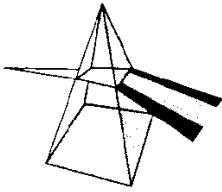


【技術報告】



ベントナイト中のSe(Ⅱ)及びSm(Ⅲ)の拡散挙動

佐藤 治夫

東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

資料番号：1-5

Diffusion Behavior of Se (Ⅱ) and Sm (Ⅲ) in Compacted Bentonite

Haruo SATO

Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

高レベル放射性廃棄物地層処分においては、人工バリアの緩衝材として用いるベントナイト中の核種の拡散を評価することが重要な課題となっている。このため、代表的な元素としてセレン (Se) 及びサマリウム (Sm) を選択し、前者はⅡ価、後者はⅢ価のイオンの見掛けの拡散係数 (Da) を測定した。測定にあたっては、処分環境における各元素の挙動を考慮し、Seが還元条件、SmがpH8~11の範囲とした。また、ベントナイトについては、候補材料の一つとなっているナトリウム型ベントナイトを用い、乾燥密度で800~1,800 kg・m⁻³の範囲でデータを取得した。その結果、SeのDaは6.1×10⁻¹¹から4.3×10⁻¹⁰ m²・s⁻¹の範囲であり、密度の増加に伴い緩やかに減少した。空隙水中でのSeの化学種はHSe⁻と推定され、Daは同じ電荷を取るTcO₄⁻と同程度であった。SmのDaは8.0×10⁻¹⁵~1.0×10⁻¹³ m²・s⁻¹の範囲であり、密度の増加に伴い顕著に減少した。空隙水中のSmの化学種は、pH8でSmCO₃⁺、pH11でSm(CO₃)₂⁻と異なるものの拡散に与えるpHの影響は見られなかった。SmのDaを化学的に類似した挙動を示すといわれているユーロピウム (Eu)、アメリシウム (Am)、キュリウム (Cm) と比較した結果、同じ条件では同様な値であり、これらⅢ価の元素は類似した拡散挙動を示すものと考えられた。

It is important to evaluate the diffusion of nuclides in bentonite to be used as a buffer material of engineered barriers in the geological disposal of high level radioactive waste. For this, selenium (Se) and samarium (Sm) were selected as representative elements which take divalent and trivalent forms respectively, and apparent diffusion coefficients (Da) for both elements in compacted sodium bentonite were determined. The experiments for Se were carried out under reducing conditions and those for Sm were done over the pH range of 8 to 11 taking into account the behavior of each element in typical repository conditions. Sodium bentonite, Kunigel-V1[®], which is one of the candidate materials, was used for the measurements for a range of dry densities from 800 to 1,800 kg・m⁻³. The Da values for Se were found to be between 6.1×10⁻¹¹ and 4.3×10⁻¹⁰ m²・s⁻¹ and showed a tendency to decrease slightly with increasing dry density of bentonite. The dominant Se species in the porewater was predicted to be HSe⁻, and the Da values were approximately the same as those for TcO₄⁻ which has the same charge. The Da values obtained for Sm were between 8.0×10⁻¹⁵ and 1.0×10⁻¹³ m²・s⁻¹, and decreased with increasing dry density of bentonite. The dominant species of Sm in the porewater were predicted to be SmCO₃⁺ and Sm(CO₃)₂⁻ at pH8 and 11, respectively. However, all Da values for the same bentonite density were approximately the same and no influence of the porewater pH on diffusivity was found. The Da values for Sm were similar to those for europium (Eu), americium (Am) and curium (Cm) in the same range of bentonite density. Therefore, it is concluded that these trivalent elements show similar diffusion behavior.

キーワード

拡散、見掛けの拡散係数、セレン、サマリウム、ベントナイト、還元条件、pH依存性、密度依存性、緩衝材、地層処分、高レベル放射性廃棄物

Diffusion, Apparent Diffusion Coefficient, Selenium, Samarium, Bentonite, Reducing Conditions, pH Dependence, Density Dependence, Buffer Material, Geological Disposal, High Level Radioactive Waste

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における多重バリアシステムは、内側から廃棄物自身であるガラス固化体、オーバーパックと呼ばれる金属容器、緩衝材のベントナイトと天然の岩石より構成される。廃棄物は、地下数百メートルから千メートル程度の地層中に長期にわたり隔離される予定であり、処分後に起こる様々な事象とその影響を定量的に評価することが求められている。

これらの事象を数学的に記述し、長期的に性能を予測することを性能評価というが、数万年程度の予測が必要とされている。

廃棄物が地層中に処分された後、地下水がベントナイト中を浸潤し、オーバーパックに接触してこれを腐食させた後、ガラス固化体と接触する。これより、ガラス固化体から放射性核種が浸出し、周囲を覆っているベントナイト中を拡散することが考えられる。さらに、ベントナイトより放出された核種は、岩石中を移行し、最終的には生物圏へ到達する。本報においては、これら一連の流れのなかから、主にベントナイト中の核種の拡散について取り上げる。

ベントナイト中の核種の拡散係数は、地層処分の性能評価のために必要なパラメータの一つとしてあげられている。これに関する研究については、ナトリウム型ベントナイト⁽¹⁾を中心に今までにも多くの研究例が報告されてきた²⁾。しかしながら、ほとんどの研究は大気雰囲気下で行われたものであり、深部地質環境での酸化還元条件は考慮されていないのが実情である。また、考慮された場合においても、雰囲気制御下で行われた例は極めて限られる³⁾。したがって、定量的なデータ等も示されておらず、判断するための材料が不足している。

この原因は、雰囲気制御下で実験を行う場合、雰囲気等の条件を長期間維持しなければならないこと、及び還元条件での核種の溶解度が低いため分析が難しい等といった技術的課題が数多く残されているためである。深部地質環境での酸化還元条件は負の電位である還元性と考えられており、この条件で取得された拡散係数は極めて限られる³⁾。特に、酸化還元条件に鋭敏な元素については、原子価数が変化することから、酸化と還元条件とでは異なった化学的挙動が予想される。したがって、

酸化還元条件に鋭敏な元素については、データの蓄積と拡散挙動の解明が望まれている。

一方、核種の化学的挙動は、酸化還元条件のみならず、空隙水のpHにも影響される。現在、処分サイトは決定されておらず、特定サイトによらない、いわゆるサイトジェネリックなアプローチが求められている。したがって、ベントナイトが接触する地下水のタイプは1種類ではなく、そのpHには幅がある。このpHの幅は、ベントナイトが持つ化学的緩衝機能によってある程度の領域に狭められる⁴⁾。しかしながら、圧密ベントナイト中の空隙水のpHについては、完全に解明されたわけではなく、空隙水のpHがある程度変化した場合においても核種の拡散挙動を把握する必要がある。

セレン79 (⁷⁹Se) (β^- 、半減期 6.5×10^4 y) は、酸化還元条件に鋭敏な元素であり、原子価数はⅡ価からⅥ価まで環境条件によって変化することが知られている。また、溶液中では陰イオンを形成し、ベントナイトに収着しにくい性質がある^{5, 6)}。このことから、地層処分の性能評価においては重要な核種の1つと位置づけられている。酸性条件下の溶液中では SeO_4^{2-} が支配的となり、還元条件では HSe^- が支配的となる^{7, 8)}。このように酸化還元条件に依存して化学形態が変化するものの、還元条件での拡散に関する定量的な研究例は未だ報告されていない。

一方、サマリウム151 (¹⁵¹Sm) (β^- 、半減期93y) は、核分裂生成物として高レベル放射生廃棄物中に含まれているⅢ価のランタニド元素の代表的核種である。Ⅱ価とⅢ価の原子価数を取り得るが、広範囲のpH領域にわたってⅢ価が安定である⁹⁻¹⁰⁾。また、酸化還元条件には鋭敏ではなく、化学的性質はアメリシウム (Am)、アクチニウム (Ac)、キュリウム (Cm)、ユーロビウム (Eu) 等のⅢ価の元素と類似していると考えられている^{11, 12)}。この一例として、澁谷らはSmの溶解度に関する研究を行い、熱力学データを導出しており、これらのデータに基づいて予測されたSmのpHに対する化学種の変化は、ほぼAmと同じであったことを報告している^{9, 10, 12)}。この解析では、Smは溶液のpHに依存して支配化学種が変化することが示されている。

このように空隙水のpHも化学形態に影響を与えることが知られているものの、拡散に与えるpHの影響を実験的に評価した研究は見られない。特に、pHの変化に鋭敏な元素については、データの蓄積と拡散挙動の解明が望まれる。

注1：ベントナイトは、スメクタイトを主成分とする粘土であり、スメクタイトのうち、モンモリロナイトが代表的粘土鉱物である。この結晶は、全体的に負電荷を持っており、これを補うために Na^+ 等の交換性陽イオンが吸着している。この交換性陽イオンが Na^+ の場合をNa型ベントナイトという。

本報告では、上記に示した化学的環境条件の変化が、ナトリウム型ペントナイト中の核種の拡散係数に与える影響を評価した一例として、還元条件下で取得したSeの見掛けの拡散係数と、空隙水のpHをパラメータに取得したSmの見掛けの拡散係数について、得られた知見を紹介する。

2. 実験

2.1 Seの拡散実験

実験はIn-diffusion（濃度プロファイル）法により行った¹³⁾。実験条件を表1に示す。ペントナイトの粉末（クニゲルVI[®]）を110℃の恒温槽で一晩以上乾燥させ、アクリル製の拡散カラムに所定の密度となるように充填した。図1に拡散カラムを示す。カラム内の試料のサイズは、 $\phi 20\text{mm} \times \text{H}20\text{mm}$ の円筒形である。ペントナイトをカラムに充填する際、比較的高い密度の $1,400\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ と $1,800\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の試料については、油圧プレスとペントナイト充填器具¹⁴⁾により圧密した。

実験に使用したペントナイトは、主としてナトリウムモンモリロナイトと玉髄より構成されており、それぞれ46～49wt%、37～38wt%程度含有されている^{15, 16)}。他に石英、斜長石、方解石、苦灰石、方沸石、黄鉄鉱等を数wt%含んでいる。構

表1 Seの拡散実験条件

ペントナイト	クニゲルVI [®]
密度（乾燥密度）	800、1,400、1,800 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
測定手法	In-diffusion（濃度プロファイル）法
初期空隙水	脱気水+還元剤 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)
雰囲気	雰囲気制御下 （窒素雰囲気、酸素濃度<1 ppm）
温度	グローブボックス内温度（20～25℃）
トレーサ	SeO_3 溶液 ($1.3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
再現性	n=2

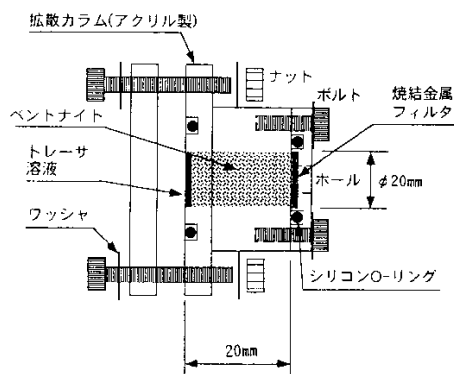


図1 拡散カラム

成鉱物の詳細については、文献15)と16)に記載されている。

ペントナイトが充填された拡散カラムを雰囲気制御グローブボックスの前室（エアロック）でペントナイトに吸着した酸素及び空隙内に存在する酸素等を窒素ガスをによって置換除去した後、窒素雰囲気のグローブボックス（酸素濃度<1 ppm）に搬入した。次に、グローブボックス内の雰囲気ガスで蒸留水を一晩バブリングすることにより脱気水を作製した。この脱気水に還元剤のアニチオン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) を少量添加し、あらかじめ酸化還元電位 (Eh) の低い空隙水（初期濃度： $5.7 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液）を調製した。この空隙水中にペントナイトが充填された拡散カラムを沈め、4週間含水させた。含水期間中も空隙水のEh（飽和甘コウ電極（ORP電極）で-600mV程度）をモニタリングし、必要に応じて還元剤を加えた。

含水終了後、空隙水の一部を分取し、1,000ppmのSe標準溶液（原子吸光用）を希釈して100ppm ($1.3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) のトレーサ溶液を調製した。標準溶液の希釈の際、溶液のpHが低下したが、空隙水のpH7に水酸化ナトリウム (NaOH) を用いて調整した。この後、1週間放置して、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のフィルタによりろ過し、ろ液をトレーサ溶液とした。この溶液中のSe濃度を誘導結合プラズマ発光分光法（ICP発光分光法）（定量下限値： 0.03ppm [$3.8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$]) により分析した結果、100ppmであった。

次に、図2に示すように、含水飽和となったペントナイトの一端面にトレーサ溶液を $50\mu\text{l}$ 塗布し実験開始とした。トレーサ溶液の塗布後、塗布面側に閉止板を取り付けた。塗布面と反対側の面は、含水用のフィルタを取り付けたままフィルタ側を下にして空隙水中に沈めた。この際、空隙水面が

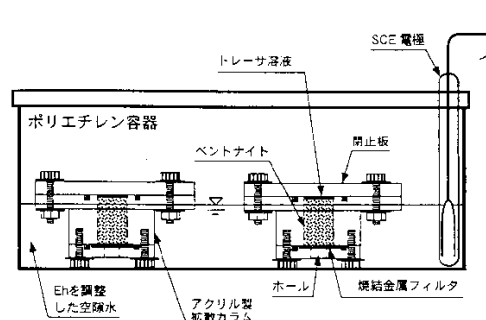


図2 Seの拡散実験概念

トレーサ塗布面まで達しないようにした。このままあらかじめ濃度分布が得られると予測した期間拡散させた（密度 $800\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ：3日、 $400\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ：6日、 $1,800\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ：10日）。

所定の期間拡散させた後、ベントナイトを拡散カラムから押し出し、カッターナイフにより2mmの厚さにスライスした。各スライス片をガラス製の試料ビンに入れた後、グローブボックスより搬出し、 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の硝酸溶液を溶液と固相の比（液固比） $20\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ となるように添加して3日間浸漬させた。この浸漬液を孔径 $0.2\mu\text{m}$ のフィルタにより固液分離し、ろ液中のSe濃度をICP発光分光法により測定した。これから各スライス片に含まれているSeの量を求め、ベントナイト中の濃度分布を得た。

2.2 圧密ベントナイト中のEhの伝播性測定

Seの実験では、ベントナイトの空隙水のEhを制御する方法として、フィルタを介して常に還元させた空隙水と接触させた。しかしながら、圧密されたベントナイトの空隙水が還元状態であるかについては確認できていない。そこで、本実験では、圧密ベントナイト中の空隙水のEhを間接的に知る目的で、ベントナイト中のEhの伝播性（還元剤の透過性）を調べた。

実験はThrough-diffusion（透過拡散）法⁷⁾により行った。表2に実験条件を示す。また、図3に実験に使用した拡散セルを示す。ベントナイトを 110°C で一晩以上乾燥させ、拡散セルの試料ホルダーに密度 $1,800\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ となるように充填した。試料のサイズは、 $\phi 20\text{mm}\times\text{H}5\text{mm}$ である。ベントナイトが充填された拡散セルは、Seの拡散実験と同様な手順で、ベントナイト等に吸着している酸素を除去した後、グローブボックスへ搬入した。

次に、蒸留水をグローブボックス内の雰囲気

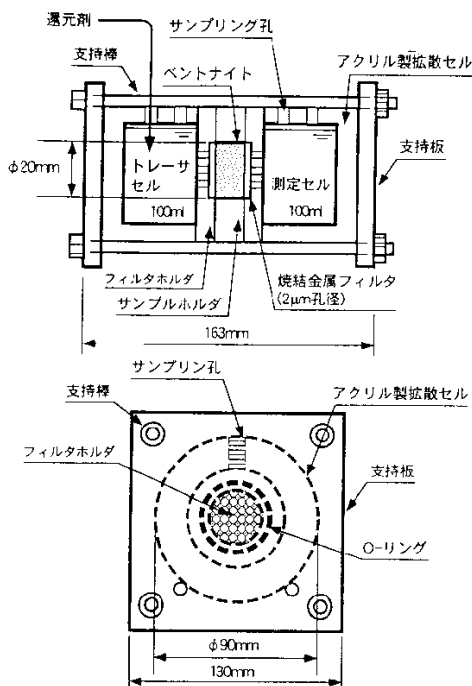


図3 拡散セル

ガスで2日間バブリングして脱気水を作製した。この脱気水をトレーサセルと測定セルにそれぞれ100mℓずつ注入し、ベントナイトを含水させた。含水は、飽和を加速させるため減圧下（約30Torr）で2週間行った。含水飽和後、トレーサセルに還元剤（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ）を少量（ $5.7\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）投入し実験開始とした。所定の期間ごとに両セル側のEhをORP電極により測定し、Eh（vs.SCE：Saturated Calomel Electrode）の経時変化を調べた。また、測定したEhを標準水素電極に対する値（Eh vs. SHE：Standard Hydrogen Electrode）に換算するため、同時に溶液の温度を $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の精度で測定した。

2.3 Smの拡散実験

表3に実験条件を示す。実験はSeと同様な方法で行った。Seとは異なり、ベントナイトの含水は各拡散カラムごとに別々に行った。蒸留水にNaOHを添加しpHを8及び11に調整した空隙水を準備し、100mℓずつテフロン容器に注入した。このテフロン容器に拡散カラムを沈め（各容器1個に1個のカラム）、飽和を加速させるため、減圧（数10Torr）下で2週間含水させた。含水期間中、接触している空隙水のpHをモニタリングし、

表2 圧密ベントナイト中のEhの伝播性測定実験条件

ベントナイト	クニゲルV1 [®]
密度（乾燥密度）	1,800 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
測定手法	Through-diffusion（透過拡散）法
初期空隙水	脱気水（二段蒸留水）
還元剤	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ($5.7\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
雰囲気	雰囲気制御下 （窒素雰囲気、酸素濃度 $< 1\text{ppm}$ ）
温度	グローブボックス内温度（ $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ ）
再現性	$n=1$

表3 Smの拡散実験条件

ベントナイト	クニゲルV1 [®]
密度 (乾燥密度)	800、1,400、1,800 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
空隙水	pHを調整した二段蒸留水 (pH8、11)
pH	8、11
雰囲気	大気雰囲気下
温度	室温 (測定値)
トレーサ	SmCl_3 溶液 ($10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
再現性	$n=2$ (各pHにつき)

必要に応じてNaOHと塩酸 (HCl) により調整した。また、定期的に拡散カラムを容器から取り出し、表面水を拭き取った後、重量を測定して含水状態の経時変化を測定した。重量変化から含水飽和を判断した。

トレーサ溶液は、 $\text{SmCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (純度99.9%) を蒸留水に溶解して $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ となるように調製した。次に、図4に示すように、含水飽和となったベントナイトの一端面にトレーサ溶液を $100\mu\text{l}$ 塗布し実験開始とした。トレーサ溶液の塗布後、塗布面側に閉止板を取り付けた。また、塗布面と反対側の面は、含水用のフィルタを取り付けたままでフィルタ側を下にして空隙水中に沈めた。この際、溶液の水面がトレーサ塗布面まで達しないようにした。このままあらかじめ濃度分布が得られると予測した期間拡散させた。(密度 $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ では32日間、密度 $1,400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ では47日間、また、密度 $1,800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ では55日間拡散させた。) 拡散期間中も接触している空隙水のpHをモニタリングし、必要に応じて調整した。

所定の期間拡散させた後、 0.2 mm の厚さにベントナイトをスライスし、 $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の硝酸溶液を液固比 $100 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ となるように加え、1日間浸漬させた。この浸漬液を孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルタによりろ過し、ろ液中のSmを誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) (定量下限値: 0.1 ppb) により分析した。

ベントナイト浸漬液の固液分離は、通常、コロイドの生成等を考慮して、孔径が極めて細かい限外ろ過⁽¹²⁾により行われるが、酸溶液やpHの低い溶液ではコロイドは発生せず、固液分離しやすい透過した溶液となる。このことから、限外ろ過の必要はないと考えた。

注2: 孔径で定義されている通常のフィルタと異なり、分画分子量で定義されている。例えば、分画分子量 $10,000$ の限外ろ過フィルタは、分子量 $10,000$ の溶質をほとんど除去できる。ちなみに、分画分子量 $10,000$ の限外ろ過フィルタの場合、孔径は $18 \text{ \AA}$ 程度といわれている。

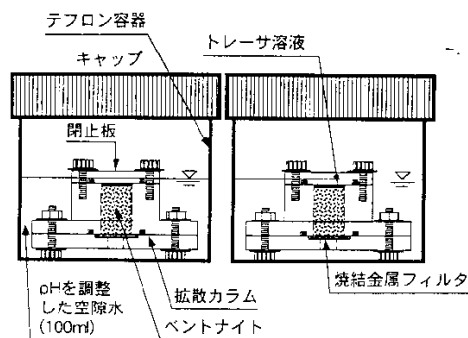


図4 Smの拡散実験概念

3. 結果

3.1 Seの拡散

(1) 空隙水のEh及び温度の変化

図5に還元維持のため接触していた空隙水のEh (vs. SHE) の経時変化を示す。本実験では、飽和甘コウ電極をEh測定に使用したので、直接に測定された値は以下に示すOstwaldの式⁽⁸⁾により、水素標準電極に対する値 (Eh vs. SHE) に換算した。

$$\text{Eh} = \text{ORP} + 0.2415 - 0.00079 \cdot (T - 25) \quad (1)$$

ここで、

Eh: Eh vs. SHE (V)

ORP: Eh vs. SCE (V)

T: 温度 ($^{\circ}\text{C}$)

接触していた空隙水のEhは、含水開始から拡散実験終了までのすべての期間をとおして -360 mV

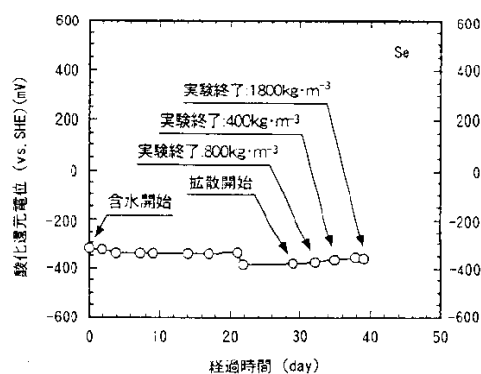


図5 接触している空隙水のEh (vs. SHE) の経時変化

前後と安定しており、十分に還元状態にあったといえる。また、グローブボックス内の温度は、実験期間中のモニタリング結果から約24℃であった。

(2) ベントナイトからのSeの回収率

ベントナイトからのSeの回収率を、トレーサ塗布量 ($5.0 \times 10^{-9} \text{ kg}$) と各ベントナイトスライス片から回収したSeの累積量より見積もった。その結果、76~100%と高い回収率が得られた。

ベントナイトスライス片からのSeの回収において、その回収率に濃度依存性がある場合、濃度と回収率との関係をあらかじめ求めておき、ベントナイト中の濃度分布に換算する際に回収率の補正をする必要がある。しかしながら、今回のように、高い回収率の場合は問題とならない。このことから、ベントナイト中の濃度分布の導出においては、各濃度に対する回収率の補正は必要ないものと判断した。

(3) Seの見掛けの拡散係数

図6(a)にトレーサ塗布面(拡散源)から深さ方向へのSeの濃度分布の一例を示す。図に示されているように、塗布面付近では著しく高い濃度は認められていない。また、拡散実験開始時にトレーサ溶液を塗布した際にも、ベントナイト表面では沈殿は観察されなかった。この結果から、見掛けの拡散係数を全量溶解の薄膜拡散源についての解により求めた。

一次元についての非定常状態における拡散方程式は、Fickの第2法則に基づいて次のように与えられている¹⁹⁾。

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

ここで、

$C(t, x)$: ベントナイトの単位体積中のトレーサ元素の濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

t : 時間 (s)

x : 拡散源からの距離 (m)

Da : 見掛けの拡散係数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

見掛けの拡散係数は、非定常状態における拡散係数であり、核種のベントナイトに対する収着^(注3)による遅延も含んでいる。この拡散係数は、直接的にはベントナイト中の核種の濃度分布の時間変化に影響を与えるパラメータであり、次のように分解される。

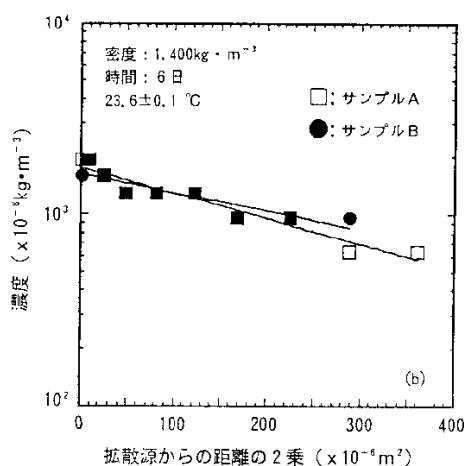
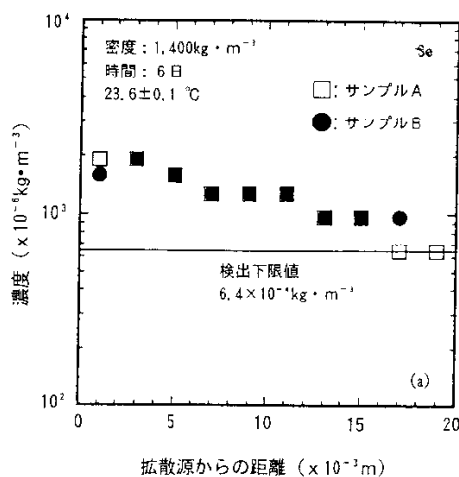


図6 ベントナイト中のSeの拡散源からの濃度分布の測定例(a)及び $\log C(t, x)$ と x^2 との関係(b)

$$Da = \frac{\varepsilon \cdot Dp}{\varepsilon + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_{th} \cdot Kd} = \frac{De}{\varepsilon + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_{th} \cdot Kd} \quad (3)$$

ここで、

ε : 空隙率 (—)

Dp : 空隙水中の拡散係数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

ρ_{th} : ベントナイトの真密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

Kd : 分配係数 ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)

De : 実効拡散係数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

(2)式について、無限長の円筒形中における有限な物質質量からなる薄膜拡散源についての一次元の

注3: 収着 (sorption) という用語は、吸着 (adsorption) と吸収 (absorption) 等を区別せず、広義な意味として使用されており、頻繁に吸着の代わりに用いられている²⁰⁾。

表4 Seの見掛けの拡散係数

乾燥密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	Eh vs. SHE (mV)	D_a ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)*
800	23.6 ± 0.1	-373	4.3×10^{-10} 1.7×10^{-10}
1,400	23.6 ± 0.1	-368 ± 5.5	2.2×10^{-10} 1.6×10^{-10}
1,800	23.7 ± 0.3	-363 ± 1.1	2.3×10^{-10} 6.1×10^{-11}

*各密度とも再現性2で実施

拡散は、初期及び境界条件を与えることにより次のように導かれている²¹⁾。

初期条件

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

境界条件

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

$$M = \int_0^{\infty} C(t, x) dx$$

$$C(t, x) = \frac{M}{S \cdot \sqrt{\pi D_a t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4 D_a t}} \quad (4)$$

ここで、

M :トレーサの塗布量 (kg)

S :ペントナイトの断面積 (m^2)

(4)式から、縦軸に $\log C(t, x)$ 、横軸に x^2 をとれば、傾き $-1/(4 \cdot D_a \cdot t)$ と時間より見掛けの拡散係数を求めることができる。図6(b)に $\log C(t, x)$ と x^2 との関係の一例を示す。表4に、このようにして得られたSeの見掛けの拡散係数を温度及びEhとともに示す。

3.2 圧密ペントナイト中のEhの伝播性測定結果

図7にトレーサセル及び測定セル内溶液のEh (vs. SHE)の経時変化を示す。図7に示されているように、数十分後には測定セル側のEhは下がり始め、3日後にはトレーサセル側のEhとほぼ同じになっている。実験は9日間継続し、両セル内の溶液とも -360mV 程度の還元状態を維持していた。測定セル中のEhの変化は、ペントナイトの空隙水をととしての還元剤の拡散に起因することから、空隙水のEhも低いものと考えられる。このことから、圧密ペントナイトの外側で調整した空隙水のEhは、5mmの厚さを持ち、かつ、 $1,800\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ の密度の試料に対してであっても、3日程度で空隙水のEhと等しくなるといえる。

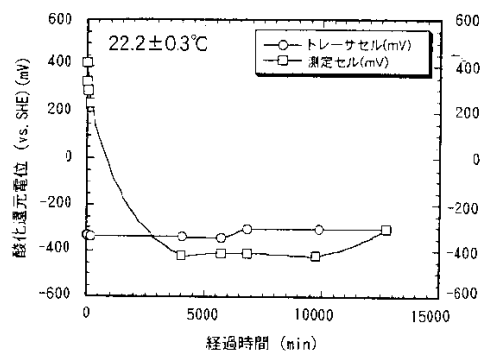


図7 トレーサセル及び測定セル内溶液のEh (vs.SHE)の経時変化

3.3 Smの拡散

(1) 空隙水のpH及び温度の変化

含水開始から拡散実験終了まで、接触していた空隙水のpHをモニタリングした。その結果、拡散実験期間中ではほぼ調整したpH (pH8及び11)付近で安定していた。したがって、実験期間中、空隙水のpHは同じ値に維持されていたものと考えられる。また、温度を実験期間中モニタリングした結果、約 25°C であった。

(2) ペントナイトからのSmの回収率

ペントナイトからのSmの回収率をSeと同様に見積もった。回収率は、37~100%の範囲と若干の幅を持ち、それ程高いとはいえない回収率も見受けられた。平均は65%であり、ほとんどの回収率は60~80%の範囲であった。回収率は、見掛けの拡散係数を解析する際の濃度分布の導出に影響を及ぼす可能性がある。しかしながら、回収率に濃度依存性がない場合は、ペントナイト中の濃度分布には影響を与えず、拡散係数にも何ら影響を及ぼさない。この回収率の濃度依存性について確認するため、拡散実験と並行して、 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の濃度のトレーサ溶液をあらかじめ用意したペントナイトのスライス片に滴下し、拡散と同じ期間放置した後、拡散実験と同様の方法で回収した。その結果、回収率に濃度依存性は見られなかった。このことから、回収率によるペントナイト中の濃度分布の導出への影響はないと考えることができる。

(3) Smの見掛けの拡散係数

図8にトレーサ塗布面(拡散源)から深さ方向へのSmの濃度分布の一例を示す。密度及びpHの異なる他の結果についても同様な分布が得られた。実験は各条件とも2回ずつ繰り返した。もし

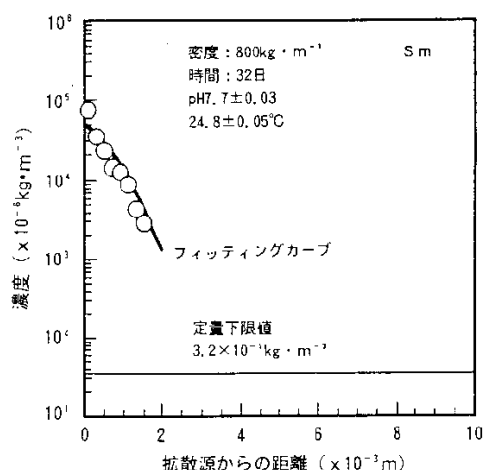


図8 ベントナイト中のSmの拡散源からの濃度分布の測定例とフィッティング

もベントナイトへ塗布されたトレーサの濃度が空隙水中での溶解度より高かったならば、トレーサをベントナイト表面に塗布した際に、沈殿あるいはコロイドを生じる可能性がある。この場合、境界濃度はトレーサの溶解度に支配される。また、ベントナイト試料が半無限媒体であると仮定すれば、(2)式の解析解は次式のように導かれる²¹⁾。

初期条件

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

境界条件

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

$$\frac{C(t, x)}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Da \cdot t}}\right) \quad (5)$$

ここで、

C_0 : 境界濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

(5)式中で、 erfc は補遺誤差関数 (complementary error function) であり、次のように定義されている。

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta \quad (6)$$

ここで、 erf は誤差関数 (error function) である。本実験で用いたSmのトレーサ濃度は 10^{-3}

表5 Smの見掛けの拡散係数

乾燥密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Da ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) *
800	24.8 ± 0.05	7.71 ± 0.03	1.0×10^{-13}
		7.98 ± 0.01	1.0×10^{-13}
		10.69 ± 0.02	1.0×10^{-13}
		10.70 ± 0.03	1.0×10^{-13}
1,400	24.6 ± 0.12	7.86 ± 0.03	4.0×10^{-14}
		7.95 ± 0.03	3.0×10^{-14}
		10.74 ± 0.00	4.0×10^{-14}
		10.71 ± 0.02	3.0×10^{-14}
1,800	24.5 ± 0.09	7.63 ± 0.01	2.0×10^{-14}
		7.77 ± 0.02	8.0×10^{-15}
		10.75 ± 0.01	8.0×10^{-15}
		10.75 ± 0.00	—

* 各pHとも再現性2で実施

$\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ であり、これをベントナイト表面へ $50 \mu\ell$ 塗布した。この濃度は、空隙水による希釈を考えたとしても、空隙水中でのSmの溶解度 (pH8で $10^{-8} \text{mol} \cdot \ell^{-1}$ 、pH11で $10^{-6} \text{mol} \cdot \ell^{-1}$) よりも高い濃度である^{9, 10)}。実際に、トレーサ溶液を塗布した際、ベントナイトの表面に少量の白い析出物が見られた。さらに、拡散源近傍での濃度のみが、拡散源から離れた場所での濃度と比較して高い値であった。このことから、塗布面付近における空隙水中のSmの濃度は、溶解度に支配されているものと考えられ、拡散係数は、得られた濃度分布に(5)式をフィッティングして求めた。表5に、このようにして得られたSmの見掛けの拡散係数を温度及びpHとともに示す。

4. 考察

4.1 Seの拡散挙動

(1) 他の元素との類似性

図9に見掛けの拡散係数のベントナイト密度依存性を他の核種とともに示す^{1, 22, 23)}。Seの見掛けの拡散係数は、それほど顕著ではないものの、ベントナイト密度の増加に伴って減少する傾向が見られた。

ベントナイトの空隙水中でのSeの支配化学種は、使用した空隙水のpH7付近では、 Eh-pH 線図^{7, 8)}から HSe^- と予想される。本研究で測定されたSeの見掛けの拡散係数は、図9に示すように、低酸素雰囲気条件で取得された SeO_3^{2-} のそれよりも高目となっており²²⁾、大気条件で取得したTcと同程度の値が得られた。

HSe^- の自由水中の拡散係数 ($1.7 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 25°C) は、 SeO_3^{2-} のそれ ($9.8 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 25°C) よりも大きく、 HSe^- の見掛けの拡散係数

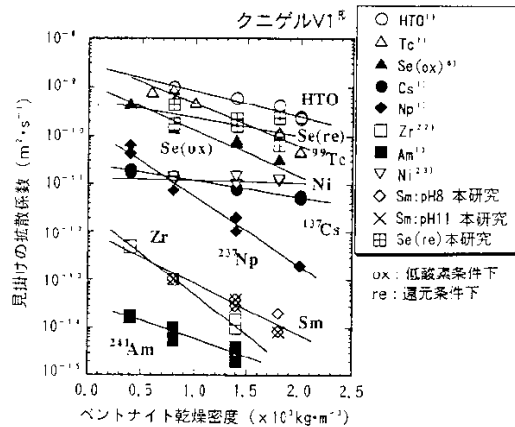


図9 見掛けの拡散係数のベントナイト密度依存性

は、同じ分配係数ならば SeO_3^{2-} のそれよりも単純に1.7倍大きくなるはずである。低密度の領域では、自由水中の拡散係数を考慮すればほぼ同程度となるものの、密度が高くなるに従って両者の差は大きくなり、 $1.8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ の密度では、2倍以上大きくなる。

ベントナイト粒子表面は、pH7付近では負に帯電している¹⁴⁾。また、密度が大きくなるに従い空隙径が小さくなり、ベントナイト粒子表面とイオンとの相互作用の寄与が大きくなる。このことから、ベントナイト中の HSe^- の見掛けの拡散係数が SeO_3^{2-} よりも高目であった原因として、両者の自由水中の拡散係数の違いの他に、電荷数の違いによる陰イオン排除²⁵⁾の効果の違いが考えられる。

Tcは、大気条件で広範囲にわたって TcO_4^- が支配的であり⁸⁾、ベントナイトに対する分配係数も一般的には低い²⁴⁾ことが知られている。これは、図9に示されているように、Tcの見掛けの拡散係数が非吸着性核種のHTOに次いで高い値であったことで裏付けられる。また、自由水中の拡散係数も HSe^- と同程度であり ($2.0 \times 10^{-9}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 25°C)⁶⁾、同じ電荷数を持つ。このことから、両イオンは、類似した拡散挙動であるといえる。

ネプツニウム (Np)、Am、プルトニウム (Pu) 等のアクチニド元素は、大気条件での空隙水中でSeやTcと同様に、陰イオンを支配的に形成するものと予想される。しかしながら、ベントナイトに対するこれらの核種の分配係数は一般的には高く、ベントナイト中の見掛けの拡散係数は極めて小さい^{1,14)}。アクチニド元素の化学的挙動は複雑であり、これらの元素は、空隙水中で陰イオンの

錯体を支配的に形成する^{1,14)}。よって、ベントナイトに対する吸着、陰イオン排除、分子ふるい²⁵⁾の複合によりこれらの元素の見掛けの拡散係数は小さいと考えられる。

このように、Np、Am、Pu等のアクチニド元素のベントナイト中の拡散挙動は、 TcO_4^- や HSe^- とは異なっているようである。このことから、空隙水中で TcO_4^- や HSe^- 等のように単純なイオンを形成し、類似した電荷を持つイオンは、同様な見掛けの拡散係数を持つものと予想される。

(2) Seの拡散に対するイオウ (S) の影響

空隙水中においては、同族元素であるイオウ (S) がSeと吸着サイトをめぐって競合することが考えられる。Seの拡散実験では、還元剤として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を用いた。この場合、還元剤の溶解により硫化物イオンが生成され、 HSe^- と競合する可能性がある。しかしながら、ベントナイトにはもともと不純物として少量の黄鉄鉱 ($0.5 \sim 0.7\text{wt}\%$) が含まれており^{15,16)}、この鉱物の溶解によって空隙水中には100ppmオーダーの SO_4^{2-} (数十ppmのSに相当) が存在している⁴⁾。添加された還元剤の量は、これに比べれば少なく、加えられたSの濃度 (20ppm) は、黄鉄鉱の溶解により空隙水中に存在している濃度と比較して低い。また、黄鉄鉱の溶解に伴って放出されるSのみで、トレーサとして添加されたSe以上の量であり、添加したSが優先的に競合するとは考えにくい。このことから、還元剤からのSの影響はないと考える。

4.2 Smの拡散挙動

(1) 拡散に及ぼすpHの影響

Smの見掛けの拡散係数は、Seと比較してかなり小さい値が得られ、ベントナイトの密度の増加に伴い顕著に減少した。また、pHの影響については、同じ密度の場合には、ほぼ同じ見掛けの拡散係数が得られ、空隙水のpHによる違いは認められなかった。Smと化学的に類似した挙動を示すと考えられているAmの値と比較した結果、1桁程度高い値であった^{1,9)}。ベントナイト空隙水中でのSmの支配化学種について、澁谷らの行った研究を基に検討した結果、pH8付近では SmCO_3^+ 、pH11付近では $\text{Sm}(\text{CO}_3)_2^-$ であると推定された^{9,10)}。両pH領域で、拡散化学種が異なるにもかかわらず、見掛けの拡散係数はほぼ同じ値となった。この原因として以下の2点が考えられる。

- ① SmCO_3^+ と $\text{Sm}(\text{CO}_3)_2^-$ のベントナイトに対する分配係数を比較した場合、前者の方が高いと予想されるものの、実効拡散係数も前者の方が

高い。

- ② 化学種は、pHに依存して異なるものの、分配係数と実効拡散係数が両化学種間では差がない。

現状までの知見から考えれば、陰イオンと陽イオンの実効拡散係数には大きな差があることは明白である⁶⁾。また、陽イオンの方が陰イオンよりもベントナイトへ収着しやすいことも一般的に言えることである。このことから、②の原因は考えにくく、①が主な原因と考えられる。(3)式において、 SmCO_3^+ の実効拡散係数が $\text{Sm}(\text{CO}_3)_2^-$ のそれより大きい場合、前者の分配係数も後者のそれと同程度大きければ、両者は同じ見掛けの拡散係数となり得る。いずれにしてもこの結果から、Smの見掛けの拡散係数に及ぼすpHの影響は重要でないことが分かった。

(2) 分配係数からの見掛けの拡散係数の推定

次に、地層処分に関連した問題として、Smの核種移行に関する研究は極めて限られるが、ベントナイトに類似した粘土に対する収着特性についての研究を例に拡散問題を考察する。

Baston²⁶⁾は、pH7.2～9.2とpH10.3～11.3の範囲でSmの粘土(London Clay)に対する分配係数を報告している。得られた分配係数は、固液分離のためのフィルタの孔径に依存し、pH7.2～9.2の範囲において、分画分子量30,000の限外ろ過フィルタによる固液分離で $0.4 \sim 8.9 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ フィルタで $0.18 \sim 6.5 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、遠心分離のみでは $0.86 \sim 3.6 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ と孔径が大きくなるにつれて分配係数が小さくなる傾向となっている。

pH10.3～11.3の範囲においては、分画分子量30,000の限外ろ過フィルタと、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ フィルタによる固液分離の両方とも $10.0 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、遠心分離のみで $1.4 \sim 8.0 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ と前者の分配係数と同様な傾向となった。

これらの結果から、ベントナイトに対するSmの分配係数は、pHの増加に伴って若干増加傾向にあることが分かる。これは、SmのpHに対する化学種の変化から見れば逆の傾向となる。また、フィルタの孔径が小さくなるに従って分配係数は増加傾向にあった。これは、コロイド形成によるものと考えられる。コロイドの形成により、小さい孔径のフィルタを通過することができず、その結果、溶液中のトレーサ濃度が減少することとなり、分配係数が大きく見積もられたものと考えられる。また、コロイドはpHの上昇に伴って、生成しやすくなると考えられる。

本研究では、これらの分配係数がベントナイト

表6 Smの見掛けの拡散係数の算出に用いたパラメータ

D_p^* ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	乾燥密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)				
	400	800	1,400	1,800	2,000
ϵ (—)	1.7×10^{-9}	1.1×10^{-9}	5.2×10^{-10}	3.2×10^{-10}	2.5×10^{-10}
K_d^{**} ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.85	0.70	0.48	0.33	0.26
	0.4～10.0				

* HTOの D_p の実験式²⁷⁾: $D_p = 2.8 \times 10^{-9} \cdot \exp(-0.0312 \cdot \rho)$ より算出
 ρ : 乾燥密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

** Bastonらの限外ろ過による固液分離からの K_d の範囲²⁸⁾

に対するそれと等しいものと仮定して、ベントナイト中のSmの見掛けの拡散係数を見積り、本実験から得られた実測値と比較した。圧密ベントナイトの空隙径を考慮し、限外ろ過フィルタによる固液分離条件で得られた分配係数を計算には用いた。また、拡散係数の見積りにあたっては、空隙水中の拡散係数が必要となる。トリチウム(HTO)は、水分子の一部が ^3H に置換されたものであり、放射性の水である。過去の研究において、バッチ法によりベントナイトに対して収着しないことが確認されている²⁹⁾。このため、HTOは非収着性核種として一般に取り扱われている。このことから、分配係数は0であり、(3)式からHTOの見掛けの拡散係数を空隙水中のそれとして用いた。

表6に計算に用いたパラメータを示す。また、図10に計算結果を示す。計算値は、分配係数の値に依存してばらつくものの、実測値よりも高くな

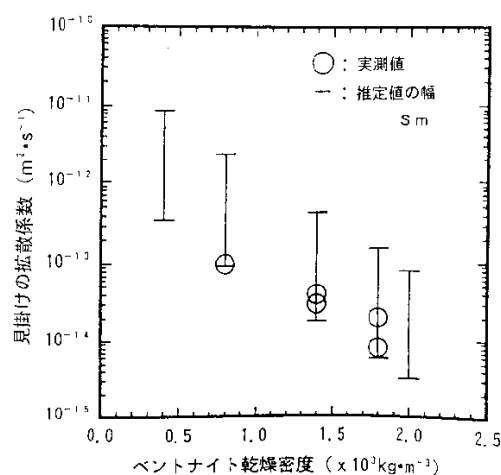


図10 バッチ法によるSmの分配係数からの見掛けの拡散係数の推定と実測値との比較

る傾向を示した。この原因として、HTOとSmの実効拡散係数の違いや分配係数の測定におけるコロイドの影響等が考えられる。

実際の圧密ベントナイト中の空隙径は、 $1,800\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の密度で平均して $10\text{\AA}$ 程度と非常に小さく見積られる。密度が小さくなれば、空隙径も大きくなる。分配係数測定におけるバッチ実験の固液分離で用いたフィルタの孔径と空隙径を比較すると、ベントナイト中の空隙径の方が小さい。この点では、拡散実験と分配係数測定の固液分離条件が同じであれば、より圧密系条件に近づき、バッチ実験から得られた分配係数を用いて見掛けの拡散係数を求めることが可能であるといえる。

(3) 他の化学的類似元素との比較

Smの見掛けの拡散係数を化学的挙動が類似していると考えられるCm、Am、Ac、Euと比較した。これらの元素のうち、Acについては測定値を報告している文献は見当たらない。Euについては、Albinssonら²⁸⁾やNowak²⁹⁾によってベントナイトの種類は異なっているものの、密度 $1,000\sim 2,000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の範囲で、 $2.0\times 10^{-15}\sim 1.0\times 10^{-13}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ と報告されている。Cmについては、密度 $2,000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ （純粋ベントナイト）に対して $2.0\times 10^{-15}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ と報告されている²⁸⁾。Amについては、比較的多くの報告例があり^{14, 28, 30-33)}（MX80やクニゲルV1^{*}等）、見掛けの拡散係数は密度（ $400\sim 2,300\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ）に依存して $2.8\times 10^{-16}\sim 3.0\times 10^{-13}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ の範囲をとる。

本研究で取得されたSmの見掛けの拡散係数は、同じ密度の範囲では $8.0\times 10^{-15}\sim 1.0\times 10^{-13}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ の範囲であり、Eu、Cm、Amと同程度であった。このことから、これらⅢ価の元素は類似した拡散挙動を示すものと考えられる。

5. おわりに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における課題の一つとして、ベントナイト中のSe及びSmの見掛けの拡散係数を、処分環境における挙動を考慮しながら測定した。その結果、以下のことが分かった。

- ① ベントナイトに対する還元条件での見掛けの拡散係数の測定方法を確立した。この実験において、Seの見掛けの拡散係数を密度 $800\sim 1,800\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の範囲で取得した。得られた拡散係数は、 $6.1\times 10^{-11}\sim 4.3\times 10^{-10}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ の範囲であり、ベントナイト密度の増加に伴って減少する傾向を示した。空隙水中でのSeの支配化学種は HSe^- と予想され、得られた拡散係数は、

同じ電荷数を持ち、同程度の自由水中の拡散係数である TcO_4^- のそれと同程度であった。このことから、空隙水中で単純なイオンを形成し、類似した電荷を持つ HSe^- や TcO_4^- 等のイオンは同様な拡散係数となると考えられる。

- ② ベントナイト中のSmの見掛けの拡散係数を密度及びpHをパラメータに取得した。得られた拡散係数は、 $8.0\times 10^{-15}\sim 1.0\times 10^{-13}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ の範囲であり、ベントナイト密度の増加に伴い顕著に減少した。しかしながら、pHの影響は見られなかった。空隙水中でのSmの支配化学種は、pH8付近で SmCO_3^+ 、pH11付近では $\text{Sm}(\text{CO}_3)_2^-$ となる。両者のベントナイトに対する分配係数と実効拡散係数を比較した場合、既存の知見から、前者の方が両パラメータとも高い。このことから、同じ見掛けの拡散係数が得られたものと考えられる。Smと同じ原子価数を持ち、化学的挙動が類似していると考えられているEu、Am、Cmと比較した結果、同じ密度の範囲では、同程度の拡散係数であった。このことから、これらⅢ価の元素は類似した拡散挙動を示すものと考えられる。

最後に、本研究ではSeとSmを例に述べたが、化学的環境条件に鋭敏である未測定元素は未だ数多く残されたままである。また、pHも同様である。さらに、本研究では見掛けの拡散係数の取得について述べたが、実効拡散係数に与える化学的環境条件や温度の影響については調べられた例はほとんどない。測定手法も含めて今後の課題となる。

謝辞

本研究を実施するにあたり、インドネシア放射性廃棄物管理技術センターのプラトモ博士には、ベントナイト中のSmの拡散実験において御尽力頂いた。ここに記して敬意を表します。

参考文献

- 1) H. Sato, T. Ashida et al.: "Retardation Mechanism of HTO, Tc-99, Cs-137, Np-237 and Am-241 in Compacted Sodium Bentonite", *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI (C. G. Interrante and R. T. Pabalan, eds.)*, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol.294, p.403-408, (1993).
- 2) 斎藤亮一、稲垣八穂博 他: "還元雰囲気下におけるガラス固化体・ベントナイト共存系でのPuの浸出移行", 原子力学会1998年の年会要旨集, (1998).
- 3) K. Idemitsu, Y. Tachi et al.: "Diffusion of Uranium in Compacted Bentonites in the Reducing Condition with Corrosion Products of Iron", *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX (W. M. Murphy and D. A. Knecht, eds.)*, Materials Research

- Society Symposium Proceedings*, Vol.412, p.683~690, (1996).
- 4) Y. Sasaki, M. Shibata: "Experimental Studies on the Interaction of Groundwater with Bentonite", *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII* (T. Murakami and M. Ewing, eds.), *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol.353, p.337~344, (1995).
 - 5) T. Shibutani, M. Yui et al.: "Sorption Mechanism of Pu, Am and Se on Sodium-Bentonite", *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVII* (A. Barkatt and R. A. Van Konynenburg, eds.), *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol.333, p.725~736, (1994).
 - 6) 佐藤治夫, 渋谷朝紀: "緩衝材および岩石への核種の吸着・拡散メカニズム", *動燃技報*, No.91, p.71~89, (1994).
 - 7) K. V. Ticknor, D. R. Harris et al.: "Sorption / Desorption Studies of Selenium on Fracture-Filling Minerals under Aerobic and Anaerobic Conditions", *Atomic Energy of Canada Limited Research Company Technical Report*, TR-453, (1988).
 - 8) D. G. Brookins: "Eh-pH Diagrams for Geochemistry", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1988).
 - 9) 渋谷早苗, 牧野仁史 他: "水酸化炭酸サマリウム (SmOHCO_3) の溶解度測定と加水分解平衡定数の算出", *動燃技術報告書*, PNC TN8410 95-031, (1995).
 - 10) 渋谷早苗, 牧野仁史 他: "SmOHCO₃の溶解度測定と加水分解平衡定数", *原子力学会1995春の年会要旨集*, (1995).
 - 11) H. Sato: "Effect of Dry Density and pH on Diffusion for Sm in Compacted Sodium Bentonite", *PNC Technical Report*, PNC TN8410 97-007 (1997).
 - 12) 渋谷早苗: "三価ランタノイドの溶解度測定", *動燃技報*, No. 97, p.67~75, (1996).
 - 13) B. Torstenfelt, B. Allard: "Migration of Fission Products and Actinides in Compacted Bentonite", *SKB Technical Report*, SKB 86-14, (1986).
 - 14) H. Sato, T. Ashida et al.: "Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite", *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol.29, No. 9, p.873~882, (1992).
 - 15) 伊藤雅和, 岡本真由美 他: "ベントナイトの鉱物組成分析", *動燃技術報告書*, PNC TN8430 93-003, (1993).
 - 16) 伊藤雅和, 岡本真由美 他: "ベントナイトの鉱物組成分析", *日本原子力学会誌*, Vol.36, No.11, p.1055~1058, (1994).
 - 17) C. K. Park, K. W. Han et al.: "Determination of Diffusivities of Sorbing and Non-sorbing Species in Rocks", *Proc. the Second Annual International on the High Level Radioactive Waste Management*, Vol.1, Las Vegas, Nevada, p.156~160, (1991).
 - 18) 田島栄: "電気化学通論", 第3版, 共立出版(株), p.102, (1986).
 - 19) B. Torstenfelt, E. Kipatsi et al.: "Measurements of Ion Mobilities in Clay", *Soil Science*, Vol.139, No.6, p.512~516, (1985).
 - 20) 原子力環境整備センター: "放射性廃棄物関連用語解説集(昭和61年6月)", (1986).
 - 21) J. Crank: "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, (1975).
 - 22) H. Sato, M. Yui et al.: "Diffusion Behaviour for Se and Zr in Sodium Bentonite", *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII* (T. Murakami and R. C. Ewing, eds.), *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol.353, p.268~276, (1995).
 - 23) H. Sato, M. Yui et al.: "Diffusion of Ni in Compacted Sodium Bentonite", *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol.34, No.3, p.334~336, (1997).
 - 24) F. Brandberg, K. Skagius: "Porosity, Sorption and Diffusivity Data Compiled for the SKB9 Study", *SKB Technical Report*, SKB 9.-16, (1991).
 - 25) I. G. McKinley, J. Hadermann: "Radionuclides Sorption Database for Swiss Safety Assessment", *NAGRA Technical Report*, NTB 84-40, (1984).
 - 26) G. M. N. Baston, J. A. Berry et al.: "Sorption of Activation Products on London Clay and Dungeness Aquifer Gravel", *Radiochimica Acta*, Vol.58/59, p.224~235, (1992).
 - 27) 佐藤治夫: "放射性廃棄物地層処分における緩衝材および岩体中の核種移行に関する研究", *動燃技術報告書*, PNC TN8410 97-202 (1998).
 - 28) Y. Albinsson, R. Forsyth et al.: "Leaching/Migration of UO_2 -Fuel in Compacted Bentonite", *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII* (V. M. Oversby and P. W. Brown, eds.), *Materials Research Society Symposium Proceedings* Vol.176, p.559~565, (1990).
 - 29) E. J. Nowak: "Diffusion of Radionuclides in Brine-saturated Backfill Barrier Materials", *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VI* (D. G. Brookins, ed.), *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol.15, p.735~744, (1983).
 - 30) B. Christiansen, B. Torstenfelt: "Diffusion of Nickel, Strontium, Iodine, Cesium and Americium in Loosely Compacted Bentonite at High pH", *Radiochimica Acta*, Vol.44/45, p.219~223, (1988).
 - 31) Y. Albinsson, I. Engvist: "Diffusion of Am, Pu, Np, Cs, I and Te in Compacted Sand-Bentonite Mixture", *Radioactive Waste Management Nuclear Fuel Cycle*, Vol.15, No.4, p.221~239, (1991).
 - 32) B. Torstenfelt: "Migration of Actinides Thorium, Protactinium, Neptunium, Plutonium and Americium in Clay", *Radiochimica Acta*, Vol.39, p.105~112, (1986).
 - 33) B. Torstenfelt, K. Anderson et al.: "Diffusion Measurement in Compacted Bentonite", *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* (S. V. Topp, ed.), *Materials Research Society Symposium Proceedings* Vol.6, p.295~302, (1982).