

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 (IV)
(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

技 術 資 料		
開示区分	レポ ー ト No.	受 領 日
㌖	J1602 95-001	1995.4.28
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1995年3月

東京大学工学部システム量子工学科
鈴木研究室

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 (IV)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1995年3月

東京大学工学部システム量子工学科

鈴木研究室

微小経路内でのアクチノイドコロイドの移行に関する研究 (IV)¹

鈴木篤之、長崎晋也

要旨

スメクタイトのイライト化が、人工バリアを構成するベントナイト充填緩衝材からの物質放出率へどのような影響を及ぼすかについて、アメリシウムとネプツニウムの収着に関する実験結果と、カリウムイオンの拡散によってスメクタイトがイライトに変質するというモデルに基づいて解析を行った。また同時に、このイライト化が、(i) 人工バリア内での水の流れ、(ii) ガラス固化体の溶解、ならびに(iii) アメリシウムの主要な2種類の同位体によってアメリシウムの溶解度が分割される効果とネプツニウムの沈殿領域が移動するという移動型の境界条件効果とを考慮に入れたアメリシウムとネプツニウムの移行現象にどのような影響が与えられるかについても解析した。本研究では、時間に依存した空隙中の流速とガラスの溶解速度の変化、ならびにアメリシウムとネプツニウムの放出率に関する数値解析の結果が示されている。本研究で仮定したパラメータの値を使用した場合、イライト化の影響は無視しえることがわかった。

¹本研究は、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

Effect of smectite illitization on mass release rate from the bentonite-filled buffer of the engineered barriers is analyzed based on experimental results of sorption of americium and neptunium onto illite-smectite mixtures, and on mathematical models for smectite illitization by K^+ diffusion, water flow through the engineered barriers, waste glass dissolution, and transport of americium and neptunium including solubility sharing with two major americium isotopes and moving boundary effect of the neptunium precipitation region. Numerical results for mass release rates of americium and neptunium as well as time-dependent pore velocity and glass dissolution rate are shown. Illitization effect is negligible with parameters values assumed here.

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

目 次

第1章 緒言	
1-1 序	1
1-2 研究の目的	2
1-3 研究内容	2
1-4 研究スケジュール	3
第2章 スメクタイトのイライト化にともなうAm(III)ならびに Np(IV)の吸着とコロイド形成への影響	
2-1 序	4
2-2 実験方法	6
2-3 結果と考察	9
参考文献	11
図表	12
第3章 スメクタイトのイライト化にともなうAm(III)ならびに Np(IV)移行への影響	
3-1 序	16
3-2 スメクタイトのイライト化	18
3-3 結果と考察	21
3-3-1 緩衝材中の水の流速	21
3-3-2 ガラスの溶解	24
3-3-3 緩衝材中のAmとNpの移行モデル	28
3-3-4 計算結果	32
3-4 結論	34
参考文献	35
図表	36

第1章 緒言

1-1 序

高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価を実施するためには、人工バリアならびに天然バリア内におけるアクチニド元素の地球化学的挙動を解明する必要がある。特に近年、アクチニド元素の地球化学的挙動の中でも、コロイド形成とその移行挙動の重要性が指摘されるようになってきた。例えば、コロイドが共存する系においてはアクチニド元素の溶解度などは熱力学的には正確にその挙動が予測できないことが指摘されている。また、その移行挙動においても、コロイドを無視した系において測定した吸着分配比を用いて評価した移行距離に比べて、何桁も大きな移行距離を示すことも確認されている。

平成4年度の動力炉・核燃料開発事業団殿よりの委託研究においては、人工バリアの有力な候補材であるベントナイトを用いて、ベントナイトから放出される微粒子とAmとの間での擬似コロイドの形成や擬似コロイド形成による吸着挙動への影響を明らかにした。ベントナイトは深部地下環境中において、永久にその初期性能が維持されるわけではない。地下水との相互作用を通して、ベントナイト（スメクタイト）より透水係数が大きく、吸着能が小さいイライトへ徐々に変化することが知られている。平成5年度の委託研究においては、最終的な形であるイライトへのAmの吸着挙動ならびに擬似コロイド形成による吸着挙動への影響を明らかにした。

しかし、実際にはベントナイトがイライトへ変化する現象は、非常に長い時間軸の中で徐々に発生するものであり、100%スメクタイトから100%イライトへ変化する間はスメクタイトとイライトとの混合状態になっているはずである。従って、地層処分の性能評価、特に人工バリア内における核種の移行挙動をより正確に把握するためには、スメクタイトがイライトへ時間的に変化する事、そしてそれに伴ってベントナイトが初期に有していた様々な特性が変化することを考慮に入れた解析を行う必要がある。

1-2 研究の目的

人工バリアを構成するベントナイトが時間的に徐々にイライト化するという現象を踏まえて、スメクタイトとイライトが混合する状態でのアクチニド元素、本研究では特に Am(III) と Np(IV) の吸着挙動やコロイド形成挙動を把握し、混合状態での Am(III) と Np(IV) の吸着分配比を求めることを第1の目的とする。深部地下環境条件では、Npはベントナイト空隙水の化学的条件によって還元状態に維持されることが期待されるため、Np(IV) として存在すると考えられる。

さらに、上記で求めた Am と Np の吸着分配比を1つの入力データとし、さらに文献などで報告されているスメクタイトやイライトの透水係数などを利用して、スメクタイトが時間とともにイライト化する現象を取り込んだ人工バリア内での核種移行解析を行い、スメクタイトのイライト化が核種移行に及ぼす影響を明らかにすることを第2の目的とする。

1-3 研究内容

本研究の内容は以下の通りである。

- (1) ベントナイト 100 %、イライト 100 %、ベントナイトとイライトの混合物を用いて、それぞれへの Np(IV) と Am(III) の吸着挙動、コロイド形成を調べるとともに、Np(IV) と Am(III) の吸着分配比を求める。
- (2) スメクタイトのイライト化反応、ならびにイライト化が進行することによる様々な物性値が変化することを取り入れた人工バリア内核種移行モデルを構築する。

1－4 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6年9月 ～ 平成6年11月

スメクタイト、イライト、混合物への吸着実験。

2. 平成6年10月 ～ 平成7年2月

イライト化を取り込んだ人工バリア内核種移行モデル作成と解析。

3. 平成7年3月

上記の研究成果をとりまとめて、報告書を作成する。

第2章 スメクタイトのイライト化にともなう Am(III)

ならびに Np(IV) の吸着とコロイド形成への影

響

2-1 序

安 [1] らによって定量的に評価された人工バリアの有するバリア性能評価結果から、人工バリア出口境界においては Pu が支配的な核種になることがわかる。一方、この人工バリア中における吸着による遅延が期待される核種としては Am が挙げられる。出口境界における Am の影響は、 $10^4 \sim 10^5$ 年の間に起こる。また、人工バリア出口における支配核種ではないが、超長期的な毒性を支配する核種の 1 つに ^{237}Np がある。 ^{237}Np は、その親核種と放射平衡を保ちながら、 $10^2 \sim 10^5$ 年の間に人工バリア出口境界に達することが報告されている。

安らの解析をはじめその他の数多くの高レベル放射性廃棄物地層処分システムの性能評価解析においては、人工バリア緩衝材に使用されるベントナイト（スメクタイト）は高レベル放射性廃棄物地層処分の性能評価の対象となるような 10^6 年を越える超長期間にわたって、安定にその初期の性能を維持し続けると仮定されている。

しかし、Ebert ら [2] が評価したベントナイトのイライト化の活性エネルギーを用いると、 80°C の温度条件のもとでスメクタイトを保持した場合には、 $10^4 \sim 10^5$ 年で約 20 % がイライト化することが計算の結果評価される。また、 100°C で保持した場合、10 % のイライト化に 23,000 ~ 120,000 年を要するという評価結果もある [3]。

このように、人工バリア内での吸着、遅延の効果が大きい A_m の拡散時間スケールや、最終的なシステム性能評価上重要な N_p の拡散時間スケールと、イライト化の影響の時間スケールとがほぼ同様なオーダーであるという評価結果、また評価に使用した熱力学的データの不確実性、ならびにイライト化自体がそれを促進させる因子が速度論的效果なのか温度効果なのか、あるいは接触する溶液の化学的組成に基づくものなのかが十分に解明されていないことなどを考慮した場合、ベントナイトのイライト化にともないアクチニドの吸着挙動やコロイド形成などがどのような影響を受けるのかを十分に把握しておく必要性が理解される。

本研究では、スメクタイト 100 % の試料、イライト 100 % の試料、ならびにスメクタイトのイライト化を模擬する目的でスメクタイトとイライトを混合した試料を用いて、それらの固相試料への A_m および N_p の吸着挙動、ならびに固液系におけるコロイド形成について実験的に検討を行った。

2-2 実験方法

実験は一部を除いて、窒素ガスを充填した雰囲気制御グローブボックス内で行った。一部とは、吸着の温度環境を 45 ± 0.5 °C に保って振盪している間である。振盪はすべて恒温槽中で行い、光の照射は遮蔽した。使用した純水はすべて蒸留水であり、2度の蒸留操作を加えて精製し、使用前には 2 nm のポアサイズを有する限外濾過ウルトラフィルターで濾過して使用した。

Amersham より購入した Am-241 溶液 (0.5 M 硝酸溶液) に対して、0.2 M CMPO - 1.4 M TBP - *n*-ドデカン溶液 (CMPO: *n*-octyl(phenyl)-*N,N*-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide) を抽出剤として抽出操作を加えた後、0.05 M 硝酸溶液を逆抽出操作の水相溶液として用いて逆抽出した。この操作を 2 回繰り返した。この精製方法により、購入時に不純物として混入している可能性のある Fe や、 ^{241}Am と平衡にある ^{237}Np などの娘核種を除去することができる。このようにして作成した Am の母液中の Am 濃度は、 1×10^{-8} M であった。

CEA より購入した Np-237 溶液 (1 M 硝酸溶液) を試料皿中で蒸発乾固させ、試料皿上の残渣を 1 M HCl 溶液で溶解させた。この蒸発乾固と塩酸による溶解という操作を 3 回繰り返した。1 M 塩酸溶液中で 5 価の状態で存在する Np は、加熱し、さらに $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (hydrazine dihydrochloride) を添加することで 4 価に還元することができる [4]。Np の原子価は、分光分析により 4 価であることが確認された。このようにして作成した Np の母液中の Np 濃度は、 1×10^{-5} M であった。

本研究で使用したベントナイトは、商業用に市販されている Na 型ベントナイトのクニゲル V 1 (クニミネ工業製) である。一方、イライトは日本地科学社より購入した高純度試料である。その他、使用した薬品はすべて特級試薬であり、購入したままの状態

で使用した。

実際の環境条件では、ベントナイト中のスメクタイトが徐々にイライトに化学的に変化していくわけであるが、ある決まった混合割合の試料である程度の量だけ取得することは困難である。本研究は、混合した部分では確かに実環境とは完全には一致しないかもしれないが、スメクタイト 100 % ならびにイライト 100 % という両端に関しては確実に押さえることも大きな意義があると考えた。このため、スメクタイトとイライトが混合した固相の調整は、イライトの存在割合が 0 ~ 100 % になるように、イライトとベントナイトとを機械的に単純に混合して使用した。なお、クニゲル V 1 は、スメクタイト 100 % ではない。文献 [3] によれば、約 50 % の含有量である。このため、クニゲル V 1 中には、そのうちの 50 % のスメクタイトが含まれていると考え、この 50 % 相当量が本研究でのスメクタイト 100 % であるとして取り扱った。

蒸留水 10 ml と固相試料 1 g とをポリプロピレン容器に入れた。その後、この容器中に、Am 母液あるいは Np 母液を少量添加した。この母液の添加の直前には、それぞれの溶液をポアサイズ 2 nm のウルトラフィルターで限外濾過している。母液添加後、炭酸フリーの水酸化ナトリウム溶液を用いて、溶液の pH を pH = 8.5 に調整した。そして、容器をしっかりとシールし、45 °C のもとでゆっくりと振盪した。吸着実験における Am と Np の濃度はそれぞれ、 1×10^{-9} M と 1×10^{-8} M であった。これらの濃度はともに Am と Np(IV) の溶解度限界以下であり [4, 5]、吸着分配係数評価やコロイド形成評価の際に沈殿の形成は考慮する必要はない。これらの試料溶液の酸化還元電位は、-200 ~ -250 mV であった。本研究では、pH はガラス電極 (Type ROSS、Orion Co.) により測定し、Eh は白金電極 (type 97-78、Orion Co.) により測定した。

吸着平衡には、Am の場合 1 週間で、また Np の場合には 2 週間で達した。吸着平衡到達後、容器を遠心分離し、上澄み液の pH をチェックした。上澄み液から少量の液相

サンプルをサンプリングし、ポアサイズ 2 nm のウルトラフィルターで限外濾過した。そして、濾液中の Am と Np の activity を動力炉・核燃料開発事業団殿より貸与されている Ge 型半導体検出器、ならびに 2 π ガスフローカウンターを用いて測定した。最初に添加した Am と Np の濃度と吸着平衡後の濃度の違いから、吸着分配比 K_d を評価した。同時に、それぞれの壁への吸着についてもブランク実験によって評価し、 K_d 計算時に補正した。以上の吸着実験手順を、図 2-1 に示す。

本研究体系における Am と Np の擬似コロイド形成について検討するために、上述した吸着実験と同時に吸着分配比への影響という形で評価した。測定は、遠心分離し pH をチェックした後に、吸着測定用のサンプリングの際に同量のサンプルを 2 つ採り、そのうちの 1 つに対してはそのままの液相中濃度の測定を行い、もう一方のサンプルはポアサイズ 0.45 μ m のフィルターで濾過して濾液中の濃度を測定した。それぞれの濃度から、吸着分配比を求めた。

2-3 結果と考察

図3-2、3-3はそれぞれ、AmとNpの吸着分配比のイライト割合依存性が、固液分離の際使用したフィルターのポアサイズによりどのように影響を受けるかを示した結果である。

Amの場合、100%スメクタイトの場合には、液相そのままでは $K_d = 10^2$ ml/g、濾過した場合には $K_d = 6 \times 10^2$ ml/g、限外濾過した場合には $K_d = 7 \times 10^3$ ml/g と、分離方法によって値に差異が見られる。差の大きさはイライトの割合によって異なるが、すべてのイライト存在割合においても同様な差異が確認された。このことは、スメクタイトーイライト-Am系においては、Amはスメクタイトあるいはイライトから放出された粒子に吸着して擬似コロイドを形成していることを示している。

Npの場合も同様で、100%スメクタイトの場合には、液相そのままでは $K_d = 10^3$ ml/g、濾過した場合には $K_d = 7.5 \times 10^3$ ml/g、限外濾過した場合には $K_d = 5 \times 10^4$ ml/g と、分離方法によって値に差異が見られる。そして、イライト存在の有無、大小にかかわらずこの差異は観測される。したがって、Npに関してもスメクタイトあるいはイライトから放出された粒子に吸着して擬似コロイドを形成していることが示された。

本研究体系のように、吸着核種がコロイドを形成する場合には、どのような固液比あるいは固液分離方法で評価した見かけの吸着分配比をもって、正の吸着分配比とするかについては議論が分れる。また、実際のベントナイト中を核種が移行する場合にも、その移行経路のポアサイズは一定ではないため、画一的なポアサイズで評価した吸着分配比を適用して良いか否かについても今後検討されねばならない。しかし、本研究の目的は正確無比な吸着分配比を評価することではないため、固液比 = 1/10 g/ml、ポアサイズ 2 nm での限外濾過による固液分離によって評価した結果を、吸着分配比と考えること

とした。

図 2-4 に、Am と Np の吸着分配比のイライト存在割合依存性を示す。スメクタイト 100 % における Am の吸着分配比は、 $K_d = 7 \times 10^3 \text{ ml/g}$ である。この値は、OECD/NEA の the Sorption DataBase (SDB) [6] に示された吸着分配比の範囲の中に存在する。また、Np のスメクタイト 100 % における吸着分配比は、 $K_d = 5 \times 10^4 \text{ ml/g}$ である。この値はプラトポラ [7] の値に近い。但し、プラトポラの値は、炭酸濃度が大きい系における測定結果であって、その意味では本研究での吸着分配比は少し小さい可能性もある。

定性的には、Am の吸着分配比のイライト存在割合依存性は、Np のそれと非常によく似ている。どちらの場合も吸着分配比の値は、スメクタイトの割合が 100 % から 50 % まではほぼ一定の値を示しており、スメクタイトが 50 % 以下になると単調に減少することがわかる。スメクタイトが完全にイライトに変化した場合に相当するイライト 100 % の場合には、Am の吸着分配比は $K_d = 1.7 \times 10^3 \text{ ml/g}$ であり、Np の吸着分配比は $K_d = 3 \times 10^4 \text{ ml/g}$ であった。

参考文献

- [1] 安俊弘ほか、日本原子力学会誌、37(1)、59 (1995).
- [2] 須藤談話会編、土をみつめる、三共出版 (1988).
- [3] 動力炉・核燃料開発事業団、PNC TN 1410 92-081 (1992).
- [4] M.I.Pratopo, H.Moriyama, K.Higashi; Radiochim.Acta 51, 27 (1990).
- [5] A.R.Felmy, D.Rai, R.W.Fulton; Radiochim. Acta 50, 193 (1990).
- [6] K.V.Ticknor, B.Ruegger; A Guide to the NEA's Sorption Data Base, Version 2.0,
OECD/NEA (1989).
- [7] M.I.Pratopo, T.Yamaguchi, H.Moriyama, K.Higashi; J. Nucl. Sci. Technol. 30, 560
(1993).

Experimental

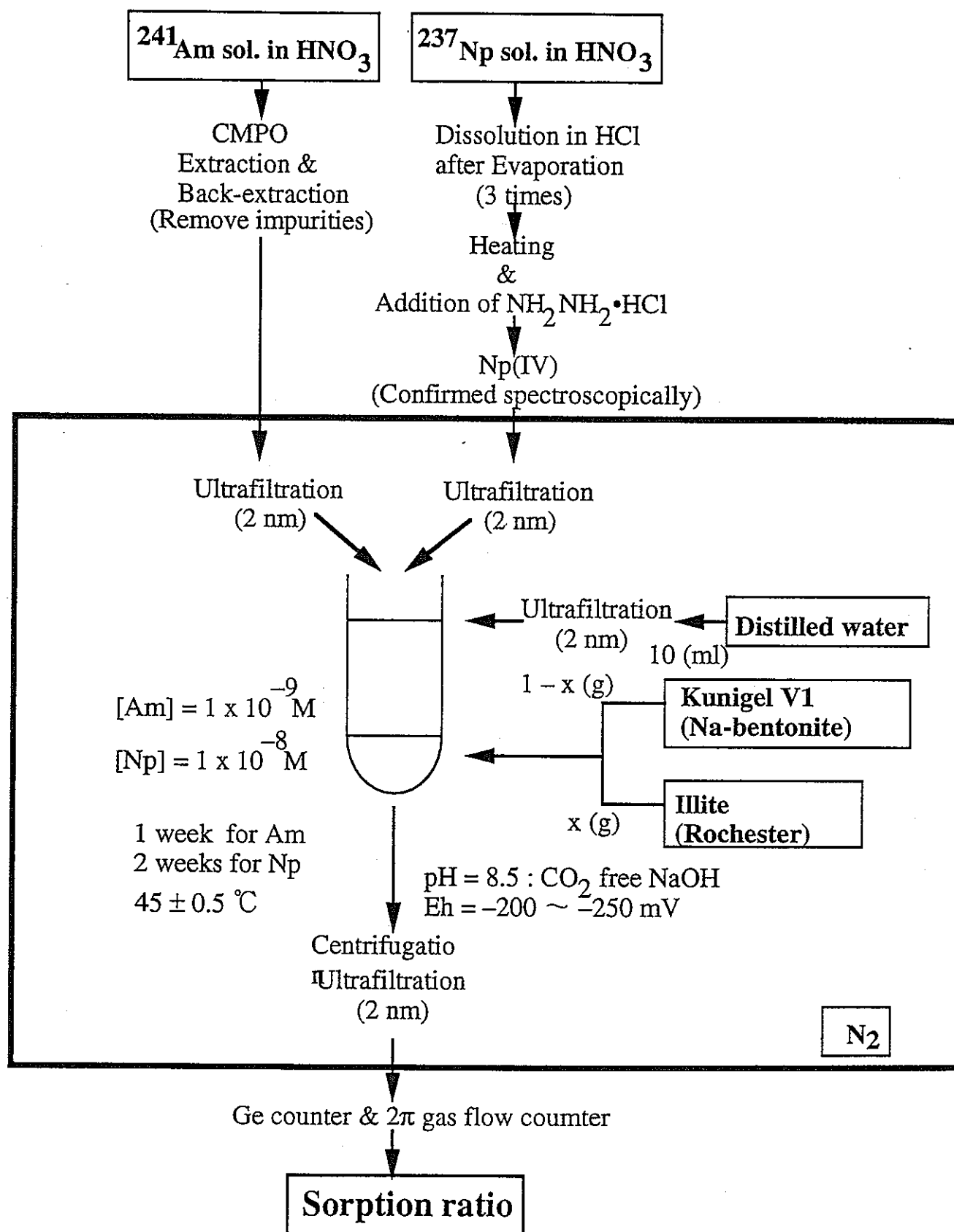


図 2 - 1 吸着実験方法フローシート

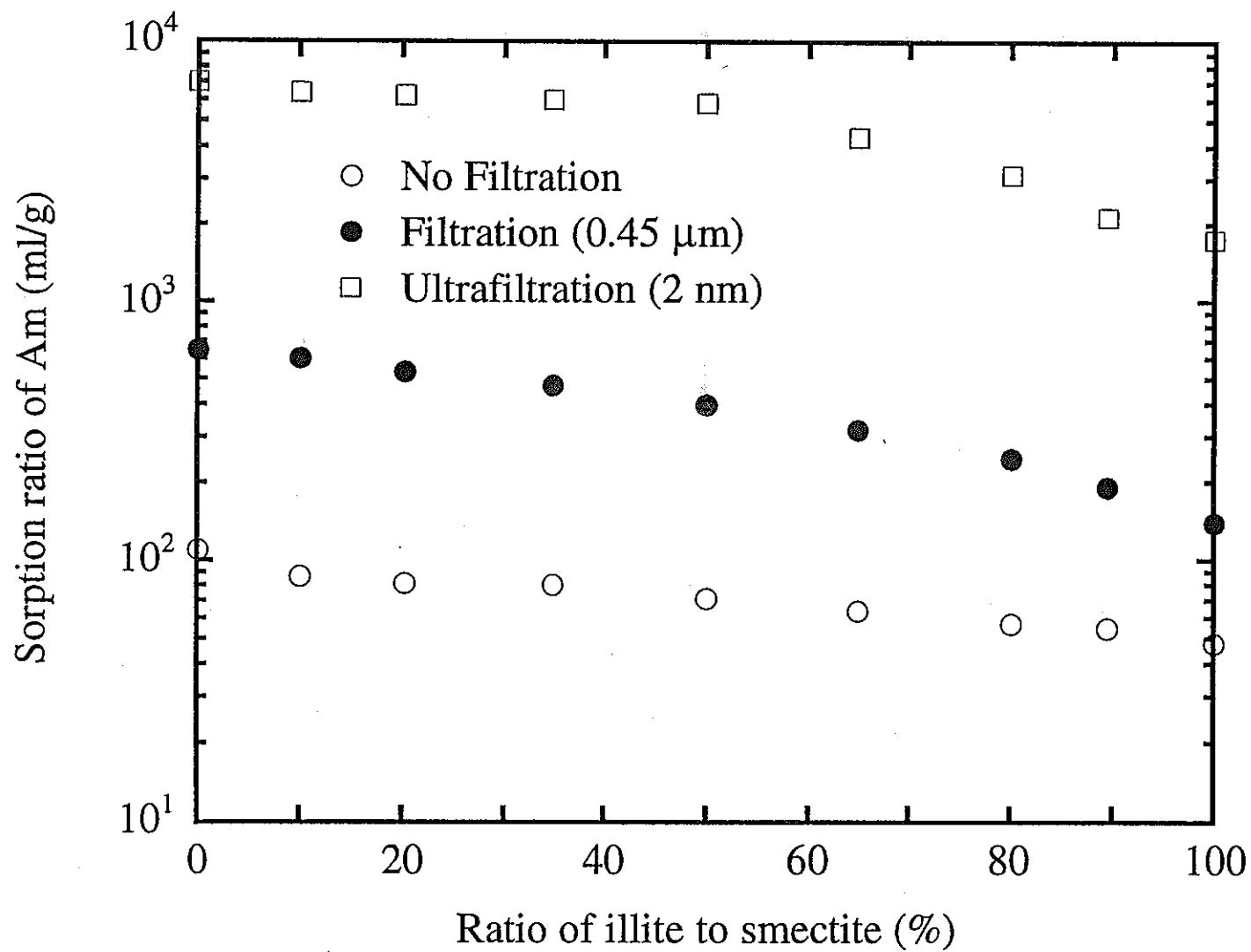


図 2-2 Am 分配比へのコロイド形成の影響
イライト割合と固液分離方法依存性

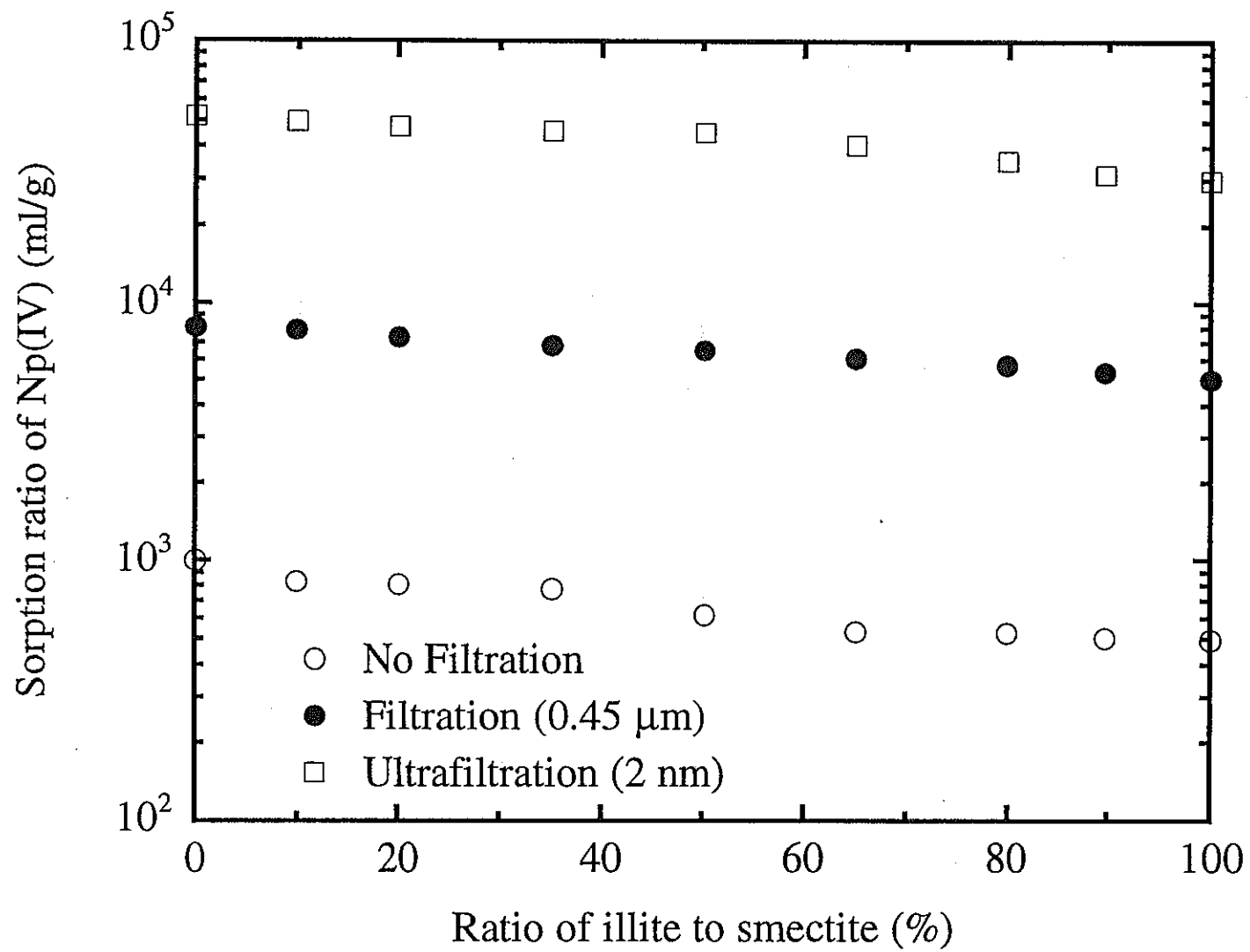


図 2-3 Np 分配比へのコロイド形成の影響
イライト割合と固液分離方法依存性

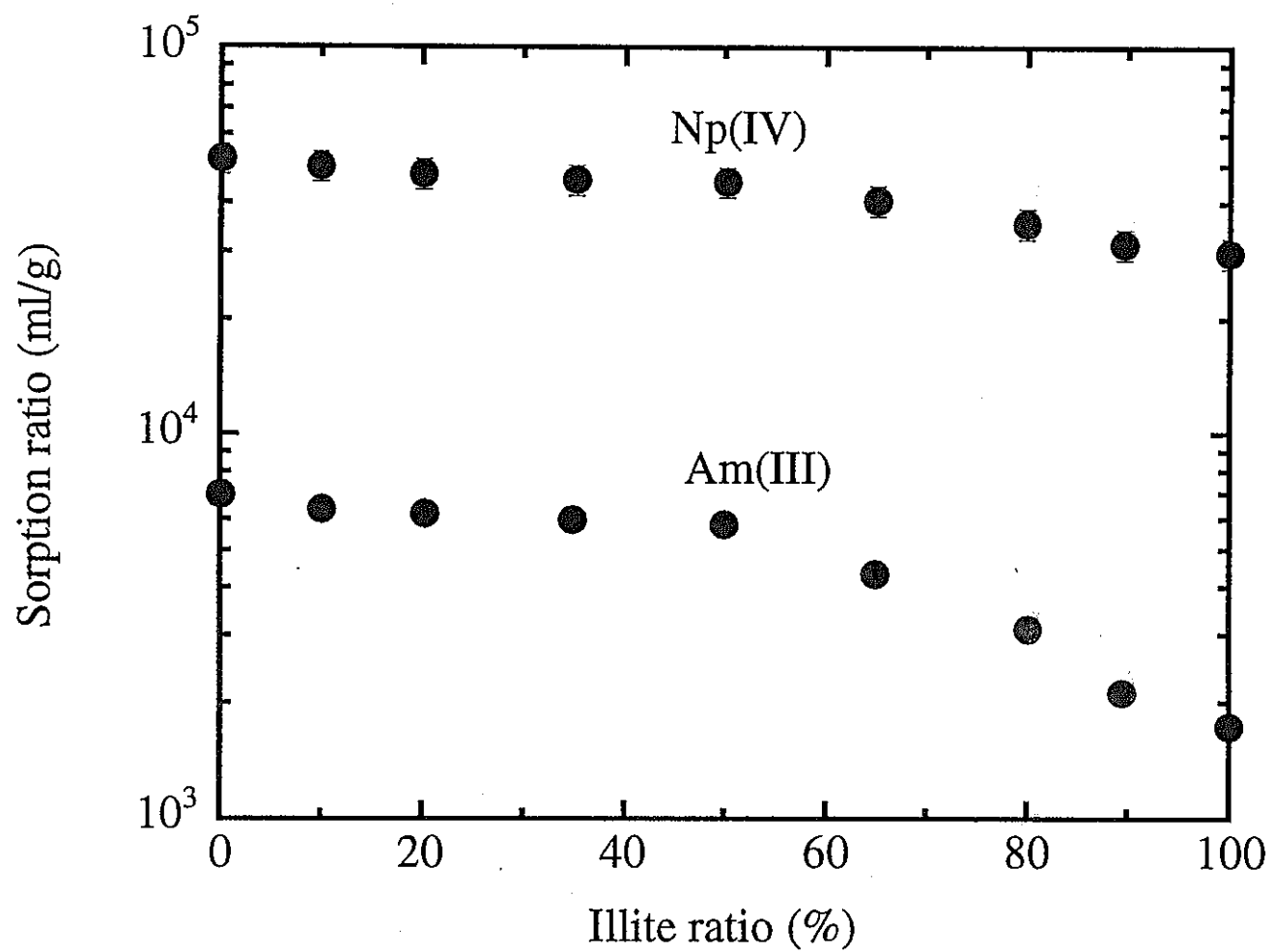


図 2 - 4 Am(III) と Np(IV) 吸着比のイライト割合依存性

第3章 スメクタイトのイライト化にともなうAm(III) ならびにNp(IV)移行への影響

3-1 序

本章では、高レベル放射性廃棄物地層処分システムにおいて人工バリアを構成するベントナイト緩衝材中での Am と Np の移行挙動に及ぼすスメクタイトのイライト化による影響を明らかにする。

深部地下環境では高い温度条件が想定されており、またそこでの地下水中には K イオンが含まれていることから、緩衝材の主要構成物質であるスメクタイトはイライトに変化する。緩衝材中のイライトの割合が増加すると、緩衝材の透水係数が増加し、また吸着能は減少することが考えられている。透水係数の増加は、人工バリア中の水の流れを高めることになり、このためにガラス固化体の溶解速度が大きくなるとともに核種の移行も大きくなる。さらに、イライト化の進行にともない徐々に吸着分配係数が小さくなると、人工バリア外側境界での核種の放出量が増加する。

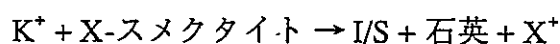
第2章において、スメクタイトとイライトの混合物に対する Am と Np の吸着分配比を実験的に評価し、イライトの存在割合の関数として分配係数を求めることができた。この実験結果とスメクタイトのイライト化の反応速度に関する文献値 [1] を用いることによって、吸着分配比を時間の関数として評価することができる。

本章では、透水係数と吸着分配比の時間変化を用いて、(i) 人工バリア内での地下水の流れ、(ii) ガラス固化体の溶解、ならびに (iii) 緩衝材中の核種移行に関する数学的モデルを構築する。したがって、解析結果としてはイライトへの変質割合、言い換えれば時

間の関数として人工バリア内での地下水の流速とガラスの溶解速度が与えられる。このようにして構築したモデルを用いて、緩衝材の外側境界における A_m と N_p の放出速度を評価し、もってスメクタイトのイライト化による人工バリア性能への影響を定量的に議論する。

3-2 スメクタイトのイライト化

スメクタイトのイライト化によって密度、空隙率、透水係数、吸着分配比がどのように変化するか、その定量的な数式化にはまだ多くの研究が必要である。しかし、ここでは Altaner [1] の結果を用いることとする。Altaner は、カリウムの拡散係数、スメクタイトのイライト化反応速度、ベントナイト層中でのダルシー速度を評価している。Altaner は、スメクタイトのイライト化反応を



と仮定して、 K^+ の輸送による数学モデルを提案した。ここで、 X^+ は Na^+ や Ca^{2+} などの交換可能なカチオンを示し、I/S はイライトとスメクタイトの混合層を示す。この中で Altaner は、カリウムの拡散係数として $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ のオーダーの値を報告しており、また反応速度としては 50°C における $10^{-15} \text{ sec}^{-1}$ から 150°C における $10^{-10} \text{ sec}^{-1}$ までの範囲の値を示している。

カリウムの移行とスメクタイトのイライト化は次のように数学的モデルとして表記される。

$$\frac{\partial C_K}{\partial t} = D_K \frac{\partial^2 C_K}{\partial x^2} - W(C_{sm})^\alpha \left(\frac{C_K}{C_{K0}} \right),$$

$$\frac{dC_{sm}}{dt} = -k(C_{sm})^\alpha \left(\frac{C_K}{C_{Na}} \right)^\beta \left(\frac{C_K}{C_{K0}} \right), \quad 0 < x < L, \quad t > 0 \quad (1a, b)$$

この式を、次のような初期条件ならびに境界条件で解く。

$$\begin{aligned} C_K(x, 0) = 0, \quad C_{sm}(0; x) = 1, \quad 0 < x < L \\ \left. \frac{\partial C_K}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad C_K(L, t) = C_{K0} \quad t > 0, \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 C_K は緩衝材の空隙水中の K^+ 濃度 [ppm]、 D_K は拡散係数、 C_{sm} は緩衝材中のスメクタイトの割合 [wt%]、 C_{K0} はカリウム濃度の境界における濃度、 L は緩衝材の厚さ [cm]、 x は緩衝材内側境界からの距離、 k はスメクタイトのイライト化反応速度をそれぞれ表現している。さらに、この k に関しては、

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad W = 4.53[\%K_2O] \frac{\rho}{\rho_w} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{2AW_K}{AW_{K_2O}} \cdot \frac{10^6[\text{ppm}]}{10^2[\text{wt\%}]} k \left(\frac{C_K}{C_{Na}}\right)^B \quad (3)$$

$$d \ln \left(\frac{C_K}{C_{Na}} \right) = - \left(\frac{\Delta H}{R} \right) d \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

で表現される。ただし、 AW は注目核種の原子量を表す。以上の方程式に必要なパラメータ記号の定義は表 3-1 に示されている。

図 3-1 には、緩衝材中に残存するスメクタイトの平均割合を時間の関数として計算した結果が示されている。計算に必要なパラメータの値はすべて表 3-1 に示されている。数学的な計算は、有限要素法によった。さらに、90℃におけるスメクタイトの残存割合を、ガラス固化体からの距離と時間との関数で表現した結果を、図 3-2 に示す。

これらの計算結果から、スメクタイトの平均割合は時間に対して指数関数的であると

近似できることが示された。30℃においては、イライト化は無視できるほどに少ない。また、空間的なイライト化の結果より、イライト化が比較的平坦状に形成されていることがわかる。このことは、緩衝材中のカリウムの拡散速度に比べて、イライト化の反応が非常にゆっくりとした反応であることを示している。

以上の計算結果に基づき、透水係数や吸着分配比といったパラメータを時間の関数として評価した。

3-3 結果と考察

3-3-1 緩衝材中の水の流速

本研究では、以下の4つの仮定をする。

- (1) 人工バリアは軸方向には無限大の円柱形状であり、ガラス固化体、オーバーパック、緩衝材の3層から構成される。
- (2) オーバーパックは腐食し、均質な多孔質媒体として取り扱うことができる。
- (3) イライト化速度が非常にゆっくりしているために、水の流れ場は定常状態である。
- (4) 腐食したオーバーパックと天然バリアの地層中における空隙率、密度、透水係数は一定である。

仮定(3)により、流れのポテンシャル (flow potential) ϕ は、次の支配方程式を解くことによって求めることができる。

$$r \frac{\partial}{\partial r} \left(r K \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(K \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right) = 0. \quad (5)$$

ここで、 K は透水係数 [cm/sec] である。人工バリアの3つの層に対して、方程式(5)がたてられる。各層間での境界条件としては、ポテンシャルと流速の連続性で与えられる。この3層から構成される人工バリアシステムに対する解析解は、Chambréら [2] が2層のシステムに対して与えている解析解を拡張することで求めることができる。

緩衝材と岩石との界面における接線である流線 Ψ_{tan} は、ガラス固化体の半分を囲む人工バリアを通して流れる流量を表している (図3-3)。このようにガラス固化体の単位長さ当たりの緩衝材を通して流れる流量 $Q(t)$ [cm³/yr·cm] は、拡張して求めた解析解

を利用して

$$Q(t) = -2K_r \psi_{\text{tan}} = 4Ur_2 \frac{K_b(t)}{K_r} \frac{s_2^2 - B(t)}{(1 + \alpha_2(t))s_2^2 + (1 - \alpha_2(t))B(t)}, \quad (6)$$

と表記することができる。ここで、式中の記号は

$$\alpha_1(t) = \frac{K_c}{K_b(t)}, \quad \alpha_2(t) = \frac{K_b(t)}{K_r}, \quad s_e = \frac{r_e}{r_1}, \quad s_2 = \frac{r_2}{r_1}, \quad B(t) = s_e^2 \frac{(1 - \alpha_1(t))s_e^2 + (1 + \alpha_1(t))}{(1 + \alpha_1(t))s_e^2 + (1 - \alpha_1(t))} \quad (7)$$

である。ここで添字のc、b、rはそれぞれオーバーパック、緩衝材、岩石を表す。さらに、 $K_b(t)$ は透水係数で

$$K_b(t) = K_{sm}C_{sm}(t) + K_{il}(1 - C_{sm}(t)) \quad (8)$$

と書くことができる。ここで、 K_{sm} と K_{il} はそれぞれ純粋なスメクタイトとイライトの透水係数である。

緩衝材空隙中の流速は、式(6)、緩衝材の空隙率 ε 、ガラス固化体の高さ H [cm]、ガラス固化体の表面積 S [cm²]を用いて

$$u_b(t) = \frac{Q(t)H}{\varepsilon S} \text{ [cm / yr]} \quad (9)$$

と書くことができる。

式(9)で表される空隙中の流速 $u_b(t)$ を、図3-4に処分場の温度をパラメータとして示している。温度の上昇にともない、イライト化速度が速くなって緩衝材の透水係数が大きくなるため、緩衝材空隙中の流速も大きくなる。この計算に使用したパラメータの値はすべて表3-1に示している。処分場の温度が30℃程度まで低くなると、イラ

イト化にともなう流速の増加は無視できるほどに小さいが、90℃では初期の流速に比べて2桁程度大きくなることがわかる。

3-3-2 ガラスの溶解

本研究では、ガラスの溶解メカニズムとして2つのメカニズムを考えた。1つは、一次の化学反応であり、もう1つはアモルファス相からより安定な結晶相への変質である[3]。ガラスの溶解速度は、溶解の化学反応速度とガラスが溶解した場所からの分子拡散と移流による物質の輸送速度によって決定される。この溶解速度を決定するために、ここでは単純にガラス固化体と緩衝材からのみ構成させる1次元のジオメトリーを考えることとした。

ガラスの溶解にともない生成する溶解シリカは、緩衝材中を拡散と移流によって輸送される。本研究では、溶解したシリカの緩衝材固相への吸着、ならびに緩衝材の空隙率と密度の時間依存は考慮しなかった。このとき、溶解したシリカの輸送を表記する支配方程式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u_b(t) \frac{\partial C}{\partial x}, \quad 0 < x < L, \quad t > 0 \quad (10)$$

で表される。ここで、 C は緩衝材空隙水中での溶解したシリカの濃度、 D_s は緩衝材空隙中における溶解したシリカの拡散係数を表す。拡散係数としては、保守的な取り扱いを行うために、ここでは自由水中における拡散係数を用いることとした。自由水中の拡散係数は理論的には最大の値を与えるものであり、したがって時間に依存した拡散係数の変化は無視することができるようになる。

ガラスの溶解を解析する場合の境界条件は、界面における物質のマスバランスにより以下の通りに与えられる。

$$\text{初期条件: } C(x, 0) = \bar{C}, \quad 0 < x < L \quad (11)$$

$$\text{境界条件: } \varepsilon \left[u_b(t) C(0, t) - D_s \frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0} = j_0 \left(1 - \frac{C(0, t)}{C^*} \right) \quad (12)$$

$$C(L, t) = \bar{C}, \quad t > 0 \quad (13)$$

ここで、 \bar{C} は地下水中に最初から含まれるバックグラウンドとしてのシリカの濃度、 C^* はシリカの溶解度、 j_0 [$\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{yr}$] はガラスマトリックスの溶解速度を表す。式 (12) の右辺は、ガラス溶解の化学反応速度を表す。

変質に対しては、一定の速度 j_{res} [$\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{yr}$] を仮定した。以上2つの溶解速度定数を用いることで、ガラスの全溶解速度 $\mu_s(t)$ は、

$$\mu_s(t) = j_0 \left(1 - \frac{C(0, t)}{C^*} \right) + j_{res} \quad (14)$$

と表すことができる。

安ら [4] の解析によれば、ガラスの溶解反応は約 10 年で平衡状態に達することがわかる。この平衡に達するまでの過渡時間は、その後の時間スケールに比べて非常に短いため、ここではさらに以下の2つの単純化のための仮定をおく。

(1) 空隙中の速度 u_b は一定として取り扱うことができる。

(2) 式 (10) で時間微分項を 0 とおくことができる。

このとき、ガラスの全溶解速度 $\mu_s(t)$ は

$$\mu_s(t) = j_0(1 - \chi) \frac{(H - F) \tanh\left(\frac{Pe}{2}\right) + \frac{1}{2}}{H \tanh\left(\frac{Pe}{2}\right) + \frac{1}{2}} + j_{res} \quad (15)$$

と解析的に書き表すことができる。

ここで、

$$Pe = \frac{u_b L}{D_s}, \quad \chi = \frac{\bar{C}}{C^*}, \quad H = \frac{1}{2} + \frac{j_o}{\varepsilon u_b C^*},$$

$$F = \frac{j_o}{\varepsilon u_b C^*} - \frac{\chi}{1 - \chi} \quad (16)$$

である。式(15)を用いると、ガラス固化体のインベントリーは時間の関数として次のように書くことができる。

$$M_s(t) = M_s^0 - S \int_0^t \mu_s(\tau) d\tau \quad (17)$$

ここで、 M_s^0 はガラス固化体の初期のインベントリーである。 $M_s(T_L) = 0$ を満足させる時間 T_L を浸出時間と呼ぶ。

式(14)で使用するパラメータについてのデータは、参考文献[3]から引用されている。具体的には、本研究において以下のような形で使用した。

$$j_o = j_o^{90} \exp\left(\frac{A_{jo}}{R}\left(\frac{1}{363.15} - \frac{1}{T}\right)\right), j_{res} = j_r^{90} \exp\left(\frac{A_{jrs}}{R}\left(\frac{1}{363.15} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (18a, b)$$

$$D_s = D_s^{90} \exp\left(\frac{A_D}{R}\left(\frac{1}{363.15} - \frac{1}{T}\right)\right), \quad (18c)$$

$$\log(\bar{C}) = -4.35 + (T - 303.15)/300, \quad \log(C^*) = 99.1848 + 0.14232 T - 18289.4/T \quad (18d, e)$$

ここで、 T [K] は絶対温度であり、 \bar{C} と C^* の単位は [mol/L] である。

式(15)、(17)に対する数値解析の結果を、図3-5に示す。90℃においては、計算評価時間内において、空隙中の流速が約100倍に増加しているにもかかわらず、ガラスの全溶解速度はわずかに10%から20%大きくなっているにすぎない。このことは、初期の数10万年の間は輸送を支配しているメカニズムが分子拡散であることを暗示している。そして、ガラスの全溶解速度が大きくなるのは、すべてのガラス固化体が溶解し終わった後であることから、実際には、スメクタイトのイライト化はガラスの溶解にはほとんど無視できるような影響しか与えないことがわかる。したがって、安らの解析に見るように、イライト化を考慮していないこれまでの解析結果は良い近似であることがわかる。

3-3-3 緩衝材中の Am と Np の移行モデル

本研究では、安ら [5] によって示された解析方法を拡張することとした。Am の緩衝材中の移行は

$$R_{Am}(t) \frac{\partial N_i}{\partial t} + N_i \frac{dR_{Am}}{dt} + u_b(t) \frac{\partial N_i}{\partial x} = D_{Am} \frac{\partial^2 N_i}{\partial x^2} - \lambda_i R_{Am}(t) N_i, \quad 0 < x < L, \quad t > 0, \quad i = 241, 243 \quad (19)$$

によって示される。この拡散方程式に対する初期条件、境界条件は、

$$\text{初期条件: } N_i(x, 0) = 0, \quad 0 < x < L \quad (20)$$

$$\text{境界条件: } N_i(0, t) = \frac{M_i^o \exp(-\lambda_i t) N_{Am}^*}{\sum_{i=241, 243} M_i^o \exp(-\lambda_i t)},$$

$$\text{or } \varepsilon \left[u_b(t) N_i(0, t) - D_{Am} \frac{\partial N_i}{\partial x} \right]_{x=0} = m_i(t) \{ h(t) - h(t - T_D) \} \quad (21a, b)$$

$$N_i(L, t) = 0, \quad t > 0 \quad (22)$$

である。h(t) は、Heaviside ステップ関数である。もし Am がガラスが溶解した場所で沈殿する場合には、境界条件は式 (21a) になる。一方、Am が沈殿しない場合には、境界条件は式 (21b) になる。Am の沈殿が形成されるか否かは、本項で後述される。 $R_{Am}(t)$ を、Am の時間依存の遅延係数と定義すると、式の形としては

$$R_{Am}(t) = 1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho K_{dAm}(C_{sm}(t)) \quad (23)$$

で表される。

ガラスの溶解にともなう、同位体*i*が調和溶解するときの調和溶解速度を $m_i(t)$ とすると、

$$\frac{\mu_s(t)}{M_s(t)} = \frac{m_i(t)}{M_i(t)} \quad (24)$$

と定義される。ここで、 $M_i(t)$ はガラス固化体中の同位体*i*のインベントリーである。したがって、

$$\frac{dM_i}{dt} = -\lambda_i M_i - S m_i(t), \quad M_i(t=0) = M_i^0 \quad (25)$$

によって支配される量である。式(24)、(25)を用いることにより、 $m_i(t)$ は

$$m_i(t) = \frac{\mu_s(t)}{M_s(t)} M_i^0 \exp \left(-\lambda_i t - S \int_0^t \frac{\mu_s(t')}{M_s(t')} dt' \right) \quad (26)$$

と得ることができる。

もし、ガラス固化体から調和溶解によって放出されたAmの量が、分子拡散や移流によってガラスが溶解した場所から輸送される量よりも大きいばあいには、Amの沈殿が生成することとなる。この現象は、

$$\frac{dP_i}{dt} = -\lambda_i P_i + S \left(m_i(t) - F_i(t) \right), \quad P_i(t=0) = 0, \quad \text{where } F_i(t) = \varepsilon \left[u_b(t) N_i(0, t) - D_{Am} \frac{\partial N_i}{\partial x} \Big|_{x=0} \right] \quad (27)$$

によって表記することができる。沈殿は、 $P_i(t)$ が正の値を維持する期間の間、存在することになる。この問題は、有限要素法を利用することで解くことができる。

^{237}Np は、溶解度が非常に小さく、また崩壊も ^{241}Am に比べてずっと遅い。このことから、 ^{237}Np の沈殿は単にガラスが溶解した場所だけではなく、 ^{241}Am が移行して行った先で緩衝材中において ^{241}Am が崩壊することで生成することが予想される。 Np の沈殿が生成する領域は

$$\frac{dp_{\text{Np}}}{dt} = -\lambda_{237}p_{\text{Np}} + \varepsilon \left(-\lambda_{237}R_{\text{Np}}(t)N_{\text{Np}}^* + \lambda_{241}R_{\text{Am}}(t)N_{241} \right),$$

$$\text{subject to } p_{\text{Np}}(t=0; x) = 0 \quad (28)$$

という方程式で決定される。 Np の沈殿は、 p_{Np} が正の領域において生成することになる。沈殿の先端部が、位置 $X(t)$ に存在するとき、先端部からの物質輸送によって沈殿領域は後退することになる。これは

$$\varepsilon \left[u_b(t)N_{\text{Np}}(X(t), t) - D_{\text{Np}} \frac{\partial N_{\text{Np}}}{\partial x} \Big|_{x=X(t)} \right] = -\frac{dX}{dt} p_{\text{Np}} \quad (29)$$

によって表現される。

沈殿領域よりも先の領域では、 Np は移流と分子拡散によって移行するため

$$R_{\text{Np}}(t) \frac{\partial N_{\text{Np}}}{\partial t} + N_{\text{Np}} \frac{dR_{\text{Np}}}{dt} + u_b(t) \frac{\partial N_{\text{Np}}}{\partial x} = D_{\text{Np}} \frac{\partial^2 N_{\text{Np}}}{\partial x^2} - \lambda_{237}R_{\text{Np}}(t)N_{\text{Np}} + \lambda_{241}R_{\text{Am}}(t)N_{237},$$

$$X(t) < x < L, \quad t > 0, \quad (30)$$

という移流拡散方程式によって支配されることとなる。初期条件と境界条件は以下の通りである。

初期条件： $N_{np}(x, 0) = 0, 0 < x < L$ (31)

境界条件： $N_{np}(X(t), t) = N_{np}^*, N_{np}(L, t) = 0, t > 0$ (31a, b)

これらの条件のもとで、上記の方程式は有限要素法により数値的に解くことができる。

3-3-4 計算結果

図3-6に、60℃ならびに90℃における6万年から7万年間にわたるAmの沈殿生成の様子を示す。この後は、緩衝材中のAmの移行解析の境界条件は、式(21b)になる。30℃の場合には、ガラスの溶解速度が遅くAmが調和溶解速度で溶解するために、Amの沈殿は生成しない。したがって、この場合にはすべての時間において境界条件は式(21b)で与えられる。

図3-7に、Npの沈殿の先端部がどのように移動するかを計算した結果を示す。ガラス固化体と緩衝材の境界は、50cmの位置にある。60℃および90℃の場合、沈殿領域の厚さは約9cmにも達するが、30℃の場合には、高々2cmである。60℃および90℃の場合に予測される沈殿先端部の急速な発展は、次のような理由によるものであると考えられる。つまり、沈殿先端部の近傍ではNpの濃度は溶解度をほんのわずかに上回るにすぎず、Npの沈殿量も非常に少ない。このため、先端部では急速に沈殿が溶解し分子拡散によって溶解したNpが移行していき、移行先で再び沈殿したためであると考えられる。一方、ガラス近傍ではNpの沈殿は溶解よりも速く蓄積し、したがってまるで「万年雪」のように沈殿が形成されることとなる。

図3-8に、緩衝材からのAmとNpの放出率を示す。 ^{243}Am について、60℃および90℃の場合と30℃の場合との違いは境界条件の違いによるものであると考えられる。10万年以降において、 ^{243}Am の放出率は90℃の場合の方が60℃の場合に比べてわずかに大きい。これは、90℃においてはイライト化が進み、したがって遅延が減少したためである。

^{237}Np の放出は、60℃および90℃の場合には約40万年後から開始される。この開始時間は、30℃の場合に比べて早くなっている。この理由は、図3-7にもあるように、

温度条件が高いほど沈殿領域がより遠くまで広がっていることに起因する。 ^{237}Np の放出率は、イライト化の進み具合により高温ほど大きくなることがわかるが、その温度による違いは小さいと判断される。

3-4 結論

●スメクタイトのイライト化によるベントナイト系緩衝材への影響は、空隙中の流速の増加による物質移行の促進と、放射性核種の吸着性能の劣化である。この後者の影響は、物質移行の促進にもつながる問題である。

●イライト化は、ガラス固化体の溶解とガラス固化体からの放射性核種放出にはほとんど影響を及ぼさない。イライト化によって空隙中の流速は2桁近く大きくなるにもかかわらず、物質移行は依然として分子拡散によって支配される。

●イライト化速度に比較して、Am 同位体の半減期が短いために Am の移行に対する吸着性能の劣化の影響は無視できる。一方、Np についてはイライト化によってわずかに移行が促進される。

●イライトの透水係数が重要なパラメータであることが判明した。

参考文献

- [1] S.P.Altaner, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 923 (1989).
- [2] P.L.Chambré, C.H.Kang, T.H.Pigford, *Trans. Am. Nuc. Soc.* 52, 77 (1986).
- [3] T.Ohe, M.Tsukamoto, M.Kinoshita, T.Inoue, *Waste Management* 11, 191 (1991).
- [4] 安ほか、日本原子力学会誌、37, 59 (1995).
- [5] J.Ahn, A.Suzuki, *Nucl. Technol.* 101, 79 (1993).

表 3-1 使用したパラメータの値

Parameter		Value	Parameter		Value
buffer porosity	ϵ	0.3	buffer density	ρ	2.0 g/cm ³
water density	ρ_w	1.0 g/cm ³	illite reaction order	α	1
illite reaction order	β	1	frequency factor for illitization	A	83.0 min ⁻¹
activation energy for illitization	E	19.6 kcal/mol	potassium ion concentration in rock	C_{K0}	200 ppm
buffer thickness	L	100 cm	diffusion coefficient of potassium ion	D_K	3.15 cm ² /yr
C_K/C_{Na}		0.095 at 100°C	Darcy velocity in far field	U	100 cm/yr
radius of waste glass	r_1	20 cm	radius of overpack	r_e	50 cm
radius of buffer	r_2	150 cm	hydraulic conductivity of rock	K_r	10 ⁻⁶ cm/sec
hydraulic conductivity of pure smectite	K_{sm}	10 ⁻¹¹ cm/sec	hydraulic conductivity of pure illite	K_{il}	10 ⁻⁹ cm/sec
hydraulic conductivity of buffer	K_b	eq. (8)	hydraulic conductivity of overpack	K_c	= K_b
height of waste glass	H	108 cm	surface area of glass	S	14000 cm ²
glass dissolution rate at 90°C	j_o^{90}	0.0548 g/cm ² yr	activation energy for glass dissolution	A_{jo}	104 kJ/mol
glass alteration rate at 90°C	j_r^{90}	9.13 × 10 ⁻⁵ g/cm ² yr	activation energy for glass alteration	A_{jrs}	57.5 kJ/mol
diffusion coefficient of dissolved silica at 90°C	D_s^{90}	1.26 × 10 ³ cm ² /yr	activation energy for silica diffusion coefficient	A_D	16.5 kJ/mol
americium solubility	N_{Am}^*	10 ⁻¹² mol/cm ³	neptunium solubility	N_{Np}^*	10 ⁻¹⁵ mol/cm ³
initial inventory of Am-241	M_{241}^o	0.291 mol	initial inventory of Am-243	M_{243}^o	0.532 mol
decay constant of Am-241	λ_{241}	1.513 × 10 ⁻³ yr ⁻¹	decay constant of Am-243	λ_{243}	8.719 × 10 ⁻⁵ yr ⁻¹
diffusion coefficient of americium	D_{Am}	315 cm ² /yr	diffusion coefficient of neptunium	D_{Np}	315 cm ² /yr
decay constant of Np-237	λ_{237}	3.239 × 10 ⁻⁷ yr ⁻¹	initial inventory of waste glass	M_s^o	2.0 × 10 ⁵ g

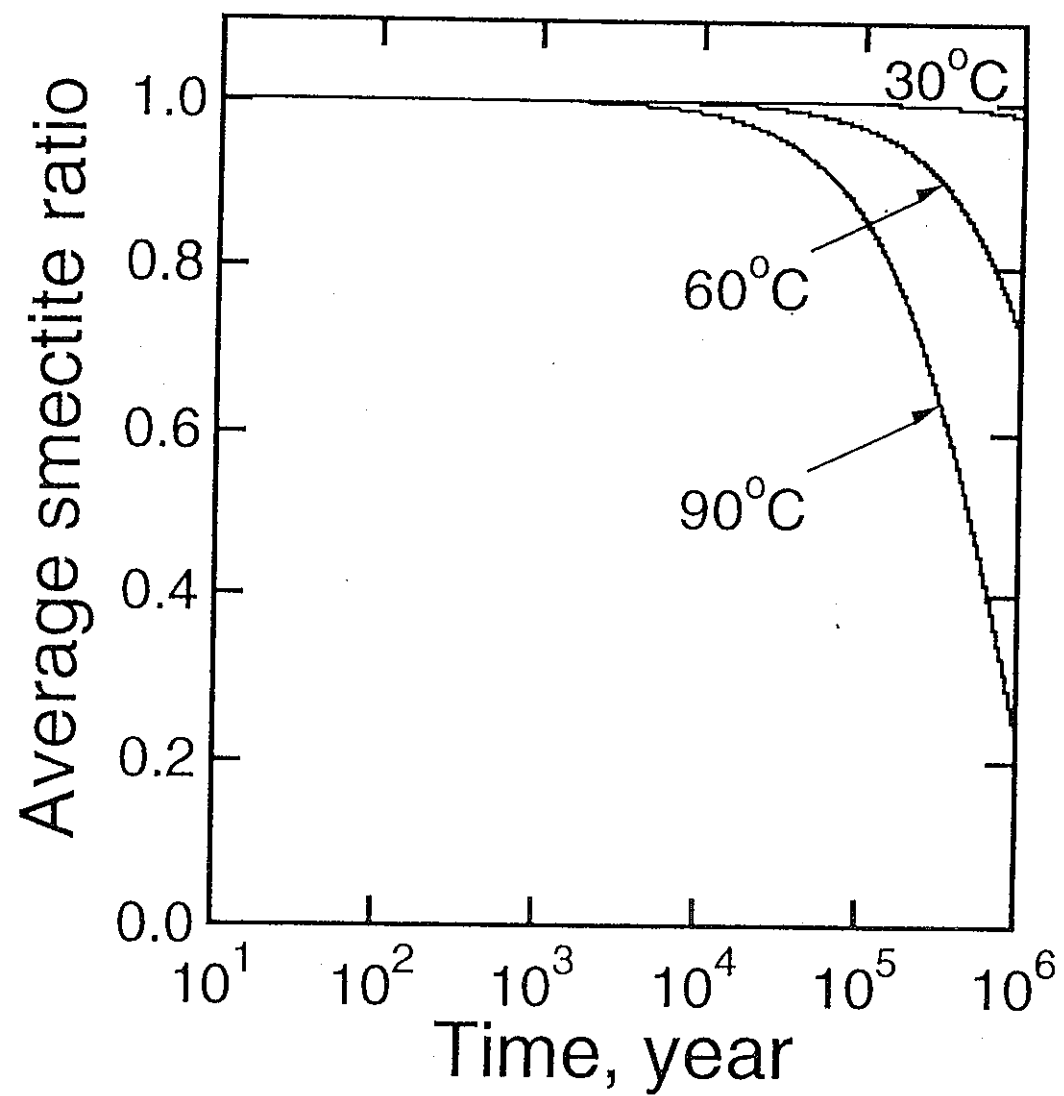


図3-1 イライトへの変質割合の平均値
温度と時間依存性

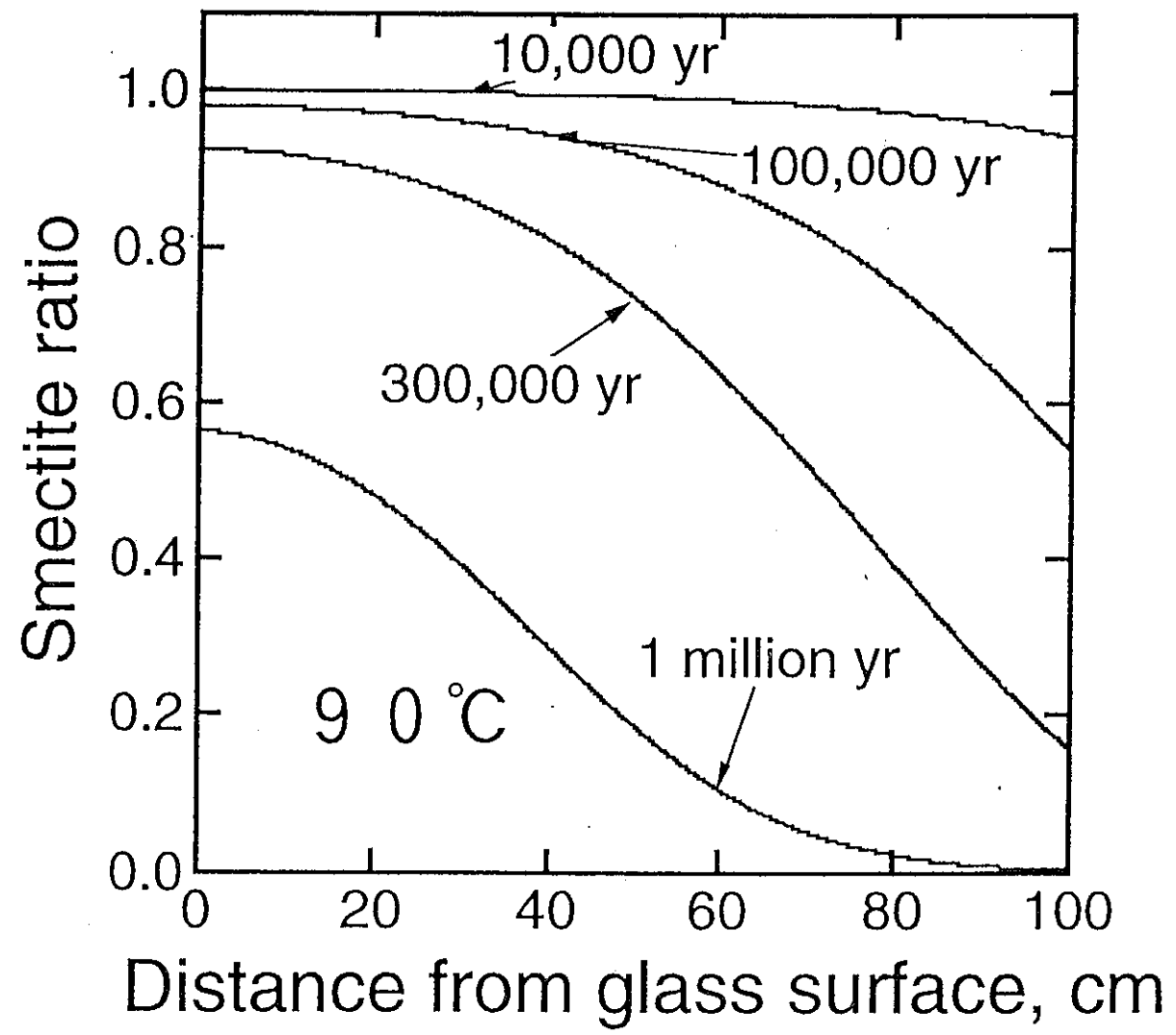


図 3 - 2 90 °Cにおけるガラス表面からの距離に依存したイライト割合の時間変化

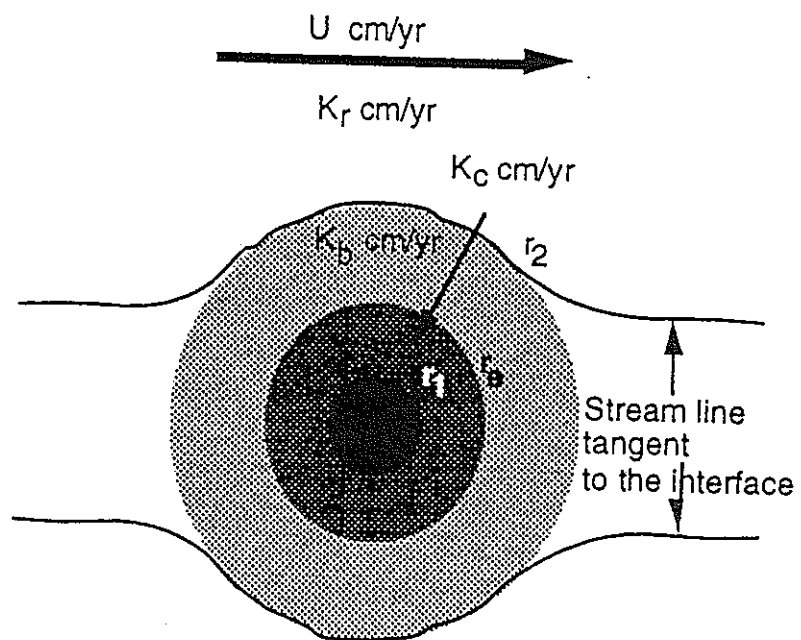


図 3 - 3 人工バリアの構成

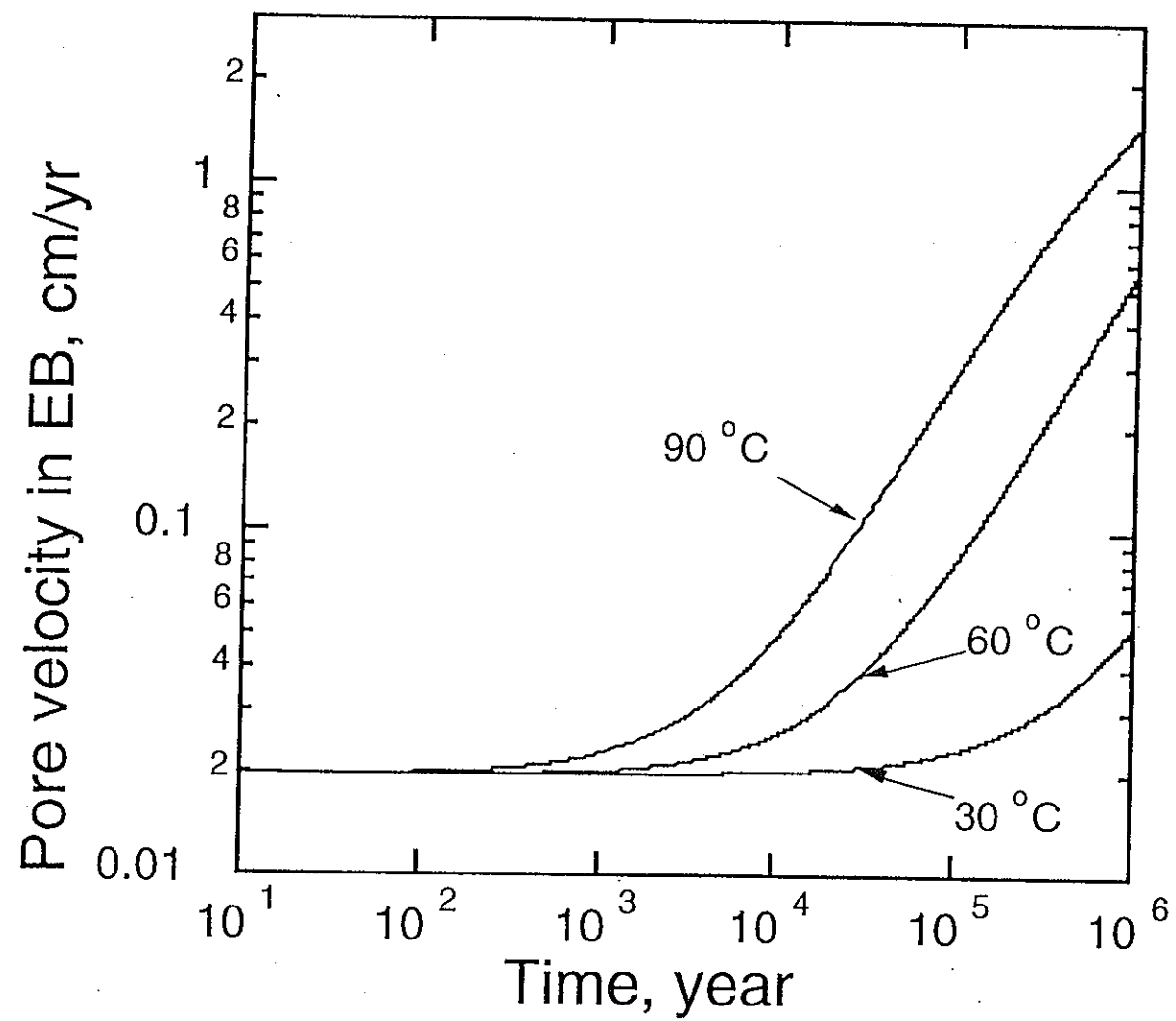


図3-4 イライト化による空隙中の流速の変化

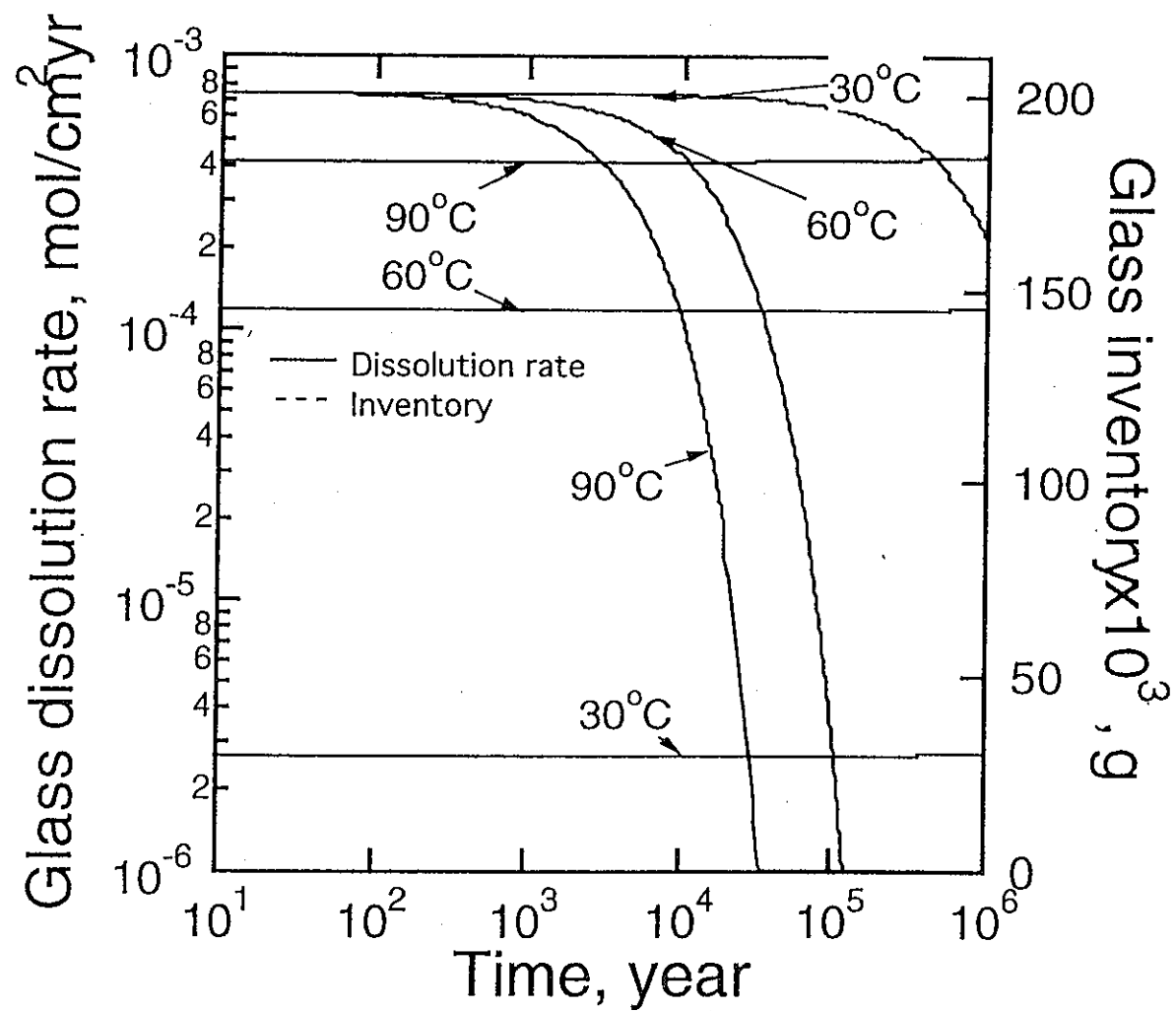


図3-5 イライト化によるガラス溶解速度とインベントリーの変化

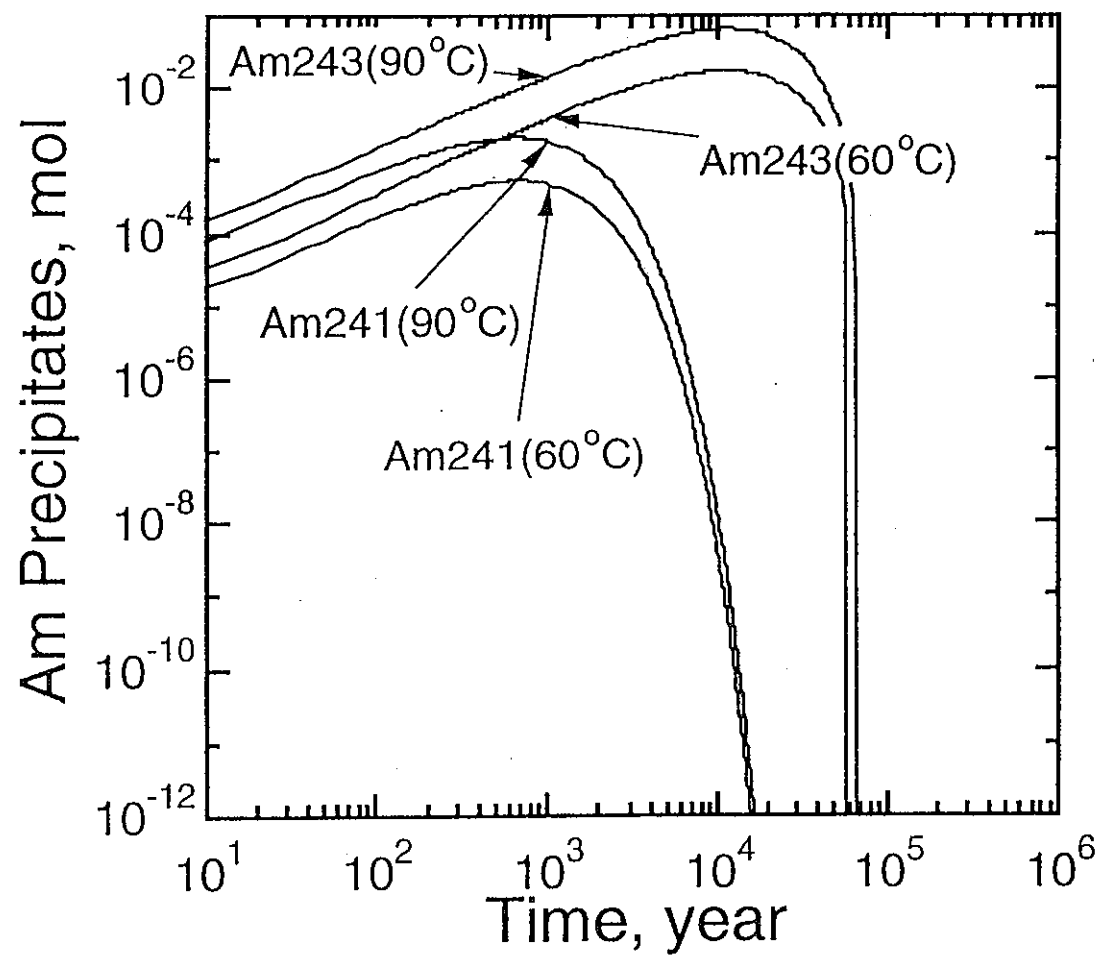


図 3 - 6 Am 同位体の沈殿形成

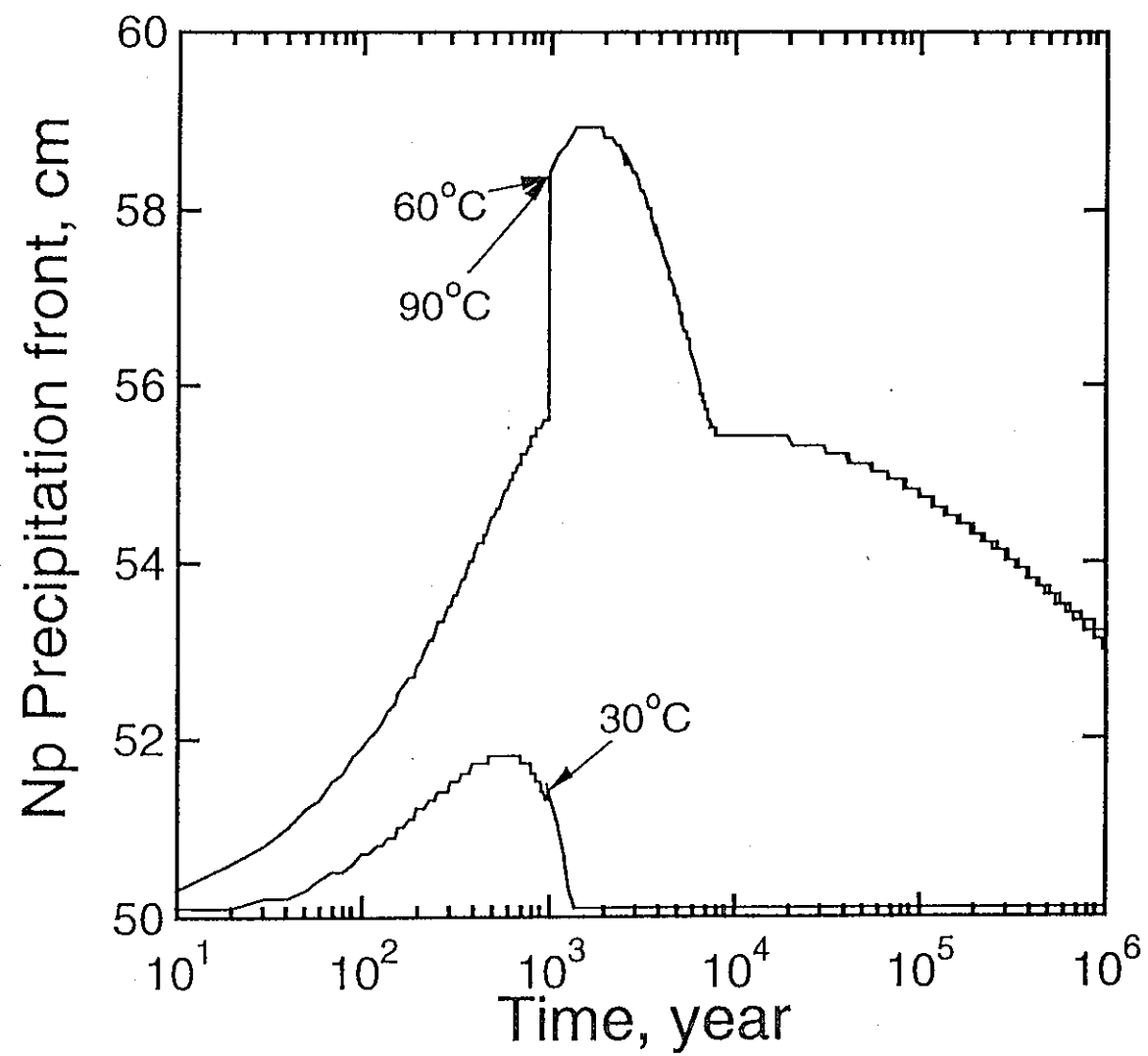


図 3 - 7 Np の沈殿先端部の形成

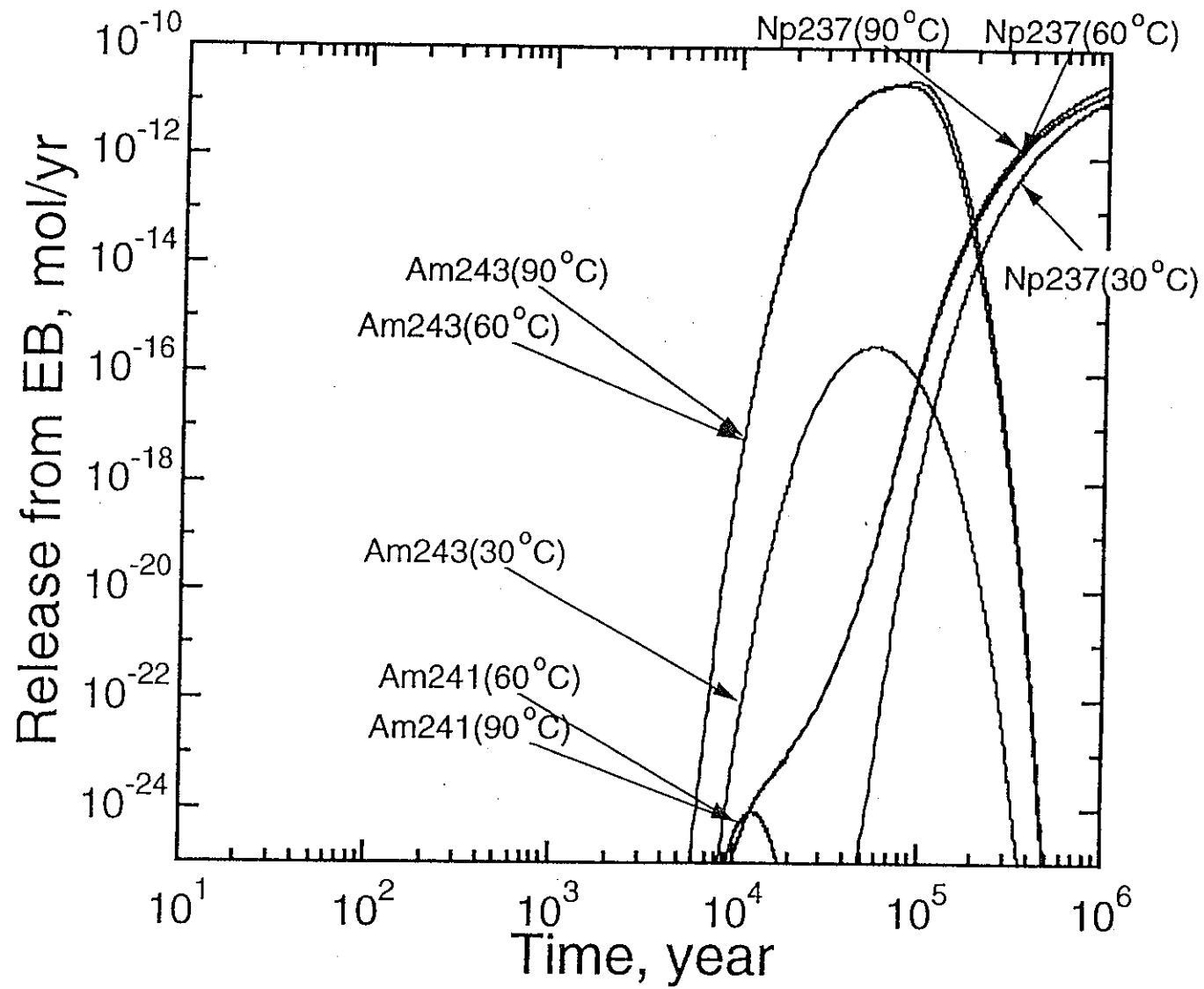


図 3-8 緩衝材からの Am と Np の放出率