

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

(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)

1989年 3月

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

Co^{2+} , Ni^{2+} , 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

MARCH, 1989

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 Co^{2+} , Ni^{2+} and 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	5
第2章	核種移行媒体としての圧密ベントナイトの特性	9
2.1	モンモリロナイト粒子-水界面における相互作用	9
2.1.1	粘土の電気二重層の性質	9
2.1.2	粘土粒子表面近傍の水の性質	19
2.1.3	膨潤	26
2.1.4	粘土に吸着した水の構造	35
2.2	微視的緩衝材中核種移行モデル	39
2.2.1	有効空隙分布モデル	39
2.2.2	二重拡散モデル	43
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	49
2.3.1	条件設定	49
2.3.2	結果	51
第3章	空隙水の化学的環境	77
3.1	試験の目的と概要	77
3.2	試験方法	78
3.3	分析結果	85
3.4	PHREEQE計算	94
3.5	ベントナイト空隙水中のAmの化学形の推定	103
第4章	緩衝材中の水の自己拡散	113
4.1	試験の目的	113
4.2	試験方法	113

4. 2. 1	試験条件	113
4. 2. 2	試験操作及び装置	115
4. 3	結果	122
4. 4	考察	129
第 5 章	モデル核種の移行	135
5. 1	試験の目的	135
5. 2	モデル核種の選定	135
5. 3	試験方法	139
5. 3. 1	試験条件	139
5. 3. 2	試験操作	142
5. 4	結果と考察	144
5. 4. 1	分配係数測定試験	144
5. 4. 2	拡散係数測定試験	150
第 6 章	まとめ	171
参考文献		173

目次

Fig. 1.1	Approach to Develop Process Model to Predict Nuclide Behavior in Buffer Material	4
Fig. 1.2	Schematic Flow of This Study	7
Fig. 2.1.1	Schematics of Montmorillonite Structure	10
Fig. 2.1.2	Illustration of Concepts Underlying the Poisson Equation	12
Fig. 2.1.3	Illustration of Concepts Underlying the Boltzmann Equation	13
Fig. 2.1.4	Model of the Electrical Double Layer of Clay	15
Fig. 2.1.5	Relation between $\ln \tanh (ve\zeta/4kT)$ and κ for Na-Kaolinite	17
Fig. 2.1.6	Relation between $\ln \tanh (ve\zeta/4kT)$ and κ for Na-Montmorillonite	18
Fig. 2.1.7	Relation between Vex and $2/\kappa$ for Na-Montmorillonite	20
Fig. 2.1.8	Relation between $\sigma \delta$ and $\phi \delta$ for Clays at Three Electrolyte Concentration	21
Fig. 2.1.9	Relation between J_1/J_1^0 and m_w/m_c for Four Different Properties of the Water Mixed with Na-Montmorillonite	24
Fig. 2.1.10	The Effect of S on βe and on $\beta \varepsilon$	25
Fig. 2.1.11	The Dependence of ε and $(\partial \phi / \partial T)_P$ on t	27
Fig. 2.1.12	Theoretical and Observed Relations between Π and λ when $N=10^{-4}$	29
Fig. 2.1.13	Relation between $\ln (\Pi+1)$ and $1/\lambda$ for Three Na-Montmorillonit	30
Fig. 2.1.14	Relation between $\ln (\Pi+1)$ and m_w/m_c for Four Na-saturated Clay Minerals	32
Fig. 2.1.15	Relation between $\ln (\Pi+1)$ and $\ln (\varepsilon / \varepsilon_0)$ for Five Different Na-Smectite	34
Fig. 2.1.16	Time Scales for Methods Used to Study the Molecular Structure of Liquid Water	36

Fig. 2.1.17	The D Structure of Water in the Interlayers of the One-layer Hydrate of M^+ -Montmorillonite (M=Li, Na, K, etc.)	38
Fig. 2.2.1	Generalized Microstructural Pattern of Compacted Bentonite	41
Fig. 2.2.2	Development of Surface Water with Increasing Initial Water Content Increasing Conversion of Interstitial Water to Surface Water	46
Fig. 2.3.1	Sample Preparation and Influencing Factors for Buffer Micro-structure Observation	50
Fig. 3.2.1	Flow Sheet of Solid Solution Separation Experiment	79
Fig. 3.2.2	Flow Sheet of Leaching Experiment	84
Fig. 3.3.1	Relation between Concentration of Cations and Mw/Mc for Kunipia-F	87
Fig. 3.3.2	Relation between Concentration of Anions and Mw/Mc for Kunipia-F	88
Fig. 3.3.3	Relation between Concentration of Cations and Mw/Mc for Mizukaesu#10	89
Fig. 3.3.4	Relation between Concentration of Anions and Mw/Mc for Mizukaesu#10	90
Fig. 3.3.5	Measured pH in Different Water-Clay Ratios	91
Fig. 3.3.6	Total Cation and Total Anion Concentration at Different Water-Kunipia Ratio	92
Fig. 3.3.7	Total Cation and Total Anion Concentration at Different Water-Mizukaesu Ratio	93
Fig. 3.4.1	Measured and Calculated pH vs. Eh	97
Fig. 3.4.2	Measured and Calculated Cation Concentration. In the Calculation Air Equilibrium is Assumed	98
Fig. 3.4.3	Measured and Calculated Cation Concentration. In the Calculation Assuming that Total CO_2 is Fed only from Clay	100
Fig. 3.4.4	Conceptual Illustration of pH Dependence of Total Cation Concentration	102

Fig. 3.5.1	Americium Speciation in CO ₂ -Free Distilled Water	104
Fig. 3.5.2	Americium Speciation in Distilled Water Equilibrated with air ..	105
Fig. 3.5.3	Americium Speciation in Bentonite Pore Water with the Composition Estimated from Analysis of Dilute Suspension Referring Thermochemical Data Measured by Silva	109
Fig. 3.5.4	Americium Speciation in Bentonite Pore Water with the Composition Estimated from Analysis of Dilute Suspension Referring Thermochemical Data Measured by Rai	110
Fig. 3.5.5	Americium Speciation in Bentonite Pore Water with the Composition Estimated from Analysis of Dilute Suspension Referring Thermochemical Data Compiled by Allard	111
Fig. 3.5.6	Americium Speciation in Bentonite Pore Water with the Composition Estimated from Analysis of Dilute Suspension Referring Thermochemical Data Compiled in NUREG/CR-4864	112
Fig. 4.2.1	Apparatus for Compaction of Powdered Material	115
Fig. 4.2.2	Apparatus for Saturating Sample with Water	116
Fig. 4.2.3	Apparatus for Diffusion Test	117
Fig. 4.2.4	Apparatus for Cutting Sample into Slices after Diffusion Test ..	118
Fig. 4.3.1	Regression of measured ³ H ⁺ Concentration (Dry Density : 0.7 g/cm ³)	123
Fig. 4.3.2	Regression of measured ³ H ⁺ Concentration (Dry Density : 1.0 g/cm ³)	124
Fig. 4.3.3	Regression of measured ³ H ⁺ Concentration (Dry Density : 1.3 g/cm ³)	125
Fig. 4.3.4	Regression of measured ³ H ⁺ Concentration (Dry Density : 1.5 g/cm ³)	126
Fig. 4.3.5	Regression of measured ³ H ⁺ Concentration (Dry Density : 0.7 g/cm ³ , Pore Water :KCl 1M)	127
Fig. 4.3.6	Regression of measured ³ H ⁺ Concentration (Dry Density : 0.7 g/cm ³ , Pore Water :Na ₂ SO ₄ 1M)	128

Fig. 5.2.1	Rate Constants of Water Molecule Substitution for Various Metal Ions	138
Fig. 5.4.1	Water-Clay Ratio Dependence of Distribution Coefficient of Ni^{2+} and pH Value of Supernatant Solution	144
Fig. 5.4.2	Regression of measured $^{63}Ni^{2+}$ Concentration (Dry Density :0.7 g/cm ³)	152
Fig. 5.4.3	Regression of measured $^{63}Ni^{2+}$ Concentration (Dry Density :1.0 g/cm ³)	153
Fig. 5.4.4	Regression of measured $^{63}Ni^{2+}$ Concentration (Dry Density :1.3 g/cm ³)	154
Fig. 5.4.5	Regression of measured $^{63}Ni^{2+}$ Concentration (Dry Density :1.5 g/cm ³)	155
Fig. 5.4.6	Regression of measured $^{60}Co^{2+}$ Concentration (Dry Density :0.7 g/cm ³)	156
Fig. 5.4.7	Regression of measured $^{60}Co^{2+}$ Concentration (Dry Density :1.0 g/cm ³)	157
Fig. 5.4.8	Regression of measured $^{60}Co^{2+}$ Concentration (Dry Density :1.3 g/cm ³)	158
Fig. 5.4.9	Regression of measured $^{60}Co^{2+}$ Concentration (Dry Density :1.5 g/cm ³)	159
Fig. 5.4.10	Regression of measured $^{85}Sr^{2+}$ Concentration (Dry Density :0.7 g/cm ³)	160
Fig. 5.4.11	Regression of measured $^{85}Sr^{2+}$ Concentration (Dry Density :1.0 g/cm ³)	161
Fig. 5.4.12	Regression of measured $^{85}Sr^{2+}$ Concentration (Dry Density :1.3 g/cm ³)	162
Fig. 5.4.13	Regression of measured $^{85}Sr^{2+}$ Concentration (Dry Density :1.5 g/cm ³)	163
Fig. 5.4.14	Regression of measured $^{85}Sr^{2+}$ Concentration (Dry Density :0.7 g/cm ³ , Pore Water : KCl 1M)	164

Fig. 5.4.15	Regression of measured $^{85}\text{Sr}^{2+}$ Concentration (Dry Density :0.7 g/cm ³ , Pore Water : Na ₂ SO ₄ 1M)	165
Fig. 5.4.16	Relation between Log (Diffusivity) and Dry Density of Colum	167
Fig. 5.4.17	Relation between Log (Diffusivity) and Rate Constant of Water Molecule Substitution	169
Fig. 5.4.18	Correlation of Rf Obtained from Kd Value and from Apparent Diffusivity of THO	170

表目次

Table 1.1	Factors and Parameters Influencing Nuclide Migration in Buffer Material	6
Table 2.1.1	Representative Values of $\phi \delta$, $\sigma \delta$, τ , and $\sigma \delta / \sigma_0$ for Na-saturated Kaolinite, Montmorillonite, and Illite	22
Table 2.2.1	Average Clay Gel Densities in External Pores of Different Size ..	42
Table 2.2.2	Measured Apparent Diffusivities	43
Table 2.2.3	Interpretation of Apparent Diffusivities from Different Test Method with Double Diffusivity Model Theory	48
Table 2.3-1	List of SEM Photograph of Clay Micro-structure	52
Table 3.2.1	Results of Solid Solution Separation Experiment	80
Table 3.2.2	Chemical Composition Measured from Supernatant Separated from Bentonite Suspension	82
Table 3.2.3	Sample Characteristics of Leaching Experiment	82
Table 3.2.4	Measurement Items, Techniques and Instruments	83
Table 3.3.1	Chemical Composition Measured for Supernatant Separated from Bentonite Suspension	86
Table 3.4.1	Estimated Composition in the Bentonite Pore Water with the Composition Estimated from the Analysis of Dilute Suspension	94
Table 3.4.2	Ion Speciation in Supernatant Estimated Using PHREEQE	95
Table 3.5.1	Solubility Products and Stability Constants of Am (III)	108
Table 4.2.1	Characteristics of Column Used in THO Diffusion Experiment	114
Table 4.3.1	Trium Diffusion Coefficients in Buffer Materials	122
Table 4.4.1	Formation Factors for Columns Used in THO Diffusion Experiment	129
Table 4.4.2	Normalized Viscosity Change of Bentonite Pore Water	132
Table 4.4.3	Estimated Retardation Factor of THO in Bentonite Column	132
Table 4.4.4	Estimated Diffusivity of THO in Bentonite Column	133
Table 4.4.5	Relative Variation of THO Diffusivity	133

Table 4.4.6	Estimation of "a" Value	134
Table 5.2.1	Tracer Nuclides Used in the Experiment	138
Table 5.3.1	Experimental Condition of Batch Sorption Test to Examine the Effect of Solid-Water Mass Ratio on Kd	140
Table 5.3.2	Experimental Condition of Batch Sorption Test to Examine the Effect of Nuclide Concentration on Kd	140
Table 5.3.3	Experimental Condition of Nuclide Diffusion Test	141
Table 5.4.1	Distribution Coefficient of $^{63}\text{Ni}^{2+}$ in Various Clay-Water Ratio	145
Table 5.4.2	Distribution Coefficient of $^{63}\text{Ni}^{2+}$ in Various Ni^{2+} Concentration	147
Table 5.4.3	Distribution Coefficient of $^{60}\text{Co}^{2+}$ in Various Co^{2+} Concentration	148
Table 5.4.4	Distribution Coefficient of $^{85}\text{Sr}^{2+}$ in Various Sr^{2+} Concentration	149
Table 5.4.5	Apparent Diffusivities of Tracer Nuclides	151

第1章 研究の目的と背景

1.1 基礎的現象解明の必要性

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ことが考えられる。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。

その理由の一つとして、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。

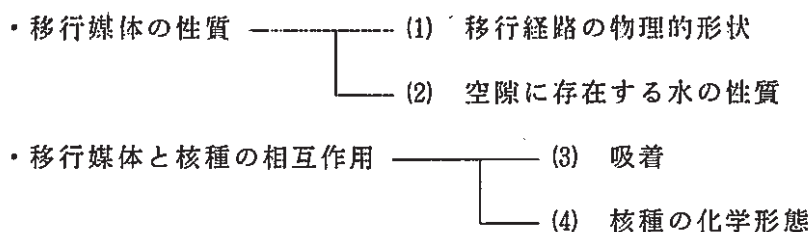
もう一つの理由として、核種移行に影響を与えると考えられる処分環境が不明であることが挙げられる。このことは、データやパラメータの値として想定すべきものは或る変動幅を持ったものとなるため、そのようなデータセットを機械的に完備しようとするれば膨大な作業が必要となり、適切な値の設定を困難なものにしている。

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、先ず、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のようなになる。

(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、核種の種類特性では電荷、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。

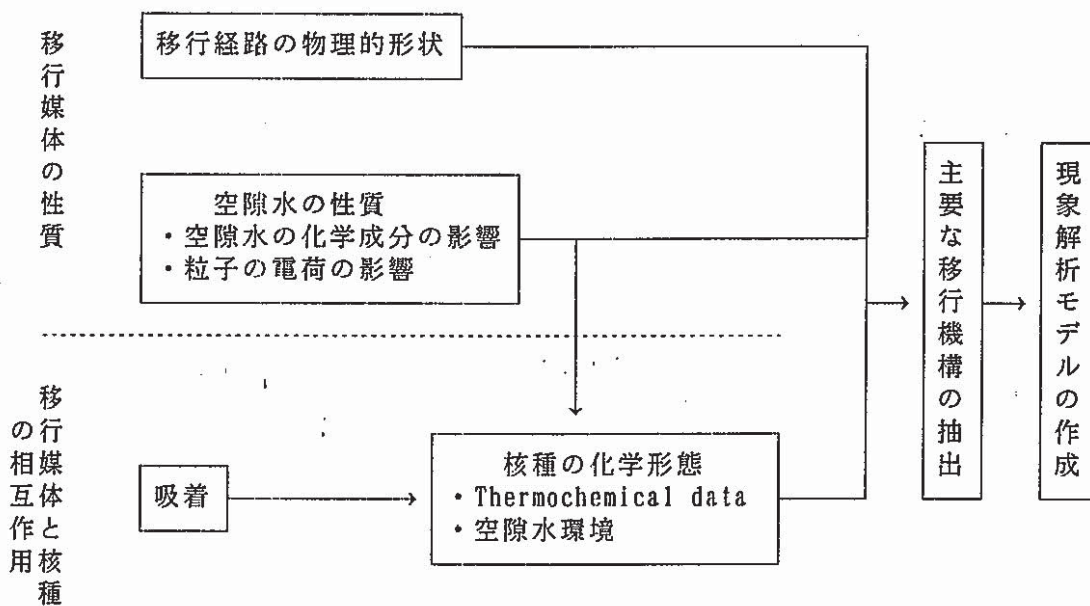
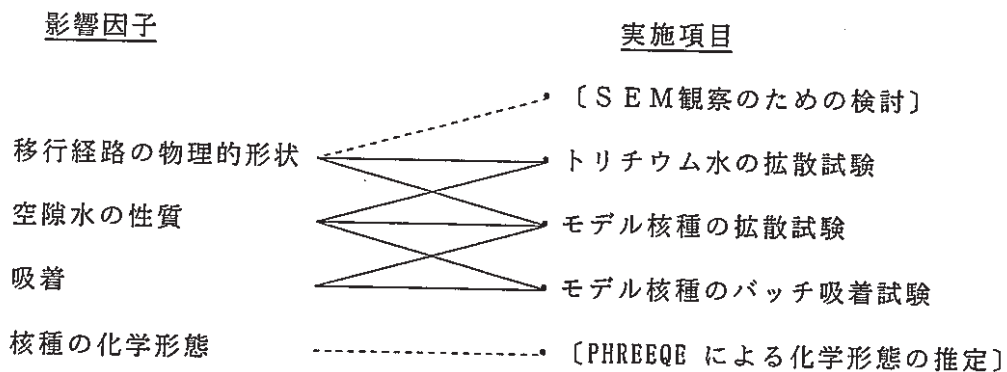


Fig. 1.1 Approach to develop process model to predict nuclide behavior in buffer material

1.3 今年度の検討内容

前節に挙げた影響因子とパラメータとの関連を表1.1 に示す。内部変数である状態パラメータとそれを制御する外部パラメータの間には、1対1の対応はない。特に、空隙水の化学組成は全ての状態パラメータに関与している。このように、実際の試験では各影響因子を分離することは困難であるため、検討実施項目と検討の対象とした影響因子との関連は、次のようになる。かっこ付きの実施項目は、予備的検討として行ったものである。



各実施項目の内容は、以下の通りである。

(1) トリチウム水の拡散試験

トリチウム水を用いてベントナイト中の水の拡散係数の測定を行い、水の拡散移行における充填密度と空隙水の組成の影響について検討を行った。

(2) モデル核種の拡散試験

モデル核種として、水和の影響（具体的には、配位水分子交換速度）に着目し、 $^{63}\text{Ni}^{2+}$ 、 $^{60}\text{Co}^{2+}$ 、 $^{85}\text{Sr}^{2+}$ を用いた。カラム側パラメータとしては、充填密度及びイオン強度を設定した。これらのパラメータを組み合わせることで緩衝材中の拡散試験を行い、核種の拡散挙動に対する水和、充填密度、空隙水中のイオン強度の影響について検討を行った。

(3) モデル核種のバッチ吸着試験

(2)に記述した拡散試験と同じイオン強度の溶液を作成し、 $^{63}\text{Ni}^{2+}$ 、 $^{60}\text{Co}^{2+}$ 、 $^{85}\text{Sr}^{2+}$ の分配係数の測定を行い、水和とイオン強度の影響について評価を行った。

Table 1.1 Factors and Parameters Influencing Nuclide Migration in Buffer Material

影響因子	状態パラメータ	外部パラメータ
移行経路の 物理的形狀	<ul style="list-style-type: none"> ・ 空隙率 ・ 連続性 ・ 捻じれ率 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 充填密度 ・ ベントナイト粉末の粒度 ・ 空隙水の化学組成
空隙水の性質	<ul style="list-style-type: none"> ・ 水の易動度 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 空隙水の化学組成 <ul style="list-style-type: none"> イオンと水分子との相互作用 電気粘性効果へのイオンの影響 ・ 充填密度 <ul style="list-style-type: none"> 層間距離の違いによる電気粘性効果
吸 着	<ul style="list-style-type: none"> ・ 粒子の表面電位 ・ 核種の特長 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 空隙水の化学組成 ・ 核種の電荷, 水和エネルギー
核種の 化学形態	<ul style="list-style-type: none"> ・ 核種の化学形態 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 核種の形状 ・ 核種の電荷, 水和エネルギー ・ 空隙水の化学組成

さらに、SEM観察のための検討、及びPHREEQEによる化学形態の推定に加え、上記試験に用いた材料の特性評価、すなわち、空隙水中の化学組成推定のための浸出成分の分析を行った。

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。

以上の内容を、第2章以降に記述する。

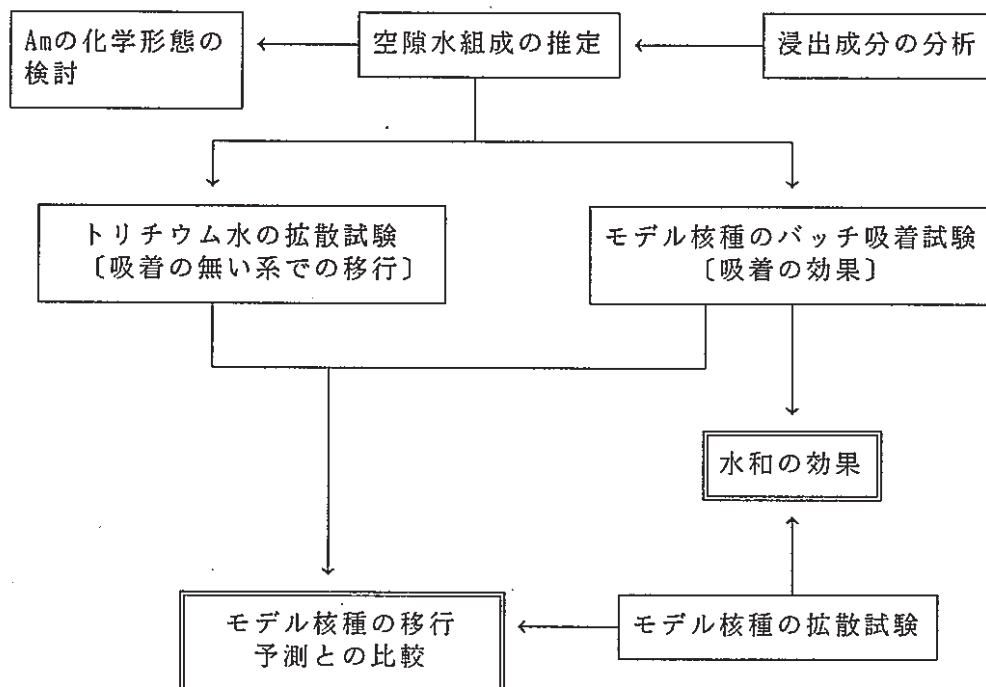


Fig. 1.2 Schematic Flow of This Study

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、水含有量の小さ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大きい環境における相互作用である。前者では、粘土の結晶構造が水に対して大きく影響、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り、後者では、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。ここでは、以上の点を踏まえて次の項目について検討を行った。

- ・粘土の電気二重層の性質
- ・粘土粒子表面近傍の水の性質
- ・膨 潤
- ・粘土に吸着した水の構造

2.1.1 粘土の電気二重層の性質

電気二重層理論の基本となる関係式は Poisson-Boltzmannの式と呼ばれる微分方程式である。Poisson の式は電場内に存在する電荷が電位勾配の変化に対して受ける影響を記述している。一方、Boltzmann の式は力の場内における粒子の分布を記述するものである。

図2.1.1 にモンモリロナイトの結晶構造の模式図を示す。結晶を構成するケイ酸塩層の

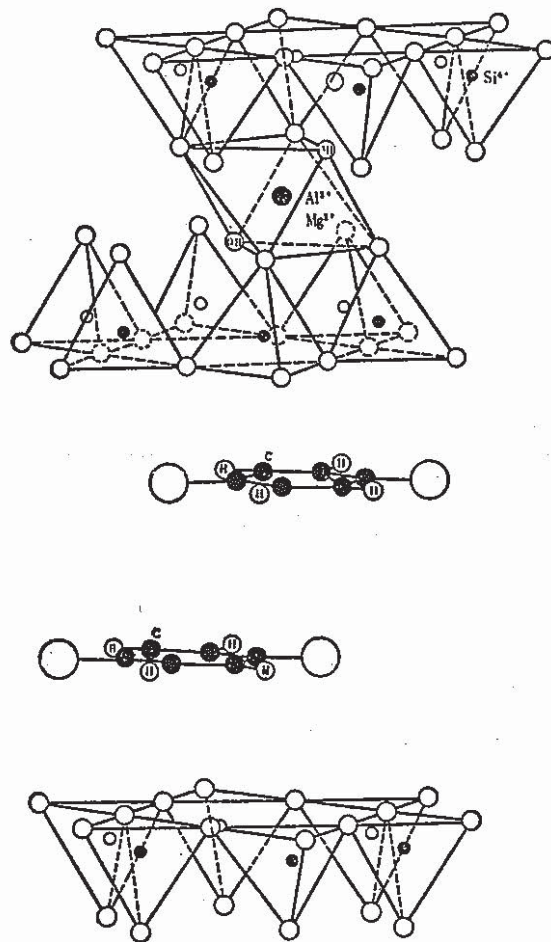


Fig. 2.1.1 Schematics of Montmorillonite Structure

四面体シートにおけるSi/Al置換，八面体シートにおけるAl/MgあるいはFe置換などの同形置換に伴って，結晶格子は過剰の電子を有している。その結果，スメクタイトのケイ酸塩層は全体として負に帯電している。このため，粘土の板状粒子を近似的に，負に帯電したコンデンサー板として考えられることができる。粘土粒子に関係した Poisson式を導く場合，このような考え方に従って，粘土粒子を負に帯電したコンデンサー板とみなし，イオンを点電荷と近似する。仮に図2.1.2 に示すような，粘土粒子の電場内に存在する無限小の平行六面体の存在を考える。この六面体は単位面積の各面を持ち，粘土粒子表面から電場の方向に dx だけ離れて存在する。この平行六面体の内部には過剰の陽イオンが存在するので，電磁気学における力線を考えた場合，図2.1.2 に示すように右側の面へ入る力線の数より左側の面から粘土粒子へ出る力線の数の方が多いたことがわかる。

全体の電荷密度を ρ とすると，その力線の数の差は $4\pi\rho dx$ である。また，この差は六面体の両面での電場の強さ ξ の差と同じであるから，

$$(d\xi/dx) dx = 4\pi\rho dx$$

と表せる。ここで Ψ を静電ポテンシャルとすると $\xi = -d\Psi/dx$ であるから，

$$\begin{aligned} - (d\xi/dx) &= d(d\Psi/dx)/dx \\ &= (d^2\Psi/dx^2) \\ &= -4\pi\rho \end{aligned} \quad (2.1)$$

となる。

真空中を想定する代わりに，誘電率 D をもつある媒体中に存在する場合を考えると，(2.1) 式は，

$$(d^2\Psi/dx^2) = -4\pi\rho/D \quad (2.2)$$

となり，この関係を Poissonの式と呼ぶ。

Boltzmann の式は一般に次のように表される。

$$n/n_0 = \exp[-(E - E_0)/kT] \quad (2.3)$$

n はポテンシャルエネルギーが E であるような場においてその点における粒子の濃度であり， n_0 はポテンシャルエネルギーが E_0 であるような基準となる点における同一粒子の濃度である。 k は Boltzmann 定数， T は絶対温度である。Boltzmann の式を粘土粒子の電場内にあるイオンの分布に対して適用すると $E - E_0 = ve\Psi$ となる (図2.1.3)。

v はイオンの価数， e は電子の荷電である。(2.3) 式は，

$$n/n_0 = \exp(v e \Psi / k T) \quad (2.4)$$

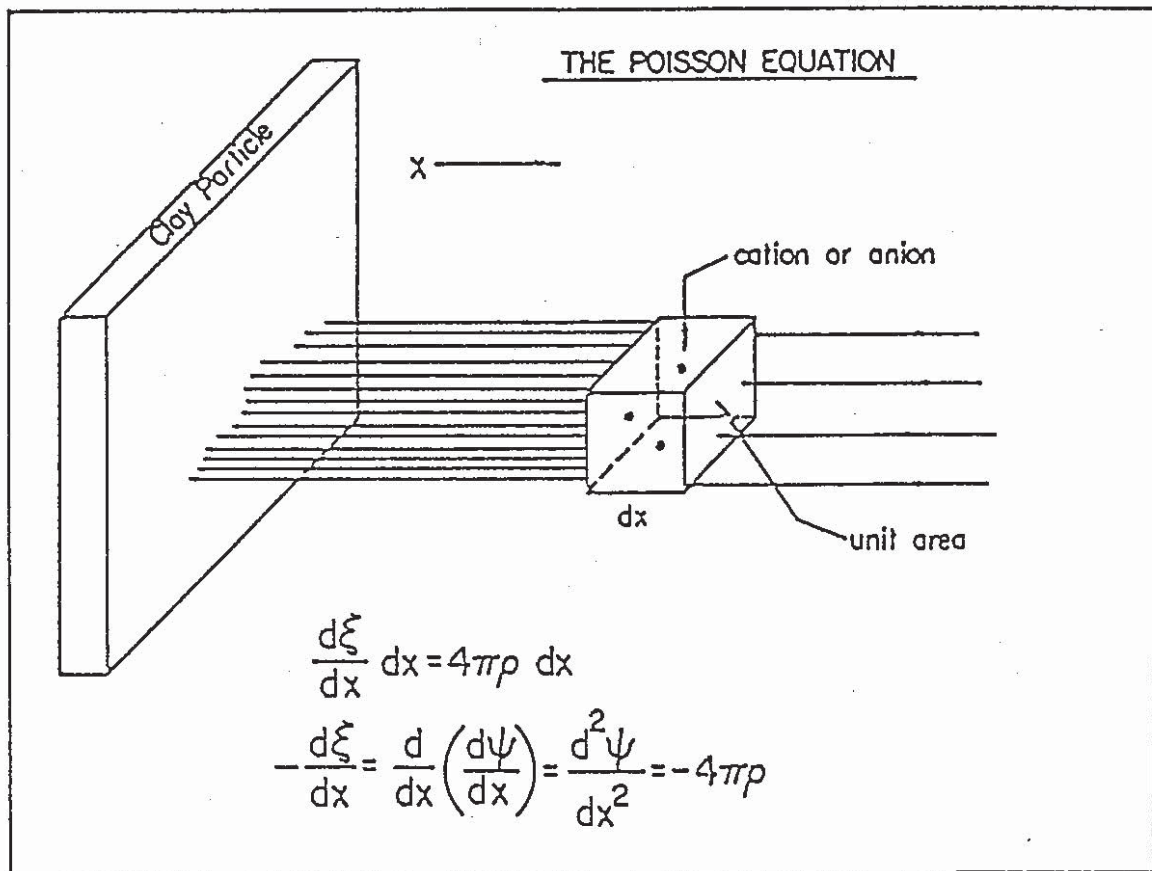


Fig. 2.1.2 Illustration of Concepts Underlying the Poisson Equation

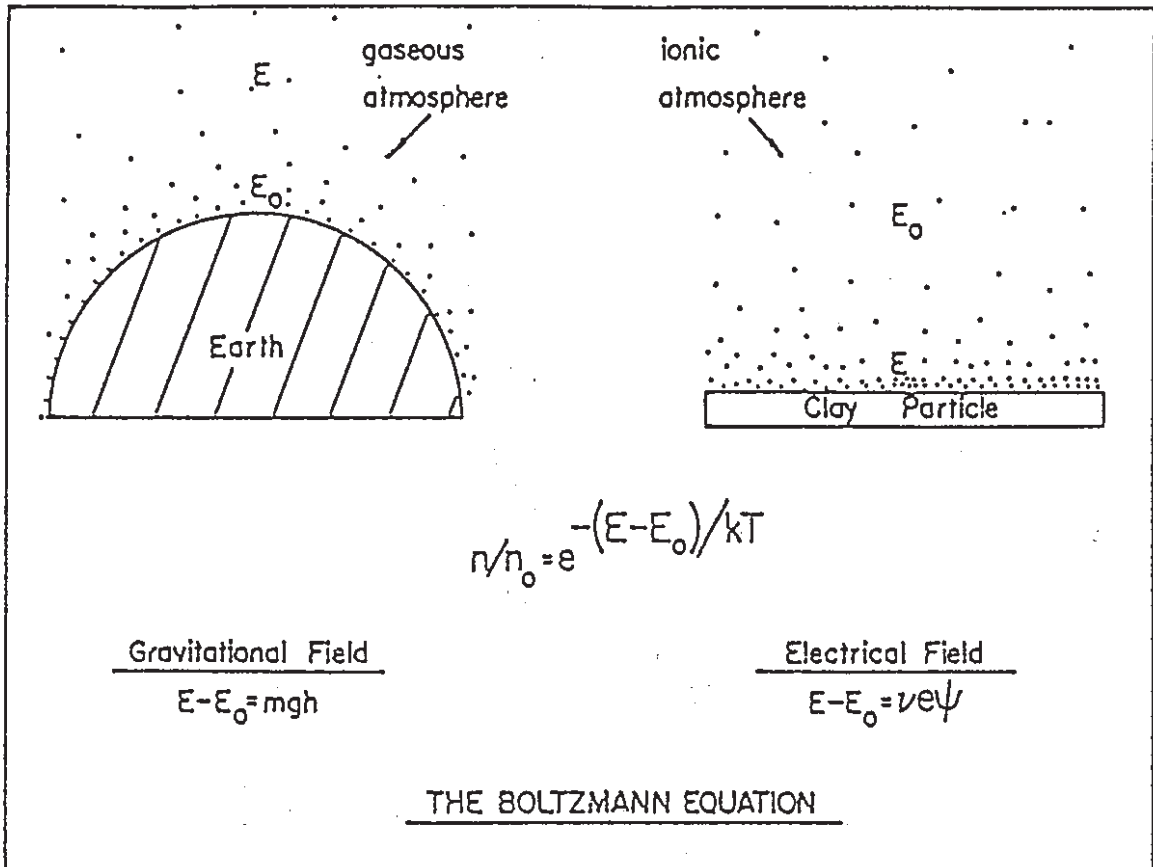


Fig. 2.1.3 Illustration of Concepts Underlying the Boltzmann Equation

ここで $\rho = e \sum v_i n_i$ であるから、(2.2) と (2.4) 式を組合わせて

$$(d^2 \Psi / dx^2) = - \frac{4 \pi e}{D} \sum v_i n_{i0} \exp(-v_i e \Psi / k T) \quad (2.5)$$

が得られる。この関係式を Poisson-Boltzmann の式と呼ぶ。単一对称電解質の場合、(2.5) 式は次のような簡単な関係になる。

$$(d^2 \Psi / dx^2) = \frac{8 \pi e v n_0}{D} \sinh \frac{v e \Psi}{k T} \quad (2.6)$$

電気二重層理論から導かれる関係式はすべて(2.5)あるいは(2.6)式を適当な条件のもとに積分して得られる。

粒子の周りに形成される電気二重層は、図2.1.4に示すように更に2つの層に区分される。それぞれの層を区切る面を粒子側から順に、粘土-水界面、外部 Helmholtz面 (OHP), シェア一面と呼ぶ。OHPと粘土-水界面との間の領域(層)を Stern層と呼び、ここにはイオンが濃集している。シェア一面では粒子と共に動く水とバルクの水との間にシェアが生じている。OHPからバルクの水の方に向かう領域(層)を拡散層と呼ぶ。図2.1.4に示したように、Stern層の厚さを δ , OHPとシェア一面の間の層(拡散層)の厚さを τ とし、各面における静電ポテンシャルを、それぞれ Ψ_0 , Ψ , ξ , また粒子とOHPでの表面電荷密度を σ_0 , σ と表わすこととする。 σ_0 の値は粘土の表面積で CEC (陽イオン交換能) の値を割った値として、直接実験から求めることができる。Stern層ではイオンは粘土表面近傍で、その表面に固定された交換(吸着)サイトの間を、熱振動に伴って移動していると仮定する。また、拡散層内にあるイオンはバルクの溶液内と同様ブラウン運動をしていると仮定する。粘土に電気二重層理論を適用する場合、単純化のために、しばしば Stern層は存在しないと仮定される。すなわち $\delta = 0$ である。これは粘土-水界面はOHPからはじまる拡散層よりも外側のバルク側の部分だけから成ると考えることと同じ意味である。

(2.6) 式を単一粘土粒子の拡散層に適用して、次の境界条件のもとに積分する。

$x = \infty$ のとき

$$d \Psi / dx = 0$$

$x = 0$ のとき (OHP)

$$\Psi = \Psi_0$$

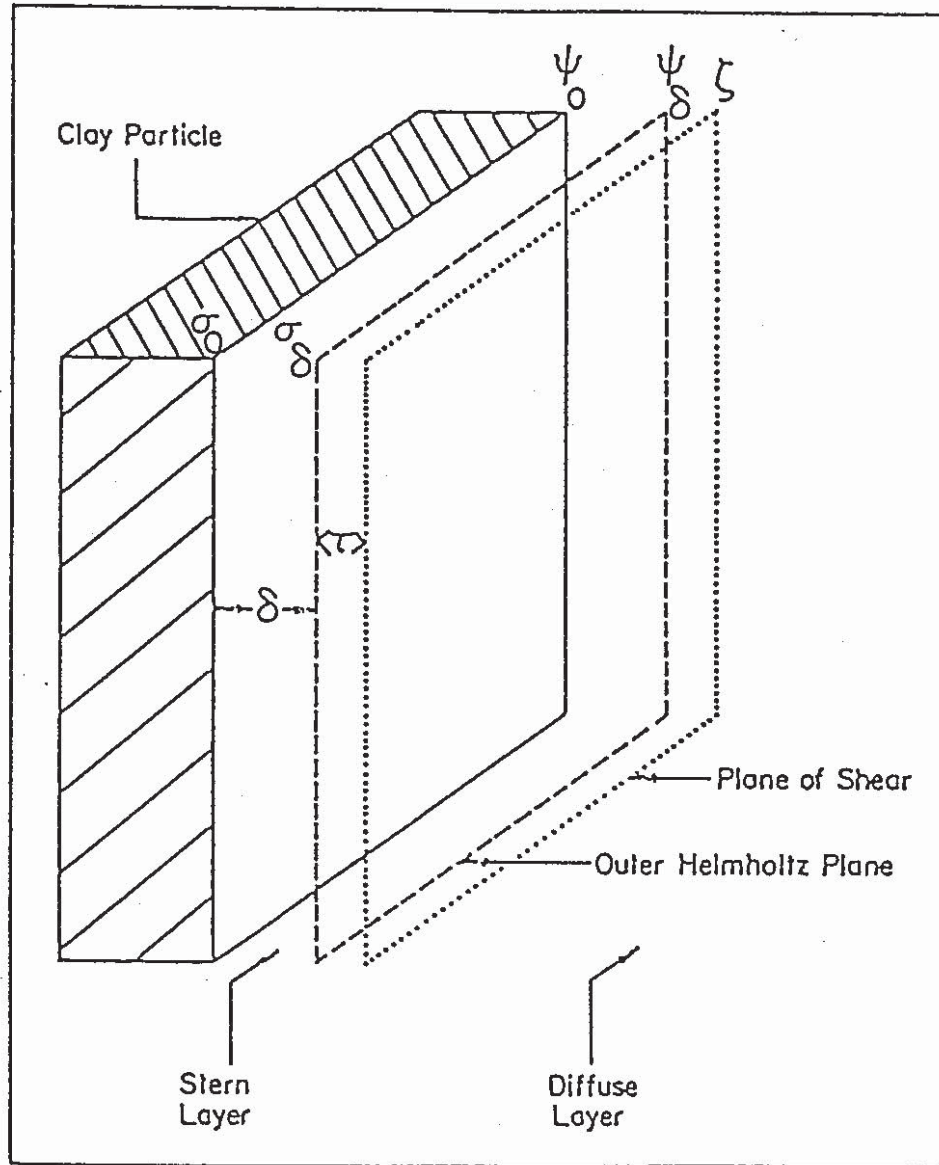


Fig. 2.1.4 Model of the Electrical Double Layer of Clay

このとき、

$$\begin{aligned} & \tanh(v e \Psi / 4 k T) \\ &= \tanh(v e \Psi \delta / 4 k T) \exp(-\kappa x) \\ & \kappa^2 = \frac{8 \pi v^2 e^2 n}{D k T} \end{aligned} \quad (2.7)$$

が得られる。(2.7) 式の対数をシェア一面まで適用すると ($\Psi = \xi$, $x = \tau$),

$$\begin{aligned} & \ln \tanh(v e \xi / 4 k T) \\ &= \ln \tanh(v e \Psi \delta / 4 k T) - \kappa \tau \end{aligned}$$

となる。EversoleとBoardman¹⁾は様々な濃度の電解質溶液中でのガラスの ξ 値を実験的に求めた。その結果を $\ln \tanh(v e \xi / 4 k T)$ と κ の関係でプロットしたところ直線関係が得られた。このことは、電解質濃度に変化しても τ と $\Psi \delta$ は一定であることを示唆している。

HunterとAlexander²⁾はpH=7.4でいろいろな濃度のNaCl溶液中におけるカオリナイトの ξ 値を求めた。その結果を(2.7)式に従ってプロットした時(図2.1.5), 同様に直線関係が得られた。そして $\tau = 3.6 \text{ \AA}$, $\Psi \delta = -55 \text{ mV}$ が得られた。Miller³⁾は、この方法をNa-モンモリロナイトに適用した(図2.1.6)。図2.1.6に示したようにNa-モンモリロナイトでの $-\ln \tanh(v e \xi / 4 k T)$ と κ の関係は傾きが零であった。これは、 $\tau = 0$, $\Psi \delta = \xi$ であることを意味している。つまりモンモリロナイトのOHPは一定の電位(ξ)をもつ面であることを示唆している。図2.1.6に示したように、2つの独立した方法によって決められたNa-ワイオミングモンモリロナイトの $\Psi \delta$ の値は -59.5 と -58.4 mV であった。

$\Psi \delta$ 値は陰イオンが入り込めない体積(anion exclusion volume)の測定からも見積ることができ⁴⁾。粘土粒子による陰イオン吸着量(Γ_-)は、帯電していない粒子の単位面積上に存在するイオン数と実際に存在するイオン数の差である。仮に対称電解質溶液を考えた場合、陰イオン吸着量は次のように表すことができる。

$$\Gamma_- = \int_0^{\infty} (n_0 - n_-) dx \quad (2.8)$$

n_- は x 位置での陰イオン濃度である。

(2.8)式は最終的に

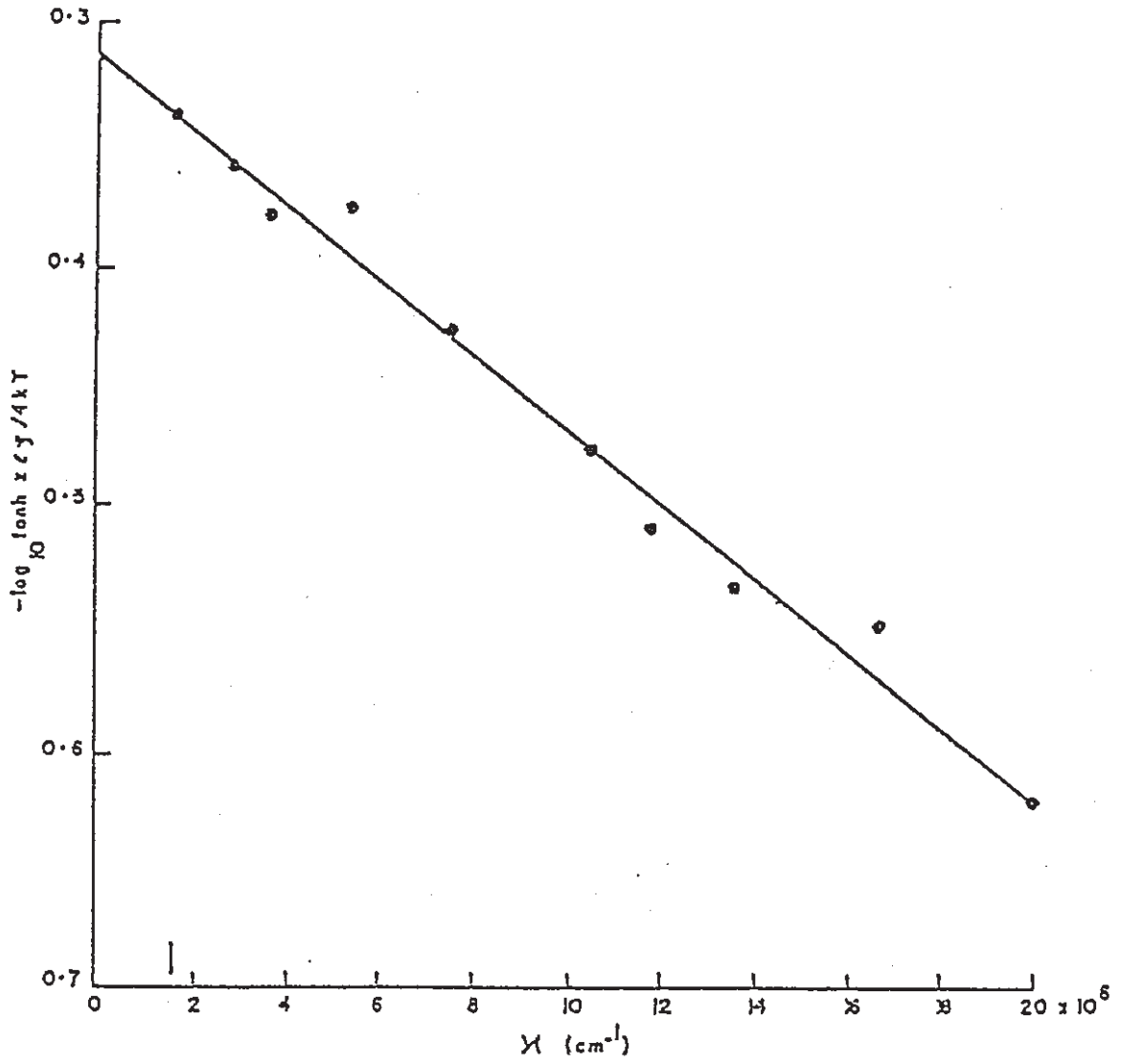


Fig. 2.1.5 Relation between $\ln \tanh (ve \zeta / 4kT)$ and κ for Na-Kaolinite

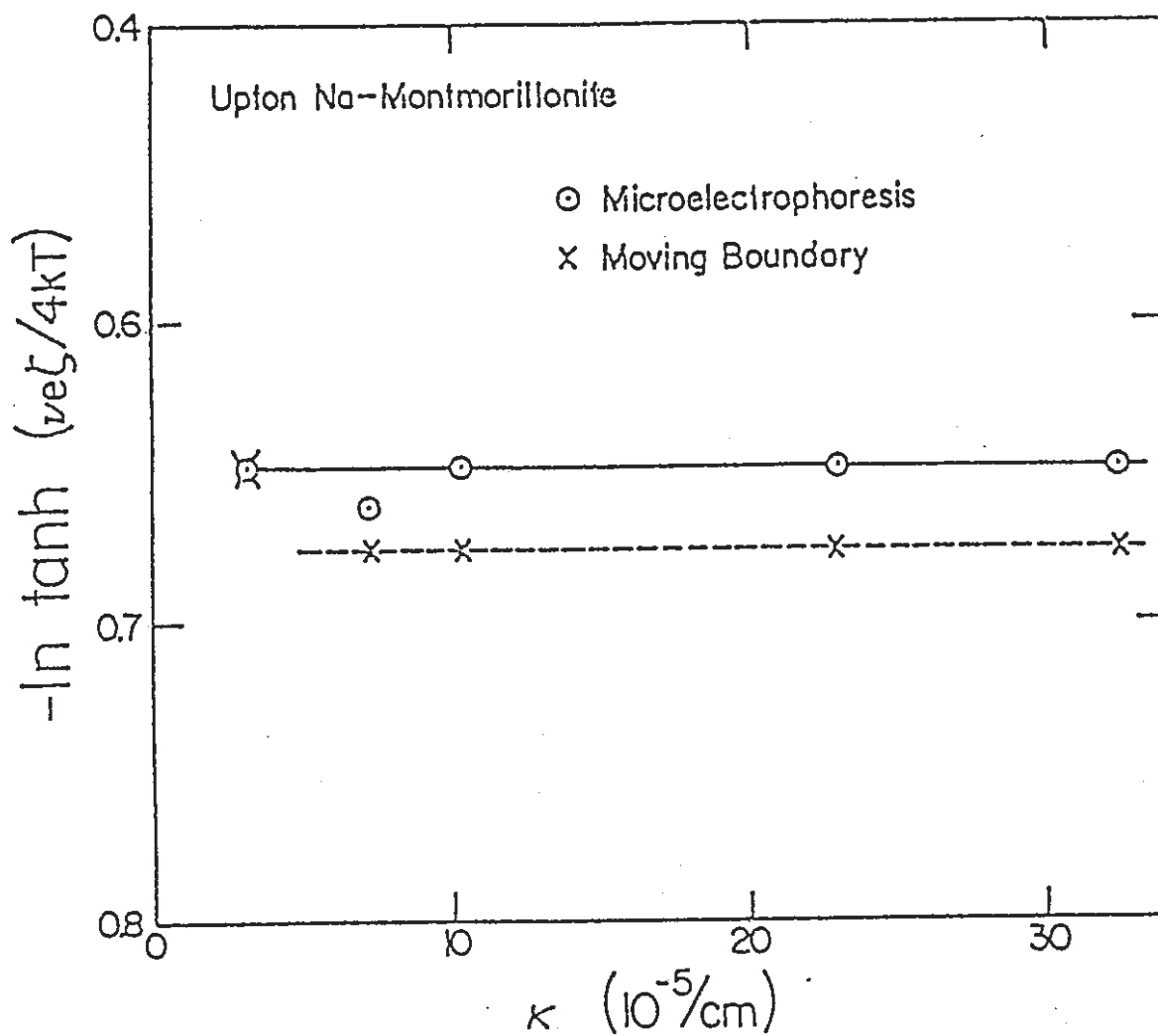


Fig. 2.1.6 Relation between $-\ln \tanh (ve \zeta / 4kT)$ and κ for Na-Montmorillonite

$$V_{ex} = \Gamma - S / n_0 = \frac{2S}{\kappa} [1 - \exp(v e \Psi \delta / 2 k T)] \quad (2.9)$$

と表すことができる。ここで V_{ex} は anion exclusion volume, S は粘土の比表面積である。 S の値が実験で求められれば, (2.9) 式より, $V_{ex} - 2 / \kappa$ プロットを行うことにより, $\Psi \delta$ を求めることができる。図2.1.7 には, Miller³⁾ のデータを示した。 $S = 8 \times 10^6$ cm²/g を仮定する⁵⁾ と, Na-モンモリロナイトの $\Psi \delta$ は -56.8mV と決めることができる。これは, Miller が実験により決めた $\Psi \delta$ の値とよく一致している。

電気的中性の条件から, OHP での電荷は拡散層に存在する電荷とバランスしているはずである。従って,

$$\sigma \delta = - \int_0^{\infty} \rho dx$$

が成り立つ。ここで, x は OHP からの距離である。(2.2) 式より,

$$\sigma \delta = \frac{D k T \kappa}{2 \pi v e} \sinh(v e \Psi \delta / 2 k T) \quad (2.10)$$

が得られる。(2.10) 式は $\sigma \delta$ が κ と $\Psi \delta$ の関数であることを示している。この関係を図2.1.8 に示す。最終的に得られた代表的な粘土の $\Psi \delta$, τ , $\sigma \delta$, 及び $\sigma \delta / \sigma_0$ 値を表2.1.1 に与えた。この表で重要なことは, $\sigma \delta / \sigma_0$ (拡散層に存在するイオンの割合) が非常に小さいという点である。つまり粘土粒子の周りに存在するイオンの大部分は, Stern 層内に存在していることを示唆している。表2.1.1 から粘土の電気二重層の特徴として次のような点が挙げられる。

- ① $\tau \sim 0$ であることから, Stern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。
- 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。

2.1.2 粘土粒子表面近傍の水の性質

ここでは, 粘土表面近傍の水の比容, 粘度, Dielectric Properties, 熱力学的性質などについてまとめる。これらのデータは, いずれも粘土表面近傍にある水の構造と大きく関係する。

この話題に関して特に興味深いのは, 最近の P. Low の学派による一連の研究である^{6, 7}。

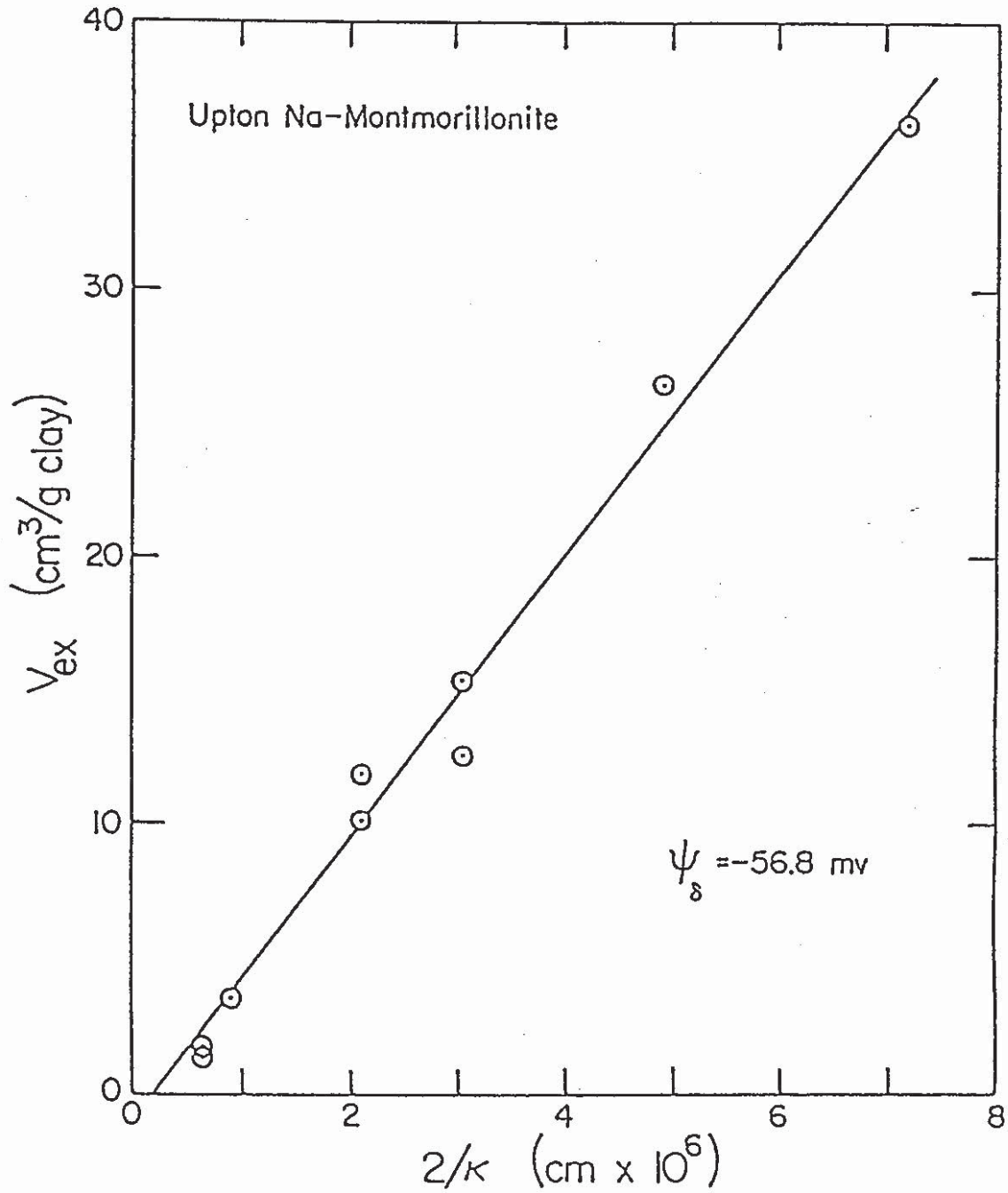


Fig. 2.1.7 Relation between V_{ex} and $2/\kappa$ for Na-Montmorillonite

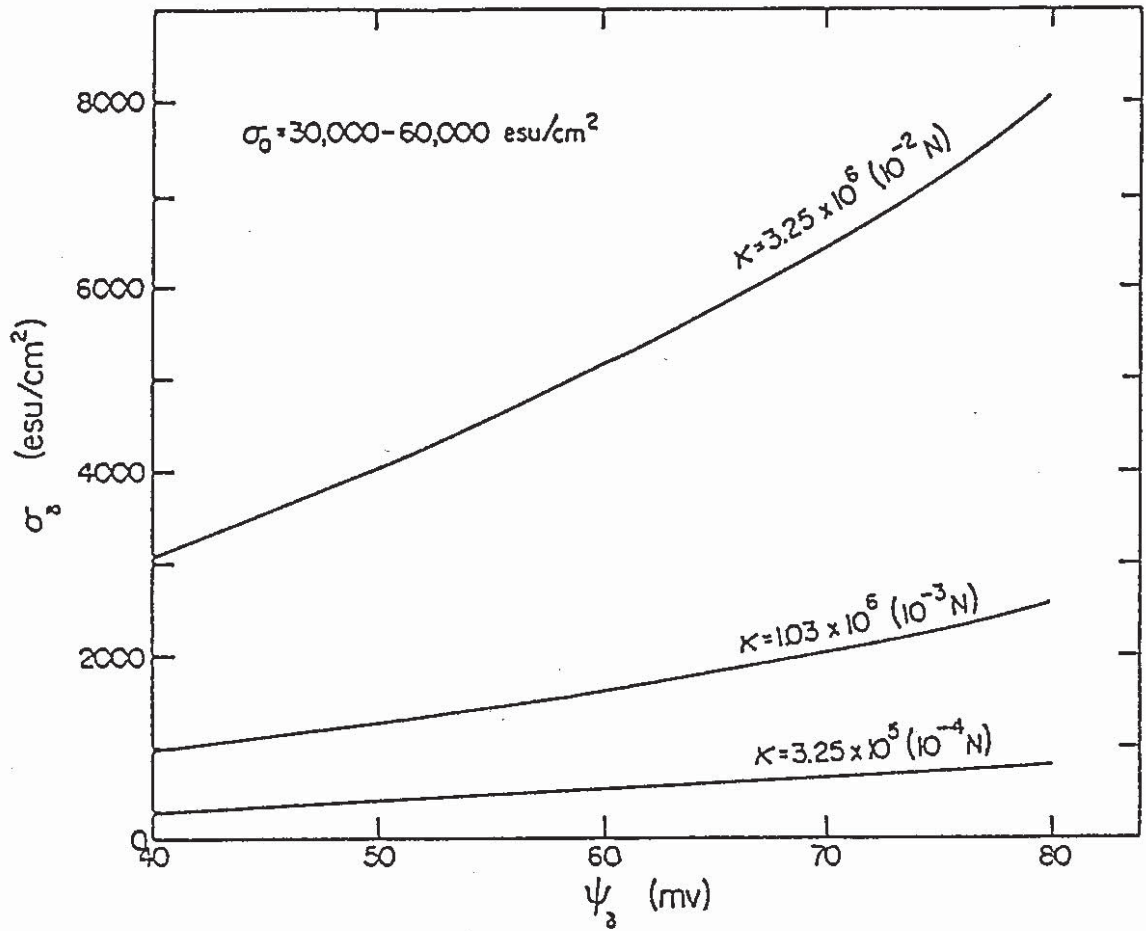


Fig. 2.1.8 Relation between σ_δ and ψ_δ for Clays at Three Electrolyte Concentration

Table 2.1.1 Representative Values of ψ_0 , σ_0 , τ , and σ_0/σ_0 for Na-saturated Kaolinite, Montmorillonite, and Illite

Clay mineral	ψ_0 (mV)	σ_0 (esu/cm ²)	τ (Å)	σ/σ_0	Reference
Kaolinite	-55	456 ¹	3.6	~0.013	Hunter and Alexander (1963)
Montmorillonite	-56.8	474	0.0	0.015	Miller (1984)
Illite	-51.0	412	—	0.005	Chan <i>et al.</i> (1984)

¹ Data in this column are for an electrolyte concentration of 10⁻⁴ N.

⁸⁾。彼らは粘土-水系でのすべての水の性質を整理し、次のような簡単な関係で表されることを見出した。

$$J_i/J_i^\circ = \exp(\beta i m c / m w) \quad (2.11)$$

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° は同じ性質についてのバルクの水の値、 β は粘土の性質に由来するパラメータ、 $m c$ は粘土の量、 $m w$ は水の量である。図2.1.9 に4つの性質に関するデータを例として示した。 $(\delta \phi v / \delta T)_0$ は見掛けの膨潤能、 ϕ_0 は見掛けの比熱、 $(\delta \phi v / \delta P)_T$ は見掛けの圧縮率、 ϵ は赤外吸収スペクトルにおけるO-D伸縮吸収バンド（酸素分子と重水素分子の結合の伸縮運動エネルギー準位に従って赤外線を吸収する波長領域）の強度変化である。図2.1.9 から明らかなように、適当な β の値を与えることによって4つの水の性質はすべて(2.11)式で表されることがわかる。そして J_i/J_i° は4つの性質によってそれぞれ異なり、いずれも1からはずれていることがわかる。つまり、粘土表面が何らかの形で水の性質、特に水の構造に対して影響を与えていることを示している。別の言い方をすると、水の性質は粘土の表面における水分子の配列の仕方によって決まるものであるといえる。

最近の研究^{7, 8)}によると、(2.11)式の β は次のような簡単な関係で与えられることが報告されている。

$$\beta i = k i S \quad (2.12)$$

$k i$ は特定の性質にのみ依存する比例定数である。 S は粘土の表面積である。 β と S との関係の一例を図2.1.10に示す。図中の βe は前の例では見掛けの膨潤能 $(\delta \phi v / \delta T)_0$ で $\beta \epsilon$ は赤外吸収スペクトルにおけるO-D伸縮吸収バンドの吸光度に対応している。

(2.11)と(2.12)式を組み合わせると、

$$J_i/J_i^\circ = \exp(k i S m c / m w) \quad (2.13)$$

が得られる。(2.13)式において、例えば2つの水の性質についておのおの得られる値の比を取れば、

$$(J_1/J_1^\circ) = (J_2/J_2^\circ) \exp(k_1/k_2) \quad (2.14)$$

といった関係を導くことができる。(2.13)式では水の性質は表面積 S の測定と関連して得られるが、(2.14)式では、仮に k_1 , k_2 のような定数が前もって決まっていれば水の性質はより簡単に求められることになる。

粘土表面上に存在する水膜の平均的な厚さ (t) は

$$t = m w / m c \rho w S$$

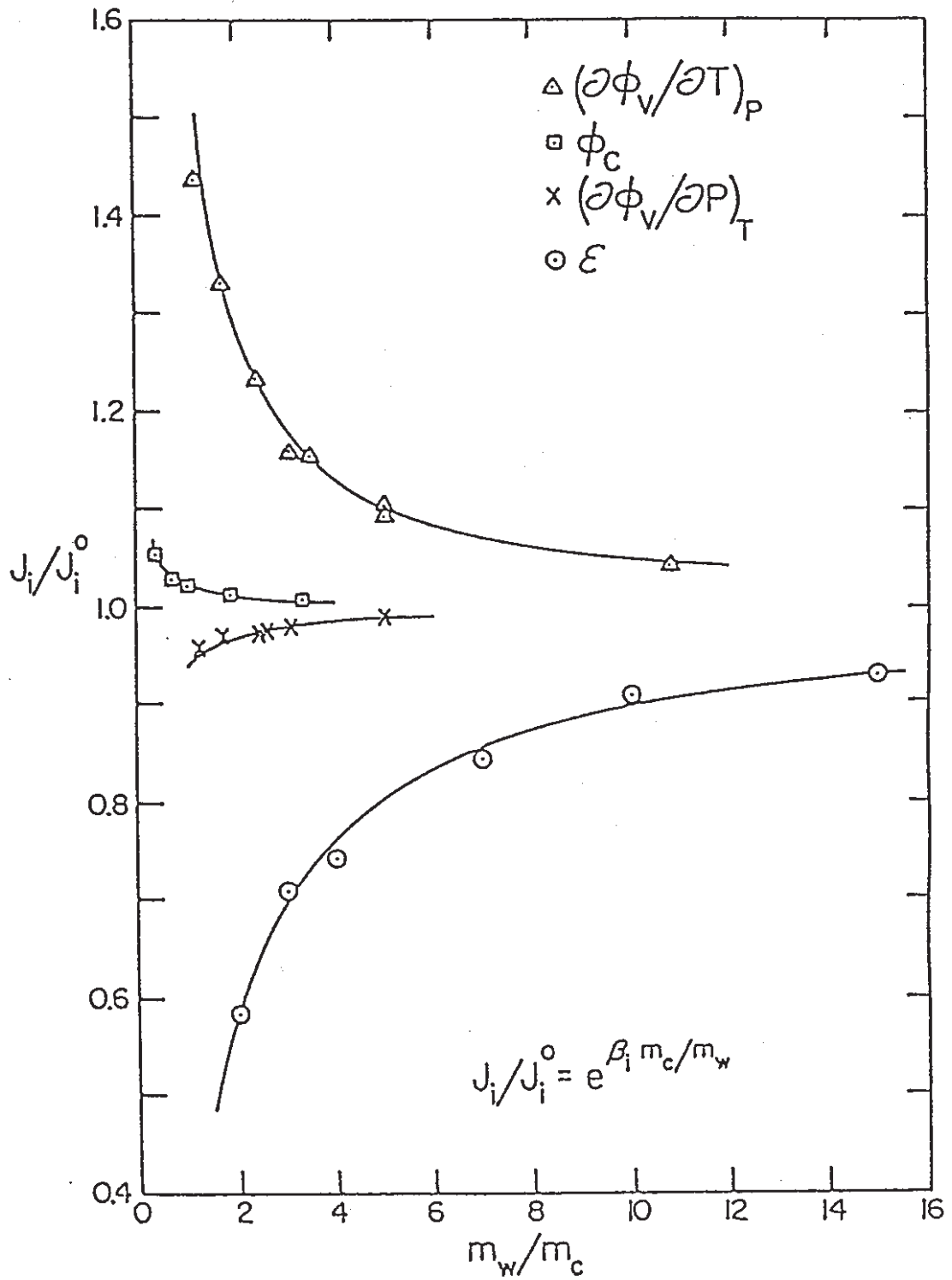


Fig. 2.1.9 Relation between J_i/J_i^0 and m_w/m_c for Four Different Properties of the Water Mixed with Na-Montmorillonite

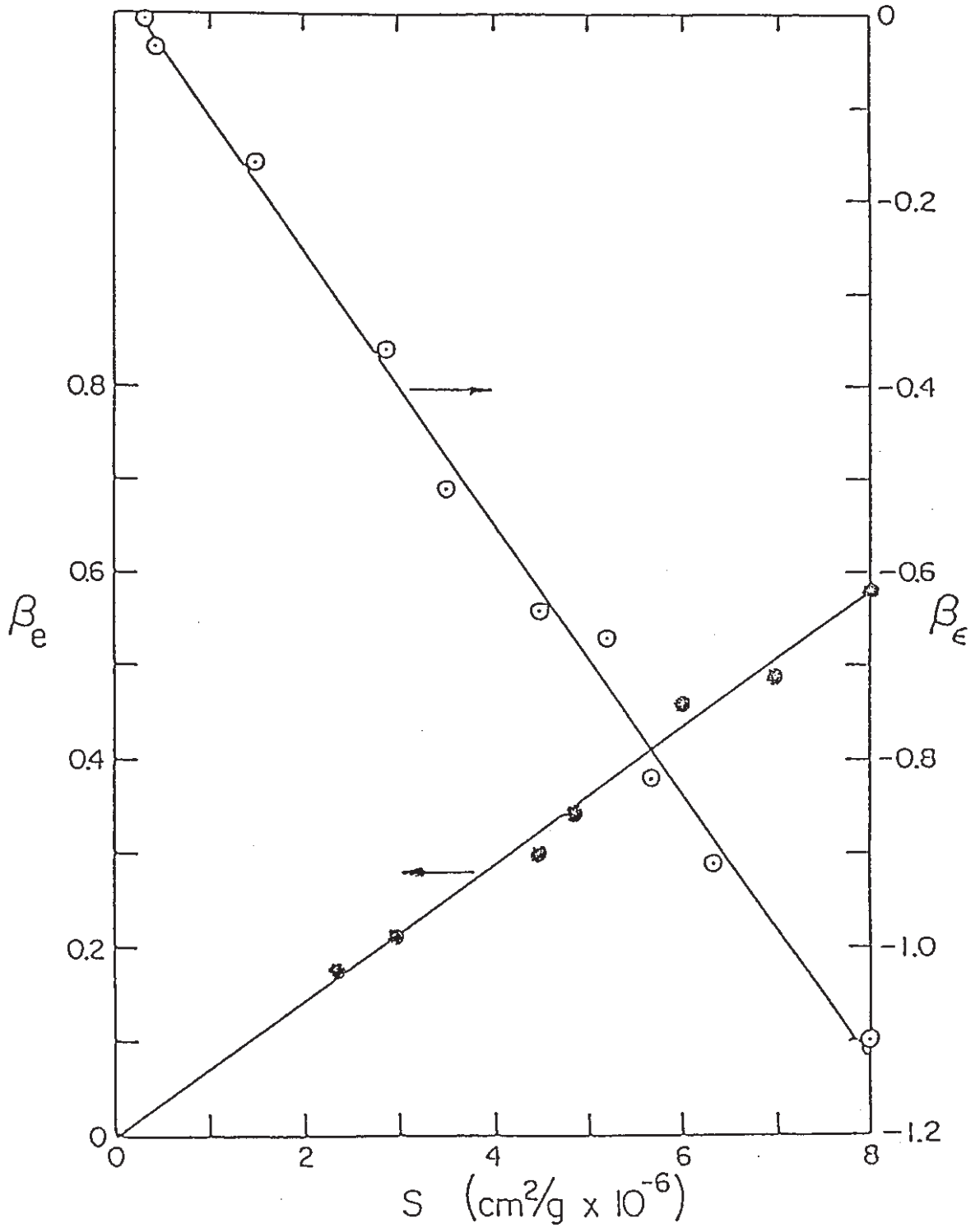


Fig. 2.1.10 The Effect of S on β_e and on β_e

で与えられる。 ρ_w は水の密度である。もし、 ρ_w と m_w / m_c の関係が分かっていたら、(2.13)式は、

$$J_i / J_i^0 = \exp(k_i / \rho_w t) \quad (2.15)$$

となり、水の性質は水膜の厚さ (t) だけの関数となる。このことは、水の性質は粘土集合体の形態、表面電荷、それに粘土表面の特性に依存せず、水膜の厚さのみに依存することを示している。この結論の有効性は、図2.1.11に示したように、多くのモンモリロナイトに対して適用できることから明らかである。

粘土表面に吸着した水の性質については現在も多くの研究が続けられている。得られたデータの解釈も多様である。一方、上に紹介したLow学派の研究は、理論的根拠については今後更に検討が必要であろうが、水の性質を議論するのに、数少ないパラメータで統一的にデータを整理できる利点がある。以上に記述したことは、次のようにまとめられる。

- ① 粘土表面に吸着した水の性質は、粘土表面からの距離に依存する。この距離は粘土表面に存在する水膜の厚さ (t) と考えることができる。
- ② ①の性質は $\exp(1/t)$ に従って変化する。
- ③ ①の性質の変化率は性質ごとによって異なる。これは k_i という比例定数と比表面積で与えられる。

2.1.3 膨潤

一般に、膨潤は粘土表面間に存在する溶液とバルク溶液とを比較した時得られる過剰な浸透圧から発生するものと考えられている。この古典的概念をもう少し再考してみる。

Langmuir⁹⁾の古典的な概念に従うと、上に述べた浸透圧が膨潤圧を生み出す反発力 (P) の源と仮定される。Van't Hoffの法則を用いると、

$$P = k T [(n_+ + n_-)_h - (n_+ + n_-)_0]$$

という関係が得られる。 $+$ 、 $-$ は陽イオンと陰イオンを示し、 h は、2つの粘土表面に挟まれた領域(層間)における中間位置、 0 は電気二重層の影響の及ばないバルク溶液の位置を示す。Boltzmannの式を使って上式は次のように書き変えることができる。

$$P = 2 n_0 k T \left(\cosh \frac{v e \Psi h}{k T} - 1 \right)$$

Ψh は中間位置 (h) での電気ポテンシャルである。

一方、膨潤圧に対する逆方向の力として、ファンデルワールス力 (f) が粒子間に作用する。

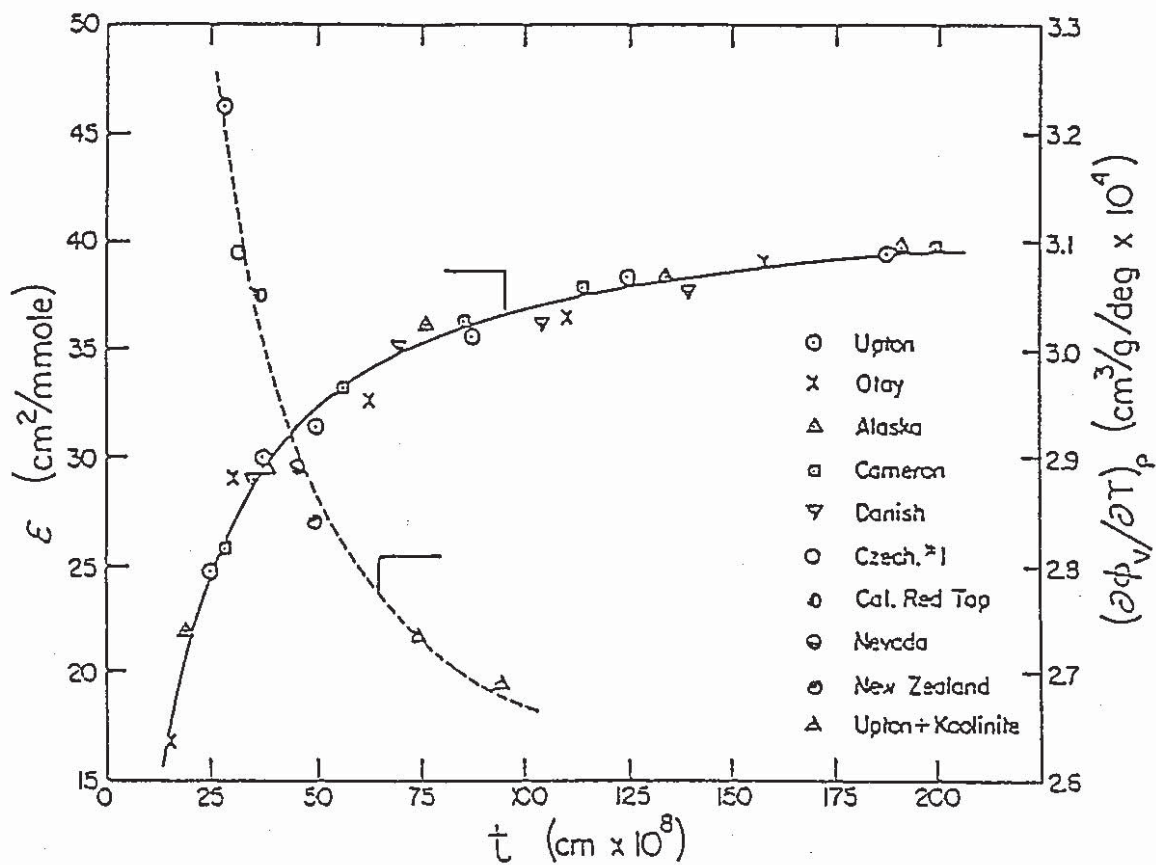


Fig. 2.1.11 The Dependence of ϵ and $(\partial \phi / \partial T)_p$ on t

$$f = A / 6 \pi \lambda^3$$

ここでは、Aは Hamaker定数、 λ は粘土粒子間距離である。Hamaker定数に対しては $A = 2.2 \times 10^{-20}$ joules が得られている¹⁰⁾。結局、粘土の膨潤圧 Π は、

$$\Pi = p - f$$

で与えられる。もし、 Ψh が λ の関数として分かっていたら、 Π は λ の関数として決めることができる。

重なりのある電気二重層に対して(2.6)式を積分とすると

$$\int_z^u (2 \cosh y - 2 \cosh u)^{-2/2} dy = -\kappa h \quad (2.16)$$

但し、

$$y = v e \Psi / k T$$

$$u = v e \Psi h / k T$$

$$z = v e \Psi \delta / k T$$

h は粘土粒子間におけるOHPから中間位置までの距離であり、次の関係が成り立つ。

$$\lambda = \delta + h$$

一定の $\sigma \delta$ をもつ粘土について(2.16)式を積分とすると、

$$\sigma \delta = (D n_0 k T / 2 \pi)^{1/2} (2 \cosh z - 2 \cosh u)^{1/2} \quad (2.17)$$

一定の $\Psi \delta$ をもつ粘土では z の値は固定しているため、 u の値のみが独立に変化する。このため、 $\sigma \delta$ あるいは $\Psi \delta$ が一定であるにもかかわらず、 Ψh は λ の関数として求めることができる。すなわち、 Π も λ の関数として決められることになる。

$\delta = 5.5A$, $\Psi \delta = -70$ mVを仮定した時の Π と λ の関係を図2.1.12に示した。 $\Psi \delta = -70$ mVは、前に述べた実験値よりも大きい。図2.1.12は、同時にNa-モンモリロナイトのデータをプロットしたものである¹¹⁾。図2.1.12より明らかなように、古典的浸透圧理論から得られた膨潤圧の理論曲線と観測値とは一致しない。このことは、拡散層にある過剰のイオンは量的に少なく有意の反発力(あるいは膨潤圧)を生み出すことはできないことを意味している。

図2.1.12において、3種類のスメクタイトはいずれも同一曲線上にプロットされる。この曲線は $\ln(\Pi + 1)$ と $1/\lambda$ の関係で直線として表される(図2.1.13)。図2.1.13の関係は、

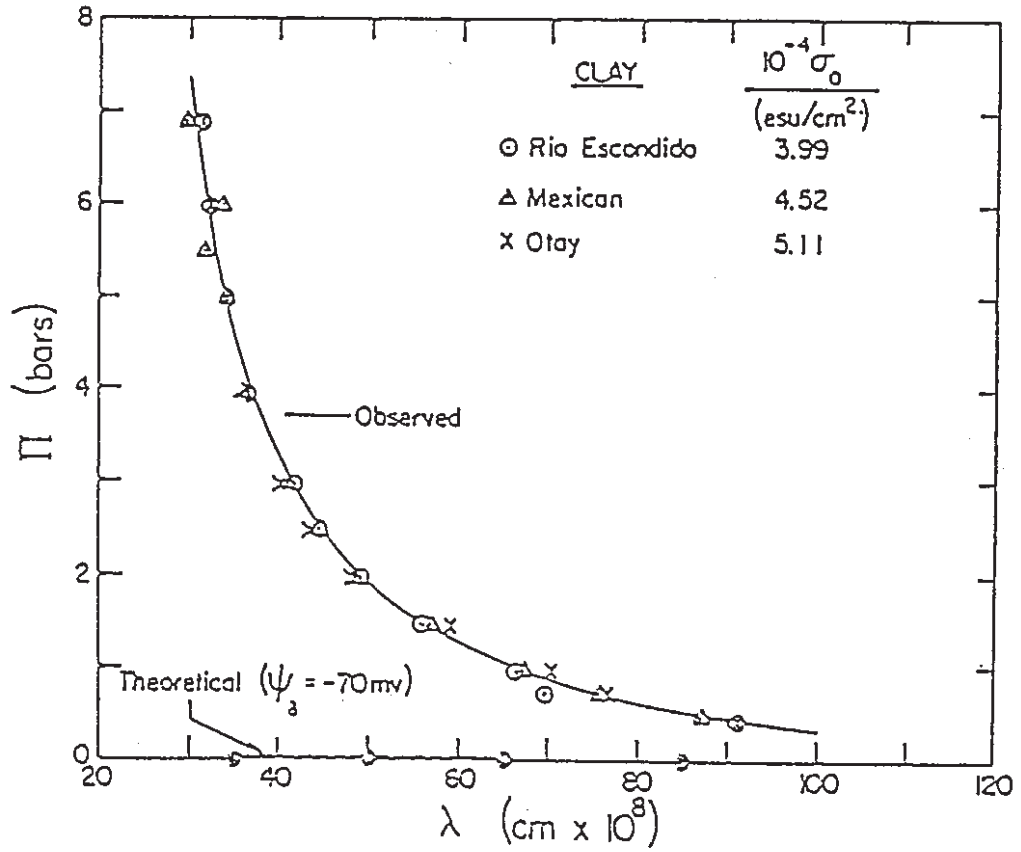


Fig. 2.1.12 Theoretical and Observed Relations between Π and λ when $N=10^{-4}$

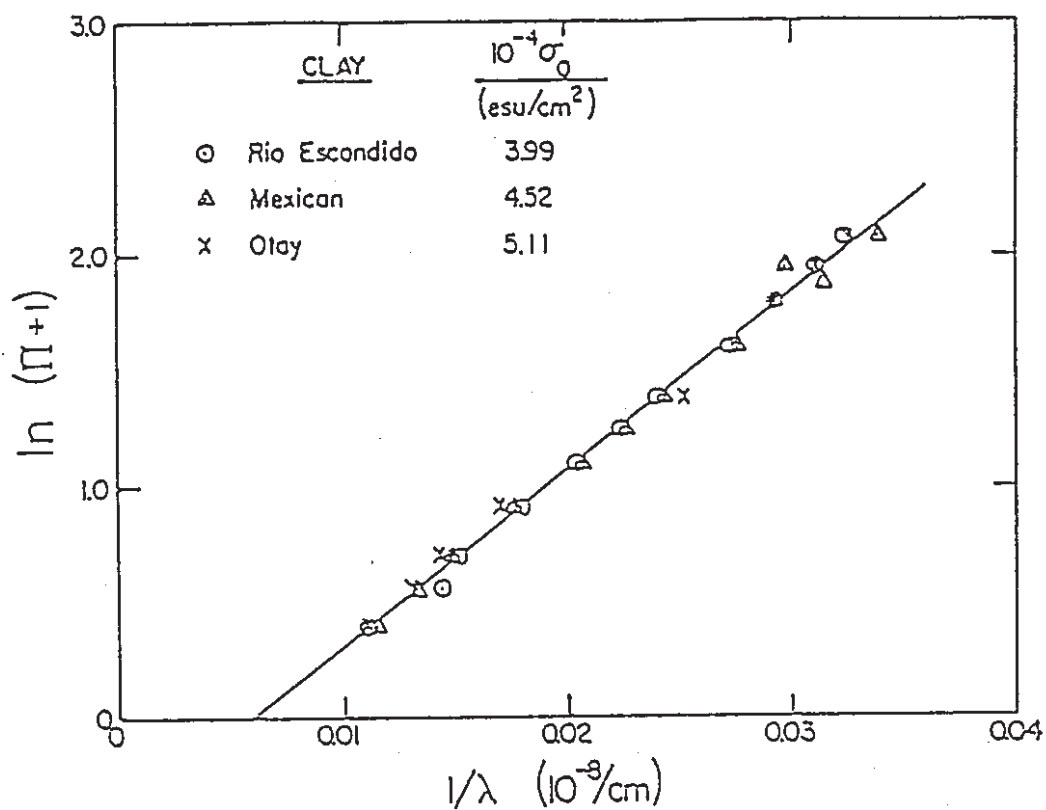


Fig. 2.1.13 Relation between $\ln(\Pi+1)$ and $1/\lambda$ for Three Na-Montmorillonite

$$(\Pi + 1) = \exp k \alpha \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)$$

$$= b \exp (k \alpha / \lambda) \quad (2.18)$$

と表すことができる。ここで、 λ_0 は、 $\pi = 0$ 、 $b = \exp(-k \alpha / \lambda_0)$ 、 $k \alpha = 75.37 \times 10^{-9} \text{ cm}$ のときの λ の値である。(18)式は Π が $1/\lambda$ のみの関数であることを示している。Vianiら^{11, 12)}はすでに(18)式が電気二重理論からは導き出せないことを明らかにしている。(2.18)式はある種の経験式であるが、この式の有用性は図2.1-14に示したデータから明らかである。Low⁵⁾は35種類の異なるスメクタイトについても(2.18)式が有効であることを明らかにしている。さらに、図2.1.14から、次の関係が成り立つことが明らかである。

$$(\Pi + 1) = \exp \alpha \left[(mc / mw) - (mc / mw)^0 \right]$$

$$= B \exp \alpha (mc / mw) \quad - (19)$$

$$B = \exp \left[-\alpha (mc / mw)^0 \right]$$

ここで、 $(mc / mw)^0$ は $\Pi = 0$ のときの mc / mw 値、 α と β は粘土に特有のパラメータである。 mc / mw の代わりに粘土表面に存在する水膜の厚さ(t)を使うと、(2.19)式は

$$(\Pi + 1) = \exp \frac{\alpha}{\rho_w S} \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t^0} \right)$$

$$= B \exp (\alpha / \rho_w S t) \quad (2.20)$$

t^0 は $\Pi = 0$ 、 $B = \exp(-\alpha / \rho_w S t^0)$ の時の水膜の厚さである。

スメクタイトでは

$$\lambda = 2 \gamma mw / mc \rho_w S$$

(γ は層間を占める水の割合)が成り立つ。

ここで、 t は、 $t = \lambda / 2 \gamma$ という関係で、 γ 、 λ と関係づけられる。そこで(2.20)式は、

$$(\Pi + 1) = \exp \frac{2 \gamma \alpha}{\rho_w S} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda^0} \right) \quad (2.21)$$

とも表現することができる。 $K \alpha = 2 \gamma \alpha / \rho_w S$ であるから、(2.21)式は(2.18)式と同じ形をしていることがわかる。

さらに、前に述べた粘土表面に吸着した水の各種の性質と膨潤圧の関係は

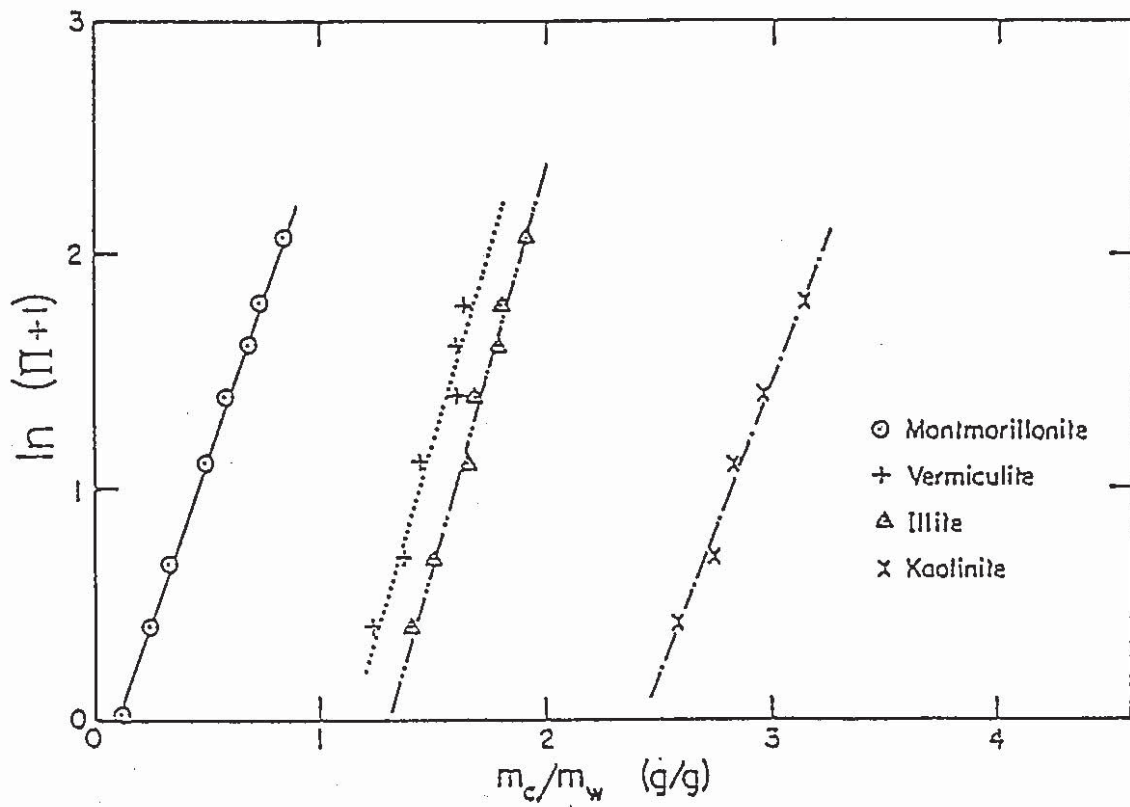


Fig. 2.1.14 Relation between $\ln(\Pi+1)$ and m_w/m_c for Four Na-saturated Clay Minerals

$$\ln(\Pi + 1) = \frac{K'}{K_i} \ln(J_i/J_i^0) + \ln B \quad (2.22)$$

で表される。図2.1.15はその一例であり、赤外吸収スペクトルのデータと膨潤圧の関係を示したものである。

2.1.2において、粘土表面水はバルクの水と各種の性質において異なる値を示した。この原因となった因子と同じ因子によって膨潤圧が発生、増大していることを図2.1.15あるいは(2.22)式は示している。2.1.2において、バルクの水と表面水の間で性質の違いが生ずる原因について水膜の厚さ、比表面積及び性質によって決まる比例定数 (K_i) の3つの因子を示した。これらの因子は粘土表面に存在する水と粘土との相互作用によって水分子の運動や配列、すなわち、水の構造が変形を受けていることに関係する。この相互作用はいわゆる表面の水和現象と呼ばれているものであり、膨潤圧に対するこの相互作用が寄与する分は水和力あるいは膨潤圧の構造による成分であると考えられている。図2.1.12からも明らかなように、粘土の膨潤に対してここで述べた粘土表面の水和が大きく寄与していることが理解されよう。水和することによって水の部分モルエネルギーは下がる。その結果膨潤圧が発生する。この関係は次のような式から明らかである。

$$G_w - G_w^0 = -V_w \Pi$$

G_w は水の部分モル自由エネルギー

V_w は水の部分モル体積

一方で多くの研究者¹³⁻²⁰⁾は粘土の膨潤は本質的に浸透圧によるものであり、 Π と λ との間で理論曲線と実験値が一致することを指摘している。しかし、Low²¹⁾ は次のような点から前の研究者らの指摘した理論と実験との一致に疑問を投げかけている。浸透圧理論に基づく上述の計算では、2つの仮定がおかれている。

① 膨潤している粘土中のすべての水は層間域に存在する。つまり $\gamma = 1.0$ が仮定されている。

② 粘土表面に Stern層が存在しない。つまり拡散層が水-粘土界面の出発点と考えている。

①の仮定に対してLow⁵⁾とViani²¹⁾らのデータは $\gamma \sim 0.7$ であることを示している。②の仮定に対しては、前に述べたように粘土粒子では Stern層がよく発達していることが報告されている。

Low学派によって主張されている^{3, 4, 22)}粘土粒子の水和現象が膨潤に及ぼす寄与の重

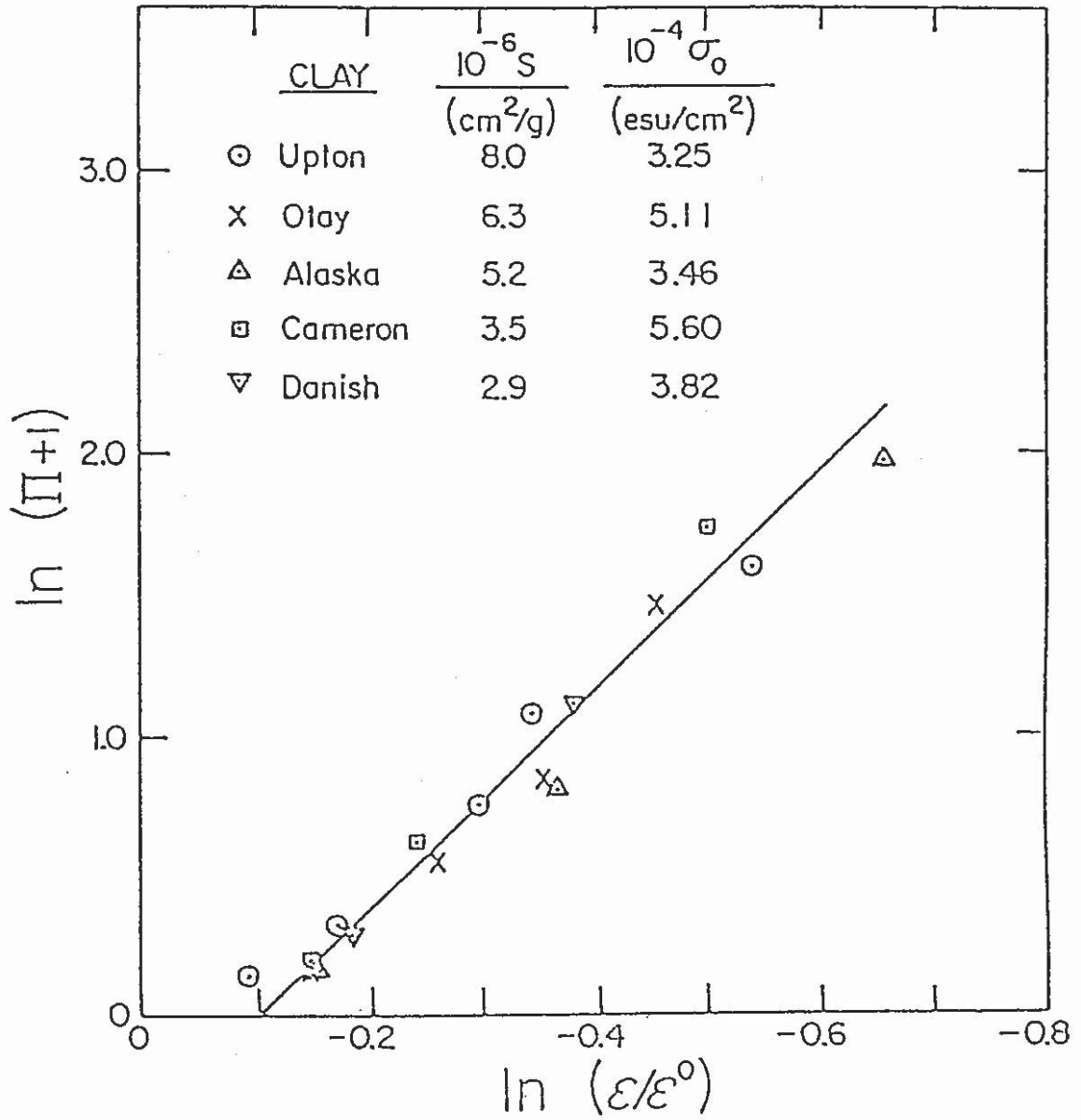


Fig. 2.1.15 Relation between $\ln(\Pi+1)$ and $\ln(\epsilon/\epsilon_0)$ for Five Different Na-Smectites

要性は、理論的考察においてまだ不完全な点が残っているが、粘土以外の物質の表面における反発力の研究でもここで述べた水和の効果が同様に重要であることが指摘されており、検討を要する。

2.1.4 粘土に吸着した水の構造

粘土に吸着した水の構造は様々な方法によって研究されている。得られたデータは様々なTime scaleの水分子の運動に関する情報を提供している。本来固体と液体の水の構造における違いは単に分子運動のTime scaleに依存するものである。たとえば Spositoと Prosi²³⁾による分類に従うと、水の水素結合の振動周期 ($\sim 2 \times 10^{-13}$ S) より短いTime scaleの運動を伴う水分子の配列が観察できる場合、その構造をI構造 (Instantaneous structure)と呼ぶ。 2×10^{-13} から 10^{-11} Sで見られる構造をV構造 (Vibrationally averaged structure), 10^{-11} から 10^{-6} Sの間でみられる構造をD構造 (Diffusionally averaged structure)と呼ぶ。それぞれのTime scaleにおける水の構造は図2.1.16で明らかのように適当な測定手段によって研究されている。

スメクタイトに吸着した水の構造も静的・動的な観点から広範囲に研究されている²⁴⁻³²⁾。それらの研究から得られた結果に基づいて、1価の陽イオンを含むスメクタイトの水の構造を与えた(図2.1.17)。この構造はスメクタイト中の水が1分子層だけ存在する場合に相当する。この構造は交換性陽イオンの周りをわずかに歪んだ水分子の配位構造で特徴づけられる。この構造は、X線回折、赤外吸収スペクトル、中性子回折、誘電緩和などの実験データから支持されている。2価の陽イオンをもつスメクタイト中の水の構造は、1価の陽イオンについて図2.1.17で示したような構造ほど明確には分かっていない。

(1) V構造について

V構造のTime scaleでは、赤外スペクトル、中性子散乱、ESRなどの実験データから交換性陽イオンは粘土層間で定常的な位置を占めていると見なせる。この場合水含有量が少ない状態ではスメクタイトは陽イオンに対して表面上に固定したサイトを提供している。従って粘土表面上で吸着水のV構造を作るのに層間に存在する陽イオンが重要な働きをしていることは期待できる。層間水が3分子層よりも少ない状態では水の配列は主に陽イオンの水和状態から導かれる。

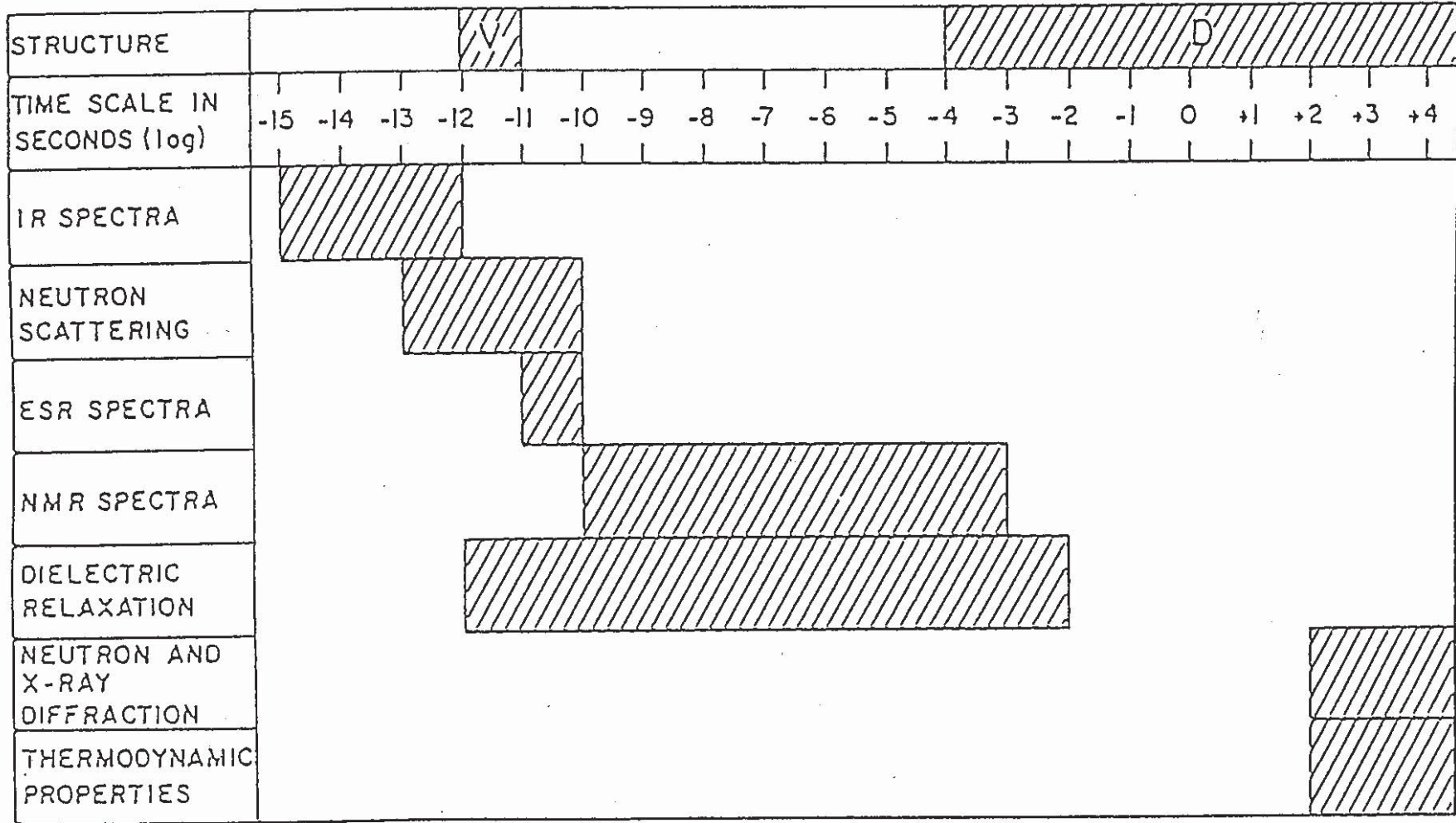


Fig. 2.1.16 Time Scales for Methods Used to Study the Molecular Structure of Liquid Water

(2) D構造について

吸着水のD構造とバルクの水のそれとの比較は現在のところまだ完全ではない。これはバルクの水の性質に不明な点が残っているためである。中性子回折・X線回折からは粘土に吸着した水のD構造はバルクの水と違っているらしい。この結果は水の量が粘土1 kg当り4 kgの水含有量までの範囲で適用可能である。このような吸着水のD構造におけるバルク水との差は、吸着水が粘土ケイ酸塩構造上にエピタキシー的に位置しているためと解釈されている³³⁾。バルクの水との比較では確かに粘土上に吸着した水のD構造は違っていることが明らかであるが、実際には粘土層間には交換性陽イオンが存在するため、純水の構造よりもむしろ水溶液の構造との比較の方がより現実的であると思われる。最近の水溶液中のイオンに配位した水分子の構造は中性子回折やX線回折によって行われており、それによると、従来から考えられていた水の陽イオンに対する配位構造に対する点電荷と孤立電子との相互作用モデルは不適格であり、かなりの修正が必要であることが指摘されている。従って粘土表面の水のD構造についてもバルクの水との差異をすべてケイ酸塩層からの影響によるとみなすことは出来ない。

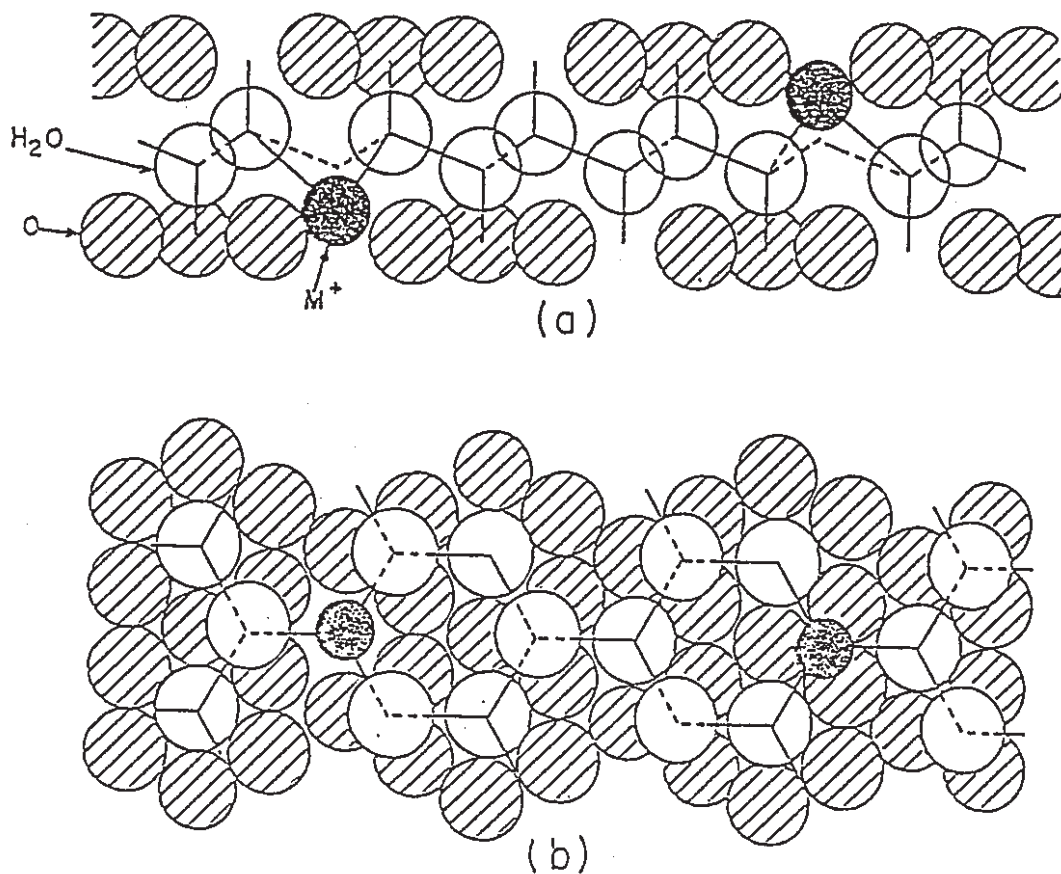


Fig. 2.1.17 The D Structure of Water in the Interlayers of the One-layer Hydrate of M^+ -Montmorillonite ($M=Li, Na, K, \text{ etc.}$). Basal plane are shown as shaded circles. (a) View along axis perpendicular to the crystallographic c axis. (b) View along the c axis with the water molecules nearest the upper basal plane (not shown) indicated by dashed lines

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.)^{33, 34)}
- ② 二重拡散モデル (提案者: S. C. H. Cheung, AECL, WNRE)^{35, 36)}

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

(1) モデル化モチベーション

水で飽和した圧密ベントナイトは、巨視的には、極めて均質性の高いものとなる。このことは、バッファ-マス-テストにおいて、模擬処分孔内面に開口した割れ目から侵入した地下水が緩衝材中に均質な水分分布を形成したことも示されている。圧密ベントナイトの膨潤は、モンモリロナイトの結晶間の001方向の距離の増加であり、水はその結晶と結晶との間に取り込まれる。圧密体においては、膨潤が起こったとき、乾燥時に存在した空隙はモンモリロナイトの膨潤により充填される。

ここで、粘土粒(グレイン)を構成するモンモリロナイト結晶の層状構造の平均的な層間距離を推定してみる。グレインが空間の大部分を占めていると考えると、その平均的な層間距離は次式により計算することができる。

$$d = 26.3 (M_w / M_c) \quad (1)$$

ここで、 d : 層間距離 (\AA)

M_w / M_c : 飽和状態での水と粘土固体との重量比

(1)式を用い、代表的な緩衝材(水飽和状態で密度 2g/cm^3)での平均的な層間距離は、 3.3\AA と計算される。このように狭い空隙を水和したイオンが移動するという事は物理的に

困難であると考えられる。一方、実験的には、高密度ベントナイト中をイオンが拡散することが確認されている。それゆえ、圧密ベントナイトの微視的な空隙構造は均一なものではなく、空隙の大きさに分布があると考えることが合理的であろう。

(2) 概念モデル

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 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2.2.1)。

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 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^+ 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。

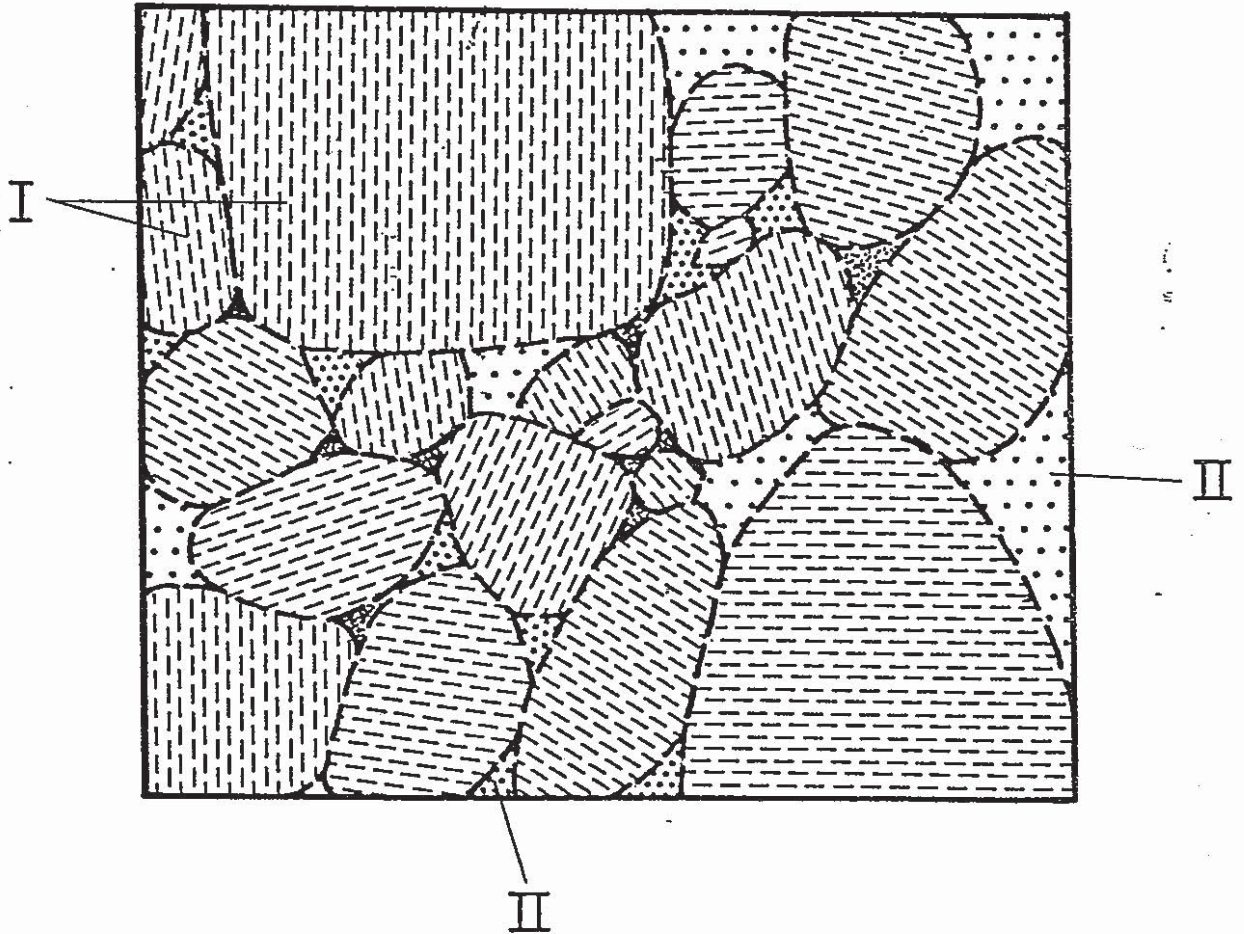


Fig. 2.2.1 Generalized Microstructural Pattern of Compacted Bentonite
I is expanded grain (1-3 interlamellar hydrates), II is external pores with gels of different densities.

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。

(3) モンモリロナイト・ゲル充填部の属性

(2)で述べた概念モデルに従えば、緩衝材中の物質移行は、以下の因子により支配されると考えることができる。

- ・モンモリロナイト・ゲル充填部ポアの空間的連続性
- ・モンモリロナイト・ゲル充填部ポアの大きさの分布
- ・モンモリロナイト・ゲルの密度

充填部の分布は、圧密成型される乾燥粉体及び水飽和した圧密体の電顕観察から推定することができる。その結果、空隙径の分布は対数正規分布で近似できるとされている。

物質移行の主たる経路となるモンモリロナイト・ゲルの密度は、その充填部の空間的な大きさ（ポアサイズ）の関数となる。次表に、Pusch が推定したポアサイズと含水状態のゲル密度の例を示す。

Table 2.2.1 Average clay gel densities in external pores of different size

Pore size intervals (μm)	Gel density (g/cm^3)
1 ~ 5	1.3
5 ~ 20	1.2
20 ~ 50	1.1

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 μm 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。

(1) モデル化のモチベーション

緩衝材の候補と考えられているベントナイトあるいはベントナイトと砂の混合物を用いて、いろいろな方法により、核種の拡散係数が測定されている。表2.2.2にこれらの方法と得られた拡散係数の値を示した。表において、試験方法1は濃度プロファイル法であり、試験方法2は破過してくる量を観察するアウトフロー法である。試験方法1は、さらに、核種と緩衝材カラムとを接触させる方法により、濃度を一定に保つ方法1(A)、及び拡散する核種の総量を一定に保つ方法1(B)とに区別されている。また、 D_A は見掛けの拡散係数であり、 $D_{A\cdot}$ は定常状態で得られた見掛けの拡散係数である。これらのデータから、次のことが読み取れる。

- ・見掛けの拡散係数は、測定方法により、オーダーの異なる値が得られる。
- ・同一の測定方法でも、オーダーの異なる値が得られる。
- ・ Cs^+ の拡散係数は I^- や Cl^- よりも大きい。
- ・定常状態で得られた見掛けの拡散係数についても、オーダーが異なる値が得られる。

さらに、表には示されていないが、次のことも観察されている。

- ・ I^- の濃度プロファイル法から得られた拡散係数は拡散時間に依存する。

上記の試験結果を説明しうるモデルとして、二重拡散モデルが提案されている。したがって、前節の「有効空隙分布モデル」に比べ、定量的な扱いの基礎となる定式化がより進められている。

(2) モデルの概要

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。

Table 2.2.2 Measured Apparent Diffusivities

Diffusing species	γ_c (Mg/m ³)	Method			
		1(A) D_A (10 ⁻¹² m ² /s)	1(B) D_A (10 ⁻¹² m ² /s)	2 D_A D_A' (10 ⁻¹² m ² /s)	
C _s ⁺	1.25-1.75	10-30			
	1.25			10-13	45,260
	1.75			104	2
	1.75	7.5			2
I ⁻	1.25-1.75	0.2-0.5			
	1.25			3-N.D	1-<0.1
	1.75			9-N.D.	0.2-<0.1
	1.75			35	0.3
Cl ⁻	1.35		100-200		
	1.25-1.75			N.D	<0.1
	1.75			92	0.3

N.D. Not defined due to undetectable flux.
 C. Unpublished results of the author.
 The other symbols are stated in the text.

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 g/cm³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（図2.2.2）。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、 θ ：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、 δ ：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

γ_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、

$$K_d \gamma_d \delta \gg \theta_i$$

カチオン、アニオンのそれぞれについての質量保存は、次式のようなになる。

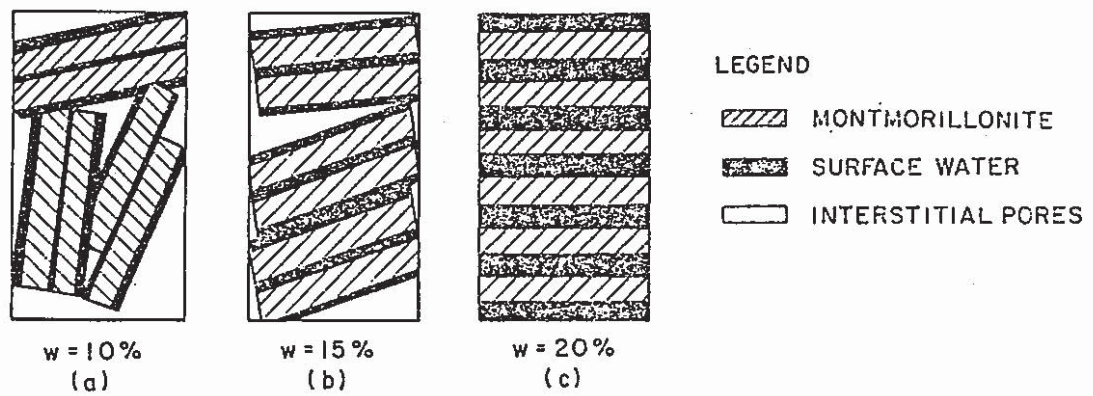


Fig. 2. 2. 2 Development of Surface Water with Increasing Initial Water Content or Increasing Conversion of Interstitial Water to Surface Water

カチオン:

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

アニオン:

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

これらから、導かれる見掛けの拡散係数を表2.2.3 にまとめた。

表2.2.2 及び表2.2.3 から、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。

Table 2.2.3 Interpretation of Apparent Diffusivities from Different Test Method with Double Diffusivity Model Theory

方法	イオン	条 件	見掛けの拡散係数
1 (A)	アニオン	$K_d \gamma_d \delta \neq 0$	$D_{p1} \left(1 + \frac{K_d \gamma_d \delta}{\theta_1}\right)^{-1}$
		$K_d \gamma_d \delta = 0$	$D_{p1} \frac{\theta_1}{\theta}$
	カチオン	$\delta \neq 0$	D_{p1}
		$\delta = 0$	$D_{p1} \frac{\theta_1}{\theta}$
1 (B)	アニオン	$K_d = 0$ または 拡散時間 小	D_{p1}
	カチオン		D_{p2}
2	アニオン	定常	$D_{p1} \theta_1$
		非定常	$D_{p1} \left(1 + \frac{K_d \gamma_d \delta}{\theta_1}\right)^{-1}$
	カチオン	定常, $\delta \neq 0$	$D_{p2} K_d \gamma_d \delta$
		定常, $\delta = 0$	$D_{p1} \theta_1$
	カチオン	非定常, $\delta \neq 0$	D_{p2}
		非定常, $\delta = 0$	D_{p1}

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。

2.3.1 条件設定

ベントナイト圧密体の作成からSEM観察に至る工程を図2.3-1に示す。ここでは、SEM観察試料の調整法に関わるパラメータの他に、空隙構造に対する影響因子を考慮して、以下の項目について条件を変化させた。

- 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
- 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）,
圧密体内部
- 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,
寒剤無し

①は、SEM観察手法に関わるものではないが、空隙に影響を与える因子として今年度予察として選んだパラメータである。②及び③は、試料の調整を行ううえでの制約となりうる可能性があるものとして選定した。

SEM観察使用の調整に関わるその他の条件は、通常行われている方法にしたがって、以下のように設定した。

- ・真空乾燥時間 ——— 一晚
- ・凍結方法 ————— ガラス・アンプルに試料を入れて、アンプル毎液体窒素に浸漬
- ・金蒸着 ————— 厚さ200 Å

使用したSEMは、(株)日立製作所製 S 800であり、加速電圧は15 K volt である。

なお、材料として用いたベントナイトは、クニピアF（クニミネ工業(株)）であり、第4

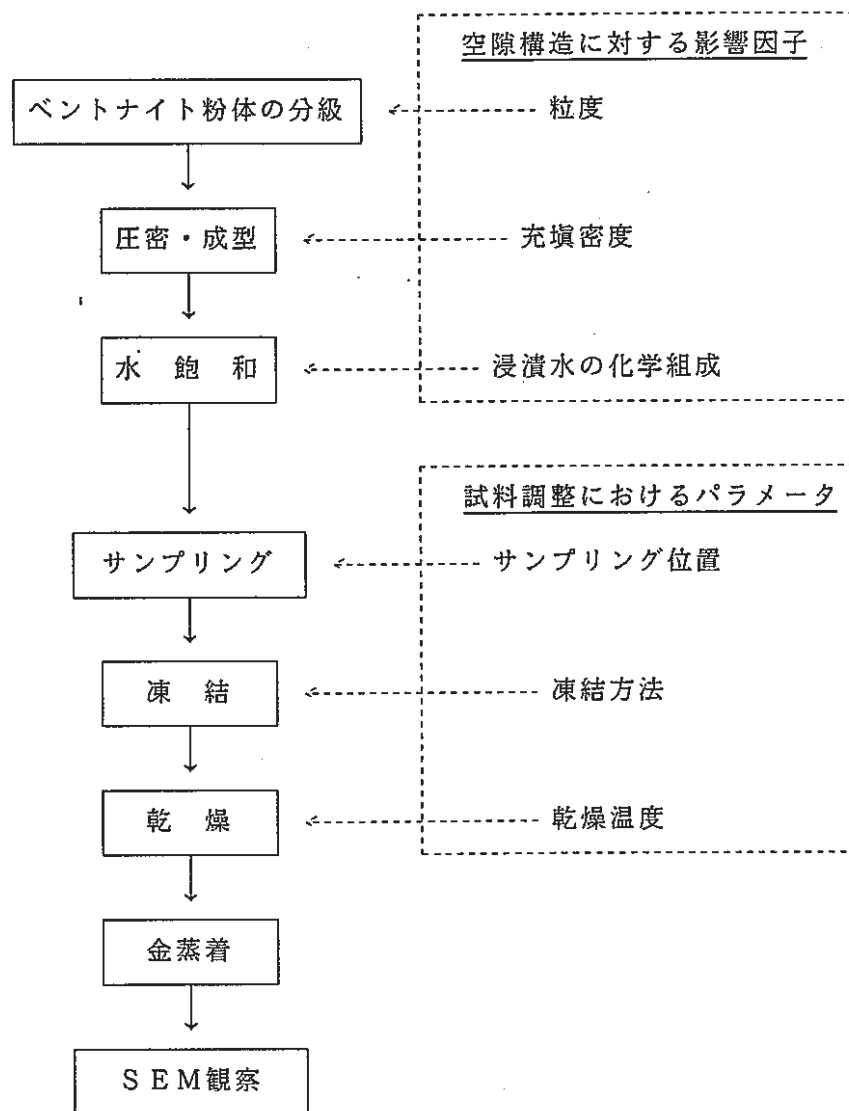


Fig. 2.3-1 Sample Preparation and Influencing Factors for Buffer Micro-structure Observation

章及び第5章の拡散試験で用いたカラムと同様の方法で作成した。充填密度及び水飽和は次の通りである。

- ・ 充填密度 ————— 2.0 g/cm³
- ・ 水飽和 ————— 蒸留水に24日間浸漬

2.3.2 結果

撮影したSEM像を写真2.3-1~48に示す。また、その条件を表2.3-1にまとめた。

写真2.3-1~24は、寒剤を使用して、真空乾燥を行ったものである。いずれも、鮮明な画像が得られており、1 μm以下から数10 μm程度のポアが認められる。サンプリングの位置による差は認められない。

スウェーデンで撮られた同様の写真と比較すると、粒子の大きさに違いがあり、これらの写真の試料の粒子のほうが一般にきめが粗くなっている。この理由が、材料となった粘土の特性が反映されたものであるか、あるいは、水飽和以降の期間、いわゆる、熟成期間の差によるものであるのかは判断できない。本研究の試料では水飽和のための浸漬期間が24日であるのにたいし、スウェーデンの試料は水飽和後1年を経過したものである。微視的なスケールでの粒子の再配置が起こるとすれば、それは空隙構造を直接変化させるものであるため、今後検討が必要であろう。

いずれにせよ、圧密体の構造を検討するための手法は、既存の凍結・真空乾燥の技術の範囲内で充分対応可能であると考えられる。

写真2.3-25~48は、上記と同様の試料を寒剤を用いず真空乾燥したものである。これは、通常の凍結・真空乾燥より温度を高くして、乾燥時間を短縮することを狙ったものである。写真2.3-1~24との違いは認められず、今のところ、この方法でも試料調整が可能であると考えられる。ただし、写真2.3-43~45は、他の写真に比べ、均一性が乏しい。これは、恐らく、水が十分に供給されていなかったことが、原因と考えられる。

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。

Table 2.3-1 List of SEM Photograph of Clay Micro-structure

写真番号	粉体粒度	サンプリング位置	倍率	寒剤の有無
2.3-1	分級なし	表面	500	有
2.3-2	分級なし	内部	500	有
2.3-3	分級なし	表面	2000	有
2.3-4	分級なし	内部	2000	有
2.3-5	分級なし	表面	10000	有
2.3-6	分級なし	内部	10000	有
2.3-7	+200 mesh	表面	500	有
2.3-8	+200 mesh	内部	500	有
2.3-9	+200 mesh	表面	2000	有
2.3-10	+200 mesh	内部	2000	有
2.3-11	+200 mesh	表面	10000	有
2.3-12	+200 mesh	内部	10000	有
2.3-13	200~400mesh	表面	500	有
2.3-14	200~400mesh	内部	500	有
2.3-15	200~400mesh	表面	2000	有
2.3-16	200~400mesh	内部	2000	有
2.3-17	200~400mesh	表面	10000	有
2.3-18	200~400mesh	内部	10000	有
2.3-19	-400 mesh	表面	500	有
2.3-20	-400 mesh	内部	500	有
2.3-21	-400 mesh	表面	2000	有
2.3-22	-400 mesh	内部	2000	有
2.3-23	-400 mesh	表面	10000	有
2.3-24	-400 mesh	内部	10000	有
2.3-25	分級なし	表面	500	無
2.3-26	分級なし	内部	500	無
2.3-27	分級なし	表面	2000	無
2.3-28	分級なし	内部	2000	無
2.3-29	分級なし	表面	10000	無
2.3-30	分級なし	内部	10000	無
2.3-31	+200 mesh	表面	500	無
2.3-32	+200 mesh	内部	500	無
2.3-33	+200 mesh	表面	2000	無
2.3-34	+200 mesh	内部	2000	無
2.3-35	+200 mesh	表面	10000	無
2.3-36	+200 mesh	内部	10000	無
2.3-37	200~400mesh	表面	500	無
2.3-38	200~400mesh	内部	500	無
2.3-39	200~400mesh	表面	2000	無
2.3-40	200~400mesh	内部	2000	無
2.3-41	200~400mesh	表面	10000	無
2.3-42	200~400mesh	内部	10000	無
2.3-43	-400 mesh	表面	500	無
2.3-44	-400 mesh	内部	500	無
2.3-45	-400 mesh	表面	2000	無
2.3-46	-400 mesh	内部	2000	無
2.3-47	-400 mesh	表面	10000	無
2.3-48	-400 mesh	内部	10000	無

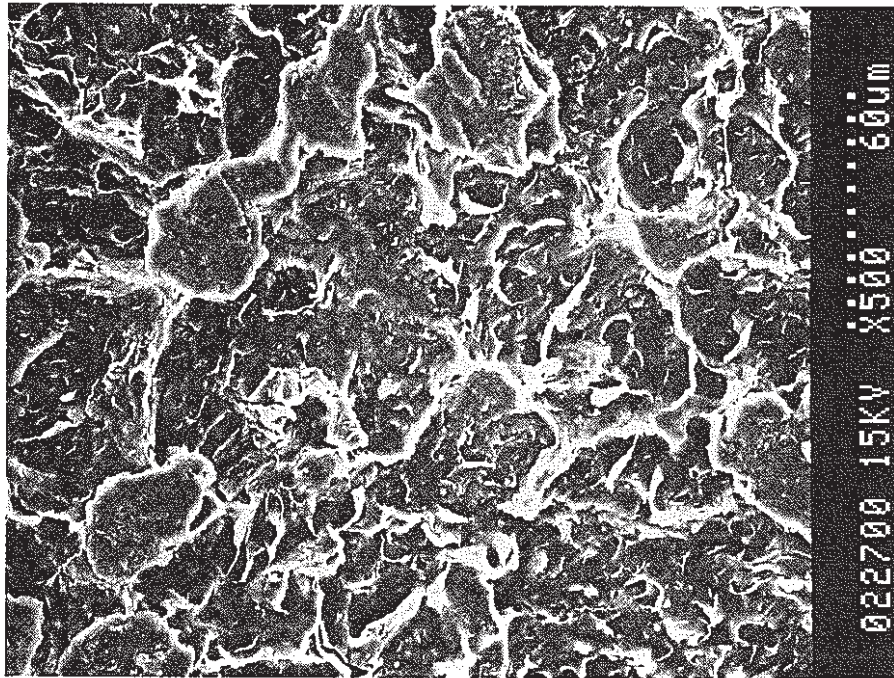


Photo. 2.3-1 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, Without Sieving, Sampled from the Surface, Drying in Freezing Mixture.

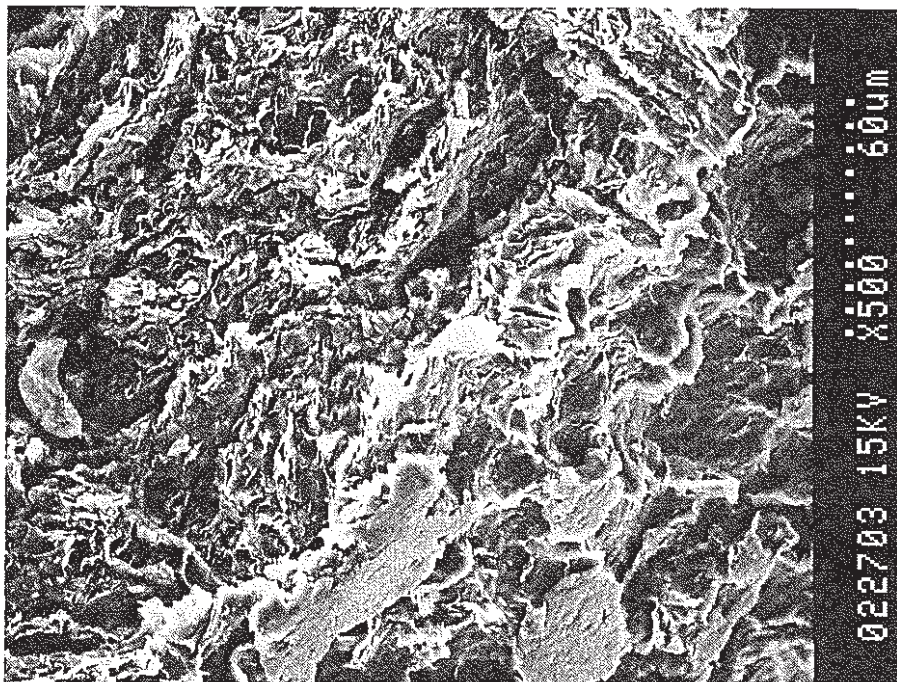


Photo. 2.3-2 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, Without Sieving, Sampled from the Inside, Drying in Freezing Mixture.

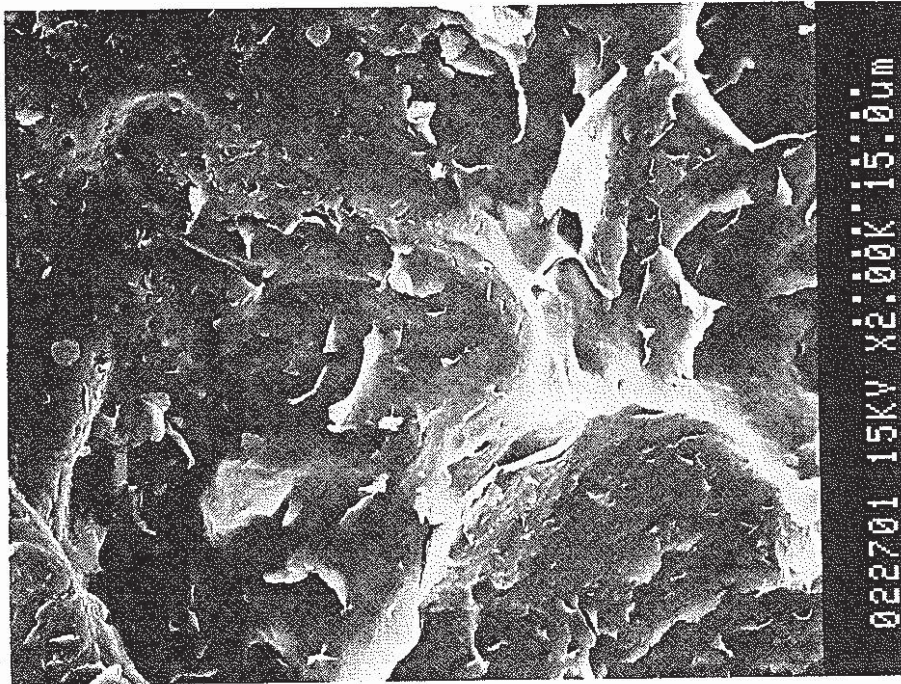


Photo. 2.3-3 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, Without Sieving, Sampled from the Surface, Drying in Freezing Mixture.

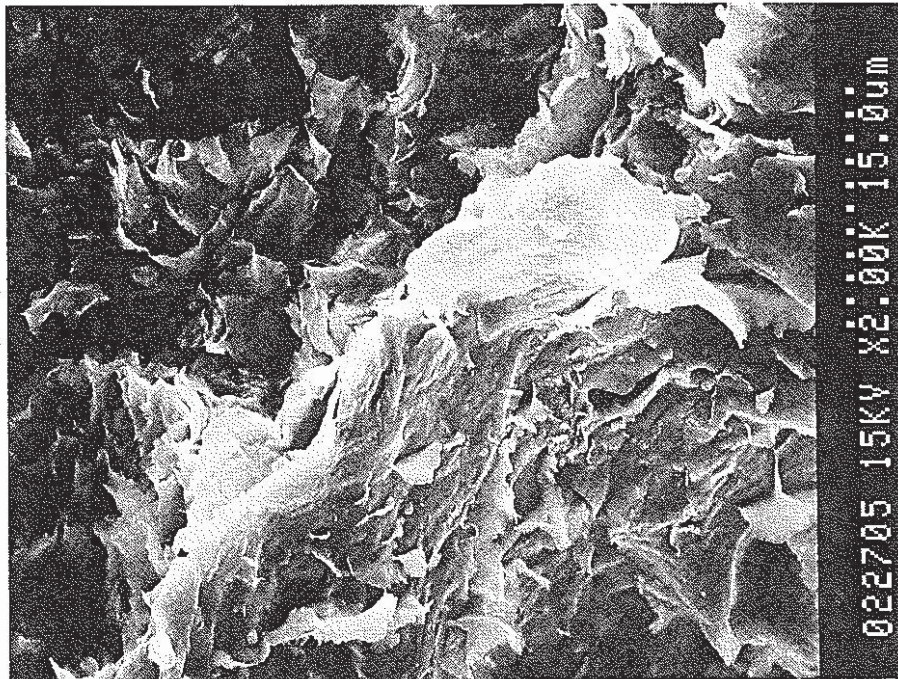


Photo. 2.3-4 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, Without Sieving, Sampled from the Inside, Drying in Freezing Mixture.

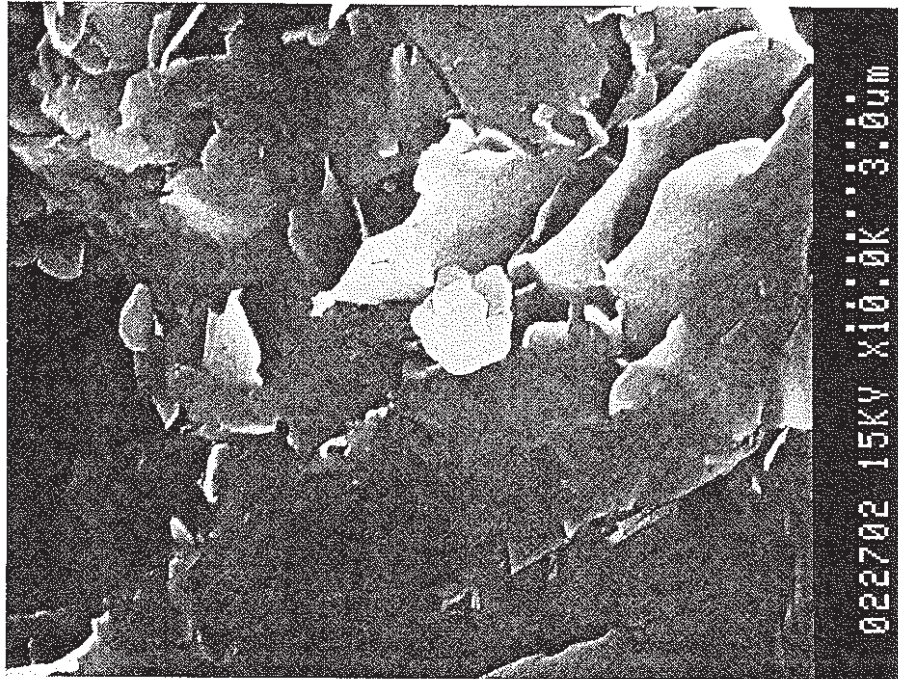


Photo. 2.3-5 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, Without Sieving, Sampled from the Surface, Drying in Freezing Mixture.

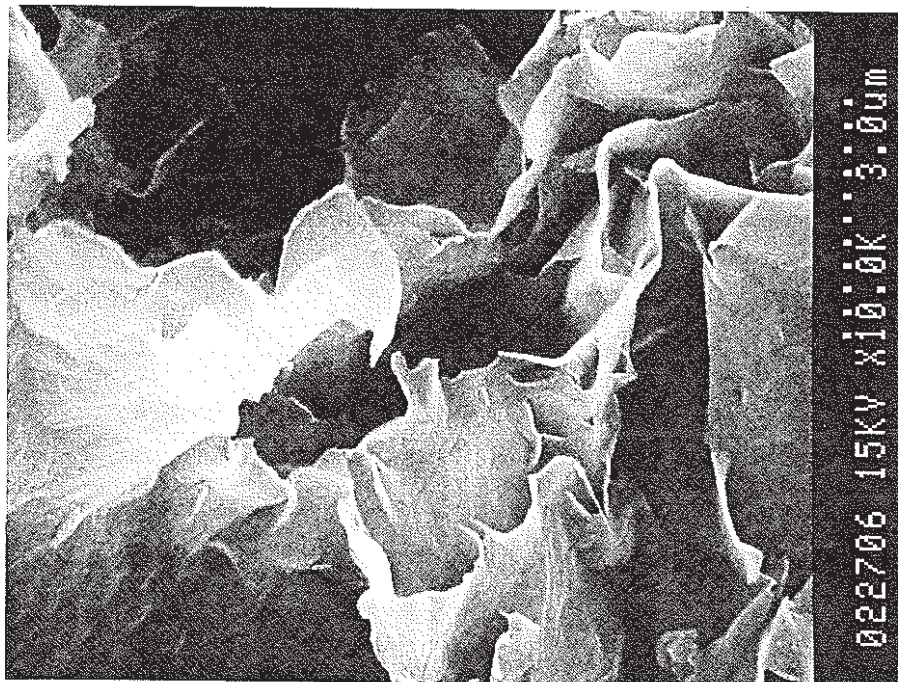


Photo. 2.3-6 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, Without Sieving, Sampled from the Inside, Drying in Freezing Mixture.



Photo. 2.3-7 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, +200 mesh, Sampled from the Surface, Drying in Freezing Mixture.

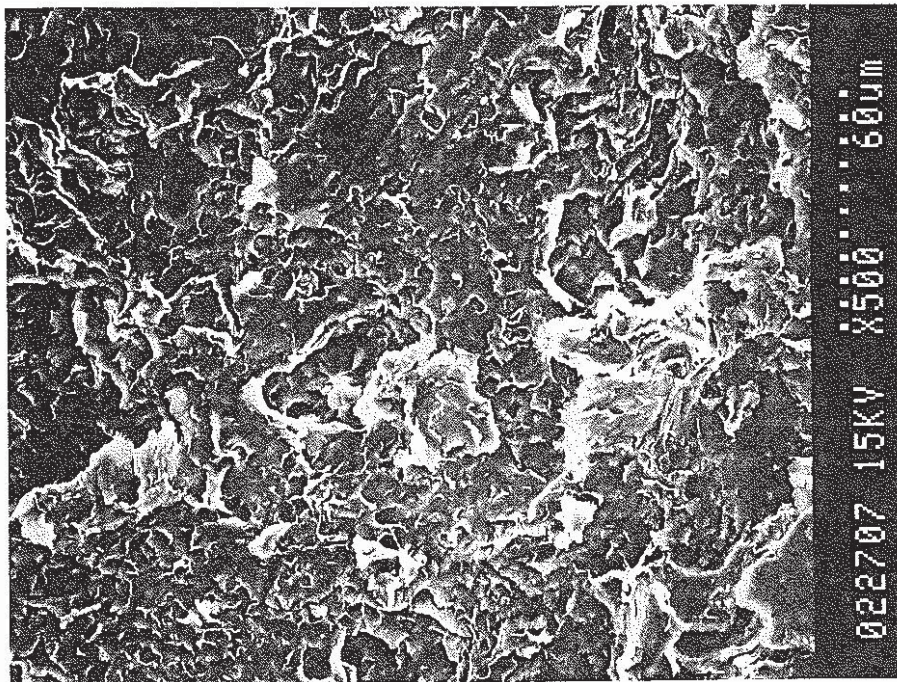


Photo. 2.3-8 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, +200 mesh, Sampled from the Inside, Drying in Freezing Mixture.

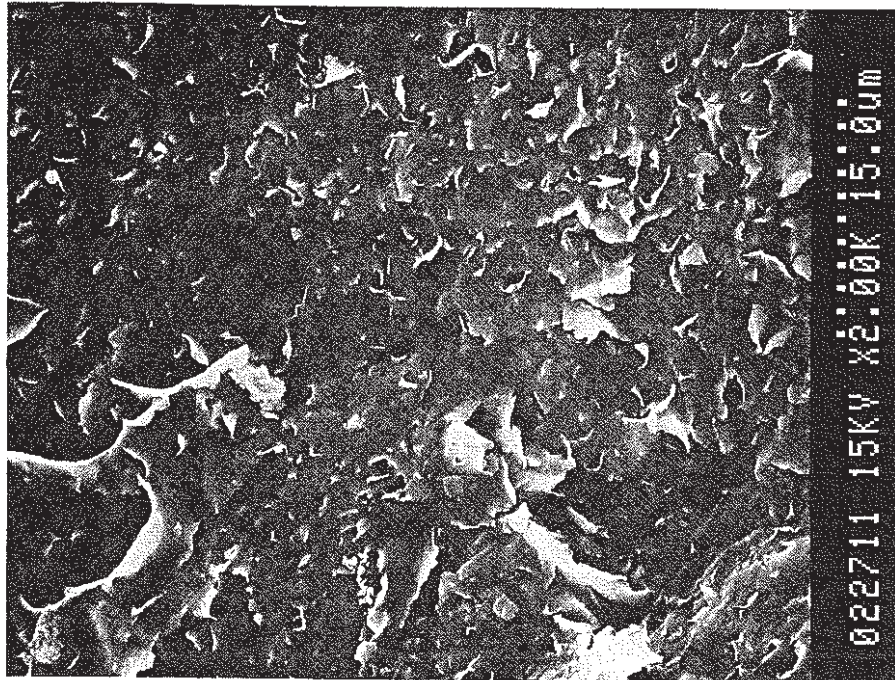


Photo. 2.3-9 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, +200 mesh, Sampled from the Surface, Drying in Freezing Mixture.

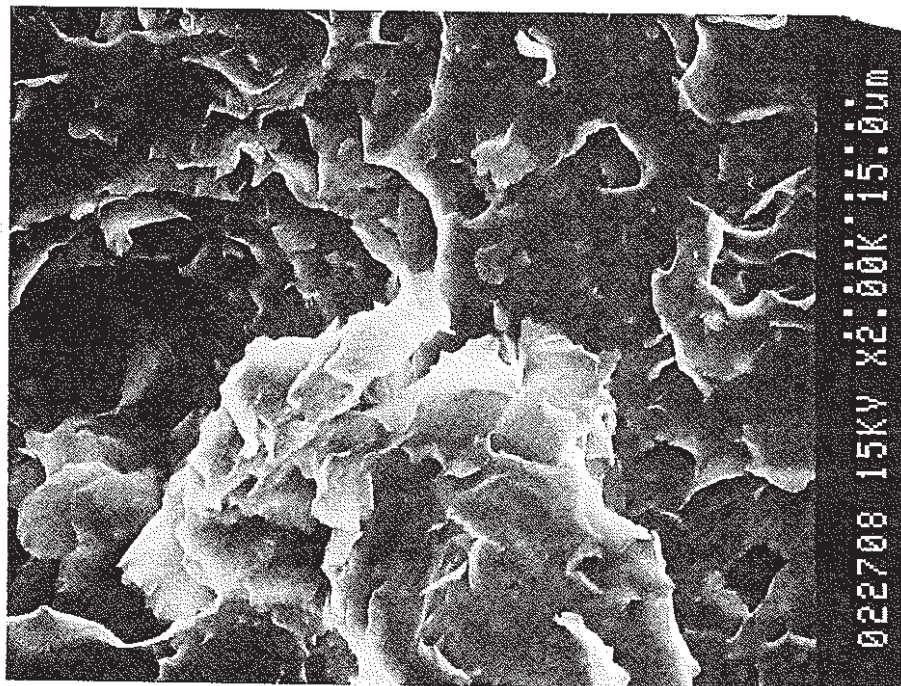


Photo. 2.3-10 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, +200 mesh, Sampled from the Inside, Drying in Freezing Mixture.

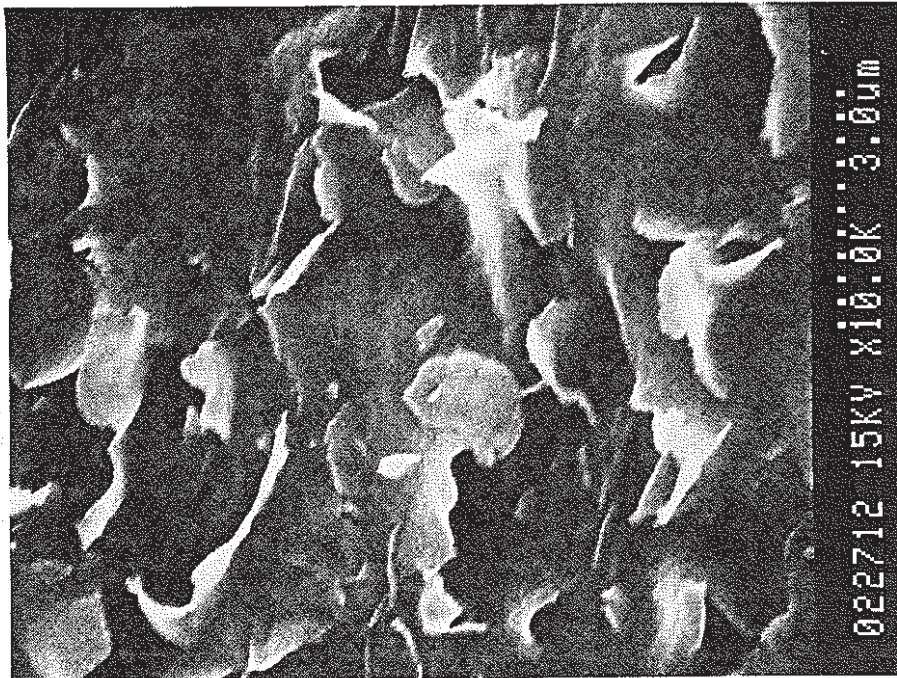


Photo. 2.3-11 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, +200 mesh, Sampled from the Surface, Drying in Freezing Mixture.

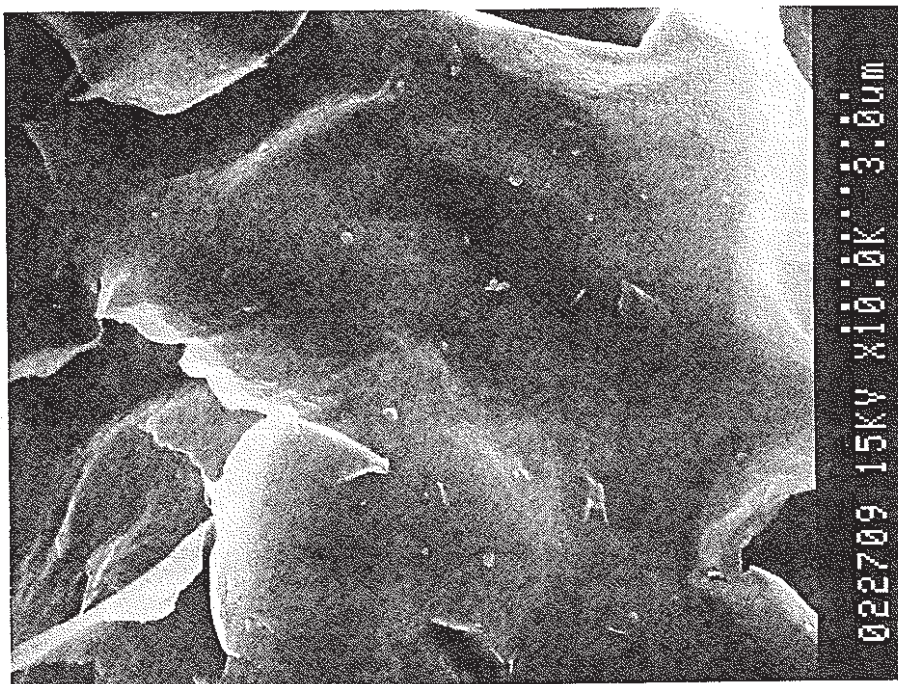


Photo. 2.3-12 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, +200 mesh, Sampled from the Inside, Drying in Freezing Mixture.

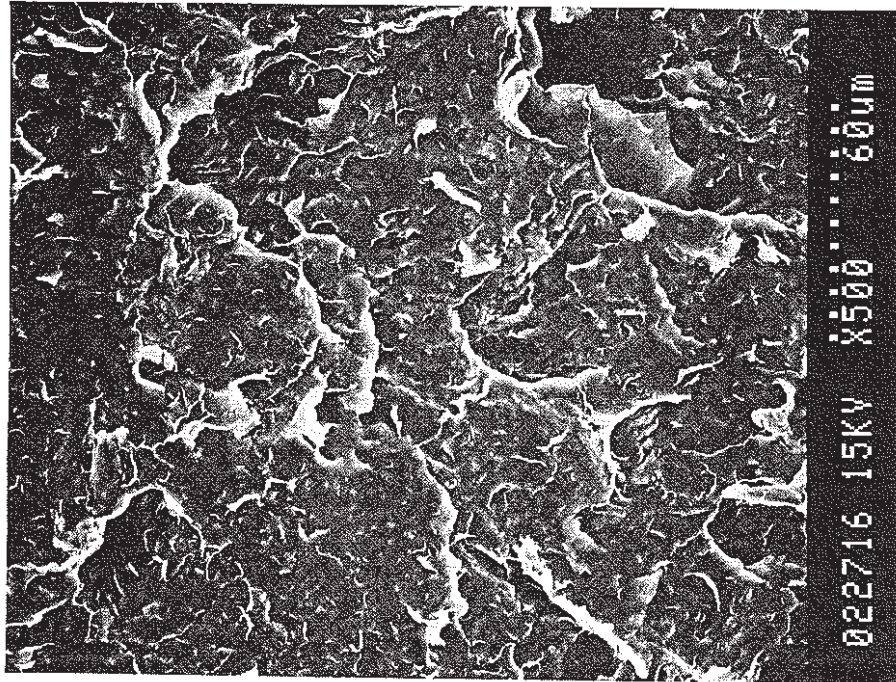


Photo. 2.3-13 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, 200~400 mesh, Sampled from the Surface, Drying in Freezing Mixture.

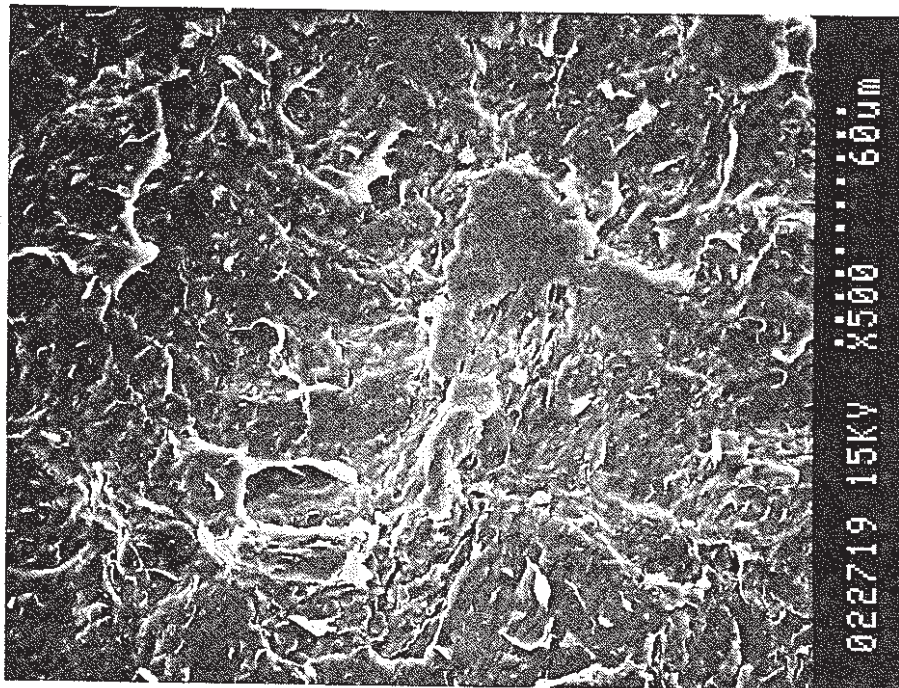


Photo. 2.3-14 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, 200~400 mesh, Sampled from the Inside, Drying in Freezing Mixture.

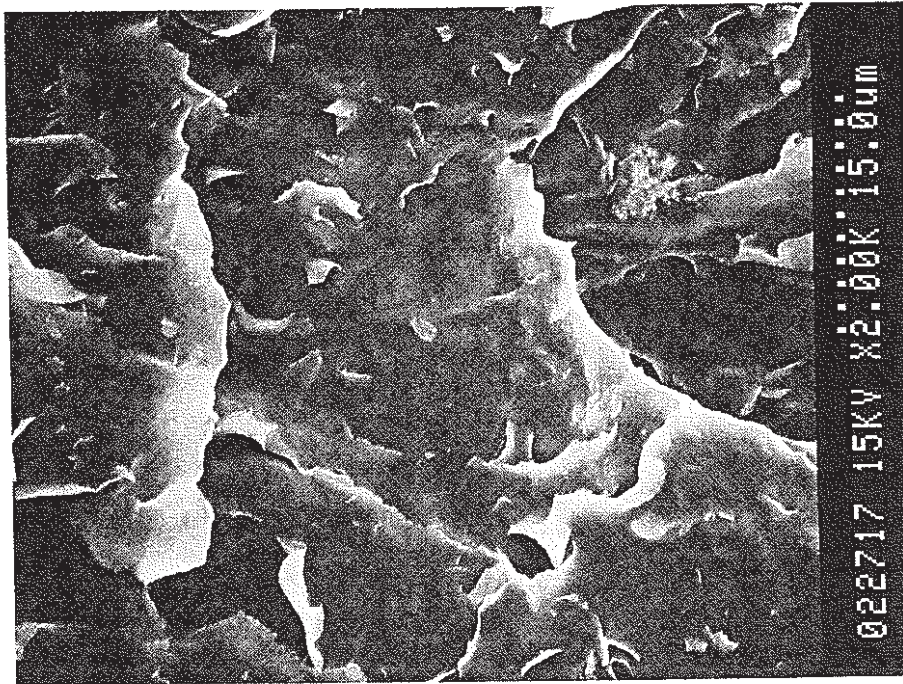


Photo. 2.3-15 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, 200 ~400 mesh, Sampled from the Surface, Drying in Freezing Mixture.

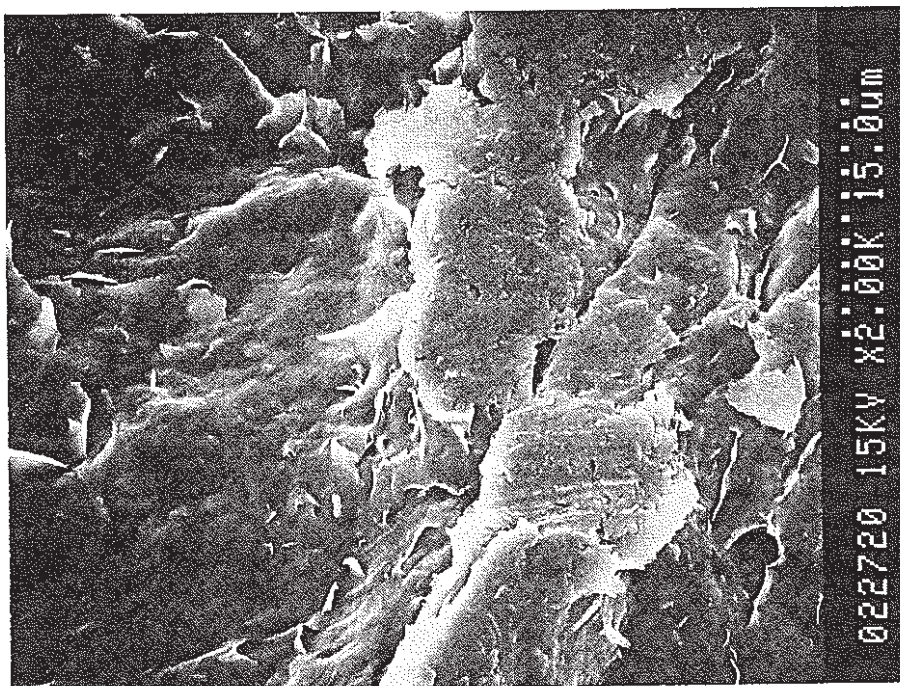


Photo. 2.3-16 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, 200 ~400 mesh, Sampled from the Inside, Drying in Freezing Mixture.

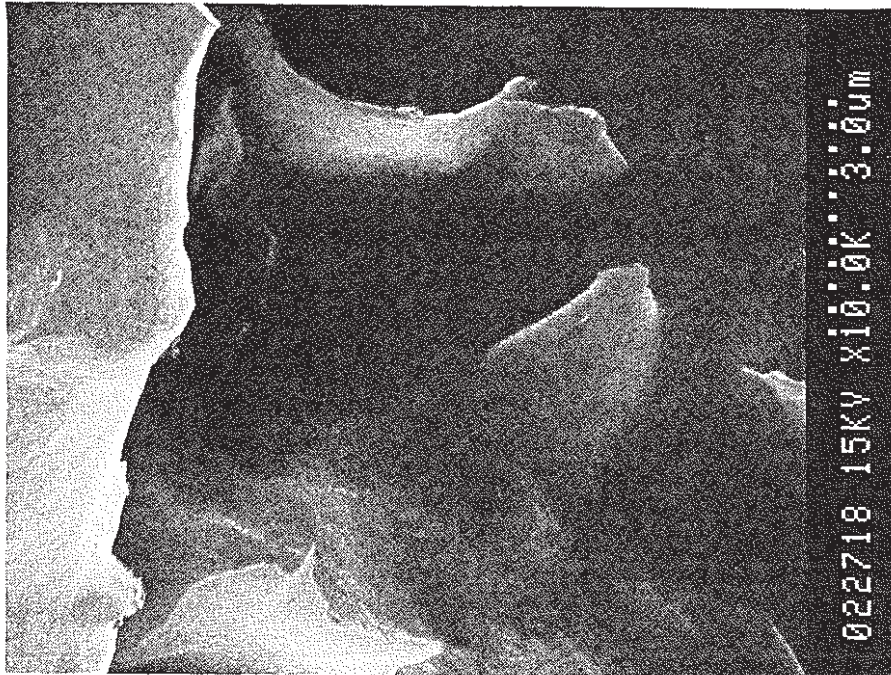


Photo. 2.3-17 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, 200~400 mesh, Sampled from the Surface, Drying in Freezing Mixture.

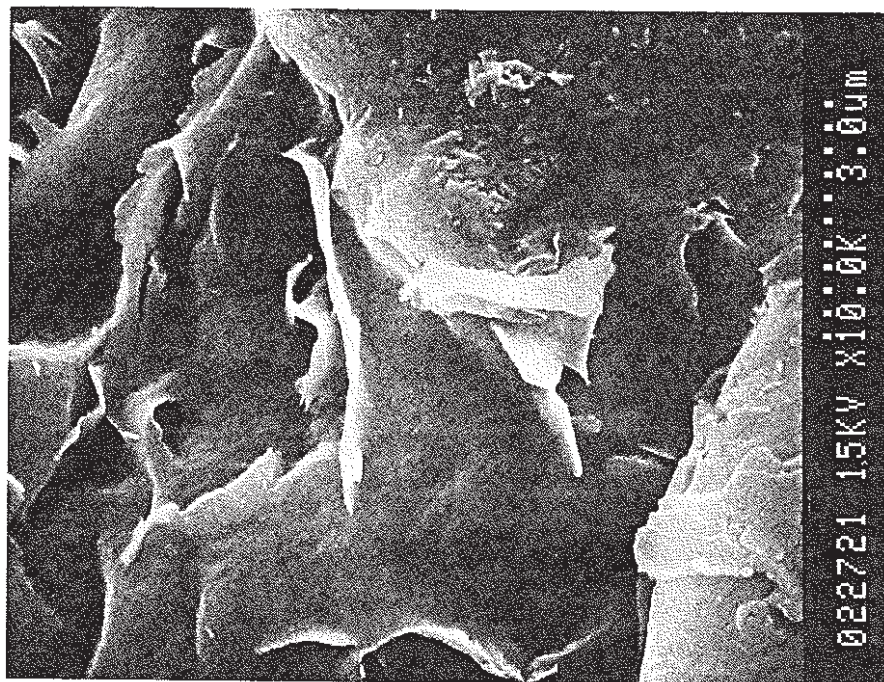


Photo. 2.3-18 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, 200~400 mesh, Sampled from the Inside, Drying in Freezing Mixture.

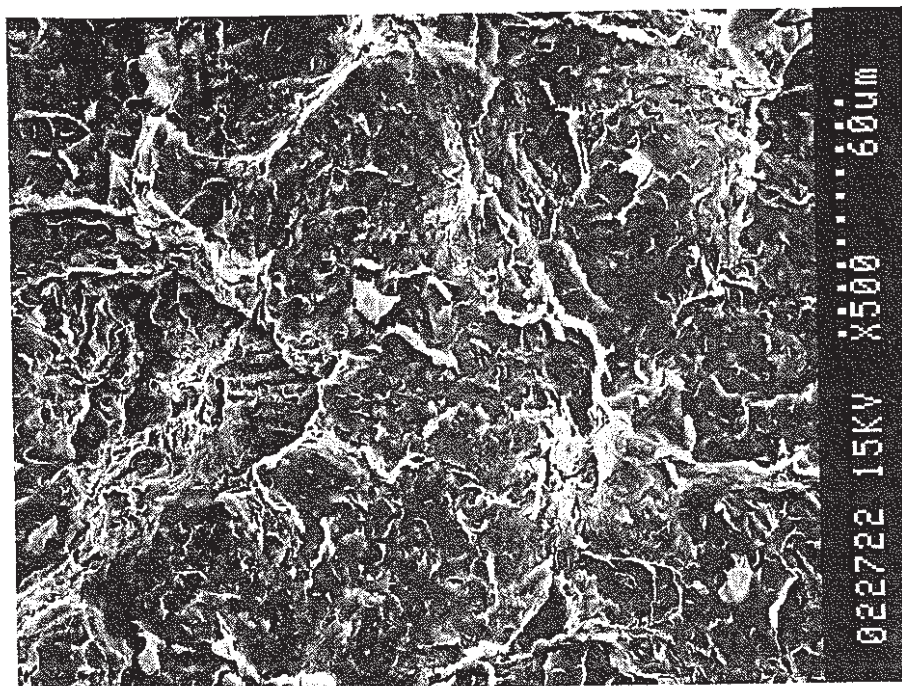


Photo. 2.3-19 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, -400 mesh, Sampled from the Surface, Drying in Freezing Mixture.



Photo. 2.3-20 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, -400 mesh, Sampled from the Inside, Drying in Freezing Mixture.

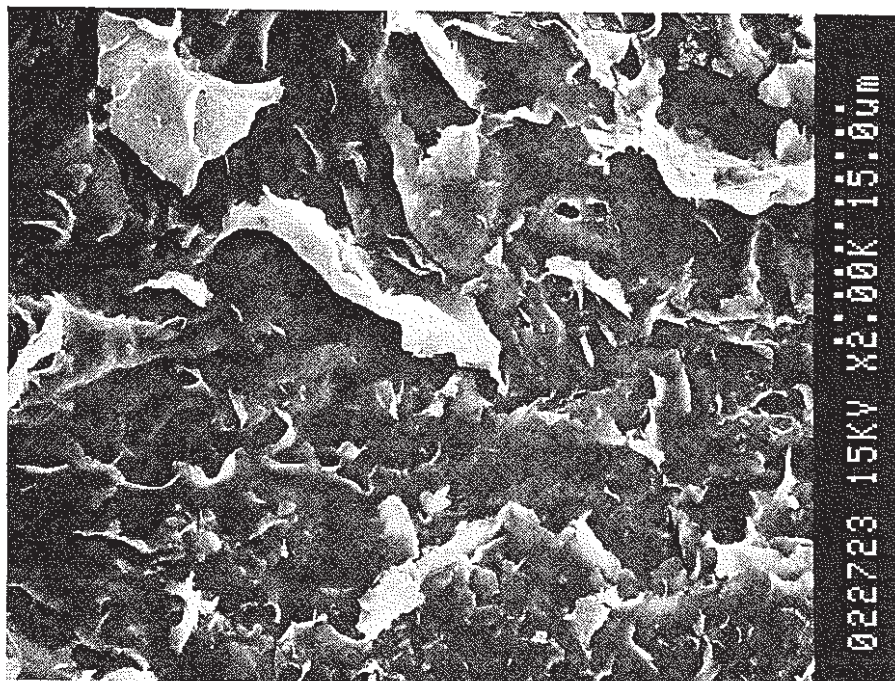


Photo. 2.3-21 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, -400 mesh, Sampled from the Surface, Drying in Freezing Mixture.

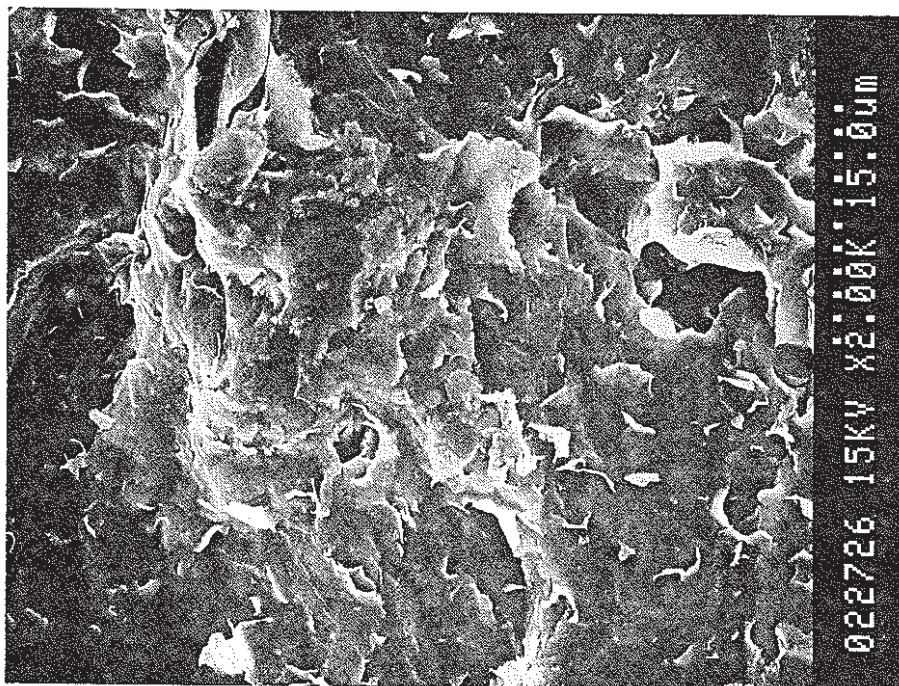


Photo. 2.3-22 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, -400 mesh, Sampled from the Inside, Drying in Freezing Mixture.



Photo. 2.3-23 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, -400 mesh, Sampled from the Surface, Drying in Freezing Mixture.



Photo. 2.3-24 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, -400 mesh, Sampled from the Inside, Drying in Freezing Mixture.

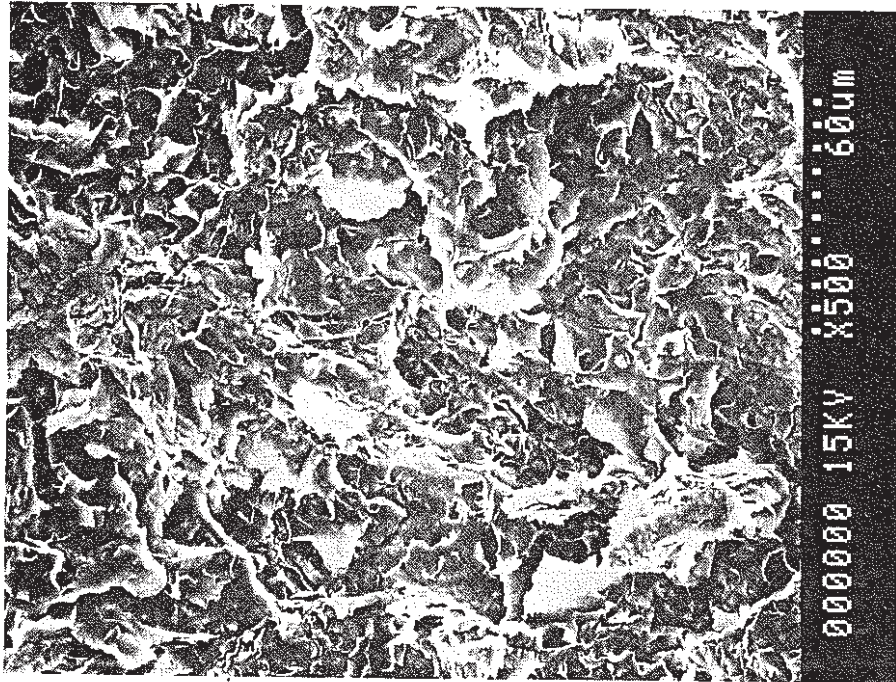


Photo. 2.3-25 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, Without Sieving, Sampled from the Surface, Drying without Freezing Mixture.

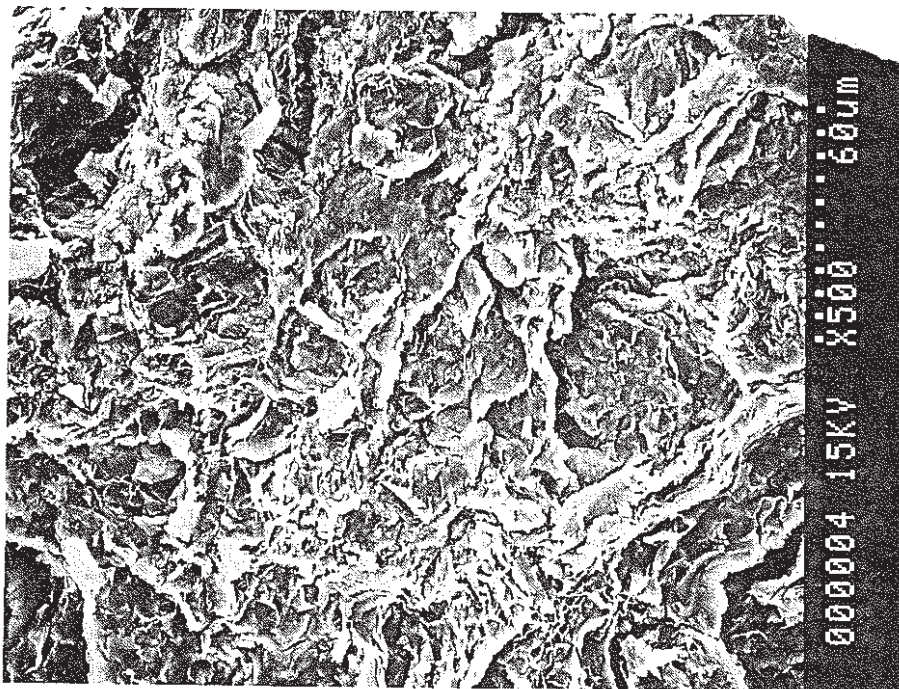


Photo. 2.3-26 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, Without Sieving, Sampled from the Inside, Drying without Freezing Mixture.

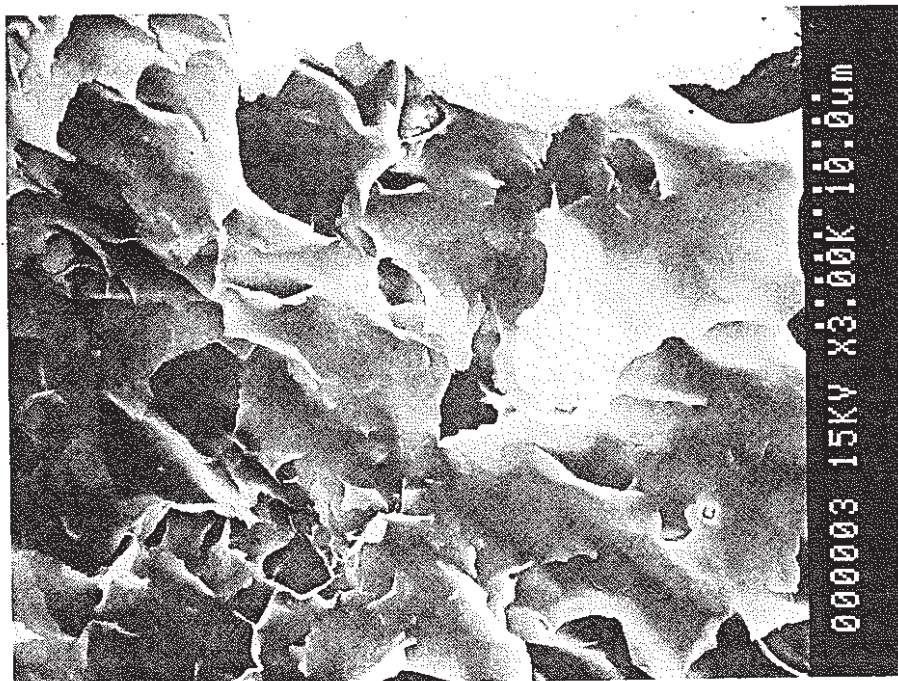


Photo. 2.3-27 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, Without Sieving, Sampled from the Surface, Drying without Freezing Mixture.



Photo. 2.3-28 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, Without Sieving, Sampled from the Inside, Drying without Freezing Mixture.



Photo. 2.3-29 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, Without Sieving, Sampled from the Surface, Drying without Freezing Mixture.

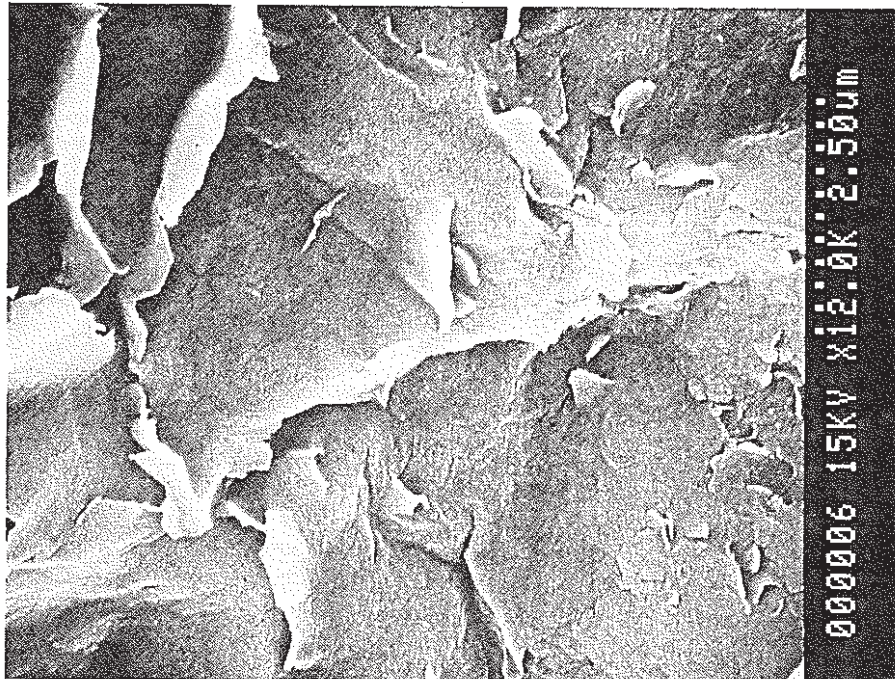


Photo. 2.3-30 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, Without Sieving, Sampled from the Inside, Drying without Freezing Mixture.

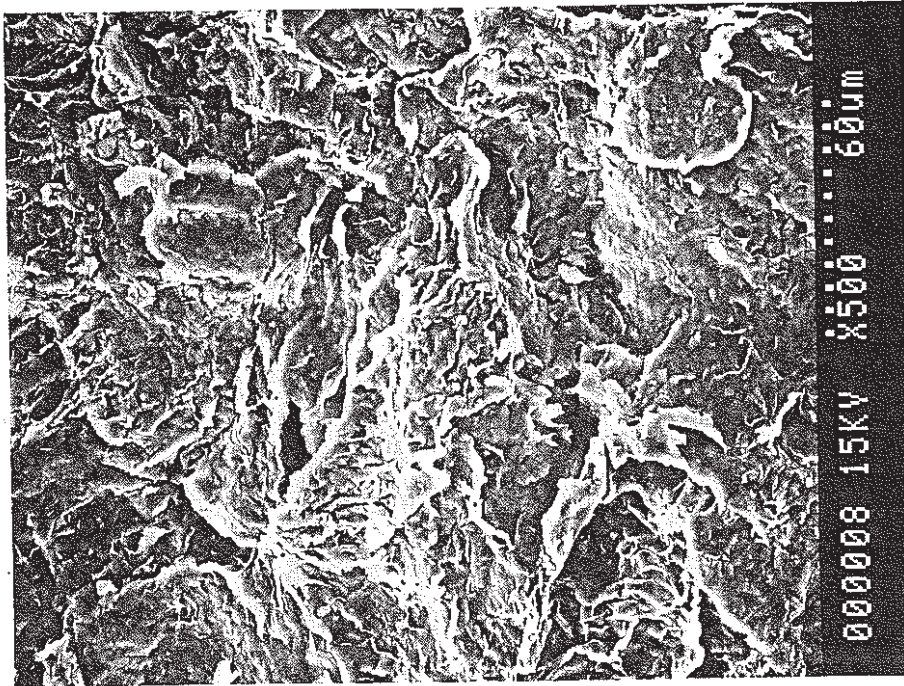


Photo. 2.3-31 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, +200 mesh, Sampled from the Surface, Drying without Freezing Mixture.

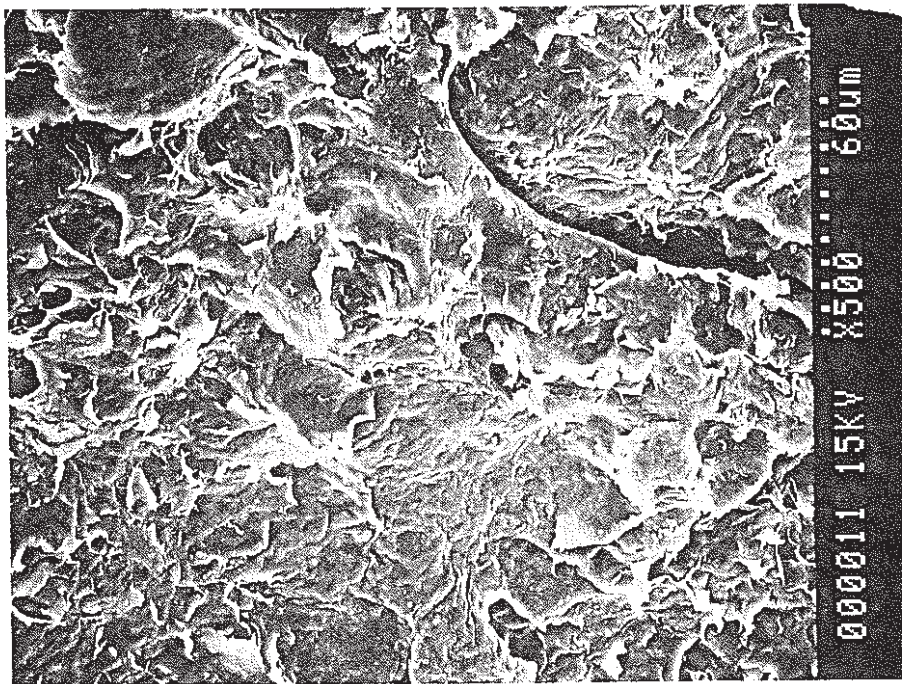


Photo. 2.3-32 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, +200 mesh, Sampled from the Inside, Drying without Freezing Mixture.

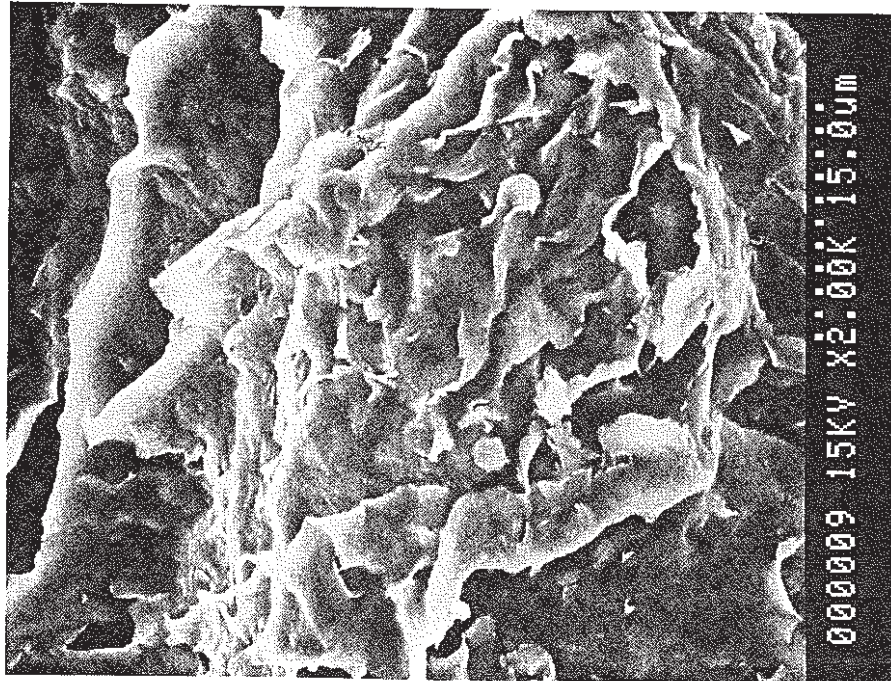


Photo. 2.3-33 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, +200 mesh, Sampled from the Surface, Drying without Freezing Mixture.

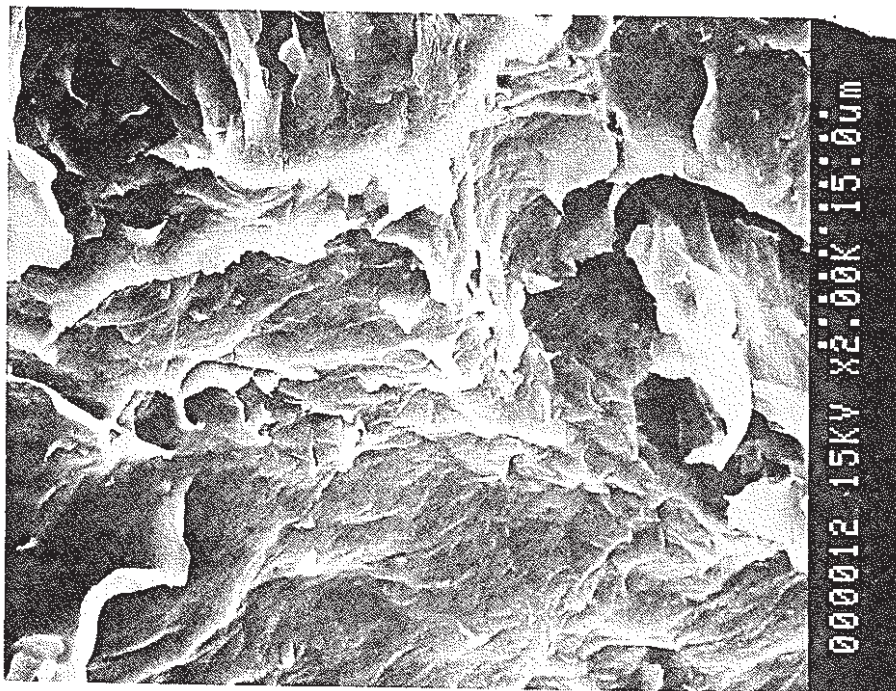


Photo. 2.3-34 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, +200 mesh, Sampled from the Inside, Drying without Freezing Mixture.

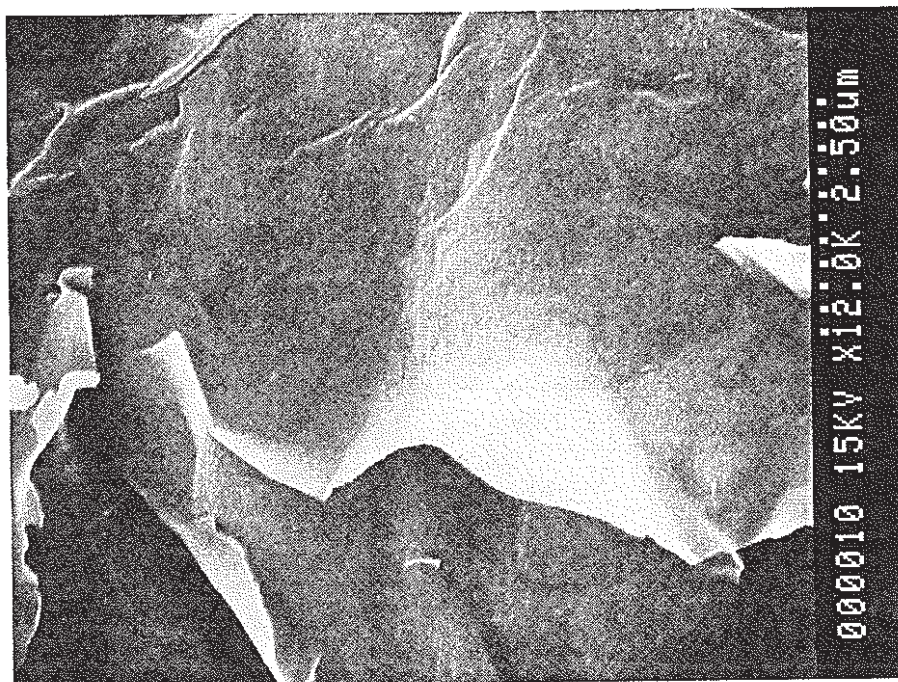


Photo. 2.3-35 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, +200 mesh, Sampled from the Surface, Drying without Freezing Mixture.

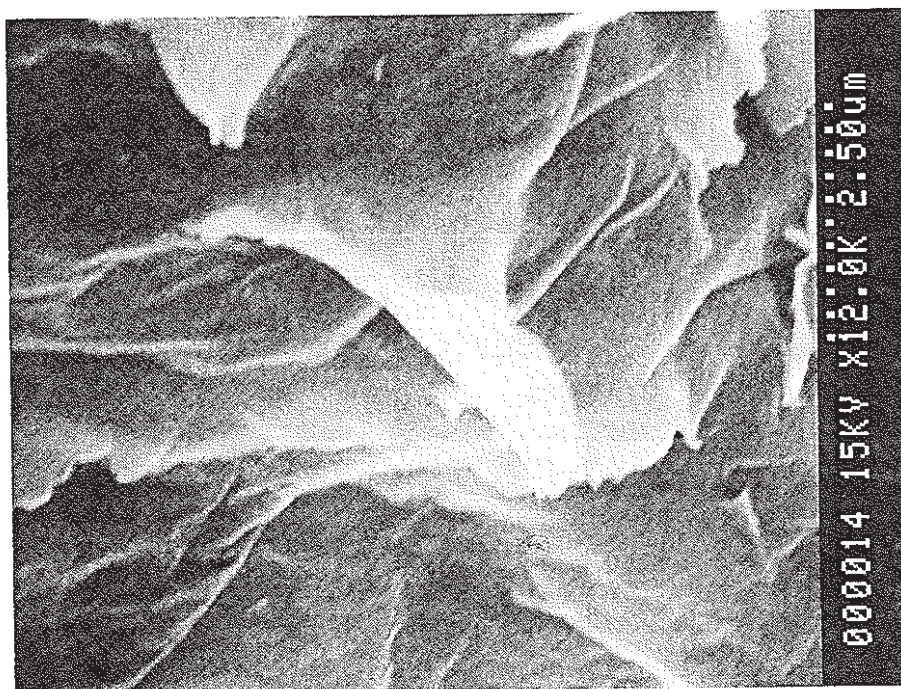


Photo. 2.3-36 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, +200 mesh, Sampled from the Inside, Drying without Freezing Mixture.

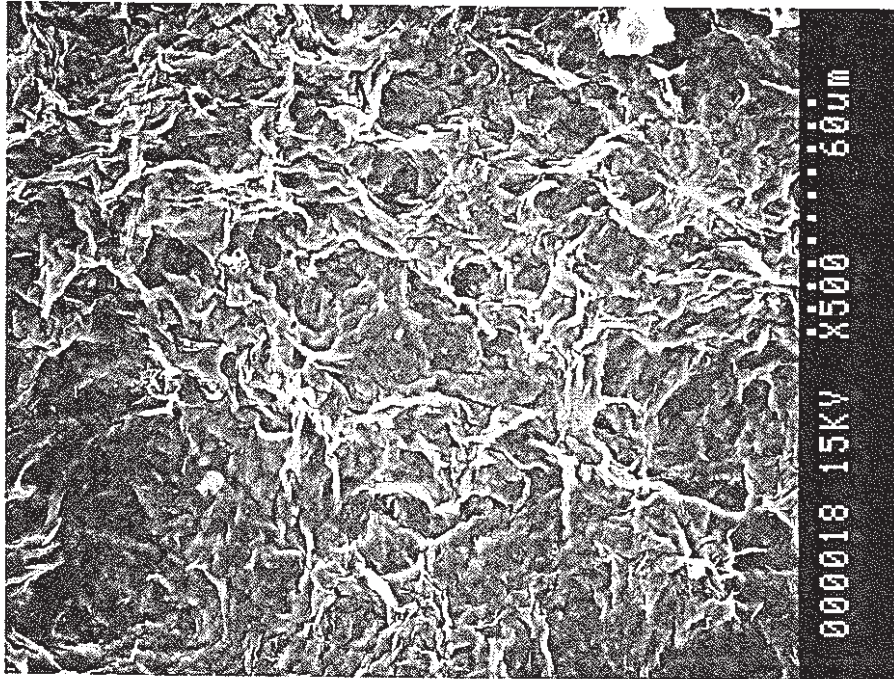


Photo. 2.3-37 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, 200~400 mesh, Sampled from the Surface, Drying without Freezing Mixture.

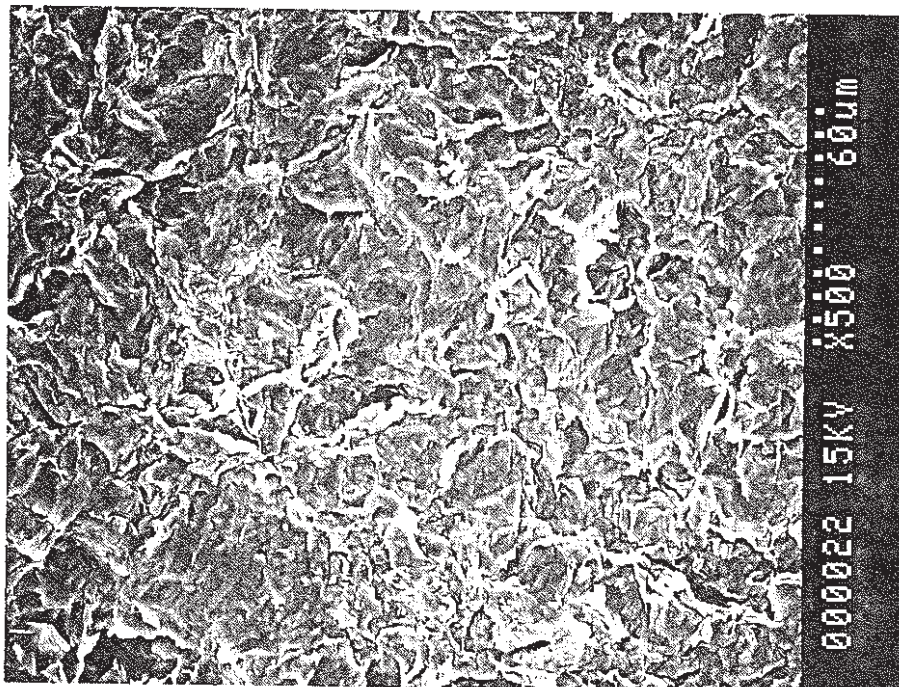


Photo. 2.3-38 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, 200~400 mesh, Sampled from the Inside, Drying without Freezing Mixture.



Photo. 2.3-39 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, 200 ~ 400 mesh, Sampled from the Surface, Drying without Freezing Mixture.

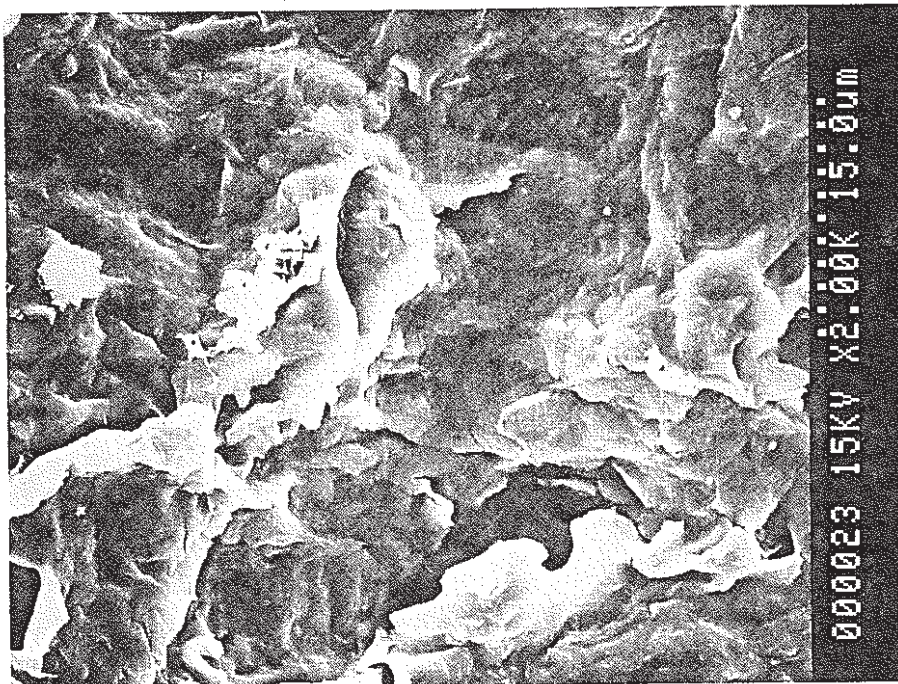


Photo. 2.3-40 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, 200 ~ 400 mesh, Sampled from the Inside, Drying without Freezing Mixture.



Photo. 2.3-41 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, 200~400 mesh, Sampled from the Surface, Drying without Freezing Mixture.

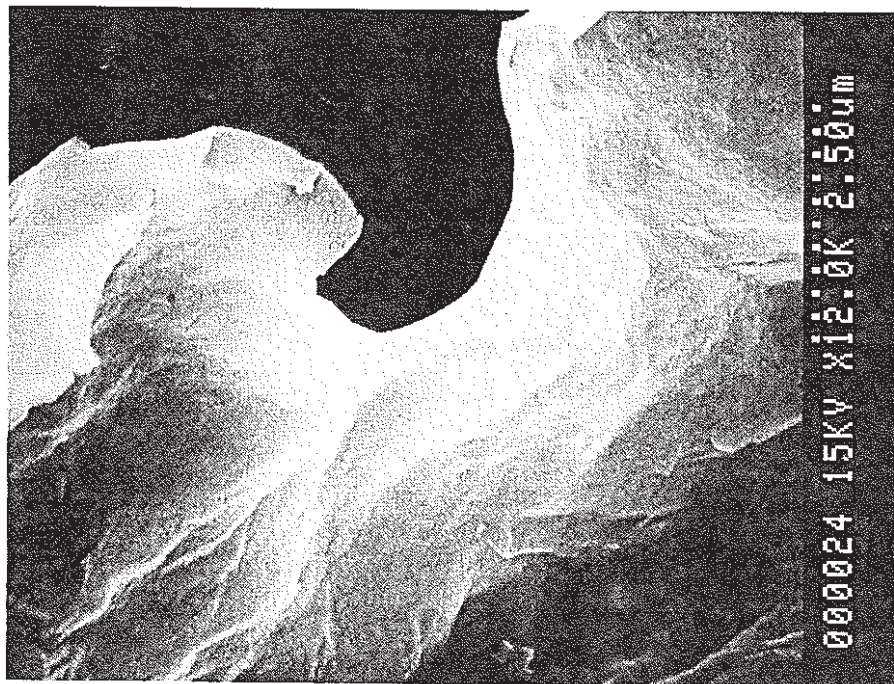


Photo. 2.3-42 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, 200~400 mesh, Sampled from the Inside, Drying without Freezing Mixture.

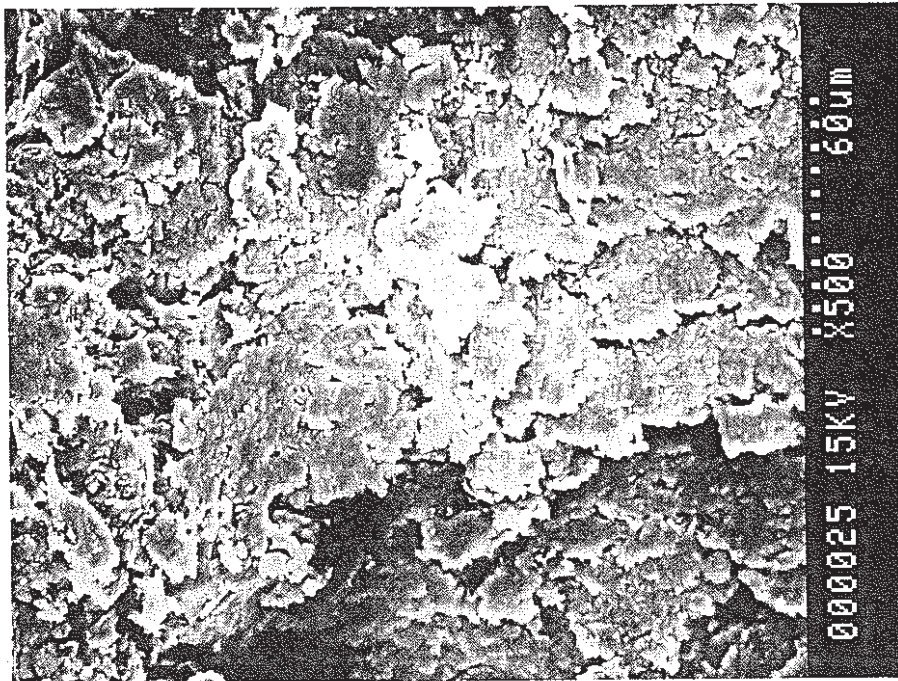


Photo. 2.3-43 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, -400 mesh, Sampled from the Surface, Drying without Freezing Mixture.

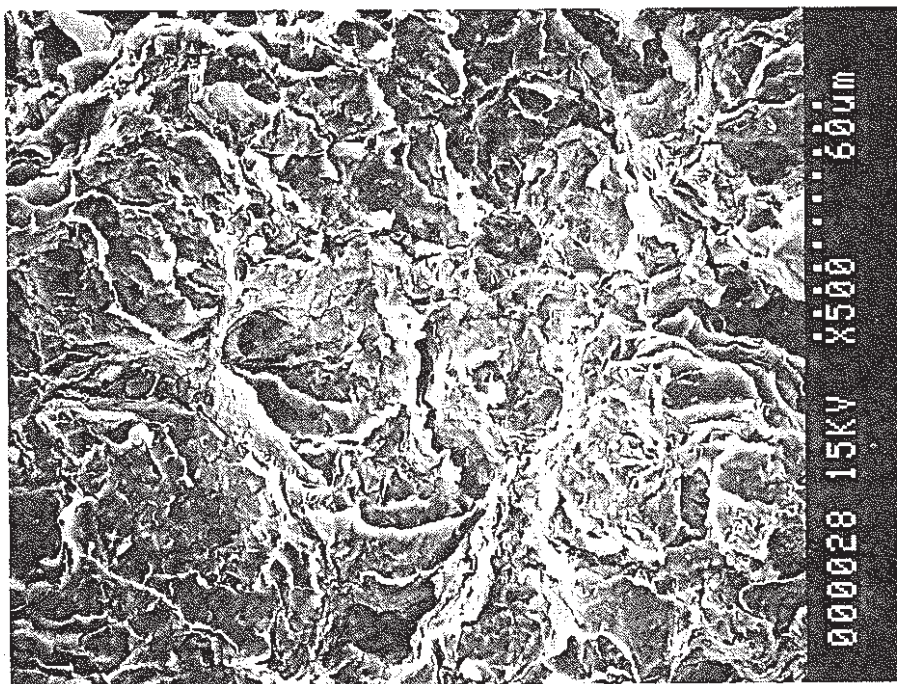


Photo. 2.3-44 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 500$, -400 mesh, Sampled from the Inside, Drying without Freezing Mixture.



Photo. 2.3-45 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, -400 mesh,
Sampled from the Surface, Drying without Freezing Mixture.

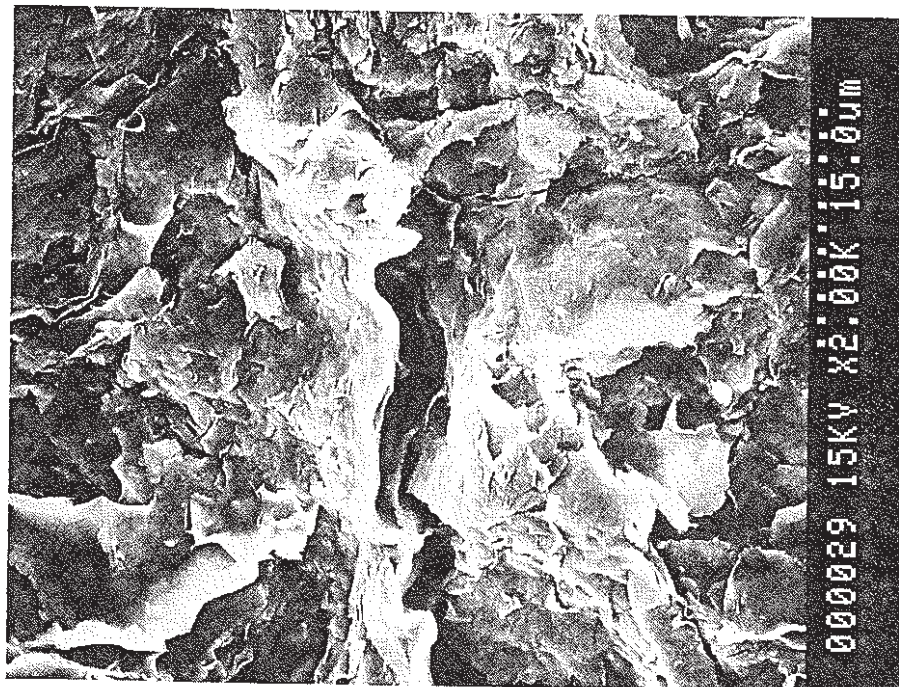


Photo. 2.3-46 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 2000$, -400 mesh,
Sampled from the Inside, Drying without Freezing Mixture.

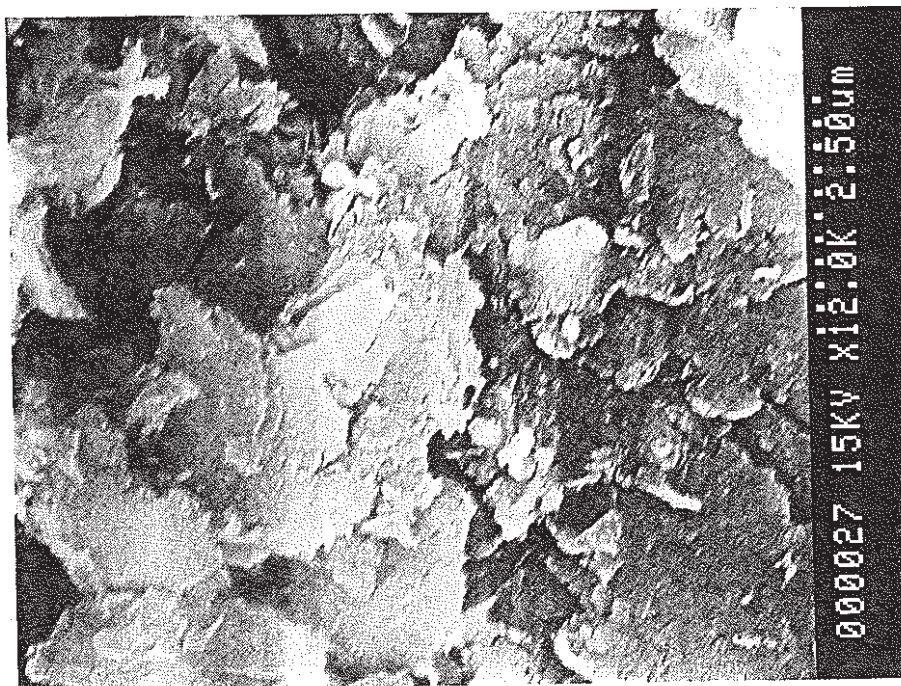


Photo. 2.3-47 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, -400 mesh, Sampled from the Surface, Drying without Freezing Mixture.



Photo. 2.3-48 SEM Picture of Dense Na-Bentonite. $\times 10000$, -400 mesh, Sampled from the Inside, Drying without Freezing Mixture.

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 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 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 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。

次節以降に上記の内容を記す。

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。

本試験に先立って、拡散係数測定試験・分配係数測定試験に使用する試料を選定するための予察試験、測定誤差に与える影響が大きいため実験手法として重要な固液分離法の試験を行った。

(1) 分析前処理法（固液分離法）の検討

試料は、液中にベントナイトが懸濁した状態であるため、液相中のベントナイト浸出成分の分析を行う際には、液相から固体成分を的確に分離する必要がある。この方法を確立するために、高速遠心分離法・真空濾過法・限外濾過法の組み合わせ数種類によって固液分離試験を行い、その効果を比較した。

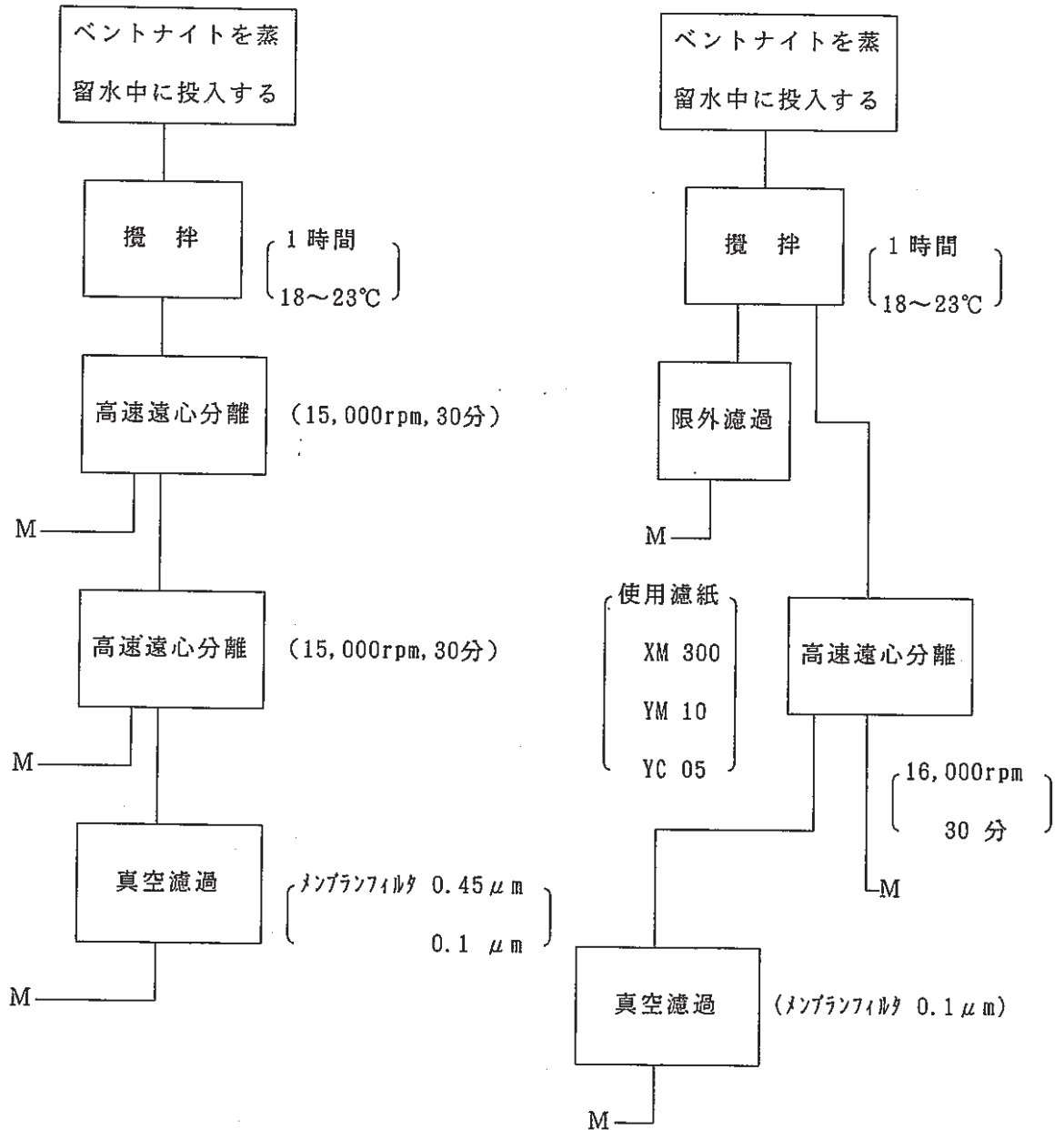
中性付近のpHでは、ベントナイトの溶解度は極めて低いため、液相中で測定されるシリカ濃度は、分離不十分な固相の量を示すと考えられる。そこで、Si濃度を比較し、最適な固液分離法を選定することとした。

試験は、固液比を100, 1000(mℓ/g)に変化させて行った。試験条件を次に示す。

試験条件

- ① バッチサイズ ; 500
- ② ベントナイト ; クニピアF
- ③ 固液比 ; 100, 1000
- ④ 浸出液 ; 蒸留水
- ⑤ 攪拌時間 ; 1時間
- ⑥ 液温 ; 18~23℃ (室温)

試験のフロー図を、図3.2.1に、試験結果を表3.2.1に示す。



[固液比 100(mℓ/g)]

[固液比1000(mℓ/g)]

注) MはSi濃度の測定を行うことを示す

Fig. 3.2.1 Flow Sheet of Solid Solution Separation Experiment.

Table 3.2.1 Results of Solid Solution Separation Experiment.

	試 験 方 法	固 液 分 離 方 法	濾液中のS i 濃度 (mg/ℓ)
固 液 比 100	高速遠心分離法	15,000rpm, 30分	336
	高速遠心分離法	15,000rpm, 30分, 2回	60.5
	高速遠心分離法	15,000rpm, 30分, 2回	60.0
	真空濾過法	0.45 μ m メンブランフィルタ	
	高速遠心分離法	15,000rpm, 30分, 2回	8.26
	真空濾過法	0.1 μ m メンブランフィルタ	
固 液 比 1000	限外濾過法	使用濾紙 XM 300	3.3
	限外濾過法	使用濾紙 YM 10	1.5
	限外濾過法	使用濾紙 YC 05	3.0
	高速遠心分離法	16,000rpm, 30分	34.8
	高速遠心分離法 真空濾過法	16,000rpm, 30分 0.1 μ m メンブランフィルタ	2.1

試験の結果、高速遠心分離法のみの場合、他の方法と比較して高いSi濃度が測定され、高速遠心分離法と真空濾過法の組合せと、限外濾過法では、同じ程度の低いSi濃度が測定された。このことから、高速遠心分離法のみでは十分な固液分離ができないこと、また、濾過法としては、高速遠心分離法と組み合わせれば、0.1 μm メンブランフィルターを使用した真空濾過法で、限外濾過法と同程度まで固液分離を行うことが可能であることがわかった。

ただし、限外濾過法を行う場合でも、固液比が高い場合は、濾紙の目詰まりを防ぐために前もって試料を高速遠心分離しておくことが必要である。そこで、固液分離の方法として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 μm メンブランフィルタ濾過する。）により分析試料の前処理を行うこととした。

(2) 試験試料の選定

試験には次に示す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(H型) 水沢化学工業(株)

なお、H型ベントナイトについては、分配係数・拡散係数測定試験の際に、Co, Niが2価の状態であることを保証するため、浸出液が十分に酸性側になる試料を選定する必要がある。また、空隙水中のpH及びイオン強度の影響を調べるためには、共存イオン強度が低いことが望ましい。そこで3種類の試料（ミズカエース#400, #20, #10）を用いて予察浸出試験を行い浸出成分の結果から判断することとした。

予察浸出試験結果を表3.2.2に示す。

試験条件

- ① バッチサイズ：500m ℓ
- ② ベントナイト：ミズカエース
- ③ 浸出液：蒸留水
- ④ 固液比：1/100
- ⑤ 液温：18～23 $^{\circ}\text{C}$ （室温）
- ⑥ 攪拌時間：1時間

Table 3.2.2 Chemical Composition Measured from Supernatant Separated from Bentnite Suspension.

試料	固液比	分析成分								
		Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	NO ₃	Si	pH
ミズカエース #400	100	3.7	2.0	2.3	1.0	0.5	1.4	<0.1	2.2	6.90
ミズカエース #20	100	2.1	1.3	0.4	0.2	0.2	0.7	<0.1	1.4	6.40
ミズカエース #10	100	1.4	0.7	0.2	<0.1	0.2	0.5	<0.1	2.3	5.90

分析の結果、ミズカエース #400、#20では、浸出液のpHが中性付近であるので、一番酸性側であるミズカエース #10を試験に使用することにした。

(3) 本試験

① 試料の調整方法

試験試料はいずれも、微粉末状で含水率10w/o程度のベントナイト試料である。これをまず箱型乾燥器を用いて105℃、24時間乾燥を行った。乾燥後の試料はポリ瓶に入れデシケータに保管し、試験に供した。

試験試料の主成分のカタログ値および一例をTable 3.2.3に示す。

Table 3.2.3 Sample Characteristics of Leaching Experiment (%)

種類	Na型	H型
製品名	クニピアF	ミズカエース #10
SiO ₂	61.3	72.3
Al ₂ O ₃	23.1	14.7
CaO	0.6	0.4
MgO	3.6	2.6
Na ₂ O	3.2	—
K ₂ O	0.2	—
Fe ₂ O ₃	2.0	3.0
Ig-Ioss	6.0	6.8
CO ₂	14.4mg/Kg	3160mg/Kg

②試験方法及び試験条件

1 ℓの三角フラスコに所定量の蒸留水を投入後、マグネチックスターラーを用いて攪拌しながら、前項で調整した試料を徐々に分散投入した。浸出試験中は三角フラスコの開口部をポリフィルムで覆い攪拌した。

一定時間、蒸留水とベントナイトを接触させた後、液相を固相から分離し、液相中の元素濃度、陰イオン濃度、pH、Ehを測定した。また、このあと固相に塩酸を加え、発生した炭酸ガス量から、ベントナイト試料中の炭酸塩濃度を測定した。

試験は全て室温、常圧のもとでおこなった。

試験条件を次に示す。

試験条件

- (a) バッチサイズ：500mℓ
- (b) 浸出液：蒸留水
- (c) 液温：18～23℃（室温）
- (d) 攪拌時間：1時間
- (e) 固液比：5条件（30, 50, 100, 500, 1000）
- (f) 浸出液の固液分離：高速遠心分離 15000rpm, 30分間。この上澄液を再度高速遠心分離し 0.1μmメンブランフィルタで真空濾過

表 3.2.4に各分析項目と分析方法および使用機器を、試験のフローを図 3.2.2に示す。

Table 3.2.4 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	日本ジャーナルインスト社 AA782型
SO ₄ , NO ₃ , Cl	イオンクロマトグラフ法	Dionex社 2000i型
CO ₂	塩酸滴下, ガスクロマトグラフ法	日立製作所 663型

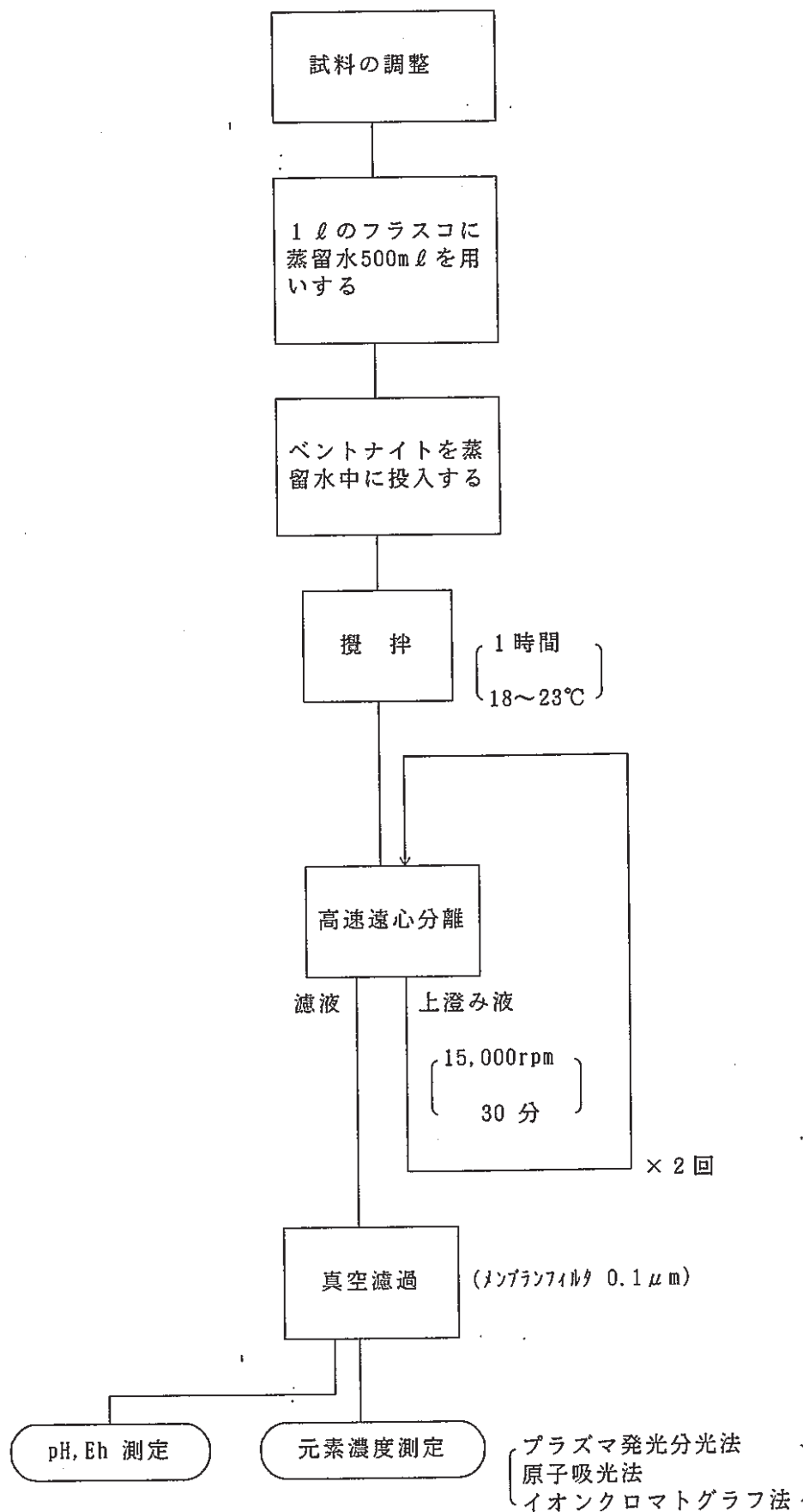


Fig. 3.2.2 Flow Sheet of Leaching Experiment.

3.3 分析結果

ベントナイトの浸出成分分析結果を表3.3.1に示す。

炭酸濃度 (CO_3^{2-} , HCO_3^-) 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 (図 3.3.1~3.3.4), 固液比が下がるに従って、いずれの元素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 (図 3.3.5), 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^+ 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^+ 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 (図 3.3.6, 3.3.7), 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することにした。

Table 3.3.1 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 ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ^{2-*}	HCO ₃ ^{-*}			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

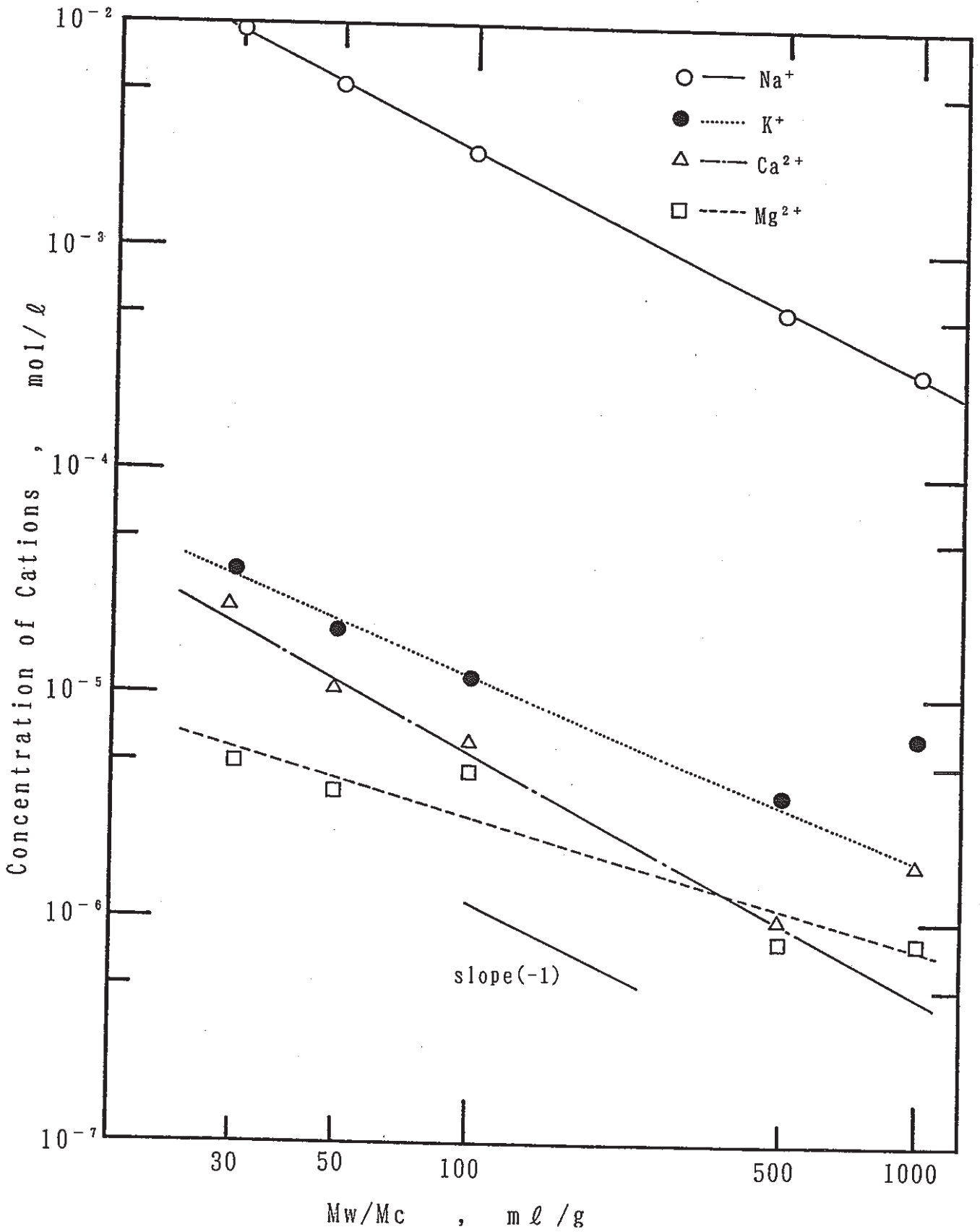


Fig. 3.3.1 Relation between Concentration of Cations and Mw/Mc for Kunipia-F.

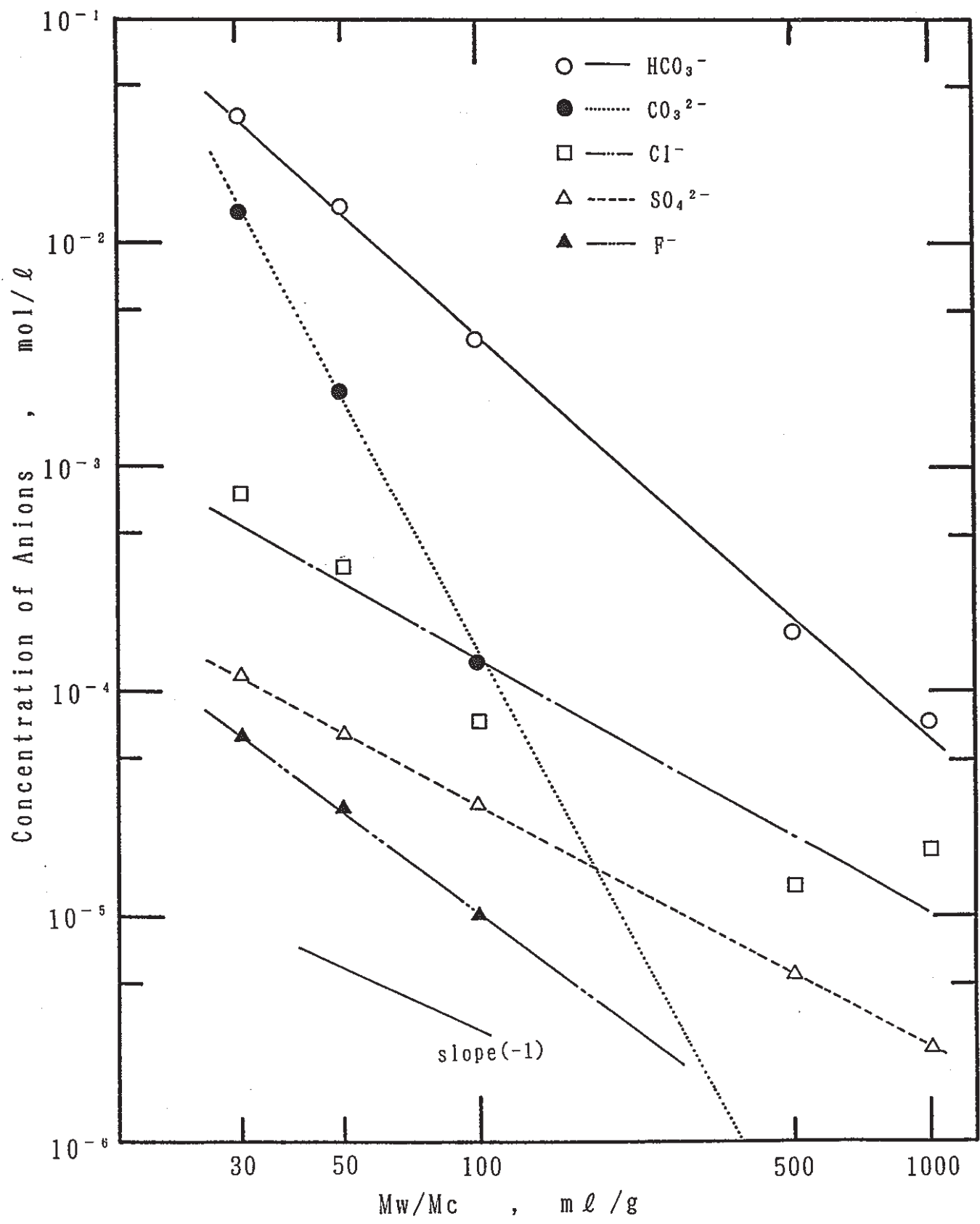


Fig. 3.3.2 Relation between Concentration of Anions and Mw/Mc for Kunipia-F.

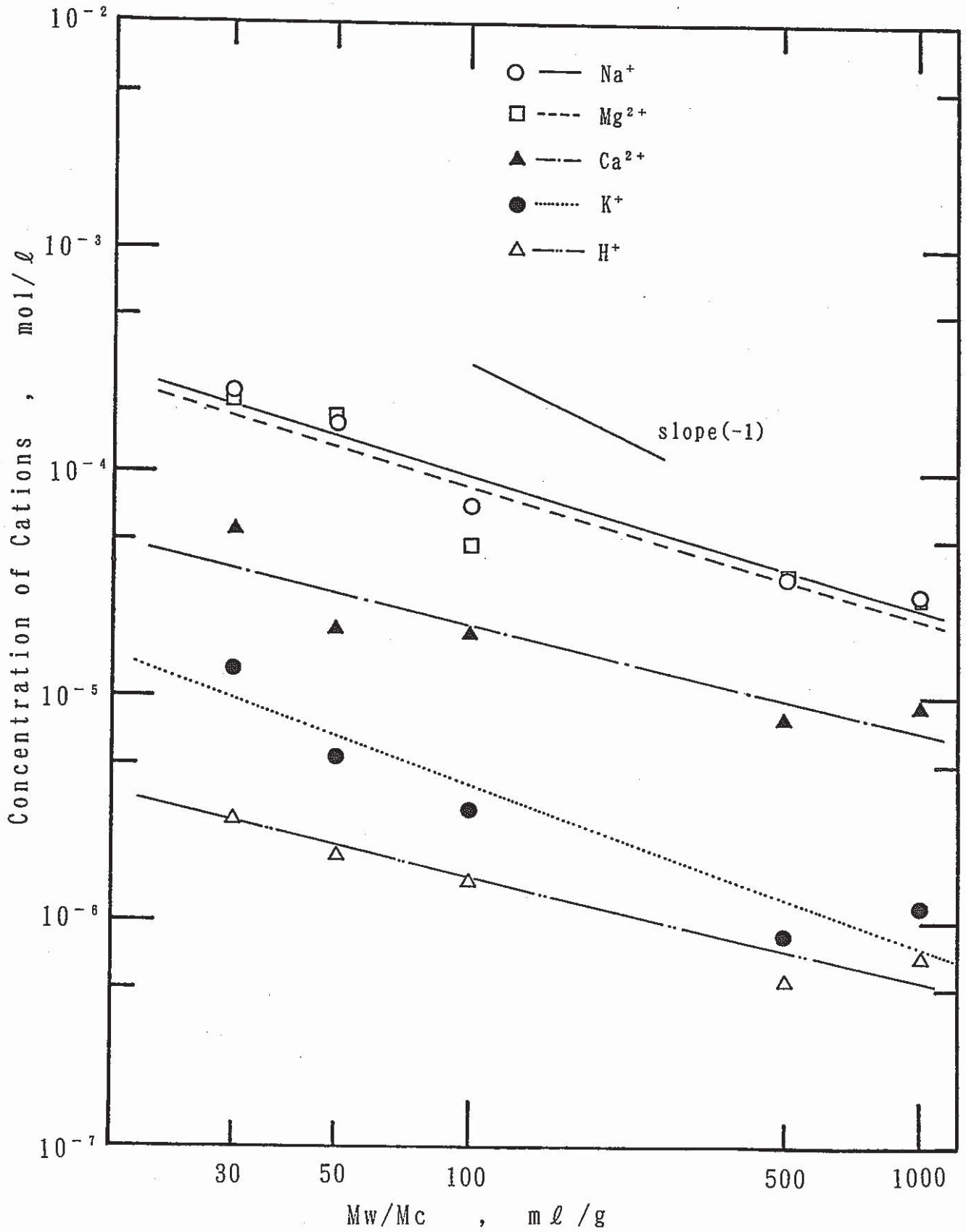


Fig. 3.3.3 Relation between Concentration of Cations and Mw/Mc for Mizukaesu#10.

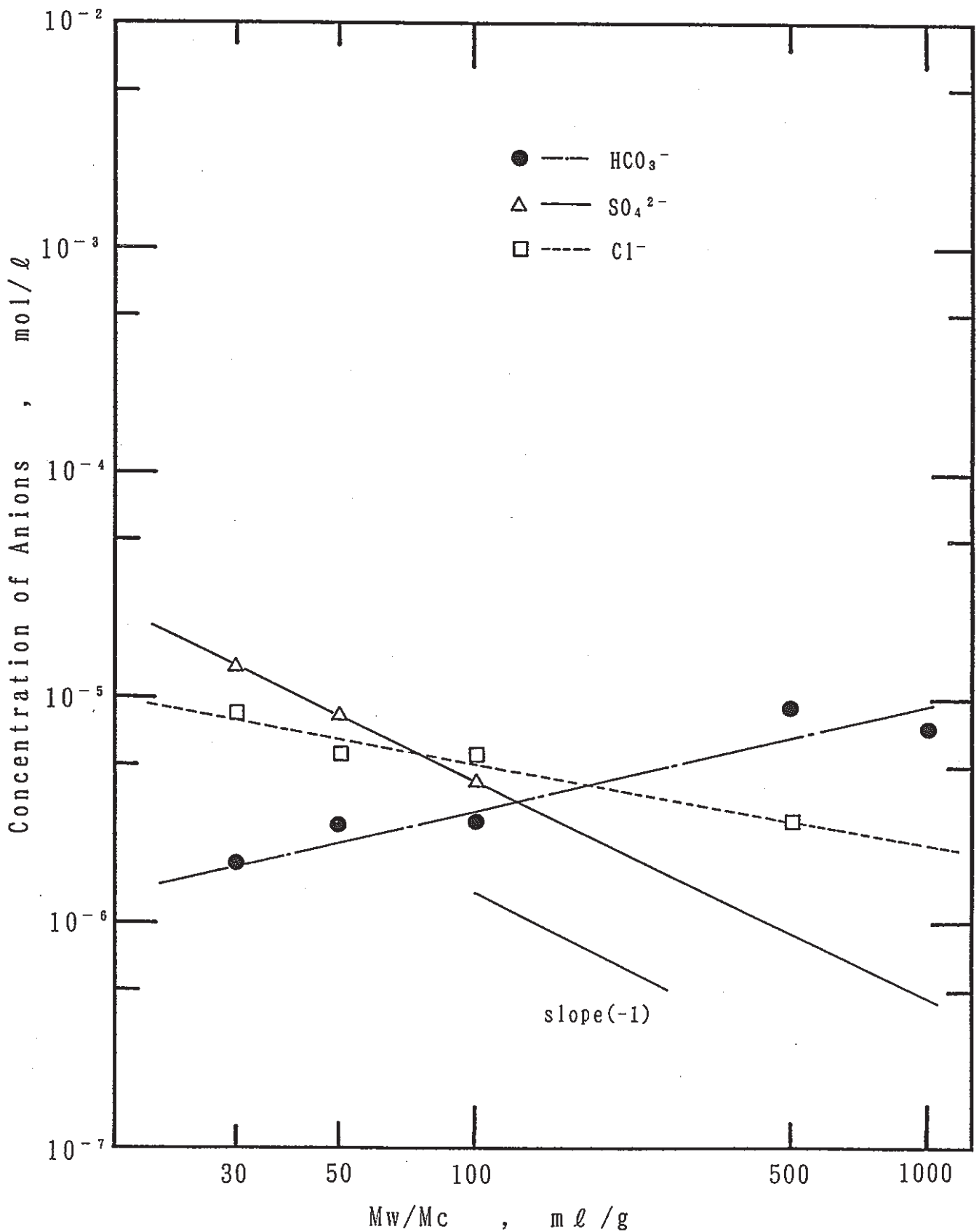


Fig. 3.3.4 Relation between Concentration of Anions and Mw/Mc for Mizukaesu#10.

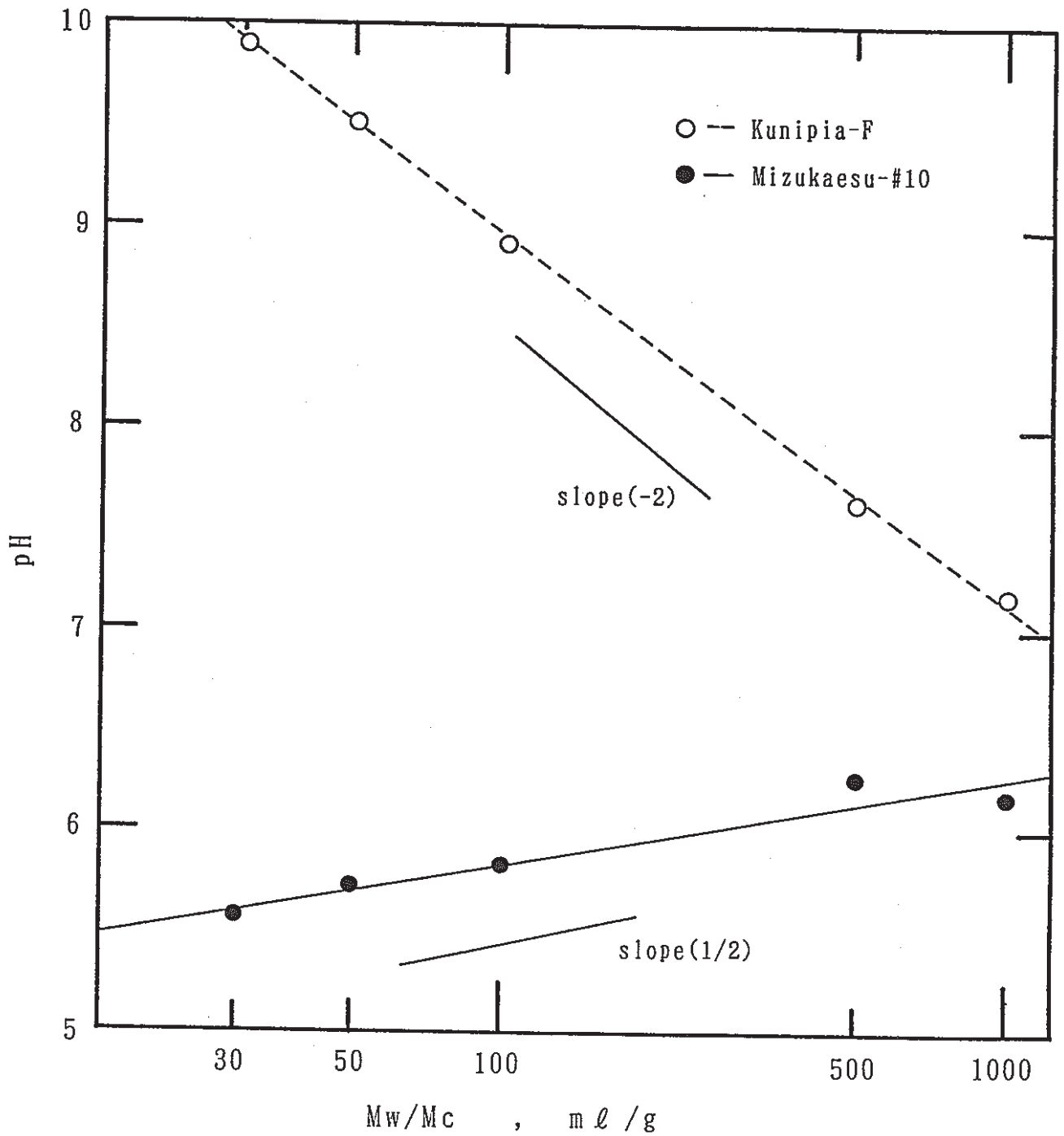


Fig. 3.3.5 Measured pH in Different Water-Clay Ratios.

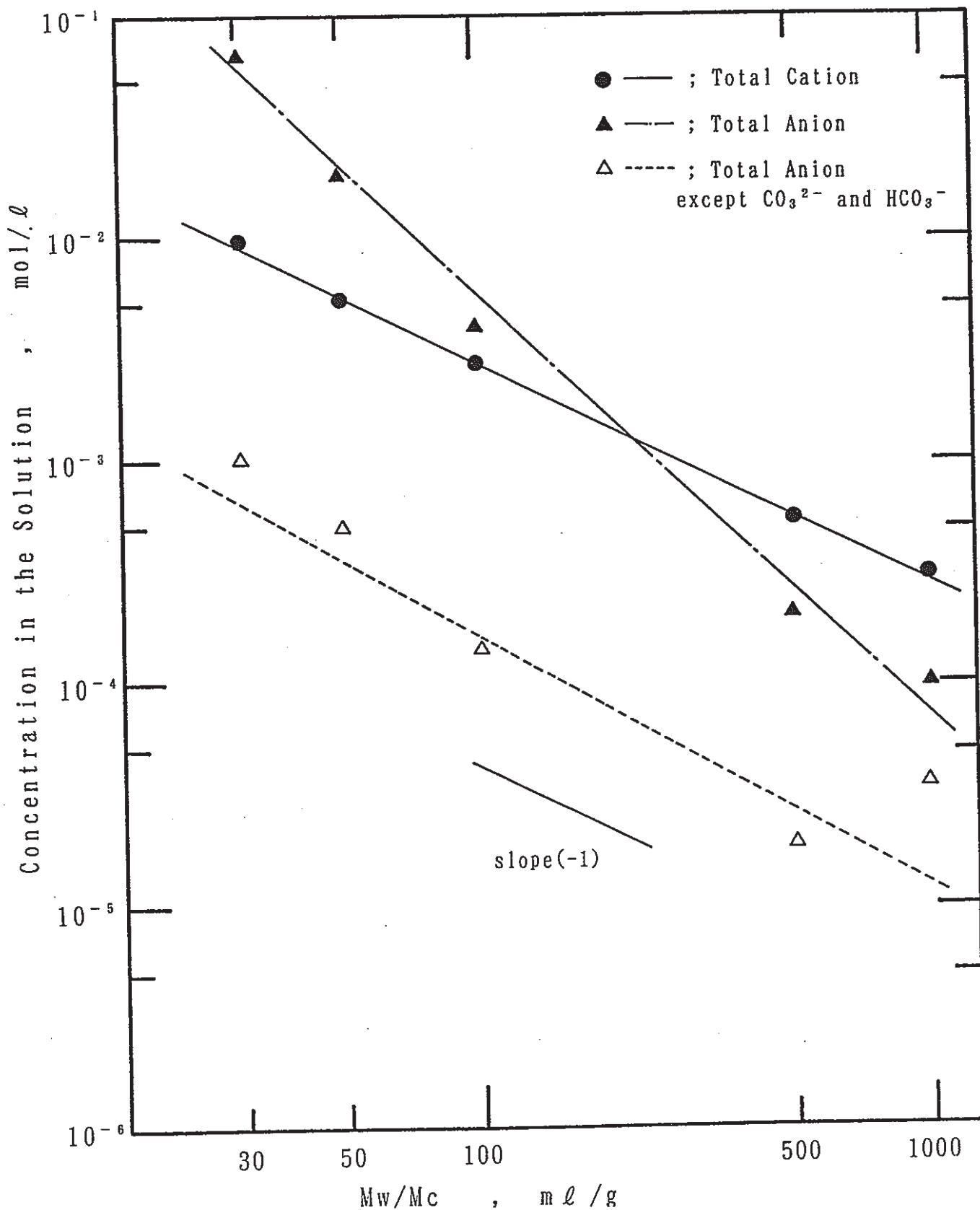


Fig. 3.3.6 Total Cation and Total Anion Concentration at Different Water-Kunipia Ratio.

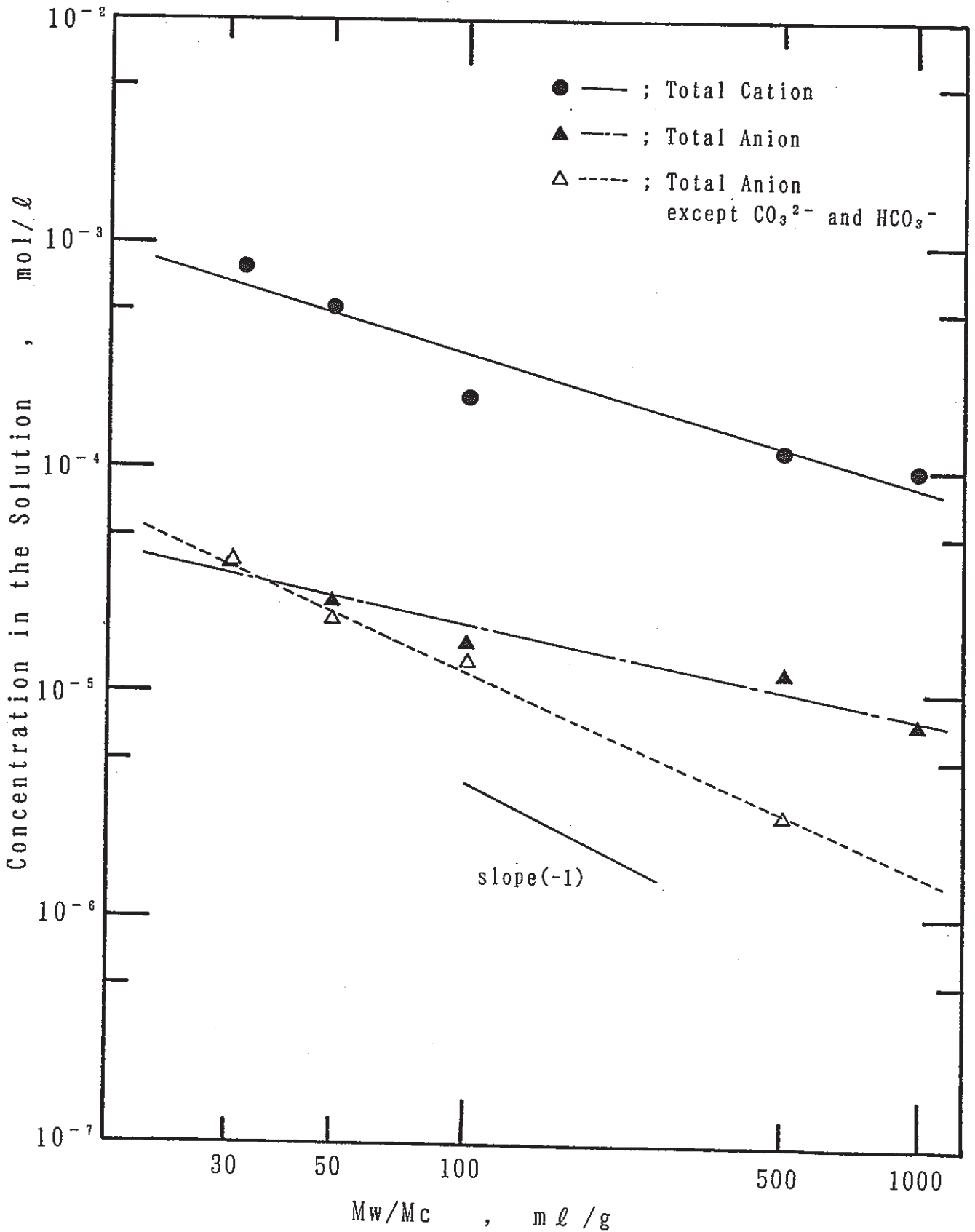


Fig. 3.3.7 Total Cation and Total Anion Concentration at Different Water-Mizukaesu Ratio.

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 $0.25(\text{ml/g})$ となる。

- ② 測定の結果で、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Table 3.4.1に示す。

Table 3.4.1 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 ₄ ²⁻	F ⁻
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CO₂, O₂と平衡になっている。

計算結果をTable 3.4.2に示す。

Table 3.4.2 Ion Speciation in Supernatant Estimated Using PHREEQE.

試料	固液比	分析成分 (mol/l)																pH	Eh (mV)
		Na ⁺	Na CO ₃ ⁻	Na SO ₄ ⁻	K ⁺	Ca ²⁺	CaCO ₃	Ca HCO ₃ ⁺	Mg ²⁺	MgCO ₃	Mg HCO ₃ ⁺	MgSO ₄	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻		
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

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_3)が, 固液比0.25ではカルサイト(CaCO_3), ドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)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_2 だけにしているので, 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 (Fig. 3.4.1)。この原因は, ① O_2 と液相が十分平衡になっていなかった, ② O_2 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, HCO_3^- イオン) が釣り合うpHで平衡になる (Fig. 3.4.2では, 計算値はほとんどが HCO_3^- の直線上にある)。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。

ミズカエース#10, クニピアFそれぞれについて, 考えられる反応について検討した。ただし, 平衡定数などで不明確な値が多いので, 主に定性的な検討にとどめる。

(1) ミズカエース#10 の反応

ミズカエース#10 の場合, 全カチオンの測定値の対数は, pH に対して傾き-1程度の依存性を示すが, 計算値では, 傾き 1になる。

ベントナイトの表面で, イオン交換反応があるとすると, 次のように記述できる。

$$\frac{[\equiv \text{S} - \text{M}^+][\text{H}^+]}{[\equiv \text{S} - \text{H}^+][\text{M}^+]} = K$$

$\equiv \text{S} -$; イオン交換吸着サイト

H^+ ; 水素イオン

M^+ ; カチオン

K ; 平衡定数

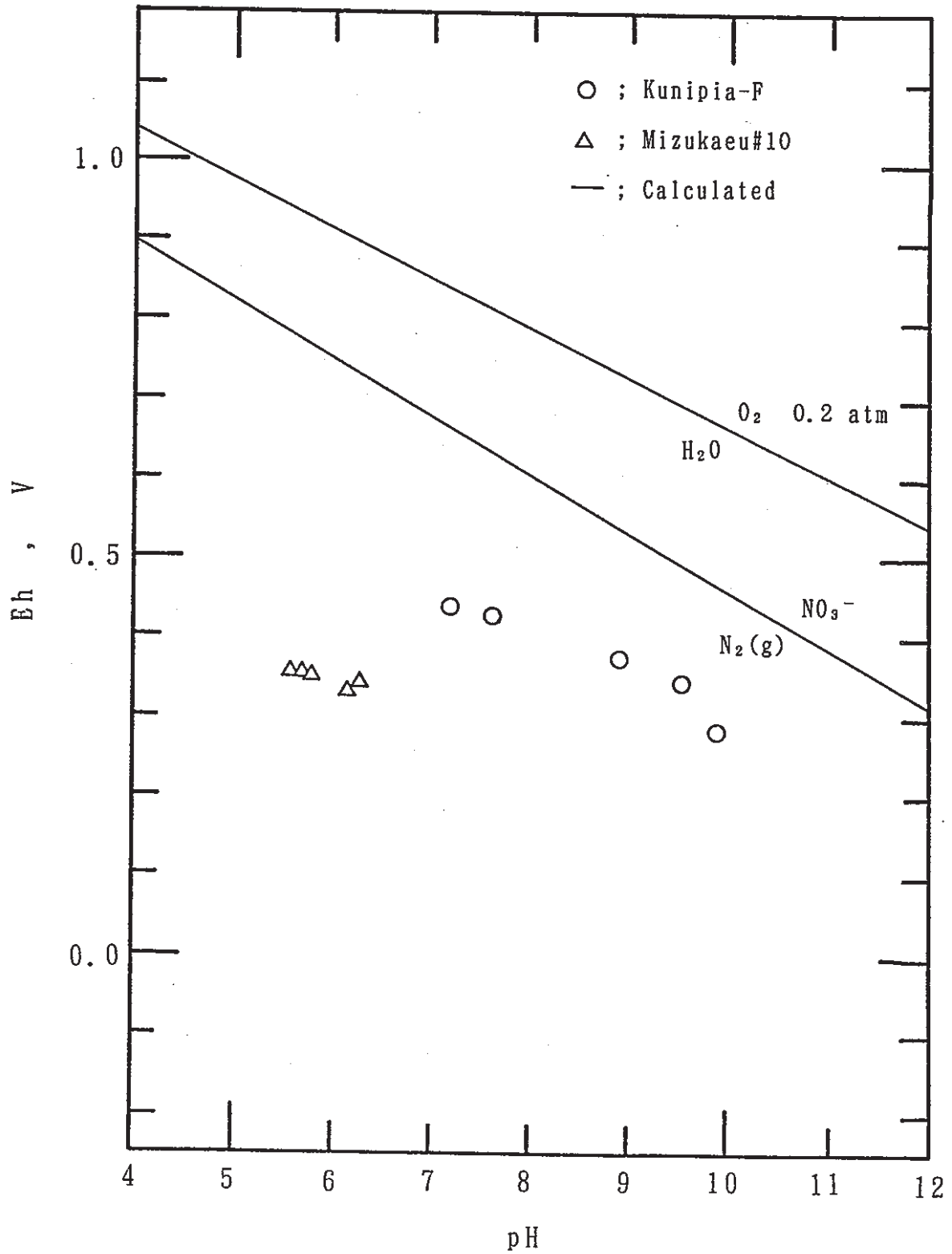


Fig. 3.4.1 Measured and Calculated pH vs. Eh.

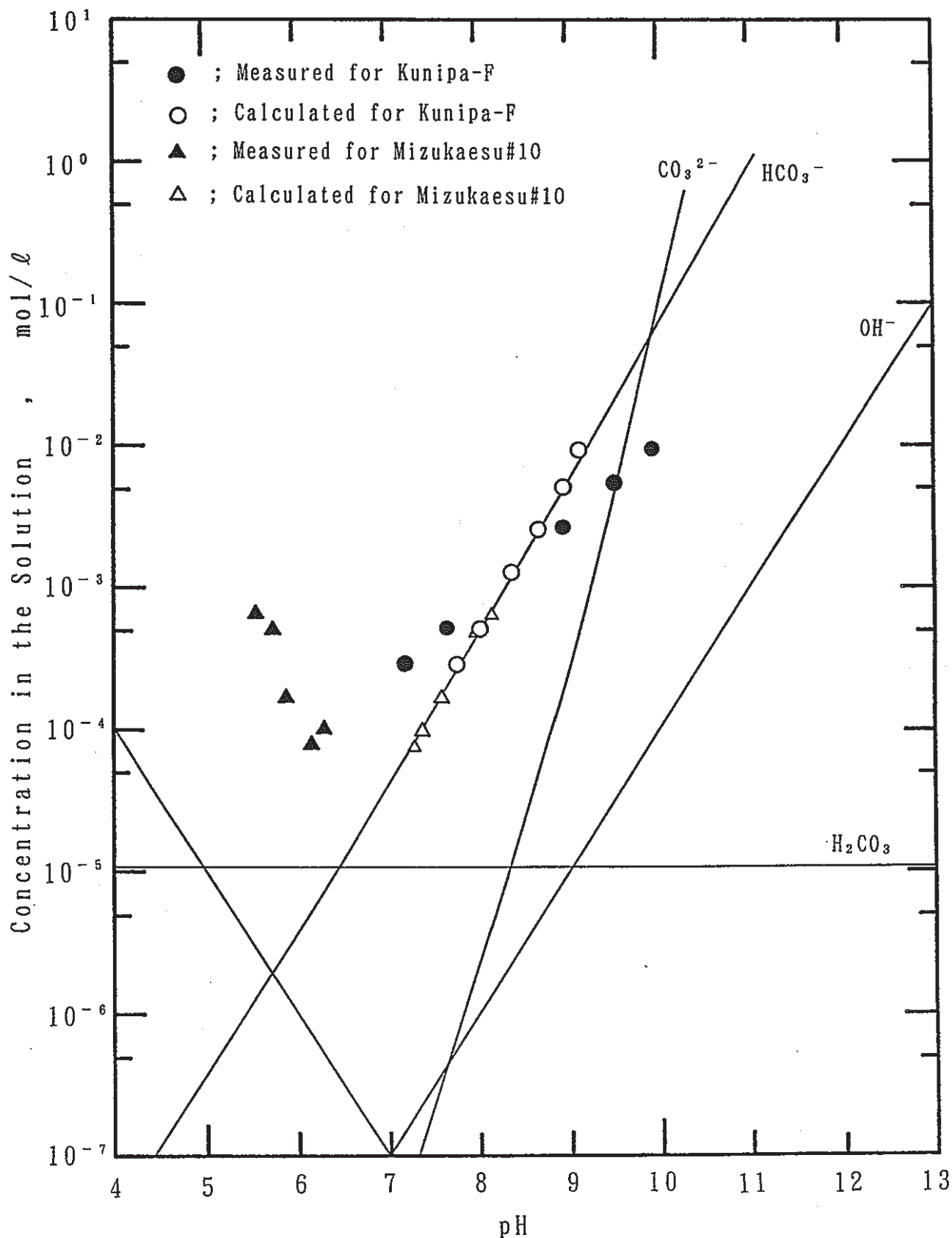


Fig. 3.4.2 Measured and Calculated Cation Concentration. In the Calculation Air Equilibrium is Assumed.

この式で、カチオンないしは水素イオンと、イオン交換サイトの対を、固相側であるとして活量を1とおけば、次式のように変形され、カチオン濃度は、水素イオン濃度に比例することになる。

$$[M^+] = K [H^+]$$

ミズカエース#10でのpHとカチオン濃度の関係は、この反応を想定することによって説明できる。しかし、クニピアFでは逆の関係になるため、別の反応を考えることが必要になる。

(2)クニピアFの反応

クニピアFの場合、全カチオンの測定値の対数は、pHと傾き1/2程度の関係を持つが、計算値では、傾き1の関係である。また、測定値と計算値の直線は、pH8.3付近で交わる。傾き1/2の関係は、単純な化学平衡の式からは導けない。そこで次の効果を検討した。①CO₂の平衡未達成の影響

試験では、1時間の平衡時間中は、フラスコの口をテフロンシールテープを使って密閉し、空気中のCO₂の混入を制限している。このときに、空気中のCO₂と平衡になる量までCO₂が液相に溶けていないとすると、この期間中は、少ない量のCO₂と平衡になるpHにあり、濾過操作中に空気中のCO₂と平衡になるpHへ徐々に移動すると考えられる。

そこで、この影響を計算することにした。計算の前提として、カチオンは、炭酸塩の形でクニピアF中にあるとした。このとき、電荷バランスは次のように書ける。

$$[H^+] + [M^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

[M⁺] ; 過剰カチオン濃度

また、炭酸イオンは、最初に含まれていた炭酸塩のみから由来することから、次の関係がある。

$$\begin{aligned} [CO_3^{\text{total}}] &= [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [H_2CO_3^*] \\ &= [M^+] \end{aligned}$$

計算結果をFig 3.4.3に示す。

固液比30~100では、測定された値は、CO₂フリーの状態での値と、CO₂と平衡の状態での値の間にある。このことから、測定された値は、新しい平衡へ移る途中の値と言えるかもしれない。しかし、その結果が傾き1/2の直線上にのることを説明するには、

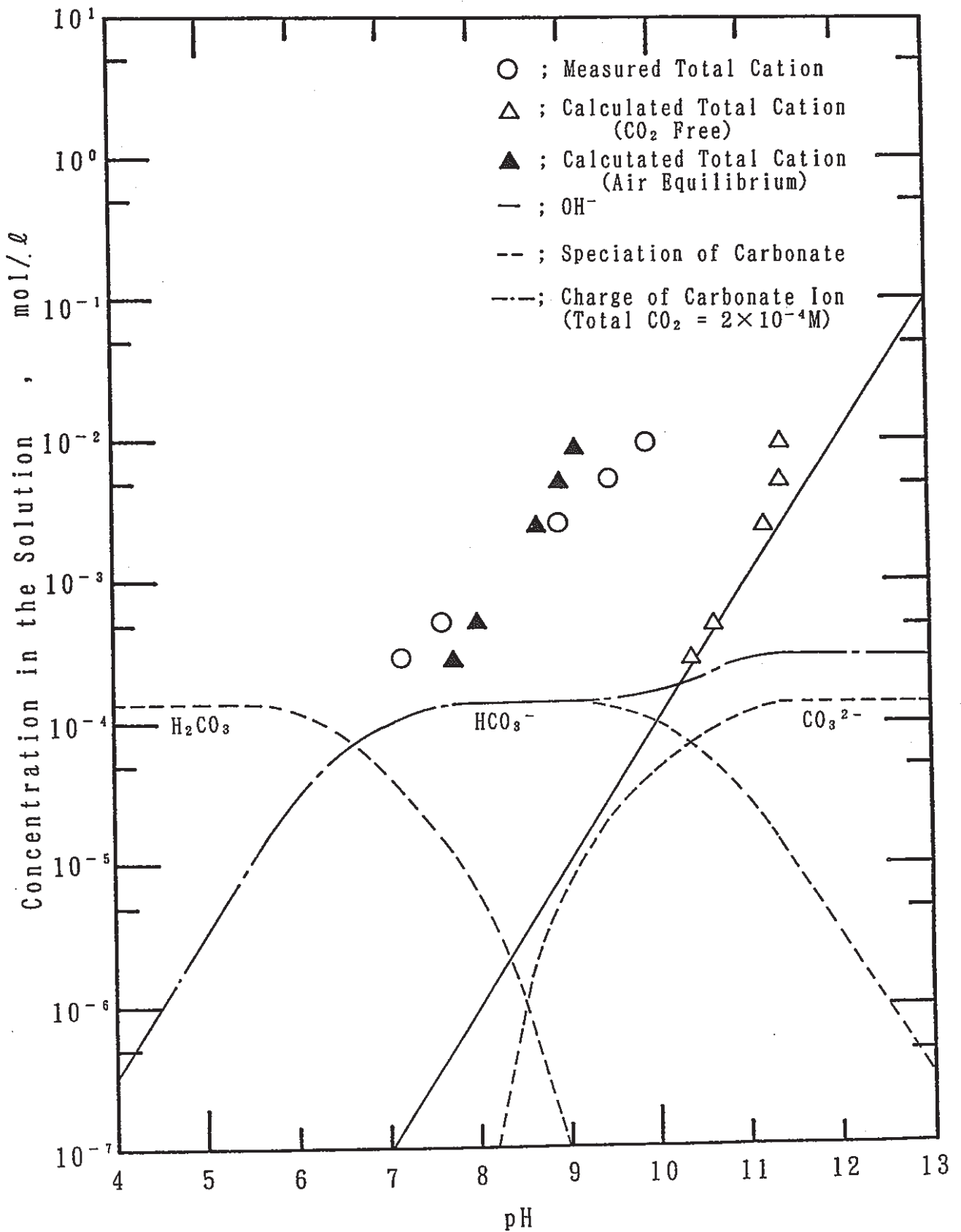


Fig. 3.4.3 Measured and Calculated Cation Concentration. In the Calculation Assuming that Total CO₂ is Fed only from Clay.

低いpHになることは説明できない。

② ベントナイトの表面電荷の影響

ここまでの検討では、液相中の元素だけで平衡を考え、ベントナイトの表面にある負電荷は考慮にいれていなかった。しかし、Na型ベントナイトの表面にある Na^+ は、ベントナイト表面の負電荷に引きつけられていると言われていることを考えれば、まず、この電荷とバランスすると考えることは自然である。

系は CO_2 フリーとすると、電荷バランスは次のように書ける。

$$[\text{H}^+] + [\text{M}^+] = [\equiv\text{S}^-] + [\text{OH}^-]$$

$[\equiv\text{S}^-]$; ベントナイト表面の負電荷

測定結果より、 $[\text{H}^+] \ll [\text{M}^+]$ 、また、 $[\text{OH}^-] \ll [\text{M}^+]$ であるから、上式が成り立つためには、 $[\equiv\text{S}^-] \gg [\text{OH}^-]$ でなければならない。この関係を使えば上式は次のように変形できる。

$$[\text{M}^+] \approx [\equiv\text{S}^-]$$

一方、 $[\equiv\text{S}^-]$ は $[\equiv\text{SH}]$ が電離して生成するものであるから、表面での電気二重層の効果も考慮に入れれば、

$$K_{\text{int}} = \frac{[\equiv\text{S}^-] [\text{H}^+]_b}{[\equiv\text{SH}] \exp(-e\phi_0/kT)}$$

K_{int} ; 電気二重層の影響がない場合の平衡定数

$[\text{H}^+]_b$; バルクでの水素イオン濃度

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}^+]_s = [\text{H}^+]_b \exp(-e\phi_0/kT) \\ [\text{H}^+]_s ; \text{電気二重層中の水素イオン濃度} \end{array} \right.$$

ϕ_0 ; ベントナイト表面の電位

したがって、

$$[\text{M}^+] \approx K_{\text{int}} \frac{[\equiv\text{SH}]}{[\text{H}^+]_b \exp(-e\phi_0/kT)}$$

ϕ_0 は負の値を持つことから、 $\exp(-e\phi_0/kT) > 1$ であり、ベントナイト表面のpHをバルクのpHより引き下げる効果がある。Fig. 3.4.2に示した推測値と比較すれば、上式で電荷バランスが取れるのは、 $[\text{H}^+]_s$ がFig. 3.4.2でのpHになるときであるから、 $[\text{H}^+]_b$ はこれより高くなる必要がある。また、 ϕ_0 の絶対値はpHが上がる、ないしは、イオン濃度が上がると大きくなるため、この効果は固液比が小さくなり固相の割合

で電荷バランスが取れるのは, $[H^+]_s$ がFig. 3.4.2でのpHになるときであるから, $[H^+]_s$ はこれより高くなる必要がある。また, ϕ_0 の絶対値はpHが上がる, ないしは, イオン濃度が上がると大きくなるため, この効果は固液比が小さくなり固相の割合が増えるほど大きくなる。これを概念的に表せば, Fig. 3.4.4のようになる。

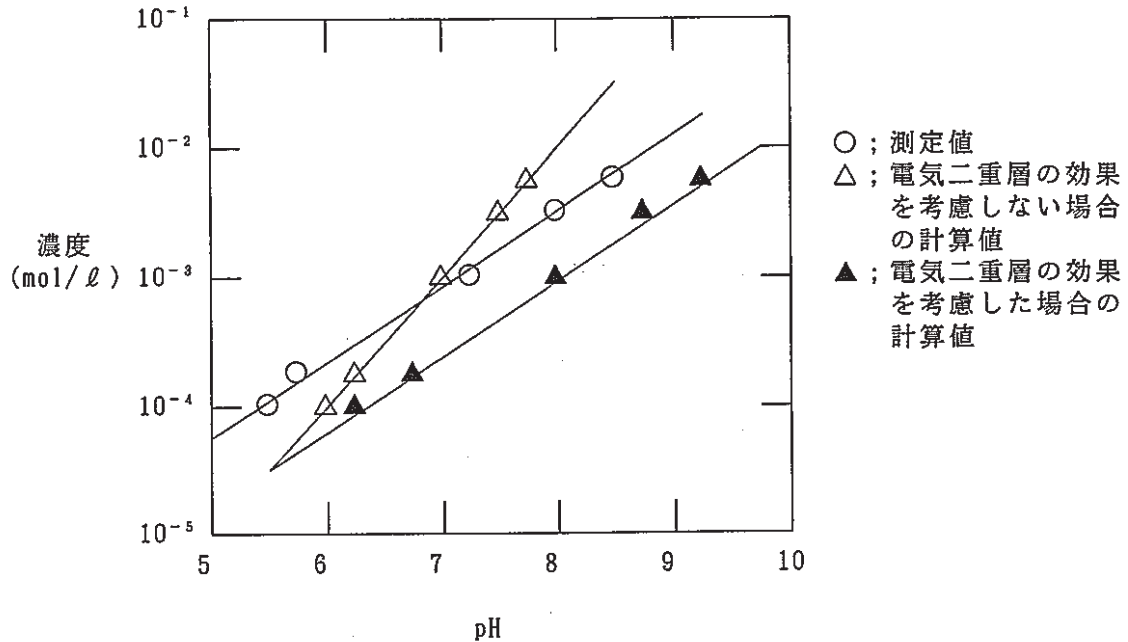


Fig. 3.4.4 Conceptual Illustration of pH Dependence of Total Cation Concentration.

Fig. 3.4.4から, ベントナイトの表面電荷の影響を考慮することによって測定値の傾向を説明することができる。しかし, このモデルでも, 固液比が高い場合に, 平衡になるpHの測定値が計算値より低くなることは, 説明できない。

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。

(1) 純水中のAmの化学形

まず、ベントナイト浸出成分の影響がない状態でのAmの化学形を推定した。

条件は、常温・常圧で、常にAmの沈澱が十分にある状態とした。気相中のCO₂とは、遮断された状態と平衡状態の2種類、O₂とは平衡状態とした。

データベースはSilvaらのデータ¹⁾を使用した。結果をFig. 3.5.1, 3.5.2に示す。

Silvaらのデータでは、Amの固相として、Am(OH)₃(s)、AmOHCO₃(s)の2つが与えてある。気相中のCO₂と遮断された状態では、Am(OH)₃(s)が固相となり、CO₂と平衡にある場合は、AmOHCO₃(s)が固相となる。NUREG/CR-4864 (Thermodynamic Table for Nuclear Waste Isolation)のデータなどでは、この他にAm₂O₃、AmF₃、AmCl₃、AmBr₃、AmOCl、AmOBr、Am₂(CO₃)₃も固相として報告されているが、これらの固相は、Amと対になるイオンの濃度が高い場合しか生成しない。

Am(OH)₃(s)が固相の場合は、< pH8.5ではAm³⁺が溶解度を支配し、pH8.5～10まではAm(OH)₃(aq)が、pH10.5>ではAm(OH)₄⁻が支配する。Amの他に酸、塩基を加えない状態で平衡になるpHは7.8である。これは、Am³⁺とOH⁻の電荷がバランスした状態である。

AmOHCO₃(s)が固相の場合は、Am(OH)₃(s)は沈澱せず、< pH7.8では、やはりAm³⁺が溶解度を支配し、pH7.8～8.8ではAmCO₃が、pH8.8>ではAm(CO₃)₂⁻が支配する。この場合のAmの他に酸、塩基を加えない状態で平衡になるpHは6.3である。これは、Am³⁺とHCO₃⁻の電荷がバランスした状態である。

また、AmOHCO₃(s)が固相の場合の方が、全pH領域で、Am(OH)₃(s)が固相の場合より溶解度が低い。

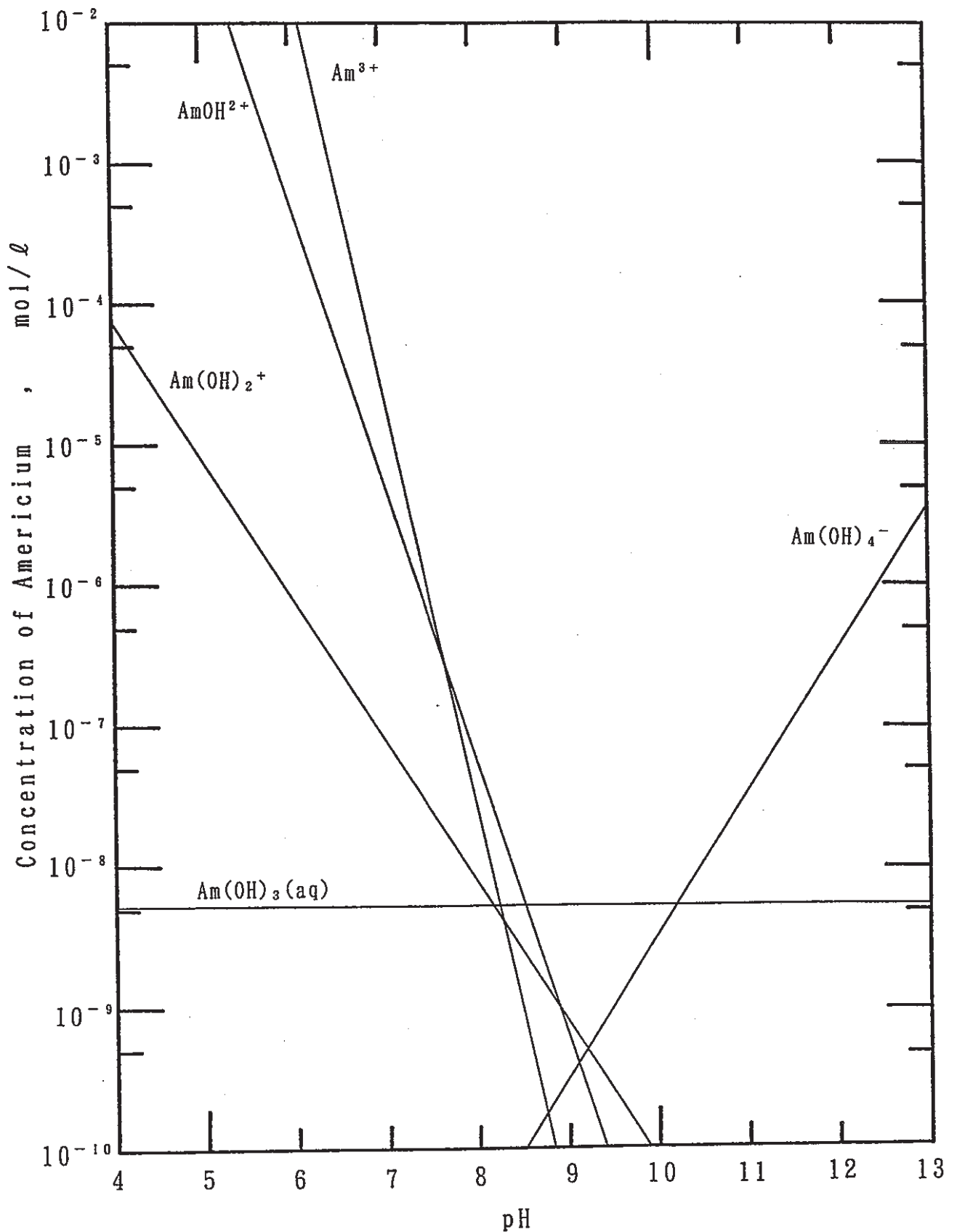


Fig. 3.5.1 Americium Speciation in CO₂-Free Distilled Water.

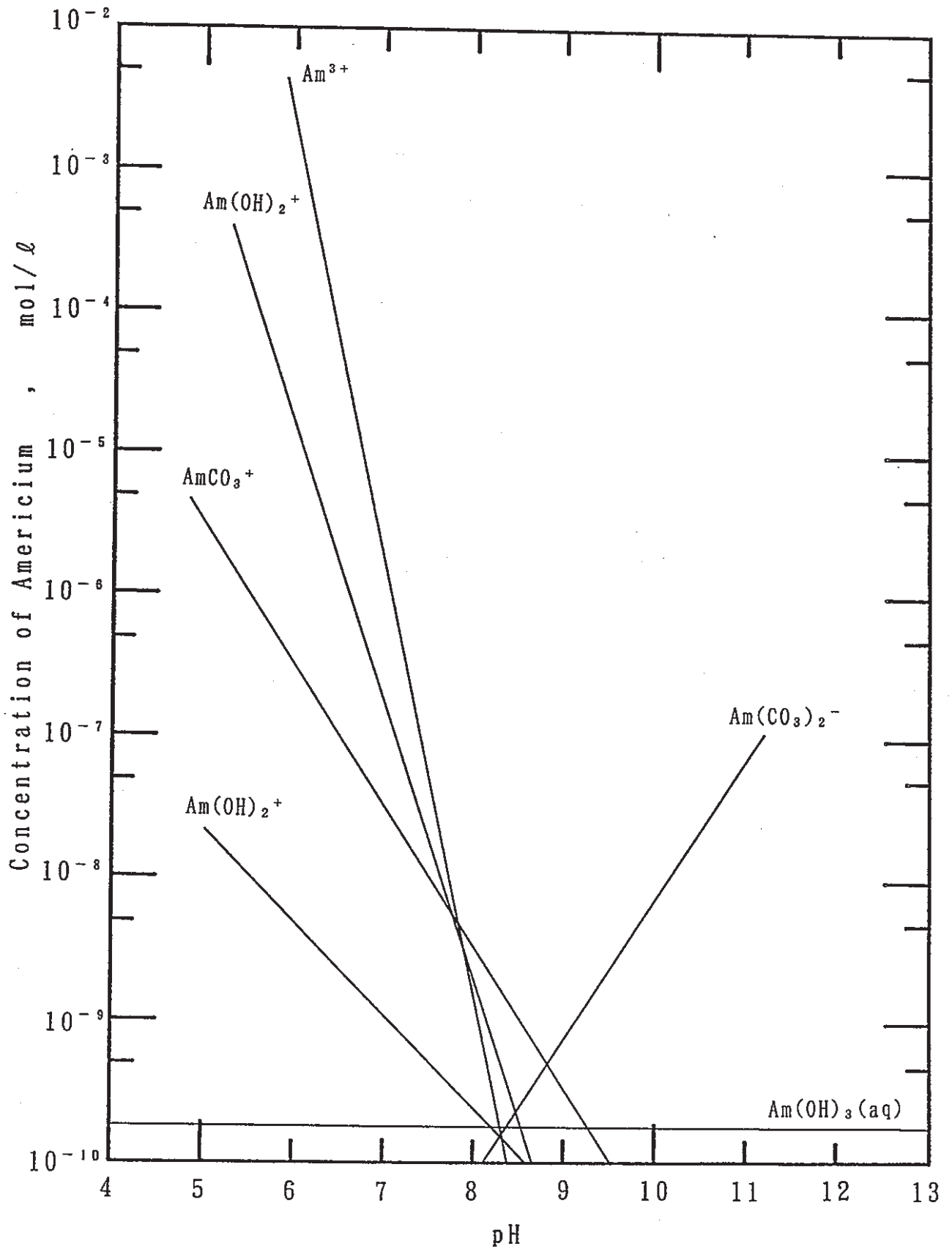


Fig. 3.5.2 Americium Speciation in Distilled Water Equilibrated with air.

(2) 圧密ベントナイト間隙水中のAmの化学形の推定

次に、圧密ベントナイト間隙水中のAmの化学形の推定を行う。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、 O_2 、 CO_2 と平衡、固相は、カルサイト、ドロマイト、 $AmOHCO_3(s)$ 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 $AmOHCO_3(s)$ のみを固相とした。Amの熱力学データベースは、Silva, Rai²⁾、Allard³⁾及びNUREG⁴⁾のものを使用した。Rai及び、Allardについては、 $AmOHCO_3(s)$ 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Table 3.4.1 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 $AmOHCO_3(s)$ 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、 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Fig. 3.4.3~3.4.6 に示す。

酸、塩基を加えずに平衡になるpHは、 $AmOHCO_3(s)$ 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を上げようとするとき、 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、 $pH < 8.2$ で Am^{3+} 、 $pH 8.2 \sim 8.8$ で $AmCO_3^+$ 、 $pH < 8.8$ で $Am(CO_3)_2^-$ がそれぞれ支配的である。NUREGのデータでは $pH 8.0$ は $AmHCO_3^{2+}$ が支配している。Allardのデータの場合が最も他と異なり、 $pH < 8.0$ では $AmOH^{2+}$ が支配し、それ以上のpHでは $Am(OH)_3(aq)$ 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、 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 $AmOHCO_3(s)$ 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、 Am^{3+} の濃度と平行に、Amと Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 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 3.5.1 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
	$\text{AmH}_2\text{PO}_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + \text{PO}_4^- + 2\text{H}^+$				6.6E+16
	$\text{Am}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+ \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 2\text{PO}_4^- + 4\text{H}^+$				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

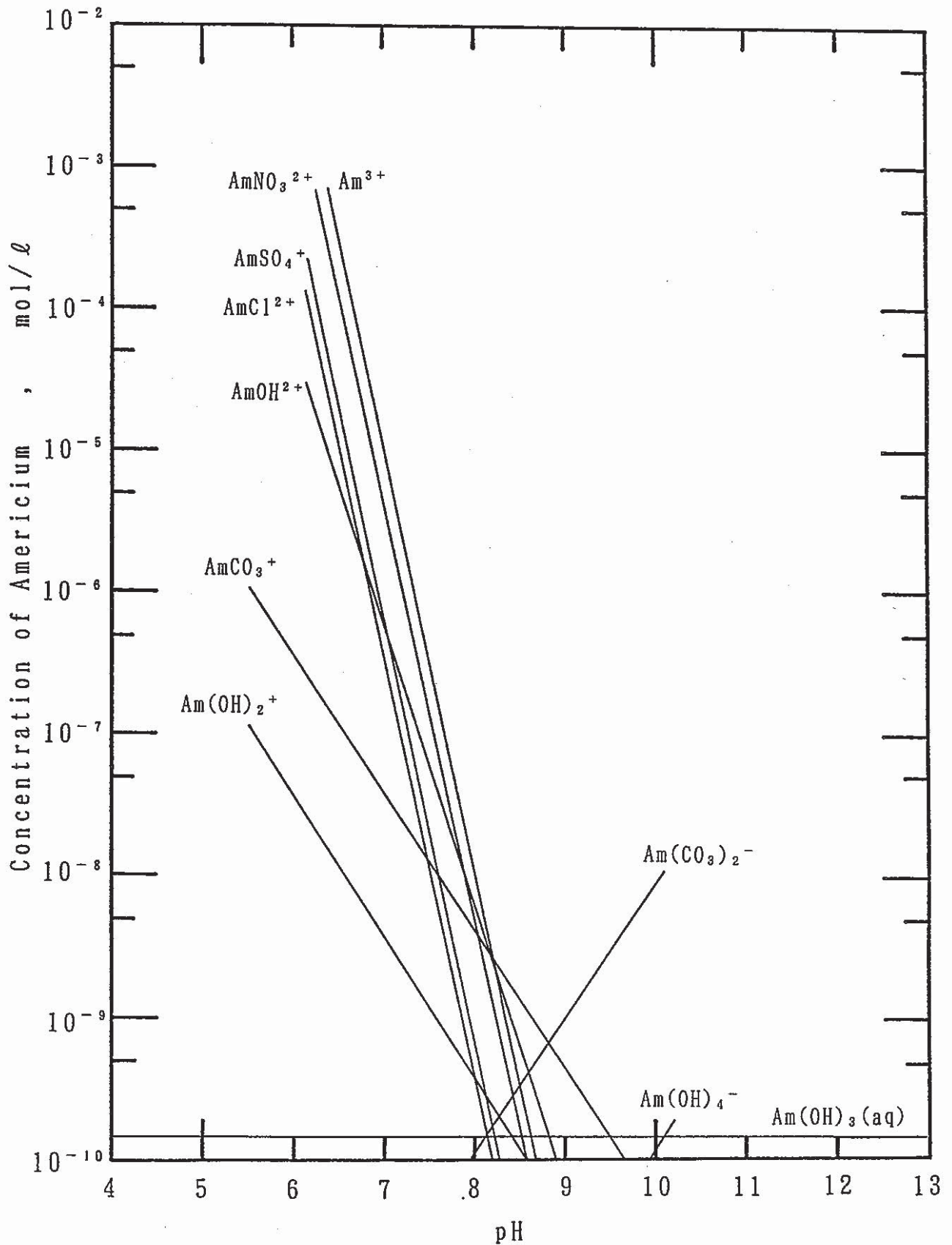


Fig. 3.5.3 Americium Speciation in Bentonite Pore Water with the Composition Estimated from Analysis of Dilute Suspension Referring Thermochemical Data Measured by Silva.

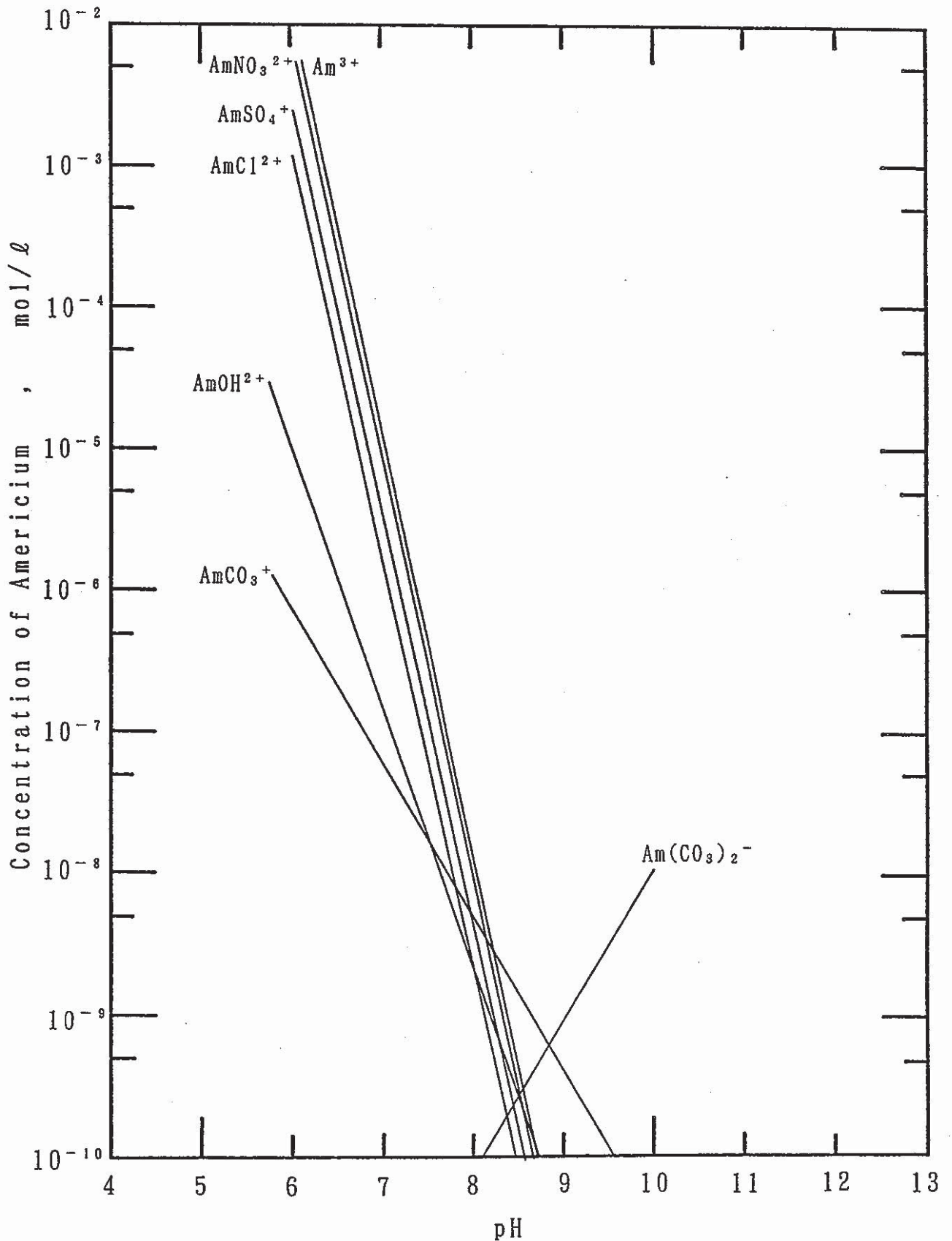


Fig. 3.5.4 Americium Speciation in Bentonite Pore Water with the Composition Estimated from Analysis of Dilute Suspension Referring Thermochemical Data Measured by Rai.

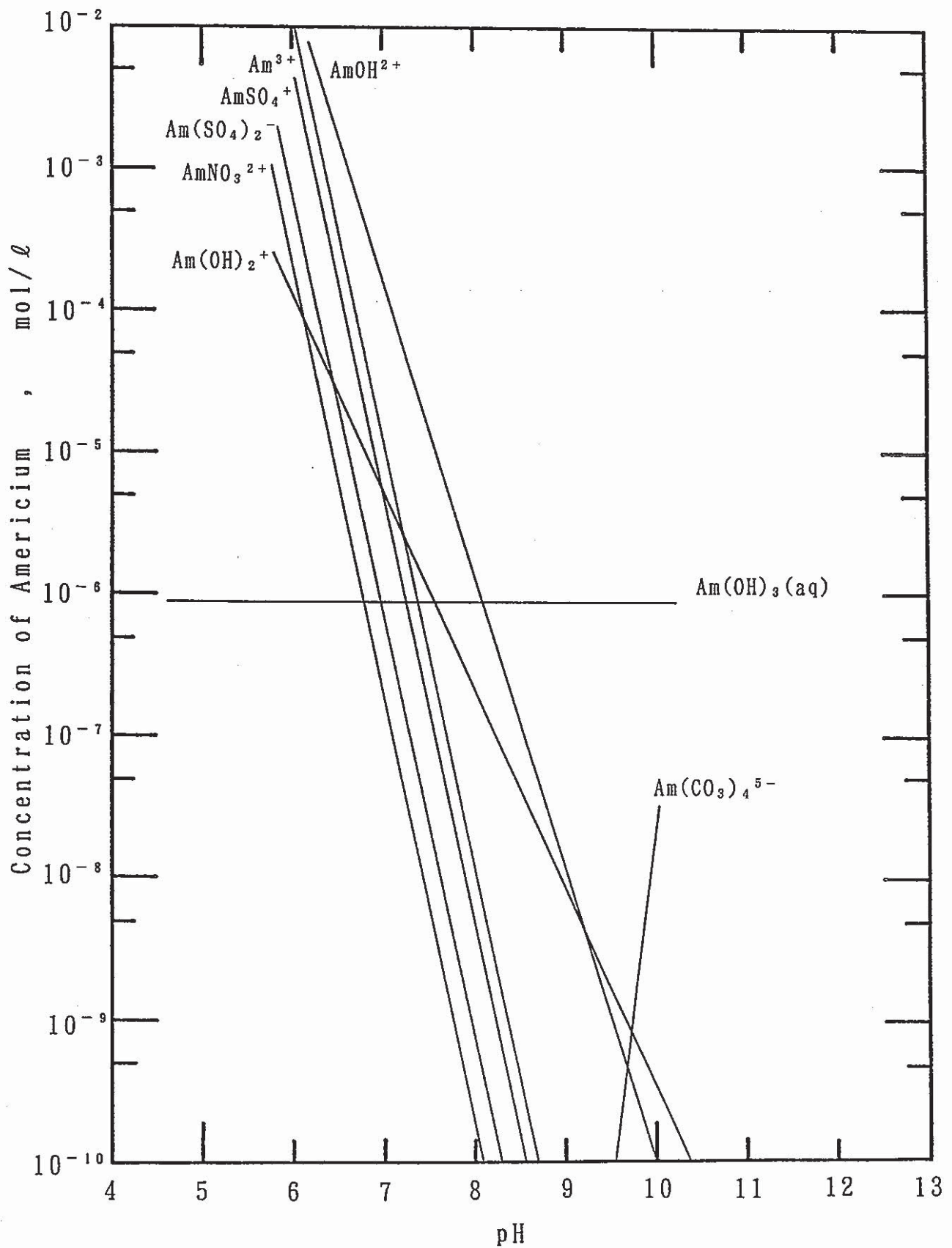


Fig. 3.5.5 Americium Speciation in Bentonite Pore Water with the Composition Estimated from Analysis of Dilute Suspension Referring Thermochemical Data Compiled by Allard.

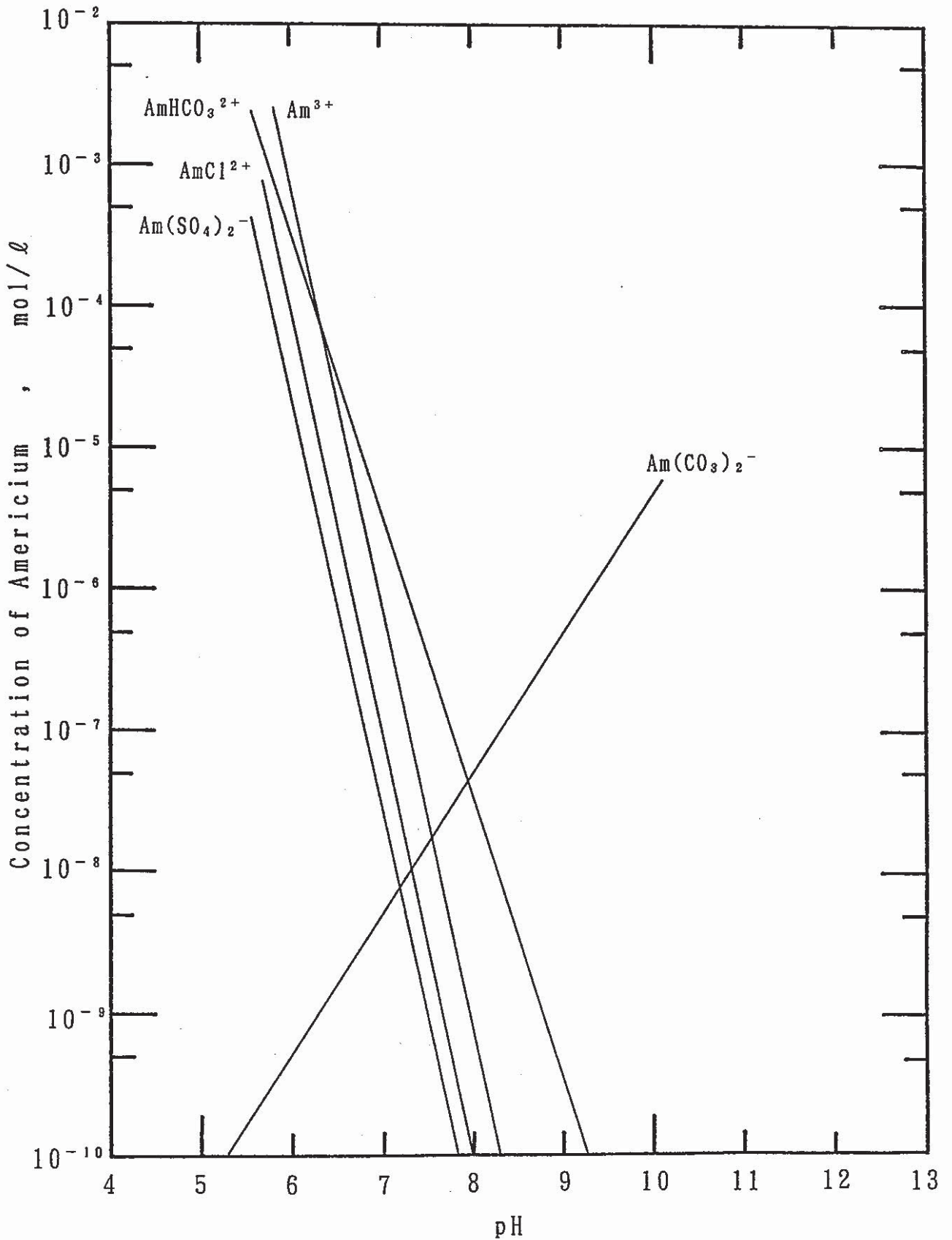


Fig. 3.5.6 Americium Speciation in Bentonite Pore Water with the Composition Estimated from Analysis of Dilute Suspension Referring Thermochemical Data Compiled in NUREG/CR-4864.

第4章 緩衝材中の水の自己拡散

4.1 試験の目的

第1章で述べたように、本研究では、緩衝材中深層処分における核種移行を検討するに当たり、移行に関与すると考えられるメカニズムを抽出し、それらの重要度を試験を通じて評価するという方法を採用している。これにしたがい検討を進めるに際して、本研究で作業仮説として設定している極めて単純化した基本的考え方は、次の通りである。

「核種の移行は、基本的に、次の2つに支配される。

- ① 移行経路の形状とそこに存在する水の性質
- ② 固相であるモンモリロナイトとの相互作用」

したがって、これらの因子を分離して、それぞれ個々に検討が行えるように配慮することが重要である。仮に、モンモリロナイトへの吸着が無い物質をトレーサーとして用いることができ、その拡散挙動を検討することが可能であれば、上記①についての情報を得ることができると考えられる。しかしながら、実際には、モンモリロナイトとの相互作用が全く無い物質を使用することは困難であるため、①の検討においては、理想的状況に対し幾分かの摂動が含まれることは避けられない。そこで、相互作用が少ないと予想される物質を用いることにより、近似的に①の効果のみを取り出して検討を行うこととなる。

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 試験方法

4.2.1 試験条件

Table 4.2.1 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Na₂SO₄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。

Table 4.2.1 Characteristics of Column used in THO diffusion Experiment

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

(注) 試料 (ミズカエース #10) 1g に対して試験No.⑤は KCl を 7.9mg, 試験No.⑥は Na₂SO₄ を 150mg 混合充填する。

4.2.2 試験操作及び装置

試験は、基本的に、動力炉・核燃料開発事業団で開発された手法にしたがって実施した。粉末試料からのカラム作成に始まり、データ解析に至るまでの方法を以下に記す。

(1) 試料の充填

供試材料であるミズカエースを 105℃で24時間乾燥した。表4.2.1 に挙げた試験⑤及び⑥では、それぞれ、KCl及び Na_2SO_4 を粘土に添加・混合した。これらの材料を図4.2.1 に示す粉体充填用治具を用いてカラムに充填した。カラムの容積は 6.28cm^3 （直径 2 cm，長さ 2 cm）で供試材料の充填密度が $0.7\sim 1.5\text{ g/cm}^3$ の間の設定値になるように粉体試料を秤り取り，治具と容器内に静かに投入し，粉体内の空気を徐々に排出するように加圧用ピストンを油圧プレスで挿入した。試料の充填は，拡散試験では，2個のカラムを接合して試験を行うので，1試験条件当たり，図に示したカラム2個を作成した。

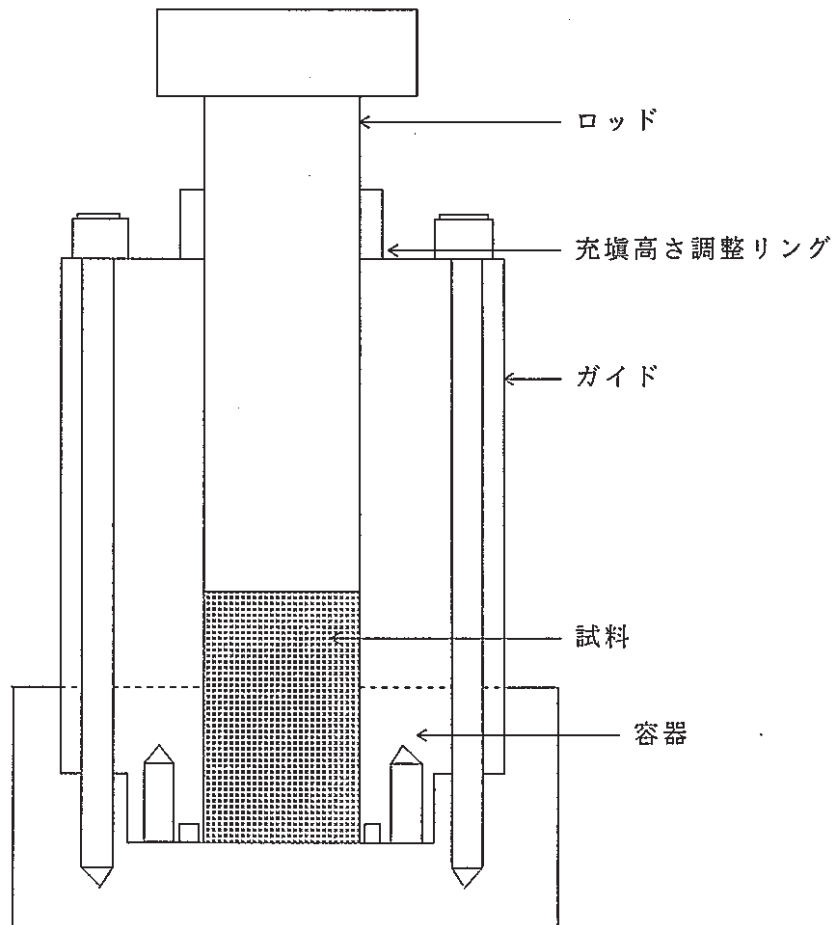


Fig. 4.2.1 Apparatus for Compaction of Powdered Material

(2) 試料の水飽和

カラムの水飽和は、図 4.2.2に示すように、化学組成を調整した溶液中にカラムを浸漬して行った。

カラムを浸漬すると、カラムの空隙水中から浸漬液へイオンが拡散してゆく。このことは、カラム中にイオン濃度分布を形成する可能性がある。もし、イオン濃度分布が形成されたならば、それにより、トレーサーの拡散係数がカラム内の位置のより変化する恐れがある。これを避けるために、各カラム毎に空隙水組成を予測し、それに合わせて浸漬水を調整した。各カラムの浸漬水の組成は、前出表 4.2.1に示した。

図に示した水飽和装置全体を真空デシケータ中で1時間脱気し、その後、大気中で10日間放置した。カラム内の含水率分布を均一にするため、7日間浸漬後カラムの上下を反転させ、さらに3日間浸漬を行った。

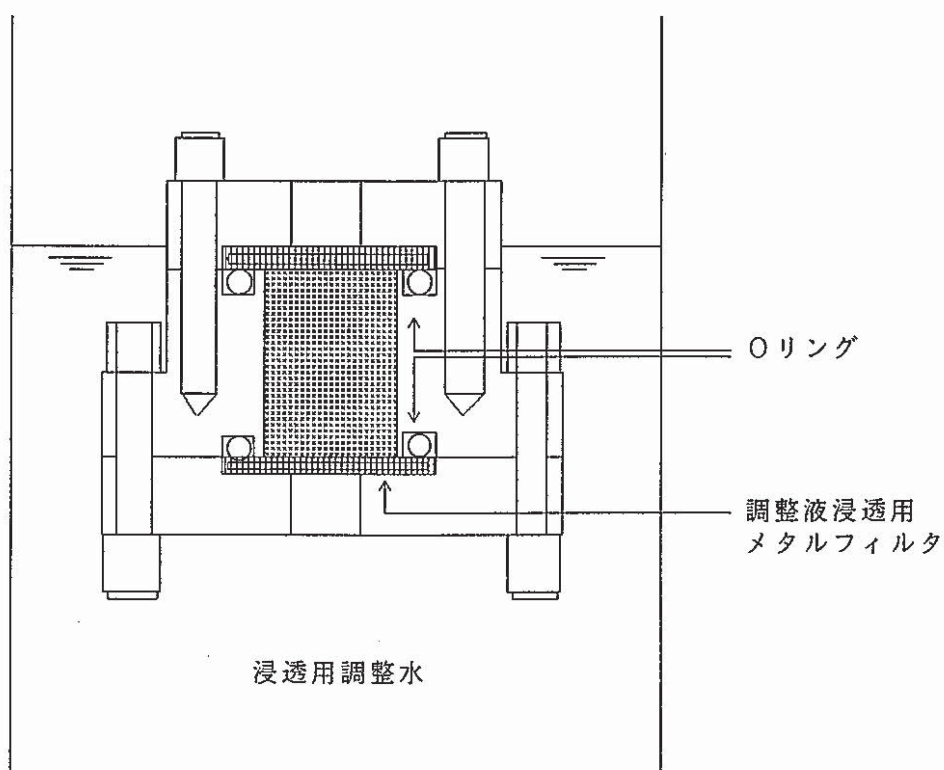


Fig. 4.2.2 Apparatus for Saturating Sample with Water

(3) トレーサ溶液の塗布と放置

調整水中に浸漬したカラムを取り出し、付着水分を拭き取った後、トレーサ塗布面の反対の小フランジを盲フランジと交換した。次に、塗布面のフランジを外し、カラムに予め $2 \mu\text{Ci}/\text{ml}$ に調整した THO $50 \mu\text{l}$ を数滴に分けて出来るだけ均一に塗布した。トレーサの浸透を確認してから、THOを塗布しない相手側のカラム（Oリング溝の無いカラム）と合わせて、図 4.2.3のようにボルトで固定・密封した。

密封したカラムは室温下で所定の期間放置した。

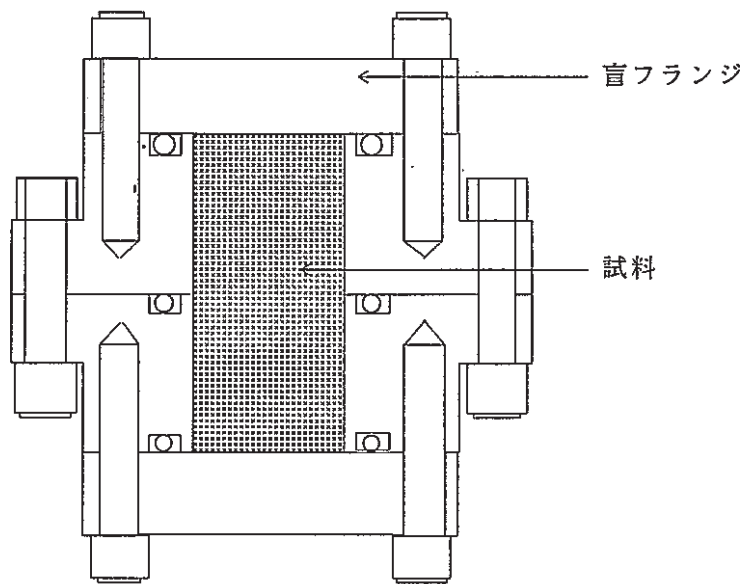


Fig. 4.2.3 Apparatus for Diffusion Test

(4) 試料のスライス

一定期間放置しトレーサーを拡散させた後、試料を容器毎フリーザーに入れ、トレーサーの動きをクエンチして、カラムのスライスを行った。図 4.2.4に示すように、フリーザー中で盲フランジを取り外し、試料押し出し治具を取り付けた後、トレーサ塗布面のフランジを開口した。試料押し出し治具の押し出し棒を回転し、反対側に押し出された試料部分(およそ1mm)をカッターナイフで切断した。切断した試料は予め秤量しておいた試料皿に採取し重量を測定した。

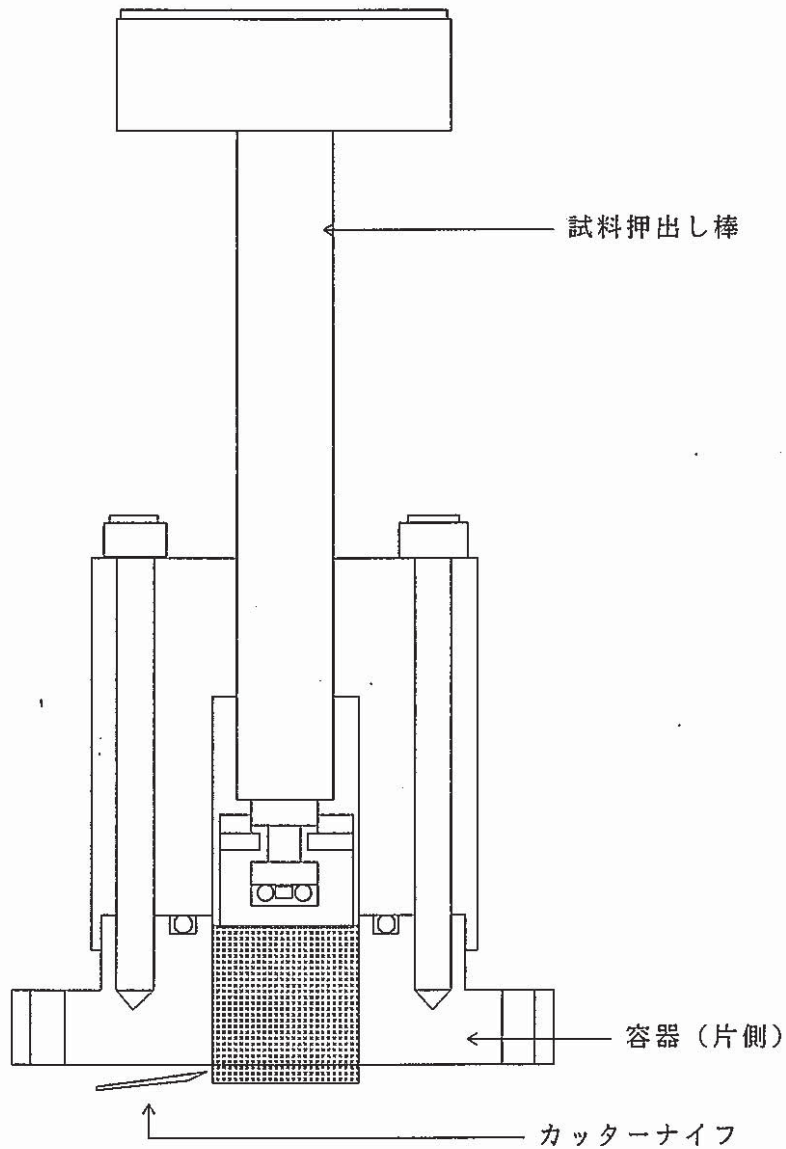


Fig. 4.2.4 Apparatus for Cutting Sample into Slices after Diffusion Test

(5) 移行距離の算定

各測定試料は、1 mm毎にスライスしているが、厳密には作業性等に依存するわずかな誤差が生じることは避けられない。拡散係数の算出に関しては後述するように、トレーサの移行距離が二乗で考慮される。このため、トレーサ塗布面から比較的移行距離が短い範囲では、試料のスライス及びサンプリングに際して生じるわずかな誤差により、得られる拡散係数が変化してくる可能性が高い。本測定では、スライスした各試料に相当する移行距離は、(4.1)式に基づいて試料全長(2.0cm)を各試料の乾燥重量の比率で分配することによって求めた。

$$x_j = \left\{ \frac{\frac{1}{2} W d_j + \sum_{i=1}^{j-1} W d_i}{\sum_{i=1}^n W d_i} \right\} \times L \quad (4.1)$$

ここで、 x_j : 移行距離 (トレーサ塗布面から各スライス試料までの距離, cm)
 $W d_i$: トレーサ塗布面より i 番目のスライス試料の乾燥重量 (g)
 n : スライス試料の全個数
 L : 試料の全長 (= 2.0cm)

試料の乾燥重量は、箱型乾燥器により 110℃, 2 時間乾燥後、デシケータで冷却した後測定を行った。

なお、各試料を 1 mmごとにスライスするとスライス試料の全個数 (n) は必ず 20ヶになるはずであるが、試料末端部では試料が薄くなることによってスライスが困難な場合も生じ、これらは一括したため、場合によっては 16~19ヶの場合も生じている。

(6) 試料の放射エネルギーの測定

スライスした試料の放射エネルギーを測定して濃度プロファイルを作成するために、スライスされた試料の一部を分取し放射エネルギーの測定を行った。測定手順を以下に示す。

- ① 試料をプラスチック試験管に秤りとり、2.5 mℓの純水を加えて十分に混合・分散させる。
- ② 遠心分離機により試料の固液分離を行う。
- ③ 固液分離させた上澄液 1 mℓを分取しバイアル瓶に入れる。
- ④ 上澄液の入ったバイアル瓶に液体シンチレータ (ピコフロ-40) を 5 mℓ加え充分

に混合した後、静置する。

- ⑤液体シンチレーションカウンタ（アロカ㈱ LSC-1000）を用いてT H Oの放射エネルギーを計測する。

(7)拡散係数の求め方

拡散セル内の試料の充填密度が一定で、添加するトレーサが添加面内に均一に与えられたと仮定した場合、トレーサ濃度の時間的、空間的变化は、(4.2)式に示す一次元の拡散方程式で表すことができる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

ここで、C：液相中トレーサ濃度
t：経過時間
x：移行距離
D：拡散係数

また試験の初期条件及び境界条件は(4.3)式であり、(4.2)式はこの条件下では(4.4)式の解を与える。ここで、Nは添加したトレーサの総量である。

$$\begin{cases} C(x, 0) = 0 & (x \neq 0) \\ C(x, 0) = N & (x = 0) \\ C(\pm\infty, t) = 0 \end{cases} \quad (4.3)$$

N：添加したトレーサの総量

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} C(x, t) dx$$

$$C(x, t) = \frac{N}{2(\pi D t)^{1/2}} \exp\left\{-\frac{x^2}{4 D t}\right\} \quad (4.4)$$

なお、ここでは一次元の問題として扱っているため、濃度Cの単位は距離あたりのトレーサ量として表されている。これを実際の濃度と合致させるために断面積を考慮し(4.5)式が得られる。

$$C(x, t) = \frac{N}{2 A (\pi D t)^{1/2}} \exp\left\{-\frac{x^2}{4 D t}\right\} \quad (4.5)$$

(4.5) 式の A はカラムの断面積を表し、本試験では 3.14cm² である。

(4.5) 式は、両辺の対数をとると、(4.6) 式のように一次関数として表すことができる。

$$Y = a + b X \quad (4.6)$$

ただし、

$$\left\{ \begin{array}{l} \textcircled{1} Y = \ln \{ C(x, t) \} \\ \textcircled{2} X = x^2 \\ \textcircled{3} a = \ln \left\{ \frac{N}{2 A (\pi D t)^{1/2}} \right\} \\ \textcircled{4} b = - \frac{1}{4 D t} \end{array} \right.$$

以上により、拡散係数はスライスした各試料の濃度の対数値と距離の二乗のデータを直線で回帰することによって傾き (b) を求め、(4.7) 式として算出することができる。

(4.7) 式は(4.6) 式④を変換したものである。

$$D = - \frac{1}{4 b t} \quad (4.7)$$

なお、拡散係数の算出に用いる濃度値及び移行距離は、具体的には次のようにした。

濃度値については (4.7) 式に示されているように、拡散係数は試験で与えたトレーサの濃度の絶対値には依存せず、初期濃度と各測定位置における濃度の相対値が分かれば算出することができる。このため(4.6) 式の相関関係を得る際、濃度値としては試料中のトリチウム濃度測定によって得られる計数率を試料の乾燥重量で除した値 (cpm/dry-g) を用いることとした。

移行距離については、(5)項で記述したように、試料全長 2.0cm をスライスした各測定試料の乾燥重量の比率で分配することによって決定し、また試料末端部では移行してきたトレーサが壁に反射して境界条件が変化している可能性があるため、トレーサ塗布面から 1.0cm までの測定値を対象とし、それ以降は棄却することとした。

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。縦軸を濃度 (cpm/g, 試料の乾燥重量あたりの計数值) の対数値, 横軸を拡散移行距離 (cm) の二乗として測定データをプロットし, Fig. 4.3.1 ~ Fig. 4.3.6 に示した。測定では緩衝材層の中間部にトレーサであるトリチウム水を塗布し, 両方向への拡散を起こしているため, 測定結果は2通り得られる。図には両者の結果をいずれも示した。

回帰結果から求めた各測定における拡散係数をTable 4.3.1 に示す。

Table 4.3.1 Tritium Diffusion Coefficients in Buffer Materials

Tracer Nuclide	Filled Density (g/cm ³)	Diffusion Coefficient (m ² /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 ₂ SO ₄ 1M 添加
	0.7	7.22e-10	

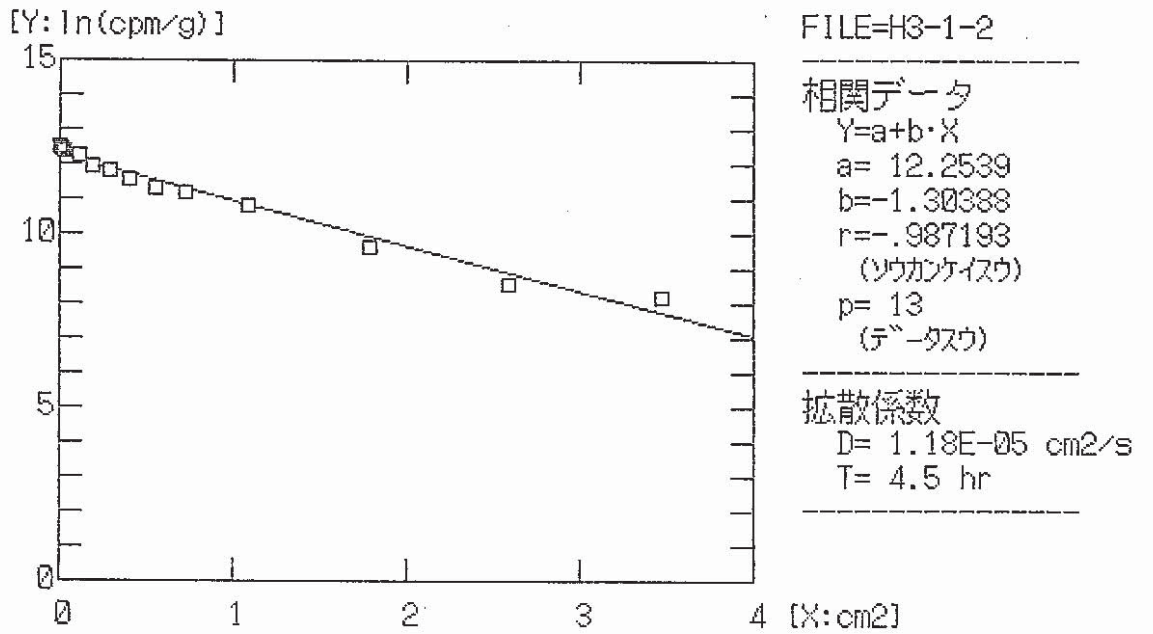
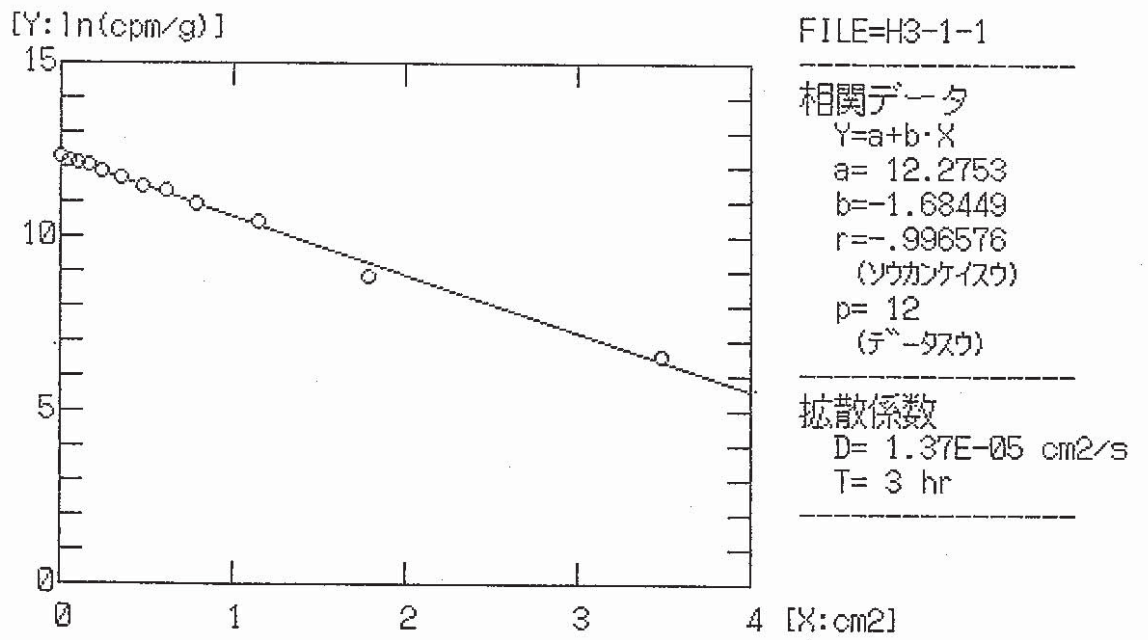


Fig. 4.3.1 Regression of measured ³H⁺ Concentration (Dry Density :0.7 g/cm³)

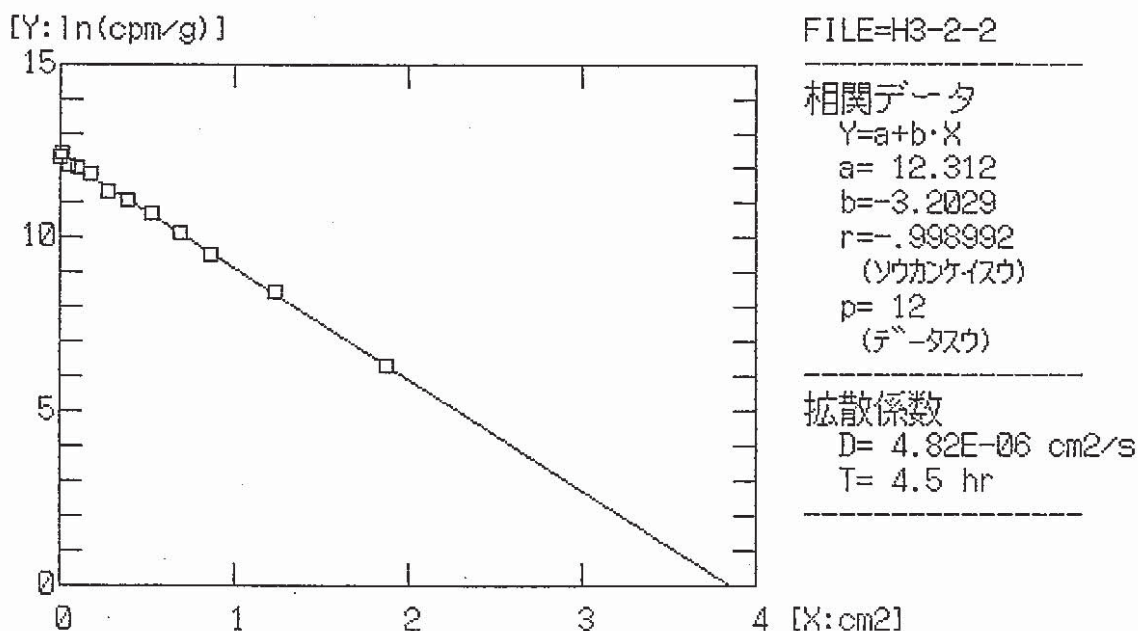
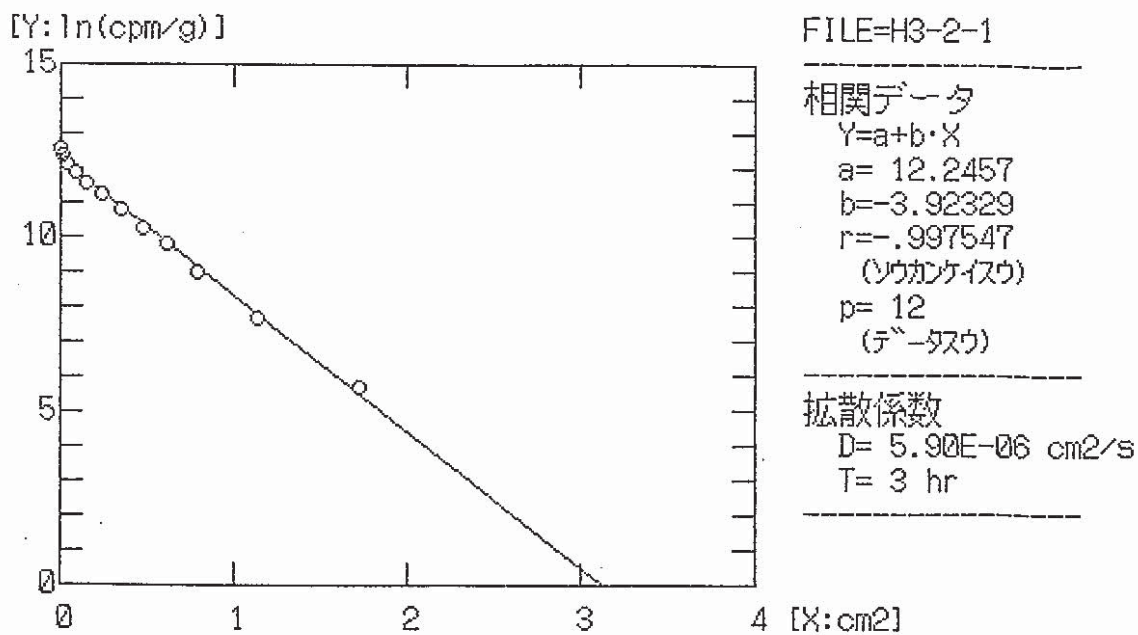


Fig. 4.3.2 Regression of measured $^3\text{H}^+$ Concentration (Dry Density :1.0 g/cm 3)

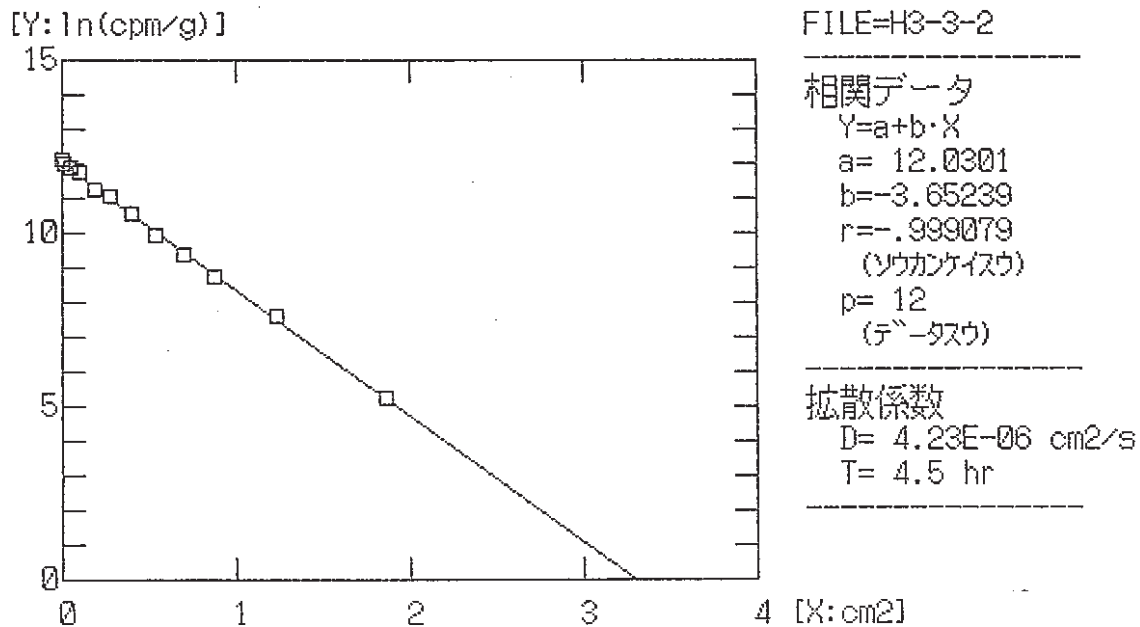
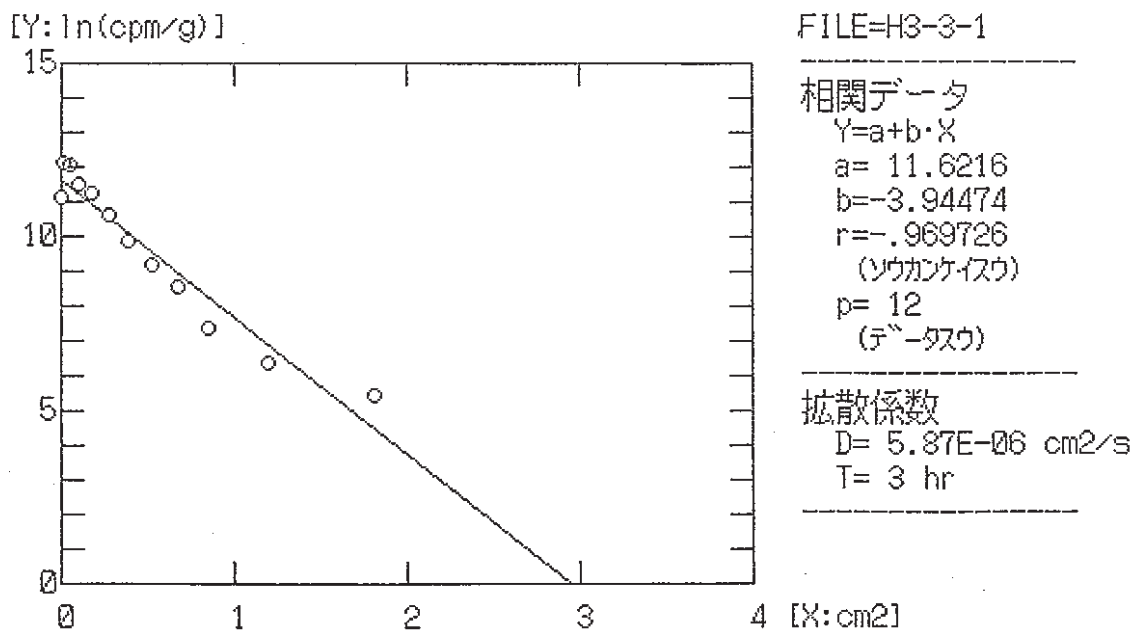


Fig. 4.3.3 Regression of measured ³H⁺ Concentration (Dry Density :1.3 g/cm³)

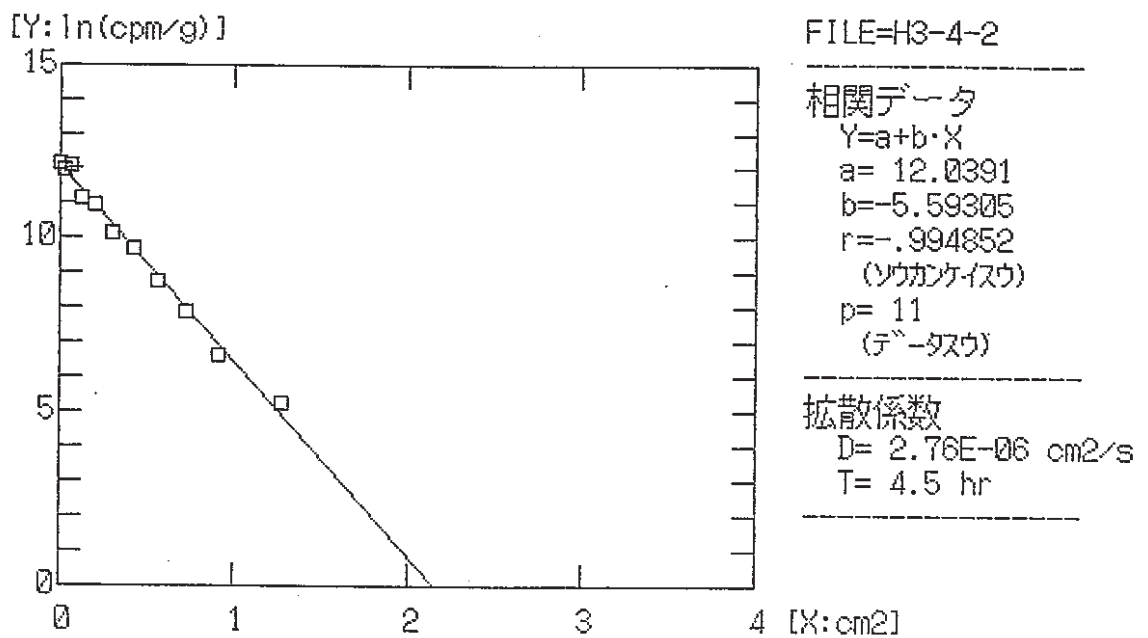
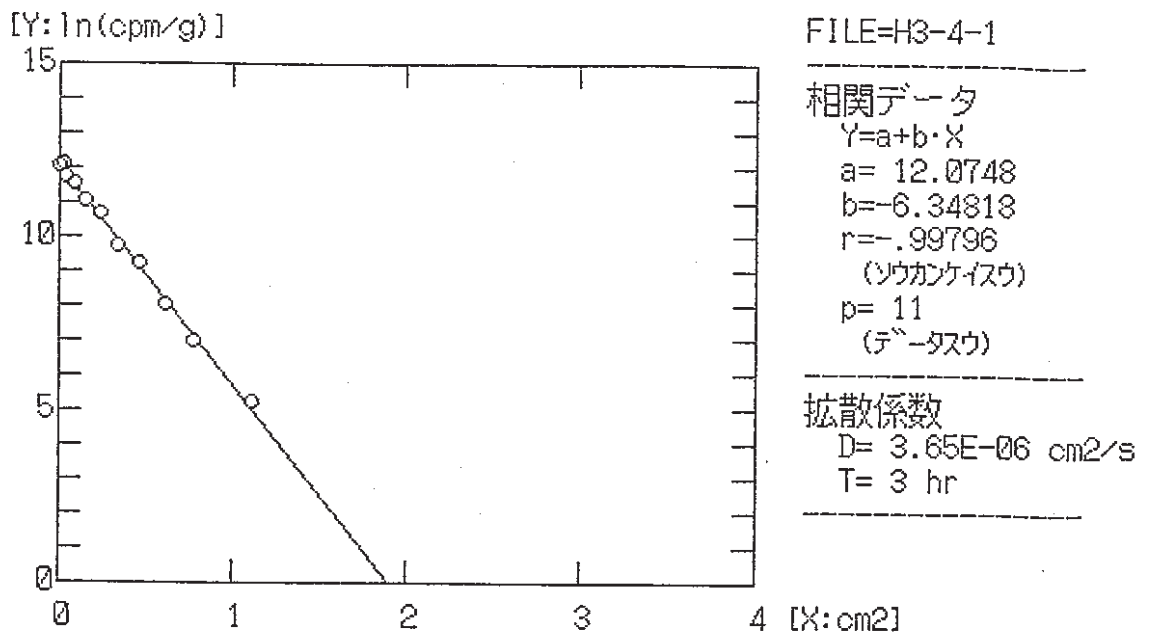


Fig. 4.3.4 Regression of measured $^3\text{H}^+$ Concentration (Dry Density :1.5 g/cm 3)

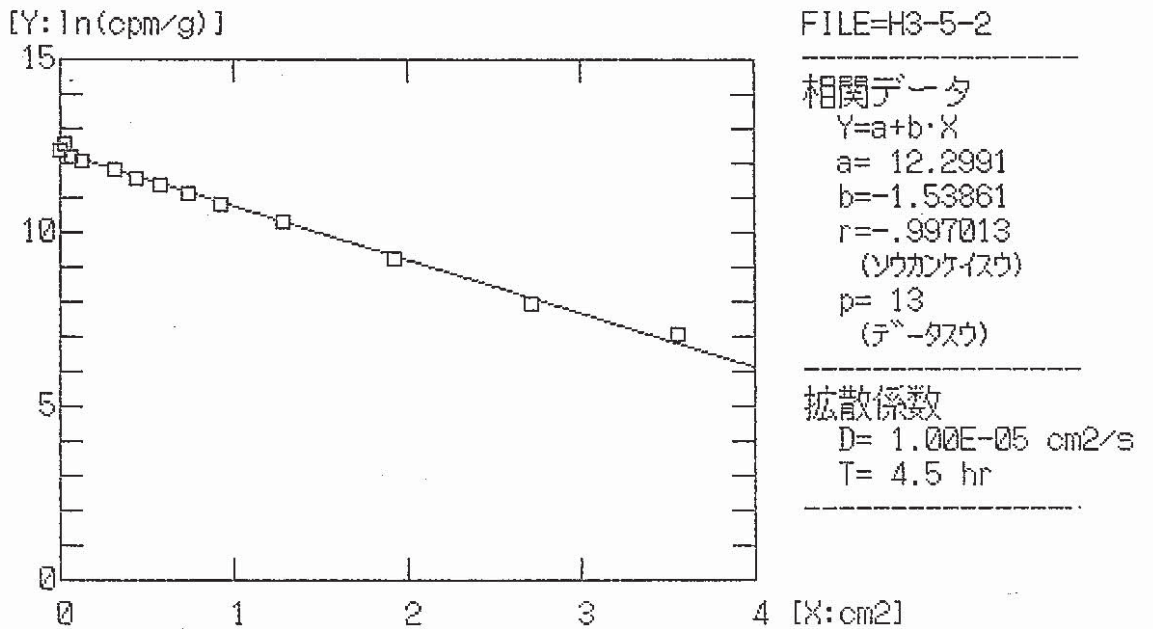
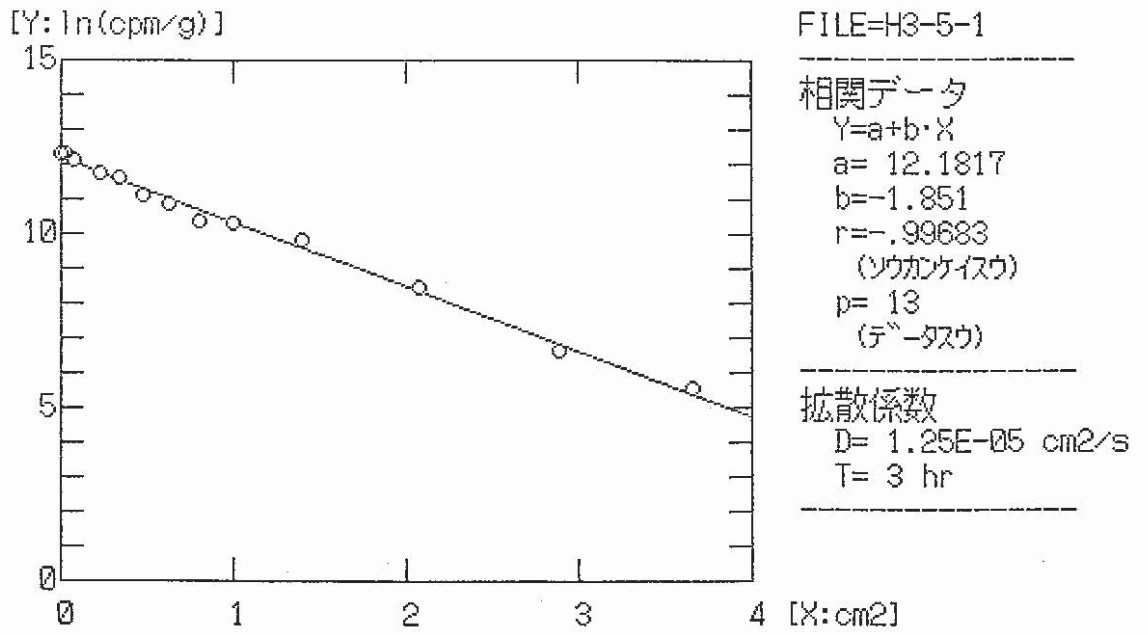


Fig. 4.3.5 Regression of measured $^3\text{H}^+$ Concentration

(Dry Density :0.7 g/cm³, Pore Water : KCl 1M)

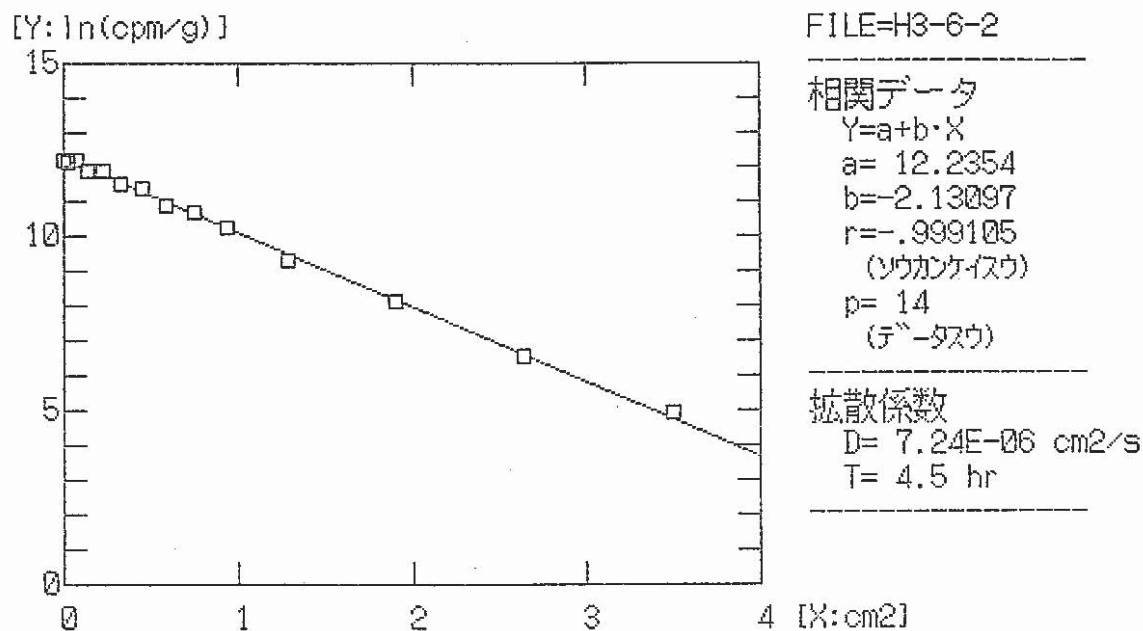
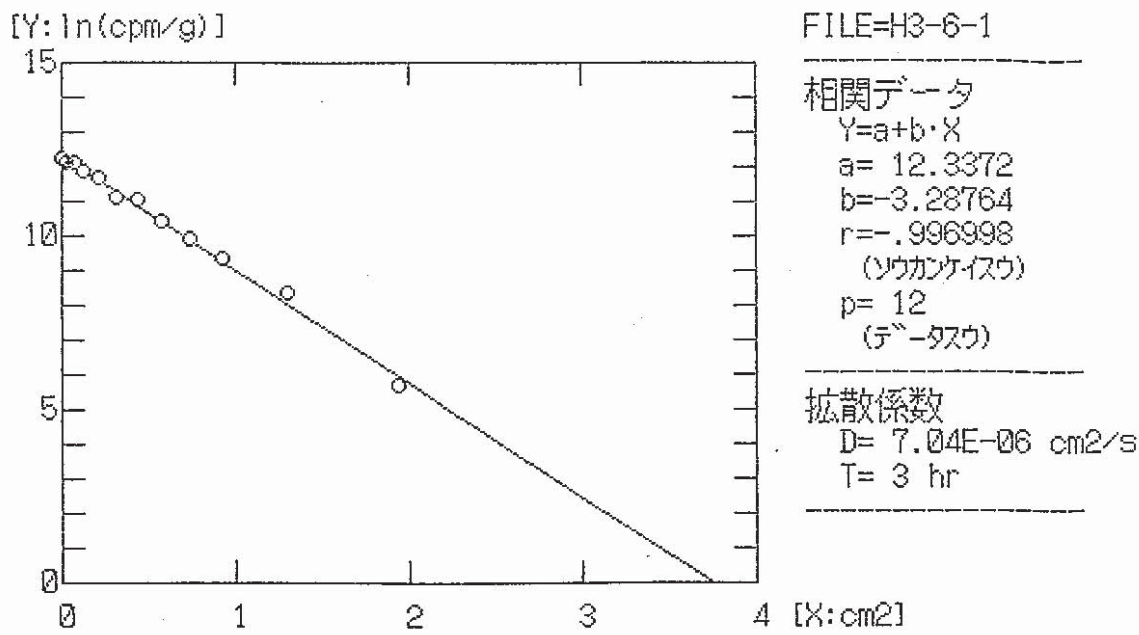


Fig. 4.3.6 Regression of measured ³H⁺ Concentration

(Dry Density : 0.7 g/cm³, Pore Water : Na₂SO₄ 1M)

4.4 考察

(1) 理論

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、Low¹⁾ 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

η : 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 ε を用いて、次のように与えられる²⁾。

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

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/cm³として、今回試験で使用したカラムの形状因子を計算した結果を表4.4.1に示す。充填密度が0.7 g/cm³ ~1.5 g/cm³ のカラムでは、拡散経路は、カラムと同一の形状のバルク水と比較すると、12倍~40倍となっている。

Table 4.4.1 Formation Factors for Columns Used in THO Diffusion Experiment

カラム番号	充填密度	空隙率	形状因子
1	0.70	0.74	11.7
2	1.0	0.63	19.0
3	1.3	0.51	29.5
4	1.5	0.44	39.5

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³⁾。

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

ここで、 η : 電場 E が加えられたときの粘性係数

η_0 : 通常のバルク水の粘性係数

f : 電気粘性係数, 1.02×10^{-11} cm²/volt の値が報告されている

ここで、簡単のため、モンモリロナイト粒子は水飽和されたカラム中で、一定の層間距離をもって平行に配列しているものとし、グレイン間の空隙を無視することとする。この仮定は、試験で使用了カラムの充填密度が小さいため、グレインが空隙を埋めるまで十分に膨潤することが可能であろうとの推論に基づいている。この仮定を置くことにより、検討の対象とする系を、負電荷を有する 1 対の無限平行平板に帰着させることができる。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推定することが可能である。

電気二重層理論は、電荷を有する粒子（典型的には、コロイド）の表面近傍における電位とイオンに分布を予測するものである。数式的には、電位に関する Poisson の式とイオンの分布を表す Boltzmann の式とを結合した Poisson-Boltzmann 方程式が、基礎となっている。1つの平板とその片側に広がる無限媒体から構成される系では、Poisson-Boltzmann 方程式は、次式で与えられる。

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{1}{\epsilon} \sum_i Z_i e n_i \exp\left(-\frac{Z_i e \phi}{k T}\right) \quad (4.8)$$

ここで、 ϕ : 電位

x : 粒子表面からの距離

ϵ : 誘電率

Z_i : イオン i の価数

e : 電子の電荷

n_i : 単位体積に存在するイオン i の個数

k : Boltzmann 定数

T : 絶対温度

平行平板の系におけるPoisson-Boltzmann 方程式を解くに当たり、次の仮定を設ける。

- ① イオンの熱運動エネルギーは、静電エネルギーに比べ充分大きい。
- ② 粒子表面の電位は、溶液組成に依らず、一定の値をとる。
- ③ n_1 として、第2章で行った浸出液組成を単純外挿して得られる空隙水中の平均濃度を用いることができる。
- ④ 電解質は対称型（1対1，または，2対2）とする。

①の仮定から、 ϕ は(4.8)式の解の重ね合わせから得られる。

$$\phi = \frac{2Z_1 e}{kT} \ln \left(\frac{[1 + \Psi \exp(-\kappa x)] [1 + \Psi \exp(-\kappa(d-x))]}{[1 - \Psi \exp(-\kappa x)] [1 - \Psi \exp(-\kappa(d-x))]} \right)$$

ただし、 (4.9)

$$\kappa^2 = \frac{2 n_1 e^2}{\varepsilon k T}$$

$$\Psi = \tanh \left(\frac{e \phi_0}{4 k T} \right)$$

ϕ_0 : 表面電位, -60 m volt とする。

d : 層間距離

電場 E は、(2)式を距離で微分することにより得られる。

$$E = - \frac{d \phi}{d x}$$

$$= \frac{2Z_1 e}{kT} \left[\frac{\kappa \Psi \exp(-\kappa x)}{1 + \Psi \exp(-\kappa x)} - \frac{\kappa \Psi \exp(-\kappa(d-x))}{1 + \Psi \exp(-\kappa(d-x))} \right. \\ \left. + \frac{\kappa \Psi \exp(-\kappa x)}{1 - \Psi \exp(-\kappa x)} - \frac{\kappa \Psi \exp(-\kappa(d-x))}{1 - \Psi \exp(-\kappa(d-x))} \right]$$

加成性が成立するよう、粘性係数の逆数を層間全体で積分し、それを層間距離で除すことにより、空隙水の平均的粘性係数の逆数が得られる。

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{1}{\eta_0 (1 + f E^2)} dx \quad (4.10)$$

拡散試験で使用了カラム空隙水の η_0 / η の値を、イオン濃度をパラメータとして、(4.10)式を用いて計算した結果を表4.4.2 に示す。ミズカエースの空隙水のイオン組成は、第3章での測定の結果 (Fig. 3.3.3) から、 Na^+ と Mg^{2+} の2種類のイオンが大部分を占め、その存在比はほぼ等しい。したがって、1対1型電解質及び2対2型電解質をほぼ等量含むと考えることができる。これをそのまま考慮して、Poisson-Boltzmann方程式を解くことは困難であるため、表では、空隙水中に含まれるイオンが全て1対1型の場合及び2対2型の場合について示した。実際の空隙水においては、この間の値を取るものと思われる。

表4.4.1 に示した形状因子の影響、及び表4.4.2 に示した電気粘性効果の影響を統合したトリチウム水の遅延因子は表4.4.3 のようになる。

Table 4.4.2 Normalized Viscosity Change of Bentonite Pore Water

充填密度	1 : 1	2 : 2
0.7 g/cm ³	1.68	1.61
1.0	1.84	2.14
1.3	1.83	2.67
1.5	1.76	3.01

Table 4.4.3 Estimated Retardation Factor of THO in Bentonite Column

充填密度	1 : 1	2 : 2
0.7 g/cm ³	20	19
1.0	35	41
1.3	54	79
1.5	70	120

(2) 結果との比較

表 4.3.1にまとめた実測値と表 4.4.3からの予想値とを比較すると、絶対値で両者の間にオーダーの違いがある(表4.4.4)。

Table 4.4.4 Estimated Diffusivity of THO in Bentonite Column

充填密度	1:1	2:2	実測値
0.7 g/cm ³	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

実測値と予想値とを、それぞれ 0.7g/m³の密度での値で規格化して比較すると、表 4.4.5のようになる。

Table 4.4.5 Relative Variation of THO Diffusivity

	予想値		実測値
	1:1	2:2	
1.0/0.7	0.57	0.46	0.42
1.3/0.7	0.37	0.24	0.38
1.5/0.7	0.29	0.16	0.25

電解質を 1:1型と仮定して得られる予想値が、実測値と比較的良く一致している。したがって、今回の試験では空隙水中に 1価と 2価のイオンが共存していたが、結果的に 1価の影響が支配的であったと考えることができる。

(1)で述べた理論的枠組みを保存するという前提で検討を行うとすれば、表 4.4.2に示したように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かりに求めることができる。このとき、形状因子を与える次式の中の a の設定値(=30)

$$F = 1 + a \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}$$

に疑問がある。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(表4.4.5)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 Na_2SO_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 Na_2SO_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、 Na_2SO_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。

Table 4.4.6 Estimation of a Value

密度(g/cm ³)	a
0.7	0.068
1.0	2.08
1.3	1.58
1.5	2.27

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。

核種の形状は、モンモリロナイトの結晶構造に対する立体効果を介して吸着に影響を与える。この例として、モンモリロナイトの混合層鉱物への変質の嚆矢となる K^+ の固定の原因は、モンモリロナイト結晶の4面体層の六角形ホールにフィットする大きさであるという説明を挙げることができる。一般に、電荷が大きくなる程、また、水和エネルギーが小さくなる程、吸着が起こりやすくなる傾向がある。ただし、実際には、これらの複数の因子が重なり合って、それぞれのイオンのモンモリロナイトへの吸着の選択性が決定されている。

本年度は、とりあえず、水和エネルギーの影響に着目して検討を行うこととした。

5.2 モデル核種の選定

イオンの水和とは、イオン-双極子間力によってイオンが水と結合する現象を意味しており、その反応は次式で記述される。



$M(H_2O)_n^{n+}$ は水和イオンもしくはアコイオンと呼ばれる。また、 n は水和数

(hydration number) である。水和状態の安定性が高いということはその核種が水溶液中で安定に存在することと換言でき、このため水和状態の安定性が高い核種ほど固相への収着は起こり難いことが予想される。

イオンの水和についての概念は、Frank-Wen の定性的・構造的モデル及び Samoilov の定量的・動的モデルが基礎となっている。Frank-Wen のモデルは、水和層が二重になっていること、及び溶媒である水が構造をもっていると考えた点に特徴がある。すなわち、媒体としての水は水素結合により、ある程度の構造をもっており、そのなかにイオンが導入されると、イオンと水分子の相互作用により水素結合が壊され、いくつかの水分子はイオンの周囲に、かなり強固な、かつ整然とした配列をもって水和層を形成する。この水和層中

の水の構造的配列は、バルクの水の構造に比べてはるかに高く、このような水和層の領域は構造形成の領域（A領域）と呼ばれる。しかし、バルクの水構造を破壊された水分子は全てA領域に取り込まれるのではなく、水とA領域の中間に構造の異なる2つの領域をつなぐ領域が存在する。この領域（B領域）では、イオンと水分子の相互作用は強くなく、水分子はかなり無秩序に配列し、かつ動きやすくなっていると考えられる。イオン半径が大きく電荷が小さいイオンでは、水分子との相互作用が比較的弱いため、イオンの周囲に強く水和した領域を形成することができず、ほとんどB領域のみを形成する。このようなイオンは構造破壊的イオンと呼ばれる。一方、強固な水和層を形成するイオンは構造形成的イオンと呼ばれる。

Samoilovのモデルでは、バルク水中及びイオンの周囲の水分子が隣接した平衡位置に移るのに要する時間（それぞれ、 τ_0 , τ_1 とする）の間には、次の関係が成立すると考えられている。

$$\frac{\tau_1}{\tau_0} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

ここで、 ΔE は、バルク水中での隣接位置への移動の活性化エネルギーとイオンの周囲での隣接位置への移動の活性化エネルギーとの差である。 ΔE が正であれば、イオンの周囲の水分子はバルク中よりも動きにくく（正の水和）、逆に、負であれば、バルク中より動きやすくなる（負の水和）。イオンの移動度 u_1 と水の自己拡散係数 D_w に関するNernstの式から、 ΔE の値は次式で与えられる。

$$\frac{1}{u_1} \frac{d u_1}{d T} + \frac{1}{T} - \frac{1}{D_w} \frac{d D_w}{d T} = \frac{\Delta E}{k T^2} \frac{1}{1 + \alpha \exp(\Delta E / k T)} \quad (2)$$

α は通常無機イオンに関しては近似的に0.33の値が与えられている。(2)式の左辺は実測可能な量であり、これから、 ΔE を求めることができる。

さて、本研究において、水和に着目してモデル核種を選定するにあたり、水和の指標はできるだけ定量的であることが望ましい。そこで、Samoilovの ΔE を指標とすべく、試算を試みた。しかしながら、便覧等に挙げられているイオンの易動度及び水の自己拡散係数の温度依存のデータが充分なものではないため、種々のイオンについて ΔE を推定することは困難であった。これに替わるものとして、ここでは、NMRを用いて得られるイオン

と直接作用をしている水分子（第1水和圏）が周囲の水分子と入れ替わる速度（配位水分子交換速度）がEigenによりまとめられているので、これを指標として用いることとした。

図5.2.1 に種々の金属イオンの配位水分子交換速度定数を示した。

水分子交換速度定数は、イオン状の核種に配位している水分子と水溶液中のフリーな水分子の交換速度であり、この値が高いほど交換反応が容易に起こると考えられる。すなわち、水分子交換速度定数が高い核種ほど不安定な水和状態にあり、固相との収着反応を起こしやすい。すなわち、水分子交換定数が高い核種ほど、高い分配係数をとる可能性が高い。

図5.2.1 に挙げられているイオンのなかから、弊社において取り扱い可能な核種の種類を考慮して、 $^{63}\text{Ni}^{2+}$ 、 $^{60}\text{Co}^{2+}$ 、 $^{85}\text{Sr}^{2+}$ をモデル核種として選定した。これらのイオンの水分子交換速度定数を表5.2.1 に示す。今回の試験において水和の影響が顕著に現れるならば、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sr^{2+} の順に、分配係数が大きくなり、また拡散係数は小さくなることが期待される。

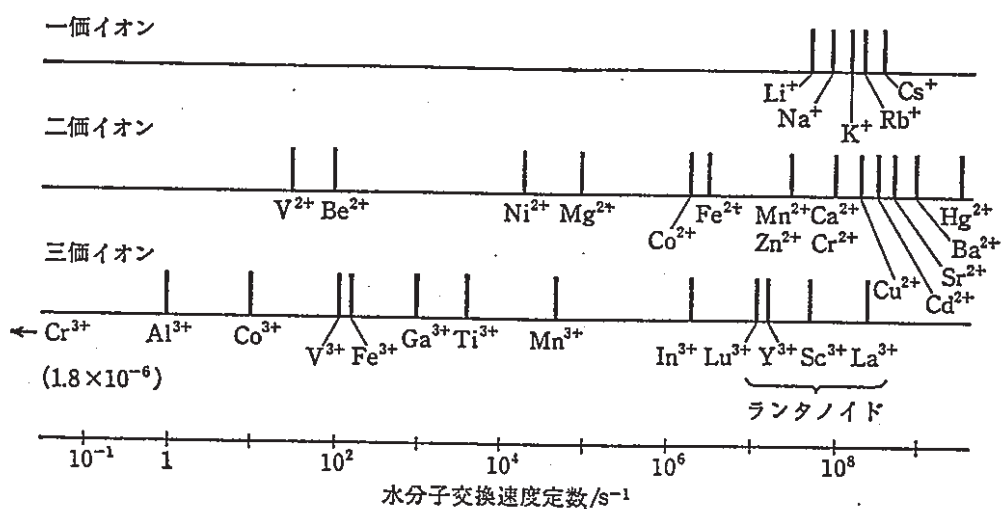


Fig. 5.2.1 Rate Constants of Water Molecule Substitution for Various Metal Ions

Table 5.2.1 Tracer Nuclides Used in the Experiment

Nuclide	水分子交換速度定数 (s ⁻¹)
⁶³ Ni	~10 ⁴
⁶⁰ Co	~10 ⁶
⁸⁵ Sr	~10 ⁸

5.3 試験方法

5.3.1 試験条件

(1)バッチ式吸着試験

バッチ式吸着試験を行い分配係数を求めた。測定条件を表5.3.1及び表5.3.2に示す。まず、固液比の変化による分配係数への影響について、トレーサとして ^{63}Ni のみを用いて測定を行った。この結果をもとに測定条件のうち固液比を決定し、モデル核種3種類に関する分配係数の測定を行った。この場合には、試験開始時における液相中の核種濃度を段階的に変化させて実施した。試験溶液はカラム試験で予想される空隙水組成に対応させた。ただし、充填密度の違いによる空隙水組成の変化はそれほど大きくないので、1種類の組成で代表させた。

(2)拡散係数測定試験

モデル核種の拡散試験条件を表5.3.3に示す。充填密度0.7, 1.0, 1.3, 1.6g/cm³の試料に対してそれぞれ ^{63}Ni , ^{60}Co , ^{85}Sr を拡散させ、また ^{85}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Na₂SO₄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。

Table 5.3.1 Experimental Condition of Batch Sorption Test to Examine the Effect of Solid-Water Mass Ratio on Kd

項 目	条 件
試 験 溶 液	NaCl $7.6 \times 10^{-2} M$, MgSO ₄ $7.2 \times 10^{-2} M$, pH 4.76
試 料	ミズカエース#10 微粉末
固液比(mℓ/g)	50, 100, 200, 500, 1000
接 液 方 法	攪拌1時間, 静置20時間
接 液 温 度	室温 (18~23°C)
核 種	⁶³ Ni
初期放射能濃度	$5 \times 10^{-3} \mu Ci/ml$
核種モル濃度	$8 \times 10^{-9} M$
測 定 回 数	1 試料 3 回繰り返す

(注) 核種モル濃度はトレーサ溶液中の初期放射能濃度を $5 \times 10^{-3} \mu Ci/ml$ とした時の比放射能から算出したモル濃度である。

Table 5.3.2 Experimental Condition of Batch Sorption Test to Examine the Effect of Nudlide Concentration on Kd

項 目	条 件
試 験 溶 液	① NaCl $7.6 \times 10^{-2} M$, MgSO ₄ $7.2 \times 10^{-2} M$, pH 4.76
試 料	② KCl 1 M, pH 4.76
固液比(mℓ/g)	③ Na ₂ SO ₄ 1 M, pH 4.76
接 液 方 法	ミズカエース#10 微粉末
接 液 温 度	50
核 種	攪拌1時間, 静置20時間
初期放射能濃度	室温 (18~23°C)
核種モル濃度	⁶⁰ Co, ⁶³ Ni, ⁸⁵ Sr
測 定 回 数	$5 \times 10^{-3} \mu Ci/ml$
	4 段階
	1 試料 3 回繰り返す

(注1) 核種モル濃度は各試験溶液中に各元素の塩加物および硫化物の安定化合物をモル分率で0.345と0.655の比率で添加した。

添加した試薬は次の通り。

Co = CoSO₄ · 7H₂O, CoCl₂ · 6H₂O

Ni = NiSO₄ · 6H₂O, NiCl₂ · 6H₂O

Sr = SrSO₄, SrCl₂ · 6H₂O

(注2) 試験溶液のpHは希硫酸で調整した。

Table 5.3.3 Experimental Condition of Nuclide Diffusion Test

試験核種	^{60}Co		^{63}Ni		^{85}Sr	
核種塗布量 (μCi)	0.05		0.05		0.05	
試験セル容量 (cm^3)	6.28×2ヶ		6.28×2ヶ		6.28×2ヶ	
充填密度 (g/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 ₄ 濃度	⑦	$5.6 \times 10^{-2} \text{M}$	⑪	$5.6 \times 10^{-2} \text{M}$	⑮	$5.6 \times 10^{-2} \text{M}$
拡散時間 (hr)		184		189		184
充填密度 (g/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 ₄ 濃度	⑧	$6.4 \times 10^{-2} \text{M}$	⑫	$6.4 \times 10^{-2} \text{M}$	⑯	$6.4 \times 10^{-2} \text{M}$
拡散時間 (hr)		185		190		185
充填密度 (g/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 ₄ 濃度	⑨	$7.2 \times 10^{-2} \text{M}$	⑬	$7.2 \times 10^{-2} \text{M}$	⑰	$7.2 \times 10^{-2} \text{M}$
拡散時間 (hr)		186		191		186
充填密度 (g/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 ₄ 濃度	⑩	$8.1 \times 10^{-2} \text{M}$	⑭	$8.1 \times 10^{-2} \text{M}$	⑱	$8.1 \times 10^{-2} \text{M}$
拡散時間 (hr)		187		192		187
充填密度 (g/cm^3)	-	—	-	—	試験	0.7
浸漬液 pH		—		—		4.95
KCl 濃度		—		—	試験	1M
拡散時間 (hr)		—		—	⑲	187
充填密度 (g/cm^3)	-	—	-	—	試験	0.7
浸漬液 pH		—		—		4.95
Na ₂ SO ₄ 濃度		—		—	試験	1M
拡散時間 (hr)		—		—	⑳	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 Na₂SO₄ を 150mg 混合充填した。

5.3.2 試験操作

(1) バッチ式吸着試験

バッチ式吸着試験では、以下に示す2種類の分配係数の測定を行った。

- ① 固液比をパラメータとした分配係数の測定
- ② 核種濃度をパラメータとした分配係数の測定

①は分配係数測定条件のうち固液比を決定するための予察試験であり、②は本試験である。いずれの測定においても基本的な測定手順は同じであり、これを以下に示す。

- ① 100mℓのポリプロピレン製ビーカーに調整水を秤り取る。
- ② トレーサ溶液（濃度1μCi/ml）0.25mℓを添加する。
- ③ マグネティックスターラの端子を入れ攪拌する。
- ④ 所定量の試料を投入し1時間攪拌する。攪拌中は蒸発防止のため開口部を覆う。
- ⑤ 所定時間攪拌後、室温（18～23℃）で20時間静置する。
- ⑥ 固液分離のため、試料を試験管に秤り取り、16000rpmにて10分間遠心分離を行う。
- ⑦ 上澄液を採取する。⁶⁰Co, ⁸⁵Srについては上澄液10mℓを試験管に採取する。
⁶³Niはミニバイアル瓶に上澄液を1mℓ採取し、液体シンチレータ（ピコフロー40）6mlを加え、シンチレータと試料が均質になるまで混合する。
- ⑧ 粘土試料を入れずに①～⑦の操作を行い、ブランク試料とする。
- ⑨ ⁶⁰Co, ⁸⁵Srはγ線スペクトロメータ（日本原子力事業㈱ IGC-2519S型）によりγ線を、⁶³Niは液体シンチレーションカウンタ（パッカー社、トライカーブ2050C A）により10分間β線を測定する。
- ⑩ 次式により分配係数を算出する。

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \times \frac{V}{M}$$

ただし K_d : 分配係数
 C₀ : ブランク試料のカウント数
 C : 試料のカウント数
 M : 固相の重量 (g)
 V : 液体の容積 (mℓ)

(2) 拡散係数測定試験

試料の充填および試料の水飽和は第4章の試験方法と同様に行った。また、トレーサ溶液の塗布と放置は各核種とも $1 \mu\text{Ci}/\text{m}\ell$ の濃度のラジオアイソトープ $50 \mu\ell$ を数滴に分けてできるだけ均一に塗布し、2個のカラムを合わせて室温で放置した。一定期間放置した後、カラムをカッターナイフでスライスした。各スライスを予め秤量した試料皿に取り、直ちに重量をはかり、次に、箱型乾燥器で 110°C 、2時間の乾燥をした後、デシケータで冷却し乾燥後再び重量をはかった。乾燥後の試料中の ^{60}Co 及び ^{85}Sr の濃度は γ 線スペクトロメータ（日本原子力事業(株) IGC-2519S 型）により10分間計測した。 ^{63}Ni は乾燥後の試料をバイアル瓶に投入し 0.1M の希塩酸 $2 \text{ m}\ell$ で浸出した後、液体シンチレータ $18\text{m}\ell$ を加えてシンチレータと試料が均質になるまで混合し静置し、液体シンチレーションカウンタ（パッカー社トライカーブ2050CA型）により10分間 β 線を測定した。

5.4 結果及び考察

5.4.1 分配係数測定試験

(1) 固液比をパラメータとした分配係数測定試験

測定結果を図5.4.1及び表5.4.1に示す。分配係数の値は全般的に小さく、また、固液比が減少する程、すなわち分配係数測定時の固相重量に対する液相体積が増加するにしたがって、測定値のばらつきが大きくなる傾向が認められた。これは今回の試験条件におけるミズカエース #10の収着性が低いため、固液比が低下するほど分配係数測定前後の液相中核種濃度の変化が小さくなることに起因すると考えられる。この結果から、分配係数の測定にあたっては一律に固液比50ml/gの条件で行うこととした。

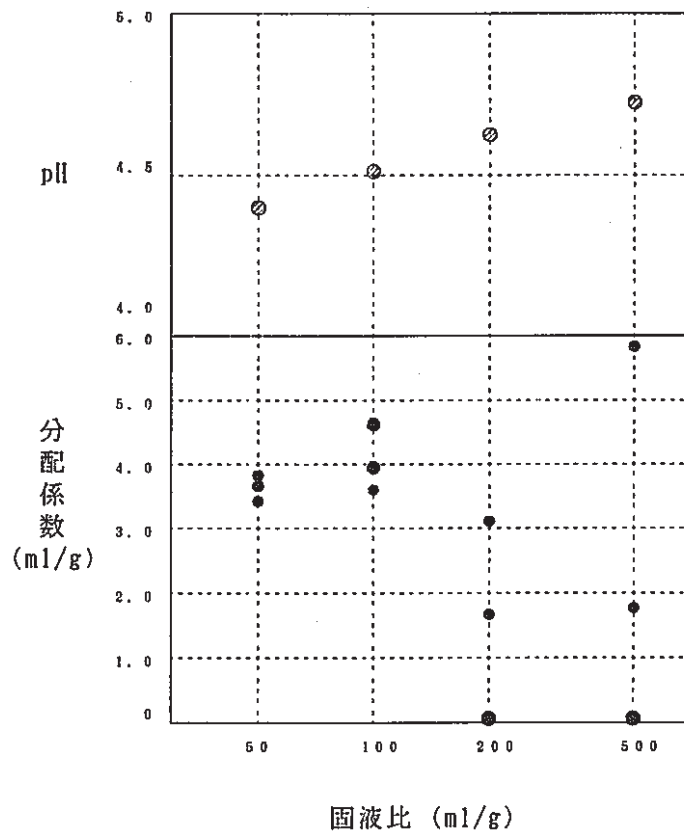


Fig. 5.4.1 Water-Clay Ratio Dependence of Distribution Coefficient of Ni^{2+} and pH Value of Supernatant Solution

Table 5.4.1 Distribution Coefficient of $^{63}\text{Ni}^{2+}$ in Various Clay-Water Ratio

試験開始時の 溶液	試験開始時 の液相濃度	固液比 (ml/g)	試験回数	分配係数 (ml/g)	試験終了時の pH
NaCl $7.6 \times 10^{-2}\text{M}$ MgSO ₄ $7.2 \times 10^{-2}\text{M}$ pH 4.76	$8 \times 10^{-9}\text{M}$	50	①	3.89	4.40
			②	3.53	4.41
			③	3.66	4.41
			平均	3.7	—
		100	①	3.97	4.51
			②	3.64	4.52
			③	4.57	4.53
			平均	4.0	—
		200	①	0	4.62
			②	1.63	4.62
			③	3.06	4.63
			平均	1.6	—
500	①	0	4.74		
	②	5.81	4.73		
	③	1.80	4.74		
	平均	2.5	—		

(注) 試験開始時の液相濃度は溶液中の ^{63}Ni 濃度を $5 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/ml}$ として、比放射能を元に算出した元素としての濃度。

(2) 核種濃度をパラメータとした分配係数測定試験

$^{63}\text{Ni}^{2+}$, $^{60}\text{Co}^{2+}$, 及び $^{85}\text{Sr}^{2+}$ の分配係数測定結果を表5.4.2～表5.4.4 にそれぞれ示す。

$^{63}\text{Ni}^{2+}$ 及び $^{60}\text{Co}^{2+}$ の場合、核種濃度が減少しても分配係数はほとんど変化せず、このためここで分配係数を測定した液性においては $1 \times 10^{-9}\text{M} \sim 1 \times 10^{-2}\text{M}$ の濃度範囲でヘンリー型の吸着式が成立しているものと考えることができる。

$^{85}\text{Sr}^{2+}$ の場合は、 SrSO_4 の溶解度による制約から、核種濃度を $^{63}\text{Ni}^{2+}$ 及び $^{60}\text{Co}^{2+}$ の場合と同様に高濃度まで設定することはできなかったが、核種濃度 $1 \times 10^{-7}\text{M} \sim 1 \times 10^{-5}\text{M}$ では濃度の減少に伴い分配係数も暫増しているようである。しかしながら、 $2 \times 10^{-8}\text{M}$ で測定した分配係数は特に増加傾向を示してはいない。これらから、大局的に判断すると、 $^{85}\text{Sr}^{2+}$ についても $^{63}\text{Ni}^{2+}$ 及び $^{60}\text{Co}^{2+}$ と同様ヘンリー型の吸着式が成立しているものと考えられそうである。

一方、核種毎の分配係数を比較すると、概略次の関係が認められる。

$$K_d(\text{Ni}) \approx K_d(\text{Co}) < K_d(\text{Sr})$$

Sr^{2+} の分配係数が大きくなっていることを除いては、必ずしも前述の水分子交換速度定数の大小との定性的な整合は観察されなかった。この結果を、水和が吸着に対しほとんど影響を与えないと考えるべきか、あるいは、影響が明瞭に現れる水和の強さに閾値が存在すると考えるべきであるのかについては、分配係数が核種により大きく変化する条件の下で、さらに検討が必要であろう。

また、 $^{85}\text{Sr}^{2+}$ についてはイオン種とイオン強度を変化させて分配係数測定を行った。 KCl を添加した場合と Na_2SO_4 を添加した場合とでは核種の分配係数は変化せず、両者とも、極めて小さな値となっている。この場合の分配係数が核種濃度の影響検討試験で得られた値に比べ小さくなっている原因は、 K^+ 、あるいは Na^+ の濃度の増加による Sr^{2+} の吸着に対する競合反応の増加と考えられる。

核種の分配係数と見掛けの拡散係数との間にある程度の相関があるとすれば、この結果から、同様の条件におけるカラム試験では、 KCl と Na_2SO_4 が水の構造形成ないしは構造形成を通じて水の易動度、さらには $^{85}\text{Sr}^{2+}$ の拡散に及ぼす影響が浮き彫りにされることが期待される。

Table 5.4.2 Distribution Coefficient of $^{63}\text{Ni}^{2+}$ in Various Ni^{2+} Concentration

試験開始時の 溶液	固液比 (ml/g)	試験開始時 の液相濃度	試験回数	分配係数 (ml/g)	試験終了時の pH
NaCl $7.6 \times 10^{-2}\text{M}$	50	$1 \times 10^{-2}\text{M}$	①	3.86	4.26
			②	0.29	4.26
			③	5.73	4.26
			平均	3.2	—
MgSO ₄ $7.2 \times 10^{-2}\text{M}$		$1 \times 10^{-3}\text{M}$	①	2.81	4.26
			②	2.17	4.27
			③	1.86	4.27
			平均	2.3	—
pH 4.76		$1 \times 10^{-4}\text{M}$	①	0.53	4.26
			②	0.53	4.27
			③	4.06	4.26
			平均	1.7	—
	$6 \times 10^{-10}\text{M}$	①	5.10	4.26	
		②	1.73	4.26	
		③	3.07	4.26	
		平均	3.3	—	

(注) 試験開始時の液相濃度 $6 \times 10^{-10}\text{M}$ は安定元素を特に加えていない。

Table 5.4.3 Distribution Coefficient of $^{60}\text{Co}^{2+}$ in Various Co^{2+} Concentration

試験開始時の 溶液	固液比 (ml/g)	試験開始時 の液相濃度	試験回数	分配係数 (ml/g)	試験終了時の pH
NaCl $7.6 \times 10^{-2}\text{M}$	50	$1 \times 10^{-2}\text{M}$	①	3.96	4.28
			②	2.95	4.29
			③	3.59	4.29
			平均	3.5	—
MgSO ₄ $7.2 \times 10^{-2}\text{M}$		$1 \times 10^{-3}\text{M}$	①	3.26	4.29
			②	2.47	4.29
			③	2.48	4.29
			平均	2.7	—
pH 4.76		$1 \times 10^{-4}\text{M}$	①	2.67	4.28
			②	2.70	4.28
			③	3.00	4.28
			平均	2.8	—
	$8 \times 10^{-9}\text{M}$	①	3.66	4.30	
		②	3.50	4.30	
		③	2.41	4.29	
		平均	3.2	—	

(注) 試験開始時の液相濃度 $8 \times 10^{-9}\text{M}$ は安定元素特に加えていない。

Table 5.4.4 Distribution Coefficient of $^{85}\text{Sr}^{2+}$ in Various Sr^{2+} Concentration

試験開始時の 溶液	固液比 (ml/g)	試験開始時 の液相濃度	試験回数	分配係数 (ml/g)	試験終了時の pH
NaCl $7.6 \times 10^{-2}\text{M}$	50	$1 \times 10^{-5}\text{M}$	①	5.32	4.28
			②	5.30	4.28
			③	5.83	4.28
			平均	5.5	—
MgSO ₄ $7.2 \times 10^{-2}\text{M}$	50	$1 \times 10^{-5}\text{M}$	①	8.72	4.25
			②	8.90	4.24
			③	9.55	4.24
			平均	9.1	—
pH 4.76	50	$1 \times 10^{-7}\text{M}$	①	8.64	4.22
			②	9.99	4.22
			③	10.1	4.22
			平均	9.6	—
	50	$2 \times 10^{-8}\text{M}$	①	6.65	4.28
			②	8.70	4.28
			③	8.35	4.28
			平均	7.9	—
KCl 1M pH 4.76	50	$2 \times 10^{-8}\text{M}$	①	0	4.06
			②	2.84	4.06
			③	2.92	4.04
			平均	1.9	—
Na ₂ SO ₄ 1M pH 4.76	50	$2 \times 10^{-8}\text{M}$	①	0	4.50
			②	2.26	4.50
			③	1.50	4.50
			平均	1.3	—

(注) 試験開始時の液相濃度 $2 \times 10^{-8}\text{M}$ は安定元素加えず。

5.4.2 拡散係数測定試験

図5.4.2～図5.4.5は、 ^{63}Ni の拡散試験データを、縦軸に濃度 (cpm/dry-g)の対数值、横軸に拡散移行距離 (cm) の二乗値をとってプロットしたものである。図は、それぞれ試験の充填密度が 0.7, 1.0, 1.3, $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ の場合の結果である。図には拡散係数を算出するために用いた回帰直線も記入した。

また、図5.4.6～図5.4.9には ^{60}Co についての測定結果を、図5.4.10～図5.4.15には ^{85}Sr の結果を示した。 ^{85}Sr の場合は、分配係数測定と同様に空隙水のイオン種とイオン強度を変化させた拡散試験を行っており、その結果を図5.4.14及び図5.4.15に示す。

図から分かるように全般に良好な相関係数が得られており、試験が適切に遂行されたことを示している。

測定結果から算出した拡散係数を表5.4.5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 5.4.5 Apparent Diffusivities of Tracer Nuclides

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

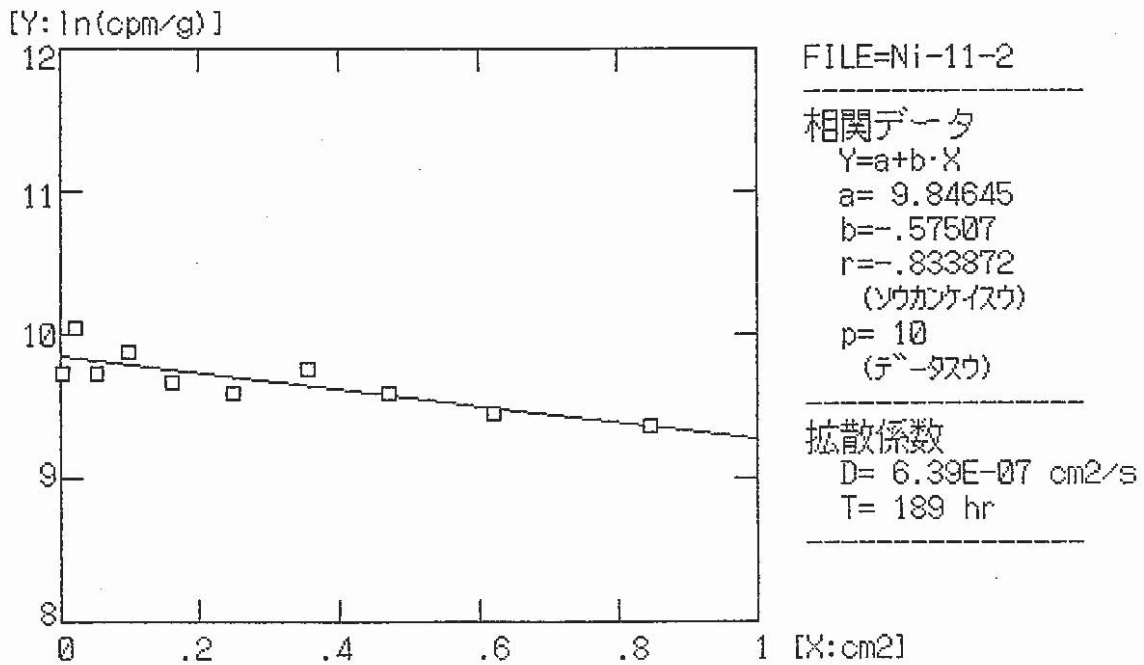
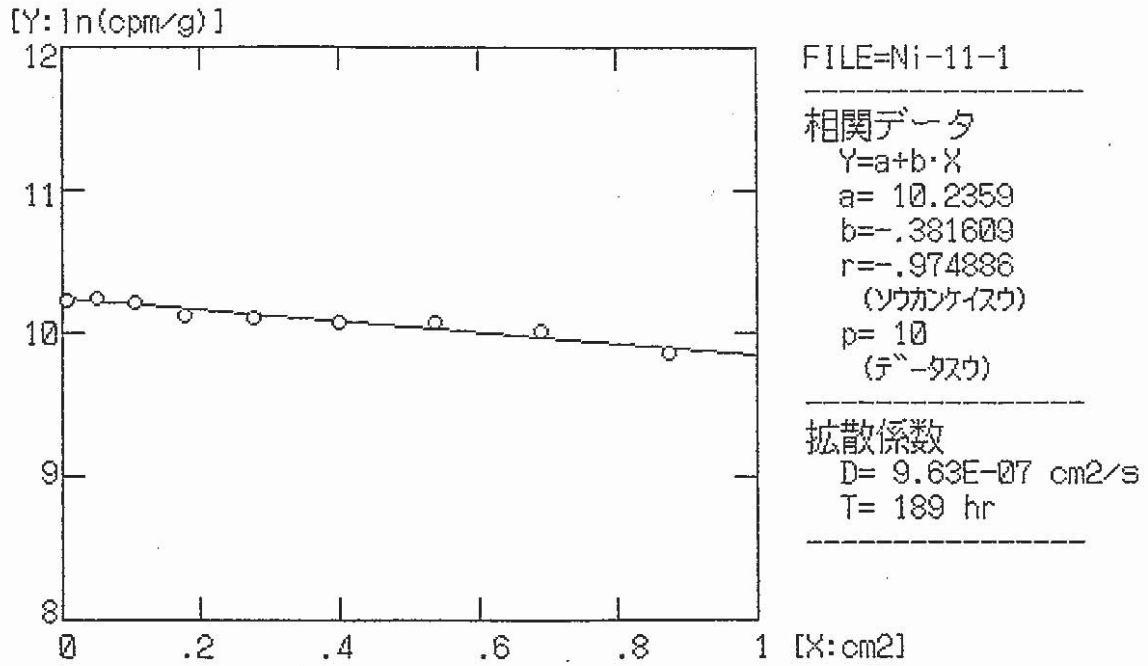


Fig. 5.4.2 Regression of measured $^{63}\text{Ni}^{2+}$ Concentration (Dry Density : 0.7 g/cm^3)

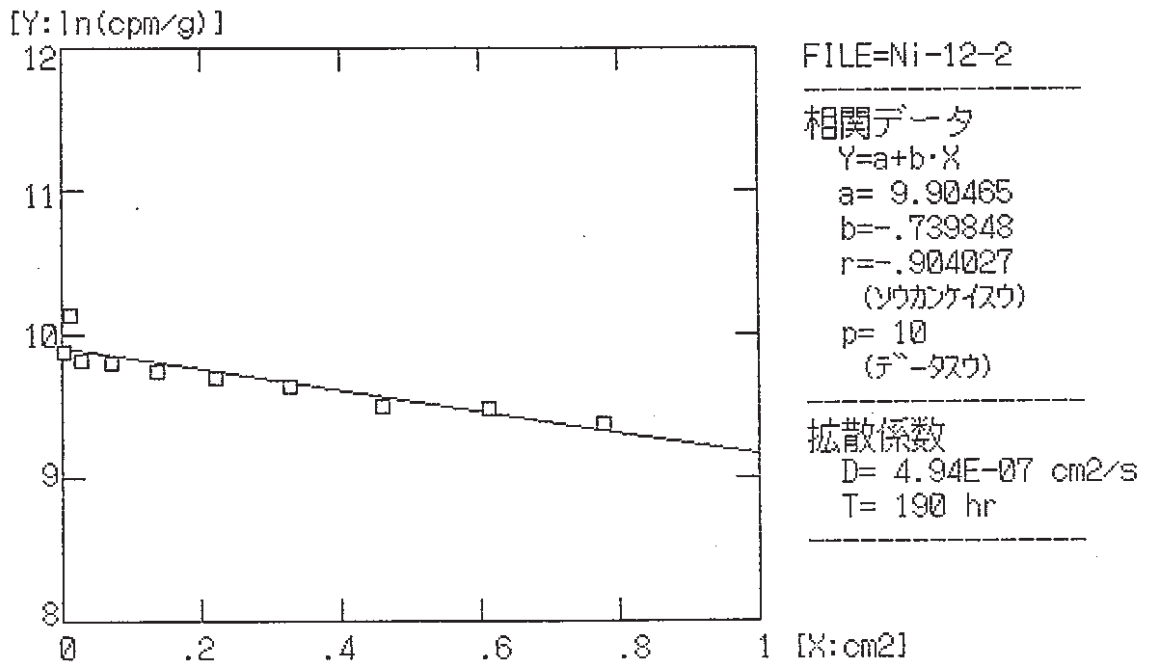
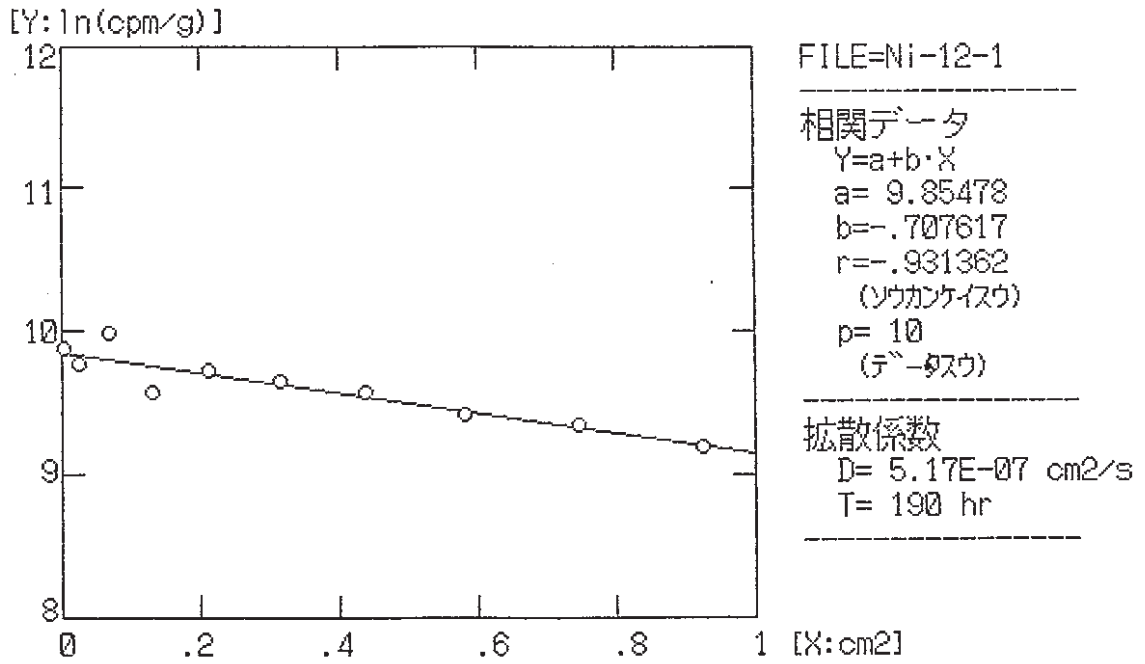


Fig. 5.4.3 Regression of measured ⁶³Ni²⁺ Concentration (Dry Density :1.0 g/cm³)

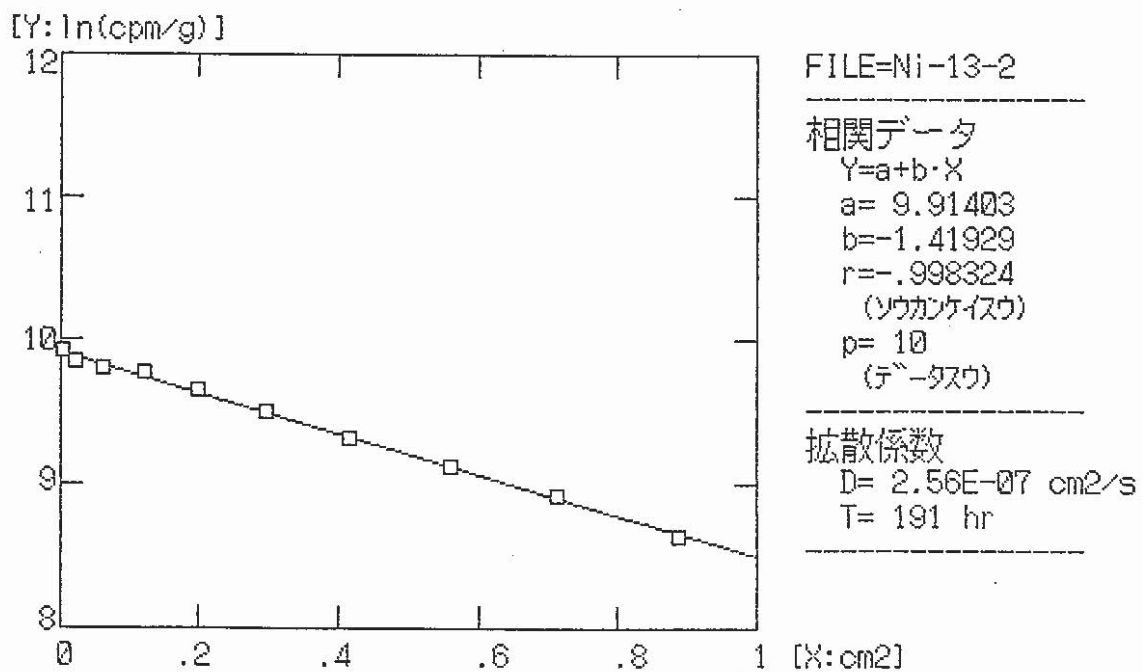
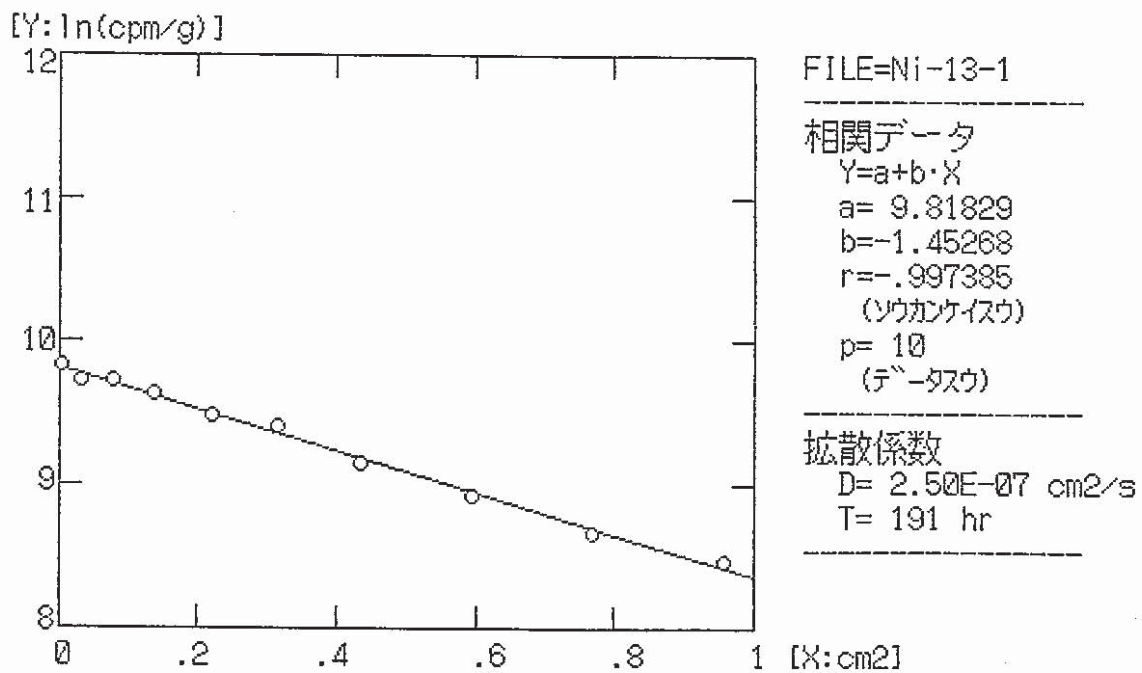


Fig.5.4.4 Regression of measured ⁶³Ni²⁺ Concentration (Dry Density :1.3 g/cm³)

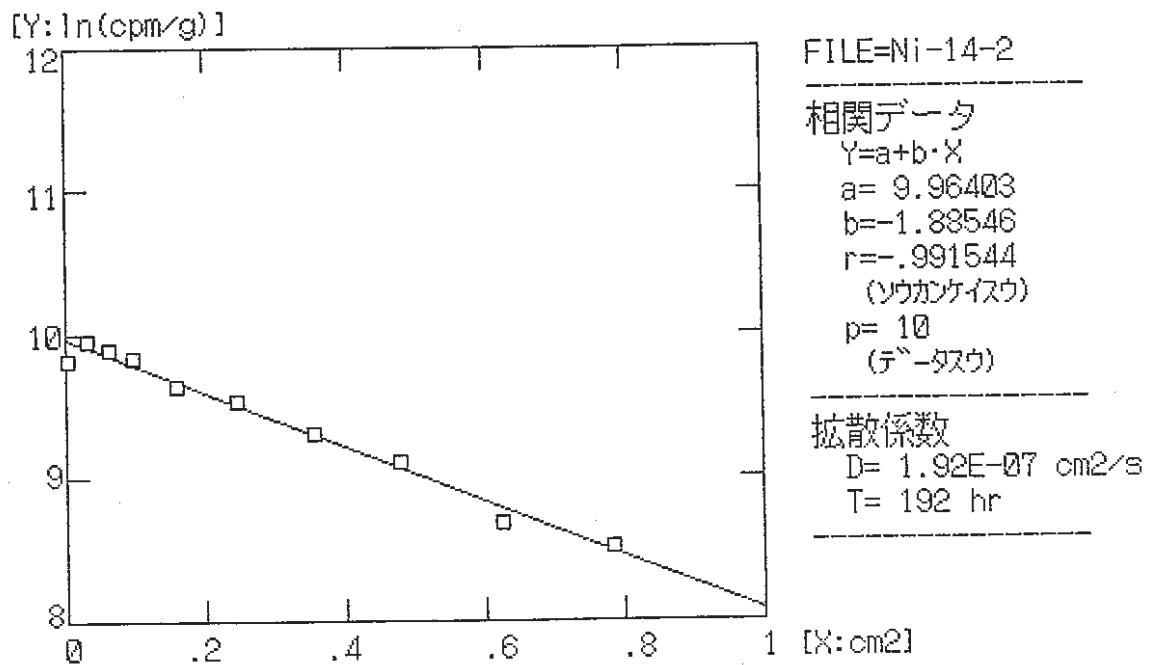
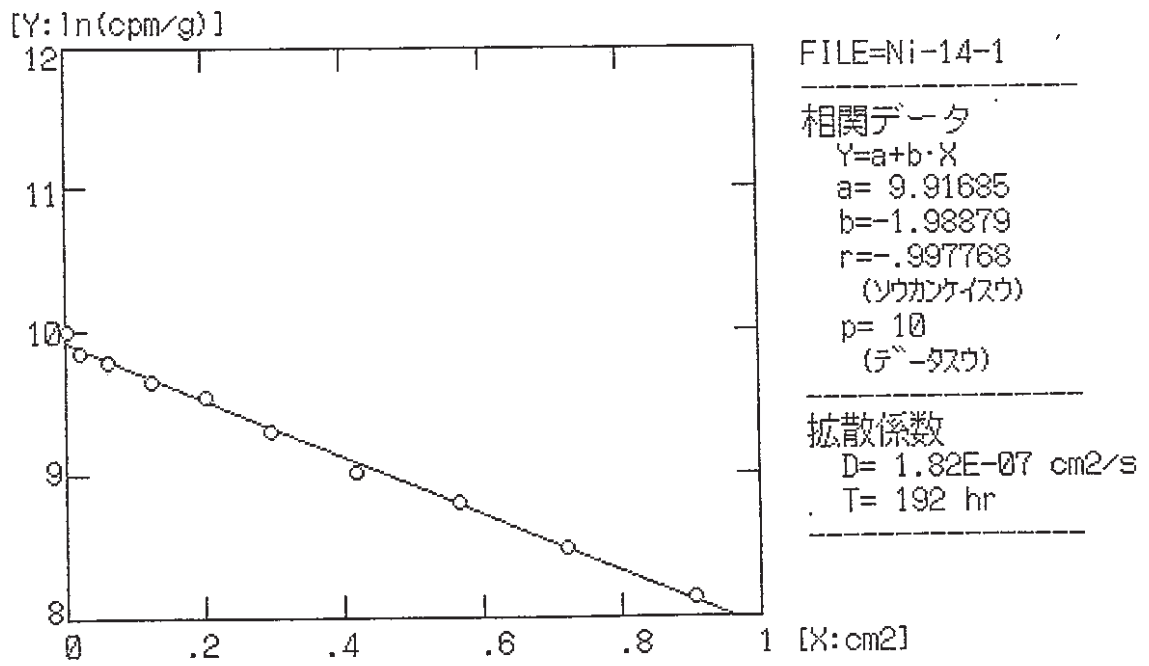


Fig. 5.4.5 Regression of measured $^{63}\text{Ni}^{2+}$ Concentration (Dry Density :1.5 g/cm³)

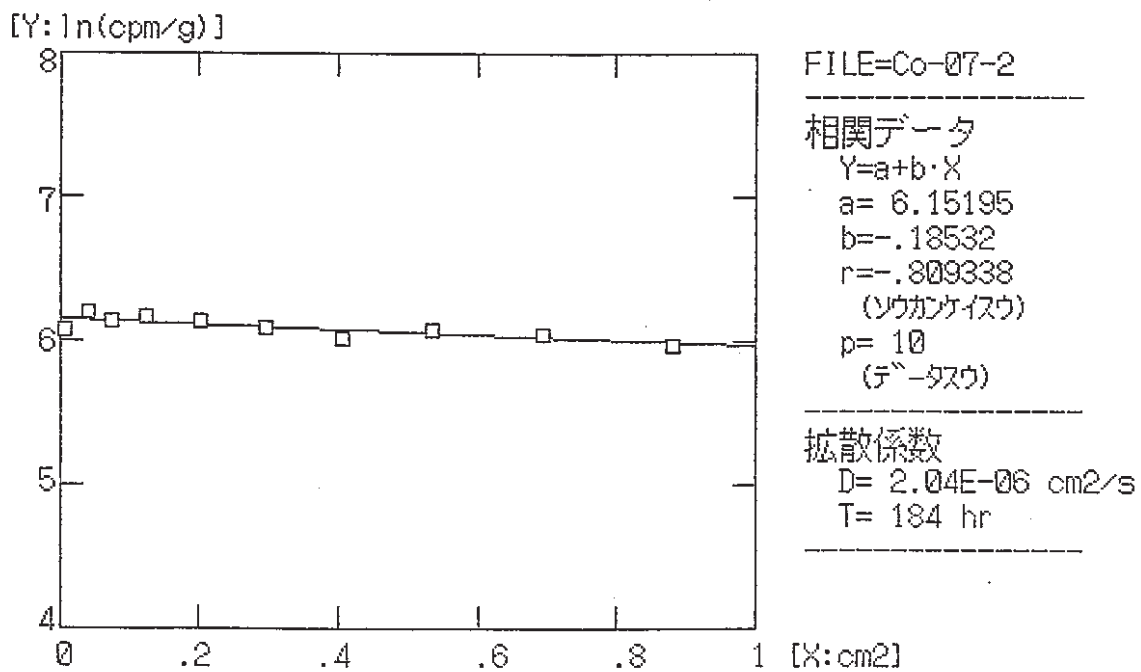
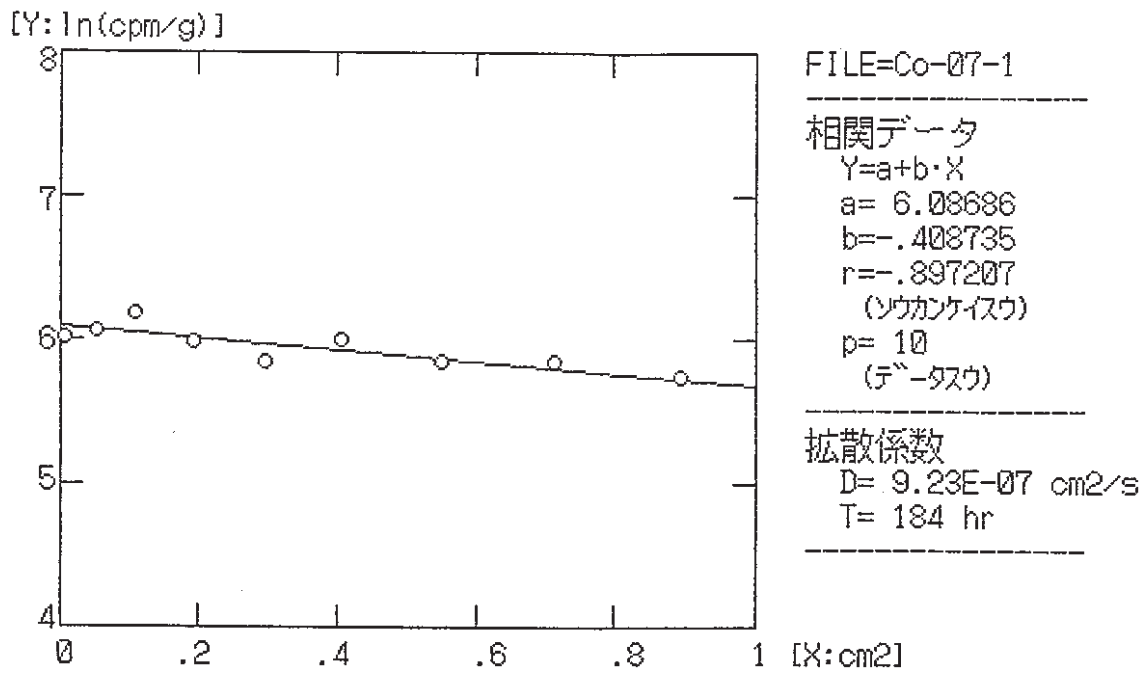


Fig.5.4.6 Regression of measured $^{60}\text{Co}^{2+}$ Concentration (Dry Density :0.7 g/cm³)

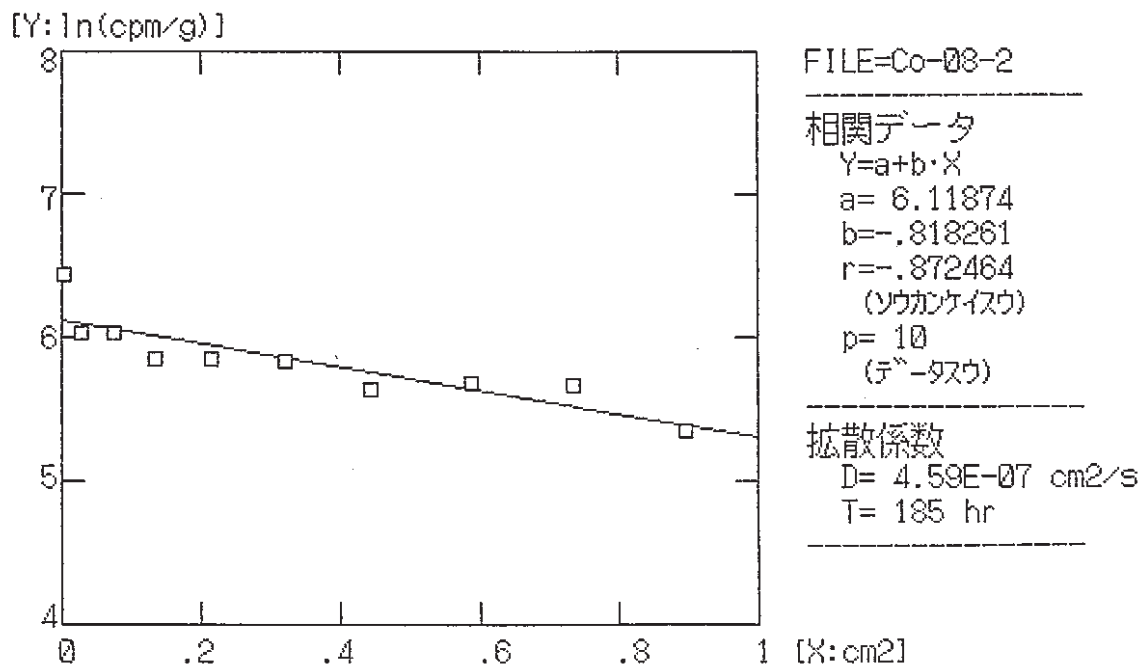
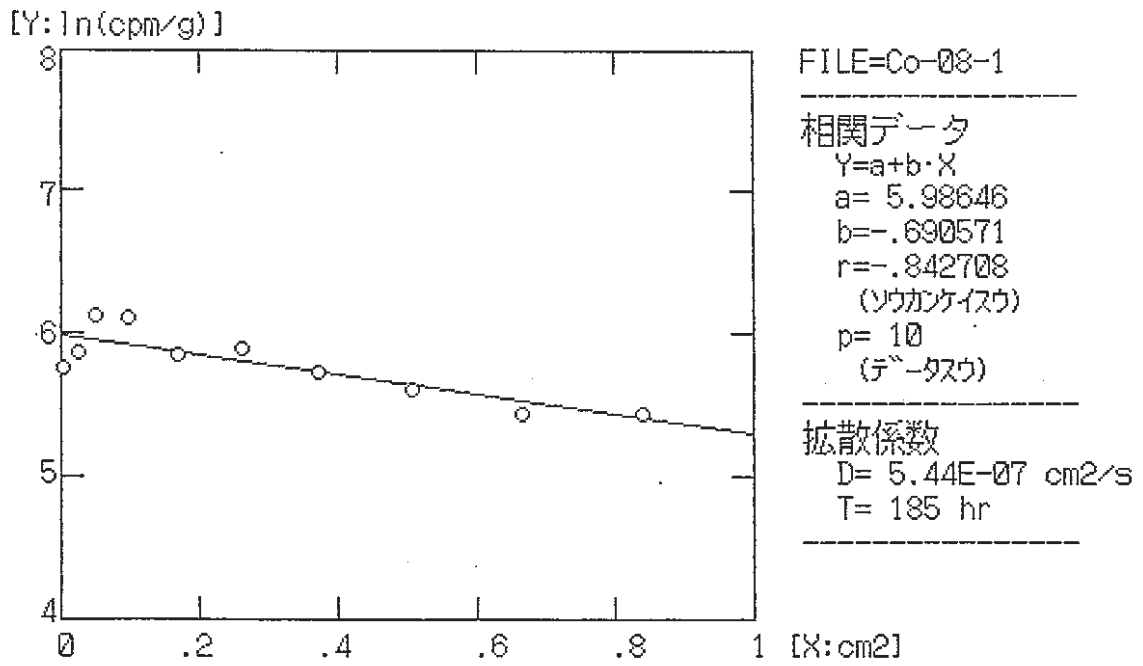


Fig. 5.4.7 Regression of measured $^{60}\text{Co}^{2+}$ Concentration (Dry Density :1.0 g/cm³)

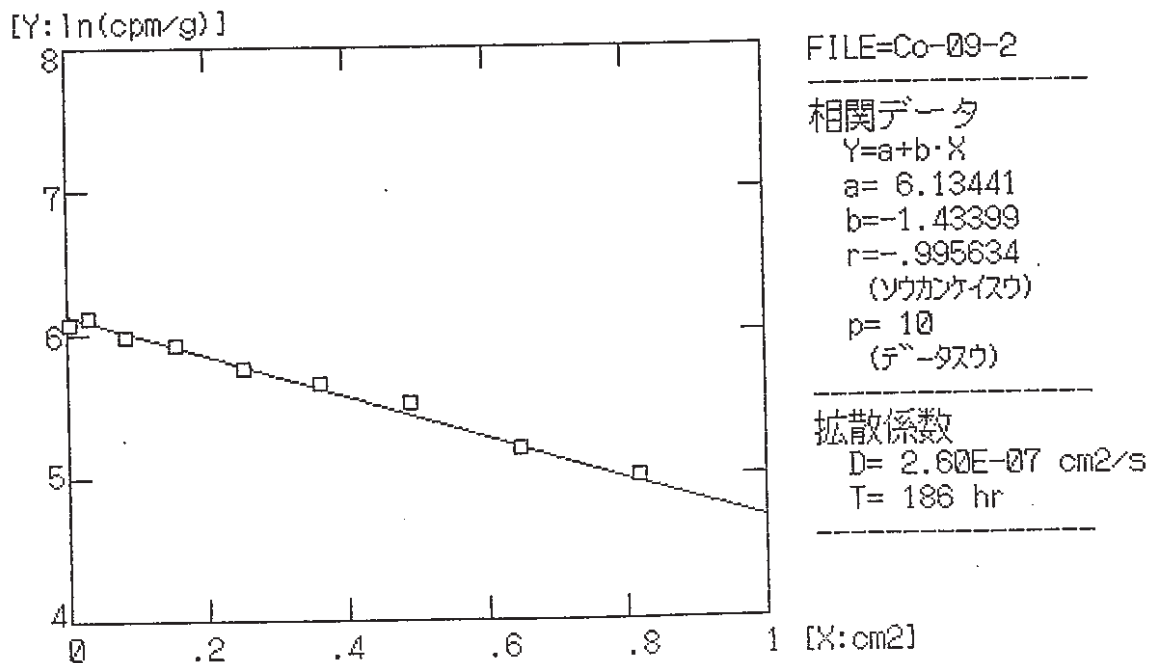
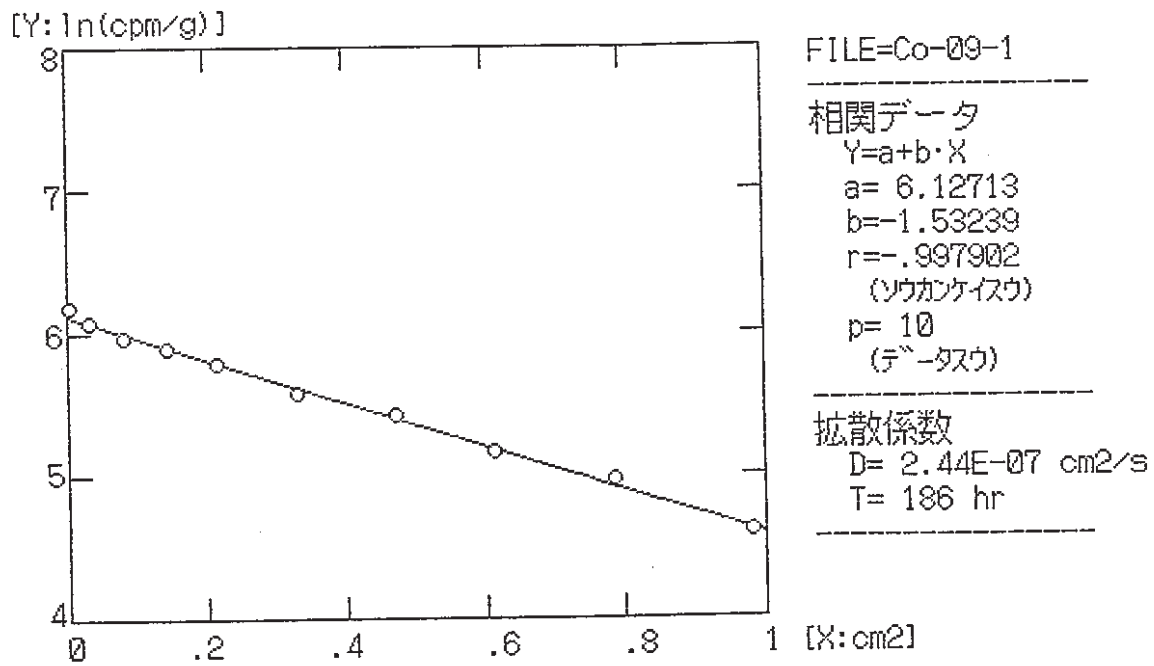


Fig. 5.4.8 Regression of measured $^{60}\text{Co}^{2+}$ Concentration (Dry Density : $1.3 \text{ g}/\text{cm}^3$)

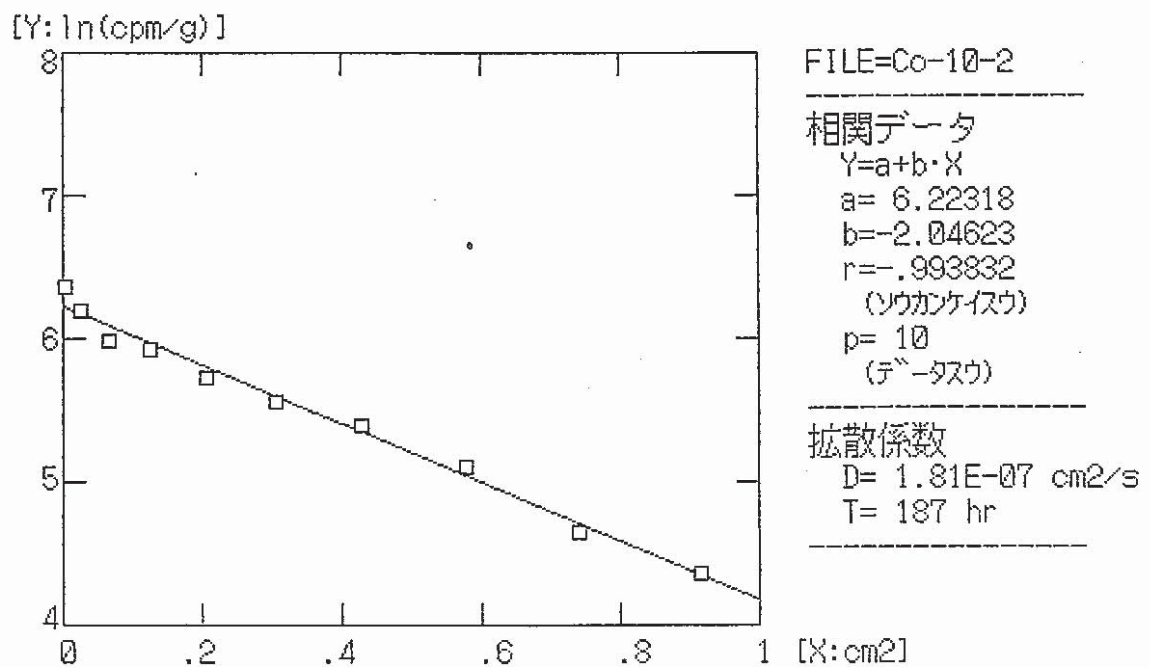
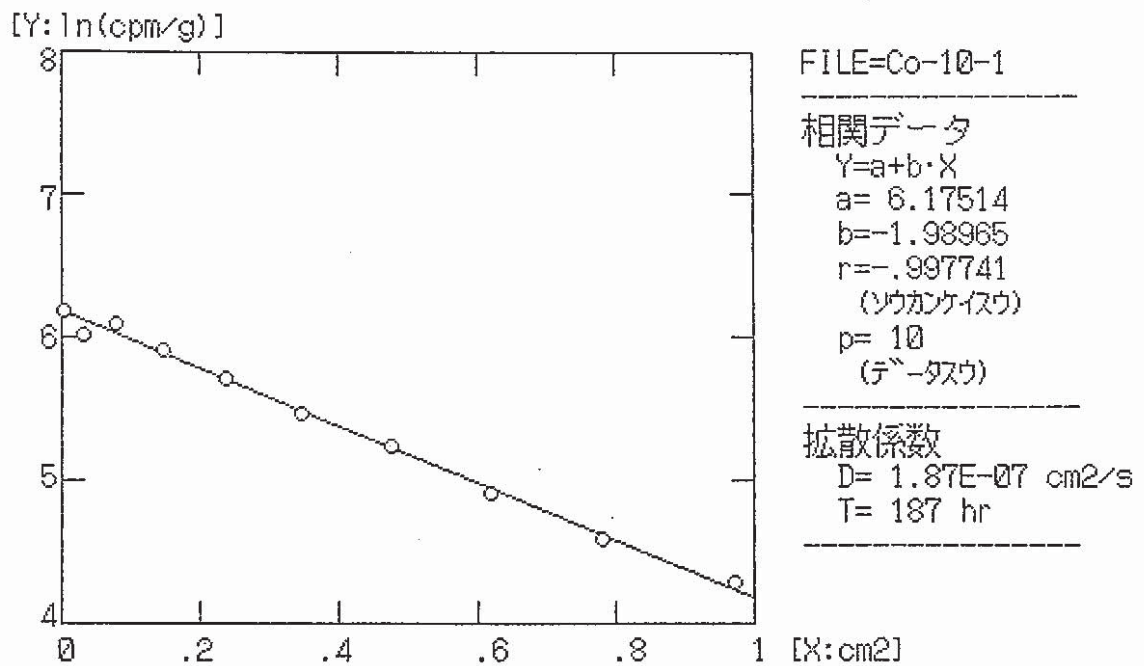


Fig. 5.4.9 Regression of measured ⁶⁰Co²⁺ Concentration (Dry Density :1.5 g/cm³)

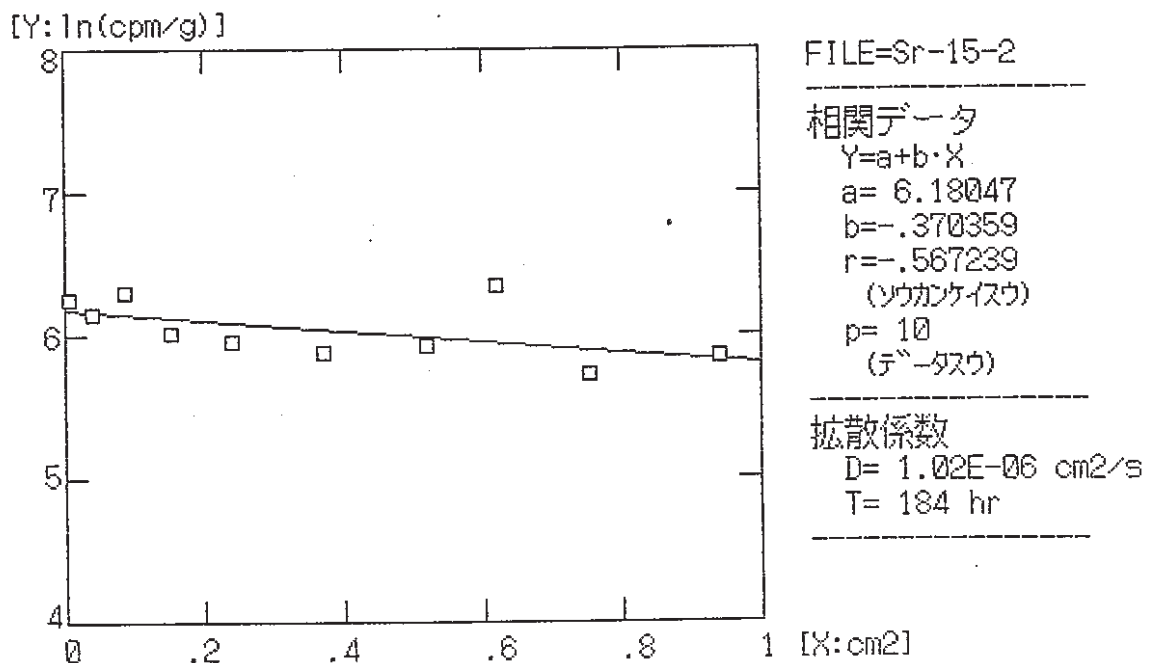
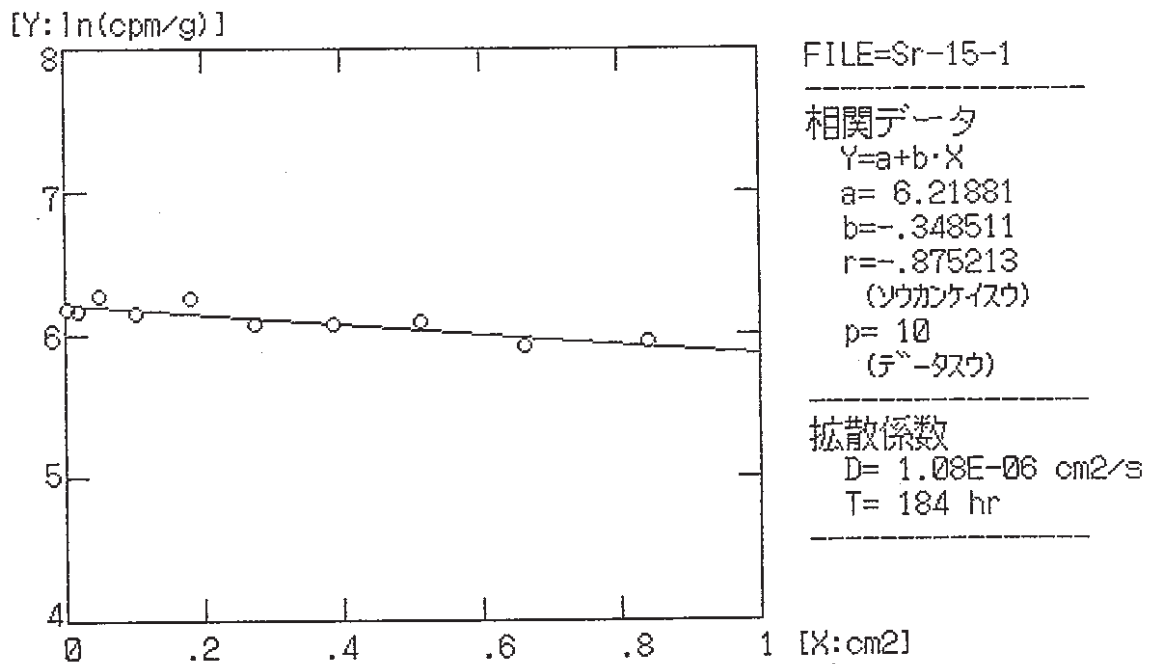


Fig. 5.4.10 Regression of measured $^{90}\text{Sr}^{2+}$ Concentration (Dry Density : $0.7 \text{ g}/\text{cm}^3$)

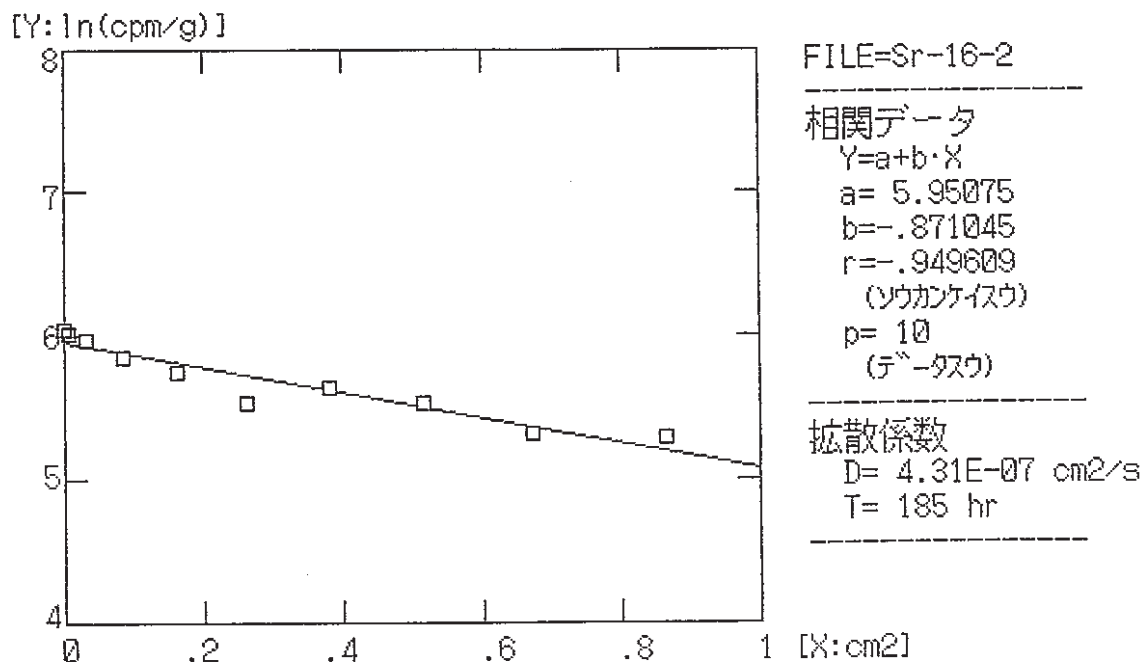
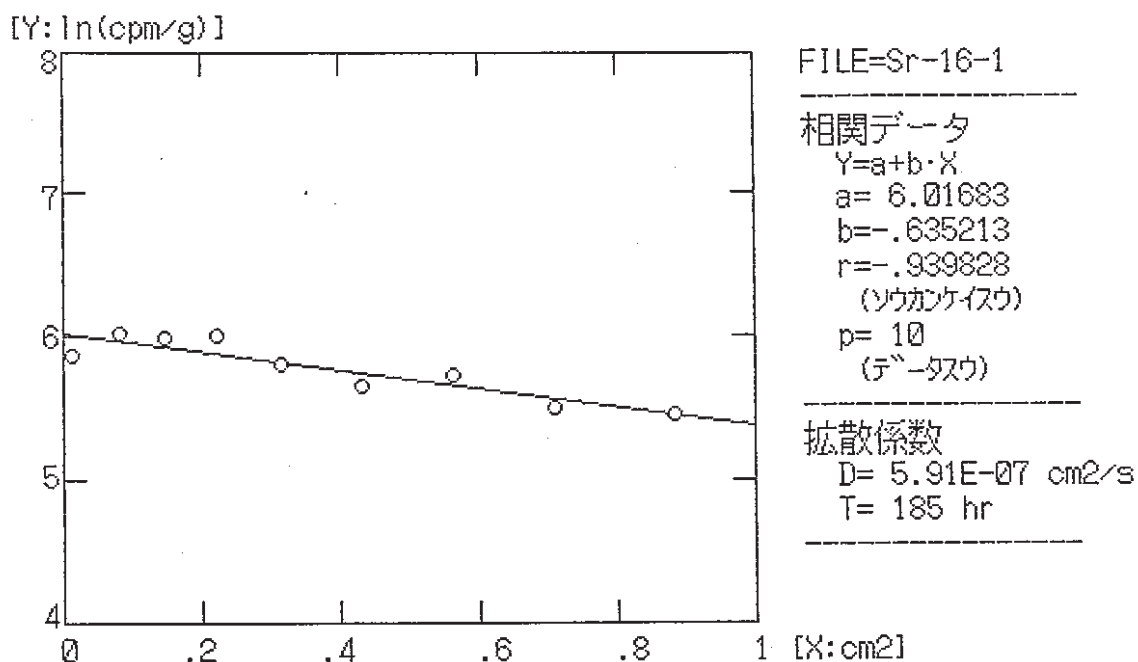


Fig. 5.4.11 Regression of measured ⁸⁵Sr²⁺ Concentration (Dry Density :1.0 g/cm³)

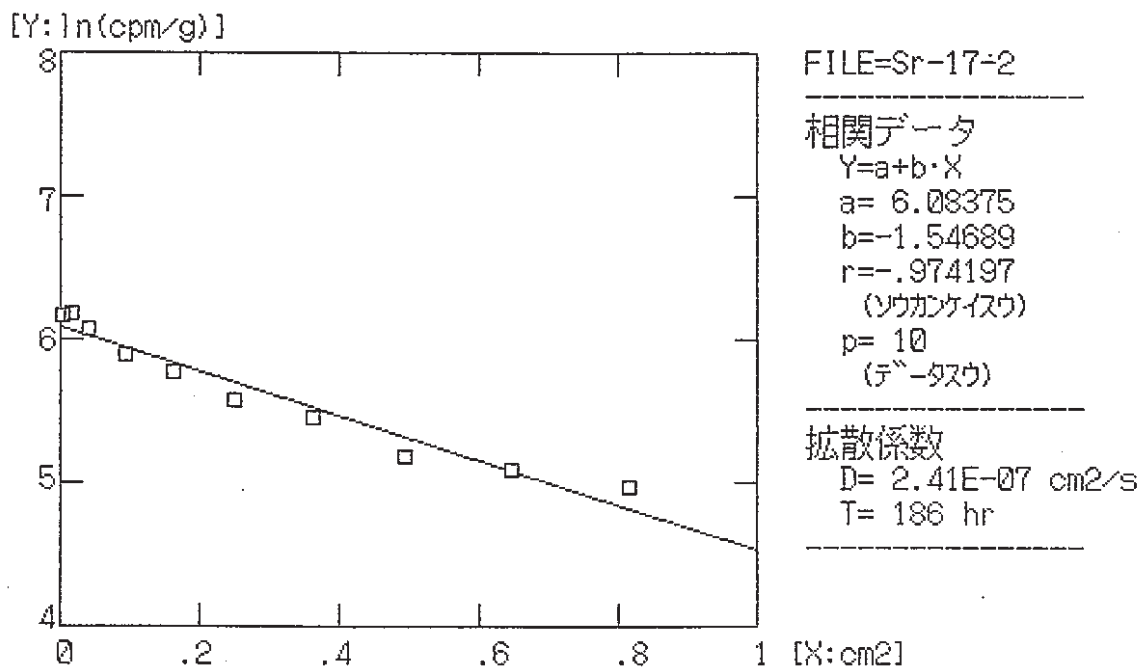
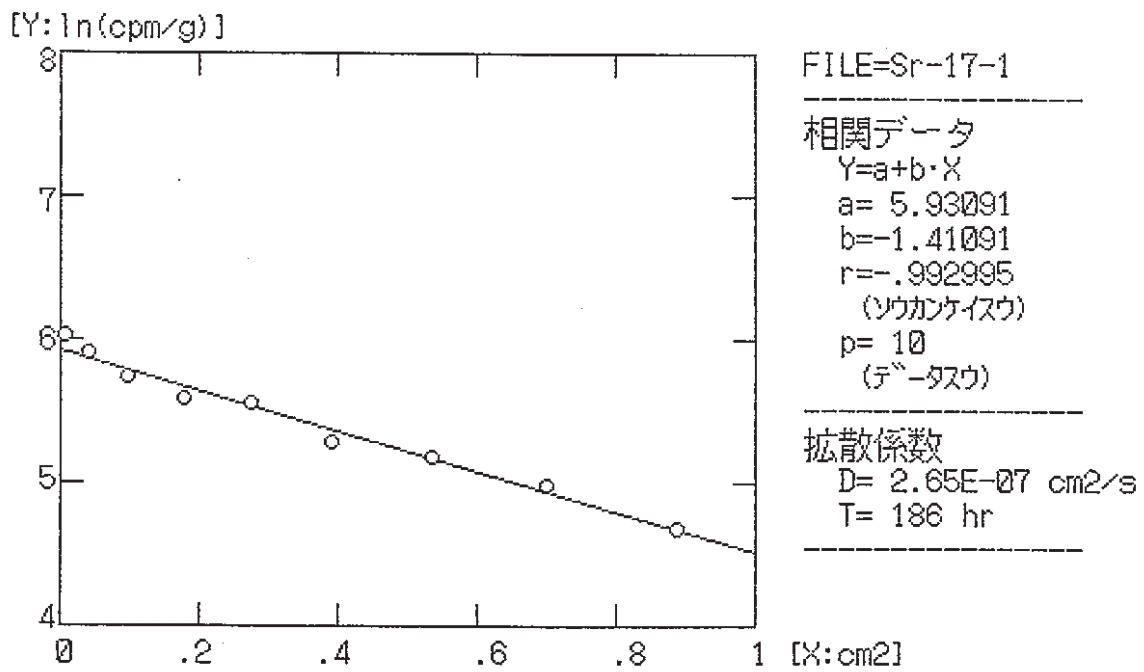


Fig. 5.4.12 Regression of measured $^{85}\text{Sr}^{2+}$ Concentration (Dry Density :1.3 g/cm³)

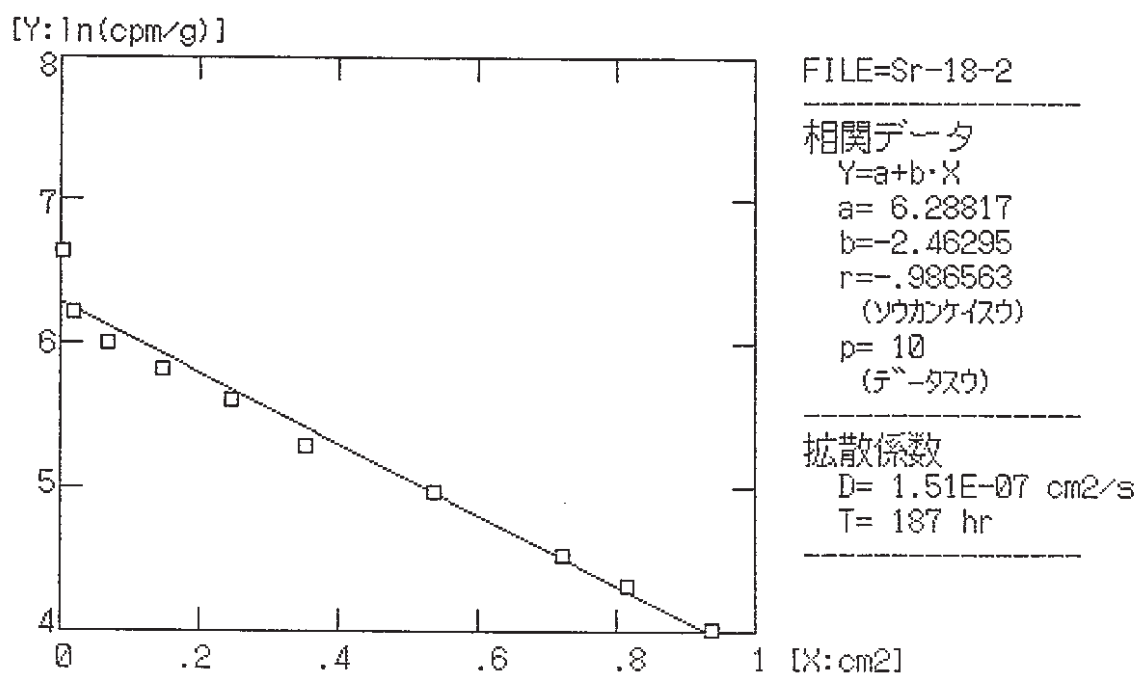
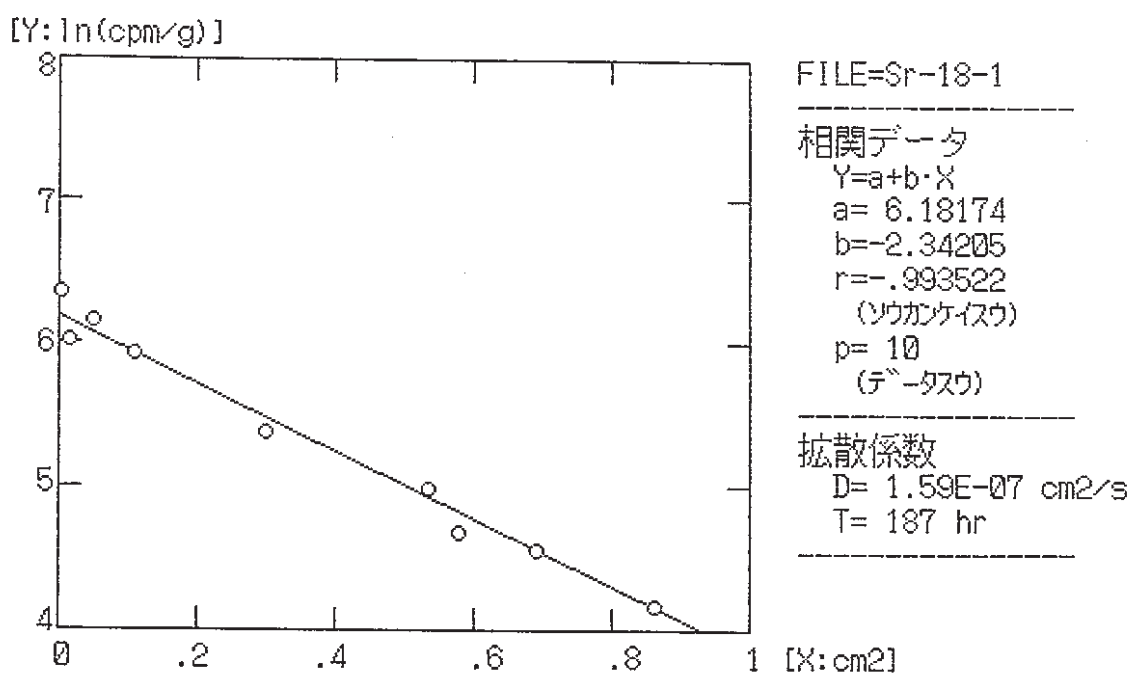


Fig. 5.4.13 Regression of measured $^{85}\text{Sr}^{2+}$ Concentration (Dry Density :1.5 g/cm³)

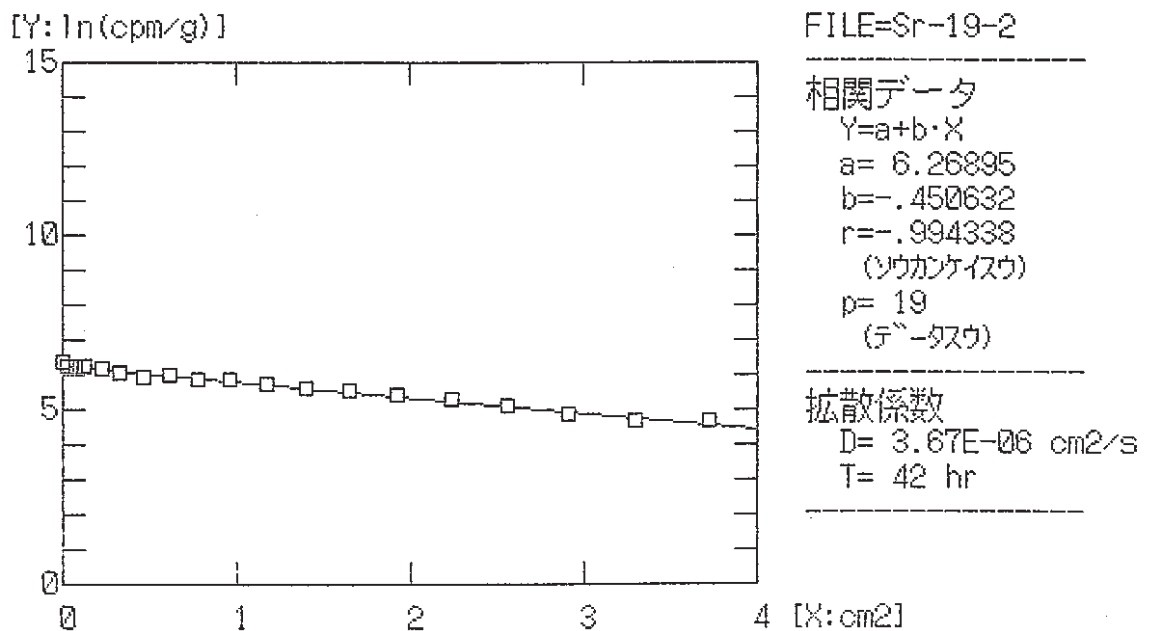
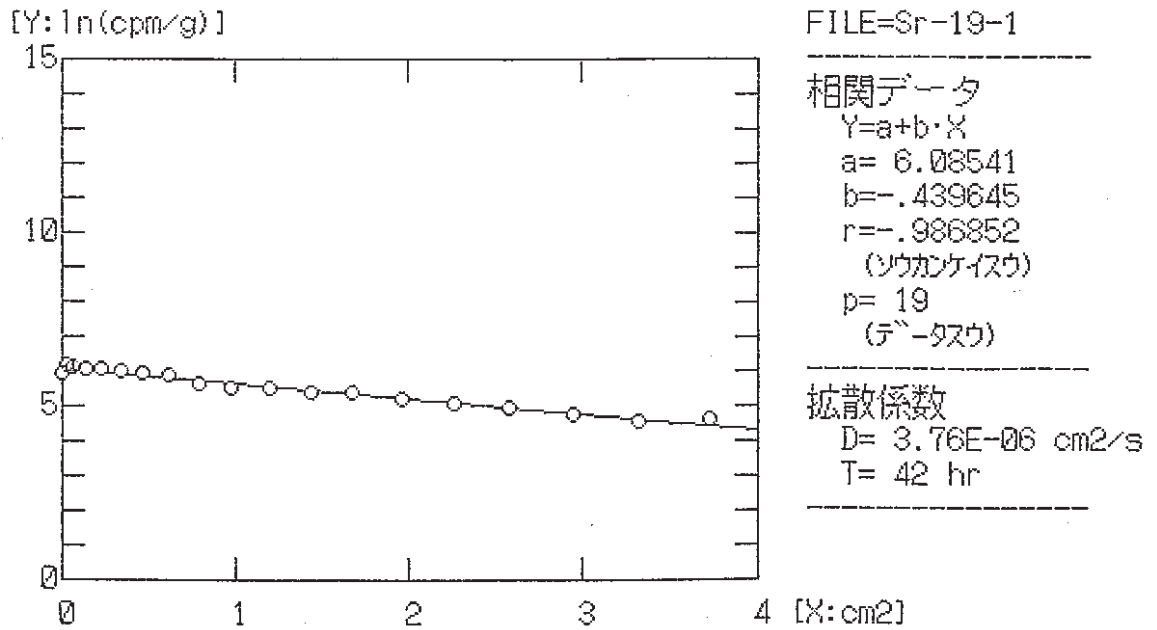


Fig. 5. 4. 14 Regression of measured $^{85}\text{Sr}^{2+}$ Concentration

(Dry Density : 0.7 g/cm³, Pore Water : KCl 1M)

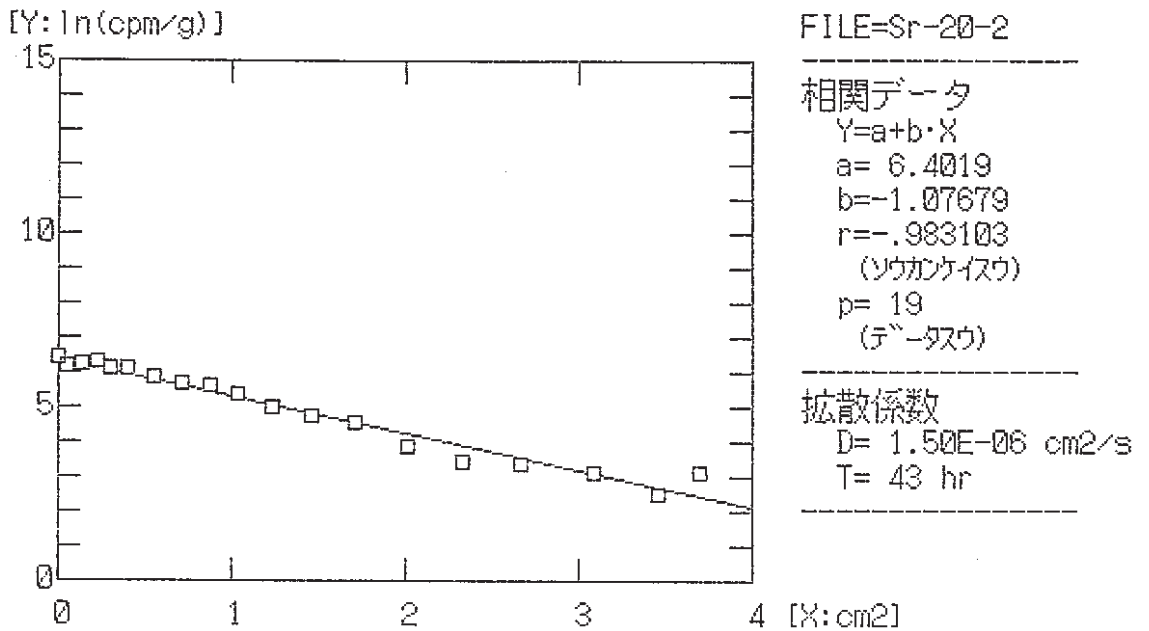
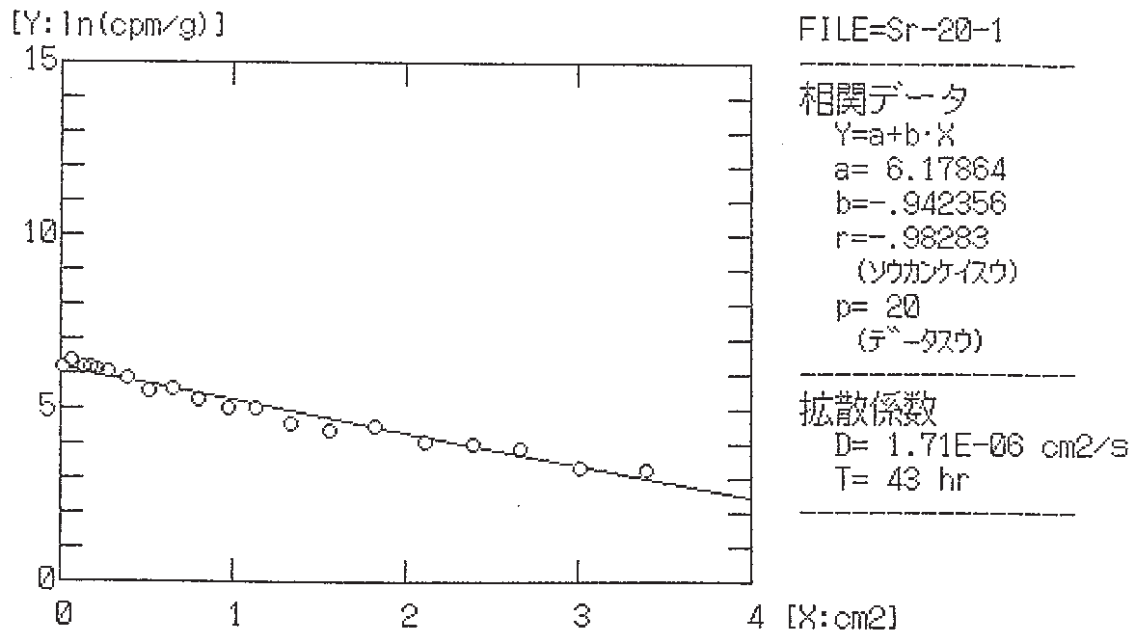


Fig. 5.4.15 Regression of measured $^{85}\text{Sr}^{2+}$ Concentration
 (Dry Density : 0.7 g/cm³, Pore Water : Na₂SO₄ 1M)

(1) 充填密度との相関

横軸を充填密度，縦軸を拡散係数（平均）の対数値として各トレーサ毎に測定結果をプロットし，図5.4.16に示す。いずれの核種の場合も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

横軸を水分子交換速度定数の対数値，縦軸を拡散係数（平均）の対数値として各トレーサごとの測定結果をプロットし，図5.4.17に示す。水分子交換速度定数と拡散係数の間には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特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

バッチの K_d は，固液比によらず一定の値をとると見なすことができそうである。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5.4.18に示した。

各ポイントは，原点を通らず，バッチからの R_f に対し，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 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Na₂SO₄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Na₂SO₄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、Sr²⁺とK⁺あるいは、Sr²⁺とNa⁺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⁺の方がNa⁺よりも吸着サイトに安定に存在するため、Srの吸着が、K⁺ 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Na₂SO₄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。

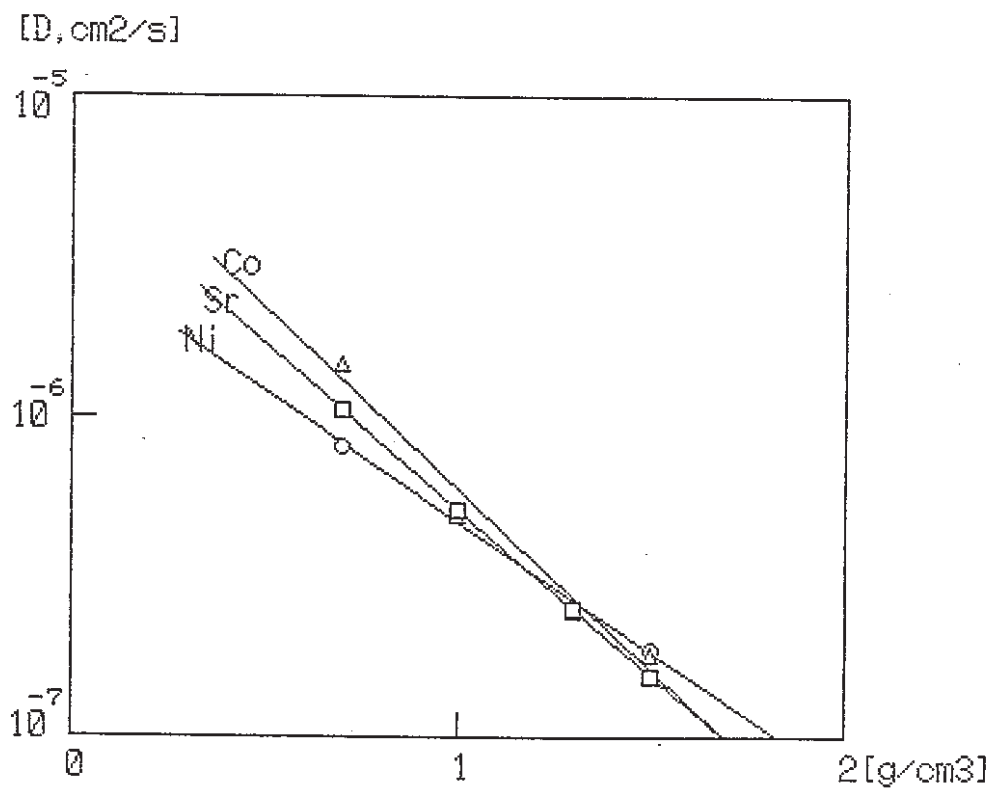


Fig. 5.4.16 Relation between Log (Diffusivity) and Dry Density of Column

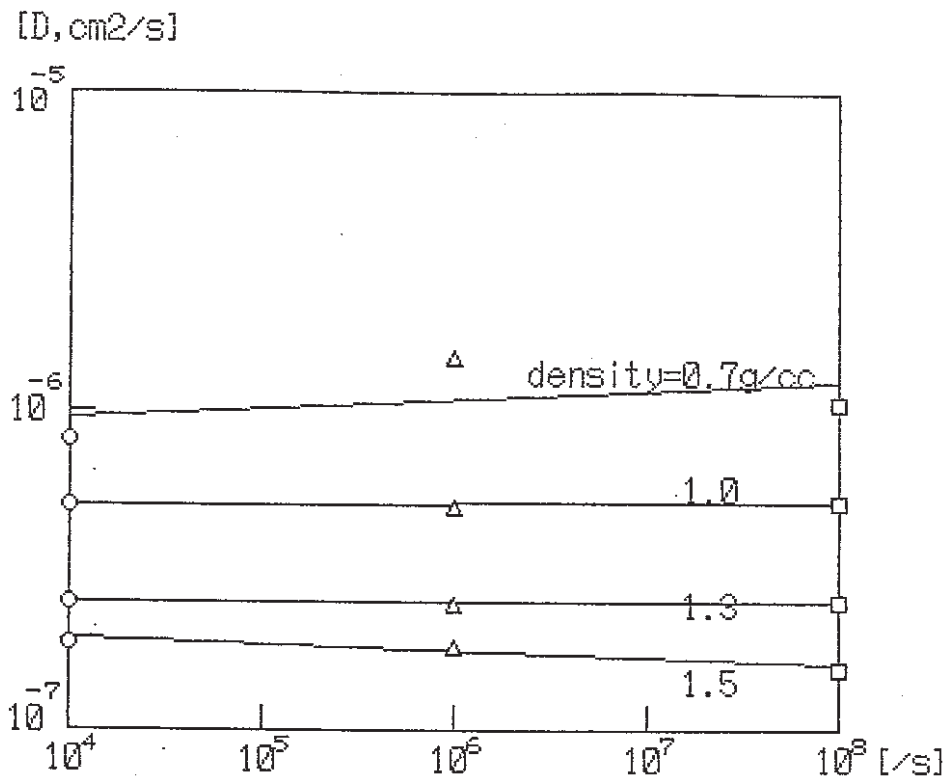


Fig. 5.4.17 Relation between Log (Diffusivity) and Rate Constant of Water Molecule Substitution

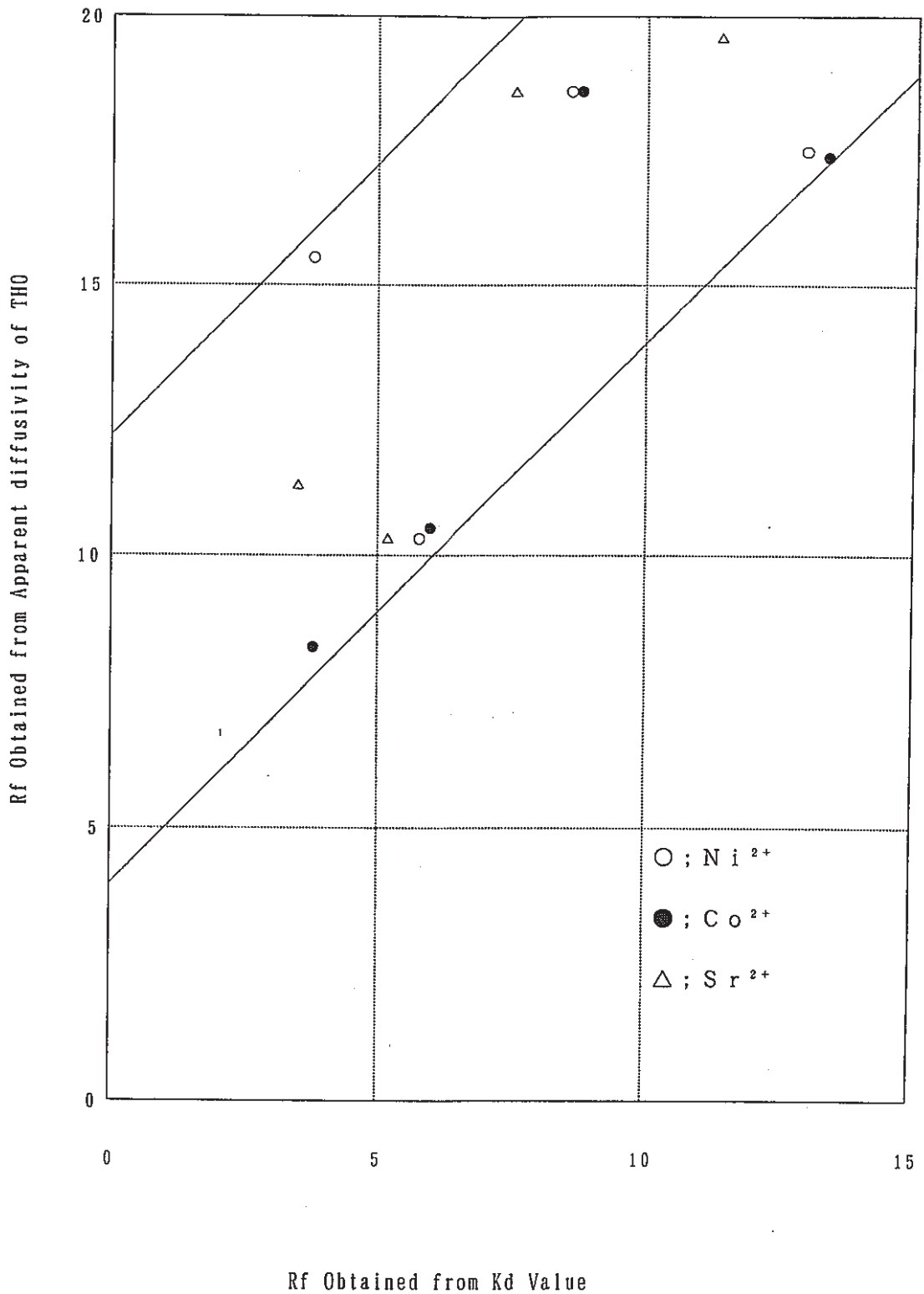


Fig. 5.4.18 Correlation of Rf Obtained from Kd Value and from Apparent Diffusivity of THO

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、Stern 層と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、それから統計的屬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 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。

参考文献

第 2 章

- 1) W. G. Eversole, W. W. Boardman, The effect of electrostatic Forces on electrokinetic potentials, *J. Chem. Phys.*, 9, p798, 1941
- 2) R. J. Hunter, A. E. Alexander, Surface properties and flow behavior of kaolinite. Part II Electrophoretic studies of anion adsorption, *J. Colloid Sci.*, 18, p833, 1963
- 3) S. E. Miller, Characterization of the electrical double layer of montmorillonite, Ph. D Thesis, Purdue Univ., 1984
- 4) D. Y. Chan, R. M. Pashley, J. P. Quirk, Surface potentials derived from w-ion exclusion measurements on homoionic montmorillonite and illite, *Clays and Clay Minerals*, 32, p131, 1984
- 5) P. F. Low, The swelling of clay : II. Montmorillonites, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 44, p667, 1980
- 6) P. F. Low, Nature and properties of water in montmorillonite-water systems, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 43, p651, 1979
- 7) D. L. Mulla, P. F. Low, The molar adsorptivity of interparticle water in clay-water systems, *J. Colloid Interface Sci.*, 95, p51, 1983
- 8) Y. Sun, H. Lin, P. F. Low, The non-specific interaction of water with the surface of clay minerals, *J. Colloid Interface Sci.*, 112, p556, 1985
- 9) I. Langmuir, The role of attractive and repulsive forces in the formation of tactoids, thixotropic gels, protein crystals and coacervates, *J. Chem. Phys.* 6, p873, 1938
- 10) J. N. Israelachvili, G. E. Adams, Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm, *J. Soc. Faraday Trans. I*, 74, p975, 1978
- 11) B. E. Viani, P. F. Low, C. B. Roth, Direct measurement of the relation between interlayer force and interlayer distance in the swelling of montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.*, 96, p229, 1983

- 12) B. E. Viani, C. B. Roth, P. F. Low. Direct measurement of the relation between swelling pressure and interlayer distance in Li-vermiculite, *Clays and Clay Minerals*, 33, p244, 1985
- 13) R. K. Schofield, Calculation of surface areas from measurements of negative adsorption, *Nature*, 147, p408, 1947
- 14) K. Norrish. The swelling of montmorillonite, *Faraday Soc. Disc.*, 18, p120, 1954
- 15) G..H. Bolt, R. D. Miller, Compression studies of illite suspensions, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 19, p285, 1955
- 16) B. P. Warkentin, G. H. Bolt, R. D. Miller, Swelling pressure of montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 21, p495, 1957
- 17) K. Norrish, J. A. Rausell-Colom, Low-angle X-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite, *Clays and Clay Minerals*, 10, p123, 1963
- 18) H. van Olphen An introduction to clay colloid chemistry 2nd ed., John Wiley, p318, 1977
- 19) L. M. Barclay, R. H. Ottewill, The measurement of forces between colloidal particles, *Spec. Disc. Faraday Soc.*, 1, p138, 1970
- 20) J. C. Callaghan, R. H. Ottewill, Interparticle forces in montmorillonite gels , *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 57, p110, 1974
- 21) P. F. Low, The Clay-water interface, *Proc. Intern. Clay Conf. Denver*, 1985, p247
- 22) P. F. Low, The swelling of clay : III. Dissociation of exchangeable cations, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 45, p1074, 1981
- 23) G. Sposito, R. Prost, Structure of water adsorbed on smectites, *Chem. Rev.* 82, p554, 1982
- 24) J. Fripiat, et. al., Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gels, *J. Colloid Interface Sci.*, 89, p378, 1982
- 25) J. Mamy, Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite : Proprietes dielectricques et structure du film d'eau, *Ann. Agron*, 19, p175, 1968

- 26) H. Pezerat, J. Mering, Recherches sur la position des cations échangeables et de l'eau dans les montmorillonites, Rend. Acad. Sci., (Paris), 265, p529, 1967
- 27) R. K. Hawkins, P. A. Egelstaff, Interfacial water structure in montmorillonite from neutron diffraction experiments, Clays and clay minerals, 28, p19, 1980
- 28) I. Eger, M. I. Cruz-Cumplido, J. J. Fripiat, Quelques données sur la capacité calorifique et les propriétés de l'eau dans divers systèmes poreux, Clay Minerals, 14, p161, 1979
- 29) R. Prost, Etude de l'hydratation des la rétention de l'eau. B, Etude d'une Smectite (hectorite), Ann. Agron., 26, p463, 1975
- 30) D. J. Cebula, et. al., Diffusion of water in Li-montmorillonite studied by quasielastic neutron scattering, Clays and Clay Minerals, 29, p241, 1981
- 31) R. Calvet, Dielectric properties of montmorillonite saturated by bivalent cations, Clays and Clay minerals, 23, p257, 1975
- 32) J. L. Oliphant, P. F. Low, The relative partial specific enthalpy of water in montmorillonite-water systems and its relation to the swelling of these system, J. Colloid Interface Sci., 89, p366, 1982
- 33) R. Pusch, Outline of models of water and gas flow through smectite clay buffers, SKB 87-10
- 34) R. Pusch, H. Hokmark, Basic model of water and gas flow through smectite clay buffers, Workshop on Artificial Clay Buffers for High Level Radioactive Waste Repositories, Lund, Sweden, Oct., 5-7, 1988, OECD/NEA
- 35) S. C. H. Cheung, D. W. Oscarson, R. S. Lopez, Factors influencing mass diffusion in bentonite and mixtures of bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, p711, 1984
- 36) S. C. H. Cheung, A new interpretation of measured ionic diffusion coefficient in compacted bentonite-base material, Workshop on Artificial Clay Buffers for High Level Radioactive Waste Repositories, Lund, Sweden, Oct., 5-7, 1988, OECD/NEA

第 3 章

- 1) R. J. Silva, The behavior of Americium in aqueous carbonate systems,
Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, p875, 1984
- 2) D. Rai, et. al., Am(III) hydrolysis constants and solubilities of Am(III)
hydroxide, Radiochimica Acta, 33, p201, 1983
- 3) B. Allard, Actinide Solution Equilibria and Solubilities in Geologic System,
SKB/KBS TR 83-35, 1983
- 4) S. L. Phillips et. al., Thermodynamic Tables for Nuclear Waste Isolation,
NUREG/CR-4864, vol 1, 1988

第 4 章

- 1) P. F. Low, Viscosity of interlayer water in montmorillonite, Soil Sci. Soc.
Amer. J., 40, p500, 1976
- 2) A. Cremers, van Loon, H. Laudelout, Geometry effects for specific electrical
conductance in clays and soils, 14th National Conference on Clays and Clay
Minerals, p149, 1966
- 3) E. N. C. Andrade, J. Hart, The effect of electric field on the viscosity of l
iquids. III, Proc. Royal Soc. LONDON, Ser. A, 255, p463, 1954