

放射性廃棄物地層処分障壁材中の核種の移行に関する研究

出光, 一哉

<https://doi.org/10.11501/3065612>

出版情報 : 九州大学, 1992, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :

放射性廃棄物地層処分障壁材中の
核種の移行に関する研究

出 光 一 哉



放射性廃棄物地層処分障壁材中の
核種の移行に関する研究

出光 一哉

目次

第1章 序論	1
1.1節 高レベル放射性廃棄物地層処分の概要	1
1.2節 地層処分の安全評価方法の概要	4
1.3節 本論文の目的と概要	12
第2章 ベントナイト系緩衝材中の鉄の移行に関する研究	13
2.1節 緒言	13
2.2節 実験方法	14
2.2.1 ベントナイト緩衝材試験体	14
2.2.2 Fe-59溶液の調製	14
2.2.3 炭素鋼試料	17
2.2.4 鉄の拡散実験	17
2.3節 実験結果	19
2.3.1 濃度プロファイル	19
2.3.2 試験体の観察結果	19
2.3.3 拡散係数の算出	24
2.3.4 拡散係数の緩衝材密度依存性	25
2.4節 考察	27
2.4.1 ベントナイトの構造	27
2.4.2 ベントナイト中の拡散モデル	29
2.4.3 拡散係数に対する緩衝材の密度と混合物の影響	32
2.4.4 拡散係数に対するバルクの鉄共存の影響	33
2.4.5 ベントナイト中での鉄の腐食	39
2.4.5 バルクの鉄共存系でのベントナイト中のウランの拡散	40
2.5節 結言	42
第3章 ベントナイト系緩衝材中のプルトニウムの移行に関する研究	44
3.1節 緒言	44

3.2節	実験方法	44
3.2.1	ベントナイト緩衝材試験体	44
3.2.2	プルトニウム溶液の調製	45
3.2.3	プルトニウムの拡散実験	46
3.3節	実験結果	48
3.3.1	濃度プロファイル	48
3.3.2	拡散係数の算出	48
3.4節	考察	52
3.4.1	空隙水の性質	52
3.4.2	ベントナイト中のプルトニウムの化学形	53
3.4.3	ベントナイト中のプルトニウムの拡散の比較	53
3.5節	結言	55
第4章	コンクリート中の核種の移行に関する研究	56
4.1節	緒言	56
4.2節	実験方法	57
4.2.1	コンクリート試料	57
4.2.2	放射性核種を含む溶液の調整	58
4.2.3	拡散実験	59
4.2.4	バッチ方による収着実験	61
4.3節	実験結果	62
4.3.1	濃度プロファイル	62
4.3.2	各コンクリート試験体の収着係数	62
4.4節	考察	67
4.4.1	コンクリートの構造	67
4.4.2	コンクリート中の拡散モデル	69
(1)	コンクリート中の核種の拡散経路	69
(2)	コンクリートマトリックス中での拡散	73
(3)	拡散方程式とその解	74
4.4.3	拡散係数の比較	77

4.4.4	コンクリートへの核種の収着	81
4.5節	結言	82
第5章	花崗岩中へのウランの収着に関する研究	84
5.1節	緒言	84
5.2節	バッチ法によるウランの収着試験	85
5.2.1	試験	85
(1)	花崗岩試料	85
(2)	ウラン溶液の調製	86
(3)	試験手順	86
5.2.2	結果	88
5.2.3	考察	91
(1)	ウランの収着係数の鉱物依存性	91
(2)	ウランの化学形と収着係数のpH依存性との関係	92
(3)	花崗岩へのウランの収着モデル	95
5.3節	カラム法によるウランの収着試験	101
5.3.1	試験	101
(1)	試料	101
(2)	試験溶液	101
(3)	試験装置	102
(4)	試験手順	102
(5)	試験条件	104
5.3.2	試験結果	104
(1)	ウランおよびヨウ素の破過曲線のpH依存性	104
(2)	ウランおよびヨウ素の破過曲線の温度依存性	105
(3)	カラムの空隙率、流速	105
5.3.3	考察	112
(1)	カラムの水理特性	112
(2)	移行モデル	114
(3)	花崗岩粒へのウランの収着係数のpH依存性	122

(4) 収着係数の温度依存性	125
(5) 拡散係数の pH および温度依存性	125
5.5 節 結言	130
第6章 花崗岩中への核種の拡散に関する研究	131
6.1 節 緒言	131
6.2 節 試験	131
6.2.1 花崗岩試料	131
6.2.2 トレーサ溶液	132
6.2.3 試験手順	132
6.2.4 試験条件	134
6.3 節 試験結果	134
6.3.1 U-233の濃度分布	134
6.3.2 α オートラジオグラフのマクロ写真による観察	135
6.3.3 α オートラジオグラフの顕微鏡写真による観察	135
6.3.4 FP核種の濃度分布	135
6.4 節 考察	146
6.4.1 花崗岩の空隙構造	146
6.4.2 花崗岩中の拡散モデル	146
6.4.3 拡散係数の比較	151
6.4.4 花崗岩中の拡散経路の幾何学因子	153
6.4.5 α オートラジオグラフを用いたウランの浸入状態の観察	154
6.5 節 結言	156
第7章 結論	157
謝辞	164
参考文献	165

第1章 序論

1.1 節 高レベル放射性廃棄物地層処分の概要

現在、原子力は安定なエネルギー供給源として確立しているが、放射性廃棄物の処理・処分法が未解決のまま残されている。特に、使用済燃料の再処理によって生じる高レベル放射性廃液を如何に安全に処分するかが重要な課題となっている。日本においては、高レベル放射性廃液は化学的に安定なガラスとして固化される。この高レベル放射性廃棄物の特徴は、他の放射性廃棄物と比べて放射能が極めて高くかつ発熱している点にある。しかし、その放射能及び発熱の殆どは、発生後数百年の間に急速に減衰する⁽¹⁾ (図1.1、図1.2参照)。したがって、高レベル放射性廃棄物処分において第一に重要な点は、放射能レベルの高いこの数百年から千年にわたっての安全確保である。また、高レベル放射性廃棄物の中には放射能は低くとも寿命の長い放射性核種を含んでいる。そのため、高レベルの放射能が減衰してからも長期にわたって放射能が残留し、この残留放射能に対して長期的な安全確保を図ることが高レベル放射性廃棄物処分において第二に重要な点である。

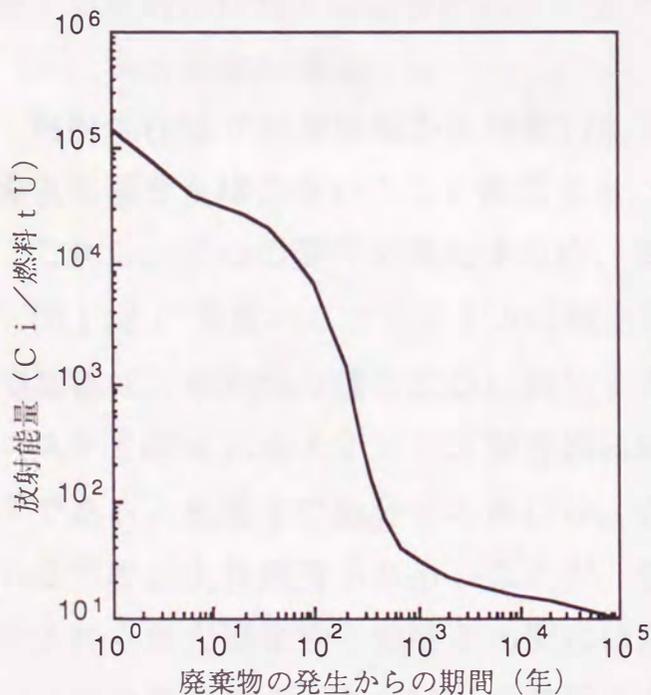


図1.1 高レベル放射性廃棄物の放射能の時間変化

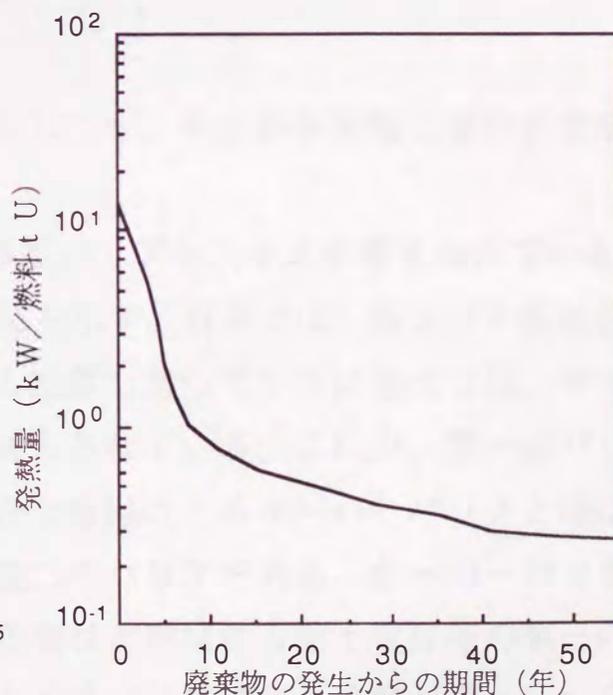


図1.2 高レベル放射性廃棄物の発熱量の時間変化

高レベル放射性廃棄物は、崩壊熱の影響を避けるため数十年間、地表の施設で中間貯蔵され、その後、地下500～1000mの地質的に安定な地層へ埋設処分することが最も有望とされている^{(2),(3),(4),(5)}。深地層は、極めて長期的な地質学的時間にわたって安定に存在するものである。したがって、適切な処分地を選ぶことにより、長期にわたって高レベル放射性廃棄物を安定に保ち、廃棄物が直接人間に影響をおよぼさないようにすることができる。

ここで技術的に十分留意しておく必要があるのは、地下水による放射性核種の輸送である。深地層中の地下水は、もともと動きにくく、放射性核種を溶かしにくい性質を有するが、安全確保には次の基本的要件を満たす必要がある⁽²⁾。

(1) 地下水との接触の制限

放射能レベルの高い数百年から千年の期間において、高レベル放射性廃棄物と地下水との接触を低く制限することにより、放射性核種の大部分を廃棄物中に閉じ込めておき、放射能を確実に減衰させる。

(2) 溶出・移動の抑制

放射性核種が溶出しにくいようにし、かつ埋設場所から移動しにくいようにすることにより、高レベルの放射能が減衰した後の長期間においても、残留する放射性核種を埋設場所近傍に留めておく。

(3) 環境安全の確認

放射性核種が埋設場所から移動したとしても、それが生活圏に至り有意な環境影響を及ぼさないことを確認する。

これら、三つの要件を満たすため、多重バリアシステムが考えられている。

図1.3に多重バリアシステムの概念図を示す。日本では、高レベル放射性廃棄物は、放射性核種を安定に保持する性質を持つガラスに固化され、キャニスタと呼ばれるステンレス製容器に封入されている。これが、第一のバリアである。地層中に処分する際には、安全確保のためオーバーパックと呼ばれる容器に入れ埋設される。これが、第二のバリアである。オーバーパックに入れられた廃棄物と地層との間には緩衝材と呼ばれる粘土質材等の第三のバリアを充填する。さらに、その周りを天然バリアである地層が覆っている。また、処分場近傍の岩盤は処分場掘削により緩むため、補強および短期の止

水のためセメント系グラウトが施される。

透水性の低い緩衝材は、周囲からの地下水の浸透を制限し、その中での地下水の動きを極めて遅くする。オーバーパックは、放射性核種を容器内に長期間（約千年間）閉じ込めておく機能を持ち、その間に高レベルの放射能の減衰が期待される。容器が壊れて、地下水と廃棄物固化体が接触しても、放射性核種はガラスに固化されているためその溶出が抑制される。緩衝材中では水の動きが遅いため、放射性核種の移動は拡散によるものが支配的となる。更に、緩衝材は放射性核種を吸着し易いので、核種の移動は著しく制限される。緩衝材を通り抜けた放射性核種は地層中を地下水によって運ばれるが、ここでも岩石と吸着等の相互作用をしながら移動するため、地下水の移動に比べさらに大幅に遅くなる。この非常に長期間の移動の間に、長半減期の放射性核種の減衰が期待できる。さらに、地層中では希釈、分散によって放射性核種の濃度が低下することも期待できる。

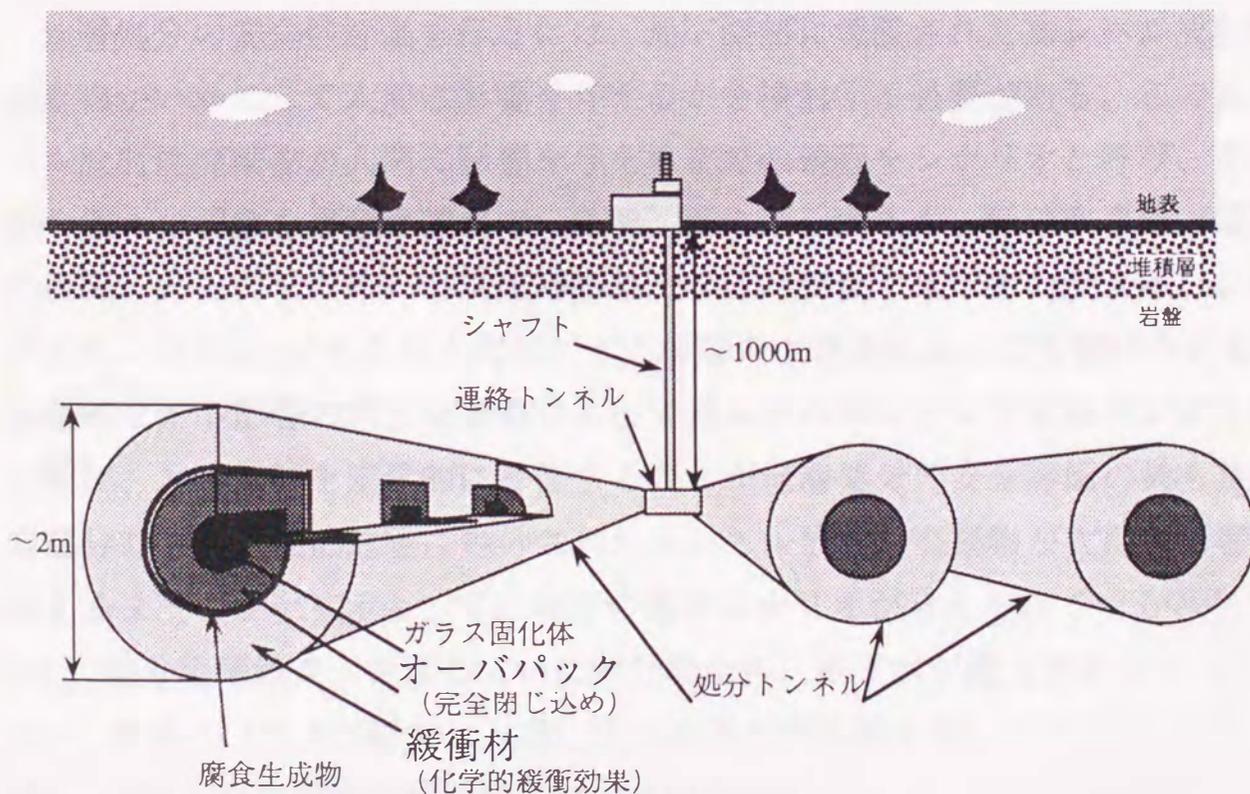


図 1.3 多重バリアシステムの概念図

このような多重バリアシステムの概念に基づき、廃棄物中の放射性核種による影響を、数万年以上の期間にわたり、天然被曝線量（1 mSv/y）やその変動以下の十分に低い水準に抑えることが地層処分の目標である。

欧米各国では、各バリア中での核種挙動について長期予測に耐えるデータを集め、長期の処分体系の安全性の評価を進めている。スウェーデンでは1983年にKBS-3⁽³⁾、西ドイツでは1984年にPSE⁽⁴⁾、スイスでは1985年にProjekt Gewähr-1985⁽⁵⁾と呼ばれる地層処分の実現可能性に関する報告書が公表された。報告書は数多くのデータに基づくモデル計算により被曝線量の上限值を評価し、適切な地層を選び、工学バリア（オーバーパック、緩衝材等）を備えることにより、地層処分は安全に実施可能としている。その一方で、核種の移行に関するデータはまだ不十分であり、今後、予測精度の向上、説得力のある安全解析を進めるため、核種移行モデルとデータを充実させることが必要とされている。

1.2 節 地層処分の安全評価方法の概要

地層処分の安全性評価を行うには、地下深部に埋設された高レベル放射性廃棄物がいかにして人間に影響を与えるかを検討する必要がある。この高レベル放射性廃棄物が人間に影響を与えるまでの過程をシナリオと呼び、その中の個々の現象を事象と呼んでいる⁽⁶⁾。事象は、大きく、低確率事象（隕石の衝突、火山の噴火等）と高確率事象（容器の腐食、地下水の浸入等）に分けられ、さらに、それらの人間に対する影響の大きさによっても分けられる⁽⁶⁾。高確率でかつ影響の大きな事象によって構成されるシナリオを基本シナリオと呼び、その影響を定量的に評価することが地層処分の安全評価の最も重要な部分である。深部地層に処分された高レベル放射性廃棄物が人間に影響を与えるまでのシナリオとして、以下の基本シナリオが考えられている^{(3),(5)}。

- (1) 処分場閉鎖後、乾燥していた処分場全体に地下水が浸入する。
- (2) オーバパックが腐食し、固化体と地下水が接触する。
- (3) 溶出した放射性核種が緩衝材中を移行する。
- (4) 緩衝材を透過した放射性核種が地下水の流れに沿って岩石中を移行する。
- (5) 河川、井戸等に移行してきた放射性核種が、直接飲料水として、ある

(5) 河川、井戸等に移行してきた放射性核種が、直接飲料水として、あるいは、食物連鎖によって人間に摂取される。

上記シナリオの各事象に対して定量的な解析が行われている。解析の大きな項目としては、地下の水理、オーバパックの腐食、固化体の溶解（浸出）、各バリア中での核種の移行、生物圏での核種の移行がある。

まず、地下の水理および緩衝材の透水性能によって処分場やオーバパックが水と接触するまでの期間が評価され、その後オーバパックの寿命評価が行われる。オーバパックの寿命評価法はオーバパック材の材質によって異なる。鉄製オーバパックを用いるスイス⁽⁵⁾の評価では、腐食形態は均一腐食であるとし、約1000年の寿命を厚さ25cm（腐食しろ3cm）で担保している。銅製オーバパックを用いるスウェーデン⁽³⁾の場合、材料が耐蝕性であるとし局部腐食による貫通を考え、局部腐食の起きる条件とそのときの腐食速度からオーバパックの寿命を評価している。スウェーデン⁽³⁾の評価では厚さ10cmの銅製オーバパックの寿命は通常の場合で数百万年としているが、安全解析においては保守的に十万年という値を用いている。

オーバパックが貫通し、固化体と地下水が接触すると、固化体の溶解（浸出）が始まる。ガラス固化体の浸出挙動については多くの研究がなされ^{(7),(8)}、ガラスの溶解速度が地下水の組成に大きく影響を受け、また、ガラス中の元素毎に浸出速度が変化することが知られている。廃棄物固化ガラスの主成分はシリカであるため、ガラス固化体母材の溶解速度は溶存シリカ濃度に依存する⁽⁹⁾。すなわち、停滞した水の中では、ガラスは溶解による溶液中のシリカ濃度の上昇と共に溶解し難くなる。アルカリ元素等はガラス固化体母材の溶解に応じて、その含有率にほぼ比例して浸出する（調和溶解：congruent dissolution）。一方、アクチニド元素等はガラス母材の溶解に無関係な浸出挙動をとる。この原因はそれらの溶解度が極めて低いためであり、その浸出挙動はそれぞれの元素の溶解度に依存する⁽¹⁰⁾。したがって、ガラス固化体の浸出は、元素をガラス溶解速度律速と溶解度律速の2つに分けて評価されている^{(3),(5)}。アルカリ元素等を除く多くの核種は、溶解度が十分低いので、保守的にガラスの浸出が始まったときから飽和しているとみなして評価することもできる。これは、固化体近傍に水の存在できる空間が少なく、緩衝材に

こともできる。これは、固化体近傍に水の存在できる空間が少なく、緩衝材によって水の流れが阻止されているときには妥当な仮定である。

ガラスの溶解に伴い浸出してきた核種は次に緩衝材中を移行する。緩衝材の役割は

- 1)水の浸入を抑える
- 2)核種の移行を遅延させる
- 3)腐食性物質の浸入を遅延させる
- 4)Eh（酸化還元電位）、pHを制御する
- 5)廃棄体を機械的に隔離する

ことである⁽¹¹⁾。緩衝材としてはスメクタイト系粘土であるベントナイトが有望視されている^{(3),(5)}。ベントナイトは非常に低い透水係数を持ち⁽¹¹⁾ベントナイト中の物質はすべて拡散機構によってのみ移動すると考えられている。したがってベントナイト中の核種の移行は単純な多孔質媒体中の拡散によって評価されている^{(3),(5)}。このとき重要となることは、ベントナイトが高い収着能力を持ち^{(12),(13)}核種の移行を遅延させることである。このため、ベントナイト中の核種の移行速度はその元素の収着挙動によって大きく影響を受ける。収着の大きさを表す係数として収着係数 K_d が次のように定義されている。

$$K_d = \frac{\text{単位重量あたりの固相中の放射能量}}{\text{単位体積あたりの液相中の放射能量}} \quad (1-1)$$

収着が起こることによって核種の移行は遅延され、遅延係数 R が収着係数 K_d 、固相の密度 ρ 、空隙率 ϵ から次式のように定義される。この係数が大きいほど核種の移行が遅くなる。

$$R = \frac{\epsilon + K_d \rho}{\epsilon} \quad (1-2)$$

半減期の短い核種はベントナイト中を遅延を受けながら拡散する間に減衰することが期待される。図1.4に厚さ1 mのベントナイトを通過する核種の放出率の保守的な評価例⁽⁵⁾を示す。横軸は遅延係数と崩壊定数の積であり、縦軸は核種の放出率である。半減期の比較的短い（数百年）核種はベントナイト中で減衰するが、長半減期の核種は減衰が期待できない。

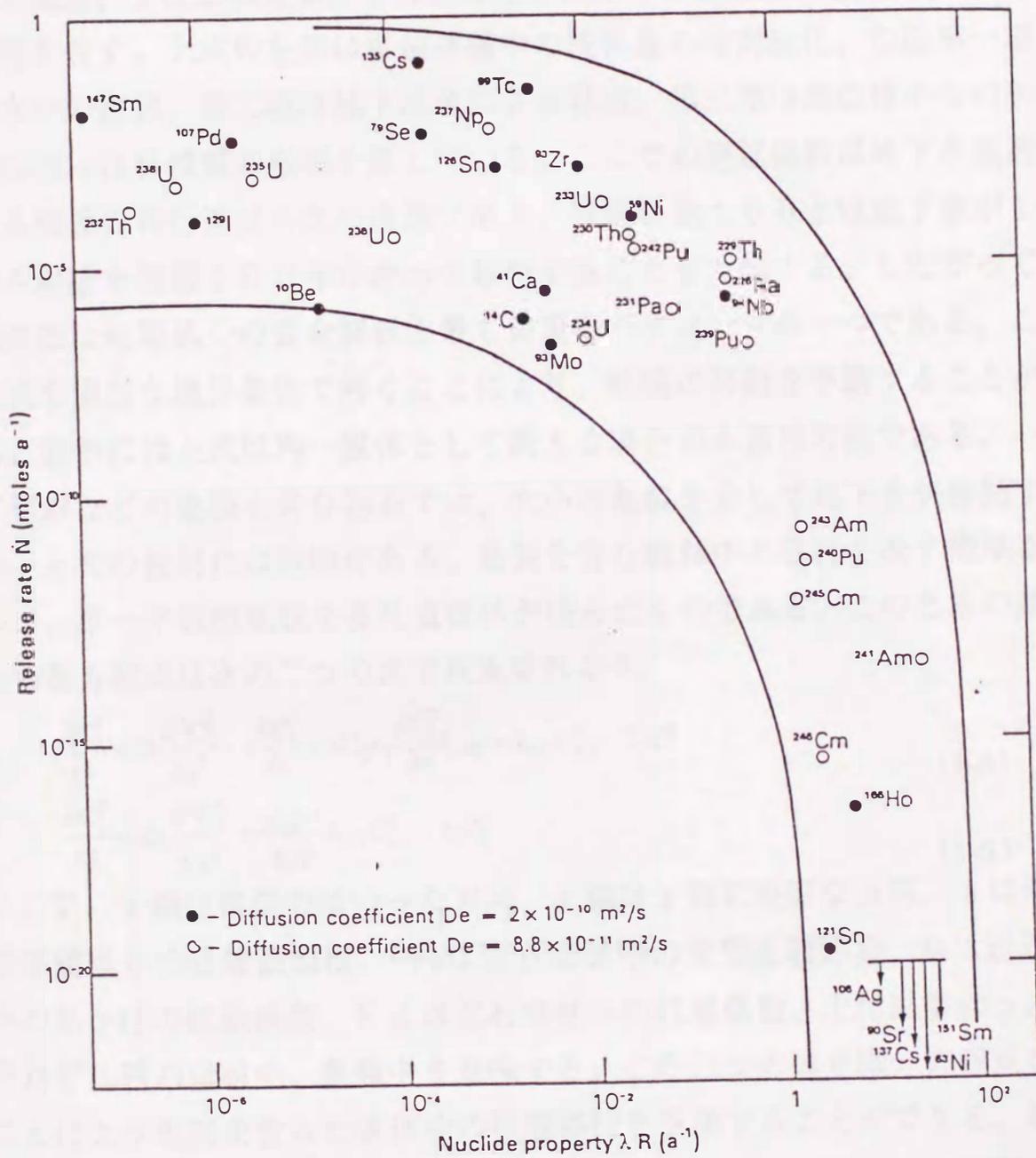


図 1.4 厚さ 1 m のベントナイトを通過する核種の放出率⁽⁵⁾

ベントナイトを通過した核種は、地下水流によって周囲の岩石と収着、脱着を繰り返しながら移行する。ここで、最も簡単な一次元多孔質媒体中での核種移行モデルを示す。このときの基本的な輸送方程式は次式で表現される⁽¹⁴⁾。

$$\epsilon R_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = \epsilon D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \epsilon v \frac{\partial C_i}{\partial x} + \epsilon R_{i-1} \lambda_{i-1} C_{i-1} - \epsilon R_i \lambda_i C_i \quad (1-3)$$

ここで、Cは地下水中の核種の濃度、Rは遅延係数、Dは分散係数、vは地下水流速、λは崩壊定数、εは空隙率、添字iは注目する核種、i-1はその親核種を表す。上式の左辺は単位体積中の核種量の時間変化、右辺第一項は空隙水中の拡散、第二項は地下水流による移流、第三項は親核種からの生成、第四項は注目核種の崩壊を表している。ここでの遅延係数は地下水流速に対する核種の移行速度の比の逆数であり、遅延係数100とは地下水が1年かかる距離を核種100年かかって移行することを意味する。したがって、遅延係数は地層処分の安全解析上最も重要なパラメータの一つである。この方程式を適当な境界条件で解くことにより、核種の移動を予測することができる。厳密には上式は均一媒体として扱える場合のみ適用可能である。一方、花崗岩などの亀裂を含む岩石では、大小の亀裂を介して地下水が移動するため、上式の使用には制限がある。亀裂を含む媒体中の移行を表す簡単なモデルは、単一平板型亀裂を多孔質媒体が挟んだものである。このときの基本的な輸送方程式は次の二つの式で表現される⁽³⁾。

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i^f}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_i^f}{\partial z} + a D_p \epsilon_p \frac{\partial C_i^p}{\partial x} \Big|_{x=0} + \lambda_{i-1} C_{i-1}^f - \lambda_i C_i^f \quad (1-4)$$

$$\frac{\partial C_i^p}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_i^p}{\partial x^2} + \frac{K d^{i-1}}{K d^i} \lambda_{i-1} C_{i-1}^p - \lambda_i C_i^p \quad (1-5)$$

ここで、z軸は亀裂のはいった方向、x軸はz軸に垂直な方向、aは液体単位体積当りの吸着表面積、D_pε_pは岩石母材中の実効拡散係数、D_aは岩石母材中の見かけの拡散係数、Kdは岩石母材への収着係数、上付添字のp、fはそれぞれ岩石母材中、亀裂中を意味する。この二つの連立微分方程式を解くことにより亀裂を含んだ媒体中の核種移行を予測することができる。亀裂の代わりに管（脈：幅の薄い鉱体）を含む媒体について方程式をたて評価している例もある⁽⁵⁾。

以上のような核種の移行評価と被曝評価を行った結果の例⁽⁵⁾を図1.5に示す。

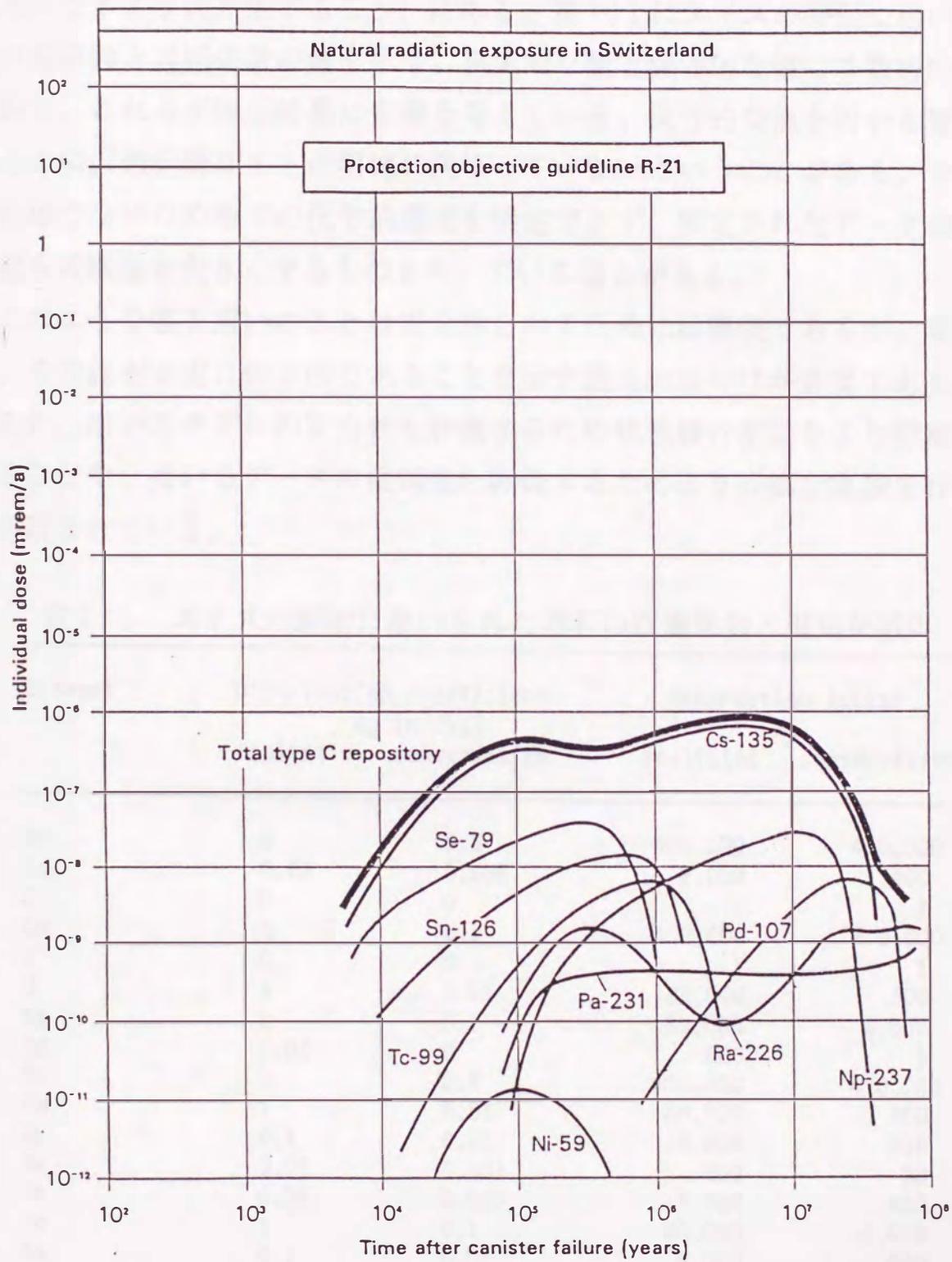


図 1.5 スイスにおける被曝評価の例⁽⁵⁾

図1.6に多くの研究者、研究機関によるさまざまな評価を比較して示す。いずれも自然放射線被曝に対し充分低い値となっているが、その評価結果には数桁の違いがある。この原因は、用いるデータやモデルの保守性（被曝が最大になるように評価すること）にある。表1.1にスイスの評価に用いられた収着係数と遅延係数の値を示す。現実的な値と保守的な値には数桁の違いがあり、これらが評価結果に影響を与えている。保守的な値を用いる要因のひとつに、処分場サイトが明確に決まっていなかったということがある。サイトが明確でないため地下の化学的環境を特定できず、測定されたデータの中から最も被曝量を大きくするものを用いている場合がある。

このような値を用いることは安全性を示すためには簡便であるが、実際には、その値が本当に保守的であることを示す理論的裏付けが必要である。このため、用いたモデルの妥当性を評価するため核種移行挙動をより詳細に調べることや、用いるデータの信頼性を評価するためより詳細な実験を行うことが望まれている。

表1.1 スイスの評価に用いられた岩石の収着係数と遅延係数⁽⁵⁾

Element	Distribution coefficient K_d (m^3/kg)		Retardation factor R_p	
	realistic	conservative	realistic	conservative
Am	5	0.5	400,000	4 0,000
Cs	0.02	0.005	2,000	400
C	0	0	1	1
Cm	5	0.5	400,000	4 0,000
I	0	0	1	1
U	1	0.01	80,000	800
Np	1	0.1	80,000	8,000
Pd	0.01	0	800	1
Pu	5	0.5	400,000	4 0,000
Pa	1	0.01	80,000	800
Ra	0.1	0.01	8,000	800
Se	0.01	0.001	800	80
Tc	0.05	0.005	4,000	400
Th	1	0.1	80,000	8,000
Sn	0.1	0.01	8,000	800
Zr	5	0.1	400,000	4,000
Ni	0.2	0.02	20,000	2,000
Cl	0	0	1	1
Sr	0.005	0.001	400	80

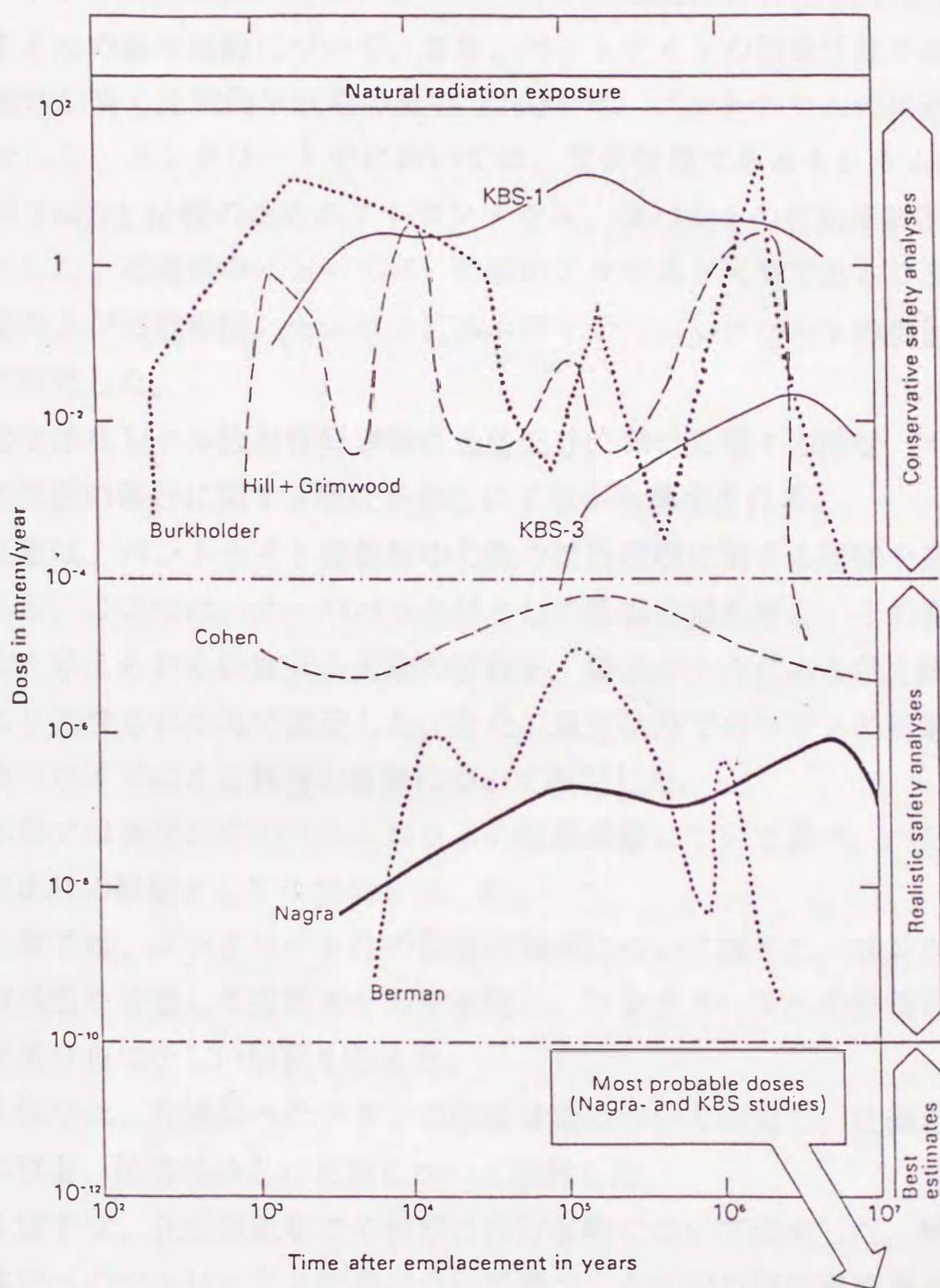


図 1.6 種々の研究者、研究機関による被曝評価の例⁽⁵⁾

1.3 節 本論文の目的と概要

本研究では、ベントナイト中での核種の移行、処分孔の止水に用いられるコンクリートグラウト中の核種の移行、花崗岩中の核種の移行について、現象の解明を目指した実験研究を行った。

ベントナイト中においては、オーバパックの腐食による化学的環境変化を評価するため鉄の拡散について、また、ベントナイトの遅延性能を確認するため毒性が高く比較的半減期の長い(24000年) プルトニウムの拡散について研究した。コンクリート中においては、重要核種であるセシウム(^{135}Cs : 半減期 3 My)と比較のためのストロンチウム、コバルトの拡散挙動を研究の対象にした。花崗岩中においては、代表的アクチノイド元素であるウランの吸着挙動および拡散挙動、セシウム、ストロンチウム、コバルトの拡散挙動について研究した。

本論文は高レベル放射性廃棄物の地層処分における種々の障壁(バリア)材中の核種の移行に関する研究を中心に7章から構成される。

第2章は、ベントナイト緩衝材中の鉄の拡散機構に関する研究を述べたものである。ここでは、オーバパック材として鉄製容器を考え、その腐食に影響すると考えられる鉄腐食生成物の拡散を、酸素が十分にある系と酸素が腐食により消費された系で測定した。また、還元状態でのウランの拡散挙動および鉄コロイドによる移行の有無について検討した。

第3章では緩衝材中のプルトニウムの拡散挙動について調べ、ベントナイト系緩衝材の障壁としての性能を示した。

第4章では、コンクリート中の核種の移行について調べた。コンクリートの微細構造を考慮して拡散モデルを検討し、コンクリートへの核種の浸透による濃度分布に新しい解釈を与えた。

第5章では、花崗岩へのウランの吸着挙動について研究し、花崗岩構成鉱物への吸着、溶液性状との相関について検討した。

第6章では、花崗岩地層での核種の移行挙動について研究した。特に、岩石母体中へのマトリックス拡散について調べ、花崗岩の微細構造および鉱物組成による核種の拡散挙動について検討した。

第7章の結論では各章毎の結論をまとめ、本研究の要約を記した。

第2章 ベントナイト系緩衝材中の鉄の移行に関する研究

2.1 節 緒言

前章で述べたように、多重バリア系に於ける第三のバリアである緩衝材の主な目的は次の通りである。

1. 廃棄物固化体へ流入あるいは流出する地下水の流れを妨げること
2. 貯蔵容器が破損した後、廃棄物固化体から流出する水中の放射性同位体の移行を吸着により遅延すること
3. 廃棄物固化体の浸出と廃棄物パッケージの腐食を最小限にするように、地下水の化学的性質を変えること
4. 岩盤の移動による処分孔の閉搾と廃棄物パッケージへの応力を力学的に緩和すること
5. 崩壊熱の伝達媒体として役立つこと

上記の条件をある程度満たし、緩衝材として可能性のあるものとしては、ベントナイト等の膨潤性粘土鉱物がある。ベントナイトは、膨潤して地下水の移動を可能な限り少なくすると同時に、割れ目や裂け目、あるいはその他の開口部を自らシールし補修することができる。また、溶出した放射性核種に対する高い吸着能力を持っている⁽¹⁵⁾。

さて、地層処分の安全性評価上、注目すべきもののひとつに、鉄製貯蔵容器の腐食という問題がある。地層処分の安全性を正しく評価するためには、飽和膨潤したベントナイト共存下での貯蔵容器の腐食挙動を解明することが重要となってくる。飽和膨潤したベントナイト共存系での鉄性貯蔵容器の腐食挙動に関する報告によれば⁽¹⁶⁾、腐食生成物のベントナイト中への移動が確認されている。従って、この腐食生成物の移動が貯蔵容器の腐食挙動に与える影響を評価する必要がある。

従来、水で飽和したベントナイト中の鉄の拡散についてはいくつか報告があるが^{(16),(17)}、実験条件によってその拡散係数は $10^{-12} \sim 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲に広がっている。理由は多々考えられるが、バルクの鉄の存在が鉄イオンの拡散に本質的な影響を及ぼしている可能性がある。そこで本研究では、 γ -放射性の同位体である Fe-59 を用いて、飽和膨潤した種々のベントナイト中の鉄

の拡散挙動についての実験を行った。

また、ベントナイト中を鉄が移行する際、ベントナイト中の化学的条件を変化させ他の核種の移行に影響を与える可能性がある。特に、鉄が腐食することにより還元環境になることが予想されるので、酸化還元環境の変化に敏感なウランを用い、その移行挙動の変化についても実験し検討した。

2.2 節 実験方法

2.2.1 ベントナイト緩衝材試験体

本実験では、種々のベントナイト含有率及び乾燥密度の緩衝材試験体を用いた。各試験体の化学組成を表 2.1 に、ベントナイト含有率と乾燥密度を表 2.2 に示す。ベントナイト含有比0.6（重量比）の試験体では、混合物として石英砂粉末（粒径約0.3mm）を用いた。各試験体は、直径10mm、高さ10mmの円柱状に成形されたものである。この試験体をアルミナ焼結フィルタと共に、図 2.1（a）のようにアクリル製のカラムにセットした。これを脱イオン水に浸し、真空デシケータ内で2週間程度脱気して、ベントナイト全体を水で完全に飽和膨潤させた。

2.2.2 Fe-59溶液の調製

Fe-59で標識された塩化第2鉄（ FeCl_3 ）溶液を、1 Nの塩酸水溶液を用いて調整した。その放射能濃度は平成2年11月1日現在で $100 \mu \text{Ci/ml}$ である。Fe-59の半減期は44.5日である。Fe-59の γ -スペクトルには、142.5keV(1.03%)、192.5keV(3.11%)、334.8keV(0.26%)、1098.6keV(56.5%)及び1291.5keV(43.2%)のピークがある。

表2.1 ベントナイト緩衝材試験体の化学組成

(1) クニゲルV1 (クニミネ工業(株)製Bentoniteの商標名)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig-loss
%	65-75	13-17	1.9-2.4	1.8-3.0	1.5-2.5	2.2-2.8	0.2-0.8	4.0-6.0

(2) 成形体サンプル

(a) ベントナイト単体

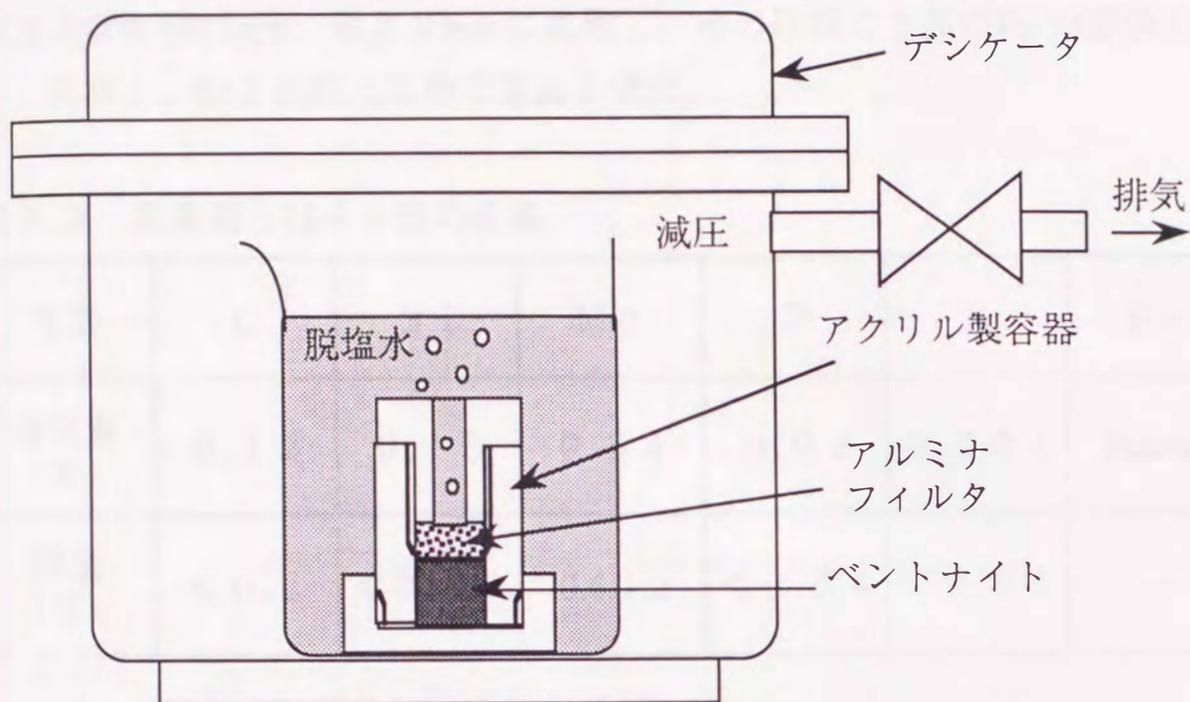
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig-loss
%	66-82	7-11	1.2-1.8	1.6-2.0	1.3-1.8	1.3-3.8	0.05-0.09	1.0-17

(b) ベントナイト：石英砂粉末=60：40

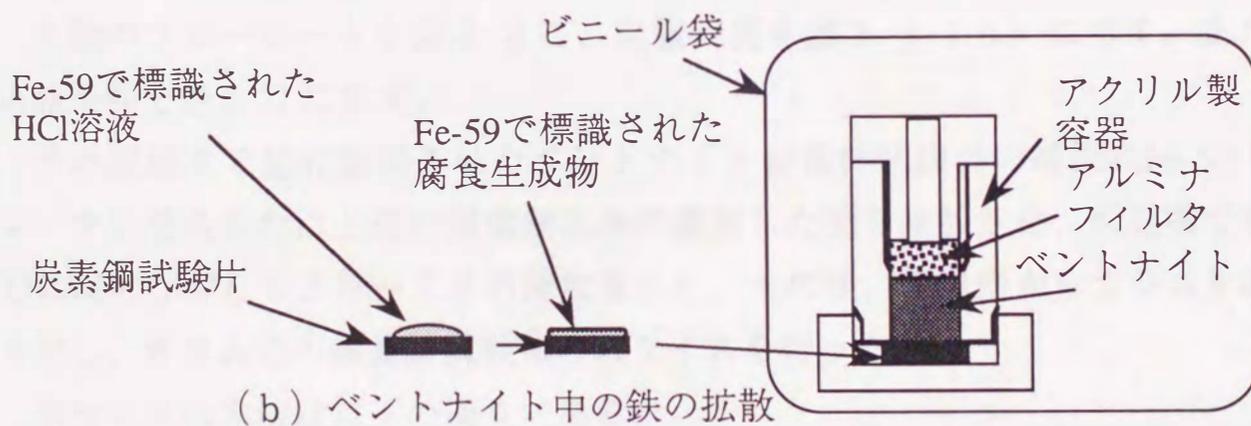
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig-loss
%	77-91	4-10	0.6-1.6	1.1-1.5	0.6-1.4	0.9-2.9	0.04-0.07	0-10.0

表2.2 実験条件

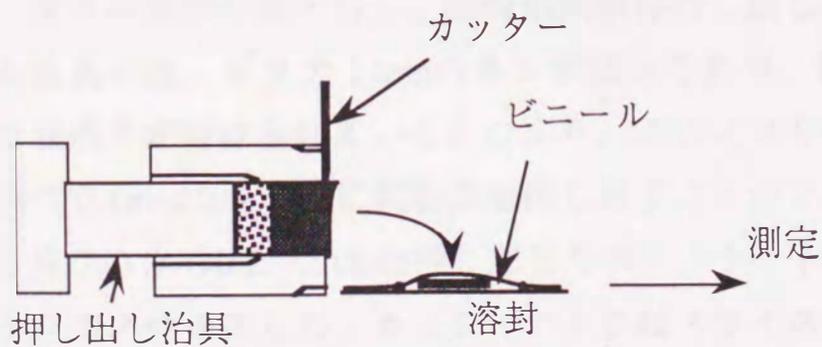
試験体 番号	緩衝材試験体					試験期間 (日)	
	ベントナイト ／石英砂 (-)	石英砂 粒径 (mm)	乾燥密度 (g/cm ³)	空隙率 (vol.%)	形状 (mm)	トレーサ のみ	バルク鉄 共存
1	10：0	-	1.71	34.4	φ10 × 高さ10	52	55
2	6：4	0.3	1.71	34.4		56	65
3	10：0	-	1.82	30.2		61	69
4	6：4	0.3	1.82	30.2		61	70
5	10：0	-	1.61	38.3		61	70
6	6：4	0.3	1.61	38.3		61	70



(a) ベントナイトの水による飽和



(b) ベントナイト中の鉄の拡散



(c) ベントナイト試料のスライス

図 2.1 実験の模式図

2.2.3 炭素鋼試料

試験には炭素鋼 (SM4 1 B) を用いた。その化学組成を表 2.3 に示す。炭素鋼は直径12mm、厚さ 2 mm に成形し、その片面に上述の Fe-59 溶液を 100 μ l 塗布し、約 2 日間大気中で腐食させた。

表 2.3 炭素鋼 SM4 1 B の組成

元素	C	Si	Mn	P	S	Fe
含有量 (%)	0.12	0.15	0.64	0.02	0.004	Balance
規格 (%)	< 0.2	< 0.35	0.6-1.2	< 0.04	< 0.05	—

2.2.4 鉄の拡散実験

実験のフローシートを図 2.2 に、実験装置を図 2.1 (b) に示す。また実験条件を表 2.2 に示す。

予め脱塩水で飽和膨潤させたベントナイト緩衝材試験体の端面に Fe-59 トレーサを塗布または上述の炭素鋼試料の腐食した面を接触させ、恒温槽で 30 $^{\circ}$ C に保ちながら 52 日 ~ 70 日間放置した。その後、恒温槽からカラムを取り出し、カラム中の緩衝材試験体のスライスを行った。

スライスの方法は以下の通りである。

まず、カラム両端の蓋を外し、緩衝剤試験体押し出し用の治具を装着する。押し出し治具には、ピッチ 1 mm のネジが切っており、後部のノブには 10 等分した目盛りが付けられている。つまり、このノブを回転させることにより、最小で 0.1 mm の厚さ毎に試験体を押し出すことができる。

次に、カラムから 0.2 ~ 2.0 mm 押しだしたベントナイト緩衝材試験体をカッターナイフでスライスした。カッターナイフはスライス毎に除染を行い、試料の汚染を防いだ。各試験体は、鉄の塗付面に近い側では 0.2 ~ 0.3 mm、遠い側では 0.5 ~ 2.0 mm の厚さでスライスした。また、各スライスの重量を測定し、後に各スライス中の Fe-59 の平均濃度の算出に用いた。

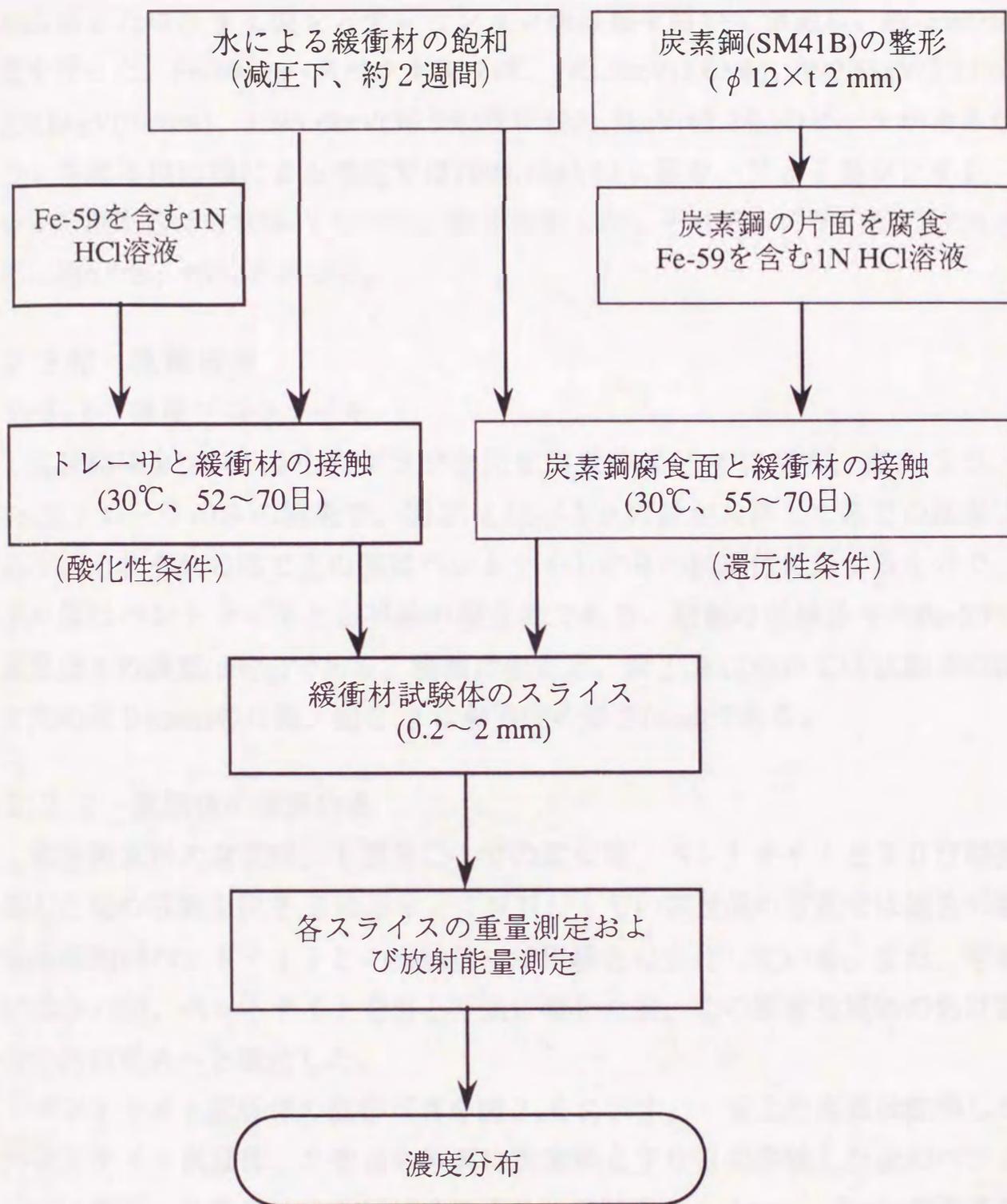


図 2.2 実験の流れ図

取扱いを容易にする為に、各スライスをポリ塩化ビニル内に、密封した。これらのスライスの γ -スペクトルを、鉄の放射能強度によってGe半導体検出器またはNaI型シンチレーション検出器を用いて測定し、Fe-59の定量を行った。Fe-59の γ -スペクトルには、142.5keV(1.03%)、192.5keV(3.11%)、334.8keV(0.26%)、1098.6keV(56.5%)及び1291.5keV(43.2%)のピークがあるが、Ge半導体検出器による測定では1098.6keVの γ 線を、NaI型シンチレーション検出器では500keV以上の γ 線を測定した。それぞれの検出器の検出効率は約0.5%、10%であった。

2.3節 実験結果

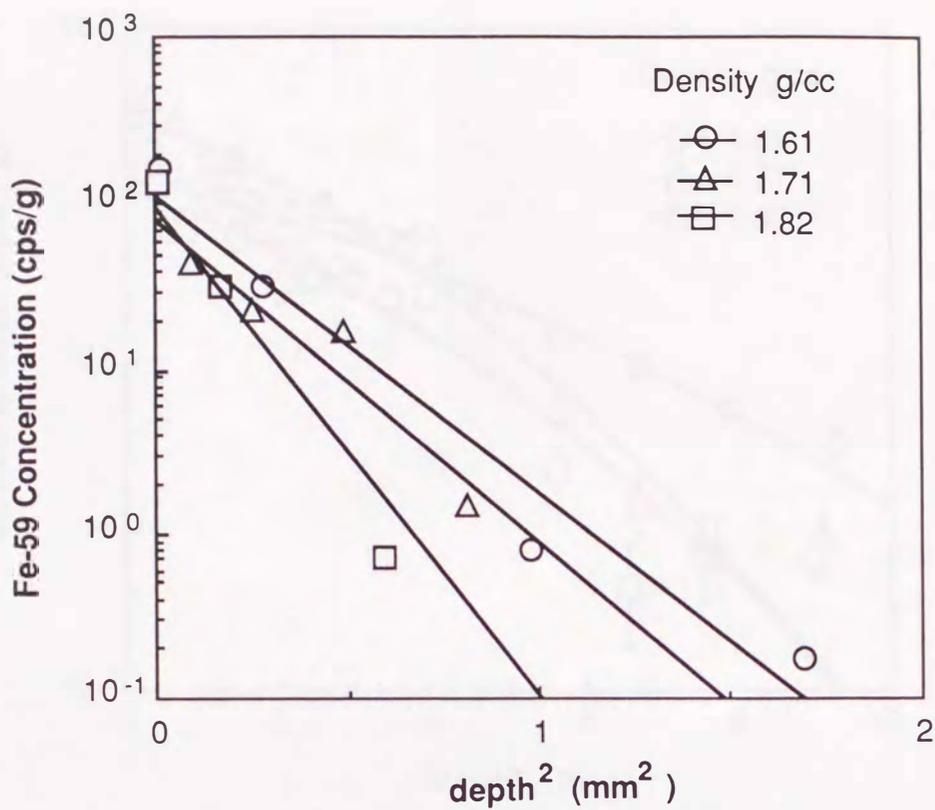
2.3.1 濃度プロファイル

実験結果をプロットしたグラフを図2.3及び図2.4に示す。図2.3は、Fe-59トレーサのみの結果で、図2.4はバルクの鉄が共存した系での結果である。それぞれの図で上の図はベントナイトのみの試験体に対するもので、下の図はベントナイトと石英砂の混合物である。縦軸は試験体中のFe-59の重量当りの濃度(cps/g)である。横軸は便宜上、図2.3については試験体の軸方向の深さ(mm)の自乗、図2.4は軸方向の深さ(mm)である。

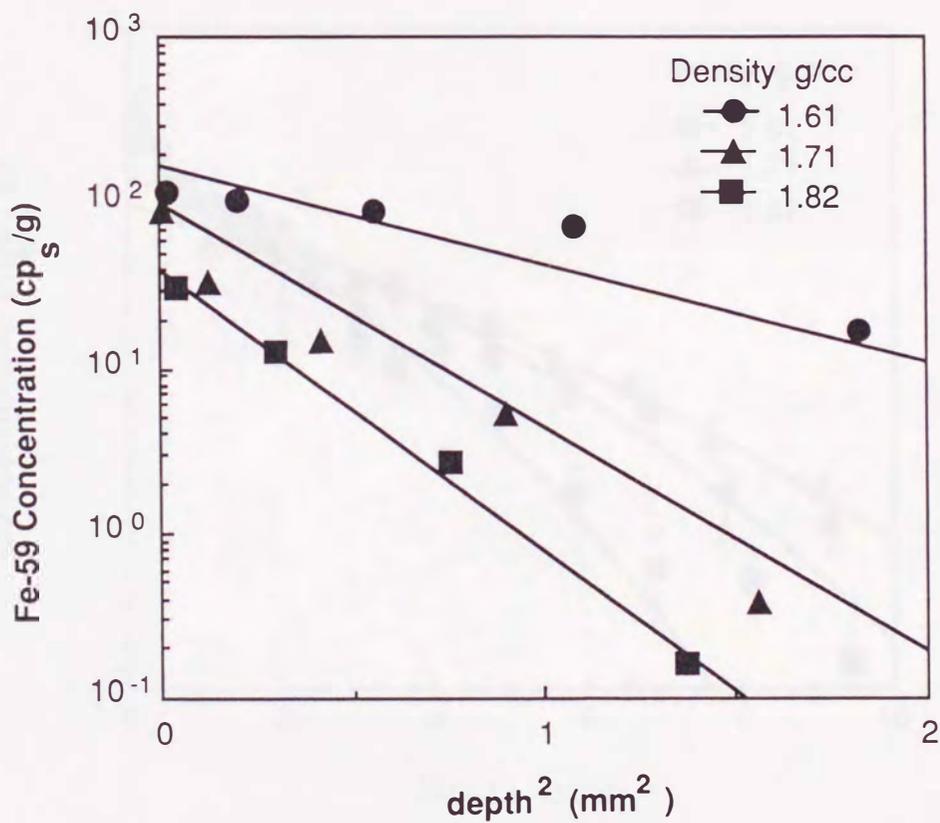
2.3.2 試験体の観察結果

炭素鋼試料の腐食前、1NHC1での腐食後、ベントナイトと70日間接触した後の写真を図2.5に示す。1NHC1での腐食後の写真では褐色の腐食生成物がベントナイトとの接触後には黒緑色に変化している。また、写真にはないが、ベントナイトを外し空気に曝した後、この腐食生成物の色は数分の内に褐色へと変化した。

ベントナイト試験体の観察写真を図2.6に示す。一番上の写真は乾燥したベントナイト試験体、2番目の写真は炭素鋼と70日間接触した後のベントナイト表面、3番目、4番目はそれぞれ、接触面から1mm、2mmの深さでの写真である。鉄腐食生成物がベントナイト試験体中を均一に拡散している様子が分る。接触面からの深さが深くなる程、色が薄くなり、腐食生成物の量が少なくなっていることを示している。

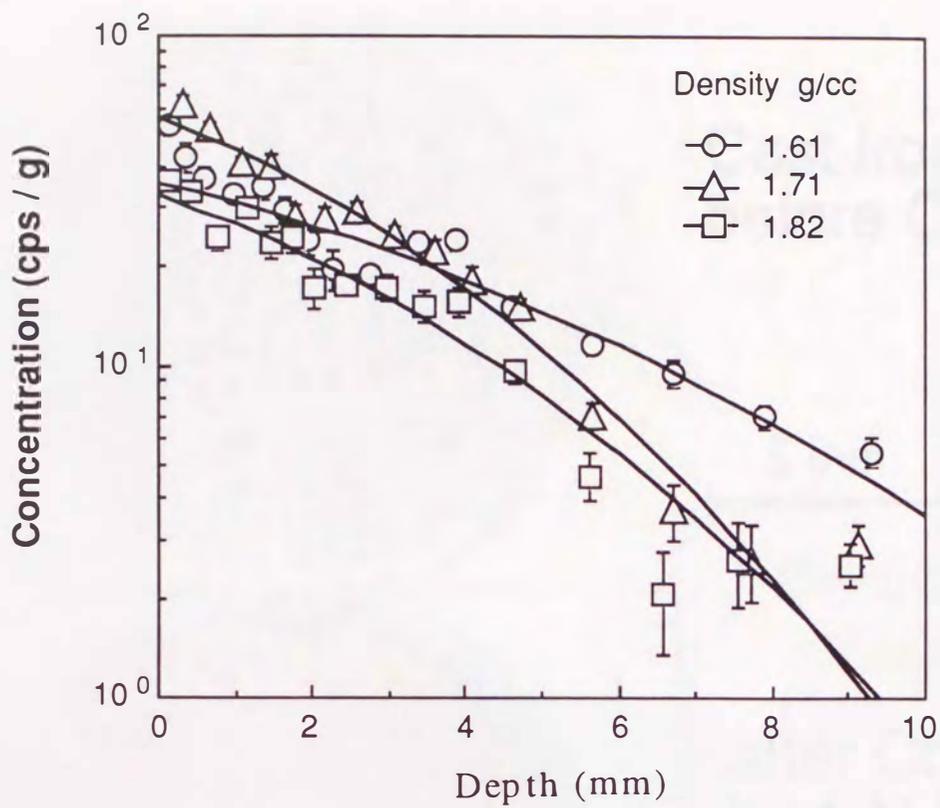


(a) ベントナイト100%

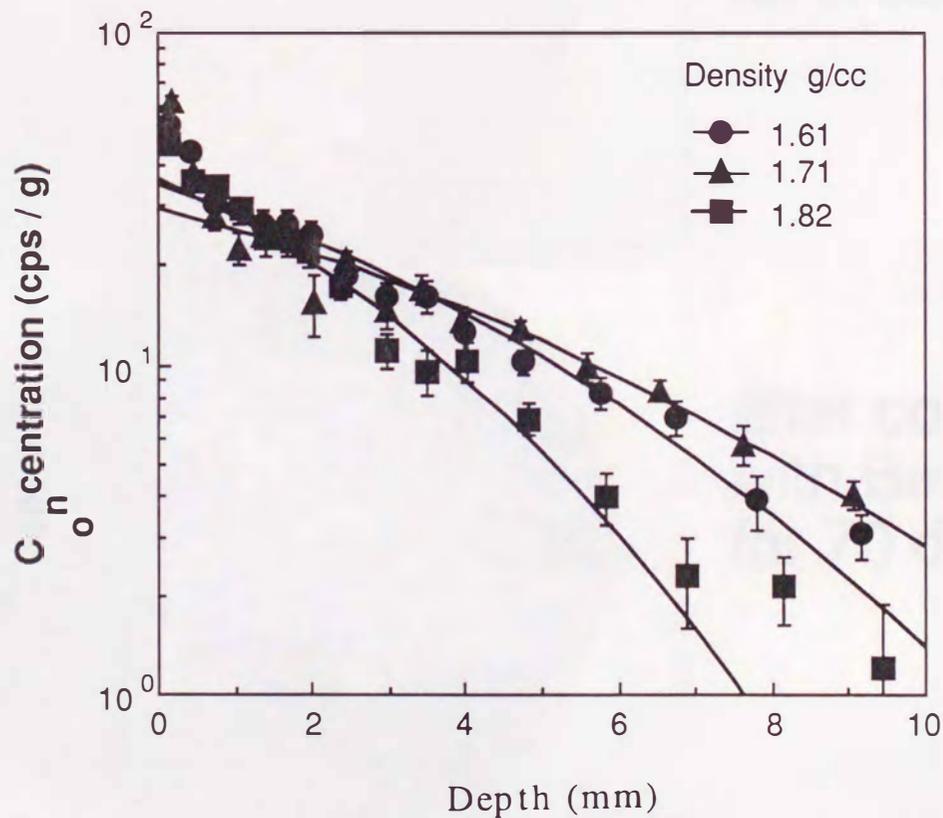


(b) ベントナイト/石英砂 (60/40)

図2.3 試験体中の鉄Fe-59の濃度分布 (トレーサのみ)

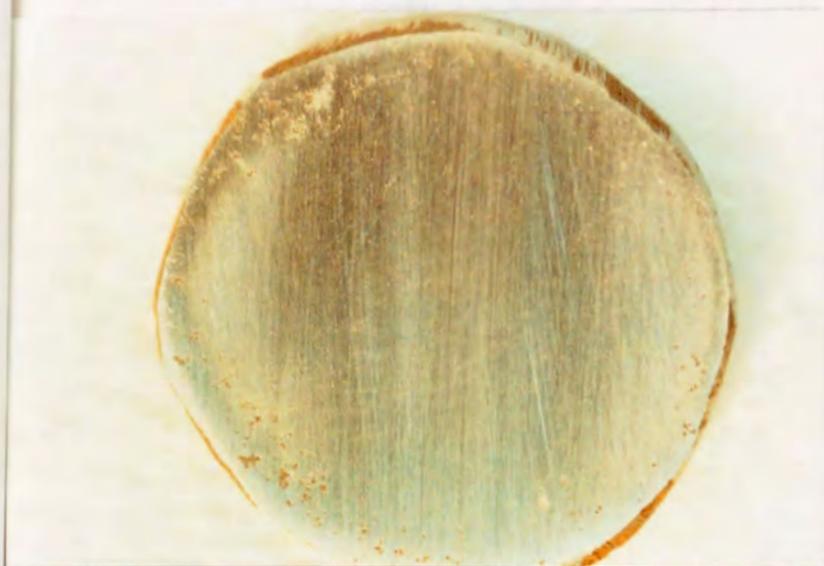


(a) ベントナイト100%



(b) ベントナイト/石英砂 (60/40)

図2.4 試験体中の鉄Fe-59の濃度分布 (バルク鉄共存系)



Cast Iron
before Corrosion

5 mm



after Corrosion
by 1 N HCl
for 2 days



after contact
with Bentonite
for 70 days

図 2.5 炭素鋼試料の観察写真



Surface of
Raw Bentonite

5 mm



Surface of the
Bentonite after
contact with an
Iron for 70 days

Depth 0 mm



Depth 1 mm



Depth 2 mm

図 2.6 ベントナイトの観察写真

2.3.3 拡散係数の算出

濃度分布から拡散係数を求めるために、次の2つのモデルで検討した。

- (1) 全量拡散モデル
- (2) 濃度一定の拡散源からの拡散モデル

全量拡散のモデルは、以下の仮定に基づいている⁽¹⁸⁾、

- (a) 平面拡散源の拡散物質の全量は限られている。即ち、拡散する物質の全量は不変である
- (b) 濃度は拡散係数に対して独立な変数である
- (c) 緩衝材中を拡散する物質の濃度は溶解度よりも低く、全量が拡散可能である。

拡散係数Dは、次の一次元の拡散方程式の解で求められる⁽¹⁹⁾、

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi D}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2-1)$$

ここで、Cは濃度、Dは拡散係数、Mは拡散する物質の全量、xは深さ、tは拡散時間を表す。式から分るように、この拡散モデルでは、濃度分布の対数を深さの2乗に対してプロットすると一直線上に並ぶ。このとき、傾きから拡散係数Dが得られる。

一方、濃度一定の拡散源からの拡散モデルでは、拡散する物質の量が多く、拡散源での濃度が溶解度で一定となることを想定している。

このとき、一次元での濃度分布は次式で表される。

$$C = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2-2)$$

ここで、C₀は拡散源での濃度、erfcは補誤差関数と呼ばれ、次式で表される。

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\eta^2} d\eta \quad (2-3)$$

この解は、濃度分布の対数を深さの2乗に対してプロットすると、一直線上には並ばず、下に凸の曲線上に並ぶ。

本実験においてFe-59トレーサのみを用いた場合、用いた鉄の総量は1 μCiであり、これは3.4×10⁻¹³molに相当する。添加した鉄の全量が最小のスラ

イス内にあるとしても十分に溶解度よりも低い濃度となる。この場合、添加した鉄はその全量が溶液状態で拡散することができる。一方、バルクの鉄の共存する系では、添加したFe-59トレーサはバルクの鉄の腐食生成物と混合されており、その全量が拡散に寄与することができない。すなわち、添加したFe-59トレーサの大部分は腐食生成物としてバルクの鉄と緩衝材試験体の境界に留まり、その一部が溶解して拡散できる。したがって、本実験で得られた濃度分布は、Fe-59トレーサのみを用いた場合は全量拡散モデルで、バルクの鉄の共存する系では濃度一定の拡散源からの拡散モデルで解析することが妥当と考えられる。

これらのモデルによって最適化した結果を図2.3、図2.4に実線で示し、得られた拡散係数を表2.4に示す。

表2.4 得られた拡散係数

乾燥密度 (g/cc)	拡散係数 ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)			
	トレーサのみ		バルク鉄共存系	
	ベントナイト	ベントナイト /石英砂	ベントナイト	ベントナイト /石英砂
1.61	0.018±0.004	0.040±0.004	3.1±0.2	2.0±0.2
1.71	0.012±0.003	0.017±0.001	1.7±0.1	3.2±0.2
1.82	0.014±0.004	0.017±0.003	1.6±0.1	1.0±0.1

2.3.4 拡散係数の緩衝材密度依存性

拡散係数の値を乾燥密度に対してプロットしたものを図2.7に示す。バルクの鉄共存系で得られた拡散係数は $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーであり、バルクの鉄を含まない系で得られた拡散係数に比べ2～3桁程大きな値となっている。図には、佐藤ら(17)が測定した拡散係数も示しているが、この値は我々が同じ条件で測定した値よりも1～2桁程大きな値となっている。

拡散係数の乾燥密度依存性についてはあまり明確には見られないが、密度の増加とともに拡散係数は小さくなる傾向がある。また、石英砂を加えたも

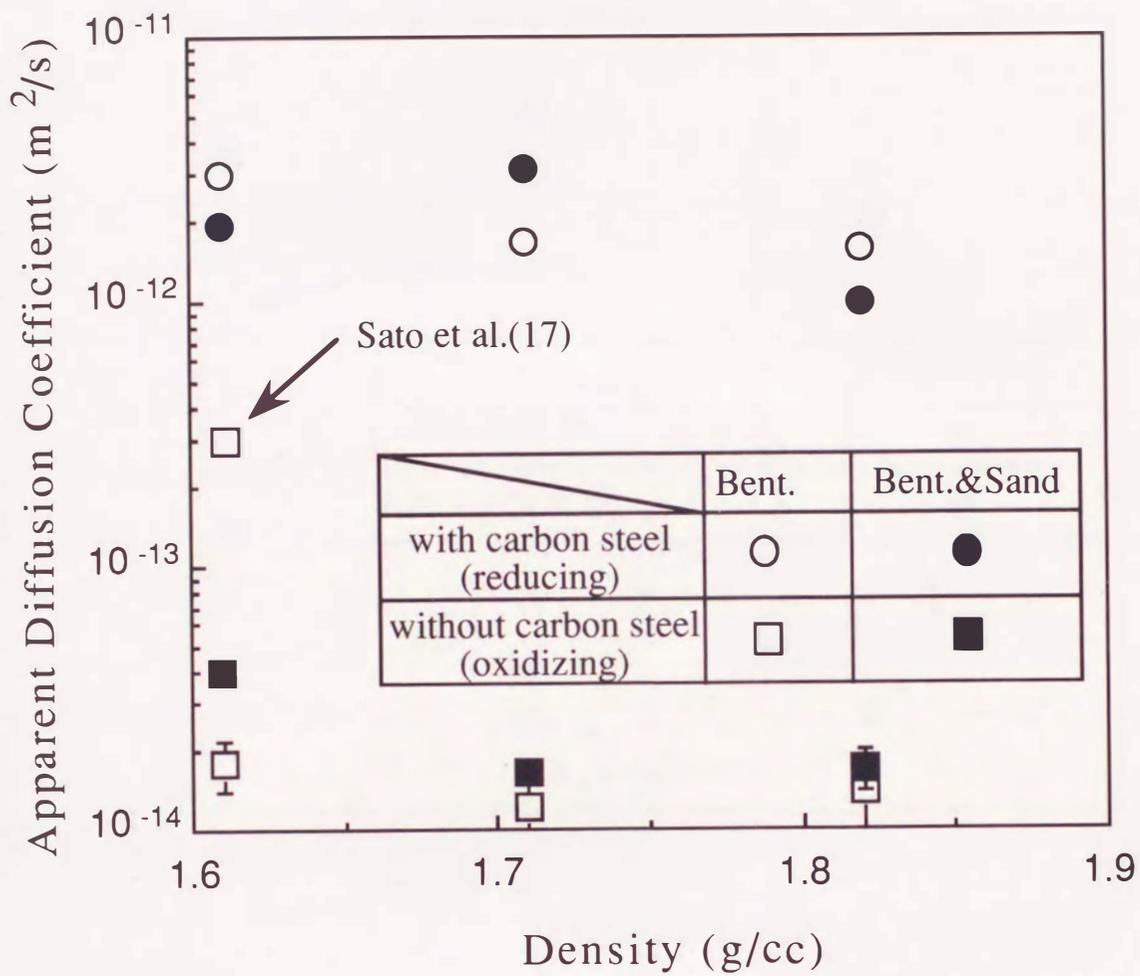


図 2.7 拡散係数の比較

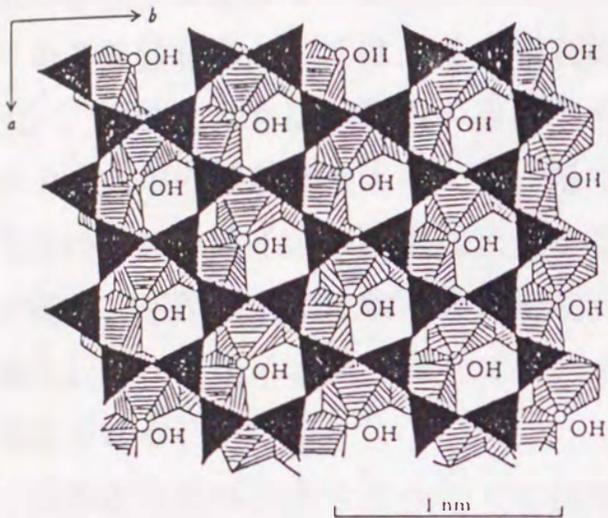
のとベントナイト100%のものを比較すると、トレーサのみの系で若干石英砂が混入した方が早い傾向があった。

2.4 節 考察

2.4.1 ベントナイトの構造

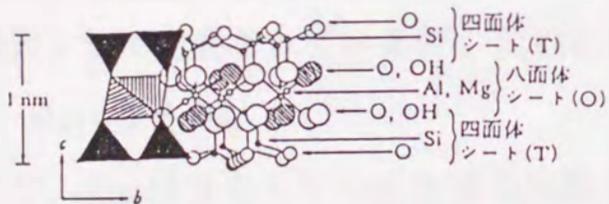
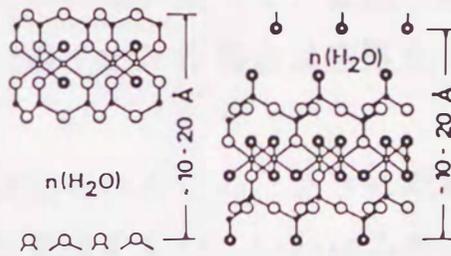
ベントナイト中の核種の拡散について議論するためには、まず、ベントナイトの構造について知る必要がある。

ベントナイトの主成分は、スメクタイト系鉱物のモンモリロナイトである。スメクタイト系鉱物は、図 2.8 に示すように、Si の周囲を 4 個の酸素が配位した四面体で構成される 2 枚の四面体 (T) シートと、その頂点の酸素 4 個と水酸基 2 個が Mg や Fe や Al 等に配位してできる 1 枚の八面体 (O) シートからなる。2 枚の四面体 (T) シートが 1 枚の八面体 (O) シートを両側からはさんだ T-O-T 層を基本とした層状構造をもつ⁽¹¹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。これらの基本層は、Si → Al 等の同形置換や空孔により負に帯電していることが多く、その負電荷に対応した陽イオンが基本層と基本層の間に存在している。モンモリロナイトでは層間陽イオンは Na⁺, Ca²⁺等であり、これらの層間陽イオンは他の陽イオンとも容易に交換する⁽¹¹⁾⁽²⁰⁾。層間陽イオンがほとんど Na⁺であるモンモリロナイトを含むベントナイトを Na ベントナイト、Ca²⁺を多く含むものを Ca ベントナイトと呼ぶ。Ca ベントナイトよりも Na ベントナイトの方が、透水係数が小さく、膨潤性能が高い⁽²²⁾。Pusch ら⁽²³⁾は Na、Ca ベントナイトの電子顕微鏡観察を行い、Na ベントナイトの方がより均一な空隙構造をしていることを示した。ベントナイトの空隙構造は図 2.9 に示されるように、大きな粒間空隙、小さな粒間空隙、層間(約 3 Å)から成るとしている。Ca ベントナイトが Na ベントナイトよりも膨潤性能が劣るのは、前者の方がオープンポアが多いためとしている。これが Ca ベントナイトが Na ベントナイトよりも 2~5 倍透水係数が高い理由と考えられる。



粘土鉱物の四面体シートと八面体シート.

Hofman, Endel & Wilm Edelman & Favajee

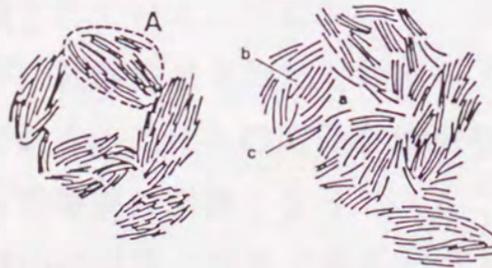


雲母, スメクタイト等の T-O-T(2:1)層.

LEGEND

- OH
- O
- Mg, Al
- Si, Al

図 2.8 モンモリロナイトの構造



Schematic particle arrangement in dense bentonites. Left picture: powder grains in an air-dry state. Right picture: state after water uptake and redistribution leading to fairly homogeneous conditions. A = dense particle aggregate, a = large interparticle void, b = small interparticle void, c = interlamellar space.

図 2.9 ベントナイト中の空隙構造

2.4.2 ベントナイト中の拡散モデル

ベントナイト中では核種は水を媒体として拡散するので、拡散経路として水が存在するこれらの空隙が考えられる。Cheungら⁽²⁴⁾によれば、ベントナイト中の拡散経路としては、基本層表面に約1 nmの厚さで吸着した水（表面水）、比較的大きな空隙内の自由な水（空隙水）がある。膨潤したモンモリロナイト中の拡散を考えると、陽イオンは負に帯電している粘土表面に引き付けられ、陰イオンは逆に反発を受けるので、表面水中での陽イオン濃度が高く、空隙水中では陰イオン濃度が高いと考えられる。従って、拡散の経路としては、陽イオンの場合は表面水と空隙水、陰イオンの場合は空隙水と考えられる。

このようにベントナイト中では拡散の経路が限定されるため、さきに求めた拡散係数は均質媒体中の拡散係数とは異なった意味をもつ。いわゆる多孔質媒体中の拡散において、限定された拡散経路を通過する拡散係数は実効拡散係数として定義されている⁽²⁵⁾。実効拡散係数 D_{eff} は以下の式で表される。

$$D_{\text{eff}} = \varepsilon \frac{\delta}{\tau^2} D_{\text{aq}} \quad (2-4)$$

ここで、 D_{aq} は自由水中の拡散種の拡散係数、 ε は空隙率、 δ はconstrictivity（狭搾度）、 τ はtortuosity（屈曲度）である。狭搾度は拡散経路のくびれの度合を表し、ある経路の断面積の最小と最大の比で定義されている。屈曲度は拡散経路のまがりの度合を表し、単位長さを進むために必要な平均の拡散経路の長さで定義されている。式において、屈曲度が自乗になっているのは拡散経路の曲りが、経路の長さ増加と傾斜による経路の断面積の減少の両方に影響するためである。これらの関係を分かり易く図2.10に示す。また、狭搾度も屈曲度も空隙率の関数となっていることが多い。

もう一つ緩衝材中の核種の拡散で重要となるのは、緩衝材への核種の吸着である。ベントナイトの構造のところで述べたように、主成分のモンモリロナイト表面は負に帯電しておりNaイオンやCaイオンを収着している。これらのイオンは他の陽イオンとイオン交換することができる。

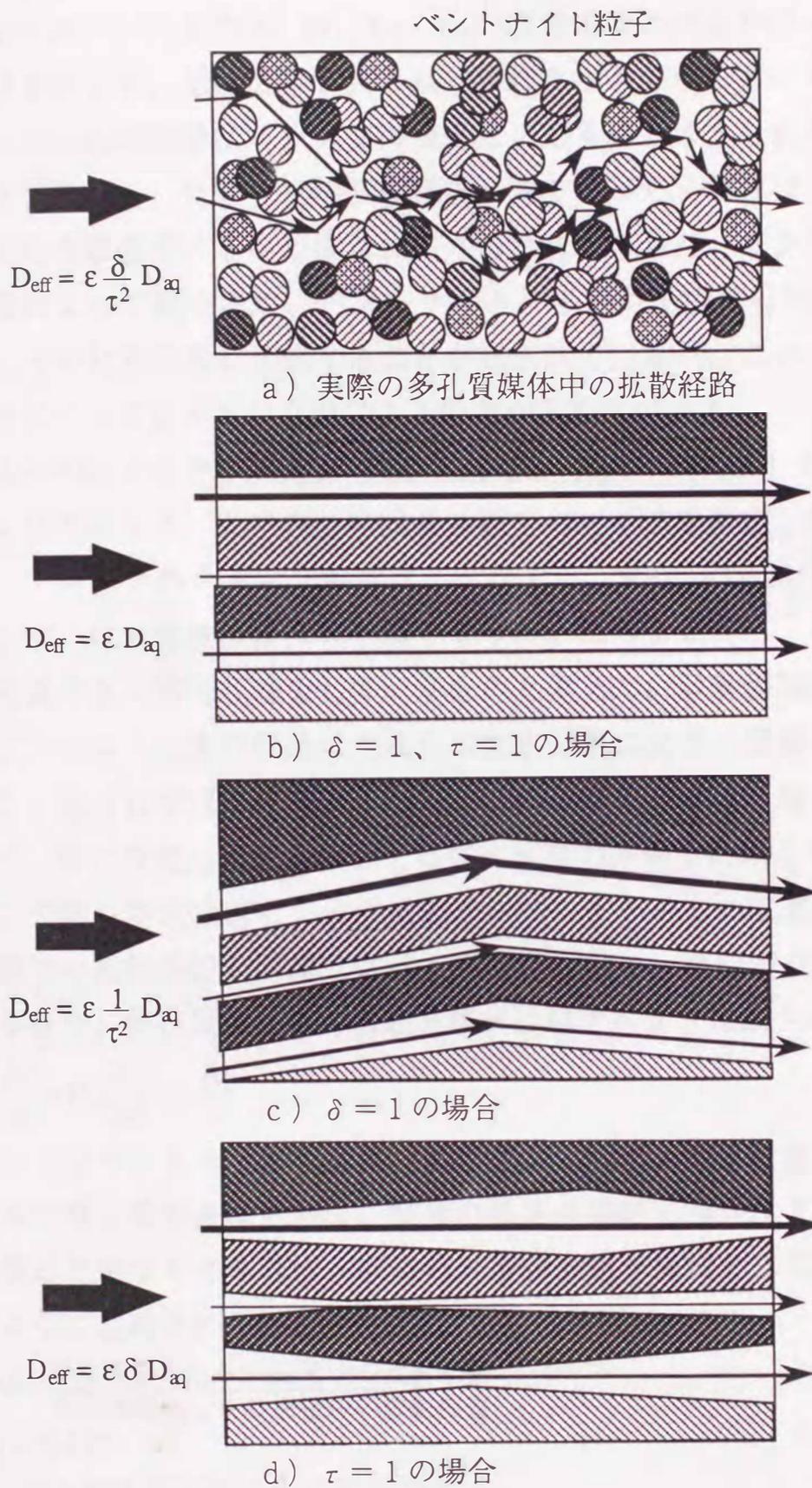


図 2.1 0 実効拡散係数と狭搾度 δ 、屈曲度 τ 、空隙率 ε との関係の模式図

Kenna⁽²⁶⁾はバッチ法でCs、Sr、Eu、Baの収着係数の測定を行った。CsはpH依存性を示さず、温度上昇と共に収着係数が小さくなるという逆温度依存性を示した。Csの収着はイオン交換機構によるものと考えられた。Cs以外はpH依存性を示し、高pHでは収着係数が高くなった。これは、pHの上昇により新たな収着サイトが形成されるためと考えられた。モンモリロナイトの含有量によって異なるが、ベントナイトのイオン交換能は約800meq/kgであり⁽¹¹⁾、その比表面積に比例することが知られている⁽²⁷⁾。このようにアルカリ元素等についてはイオン交換による吸着が支配的である。

Allardら⁽¹³⁾はアクチニド元素 (U、Th、Pa、Np、Pu、Am) のNaベントナイトおよびアルミナ、シリカへの収着係数をバッチ法で測定した。Naベントナイト、アルミナのイオン交換能は、それぞれ、800、<1 meq/kgであるにもかかわらず、収着係数はほぼ同じ値となった。このことから、これらのアクチニド元素は主に物理収着をしているものと考えた。収着係数のpH依存性から、アクチニド元素の収着はそれらの加水分解に大きく関係していることが分かる。高pHで収着係数が下がることの原因としては、陰イオンの形成によって、負に帯電した鉱物表面と電氣的反発力が働くためと考えられた。

イオン交換や物理収着によって拡散種がベントナイトに収着されると、非定常状態での拡散係数が収着によって影響を受ける。遅延が収着のみによって起きる場合、多孔質媒体中の拡散方程式は以下のように表される。

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \rho \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2-5)$$

ここで、 ρ はベントナイトの密度、 q はベントナイトの単位重量当りに収着している核種の量を表す。いま、核種の収着が瞬時に起き、また収着量が液相の濃度に比例するとすれば、収着の大きさを表す係数として収着係数 K_d が次のように定義されている。

$$K_d = \frac{\text{単位重量あたりの固相中の放射エネルギー}}{\text{単位体積あたりの液相中の放射エネルギー}} \quad (2-6)$$

$$q = K_d C \quad (2-7)$$

よって、2-5式は以下のように変形される。

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \rho \frac{\partial q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \rho K_d \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2-8)$$

$$(\varepsilon + \rho Kd) \frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2-9)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_{\text{eff}}}{(\varepsilon + \rho Kd)} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2-10)$$

ここで、 D_a はみかけの拡散係数と呼ばれ、非定常時の濃度分布の変化を表す拡散係数である。みかけの拡散係数は、収着係数 Kd 、ベントナイトの密度 ρ 、空隙率 ε から次式のように表される。

$$D_a = \frac{D_{\text{eff}}}{(\varepsilon + \rho Kd)} = \frac{\varepsilon}{(\varepsilon + \rho Kd)} \frac{\delta}{\tau^2} D_{\text{aq}} \quad (2-11)$$

ここで、右辺の第一項は遅延係数の逆数になっている。

$$R = \frac{\varepsilon + Kd \rho}{\varepsilon} \quad (2-12)$$

遅延係数とは、自由水中の拡散係数と収着を受けながらの拡散係数の比を表し、この係数が大きいほど移行が遅くなる。本研究において求めた拡散係数はこの見かけの拡散係数である。

2.4.3 拡散係数に対する緩衝材の密度と混合物の影響

モンモリロナイトの密度の変化は、組織の構造に変化をもたらす。

Grayら⁽²⁸⁾はNaベントナイトが吸水膨潤したときの膨潤圧をベントナイト/石英砂比を変えて測定し、膨潤圧を有効粘土乾燥密度（試料に含まれる粘土成分の密度）に対してプロットすることにより1本の線上にデータをそろえた。膨潤圧は有効粘土乾燥密度が1.7g/ccを越えると急激に上昇する。理論式から求めた膨潤圧は、実測されたものより高く、密度が高くなるにつれてその差が小さくなる傾向にあった。SEM観察によれば、しきい密度(1.7g/cc)以下ではベントナイト結晶粒が観察できるがしきい密度以上ではそれらは融合している。つまり、しきい密度以下ではベントナイト結晶はランダムな方向を向き等方的に膨潤する（理論圧の1/3）がしきい密度以上では方向がそろえられ測定方向への圧力が理論値に近付くとしている。したがって、密度が低い場合には比較的大きなサイズの空隙が存在し、陽イオンの拡散経路は表面水と層間水の両方となる。密度が高くなると、互いに連結されていた空隙が分断され、そのサイズも限られてくるので、陽イオンの拡散の経路は表面水のみとなる。表面水は自由水に較べて粘性が高く⁽¹¹⁾、サイズにも限りがあるために拡散が制限される。したがって、ベントナイトの密度が高くなる程

拡散が遅くなる。

図2.7に示したようにバルクの鉄共存系での拡散係数は石英砂の混合の影響があまり見られない。一方、バルクの鉄を含まない系では、純粋なベントナイト中の拡散係数よりも混合物として石英砂を含んだベントナイト中の拡散係数の方が明らかに大きいことが分かる。この違いについて考察を行う。

石英砂を含むことにより、試験体中のベントナイトの含有量は少なくなる。このとき、モンモリロナイトと石英砂との収着能力の違いがあれば拡散に対する遅延の効果が変化する。一般的に、陽イオンの石英砂に対する収着係数は、ベントナイトに対するそれに較べて小さいという傾向がある⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。従って、バルクの鉄を含まない系での鉄の拡散種は、石英砂の混合によって収着量が減り、遅延係数が小さくなったため、拡散係数が大きくなったものと考えられる。

石英砂を混合したことによる拡散係数の違いがあまり見られないバルクの鉄共存系での結果は、拡散している鉄の化学種の収着係数がベントナイトと石英砂に対してあまり変わらないことを意味している。実際、 10^{-12} m²/sというオーダーの拡散係数はバルクの鉄を含まない時の結果 $\sim 10^{-14}$ m²/sに比べ大きく、収着量が少ないことを示している。佐藤ら⁽¹⁷⁾が報告しているCrの拡散係数は 1.5×10^{-12} m²/sであり、佐藤らはこれを陰イオンで非収着性のCrO₄²⁻であるとしている。今回の鉄の拡散係数はこの値に近い。しかし、非収着性のトリチウムのみかけの拡散係数は 10^{-10} m²/sオーダーという報告⁽³¹⁾もあり、単に非収着性であるだけではなく、何等かの遅延を受けている。

2.4.4 拡散係数に対するバルクの鉄共存の影響

バルクの鉄共存系での鉄の拡散係数がバルクの鉄が存在しない時の拡散に比べ早い理由について考察を行う。

まず、バルクの鉄の存在によって拡散する鉄の化学種が異なっているものと考えられる。バルクの鉄が存在しない時Fe-59は塩化第2鉄の化学形で塗布されており全量拡散している。一方、バルクの鉄が存在する時、鉄の腐食反応が生じ試験体中は還元環境になっていたものと思われる。溶液中での鉄の化学形は、熱力学データに基づいて以下のように計算される。

(1) 酸化性条件

a) Fe₂O₃を制限固相としたとき

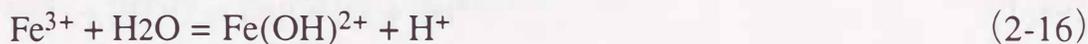
酸化第2鉄の溶解反応⁽³²⁾



$$\log K = 2 \log a_{\text{Fe}^{3+}} + 6\text{pH} = -3.75 \quad (2-14)$$

$$\text{上式から } \log a_{\text{Fe}^{3+}} = -1.875 - 3\text{pH} \quad (2-15)$$

また、以下の水和反応⁽³²⁾⁽³³⁾から



$$\log K = -2.19 \quad (2-17)$$



$$\log K = -7.07 \quad (2-19)$$



$$\log K = -13.62 \quad (2-21)$$



$$\log K = -21.6 \quad (2-23)$$

以下の関係式が求まる。

$$\log a_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+} = -4.065 - 2\text{pH} \quad (2-24)$$

$$\log a_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+} = -8.945 - \text{pH} \quad (2-25)$$

$$\log a_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = -15.5 \quad (2-26)$$

$$\log a_{\text{Fe}(\text{OH})_4^-} = -23.48 + \text{pH} \quad (2-27)$$

b) Fe(OH)₃を制限固相としたとき

水酸化第2鉄の溶解反応⁽³²⁾



$$\log K = \log a_{\text{Fe}^{3+}} + 3\text{pH} = 3.43 \quad (2-29)$$

上式と (2-16) から (2-23) 式を用いて

$$\log a_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+} = 1.24 - 2\text{pH} \quad (2-30)$$

$$\log a_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+} = -3.64 - \text{pH} \quad (2-31)$$

$$\log a_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = -10.19 \quad (2-32)$$

$$\log a_{\text{Fe}(\text{OH})_4^-} = -18.17 + \text{pH} \quad (2-33)$$

(2) 還元性条件

a) Fe₃O₄を制限固相としたとき

マグネタイトの溶解反応⁽³²⁾



$$\log K = 3 \log a_{\text{Fe}^{2+}} + 8\text{pH} + \text{pe} = 29.77 \quad (2-35)$$

上式において平衡水素圧 1 atm の条件 ($\text{pe} = -\text{pH}$) を考え、

$$\log a_{\text{Fe}^{2+}} = 9.92 - 2.33\text{pH} \quad (2-36)$$

また、以下の水和反応⁽³²⁾⁽³³⁾から



$$\log K = -9.5 \quad (2-38)$$



$$\log K = -20.57 \quad (2-40)$$



$$\log K = -31 \quad (2-42)$$

以下の関係式が求まる。

$$\log a_{\text{Fe}(\text{OH})^+} = 0.42 - 1.33\text{pH} \quad (2-43)$$

$$\log a_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = -10.65 - 0.33\text{pH} \quad (2-44)$$

$$\log a_{\text{Fe}(\text{OH})_3^-} = -21.08 + 0.67\text{pH} \quad (2-45)$$

b) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を制限固相としたとき

水酸化第 2 鉄の溶解反応⁽³⁴⁾



$$\log K = \log a_{\text{Fe}^{2+}} + 2\text{pH} = 12.9 \quad (2-47)$$

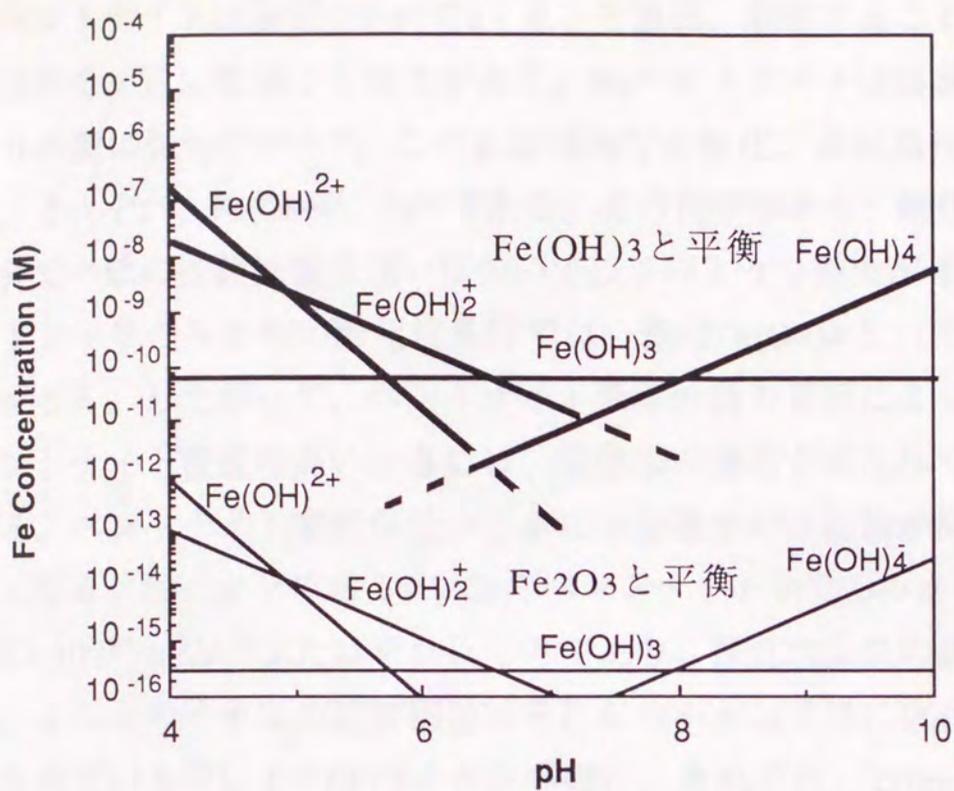
上式と (2-37) から (2-42) 式を用いて

$$\log a_{\text{Fe}(\text{OH})^+} = 3.4 - \text{pH} \quad (2-48)$$

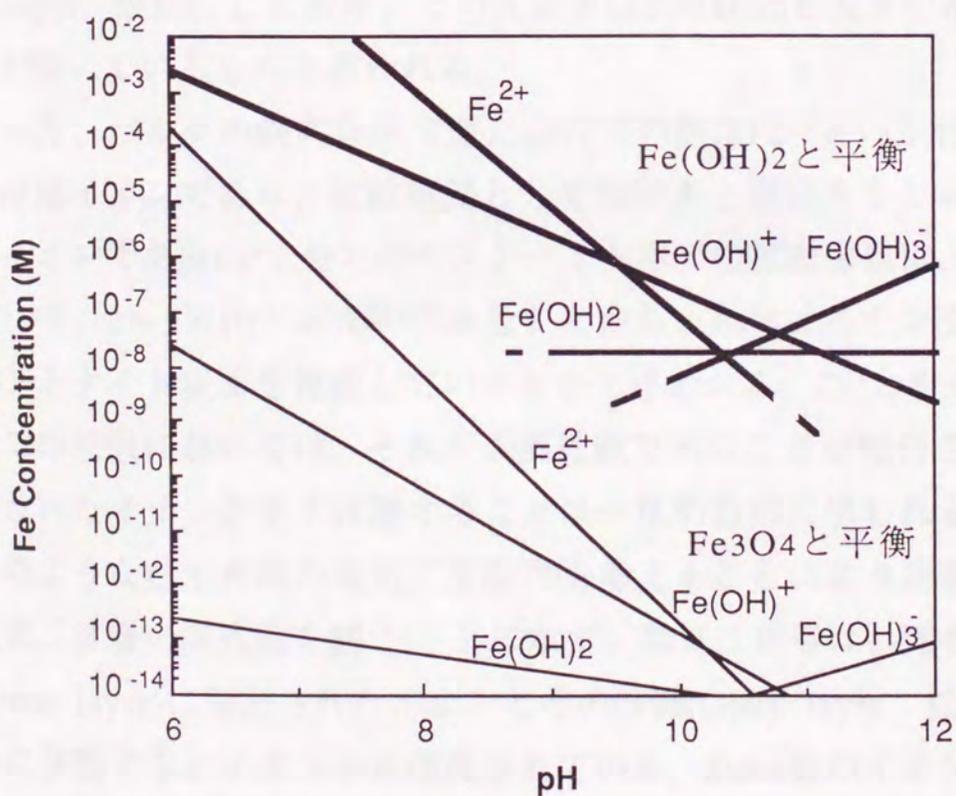
$$\log a_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = -7.67 \quad (2-49)$$

$$\log a_{\text{Fe}(\text{OH})_3^-} = -18.1 + \text{pH} \quad (2-50)$$

以上の式を基に、図 2.1 1 に酸化性条件、還元性条件における鉄の溶解度と化学形の pH 依存性を示す。



a) 酸化性条件



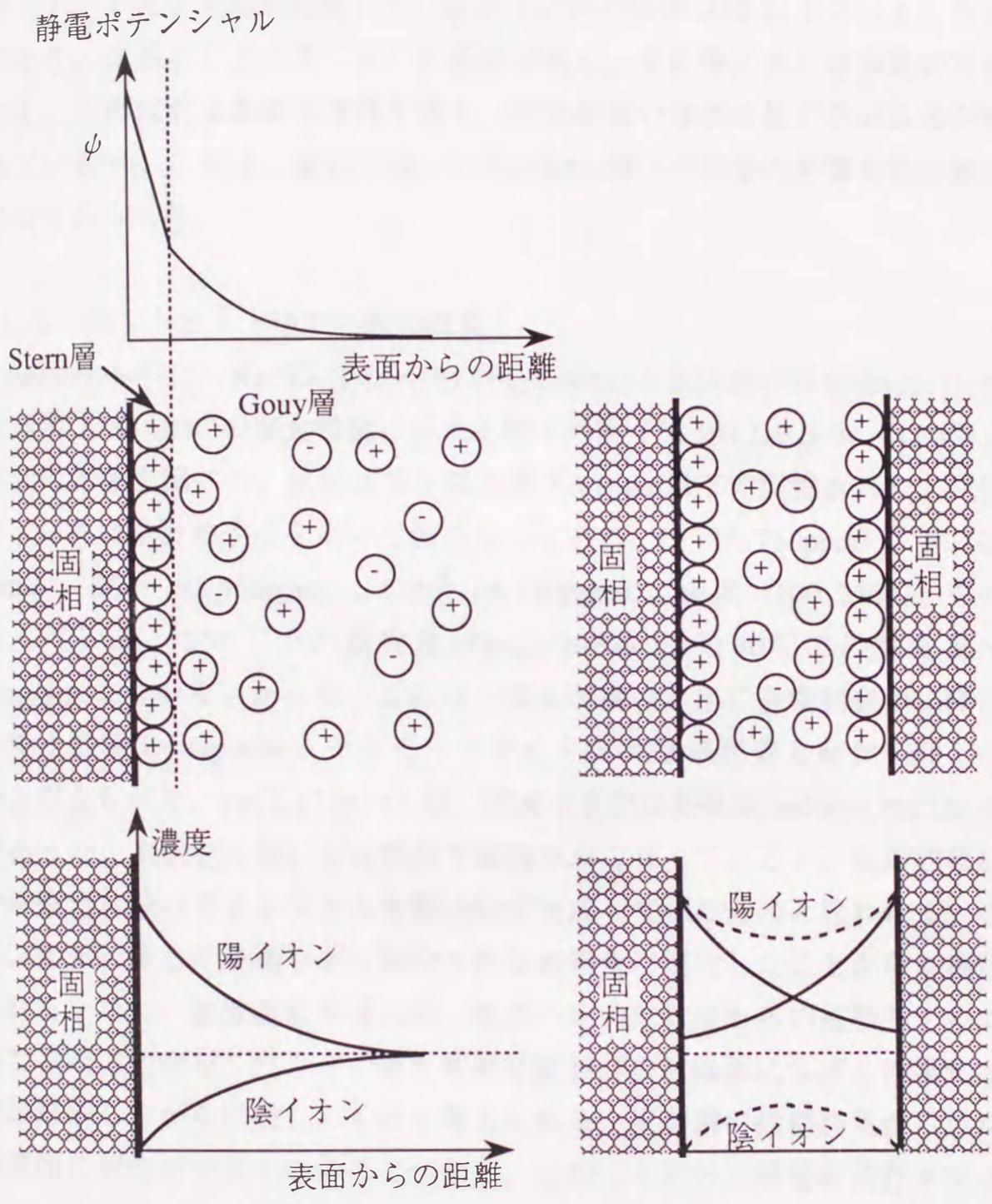
b) 還元性条件

図 2.11 鉄の溶解度と化学種の pH 依存性

ベントナイトは層間のNaやCaイオンを放出、収着することにより溶液の化学条件を一定に制御する能力がある。Naベントナイトは溶液のpHを9から10の間に保つ⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。このpH領域での酸化、還元条件での鉄の化学形は、それぞれ、 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 、 Fe^{2+} である。この化学形から、酸化性条件、還元性条件での鉄の拡散係数の違いについて以下のような理由が考えられる。

トレーサのみを用い酸化性条件では、鉄は $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ という陰イオンの化学形をとる。したがって、ベントナイト表面の負の電荷によって斥力が働き、ベントナイト密度の高いときには、空隙水の連結が断たれて拡散ができ難くなる。ベントナイト密度が低いときには空隙水の連結性が高くなり拡散しやすくなる。陰イオンであるI⁻やCl⁻のベントナイト中でのみかけの拡散係数は $1 \sim 6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ⁽²³⁾またはそれ以下⁽²¹⁾であり、酸化性条件の鉄より早い。しかし、これらのイオンの拡散係数はそれらのイオン半径に依存していることが知られている⁽²³⁾。I⁻やCl⁻のイオン半径は、それぞれ、220pm、181pmであるが、 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ は65pmの Fe^{3+} の周りに4個のOH⁻基(O²⁻:138pm、共有結合H:30pm)が配位しており、その大きさは約400pmと大きいためfiltrationの効果が働いているものと思われる。

一方、バルクの鉄共存系で還元条件での鉄は Fe^{2+} という化学形をとる。これは陽イオンであり、拡散経路として空隙水と表面水をとることができる。陽イオンであるCs⁺とSr²⁺のベントナイト中での拡散係数は、それぞれ、 $3 \sim 8 \times 10^{-12}$ 、 $2 \sim 5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ⁽²³⁾であることから、 Fe^{2+} はイオン交換を受けながらベントナイト表面を拡散しているものと思われる。Cs⁺とSr²⁺のベントナイト中での拡散においては、それが表面拡散であることが報告されている⁽³⁸⁾。収着されたイオンが早く移動することは一見不自然に思われるが、ベントナイトのような粘土表面の電気二重層⁽³⁹⁾を考えることにより理解しやすくなる。電気二重層の模式図を図2.12に示す。電気二重層は、固相表面のごく近傍(Stern layer)に固定されたイオンとその外側(Gouy layer: 拡散層)で比較的自由に移動できるイオンから構成されている。Stern層のイオンはほぼ完全に静電力により錯体のように結合している。拡散層内には静電ポテンシャル



(a) 単一粒子上の電気二重層

(b) 平行面間の電気二重層

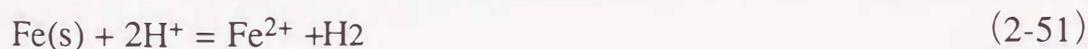
図 2.1 2 電気二重層の模式図

の分布に応じて陰イオンにバランスされていない陽イオンの分布ができる。ベントナイト粒子同志が近接しているとイオンの分布は図2.12 (b) のようになり、表面水中では陽イオンの濃度が高く、その陽イオンは移動が可能となる。表面拡散は濃度依存性を持ち、濃度が高いほど拡散が早いことが知られている⁽⁴⁰⁾。これは、濃度が高いほうがStern層への収着の影響を受け難いためと考えられる。

2.4.5 ベントナイト中での鉄の腐食

Anantatmula⁽⁴¹⁾は、Naベントナイト(BBEN-0701)と玄武岩の混合物(25:75)中の炭素鋼(AISI 1020)の腐食挙動に対する種々の陰イオン(Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻)および温度の影響を調べた。試験は溶存酸素濃度0.1ppm以下で実施された。試験パラメータは統計的手法を用いて組み合わせられ、Cl⁻ (0, 780ppm)、F⁻ (0, 76ppm)、SO₄²⁻ (0, 556ppm)、CO₃²⁻ (0, 120ppm)、温度 (100, 250°C) をペアとしている。250°Cでの腐食量50mg/dm²の方が100°Cでの腐食量~300mg/dm²より少ないかった。これは、温度が高いときに炭素鋼表面に鉄に富む粘土鉱物(Fe-saponite、モンモリロナイト族)が生成付着し腐食を抑えたためと考えられた。100°Cにおいては、腐食生成物は菱鉄鉱(siderite, FeCO₃)が主であった。本研究においては室温で実験をおこなっているが、色の観察結果から還元状態のアモルファス水酸化鉄が生成していたものと思われる。これは、大気に曝した後速やかに酸化され色が褐色に変化したことから裏付けられる。また、拡散係数を得る際、濃度一定の拡散源からの拡散モデルで説明できたことから、バルクの鉄と緩衝材試験体の接触面に生成した腐食生成物が溶解しながら拡散したものと考えられる。炭素鋼の観察結果からバルク鉄表面に気泡ができていたことが分る。このことから、緩衝材共存下では炭素鋼は水素発生型の腐食をしているものと考えられる。

鉄の腐食反応は以下の式で表される⁽⁴²⁾。



$$\log K = 16.1 \quad (2-52)$$

この式から、水素圧 (フガシティー) と鉄の濃度と pH の関係が以下のよう
に求められる。

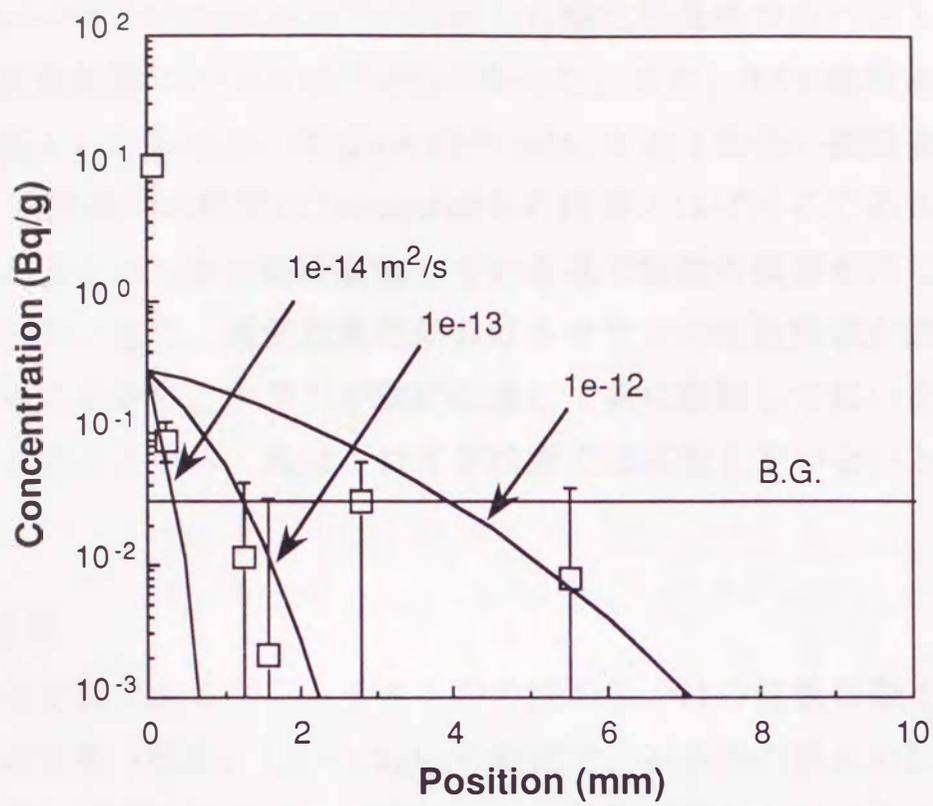
$$\log f_{\text{H}_2} = 16.1 - \text{pH} - \log a_{\text{Fe}^{2+}} \quad (2-53)$$

腐食の進行とともに水素圧は高くなる。Neretnieks⁽⁴³⁾は腐食が止まる平衡水素圧を500~1000atmと評価した。この圧は処分場にかかる静圧に比べ高いため、処分場が破壊される前に、生成水素ガスを逃す必要がある。ガスの拡散係数からみて、拡散機構だけではこのガスの放出には不足であるが、大きな空隙内の水は移動し易く、外圧をかけることなしにガスは放出される。もし、オーバパックと接触している部分のベントナイトの毛細管吸引圧がベントナイトそのものの毛細管吸引圧よりも低い場合、発生した水素圧によりオーバパック表面に水の無い部分ができ腐食が停止することが考えられた⁽⁴³⁾。この現象が起きれば、オーバパックの寿命は数桁延び、ベントナイトへの核種の移行も少なくなると考えられる。

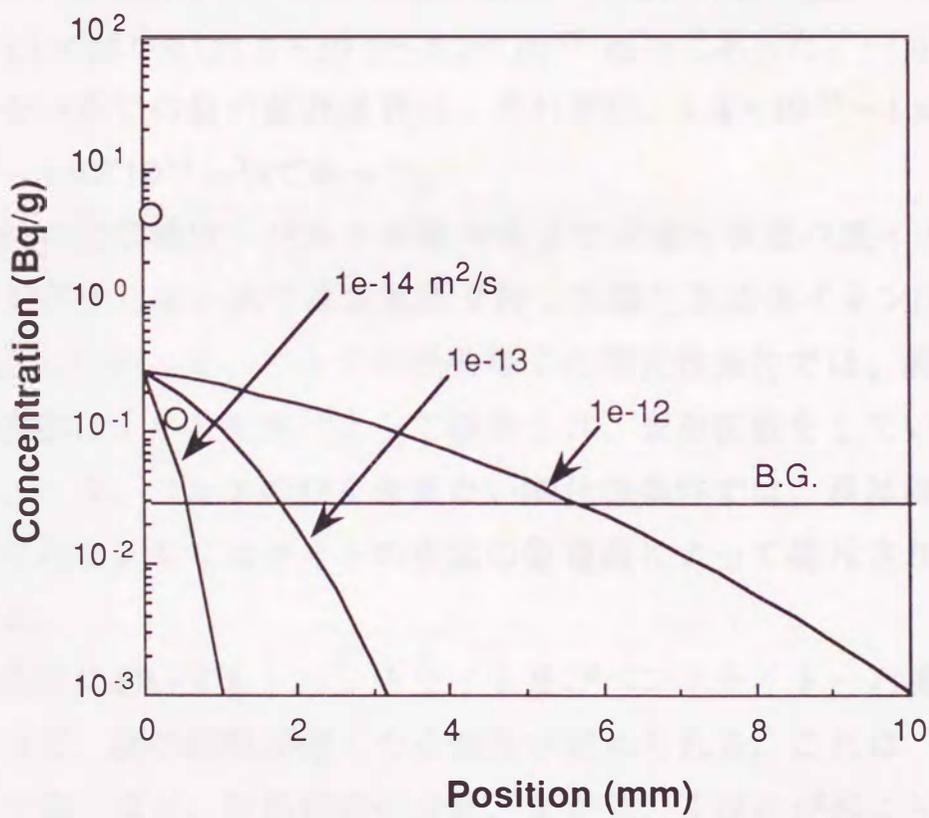
2.4.5 バルクの鉄共存系でのベントナイト中のウランの拡散

腐食生成物が拡散した後、あるいは拡散している時に他の核種がどのように拡散するかが重要な課題となる。そこで、バルクの鉄共存系でのウランの拡散実験を行った。実験方法は鉄の拡散と同様であり、Fe-59の代りに濃度5 mMの硝酸ウラニルを用いた。ウランは酸化性条件では6価であるが、還元性条件では価数が小さくなる。

図2.13に得られたウランの濃度分布を示す。いずれのケースでも、ウランの濃度はベントナイト表面から1mm以内でバックグラウンドレベルにさがっている。正確な拡散係数は求められないが、拡散係数の概数を評価するため、図中に 1.0×10^{-14} 、 1.0×10^{-13} 、 $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ の拡散係数を持つ場合のタイプカーブを示している。ここで、ウランの溶解度を約 $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ ⁽⁴⁴⁾、モンモリロナイトのウランに対する収着係数を約 $1 \text{ m}^3/\text{kg}$ ⁽⁴⁵⁾として、ウランの拡散源（ベントナイト表面）での濃度は約 0.3 Bq/g とした。図から判断すると、鉄共存系でのベントナイト中のウランの拡散係数は $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度である。



(a) Density 1.4g/cc, 38days



(b) Density 1.6g/cc, 68days

図 2.13 バルクの鉄共存系におけるベントナイト中のウランの分布

Trestenfeltら⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾やMuurinen⁽⁴⁸⁾の報告した酸化性条件でのベントナイト中のウランの拡散係数は $2\sim 8\times 10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$ であった。また、0.5%鉄粉末をベントナイト中に混入した系においては $5\times 10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$ と約1桁低い拡散係数を得ている⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾。本実験での結果はTrestenfeltらの結果とほぼ同じであり、鉄粉末を予め加えた系とバルクの鉄が腐食している系で拡散の機構が同じであることを示している。また、還元性条件におけるウランの拡散係数が鉄の拡散係数に比べ低いことから、ウランが鉄に収着して共に移動してはいないことが分かった。このことから、鉄はコロイド状態では拡散していないと考えられる。

2.5節 結言

緩衝材候補材料であるベントナイト中の鉄のみかけの拡散係数を、ベントナイトの充填密度（乾燥） $1.6\sim 1.8\text{g}/\text{cc}$ の範囲で、石英砂の混合の影響、バルクの鉄の共存の影響に着目しつつ測定した。飽和膨潤したベントナイト及びベントナイト/石英砂中のバルクの鉄共存系での鉄の拡散係数はそれぞれ、 $1.6\times 10^{-12}\sim 3.1\times 10^{-12}$ 及び $1.0\times 10^{-12}\sim 3.2\times 10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$ であった。一方、バルクの鉄を含まない系での鉄の拡散係数は、それぞれ、 $1.4\times 10^{-14}\sim 1.8\times 10^{-14}$ 及び $1.7\times 10^{-14}\sim 4.0\times 10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$ であった。

拡散する鉄の化学種は、バルクの鉄共存下では還元状態の鉄イオン(Fe^{2+})、バルクの鉄が共存しない系では負電荷を持つ水酸化鉄錯体イオン($\text{Fe}(\text{OH})_4^-$)と思われる。したがって、バルクの鉄共存下の還元性条件では、鉄はモンモリロナイト表面にイオン交換によって収着され、表面拡散をしているものと考えられる。一方、バルクの鉄を含まない酸化性条件では、鉄は陰イオンとなっているためモンモリロナイトの表面の負電荷によって排斥されているものと思われる。

いずれの条件においても、ベントナイト及びベントナイト-石英砂の充填密度が高いほど、鉄の拡散が遅くなる傾向が認められる。これは、ベントナイトの密度が高いほど、拡散経路の分断、まがり、くびれが起こり易く、拡散係数の中の形状因子 (δ/τ^2) が小さくなるためである。

バルクの鉄共存系では、ベントナイト中に石英砂を混合しても鉄の拡散係

数に影響は見られなかった。一方、バルクの鉄を含まない系では、石英砂の混合により拡散係数が大きくなった。これは、石英砂の混合によって試料中のモンモリロナイトの密度が減少し、拡散経路の分断が少なくなるためである。

緩衝材共存下では炭素鋼は水素発生型の腐食をしている。色の観察結果から還元状態のアモルファス水酸化鉄が生成していたものと思われる。したがって、鉄製オーバパックの存在する処分場において緩衝材部分は速やかに還元性条件となる。

還元性条件のベントナイト中でのウランの拡散についても検討した。ウランの拡散係数は酸化性条件においては 10^{-13} m²/s 程度の拡散係数であるが、還元されることによってその拡散係数は約1桁小さくなる。還元性条件での鉄の拡散係数に比べウランの拡散係数が小さいことから、ウランは鉄とは独立に拡散している。したがって、鉄はコロイド状態で移動していないといえる。

第3章 ベントナイト系緩衝材中の プルトニウムの移行に関する研究

3.1 節 緒言

前章ではベントナイト系緩衝材中の鉄およびウランの拡散について述べた。しかしながら、ウランについては半減期が数億年と非常に長く緩衝材中で減衰する可能性はなく、単に放出時期を遅らせるのみである。緩衝材中で減衰を期待できる核種の半減期は数万年程度と考えられる。プルトニウムは半減きが数万年(^{239}Pu)であり、ウランに比べ高い毒性を持っている。プルトニウムはその半減期から緩衝材中で充分減衰できる可能性がある。そこで、本章では、比較的半減期が長く、その毒性が高いプルトニウムのベントナイト系緩衝材中での拡散について研究した。

3.2 節 実験方法

3.2.1 ベントナイト緩衝材試験体

本実験では、精製ナトリウムベントナイト (Na型ベントナイト)、塩酸処理したベントナイト (H型ベントナイト)、山形県月布産および青森県黒石産の生ベントナイトを用いた。各試験体の化学組成を表3.1に示す。H型ベントナイトは、Na型ベントナイトを2N塩酸と1:200の割合で混ぜ24時間混合した後、漉過、乾燥、粉碎したものである。表3.1に示されているように、H型ベントナイト中のナトリウム含有量は他のベントナイトに比べ約1桁少なく、塩酸処理によって層間のナトリウムが洗い流されていることが分かる。

黒石産ベントナイトにはカリが多く含まれており、イライト化等の変質が起きている可能性がある。また、黒石産ベントナイトには緑泥石(Chlorite)等の不純物が多く含まれていた。

各試験体は、直径20mm、高さ20mmの円柱状に成形されたものである。この試験体をステンレス製焼結フィルタと共に、図3.1(a)のようにステンレス製容器にセットした。これを脱イオン水に約3週間程度浸し、ベントナイト全体を水で完全に飽和膨潤させた。

表 3.1 ベントナイト緩衝材試験体の化学組成(wt%)

	Na型ベントナイト	H型ベントナイト	月布産ベントナイト	黒石産ベントナイト
SiO ₂	55.68	58.29	53.02	53.62
TiO ₂	0.23	0.12	0.09	0.53
Al ₂ O ₃	19.96	20.45	19.23	17.75
Fe ₂ O ₃	1.95	3.71	2.90	5.68
MnO	0.01	0.003	0.02	0.02
MgO	3.64	3.14	2.51	7.43
CaO	0.41	0.08	0.74	0.89
Na ₂ O	3.22	0.26	2.40	1.65
K ₂ O	0.07	0.035	0.09	0.57
Ig-loss	14.23	12.27	18.67	11.54

3.2.2 プルトニウム溶液の調製

プルトニウム20mgを1 N塩酸1mlで溶解した。この溶液0.1mlに1 N塩酸0.4ml、脱イオン水0.5mlを加え試験用溶液(0.5 N、Pu: 8.4mmol/l)を作製した。用いたプルトニウムの同位体組成を表3.2に示す。表に示すように同位体組成はPu-239が最も多く、Amの少ない組成となっており、比放射能の大部分はPu-239によるものである。このことから、測定される α 線はほとんどPuからのものであると言える。

表 3.2 用いたプルトニウムの同位体組成

	組成(wt%)	半減期(y)	エネルギー(MeV)	比放射(MBq/gPu)
Pu-238	0.01	87	5.498(71.1%) 5.454(28.7%)	64
Pu-239	95.26	24100	5.155(73.3%) 5.143(15.1%)	2190
Pu-240	4.52	6580	5.159(75.7%) 5.115(24.4%)	377
Pu-241	0.203	14.3	β	-
Pu-242	0.007	376000	4.901(74%) 4.875(26%)	0.01
Am-241	250.ppm	435	5.486(86%) 5.443(12.7%)	31.6

3.2.3 プルトニウムの拡散実験

実験装置を図 3.1 (b) に示す。

予め脱イオン水で飽和膨潤させたベントナイト緩衝材試験体の端面にプルトニウム溶液 $30\mu\text{l}$ 塗布し、恒温槽で 30°C に保ちながら28日～36日間放置した。その後、恒温槽からカラムを取り出し、カラム中の緩衝材試験体のスライスを行った。

カラムから約 1.0mm 押しだしたベントナイト緩衝材試験体をカッターナイフでスライスした。カッターナイフはスライス毎に除染を行い、試料の汚染を防いだ。また、各スライスの切断直後と乾燥後の重量を測定し、後に各スライス中の水分量の算出に用いた。

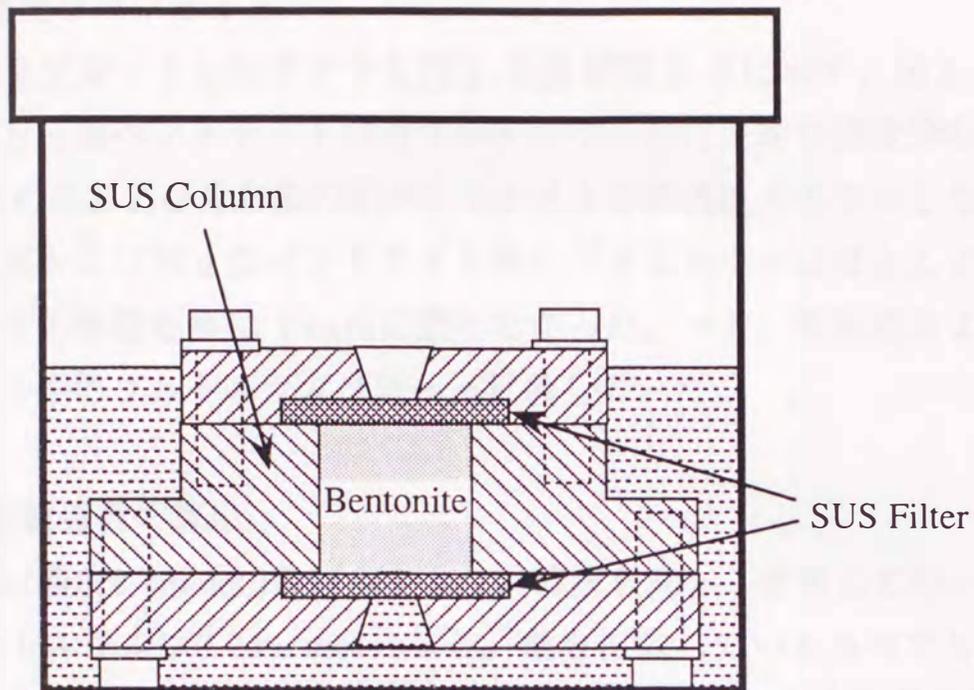
各切断毎に切断面上のプルトニウムからの α 線をZnS(Ag)シンチレーション検出器を用いて測定し、プルトニウムの定量を行った。

試験条件を表 3.3 に示す。密度は $1.2\sim 1.8\text{g/ml}$ 、混合物として石英砂を0～70%までと、赤鉄鉱をH型ベントナイトにのみ0から1%まで加えた。

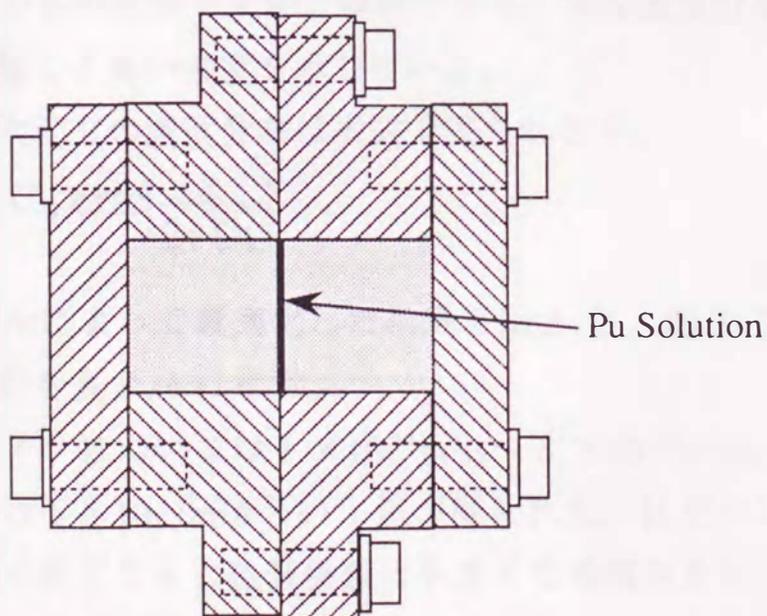
表 3.3 試験条件

	Na型ベントナイト	H型ベントナイト	生ベントナイト
密度 (g/ml)	1.4 <u>1.6</u> 1.8	1.2 1.4 <u>1.6</u> 1.8	<u>1.6</u>
石英混合率 (%)	<u>0</u> 15 30 50 70	<u>0</u> 15 30 50	<u>0</u>
赤鉄鉱混合率 (%)	<u>0</u>	<u>0</u> 0.3 1.0	<u>0</u>

下線は他のパラメータを変動させるときに固定した値



(a) ベントナイト用容器とベントナイトの水による飽和処理



(b) ベントナイトへのプルトニウムの塗布

図 3.1 プルトニウム拡散試験の概略図

3.3 節 実験結果

3.3.1 濃度プロファイル

実験結果をプロットしたグラフを図3.2及び図3.3に示す。図3.2は、H型およびNa型ベントナイト中のプルトニウムの代表的な濃度分布を示し、図3.3は黒石産および月布産の生ベントナイト中の濃度分布を示したものである。月布産およびNa型ベントナイト中のプルトニウムはほとんど拡散しておらず、その移動距離は1mmに満たなかった。一方、黒石産およびH型ベントナイト中のプルトニウムは数mm拡散していた。

3.3.2 拡散係数の算出

本試験では濃度8.4mmol/lのプルトニウム溶液を30 μ l塗布して用いた。このときプルトニウムは0.25 μ molとなる。最も拡散しているものでも約5mm程度であるが、厚さ5mmのベントナイト中に含まれる水分量は約0.6mlであり、単純に計算してもプルトニウム濃度は4 $\times 10^{-4}$ M程度となる。これは後に示すように十分に溶解度よりも高く、本試験で得られた濃度分布は濃度一定の拡散源からの拡散モデルで解析できる。実際濃度分布はプルトニウムを塗布下面で著しく高い濃度を示している。

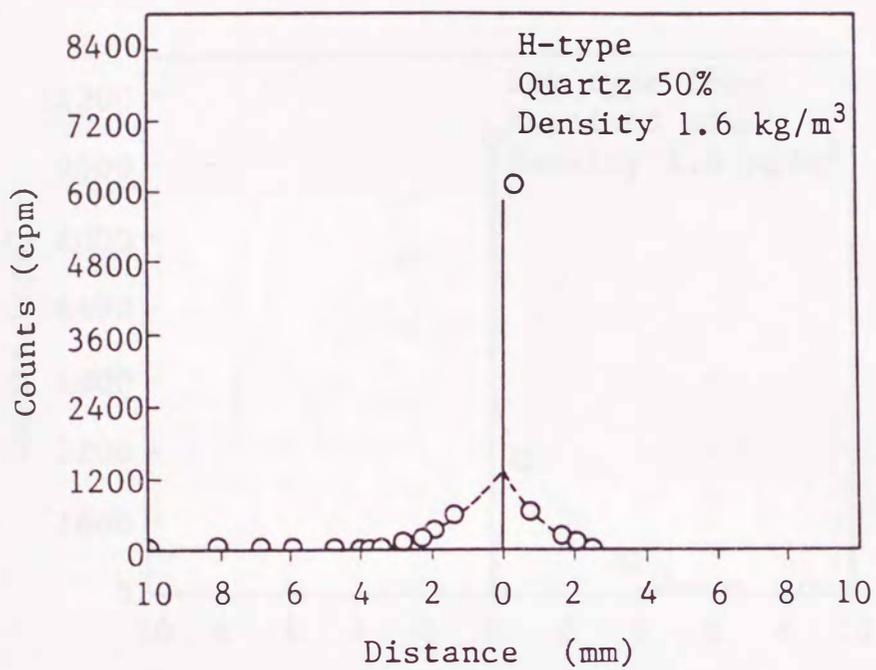
このとき、一次元での濃度分布は次式で表される⁽¹⁹⁾。

$$C = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3-1)$$

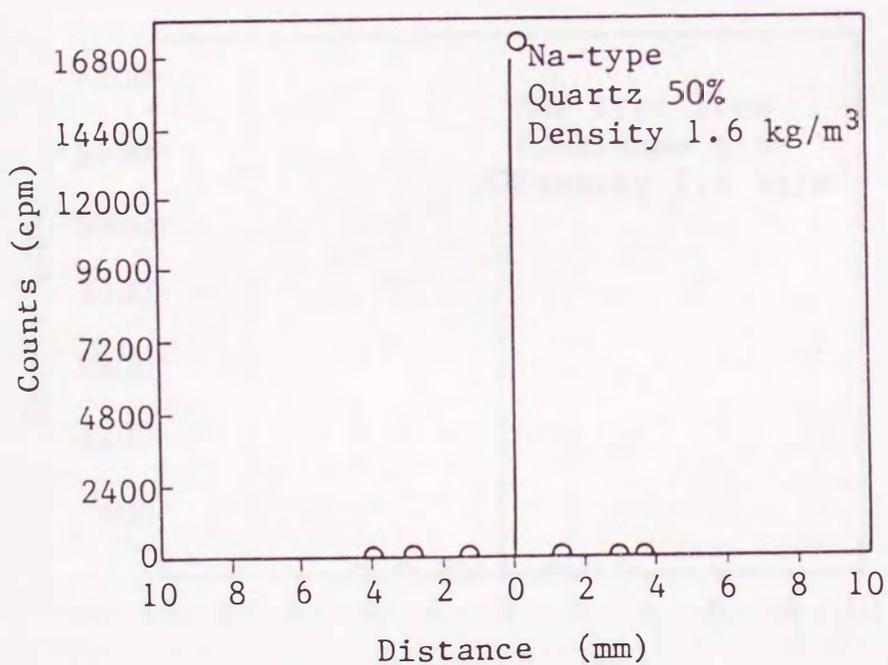
これらのモデルによって最適化した結果を図3.2、図3.3に実線で示し、得られた拡散係数を表3.4に示す。

H型ベントナイトについては1 $\times 10^{-13}$ m²/s \sim 3 $\times 10^{-12}$ m²/s、黒石産ベントナイトについては6 $\times 10^{-13}$ m²/sという値が得られた。H型ベントナイトにおいて充填密度の上昇とともに拡散係数は小さくなる傾向を示していた。赤鉄鉱の添加の効果および石英砂の混合の効果は見られなかった。

Na型ベントナイトおよび月布産ベントナイトの中ではプルトニウムの有意な移動は観察されなかったため、1mm以内の拡散であったとして評価した拡散係数は10⁻¹⁴m²/s以下であった。

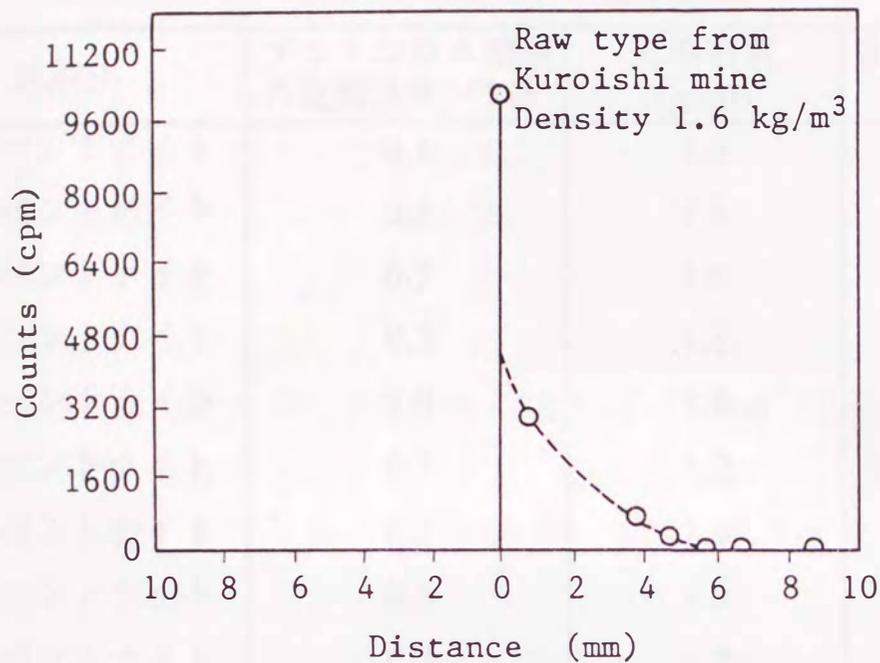


(1) H型ベントナイト

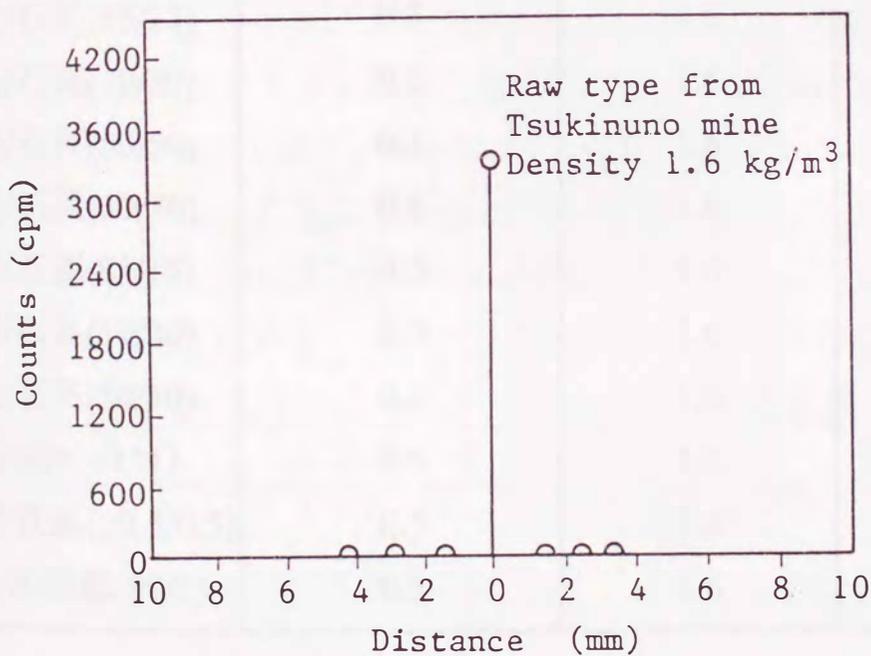


(2) Na型ベントナイト

図3.2 H型およびNa型ベントナイト中のプルトニウムの濃度分布



(1) 黒石産ベントナイト



(2) 月布産ベントナイト

図 3.3 黒石産および月布産ベントナイト中のプルトニウムの濃度分布

表3.4 得られた拡散係数

試験体	プルトニウム溶液 の塩酸濃度 (M)	充填密度 (g/ml)	見かけの拡散係数 (m ² /s)
Na型ベントナイト	0.1	1.6	$< 1 \times 10^{-14}$
Na型ベントナイト	0.5	1.4	$< 1 \times 10^{-14}$
Na型ベントナイト	0.5	1.6	$< 1 \times 10^{-14}$
Na型ベントナイト	0.5	1.8	$< 1 \times 10^{-14}$
Na型ベントナイト	1.0	1.6	$< 1 \times 10^{-14}$
H型ベントナイト	0.5	1.2	7×10^{-13}
H型ベントナイト	0.5	1.4	3×10^{-12}
H型ベントナイト	0.5	1.6	3×10^{-13}
H型ベントナイト	0.5	1.8	1×10^{-13}
黒石産ベントナイト	0.5	1.6	6×10^{-13}
Na型/石英(85/15)	0.5	1.6	$< 1 \times 10^{-14}$
Na型/石英(70/30)	0.5	1.6	$< 1 \times 10^{-14}$
Na型/石英(50/50)	0.5	1.6	$< 1 \times 10^{-14}$
Na型/石英(30/70)	0.5	1.6	$< 1 \times 10^{-14}$
H型/石英(85/15)	0.5	1.6	5×10^{-13}
H型/石英(70/30)	0.5	1.6	3×10^{-13}
H型/石英(50/50)	0.5	1.6	3×10^{-13}
月布産ベントナイト	0.5	1.6	$< 1 \times 10^{-14}$
H型/赤鉄鉱(99.5/0.5)	0.5	1.6	3×10^{-13}
H型/赤鉄鉱(99/1)	0.5	1.6	3×10^{-13}

3.4 節 考察

3.4.1 空隙水の性質

第2章においてベントナイトの構造について述べた。ベントナイトの主成分は、スメクタイト系鉱物のモンモリロナイトである。スメクタイト系鉱物は、Siの周囲を4個の酸素が配位した四面体で構成される2枚の四面体(T)シートと、その頂点の酸素4個と水酸基2個がMgやFeやAl等に配位してできる1枚の八面体(O)シートからなる層状構造をもつ(11)(20)(21)。これらの基本層は負に帯電していることが多く、その負電荷に対応した陽イオンが基本層と基本層の間に存在している。モンモリロナイトの層間陽イオンは Na^+ , Ca^{2+} 等であり、これらの層間陽イオンは他の陽イオンとも容易に交換する。

本試験に用いたH型ベントナイトは、Na型ベントナイトを塩酸溶液と接触させ層間の陽イオンを除去したものである。したがって、層間にあったナトリウムイオンはほとんど水素イオンと交換されているものと考えられる。この場合、ベントナイト本来の性能であるpH緩衝性を失い、天然に存在する酸性白土のように接触した水を酸性にすることが考えられる。

そこで、各ベントナイトのpH緩衝性を調べるため、水とこれらのベントナイトを接触させ、そのpHとEhを測定した。比較のため、プルトニウム溶液と同じく0.5Nの塩酸 $30\mu\text{l}$ を加えた試験も実施した。結果を表3.5に示す。Na型ベントナイトはpH緩衝性を持ち、少量の塩酸の添加にも影響されない。一方、H型ベントナイトは塩酸を加えなくても水を酸性にする。石英砂はpH緩衝性をあまり示さず、塩酸を加えたときのみ酸性となった。

表3.5 ベントナイトの化学的緩衝性能

	試験法	pH	Eh (V)
Na型ベントナイト	水のみ*	8.2	0.32
	HCl添加*	8.2	0.31
H型ベントナイト	水のみ*	3.2	0.66
	HCl添加**	3.5	0.66
石英砂	水のみ**	8.6	0.36
	HCl添加**	2.6	0.74

* 水/ベントナイト比を1として試験した。

** 水/ベントナイト比を10として試験した。

Ehは緩衝材による特別な変化は示さず、pHが3付近のとき0.7V、pH8付近で0.3Vとなっている。pHあたりのEh変化は約60mVであるので、この溶液のEhはpHのみによって決められている。

3.4.2 ベントナイト中のプルトニウムの化学形

ベントナイトと接する水のpHが異なっていることから、それぞれのベントナイト中でのプルトニウムの化学形も異なっているものと考えられる。

図3.4にJensen⁽⁴⁹⁾が報告した、プルトニウムのpH-Ehダイヤグラムを示す。また、図中に、本試験で測定したpH、Ehをプロットしている。左の図は溶液中の支配的化學種を表し、右図は溶解度制限固相と溶解度を示したものである。

H型ベントナイトと平衡な水の条件ではプルトニウムは PuO_2^+ 、Na型ベントナイトと平衡な水については $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ である。また、溶解度はH型、Na型ベントナイトそれぞれの条件で $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 、 10^{-9}M 以下となっている。

3.4.3 ベントナイト中のプルトニウムの拡散の比較

H型、Na型ベントナイトの拡散係数には2桁以上の違いがある。

どちらの条件においてもプルトニウムの化学形は陽イオンであり、第2章で述べたような陰イオンの排斥は起こっていないと考えられる。塩素等の陰イオンにより表面水中の拡散層が縮小されていることも考えられるが、Nowak⁽⁵⁰⁾が1M以上塩水を含んだベントナイト中においてもプルトニウムが遅延され拡散係数が $10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$ 程度であることを報告していることから、陰イオンの効果は否定される。

そこで、考えられるのは、ベントナイトの膨潤性能の変化である。ベントナイトはNa型のときもっとも大きな膨潤性を示し、H型（酸性白土）はほとんど膨潤性を示さない。つまり、H型ベントナイト中においてはベントナイトが膨潤性を持たないため、自由水による拡散経路が確保されているものと考えられる。一方、Na型ベントナイトにおいては石英砂70%を混合された状態においても十分な膨潤性を持ち自由水による拡散経路は分断されてい

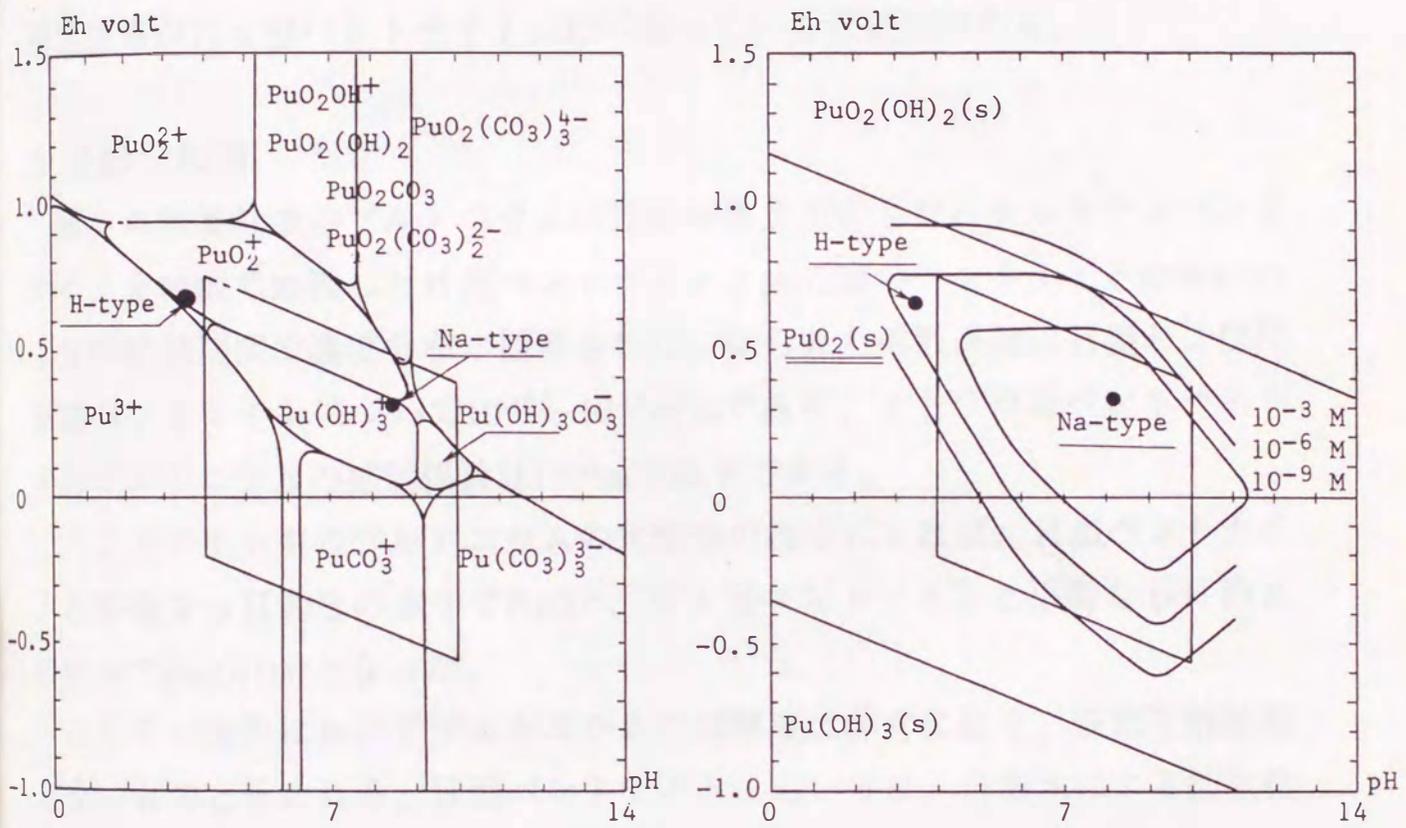


図 3.4 プルトニウムの pH-Eh ダイアグラム(Jensen⁴⁹)
 左図：溶液系、右図：溶解度制限固相と溶解度
 炭酸濃度は大気平衡 $10^{-3.5}$ atmとした。
 図中の●は各ベントナイトの空隙水の条件を示す。

るものと考えられる。Na型ベントナイトにおいてはプルトニウムが陽イオンであるので表面拡散が起こりそうであるが、表面拡散は溶液中の濃度が充分の高いときのみ起こることが知られている⁽⁴⁰⁾。したがって、Na型ベントナイトにおいては、プルトニウムの溶解度が低いため表面拡散も起こらず拡散係数が小さくなるものと考えられる。

黒石産ベントナイト中の拡散係数が大きい理由については明かにできなかったが、緑泥石等の不純物を多く含むことから、ベントナイトが変質して膨潤性能等がNa型ベントナイトに比べ劣っている可能性がある。

3.5 節 結言

種々の緩衝材中のプルトニウムの拡散係数を測定した。ナトリウムベントナイトを塩酸で処理したH型ベントナイトと黒石産のベントナイトのみに約1月の拡散期間で濃度分布が観察された。得られた拡散係数はH型および黒石産ベントナイトについて $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ であり、ナトリウムベントナイト中のプルトニウムの拡散係数は $10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$ 以下である。

ベントナイト中のプルトニウムの化学形の推定によれば、H型ベントナイトと平衡なpH約3の水中で PuO_2^+ 、Na型ベントナイトと平衡なpH約8の水中で $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ となった。

これらの条件においてプルトニウムの溶解度は非常に低く、表面拡散は起きないものと思われる。H型ベントナイトにおいては、自由水による拡散経路ができ拡散が早くなっているものと思われる。

ベントナイト系緩衝材はプルトニウムに対し、十分な保持能力を持っている。