



緩衝材および岩石への核種の吸着・拡散メカニズム

佐藤 治夫 澁谷 朝紀

東海事業所環境技術開発部

資料番号：91-5

Study on Adsorption and Diffusion Mechanism of Nuclides in Buffer Material and Geosphere

Haruo Sato Tomoki Shibutani
(Waste Technology Development Division, Tokai Works)

地層処分性能評価研究として、緩衝材および岩石中での核種の吸着・拡散挙動把握のための吸着および拡散実験を行った。吸着実験では、陽イオンと陰イオンの例としてCs、Se、アクチニド(III)、(IV)の代表としてAm、Puについてバッチ法で実施した。実験結果について、Cs、Am、Puは陽イオン交換モデル、Seは表面錯体モデルにより説明できることがわかった。拡散実験では、ベントナイト中のHTO、Tc、Cs、Np、Am、Seのみかけの拡散係数およびHTO、Tc、Cs、Np、Uの実効拡散係数を、密度をパラメータに測定した。結果を電気二重層モデルにより解析した。また、花岡閃緑岩中のCs、Ni、Smのみかけおよび実効拡散係数を測定した。結果は幾何学的因子を用いては説明することができた。

1. はじめに

放射性廃棄物地層処分システムの性能評価を行うための基礎データとして、人工バリアを構成する緩衝材および天然バリアを構成する岩石中の拡散係数は、核種の遅延機能を予測するために必要となるパラメータの一つである。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。ベントナイトは、①非常に低い透水性を示し、緩衝材中での水の動きを抑制する優れた性能を有している（止水性）、②水の湿潤に伴い膨潤し、緩衝材の隙間や隣接する岩盤中の割れ目を充填する（自己シール性）、③陽イオン交換能を有し、陽イオン核種を吸着する能力を有している（核種吸着遅延性）、等の点で卓越しており、総合的に見て最も有力であると考えられている。その中でもNa型は膨潤性能、止水性能に優れていることが知られている¹⁰⁾。ベントナイト中の核種移行は、その透水係数がきわめて小さいことから、主として拡散により支配されるものと考えられる。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鉱物と相互作用を起こし、一部は吸着しながら移動する。

ら移動する。

物質移動理論によれば、微細な空隙を含む多孔質媒体中の物質移動については、Fickの法則が成立するとして、実効拡散係数を用いた取り扱いがなされており、多重バリアシステムの性能評価の観点からもベントナイトに対する実効拡散係数の測定が行われてきた。しかしながら、測定値は実験条件によって異なっているのが実情である。

核種の吸着については、従来、核種の収着プロセスに対して吸着理論を適用したモデル化が行われており、例えば線型吸着を考えた場合のパラメータとして分配係数の測定が行われてきた。しかし、これらの測定値は、実験条件に依存し、相当のバラツキをもっている等問題点がある。岩石は、人工バリア材の外側に位置し、天然バリアとして作用する。人工バリア中を移動してきた核種は、やがて天然バリアの岩石に達し、岩石中の地下水を介して生物圏に達することが考えられる。ここでも、核種は移行の過程で岩石中の様々な鉱物と相互作用を起こし、一部は吸着する。

媒体中の核種の遅延機構としては、主として吸着、間隙構造、媒体表面との相互作用が考えられる。ま

た、これらの現象は同時に起こっており、核種移行を評価するためには、これらの複合現象の取り扱いが必要となる。

本研究では、これらの状況を踏まえ、ベントナイトおよび岩石中の核種の遅延機構を把握するため、核種の吸着実験および拡散実験を実施した。さらに、それぞれのメカニズムを評価するために固相の表面特性の研究、吸着に関するメカニスティックモデルの研究、空隙構造に関する特性値の詳細な研究、界面動電現象に関する研究を行った。

2. ベントナイト中の核種の吸着挙動

我が国の高レベル放射性廃棄物の地層処分研究では、核種の移行挙動を予測するために、核種の緩衝材（ベントナイト）および岩石への吸着挙動に関する研究が必要となっている。多くの予察的な研究は、処分場の地球化学的条件を考慮せずに行われ、経験的な方法によって、限られた条件での分配係数のみしか評価し得なかった。しかし、近年の研究から、分配係数(Rd)は溶液化学や固相表面の電気化学によって支配されることが知られてきており、これらのパラメーターを用いたメカニスティックモデルの確立が可能であることがわかってきた。本論では陽イオン、陰イオンの吸着挙動を調べるために、それぞれを代表するCs、Se¹⁾の吸着実験を行い、イオン交換モデルおよび表面錯体モデルの適用性を調べた。また、陽イオンと陰イオンの共存する元素の吸着挙動を調べるために、Pu²⁾、Am²⁾を用いた吸着実験を行った。本論ではさらにそれらの結果へのイオン交換モデルの適用性を議論する。

2.1 吸着実験

(1) 固相および液相

実験には、固相としてベントナイトを用いた。ベントナイトはクニゲルV1（クニミネ工業製）を用いた。クニゲルV1の鉱物組成を表1に示す。また、クニゲルV1中に含まれるNaモンモリロナイトの陽イオン交換容量を表2に示す。Seの吸着実

験についてはその他にベントナイト構成鉱物であるNaモンモリロナイト（クニピアF：クニミネ工業製）、石英、カリウム長石、アルバイト、黄鉄鉱、風化生成物として存在する α -FeOOHを用いた。液相には、固相と蒸留水または人工海水の浸漬液を用いた。鉱物を用いた実験では、0.01N NaCl溶液を用いた。

(2) 実験手順および条件

吸着実験はバッチ法によって行った。粉碎した固相を固相-蒸留水または人工海水浸漬液と混合し、トレーサーを添加した。pH調整を行う実験についてはNaOHとHClを用いて調整を行った。固相と液相の分離は、分画分子量10000の限外ろ過膜を用いて行った。容器およびフィルター等への核種の吸着量を把握するために、ブランク試験も平行して行った。

分配係数は、トレーサーの液中の濃度と固相中の濃度との比で(1)式のように求められる。

$$R_d = \frac{C_b - C_t}{C_t} \times \frac{L}{S} \quad (1)$$

ここで、

Rd : 分配係数 (m²/kg)

Cb : ブランク溶液中のトレーサー濃度(mol/l)

Ct : 試料中のトレーサー濃度(mol/l)

L/S : 液固比 (m²/kg)

Seの実験では、分配係数の変化が非常に大きく、実験誤差が大きくなったため、吸着率（添加量と吸着量の比）で表わした。

実験条件を表3に示す。トレーサーの初期濃度は沈澱の影響を排除するために、溶解度以下で行われた。トレーサー元素の溶解度はPHREEQE³⁾を用いた計算によって推定した。この計算に用いた熱力学データは主にHARWELLデータベース(Cs、Se and Pu)⁴⁾である。Amについては、水酸化物についてはRai et al., (1983)⁵⁾のデータを、炭酸塩については,Felmy et al., (1990)³⁹⁾のデータをそれぞれ用いた。

表1 ベントナイトの鉱物組成

鉱物	重量比(%)
モンモリロナイト	50-55
石英	30-35
長石	5-10
方解石	1-3
ドロマイト	<2
沸石	<2
雲母	<2
黄鉄鉱	<2

表2 モンモリロナイトの陽イオン交換容量

陽イオン	陽イオン交換容量
Na ⁺	1.078meg/l
K ⁺	0.012meg/l
Ca ²⁺	0.183meg/l
Mg ²⁺	0.031meg/l

表3 実験条件

核種	Cs	Se	^{239}Pu	^{241}Am
固相	ベントナイト	ベントナイト、石膏 モンモリロナイト カリウム長石、黄鉄鉱 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、アルバイト	ベントナイト	ベントナイト
液相	蒸留水 人工海水	0.1N NaCl	0.1N NaCl	0.1N NaCl
液固比 (m^3/kg)	0.05 0.5	ベントナイト 0.05 $\alpha\text{-FeOOH}$ 0.5 その他 0.02	0.5	0.5
初期濃度 (mol/l)	2.58×10^{-5} 6.17×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-7}	1×10^{-9}
雰囲気	大気	窒素(酸素濃度<1ppm)	大気	大気

2.2 実験結果

(1) Csのベントナイトへの吸着挙動

1) Cs濃度依存性および液固比依存性

液固比を変えて分配係数を取得した結果を図1に示す。同一液固比で比較した場合いずれもCs濃度が上昇するにしたがって、分配係数値が小さくなっていくことが確認された。

液固比の違いで比較すると、低濃度側では液固比0.5 m^3/kg の分配係数値が高く、高濃度側では、液固比0.05 m^3/kg の方が若干高い傾向になっている。これは、低濃度側で、ベントナイト量(吸着サイト数)の少ない試料の方が分配係数が大きいことを示している。

実験前後での溶液の液性の変化を図2に示す。

実験前後での溶液の液性の変化は低濃度側では、Csの量が少ないために全体的な液性の変化は見られないが、高濃度側では、Csの吸着に伴い、Na、Ca、K、Mg等に顕著な濃度変化が見られた。液固比ごとの液性の違いでは、液固比0.05 m^3/kg の浸漬液の方が液固比0.5 m^3/kg よりもNa等の陽イオン濃度が高い傾向を示している。

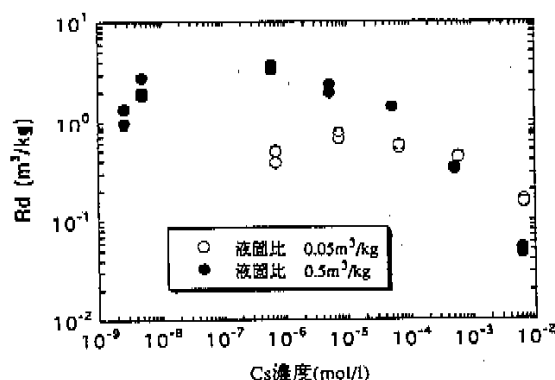


図1 Csの分配係数のCs濃度依存性結果

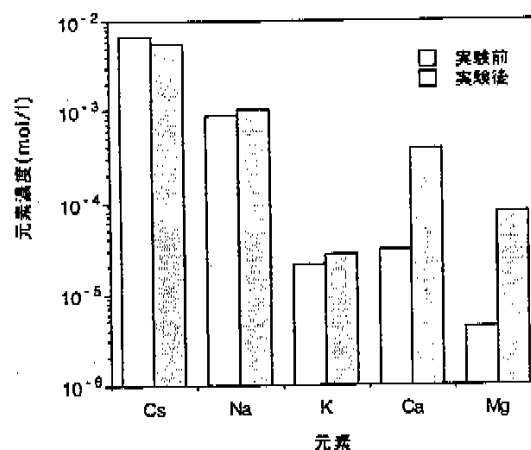


図2 実験前後での陽イオン濃度の変化

2) pH依存性

分配係数のpH依存性について測定した結果を図3に示す。分配係数は、pHの増加に伴って若干上昇する傾向が確認された。

pHごとのベントナイト-蒸留水浸漬液組成について分析を行った結果、pHによって、NaおよびKの濃度はほとんど変化がないが、Ca、Mg濃度はpHの減少に伴って増加していることが確認された。

3) 共存イオン濃度依存性

Csのベントナイトへの吸着挙動の共存イオン依存性について、蒸留水浸漬液および人工海水浸漬液中で得られた結果を図4に示す。Csの分配係数は、蒸留水浸漬液中では人工海水浸漬液中の値より大きいことが確認された。

(2) Seのベントナイトへの吸着挙動

1) Seの溶存化学種の計算

Seの吸着実験条件での溶液中の溶存支配化学種

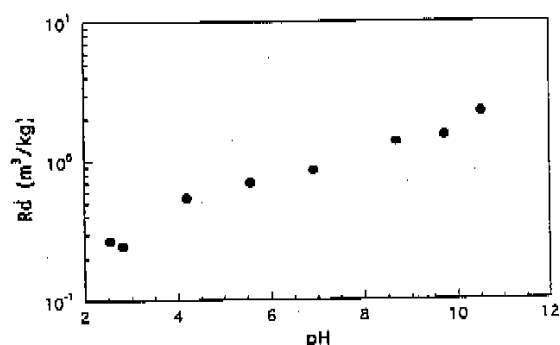


図3 Csのベントナイトへの分配係数のpH依存性

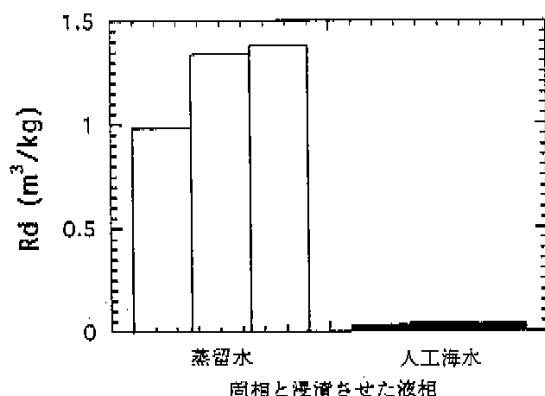


図4 液相の違いによるCsの分配係数の変化
(繰返し数3の実験結果)

を評価するために、PHREEQE³⁾とHARWELLデータベース⁴⁾を用いて計算を行った。この結果、本実験条件下では、SeはpH>7で SeO_3^{2-} が支配的であり、pH<7で HSeO_3^- が支配的であることがわかった。

2) 実験結果

ベントナイトおよびその構成鉱物に対する SeO_3^{2-} の吸着率を図5に示す。ベントナイトへは、実験を行ったすべての範囲でほとんどSeは吸着しなかった。鉱物についても、石英、モンモリロナイト、アルバイト、カリウム長石にはSeはほとんど吸着しないことがわかった。しかし、黄鉄鉱、 $\alpha\text{-FeOOH}$

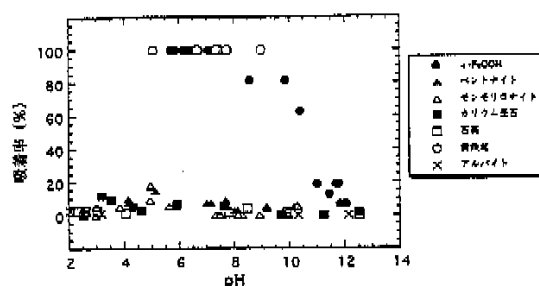


図5 Seのベントナイトおよびその構成鉱物への吸着率のpH依存性

はSeの吸着挙動にpH依存性があり、pHが低くなるにつれて次第に吸着量が増し、pH8以下ではほとんどのSeを吸着することがわかった。

(3) Pu、Amのベントナイトへの吸着挙動

ベントナイト中のPuとAmの分配係数と計算によって推定した化学種を図6に示す。Puの分配係数は $10^0 \sim 10^2 \text{ m}^3/\text{kg}$ であった。Puの分配係数は、pH8付近が最小であり、それ以外のpHで高い値を示している。Puの支配化学種は、pHの領域によって Pu^{3+} 、 $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ 、 $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 等に変化することがわかった。一方Amの分配係数は低pH領域から中性領域まではほぼ一定で、中性領域から高pH領域へかけて若干減少することがわかった。Amの支配化学種は、pHの領域によって Am^{3+} 、 $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$ 、 $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ 等に変化することがわかった²⁾。

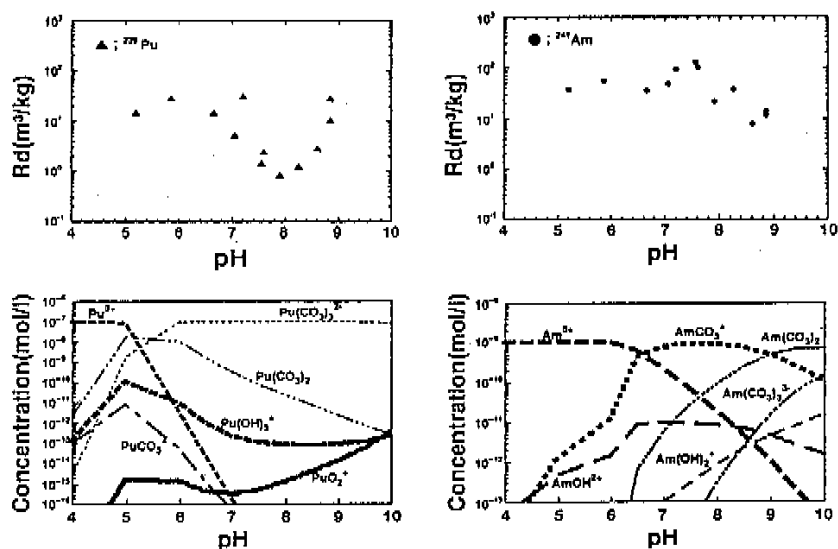


図6 ^{239}Pu と ^{241}Am の分配係数測定値実験結果(上段)と化学種計算結果(下段)

2.3 吸着現象のモデル化

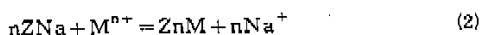
(1) ペントナイトへの吸着現象

ペントナイトの主成分であるモンモリロナイトは結晶が層状に配列しており、その層間には結晶格子に起因する負の永久電荷を生じていると考えられている⁶⁾。このため、層間には交換性の陽イオンが存在しており、溶液中の陽イオンはこれらの交換性の陽イオンとイオン交換を生じやすいと考えられている⁶⁾。また、対照的に陰イオンは負電荷の影響で吸着しにくいと考えられている⁶⁾。

このため、本研究では、陽イオンで存在すると考えられる核種についてはイオン交換モデルを、陰イオンで存在すると考えられる核種については表面錯体モデルを用いて、吸着現象のモデル化を行った。

(2) 陽イオン交換モデル

陽イオン交換の概念図を図7に示す。このモデルでは、吸着メカニズムは以下のように書ける。



ここでZNaは層間の吸着サイトで、 M^{n+} は溶液中の陽イオンを示す。この定数は(3)式で表わすことができる。

$$K = \frac{[\text{ZnM}][\text{Na}^+]^n}{[\text{ZNa}]^n[\text{M}^{n+}]} \quad (3)$$

陽イオン交換モデルを用いた分配係数の計算は、PHREEQE³⁾を用いて行った。

(3) 表面錯体モデル

表面錯体モデルの中で本論では若干簡易的なモデルとして拡散層モデル⁸⁾を用いることとした。

拡散層モデルでは図8に示すように固液界面で固

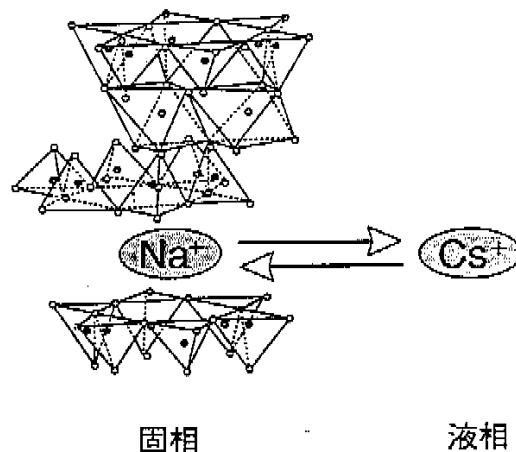


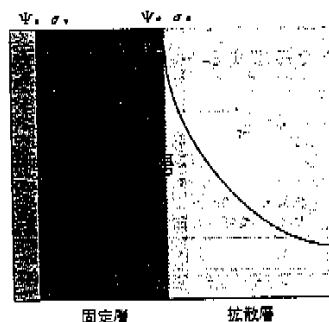
図7 イオン交換モデルによるCsの吸着概念図

相表面(s面)とバルクの溶液との間にd面を仮定し、s面とd面までの固定層を固相として考え、d面からバルク溶液までの拡散層を液相と定義する。ここで、各面での表面電位(V)、表面電荷密度(C/cm²)はs面、d面でそれぞれ ψ_s 、 σ_s 、 ψ_d 、 σ_d で表わされる。モデルの詳細については遠谷他(1994)¹⁾を参照されたい。

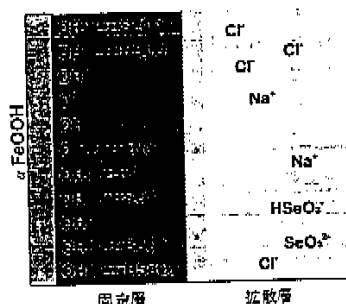
表面錯体モデルを用いた分配係数の計算は、HYDRAQL⁹⁾を用いて行った。

(4) ペントナイトに対するCsの吸着現象のモデル化

CsはNa、Kと同じアルカリ金属であるため、陽イオン交換を起こしやすい元素であると考えられる。実験結果では、Csの吸着前よりも吸着後で、溶液中のNa、K、Ca、Mgの量が増加している点が観察されており、Csとモンモリロナイト層間の陽イオンとの間でイオン交換を起こしていることが



拡散層モデル概念図



SeO₄²⁻のα-FeOOHへの吸着概念図

図8 表面錯体モデル(拡散層モデル)概念図

表4 固相の等電点でのpH

固 相	等電点のpH
α -FeOOH	7.2
石英	<2.2
アルバイト	3.0

推定される。このことは、Csの分配係数が、蒸留水浸漬液中では人工海水浸漬液中の値より大きいことから支持される。同一の液固比では、Csを含む陽イオンの吸着サイトは一定と考えられるため、この結果は、明らかにNa等の陽イオンがCsと競合して吸着していることを示している。また、Csの分配係数にpH依存性が若干確認されたことから、Csの吸着がモンモリロナイトの層間イオンとのイオン交換だけでなく、ベントナイト構成鉱物の表面水和基へも吸着していることが示唆される。この場合でも、前述したように、他の陽イオンの挙動も考慮すると、ベントナイト構成鉱物の表面水和基へ吸着している陽イオンとの陽イオン交換を生じている可能性が大きい。

以上の結果から、Csの吸着メカニズムとしては陽イオン交換を考慮した。モデル中で用いた平衡定数は、実験値から導いた。計算に用いたイオン交換平衡定数を表5に示す。また、吸着サイトは表2に示したモンモリロナイトの陽イオン交換容量を用いた。

(5) ベントナイトおよび構成鉱物に対するSeの吸着現象のモデル化

ベントナイトは、表1で示した鉱物組成より、陰イオンの吸着サイトは主にFeOH基、AlOH基、SiOH基の3種類存在することが考えられる。石英の吸着サイトはすべてSiOH基と考えられる。しかし、石英の等電点が低いこと、実験結果からも石英への吸着係数はきわめて低いことからモデル化では SeO_3^{2-} のSiOH基への吸着はないものと考えた(表4参照)。一方、 α -FeOOHの吸着サイトはすべてFeOH基であると考えられる。Seに対する吸着挙動

は、低pH側で高い吸着率、高pH側で低い吸着率を示したため、 SeO_3^{2-} については有効な吸着サイトであるといえる。AlOH基については、AlOH基を持つと考えられるモンモリロナイト、カリウム長石、アルバイトにはSeは吸着していないため、これらの鉱物へのAlOH基の寄与はほとんどなかったことが考えられる。

黄鉄鉱は、表面分析の結果、表面層には鉄酸化物および水酸化物が被覆していると考えられる¹⁾。ベントナイト中には黄鉄鉱を1%含む。このため、ベントナイトへのSeの吸着は、黄鉄鉱への吸着であると考えた。吸着サイトは、ベントナイト中の黄鉄鉱量で与えた。実験結果からも黄鉄鉱へのSeの吸着量は多いことが確認されたため、黄鉄鉱へのSeの吸着サイトは、すべて α -FeOOHで特長付けられるFeOH基であると仮定した。

表面錯体モデルでは、 α -FeOOHの表面吸着サイトと溶液中のイオンとの平衡定数が必要となる。これらの平衡定数は、pH調整を行った際に添加したHCl、NaOH量と最終的に安定したpHから固相への H^+ 吸着量を計算し、 H^+ 吸着量とpHの関係からフィッティングによって求めた。 SeO_3^{2-} と表面 SOH_2^+ との平衡定数は、 α -FeOOHへの SeO_3^{2-} の吸着試験結果よりフィッティングによって求めた。これらの計算によって得られた値を表6に示す。なお固相の表面積は N_2 BET(物理吸着)法によって測定した。

(6) Pu、Amのベントナイトへの吸着挙動

PuとAmは、化学種がpHごとに変化するため、その吸着挙動は複雑であると考えられる。実験結果と支配化学種の計算結果から、低pH側では Pu^{3+} のような陽イオン、高pH側では $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ のような陰イオンが吸着していることが考えられる。しかし、ベントナイト表面は高pHになるにつれて表面電位が下がっている点、表面錯体を考慮しても吸着サイトが高pHになるにつれて減少していく点、同じ陰イオンであるSeがベントナイトに吸着しない点を考慮すると、高pH側では $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ のような

表5 イオン交換平衡定数

反 応 式	logK
$\text{Z}^- + \text{Na}^+ = \text{ZNa}$	20.0
$\text{Z}^- + \text{K}^+ = \text{ZK}$	20.6
$2\text{Z}^- + \text{Ca}^{2+} = \text{Z}_2\text{Ca}$	41.8
$2\text{Z}^- + \text{Mg}^{2+} = \text{Z}_2\text{Mg}$	40.2
$\text{Z}^- + \text{Cs}^+ = \text{ZCs}$	20.8

表6 表面錯体平衡定数

表面積 10m ² /g サイト濃度 1.87sites/nm ²	
反 応 式	logK
$\text{SOH} + \text{H}^+ = \text{SOH}_2^+$	3.4
$\text{SOH} = \text{SO}^- + \text{H}^+$	-11.0
$\text{SOH} + \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{SOH}_2\text{SeO}_3^-$	15.1
$\text{SOH} + \text{Na}^+ = \text{SONa} + \text{H}^+$	-6.2
$\text{SOH} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ = \text{SOH}_2^+ - \text{Cl}^-$	9.0

表7 Pu, Amのイオン交換平衡定数

反 応 式	logK
$3Z^{2-} + Am^{3+} = Z_3Am$	61.8
$2Z^{2-} + AmOH^{2+} = Z_2AmOH$	43.7
$Z^{2-} + AmCO_3^+ = ZAmCO_3$	22.3
$Z^{2-} + Pu(OH)_3^+ = ZPu(OH)_3$	25.3
$Z^{2-} + PuO_2^+ = ZPuO_2$	22.7

陰イオンが吸着していると考えるのは難しい。Puの化学種の中で、比較的Puの吸着挙動と一致するものとして、 $Pu(OH)_3^+$ 、 PuO_2^+ が挙げられる。本論では、これらの陽イオン化学種がイオン交換によって吸着すると仮定してモデル化を行った。Amも同様に、化学種と実験で観察された吸着挙動とを比較した結果、 Am^{3+} 、 $AmOH^{2+}$ 、 $Am(CO_3)^+$ がベントナイトへ支配的に吸着すると仮定してモデル化を行った。アクチノイドの粘土鉱物への吸着に陽イオン交換モデルを考慮した研究例としては、Stammoseらの研究³⁷⁾が挙げられる。彼らはNp、Am、Uの粘土鉱物への吸着挙動を陽イオン交換モデルを用いて評価しており、今回の実験結果も同様のモデルが適用できるものと考えられる。計算に用いたイオン交換平衡定数を表7に示す。平衡定数は、吸着に寄与する支配的な化学種を仮定し、実験値からフィッティングで求めた。

2.4 解析結果および考察

(1) Csのベントナイトへの吸着挙動

Csの分配係数に対するCs濃度依存性および液固比依存性について、イオン交換モデルで解析を行った結果を図9に示す。解析の結果は、実験の結果と傾向がよく一致していることがわかる。同一液固比

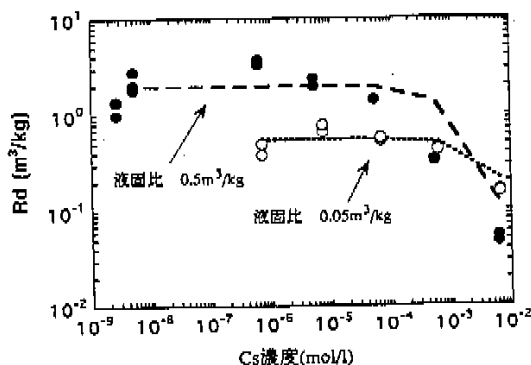


図9 Csの分配係数のCs濃度依存性結果とイオン交換モデルによる解析結果

で比較した場合、いずれもCs濃度が上昇するにしたがって分配係数が小さくなっていくことは、Csの吸着サイトが、Cs濃度の上昇によって相対的に減少したためと考えられる。また、液固比の違いで比較すると、低濃度側では液固比0.5 m³/kgの分配係数が高く、高濃度側では、液固比0.05 m³/kgの方が若干高い傾向になっている。これは、ベントナイト量が増加するものの、Na等の陽イオン濃度も増加し、吸着サイト濃度が増すだけでなく、共存イオンも多くなるため、これら2種類の影響が競合して起こった結果生じたものと考えられる。

以上の結果から、Csのような陽イオン化学種は、モンモリロナイトの層間や結晶端面等に吸着している陽イオンとイオン交換を生じることによって吸着することが考えられる。ただし、結晶端面での表面水和基は、モンモリロナイト結晶中に生じた負の永久電荷の影響で、pH変化による表面電荷の差はほとんど生じていないと考えられる。

(2) Seのベントナイトへの吸着挙動

SeO_3^{2-} のベントナイトおよび鉱物への吸着挙動については、 α -FeOOH、黄鉄鉱、ベントナイトへの吸着挙動を表面錯体モデルによって解析した結果を図10に示す。これらの結果から、黄鉄鉱はその吸着サイトすべてが α -FeOOHで被覆されたモデルで実験値を説明できることがわかった。また、ベントナイトについてもベントナイト中に1%含有する黄鉄鉱へ吸着するモデルで実験値を説明できることがわかった。このことから、Seのような陰イオン化学種は、表面の正に帯電した吸着サイトへ電気的に吸着していることが考えられる。

(3) Pu, Amのベントナイトへの吸着挙動

ベントナイト中のPuとAmの分配係数をイオン交換モデルによって解析した結果を図11に示す。これ

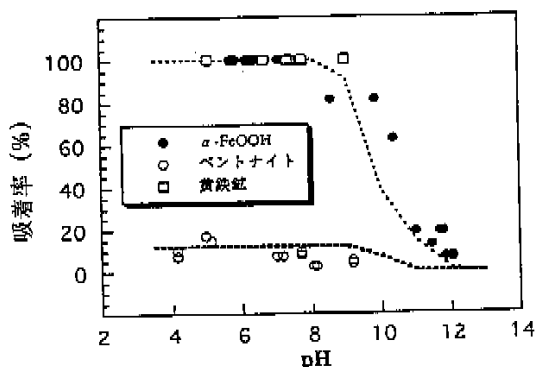


図10 Seの α -FeOOH、黄鉄鉱、ベントナイトへの吸着率と表面錯体モデルによる解析結果

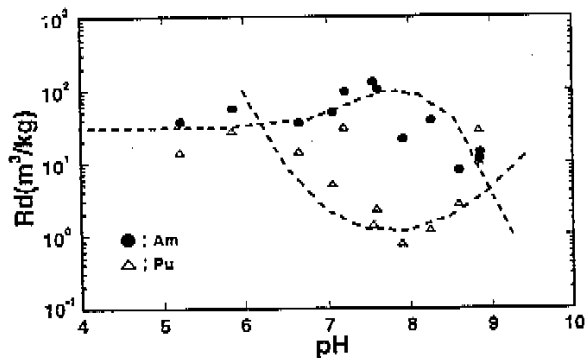


図11 PuおよびAmのベントナイトへの分配係数とイオン交換モデルによる解析結果

らの結果から、陰イオンが支配的な領域でも溶液中に若干存在する陽イオンについて陽イオン交換を仮定したモデルで実験結果を説明できることがわかった。これは、溶存化学種の平衡反応が非常に早いことを示している。ただし、PuとAmの錯体はCs⁺に比べて非常に大きいことが考えられるため、PuとAmの錯体がベントナイトの層間へのみ吸着するということは考えられない。この場合は、ベントナイト端面のシラノール基、アルミノール基への陽イオン吸着サイトへの吸着も考えられる。

3. ベントナイトおよび岩石中の核種の拡散挙動

緩衝材中での核種の移行機構としては、拡散および地下水による移流・分散が考えられるが、緩衝材中の地下水流速がきわめて小さく、移流・分散の影響が無視できることがニアフィールドを対象とした水理解析の結果から明らかにされている¹⁰⁾。このことから緩衝材中の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る。また、拡散による移行の過程で、ベントナイトの持つ空隙構造やベントナイトへの吸着により核種の移行は遅延されるものと考えられる¹¹⁾。この拡散現象は、化学的には移行する物質の化学種、空隙水のイオン強度、空隙表面の電位、自由水中のイオンの拡散係数（無限希釈溶液中の拡散係数）、温度に、物理的には、媒体の空隙率、空隙幅、屈曲度等の幾何学的パラメータに影響されるものと考えられる。

岩石については、核種移行上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うことが多い¹⁰⁾。亀裂性媒体は、花崗岩のような結晶質の岩石にみられ、主として亀裂内を核種移行経路として移動するのに対し、多孔質媒体は、岩石中に広く分布する空隙の連続性を仮定して取り扱える

媒体であり、凝灰岩のような堆積岩系の岩石に見られる。これらの岩石中の核種の拡散は、ベントナイト同様に物理化学的影響を受けるものと考えられるが、岩石の空隙幅がベントナイトと比較して大きく、拡散種のイオン半径との比較においても十分に大きいので、化学的な相互作用は岩石表面近傍でのみ起こり、空隙中の拡散に与える影響は小さいものと考えられる¹²⁾。このことから、岩石中での核種の拡散現象は、岩石表面で起こる吸着を除き物理的影響を考慮することで説明できるものと考えられる。

以下では、緩衝材の候補材料として有力であるNa型ベントナイトおよび天然バリアとしての典型的な岩石について、物理化学的因子の測定および核種の拡散係数の測定実験、ならびに拡散係数評価のモデル化で検討した内容について紹介する。

3.1 緩衝材中の核種の拡散挙動

(1) 緩衝材中の核種の非定常拡散実験

1) 実験手順および条件

ベントナイト中の核種の非定常状態において測定される拡散係数は、核種の遅延挙動を反映した形で表わされる。すなわち、ベントナイトに対して吸着性が高い拡散種あるいはベントナイト表面での電気化学的な相互作用等を強く受ける拡散種または半径の大きい拡散種は、ベントナイト中を拡散する過程で遅延され小さい拡散係数が測定される。この遅延挙動は、拡散種によって異なることが知られてきており、これを調べるための研究として、ベントナイトの密度をパラメータとした拡散実験を実施した。実験は、in-diffusion法¹³⁾により行った。

実験条件を表8に示す。ベントナイトは、高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書¹⁰⁾（以下技術報告書）において検討例として用いた粗製ベントナイトのクニゲルV1を用いた。ベントナ

表8 緩衝材中の核種の非定常拡散実験条件

ベントナイト	クニゲルV1 ¹⁴⁾ : 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% 石灰石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/m³)
温度	室温(23℃)
核種(元素)	HTO (トリチウム水), Tc-99(0.01M-NH ₄ OH) Cs-137(0.01M-HCl), Np-237(0.014M-HCl) Am-241(0.056M-HCl), Se(SeO ₂ を蒸留水に溶解)
雰囲気	大気雰囲気 : HTO, Tc-99, Cs-137, Np-237, Am-241 真空雰囲気 : Se
空隙水	蒸留水 : HTO, Tc-99, Cs-137, Np-237, Am-241, Se 人工海水(3% NaCl) : HTO

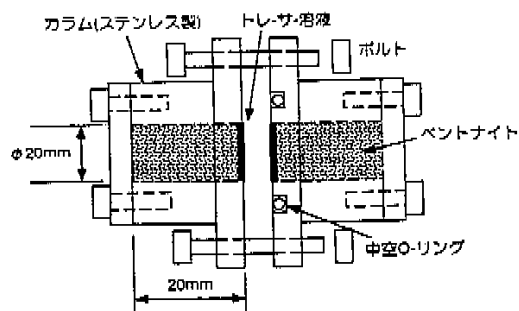


図12 拡散実験カラム

イトを実験前に110℃で1日以上乾燥させ、所定の密度となるように秤量した。図12に拡散実験カラムを示す。図12に示すとおり、カラムは2つ1組で構成されており、中心より2つに分割されるようになっている。ベントナイトは水を含むと膨潤する性質を持っており、含水後、これを拘束するためには膨潤圧に耐えなければならない。このため、カラムはステンレスで製作されており、断面は円形である。カラム内に直径20mm、厚さ20mmの円筒形状にベントナイトを所定の密度になるように充填し、含水させた。含水飽和はカラム重量の経時変化より確認した。飽和したベントナイトの端面に放射性核種あるいはトレーサ元素を含んだ溶液を全面に塗布し、2つのカラムを接合させ実験開始とした。

所定の期間拡散させた後、ベントナイトを0.5～1mmに深さ方向にスライスし、各スライス片中の放射能あるいはトレーサ元素量を測定してベントナイト中の濃度分布を求めた。得られた濃度プロファイルより非定常拡散係数(みかけの拡散係数)を求めた。

2) みかけの拡散係数の導出

一次元における媒体中の核種の濃度プロファイルは、拡散実験期間が半減期と比較して短期間であれば、次の支配方程式により表わされる。

$$\frac{\partial C(t, X)}{\partial t} = \frac{\varepsilon \cdot D_p}{\varepsilon + (1 - \varepsilon) K_d \cdot \rho} \frac{\partial^2 C(t, X)}{\partial X^2} \quad (4)$$

ここで、

$C(t, X)$: 核種またはトレーサ元素の単位ベントナイト体積当たりの濃度(kg/m³)

ε : 空隙率 t : 時間(s)

ρ : ベントナイト真密度 (2700kg/m³)

D_p : 空隙水中の拡散係数 (m²/s)

X : 拡散方向への距離(m)

K_d : 分配係数 (m³/kg)

(4)式において、右辺の係数は非定常拡散係数、すなわち、みかけの拡散係数を表わす。

$$Da = \frac{\varepsilon \cdot D_p}{\varepsilon + (1 - \varepsilon) K_d \cdot \rho} \quad (5)$$

ここで、

Da : みかけの拡散係数 (m²/s)

(4)、(5)式より次の式を得る。

$$\frac{\partial C(t, X)}{\partial t} = Da \frac{\partial^2 C(t, X)}{\partial X^2} \quad (6)$$

この方程式に対する解は、初期および境界条件にしたがって以下になる¹³⁾。

① 薄膜拡散源

トレーサ溶液をベントナイト試料面に塗布した後、元素によっては空隙水中で溶解度が高いものと低いものがある。すなわち、溶解度が低い難溶性のものは、トレーサ溶液を塗布した瞬間にpHの異なる空隙水に接触することによる析出現象がみられる。この場合、濃度プロファイルは塗布面付近のみ高い濃度が検出される形となる。逆に、溶解度が高い可溶性の元素についてはこの現象は観察されない。このような可溶性元素の場合には、薄膜拡散源としての解が適用される。すなわち、

初期条件

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

境界条件

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

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} C(t, X) dX$$

この薄膜拡散源について上記の条件で解けば次の解を得る。

$$C(t, X) = \frac{M}{2A(\pi Da \cdot t)^{0.5}} \exp\left(-\frac{X^2}{4Da \cdot t}\right) \quad (7)$$

ここで、

M : 塗布したトレーサ溶液中のトレーサの総量 (kg)

A : 試料の断面積 (m²)

② 境界濃度一定の場合

①で説明したように、トレーサ溶液をベントナイト試料面に塗布した後、試料面で析出とみられる現象が観察された場合、塗布面での濃度は拡散源の溶解度に律速されると考えられる。すなわち、この場合の拡散源での境界濃度は一定と考えることがで

きる。このことを考慮した場合の初期および境界条件、また、それに基づいた解は次のように与えられている。

初期条件

$$C(t, X)=0, t=0, X>0$$

境界条件

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

解析解

$$\frac{C(t, X)}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2(Da \cdot t)^{0.5}}\right) \quad (8)$$

ここで、

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

(8)式は、半無限媒体における解である。

(7)式を適用してみかけの拡散係数を求める場合、縦軸に濃度の対数、横軸に距離の2乗の対数をとって、その傾きおよび時間より拡散係数を求めた。また、(8)式に基づいて解析する場合は、濃度と距離の関係からフィッティングにより求めた。

3) 実験結果および考察

図13に測定されたみかけの拡散係数の密度依存性を、表9にその結果を示す。HTO(w)は蒸留水系を、HTO(s)は人工海水系を意味する。各核種あるいは元素とも密度の増加とともにみかけの拡散係数は小さくなる傾向が認められた。HTOについての蒸留水系と人工海水系での結果には大きな差は見

表9 みかけの拡散係数測定結果 (m^2/s)

元素 (核種)	密度 ρ ($\times 1000 \text{ kg/m}^3$)							
	0.4	0.6	0.8	1.0	1.4	1.6	1.8	2.0
H-3	蒸留水			$1.0\text{E-}9$ $9.8\text{E-}10$	$5.7\text{E-}10$ $5.9\text{E-}10$	$4.1\text{E-}10$ $4.3\text{E-}10$		$2.8\text{E-}10$ $2.4\text{E-}10$
	人工海水				$6.5\text{E-}10$		$4.3\text{E-}10$	$3.1\text{E-}10$
Ca-137		$1.7\text{E-}11$ $1.5\text{E-}11$		$1.4\text{E-}11$ $1.3\text{E-}11$	$7.5\text{E-}12$ $8.0\text{E-}12$			$4.8\text{E-}12$ $5.6\text{E-}12$
	Tc-99		$8.1\text{E-}10$ $7.8\text{E-}10$	$5.3\text{E-}10$ $9.0\text{E-}10$	$4.7\text{E-}10$ $4.6\text{E-}10$	$1.6\text{E-}10$ $1.9\text{E-}10$		$1.2\text{E-}10$ $1.1\text{E-}10$
Np-237		$4.0\text{E-}11$ $5.0\text{E-}11$		$7.0\text{E-}12$	$1.0\text{E-}12$ $2.0\text{E-}12$			$2.0\text{E-}13$
	Am-241		$1.8\text{E-}14$ $1.6\text{E-}14$	$7.4\text{E-}15$ $6.3\text{E-}15$ $7.2\text{E-}15$ $9.9\text{E-}15$	$2.0\text{E-}15$ $3.0\text{E-}15$ $4.0\text{E-}15$			
Se		$4.3\text{E-}10$ $4.6\text{E-}10$		$1.4\text{E-}10$ $1.7\text{E-}10$	$5.8\text{E-}11$ $8.0\text{E-}11$		$3.2\text{E-}11$	

れなかった。

(5)式で示したみかけの拡散係数をさらに分解すると次のように表わされる¹⁶⁾。

$$Da = Do \frac{\delta}{\tau^2} \frac{\epsilon}{\epsilon + (1-\epsilon)Kd \cdot \rho} \quad (9)$$

ここで、

Do : 自由水中の拡散係数 (m^2/s)

δ : 収れん度(constrictivity)

τ^2 : 屈曲度(tortuosity)

HTOは非吸着性核種であり、水分子の一部であると考えられ、層間水との同位体交換を無視すれば、ベントナイトとは相互作用がないと考えられるので、 $\delta=1$ 、 $Kd=0$ とおき、(9)式に基づきベントナイトの屈曲度を求めた。ここで、自由水中の拡散係数としては、 ^3H をトレーサーとした重水の自由水中の自己拡散係数が報告されており、25℃で、 $2.14 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$ である¹⁷⁾。

表10に屈曲度の計算結果を示す。

その結果より、ベントナイトの密度が増加するにしたがって屈曲度は増加することが示された。これは、拡散距離が増加することを示している。

表10 ベントナイトの屈曲度の算定結果

乾燥密度(乾燥) (1000 kg/m^3)	0.4	0.8	1.4	1.8	2.0
屈曲度					
蒸留水系	1.2	2.0	4.1	6.6	8.4
人工海水系	0.96	1.6	3.2	5.2	6.6

実験式) 蒸留水系 $Dp = 2.8 \times 10^{-9} \exp(-0.0012\rho)$
人工海水系 $Dp = 3.6 \times 10^{-9} \exp(-0.0012\rho)$
 ρ : 密度 (kg/m^3)

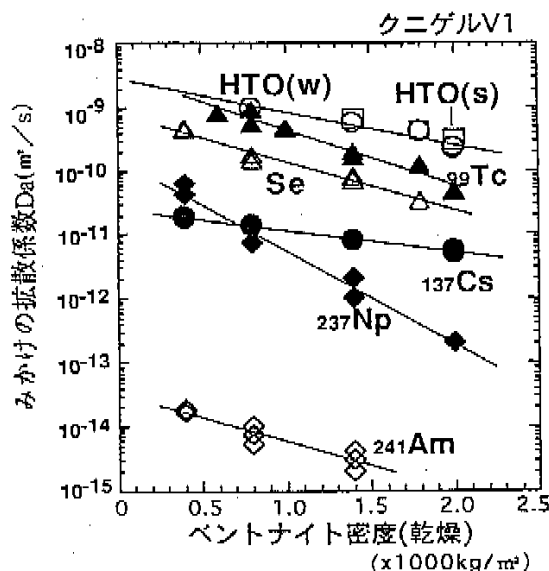


図13 みかけの拡散係数の密度依存性

Tcは大気下での溶液中ではTc(VII)で存在し、その支配化学種は TcO_4^- である¹⁸⁾。したがって、負に帯電している。ペントナイト表面も溶液中では負に帯電していることからほとんど吸着しないと考えられる。よって、HTOと比較して遅延されているのはイオン排除(anion-exclusion)¹⁹⁾の効果と考えられる。

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。大気下の溶液中では(IV)、(VI)の原子価を取る。本実験では、 N_2 ガス下で低酸素($\text{O}_2 < 2.5 \text{ ppm}$)下で行い、Ehも約100 mVであった。この条件ではSe(IV)の原子価が支配的であり、その支配化学種は SeO_3^{2-} となり²⁰⁾、アニオンを形成する。Tcは-1の電荷数に対しSeは-2の電荷数を持ち、よりイオン排除の効果が作用すると予想される。この効果がTcより遅延されている理由と考えられる。

Csは、一般にイオン交換によりペントナイトに吸着される²¹⁾。実験に用いたペントナイトは、層間イオンが主としてNaに置換されたペントナイトであり、CsはこのNaと交換するものと考えられる。これについては、前述(2.参照)したようにペントナイトに対するCsの吸着実験をバッチ法により実施している²²⁾。その結果として、 Cs^+ の溶液中の濃度が減少するに従い Na^+ の濃度が増加したことを認めている。このことより、Csの分配係数をペントナイトの層間にある Na^+ と交換すると仮定して計算を行った。筆者らは、イオン交換モデル⁷⁾に基づいたCsとペントナイト層間のイオン交換平衡定数としては前述のとおり $\text{Log}K=20.8$ の値が得られている²³⁾。ここで、イオン交換平衡定数 $\text{Log}K$ は次のように表わされる。

$$\text{Log}K = \frac{[\text{ZCs}]}{[\text{Z}^-][\text{Cs}^+]} \quad (10)$$

ここで、

$[\text{Z}^-]$: ペントナイトのイオン交換サイト濃度 (mol/l)

(10)式およびWannerにより提案されたイオン交換モデル⁷⁾に基づいて求めたNa、Ca、Mg、Kのイオン交換平衡定数¹⁰⁾(表5参照)を用いて地球化学コードPHREEQE³⁾により各密度のペントナイト間隙水組成を計算した。その系でのCsの分配係数を求めた結果を用いて、みかけの拡散係数を(9)式に代入して計算した。その結果、直接in-diffusion法により求めた拡散係数とよく一致していた。

NpおよびAmについてもPHREEQEにより間隙

表11 緩衝材中の核種の定常拡散実験条件

ペントナイト	クニゲルV ¹²⁾ : スメクタイト45-49wt% 石英+玉髓29-38wt% 斜長石2.7-5wt% 方解石2.1-2.8wt% 石膏石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 ³)
温度	室温
核種(溶液)	HTO (トリチウム水), Tc-99(0.1M-NH ₄ OH) Cs-137(1M-HCl), Np-237(0.14M-HCl) U(0.042M-NO ₃ ⁻)
雰囲気	大気雰囲気: HTO, Tc-99, Cs-137, Np-237, Am-241
間隙水	模擬間隙水 (表12参照)

水中の支配化学種を計算した。Npの熱力学データはHarwell R12324 data base⁴⁾を、AmはBattelle-PNL data base⁵⁾を使用した。その結果、Npは $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 、Amは $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ が支配種であると推定された。これらのイオンについてもTcやSeと同様にアニオンが支配的拡散種であることから、イオン排除の効果が作用し遅延されると考えられる。しかしながら、両者の拡散係数の違いは大きく、この差の原因は両者のペントナイトに対する分配係数の違いが主であると考えられる。

(2) 緩衝材中の核種の定常拡散実験

1) 実験手順および条件

ペントナイト中の核種は、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(effective diffusion)係数であり、時間が変化しても濃度分布が変化しない。したがって、吸着による遅延の影響を受けず、ペントナイト表面との電気化学的相互作用を受けて遅延されるものと考えられる。これを調べるための研究として、ペントナイトの密度をパラメータとした定常拡散実験を行った。

実験はThrough-Diffusion法²⁴⁾により行った。実験条件を表11に、間隙水組成を表12に示す。また、図14に実験に用いた拡散セルを示す。拡散セルは、トレーサーセルおよび測定セルの両タンクより構成されており、その間にペントナイトを介しての

表12 緩衝材中の核種の定常拡散実験における間隙水組成および濃度

	(mol/l)							
密度 (1000kg/m ³)	0.4	0.8	1.0	1.3	1.4	1.5	1.8	2.0
Na^+	2.1E-2	1.7E-1	2.4E-1	3.7E-1	4.4E-1	5.0E-1	8.3E-1	1.2
Cl^-	2.9E-4	1.4E-3	2.0E-3	3.2E-3	3.8E-3	4.2E-3	7.1E-3	9.9E-3
SO_4^{2-}	7.8E-3	1.7E-2	2.4E-2	3.8E-2	4.5E-2	5.1E-2	8.4E-2	1.2E-1

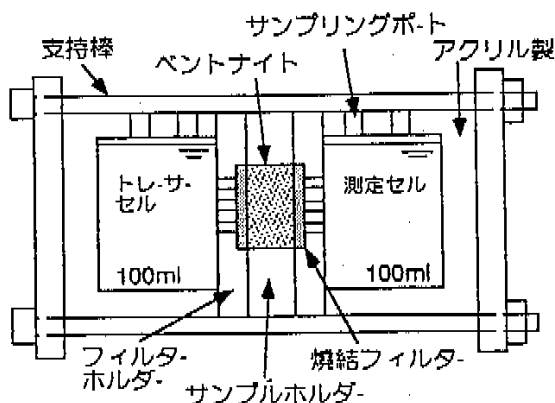


図14 緩衝材試験用拡散セル

み連結されている。ベントナイトは、前項でも記述したように含水すると膨潤する性質を有しているの
で、試料部はステンレスで製作されている。この試
料部に直径20mm、厚さ1～5mmの円筒形状にベント
ナイトを所定の密度となるように充填し、含水させ
た。トレーサーセルにトレーサー溶液を、測定セル
に間隙水を注入して実験開始とした。所定の期間ご
とに測定セルよりサンプリングを行い、濃度を分析
し、経時変化を求めた。濃度と時間との関係につい
て、定常状態においては、濃度が時間に対して直線
的に増加する。この傾きより実効拡散係数を求めた。

2) 実効拡散係数の導出

媒体中の拡散による物質移動は、多孔質媒体に対
するFickの法則の適用より実効拡散係数 D_e を用い
て近似的に次のように表現されている。

$$\vec{J} = -D_e \text{grad } C_p(t, X, Y, Z) \quad (11)$$

ここで、

$$\text{grad } \omega = i \frac{\partial \omega}{\partial X} + j \frac{\partial \omega}{\partial Y} + k \frac{\partial \omega}{\partial Z}$$

$\vec{J}$: 多孔質媒体中の物質の流量 ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$)

D_e : 実効拡散係数 (m^2/s)

$C_p(t, X, Y, Z)$: 核種またはトレーサー元素の間
隙水中での濃度 (kg/m^3)

(11)式は三次元方向についてのFickの第一法則の
一般式であるが、一次元については次のように表わ
される。

$$F = -D_e \frac{\partial C_p(t, X)}{\partial X} \quad (12)$$

ここで、

F : フラックス ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$)

C_p : 核種またはトレーサー元素の間隙水中で
の濃度 (kg/m^3)

D_e と D_p (間隙水中の拡散係数) との間には次の
関係がある。

$$D_e = \epsilon D_p \quad (13)$$

(5)、(13)式を用いて(6)式は次のように書き換えら
れる。

$$\frac{\partial C(t, X)}{\partial t} = \frac{D_e}{\alpha} \frac{\partial^2 C(t, X)}{\partial X^2} \quad (14)$$

$$\alpha = \epsilon + \rho(1 - \epsilon)K_d \quad (15)$$

ここで、

α : 吸着容量 (rock capacity factor)

(14)、(15)式に基づいて、初期および境界条件を与え
ると、任意の時間 t における測定セル側の核種ある
いはトレーサー元素濃度 C_t は次のようになる¹⁵⁾。

初期条件

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

境界条件

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

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

$$C_t = \frac{ALC_0}{V} \left[\frac{D_e}{L^2} t - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \right. \\ \left. \times \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{L^2 \alpha}\right) \right\} \right] \quad (16)$$

(16)式において、定常状態では近似的に指数項を無
視することができ、次の式を得る¹⁵⁾。

$$C_t = \frac{ALC_0}{V} \left[\frac{D_e}{L^2} t - \frac{\alpha}{6} \right] \quad (17)$$

ここで、

C_t : 任意の時間 t の測定セル側の濃度 (kg/m^3)

C_0 : トレーサーセル側の濃度 (kg/m^3)

V : 溶液体積 (m^3) L : 試料の厚さ (m)

A : 試料の断面積 (m^2)

定常状態における測定セル側のトレーサー元素の
任意の時間での濃度は(17)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。

3) 実験結果および考察

図15に測定された D_e の密度依存性、表13にその
結果を示す。各核種或いは元素ともベントナイト密
度の増加と共に拡散係数は小さくなることが認めら
れた。

ベントナイト中のイオンの拡散については様々な
研究が行われてきているが、実効拡散係数では、カ
チオンの拡散係数は比較的大きく、アニオンは小さ
いという結果が観察されている。本研究の結果と比

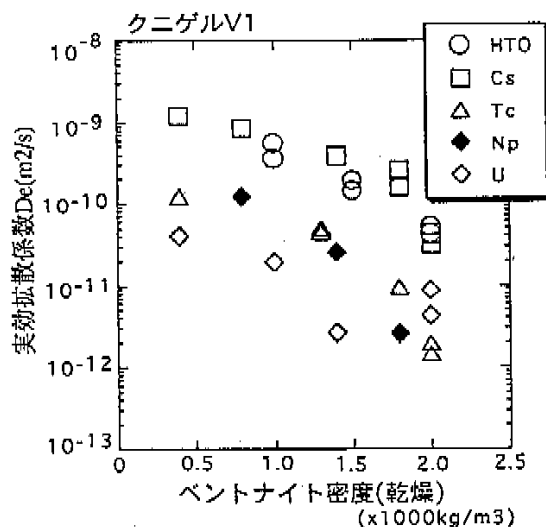


図15 実効拡散係数の密度依存性

較してみると同様の傾向があることがわかる。すなわち、CsはCs⁺を形成し、HTOは中性種、Tc、Np、UはそれぞれTcO₄⁻、NpO₂CO₃⁻、UO₂(CO₃)₄⁴⁻とアニオンを形成すると推定され、拡散係数の大きさは、カチオン、中性種、アニオンの順となっている。この理由は、カチオンは表面拡散(surface diffusion)による効果、アニオンは、イオン排除の効果というのが一般的な考察である。カチオンの拡散が表面拡散といわれている理由として、ベントナイトの表面が負に帯電しているため、カチオンのような陽イオンは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たと考えられているからである。逆にアニオンは、表面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電気現象は、電気二重層理論として取り扱われている。

これについて、電気二重層理論に基づいたモデル

表13 実効拡散係数測定結果 (m²/s)

充填密度 (1000kg/m³)	0.4	0.8	1.0	1.3	1.4	1.5	1.8	2.0
HTO			3.8E-10 5.6E-10			1.4E-10 1.9E-10		4.2E-11 5.1E-11
Cs-137	1.2E-9	8.5E-10			3.9E-10		2.6E-10 1.6E-10	3.2E-11 4.3E-11
Yc-99	1.2E-10			4.4E-11 4.9E-11			3.3E-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

化の検討を行った。

4) 電気二重層理論に基づいたモデルの検討

① モデル

Gouyと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慮して拡散二重層の考えを提出した²⁵⁾。空間的に広がっているPotential分布φは次のように表わされる。

$$\nabla^2 \phi = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sigma \quad (18)$$

ここで、

ε : 誘電率 (水 : 6.933×10⁻¹⁰ C/Vm)

σ : Potential φ点での体積電荷密度 (C/m³)

一次元(無限平板)についての界面に法線方向に溶液バルクに向かってX軸をとると次のようになる。

$$\frac{d^2 \phi}{dX^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sigma \quad (19)$$

熱運動を行う電荷Zeのイオンの位置X (電位φ)での濃度n(X)は次式のBoltzmann分布により与えられる。

$$n(X) = n_0 \exp\left(-\frac{Ze\phi}{kT}\right) \quad (20)$$

ここで、

n(X) : 濃度(イオン/m³) Z : イオンの電荷数

n₀ : 溶液バルク中での濃度 (イオン/m³)

e : 電子電荷 (1.6×10⁻¹⁹ C)

k : Boltzmann定数 (1.38065×10⁻²³ J/K)

T : 絶対温度(K)

σは(20)式に基づき次のようになる。

$$\sigma = \sum_i \{Z_i n_i e \exp\left(-\frac{Z_i e \phi}{kT}\right)\} \quad (21)$$

(19)、(20)、(21)式より次のPoisson-Boltzmannの式を得る。

$$\frac{d^2 \phi}{dX^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i \{Z_i n_i e \exp\left(-\frac{Z_i e \phi}{kT}\right)\} \quad (22)$$

対象Z-Z型電解質(Z₊=Z₋=Z, n₊=n₋=n)において、(22)式は次のようになる。

$$\frac{d^2 \phi}{dX^2} = \frac{8\pi n e}{\epsilon} \sinh\left(\frac{Ze\phi}{kT}\right) \quad (23)$$

Stern面($X=0$)で $\phi=\phi\delta$ とし、 $\delta\ll X$ とすると、
(23)式の解で ϕ は次のようになる。

$$\phi = \frac{2kT}{Ze} \ln \left\{ \frac{1 + \Psi \exp(-\kappa X)}{1 - \Psi \exp(-\kappa X)} \right\} \quad (24)$$

$$\Psi = \frac{\exp(Ze\phi\delta/2kT) - 1}{\exp(Ze\phi\delta/2kT) + 1} \quad (25)$$

$$\kappa^2 = \frac{8\pi n Z^2 e^2}{\epsilon kT} \quad (26)$$

(24)式は片面からの ϕ 分布を示しているが、圧密ベントナイト中ではこれらの面が多数存在すると考えられる。そこで、ベントナイトの一对の粘土片(層間距離： d 、Stern面($X=0$)で $\phi=\phi\delta$)について(24)式を重ね合わせると次の解を得る(図16)。

$$\phi = \frac{2kT}{Ze} \left[\ln \frac{1 + \Psi \exp(-\kappa X)}{1 - \Psi \exp(-\kappa X)} + \ln \frac{1 + \Psi \exp\{-\kappa(d-X)\}}{1 - \Psi \exp\{-\kappa(d-X)\}} \right] \quad (27)$$

実効拡散係数 De は(19)式により与えられるが、さらに分解すれば次のようになる²⁶⁾。

$$De = \epsilon D_p = \epsilon \frac{\delta}{\tau^2} D_o \quad (28)$$

収れん度 δ は、媒体表面の状態等によって遅延される相互作用度を表わす因子で、これに本モデルを適用した。すなわち、相互作用がなければ $\delta=1$ であり、 ϕ 分布に依存せず、拡散種の間隙水中での濃

度分布はバルクの濃度と等しいが、相互作用がある場合、 ϕ 分布にしたがって拡散種の分布が発生する。これは、バルク濃度に対して多く拡散種が間隙中に存在できれば有効に通過できる間隙割合が増加することを意味している。この δ を間隙中での平均濃度に対するバルクでの濃度の比で表わした。

$$\delta = \frac{1}{n_o d} \int_0^d n(X) dX \quad (29)$$

イオンの自由水中の拡散係数 D_o は、Nernstの式(Nernst-Einsteinという場合もある)に基づき次式より求めることができる²⁷⁾。

$$D_o = \frac{RT\lambda_o}{F^2 Z} \quad (30)$$

ここで、

R : ガス定数 (8.314 J/molK)

λ_o : 限界当量イオン伝導率 ($\text{cm}^2 \text{S/mol}$)

F : Faraday定数 (96493 C/mol)

Z : イオンの電荷数の絶対値

解析する際のパラメータの一つであるベントナイトの間隙幅は、図16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²⁸⁾ことから、比表面積と間隙率より平均層間距離を間隙幅とし、次の式で求めた。

$$d = \frac{2(\rho_t - \rho)}{1000 \rho \rho_t S} = \frac{2\epsilon}{1000 S(1-\epsilon) \rho_t} \quad (31)$$

ここで、

d : 平均層間距離(m)

ρ_t : ベントナイト真密度 (2700 kg/m³)

ρ : ベントナイトかさ密度 (kg/m³)

S : ベントナイト比表面積 (m²/g)

中野らによれば、モンモリロナイトの比表面積として $S=810$ (m²/g)²⁸⁾といわれている。

② 解析条件

表14に解析条件を示す。各密度に対して各イオンの電荷数に対する実効拡散係数をそれぞれ求めた。ここで、前提条件として、各イオン半径は考慮せず、点電荷であるとした。

③ 解析結果

図17に解析結果と実測値を示す。点線あるいは実線は解析値を示す。図17に示すように、解析値についてもカチオンとアニオンの差が認められており、その傾向は実測値と同様に、拡散係数が、カチオン>中性種>アニオンの順となっている。定性的には一致していることが認められた。

解析値が実測値より大きめになっている理由としては、電粘性効果による遅延を考慮していないため

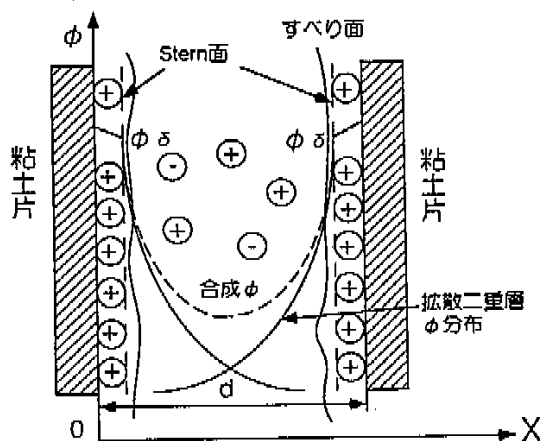


図16 電気二重層内のPotential分布と電位の合成概念

表14 電気二重層理論による解析条件

パラメータ	数値等	備 考
表面電位 ϕ (mV)	-57.6	クニゲルV1のゼータ電位測定結果より算出
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12参照
屈曲度 β	HTOの拡散実験の値より算出	表10参照
イオンの電荷数 Z	Cs +1 Tc -1 Np -1 U -4	Cs^+ TcO_4^- $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$
自由水中のイオンの拡散係数 D_0 (m^2/s)	Cs 2.1×10^{-9} Tc 2.0×10^{-9} Np 8.5×10^{-10} U 8.9×10^{-10}	Nernstの式に基づいて算出 Cs, Tc, U: 算出値(17,23) NpはUをアナログとした

と考えられる。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粘性分布であり、これを考慮することによってより実測値を説明できるものと考えている。

3.2 岩石中の核種の拡散挙動

(1) 岩石の間隙率測定

1) 実験手順および条件

間隙率は、次に示す2つの方法により測定した。

① 水中飽和法(1)

蒸留水による水中飽和法により測定した。岩石試料(コア状)を減圧容器中に蒸留水とともに入れ、吸引ポンプにて気泡を除去しながら、約30 Torrの減圧下で含水させた。定期的に岩石を取り出し、表面水を拭き取って重量を測定し、蒸留水が岩石を満

たし、含水重量に変化がなくなるまでこの作業を繰り返した。飽和になった岩石を水中に沈め、水位の差より岩石の体積を測定した。その後、110℃の恒温槽中で乾燥させ、重量が一定となるまで乾燥させた。

岩石の間隙率は、全体積に対する間隙の体積で定義されている³⁰⁾。したがって、岩石試料の体積と蒸留水の飽和重量より、以下の式より間隙率を求めることができる。

$$\varepsilon = \frac{M_1 - M_2}{\rho_w V} \times 100(\%) \quad (32)$$

ここで、

M_1 : 含水飽和時の岩石重量(g)

M_2 : 乾燥時の岩石重量(g)

V : 岩石体積 (m^3) ρ_w : 蒸留水密度

② 水中飽和法(2)

測定試料は、拳大の大きさに切り出したものを使用した。各岩石試料の自然状態の重量を測定し、蒸留水中に48時間浸水させ、湿润状態として水中重量を測定した。次に、表面水を拭き取り、その重量を測定した。その後、105℃の恒温槽中で約24時間乾燥させた後重量を測定した。この場合の岩石の間隙率は次の式により求めることができる。

$$\varepsilon = \frac{W_1 - W_3}{W_1 - W_2} \times 100(\%) \quad (33)$$

ここで、

W_1 : 湿润状態の空中重量(g)

W_2 : 湿润状態の水中重量(g)

W_3 : 乾燥状態の空中重量(g)

2) 測定結果および考察

表15に各岩石に対する間隙率の測定結果を示す。両測定方法による間隙率は良好な一致を示した。比較的良く測定されている稲田産の花崗岩については、 ε として1%前後の値が報告されている^{31,32)}。また、その他の岩石についても産地は異なるものの1~2%^{33,34)}であり、同様な値であった。しかし、凝灰岩については、本測定では56%と大きく、既存の文献データ(31)~(34))値である約25%と異なっている。これは、本実験で用いた岩石が未固結であったためと考えられる。

(2) 岩石中の核種の定常拡散実験

1) 実験手順および条件

実験はThrough-Diffusion法により行った。図18に岩石用拡散セルを示す。構造は緩衝材中の核種

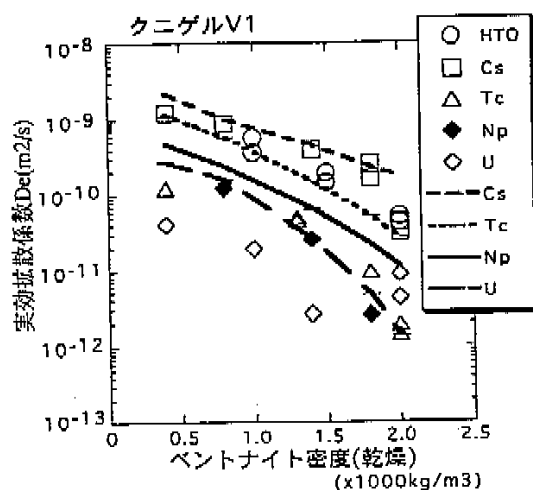


図17 実効拡散係数の解析値と実測値の比較

表15 岩石の間隙率測定結果

岩石名	産地	水中飽和法(1)			水中飽和法(2)		間隙率平均 ε (%)
		試験数	間隙率 ε (%)	平均値 ε (%)	試験数	間隙率 ε (%)	
花崗閃緑岩	群馬県勢多郡沢入	3	0.91	0.99	1	0.57	0.88
			1.14				
			0.91				
泥岩	宮城県豊巻郡	3	0.91	0.74	1	0.74	0.74
			0.96				
			0.75				
玄武岩	長崎県北松浦郡	2	2.37	2.56	1	1.13	2.08
			2.75				
凝灰岩	岐阜県東濃郡山	3	53.8	56.0	1	55.7	55.9
			58.5				
			55.6				
凝灰岩	岐阜県恵那郡南	2	0.94	0.85	1	0.8	0.84
			0.77				
斑レイ岩	福島県田村郡船引町	3	0.8	0.78	1	0.26	0.65
			0.83				
			0.71				
緑色片岩	徳島県三好郡	4	0.65	0.66	1	0.73	0.68
			0.58				
			0.7				
			0.72				
砂質片岩	徳島県三好郡	3	1.3	1.21	1	1.78	1.56
			1.04				
			1.3				
泥質片岩	徳島県三好郡	4	1.67	1.51	1	1.30	1.24
			1.55				
			1.29				
			1.51				

の定常拡散実験用拡散セルと同様であるが、岩石はベントナイトとは異なり膨潤しないので、これを抑えるためのホルダーはなく、セル本体もアクリル製である。直径30mm、厚さ5mmの円盤状に加工された岩石試料は、アクリル板に樹脂系充填剤で固定した。表16に実験条件を示す。実験前にあらかじめ岩石は蒸留水で飽和させておき、トレーサーセルにトレーサー溶液を、測定セルに蒸留水を注入して実験開始とした。所定の期間ごとに測定セルよりサン

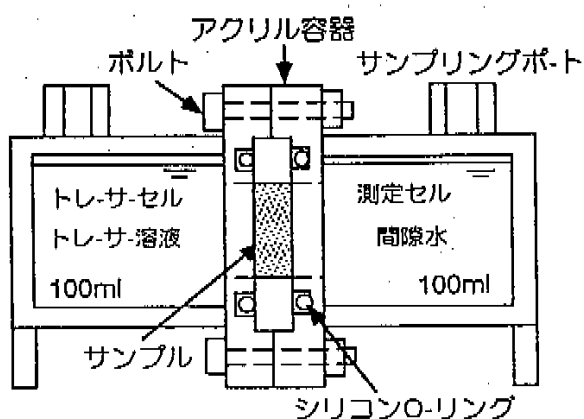


図18 岩石拡散実験用拡散セル

表16 岩石中の核種の定常拡散実験条件

岩種	花崗閃緑岩
トレーサー溶液	Cs, Ni, Sm(CsCl, NiCl ₂ , SmCl ₃ を混合)
濃度	0.1(mol/l) (各電解質溶液)
温度	20℃
雰囲気	大気下
pH	6(測定値)
間隙水	蒸留水

リングを行い、濃度を分析し、経時変化を求めた。実効拡散係数は、定常状態における時間に対する濃度の傾きより(10式に基づいて求めた。また、みかけの拡散係数についても解析的に求めた。

非定常状態における岩石間隙水中の濃度分布は、(14式により、フラックスは(12式により表わされる。

ここで、次に示す初期および境界条件を与えることにより、時間に対する測定セル内のトレーサー濃度を求めることができ、この関係が実測の経時変化と合うようにみかけの拡散係数をパラメータにフィッティングにより求めた。

初期条件

$$C_p(t, X) = 0, t = 0, 0 < X \leq L$$

$$C_p(t, X) = C_0, t = 0, X = 0$$

境界条件

(トレーサーセル側濃度)

$$\frac{\partial C_p(t, X)}{\partial t} = De \frac{A}{V} \frac{\partial C_p(t, X)}{\partial X} \Big|_{X=0, t>0} \quad (34)$$

(測定セル側濃度)

$$\frac{\partial C_p(t, X)}{\partial t} = -De \frac{A}{V} \frac{\partial C_p(t, X)}{\partial X} \Big|_{X=L, t>0} \quad (35)$$

2) 実験結果および考察

表17に測定された実効拡散係数およびみかけの拡散係数を示す。実験期間中は、トレーサーセル側の各元素の濃度は一定値を示し、セル壁への吸着の影響は認められなかった。また、実験期間を通してpHは6であった。各元素間で拡散係数には大きな差は認められなかった。各元素のイオン形は、pH6ではそれぞれ、Cs⁺、Ni²⁺、Sm³⁺であると推定さ

表17 花崗閃緑岩中の各イオンの拡散係数

イオン	実効拡散係数 Da(m ² /s)	みかけの拡散係数 Da(m ² /s)
Cs ⁺	1.4E-12	1.0E-11
Ni ²⁺	5.7E-13	1.0E-11
Sm ³⁺	5.7E-13	1.0E-11

れる。Smは、pHが7付近では $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ と溶解度が小さい炭酸化合物を生成する可能性があるが、本実験では、溶解度、pHの両面からも Sm^{3+} と考えられた。また、花崗岩の間隙幅は $10\mu\text{m}\sim 10\text{nm}$ であり、それ以下の間隙はほとんど存在しないと報告がある³¹⁾。各イオン半径は、Stokes半径で $1.2\sim 1.7\text{\AA}$ 、結晶半径で $0.7\sim 1.9\text{\AA}$ の範囲であり、間隙幅と比較して小さい。よって、ベントナイトとは異なり、電気化学的相互作用は小さいと考えられる。

そこで、間隙率および屈曲度等の幾何学的因子を考慮して実効拡散係数の推定を行い、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式(2)により示される。筆者らは、花崗閃緑岩の間隙率 ϵ および屈曲度 τ^2 をそれぞれ平均値で0.88%、32.9と報告している³⁵⁾。また、電気化学的相互作用は小さいとして考えると $\theta=1$ とおくことができる。自由水中の拡散係数は、無限希釈溶液であれば式(3)のNernstの式を用いることができる。本来、この溶液はCs、Ni、Sm、Clの共存系であることからco-counter ionを考慮しなければならない。

二元系系電解質の拡散についての自由水中の拡散係数は、Nernst-Hartleyによって次のように与えられている³⁶⁾。

$$D_0 = \frac{RT}{F^2} \frac{\nu_+ + \nu_-}{\nu_+ Z_+} \frac{\lambda_+ \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (2)$$

ここで、

ν : 活量(mol/l)

λ : 限界当量イオン伝導率 (cm S/mol)

しかしながら、本実験のような多イオンが共存する場合においては、式(2)を用いることができない。Nernstの式とNernst-Hartleyの式より求まる拡散係数 D_0 には大きな差はなく、例えば、NaClの電解質の無限希釈状態での拡散係数は $D_0 = 1.6 \times 10^{-9}$ (m²/s) に対し、 Na^+ 、 Cl^- の個々の無限希釈状態での拡散係数はそれぞれ、 $D_0 = 1.3 \times 10^{-9}$ 、 2.0×10^{-9} (m²/s) である。このような理由により、式(2)に基づいて各イオンの D_0 を求めた。これより求めた D_0 を式(2)に代入し、推定した実効拡散係数を表18に示す。これらの値を実測値と比較した結果、おおむね一致している。このことは、岩石中のイオンの拡散係数は、岩石の幾何学的因子によりほぼ説明できることを示唆している。

4. おわりに

4.1 結論

(1) ベントナイト中の核種の吸着挙動

① Csの吸着実験より、Csの分配係数はCs濃度や共存イオンの濃度が増加すると低くなることが確認された。また、実験前後の溶液中の陽イオン濃度に変化することが確認された。

解析を行った結果、陽イオン交換性の核種は、陽イオン交換モデルによって、実験結果を説明できることがわかった。ただし、厳密には陽イオン交換以外での吸着現象も考慮すべきであると考えられる。また、計算に用いたイオン交換平衡定数は、その算出に用いる実験データによって若干異なるため、詳細な検討が必要であると考えられる。

② Seのベントナイトおよびその構成鉱物への吸着率のpH依存性を測定した結果、Seはベントナイト、石英、モンモリロナイト、アルバイト、カリウム長石にはほとんど吸着せず、黄鉄鉱、 $\alpha\text{-FeOOH}$ には $\text{pH} < 8$ で高い吸着率を示すことが確認された。これらの挙動は固相の等電点と関係があり、等電点の低い鉱物へはSeはほとんど吸着しないことが推定された。

表面錯体モデルを用いてベントナイトおよび鉱物の吸着挙動を解析した結果、黄鉄鉱については変質層を形成する $\alpha\text{-FeOOH}$ を吸着媒体と考え、ベントナイトについては構成鉱物である黄鉄鉱を吸着媒体と仮定したモデルを用いた解析で実験値をよく説明しうることがわかった。これらの結果から、鉱物中の FeOH 基は SeO_3^{2-} については有効な吸着サイトであることがわかった。しかし、今回実験を行った鉱物では SiOH 基と AlOH 基には SeO_3^{2-} は吸着サイトとして寄与しないことがわかった。

③ Pu、Amのベントナイトへの分配係数を $\text{pH} 4\sim 10$ の範囲で測定した。PuとAmの分配係数は、実験を行った pH 範囲で $10^0\sim 10^2\text{ m}^2/\text{kg}$ であった。PuとAmの吸着挙動については、支配的と考えられる陰イオン化学種よりも、それぞれの陽イオン化学種とベントナイト中の陽イオンとのイオン交換を仮定してモデル化を行った方が、実験結果を説明できることがわかった。これらの結果から、Pu、Amのように陰イオンが支配的でも陽イオンが有意に存在する核種の吸着挙動には、陽イオンの挙動が重要となることが考えられる。

表18 推定した実効拡散係数と実測値の比較

イオン	自由水中の拡散係数 $D_0(\text{m}^2/\text{s})$	実効拡散係数 (m^2/s) (推定値)	実効拡散係数 (m^2/s) (実測値)
Cs^+	$2.1\text{E-}9$	$5.6\text{E-}13$	$1.4\text{E-}12$
Ni^{2+}	$1.4\text{E-}9$	$3.7\text{E-}13$	$5.7\text{E-}13$
Sm^{3+}	$1.8\text{E-}9$	$4.8\text{E-}13$	$5.7\text{E-}13$

(2) ベントナイトおよび岩石中の核種の拡散挙動

① 緩衝材の候補材であるベントナイト中の ^{99}Tc 、 ^{137}Cs 、 ^{237}Np 、 ^{241}Am 、 Se のみかけの拡散係数を間隙水飽和状態で、密度をパラメータに測定した。その結果、拡散係数は、密度の増加に伴って減少した。 Tc 、 Se 、 Np 、 Am は間隙水中でアニオンを形成し、イオン排除の効果によって遅延されるとともに、 Np および Am はベントナイトへの吸着により、より大きく遅延されるものと考えられる。また、 Cs は、ベントナイトの層間イオンである Na との交換により吸着されることによりベントナイト中で遅延されることがわかった。

② ベントナイト中の ^{99}Tc 、 ^{137}Cs 、 ^{237}Np 、 U の実効拡散係数を間隙水飽和状態で、密度をパラメータに測定した。その結果、拡散係数は、密度の増加に伴って減少した。間隙水中で HTO は中性種、 Cs はカチオン、 Tc 、 Np 、 U はアニオンを形成すると考えられ、拡散係数の大きさは、カチオン>中性種>アニオンの順となっていた。カチオンは表面拡散、アニオンはイオン排除の効果によると考えられるが、この現象について電気二重層理論に基づいたモデル化の検討を行った。その結果、実測値との比較において、拡散係数は、カチオン>中性種>アニオンの順となっており、密度依存性とともに定性的には一致していた。

③ 花崗閃緑岩中の Cs 、 Ni 、 Sm の実効拡散係数およびみかけの拡散係数を間隙水飽和状態で測定した。実効拡散係数は、間隙率、屈曲度の幾何学的因子およびNernstの式より求めた自由水中の拡散係数を用いて推定した値と実測値がおおむね一致した。このことから、岩石中のイオンの拡散は幾何学的因子により説明できることがわかった。

4.2 今後の予定

ベントナイト中の吸着については、未測定元素について分配係数データを取得するとともに、イオン交換モデルあるいは表面錯体モデルに基づいた解析を行う。また、拡散係数より求められた分配係数を比較し、モデルの妥当性を検討する。

ベントナイト中の拡散については、未測定元素について拡散係数データを取得するとともに、電気二重層理論に基づいて電荷性効果を考慮した実効拡散係数推定のためのモデルを構築し、パッチ法より得られた分配係数を用いてみかけの拡散係数のモデル化の検討を行う。

岩石中の核種の拡散については、他の岩種についても拡散係数のデータを取得するとともに、間隙の比表面積、細孔径分布の測定を行い、パッチ法によ

る吸着実験で岩石の表面積を補正して求めた分配係数と拡散実験より得られた分配係数を比較検討する予定である。

4.3 謝辞

本研究を行うにあたり、ベントナイト中の拡散実験の実施に際しては、地層処分開発室の小原幸利氏、乾真一氏、西川義朗氏、内館信幸氏に御協力を頂いた。また HTO の分析にあたっては、再処理技術開発部プロセス分析開発室の方々に御協力を頂いた。なお地層処分開発室の芦田敬氏、油井三和氏、吉川英樹氏には貴重な御助言を頂いた。以上の方々に心より感謝致します。

参考文献

- 1) 盛谷朝紀、林井三和他、「 Se の岩石および鉱物への吸着挙動に関する研究」,(1994)。
- 2) Shibutani, T., Yui, M. et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.333, p719-730 (1993)。
- 3) Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. et al. PHREEQC-A computer program for geological calculation. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations 80-96 (1980)。
- 4) Cross, J. E., Ewart, P.T. et al., Thermochemical modelling with application to nuclear waste processing and disposal AERE-R12324 (1987)。
- 5) Rai, D., Strickert, R.G. et al., et al. Am(III) hydrolysis constants and solubility of Am(III) hydroxide. Radiochimica Acta, 33, 201-206 (1983)。
- 6) 白水晴雄、粘土鉱物学-粘土鉱物科学の基礎-朝倉書店 (1988)。
- 7) Wanner H., Modelling Interaction of deep groundwaters with bentonite and radionuclide speciation, EIR bericht Nr.589 (1985)。
- 8) Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M., Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide, Wiley-Interscience, New York (1990)。
- 9) Papelis, C., Hayes, K.F. et al., HYDRAQL: A Program for the Computation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Batch Systems Including Surface-Complexation Modelling of Ion Adsorption at the Oxide/Solution Interface, Technical Report No. 306 (Environmental Engineering and Science, Department of Civil Engineering, Stanford University, CA (1988)。
- 10) 地球事業部、「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-」, PNC TN1410 92-081 (1992)。
- 11) 動燃事業部、「地層処分研究 3・性能評価研究 2-2 ニアフィールド研究(2)ベントナイトの化学的親和性および核種との相互作用に関する研究」動燃技報, No.5, p34 (1993)。
- 12) 佐藤治夫、盛谷朝紀他、「花崗閃緑岩中の Cs 、 Ni 、 Sm の拡散挙動に関する研究」, 日本原子力学会1993秋の大会, 神戸商大, M29, (1993)。
- 13) 例えば, B. Torstenfelt, K. Andersson et al., Diffusion Measurements in Compacted Bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.6, p295-302 (1981)。
- 14) 伊藤雅和、岡平真山他、「ベントナイトの鉱物組成分析」, PNC TN 8430 93-003 (1993)。
- 15) Crank, J., The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford (1975)。
- 16) Muirinen, A., Kantanen, J. et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.50, p617-624 (1985)。
- 17) 化学便覧、基礎編II、改定2版, p604 (1975)。
- 18) Sato, H., Ashida, T. et al., Journal of Nuclear Science and Technology, 29(9), 873-882 (1992)。
- 19) Mackinley, L.G. and Hadermann, J., NAGRA Technical Report NTB 84-10 (1984)。
- 20) 佐藤治夫、内館信幸他、「ベントナイト中の Se のみかけの拡散係数測定および電気二重層理論によるモデル化」, 日本原子力学会1994春の年会, 筑波大, B30, (1994)。
- 21) Brandberg, P. and Skagius, K., Technical report SKB 91-16 (1991)。
- 22) 盛谷朝紀、吉川英樹他、「 Cs および Se のクニゲルV1への吸着挙動に関する研究」, 日本原子力学会1993秋の大会, 名古屋大, F45, (1993)。
- 23) Sato, H., Ashida, T., et al., Study on Retardation Mechanism of ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{237}Np and ^{241}Am in Compacted Sodium Bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.294, p403-408 (1993)。
- 24) 例えば, 森多治之、岩井孝雄他、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, p26-32 (1989)。
- 25) 北原文雄、渡辺昌、界面電気現象-基礎・測定・応用-, 共立出版, p30-33 (1972)。

- 26) 例え、Skagius,K. and Neretnieks,Z. Diffusion in Crystalline Rock of Some Sorbing and Nonsorbing Species, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.11, p509-518 (1982).
- 27) Robinson,R.A. and Stokes,R.H. Electrolyte Solutions. The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes, London Butter Worths, p317 (1959).
- 28) 中野政経, 土の物質移動学, 東京大学出版会 (1991).
- 29) 佐藤佑夫, 楠井三和, 「 TeO_4^{2-} イオンの無機希釈溶液中の拡散係数の電気伝導率に基づく評価」, 日本原子力学会1992年の年会, 京都大, H19, (1992).
- 30) Monicard, R. P., Properties Rocks: Core Analysis, Editions TECHNIP (1980).
- 31) 西山勝幸, 中嶋 悟他, 「岩石間隙水中のイオンの拡散係数と間隙の性質」, 鉱山地質, 40(5), p323-336 (1990).
- 32) 鈴木隆治, 中嶋 悟他, 「花崗石中における物質移動経路としての微小間隙の存在状態」, 鉱山地質, 39(6), p349-354 (1989).
- 33) 地学事典, 増補改訂版, 平凡社 (1981).
- 34) 山口伸太郎, 西山勝一, 岩石力学入門第二版 (1987).
- 35) 佐藤佑夫, 楠井三和, 「岩石の間隙構造に関する研究」, PNC TN 9410 92-222 (1992).
- 36) 玉虫裕太, 電気化学, p70 (1974).
- 37) Stammogge,J., Pitsch,J.Ly.H. et al., Sorption mechanism of three actinides on a clay mineral. Applied Clay Science, vol.7, p225-238 (1992).
- 38) Kato,H., Muroi,M. et al., Estimation of Effective diffusivity in compacted bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (to be published in 1994).
- 39) Fejmy,A.R., Rai,D. et al., The solubility of $\text{AmOHCO}_2(\text{c})$ and the aqueous thermodynamics of the system $\text{Na}^+ - \text{Am}^{3+} - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$, Radiochimica Acta,50, p193-204 (1990).