

## ベントナイト-水反応及びベントナイト中の核種移行挙動†

油井三和 ††

佐々木康雄 ††

澁谷朝紀 ††

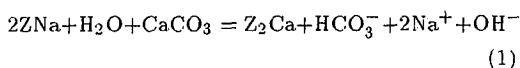
佐藤治夫 ††

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおける人工バリア中の核種移行評価を行うにあたっては、与えられた地下水条件に対して、人工バリア中の間隙水組成をまず明らかにする必要がある。また、核種移行評価の信頼性を向上させるためには、地下水条件に応じて多様な化学形態をとる核種のベントナイト中の移行機構を明らかにする必要がある。そのためには、核種のスペシエーションや固相の表面特性、空隙構造等を考慮した吸着機構や拡散機構に基づく現象解析モデルを作り、核種移行解析に必要なパラメータとしての分配係数や実効拡散係数を与えることが望まれる。本報告では、著者らの最近の研究に基づき、まず圧縮ベントナイト中の間隙水組成を予測するためのバッチ法によるベントナイト-水反応実験結果を紹介し、それに基づく既存イオン交換モデルの適用性について議論する。続いていくつかの元素のベントナイトに対するバッチ法による吸着実験結果、およびそれに基づくイオン交換や表面錯体モデルによる現象理解の現状を紹介し、その問題点について議論する。さらに、拡散現象の固有特性値への分解、いくつかの元素の圧縮ベントナイト中における拡散実験結果および解釈について、その現状を紹介する。最後に、バッチ吸着実験に基づく現象解析モデルの圧縮ベントナイトへの適用性に関して議論する。

## 1. ベントナイト-水反応

人工バリアの重要な構成要素であるベントナイトは、浸潤してくる地下水と反応し、pH等の地下水水質を変化させる。高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書(以下H-3レポートとよぶ)[1]では、この変化を短期のバッチ反応実験結果や既存のモデル調査を踏まえ、ベントナイトの主成分であるNa型モンモリロナイト(厳密には、Naスメクタイトであり、以下Naスメクタイトという)のイオン交換反応及び随伴鉱物である方解石、石英、黄鉄鉱の溶解反応や酸化還元反応により説明し、これに基づくモデル(Wannerモデル)および実験により得られた基本定数をもとに、処分環境下における圧縮ベントナイト中の間隙水組成を解析し、溶解度等の核種移行解析のためのデータの設定根拠とした。ここではモデルを構成する個別反応であるNaスメクタイトのイオン交換反応、方解石の溶解反応および黄鉄鉱の酸化還元反応に着目した実験結果を紹介するとともに、H-3レポートで採用したモデルの妥当性について議論する。

上記モデルによれば、ベントナイトと平衡にある溶液のpHは、次に示すように、NaスメクタイトのNa<sup>+</sup>とCa<sup>2+</sup>のイオン交換反応および方解石の溶解反応により上昇する。



ここに、Z<sup>-</sup>はNaスメクタイトのイオン交換サイトを表す。しかしながら、純粋Naスメクタイトの精製が困難であったため、Naスメクタイト単独によるpHへの影響については、実験的に確かめられた例はほとんどなかった。著者ら[2]は、この反応がどの程度pHに影響を及ぼすかを実験的に調べた。純粋Naスメクタイトは、精製ベントナイトであるクニピアF(山形県月布産)を水ひ後、酢酸ナトリウム-酢酸溶液を用いて炭酸塩鉱物を溶解除去し、さらに陽・陰イオン交換樹脂による処理により、過剰なイオンの除去およびNa型への交換を行って作製した。このNaスメクタイトを大気中で蒸留水と反応させた場合、さらに方解石の模擬として炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)試薬4wt%を加えた場合の結果を図1に示す。これよりNaスメクタイトのみの系では、pHは約6でほとんど変化せず、クニゲルV1と水を反応させた場合のようにアルカリ性を示すことはなかった。これは、Naスメクタイトによる溶液中のH<sup>+</sup>とNa<sup>+</sup>のイオン交換反応が支配的ではないことを示している。一方NaスメクタイトにCaCO<sub>3</sub>を加えた場合は、pHが約9.5まで上昇し、クニゲルV1との反応によるpH10前後に近いことがわかる。このことは、大気下でのベントナイト-水反応によるpHの上昇は、方解石による影響が大きいことを示している。一方、方解石単独によるpH上昇は、平衡計算によれば約8であることから、最終のpHは、Naスメクタイトと方解石の同時作用により支配されていると考えられる。また図2に示すように、反応後のベントナイト中の交換性陽イオンの経時変化の測定結果は、Na型が一部Ca型に変化したことを示している。このことは、方解石の溶解に伴い溶出する。

Ca<sup>2+</sup>とNaスメクタイト中のNa<sup>+</sup>とのイオン交換反

† An Approach to Understanding Bentonite-Water Interaction and Nuclides Migration in Bentonite, by Mikazu Yui, Yasuo Sasaki, Tomoki Shibutani, and Haruo Sato

†† 動力炉・核燃料開発事業団東海事業所 Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

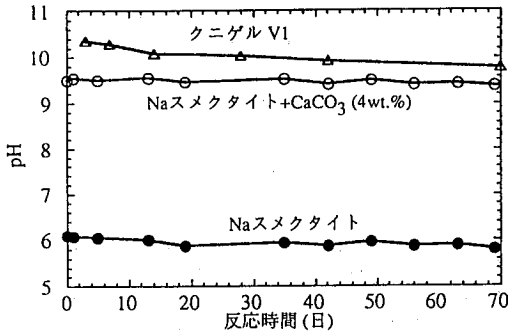


図1 Naスメクタイトと(Naスメクタイト+CaCO<sub>3</sub>)とのpHの違い [2]。(固液比 50 ml/g、大気条件、蒸留水、25℃)

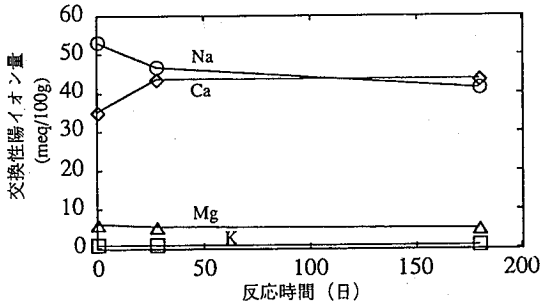


図2 試験後ベントナイトの交換性陽イオンの経時変化 [2]。(クニゲル V1、固液比 10 ml/g、大気条件、蒸留水、25℃)

応も同時に生じていることを示している。この Na 型から Ca 型への変化は X 線回折によっても確認されている。以上より、ベントナイト中に含まれる Na スメクタイトのイオン交換反応と方解石の溶解反応が、ベントナイト-水反応の pH を支配する主要な反応として確認され、H-3 レポートで採用した pH 緩衝性に関する Wanner モデルの妥当性が確認された。

ベントナイト-水反応の pH 変化で、もう一つ見過ごしてならないのは、大気中におけるクニゲル V1 を用いた場合の初期の pH の減少である。図 3 に示すように、精製ベントナイトであるクニピア F を用いた場合には、このような減少はみられない [3]。表 1 に示すクニゲル V1 の鉱物組成 [4] のうち、大気下でこのような現象を示すのは、黄鉄鉱 (FeS<sub>2</sub>) の酸化による酸性化現象 [5] が考えられる。そこで、クニゲル V1 を用いて窒素雰囲気

表 1 クニゲル V1 の鉱物組成 [4]

鉱物種	定量結果 (wt.%)	定量方法
スメクタイト	46~49	MB,CEC
石英	(0.5~0.7)	X線,モード
玉髄	(37~38)	X線,モード
斜長石	2.7~5.5	X線,モード
方解石	2.1~2.6	X線,モード分析
苦灰石	2.0~2.8	X線,モード分析
方沸石	3.0~3.5	X線,モード
黄鉄鉱	0.5~0.7	DTA,モード分析

( ) 玉髄の存在を考慮した場合

MB:メチレンブルー吸着量,CEC:陽イオン交換容量

X線:内部標準法,標準添加法,モード:モード分析

分析:化学分析

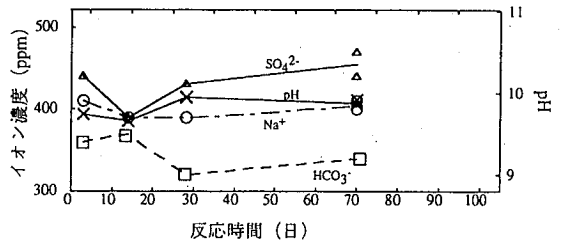


図3 クニピア F -蒸留水試験結果 [3]。(固液比 10 ml/g、大気条件、25℃)

酸素条件 (O<sub>2</sub> 1ppm 以下) で蒸留水とのバッチ反応実験 [3] をおこない、pH、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度の経時変化を調べ、大気条件の場合のそれと比較することにした。結果を図 4 に示す。これによれば、大気条件の場合、クニゲル V1 では時間とともに pH の減少および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度の上昇が認められるのに対して、窒素雰囲気条件の場合、pH や SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度の顕著な変化は認められない。さらに精製ベントナイトであるクニピア F に黄鉄鉱を添加した場合についても、バッチ実験を行いこの効果を確認した [6]。また、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度の経時変化についてはベントナイト中の可溶性の硫酸塩の影響についても定量を行い、初期の pH の減少の原因が黄鉄鉱による酸化作用であることを確認した。

上記実験結果に基づき、図 5 に示す大気条件下でのクニゲル V1 -水反応実験による pH、イオン濃度の 100

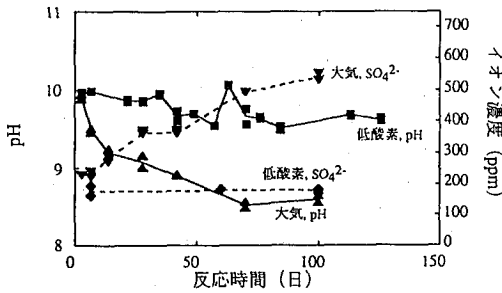


図4 雰囲気の違いによる pH、 $SO_4^{2-}$  濃度の違い [3]。(クニゲル V1 一蒸留水、固液比 10 ml/g、25 °C)

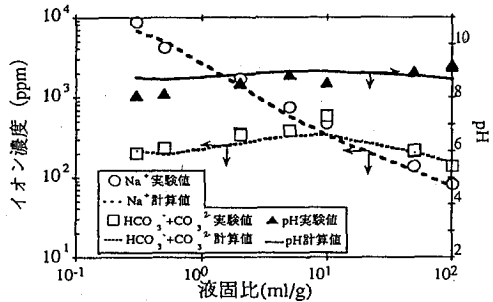


図6 クニゲル V1 一蒸留水反応における pH および元素濃度の実験値と計算値との比較 [6]。(実験値は 180 日、大気条件、25 °C)

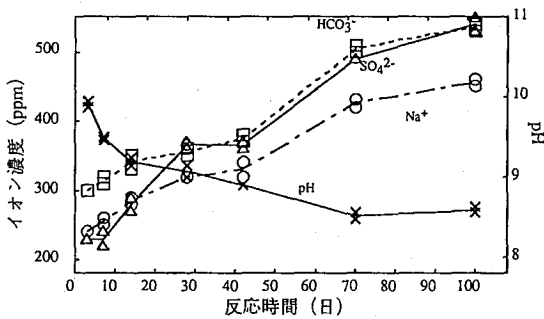


図5 クニゲル V1 一蒸留水試験結果 [3]。(固液比 10 ml/g、大気条件、25 °C)

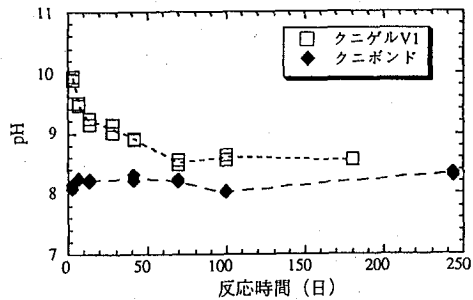


図7 ベントナイトの種類による pH の経時変化 [6]。(固液比 10 ml/g、大気条件、25 °C)

日までの経時変化の結果 [3] は、以下のように解釈される。(1) 反応開始直後、Na スメクタイトのイオン交換反応と方解石の溶解反応により、pH は約 6 から約 10 まで急激に上昇する。(2) ベントナイト中の黄鉄鉱の溶存酸素による酸化反応により、時間とともに pH は減少し、 $SO_4^{2-}$  濃度は増加する。(3) pH の減少に伴い、方解石はさらに溶解し、 $HCO_3^-$  濃度が増加する。

H-3 レポートで採用した Wanner モデルの適用性は、14 日までの短期のバッチ実験に基づき評価していた。ここでは、180 日までのバッチ実験による、pH、 $Na^+$  および  $HCO_3^-$  濃度の液固比依存性 (液固比は、最大で 0.3 ml/g であり、圧縮ベントナイトの乾燥密度で 1.5 g/cm<sup>3</sup> に相当する) [6] とモデルによる計算値との比較も行った。モデルは、Wanner モデルを基本に、Na スメクタイトのイオン交換反応平衡、方解石及び石英の溶解反応平衡、黄鉄鉱の酸化反応、空気中の  $CO_2$  ガスとの平衡を主要な反応として考慮し、イオン交換平衡定数等は H-3 レポ-

ートと同じである。モデルによる計算値と実験値との比較を図 6 に示す。pH、イオン濃度とも良い一致を示しており、Wanner モデルにより、ベントナイト-水反応がほぼ説明できることが明らかになった。

一方、Na 型スメクタイトの Ca 型への変質を考慮し、Ca 型ベントナイトであるクニボンド (宮城県蔵王産、但し炭酸塩鉱物を含む) についても、大気下でのバッチ実験を行った [6]。実験結果を図 7 に示す。クニゲル V1 と比較し、pH が初期に約 8 まで上昇するものの、その後の pH、イオン濃度はほぼ一定の値を示した。このことは、Ca 型ベントナイトは Na 型に比較し化学的緩衝性が小さいことを示している。

以上述べてきたように、H-3 レポートで採用した Wanner モデルが圧縮ベントナイト中の間隙水の予測手法として妥当であることが、バッチ実験により示された。しか

しながら、圧縮ベントナイト中の間隙水組成をより理論的に評価し、Wanner モデルのように Na スメクタイトを仮想イオン交換体として扱った簡易モデルの妥当性をより確かなものとするためには、スメクタイトの端成分あるいは、各吸着固相化学種の活量を考慮したイオン交換モデルの開発が求められる。また、スメクタイト中の水が層間水のような束縛された条件にあることや、オーバーバックの腐食等による処分環境の変化を考慮したより詳細な検討が、現象解明およびベントナイトの長期的変質挙動の観点から課題として挙げられる。

## 2. ベントナイト中における核種の吸着挙動

H-3 レポートにおける核種移行評価に用いた分配係数 ( $K_d$ ) は、拡散実験に基づくデータが存在する場合は、それを優先し、存在しない場合は、バッチ法に基づくデータの信頼性を評価した上でその設定を行った。拡散実験による設定の場合は、空隙水中の各核種の拡散係数はトリチウムのそれに等しいと仮定して算出した値に基づいているため、その仮定の妥当性を評価する必要がある。また、バッチ法の場合、液固比や競合イオン濃度等の依存性に関する  $K_d$  の傾向性は、Cs 等を除きほとんど得られておらず、また処分環境とは異なる大気条件で取得されているデータがほとんどであるため、沈澱も含めて評価されている場合が多いと考えられた。したがって、実験条件、手順等が明確に記されているものを中心に、処分環境における圧縮ベントナイト中の核種の化学形態を考慮した上で、信頼できると考えられる幅を調査し、低い方の値をオーダーで設定している。データの存在しない核種については、核種やベントナイトの化学的類似性を考慮して設定している。このような背景を踏まえ、ここでは核種の吸着挙動の研究に関する進め方について述べ、続いて、Cs、Se、Pu、Am の吸着挙動の研究について、その現状を紹介する。

性能評価のための核種移行解析は、分配係数や拡散係数を用いる単純で、保守性の与え方も容易な物質移行モデルか、あるいは核種のスペシエーション、核種の吸着機構や拡散機構を考慮した複雑な物質移行モデルのいずれかにより解析できるが、後者の場合、それらの連成作業や解析結果の解釈も複雑になるため、現段階では前者が適切と考えられる。しかしながら、上に述べたように  $K_d$  をバッチ法で取得しても、取得した実験条件だけに有効である場合が多かったり、あるいは地下水組成、酸化還元条件、核種の種類等を考慮すると膨大な  $K_d$  データが必要となる。このような  $K_d$  データの蓄積をどんなに

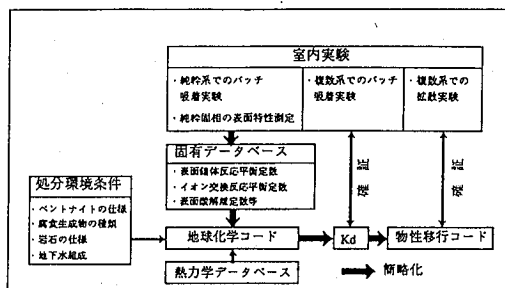


図 8 性能評価のための核種の吸着現象の簡略化手順

進めても、これ以上信頼性向上は望めないことが、NEA の Sorption Workshop により指摘された [7]。このような問題を解決し、かつ  $K_d$  の信頼性を向上させるためには、吸着現象を構成する素過程を理解し、それを数式化し、必要となる基本定数を明らかにした上で、バッチ実験を行うことが求められる。このようにして、 $K_d$  を環境条件に左右されない固有な吸着基本定数にまで分解、整理してゆく必要がある。こうすることによって、地下水条件や核種等が与えられたときに逆に  $K_d$  も与えることができる。図 8 には、性能評価のための吸着現象の簡略化の考え方を示す。すなわち、まず単純系でのバッチ吸着実験により吸着平衡定数等を求めたり、吸着を支配すると考えられる単純固相の表面電気化学特性を測定し、データベース化を図る。次にベントナイト等の複雑な固相を用いたバッチ吸着実験、拡散実験の順で吸着モデルおよびデータベースの検証を行う。以上の手順を経て信頼性の評価された吸着モデルおよびデータベースがあれば、地下水や酸化還元条件、固相の種類が変わったとしてもある信頼性をもって、その環境での核種の  $K_d$  を求めることができるようになる。このような手順のもとで、バッチ吸着実験を開始するにあたって最も重要なことで、認識しておかなければならないのは、対象とする核種の熱力学データの信頼性である。この提条件が満たされないまま、実験を行ったとしても、信頼できる吸着平衡定数は得られない。

この考え方にしたがって、著者ら [8][9] は、まず陽イオン、陰イオンが支配的となる Cs および Se に対するクニゲル V1 に対するバッチ吸着実験を、各々大気および窒素雰囲気下 ( $O_2$  濃度 1ppm 以下) で行い、実験結果に対して吸着機構に基づくモデル化を試みた。吸着実験は、クニゲル V1 と蒸留水を所定の液固比で浸漬させたのち、Cs および Se を各々 CsCl、 $SeO_2$  の形で添加し

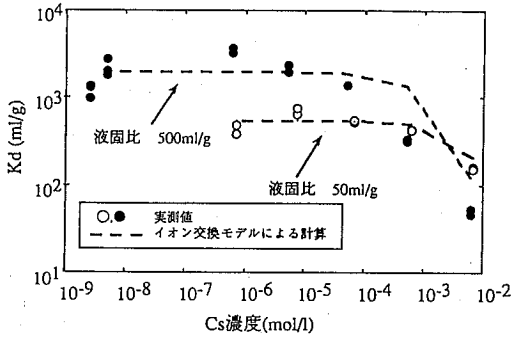


図9 CsのクニゲルV1に対する分配係数。(大気条件、蒸留水系、室温、濾過：分画分子数10,000)

て行った。Csについては、 $K_d$ の液固比および濃度依存性を調べるために、液固比500および50ml/gで、Csの初期濃度を $10^{-8} \sim 10^{-2} \text{ mol/l}$ と変化させ、Seについては、pH依存性を調べるため、pHを4~9と変化させて行った。Csの実験結果に対しては、Naスメクタイトの層間イオンとのイオン交換を仮定したWannerモデルにより解析を行った。実験結果および解析結果を図9に示す。解析の際に用いたイオン交換平衡定数 $\log K$ は、線型吸着領域にあるCsの濃度約 $10^{-8} \text{ mol/l}$ の図中の実測値に基づき、以下の通り求めた。

$$\text{Z}^- + \text{Cs}^+ = \text{ZCs}; \log K = 20.83 \quad (2)$$

図9よりCsのベントナイトに対する $K_d$ は液固比が小さくなるほど、またCsの濃度が大きくなるほど減少する。これは、ベントナイト-水反応の項で述べたような、 $\text{Na}^+$ 等の競合イオンの増加やイオン交換サイトの相対的な低下で説明することができる。また、実験結果と計算結果はよく一致すること、およびNaスメクタイトより脱着した陽イオンの量とCsの吸着量がほぼ一致したことから、Csの吸着挙動は、イオン交換で説明できることがわかった。

一方Seの吸着率のpH依存性の実験結果を図10に示す。実験条件でのSeのスペシエーションは、H-3レポートで用いた熱力学データベースによれば、図11のように推定される。Seは、液中では陰イオン( $\text{HSe}^-$ 、 $\text{SeO}_3^{2-}$ 等)で存在すると推定されるため、非吸着性と考えられるが、実験結果からは10%前後の吸着が認められた。これは、pHによって変化するベントナイト表面

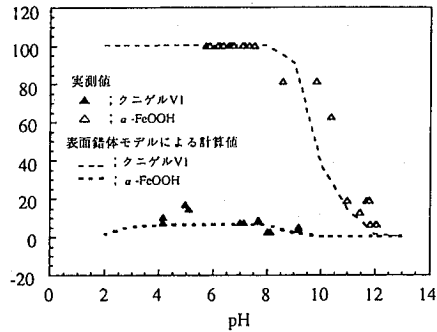


図10 クニゲルV1に対するSeの吸着率 [9]。(窒素雰囲気、初期濃度 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 蒸留水系、室温、30日後濾過：分画分子数10,000)

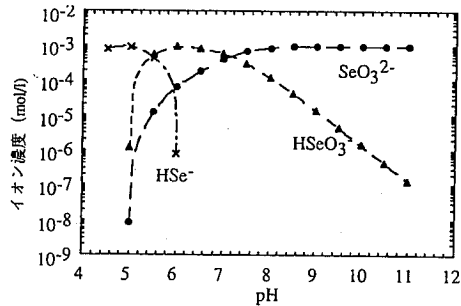


図11 Seのスペシエーション解析結果

サイトが効いているものと考え、ベントナイト表面の電気化学特性の測定を行うことにした。流動電位測定法によるゼータ電位の測定結果を図12に示す。これによれば、実験のpH範囲では、ゼータ電位は-25~-5mVであり、陰イオンは吸着されにくく、また陰イオンに対する表面吸着サイトは、pHが上昇するに従って減少することがわかる。ベントナイト中の表面吸着サイト(エッジサイト)としては、シラノールサイト(Si-O-H)、アルミノールサイト(Al-O-H)およびゲーサイトサイト(Fe-O-H)が考えられる。それぞれのサイトの零電荷点(ZPC)が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の表面のそれに対応するとすれば、著者らの酸塩基滴定から、アルミノールサイト、ゲーサイトサイトのZPCは、各々7.4、7.2であり、またシラノールサイトのZPCは2.0[10]である。ここでは、ZPCの値が大きく、以下に示す粘土や鉄鉱物の表面変質に関する考察に基づきゲーサイトサイトを仮定す

ることした。ゲーサイトサイトは、一般的に粘土の粒子が鉄鉱物等の酸化の影響を受けゲーサイトがコーティングされるという考え方に基づくが、X線回折等では観察できなかった。しかし、ベントナイトには随伴鉱物として黄鉄鉱を含んでいるため、その表面が酸化されゲーサイトに変質していることも考えられるため、黄鉄鉱を大気中で約1ヶ月間蒸留水に浸した後X線光電子分光装置(ESCA)により、その表面を分析した。その結果を図13に示すがFe(III)固相であるFeOOHあるいはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が表面に存在することが、確認された。したがって、Seの吸着は、ベントナイト中に約1wt%存在する黄鉄鉱の表面酸化により生成したゲーサイトが寄与しているものと仮定した。ゲーサイトの表面酸解離定数は酸塩基滴定により求め、Seのゲーサイトに対する表面錯体平衡定数は、Seの吸着率のpH依存性(窒素雰囲気下、液固比500ml/g)を測定することにより求めた。図10に示すようにSeのゲーサイトに対する吸着率のpH依存性は、ゲーサイトのZPCを境に、大きく変化していることがわかる。求めたゲーサイトの表面酸解離定数、Seの表面錯体平衡定数およびゲーサイトの表面特性(表面積、サイト密度)を表2に示す。以上のパラメータを用いてHYDRAQL[11]により計算したベントナイトおよびゲーサイトに対するSeの吸着率を図10に示す。

表2 ゲーサイトの表面錯体平衡定数および表面特性 [9]

反応式	logK
SOH=SO+H <sup>+</sup>	-11.0
SOH+H <sup>+</sup> =SOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3.4
SOH+Na <sup>+</sup> =SONa+H <sup>+</sup>	-6.2
SOH+Cl <sup>+</sup> +H <sup>+</sup> =SOH <sub>2</sub> Cl	9.0
SOH+H <sup>+</sup> +SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> =SOH <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15.1
比表面積	10m <sup>2</sup> /g
サイト密度	1.8sites/nm

実測値との比較より、Seの吸着はほぼ表面錯体反応により説明できることがわかった。

一方著者ら [9] は、炭酸と錯体を作りやすいアクチニド3価、4価の代表として、Am(III)とPu(IV)のベントナイトに対する吸着のpH依存性を調べるため、液固比500ml/gで大気下で実験を行なった。実験結果を図14、図15に示す。AmのK<sub>d</sub>は、pHが上がるに

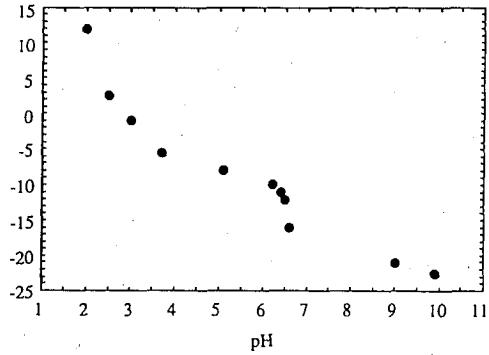


図12 クニゲルV1のゼータ電位のpH依存性。(流動電位測定装置による)

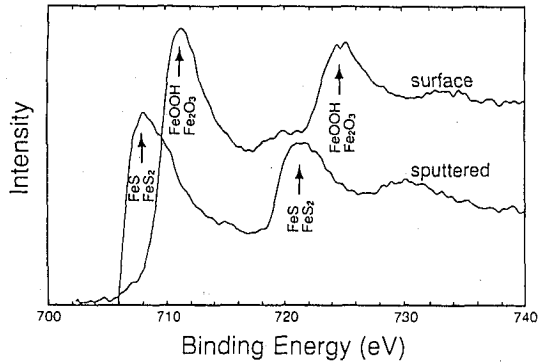


図13 黄鉄鉱の表面分析結果(ESCA) [9]

従い上昇し、pH8前後で減少する傾向を示す。一方PuはpHが上がるにしたがって減少するがpHが約8以上になると逆に上昇する傾向を示している。陰イオンでしか存在せずほとんど吸着されなかったSeのスベシエーションと比較して異なるのは、実験のpH領域において、PuはPuO<sub>2</sub><sup>+</sup>、Pu(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup>、AmはAm<sup>+</sup>、AmOH<sup>2+</sup>、AmCO<sub>3</sub><sup>+</sup>の陽イオンも有意に存在しうることである。陰イオンが支配的になったとしても、溶存化学種の平衡は非常に速く、陽イオン交換を仮定しても矛盾はないと考えられる。したがって、AmおよびPuは、ベントナイト層間にイオン交換吸着されるものとして、モデル化を行なった。イオン交換平衡定数はWannerモデルの考え方にしたが、図16、図17に示すAm、Puの本実験条件におけるスベシエーションに基づき陽イオンの存在領域を考慮して実験結果をフィッティングすることによ

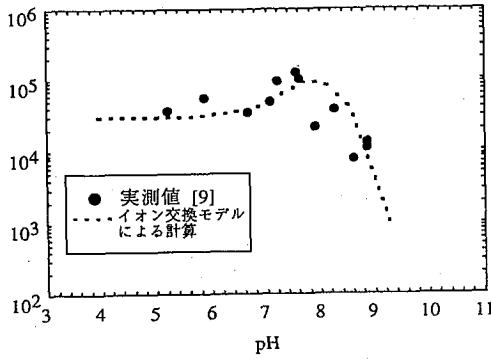


図 14 <sup>241</sup>Am のクニゲル V1 に対する分配係数。(大気条件、初期濃度  $1 \times 10^{-9}$  mol/l、蒸留水系、室温、30 日後濾過：分画分子数 10,000)

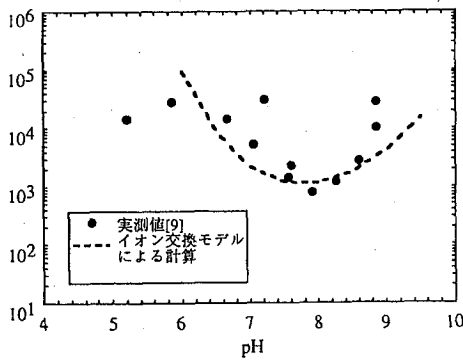


図 15 <sup>239</sup>Pu のクニゲル V1 に対する分配係数。(大気条件、初期濃度  $1 \times 10^{-7}$  mol/l、蒸留水系、室温、30 日後濾過：分画分子数 10,000)

り求めた。

得られたイオン交換平衡定数を、他のアルカリイオンとともに表 3 示す。また、これらの値を用いて HYDRAQL により計算した結果を図 14、図 15 に点線で示す。これより Pu および Am の吸着挙動は、イオン交換によりほぼ説明できることがわかる。

以上の Cs、Se、Am、Pu の吸着実験結果およびモデル化研究より、仮に陰イオンが支配的になったとしても、陽イオンが有意に存在すれば、イオン交換のみを仮定しても吸着挙動は説明できること、また、Se のように陰イオンのみしか存在しえない系では、表面錯体吸着により説明できることが、一つの解釈のアプローチとして可能

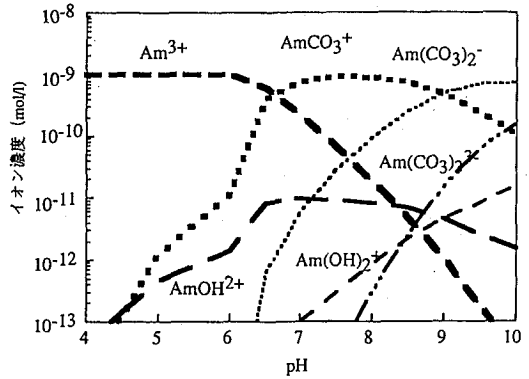


図 16 Am のスペシエーション解析結果 [9]

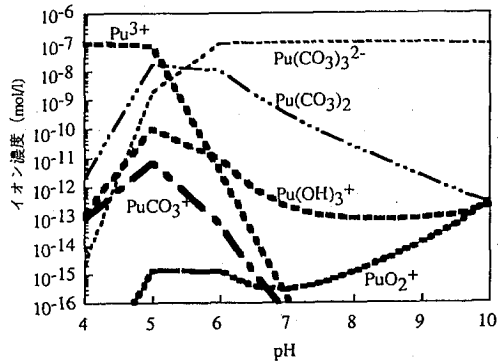


図 17 Pu のスペシエーション解析結果 [9]

表 3 Am、Pu およびアルカリイオンのクニゲル V1 に対するイオン交換平衡定数 [9]

反応式	logK	反応式	logK
Z+Na <sup>+</sup> =ZNa	20.0	2Z+AmOH <sup>+</sup> =Z <sub>2</sub> AmOH	43.7
Z+K <sup>+</sup> =ZK	20.6	Z+AmCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> =ZAmCO <sub>3</sub>	22.3
2Z+Ca <sup>2+</sup> =Z <sub>2</sub> Ca	40.2	Z+Pu(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup> =ZPu(OH) <sub>3</sub>	26.3
2Z+Mg <sup>2+</sup> =Z <sub>2</sub> Mg	41.8	Z+PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup> =ZPuO <sub>2</sub>	27.7
3Z+Am <sup>3+</sup> =Z <sub>3</sub> Am	61.8		

\*Am,PuはクニゲルV1に対するバッチ吸着実験からフィッティングにより求めた定数であり、アルカリイオンはNaスメクタイトに対する定数である。

である。

しかしながら、ベントナイト粒子の表面がゲーサイト

によりコーティングされており、吸着実験の結果を、コーティング表面積をパラメータとして解釈するアプローチも試みられており、現段階ではこちらの解釈も否定することはできない。今後は、飽和ベントナイト中の核種の選択的吸着状態について、最新のラザフォード後方散乱分光分析装置 (RBS) や粒子励起 X 線分光装置 (PIXE) 等を用いた分析技術開発や吸着メカニズム毎に脱着する段階的抽出法の開発が求められている。

3. ベントナイト中の核種の拡散挙動

H-3 レポートでは、ベントナイト (クニゲル V1) 中の核種の拡散パラメータとして、実効拡散係数を全核種に対して  $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{sec}$  で与えている。その根拠として実効拡散係数 ( $De$ ) は、次式に示すように形状因子 ( $FF$ ) と自由水中の拡散係数 ( $D^*$ ) の積で表され、さらに  $FF$  は空隙率 ( $\epsilon$ ) と幾何学的因子 ( $\phi$ ) の積で表せると定義し、 $\phi$  の圧縮密度依存性はトリチウム ( $^3\text{H}$ ) の  $De$ 、みかけの拡散係数 ( $Da$ ) および  $D^*$  から求めており、また、各核種の  $D^*$  は文献値や化学的類似性を考慮して設定している。

$$De = FF \cdot D^* = \epsilon \cdot \phi \cdot D^* \quad (3)$$

このようにしてベントナイトの圧縮密度  $1.8 \text{ g/cm}^3$  の値に内挿して求めた  $De$  は、各核種とも大きな違いはなかったため、前述したように全核種に対して一律の値を保守性を考慮して設定している。

$\phi$  は、さらに拡散化学種のイオン排除や分子フィルターションを表す因子 ( $\delta$ ) と物理的空隙構造を表す因子 ( $\tau^2$ ) の商としてここでは定義する。これらの関係をまとめて、図 18 に示す。すなわち上式は、分解すると以下のように表すことができる。

$$De = \epsilon \cdot \frac{\delta}{\tau^2} \cdot D^* \quad (4)$$

著者ら [12] は、クニゲル V1 を用いた  $^3\text{H}$  のインディフュージョン試験により、空隙水中の拡散係数 ( $Dp = (\delta/\tau^2) \cdot D^*$ ) を測定することにより、クニゲル V1 の  $\tau$  の密度依存性を調べた。結果を表 4 に示すが、明らかに  $\tau$  は密度が大きくなるにしたがい、大きくなっている、つまり、物理的移行経路が密度の増加とともに長くなっていることを示している。この場合、 $^3\text{H}$  と圧縮ベントナイト空隙壁面との化学的相互作用はないものと仮定し、 $\delta=1$  としている。同様に大気下でクニゲル V1 を用いてインディ

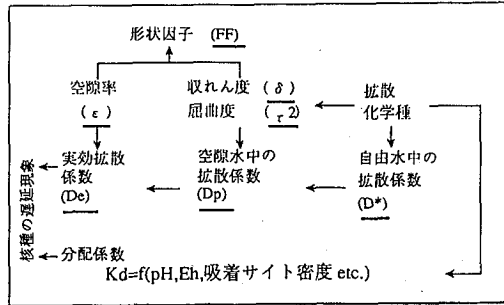


図 18 ベントナイトおよび岩石に対する核種の遅延因子の分解

表 4 クニゲル V1 の物理的空隙構造を表す因子 ( $\tau$ ) の乾燥密度依存性 [12]

乾燥密度 ( $\times 10^3 \text{ kg/m}^3$ )	0.8	1.4	1.6	2.0
物理的空隙構造を表す因子 ( $\tau$ )	1.5	2.1	2.4	3.0

フュージョン試験を行い、 $^{99}\text{Tc}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{237}\text{Np}$ 、 $^{241}\text{Am}$  のみかけの拡散係数を求めた。その結果を  $^3\text{H}$  とともに図 19 に示す。 $^{99}\text{Tc}$  については、大気下では  $\text{TcO}_4^-$  として存在し、非吸着性であるため、 $D^*$  がわかれば、 $\delta$  をみかけのベントナイト圧縮密度 ( $\rho$ ) の関数で表すことができる。これまで存在しなかった  $\text{Tc}$  の  $D^*$  は、 $^{99}\text{Tc}(\text{NH}_4\text{TcO}_4 \text{ 粉末})$  を室温で蒸留水に溶かし、 $\text{Tc}$  濃度の関数として測定された電気伝導率に基づき無限希釈溶液中の拡散係数として求めた結果、 $D^*=1.95 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$  であった [13]。この値と上述の  $^{99}\text{Tc}$  の拡散係数から  $\delta(\text{TcO}_4^-)=1.3 \exp(-0.8 \times 10^{-3} \rho)$  と表すことができる。一方吸着性である  $^{137}\text{Cs}$  の  $K_d$  については、実験より得られるみかけの拡散係数 ( $Da = \epsilon \cdot (\delta/\tau^2) \cdot D^* / (\epsilon + K_d \cdot \rho)$ ) から上述の  $\tau$  および  $\text{Cs}^+$  の  $D^*$  を与え、 $\delta=1$  と仮定すれば求めることができる。また吸着の項で述べたイオン交換モデルを用いて液固比を考慮することにより推定することもできる。これらの結果をまとめて、表 5 に示す。両者ともよい一致を示している。 $^{237}\text{Np}$ 、 $^{241}\text{Am}$  については、圧縮ベントナイトであることを考慮し、Wanner モデルにより間隙水組成を評価し、さらに H-3 レポートで採用している熱力学データベースを用いて拡散化学種の推定を行った。



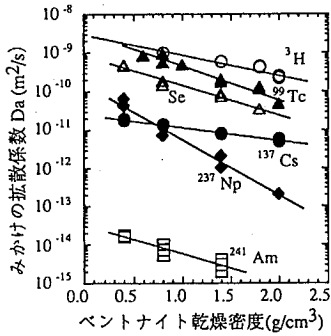


図 19 みかけの拡散係数の密度依存性 (クニゲル V1)。

その結果、 $^{237}\text{Np}$  は、 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$  が、 $^{241}\text{Am}$  は、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$  が支配的であった。Np および Am についても Cs と同様に、上述の  $\tau$  および各核種の  $D^*$  を与え、 $\delta=1$  と仮定することにより  $K_d$  を求めた。この値は、既存の OECD/NEA 吸着データベースの平均値と比べてもかなり大きな値となる。これは、これらの化学種が大きな陰イオンであること、また大きなイオン半径をもつことから、イオン排除や分子フィルトレーションによる拡散遅延因子  $\delta$  の過大評価を意味している。

表 5 クニゲル V1 に対する Cs の分配係数の比較 (ml/g)

乾燥密度 ( $\times 10^4 \text{ kg/m}^3$ )	0.8	1.4	1.6	2.0
イオン交換モデルによる計算値	82	44	23	12
拡散係数から得られた値	200	69	23	6.2

Pu の圧縮ベントナイト中の拡散実験も、精製ベントナイトであるクニピア F を用いて測定している [14]。その結果は、これまでに得られた同じベントナイト圧縮密度での  $^3\text{H}$ 、Cs、Tc、Am、Np のどの値よりも小さく、より遅延されることがわかった。得られた Pu のクニピア F 中での  $Da$  を表 6 に示す。

吸着に関するイオン交換モデルや表面錯体モデルの圧縮ベントナイト系への適用については、Cs のイオン交換についてはよい一致を示すことがわかった。ここでは上述の Am のイオン交換モデルを拡散実験結果に適用する

表 6 クニピア F 中での Pu の見かけの拡散係数 ( $Da$ )

乾燥密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	0.2	0.4	0.6
試験期間 (Day)	330	414	605
$Da$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$8.0 \times 10^{-14}$	$8.0 \times 10^{-15}$	$1.5 \times 10^{-15}$
	$6.0 \times 10^{-14}$		$2.0 \times 10^{-15}$

とどのようなことが言えるかを議論する。仮に  $\delta=1$  とすると、上述の Am のインディフュージョン法の拡散実験結果から、みかけの圧縮密度  $1.8 \text{ g/cm}^3$  で  $K_d=6.8 \text{ m}^3/\text{kg}$  と推定され、表 3 を用いてイオン交換モデルにより計算される  $K_d=1.3 \text{ m}^3/\text{kg}$  とは異なる。逆にイオン交換モデルにより計算される値と拡散実験結果から得られる  $Da$  より  $\delta=0.036$  が得られる。この値は、上に述べたように Am の拡散化学種に依存した拡散遅延を表している。逆に拡散実験に基づき、現在空隙中における拡散現象について、電気二重層モデルの開発に進めているところであり、これにより  $\delta$  および  $K_d$  の推定が可能となり、バッチ吸着実験との一致がみられれば、圧縮ベントナイト中における吸着と拡散に関する整合性のとれた説明が可能となる。

#### 4. まとめ

以上、ベントナイト-水反応および核種の移行挙動に関して、最近のデータや考え方を紹介しつつ、いかにして現象を忠実に捉え、性能評価解析につなげるかを述べてきた。各研究結果を要約すると以下の通りである。(1) H-3 レポートで採用した Wanner モデルが圧縮ベントナイト中の空隙水の予測手法として妥当であることを、バッチ実験により示した。(2) Cs、Se、Am、Pu の吸着実験結果およびモデル化研究より、仮に陰イオンが支配的になったとしても、陽イオンが有意に存在すれば、イオン交換のみを仮定しても吸着挙動は説明できること、また陰イオンのみしか存在しえない系では、表面錯体吸着により説明することが、解釈のアプローチの一つとして可能である。(3) 拡散現象の固有特性値への分解方法として、空隙中の拡散係数をイオン排除や分子フィルトレーションの効果を表す因子 ( $\delta$ ) と物理的空隙構造を表す因子 ( $\tau^2$ ) とに分解して定義し、一部核種のデータを取得した。

なお現象解析モデルの開発を、そのまま物質移行モデルと連成させることは、現象理解に様々な議論があるこ

とや、連成作業およびその結果の解釈の難しさを考えると現段階では、適切とは言えない。また単純系から複雑系へと研究を進めることによる現象解析モデルの開発は、性能評価のための簡略化や保守性担保を可能にすると考えられる。

## 5. 参考文献

- [1] 動燃事業団：高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度—、動燃技術資料 TN141092-081 (1992).
- [2] 佐々木、他：日本原子力学会 1993 年秋の大会予稿、p.646 (1993).
- [3] 佐々木、他：第 36 回粘土科学討論会要旨集、p.116-117 (1992).
- [4] 伊藤、他：第 37 回粘土科学討論会要旨集、p.15-16 (1993).
- [5] Stumm, W. and J. J. Morgan, : *Aquatic Chemistry*, 2nd ed., p. 469-471 (1982)
- [6] 佐々木、他：第 37 回粘土科学討論会要旨集、p.59-60 (1993)
- [7] OECD/NEA: *Radionuclide Sorption from the Safety Perspective*, Proc. of an NEA Workshop (1992)
- [8] 澁谷、他：日本原子力学会 1992 年秋の大会予稿、p. 353 (1992).
- [9] Shibutani, T. et al.: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVII*, p. 725-730 (1994)
- [10] Stumm, W. and J. J. Morgan, : *Aquatic Chemistry*, 2nd ed., p. 631 (1982)
- [11] Papelis, C. et al.: Technical Report No.306, *Environmental Engineering and Science*, Department of Civil Engineering, Stanford University, CA (1988).
- [12] Sato, H. et al.: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI*, p.403-408 (1993).
- [13] 佐藤、他：日本原子力学会 1993 年春の年会予稿、p. 432 (1993).
- [14] 園部、他：日本原子力学会 1992 年春の年会予稿、p. 108 (1992).