

鉄共存系緩衝材中でのウランの拡散挙動†

出光一哉 ††

1. 序論

使用済み核燃料の再処理過程に於て発生する高レベル放射性廃液の処分法として最も有望視されているのは、化学的耐久性に優れたガラス固化体として、地下数百メートルの水理的・地質的に安定な地層中に埋設する方法（深地層処分）である。廃棄物固化体が地下水と接触することを可能な限り防ぎ、また、漏洩した放射性物質の移動を最小にする為に多重のバリア（障壁）が設けられる。多重バリア系に於ける第一のバリアは廃棄物固化体自身であり、放射性物質に対する高い保持能力を持っている。この廃棄物固化体を収容している貯蔵容器は第二のバリアであり、廃棄物固化体を完全に密閉している。更に、貯蔵容器は第三のバリアである緩衝材によって取り囲まれている。緩衝材候補材料としては、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 [1]。

ベントナイト及びベントナイト混合物の緩衝材としての性質については多くの研究が行われている。特に、緩衝材中の核種の移行挙動の詳細を知ることは、地層処分の安全性評価上重要である。ベントナイト中の核種の移行は主に拡散によって起こり、種々の条件下での拡散挙動について研究が行われている。しかし、それらの研究の多くは緩衝材のみの系、つまり酸化性環境下での拡散であった。実際の処分場では、オーバパック材の腐食等により還元性環境になっていると考えられる。飽和膨潤したベントナイト共存系でのオーバパック材の腐食挙動に関する報告によれば [2, 3]、腐食生成物のベントナイト中への拡散が確認されており、ベントナイト中への腐食生成物の拡散係数として $\sim 10\text{-}12\text{m}^2/\text{s}$ という値が報告

されている。酸化還元環境に敏感な元素、例えばウランはその化学的形態によって拡散挙動が異なることが予想される。

そこで本研究では、ベントナイトと腐食したオーバパック材の共存する還元性環境下でのウランの拡散挙動について実験を行った。同時に、酸化性環境下での実験を行い両者の比較を試みた。また、石英砂の混合及び緩衝材の充填密度の変化が拡散挙動に与える影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 ベントナイト緩衝材試験体

本実験では、組成（ベントナイト含有率）及び乾燥密度の異なる緩衝材試験体を用いた。組成（ベントナイト含有率）は、ベントナイトのみ（100%）とベントナイトと石英砂粉末（粒径約 0.3mm）の混合物（ベントナイト 60wt%）であり、乾燥密度は 1.6、1.7、1.8g/cm³ である。用いたベントナイトはクニミネ工業（株）製のクニゲル V1 である。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。ベントナイト含有率及び乾燥密度の異なる 6 個の緩衝材試験体を、酸化性条件及び還元性条件での実験を行うため、各々 2 個ずつ、計 12 個準備した。これらの試験体を図 1 に示すように、アルミナ焼結フィルターと共にアクリル製容器にセットした。これらを脱イオン水に浸し、約 2 週間、真空デシケータ内におき脱気することにより、ベントナイト全体を水で完全に飽和膨潤させた。

2.2 炭素鋼試料

オーバパック材としては現在有望視されている炭素鋼（SS401）を用いた。炭素鋼は直径 12mm、高さ 2mm に成形したものである。その片面に U-233 を含む 1N 塩酸溶液を約 30 μl 塗布し、約 2 日間大気中で腐食させた。

2.3 拡散実験

† Diffusion of Uranium in the Bentonite in the Presence of Carbon Steel, by Kazuya Idemitsu

†† 九州大学工学部応用原子核工学科 Dept. of Nuclear Engineering, Kyushu Univ.

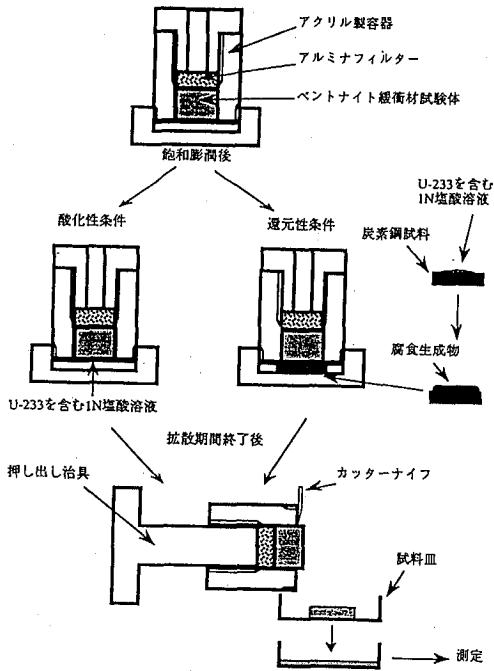


図1 実験の概略図

実験条件を表1に示す。酸化性条件の実験では、脱イオン水により飽和膨潤させたベントナイト緩衝材試験体の端面に U-233 を含む 1N 塩酸溶液を直接塗布し、少量の水と共にビニール中に入れ、室温で 47~56 日間放置した。一方、還元性条件の実験では、端面に U-233 を含む炭素鋼試料の腐食面を接触させ、同様に室温で 63~107 日間放置した。各々の拡散期間終了後、緩衝材試験体のスライスを行った。トレーサーとの接触面付近では約 0.3mm、接触面から離れた部分では約 0.5~2.0mm の厚さでスライスした。また、各スライスの重量を測定し、緩衝材試験体の全重量に対する割合から各スライスの厚さを算出した。

これらのスライス片を試料皿に入れ、水を加え膨潤させることにより、スライス片を試料皿全体にほぼ均一に広げた。乾燥後、ガスフローカウンター（遮蔽計数管付 2π 窓なし）を用いて各スライス片の放射エネルギーを測定し、U-233 の定量を行った。緩衝材試験体自身も放射能を考慮するため、緩衝材試験体の単位重量当りの放射エネルギーを測定し、それをバックグラウンドとして用いた。

表1 実験条件

| 試験体番号 | ベントナイト : 石英砂 (重量比) | 乾燥密度 (g/cm ³) | 空隙率 (%) | 試験期間 (日) | |
|-------|--------------------------|------------------------------|------------|-----------|-----------|
| | | | | 酸化性 条件 | 還元性 条件 |
| 1 | 10:0 | 1.6 | 39 | 47 | 63 |
| 2 | 6:4 | | | 56 | 107 |
| 3 | 10:0 | 1.7 | 35 | 53 | 93 |
| 4 | 6:4 | | | 56 | 107 |
| 5 | 10:0 | 1.8 | 31 | 53 | 93 |
| 6 | 6:4 | | | 56 | 107 |

3. 実験結果及び解析

3.1 試験体の観察結果

炭素鋼試料の片面に U-233 を含む 1N 塩酸溶液を塗布し空中に放置した際にできた腐食生成物は、腐食面ではほぼ均一であり赤褐色であった。ベントナイト緩衝材試験体と接触させた拡散期間終了後、緩衝材試験体から炭素鋼試料を取り外した際には腐食生成物は黒緑色に変化していた。その後、空中に放置した炭素鋼試料の腐食面は、時間と共に黒緑色から赤褐色へ変化していった。

ベントナイト緩衝材試験体は、酸化性条件では実験前後で変化は見られず全てのスライス面は灰黄色（緩衝材試験体自身の色）であった。一方還元性条件ではいくつかの変化が観察された。炭素鋼試料と接触していた面は腐食生成物と同様の黒緑色であり、そこから離れるにしたがってスライス面は黒緑色から灰黄色へ変化した。これより実際に腐食生成物がベントナイト緩衝材試験体中を拡散していることが確認された。またベントナイトのみの試験体では、各々のスライス面はほぼ均一の色であったが、ベントナイト/石英砂混合物試験体では、不均一な色の変化が観察された。スライス面の色は均一でなく、黒緑色の部分と黄土色の部分に完全に分離していた。この傾向はベントナイト/石英砂混合物試験体の密度 1.7、1.8g/cm³ の試験体において顕著であった。なお、黒緑色部分は固く変質しており、膨潤性を失っていた。

3.2 濃度プロファイル

得られた濃度プロファイルを図2に示す。図2の上から順に密度 1.6、1.7、1.8g/cm³ に対するものであり、それぞれの図において左のグラフはベントナイトのみの緩衝材試験体、右のグラフはベントナイト/石英砂混合物試験体に対するものである。それぞれのグラフには酸化性及び還元性環境の結果を示す。横軸は緩衝材試験体のトレーサーとの接触面からの深さ (mm) であり、縦軸は試験体単位重量当りの U-233 の濃度 (cps/g) である。

各スライス片において測定された濃度を、その重量から算出した厚さの中心位置に対してプロットした。

3.3 解析

得られた濃度プロファイルから拡散係数を算出するために用いたモデルは、濃度一定の拡散源からの拡散モデルである。このモデルは以下の仮定に基づいている [4]。

1. 拡散物質の濃度は非常に高く、拡散源での U-233 の濃度は溶解度で一定である。
2. 濃度は拡散係数に対して独立な変数であり、拡散係数 D は次の一次元拡散方程式で求められる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

緩衝材試験体と拡散源との接触時には緩衝材試験体中の U-233 濃度はゼロであり、次の初期条件で表される。

$$t = 0, \quad x > 0, \quad C = 0$$

接触後には拡散源での U-233 濃度は溶解度で一定、無限遠での濃度はゼロであり、次の境界条件で表される。

$$t > 0, \quad x = 0, \quad C = C_0$$

$$t > 0, \quad x \rightarrow \infty, \quad C = 0$$

この初期条件と境界条件を用いて、(1) 式の拡散方程式を解くと次式が得られる。

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

ここで、 C は緩衝材試験体中の濃度、 C_0 は拡散源での一定濃度、 x は緩衝材試験体中の拡散源からの深さ、 t は時間である。 $\operatorname{erfc}(x)$ は補誤差関数であり、次式で表される。

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

このモデルを用いて最適化した結果を濃度プロファイル (図 2) 上に実線で示す。濃度プロファイルとの比較により、このモデルは妥当であると考えられる。また、得られた拡散係数を表 2 に示す。

3.4 拡散係数の密度依存性

得られた拡散係数は、酸化性条件では $(9.0 \sim 1.4) \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、還元性条件では $(3.5 \sim 11) \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、その差は約 1~2 桁であった。

拡散係数を緩衝材試験体の乾燥密度に対してプロット

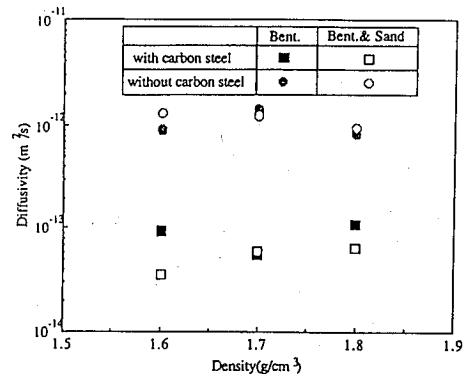


図 3 拡散係数の緩衝材乾燥密度依存性

したものを図 3 に示す。拡散係数の密度依存性については、明確な傾向は得られなかった。また、図 3 において、緩衝材試験体の組成 (ベントナイト含有率) の変化による拡散係数の違いはほとんど見られず、明確な傾向は得られなかった。

4. 考察

4.1 ベントナイトの構造

ベントナイト緩衝材中の拡散について論ずる前に、その主要成分であり緩衝材としての重要な性質に関与するベントナイトの構造について述べる。

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。粘土鉱物の主成分は層状珪酸塩鉱物であり、これは図 4 に示すように Si、を中心に 4 個の酸素が配位した四面体で構成される四面体 (T: tetrahedral) シートと、その頂点酸素 4 個と 2 個の水酸基とが Mg や Al 等に配位した八面体 (O: octahedral) シートが、層状に積み重なってできている。

スメクタイト系鉱物では図 4 に示すように、2 枚の四面体 (T) シートが八面体 (O) シートを両側からはさんだ T-O-T 層 (2:1 層) を基本構造としている。これらの基本層は、四面体シートにおける Si—Al、八面体シートにおける Al—Mg、Fe 等の同型置換により負に帯電していることが多い。モンモリロナイトでは八面体シートの陽イオンは Al であり、Al—Mg 同型置換、四面体シートの Si → Al 同型置換等により負の層電荷 (基本層の持つ電荷) が生じる。その負電荷に対応した陽イオン (Na^+ 、 Ca^{2+} 、Mg 等) が 2 つの基本層間に存在し、電荷のバランスが保たれている。これらの陽イオンの水

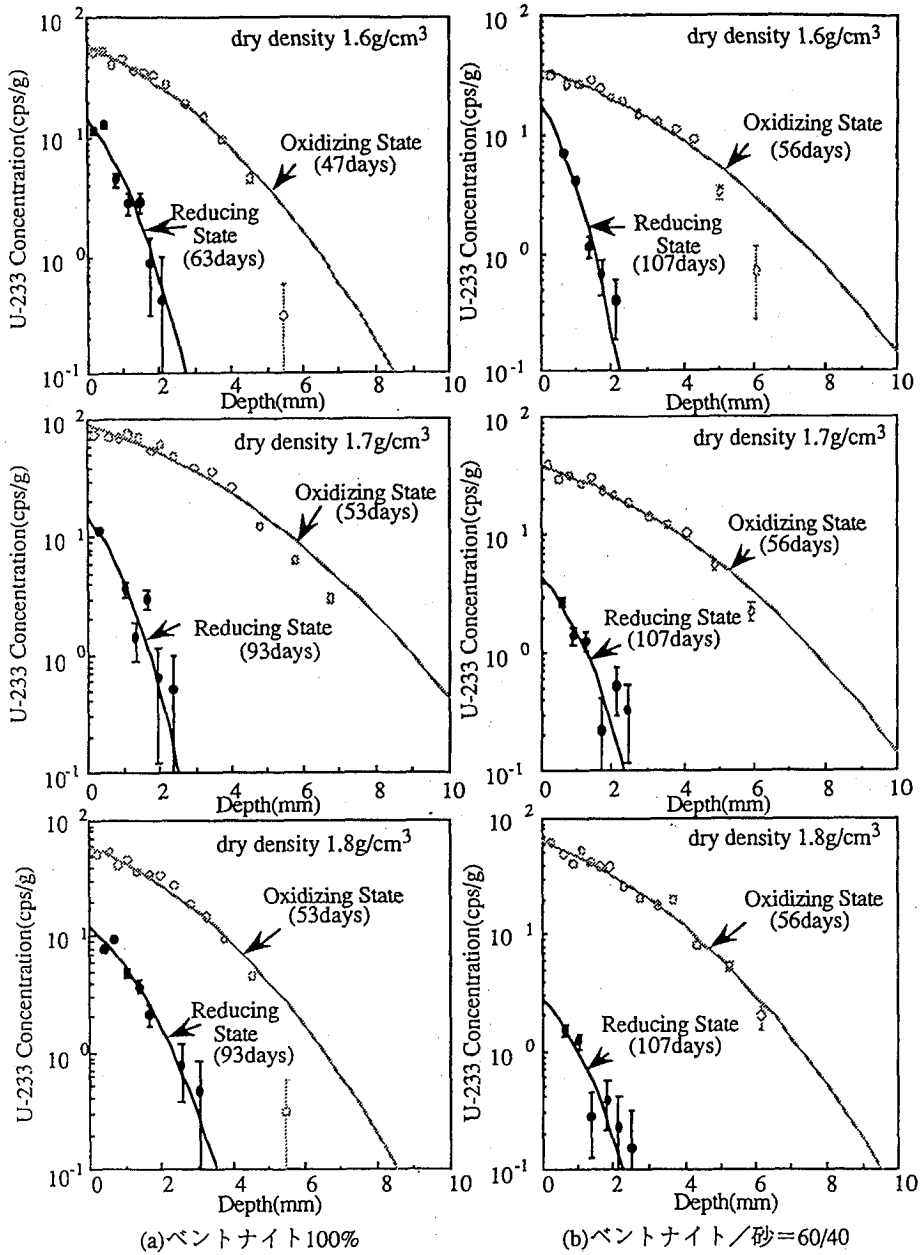


図2 緩衝材中のウランの拡散プロファイル

和エネルギーを駆動力として層間に水分子が浸入することができ、さらに層間に段階的に水分子層が形成されることにより膨潤することができる。また、これらの陽イオンは他のイオンで比較的容易に交換し得る [5][6][7]。

4.2 ベントナイトの膨潤性及び透水性

既にベントナイト緩衝材中の核種の移行が拡散のみによって起こることを述べたが、ここでベントナイトの膨

表 2 得られた拡散係数

| 乾燥密度 (g/cm ³) | ベントナイト /砂比 | 炭素鋼非共存 (酸化性条件) | | 炭素鋼共存 (還元性条件) | |
|------------------------------|---------------|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------|
| | | D _a (m ² /s) | C ₀ (cps/g) | D _a (m ² /s) | C ₀ (cps/g) |
| 1.61 | 100/0 | (9.0±0.2) × 10 ⁻¹³ | 59.4±0.5 | (9.3±1.0) × 10 ⁻¹⁴ | 14.4±0.8 |
| | 60/40 | (13.±0.4) × 10 ⁻¹³ | 35.7±0.5 | (3.5±0.3) × 10 ⁻¹⁴ | 17.9±1.7 |
| 1.71 | 100/0 | (14.±0.2) × 10 ⁻¹³ | 89.9±0.5 | (5.5±0.1) × 10 ⁻¹⁴ | 14.6±1.1 |
| | 60/40 | (12.±0.4) × 10 ⁻¹³ | 39.4±0.5 | (6.0±1.3) × 10 ⁻¹⁴ | 4.4±0.7 |
| 1.82 | 100/0 | (8.0±0.1) × 10 ⁻¹³ | 60.7±0.5 | (11.±1.0) × 10 ⁻¹⁴ | 12.2±0.8 |
| | 60/40 | (9.0±0.2) × 10 ⁻¹³ | 63.8±0.6 | (6.4±1.8) × 10 ⁻¹⁴ | 2.8±0.6 |

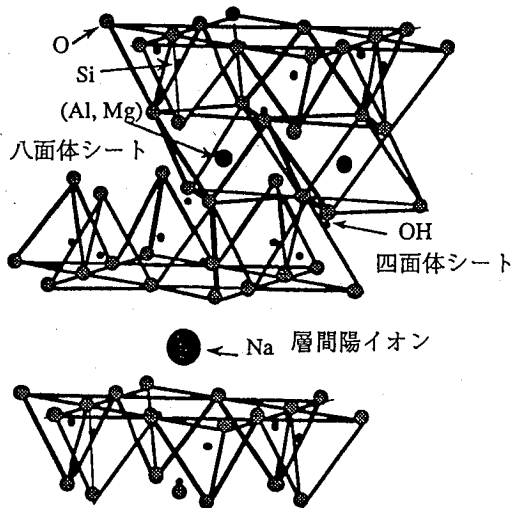


図 4 ベントナイトの構造

潤性と共にその詳細について述べる。緩衝材の性能を考える上で、水の移動の抑制は最も重要であると考えられる。ベントナイト緩衝材の膨潤性は、空隙及び亀裂を自ら充填する自己シール性のみではなく、緩衝材中での水の移動の抑制にも大きく関与する。

ベントナイトにおいて、支配的層間陽イオンが Na⁺であるモンモリロナイトを主成分とするベントナイトは Na ベントナイト、Ca²⁺であるものは Ca ベントナイトと呼ばれる。この 2 種類のベントナイトの膨潤性は、大きく異なることが知られている [8]。例えば、Na ベント

ナイトは水溶液中で無限膨潤し、無拘束条件では層間が 10nm 以上に開くが、Ca ベントナイトは制限膨潤し、層間間隔は水分子 6 層までしか膨潤しない。本研究で用いたベントナイト (クニゲル V1) は Na ベントナイトを主成分としている。

緩衝材中での水の移行の抑制については透水係数によって評価される。媒体中の水の移動速度は Darcy 則によって次式のように表される。

$$V = \frac{K}{\epsilon} \frac{dh}{dx} \quad (4)$$

ここで V は媒体中の平均流速、 K は透水係数、 ϵ は空隙率、 dh/dx は水頭勾配である。

Hodges ら [9]、Westsik ら [10] は、Na 及び Ca ベントナイトと石英砂の数種類の組成の緩衝材について透水係数を測定しており、Ca ベントナイトは Na ベントナイトよりも数倍高い透水係数を持つことを報告している。つまり、ベントナイト緩衝材の膨潤性の増加にともない透水係数は減少し、緩衝材中の水の移動はより抑制されることがわかる。また石英砂の増加とともに透水係数は増加している。しかし、いずれの場合においても透水係数は 10^{-10} m/s 以下の低い値であり、このことから、緩衝材中において水はほとんど動き得ない状態であり、核種の移行は拡散のみによって起こると言える。

4.3 ベントナイト中の拡散モデル

ベントナイト中において核種は水を媒体として拡散し、拡散経路として考えられるのは水が存在する空隙である。

つまり、ベントナイト中の拡散は拡散経路が限定された多孔質媒体中の拡散であると考えられる。さらに、核種が拡散する過程でベントナイトに吸着されるために拡散は遅延される。これらの物理的及び化学的因子を考慮した拡散係数について述べる。

多孔質媒体中の限定された拡散経路における拡散係数は、実効拡散係数として定義され、次式のように表される。

$$D_{eff} = \epsilon \frac{\delta}{\tau^2} D_a \quad (5)$$

ここで、 D_a は核種の自由水中での拡散係数、 ϵ は空隙率、 δ は狭捗度 (constrictivity)、 τ は屈曲度 (tortuosity) である。狭捗度と屈曲度は、それぞれ拡散経路のくびれ度合と曲がり度合を表し、拡散経路を決定する δ/τ^2 は形状因子と呼ばれる。

一方、拡散に対する遅延が吸着のみによって起こる場合、多孔質媒体中の拡散方程式は次式のように表される [4]。

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \rho \frac{\partial q}{\partial t} \quad (6)$$

ここで、 ρ はベントナイトの密度、 ϵ は空隙率、 C は単位体積当りの溶液中の核種の量、 q はベントナイト単位重量当りの核種の量である。また、核種の吸着が瞬時に起き、かつ吸着量が溶液中の核種の濃度に比例するとすれば、吸着係数が次式のように定義される。

$$K_d = \frac{q}{C} \quad (7)$$

(7) 式を用いて (6) 式を書き換えると、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{\epsilon + \rho K_d} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8)$$

ここで、 D_a はみかけの拡散係数と呼ばれ、吸着による遅延の影響を含む拡散係数である。また、 $(\epsilon + \rho K_d)$ は吸着による遅延の効果を表す因子である。さらに (5) 式を用いると、みかけの拡散係数は次式のように表される。

$$D_a = \frac{D_{eff}}{\epsilon + \rho K_d} = \frac{\epsilon}{\epsilon + \rho K_d} \frac{\delta}{\tau^2} D_a \quad (9)$$

(9) 式で表された拡散係数は、自由水中の拡散に対して物理的及び化学的因子を考慮したみかけの拡散係数であり、本実験で得られた拡散係数はこのみかけの拡散係

数である。

4.4 ベントナイトへの核種の吸着

ベントナイトを緩衝材として考える上で、ベントナイトの持つ高い陽イオン交換容量は核種の移行を遅延するものとして重要な要素と考えられた。しかし、ベントナイトが全ての核種をイオン交換により吸着できるわけではなく、核種によって主要な吸着機構は異なる。前節の拡散モデルで述べたように、ベントナイト中の核種の拡散は吸着係数により大きな影響を受けるため、その核種の吸着機構を明らかにすることが必要である。

ベントナイトは非常に高いイオン交換容量を持ち、イオン交換により吸着される核種に対しては有効な吸着体になり得る。Kenna は [11] ベントナイトに対する吸着係数の時間、温度、pH 依存性をバッチ法で測定することにより、イオン交換が Cs 等のアルカリ元素における支配的吸着機構であり、Sr 等のアルカリ土類元素の吸着機構にも関与するものと推定した。

一方、本研究で用いたウラン等のアクチニド元素のベントナイトへの吸着機構に関しては解明されているとは言いがたいが、Allard らは [12] 以下のように推定した。彼らはベントナイト及びアルミナへのアクチニド元素の吸着係数をバッチ法により測定した。ベントナイトとアルミナのイオン交換容量の大きな違い (800, < 1 meq/kg) にも関わらず、吸着係数の違いはほとんど見られなかった。このことからアクチニド元素の吸着機構はイオン交換ではあり得ず、物理吸着であると考へた。アクチニド元素の吸着挙動は pH 等の溶液特性によって変化し、特にウランにおいてその傾向が顕著であることが示されている。

4.5 表面拡散を考慮した拡散モデル

4.3 節で述べた拡散モデルは、空隙水中の核種が吸着による遅延を受けながら拡散していくモデルであった。Cheung ら [13] によれば、ベントナイト中の核種の拡散が、吸着を伴う多孔質媒体中の拡散モデルでは説明できないことを示している。(9) 式においてみかけの拡散係数は吸着係数の増加に伴い減少するが、実際の実験結果では異なる傾向が得られた。これを説明するために、Cheung らは拡散経路として表面水と空隙水を考え、表面拡散を考慮した拡散モデルを提案した。ここで、表面水とはベントナイト表面に約 1 nm の厚さで吸着した水であり、空隙水とは比較的大きな空隙中の自由水である。表面拡散は表面水部分に吸着された核種が、吸着された

状態で、表面での濃度勾配を駆動力として拡散するものである。ただし、表面拡散は自由水中の拡散に比べ遅く、表面水の厚さによって拡散が制限される場合がある。表面拡散を考慮した場合、多孔質媒体中の拡散方程式は次式のように表される [14]。

$$\epsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\partial C_s}{\partial t} = \epsilon_p D_p \frac{\partial^2 C_p}{\partial x^2} + D_s \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} \quad (10)$$

ここで、 ϵ は空隙率、 C は核種の濃度、 D は拡散係数であり、 p, s はそれぞれ空隙水、表面水に関するものである。これを(7)式を用いて書き換えると次式が得られる。

$$\epsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + K_d \rho \frac{\partial C_p}{\partial t} = \epsilon_p D_p \frac{\partial^2 C_p}{\partial x^2} + K_d \rho D_s \frac{\partial^2 C_p}{\partial x^2} \quad (11)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{\epsilon_p D_p + K_d \rho D_s}{\epsilon_p + K_d \rho} \frac{\partial^2 C_p}{\partial x^2} = D_{as} \frac{\partial^2 C_p}{\partial x^2} \quad (12)$$

ここで、 D_{as} は表面拡散を考慮した場合のみかけの拡散係数である。つまり、ベントナイト中の拡散は空隙水中の拡散と表面水中の拡散の組み合わせであり、支配的拡散経路は密度、空隙構造及び吸着係数によって決まる。

さらに、表面拡散を考慮した拡散モデルを考える上で重要である電気二重層について述べる。ベントナイトを構成している基本層が負の層電荷を持つことは既に述べたが、ベントナイトと水が接触した場合、層間陽イオンが水中に放出されること等によりベントナイト表面は負に帯電し、ベントナイト表面に電気二重層が形成される。電気二重層は、固相表面近傍に固定されたイオン (Stern layer: 固着層) とその外側の比較的自由に移動できるイオン (Gouy layer: 拡散層) から構成される。陽イオン濃度は固相表面から離れるにしたがって減少し、ついには溶液中の濃度と等しくなる。一方、陰イオン濃度は表面から離れるにしたがって増加し、溶液中の濃度と等しくなる。陽イオン濃度が高く比較的自由に動くことができる拡散層が表面水であると考えられる。ベントナイト粒子が近接している場合、粒子間に陽イオン濃度が高い表面水が形成される。

Pusch ら [15] はベントナイトの乾燥時及び膨潤後における微細構造を SEM (走査型電子顕微鏡) で観察し、乾燥時には不均一であった空隙構造が膨潤後にはより均一になっていることを示した。つまり、乾燥したベントナイト中の大きな空隙は、膨潤により収縮する。

以上のことから、ベントナイト中において陽イオンの拡散経路は空隙水と表面水であり、陰イオンでは空隙水のみであると言える。またベントナイトの密度の増加と共に、陽イオンの拡散経路としては表面水が支配的になっ

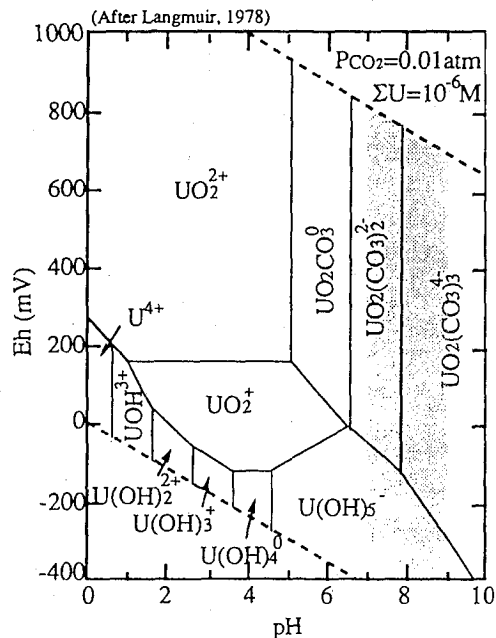


図5 ウランの pH-Eh ダイアグラム

ていくものと考えられる。

4.6 ウランの化学形

4.5 節で述べたように核種のベントナイトへの吸着挙動は溶液の pH および Eh (酸化還元電位)、つまり核種の溶液中での化学形によって変化する。そのためベントナイト中の核種の拡散挙動においても核種の化学形は非常に重要であると考えられる。

ウランの Eh-pH 図を図 5 に示す [16]。ウランは酸化性では 6 価、還元性では 4 価で存在し、低 pH ではそれぞれ UO_2^{2+} 、 U^{4+} の化学形をとるが、高 pH では加水分解の影響を強く受け錯体を形成する。また炭酸を含む系では、 CO_3^{2-} と陰イオン錯体を形成する。ベントナイトはイオン交換により溶液の pH を中性あるいは弱アルカリ性に緩衝する能力を持ち、Na ベントナイトでは溶液の pH を 9~10 程度に保つことができると言われている [17]。

緩衝材中における pH 挙動に関する報告によれば、緩衝材中の pH の変動が比較的大きく、腐食生成物が拡散した還元性では pH は約 7~8 に低下し、酸化性では約 9~10 に保たれていることが示されている [18]。酸化性及び還元性条件の実験でのベントナイト中の Eh を知る

ことは困難であるが、pHによりウランの化学形を推定すると酸化性条件では主に $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ であり、還元性条件では主に $U(OH)_5^-$ であると予想される。

また酸化性及び還元性条件ではウランの溶解度は大きく異なり、還元性条件での溶解度は最大 $10^{-9} \sim 10^{-10} M$ と言われ [19]、酸化性条件での溶解度よりもかなり低くなっていると考えられる。この溶解度の違いも拡散挙動に影響を及ぼすものと考えられる。

4.7 得られた拡散係数について

本研究で得られた拡散係数は酸化性条件で $(9.0 \sim 1.4) \times 10^{-13} m^2/s$ 、還元性条件で $(3.5 \sim 11) \times 10^{-14} m^2/s$ であり、その差は 1~2 桁程度であった。これらの拡散係数について、今まで述べたことを踏まえ、他の研究者との比較等により検討する。

Torstenfelt ら [20][21][22] の研究により得られたベントナイト中のウランの拡散係数は酸化性条件では $(1 \sim 6) \times 10^{-13} m^2/s$ 、あらかじめ鉄粉末を加えたベントナイトを用いた還元性条件では $(1.6 \sim 4.5) \times 10^{-14} m^2/s$ であった。密度等の違いにより本研究で得られた拡散係数より僅かに低い値になっているが、両条件での拡散係数の違いは 1 桁程度で本研究で得られたものとはほぼ同じ結果である。このことから本研究の還元性の実験では、腐食生成物がベントナイト中に拡散することにより、予め鉄粉末を加えたベントナイトとはほぼ同じ状態になっていたと考えられる。

ベントナイト中の拡散は陽イオンの方が陰イオンに比べ速いと言われており、これは 4.5 節で述べたようにベントナイト表面での電気二重層形成及び表面拡散により説明される。4.6 節で述べたウランの両条件での化学形は共に陰イオンであり非常に大きい錯体を形成しているにも関わらず、得られた拡散係数は比較的大きな値であり、この理論ではウランの拡散係数を説明することはできない。

ベントナイト中の拡散経路は、特に高密度において表面水が支配的となり、そのためイオン半径及びストークス半径（水半径）も拡散係数に影響を及ぼすと考えられる。核種はベントナイト中の空隙水及び表面水を水和した形で拡散し、拡散係数はストークス半径に依存するようにも思われるが、Pusch ら [13] は拡散係数がストークス半径ではなくイオン半径に依存することを示した。このことは彼らが得たベントナイト中での Cs^+ と Sr^{2+} の拡散係数は Cs^+ の方が僅かに低く、 Cs^+ 、 Sr^{2+} のイオン半径が 1.69、1.12Å、ストークス半径が 1.76、3.28Å [22]

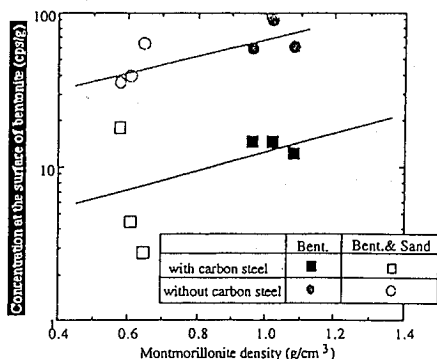


図6 モンモリロナイト密度と表面濃度との関係

であることから理解される。彼らはこの原因を表面水の粘性が自由水のそれに比べ非常に高く、イオンが水和した水をはぎ取られて拡散しているためと考えた。ウランが配位子をはぎ取られた陽イオンとして拡散していると仮定すると、イオン半径は U^{4+} では 0.929Å、 UO_2^{2+} では短軸約 1.5Å、長軸約 3Å である [23]。 U^{6+} のイオン半径は 0.83Å で U^{4+} よりも小さくなるが、U-O の結合までが切り放されるとは考えられず、この理論でもウランの拡散係数を説明することはできない。

ベントナイト緩衝材に石英砂を混合したことによる拡散係数への影響については明確な傾向は得られなかった。石英砂の取着係数はベントナイトのそれに比べ小さいという傾向があり [24]、そのため石英砂を混合した緩衝材の方が拡散係数は大きくなるように思われる。また、石英砂を混合することにより膨潤能の低下、空隙構造の変化も考えられ、石英砂を混合することにより拡散係数は大きくなると予想された。にもかかわらず、実際には明確な拡散係数の違いがみられなかった理由としては、用いたクニゲル V1 がもともと石英砂等を含んでおり、新たに混合した石英砂の影響が小さかったためと考えられる。

拡散源での一定濃度 C_0 とモンモリロナイトの密度にはある相関関係があり、図6に示すようにモンモリロナイト密度の増加と共に濃度 C_0 は増加する傾向にある。これはウランの吸着が主にモンモリロナイトによることを示している。また、還元条件では酸化条件よりも 1 桁ほど低い吸着量を示している。

ベントナイト中の拡散係数はその空隙構造に大きく影響される。低密度では比較的大きな空隙が存在するため、陽イオンは空隙水と表面水の両方を拡散することができるが、密度の増加と共に空隙水は収縮し表面水が支配的

拡散経路となり、さらに表面水中の拡散も制限されてくる。陰イオンにおいても空隙水の収縮により拡散は制限されてくる。これらのことから、ベントナイト緩衝材中の拡散係数は密度の増加に伴い小さくなると考えられる。また同じ密度であっても、その空隙構造の違いにより拡散係数は変化する。図7に本実験で得られた結果と他の研究者による結果をモンモリロナイト密度の関数として示す。他の研究者の使用しているベントナイトは本実験で使用しているものと種類が異なり、また、密度や石英の混合等の条件も異なっているが、含有しているモンモリロナイト密度によって規格化することにより、図7に示すような傾向が明らかとなる。図中の実線は、式(9)からモンモリロナイト密度の逆数に比例する関数を示しており、ウランのみかけの拡散係数がモンモリロナイトへの吸着を伴う単純な多孔質媒体モデルで説明できることを示している。

4.8 腐食生成物及び試験体の観察結果について

還元性条件での実験において、63~93日の拡散期間を経たベントナイトのみの緩衝材では、ほぼ均一の黒緑色をしたスライス面が観察された。このことから腐食生成物が緩衝材中をほぼ均一に拡散しており、緩衝材中の各々のスライス面において均一な還元環境が保たれていたことがわかる。

一方107日の拡散期間を経たベントナイト/石英砂混合物の緩衝材試験体においては、他の試験体とは明らかに異なる何らかの変質が観察された。最近になって腐食生成物とベントナイトとの相互作用が確認されており、Grauerら[27]は腐食生成物がベントナイトに与える影響として以下のような事例を挙げている。

1. モンモリロナイトの変質による新たな固相の形成
2. モンモリロナイト層間での層間化合物の形成
3. モンモリロナイト基本層への鉄イオンの混入
4. イオン交換能と膨潤能の局部的低下

観察結果ではモンモリロナイトと腐食生成物間で何らかの反応により新たな固相が形成されていたのではないかとと思われる。また、拡散期間の短いベントナイトのみの試験体において観察されなかったことから、モンモリロナイトと腐食生成物との相互作用は石英砂含有率あるいは時間に依存するものと思われる。

5. 結論

1. 飽和膨潤したベントナイト緩衝材及びベントナイト/石英砂混合物緩衝材中のウラン拡散係数は酸

化性条件で $(0.90 \sim 1.4) \times 10^{-12}$ 、還元性条件で $(3.5 \sim 11) \times 10^{-14}$ であった。

2. 酸化性及び還元性条件での拡散係数の違いは、それぞれの緩衝材試験体において約1~2桁程度であり、その主な原因はウランの化学形と考えられる。
3. ウランのベントナイトへの吸着は主にモンモリロナイトによるものである。
4. ベントナイト緩衝材中のウランのみかけの拡散係数はモンモリロナイト密度と相関がある。
5. 還元性条件でのベントナイト/石英砂混合物緩衝材において、腐食生成物とベントナイトとの何らかの変質反応が観察された。

6. 参考文献

- [1] D. G. ブルッキンス著、石原健彦・大橋弘士訳：放射性廃棄物処分の基礎、p.260 (1987、現代工学社、東京)。
- [2] 菅野、他：日本原子力学会1990年秋の大会予稿集、M2。
- [3] Idemitsu, K. et al. : *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, XVI, p.467 (1993)。
- [4] Muurinen, A. et al. : *ibid.* IX, p.617, (1985)。
- [5] 福嶋：日本金属学会会報、第29巻、第3号、p.125 (1990)。
- [6] 白水：粘土鉱物学、p.12 (1988、朝倉書店、東京)。
- [7] Drever, J. I.: *The geochemistry of natural waters*, p.76 (1988)。
- [8] 渡辺：スメクタイト研究会会報、第1巻、第2号、p.8 (1991)。
- [9] Hodges, F. N. et al.: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management V*, p.641 (1982)。
- [10] Westsik, J. H. et al.: *ibid.* IV, p.329 (1982)。
- [11] Kenna, B. T.: *ibid.* III, p.491 (1980)。
- [12] Allard, B. et al.: *ibid.* V, p.775 (1982)。
- [13] Cheung, S. C. H. et al.: *ibid.* XII, p.677 (1989)。
- [14] Rasmuson, A., and I. Neretnieks: *Surface migration in sorption processes*, KBS TR 83-37 (1983)。
- [15] Pusch, R. et al.: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management V*, p.649 (1982)。
- [16] Langmuir, D.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, p. 554 (1978)。
- [17] Snellman, M. et al.: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management X*, p.781 (1987)。

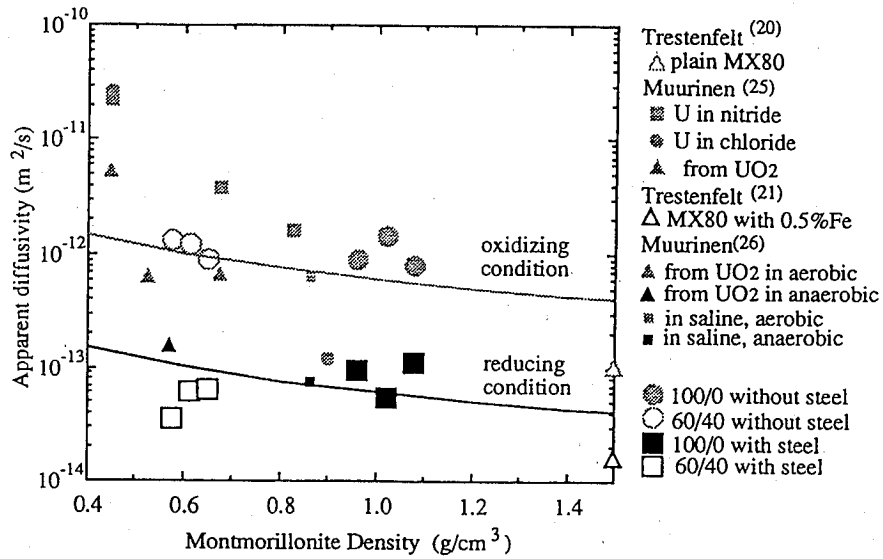


図7 みかけの拡散係数のモンモリロナイト密度依存性

[18] 三輪、他：日本原子力学会 1992 年秋の大会予稿集、F12.

[19] Allard, B.: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII*, p.219 (1984).

[20] Torstenfelt, B. et al.: *ibid.* V, p.659 (1982).

[21] Torstenfelt, B. et al.: *ibid.* VII, p.789 (1984).

[22] 木曾：ゾーン電気泳動、p.34, 南江堂、(1972).

[23] Ahrland, S. et al.: *Solution Chemistry of the Actinides*, Pergamon Press, Oxford, p.466 (1976).

[24] Anderson, K. et al.: KBS-Technical Report 83-01, p.60 (1983).

[25] Muurinen, A. et al.: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII*, p.743 (1989).

[26] Muurinen, A. et al.: *ibid.* XVI, p.409 (1993).

[27] Grauer, R.: *The chemical behaviour of montmorillonite in a repository backfill*, NAGRA NTB 88-24E (1990).