



圧縮ベントナイト中の CO_3^{2-} 、 Cl^- 及び I^- の拡散挙動に及ぼすケイ砂混合率及び NaNO_3 の影響

石寺 孝充 宮本 真哉 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
* 本社 社内公募型研究推進室

The Effect of Silica Sand Content and NaNO_3 on Diffusion of CO_3^{2-} , Cl^- and I^- in Compacted Bentonite

Takamitsu ISHIDERA Shinya MIYAMOTO* Haruo SATO*¹

Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works
* Innovative Research Promotion Office, Head Office

TRU廃棄物処分の安全評価においては、C 14、Cl 36及びI 129といった核種を用いた拡散挙動のデータの取得が必要であるとともに、硝酸塩の溶出やセメント材料の溶解による地下水の高pH化の影響を評価する必要がある。このため、ケイ砂混合率及び NaNO_3 濃度をパラメータとして、高pH条件で CO_3^{2-} 、 Cl^- 及び I^- のベントナイト中の透過拡散試験を実施し、実効拡散係数（以下 De ）の取得を行った。その結果、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 及び I^- の De は $10^{-13} \sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度の値が得られた。これらのイオンの De はケイ砂混合率の増加と共にそれぞれ増大する傾向が見られ、この変化は、スメクタイト部分密度により推定することが有効であると考えられる。また、これらのイオンの De は NaNO_3 濃度の増加に伴ってそれぞれ増大する傾向が見られたが、これは、 NaNO_3 濃度の増加に伴う陰イオン排除効果の低下によるものであると考えられる。さらに、 Cl^- 、 I^- の拡散経路はスメクタイト粒子間隙のみに限定されていると推測され、 CO_3^{2-} はベントナイト中に含まれる方解石との化学平衡により、ベントナイト中に保持されると考えられる。

For safety assessment of geological disposal of TRU waste, it is necessary to obtain the diffusivities of C-14, Cl-36 and I-129 and to estimate the effects of the dissolution of NaNO_3 and high pH groundwater condition caused by dissolution of cementitious materials. Therefore, the effective diffusion coefficients (De) of CO_3^{2-} , Cl^- and I^- in compacted bentonite were obtained as a function of silica sand content and NaNO_3 concentration under high pH condition by through-diffusion method. The obtained De values of CO_3^{2-} , Cl^- and I^- were in a range of 10^{-13} to $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ order. The De values of CO_3^{2-} , Cl^- and I^- increased with increasing silica sand content. The changes of De values seemed to be estimated by smectite partial density. The De values of CO_3^{2-} , Cl^- and I^- increased with increasing NaNO_3 concentration. The increases are interpreted by the decrease of anion exclusion effect. Furthermore, it seems that the pathways of Cl^- and I^- are limited to the interstitial pore space, and the CO_3^{2-} ions are probably retained in the bentonite as the precipitation of calcite.

キーワード

TRU廃棄物，拡散係数，硝酸ナトリウム，炭酸イオン，塩化物イオン，ヨウ化物イオン，圧縮ベントナイト，陰イオン排除効果

TRU Waste, Diffusion Coefficient, Sodium Nitrate, Carbonate Ion, Chloride Ion, Iodide Ion, Compacted Bentonite, Anion Exclusion



石寺 孝充

放射化学研究グループ所属
研究員
高レベル廃棄物やTRU廃棄物処分における緩衝材や岩体など地質媒体中での核種移行過程に関する研究に従事



宮本 真哉*

放射化学研究グループ所属
高レベル廃棄物やTRU廃棄物処分における緩衝材や岩体など地質媒体中での核種移行過程に関する研究に従事



佐藤 治夫

放射化学研究グループ兼務
副主任研究員
高レベル廃棄物やTRU廃棄物処分における緩衝材や岩体など地質媒体中での核種移行過程に関する研究に従事 博士(工学), 第一種放射線取扱主任者

*現在：(株)東芝

1. はじめに

再処理施設や、MOX燃料加工施設などの核燃料サイクル施設からは超ウラン(TRU)元素を含む放射性廃棄物が発生する。この廃棄物は、半減期の比較的長い核種を含んでいることや、放射性核種濃度が比較的高いものから低いものまで広範囲に分布していること、廃棄物の性状はセメント、有機物及び金属等を含み多種多様であることなどの特徴を有している。さらに今後、再処理事業等の進展に伴い、その発生量の増加が見込まれる。この超ウラン元素を含む廃棄物のうち、全 α 核種濃度が約1GBq/tよりも高く、浅地中処分以外の地下埋設が適切と考えられるものはTRU廃棄物と呼ばれる¹⁾。このTRU廃棄物の処分に関しては、高レベル放射性廃棄物と同様に、人間の生活環境から十分離れた安定な地層中に、人工バリアによる核種移行遅延機能と天然バリアによる核種移行の遅延・希釈・分散効果を組み合わせた多重バリアシステムによって長期的な安全を確保することが検討されている。そのため、TRU廃棄物処分の性能評価においては、高レベル放射性廃棄物の地層処分に関する知見を活用することが可能である²⁾。しかしながら、以下にあげられるような、TRU廃棄物の特性や、人工バリアの材料、処分施設の違い等に起因するTRU廃棄物処分に特有の現象について、その影響を別途検討することが必要である。

TRU廃棄物の廃棄体中には再処理プロセスで発生する NaNO_3 が、高レベル放射性廃棄物に比べて多量に含まれており、人工バリアの緩衝材として使用されるベントナイト中の核種移行挙動に、溶出した NaNO_3 が影響を及ぼす可能性がある。

ハル・エンドピース廃棄物から発生するC 14及びCl 36や、廃銀吸着剤から発生するI 129といった核種は、高レベル放射性廃棄物ガラス固化体には含まれていないため、それらの核種移行に関するデータが新たに必要となる。

廃棄体などに使用されているセメント材料の溶解により、地下水のpHが高くなる(pH 12.5程度)可能性がある。

よって、TRU廃棄物処分の性能評価を行ううえで、移行挙動に関する知見が少ないC 14、Cl 36、I 129といった核種に関するデータを取得するとともに、 NaNO_3 及び地下水の高pH化の影響を把握

することが重要な課題となっている。

TRU廃棄物処分においては、地下水移動の抑制効果や力学的支持性等を考慮して、ベントナイトとケイ砂を7:3の割合で混合した、乾燥密度 $1.6\text{Mg}/\text{m}^3$ のベントナイト砂混合材料が緩衝材の候補材料として設定されている¹⁾。しかし、緩衝材の性能向上などを目的として、ケイ砂混合率を変更する可能性が考えられ、ベントナイト中の核種の拡散挙動に及ぼすケイ砂混合率の影響を把握することが必要である。また、TRU廃棄物中に含まれるC 14、Cl 36、I 129は、 CO_3^{2-} 、Cl⁻、I⁻といった陰イオンの形態で移行すると考えられている。ベントナイト中の陰イオンの拡散速度は、地下水の塩濃度の増加に伴って増大する傾向があることが報告されており³⁻⁵⁾、この現象は安全評価上非常に重要である。しかしながら、ベントナイト中の陰イオンの拡散挙動に及ぼす塩濃度影響に関する研究は少なく³⁻⁷⁾、 NaNO_3 の影響について調べた研究はほとんど存在しない。

よって本試験では、 CO_3^{2-} 、Cl⁻、I⁻について、高pH条件でのベントナイト中の透過拡散試験を実施し、拡散速度の指標となる実効拡散係数(以下 D_e)及び見かけの拡散係数(以下 D_a)の取得を行った。試験では、さまざまなベントナイト中のケイ砂混合率及び試験溶液の NaNO_3 濃度に対してデータを取得することにより、 D_e 及び D_a に及ぼすこれらの影響について調べた。

2. 試験手法

2.1 試料及び条件

試験は透過拡散試験法で行った。試料はベントナイト(クニゲルV1[®](クミネ工業製))を用い、0、30、50wt%のケイ砂混合率に調整して乾燥密度 $1.6\text{Mg}/\text{m}^3$ に圧縮充填した。試験溶液は0、0.5、5mol/lの濃度に調整した NaNO_3 溶液を用い、試験開始前にNaOHでpH 12.5に調整した。拡散溶質として $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 、 Na^{36}Cl 及び非放射性的NaIを用い、それぞれ $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ 、 ^{36}Cl 及びI⁻として拡散させた。各溶質は混合せずにそれぞれ独立して試験を行った。上記試験試料、条件の他に、ベントナイトの種類などによる拡散挙動の違いについても比較を行うため、乾燥密度 $0.9\text{Mg}/\text{m}^3$ のクニピアFR(クミネ工業製)も一部使用した。また、 NaNO_3 濃度及び乾燥密度の影響をより詳細に検討するため、I⁻のみ NaNO_3 濃度0.1、1mol/l及

び乾燥密度0.8, 1.8 Mg/m³のクニゲルV1[®]試料でも一部試験を実施した。

2.2 試験手順

試験に使用した拡散セルを図1に示す。拡散セルは高濃度側及び低濃度側の2つの溶液セルと試料プレート及びフィルターからなる。ベントナイトは、恒温槽中110℃で24時間以上乾燥させた後、ケイ砂粉末（3号及び5号を1:1で混合）を所定の混合率及び乾燥密度になるように計量し、拡散セルの試料プレート部に圧縮充填した。拡散セルを組み立てた後、高濃度側及び低濃度側セルに蒸留水を加え減圧下で2週間程度静置し、ベントナイトを含水飽和させた。含水飽和後、蒸留水をNaNO₃溶液に交換し2週間程度静置することにより、さらにベントナイトをNaNO₃溶液で飽和させた。NaNO₃溶液で飽和させた後、Na₂¹⁴CO₃、Na³⁶Cl及びNaI溶液を高濃度側セルに添加することにより拡散試験を開始し、適当な期間ごとに低濃度側セル及び高濃度側セルの溶液をサンプリングした。濃度の測定には液体シンチレーションカウン

タ (¹⁴CO₃²⁻), 2πガスフローカウンタ (³⁶Cl) 及びICP AES (I) を使用した。これにより得られた低濃度側セルの濃度変化により実効拡散係数 (D_e) を求めた。試験終了後には、拡散セルを解体し、ベントナイトを1 mmずつスライスした。Iについてはスライス片を1 mol/lのKCl溶液に約一週間浸漬した後、遠心分離し上澄みを採取し、ICP AESでベントナイト中のIの濃度を測定した。CO₃²⁻、Clについてはスライス片を1 mol/lのNaCl溶液に浸漬した後、遠心分離を行わずに上澄みを採取し、液体シンチレーションカウンタで測定した。このベントナイト中の濃度分布より、見かけの拡散係数 (D_a) を求めた。

2.3 拡散係数の導出

定常状態において、ベントナイト中の溶質の拡散フラックス J はフィックの第一法則により以下の式で表される⁹⁾。

$$J = -D_e \frac{\partial C_p}{\partial x} \quad (1)$$

ここで、 D_e は実効拡散係数、 C_p は間隙水中の溶質濃度、 x は拡散方向の距離である。 $\partial C_p / \partial x$ は間隙水中の溶質の濃度勾配で、定常状態では位置 x によらず一定となる。ベントナイト両端の間隙水中の濃度を C_p^1 (高濃度側)、 C_p^2 (低濃度側) とすると、本透過拡散試験において、境界条件は以下のように保持されており、実効拡散係数は以下の式で表される。

境界条件

$$C_p^1, C_p^2 = \text{const.} \quad C_p^1 \gg C_p^2$$

$$D_e = -J \frac{L}{\Delta C_p} \quad (\Delta C_p = C_p^2 - C_p^1) \quad (2)$$

ここで、 L はベントナイト試料の厚さである。拡散フラックス J は単位時間、単位面積あたりに透過した溶質の量であるから、破過曲線の傾きより、以下の式に従って決定できる。

$$J = \frac{V_L}{A} \cdot \frac{dC_L(t)}{dt} \quad (3)$$

ここで、 $C_L(t)$ は低濃度側セルの濃度、 t は時間、 A はベントナイト試料の断面積、 V_L は低濃度側セ

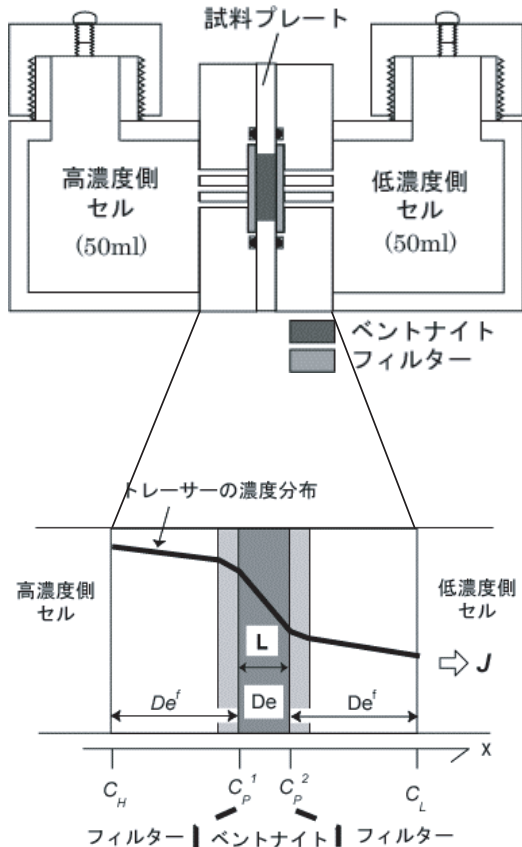


図1 拡散セル並びにベントナイト及びフィルター中の濃度分布の概念図

ルの体積であり、 $dC_L(t)/dt$ は破過曲線の傾きを表す。

本試験に使用した拡散セルにおいては、ペントナイト試料と溶液セルの間にフィルターが存在しており、ペントナイト両端の間隙水中の濃度を直接求めることができない。そのため、フィルターのみを透過拡散試験を行うことによりフィルターの実効拡散係数 De^f を求め、以下の式に従ってペントナイト両端の濃度を決定した(図1)。

$$\Delta C_p = C_L - C_H + 2J \frac{L_f}{D_e^f} \quad (C_L \cong 0) \quad (4)$$

ここで、 De^f はフィルターの実効拡散係数、 L_f はフィルターの厚さ、 C_H は高濃度側セルの濃度、 C_L は低濃度側セルの濃度である。

また、間隙水を含むペントナイト中の溶質の濃度を C_b とすると、定常状態においてフラックス J は見かけの拡散係数 Da を用いて以下のように表される。

$$J = -D_a \frac{\partial C_b}{\partial x} \quad (5)$$

フラックス J は、破過曲線の傾きから同様に求めることができ、 $\partial C_b / \partial x$ はペントナイト中の濃度勾配から求めることが出来る。

式(2)及び式(5)より、ペントナイト中の実効拡散係数 De 及び見かけの拡散係数 Da を求めた。

3. 試験結果

3.1 破過曲線及びペントナイト中の濃度分布

図2に乾燥密度 1.6 Mg/m^3 、ケイ砂混合率30wt%の条件におけるIの試験の破過曲線を示す。300~1000時間程度経過した後、Iの積算透過量は時間に対して直線的に増加しており、定常状態に達していると思わせる。その他 CO_3^{2-} 、Cl⁻ 及び I の全ての試験において、同様に定常状態であると判断した。図3に乾燥密度 1.6 Mg/m^3 、ケイ砂混合率30wt%の条件におけるペントナイト中のIの濃度分布を示す。高濃度セル側から低濃度セル側に向かってトレーサーの濃度が直線的に減少しており、拡散が定常状態であることを示している。式(2)及び式(5)に従ってそれぞれの条件における CO_3^{2-} 、Cl⁻、I の De 及び Da を解析した。その結果を表1~3に示す。表中の誤差は破過曲線 (De)

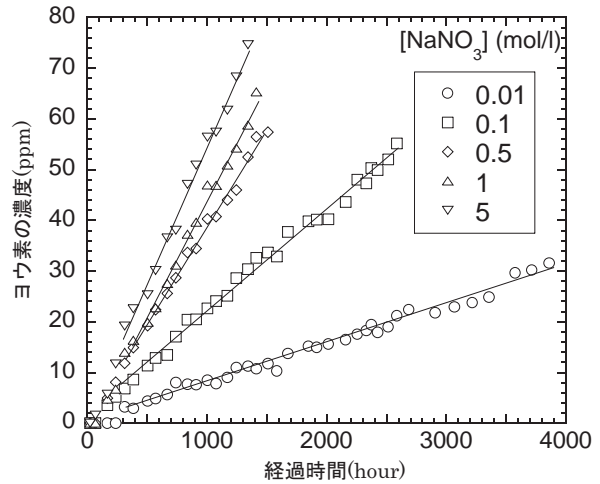


図2 破過曲線 (I) (乾燥密度 1.6 Mg/m^3 、ケイ砂混合率30wt%)

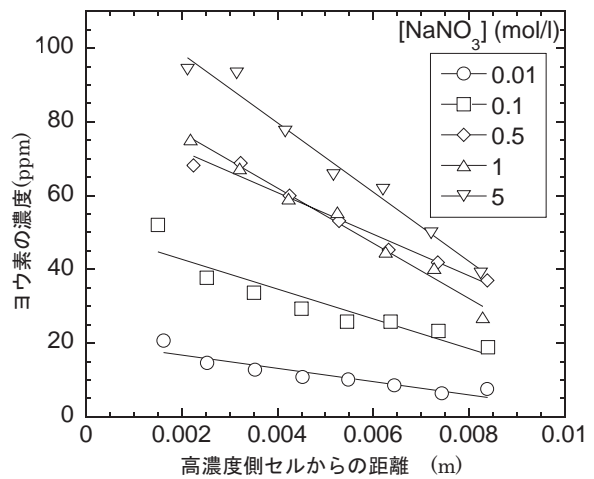


図3 ペントナイト中の濃度分布 (I) (乾燥密度 1.6 Mg/m^3 、ケイ砂混合率30wt%)

表1 De 及び Da (CO_3^{2-})

ペントナイト	乾燥密度 (Mg/m ³)	ケイ砂混合率 (wt%)	NaNO ₃ 濃度 (mol/l)	De (10 ⁻¹¹ m ² /s)	Da (10 ⁻¹⁰ m ² /s)
クニゲルV1	1.6	0	0.01	0.065 ± 0.001	0.041 ± 0.003
	1.6	0	0.5	0.56 ± 0.02	-*
	1.6	0	5	1.1 ± 0.0	0.16 ± 0.02
	1.6	30	0.01	0.18 ± 0.00	0.11 ± 0.01
	1.6	30	0.5	1.1 ± 0.0	0.19 ± 0.01
	1.6	30	5	1.6 ± 0.0	0.24 ± 0.03
	1.6	50	0.01	0.26 ± 0.00	0.17 ± 0.01
	1.6	50	0.5	2.1 ± 0.0	0.39 ± 0.08
	1.6	50	5	1.9 ± 0.1	0.29 ± 0.03
クニピアF	0.9	0	5	1.5 ± 0.0	0.42 ± 0.05

*試験中に拡散セルが壊れたため、データ取得できていない。

及びペントナイト中の濃度分布 (Da) の最小二乗フィッティングから得られたものである。 De の値は $10^{-13} \sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度であり、それぞれの条件に

表2 De及びDa (Cl⁻)

ベントナイト	乾燥密度 (Mg/m ³)	ケイ砂混合率 (wt%)	NaNO ₃ 濃度 (mol/l)	De (10 ⁻¹¹ m ² /s)	Da (10 ⁻¹⁰ m ² /s)
クニゲルV1	1.6	0	0.01	0.41±0.01	1.7±0.1
	1.6	0	0.5	1.7±0.1	1.7±0.0
	1.6	0	5	2.4±0.1	1.1±0.1
	1.6	30	0.01	0.84±0.01	2.0±0.3
	1.6	30	0.5	3.2±0.1	2.3±0.1
	1.6	30	5	3.2±0.1	1.6±0.0
	1.6	50	0.01	1.3±0.0	2.5±0.2
	1.6	50	0.5	4.7±0.0	3.6±0.3
	1.6	50	5	4.1±0.1	2.3±0.1
クニピアF	0.9	0	5	3.1±0.1	1.2±0.1

表3 De及びDa (I⁻)

ベントナイト	乾燥密度 (Mg/m ³)	ケイ砂混合率 (wt%)	NaNO ₃ 濃度 (mol/l)	De (10 ⁻¹¹ m ² /s)	Da (10 ⁻¹⁰ m ² /s)	
クニゲルV1	1.6	0	0.01	0.35±0.01	1.5±0.1	
	1.6	0	0.5	1.8±0.0	1.7±0.1	
	1.6	0	5	4.3±0.2	1.9±0.0	
	1.6	30	0.01	0.63±0.01	1.6±0.0	
	1.6	30	0.1	1.8±0.0	2.2±0.3	
	1.6	30	0.5	4.0±0.1	2.8±0.2	
	1.6	30	1	5.2±0.2	2.6±0.1	
	1.6	30	5	6.7±0.2	2.7±0.1	
	1.6	50	0.01	1.8±0.1	1.7±0.2	
	1.6	50	0.5	5.4±0.2	3.5±0.0	
	1.6	50	5	8.5±0.5	- *	
	0.8	0	5	9.7±5.6	4.8±0.1	
	1.8	0	5	1.6±0.0	1.1±0.1	
	クニピアF	0.9	0	5	5.5±0.2	1.2±0.0

* 試験中に拡散セルが壊れたため、データ取得できていない。

において I⁻ > Cl⁻ > CO₃²⁻ の傾向が見られた (図4及び図5)。Daの値はCO₃²⁻は10⁻¹²~10⁻¹¹m²/s程度、Cl⁻, I⁻は10⁻¹⁰m²/s程度の値が得られた。

3.2 De及びDaのケイ砂混合率、NaNO₃濃度依存性
図4にNaNO₃濃度0.5mol/lの条件における

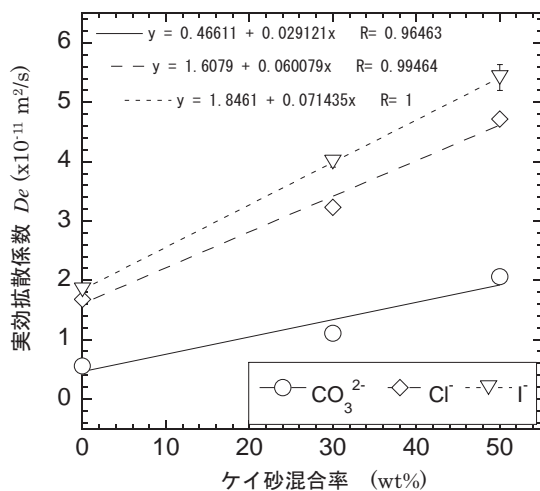


図4 Deのケイ砂混合率依存性 (乾燥密度1.6Mg/m³, NaNO₃濃度0.5mol/l)

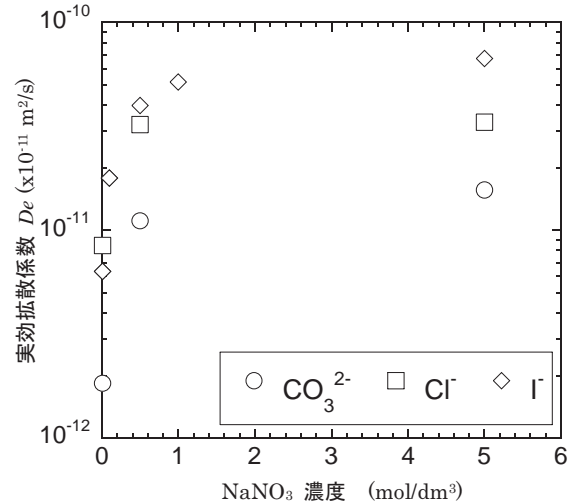


図5 DeのNaNO₃濃度依存性 (乾燥密度1.6Mg/m³, ケイ砂混合率30wt%)

CO₃²⁻, Cl⁻, I⁻のDeのケイ砂混合率依存性を示す。それぞれのNaNO₃濃度において、Deはケイ砂混合率の増加とともに増大する傾向が見られた。この傾向は、NaNO₃濃度が0.01及び5 mol/lの条件でも、またDaについても同様であった。図5に乾燥密度1.6Mg/m³, ケイ砂混合率30wt%の条件におけるCO₃²⁻, Cl⁻, I⁻のDeのNaNO₃濃度依存性を示す。Deはどの元素においてもNaNO₃濃度の増加に伴って増大する傾向が見られた。これらの傾向は、ケイ砂混合率が異なる条件においても同様であった。

4. 考察

4.1 ケイ砂混合率のス멕タイト部分密度による規格化

ケイ砂混合率の増加に伴ってDe及びDaは増大する傾向が見られた。また、乾燥密度の異なる試料やクニゲルV1試料とクニピアF試料の間でもDe及びDaの変化が観察された。そこで、ス멕タイト部分密度というパラメータを導入し⁸⁾、これら拡散係数の変化について議論する。

クニゲルV1はス멕タイトの他に石英や斜長石、方解石、苦灰石、方沸石などの一次鉱物が含まれており¹⁰⁾、クニゲルV1中のス멕タイトは、これら一次鉱物の間隙を埋めるように存在している。そのため、クニゲルV1中を拡散する核種は、ス멕タイトによって埋められた間隙部分を支配的な拡散経路とし、拡散挙動はス멕タイト部分の特性、特に圧縮密度により大きな影響を受ける

と考えられる。したがって、ケイ砂混合率や乾燥密度、ベントナイトの種類の変化に伴う De 及び Da の変化は、ベントナイト中の一次鉱物及びケイ砂が占める体積を除いて計算されるスメクタイトの部分のみの密度と相関関係があると考えられる。そこで、スメクタイト部分の密度（スメクタイト部分密度）を以下の式により求めた³⁾。

$$\rho_{dm} = \frac{(1-f_s)f_m\rho_d}{1 - \left\{ \frac{(1-f_s)(1-f_m)}{\rho_{im}} + \frac{f_s}{\rho_s} \right\} \rho_d} \quad (6)$$

ここで、 ρ_{dm} はスメクタイト部分密度 (Mg/m^3)、 ρ_d はベントナイト乾燥密度 (Mg/m^3)、 ρ_{im} は一次鉱物の密度 ($2.7Mg/m^3$)、 ρ_s はケイ砂の密度 ($2.7Mg/m^3$)、 f_s はケイ砂混合率 ($0 \sim 0.5$)、 f_m はスメクタイト含有率 (0.5) である。それぞれの試験条件におけるスメクタイト部分密度を表4に、スメクタイト部分密度に対する De の変化を図6に示す。スメクタイト部分密度の増加に伴って De は直線的に減少する関係が得られた。また、スメクタイト部分密度がほぼ同じ試料であれば、 De もほぼ等しい値が得られた ($\rho_{dm} \sim 0.9Mg/m^3$ のクニゲルV1 ($\rho_d = 1.6Mg/m^3$, $f_s = 30wt\%$) 試料とクニピアF ($\rho_d = 0.9Mg/m^3$) 試料)。この傾向は Da でも同様に観察された。このことから、スメクタイト部分密度で規格化することにより、ケイ砂混合率や乾燥密度、ベントナイトの種類の変化に伴う De 及び Da の変化を推定することが十分有効であると考えられる。

しかしながら、クニゲルV1 ($\rho_d = 0.8Mg/m^3$) 試料の De は他の試料に比べて一桁程度大きな値となり、直線的な関係を得ることができなかったため図6に示していない。また、クニピアF ($\rho_d = 0.9Mg/m^3$) 試料の Da も同条件のクニゲルV1試

表4 スメクタイト部分密度 ρ_{dm} 、粒子間間隙の割合 f_p 及び粒子間間隙のみの間隙率 ϵ_p

乾燥密度 (Mg/m^3)	ケイ砂混合率 (wt%)	スメクタイト部分密度 ρ_{dm} (Mg/m^3)	間隙率	粒子間間隙の割合 f_p	粒子間間隙のみの間隙率 ϵ_p
1.6	0	1.13	0.40 ± 0.04	0.52	0.21
	30	0.91		0.59	0.24
	50	0.72		0.71	0.28
0.8	0	0.47	0.08	0.85	0.68
1.8	0	1.35	0.40	0.57	0.23
0.9 (クニピアF)	0	0.90	0.70 ± 0.03	0.62	0.43

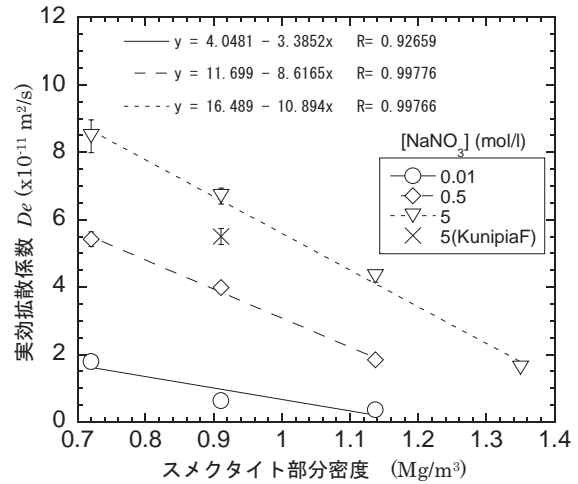


図6 De のスメクタイト部分密度依存性 (I)

料の Da よりも低い値となった。これは、乾燥密度やベントナイト組成が大きく異なる条件では、ベントナイト試料の内部間隙構造が大きく変化した影響と考えられる。これらのことから、本試験で実施したケイ砂混合率の範囲内程度の条件の変化であれば、スメクタイト部分密度で規格化することは有効であると考えられる。

4.2 ベントナイト中の CO_3^{2-} , Cl^- の拡散挙動

CO_3^{2-} , Cl^- , I^- の De は $NaNO_3$ 濃度の増加に伴って増大する傾向が見られた。これは、 $NaNO_3$ 濃度の増加に伴って間隙水のイオン強度が高くなり、陰イオン排除効果が低下した影響であると考えられる。そこで、保持因子を導入し、ベントナイト中のこれらの陰イオンの拡散間隙について考察する。

ベントナイト中に含まれるスメクタイトは負の電荷を有しており、拡散する陰イオンは、この負電荷の反発によりスメクタイトの表面から排除されると考えられている。これは、陰イオン排除効果と呼ばれ、この効果によりベントナイト中において陰イオンの拡散可能な間隙は限定されると考えられている。この場合、陰イオンの拡散可能な間隙の割合は間隙率 ϵ よりも低くなる。また、間隙水のイオン強度が高くなると、陽イオンの濃度の増大によりスメクタイト表面の負電荷の影響が低下するため、陰イオン排除効果が低下し、拡散可能な間隙の割合は増大し間隙率 ϵ に近づく。よって、 $NaNO_3$ 濃度の増加に伴う CO_3^{2-} , Cl^- , I^- の De の増大が陰イオン排除効果の低下による影響

であれば, CO_3^{2-} , Cl^- , I^- の拡散可能な間隙の割合も同様の变化を示すと考えられる。 CO_3^{2-} , Cl^- , I^- が拡散可能な間隙の割合は保持因子 α より見積もられる。保持因子 α は以下の式で表される。

$$D_e = \alpha D_a \quad (7)$$

$$\alpha = \varepsilon + \rho K_d \quad (8)$$

ここで, ε は間隙率, ρ はベントナイト乾燥密度, K_d はベントナイトに対する CO_3^{2-} , Cl^- , I^- の分配係数である。 CO_3^{2-} , Cl^- , I^- のベントナイトへの収着がないと仮定すると ($K_d = 0$), 式 (8) より保持因子 α は間隙率 ε と等しくなり, 試験により求められた D_e と D_a から式 (7) により求められる保持因子 α は, これらのイオンが実際に拡散している間隙率と等しくなる。式 (7) に従って求めた保持因子 α を表 5 に示す。

間隙率 ε は含水前のベントナイト乾燥重量と, スライス片の重量測定によって得られた含水後の重量から以下の式により計算した。

$$\varepsilon = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{\rho_w V} \quad (9)$$

ここで, W_{wet} は含水後の重量 (kg), W_{dry} は含水前の重量 (kg), V はベントナイトの体積 (m^3), ρ_w : 水の密度 (kg/m^3) である。間隙率 ε は乾燥密度 $1.6 \text{Mg}/\text{m}^3$ の試料でその値は 0.40 ± 0.04 であった。

乾燥密度 $1.6 \text{Mg}/\text{m}^3$, ケイ砂混合率 30 wt% の条件における保持因子 α の NaNO_3 濃度依存性を図 7 に示す。 Cl^- , I^- 及び CO_3^{2-} の保持因子 α は間隙率 ε よりも低い値を示すが, NaNO_3 濃度の増加に伴

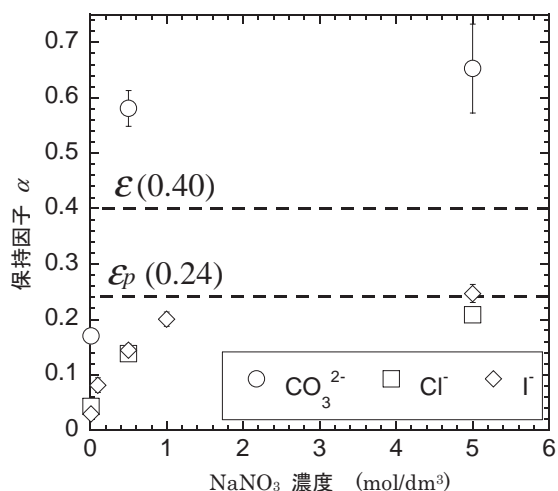


図 7 保持因子 α の NaNO_3 濃度依存性 (乾燥密度 $1.6 \text{Mg}/\text{m}^3$, ケイ砂混合率 30 wt%)

って増大した。これらは, NaNO_3 濃度の低い条件では Cl^- , I^- が陰イオン排除効果によりスメクタイト表面より排除され, 拡散できる間隙が限られるが, NaNO_3 濃度の増大に伴って陰イオン排除効果が低下し, 存在可能な間隙が増大することを示すものであると考えられる。同様の傾向は, ケイ砂混合率が異なる条件においても観察された。

NaNO_3 濃度が $5 \text{mol}/\text{l}$ 程度の条件では, スメクタイト表面の負電荷の影響領域は非常に小さく, 陰イオンはスメクタイト表面からほとんど排除されないと考えられる。そのため, 陰イオン排除効果によって拡散経路が限定されず, 保持因子 α と間隙率 ε が一致すると考えられる。しかしながら, Cl^- , I^- については, 図 7 に示すように保持因子 α は常に間隙率 ε を下回っており, NaNO_3 濃度が増加しても一致することはなかった。この結果は, 陰イオン排除効果の影響以外にも Cl^- , I^- が存在できない間隙が存在することを示している。ベントナイト中の間隙はスメクタイト粒子中の層間間隙と, スメクタイト粒子間の間隙から構成されると考えられる。本試験の条件において層間間隙は粒子間間隙に比べ間隙サイズが小さい。そのため, 層間間隙に Cl^- , I^- が侵入せず, 粒子間間隙のみを拡散経路としている可能性が考えられる。この場合, 保持因子 α は全間隙率 ε ではなくベントナイト試料中の粒子間間隙のみの間隙率と等しくなる。粒子間間隙のみの間隙率は全間隙率 ε に対する粒子間間隙の割合から以下の式により求められる。

表 5 保持因子

ベントナイト試料	乾燥密度 (Mg/m^3)	ケイ砂混合率 (wt%)	NaNO_3 濃度 (mol/l)	保持因子			
				CO_3^{2-}	Cl^-	I^-	
クニゲル V1	1.6	0	0.01	0.16 ± 0.01	0.024 ± 0.002	0.019 ± 0.002	
	1.6	0	0.5	- *	0.099 ± 0.005	0.11 ± 0.01	
	1.6	0	5	0.66 ± 0.01	0.22 ± 0.02	0.23 ± 0.01	
	1.6	30	0.01	0.17 ± 0.01	0.043 ± 0.007	0.030 ± 0.001	
	1.6	30	0.1			0.082 ± 0.013	
	1.6	30	0.5	0.58 ± 0.03	0.14 ± 0.01	0.14 ± 0.01	
	1.6	30	1			0.20 ± 0.01	
	1.6	30	5	0.65 ± 0.08	0.21 ± 0.01	0.25 ± 0.02	
	1.6	50	0.01	0.15 ± 0.01	0.052 ± 0.005	0.020 ± 0.003	
	1.6	50	0.5	0.52 ± 0.12	0.13 ± 0.01	0.15 ± 0.01	
	1.6	50	5	0.65 ± 0.08	0.17 ± 0.01	- *	
	0.8	0	5			2.0 ± 1.2	
	1.8	0	5			0.14 ± 0.01	
	クニピアF	0.9	0	5	0.36 ± 0.05	0.26 ± 0.02	0.48 ± 0.02

* 試験中に拡散セルが壊れたため, データ取得できていない。

$$\varepsilon_p = f_p \varepsilon \quad (10)$$

ここで、 ε_p は粒子間隙のみの間隙率、 f_p は粒子間隙の割合である。全間隙に対する粒子間隙の割合 f_p は、ベントナイト粒子の層間の比表面積と層間距離から得られる層間水の重量を、スメクタイト単位重量中に含まれる水の重量で除することにより、以下の式により求めた¹¹⁾。

$$f_p = 1 - \frac{A_m d \rho_w}{2} \cdot \frac{\rho_d V f_m (1 - f_s)}{W_{wet} - W_{dry}} \quad (11)$$

ここで、 A_m はモンモリロナイト層間の比表面積 (m^2/kg)、 d は層間距離 (m)、 ρ_d はベントナイト乾燥密度 (g/m^3)、 V はベントナイト試料の体積 (m^3)、 f_m はスメクタイト含有率、 f_s はケイ砂混合率である。表4に式(10)及び式(11)より求めた、本試験の条件における粒子間隙の割合 f_p 及び粒子間隙のみの間隙率 ε_p の値を示す。計算には、 $\rho_w = 1 \times 10^3$ 、 $A_m = 6.55 \times 10^5$ の値を使用した。層間距離 d は、乾燥密度 $1.8 \text{ Mg}/\text{m}^3$ の条件では2層構造と仮定し 0.58 nm ¹²⁾、乾燥密度 $1.6 \text{ Mg}/\text{m}^3$ 、ケイ砂混合率 $0 \text{ wt}\%$ の条件では2層構造と3層構造の共存と仮定し 0.74 nm ¹²⁾、その他の条件では3層構造と仮定し 0.9 nm ⁵⁾ とした。クニゲルV1のスメクタイト含有率は 0.5 を用いた。

ベントナイト試料中の全間隙に対する粒子間隙の割合 f_p は、乾燥密度 $1.6 \text{ Mg}/\text{m}^3$ 、ケイ砂混合率 $30 \text{ wt}\%$ の条件においては 60% 程度と見積もられ、粒子間隙のみの間隙率 ε_p は 0.24 程度と推測される。図7に示すように、 NaNO_3 濃度が高くなると保持因子 α は粒子間隙のみの間隙率 ε_p に近づき、 NaNO_3 濃度が $5 \text{ mol}/\text{l}$ の条件では両者がよく一致する。この傾向は、乾燥密度 $1.6 \text{ Mg}/\text{m}^3$ 、ケイ砂混合率 $0 \text{ wt}\%$ の条件においても観察され、クニピアFの試料についても両者は一致する傾向が見られた。

CO_3^{2-} については、 NaNO_3 濃度が 0.5 及び $5 \text{ mol}/\text{l}$ の条件において保持因子 α が間隙率 ε よりも大きくなるという結果が得られた。これは、 Cl^- 、 I^- と異なりベントナイト中に CO_3^{2-} が保持されている可能性を示している。この原因として、クニゲルV1中に含まれる方解石(カルサイト)の影響が考えられる。本試験における条件 ($\text{pH} 12.5$) では、方解石は間隙水中で以下の平衡を保っていると考えられる。



トレーサーとして拡散している $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ はこの化学平衡により一定量が方解石として沈殿し、クニゲルV1中に保持されると考えられる。そのため、 NaNO_3 濃度が 0.5 及び $5 \text{ mol}/\text{l}$ の条件においては CO_3^{2-} の保持因子 α が間隙率 ε を上回ったものと考えられる。なお、方解石がほとんど含まれていないクニピアFの試料においては、 CO_3^{2-} の保持因子 α が間隙率 ε を下回る結果が得られている。また、 NaNO_3 濃度が $0.01 \text{ mol}/\text{l}$ の条件においても、 CO_3^{2-} は方解石としてクニゲルV1中に保持されていると考えられるが、陰イオン排除効果の影響が大きく、保持因子 α が間隙率 ε を下回ったものと考えられる。

5. おわりに

TRU廃棄物処分の性能評価上重要な CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 I^- について、ケイ砂混合率及び NaNO_3 濃度をパラメータとして、高pH条件でベントナイト中の透過拡散試験法による試験を実施し、 D_e 及び D_a を取得するとともに、ベントナイト中の陰イオンの拡散挙動について検討した。その結果、以下のような知見が得られた。

CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 I^- の実効拡散係数 D_e は $10^{-13} \sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度、見かけの拡散係数 D_a は CO_3^{2-} については $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度、 Cl^- 、 I^- については $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度の値が得られた。ケイ砂混合率及び NaNO_3 濃度の増加に伴って D_e と CO_3^{2-} の D_a は増大する傾向が見られたが、 Cl^- 、 I^- の D_a は NaNO_3 濃度依存性があまり見られなかった。

ケイ砂混合率の変化に伴う D_e 及び D_a の変化は、拡散経路に関係するスメクタイト部分密度で規格化することにより推定することが有効であると考えられる。

CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 I^- は陰イオン排除効果によりスメクタイト表面から排除されており、 NaNO_3 濃度の増加に伴う D_e の増加は陰イオン排除効果の低下によるものと推定される。

Cl^- 、 I^- は、保持因子 α が粒子間隙のみの間隙率 ε_p と一致したことから、ベントナイト中の層間には侵入できず、粒子間隙を支配的に拡散していると考えられる。

CO_3^{2-} については、保持因子 α が間隙率 ε を上回ったことから、ベントナイト中に保持されて

いることが考えられる。クニゲルV1中には方解石が含まれており、化学平衡により CO_3^{2-} は保持され、移行が遅延されると考えられる。

本試験の結果より、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 I^- の D_e は、ケイ砂混合率及び NaNO_3 濃度が増加しても、乾燥密度 1.6 Mg/m^3 の条件ではその増大は $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度に抑えられることが示された。今後、岩石についても試験を行い、拡散挙動に及ぼす NaNO_3 の影響について、データを拡充させる予定である。

参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構 電気事業連合会 共同作業チーム：“TRU廃棄物処分概念検討書”，JNC TY1400 2000 001(2000)
- 2) 核燃料サイクル開発機構：“わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第2次取りまとめ - ”，JNC TN1400 99 020(1999)
- 3) A. Muurinen：“Diffusion of Chloride and Uranium in Compacted Sodium Bentonite”，Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 127, p. 743 747 (1989)
- 4) T. E. Eriksen, M. Jansson：“Diffusion of I^- , Cs^+ and Sr^{2+} in Compacted Bentonite - Anion Exclusion and Surface Diffusion ”SKB 96 16 (1996)
- 5) 鈴木覚：“人工バリアにおける核種拡散過程に関する研究”，JNC TN8400 2002 006 (2002)
- 6) T. E. Eriksen：“Diffusion in Clay Experimental Techniques and Theoretical Models”，SKBF/KBS TR 84 05 (1984)
- 7) J. Lehtikoinen, T. Carlsson, et al.：“Evaluation of Factors Affecting Diffusion in Compacted Bentonite”，Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 412, p. 675 682 (1996)
- 8) H. Sato, S. Miyamoto：“A Study on Diffusion and Migration of Lead in Compacted Bentonite - The Effect of Dry Density, Silica Sand Content and Temperature on Diffusion and Migration of Pb 210 in Sodium Bentonite - ”，JNC TN8400 2001 018 (2001)
- 9) J. Crank：“The Mathematics of Diffusion”，2nd ed., Pergamon Press, Oxford (1975)
- 10) 伊藤雅和, 岡本真由美他：“ベントナイトの鉱物組成分析”，PNC TN8430 93 003 (1993)
- 11) T. Kozaki, K. Inada, et al.：“Diffusion Mechanism of Chloride Ions in Sodium Montmorillonite”，J. Contaminant Hydrology, 47, p.159 170 (2001)
- 12) 菊池広人, 棚井憲治, 他：“緩衝材の飽和透水特性 - II - 海水性地下水が緩衝材の透水性に及ぼす影響 - ”，JNC TN8430 2003 002 (2003)