

# 放射性廃棄物地層処分における 緩衝材および岩体中の核種移行に関する研究

1998年1月

動力炉・核燃料開発事業団  
東 海 事 業 所

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。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel  
Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki,  
319-11, Japan )

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation) 1998

# 放射性廃棄物地層処分における緩衝材および岩体中の核種移行に関する研究

佐藤治夫\*

## 要　旨

本論文は、放射性廃棄物地層処分における緩衝材候補材料の1つであるNa型ベントナイトおよび代表的岩石について、間隙率および屈曲度などの間隙構造因子ならびに核種拡散係数の測定を行い、基礎的データを蓄積すると共に、長期的な核種移行を定量的に予測できる拡散モデルを構築し、予測手法の基礎的理論を確立することを目的として研究された結果をまとめたものであり、7章から構成される。

第1章は序論であり、地層処分における緩衝材および岩体中の核種移行に関する従来の研究を総括し、それらの問題点をまとめると共に、本研究の目的を述べた。また、地層処分の定義について説明した。

第2章では、スメクタイト含有率がほぼ100wt%の精製Na型ベントナイト中でのHTO, Sr, Tc, I, Cs, Np, Am, Puの非定常拡散実験を乾燥密度 $200\sim2000\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の範囲で行い、見掛けの拡散係数を測定すると共に、密度の増加に伴い拡散係数が減少することを述べた。また、これらの拡散係数はベントナイトの屈曲率などの幾何学的遅延効果を含むことをHTOを用いた拡散実験から定量的に示した。SrおよびCsを用いた拡散実験より見掛けの拡散係数が時間に影響されないことを明らかにした。また、トレーサー濃度のCsに及ぼす拡散係数への影響についてないことを実験的に明らかにした。遅延係数に及ぼすベントナイト密度の影響について検討した結果、Sr, Tc, I, Csは密度の影響が小さく、Np, Am, Puは密度の増加に伴い上昇する傾向が見られた。この時の間隙水中でのNp, Am, Puの支配化学種は、錯体の陰イオンを形成し、イオン排除および分子ふるいの複合効果によって遅延されると考えられる。分配係数に及ぼす密度の影響について、Sr, Tc, I, Csなどの核分裂生成物は、密度の増加に伴い減少した。Np, Amはほぼ一定値を示し、Puは増加傾向を示した。しかし、これらの値はバッチ法により測定された分配係数と比較して大きい値であった。これは、ベントナイトに対する収着現象とNp, Am, Puのイオン排除および分子ふるいの複合効果と考えられる。また、Sr, Tc, I, Csの分配係数の減少は、間隙水の競合イオンが密度の増加に伴い増加することに起因するものと考えられる。

第3章では、スメクタイト含有率がほぼ50wt%の粗製Na型ベントナイト中でのHTO, Tc, Cs, Np, Amの非定常拡散実験を乾燥密度 $400\sim2000\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の範囲で行い、見掛けの拡散係数を測定すると共に、密度の増加に伴い拡散係数が減少することを述べた。また、これらの拡散係数は、密度の増加に伴い屈曲度が増加する効果を含むことをHTOを用いた拡散実験から定量的に示した。精製ベントナイトとの比較で

は、HTO, Tc, Csの見掛けの拡散係数については、粗製ベントナイトの方が大きく、NpおよびAmは同程度であった。ベントナイト中のこれらの核種の遅延について、Tcは間隙水中では $TcO_4^-$ を形成し、ベントナイト表面付近での静電的反発であるイオン排除により遅延されるものと考えられる。圧縮ベントナイト中でのCsの収着挙動は、モンモリロナイト層間の $Na^+$ とのイオン交換でほぼ説明できることが分かった。間隙水中でのNpおよびAmの支配化学種は、錯体の陰イオンを形成し、その遅延機構は精製ベントナイトの場合と同様であると考えられる。

第4章では、安定同位元素のSeおよびZrを用いて、粗製Na型ベントナイト中の非定常拡散実験を乾燥密度400～1800 kg·m<sup>-3</sup>の範囲で行い、Se(IV)およびZrの見掛けの拡散係数を測定すると共に、安定同位元素に関するその測定手法を確立した。両元素とも密度の増加に伴い拡散係数は減少した。ベントナイト中の核種拡散について、電気二重層理論に基づき主要構成鉱物のモンモリロナイト粒子表面と拡散化学種との静電的相互作用をモデル化し、收れん度の算定式を導出すると共に、ベントナイト各密度での見掛けの拡散係数の算定に適用した。その結果、実測値と解析値はよく一致し、モデルの有効性が確認された。

第5章では、粗製Na型ベントナイト中のHTO, Tc, Cs, Np, Uの定常拡散実験を乾燥密度400～2000 kg·m<sup>-3</sup>の範囲で行い、実効拡散係数を測定すると共に、密度の増加に伴い拡散係数が減少することを述べた。得られた実効拡散係数は、陽イオン>中性化学種>陰イオンとなる傾向を示した。この傾向は拡散化学種の電荷の影響と考えられ、電気二重層理論に基づいたモデルを実効拡散係数の算定に適用し、電荷の違いによる拡散係数の大小関係を説明した。

第6章では、岩石中における核種の定常および非定常拡散に関する実験を行い、花崗閃緑岩、玄武岩、泥岩中のCs, Ni, Smの実効拡散係数および見掛けの拡散係数を測定した。また、NaClをトレーサーとした拡散実験から各岩石の屈曲度を求めた。間隙率および屈曲度などの幾何学的因子およびイオンの自由水中の拡散係数からCs, Ni, Smの実効拡散係数を予測し、実測値を比較した。その結果、両者は概ね一致し、モデルの妥当性が確認された。

以上のこととは、人工バリアとしてのNa型ベントナイトと天然バリアとしての花崗閃緑岩、玄武岩と泥岩の物性値に関する測定データと電気二重層理論および分子拡散理論に基づいて構築されたモデルが、地層処分の立案の際、緩衝材と地層構成岩石の特性を考慮することにより、バリア内の核種拡散挙動の予測と処分場性能評価を概ね定量的に可能にしすることを示している。

尚、本論文は、筆者が平成6年4月22日～平成9年3月18日にかけて秋田大学大学院鉱山学研究科博士後期課程（地球工学専攻）に在籍し、事業団において得られた成果（投稿論文）を中心に博士論文としてまとめたものである。

\* 東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室

January, 1998

# A Study on Nuclide Migration in Buffer Materials and Rocks for Geological Disposal of Radioactive Waste

Haruo Sato\*

## ABSTRACT

This thesis summarizes the results investigated in order to establish a basic theory on the predictive method of diffusion coefficients of nuclides in compacted sodium bentonite which is a candidate buffer material and in representative rocks for the geological disposal of radioactive waste by measuring the pore structural factors of the compacted bentonite and rocks such as porosity and tortuosity, measuring diffusion coefficients of nuclides in the bentonite and rocks, acquiring basic data on diffusion and developing diffusion models which can quantitatively predict nuclide migration in long-term. This consists of 7 chapters.

Chapter 1 is the introduction, in which conventional studies on nuclide migration in buffer materials and rocks for the geological disposal of radioactive waste carried out to date are reviewed, and those problems are summarized as well as the objectives of this study are described. Besides, the definition of geological disposal is explained.

In Chapter 2, it is described on non-steady state diffusion of HTO, Sr-90, Tc-99, I-129, Cs-137, Np-237, Am-241 and Pu in purified sodium bentonite, Kunipia-F, in which the rate of constituent Na-smectite was raised approximately 100wt%. In-diffusion experiments were carried out in a range of bentonite densities of  $200 \sim 2000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  under ambient aerobic conditions at room temperature ( $20 \sim 23^\circ\text{C}$ ), and apparent diffusion coefficients (Da) were obtained. The apparent diffusion coefficients decreased with increasing dry density of bentonite. It was quantitatively indicated from diffusion experiments using HTO that these Da values include the effect of geometric retardation such as the tortuosity factor of compacted bentonite. It was experimentally clarified that Da is not affected by diffusion time based on diffusion experiments for different experimental periods using Sr and Cs. Moreover, it was also

---

\* Geological Isolation Technology Section, Waste Technology Development Division, Tokai Works

experimentally clarified that Da is not affected by tracer concentration based on diffusion experiments for different tracer concentrations using Cs. For the effect of bentonite density on retardation factor, the influence of retardation factors of fission products; Sr, Tc, I and Cs as a function of bentonite density was not significant, and retardation factors of actinides; Np, Am and Pu showed a tendency of increase with increasing bentonite density. Then dominant species of Np, Am and Pu in the porewater of bentonite under oxidizing conditions were predicted to be complexes and large sized anions. Therefore, the retardation behaviour of these nuclides in compacted bentonite is considered to be the combinatorial effect of anion-exclusion and molecular filtration. For the effect of bentonite density on distribution coefficient (Kd), Kd values of fission products such as Sr, Tc, I and Cs decreased with increasing bentonite density. Those of Np and Am showed approximately constant values with density, and those of Pu showed a tendency of increase with increasing bentonite density. However, Kd values of Np, Am and Pu estimated from Da values were higher than those obtained from batch sorption experiments. This probable reason is the combinatorial effect of sorption of Np, Am and Pu on bentonite, anion-exclusion and molecular filtration. The decreases of the Kd values of Sr, Tc, I and Cs would be caused by the increases of their competing ions in the porewater with increasing bentonite density.

In Chapter 3, it is described on non-steady state diffusion of HTO, Tc, Cs, Np and Am in crude sodium bentonite, Kunigel-V1, in which the rate of constituent Na-smectite is approximately 50wt%. In-diffusion experiments were carried out in a range of bentonite densities of  $400 \sim 2000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  under ambient aerobic conditions at room temperature ( $23^\circ\text{C}$ ), and Da values were obtained. The apparent diffusion coefficients decreased with increasing bentonite density as found in purified bentonite. It was quantitatively indicated that these Da values include the effect of the increase of tortuosity with increasing bentonite density. In comparison with purified bentonite, Kunipia-F, Da values of HTO, Tc and Cs in crude bentonite, Kunigel-V1, were a little higher than those in the purified bentonite, Kunipia-F, and those of Np and Am were approximately the same between both bentonite samples. For retardation of nuclides in bentonite, since Tc is well known to form  $\text{TcO}_4^-$  in the porewater of bentonite under oxidizing conditions, it was presumed to be retarded by anion-exclusion in compacted bentonite. It was quantitatively clarified that sorption behaviour of Cs in compacted bentonite is explained by ion exchange of  $\text{Cs}^+$  with  $\text{Na}^+$  existing in the interlayer of montmorillonite which is major clay mineral

composing the bentonite.. Dominant species of Np and Am in the porewater were predicted to be complexes and large sized anions, and retardation mechanisms of these nuclides in compacted bentonite were presumed to be in the same as cases in purified bentonite.

In Chapter 4, experiments on non-steady state diffusion in crude sodium bentonite using stable elements, Se and Zr, were carried out in a range of bentonite densities of  $400 \sim 1800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  at room temperature (about  $20^\circ\text{C}$ ), and Da values of Se(IV) and Zr(IV) were obtained as well as a measurement technique to obtain Da using stable elements was established. The experiments of Se were carried out in an  $\text{N}_2$ -atmospheric glove box ( $\text{O}_2$ : 2.5ppm), because Se is a redox sensitive element. On the other hand, those of Zr were conducted under ambient aerobic conditions, because its valence doesn't depend on redox condition. The apparent diffusion coefficients of both elements in bentonite decreased with increasing bentonite density. An equation to give constrictivity which expresses the degree of interaction of diffusion species with the surface of bentonite particle was proposed by modelling electrostatic interaction of diffusion species with the surface of montmorillonite particle which is major clay mineral composing bentonite, based on an electric double layer theory and was applied to predict Da values of both elements for each bentonite density. Consequently, the predicted values were relatively consistent with obtained values, and the availability of this model was certified.

In Chapter 5, it is described on steady state diffusion of HTO, Tc, Cs, Np and U in crude sodium bentonite, Kunigel-V1. Through-diffusion experiments were carried out in a range of bentonite densities of  $400 \sim 2000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  under ambient aerobic conditions at room temperature ( $25^\circ\text{C}$ ), and effective diffusion coefficients (De) were obtained and decreased with increasing bentonite density. The effective diffusion coefficients of these nuclides showed a tendency of the order, cation > neutral species > anion. This tendency was considered to be due to the effect of electric charge of diffusion species, and the diffusion model which was modelled electrostatic interaction of diffusion species with the surface of montmorillonite based on the electric double layer theory described in Chapter 4 was applied to predict De as well as explained the difference of electric charge on the De.

In Chapter 6, through-diffusion experiments on steady state and non-steady state diffusion of nuclides in rocks were carried out under ambient aerobic conditions at  $25^\circ\text{C}$ , and De and Da values of Cs, Ni and Sm in granodiorite, basalt and mudstone were obtained. Tortuosities of these rocks were determined from

through-diffusion experiments using an NaCl tracer. Effective diffusion coefficients of Cs, Ni and Sm in the rocks based on geometric factors such as porosity and tortuosity and ionic diffusion coefficient in free water were predicted and compared with the obtained values. Consequently, both values were in relatively good agreement, and the propriety of geometric model based on porosity and tortuosity to predict De was certified.

As described above, it is indicated that data obtained on the properties of sodium bentonite, granodiorite, basalt and mudstone and models developed based on an electric double layer theory and a molecular diffusion theory can approxiamtely predict diffusion of nuclides quantitatively in the barrier system and the performance assessment of repository by taking into account the characteristics of buffer materials and host rocks composing geosphere in designning of geological disposal.

This paper was summarized as a dissertation based on results (contributed papers) obtained in PNC while the author was on the register to Department of Geotechnology, Doctor's Degree Program, Graduate School of Mining and Engineering, Akita University from April 22, 1994 to March 18, 1997.

# 目 次

<b>第1章 序論 -----</b>	<b>1</b>
1. 1 高レベル放射性廃棄物地層処分の背景 -----	1
1. 1. 1 高レベル放射性廃棄物の定義 -----	1
1. 1. 2 高レベル放射性廃棄物に関する 国の政策 -----	6
1. 2 地層処分 -----	9
1. 3 緩衝材としてのベントナイト -----	17
1. 4 従来の研究 -----	22
1. 5 研究の目的 -----	50
1. 6 本研究で取り上げるテーマ -----	52
1. 7 記号の説明 -----	54
<b>第2章 精製Na型ベントナイト中の核種の 非定常拡散挙動 -----</b>	<b>60</b>
2. 1 緒言 -----	60
2. 2 実験 -----	62
2. 2. 1 使用材料 -----	62
2. 2. 2 実験手順 -----	62
2. 3 理論 -----	76
2. 3. 1 支配方程式 -----	76
2. 3. 2 薄膜拡散源の場合における解 -----	78
2. 3. 3 一定境界濃度の場合における解 -----	79
2. 3. 4 遅延係数及び分配係数 -----	81
2. 4 結果および考察 -----	82
2. 4. 1 見掛けの拡散係数 -----	82
2. 4. 2 ベントナイトの幾何学的因子 -----	91
2. 4. 3 見掛けの拡散係数の拡散時間依存性 -----	94
2. 4. 4 見掛けの拡散係数の濃度依存性 -----	94
2. 4. 5 遅延係数に及ぼすベントナイト密度の影響 -----	96
2. 4. 6 分配係数に及ぼすベントナイト密度の影響 -----	97

2. 5 結言	9 9
---------	-----

<b>第3章 粗製Na型ベントナイト中の核種の 非定常拡散挙動</b>	<b>1 0 1</b>
3. 1 緒言	1 0 1
3. 2 実験	1 0 2
3. 2. 1 使用材料	1 0 2
3. 2. 2 実験手順	1 0 3
3. 3 見掛けの拡散係数の算出	1 0 6
3. 4 結果および考察	1 0 6
3. 4. 1 見掛けの拡散係数	1 0 6
3. 4. 2 ベントナイトの屈曲度	1 1 0
3. 4. 3 ベントナイト中の核種の遅延	1 1 2
3. 5 結言	1 1 7

<b>第4章 Na型ベントナイト中の核種の 非定常拡散のモデル化</b>	<b>1 1 9</b>
4. 1 緒言	1 1 9
4. 2 実験	1 2 0
4. 2. 1 使用材料	1 2 0
4. 2. 2 実験手順	1 2 1
4. 3 見掛けの拡散係数の算出	1 2 6
4. 4 結果および考察	1 2 6
4. 4. 1 見掛けの拡散係数	1 2 6
4. 4. 2 電気二重層理論に基づいた拡散モデル	1 3 2
4. 4. 3 モデルによる解析および実験値との比較	1 3 9
4. 5 結言	1 4 3

<b>第5章 粗製Na型ベントナイト中の核種の 定常拡散挙動</b>	<b>1 4 4</b>
5. 1 緒言	1 4 4
5. 2 実験	1 4 5

5. 2. 1	使用材料および条件	145
5. 2. 2	実験手順	147
5. 3	理論	149
5. 3. 1	支配方程式	149
5. 3. 2	実効拡散係数の導出	150
5. 4	結果および考察	151
5. 4. 1	実効拡散係数	151
5. 4. 2	電気二重層理論に基づいた モデルの適用	155
5. 5	結言	161
<b>第6章 岩石中の核種の拡散挙動</b>		162
6. 1	緒言	162
6. 2	実験	163
6. 2. 1	拡散実験	163
6. 2. 1. 1	使用材料	163
6. 2. 1. 2	実験手順	163
6. 2. 2	岩石の屈曲度	165
6. 2. 3	分析濃度の補正	165
6. 2. 4	岩石の間隙率および細孔径分布の測定	166
6. 2. 4. 1	水中飽和法 (1)	166
6. 2. 4. 2	水中飽和法 (2)	167
6. 2. 4. 3	水銀圧入法	167
6. 3	理論	168
6. 4	結果および考察	171
6. 4. 1	拡散実験	171
6. 4. 2	間隙率および細孔径分布	177
6. 4. 3	岩石の屈曲度	180
6. 4. 4	幾何学的モデル	182
6. 5	結言	185

第7章 結論 -----	186
7.1 本研究のまとめ -----	186
7.2 課題 -----	189
謝辞 -----	191
参考文献 -----	193

# 図一覧

## 第1章

図1-1 ガラス固化体の仕様例	5
図1-2 ガラス固化体1本当たりの放射能の時間変化の計算例	5
図1-3 地層処分における多重バリアシステム	15
図1-4 地層処分の概念	15
図1-5 代表的な粘土鉱物の構造の模式図	20
図1-6 モンモリロナイトの結晶構造	21

## 第2章

図2-1 非定常拡散実験用拡散カラム	65
図2-2 拡散係数測定実験手順フロー	66
図2-3 ベントナイト充填治具	69
図2-4 ベントナイトのスライス概念	72
図2-5 Puの分析手順	75
図2-6 Sr-90及びCs-137のベントナイト中での濃度 プロファイル例	85
図2-7 見掛けの拡散係数のベントナイト密度依存性	87
図2-8 遅延係数および分配係数の密度依存性	90
図2-9 屈曲度の概念	93

## 第3章

図3-1 ベントナイトからの $\alpha$ 線測定概念	105
図3-2 ベントナイト中の核種の見掛けの拡散係数の密度依存性	
	109

## 第4章

図4-1 減圧法によるベントナイトの含水の概念	123
図4-2 ベントナイトのスライス及びスライス片からのトレーサー 元素の抽出手順	124
図4-3 ベントナイト中のSeの濃度分布例	127

図4-4 ベントナイト中のZrの濃度分布例 -----	128
図4-5 ベントナイト中の核種の見掛けの拡散係数の密度依存性 -----	130
図4-6 電気二重層内のポテンシャル分布と電位の合成概念 -	133
図4-7 ベントナイト間隙距離の概念 -----	138
図4-8 各密度に対する見掛けの拡散係数のモデルによる解析値と 実測値との比較 -----	142

## 第5章

図5-1 緩衝材拡散実験用拡散セル -----	147
図5-2 測定された実効拡散係数の密度依存性 -----	153
図5-3 実効拡散係数の解析値および実測値との比較 -----	160

## 第6章

図6-1 岩石拡散実験用拡散セル -----	165
図6-2 花崗閃緑岩についてのCs, Ni, Sm, Clの測定セル中の 濃度経時変化 -----	172
図6-3 玄武岩についてのCs, Ni, Sm, Clの測定セル中の 濃度経時変化 -----	173
図6-4 泥岩についてのCs, Ni, Sm, Clの測定セル中の 濃度経時変化 -----	174
図6-5 各岩石についての細孔径分布の測定例 -----	179
図6-6 形状因子の間隙率依存性 -----	181
図6-7 解析値と実測値の比較 -----	184

# 表一覧

## 第1章

表1-1 高レベル放射性廃液に含まれる放射性核種の種類と半減期の例 -----	4
表1-2 性能評価上重要とされている核種の半減期および放射線の種類 -----	16

## 第2章

表2-1 クニピアFの化学組成 -----	63
表2-2 拡散実験に使用した核種の種類および使用量 -----	64
表2-3 非定常拡散実験条件 -----	67
表2-4 拡散実験期間 -----	68
表2-5 見掛けの拡散係数の測定値 -----	86
表2-6 遅延係数の計算値 -----	88
表2-7 分配係数の計算値 -----	89
表2-8 屈曲率の計算結果 -----	93
表2-9 見掛けの拡散係数の拡散時間依存性実験結果 -----	94
表2-10 見掛けの拡散係数の濃度依存性実験結果 -----	96

## 第3章

表3-1 クニゲルV1の鉱物組成 -----	102
表3-2 非定常拡散実験条件 -----	103
表3-3 測定された見掛けの拡散係数 -----	108
表3-4 ベントナイトの屈曲度の算定結果 -----	111
表3-5 平衡定数 -----	115
表3-6 イオン交換モデルより求めたCsの分配係数と見掛けの拡散係数より求めた分配係数の比較 -----	116

## 第4章

表4-1 ベントナイト中の核種の非定常拡散実験条件 -----	125
表4-2 見掛けの拡散係数の測定値 -----	129

表4-3 ベントナイトの比表面積測定例 -----	137
表4-4 モデルによる解析条件 -----	140
表4-5 各密度についての解析に用いたパラメーター及び 收れん度 -----	141

## 第 5 章

表5-1 緩衝材中の核種の定常拡散実験における 間隙水組成及び濃度 -----	145
表5-2 緩衝材中での核種の定常拡散実験条件 -----	146
表5-3 実効拡散係数測定結果 -----	154
表5-4 電気二重層理論による解析条件 -----	158
表5-5 ベントナイト屈曲度の計算結果 -----	158

## 第 6 章

表6-1 拡散実験条件 -----	163
表6-2 各イオンの拡散係数および収着容量 -----	175
表6-3 各岩石の比表面積, 密度, 間隙率の測定結果 -----	178
表6-4 NaClの拡散実験より求められた岩石の屈曲度 形状因子 -----	182

## 第1章 序 論

### 1.1 高レベル放射性廃棄物地層処分の背景

#### 1.1.1 高レベル放射性廃棄物の定義

原子力発電所の原子炉において使用された使用済燃料は、再処理工場において有益なプルトニウム(Pu)及びウラン(U)を抽出し、再び燃料として使用する計画で研究開発が行われている。ここで、再処理とは、使用済燃料より未反応のPu及びUを取り出し、反応後に生成された不要な核分裂生成物(Fission Products：以後FPと呼ぶ)を分離する処理のことを言う。再処理工場では、搬入された使用済燃料は4cm程度の長さに剪断され、溶解槽において硝酸溶液に溶解される。この際、燃料ペレット(燃料となる粉末を焼結した固体物)を被覆している金属材料(ハル、エンドピース類)は溶解せずそのまま残留する。ペレットを溶解した硝酸溶液からは、溶媒抽出によってPu及びUが分離除去される。この分離後の残留廃液は、核分裂生成物、アクチニド元素および腐食生成物の放射化生成物を含み、高レベル放射性廃液と呼ばれ、高放射能を有する。(ちなみに、1tonの使用済燃料を再処理した場合、0.5m<sup>3</sup>程度の高レベル放射性廃液が発生し、その放射能レベルは、約 $1.5 \times 10^{16}$ Bqである。)一方、ハル、エンドピース類については、主としてUよりも原子番号の大きい元素(超ウラン元素：TRU(Transuranium)元素と呼ぶ)が含まれていることから、TRU廃棄物として分類されており、その処分方法については研究開発途上にある。

表1-1に高レベル放射性廃液に含まれ、地層処分に関する主な放射性核種の種類と半減期を示す。FP核種には、比較的半減期の短いCs-137(半減期：約30.0年)やSr-90(半減期：28.8年)などが含まれており、FP核種からの放射能の大部分は、これら2つの核種で占められている。一方、Puやネプツニウム(Np)などに代表されるアクチニド元素の多くは、半減期が比較的長く、 $\alpha$ 線を放出し、量的にも少ない。また、腐食生成物の放射化生成物は、原子炉中で燃料の被覆管などの金属部の腐食生成物が放射化されてできたものであり、比較的半減期の長いNi-59(半減期：7.5x10<sup>4</sup>年)などを含む。

高レベル放射性廃液は、ホウケイ酸ガラス原料と共に高温(1100～1200℃)で溶融された後、ステンレス鋼製の容器(キャニスター)に入れられ、ガラスとして固化される。このキャニスターとガラス固化体から構成される廃棄物を高レベル放射性廃棄物と言う。現在、日本では、ガラス固化法として、液体供給式直接通電型セラミックメルター(Liquid Fed Joule-heated Ceramic Melter : LFCMと呼ぶ)が採用されている。この高レベル放射性廃棄物は、冷却および放射能減衰のために地上で30～50年間程度貯蔵される。その後、地下数100mより深い地層中にこの廃棄物を処分(地層処分)することが計画されている。ここで、地層処分とは、地下数100mより深い地層中に廃棄物を処分し、生物圏から隔離することを言う。地層処分の詳細については1.2節に述べる。先に述べたガラス固化法として、他に高周波加熱型金属メルター(Atelier Vitrification Marcoule : AVM方式)などが有り、フランスなどで採用されている。一方、LFCM方式は、ドイツ、ベルギー、米国などにおいて採用されている。

現在の原子力発電所からの廃棄物を考えると、出力100万kWの原子力発電所を1年間運転することによって約30tonの使用済燃料が発生する。使用済燃料を再処理工場において再処理した後に分離された高レベル放射性廃液は、15～30m<sup>3</sup>になる。これをガラス固化体にした場合の体積は約3m<sup>3</sup>になり、体積110ℓの固化体容器(キャニスター)にして30本程度となる。

現在、日本では、電気の約30%が原子力によって賄われており、これによって発生する高レベル放射性廃棄物量は、日本人1人当たりに換算すると1cm<sup>3</sup>程度に相当する。

図1-1は、動燃事業団東海事業所のガラス固化技術開発施設(Tokai Vitrification Facility : 以下TVFと呼ぶ)におけるガラス固化体の仕様例を示す。我が国において取り扱われるその他の種類のガラス固化体として、日本原燃(株)(JNFL)の高レベル廃液固化・貯蔵施設およびフランスCOGEMA社の廃棄物管理施設仕様のガラス固化体などがあり、共に150ℓの容積を持ち、直径は同じ43cmである(動燃事業団, 1994; 高レベル事業推進準備会, 1995)。また、

そのガラス固化体重量は、TVF仕様で約400kg、JNFL仕様で約500kg、COGEMA仕様で約490kgである。

高レベル放射性廃棄物は、ガラス固化した時点では、核分裂生成物から放出される放射線によってガラス固化体1本当りTVF仕様で1.4kWの発熱がある（動燃事業団, 1994）。この発熱量は、核分裂生成物などの減衰により時間と共に減少し、30～50年後には1/3～1/4程度になる。これは、初期の段階で放射能が高いCs-137やSr-90などの半減期が約30年程度と比較的短いためである。ちなみに、日本原燃(株)およびフランスCOGEMA社のガラス固化体1本当りの発熱量は、それぞれ約2.3及び2 kWである（動燃事業団, 1994; 高レベル事業推進準備会, 1995）。

図1-2にガラス固化体1本当りの放射能の時間変化の計算例（動燃事業団, 1992, 1994）を示す。この図によると、ガラス固化体の放射能レベルは、比較的半減期の短いFPの崩壊が進むことによって急速に低くなる。長期的には半減期の長いSe-79, Zr-93, Tc-99, Sn-126, Cs-135などの核分裂生成物やNp-237, Pu-239及び240, Am-243などのアクチニド元素などによる低レベルの放射能が緩やかに低下し続ける。

表1-1 高レベル放射性廃液に含まれる  
放射性核種の種類と半減期の例

Fission product	Half-life
Sr-90	28.8年
Cs-135	$2.0 \times 10^6$ 年
Cs-137	30.17年
Se-79	$6.5 \times 10^4$ 年
Tc-99	$2.14 \times 10^5$ 年
Zr-93	$1.5 \times 10^6$ 年
Pd-107	$6.5 \times 10^6$ 年
Sn-126	$10^5$ 年
Actinide	Half-life
Am-241	433年
Am-243	7380年
Pu-240	6550年
Pu-239	$2.41 \times 10^6$ 年
Np-237	$2.14 \times 10^6$ 年
Activated product of corrosion product	Half-life
Ni-59	$7.5 \times 10^4$ 年

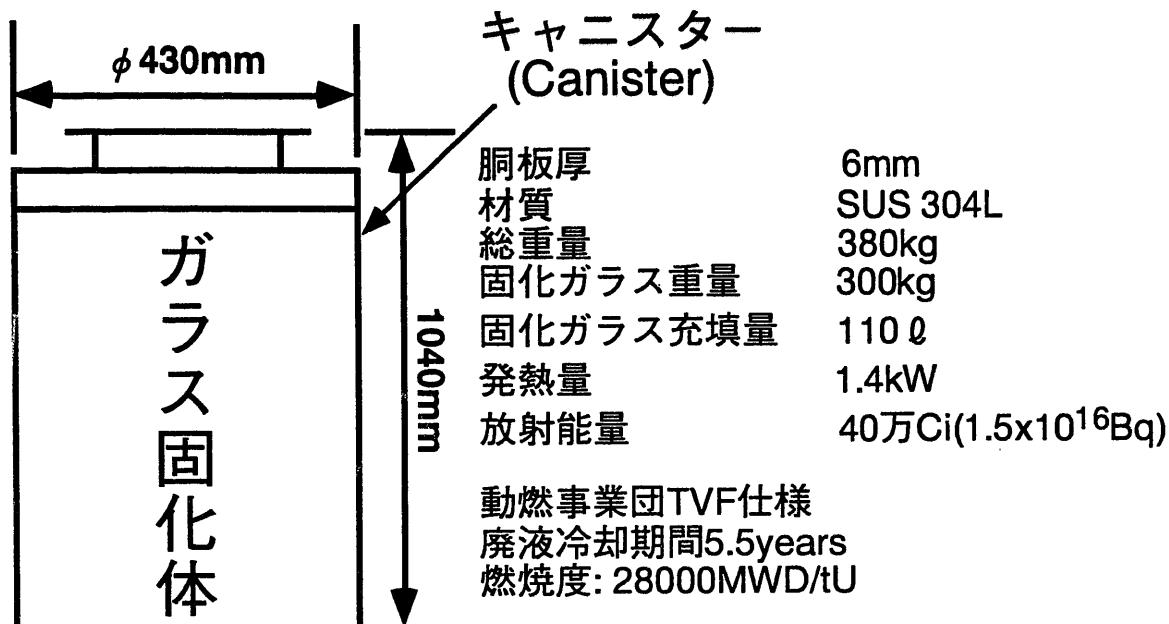


図1-1 ガラス固化体の仕様例

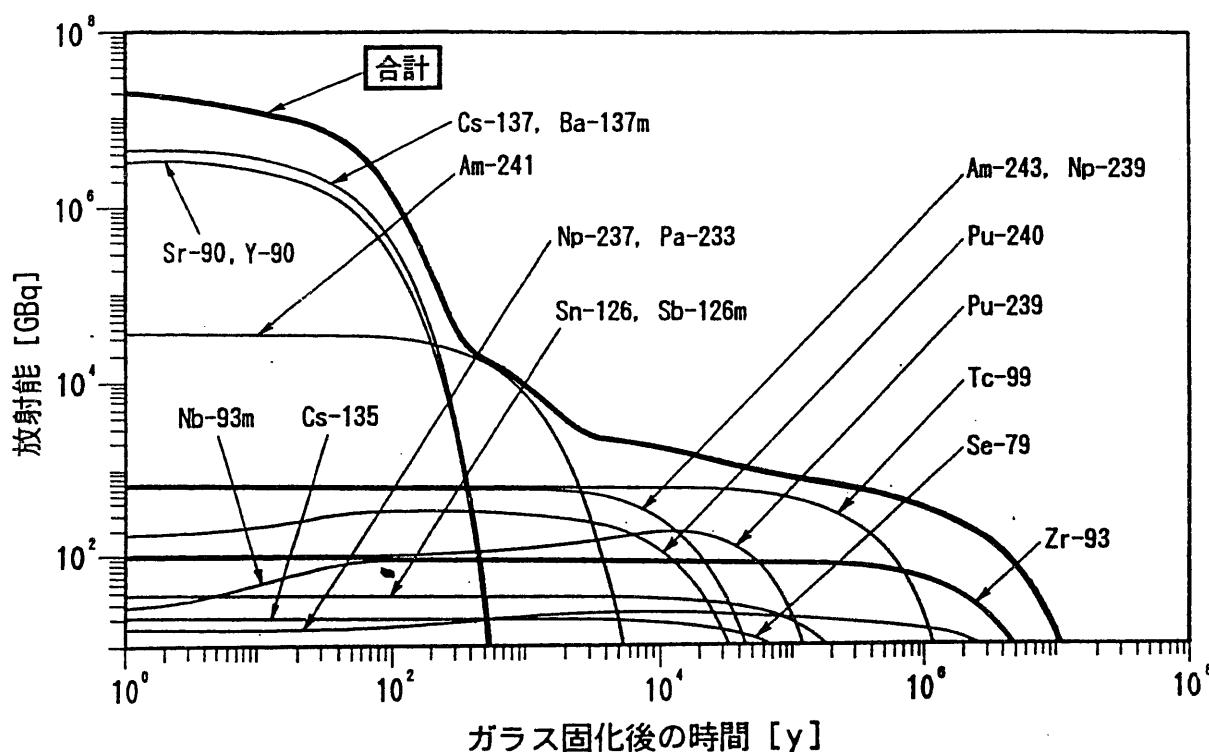


図1-2 ガラス固化体1本当りの放射能の時間変化の計算例

### 1.1.2 高レベル放射性廃棄物に関する国の政策

我が国におけるエネルギー消費量は、個々の製品の省エネルギーが進歩したにもかかわらず年々増加し続けており、例えば、1992年度(平成4年度)においては、原油換算で5億4,133万k ℥に達している(動燃事業団, 1995)。そして、今後もエネルギーの消費量は増大すると予想される。

1990年の世界の人口は、約53億人であり、これが2025年には約85億人になると予測されている(原子力委員会, 1994)。これに伴ってエネルギー消費量は増大すると予想される。1992年の世界全体のエネルギー消費量は77.94億ton(石油換算)であり(BP統計, 1993)、これが2010年には約116億tonに増加すると予測されている(WORLD ENERGY OUTLOOK, 1994)。特に、開発途上国において人口の増加およびエネルギーの増大が懸念されている。

電力の消費に目を向けて見れば、1993年度の我が国の総発電量は、7,957億kWhであり、その内、原子力による発電力量は、2,482億kWhと約31%を占めており、現在では石油を上回るまでに至っている(動燃事業団, 1995)。

原子力施設の運転に伴って放射性廃棄物が発生する。我が国において、放射性廃棄物は、大きく低レベル放射性廃棄物(発電所廃棄物)、サイクル廃棄物、RI廃棄物(RI:ラジオアイソトープ)に区分されている。低レベル放射性廃棄物は、原子力発電所において発生する廃棄物であり、放射能レベルの比較的低いものと高いものとに分類されている。この内、比較的放射能が低く、 $\beta$ 及び $\gamma$ 線を放出する核種を含む $\beta\gamma$ 系( $\alpha < \text{約}1 \times 10^3 \text{ Bq g}^{-1}$ )<sup>注1</sup>(原子力委員会, 1991)の廃棄物については、浅地中処分の操業が行われている。放射能レベルについて、 $\alpha$ 線に関しては、区分目安値の設定がなされているものの、 $\beta$ 及び $\gamma$ 線については定められていない。ここで、浅地中処分とは、比較的浅い地中に埋設することを意味し、地下数100m以深に処分される地層処分とは区別される。深度は特に定義

---

<sup>注1</sup> 区分目安値 約1 GBq ton<sup>-1</sup> (全 $\alpha$ ) 原子力委員会放射性廃棄物対策専門部会報告書(1991年7月30日)

されていない。現在、低レベル放射性廃棄物について行われている浅地中処分は、青森県六ヶ所村において1992年12月より日本原燃(株)の管理の下に行われており、地下数mと浅い(動燃事業団, 1995)。一方、 $\alpha$ 線の放射能が区分目安値(約 $1 \times 10^3 \text{Bq g}^{-1}$ )よりも高いもの、或いは $\beta$ ・ $\gamma$ 線の放射能が比較的高いものについては、高レベル放射性廃棄物とは区別されており、現状では研究開発途上にある。サイクル廃棄物は、再処理施設や燃料加工施設などの核燃料サイクル関連施設から発生する放射性廃棄物であり、高レベル放射性廃棄物、TRU廃棄物、ウラン廃棄物に分類されている。また、RI廃棄物は、放射性同位元素などの使用施設から発生する放射性廃棄物である。これらの廃棄物の内、高レベル放射性廃棄物以外の処分方法については研究開発の途上にある。高レベル放射性廃棄物については、処分方法および仕様がほぼ定まっており、その性能に関する詳細な研究開発が行われている。

高レベル放射性廃棄物の処分方法については、1.1.1で述べたように、地層処分することが検討されているが、今までに地層処分以外の方法についても検討されている。また、並行して現在も検討されている。例えば、海洋底下処分、氷床処分、地球外への処分、核変換などがその例である。海洋底処分は、海洋底の堆積物または岩盤中への処分であるが、1980年11月14日に発効したロンドン条約「廃棄物その他の物の投棄による海洋汚染の防止に関する条約」により事実上禁止されている(動燃事業団, 1994)。氷床処分は、数1000mの厚さの氷の中へ処分する方法である。1961年6月23日に発効した南極条約によって南極地域における放射性廃棄物の処分は禁止されている。また、地球外への処分については、1967年10月10日に発効した宇宙条約において、宇宙空間および軌道の利用を平和的利用に限定している。この中で、直接に放射性廃棄物の投棄については言及していないものの、著しく制限されるものと考えられる。また、仮に、利用できるとしても、宇宙空間に廃棄物を運ぶためにロケット等の打ち上げ設備が必要となる上、打ち上げの失敗等の事故を考えると課題が残る。さらに、核変換により長半減期の核種を短半減期の核種や安定同位体などに変換することによって長

期的な管理や処分の負担を軽減するための研究開発も行われているが、現状では経済的側面や実現性の観点から見通しが得れていない。そこで、現在では、地層処分を現実的かつ有力な処分方法として、その安全性に関する研究開発が進められている。

高レベル放射性廃棄物処分の対策については、昭和51年(1976年)10月8日に原子力委員会によって「放射性廃棄物対策について」が出されており、この中で、地層処分に重点を置く旨の目標と所要の調査研究項目が示されている。この後、昭和55年(1980年)12月19日、原子力委員会放射性廃棄物対策専門部会より「高レベル放射性廃棄物処理処分に関する研究開発の推進について」の報告がなされ、この中では、処分システムの基本概念が示されている。昭和59年(1984年)8月7日には、同部会より「放射性廃棄物処理処分対策について」の中間報告が公表され、高レベル放射性廃棄物の地層処分を行うための有効な地層については岩石の種類を特定することなく広く考え得ることが示された。さらに、昭和62年(1987年)6月22日の原子力開発利用長期計画では、高レベル放射性廃棄物を安定な形態に固化し、30~50年間程度冷却のための貯蔵を行い、その後、地下数100mより深い地層中に処分するいわゆる地層処分が基本的な方針であることが明らかにされた。一方、地層処分の実施については、国が適切な時期に実施主体を決定し、実施主体が予定地の選定および処分の実施を行うこと、並びに予定地選定の結果については国が評価等を行ってその妥当性を確認することなどが定められている。この計画の中で、地層処分は、4段階に分類されており、第1段階(昭和59年度終了)では、「有効な地層の選定」がなされ、我が国における有効な地層としては、未固結岩等の明らかに適性に劣るものは別として、岩石の種類を特定することなくむしろ広く考え得るものであるとの結論を得ている。第2段階(昭和60年度より開始)では、全国的視野に立って、文献調査、概査、ボーリング調査等の調査を行うと共に、これと並行して、深地層試験、環境工学試験等の研究開発を行い、これらの成果を踏まえて処分予定地の選定を行うとしており、現状では、第2段階の途上にある。第3段階では、処分予定地における処分技術の実証、第4段階では、処分場の建設、

操業、閉鎖となっている。

平成元年(1989年)12月19日に原子力委員会放射性廃棄物対策専門部会は、「高レベル放射性廃棄物の地層処分研究開発の重点項目とその進め方」を策定し、地層処分の方法として、人工的に設けられる多層の安全防護系(人工バリア)と地層中の鉱物の吸着作用などの種々の安全防護機能を本来的に有している地層(天然バリア)とを組み合わせた多重バリアシステムが適切であることを示した。また、地層処分の研究開発は、多重バリアシステムの長期的性能の評価が重要な課題であること、できるだけ広範な地質条件に適合し得る多重バリアシステムの見通しを示していくことの必要性を示している。この報告に基づいて、現在の多重バリアシステムにおける性能評価に関する研究が行われている。

その後、平成6年(1994年)6月24日に同部会は、「原子力の研究・開発及び利用に関する長期計画」を策定し、7回目の見直しを行った。この中で、処分事業の実施主体については、2000年を目安に設立を図っていくことが適当であるとしており、実施主体の設立時期を具体的に明らかにした。この実施主体の設立を図るための準備機関として、時限的に高レベル事業推進準備会(Steering Committee on High-Level-Radioactive-Waste Project : SHPと呼ぶ)が平成5年5月に設立されている(高レベル事業推進準備会, 1996)。また、高レベル放射性廃棄物の処分を2030年代から2040年代の半ばまでに操業開始を目指している。

## 1.2 地層処分

前述(1.1.1)したとおり、地層処分とは、地下数100mより深い地層中に廃棄物を処分し、生物圏から隔離することを言う。図1-3に地層処分の多重バリアシステムを示す。ガラス固化体とキャニスターからなる高レベル放射性廃棄物の周囲は、オーバーパックと呼ばれる金属容器で覆われ、更に、オーバーパックの外側は、緩衝材で覆われる。その緩衝材にはベントナイトの使用が検討されている。

多重バリアシステムの内、ガラス固化体、キャニスター、オーバーパック、ベントナイトまでを人工的に核種を閉じ込める役割を果た

すことから人工バリアと呼ぶ。その外側にある天然の岩盤は、一定期間、放射性核種を生物圏から隔離し、また、処分場より漏洩した放射性核種の一部を収着あるいは地下水により希釈することによって放射性核種の移動を遅延させる働きを有することから天然バリアと呼ばれる。

図1-4に地層処分場の概念（動燃事業団, 1992）を示す。処分施設は、地上施設と地下施設より構成されており、地下施設はアクセス坑道、主要坑道、処分坑道、連絡坑道よりなる。また、処分場の仕様の一例として、2,150m×2,500m規模のものが考えられている。

ガラス固化体は、地上において30～50年間貯蔵、冷却された後に地層処分されるが、FP核種などの崩壊により多少の発熱を伴う。ガラス固化体製造後、5.5年で約1.4kW/本であり、30～50年後にはこの1/3～1/4程度に減少する。しかしながら、発熱による緩衝材の変質を避けるために、ガラス固化体は、適切な間隔に設置される。また、ガラス固化体の置き方によっても熱の放出に差が見られ、横置き方式と豎置き方式が検討されている（動燃事業団, 1992）。横置き方式では、オーバーパックの高さ1.95m、直径1.04mであり、ベントナイト直径3mの仕様が検討されている。また、豎置き方式では、内側からオーバーパックまでの仕様は同じであるものの、ベントナイト直径1.7m、高さ5m(処分ピット底部からオーバーパック底部まで1.05m、オーバーパック上部からピット上部まで2m)の仕様が検討されている。両者の違いは、横置き方式は、処分坑道がガラス固化体の埋設場になるのに対して豎置き方式は、処分坑道より処分ピットを掘削し、ここに埋設されるという点である。また、ベントナイトの厚さが、横置き方式では0.98mであるのに対して、豎置き方式では0.33mと薄い。両者とも緩衝材内の温度は、地上を15°Cとし、地温勾配3°C/100mとした場合、1000mの地下環境において1000年後で55°C、10,000年後で50°Cと予測されており、そのほとんどは地温によるものと推定されている。

多重バリアシステムにおいては、ガラス固化体中の放射性核種を長期間とどめておかなければならぬという役割を担っていることから、それぞれのバリア材の機能が期待されている。

人工バリアの内、ガラス固化体は、B(ホウ素)が加えられているホウケイ酸ガラスと高レベル放射性廃液が混合され、溶融固化される。これをステンレス製のキャニスターに流し込むことによってガラス固化体が作られる。一般的にもガラスは安定な物質であり、長期間においても変質、劣化しにくいことが知られている。また、地下水にも強く、長期間放射性核種を閉じ込めておくことが期待されている。ガラス固化体から放出された放射性核種が生物圏へ運ばれる直接の原因の1つは地下水との接触であると考えられる。従って、この地下水とガラス固化体との接触を遅らせることができれば放射性核種の漏洩を多少なりとも遅延させることができるものと考えられる。キャニスター及びオーバーパックは、この地下水とガラス固化体との接触を遅らせる働きがある。また、地下深いところでは、地圧がかかることも予想される。オーバーパックは、この地圧等の外圧からガラス固化体の破壊を保護する役割もある。更に、ガラス固化体は高い放射能を有しているので、オーバーパックはその遮蔽材としての役割も有している。このような役割を持つオーバーパックの材料としては、処分環境において腐食などに強い炭素鋼が有力候補材として挙げられている。その他、銅、チタンについても研究開発が行われている。諸外国においては、使用済燃料を処分する計画のあるスウェーデン、米国、カナダ、ドイツなどでは、パッケージング容器材料として、スウェーデンでは銅、米国とドイツではステンレス鋼、カナダではチタンなどが検討されている。また、ガラス固化体を処分する計画のあるスイス、フランス、英国、ドイツの内、スイスでは鋳鋼、英国では軟鋼などが検討されており、フランスとドイツではオーバーパックを設置しない予定となっている(OECD/NEA, 1994)。

緩衝材に期待される機能として、(1)止水性、(2)自己シール性、(3)核種吸着遅延性、(4)pH緩衝性、などが挙げられる。これらを満たす候補材の1つにベントナイトが考えられている。ベントナイトは、スメクタイトを主成分としている粘土であり、中でもモンモリロナイトが代表的な粘土鉱物である。モンモリロナイト層間にある交換性陽イオンの種類によりNa型やCa型等と呼ばれている。ベン

トナイト(クニゲルV1)は透水性(乾燥密度 $1800\text{kg m}^{-3}$ で透水係数 $1.3 \times 10^{-13}\text{m s}^{-1}$ )が小さく、水を含むと膨潤して岩体等の隙間を閉塞させる働きを有する(鈴木ら, 1992)。ベントナイトの詳細については1.3節で述べる。

ベントナイト中を地下水が浸潤する過程で、ベントナイトは地下水と反応し、地下水のpHをある領域に緩衝させる。これをpH緩衝作用と言う。この緩衝作用は、ガラス固化体から浸出してきた放射性核種の溶解度を下げる効果もあるものと考えられている(渋谷ら, 1995)。また、ベントナイトは、高いイオン交換能を有しており、浸出してきた放射性核種を収着してその移行を遅延させる働きを有する。Csなどは、イオン交換性の元素であり、Naモンモリロナイトの層間イオンのNaなどと交換し、層間に入り込む性質があることが実験的に調べられている(渋谷ら, 1992a, 1992b)。しかしながら、圧密されたベントナイトの間隙水中での核種の収着挙動については未だ解明されていない。

天然バリアとしての岩石にも放射性核種の移行を遅延させる作用がある。岩石は様々な鉱物より構成されており、その中の鉱物に収着しやすい核種もある(浅尾ら, 1992, 1993)。特に花崗岩のような結晶質岩の場合、様々な鉱物が緻密に充填され、硬い岩石を形成している。この緻密に充填された部分を岩石マトリックス部(基質部)と言う(地学事典, 1980)が、花崗岩のような結晶質岩の場合、この岩石マトリックス部の間隙率が小さく、核種の拡散は遅いものと考えられている。

諸外国における廃棄物処分の形態と比較すると、スイス、フランス、ベルギーなどは、我が国同様にガラス固化体方式を採用している。スエーデン及びカナダでは、使用済燃料が直接に廃棄物となる。また、米国およびドイツには両方の廃棄物形態がある。処分場となる候補岩石は、ドイツの岩塩、ベルギーの粘土(ブーム粘土層)を除き、花崗岩または凝灰岩が選定されている。我が国においてもこれら両岩石を中心に研究が行われている。また、緩衝材として、諸外国においてもベントナイトが考えられている。しかしながら、同種のベントナイトではなく、主成分のモンモリロナイト含有率などが

異なっている。諸外国で比較的研究されているベントナイトにワイオミング(Wyoming)ベントナイトMX80がある。これは、Na型モンモリロナイト含有率が約80wt%のベントナイトであり、我が国で候補材料の1つとして検討されている国産のクニゲルV1の約50wt%の含有率とは異なっている(我が国では必ずしもベントナイトの種類は絞り込まれていない)。

地層処分システムの性能評価では、1,200種類以上ある全ての核種を評価対象とする必要はなく、量や濃度限度を考慮して評価対象核種が絞り込まれている。ここで、性能評価とは、多重バリアシステムを構成する人工バリア及び天然バリア或いはシステム全体の性能を予測するための解析を行い、適切な基準と比較し評価することを言う(動燃事業団, 1994)。また、個々のバリアの特性および性能評価手法について調査研究することを性能評価研究と言う。評価対象核種の指標となっているのものに潜在的危険度指数(Hazard index)がある。これは、各核種の放射能量を濃度限度に希釈するために必要な水量を意味する。即ち、潜在的危険度指数は、各核種の放射能Bqをそれぞれの核種の水中の濃度限度Bq m<sup>-3</sup>で除した値であり、水の体積m<sup>3</sup>の次元を持つ(動燃事業団, 1991a)。この潜在的危険度指数に基づいて地層処分システムにおける評価対象核種が選定されている。

ガラス固化体に含まれる核種の潜在的危険度指数は、時間の経過と共に減少する。この潜在的危険度指数の経時変化を動燃事業団東海事業所にあるTVF及びフランスCOGEMA社仕様のガラス固化体などについて、燃焼計算コードORIGENを用いて計算されており、ガラス固化体に含まれる核種の処分後1000年以降に重要とされている核種は、22元素47核種である(動燃事業団, 1991a)。表1-2に地層処分の性能評価において重要とされている核種を示す(動燃事業団, 1991a)。表1-2に示す通り、47核種の内、幾つかの核種については半減期が短い。従って、長期に渡って考える場合には、これら半減期の短い核種については除外できる場合がある。但し、崩壊系列核種については、娘核種としてミルキング現象(親核種が崩壊して娘核種が生成される関係にある時、娘核種を取り去っても再

び娘核種が生成される。このような現象を言う。)のように生成されるものもあるので、一概に半減期のみから除外することはできない。

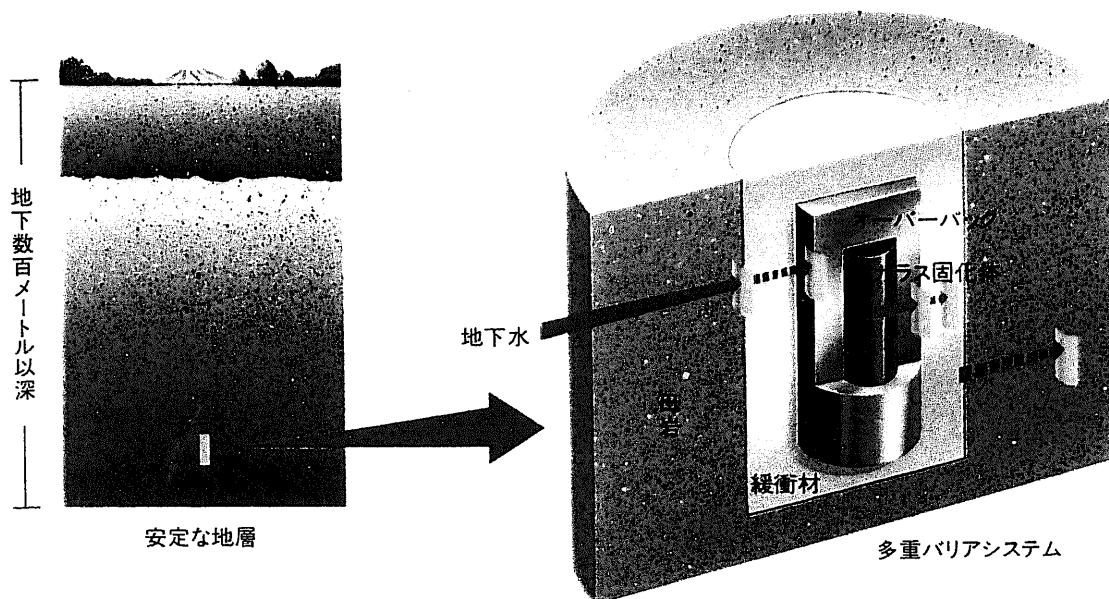


図1-3 地層処分における多重バリアシステム

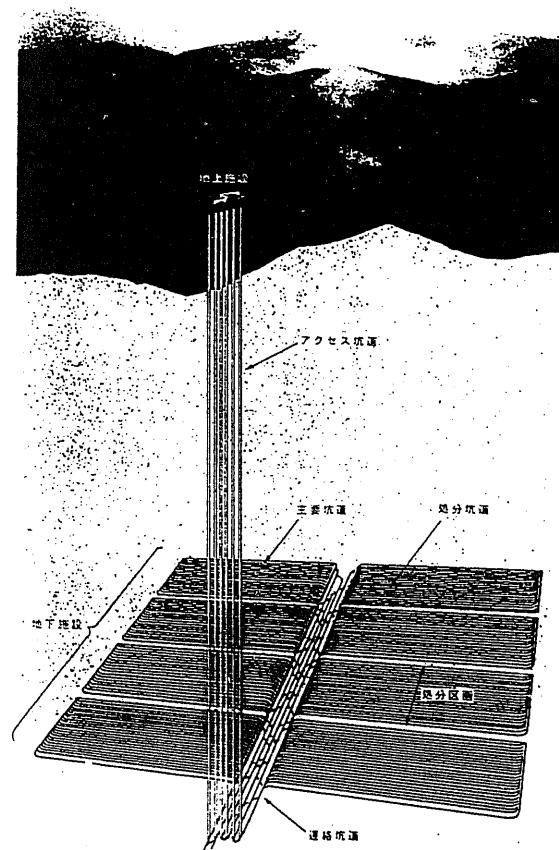


図1-4 地層処分場の概念

**表1-2 性能評価上重要とされている核種の半減期  
および放射線の種類 (動燃事業団, 1991a)**

	Element	Mass number	Decay property and half-life		Element	Mass number	Decay property and half-life
Decay chain nuclide	Cm	242	162.8d( $\alpha$ )	Fission product	Sm	151	93y ( $\beta^-$ )
		245	8500y( $\alpha$ )		Cs	135	2.0e6y( $\beta^-$ )
		246	4730y( $\alpha$ )		Sb	126	12.4d ( $\beta^-$ )
	Am	241	432.6y( $\alpha$ )		126m	19m ( $\beta^-$ )	
		242	16h ( $\beta^-$ )		Sn	126	1e5 ( $\beta^-$ )
		242m	141y ( $\gamma$ )		Pd	107	6.5e6y( $\beta^-$ )
		243	7370y( $\alpha$ )		Tc	99	2.14e5y( $\beta^-$ )
	Pu	238	87.74y( $\alpha$ )		Nb	93m	13.6y ( $\gamma$ )
		239	2.41e4y( $\alpha$ )		Zr	93	1.5e6y( $\beta^-$ )
		240	6550y( $\alpha$ )		Se	79	6.5e4y( $\beta^-$ )
		241	14.4y ( $\beta^-$ )	Activated product of corrosion product	Ni	59	7.5e4y( $\beta^+$ )
		242	3.76e5y( $\alpha$ )				
	Np	237	2.14e6y( $\alpha$ )				
		239	2.355d( $\beta^-$ )				
	U	233	1.592e5y( $\alpha$ )				
		234	2.446e5y( $\alpha$ )				
		235	7.038e8y( $\alpha$ )				
		236	2.342e7y( $\alpha$ )				
		238	4.468e9y( $\alpha$ )				
	Th	227	18.72d( $\alpha$ )				
		229	7340y( $\alpha$ )				
		230	7.54e4y( $\alpha$ )				
		232	1.405e10y( $\alpha$ )				
		234	24.10d( $\beta^-$ )				
	Pa	231	3.276e4y( $\alpha$ )				
		233	27.0d( $\beta^-$ )				
	Ac	225	10.0d ( $\alpha$ )				
		227	21.77y( $\beta^-$ )				
	Ra	223	11.43d ( $\alpha$ )				
		225	14.8d ( $\beta^-$ )				
		226	1600y ( $\alpha$ )				
	Bi	210	5d ( $\beta^-$ )				
		213	45.6m( $\beta^-$ )				
	Po	210	138.4d( $\alpha$ )				
	Pb	209	3.253h( $\beta^-$ )				
		210	22.3y ( $\beta^-$ )				

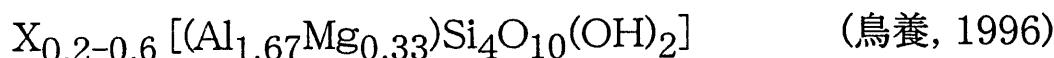
### 1.3 緩衝材としてのベントナイト

1.2節で述べた通り、地層処分の人工バリア材の1つに緩衝材がある。緩衝材の候補材料として検討されているベントナイトは、スメクタイトを主成分とする粘土である。スメクタイトは、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイトの粘土鉱物群を総称した名称であり、この中でもモンモリロナイトが代表的粘土鉱物である。我が国で緩衝材として検討されているベントナイトに含まれるスメクタイトの大部分はモンモリロナイトである。

ベントナイトは、1888年、米国ワイオミング州、モンタナ州、サウスダコタ州の州境地方で企業採掘が開始され、1898年、地層名に因んでBentonite(ベントナイト)と命名された(近藤, 1994)。

図1-5に代表的な粘土鉱物の構造の模式図を示す(近藤, 1994)。粘土鉱物の化学組成は、含水珪酸アルミニウムであり、アルミニウムの一部または全部がMgやFeに置換したものがある。他にNaやKなどのアルカリ金属、MgやCaなどのアルカリ土類金属を伴っている(近藤, 1994)。粘土鉱物の結晶構造は、珪酸四面体およびアルミナ八面体が酸素原子を共有しながら珪酸四面体シートとアルミナ八面体シートが重なり合うことにより構成されている。

この中でも代表的なモンモリロナイトの単位結晶格子は、1枚のアルミナ八面体シートを2枚の珪酸四面体シートで挟み込んだ構造を有しており、八面体シートのAlがMgやFeで一部置換されている。この結果、三層構造に陽電荷の不足が発生し、結晶格子は全体的に負電荷を持つ。この陽電荷の不足を補うために交換性陽イオンが結晶格子層間に吸着している。交換性陽イオンには、アルカリ金属の $\text{Na}^+$ やアルカリ土類金属の $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ イオンがある。三層構造からなる単位結晶格子層が2枚重なると1つの層間ができる。モンモリロナイト結晶の化学式については幾つかの文献に示されている。以下に主な化学式を示す。



ここで、Xは、交換性陽イオン( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )等である。  
 $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg})_{0.33}[(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$  (近藤, 1994)

$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg})_{0.33}[\text{Al}_2(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$  (土をみつめる, 1986)

$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (松尾, 1990)

層間に $\text{K}^+$ が入っている場合はイライト(Illite)と呼ばれる粘土鉱物となり、著しく膨潤力が低下し、透水係数が増加することが報告されている(近藤, 1994)。イライト化(Illitization)は、地層処分の性能を低下させる方向に作用する可能性があると考えられていることから、その発生機構、発生条件や反応速度などの研究が行われている(Shibata et al., 1995)。

図1-6にモンモリロナイトの結晶構造を示す。モンモリロナイトは、層間に交換性陽イオンを有しており、その種類によりNa型やCa型などと呼ばれている。この内、Na型モンモリロナイトを含有するベントナイトは、緩衝材として優れた性質を有していることから地層処分のバリア材としての採用が検討されている。このNa型モンモリロナイトを含有するベントナイトをNa型ベントナイトと言う。

ベントナイトには次のような性質がある。(1)水を吸収して膨潤する。これは、層間に水が入ることによって見かけ上体積が増加する現象である。元々あった体積に対して膨潤した結果の体積の比を膨潤力と言う。特に、Na型ベントナイトは高い膨潤力を示し、乾燥体積の5~6倍まで膨潤が起こる(福江ら, 1995)。また、圧密した密度が高い場合には10倍以上の体積になる。この性質は、隙間等があれば閉塞させる働きがある。これは、モンモリロナイトのように相対的に低い層電荷の場合、水のような双極性分子が基面間に入り、結晶の膨潤を引き起こすからである。モンモリロナイトを水中に入れた場合には、層間に吸着された水が層を押し広げ、膨潤が起こる。(2)ベントナイトは、非常に低い透水性を有しており、水の動きを抑制する。水の透過性を示す物性値として、Darcyの法則に基づいた透水係数がある。これは、動水勾配に対する水の流速を決定する比例係数であり、Na型ベントナイトの場合極めて小さいことが知られている。従って、地下水がベントナイト中を移動する場合、透水係数が小さいためにゆっくり移動することが予想される。(3)ベ

ントナイトは、高い陽イオン交換能を有している。これは、CEC(Cation Exchange Capacity : 陽イオン交換容量)によって表すことができるが、ベントナイトはこのCECが高く、80～120meq/100gである（福江ら, 1995）。Cs<sup>+</sup>などの陽イオンは、層間イオンのNa<sup>+</sup>などと交換することによって層間に取り込まれることが吸着および脱離実験により示されている（渋谷ら, 1992b）。さらに、ベントナイトには不純物として石英、玉髓、長石、斜長石、方解石、苦灰石、方沸石、黄鉄鉱などが含まれている。

本研究では、山形県月布鉱山にて採取されたNa型ベントナイトを主に取り扱った。本研究で取り扱ったベントナイトの内、粗製ベントナイト(クニゲルV1)の場合、モンモリロナイト含有率が約50wt%、石英+玉髓で30～40wt%を占め、他の鉱物は0.5～数wt%程度である。この内、不純物として入っている方解石(CaCO<sub>3</sub>)の溶解によりpH緩衝作用が起こり (Sasaki et al., 1995)、ガラス固化体より浸出してきた放射性核種の溶解度を下げる効果がある。また、構成鉱物の溶解により間隙水組成や濃度が変化する。この変化は、間隙水中を核種が移行する際の化学種やベントナイトへの吸着に影響を及ぼす可能性があり、拡散を理解する上で重要な要因となる。

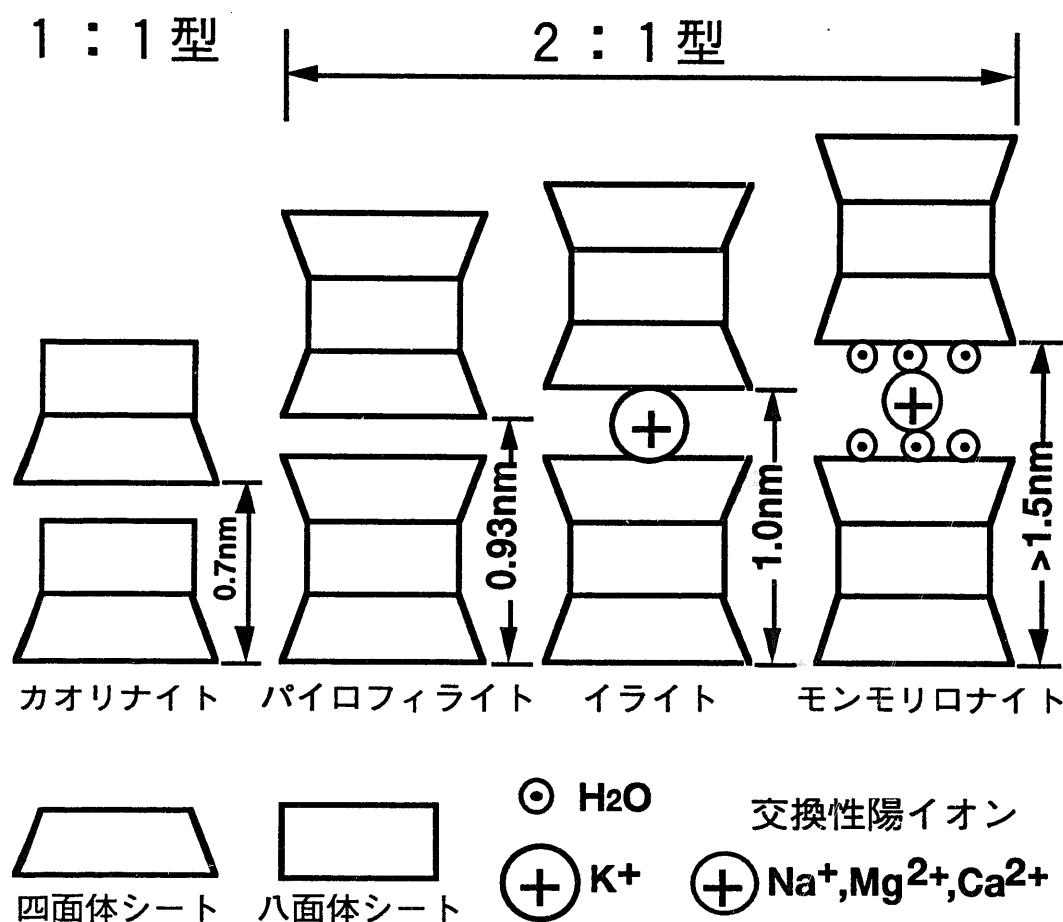


図1-5 代表的な粘土鉱物の構造の模式図

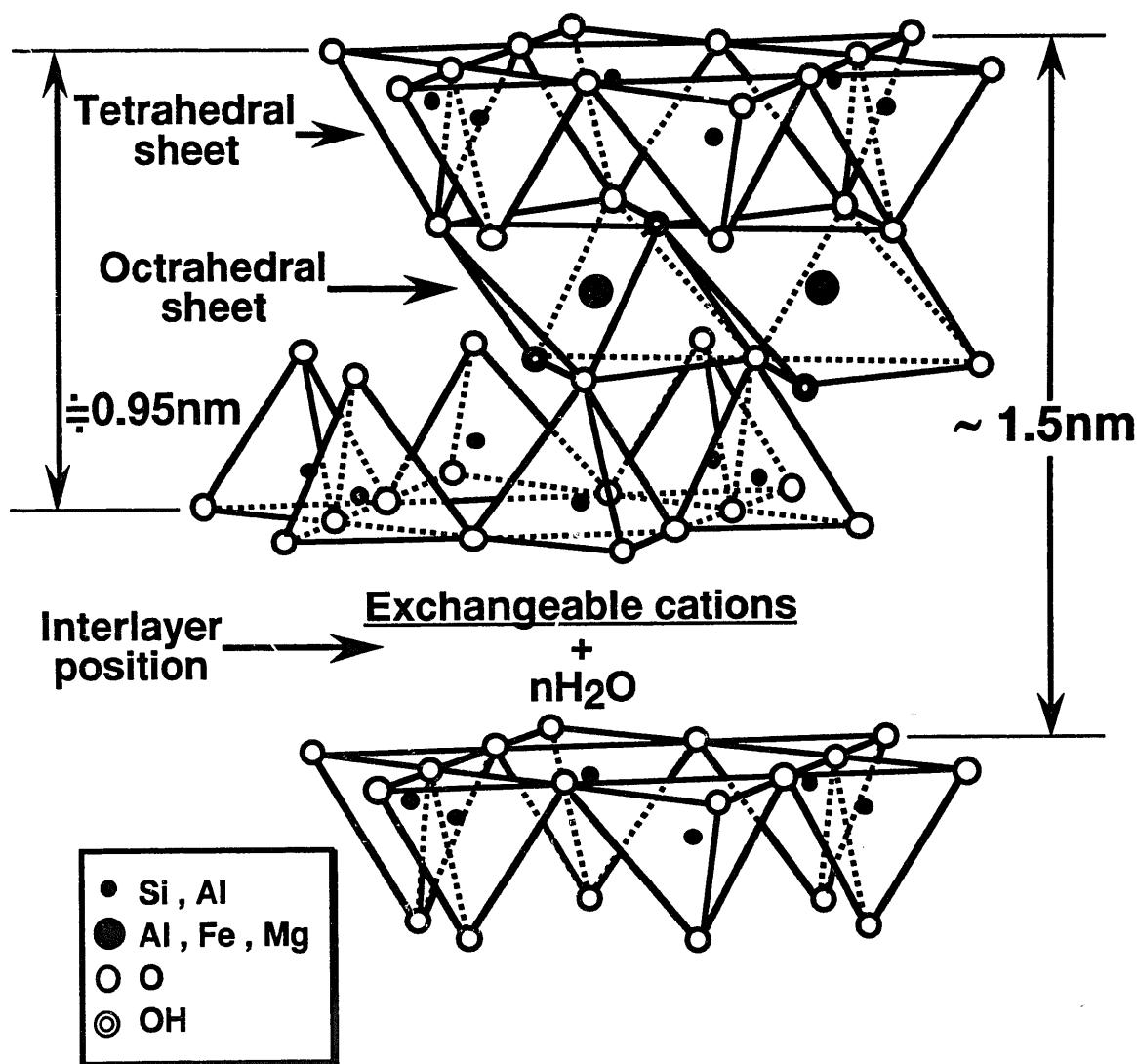


図1-6 モンモリロナイトの結晶構造

## 1.4 従来の研究

地層処分に関する研究は米国において最初に始められている。1965年からProject Salt Vaultの名のもとにカンザス州Lyons近郊の岩塩鉱山にて予備的検討が行われた（島崎ら, 1995）。当初の計画では、放射性廃棄物を岩塩中に処分しようとしたものであり、AEC (Atomic Energy Commission)は、1971年に処分場をカンザス州の岩塩鉱山に建設する計画を発表している。しかしながら、この案は必ずしも賛成を得たわけではなく、国内で議論となり、その後、中止された。そして、長期間に渡る地中処分に関しては、地質バリア(geologic barrier)と工学バリア(physical barrier)との組合せが検討され始めた。

一方、他の諸外国においても原子力発電所の稼働に伴い放射性廃棄物の問題が取り上げられ、1970年代から1980年代にかけて研究開発が開始されている。

我が国において高レベル放射性廃棄物処分に関する研究開発が始まられたのは、1976年(昭和51年)に原子力委員会によって出された「放射性廃棄物対策について」以降のことである。実際に多重バリアシステムを念頭においていた性能評価研究は、処分システムの基本概念が示された1981年に遡る。一方、核種移行に関する研究については、有効な地層について岩石の種類を特定することなく広く考え得ることを示した1984年(昭和59年)以降に行われている。

諸外国における物質の拡散についての研究では、粘土科学および農業の分野に関連した研究としてベントナイト中の物質の拡散に関する研究が1950年代後半より行われている。しかしながら、放射性廃棄物に関連した課題として核種の拡散現象について取り扱われ始めたのは1970年後半になってからであり、多くの研究例は1980年代以降に報告されている。岩石中の核種移行に関する研究では、ドイツの岩塩およびベルギーの粘土(ブーム粘土層)のように地質的に特殊な場合を除き、地層母岩として花崗岩および凝灰岩中に処分を予定している場合が多く、多くの研究例が報告されている。

ここでは、ベントナイト及び岩石の内、ベントナイトについてはNa型を中心に、岩石については花崗岩および凝灰岩を中心に核種

の拡散に関する既往の研究をまとめた。

ベントナイトについての核種の拡散に関する既往の研究についてまとめると以下のようになる。

廃棄物処分に関連した課題の一つとして、圧密された緩衝材中の核種移行に関する研究を行ったものにEriksen et al. (1981) の論文がある。Eriksen et al.は、Na型のワイオミングベントナイトMX80及びCa型ベントナイトBavarian Erbslönについて、圧密ベントナイト(空気中乾燥密度約 $2000\text{kg m}^{-3}$ )中の $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ の拡散に関する研究を行っている。Cs及びSrは、両ベントナイトについて、温度を25及び70°Cにおいて濃度プロファイル法(In-diffusion法とも言う)により、Iは、両ベントナイトについて、温度25°Cにおいて濃度プロファイル法および透過拡散法(Through-diffusion法とも言う)により見掛けの拡散係数を測定している。また、Clは、MX80について、温度25°Cにおいて濃度プロファイル及び透過拡散法により見掛けの拡散係数を測定している。この研究では、Cs及びSrは陽イオンとして、I及びClは陰イオンとして拡散挙動の違いを調べている。その結果、非収着性のI及びClの見掛けの拡散係数は、収着性と考えられているCs及びSrと比較してかなり小さい値が測定されている。Eriksen et al.は、これらの解析の中で、濃度プロファイル法による拡散実験から得られたベントナイト中の濃度分布より見掛けの拡散係数を求めている。また、透過拡散法による実験では、定常状態での破過曲線の傾きより見掛けの拡散係数を求めている。しかしながら、透過拡散法における破過曲線の傾きより求められる拡散係数は、定常状態での実効拡散係数(有効拡散係数とも言う)であり、非定常状態での見掛けの拡散係数とは本質的に異なる。この方法により見掛けの拡散係数を求めるには、定常状態での破過曲線を時間軸まで延長した時の時間軸切片より求めるTime-lag法によらなければならない。また、収着性であると考えられている陽イオンのCs及びSrが予想に反して非収着性のI及びClより大きな見掛けの拡散係数が得られたことについて不確定要因を挙げているにとどまっている。

緩衝材中の核種移行に関する課題について、ベントナイトへの

混合物の影響や酸化還元条件の影響を調べた研究にTorstenfelt et al. (1982a, 1982b) の論文がある。Torstenfelt et al.は、Na型ベントナイトMX80について、 $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ の見掛けの拡散係数を濃度プロファイル法により、ベントナイトの空气中乾燥密度 $2000\text{kg m}^{-3}$ について測定している。混合物の影響を調べるための研究としては、ベントナイトのみの場合、燐灰石、黄鉄鉱、かんらん石をそれぞれ1wt% 加えた場合についても測定している。また、酸化還元条件の影響を調べるために、金属Feをベントナイトへ0.5wt% 加えた場合についても測定している。その結果、ベントナイトのみの場合では、Tcが最も大きく、次いでSr、Csの順で小さい見掛けの拡散係数が測定されている。Amは、非常に拡散が遅く、測定されるには至っていない。Tcは、黄鉄鉱、かんらん石および金属Feを加えた系でも測定されているが、この内、金属Feを加えた場合では加えていない場合と比較して2オーダー小さい拡散係数が得られている。この考察として、Tcは、FeによりTc(VII)からTc(IV)へ還元されたことによるものとしている。Amは、実験期間の2ヶ月では、測定できる程拡散しなかった。この原因として、酢酸錯体あるいは水酸化物錯体を形成し、非常に遅い拡散になったものと考察している。この研究で測定されている見掛けの拡散係数は、核種のベントナイトへの収着および屈曲度に代表される拡散経路による遅延を含んだ結果としてあらわれているにもかかわらず、拡散経路による遅延については言及していない。また、Tcの遅延の原因を酸化状態の違いによるものとしているが、その収着機構については触れていない。Amについては、拡散が遅い原因として、錯体形成によるものと考察しているが、そのメカニズム及び収着については何も言及していない。

その後、Torstenfelt et al. (1982b) は、圧密ベントナイト中の核種の拡散および収着機構を調べる研究として、同種のベントナイトを用いて、空气中乾燥密度 $1900\sim 2000\text{kg m}^{-3}$ (含水比10%)の範囲で  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{233}\text{Pa}$ ,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ の見掛けの拡散係数を測定している。Uについては、 $\text{HCO}_3^-$ 、フミン酸、金属Fe及び $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ を添加した場合について

てもその影響を調べている。その結果、Cs及びSrの見掛けの拡散係数が最も大きく、アクチニド元素は小さい拡散係数が得られている。Cs及びSrは、バッチ法により測定された分配係数から見積った見掛けの拡散係数と比較して大きい値が得られており、元素の一部が速く拡散したものと考察している。また、アクチニド元素の拡散について、III価をとるAm及びIV価をとるThとPuは、小さい拡散係数となり、次いでV価をとるNp及びVI価とUが小さい拡散係数となるものと原子価数によって分類している。金属Feを添加した場合でのUの見掛けの拡散係数は、添加していない場合と比較して小さくなっている。この原因として、U(VI)からU(IV)へ還元されたことによるものと考察している。この研究では、様々な核種についての見掛けの拡散係数を求めている。しかしながら、化学的観点からの考察が乏しく、原子価数と拡散係数との関係についての議論にとどまっており、分配係数との関係やベントナイトの間隙構造などに起因する遅延については言及していない。

Nowak (1983) は、ベントナイトを主体とした埋め戻し材 (Backfill material) 中での<sup>137</sup>Cs, <sup>85</sup>Sr, <sup>99</sup>Tc, <sup>152</sup>Euの見掛けの拡散係数を、様々な密度について、海水を飽和させた系で測定している。測定された見掛けの拡散係数より分配係数を見積り、バッチ法により測定された分配係数と比較している。その結果、Cs, Sr, Tcについては、良く一致しており、見掛けの拡散係数から分配係数を推定する手法の妥当性を述べている。一方、Euについては、複雑な化学形態をとると考えられ、バッチ法から求められた値とは一致しておらず、必ずしも妥当でないとの結論に至っている。この研究では、見掛けの拡散係数と分配係数との関係から解析的に分配係数を導出している。しかしながら、見掛けの拡散係数から分配係数を導出する際に用いているベントナイトの屈曲度が、ベントナイトの密度が異なるにもかかわらず一律に  $\sqrt{2}$  と一定値を用いており、ベントナイト密度の変化に伴う屈曲度などの変化を全く考慮していない。また、ベントナイト中での各元素の化学的挙動については言及していない。

また、同年Muurinen et al. (1983) は、Na型ベントナイト

MX80について、ベントナイト密度 $2280\text{kg m}^{-3}$ に関して $^{60}\text{Co}$ 及び $^{137}\text{Cs}$ の見掛けの拡散係数を測定している。この研究では、両核種から放出される $\gamma$ 線を測定することによって拡散係数を得る技術的手法について述べている。しかしながら、両元素の拡散挙動については何も言及していない。

Torstenfelt et al. (1982a, 1982b) に引き続いて、Torstenfelt and Allard (1984) は、Na型ベントナイトMX80を用いて、ベントナイト密度 $2000\text{kg m}^{-3}$ におけるTc, I, U, Npの拡散に及ぼすベントナイトへの添加物の影響について報告している。酸化還元条件に鋭敏なTc, U, Npについては、ベントナイトに金属Feを加えた場合と加えない場合について調べており、Iについては、辰砂および黄銅鉱を加えた場合と加えない場合について見掛けの拡散係数を測定している。その結果、金属Feを加えた場合では、見掛けの拡散係数が小さくなる結果が得られている。この原因として、Tcは、Tc(VII)からTc(IV)、Uは、U(VI)からU(IV)、Npは、Np(V)からNp(IV)へ還元されたことを挙げている。また、Iは全ての条件で拡散係数に変化が認められておらず、 $\text{TcO}_4^-$ と比較して一桁以上低い拡散係数が得られている。この原因として、Iの酸化状態の一部がI<sup>-</sup>から $\text{IO}_3^-$ に変化し、可溶性のCa錯体を形成したものと考察している。この研究は、間隙水の酸化還元条件を変えることにより、酸化還元条件に鋭敏な元素の拡散挙動を調べたものと言える。しかしながら、実験そのものは大気下において行われたものである。従って、ベントナイト間隙水が還元された条件であるかどうかの確認はなされていない。また、Tc, U, Npの拡散が遅くなった原因として、金属Feへの収着あるいはベントナイトの屈曲度の変化も考えられる。しかしながら、これについては何も言及していない。

さらに、Torstenfelt and Allard (1986) は、 $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{125}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{233}\text{Pa}$ ,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ について、同じベントナイトを用いて、見掛けの拡散係数を密度 $2000\text{kg m}^{-3}$ の条件で測定した結果を報告している。この研究では、混合物の影響、酸化還元条件の影響、間隙水の炭酸イオン濃度および錯体生成の影響について調べている。混合物の影響を調べるための研究として、ベン

トナイトのみの場合、黄銅鉱、黄鉄鉱および辰砂をそれぞれ1wt%ベントナイトへ加えた場合の拡散係数を測定している。酸化還元条件の影響については、金属Feを0.5及び1.0wt%或いは $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(s)$ を1wt%加えた場合について行っている。炭酸イオン濃度の影響については、 $\text{HCO}_3^-$ を間隙水に600ppm加えた場合について、また、錯体生成の影響を調べるために、 $\text{PbO}$ ,  $\text{KMnO}_4$ をそれぞれ1.0wt%ベントナイトへ加えた場合について拡散実験を行っている。その結果、 $T_c$ については、ベントナイトのみの場合と比較して、金属Feを加えた場合で1オーダー小さい拡散係数が得られている。Iは、混合物、酸化還元条件および錯体生成の影響は認められなかつたが、全ての条件で、2つの濃度プロファイルが得られ、2つの拡散メカニズムを考えられると考察している。これについて、間隙水中で $\text{I}^-$ 及び $\text{HIO}$ 或いは $\text{IO}_3^-$ が形成され、ベントナイト中の間隙孔径の違いが影響を及ぼしているものと考察している。V価をとる $\text{Pa}$ と $\text{Np}$ 及びVI価をとるUは、 $10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ オーダーの見掛けの拡散係数と比較的速く、III価をとるAm及びIV価をとるThとPuは、 $10^{-15} \sim 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ オーダーの見掛けの拡散係数と遅い。金属Feを加えた場合のU及びNpの拡散係数は、加えていない場合と比べて小さくなつており、この原因として、UはU(VI)からU(IV)へ、また、NpはNp(V)からNp(IV)へ還元されたことによるものと考察している。この研究では、様々な条件についての拡散係数を求めている。しかしながら、化学的観点からの考察が乏しい。例えば、Cs及びSrは収着性核種にもかかわらず、ベントナイトに対して非収着性あるいは低収着性の $T_c$ よりも見掛けの拡散係数が大きかった原因については触れていない。また、アクチニド元素の拡散挙動については、原子価数と拡散係数との関係については言及しているものの、それらの遅延のメカニズムについては触れていない。論文中で、見掛けの拡散係数と分配係数から間隙水中の拡散係数を見積っているが、実測値との比較は行っておらず、妥当性が不明である。また、ベントナイトの間隙構造に起因する遅延についても言及していない。

次に、表面拡散について言及した論文にMuurinen et al. (1985a)のものがある。Muurinen et al.は、Na型ベントナイトMX80を圧

縮成型した圧密ベントナイト( $1740 \sim 2030 \text{ kg m}^{-3}$ )中のCs, Sr, Coの見掛けの拡散係数を間隙水組成をパラメーター(NaCl溶液濃度、地下水、EDTA+地下水)として測定している。また、バッチ法によりCs, Sr, Coの分配係数を測定しており、これらの結果に基づいて、実効拡散係数を見積っている。その結果、実効拡散係数は分配係数が増加するに従って大きくなると計算している。この原因として、ベントナイトに収着した核種がベントナイト表面を拡散する表面拡散が起こっているものと考察している。これらの計算結果を基に、間隙水中の拡散係数と表面拡散係数をパラメーターにフィッティングを行い、実効拡散係数と見掛けの拡散係数の両方を説明できる最適値を導出している。この計算において、間隙水としてNaCl濃度をパラメーターとした場合では、導出した間隙水中の拡散係数と表面拡散係数を用いて説明することができるものの、地下水およびEDTA+地下水を間隙水とした場合では、Coについて説明することができていない。この原因として、CoがEDTA-Co錯体を形成し、他のメカニズムが作用しているものと考察している。この研究では、実効拡散係数を導出するに当たり、間隙水中の拡散係数と表面拡散係数がフィッティングパラメーターとなっており、直接測定された値を用いて議論しているわけではないので、パラメーターの物理的意味が不明確である。また、モデルとして示されている収着した核種がベントナイト表面を拡散すると言う現象についての理論的背景に関しては何も言及しておらず、ベントナイトに対する収着性が弱く、イオン排除によって遅延されると考えられている陰イオン等については説明できない。

その後、Muurinen et al. (1985b) は、Cs及びSrについて同様な研究結果を報告している。Na型ベントナイトMX80と粉碎岩石を重量比1:9の割合に混合して圧縮成型した圧密ベントナイト中のCs及びSrの見掛けの拡散係数を測定している。また、バッチ法により収着実験を行い、分配係数を求めている。これらの結果より実効拡散係数を見積っている。その結果、実効拡散係数は、分配係数が増加するに従って大きくなると見積られることから、ベントナイトに吸着した核種がベントナイト表面を拡散する表面拡散の現象が起

こっているものと考察している。同様に、間隙水中の拡散係数と表面拡散係数をパラメーターにフィッティングを行い、実効拡散係数と見掛けの拡散係数の両方を説明できる最適値を導出している。この研究においても、間隙水中の拡散係数と表面拡散係数がフィッティングパラメーターであるため、直接測定された実効拡散係数を説明しているものではない。また、表面拡散現象についての理論的背景についても言及していない。

表面拡散についてより深く言及した論文にMuurinen et al. (1987) のものがある。Muurinen et al.は、Na型ベントナイトMX80を用いて、密度 $1750\text{kg m}^{-3}$ について透過拡散法により $^{134}\text{Cs}$ 及び $^{85}\text{Sr}$ の拡散係数および分配係数の測定を行っている。これより、実効拡散係数およびTime-lag法による解析から見掛けの拡散係数を求めている。また、ベントナイト中の核種の濃度分布を直接に測定することにより分配係数および見掛けの拡散係数を求めている。分配係数は、バッチ法によっても測定している。見掛けの拡散係数より導出した分配係数とバッチ法により求められた値を比較すると必ずしも一致を見ていないが、分配係数が大きくなるに従い、実効拡散係数も大きくなる傾向があることが実験的に示されている。この原因として、表面拡散が起こっているものと考察しており、表面拡散を仮定して表面拡散係数を導いている。この研究は、測定された実効拡散係数が自由水中の拡散係数(無限希釈溶液中の拡散係数とも言う)よりも大きいことから、表面拡散の可能性を示唆したものである。しかしながら、バッチ法により測定された分配係数と拡散実験から求められた値には差が認められる。また、表面拡散係数の解析の際にフィッティングパラメーターとして用いられた間隙水中の拡散係数の妥当性については何ら言及していない。実験データに基づけば、速い拡散現象が起こっている可能性が示唆されている。しかしながら、定量的でなく、理論的背景については言及していない。

また、これに関連した研究でベントナイト中のイオンの表面拡散およびイオン排除の効果について言及した論文にCheung and Gray (1989) のものがある。Cheung and Grayは、Avonleaベ

ントナイトを用いて、空气中乾燥密度 $1250$ 及び $1750\text{kg m}^{-3}$ について、透過拡散法による拡散実験を行い、実効拡散係数を取得している。陽イオンとして $\text{Cs}^+$ 、陰イオンとして $\text{I}^-$ と $\text{Cl}^-$ を用いており、イオンの電荷の違いが拡散係数に与える影響について調べている。その結果、 $\text{Cs}^+$ は、 $\text{I}^-$ 及び $\text{Cl}^-$ と比較して大きい実効拡散係数が得られている。これらの結果より、以下のように結論している。(1)ベントナイト表面および間隙水中での拡散は、ベントナイトの間隙構造に影響され、密度に依存する。(2)支配的な拡散経路は、拡散化学種の電荷およびベントナイト密度によって異なり、陰イオンの場合、支配的経路は間隙水であり、陽イオンの場合は密度が $1250\text{kg m}^{-3}$ の場合は、表面水であるのに対して、 $1750\text{kg m}^{-3}$ のような高密度の場合は、間隙水が支配的経路となる。(3)陽イオンは、粘土粒子表面に引き寄せられるが、固定されない。一方、陰イオンは、表面より強く排除され、間隙水中で拡散に寄与する間隙率は $<10^{-3}\sim 10^{-2}$ 程度である。さらに、表面拡散に寄与する表面水の割合および間隙水中の拡散係数と表面拡散係数についても言及している。この研究では、拡散するイオン電荷を変化させると共に、ベントナイト密度を変化させることにより電荷と実効拡散係数との関係および密度と実効拡散係数との関係を得ている。その結果、陽イオンは、陰イオンより大きい実効拡散係数が測定され、陽イオンが表面拡散により移動する可能性があることが示唆されている。しかしながら、Cheung and Grayの結論は、Muurinen et al. (1987) の結論と矛盾している。即ち、Cheung and Grayは、密度が高くなった場合の支配的経路は間隙水としているのに対し、Muurinen et al.は、ベントナイトに収着した核種が移動するとしている。また、Cheung and Grayは、表面拡散について理論的考察をしておらず、表面拡散とはどのような部分のイオンが移動することなのかについて言及していない。陰イオンの拡散については、イオン排除の効果および拡散に寄与する間隙率について考察しているが、イオン排除であることを説明するためには、中性分子のような相互作用のない核種の各密度の間隙水中の拡散係数および実効拡散係数が必要となる。しかしながら、どの条件でも同じ間隙水中の拡散係数が用いら

れている上、実効拡散係数については何も言及しておらず、イオン排除の理由を十分説明したとは言えない。また、ベントナイトの間隙構造について言及しているものの、定量的には何も述べていない。更に、表面拡散係数を解析する上で必要となる分配係数については何も言及していない。

ベントナイト中での核種の拡散係数に与えるpHの影響について実験的に研究した論文にChristiansen and Torstenfelt (1988) のものがある。Christiansen and Torstenfeltは、Ca型ベントナイト Sardinian bentonite(GEKO/QI)を $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液中でイオン交換させることによりNa型ベントナイトを調製し、これを用いて空気中乾燥密度 $1100\text{kg m}^{-3}$ の低密度条件において、Ni, Sr, I, Cs, Amの見掛けの拡散係数を測定している。この測定では、間隙水としてポルトランドセメントと接触した場合を想定しており、pH13.3に調整した模擬間隙水でベントナイトを飽和させ、拡散実験を行っている。この研究では、ベントナイトがセメントと接触している場合、間隙水のpHが高くなると予測されるため、高pH下での研究が行われている。しかしながら、ベントナイト密度は $1100\text{kg m}^{-3}$ と低く、圧密ベントナイトとして実際に使用される条件とは異なっている。また、高密度のベントナイト(MX80)と今回得られた結果を比較しているが、ベントナイト種が異なっている上、pHも8前後と異なっているので、単純に比較できるものではない。実験には、元々Ca型ベントナイトをイオン交換させることによりNa型に層間イオンを置換しているが、全て置換されることは限らず、置換された割合については調べていない。また、見掛けの拡散係数は、核種のベントナイトに対する収着および間隙構造に起因する遅延を含んでいる拡散係数であるが、これらについては何も言及していない。さらに、pH13.3に調整した模擬間隙水に浸漬させてpHを高めているが、拡散実験中及び実験後もモニタリングしておらず、ベントナイトの緩衝性によりpHが変化している可能性が考えられる。

ベントナイト中のPu(IV)の拡散についての実験的なモデルの研究を行った論文にSharma and Oscarson (1988) のものがある。Sharma and Oscarsonは、Pu(IV)について、pH8の模擬地下水で

飽和させたベントナイト中の見掛けの拡散係数を測定している。パラメーターとしてベントナイトにケイ砂を10, 25, 50wt%混合させて測定している。また、この見掛けの拡散係数をモデル化するために、非吸着性核種 $^{36}\text{Cl}^-$ の見掛けの拡散係数の測定およびベントナイトに対する吸着実験をベントナイトとケイ砂との混合割合をパラメーターに行っている。拡散実験からは、ベントナイトの屈曲率を得ており、吸着実験からは、分配係数のベントナイトとケイ砂の混合割合についての実験式を得ている。これらの結果より、Pu(IV)の見掛けの拡散係数を分配係数、ベントナイトの屈曲率、イオンの自由水中の拡散係数より推定し、実測値と比較している。その結果、両者は、比較的よく一致している。この研究では、吸着と拡散の複合現象の結果である見掛けの拡散係数を測定データが極めて少ないPuについて測定している。また、分配係数および屈曲率を別の実験により測定しており、見掛けの拡散係数を見積ると共に、実測値を説明している。しかしながら、屈曲率を測定するためのトレーサーとして非吸着性核種である陰イオンの $^{36}\text{Cl}^-$ を用いている。陰イオンは、圧密ベントナイト中ではベントナイト表面で静電的相互作用を起こすことが考えられ、イオン排除の効果が含まれる可能性があるものの、これについては考慮されていない。また、Pu(IV)の遅延メカニズムについて、コロイド生成、錯体生成あるいはフミン酸との相互作用を挙げているが、化学的考察が乏しい。見掛けの拡散係数を見積る際のパラメーターに自由水中の拡散係数が必要となるが、これについても原子価数のみの議論にとどまっており、化学的側面からの考察はなされていない。

圧縮ベントナイト中の核種移行遅延機構に関する理論的検討を行った研究に高橋と石博（1989）のものがある。高橋と石博は、 $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ のベントナイト(クニピアF)に対する吸着機構の内、 $\text{Na}^+$ 及び $\text{Sr}^{2+}$ について、静電的吸着に基づいて分配係数を電気二重層理論を用いて評価している。 $\text{Cs}^+$ については、粘土粒子表面で静電的に濃縮された濃度に対して吸着平衡を評価している。また、圧密ベントナイト中の核種移行評価モデルについても理論的検討を行っており、 $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{TcO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ について、特異吸

着、ベントナイト中の粒子間平均濃度、拡散流路に関する形状因子、層間の電場に起因する電粘性効果を考慮し、見掛けの拡散係数を求め、実測値と比較している。その結果、実測値と2倍以内で一致している。この研究では、ベントナイト中の見掛けの拡散係数に関して、吸着を含めて拡散の理論的説明を試みたものであり、これらのイオンについては比較的よく説明されていると思われる。しかしながら、ここで取扱われている収着モデルは、静電的に収着しているもの及び固定現象に代表される特異吸着であり、イオン交換などについては考慮されていない。また、陰イオンの収着について、核種移行評価モデルでは、見掛けの拡散係数と自由水中の拡散係数との比を求め、実測値と比較しているが、粘土体積分率が0の場合、この比は理論的には1となるはずであるが、かならずしもそうなっていない。

ベントナイト密度および間隙水のイオン強度と拡散係数との関係について言及した論文にMuurinen et al. (1989) のものがある。Muurinen et al.は、Na型ベントナイトMX80について、密度を600～2100kg m<sup>-3</sup>と変化させ、透過拡散法によりU及びClの見掛けの拡散係数および実効拡散係数を測定している。また、イオン強度の影響を調べるために、ClについてはNaCl濃度をパラメーターに拡散実験を行っている。さらに、バッチ法により収着実験を行い、分配係数を取得している。その結果、両元素とも見掛けの拡散係数および実効拡散係数はベントナイト密度の増加に伴って減少している。この原因としてイオン排除の可能性を挙げている。また、バッチ法による収着実験の結果より両元素ともベントナイトに対して収着が認められていないことを報告している。イオン強度の影響では、イオン強度が増加するに伴い両拡散係数とも大きくなることが認められている。この研究では、密度およびイオン強度をパラメーターとして体系的に陰イオンの移行挙動について調べており、陰イオンが強く密度に影響されるのはイオン排除の効果であるとしている。しかしながら、密度が変化すれば、間隙率や間隙構造も変化すると考えられるが、これについては言及していない。陰イオンの拡散について、イオン排除によりベントナイト中で遅延されているものと考え

察しているが、イオン排除であることを説明するためには、中性分子のような相互作用のない核種の間隙水中の拡散係数および実効拡散係数が必要となる。しかしながら、これについては何も述べていない。ベントナイト間隙水中でU及びClは両者とも陰イオンと考えられるが、その化学種などの化学的観点からの挙動の違いについては触れておらず、従って、両元素の実効拡散係数の違いについては説明していない。また、ベントナイト中での拡散係数は、間隙中のNaCl濃度が増加するに従い大きくなることが認められているが、この原因については言及していない。

ベントナイト中での $\text{UO}_2$ 使用済燃料ペレットからの核種の浸出拡散複合実験について報告した論文にAlbinsson et al. (1990) のものがある。Albinsson et al.は、ベントナイト密度 $2000\text{ kg m}^{-3}$ (空气中乾燥、含水比10%)、温度 $20^\circ\text{C}$ の条件において、燃料ペレットからベントナイトへ浸出した核種の濃度分布を調べることによりCs, Tc, Pu, Am, Cm, Coの見掛けの拡散係数を測定している。この研究は、実際の使用済燃料からの核種の放出と拡散について取り扱っており、貴重なデータである。しかしながら、移行メカニズムの把握の観点からは浸出・拡散の複合的な取り扱いがなされなければならない。即ち、ペレットからの核種の浸出およびベントナイト中の拡散を同時に取り扱う必要がある。しかしながら、見掛けの拡散係数の解析ではこのことは考慮されていない。拡散係数の解析の際に採用されている解は、薄膜拡散源の場合での解であり、このような浸出と拡散の複合現象を取り扱う条件で用いることは適切とは言い難い。また、各元素についての化学的観点からの考察が乏しく、ほとんど議論されていない。論文中で、Puの見掛けの拡散係数が記述されているものの、実際には検出下限値以下であり、測定できていないのが実情である。

我が国において、ベントナイト中のPuの拡散について実験的に取り扱った論文にIdemitsu et al. (1990) のものがある。Idemitsu et al.は、月布鉱山産Na型ベントナイトを水簸精製し、モンモリロナイト含有率を99wt%以上に精製したもの(クニピアF:市販品)及び未処理のもの、黒石産Na型ベントナイト、月布鉱山産

Na型ベントナイトを水簸精製したもの(クニピアF)をH型に置き換えたベントナイトを用いて、乾燥密度1200～1800kg m<sup>-3</sup>、ケイ砂を無添加および15～70wt%添加した場合でのPuの見掛けの拡散係数を測定している。さらに、H型ベントナイトについては、磁鉄鉱を0.5及び1wt%ベントナイトへ添加した場合についても測定している。その結果として、(1)ベントナイト密度の増加に伴い見掛けの拡散係数は減少傾向にある。(2)H型および黒石産Na型ベントナイト中の見掛けの拡散係数は10<sup>-13</sup>～10<sup>-12</sup>m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>と測定されている。(3)H型ベントナイトでは、ケイ砂および磁鉄鉱の添加の影響は見られない。(4)月布鉱山産精製および未処理のNa型ベントナイトについては、拡散係数を実測できず、<10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>であることが主に報告されている。このことより、月布鉱山産Na型ベントナイト中のPuの拡散係数は非常に小さいことが予想されるが、具体的なデータは得られていない。

同じく、精製されたNa型ベントナイト(クニピアF)中での核種の拡散について取り扱っている論文にMiyahara et al. (1991) のものがある。Miyahara et al.は、ベントナイト中のHTO及び<sup>137</sup>Csの見掛けの拡散係数を乾燥密度200～2000kg m<sup>-3</sup>の範囲で測定している。また、バッチ法により収着実験を行っている。その結果として、各密度に対する見掛けの拡散係数およびベントナイトに対する分配係数を取得している。その結果、HTOはベントナイトに収着しないという結果が得られている。HTOの見掛けの拡散係数を間隙水中の拡散係数として分配係数(見掛けの分配係数)を求め、バッチ法により得られた値と比較している。その結果、見掛けの分配係数の方が小さい値となり、その原因として、間隙水のイオン強度がバッチ実験と比較して高いためであるとしている。この研究は、バッチ法により測定された分配係数の圧密ベントナイト中への適用可能性について検討したものと言える。Csは、イオン交換性の元素と言われており、間隙水中でイオン交換性のNa<sup>+</sup>やCa<sup>2+</sup>イオン等が増加することによって競合し、分配係数が小さくなることが予想される。しかしながら、化学的観点からの考察はほとんどなされていない。見掛けの拡散係数は、収着および屈曲度に代表される間隙構造

因子による遅延の複合現象であるが、これらのメカニズムについては言及していない。

ベントナイトに石英を混合させた系での核種の拡散に関する研究を行ったものにAlbinsson and Engkvist (1991) の論文がある。Albinsson and Engkvistは、Na型ベントナイトMX80に90wt%の石英を混合させた場合の影響について調べるため、乾燥密度 $2000\text{kg m}^{-3}$ の条件で $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ の見掛けの拡散係数を測定している。この結果として、石英混合ベントナイトの方が大きい拡散係数が得られている。また、 $\text{Tc}$ は、大気下条件では非収着性の元素であることから、この元素の自由水中の拡散係数をイオン半径より求め、ベントナイトの屈曲率を見積っている。この研究においても、拡散係数より分配係数を見積っており、バッチ実験より測定された値と比較している。その結果、両者には食い違いが認められている。この原因をトレーサー元素の濃度の違いとしている。この研究は、石英がベントナイトに混合された場合の核種の遅延に与える影響について検討したものである。この研究では、間隙水としてpH8程度の人工地下水が使用されており、間隙水中での各元素の化学種もこの条件で推定されている。しかしながら、実験中は無調整であり、ベントナイトに含浸した地下水は緩衝作用を受けて化学組成およびpHなどは変化することが考えられ、間隙水中での化学種も変化することが考えられるが、このことに関しては言及していない。また、 $\text{Tc}$ を非収着性核種として屈曲率および分配係数を見積っているが、 $\text{Tc}$ は、大気下の水溶液中では $\text{TcO}_4^-$ の化学形態をとる。従って、一般に負に帯電しているベントナイト表面とは反発を起こし、イオン排除により遅延されている可能性があり、相互作用が無い元素として適当とは言い難い。各イオンの自由水中の拡散係数をイオン半径より見積っているが、結晶イオン半径を用いており、本来ならば、水和したイオン半径を用いるべきである。分配係数の比較においては、見掛けの拡散係数からの値とバッチ実験から得られた値を比較しており、両者には違いが認められている。元来、遅延の効果を含んでいる可能性のある $\text{Tc}$ の拡散係数に基づいて見積っているので当然であると言えるが、こ

の原因をトレーサー元素濃度の違いとしている。しかしながら、濃度と分配係数との関係については言及していない。また、論文中で、Puの拡散係数については検出下限値以下であり、具体的データとして得られておらず、 $<10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ という記述にとどまっている。

ベントナイト中の核種の見掛けの拡散係数について、温度の影響を調べた報告に塚本ら（1989）、高野ら（1994）、藤島ら（1995）及び小崎ら（1995, 1996; Kozaki et al., 1996）のものがある。塚本らは、Na型ベントナイト中の $^{137}\text{Cs}$ の見掛けの拡散係数を20～70°Cと温度をパラメーターにベントナイト乾燥密度 $1000\text{kg m}^{-3}$ について測定している。その結果より拡散の活性化工エネルギーを求めており、この値が $\text{Cs}^+$ イオンの自由水中の拡散係数の活性化工エネルギーとほぼ同じであったことを報告している。また、高野らは、モンモリロナイト含有率を99wt%以上に精製したNa型ベントナイト(クニピアF)中のHTOの見掛けの拡散係数を25～50°Cと温度をパラメーターに密度 $1200, 1400, 1600, 1800\text{kg m}^{-3}$ についてそれぞれ測定している。同様に、拡散の活性化工エネルギーを求めており、水の自己拡散係数とほぼ同じであったことを報告している。次いで、藤島ら及び小崎ら（1995）が同種類のベントナイトの不純物分のCa型をNa型に置換した試料を用いて、密度1000, 1200, 1400, 1800kg m<sup>-3</sup>について $^{22}\text{Na}$ の見掛けの拡散係数を温度をパラメーターに測定し、拡散の活性化工エネルギーを取得している。その結果、活性化工エネルギーは、ベントナイト密度の増加に伴い上昇傾向にあることが認められた。その考察として、 $\text{Na}^+$ イオンはモンモリロナイト中を自由水中とは異なった移行過程で拡散している可能性を指摘している。その後、小崎ら（1996; Kozaki et al., 1996）は、 $\text{Cs}^+$ イオンについてもベントナイト密度 $1000\sim 1800\text{kg m}^{-3}$ の範囲で5～50°Cの温度条件について見掛けの拡散係数を測定し、拡散の活性化工エネルギーを取得している。その結果、 $\text{Na}^+$ イオンと同様に活性化工エネルギーは、ベントナイトの密度の増加に伴い上昇した。小崎らは、同時にX線回折によるNa型モンモリロナイトの底面間隔も測定しており、Csの拡散機構を間隙水と言うよりは、モンモリロナイト表面あるいはモンモリロナイト層間を移行してい

ると考察している。これらの研究は、ベントナイト中での核種の拡散の活性化エネルギーからベントナイトの間隙水の状態や拡散経路を間接的に調べようとしたものであり、少ない研究例と言う観点から貴重なデータと言える。高野らは、拡散の活性化エネルギーからは間隙水の自由水の部分の拡散が支配的であると結論付けている。一方、藤島ら及び小崎ら（1995, 1996; Kozaki et al., 1996）は、間隙水の部分とは異なった移行過程であると考察している。

以上が、ベントナイト中での核種の拡散に関する主な記述である。

次に、岩石中での核種の拡散に関する既往の研究をまとめると以下のようになる。

Skagius and Neretnieks (1982) は、花崗岩中のCs及びSrの移行挙動について報告している。Skagius and Neretnieksは、Cs及びSrをトレーサーとして、花崗岩岩石コア中への濃度プロファイル法による拡散実験を行い、Freundlich型吸着モデルに基づいた解析および実効拡散係数をフィッティングにより求めている。また、非吸着性核種(トレーサー)としてI, HTO, Cr-EDTA, ウラニン(sodium fluorescein:  $C_{20}H_{19}Na_2O_5$ )を用いた透過拡散法による拡散実験を行い、実効拡散係数を取得している。さらに、岩石コアを1M-NaClで飽和させ、電気抵抗を測定し(電気伝導度法)、形状因子(フォーメーションファクターとも言う)を求めている。その結果として、非吸着性核種の実効拡散係数より求めた形状因子と電気抵抗測定により求めた形状因子とはよく一致したが、Cs及びSrについては、拡散係数から求めた方が10倍程度大きい値が得られたと報告している。この原因として、表面拡散が寄与しているものと考察している。しかしながら、Cs及びSrについては、非吸着性核種と同様に透過拡散法により得られた形状因子ではなく、間接的にフィッティングにより得られたものであり、単純に比較することはできない。また、非吸着性核種を用いた拡散実験で、I<sup>-</sup>は間隙水中でI<sup>-</sup>を形成し、HTOは中性分子として移行すると考えられる。従って、陽イオンとして存在すると考えられるCs及びSrが岩石表面との相互作用により表面拡散するとするならば、I<sup>-</sup>はイオン排除の効果が起こるものと予想される。

花崗岩中の核種移行に与える因子の影響について、I及びTcを例に言及している論文にBradbury et al. (1982) のものがある。Bradbury et al.は、I及びTcをトレーサーとして花崗岩中の実効拡散係数、収着容量、形状因子を透過拡散法により測定している。その結果として、両元素について非常に小さい分配係数が見積られている。また、岩石の形状因子は $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 程度で、間隙率を考慮してもむしろ岩石の間隙構造に強く依存するとしている。さらに、間隙を拡散に寄与する移行間隙と連結していない死間隙(dead-end pore)とに分類し、移行挙動を考察している。即ち、非定常状態で岩石中で核種が遅延される原因の1つを死間隙として考察している。しかしながら、この研究では、非収着性核種で陰イオンを形成するI及びTcを用いていることから、岩石表面で静電的相互作用を起こし、イオン排除の影響が考えられるが、これについては言及していない。また、岩石の間隙率を測定しておらず、間隙を分類して考察する材料としては十分でない。

我が国において、放射性廃棄物に関する課題として初めて岩石中の核種移行に関して実験的に研究した報告に小坂ら (1984) のものがある。この研究では、凝灰岩中のU(VI)の非定常拡散に関する実験を行っており、Fickの第2法則に基づいて見掛けの拡散係数を求めている。その結果、見掛けの拡散係数として $5 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ を得ている。また、バッチ法により測定された分配係数と比較し、移行挙動について考察している。この研究は、多孔質媒体に分類される凝灰岩について行ったものであり、測定手法およびデータの観点から貴重な研究である。しかしながら、Uは大気条件下ではpH及び炭酸濃度などに影響され、化学形態が変化すると考えられるが、これについては言及していない。

小坂ら (1984) の研究に引き続いだ、岩石中の核種の非定常拡散について取り扱っている研究に塚本と大江 (1988) のものがある。塚本と大江は、濃度プロファイル法により花崗岩中のCsの細孔拡散について調べており、温度70°Cにおいて拡散実験を行い、見掛けの拡散係数(論文中では細孔拡散係数と記述されている)を測定している。その結果、見掛けの拡散係数として $8.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ の値が

得られている。花崗岩のような硬い岩石に対して直接的に見掛けの拡散係数を測定している研究例は極めて少なく、貴重なデータと言える。この研究では、解析の際に収着の効果についてはFreundlichの式を用いており、最適な濃度プロファイルとなるようにフィッティングしている。しかしながら、個々のCsの濃度に対して分配係数が求められているわけではなく、フィッティングのみにとどまっている。

次いで、花崗岩中の拡散に関して数少ない非定常問題を取り扱った報告に村山ら（1991）及び浅尾ら（1992, 1993）のものがある。村山ら及び浅尾らは、茨城県稻田産の花崗岩を用いて30℃、大気下においてUの濃度プロファイル法による拡散実験を行っている。また、浅尾ら（1993）は、拡散実験をpH2～7に調整した溶液条件で行っている。さらに、浅尾ら（1992, 1993）は、拡散実験終了後、試料の深さ方向に研磨した表面に $\alpha$ -オートラジオグラフィーを用いて鉱物別のUの分布状態を調べている。拡散実験では、実験終了後、0.1mm毎に岩石を深さ方向に研磨し、試料表面の $\alpha$ 線ピークを測定することによりUの深さ方向の濃度分布を求めている。これに粒界拡散モデルを適用し、亀裂中の見掛けの拡散係数および岩石母体(微小亀裂)中の見掛けの拡散係数を求めている。その結果、亀裂中の見掛けの拡散係数は $10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 程度、岩石母体中の見掛けの拡散係数は $10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度であったことを報告している。一方、Uの分布状態については、花崗岩の構成鉱物の1つである黒雲母付近に集中しており、単位体積当たりの収着量は黒雲母が最も多いことを報告している。これらの結果に基づいて亀裂中および岩石母体中の見掛けの拡散係数を説明している。亀裂中の見掛けの拡散係数に対しては花崗岩全体の分配係数を用いており、岩石母体中の見掛けの拡散係数に対しては黒雲母に対する分配係数を用いて見掛けの拡散係数を求め、実測値と比較し概ね一致している。ここで行なわれている研究は余り例がなく、貴重なデータと言える。解析モデルとして用いている粒界拡散モデルは、亀裂と微小間隙の混合モデルであり、亀裂は拡散方向へ一次元的に連続しており、微小間隙は同方向と亀裂より鉛直方向の2方向を考えている。しかし

ながら、このモデルでは、岩石が異方的になってしまい、現実の物質移動経路を反映していない点が見受けられる。また、各見掛けの拡散係数の予測の際に用いた分配係数に関して、亀裂中の見掛けの拡散係数については岩石全体に対する分配係数を用い、岩石母体中での拡散係数については黒雲母に対する分配係数を用いており、異なる分配係数を用いる理由が明らかでない。

Skagius and Neretnieks (1985a) は、花崗岩中の核種の実効拡散係数と間隙率との関係について報告している。Skagius and Neretnieksは、非吸着性核種としてI<sup>-</sup>, ウラニン, Cr-EDTAを用いて透過拡散法により実効拡散係数を測定している。また、水中飽和法および浸出法により間隙率を求めている。測定された実効拡散係数と間隙率との関係を調べた結果、必ずしも間隙率が大きい方が大きな実効拡散係数が測定されたわけではなく、実効拡散係数は移行間隙に依存するとしている。この研究は、間隙率として存在するものが全て移行経路になるとは限らないことを実験的に示している例と言える。しかしながら、詳細にデータを調査すると水中飽和法および浸出法により測定された間隙率によって移行挙動を説明できている例が大部分を占めていることに気付く。また、説明できていないものについても大きな差が見られないことに気付く。従って、バラツキの範囲に入る可能性も考えられる。また、IとCr-EDTAでは自由水中の拡散係数が約4倍異なるのに対し、両者の実効拡散係数には一桁以上の差が認められるが、これについては何ら説明がなされていない。さらに、岩石の間隙構造と核種移行との関係についても言及しておらず、形状因子の記述にとどまっている。

さらに、Skagius and Neretnieks (1985b) は、花崗岩中の実効拡散係数と圧力との関係を調べている。Skagius and Neretnieksは、Iについて、透過拡散法により花崗岩中の実効拡散係数を圧力をパラメーターに測定している。また、岩石を1M-NaClで飽和させ、両端の電気抵抗を測定することにより岩石の形状因子を求めている。これについても圧力をパラメーターに行っている。その結果、圧力を350bar程度まで上げた場合の実効拡散係数は、大気圧と比較して小さいものとなったことを報告している。

また、電気抵抗測定による形状因子の測定に関しては、圧力を上げるに従い形状因子が小さくなる傾向を示している。この原因として、側圧がかかることにより間隙の断面積が減少し、屈曲度および収れん度が増加することによるものと考察している。この研究は、実際の地下で地圧がかかった場合を想定した貴重な研究であり、他に類例がない。しかしながら、陰イオンの代表元素の1つであるI以外については行っておらず、陽イオンについては調べていない。また、側圧が上昇すると拡散係数が小さくなる原因として、間隙率の減少および屈曲度の変化が挙げられている。しかしながら、側圧の変化により屈曲度が変化するという点は理解し難い。

花崗岩中の核種の拡散について、岩石の間隙の連続性に着目した研究例に梅木ら（1986）のものがある。梅木らは、非収着性核種としてHTO及びIを用いて花崗岩中の実効拡散係数を0.7～7mmの厚さの試料について測定し、自由水中の拡散係数との比から形状因子を求めている。また、形状因子については、岩石を電解質溶液(5%NaCl)で飽和させ、試料の両端の電気抵抗を測定することによっても求めている。さらに、岩石試料をCsを含んだ溶液中に沈め、岩石の単位重量当たりのCsの収着量を岩石の厚さをパラメーターとして調べた。その結果、収着実験では、岩石試料の厚さが増加するに従い収着量は減少する傾向が認められている。また、形状因子は、岩石の厚さが増加するに従い減少する傾向を示している。これらの結果より、岩石の厚さに対して有効な拡散間隙が一定の割合で減少すると考察しており、Csの収着実験における岩石の単位重量当たりの収着量の岩石厚さ依存性よりその半価層を0.55mmと見積っている。この研究は、間隙の連続性についての研究であり、連結した間隙の寸法効果について調べているものである。この実験結果について、形状因子は厚さ5mm程度でほぼ一定になっている。つまり、5mm程度の厚さがあれば形状因子はほぼ一定になることを示している。しかしながら、この研究では、直接に間隙率の厚さ依存性については調べていない。

我が国の代表的な火成岩および堆積岩の1つである花崗岩および凝灰岩中の核種の実効拡散係数と間隙率との関係について言及し

ている論文に喜多ら（1989）のものがある。喜多らは、非収着性のIをトレーサーとして透過拡散法により実効拡散係数を測定している。また、岩石の間隙率を水中飽和法により測定している。その結果、実効拡散係数と間隙率との関係では、間隙率の増加に伴い実効拡散係数も増加している。この結果より収着容量を見積っており、花崗岩は核種をとどめておく貯留間隙(Storage pore)が多く、凝灰岩はほとんどの間隙が通り道となると考察している。この研究では、間隙率と実効拡散係数との関係のみを示しており、岩種が異なれば岩石の屈曲度も異なることが考えられるが、これについては言及していない。

熊田ら（1990）は、花崗岩中での核種の定常拡散に関する研究を行っており、花崗岩中での $^{237}\text{Np}$ 及びウラニンの実効拡散係数を透過拡散法により測定すると共に、水中飽和法により間隙率を求めている。ここで、ウラニンは、ベンゼン環を含む芳香族系炭化水素の仲間であり、Hの一部がNaで置換されており、中性の非収着性トレーサーとして用いられている。また、岩石中でのNpの分布状態を調べるために $\alpha$ -オートラジオグラフィーを用いた測定を行っている。その結果、Npの方がウラニンよりも約5倍大きな拡散係数となっている。この原因として、ウラニンとNpのイオン半径の違いにより移行間隙が制限されたためと考察している。また、 $\alpha$ -オートラジオグラフィーの結果よりNpは花崗岩中の黒雲母付近に濃集していることが観察され、黒雲母がNpを保持していると考察している。しかしながら、黒雲母は層状の鉱物の集合体であり、層状鉱物間の間隙にNpが存在するとすれば、見掛け上黒雲母周辺が濃集しているように観察され、必ずしも保持されているとは言えない。ウラニンとNpの実効拡散係数に差が見られた原因についてイオン半径の違いとしているが、イオン半径が異なれば、イオンの自由水中の拡散係数も異なり、実効拡散係数が変化することが考えられ、必ずしも移行間隙が制限されたためとは言えない。因みに、論文中で見積っているイオン半径を用いた場合、イオンの自由水中の拡散係数がStokesの式で計算されるとするならば、Npの方がウラニンの約5倍大きく見積ることができるので、実効拡散係数が5倍異なる説明が

矛盾なくできる。

喜多ら（1989）、熊田ら（1990）に関連した研究の内、花崗岩中の核種の拡散問題に関して、表面拡散に言及している報告に山口ら（1992）のものがある。山口らは、稲田産花崗岩を用いてSrの透過拡散法による拡散実験を行っている。拡散実験では、pHを4に調整した0.1M-KIを間隙水にした場合と脱イオン水を間隙水にした場合について行っており、実効拡散係数および収着容量を求めている。その結果、脱イオン水と0.1M-KIを比較した場合、脱イオン水の方が実効拡散係数も収着容量も大きな値が得られている。この原因として、収着したイオンが岩石表面上を拡散する表面拡散により脱イオン水の場合での実効拡散係数が大きくなつたものと考察しており、間隙水中の拡散と表面拡散の2つの拡散係数(間隙水中の拡散係数および表面拡散係数)の項により実効拡散係数を表現し、表面拡散係数を見積っている。しかしながら、ここで取り扱っている2つの拡散機構を考慮した式には理論的裏付けがなく、実効拡散係数を説明するための取り扱いは、2つのパラメーターをフィッティングさせているに過ぎず、汎用性については疑問が残る。また、間隙水のイオン強度をパラメーターにした収着実験等は行われておらず、収着に関する根拠としては十分とは言えない。拡散実験について、0.1M-KIを用いた時はpHを4に調整しているが、脱イオン水と花崗岩を接触させた場合、pHは上昇し、異なつたpH領域となる可能性がある。この場合、Srは、低pH領域では $\text{Sr}^{2+}$ が支配的となるが、pHが上昇するに従い硫化化合物あるいは炭酸化合物を形成し、支配化学種が変化することが考えられる。

次いで、山口ら（1993）は、同岩種を用いた $\text{UO}_2^{2+}$ イオンについての同様の拡散実験結果について報告している。Srと同様に0.1M-KI(pH=4)を間隙水としており、実効拡散係数、見掛けの拡散係数、収着容量を取得すると共に、熊田ら（1990）が同岩種を用いて報告した実効拡散係数の内、構造の類似している $\text{NpO}_2^{+}$ イオンと比較している。その結果、 $\text{NpO}_2^{+}$ イオンの方が $\text{UO}_2^{2+}$ イオンと比較して約1桁程度大きい結果となつており、ウラニンと同程度であったとしている。その原因として、両者の水和状態の違いを指摘

しており、 $\text{UO}_2^{2+}$ イオンは、かなり水和した状態であったものと考察している。水和状態が異なる場合、水和半径が異なってくるので、Stokesの式により自由水中の拡散係数を見積った場合、イオン半径の大きい方が小さい自由水中の拡散係数となることから $\text{UO}_2^{2+}$ イオンの方が小さい実効拡散係数であることが予想される。しかしながら、 $\text{UO}_2^{2+}$ イオンについては、自由水中の拡散係数の測定値があり、この測定値を基準として $\text{NpO}_2^+$ イオンの拡散挙動を解釈した場合、 $\text{NpO}_2^+$ イオンの自由水中の拡散係数は並外れて大きいものでなければならなくなり、水和状態のみの考察だけでは矛盾が生じる。

西山ら（1990）は、岩石中での核種の拡散と間隙との関係について論じている。彼らは、花崗岩および凝灰岩を含む様々な岩種について、 $\text{T}^-$ イオンを用いて透過拡散法による拡散実験を行っている。また、水中飽和法および水銀圧入法により間隙率および間隙孔径分布(細孔径分布)を測定している。その結果、実効拡散係数と間隙率との間には一定の関係が認められ、間隙率の増加と共に拡散係数も大きくなる傾向があることを示している。彼らは、水銀圧入法によって得られた間隙孔径に基づいて拡散経路の観点から間隙を主に2タイプに分類しており、それぞれのタイプについて実効拡散係数と間隙率の関係の回帰式を得ている。また、間隙孔径の測定結果の解釈について、岩石の間隙を大きさにより4つに分類しており、間隙孔径が50nm以下のものはStorage poreとなり、拡散に寄与しないとしている。この仮定に基づいて、花崗岩および凝灰岩の間隙は全て移行間隙であるとしている。しかしながら、この結果は、同じ条件で行っている喜多ら（1989）の花崗岩はStorage poreが多いとの見解とは矛盾している。実効拡散係数と間隙率の関係について、全ての岩種に対して必ずしも同じ回帰式にのらない原因として、間隙孔径を分類することによりStorage poreの存在を示唆している。しかしながら、岩種によって鉱物の粒径や間隙構造が異なり、屈曲度も岩種によって異なる可能性があるが、これについては触れていない。

Park et al. (1991) は、花崗岩中での核種の拡散に関する研究を

行っており、花崗岩中でのHTO, Cs, ウラニンの実効拡散係数を透過拡散法により測定している。また、分配係数および岩石の屈曲率を考慮した非定常モデルによっても実効拡散係数を決定している。しかしながら、モデルによって求められた実効拡散係数は、実測値とは必ずしも一致しておらず、フィッティングに終わっている。また、同じ岩石を用いているにもかかわらず、フィッティングにより解析しているので屈曲率が変化しており、その原因については言及していない。

Kumpulainen et al. (1991) は、花崗岩中での核種の拡散間隙率について調べている。彼らは、花崗岩中での $^{36}\text{Cl}$ の見掛けの拡散係数および実効拡散係数を間隙水のNaCl濃度をパラメーターに測定すると共に、岩石の形状因子を電気抵抗率測定に基づいて決定し、実効拡散係数を算出している。また、間隙率を水中飽和法および $^{36}\text{Cl}$ の実効拡散係数と見掛けの拡散係数の比より求めている。その結果、見掛けの拡散係数は、NaCl濃度に無関係であるのに対して、実効拡散係数は、NaCl濃度の高い方が大きい値が得られている。拡散間隙率についても同様に、NaCl濃度が高い方が大きい値が得られており、NaCl濃度が高い方は、水中飽和法によって測定された間隙率に近い。この原因として、間隙水のイオン強度の増加による間隙構造の変化および鉱物表面の二重層の厚さの減少により実効拡散係数が変化したものと考察している。しかしながら、岩石の間隙構造は、イオン強度によって変化する性質のものではなく、実効拡散係数の変化の原因としては適当とは言えない。NaCl濃度の変化が二重層の厚さの変化に影響を与えることは理解されるが、定性的記述にとどまっている。また、花崗岩について、イオン強度が拡散間隙率に大きく影響するとすれば、花崗岩の間隙は全て移行間隙とする西山ら (1990) の見解とは矛盾することになる。これを定量的に解釈するためには、岩石の細孔径分布の測定およびHTO等の非吸着性でかつ岩石表面との相互作用の無いトレーサーを用いた拡散実験データなどが必要とされるが、これについては触れていない。

以上、従来の研究を考察した結果、次の点が明らかとなった。先ずベントナイト中の核種の拡散に関して、非定常状態における

Na型ベントナイト中の核種拡散の基本的メカニズムは明らかにされている。即ち、収着性および非収着性核種を比較した場合、一般的には非収着性核種の方が大きな見掛けの拡散係数が測定されており、バッチ法による収着実験の結果と定性的には一致している。見掛けの拡散係数について、Th, Am, Pa, U, Np, Pu, Cmなどの主要なアクチニド元素およびCs, Sr, Tc, Ni, Co, Iなどの核分裂生成物について測定されており、核分裂生成物と比較して、アクチニド元素の方が遅延され、小さい拡散係数が得られている。拡散に及ぼすベントナイトへの添加物の影響は、金属Feを加えることにより酸化還元条件に鋭敏な元素の内、Tc, U, Npなどが影響を受けて拡散係数が小さくなることが実験的に示されている。拡散に及ぼす間隙水の影響については、NaClを用いて行った研究よりイオン強度が増加することにより、Cs, Sr, Co, U, Clなどの見掛けの拡散係数が大きくなることが指摘されている。拡散に及ぼす温度の影響については、温度上昇と共に見掛けの拡散係数も増加することがHTO, Na, Csなどを用いた実験により示されている。非定常状態における核種の拡散は、核種のベントナイトに対する収着およびベントナイトとの物理的化学的相互作用を含む複合的現象であり、核種のベントナイトに対する収着は、間隙水組成とその濃度、pH、Eh、温度、ベントナイトの種類などに影響される。また、核種の拡散は、核種のベントナイトに対する収着性、イオンの自由水中の拡散係数、ベントナイト密度、屈曲度、屈曲率、拡散化学種、間隙水組成およびその濃度、pH、Eh、温度、ベントナイトの種類などの影響を受ける。この中で、拡散に及ぼす物理的要因と考えられるベントナイト密度および屈曲度、屈曲率の影響については体系的研究が行われておらず、明らかになっていない。また、化学的要因と考えられる拡散化学種、間隙水組成およびその濃度、pH、Eh、温度などの影響については、個々のパラメーターに対する影響について調べられてはあるものの、十分とは言えない。これらの物理的要因および化学的要因を考慮し、ベントナイト中の拡散を定量的に予測するためのモデルに関する研究はほとんど行われていない。また、拡散係数のデータに関する研究でもTh, Am, Pa, U, Np, Pu, Cmなどの主要なアクチニド

元素やCs, Sr, Tc, Ni, Coなどの核分裂生成物に限られ、余り多くのデータが系統的に取得されているとは言い難い。特に、我が国において検討対象として挙げられているベントナイトについてはほとんど取得されていない。酸化還元条件に鋭敏な元素は、還元されることによって拡散メカニズムが変化する可能性があるので、雰囲気を制御した系で行うことが必要とされる。しかしながら、Tc, U, Npなどについて金属Fe粉をベントナイトへ加えた研究は行われているものの、雰囲気制御下、特に還元条件下での研究は行われていない。拡散に及ぼす温度の影響に関する研究については、HTO, Na, Csなど若干のデータが取得されてはいるものの、余り多くの研究が行われているとは言えない。

ベントナイト中における定常状態での核種の拡散についての研究では、透過拡散法に代表される拡散実験が行なわれており、U, Cs, Sr, I, Clなどについての幾つかのデータは取得されてはいるものの、非定常に関する研究と比較すると極めて少なく、我が国においては未だ研究されていない。定常状態における拡散の研究からは、CsやSrなどの陽イオンの表面拡散およびU, I, Clなどの陰イオンに対するイオン排除の可能性が指摘されている。しかしながら、定性的な記述にとどまっており、ベントナイトの物理的要因および化学的要因については議論されておらず、その基本的なメカニズムについては明らかにされていない。従って、定量的に予測するためのモデルに関する研究もなされていない。

次に岩石中の核種の拡散に関しては、以下の点が明らかにされている。先ず非定常状態での岩石中の核種の拡散について、花崗岩中のCs, Sr, Uなどについて見掛けの拡散係数のデータが取得された例があるものの、硬い岩石を用いて行う実験の困難さから余り多くのデータが取得されていない。従って、直接的測定データは極めて少なく、収着および拡散の複合現象を解明するためのデータが不足している。

一方、定常状態における核種の拡散についての研究からは、非収着性トレーサーのI, HTO, Cr-EDTA, ウラニン, Tc, Clなどを用いた実験結果より実効拡散係数が岩石の形状因子、間隙率、屈曲率な

どの間隙構造因子に依存することが示唆されている。また、CsやSrなどの陽イオンは、表面拡散の可能性が指摘されている。圧力と拡散係数との関係では、圧力が上昇するに伴いIの実効拡散係数が小さくなることが実験的に示されている。しかしながら、ベントナイト同様に表面拡散については定性的記述にとどまっており、間隙構造因子などの物理的因子や間隙水化学などの化学的要因を考慮した基本的メカニズムについては明らかにされておらず、これらを考慮して定量的に予測するためのモデルに関する研究はなされていない。また、岩石の間隙構造について、測定された実効拡散係数は、岩種を問わず岩石の間隙率との関係で記述される場合が多く、屈曲度などの間隙構造を表す因子が考慮されていない場合が多い。以上のことから、岩石中の核種の拡散については、未測定のデータが多く、定量的に予測するための手法が確立されたとは言い難い。

## 1.5 研究の目的

高レベル放射性廃棄物の地層処分に関する従来の研究では、地層処分システムの性能評価の観点から見れば、人工バリアを構成する緩衝材(ベントナイト)および天然バリアを構成する岩石中の放射性核種の拡散現象を把握することが、放射性核種の移行および遅延を理解し、予測するための重要な課題の1つとして挙げられている。

前述の通り、地層処分の多重バリアシステムを構成する緩衝材としては、Na型ベントナイトが候補材として期待されている。放射性廃棄物が地層中に処分された後、地下水の浸入により、長期的(数1000年程度)にはガラス固化体中で固定されていた放射性核種は浸出を始め、その周囲のベントナイト中を移行することが考えられる。

ベントナイトは、極めて透水性が低く、水の動きを抑制する優れた性質を有しており、水の浸潤に伴って膨潤し、緩衝材ブロックの隙間や隣接する岩盤中の割れ目をシールする作用がある。また、優れた陽イオン交換能を有しており、陽イオンに対して高い収着能力がある。このように、その透水性が極めて小さいことから、ベントナイト中の放射性核種の移行は主として拡散により支配されるものと考えられている。地下水で満たされたベントナイト間隙水中を核種が移行する過程で、構成鉱物と物理的および化学的相互作用を起こし、一部は収着しながら移行するものと考えられる。

一般に物質移動理論によれば、微細な間隙を含む多孔質媒体中の物質移動は、Fickの法則に従うものとして実効拡散係数(有効拡散係数とも言う)が用いられる。従って、多重バリアシステムの性能評価の観点から、ベントナイト中の物質の拡散に対する実効拡散係数の測定が行われてきた(佐藤ら, 1992)。しかしながら、その測定値はベントナイトの種類、拡散化学種、間隙水組成、ベントナイト密度などの実験条件によって様々である。

現在、我が国では高レベル放射性廃棄物地層処分のためのサイトや地下水および地質条件を特定しないことを前提に研究が行われている。このような前提条件から、ベントナイト中の核種の拡散についての基礎的理解および予測解析を可能にするためのモデルの開

発が不可欠となる。しかしながら、現状においてモデルに関する研究は余り行われていない。また、地層処分システムの安全性を評価するに当たっては、様々な核種(表1-2参照)についてのデータが必要とされるが、従来の研究の中でも記述した通り、余り多くのデータが取得されているとは言えず測定値自身も不足している。

一方、岩石における核種移行の取り扱いとしては、亀裂性媒体および多孔質媒体とに分けて取り扱われることが多い。亀裂性媒体とは、主として亀裂を移行経路とする媒体であり、花崗岩のような結晶質の岩石に見られる。多孔質媒体とは、間隙が広く連続的に分布している媒体であり、凝灰岩のような堆積岩系の岩石に見られる。これらの岩石中での核種の拡散は、岩石の間隙構造や表面などから物理的および化学的影响を受けるものと考えられる。

岩石の間隙構造を表す方法の一つに形状因子(formation factor)を用いて表す方法がある。形状因子は、岩石の間隙率、屈曲度、屈曲率などの影響を受ける。特に、屈曲度や屈曲率は岩石の種類によって異なるものと考えられる。しかしながら、これまでの研究では、実効拡散係数は間隙率との関係のみで表現されている場合が多く見られ、屈曲度や屈曲率などについては余り考慮されていない。また、数万年程度の長期的な核種移行を的確に予測するためには、岩石中の拡散係数が入力データとして不可欠である。しかしながら、測定データ数は少なく、測定精度も十分とは言い難い。

本研究では、我が国において緩衝材の候補材料として有力となっているNa型ベントナイト及び天然バリアとしての岩石について、間隙率、屈曲度、屈曲率などの間隙構造因子を測定し、拡散に与える物理的要因を定量的に明らかにする。また、核種拡散係数の測定を行い、多くの未測定の核種の基礎的データを蓄積すると共に、これらをベントナイト及び岩石の間隙構造因子などの物理的要因と間隙水化学などの化学的要因を考慮した長期的な核種移行を定量的に予測できる拡散モデルを構築し、予測手法の基礎的理論を確立することを目的とした。

## 1.6 本研究で取り上げるテーマ

本研究は、我が国において緩衝材の候補材料として有力となっているNa型ベントナイト及び天然バリアとしての岩石について、測定データを蓄積すると共に、核種の拡散現象に関する定量的な解析手法の確立を目指したものである。

第2章では、ベントナイトの主要構成粘土鉱物のNa型スメクタイト含有率がほぼ100wt%の精製Na型ベントナイト中における核種の非定常拡散挙動を取り上げ、純粋な系でのベントナイトの基本特性の内、間隙構造因子の間隙率とHTOを用いた拡散実験より得られた屈曲率について述べると共に、未測定の核分裂生成物のSr-90, Tc-99, I-129, Cs-137やアクチニド元素のNp-237, Am-241, Puについての見掛けの拡散係数のデータを蓄積し、その遅延挙動とベントナイト密度との関係について論じている。

第3章と第4章では、Na型スメクタイト含有率が約50wt%の粗製Na型ベントナイト中における核種の非定常拡散挙動について取り扱っている。第3章では、第2章同様に、HTOを用いた拡散実験より得られた屈曲率や屈曲度等の間隙構造因子について述べると共に、精製Na型ベントナイトとの比較を行っている。また、未測定の核分裂生成物のTc-99, Cs-137やアクチニド元素のNp-237, Am-241についての見掛けの拡散係数のデータを蓄積し、その遅延挙動について精製Na型ベントナイトとの比較を行い、その挙動を論じている。イオン交換性の元素のCsについては、ベントナイトの圧密系での化学的挙動をイオン交換に基づいてモデル化している。第4章では、未測定の核分裂生成物のSe及びZrについての見掛けの拡散係数を安定同位元素を用いて測定し、その測定手法を確立させると共に、拡散係数のデータを蓄積し、両者の拡散挙動について第3章で求めたベントナイトの間隙構造因子等の物理的要因と間隙水化学等の化学的要因およびベントナイトへの収着を考慮し、スメクタイトの99wt%以上を占めるモンモリロナイト表面と拡散化学種との静電的相互作用を電気二重層理論に基づいて検討した拡散モデルについて論じている。

第5章では、粗製Na型ベントナイト中における核種の定常拡散

挙動について取り上げ、未測定の核分裂生成物のTc-99, Cs-137やアクチニド元素のNp-237, Uについての実効拡散係数のデータを蓄積すると共に、第4章で取り扱った間隙率および屈曲度などのベントナイトの物理的要因と間隙水化学や拡散化学種などの化学的要因を考慮し、モンモリロナイト表面と拡散化学種との静電的相互作用を電気二重層理論に基づいて検討した拡散モデルを適用し、ベントナイトへの収着を排除した系での拡散モデルの妥当性について論じている。

第6章では、岩石マトリックス(基質部)内における核種の拡散に関して取り上げており、岩石の間隙構造因子の間隙率、岩石の細孔径分布や屈曲度などについて述べると共に、岩石表面と拡散化学種との静電的相互作用を検討するため、電荷をパラメーターに核分裂生成物のCs, NiやIII価のアクチニド元素の類似元素としてランタニド元素のSmについての見掛けの拡散係数および実効拡散係数のデータを蓄積し、その拡散挙動について論じている。また、得られた岩石の間隙構造因子と各拡散化学種の自由水中の拡散係数を複合させた分子拡散理論に基づいた幾何学的拡散モデルについて論じている。

第7章では、第2～6章において得られた研究結果をまとめると共に、今後の課題について述べている。

## 1.7 記号の説明

本論文において用いられている種々の物理量およびそれらを表わすための記号について予め説明しておく。

$R_f$	: 遅延係数—非収着性核種あるいは元素の非定常状態における拡散係数(間隙水中の拡散係数という)の見掛けの拡散係数に対する比で表される無次元数。 (一)
$C_p(t, x)$	: ある時間 $t$ における座標 $x$ での間隙水中の拡散物質の濃度—安定同位体の場合、通常は単位体積当たりの重量で表すが、放射性核種の場合は、通常単位体積当たりの放射能が用いられる。 安定同位体を取り扱う場合。 $(kg\ m^{-3})$ $(mol\ m^{-3})$ $(ppm)$
	放射性核種を取り扱う場合。 $(cpm\ m^{-3})$ $(Bq\ m^{-3})$
$C_p(t, x, y, z)$	: ある時間 $t$ における座標 $(x, y, z)$ での間隙水中の拡散物質の濃度。 安定同位体を取り扱う場合。 $(kg\ m^{-3})$ $(mol\ m^{-3})$ $(ppm)$
	放射性核種を取り扱う場合。 $(cpm\ m^{-3})$ $(Bq\ m^{-3})$
$C(t, x)$	: ある時間 $t$ における座標 $x$ での間隙水を含む媒体の単位体積当たりの拡散物質の濃度— $C_p(t, x)$ と同様に安定同位体を取り扱う場合、一般的には単位体積当たりの重量で表されるが、放射性核種を取り扱う場合においては、単位体積当たりの放射能が用いられる場合が多い。 安定同位体を取り扱う場合。 $(kg\ m^{-3})$ $(mol\ m^{-3})$ $(ppm)$
	放射性核種を取り扱う場合。 $(cpm\ m^{-3})$

		(Bq m <sup>-3</sup> )
Cs(t, x)	:ある時間 t における座標xでの媒体の単位面積当たりの拡散物質の計数率。	(cpm m <sup>-2</sup> )
		(Bq m <sup>-2</sup> )
C(t)	:透過拡散実験におけるある時刻 t での測定セル内の溶液中の拡散物質の濃度。 安定同位体を取り扱う場合。	(kg m <sup>-3</sup> ) (mol m <sup>-3</sup> ) (ppm)
	放射性核種を取り扱う場合。	(cpm m <sup>-3</sup> ) (Bq m <sup>-3</sup> )
Co	:境界条件における拡散物質の濃度。 安定同位体を取り扱う場合。	(kg m <sup>-3</sup> ) (mol m <sup>-3</sup> ) (ppm)
	放射性核種を取り扱う場合。	(cpm m <sup>-3</sup> ) (Bq m <sup>-3</sup> )
C'n	:n回目のサンプリングにおける補正濃度。	(ppm)
Cn	:n回目のサンプリングにおける分析濃度。	(ppm)
v <sub>i</sub>	:i回目のサンプリング体積。	(m <sup>3</sup> )
C <sub>i</sub>	:i回目のサンプリングにおける分析濃度。	(ppm)
q <sub>w</sub>	:単位固相重量当たりの収着量。 安定同位体を取り扱う場合。	(kg kg <sup>-1</sup> ) (mol kg <sup>-1</sup> ) (cpm kg <sup>-1</sup> ) (Bq kg <sup>-1</sup> )
C <sub>w</sub>	:溶液中の収着物質の平衡濃度。 安定同位体を取り扱う場合。	(kg m <sup>-3</sup> ) (mol m <sup>-3</sup> ) (cpm m <sup>-3</sup> ) (Bq m <sup>-3</sup> )
r	:Freundlich型吸着等温線における係数(収着反応パラメー	

	タ一)。	(—)
t	:拡散時間。	(s)
T <sub>int</sub>	:時間軸との切片—透過拡散法による拡散実験において、定常状態での測定セル側の濃度と時間との関係を時間軸上に延長した時の切片。	(s)
x	:基準点からのx方向への距離—拡散実験においては、拡散源からの距離を意味し、電気二重層理論のモデルにおいては、粘土粒子表面からの距離を表す。	(m)
D <sub>p</sub>	:間隙水中の拡散係数—非吸着性核種あるいは元素の非定常状態における拡散係数であり、拡散媒体の間隙の物理的形状、拡散経路および表面状態が影響した結果の拡散係数。	(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
Da	:見掛けの拡散係数。	(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
De	:実効拡散係数(有効拡散係数とも言う)。	(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
D <sub>v</sub>	:イオンあるいは分子の自由水中の拡散係数(無限希釈溶液中の拡散係数)—自由水中をイオンあるいは分子が拡散する場合の拡散係数。同じ物質で構成される水溶液中をその物質が拡散する場合(例えば、水中を水が拡散するような場合)は、自己拡散係数と呼ばれる。	(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
D <sub>v+</sub> , D <sub>v-</sub>	:陽イオン及び陰イオンの自由水中の拡散係数。	(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
D <sub>o</sub>	:無限希釈溶液中の電解質の拡散係数。	(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
U	:地下水あるいは間隙水の平均流速。	(m s <sup>-1</sup> )
λ <sub>d</sub>	:崩壊定数。	(s <sup>-1</sup> )
ε	:拡散媒体の間隙率。	(—)
M	:単位面積当たりの拡散物質の総量—非定常拡散実験を行う場合に塗布した拡散物質の総量を拡散媒体の断面積で除した値。 安定同位体を取り扱う場合。	(kg m <sup>-2</sup> ) (mol m <sup>-2</sup> )
	放射性核種を取り扱う場合。	(cpm m <sup>-2</sup> ) (Bq m <sup>-2</sup> )
ρ <sub>t</sub>	:拡散媒体の真密度。	(kg m <sup>-3</sup> )

$\rho$	:拡散媒体の乾燥かさ密度。	(kg m <sup>-3</sup> )
K <sub>d</sub>	:分配係数。	(m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> )
q(t, x)	:ある時間 t における座標xでの固相(拡散媒体)の単位重量当りの収着量。 安定同位体を取り扱う場合。	(kg kg <sup>-1</sup> ) (mol kg <sup>-1</sup> )
	放射性核種を取り扱う場合。	(cpm kg <sup>-1</sup> ) (Bq kg <sup>-1</sup> )
$\theta_f$	:幾何学的因子あるいは屈曲率—拡散媒体中の拡散経路や媒体表面との相互作用によりどれほど遅延されるかを表す幾何学的遅延係数で、收れん度と屈曲度の比( $\delta / \tau^2$ )。	(—)
$\delta$	:收れん度—収縮性、圧縮性、狭窄性とも言われる。間隙中で収着による遅延以外の原因で遅延される場合の因子であり、拡散媒体表面の粗さや形状による遅延および媒体表面との相互作用を一般的には表す。	(—)
$\tau^2$	:屈曲度— $\tau$ 或いは $1/\tau^2$ を屈曲度と表す場合もある。媒体中での拡散経路の屈曲の程度を表す因子であり、 $\tau$ は、実際に拡散した距離を最短距離(媒体の厚さ)で除した値。	(—)
L <sub>d</sub>	:拡散媒体中を実際に拡散した距離—有効長(effective length)とも言う。	(m)
L	:試料の厚さ。	(m)
$\beta$	:ある拡散経路方向が最短経路方向(拡散するx軸方向)に對してなす角度。	(°)
FF	:形状因子(formation factor: フォーメーションファクターとも言う)。	(—)
[Z <sup>-</sup> ]	:ベントナイトのイオン交換サイト濃度。	(mol l <sup>-1</sup> ) (mol m <sup>-3</sup> )
V <sub>p</sub>	:間隙水の体積。	(m <sup>3</sup> )
w	:含水比。	(%)
W <sub>w</sub>	:水分重量。	(kg)

$W_s$	: 固相の重量。	(kg)
$\log K$	: イオン交換平衡定数。	(—)
$\nabla$	: $\nabla = i \frac{\partial}{\partial X} + j \frac{\partial}{\partial Y} + k \frac{\partial}{\partial Z}$ $i, j, k$ : 基本ベクトル $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$	
$\phi$	: ポテンシャル(電位)。	(V)
$\phi_\delta$	: Stern面(Helmholtz面)上での電位。	(V)
$\zeta$	: 誘電率(水の場合 : $6.933 \times 10^{-10} (\text{F m}^{-1})$ )。	(F m <sup>-1</sup> )
$\sigma$	: ポテンシャル $\phi$ 点での体積電荷密度。	(C m <sup>-3</sup> )
$n_i(x)$	: イオン <i>i</i> の座標 $x$ での濃度。	(イオン数 m <sup>-3</sup> )
$n_{io}$	: イオン <i>i</i> のバルク溶液中での濃度。	(イオン数 m <sup>-3</sup> )
$n_i$	: イオン <i>i</i> のポテンシャル $\phi$ 点での濃度	(イオン数/m <sup>3</sup> )
$Z_i$	: イオン <i>i</i> の電荷数。	(—)
$e$	: 電子電荷(素電荷) $-e = 1.6 \times 10^{-19} (\text{C})$ 。	(C)
$k$	: Boltzmann定数 $-k = 1.38065 \times 10^{-23} (\text{J K}^{-1})$ 。	(J K <sup>-1</sup> )
$T$	: 絶対温度。 $(T = 273.15 + \text{摂氏温度})$	(K)
$d$	: 平均層間距離あるいは平均粒子間距離—拡散媒体中の平均間隙サイズを意味する。	(m)
$D$	: 間隙直径。	(m)
$m$	: $1 \text{ cm}^3$ の体積当たりに含まれるモンモリロナイト重量。	
		(g cm <sup>-3</sup> )
$S_b$	: ベントナイトの比表面積。	(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
$sinh$	: 双曲線関数(ハイパボリック・サイン)	
	$sinh(\mu) = \frac{e^\mu - e^{-\mu}}{2}$	
$R$	: 気体定数 $-R = 8.314 (\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$ 。	(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\lambda_o$	: 限界当量イオン伝導率—極限当量イオン伝導率とも言う。 当量イオン伝導率を無限希釈の状態まで外挿した時の当量イオン伝導率。	(m <sup>2</sup> S mol <sup>-1</sup> )
$F$	: Faraday定数 $-F = 96493 (\text{C mol}^{-1})$ 。	(C mol <sup>-1</sup> )

$\lambda_+, \lambda_-$	:陽イオン及び陰イオンの限界当量伝導率。	(m <sup>2</sup> S mol <sup>-1</sup> )
Z	:イオンの電荷の絶対値。	(—)
Z <sub>+</sub>  ,  Z <sub>-</sub>	:陽イオンおよび陰イオンの電荷の絶対値。	(—)
J	:拡散媒体中の物質の流束(フラックス)。 安定同位体を取り扱う場合。	(kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ) (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
	放射性核種を取り扱う場合。	(cpm m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ) (Bq m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
F <sub>1</sub>	:拡散媒体中の物質の一次元方向のフラックス。 安定同位体を取り扱う場合。	(kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ) (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
	放射性核種を取り扱う場合。	(cpm m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ) (Bq m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
$\alpha$	:吸着容量— $\alpha = \varepsilon + \rho K_d$ 。	(—)
S	:試料断面積。	(m <sup>2</sup> )
V <sub>m</sub>	:測定セル内の溶液の体積。	(m <sup>3</sup> )
$\nu_+, \nu_-$	:陽イオンおよび陰イオンの活量。	(—)
M <sub>1</sub>	:飽和岩石試料の重量。	(kg)
M <sub>2</sub>	:乾燥岩石試料の重量。	(kg)
V <sub>R</sub>	:岩石試料の体積。	(m <sup>3</sup> )
$\rho_w$	:水の密度— $\rho_w = 1.0 \times 10^3$ (kg m <sup>-3</sup> )。	(kg m <sup>-3</sup> )
W <sub>1</sub>	:空气中での飽和岩石試料の重量。	(kg)
W <sub>2</sub>	:蒸留水中での飽和岩石試料の重量。	(kg)
W <sub>3</sub>	:乾燥岩石試料の重量。	(kg)
P	:水銀にかけられた圧力。	(Pa)
$\gamma$	:表面張力。	(N m <sup>-1</sup> )
$\theta$	:接触角。	(°)

## 第2章 精製Na型ベントナイト中の核種の 非定常拡散挙動

### 2.1 緒 言

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、緩衝材の候補材料の1つとして圧縮成型されたNa型ベントナイトが検討されている（例えば、Umeki et al., 1991）。放射性核種を含んだガラス固化体は、地層処分された後、地下水の浸入により地下水とガラス固化体が接触することが予想される。これは、地下水浸入シナリオと呼ばれており、地下水の豊富な日本では考慮しなければならない事象である。地下水は、人工バリア内に浸入の際に、ガラス固化体を覆っているベントナイトと反応しながら水分拡散によって移動し、やがてはオーバーパックと接触した後、長期間に渡り腐食させると考えられている。オーバーパック腐食後、ガラス固化体と地下水との接触によりガラスマトリックス中に固定されていた放射性核種は、地下水中に浸出を始め、ベントナイト間隙水中を拡散で移行するものと考えられている。

ベントナイト中の放射性核種の拡散に関しては第1章でも述べたように、今までに多くの研究が行われている（Muurinen et al., 1985a, 1985b; Christiansen and Torstenfelt, 1988; Eriksen et al., 1981; Nowak, 1983; Torstenfelt et al., 1982a, 1982b; Torstenfelt and Allard, 1986）。これらの研究からは、見掛けの拡散係数は、ベントナイト密度および間隙水の化学的組成などに依存することが示唆されている。例えば、海水系と降水系(蒸留水系)とではイオン強度が異なり、核種の分配係数に影響を与えることが、Muurinen et al. (1985a) の研究により実験的に示されている。ベントナイトの密度は、間隙構造因子(間隙率、屈曲率、屈曲度、収斂度)や間隙水の化学的組成などに影響を及ぼすと考えられる。従って、放射性核種の拡散挙動を理解するためには、ベントナイト密度の拡散に及ぼす効果を調べる必要がある。しかしながら、放射性核種の拡散に関する密度の依存性についての体系的な研究は未だなされて

いない。また、今までに行われている研究で用いられているベントナイト種の多くは、Na型スメクタイト(Na型モンモリロナイト)が約80wt%程度含まれている米国ワイオミング産のNa型ベントナイトMX80などであり、日本で検討例の1つとして挙げられているベントナイトとはスメクタイト含有率などが異なる。この違いが核種移行に与える影響については未だ明らかにされていない。また、測定値自身も少ないので実情である。特に、非吸着性核種のHTOに関する測定データはほとんど取得されておらず、基本的特性が分かっていない。また、Puについては、取り扱いの制約からほとんど拡散係数のデータが取得されていない。今までにベントナイトの種類を問わないとすれば、トレーサーを用いた実験において、スウェーデンのTorstenfelt et al. (1982a, 1982b) によりMX80を用いて、ベントナイト密度 $1900\sim2000\text{kg m}^{-3}$ (空気中乾燥、含水比10%)、温度20°Cの条件で行われている。また、同様に、Albinsson et al. (1990) によりUO<sub>2</sub>使用済燃料ペレットからのPuの浸出・拡散の複合実験がベントナイト密度 $2000\text{kg m}^{-3}$ (空気中乾燥、含水比10%)、温度20°Cの条件で行われた結果が報告されている。ここで、含水比(mass basic water content)(w(%))とは、固相重量( $W_w$ )に対する水分重量比( $W_s$ )の百分率であり、 $w=(W_w/W_s)\times100$ によって求められる(中野, 1991; 鈴木ら, 1992)。我が国では、Idemitsu et al. (1990) が、月布鉱山産Na型ベントナイト(水簸精製および未処理)、黒石産Na型ベントナイト、月布鉱山産Na型ベントナイトを水簸精製した試料をH型に置き換えたものを用いて、ベントナイト密度および珪砂添加量をパラメーターに見掛けの拡散係数を測定している。しかしながら、月布鉱山産精製および未処理のNa型ベントナイトについては実測できておらず、拡散係数が $<10^{-14}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ であると言う表現にとどまっている。

本章では、一次元の非定常拡散実験を、室温、大気雰囲気下においてベントナイトの密度をパラメーターとして行った。実験には、地層処分の性能評価上重要とされている核分裂生成物および壊変系列核種の内、HTO, <sup>90</sup>Sr, <sup>99</sup>Tc, <sup>129</sup>I, <sup>137</sup>Cs, <sup>237</sup>Np, <sup>241</sup>Am, Puを用い、見掛けの拡散係数を測定した。HTOは、非吸着性核種とし

てベントナイトの屈曲率などの間隙構造因子を求めるために用いた。 $^{99}\text{Tc}$ 及び $^{129}\text{I}$ は、大気雰囲気では陰イオンを形成することが知られており、陰イオンの代表的元素として用いた。その他の核種は、ガラス固化体に含まれる核分裂生成物および壊変系列核種の代表として用いた。見掛けの拡散係数は、非定常状態におけるベントナイト中の濃度分布より求め、各核種の遅延係数および分配係数を見掛けの拡散係数より求めた。これらのデータに基づいて、圧縮ベントナイト中の放射性核種の遅延および移行メカニズムについて検討した。

## 2.2 実験

### 2.2.1 使用材料

本実験においては、Na型ベントナイトのクニピアF<sup>1)</sup>を用いた。クニピアFは、市販されているベントナイトであり、採掘されたベントナイトを水簸精製することによりNa型スメクタイト含有率を高めた精製ベントナイトである。主要な粘土鉱物は、Na型スメクタイトであり、その含有率は95wt%以上である。また、このNa型スメクタイトの内、99wt%以上がNa型モンモリロナイトである。表2-1に製造元の分析値によるクニピアFの化学組成を示す。また、表2-2に拡散実験に用いた放射性核種の種類および使用量を示す。

### 2.2.2 実験手順

拡散実験は、濃度プロファイル法により行った。一次元の非定常拡散実験の方法は、例えば、Torstenfelt et al. (1985) によって考案されている方法に準拠して行った。図2-1に拡散実験用拡散カラムの概略を、図2-2に拡散係数測定実験手順フローを示す。図2-1に示すように、拡散カラムは2つのカラムより構成されており、中心より分離できるようになっている。通常は2つのカラムを1組として用いる。また、拡散カラムは、ベントナイトが含水した際に発生する膨潤圧からカラムの破損を防ぐためにステンレス鋼製である。

---

<sup>1)</sup> クニピアFは、クニミネ工業(株)製であり、山形県月布鉱山産のベントナイトである。

表2-3に拡散実験条件を示す。また、表2-4に各核種についての拡散実験期間を示す。ベントナイトパウダーを110℃の恒温槽中で1日以上乾燥させ、水分を蒸発させた。この後、油圧プレス及び充填治具を用いて、片方ずつ拡散カラム内に直径20mm、厚さ20mmの円筒形状の空洞に所定の密度となるようにベントナイトを充填した。図2-3にベントナイト充填治具および充填の概念を示す。拡散実験では、ベントナイトの乾燥密度をパラメーターとし、乾燥密度で200～2000kg m<sup>-3</sup>の範囲で行った。

表2-1 クニピアF<sup>®</sup> の化学組成

化学組成	含有率wt(%)
SiO <sub>2</sub>	58.0
TiO <sub>2</sub>	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9
MnO	0.2
MgO	3.4
CaO	0.5
Na <sub>2</sub> O	3.0
K <sub>2</sub> O	0.1
H <sub>2</sub> O	10.8

\*分析値はクニミネ工業(株)に基づく

表2-2 拡散実験に使用した核種の種類および使用量

核種	半減期	ストック溶液	比放射能	使用量(放射能)
HTO	12.3y( $\beta^-$ )	トリチウム水	48.4(kBq/ml)	0.1 ml(4.84kBq)
90Sr	28.8y( $\beta^-$ )	0.1M-HCl	43.9(kBq/ml)	0.05ml(2.195kBq)
99Tc	$2.14 \times 10^5$ y( $\beta^-$ )	0.01M-NH <sub>4</sub> OH	464 (kBq/ml)	0.05ml(23.2kBq)
129I	$1.57 \times 10^7$ y( $\beta^-$ )	0.01M-NaI	42.5(kBq/ml)	0.05ml(2.125kBq)
137Cs	30.17y( $\beta^-$ *)	0.01M-HCl	4.6(MBq/ml)	0.05ml(230kBq)
237Np	$2.14 \times 10^6$ y( $\alpha$ )	0.14M-HCl	46.9(kBq/ml)	0.05ml(2.345kBq)
241Am	432.6y( $\alpha$ )	0.5M-HCl	45.3(kBq/ml)	0.05ml(2.265kBq)
239Pu + 240Pu	$2.41 \times 10^3$ y( $\alpha$ ) $6.55 \times 10^3$ y( $\alpha$ )	0.003M-HNO <sub>3</sub>	70.0(kBq/ml)	0.05ml(3.5kBq)

\*<sup>137</sup>Csは、 $\beta^-$ 放出核種であるが、娘核種の<sup>137m</sup>Baが、<sup>137</sup>Baになる時に、核異性体転移(IT)により、 $\gamma$ 線を放出し、半減期も非常に短く、永続平衡が成立するので、事実上<sup>137</sup>Csは、 $\gamma$ 核種とも見なすことができる。

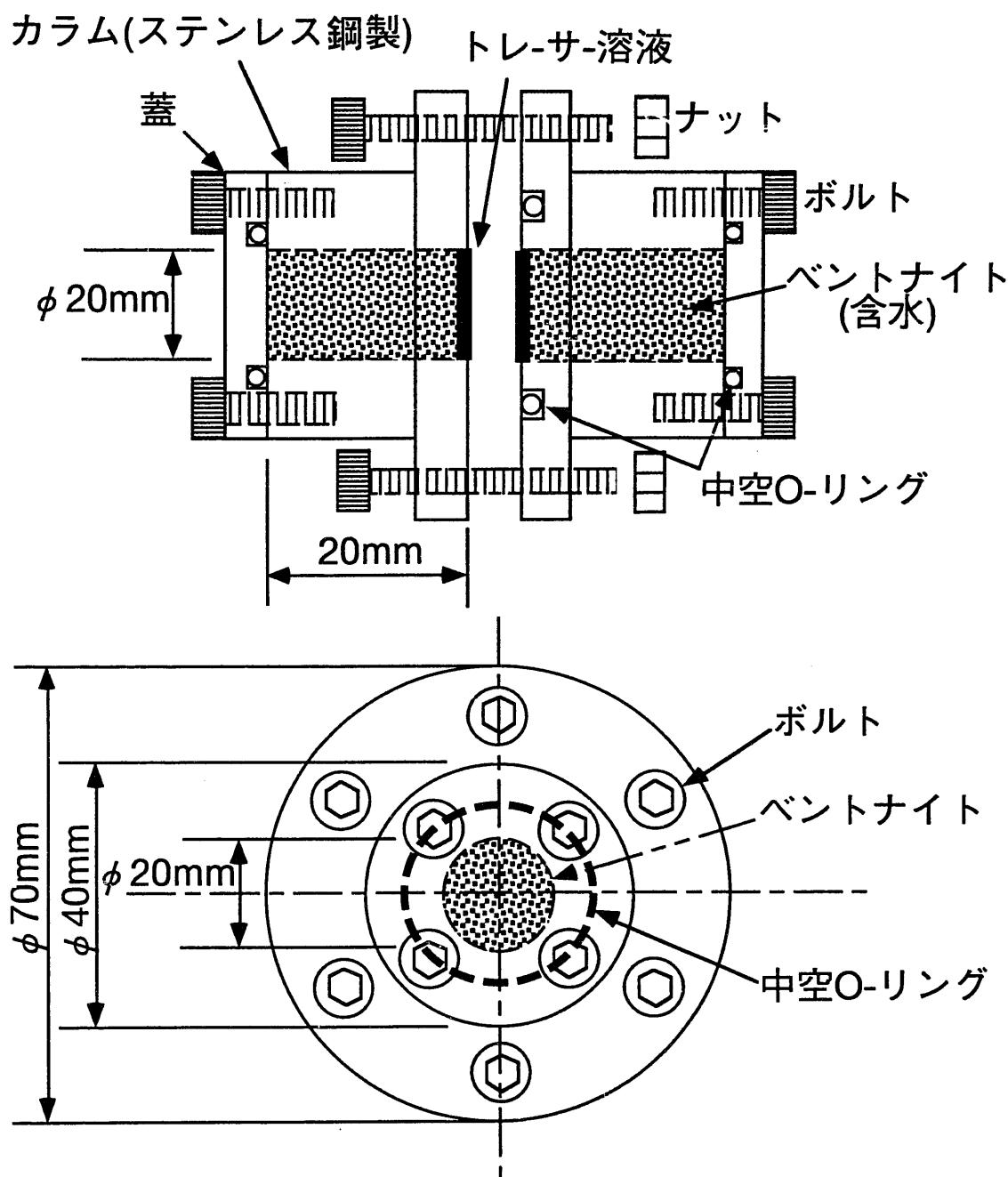


図2-1 非定常拡散実験用拡散カラム

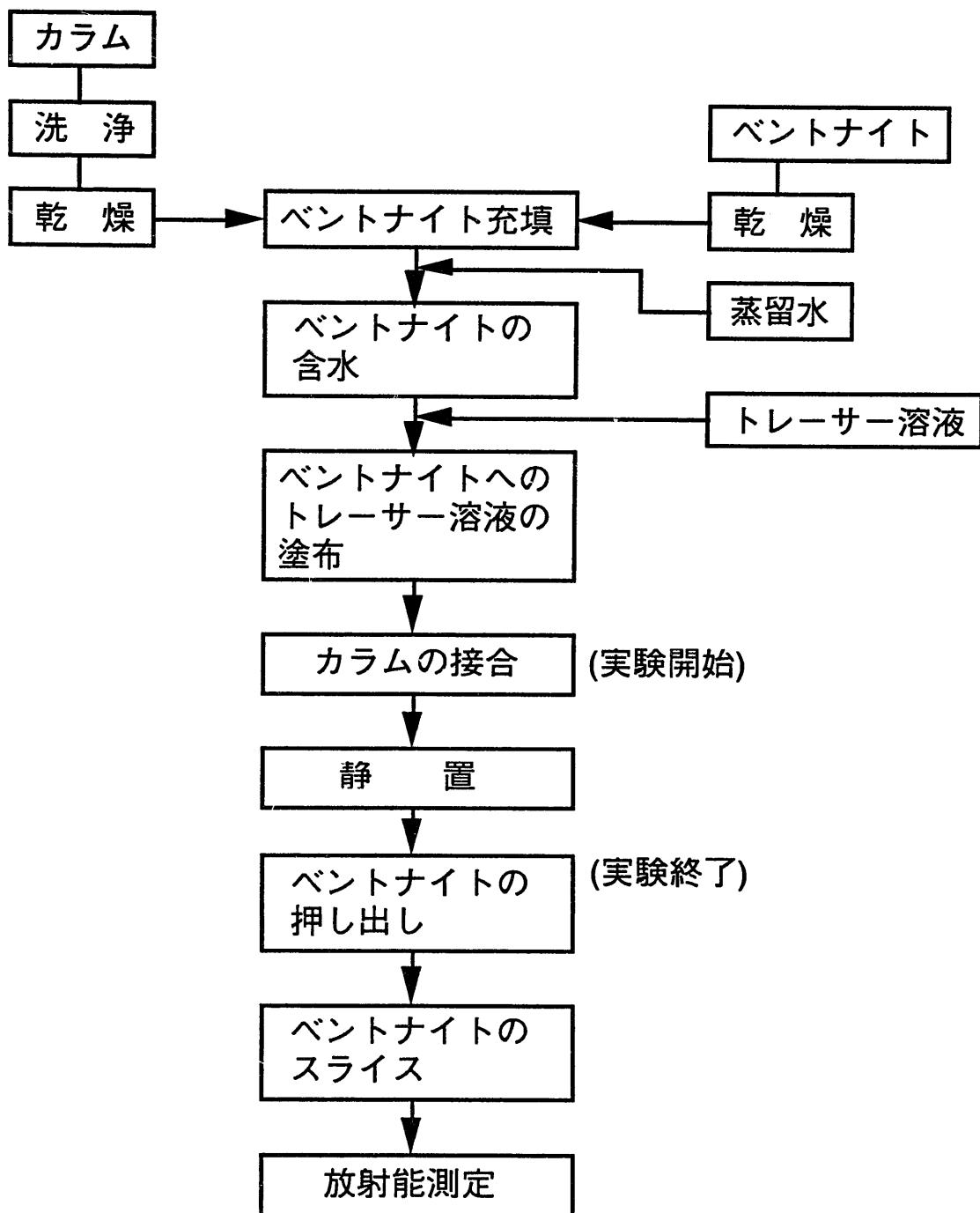


図2-2 拡散係数測定実験手順フロー

**表2-3 非定常拡散実験条件**

核種(元素)	HTO, $^{90}\text{Sr}$ , $^{99}\text{Tc}$ , $^{129}\text{I}$ , $^{137}\text{Cs}$ , $^{237}\text{Np}$ , $^{241}\text{Am}$ , Pu
ベントナイト	Na型ベントナイト(クニピアF)
密度(乾燥)	200 ~ 2000 (kg/m <sup>3</sup> )
初期飽和水	蒸留水
温 度	室温 23(°C) Pu: 20(°C)
雰囲気	大気雰囲気

表2-4 拡散実験期間

核種	ベントナイト密度(kg/m <sup>3</sup> )														
	200	400	600	700	800	1000	1200	1400	1500	1550	1600	1700	1800	1900	2000
HTO	1.5hr	2hr			3hr		5hr				7hr				
<sup>90</sup> Sr	7dy	7dy	7dy	8dy		14dy	15dy		24dy			24dy		29dy	91dy
<sup>99</sup> Tc	1dy		3dy			6dy		12dy					13dy		19dy
<sup>129</sup> I	3.5hr				3dy			8dy							15dy
<sup>137</sup> Cs	8dy	12dy	13dy		13dy	36dy	42dy	43dy			99dy		42dy		57dy
<sup>237</sup> Np	8dy		4dy		117dy	138dy	182dy	188dy			305dy		306dy		256dy
<sup>241</sup> Am	105dy		181dy						204dy						
<sup>239</sup> Pu+ <sup>240</sup> Pu	330dy	414dy	605dy												

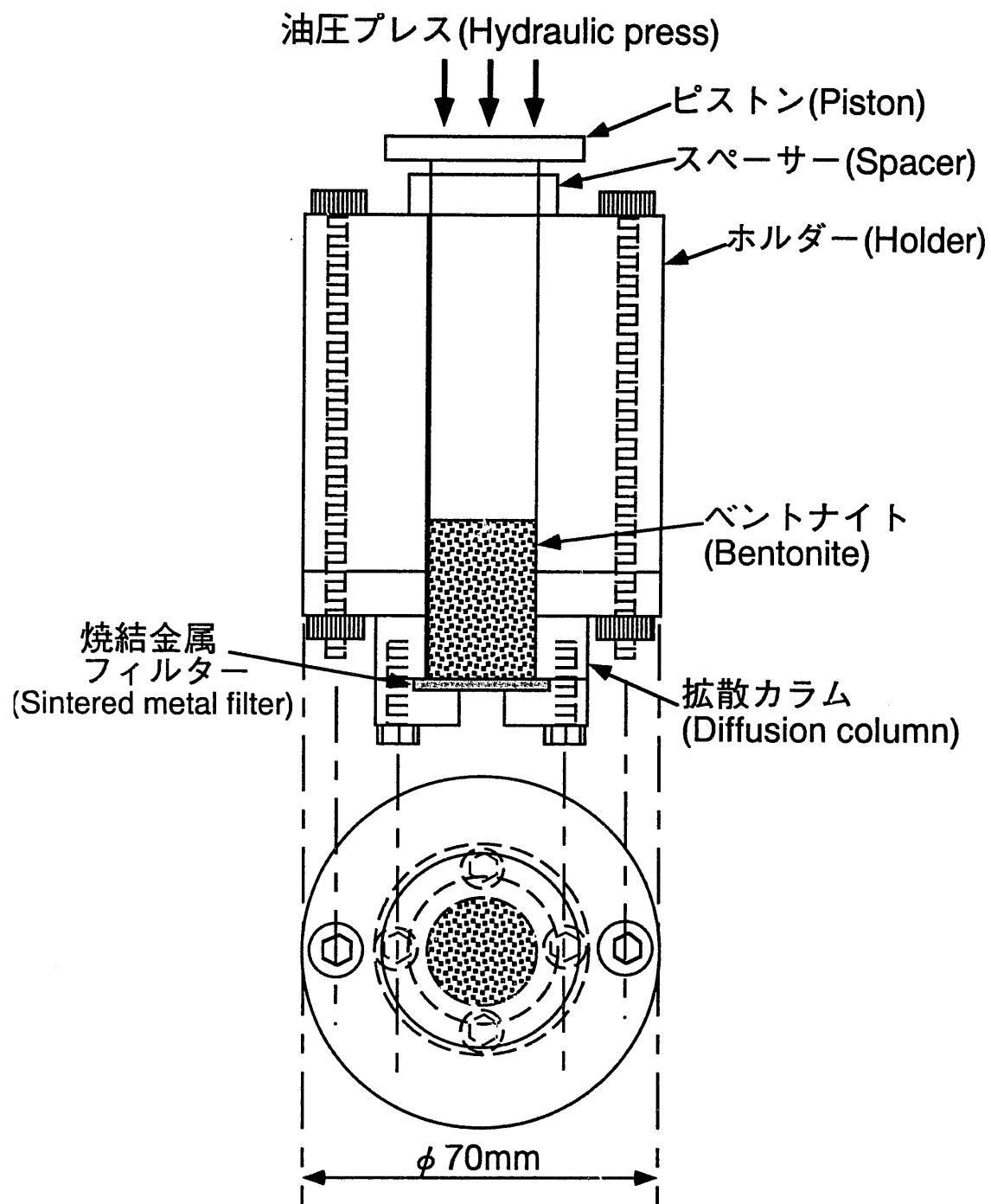


図2-3 ベントナイト充填治具

ベントナイトを充填した拡散カラムは、実験前にベントナイトを含水飽和させるために蒸留水中に沈めた。含水は自然含水で行った。含水中はベントナイトの含水状態を確認するため、拡散カラムを定期的に取り出し、表面水を拭き取って重量変化を測定した。1ヵ月以上この操作を定期的に繰り返し、重量が一定となった時を含水飽和とした。また、ベントナイト中の水分分布の均一性を確認するため、含水飽和となったベントナイトを拡散カラムより抜き出した後、5mm程度の厚さにスライスし、各スライス片の含水重量および110℃で乾燥させた後の乾燥重量との差より含水飽和時にベントナイトに含まれていた水分量(単位ベントナイト体積当たりの水分重量)を求めた。その結果、水分分布はほぼ一定であり、偏在は認められないことを確認した。

含水飽和になったベントナイトの一端面(図2-1におけるトレーサー溶液を塗布した面)に放射性核種を含んだトレーサー溶液(ストック溶液)をマイクロピペットを用いて一面全体に塗布(0.1ml(HTOの場合のみ)或いは0.05ml)し、2つの拡散カラムを図2-1に示すように向かい合わせて接合させて実験開始とした。所定の期間室温において拡散させた後、ベントナイトを拡散カラムより押し出し、所定の厚さにスライスした。図2-4にベントナイトスライス概念を示す。スライスでは、ベントナイト押し出し治具(デジタルポジションインジゲーター)を用い、0.2~1mm程度の厚さのベントナイトを押し出し、カッターナイフを用いてスライスした。各スライス片からの放射能を計数率(単位時間当たりの放射能力ウント数)として測定し、ベントナイト中の核種の濃度分布を求めた。

$^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ は、各スライス片を薬包紙に包み、直接にGeiger Müllerカウンターによりスライス片からの放射能を測定した。この場合、ジオメトリーを一定とするため、検出器と試料間の距離を一定とした。 $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ は $\beta$ 線を測定し、 $^{137}\text{Cs}$ は $\beta$ 及び $\gamma$ 線を測定した。

HTOは軟 $\beta$ 線を放出するため、ベントナイトや水分により遮蔽されてしまい、直接にスライス片からの放射能を測定することは困難である。そこで、各スライス片よりHTOを洗い出し、溶液中の

HTOを分析する方法を採用した。各スライス片を1M-HNO<sub>3</sub>溶液中に7日間浸漬させ、ベントナイトよりHTOを洗い出した。この溶液を分画分子量(Molecular Weight Cut-Off)10000(約18Å孔径)の限外ろ過フィルターを用いて固液分離し、ろ液に液体シンチレータを少量加え、この溶液を液体シンチレーションカウンターにより分析し、HTOの放射能濃度を求めた。

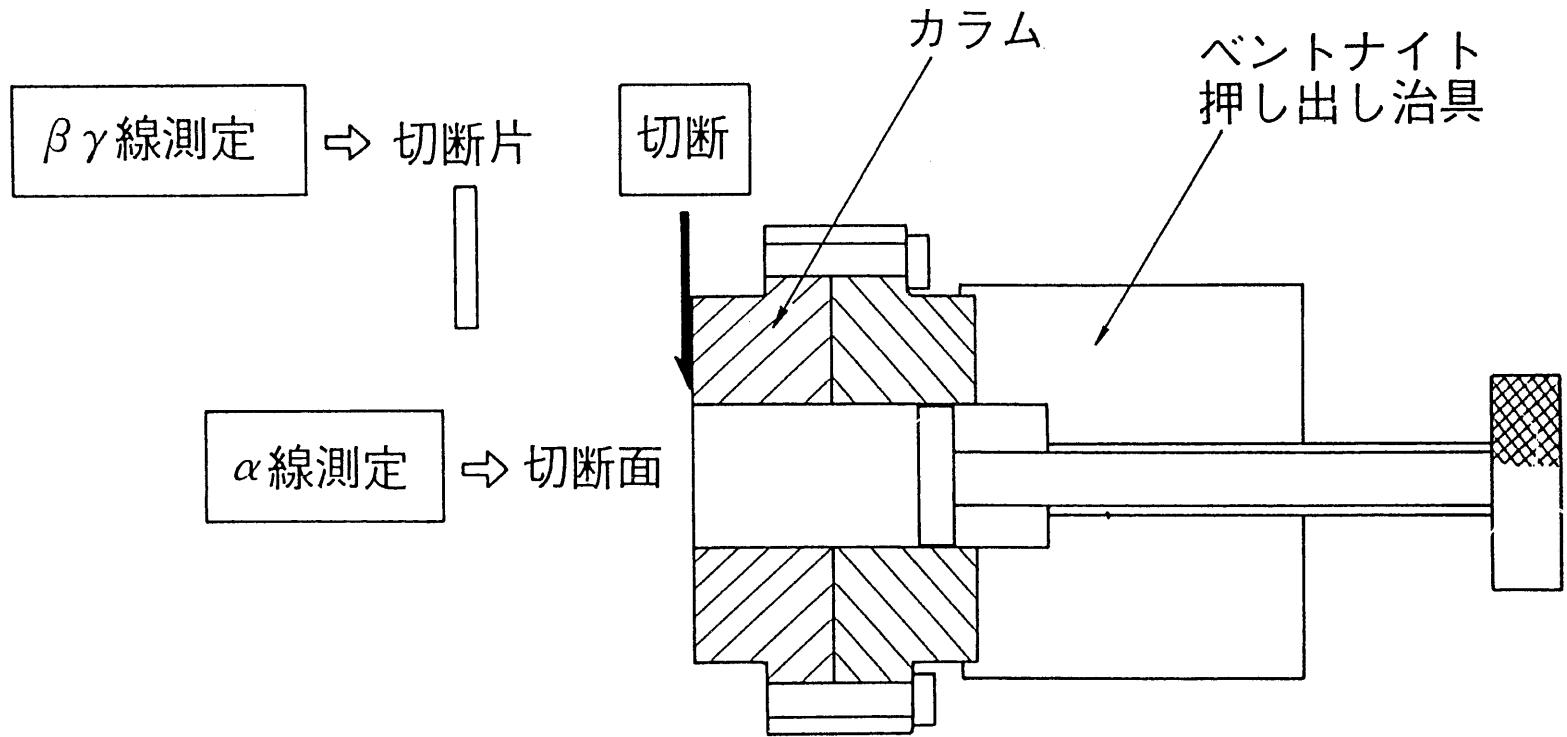


図2-4 ベントナイトのスライス概念

$^{237}\text{Np}$ 及び $^{241}\text{Am}$ については $\alpha$ 線を測定した。 $\alpha$ 線の飛程は、空気中においては数cmと短いので、ベントナイトをスライスしたスライス面からの $\alpha$ 線を直接検出器( $\text{ZnS}(\text{Ag})$ 型シンチレーションカウンター)により測定した(図2-4参照)。この測定からは、トレーサー塗布面から深さ方向の距離に対する単位面積当たりの計数率(単位時間当たりのカウント数)が得られる。ベントナイトスライス面からの $\alpha$ 線をカウントする場合、媒体や間隙水などに遮蔽されてしまい、表面以外の $\alpha$ 線を測定することはないとため、純粋にスライス面からの $\alpha$ 線が測定される。従って、スライス面積(試料断面積)が等しい場合、検出効率が一定であるので、単位面積当たりの計数率は、各場所における濃度と相対的に等しくなる。よって、濃度の代わりに単位面積当たりの計数率 $\text{cpm m}^{-2}$ を用いても相対的には濃度分布形状に等しくなる。理論的取り扱いについては、2.3.2において述べる。

Puについても $\alpha$ 線を測定した。しかしながら、その手順および方法は $^{237}\text{Np}$ や $^{241}\text{Am}$ とは若干異なっている。図2-5にPuについての分析手順を示す。トレーサーとして使用したPuは、娘核種として $\alpha$ 線を放出する $^{241}\text{Am}$ を含んでいるため、全 $\alpha$ 線カウント数を測定したデータをそのまま用いることができない。そこで、 $^{241}\text{Am}$ と $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ の $\alpha$ 線カウントのスペクトル分析を行い、両者のエネルギーの違いから両カウント数を分離測定した。使用したPuのトレーサーは、 $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ で99wt%となり、ほとんどがこの2核種で占められることから、この方法を採用した。先ず、スライス片を1M-HNO<sub>3</sub>溶液中に液固比100 ml g<sup>-1</sup>で1日以上分散・浸漬させ、ベントナイトからPuを回収した。この溶液を分画分子量10000の限外ろ過フィルターを用いてろ過し、固液分離した後、ろ液をステンレス製の小皿に50 μl ホットプレートにより焼き付けた。この際、均一に溶液が小皿上に広がるように、予めドライウェル(中性洗剤を薄めたもの)を少量塗布しておいた。次に、試料皿から放出される全 $\alpha$ 線カウント数を $\text{ZnS}(\text{Ag})$ 型シンチレーションカウンターを用いて分析し、 $\alpha$ -スペクトロメーターを用いて $^{241}\text{Am}$ と $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ のエネルギーの違いから両者の $\alpha$ 線のカウント数(計数率)の分離を行った。全 $\alpha$ 線計数率に $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ の計数率の比率をかけるこ

とによりPuのみの計数率を求めた。また、予め、既知の濃度に調整した溶液を作製しておき、同じ分析方法により計数率と濃度との比である計数効率(検出効率)を求めておいた。測定されたPuの計数率を計数効率で除すことにより放射能が求まり、ベントナイト中のPuの濃度分布を求めた。これより見掛けの拡散係数を求めた。ベントナイト中の核種の濃度分布から見掛けの拡散係数を求める方法については、2.3節(理論)において詳細に述べる。

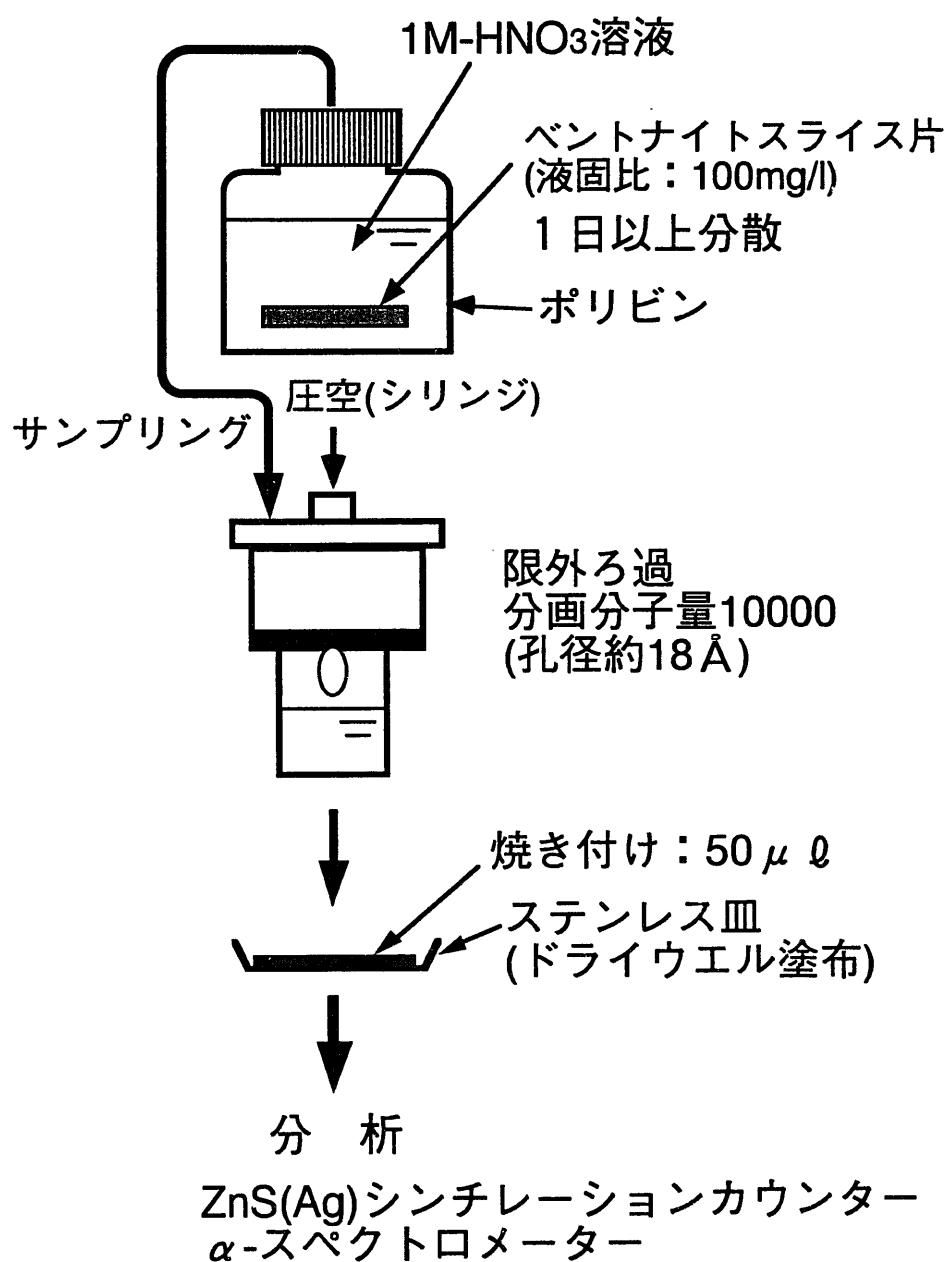


図2-5 Puの分析手順

## 2.3 理 論

### 2.3.1 支配方程式

一次元についての非定常状態における移流・分散・吸着(吸着)・壊変を含めた場合の物質移動方程式は、Fickの第2法則に基づけば、例えば次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial C_p(t, x)}{\partial t} + (1-\varepsilon)\rho_t \frac{\partial q(t, x)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon D_p \frac{\partial C_p(t, x)}{\partial x} \right) \\ - \varepsilon U \frac{\partial C_p(t, x)}{\partial x} - \lambda_d C_p(t, x) \{(1-\varepsilon)\rho_t + \varepsilon\} \end{aligned} \quad (2.3-1)$$

(2.3-1)式は、理想的には物性が均一な媒体中において成立し得る。即ち、

- (1)拡散物質の分配係数が瞬時平衡であり、時間および濃度に影響されない。
- (2)地下水の流速(流線網)は均一であり、時間によらず一定である。
- (3)地下水の拡散(分散)とこれに伴う移動物質の拡散(分散)とは等しい。

との仮定に基づいている。

(2.3-1)式において、放射性核種を取り扱う場合の濃度の単位は、媒体の単位体積当たりの放射能  $Bq m^{-3}$  であるが、通常の分析では放射能を計数率としてカウントするので、単位時間当たりのカウント数、例えば、 $cpm m^{-3}$  で表現することが多い。

間隙水中の拡散係数  $D_p$  は、非吸着性核種の非定常状態での拡散係数であり、拡散媒体の間隙の物理的形状、拡散経路および媒体表面状態に影響された結果の拡散係数である。

ここでは、地下水の流速を与えない条件、即ち、静水の条件で取り扱っているので、 $U=0 m s^{-1}$  となる。また、壊変定数  $\lambda_d$  は、放射性核種を取り扱う場合には、核種の壊変による濃度の変化の影響を無視し得ないことが考えられる。長期的な予測を行う場合には、この問題は重要となってくるが、実験室で行った場合には、放射性核種の半減期と比較して実験期間が短いことから無視できる場合が多い。

この仮定の基に、(2.3-1)式を一般的に取り扱われている一次元の非定常状態での拡散方程式として書き直せば次のようになる。

$$\varepsilon \frac{\partial C_p(t,x)}{\partial t} + (1-\varepsilon)\rho_t \frac{\partial q(t,x)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon D_p \frac{\partial C_p(t,x)}{\partial x} \right) \quad (2.3-2)$$

また、固相の単位重量当たりの収着量 $q(t,x)$ は、収着が瞬時平衡であり、濃度依存性がないとすれば、分配係数と次のような関係にある。

$$K_d = \frac{q(t,x)}{C_p(t,x)} \quad (2.3-3)$$

間隙を含む単位体積当たりの濃度と間隙水中での濃度との関係は、次のように導くことができる。

$$C_p(t,x) = \frac{C(t,x)}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_t K_d} \quad (2.3-4)$$

従って、(2.3-2)式を(2.3-3)及び(2.3-4)式を用いて次のように書き換えることができる。

$$\frac{\partial C(t,x)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varepsilon D_p}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_t K_d} \cdot \frac{\partial C(t,x)}{\partial x} \right) \quad (2.3-5)$$

右辺の係数について、

$$Da = \frac{\varepsilon D_p}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_t K_d} \quad (2.3-6)$$

とおけば、(2.3-5)式は次のように整理される (Torstenfelt et al., 1985; Muurinen et al., 1985b)。

$$\frac{\partial C(t,x)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( Da \frac{\partial C(t,x)}{\partial x} \right) \quad (2.3-7)$$

見掛けの拡散係数がベントナイト中で距離および濃度の関数でなく、一定であるとすれば、(2.3-7)式は次のように書き換えられる。

$$\frac{\partial C(t, x)}{\partial t} = Da \frac{\partial^2 C(t, x)}{\partial x^2} \quad (2.3-8)$$

(2.3-8)式は、非定常状態での拡散方程式として一般的に知られている。

### 2.3.2 薄膜拡散源の場合における解

(2.3-8)式について、無限長の円筒形中における有限な物質量よりなる薄膜拡散源についての一次元の拡散は、拡散源より両方向へ均等に拡散するすれば、初期及び境界条件を与えることにより、その解は特殊解を与えて次のように導かれる (Crank, 1975)。

初期条件

$$C(t, x) = 0, t = 0, x \neq 0$$

境界条件

$$C(t, x) = 0, t > 0, x = \pm\infty$$

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

解析解

$$\frac{C(t, x)}{M} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Da t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Da t}\right) \quad (2.3-9)$$

(2.3-9)式において、縦軸に  $\log C(t, x)$ 、横軸に  $x^2$  をとれば、その傾き  $-1/(4Da t)$  と拡散時間より見掛けの拡散係数を求めることができる。この傾きを最小二乗法により直線回帰することにより求めた。HTO, 90Sr, 129I, 137Cs, 241Am の見掛けの拡散係数はこの方法に基づいて求めた。濃度の単位としては、通常、 $\text{cpm m}^{-3}$  が用いられるが、分析方法において、ベントナイトのスライス面から  $\alpha$  線をカウントした場合は、 $\text{cpm m}^{-2}$  が用いられる。2.2.2で記述した如く、ベントナイトのスライス面からの  $\alpha$  線をカウントする場合、媒体や間隙水などに遮蔽されてしまい、表面以外の  $\alpha$  線を測定することはないとため、純粋にスライス面から放出される  $\alpha$  線が測定される。ここで、単位面積当たりの計数率を  $C_s(t, x)$  とし、 $\alpha$  線はスライス面

から極薄い $\Delta L$ の深さまでのものがカウントされたとすると、単位体積当たりの濃度 $C(t, x)$ は、 $C(t, x) = C_s(t, x) / \Delta L$ と表わされる。  
(2.3-9)式において、 $C(t, x)$ と $x^2$ との関係について考えると、 $C_s(t, x)$ を一律に $\Delta L$ で除した値と $x^2$ との関係に等しい。従って、 $C_s(t, x)$ と $x^2$ との関係は、相対的に等しい分布形状をなすことになり、見掛けの拡散係数の解析において、濃度の単位として、単位体積当たりの計数率 $\text{cpm m}^{-3}$ の代わりに $\text{cpm m}^{-2}$ を用いることもできる。

### 2.3.3 一定境界濃度の場合における解

拡散実験において、ベントナイト表面に塗布したトレーサー元素の濃度がその間隙水条件における溶解度より高い場合、ベントナイトの塗布面上で沈殿を形成することが考えられる。この場合における濃度として、塗布面付近のみ高い濃度が測定される。 $^{237}\text{Np}$ 及び $\text{Pu}$ の拡散実験においては、このような濃度分布が観測された。この条件では、塗布面近傍での濃度は溶解度に決定されると考えられる。即ち、境界濃度が一定に保たれる。このような条件における(2.3-8)式の解は次のように導かれている (Crank, 1975)。

初期条件

$$C(t, x) = 0, t = 0, x \neq 0$$

境界条件

$$C(t, x) = C_0, t > 0, x = 0$$

解析解

$$\frac{C(t, x)}{C_0} = erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}}\right) \quad (2.3-10)$$

ここで、

$$erfc(Z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z \exp(-\eta^2) d\eta = 1 - erf(Z) \quad (2.3-11)$$

$erf(Z)$ は、誤差関数(error function)と呼ばれ、上記のように定義されている。また、 $erfc(Z)$ は、共役誤差関数(complimentary error function)と呼ばれる。両関数とも0と1の間をとる。(2.3-11)式をそのまま積分することはできない。

(2.3-11)式の $\exp(-\eta^2)$ についてMaclaurinの級数展開を考える。関数 $f(\eta)$ をMaclaurinの級数に展開すると以下のようになる。

$$\begin{aligned} f(\eta) &= f(0) + \frac{f'(0)}{1!}\eta + \frac{f''(0)}{2!}\eta^2 + \frac{f'''(0)}{3!}\eta^3 + \dots \\ &\dots + \frac{f^{(n-1)}(0)}{(n-1)!}\eta^{n-1} + \dots \end{aligned} \quad (2.3-12)$$

$n=1, 2, 3 \dots \dots \dots$

よって、(2.3-11)式の $\exp(-\eta^2)$ についてのMaclaurin展開は以下のように整理される。

$$\begin{aligned} \exp(-\eta^2) &= 1 - \frac{2}{2!}\eta^2 + \frac{12}{4!}\eta^4 - \frac{120}{6!}\eta^6 + \dots \\ &\dots + \frac{(-1)^{n-1}}{(n-1)!}\eta^{2(n-1)} + \dots \\ &\dots = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^{n-1}}{(n-1)!} \eta^{2(n-1)} \right\} \end{aligned} \quad (2.3-13)$$

$n=1, 2, 3 \dots \dots \dots$

(2.3-13)式より、 $\exp(-\eta^2)$ の0からZまでの積分値は以下のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \int_0^Z \exp(-\eta^2) d\eta &= \int_0^Z \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^{n-1}}{(n-1)!} \eta^{2(n-1)} \right\} d\eta \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^{n-1}}{(2n-1)(n-1)!} Z^{2n-1} \right\} \end{aligned} \quad (2.3-14)$$

従って、(2.3-11)式の内、 $erf(Z)$ は、

$$erf(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^{n-1}}{(2n-1)(n-1)!} Z^{2n-1} \right\} \quad (2.3-15)$$

と表わすことができる。

ここで、Zの代わりに $x/\{2(Da t)^{0.5}\}$ を代入すれば、(2.3-10)式は、

$$\frac{C(t,x)}{C_0} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^{n-1}}{(2n-1)(n-1)!} \left( \frac{x}{2\sqrt{Da t}} \right)^{2n-1} \right\} \quad (2.3-16)$$

と表わすことができる。(2.3-16)式を用いれば、数値的に解を求めることが可能である。或いは、(2.3-8)式を離散化し、差分法などの数値計算により解析することも可能である。本解析では、後者の数値計算による手法を採用し、陽解差分法により、見掛けの拡散係数をパラメーターにベントナイト中の核種の濃度プロファイル上にフィッティングさせ、最も近似的な分布形状を示した時の拡散係数を選択した。この解析においても、ベントナイトスライス面から $\alpha$ 線をカウントした場合は、濃度として $cpm m^{-2}$ を用いることができる。

### 2.3.4 遅延係数及び分配係数

核種の遅延係数は、間隙水中の拡散係数の見掛けの拡散係数に対する比として定義されており、次のように表わされる。

$$R_f = \frac{D_p}{D_a} = \frac{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_t K_d}{\varepsilon} \quad (2.3-17)$$

ベントナイトに対するHTOの分配係数をバッチ法により測定した結果、ベントナイト混合液中でのHTOの濃度は、3%の計数率誤差内で有意な減少はなく、吸着は認められなかった。このことより、HTOを非吸着性核種としてベントナイトの間隙水中の拡散係数 $D_p$ としてHTOの見掛けの拡散係数を用いることができる。

各核種の遅延係数を(2.3-17)式に基づいて求めた。

ベントナイトの理論的な間隙率は、ベントナイトの真密度から次の式より求められる。

$$\varepsilon = \frac{\rho_t - \rho}{\rho_t} \quad (2.3-18)$$

ここで、精製ベントナイトのクニピアFについての真密度は、比重試験法(JIS A 1202)により測定されており、その測定値に基づい

て  $\rho_t = 2880 \text{ kg m}^{-3}$  (宮原, 私信) を用いた。

各密度に対する分配係数は、見掛けの拡散係数より(2.3-17)式および(2.3-18)式に基づいて求めることができる。遅延係数は、非吸着性かつ媒体表面との相互作用がない核種の拡散係数(見掛けの拡散係数)に対するある核種の拡散係数であり、どの程度遅延されているかを表わす係数である。見掛けの拡散係数には、本来、固相への取り込みや吸着以外に媒体表面との相互作用の効果も含まれるので、(2.3-17)式で表わされる分配係数には、媒体表面との相互作用の効果も同時に含まれる。従って、この場合の分配係数を見掛けの分配係数と呼ぶことがある。

McKinley and Hardermannは、核種の遅延機構を、(a)死間隙(dead-end pore)への拡散、(b)分子ふるい及びイオン排除、(c)物理吸着、イオン交換および鉱物化、(d)沈殿の4つに分類している

(McKinley and Hardermann, 1984)。この内、(c)の鉱物化については、反応速度や温度が関係するので、長期的には問題となり得る現象であるものの、短期的な実験結果を評価する場合には無視できるものと思われる。(d)の沈殿についても、トレーサーレベルの濃度の溶液を使用していること、及び溶解度を考慮していることなどの理由から、ここでは考慮する必要はないものと考えられる。従って、ここで述べた媒体表面との相互作用の効果には、(b)の分子ふるい及びイオン排除などが該当する。

放射性廃棄物管理に関する用語集 (IAEA, 1988; 原子力環境整備センター, 1986) によれば、吸着(adsorption)および吸収(absorption)などを区別せず、広義な意味として収着(sorption)と呼んでおり、頻繁に収着という用語も吸着の代わりに用いられている。この理由は、どの現象が有意に起こっているか特定できない場合が数多く見られることによる。

## 2.4 結果および考察

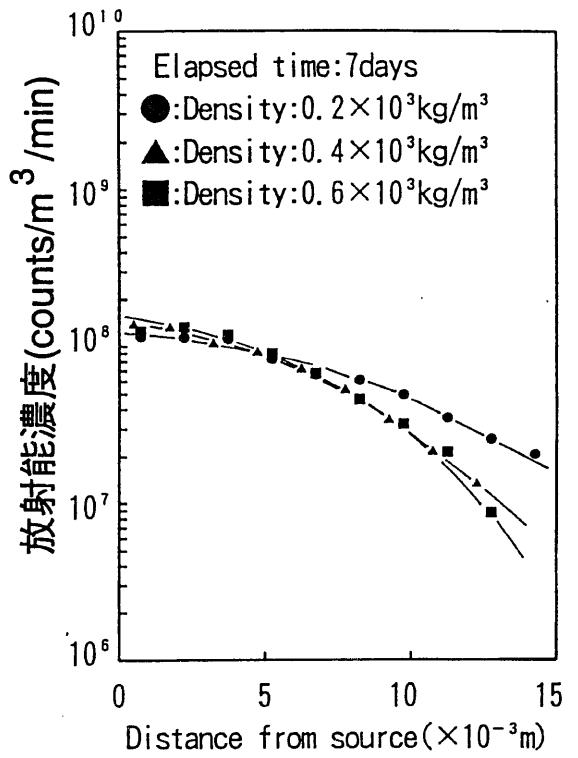
### 2.4.1 見掛けの拡散係数

図2-6に $^{90}\text{Sr}$ 及び $^{237}\text{Np}$ についてのベントナイト中での拡散源からの深さ方向への濃度プロファイルの測定例を示す。本来、放射

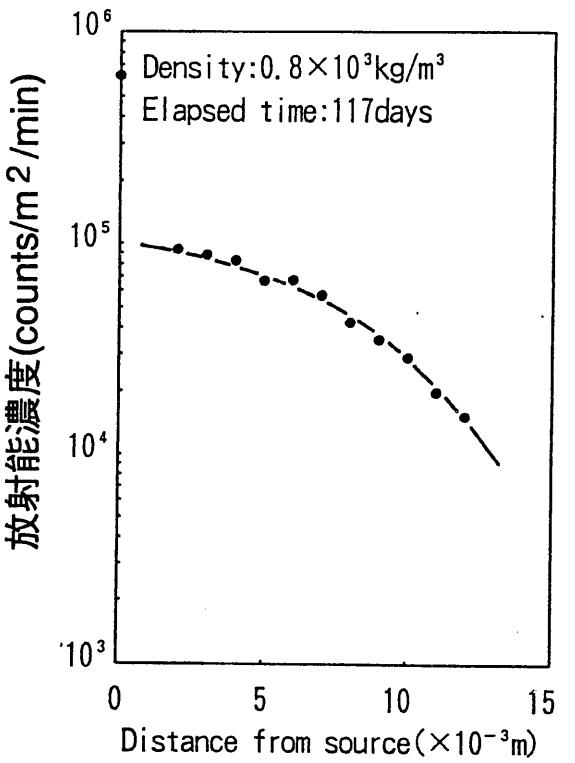
能の濃度で示すべきであるが、実質的には単位時間当たりのカウント数を測定したので、濃度の単位を  $\text{cpm m}^{-3}$  で示している。 $^{237}\text{Np}$  や  $^{241}\text{Am}$  のように  $\alpha$  線を測定したものについては、単位面積当たりの計数率  $\text{cpm m}^{-2}$  で示した。この理由は、 $\alpha$  線の場合、空气中における飛程が数 cm と短いため、媒体中で遮蔽されてしまい、サンプルの表面直近以外の放射能を測定することはないと考えられるからである。この場合、濃度の単位が(2.3-9)式と一致しないが、 $\text{cpm m}^{-2}$  を  $\text{cpm m}^{-3}$  の単位に換算しても濃度分布形状に影響を及ぼさないため、そのままの単位で用いた。同様な濃度プロファイルが他の核種についても得られた。

測定された見掛けの拡散係数を表2-5に、また、ベントナイト密度に対する見掛けの拡散係数のプロットを図2-7に示す。見掛けの拡散係数より(2.3-17)式及び(2.3-18)式に基づいて求めた各核種の遅延係数および分配係数を表2-6及び2-7に、また、ベントナイトの密度に対するそのプロットを図2-8にそれぞれ示す。図2-7に示すように、見掛けの拡散係数は、HTO,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ , Puともベントナイト密度の増加に伴って減少する傾向が認められた。HTOが最も大きな拡散係数であり、Puがこれらの核種の中で最も小さい値であった。既存の研究結果と比較しても、 $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  等のFP核種と  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ , Pu等のアクチニド元素とでは、前者の方が拡散が速く、後者の方が遅いと言う結果は一致している。HTOは、ベントナイトに対して非収着性であるにもかかわらず、ベントナイト密度の増加に伴い小さくなつた。これは、ベントナイトが均一媒体と仮定すれば、密度の増加に伴って屈曲度などの間隙構造因子が変化したためと考えられる。また、密度の増加に伴ってベントナイトの体積分率(固相の占める体積割合)が増加し、間隙率が減少したことも挙げられる。しかしながら、ベントナイトが均一媒体と仮定すれば、単位面積当たりの間隙面積が一定となり、間隙率が減少しただけでは、単位時間に単位面積を通過する物質量であるフラックスに影響を与えるのみで、理論的には見掛けの拡散係数に影響を及ぼさない。このことからも、ベントナイト密度の変化に伴う間隙構造の変化がHTOの拡散係数を減少さ

せた原因であると考えることができる。他の核種は、大小の差はあるにせよベントナイトに対して収着性であることが知られていることから、見掛けの拡散係数がHTOより小さくなったものと考えられる。しかしながら、ベントナイトが均一媒体でなく、単位面積当たりの間隙面積が変化するならば、拡散フラックスは最も間隙面積の小さい条件に支配されることとなる。飽和ベントナイトの間隙状態の直接的な観察はなされておらず、現実的な間隙状態は未だ課題となっている。



Sr-90の濃度プロファイル例



Np-237の濃度プロファイル例

図2-6 Sr-90及びNp-237のベントナイト中での濃度プロファイル例

表2-5 見掛けの拡散係数の測定値

(m<sup>2</sup>/s)

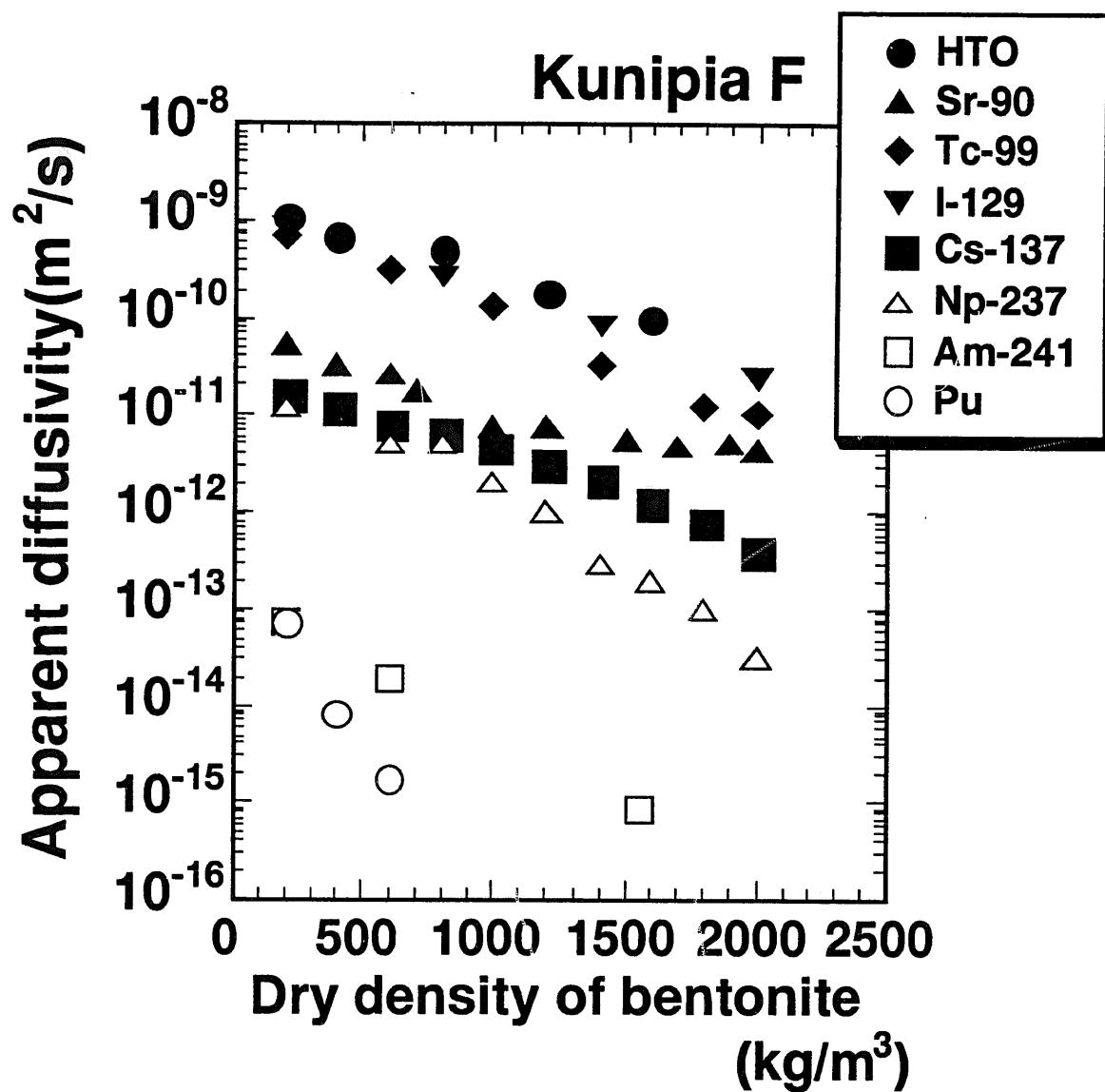


図2-7 見掛けの拡散係数のベントナイト  
密度依存性

表2-6 遅延係数の計算値

核種	ベントナイト密度(kg/m <sup>3</sup> )														
	200	400	600	700	800	1000	1200	1400	1500	1550	1600	1700	1800	1900	2000
<sup>90</sup> Sr	2.2e1	2.4e1	2.3e1	2.9e1		3.8e1	2.8e1		2.2e1			1.9e1		1.8e1	1.2e1
<sup>99</sup> Tc	1.6		2.3			3.2		4.5					6.3		7.2
<sup>129</sup> I	1.1				1.2			1.4							1.4
<sup>137</sup> Cs	6.9e1	5.8e1	7.2e1		6.2e1	6.0e1	6.6e1	6.8e1			8.5e1		9.5e1		1.3e2
<sup>237</sup> Np	9.2e1		1.1e2		8.2e1	1.5e2	2.1e2	5.0e2			5.5e2		7.5e2		1.8e3
<sup>241</sup> Am	1.5e4		3.1e4							1.2e5					
<sup>239</sup> Pu+ <sup>240</sup> Pu	1.6e4	1.0e5	3.2e5												

表2-7 分配係数の計算値

(m<sup>3</sup>/kg)

核 種	ベントナイト密度(kg/m <sup>3</sup> )														
	200	400	600	700	800	1000	1200	1400	1500	1550	1600	1700	1800	1900	2000
<sup>90</sup> Sr	9.6 e-2	4.9 e-2	2.9 e-2	3.0 e-2		2.4 e-2	1.3 e-2		6.8 e-3			4.4 e-3		2.0 e-3	1.7 e-3
<sup>99</sup> Tc	3.0 e-3		1.7 e-3			1.4 e-3		1.3 e-3					1.1 e-3		9.4 e-4
<sup>129</sup> I	5.7 e-4				2.2 e-4			1.3 e-4							6.0 e-5
<sup>137</sup> Cs	3.2 e-1	1.4 e-1	9.3 e-2		5.5 e-2	3.9 e-2	2.8 e-2	2.5 e-2			2.2 e-2		2.0 e-2		2.0 e-2
<sup>237</sup> Np	4.2 e-1		1.5 e-1		7.3 e-2	9.4 e-2	1.0 e-1	1.8 e-1			1.5 e-1		1.6 e-1		2.7 e-1
<sup>241</sup> Am	7.1 e1		4.0e1							3.6e1					
<sup>239</sup> Pu+ <sup>240</sup> Pu	7.7 e1	2.2e2	5.3e2												

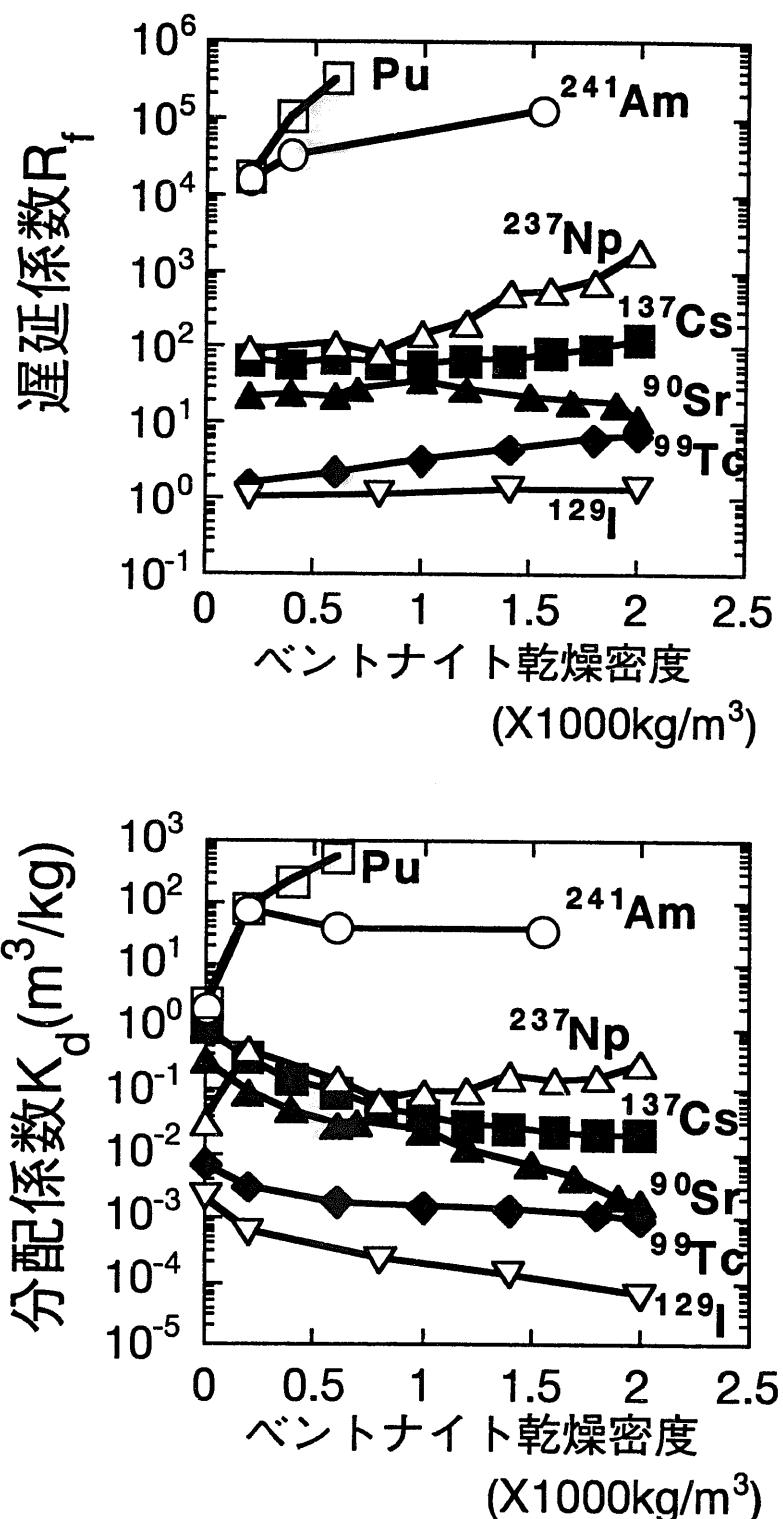


図2-8 遅延係数および分配係数の密度依存性

## 2.4.2 ベントナイトの幾何学的因子

ベントナイトの間隙構造に起因して遅延される場合の尺度となる物理的因子として、幾何学的因子あるいは屈曲率などがある。

この幾何学的定数は屈曲率として次のように定義されている (Albinsson and Engkvist, 1991)。

$$\theta_f = \frac{D_p(\text{tritium})}{D_v(\text{water})} \quad (2.4-1)$$

ここで、水中を水が自己拡散する様な場合は、自己拡散係数と呼ばれ、水の場合、例えば、 $D_v=2.27 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}(25^\circ\text{C})$  (化学工学便覧, 1982) の値が報告されている。

この屈曲率  $\theta_f$  は、自由水中をイオンや分子が拡散する場合の拡散係数と比較して、媒体間隙水中を拡散する場合、拡散経路や媒体表面での相互作用により遅延される程度を示している。

間隙水中の拡散係数は、さらに次のように表わされる。

$$D_p = \theta_f D_v = \frac{\delta}{\tau^2} D_v \quad (2.4-2)$$

収れん度  $\delta$  は、媒体間隙中でイオン交換などによる固相への取り込みや媒体表面への収着以外の原因で遅延される場合の遅延因子であり、一般的には媒体表面の粗さや間隙の形状による遅延および媒体表面との静電的相互作用などを表す。

屈曲度  $\tau^2$  は、媒体中での拡散経路の長さを示す因子であり、次のように定義されている。

$$\tau = \frac{L_d}{L} \quad (2.4-3)$$

即ち、実際の拡散に要した距離を最短距離(通常媒体の厚さ)で割った値であり、拡散経路の屈曲の程度を意味する。

中野は、この屈曲度の概念について説明している (中野, 1991)。図2-9に屈曲度の概念を示す。ある拡散経路について、最短経路方向(拡散するx軸方向)に対して  $\beta$  の角度で屈曲しているとすれば、拡散に要する距離  $L_d$  は、 $L/\cos\beta$  となる。 $\tau$  は、(2.4-3)式により、 $\tau$

$=1/\cos\beta$  と求められる。 $\cos\beta=L/L_d$  となるので、 $\tau=L_d/L$  と求められる。また、媒体中の間隙断面積に着目した場合、実際の拡散方向に対して直角に切った断面を通ることになるので、最短距離方向に対して直角に切った断面積より小さくなり、間隙断面積は減少することになる(図2-9参照)。これは、間隙率が減少することを意味しており、図から、間隙断面積は  $\varepsilon \cdot L/L_d = \varepsilon / \tau$  と表わされる。従って、この屈曲した経路をとることによって、拡散経路の増加と間隙率の減少により自由水中をイオンや分子が拡散する場合の  $1/\tau^2$  倍の拡散係数となる。

表2-8にベントナイトの屈曲率の計算結果を示す。ベントナイトの屈曲率は、ベントナイト密度の増加に伴い減少傾向を示した。これは、見掛けの拡散係数がベントナイトの屈曲率による遅延効果を含んでいることを示唆している。

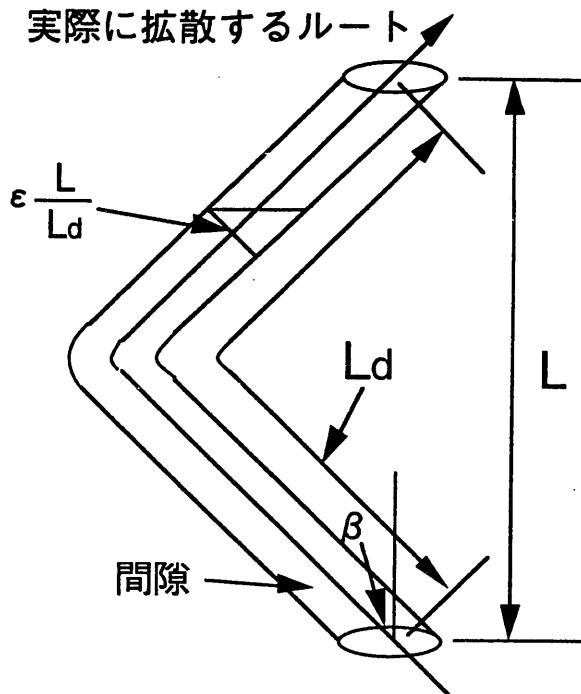


図2-9 屈曲度の概念

表2-8 屈曲率の計算結果

密度 (kg/m <sup>3</sup> )	屈曲率 $\theta_f$
200	0.5
400	0.36
600	0.25
800	0.18
1000	0.13
1200	0.09
1400	0.065
1600	0.046
1800	0.033
2000	0.024

### 2.4.3 見掛けの拡散係数の拡散時間依存性

従来の研究では、見掛けの拡散係数は時間に対して不変であるとの仮定に基づいて拡散係数を求めていた。濃度分布がFickの第2法則に従うと言う観点からも見掛けの拡散係数には時間依存性がないと考えることができる。しかしながら、ジオメトリーを合わせた実験では確認された例がないことから、見掛けの拡散係数の時間依存性について実験的に検討した。用いた核種は、<sup>90</sup>Sr及び<sup>137</sup>Csであり、乾燥密度に換算して2000kg m<sup>-3</sup>のベントナイト密度について実施した。また、拡散期間として、14~91日まで変化させて行った。実験の方法及び手順については、2.2.2において述べた通りである。

測定結果を表2-9に示す。表からも分かるように、ほぼ同じ値となっており、見掛けの拡散係数の時間依存性は認められない結果となった。

**表2-9 見掛けの拡散係数の拡散時間依存性実験結果**

核種	密度(kg/m <sup>3</sup> )	拡散期間(day)	見掛けの拡散係数(m <sup>2</sup> /s)
<sup>137</sup> Cs	2000	14	$3.9 \times 10^{-13}$
		28	$2.8 \times 10^{-13}$
		42	$3.6 \times 10^{-13}$
		57	$4.0 \times 10^{-13}$
<sup>90</sup> Sr	2000	28	$3.8 \times 10^{-12}$
		90	$4.3 \times 10^{-12}$

### 2.4.4 見掛けの拡散係数の濃度依存性

見掛けの拡散係数は、ベントナイトに対する固相への取り込みや収着の効果を含んでいるため、濃度によって分配係数が変化する領域(Langmuir或いはFreundlich領域)であれば、見掛けの拡散係数が濃度によって異なる可能性がある。加藤ら(1993)によれば、ベント

ナイト(クニピアF)に対するCsの分配係数は、 $10^{-2}\text{mol l}^{-1}$ 付近より濃度が濃い領域で減少することが報告されている。一般的に環境中の濃度の変動範囲においては、Freundlichの式が成立すると考えられており（原子力環境整備センター, 1990）、今までの幾つかの報告では分配係数に濃度依存性がないことが示されている。即ち、Nernst分配式が成り立つことが報告されている。ここで、Freundlichの式およびNernst分配式とは、次に示す関係式である。

$$K_d = \frac{q_w}{C_w^{\frac{1}{r}}} \quad (2.4-4)$$

$$K_d = \frac{q_w}{C_w} \quad (2.4-5)$$

係数rは、通常1より大きい値をとるが、 $r=1$ の時、Nernst分配式が成立する。

ガラス固化体より放出されたCs濃度についても希薄であると考えられるが、この問題について、収着などの効果を含んだ拡散の面からその妥当性を評価するために、 $^{137}\text{Cs}$ を用いて見掛けの拡散係数の濃度依存性に関する拡散実験を行った。ベントナイト密度として、 $1200$ 及び $2000\text{kg m}^{-3}$ 、トレーサーの塗布量を $22.2\text{Bq}$ 及び $115\text{kBq}$ として実験を行った。実験の方法及び手順は2.2.2で述べた通りである。この場合のCsのmol数は、 $^{137}\text{Cs}$ の半減期を $30.17\text{年}$ として $3.5 \times 10^{-14}\text{ mol}$  ( $22.2\text{Bq}$ )、 $1.8 \times 10^{-10}\text{ mol}$  ( $115\text{kBq}$ )となり、トレーサー濃度に換算して、それぞれ、 $1.4 \times 10^{-9}$ 、 $7.2 \times 10^{-6}\text{ mol/l}$ となる。

測定結果を表2-10に示す。両濃度とも、分配係数の濃度依存領域ではないと考えられるものの、両密度ともトレーサーの濃度が5000倍異なるにもかかわらず、ほぼ同じ値を示しており、見掛けの拡散係数には濃度依存性が認められなかった。また、これらの値は、2.2.2で測定された見掛けの拡散係数ともほぼ同じ値となっており、10,000倍(2.2.2ではトレーサー濃度:  $1.4 \times 10^{-5}\text{ mol/l}$ )濃度が異なった場合でも、見掛けの拡散係数に影響を及ぼさないことが明らかとなつた。

**表2-10 見掛けの拡散係数の濃度依存性実験結果**

核種	密度(kg/m <sup>3</sup> )	塗布量(Bq)	見掛けの拡散係数(m <sup>2</sup> /s)
<sup>137</sup> Cs	1200	22.2	$3.7 \times 10^{-12}$
		115k	$3.6 \times 10^{-12}$
	2000	22.2	$3.9 \times 10^{-13}$
		22.2	$2.8 \times 10^{-13}$
		22.2	$3.6 \times 10^{-13}$
		115k	$4.0 \times 10^{-13}$

#### 2.4.5 遅延係数に及ぼすベントナイト密度の影響

核種の遅延係数に及ぼすベントナイト密度の影響は、<sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>99</sup>Tc, <sup>129</sup>IなどFP核種についてはその影響が小さい結果となった。しかしながら、<sup>237</sup>Np、<sup>241</sup>AmおよびPuなどのアクチニド元素についての遅延係数はベントナイト密度の増加に伴って増加する傾向が見られた。特に、Puは、その傾向が顕著であった。大気条件下でのベントナイト間隙水における<sup>237</sup>Np、<sup>241</sup>Am及びPuの支配的化学種をWannerのイオン交換モデル (Wanner, 1985) に基づいて、地球化学コードPHREEQE (Parkhurst et al., 1980) により推定した。Np, Am, Puなどのアクチニド元素は、間隙水の酸化還元電位、pH、炭酸濃度や間隙水組成を形成する硫酸イオン、Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>などの影響により複雑な錯イオンを形成すると考えられる。この場合を考えると、全ての実験は大気雰囲気下で行われていることから、炭酸ガスの分圧は大気平衡(10~3.5atm)であると考えることができる。また、ベントナイトの間隙水は、様々な液固比についてのベントナイト-水反応による研究結果よりモデル化されており、pH8~9付近と考えられる (油井ら, 1992)。これらの条件の下に間隙水中での化学種を計算すると、Npについては

$\text{NpO}_2^+$ ,  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ ,  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ ,  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ などの錯イオンが液中に存在すると予想された。Amについては $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{AmOHCO}_3(\text{aq})$ ,  $\text{AmOH}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{AmOH}(\text{CO}_3)_3^{4-}$ などの錯イオンが存在していると予想された。また、Puについても同様に幾つかの錯イオンが形成されることが予想された。しかしながら、これら錯イオンの液中での存在割合は全ての錯イオンについて等しいわけではなく、Npでは $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 、Amでは $\text{AmOH}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、Puでは $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ と $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ を除いて極めて低い存在割合であり、その他の錯イオンの寄与の程度は小さいものと考えられる。以上のことから、間隙水中での支配化学種として、 $^{237}\text{Np}$ は $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 、 $^{241}\text{Am}$ は $\text{AmOH}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、Puは $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ と $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ と推定される。また、化学的挙動が良く知られている $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ の間隙水中での支配化学種はそれぞれ、 $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{TcO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$ であると考えられる。ベントナイト粒子の表面は、間隙水のpH条件と考えられているpH8~9付近では負に帯電していることが知られている。従って、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 、 $\text{AmOH}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 及び $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ と $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ のような大きなサイズの陰イオンは、イオン排除(ion-exclusion)の効果(Muurinen et al., 1989)及び分子ふるい(molecular filtration)の複合効果によって他の陽イオンや $^{99}\text{Tc}$ 及び $^{129}\text{I}$ のような陰イオンよりも大きく圧密ベントナイト中で遅延されるものと考えられる。このことから、 $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ 及びPuの遅延係数は他の核種より大きいものと考えられる。

#### 2.4.6 分配係数に及ぼすベントナイト密度の影響

$^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ などのFP核種の分配係数は、ベントナイト密度の増加に伴って減少する傾向を示した。しかしながら、 $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ 及びPuなどのアクチニド元素は異なった挙動を示した。様々な核種に関する分配係数について、経済協力開発機構/原子力機関(OECD/NEA(Organization for Economic Cooperation and Development/ Nuclear Energy Agency))で編集された収着データベース(Sorption Data Base)(以下SDBと呼ぶ) (Ticknor

and Rüegger, 1989) に記載されている値の内、Na型ベントナイトに対してバッチ法により測定された値の平均値と見掛けの拡散係数より(2.3-17)式に基づいて求められた分配係数とを比較した。収着データベースからの平均値は、図2-8中の縦軸上に示す。両者を比較した結果、 $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ の分配係数をベントナイト密度 $0 \text{ kg m}^{-3}$ に外挿した結果は、収着データベースからの平均値とよく一致した。ここで、ベントナイト密度 $0 \text{ kg m}^{-3}$ に外挿した理由は、バッチ法により分配係数が測定される場合の液固比は、圧密状態と異なって高く、密度に換算した場合は近似的に $0 \text{ kg m}^{-3}$ と見なし得るからである。それに対して、 $^{237}\text{Np}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 及びPuは異なった傾向を示した。 $^{237}\text{Np}$ 及び $^{241}\text{Am}$ の分配係数は、ベントナイト密度 $200\sim2000 \text{ kg m}^{-3}$ の範囲では余り変化が見られなかつたが、Puは密度の増加に従い分配係数が増加する傾向が認められた。また、 $^{237}\text{Np}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 及びPuの分配係数は、収着データベースの平均値よりかなり高い値を示している。これは、固相への取り込みや収着以外の効果も核種遅延に影響を及ぼしている結果と考えられる。固相への取り込みや収着以外の効果として、ベントナイト表面との静電的相互作用および分子ふるいによる遅延が考えられる。2.4.5においても述べたように、Np, Am, Puは間隙水中で大きな錯イオンを支配的に形成すると考えられる。従って、 $^{237}\text{Np}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 及びPuの遅延は、固相への取り込みや収着の効果以外に陰イオン排除および間隙構造による分子ふるいの効果によるものが含まれるものと考えられる。

次に $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ の分配係数がベントナイトの乾燥密度の変化に伴って変化した原因について考察する。 $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ の分配係数がベントナイト密度の増加に伴って減少した理由として、ベントナイト間隙水のイオン強度の増加が考えられる。Muurinen et al. (1985a) は、 $^{137}\text{Cs}$ 及び $^{90}\text{Sr}$ のベントナイトに対する分配係数を溶液中のNaCl濃度をパラメーターにバッチ法により測定している。その結果、溶液中のNaCl濃度の増加に伴って分配係数が減少したことを報告している。ベントナイト-水反応について、液固比をパラメーターに浸漬実験を行い、液固比と溶出したイ

オン組成やイオン強度との関係を調べると、液固比の減少に伴い、即ち、固相割合の増加に伴い、ベントナイトより溶出した主要なイオンの $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ などが増加していることが分かった（柴田、私信）。この結果とMuurinen et al.が報告した結果より、間隙水中でベントナイトの収着サイトをめぐって競合するイオンが増加することにより分配係数が下がったものと考えられる。

## 2.5 結 言

- (1) 精製Na型ベントナイト中でのHTO,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ , Puの見掛けの拡散係数をベントナイト密度200～2000kg m<sup>-3</sup>の範囲で測定し、各密度に対する拡散係数を取得した。その結果、ベントナイト密度の増加に伴って見掛けの拡散係数は減少することが分かった。また、非収着性核種のHTOを用いた拡散実験結果より、これらの拡散係数は、ベントナイトの屈曲率による幾何学的遅延の効果を含んでいることが明らかとなった。
- (2) 拡散時間が及ぼす見掛けの拡散係数への影響について調べるため、 $^{90}\text{Sr}$ 及び $^{137}\text{Cs}$ を用いて拡散時間依存性についての拡散実験を行い、見掛けの拡散係数は、拡散時間によって影響されないことが明らかとなった。
- (3) トレーサー濃度が及ぼす見掛けの拡散係数への影響について、 $^{137}\text{Cs}$ を用いて濃度依存性についての拡散実験を行った。その結果、見掛けの拡散係数に変化は認められず、濃度依存性がないことが明らかとなった。
- (4) 遅延係数に及ぼすベントナイト密度の影響は、 $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ については小さいことが分かった。これに対して、 $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ 及びPuの遅延係数は、ベントナイト密度の増加に伴い増加する傾向があることが分かった。これについて、間隙水中での支配化学種を推定した結果、 $^{237}\text{Np}$ は $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ 、 $^{241}\text{Am}$ は $\text{AmOH}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、Puは $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ 及び $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ と推定され、大きな陰イオンを形成していると考えられた。これらの核種の遅延の原因は、ベントナイトへの取り込みや収着と

イオン排除および分子ふるいの複合効果によるものと考えられる。

(5)  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ の分配係数は、ベントナイト密度の増加に伴い減少した。しかしながら、 $^{237}\text{Np}$ 及び $^{241}\text{Am}$ はほぼ一定の値を示し、Puについては増加傾向を示した。この原因として、ベントナイトへの取り込みや収着に加えて、 $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ 及びPuは、イオン排除および分子ふるいの複合効果が同時に働いているものと考えられる。また、 $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ は、ベントナイト密度の増加に伴って間隙水中の競合イオンが増すことにより分配係数が減少したものと考えられる。

## 第3章 粗製Na型ベントナイト中の核種の 非定常拡散挙動

### 3.1 緒 言

地層処分のための緩衝材候補材料としてNa型ベントナイトが検討されている (Umeki et al., 1991)。ベントナイト中での放射性核種の拡散に関する研究は、今までにも多くの報告がなされている (Muurinen et al., 1985a, 1985b, 1989; Christiansen and Torstenfelt, 1988; Eriksen et al., 1981; Nowak, 1983; Torstenfelt et al., 1982a, 1982b, 1986)。これらの研究では、見掛けの拡散係数は、ベントナイト密度および間隙水の化学組成に影響されることが示されている。

第2章では、精製Na型ベントナイト中のHTO,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ , Puの見掛けの拡散係数を密度をパラメーターに測定し、拡散係数はベントナイト密度の増加に伴って減少することを報告した (Sato et al., 1992)。精製Na型ベントナイトは、元々は粗製Na型ベントナイトを水簸精製してNa型スメクタイト含有率を95wt%以上(実際には99wt%以上)にしたものであるが、地層処分を実施する場合には、埋め戻し材として大量に必要となることから経済的コストを上昇させる原因の1つとなる可能性が指摘されている。従って、現在では、粗製Na型ベントナイトの利用が検討されつつある。国内産の粗製Na型ベントナイトは、精製Na型ベントナイトと比較して、Na型スメクタイト含有率が約半分程度であり、おおよそ50wt%程度含まれている。膨潤圧が小さく、透水係数も精製Na型ベントナイトより大きいことが分かっているので、見掛けの拡散係数も異なることが予想される。

第2章と同様に、非定常状態での緩衝材中の核種の拡散挙動を把握するためには、圧縮状態にあるベントナイト中の核種の拡散を理解することが不可欠である。しかしながら、拡散係数のような基礎的定数については未だ測定データが少なく、データが取得されていない元素が数多く残されている。

本章では、未だ測定されていない核種の内、HTO,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ のベントナイト中の見掛けの拡散係数をベントナイト密度(乾燥状態換算)400~2000kg m<sup>-3</sup>の範囲で測定した。HTOは、第2章において述べたように、ベントナイトに対して非収着性であることから、ベントナイトの屈曲度などの間隙構造特性を調べるための核種として用いた。また、見掛けの拡散係数のベントナイト密度依存性および見掛けの拡散係数より求めた分配係数とバッチ法により取得された分配係数とを比較し、圧密ベントナイト中の収着メカニズムについて検討した。

### 3.2 実験

#### 3.2.1 使用材料

本実験においては、Na型ベントナイトのクニゲルV1<sup>①</sup>を用いた。クニゲルV1は、クニピアF同様、市販されているNa型ベントナイトであり、粒径を揃えただけで、採掘されたままの粗製Na型ベントナイトである。主要な粘土鉱物は、Na型スメクタイトであるが、その含有率は第2章で述べたクニピアFの約半分の50wt%程度である。また、スメクタイトの99wt%以上がNa型モンモリロナイトである。表3-1にクニゲルV1の鉱物組成を示す(伊藤ら, 1993, 1994)。

**表3-1 クニゲルV1の鉱物組成**

鉱物(Mineral)	含有量(Content)(wt%)
Na型スメクタイト (Na-smectite)	46-49
石英+玉髓 (Quartz+Calcedony)	29-38
斜長石(Plagioclase)	2.7-5
方解石(Calcite)	2.1-2.6
苦灰石(Dolomite)	2.0-2.8
方沸石(Analcite)	3.0-3.5
黄鉄鉱(Pyrite)	0.5-0.7

1)クニゲルV1は、クニミネ工業(株)製であり、山形県月布鉱山産のベントナイトである。

### 3.2.2 実験手順

表3-2に実験条件を示す。拡散実験は、ベントナイト中の核種の濃度分布を測定する非定常拡散実験の濃度プロファイル法により行った。一次元の非定常拡散実験は、例えば、Torstenfelt et al. (1986)によって考案されている方法に準拠して行った。実験方法の基本的手順の詳細については、既に2.2.2で述べた通りである。ベントナイト乾燥密度をパラメーターに、乾燥密度で $400\sim2000\text{kg m}^{-3}$ の範囲で行った。

ベントナイトが含水飽和に達した後、0.05ml(HTO以外)或いは0.1ml(HTOの場合のみ)の放射性核種を含有したトレーサー溶液をマイクロピペットを用いてベントナイトの一端面に塗布し、2つのカラムを接合させて拡散実験を行った。

**表3-2 非定常拡散実験条件**

ベントナイト	Na型ベントナイト(クニゲルV1)				
核 種	HTO	$^{99}\text{Tc}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{237}\text{Np}$	$^{241}\text{Am}$
ベントナイト 乾燥密度 ( $\text{kg/m}^3$ )	800 1400 1600 2000 1400 1800 2000	600 800 1000 1400 2000	400 800 1400 2000	400 800 1400 2000	400 800 1400
初期含水溶液	蒸留水				
温度(°C)	室温(23°C)				
雰囲気	大気雰囲気				
拡散期間	1h6min 2h6min 3h6min 6h5min	1h5min 2(day) 2(day) 4(day) 5(day) 8(day)	2(day) 5(day) 7(day) 20(day)	2, 3(day) 7(day) 35, 36(day) 260, 261 (day)	90(day) 339, 340 (day) 613, 614 (days)

ベントナイト中の核種の拡散源(塗布面)から深さ方向への濃度分布の分析において、 $^{99}\text{Tc}$ 及び $^{137}\text{Cs}$ については、各スライス片を直接Geiger Müllerカウンタ下に置いて $\beta$ 及び $\gamma$ 線をそれぞれ測定した。ジオメトリーを一定とするために、検出器とサンプルの距離を一定とした。

HTOについては、各スライス片を1M-HNO<sub>3</sub>溶液中に沈め、7日間浸漬させることによりベントナイトからHTOを抽出した。この溶液を分画分子量10000(約18Å孔径)の限外ろ過フィルターにより固液分離を行い、ろ液に液体シンチレータを少量添加し、この溶液のHTOの放射能濃度を液体シンチレーションカウンターにより測定した。

$^{237}\text{Np}$ 及び $^{241}\text{Am}$ については、 $\alpha$ 線を測定した。図3-1に $\alpha$ 線測定の概念図を示す。 $\alpha$ 線は、空气中においても数cm程度と飛程が短く、遮蔽されやすいことが知られているので、 $^{99}\text{Tc}$ や $^{137}\text{Cs}$ のように直接ベントナイトスライス片から放出される $\beta$ や $\gamma$ 線を分析することは困難である。そこで、第2章でも述べたように、ベントナイトを拡散カラムから押し出して、スライスした面からの $\alpha$ 線を直接ZnS(Ag)シンチレーションカウンターによりカウントした。また、 $^{241}\text{Am}$ は、 $\gamma$ 線も放出する核種であることから、Ge半導体検出器により $\gamma$ 線のスペクトル分析も行った。これより得られた放射能濃度をベントナイトの拡散源からの深さ方向にプロットし、濃度分布を得た。

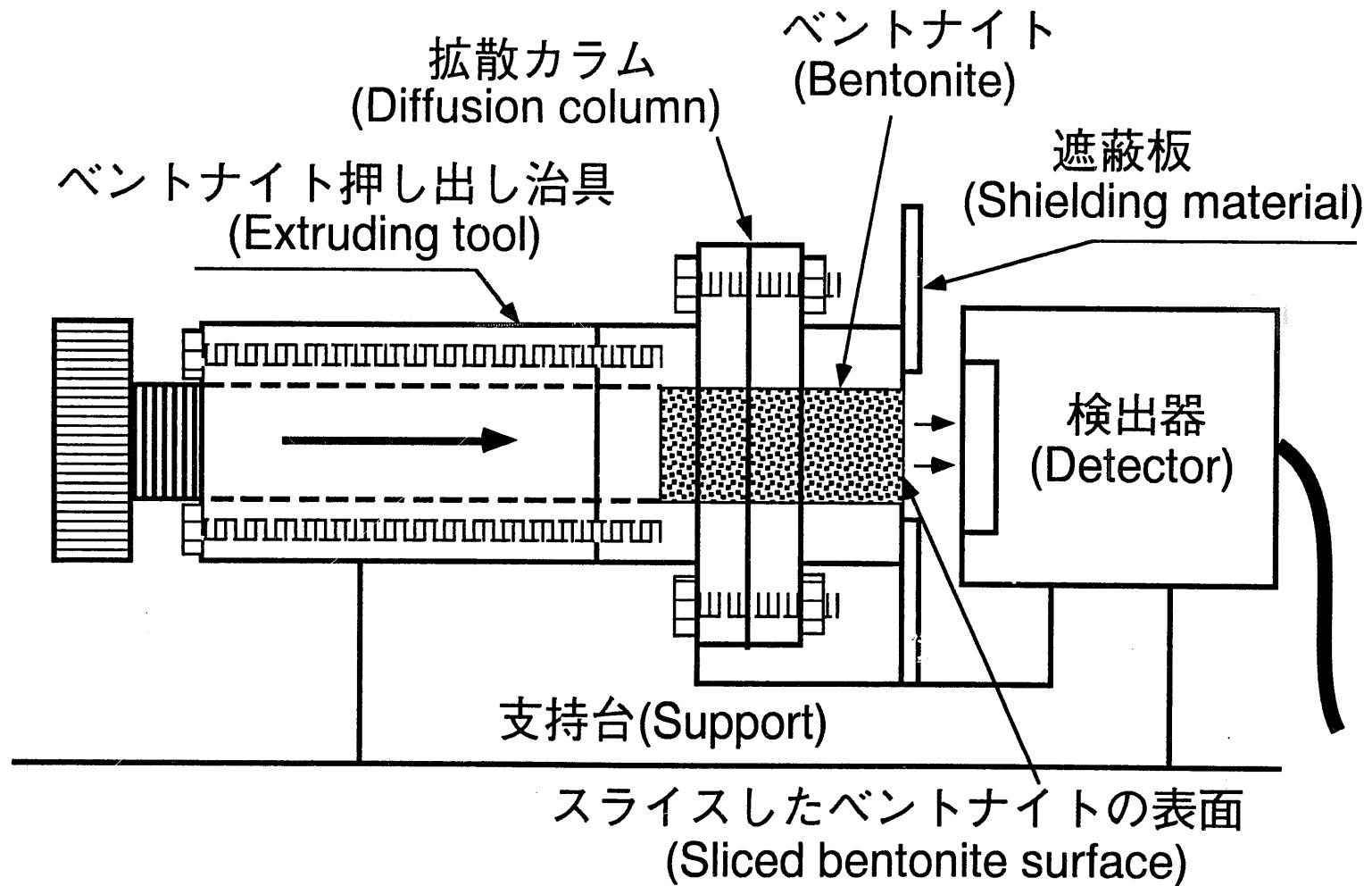


図3-1 ベントナイトからの $\alpha$ 線測定概念

### 3.3 見掛けの拡散係数の算出

見掛けの拡散係数の解析については、第2章3節において詳細に取り扱っているので、ここでは簡単に記述する。本章においても第2章と同様な実験を行っている。従って、一次元のFickの第2法則に基づいて、見掛けの拡散係数を求めている(Crank, 1975)。

2.3節においても記述したように、非定常の拡散方程式について、初期および境界条件の違いから主に2つの解が導かれている。本研究において、HTO,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ( $^{241}\text{Am}$ については $1400\text{kg m}^{-3}$ のサンプルは除く)についての見掛けの拡散係数は、薄膜拡散源の場合における解(2.3-9)式に基づいて求めた。また、第2章においても観察されたが、本実験においてもベントナイトの塗布面を含むスライス片のみが高いカウント数を示したもののが $^{237}\text{Np}$ 及び $^{241}\text{Am}$ ( $^{241}\text{Am}$ については $1400\text{kg m}^{-3}$ のサンプル)について認められた。このような場合には、一定境界濃度の場合の解(2.3-10)式により見掛けの拡散係数を求めた。

### 3.4 結果および考察

#### 3.4.1 見掛けの拡散係数

測定された見掛けの拡散係数を表3-3に、また、見掛けの拡散係数のベントナイト密度依存性のプロットを図3-2に示す。図3-2に示すように、HTO,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ の見掛けの拡散係数は、ベントナイト密度の増加に伴って減少し、第2章で測定した精製ベントナイトの場合と同様な傾向となった。

精製ベントナイトと粗製ベントナイトについて、両者における核種の拡散係数を比較した結果、HTO,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ については、粗製ベントナイト中での方が見掛けの拡散係数が大きく、 $^{237}\text{Np}$ 及び $^{241}\text{Am}$ のようなアクチニド元素ではほぼ同様な見掛けの拡散係数が得られた。非収着性核種のHTOの見掛けの拡散係数が精製ベントナイトと比較して大きい結果が得られた原因として、不純物の増加とモンモリロナイト含有率の減少などの影響によるベントナイト間隙構造の変化が挙げられる。精製ベントナイトは、モンモリロナイト含有率がほぼ100wt%に高められており、その約半分の粗製ベント

ナイトとは不純物とモンモリロナイトの含有率の点で異なる。この違いがベントナイトの屈曲率や屈曲度に影響したためと考えられる。 $^{137}\text{Cs}$ などのイオン交換性の核種は、精製ベントナイトと比較して粗製ベントナイトのNa型モンモリロナイト含有率が約半分に減少したため、単位重量当たりのイオン交換量が少なくなり、分配係数が小さくなつたものと考えられる。

見掛けの拡散係数とベントナイト密度との関係では、図3-2に示すように、拡散係数の対数と密度との間で直線的な関係が認められた。このことより、それぞれの核種について最小二乗法により次のような実験式が得られた。

$$\text{HTO : Da} = 2.8 \times 10^{-9} \exp(-1.2 \times 10^{-3} \rho)$$

$$^{99}\text{Tc : Da} = 3.1 \times 10^{-9} \exp(-2.0 \times 10^{-3} \rho)$$

$$^{137}\text{Cs : Da} = 2.5 \times 10^{-11} \exp(-8.0 \times 10^{-4} \rho)$$

$$^{237}\text{Np : Da} = 1.6 \times 10^{-10} \exp(-3.4 \times 10^{-3} \rho)$$

$$^{241}\text{Am : Da} = 3.3 \times 10^{-14} \exp(-1.8 \times 10^{-3} \rho)$$

表3-3 測定された見掛けの拡散係数

(m<sup>2</sup>/s)

核種	密度(kg/m <sup>3</sup> )							
	400	600	800	1000	1400	1600	1800	2000
HTO			9.9e-10		5.8e-10	4.2e-10		2.3e-10
<sup>99</sup> Tc		8.0e-10	7.2e-10	4.7e-10		1.8e-10	1.2e-10	4.4e-11
<sup>137</sup> Cs	1.8e-11		1.4e-11		7.8e-12			5.2e-12
<sup>237</sup> Np	5.0e-11		7.0e-12		1.5e-12			2.0e-13
<sup>241</sup> Am	1.7e-14		7.5e-15		2.8e-15			

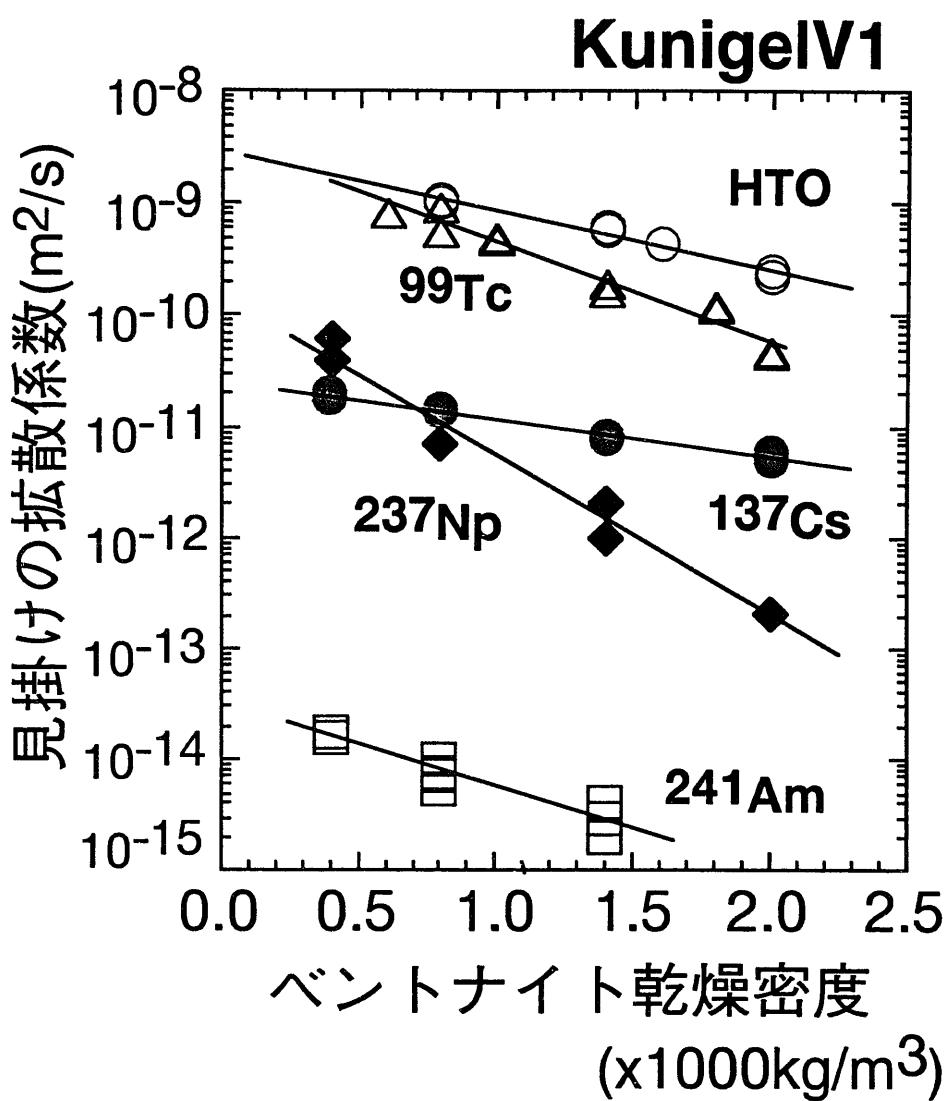


図3-2 ベントナイト中の核種の見掛けの拡散係数の密度依存性

### 3.4.2 ベントナイトの屈曲度

精製ベントナイトと同様に、粗製ベントナイトにおいても非吸着性核種のHTOの見掛けの拡散係数は、ベントナイト密度の増加に伴って小さくなる傾向が認められた。これは、ベントナイトの屈曲度が密度の変化に伴って変化したためと考えられる。粗製ベントナイトの屈曲度をHTOの拡散実験結果より見積った。

見掛けの拡散係数を基本パラメーターに分解すると次のように表される (Muurinen et al., 1985a, 1985b)。

$$D_a = D_v \frac{\delta}{\tau^2} \cdot \frac{\epsilon}{\epsilon + (1-\epsilon)\rho_t K_d} \quad (3.4-1)$$

ここで、自由水中の拡散係数 $D_v$ は、水中を水が自己拡散する場合、自己拡散係数と呼ばれ、水の場合 $D_v=2.27 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}(25^\circ\text{C})$

(化学工学便覧, 1982) の値が報告されている。HTOの場合、水分子のH(水素)の一部が3重水素で構成されており、正確な意味においては純粋な水とは異なる可能性がある。例えば、D<sub>2</sub>O(重水)をトレーサーとした自由水中の拡散係数の測定値として、 $D_v=2.14 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}(25^\circ\text{C})$  (化学便覧, 1975) が報告されている。HTOについての自由水中の拡散係数の測定値は報告されていないが、純粋な水と重水との報告値に大きな差が見られないことから、水の場合の自己拡散係数 $D_v=2.27 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}(25^\circ\text{C})$ をHTOの自由水中の拡散係数として用いた。

間隙率は、第2章と同様にベントナイト真密度を用いて(2.3-18)式により求めた。粗製ベントナイトのクニゲルV1についての真密度は、比重試験法(JIS A 1202)、飽和含水比による測定法、結晶構造などからの算定により平均真密度 $\rho_t=2700 \text{ kg m}^{-3}$ と測定されている (鈴木ら, 1992)。

取れん度 $\delta$ については、ベントナイトと拡散するイオンや分子との相互作用がない場合においては $\delta=1$ である。HTOは、水分子の一部が<sup>3</sup>Hに置換されたものであり、第2章でも述べたように、ベントナイトに対する吸着実験の結果、吸着は認められず、非吸着性であった。従って、分配係数を $K_d=0 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ とおくことができる。

以上の仮定のもとに、(3.4-1)式を書き換えると見掛けの拡散係数は次のように書き換えられる。

$$Da = \frac{Dv}{\tau^2} \quad (3.4-2)$$

非吸着性核種であり、かつ相互作用がない場合での見掛けの拡散係数を特に間隙水中の拡散係数と言う。

(3.4-2)式に基づき、間隙構造因子のベントナイトの屈曲度および屈曲率を見積った。また、HTOによる拡散実験から求められた屈曲度は、第2章で述べた屈曲率とは逆数の関係にある。表3-4に屈曲度および屈曲率のベントナイト密度依存性を示す。ベントナイトの屈曲度は、密度の増加に伴って増加する傾向があることが認められる。これは、ベントナイト密度が増加すると拡散経路が長くなることを示唆している。また、第2章で取り扱った精製ベントナイトと屈曲率を比較した結果、粗製ベントナイトの方が3~5倍程度の大きな屈曲率を持ち、圧密状態での幾何学的遅延効果は、精製ベントナイトの方が大きいことが分かった。この両ベントナイトの屈曲率の差は、密度が大きくなるに従って大きくなる傾向であった。

表3-4 ベントナイトの屈曲度の算定結果

密度(乾燥) (kg/m <sup>3</sup> )	800	1400	1800	2000
屈曲度 $\tau^2$	2.3	4.4	5.8	9.0
屈曲率 $\theta_f$	0.43	0.22	0.17	0.11

実験式)  $D_p = 2.8 \times 10^{-9} \exp(-0.0012 \rho)$

$\rho$ :密度(kg m<sup>-3</sup>)

ここで、 $D_p$ はHTOの見掛けの拡散係数(Da)を意味する

### 3.4.3 ベントナイト中の核種の遅延

$^{99}\text{Tc}$ の大気雰囲気下での間隙水中における支配化学種は比較的良く知られており、 $\text{TcO}_4^-$ であると考えられる。ベントナイト粒子表面は、間隙水の条件と考えられているpH8~9付近では負に帯電していることが知られている (Sato et al., 1992)。このことから、陰イオンである $\text{TcO}_4^-$ は、ベントナイトに対してほとんど吸着しないものと考えられている (Brandberg and Skagius, 1991)。負の表面に対して陰イオンが近づけば、反発が起こるものと考えられる。従って、 $^{99}\text{Tc}$ は、陰イオン排除 (McKinley and Hadermann, 1984) の効果によって遅延されているものと考えられる。屈曲度 $\tau^2$ は、拡散媒体が同じ場合には同じ値をとるものと考えると、 $^{99}\text{Tc}$ についての吸着度 $\delta$ を実験式より見積ることができる。 $^{99}\text{Tc}$ の見掛けの拡散係数の密度依存性についての実験式およびベントナイトの屈曲度より $^{99}\text{Tc}$ の吸着度の実験式を見積ると、 $\delta = 1.1 \exp(-8.0 \times 10^{-4} \rho)$ と計算される。因みに、ベントナイト密度が $1800 \text{ kg m}^{-3}$ で、 $\delta = 0.26$ と計算され、陰イオン排除によって $\text{TcO}_4^-$ は、ない場合の約1/4程度の拡散係数になると見積もられる。

$^{137}\text{Cs}$ は、一般的にはモンモリロナイトの層間イオンとのイオン交換によりベントナイトに取り込まれると言われている (Brandberg and Skagius, 1991)。そこで、圧密されたNa型ベントナイト中の $^{137}\text{Cs}$ についての分配係数をモンモリロナイトの層間イオンの大半を占める $\text{Na}^+$ と $\text{Cs}^+$ がイオン交換すると仮定し、解析を行った。即ち、以下に示すイオン交換反応である。



ここで、Zはベントナイトのイオン交換サイトを表す。(3.4-3)式に基づいて、Na型モンモリロナイトの $\text{Na}^+$ と $\text{Cs}^+$ のイオン交換平衡定数 $\log K$ をWannerによって考案されたイオン交換モデル (Wanner, 1985)に基づいて求めた。ここで、Na型モンモリロナイトの $\text{Na}^+$ と $\text{Cs}^+$ のイオン交換平衡定数 $\log K$ とは、(3.4-3)式から次に示す平衡定数である。

$$\log K = \log \frac{[Z\text{Cs}][\text{Na}^+]}{[Z\text{Na}][\text{Cs}^+]} \quad (3.4-4)$$

(3.4-4)式を変形して、

$$\begin{aligned} \log K &= \log \frac{[Z\text{Cs}]}{[Z^-][\text{Cs}^+]} - \log \frac{[Z\text{Na}]}{[Z^-][\text{Na}^+]} \\ &= \log K_1 - \log K_2 \end{aligned} \quad (3.4-5)$$

を得る。

Wannerのイオン交換モデルでは、(3.4-5)式の右辺の第1項( $\log K_1$ )および第2項( $\log K_2$ )の形でそれぞれ平衡定数が与えられるので、本解析においても同様の形で平衡定数を表わした。

Wannerのイオン交換モデルにおいては、 $\log K_2=20.0$ と与えられている(Wanner, 1985)。渋谷らは、Csのベントナイトに対するバッチ法による収着実験を行い、 $\log K_1=20.83$ を導出している(渋谷ら, 1992a)。この時のイオン交換平衡定数は、(3.4-5)式より $\log K=0.83$ となる(動燃事業団, 1992b)。

このイオン交換平衡定数に基づいて、ベントナイトの各密度の間隙水条件下におけるベントナイトに対するCsの分配係数を見積り、圧密系への適用性を検討した。

各密度に対する分配係数は、ベントナイトと間隙水の液固比をパラメーターに第2章で述べたようにNernst分配式が成立するすれば次のように表される。

$$K_d = \frac{[Z\text{Cs}]}{[\text{Cs}^+]} \cdot \frac{V_p}{W_s} \quad (3.4-6)$$

$V_p/W_s$ は、液固比に相当し、ベントナイト中の間隙水体積と固相重量(ベントナイト重量)の比であり、間隙率とベントナイト密度を用いて次のように表わされる。

$$\frac{V_p}{W_s} = \frac{\epsilon}{\rho} \quad (3.4-7)$$

従って、(3.4-6)式および(3.4-7)式より、ベントナイトの各密度に対するCsの分配係数は次のように書ける。

$$K_d = \frac{[ZCs]}{[Cs^+]} \cdot \frac{\epsilon}{\rho} \quad (3.4-8)$$

(3.4-8)式を(3.4-4)式へ代入して整理すると

$$\log K = \log \left( \frac{\rho}{\epsilon} K_d \right) + \log \frac{[Na^+]}{[ZNa]} \quad (3.4-9)$$

となる。

これより分配係数は、

$$K_d = \frac{\epsilon}{\rho} \cdot K \cdot \frac{[ZNa]}{[Na^+]} \quad (3.4-10)$$

と表わされ、溶液中(間隙水中)のNa<sup>+</sup>濃度に依存することが分かる。第2章でも述べたように、ベントナイト-水反応実験において、液固比が変化すれば、ベントナイトから溶出するNa<sup>+</sup>濃度なども変化することが実験的に調べられており、Csの分配係数は密度の変化に伴って変化することが予想される。

(3.4-8)式に基づいて、ベントナイト間隙水中での[Cs<sup>+</sup>]及びベントナイト固相に対する[ZCs]を地球化学コードPHREEQE (Parkhurst et al., 1980) を用いて計算した。また、イオン交換モデルは、先に述べたWannerのモデル (Wanner, 1985) に基づいて計算を行った。表3-5に計算に用いた平衡定数(油井ら, 1992)を示す。Wannerのイオン交換モデルでは、モンモリロナイトとの交換反応イオンとして、Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>を考慮している。これらの交換性イオンにCsを加えて分配係数の計算を行った。

表3-5 平衡定数

反応式	平衡定数
$Z^- + Na^+ = ZNa$	20.0*
$Z^- + K^+ = ZK$	20.6*
$Z^- + Ca^{2+} = Z_2Ca$	41.8*
$Z^- + Mg^{2+} = Z_2Mg$	40.2*
$Z^- + Cs^+ = ZCs$	20.8**

\* 油井ら, 1992

\*\* 渋谷ら, 1992a

見掛けの拡散係数と間隙水中の拡散係数との関係は次のように表されている (Muurinen et al., 1985a, 1985b)。

$$Da = \frac{\varepsilon D_p}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_t K_d} \quad (3.4-11)$$

ここで、 $D_p$ は、非吸着性核種の見掛けの拡散係数であることから、HTOの見掛けの拡散係数を用いることにより分配係数を求めることができる。即ち、次式により $^{137}Cs$ の分配係数を求めた。

$$K_d = \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)\rho_t} \left( \frac{D_p}{Da} - 1 \right) \quad (3.4-12)$$

圧密ベントナイトに対する $^{137}Cs$ の分配係数をイオン交換モデルにより求めた値と(3.4-12)式に基づいて見掛けの拡散係数から求めた値とを比較検討した。表3-6にその計算結果を示す。

表3-6 イオン交換モデルより求めたCsの分配係数と見掛けの拡散係数より求めた分配係数の比較

密度(kg/m <sup>3</sup> )	400	800	1400	2000
計算値(ml/g)	82	44	23	12
拡散係数からの計算値(ml/g)	200	69	23	6.2

両者を比較すると、圧密系にもかかわらず、約2倍余りの差で一致している。ベントナイト密度の変化に伴って分配係数が変化した原因是、(3.4-10)式で示したように、密度の変化に伴いベントナイトと間隙水との比の液固比が変化したことによって、競合する間隙水中のNa<sup>+</sup>濃度が変化したためであると考えられる。Csのベントナイトに対する分配係数が溶液中のNaCl濃度の増加に伴って減少することはMuurinen et al.の研究により報告されている(Muurinen et al., 1985a)。従って、圧密ベントナイト中での<sup>137</sup>Csの収着挙動は、ほぼイオン交換により説明されるものと考えられる。

ベントナイト間隙水中での<sup>237</sup>Np及び<sup>241</sup>Amの支配化学種を第2章と同様に地球化学コードPHREEQE (Parkhurst et al., 1980) を用いて求めた。第2章においても述べたように、アクチニド元素は、溶液中で複雑な化学的挙動を示し、それぞれの元素は間隙水中で幾つかの錯イオンを形成することが知られているが、全て同じ割合で存在しているわけではなく、溶液組成やpHなどに依存して異なる。間隙水条件で形成される錯イオンの内、支配的なものを挙げると、<sup>237</sup>NpではNpO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びNpO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup>、<sup>241</sup>AmではAm(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>が支配化学種であると推定された。両核種の分配係数を(3.4-12)式に基づいて求めた値とバッチ法により測定された値とを比較した。バッチ法による測定値としては収着データベース(Ticknor and Ruegger, 1989)に記載されている値の内、Na型ベントナイトについての値の頻度分布をとり、90%の信頼区間ににおける平均値と比較した。その結果、見掛けの拡散係数より求まる分配係数は、第2章で述べた精製ベントナイトと同様に、バッチ法に

より求められた値より高い値を示した。この原因として、ベントナイト中への取り込みや収着に加えて、別の遅延メカニズムが作用しているためと考えられる。計算結果より、 $^{237}\text{Np}$ 及び $^{241}\text{Am}$ は、間隙水中では大きな陰イオンを形成していること、及びベントナイト粒子表面は、間隙水条件であると考えられているpH8~9付近では負に帯電していることが知られていることから、精製ベントナイトと同様に粗製ベントナイトにおいても収着に加えてイオン排除の効果およびベントナイト間隙による分子ふるいの効果によっても遅延されているものと考えられる。

### 3.5 結 言

- (1) 現在までに測定されていなかった粗製ベントナイト中での $\text{HTO}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ の見掛けの拡散係数をベントナイト密度400~2000kg m<sup>-3</sup>の範囲で測定し、データを取得した。その結果、ベントナイト密度の増加に伴って見掛けの拡散係数は減少した。また、ベントナイト密度に対する見掛けの拡散係数の密度依存性についての実験式を得た。これらの拡散係数には、ベントナイト密度の増加に伴って拡散経路が増加する効果を含んでいることが分かった。また、精製ベントナイトとの屈曲率の比較から圧密状態での幾何学的遅延効果は、精製ベントナイトの方が3~5倍程度大きいことが分かった。
- (2)  $^{99}\text{Tc}$ は、大気雰囲気下での間隙水中では $\text{TcO}_4^-$ の化学種をとる。ベントナイト粒子表面は、間隙水条件では負に帯電していることから、粗製ベントナイト中での遅延メカニズムは、精製ベントナイトと同様に主として陰イオン排除の効果と考えられる。
- (3) 圧密されたNa型ベントナイトに対する $^{137}\text{Cs}$ の収着挙動は、モンモリロナイトの層間に存在する $\text{Na}^+$ イオンとのイオン交換を考えることによりほぼ説明できることが分かった。
- (4) 圧密ベントナイトの間隙水中での $^{237}\text{Np}$ 及び $^{241}\text{Am}$ の支配化学種を推定した結果、 $^{237}\text{Np}$ は $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 及び $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ が支配化学種となり、 $^{241}\text{Am}$ は $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ が支配化学種であると

推定され、大きな陰イオンを形成していることが分かった。このことから、粗製ベントナイト中の遅延メカニズムは、精製ベントナイトと同様にベントナイト中の取り込みや収着に加えて、陰イオン排除および分子ふるいによる複合効果によるものと考えられる。

## 第4章 Na型ベントナイト中の核種の 非定常拡散のモデル化

### 4.1 緒 言

地層処分に関する研究において、ベントナイトが緩衝材の候補材料の一つとして挙げられている。特に、Na型ベントナイトは、最適の候補として期待されている (Umeki et al., 1991)。

放射性廃棄物が、深地層中に処分された後、地下水との接触によりガラス固化体中の核種は浸出し、やがてはベントナイト中を拡散により移行するものと考えられている。第1章でも述べたように、ベントナイトは、止水性、自己シール性、核種吸着遅延性などの点で卓越しており、総合的に見ても優れていると考えられている。その中でも、Na型は、膨潤性能、止水性能に最も優れていることが知られている (動燃事業団, 1992)。ベントナイト中を核種が移行する過程で、核種は地下水で満たされたベントナイト間隙水中を構成鉱物と相互作用を起こし、一部は収着しながら移動する。

第2章では、精製Na型ベントナイト中でのHTO, 90Sr, 99Tc, 129I, 137Cs, 237Np, 241Am, Puの見掛けの拡散係数を200～2000kg m<sup>-3</sup>の範囲で測定した結果および屈曲率などの間隙構造特性について報告した。また、第3章では、粗製Na型ベントナイト中のHTO, 99Tc, 137Cs, 237Np, 241Amの見掛けの拡散係数を400～2000kg m<sup>-3</sup>の範囲で測定した結果および屈曲率や屈曲度などの間隙構造特性を報告した。その結果、ベントナイト密度の増加に伴って全ての核種の見掛けの拡散係数は減少した。また、非収着性核種のHTOの拡散係数よりベントナイトの間隙構造因子である屈曲率および屈曲度を見積り、精製ベントナイトの方が3～5倍程度幾何学的遅延効果が大きいことが分かった。ベントナイト中の核種移行については、今までに多くの研究が行われている (例えば、Torstenfelt et al., 1982a)。既存の研究結果と第2章および3章で得られた結果より、見掛けの拡散係数はベントナイトの種類に依存することが明らかとなってきた。これは、ベントナイトの種類が異

なることによって、スメクタイト(モンモリロナイト)含有率、層間イオンの種類、不純物の種類および量などが変化することに起因する間隙水の組成、CEC(陽イオン交換容量)、収着媒体の量や種類が変化するために起こるものと考えられる。

現在、地層処分のための候補地は決定されておらず、サイトや条件を特定しないサイトジェネリックな研究手法が要求されている。このようなことから、圧密ベントナイト中での核種の拡散についての基礎的理解およびモデリングが不可欠となる。しかしながら、現状においては、モデルに関する研究は余り行われていない。

Seは、<sup>79</sup>Se(放射線の種類： $\beta^-$ ，半減期  $6.5 \times 10^4$  年)が性能評価上重要とされている元素の1つである。Seは酸化還元条件に鋭敏な元素であり、条件によって価数を変化させる性質を有している。また、化学形態は、イオンで存在する場合は、陰イオンを形成することが知られており、ベントナイトに収着しにくい性質がある。さらに、ベントナイト中での拡散係数に関するデータについては報告値がない。

Zrは、<sup>93</sup>Zr(放射線の種類： $\beta^-$ ，半減期  $1.5 \times 10^6$  年)が性能評価上重要とされている元素の1つである。Zrは、Zr(IV)として安定に存在する元素であるが、難溶性であることからベントナイトに対する分配係数はほとんど取得されていない。また、見掛けの拡散係数についても報告例がない。

本章では、ベントナイト中での未測定元素のSe及びZrについて、安定同位元素を用いてベントナイト乾燥密度  $400 \sim 1800 \text{ kg m}^{-3}$  の範囲で見掛けの拡散係数を測定し、拡散係数を取得することを試みると共に、陰イオンを形成すると考えられるこれらの元素のベントナイト中での拡散に関して、間隙中で起こると言われているベントナイト粒子表面との静電的相互作用を電気二重層理論に基づいたモデルを用いて検討した。

## 4.2 実験

### 4.2.1 使用材料

第3章でも述べたように、地層処分の緩衝材候補材料の1つして

挙げられている粗製Na型ベントナイトのクニゲルV1®を用いた。鉱物組成については、第3章の表3-1（伊藤ら, 1993, 1994）に示しているので、ここでは省略する。

#### 4.2.2 実験手順

拡散実験は、濃度プロファイル法により行った。実験は、第2及び3章と同様な方法で行った。ベントナイトは、乾燥密度で400～1800kg m<sup>-3</sup>の範囲で拡散カラムに充填した。充填後、カラムを蒸留水中に沈め、減圧(約50torr)下において含水させた。図4-1にベントナイトの含水概念を示す。Seについてのベントナイトの含水は、N<sub>2</sub>ガスでバージした雰囲気制御グローブボックス(O<sub>2</sub> : 2.5ppm)内で、予めN<sub>2</sub>ガスで1日間バブリングすることにより溶存酸素を除去した蒸留水中で行った。また、含水前に、拡散カラム中のベントナイトに吸着したO<sub>2</sub>ガス及び間隙中のO<sub>2</sub>を追い出すために真空容器内にカラムを入れ、真空に引いた後、N<sub>2</sub>ガスを導入して大気圧に戻し、再度真空に引いてN<sub>2</sub>ガスに置換する操作を3回繰り返した。ベントナイトの含水飽和は、拡散カラムの重量を定期的に測定し、その経時変化から決定した。第2章でも述べたように、自然含水で行った場合でも約3週間で飽和に達することが確かめられている。減圧下では、速く含水飽和に達することが確認されているが、膨潤時間を考慮して3週間以上の含水を行った。

含水飽和になったベントナイトの一端面にトレーサー元素を含む溶液をマイクロピペットを用いて、それぞれ25μlを片面ずつ塗布し、2つのカラムを向かい合うように接合させて実験開始とした(図2-1参照)。トレーサー溶液として、Seは、1M-SeO<sub>2</sub>溶液を用い、Zrは、0.5M-ZrCl<sub>4</sub>溶液を用いた。トレーサー溶液は、SeO<sub>2</sub>及びZrCl<sub>4</sub>粉末を二段蒸留水に溶解させ、調製した。Seのトレーサーの調製は、雰囲気制御グローブボックス内で溶存酸素を除去した蒸留水を用いて行った。

所定の期間拡散させた後、拡散カラム内のベントナイトを押し出し治具を用いてカラムより押し出しながらベントナイトを0.4～1.0mm程度の厚さにスライスし、各スライス片中のトレーサー元素

量を分析することによりベントナイト中の濃度プロファイルを求めた。図4-2にベントナイトのスライス及びスライス片からのトレーサー元素の抽出の手順を示す。Seは、各スライス片を液固比80 ml g<sup>-1</sup>の条件で蒸留水中で7日間浸漬させることによりベントナイトから抽出した。また、Zrは、1M-HCl溶液中で液固比100 ml g<sup>-1</sup>の条件で7日間浸漬させることによりベントナイトから抽出した。抽出されたトレーサーを含む溶液を分画分子量10000の限外ろ過フィルター(孔径：18 Å)を用いて固液分離を行い、ろ液中のSe及びZrの濃度の分析をICP(高周波誘導結合プラズマ)発光分光分析法により行った。

Seの拡散実験は、N<sub>2</sub>雰囲気下(O<sub>2</sub> : 2.5ppm)で実施した。これは、Seが酸化還元電位に鋭敏な元素であり、溶液の酸化還元状態によつては、Se(-II), (0), (IV), (VI)の原子価状態をとるためである。そのため、原子価をそろえる必要があり、本実験では、低酸素領域のSe(IV)にそろえるため、雰囲気制御下(グローブボックス内)で行った。これに対して、Zrは、Zr(IV)として安定的に存在し、さらに炭酸の影響を受けないことが知られていることから大気雰囲気下で実験を行った。

表4-1に拡散実験条件を示す。

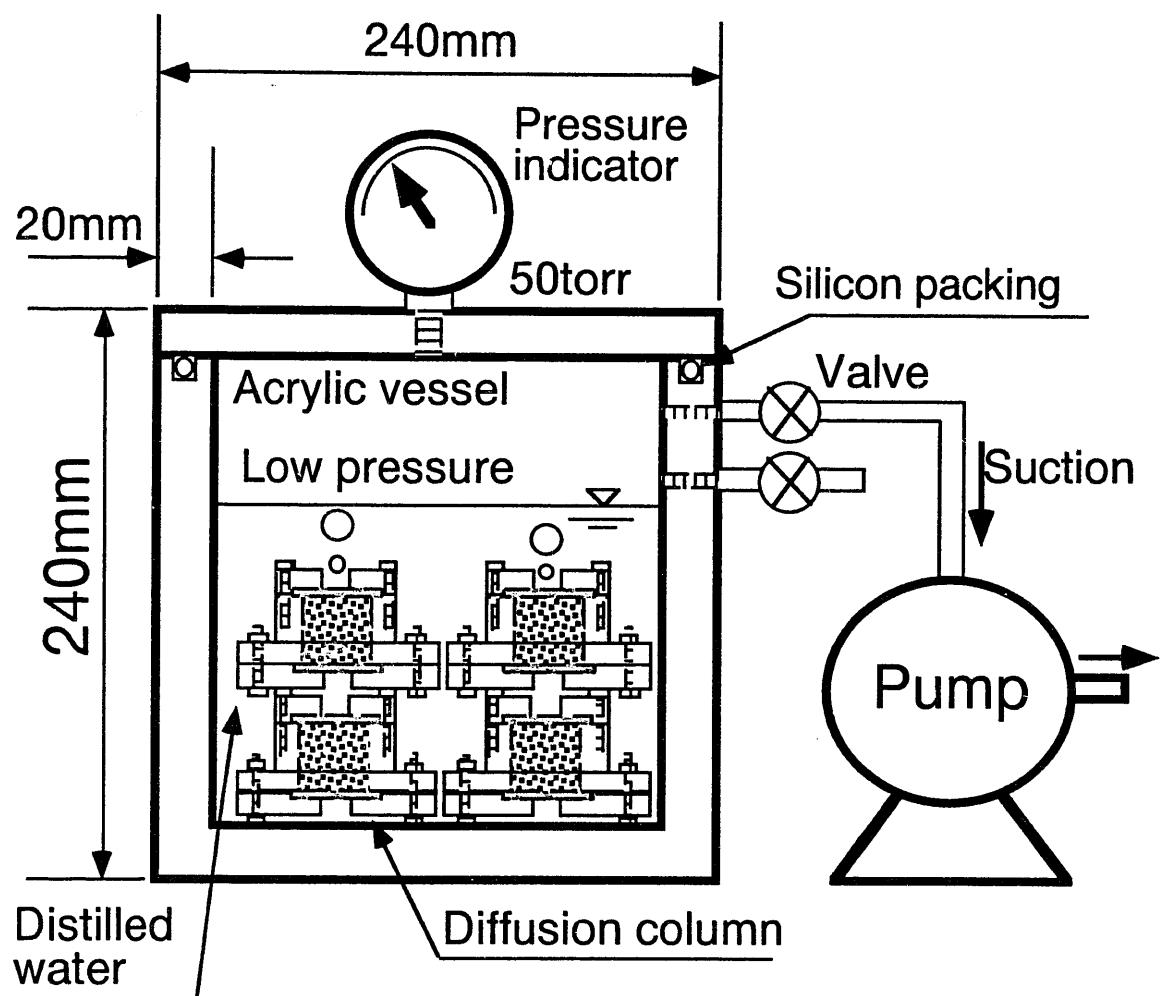


図4-1 減圧法によるベントナイトの含水の概念

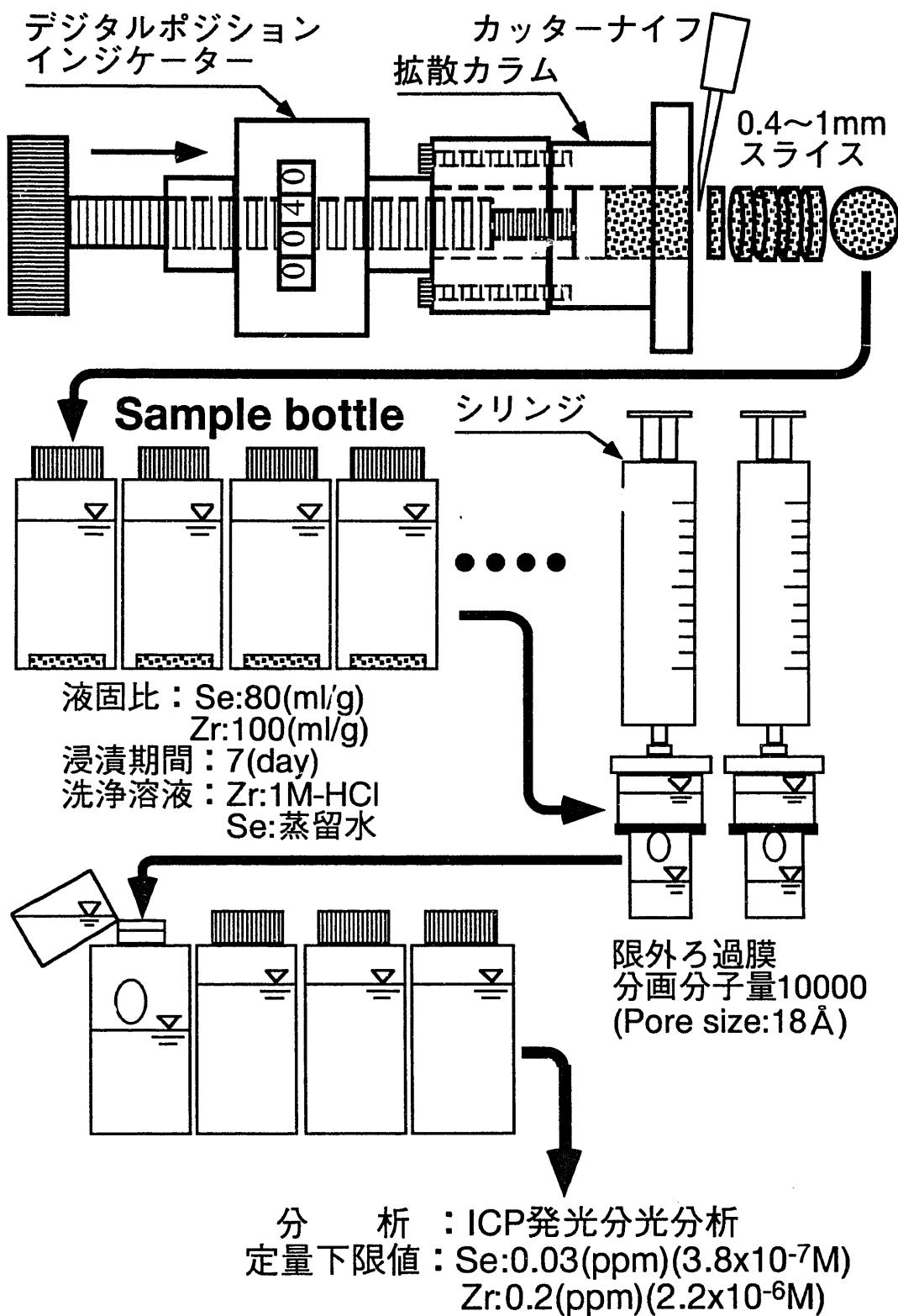


図4-2 ベントナイトのスライス及びスライス片  
からのトレーサー元素の抽出手順

**表4-1 ベントナイト中の核種の  
非定常拡散実験条件**

元 素	Se	Zr		
ベントナイト	KunigelV1(クニミネ工業)			
乾燥密度(kg/m <sup>3</sup> )	400	800	1400	1800
間隙水	蒸留水			
雰囲気	N <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> :2.5ppm)	大気下		
温 度	室温(約20°C)			
拡散期間	密度 (kg/m <sup>3</sup> )	400	3h45min 4h 5min	10 (day)
		800	21h35min	50 (day)
		1400	73h 7min 73h31min	419 (day)
		1800	10 (day)	561 (day)

### 4.3 見掛けの拡散係数の算出

見掛けの拡散係数の解析については、第2章3節において述べた方法により行った。非定常の拡散方程式について、初期および境界条件の違いから主に2つの解が導かれている（Crank, 1975）。

本研究では、Seについての見掛けの拡散係数は、薄膜拡散源の場合における解(2.3-9)式により求めた。縦軸に濃度の対数 $\log C$ 、横軸に深さ方向への距離の2乗 $x^2$ をとり、その傾きを最小二乗法により求め、拡散時間より見掛けの拡散係数を求めた。また、本実験においては、Zrを含むトレーサー溶液をベントナイトに塗布した時に塗布面で白色沈殿が観察された。このような場合には、境界濃度は溶解度に支配されるものと考えられ、一定境界濃度の場合における解析解の(2.3-10)式に基づいて濃度プロファイルへフィッティングにより見掛けの拡散係数を求めた。詳細な解析手法は、第2章において述べた通りである。Zrの見掛けの拡散係数はこの方法により求めた。

### 4.4 結果および考察

#### 4.4.1 見掛けの拡散係数

図4-3にSeのベントナイト塗布面(拡散源)から深さ方向への濃度プロファイル(上図)及び深さ方向への距離の2乗に対する濃度(下図)の例を示す。また、図4-4にZrのベントナイト塗布面から深さ方向への濃度プロファイルの例を示す。Zrは、拡散源(トレーサー溶液の塗布面)付近で高い濃度を示していることが分かる。これは、Zrの溶解度が間隙水中条件で低いため、沈殿を形成した証拠の1つと言える。また、実際に、Zrについては、トレーサーをベントナイトへ塗布した際に白色沈殿が観察されていることからも境界条件が溶解度に支配されていることが分かる。Zrの濃度プロファイル測定例には、フィッティングによる解析結果(実線)も示す。

これに対して、Seの濃度プロファイルはこれとは異なり、拡散源において高い濃度は観察されていない(図4-3上)。これは、Seが間隙水中では可溶性である証拠の1つと言える。また、実際に、Seについては、トレーサーをベントナイトへ塗布した際に沈殿が観察さ

れていない。

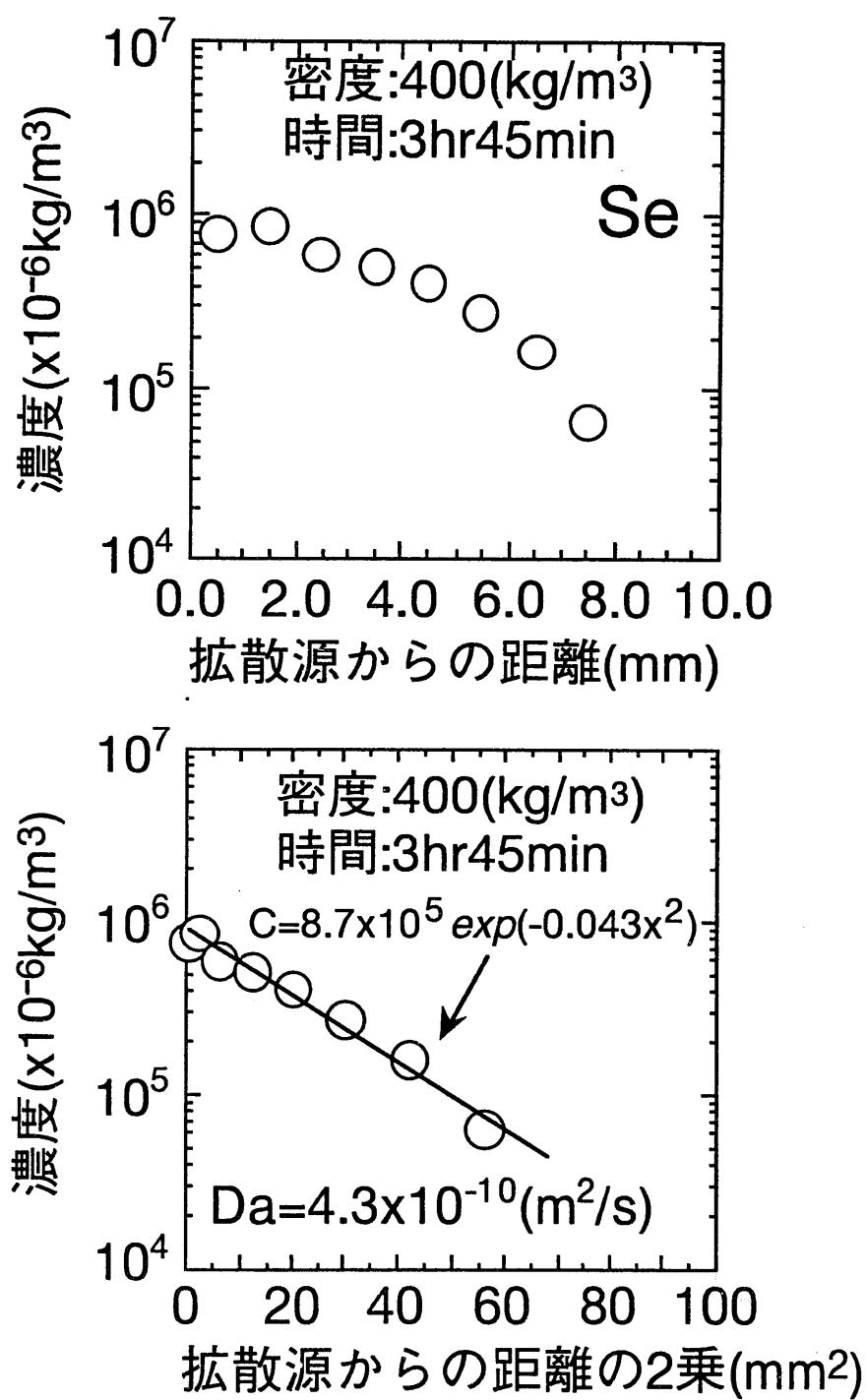


図4-3 ベントナイト中のSeの濃度分布例

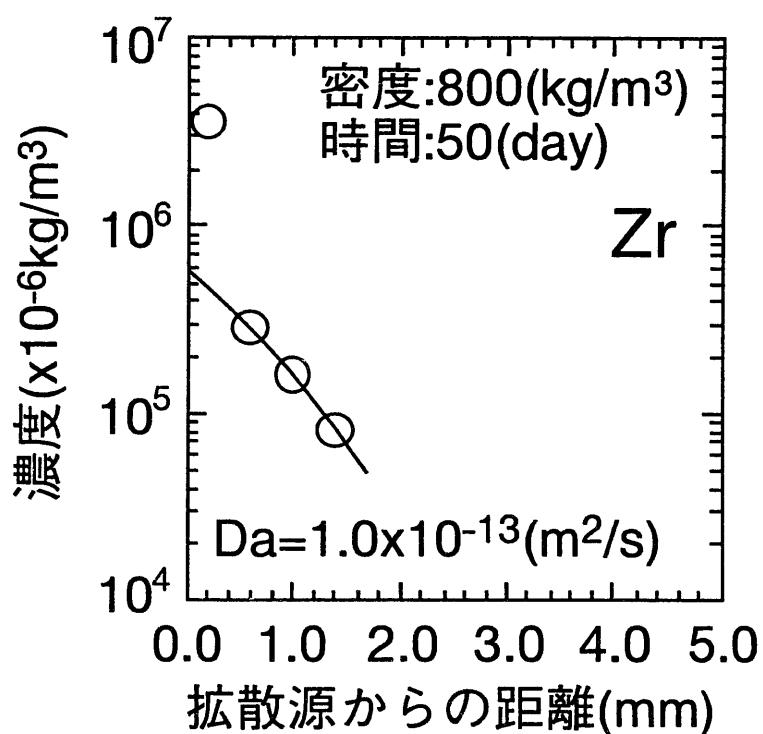


図4-4 ベントナイト中のZrの濃度分布例

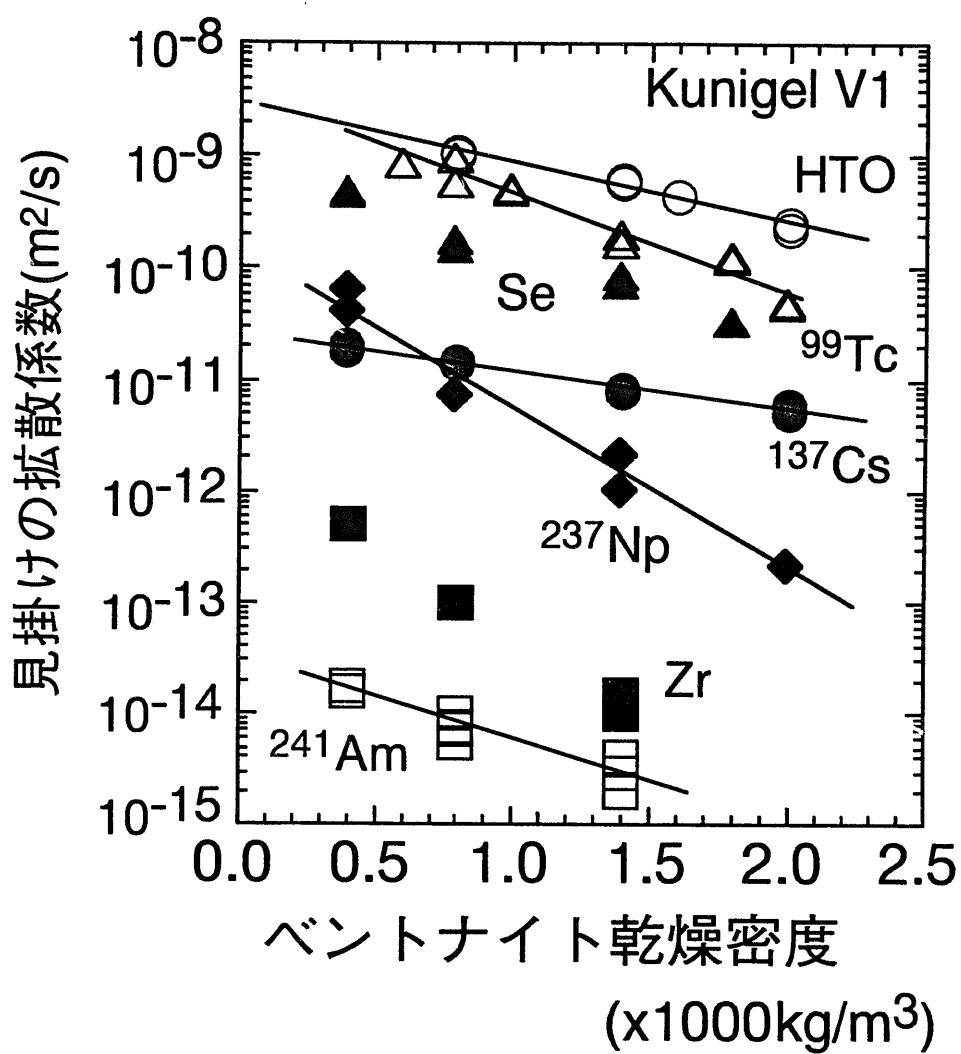
表4-2に得られた見掛けの拡散係数を示す。また、図4-5に見掛けの拡散係数とベントナイト密度との関係を示す。図には、第3章において測定した他の元素の見掛けの拡散係数も併記した。

**表4-2 見掛けの拡散係数の測定値**

(m<sup>2</sup>/s)

元素	ベントナイト乾燥密度(kg/m <sup>3</sup> )			
	400	800	1400	1800
Se	4.3E-10	1.4E-10	6.8E-11	3.2E-11
	4.6E-10	1.7E-10	8.0E-11	
Zr	5.0E-13	1.0E-13	1.0E-14	1.5E-14
				x*

\* 定量下限値以下



**図4-5 ベントナイト中の核種の見掛けの拡散係数の密度依存性**

Se及びZrの見掛けの拡散係数は、今までに測定された他の核種についてのデータと同様に、ベントナイト密度の増加に伴って小さくなる傾向が認められた。

Seの見掛けの拡散係数は、非収着性核種のHTOや-1の電荷をとるTc ( $TcO_4^-$ )と比較して若干小さい値であった。この条件におけるベントナイト間隙水のpHは8~9付近であると言われている (Sasaki et al., 1995)。Seは酸化還元電位に鋭敏な元素であり、Se(-II), (0), (IV), (VI)の原子価を取り得る。大気雰囲気下の溶液中では、IV, VIの原子価を取る。本実験は、 $N_2$ 雰囲気中の低酸素条件下( $O_2$  : 2.5ppm)で行った。また、拡散実験前にベントナイトを含水させた溶液のEhが約100mV(vs.水素標準電位)であったことから、間隙水中でのSeの支配化学種はEh-pH線図 (Brookins, 1988) より  $SeO_3^{2-}$ であり、陰イオンを形成すると予想される。

澁谷ら (澁谷ら, 1992a; Shibutani et al., 1994) は、ベントナイトに対する  $SeO_3^{2-}$  の収着実験をpHをパラメーターに行っており、例えば、pH8.12で分配係数  $K_d=0.0012\text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ 、pH9.18で  $K_d=0.002\text{ m}^3\text{kg}^{-1}$  と報告している。ベントナイト粒子表面は、間隙水中では負に帯電していることが知られていることから、Seはベントナイト間隙水中で静電的反発により排除されるいわゆる陰イオン排除 (McKinley and Hardermann, 1984) 及びベントナイトへの収着により遅延されているものと考えられる。

ベントナイト中のZrの見掛けの拡散係数は小さく、一般的にも遅いと言われているアクチニド元素と同程度の値が測定された。Zrの間隙水中での支配化学種を地球化学コードPHREEQE (Parkhurst et al., 1980) を用いて推定した。この計算に用いた熱力学データは Harwell R12324 データベース (Cross et al., 1987) に基づいた。その結果、Zrの支配化学種は、 $Zr(OH)_5^-$ と推定された。しかしながら、文献によっては異なる化学種であることも予想される。即ち、pH8~10付近では  $HZrO_3^-$ を支配化学種としている文献もある (Brookins, 1988)。いずれにしても-1の電荷を持つ陰イオンであると考えられる。

Zrのベントナイトに対する収着についての研究報告例はほとんど

見られない。スウェーデンのSKBレポート (Brandberg and Skagius, 1991) は、ベントナイトと石英の混合物に対するZrの収着について報告している。即ち、ベントナイト10wt%と石英90wt%の混合系で、Zrの分配係数として $0.05\sim 1 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ を報告している。また、Zrは、ベントナイト間隙水のpH領域ではIV価であり、加水分解することからベントナイトに対しては収着性が高いと予想している (Brandberg and Skagius, 1991)。ベントナイト(クニゲルV1)に対するZrの収着についての唯一の報告に瀧ら (1992) のものがある。この報告によれば、ベントナイトに対するZrの分配係数が、バッチ法により、液固比50 ml/2g、pH7.8、ベントナイト-蒸留水の平衡液条件で測定されている。その結果、Zrの分配係数は、 $1.02 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ と測定されている。

前述のとおり、ベントナイト間隙水中のZrの支配化学種は  $\text{Zr(OH)}_5^-$ 或いは  $\text{HzrO}_3^-$  と陰イオンであると考えられる。このことから、ベントナイト間隙中でZrは陰イオン排除の効果 (McKinley and Hadermann, 1984) 及びベントナイトに対する収着による複合現象により遅延されているものと考えられる。

#### 4.4.2 電気二重層理論に基づいた拡散モデル

Muurinen (1994) は、ベントナイトの構造についてまとめている。また、中野 (1991) は、成分として多くのモンモリロナイトを含むベントナイトは、層状構造をなしていると述べている。このことから、ベントナイトの間隙構造として、1対のモンモリロナイトの平行平板を仮定した。モンモリロナイト粒子表面は、間隙水中の条件(pH8~9付近)では負に帯電していることが知られている。従って、モンモリロナイト粒子表面より電位分布が形成され、この電位分布が生じている層間あるいは粒子間を拡散するイオンが通過する場合、モンモリロナイト表面付近では静電的相互作用を起こすことが考えられる。即ち、モンモリロナイト表面が負に帯電しているため、陽イオンは引きつけられることにより表面付近に濃集しやすく、この表面付近のイオンが拡散することによって拡散係数に影響を与えるものと考えられる。逆に、陰イオンは、表面で静電的反発を受

けるため、表面付近は通り道となりにくくなるものと考えられる。この表面における一般的な静電現象は、電気二重層理論として取り扱われている。以下にイオンの拡散について電気二重層理論に基づいたモデルの検討を行った結果を述べる。

図4-6に1対のモンモリロナイト粒子間(層間)の電位分布の概念を示す。粒子の表面には、Stern層(Helmholtz層)と呼ばれる固定層があり、吸着固定(特異吸着)される領域が存在する。その内側からStern面(Helmholtz面)より沖合に向かってGouy-Chapmanの拡散二重層と呼ばれるポテンシャル分布が形成される。即ち、電位分布が間隙水内に発生する。このポテンシャル分布は、間隙水内でイオンの濃度分布を引き起こすため、間隙水内に濃度分布が形成されることになる。この現象が間隙水内を拡散するイオンに影響を及ぼすものと考えられる。

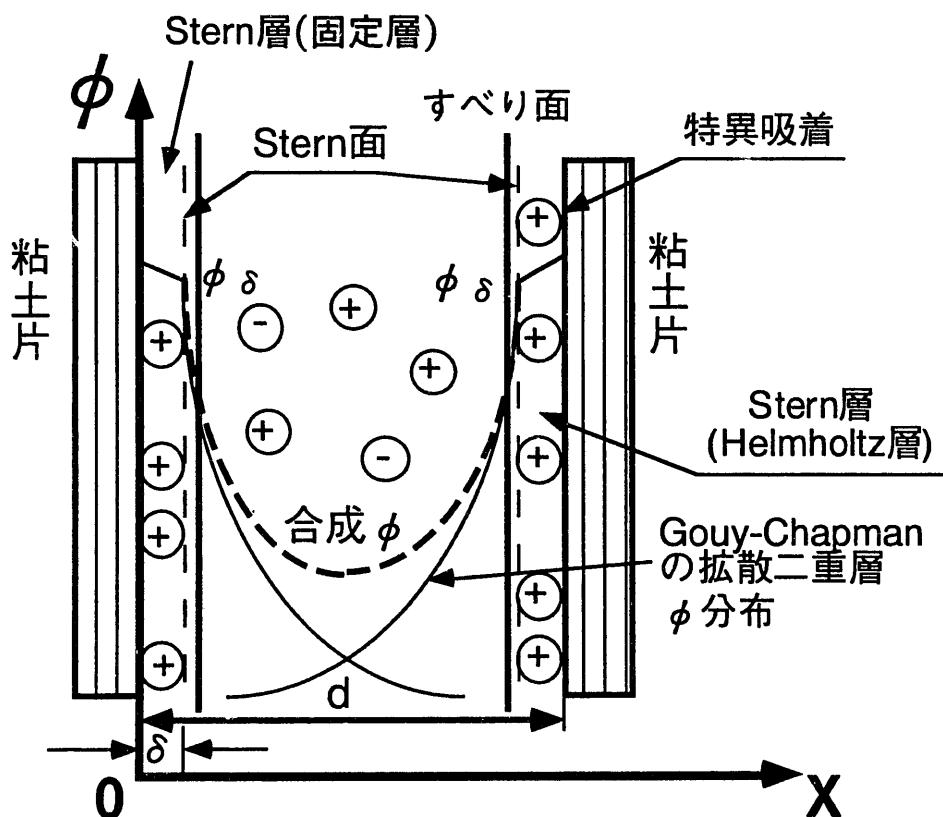


図4-6 電気二重層内のポテンシャル分布と電位の合成概念

Gouy-Chapmanは、界面で二重層を形成しようとする静電力とイオンの分布を均一にしようとする熱運動との釣り合いを考えて拡散二重層の考えを提出している（北原と渡辺, 1972）。空間的に広がっているポテンシャル分布は次式で表される。

$$\nabla^2 \phi = -\frac{4\pi}{\zeta} \sigma \quad (4.4-1)$$

一次元(無限平板)についての界面に対して法線方向に溶液バルクに向かってx軸をとると、電位分布は次のようになる。

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\zeta} \sigma \quad (4.4-2)$$

熱運動を伴う電荷 $Z_i e$ のイオンの位置 $x$ (電位 $\phi$ )での濃度 $n_i(x)$ は、次式のBoltzmann分布により与えられる（北原と渡辺, 1972）。

$$n_i(x) = n_{i0} \exp\left(-\frac{Z_i e \phi}{kT}\right) \quad (4.4-3)$$

ポテンシャル $\phi$ 点での体積電荷密度 $\sigma$ は、上式に基づいて次のようになる。

$$\sigma = \sum_i Z_i n_i e \exp\left(-\frac{Z_i e \phi}{kT}\right) \quad (4.4-4)$$

(4.4-2)、(4.4-3)及び(4.4-4)式より、無限平板より鉛直に一次元方向に溶液バルクに向かってのポテンシャル分布を表すPoisson-Boltzmannの式を得る（北原と渡辺, 1972）。

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\zeta} \sum_i Z_i n_i e \exp\left(-\frac{Z_i e \phi}{kT}\right) \quad (4.4-5)$$

ベントナイト間隙水について、対称 $Z-Z$ 型電解質( $Z_+ = Z_- \equiv Z$ ,  $n_+ = n_- \equiv n$ )とすれば、(4.4-5)式は次のように書き換えられる。

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{8\pi Z n e}{\zeta} \sinh\left(\frac{Z e \phi}{kT}\right) \quad (4.4-6)$$

Stern面(固定層外側面)( $x = \delta$ )での電位を  $\phi = \phi_\delta$  とし、  $\delta \ll x$  とすれば、近似的に  $\delta \approx 0$  と考えることができ、(4.4-6)式の解で、 $\phi$  は次のようになる。

$$\phi = \frac{2kT}{Ze} \ln \left\{ \frac{1 + \Psi \exp(-\kappa x)}{1 - \Psi \exp(-\kappa x)} \right\} \quad (4.4-7)$$

ここで、

$$\Psi = \frac{\exp\left(\frac{Ze\phi\delta}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{Ze\phi\delta}{2kT}\right) + 1}$$

$$\kappa^2 = \frac{8\pi n Z^2 e^2}{\zeta k T}$$

(4.4-7)式は、1対のモンモリロナイト粒子表面のうち、片面からのポテンシャル分布を表している。従って、図4-6に示すように1対のモンモリロナイト粒子について考えると、両面からポテンシャル分布が生じている。そこで、両面からのポテンシャル分布を重ね合わせた分布を用いた。その解は、(4.4-7)式より次のようになる。

$$\phi = \frac{2kT}{Ze} \left[ \ln \frac{1 + \Psi \exp(-\kappa x)}{1 - \Psi \exp(-\kappa x)} + \ln \frac{1 + \Psi \exp\{-\kappa(d-x)\}}{1 - \Psi \exp\{-\kappa(d-x)\}} \right] \quad (4.4-8)$$

収着を含まない定常状態の拡散係数である実効拡散係数は次のように分解される (Skagius and Neretnieks, 1982)。

$$De = \varepsilon Dp = \varepsilon \frac{\delta}{\tau^2} Dv \quad (4.4-9)$$

また、見掛けの拡散係数は、次のように表わされる (Idemitsu et al., 1992)。

$$Da = \frac{De}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_t K_d} = Dv \frac{\delta}{\tau^2} \cdot \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\rho_t K_d} \quad (4.4-10)$$

ここで、収れん度  $\delta$  は、間隙水中でベントナイト粒子表面と拡散化学種との相互作用の程度を表す因子である。ここでは、ベントナイトの主要構成鉱物であるモンモリロナイトを仮定していることから、モンモリロナイト粒子表面との相互作用を表す。実際には、表面の粗さや間隙形状の変化などの物理的相互作用も有るものと思われるが、ここでは、間隙形状は不变とし、表面との物理的相互作用はないものとして取り扱った。この因子を表現するために電気二重層理論を適用した。即ち、相互作用がない場合、 $\delta=1$ となり、ポテンシャル分布には依存せず、拡散化学種の間隙水中での濃度分布はバルク濃度と等しくなる。しかし、相互作用がある場合には、ポテンシャル分布に従って拡散化学種の濃度分布が間隙水中に形成される。これは、バルク濃度に対して多くの拡散化学種が間隙水中に存在できれば有効に通過できる間隙割合が見掛け上増加することを意味している。この収れん度  $\delta$  を間隙水中での平均濃度に対するバルク濃度の比として次のように表わした。

$$\delta = \frac{1}{n_{i0}d} \int_0^d n_i(x) dx \quad (4.4-11)$$

イオンの自由水中の拡散係数(無限希釈溶液中の拡散係数とも言う)は、Nernstの式(Nernst-Einsteinの式と言う場合もある)に基づき、次式により求めることができる (Robinson and Stokes, 1959)。

$$Dv = \frac{RT\lambda_0}{F^2 |Z|} \quad (4.4-12)$$

ここで、Nernstの式を用いた理由は、拡散しているトレーサーの濃度がベントナイト間隙水を構成しているイオンの濃度と比較して希薄であるためである。

解析する際のパラメーターの1つであるモンモリロナイト粒子の間隙幅、或いは向かい合った1対のモンモリロナイト粒子間距離は、図4-6のdに相当するものである。ベントナイトは層状体をなしている(中野, 1991)ことから、比表面積と間隙率より平均粒子間距離を求め、間隙幅とした。比表面積測定法としては、

BET(Brunaur Emmet Teller)法(ガス吸着法)、ジュラーハスキンス法および種々の化学吸着法に代表される乾式測定法と、湿潤熱法、流体透過法および種々の溶液吸着法に代表される湿式測定法などがある(高橋, 1989)。ベントナイトは、乾燥状態では薄片が密に凝集した塊状(クラスター)となるため、水が間隙を飽和している状態とは異なることが考えられる。従って、乾式測定法による方法は、水中に分散した薄片(ベントナイト粒子)の比表面積測定法としては適さないと考えられる。

表4-3に湿式法により測定されたベントナイト比表面積の文献値をまとめたものを示す(高橋, 1989)。例えば、ワイオミングベントナイトでは、 $810 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (粘土ハンドブック, 1967)が報告されている。また、モンモリロナイトでは、 $750 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Low, 1976)及び $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Oliphant and Low, 1982)が報告されている。いずれの測定値においても $750 \sim 810 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と比較的一致した値を示していることが分かる。また、中野(1991)によれば、ベントナイト主成分であるモンモリロナイトの比表面積は $810 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と報告されている。

**表4-3 ベントナイトの比表面積測定例**

粘土・粘土鉱物	比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	文 献
モンモリロナイト (Montmorillonite)	750	P.F.Low, 1976
	800	J.L.Oliphant and P.F.Low, 1982
Na-Wyoming Bentonite	800	P.F.Low, 1968
Champ-Berteau Montmorillonite	750	A.Cremers et al., 1966
Wyoming Bentonite	810	粘土ハンドブック, 1967

ベントナイトの間隙率は、ベントナイト真密度を用いて次のように求めることができる。

$$\varepsilon = \frac{\rho_t - \rho}{\rho_t} \quad (4.4-13)$$

ここで、モンモリロナイトの平均粒子間(或いは層間)距離について検討するために $1\text{cm}^3$ の立方体を仮定した。本来、クニゲルV1のような粗製ベントナイトは不純物を含んでいるため、純粹にモンモリロナイトのみではないが、ここでは単純モデルとしてベントナイトの全てがモンモリロナイトと仮定して計算を行った。

図4-7にモンモリロナイトの粒子間距離の概念を示す。

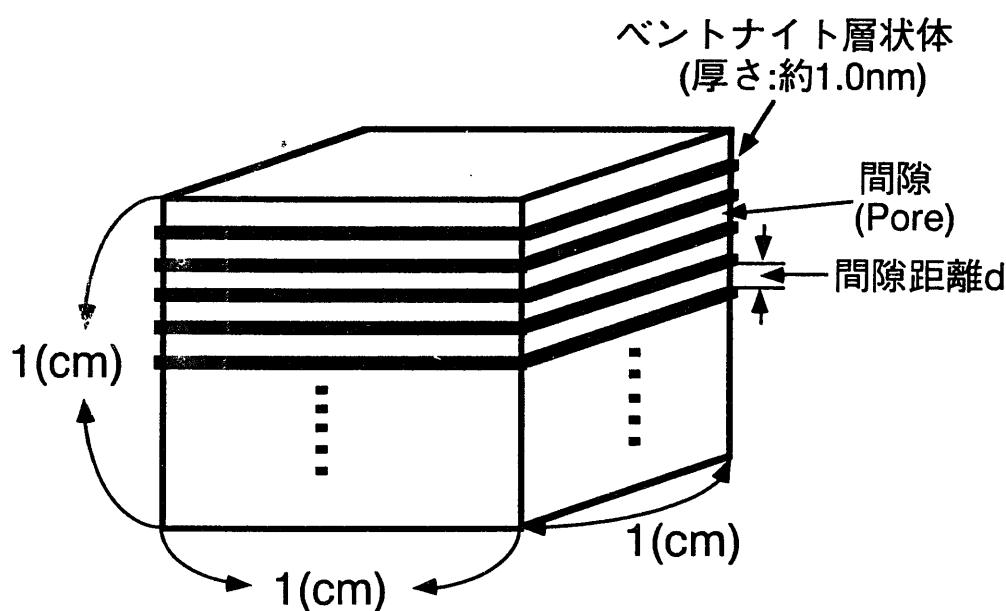


図4-7 ベントナイト間隙距離の概念

この立方体中に重量 $m(\text{g cm}^{-3})$ のモンモリロナイトが含まれている場合、その密度および間隙率は次のようになる。

$$\rho = 1000 \text{ m} \quad (4.4-14)$$

$$\varepsilon = \frac{\rho_t - 1000 \text{ m}}{\rho_t} \quad (4.4-15)$$

この中にモンモリロナイト層が $N$ 枚入っているとすれば、1枚当たりの比表面積を $a(\text{cm}^2/\text{枚})$ として、モンモリロナイトの比表面積 $S_b$ は次のように表わされる。

$$S_b = \frac{10^{-4} a N}{m} \quad (4.4-16)$$

モンモリロナイトを1辺が1cmの層であるとすれば、 $a=2(\text{cm}^2/\text{枚})$ となる。平均粒子間距離 $d$ は、間隙部にN枚のモンモリロナイト層が平均的に開いた時の距離であるから、次のように求めることができる。

$$d = \frac{\varepsilon}{N} = \frac{2\varepsilon}{1000 \cdot S_b(1-\varepsilon)\rho_t} = \frac{2(\rho_t - \rho)}{1000\rho_t \cdot \rho \cdot S_b} \quad (4.4-17)$$

本解析では、比表面積 $810 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ （中野, 1991）をモンモリロナイト平均粒子間距離の算出に用いた。クニゲルV1のように実際には不純物が多く含まれており、約半分が不純物のベントナイトは、比表面積が半分近くになると予想されるため、間隙距離はやや広くなるものと考えられる。

#### 4.4.3 モデルによる解析および実測値との比較

##### (1) 解析条件

表4-4に電気二重層理論に基づいた拡散モデルにより解析するための解析条件を示す。

解析における仮定として、イオン半径は考慮せず、点電荷であるとした。ベントナイトの各密度に対する屈曲度 $\tau^2$ は、第3章で報告したベントナイト中でのHTOの見掛けの拡散係数（この場合、HTOは非収着性核種であるので間隙水中の拡散係数と言う）の実験式より算出した値を用いた（クニゲルV1の各密度に対する屈曲度は表3-4参照）。HTOの分配係数が $0 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ であるとすると、屈曲度は(4.4-10)式に $K_d=0 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ を代入して求めることができる。ベントナイトの表面電位は、電気泳動法によるゼータ(Zeta)電位の測定値に基づいて決定された値（Kato et al., 1995）を用いた。

間隙水条件について、種々の液固比に対してバッチ法により、ベントナイトの水に対する浸漬実験が行われており、ベントナイトより溶出してきたイオン( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,

$\text{Cl}^-$ など)と液固比との関係が報告されている (Sasaki et al., 1995)。これらのデータに基づいて、液固比をベントナイト密度に換算して間隙水組成として用いた。ベントナイトから溶出してきたイオンは、陽イオンでは、 $\text{Na}^+$ 、陰イオンでは、 $\text{HCO}_3^-$ がほとんどであり、他のイオン濃度は桁違いに小さいことから、間隙水の電解質の型として1:1型とした。

自由水中のイオンの拡散係数について、Zrに関する限界当量イオン伝導率のデータが存在しないことから、類似イオンのデータを用いた。ベントナイトの間隙水中でZrは、 $\text{Zr(OH)}_5^-$ 或いは $\text{HZrO}_3^-$ の形態をとると予想されるが、 $\text{Zr(OH)}_5^-$ の形態をとる類似イオンが存在しなかった。このため、 $\text{HZrO}_3^-$ と同形態をとる $\text{HCO}_3^-$ 及び $\text{HSO}_3^-$ の限界当量イオン伝導率のデータ(25°C)の平均値を用い、(4.4-12)式に示すNernstの式より求めた (Robinson and Stokes, 1959)。

表4-4 モデルによる解析条件

パラメーター	数 値 等		備 考
表面電位 $\phi \delta$ (mV)	-57.6		クニゲルV1のゼータ電位測定値に基づいて算定(Kato et al., 1995)
間隙水の型	1:1		$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ を考慮(Sasaki et al., 1995)
屈曲度 $\tau^2$	$\text{HTO}$ の見掛けの拡散係数より算出		$\text{HTO}$ について $D_v = 2.14\text{E-}9$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )として算出
イオンの電荷数 $Z$	Se	-2	$\text{SeO}_3^{2-}$ (支配化学種)
	Zr	-1	$\text{Zr(OH)}_5^-$ 或いは $\text{HZrO}_3^-$ (支配化学種)
自由水中のイオンの拡散係数 $D_v(\text{m}^2/\text{s})$	Se	$9.6\text{E-}10$	$\text{SO}_3^{2-}$ をアノログとした
	Zr	$1.3\text{E-}9$	$\text{HCO}_3^-$ (Robinson and Stokes, 1959) 及び $\text{HSO}_3^-$ (化学便覧, 1975)をアノログとした

表4-5にベントナイトの屈曲度、モンモリロナイトの平均粒子間距離、間隙水を構成する全イオン濃度n(ここでは陽イオン)、分配係数、收れん度を示す。Seの分配係数は、ベントナイトに対する表面錯体モデル(surface complexation model) (Shibutani et al., 1994; 渋谷ら, 1994; 佐藤ら, 1994)に基づいて算出された値を用いた。Zrについては、バッチ法により測定された値( $K_d=1.02 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ , pH 7.8 (瀧ら, 1992))を用いた。

**表4-5 各密度についての解析に用いた  
パラメーター及び收れん度**

密度(kg/m <sup>3</sup> )		200	400	1140	1500
$\tau^2$		0.97	1.2	3.0	4.6
d(nm)		11.4	5.3	1.25	0.73
n(mol/l)		0.018	0.037	0.19	0.38
$\delta$	$\text{SeO}_3^{2-}$	0.77	0.66	0.38	0.36
	$\text{Zr(OH)}_5^-$ or $\text{HZrO}_3^-$	0.84	0.77	0.58	0.50
$K_d$ (m <sup>3</sup> /kg)	Se	7.31e-3	4.36e-3	2.0e-3	1.77e-3
	Zr	1.02			

## (2) 解析結果

図4-8に解析結果および実測値との比較を示す。実線および点線は解析値を示す。実測値は、解析値と比較的良く一致している。表4-5の内、高密度で狭い間隙中での適応性は理学的観点からは現実的でないことも指摘されている。しかしながら、圧密ベントナイトが含水飽和した系での間隙についての直接的観察はなされておらず、現実的な間隙構造は未だ分かっていないのが現状である。今後の課題となる。

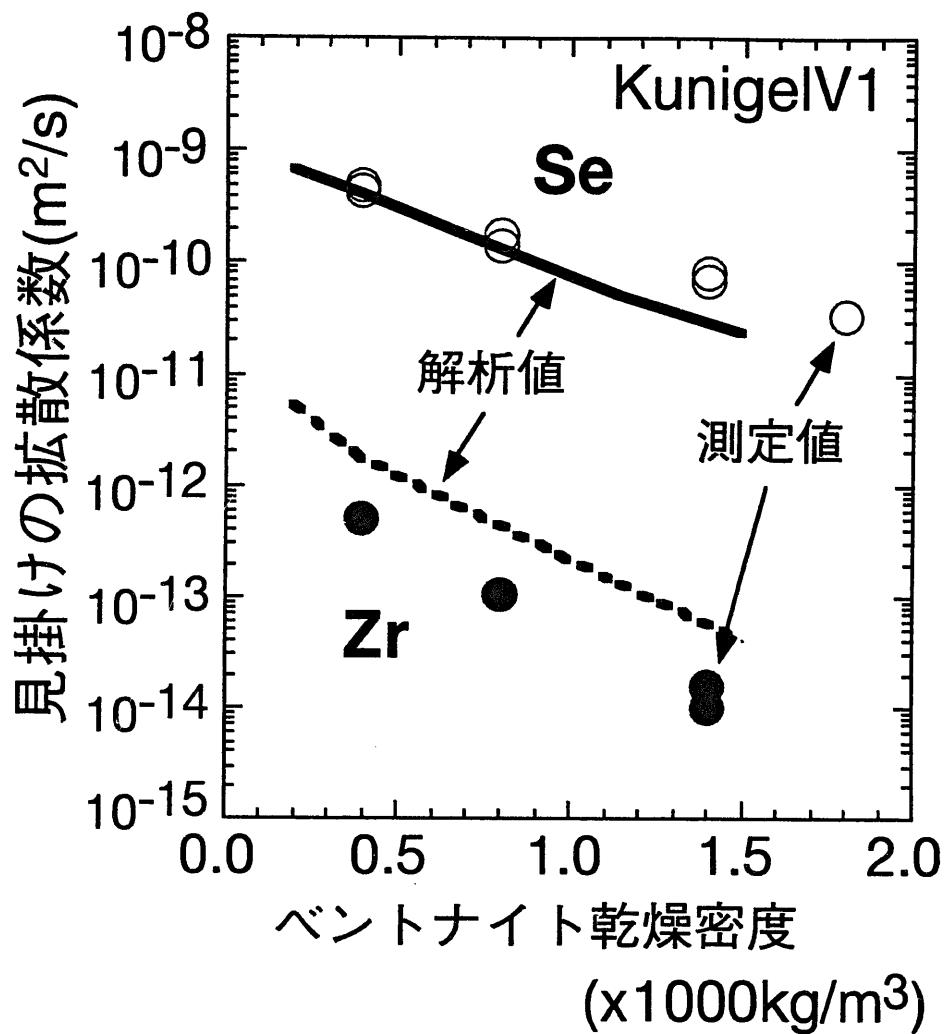


図4-8 各密度に対する見掛けの拡散係数のモデルによる解析値と実測値との比較

## 4.5 結 言

- (1)  $\text{SeO}_3^{2-}$  及び  $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$  或いは  $\text{HZrO}_3^-$  についてのベントナイト中における見掛けの拡散係数を  $400 \sim 1800 \text{ kg m}^{-3}$  の密度範囲で測定した。第2章および3章と同様に密度の増加に伴って見掛けの拡散係数は減少した。
- (2) ベントナイト中の両元素の拡散について、ベントナイトへの収着および電気二重層理論に基づいてモンモリロナイト表面と拡散化学種との静電的相互作用を検討した。自由水中のイオンの拡散係数、間隙率、屈曲度、間隙水化学組成および濃度、分配係数、ベントナイト表面電位に基づき、ベントナイトの各密度に対する見掛けの拡散係数を解析し、実測値と比較した。その結果、解析値と実測値は、比較的良好く一致した。従って、本モデルは、圧密ベントナイト中の核種の拡散係数を決定するための手法として有効であると考えられる。

## 第5章 粗製Na型ベントナイト中の核種の定常拡散挙動

### 5.1 緒 言

地層処分の性能評価において、Na型ベントナイト中の核種の拡散係数は、核種の放出率を評価する上で必要不可欠なパラメーターである。第3章でも記述したように、経済的コストの面から緩衝材として粗製ベントナイトが検討されている。

第2～4章では、非定常状態での核種の拡散係数を取り扱ってきた。非定常状態では、核種の収着や媒体表面との相互作用などを含む複合的取り扱いがなされなければならない。

第4章で取り扱った電気二重層理論に基づいたモデルは、非定常状態における拡散を説明する場合には媒体に対する分配係数が必要となる。分配係数が大きければ、相対的に見掛けの拡散係数は分配係数に大きく依存し、モデルの妥当性が評価しづらくなるという問題点がある。

ベントナイト中の核種移行は、非定常状態を経てやがては定常状態に達する。この状態における拡散係数は実効拡散係数(有効拡散係数とも言う)と呼ばれ、理論的には時間が変化しても濃度分布は変化しない。即ち、収着の影響を受けず、ベントナイトの物理的な間隙率、拡散経路(屈曲度、屈曲率)およびベントナイト表面との静電的相互作用などの影響を受けるものと考えられる。また、実際にベントナイトから周囲への核種の放出率を求める際には、この実効拡散係数の大小が放出率に影響を与える。この実効拡散係数を直接求めるためには定常拡散実験を行う必要がある。しかしながら、我が国では、岩石を用いた実験がなされた例は有るもの、ベントナイトのような膨潤性のある粘土については行われていない。

本章では、実効拡散係数を測定するためにベントナイト用の拡散セルを開発し、拡散係数のデータを取得すると共に、第4章で述べた電気二重層理論に基づいた拡散モデルにおけるモンモリロナイト表面と拡散化学種との静電的相互作用の妥当性を調べるために、実

効拡散係数を測定し、予測値と測定値を比較検討した。

## 5.2 実験

### 5.2.1 使用材料および条件

ベントナイトとして、第3章以降取り扱っている粗製Na型ベントナイトのクニゲルV1を用いた。主成分は、第3章(表3-1)で述べた通りである。また、拡散実験に用いた間隙水の組成を表5-1に示す。間隙水は、予め、液固比をパラメーターにベントナイトと蒸留水とを接触させ、ベントナイトから溶出した主要なイオン濃度について、各密度に対応する液固比に外挿することにより決定した。間隙水は、 $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 試薬により調製した。

表5-2に拡散実験条件を示す。表5-1には記載されていないが、他の間隙水組成として、 $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ がある。ベントナイト密度を400~2000 kg m<sup>-3</sup>と変化させ、大気雰囲気、室温条件において実験を行った。

**表5-1 緩衝材中の核種の定常拡散実験における間隙水組成及び濃度**

(mol/l)

密度 (1000kg/m <sup>3</sup> )	0.4	0.8	1.0	1.3	1.4	1.5	1.8	2.0
$\text{Na}^+$	8.9e-2	1.7e-1	2.4e-1	3.7e-1	4.4e-1	5.0e-1	8.3e-1	1.2
$\text{Cl}^-$	7.6e-4	1.4e-3	2.0e-3	3.2e-3	3.8e-3	4.2e-3	7.1e-3	9.9e-3
$\text{SO}_4^{2-}$	9.0e-3	1.7e-2	2.4e-2	3.8e-2	4.5e-2	5.1e-2	8.4e-2	1.2e-1

**表5-2 緩衝材中の核種の定常拡散  
実験条件**

ベントナイト	クニゲルV1：スメクタイト46~49wt% 石英+玉髓29~38wt% 斜長石2.7~5wt% 方解石2.1~2.6wt% 苦灰石2.0~2.8wt% 方沸石3.0~3.5wt% 黄鉄鉱0.5~0.7wt%
充填密度(乾燥)	400 ~ 2000(kg/m <sup>3</sup> )
温 度	室温(25°C)
核種(元素) (ストック溶液)	HTO(トリチウム水), Tc-99(0.1M-NH <sub>4</sub> OH) Cs-137(1M-HCl), Np-237(0.14M-HCl) U(0.042M-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
実験に使用した トレ-サ-セル中 の核種濃度	HTO:1000 Bq/ml, Tc-99:1500 Bq/ml Cs-137:1500 Bq/ml, Np-237:1500 Bq/ml U:5.3x10 <sup>-5</sup> mol/l
霧 囲 気	大気霧囲気
間 隙 水	模擬間隙水 (5-1参照)

### 5.2.2 実験手順

拡散実験は、透過拡散法（例えば、喜多ら, 1989）により行った。図5-1に実験に用いた拡散セルを示す。

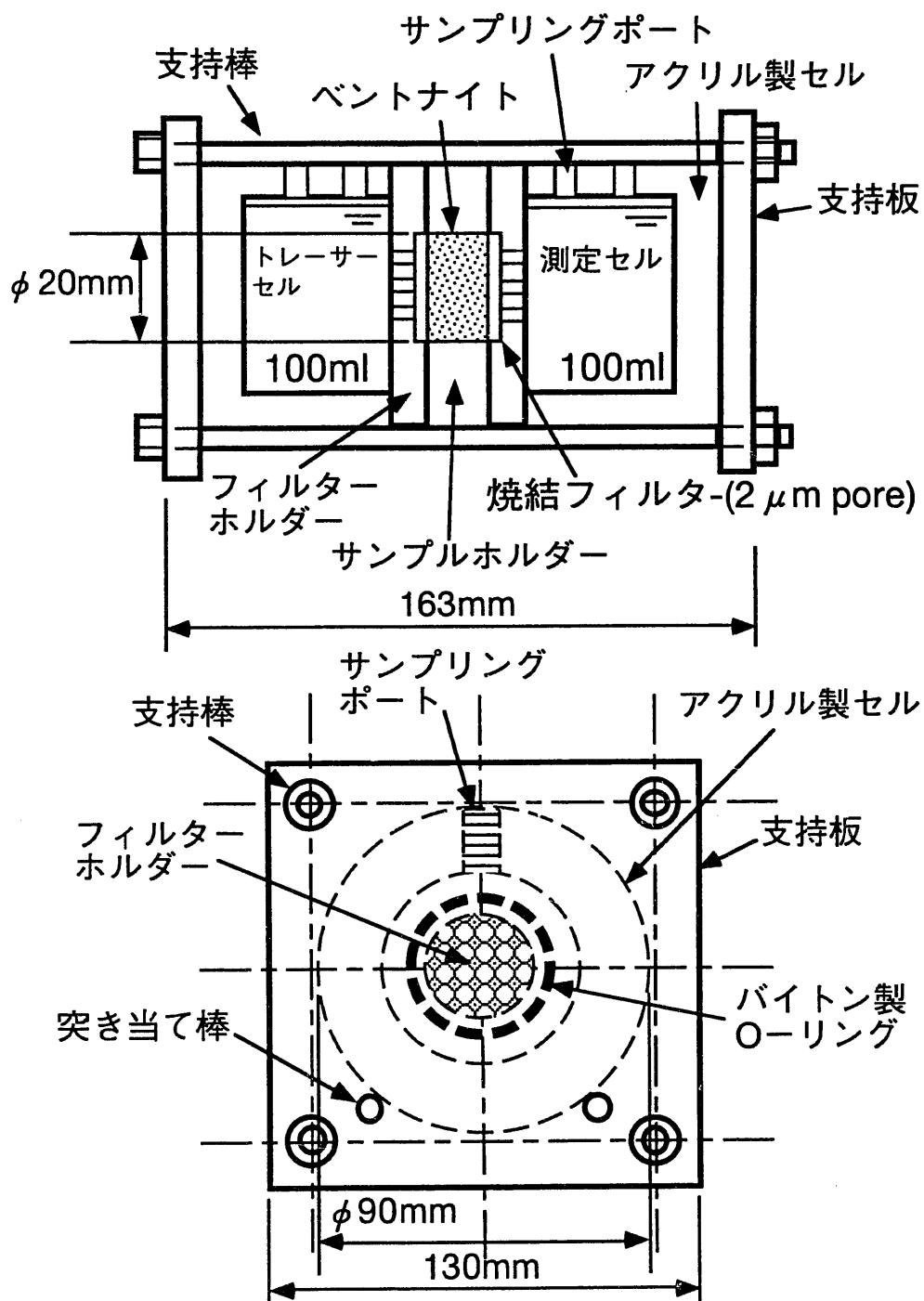


図5-1 緩衝材拡散実験用拡散セル

拡散セルは、トレーサーセルおよび測定セルの2つのセルより構成されており、その間は、円盤状のベントナイトを介してのみ連結されている。ベントナイトは、第4章においても述べたように、含水すると膨潤し、強い圧力を発生する性質を有しているので、サンプルホルダー及びフィルターホルダーはステンレス鋼製である。サンプルホルダーは、その厚さを変えることにより、サンプルの厚さを変えることができる。本実験では、拡散の速さに応じて1mm及び5mmの厚さのサンプルを用いた。ベントナイトの両端には、含水飽和後、ベントナイトが流出しないように $2\mu\text{m}$ 孔径の焼結金属フィルターがある。また、この金属フィルターを支えているフィルターホルダーには、拡散に影響を与えない程度に小さな穴(2~3mm)が33%の開孔率で開けられており、拡散に影響を与えないことをトレーサー(HTO)を用いた実験およびシミュレーションにより確認している。

このサンプルホルダーに直径20mm、厚さ1mm或いは5mmの円盤状にベントナイトを所定の密度となるように充填し、予め模擬間隙水中で含水させた。トレーサーセルに表5-2で示した核種を含むストック溶液を少量加えて実験開始とした。所定の期間毎に測定セルより少量(0.5ml(Uの場合は0.4ml))のサンプリングを行い、測定セル内の溶液中の核種の濃度の経時変化を求めた。

採取した溶液は、それぞれ分析することにより濃度を求めた。HTO,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$ は、それぞれのサンプリング溶液に液体シンチレータを加え、良く混合させた後、液体シンチレーションカウンターにより濃度を分析した。Uの濃度は、蛍光光度計により分析した。また、トレーサーセル側のトレーザー溶液中の核種の濃度についても同様にモニタリングを行い、トレーサーセル中のトレーザー濃度の有意な減少がないことを確認した。測定セル中の濃度と時間との関係について、定常状態では濃度が時間に対して直線的に増加する。この濃度の経時変化はフラックスに相当し、この傾きより実効拡散係数を求めた。

## 5.3 理 論

### 5.3.1 支配方程式

媒体中の拡散による物質移動は、均一な多孔質媒体に対するFickの第1法則の適用により、実効拡散係数を用いて近似的には次のように表現される。

$$J = -De \nabla Cp(t, x, y, z) \quad (5.3-1)$$

(5.3-1)式は、三次元方向についての一般式であるが、一次元については次のように表される。

$$F_I = -De \frac{\partial Cp(t, x)}{\partial x} \quad (5.3-2)$$

実効拡散係数と間隙水中の拡散係数との間には次の関係がある。

$$De = \varepsilon D_p \quad (5.3-3)$$

拡散実験期間が半減期と比較して短時間であるとすれば、一次元における非定常状態でのトレーサー元素あるいは核種のベントナイト中の濃度分布は、Fickの第2法則より次のように表すことができる。

$$\varepsilon \frac{\partial Cp(t, x)}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_t \cdot K_d \frac{\partial Cp(t, x)}{\partial t} = \varepsilon D_p \frac{\partial^2 Cp(t, x)}{\partial x^2} \quad (5.3-4)$$

間隙水を含むベントナイト単位体積当たりの濃度と間隙水中での核種あるいはトレーサー元素の濃度との関係は次のように表される。

$$C(t, x) = Cp(t, x) \{K_d \cdot \rho_t (1 - \varepsilon) + \varepsilon\} \quad (5.3-5)$$

(5.3-3)式を用いて(5.3-4)式は次のように書き換えられる。

$$\frac{\partial Cp(t, x)}{\partial t} = \frac{De}{\alpha} \frac{\partial^2 Cp(t, x)}{\partial x^2} \quad (5.3-6)$$

$$\alpha = \varepsilon + (1 - \varepsilon) \rho_t \cdot K_d \quad (5.3-7)$$

ここで、 $\alpha$ は収着容量(rock capacity factor)と呼ばれる無次元数である。

### 5.3.2 実効拡散係数の導出

本実験系に合わせて、厚さLの平板中を核種あるいはトレーサー元素が拡散する系を考える。

(5.3-6)式について、初期および境界条件を考えると、任意の時間tにおける試料平板内の間隙水中での濃度分布は次のように与えられる(Crank, 1975)。

初期条件

$$C_p(t, x) = 0, t = 0, 0 \leq x \leq L$$

境界条件

$$C_p(t, x) = C_0, t > 0, x = 0$$

$$C_p(t, x) = 0, t > 0, x = L$$

解析解

$$\frac{C_p(t, x)}{C_0} = 1 - \frac{x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \exp\left(-\frac{De n^2 \pi^2 t}{L^2 \alpha}\right) \quad (5.3-8)$$

次に、測定セル側溶液中の核種あるいはトレーサー元素濃度C(t)の経時変化について考える。C(t)は、核種あるいはトレーサー元素が試料平板内を拡散し、測定セル側に出ていった量を時間積分して測定セル側溶液の容積V\_mで除したものである。

即ち、

$$C(t) = \frac{S}{V_m} \int_0^t F \, dt \quad (5.3-9)$$

と表すことができる。

(5.3-9)式に(5.3-8)式を適用すれば、測定セル側溶液中の核種あるいはトレーサー元素濃度の経時変化C(t)は、次のようになる(Crank, 1975)。

$$C(t) = \frac{SLCo}{V_m} \left\{ \frac{De}{L^2} t - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{De n^2 \pi^2 t}{L^2 \alpha}\right) \right\} \quad (5.3-10)$$

(5.3-10)式において、時間が増加するに従って指数項が減少し、定常状態においては、近似的に指数項を無視できる。

よって、次式を得る (Crank, 1975)。

$$C(t) = \frac{SLCo}{V_m} \left( \frac{De}{L^2} t - \frac{\alpha}{6} \right) \quad (5.3-11)$$

この式は、試料の間隙中のフラックスが全ての場所で一定となつた場合に対応する。定常状態における測定セル側の任意の時間における濃度は(5.3-11)式によって与えられるので、時間と濃度との傾きより実効拡散係数を求めた。

## 5.4 結果および考察

### 5.4.1 実効拡散係数

図5-2に得られた実効拡散係数のベントナイト密度依存性、表5-3にその結果をそれぞれ示す。各核種ともベントナイト密度の増加に伴って実効拡散係数は小さくなることが認められる。ベントナイト密度の増加に伴い間隙率が小さくなることから、フラックスが減少し、実効拡散係数が小さくなることは容易に判断される。また、その他の要因としては、第2～4章でも述べたように、ベントナイト密度の増加に伴って屈曲度などの間隙構造因子が変化することが挙げられる。

ベントナイト中の核種の拡散については、今までにも様々な研究が行われており、その中でも実効拡散係数に関しては、陽イオンの拡散係数は比較的大きく、陰イオンは小さいと言う結果が報告されている（例えば、Cheung and Gray, 1989）。本研究の結果と比較してみると同様な傾向があることが分かる。即ち、間隙水中で Cs<sup>+</sup>はCs<sup>+</sup>を形成し、HTOは中性化学種、Tc, Np, Uはそれぞれ、TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NpO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>と陰イオンを支配的に形成すると

考えられ、実効拡散係数の大きさは、陽イオン>中性化学種>陰イオンの順となっていることが分かる。この理由として、一般的に陽イオンは、表面拡散による効果、陰イオンは、陰イオン排除の効果であると考察されている。NpやUなどのアクチニド元素は、酸化還元電位、pH、炭酸濃度などの溶液の化学的条件などにより複雑な錯イオンを形成すると考えられる。この場合を考えると、大気雰囲気下で実験を行ったことからNp(V), U(VI)であり、炭酸ガスは大気平衡と考えることができる。また、ベントナイト間隙水は、既存の研究よりpH8~9付近と考えられる (Sasaki et al., 1994)。これらの条件の下における間隙水中での支配化学種を計算すると、Npについては $\text{NpO}_2^+$ 、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ や $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ などの錯イオンも存在していると考えられるが、存在割合が極めて低い。また、Uについては $\text{UO}_2^{2+}$ や $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ などの錯イオンも形成していることが予想される。しかしながら、これもNpと同様な理由によりその存在割合が極めて低いことから、寄与の程度が小さいものと考えられる。

陽イオンの拡散が表面拡散と言われている理由として、ベントナイトを構成する主要鉱物のモンモリロナイトの表面が負に帯電しているため、陽イオンはモンモリロナイト表面付近に濃集しやすく、この表面付近に濃集されたイオンが拡散することによって拡散係数に影響を与えると解釈されるからである。或いは、モンモリロナイトに収着したイオンが表面での濃度勾配を駆動力として移動することにより拡散係数を大きくしていると言われている。逆に陰イオンは、モンモリロナイト表面付近で反発を受けるため、表面付近は通りにくくなる。この表面における一般的な静電現象は、電気二重層理論として取り扱われている。そこで、第4章でも取り上げた如くベントナイト中の核種の実効拡散係数について、電気二重層理論に基づいたモデルの適用性を検討し、その妥当性を評価した。

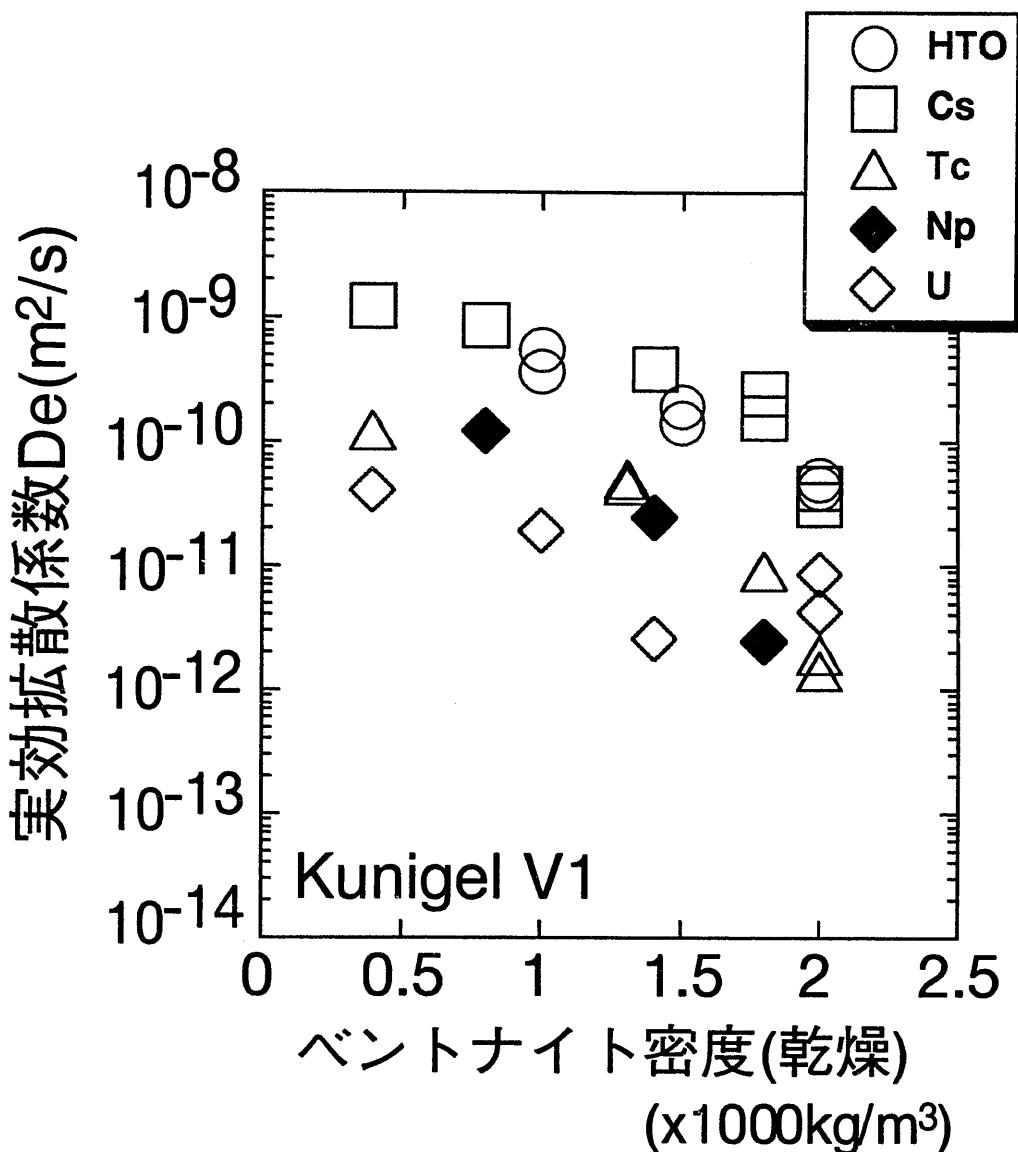


図5-2 測定された実効拡散係数の密度依存性

表5-3 実効拡散係数測定結果

(m<sup>2</sup>/s)

充填密度 (1000kg/m <sup>3</sup> )	0.4	0.8	1.0	1.3	1.4	1.5	1.8	2.0
HTO			3.6E-10 5.6E-10			1.4E-10 1.9E-10		4.2E-11 5.1E-11
Cs-137	1.2E-9	8.6E-10			3.9E-10		2.5E-10 1.6E-10	3.2E-11 4.3E-11
Tc-99	1.2E-10			4.4E-11 4.9E-11			9.3E-12	1.4E-12 1.9E-12
Np-237		1.2E-10			2.5E-11		2.5E-12	
U	4.0E-11		1.9E-11		2.6E-12			4.2E-12 8.6E-12

## 5.4.2 電気二重層理論に基づいたモデルの適用

### (1) モデル

電気二重層理論に基づいたモデルに関しては、第4章(4.4.2)において記述した通りである。

定常状態での拡散係数である実効拡散係数は次のように記述される (Skagius and Neretnieks, 1982)。

$$De = \varepsilon D_p = \varepsilon \frac{\delta}{\tau^2} D_v \quad (5.4-1)$$

第4章においても述べたように、収れん度は、媒体表面と核種との相互作用の程度を表す因子であり、この因子を表現するために電気二重層理論を適用した。

実効拡散係数は、単位濃度勾配において、単位時間当たり、単位面積を通過する物質量を算出するための比例係数であり、単位面積を通過する物質量が多ければ多い程、実効拡散係数が大きいことを意味する。単位体積中の物質量が多ければ、個々の物質が同じ速度で移動した場合、少ない場合と比較して、単位面積当たりを通過する物質量は多くなる。この考えに基づけば、間隙水中で、拡散化学種が濃度分布を形成した場合、個々の断面を通過する拡散化学種の量は、同一の間隙水中でも場所によって変化し、平均的には全通過量を面積で割った値となり、間隙水中での単位体積当たりの量が平均的に多ければ、実効拡散は大きくなることを意味する。また、この逆も成り立つ。これは、多くの拡散化学種が間隙水中に存在できれば、有効に通過できる間隙割合が見掛け上増加することに匹敵する。

解析する際のパラメーターの一つであるモンモリロナイト間隙幅(距離)について、第4章でも述べたように、湿式法により測定されたベントナイトの比表面積は、750～810 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>とほぼ一致している。また、中野(1991)は、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトの比表面積として810 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>と報告している。このことから、比表面積と間隙率より、平均的なモンモリロナイト層状体間の距離を求め、これを粒子間距離とした。モンモリロナイトの平均粒子間距離についても、第4章において述べた通りである。

## (2) 解析条件

表5-4に電気二重層理論に基づいたモデルにより解析するための条件を示す。仮定として、イオン半径は考慮せず、点電荷であるとした。この理由は、現在のモデルでは、仮にイオン半径を考慮しても、大きさによる相互作用を取り扱うことができないからである。現在のところ、現実的な間隙孔径が測定されておらず、間接的な測定結果に頼らざるを得ない。

ベントナイトの表面電位は、ゼータ電位測定結果に基づいた (Kato et al., 1995)。第4章で述べたように、間隙水の電解質を1:1型として解析を行った。

ベントナイトの屈曲度は、第3章において既にベントナイト(クニゲルV1)中でのHTOの見掛けの拡散係数を測定しているので、各密度に対するHTOの見掛けの拡散係数に基づいて求めた。HTOは、非収着性核種であり、ベントナイトとは相互作用はないと考えられるので、分配係数 $K_d=0\text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ 、 $\delta=1$ とおき、(4.4-10)式に基づいてベントナイトの屈曲度を求めた。表5-5に屈曲度の計算結果を示す。ここで、自由水中の拡散係数として、<sup>2</sup>HをトレーサーとしたD<sub>2</sub>Oの自由水中の自己拡散係数が報告されており、25°Cで $D_v=2.14\times 10^{-9}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$ である (化学便覧, 1975)。

イオンの電荷は、支配化学種より決定した。Csは、大気および還元雰囲気下の両方において、安定的にCs<sup>+</sup>を形成し、Tcは、大気雰囲気下ではTc(VII)、還元雰囲気においてはTc(IV)の原子価をとることが知られている。実験は大気雰囲気下で実施したので、Tc(VII)の原子価をとり、この場合におけるTcの化学形態として、TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>が支配化学種であることが知られている。Npの支配化学種は、熱力学データに基づいて計算により推定した。熱力学データとしては、Harwell R12324データベース (Cross et al., 1987) を用い、地球化学コードPHREEQE (Parkhurst et al., 1980) により間隙水中の支配化学種を推定した。その結果、5.4.1で述べたように幾つかの錯イオンが形成されるものの、NpO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup>が支配化学種であると推定された。Uの支配化学種は、pH-Eh線図 (Brookins, 1988) より推定した。ベントナイトの間隙水のpHは8~9付近であると考えられ

ることから、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ が支配化学種と推定された。

自由水中のイオンの拡散係数は、限界当量イオン伝導率より Nernstの式((4.4-12)式参照) (Robinson and Stokes, 1959) に基づいて求めた。Cs, Tc, Uについては、ある程度実測値があるものの、Npについては報告値がない。しかしながら、UとNpの化学形態が類似していること、同類のアクチニド元素であることなどから、NpについてはUを類似イオンとした。

表5-4 電気二重層理論による解析条件

パラメーター	数 値 等		備 考
表面電位 $\phi_\delta$ (mV)	-57.6		クニゲルV1のゼータ電位測定結果より算出(Kato et al., 1995)
間隙水溶液の型	1:1		$\text{Na}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ を考慮 間隙水組成については表5-1参照
屈曲度 $\tau^2$	HTOの拡散実験の値より算出		第5-5参照
イオンの電荷数Z	Cs	+1	$\text{Cs}^+$
	Tc	-1	$\text{TcO}_4^-$
	Np	-1	$\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$
	U	-4	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$
自由水中のイオンの拡散係数 Dv(m <sup>2</sup> /s)	Cs	2.1e-9	Nernstの式に基づいて算出 Cs, Tc, U:実測値 NpはUをアナログとした
	Tc	2.0e-9	
	Np	4.3e-10	
	U	4.3e-10	

表5-5 ベントナイト屈曲度の計算結果

充填密度(乾燥) (kg/m <sup>3</sup> )	400	800	1400	1800	2000
屈曲度	1.2	2.0	4.1	6.6	8.4

### (3) 解析結果

図5-3にモデルによる解析結果と実測値との比較を示す。点線および実線は解析値を示す。図5-3に示すように、解析値についても陽イオンと陰イオンの傾向に差が現れており、その傾向は、実測値と同様に実効拡散係数が、陽イオン>中性化学種>陰イオンの順に小さくなる傾向となっている。

第4章において、ベントナイトへの核種の収着(分配係数)と電気二重層理論に基づいてモンモリロナイト表面と拡散化学種との静電的相互作用をモデル化して見掛けの拡散係数を説明したが、見掛けの拡散係数には分配係数がパラメーターとして含まれているので、この分配係数の大小に影響され易いが、実効拡散係数には収着の効果が含まれないので、モデルの妥当性を評価しやすい。本モデルで解析した値は、拡散するイオンの静電的効果が実測値で認められる結果を反映しており、定性的には一致している。絶対値との比較では、解析値の方が実測値より大き目になっている傾向が見られる。この理由として、電粘性効果(電場により発生する粘性効果)による遅延を考慮していないことなどが挙げられる。これは、間隙水中で電位分布が生じることによって発生する電場の分布に起因する粘性分布であり、本解析では考慮していない。これを考慮することにより、より現実的な説明ができるものと考えられる。

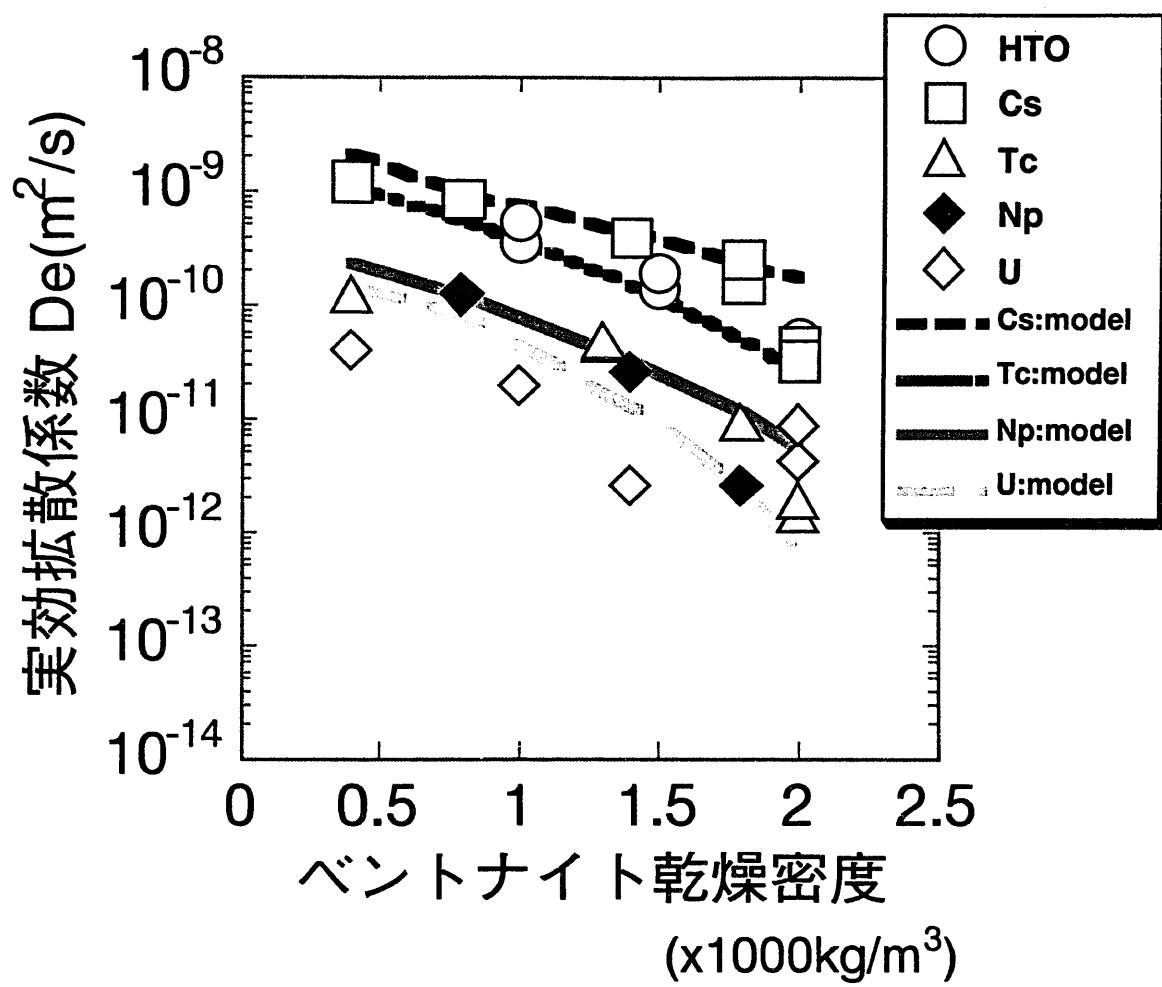


図5-3 実効拡散係数の解析値および実測値との比較

## 5.5 結 言

- (1) ベントナイト中のHTO,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$ , Uの実効拡散係数を含水飽和状態で、密度(乾燥状態換算)400~2000kg m<sup>-3</sup>の範囲で測定した。その結果、実効拡散係数は、密度の増加に伴って減少することを見い出した。間隙水中で、HTOは中性化学種、Csは陽イオン、Tc, Np, Uは陰イオンを形成すると考えられ、実効拡散係数の大きさは、陽イオン>中性化学種>陰イオンの順に小さくなっていた。陽イオンは、表面拡散、陰イオンは、イオン排除の効果によるものと考えられる。
- (2) ベントナイト中の間隙水中でのイオンの拡散について、電気二重層理論に基づいたモデルの検討を行った。自由水中のイオンの拡散係数、間隙率、屈曲度、間隙水組成および濃度、モンモリロナイトの表面電位に基づき、ベントナイト各密度に対する実効拡散係数を解析し、実測値と比較した。その結果、実効拡散係数は、陽イオン>中性化学種>陰イオンの順で小さくなり、電荷および密度依存性とも定性的には実測値と一致した。従って、本モデルは、ベントナイト中の核種の実効拡散係数を求めるための手法として有効であることが分かった。

## 第6章 岩石中の核種の拡散挙動

### 6.1 緒 言

地層処分の性能評価において、岩石中での放射性核種の拡散係数は、拡散における遅延を評価するための重要なパラメーターの1つとして挙げられている。第2～5章では、ベントナイト中の核種移行に関する問題を取り扱った。ベントナイト中を核種が通過した後、その周囲を覆っている天然の岩石に到達し、岩石中を移行することが予想される。ここでは、岩石中での核種の拡散について取り上げた。

一般に物質移動理論によれば、実効拡散係数は、微小間隙を含む多孔質媒体中の定常状態の移行について、Fickの法則に基づいて取り扱われている（佐藤ら, 1992）。

岩石中の核種の拡散過程における遅延メカニズムとして、収着、岩石の間隙率および間隙構造、岩石表面との物理化学的相互作用などが主に考えられる。更に、収着および岩石表面との相互作用は、拡散過程で同時に起こっている現象であり、これらの複合的現象が核種移行を予測するために理解されなければならない。

岩石は、核種移行およびモデリングの観点からしばしば亀裂性媒体および多孔質媒体に分類される（動燃事業団, 1993）。亀裂性媒体は、花崗岩のような結晶質岩によく観察され、亀裂が放射性核種の移行の主要な経路であると考えられる。一方、多孔質媒体は、亀裂が発達していない砂岩、泥岩、凝灰岩などのような堆積岩中に連続的にかつ均一に分布した間隙が存在するという仮定の基に記述される。

Cs, Ni, Smは、地層処分の性能評価において重要であると考えられている元素であり、それぞれI, II, III価の原子価をとる。CsはFP核種、Niは腐食生成物の放射化物の代表として、また、ランタニド元素のSmは、Ac, Am, CmなどのIII価のアクチニド元素と化学的挙動が類似しており、かつ性能評価上重要であると考えられていることから、III価の代表として用いた。

本章では、花崗閃緑岩、玄武岩、泥岩中のI, II, III価の代表的元

素として、Cs, Ni, Smを取り上げ、移流を伴わない静水状態での拡散挙動の拡散実験結果および幾何学的モデルについて述べる。

## 6.2 実験

### 6.2.1 拡散実験

#### 6.2.1.1 使用材料

表6-1に実験条件を示す。花崗閃緑岩、玄武岩、泥岩は、それぞれ群馬県、長崎県、宮城県産のものを用いた。岩石試料は、地質調査所における日本の岩石の化学組成について標準的なものを用いた。

**表6-1 拡散実験条件**

岩石試料	花こう閃緑岩（群馬県勢多郡沢入産） 玄武岩（長崎県北松浦郡産） 泥岩（宮城県登米郡産）
実験方法	透過拡散法
温 度	25(°C) (恒温槽)
雰囲気	大気雰囲気
トレーサー溶液	CsCl, NiCl <sub>2</sub> , SmCl <sub>3</sub> の混合系 (それぞれ0.1Mとなるように調製)
初期飽和水	蒸留水
pH	測定値（モニタリング平均）

#### 6.2.1.2 実験手順

アクリル製の拡散セルを用いて、透過拡散法（例えば、Parkら, 1991）により、25°C、大気条件において拡散実験を行った。図6-1に実験に用いた拡散セルを示す。拡散セルは、トレーサーセル及び測定セルの2つのセルより構成される。トレーサーセル及び測定セルの体積は、両方とも100mlである。図6-1に示すように、岩石サンプルは、これら両セル間にサンドイッチ状に挟まれる。また、岩石

試料と拡散セル間からのトレーサー元素の漏れやトレーサーセルから測定セルへの移行を防ぐためにシリコンパッキンを用いた。

岩石サンプルを直径30mm、厚さ5mmの円盤状に加工し、ドーナツ型の円盤枠(アクリル製)に固定した。岩石試料の固定にはエポキシ樹脂を用いた。テストピースを作製しておき、色素などを用いて樹脂部からの漏れがないことを確認した。また、岩石試料部をゴム樹脂で固定し、拡散セルに組み込んで、トレーサーセルに20%NaClを注入して行った測定セルへの漏れ試験においても岩石試料とアクリル枠間のエポキシ樹脂からの漏れは認められなかった。また、使用前に直径および厚さをノギスとマイクロメーターにより測定した。実験前に岩石サンプルを蒸留水中に沈め含水飽和させた。含水は、30torrの減圧下で行った。トレーサー溶液は、CsCl, NiCl<sub>2</sub>, SmCl<sub>3</sub>の混合物を溶解させ、それぞれのトレーサー濃度が0.1Mとなるように調製した。このトレーサー溶液をトレーサーセルへ、また、岩石試料の含水に用いた蒸留水を測定セルへ注入して実験開始とした。実験中は、サンプリング及びpH測定を除いて拡散セルを25°Cの恒温槽中に保持した。

定期的に測定セルより30mlずつサンプリングを行い、分析試料とした。また、トレーサーの濃度をチェックするためにトレーサーセルからも定期的に0.1mlずつサンプリングを行い、100倍に希釈して分析サンプルとした。測定セルからのサンプリング後、両セル間で液位差がないようにするため、サンプリングと同量の蒸留水を測定セルに加えた。サンプリング溶液は、それぞれ元素濃度の分析を行った。Cs及びNiは、原子吸光光度法(定量下限値：Cs : 0.02ppm, Ni : 0.05ppm)により定量した。Smは、ICP発光分光分析(定量下限値 : 0.2ppm)により、Cl<sup>-</sup>は、イオンクロマトグラフィー(定量下限値 : 0.2ppm)により濃度を分析した。拡散実験は、最大596日まで継続し、実験期間中は、イオンの化学種を検討するため、サンプリング毎にpHの経時変化も測定した。

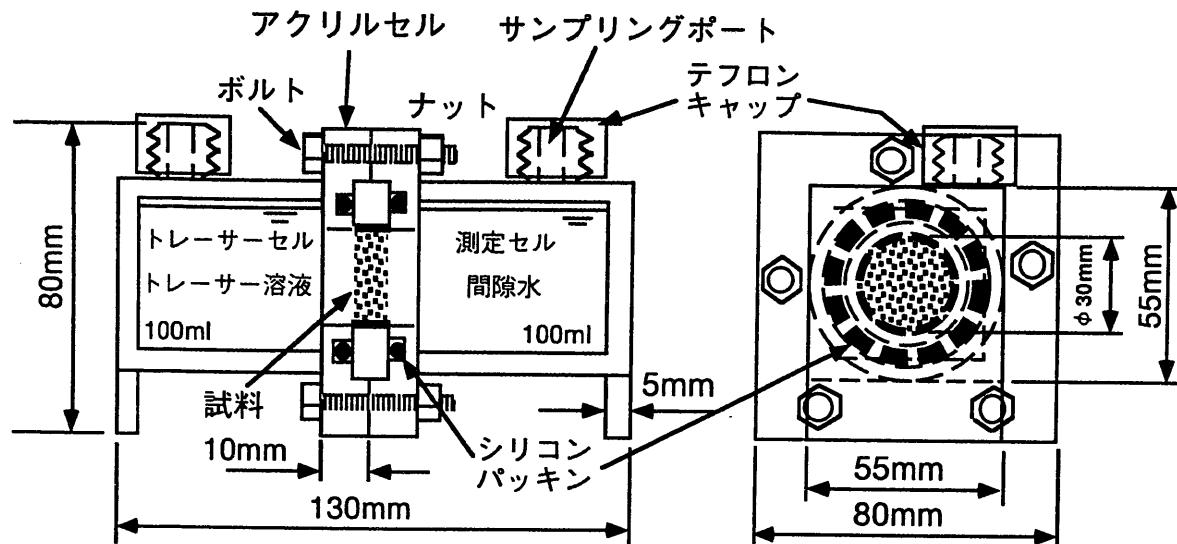


図6-1 岩石拡散実験用拡散セル

### 6.2.2 岩石の屈曲度

岩石の屈曲度をNaClをトレーサーに透過拡散法により決定した。実験は、前項6.2.1において記述した拡散実験と同様の方法で行った。また、実験には、同様の岩石サンプルを用いた。トレーサー溶液として、10%NaCl溶液を用いた。この時のpHは、実験を通して平均5.5であった。実験は、3回ずつ繰り返して行った。測定セルからのサンプリングは10ml行い、トレーサーセルからは0.1mlずつサンプリングした。サンプルは、 $\text{Na}^+$ 及び $\text{Cl}^-$ をそれぞれ原子吸光光度法(定量下限値: 0.1ppm)及びイオンクロマトグラフィーにより分析した。実験期間中、拡散セルは、前項の拡散実験と同様にサンプリング及びpH測定以外は25°Cの恒温槽中に保持した。

### 6.2.3 分析濃度の補正

拡散実験においては、定期的に100mlの測定セルよりCs, Ni, Smの拡散実験では30ml、NaClを用いた屈曲度の測定では10mlのサンプリングを行う。この後、同量の蒸留水を加えることにより、測定セル内のトレーサー濃度は本来あるべき濃度に比べて希釈される。濃度の変動が小さい場合やサンプリングする体積が小さい時は余り問題とならないが、大きいと考えられる場合やサンプリング回数が

多い場合などは補正を必要とする。この場合においては、1回のサンプリング量が溶液体積の10ないし30%に相当することから、小さいとは言えない。従って、測定セル内のトレーサー元素の濃度は補正されなければならない。測定セル内のトレーサー元素濃度を次式により補正した。

$$C_{n'} = C_n + \sum_{i=1}^{n-1} \left( \frac{V_i}{V_m} C_i \right) \quad (n=2, 3, 4, \dots) \quad (6.2-1)$$

$$C_1' = C_1 \quad (n=1)$$

濃度の補正は、拡散実験および岩石の屈曲度の測定において行った。

#### 6.2.4 岩石の間隙率および細孔径分布の測定

岩石の間隙率および密度を水中飽和法により、また、間隙率、密度、間隙内比表面積および細孔径分布を水銀圧入法により測定した。水中飽和法については、2種類の方法により行った。

##### 6.2.4.1 水中飽和法(1)

この方法では、間隙率をサンプルの水飽和状態および乾燥状態の重量の差から求めた。水の密度は、ほぼ $1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ であるから、飽和状態での岩石の間隙容積は水の重量と等しくなる。

100g程度の岩石試料を水中に沈めた状態で減圧容器内に搬入した。その後、真空ポンプで減圧容器内の圧力を吸引しながら減圧し、約30torrの低圧下で含水させた。定期的に岩石試料を容器より取り出し、岩石表面水を拭き取って重量を測定した。重量測定では、0.01gの重量まで測定した。その後、岩石試料を再び容器内に搬入し、この操作をサンプル重量が一定となるまで繰り返した。含水飽和に達した試料を一定量の水の入っているメスシリンダー内に沈め、水面の高さの差より試料の体積を測定した。その後、サンプルを110°Cの恒温槽中で乾燥させ、乾燥重量を定期的に測定した。この操作も一定重量になるまで繰り返した。間隙率は、試料体積に対する

る間隙体積の割合（例えば、Monicard, 1980）である。従って、間隙率は、以下の式で求めた。

$$\varepsilon = \frac{M_1 - M_2}{\rho_w V_R} \quad (6.2-2)$$

間隙率は、通常無次元数の値で用いられるが、%として表記されるのが一般的である。この場合、(6.2-2)式を100倍すればよい。

#### 6.2.4.2 水中飽和法(2)

拳大の大きさに加工した岩石サンプルを測定に用いた。先ず、サンプルの重量を空气中で測定し、2日間蒸留水中で含水させた。その後、水中においてサンプルの重量を測定した後、岩石の表面水を拭き取り、再度、空气中において含水飽和重量を測定した。次に、サンプルを105°Cで2日間恒温槽中で乾燥させ、乾燥重量を測定した。間隙率は、次式より求めた。

$$\varepsilon = \frac{W_1 - W_3}{W_1 - W_2} \quad (6.2-3)$$

#### 6.2.4.3 水銀圧入法

水銀は、ほとんどの物質に対して90~180°の接触角を持っている。これは、水銀が物質に対して濡れ性を持たない上に、圧力を与えなければ物質の微小間隙へ入っていかないことを意味する。水銀が強制的に間隙に注入される時、かけられた圧力と浸入した間隙孔径(細孔径)との関係は、水銀の表面張力とかけられた圧力との釣り合いにより決定される。この原理に基づいて水銀を強制的に岩石へ注入することにより細孔径分布、間隙率、間隙内比表面積、乾燥密度を決定した。測定では、水銀ポロシメーター(島津製、オートポア9200:最小測定可能細孔径34Å)を用いた。

水銀圧入法は、毛細管現象(Capillary action)に基づいている。水銀のような濡れ性を持たない液体について、岩石サンプルの円筒間隙孔径とかけられた圧力との関係は、Washburnの法則により次の

ように与えられる。

$$D = -\frac{4}{P} \gamma \cos \theta \quad (6.2-4)$$

水銀の一般的な土壤に対する表面張力として、 $\gamma = 0.484 \text{ N m}^{-1}$ 、接触角  $\theta = 130^\circ$  が一般的に採用されている。

(6.2-4)式に基づいて、加えた圧力  $P$  より細孔径分布(直径)を求めた。実際の測定では、水銀に加えられた圧力に対するサンプルの単位重量当たりの積算間隙体積(水銀が浸入した体積)が測定され、圧力が自動的に間隙直径に換算されている。

### 6.3 理 論

拡散による多孔質媒体中の物質移動は、Fickの法則に基づいて、近似的に実効拡散係数を用いて表現され、一次元でのフラックスは次のように表されている (Crank, 1975)。

$$F_I = -\epsilon D_p \frac{\partial C_p(t, x)}{\partial x} \quad (6.3-1)$$

$\epsilon D_p$  は、実効拡散係数  $D_e$  とも呼ばれている。

一次元について、非定常状態における媒体中の濃度分布は、一般的には Fick の第 2 法則に基づいて次のように表される。

$$\begin{aligned} \epsilon \frac{\partial C_p(t, x)}{\partial t} + \rho \cdot K_d \frac{\partial C_p(t, x)}{\partial t} = \\ \epsilon D_p \frac{\partial^2 C_p(t, x)}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (6.3-2)$$

間隙を含む媒体単位体積当たりの濃度は、次式により求められる。

$$C(t, x) = C_p(t, x)(K_d \cdot \rho + \epsilon) \quad (6.3-3)$$

(6.3-2)式は、(6.3-3)式を用いて次のように書き換えられる。

$$\frac{\partial C(t, x)}{\partial t} = \frac{\varepsilon D_p}{\varepsilon + \rho \cdot K_d} \cdot \frac{\partial^2 C(t, x)}{\partial x^2} \quad (6.3-4)$$

(6.3-4)式について、 $D_a = \varepsilon D_p / (\varepsilon + \rho K_d)$ とすれば、(6.3-4)式は以下のように整理される。

$$\frac{\partial C(t, x)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C(t, x)}{\partial x^2} \quad (6.3-5)$$

収着容量  $\alpha$  とこれらの関係を用いて、(6.3-5)式は次のように記述される (Skagius and Neretnieks, 1982)。

$$\frac{\partial C(t, x)}{\partial t} = \frac{\varepsilon D_p}{\alpha} \frac{\partial^2 C(t, x)}{\partial x^2} \quad (6.3-6)$$

第5章でも述べたように、(6.3-6)式について、任意の時間後の測定セル側でのトレーサー元素濃度は、初期および境界条件により以下のように与えられる (Crank, 1975)。

初期条件

$$C_p(t, x) = 0, t = 0, 0 \leq x \leq L$$

境界条件

$$C_p(t, x) = C_0, t > 0, x = 0$$

$$C_p(t, x) = 0, t > 0, x = L$$

解析解

$$C(t) = \frac{S L C_0}{V_m} \left[ \frac{\varepsilon D_p}{L^2} t - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left( -\frac{\varepsilon D_p n^2 \pi^2 t}{L^2 \alpha} \right) \right\} \right] \quad (6.3-7)$$

実際の実験では、測定セル中のトレーサー元素濃度は、時間の経過と共に増加した。しかしながら、その濃度はトレーサーセル中の濃度  $C_0$  と比較して極めて小さいので無視することができるものと考えられる。実験終了時の測定セル中での濃度  $C_p$  とトレーサーセル中のトレーサー濃度  $C_0$  の比  $C_p/C_0$  は  $0.0005 \sim 0.008$  と非常に小さいものであった。従って、境界条件を十分に満足し得ると見なせる。

(6.3-7)式は、定常状態では指数項の部分を無視することができ、近似的に次のように書き換えられる。

$$C(t) = \frac{SLCo}{V_m} \left( \frac{\varepsilon D_p}{L^2} t - \frac{\alpha}{6} \right) \quad (6.3-8)$$

測定セル側でのトレーサー元素濃度の経時変化を測定し、実効拡散係数を定常状態での $C(t)$ に対する時間の傾きより求めた。更に、見掛けの拡散係数をtime-lag法 (Muurinen et al., 1987) (time-lag:時間の遅れ)により求めた。

(6.3-5)式と(6.3-6)式から見掛けの拡散係数と実効拡散係数の関係は以下のように与えられる。

$$Da = \frac{\varepsilon D_p}{\alpha} \quad (6.3-9)$$

従って、見掛けの拡散係数は、(6.3-8)式に基づいて、濃度の経時変化の直線部分の時間軸への外挿点から次のように導かれる (Muurinen et al., 1987)。

$$Da = \frac{L^2}{6 T_{int}} \quad (6.3-10)$$

このように拡散の時間遅れから見掛けの拡散係数を求める方法をtime-lag法と言う。分析濃度のバラツキのため、見掛けの拡散係数をtime-lag法により求めることができない場合があった。この方法により見掛けの拡散係数を求めるためには、 $T_{int}$ が正の値でなければならない。しかしながら、分析データにバラツキがあるために負の場合も認められた。このような場合、見掛けの拡散係数を測定セル側でのトレーサー濃度の経時変化に対するフィッティングにより解析的に求めた。

非定常状態では、岩石中のトレーサー元素の濃度分布は(6.3-5)式により、また、フラックスは(6.3-1)式により与えられる。実効拡散係数は、定常状態での時間に対する測定セル側での濃度の変化の傾きより直接求めることができるので、非定常状態を含む時間に対

する濃度変化を見掛けの拡散係数を未知数としてシミュレーションした。フィッティングには、(6.3-7)式に示す初期および境界条件、並びに解析解を用いた。時間に対する濃度変化の軌跡が最もフィットしたと思われる場合の見掛けの拡散係数を選定した。本研究では、花崗閃緑岩についての解析はこの方法により行い、他の岩石については、(6.3-10)式からTime-lag法により見掛けの拡散係数を求めた。

## 6.4 結果および考察

### 6.4.1 拡散実験

図6-2～6-4に花崗閃緑岩、玄武岩、泥岩についてのCs, Ni, Sm, Clの測定セル側溶液中の濃度の経時変化の測定結果を示す。測定セル中の各元素の濃度は、非定常状態では曲線的に、定常状態では直線的になっていることが読み取れる。玄武岩および泥岩についてはそのような軌跡が顕著に現われているが、花崗閃緑岩については余り見られない。この非定常状態での曲線部が直線的に変化するまでの時間が長ければ長い程、或いは立ち上がりまでの時間が長い程、遅延されていることを意味しており、見掛けの拡散係数も小さい。この原因としては、(1)岩石に対する分配係数が大きい。(2)岩石の間隙率が小さい。(3)岩石の屈曲度が大きく、屈曲率が小さい。などの理由が挙げられる。従って、これらの濃度の経時変化からこれら3岩石の内、花崗閃緑岩が最も大きな見掛けの拡散係数を取り、玄武岩が最も遅延されていることが単純に分かる。

定常状態における時間に対する濃度の傾きから、実効拡散係数を(6.3-8)式から最小二乗法により求めた。また、見掛けの拡散係数を(6.3-10)式あるいはカーブフィッティングにより求めた。

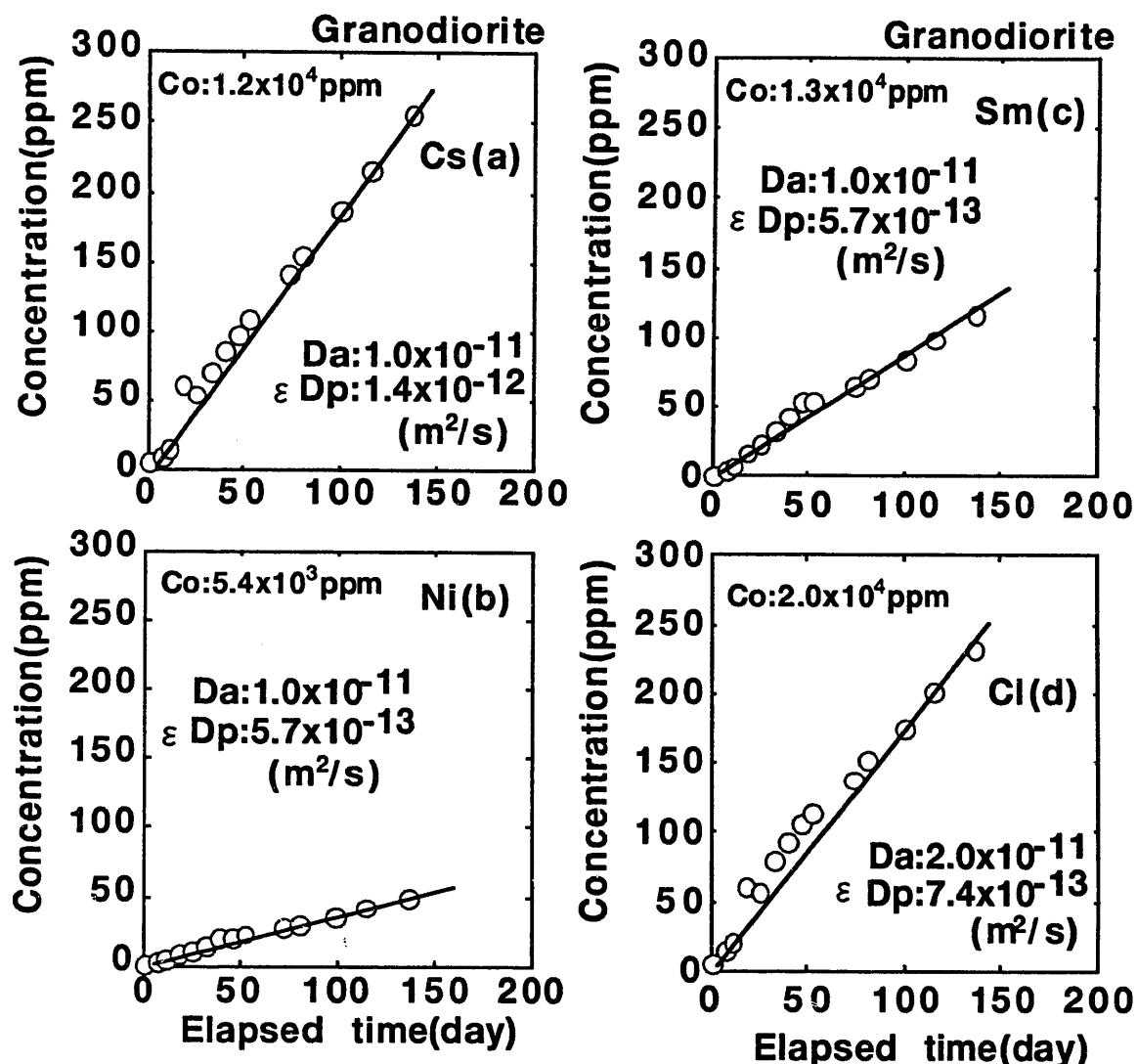


図6-2 花崗閃緑岩についてのCs,Ni,Sm,Clの測定セル中の濃度経時変化

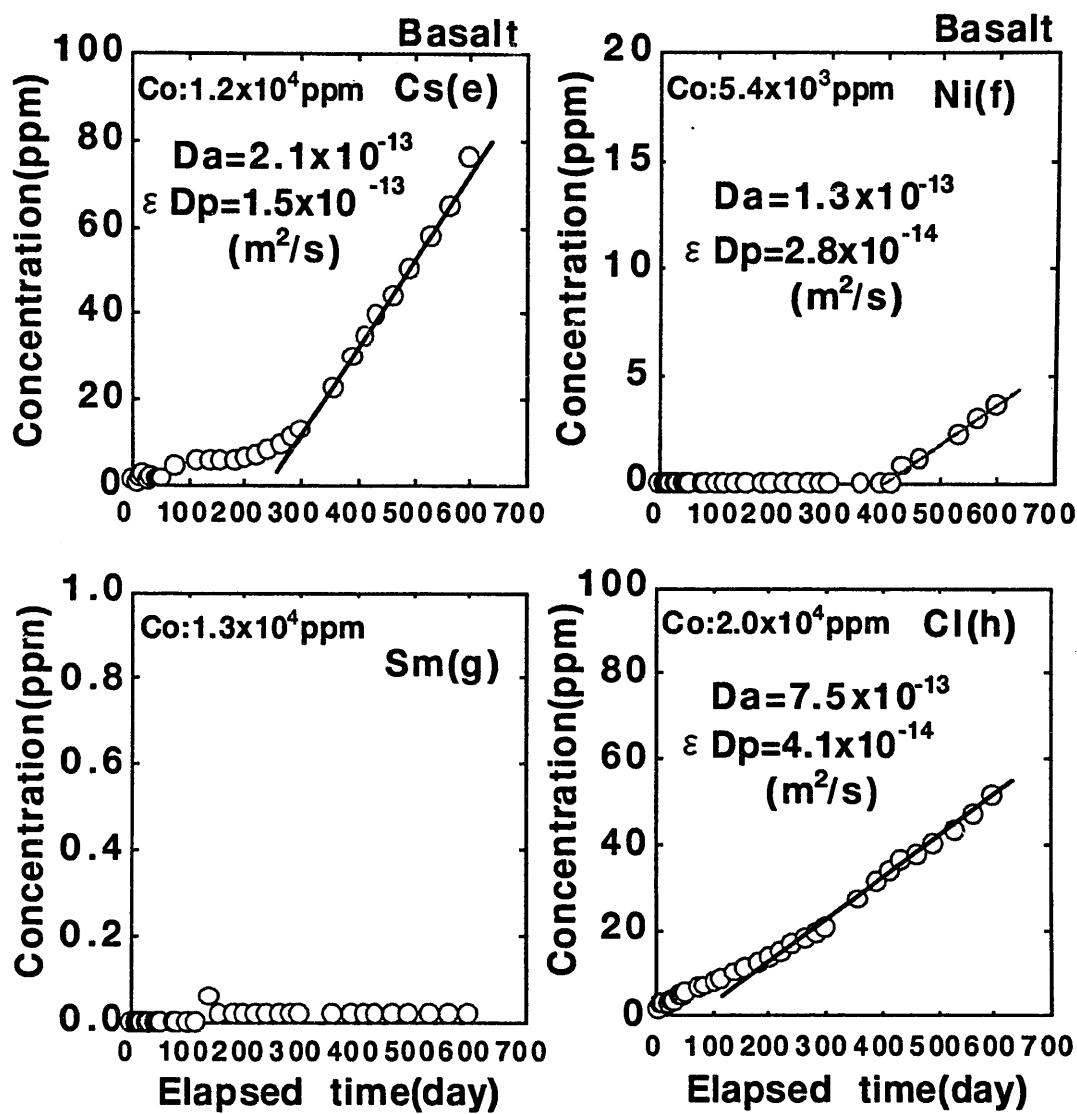


図6-3 玄武岩についてのCs,Ni,Sm,Clの測定セル中の濃度経時変化

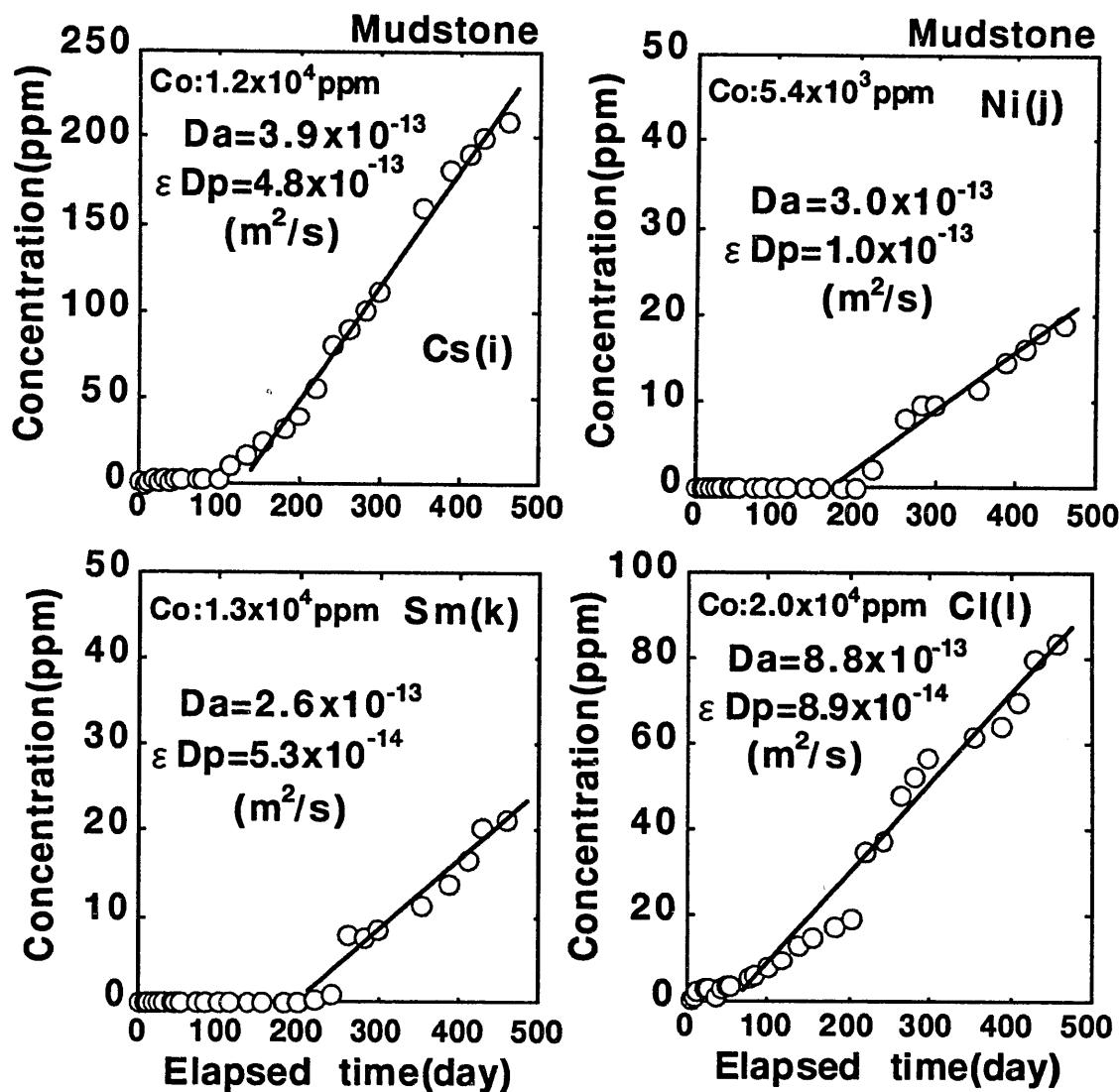


図6-2 泥岩についてのCs,Ni,Sm,Clの測定セル中の濃度経時変化

表6-2に得られた各元素についての実効拡散係数、見掛けの拡散係数および収着容量を示す。両セル内のpHについても測定しており、その結果についても平均値として示す。初期の時点では、9程度の高いpHであったが、時間の経過と共に減少し、約10日後にはほぼ一定となった。

表6-2 各イオンの拡散係数および収着容量

岩 石	イオン	実効拡散係数 (m <sup>2</sup> /s)	見掛けの拡散係数 (m <sup>2</sup> /s)	収着容量	pH
Granodiorite	Cs <sup>+</sup>	1.4x10 <sup>-12</sup>	1.0x10 <sup>-11</sup>	0.14	5.8
	Ni <sup>2+</sup>	5.7x10 <sup>-13</sup>	1.0x10 <sup>-11</sup>	0.057	
	Sm <sup>3+</sup>	5.7x10 <sup>-13</sup>	1.0x10 <sup>-11</sup>	0.057	
	Cl <sup>-</sup>	7.4x10 <sup>-13</sup>	2.0x10 <sup>-11</sup>	0.037	
Basalt	Cs <sup>+</sup>	1.5x10 <sup>-13</sup>	2.1x10 <sup>-13</sup>	0.71	7.1
	Ni <sup>2+</sup>	2.8x10 <sup>-14</sup>	1.3x10 <sup>-14</sup>	0.22	
	Sm <sup>3+</sup> , SmCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	D.L.	D.L.	D.L.	
	Cl <sup>-</sup>	4.1x10 <sup>-14</sup>	7.5x10 <sup>-14</sup>	0.055	
Mudstone	Cs <sup>+</sup>	4.8x10 <sup>-13</sup>	3.9x10 <sup>-13</sup>	1.23	6.0
	Ni <sup>2+</sup>	1.0x10 <sup>-13</sup>	3.0x10 <sup>-13</sup>	0.33	
	Sm <sup>3+</sup>	5.3x10 <sup>-14</sup>	2.6x10 <sup>-13</sup>	0.20	
	Cl <sup>-</sup>	8.9x10 <sup>-14</sup>	8.8x10 <sup>-13</sup>	0.10	

D.L. : detection limit

間隙水中での各元素の支配化学種を溶液のpH及びEhから推定した。その結果、Cs及びNiは、Eh-pH線図 (Brookins, 1988) よりpH5.8(花崗閃緑岩)、pH7.1(玄武岩)、pH6.0(泥岩)の条件ではCs<sup>+</sup>、Ni<sup>2+</sup>と考えられる。Smは、pH5.8(花崗閃緑岩)及びpH6.0(泥岩)の条件ではSm<sup>3+</sup>と考えられるが、pH7.1(玄武岩)については、熱力学データ (渋谷ら, 1995) よりSm<sup>3+</sup>とSmCO<sub>3</sub><sup>+</sup>の混合系であると推定された。渋谷ら (1995) は、Smの溶解挙動について実験的に調べており、大気条件下、pH7.1におけるSmの溶解度は、約10<sup>-7</sup>Mと測定している。本研究で、玄武岩に対するSm(pH7.1)の拡散実験のみ596日間の経過時点においても測定セル側で何も検出されなかつた。本研究で用いたICP発光分光分析装置の定量下限値は、Smにつ

いて $1.3 \times 10^{-6} \text{M}$ であったことから、この条件における溶解度（渋谷ら, 1995）を考えると定量下限値により検出されなかつたことが考えられる。

実験期間中、トレーサーセル側の濃度についても定期的に測定しており、ほぼ一定であり、セル壁への収着による減少は認められなかつた。

Csについての実効拡散係数および見掛けの拡散係数は、他の元素と比較して大きい値が得られている。しかしながら、見掛けの拡散係数は、同じ岩種については全元素とも同様な値が得られている。(6.3-9)式から求めた収着容量は、バッチ法による収着実験 (Brandberg and Skagius, 1991) からの値よりも小さいものとなつた。この原因として、拡散実験に用いたトレーサー元素濃度が岩石に対する収着サイト濃度よりも高かったことによるものと考えられる。即ち、第2章で述べたNernst分配式が成立する領域ではなく、濃度依存領域にあつたことによるものと思われる。水中飽和法および水銀圧入法により測定された間隙率とCl<sup>-</sup>の収着容量を比較すると、収着容量の方が若干高い値を示している。しかしながら、収着容量より求めた分配係数は、 $K_d < 10^{-5} \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}$ であり、ほとんど非収着性と見なすことができる。全ての元素について、実効拡散係数および見掛けの拡散係数は、花崗閃緑岩>泥岩>玄武岩の順に小さくなる傾向を示した。また、各イオンの電荷と実効拡散係数との関係において、玄武岩を除いて特に相関関係は認められず、電荷の影響は無いものと考えられた。一方、玄武岩中のCsについてのみ、他の元素と比べて大きい実効拡散係数が得られている。見掛けの拡散係数の大小の原因については、この項の最初の部分で述べた通りであるが、実効拡散係数の場合は収着の効果が入らないので、この原因としては、岩石の間隙率と屈曲度あるいは屈曲率などの間隙構造因子の違いが挙げられる。実効拡散係数の大小関係より、花崗閃緑岩が最も大きな幾何学的定数を取り、玄武岩が最も小さいことが分かる。

### 6.4.2 間隙率および細孔径分布

表6-3に間隙率、密度および間隙内比表面積の測定結果を示す。多少のバラツキが見られるものの、その平均値は、玄武岩>泥岩>花崗閃緑岩の順で小さくなる傾向を示した。花崗閃緑岩の間隙率は、一般的にも比較的よく測定されており、約1%前後（例えば、鈴木ら、1989）と報告されている値と同様なものであった。

図6-5に各岩石についての細孔径分布の測定例を示す。花崗閃緑岩および泥岩については、細孔径が $100\text{ \AA}$ ~ $0.2\text{ mm}$ の範囲に分布しており、 $100\text{ \AA}$ 以下の細孔径はほとんど見られなかった。一方、玄武岩は、局在した分布の傾向を示した。即ち、大きい細孔径では $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、小さい細孔径では $100\text{ \AA}$ 以下であった。測定は、各岩石3試料ずつを行い、その結果、どのサンプルについても同様な分布が得られた。6.4.1で述べたように、実効拡散係数は間隙率や屈曲度などの各岩石の幾何学的定数に依存する。全ての元素に対する実効拡散係数は、花崗閃緑岩>玄武岩>泥岩の順に小さくなっているにもかかわらず、間隙率はその逆になっている。このことから、各元素の実効拡散係数を支配的に決定しているのは岩石の屈曲度あるいは屈曲率であることが分かる。

表6-3 各岩石の比表面積、密度、間隙率の測定結果

岩 石	方 法	比表面積(m <sup>2</sup> /g)	乾燥密度 (kg/m <sup>3</sup> )	間隙率 (%)	間隙率(%) (平均)
花こう閃綠岩	水銀圧入	0.2 0.7 (0.45)	2600 (2600) 2600	1.6 2.3 (2.0)	1.2
		(1)	2720	0.91	
	水中飽和	(1)	2560 (2660)	1.14 (0.88)	2.8
		(1)	2720	0.91	
		(2)	2640	0.57	
玄武岩	水銀圧入	2.9 3.2 (2.77) 2.2	2800 2800 (2800) 2800	4.2 3.6 (3.5) 2.8	2.8
		(1)	2890	2.37	
		(1)	2750 (2860)	2.75 (2.08)	
	水中飽和	(2)	2940	1.13	1.8
		(1)	2600 0.7 0.2 (0.67) 1.1	2.9 2.3 (3.1) 4.2	
		(1)	3030	0.91	
泥 岩	水中飽和	(1)	2780	0.56 (0.74)	1.8
		(1)	2500 (2720)	0.75	
		(2)	2750	0.74	

( ) : 平均値

(1)及び(2)はそれぞれ水中飽和法(1)及び水中飽和法(2)を示す

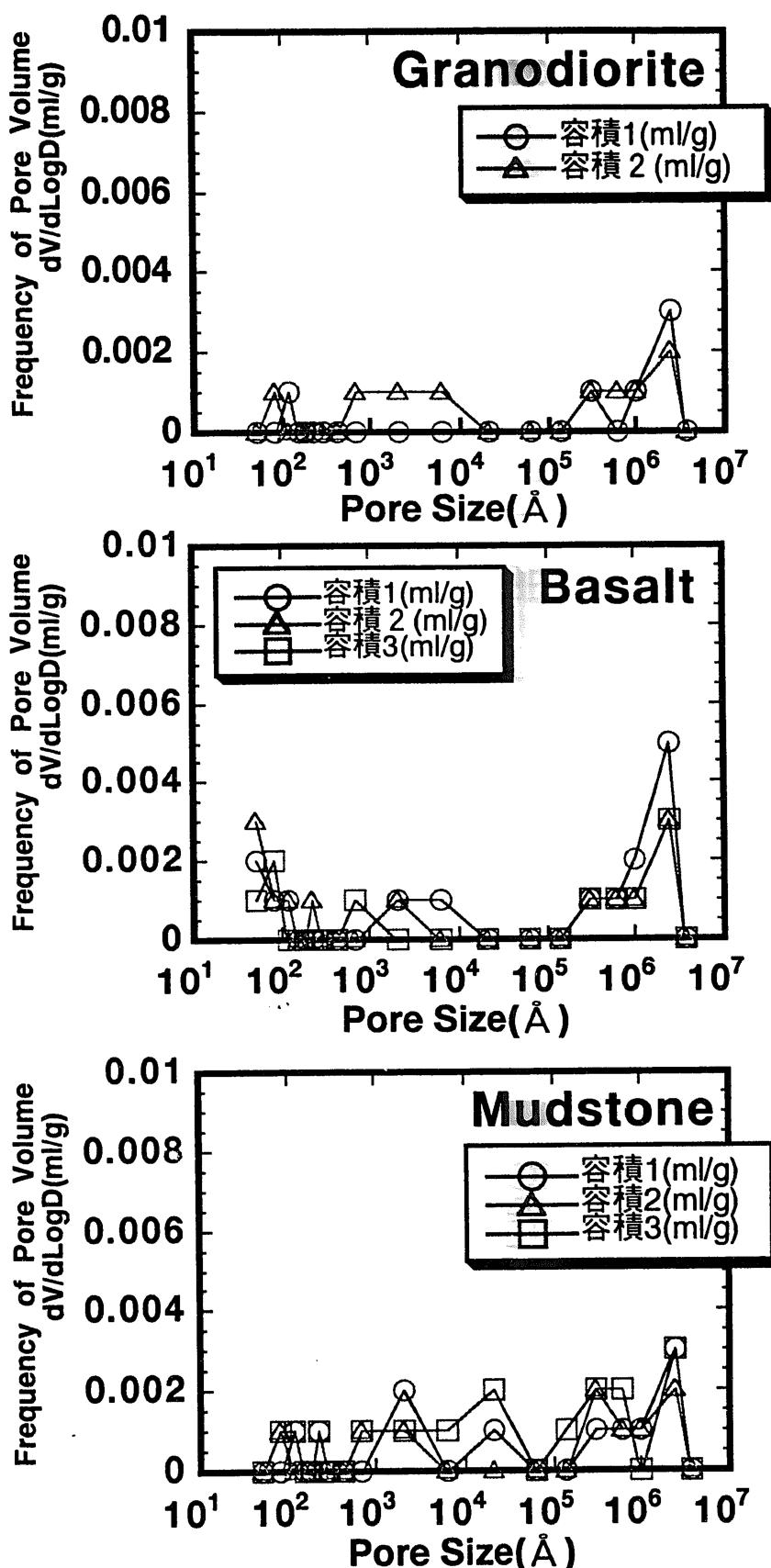


図6-5 各岩石についての細孔径分布の測定例

### 6.4.3 岩石の屈曲度

岩石の屈曲度をNaClをトレーサーとして透過拡散法により決定した。形状因子は、実効拡散係数と自由水中の拡散係数との比として表され、次のように与えられる (Park et al., 1991; Skagius and Neretnieks, 1982)。

$$FF = \frac{\epsilon D_p}{D_v} = \epsilon \frac{\delta}{\tau^2} \quad (6.4-1)$$

形状因子については、他の文献で逆数の形で用いている場合もある (Kumpulainenら, 1991)。しかしながら、(6.4-1)式で定義されているものが一般的に用いられているので、本研究でもこの式を採用する。各イオンについての自由水中の拡散係数は、Nernstの式 (Robinson and Stokes, 1959) により求めることができる。

二元系電解質溶液の拡散について、無限希釈溶液中の拡散係数(自由水中の拡散係数)は、Nernst-Hartley (玉虫, 1974) によって次のように与えられている。

$$D_o = \frac{RT}{F^2} \cdot \frac{v_+ + v_-}{v_+ |Z_+|} \cdot \frac{\lambda_+ \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (6.4-2)$$

また、次式により各々のイオンの自由水中の拡散係数を用いて求めることもできる (松尾, 1990)。

$$D_o = \frac{(|Z_+| + |Z_-|) D_{v+} \cdot D_{v-}}{|Z_+| D_{v+} + |Z_-| D_{v-}} \quad (6.4-3)$$

この場合、NaClの自由水中の拡散係数は、(6.4-2)式あるいは(6.4-3)式のいずれにおいても  $1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  と計算される。(6.4-1)式にイオンの自由水中の拡散係数の代わりにNaClの自由水中の拡散係数を代入し、測定された  $\text{Na}^+$  及び  $\text{Cl}^-$  の実効拡散係数より各岩石の形状因子を求めた。

図6-6に形状因子の間隙率依存性を示す。形状因子と間隙率との間には相関関係が認められないことが分かる。一般的には間隙率の減少に従って形状因子も小さくなることが報告されているが、この

場合においてはその逆になっている。この原因は、岩種に依存して構成鉱物の粒径などが異なっているため岩石の屈曲度が異なるためと考えられる。

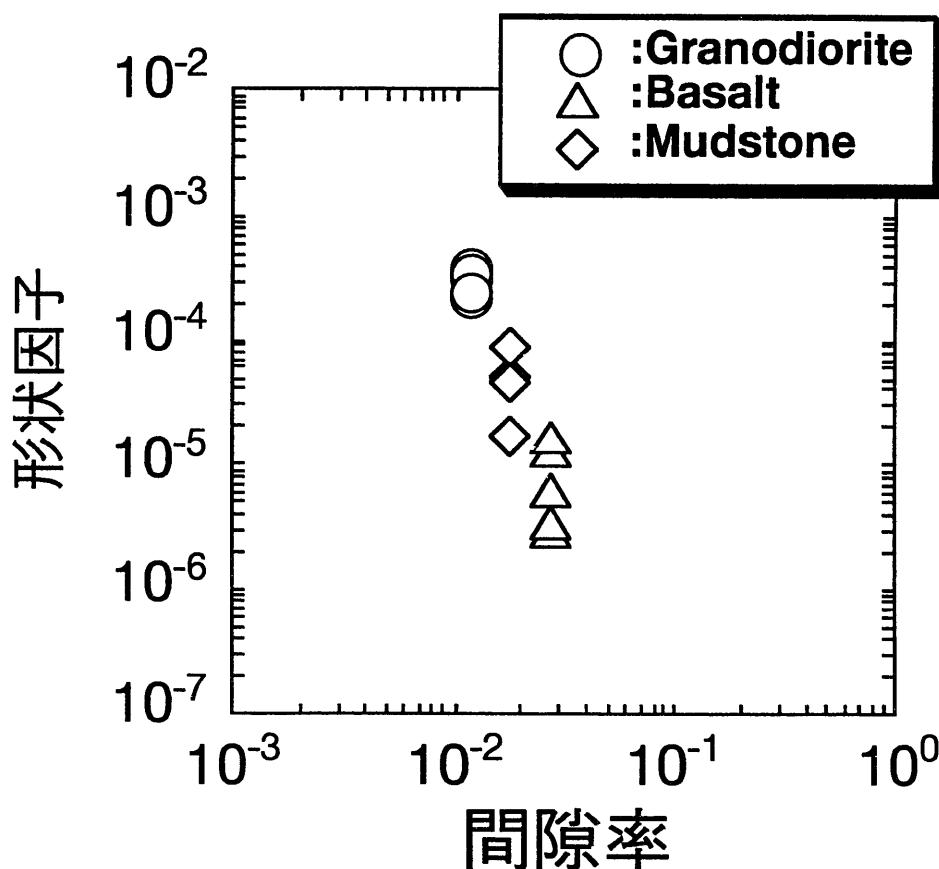


図6-6 形状因子の間隙率依存性

岩石の屈曲度を(6.4-1)式により求めた。屈曲度の計算に当たっては、收れん度が必要となる。收れん度は、岩石表面と水溶性化学種との静電的および物理的相互作用を表す因子であり、相互作用を起こさない場合は1と定義される。細孔径分布の測定において、イオン半径と比較して比較的大きな間隙孔径(細孔直径)が各岩種について測定されている。従って、このような場合には、岩石全体から見れば相互作用の程度は相対的に小さく見積もられ、表面付近でのみ相互作用が起こっており、收れん度を1と見なすことができる。

表6-4に各岩石の屈曲度を示す。屈曲度は、玄武岩>泥岩>花崗

閃緑岩の順で小さくなり、玄武岩が最も大きな屈曲度であった。即ち、玄武岩が最も屈曲した移行経路を持っていることを意味している。

**表6-4 NaClの拡散実験より求められた岩石の屈曲度及び形状因子**

岩 石 イオン	実効拡散係数 (m <sup>2</sup> /s)	形状因子*	間隙率 (%)	屈曲度
Granodiorite	Na <sup>+</sup>	4.4x10 <sup>-13</sup>	3.2x10 <sup>-4</sup>	43.6
		5.2x10 <sup>-13</sup>	3.8x10 <sup>-4</sup>	36.9
		4.7x10 <sup>-13</sup>	3.4x10 <sup>-4</sup>	40.9
	Cl <sup>-</sup>	4.5x10 <sup>-13</sup>	2.2x10 <sup>-4</sup>	1.2 (38.1) 42.7
		7.1x10 <sup>-13</sup>	3.5x10 <sup>-4</sup>	27.0
		5.1x10 <sup>-13</sup>	2.5x10 <sup>-4</sup>	37.6
Basalt	Na <sup>+</sup>	2.2x10 <sup>-14</sup>	1.6x10 <sup>-5</sup>	2.0x10 <sup>3</sup>
		1.8x10 <sup>-14</sup>	1.3x10 <sup>-5</sup>	2.5x10 <sup>3</sup>
		2.2x10 <sup>-14</sup>	1.6x10 <sup>-5</sup>	2.0x10 <sup>3</sup>
	Cl <sup>-</sup>	1.2 x10 <sup>-14</sup>	0.61x10 <sup>-5</sup>	2.8 (4.1x10 <sup>3</sup> ) 3.7x10 <sup>3</sup>
		0.57x10 <sup>-14</sup>	0.28x10 <sup>-5</sup>	7.9x10 <sup>3</sup>
		0.71x10 <sup>-14</sup>	0.35x10 <sup>-5</sup>	6.3x10 <sup>3</sup>
Mudstone	Na <sup>+</sup>	0.65x10 <sup>-13</sup>	4.8x10 <sup>-5</sup>	4.4x10 <sup>2</sup>
		1.2 x10 <sup>-13</sup>	8.7x10 <sup>-5</sup>	1.6x10 <sup>2</sup>
	Cl <sup>-</sup>	0.32x10 <sup>-13</sup>	1.6x10 <sup>-5</sup>	1.8 (4.5x10 <sup>2</sup> ) 9.0x10 <sup>2</sup>
		0.96x10 <sup>-13</sup>	4.7x10 <sup>-5</sup>	3.0x10 <sup>2</sup>

( ) : 平均値

\* 形状因子は、(6.4-1)式から計算した。自由水中のNaClの拡散係数は $1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ を使用。

#### 6.4.4 幾何学的モデル

岩石中の実効拡散係数を予測するための幾何学的モデルを間隙率および屈曲度により検討した。前項の6.4.3において述べたように、岩石の間隙孔径が拡散するイオンに比べて比較的大きいため、概ね収れん度を1と考えることができる。従って、各イオン(Cs<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Sm<sup>3+</sup>)の実効拡散係数を間隙率および屈曲度を考慮して分子拡散理

論に基づいて推定し、実測値と比較した。実効拡散係数と幾何学的因子との関係は、(6.4-1)式によって表される。個々のイオンの自由水中の拡散係数は、Nernstの式((4.4-12)式参照) (Robinson and Stokes, 1959) により求めることができる。イオンの自由水中の拡散係数を求めるためには、限界当量イオン伝導率が必要であり、 $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ については、それぞれ  $7.73 \times 10^{-3}$ ,  $5.3 \times 10^{-3}$ ,  $6.85 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{S mol}^{-1}$  と報告されている (化学便覧, 1975)。

図6-7に解析値と実測値との比較を示す。解析においては、屈曲度の平均値を用いず、表6-4に示す個々に求められた屈曲度に基づいて予測したため、解析値の数が多い結果となっている。モデルにより求められた実効拡散係数は、実測値の傾向と同様に、花崗閃緑岩>泥岩>玄武岩の順に小さくなっている。その傾向は、実測値と比較的よく一致している。Csについてのみ実効拡散係数の実測値が他のイオンと比較して高い値が測定される傾向がある。特に、玄武岩中の実効拡散係数が解析値と比較して、バラツキを考慮しても高い値となっている。玄武岩の細孔径分布は、水銀圧入法による測定結果から他の岩石とは異なり、局在して分布していることが分かっており、100 Å以下の比較的小さい間隙孔径も比較的多く認められている。間隙孔径が小さくなれば、第5章でも述べたように、イオンと岩石表面との相互作用の程度が相対的に大きくなる。この場合、陽イオンは岩石表面付近に濃集し、陰イオンは間隙の中心部方向に排除されるものと考えられる。従って、玄武岩における実測値と解析値との差は、岩石表面付近を拡散する表面拡散 (Muurinen et al., 1987) などの岩石表面との静電的相互作用によるものと考えられる。この傾向は、Csについて顕著に観察されていることから、Csは、岩石と選択的に相互作用を起こすものと考えられる。しかしながら、解析値と実測値との差は、ほぼ5倍以内であり、両者は概ね一致している。

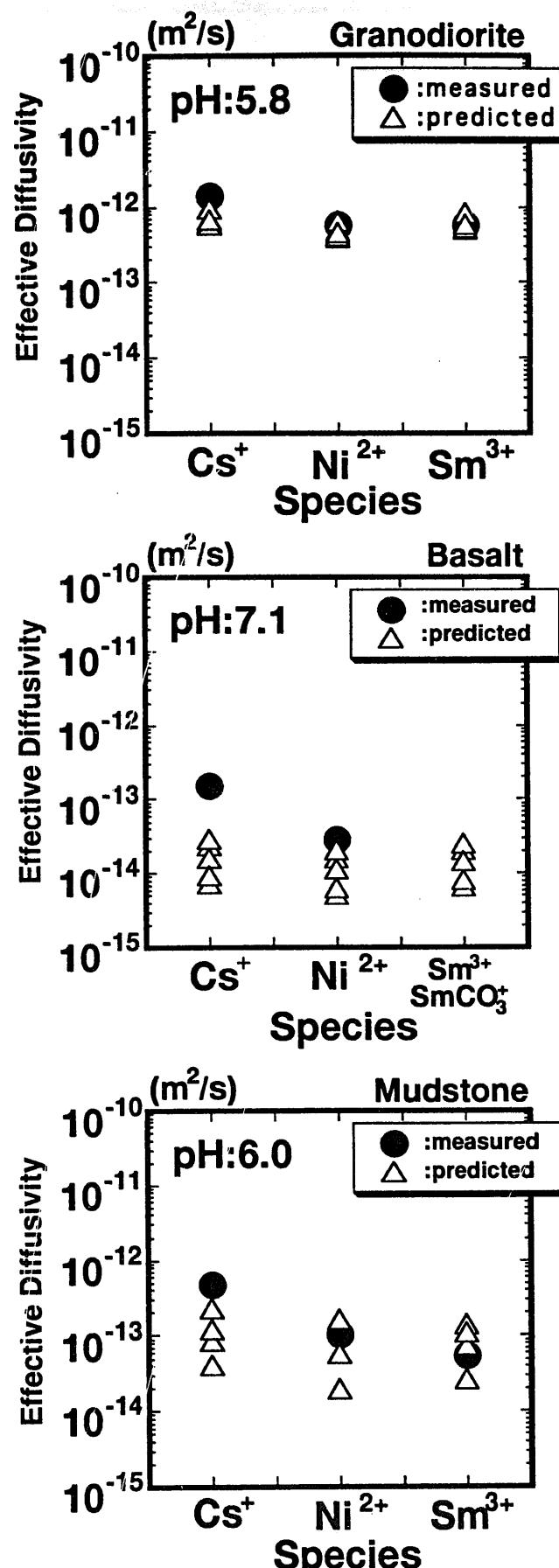


図6-7 解析値と実測値の比較

## 6.5 結 言

花崗閃緑岩、玄武岩、泥岩を用いて、Cs, Ni, Smについての透過拡散実験を行い、実効拡散係数および見掛けの拡散係数を取得した。花崗閃緑岩中の実効拡散係数および見掛けの拡散係数は、それぞれ、 $0.57 \sim 1.4 \times 10^{-12}$ 及び $1.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であり、泥岩については、それぞれ、 $0.53 \sim 4.8 \times 10^{-13}$ 及び $2.6 \sim 3.9 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、玄武岩については、それぞれ、 $0.28 \sim 1.5 \times 10^{-13}$ 及び $1.6 \sim 2.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であった。Csは、両拡散係数とも全ての岩種について最も大きな値が得られており、拡散係数は、花崗閃緑岩>泥岩中>玄武岩の順で小さくなつた。

岩石の間隙率、細孔径分布、間隙内比表面積、密度を水中飽和法および水銀圧入法により測定した。間隙率の平均値は、玄武岩(2.8%)>泥岩(1.8%)>花崗閃緑岩(1.2%)の順で小さくなる結果となつた。細孔径分布について、花崗閃緑岩および泥岩は、 $100 \text{ \AA} \sim 0.2 \text{ mm}$ の範囲に分布していた。玄武岩は、 $20 \mu\text{m}$ 以上および $100 \text{ \AA}$ 以下と局在的な分布傾向を示した。

岩石の屈曲度をNaClをトレーサーとして透過拡散実験により決定した。その結果、屈曲度は、玄武岩( $4.1 \times 10^3$ )>泥岩( $4.5 \times 10^2$ )>花崗閃緑岩(38.1)の順で小さくなつた。各元素の実効拡散係数を岩石の間隙率、屈曲度などの幾何学的因子およびイオンの自由水中の拡散係数による分子拡散理論に基づいて推定し、実測値と比較した。実測値は、推定値のほぼ5倍以内であり、両者は概ね一致した。

## 第7章 結 論

### 7.1 本研究のまとめ

本論文は、高レベル放射性廃棄物の地層処分技術における人工バリア(緩衝材)及び天然バリア内の核種拡散挙動を定量的に予測するための手法を確立することを目標として、新たに測定したNa型ベントナイト、花崗閃緑岩、玄武岩と泥岩に関する拡散係数などの物性値と、電気二重層理論と分子拡散理論に基づいて新規に構築した拡散モデルにより人工バリアと天然バリア内での核種拡散挙動を実験的および理論的に説明した結果を示したものである。その結論は次のとおりである。

第2章では、ベントナイトの主要構成粘土鉱物のNa型スメクタイト含有率がほぼ100wt%の精製Na型ベントナイト中におけるHTO,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ , Puの非定常拡散実験をベントナイト調製密度200~2000kg m<sup>-3</sup>の範囲で行い、各核種の見掛けの拡散係数を測定し、ベントナイト調製密度の増加と共に拡散係数が減少することを示した。また、これらの拡散係数は、ベントナイトの屈曲率による幾何学的遅延効果を含んでいることを非吸着性核種のHTOを用いた拡散実験から定量的に明らかにした。 $^{90}\text{Sr}$ 及び $^{137}\text{Cs}$ を用いた拡散実験により見掛けの拡散係数が時間に影響されないことを明らかにした。また、トレーサー濃度の $^{137}\text{Cs}$ に及ぼす見掛けの拡散係数への影響がないことも明らかにした。遅延係数に及ぼすベントナイト密度の影響について検討した結果、 $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ などのFP(核分裂生成物)核種に関しては、ベントナイト密度の影響は小さく、 $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ , Puなどのアクチニド元素の遅延係数は、ベントナイト密度の増加に伴い上昇する傾向があることが分かった。この時のベントナイト間隙水中での $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ , Puの支配化学種は、平衡計算によりそれぞれ、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ ,  $\text{AmOH}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ 及び $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ と推定された。このような大きな陰イオンの遅延係数は、イオン排除および分子ふるいの複合効果によるものと考えられる。核種の分配係数に及ぼすベントナイト密度の影響について検討した結果、 $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,

$^{137}\text{Cs}$ などのFP核種のベントナイトに対する分配係数は、ベントナイト密度の増加に伴い減少した。一方、 $^{237}\text{Np}$ 及び $^{241}\text{Am}$ の分配係数は、ほぼ一定の値を示し、Puは増加傾向を示した。しかし、これらの値は、バッチ法により測定された分配係数と比較して大きい値であった。これは、ベントナイトに対するこれらの核種の収着現象と $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ , Puのイオン排除および分子ふるいの複合効果に起因しているものと考えられる。また、 $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ の分配係数の減少は、ベントナイト間隙水中の競合イオンがベントナイト密度の増加に伴って増加することに起因するものと考えられる。

第3章では、Na型スメクタイト含有率がほぼ50wt%の粗製Na型ベントナイト中におけるHTO,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ の非定常拡散実験をベントナイト調製密度400~2000kg m<sup>-3</sup>の範囲で行い、各核種の見掛けの拡散係数を測定し、ベントナイト調製密度の増加と共に拡散係数が減少することを示した。また、見掛けの拡散係数とベントナイト密度の関係の実験式を得た。これらの見掛けの拡散係数は、ベントナイト密度の増加に伴って拡散経路が増加することに起因する屈曲度の増加による遅延効果を含んでいることを非収着性核種のHTOを用いた拡散実験から定量的に明らかにした。また、精製ベントナイトとの比較を行い、HTO,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ などのFP核種の見掛けの拡散係数は、粗製ベントナイトの方が大きく、 $^{237}\text{Np}$ 及び $^{241}\text{Am}$ などのアクチニド元素はほぼ同様な拡散係数であることが分かった。HTOを用いた拡散実験より、圧密状態での幾何学的遅延の効果は、屈曲率の比較結果から精製ベントナイトの方が3~5倍程度大きいことが分かった。 $^{99}\text{Tc}$ は、大気雰囲気下での間隙水中では $\text{TcO}_4^-$ の化学種を取り、全体的に負に帯電しているベントナイト粒子表面から反発を受け、イオン排除の効果によって遅延されていると考えられる。圧密されたベントナイト中の $^{137}\text{Cs}$ の収着挙動は、モンモリロナイト層間に存在する $\text{Na}^+$ イオンとのイオン交換を考えることによりほぼ説明できることが分かった。圧縮ベントナイト間隙水中での $^{237}\text{Np}$ 及び $^{241}\text{Am}$ の支配化学種は平衡計算によりそれぞれ、 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 及び $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ と $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ と推定され、第2章でも述べたように、大きな陰イオンを形成すると考えられた。

従って、圧密ベントナイト中でのこれらの核種の遅延メカニズムは、ベントナイトに対する収着現象とイオン排除および分子ふるいの複合効果に起因するものと考えられる。

第4章では、安定同位元素のSe及びZrを用いて、粗製Na型ベントナイト中での非定常拡散実験をベントナイト調製密度400～1800kg m<sup>-3</sup>の範囲で行い、安定同位元素に関するその測定手法を確立した。Seについては、酸化還元条件を制御するため、N<sub>2</sub>ガスをバージした雰囲気制御グローブボックス内の低酸素条件下で実験を行い、これまで測定されていなかったベントナイト中でのSe(IV)の見掛けの拡散係数をベントナイト密度をパラメーターとして取得した。これにより雰囲気制御下で初めて拡散係数のデータを取得した。また、Zrの見掛けの拡散係数を大気雰囲気下で取得した。両元素ともベントナイト密度の増加に伴い拡散係数が減少することを実験的に示した。ベントナイト中での核種の拡散について、電気二重層理論に基づき、ベントナイトの主要構成鉱物のモンモリロナイト粒子表面と拡散化学種との静電的相互作用をモデル化し、收れん度の算定式を導出した。その收れん度に間隙構造因子の屈曲度および間隙率と分配係数を考慮し、ベントナイトの各密度における見掛けの拡散係数の算定に適用した。その結果、両元素の実測値と解析値が比較的良く一致し、モデルが有効であることが分かった。

第5章では、粗製Na型ベントナイト中におけるHTO, <sup>99</sup>Tc, <sup>137</sup>Cs, <sup>237</sup>Np, Uの定常拡散実験をベントナイト調製密度400～2000kg m<sup>-3</sup>の範囲で行い、各核種の実効拡散係数を測定し、ベントナイト調製密度の増加と共に実効拡散係数が減少することを示した。また、実効拡散係数は、陽イオン>中性化学種>陰イオンへと順に小さくなる傾向を示した。この傾向は、拡散化学種の電荷の影響によるものと考えられる。そこで、第4章で提案した電気二重層理論に基づいたモデルを実効拡散係数の算定に適用することにより、電荷の違いによる実効拡散係数の大小関係およびベントナイト密度依存性を説明した。

第6章では、岩石マトリックス中における核種の定常および非定常拡散に関する実験を行い、花崗閃緑岩、玄武岩、泥岩中のCs,

Ni, Smの実効拡散係数および見掛けの拡散係数を測定した。また、NaClをトレーサーとした拡散実験から各岩石の屈曲度を求めた。岩石の間隙率および屈曲度などの間隙構造因子および各イオンの自由水中の拡散係数からCs, Ni, Smの実効拡散係数を予測し、実測値と比較した。その結果、両者は概ね一致し、モデルの妥当性が確認された。

以上のこととは、人工バリア(緩衝材)としてのNa型ベントナイトと天然バリアとしての花崗閃緑岩、玄武岩と泥岩の物性値に関する測定データと電気二重層理論および分子拡散理論に基づいて構築された拡散モデルが、地層処分場の立案の際に、緩衝材と地層構成岩石の特性を考慮することによって、バリア内の核種拡散挙動予測と処分場性能評価を概ね定量的に可能にしすることを示している。

## 7.2 課題

本研究に関連した課題として、以下の点が挙げられる。

第4章および第5章において取り扱った電気二重層理論に基づいたベントナイト中での拡散化学種の電荷をパラメーターとした拡散モデルでは、拡散する化学種の半径を点電荷と仮定し、大きさを考慮していない。この理由として、現状では、含水飽和状態での圧密ベントナイトの間隙構造について、X線回折装置などによりモンモリロナイトの底面間隔などは測定されているものの、直接的には観察されておらず、現実的な細孔径がよく分かっていないからである。従って、現在のモデルでは、イオン半径が与えられたとしても静電的な相互作用については取り扱うことができるものの、大きさに起因する分子ふるい効果を取り扱うことができない。また、本研究では、モンモリロナイトの層間を拡散化学種が拡散するモデルを考えており、不純物のことは考慮していない。しかしながら、実際には、モンモリロナイト含有率などにも影響されると考えられ、これらを考慮して層間距離などのモデル化を行う必要があるものと思われる。

間隙水中では、モンモリロナイト表面から沖合に向かって電位分布が生じていると考えられるが、この電位分布の発生に伴って粘性分布が生じるものと思われる。これを電粘性効果と言うが、この電

粘性効果についてもメカニズムを詳細に検討することが課題として挙げられる。

測定データの観点から見れば、イオンの電荷をパラメーターに、様々な種類のイオンについての拡散係数を取得しているが、温度、pH及びEh(酸化還元電位)などの影響を受けて特異的に変化するイオンも考えられる。温度が上昇するに伴って自由水中の拡散係数も増加することが一般的なイオンについて知られているものの、圧密ベントナイト中での拡散に及ぼす影響についてはほとんど調べられていない。また、収着に与える温度の影響についてもほとんど研究されていない。従って、収着の効果を含む非定常拡散問題については今後の課題となる。pH及びEhは、核種収着挙動や拡散化学種に影響を与える要因となると考えられるが、拡散に関しての影響については、現状のモデルで解析的には見積ることが可能であるものの、直接的なデータや証拠は余り得られていない。これらの影響に関するデータの取得が望まれる。

## 謝 辞

本研究の遂行および論文の作成にあたりまして、適切な御指導を賜りました秋田大学鉱山学部教授秋林智先生、素材資源システム研究施設教授松葉谷治先生、鉱山学部教授藤田豊久先生、助教授佐々木久郎先生、並びに本論文の作成および査読にあたりまして、懇切丁寧な御助言を賜りました北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻教授大橋弘士先生に深く感謝の意を表します。特に、素材資源システム研究施設教授松葉谷治先生には、本論文の作成に際しまして、懇切丁寧な御助言と御指導を賜わりましたことに、深く御礼申し上げます。

また、本研究を進めるにあたりまして、動力炉・核燃料開発事業団の皆様には大変お世話になりました。東海事業所環境技術開発部地層処分開発室石川博久室長、石黒勝彦室長代理、油井三和担当役、吉川英樹主査(現：高レベル事業推進準備会(SHP)主幹)に数々の御指導と御協力を頂きました。同室の牧野仁史副主任研究員には、ベントナイトの間隙水組成および溶液中でのイオンなどの化学形態を地球化学コードにより計算して頂きました。同室の渋谷朝紀副主任研究員には、核種の収着に関する解析および御助言、御協力を頂きました。さらに、検査開発(株)の小原幸利氏および内館信幸氏には、実験作業や解析等の面で多大な御協力を頂きました。ここに、記して厚く御礼を申し上げます。

本研究を進めるにあたりまして、北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻助教授佐藤正知先生、東北大学工学部助教授朽山修先生、東京大学工学系研究科システム量子工学科専攻教授田中知先生、京都大学原子炉実験所バックエンド工学研究部門教授森山裕丈先生には、各論文の作成および学術会議における発表に当たり、適切な御指導と御助言を賜りました。ここに、深く感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたりまして、動力炉・核燃料開発事業団東海事業所環境技術開発部の佐々木憲明部長、本社環境技術開発推進本部の梅木博之担当役には、各論文および技術報告書などを作成する

にあたり、数々の御助言と御指導を賜りました。ここに、記して感謝の意を表します。

大学に学ぶ機会を与えて下さいました、本社環境技術開発推進本部の増田純男副本部長、並びに間野正担当役に厚くお礼を申し上げます。

## 参考文献

浅尾貴之, 出光一哉, 古屋廣高, 稲垣八穂広(1992) : 花崗岩中のウランの拡散に対する鉱物の影響, 日本原子力学会「1992秋の大会」F16。

浅尾貴之, 出光一哉, 古屋廣高, 稲垣八穂広(1993) : 稲田花崗岩におけるウランの拡散挙動に対するpH依存性, 日本原子力学会「1993秋の大会」M27。

伊藤雅和, 岡本真由美, 柴田雅博, 佐々木康雄, 壇原徹, 鈴木啓三, 渡辺隆(1993) : ベントナイトの鉱物組成分析, 動燃技術資料, PNC TN8430 93-003。

伊藤雅和, 岡本真由美, 鈴木啓三, 柴田雅博, 佐々木康雄(1994) : ベントナイトの鉱物組成分析, 日本原子力学会誌, Vol.36, No.11, 1055~1058。

梅木博之, 鈴木篤之, 清瀬量平(1986) : 花崗岩岩体中の核種移動現象, 日本原子力学会「昭61分科会」H63。

化学便覧, 基礎編II, 改訂2版, 丸善, 604(1975)。

化学工学便覧, 第4版, 丸善(1982)。

加藤博康, 上田真三, 矢島達哉, 赤坂秀成(1993) : バーミキュライトへのセシウムの吸着特性, 日本原子力学会「1993秋の大会」M18。

喜多治之, 岩井孝幸, 中嶋悟(1989) : 花崗岩および凝灰岩間隙水中のイオンの拡散係数の測定, 応用地質, 30巻2号, 26~32。

北原文雄, 渡辺昌(1972) : 界面電気現象—基礎・測定・応用—共立出版, 30-31。

熊田政弘, 岩井孝幸, 鈴木隆次, 西山勝栄(1990) : 岩石中のイオンの拡散と間隙の性質, 鉱山地質, 40(5), 323~336。

高レベル事業推進準備会(1995) : 高レベル放射性廃棄物ポケットブック。

高レベル事業推進準備会(1996) : 第3回発行 SHPだより。

小坂哲生, 佐藤正知, 古屋広高, 新谷定夫, 松尾多盛(1984) : 岩石ブロック中のウランの移行挙動, 日本原子力学会「昭59分科会」G82。

小崎完, 藤島敦, 佐藤正知, 大橋弘士(1995) : 圧密したNa型モンモリロナイト中のNa<sup>+</sup>イオンの移行挙動, 北海道大学工学部研究報告, 175号(平成7年)。

小崎完, 佐藤大樹, 藤島敦, 佐藤正知, 大橋弘士(1996) : 圧密したNa型モンモリロナイト中のCs<sup>+</sup>イオンの移行挙動, 放射性廃棄物研究, Vol.3, No.1, 25~32。

近藤三二(1994) : おはなしベントナイト・・・ベントナイトーその特異な性質一, 豊順鉱業(株)。

佐藤治夫, 芦田敬, 小原幸利, 油井三和, 梅木博之, 石川勝彦(1992) : ベントナイト及び岩石中の実効拡散係数, 動燃技術資料, PNC TN8410 92-164。

佐藤治夫, 渋谷朝紀(1994) : 緩衝材および岩石への核種の吸着・拡散メカニズム, 動燃技報No.91, PNC TN8410 94-284, pp.71~89。

柴田雅博：私信。

島崎英彦, 新藤静夫, 吉田鎮男 編(1995)：放射性廃棄物と地質科学  
— 地層処分の現状と課題 —, 東京大学出版会。

渋谷早苗, 牧野仁史, 吉川英樹, 油井三和(1995)：水酸化炭酸サマリウム( $\text{SmOHCO}_3$ )の溶解度測定と加水分解平衡定数の算出, 動燃技術資料, PNC TN8410 95-031。

渋谷朝紀, 吉川英樹, 佐藤治夫, 油井三和, 梅木博之, 石黒勝彦(1992a)：ベントナイト及び岩石中の核種の分配係数, 動燃技術資料, PNC TN8410 92-163。

澁谷朝紀, 吉川英樹, 佐藤治夫, 油井三和(1992b)：CsおよびSeのケニゲルV1への収着挙動に関する研究, 日本原子力学会「1992秋の大会」F45。

澁谷朝紀, 佐藤治夫(1994)：圧縮ベントナイト中のCsおよびSeの物質移行メカニズムに関する考察, 弥生研究会「放射性廃棄物処分の基礎科学(5)」UTNL-R 0331(1994年7月)。

鈴木隆次, 中嶋悟, 永野哲志, 喜多治元(1989)：花崗岩中における物質移動経路としての微小間隙の存在形態, 鉱山地質(Mining Geology), 39 (6), pp.349~354。

鈴木英明, 柴田雅博, 山形順二, 広瀬郁郎, 寺門一馬(1992)：緩衝材の特性試験 (I) , 動燃技術資料, PNC TN8410 92-057。

高野公秀, 鳥養祐二, 佐藤正知, 大橋弘士(1994)：圧密Naモンモリロナイト中のトリチウムの拡散挙動, 日本原子力学会「1994秋の大会」K5。

高橋正典, 石博顕吉(1989)：高レベル廃棄物地層処分に於ける緩衝材中の核種移行遅延評価モデル, 日本原子力学会「1989秋の大会」J48。

高橋正典(1989)：放射能移行に関する界面現象の研究, 東京大学学位論文。

瀧洋, 渋谷朝紀, 佐藤治夫(1992)：岩石等に対するSn, Nb, Zr, Raの分配係数測定, 日本原子力学会「1992春の年会」C16。

田島栄(1986)：電気化学通論, 共立出版, 41～42。

玉虫玲太(1974)：電気化学, 東京化学同人, 70。

地学事典, 増補改訂版, 平凡社, 252(1980)。

塚本正樹, 大江俊昭(1988)：花崗岩中への放射性セシウムの拡散挙動, 日本原子力学会「昭和63秋の大会」, J45。

塚本正樹, 大江俊昭(1989)：ベントナイト中のセシウムの移行挙動, 日本原子力学会「1989秋の大会」J50。

土をみつめる●粘土鉱物の世界－須藤談話編－, 三共出版(1986)。

鳥養祐二(1996)：地層処分工学障壁材ベントナイト中の水の特性評価に関する研究, 北海道大学博士論文。

中野政詩(1991)：土の物質移動学, 東京大学出版会。

西山勝栄, 中嶋悟, 多田隆治, 内田隆(1990)：岩石中のイオンの拡散と間隙の性質, 鉱山地質, 40 (5), 323～336。

日本規格協会(1978) : JIS A 1202, 土粒子の比重試験方法。

粘土ハンドブック, 日本粘土学会編, 技報堂出版(1967)。

福江正治, 加藤義久, 小松田精吉(1995) : 地盤と地下水汚染の原理  
(Principle of Contaminant Transport in Soils), 東海大学出版会。

藤島敦, 小崎完, 佐藤正知, 大橋弘士(1995) : 圧密Naモンモリロナイト中の $\text{Na}^+$ イオンの拡散, 日本原子力学会「1995秋の大会」H64。

松尾禎士 監修(1990) : 地球化学, 講談社。

宮原要 : 私信。

村山賢之, 出光一哉, 古屋廣高, 稲垣八穂広(1991) : 花崗岩中のウランの拡散挙動, 日本原子力学会「1991秋の大会」J36。

山口徹治, 坂本義昭, 妹尾宗明(1992) : 岩石中におけるストロンチウムの表面拡散, 日本原子力学会「1992春の年会」C19。

山口徹治, 坂本義昭, 関根敬一(1993) : 岩石中における $\text{UO}_2^{2+}$ の有効拡散係数, 日本原子力学会「1993秋の年会」M28。

油井三和, 柴田雅博, 牧野仁史, 佐々木康雄, 梅木博之, 石黒勝彦, 石川博久, 根山敦史, 千葉保(1992) : 高レベル廃棄物地層処分の人工バリアシステムによる地下水の化学的緩衝作用とモデル化, 動燃技術資料, PNC TN8410 92-162。

原子力安全委員会(1976) : 放射性廃棄物対策について。

原子力安全委員会(1980)：高レベル放射性廃棄物処理処分に関する研究開発の推進について。

原子力安全委員会(1984)：放射性廃棄物処理処分対策について。

原子力安全委員会(1987)：原子力開発利用長期計画。

原子力安全委員会(1989)：高レベル放射性廃棄物の地層処分研究開発の重点項目とその進め方。

原子力安全委員会(1991)：放射性廃棄物対策専門部会報告書。

原子力安全委員会(1994)：原子力の研究・開発及び利用に関する長期計画。

原子力環境整備センター(1986)：放射性廃棄物関連用語解説集(昭和61年6月)。

原子力環境整備センター(1990)：土壤と土壤溶液間の放射性核種の分配係数, RWMC-90-P-13。

動燃事業団(1991a)：地層処分研究開発の現状(平成元年度), PNC TN1410 91-009。

動燃事業団(1991b)：性能評価情報交換会報告書, PNC TN1410 91-079。

動燃事業団(1992)：高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書 一 平成3年度一, 動燃技術資料, PNC TN1410 92-081。

動燃事業団(1994)：FACT地層処分研究開発, PNC TN1450 94-003。

動燃事業団(1995)：原子力のひろば。

BP統計(1993)。

Albinsson, Y., Fersyth, R., Skarnemark, G., Skålberg, M., Torstenfelt, B., Wereme, L.(1990): Leaching/Migration of UO<sub>2</sub>-Fuel in Compacted Bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII*, Vol. **176**, 559-565.

Albinsson, Y. and Engvist, I.(1991): Diffusion of Am, Pu, U, Np, Cs, I and Tc in Compacted Sand-Bentonite Mixture, *Radioactive Waste Management Nucl. Fuel Cycle*, **15** [4], 221-239.

Bradbury, M. H., Lever, D. Kinsey, D.(1982): Aqueous Phase Diffusion in Crystalline, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII*, Vol. **11**, 569-578.

Brandberg, F. and Skagius, K.(1991): Porosity, Sorption and Diffusivity Data Compiled for the SKB 91 Study, *SKB TR 91-16*.

Brookins, D. G.(1988): *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Cheung, S. C. H. and Gray, M. N.(1989): Mechanism of Ionic Diffusion in Dense Bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII*, Vol. **127**, 677-681.

Christiansen, B. and Torstenfelt, B.(1988): Diffusion of Nickel, Strontium, Iodine, Cesium and Americium in Loosely Compacted Bentonite at High pH, *Radiochimica Acta*, **44/45**, 219-223.

Crank, J.(1975): *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Oxford University

Press, London.

Cremers, A., Loon, J. Van, Laudelout, H.(1966): Clay Minerals Proc. 14th Nat. Conf., 149.

Cross, J. E., Ewart, F. T., Tweed, C. J.(1987): Thermochemical Modelling with Application to Nuclear Waste Proceeding and Disposal, *AERE-R 12324*.

Eriksen, T., Jacobsson, A., Pusch, R.(1981): Ion Diffusion through Highly Compacted Bentonite, *SKBF/KBS TR 81-06*, Swedish Nucl., Fuel Suply Co/Div. KBS, Stockholm.

IAEA(International Atomic Energy Agency)(1988): *Radioactive Waste Management Glossary*, 2nd ed., Vienna.

Idemitsu, K., Ishiguro, K., Yusa, Y., Sasaki, N., Tsunoda, N.(1990): Plutonium Diffusivity in Compacted Bentonite, *Engineering Geology*, **28**, 455-462.

Idemitsu, K., Furuta, H., Murayama, K., Inagaki, Y.(1992): Diffusivity of Uranium(VI) in Water-Saturated Inada Granite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV*, Vol. **257**, 625-632.

Kato, H., Muroi, M., Yamada, N., Ishida, H., Sato, H.(1995): Estimation of Effective Diffusivity in Compacted Bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII*, Vol. **353**, 277-284.

Kozaki, T., Sato, H., Fujishima, A., Sato, S., Ohashi, H.(1996): Activation Energy for Diffusion of Cesium in Compacted Sodium Montmorillonite, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol.33, No.6, 522-524.

- Kumpulainen, H., Muurinen, K., Uusheimo, K.(1991): Diffusion Porosity and Diffusivity of Radionuclides in Granitic Rocks. Part II: Diffusivity and Electrical Resistivity Measurements in Rock Matrix, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV*, Vol. **212**, 655-660.
- Low, P. F.(1968): Israel J. Chem., **6**, 325.
- Low, P. F.(1976): Soil Sci. Soc. Am. J., **40**, 500.
- McKinley, I. G. and Hadermann, J.(1984): Radionuclide Sorption Database for Swiss Safety Assessment, NAGRA Technical Report, *NTB 84-40*.
- Miyahara, K., Ashida, T., Kohara, Y., Yusa, Y., Sasaki, N.(1991): Effect of Bulk Density on Diffusion for Cesium in Compacted Sodium Bentonite, *Radiochimica Acta*, **52/53**, 293-297.
- Monicard, R. P.(1980): *Properties of Reservoir Rocks: Core Analysis*, Editions Technip.
- Muurinen, A., Rantanen, J., Ovaskainen, R., Heinonen, O. J.(1983): Diffusion Measurements in Concrete and Compacted Bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VI*, Vol. **15**, 777-784.
- Muurinen, A., Rantanen, J., Penttila-Hiltunen, P.(1985a): Diffusion Mechanisms of Strontium, Cesium and Cobalt in Compacted Sodium Bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX*, Vol. **50**, 617-624.
- Muurinen, A., Rantanen, J., Penttila-Hiltunen, P.(1985b): Diffusion of Cesium and Strontium in Compacted and in Mixtures of Sodium Bentonite and Crushed Rock, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII*, Vol. **44**, 883-890.

Muurinen, A., Penttila-Hiltunen, P., Rantanen, J.(1987): Diffusion Mechanisms of Strontium and Cesium in Compacted Sodium Bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management X*, Vol. **84**, 803-811.

Muurinen, A., Penttila-Hiltunen, P., Uusheimo, K.(1989): Diffusion of Chloride and Uranium in Compacted SodiumBentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII*, Vol. **127**, 743-748.

Muurinen, A.(1994): Diffusion of Anions and Cations in Compacted Sodium Bentonite, VTT Chemical Technology, VTT publications 168, Technical Research Centre of Finland ESPOO.

Nowak, E. J.(1983): Diffusion of Radionuclides in Brine–Saturated Backfill Barrier Materials, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VI*, Vol. **15**, 735-744.

OECD/NEA(1994): *The Cost of High–Level Waste Disposal Geological Repositories*.

Oliphant, J. L. and Low, P. F.(1982): J. Colloid Int. Sci., **89**, 366.

Park, C. K., Han, K. W., Park, H. H.(1991): Determination of Diffusivities of Sorbing and Non-sorbing Species in Rocks, *High Level Radioactive Waste Management*, Proceedings of the Second Annual International Conference Vol. **1**, 156-160.

Parkhurst, D., Thorstenson, D. C., Plummer, L. N.(1980): PHREEQE-A Computer Program for Geochemical Calculations, U. S. Geological Survey, Water–Resources Investigations, 80-96.

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation(1993):

Research and Development on Geological Disposal of High Level Radioactive Waste – First Progress Report –, PNC TN1410 93-059.

Robinson, R. A. and Stokes, R. H.(1959): *Electrolyte Solutions, The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes*, London Butterworths.

Sasaki, Y., Shibata, M., Yui, M., Ishikawa, H.(1995): Experimental Studies on the Interaction of Groundwater with Bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII*, Vol. 353, 337-344.

Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M., Sasaki, N.(1992): Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 29 [9], 873-882.

Sharma, H. D., Oscarson, D. W.(1988): Diffusion of Plutonium(IV) in Dense Bentonite-Based Materials, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII*, Vol. 127, 735-741.

Shibata, M., Yui, M., Ishikawa, H., Watanabe, T.(1995): The Alteration of Charge Location in Expandable Layers at the Initial Stage of Illitisation of Smectite, *Clays : Controlling Environment*. Proceedings of the 10th International Clay Conference, Adelaide, Australia, 1993, CSIRO Publishing Melbourne, Australia, 225-230.

Shibutani, T., Yui, M., Yoshikawa, H.(1994): Sorption Mechanism of Pu, Am and Se on Sodium-Bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVII*, Vol. 333, 725-730.

Skagius, K. and Neretnieks, I.(1982): Diffusion in Crystalline Rocks,

*Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII*, Vol. 11,  
509-518.

Skagius, K. and Neretnieks, I.(1985a): Porosities and Diffusivities of Some Non-sorbing Species in Crystalline Rocks, *SKB TR 85-03*.

Skagius, K. and Neretnieks, I.(1985b): Diffusivities Measurements and Electrical Resistivity Measurements in Rock Samples under Mechanical Stress, *SKB TR 85-05*.

Ticknor, K. V. and Rüegger, B.(1989): *A Guide to the NEA's Sorption Data Base*, Version 2.0, OECD/NEA.

Torstenfelt, B., Andersson, K., Kipatsi, H., Allard, B., Olofsson, U.(1982a): Diffusion Measurements in Compacted Bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management V*, Vol. 6, 295-302.

Torstenfelt, B., Andersson, K., Kipatsi, H., Allard, B., Olofsson, U.(1982b): Transport of Actinides through a Bentonite Backfill, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management V*, Vol. 11, 659-668.

Torstenfelt, B. and Allard, B.(1984): The Retention of Redox Sensitive Waste Elements in Compacted Bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII*, Vol. 26, 789-795.

Torstenfelt, B., Kipatsi, H., Allard, B.(1985): Measurements of Ion Mobilities in Clay, *Soil Sci.*, 139 [6], 512-516.

Torstenfelt, B. and Allard, B.(1986): Migration of Fission Products and Actinides in Compacted Bentonite, *SKBF/KBS TR 86-14*.

Umeki, H., Ishiguro, K., Takase, H., Yui, M., Sasaki, N., Masuda,

S.(1991): Site Generic Approach for Performance Assessment of HLW Disposal System in Japan, *High Level Radioactive Waste Management*, Vol. 2, 1715-1733.

Wanner, H.(1985): Modeling Radionuclide Sorption and Solubility Limits in the Near-Field of a Deep Repository, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX*, Vol. 50, 509-516.

World Energy Outlook, June (1994).