

PNC TJ1602 93-002

微小経路内でのアクチノイドの移行に関する研究(II)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)



1993年3月

東京大学工学部原子力工学科

原子力化学工学研究室

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

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

微小経路内でのアクチニドコロイドの 移行に関する研究 (II)¹

鈴木篤之、長崎晋也

要旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分の性能評価を実施する場合、人工バリア中ならびに天然バリア中における核種、特にアクチニド核種の移行挙動の把握が重要となる。しかし崩壊系列を構成するアクチニド核種に対して、亀裂媒体中での崩壊系列を考慮した研究は十分にはなされてきていない。また、核種移行挙動に及ぼすコロイド粒子形成の重要性が指摘されてきているが、人工バリア中ならびに地下水中におけるアクチニド核種のコロイド粒子形成に関する知見も十分とはいえない。本研究では、亀裂媒体中において任意の長さの崩壊系列を考慮できる移行解析コードを開発し、そのコードを使用して天然バリアの有するバリアとしての性能を評価した。また、人工バリア中における移行が重要視されるAmについて、ベントナイト平衡水中におけるコロイド粒子形成挙動を明らかにするとともに、ベントナイトへの吸着に及ぼすコロイド粒子形成の影響についても解釈を加えた。

¹本報告書は、東京大学工学部が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

Study on Migration of Actinide Colloids through Minute Paths²

Atsuyuki Suzuki and Shinya Nagasaki

Abstract

For the performance assessment of high level radioactive waste disposal, it is important to understand the migration behaviors of radioactive species, especially actinide species, in the near- and far-field. Although actinide species are in the decay chain, it has been taken into account in few studies on actinide migration analysis. The importance of colloid formation for the migration has also been pointed out. However, little information on colloid formation in the near- and far-field is available.

In this work, we developed the mathematical analysis for predicting the migration in which the decay chain can be taken into account, and examined the availability of geologic media for the barrier. The colloid generation of Am, which is considered to retard in the near-field significantly, was experimentally studied in the water equilibrated with the bentonite, and the influence of colloid generation on the sorption was also investigated.

²Work performed by the Faculty of Engineering, the University of Tokyo under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

目次

第1章 緒言	1
1-1 研究の目的	2
1-2 研究内容	2
1-3 研究スケジュール	3
第2章 崩壊系列を考慮した亀裂中の核種の移行	4
2-1 序	4
2-2 計算方法	4
2-3 単一核種について既往のコードとの計算結果の比較	3 3
2-4 崩壊系列を考慮した場合の計算	3 3
2-5 地層の天然バリアとしての効果	3 4
2-6 結論	3 5
第3章 水/ベントナイト系におけるアメリシウムの コロイド形成と吸着挙動	4 6
3-1 序	4 6
3-2 実験方法	4 8
3-2-1 ベントナイト空隙水化学的條件の測定と結果	4 8
3-2-2 Am真性コロイド形成	5 0
3-2-3 ベントナイト平衡水中におけるAmの コロイド形成	5 1
3-2-4 ベントナイトへのAmの吸着	5 1
3-3 実験結果	5 2
3-3-1 Am真性コロイド形成	5 2
3-3-2 Am/ベントナイト系におけるAmコロイドの 形成	5 4
3-3-3 Amのベントナイトへの吸着	5 6
3-4 結論	5 9
参考文献	6 1

第1章 緒言

高レベル放射性廃棄物地層処分システムの性能評価を実施する場合、人工バリアおよび天然バリア中におけるアクチノイド元素の移行挙動の解明が重要となる。今日までこの問題に関しては、実験室やフィールドにおける実験を通して収集されたアクチノイドイオンの吸着分配係数や溶解度積などのデータと、それを利用しての移行解析が行われてきた。

近年、核種移行に関して溶存種（イオンや分子）だけではなくコロイド粒子の重要性が指摘されてきた。つまり、コロイド自体は熱力学的にはその挙動が正確に記述されないことや、コロイドが共存する場合には熱力学的に予測される溶解度や分配係数と異なった値が示されることである。しかし、コロイドの影響についてはまだ十分な知見が得られていないのが現状である。

高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価を考えた場合に重要性が指摘されるアクチノイド元素の中で、Amはコロイドを形成しやすいことが知られているとともに、その遅延が特に人工バリアの性能に強く依存することが報告されている。しかも、人工バリア材の有力な候補材の1つであるベントナイトは、それ自体からコロイド粒子を放出することが考えられている。従って、Amの移行挙動を解明するためには、ベントナイト共

存系におけるコロイド形成についての知見を得ることが重要となる。

また、核種移行解析という観点から今日までの研究を考えると、コロイドの影響を含めて解析した例は少ない。特に崩壊系列という効果までを考え合わせると、その例は極めて少ないであろう。イオン種を対象として崩壊系列を考慮した解析は、多孔質媒体を対象としたモデルとしては存在するが、亀裂媒体を対象とした解析的な取り扱いはまだ行われていない。コロイドの影響をモデルの中に取り込むためには、まず崩壊系列を考慮した亀裂媒体内核種移行モデルを考える必要がある。

1-1. 研究の目的

コロイドの核種移行に及ぼす影響を考察するための手段として、まずイオン種に対する崩壊系列を考慮した亀裂媒体内核種移行モデルの解析的な取り扱いを行うことを目的とするとともに、昨年度から開始したアクチニドコロイドの移行に関する研究から得た知見をもとに、ベントナイト共存系におけるAmのコロイド形成について実験的な研究を行うことを目的とする。

1-2. 研究内容

本研究の内容は以下の通りである。

(1) 崩壊系列を考慮した亀裂媒体内核種移行モデルの開発

但し、これにはまだコロイドの効果は取り入れないものとする。

(2) ベントナイトとAmの相互作用に関する実験的研究

1-3. 研究スケジュール

本研究は、以下のスケジュールにより実施した。

1. 平成4年7月～10月
崩壊系列を考慮した亀裂媒体内核種移行モデルの開発
2. 平成4年9月～平成5年2月
ベントナイトとAmの相互作用に関する実験的研究
3. 平成5年3月
上記の研究成果をとりまとめ、報告書を作成する。

2 章. 崩壊系列を考慮した亀裂中の核種の移行

2-1. 序

人工バリアから漏洩した放射性核種は、地下水を介して移行すると考えられるが、地下水は岩石中の亀裂部で流動性が良い。そのため、放射性核種の地中移行に関する研究では、亀裂中の核種の移行を評価する必要がある。

しかし、従来の放射性核種の地中移行に関する研究では、多孔質媒体中の核種移行については崩壊系列を考慮した数値シミュレーションが行われてきているが、亀裂中の核種移行については単一核種の数値シミュレーションしか行われてきていない。従って、本章では、亀裂中の核種移行について、任意の崩壊系列を考慮できるような数値シミュレーションコードを開発することを目的とした。

2-2. 計算方法

多孔質媒体中に一本の平板状亀裂が存在する場合、崩壊系列で n 番目の核種の亀裂中の濃度 C_n は、亀裂入口からの距離 x と時間 t の関数として $C_n(x,t)$ と表わされるとする。一方、亀裂の周囲に存在する多孔質媒体中の n 番目の核種の濃度 C_n^p は、 x と t 並びに亀裂との境界面からの距離 w の関数として $C_n^p(x,w,t)$ と表わされるとする。このとき次の (1) (2) の移流拡散方程式が成り立つ。

$$R_n \frac{\partial C_n(x,t)}{\partial t} = -v \frac{\partial C_n(x,t)}{\partial x} + D^L \frac{\partial^2 C_n(x,t)}{\partial x^2} + \frac{D_n^i}{b} \frac{\partial C_n^p(x,w,t)}{\partial w} \Big|_{w=0} \quad (1)$$

$$-R_n \lambda_n C_n(x,t) + R_{n-1} \lambda_{n-1} C_{n-1}(x,t)$$

$$\alpha_n \frac{\partial C_n^P(x,w,t)}{\partial t} = D_n^i \frac{\partial^2 C_n^P(x,w,t)}{\partial w^2} - \alpha_n \lambda_n C_n^P(x,w,t) + \alpha_{n-1} \lambda_{n-1} C_{n-1}^P(x,w,t) \quad (2)$$

(1) (2) を、(3) (4) の初期条件、及び (5) ~ (8) の境界条件で解く。

$$C_n(x,0) = 0 \quad (3)$$

$$C_n^P(x,w,0) = 0 \quad (4)$$

$$v^i C_n(0,t) - D^i \frac{\partial C_n(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{F_n^i(t)}{\phi A} \quad (5)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_n(x,t) = 0 \quad (6)$$

$$C_n^P(x,0,t) = C_n(x,t) \quad (7)$$

$$\frac{\partial C_n^P(x,w,t)}{\partial w} \Big|_{w=a} = 0 \quad (8)$$

但し、

a : 多孔質媒体中の拡散路長 (m)

A : 開口部断面積 (m²)

b : 亀裂の幅の半分 (m)

D^L : 亀裂中の拡散係数 (m²s⁻¹)

Dⁱ : 入口境界条件パラメータ (m²s⁻¹)

D_nⁱ : 固有拡散係数 (m²s⁻¹)

F_nⁱ(t) : 入口流量 (mol s⁻¹)

R_n : 遅延係数

v : 水の流速 (m s⁻¹)

vⁱ : 入口境界条件パラメータ (m s⁻¹)

α_n : 多孔質媒体の容量係数 (ϵR_p)

ϵ : 多孔質媒体の空隙率

R_p : 多孔質媒体中の遅延係数

λ_n : 崩壊定数 (s^{-1})

ϕ : 岩石中の流れ空隙率

である。

(1) は亀裂中で成り立つ式であり、(2) は多孔質媒体中で成り立つ式である。入口での境界条件はモル流束の関係を表わす (5) 式のように、入口濃度でも入口濃度勾配でも与えられる柔軟な形になっている。

しかし、(1) (2) の移流拡散方程式は、このままの形では解析的に解くことは困難である。したがって、ラプラス変換を行ない、解析的に比較的容易に解ける形にする。

(1) (2) の移流拡散方程式をラプラス変換するとそれぞれ (9) (10) となる。

$$R_n(s+\lambda_n)\overline{C_n}(x,s) = -v\frac{\partial \overline{C_n}(x,s)}{\partial x} + D^L\frac{\partial^2 \overline{C_n}(x,s)}{\partial x^2} + \frac{D_n^i}{b}\frac{\partial \overline{C_n^P}(x,w,s)}{\partial w}\Bigg|_{w=0} \quad (9)$$
$$+ R_{n-1}\lambda_{n-1}\overline{C_{n-1}}(x,s)$$

$$\alpha_n(s+\lambda_n)\overline{C_n^P}(x,w,s) = D_n^i\frac{\partial^2 \overline{C_n^P}(x,w,s)}{\partial w^2} + \alpha_{n-1}\lambda_{n-1}\overline{C_{n-1}^P}(x,w,s) \quad (10)$$

また、(5) ~ (8) の境界条件をラプラス変換すると、(11) ~ (14) となる。

$$v'\overline{C_n}(0,s) - D^L\frac{\partial \overline{C_n}(x,s)}{\partial x}\Bigg|_{x=0} = \frac{F_n^I(s)}{\phi A} \quad (11)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \overline{C}_n(x,s) = 0 \quad (12)$$

$$\overline{C}_n^P(x,0,s) = \overline{C}_n(x,s) \quad (13)$$

$$\left. \frac{\partial \overline{C}_n^P(x,w,s)}{\partial w} \right|_{w=a} = 0 \quad (14)$$

(9) ~ (14) で \overline{c} などは、関数のラプラス変換を表わす。

次に、 $\overline{C}_n(x,s)$, $\overline{C}_n^P(x,w,s)$ の導出を行う。

まず最初に、(10), (13), (14) から $\overline{C}_n^P(x,w,s)$ を求めると、 $\overline{C}_n^P(x,w,s)$ の解は、次の(i), (ii)より求められることがわかる。

$$(i) \quad \alpha_n(s+\lambda_n) \overline{C}_{n,n}^P(x,w,s) = D_n^i \frac{\partial^2 \overline{C}_{n,n}^P(x,w,s)}{\partial w^2} \quad (15)$$

$$\overline{C}_{n,n}^P(x,0,s) = \overline{C}_n(x,s) \quad (16)$$

$$\left. \frac{\partial \overline{C}_{n,n}^P(x,w,s)}{\partial w} \right|_{w=a} = 0 \quad (17)$$

$$(ii) \quad \alpha_n(s+\lambda_n) \overline{C}_{n,m}^P(x,w,s) = D_n^i \frac{\partial^2 \overline{C}_{n,m}^P(x,w,s)}{\partial w^2} + \alpha_{n-1} \lambda_{n-1} \overline{C}_{n-1,m}^P(x,w,s) \quad (18)$$

$$\overline{C}_{n,m}^P(x,0,s) = 0 \quad (19)$$

$$\left. \frac{\partial \overline{C}_{n,m}^P(x,w,s)}{\partial w} \right|_{w=a} = 0 \quad (20)$$

(i), (ii)より $\overline{C}_n^P(x,w,s)$ は、

$$\overline{C_n^P}(x, w, s) = \overline{C_{n,n}^P}(x, w, s) + \sum_{m=1}^{n-1} \overline{C_{n,m}^P}(x, w, s) \quad (21)$$

と表わされる。

(i)の解を求めると (15) の一般解は、

$$\overline{C_{n,n}^P}(x, w, s) = C_1(x, s) e^{\phi_n w} + C_2(x, s) e^{-\phi_n w} \quad (22)$$

と表される。但し、

$$\phi_n = \sqrt{\frac{(s + \lambda_n) \alpha_n}{D_n^i}} \quad (23)$$

(16) (17) の境界条件により、

$$C_1(x, s) = \frac{\overline{C_n}(x, s)}{1 + e^{2\phi_n a}}$$

$$C_2(x, s) = \frac{e^{2\phi_n a} \overline{C_n}(x, s)}{1 + e^{2\phi_n a}}$$

(22) に代入して整理すると、

$$\overline{C_{n,n}^P}(x, w, s) = \overline{C_n}(x, s) \frac{\cosh[\phi_n(a-w)]}{\cosh[\phi_n a]} \quad (24)$$

次に(ii)の解を求める。

(18) の解を

$$\overline{C_{n,m}^P}(x, w, s) = C_3(x, w, s) e^{\phi_n w} + C_4(x, w, s) e^{-\phi_n w} \quad (25)$$

と置き、

$$\frac{\partial C_3(x, w, s)}{\partial w} e^{\phi_n w} + \frac{\partial C_4(x, w, s)}{\partial w} e^{-\phi_n w} = 0 \quad (26)$$

の条件を入れて (18) に代入して整理すると、

$$\frac{\partial C_3(x, w, s)}{\partial w} \phi_n e^{\phi_n w} - \frac{\partial C_4(x, w, s)}{\partial w} \phi_n e^{-\phi_n w} = -\frac{\alpha_{n-1} \lambda_{n-1}}{D_n^i} \overline{C_{n-1, m}^P}(x, w, s) \quad (27)$$

(26) (27) より

$$C_3(x, w, s) = -\frac{\alpha_{n-1} \lambda_{n-1}}{2\phi_n D_n^i} \int e^{-\phi_n w} \overline{C_{n-1, m}^P}(x, w, s) dw \quad (28)$$

$$C_4(x, w, s) = \frac{\alpha_{n-1} \lambda_{n-1}}{2\phi_n D_n^i} \int e^{\phi_n w} \overline{C_{n-1, m}^P}(x, w, s) dw \quad (29)$$

(28) (29) を (25) に代入すると、

$$\begin{aligned} \overline{C_{n, m}^P}(x, w, s) &= -\frac{\alpha_{n-1} \lambda_{n-1}}{2\phi_n D_n^i} e^{\phi_n w} \int e^{-\phi_n w} \overline{C_{n-1, m}^P}(x, w, s) dw \\ &\quad + \frac{\alpha_{n-1} \lambda_{n-1}}{2\phi_n D_n^i} e^{-\phi_n w} \int e^{\phi_n w} \overline{C_{n-1, m}^P}(x, w, s) dw \end{aligned} \quad (30)$$

(30) より

$$\begin{aligned} \overline{C_{m+1,m}^P}(x,w,s) &= -\frac{\alpha_m \lambda_m}{2\phi_{m+1} D_{m+1}^i} e^{\phi_{m+1} w} \int e^{-\phi_{m+1} w} \overline{C_{m,m}^P}(x,w,s) dw \\ &\quad + \frac{\alpha_m \lambda_m}{2\phi_{m+1} D_{m+1}^i} e^{-\phi_{m+1} w} \int e^{\phi_{m+1} w} \overline{C_{m,m}^P}(x,w,s) dw \end{aligned} \quad (31)$$

(24) より

$$\overline{C_{m,m}^P}(x,w,s) = \overline{C_m}(x,s) \frac{\cosh[\phi_m(a-w)]}{\cosh[\phi_m a]} \quad (32)$$

(32) を (31) に代入して整理すると、

$$\begin{aligned} \overline{C_{m+1,m}^P}(x,w,s) &= -\frac{\alpha_m \lambda_m}{D_{m+1}^i} \frac{\overline{C_m}(x,s)}{\cosh[\phi_m a]} \left\{ \cosh[\phi_m(a-w)] \frac{1}{\phi_m^2 - \phi_{m+1}^2} \right. \\ &\quad \left. + C_1 e^{\phi_{m+1} w} - C_2 e^{-\phi_{m+1} w} \right\} \end{aligned} \quad (33)$$

但し、 C_1, C_2 は積分定数である。

(19) より、

$$-C_1 + C_2 = \frac{\cosh[\phi_m a]}{\phi_m^2 - \phi_{m+1}^2} \quad (34)$$

(20) より、

$$C_1 e^{\phi_{m+1} a} + C_2 e^{-\phi_{m+1} a} = 0 \quad (35)$$

(34) (35) より、

$$C_1 = \frac{e^{-\phi_{m+1}a} \cosh[\phi_m a]}{2(\phi_m^2 - \phi_{m+1}^2) \cosh[\phi_{m+1}a]} \quad (3.6)$$

$$C_2 = \frac{e^{\phi_{m+1}a} \cosh[\phi_m a]}{2(\phi_m^2 - \phi_{m+1}^2) \cosh[\phi_{m+1}a]} \quad (3.7)$$

(3.6) (3.7) を (3.3) に代入して整理すると、

$$\overline{C_{m+1,m}^P}(x, w, s) = \frac{\alpha_m \lambda_m}{D_{m+1}^i} \overline{C_m}(x, s) \left\{ \frac{\cosh[\phi_m(a-w)]}{\cosh[\phi_m a]} + \frac{\cosh[\phi_{m+1}(a-w)]}{\cosh[\phi_{m+1}a]} \right\} \quad (3.8)$$

(3.0) より、

$$\begin{aligned} \overline{C_{m+2,m}^P}(x, w, s) &= -\frac{\alpha_{m+1} \lambda_{m+1}}{2\phi_{m+2} D_{m+2}^i} e^{\phi_{m+2}w} \int e^{-\phi_{m+2}w} \overline{C_{m+1,m}^P}(x, w, s) dw \\ &\quad + \frac{\alpha_{m+1} \lambda_{m+1}}{2\phi_{m+2} D_{m+2}^i} e^{-\phi_{m+2}w} \int e^{\phi_{m+2}w} \overline{C_{m+1,m}^P}(x, w, s) dw \end{aligned} \quad (3.9)$$

(3.8) を (3.9) に代入して整理すると、

$$\overline{C_{m+2,m}^P}(x, w, s) = -\overline{C_m}(x, s) \left(\prod_{k=m}^{m+1} \frac{\alpha_k \lambda_k}{D_{k+1}^i} \right) \times$$

$$\left\{ \frac{\cosh[\phi_m(a-w)]}{\cosh[\phi_m a]} \frac{1}{(\phi_{m+1}^2 - \phi_m^2)(\phi_m^2 - \phi_{m+2}^2)} + \frac{\cosh[\phi_{m+1}(a-w)]}{\cosh[\phi_{m+1} a]} \frac{1}{(\phi_m^2 - \phi_{m+1}^2)(\phi_{m+1}^2 - \phi_{m+2}^2)} \right. \\ \left. + C_1 e^{\phi_{m+2} w} - C_2 e^{-\phi_{m+2} w} \right\} \quad (40)$$

(19) より、

$$C_1 - C_2 = \frac{1}{(\phi_{m+1}^2 - \phi_{m+2}^2)(\phi_{m+2}^2 - \phi_m^2)} \quad (41)$$

(20) より、

$$C_1 e^{\phi_{m+2} a} + C_2 e^{-\phi_{m+2} a} = 0 \quad (42)$$

(41) (42) より、

$$C_1 = \frac{e^{-\phi_{m+2} a}}{2(\phi_{m+1}^2 - \phi_{m+2}^2)(\phi_{m+2}^2 - \phi_m^2) \cosh[\phi_{m+2} a]} \quad (43)$$

$$C_2 = -\frac{e^{\phi_{m+2} a}}{2(\phi_{m+1}^2 - \phi_{m+2}^2)(\phi_{m+2}^2 - \phi_m^2) \cosh[\phi_{m+2} a]} \quad (44)$$

(43) (44) を (40) に代入して整理すると、

$$\overline{C_{m+2,m}^p}(x, w, s) = \overline{C_m}(x, s) \left(\prod_{k=m}^{m+1} \frac{\alpha_k \lambda_k}{D_{k+1}^i} \right) \sum_{j=m}^{m+2} \frac{\cosh[\phi_j(a-w)]}{\prod_{\substack{i=m \\ i \neq j}}^{m+2} (\phi_i^2 - \phi_j^2)} \quad (45)$$

今ここで (38) (45) から

$$\overline{C_{n-1,m}^P}(x,w,s) = \overline{C_m}(x,s) \left(\prod_{k=m}^{n-2} \frac{\alpha_k \lambda_k}{D_{k+1}^i} \right) \sum_{j=m}^{n-1} \frac{\cosh[\phi_j(a-w)]}{\cosh[\phi_j a] \prod_{\substack{i=m \\ i \neq j}}^{n-1} (\phi_i^2 - \phi_j^2)} \quad (46)$$

と仮定する。

(46) を (30) に代入して、

$$\overline{C_{n,m}^P}(x,w,s) = -\overline{C_m}(x,s) \left(\prod_{k=m}^{n-1} \frac{\alpha_k \lambda_k}{D_{k+1}^i} \right) \times \left[\sum_{j=m}^{n-1} \frac{-\cosh[\phi_j(a-w)]}{\cosh[\phi_j a] (\phi_n^2 - \phi_j^2) \prod_{\substack{i=m \\ i \neq j}}^{n-1} (\phi_i^2 - \phi_j^2)} + C_1 e^{\phi_n w} - C_2 e^{-\phi_n w} \right] \quad (47)$$

(19) より、

$$C_1 - C_2 = \sum_{j=m}^{n-1} \frac{1}{(\phi_n^2 - \phi_j^2) \prod_{\substack{i=m \\ i \neq j}}^{n-1} (\phi_i^2 - \phi_j^2)} \quad (48)$$

(20) より、

$$C_1 e^{\phi_n a} + C_2 e^{-\phi_n a} = 0 \quad (49)$$

(48) (49) より、

$$C_1 = \frac{e^{-\phi_n a}}{2 \cosh[\phi_n a]} \sum_{j=m}^{n-1} \frac{1}{(\phi_n^2 - \phi_j^2) \prod_{\substack{i=m \\ i \neq j}}^{n-1} (\phi_i^2 - \phi_j^2)} \quad (50)$$

$$C_2 = \frac{-e^{\phi_n a}}{2 \cosh[\phi_n a]} \sum_{j=m}^{n-1} \frac{1}{(\phi_n^2 - \phi_j^2) \prod_{\substack{i=m \\ i \neq j}}^{n-1} (\phi_i^2 - \phi_j^2)} \quad (51)$$

(50) (51) を (47) に代入して整理すると、

$$\overline{C_{n,m}^P}(x, w, s) = \overline{C_m}(x, s) \left(\prod_{k=m}^{n-1} \frac{\alpha_k \lambda_k}{D_{k+1}^i} \right) \times$$

$$\left[\sum_{j=m}^{n-1} \frac{\cosh[\phi_j(a-w)]}{\cosh[\phi_j a] (\phi_n^2 - \phi_j^2) \prod_{\substack{i=m \\ i \neq j}}^{n-1} (\phi_i^2 - \phi_j^2)} - \frac{\cosh[\phi_n(a-w)]}{\cosh[\phi_n a]} \sum_{j=m}^{n-1} \frac{1}{(\phi_n^2 - \phi_j^2) \prod_{\substack{i=m \\ i \neq j}}^{n-1} (\phi_i^2 - \phi_j^2)} \right]$$

(52)

ここで、

$$\sum_{j=m}^n \frac{1}{\prod_{\substack{i=m \\ i \neq j}}^n (\phi_i^2 - \phi_j^2)} = 0 \quad (53)$$

(53) より、

$$-\sum_{j=m}^{n-1} \frac{1}{(\phi_n^2 - \phi_j^2) \prod_{\substack{i=m \\ i \neq j}}^{n-1} (\phi_i^2 - \phi_j^2)} = \frac{1}{\prod_{i=m}^{n-1} (\phi_i^2 - \phi_n^2)} \quad (54)$$

(54) を (52) に代入して、

$$\overline{C_{n,m}^P}(x, w, s) = \overline{C_m}(x, s) \left(\prod_{k=m}^{n-1} \frac{\alpha_k \lambda_k}{D_{k+1}^i} \right) \times \left[\sum_{j=m}^{n-1} \frac{\cosh[\phi_j(a-w)]}{\cosh[\phi_j a] (\phi_n^2 - \phi_j^2) \prod_{\substack{i=m \\ i \neq j}}^{n-1} (\phi_i^2 - \phi_j^2)} + \frac{\cosh[\phi_n(a-w)]}{\cosh[\phi_n a]} \frac{1}{\prod_{i=m}^{n-1} (\phi_i^2 - \phi_n^2)} \right] \quad (55)$$

従って、

$$\overline{C_{n,m}^P}(x, w, s) = \overline{C_m}(x, s) \left(\prod_{k=m}^{n-1} \frac{\alpha_k \lambda_k}{D_{k+1}^i} \right) \sum_{j=m}^n \frac{\cosh[\phi_j(a-w)]}{\prod_{\substack{i=m \\ i \neq j}}^n (\phi_i^2 - \phi_j^2)} \quad (56)$$

(56) は、 $n=l+1, l+2$ で成立し、 $n-1$ のとき成立すると仮定すると、 n のときも成立する。

(24) (56) を (21) に代入すると、

$$\overline{C_n^P}(x, w, s) = \overline{C_n}(x, s) \frac{\cosh[\phi_n(a-w)]}{\cosh[\phi_n a]}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{m=1}^{n-1} \overline{C}_m(x, s) \left(\prod_{k=m}^{n-1} \frac{\alpha_k \lambda_k}{D_{k+1}^i} \right) \sum_{j=m}^n \frac{\cosh[\phi_j(a-w)]}{\cosh[\phi_j a]} \\
& \qquad \qquad \qquad \prod_{\substack{i=m \\ i \neq j}}^n (\phi_i^2 - \phi_j^2) \\
& = \sum_{m=1}^n \overline{C}_m(x, s) y_{mn}(w, s) \tag{57}
\end{aligned}$$

但し、

$$y_{nn}(w, s) = \frac{\cosh[\phi_n(a-w)]}{\cosh[\phi_n a]} \tag{58}$$

$$m < n \quad y_{mn}(w, s) = \left(\prod_{k=m}^{n-1} \frac{\alpha_k \lambda_k}{D_{k+1}^i} \right) \sum_{j=m}^n \frac{y_{jj}(w, s)}{\prod_{\substack{i=m \\ i \neq j}}^n (\phi_i^2 - \phi_j^2)} \tag{59}$$

次に、(9) (11) (12) から $\overline{C}_n(x,s)$ を求める。

(57) (58) (59) を (9) に代入して整理すると、

$$g_n \overline{C}_n(x,s) = -v \frac{\partial \overline{C}_n(x,s)}{\partial x} + D^L \frac{\partial^2 \overline{C}_n(x,s)}{\partial x^2} + \sum_{k=1}^{n-1} \overline{C}_k(x,s) B_{k,n} + R_{n-1} \lambda_{n-1} \overline{C}_{n-1}(x,s) \quad (60)$$

但し、

$$g_n = R_n (s + \lambda_n) + \frac{D_n^i}{b} \phi_n \tanh[\phi_n a] \quad (61)$$

$$B_{k,n} = -\frac{D_n^i}{b} \left(\prod_{l=k}^{n-1} \frac{\alpha_l \lambda_l}{D_{l+1}^i} \right) \sum_{l=k}^n \frac{\phi_l \tanh[\phi_l a]}{\prod_{\substack{j=k \\ j \neq l}}^n (\phi_j^2 - \phi_l^2)} \quad (62)$$

$\overline{C}_n(x,s)$ の解は、次の(i), (ii)より求められる。

$$(i) \quad g_n \overline{C}_{n,n}(x,s) = -v \frac{\partial \overline{C}_{n,n}(x,s)}{\partial x} + D^L \frac{\partial^2 \overline{C}_{n,n}(x,s)}{\partial x^2} \quad (63)$$

$$v^l \overline{C}_{n,n}(0,s) - D^l \left. \frac{\partial \overline{C}_{n,n}(x,s)}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{\overline{F}_n^l(s)}{\phi A} \quad (64)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \overline{C}_{n,n}(x,s) = 0 \quad (65)$$

$$(ii) \quad g_n \overline{C}_{n,m}(x,s) = -v \frac{\partial \overline{C}_{n,m}(x,s)}{\partial x} + D^L \frac{\partial^2 \overline{C}_{n,m}(x,s)}{\partial x^2} + \sum_{k=m}^{n-1} \overline{C}_{k,m}(x,s) B_{k,n} + R_{n-1} \lambda_{n-1} \overline{C}_{n-1,m}(x,s) \quad (66)$$

$$v^l \overline{C}_{n,m}(0,s) - D^l \left. \frac{\partial \overline{C}_{n,m}(x,s)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (67)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \overline{C}_{n,m}(x,s) = 0 \quad (68)$$

(i) , (ii)より、 $\overline{C}_n(x,s)$ は

$$\overline{C}_n(x,s) = \overline{C}_{n,n}(x,s) + \sum_{m=1}^{n-1} \overline{C}_{n,m}(x,s) \quad (69)$$

と表わされる。

まず(i)の解を求める。

(63)の一般解は、

$$\overline{C}_{n,n}(x,s) = C_1 e^{-b_\kappa x} + C_2 e^{-b'_\kappa x} \quad (70)$$

但し、

$$b_n = \frac{v}{2D^L} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4D^L g_n}{v^2}} \right) \quad (7.1)$$

$$b'_n = \frac{v}{2D^L} \left(-1 - \sqrt{1 + \frac{4D^L g_n}{v^2}} \right) \quad (7.2)$$

(6.5) より、

$$C_2 = 0 \quad (7.3)$$

(6.4) より、

$$C_1 = \frac{1}{v^I + D^I b_n} \frac{\overline{F'_n(s)}}{\phi A} \quad (7.4)$$

(7.3) (7.4) を (7.0) に代入して、

$$\overline{C_{n,n}}(x,s) = \frac{1}{v^I + D^I b_n} \frac{\overline{F'_n(s)}}{\phi A} e^{-b_n x} \quad (7.5)$$

次に(ii)の解を求める。

(6.6) の解を

$$\overline{C_{n,m}}(x,s) = C_1(x,s) e^{-b_n x} + C_2(x,s) e^{-b'_n x} \quad (7.6)$$

と置き、

$$\frac{\partial C_1(x,s)}{\partial x} e^{-b_n x} + \frac{\partial C_2(x,s)}{\partial x} e^{-b'_n x} = 0 \quad (77)$$

の条件を入れて (66) に代入して整理すると、

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_1(x,s)}{\partial x} b_n e^{-b_n x} + \frac{\partial C_2(x,s)}{\partial x} b'_n e^{-b'_n x} \\ &= \frac{1}{D^L} \sum_{k=m}^{n-1} \overline{C_{k,m}}(x,s) B_{k,n} + \frac{1}{D^L} R_{n-1} \lambda_{n-1} \overline{C_{n-1,m}}(x,s) \end{aligned} \quad (78)$$

(77) (78) より、

$$C_1(x,s) = \int \frac{e^{b_n x}}{b_n - b'_n} \left\{ \frac{1}{D^L} \sum_{k=m}^{n-1} \overline{C_{k,m}}(x,s) B_{k,n} + \frac{1}{D^L} R_{n-1} \lambda_{n-1} \overline{C_{n-1,m}}(x,s) \right\} dx \quad (79)$$

$$C_2(x,s) = - \int \frac{e^{b'_n x}}{b_n - b'_n} \left\{ \frac{1}{D^L} \sum_{k=m}^{n-1} \overline{C_{k,m}}(x,s) B_{k,n} + \frac{1}{D^L} R_{n-1} \lambda_{n-1} \overline{C_{n-1,m}}(x,s) \right\} dx \quad (80)$$

(79) (80) を (76) に代入して、

$$\begin{aligned} & \overline{C_{n,m}}(x,s) \\ &= \frac{e^{-b_n x}}{b_n - b'_n} \int e^{b_n x} \left\{ \frac{1}{D^L} \sum_{k=m}^{n-1} \overline{C_{k,m}}(x,s) B_{k,n} + \frac{1}{D^L} R_{n-1} \lambda_{n-1} \overline{C_{n-1,m}}(x,s) \right\} dx \end{aligned}$$

$$-\frac{e^{-b'_n x}}{b_n - b'_n} \left(e^{b'_n x} \left[\frac{1}{D^L} \sum_{k=m}^{n-1} \overline{C_{k,m}}(x,s) B_{k,n} + \frac{1}{D^L} R_{n-1} \lambda_{n-1} \overline{C_{n-1,m}}(x,s) \right] \right) dx \quad (81)$$

(81) (71) (72) より、

$$\begin{aligned} & \overline{C_{m+1,m}}(x,s) \\ &= \frac{e^{-b_{m+1} x}}{b_{m+1} - b'_{m+1}} \left(e^{b_{m+1} x} \left[\frac{1}{D^L} \overline{C_{m,m}}(x,s) B_{m,m+1} + \frac{1}{D^L} R_m \lambda_m \overline{C_{m,m}}(x,s) \right] \right) dx \\ &-\frac{e^{-b'_{m+1} x}}{b_{m+1} - b'_{m+1}} \left(e^{b'_{m+1} x} \left[\frac{1}{D^L} \overline{C_{m,m}}(x,s) B_{m,m+1} + \frac{1}{D^L} R_m \lambda_m \overline{C_{m,m}}(x,s) \right] \right) dx \quad (82) \end{aligned}$$

$$b_{m+1} = \frac{v}{2D^L} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4D^L g_{m+1}}{v^2}} \right) \quad (83)$$

$$b'_{m+1} = \frac{v}{2D^L} \left(-1 - \sqrt{1 + \frac{4D^L g_{m+1}}{v^2}} \right) \quad (84)$$

(75) より、

$$\overline{C_{m,m}}(x,s) = \frac{1}{V' + D' b_m} \frac{\overline{F'_m}(s)}{\phi A} e^{-b_n x} \quad (85)$$

$$b_m = \frac{v}{2D^L} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4D^L g_m}{v^2}} \right) \quad (86)$$

(85) を (82) に代入して整理すると、

$$\overline{C_{m+1,m}}(x,s) = \frac{1}{b_{m+1}-b'_{m+1}} \frac{1}{D^L} \frac{1}{v' + D^L b_m} \frac{\overline{F'_m}(s)}{\phi A} (B_{m,m+1} + R_m \lambda_m) \times$$

$$\left(\frac{e^{-b_m x}}{b_{m+1}-b_m} + C_1 e^{-b_{m+1} x} - \frac{e^{-b_m x}}{b'_{m+1}-b_m} - C_2 e^{-b'_{m+1} x} \right) \quad (87)$$

但し、 C_1, C_2 は積分定数である。

(67) (68) より、

$$C_1 = \frac{v' + D^L b_m}{v' + D^L b_{m+1}} \frac{b_{m+1} - b'_{m+1}}{(b_{m+1} - b_m)(b'_{m+1} - b_m)} \quad (88)$$

$$C_2 = 0 \quad (89)$$

(88) (89) を (87) に代入し、(83) (84) (86) を使って整理すると、

$$\overline{C_{m+1,m}}(x,s) = \frac{\overline{F_m^I}(s)}{\phi A} \frac{(B_{m,m+1} + R_m \lambda_m)}{(g_m - g_{m+1})} \left(\frac{e^{-b_{m+1}x}}{v^I + D^I b_{m+1}} - \frac{e^{-b_m x}}{v^I + D^I b_m} \right) \quad (90)$$

(81) (71) (72) より、

$$\begin{aligned} \overline{C_{m+2,m}}(x,s) &= \frac{e^{-b_{m+2}x}}{b_{m+2} - b'_{m+2}} \left(e^{b_{m+2}x} \left\{ \frac{1}{D^L} \overline{C_{m,m}}(x,s) B_{m,m+2} + \frac{1}{D^L} \overline{C_{m+1,m}}(x,s) B_{m+1,m+2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{D^L} R_{m+1} \lambda_{m+1} \overline{C_{m+1,m}}(x,s) \right\} dx \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^{-b'_{m+2}x}}{b_{m+2} - b'_{m+2}} \left(e^{b'_{m+2}x} \left\{ \frac{1}{D^L} \overline{C_{m,m}}(x,s) B_{m,m+2} + \frac{1}{D^L} \overline{C_{m+1,m}}(x,s) B_{m+1,m+2} \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{D^L} R_{m+1} \lambda_{m+1} \overline{C_{m+1,m}}(x,s) \right\} dx \right) \quad (91) \end{aligned}$$

$$b_{m+2} = \frac{v}{2D^L} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4D^L g_{m+2}}{v^2}} \right) \quad (92)$$

$$b'_{m+2} = \frac{v}{2D^L} \left(-1 - \sqrt{1 + \frac{4D^L g_{m+2}}{v^2}} \right) \quad (93)$$

(90) を (91) に代入して (83) (86) (92) (93) を使って整理すると、

$$\begin{aligned}
\overline{C}_{m+2,m}(x,s) = \frac{\overline{F}_m^I(s)}{\phi A} & \left[-\frac{e^{-b_m x}}{v^I + D^I b_m} \left(B_{m,m+2} - \frac{\prod_{k=m}^{m+1} (B_{k,k+1} + R_k \lambda_k)}{g_m - g_{m+1}} \right) \frac{1}{g_m - g_{m+2}} \right. \\
& \left. - \frac{e^{-b_m x}}{v^I + D^I b_{m+1}} \frac{\prod_{k=m}^{m+1} (B_{k,k+1} + R_k \lambda_k)}{g_m - g_{m+1}} \frac{1}{g_{m+1} - g_{m+2}} + C_1 e^{-b_{m+2} x} - C_2 e^{-b_{m+2} x} \right] \quad (94)
\end{aligned}$$

但し、 C_1 , C_2 は積分定数である。

(67) (68) より、

$$\begin{aligned}
C_1 = \frac{1}{v^I + D^I b_{m+2}} & \left[\left(B_{m,m+2} - \frac{\prod_{k=m}^{m+1} (B_{k,k+1} + R_k \lambda_k)}{g_m - g_{m+1}} \right) \frac{1}{g_m - g_{m+2}} \right. \\
& \left. + \frac{\prod_{k=m}^{m+1} (B_{k,k+1} + R_k \lambda_k)}{g_m - g_{m+1}} \frac{1}{g_{m+1} - g_{m+2}} \right] \quad (95)
\end{aligned}$$

$$C_2 = 0 \quad (96)$$

(95) (96) を (94) に代入して、

$$\begin{aligned}
 \overline{C}_{m+2,m}(x,s) &= \frac{\overline{F}_m^l(s)}{\phi A} \left[\left(B_{m,m+2} + \frac{\prod_{k=m}^{m+1} (B_{k,k+1} + R_k \lambda_k)}{g_{m+1} - g_m} \right) \frac{1}{g_{m+2} - g_m} \frac{e^{-b_m x}}{v^l + D^l b_m} \right. \\
 &\quad - \frac{\prod_{k=m}^{m+1} (B_{k,k+1} + R_k \lambda_k)}{g_{m+1} - g_m} \frac{1}{g_{m+2} - g_{m+1}} \frac{e^{-b_{m+1} x}}{v^l + D^l b_{m+1}} \\
 &\quad + \left. \left(\frac{\prod_{k=m}^{m+1} (B_{k,k+1} + R_k \lambda_k)}{g_{m+1} - g_m} \frac{1}{g_{m+2} - g_{m+1}} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \left(B_{m,m+2} + \frac{\prod_{k=m}^{m+1} (B_{k,k+1} + R_k \lambda_k)}{g_{m+1} - g_m} \right) \frac{1}{g_{m+2} - g_m} \right) \frac{e^{-b_{m+2} x}}{v^l + D^l b_{m+2}} \right] \quad (97)
 \end{aligned}$$

ここで、

$$u_{m,m} = 1 \quad (98)$$

$$u_{m,m+1} = \frac{B_{m,m+1} + R_m \lambda_m}{g_{m+1} - g_m} \quad (99)$$

$$u_{m,m+2} = \left(B_{m,m+2} + \frac{\prod_{k=m}^{m+1} (B_{k,k+1} + R_k \lambda_k)}{g_{m+1} - g_m} \right) \frac{1}{g_{m+2} - g_m} \quad (100)$$

と置く。このとき、

$$(g_{m+2} - g_m)u_{m,m+2} = R_{m+1}\lambda_{m+1}u_{m,m+1} + \sum_{k=m}^{m+1} B_{k,m+2}u_{m,k} \quad (101)$$

また、

$$v_{m,m} = 1 \quad (102)$$

$$v_{m,m+1} = -\frac{B_{m,m+1} + R_m\lambda_m}{g_{m+1} - g_m} = -u_{m,m+1} \quad (103)$$

$$v_{m,m+2} = \frac{\prod_{k=m}^{m+1} (B_{k,k+1} + R_k\lambda_k)}{g_{m+1} - g_m} \frac{1}{g_{m+2} - g_{m+1}} - \left(B_{m,m+2} + \frac{\prod_{k=m}^{m+1} (B_{k,k+1} + R_k\lambda_k)}{g_{m+1} - g_m} \right) \frac{1}{g_{m+2} - g_m} \quad (104)$$

と置くと

$$v_{m,m+2} = -\sum_{j=m}^{m+1} u_{j,m+2}v_{mj} \quad (105)$$

(85) (90) (97) ~ (105) より、

$$\overline{C_{m,m}}(x,s) = \frac{\overline{F_m^I}(s)}{\phi A} u_{m,m} \frac{e^{-b_m x}}{v^I + D^I b_m} \quad (106)$$

$$\overline{C_{m+1,m}}(x,s) = \frac{\overline{F_m^I}(s)}{\phi A} \left(u_{m,m+1} \frac{e^{-b_m x}}{v^I + D^I b_m} + v_{m,m+1} \frac{e^{-b_{m+1} x}}{v^I + D^I b_{m+1}} \right) \quad (107)$$

$$\overline{C}_{m+1,m}(x,s) = \frac{\overline{F}_m^I(s)}{\phi A} \left[u_{m,m+2} \frac{e^{-b_m x}}{v^I + D^I b_m} + u_{m+1,m+2} v_{m,m+1} \frac{e^{-b_{m+1} x}}{v^I + D^I b_{m+1}} \right. \\ \left. + v_{m,m+2} \frac{e^{-b_{m+2} x}}{v^I + D^I b_{m+2}} \right] \quad (108)$$

(106) (107) (108) より、

$$\overline{C}_{n,m}(x,s) = \frac{\overline{F}_n^I(s)}{\phi A} \sum_{k=m}^n u_{k,n} v_{m,k} \frac{e^{-b_k x}}{v^I + D^I b_k} \quad (109)$$

と類推される。

$$\text{但し、(98) (102) より} \quad u_{k,k} = 1 \quad v_{k,k} = 1 \quad (110)$$

$$(101) \text{ より} \quad (g_n - g_k) u_{k,n} = R_{n-1} \lambda_{n-1} u_{k,n-1} + \sum_{j=k}^{n-1} B_{j,n} u_{kj} \quad (111)$$

$$(105) \text{ より} \quad v_{m,k} = - \sum_{j=m}^{k-1} u_{jk} v_{mj} \quad (112)$$

(109) ~ (112) が、 n が $n-1$ 以下で成り立つと仮定する。このとき、(81)に代入し、整理すると、

$$\overline{C}_{n,m}(x,s) \\ = \frac{e^{-b_n x}}{b_n - b'_n} \left[e^{b_n x} \left[\frac{1}{D^L} \sum_{k=m}^{n-1} \frac{\overline{F}_m^I(s)}{\phi A} \sum_{i=m}^k u_{i,k} v_{m,i} \frac{e^{-b_i x}}{v^I + D^I b_i} B_{k,n} \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{D^L} R_{n-1} \lambda_{n-1} \left. \frac{\overline{F_m^I(s)}}{\phi A} \sum_{k=m}^{n-1} u_{k,n-1} v_{m,k} \frac{e^{-b_k x}}{\nu^I + D^I b_k} \right] dx \\
& - \frac{e^{-b_n x}}{b_n - b_n'} \left(e^{b_n' x} \left[\frac{1}{D^L} \sum_{k=m}^{n-1} \frac{\overline{F_m^I(s)}}{\phi A} \sum_{i=m}^k u_{i,k} v_{m,i} \frac{e^{-b_i x}}{\nu^I + D^I b_i} B_{k,n} \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{D^L} R_{n-1} \lambda_{n-1} \frac{\overline{F_m^I(s)}}{\phi A} \sum_{k=m}^{n-1} u_{k,n-1} v_{m,k} \frac{e^{-b_k x}}{\nu^I + D^I b_k} \right] dx \right. \\
& = \frac{\overline{F_m^I(s)}}{\phi A} \sum_{k=m}^{n-1} \sum_{i=m}^k u_{i,k} v_{m,i} B_{k,n} \frac{e^{-b_i x}}{\nu^I + D^I b_i} \frac{1}{g_n - g_i} \\
& \quad + R_{n-1} \lambda_{n-1} \frac{\overline{F_m^I(s)}}{\phi A} \sum_{k=m}^{n-1} u_{k,n-1} v_{m,k} \frac{e^{-b_k x}}{\nu^I + D^I b_k} \frac{1}{g_n - g_k} \\
& \quad + C_1 e^{-b_n x} - C_2 e^{-b_n' x} \tag{113}
\end{aligned}$$

(67) (68) より、

$$\begin{aligned}
C_1 = & - \frac{1}{\nu^I + D^I b_n} \left[\frac{\overline{F_m^I(s)}}{\phi A} \sum_{k=m}^{n-1} \sum_{i=m}^k u_{i,k} v_{m,i} B_{k,n} \frac{1}{g_n - g_i} \right. \\
& \left. + R_{n-1} \lambda_{n-1} \frac{\overline{F_m^I(s)}}{\phi A} \sum_{k=m}^{n-1} u_{k,n-1} v_{m,k} \frac{1}{g_n - g_i} \right] \tag{114}
\end{aligned}$$

$$C_2 = 0 \tag{115}$$

(114) (115) を (113) に代入して整理すると、

$$\overline{C}_{n,m}(x,s) = \frac{\overline{F}_n^I(s)}{\phi A} \sum_{k=m}^n u_{k,n} v_{m,k} \frac{e^{-b_k x}}{v^I + D^I b_k}$$

従って、(109) はすべての n で成り立つ。

(75) と (109) を (69) に代入すると、

$$\begin{aligned} \overline{C}_n(x,s) &= \frac{\overline{F}_n^I(s)}{\phi A} \frac{e^{-b_n x}}{v^I + D^I b_n} + \sum_{m=1}^{n-1} \frac{\overline{F}_m^I(s)}{\phi A} \sum_{k=m}^n u_{k,n} v_{m,k} \frac{e^{-b_k x}}{v^I + D^I b_k} \\ &= \frac{\overline{F}_n^I(s)}{\phi A} \frac{e^{-b_n x}}{v^I + D^I b_n} + \frac{\overline{F}_1^I(s)}{\phi A} \sum_{k=1}^n u_{k,n} v_{1,k} \frac{e^{-b_k x}}{v^I + D^I b_k} \\ &\quad + \frac{\overline{F}_2^I(s)}{\phi A} \sum_{k=2}^n u_{k,n} v_{2,k} \frac{e^{-b_k x}}{v^I + D^I b_k} + \frac{\overline{F}_3^I(s)}{\phi A} \sum_{k=3}^n u_{k,n} v_{3,k} \frac{e^{-b_k x}}{v^I + D^I b_k} \\ &\quad + \dots + \frac{\overline{F}_{n-1}^I(s)}{\phi A} \sum_{k=n-1}^n u_{k,n} v_{n-1,k} \frac{e^{-b_k x}}{v^I + D^I b_k} \\ &= \frac{\overline{F}_1^I(s)}{\phi A} \left[u_{1,n} v_{1,1} \frac{e^{-b_1 x}}{v^I + D^I b_1} + u_{2,n} v_{1,2} \frac{e^{-b_2 x}}{v^I + D^I b_2} + u_{3,n} v_{1,3} \frac{e^{-b_3 x}}{v^I + D^I b_3} \right. \\ &\quad \left. + \dots + u_{n,n} v_{1,n} \frac{e^{-b_n x}}{v^I + D^I b_n} \right] \\ &\quad + \frac{\overline{F}_2^I(s)}{\phi A} \left[u_{2,n} v_{2,2} \frac{e^{-b_2 x}}{v^I + D^I b_2} + u_{3,n} v_{2,3} \frac{e^{-b_3 x}}{v^I + D^I b_3} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \dots + u_{n,n} v_{2,n} \frac{e^{-b_n x}}{v^I + D^I b_n} \Big] \\
& + \frac{\overline{F'_3}(s)}{\phi A} \left[u_{3,n} v_{3,3} \frac{e^{-b_3 x}}{v^I + D^I b_3} + \dots + u_{n,n} v_{3,n} \frac{e^{-b_n x}}{v^I + D^I b_n} \right] \\
& + \dots \\
& + \frac{\overline{F'_{n-1}}(s)}{\phi A} \left[u_{n-1,n} v_{n-1,n-1} \frac{e^{-b_{n-1} x}}{v^I + D^I b_{n-1}} + u_{n,n} v_{n-1,n} \frac{e^{-b_n x}}{v^I + D^I b_n} \right] \\
& + \frac{\overline{F'_n}(s)}{\phi A} \frac{e^{-b_n x}}{v^I + D^I b_n} \\
& = u_{1,n} \frac{e^{-b_1 x}}{v^I + D^I b_1} \left(v_{1,1} \frac{\overline{F'_1}(s)}{\phi A} \right) + u_{2,n} \frac{e^{-b_2 x}}{v^I + D^I b_2} \left(v_{1,2} \frac{\overline{F'_1}(s)}{\phi A} + v_{2,2} \frac{\overline{F'_2}(s)}{\phi A} \right) \\
& + u_{3,n} \frac{e^{-b_3 x}}{v^I + D^I b_3} \left(v_{1,3} \frac{\overline{F'_1}(s)}{\phi A} + v_{2,3} \frac{\overline{F'_2}(s)}{\phi A} + v_{3,3} \frac{\overline{F'_3}(s)}{\phi A} \right) \\
& + \dots \\
& + u_{n,n} \frac{e^{-b_n x}}{v^I + D^I b_n} \left(v_{1,n} \frac{\overline{F'_1}(s)}{\phi A} + v_{2,n} \frac{\overline{F'_2}(s)}{\phi A} + \dots + v_{n,n} \frac{\overline{F'_n}(s)}{\phi A} \right)
\end{aligned}$$

ここで、

$$a_m = \frac{1}{v^l + D^l b_m} \sum_{i=1}^m v_{i,m} \frac{\overline{F}_i^l(s)}{\phi A} \quad (116)$$

と置くと、

$$\begin{aligned} \overline{C}_n(x,s) &= u_{1,n} a_1 e^{-b_1 x} + u_{2,n} a_2 e^{-b_2 x} + \dots + u_{n,n} a_n e^{-b_n x} \\ &= \sum_{m=1}^n u_{m,n} a_m e^{-b_m x} \end{aligned} \quad (117)$$

以上をまとめると、

$$\overline{C}_n^p(x,w,s) = \sum_{m=1}^n \overline{C}_m(x,s) y_{mn}(w,s)$$

$m=n$ では、

$$y_{nn}(w,s) = \frac{\cosh[\phi_n(s)(a-w)]}{\cosh[\phi_n(s)a]}$$

$m < n$ では、

$$y_{mn}(w,s) = \left(\prod_{k=m}^{n-1} \frac{\alpha_k \lambda_k}{D_{k+1}^i} \right) \sum_{k=m}^n \frac{y_{kk}(w,s)}{\prod_{\substack{l=m \\ l \neq k}}^n [\phi_l^2(s) - \phi_k^2(s)]}$$

ここで、

$$\phi_m(s) = \sqrt{\frac{(s + \lambda_m) \alpha_m}{D_m^i}}$$

亀裂中の濃度解は、

$$\overline{C}_n(x,s) = \sum_{m=1}^n u_{mn}(s) a_m(s) \exp[-b_m(s)x]$$

ここで、

$$b_m(s) = \frac{v}{2D^L} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4D^L g_m(s)}{v^2}} \right)$$

$$g_m(s) = R_m(s + \lambda_m) + \frac{D_m^i}{b} \phi_m(s) \tanh[\phi_m(s)a]$$

$$[g_n(s) - g_m(s)] u_{mn}(s) = R_{n-1} \lambda_{n-1} u_{m,n-1}(s) + \sum_{k=m}^{n-1} B_{kn}(s) u_{mk}(s)$$

$$u_{nn}(s) = 1$$

$$B_{kn}(s) = -\frac{D_n^i}{b} \left(\prod_{l=k}^{n-1} \frac{\alpha_l \lambda_l}{D_{l+1}^i} \right) \frac{\sum_{l=k}^n \frac{\phi_l(s) \tanh[\phi_l(s)a]}{\prod_{\substack{j=k \\ j \neq l}}^n [\phi_j^2(s) - \phi_l^2(s)]}}$$

$$a_m(s) = \frac{1}{[v^i + D^i b_m(s)]} \sum_{i=1}^m v_{im}(s) \frac{\overline{F}_i^i(s)}{\phi A}$$

$$v_{im}(s) = -\sum_{j=i}^{m-1} u_{jm}(s) v_{ij}(s)$$

$$v_{mm}(s) = 1$$

これらの式に示されるように、n番目の濃度解はn-1番目までのパラメータを用いて表わされることがわかる。ラプラス変換された形の濃度の解が以上のように

求まると、次にtalbot法を用いて以下のように表わされるラプラス逆変換を数値的に行うことで目的とする濃度解を得ることができる。

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} F(s)e^{st} ds$$

2-3. 単一核種について既往のコードとの計算結果の比較

亀裂中の核種移行について、既存の単一核種の数値シミュレーションコードを用いて²³⁷Npの移行挙動の数値シミュレーション結果と比較した。

尚、計算条件は以下のようにした。

$$\alpha = 1, \quad C(0,t) = 1, \quad D^i = 10^{-4}, \quad R = 1, \quad b = 0.005, \quad a = 50, \quad v = 1, \\ D^L = 1.$$

これらの条件のもとで、1万年後の亀裂中の濃度分布を計算した。Fig2-1、Fig2-2にはそれぞれ、既存のコードによる計算結果、本研究で開発したコードによる計算結果を示す。結果は両者とも一致し、距離が増すにつれ核種濃度が減少する。このことから、単一核種については既存のコードとの計算結果が一致することがわかった。

2-4. 崩壊系列を考慮した場合の計算

Fig2-3には、²⁴¹Am→²³⁷Np→²³³U→²²⁹Th→²²⁵Ra→の5核種の崩壊連鎖の地中移行の計算結果を示す。但し、ここでの入り口境界条件は3万年後まで核種は亀裂入口でそれぞれの溶解度で存在し、3万年以降は亀裂入口の核種は0になるとした。そして図中には各核種の5万年後、10万年後、100万年後の濃度分布を示している。計算に使用したパラメータの値は下の通りである。

²⁴¹Amについては、半減期が458年と短いため、起点における濃度が3万年後に0になり、その後2年以上たてば、その大部分が崩壊し図の中には現われていない。²³⁷Np、²³³Uは、時間の経過とともに前進する様子がわかる。²²⁹Thについ

ではピークが2つ見られる。左のピークは亀裂入口に存在したものが移行したことによる寄与であり、右のピークは移行しながら崩壊する ^{233}U の寄与であると考えられる。 ^{225}Ra は半減期が14.8日と短いため、10万年以後は図の中には現われていない。

Fig2-3の計算で使用したパラメータの値.

α の値： $^{241}\text{Am}:4000$, $^{237}\text{Np}:50$, $^{233}\text{U}:5$, $^{229}\text{Th}:1000$, $^{225}\text{Ra}:100$

溶解度： $^{241}\text{Am}:10^{-8}$, $^{237}\text{Np}:10^{-12}$, $^{233}\text{U}:10^{-10}$, $^{229}\text{Th}:10^{-10}$, $^{225}\text{Ra}:10^{-5}$
(mol/l)

λ の値： $^{241}\text{Am}:1.59 \times 10^{-3}$, $^{237}\text{Np}:3.24 \times 10^{-7}$, $^{233}\text{U}:4.35 \times 10^{-6}$,
 $^{229}\text{Th}:9.50 \times 10^{-5}$, $^{225}\text{Ra}:17.1$ (1/year)

$D^i = 1\text{m}^2/\text{year}$, $R = 1$, $b = 0.005\text{m}$, $a = 50\text{m}$, $v = 1\text{m}/\text{year}$, $D^L = 1\text{m}^2/\text{year}$

2-5. 地層の天然バリアとしての効果

人工バリア中の核種移行の解析結果から、亀裂入口（天然バリア入口）での各核種のHazard Indexを与え、亀裂入口から100mの地点でのHazard Indexを計算した。Fig.2-4に計算モデルを示す。廃棄体が10m間隔で設置されており、1本の廃棄体から浸出したすべての核種が縦2b、横10mの亀裂に入るとした。亀裂中では核種は一定の流速を持つ地下水とともに流れ、一部の核種は上下の多孔質媒体中に拡散し吸着するものとした。Fig.2-5に計算に使用したパラメータの一覧を示す。

Fig2-6は、 ^{245}Cm から始まる6核種の崩壊系列についての計算結果である。点線は亀裂入口の値を表わし、実線は亀裂入口から100mの地点での値を表わす。また、核種ごとに色分けしてある。亀裂入口から100mの地点では、Cm, Amの影響が消える。その他の核種は2桁以上低くなる様子がわかる。但し、 ^{233}U は亀裂入口よりもHazard Indexが大きくなる場所が見られる。これは、Uの吸着分配係数が小さく、 ^{237}Np の崩壊により生成した ^{233}U が脱着し亀裂中のUの量が多くなるためであると考えられる。

Fig2-7は、 ^{243}Am から始まる7核種の崩壊系列についての計算結果である。Fig2-6の場合と同様に亀裂入口から100mの地点では、Amの影響が消える。 ^{239}Pu は亀裂入口において最も影響のある核種であるが、亀裂入口から100mの地点では3桁下がる。その他の核種は ^{235}U を除いて大幅に低くなる様子がわかる。

Fig2-8は、 ^{242}Pu から始まる6核種の崩壊系列についての計算結果である。 ^{242}Pu 、 ^{234}U 、 ^{230}Th 、 ^{226}Ra は亀裂入口から100mの地点ではHazard Indexが下がる。 ^{238}U は半減期が45億年と非常に長く、吸着分配係数が小さいため、百万年後以上では亀裂入口よりも若干大きくなると考えられる。 ^{234}Th は ^{238}U と放射平衡であると考えられる。

Fig2-9は、 ^{240}Pu から始まる6核種の崩壊系列についての計算結果である。その中で特に ^{240}Pu が5桁と大幅に下がっている。また ^{236}U については他の場合と同様の傾向を示している。

Fig2-10は、核分裂生成物で長半減期核種である ^{99}Tc 、 ^{129}I 、 ^{135}Cs についての計算結果である。各核種とも1～2桁Hazard Indexが下がっている様子がわかる。

Fig2-11は、亀裂入口のHazard Indexの合計と亀裂入口から100mの地点でのHazard Indexの合計を示す。ピークの位置が右にずれ、大きさが3桁下がる様子が示されている。

2-6. 結論

(1) 亀裂中の核種移行について任意の長さの崩壊系列の移行を考慮できる数値計算コードを開発した。

(2) 本計算コードを用いて天然バリアのバリアとしての性能評価を行った結果、亀裂入口から100mの地点では、Am、Cmの影響はなくなり、Np、Puの危険度は2～5桁と大幅に下がることが確認された。

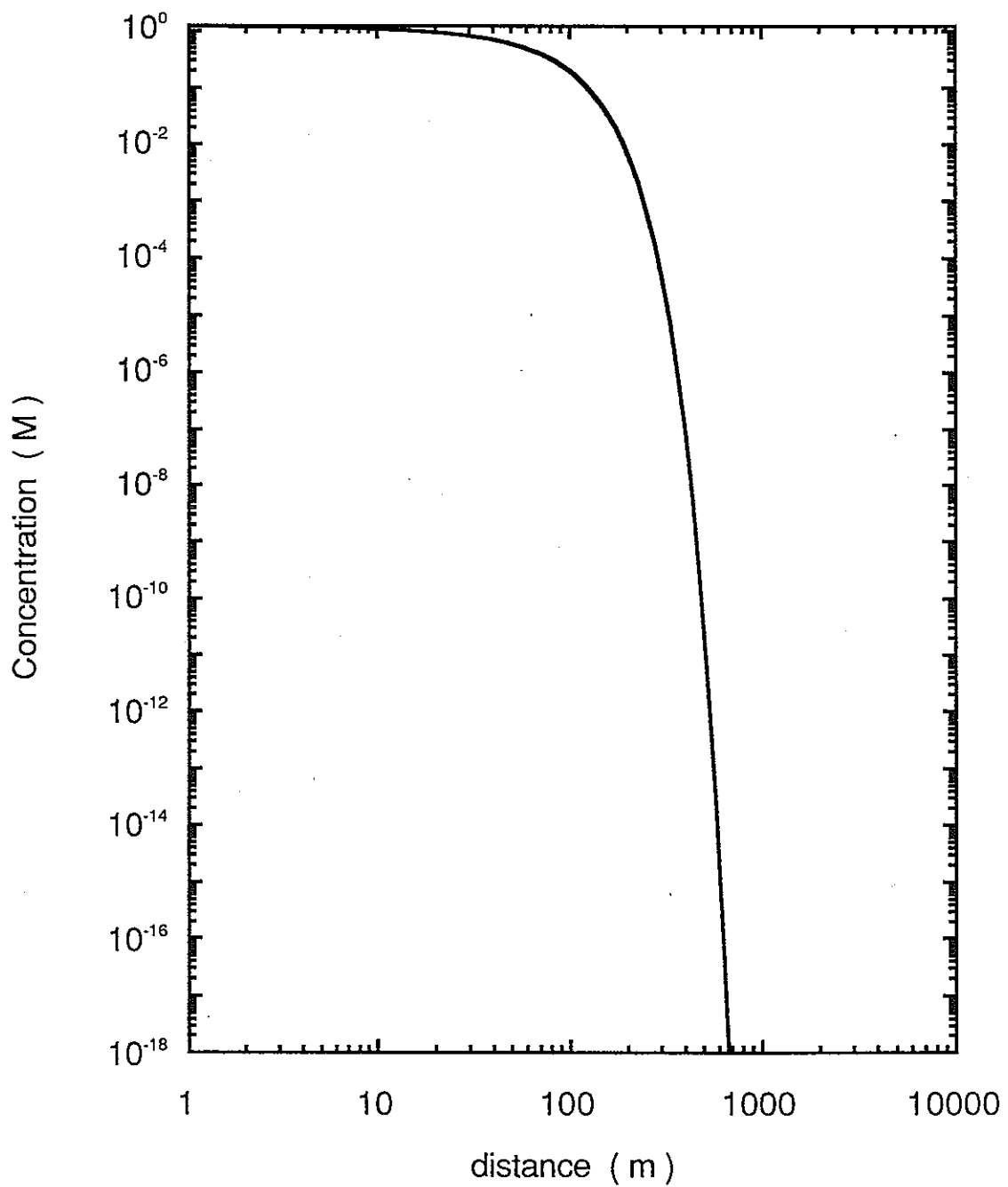


Fig.2-1 ^{237}Np -migration by analytical solution for a single member

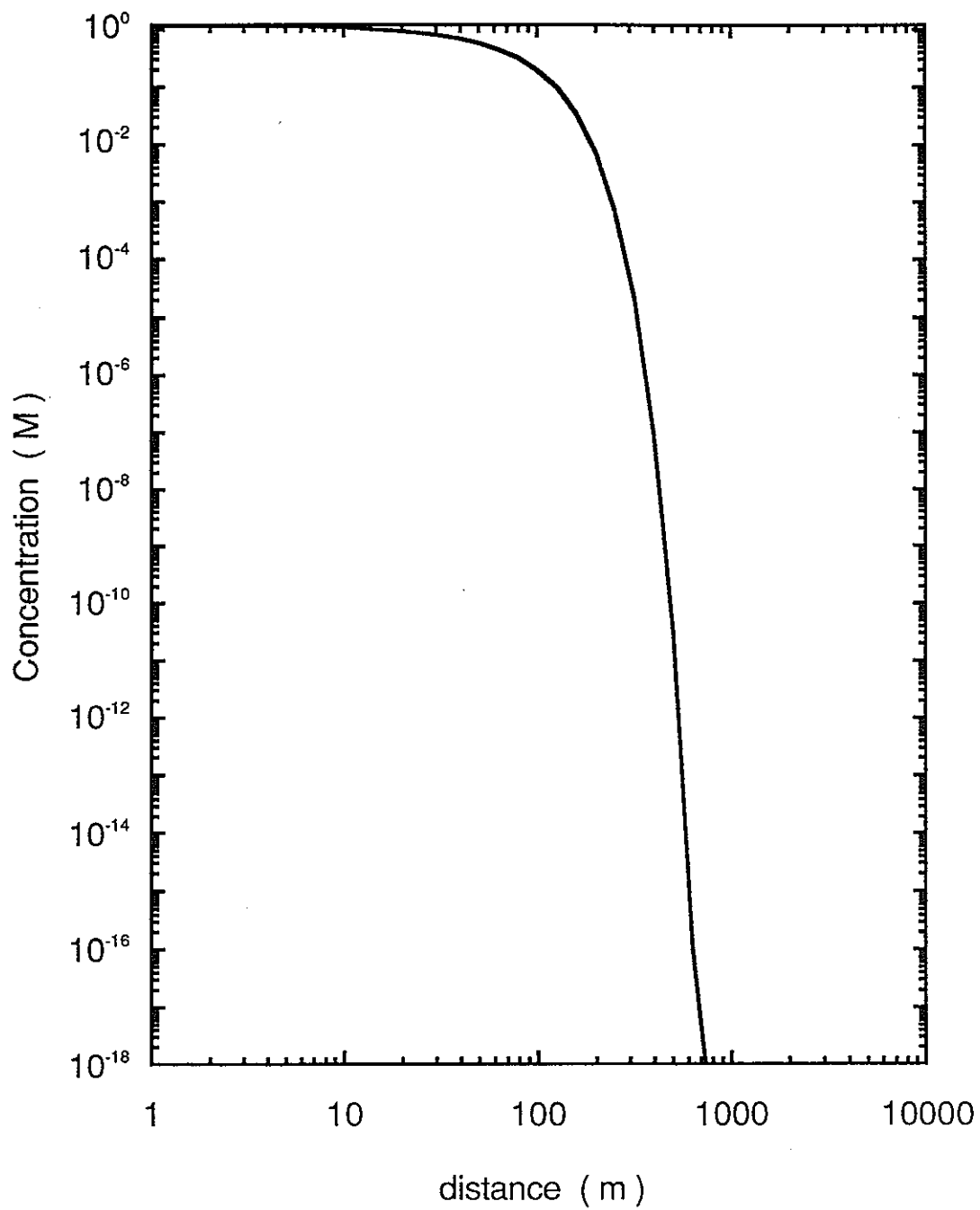


Fig.2-2 ^{237}Np -migration by this study
(Talbot method)

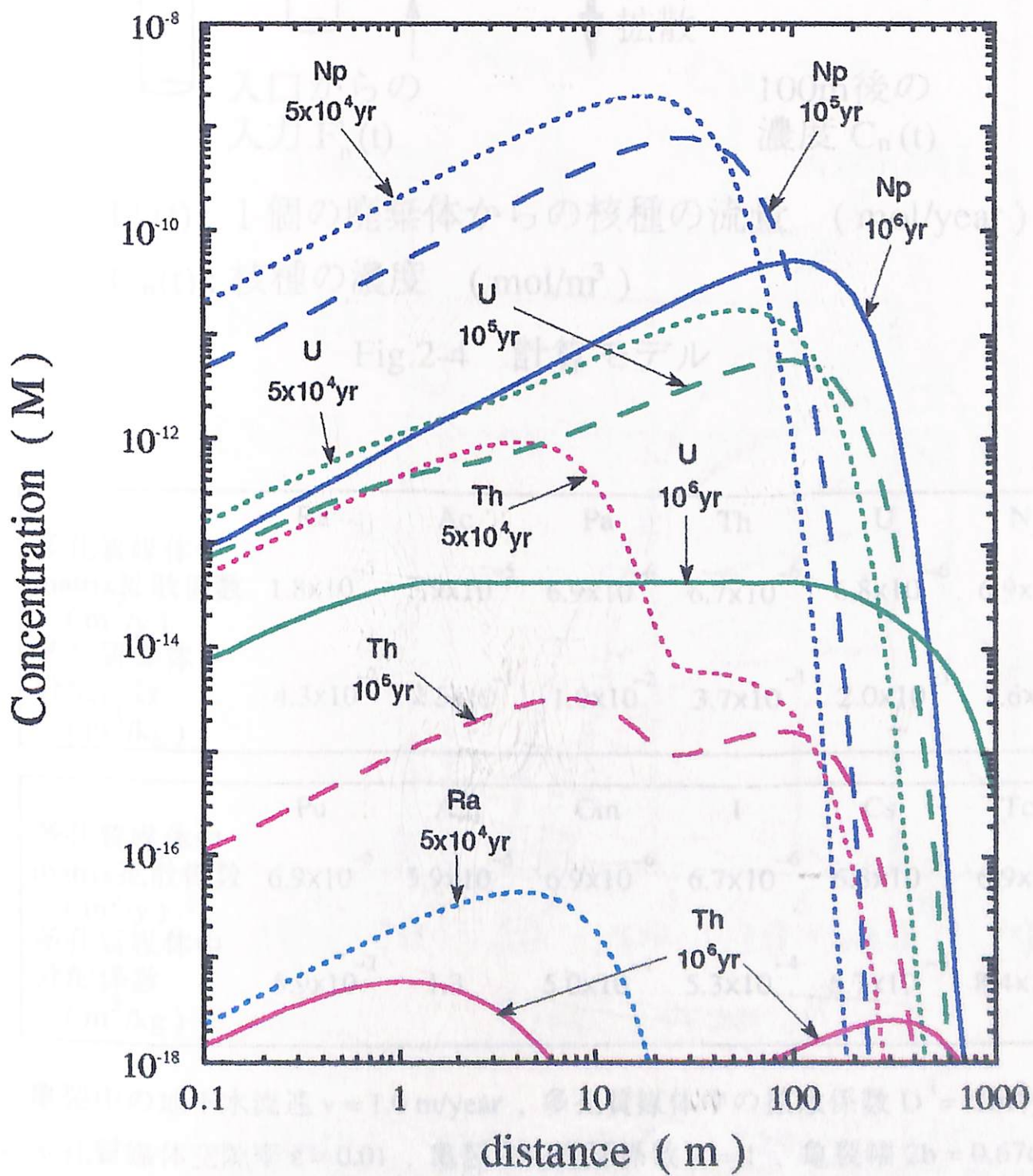
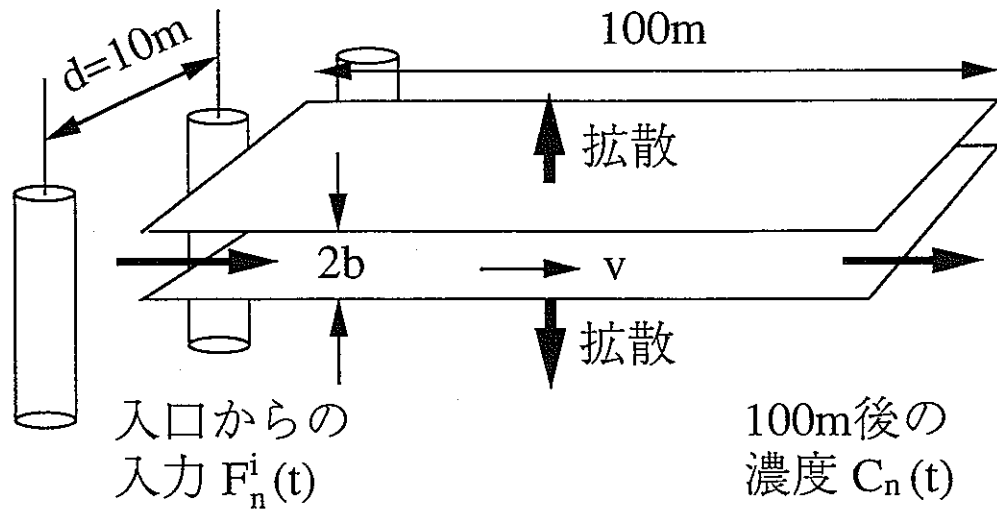


Fig.2-3 $^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np} \rightarrow ^{233}\text{U} \rightarrow ^{229}\text{Th} \rightarrow ^{225}\text{Ra} \rightarrow$



$F_n^i(t)$: 1 個の廃棄体からの核種の流量 (mol/year)
 $C_n(t)$: 核種の濃度 (mol/m³)

Fig.2-4 計算モデル

	Ra	Ac	Pa	Th	U	Np
多孔質媒体中 matrix拡散係数 (m ² /y)	1.8×10^{-5}	3.9×10^{-5}	6.9×10^{-6}	6.7×10^{-6}	6.8×10^{-6}	6.9×10^{-6}
多孔質媒体中 分配係数 (m ³ /kg)	4.3×10^{-2}	2.5×10^{-1}	1.0×10^{-2}	3.7×10^{-1}	2.0×10^{-3}	1.6×10^{-2}

	Pu	Am	Cm	I	Cs	Tc
多孔質媒体中 matrix拡散係数 (m ² /y)	6.9×10^{-5}	5.9×10^{-5}	6.9×10^{-6}	6.7×10^{-6}	6.8×10^{-6}	6.9×10^{-6}
多孔質媒体中 分配係数 (m ³ /kg)	5.9×10^{-2}	1.3	5.0×10^{-1}	5.3×10^{-4}	5.7×10^{-3}	8.4×10^{-5}

亀裂中の地下水流速 $v = 1.0$ m/year , 多孔質媒体中の拡散係数 $D^i = 1$ m²/year
 多孔質媒体空隙率 $\epsilon = 0.01$, 亀裂中の遅延係数 $R = 1$, 亀裂幅 $2b = 0.67$ cm
 亀裂間隔 $2a = 100$ m , 亀裂中の分散係数 $D^L = 1$ m²/year

Fig.2-5 使用したパラメータの一覧

Hazard Index in Fracture at 100m

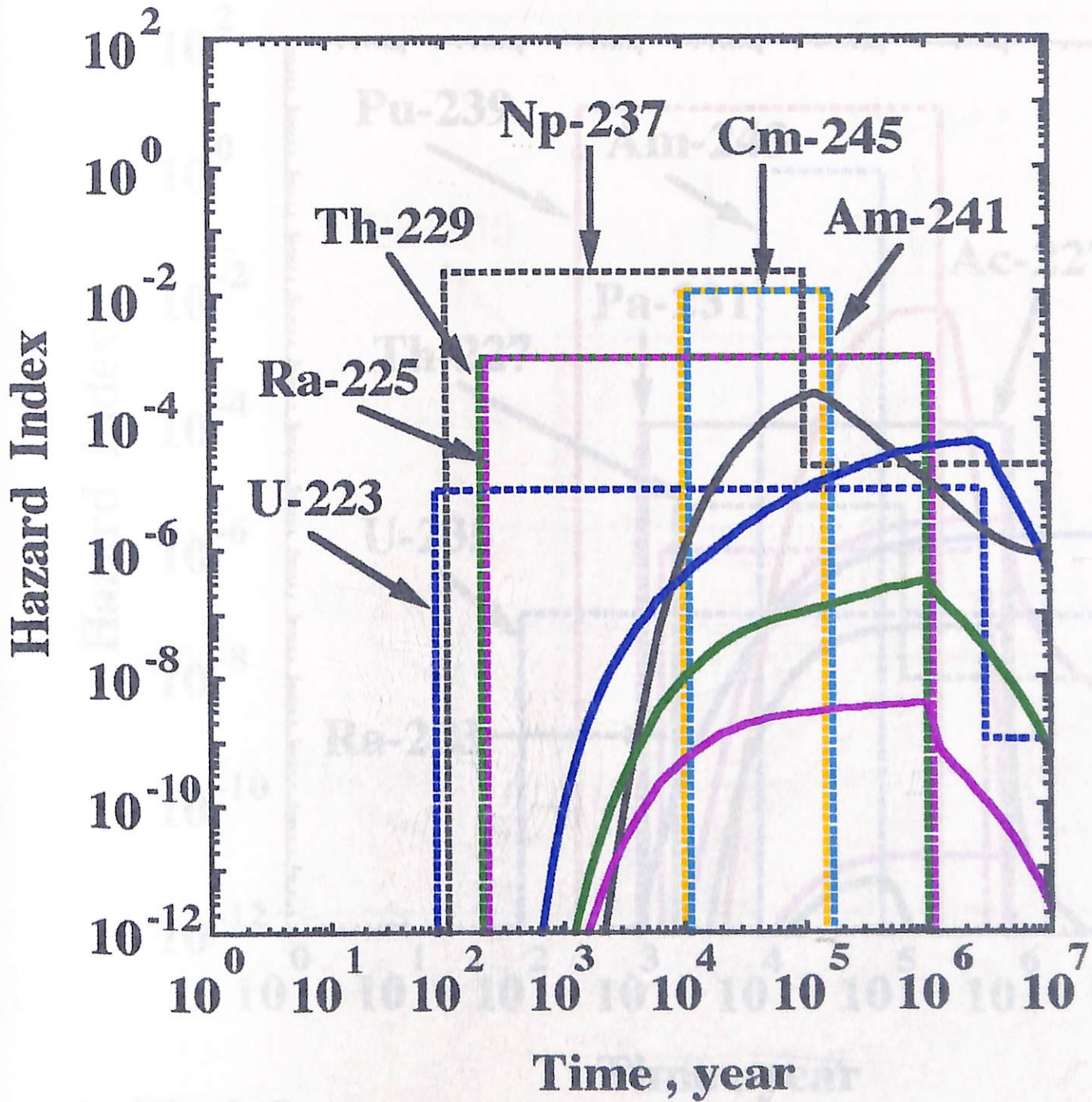
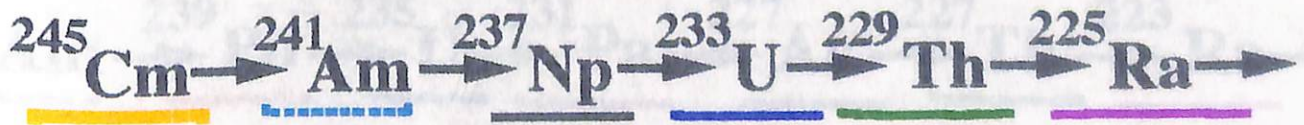


Fig.2-6



Hazard Index in Fracture at 100m

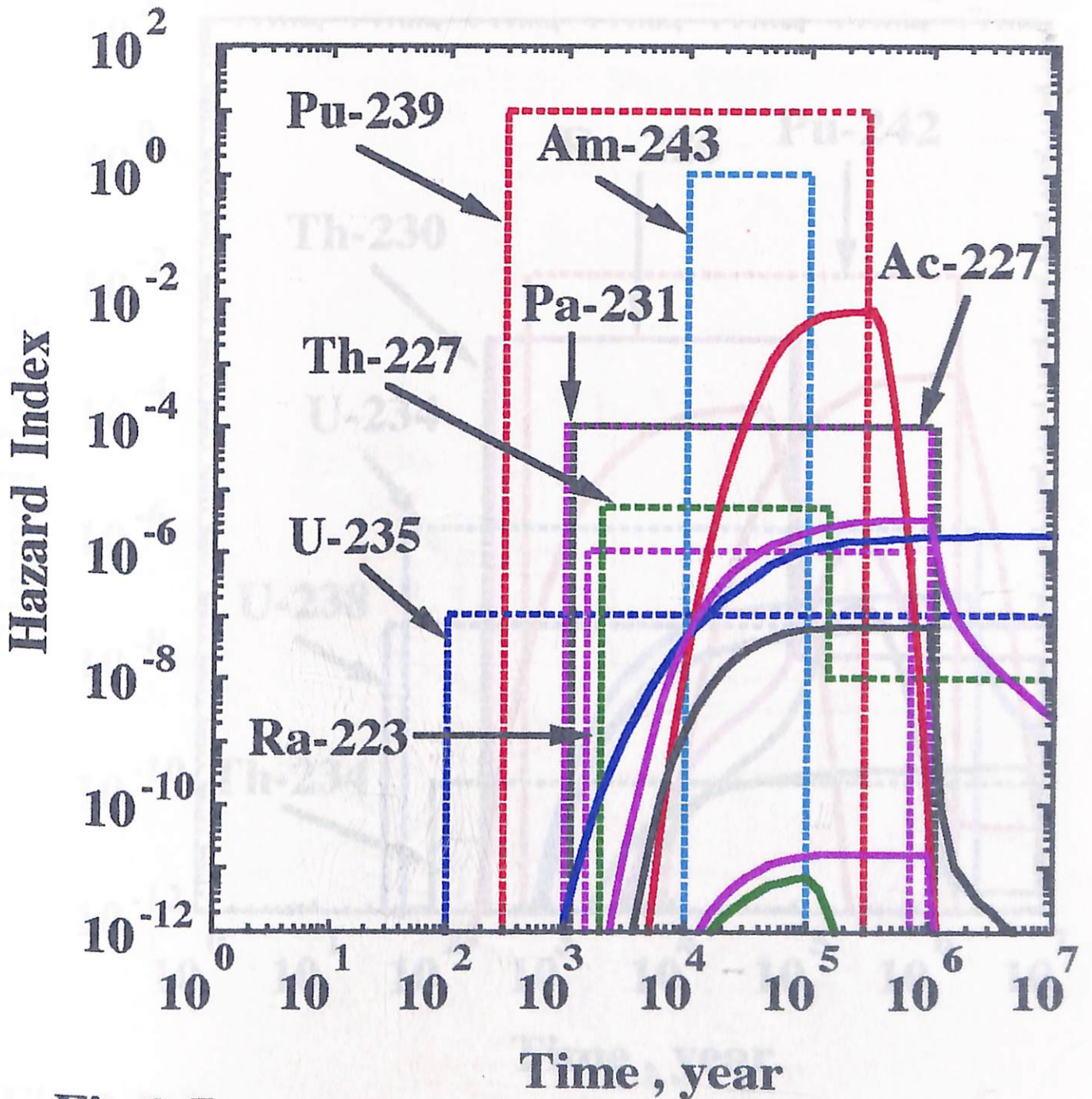
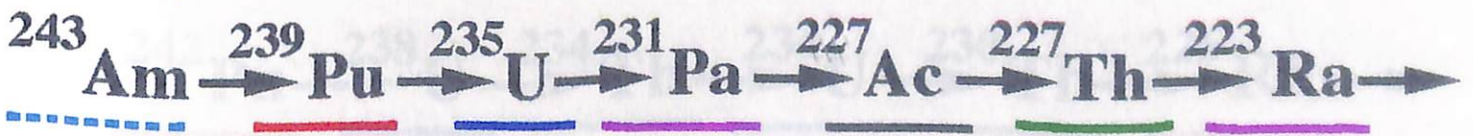


Fig.2-7



Hazard Index in Fracture at 100m

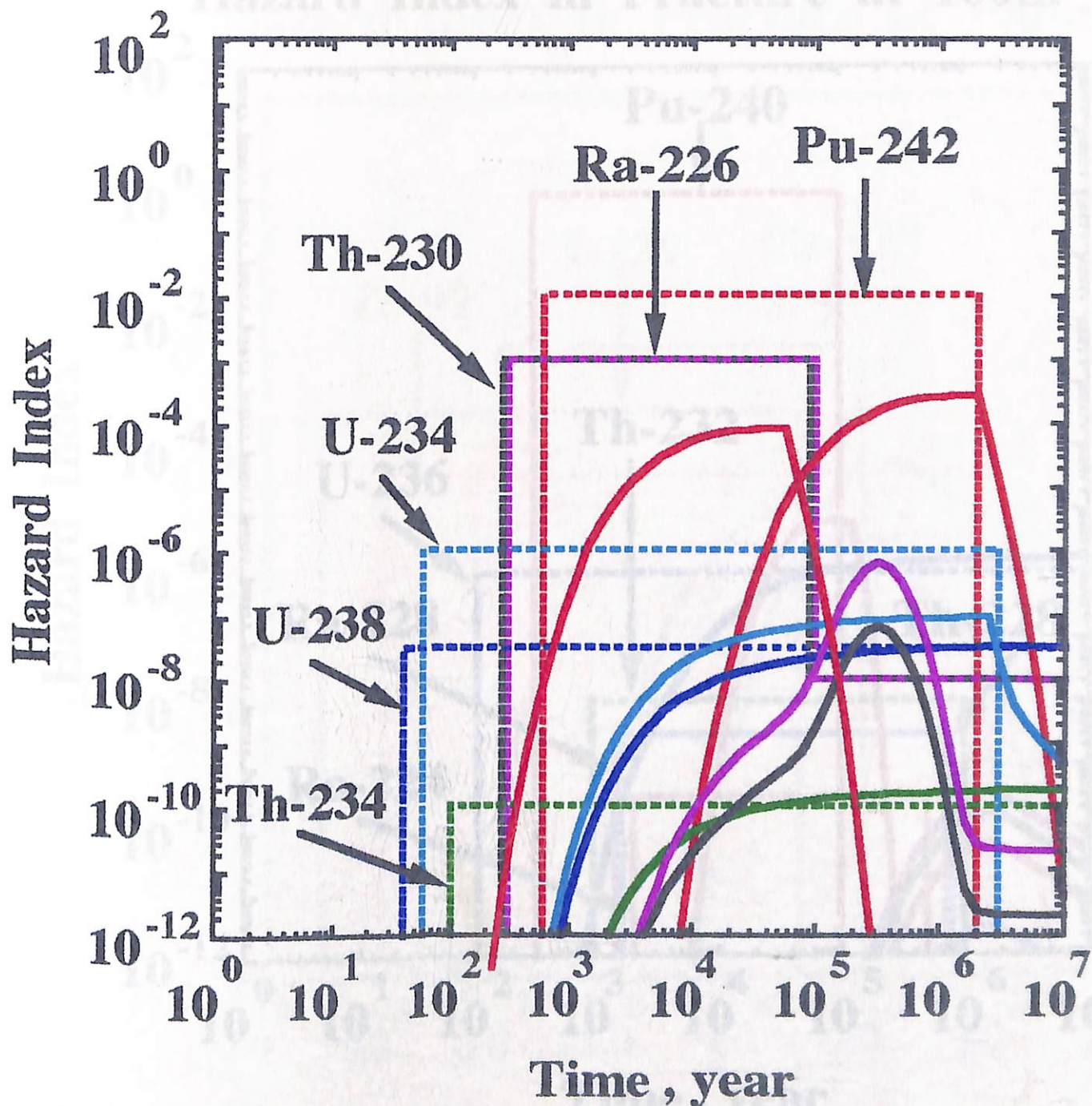
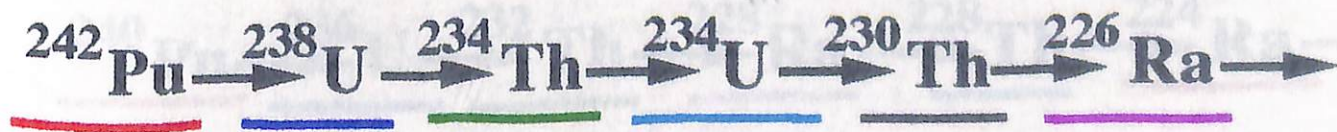


Fig.2-8



Hazard Index in Fracture at 100m

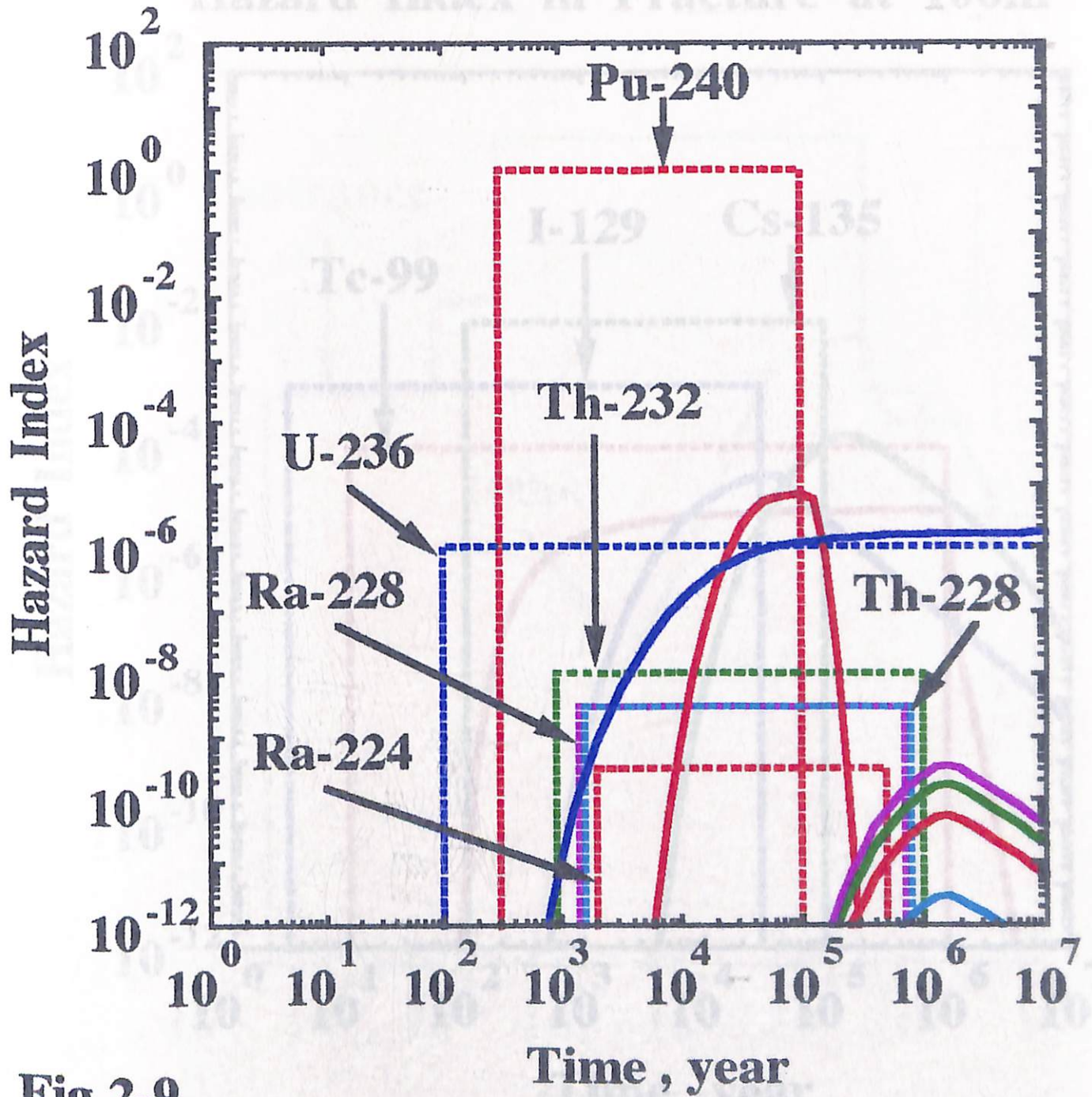
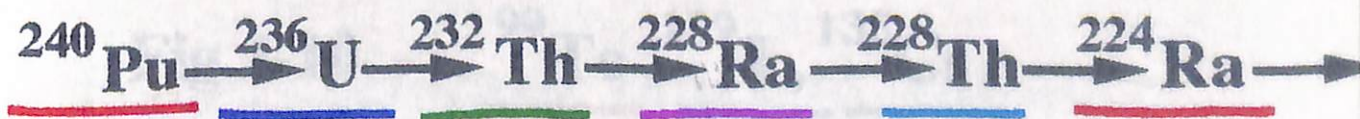


Fig.2-9



Hazard Index in Fracture at 100m

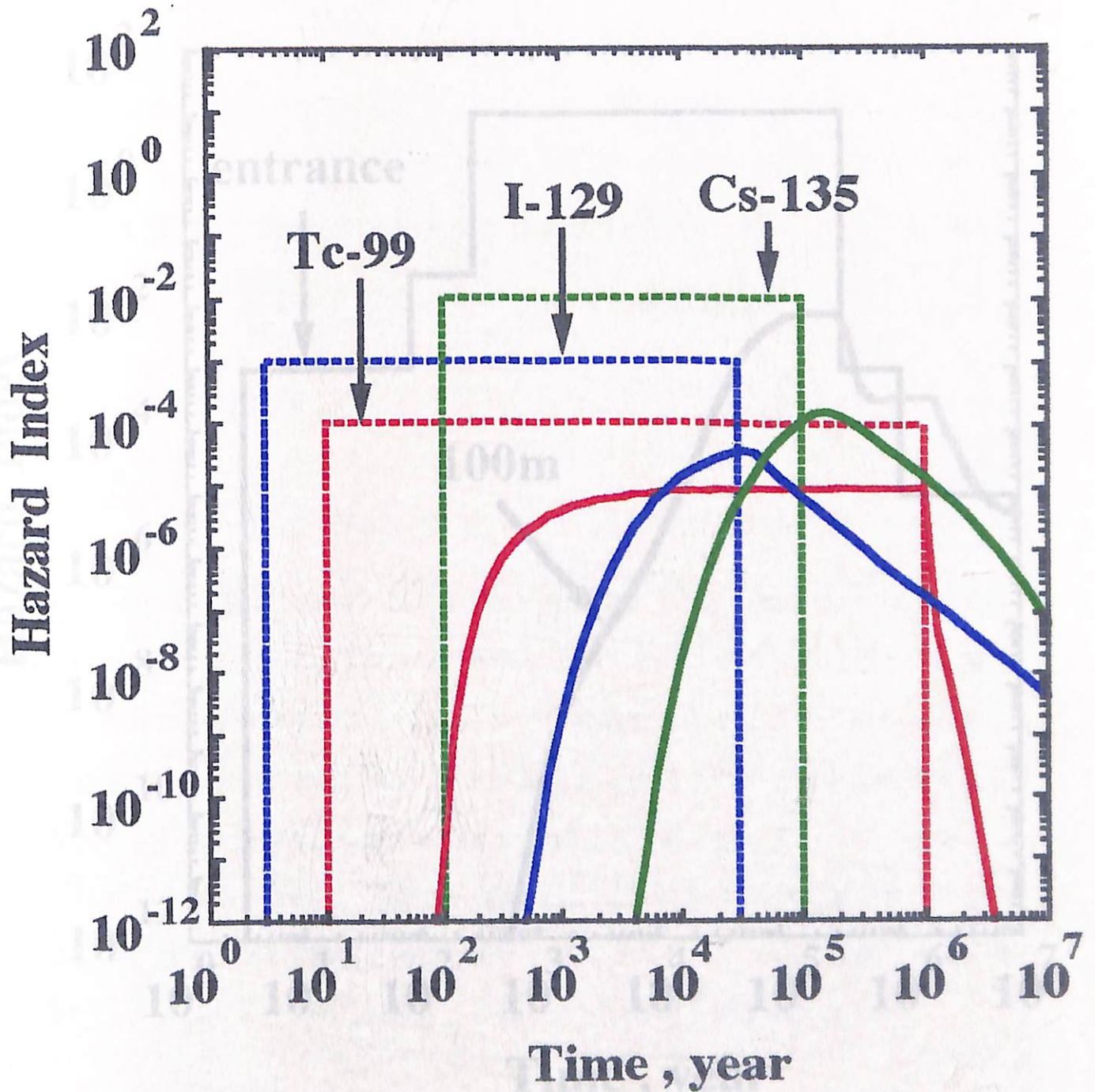


Fig.2-10 ^{99}Tc , ^{129}I , ^{135}Cs

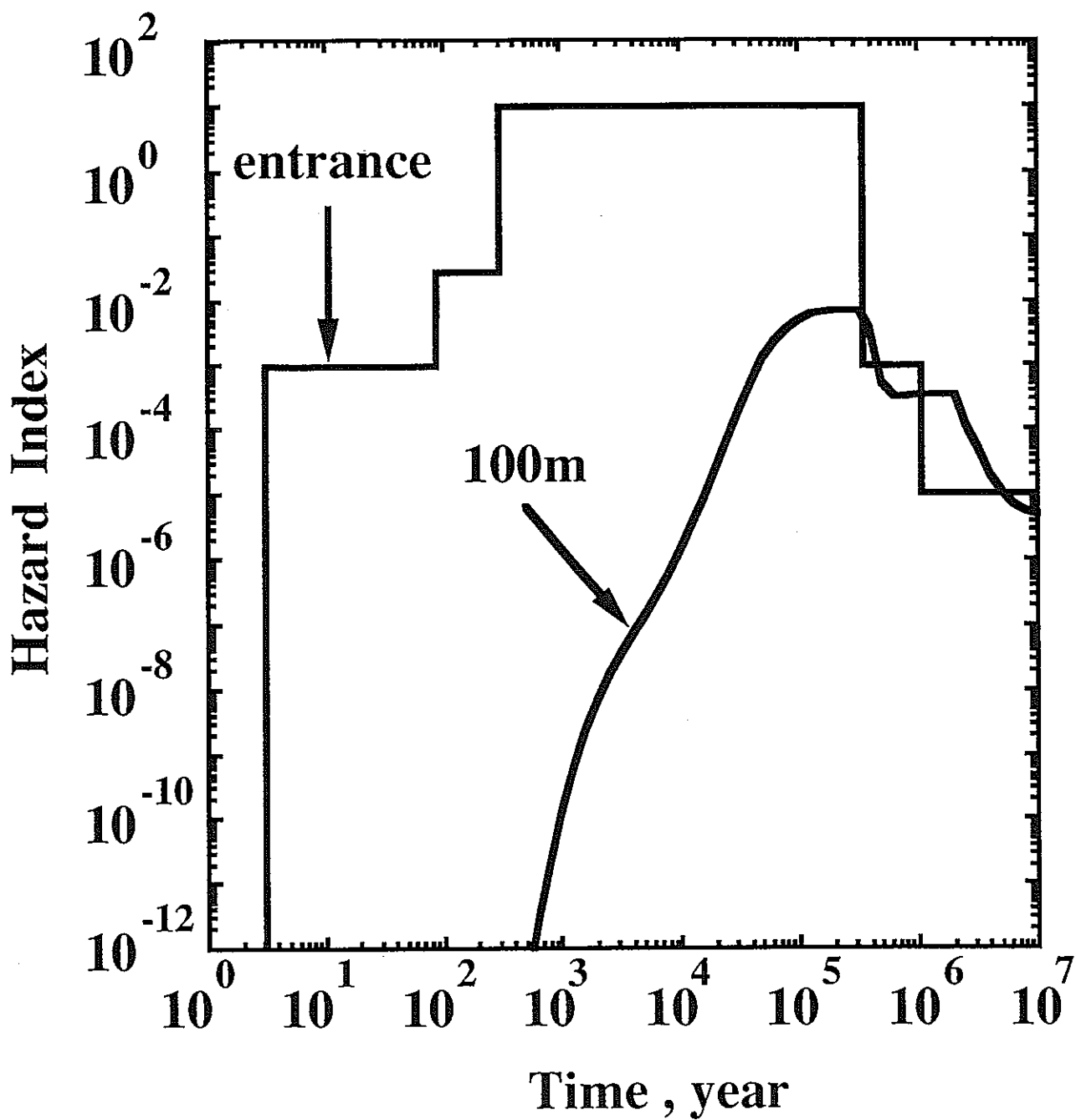


Fig.2-11 Hazard Index at entrance and 100m

3章 水／ベントナイト系における

アメリシウムのコロイド形成と吸着挙動

3-1. 序

水溶液中において溶解したAmは、コロイド粒子を形成することが知られている[1-5]。水溶液中におけるコロイドは以下の2つの種類に分類することができる。第1に、真性コロイド。これは加水分解を起こしたAmイオンが凝集することによって形成される。第2に、擬似コロイド。これは、Amイオンが共存する他のコロイド粒子に吸着することで形成される。加水分解反応を起こしやすい金属イオンは一般に真性コロイドあるいは擬似コロイドを形成しやすい。このことは同時に、すべてのアクチニド元素イオンにもあてはまる。最もコロイド形成を起こしやすいアクチニドイオンは、3価と4価であり、6価のアクチニドイオンがこれ続き、5価が最もコロイドを形成しにくい。

Na型ベントナイトは、高レベル放射性廃棄物地層処分実施時の人工バリア材の候補の1つである。侵入した地下水がオーバーパックを腐食し、ガラス固化体に接するとガラス内の核種が地下水中に溶出し始め、その結果、拡散による核種の移行が発生する。

アクチニド元素や主要な核分裂生成物を考慮した高レベル放射性廃棄物地層処分シス

テムの性能評価によれば、アクチノイド元素の中でも特にAmに関しては、人工バリア中における吸着・遅延の効果が大きいことが示されている[6]。

ベントナイト中における核種の拡散挙動を解明するために、今日まで多くの研究が行われてきており、各核種ごとに実効拡散係数や見かけの拡散係数などが報告されている[7-16]。また最近、見かけの拡散係数が、ベントナイトの密度やベントナイトの空隙水中の化学的条件に強く依存することから、ポアの構造や空隙水化学条件を含めたシステムチックな研究が実施されるとともに、NpやAmに関してはその陰イオンの大きさと拡散係数の関係の考察が行われた[16]。

しかし、これまでのベントナイト中における核種の移行に関する研究では、その対象がイオン種に限定されていることが多かった。ベントナイトをはじめとする粘土鉱物は、水と接触した時コロイド粒子を放出する可能性がある[17]。上述したように、Amは共存するコロイド粒子と擬似コロイドを形成しやすく、また空隙水中の化学条件ではAm自体が加水分解してコロイド化する可能性もある。また、イオン種のような溶存種は熱力学的データなどによって正確にその溶液中の挙動が記述されるが、一方コロイド粒子ならびにコロイド粒子を含む系は必ずしも熱力学的な取り扱いができず、熱力学的に予測される溶解度や吸着挙動を示さない[18]。

従って、ベントナイト中における核種の移行を考察する場合、どのようなイオン形態(speciation)として存在し、それらがどのような拡散係数を示して拡散していくかを解明することが重要であることはもちろんであるが、それと同時にコロイドを形成し得る核種に関しては、そのコロイド形成挙動に関しても詳細に検討しておく必要があると考えられる。

そこで本研究では、人工バリア中における吸着・遅延挙動が重要視されるAmに関して、人工バリア材の1つであるベントナイト中におけるコロイド形成について検討するとともに、ベントナイトへの吸着挙動についても検討することとした。但し、本研究で

は、ベントナイトとしてクニミネ工業（株）製のNa型ベントナイト（クニゲルV1）を用いた。

3-2. 実験方法

すべて実験は、 N_2 雰囲気グローブボックス中25℃において実施するとともに、コロイド溶液の保存は光の照射が遮断される場所で行った。

3-2-1. ベントナイト空隙水化学的條件の測定と結果

コロイド粒子形成に対して影響を及ぼす要因の中で主要な事項は、(i) pH、(ii) 酸化還元電位、(iii) 炭酸イオン濃度、(iv) 共存する陽イオンの種類と濃度、(v) イオン強度である。本研究では、対象となる高レベル放射性廃棄物地層処分条件では、還元性雰囲気が達成されていると考え、また対象核種のAmが通常酸化還元電位ではすべて3価であること、実験がすべて N_2 雰囲気下還元性雰囲気でFe(II)のFe(III)への酸化およびそれにもなう沈殿が有意には起こらない条件で行われたことから、酸化還元電位に関しては特別調整は行わなかった。また、共存する陽イオンに関しては今回は検討の対象外とし、イオン強度は平衡論などから理論的に評価している文献値($I=0.16\text{ M}$)[6]に近い値として $I=0.1\text{ M}$ を使用することとした。本研究では、上記要因中、pHならびに炭酸イオン濃度について実験的に空隙水中条件を評価するとともに、理論的計算値との比較を行った。

pHおよび炭酸濃度は、実験条件の中で固液比V/m (ml/g)（添加水体積とベントナイト質量との比）に依存する。そこで、2度蒸留した蒸留水を一定量ポリプロピレン容器に入れ、Na型ベントナイト（クニゲルV1、以降ベントナイトと呼ぶ）を添加した。このときV/m比は、3～1000の間で変化させた。蒸留水とベントナイトを接触させた後、

N₂雰囲気グローブボックス中で静置させ、一定期間経過後、遠心分離しその上澄み液のpH値をpH電極を用いて測定した。また同時に、当該上澄み液中の炭酸濃度を炭酸濃度測定用電極を用いて測定した。

ベントナイトと蒸留水を接触させてから3カ月後に測定したpHならびに炭酸濃度のV/m比依存性をそれぞれ図3-1、図3-2に示す。図3-1より、pHはV/mが減少するに従って、いったん増加した後V/m = 10程度からは逆にV/m比の減少に従い減少することがわかった。この傾向は、これまでに報告されているものと定性的に一致する。特にV/m = 10以下でpHが減少傾向を示している原因は、ベントナイトから溶出するNaイオンがベントナイト量の増加にともなって増加するため溶液中のH⁺（プロトン）がベントナイトとイオン交換する反応が阻害され、結果としてH⁺濃度が減少しないためであると考えることができる。ベントナイトを用いた実験では、ベントナイトの膨潤性から、V/m比の小さい領域での実験は困難である。しかし、図3-1に明らかなように実験条件のV/m比と実際の系におけるV/m比が異なるとpH条件が異なることとなるため、実際の系におけるV/m比でのpH値を知る必要が生じる。ここでは、実際の人工バリア中におけるV/m比をV/m = 0.13と評価し、大江ら[19]の手法と同様にV/mに対するpH値を外挿して実人工バリア条件でのpH値を評価した。その結果、pH = 8.2が得られた。この値は、降水系低pH型地下水(pH = 5.8)を考えた場合の平衡論に基づく計算結果(pH = 8.1)[20]と近い値となった。一方、同時に測定した炭酸濃度のV/m比依存性に示す炭酸濃度は、平衡論に基づく計算結果に比較して1桁程度小さいことがわかったが、現時点ではその理由は明確にはされていない。ただ、pH条件の違いにその理由を見いだすことは1つの可能性として考えられる。ここで得られた炭酸濃度に対して、平衡CO₂分圧を評価した結果、P_{CO₂} = 10^{-4.5} atmとした場合よく一致することがわかった。その計算結果を図3-2に実線で示す。

以降の本研究では、ベントナイト空隙水中のpH = 8.2、炭酸濃度はP_{CO₂} = 10^{-4.5} atmのCO₂と平衡、イオン強度はI = 0.1 Mとして実験を行った。

3-2-2. Am真性コロイド形成

空隙水条件に近い条件におけるAmの真性コロイド形成を検討した。

Amershamより購入したAm-241 溶液（1 N硝酸溶液）を、0.2 M CMPO - 1.4 M TBP - *n*-ドデカン溶液を抽出剤、0.05 M 硝酸溶液を逆抽出時の水相側溶液として使用し、2度抽出および逆抽出を繰り返して行いAm溶液の精製を行った。この操作により、Am-241と放射平衡にあるNp-237ならびのその娘核種はすべて分離された。また、購入時に硝酸溶液中に不純物として混入している可能性のある鉄などの金属もまたこの操作で分離される。

2度蒸留操作を加えた蒸留水を、使用の直前にポアサイズ2 nmのウルトラフィルタで限外濾過した後、ポリプロピレン容器に入れ、これに上述のように精製したAm溶液を添加し、炭酸フリーの硝酸あるいは水酸化ナトリウムでpHを調整した。但しこの時同時に、イオン強度が0.1 MになるようにNaClO₄を添加するとともに調整後のpH条件に対してP_{CO₂} = 10^{-4.5} atmと平衡になるように炭酸濃度をNaHCO₃で調整した。Am濃度は、1 x 10⁻⁹ Mであった。この濃度は、Amの溶解度限界以下である[21]。

溶液条件を調整後、ポアサイズ0.45 μmのフィルタと2 nmのウルトラフィルタを用いてAmの粒径のpH依存性（pH = 3~10）ならびに時間依存性（調整後3時間~30日）を測定した。本研究では粒径が0.45 μm以上の粒子をcoarse particle（粗粒子）、0.45 μm~2 nmの粒子をfine particle (colloid)（コロイド粒子）、2 nm以下をmolecular（溶存種）と定義する。濾過にさいしてのフィルタへの吸着は実験を行う際に留意した[22]。濾過液中ならびにフィルタ上のAm濃度は、Ge半導体検出器および2πガスフロカウンタにより測定し、濾過前後でのマスバランスの確認も行った。

3-2-3. ベントナイト平衡水中におけるAmのコロイド形成

2度蒸留操作を加えた蒸留水とベントナイトとを、 $V/m = 5.0$ となるようにポリプロピレン容器に入れ、3カ月間 N_2 雰囲気中で静置し、その後遠心分離して上澄み液を採取した。この上澄み液を、濾過操作を加えない(NF)、 $0.45 \mu m$ のフィルタで濾過(F)、 2 nm のウルトラフィルタで限外濾過(UF)した3つに分類した。

この3種類のベントナイト平衡水をポリプロピレン容器に入れ、精製したAm溶液を添加し、 $pH = 8.2$ 、炭酸濃度をこの pH において $P_{CO_2} = 10^{4.5} \text{ atm}$ と平衡な濃度($1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$)になるように調整した。Am濃度は、 $1 \times 10^{-9} \text{ M}$ であった。

ベントナイト平衡水中におけるAmのコロイド形成の時間依存性ならびに平衡水の性状依存性を、ポアサイズ $1.0 \mu m$ 、 $0.45 \mu m$ 、 $0.1 \mu m$ のフィルタと 2 nm のウルトラフィルタを用いて測定した。Am濃度測定方法や、その他の留意点は真性コロイド測定時と同様である。

また、真性コロイドならびに平衡水中でのコロイドの pH 変化に対する安定性を検討するために、 $pH = 8.2$ の真性コロイド溶液ならびにFの平衡水で生成させたコロイド溶液に硝酸を添加し $pH = 3.5$ にした時のコロイドの粒径変化を測定した。

3-2-4. ベントナイトへのAmの吸着

2度蒸留操作を加えた蒸留水とベントナイトをポリプロピレン容器に入れ、これに精製したAm溶液を添加し、 $pH = 8.2$ およびこの pH における空隙水炭酸濃度条件になるように炭酸濃度を調整した。この時 V/m 比は、 $V/m = 5 \sim 100$ で変化させた。Ehは固液条件によるが、 $Eh = -200 \sim -300 \text{ mV}$ であった。この酸化還元電位では、Fe(II)のFe(III)への酸化は有意ではない。Am濃度は、 $1 \times 10^{-9} \text{ M}$ とした。この濃度におけるAmのポリプロピレン容器壁への吸着は有意ではなかった ($< 5\%$)。Am添加後、 N_2 雰囲気中で容器を

2週間静置させ、その後遠心分離し上澄み液中のAm濃度を濾過操作なし、およびポアサイズ0.45 μm のフィルタと2 nmのウルトラフィルタを用いた固液分離操作後に測定し、それぞれの場合の吸着分配係数を求めた。Am濃度測定ならびに濾過にともなう留意点は上記と同様である。

3-3. 実験結果

3-3-1. Am真性コロイド形成

図3-3～図3-6に、溶液条件調整後3時間、3日、10日および30日後におけるAmの粒径分布のpH依存性を示す。

また同時に、coarse particleならびにfine particleだけを抽出してグラフ化したものを図3-7ならびに図3-8に示す。定性的には、各時間経過後においてpH=7付近においてcoarse particleの割合が最大となり、その前後ではcoarse particleの割合は減少することがわかった。また、pHが酸性側領域(pH<6)では、経過時間によるcoarse particleの割合の変化は比較的小さい、すなわちこの領域ではcoarse particle形成時間が小さい、あるいは早期に粒径平衡に達することが示された。一方、中性領域からアルカリ領域(pH>6)にかけては30日程度の経過時間では、時間とともにcoarse particleの割合が増加し続けていることがわかる。但し、中性(pH=6~8)では、30日後には粒径平衡にほぼ達していると考えられた。

fine particleに関しては、pHが7以下の領域では各経過時間ごとに見た場合、その存在割合がpHに依らずほぼ一定であり、時間とともに存在割合が減少することがわかった。またpH=8付近では、fine particleの割合は酸性から中性領域に比べて減少し、pH>9で再びその割合が増加する。大略的には、pH=8付近における時間変化を除いてfine particleの割合はほぼ時間に依存しない傾向が得られた。

すなわち、 $\text{pH} < 6$ ではAmの粒径分布は比較的早い時間に粒径分布平衡に達するが、 $\text{pH} > 7$ では粒径分布はゆっくりと変化し、その変化の方向はmolecularの割合を減少させつつcoarse particleの割合を増加させるというものであった。また、 $\text{pH} = 8$ 付近ではその前後の領域における粒径変化とは若干異なった粒径変化の挙動が示された。

図3-9に、炭酸濃度およびイオン強度が本研究で評価されたベントナイト空隙水中の化学的条件を満たす場合のAmのspeciationの pH 依存性を示す。これによれば、Amは $\text{pH} < 7$ では Am^{3+} という形態で存在し、 $\text{pH} = 5$ からはその1次の加水分解生成物である AmOH^{2+} が生成しはじめ、 $\text{pH} = 7 \sim 8.5$ の領域で支配的な核種となることがわかる。また、 $\text{pH} = 7$ 付近からAmの2次の加水分解生成物 $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ とともに1個の炭酸イオンとの錯体 $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$ が生成しその量は無視し得なくなる。 $\text{pH} = 9$ 以上では、複数の炭酸イオンと結合した負に帯電した炭酸錯体($\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ 、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$)が支配的になる。

ここで計算により評価されたAmのspeciationと実験から求められたAmの粒径ならびに粒径の時間変化とを比較する。その結果、 Am^{3+} が支配的な pH 領域では数時間から数日で粒径分布平衡に達するとともに、その大部分がmolecularとして存在することがわかった。また、1次の加水分解生成物の生成とともにmolecularの割合が急速に減少し、80%程度がcoarse particleとしてまた残り20%程度がfine particleとして存在するようになることがわかった。すなわち、加水分解反応の進行にともなうAm粒径の大粒径化が示されたことになる。また、1次の加水分解生成物であればその粒径分布は1カ月程度で平衡に達した。一般に、加水分解が進むにつれコロイド化が進むと考えられるが、ベントナイト空隙水のように炭酸イオンが共存する場合、2次の加水分解生成物 $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ の生成にもかかわらず、炭酸錯体の形成によりmolecularの割合の増加、ならびにcoarse particleおよびfine particleの割合の減少が確認されるとともに、炭酸錯体が粒径を変化（本研究の場合粒径の増大）させる場合、その変化の速度は加水分解生成物に比べて遅いこともわかった。

3-3-2. Am/ベントナイト系におけるAmコロイドの形成

図3-10、3-11および3-12にそれぞれ、ベントナイトと平衡にした蒸留水を平衡後にポアサイズ2 nmのウルトラフィルタで限外濾過した溶液(UF)を使用した場合、ポアサイズ0.45 μm のフィルタで濾過した溶液(F)を使用した場合および上澄み液を何ら操作を加えることなく(NF)使用した場合の、Amの粒径分布の時間変化を示す。

UFに関しては、実験開始後40日経過してもまだ粒径分布の変化が有意に継続している。その変化の仕方は、1.0 μm 以下の粒径を有する粒子の減少とそれにとまなう1.0 μm 以上の粒径を有する粒子の増加である。そして、1.0 μm 以上の粒径を持つ粒子は実験開始直後には40%程度であったが40日経過後には約60%にまで増加している。そして約65%がcoarse particleとして存在している。一方、fine particleやmolecularとして存在する割合もそれぞれ30%、5%となることがわかる。

Fに関しては、実験開始後10日程度で粒径分布は平衡に達していることがわかる。また、その粒径も1.0 μm 以上の粒子の割合が40%程度であり0.45 μm 以上の粒子も含めてcoarse particleの割合は45%程度と、UFを使用した系に比較してcoarse particleの存在割合が減少している。UFとの比較において特徴的な結果は、Fを使用した場合fine particleの占める割合が60%以上あることと、molecularとして存在する割合が2~3%にすぎない点である。

NFに関しても、その粒径分布が10日程度で平衡に達していることが示された。NFを使用した場合、1.0 μm 以上の粒径を有する粒子ならびに0.45~1.0 μm の粒径の粒子ともに35%程度存在する。すなわちUFの場合同様coarse particleが支配的に存在することになる。その一方で、NFを使用した場合には、Amはmolecularとしてはほとんど存在し得

ないことが示された。

このように平衡水の事前処理の方法によりAmのコロイド形成挙動に違いが生じることは、ベントナイト共存系における吸着実験や溶解度測定実験を行う場合の溶液処理に留意を要することを示している。またこのことは、実際の人工バリア中におけるAmの挙動は、そこでの空隙水の平衡状態に強く依存し、一意的に決定され得ない可能性があることを示唆している。

pH = 8.2におけるAmの真性コロイド溶液に硝酸溶液を添加し、pH = 3.5に変化させた場合の溶液中のAmの粒径分布を測定した結果、3時間経過後には図3-3に示された粒径分布に近い分布が得られた。但しその分布は図3-3に比較してcoarse particleの割合が大きく、その分molecularの割合が減少したものであった。つまり、coarse particleの割合が3.0%から4.5%へ、fine particle : 13%から12%へ、molecular : 84%から83.5%へ変化した。この若干の粒径増大は、硝酸添加にともなうイオン強度の増加によるものであると考えられた。一方、Fを使用した系でのコロイド溶液に硝酸を添加してpH = 3.5にした場合、coarse particleの割合が70%を越えた。これはAmが収着しているコロイド粒子がイオン強度の増加によって凝集したためであると考えられる。

このようなpH条件の変化に対する粒径変化の挙動の相違や粒径分布平衡に達するまでに要する時間の相違（真性コロイドでは40日経過後も平衡に達しないが、FやNFを使用した場合には10日で平衡に達する）、および最終的な粒径分布の違いから、ベントナイトと平衡にした蒸留水を使用した場合には、Amは擬似コロイドを形成していると考えられる。この場合、擬似コロイドを形成させるコロイド粒子としては、クニゲルV1中に含まれるケイ酸コロイドまたはFe(II)のコロイドであると推定される。

ベントナイト空隙水中のAmの大部分がcoarse particle またはfine particleとして存在しmolecularの割合が小さいということは、ベントナイト中の挙動が粒子によって決定され

ることを示しているとともに、溶解度や吸着がコロイドの影響を強く受けることを考えると、溶解度積によって決定されるだけの濃度のイオンが分配係数から評価される拡散係数で拡散すると単純に考えることは必ずしも正確に現象を把握しているとはいえない可能性があることを示していると考えられる。

3-3-3. Amのベントナイトへの吸着

既に記述したように、ベントナイト／水系にAmが共存するような場合、Amは擬似コロイドを形成する。従ってAm-ベントナイト-水系では、molecular成分のAm、fine particleを形成するAm、coarse particleを形成するAmならびにベントナイト固相間の平衡関係を考える必要がある。今、coarse particleは沈降しやすくベントナイト固相と同一に取り扱うことが合理的であると判断する。このため、本系ではmolecular species、fine particle、coarse particleの3者間の平衡を考えた。つまり、

- (1) molecular speciesのcoarse particleへの吸着
- (2) molecular speciesのfine particleへの吸着
- (3) fine particleのcoarse particleへの吸着

の3種類の吸着挙動を考えることとする。

そこで、

- (1) molecular speciesのcoarse particleへの吸着分配係数： $Kd(1)$
- (2) molecular speciesのfine particleへの吸着分配係数： $Kd(2)$
- (3) fine particleのcoarse particleへの吸着分配係数： $Kd(3)$

とおく。また、

coarse particleの質量（固相の質量と考える）： m

fine particleの質量： m_f

とする。ここで1つのパラメータ " f " を導入し濾過効率とし、すべてのfine particleがフィルタによって濾過される（フィルタ上にトラップされる）場合は $f=1$ 、すべてのfine particleがフィルタを通過する場合は $f=0$ であると定義する。

以上のパラメータを用いることにより実験によって測定される実際の吸着分配係数 $K_d(\text{obs})$ は以下の式によって表記される[23]。

$$K_d(\text{obs}) = \frac{K_d(1) + \frac{K_d(2) \frac{m_f}{m} (f \frac{V}{m} + K_d(3))}{\frac{V}{m} + K_d(3)}}{1 + \frac{K_d(2) \frac{m_f}{m} (1-f)}{\frac{V}{m} + K_d(3)}}$$

従って、実験によって実測される吸着分配係数 $K_d(\text{obs})$ は、溶液体積 V と固相質量 m との比 " V/m " と濾過係数 f に強く依存することが予測される。

今仮に、

$$\frac{V}{m} \gg K_d(3), K_d(2) \frac{m_f}{m} \gg \frac{V}{m}$$

という関係が成立するとし、定義より $0 < f < 1$ であるから上式は

$$K_d(\text{obs}) = \frac{K_d(1) + K_d(2) \frac{m_f}{m} f}{K_d(2) \frac{m_f}{m} (1-f)} \cdot \frac{V}{m}$$

と変形することができる。

すなわち、対象核種が擬似コロイドを形成する系では、実測される吸着分配係数 $K_d(\text{obs})$ は、 V/m 比に比例すると考えられる。

図3-13に、 $\text{pH} = 8.2$ におけるAmのベントナイトへの吸着実験の結果を示す。図中には、固液分離方法として、遠心分離後に上澄み液を採取して求めた分配係数(Non-filtration)、遠心分離後ポアサイズ $0.45 \mu\text{m}$ のフィルタで固液分離して求めた分配係数(Filtration)および遠心分離後ポアサイズ 2 nm のウルトラフィルタで固液分離して求めた分配係数(Ultrafiltration)の3種類の固液比 V/m 依存性が示されている。上式の分配係数式から予測される通り、 $K_d(\text{obs})$ は分離方法によらず V/m 比に対して直線関係があることが示された。但し、限外濾過法によって求められた分配係数に関しては、 $V/m > 40$ では $K_d(\text{obs}) > 10^3 \text{ (ml/g)}$ となるため直線関係の確認はなされていない。また、 f の定義より限外濾過法を適用した場合高い濾過効率が得られると考えられ ($f \rightarrow 1$)、上式より V/m に対して勾配の大きな直線関係が予測される。逆に、濾過しない場合は小さい濾過効率となると考えられ ($f \rightarrow 0$)、上式より V/m に対して小さい勾配の直線が得られることが予測される。上式から予測されるこの傾向は、図3-13の実験結果と一致する。

以上の結果は、Amがベントナイトと共存する水溶液中で擬似コロイドとして存在することを裏付けるものであり、また上で展開したコロイドを含む系における吸着分配係数式の考え方が正しいことを示している。

また実測される吸着分配係数が固液比に非常に強く依存するというこれらの結果は、

Amの移行を決定するKd値を実験において決定することがむづかしいということ示している。実際の人工バリア内のV/m比は非常に小さいと考えられ、本研究で行った最小のV/m=5で得られた分配係数より小さいことが予測される。つまり、バッチ実験をどのようなV/m比のもとで行うことが妥当であるか決定することが困難であることが指摘される。さらに、実バリア内における空隙の大きさは様々であり、そのような空隙中での濾過効率がどの程度であるかを決定することも困難であることも考慮に入れる必要があると言わざるを得ない。

3-4. 結論

ベントナイト／水系におけるAmのコロイド形成ならびに吸着挙動を検討した結果、以下の結論が得られた。

1. Am真性コロイドは、Amの加水分解反応の進行にともない形成され、pH=7付近でcoarse particle、fine particleともに存在割合が最大となる。その後、炭酸錯体の形成によりcoarse particleの割合は減少する。fine particleに関しては、1次の炭酸錯体形成にともない割合は減少するが、2次以降の炭酸錯体が支配的なpH領域ではその割合は増加する。Am³⁺のコロイド形成速度は速く、AmOH²⁺では30日程度で粒径平衡に達する。炭酸錯体が支配的なpH領域では、粒径分布平衡に達する速度は遅い。

2. Amがベントナイトと共存する場合、粒径分布や粒径分布平衡に達するまでに要する時間、pHを変化させた場合の挙動の違いから、ケイ酸コロイドあるいはFe(II)コロイドとの間の擬似コロイドとして存在すると考えられる。擬似コロイド形成挙動は、溶液のベントナイトとの平衡にした後の処理の方法に依存する。

3. Amのベントナイトへの吸着分配係数は、固液比に対して直線関係があることが実験的に示された。これは、Amが擬似コロイドを形成すると考えて溶存種—コロイド—固相間の吸着平衡関係から予測される分配係数と固液比の関係と一致する。このことは、固液比に対する適切な実験条件の設定など、バッチ実験などによる分配係数の測定の困難さを示している。

参考文献

1. Olofsson, U., Allard, B., Andersson, K., Torstenfelt, B., Scientific Basis for Nuclear Waste Management, 191 (1982).
2. Olofsson, U., Allard, B., Bengtsson, M., Torstenfelt, B., Andersson, K., KBR TR 83-08 (1983).
3. Olofsson, U., Bengtsson, M., Allard, B., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 50, 729 (1985).
4. Tsvetaeva, N. E., Filin, V. M., Ragimov, T. K., Shcherbakov, B. Ya., Rudaya, L. Ya., Shapiro, K. Yu., Radiokhimiya, Vol. 28, 129 (1986).
5. Kim, J. I., Buckau, G., Klenze, R., EUR-11037, 289 (1987).
6. 安俊弘、池田孝夫、大江俊昭、菅野毅、坂本義昭、千葉保、塚本政樹、中山真一、長崎晋也、藤田智成、坂野且典、1992年日本原子力学会秋の大会要旨, K35~37 (1992).
7. Eriksen, T., Jacobsson, A., Pusch, R., KBS TR 81-06 (1981).
8. Torstenfelt, B., Andersson, K., Kipatsi, H., Allard, B., Olofsson, U., Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 6, 295 (1982).
9. Torstenfelt, B., Andersson, K., Kipatsi, H., Allard, B., Olofsson, U., Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 11, 659 (1982).
10. Nowak, E. J., Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 15, 735 (1983).
11. Muurinen, A., Rantanen, J., Penttila-Hiltunen, P., Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vo. 50, 617 (1985).
12. Torstenfelt, B., Allard, B., KBS TR 86-14 (1986).
13. Christiansen, B., Torstenfelt, B., Radiochim. Acta, Vol. 44/45, 219 (1988).
14. Muurinen, A., Penttila-Hiltunen, P., Uusheimo, K., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 127, 743 (1989).

15. Hoh, Y. C., Peng, J. Y., Hsia, Y. S., J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 29, 131 (1992).
16. Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M., Sasaki, N., J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 29, 873 (1992).
17. Dent, A. J., Ramsay, J. D. F., Swanton, S. W., J. Colloid Interface Sci., Vol. 150, 45 (1992).
18. Kim, J. I., Radiochim. Acta, Vol. 52/53, 71 (1991).
19. 大江俊昭、安俊弘、池田孝夫、菅野毅、千葉保、塚本政樹、中山真一、長崎晋也、日本原子力学会誌投稿中。
20. 動力炉・核燃料開発事業団、PNC TN 1410 92-081 (1992).
21. Felmy, A. R., Rai, D., Fulton, R. W., Radiochim. Acta, Vol. 50, 193 (1990).
22. Nitsche, H., Radiochim. Acta, Vol. 52/53, 3 (1991).
23. Lieser, K. H., Hill, R., Radiochim. Acta, Vol. 56, 141 (1992).

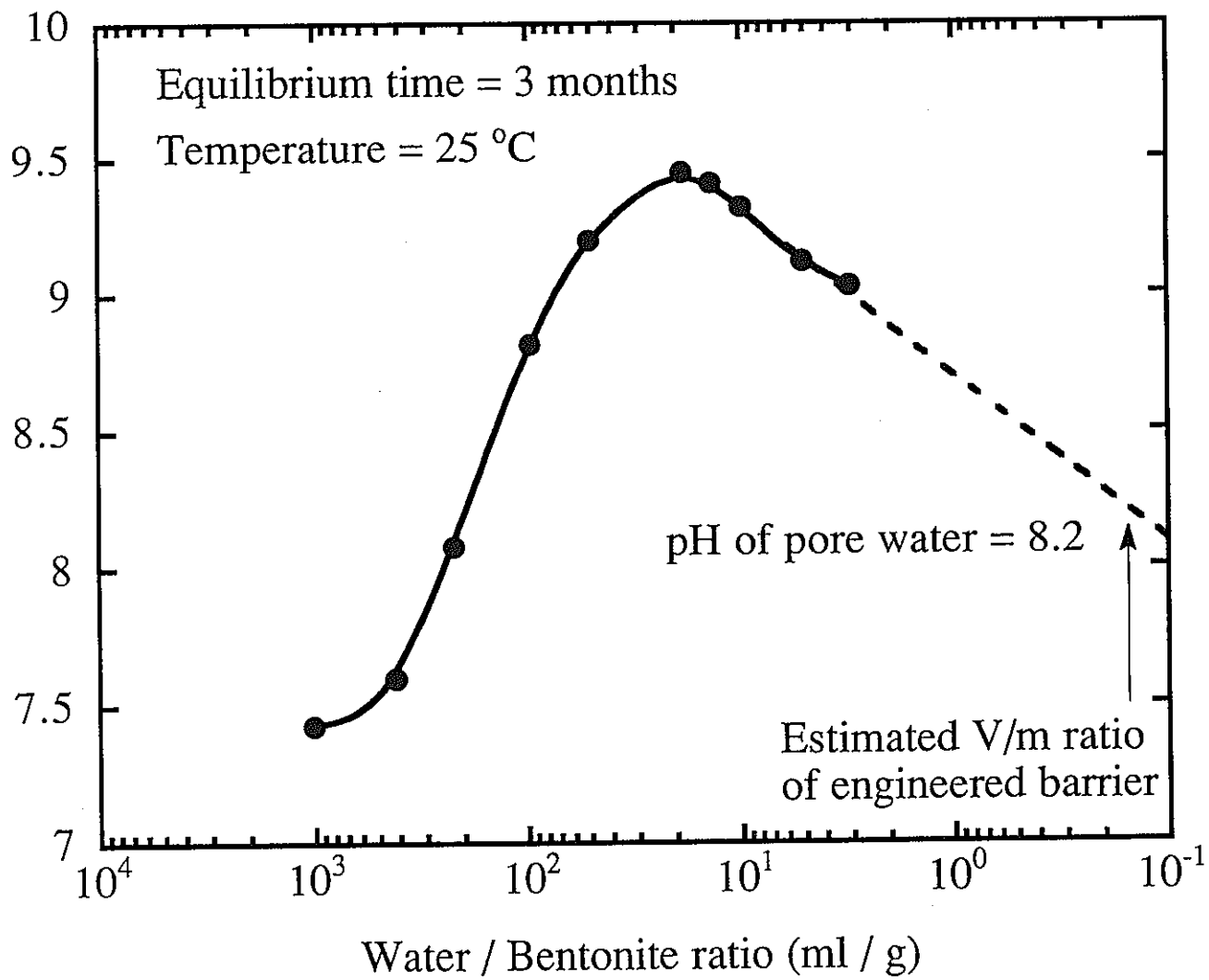


図 3-1 ベントナイト平衡水中のpHのV/m比依存性

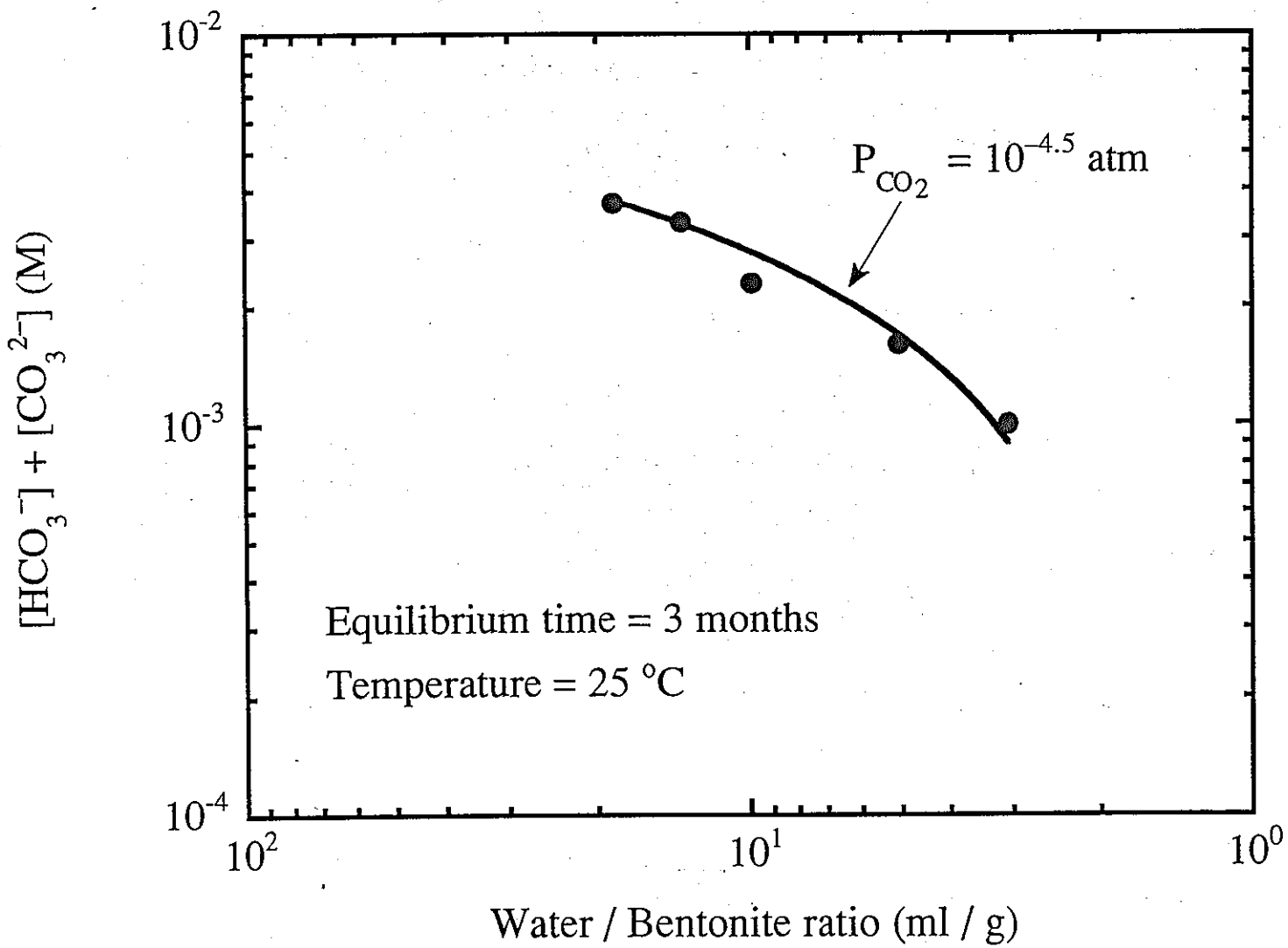


図 3-2 ベントナイト平衡水中の炭酸濃度の V/m 比依存性

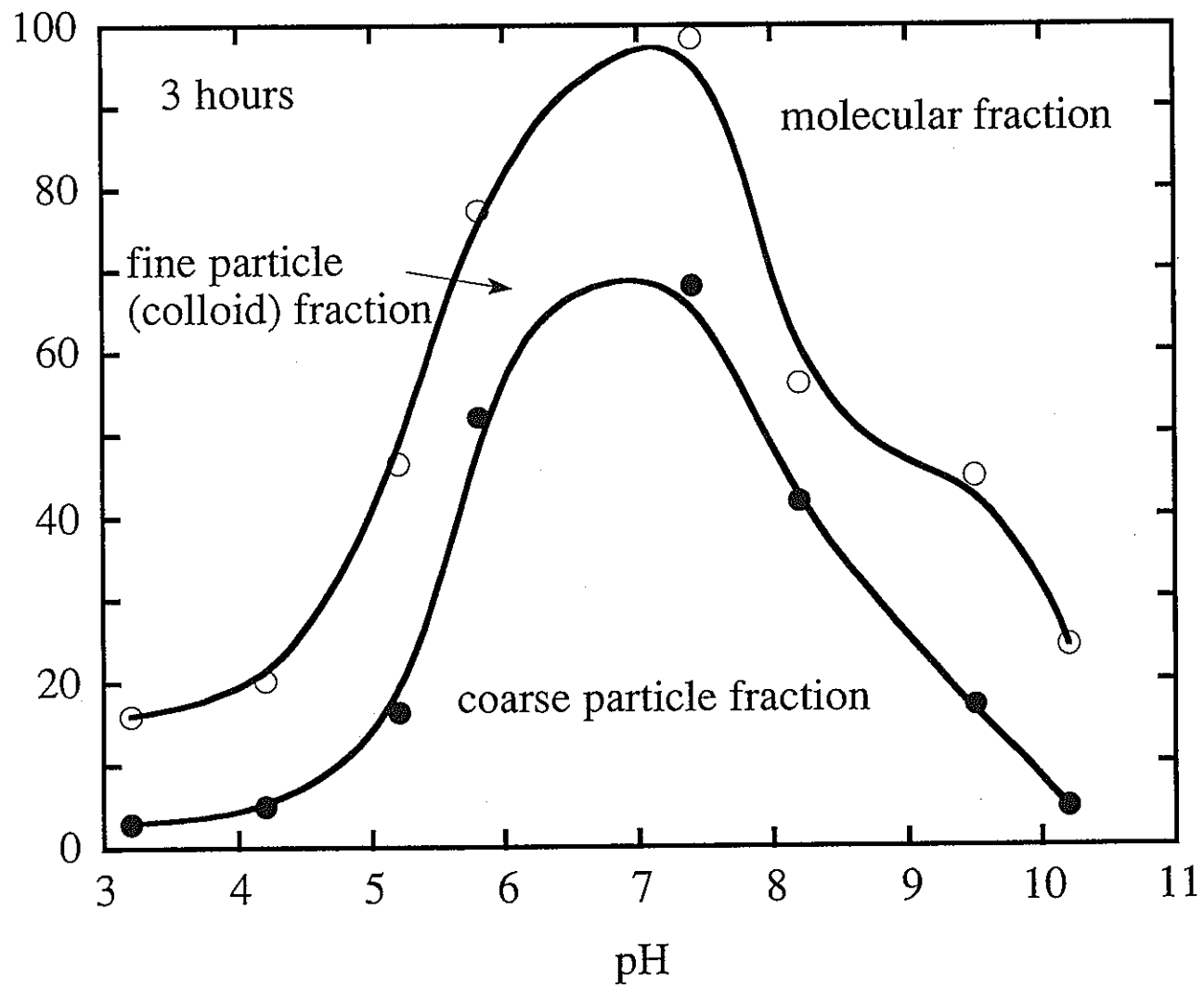


図 3-3 Am 真性コロイド pH 依存性 (3 時間後)

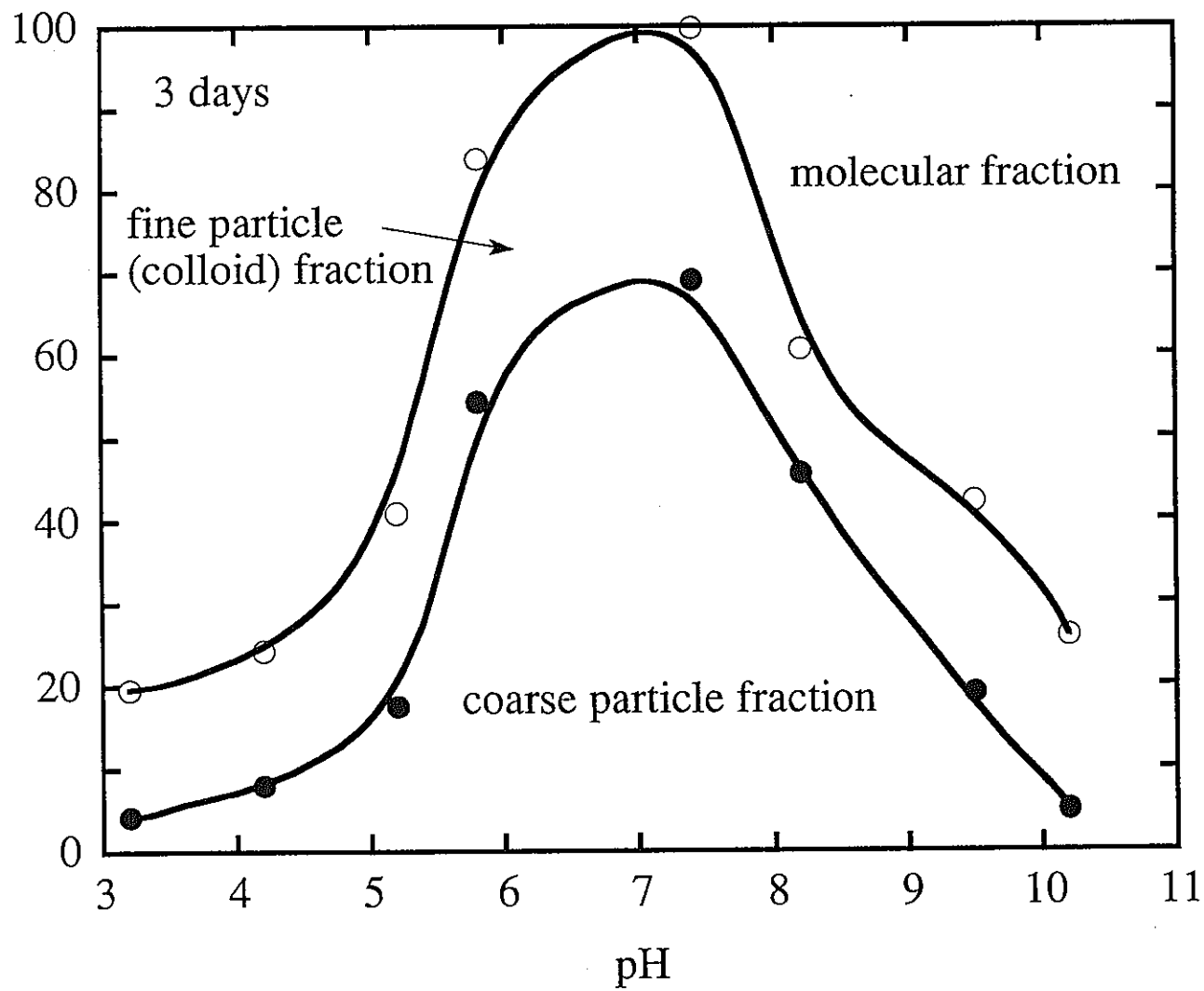


図 3-4 Am 真性コロイド pH 依存性 (3 日後)

図 3-5 Am_2 真性コロイド pH 依存性 (10 日後)

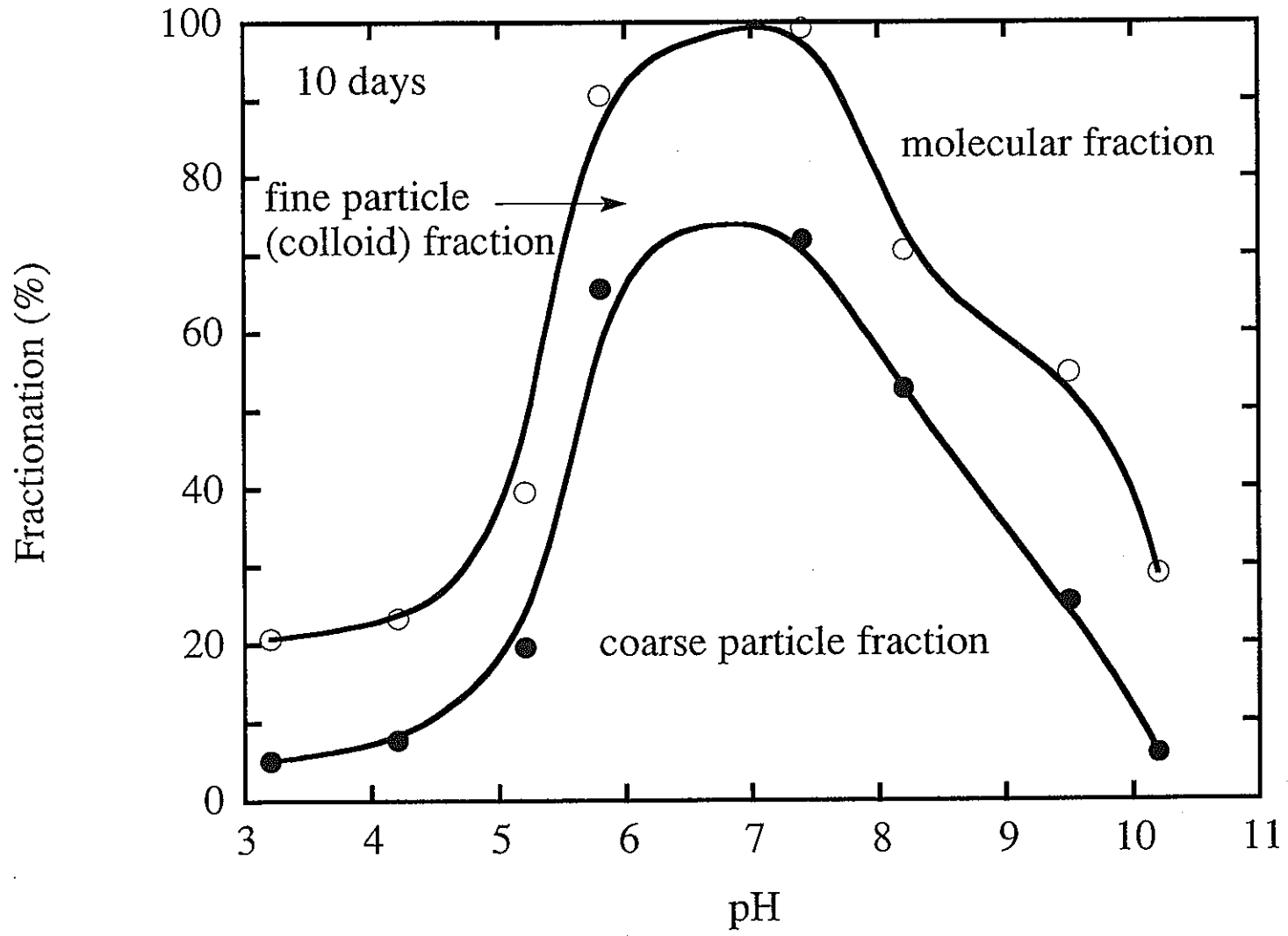


図 3-6 Am 真性コロイド pH 依存性 (30 日後)

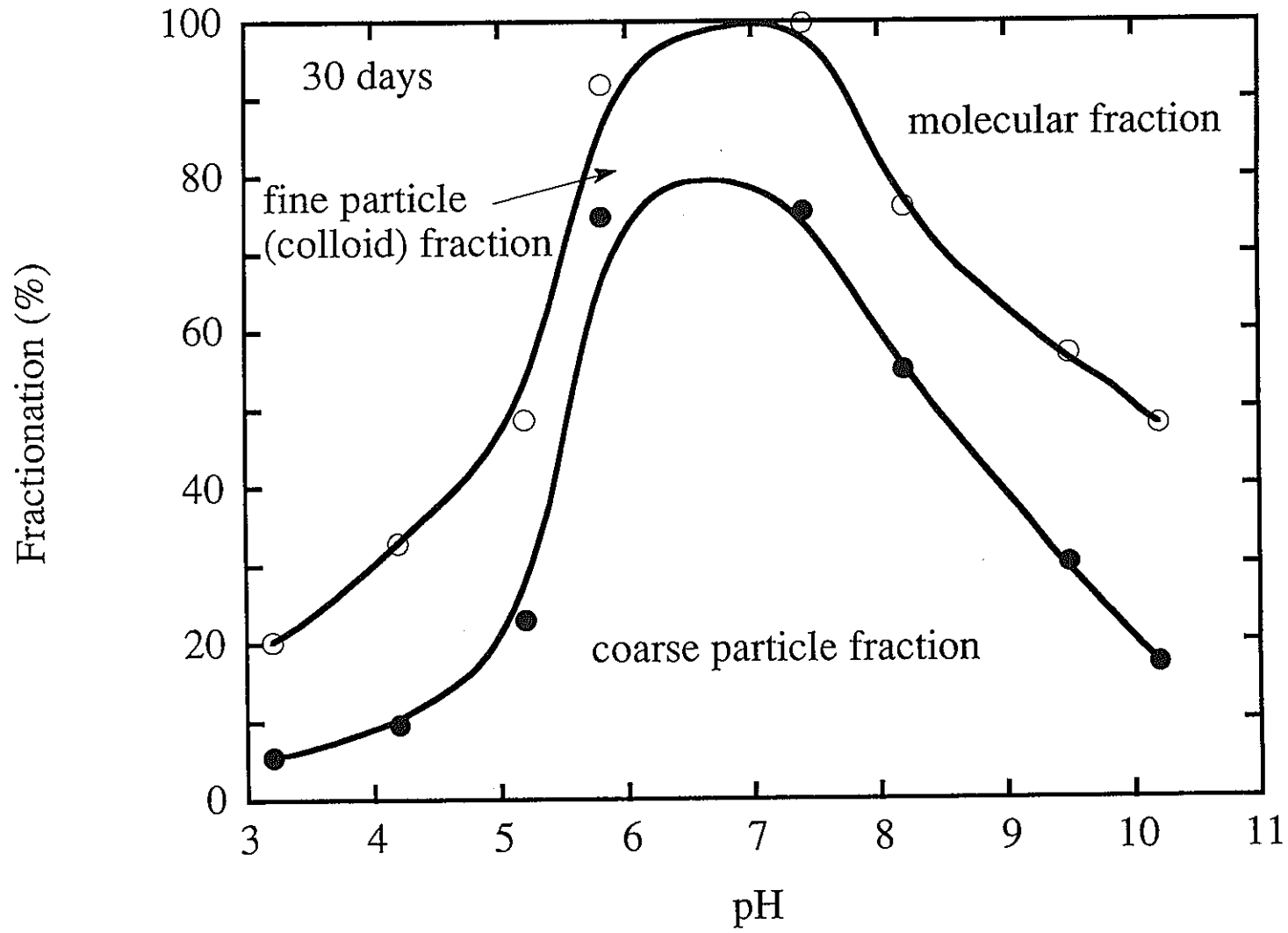


図 3-7 coarse particle割合のpH、時間依存性

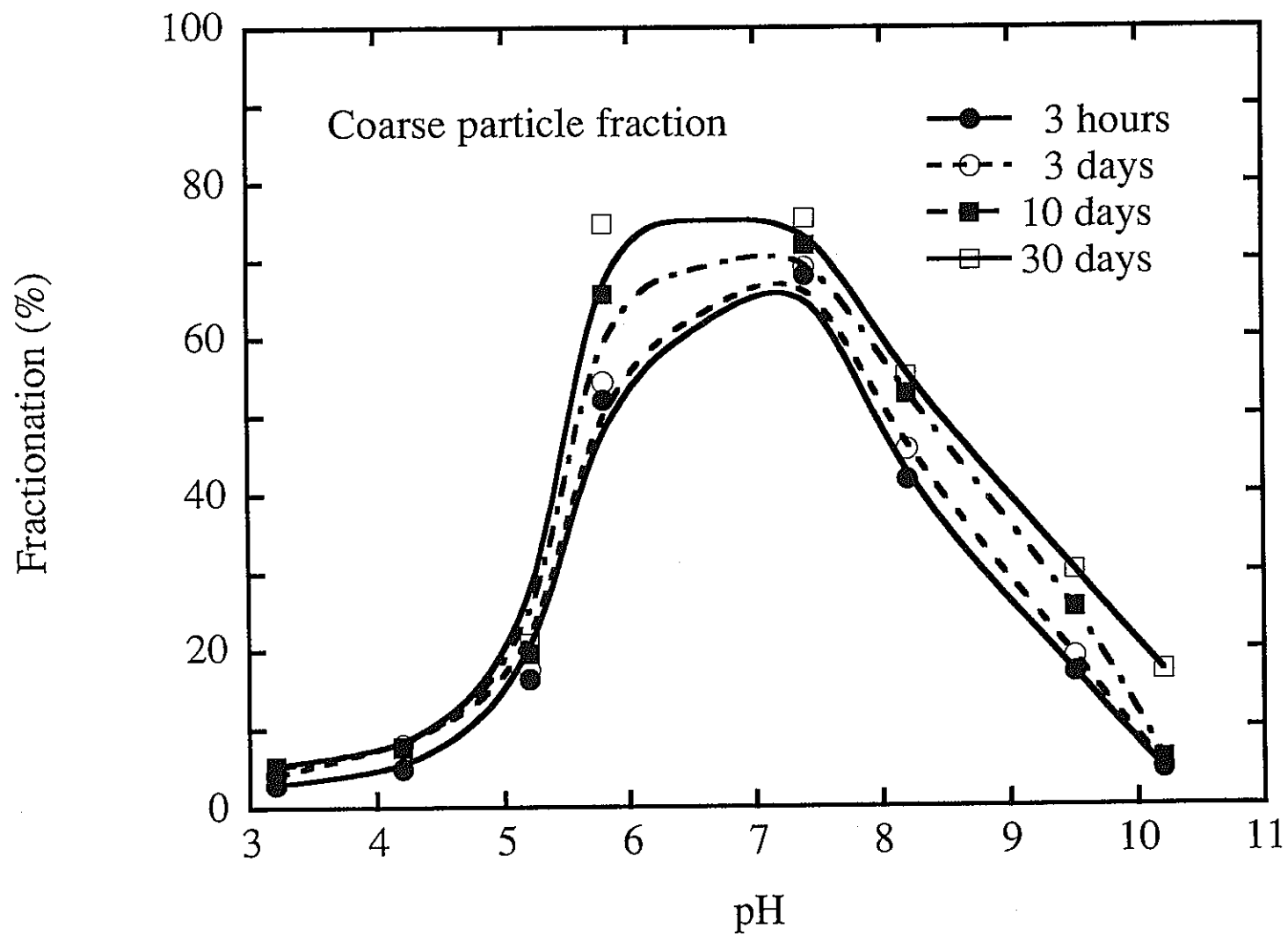


図 3-8 fine particle割合のpH、時間依存性

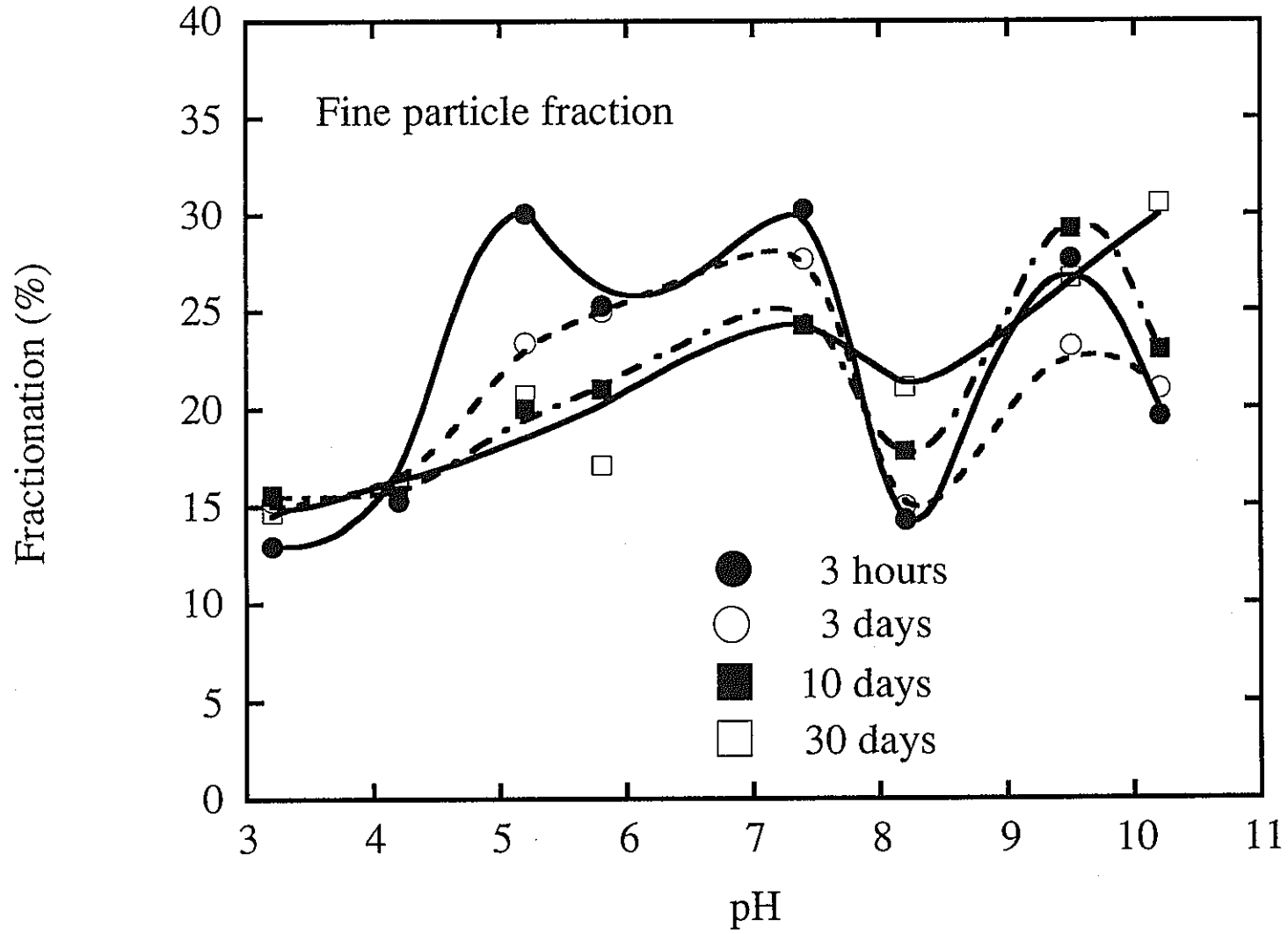


図 3-9 ペントナイト平衡水中のAmのspeciation

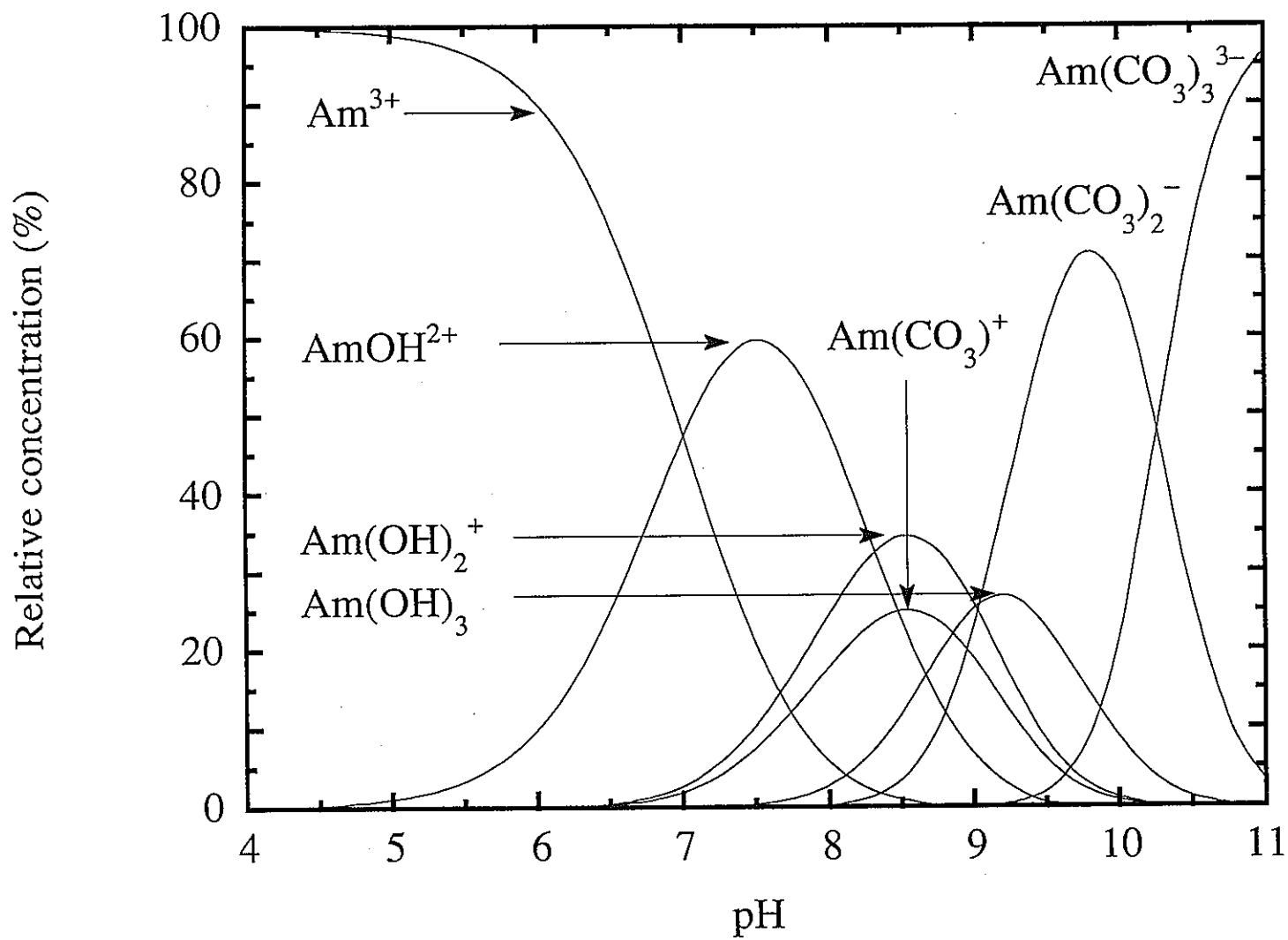


図 3-10 ヌントナイト平衡水中のAmコロイド(UF)

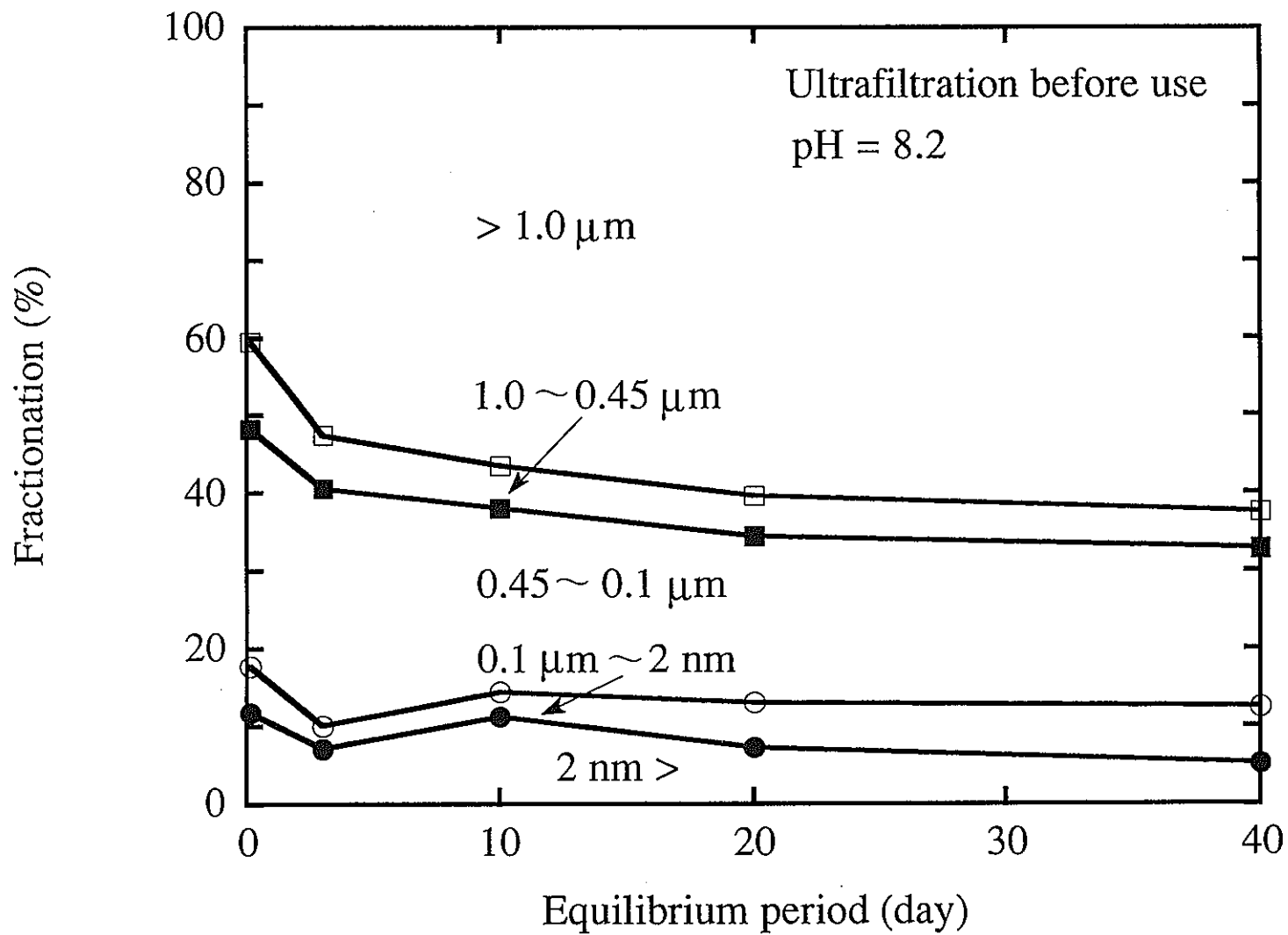


図 3-11 ベントナイト平衡水中のAmコロイド(F)

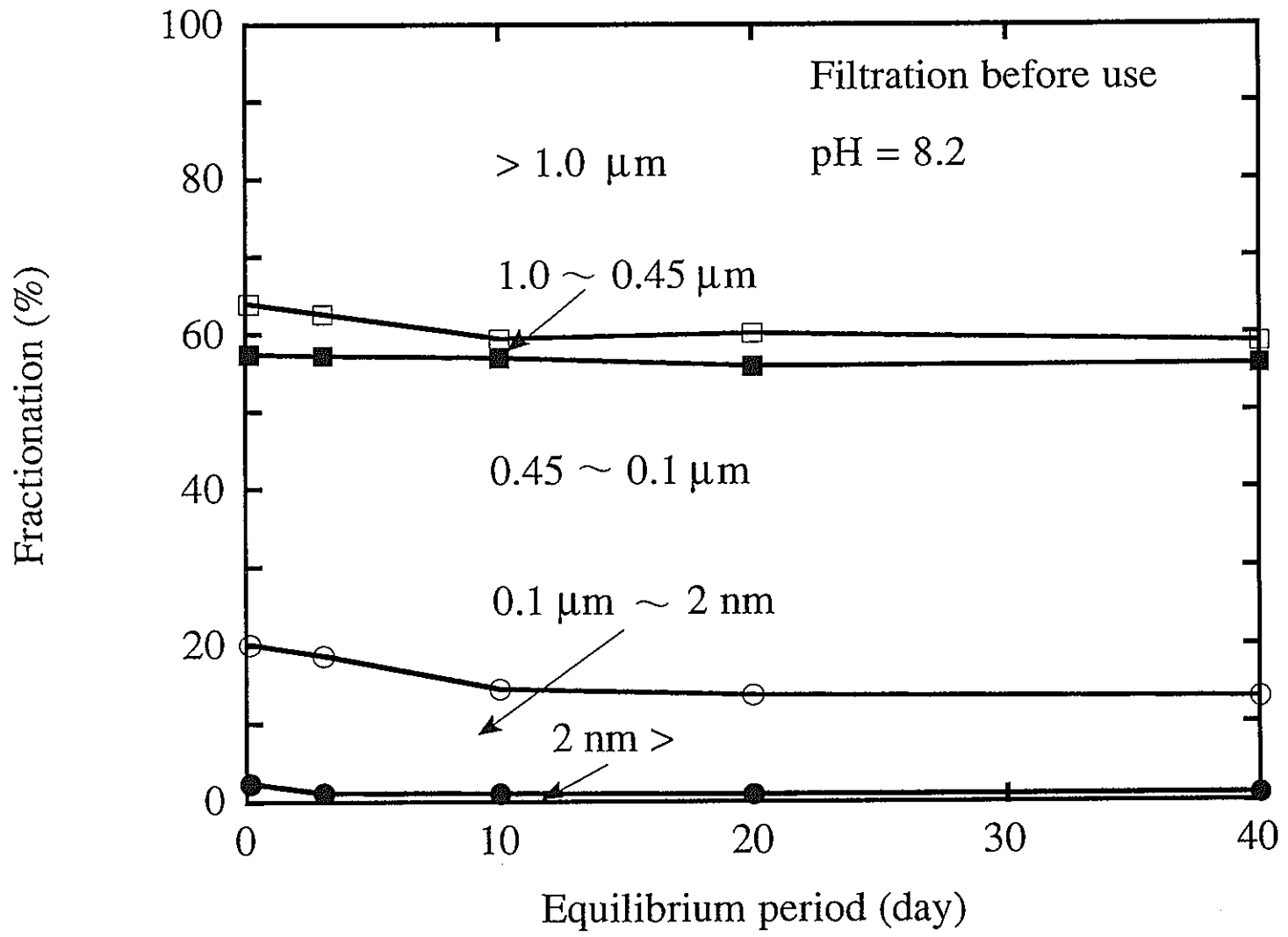


図 3-12 ペントナイト平衡水中のAmコロイド(NF)

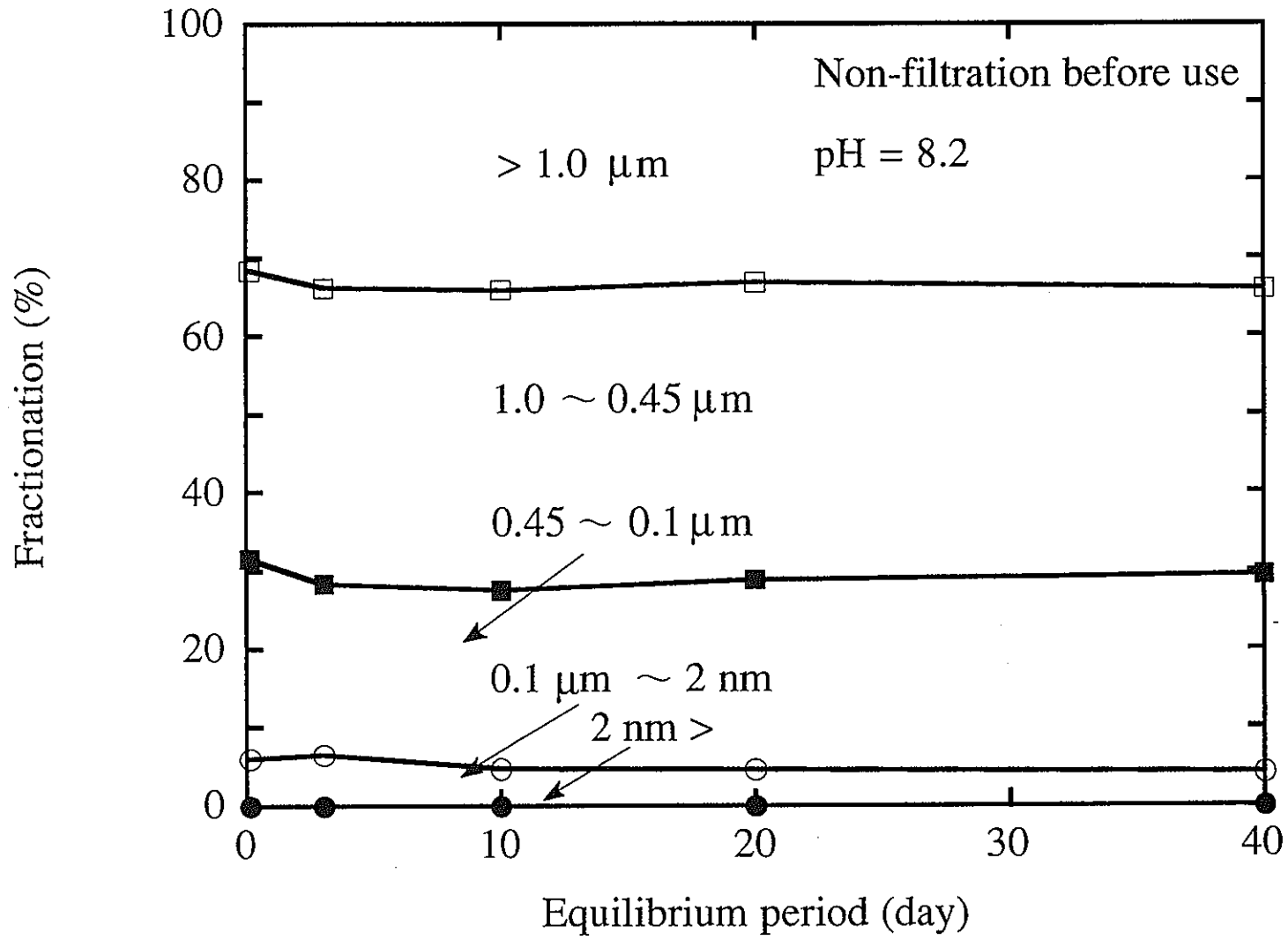


図 3-13 ベントナイトへのAmの吸着分配係数

