

緩衝材中における核種の微視的移行  
メカニズムに関する研究  
概 要

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1989年3月



三菱金属株式会社

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒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

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

## 緩衝材中における核種の微視的移行メカニズムに関する研究

中井 英一郎\*

## 要 旨

緩衝材中の核種移行における性能評価パラメータは見掛けの拡散係数である。この値の設定に当たっては、緩衝材中の核種移行に関わる主要なメカニズムを明らかにすること、及び保守性を確保することが重要である。本研究では、核種移行に関わると考えられるメカニズムのなかから性能評価において考慮すべきものを選択することを目的として、緩衝材の空隙構造及び移行遅延機構について以下の検討を行った。

## (1) 核種移行媒体としての圧密ベントナイトの特性

水-ベントナイト界面の相互作用に関する取り扱い方法及び緩衝材中の微視的核種移行モデルに関する調査を行った。また、モデルで提案されている移行経路概念を確認するための電顕観察手法に関する検討を行った。

## (2) 空隙水の化学環境

固液比をパラメータとしてサスペンションのイオン濃度の測定し、その結果を地球化学計算結果と比較しベントナイトと溶存イオンとの相互作用について検討した。

## (3) 緩衝材中の水の自己拡散

充填密度と空隙水組成をパラメータにして緩衝材中のトリチウム水の拡散係数を測定した。その結果から、電気粘性効果及び拡散経路の形状の効果について検討を行った。

## (4) モデル核種の移行

$\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ を用いて、カラム試験及びバッチ吸着実験を行い、核種の水和の影響及びみかけの拡散係数の推定における分配係数の適用可能性について検討を行った。

---

本報告書は、三菱金属㈱が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：630D260

事業団担当部課室および担当者：環境資源部地層処分対策室 高瀬博康

\*原子力技術センター 技術第2部

Studies on the Microscopic Mechanism related to  
Nuclide Migration in Buffer Material

Eiichiro Nakai \*

Abstract

Apparent diffusivity of nuclide is a key parameter in the assessment of nuclide migration in buffer material. The determination of this parameter should be based on the main mechanism affecting the migration and on the conservatism compensating the uncertainty in it. The purpose of this work is to select adequate mechanism sufficient for implementation of the buffer performance assessment. As a first step of this selection process, following studies on microstructure of buffer material and retardation mechanism of nuclide migration were performed;

(1) Characteristics of migration path in compacted bentonite

Theories on the interaction between water and bentonite particle, and models describing microscopic migration of nuclide in buffer material were surveyed. The method for observation of microstructure of compacted bentonite was examined.

(2) Chemistry of bentonite pore water

Ionic composition of bentonite suspension was measured in various clay-water ratio. Examination was made on the interaction between clay and ions, comparing the observed result with the geochemical calculation.

(3) Self diffusivity of THO in compacted bentonite

Self diffusivities of THO were measured in compacted bentonites varying the packing density and the pore water composition. The result was explained from the viewpoints of viscoelectric effect and geometry effect of the media.

(4) Apparent diffusivities of model nuclides

Apparent diffusivities and distribution coefficients of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  were measured from diffusion column experiment and batch adsorption experiment, respectively. Based on the obtained data, the hydration effect of these ions and the adaptability of the distribution coefficient to the estimation of the apparent diffusivity were examined.

---

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

Contract No., 630D260

PNC Liaison : Hiroyasu Takase, Waste isolation Office, Waste Management and Raw Materials Division

\* Waste Management Technology Department, Nuclear Engineering Center

## 目 次

第 1 章	研究の目的と背景	1
1. 1	基礎的現象解明の必要性	1
1. 2	現象解析モデル作成に当たっての課題の整理	2
1. 3	今年度の検討内容	4
第 2 章	核種移行媒体としての圧密ベントナイトの特性	7
2. 1	モンモリロナイト粒子-水界面における相互作用	7
2. 2	微視的緩衝材中核種移行モデル	8
2. 3	圧密ベントナイトの空隙構造観察のための予備的検討	12
第 3 章	空隙水の化学的環境	13
3. 1	試験の目的と概要	13
3. 2	試験方法	14
3. 3	分析結果	14
3. 4	P H R E E Q E 計算	16
3. 5	ベントナイト空隙水中のAmの化学形の推定	19
第 4 章	緩衝材中の水の自己拡散	27
4. 1	試験の目的	27
4. 2	試験条件	27
4. 3	結果	27
4. 4	考察	29
第 5 章	モデル核種の移行	31
5. 1	試験の目的	31
5. 2	試験条件	31
5. 3	結果と考察	31
第 6 章	まとめ	37

## 第1章 研究の目的と背景

### 1.1 基礎的現象説明の必要性

核種移行に関わる緩衝材の性能指標は、緩衝材から周囲の岩盤への核種のフラックスである。これを評価するためには、基本的に、以下の2つの作業が必要である。

- ・核種移行評価モデルの作成
- ・上記モデルのためのパラメータと入力データの取得

処分施設が建設される地下環境においては地下水の流速は小さいことが予想され、また、緩衝材として透水性の小さな材料が用いられるため、緩衝材中の物質移行は拡散によって律速されると考えることができる。既存の性能評価においては、緩衝材中の核種移行モデルとして、核種の拡散及びそれに作用する遅延機構として線形吸着平衡を仮定し、さらに拡散経路の捻じれ率を考慮しているものが多い。これらのモデルにおいては、検証の対象として、例えば、次のものが挙げられる。

- ① 線形吸着平衡という仮定が成立するのか（前提条件の検証）
- ② ①が成立する場合、バッチ吸着実験で得られる値が適用できるのか（パラメータの検証）

現象解析的なレベルでは、これら①、②は明らかに否定されるので、性能評価においてはこのモデルが現実よりも保守側の評価結果を与えるかどうかを検証結果の判定基準となる。このモデルを用いることを前提とすれば、評価結果の保守性は、主要パラメータである見掛けの拡散係数の値の与え方に如何に依存している。しかしながら、この値の妥当性についての検証が充分に行われているとは言い難いのが現状である。

その理由の1つとして、核種の移行がどのような物理・化学的機構によって決定されるのかが不明であることが挙げられる。すなわち、緩衝材中の核種移行は種々の因子による影響を受ける可能性があることが現象として知られているが、性能評価を行う上で重要な機構の同定及びそれに対する影響因子の定量的評価方法が現在のところ明らかにされていない。

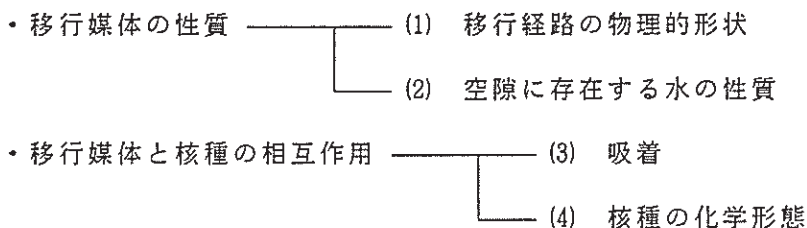
もう1つの理由として、核種移行に影響を与えると考えられる処分環境が不明であることが挙げられる。このことは、データやパラメータの値として想定すべきものは或る変動幅を持ったものとなるため、そのようなデータセットを機械的に完備しようとするれば膨大な作業が必要となり、適切な値の設定を困難なものにしている。

このような状況を踏まえて、緩衝材中の核種移行を評価するためには、まず、核種移行に関わる現象を把握し、基本となる現象解析モデルを作成し、それに基づき性能評価パラメータの値として妥当性を有するものを選定するというアプローチを採用することが有効と考えられる。

本研究は、第2段階半ばに行われる地層処分の実現可能性の提示に向けて、緩衝材中の核種移行評価モデルのパラメータを与えるための現象解析モデル作成に資することを目的とする。

## 1.2 現象解析モデル作成に当たっての課題の整理

緩衝材は多孔質媒体であり、核種はその空隙に存在する水を経路として移行する。したがって、緩衝材中の核種移行は、基本的に、移行する核種の特性及び移行が行われる場の特性により決定される。これら2つの因子は、さらに次のような副次的因子に分類される。



緩衝材の材料であるベントナイトはモンモリロナイトを主成分とする粘土である。モンモリロナイトは結晶中に負電荷を有するため、上記(a)～(d)の項目は互いに独立ではなく、関連性を有する。これを考慮して、現象解析モデル作成に当たっての課題を整理すると以下ようになる。

### (1) 移行経路の物理的形状

多孔質媒体の空隙率、空隙の連続性、空隙の分布等は、そのなかでの核種の拡散を支配する因子の1つである。従来、含水圧密ベントナイト（モンモリロナイト）の微視的構造は膨潤により生じる層間が主体であり、核種の拡散経路としては層間のみを考慮すれば充分とする考え方があった。しかしながら、最近の報告では、系を各種のポア・サイズが確率的に分布したものとみるべきであるとの意見がある。この場合には、水や核種が選択的に通過する大きなサイズのポアと、物理的に通過することができないポアと

が存在することになる。充填密度はポア・サイズの分布を決める主要な因子と考えられており、それを定量的に把握することが課題である。

## (2) 空隙に存在する水の性質

核種の拡散は、空隙水の粘性により影響を受ける。粘性を変化させる因子として、空隙水に含まれる化学成分及びモンモリロナイトの負電荷を挙げることができる。

### (a) 空隙水の化学成分の影響

水中の溶存イオンとその周囲の水分子との間に働く相互作用により水の自己拡散が影響を受ける。影響の大きさはイオン種とその濃度に依存する。但し、バルク水中におけるこの効果はそれほど大きくはないため、空隙水中でも同様のことがいえる可能性がある。

### (b) モンモリロナイトの負電荷の影響

モンモリロナイトの電荷によりその近傍に存在する水分子の配向が起こる。この際、電場の強度は水中の溶存成分による影響を受ける。古典的な電気二重層理論が、粘土粒子間の極めて狭い領域にまで拡張できるかが、理論的扱いを行ううえでの当面の課題であろう。

## (3) 吸着

基本的にモンモリロナイト結晶の負電荷に起因するが、空隙水の化学成分の影響を受ける。核種の移行に対して大きな影響を与える因子ではあるが、その実態については不明な点が多い。先ず、考えられる影響因子についてカラム試験やバッチ試験を行い、吸着の機構がいかなるものであるのかを大凡把握することが必要であろう。すなわち、核種の特性では電荷、水和エネルギー等にとりあえず着目し、移行遅延の主要な機構を同定することが必要と思われる。

## (4) 核種の化学形態

核種の化学形態を推定するためには、Thermochemical data の取得と空隙水環境の把握が必要である。前者については、緩衝材中の核種移行に限らず廃棄物処分における重要課題となっており、動力炉・核燃料開発事業団殿において、別途研究開発が進められている。後者の課題は、独立したものではなく、上記(2)及び(3)と組み合わせた



検討が必要であろう。

性能評価パラメータ設定のためには、(1)～(4)の因子に関する検討を行い、影響の大きな因子を抽出し、それに関する定量的モデルを作成することが必要であると考えられる。

以上をまとめて、緩衝材中の核種移行の現象解析モデル作成の方法を図1.1 に示す。

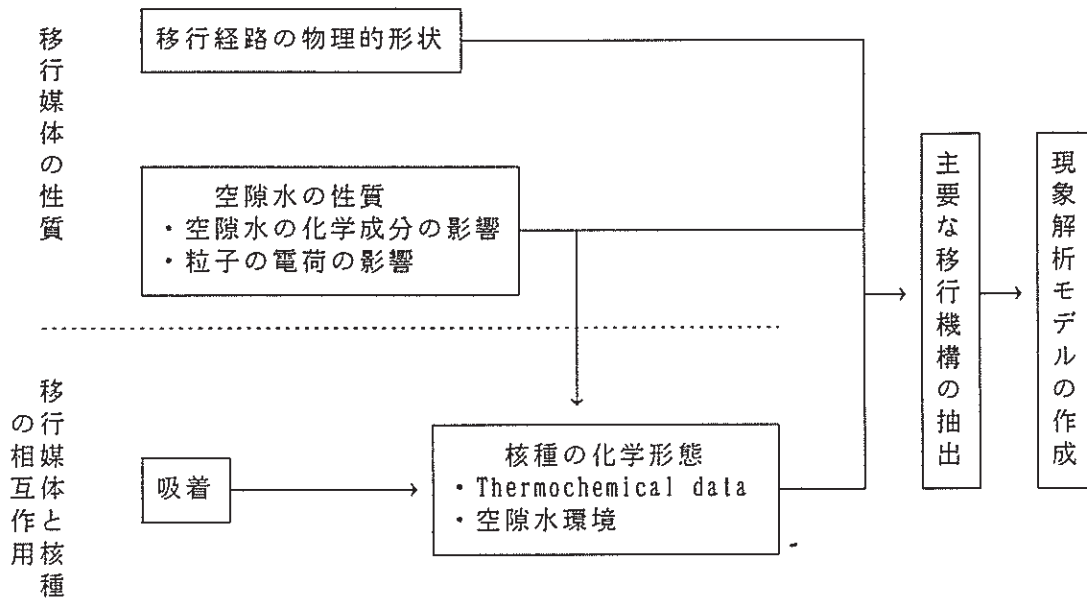


Fig. 1.1 Approach to develop process model to predict nuclide behavior in buffer material

### 1.3 今年度の検討内容

今年度の実施項目における検討のフローを図1.2 に示す。トリチウム水の拡散試験では、ポアの形状に関する既存の知見に基づき、空隙率及び捻じれ率による移行遅延効果と水の粘性による遅延効果とを分離し、これらから予測されるトリチウムの移行挙動を試験結果と比較検討する。また、モデル核種を用いた拡散試験及びバッチ吸着試験では、水和の影響の大きさを検討するとともに、バッチ吸着試験から得られた分配係数及びトリチウム水の拡散係数を用いて、線形吸着平衡を仮定した場合のカラム試験での移行挙動の予測を実際のデータと比較する。

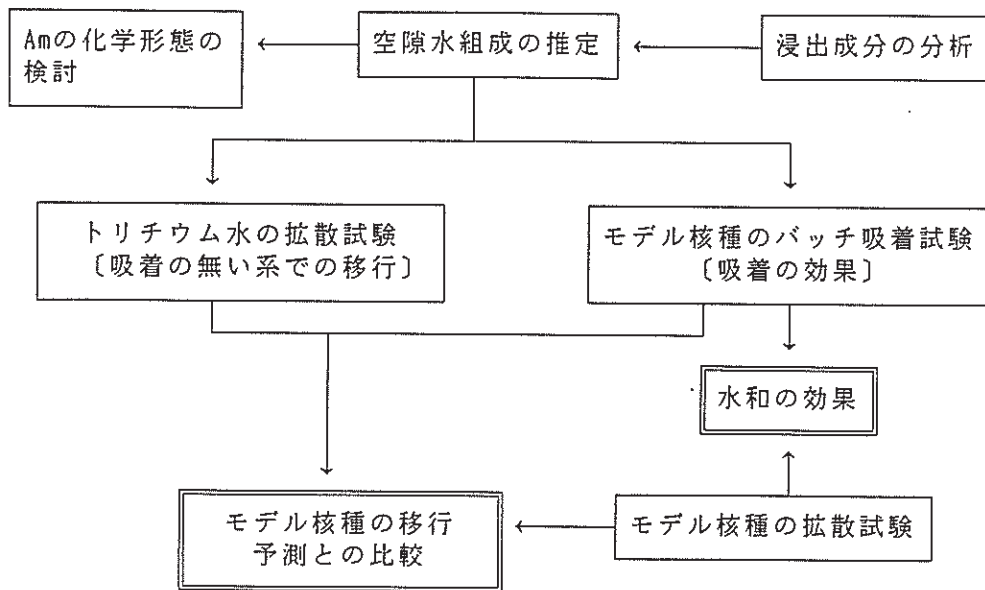


Fig. 1.2 Schematic Flow of This Study

## 第2章 核種移行媒体としての圧密ベントナイトの特性

緩衝材中における核種移行モデル化の一環として、ここでは移行媒体である圧密ベントナイトについて、以下の項目に関する調査を行った。

- ・モンモリロナイト表面における粘土-水間相互作用
- ・微視的観点からの圧密ベントナイト中核種移行モデルの現状

さらに、圧密ベントナイトの微視的空隙構造観察のための予備的検討も実施した。

### 2.1 モンモリロナイト粒子-水界面における相互作用

粘土のコロイドとしての性質は、粘土が含まれる地殻表層部で起こる物理・化学的なプロセスに基本的な所で大きく寄与している。つまり、粘土と水との反応の結果生ずる地質的現象は、粘土と水との界面で起こる静的・動的相互作用の結果のマクロな表現であるとみなすことができる。ここでは、粘土-水界面における相互作用についての文献調査の結果をまとめた。

粘土-水相互作用を考える場合2つの立場がある。ひとつは、水含有量の大きい環境における相互作用であり、もうひとつは、水含有量の小さい環境における相互作用である。前者では、水に懸濁した粘土粒子の安定性などと言ったコロイドとしての挙動が重要な相互作用である。後者では、粘土の結晶構造が水に対して大きく影響し、従来粘土鉱物学で扱われてきた湿度変化に対する膨潤性の変化と言った相互作用である。

コロイドとしての挙動は、粘土の電気二重層の性質によって支配されており、界面電気現象理論による取扱いが行われている。図2.1に粘土表面近傍の電気二重層の概念を示す。種々の測定結果から、モンモリロナイトの電気二重層の性質は、以下のようにまとめられる。

- ①  $\tau \sim 0$  であることから、Shear面とOHPは極めて近接している。
- ② 粘土の種類によらず、 $\Psi \delta$  はほぼ一定である ( $\sim 60\text{mV}$ )。
- ③  $\sigma \delta$  は溶液の濃度と共に増大する。
- ④  $\sigma \delta / \sigma_0 \ll 1.0$  であることから、拡散層に存在するイオンの数は少ない。

水含有量の小さい環境における相互作用については、現在多くの研究が続けられており、種々の解釈が提案されている。そのなかで、現象論的には、Low, P. F. の考え方で多くの現象の説明が可能である。それによれば、粘土表面に吸着した水の性質は、粘土表面の水

膜の厚さ(t)に依存し、その関係は、次のような簡単な式で表される。

$$J_i / J_i^0 = \exp(k_i / \rho_w t)$$

$J_i$ は粘土-水系における水の*i*という性質に関する値、 $J_i^0$ は同じ性質についてのバルクの水の値であり、*i*のなかには、膨潤能、比熱、圧縮率、赤外吸収スペクトルにおける0-D伸縮吸収バンドの強度等が含まれる。

## 2.2 微視的緩衝材中核種移行モデル

圧密されたNa-ベントナイトを緩衝材の主材料としたとき、そのなかにおける核種や水の移行について、種々のモデルが提案されている。

化学工学における充填塔での物質挙動をそのまま応用した巨視的な多孔質媒体モデルを除き、ベントナイトの特性を考慮した微視的な観点から近年提案されている代表的なモデルは、以下の2つである。

- ① 有効空隙分布モデル (提案者: R. Pusch, Swedish Geologocal Co.)
- ② 二重拡散モデル (提案者: S. C. H. Cheung, AECL, WNRE)

以下で、これらのモデルの概要を説明する。

### 2.2.1 有効空隙分布モデル

緩衝材としてベントナイトが施工されるときには、いわゆる圧密体とされることが期待される。圧密工程においては、風乾状態のベントナイト・パウダーがラバー・プレス等の方法により、成型される。ベントナイト・パウダーの粒子は、モンモリロナイトの結晶が集まったものが主体となって構成されており、交換サイトのイオンが $\text{Na}^+$ の場合には、結晶が層状に積み重なった積層構造となる。緩衝材圧密体を微視的に観ると、積層構造を持った数々のグレインのランダムな集合体とみなすことができる。

緩衝材に地下水が侵入し、やがて、金属容器が閉じ込め機能を喪失した後、核種が緩衝材中を移行することになる。この際、地下水の侵入、金属容器の腐食、ガラスからの浸出により、緩衝材の主成分であるモンモリロナイトは物理的、化学的に種々の影響を被る。ここで、とりあえず、物理的な影響に焦点を当てることにすると、施工後の主な変化は地下水の侵入によるモンモリロナイトの膨潤である。緩衝材中に取り込まれた水は、微視的には、グレインの積層構造及びグレインとグレインの間の存在することになる(図2.2)。

膨潤は水を含むことによる体積の増加であるが、自由な体積膨張は緩衝材の機能面から好ましいことではないため、処分孔には適切な方法によりプラグが施される。このため、緩衝材の体積増加はある限度以上は制限されることとなる。スウェーデンで提案されているものは、地下水飽和後の密度が  $2 \text{ g/cm}^3$  程度とされている。このような、高い密度においては、グレインの 001 方向での相関距離の増加に対応する水分子の取り込みは、1～2 分子層程度と推定される。すなわち、風乾状態で既に 1 分子層が形成されており、これに加えて、2～3 分子程度の水の層が形成されると考えられている。一方、グレインとグレインの間においては、地下水侵入直後は空隙には水だけが存在する。Na<sup>+</sup> のように電荷の小さいイオンが層間に存在する場合には、粒子間の凝集が起こりにくく、水中への分散が起こり易いこと、あるいはグレインでは膨潤が起きていることを考慮すると、やがて、グレインとグレインの間には水だけが存在するのではなく、周囲のグレインから、モンモリロナイトの微粒子が供給されると考えるのが妥当であろう。すなわち、グレインとグレインの間は低密度のモンモリロナイト・ゲルで充填されると考えられる。

有効空隙分布モデルでは、イオンや水が通過可能な部分は粘土のグレインとグレインの間に形成される比較的低密度のモンモリロナイト・ゲル充填部であり、各グレインのなか（層間）は、物理的にイオンの移行経路とはなりえないとされている。

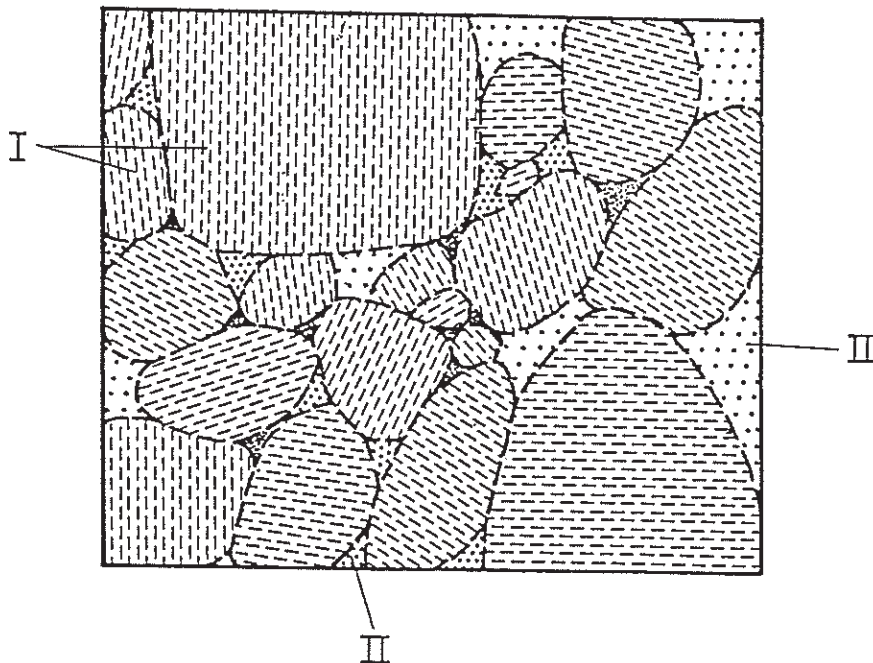


Fig. 2.2 Generalized Microstructural Pattern of Compacted Bentonite  
I is expanded grain (1-3 interlamellar hydrates), II is external pores with gels of different densities.

## 2.2.2 二重拡散モデル

前節の「有効空隙分布モデル」は、圧密体のなかをポアとそれ以外の部分とに分けて、ポアを満たしているゲルの性状で物質移行が規定されると考えた。したがって、考慮すべき対象の空間スケールは、ポアの大きさである $\mu\text{m}$ のオーダーである。一方、ここで述べる二重拡散モデルは、系を更に小さなスケールで捉え、モンモリロナイト結晶粒子の表面近傍の水の特性により、物質移行が規定されると考えるものである。

二重拡散モデルでは、ベントナイトと共存する水を、モンモリロナイト粒子近傍の表面水とその外側に存在する粒間水とに分類し、核種の特性に応じて、移行経路が異なると考えている。

モンモリロナイト粒子の負電荷のために、ベントナイトと共存する水の易動度は自由水に比べ小さな値となる。このため、水のマトリックス中を拡散するイオンの易動度も減少する。ここでは、比較的高密度（乾燥密度： $1.2\text{ g/cm}^3$ 以上）のベントナイトと共存する水は2つの種類に大別できるとしている。すなわち、負電荷の影響を強く受けている粒子表面から4分子層までの表面水と、負電荷の影響を受けず圧密体の大きな空隙に存在する粒間水である。なお、粒子に吸着されたイオンは表面層内に存在すると考えている。これら2種類の水で構成される経路において、核種が拡散により移行するときの質量保存は、次式で与えられる。

$$\theta_i \frac{\partial C_i}{\partial t} + \theta_s \frac{\partial C_s}{\partial t} = D_{p,i} \theta_i \nabla^2 C_i + D_{p,s} \theta_s \nabla^2 C_s \quad (1)$$

ここで、 $\theta$ ：空隙率

$C$ ：核種濃度

$D_p$ ：空隙内拡散係数（固相の静電的影響を考慮せず、かつ拡散経路の捻じれ率を含めた仮想的な拡散係数。すなわち、見掛けの拡散係数を遅延係数で除したものに等しい。）

添字  $i, s$  は、それぞれ粒間水、表面水を示す。

吸着サイトは表面水の層内に存在することから、次式が成立する。

$$C_s = \frac{K_d \gamma_d \delta C_i}{\theta_s} \quad (2)$$

ここで、 $\delta$ ：表面水層の体積のなかでのイオンが拡散しうる領域の割合

$\gamma_d$ ：緩衝材の乾燥密度

$K_d$ ：分配係数

粒子のもつ負電荷により、カチオンとアニオンでは移行しうる領域に違いがある。すなわち、カチオンは粒子表面に引きつけられるため、主に表面水中に存在し、一方、アニオンは粒子から反撥力を受けるため、主に粒間水中に存在する。さらに、次式を考慮すると、

$$K_d \gamma_d \delta \gg \theta_s$$

カチオン、アニオンのそれぞれについての質量保存は、次式のようになる。

カチオン:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{p,i} \nabla^2 C_i$$

アニオン:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{p,i} \left( 1 + \frac{K_d \gamma_d \delta}{\theta_s} \right)^{-1} \nabla^2 C_i$$

二重拡散モデルにしたがい、以下の事項が導出される。

- ・カチオンの表面水中拡散係数は  $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  のオーダーとなる。アニオンの表面水中拡散係数はきわめて小さい。粒間水中拡散係数は  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  のオーダーとなる。
- ・表面水の体積分率は0.34~0.5程度となる。このなかで、拡散に有効な部分はきわめて少ない。
- ・粒間水の体積分率は  $3 \times 10^{-2} \sim 10^{-4}$  と推定される。

以上2つのモデルを比較すると、二重拡散モデルは現象を忠実に捉えようとする意欲が伺える反面、モデルに含まれるパラメータを特定することが困難となっている。一方、有効空隙分布モデルは、未だ定式化が充分には行われていないが、ポアを単位として、その属性を与えるものであるため、含まれるパラメータの信頼性は、二重拡散モデルに比べて大きいと考えられる。

### 2.3 圧密ベントナイトの空隙構造観察のための予備的検討

圧密ベントナイト中の核種移行経路となる空隙がどのような構造を有するのかを実際に観察することは、核種移行媒体の微視的モデルを作成するに際し、極めて示唆に富んでいると考えられる。特に、2.2節で述べた有効空隙分布モデルの妥当性は、ポアの分布が概念モデルと一致しているか、あるいは、ポア内を選択的に核種が移行するかどうかといった点についての検討を行うことにより、確認することが可能である。

ここでは、次年度以降上記の検討を行うための準備として、水で飽和した圧密ベントナイトの空隙構造の観察に、凍結・真空乾燥による試料調整及び走査型電子顕微鏡（SEM）の適用可能性について検討を行った。以下に、パラメータとその影響をまとめる。

#### (1) ベントナイト粉体粒子の粒度

分級なし、200メッシュ以下、200～400メッシュ、400メッシュ以下の4種類の粒度で圧密体（密度 2.0g/cm<sup>3</sup>）を作成した。SEM像ではこれらの違いは認められなかった。

#### (2) 圧密体からのサンプリング位置

圧密体表面（容器内壁と接触している面）と圧密体内部からサンプリングを行ったが、違いは認められなかった。

#### (3) 真空乾燥時の冷却

メタノール・ドライアイスの寒剤を使用した場合と寒剤が無い場合との間に違いは認められなかった。

次年度以降は、密度の違いなど種々の影響因子をパラメータとして空隙構造を検討するとともに、物質移行が空隙構造のいずれを主たる経路として行われるのかを、検討することが必要である。



### 第3章 空隙水の化学的環境

#### 3.1 試験の目的と概要

第1章に述べたように、ベントナイト空隙水の化学組成は、核種移行のメカニズムと多くの面において関わりをもつ。このことは、処分システムの性能に対し大きな影響を及ぼす可能性があると同時に、本研究において行う検討においても結果を支配する要因の1つであることを意味する。すなわち、本研究で行う試験においては、模擬核種が置かれた環境を明確にすることが、そのなかにおける核種挙動の検討を行ううえでの基本的条件となる。このことを踏まえ、本章では、以下の作業を行った。

- ① 空隙水の化学組成を指標として、試験研究におけるベントナイト材料として適切なものを選定した。

第5章のモデル核種の拡散試験においては、今回  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  を用いるため、これらの化学形態を考慮して、イオン交換サイトに  $\text{H}^+$  を有する酸性白土を材料とすることを考えた。また、空隙水中のイオン種及びイオン強度の影響についても検討を行う。このため、材料としては、pH 及び共存イオン強度が低いことが好ましい。したがって、市販の材料のなかから数種類の酸性白土を選び、これらを指標として供試材料の選定を行った。その過程において、分析から得られた元素組成を基に、地球化学計算コードPHREEQE を用い、予想されるイオンの化学形態を検討した。

- ② 今年度の試験とは別に、有力な緩衝材の候補であるNa-ベントナイトの空隙水組成を推定し、そのなかにおけるAmの化学形態を試算した。

推定の対象とした空隙水組成は、ベントナイトによってのみ決定されるもの、すなわち、ベントナイトと蒸留水が反応したときの空隙水の組成であり、それゆえ、ここでの検討は、計算の基礎となる熱力学的データの違いが計算結果に与える影響に着目して実施した。

この検討においても、PHREEQE を用い、既存の熱力学的データに関する調査を基に代表的なデータセットを設定して、結果を相互に比較した。

### 3.2 試験方法

ベントナイトを適当な固液比で純水中に投入し、一定時間攪拌しながら固液を接触させることによって、ベントナイトと平衡にある溶液を得た。その後、液中の元素組成を測定した。

固液分離は、高速遠心分離法と真空濾過法の組合せ（高速遠心分離 15,000 rpm, 30分、この上澄液を再度同処理し、0.1  $\mu\text{m}$  メンブランフィルタ濾過する）により、行った。

試料は、次に示す2種類ベントナイト試料を用いた。

- ① クニピアF (Na型) クニミネ工業(株)
- ② ミズカエース #10 (H型) 水沢化学工業(株)

試験方法及び試験条件は、以下の通りである。

- (a) バッチサイズ：500m $\ell$
- (b) 浸出液：蒸留水
- (c) 液温：18～23 $^{\circ}\text{C}$ （室温）
- (d) 攪拌時間：1時間
- (e) 固液比：5条件（30, 50, 100, 500, 1000）

分析方法および使用機器を表3.1に示す。

Table 3.1 Measurement Items, Techniques and Instruments

分析項目	分析方法	使用機器
水素イオン濃度(pH)	pH計	東亜電波工業 HM-5ES型
酸化還元電位(Eh)	電位差計	電気化学計器 COM-11型
Si, Ca, Mg	プラズマ発光分光法	島津製作所 ICPS-1000II型
K, Na	原子吸光法	日本ジャーナル株式会社 AA782型
SO <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> , Cl	イオンクロマトグラフ法	Dionex社 2000i型
CO <sub>2</sub>	塩酸滴下, ガスクロマトグラフ法	日立製作所 663型

### 3.3 分析結果

ベントナイトの浸出成分分析結果を表3.2に示す。

炭酸濃度(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)は、大気と平衡にあるとして、測定されたpH値から計算によって推定した値である。

固液比と浸出液中の元素濃度の関係を見ると、固液比が下がるに従って、いずれの元素

Table 3.2 Chemical Composition Measured for Supernatant Separated from Bentonite Suspension.

試料	固液比	分析成分 (mol/l)												pH	Eh (mV)
		Na	K	Ca	Mg	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-*</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-**</sup>	Si		
クニピアF	30	9.43E-3	3.71E-5	2.45E-5	4.94E-6	7.45E-4	1.17E-4	6.26E	<1.0E-6	<1.0E-6	1.34E-2	3.60E-2	5.41E-4	9.91	283
	50	5.26E-3	1.96E-5	1.02E-5	3.70E-6	3.55E-4	6.51E-5	3.01E-5	<1.0E-6	<1.0E-6	2.13E-3	1.43E-2	4.45E-4	9.51	344
	100	2.67E-3	1.20E-5	5.99E-6	4.52E-6	7.28E-5	4.07E-5	1.00E-5	<1.0E-6	<1.0E-6	1.34E-4	3.61E-3	3.02E-4	8.92	375
	500	5.26E-4	3.50E-6	9.98E-7	8.22E-7	1.35E-5	5.62E-6	<5.3E-6	<1.0E-6	<1.0E-6	3.37E-7	1.81E-4	4.98E-5	7.62	428
	1000	2.88E-4	6.58E-6	1.75E-6	8.22E-7	1.95E-5	2.60E-6	<5.3E-6	<1.0E-6	<1.0E-6	5.34E-8	7.20E-5	1.60E-5	7.18	434
ミズカエース#10	30	2.31E-4	1.28E-5	5.49E-5	2.10E-4	8.46E-6	1.39E-5	<5.3E-6	<1.0E-6	<1.0E-6	—	1.81E-6	2.28E-4	5.57	355
	50	1.63E-4	5.24E-6	2.01E-5	1.74E-4	5.64E-6	8.54E-6	<5.3E-6	<1.0E-6	<1.0E-6	—	2.28E-6	1.68E-4	5.71	355
	100	6.96E-5	3.07E-6	1.92E-5	4.73E-5	5.64E-6	4.27E-6	<5.3E-6	<1.0E-6	<1.0E-6	—	2.87E-6	1.06E-4	5.82	350
	500	3.48E-5	8.44E-7	7.98E-6	3.29E-5	2.82E-6	<1.0E-6	<5.3E-6	<1.0E-6	<1.0E-6	—	9.06E-6	3.12E-5	6.28	345
	1000	2.83E-5	1.15E-6	8.86E-6	2.67E-5	<3.0E-6	<1.0E-6	<5.3E-6	<1.0E-6	<1.0E-6	—	7.20E-6	1.94E-5	6.17	330

\*）炭酸濃度は、測定されたpH値からの計算値である

の濃度も上昇している。しかし、その傾きは-1とは一致しない。したがって、元素の浸出には、固相であるベントナイトと液相の間に、なんらかの相互作用を考慮する必要があると考えられる。カチオンについてみると、クニピアFの浸出液ではNaが主成分であり、他の元素濃度はそれより2桁以上低い。一方、ミズカエース#10では、MgがNaと同程度浸出し、K、Caも、それから1桁程度低い濃度まで浸出している。また、固液分離の程度を示すと考えられるSi濃度も固液比に比例して変化している。その値は、クニピアFではNa濃度より1桁以上低いが、ミズカエース#10ではNa、Mgと同程度の濃度含まれている。

固液比とpHの関係は、pHは、固液比が上がるに従って、クニピアFでは下降し、ミズカエース#10では上昇する。これは、Na型のクニピアFでは浸出したNa<sup>+</sup>イオンによってpHが引き上げられ、H型のミズカエース#10ではH<sup>+</sup>イオンが浸出するのでpHが下がると考えれば説明できる。

電荷バランスを見ると、炭酸イオンを考慮しなければいずれの試料でもカチオンが過剰になってしまう。炭酸イオンを考慮すると、クニピアFでは固液比が低い場合にアニオン過剰で、固液比が高い場合にカチオン過剰となる。ミズカエース#10ではいずれの固液比でもカチオン過剰となる。

この結果を地球化学コード(PHREEQE)の計算から予測される値と比較し、ベントナイトと水の間で起きている反応を検討した。

### 3.4 PHREEQE計算

PHREEQEにより、浸出成分と平衡になるpH、Eh、浸出成分の化学形、沈澱の生成状況を予測し、測定値と比較した。

また、クニピアFについて、試験した固液比での測定結果をもとに、試験による測定が困難な圧密ベントナイトの間隙水中の浸出成分を設定し、その状態での浸出成分の化学形を予測した。圧密ベントナイトの間隙水中の浸出成分の設定は、以下の方法によった。

- ① 圧密ベントナイトの見掛け密度(間隙水の質量を含んだ密度)を2.0g/ml、真密度を2.7g/mlとする。

これにより、固液比は0.25(ml/g)となる。

- ② 測定の結果、各元素の濃度と固液比との関係は、ほぼ比例するが全く一様ではない。また、電荷バランスもとれていない。

そこで、全カチオン濃度と、全アニオン濃度をそれぞれ回帰分析し、電荷バランスがとれている固液比での浸出成分組成を推定し、これから、設定した固液比での浸出成分組成を比例計算によって推定した（電荷バランスが取れる固液比は、233であった）。推定した浸出成分組成を表3.3に示す。

Table 3.3 Estimated Composition in the Bentonite Pore Water with the Composition Estimated from the Analysis of Dilute Suspension (mol/ℓ)

固液比 (mℓ/g)	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>
233	9.9E-4	5.4E-6	1.8E-6	1.4E-6	5.7E-5	1.4E-5	3.0E-6
0.25	8.9E-1	4.8E-3	1.6E-3	1.3E-3	5.1E-2	1.2E-2	2.6E-3

計算の前提として、次の条件を定めた。

- ① 液相には、測定の対象とした元素のみが存在する。
- ② 固相は、計算の結果沈澱が生成する場合を除いては、存在しない。
- ③ 液相は、標準的な組成の大気中のCO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>と平衡になっている。

計算結果を表3.4に示す。

ミズカエース#10、固液比50以上のクニピアFでは、沈澱の生成はない。固液比30のクニピアFでは、イオン積がカルサイトの溶解度積を超え、固液比0.25では、カルサイト、アラゴナイト、ドロマイト、フローライトの溶解度積を超える。そこで、固液比30のクニピアFではカルサイト(CaCO<sub>3</sub>)が、固液比0.25ではカルサイト(CaCO<sub>3</sub>)、ドロマイト(CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)が沈澱するとすると、他の沈澱ができなくなるため、これらを液相と平衡にある固相とした。

Ehについては、計算では酸化還元反応をおこす元素をO<sub>2</sub>だけにしているの、これによって決定されている。一方、測定で得られた値は、これより低い。この原因は、① O<sub>2</sub>と液相が十分平衡になっていなかった、② O<sub>2</sub>以外の元素がEhを決定している、ことが考えられる。計算の対象とした元素は、全て、このpH、Ehの範囲では酸化還元反応を起こさないため、②が原因であるとする、測定の対象にしていない元素（例えば、Fe）がEhを決定していることになる。

液相と平衡になるpHは、計算値と測定値で大きく異なる。測定値より、炭酸イオンを除

Table 3.4 Ion Speciation in Supernatant Estimated Using PHREEQE.

試料	固液比	分析成分 (mol/l)																pH	Eh (mV)
		Na <sup>+</sup>	Na CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	CaCO <sub>3</sub>	Ca HCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	MgCO <sub>3</sub>	Mg HCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	MgSO <sub>4</sub>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
クニピアF	1	6.2E-1	2.5E-1	4.0E-3	4.8E-3	5.8E-7	4.7E-6	1.3E-7	3.7E-7	2.0E-6	7.9E-8	-	5.1E-2	7.9E-3	2.6E-3	1.2E-1	7.2E-2	10.01	661
	30	9.3E-3	-	3.5E-6	3.7E-5	1.6E-5	7.2E-6	9.7E-7	3.7E-6	9.6E-7	2.1E-7	-	7.5E-4	1.1E-4	6.3E-5	6.0E-4	7.1E-3	9.13	717
	50	5.2E-3	-	1.2E-6	2.0E-5	8.2E-6	1.6E-6	3.3E-7	3.2E-6	3.5E-7	1.2E-7	-	3.6E-4	6.4E-5	3.0E-5	2.1E-4	4.3E-3	8.92	730
	100	2.7E-3	-	3.2E-7	1.2E-5	5.5E-6	3.7E-7	1.3E-7	4.2E-6	1.7E-7	9.6E-8	-	7.3E-5	3.0E-5	1.0E-5	6.4E-5	2.4E-3	8.68	745
	233	1.3E-3	-	-	6.4E-6	2.2E-6	3.9E-8	2.8E-8	1.7E-6	-	2.0E-8	-	5.7E-5	1.3E-5	3.0E-6	1.4E-5	1.2E-3	8.37	764
	500	5.3E-4	-	-	3.5E-6	9.9E-7	-	-	8.2E-7	-	-	-	1.4E-5	5.6E-6	5.3E-6	2.5E-6	5.0E-4	8.00	787
	1000	2.9E-4	-	-	6.9E-6	1.7E-6	-	-	8.2E-7	-	-	-	2.0E-5	2.6E-6	-	7.6E-7	2.7E-4	7.75	802
ミズカエース#10	30	2.3E-4	-	-	1.3E-5	5.4E-5	-	-	2.1E-4	-	-	3.7E-7	8.5E-6	1.3E-5	-	5.5E-6	7.2E-4	8.16	777
	50	1.6E-4	-	-	5.2E-6	2.0E-5	-	-	1.7E-4	-	-	2.0E-7	5.6E-6	8.3E-6	-	2.9E-6	5.3E-4	8.03	785
	100	7.0E-5	-	-	3.1E-6	1.9E-5	-	-	4.7E-5	-	-	-	5.6E-6	4.2E-6	-	3.7E-7	1.9E-4	7.59	813
	500	3.5E-5	-	-	8.4E-7	8.0E-6	-	-	3.3E-5	-	-	-	2.8E-6	-	-	-	1.1E-4	7.37	826
	1000	2.8E-5	-	-	1.2E-6	8.8E-6	-	-	2.7E-5	-	-	-	-	-	-	-	1.0E-4	7.31	829

けば、いずれの試験条件でもカチオンが過剰である。計算では、このアニオンの不足を、炭酸イオンで補う形になっているため、過剰なカチオン量と炭酸イオン量（試験条件では、 $\text{HCO}_3^-$  イオン）が釣り合うpHで平衡になる。したがって、試験結果を説明するには他の反応の存在を考慮する必要がある。

### 3.5 ベントナイト空隙水中のAmの化学形の推定

前節で推定した圧密ベントナイト中の空隙水環境下で、Amの溶解度及び化学形の推定を行った。Amは、3価のアクチニド元素の代表と見なせ、また、通常的环境中では3価の状態を保つ、比較的挙動の安定した元素である。

Amの熱力学データについては、まだ研究が進められている段階であり、これをまとめたデータベースは数種類あるが、その値には隔たりもある。そこで、データベースの違いによる推定値の変化についても検討した。

圧密ベントナイト間隙水の組成は、前項で推定したものを使う。気相とは、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$  と平衡、固相は、カルサイト、ドロマイト、 $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ からなるものとする。ただし、pHが低くなるとカルサイト、ドロマイトは溶解するので、その領域では $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ のみを固相とした。Amの熱力学データベースは、Silva, Rai, Allard及び NUREG/CR-4864のものを使用した。Rai 及び、Allardについては、 $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$  のデータがないため、これについては、Silva のデータを使用した。使用したデータベースを表3.5 に示す。

計算方法は、まず固液比0.25の浸出液を平衡にし、これに $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ の固相を加えて、これとの平衡を計算した。さらにpHを、NaOHないしは、 $\text{HNO}_3$ を加えることによって変化させ、pHによる化学形の変化を見た。計算結果を図3.1～3.4 に示す。

酸、塩基を加えずに平衡になるpHは、 $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ を加える前に平衡になっているpH10.1から変化しない。これ以上にpHを上げようとする、 $\text{CO}_2$  が大量に溶け込んでくることになるので、pHはこれ以上へはほとんど変化させられない。

全体的な傾向として、pH8～9まではpHが上がるに従って溶解度は傾き-2ないし-3で低下し、それ以上では傾き1ないし5で増加する。このとき、一番低い溶解度は $10^{-10}$ 程度まで下がる。化学形は、Silva及び、Raiのデータでは、 $\text{pH} < 8.2$  で $\text{Am}^{3+}$ 、 $\text{pH} 8.2 \sim 8.8$  で $\text{AmCO}_3^+$ 、 $\text{pH} 8.8 <$  で $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  がそれぞれ支配的である。NUREGのデータでは $\text{pH} 8.0$ は $\text{AmHCO}_3^{2+}$  が支配している。Allardeのデータの場合が最も他と異なり、 $\text{pH} < 8.0$ では $\text{AmOH}^{2+}$ が支配し、それ以上のpHでは $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$ が支配し、溶解度を一定にしている。

この結果から、Allardのデータが最も高い溶解度を示す結果となっている。

溶解度については、全体の溶解度を決定する化学形が、 $\text{Am}^{3+}$ イオンや、Amの水酸化物、Amの炭酸化合物であり、ベントナイト浸出成分がなくても生成する化学形であること、固相も $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ であって、ベントナイト浸出成分が必要ないことから、あまり影響は見られない。

化学形についてはpHが低い領域では、 $\text{Am}^{3+}$ の濃度と平行に、Amと $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ との化合物が存在する。こうした化学形の違いによって、例えばベントナイトへの吸着特性がことなることがあれば、こうした化学形の推定は重要になってくる。

酸、塩基を加えずに平衡になるpHは、純水と圧密ベントナイト間隙水の間で大きくことなる。このpHの違いによる溶解度、化学形の変化は大きく、この意味で圧密ベントナイト間隙水の組成をつかむことは重要である。



Table 3.5 Solubility Products and Stability Constants of Am(III)

反応		Silva	Rai	Allard	NUREG
溶解成分	$\text{AmOH}^{2+} \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$	2E-8	6.3E-9	1.6E-6	1.0E-8
	$\text{Am}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+$	2.5E-17	7.9E-22	1E-13	1.3E-17
	$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+$	1.6E-25	1E-27	1E-21	3.2E-27
	$\text{Am}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$	1E-35		1E-31	
	$\text{Am}_2(\text{OH})_2^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+$			1E-9	
	$\text{Am}_3(\text{OH})_5^{4+} \rightleftharpoons 3\text{Am}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+$			1E-24	
	$\text{AmCO}_3^+ \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-}$	1.3E+6			3.4E+6
	$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^- \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	1.3E+10			1.1E+14
	$\text{Am}(\text{CO}_3)_4^- \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 4\text{CO}_3^{2-}$			1E+11	
	$\text{AmHCO}_3^{2+} \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$				7.8E+15
	$\text{Am}(\text{HCO}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$				1.3E+30
	$\text{AmNO}_3^{2+} \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + \text{NO}_3^-$	2.6E-1		1E-1	
	$\text{AmSO}_4^+ \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	4E+2		4E+3	1.3E+4
	$\text{Am}(\text{SO}_4)_2^- \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	5E+3		4E+5	3.0E+5
	$\text{AmCl}^{2+} \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + \text{Cl}^-$	5.1E-1		1.1E-1	1.7E+1
	$\text{AmCl}_2^+ \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 2\text{Cl}^-$	8E-1		5.1E-1	3.9E+1
	$\text{AmF}^{2+} \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + \text{F}^-$				1.8E+3
	$\text{AmF}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 3\text{F}^-$				5.6E+9
	$\text{AmH}_2\text{PO}_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+$				6.6E+16
$\text{Am}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+ \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 4\text{H}^+$				2.3E+35	
固相	$\text{Am}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Am}^{3+} + 3/2 \text{O}_2$				1.8E+52
	$\text{AmF}_3 \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 3\text{F}^-$				7.1E-13
	$\text{AmCl}_3 \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 3\text{Cl}^-$				4.5E+15
	$\text{AmBr}_3 \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 3\text{Br}^-$				1.6E+22
	$\text{AmI}_3 \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 3\text{I}^-$				2.6E+25
	$\text{Am}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+$	3.2E+16	3.2E+17	1E+14	1.1E+25
	$\text{AmOCl} \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 1/2 \text{O}_2 + \text{Cl}^-$				1.2E+11
	$\text{AmOBr} \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 1/2 \text{O}_2 + \text{Br}^-$				1.1E+14
	$\text{AmOHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$	2.6E-8			6.6E-8
	$\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3^+ \rightleftharpoons 2\text{Am}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-}$				4.3E-37

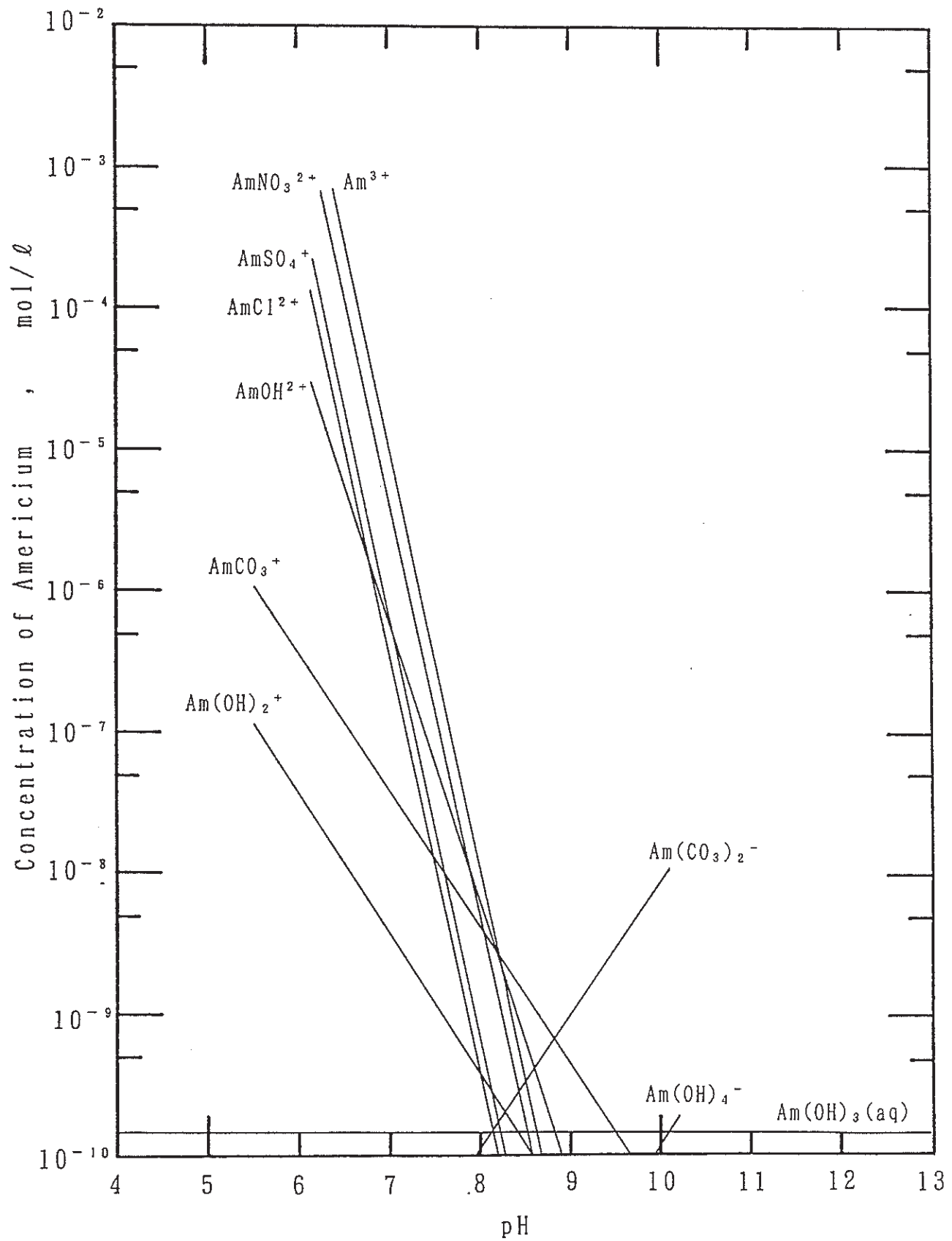


Fig. 3.1 Americium Speciation in Bentonite Pore Water with the Composition Estimated from Analysis of Dilute Suspension Referring Thermochemical Data Measured by Silva.

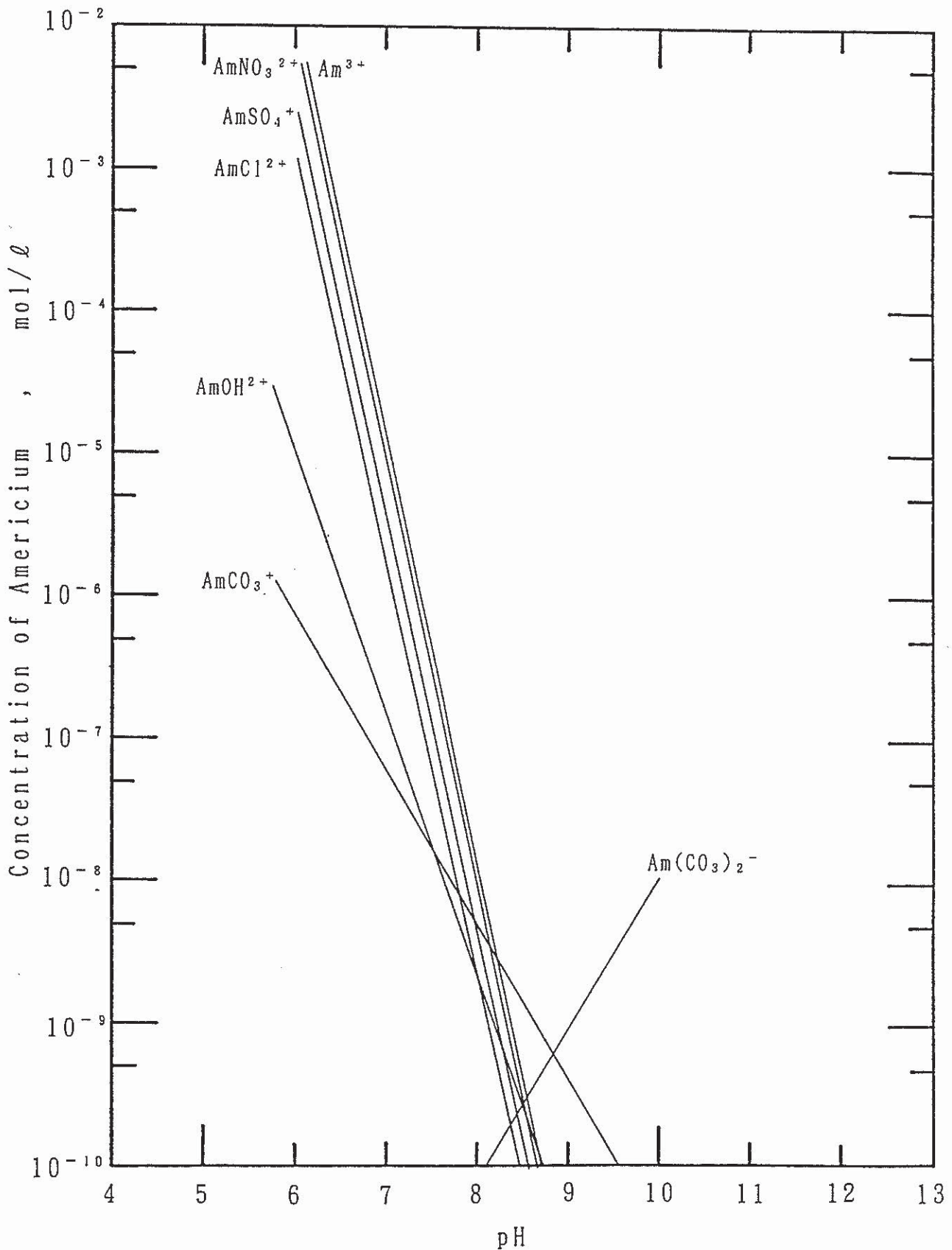


Fig. 3.2 Americium Speciation in Bentonite Pore Water with the Composition Estimated from Analysis of Dilute Suspension Referring Thermochemical Data Measured by Rai.

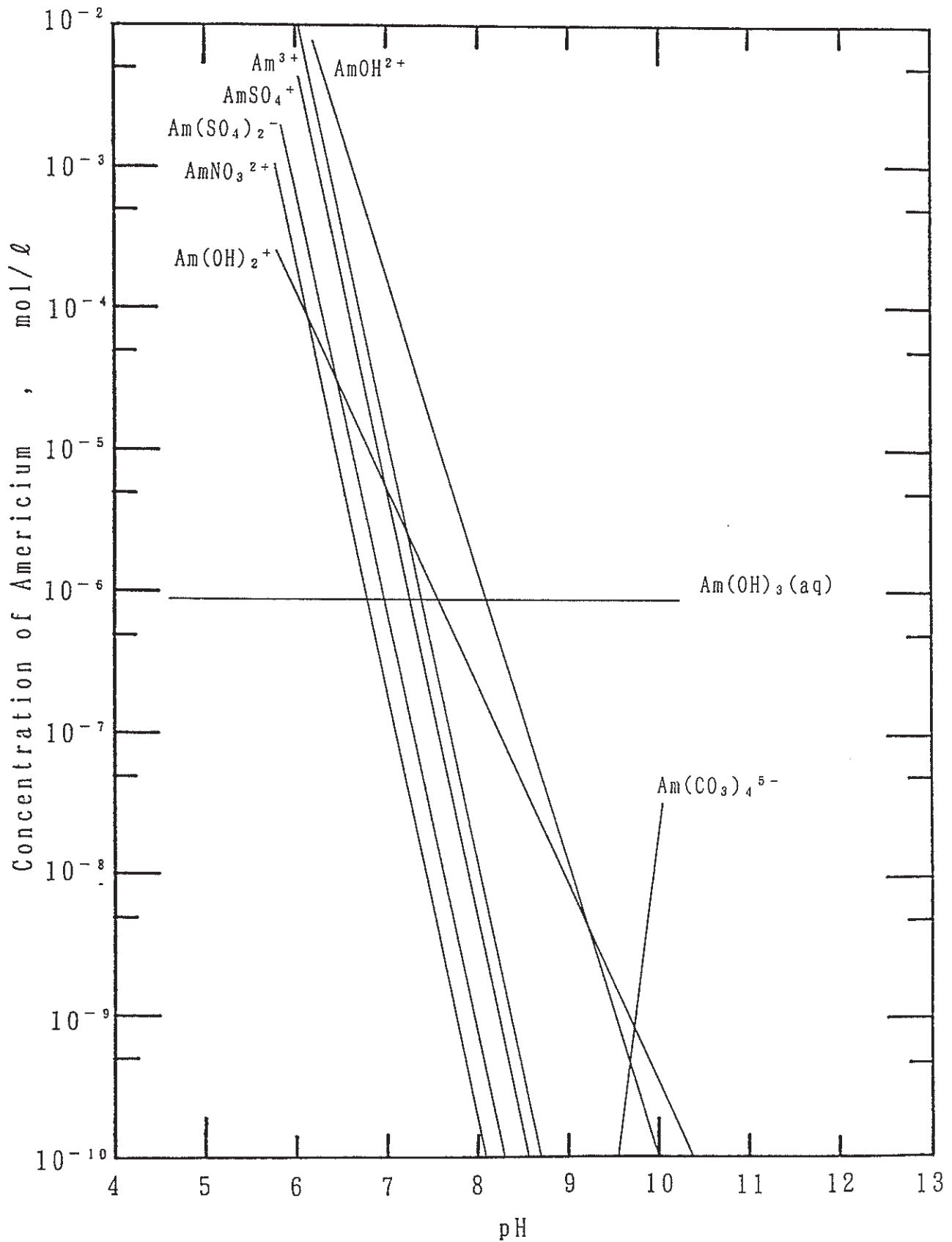


Fig. 3.3 Americium Speciation in Bentonite Pore Water with the Composition Estimated from Analysis of Dilute Suspension Referring Thermochemical Data Compiled by Allard.

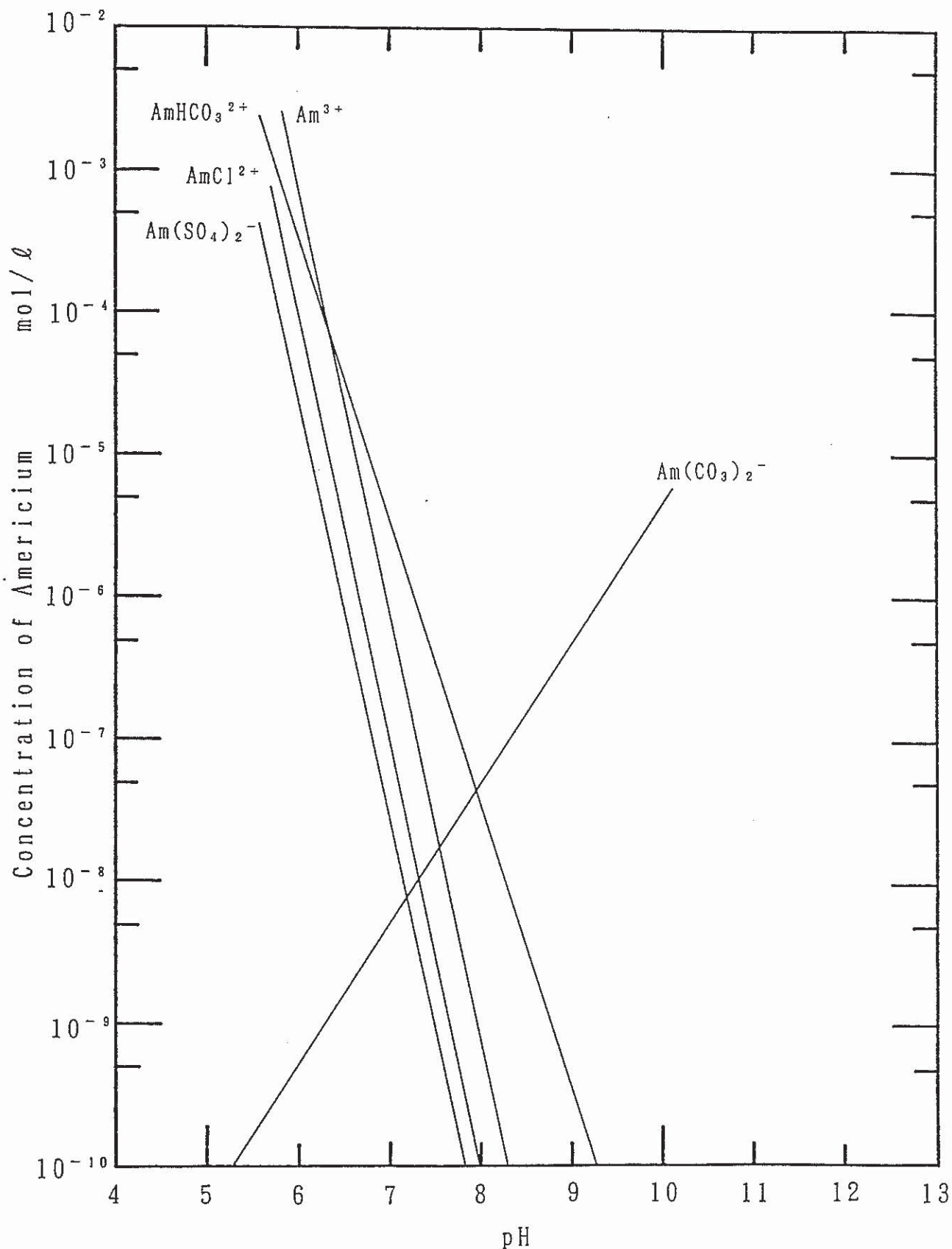


Fig. 3.4 Americium Speciation in Bentonite Pore Water with the Composition Estimated from Analysis of Dilute Suspension Referring Thermochemical Data Compiled in NUREG/CR-4864.

## 第4章 緩衝材中の水の自己拡散

### 4.1 試験の目的

ここでは、次の2点に目的を置いて、トレーサーとしてトリチウム水を使用したベントナイト中における拡散試験を行った。

- ・水の拡散挙動に大きな影響を与える因子を抽出する。
- ・第5章において、水の拡散挙動とバッチ吸着試験の結果を総合することによりモデル核種の拡散挙動が予測可能であるかを検討するための基礎データを取得する。

### 4.2 試験条件

表4.1 に緩衝材中の水の自己拡散試験の条件を示す。試験件数は6件であり、そのうち①～④のカラムは、第2章で選定した材料であるミズカエース#10の充填密度を変化させたものである。これらの充填密度は、第5章で行うモデル核種の拡散試験での充填密度と同程度に設定した。⑤と⑥では、空隙水中の濃度が1 mol/l になるように、それぞれ、KCl とNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>をミズカエースに添加・混合してカラムに充填したものである。これら2つのカラムでは、空隙水中に存在するイオンが有する水の構造形成性、あるいは構造破壊性を影響の程度を観察することを目的とした。

### 4.3 結果

拡散係数は濃度の対数値と拡散移行距離の二乗値を直線回帰し、得られる傾きの値から算出される。回帰結果から求めた各測定における拡散係数を表4.2 に示す。

Table 4.2 Tritium Diffusion Coefficients in Buffer Materials

Tracer Nuclide	Filled Density (g/cm <sup>3</sup> )	Diffusion Coefficient (m <sup>2</sup> /s)	Comments
H-3	0.7	1.24e-9	液性は浸出試験結果を元に決定した。
	1.0	5.24e-10	
	1.3	4.65e-10	
	1.6	3.13e-10	
	0.7	1.10e-9	KCl 1M 添加 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M 添加
	0.7	7.22e-10	

Table 4.1 Characteristics of Column used in THO diffusion Experiment

試験 No.	ト レ ー サ ー	THO
	核種塗布量 ( $\mu\text{Ci}$ )	0.1
	試験セル容量 ( $\text{cm}^3$ )	$6.28 \times 2$ ケ
①	充填密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.70
	浸漬液 pH	4.95
	NaCl 濃度	$5.9 \times 10^{-2} \text{M}$
	MgSO <sub>4</sub> 濃度	$5.6 \times 10^{-2} \text{M}$
	拡散時間 (hr)	3
②	充填密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.0
	浸漬液 pH	4.95
	NaCl 濃度	$6.8 \times 10^{-2} \text{M}$
	MgSO <sub>4</sub> 濃度	$6.4 \times 10^{-2} \text{M}$
	拡散時間 (hr)	3
③	充填密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.3
	浸漬液 pH	4.95
	NaCl 濃度	$7.6 \times 10^{-2} \text{M}$
	MgSO <sub>4</sub> 濃度	$7.2 \times 10^{-2} \text{M}$
	拡散時間 (hr)	3
④	充填密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.5
	浸漬液 pH	4.95
	NaCl 濃度	$8.6 \times 10^{-2} \text{M}$
	MgSO <sub>4</sub> 濃度	$8.1 \times 10^{-2} \text{M}$
	拡散時間 (hr)	3
⑤	充填密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.70
	浸漬液 pH	4.95
	KCl 濃度	1M
	拡散時間 (hr)	3
⑥	充填密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.70
	浸漬液 pH	4.95
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 濃度	1M
	拡散時間 (hr)	3

(注) 試料 (ミズカエース #10) 1 g に対して試験No.⑤は KCl を 7.9mg, 試験No.⑥は Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を 150mg 混合充填する。

## 4.4 考察

トリチウム水とモンモリロナイトとの間の吸着を無視することができれば、今回行ったトリチウム拡散試験の結果は、カラム内の移行経路（空隙構造）とそのなかの水の粘性とを反映したものとなっている。ここでは、Low<sup>1)</sup> の考え方に基づき、移行経路に関わる因子と水の粘性に関わる因子とを分離して検討を行う。

Low によれば、多孔質媒体中の物質 i の拡散係数  $D_i$  は次式で与えられる。

$$D_i = C_i T / (\eta F)$$

ここで、 $C_i$  : 拡散する物質に依存する定数

$T$  : 絶対温度

$\eta$  : 粘性係数

$F$  : 形状因子

移行経路の長大化を表す形状因子は、空隙率  $\varepsilon$  を用いて、次のように与えられる<sup>2)</sup>。

$$F = 1 + a(1 - \varepsilon) / \varepsilon$$

$a$  は、モンモリロナイト粒子を扁平楕円体とみなしたときの長径と短径の比及び拡散する物質に依存する量であり、ベントナイト中を拡散するトリチウム水に対しては24~34の値が実測されている。 $a$  の値を30、また、モンモリロナイト粒子の真密度を2.67g/cm<sup>3</sup>として、今回試験で使用したカラムの形状因子を計算することができる。

空隙水の粘性は、モンモリロナイト粒子が持つ負電荷により誘起される水分子の配列により増加する。電場による粘性の変化は電気粘性効果と呼ばれ、次式で与えられる<sup>3)</sup>。

$$\eta = \eta_0 (1 + f E^2)$$

ここで、 $\eta$  : 電場  $E$  が加えられたときの粘性係数

$\eta_0$  : 通常のバルク水の粘性係数

$f$  : 電気粘性係数、 $1.02 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/volt の値が報告されている

ここで、簡単のため、対象とする系を、負電荷を有する1対の無限平行平板に帰着させることとする。このような無限平板の間の任意の位置における電場の大きさは、平板間（層間）が均質媒体とみなせるかぎり、界面電気現象に関する電気二重層理論を用いて計算することができる。

このように推定したトリチウム水の拡散係数の予想値と実測値を表4.3に示す。予測値は、1:1電解質、2:2電解質それぞれの場合について計算した。



Table 4.3 Estimated and Measured Diffusivity of THO in Bentonite Column

充填密度	1 : 1	2 : 2	実測値
0.7 g/cm <sup>3</sup>	1.07e-10	1.13e-10	1.24e-9
1.0	6.11e-11	5.22e-11	5.24e-10
1.3	3.96e-11	2.71e-11	4.65e-10

実測値と予想値との一致はそれほど良くない。計算で得られた粘性の効果はそれ程大きくないので、理論と実測値との差の原因は形状因子の見つもりに求めることができる。このとき、形状因子を与える式の中の  $a$  の設定値 (=30) に疑問があると考えられる。元々、 $a$  の値は粒子の形状に依存する量であり、文献値とは異なることは十分考えられる。実測された THO の拡散係数から、粘性効果を考慮して、逆に  $a$  の値を求めると、約 2 程度になる。文献値の 30 をこの値に変えれば、ある程度実験との一致は得られるが、低密度での特異的な値に対する解釈は依然として残される。

なお、KCl と  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  をそれぞれ添加したカラムにおいては、違いが明瞭に観察された。すなわち、THO の拡散係数は、KCl 系において  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  系よりも大きな値となる。これは、KCl が水の構造に対し影響を与えないのに対し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  は構造形成的であるということと定性的に一致した結果となっている。いずれにせよ両者の違いは 3 割程度であるので、イオン種及びイオン強度が水の易動度を変化させることが核種の拡散に与える影響は、性能評価においては考慮する程のものではないと考えられる。

## 第5章 モデル核種の移行

### 5.1 試験の目的

第4章では緩衝材中の水の自己拡散について試験を行った。水の自己拡散現象が解明でき、また核種と固相との反応が明確になれば、緩衝材中での核種拡散現象が解明できる。固相との反応における核種の特性に関わる影響因子として、核種の形状、電荷及び水和エネルギー等が知られている。

本年度は、とりあえず、水和エネルギーの影響に着目して、 $^{63}\text{Ni}^{2+}$ 、 $^{60}\text{Co}^{2+}$ 、 $^{85}\text{Sr}^{2+}$ を用いて検討を行うこととした。

### 5.2 試験条件

モデル核種の拡散試験条件を表5.1に示す。充填密度0.7、1.0、1.3、1.6g/cm<sup>3</sup>の試料に対してそれぞれ $^{63}\text{Ni}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{85}\text{Sr}$ を拡散させ、また $^{85}\text{Sr}$ については空隙水のイオン強度及びイオン種が拡散係数に与える影響を検討するために、KCl及びNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>がそれぞれ1mol/lの濃度になるように調整したカラムを用いて試験を行った。

また、拡散試験で予想される空隙水組成と同じ溶液を用いて、バッチ吸着試験を合わせて実施した。

### 5.3 結果及び考察

測定結果から算出した拡散係数を表5.2にまとめた。No.1及びNo.2はトレーサ核種の拡散方向を区別したものであるが、いずれの場合にも方向の差異による拡散係数への影響は見られず、充填した緩衝材中で均質な拡散現象が生じていたことが示されている。

以下、求めた拡散係数について、次の4つの観点から検討を行う。

- (1) 充填密度との相関
- (2) 核種の水分子交換速度との相関
- (3) 核種の分配係数との相関
- (4) 空隙水のイオン種とイオン強度の影響

Table 5.1 Experimental Condition of Nuclide Diffusion Test

試験核種	$^{60}\text{Co}$		$^{63}\text{Ni}$		$^{85}\text{Sr}$	
核種塗布量 ( $\mu\text{Ci}$ )	0.05		0.05		0.05	
試験セル容量 ( $\text{cm}^3$ )	6.28 × 2 ケ		6.28 × 2 ケ		6.28 × 2 ケ	
充填密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	試験	0.7	試験	0.7	試験	0.7
浸漬液 pH		4.95		4.95		4.95
NaCl 濃度	試験	$5.9 \times 10^{-2} \text{M}$	試験	$5.9 \times 10^{-2} \text{M}$	試験	$5.9 \times 10^{-2} \text{M}$
MgSO <sub>4</sub> 濃度	No. ⑦	$5.6 \times 10^{-2} \text{M}$	No. ⑪	$5.6 \times 10^{-2} \text{M}$	No. ⑮	$5.6 \times 10^{-2} \text{M}$
拡散時間 (hr)		184		189		184
充填密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	試験	1.0	試験	1.0	試験	1.0
浸漬液 pH		4.85		4.85		4.85
NaCl 濃度	試験	$6.8 \times 10^{-2} \text{M}$	試験	$6.8 \times 10^{-2} \text{M}$	試験	$6.8 \times 10^{-2} \text{M}$
MgSO <sub>4</sub> 濃度	No. ⑧	$6.4 \times 10^{-2} \text{M}$	No. ⑫	$6.4 \times 10^{-2} \text{M}$	No. ⑯	$6.4 \times 10^{-2} \text{M}$
拡散時間 ( $\text{cm}^3$ )		185		190		185
充填密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	試験	1.3	試験	1.3	試験	1.3
浸漬液 pH		4.67		4.76		4.76
NaCl 濃度	試験	$7.6 \times 10^{-2} \text{M}$	試験	$7.6 \times 10^{-2} \text{M}$	試験	$7.6 \times 10^{-2} \text{M}$
MgSO <sub>4</sub> 濃度	No. ⑨	$7.2 \times 10^{-2} \text{M}$	No. ⑬	$7.2 \times 10^{-2} \text{M}$	No. ⑰	$7.2 \times 10^{-2} \text{M}$
拡散時間 (hr)		186		191		186
充填密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	試験	1.6	試験	1.6	試験	1.6
浸漬液 pH		4.67		4.67		4.67
NaCl 濃度	試験	$8.6 \times 10^{-2} \text{M}$	試験	$8.6 \times 10^{-2} \text{M}$	試験	$8.6 \times 10^{-2} \text{M}$
MgSO <sub>4</sub> 濃度	No. ⑩	$8.1 \times 10^{-2} \text{M}$	No. ⑭	$8.1 \times 10^{-2} \text{M}$	No. ⑱	$8.1 \times 10^{-2} \text{M}$
拡散時間 (hr)		187		192		187
充填密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	—	—	—	—	試験	0.7
浸漬液 pH					No.	4.95
KCl 濃度					No. ⑲	$1 \text{M}$
拡散時間 (hr)						187
充填密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	—	—	—	—	試験	0.7
浸漬液 pH					No.	4.95
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 濃度					No. ⑳	$1 \text{M}$
拡散時間 (hr)						189

(注) 試料 (ミズカエース #10) 1 g に対して試験No.⑲は KCl を 7.9mg, 試験No.⑳は Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を 150mg 混合充填した。

Table 5.2 Apparent Diffusivities of Tracer Nuclides

Tracer NUclide	Dry Densiy (g/cm <sup>3</sup> )	Apparent Diffusivity (cm <sup>2</sup> /s)			Comments
		No. 1	No. 2	Average	
Ni-63	0.7	$9.63 \times 10^{-7}$	$6.39 \times 10^{-7}$	$8.0 \times 10^{-7}$	液性は浸出試験 結果を元に決定 した。
	1.0	$5.17 \times 10^{-7}$	$4.94 \times 10^{-7}$	$5.1 \times 10^{-7}$	
	1.3	$2.50 \times 10^{-7}$	$2.56 \times 10^{-7}$	$2.5 \times 10^{-7}$	
	1.6	$1.82 \times 10^{-7}$	$1.92 \times 10^{-7}$	$1.9 \times 10^{-7}$	
Co-63	0.7	$9.23 \times 10^{-6}$	$2.04 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-6}$	同 上
	1.0	$5.44 \times 10^{-7}$	$4.59 \times 10^{-7}$	$5.0 \times 10^{-7}$	
	1.3	$2.44 \times 10^{-7}$	$2.60 \times 10^{-7}$	$2.5 \times 10^{-7}$	
	1.6	$1.87 \times 10^{-7}$	$1.81 \times 10^{-7}$	$1.8 \times 10^{-7}$	
Sr-85	0.7	$1.08 \times 10^{-6}$	$1.02 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-6}$	同 上
	1.0	$5.91 \times 10^{-7}$	$4.31 \times 10^{-7}$	$5.1 \times 10^{-7}$	
	1.3	$2.65 \times 10^{-7}$	$2.41 \times 10^{-7}$	$2.5 \times 10^{-7}$	
	1.6	$1.59 \times 10^{-7}$	$1.51 \times 10^{-7}$	$1.6 \times 10^{-7}$	
	0.7	$8.61 \times 10^{-5}$	$4.36 \times 10^{-6}$	$4.5 \times 10^{-5}$	KCl 1M 添加
0.7	$1.76 \times 10^{-6}$	$1.81 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-6}$	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M 添加	

## (1) 充填密度との相関

充填密度と拡散係数（平均）の対数値との間には、良好な相関関係が得られており、拡散係数が充填密度と定量的な関係にあることが分かる。すなわち、充填密度が高いほど拡散係数は低くなり、拡散係数の対数値と充填密度に間に比例関係がある。

## (2) 核種の水分子交換速度定数との相関

水和の指標として水分子交換速度定数を用いた場合、拡散係数（平均）との間に一様な関係は認められない。もともと測定された拡散係数は、核種の相違により値が変化しておらず、このため水分子交換速度定数を含む核種の実性を示す諸パラメータはいずれも拡散係数と相関関係を示さないこととなる。より微妙な拡散係数の相違には影響する可能性はあるが、性能評価において緩衝材中の核種の移行を評価する際に要求される精度と比較すると、考慮する必要は少ない可能性がある。

## (3) 核種の分配係数との相関

ここでの試験条件では、バッチの  $K_d$  は、固液比によらず一定の値をとるという結果が得られた。平均値をとり、線型吸着平衡を仮定して  $R_f$  を次式で計算した。

$$R_f = 1 + \frac{\rho}{\varepsilon} K_d$$

このようにして得られた  $R_f$  は、線型吸着の前提が正しければ、TH0 の拡散係数との比較から得られる  $R_f$  と一致することが期待できる。両者の相関を図5.1 に示した。各ポイントは原点を通らず、バッチからの  $R_f$  よりも、TH0 の  $R_f$  がいくぶん大きな値を持つ傾向が見られる。これは、カラム内での拡散は分配係数と空隙率から予想されるものよりも遅いことを示している。TH0 の拡散がカラム内で加速されたり、カラム内での分配係数がサスペンション状態における値よりも大きくなることは、考えにくいので、空隙率の設定がこの原因である可能性が高い。すなわち、カラム内において実際に核種が移行する有効空隙は見掛けの空隙よりも小さくなっていると考えれば、線形吸着の仮定を保存することができる。図では各ポイントに大きなバラツキがあるが、大局的に見ると、バッチ実験での  $K_d$  から計算した  $R_f$  と、TH0 の拡散係数から得た  $R_f$  との間には、相関があると見ることが出来る。すなわち、今回の試験のように比較的塩強度が高く、それゆえ収着量が大きくない場合には、核種の遅延は線型吸着平衡によって説明することができる可能性がある。ただし、核種の移行が見掛けの空隙よりも狭い領域で行われていることを考慮することが必要である。このことは、空隙をポアのネットワークとしてとらえる有効空隙モデル

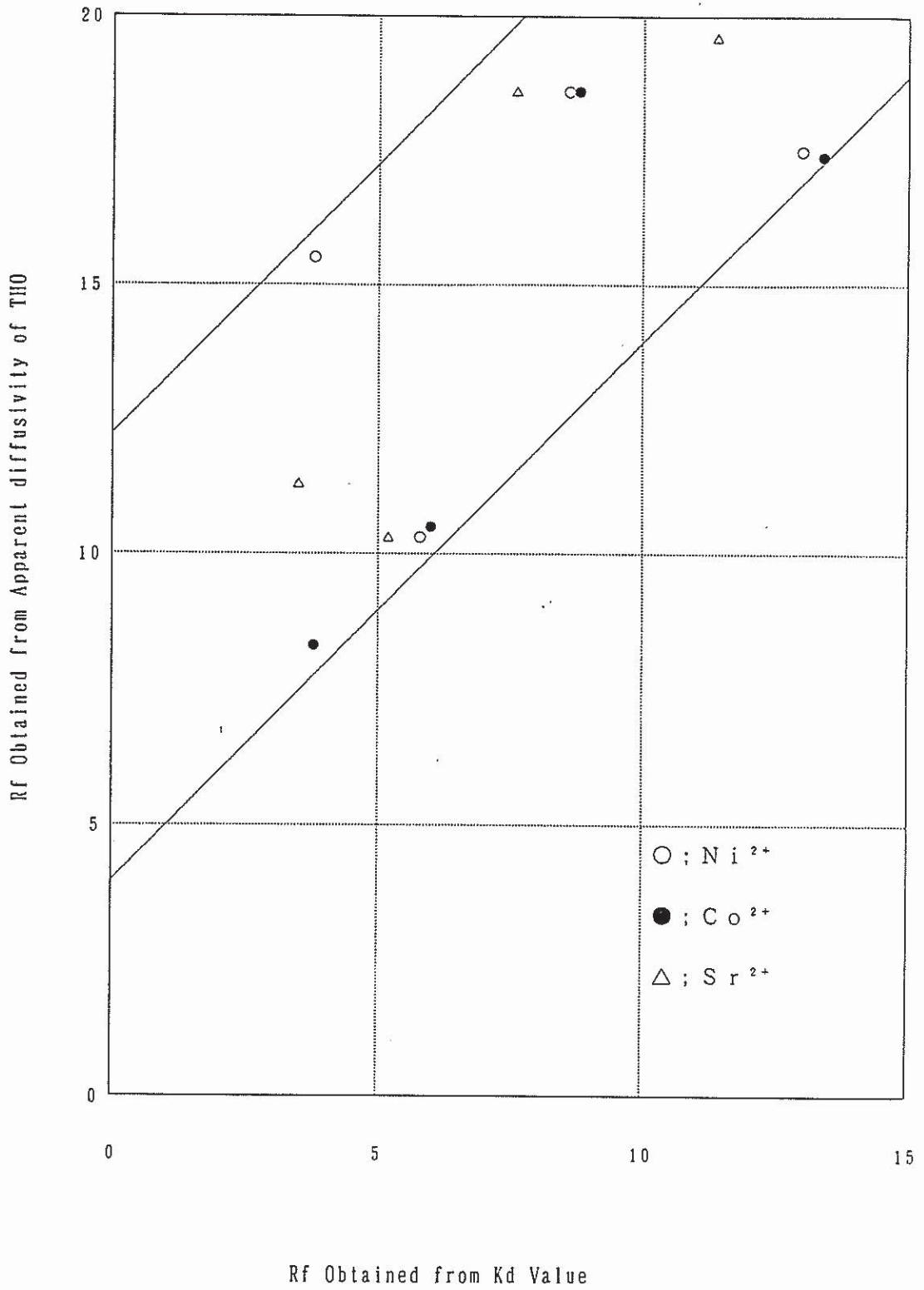


Fig. 5.1 Correlation of Rf Obtained from Kd Value and from Apparent Diffusivity of THO

と概念的に一致する部分がある。

今後は、収着性の高い核種に対しても、同様の吸着によるメカニズムを考えることができるかを確認することが必要である。

#### (4) 空隙水のイオン種とイオン強度の影響

KClとNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>をそれぞれ添加した系では、比較的明瞭に拡散係数に違いが現れている。定性的には、THOの拡散係数の場合と同様に、KClは解離してイオンになっても水の構造に与える影響はすくないが、一方のNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は構造形成的であるという水の易動度そのものが変化した効果に加え、Sr<sup>2+</sup>とK<sup>+</sup>あるいは、Sr<sup>2+</sup>とNa<sup>+</sup>との間の吸着反応の選択性の違いが反映されていると考えられる。

すなわち、アルカリイオンにおいて一般に観察される吸着選択性の順列、



に従ってK<sup>+</sup>の方がNa<sup>+</sup>よりも吸着サイトに安定に存在するため、Srの吸着が、K<sup>+</sup> richな液中においては起こり難くなる。このため、THOでの同様の実験よりもNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系においてさらに拡散係数の減少が大きくなったものと考えられる。

## 第6章 まとめ

今年度の研究で得られた結果を、各章ごとに以下にまとめる。

## 1. 核種移行媒体としての圧密ベントナイトの特性

(1) モンモリロナイト-水界面における相互作用に関して、ある程度確立していると考えられる取り扱い方法には、

- ・電気二重層理論
- ・Low が提案している現象論

の2つがある。

電気二重層理論からは、以下の事項が導かれる。

- ①  $\tau \sim 0$  であり、Shear 面とOHPは極めて接近している。
- ② カオリナイト、モンモリロナイト、イライトでは、粘土の種類によらず、 $\Psi \delta$  はほぼ一定である。(  $\sim -60\text{mV}$  )
- ③  $\sigma \delta$  は溶液の濃度とともに増加する。
- ④  $\sigma \delta / \sigma_0 \ll 1$  であり、拡散層に存在するイオンの数は少ない。

Low の現象論では、粘土表面に吸着した水の特性（膨潤能、比熱、圧縮率、O-D伸縮吸収バンドの強度等）が、平均的な水膜の厚さ  $t$  により、次式の形で整理される。

$$J_i / J_0 = \exp(k_i / \rho_w t)$$

(2) 微視的緩衝材中核種移行モデルには、有効間隙分布モデルと二重拡散モデルがある。

後者の方が、より微視的現象・構造を含めたモデル化を行っているが、その分パラメータ値の設定が困難になっている。

(3) フリーズドライによる空隙構造観察のための手法は確立した。

観察されるポアが物質移行の経路となっていることの確認及び、多くのポアを観察し、それから統計的属性を決定することが今後の課題である。



## 2. 空隙水の化学的環境

(1) 圧密ベントナイトの空隙水の化学成分を低固液比での測定値から外挿によって推測する際には、ベントナイトとイオンとの相互作用を考慮することが必要である。但し、平衡になるpHの変化は、まだ十分説明することができない。

(2) 推測した圧密ベントナイト空隙水中での、Amの化学形は、固相は $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ であり、液相は、低pHでは $\text{Am}^{3+}$ 、高pHでは $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ が支配する。

なお、値は、使用するデータベースによって、大きく異なる。

## 3. 緩衝材中の水の自己拡散

電気二重層の形成による粘性変化よりも、物理的な拡散経路の変化の方が、水の自己拡散に大きな影響を与える。

今回使用した粘土では、形状因子は次式で計算される。

$$F = 1 + a \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \quad a \text{ は、 } 3 \text{ 程度の定数}$$

共存イオンが水の自己拡散に与える影響は、それ程大きくない。性能評価においては考慮する必要はないと考えられる。

## 4. モデル核種の移行

使用した核種の吸着が大きくなかったため、水和の影響は、明瞭には現れなかった。

バッチ実験での $K_d$ から得られた $R_f$ と、THOの拡散係数から得られた $R_f$ を比較し、吸着が少ない系においては、有効空隙の考え方を導入すれば、線型吸着が成立する可能性があることが示された。今後、吸着性の大きい核種でも線型吸着が成立することを確認するために、データをとる必要がある。