255	1.00
47	56.00	1.1	.1	.255	1.00
48	57.00	1.1	.1	.255	1.00
49	58.00	1.1	.1	.255	1.00
50	59.00	1.1	.1	.255	1.00
51	60.00	1.1	.1	.255	1.00
52	61.00	1.1	.1	.255	1.00
53	62.00	1.1	.1	.255	1.00
54	63.00	1.1	.1	.255	1.00
55	64.00	1.1	.1	.255	1.00
56	65.00	1.1	.1	.255	1.00
57	66.00	1.1	.1	.255	1.00
58	67.00	1.1	.1	.255	1.00
59	68.00	1.1	.1	.255	1.00
60	69.00	1.1	.1	.255	1.00
61	70.00	1.1	.1	.255	1.00
62	71.00	1.1	.1	.255	1.00
63	72.00	1.1	.1	.255	1.00
64	73.00	1.1	.1	.255	1.00
65	74.00	1.1	.1	.255	1.00
66	75.00	1.1	.1	.255	1.00
67	76.00	1.1	.1	.255	1.00
68	77.00	1.1	.1	.255	1.00
69	78.00	1.1	.1	.255	1.00
70	79.00	1.1	.1	.255	1.00
71	80.00	1.1	.1	.255	1.00
72	81.00	1.1	.1	.255	1.00
73	82.00	1.1	.1	.255	1.00
74	83.00	1.1	.1	.255	1.00
75	84.00	1.1	.1	.255	1.00
76	85.00	1.1	.1	.255	1.00
77	86.00	1.1	.1	.255	1.00
78	87.00	1.1	.1	.255	1.00
79	88.00	1.1	.1	.255	1.00
80	89.00	1.1	.1	.255	1.00
81	90.00	1.1	.1	.255	1.00

SAMPLE NAME: Chry., Serpe.
 TARGET: Cu
 VOL. and CUR: 40KV 30mA
 SLITS: DS-1 RS-1.15 SS-1
 SCAN SPEED: 4. DEG/MIN.
 STEP/SAMPL.: .01 DEG
 PRESET TIME: .15 SEC
 FILE NAME: SZCS100
 OPERATOR: Kimura
 COMMENT:

DATE: 95.01.18

SMOOTHING NO.: 7
 THRESH. INTEN.: 0 CPS
 2nd. DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
 WIDTH: 0 DEG
 B.G. REDUCTION: NO EXECUTION
 OUTPUT FILE:

Sample Name : Chry., Serpe

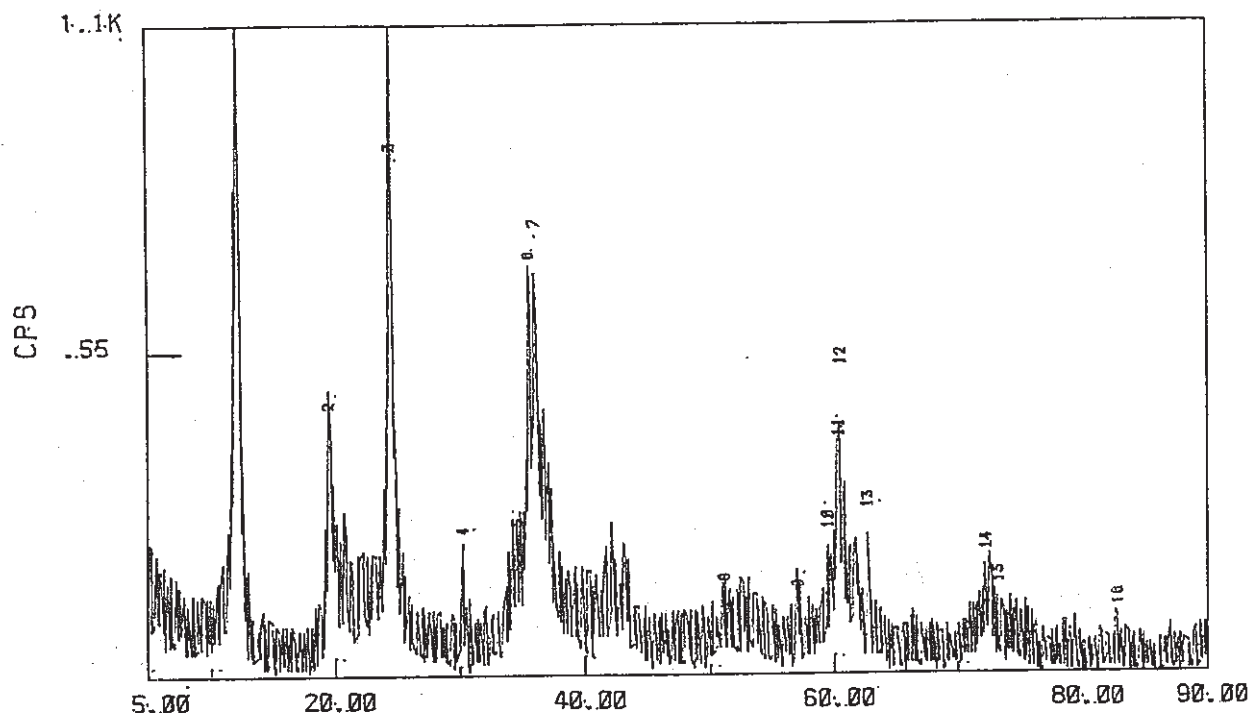


図 3-2 Serpentine & Chrysotile 混合鉱物の XRD パターン

No.	2θ	Th	1. a.	INTEN.	d	WIDTH	I/I ₀
1	12.1	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
2	12.7	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
3	18.1	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
4	18.7	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
5	19.1	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
6	21.1	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
7	21.5	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
8	22.1	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
9	22.5	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
10	23.1	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
11	23.5	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
12	24.1	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
13	24.5	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
14	25.1	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
15	25.5	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
16	26.1	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
17	26.5	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
18	27.1	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
19	27.5	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
20	28.1	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
21	28.5	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
22	29.1	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
23	29.5	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
24	30.1	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
25	30.5	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
26	31.1	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00
27	31.5	22.2	1.0	1000	7.4	0.75	1.00

SAMPLE NAME: Chrysotile.
 TARGET: Cu
 VOL. and CUR: 40KV 30mA
 SLITS: DS-1 RS-1.5 SS-1
 SCAN SPEED: 4. DEG/MIN.
 STEP/SAMPL.: .01 DEG
 PRESET TIME: .15 SEC
 FILE NAME: SAZA100
 OPERATOR: Kimura
 COMMENT:

DATE: 95.01.13

SMOOTHING NO.: 7
 THRESH. INTEN.: 0 CPS
 2nd. DERIV.: 0 CPS/(DEGxDEG)
 WIDTH: 0 DEG
 B.G. REDUCTION: NO EXECUTION
 OUTPUT FILE:

Sample Name: Chrysotile

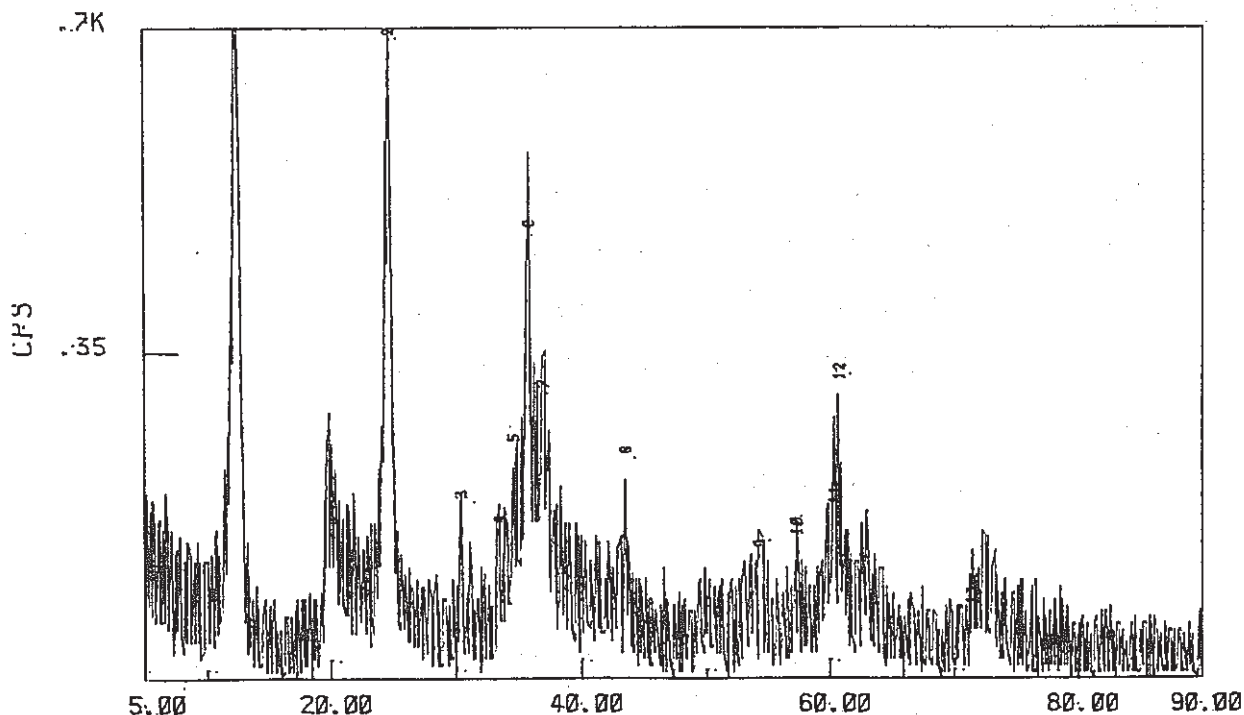


図 3-3 Chrysotile の XRD パターン

No.	2θ	d	INTEN.	WIDTH	I/I0
1	5.00	18.01	1000	0.42	1.00
2	10.00	9.01	1000	0.46	0.50
3	15.00	6.01	1000	0.21	0.11
4	20.00	4.51	1000	0.21	0.11
5	25.00	3.61	1000	0.21	0.11
6	30.00	3.01	1000	0.21	0.11
7	35.00	2.59	1000	0.21	0.11
8	40.00	2.25	1000	0.21	0.11
9	45.00	2.00	1000	0.21	0.11
10	50.00	1.80	1000	0.21	0.11
11	55.00	1.67	1000	0.21	0.11
12	60.00	1.57	1000	0.21	0.11

3.1.3 吸着材の ZPC 測定

粉体粒子の ZPC は電気泳動法によりゼータ電位を測定することによって求める方法や酸塩基滴定によって求める方法がある。本研究では、後者を採用した。ZPC は試料の正の表面電荷と負の表面電荷が等しくなる時の pH であるから、試料の pH 滴定曲線と蒸留水の pH 曲線の交点より求めればよい。使用機器の外観を写真 3-2 に示す。一定量の試料を分散した試料溶液を予めアルカリ性にしてから自動滴定装置で酸を一定量添加して pH 滴定曲線を得た。ブランクは試料を添加しないで同様に操作した。具体的手法は以下の通りである。

使用機器：三ツロセパラブルフラスコ（300 ml）、pH メーター、自動滴定装置、
マグネティックスターラー

- 方法：
- 試料 1.0g に 200 ml の 0.01N NaCl 溶液添加
 - He ガスを 50 ml /min でバブリング開始
 - 約 1 時間後 1.0N NaOH 溶液を 2.0 ml 添加
 - pH が安定したら逐次 0.5 ～ 2.0 ml の 0.1N HCl 添加

結果：

pH 滴定曲線を図 3-4 に示す。一般にアルカリ側でブランクとの変異量が少なく、酸性側で大きいことが判る。特に、MgO では pH=11 以下に低下しない。また、アルカリ側で pH の安定する時間が短く、酸性側で長くなる傾向があった。これは、単に表面でイオン交換が起きるだけではなく、吸着材自体の改質が起こっていると考えられるので、この試験では最大 20min/ 回で行った。（予備試験では平衡に達するのに数十時間以上を要する場合もあった。）

酸添加量 18 ～ 22 ml の部分を拡大すると図 3-5 となり、ブランクの蒸留水との交点より、それぞれの ZPC が求められる。また、Ni(OH)₂ はこの図では蒸留水との交点がないのでより酸添加量の少ない範囲（図 3-6）より ZPC を求めた。それぞれの ZPC とアルカリを添加する前の初期 pH を表 3-6 に示す。全体に高い ZPC を示すことが明らかとなった。

表 3-6 試料の初期 pH と ZPC

Sample	Initial pH	Z P C
Montmorillonite	9.82	9.67
Serpentine(S)	10.23	9.95
Mix. S and C	10.36	10.29
Chrysotile	10.28	10.12
MgO	10.75	10.68
Ni(OH) ₂	9.68	11.58

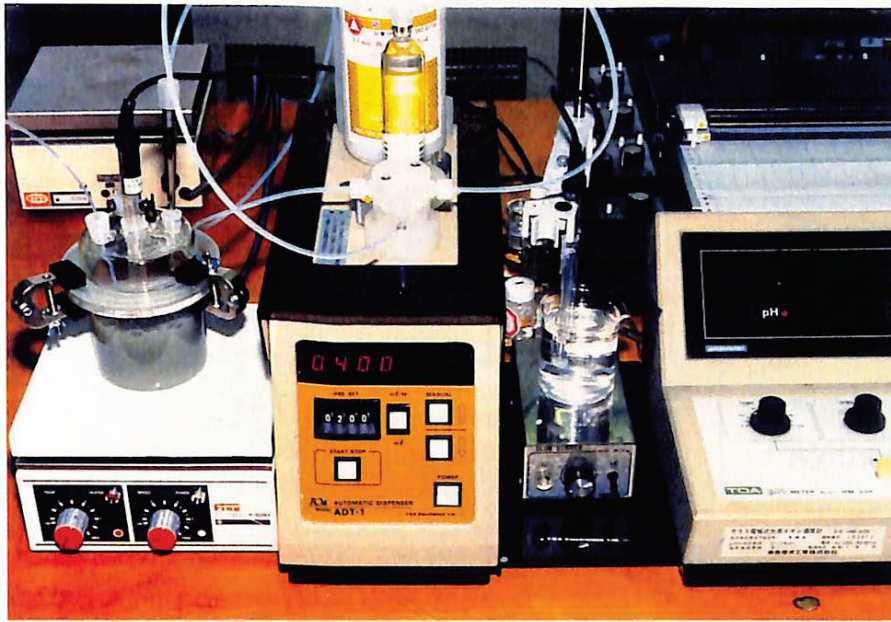


写真 3-2 ZPC の測定装置

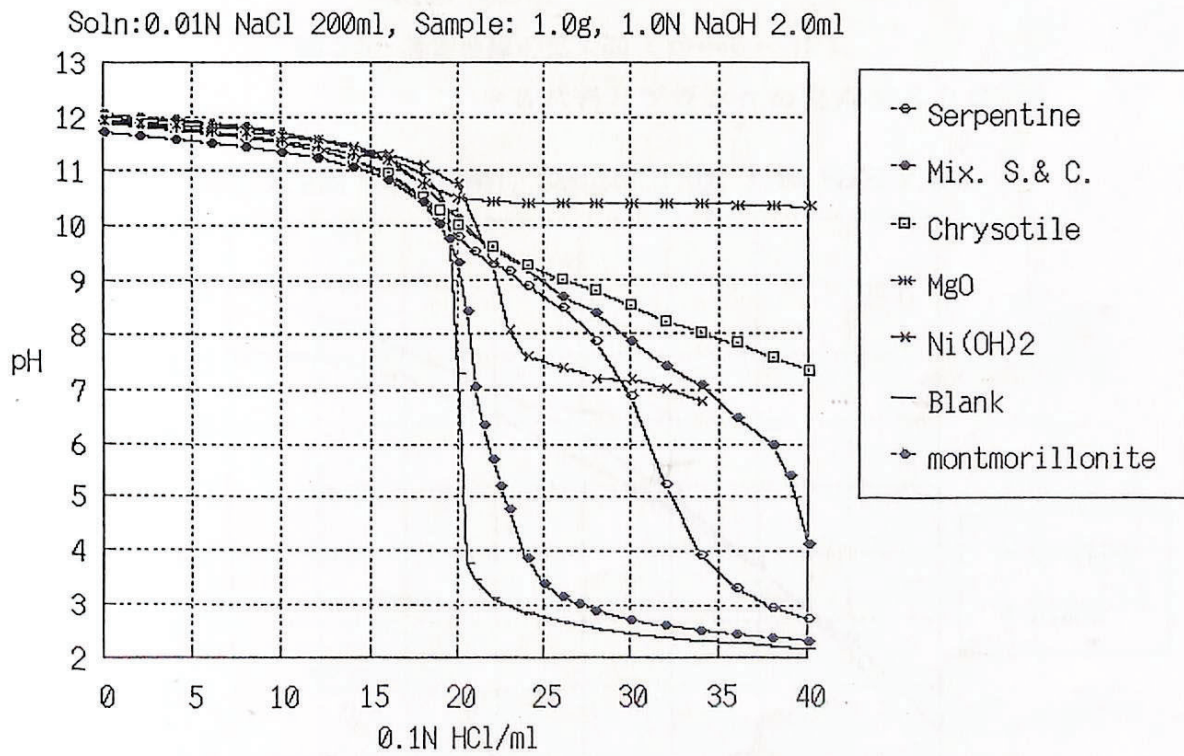


図 3-4 各試料の pH 滴定曲線 (アルカリ→酸)

初期設定 pH = 12

This is a blank page.

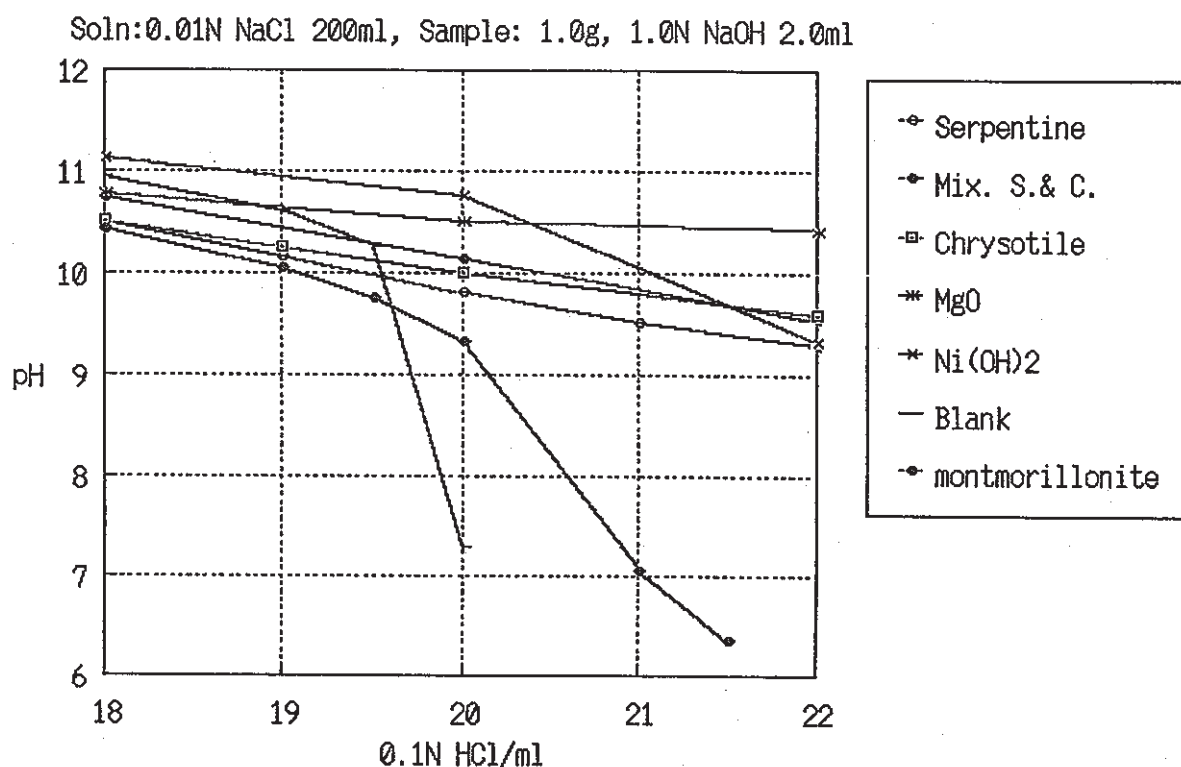


図 3-5 滴定曲線の拡大図 (pH=6~12)

* 各試料とブランクの交点が Z P C

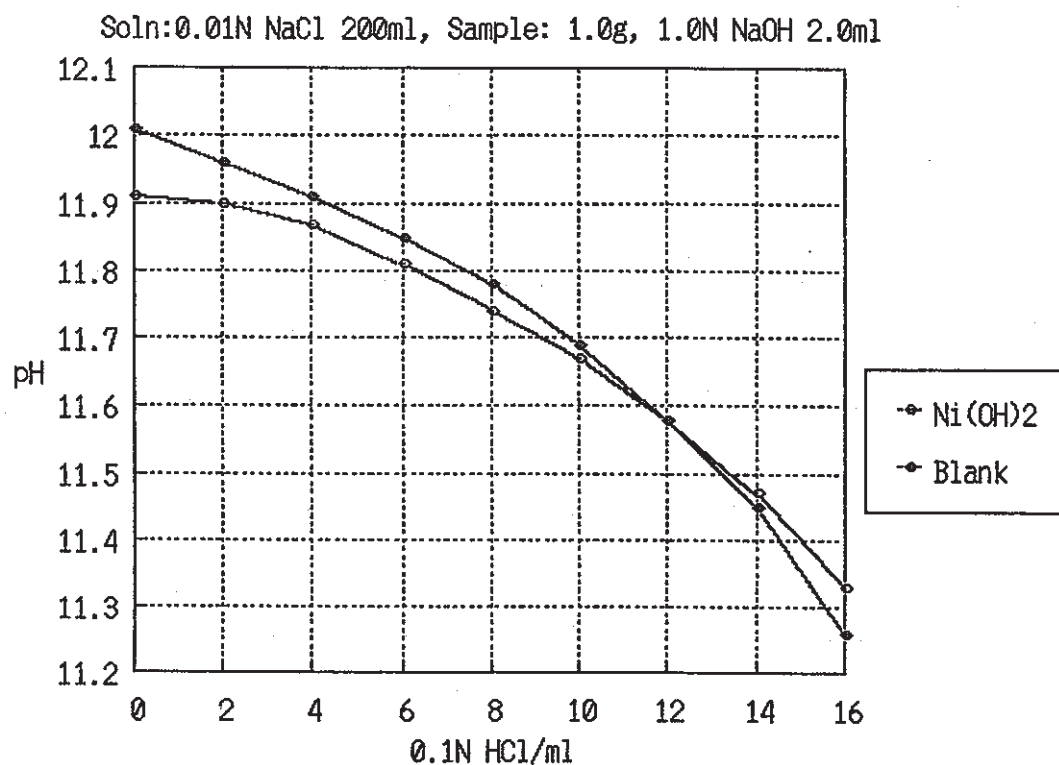


図 3-6 滴定曲線の拡大図 (pH=11~12)

* ブランクとの交点が水酸化ニッケルの Z P C

3.1.4 ヨウ素吸着試験

a. 試験方法

吸着試験はバッチ法で実施した。試料 0.2g に試験溶液 20 mL を添加し、所定時間攪拌放置した後、0.45 μm のミリポアーフィルターで固液分離して溶液中のヨウ素濃度を測定した。測定には、島津 ICPS-1000III を用い、波長 178nm を使用した。定量には NaI で 25.4ppm ($2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$)、12.7ppm、6.35ppm 溶液を作成して使用した。

還元雰囲気調製の調製にはグローブボックスを用いてアルゴン雰囲気、さらに、Eh を低下させる場合には試料溶液に 0.1g の還元鉄（鉄粉）を添加した。pH の調製は NaOH または HCl を用いて行った。試験条件は以下の通りとした。

試験条件：初期 $[\text{I}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ (12.7ppm)

固液比 L/S=100

Temp.=20 ~ 25 °C

Immersing time=7days

吸着率 (Ad. Ratio : %) と分配比 (kd : mL/g) は以下の式に従って計算した。

$$\text{Ad. Ratio (\%)} = \frac{\text{初期ヨウ素濃度} - \text{平衡ヨウ素濃度}}{\text{初期ヨウ素濃度}} \times 100$$

$$\text{kd (mL/g)} = \frac{\text{初期ヨウ素濃度} - \text{平衡ヨウ素濃度}}{\text{平衡ヨウ素濃度}} \times \text{液固比 (100)}$$

b. 試験結果

溶液の雰囲気調製を行っていない大気系の吸着試験結果を表 3-7 に示す。初期設定ヨウ素濃度 12.7ppm に対して測定値も非常によく一致していることが判る。ヨウ素吸着能が最もよいのは MgO である。鉱物ではクリソタイルにやや吸着が認められるが、他のものはほとんど吸着しない。また、アルゴン雰囲気調製の還元系においても同様の傾向であることが表 3-8 より判る。そこで、ヨウ素吸着能の明らかな MgO 及びクリソタイルについてその pH 依存性を検討したのが、表 3-9 及び図 3-7(a) である。さらに、表 3-10 及び図 3-7(b) は鉄粉を加えて Eh を低下させた試験結果である。これらの図表より、MgO においては ZPC より高い pH 領域でヨウ素吸着量が減少すること、また ZPC より低い領域でも HCl を添加すると吸着能が低下することが明らかとなった。この原因は共存する塩素イオンの影響や表面の変質などが考えられる。一方、クリソタイルはこの濃度においては、有意な変化が見られなかった。そこで、濃度を 2 桁低

下させて ^{125}I によるトレーサー試験を実施した。結果を図 3-8に示す。pH を低下させると吸着能が増加する傾向にあることが明らかとなった。

表 3-7 大気系ヨウ素吸着試験結果

Sample	pH	Soln. $[\text{I}^-]$ (ppm)	Ad. Ratio (%)	kd(ml/g)
Serpentine	9.78	13.09	-2.4	-
Mineral(S. & C.)	9.89	12.75	0.2	0.2
Chrysotile	9.98	12.19	4.6	4.8
MgO	10.95	10.17	20.4	26
Ni(OH) ₂	9.58	11.79	7.8	8.4

試験条件: $[\text{I}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ (12.7 ppm) , L/S = 100, Temp. = 20~25 °C
 Immersing time = 7 days
 $[\text{I}^-] = 12.78 \text{ ppm}$ (測定値)

表 3-8 還元系ヨウ素吸着試験結果

Sample	pH	Eh (mV)	Soln. $[\text{I}^-]$ (ppm)	Ad. Ratio (%)	kd (ml/g)
Serpentine	9.69	156	13.42	-4.0	-
Mineral(S.&C.)	9.60	160	12.90	0.0	0
Chrysotile	9.62	153	12.45	3.4	3.5
MgO	10.69	75	10.26	20.4	26
Ni(OH) ₂	9.60	97	12.47	3.3	3.5

試験条件: $[\text{I}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ (12.7 ppm) , L/S = 100, Temp. = 20~25 °C
 Immersing time = 7 days, Ar雰囲気(O₂:0.04%)
 $[\text{I}^-] = 12.90 \text{ ppm}$ (測定値)

表 3-9 還元系ヨウ素吸着試験結果 (pH 依存性)

Sample	pH	Eh (mV)	Soln. [I ⁻] (ppm)	Ad. Ratio (%)	kd (ml/g)
Chrysotile-酸添加	7.89	77	13.00	3.6	3.7
MgO -酸添加	9.63	35	11.68	13.4	13
Chryso.-アルカリ	12.04	-41	13.10	2.8	2.9
MgO -アルカリ	12.18	-122	12.97	3.8	6.4

試験条件: [I⁻][※] = 1.0×10^{-4} M (12.7 ppm), L/S = 100, Temp. = 20~25 °C

Immersing time = 7 days, Ar雰囲気 (O₂:0.04%)

酸添加: 5.0N HCl 100 μ l/20ml

アルカリ添加: 1.0N NaOH 400 μ l/20ml

※ [I⁻] = 13.48 ppm (測定値)

表 3-10 還元鉄粉添加系ヨウ素吸着試験 (pH 依存性)

Sample	pH	Eh (mV)	Soln. [I ⁻] (ppm)	Ad. Ratio (%)	kd (ml/g)
Chrysotile-無添加	9.55	-150	12.72	1.4	1.4
Chrysotile-酸添加	6.75	-36	12.75	1.2	1.2
Chrysotile-アルカリ	11.55	-337	12.97	-0.5	-
MgO -無添加	10.52	-291	7.27	43.6	77
MgO -酸添加	9.41	-294	12.58	2.5	2.5
MgO -アルカリ	11.81	-356	12.37	4.1	4.3

試験条件: [I⁻][※] = 1.0×10^{-4} M (12.7 ppm), L/S = 100, Temp. = 20~25 °C

Immersing time = 7 days, Ar雰囲気 (O₂:0.04%), 鉄粉 0.1g/20ml

酸添加: 5.0N HCl 100 μ l/20ml

アルカリ添加: 1.0N NaOH 200 μ l/20ml

※ [I⁻] = 12.90 ppm (測定値)

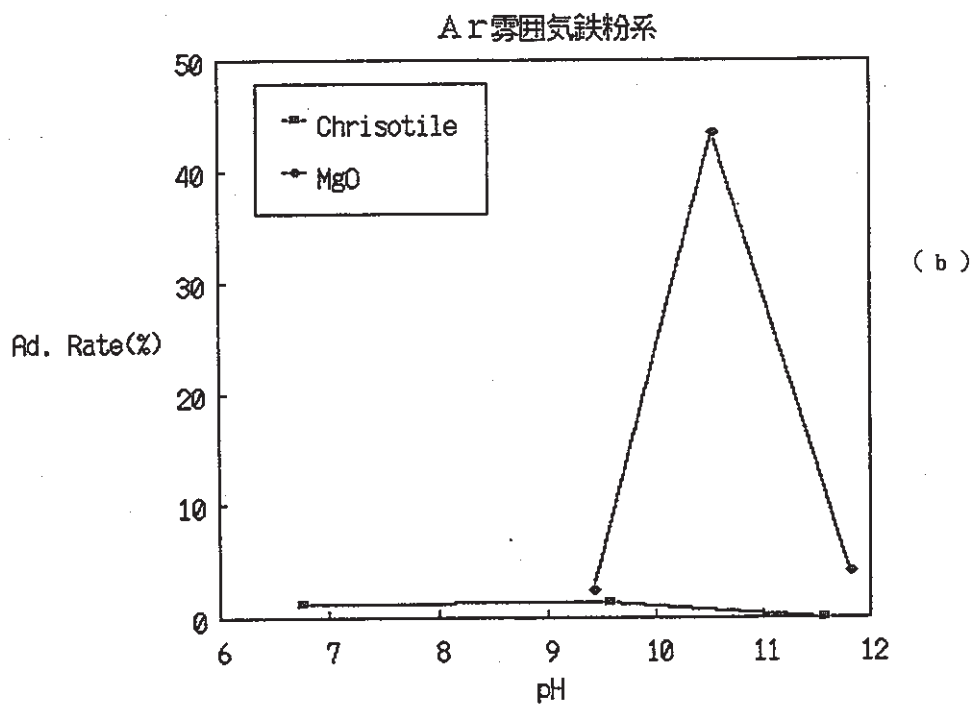
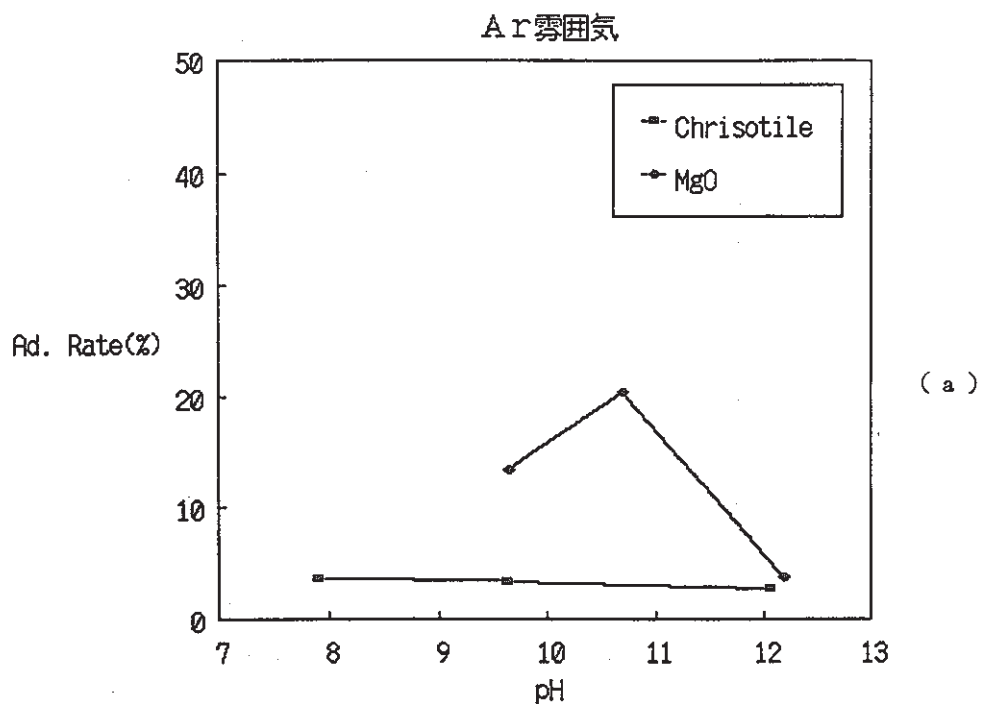
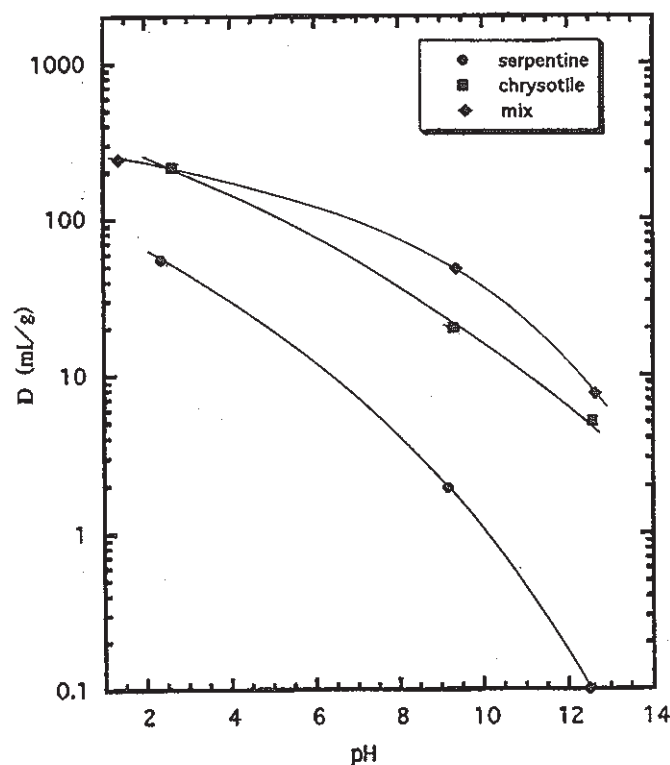


図 3-7 還元雰囲気における吸着率の pH 依存性

$[I^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M (12.7 ppm)}$, $L/S = 100$, $\text{Temp.} = 20 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$
 Immersing time = 7 days、Ar雰囲気 ($\text{O}_2:0.04\%$)、鉄粉 0.1g/20ml

図 3-8 鉱物試料のトレーサー (^{125}I) 吸着試験

初期 $[\text{I}^-] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, 大気雰囲気, 固液比 $\text{L/S} = 100$,
 Temp. = 20~25 °C, Immersing time = 7 days

次に、昨年度調製した無機イオン交換体の中でヨウ素吸着能の高かったビスママグネシウム系吸着材についてヨウ素吸着能の雰囲気特性を検討した。吸着試験方法は同様である。結果を表3-11に示す。ヨウ素吸着能の有意な差は見られず、いずれの雰囲気でも吸着することが明らかである。以上のように、表面荷電による吸着は、化学反応を伴うような吸着と異なり、雰囲気の影響を受けにくいと考えられる。

表 3-11 無機イオン交換体 (Bi/Mg=2) のヨウ素吸着試験結果

Sample	pH	Eh (mV)	Soln. $[\text{I}^-]$ (ppm)	Ad. Ratio (%)	kd (ml/g)
①大気雰囲気	10.04	345	8.50	34.1	52
②Ar雰囲気	10.06	63	9.35	27.5	38
③Ar雰囲気鉄粉添加	9.99	25	9.10	29.5	42

試験条件: $[\text{I}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ (12.7 ppm), $\text{L/S} = 100$, Temp. = 20~25 °C
 Immersing time = 6 days

①大気雰囲気

②Ar雰囲気 (O_2 : 0.04%)

③Ar雰囲気 (O_2 : 0.04%)、鉄粉添加 0.1g/20ml

* $[\text{I}^-] = 12.90 \text{ ppm}$ (測定値)

3.2 ^{14}C 化学種の処分環境下における拡散移行挙動及び同位体交換に関する調査

3.2.1 拡散移行挙動に関する調査

昨年度、 ^{14}C 廃棄物の地層処分を前提とした場合の、炭酸塩固化体の溶解性、セメント固化体からの浸出性、人工地下水中の ^{14}C のモンモリロナイトやカルサイト等の鉱物への吸着性に関する調査結果を報告した。

従来、多孔質媒体中での ^{14}C の移行挙動に関する研究はかなり行われているが、高密度粘土等のようなバリア材中の移行挙動に関する研究は少ない。一つの例として、模擬地下水で飽和されたベントナイトにおける ^{14}C の拡散に及ぼす圧密化の影響に関する研究がある³⁾。

拡散試験は図 3-9 に示すステンレススチール製の拡散セルにより、次のように行われた。空気乾燥した粘土をステンレススチールリング (i.d.=4.12cm、length=1.28cm) に詰め、水圧プレスでバルク密度 (ρ_b) を調整した。粘土を詰めたリングを拡散セルに入れ、3～6 週間合成地下水 (SGW) に浸漬して飽和させた。その後、

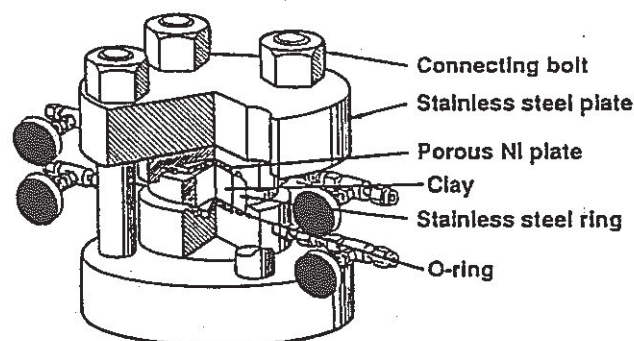


図 3-9 Diagram of the diffusion cell.

$\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ (source reservoir) でスパイクされた SGW の溶液 (collection reservoir) を粘土プラグの一方の端から流し、アンスパイク SGW が他の端から流れ出るまで流した。collection reservoir 中の ^{14}C の放射能の変化が一定になった後、拡散セルを分解し、粘土プラグを 1～2mm の厚さにスライスし、そのスライス中の ^{14}C 放射能を acid-liberation 法により測定した。このようにして測定された粘土プラグ中の ^{14}C の濃度勾配の例を図 3-10 に示す。また、代表的な粘土に関する時間に対する粘土からの ^{14}C の累積流量のプロットを図 3-11 に示す。密度の異なる粘土について同様の測定が行われ、それより有効拡散係数 (D_e) や見かけの拡散係数 (D_{ag} 、 D_{at}) が次の式を用いて求められた。

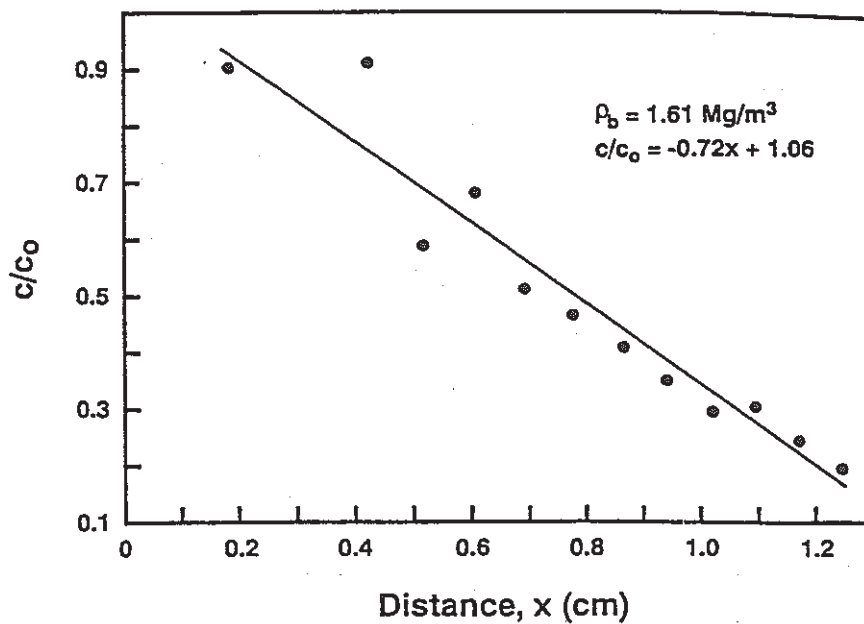


図 3-10 Concentration gradient for ^{14}C within the clay plug. Zero on the 'distance axis' is the interface of the source reservoir and the clay plug.

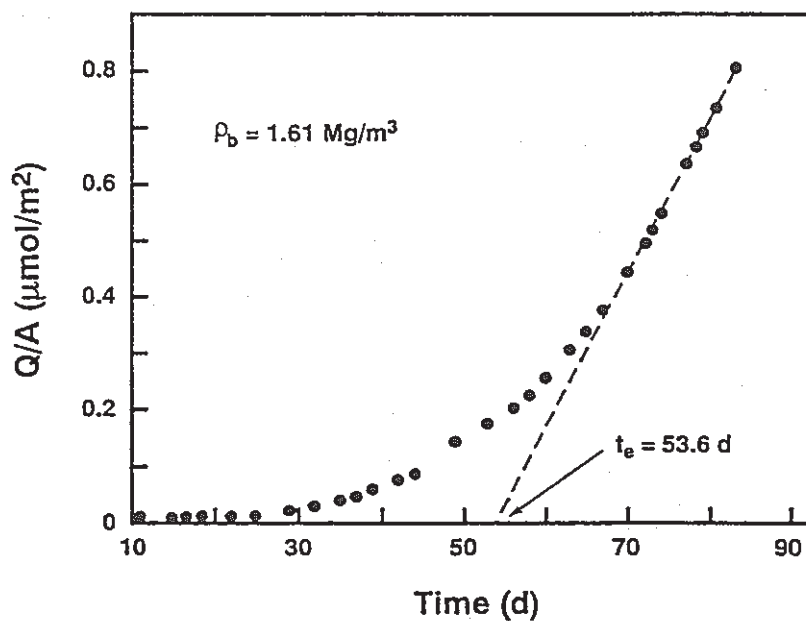


図 3-11 Cumulative flux of ^{14}C versus time.

$$D_e = -(\Delta Q/A \Delta t)/(\Delta c/L) \quad (3-1)$$

L : 粘土プラグの長さ

A : 粘土プラグの断面積

Δc : 粘土プラグの両端間の拡散体の濃度差

ΔQ : 時間 Δt の間に粘土プラグを通過した拡散体の全濃度

$$D_e = D_o \tau_a n_e \quad (3-2)$$

D_o : 純バルク水中の拡散係数

τ_a : apparent tortuosity 係数

n_e : effective solution-filled porosity of the clay available to the diffusant.

$$D_{ag} = -(\Delta Q/A \Delta t)/(\Delta c/\Delta x) \quad (3-3)$$

D_{ag} : 濃度勾配から得られる見かけの拡散係数

$\Delta c/\Delta x$: 粘土プラグ内での濃度勾配

$$D_{at} = L^2/6t_e \quad (3-4)$$

D_{at} : time-lag法から得られる見かけの拡散係数

t_e : time-lag

時間に対する累積流量のプロットの時間軸の切片から求められる

それらの結果を表 3-13 に示す。これより、 D_e 、 D_{ag} 、 D_{at} 値が密度 (ρ_b) の増加とともに減少する傾向があることがわかる。ただし、 D_e 値は $\rho_b > 1.4 \text{ Mg/m}^3$ では一定となる。また、見かけのポロシティ (n_e) は式 (3-2) から求められた。計算において $D_o = 1.18 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ とし、 τ_a は図 3-12 に示す値が用いられた。ただし、図 3-12 は、SGW で飽和されたベントナイト中の I^- の拡散研究から得られたものである。表 3-13 に示す K_d 値は、次に示す式 (3-5) より計算された。

$$D_a = D_o \tau_a n_e / (n_e + \rho_b K_d) \quad (3-5)$$

K_d : 固体/液体の分配係数

表 3-12 の K_d 値は、 ^{14}C が粘土に収着することを示している。すなわち、 K_d 値は $\rho_b = 0.9 \text{ Mg/m}^3$ で $0.3 \text{ m}^3/\text{Mg}$ 、 $< 0.1 \text{ m}^3/\text{Mg}$ で 1.6 Mg/m^3 である。

表 3-12 Diffusion coefficients for ^{14}C in bentonite.

ρ_b (Mg/m^3)	D_e	D_{ag} ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	D_{at}	n_e^a	$n_e/n \times 100$	K_d^b (m^3/Mg)
0.96	11	38	17	0.050	7.7	0.36
0.89	9.6	42	21	0.041	6.1	0.30
0.92	10	65	19	0.046	6.9	0.22
1.18	3.0	7.1	17	0.020	3.5	0.20
1.18	8.0	12	17	0.052	9.2	0.43
1.25	1.3	7.2	5.4	0.009	1.7	0.15
1.31	4.7	6.6	5.7	0.041	7.8	0.55
1.43	0.55	2.6	8.2	0.007	1.4	0.07
1.41	0.27	2.4	5.5	0.003	0.64	0.05
1.61	0.49	1.3	5.9	0.016	3.9	0.07
1.63	0.65	2.2	5.1	0.027	6.5	0.09

^aFrom Equation (3); $D_o = 1.18 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ and τ_a at a given clay density was obtained from Figure 5.

^bFrom Equation (5).

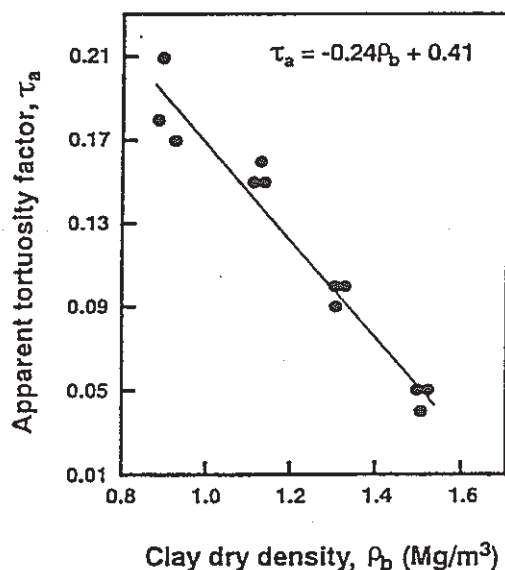


図 3-12 Apparent tortuosity factor versus clay density (adapted from Oscarson *et al.* (1992) for I^- diffusion in compacted clay).

以上、 ^{14}C の圧縮飽和ベントナイト中での移行挙動について述べたが、他の拡散体、 I^- 、 Cl^- 、 TcO_4^- 、 Cs^+ についての同様の試験結果との比較を図 3-13 に示す。これより、

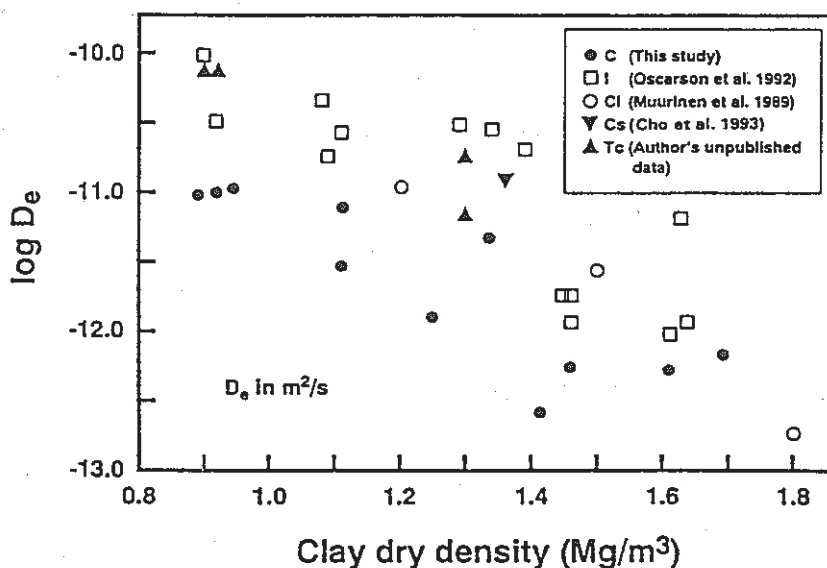


図 3-13 D_e values for selected diffusants in bentonite versus the dry density of the clay.

^{14}C の拡散係数が他のイオンのそれより小さいことがわかる。この理由として、(i) C の溶液中での主要化学種である HCO_3^- の D_e 値が他のものの約 60% であり、その結果として D_e が小さくなるため (式 (3-2) より)、(ii) C 拡散体のサイズが他のものより大きいことから、 ^{14}C の n_e 値が他のそれより小さくなるため等が挙げられる。

更に、 ^{14}C の移行が拡散のみにより起こっていると仮定した場合、次式により飽和バリアを移行するのに要する時間が概算できる。

$$t = L^2 / 2D_a \quad (3-6)$$

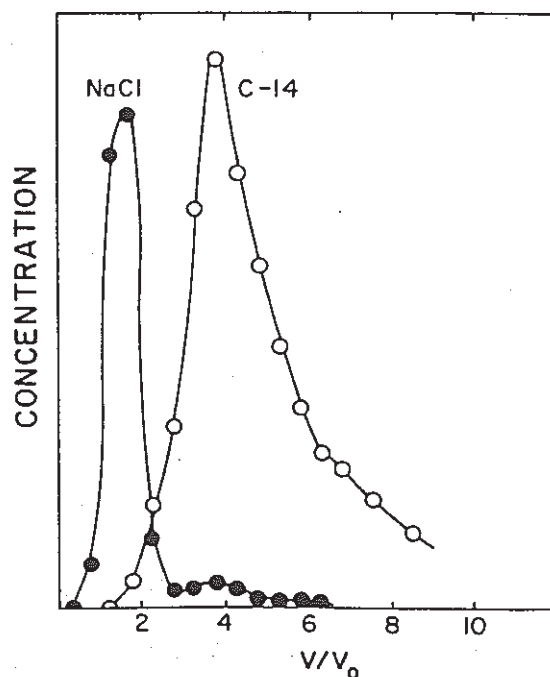
例として、バリアの厚さを 0.25m とし、 $\rho_b = 1.3 \text{ Mg/m}^3$ における D_a 値として $6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いると、 t が 165 年と見積られる。この年数は ^{14}C の半減期と比較すると十分とは言えないが、他の核種、 ^{129}I や ^{99}Tc の酸化雰囲気下での粘土中の移行時間と比較するとかなり長いと言える。ただし、 ^{14}C の移行が比較的遅いのは飽和粘土中であって、飽和状態でなく空気を満たしたポアが形成された場合、気相における $^{14}\text{CO}_2$ の移行（水相中の 10^4 倍大きい）のため、著しく増加することが予想される。

3.2.2 同位体交換に関する調査

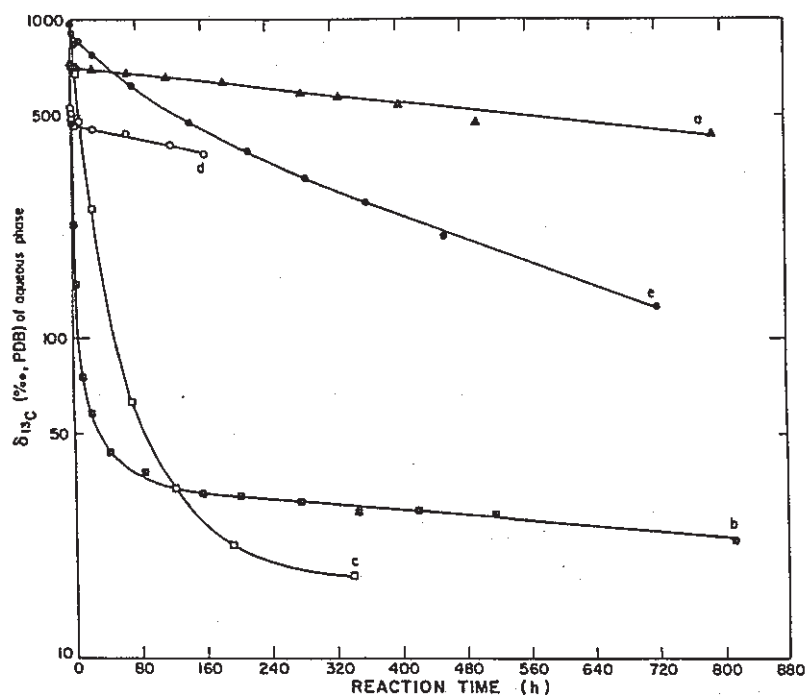
昨年度の報告において、 ^{14}C の吸着に関する研究報告に、炭酸塩を含むシリカとそうでないシリカのカラムを用いた ^{14}C の吸着試験で、炭酸塩を含むシリカにおいてより遅延される結果について、その一つの理由として同位体交換が挙げられることを報告した。ここでは、同位体交換による効果に関する研究報告について更に調査したので、その結果について報告する。

Thilo らは、種々の石灰質物質を詰めたカラムに ^{14}C スパイク溶液を通液し、炭酸塩の交換の可能性について研究している⁴⁾。その例として石灰石の粒子を詰めたカラムにおける試験結果を図 3-14 に示す。これより、 ^{14}C が非交換性スパイクである NaCl より遅く溶離し、交換が起こっていることが明らかである。他の石灰質物質でも同様の試験が行われた。その結果を表 3-13 にまとめて示す。 ^{14}C の回収率が 100% でない結果が得られており、条件により交換が起こることを示している。

また、Mozeto らは、 ^{13}C をトレーサーとして、固体のカルサイトと溶液中の炭酸塩との間の炭素同位体交換について研究している⁵⁾。図 3-15 に positive isotope gradient experiments における結果を示す。これより、カルサイトの性状（熟成、未熟成、粒径の違い）に依らず、初期に溶液中の ^{13}C 濃度の著しい低下が見られ、その後指数関数的に減少することがわかる。すなわち、2 段階の同位体交換が起こることを示している。熟成カルサイトについて、第 1 段階における時間に対する ^{13}C の濃度の逆数をプロットすると、図 3-16 に示すように直線関係が得られ、第 1 段階が、溶液中の ^{13}C 原子数に関する 2 次反応であることがわかった。図 3-16 の傾きから、熟成-粉砕カルサイトと熟成-沈澱カルサイトにおける交換速度定数 (k_{ex}) として、 1.6×10^6 と $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が得られた。また、対応する半減期は、それぞれ 685 と 642s であった。こ



3-14 Carbonate exchange in a column of limestone particles. The exchanging ^{14}C pulse is delayed ($\beta = 3.3$) and broadened ($\tau = 20$ min) compared with the non-exchanging NaCl pulse. The width of both pulses, which were injected into the column simultaneously, is $V = V_0$, i.e. one free pore volume. The concentrations are not normalized to the same standard height so the areas under the two curves cannot be compared.



3-15 The $\delta^{13}\text{C}$ values of aqueous carbonate in positive gradient experiments. "a": aged-crushed calcite, 38-45 μm ; "b": unaged-crushed calcite, 38-45 μm ; "c": unaged-crushed calcite, 125-180 μm ; "d": aged-precipitated calcite, approx. 5 μm ; "e": unaged-precipitated calcite, approx. 5 μm .

表 3-13 CARBONATE EXCHANGE IN CALCAREOUS MATERIALS

Material	Particle size, $2r$ (μm)	CaCO_3 contents, α (wt%)	Porosity, ϵ , of column packing	Carrier solution	Concentration, $c \times 10^6$ (mole/cm ³)	$B(t) = [h_1 + h_2(t)]/h_1$	$B(a) = [h_1 + h_2(a)]/h_1$	$B(e) = [h_1 + h_2(e)]/h_1$	Exchange time, τ (min)	Flow time of carrier solution (min)	H ₂ C recovery, R (%)
Calcite	300	100	0.44	NaHCO_3	0.5	1.5	2.6	1.0	-	1.5	100
	300	100	0.46	NaHCO_3	0.5	1.5	2.5	1.5	0.52	2.0	-
	300	100	0.40	Na_2CO_3	0.5	1.6	2.9	1.5	2.6	13	95
	300	100	0.44	NaHCO_3	0.5	1.5	2.6	1.8	43	110	100
	300	100	0.44	NaHCO_3	0.5	1.5	2.6	2.0	108	590	100
	300	100	0.40	NaHCO_3	0.5	1.6	2.9	2.0	90	550	90
	300	100	0.44	NaHCO_3	0.5	1.5	2.6	2.0	116	630	100
	300	100	0.44	Na_2CO_3	0.25	2.1	4.2	2.8	114	630	-
	300	100	0.40	Na_2CO_3	0.5	1.6	2.9	1.5	174	790	64
Calcite	90	100	0.50	Na_2CO_3	0.5	2.4	5.4	1.5	4.4	7.7	72
	90	100	0.50	Na_2CO_3	0.5	2.4	5.4	2.3	56	290	73
Limestone	90	100	0.50	Na_2CO_3	1.0	1.7	36	3.2	10	12	62
	90	100	0.50	Na_2CO_3	2.0	1.35	19	2.2	5	13	77
	90	100	0.48	Na_2CO_3	2.0	1.37	20	2.4	5	24	96
	90	100	0.48	Na_2CO_3	2.0	1.37	20	2.8	6	23	77
	90	100	0.48	NaHCO_3	2.0	1.37	20	2.8	6	20	82
	90	100	0.48	NaHCO_3	2.0	1.37	20	2.9	3	20	-
	90	100	0.48	NaHCO_3	2.0	1.37	20	3.3	20	110	-
Sand	100	15	0.33	Na_2CO_3	0.25	1.75	-	1.5	72	690	100
Sediment	180	22	0.52	Na_2CO_3	1.0	1.07	-	1.1	7	3.6	93
	180	22	0.53	Na_2CO_3	1.0	1.07	-	1.1	36	10	71
	180	22	0.53	Na_2CO_3	1.0	1.07	-	1.8	11	108	-
Löss	~20	100 ^a	0.4	Na_2CO_3	10	1.23	-	1.25	-	32 000	~30
	~20	100 ^a	0.4	NaHCO_3	5	1.47	-	1.5	-	65 000	~30

^a Carbonate contents of the surface.

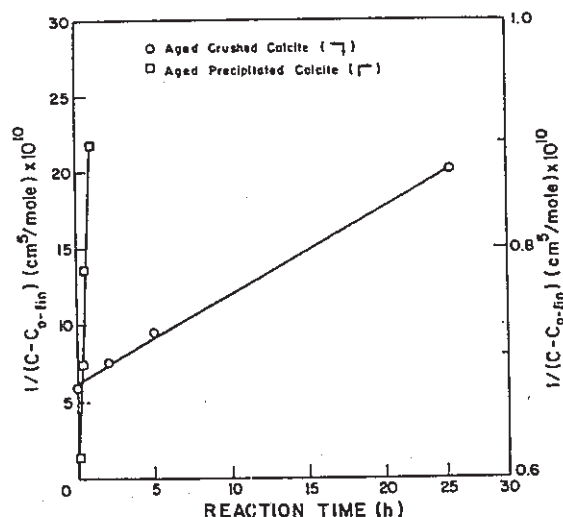


図 3-16 The variation of $1/^{13}\text{C}$ concentration (normalized to the surface area of calcite used) versus time for the first stage reaction. $C_0 - t_{lin}$ is the calculated ^{13}C concentration at $t = 0$ taken as the intercept of the regression analyses of second stage reaction data shown in Fig. 2.

のような比較的速い反応は、カルサイト結晶表面の高い表面エネルギーサイトにおける同位体交換を伴う HCO_3^- の吸着によると考えられた。第2段階について、 $\ln ^{13}\text{C}$ と $\ln(1 - F_{ex})$ を時間に対してプロットすると、図 3-17 及び 3-18 に示すように直線関係が得られた。これらの傾きより、カルサイトの表面積で規格化された速度定数として、両ケースにおいて $2.8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ が得られた。このことから、第2段階は、溶液中の ^{13}C 濃度に関する 1 次反応であることがわかった。また、半減期は $2.6 \times 10^7 \text{ s}$ (約 300 日) であると見積られた。これらの結果より、第2段階の反応は、結晶表面上へのカルサイトの再結晶機構により起こることが示唆された。この再結晶過程において、固相からの炭素同位体は溶解過程を経て溶液に移行し、水相中の炭素リザーバーと混合し、そして沈澱形成を経て固相に戻る。つまり、同位体交換がこのような過程を経て起こると言える。

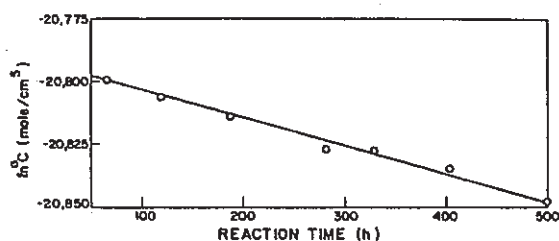


図 3-17 Variations in ^{13}C concentrations (normalized to the surface area of calcite crystals) observed during the second stage reaction of a positive isotopic gradient run using aged-crushed calcite (38-45 μm).

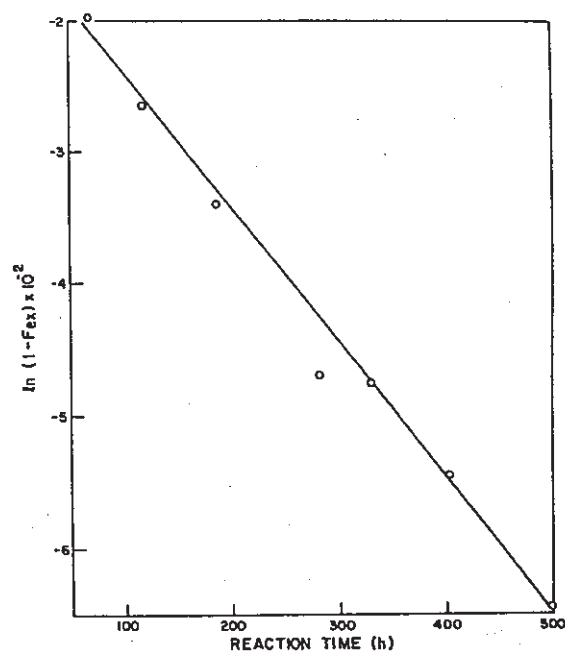


図 3-18 $\ln (1 - F_{ex})$ versus time for the second stage of a positive isotopic gradient run with aged-crushed calcite (38–45 μm). F_{ex} is the fraction of ^{13}C atoms lost from solution via an exchange process.

3.3 まとめ

3.3.1 ヨウ素吸着実験

高い ZPC を持つと言われている鉱物 Serpentine、Chrisotile を含む Serpentine、Chrisotile 及び酸化マグネシウムと水酸化ニッケルについて還元雰囲気下でヨウ素の吸着実験を行った結果、以下の事が明らかとなった。

- ① ZPC はいずれも $\text{pH}=10$ 以上の高い値を示し、地下水環境下でヨウ素吸着材として使用できることがわかった。
- ② これらの試料はヨウ素吸着能は低いが、還元雰囲気下でも吸着することが確認された。最も多くヨウ素を吸着したのは MgO であり、初期ヨウ素濃度 $[\text{I}^-]=1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ の時 $K_d=77$ であった。

3.3.2 ^{14}C の移行挙動及び同位体交換に関する調査

標題の調査によって以下の事が明らかとなった。

- ① 緩衝材粘土中の ^{14}C の拡散速度は I や Tc に較べて遅い。原因として ^{14}C の化学形態が HCO_3^- のように大きいためと考えられた。
- ② カルサイトへの ^{14}C の同位体交換は、 HCO_3^- の吸着による速い反応とカルサイトの再結晶による遅い反応の 2 種類あることが示された。

4. 拡散遅延が期待できる緩衝材の調査・検討

ヨウ素や炭素の処分環境における化学形態を考慮し、核種移行が起こりにくい緩衝材の調査を行い、ZPCの大きい化合物による空隙率や表面電位等の物理的な遅延因子に着目し、検討を行った。

放射性廃棄物を地下深層処分する場合、放射性核種が長期にわたって安定に隔離され、人の生活環境に現われないことが必要である。現在、長期にわたって安全性を保つ廃棄物容器が設計されているが、経年変化によって、放射性廃液が漏出した場合を想定すると、廃棄物容器の周辺に適当な緩衝材を配することによって、放射性核種の地下水系への流出を妨げるための障壁とすることができる。本研究では、地下深部における物質移動の機構と、緩衝材における遅延機構について、これまでに発表された研究をもとにして考察を行った。

地下深部にある圧縮された粘土鉱物でできた緩衝材を水溶液中に含まれた放射性核種が移行していく場合の挙動を考えると、便宜上、緩衝材のなかの拡散として考える。その現象を理解していくために、地下深部の状態、拡散の機構、粘土鉱物による限外ろ過、イオン交換などについて、はじめにまとめて置くこととする。

4.1 地下の状態

地下水には多くの固体が溶出しており、表層水とは異なった様相を呈している。地下水は、固体の溶出量によって、分類されている。

分類	溶出している固体の量 (mg/ l)
淡水 fresh water	0-1,000
汽水 brackish water	1,000-10,000
塩水 saline water	10,000-100,000
かん水 brine water	100,000 以上

地下において、放射性核種がうける化学的条件は地下水の酸化還元状態によるものである。地下水の還元状態は、酸素の循環の割合と有機物の分解で消費される酸素の量によって決まるものである。実際の自然のシステムでは、地下水の状態を変化させる重要な要素

が多数ある。それらを列挙して見ると、

1) かん養水の酸素濃度

かん養水は岩石の間の割れ目を通して帯水層に入ったり、有機物に富んだ土壌を通してしみ出してくる。前者は酸化を受け、酸化還元電位の高い緩衝能を持つであろう。後者は帯水層に入ると、嫌氣的になる。

2) 帯水層中の有機物や他の還元性の物質の分布と反応性

帯水層の状態は、有機物の量と反応性によって、非常に変化する。堆積層のなかの有機物は一般に耐熱性で、バクテリアに簡単に利用されにくい状態になっている。つまり、代謝できる成分がすでに利用され、高温や高圧を受けて元の状態から変化し、耐火性になり、バクテリアができないようになっている。多くの堆積岩（多くの帯水層はここにある）はその歴史の中で、それより若い岩石の下に埋められ、高温や高圧にさらされた。例えば、石炭（有機物である）層ではその割れ目の中の地下水はその成分の硫酸を還元しているはずである。しかし、石炭層の地下水は硫酸に富んでいて、硫化物が溶解していないことがある。硫化物還元バクテリアが有機物を利用できないことは、石炭層の中ではよくおこることであり、石炭層の地下水では硫酸の還元は非常にゆっくりした過程である。

3) 帯水層の還元性の緩衝性物質の分布

地下水中での緩衝性物質は MnO_2 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Fe_2O_3 が多く、還元反応はゆっくりである。地下水中の還元レベルは次の対の緩衝能に対応している。



4) 地下水の循環

バクテリアの反応が酸化還元電位の低いところではゆっくりであるから、水の酸化還元電位は帯水層の滞留時間に依存する。滞留時間は水の速度、入ってから出るまでのその系の長さによる。一般に滞留時間が長いと酸化還元電位が低いことが知られている。

以上のように、地下の状態は一様な状態として論ずることはできないが、比較的古い地層では、還元状態になっていることが予想される。

4.2 物質の拡散

ある物質の濃度が場所によって一定でないとき、平衡になっていく過程が拡散現象であ

る。拡散過程において、与えられた面積を単位時間あたりに通過する物質の量が濃度勾配に比例する。これは Fick の第 1 法則として知られており、気体の拡散、熱拡散、電氣的拡散その他の過程をつぎのようにあらわすことができる。

$$F = -D(dC/dx)$$

水溶液中の電解質の拡散係数は良く知られている。地下水中の主要なイオンの Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} の拡散係数は 25°C で 1×10^{-9} から $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ で、温度依存性があり、たとえば、 5°C では 50% 小さい。イオン強度の効果は小さい。

多孔質の物質中では見かけの拡散係数が水の中よりも小さくなる、何故なら、基質のなかの粒子のためにイオンの拡散する道筋が長くなり、また固相への吸着のために拡散係数が小さくなる。多孔質の物質中の吸着のない化学種の見かけの拡散係数を D^* とすると

$$D^* = D \cdot \omega$$

ω は 1 より小さく、こういう場合の経験的な係数である。室内実験では多孔質の地質学的物質中の吸着しないイオンに対して、0.5 から 0.01 の間の値が得られる。一方、温度一定で外力が存在しないとして、拡散係数が濃度に関係であれば、時間の経過に伴う濃度の変化は次の微分方程式で表わされる。これは Fick の第 2 法則として知られている。

$$dC/dt = D^*(\partial^2 C / \partial x^2)$$

D^* はふつう、 D_a と書き、溶質が拡散の際に受ける効果を全て含んでいる。

岩石間隙水中のトレーサー（溶質）は間隙水を通して拡散する時、その化学的性質によって、吸着などの相互作用を受けることになる。

$$\alpha (\partial C / \partial t) = D_e (\partial^2 C / \partial x^2)$$

$$\text{ただし } \alpha = e_{\text{tot}} + \rho K_d$$

α は capacity factor で、溶質が間隙にとどまったり、吸着や吸着したりする割合を示すもので、 e_{tot} : 全間隙率 (total porosity)、 ρ : 比重 (g/cm^3)、 K_d : 分配比 (cm^3/g) から求められる量である。

また、 D_e は間隙水中を溶質が拡散する速度を評価する係数で、有効拡散係数といい、

吸着などの影響を受けない量として定義されるものである。また、見かけの拡散係数 D_a は次のように書くことができる。

$$D_a = D_e / \alpha$$

この拡散方程式は、次のような場合には、解くことができる。

(1) 一定濃度の線源からの拡散

2つの異なる溶質濃度の層が接していて、その層は水で飽和しており、動水勾配は無視できる。最初一方の濃度を C_0 とし、もう一方の C は最初無視できるほど小さいとする。境界での濃度勾配のために溶質は濃度の高いほうから低いほうへ拡散する。高いほうの濃度が充分高く、一定（鉱物の溶解の様な場合）とみなしてよいとすれば、ある時刻 t 、ある場所 x における C はつぎのように解くことができる。

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc}[x/2(Dat)^{1/2}]$$

erfc は誤差関数である。 D_a は見かけの拡散係数で、 $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ と仮定すると、溶質の濃度プロファイルはすぐ計算できる。たとえば距離 10m のところで、 C/C_0 が 0.1 になるにはおよそ 500 年かかるということを示している。明らかに、このような拡散は非常にゆっくりした過程である。

(2) 有限の量の面線源

拡散が濃度に独立で、有限の長さの円筒を有限の量の物質が拡散する場合、次のように書くことができる。

$$C/M = 1/\{2(Dat)^{1/2}\} \exp(-X^2/4Dat)$$

M は拡散する物質の全量である。

一般に溶質の拡散は水より遅くなる。それは、溶質と堆積物の間に反応がない場合でも、通る道筋を固体の粒子が占めていて（間隙効果）、拡散の道筋が真直ぐでなくなり、堆積物の粒子や固まりを回っていかなくてはならないからである。そこで、この拡散していく道筋の長さと、2点間の直線距離の比を屈曲度（tortuosity） τ として拡散係数にいれる。間隙率が大きくなると拡散しやすくなり、屈曲度が大きくなると拡散しにくくなる。 D を堆積物と反応性のないものについての拡散係数であるとする、 D は溶液中の拡散係数 D_0 と間隙率（porosity） ϵ とから次のように書いて、

$$D = D_0(\varepsilon / \tau^2)$$

一般に、間隙率は岩石や土壌中の間隙の体積を固体物質の全体積で割ったもので表わされ、関東ロームなどでは、間隙率が80%にも及ぶが、全ての間隙が水を良く通すわけではない。また、緻密な岩石では1%以下であることもある。屈曲度は1よりも大きく、実際の系では2を超えることもある。

4.3 限外ろ過

動水勾配によって、水が半透水性の地層（semi-permeable layer）、たとえば粘土層あるいは頁岩の薄い層を通過して動くとき、溶存イオンは通過しにくい。これを半透膜効果（membrane effect）といい、その結果、地層の流入側は溶存物質濃度は流出側よりも高くなる。このようなイオン排除効果を限外ろ過（salt filtering, ultrafiltration, hyperfiltration）という。限外ろ過は動水勾配がなくても起こりうる。半透水性の地層で隔てられた二つの帯水層の塩分濃度が等しくない場合、低塩分の帯水層から高塩分濃度の帯水層に水は動くが、溶存イオンは半透水層を通過できない。その結果、低塩分濃度の帯水層の成分は濃縮され、高濃度の帯水層では塩分は希釈される。このようにして、二つの帯水層の濃度は平衡に近づくが、この動きは高塩分の水の圧力増加によって妨げられる。限外ろ過は500～1,000m以深にみられる特異な現象で、そのような深部の堆積岩中の高濃度の塩水の生成を説明するのに用いられる。

粘土質の膜としての特性は表面と粘土粒子の端にある表面電荷によって起こされると考えられる。粘土粒子の電荷は全体として負になっている。その結果、粘土鉱物表面に沢山の水酸化した陽イオンが吸着することになる。粘土粒子の端にあるそれより少ない量の正のイオンのサイトや層または吸着した陽イオンの層によってできた局所的な電荷不均衡のために、陰イオンがイオンの微小なゾーンや粘土粒子のまわりの水分子に含まれるようになる。

一般に、固体表面に付着した陽イオンの層とイオンが自由に動ける拡散層は電氣的二重層を形成し、それぞれ固定層（またはStern層）とGouy層とよばれ、Gouy層では固定層の境界から離れるにつれて陽イオンの数は指数関数的に減少する。固定層のイオンは静電力又は固体表面の基との錯形成だけをうける。

粘土-水の系にある固体粒子が圧縮されると、付近の粒子の重なりがおこる。付近の粒

の間の孔に入っている溶液は Gouy 層だけを形成し、その結果、陰イオンは孔から排除されることになる。それでこの効果を陰イオン排除 (anion exclusion) という。圧力の勾配が粘土-水の系にかかっていると、水分子は孔を通して動けるが、イオンは動けない。このように粘土は水は通すが、イオンは通さない半浸透性の膜としてふるまう。しかし、粘土は完全な半透膜ではない、つまり、イオンによって保持の程度が異なり、水の通過につれて化学的分別をひきおこす。限外ろ過は深く埋められた岩にトラップされた水の成分に影響を与える主な過程であると示唆されている。元の堆積物が圧縮を受けたときにのみ有効で、(深さ 1km 以下の) 表層付近では重要ではない。溶液が非常に薄くて(湖のように)、Gouy 層が粒子から遠くまで広がっている様な場合にも有効であるが、こうした例は自然界ではまだ報告されていない。地下水に影響を与える限外ろ過の重要性については文献の間でも必ずしも一致が見られているわけではない。

圧縮された粘土や頁岩が限外ろ過をおこすのは、粘土粒子が非常に密接に圧縮されて、イオンの吸着した層と、水分子が残っている孔の空間を占める場合におこる。陽イオンは粘土粒子周辺で吸着した微小空間内で主な電荷を持つ化学種であるから、圧縮された孔の中では流れが比較的動きにくいので全体として正の電荷が増加することになる。そのため、水溶性の電解質溶液は外部の電場勾配または分子拡散の結果として孔を通して移動する場合には溶液中の陽イオンは反発を受ける。また電気的中性を保つために、陰イオンも通過が制限される。

粘土鉱物の水酸基を持つ表面の電荷は pH とともに変化する。酸性では表面は正に帯電し、陽イオン交換能は小さく(陽イオンと表面に特別な化学的相互作用が無ければゼロ)、有限の陰イオン交換能を持つことになる。アルカリ性では表面は負に帯電し、陰イオン交換能は小さいかゼロで陽イオン交換能が大きい。表面の全電荷がゼロの pH を等電位点と呼ぶ。多くの遷移金属とリン酸の様な陰イオンは酸化物の表面に強く吸着している。その様な化学種が吸着すると表面電荷の平衡は変わり、ゼロ点電荷 (ZPC: 表面電荷がゼロになる pH) は等電位点から変わる。表面電荷を変える反応はプロトンの吸着、脱着である。

アルミノシリケートの等電位点は、表面を形成している SiOH と AlOH 基の数をもとにして予測できる。Al は 8 配位では等電位点は 9.2 で、4 配位だと 6.8 である。SiOH では 1.8 である。アルミノシリケートの表面が SiOH が多いと低く AlOH が多いと比較的高くなる。表面が陽イオン交換性か陰イオン交換性かを示す pH 領域や安定なコロイドの懸濁が形成される pH 範囲を決めるものであるから、ZPC は重要な因子の一つである。

4.4 文献調査

本節の文献調査はJOIS 原子力情報 file 610 を用いて、4.4.1 については Compacted Bentonite、4.4.2 についてはヨウ素の化学形のキーワードで調べたものです。

4.4.1 緩衝材中の陰イオン拡散挙動についての報告

緩衝材中の陰イオンの拡散についての文献には次のようなものがある。次に挙げる項目順に、結果をまとめる。

- (1) 緩衝材乾燥比重、(2) 拡散実験装置、(3) 拡散する物質、(4) 実験条件、(5) 結果、(6) 考察

1) Diffusion of Chloride and Uranium in Compacted Sodium Bentonite.

Arto Muurinen, Pirkko Penttilä-Hiltunen, Kari Uusheimo (Finland) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 127. p. 743-748 (1989)

- (1) Na-ベントナイト、MX-80、 $0.6 \sim 2.1 \text{ kg/m}^3$

- (2) 図 1-1、試料の両側にトレーサー溶液とトレーサーの入らない溶液を流して、溶液中の濃度を測定する。終了後試料を薄く切断し、薄片中の放射能を測定した。

- (3) Na^{36}Cl 、

塩化ウラニルと硝酸ウラニルの試薬と酸化ウラン燃料を溶かして作ったもの

- (4) 好氣的雰囲気

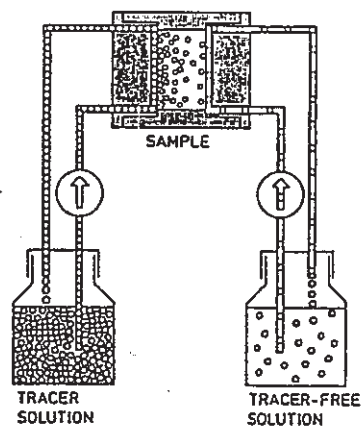
Cl 溶液：0.01M、0.1M、1M NaCl。

ウラン溶液：ベントナイトとあらかじめ平衡にしておいた人工地下水。

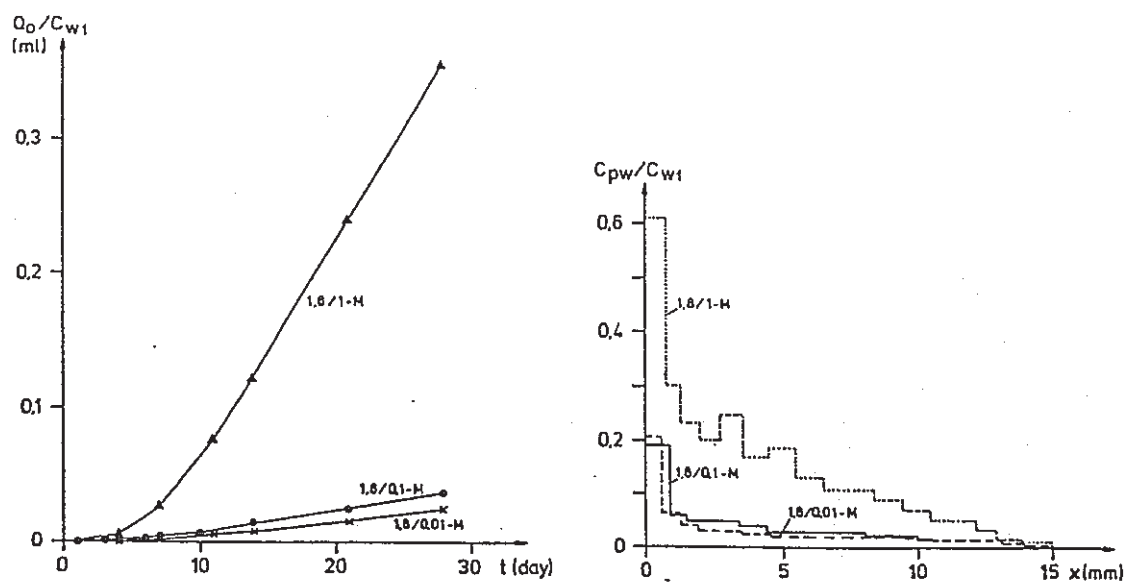
- (5) ^{36}Cl の破過曲線と各切片中のトレーサーの濃度は図 1-2、1-3、1-4 に、表 1-1、1-2 に ^{36}Cl とウランの見かけの拡散係数と有効拡散係数を示した。

- (6) 吸着実験で高濃度側の溶液中のトレーサー濃度が増加したこと、拡散実験ではベントナイト内のトレーサー濃度がベントナイトの外側の濃度から考えられるより低くなったことから、イオン排除がおこっていることは明らかである。

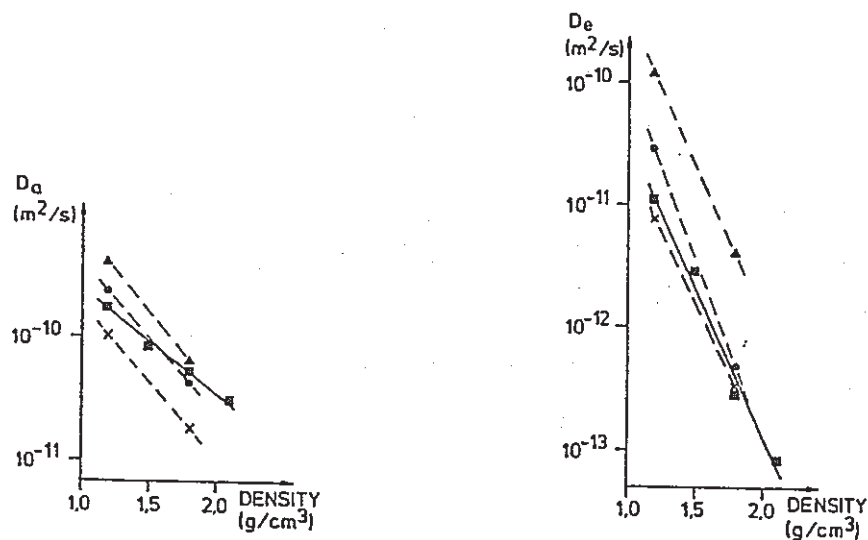
ウランの実験ではイオン排除と吸着を示した。これらの組み合わせでウランの拡散率を説明できるであろう。



☒ 1-1 Arrangement of the diffusion experiment.



☒ 1-2 The break-through curves and concentration profiles of Cl-36 in bentonite. C_{pw} is concentration in the pore water.



☒ 1-3 The apparent and effective diffusivities of Cl-36 in bentonite with different solutions.
 Δ = 1 mol/dm³ NaCl, \bullet = 0.1 mol/dm³ NaCl, x = 0.01 mol/dm³ NaCl,
 \blacksquare = artificial groundwater

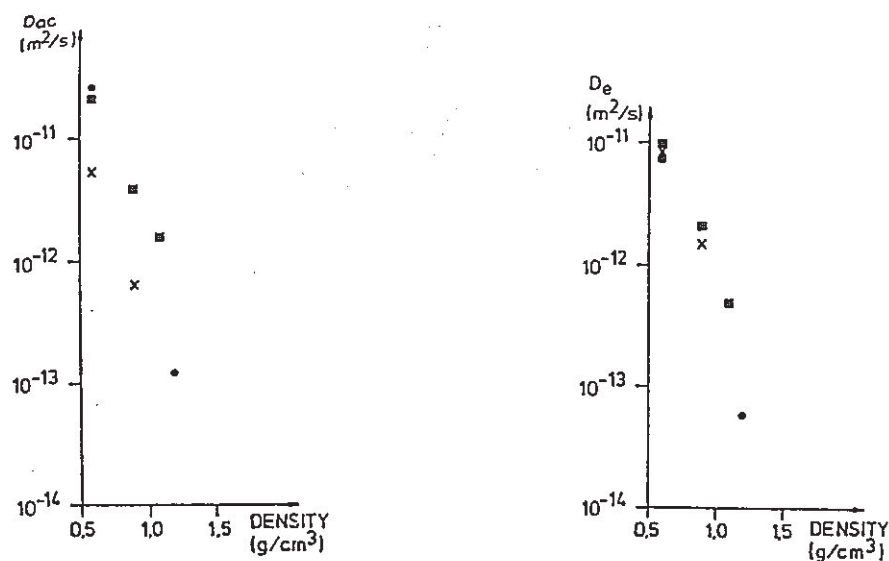


图 1-4 The apparent and effective diffusivities of uranium.
 ■ uranyl nitrate, ● uranyl chloride, x UO_2 -solution.

表 1-1 Diffusivities and porosities of Cl-36 in compacted sodium bentonite.

Density of dry bentonite g/cm^3	Solution	D_{at} m^2/s	D_{ac} m^2/s	D_e m^2/s	ϵ_w	$\frac{D_e}{D_{at}}$	$\frac{D_e}{D_{ac}}$
1.2	0.01-M NaCl	$1.4 \cdot 10^{-10}$	$7.0 \cdot 10^{-11}$	$7.7 \cdot 10^{-12}$	0.54	0.06	0.11
1.2	0.1-M NaCl	$2.0 \cdot 10^{-10}$	$2.8 \cdot 10^{-10}$	$2.9 \cdot 10^{-11}$	0.52	0.15	0.10
1.2	1.0-M NaCl	$3.2 \cdot 10^{-10}$	$5.1 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^{-10}$	0.49	0.38	0.24
1.8	0.01-M NaCl	$5.0 \cdot 10^{-11}$	$2.0 \cdot 10^{-11}$	$3.3 \cdot 10^{-13}$	0.37	0.007	0.02
1.8	0.1-M NaCl	$5.4 \cdot 10^{-11}$	$3.1 \cdot 10^{-11}$	$4.8 \cdot 10^{-13}$	0.31	0.009	0.02
1.8	1.0-M NaCl	$7.7 \cdot 10^{-11}$	$5.2 \cdot 10^{-11}$	$4.0 \cdot 10^{-12}$	0.34	0.05	0.08
1.2	Artific. g.w.	$1.5 \cdot 10^{-10}$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	$1.1 \cdot 10^{-11}$	0.55	0.07	0.06
1.5	"	$7.0 \cdot 10^{-11}$	$9.4 \cdot 10^{-11}$	$2.8 \cdot 10^{-12}$	0.45	0.04	0.03
1.8	"	$5.2 \cdot 10^{-11}$	$5.1 \cdot 10^{-11}$	$2.0 \cdot 10^{-13}$	0.30	0.004	0.004
2.1	"	-	$3.0 \cdot 10^{-11}$	$8.5 \cdot 10^{-14}$	0.25	-	0.003

表 1-2 Diffusivities of uranium and porosities in compacted sodium bentonite.

Density of dry bentonite g/cm^3	Tracer	D_{at} m^2/s	D_{ac} m^2/s	D_e m^2/s	ϵ_w	$\frac{D_e}{D_{at}}$	$\frac{D_e}{D_{ac}}$
0.6	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	$4.8 \cdot 10^{-12}$	$2.2 \cdot 10^{-11}$	$8.9 \cdot 10^{-12}$	0.70	1.9	0.40
0.9	"	$8.4 \cdot 10^{-13}$	$3.8 \cdot 10^{-12}$	$2.1 \cdot 10^{-12}$	0.58	2.5	0.55
1.1	"	-	$1.6 \cdot 10^{-12}$	$4.9 \cdot 10^{-13}$	0.52	-	0.30
1.6	"	-	-	$(4.3 \cdot 10^{-14})$	0.40	-	-
1.2	UO_2Cl_2	-	$1.2 \cdot 10^{-13}$	$6.0 \cdot 10^{-14}$	0.44	-	0.50
0.6	"	$3.0 \cdot 10^{-12}$	$2.6 \cdot 10^{-11}$	$7.7 \cdot 10^{-12}$	0.70	2.6	0.29
0.6	Dissolved from UO_2	$2.6 \cdot 10^{-12}$	$5.3 \cdot 10^{-12}$	$8.3 \cdot 10^{-12}$	0.70	3.2	1.6
0.9	"	$2.0 \cdot 10^{-12}$	$6.4 \cdot 10^{-13}$	$1.5 \cdot 10^{-12}$	0.58	0.8	2.3

2) Diffusion of Uranium in Compacted Sodium Bentonite. Arto Muurinen, Kaija Ollila, Jarmo Lehtikoinen (Finland) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 294. p. 407-415 (1993)

- (1) Na-ベントナイト、MX-80、0.6 ~ 2.1kg/ m³
- (2) 装置は図 1-1
- (3) ウランの酸化物を溶解したもの
- (4) 淡水と塩水、酸化的雰囲気と還元的雰囲気で実験した。実験条件は表 2-1、ウランの化学形は図 2-1
- (5) 結果は図 2-2 ~ 2-7 と表 2-2
- (6) ウランの化学的性質および溶解度は溶液の化学的条件に依存し、ベントナイト

中の拡散機構は化学的性質に依存する。好氣的雰囲気で、淡水の場合には陰イオン錯体が支配的で、それは拡散実験 5、6、7、8 で表われている。ウランの溶解度やウランが吸着しないといった陰イオンの挙動はモデル計算を支持するものである。

陰イオン排除を支持する例、試料 5、6 もある。比重の大きい試料ほどはベントナイト中にはウランが拡散しないし、有効拡散係数が小さい。陰イオン排除と同時に、少ないけれどもはっきりとウランの吸着がみられる。

陽イオン錯体は好氣的条件で塩水の場合に表われ、陽イオン拡散をする（試料 9）。

塩水で、還元的条件の試料 10 では溶解度がはっきり低くなり、おそらく還元されて $U(OH)_4$ が主な化学種となっているのであろう。この場合拡散機構は中性化学種のものとなる。有効拡散係数は陰イオン排除が起こらないから、陰イオンの試料より高い。

陰イオンは陰イオン排除のせいで有効拡散係数が小さい。表面拡散による K_d の増加とともに有効拡散係数が増加するので、陽イオンでは有効拡散係数が大きくなる。

表 2-1 Chemical composition of the uranium solutions used in the experiments.

Property		Non-saline aerobic	Non-saline anaerobic	Saline aerobic	Saline anaerobic
pH		8.4	9.5	6.7	8.0
Eh	(V)	0.4	0.1	0.5	0.1
HCO ₃	(ppm)	326	312	--	--
SO ₄ ²⁻	(ppm)	32	35	--	--
Cl ⁻	(ppm)	58	72	19600	19600
SiO ₃ ²⁻	(ppm)	23	24	<10	<10
K ⁺	(ppm)	2.7	15	15	16
Na ⁺	(ppm)	147	149	6500	6600
Ca ²⁺	(ppm)	1.1	1.3	5600	5800
Mg ²⁺	(ppm)	0.2	0.2	20	23
U	(ppm)	25	25	11	11

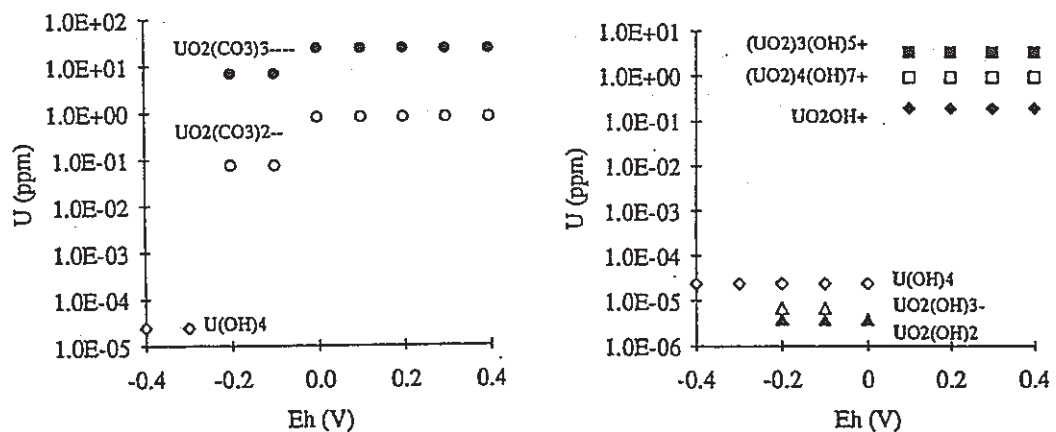


图 2-1 Uranium concentration of the dominating species versus Eh, modelled by the thermodynamic EQ3/6-model. On the left non-saline water, on the right saline water.

表 2-2 The measured diffusivities and sorption factors.

Sample	Dry density (g/cm ³)	Water	Conditions	D_a (10 ⁻¹² m ² /s)	D_e (10 ⁻¹² m ² /s)	K_d (ml/g)
5	0.70	Non-sal.	Aerobic	0.63	1.9	3
6	1.65	Non-sal.	Aerobic	npd	<0.1	<0.1
7	0.76	Non-sal.	Anaerobic	0.15	1.9	13
8	1.70	Non-sal.	Anaerobic	npd	<0.1	0.3
9	1.15	Saline	Aerobic	0.62	5.8	10
10	1.15	Saline	Anaerobic	0.075	57	630

npd = not possible to determine

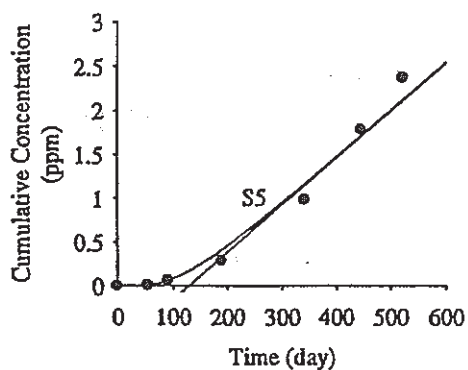


图 2-2 Break-through curve for sample 5.

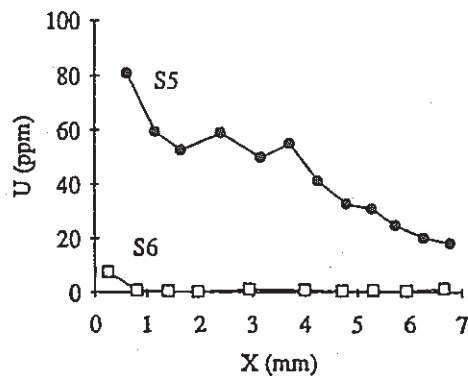
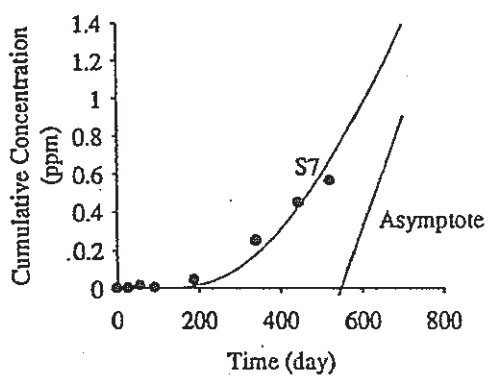
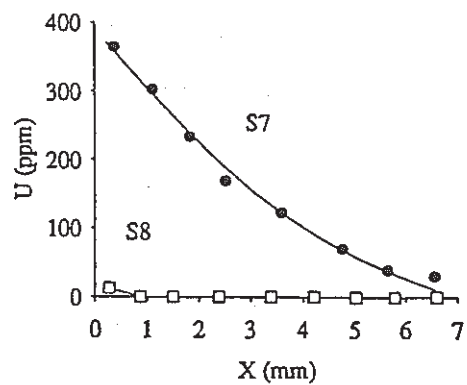


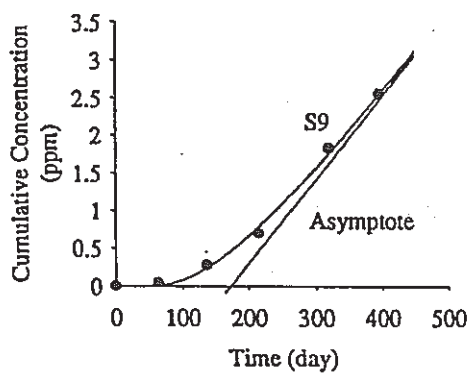
图 2-3 Uranium profiles for samples 5 and 6.



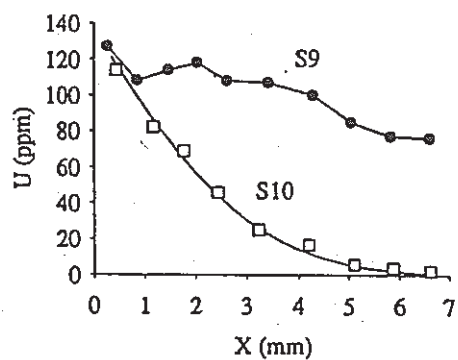
☒ 2-4 Break-through curve for sample 7.



☒ 2-5 Uranium profiles for samples 7 and 8.



☒ 2-6 Break-through curve for sample 9.



☒ 2-7 Uranium profiles for samples 9 and 10.

3) Diffusion of Corrosion Products of Iron in Compacted Bentonite. Idemitsu K., H. Furuya, Y. Inagaki. (Kyusyu Univ.) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 294. p. 467-474 (1993)

- (1) Na-ベントナイト、 $1.6 \sim 1.8 \text{ kg/m}^3$ + 砂 $0 \sim 40\%$ 。試料の化学組成は表 3-1
- (2) 図 3-1、表 3-2
- (3) ^{59}Fe で標識した鉄の腐食生成物を炭素鋼にのせたもの。比較のため炭素鋼の無い場合も実験。
- (4) 炭素鋼のある場合、腐食生成物のうち拡散する化学種はおそらく Fe^{2+} イオンであろう。一方炭素鋼のない場合、拡散するのは水酸化第 2 鉄の陰イオンであろう。
- (5) 鉄の試料中のプロファイルを炭素鋼のある場合 (図 3-2) と無い場合 (図 3-3)、見かけの拡散係数は表 3-3 と図 3-4 に示した。
- (6) 腐食生成物の見かけの拡散係数は還元状態で $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ である。好気性条件では鉄のトレーサーの見かけの拡散係数は腐食生成物より、2 桁小さい。熱力学的考察からベントナイト中の鉄の化学種は還元状態では Fe^{2+} で好气的条件では 3 価の水酸化物の負イオンであろう。鉄 (II) の陽イオンはベントナイトの電気的 2 重層の拡散層に拡散できるが、陰イオンは圧縮したベントナイトの間隙水から排除されるのであろう。

表 3-1 Chemical compositions of bentonites used in this study (wt%)

Bentonite/Sand ratio	100/0			60/40		
SiO ₂	66	to	82	77	to	91
Al ₂ O ₃	7	to	11	4	to	10
Fe ₂ O ₃	1.2	to	1.8	0.6	to	1.6
MgO	1.6	to	2.0	1.1	to	1.5
CaO	1.3	to	1.8	0.6	to	1.4
Na ₂ O	1.3	to	3.8	0.9	to	2.9
K ₂ O	0.05	to	0.09	0.04	to	0.07
Ignition loss	1.0	to	17	0	to	10

表 3-2 Chemical composition of carbon steel SM41B (wt%)

Element	C	Si	Mn	P	S	Fe
Content	0.12	0.15	0.64	0.02	0.004	Balance

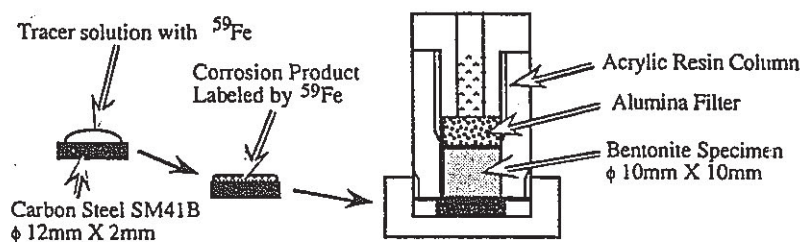
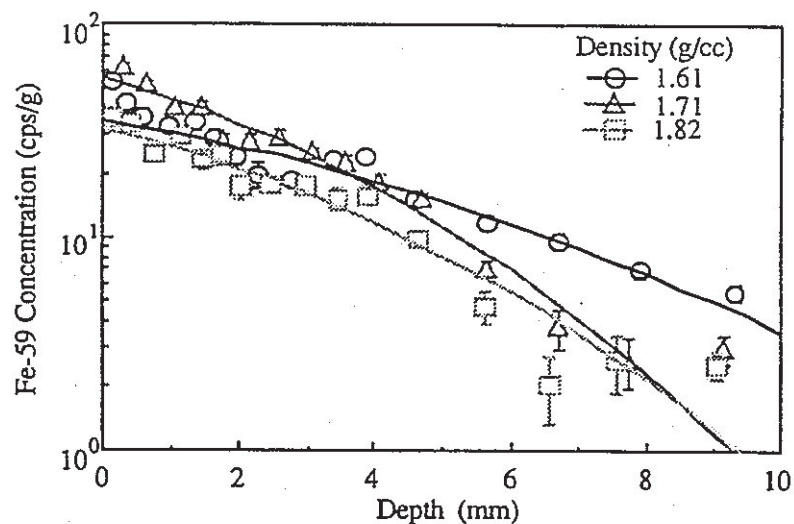
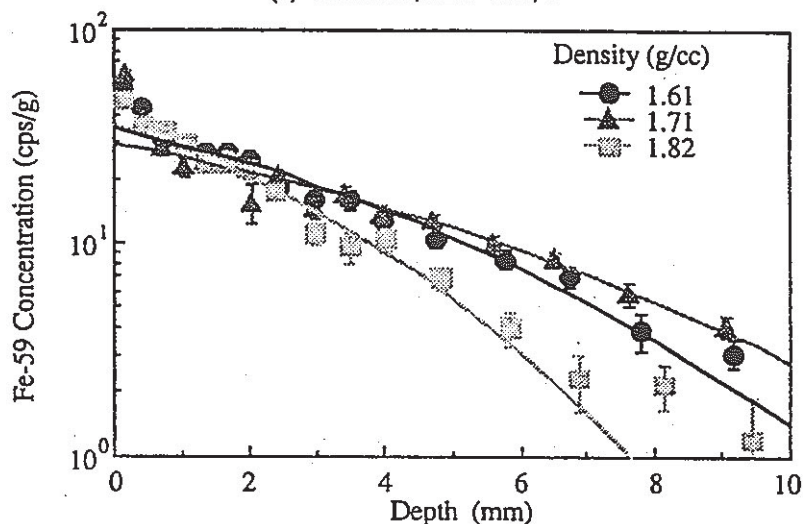


図 3-1 Schematic of experimental apparatus

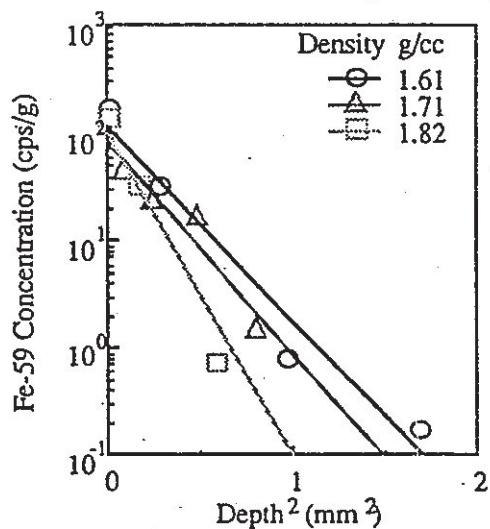


(a) bentonite/sand=100/0

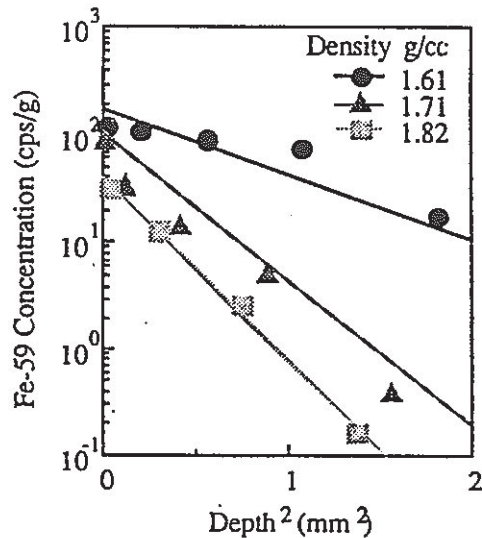


(b) bentonite/sand=60/40

3-2 Fe profiles in bentonites with carbon steel



(a) bentonite/sand=100/0



(b) bentonite/sand=60/40

3-3 Fe profiles in bentonites without carbon steel

表 3-3 Apparent diffusion coefficient of iron in some bentonite (m^2/s)

Dry density (g/cc)	with carbon steel		without carbon steel	
	100/0*	60/40*	100/0*	60/40*
1.61	$(3.1 \pm 0.2) \times 10^{-12}$	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-12}$	$(1.8 \pm 0.4) \times 10^{-14}$	$(4.0 \pm 0.4) \times 10^{-14}$
1.71	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-12}$	$(3.2 \pm 0.2) \times 10^{-12}$	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-14}$	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-14}$
1.82	$(1.6 \pm 0.1) \times 10^{-12}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-12}$	$(1.4 \pm 0.4) \times 10^{-14}$	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-14}$

* Bentonite/Sand weight ratio

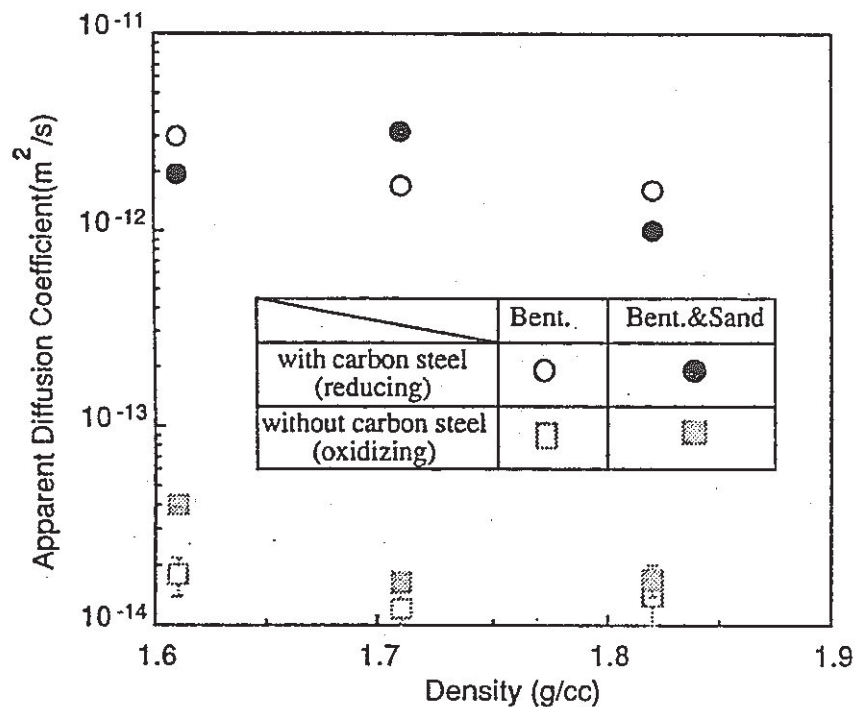


图 3-4 Dependence of dry density on apparent diffusion coefficient in bentonite

4) Diffusion of Uranium in Compacted Bentonite in the Presence of Carbon Steel. K. Idemitsu, H. Furuya, Y. Tachi, Y. Inagaki. (Kyushu University), Mat. Res. Soc. vol. 333. p. 939-946 (1994)

- (1) Na-ベントナイト、 $1.6 \sim 1.8 \text{ kg/m}^3$ + 砂 0 ~ 40% (表 4-1、4-2)
- (2) 図 4-1 (図 3-1と同様)
- (3) 10mg の ^{233}U を含む 1M の HNO_3
- (4) 炭素鋼片面腐食させ、ベントナイト試料に密着させ、還元状態で拡散実験。炭素鋼の無い場合と比較。
- (5) ウランのプロファイル (図 4-2と 4-3)、見かけの拡散係数 (表 4-3と図 4-4)
- (6) 乾燥密度 (1.6 から 1.8 g/cm^3) とシリカの砂 (0 から 40%) は依存しないことがわかった。

ベントナイトの間隙水の pH は緩衝効果によって、8 から 9 に保たれているので間隙水は還元的で中性の水酸化物錯体になっており、酸化的雰囲気では炭酸または水酸化物錯体の陰イオンになっているものと考えられる。陰イオン排除理論は2つの条件での拡散係数の差を説明することはできない。還元的雰囲気ではベントナイト中の間隙水のウラン濃度は酸化的な場合の多孔質の媒体中の拡散を仮定した場合より2桁も小さい。

炭素鋼は還元力があるので、圧縮したベントナイト中のウランの移行を遅延するのであろう。

表 4-1 Chemical compositions of bentonites used in this study (wt%).

Bentonite/Sand ratio	100/0	60/40
SiO_2	66 to 82	77 to 91
Al_2O_3	7 to 11	4 to 10
Fe_2O_3	1.2 to 1.8	0.6 to 1.6
MgO	1.6 to 2.0	1.1 to 1.5
CaO	1.3 to 1.8	0.6 to 1.4
Na_2O	1.3 to 3.8	0.9 to 2.9
K_2O	0.05 to 0.09	0.04 to 0.07
Ignition loss	1.0 to 17	0 to 10

表 4-2 Mineral composition of 'Kunigel V1®'

Mineral	weight %
Montmorillonite	50 to 55
Quartz	30 to 35
Feldspar	5 to 10
Calcite	1 to 5
Others	< 2

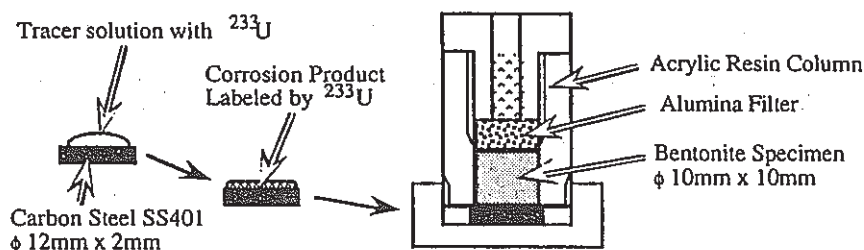


図 4-1 Schematic of experimental apparatus.

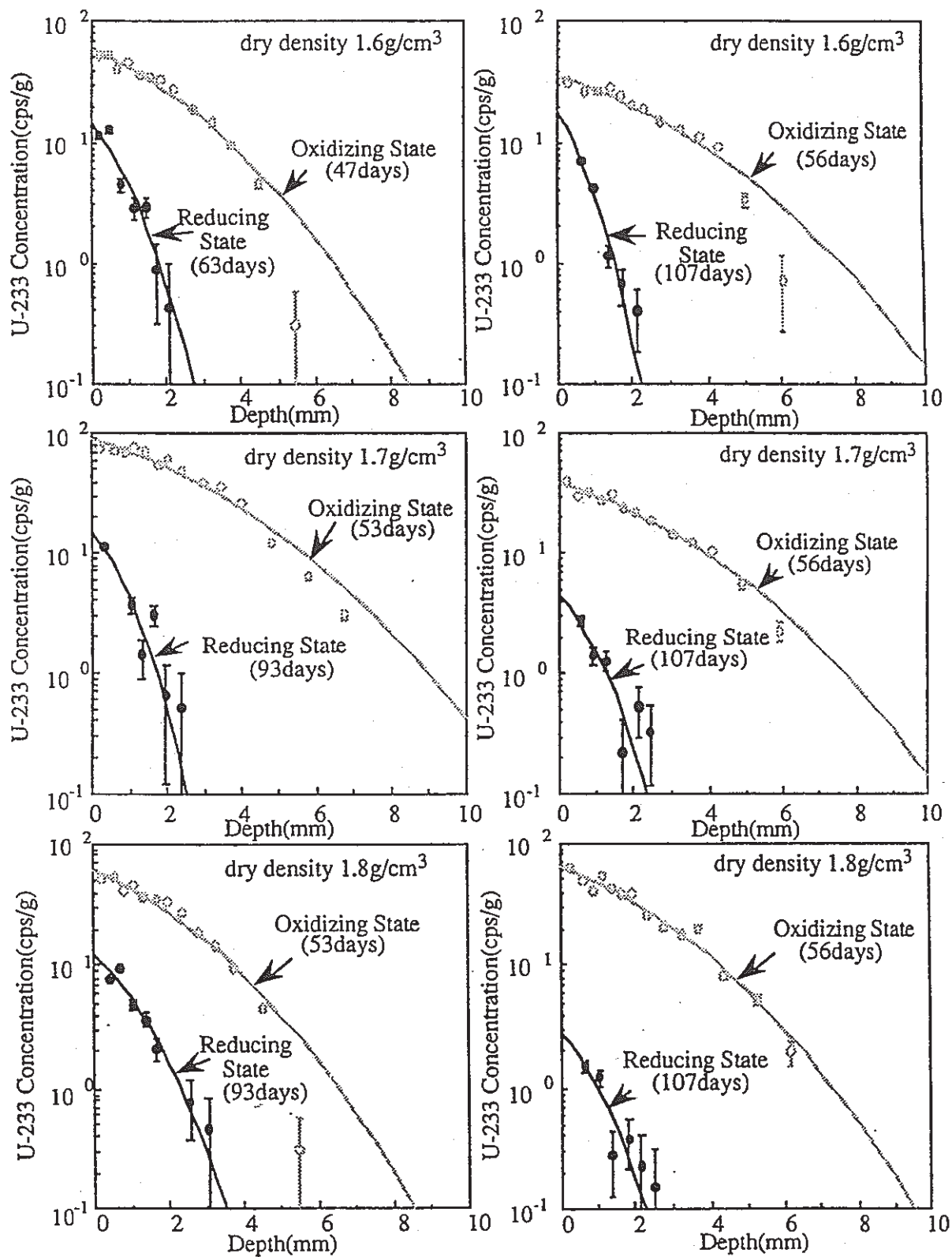


图 4-2. U-233 profiles in bentonites (100%).

图 4-3 U-233 profiles in bentonite (60%) and sand (40%) mixture.

表 4-3 Apparent diffusion coefficients and constant concentrations at the surface of bentonite in some bentonites.

Dry density (g/cm ³)	B/S*	without carbon steel		with carbon steel	
		D _a (m ² /s)	C _s (cps/g)	D _a (m ² /s)	C _s (cps/g)
1.61	100/0	(9.0±0.2) × 10 ⁻¹³	59.4±0.5	(9.3±1.0) × 10 ⁻¹⁴	14.4±0.8
	60/40	(13.±0.4) × 10 ⁻¹³	35.7±0.5	(3.5±0.3) × 10 ⁻¹⁴	17.9±1.7
1.71	100/0	(14.±0.2) × 10 ⁻¹³	89.9±0.5	(5.5±0.1) × 10 ⁻¹⁴	14.6±1.1
	60/40	(12.±0.4) × 10 ⁻¹³	39.4±0.5	(6.0±1.3) × 10 ⁻¹⁴	4.4±0.7
1.82	100/0	(8.0±0.1) × 10 ⁻¹³	60.7±0.5	(11.±1.0) × 10 ⁻¹⁴	12.2±0.8
	60/40	(9.0±0.2) × 10 ⁻¹³	63.8±0.6	(6.4±1.8) × 10 ⁻¹⁴	2.8±0.6

* Bentonite/Sand weight ratio

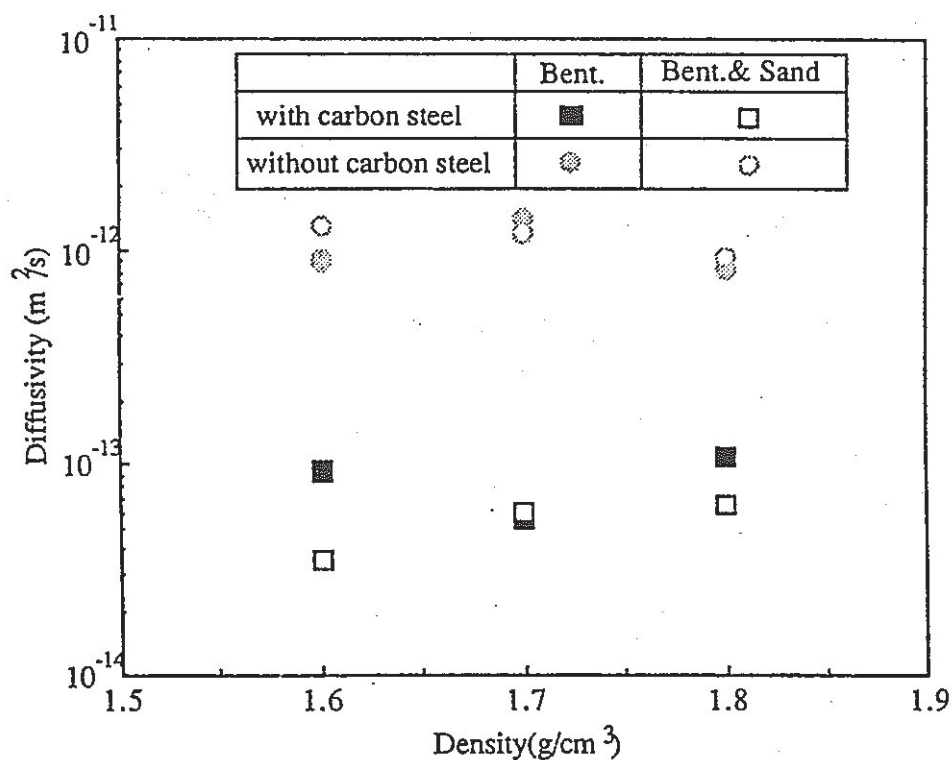


图 4-4 Dry density dependence of apparent diffusion coefficient in bentonite.

5) Study on Retardation Mechanism of ^3H , ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{237}Np , and ^{241}Am in Compacted Sodium Bentonite. H. Sato, T. Ashida, Y. Kohara, M. Yui. (PNC Japan)

Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 294. p. 403-407 (1993)

- (1) Na-ベントナイト、Kunigel VI、 $0.4 \sim 2.0 \text{ kg/m}^3$ (表 5-1)
- (2) 装置は図 5-1 ~ 3
- (3) ^3H 、 ^{99}Tc 、 ^{137}Cs 、 ^{237}Np 、 ^{241}Am (表 5-2)。 ^{237}Np の主な化学種は NpO_2CO_3 と $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ で、 ^{241}Am は $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ である。
- (4) 水飽和した圧縮ベントナイトの中央に核種を塗布し、拡散させた後にベントナイトをスライスして濃度プロファイルを求める。
- (5) 見かけの拡散係数は表 5-3 と図 5-4 に示した。その結果から屈曲度と分配係数を求めた (表 5-4 と表 5-5)
- (6) 1) ^3H 、 ^{99}Tc 、 ^{137}Cs 、 ^{237}Np 、 ^{241}Am の見かけの拡散係数はベントナイトの比重が増加すると減少する。ベントナイトの乾燥時の比重に対する拡散率の依存性を経験的に求めることができる。
 2) ^{99}Tc は大気の状態では過テクネチウム酸イオンで存在するから、遅延機構は陰イオン排除である。
 3) ^{137}Cs は Na イオンとのイオン交換で説明できる。
 4) ^{237}Np と ^{241}Am の圧縮した Na-ベントナイト中の遅延は吸着、陰イオン排除、限外ろ過の組み合わせであると推論される。

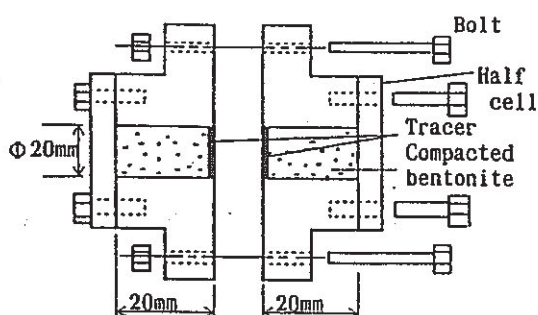


図 5-1 Schematic View of Diffusion Cell

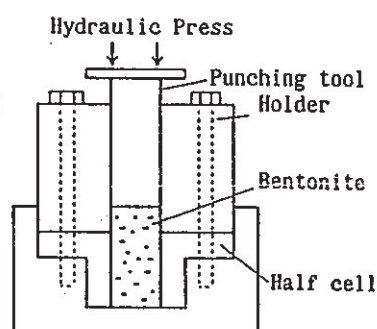


図 5-2 Schematic View of Punching Tool

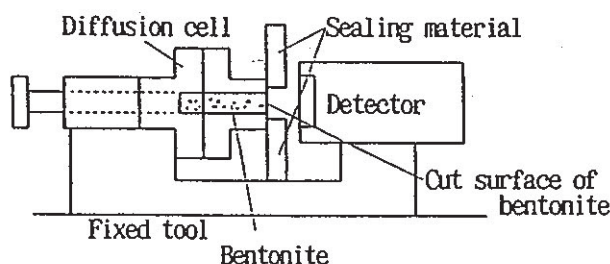


図 5-3 Measurement of α -Activity from Surface of Bentonite with $\text{ZnS}(\text{Ag})$ Scintillation Counter

表 5-1 Composition of KunigelV1[®]

Mineral	Content(wt%)
Na-montmorillonite	50-55
Quartz	30-35
Feldspar/Plagioclase	5-10
Calcite	1-3
Zeolite	1-2
Dolomite	1-2
Pyrite	0.3-0.6

表 5-2 Experimental Conditions

Radionuclides	³ H	⁹⁹ Tc	¹³⁷ Cs	²³⁷ Np	²⁴¹ Am
Density of bentonite ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	0.8 1.4 1.6 2.0	0.6 0.8 1.0 1.4 1.8	0.4 0.8 1.4 2.0	0.4 0.8 1.4 2.0	0.4 0.8 1.4
Buffer material	Sodium-bentonite(KunigelV1 [®])				
Initial solution	Distilled water				
Temperature (°C)	Room temperature(about 23°C)				

表 5-3 Estimated Apparent Diffusion Coefficients(Averaged) (m^2/s)

Radionuclides	Dry density ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)							
	0.4	0.6	0.8	1.0	1.4	1.6	1.8	2.0
³ H			9.9 $\times 10^{-10}$		5.8 $\times 10^{-10}$	4.2 $\times 10^{-10}$		2.3 $\times 10^{-10}$
⁹⁹ Tc		8.0 $\times 10^{-10}$	7.2 $\times 10^{-10}$	4.7 $\times 10^{-10}$		1.8 $\times 10^{-10}$	1.2 $\times 10^{-10}$	4.4 $\times 10^{-11}$
¹³⁷ Cs	1.8 $\times 10^{-11}$		1.4 $\times 10^{-11}$		7.8 $\times 10^{-12}$			5.2 $\times 10^{-12}$
²³⁷ Np	5.0 $\times 10^{-11}$		7.0 $\times 10^{-12}$		1.5 $\times 10^{-12}$			2.0 $\times 10^{-13}$
²⁴¹ Am	1.7 $\times 10^{-14}$		7.5 $\times 10^{-15}$		2.8 $\times 10^{-15}$			

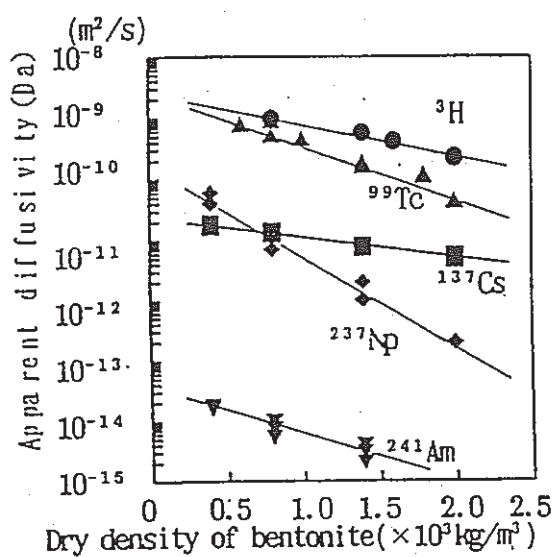


图 5-4 Dependency of Apparent Diffusion Coefficient on Dry Density of Bentonite

表 5-4 Dependency of Tortuosity on Dry Density of Bentonite

Dry density ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	0.8	1.4	1.6	2.0
Tortuosity	1.5	2.1	2.4	3.0

表 5-5 Comparison of Calculated Values and Measured Values for Distribution Coefficients for Cs
(ml/g)

Dry density ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	0.4	0.8	1.4	2.0
Calculated	82	44	23	12
Results from diffusivities	200	69	23	6.2

6) Diffusion Behavior for Se and Zr in Sodium-Bentonite. H. Sato, M. Yui, H.

Yoshikawa (PNC Japan) Mat. Res. Soc. Symp. p. 223-224 (1994)

(1) Na-ベントナイト、KunigelVI、 $0.4 \sim 2.0 \text{ kg/m}^3$

(2) 図 6-1

(3) Se : SeO_3^{2-} 、Zr : $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ または HZrO_3^- (4) 20°C 、前報と同様

(5) 図 6-2

(6) 拡散の機構は Stern の二重層の理論にもとづいて解析した。自由水のイオン拡散係数、屈曲度、間隙水、分配係数、ベントナイトの比重、表面ポテンシャルなどは他の実験の結果を用いた。ベントナイトの層間距離は均一であると仮定した。層間のイオンの分布のポテンシャルはポアソン分布、濃度はボルツマン分布に従うとした。その結果、予想した値と良く一致した。これはモデルの妥当性を示すものである。

Se はほとんど吸着しないから、陰イオン排除機構で Tc や ^3H より遅延する。

Zr は吸着と陰イオン排除の組み合わせで遅延する。

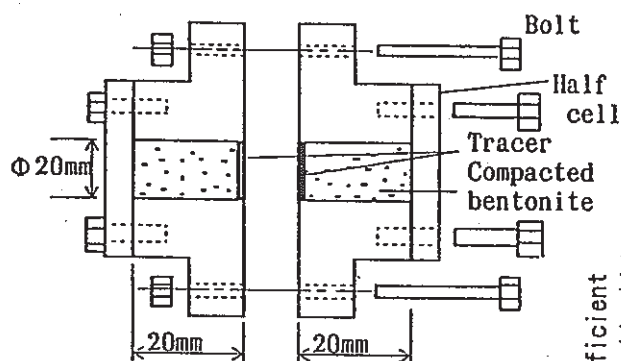


図 6-1 Schematic view of diffusion cell

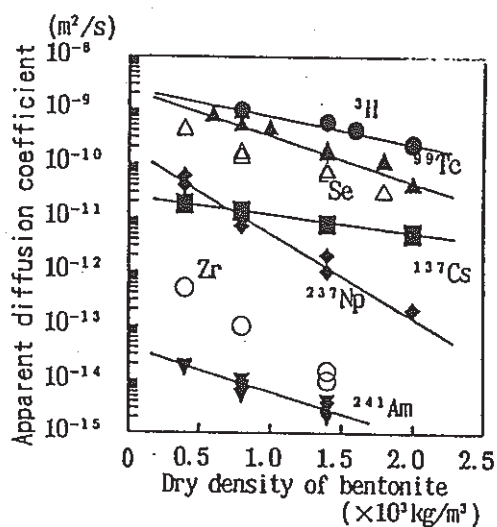


図 6-2 Dependency of Apparent Diffusion Coefficient on Dry Density of Bentonite

- 7) Estimation of Effective Diffusivity in Compacted Bentonite. H. Kato, M. Muroi, N. Yamada (Mitsubishi Materials Co.), H. Sato (PNC Japan) Mat. Res. Soc. Symp. p. 225-226 (1994)

図 7-1にこれまで実験で得られている有効拡散係数、図 7-2に計算結果を示した。

緩衝材中の有効拡散性をしらべるモデルを示した。コンパクト化したベントナイトの局所的な性質を層状のモンモリロナイト粒子を粒子の固まりとして単純化する。

媒質中の有効拡散係数は次のように書ける。

$$De = \varepsilon \times \delta \times Dp / \tau^2$$

ε は有効間隙率、 δ は圧縮率、 τ は屈曲度で Dp は間隙中の拡散率である。 $(\delta \times Dp)$ は電気的二重層の理論に基づくもので、1 : 2 型の電解質中の一組のモンモリロナイト粒子に対して、ポアッソン-ボルツマン式が、有効間隙率から求めた層間距離とモンモリロナイトの表面ポテンシャル、全体としてのイオン濃度をいれて、数値的に解くことができる。

このモデルとの一致は非常によい。最近の評価で重要視されている陰イオン化学種は、中性分子、1価の陽イオンに比べて拡散率が小さい実験結果とよく一致した。

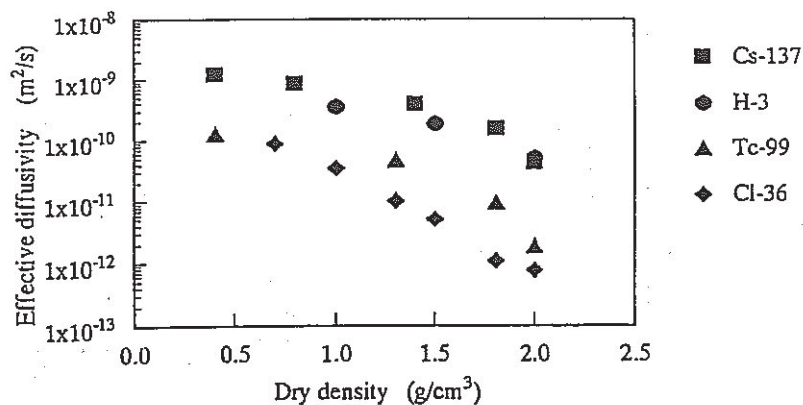


図 7-1 Measured effective diffusivities in bentonite.

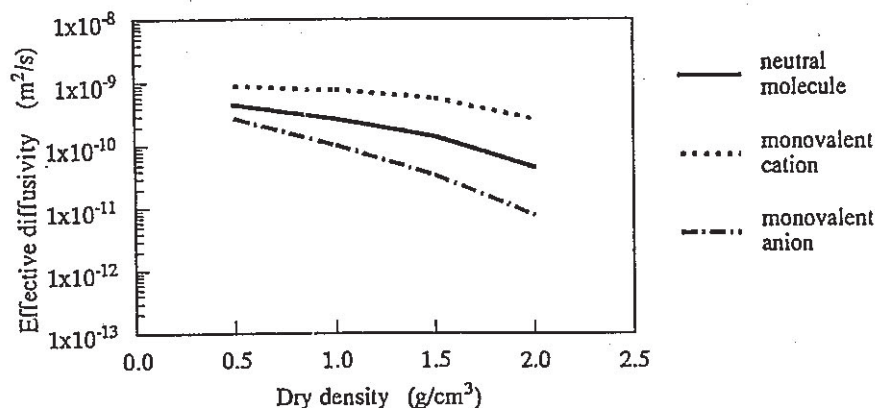


図 7-2 Calculated effective diffusivities in bentonite.

8) Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite. H. Sato, T. Ashida, Y. Kohara, M. Yui, N. Sasaki. (PNC Japan) J. Nucl. Sci. Technol. 29, p. 873-882 (1992)

- (1) Na-ベントナイト、Kunipia-F、 $0.2 \sim 2.0 \text{ kg/m}^3$ 表 8-1 に化学組成を示した。
- (2) 図 8-1、8-2
- (3) ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{99}Tc 、 ^{129}I 、 ^{237}Np 、 ^{241}Am (表 8-2)
- (4) 前報と同様、図 8-3
- (5) 図 8-4、8-5(a)(b) に見かけの拡散係数、遅延係数、分配係数をベントナイトの比重に対して示した。
- (6) 乾燥比重 0.2 から 2.0 kg/m^3 の範囲では屈曲度が非常に変化し、見かけの拡散係数はその影響をうける (表 8-3)。

^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{99}Tc 、 ^{129}I には遅延係数に比重の効果が少し認められ、 ^{237}Np 、 ^{241}Am には比重が増加すると遅延係数が増加する傾向がある。

表 8-1 Chemical composition of Kunipia-F^(a)

(wt%)									
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
58.0	0.2	21.9	1.9	0.2	3.4	0.5	3.0	0.1	10.8

Analyzed by the Kunimine Industries Co. Ltd.

表 8-2 Radionuclides used in this study

Radionuclide	Stock solution	Activity	Used quantity (activity)
^3H	Tritiated water	48.4 kBq/ml	0.1 ml (4.84 kBq)
^{90}Sr	0.1 M-HCl	43.9 kBq/ml	0.05 ml (2.195 kBq)
^{99}Tc	0.01 M-NH ₄ OH	464 kBq/ml	0.05 ml (23.2 kBq)
^{129}I	0.01 M-NaI	42.5 kBq/ml	0.05 ml (2.125 kBq)
^{137}Cs	0.01 M-HCl	4.6 MBq/ml	0.05 ml (230 kBq)
^{237}Np	0.14 M-HCl	46.9 kBq/ml	0.05 ml (2.345 kBq)
^{241}Am	0.5 M-HCl	45.3 kBq/ml	0.05 ml (2.265 kBq)

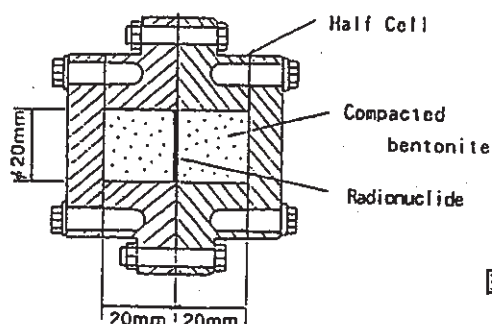


図 8-1 Schematic view of diffusion cell

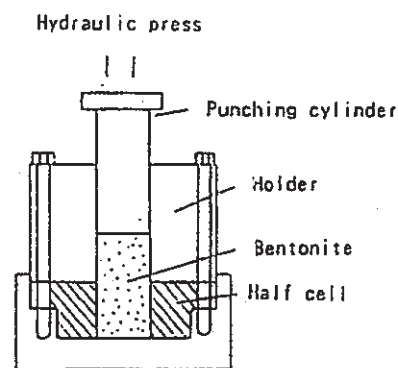


図 8-2 Schematic view of punching tool

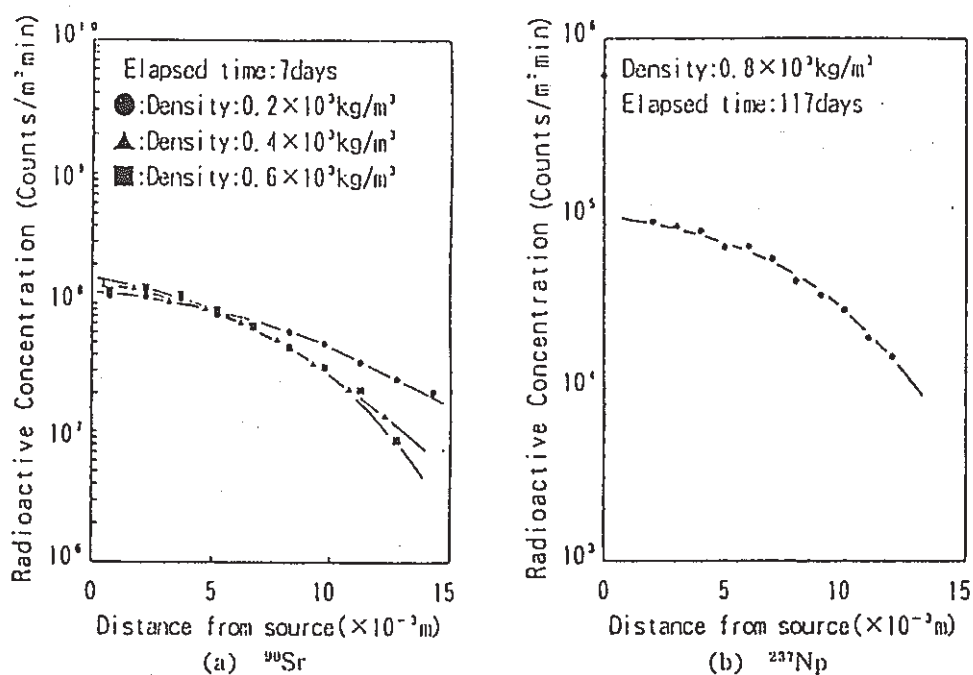


图 8-3 (a),(b) Concentration profile for ^{90}Sr and ^{237}Np

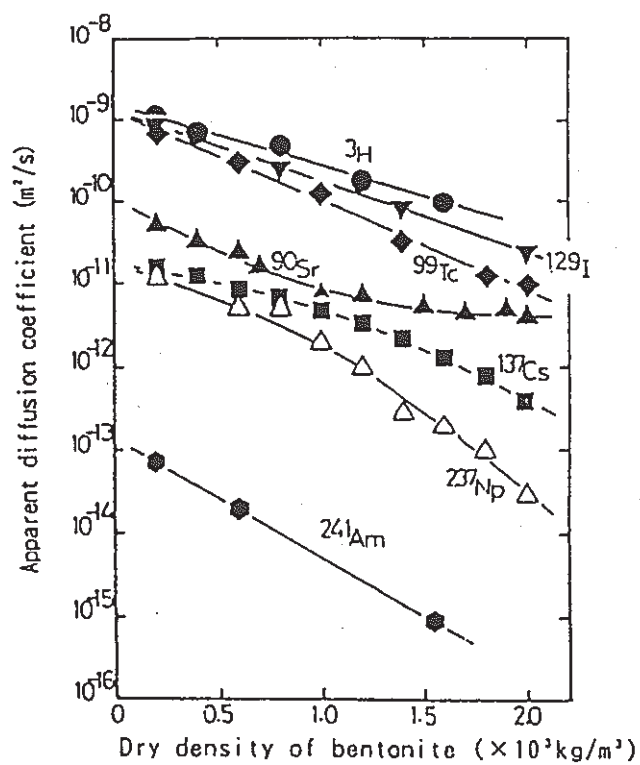


图 8-4 Dependency of apparent diffusion coefficient on dry density of bentonite

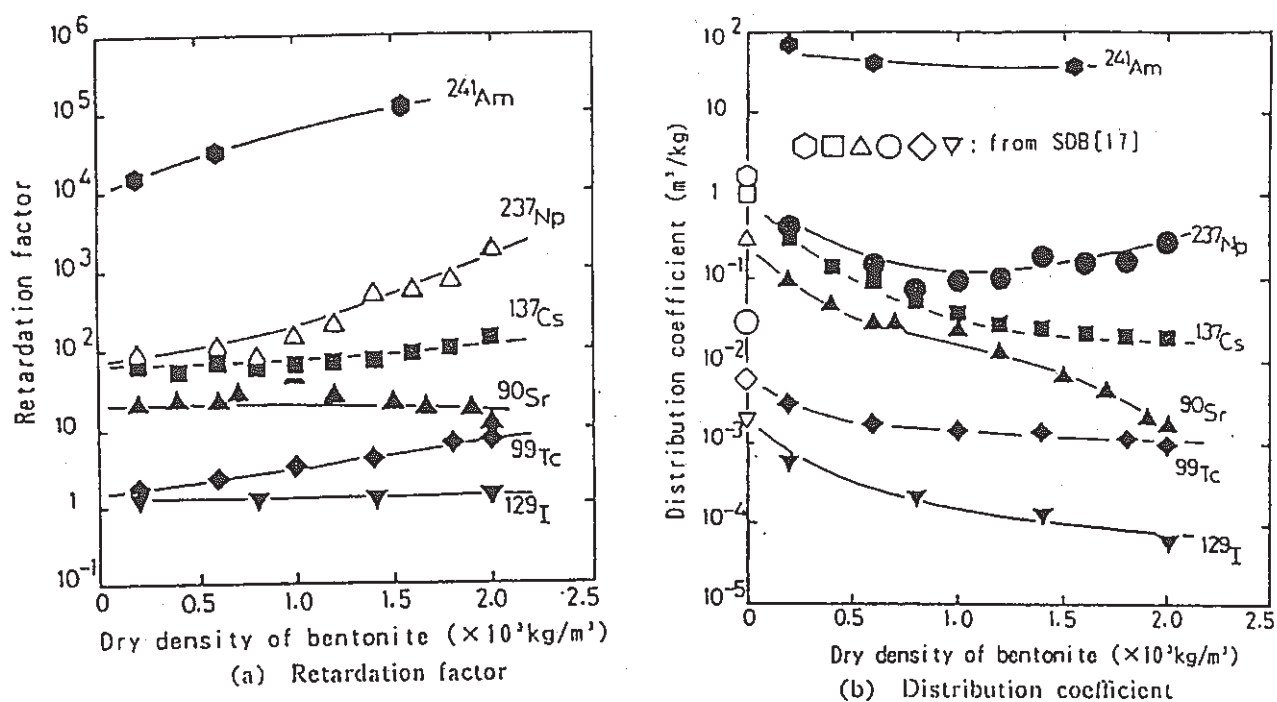


图 8-5 (a),(b) Dependency of retardation factor and distribution coefficient on dry density of bentonite

表 8-3 Tortuosity factor of bentonite derived from apparent diffusion coefficients of ^{11}I

Density ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Tortuosity factor	0.50	0.36	0.25	0.18	0.13	0.09	0.065	0.046	0.033	0.024

9) Diffusion of Iodine in Compacted Bentonite. D.W. Oscarson, H.B. Hume, N.G. Sawatsky, S.C.H. Cheung (AECL, Canada), Soil Sci. Soc. Am. J. 56, p. 1400-1406 (1992)

- (1) Avonlea bentonite, 1.6 Mg/m^3
- (2) in-diffusion (図 9-1)、through-diffusion (図 9-2)
- (3) $^{125} \text{I}$
- (4) SGW
- (5) in-diffusion: I^- のプロファイル (図 9-3) 見かけの拡散係数の温度変化 (図 9-4)
through-diffusion: 破過曲線 (図 9-5) 濃度分布 (図 9-6)
- 見かけの拡散係数と有効拡散係数 (表 9-1)
- (6) 図 9-4 から活性化エネルギーは 17.8 kJ/mol で、温度上昇に伴う見かけの拡散係数の増加は飽和溶液の粘度の減少によるものである。

拡散に利用できる間隙の数は少なく陰イオン排除によるもので、間隙水の塩分濃度に依存する。

比重がある範囲にあるときは、 $^{129} \text{I}$ の障壁を通過する移動は比重の増加につれて、少し増加する。しかし、比重がある臨界値をこえると、水和した I^- は非常に排除されることになる。

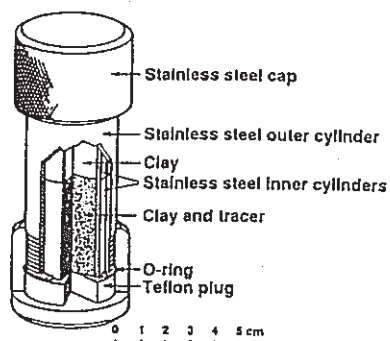


図 9-1 Diagram of the diffusion cell used in the in-diffusion experiments.

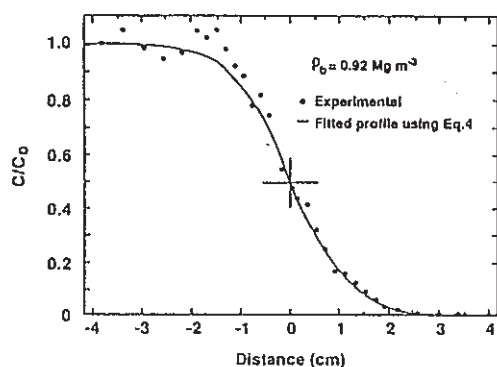


図 9-3 Concentration profile for I^- in Avonlea bentonite.

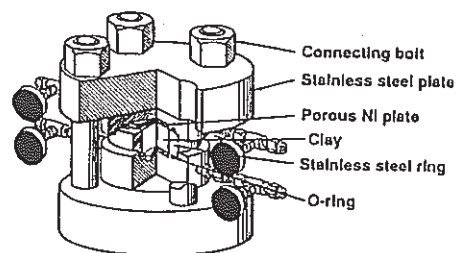


図 9-2 Diagram of the diffusion cell used in the through-diffusion experiments.

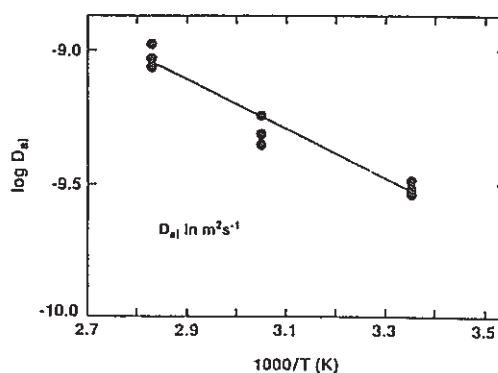
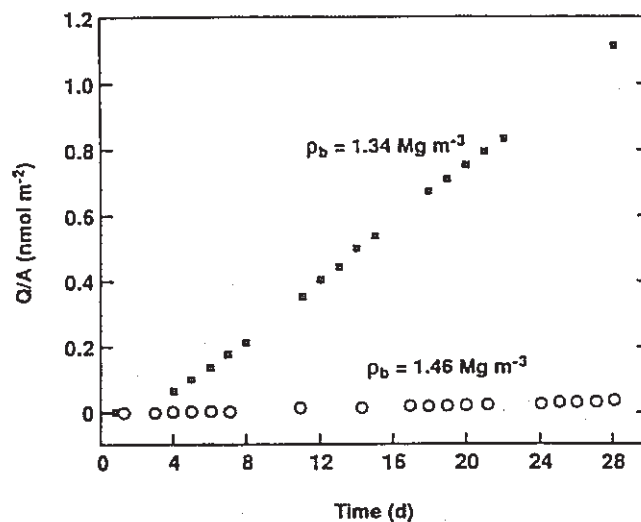
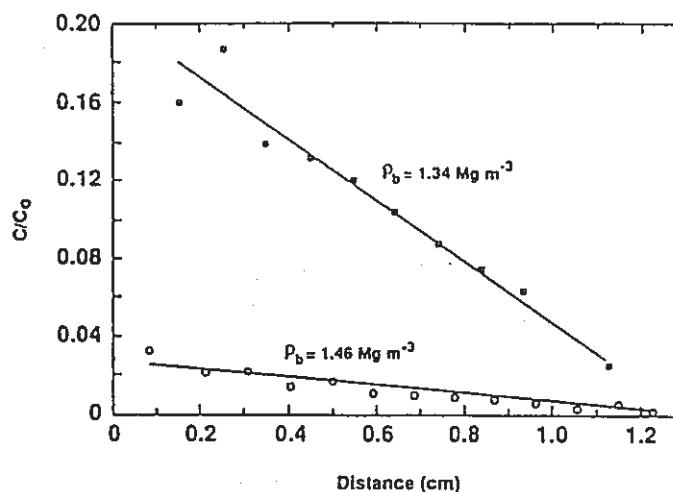


図 9-4 Apparent diffusion coefficient, D_{app} , for I^- in Avonlea bentonite vs. temperature.



☒ 9-5 Breakthrough curves for I^- at two clay densities.



☒ 9-6 Relative concentration of I^- vs. distance from the source reservoir-clay interface at two clay densities.

表 9-1 Diffusion coefficients for I^- in bentonite.

In-diffusion			Through-diffusion				
Clay dry density	Apparent diffusion coefficient (D_a)	τ	Clay dry density	Effective diffusion coefficient (D_e)	Apparent diffusion coefficient (D_a)	D_e/D_a^\dagger	n_e/n_t^\ddagger
$Mg\ m^{-3}$	$m^2\ s^{-1} \times 10^{11}$		$Mg\ m^{-3}$	$m^2\ s^{-1} \times 10^{11}$			$\times 100$
0.92	35	0.17	0.92	3.3	105	0.03	5
0.88	36	0.18	0.90	9.4	76	0.12	18
0.89	42	0.21					
1.13	30	0.15	1.08	4.6	64	0.07	12
1.12	32	0.16	1.11	2.7	25	0.11	18
1.10	31	0.15	1.09	1.8	23	0.08	13
1.30	21	0.10	1.29	3.2	38	0.09	16
1.30	18	0.09	1.39	2.1	22	0.09	19
1.32	21	0.10	1.34	2.9	29	0.10	19
1.50	10	0.05	1.45	0.18	4.2	0.04	9
1.50	8.7	0.04	1.46	0.18	14	0.01	3
1.51	9.5	0.05	1.46	0.12	2.6	0.05	10
			1.61	0.10	16	0.01	2
			1.64	0.12	7.4	0.02	4
			1.63	0.68	21	0.03	8

$^\dagger D_e/D_a = n_e$ (Eq. [2] and [7]).

$^\ddagger n$ is the total solution-filled porosity of the clay and n_e is the fraction available for diffusion.

10) Diffusion of ^{14}C in Dense Saturated Bentonite under Steady-State Conditions. D.W.

Oscarson, H.B. Hume (AECL, Canada), Transport in Porous Media 14, p. 73-84

(1994)

(1) Avonlea bentonite、 $1.7\text{Mg}/\text{m}^3$

(2) 図 10-1

(3) $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$

(4) SGW と SGW に接触させた後の間隙水の化学組成 (表 10-1)

(5) 間隙水中の炭素の主な化学種 (図 10-2)

破過曲線 (図 10-3)、粘度の中の濃度曲線 (図 10-4) 拡散係数 (表 10-2) 見かけの拡散係数 (図 10-5)

(6) 種々の拡散種の拡散実験の結果の比較 (図 10-6)

^{14}C の有効拡散係数は I^- 、 Cl^- 、 TcO_4^- 、 Cs^+ より小さい。これは有効間隙率が小さいからであろう。

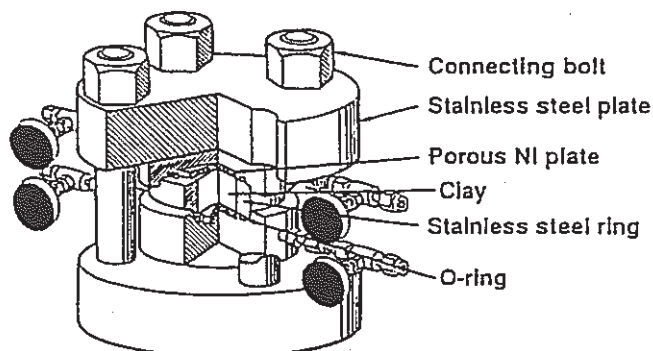
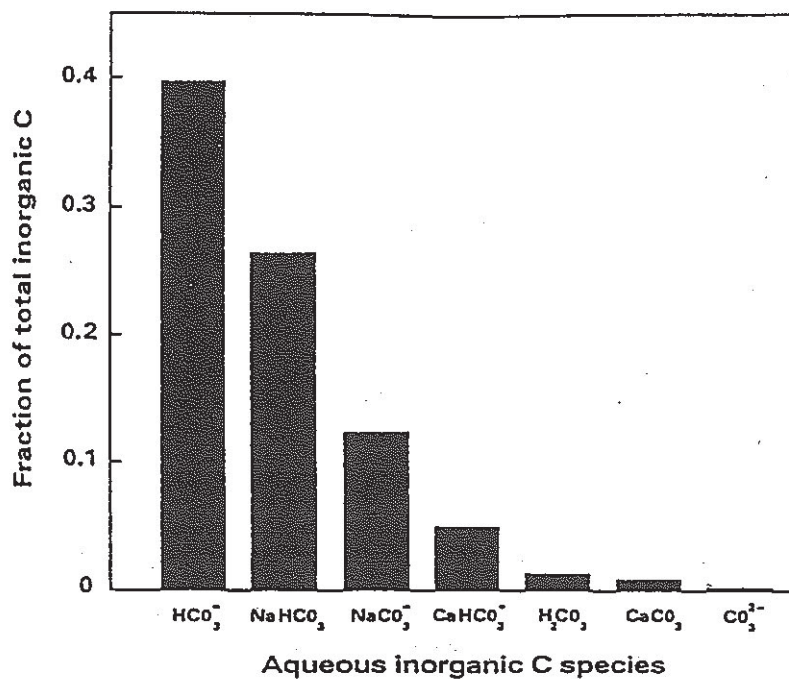


図 10-1 Diagram of the diffusion cell.

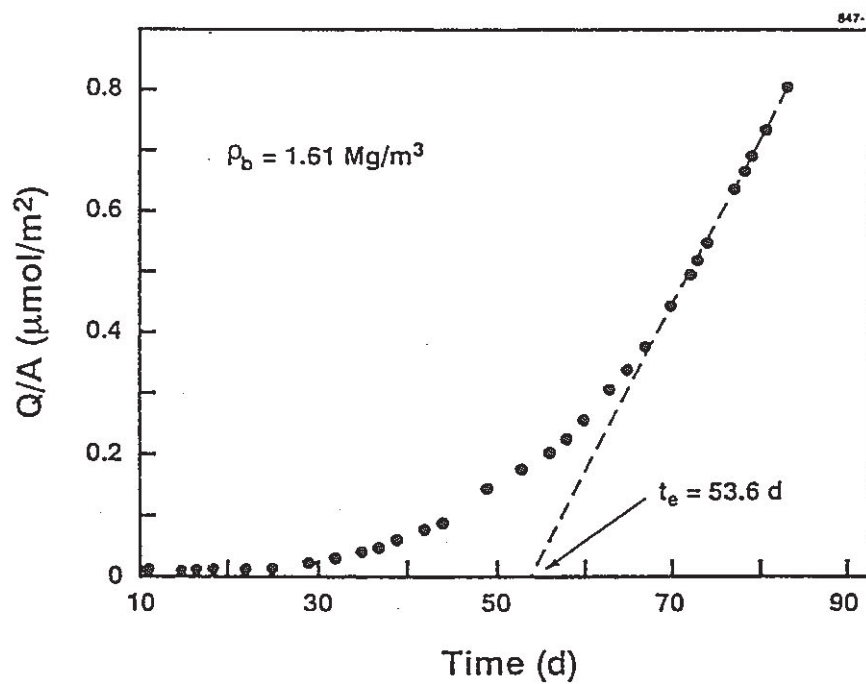
表 10-1 Composition of the synthetic groundwater solution (SGW) and the pore solution of the clay after contact with the SGW

	SGW (mmol/L)	Pore solution (mmol/L)
Na	79.6	117
K	0.37	0.70
Mg	2.39	3.19
Ca	48.9	39.9
Cl	166	197
SO_4	10.4	13.9
NO_3	—	0.27
HCO_3^*	0.28	0.20
pH	7.2	7.7

*Titratable carbonates.



10-2 Distribution of aqueous inorganic C species in the pore solution of the clay.



10-3 Cumulative flux of ^{14}C versus time.

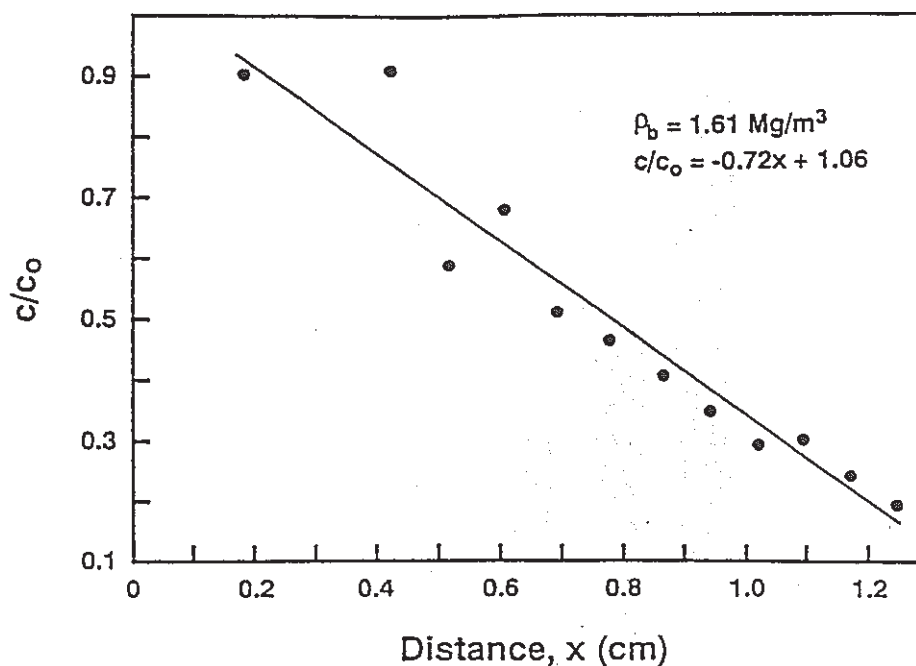


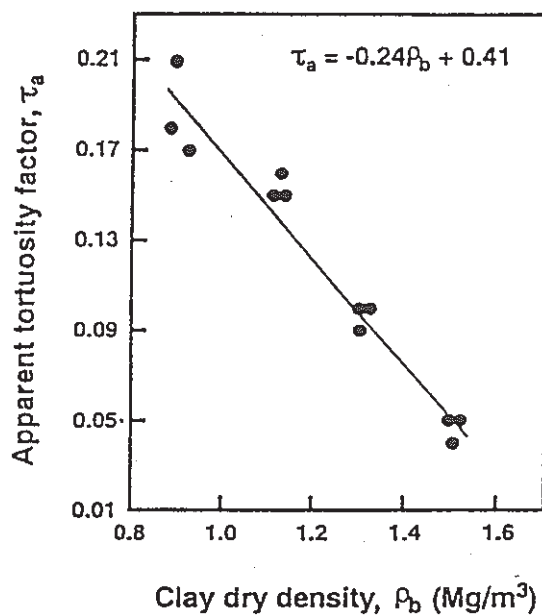
图 10-4 浓度梯度 for ^{14}C within the clay plug. Zero on the 'distance axis' is the interface of the source reservoir and the clay plug.

表 10-2 Diffusion coefficients for ^{14}C in bentonite.

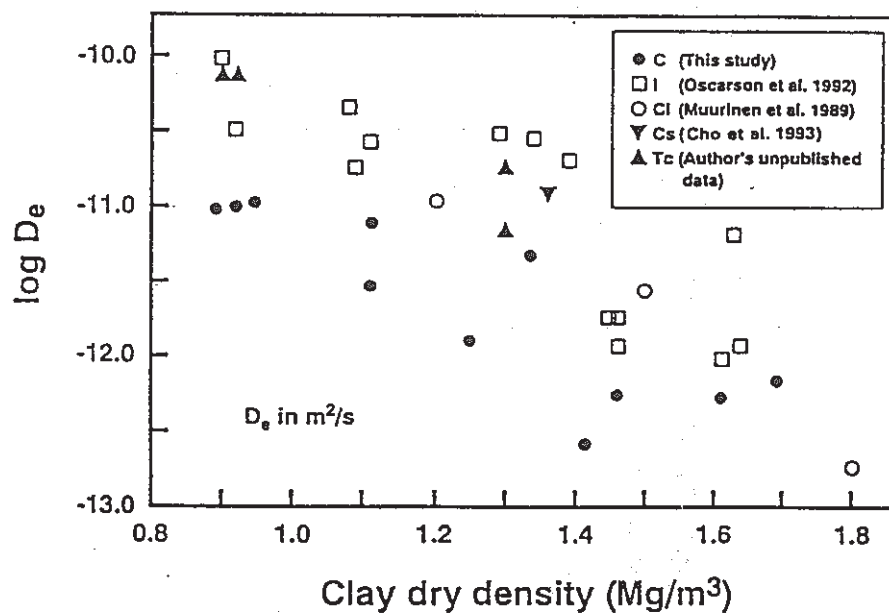
ρ_b (Mg/m^3)	D_e	D_{se} ($10^{12}\text{m}^2/\text{s}$)	D_{st}	n_e^a	$n_e/n \times 100$	K_d^b (m^3/Mg)
0.96	11	38	17	0.050	7.7	0.36
0.89	9.6	42	21	0.041	6.1	0.30
0.92	10	65	19	0.046	6.9	0.22
1.18	3.0	7.1	17	0.020	3.5	0.20
1.18	8.0	12	17	0.052	9.2	0.43
1.25	1.3	7.2	5.4	0.009	1.7	0.15
1.31	4.7	6.6	5.7	0.041	7.8	0.55
1.43	0.55	2.6	8.2	0.007	1.4	0.07
1.41	0.27	2.4	5.5	0.003	0.64	0.05
1.61	0.49	1.3	5.9	0.016	3.9	0.07
1.63	0.65	2.2	5.1	0.027	6.5	0.09

^aFrom Equation (3); $D_0 = 1.18 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ and τ_s at a given clay density was obtained from Figure 5.

^bFrom Equation (5).



10-5 Apparent tortuosity factor versus clay density (adapted from Oscarson *et al.* (1992) for I⁻ diffusion in compacted clay).



10-6 D_e values for selected diffusants in bentonite versus the dry density of the clay.

11) Comparison of Measured and Calculated Diffusion Coefficients for Iodide in Compacted Clays. D.W. Oscarson (AECL, Canada), Clay Minerals, 29, p. 145-151 (1994)

(1) Avonlea bentonite、Lake Agassiz clay、Illite-smectite mixed-layered clay (ISMt-1)、Kaolinite、 $\sim 1.1\text{Mg}/\text{m}^3$ 各粘土の化学的性質 (表 11-1)

(2) 図 11-1

(3) $^{125}\text{I}^-$

(4) in-diffusion

(5) I^- のプロファイル (図 11-2) 有効拡散係数の測定結果と計算結果 (表 11-2)

(6) Lake Agassiz clay は有機形炭素が多く、拡散係数が非常に小さい。

表 11-1 Selected properties of the clays.

Clay	Cation exchange capacity ^a ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	Specific surface area ^b ($10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$)	Organic carbon ^c (wt%)	pH ^d	K_d^e ($\text{m}^3 \text{ Mg}^{-1}$)
Avonlea bentonite	60	480	0.31	7.3	0.25 ± 0.014^f
Lake Agassiz	50	303	1.2	7.1	12 ± 0.20
Illite-smectite	43	292	0.16	7.4	0.22 ± 0.009
Kaolinite	2.3	10	0.06	3.9	1.7 ± 0.18

^a Calcium and Mg^{2+} were the index and replacing cations, respectively (Jackson, 1975).

^b Ethylene glycol monethyl ether method (Carter *et al.*, 1986).

^c Determined by igniting a sample at 900°C in an O_2 stream; CO_2 released was measured with an Astro 2001 organic C IR Analyser. Clays were pretreated with FeSO_4 and H_2SO_4 to remove inorganic C (Nelson & Sommers, 1982).

^d Synthetic groundwater solution-to-clay ratio of 2:1.

^e For I^- using eqn. 7.

^f Mean ± 1 standard deviation ($n = 4$).

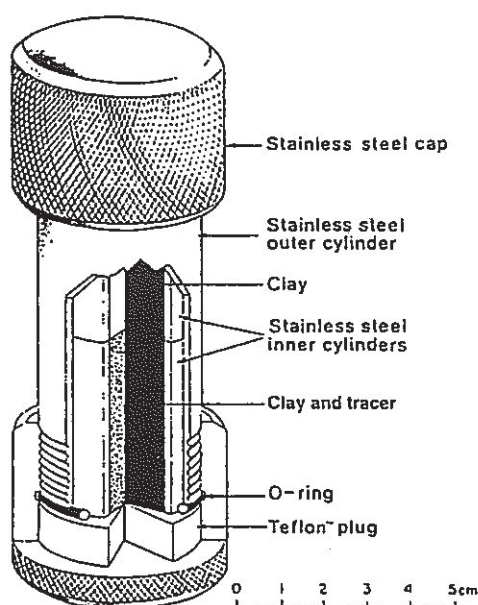
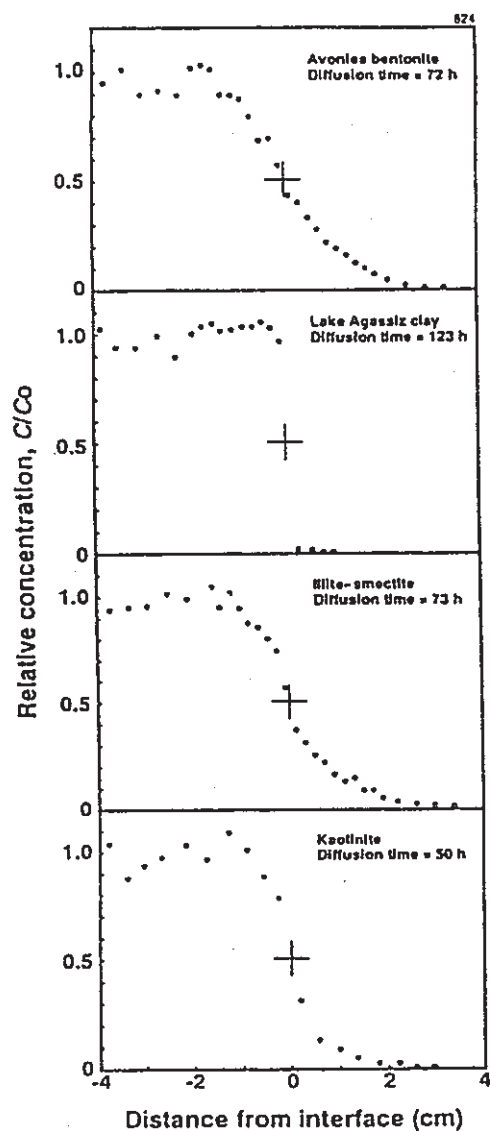


図 11-1 Diagram of the diffusion cell.



11-2 Concentration profiles for I^- with the four clays.

表 11-2 Measured, D_m , and calculated, D_c , diffusion coefficients for I^- in the clays.

	ρ ($Mg\ m^{-3}$)	D_m ($\mu m^2\ s^{-1}$)	D_c^a	D_m/D_c
Avonlea bentonite				
	1.13	300		
	1.12	320		
	1.10	310		
mean	1.12	310	140	2.2
Lake Agassiz clay				
	1.28	0.68		
	1.26	0.62		
	1.27	0.57		
mean	1.27	0.62	6.8	0.09
Illite-smectite				
	1.18	250		
	1.12	200		
	1.12	150		
	1.12	160		
mean	1.14	190	140	1.4
Kaolinite				
	1.16	59		
	1.13	55		
	1.16	41		
	1.17	140		
mean	1.16	74	110	0.67

^a Calculated from eqn. 2; the K_d values are given in Table 1 and the values of the other parameters are given in the text.

12) Surface Diffusion : Is it an Important Transport Mechanism in Compacted Clays ?

D.W. Oscarson (AECL, Canada) Clays and Clay Minerals. 42, p. 534-543 (1994)

(1) Avonlea bentonite、Lake Agassiz clay、Illite-smectite mixed-layered clay (ISMt-

1)、 $1.25 \sim 1.60 \text{ Mg/m}^2$ 。化学的性質 (表 12-1)

(2) 図 12-1

(3) ^3H 、 ^{85}Sr 、 ^{45}Ca 、 ^{22}Na 、 ^{125}I (表 12-3)

(4) SGW の化学組成 (表 12-2)

(5) 破過曲線 (図 12-2) プロファイル (図 12-3) HTO の拡散係数 (表 12-4) その他の核種の拡散係数 (表 12-5)

(6) 表面拡散は比重が 1.60 Mg/m^2 までは重要な輸送機構ではない。

表 12-1 Selected properties of the clays.

Clay	Cation exchange capacity ¹ (cmol/kg)	Specific surface area ² ($10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$)	Organic carbon ³ (wt. %)
Avonlea	60	480	0.31
Illite/smectite	43	290	0.16
Lake Agassiz	50	300	1.2

¹ Calcium and Mg^{2+} were the index and replacing cations, respectively (Jackson 1975).² Ethylene glycol monoethyl ether method (Carter *et al* 1986).³ Measured by igniting a sample at 900°C in an O_2 stream; CO_2 released was measured with an Astro 2001 organic C IR Analyzer. Clays were pretreated with FeSO_4 and H_2SO_4 to remove inorganic C (Nelson and Sommers 1982).

表 12-2 Composition of the synthetic groundwater (SGW) solution and the pore solution of the clays after contact with the SGW.

	SGW (mol/m ³)	Pore solution (mol/m ³)		
		Avonlea	Illite/smectite	Lake Agassiz
Na	83	120	77	78
K	0.36	0.70	1.6	1.4
Mg	2.5	3.2	5.9	9.3
Ca	53	40	53	49
Cl	170	200	180	180
SO_4	11	14	12	12
HCO_3	0.28	0.20	0.21	0.21
pH	7.2	7.7	7.7	7.8

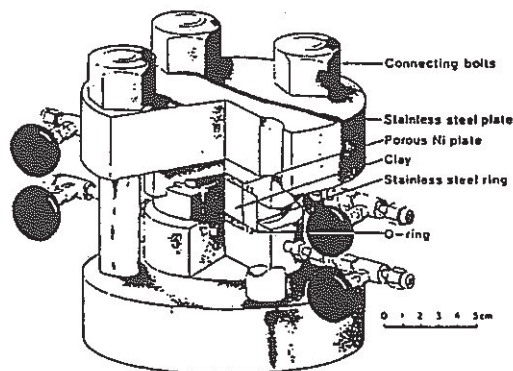
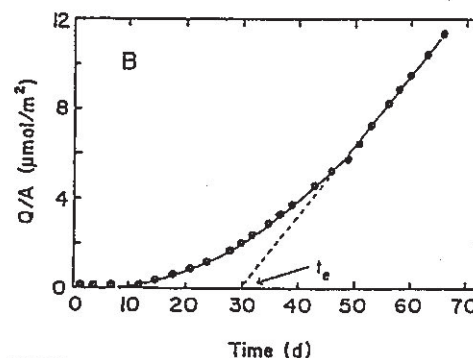
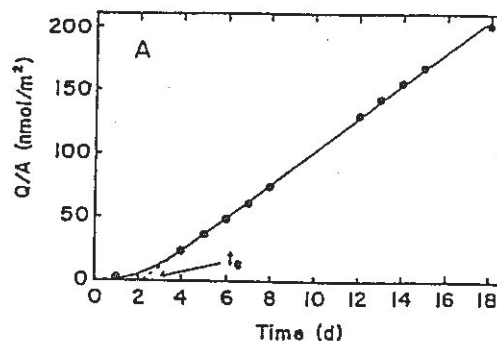


図 12-1 Diagram of the through-diffusion cell.

図 12-2 Cumulative flux from through-diffusion experiments for (A) HTO and (B) Sr^{2+} in Avonlea bentonite at $\rho = 1.25 \text{ Mg/m}^2$; also shown is t_e obtained by extrapolating from the steady-state region of the curve to the time axis.

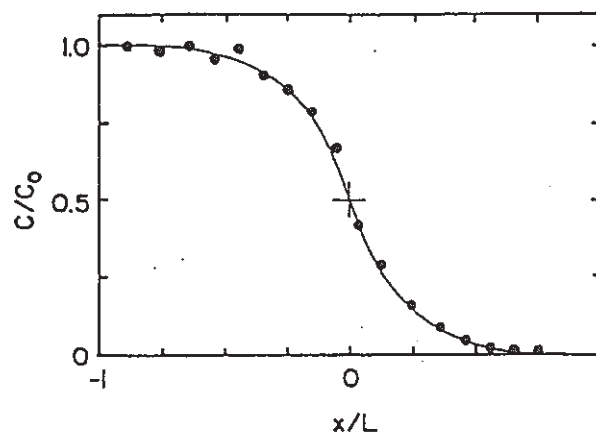


图 12-3 Concentration profile for Sr^{2+} in Avonlea bentonite at $\rho = 1.25 \text{ Mg/m}^3$; solid circles are the experimental data and the line is the best fit curve from Eq. (15).

表 12-3 Diffusion coefficients for HTO and diffusivity factors in compacted clays.

Clay	ρ^1 (Mg/m^3)	D_1 ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	Ψ^1	D_2 ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)
Avonlea	1.25	115 ± 15^2	0.047	190 ± 82
	1.60	83.6 ± 4.6	0.034	210 ± 75
Illite/smectite	1.25	228 ± 17	0.093	150 ± 60
Lake Agassiz	1.25	191 ± 42	0.078	110 ± 24
	1.60	93.6 ± 4.8	0.038	130 ± 30

¹ ρ is the dry bulk density of the clays and Ψ the diffusivity factor for the clays.

² Mean \pm one standard deviation, $n = 3$.

表 12-4 Diffusion and distribution coefficients in compacted clays.

Clay	Diffusant	D_1 ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	D_2 ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	D_3 ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	D_3/D_1	D_4 ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	Calc. D_4 ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	K_d (m^3/mg)
Avonlea	Sr(L) ¹	79 ± 29^4	36	43	0.54	11 ± 1.0	2.0	14 ± 2.1
	Sr(H) ¹	24 ± 12	26	—	—	16 ± 3.5	1.1	—
	Ca	68 ± 41	36	32	0.47	26 ± 3.2	5.6	4.7 ± 0.20
	Na	99 ± 3.4	60	39	0.39	49 ± 24	34	1.0 ± 0.04
	I	12 ± 1.4	91	—	—	140 ± 17	45	0.25 ± 0.014
Illite/smectite	Sr	160 ± 17	70	90	0.56	16 ± 2.0	19	2.5 ± 0.24
	Ca	130 ± 23	71	59	0.45	27 ± 4.8	5.0	11 ± 3.9
	Na	180 ± 12	120	60	0.33	110 ± 50	140	0.25 ± 0.030
	I	57 ± 20	180	—	—	140 ± 3.0	220	0.22 ± 0.010
Lake Agassiz	Sr(L)	140 ± 26	59	81	0.58	23 ± 0.40	14	2.9 ± 0.07
	Sr(H)	23 ± 1.8	29	—	—	18 ± 3.8	5.6	—
	Ca	91 ± 12	59	32	0.35	21 ± 2.0	15	2.8 ± 0.36
	Na	130 ± 7.5	99	31	0.24	66 ± 21	110	0.31 ± 0.010
	I	14 ± 1.5	150	—	—	28 ± 2.1	9.7	12 ± 0.20

¹ Calculated from Eq. 6.

² Measured in batch tests.

³ Sr(L), $\rho = 1.25 \text{ Mg/m}^3$; Sr(H), $\rho = 1.60 \text{ Mg/m}^3$.

⁴ Mean \pm one standard deviation, $n = 3$.

13) 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. 喜多治之、岩井孝幸、中嶋悟。(三井建設、熊谷組、原研) 応用地質、30, p. 26-32 (1989)

(1) 花崗岩、凝灰岩 (表 13-1)

(2) 図 13-1

(3) I^-

(4)

(5) 花崗岩、凝灰岩の間隙水中のヨウ素の拡散係数 (図 13-2、13-3)

(6) 有効拡散係数と有効間隙率との関係 (図 13-4) を求め、岩盤内の拡散モデルを作った (図 13-5)。

表 13-1 花崗岩と凝灰岩の 40mm ϕ \times 30mm 試料の有効間隙率と
間隙水中のヨウ素イオンの有効拡散係数 D_e と rock capacity factor α の値

岩 種	有効間隙率 (%)	D_e (m^2/s)	α (%)
花崗岩	0.77 ± 0.07	1.9×10^{-12}	13
		2.6×10^{-12}	9
凝灰岩	24.6 ± 0.3	5.3×10^{-11}	20
		9.3×10^{-11}	33

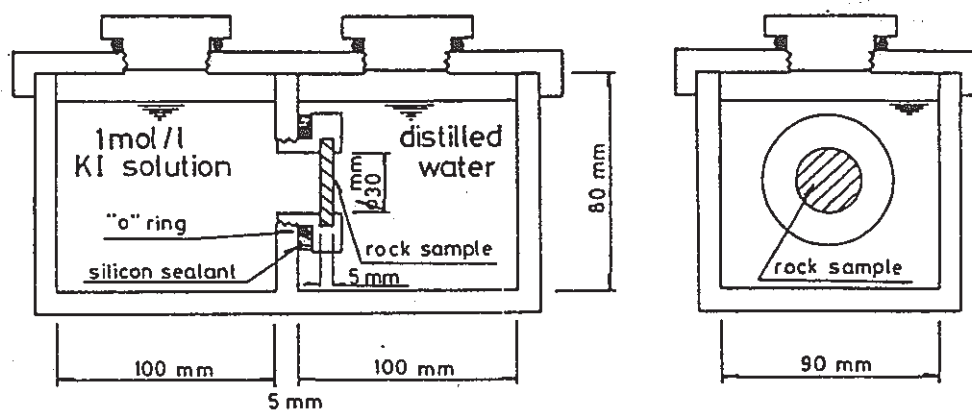


図 13-1 拡散実験セル

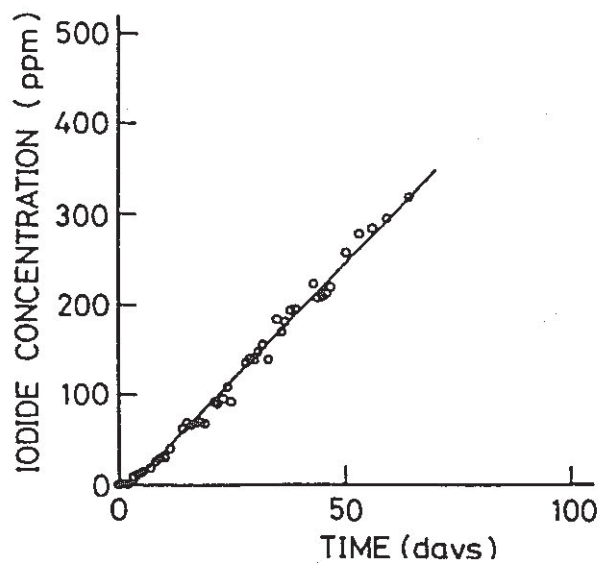


図 13-2 花崗岩間隙水中のヨウ素イオンの拡散
 $D_e = 1.9 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, $\alpha = 0.13$

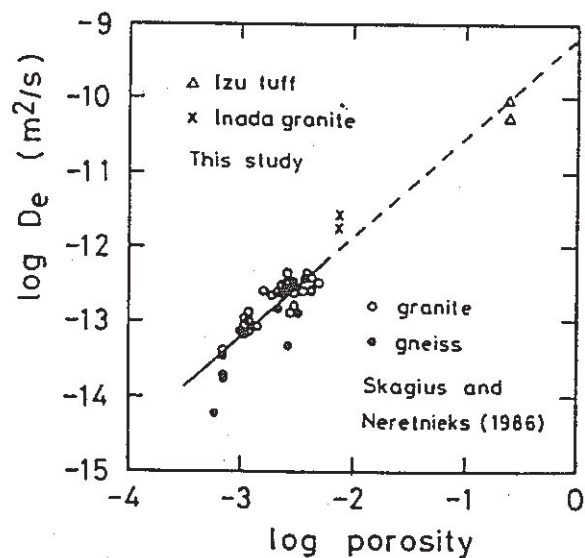


図 13-4 有効拡散係数と有効間隙率との関係

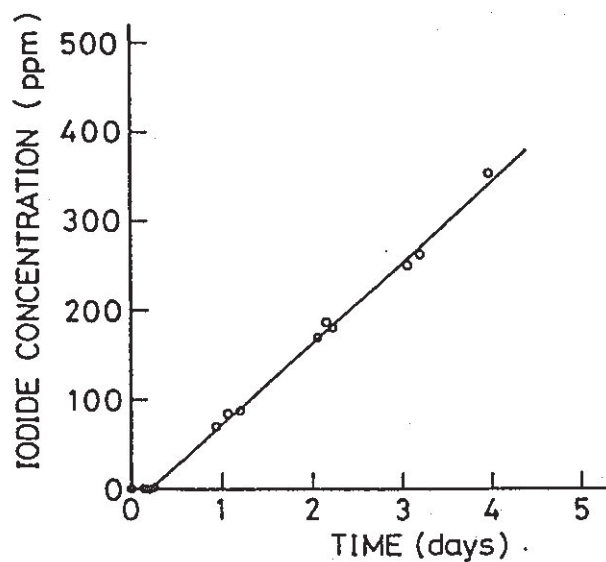


図 13-3 凝灰岩間隙水中のヨウ素イオンの拡散
 $D_e = 5.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, $\alpha = 0.20$

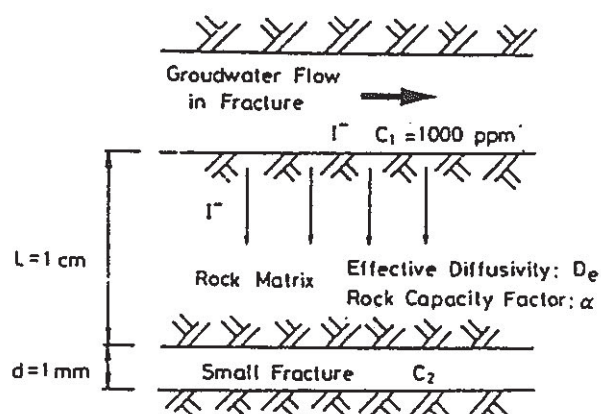


図 13-5 岩盤内小領域でのヨウ素イオンの拡散の模式図
 上方の大きな割れ目を F_1 , 下方の小さな割れ目を F_2 とする。

14) 岩石間隙水中のイオンの拡散と間隙の性質. 西山勝栄、中嶋悟、内田隆 (熊谷組、原研、東大、石油資源開発) 鉱山地質、40, p. 323-336 (1990)

(1) 珪質堆積岩、安山岩、結晶片岩、石灰岩、砂岩ホルンフェルス、花崗岩、凝灰岩

各試料の間隙率および間隙の孔径分布 (表 14-1)

(2) 図 14-1

(3) I^-

(4)

(5) 珪質堆積岩のヨウ素イオンの濃度変化 (図 14-2、図 14-3)、間隙率と有効拡散係数 (図 14-4)、間隙率のうち拡散に寄与する間隙率に対する有効拡散係数 (図 14-5)

(6) 均質な岩石中を拡散のみで移動する場合の拡散距離 (図 14-6)

岩石の保持率からヨウ素イオンはほとんど吸着しないとするこれまでの吸着実験の結果を支持する結果が得られた。

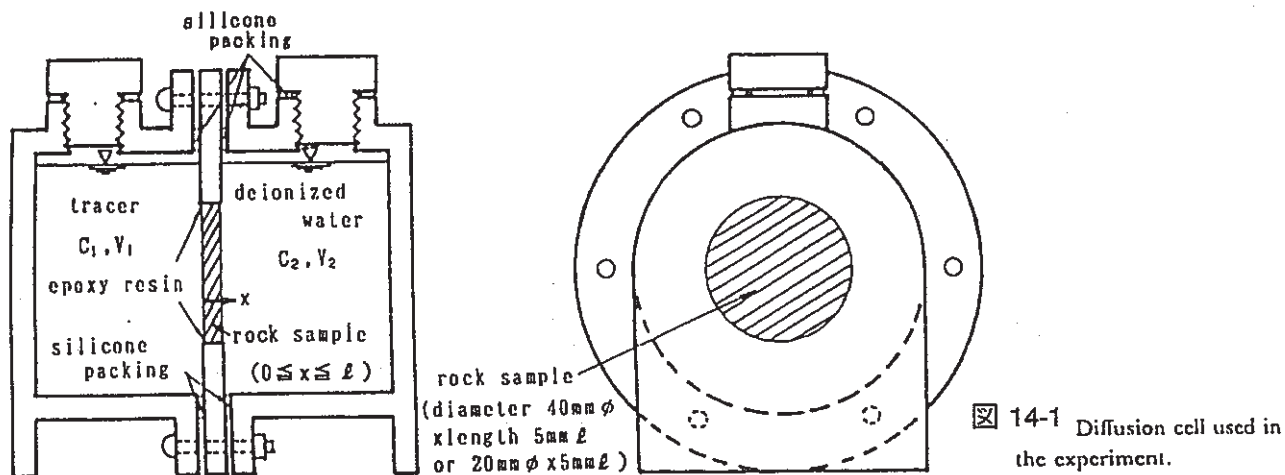
表 14-1 Porosity and pore-size distribution of various rocks measured by the water saturation (ϵ_w) and the mercury intrusion (ϵ_M) method.

rock sample	sampling locality	porosity ϵ (%)		pore size distribution ^{a)}		type ^{b)}
		water saturation ϵ_w	mercury intrusion ϵ_M	pore	median (nm)	
siliceous sedimentary rock- I	Onnagawa	4.3	—	—	—	—
		10.4	6.4	③, ④	7.8	B
		30.7	8.7	③, ④	5.7	B
		30.8	21.6	①, ②	162	A
	Kamanosawa	35.3	4.0	③, ④	16	B
		47.5	38.2	③, ④	8.1	B
andesite- I	Kushikino	3.0	0.6	③, ④	—	B
		12.1	4.1	③, ④	9.4	B
		14.5	8.4	③, ④	13.4	B
schist	Iwaki	0.46	1.0	③, ④	—	B
limestone	Kitaibaraki	0.14	1.6	①, ②	6700	A
sandstone hornfels	Iwaki	0.22	0.34	—	—	—
granite	Inada	0.8	1.9	①②③	1900	A
tuff	Izu	24.6	34.7	①, ②	115	A

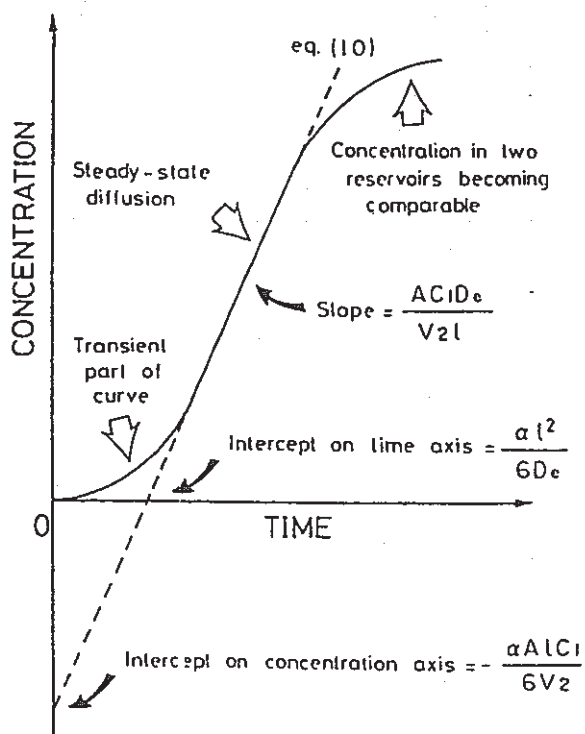
a) ①: micro pore (2.5 μm ~63 nm), ②: intermediate pore (63 nm~25 nm), ③: nano pore (25 nm~5 nm), ④: sub-nano pore (5 nm~)

median: median pore radius (nm)

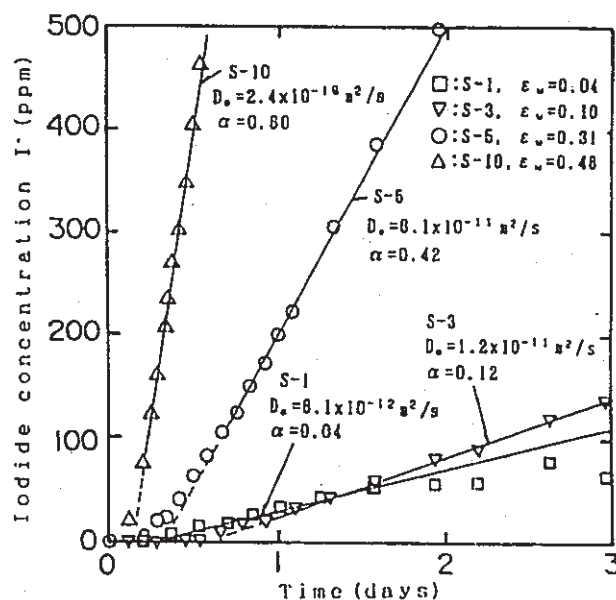
b) Type-A has micro pore, intermediate pore and nano pore.
Type-B has only nano pore and subnano pore.



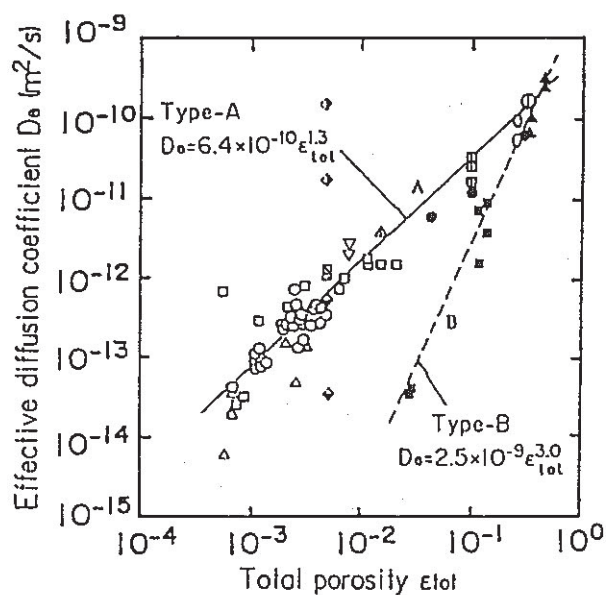
14-1 Diffusion cell used in the experiment.



14-2 Schematic representation of the breakthrough of an ion into the low-concentration reservoir during the diffusion experiment (after LEVER, 1986).

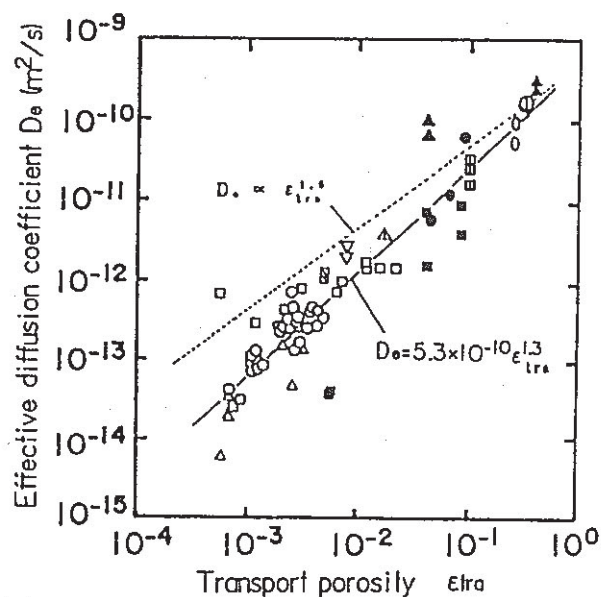


14-3 Concentration versus time plots for the iodide anion diffusion through four water-saturated siliceous sedimentary rocks S-1, S-3, S-5 and S-10 having different porosities ϵ_w of 4, 10, 31, and 48% respectively. The values of effective diffusion coefficient D_e and rock capacity factor α are indicated for each fitted line of the data.



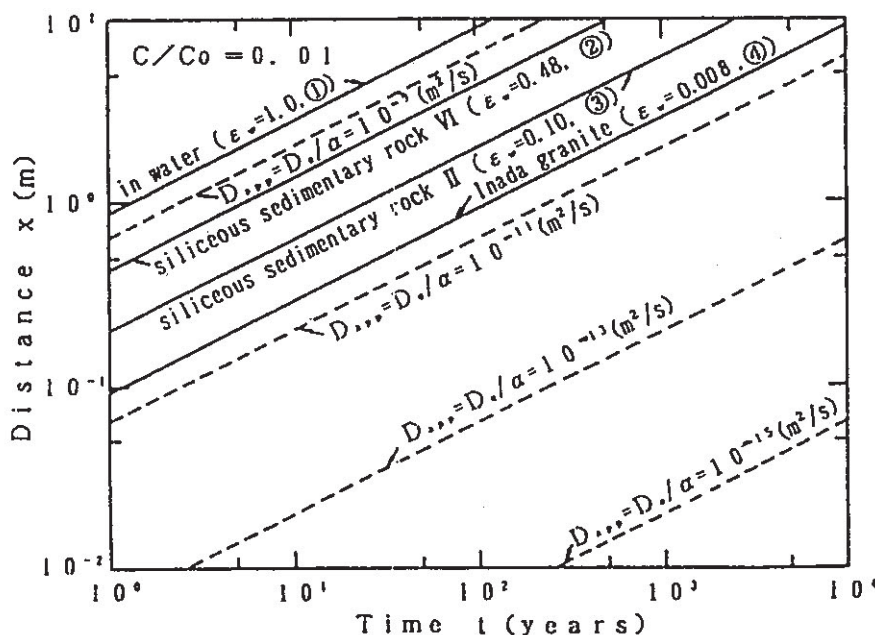
14-4 Correlation between the effective diffusion coefficients D_e of iodide anion and the total porosities ϵ_{tot} (=water saturation porosity ϵ_w) of various rocks.

- ○ : siliceous sedimentary rock from Onnagawa
- ▲ : siliceous sedimentary rock from Kamanosawa
- : andesite from Kushikino
- ◇ : schist from Iwaki whose schistosity is parallel to the diffusion direction.
- ◊ : schist from Iwaki whose schistosity is perpendicular to the diffusion direction.
- △ : limestone from Kitaibaraki
- ▽ : granite from Inada, ○ : tuff from Izu (KITA et al., 1989)
- , △ : granite and gneiss from Sweden (SKAGIUS and NERETNIEKS, 1986)
- , ▢ : sandstone and anhydrite from United Kingdom (BRADBURY et al., 1986)
- : granite from United Kingdom (BRADBURY et al., 1982)



14-5 Correlation between the effective diffusion coefficients D_e of iodide anion and the transport porosities ϵ_{tra} (mainly mercury intrusion porosity ϵ_M) of various rocks.

- , ○ : siliceous sedimentary rock from Onnagawa
- ▲ : siliceous sedimentary rock from Kamanosawa
- : andesite from Kushikino
- △ : limestone from Kitaibaraki
- ▽ : granite from Inada, ○ : tuff from Izu (KITA et al., 1989)
- , △ : granite and gneiss from Sweden (SKAGIUS and NERETNIEKS, 1986)
- , ▢ : sandstone and anhydrite from United Kingdom (BRADBURY et al., 1986)
- : granite from United Kingdom (BRADBURY et al., 1982)



14-6 Diffusion distance (m) versus time (years) plots of the 0.01 concentration contour for the iodide anion diffusion in free water (①) and siliceous sedimentary rock VI ($\epsilon_w = 0.48$, ②), siliceous sedimentary rock II ($\epsilon_w = 0.10$, ③) and Inada granite ($\epsilon_w = 0.008$, ④). The data are calculated by $C/C_0 = 1 - \text{erf}(x/2(D_{app})^{1/2}t)^{1/2}$ and $D_{app} = D_e/\alpha$ by using the experimental data sets of D_e and α for three rocks.

15) Migration of the Fission Products Strontium, Technetium, Iodine and Cesium in

Clay. B. Torstenfelt (Chalmers Univ. Sweden), Radiochim. Acta39, p. 97-104 (1986)

(1) Wyoming Bentonite MX-80, 2,000kg/ m³

(2) 図 15-1

(3) ストロンチウム、テクネチウム、ヨウ素、セシウム (表 15-1) 合成地下水 (表 15-2)

(4) 各種試薬の影響

(5) 分配係数と拡散係数 (表 15-3、表 15-4)

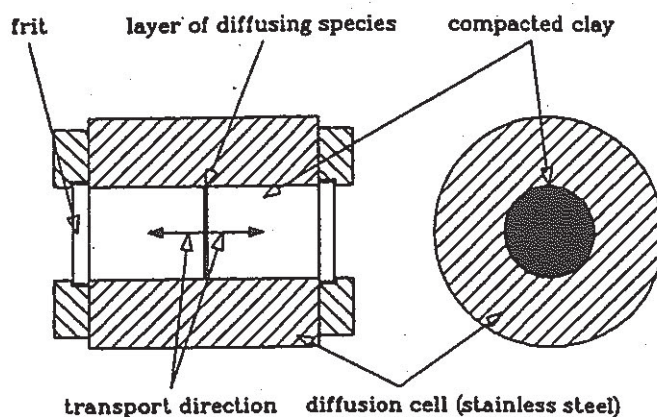
(6) ヨウ素は2種類の拡散機構で拡散する。I⁻、HIO、IO₃⁻などの異なる化学種が存在するか、間隙の孔径の効果に依るものと考えられる。

図 15-1 Schematic view of the diffusion cell (cf., ref. 17)

表 15-1 Studied systems (aqueous phase: artificial groundwater preequilibrated with the clay, cf., Table 2)

Diffusing species	Solid phase
⁸⁵ Sr	Bentonite ^a
⁹⁹ Tc	Bentonite
⁹⁹ Tc	Bentonite + 0.5% Fe(s)
⁹⁹ Tc	Bentonite/Bentonite + 0.5% Fe(s) ^b
¹²⁵ I	Bentonite
¹²⁵ I	Bentonite + 0.5% Fe(s)
¹²⁵ I	Bentonite + 1% Fe(s)
¹²⁵ I	Bentonite + 1% KMnO ₄
¹²⁵ I	Bentonite + 0.5% Fe(s) + 1% Chalcopyrite/ pyrite
¹²⁵ I	Bentonite + 0.5% Fe(s) + 1% Cinnabar
¹²⁵ I	Bentonite + 0.5% Fe(s) + 1% PbO
¹²⁵ I	Bentonite + 1% Fe(s)/Bentonite + 1% KMnO ₄ ^b
¹²⁵ I	Bentonite/Bentonite + 1% KMnO ₄ ^b
¹³⁴ Cs	Bentonite

^a. Wyoming bentonite, MX-80; density: 2000 kg/m³.^b One type in each half-cell.

表 15-2 . Composition of the aqueous phase (pH 8.8–9.0)

Cation	ppm	Anion	ppm
K ⁺	11	Cl ⁻	132
Na ⁺	670	NO ₃ ⁻	6.8
Ca ²⁺	6.6	SO ₄ ²⁻	870
Mg ²⁺	1.7		

表 15-3 Distribution coefficients [20–22] and measured diffusivities in bentonite (density of the clay = 2000 kg/m³)

Element	$\log C_i^a$	Time (d)	K_d^b (m ³ /kg)	D_a (m ² /s)	D^c (m ² /s)
Sr	-12.3	50	2.9	2.0×10^{-11}	—
Tc	-5.8	69	0.0	1.2×10^{-12}	—
Tc ^d	-5.8	70	0.05	1.5×10^{-13}	3.5×10^{-11}
Tc ^e	-5.8	218	0.05	8.4×10^{-14} (Fe) 6.7×10^{-13} (no Fe)	2.0×10^{-11}
Cs	-11.4	53	1.4	2.4×10^{-12}	—

^a C_i = Number of moles initially added.^b For a total nuclide concentration of 10^{-9} M.^c Evaluated from Eq. (3).^d 0.5% Fe(s) in the clay.^e 0.5% Fe(s) in part of the clay.表 15-4 Distribution coefficients [23] and measured diffusivities for iodine in bentonite (init. amount of iodine = 1.8×10^{-13} moles; density = 2000 kg/m³).

Additive	Time (d)	K_d^a (m ³ /kg)	$(D_a)_{fast}$ (m ² /s)	$(D_a)_{slow}$ (m ² /s)	D^b (m ² /s)
—	157	0.001	2.6×10^{-12}	2.4×10^{-13}	1.4×10^{-12}
—	218	0.001	1.2×10^{-12}	1.1×10^{-13}	6.2×10^{-13}
0.5% Fe(s)	194	0.001	1.9×10^{-12}	1.7×10^{-13}	7.4×10^{-13}
1% Fe(s)	213	0.001	1.2×10^{-12}	7.2×10^{-14}	4.1×10^{-13}
1% KMnO ₄	210	0.001	1.3×10^{-12}	1.3×10^{-13}	7.4×10^{-13}
1% KMnO ₄ ^c	213		1.1×10^{-12}	7.5×10^{-14} (KMnO ₄)	
			1.5×10^{-12}	1.5×10^{-13} (no KMnO ₄)	
1% KMnO ₄ /1% Fe ^d	225		1.4×10^{-12}	8.0×10^{-14} (KMnO ₄)	
			1.1×10^{-12}	5.3×10^{-14} (Fe(s))	
0.5% Fe + 1% Chalcopryrite	225	0.001	1.0×10^{-12}	9.6×10^{-14}	5.4×10^{-13}
0.5% Fe + 1% Cinnabar	226	0.8	1.4×10^{-12}	2.6×10^{-14}	1.5×10^{-12}
0.5% Fe + 1% PbO	224	0.6	1.3×10^{-12}	4.4×10^{-14}	2.5×10^{-12}

^a For a total nuclide concentration of 10^{-9} M.^b Evaluated from Eq. (3) using $(D_a)_{slow}$.^c In half of the clay.^d Each in separate halves of the clay.

16) Diffusion of Nickel, Strontium, Iodine, Cesium and Americium in Loosely

Compacted Bentonite at High pH. B. Christiansen, B. Torstenfelt (Chalmers Univ., Sweden), Radiochim. Acta 44/45 p. 219-223 (1988)

- (1) Sardinian Bentonite (GEKO/QI)、 $1.1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
- (2) 図 16-1
- (3) ニッケル、ストロンチウム、ヨウ素、セシウム、アメリシウム
- (4) 高pH (ポルトランドセメントの間隙水) (表 16-1)
- (5) 拡散 8 日目でのヨウ素の濃度分布 (図 16-2)、高い pH での拡散係数 (表 16-2)
- (6) ヨウ素について、前の論文とは異なる結果が得られた。これは比重が小さく間隙の体積が大きいので、ヨウ素は立体的な障害を受けやすいからである。

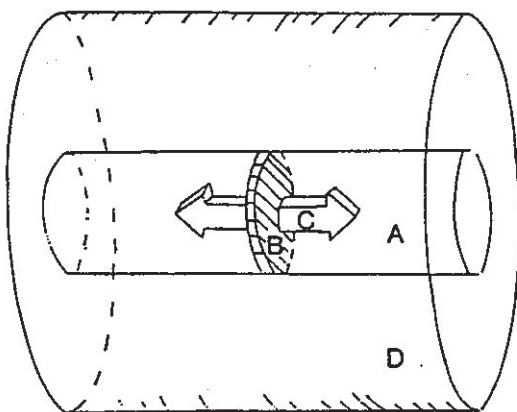


図 16-1 .. Schematic view of the diffusion cell (cf., ref. 17)
A = Compacted bentonite; B = Layer containing the radionuclide source; C = Diffusion direction; D = Sample holder of stainless

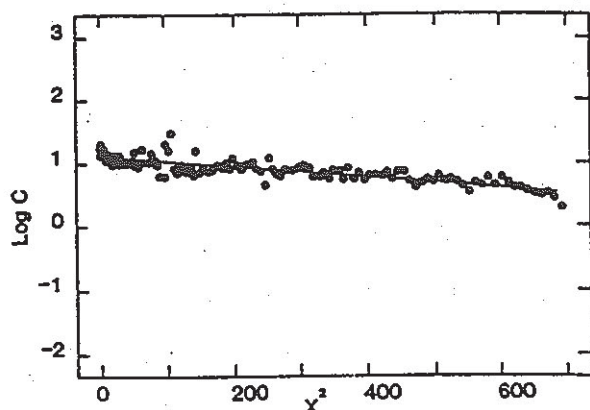


図 16-2 Diffusion of iodine in loosely compacted bentonite. Diffusion time = 8 days. (C = concentration in cpm/mm³, X = distance in mm².)

表 16-1 . Composition of the artificial pore water (pH 13.3)

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻
mg/l (ppm)	1600	6300	40	400
mM	70	16	1	4

表 16-2 Measured diffusivities in bentonite (density of air-dried clay = 1100 kg/m³) in contact with concrete pore water (pH 13.3)

Element	Diffusion time (d)	Apparent diffusivity, D_a (m²/s)
Ni	71	7.749×10^{-13}
		$9.601 \times 10^{-13}^a$
Sr	49	2.348×10^{-13}
		5.806×10^{-13}
I	8	1.809×10^{-10}
Cs	43	1.253×10^{-11}
Am	36	2.742×10^{-14}

^a Less than 5% of the total amount of the diffusing species.

4.4.2 放射性廃棄物中のヨウ素の化学形についての報告

- 17) Leaching of Composites of Cement with the Radioactive Waste Forms Strontium Powellite and Iodine Sodalite at 90 °C. M.W. Barnes, D.M. Roy, L.D. Wakeley (Pennsylvania State Univ.) Int. Symp. on Ceramics in Nuclear Waste Management p. 406-412 (1984)

核廃棄物の安定性についての研究の一部である。活性シリカとともに使われるポルトランドセメントやアルミナセメントの混合物として使われるストロチウム powellite (SrMoO_4)、ヨウ素ソーダライト ($\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{I}_2$) の 90 °C での加速された浸出を研究した。セメントはどちらも室温で 60 °C、相対湿度 95% で固めるか、150 °C で暖めながら圧力をかける方法の 2 つの方法で作った。

浸出液が廃棄物を通過する様な処分場での緊迫した状況を表わしているから、Soxhlet 浸出実験をした。ヨウ素ソーダライトからの浸出はセメントのつくりかたに依らなかった。ストロチウム powellite の浸出の割合はポルトランドセメントとして 60 °C で固めたものがいくぶん低い。浸出機構は溶出あるいは溶出と化学反応によるものであった。ヨウ素ソーダライト中のナトリウムは例外で拡散によって浸出していることがわかった。

- 18) Iodine Waste Forms : Calcium Aluminate Hydrate Analogues. D.R. Brown, M.W. Grutzeck (Pennsylvania State Univ.) Mat. Res. Symp. Proc. 44, p. 911-918 (1985)

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{CaI}_2 - \text{H}_2\text{O}$ の過剰に水がある場合の平衡状態の相の関係を室温で種々の薬品を使った水和を使って確立した。最終メンバーである Ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) および tetracalcium aluminate monosulfate-12-hydrate ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) とヨウ素置換した類似相を出発物質として過剰のヨウ素をふやしながらか成した。ヨウ素置換した Ettringite はヨウ素置換した 1 硫酸塩がすでにできているにもかかわらず不安定であることがわかった。SEM、湿式の化学処理、IR、X 線回折から、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ であることがわかった。このヨウ素置換した相 “AFm” を含むセメントのペレットを改良型 MCC-1 の浸出テストにかけた。普通の浸出の割合はポルトランドセメント III に閉じ込めた AgI とくらべてかなり高いけれども、ポルトランドセメント中の $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 、 $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ とほとんど等しい。ヨウ素の浸出度はセメント中のヨウ素ソーダライトにつ

いて知られているのとはほぼ等しい。拡散は基本的な機構で最初の3日を過ぎると、浸出の主要なものとなる事が示された。

Ettringite : $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ドイツライン地方の Ettringen 付近の変成石灰岩質含有物の空隙の中に産出。

- 19) The Potential Effectness of Mercury Minerals in Decreasing the Level of Iodine-129 in a Nuclear Fuel Waste Disposal Vault. D.W. Oscarson, H.G. Miller, R.L. Watson (AECL, Canada) Nuclear and Chemical Waste Management, 6, p. 151-157 (1986)

水銀はある条件のもとでは少しずつ溶ける相を形成する。だから水銀鉱物は溶液から ^{129}I を選択的に除去するため、核燃料の廃棄物貯蔵施設内で粘土を基にした緩衝材に加えるものの候補と示唆されている。 HgS 、粘土（ベントナイトまたはカオリナイト）合成地下水または脱イオン水、蒸留水を含む酸化系では I^- の濃度を 10^{-6} mol/l まで低くする事がいられている。X線回折から Hg_2I_2 ができていて、 I^- のレベルを制御している。 10^{-6} 以下であると、 I^- はすべて $\text{HgI}_2^0(\text{aq})$ の形成に使われ、 HgI の固体はできない。ベントナイトは HgI の系にはわずかの効果しか持たないし、カオリナイトはほとんど影響しない。水銀の系の理論計算から、酸化的条件で Cl^- 、 Br^- がそれぞれ ~ 1 と 0.01 mol/l （Canadian Shieldの深層地下水の典型的な値）のレベルでは $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ は I^- の濃度を 10^{-5} 以下に減らすことができないことがわかった、何故なら、 Hg_2Cl_2 と Hg_2Br_2 はひじょうに安定であるから。ただし、実験室的には合成深層地下水SGW中では Cl^- は濃度が低く（ 0.18 mol/l ） Br^- は全然含まれていないから、 $\text{Hg}_2\text{I}_2(\text{s})$ は I^- のレベルを 10^{-5} mol/l にすることが可能である。さらに、 Hg-I 鉱物は還元からゆるい酸化条件では安定でない。カナダの処分場では ^{129}I の最大レベルは $10^{-3.5}\text{ mol/l}$ 以下である。この研究の結果 Hg 鉱物は溶液から ^{129}I を除去するためにCanadian Shieldの貯蔵施設の緩衝材として加えるのは有効でない。

- 20) A Review of Methods for Immobilizing Iodine-129 Arising from a Nuclear Fuel Recycle Plant, with Emphasis on Waste-form Chemistry. P. Taylor. AECL-10163 (1990)

種々の廃棄物形について溶解度、溶解速度を調査した。溶解度から最もよさそうなものは AgI （あるいは $\text{AgI}+\text{AgCl}$ ）と $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ の組み合わせである。しかし、これらは稀少な金属、 Ag 、 Bi を使っており、資源の問題も重要である。また実

際には化学的制限、つまり還元性で溶解することと、陰イオン置換を受けやすいことがあり、その結果、処分場の選択に特別の注意が必要になる。

もっと豊富にある材料を用いる廃棄物で、溶解度が大きいことは安定ヨウ素の同位体希釈で補償されることもあるであろう。

候補になる廃棄物形で放射線耐性はあまり注目されていないが、化学的安定性よりも重要ではないが、ハロゲン化銀やそれより程度は少ないがハロゲン化ビスマスは光感受性があることが知られているので、放射線は還元による溶解や分解を促進するかもしれないので、詳細な研究が必要である。

理想的な処分条件（低温で、固体の溶解量が少ない還元的でな地下水）では処分場周辺濃度がヨウ化銀やビスマスのヨウ素酸化物の濃度がそれぞれ 10^{-6} から 10^{-8} mol/dm⁻³ と 10^{-4} から 10^{-5} mol/dm⁻³ に限定されているであろう。しかし、実際には放出量がこれより多いことも起こりうる。

ヨウ素ソーダライトのようなシリケートからの放出は熱力学的制限よりも動的なものである。完全に評価するにはもっと浸出などのデータが必要である。

再処理の廃棄物形に対するよい処分環境は使用済み燃料の処分場とは異なる。上述したように、低温ではヨウ素の溶出量の少ないので、処分場の水が低温で還元的でない方がよい。そういった環境は使用済み燃料の処分場で遭遇するような還元的で塩分濃度の濃い塩水より、ヨウ化銀またはヨウ化ビスマスには適した環境となるはずである。それぞれの処分場を完全に分離した方が説得力をもつことではあるが、高レベル廃棄物処分場またはその周辺における浅層の処分場がヨウ素を固定化する廃棄物形には適当であろう。

4.5 まとめ

一般に、ヨウ素や炭素のようにアニオンとなる核種は、緩衝材に吸着されにくいと言われているが、拡散遅延が期待できる緩衝材について調査を行った結果、以下の事が明らかとなった。

- ① 緩衝材中の拡散を遅延する方法には、炭素やヨウ素と反応して不溶性沈澱を作る方法があるが、還元雰囲気中で溶解する問題が残る。
- ② 緩衝材中に無機イオン交換体のようなものを添加し、イオン交換により拡散を遅らせる方法もある。

- ③ 高圧密ベントナイト中では陰イオンはイオン排斥により、拡散速度がカチオンより低下すると言われている。
- ④ 有機物を含む粘土は含まない粘土に較べて拡散速度が極端に低下することから、有機物とヨウ素のなんらかの相互作用が考えられている。

5. ヨウ素等のハロゲン元素胚胎地層の調査・検討

国内に存在するヨウ素胚胎地層について地下水中のヨウ素の化学形態や地層構造などを調査し、ヨウ素が閉じ込められている原因について検討を行なった。また、海外においても高塩水地層が存在することからそれに関わる文献等の調査を行なった。

5.1 茂原地区のヨウ素胚胎地層に関する調査

房総半島に位置する茂原地区は水溶性天然ガス田が存在し、古くから利用されていたが、昭和になって天然ガスと共に噴出するかん水中に高濃度のヨウ素が含まれていることが発見されて、よう度工業が興った。現在では全世界の供給量の50%以上をこの地区で生産している程盛んである。ヨウ素は図5-1に示すような手法で地下水を汲み上げて工場に送り、イオン交換法やブローイングアウト法によって回収し、濃縮、精製工程などを経て商品としている。

さて、ヨウ素を含む地層は、図5-2に示すように、上総層群と呼ばれる30～240万年前の比較的新しい地層である。これらの地層は茂原地区に特異なものではなく、図5-3に示すように、南関東一円に存在するものである。たとえば、九十九里浜沿岸で飯岡と鶴原の地質断面図は、図5-4のように堆積盆地となっており、上総層群と呼ばれるヨウ素を含む地層は梅が瀬層から勝浦層までである。また、上総層群が露頭となっている鶴原付近には井戸が存在しないことから予想されるように、上総層群の露頭ではガスが放出されて残っていないためである。上総層群を詳細に見ると図5-5のように砂層や泥岩層が交互に重なりあって存在してそれぞれの層にガスやヨウ素を含むかん水が存在していることがわかる。これらのかん水は地層構造や泥岩層の影響で拡散が遅延した化石海水と考えられている。

ヨウ素の起源については福田ら²¹⁾がかん水の組成分析をおこなって検討している。Priceら(1970)によれば、生物が繁殖した環境によってヨウ素-塩素比は決っていると言う。たとえば、内浅海帯($I^-/Cl^- \times 10^3$) < 3.50、外浅海帯 3.5～5.00、半深海帯 > 5.00としている。ここで、かん水の分析結果を表5-1に示すように、茂原付近のものは5.50以上が多い。これは、半深海の堆積物に由来するが、続成作用に伴うヨウ素-塩素比の変化も考慮している。また、狛ら²²⁾はかん水の有機炭素-全窒素の比から南関東ガス田の堆積物は陸源物質が混入した海成起源物質と結論している。以上のように、ヨウ素の起源は、生物は特定されていないが、海成生物の遺骸としてよいだろう。

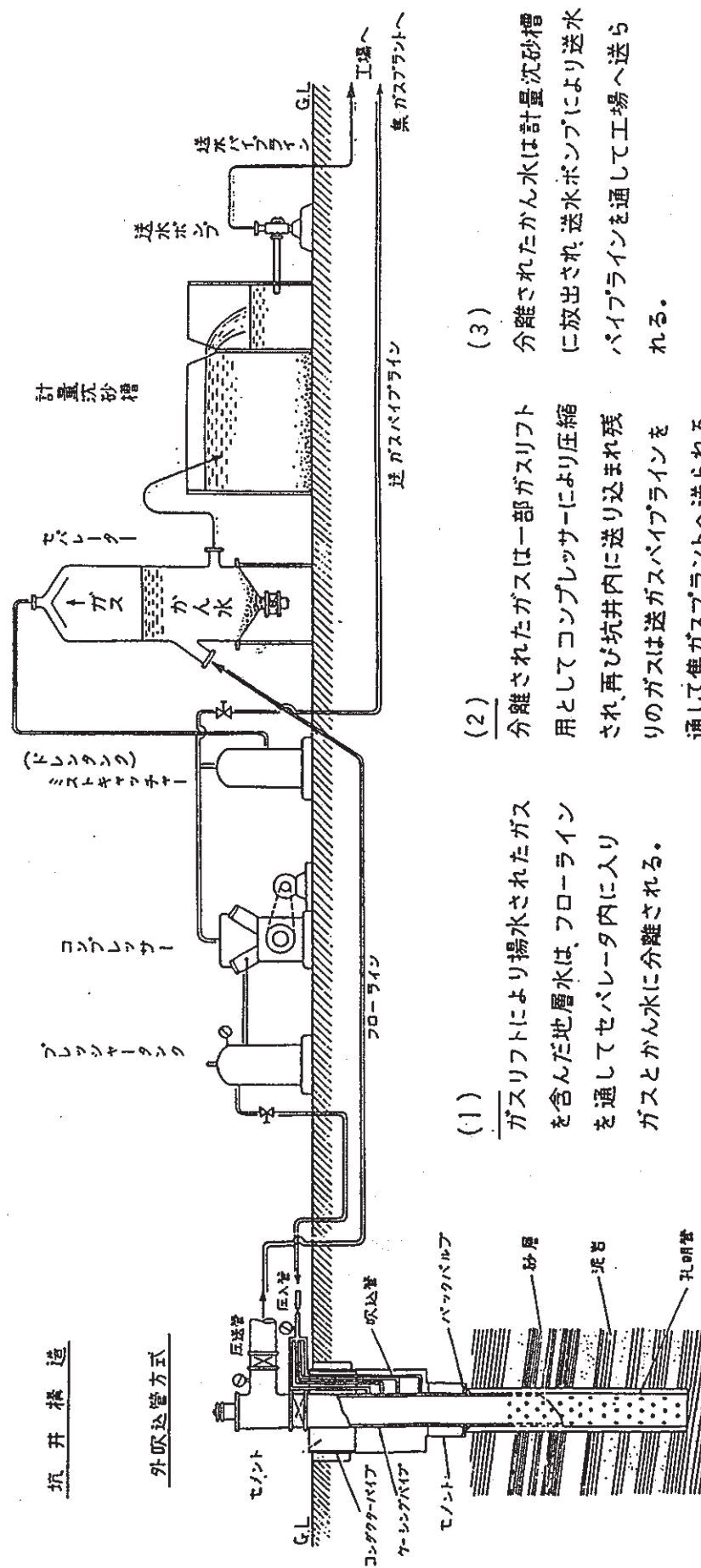
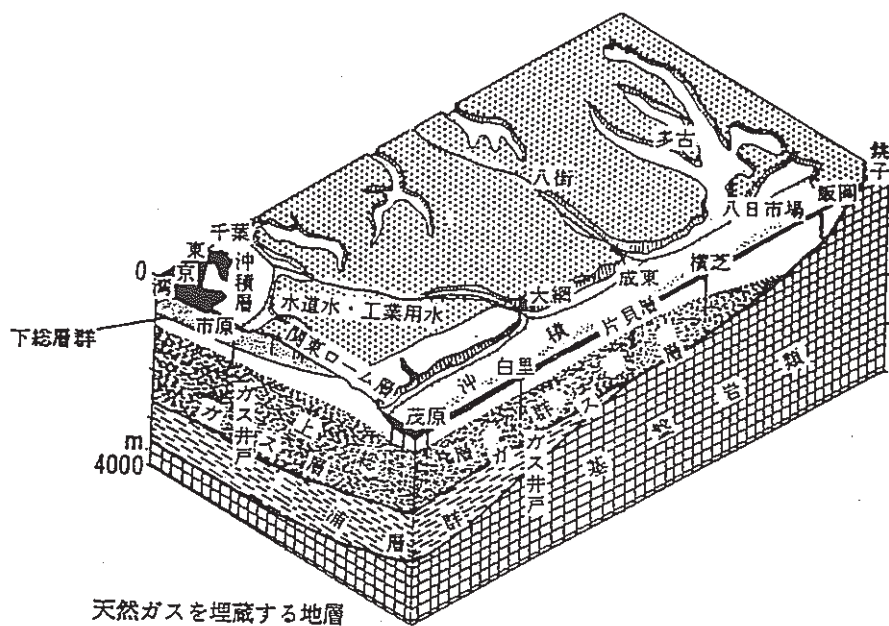


図 5-1 水溶性ガス鉱山施設概要図 (採収施設構成)



上総層群の上限	30万年前	
国本層の中部	70万年前	
梅が瀬・大田代両層の境界	90万年前	平均130万年前
大原層の中部	190万年前	
上総層群の下限	<240万年前	

図 5-2 天然ガスを埋蔵する地層断面図

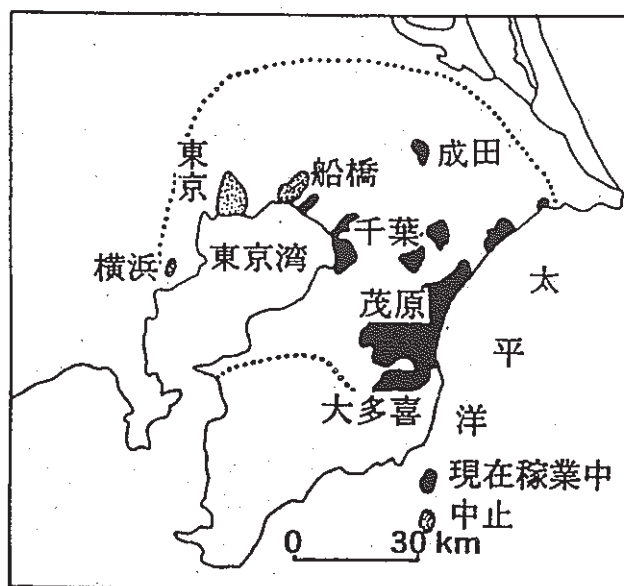


図 5-3 天然ガスを埋蔵する地層分布図

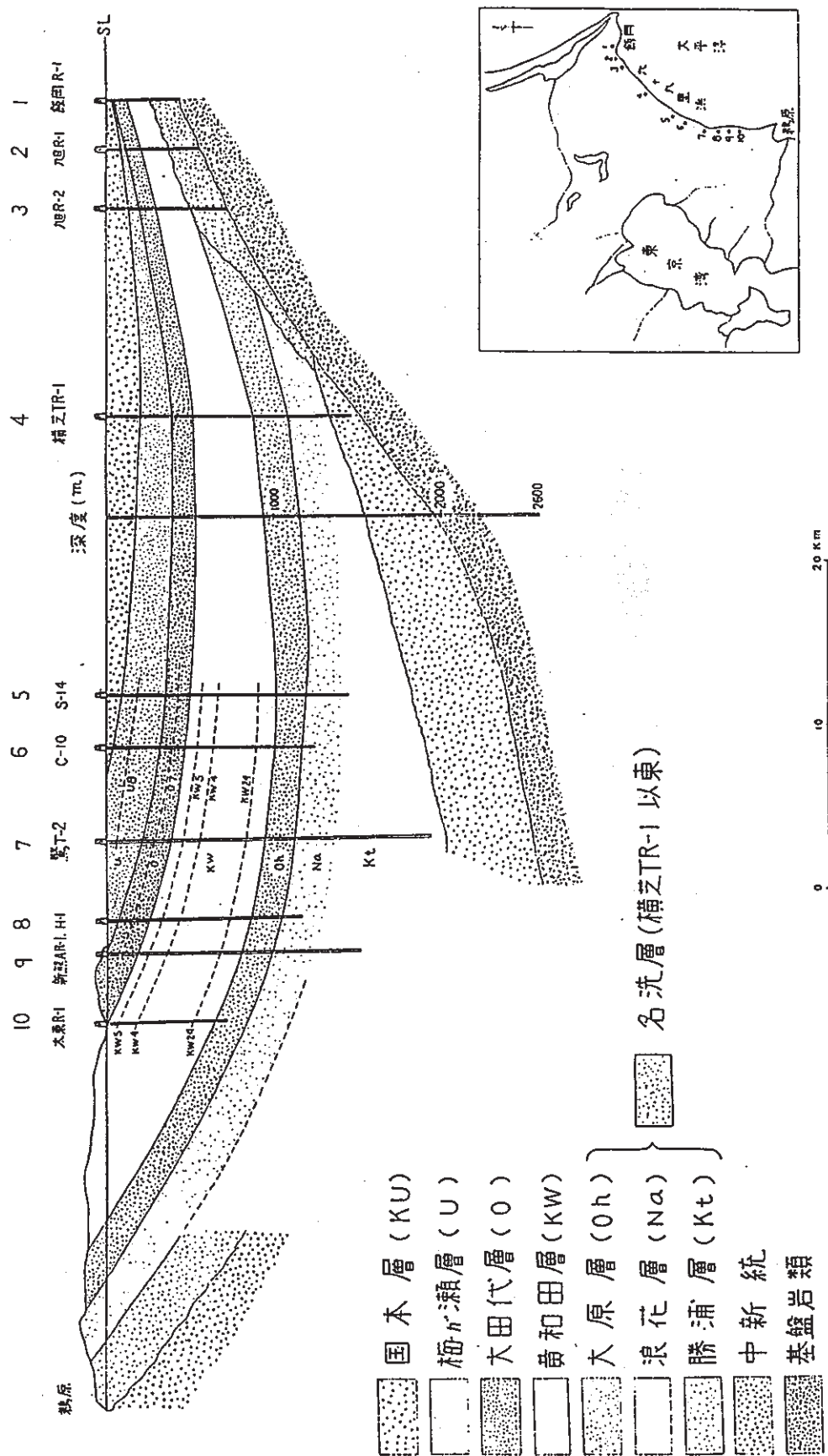


図 5-4 鷺原-太東-新熊-鷺-白子-白里-飯岡間の地質断面図

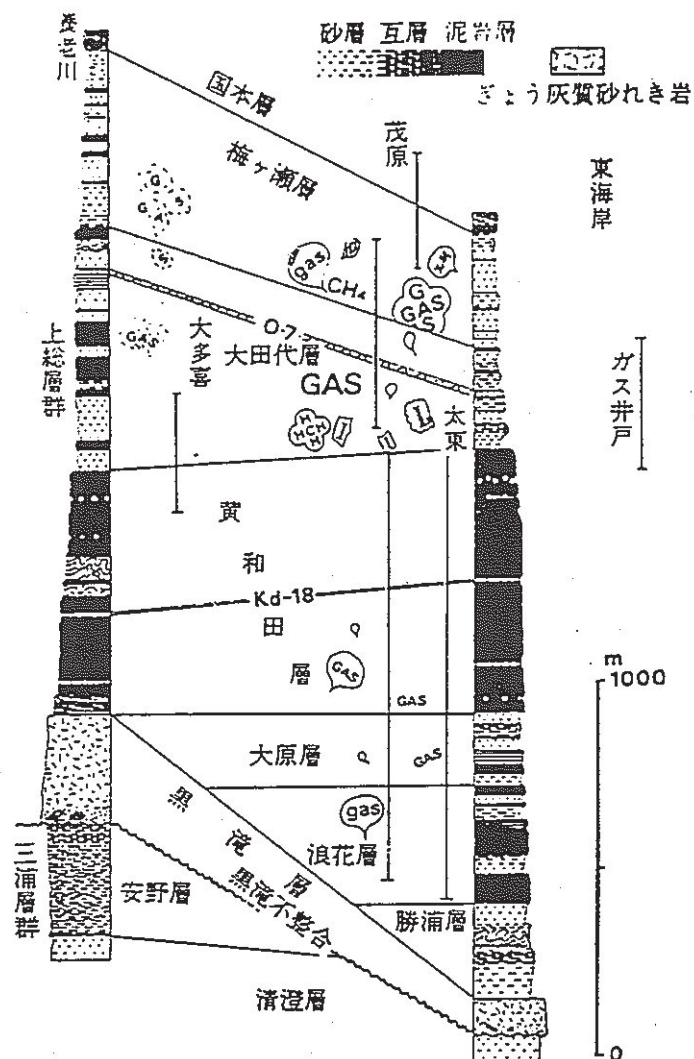


図 5-5 養老川と東海岸の地層の比較

表 5-1 The averaged contents of Cl^- , Br^- , I^- , Ca^{2+} , and Mg^{2+} in some areal groups of brines accompanied with natural gas in the Kujūkuri gas field (contents: mg/l)

Area	Res.	Cl^-	Br^-	I^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Br^{-*}	I^{-*}	I^-/Cl^-	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$
Mobara	mU-IU	14,640	103.2	85.5	147	378	140.1	116.1	5.84	0.389
	U-uO	16,430	114.1	96.8	176	452	138.4	117.1	5.89	0.389
	IU-IO	17,620	129.9	112.0	196	473	146.5	126.3	6.36	0.384
	K	18,360	135.9	127.0	187	487	147.1	137.5	6.92	0.384
Ōtaki	IO-uK	13,330	117.5	103.5	122	275	175.2	154.3	7.76	0.444
	K	16,440	135.8	116.2	144	329	164.2	140.5	7.07	0.438
	uK-Oh	17,330	126.2	112.1	190	317	144.7	128.6	6.47	0.599
	K-N or Kt	19,540	147.7	119.3	268	354	150.2	121.3	5.74	0.757
Kuniyoshi	K	17,460	131.7	134.3	157	401	149.9	152.9	7.69	0.392
Taitō	mK-Oh	17,460	134.0	109.7	153	425	152.5	124.9	6.28	0.286
Ichinomiya	K	16,790	125.7	104.3	131	459	148.8	123.5	6.21	0.285
Tōgane	O-K	19,180	123.3	101.5	175	564	127.8	105.2	5.29	0.310
Yokoshiba	O-Oh	19,410	122.7	84.5	219	534	125.6	86.5	4.35	0.410
Sōsa	U-Oh	18,370	112.1	74.3	143	681	121.5	80.4	4.04	0.210
Asahi	U-Kt	17,100	180.3	53.3	302	496	93.3	61.9	3.11	0.609

- Notes: 1. Reservoir N: Namihana Formation
 2. Br^{-*} and I^{-*} are the Br^- and I^- contents calculated so that the chlorosities (Cl^-) are equal to that in the normal sea water of 35‰ in salinity.
 3. I^-/Cl^- : $\text{I}^-/\text{Cl}^- \times 10^3$ (iodine-chlorine ratio)
 4. The averaged contents are based on ISOMURA (1967).

生物の遺骸であるヨウ素が拡散せずに、現在まで保存された理由は福田の地下水の考察が参考になる³⁾。NaCl、NaBr、NaIの拡散定数 ($10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) は、25℃においてそれぞれ1.612、1.627、1.616であって、いずれもほとんど等しい。更に、 CH_4 のそれも2.2 (15℃)であって、これらがかん水中存在した場合、拡散によってどれか一つが特異的に失われることはないと考えている。このような観点にたって、新潟ガス田の塩素イオン濃度の垂直分布 (図5-6) をみると、0～1,000mでは海水より Cl^- 濃度が低く、天水と

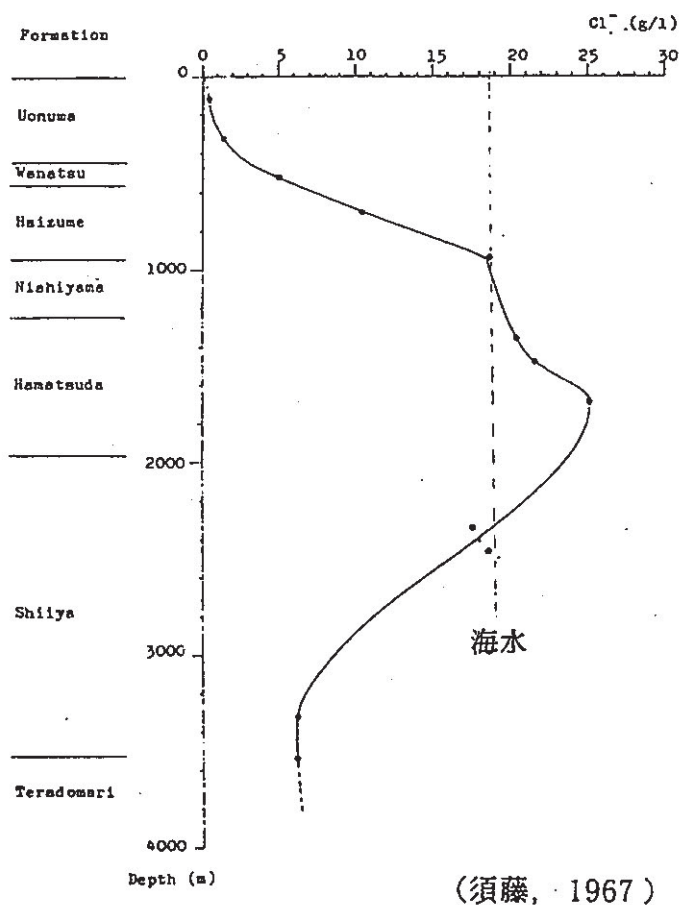


図 5-6 東新潟ガス田における Cl^- 濃度の垂直分布

の拡散が起こっている。1,000～2,500mの海水より高い Cl^- 濃度の範囲では、圧密によりイオン半径の大きい Cl^- が取り残されたと考えている。このような所ではイオン半径がより大きなヨウ素は濃縮される可能性が高い。一方、2,500～4,000m Cl^- 濃度は海水中より低下している。これは、粘土鉱物や有機物中の水が圧密の進行とともにかん水中に押し出されたためと考えている。このような領域ではヨウ素濃度も低下するだろう。即ち、高塩水領域を除けば、ヨウ素－塩素比はいずれの深さでも一定になるはずである。千葉、新

潟、沖縄の地域毎のかん水の分析結果を表 5-2 に示す。それぞれヨウ素濃度と塩素濃度には相関のあることがわかり、古い地層である沖縄や新潟ではヨウ素濃度が低く、天水との拡散が進行したと考えられる。一方、非常に新しい地層である千葉の上総層群ではヨウ素濃度が高く、塩素イオンも海水に近い。以上のことから、上総層群でヨウ素が保持されている主たる原因は地層が新しく天水による拡散が十分に行われていないことおよび堆積盆地の地層構造や泥岩層の存在で海水や天水が侵入しにくかったためと考えられる。また、火山活動に伴う変成作用のなかったことも挙げられる。

局所的な作用としては、有機物へのヨウ素の吸着や高圧密下でのフィルトレーションも考えられ、今後検討すべき課題である。

表 5-2 国内水溶性ガス田ガス・かん水分析表

地域名		千				葉*1		宮崎*2	新潟*3		沖縄*4	
地区名		板 沢		一 宮		白 子	真 亀	佐土原	西蒲原, 内野	那 覇		
仕上げ層		Kd	Oh, Nm, Kt	Kd	Oh, Nm Kt	Kd, Oh Nm, Kt	Kd, Oh Nm, Kt	Sa, U	G5	G6		
ガ	坑井名	R-2 ^b	ER-2	H-3	AR-1	NR-2	NR-2	H-2	R-1	R-8	那覇2号井	
	分析年月日	S58.9.5	S58.11.1	S58.11.1	S58.9.5	S58.8.11	S58.8.11	S51.11				
	分 析 値 (%)	CH ₄	97.66	98.35	98.20	98.16	98.32	97.40	97.74	95.0	93.7	87.13
		CO ₂	2.22	1.37	1.32	1.41	1.30	2.46	0.71	4.8	2.2	0.23
N ₂		0.08	0.23	0.41	0.37	0.31	0.13	1.25	0.1	3.5	11.73	
ス	(%) O ₂	0.03	0.03	0.06	0.04	0.05	検出†	0.19	0.1	0.6	0.87	
	坑井名	R-2 ^b	ER-2	H-3	AR-1	NR-2	NR-2	H-2	8B-1	11B-1	那覇2号井	
	分析年月日	S58.6.16	S58.6.16	S58.6.16	S58.6.16	S58.6.16	S58.6.16	S58.3	S41.5.19	S41.5.19		
	分 析 値	PH	7.66	7.64	7.87	7.65	7.81	7.53	7.45	7.4	7.4	7.37
Cl ⁻ (g/l)		15.4	19.7	14.2	18.4	19.6	19.6	17.01	14.5	18.3	11.5	18.98
Na ⁺ (g/l)		11.8	14.1	9.2	12.5	12.3	12.7	9.6	7.8	9.1	7.0	10.56
I ⁻ (mg/l)		107.5	109.7	86.2	101.3	104.8	99.7	62.0	45.8	32.9	30.2	0.005~0.05
Br ⁻ (mg/l)		108.0	59.5	67.7	120.1	114.2	58.7	103	103.3	131.5		65
HCO ₃ ⁻ (mg/l)		1433	744	1187	778	831	1113	304			113	130
CO ₃ ²⁻		検出†	検出†	55.6	検出†	検出†	検出†					
SO ₄ ²⁻		trace	検出†	2.5	検出†	検出†	検出†				1.0	2650
K ⁺		548	315	429	469	428	363	90	430	500	62	380
Ca ²⁺ (mg/l)		152	295	95.8	269	265	228	584	370	426	496	400
Mg ²⁺ (mg/l)		423	325	316	283	404	443	233	642	689	58.6	1270
Fe(total)(mg/l)		1.3	2.3	1.1	2.0	2.2	2.2	2.8	0.1	2.7	8.4	0.002
NH ₄ ⁺ (mg/l)	293	258	225	225	271	287	120			7.5		
水	COD(mg/l)	51.7	44.1	62.9	43.9	43.3	46.0					
	KMnO ₄ (mg/l)	207.0	176.5	251.6	175.7	173.2	183.9				36.7	

※ Kd : 黄田層 (上総層群)
 Oh : 大 原層 (上総層群)
 Nm : 浪 花層 (上総層群)
 Kt : 勝 浦層 (上総層群)
 Sa : 佐土原層 (宮崎層群)
 U : 瓜生野層 (宮崎層群)
 G₅ : G₅層 (洪積層・魚沼層群)
 G₆ : G₆層 (灰 爪 層)

参考文献

- *1: 千葉県地下水溶性天然ガス適正採取技術調査報告書 (東京通商産業局, 千葉天然ガス技術委員会, 1985)
 *2: 宮崎県佐土原地区における水溶性天然ガス採取に係わる調査報告書 (九州通商産業局, 天然ガス技術委員会, 1990)
 *3: 天然ガス—調査と資源— (金原, 本島, 石和田, 1958, 朝倉書店)
 : 油田及びガス田かん水のリチウム及びヒ素含量とその地球化学的意義 (野口, 森崎, 1970)
 *4: 那覇2号井自噴 (第5次沖縄天然ガス調査講師団, 1969)
 *5: 石油鉱業便覧 (石油技術協会, 1983)

5.2 かん水中のヨウ素の化学形態分析

水溶性天然ガス田のかん水に含まれるヨウ素が特異な化学形態によりかん水中に保存されているという可能性について検討するために、茂原地区天然ガスかん水の性状調査を行った。

平成6年12月15日に日本天然瓦斯興業株式会社 M-10番井戸（深さ約 1,000m）で 1 リットルの褐色ポリビンに採水した。採水時の $E_h = -40\text{mV/SHE}$ 、冷暗所に保存して翌日測定した $\text{pH}=7.69$ であった。各井戸の組成分析データは日本天然瓦斯興業の分析では表 5-3 のようになっており、平成6年6月の M-10番井戸のヨウ素濃度は 110ppm であった。

表 5-3 日本天然瓦斯興業各井戸のかん水分析データ

坑井番号	Br (mg/l)	I (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Cl (g/l)	Ca/Mg	I/Cl	備 考
M-6	44	31.3	46	98	6.4	0.47	4.89	平成6年6月測定
M-7	97	76.2	118	245	12.8	0.48	5.95	〃
M-9	137	113.2	202	375	17.4	0.54	6.51	〃
M-10	134	110.3	195	360	16.9	0.54	6.53	〃
M-8	132	105.6	184	351	16.5	0.52	6.40	平成6年7月測定
M-15	139	112.7	196	317	17.0	0.62	6.63	〃
NRH-1	151	112.3	259	318	19.1	0.81	5.88	〃
NRH-2	137	91.3	293	265	18.9	1.11	4.83	〃
M-11	136	111.4	197	360	17.3	0.55	6.44	平成6年8月測定
M-12	137	112.3	191	360	17.0	0.53	6.61	〃
NRH-3	141	109.4	241	313	17.9	0.77	6.11	〃
羽貫総合	131	99.2	221	288	16.7	0.77	5.94	〃
小林総合	136	114.7	200	370	17.4	0.54	6.59	平成6年9月測定
NR-4	137	106.4	283	386	19.4	0.73	5.48	〃
K-1	147	123.1	178	551	19.3	0.32	6.38	〃
DH-3	132	65.6	291	325	18.7	0.90	3.51	〃

5.2.1 全ヨウ素濃度

ICP の波長 178nm で全ヨウ素濃度を測定した。

測定装置：島津 ICPS-1000III

標準液の調製：イオン強度をかん水に合わせるために、表 5-3 に従い、 Cl^- や Br^- も加えて調製した。1,000ppm I^- 溶液 1 リットル ($\text{NaI} = 1.181\text{g} + \text{NaCl} = 27.86\text{g} + \text{NaBr} = 0.17\text{g}$) を基準液とし、適宜希釈して用いた。また、希釈液にも当然 ($\text{NaCl} = 27.86\text{g} + \text{NaBr} = 0.17\text{g}$) / l の溶液を用いた。

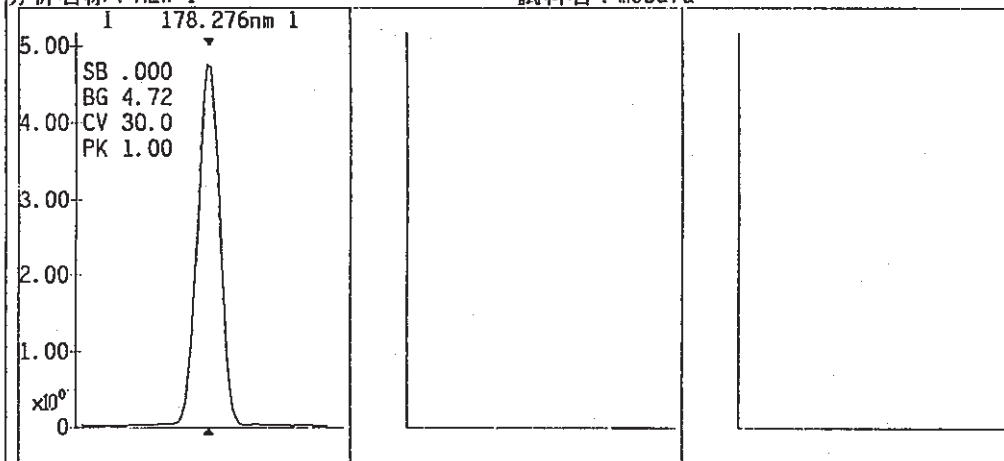
200ppm までの検量線を図 5-7 に示すように、模擬海水中でも直線性がよいことが確認された。

かん水をそのまま測定した結果、全ヨウ素濃度は 109ppm であった。これは日本天然瓦斯興業の分析結果とほぼ一致している。

試料名 : mobara

元素 波長nm -BGnm +BGnm 補正値 RG値 -BG値 +BG値 S/B値 CV値
I 178.276 .00000.00000 4.7160 4.7160 4.7160 4.7160 .00000 29.988

分析処理 (検量線法) 分析
11-トマップ 12 試料 13 選択 14 次元素 15 データ 16 拡大 17 単位 18 9 印字 10
分析名称: HLW I 試料名: mobara



Fキーで処理を選択してください。

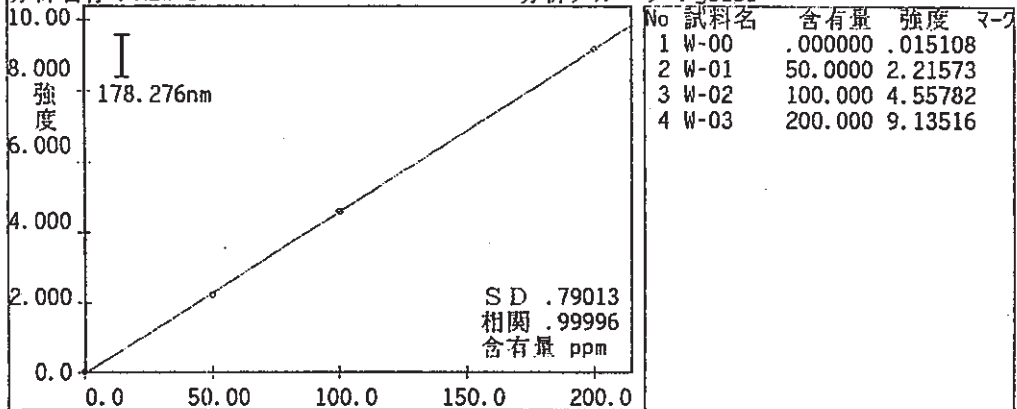
11 終了

12 SB値

13 印字

WL178.276 WD-47 ATT 90 PD 62 AD 4.9 1995-01-09 15:06

分析処理 (検量線法) 分析
11-トマップ 12 次数 13 次元素 14 前元素 15 データ 16 拡大 17 単位 18 9 印字 10
分析名称: HLW I 分析グループ: youso



次数 a b c d
1 2.18673E+1 4.47309E-1 含有量=al³+bl²+cl+d I=強度

処理を選択してください。

11 終了

WL178.276 WD-47 ATT 90 PD 62 AD 4.9 1995-01-09 15:08

図 5-7 ICP によるヨウ素分析波長と標準液検量線

5.2.2 I⁻イオン濃度分析

ヨウ素イオンのみに感度があるヨウ素イオン電極法を用いて分析した。本分析の注意点は電極の感度がイオン強度に大きく影響されるので、試料のイオン強度と校正溶液のイオン強度を一致させる必要がある。また、出力が対数となるので誤差が大きくなる傾向がある。そこで、溶液の温度を一致させることも正確な測定値を得る上で重要である。

測定装置：東亜電波 IM-5S、ヨウ素イオン電極

標準液の調製：上記と同様の模擬海水を用い、1,000ppm と 10ppm で校正した。

標準液と試料の水温の差に注意して 2 回測定した結果 105ppm、110ppm であった。即ち、かん水中のヨウ素の大部分はヨウ素イオンと判断できた。

5.2.3 その他の分析

a. IO₃⁻イオンのチェック

ヨウ素でんぷん反応で IO₃⁻イオンのチェックを行ったが、検出されなかった。

方法：かん水 10 ml に 2 ml の 0.1M KI 溶液と 2 ml の 0.1M H₂SO₄ 溶液を加え、更に 30 ml の蒸留水を加えた試料にでんぷん溶液を数滴加えて振とうしたが、青紫色が認められなかった。



ヨウ素でんぷん反応 (I₂ : 青紫色)

b. 揮発性有機物の分析

25 ml のかん水を 1.0 l の真空瓶に取り、揮発成分を蒸発させたのち、空気で常圧に戻し、その気相成分をガスクロマトグラフィー (FID 検出器) で分析した。クロマトグラムを図 5-8 に示す。その結果、メタンと思われる成分が少量存在するが、CH₃I や C₂H₅I のような低沸点のヨウ素化合物は含まれていないことが確認された。

c. 有機成分の分析

かん水に含まれる全有機成分は TOC 計で有機成分と無機成分に分けて分析することができる。結果を下記に示すように、メタン以外の高沸点の有機成分を多く含むことおよび、炭酸イオンまたは重炭酸イオンの様な無機炭素も含まれることが明らかとなった。

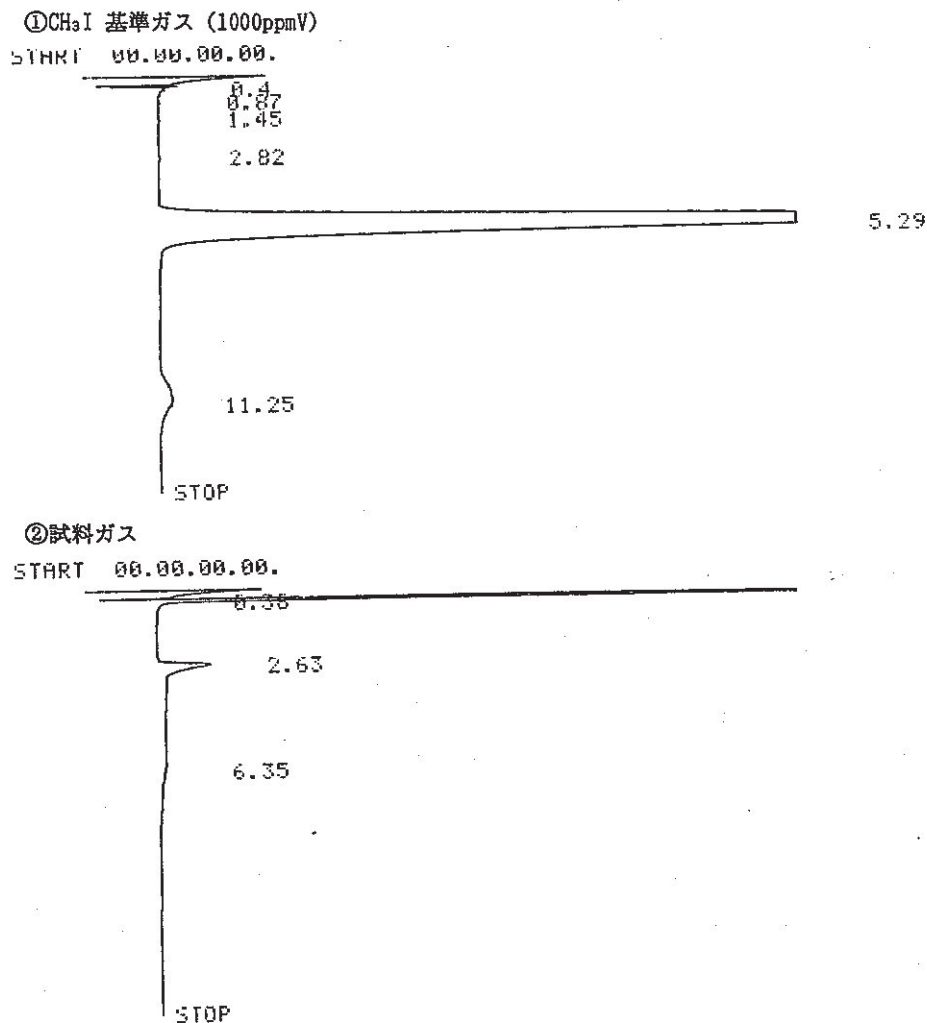


図 5-8 かん水中の揮発性有機物の分析

方法：試料25mlを1000mlの真空瓶に取り、常圧に戻して気相をFIDで分析した。

分析条件：N₂キャリアー 50ml/min., ホットカラム 2m, Temp. 150℃

測定装置：島津 TOC-5000

結果：Inorganic Carbon 170ppm (1.4×10^{-2} mol/ℓ)

Organic Carbon 109ppm (9.1×10^{-3} mol/ℓ)

5.2.4 検 討

かん水中の大部分のヨウ素はI⁻イオンであり、前節のヨウ素胚胎地層の調査でも述べたように、かん水中のヨウ素はその地層構造によって拡散が遅延されたと考えた方が無難である。ただし、有機物もかなり含まれていることから、これらとの間になんらかの相互作用を否定することはできない。

5.3 高塩水地層に関する調査

カナダ楕状地深部の塩水の存在は鉾山事業のため以前より知られている (Lane, 1914)。この知識は最近の5年でカナダ核燃料廃棄物管理計画 (CNFWMP, Dixon & Rosinger, 1984) のための調査研究により広まっている。カナダ原子力公社 (Atomic Energy of Canada Limited, AECL) が推進する本計画は、1km を超える地下深部までの地下水経路と化学的知見を確認するためカナダ楕状地における火成岩および高度変成岩型の水質地質学と水質地球科学の詳細な研究を含む。この情報は、生物圏への放射性核種の漏洩を防ぎ、または遅延させる多重バリアシステムによる核燃料廃棄物の閉じ込め実現性の評価のために用いられる予定である。表面への放射性核種輸送の最も慨然性の高いメカニズムは移動している地下水への溶解もしくは浮遊である。したがって、現存する自然の賦存状態 (例えば鉾山) の観察とボーリング孔及び下降孔試料採取システムを用いた未攪乱岩石層の評価の両方により深成岩中地下水の流れの特徴を把握し、理解する事が必要である。

本計画の第一部では、Waterloo 大学地球科学部の研究者は CNFWMP を通じてカナダ楕状地内の鉾山における塩水の賦存状態と化学を調査するための支援を獲得した。これらの結果は、結晶性岩石中塩水の主要元素の化学 (Frape et al, 1984) とこれら塩水の同位体組成並びに起源 (Fritz & Frape, 1982, McNutt et al, 1984) を形成している。最近、この研究は (1) 北西オンタリオにおける塩水の表面放出 (“moose licks” 鹿が塩水をなめに来る所、ムースリック) の調査と (2) 観察された塩水組成の性質をより正確に決定するための酸化還元電位と塩水中鉾物の溶解度の測定へと拡張された (Frape & Fritz, 1985)。

計画の第二部はマニトバ州にある AECL ホワイトシェル原子力研究所 (WNRE) または研究所と契約した研究者によって行われた。掘削孔は楕状地の4カ所の深成岩層を約1kmの深度まで掘られた (図5-9)。掘削には種々の方法が用いられ、長期モニタリングの目的のため多重レベル圧密システム (表5-4) を用いて行われた。この方法は、下降孔ポンプ又はワイヤーポンベ試料採集器を用いた化学分析のためのサンプリングおよび水圧ヘッド測定のための離散地層へのアクセスを可能にする。

本報告は、表5-4に記載した4カ所の調査地域の水化学を特徴づける上で得た結果を述べ、そのデータをカナダ楕状地の鉾山と他の国々の深成岩から得られた結果と比較したものである。

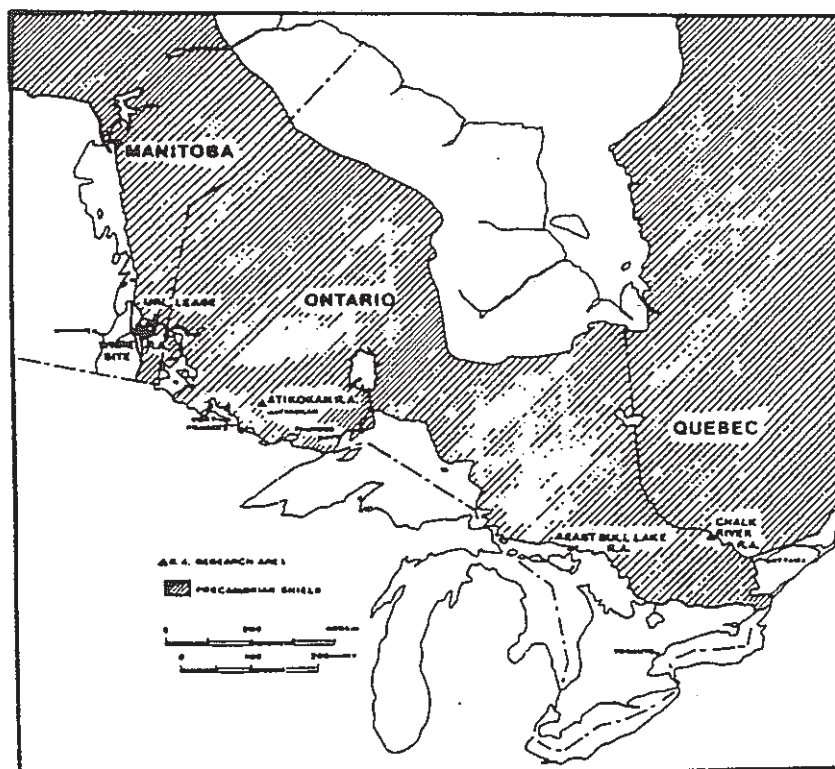
表 5-4

Research area and borehole characteristics forming part of the hydrogeological work in the Canadian Nuclear Fuel Waste Management Program.

Research Area	Rock Type	Designation	Number of Holes	Diameter and Type	Max Depth (m)	Completion System
Chalk River, Ont.	Quartz monzonite gneiss	FS	15	165 → 152 mm apd	100	multi-level pvc casing + Westbay
		CR	21		610	
East Bull Lake, Massey, Ont.	Layered gabbro/anorthosite	P	14	150 mm apd	100	none Westbay
		EBL	4	76 mm dd	875	
Eye-Dashwa Lakes, Atikokan, Ont.	Granite	FL	21	76 mm dd	40	water-table piezometer
		ML	16	76 mm dd	70	multi-level pvc casing
		ATK	8	76 mm dd	1050	PIP/Westbay
		B	33	76 mm dd	15	slotted well/ piezometer
		B	10	155 mm apd	50	multi-level pvc casing
Whiteshell (WN)/ Underground Research Laboratory (URL) Lac du Bonnet, Man.	Granite	M	14	155 mm apd	400	multi-level pvc casing
		URL	11	76 mm dd	1090	Westbay
		WN	10	76 mm dd + 152 mm apd	1000	Westbay + multi-level pvc casing

dd = diamond drilled borehole
 apd = air percussion drilled borehole
 PIP = pressure inflated packer

图 5-9 Location of research areas in plutonic rocks on the Canadian Shield.



5.3.1 研究地域の水質地質学

表 5-4 に掲げた研究地域で調査した 4 カ所の深成岩準表面の水質地質学は大部分主な準水平／垂直破碎帯に支配されている。加えて幾つかの地域が少なくとも一方側で主要な構造的又は層位学的特徴（例えば、断層、岩脈、古生代の表土等）でつながっている。個々の地域の主要な特性は以下にまとめた。

5.3.2 オンタリオ州チョークリバー

チョークリバー研究地域（図 5-9）はカナダ楯状地のグレンビル構造域内オタワの北西約 200km に位置している。この地域は岩石学上、構造上複雑である。床岩は、多数の輝緑岩及びペグマタイト岩脈を含むモンゾニ岩質正片麻岩とメタ斑レイ岩から主に成っている。それは主な地域的断層帯（オタワ－ボネツチェ地溝系）がこの地域を通して北西方向に突き抜けており非常に破碎が進んでいる。洪積世氷河作用起源もしくは湖水起源の鉱物の表層鉱床は一般に厚さ 3m 以下で、しばしば床岩の露頭を伴っている。方解石がチョークリバー研究域の最もありふれた破碎充填鉱物である（Bottomley et al, 1984a）。

チョークリバー研究域の水質地質学は、主に垂直及び準水平方向の破碎の網目で支配されている。これらの多くは、透水性であり、掘削孔ポンピングとトレーサ試験中に内部が結合している（Raven et al, 1984）。大部分のチョークリバー掘削孔は地質学的又は水理学的調査のために作られたものである。一つの掘削孔 CR-13 は特に水質地球科学的特徴調査のために空気衝撃法で穿孔された（Bottomley et al, 1984a）。ここに記載したチョークリバー片麻岩の結果は、この掘削孔での測定によるものである。メタ斑レイ岩（深度 400m 以上）中の地下水試料採取は、トリチウムに富む水の存在と低水理学的伝導度によって妨害を受けた。他の全ての研究域で見いだされた高い全溶存固体（TDS）水の存在はチョークリバー研究域では確認されなかった。

5.3.3 イーストブル湖研究域

イーストブル湖研究域はオンタリオ州マッセイ（図 5-9）の近くにあり、カナダ楯状地のスペリオール構造帯に近接している。グレンビル構造帯は南東 80km にある。イーストブル深成岩は研究域の中心部分を占めており、少なくとも 25 億年前に生成した花崗岩を含む、太古代岩石を覆うヒューロンスーパー群と同時代のものである。細長い深成

岩は種々の斑レイ岩と2種類の斑レイ岩岩脈から成っている。最近の穿孔によれば、深成岩は深さ約760mで、下部には花崗岩質閃緑岩がある。

この地域の主な地球化学的野外研究はこの岩体内の破碎充填物質の同定と年代学的解釈及び深さ850mまでの地下水化学の特性調査を集中的に行った。破碎充填鉱物は全ての深さでイーストブル湖斑レイ岩に富んでいる。これらは、分壊層及び破碎帯のじゃ紋岩およびより小規模破碎帯と周辺の水酸化酸化鉄、粘土、方解石、濁フッ石などの種々の低温鉱物を含む（McCrank et al, 1984、Kamineni、私信）。イーストブル湖の水質地質学研究が深さ800m、中心の2×2km台地の斑レイ岩岩体における地下水流を確認するために試みられた。

より深い穿孔のうち2本が、深さ約200mと400mに顕著な高水理伝導性破碎帯を含むことが分かった。開放破碎帯が深度775mまでにあり、400m以下にも高水理伝導性が存在する可能性を示唆している。利用できるデータによれば、これら穿孔中には再供給条件が存在するかもしれない。

イーストブル湖の地下水の水質地質学及び水質化学的性質調査は現在続けられており、予備的データのみ本論文に含めた。

5.3.4 アティコカン、アイーダッシュワ湖

この研究地域は、北西オンタリオのアイーダッシュワ湖花崗岩深成岩体上に中心がある（図5-9）。深成岩体は25億年前のものであり、カナダ楕状地のスペリオール構造帯内にある。花崗岩は、Lac du Bonnetの底盤より破碎が進んでおり、2次鉱物を多く含み深度1kmまでの破碎帯を充填している。破碎帯と充填鉱物の関係、及び相対年代は詳細にStone & Kamineni（1982）によって述べられている。長さ1,200mまでの穿孔で観察された傾斜破碎帯はこの地域の地下水水質地質学を制御しているように見える。南東へのバートレイ断層とスティーブロック鉄鉱山、同じく南東への深さ350mのオープンピットの存在は、疑いなく水質地質学に影響を与えている。とはいえ、調査地域の水流系への影響は明らかではない。

5.3.5 ホワイトシエル研究域

マニトバ州Lac du Bonnet近くのホワイトシエル（WN）及び地下研究所（URL）地域は、花崗岩底盤の西部に位置しており、ホワイトシエル研究域の一部である（図5-

9、5-10)。底盤は25億年前のものであり、カナダ楕状地のスペリオール構造帯内にある。ピンク及び灰色花崗岩がWN/URLで見いだされ、200m以下では灰色花崗岩が優勢である。全ての深さで高温鉱物から低温鉱物にわたる2次鉱物が見られる。WN/URL地域の底盤は比較的攪乱を受けていない。これら地域は、部分的に垂直に近い破砕で結合している。一帯の位置と相対透水性は図5-11に示した。

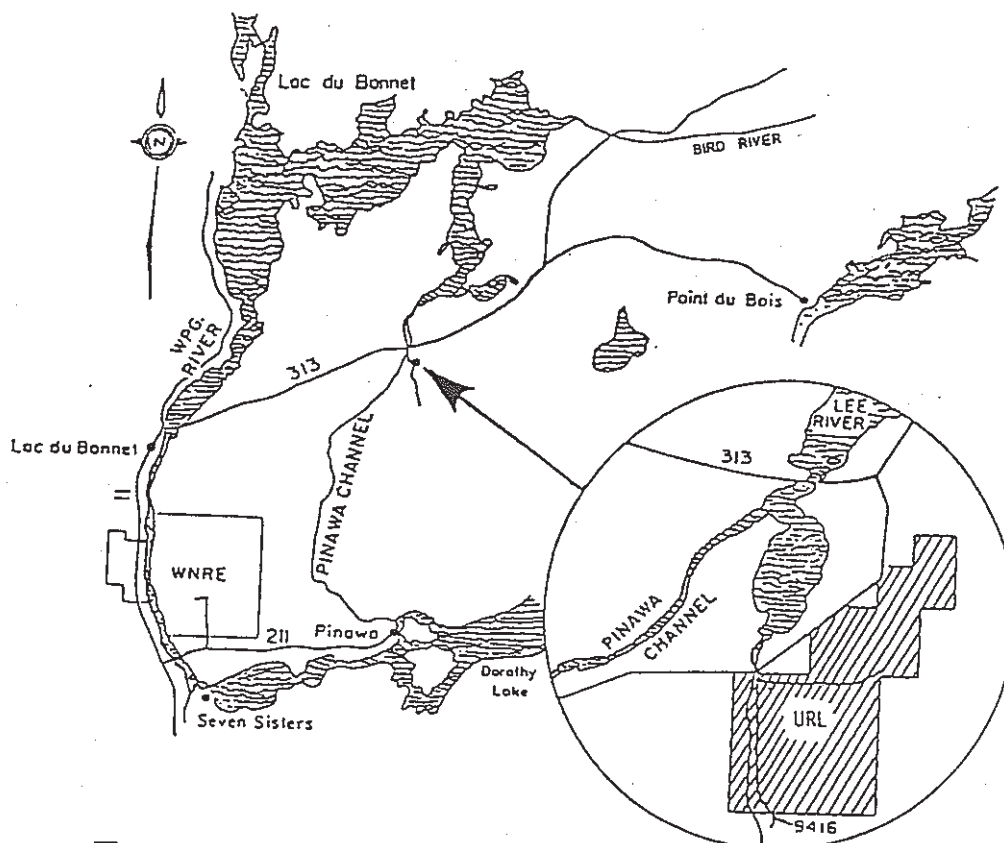


図 5-10 Regional setting for the Whiteshell Nuclear Research Establishment and Underground Research Laboratory lease area, together forming part of the Whiteshell Research Area.

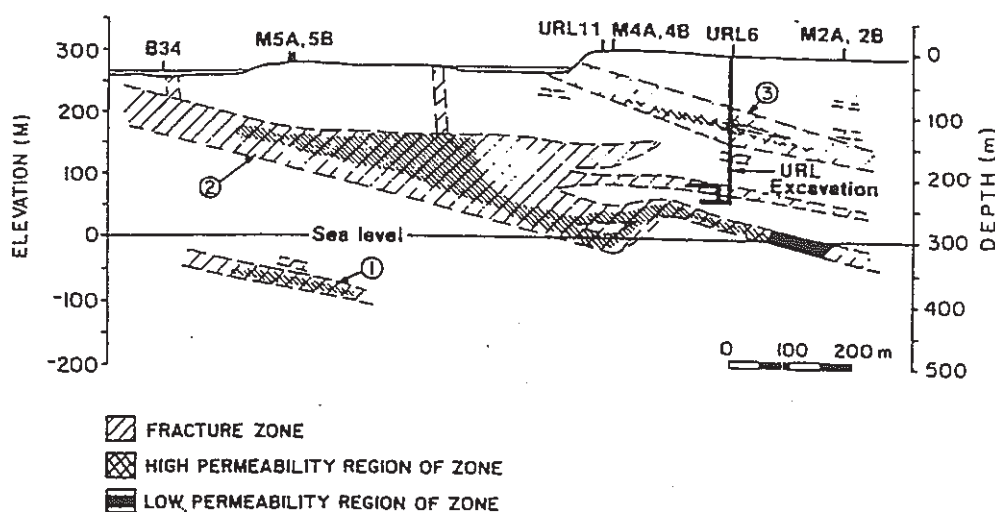


図 5-11 Schematic representation of fracture zones (numbered) in granite at the URL location showing relative hydraulic permeabilities and boreholes which access the zones. The section runs from north (at B34) to south (at M2B).

破碎帯における透水度は 10^{-4} m/s と高いが、変質や破碎を受けていない岩石では $10^{-9} \sim 10^{-13}$ m/s に分布する。破碎されていない岩石の透水度は一般に深くなるほど減少する。

5.3.6 地下水試料採取と分析

カナダ核燃料廃棄物管理計画の一部として、深成岩中穿孔からの地下水試料採取のために多くの方法が検討された。主要な目的は、妨害を受ける前の岩石に存在する地下水を代表する試料を得ることである。これは一般に以下のようにして達成されている。穿孔後、ボーリング孔から穿孔水、鉄粒子、岩石粉を空気リフト法またはスワップ法で除去し清浄にする。本研究における大部分の試料採取は、パッカーで隔離した穿孔帯からポンプで行った。ポンプで汲み上げた試料水は、Eh、pH 及び比コンダクタンスセンサーを組み込んだフローセルに通した。セルへのバイパス中には $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターを置き、測定操作を安定化した。採取した試料及び測定したパラメータは表 5-5 にまとめた。大部分の実験室分析は分析科学部 WNRE で行った。安定同位体及びトリチウム分析は Waterloo 大学又はチョークリバー原子力研究所で標準質量分析及び直接シンチレーション計数法により行った。

表 5-5

Summary of samples taken, pretreatment methods and analyses made for groundwater from a given zone in a research area borehole.

Sample	Species/Element	Container	Volume	Filtered?	Preservative	Analytical Methods
Anions	$\text{HCO}_3, \text{SO}_4, \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{B}, \text{PO}_4, \text{NO}_3$	HDPE ¹	0.12	yes	none	filtration, ion liquid chromatography, colorimetry
Cations	Na, Ca, Mg, K, Sr, Si	HDPE	0.06	yes	4 mL/L HCl	Atomic Absorption
Trace	Li, Fe, Mn, V and others	HDPE	0.06	yes	8 mL/L HNO_3	inductively coupled plasma spectrometry
Isotopes	$^2\text{H}, ^3\text{H}, ^{18}\text{O}$	HDPE	0.06	no	none	mass spectrometry, liquid scintillation counting
C.S	$^{13}\text{C}, ^{14}\text{C}, ^{34}\text{S}, ^{36}\text{S}, ^{18}\text{O}, ^{16}\text{O}$	HDPE	50	no ²	none ³	mass spectrometry, liquid scintillation counting
Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	HDPE	0.25	yes	8 mL/L HNO_3	mass spectrometry
U	$^{235}\text{U}, ^{238}\text{U}, ^{234}\text{U}, ^{230}\text{Th}$	HDPE	4	yes	6 mL/L HNO_3	alpha spectrometry
Rn	^{222}Rn	glass vessel	0.05	no	none	gas scintillation counting
DC	$\text{H}_2, \text{He}, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{Ar}, \text{H}_2\text{S}$	steel cylinder	0.05	no	none	mass spectrometry
DNG	He, ^3He , ^4He , Ne isotopes	Cu tube	0.02	no	none	mass spectrometry

1. high density polyethylene bottle
2. unless containing significant sediment
3. precipitating reagents may be added

5.3.7 地下水組成

4カ所の研究地域で得られた地下水組成を表5-6に示す。示したデータ全てについてカチオンの和は±10%以内でアニオンの和に等しい（各分析値はミリグラム/ℓで表示してある）。表5-6に示したデータよりかなり多くのデータがこれら研究域で得られたが、大部分は近表面のより新しい水に対するものである。最も代表的かつ最も塩濃度の高い試料のみを示した。チョークリバー研究域のデータは Bottomley ら（1984a）から採用した。ローダミン WT の存在（イーストブル湖）によって示されるように、分析値の多くは穿孔水成分を持つ地下水に対するものである。チョークリバーの場合、このことは約 2,000T.U. を含む表面水に起因する高トリチウムレベルによって示されている。低い、有限のトリチウム濃度（10-120T.U.）の存在は、試料採取域で希釈が起こったことを示している。

表 5-6

Chemistries of saline groundwater samples from boreholes in plutonic rocks in four research areas on the Canadian Shield. All ionic concentrations are in mg/L. Dashes indicate no analyses were made.

Research Area	Bore-hole	Depth (m)	Na	K	Ca	Mg	Sr	Cl	SO ₄	HCO ₃	Si	F	Br	pH	Eh (mv)	Rhoda-mine Wt. (μg/L)	³ H (=8TU)
Chalk River, Ontario	CR-13	341	209	1.1	35.1	2.4	1.7	325	54	50	3.5	2.5	3.0	7.9	+330	-	0
	CR-13	423	70	2.6	15.3	2.8	0.5	37	22	155	3.5	0.7	0.3	7.3	+325	-	316
	CR-13	486	92	5.8	8.1	1.5	0.3	48	8.2	171	3.5	0.7	0.5	8.3	-100	-	615
	CR-13	576	53	2.8	18.6	2.8	0.6	29	8.8	159	6.0	0.7	<0.1	8.1	0	-	512
East Bull Lake, Ontario	EBL-1	405	242	0.8	6.0	0.1	0.07	328	16	65	16	0.3	1.5	10.2	+130	23	13
	EBL-4	443	846	2.8	279	2.0	3.50	1743	77	71	6.1	3.5	5.7	8.9	-	2	24
	EBL-2	538	584	2.1	293	1.7	2.90	1350	13	30	1.5	2.0	2.1	7.4	-	13	62
Eye-Dashwa Lakes, Atikokan, Ontario	ATK-1	790	613	2.7	978	2.4	24	2380	80	13	2.1	0.8	17.9	6.0	+220	-	106
	ATK-1	880	1830	9.8	11900	3.8	308	25400	430	45	3.9	4.5	141	7.3	+10	-	86
	ATK-5	680	86	1.5	940	1.1	24	1860	91	<2	2.7	0.5	16.6	6.6	+100	-	112
	ATK-5	700	116	2.8	1240	1.4	31	2560	114	12	<1.2	0.6	19.3	5.7	+150	-	86
	ATK-5	980	816	7.4	8980	0.9	220	18100	263	<2	2.4	3.1	137	5.5	-160	-	62
	ATK-5	1050	779	8.5	7460	1.4	205	12200	186	21	1.7	2.3	119	5.5	-210	-	72
Lac du Bonnet Batholith (WN/URL), Manitoba	WN-1	416	1490	8.4	1600	64	-	4600	914	62	-	-	-	-	-	-	56
	WN-4	395	316	12.1	472	40.3	-	1380	310	237	-	-	-	8.0	-	-	-
	WN-4	465	818	24.4	921	65.5	-	3050	496	164	-	-	-	7.8	-	-	-
	WN-4	487	2510	26.7	1480	24.1	-	6350	1090	72	-	-	-	7.6	-	-	-
	WN-4	513	1530	20.7	1060	25.9	-	4000	631	208	-	-	-	8.1	-	-	-
	WN-4	568	457	12.6	424	23.2	-	1440	243	358	-	-	-	8.1	-	-	-
	WN-4	577	3080	28.9	1890	24.9	-	7740	1240	14	-	-	-	6.9	-	-	-
	WN-4	720	3130	12.9	1860	24.0	-	7410	1180	115	5.1	1.4	25.1	-	-	-	12
	WN-4	800	4170	13.5	1680	23.1	21	9570	1210	42	5.8	<0.2	23.0	-	-	-	12
	URL-2	874	50	3.2	1000	8.7	2	1755	22	50	7	0.5	13	7.5	-	-	64
	M3A	300	1550	7.0	510	1.5	4	2980	604	49	4	2.2	6.2	7.4	-	-	16
	M3A	375	1700	5.3	510	6.0	5	3020	693	<2	4	2.8	<0.1	6.1	-	-	18
	M5A	322	810	3.9	620	5.6	4	1880	473	72	6	2.9	5.7	7.2	-	-	50
	M7	390	1900	10.0	3600	16	40	8000	720	25	6	3.4	51	7.1	-140	-	0
	M10	400	1270	6.7	1440	10.9	12	3830	753	30	2	1.9	29	7.5	-	-	17
	M13	335	799	4.3	126	6.2	1	856	504	36	2	1.9	6.8	7.7	-	-	9
	M14	340	1700	5.7	2450	17.5	25	5970	956	30	6	3.1	39	7.1	-	-	0

5.3.8 塩分及び塩素量の変動

全ての研究域で、地下水塩分（全溶解固体、TDS）及び塩素量は深度とともに増大

することが判明した。最大濃度はアティコカンの深度 1km で見いだされた (40g/ℓ) が、これらの値は穿孔水または浅地下水成分が存在するため最小値であると考えられる。局所表面水のトリチウム含量の値は 30-120T.U.である。アティコカンの希釈されていない深地下水の最低塩分は、トリチウムをほとんど含まないと仮定すると、140g/ℓ となる。

研究域からの結果をカナダ楯状地鉱山について得られたデータと比較した (図 5-12a, b)。高い TDS 濃度が被覆物質からの重炭酸塩と硫酸塩のために浅地下水に見られる (図 5-12a)。TDS は深度とともに急激に減少し、深度約 300m で同じ程度に急激に増大する。その増大の様子は、深度が線形的に増大すると TDS 濃度は指数関数的に増大する。これとは対照的に、地下水塩素量 (図 5-12b) は深度とともに連続的に増大する。両方の図で、傾斜の変化が約 300-400m で起こっている。この深度以下での TDS および塩素量の増大速度は表面水で汚染された試料水のデータ (図 5-12a, b の大きな丸) を除外すると、ほぼ一定 (100m につき 37%) である。

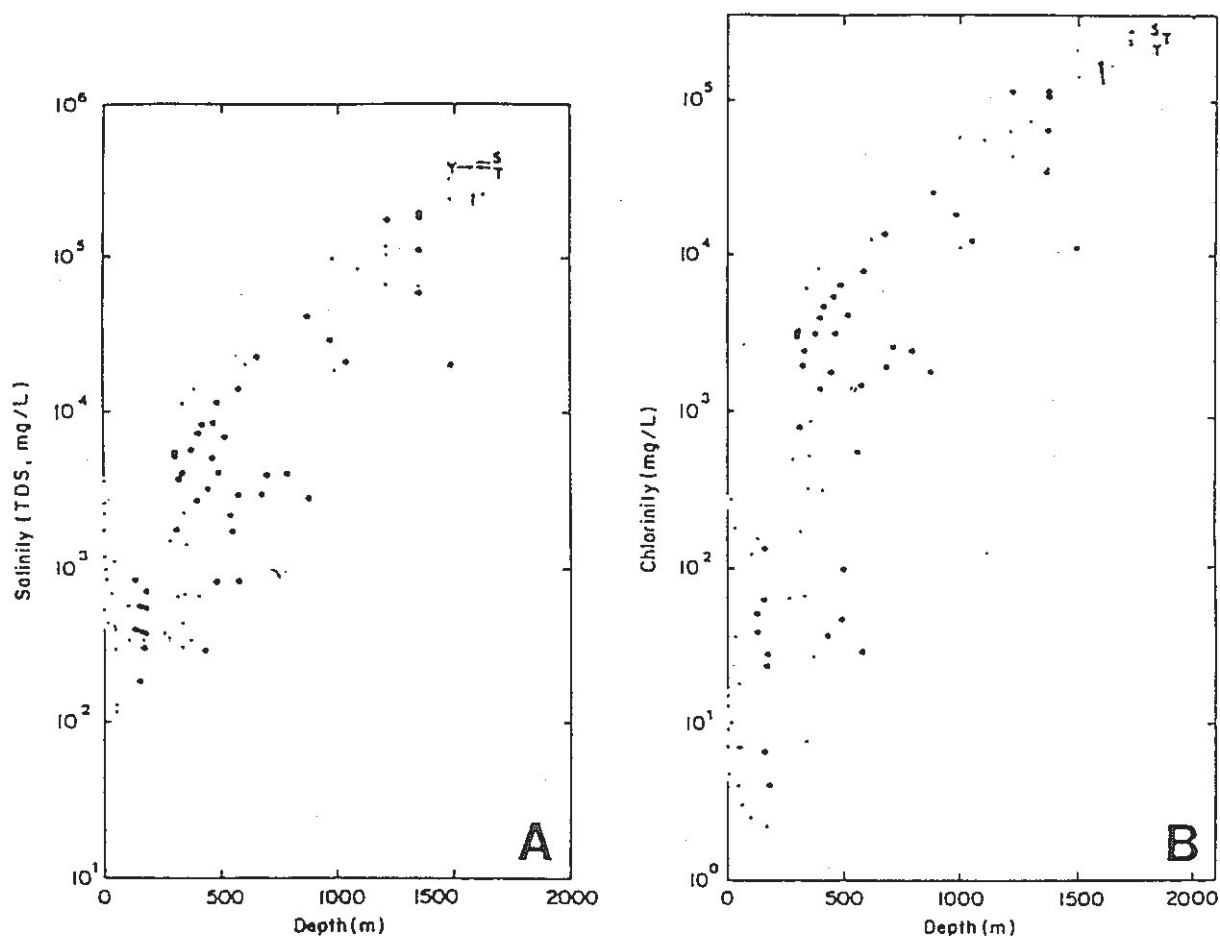


図 5-12 Variation of a) total dissolved solids (TDS) and b) chlorinity with depth for research area and Shield mine waters. Large circles indicate dilution by fresh waters (from presence of ≥ 15 tritium units) for samples deeper than 100 m. Arrows show projected parent brine compositions for Sudbury (S), Thompson (T) and Yellowknife (Y) samples (see text).

希釈されていない楕状地塩水の濃度が、Pearson (1985) によって Yellowknife、Thompson、Sudbury の各鉱山で採取した試料水について $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 及び主要イオン濃度を用いて定量された。各鉱山地域の最大濃度を表 5-7 に示した。これら '親' 塩水の組成は図 5-12a、b の矢印で示してある。カナダ楕状地鉱山試料の多くの組成は親塩水の計算値に近い事が分かる。図 5-12a、b のデータを推定された親塩水濃度まで外挿すると、これら親塩水は大部分の地域で約 1,700m 以下に存在するものと示唆される。

表 5-7

Estimated compositions (in g/L) of parent brines from three mines
in the Canadian Shield (from Pearson, 1985).

Location	Ca	Na	Mg	K	Sr	Cl	Br	TDS
Sudbury, Ontario	109	34	0.068	0.47	2.6	270	2.2	418
Thompson, Manitoba	82.2	44.7	6.3	0.23	1.4	241	2.3	378
Yellowknife, N.W.T.	90.6	53	1.6	0.07	2.2	230	2.1	380

比較的低い水理学的グラディエントを仮定すると、対流過程が入り込む主な制御因子は岩石の透水性であろう。アティコカン花崗岩の透水性の深度による変化を図 5-13 に示した。傾斜のブレークが深度範囲 300-500m で見られ、この深度以上では比較的低い一定の透水性 ($10^{-13} \sim 10^{-11} \text{ m/s}$) を示している。しかしながら、もっと高い透水性 (少なくとも 10^{-10} m/s までの) の孤立帯が少なくとも 1,000m の深度に存在しており、図 5-12a、b のデータの多くは破碎帯から採取された水試料に関するものであることに注意すべきである。にもかかわらず、ここでは溶解塩の拡散がこれら高い透水性の帯域における主要な過程であると提案する。

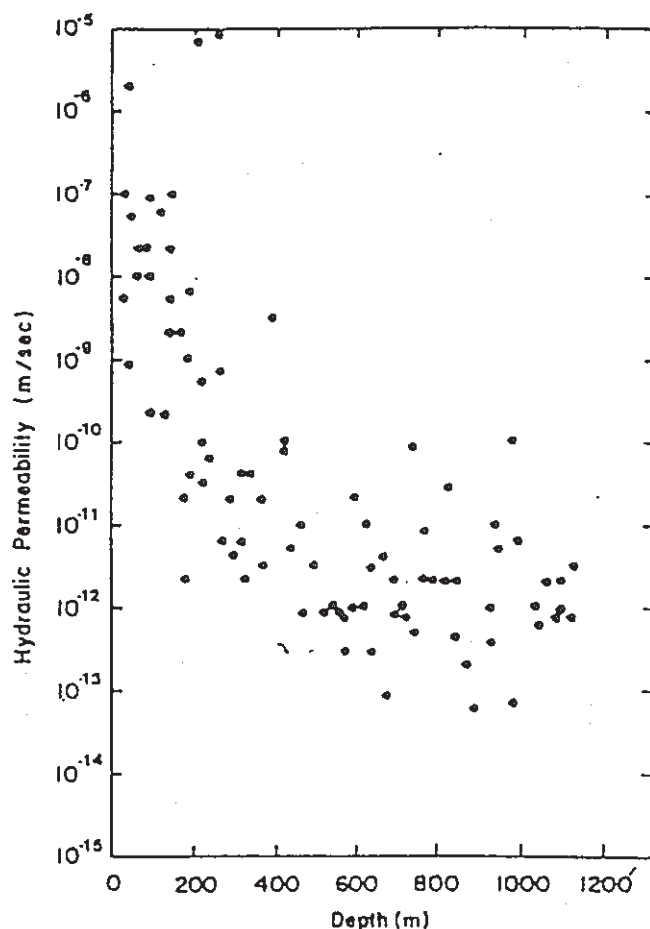
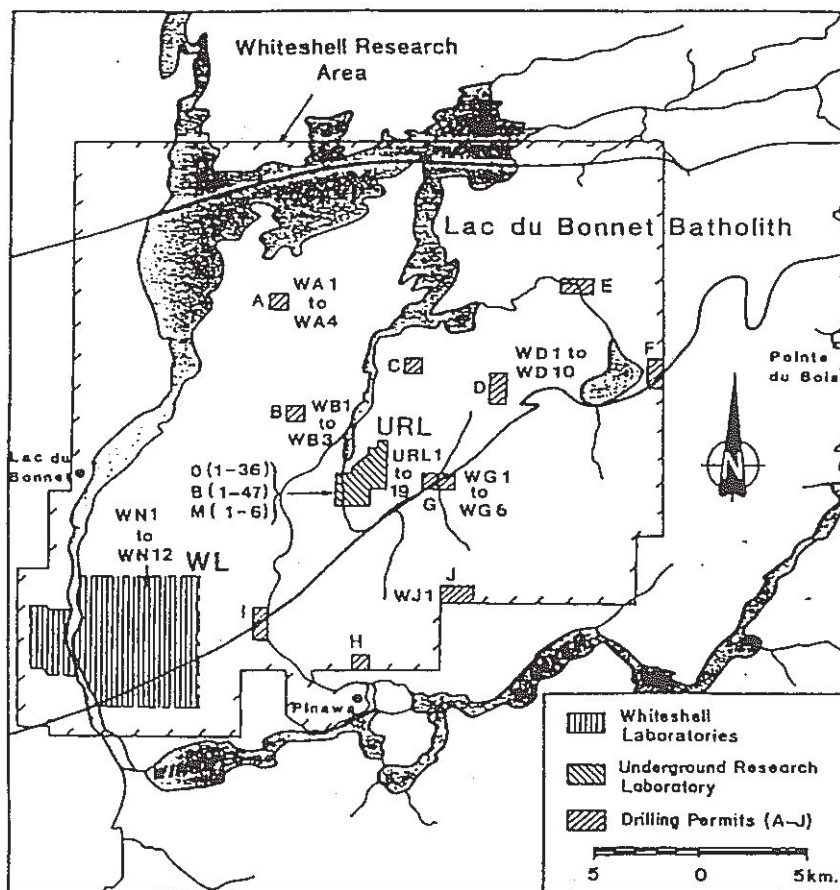


図 5-13 Variation of permeability with depth at the Atikokan research area.

5.3.9 ホワイトシェル研究域（WRA）のヨウ化物イオン濃度

地圏輸送モデル（geospher transport model, GEOMET）を用いるケーススタディのために WRA（図 5-14）における地下水の化学的性質及び鉱物化学的賦存度が調査されている。ヨウ化物イオンは湿式化学分析法により定量した。検出限界は約 $1 \mu\text{g/l}$ であり、分析の正確さは約 $\pm 5\%$ である。

塩分及びヨウ化物濃度は平均試料採取深さにより増大する傾向が見られ、Eh は深度とともに減少する傾向にあった。塩分、酸化還元（Eh として）及びヨウ化物の値変動を GEOMET 化学性質分類のそれぞれに対して選定した（表 5-8）。塩分濃度の高い試料水ほど、 I^-/TDS 比は驚くほど一定であり、 1.2×10^{-5} から 1.6×10^{-5} である。ヨウ化物イオン濃度は塩分によって主に決まっている（図 5-15）。低い TDS 地下水試料（ $\text{TDS} < 1\text{g/l}$ ）のヨウ化物濃度は、 $0\text{--}17 \mu\text{g/l}$ であり、深度、塩分等の因子による系統的傾向を示さなかった。それは、おそらく複数のヨウ素起源（例えば、過負荷、植物、



5-14 General Location of Borehole Sites Within the Whiteshell Research Area

表 5-8

SELECTED RANGES OF VALUES OF SALINITY (AS TDS),
I⁻ AND REDOX POTENTIAL (AS Eh) FOR THE GEONET MODEL

GEONET Segment	Depth (m)	TDS (g/L)		Eh (mV)		I ⁻ (μg/L)
		Range	Mean	Range	Most Representative	
Lover Rock Layer	300-500	15-25	20	<-300 to -200	-300	210-350
LD1	300-500	5-20	10	<-200 to +100	-200	70-280
Intermediate Rock Layer	150-300	3-13	10	<-300 to -200	-300	40-180
LD1	150-300	1-5	2	-200 to +100	-100	15-70
Upper Rock Layer	0-150	0.3-0.8	0.4	-100 to >+150	+50	5-10
LD1	0-150	0.5-1.5	1	-50 to +200	+50	5-20

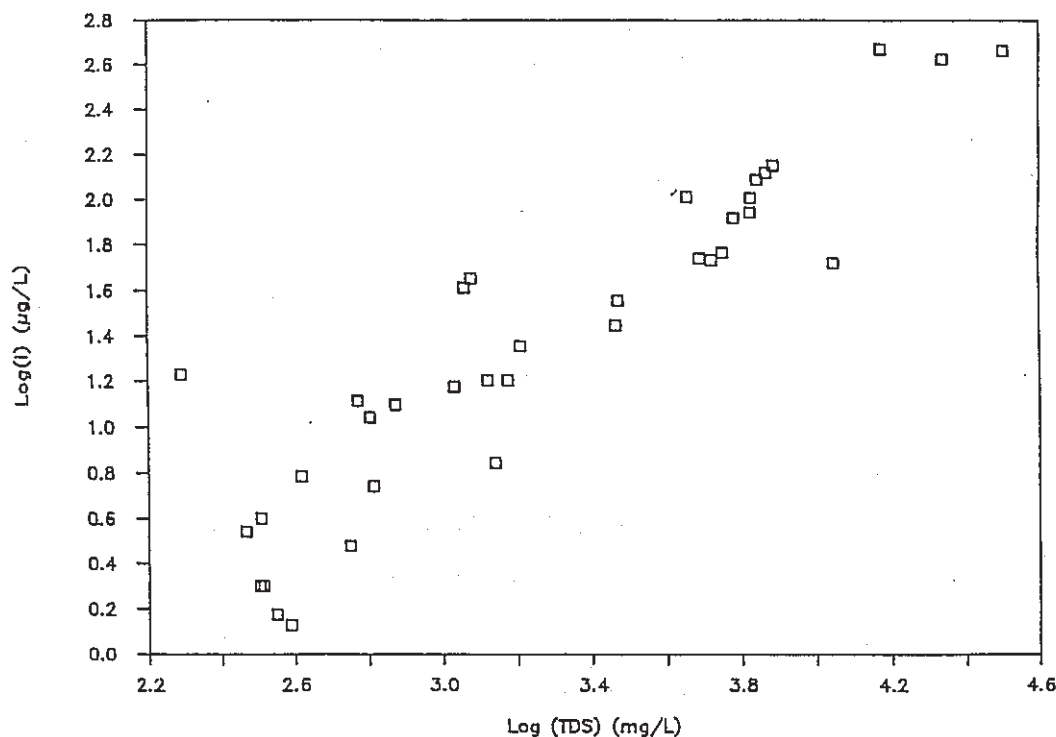


図 5-15 Variation of Iodide Concentration with Total Dissolved Solids for WRA Groundwaters

岩石) の存在によるものであろう。GEOMET が主として床岩起源井戸からの水を引くならば、水中のヨウ化物イオン濃度は上図の I^- /TDS 関係によって予測されたものに従うであろう。従って、100m の井戸深さに対しては $5\text{--}20\mu\text{g/L}$ 、200m の深さに対しては $15\text{--}70\mu\text{g/L}$ の範囲で変動する可能性がある。

5.4 まとめ

ヨウ素のナチュラルアナログ研究の一環として、ヨウ素等のハロゲン元素胚胎地層に関する調査を行い、以下の成果を得た。

- ① 茂原のヨウ素胚胎地層は、海成起源物質の死骸が沈澱堆積してできたものである。
- ② ヨウ素が拡散して消失しなかった原因は、堆積盆地の地層構造や泥岩層の存在で海水や天水が侵入しにくかったこと及び平均 130 万年前と比較的新しい地層であるうえに變成作用を受けなかったことなど挙げられた。
- ③ 茂原のかん水に含まれるヨウ素の化学形態は大部分が I^- イオンであり、かん水の分析では有機物との相互作用は確認されなかった。
- ④ カナダで放射性廃棄物処分場として検討しているカナダ楕状地は、深部に高塩水溜りもつ塩水地層である。この塩水には少量のヨウ素を含む地層も存在し、ヨウ素の拡散挙動についても検討している。

6. 再処理の工程も考慮したヨウ素 129 及び炭素 14 の処理・処分研究方策の検討

6.1 委員会の構成

ヨウ素 129 及び炭素 14 の処理・処分の研究方策について体系的なレビューを行い、今後進めるべき研究の方向性を明らかにするために下記の専門家の先生方で委員会を構成した。

(順不同、敬称略)

- 委員長 : 石樽 顕吉 東京大学 工学部システム量子工学科 教授
〒113 文京区弥生 2-11-16 Tel 03-3812-2111 (内線 6977)
- 委員 : 辻 正道 東京工業大学 炭素循環素材研究センター 助教授
〒152 目黒区大岡山 2-12-1 Tel 03-5734-3337
- : 関 李紀 筑波大学 化学系 講師
〒305 つくば市天王台 1-1-1 Tel 0298-53-4207
- : 佐伯 正克 日本原子力研究所 先端基礎研究センター
アクチノイドメスバウア分光グループ リーダー
〒319-11 那珂郡東海村白方字白根 2-4 Tel 0292-82-5490
- : 青木 正博 工業技術院 地質調査所 鉱物資源部 主任研究官
〒305 つくば市東 1-1-3 Tel 0298-54-3572
- オブザーバー : 動燃事業団環境技術開発部地層処分開発室
- 事務局 : 産業創造研究所 原子力化学工学センター (NUCEC)
〒277 柏市高田 1201 Tel 0471-46-0011
- 担当 池田 泰久、九石 正美

6.2 第一回委員会議事録

日時 : 平成6年10月18日(火) 午後2:00～4:00

場所 : (財)産業創造研究所 本部 5F 会議室

出席者 :

- 委員長 石樽 顕吉 東京大学 工学部システム量子工学科 教授
- 委員 辻 正道 東京工業大学 炭素循環素材研究センター 助教授

佐伯 正克 日本原子力研究所 先端基礎研究センター
アクチノイドメスバウア分光研究グループリーダー
青木 正博 工業技術院 地質調査所 鉱物資源部 主任研究官
オブザーバー
油井 三和 動力炉・核燃料開発事業団
環境技術開発部 地層処分開発室 担当役
斉藤 好彦 動力炉・核燃料開発事業団
環境技術開発部 地層処分開発室 主査
三原 守弘 動力炉・核燃料開発事業団
環境技術開発部 地層処分開発室 研究員

IRI

高島 洋一、熊谷 幹郎、池田 泰久、九石 正美

配布資料 :

- 資料 1-1 放射性ヨウ素及び炭素の処理・処分研究委員会委員名簿
- 資料 1-2 TRU 廃棄物処理処分の研究開発の動向
- 資料 1-3 ヨウ素 129 の処分研究の経過報告
- 資料 1-4 出席者名簿

議事概要 :

1. 委員長の挨拶と委員紹介

委員長の挨拶後に、委員各位の放射性ヨウ素や炭素に関する研究経歴を交えた自己紹介が行われた。

2. TRU 廃棄物処理処分の研究開発の動向

動燃事業団の油井三和氏が資料 1-2 に基づき、標題の内容について報告した。主な質疑応答は次の通りである。(Q : 質問、A : 答え、C : コメント)

Q : 廃棄物が出す放射線は pH や Eh、微生物などに影響すると考えられるが、アスファルト固化体の放射線のレベルはどのくらいか？

A : α 線、 β 線、 γ 線に分けてその影響を評価している。 α 線の影響が最も大きいと考えている。具体的な数値は後日報告したい。

Q&C : 一般に、炭酸イオン濃度が高いと Na ベントナイトは Ca ベントナイトに変化していく傾向にある。実際、天然の高純度 Na ベントナイト鉱床は例外なく炭酸カルシ

ウムを伴っており、十分な炭酸イオンを含む地下水環境下では Na ベントナイトの Ca 化は遅くなると考えられる。炭酸イオンはどのように考慮しているのか？

A：ベントナイトに含まれるカルサイトによる炭酸イオンがアクチニドの溶解度に影響を及ぼすために、解析の中ではスメクタイトのイオン交換及びカルサイトの溶解沈澱の影響も考慮してシミュレーションを行っている。

Q&C：BFSセメントと平衡になった水のような還元系では AgI が存在できないように考えられるが、天然の熱水鉱脈の中に AgI が固定されている例がある。その環境を検討することによってヒントが得られる可能性があるのでは？

A：アスファルト固化体には硝酸塩が含まれており、処分環境は酸化性の雰囲気になる可能性がある。この環境は AgI の溶解と言う観点からは有利であるが、アクチニドは溶解しやすく不都合である。このように混合廃棄物の問題は複雑である。

Q：アスファルト固化体のヨウ素の化学形態は？

A：現在、AgI で固定している。

Q：有機物が溶解度に影響を及ぼすのは錯体形成のためか、還元剤として働いて化学形態を変えるためか？

A：還元状態で解析しているので錯体形成のためと考えている。

3. ヨウ素 129 の処分研究の経過報告

事務局の九石が資料 1-3 に基づき、標題の内容について報告した。主な質疑応答は次の通りである。

Q：シン砂のヨウ素吸着機構は？

A：主成分の HgS ではなく、一価の水銀が反応して HgI また Hg₂I₂ を生成するためと推定した。

Q：還元系で働かないのでは実用上問題では？

A：本吸着材の問題点であるが、実験は極端な還元雰囲気で行っており、弱い還元雰囲気ならば機能するであろう。

4. その他

フリーディスカッション並びに本委員会の今後の予定について事務局から提案がなされた。主な内容は以下の通りである。

C：AgI の溶解防止策としてセラミックコーティング、特に低温で操作できるゾルーゲル法などについても検討している。

Q：オフガスから回収したような単一の廃棄物については上記のような対策も考えられるが、既存のアスファルト固化体のような混合廃棄物に関してはどのような対策が可能か？

A：そのまま処分できるような対策が理想であるが、よい方法がなければアスファルト固化体の核種を分別し、再固化することを考えなければならない。

C：AgIの溶解が避けられないのならば、安定ヨウ素で希釈して処分する方法も考えられる。

C：最終処分の対策を考える上で、既存の廃棄物に含まれる放射性ヨウ素のディストリビューションが重要であるので教えてほしい。

事務局：

本日提起したような問題点について、新しいアイデアや検討すべき研究の方向性、打開策などを今後討議して頂きたい。ただし、漫然とでは難しいと考えられるので、委員の方々に話題を提供して頂くとともに、動燃事業団の現状や当研究所の研究経過を踏まえて検討して行きたい。

以上

6.3 第二回委員会議事録

日時：平成6年12月19日（月） 午後2:00～5:00

場所：（財）産業創造研究所 本部5F会議室

出席者：

委員長 石樽 顕吉 東京大学 工学部システム量子工学科 教授

話題提供者

高橋 敏夫 伊勢化学工業株式会社 技術顧問

委員 辻 正道 東京工業大学 炭素循環素材研究センター 助教授

関 李紀 筑波大学 化学系 講師

青木 正博 工業技術院 地質調査所 鉱物資源部 主任研究官

オブザーバー

宮本 陽一 動力炉・核燃料開発事業団

環境技術開発部 環境技術第二開発室 室長代理

油井 三和 動力炉・核燃料開発事業団
環境技術開発部 地層処分開発室 担当役

伊藤 勝 動力炉・核燃料開発事業団
環境技術開発推進本部 処分研究グループ 担当役

斉藤 好彦 動力炉・核燃料開発事業団
環境技術開発部 地層処分開発室 主査

吉川 英樹 動力炉・核燃料開発事業団
環境技術開発部 地層処分開発室 主査

IRI

高島 洋一、熊谷 幹郎、池田 泰久、九石 正美

配布資料 :

- 資料 2-1 第 1 回委員会議事録案
- 資料 2-2 天然におけるハロゲン化銀の産出状況とその安定保存の可能性
- 資料 2-3 ヨウ素胚胎地層について
- 資料 2-4 委員会出席者名簿

議事概要 :

1. 前回議事録の確認

事務局が作成した前回の議事録案について討議し、若干の修正を加えることで承認された。

2. 天然におけるハロゲン化銀の産出状況とその安定保存の可能性

地質調査所の青木委員が資料 2-2 に基づき、標題の内容について報告した。主な質疑応答は次の通りである。(Q: 質問、A: 答え、C: コメント)

Q: ヨウ素を含む TRU 廃棄物はセメント固化される場合があり、セメント固化体は pH が高くシリカは犯され易いが、天然ではどのくらいの pH でシリカの沈澱が起こっているのか。

A: ほぼ中性、高くても 7.8 ~ 8 程度、それ以上高いと Ca の炭酸塩が共沈する。pH が低いと緻密な結晶体を作らず粉体となる。

Q: シリカの固体包有物のようなものは人工的にできるのか。その強度は？

A: オートクレーブ内で二つの鉱物を近づけて置き、熱水条件に加熱すれば合成できる。強度試験は実施していないが、破裂する温度圧力から判断すると相当に強固である。

Q：アモルファスシリカが結晶化しないで天然に何万年も存在できたのはなぜか。

A：熱水の通り道が閉塞すると温度が低下するので変化せずに存在できる。

Q：亀裂の開裂や閉塞の頻度やその原因は？

A：このような研究例は少ないが、地熱系のライフタイム数万～数十万年に対して鉱脈の縞の数からおおよそのことは判断できる。割れる原因は、地圧、地殻変動、マグマの冷却等いろいろ考えられる。

Q：地質学的な観点から放射性廃棄物の処分の安全性を評価することが可能か？

A：天然の類似の事象を捜すことがむずかしく、実験室の結果から評価したほうが速いかも知れない。しかし、部分的な事象についてならナチュラルアナログが可能であろう。

3. ヨウ素胚胎地層について

伊勢化学工業の高橋氏に茂原を中心としたヨウ素胚胎地層及びヨウ素工業について講演して頂いた。主な質疑応答は次の通りである。

Q：千葉南部の露頭ではガスやかん水が存在しているのか。深部のかん水は動かないのか。

A：露頭では消失している。深部のかん水は基本的には動かないが、断層などを伝ってガスの放出や天水の流入などがあるので地質的な年代想定すれば、消失する可能性も考えられる。

Q：ガスやかん水が抜けないように抑えているのは塩水の水圧と考えてよいのか。

A：塩水や粘土質の影響と考えている。

Q：ヨウ素を含む砂岩の中に固体のヨウ素は存在しないのか。

A：還元雰囲気なのでマイナスイオンと考えられので存在しない。

Q：海底堆積物中でヨウ素が濃縮されるメカニズムはどのようなものか

A：海草のような生物の体内取り込みである。その死骸が分解し、メタンやヨウ素を遊離する。このような地層が堆積してヨウ素胚胎地層ができると考えている。

4. その他

動燃の宮本氏より、東海再処理工場のオフガス回収システムやアスファルト固化体の調製方法の説明がなされた。発生するヨウ素の大部分と50%程度の ^{14}C がアスファルト固化されている。共存する核種はU、Cs、Ruなどである。

以上

6.4 第三回委員会議事録

日 時 : 平成7年3月27日(月) 午後2:30～5:30

場 所 : (財)産業創造研究所 本部5F会議室

出席者 :

委員長	石樽 顯吉	東京大学 工学部システム量子工学科 教授
委 員	佐伯 正克	日本原子力研究所 先端基礎研究センター アクチノイドメスバウア分光研究グループリーダー
	関 李紀	筑波大学 化学系 講師
	青木 正博	工業技術院 地質調査所 鉱物資源部 主任研究官
オブザーバー		

	宮本 陽一	動力炉・核燃料開発事業団 環境技術開発部 環境技術第二開発室 室長代理
	油井 三和	動力炉・核燃料開発事業団 環境技術開発部 地層処分開発室 担当役
	斉藤 好彦	動力炉・核燃料開発事業団 環境技術開発部 地層処分開発室 主査
	吉川 英樹	動力炉・核燃料開発事業団 環境技術開発部 地層処分開発室 主査

IRI

高島 洋一、熊谷 幹郎、池田 泰久、九石 正美

配布資料 :

- 資料3-1 第2回委員会議事録案
- 資料3-2 本年度の研究成果
- 資料3-3 土壌中のヨウ素挙動
- 資料3-4 委員会出席者名簿

議事概要 :

1. 前回議事録の確認

事務局が作成した前回の議事録案について討議し、一部修正を加えることで承認された。

2. 本年度の成果報告

事務局の九石・池田が、本年度の研究成果について資料 3-2に基づいて報告した。主な質疑応答は次の通りである。（Q：質問、A：答え、C：コメント）

Q：PZCの測定法に関して、pHが安定するのに時間がかからないか。

A：アルカリ側ではすぐに安定するが、酸性側では時間がかかる。従って、PZCの値には直接影響しないと考えられる。時間がかかるのは表面が変質していると考えられ、逆に酸性側からアルカリ側の滴定は難しいと思われる。

Q：イオン排斥のおこすためには圧密しなければならないが、その密度はどのくらいか。

A：1.5g/㎤以上と考えている。実際の施工では最大限 2.0g/㎤程度である。また、地圧等により長期間その密度は保たれると考えている。

Q：ヨウ素の拡散が抑えられると言う有機物を含む粘土とヨウ素の化学形態はどのようなものか。

A：文献では検討されていないので、はっきりしたことは判らない。ヨウ素の拡散遅延を目的に今後検討すべき課題の一つと考えている。

Q： ^{14}C の固定に関して、酸化を考えなければグラファイトのようなカーボン単体も非常に安定であるが、カーボンでは処分できないのか。

A：そう言う選択肢もあるが、燃焼するという弱点もあるのでより安定な SiC について検討している。

C：フランスやイギリスではガス炉のグラファイトですら、燃焼して処分するという選択肢を捨てていない。このような環境下において再処理工程で発生する僅かの ^{14}C を固定する意味をグローバルな観点から再検討すべきであろう。もちろん、技術的な準備をするという意味はある。

C：天然にはスカルンと呼ばれる高温のマグマが石灰石と反応してできた安定な鉱物（Ca・Si カーボネートハイドレート）がある。鉱物名はテイルライトまたはスパーライトである。合成することも可能で、 ^{14}C の固定化材の候補の一つである。また、天然に存在するのでナチュラルアナログ研究も可能である。

Q：固定化材としてのガラスは収縮によるヒビ割れが問題ではないか。

A：ジメチルフォルムアミド（DMF）の添加が重要である。実績も積んでおり、技術的問題はクリアーしていると考えている。

3. 土壌中のヨウ素挙動

筑波大の関委員が資料 3-3 に基づき、標題の内容について報告した。主な質疑応答は次の通りである。（Q：質問、A：答え、C：コメント）

Q：ヨウ素の土壌への吸着は 20℃ 付近が最も多いが、生菌の数が多いためと考えてよいか。

A：実験中で明確には答えられないが、一般的にはそのように考えられる。

Q：生物がヨウ素を取り込む時には酸化しているのか。

A：生物が取り込むのはゼロ価といわれているが、確認したわけではない。ヨウ素の生物濃縮機構についてもまだ解明されていない。

Q：地層中のヨウ素の深度分布において逆転層は見られないか。

A：フォールアウトによると思われるヨウ素は表層土のみに存在し、そのような現象は見られなかった。

4. その他

委員長より報告書を作成するに当たって次のような注文があった。本年度の研究成果で結論を出すことは難しいかも知れないが、現時点で何がわかり、今後どうすべきかを明らかにして欲しい。

以上

6.5 講演内容

議事録に示したように 3 回の委員会で以下の 6 つの講演がなされた。

- ① TRU 廃棄物処理処分の研究開発の動向（動燃事業団・油井三和氏）
- ② ヨウ素 129 の処分研究の経過報告（事務局・九石正美）
- ③ 天然におけるハロゲン化銀の産出状況とその安定保存の可能性
（地質調査所・青木委員）
- ④ ヨウ素胚胎地層について（伊勢化学工業・高橋敏夫氏）
- ⑤ 本年度の研究成果報告（事務局・九石正美）
- ⑥ 土壌中のヨウ素挙動（筑波大・関委員）

①は動燃事業団の現状と今後の方向性についての講演であり、②は動燃事業団の委託により実施した研究の報告であるのでここでは省略する。また、④については本報告書の 5 章のヨウ素胚胎地層の調査のなかに取り入れさせて頂いたので同様に省略する。

③は、ヨウ素を AgI で固定して処分することを想定してハロゲン化銀が天然に安定に存在するような鉱床について検討及び AgI のような化合物を地下水から隔離している天然事象について講演したものである。前者では熱水鉱床の中にハロゲン化銀が沈澱している例が見られ、これは硫化鉱物が酸化分解し、ハロゲン化銀を沈澱させているとしている。このように天然では酸化雰囲気下でハロゲン化銀が安定に存在できると述べている。後者の地下水から AgI を隔離する方法として、天然に存在する非晶質シリカの固体包有物の例が示された。⑥は大気圏内の核爆発実験に由来する ^{129}I が、有機物、細菌、小動物などにより小宇宙を形成している表層土壤中にどのように存在できるかについて議論したものである。

③⑥については、講演内容の詳細を付録－１、付録－２に示す。

7. 結 言

TRU 廃棄物処分では、地下水に対して可溶性で、長半減期核種のヨウ素 129 及び炭素 14 が性能評価上重要な核種である。そのためこれら核種を浸出しにくい固化体及び移行の遅延を期待できる緩衝材の開発を行なう必要がある。

本研究では、固化体からのそれら核種の浸出や人工バリア中の移行挙動を把握し、処分に適した固化体及び緩衝材を開発することを目的として①核種の閉じ込め性能の高い固化体及びそれらの製造方法の調査・検討、②処分環境下（還元雰囲気）での天然鉱物や無機イオン交換体への吸着実験、③拡散遅延が期待できる緩衝材の調査・検討、④ヨウ素等のハロゲン元素胚胎地層の調査・検討を行い、以下のような成果を得た。

7.1 核種の閉じ込め性能の高い固化体及びそれらの製造方法の調査・検討

- ・ TRU 廃棄物を対象としたキャニスターやオーバーパックはあまり検討されていないが、高レベル廃棄物では種々の金属やセラミックまで検討されている。基本的には、これらの材料は TRU 廃棄物にも適用することは可能である。しかも、高レベルに較べて熱や放射線の影響は軽減される。ただし、固化体性状や処分環境に応じた検討が必要となる。
- ・ TRU 廃棄物の固化体の研究はコンクリートに関するものが最も多い。コンクリート固化体の改良やその核種溶出特性の研究は進んでいるが、ヨウ素や炭素の浸出性を検討した研究は少ない。今後、このようなアニオンを対象とした遅延対策を検討する必要がある。
- ・ ヨウ素の閉じ込め性能の高い固化体には、低温でガラス化できる LPD 法やゾル・ゲル法、直接 AgI をガラス化する超イオン伝導ガラスなどが示唆された。しかし、これらの研究が放射性廃棄物の固定化を対象としているのではないので、今後この方向からの研究が必要であろう。
- ・ ^{14}C の閉じ込めには、炭化物系セラミックス（SiC）の合成が非常に安定な固化体を形成しうることが示唆された。CO₂ から C に分解し、SiC を合成する技術は確立されているが、放射性廃棄物を対象となるので収率などが問題となろう。

7.2 処分環境下（還元雰囲気）での天然鉱物や無機イオン交換体への吸着実験

- ・ 高い ZPC を持つと言われている鉱物① Serpentine、② Chrisotile を含む Serpentine、③ Chrisotile 及び酸化物試料として④酸化マグネシウムと⑤水酸化ニッケルについて還元雰囲気下でヨウ素の吸着実験を行った。
- ・ ZPC はいずれも pH=10 以上の高い値を示し、地下水環境下でヨウ素吸着材として使用できることがわかった。
- ・ これらの試料はヨウ素吸着能は低いですが、還元雰囲気下でも吸着することが確認された。最も多くヨウ素を吸着したのは MgO であり、初期ヨウ素濃度 $[I^-]=1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ の時 $K_d=77$ であった。
- ・ 緩衝材粘土中の ^{14}C の拡散速度は I や Tc に較べて遅い。原因として ^{14}C の化学形態が HCO_3^- のように大きいためと考えられた。
- ・ カルサイトへの ^{14}C の同位体交換は、 HCO_3^- の吸着による速い反応とカルサイトの再結晶による遅い反応の 2 種類あることが示された。

7.3 拡散遅延が期待できる緩衝材の調査・検討

- ・ 緩衝材中の拡散を遅延する方法には、炭素やヨウ素と反応して不溶性沈澱を作る方法があるが、還元雰囲気では溶解する問題もある。
- ・ 緩衝材中に無機イオン交換体のようなものを添加し、イオン交換により拡散を遅らせる方法もある。
- ・ 高圧密ベントナイト中では陰イオンはイオン排斥により、拡散速度がカチオンより低下すると言われている。
- ・ 有機物を含む粘土は含まない粘土に較べて拡散速度が極端に低下しすることから、有機物とヨウ素のなんらかの相互作用が考えられている。

7.4 ヨウ素等のハロゲン元素胚胎地層の調査・検討

- ・ 茂原のヨウ素胚胎地層は、海成起源物質の死骸が沈澱堆積してできたものである。
- ・ ヨウ素が拡散して消失しなかった原因は、堆積盆地の地層構造や泥岩層の存在で海水や天水が侵入しにくかったこと及び平均 130 万年前と比較的新しい地層であるうえに変成作用を受けなかったことなど挙げられた。
- ・ 茂原のかん水に含まれるヨウ素の化学形態は大部分が I^- イオンであり、かん水の分

析では有機物との相互作用は確認されなかった。

- ・ カナダで放射性廃棄物処分場として検討しているカナダ楕状地は、深部に高塩水溜りもつ塩水地層である。この塩水には少量のヨウ素を含む地層も存在し、ヨウ素の拡散挙動についても検討している。

上記の結果に加えて、学識経験者による委員会「放射性ヨウ素及び炭素の処理・処分委員会」を（財）産業創造研究所に設置し、ヨウ素 129 及び炭素 14 の処分研究方策について検討し、今後進めるべき研究の方向性を明らかにした。

8. 参考文献

(2章)

- 1) E. SMAILOS, W. SWARZKOPF, B. KINZLER, R. KOSTER, "CORROSION OF CARBON-STEEL CONTAINERS FOR HEAT-GENERATING NUCLEAR WASTE IN BRINE ENVIROMENTS RELEVANT FOR ROCK-SALT REPOSITORY" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 257 p. 399 (1992)
- 2) M.B. MCNEIL, B.J. LITTLE, "CORROSION PRODUCTS AND MECHANISMS IN LONG-TERM COROSSION OF COPPER" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 212 p. 311 (1991)
- 3) P.M. MASHEW, P.A. KRUEGER, "STAISTICALLY DESIGNED LEAD CORROSION EXPERIMENTS FOR NUCLEAR WASTE DISPOSAL" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 212 p. 327 (1991)
- 4) T. TESHIMA, Y. KARITA, K. KATSUMOTO, H. ISHIKAWA, N. SASAKI, "A STUDY ON FABRICATION TECHNOLOGY OF CERAMIC OVERPACK" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 176 p. 541 (1990)
- 5) J.C. FAMER, R.D. McCRIGHT, "LOCALIZED CORROSION AND STRESS CORROSION CRACKING OF CANDIDATE MATERIALS FOR HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WASTE DISPOSAL CONTAINERS IN U.S. : A CRITICAL LITERATURE REVIEW" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 127 p. 359 (1989)
- 6) D.W. SHOESMITH, B.M. IKEDA, F. KING, "EFFECT OF RADIATION ON THE CORROSION OF CANDIDATE MATERIALS FOR NUCLEAR WASTE CONTAINERS" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 257 p. 407 (1992)
- 7) D.R. BROWN, M.W. GRUTZECK, "IODINE WASTE FORMS : CALCIUM ALUMINATE HYDRATE ANALOGUES" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 44 p. 911 (1985)
- 8) R. HIETANEN, T. JAAKKOLA, J.K. MIETTINEN, "SORPTION OF CESIUM, STRONTIUM, IODINE AND CARBON IN CONCRETE AND SAND" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 44 p. 891 (1985)

- 9) S. HOGLUND, L. ELIASSON, B. ALLARD, K. ANDERSSON, B. TORSTENFELT, "SORPTION OF SOME FISSION PRODUCTS AND ACTINIDES IN CONCRETE SYSTEMS" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 50 p. 683 (1986)
- 10) M. ATKINS, F.P. GLASSER, "ENCAPSULATION OF RADIOIODINE IN CEMENTITIOUS WASTE FORMS" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 176 p. 15 (1990)
- 11) A. ATKINSON, P.A. CLAISSE, A.W. HARRIS, A.K. NIKERSON, "MASSTRANSFER IN WATER-SATURATED CONCRETES" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 176 p. 741 (1990)
- 12) R.J. SERNE, "GROUTED WASTE LEACH TESTS" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 176 p. 91 (1990)
- 13) T. NISHI, O. KURIYAMA, M. MATSUDA, K. CHINO, M. KIKUCHI, "POROSITY AND ION DIFFUSIVITY OF LATEX-MODIFIED CEMENT" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 176 p. 109 (1990)
- 14) E.W. MACDANIEL, O.K. TALENT, T.L. SAMS, D.B. DELZER, W.D. BOSTICK, "BASIS FOR SELECTING CEMENT-BASED WASTE FORMS FOR IMMOBILIZING RADIOACTIVE WASTE" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 127 p. 421 (1989)
- 15) A. ATKINSON, N.M. EVERT, R.M. GUPPY, "TIME DEPENDENCE OF pH IN A CEMENTITIOUS REPOSITORY" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 127 p. 439 (1989)
- 16) W. HEAFIELD, P. BARLOW, A. HUNT, "EQUILIBRIUM LEACH TESTING OF INTERMEDIATE LEVEL WASTE" , Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 127 p. 709 (1989)
- 17) 河原秀夫, 工業材料, 35, 54 (1987).
- 18) 菱沼晶光, セラミックス, 23, 229 (1988).
- 19) H. Nagayama, H. Honda, and H. Kawahara, J. Electrochem. Soc., 135, 2013 (1988).
- 20) 菱沼晶光, ジョイテック, 5, 42 (1989).
- 21) 竹村和夫, セラミックス, 26, 201 (1991).
- 22) 河原秀夫, ニューセラミックス, No. 5, 59 (1992).
- 23) 神谷寛一, 横尾俊信, 表面, 24, 131 (1986).

- 24) 牧島亮男, 無機材研特集
- 25) 作花済夫, 「ゾルーゲル法の化学」 アグネ承風社
- 26) B. Wnetrzewski, J.L. Nowinski, and W. Jakubowski, Solid State Ionics, 36, 209 (1989).
- 27) K. Sebastian and G.H. Frischat, Phys. Chem. Glasses, 33, 199 (1992)
- 28) A.N.D. Rani and K. Hariharan, Mater. Chem. Phys., 33, 260 (1993).
- 29) S. Rossignol, J.M. Reau, B. Tanguy, J.J. Videau, and J. Portier, J. Non-Cryst. Solids, 155, 77 (1993).
- 30) P.S.S. Prasad and S. Radhakrishna, J. Mater. Sci. Letters, 7, 113 (1988).
- 31) 辰巳砂 昌弘, 南 努, セラミックス, 29, 499 (1994).
- 32) H. Kodama, Spec. Publ. R. Soc. Chem., No. 122, 55 (1993).
- 33) P. Taylor, V.J. Lopata, D.D. Wood, and H. Yacyshyn, Hazardous and Radioactive Wastes, 287 (1989).
- 34) 一ノ瀬 昇, 「ファインセラミックス読本」 オーム社
- 35) 窯業協会編集委員会講座小委員会編「セラミックスの製造プロセス」(社)窯業協会
- 36) 広岡慶彦, 今井 久, JAWRI-M-82-90.
- 37) 宮本欽生, セラミックス, 26, 227 (1991).
- 38) 佐多延博, ニューセラミックス, No. 7, 87 (1991).
- 39) 和田重孝, ニューセラミックス, No. 5, 67 (1994).
- 40) T. Kodama, et al., J. Am. Ceram. Soc., 75 [5], 1287 (1992).
- 41) T. Kodama, et al., J. Mater. Sci., 28, 547 (1993).
- 42) M. Tabata, et al., J. Mater. Sci., 29, 999-1003 (1994).
- 43) Y. Tamaura and M. Tabata, Nature, 346, 255 (1990).
- 44) M. Tabata, et al., J. Mater. Sci., 28, 971 (1993).
- 45) K. Akanuma, et al., J. Mater. Sci., 28, 860 (1993).
- 46) H. Kato, et al., J. Mater. Sci., 28, 5689 (1994).
- 47) M. Tsuji, et al., J. Am. Ceram. Soc., 77 [1], 161 (1994).
- 48) T. Kodama, et al., J. Mater. Res., 9 [2], 462 (1994).
- 49) 辻 正道, 玉浦 裕, 第11回エネルギーシステム・経済コンファレンス論文集, 1995. 2. 1, 東京.

(3章)

- 1) p631 Aquatic Chemistry (1981)
- 2) 日本粘土学会編, 粘土ハンドブック第二版, p30, 技報堂出版
- 3) D.W. Oscarson, H.B. Hume, Transport in Porous Media 14, p. 73-84 (1994)
- 4) L. Thilo, K.O. Munnich, p259-270, IAIA-SM-129/17 (1970)
- 5) A.A. Mozeto, P. Fritz, E.J. Reardon, Geochimica et Cosmochimica Acta, v48, pp495-504 (1984)

(4章)

- 1) Diffusion of Chloride and Uranium in Compacted Sodium Bentonite.
Arto Muurinen, Pirkko Penttilä-Hiltunen, Kari Uusheimo (Finland) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 127. p. 743-748 (1989)
- 2) Diffusion of Uranium in Compacted Sodium Bentonite. Arto Muurinen, Kaija Ollila, Jarmo Lehtikoinen (Finland) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 294. p. 407-415 (1993)
- 3) Diffusion of Corrosion Products of Iron in Compacted Bentonite. Idemitsu K., H. Furuya Y. Inagaki. (Kyusyu Univ.) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 294 p. 467-474 (1993)
- 4) Diffusion of Uranium in Compacted Bentonite in the Presence of Carbon Steel. K. Idemitsu, H. Furuya, Y. Tachi, Y. Inagaki. (Kyushu University), Mat. Res. Soc. vol. 333. p. 939-946 (1994)
- 5) Study on Retardation Mechanism of ^3H , ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{237}Np , and ^{241}Am in Compacted Sodium Bentonite. H. Sato, T. Ashida, Y. Kohara, M. Yui. (PNC Japan) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 294 p. 403-407 (1993)
- 6) Diffusion Behavior for Se and Zr in Sodium-Bentonite. H. Sato, M. Yui, H. Yoshikawa (PNC Japan) Mat. Res. Soc. Symp. p. 223-224 (1994)
- 7) Estimation of Effective Diffusivity in Compacted Bentonite. H. Kato, M. Muroi, N. Yamada (Mitsubishi Materials Co.), H. Sato (PNC Japan) Mat. Res. Soc. Symp. p. 225-226 (1994)

- 8) Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite. H. Sato, T. Ashida, Y. Kohara, M. Yui, N. Sasaki. (PNC Japan) J. Nucl. Sci. Technol. 29, p. 873-882 (1992)
- 9) Diffusion of Iodine in Compacted Bentonite. D.W. Oscarson, H.B. Hume, N.G. Sawatsky, S.C.H. Cheung (AECL, Canada), Soil Sci. Soc. Am. J. 56, p. 1400-1406 (1992)
- 10) Diffusion of ^{14}C in Dense Saturated Bentonite under Steady-State Conditions. D.W. Oscarson, H.B. Hume (AECL, Canada), Transport in Porous Media 14, p. 73-84 (1994)
- 11) Comparison of Measured and Calculated Diffusion Coefficients for Iodide in Compacted Clays. D.W. Oscarson (AECL, Canada), Clay Minerals, 29, p. 145-151 (1994)
- 12) Surface Diffusion : Is it an Important Transport Mechanism in Compacted Clays ? D.W. Oscarson (AECL, Canada) Clays and Clay Minerals. 42, p. 534-543 (1994)
- 13) 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, 喜多治之, 岩井孝幸, 中嶋悟 (三井建設, 熊谷組, 原研) 応用地質, 30, p. 26-32 (1989)
- 14) 岩石間隙水中のイオンの拡散と間隙の性質, 西山勝栄, 中嶋悟, 内田隆 (熊谷組, 原研, 東大, 石油資源開発) 鉱山地質, 40, p. 323-336 (1990)
- 15) Migration of the Fission Products Strontium, Technetium, Iodine and Cesium in Clay. B. Torstenfelt (Chalmers Univ. Sweden), Radiochim. Acta 39, p. 97-104 (1986)
- 16) Diffusion of Nickel, Strontium, Iodine, Cesium and Americium in Loosely Compacted Bentonite at High pH. B. Christiansen, B. Torstenfelt (Chalmers Univ., Sweden), Radiochim. Acta 44/45 p. 219-223 (1988)
- 17) Leaching of Composites of Cement with the Radioactive Waste Forms Strontium Powellite and Iodine Sodalite at 90 °C. M.W. Barnes, D.M. Roy, L.D. Wakeley (Pennsylvania State Univ.) Int. Symp. on Ceramics in Nuclear Waste Management p. 406-412 (1984)
- 18) Iodine Waste Forms : Calcium Aluminate Hydrate Analogues. D.R. Brown, M.W. Grutzeck (Pennsylvania State Univ.) Mat. Res. Symp. Proc. 44, p. 911-918 (1985)

- 19) The Potential Effectness of Mercury Minerals in Decreasing the Level of Iodine-129 in a Nuclear Fuel Waste Disposal Vault. D.W. Oscarson, H.G. Miller, R.L. Watson (AECL, Canada) Nuclear and Chemical Waste Management, 6, p. 151-157 (1986)
- 20) A Review of Methods for Immobilizing Iodine-129 Arising from a Nuclear Fuel Recycle Plant, with Emphasis on Water-form Chemistry. P. Taylor. AECL-10163 (1990)

(5章)

- 1) 福田 理, 永田松三, “日本の水溶型ヨウ素鉱床”, V47, 3, p18, 石油技術協会誌 (1982)
- 2) 狛 武, 鈴木尉元, 富樫茂子, “南関東ガス田のいくつかの坑井堆積物を用いた地球化学的指標成分の研究”, V54, No. 1, 石油技術協会誌 (1989)
- 3) 福田 理, “沖縄島における島尻層群の地質と地下水”, No. 9 地下水技術協会誌 (地下水と井戸とポンプ) (1980)

— 付録— 1 —

天然におけるハロゲン化銀の産出状況とその安定保存の可能性

地質調査所 青 木 正 博

I. 自然界における AgI の産出状態

1) 天然産ハロゲン化銀の化学組成

	1.	2.	3.
Ag	67.28	59.96	56.93
Cl	14.36	7.09	1.96
Br	15.85	17.30	32.22
I	2.35	15.05	8.77
<hr/>			
total	99.84	99.40	99.88

1. & 3. Broken Hill N.S.W 2. Dernbach, Germany

< Dana's System of Mineralogy 7th edition, Jhon Wiley & Sons Inc. より >

2) 産出状態

銀鉱物（例えば、electrum (Au, Ag)、argentite Ag_2S 、pyrargyrite Ag_3SbS_3 など）を含む鉱床の酸化帯に、自然銀、鉄明礬石、含水酸化鉄に伴われて産出。

日本では佐渡鉱山（新潟県）・高玉鉱山（福島県）の含金石英脈から発見されている。鉱脈の縞状沈殿組織に沿って天水がしみこんで Ag_2S など硫化鉱物を酸化分解し、ハロゲン化銀を沈殿させたもの。乾燥地域から多くの産出例が報告されている。もっとも量的に顕著な例が、Broken Hill 鉱山（オーストラリア N.S.W 州）に知られている。

高玉鉱山の金鉱床は、約 800 万年前にカルデラ火山の活動に伴って生成された。多数の割れ目系を満たして熱水が上昇し、地下 300m よりも浅いところに金銀を沈殿した。800 万年の間に 400m 強の浸食が起こったが、かつての熱水上昇域は石英の沈殿により物理的・化学的に強化されているため、浸食に抵抗しドーム状の山容を作った。鉱脈の一部は地表に露出し、数百万年にわたって天水の作用を受けたと見られる。ハ

ロゲン化銀は地表から数十 m の深さの採掘切り羽で発見された。(高玉鉱山の状況については図 1～3 を、鉱床酸化帯の化学的条件と鉱物組み合わせについては図 4～5 を参照)

サンプル 1. 高玉鉱山産 cerargyrite Ag (Cl, Br, I) を伴う金銀鉱石 (二次的酸化を受けている)

サンプル 2. 清越鉱山産 金銀鉱石 (二次的酸化を受けていない)

3) ハロゲン化銀の溶解度

25℃、1 気圧における溶解度積は、

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.7 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 4.9 \times 10^{-13}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8.3 \times 10^{-17}$$

4) 天然水中の I の存在度

	I/Cl	I ($\mu\text{g/l}$)
火山ガス	$0.5 - 8.5 \times 10^{-4}$	20 - 1300
雨水	$1.9 - 6.3 \times 10^{-4}$	1.5 - 5.0
温泉水	$1.5 - 600 \times 10^{-4}$	0.0 - 1000
海水	$\sim 2.5 \times 10^{-6}$	43 - 55

< Handbook of Geochemistry II/4, Springer-Verlag, 1978 より >

II. AgI を地下水から隔離する方法

- 1) 安定な鉱物またはガラスの中に封入することにより、地下水との接触を断つことが可能。石英中の流体・固体包有物はナチュラルアナログ。どのような環境で、どれくらいの期間その内容物が保持されたかを、地質学的・地球化学的手法で評価する事が可能。ただし、石英結晶を大きく成長させその中に AgI をトラップさせることは生成物の安定性の観点からは優れていても、廃棄物処理の方法としては効率が悪すぎる。

(図 6 参照)

サンプル 3 : 尾平鉱山産 緑泥石の包有物を持つ石英結晶

サンプル 4 : 雨塚山産 微細な流体包有物のため濁って見える石英結晶

- 2) AgI を核として非晶質珪酸のビーズを作る方法は検討する価値がある。AgI を懸濁

した水溶液をシリカに過飽和にすると、AgI が核となって等粒状の非晶質珪酸ビーズができる。ビーズを成長させれば最終的には緻密なシリカガラスとなり、安定性が高まる。温泉珪華や地熱発電所のパイプラインスケールがナチュラルアナログと考えられ、生成条件と成長組織の関係を知るための参考となろう。（熱水中のシリカの溶解度については図 6 を、非晶質シリカの組織については図 8 ～ 11 を参照）

サンプル 5：恐山産 タリウム－アンチモニー－砒素硫化物（非晶質）の微細粒子を封入した温泉珪華。約 2 万年前に生成され、地表で風雨にさらされてきた。微粒の非晶質硫化物は地表条件で酸化分解されやすいが、シリカガラスに包蔵されているため何等変質を蒙っておらず、当初の暗赤色を保っている。

サンプル 6：恐山産 等粒状の温泉珪華。中性の沸騰熱水から生成。ビーズが互いに分離したまま大きくなるためには、溶液の沸騰により連続的に攪拌されることが必要。

サンプル 7：恐山産 微細なビーズが樹枝状に連なった温泉珪華。樹枝が太り空間がシリカでセメントされればガラスのように緻密な珪華になる。

図及び写真の出典

図 1 ～ 3：Seki, Yoji (1993) Geologic setting of the Takatama gold deposit, Japan : an example of caldera-related epithermal gold mineralization, Resource Geology Special Issue, No. 14. 123-136.

図 4：Berry, L.G., Mason, B. (1966) “Mineralogy”, Freeman and Co., 612p.

図 5：Berry, L.G., Mason, B. and Dietrich, R.V. (1983) “Mineralogy”, Freeman and Co., 561p.

図 6：番場猛夫(1990)「いま地球の財産を診る」，教育出版センター，286p.

図 7：Fournier, R.O. (1985) The behavior of silica in hydrothermal solutions. in “Geology and Geochemistry of Epithermal Systems”, Soc. Economic Geology, 45-61.

図 8：Klein, C. and Hurlbut, C. (1985) “Manual of Mineralogy”, 596p.

図 9 ～ 11：Henley, R.W. and Brown, K.L. (1985) A practical guide to the thermodynamics of geothermal fluids and hydrothermal ore deposits, in “Geology and Geochemistry of Epithermal Systems”, Soc. Economic Geology, 25-44.

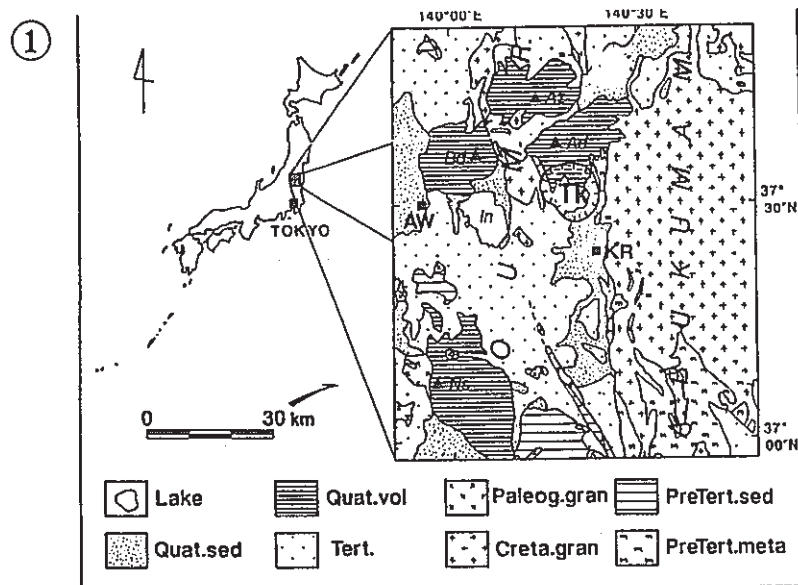


Fig. 1 Index map showing location of principal geographic features, regional geology and the margin of the Takatama caldera (compiled from YAMADA et al., 1982 and KATO et al., 1984). Abbreviations: Quat. sed: Quaternary sedimentary rocks, Quat. vol: Quaternary volcanic rocks, Tert.: Tertiary formations, Paleog. gran: Paleogene granitic rocks, Creta. gran: Cretaceous granitic rocks, PreTert. sed: Pre-Tertiary sedimentary rocks, PreTert. meta: Pre-Tertiary metamorphic rocks, FK: Fukushima city, KR: Koriyama city, AW: Aizu-Wakamatsu city, In: Lake Inawashiro, Az: Mt. Azuma, Bd: Mt. Bandai, Ad: Mt. Adatara, Ns: Mt. Nasu, M.: Mountain range.

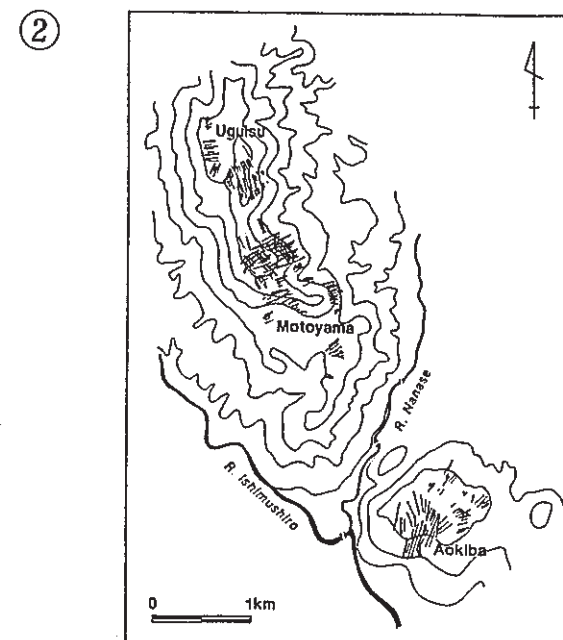


Fig. 8 Map showing distribution of Au-Ag veins in the Takatama deposit (after KITAMI, 1973). Veins have characteristic distribution patterns, such as parallel, radial and latticed.

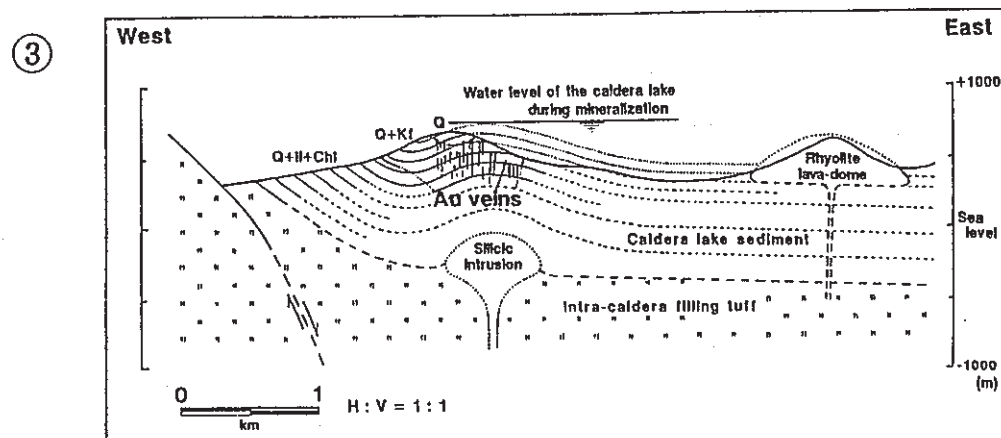


Fig. 9 Schematic east-west cross-section around the Takatama deposit with inferred shallow intrusion beneath the deposit and estimated water level of the caldera lake during mineralization.

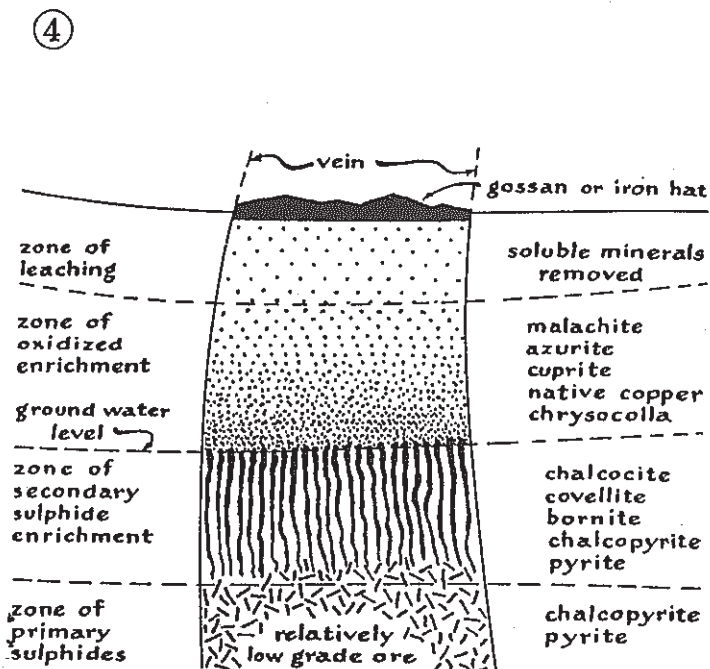


Fig. 5-2 Diagrammatic sketch of zones of alteration in a sulphide-bearing vein.

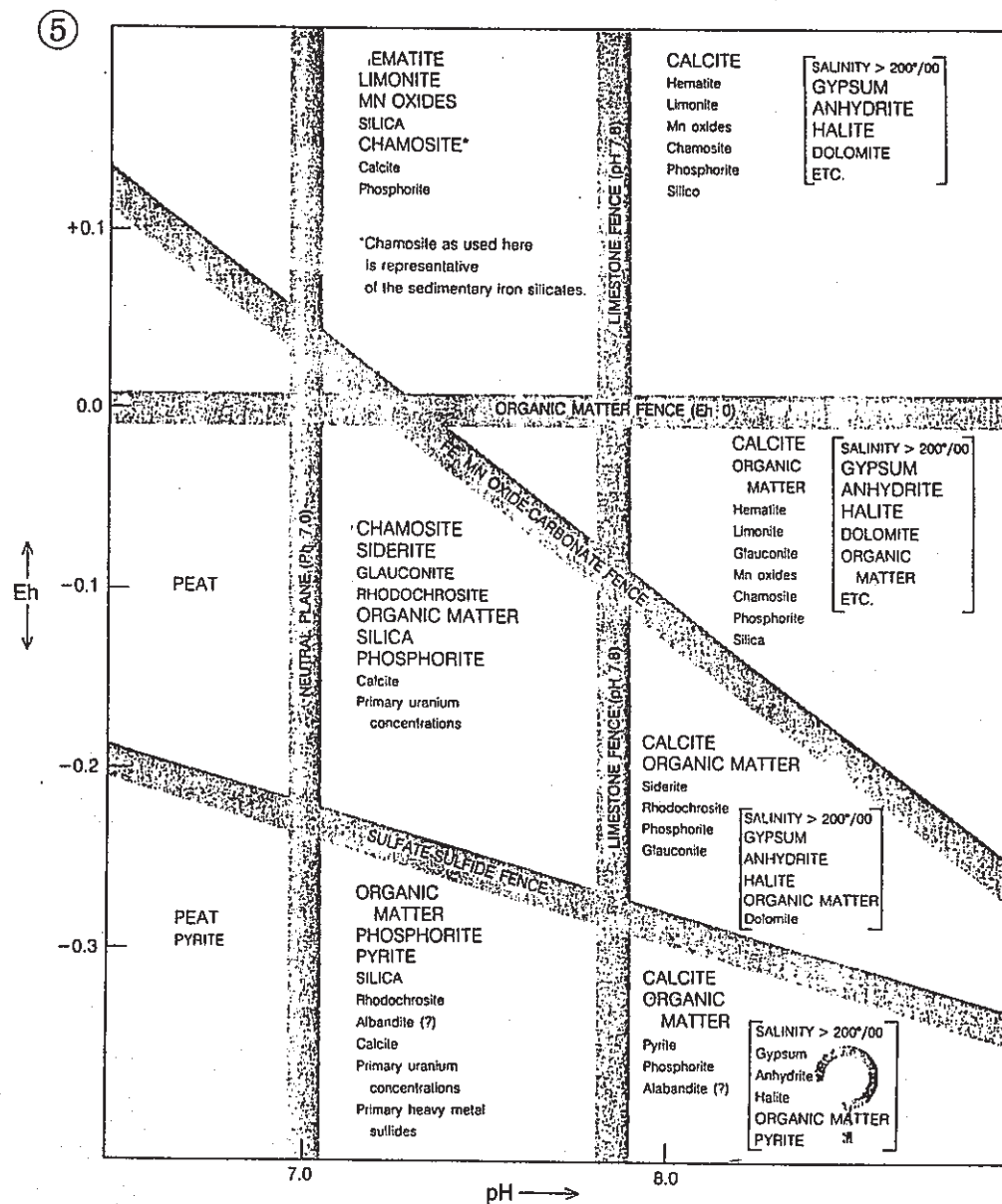


Figure 5-12 Qualitative classification, based on Eh and pH, of several minerals that occur as (or in) chemically precipitated sediments. (After Krumbein, W. C. and Garrels, R. M. 1952. "Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation-reduction potentials." *Journal of Geology*, 60, 1-33.)

⑥

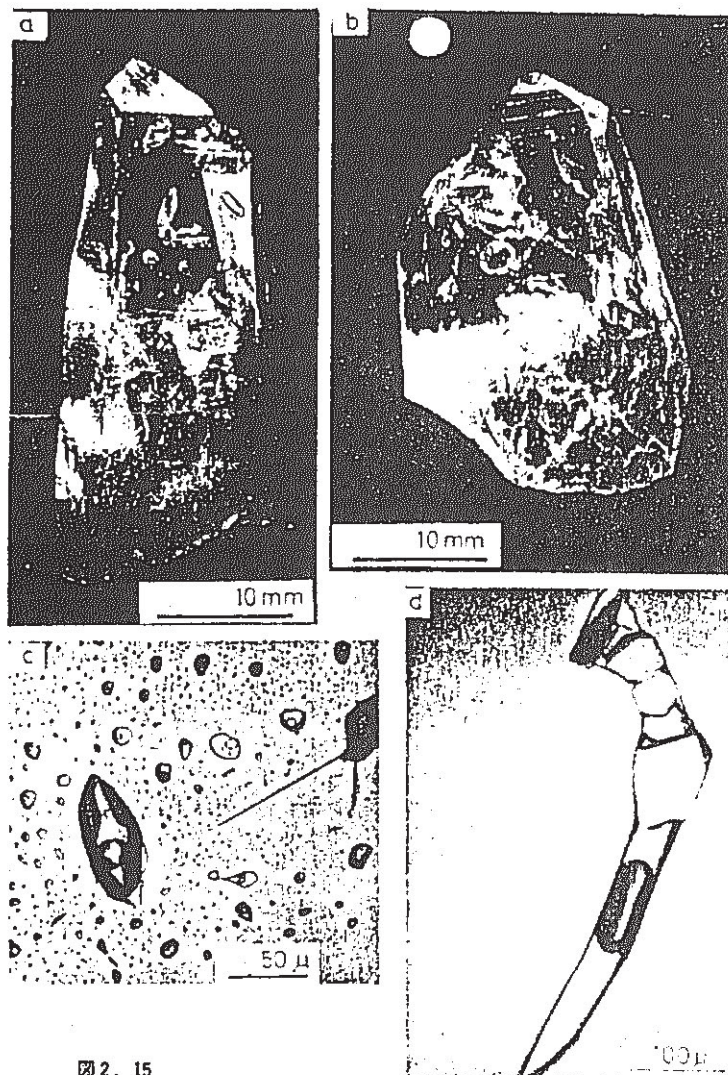


図 2. 15

流体包有物の代表的写真 (矢島淳吉氏提供)

- a 肉眼で見える石英中の流体包有物(北海道千歳鉱山の鉱脈石英)
- b 同(秋田県尾去沢鉱山の鉱脈石英)
- c 顕微鏡下の気液2相からなる流体包有物(豊羽鉱山の閃亜鉛鉱)
- d フランスのヴァズラモフ鉱山の鉱脈石英中の気液固3相からなる包有物。中央より上は塩の結晶、下方は液と気泡

⑦

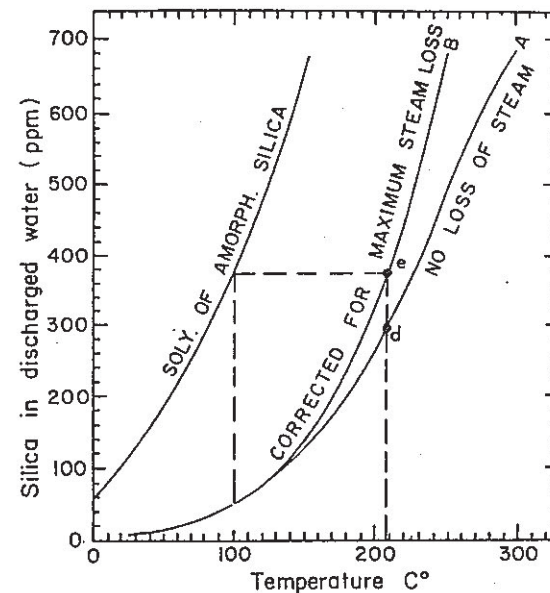


Figure 3.2. Solubilities of amorphous silica and quartz (curve A) at the vapor pressures of the solutions. Curve B shows the amount of dissolved silica that would be present after adiabatic cooling (boiling) to 100°C, plotted as a function of the initial temperature of the solution before boiling. Point d shows the initial concentration of dissolved silica in equilibrium with quartz at 210°C, and point e shows the concentration of dissolved silica after adiabatic cooling of that water from 210°C to 100°C.

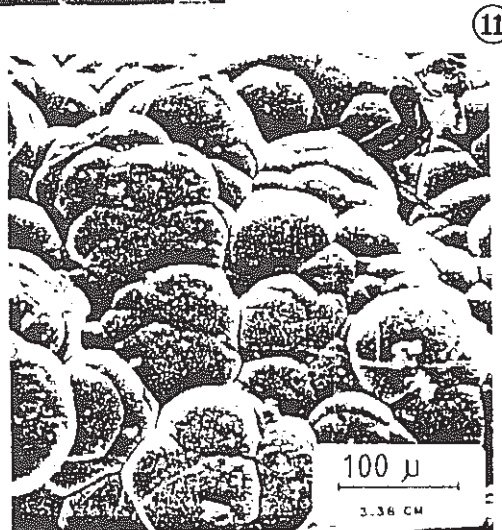
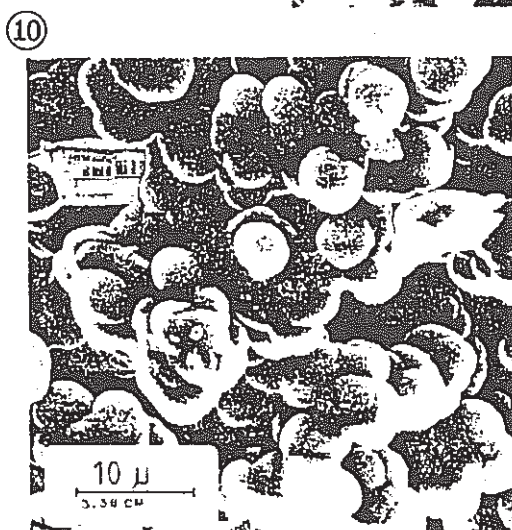
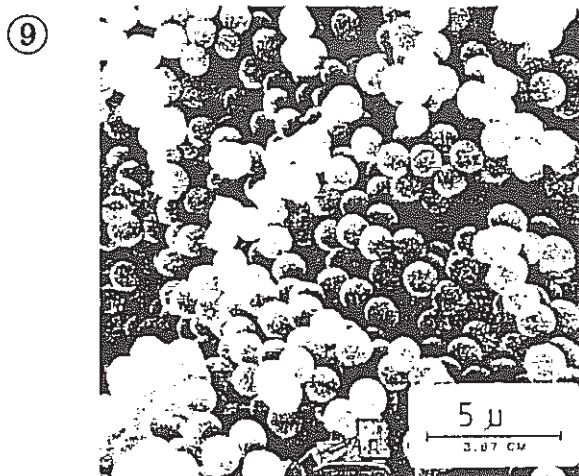
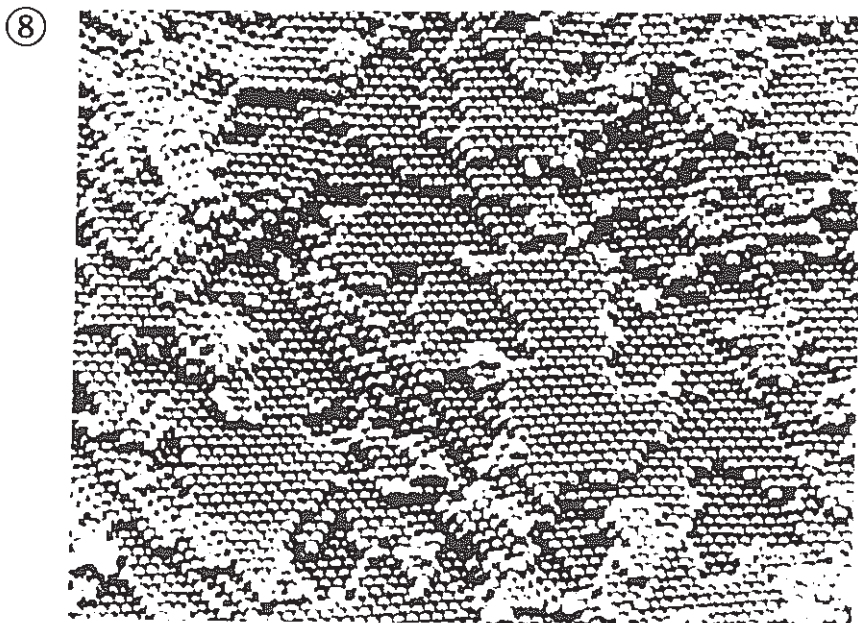


Plate 2.1. a). Scanning electron micrograph of colloidal silica from BR22 well after initial polymerization. b). After further growth and agglomeration - note the porous structure - and c). the deposited scale with the pores filled with silica to form a hard vitreous sinter.

— 付録— 2 —

土壌中のヨウ素の挙動

筑波大学化学系 関 李 紀

ヨウ素は環境中で様々な化学形を取ることが知られているが、土壌のように、多くの成分からなる系では、その挙動は非常に複雑である。土壌中のヨウ素の挙動をトレーサー実験で解明することを目的として現在、研究を行っている。

1. 長半減期の放射性ヨウ素の分布

表層土壌は主として岩石や鉱物の風化した粘土鉱物と動・植物の腐植などによってできる有機物から構成されている。また、もぐらや、みみずのような小動物、植物の根、孢子、線虫、糸状菌、細菌のような生物、酵素なども多く含まれており、一つの小宇宙を形成している。そして、われわれ地上の生物界に対する資源の宝庫となり、したがって、元素の地球上の循環に土壌は重要な役割を果たしている。

^{129}I は主として核分裂で生成する核種であるが、150万年と半減期が長いので、放射性ヨウ素が環境中をどのように循環するかを調べるのに良いトレーサーである。現在、環境中に存在する ^{129}I はほとんど過去に行われた大気圏内の核爆発実験に由来するものである。これまで、われわれは環境試料中の ^{129}I の分析法をほぼ確立し¹⁾、各地の土壌について定量を行った結果、砂質の土壌より、有機物の多い肥沃な土壌に多く分布することがわかってきた。しかも、表層土壌、表層5cm以内にほとんど分布することがわかった。土壌の各種の成分と吸着率の関係について研究した結果、粘土含有量、有機物の量に対しては、ほぼ正の相関があると思われることがわかった²⁾。また、砂質の土壌では、下方への移行がみられ、一定の速度で移行することが深度分布から明らかになった。また同時に、数十年では移行しない部分もあることもわかった。また、風乾した土壌で測定した分配係数は採取したままの土壌より小さい、つまり吸着しにくいこと、しかし、その程度は実験条件で変動すること、一旦冷凍した土壌では分配係数が小さいことがわかった。このことは、温度の変化や乾燥などによって変質する部分とヨウ素との相互作用を暗示していると考えた。

^{129}I は環境レベルが非常に低いので、その分布・挙動について研究することは困難

である。しかし、日本海側の多雪地帯ではフォールアウト核種の蓄積がみられることが知られているので、このような地点の一つで本実験を行った。まず、他の人工放射性核種とともに ^{129}I の土壤中の深度分布を求めた。その結果は図1に示したように、どの核種も表層から10cmに全量の95%が存在するが、テクネチウムは比較的移行速度が大きいことがわかった。 ^{241}Am 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{237}Np 、 ^{137}Cs は普通水溶液中で、 Am^{3+} 、 PuO_2^+ 、 NpO_2^+ 、 Cs^+ と陽イオンで存在するものとみられている。それに対して、 ^{99}Tc 、 ^{129}I は TcO_4^- 、 I^- または IO_3^- などの陰イオンで存在すると考えるのが普通である。土壌の主成分である粘土鉱物や有機物には一般に陰イオンは吸着しにくいと考えられる。そのことは ^{241}Am 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{237}Np 、 ^{137}Cs 、 ^{99}Tc では深度分布からも理解することができる。しかし、 ^{129}I はこの土壌においては全く下方への移行がみられていない。このことは、粘土鉱物や腐植などの有機物以外の吸着を考える必要があるのではないかというのが、我々の一連の研究の出発点である。また、これまでの研究では採取した土壌を風乾し、2mm ϕ のふるいを通過させたものを用いるのが常であったが、土壌の化学的・物理的・生物学的性質を変化させないため、土壌は採取後直ちに冷蔵庫に保管した。また土壌の種類によっては単なるろ過では十分に固相と液相を分離できない場合があるので、限外ろ過を行った。

研究に用いた土壌は以下の4種である。

森林土：福井県勝山市奥越高原

砂土：茨城県東海村村松虚空蔵尊

水田土：茨城県つくば市農業環境技術研究所

畑土：茨城県つくば市農業環境技術研究所

図2、図3にその組成を示したが、森林土としたのは水分と、腐植等の有機成分が多く、粒径分布からは砂質土壌と分類され、土壌は褐色森林土と分類される。比較のため、海岸の砂、水田、畑の土壌を用いた。

2. 土壌に対するヨウ素の吸着挙動の研究

吸着は湿重量試料5gに $^{125}\text{I}^-$ トレーサーを含む溶液を1ml加え、密栓をした三角フラスコの中で一定期間振とうした。この溶液を限外ろ過膜*を用いて3,000rpmで遠心分離し、ろ液から1ml取ってNaI(Tl)検出器で測定し、次式で吸着分配比を求めた。

分配比 [ml/g] = (土壌1gあたりの $^{125}\text{I}^-$ の放射能) / (液相1mlあたりの $^{125}\text{I}^-$ の放射能)

* 限外ろ過膜：セントリフロー CF50A（アミコン社製、分子量 50,000 以下をろ過）

吸着平衡時間の検討のために室温で、振とう時間を変えて分配比を求めたところ、図 4 のようにどの土壌でも 10 日ではほぼ平衡に達していることがわかったので、これ以後の実験では振とう時間を 10 日間とした。

上記の実験ではヨウ化物イオンは無担体であったが、安定同位体が共存する影響を担体濃度を変えて調べた。その結果、図 5 に見られるように 10^{-5} 程度担体が含まれている場合に分配比が最大となり、 10^{-4} より担体が多くなると急激に減少した。このことは吸着容量が有限であることを示すものである。

3. 吸着に影響を与える因子

ヨウ素の土壌に対する吸着に影響を与える因子には種々のものが考えられるが、定量的に調べる有効な実験がないので、土壌に各種の処理を施すことによって、起こる吸着挙動の変化を調べた。実験方法は前述の方法で室温で 10 日間振とうした。固液比は湿重量が同じになるように調整した。

110℃で 24 時間乾燥すると間隙に含まれる水は完全に失われる。通常 200℃程度で含まれる有機成分は揮発するが、当研究室の電気炉では酸素が十分に供給されず、炭素が残るため 200℃で分配比が大きくなったので、400℃で完全に有機物を灰化した。表 1 に主として加熱による処理をしたときの分配比と吸着率の変化を示した。各土壌名の下には有機物含量を示してある。表からわかるように、処理をしない場合、畑土＞水田土＞森林土＞砂土の順に吸着するが、これは必ずしも有機物の量と一致しないことがわかる。また、いずれの土壌も加熱処理によって吸着分配比が減少した。このことは加熱によって失われた成分が吸着現象に関与していることを示唆するものである。また、森林土には多量の腐植が含まれているが、腐植をアルカリ溶液で抽出したものに対する分配比は 6 ml/g であった。つまり、腐植にヨウ素は全く吸着しないわけではないことがわかった。

4. 生物量と吸着

加熱処理をして吸着量が減少すること、風乾、凍結によって吸着量が減少することなどから考えて、ヨウ素の吸着に土壌中の生物が関与していることが予想される。そこで、土壌中の生物量を知る尺度として、代表的な微生物量として糸状菌と細菌を取り、希釈

平板法で計数した。その結果、糸状菌、細菌とも畑で最も多く、4種の土壌でそれほど差異がみられなかった。そこで、生物量を変えるような処理を行って、分配比に変化があるかどうか調べた。殺菌方法としては、クロロホルムによる燻蒸と、 γ 線照射を行った。その結果、燻蒸、 γ 線照射とも糸状菌、細菌が減少し、それとともに分配比も減少した。図5に結果を示した。

5. 分配比の温度依存性

ヨウ化物イオンの吸着が生物に関連するとしたら、振とう時の温度によってそれは変化するものと考えられる。そこで、振とう温度を5℃から50℃に変化させて分配比を求めた。その結果は図7に示したが、振とう温度が20～30℃で分配比が最大になり、高温でも低温でも小さくなる傾向が見られた。この吸着現象が物理吸着とすれば、温度が上昇するにつれて、吸着量は減少し、化学吸着とすれば増加するはずである。一方、生物活動に関連しているとすれば20～30℃で最大になることは予想できる。

まとめ

これまでに得られた結果から、ヨウ化物イオンの表層土壌への吸着が土壌中の生物に関連しているのではないかという仮定をある程度満足させるものであった。しかし、土壌は非常に多くの要素を持った複雑な系なので、完全に解明するまでに至っていない。

今後もしできる限り自然の状態でのヨウ素の挙動を解明していく予定である。

引用文献

- 1) R. Seki, E. Kimura, T. Takahashi, N. Ikeda, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 138, (1990) 17-31
- 2) 関 李紀, 高橋俊之, 池田長生, Radioisotopes, 33 (1984) 51-54

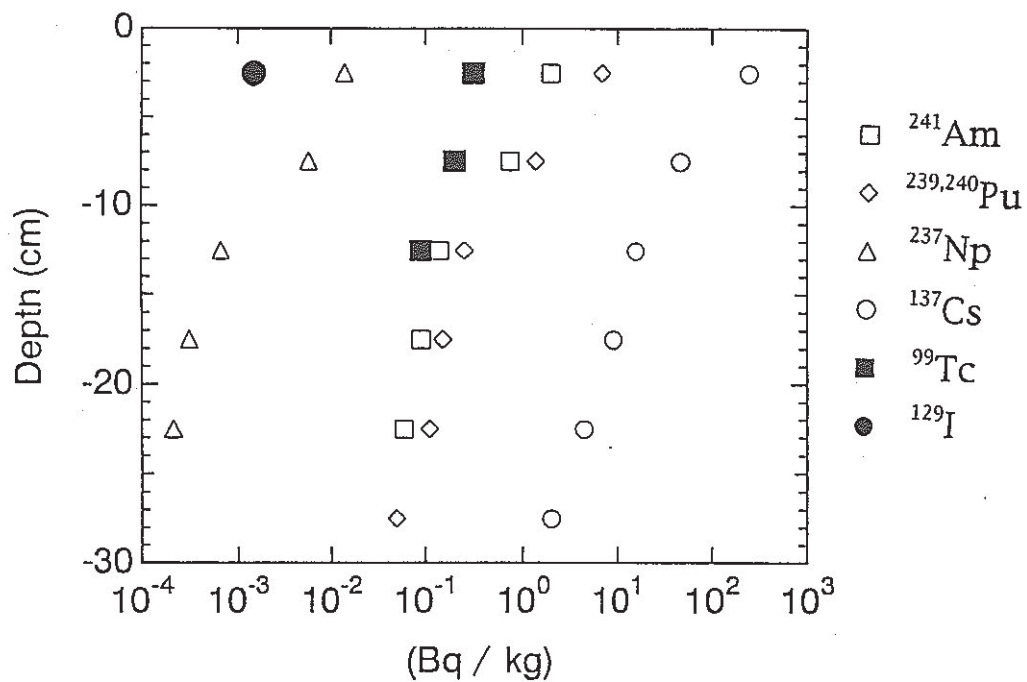


図1 福井県勝山町の奥越高原牧場の杉林の土壌中の各核種の深度分布

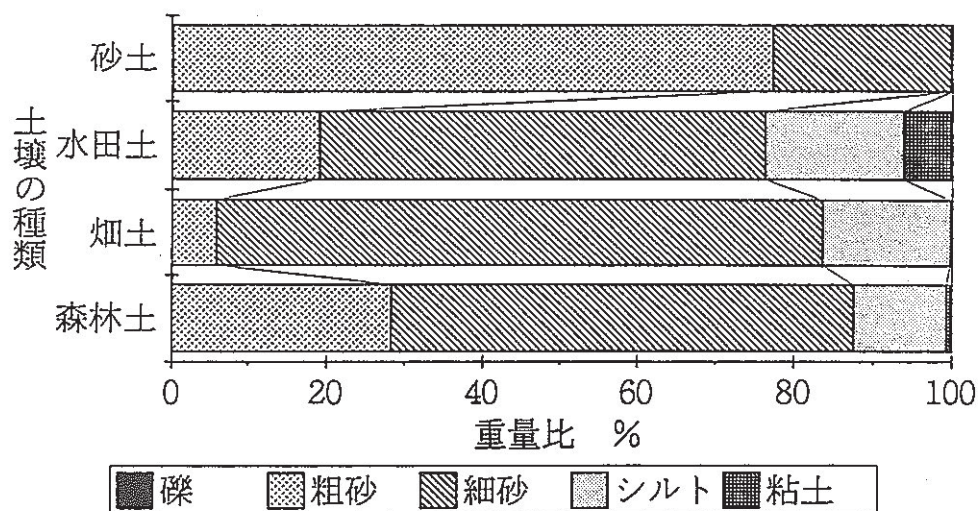


図2 本研究に用いた土壌の粒径分布

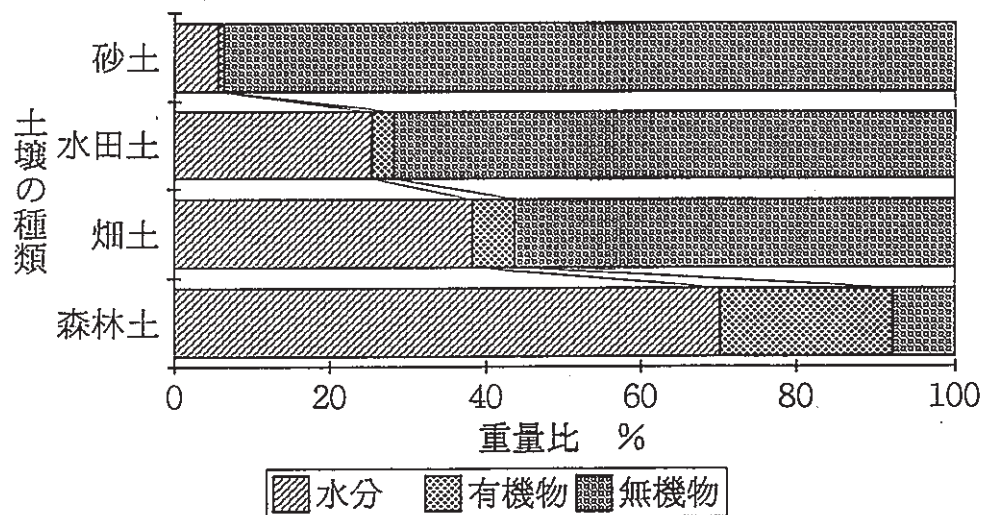


図3 本研究に用いた土壌の成分

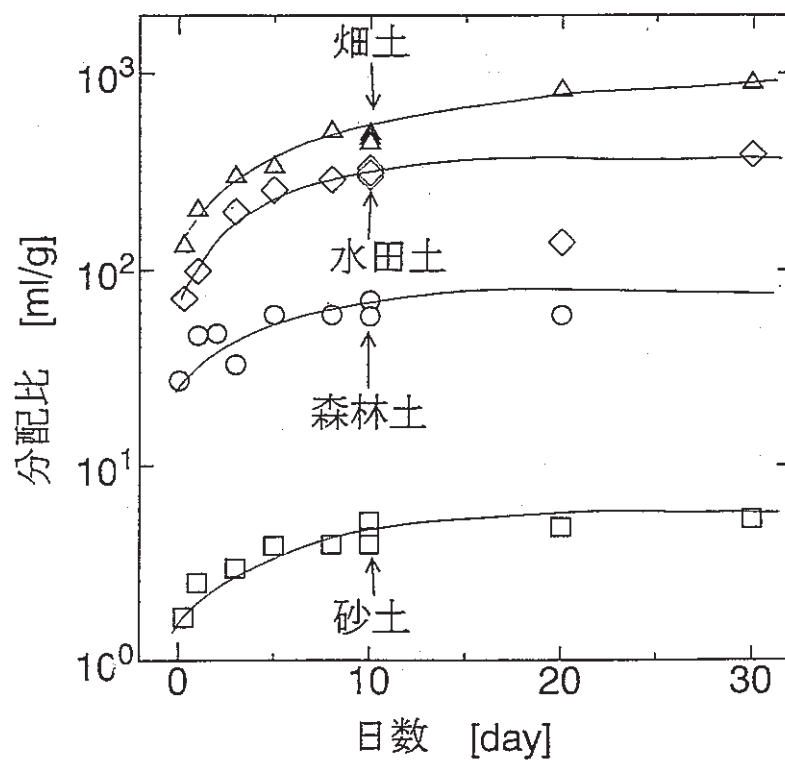


図4 分配比の振とう時間に対する変化

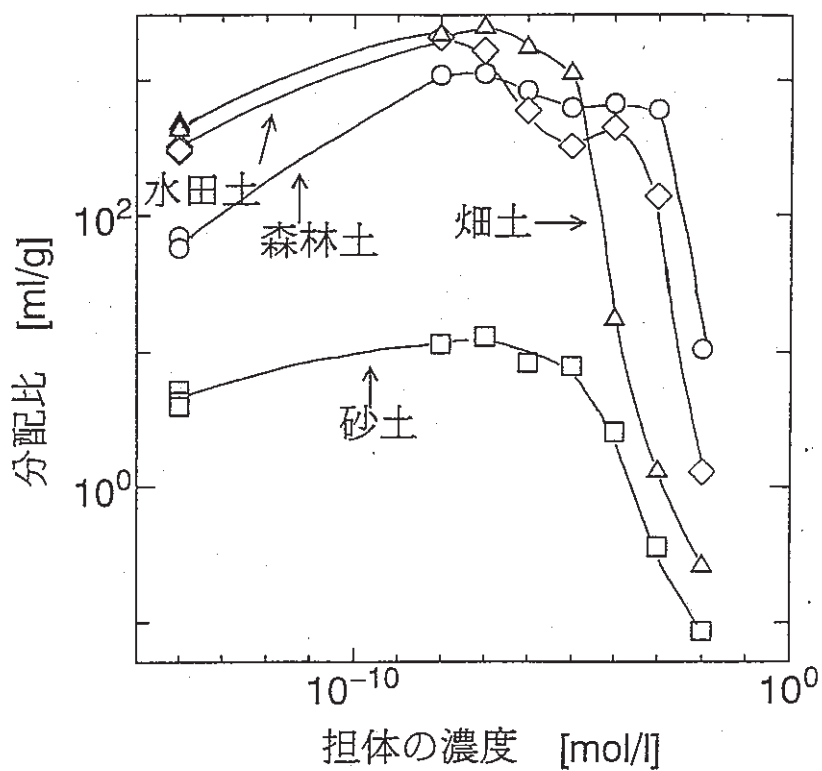


図5 担体の濃度と吸着分配比の関係

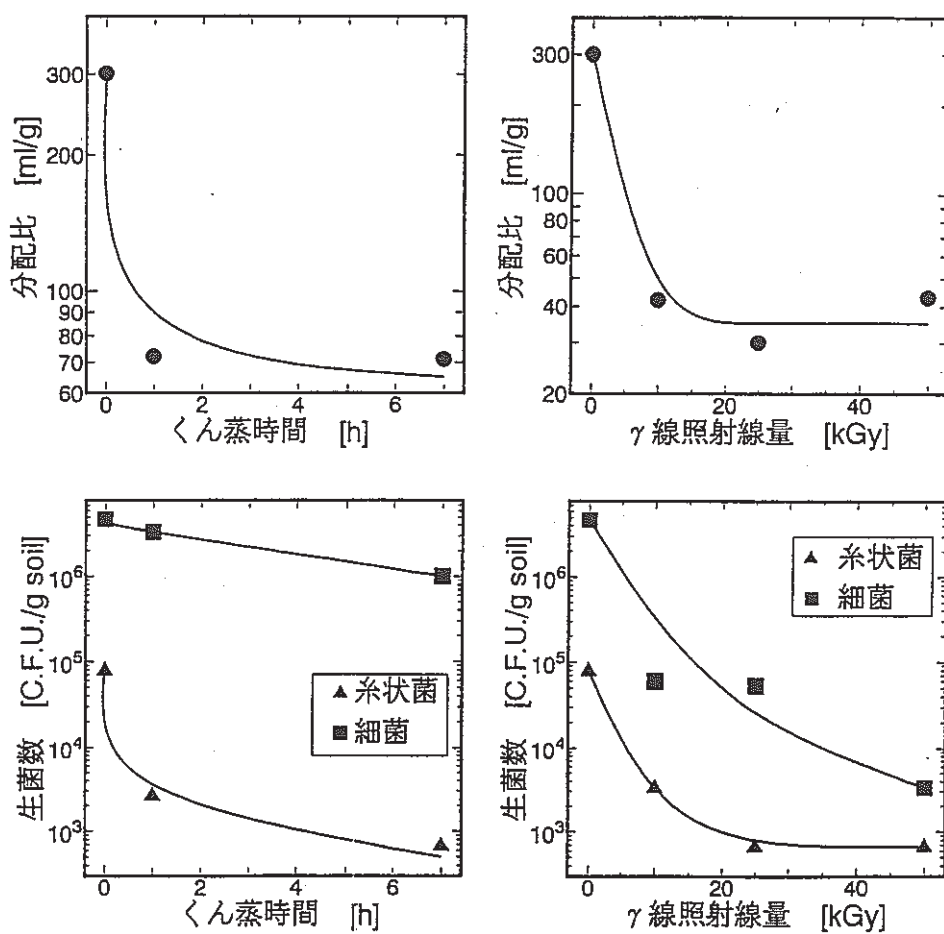


図6 クロロホルム燻蒸およびγ線照射による糸状菌および細菌数と分配比

a) 森林土

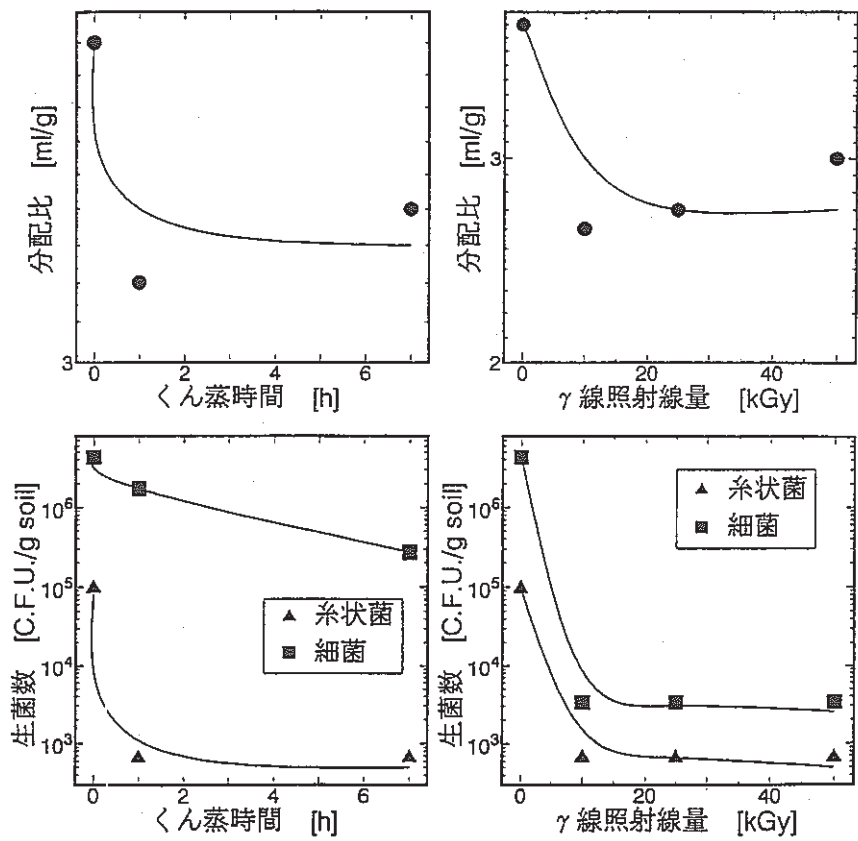


図6 クロロホルム燻蒸およびγ線照射による糸状菌および細菌数と分配比

b) 砂土

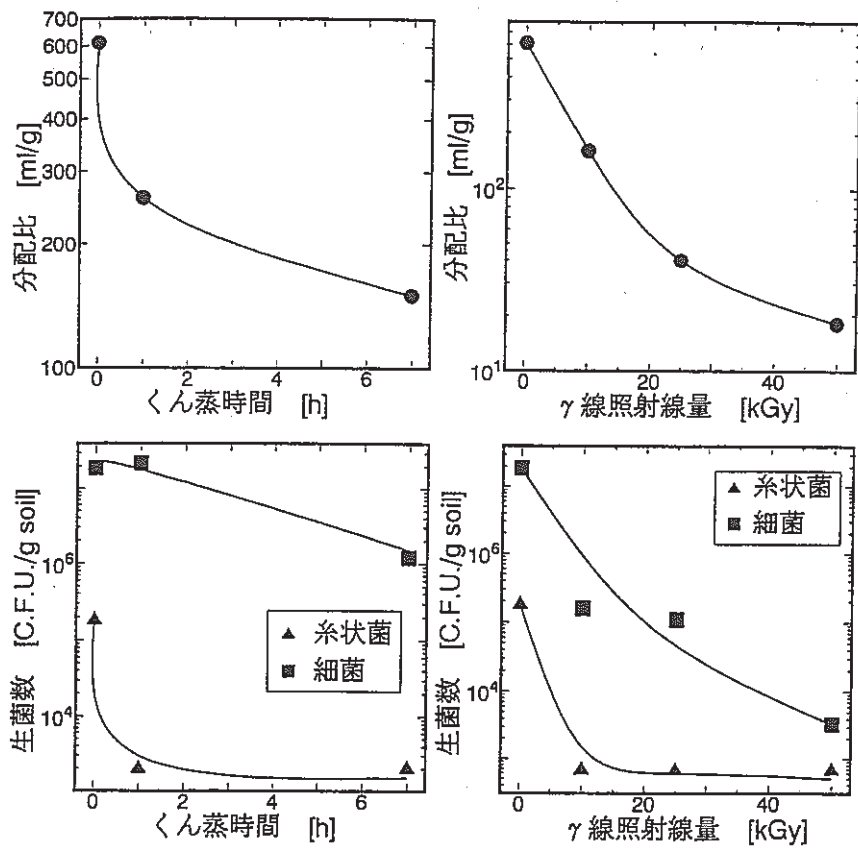


図6 クロロホルム燻蒸およびγ線照射による糸状菌および細菌数と分配比

c) 畑土

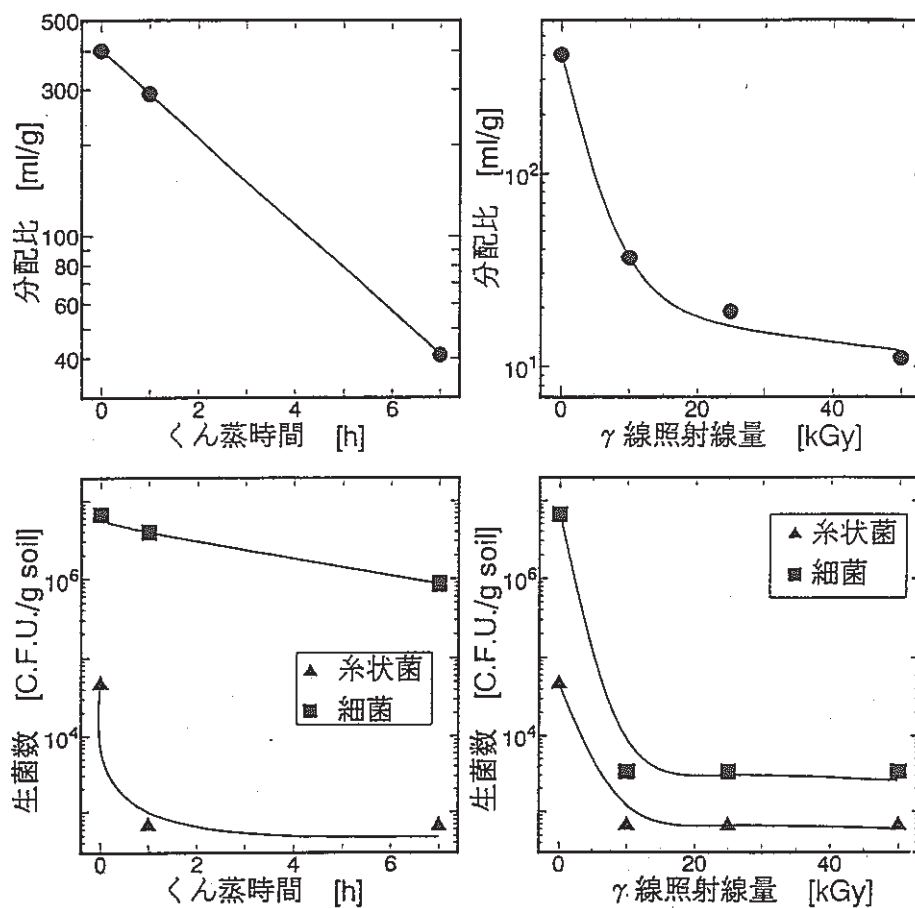


図6 クロロホルム燻蒸および γ 線照射による糸状菌および細菌数と分配比

d) 水田土

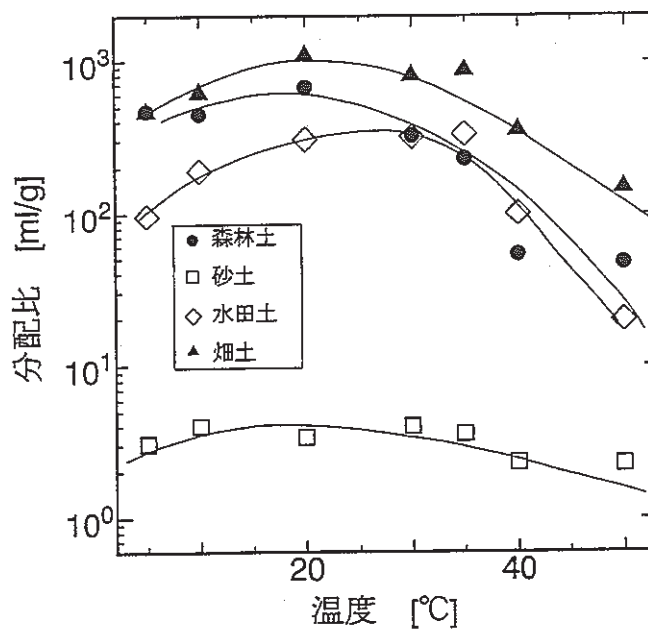


図7 振とう温度による分配比の変化

表 1 土壤の加熱処理によるヨウ化物イオンの吸着分配比の変化

(上段：吸着分配比[ml/g] 下段：吸着率[%])

	無処理	110℃ 乾燥	400℃ 加熱	腐植
森林土	301±10	20±2	0.81±0.10	6ml/g 47%
(29%)	98	75	11	
砂土	3.9±0.1	0.45±0.02	0.023±0.001	
(0.8%)	65	17	1.1	
水田土	400±10	0.42±0.02	0.21±0.01	
(3.5%)	99	14	7.2	
畑土	610±10	0.87±0.03	0.28±0.01	
(6.1%)	99	21	8.0	