

放射性廃棄物処分の粘土バリア材中の元素の移動挙動



出光 一哉

Idemitsu Kazuya

1 はじめに

放射性廃棄物の処理・処分は、原子力を利用する上で避けては通れない課題である。日本においては、使用済み燃料を全量再処理することが基本方針となっており、再処理の際に製造される高レベルガラス固化体を安全に地層処分することが求められている。この固化体に、①オーバーパック（鉄製密封容器）、②緩衝材（ベントナイト粘土）の人工バリアと周囲の③岩盤（天然バリア）を含めたマルチ（多重）バリアシステムを構築することで、超長期的な安全を確保しようとしている¹⁾。バリア材の中の緩衝材として、ベントナイトと呼ばれる粘土が使用される予定である。ベントナイトの特徴として、①岩盤の移動による外力が直接廃棄体にかからないよう機械的に緩衝する、②水と接触することで膨潤し、地下水の流れ込む岩盤中の亀裂を充填・止水する、③放射性物質（特に陽イオン）を吸着し、その移行（主に拡散による）を遅延させる、④廃棄体周辺の化学的性質を安定化させ（化学的緩衝）オーバーパックの腐食を抑制する、⑤廃棄体の発する熱を岩盤に逃す等がある。筆者の研究室では、特にベントナイト中の放射性物質の移行挙動に注目し、様々な元素の移行現象（拡散）について研究している。

2 拡散実験

拡散係数を測定する場合、透過速度を測定する定常法と、ベントナイト試料中に形成される濃度分布

を測定する非定常法がある。前者の方法は拡散係数が比較的大きな場合に適用可能であるが、拡散係数が小さな対象の場合は定常に達するまでに時間がかかり、場合によっては、透過してこないことがある。そのように拡散が遅い対象については、非定常法を用いて、形成される濃度分布から拡散係数を求める。実験には、対象とする放射性核種を直接用いることが多いが、測定や利用の都合上、別の同位体を使うこともある。Cs, Srは比較的利用しやすい放射性核種であるので、そのまま同じ核種が使われることが多いが、放射性物質の取扱いを避けたい場合、安定同位体を用いることも多々ある。

ベントナイト中の拡散実験の一例を図1に示す。ベントナイト粉末は所定の乾燥密度になるよう秤量し、直径10 mm、高さ10 mmに圧密する。この試料をアクリル製のカラムに組み込み、1か月以上膨潤液（水）と接触させ、膨潤させる（ベントナイト空隙を溶液で満たす）。膨潤させた後、一旦カラムを解体し、ベントナイト試料の下部面に目的元素を含むトレーサ溶液を5~10 μL 塗布して、再びカラムに組み込み、拡散を開始する。拡散期間後、図1の右側に示すような治具を用いて、ベントナイト試料をスライスする。対象の放射性核種が γ 放射体であれば、そのままGe検出器等で測定を行う。対象の放射性核種が β 、 α 放射体あるいは安定同位体の場合、各スライスから1M硝酸溶液（スライス片重量の50~100倍量）を用いて目的元素を抽出する。抽出液とベントナイトの混合スラリーを遠心分離（3000 g, 10 min）し、その上澄み液をシンチレーショ

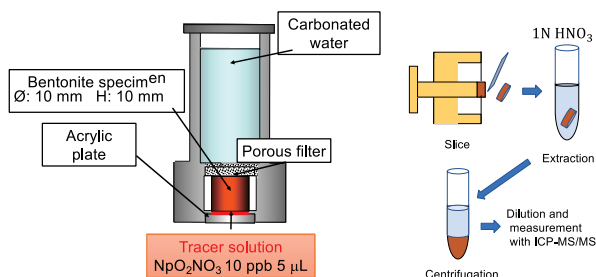


図1 拡散実験の流れ

ン検出器等で測定する。安定同位体の場合は、更
 上澄み液を 0.2 N 硝酸で希釈し、誘導結合プラズマ
 質量分析器 (ICP-MS) 等で分析する。

濃度分布から拡散係数を求めるには、以下の薄膜
 拡散源モデルでの解析を行う。

拡散方程式 (Fick's 2nd law) は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1)$$

ここで、 D_a は見かけの拡散係数 (吸着による遅
 延効果を含む)、 C はトレーサ濃度 (Bq/mm^3 又は
 g/mm^3)、 x は拡散距離 (トレーサ塗布面からの距離)
 である。初期条件及び境界条件は、

$$\begin{aligned} C(x=0, t=0) &= \infty \\ C(x>0, t=0) &= 0 \\ C(x=\infty, t>0) &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

となる。この条件で (1) 式を解くと以下の解析
 解が得られる²⁾。

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D_a t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right) \quad (3)$$

ここで、 M はトレーサの全量 (Bq/mm^2 又は g/mm^2)
 である。

濃度分布の例を図2に示す。これは、 ^{237}Np をトレ
 ーサとして約 1 週間拡散させたものである。横軸は試
 料の深さの 2 乗を拡散期間で割ったものであり、濃
 度分布の傾きと式 (3) から見かけの拡散係数を求
 めることができる。得られた ^{237}Np の見かけの拡散
 係数は $(2.6 \pm 0.2) \times 10^{-7} \text{mm}^2/\text{s}$ であった。この見
 かけの拡散係数で、現在の設計値である厚さ
 700 mm の緩衝材を透過する (対面がピーク濃度の
 1/10 に達する) には、約 650 ± 50 年かかる。 ^{237}Np
 の半減期は 214 万年であるので、この拡散係数では
 緩衝材中での減衰を期待することはできない。ちな

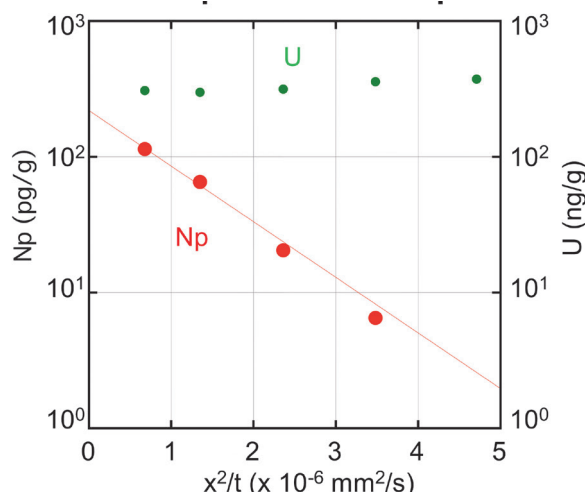


図2 拡散による濃度分布の例 (ベントナイト重量当たり)

みに、図2に示されているUの濃度分布はほぼ一
 様であるが、これは拡散によるものではなく、も
 ともとベントナイトに含まれているUの分布を表し
 ている。Uはベントナイト中に数ppm含まれている。
 この実験において、 ^{237}Np の分析には ICP-MS/MS
 (Agilent-8900) を用いて、コリクションセルには酸
 素を流してネプツニルイオン (NpO_2^+) として測定
 している。この測定法では、分析する試料溶液中の
 Uが 10 ppb の条件で、Npを 0.01 ppt まで正確に分
 析できることを確認している。このように、ICP-
 MSで分析を行う場合は、もともとベントナイト試
 料に含まれる元素に注意する必要がある。ベント
 ナイト中にはU以外にも、銅が数ppm、鉛が
 10 ppm 以上、Srが数 100 ppm、鉄は 1% 程度含まれる。

3 ベントナイトの空隙構造とフィルタリング

ベントナイト中の物質の移行は、主に空隙水中の
 拡散によって起こる。ベントナイトの特徴を表す主
 要な鉱物はモンモリロナイトであり、その構造を図3
 に示す。モンモリロナイトはシート状の構造をして
 おり、Siと酸素からなる四面体シート (T) 2枚が
 Alを含む八面体シート (O) を挟む構造となっている。
 八面体位置にあるAlの一部がMgと置換して
 おり、不足する陽電荷を補償するため、TOTシー
 トの間 (層間: interlayer) に交換性陽イオンが入る。
 交換性陽イオンには Na^+ や Ca^{2+} 等がある。これら
 の陽イオンが水和することで、層間が広がり、膨潤
 する性質を持つ。モンモリロナイトの密度と接触す

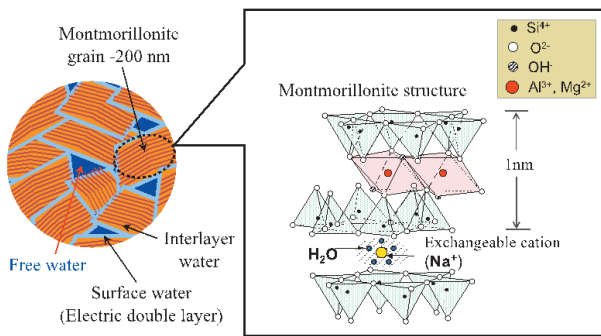


図3 モンモリロナイトの構造

る水のイオン強度が低い場合は、層間には3層以上の水分子が入り、密度やイオン強度が高い場合は水分子は2層以下になる。

水で膨潤したモンモリロナイト中の拡散経路となる空隙水には3種類ある（層間水、モンモリロナイト表面に形成される電気二重層、自由空隙水）³⁾。陽イオンはこれら3種類のすべてを拡散経路とすることができるが、陰イオンはモンモリロナイトシートからの静電反発を受けるため、自由空隙のみを拡散可能となる⁴⁾。陽イオンは吸着やイオン交換による遅延を受けるが、陰イオンはこれら遅延を受けず速く拡散する。拡散経路は複雑な形状をしているので、拡散係数は、経路の傾き τ やくびれ δ の影響を含む形状因子を入れた形でモデル化されている。

$$D_a = \frac{\varepsilon}{(\varepsilon + \rho K_d)} \frac{\delta}{\tau^2} D \quad (4)$$

ここで、 ε は空隙率、 ρ はベントナイト密度、 K_d は吸着の度合いを表す分配係数、 D は自由水中の拡散係数である。吸着を伴わない陰イオンの場合、 K_d はゼロとなる。陰イオンの場合は、静電反発により経路が制限され δ が小さくなる。このモデルでは、見かけの拡散係数の大きさを考慮することはできるが、基本的に一次元の拡散に帰着する。

しかしながら、最近、より大きな陰イオンや錯体に対して、単純な拡散モデルでは説明できない移行挙動が見られることが分かった^{5,6)}。図4に炭酸イオン共存条件でのNpの濃度分布を示す。上図の横軸は深さの2乗を拡散期間で除した値であり、拡散期間と共に拡散係数が小さくなっているように見える。しかも図2の拡散期間1週間の場合に比べ2桁拡散係数が小さい。一方、下の図4下は横軸を単に深さにしたものであり、すべての拡散期間でほぼ同じ分布となっている。この濃度分布は式(1)で

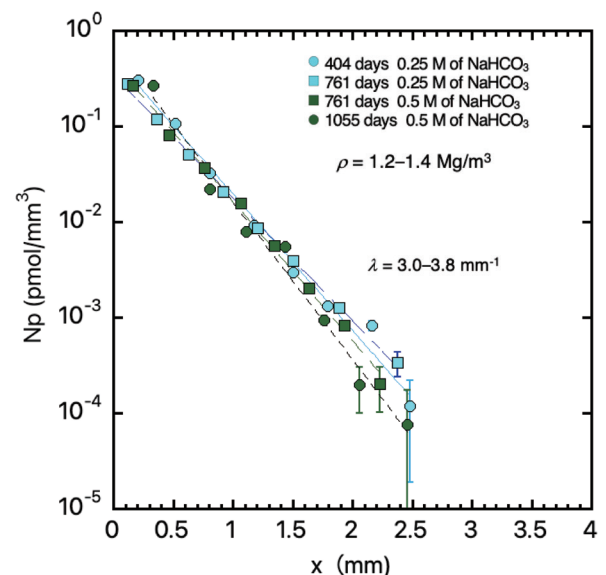
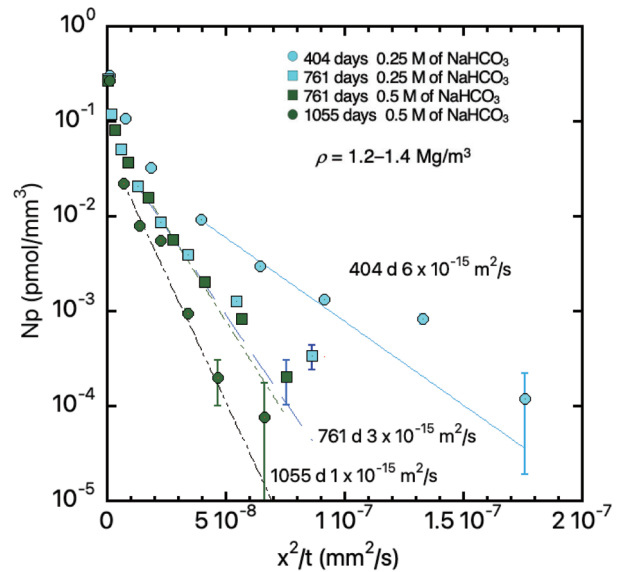


図4 長期拡散期間のNpの濃度分布

は説明できず、試料の深さに対して指数関数的な分布になっている。

$$C = C_0 \exp(-\lambda x) \quad (5)$$

この分布はフィルタリングで説明することができる。フィルタリングは、拡散種の大きさによって拡散経路の連続性が変化することによって起こる。すなわち、ある空隙から次の空隙に拡散種が進むことができる確率 λ (mm^{-1})を考えると、拡散経路は図5のように示すことができる。この時、深さに従って、空隙の全断面積 A が次式のように表される。

$$A(x) = A_1 \exp(-\lambda x) \quad (6)$$

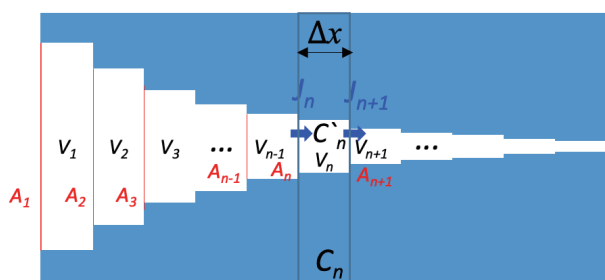


図5 フィルタリング媒体の拡散経路のモデル

この拡散経路を通る場合の拡散方程式は、次式のように差分化して解くことができる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \Rightarrow$$

$$\frac{\Delta C_n}{\Delta t} = \frac{1}{A_n \Delta x} \left\{ A_n D \frac{(C_{n-1} - C_n)}{\Delta x} - A_{n+1} D \frac{(C_n - C_{n+1})}{\Delta x} \right\} \quad (7)$$

ここで、 C' は空隙中の濃度、 C は試料体積に対する濃度である。図4の濃度分布での λ は約 3 mm^{-1} であり、拡散可能な空隙が約 0.8 mm 毎に1桁少なくなる。このためネプツニル炭酸錯体は拡散係数によらず緩衝材を透過することは困難である。このように大きな λ を持つ理由は、ネプツニル炭酸錯体が負電荷を持つこととその大きさにある。 NpO_2^+ の $\text{Np}=\text{O}$ 距離は 1.85 \AA であり、 Np と炭酸イオンの近くの酸素と遠くの酸素との距離 $\text{Np}-\text{O}$ はそれぞれ 2.48 と 4.18 \AA である⁷⁾。

他の負電荷を持つ大きな陰イオンについても同様にフィルタリングが起こるかを試験した。モリブデン酸についての長期拡散試験の結果を図6に示す。濃度分布は深さに対し指数関数的であり、約500日の拡散期間に対し、 λ は $0.14 \sim 0.16 \text{ mm}^{-1}$ であった。

この時、 10 mm で拡散可能な空隙が約 $1/5$ になる。

モリブデン酸のイオン半径は 2.29 \AA である⁸⁾。同じようなイオン半径のヨウ素酸やセレン酸についても同様な λ が得られた。

4 まとめと今後の展望

ベントナイト中の物質の移行は主に空隙水中の拡散による。空隙は複雑な形状をしており、拡散可能な経路は、拡散種の大きさによって制限を受け、フィルタリングが生じることがある。特に大きなネプツニル炭酸錯体の場合、係数 λ は約 3 mm^{-1} であり、 0.8 mm 毎に拡散可能な経路が1桁ずつ減っていく。

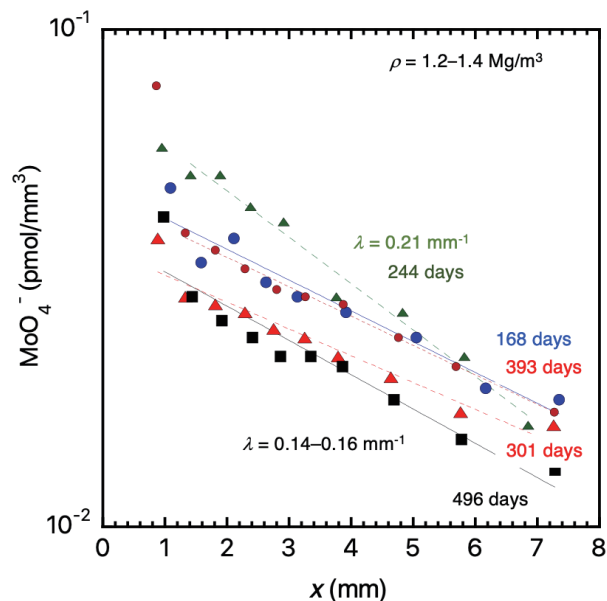


図6 モリブデン酸の濃度分布

モリブデン酸の場合、 λ は 0.16 mm^{-1} 程度であり、 10 mm 毎に拡散経路は $1/5$ になる。このように、吸着しない陰イオンでもベントナイトによって閉じ込めの可能性が示された。

今後は、様々な大きさの拡散種について同様の実験を行ってフィルタリングが起きるかを調べると共に、拡散種のサイズに対するフィルタリングの効果を定量的に求めることが重要である。

Sr のように比較的拡散係数の大きな陽イオンに対しても、炭酸錯体を作ることによってフィルタリングが起こる可能性がある。炭酸錯体以外にも、積極的に大きな錯体にすることによって、ベントナイト中の移行を制限できる可能性がある。

参考文献

- 1) 動力炉・核燃料開発事業団, 高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書 (1992)
- 2) J.Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., **13** (1975)
- 3) C. A. J. Appelo, *Posiva Working Report*, **29** (2013)
- 4) L. R. Van Loon, et al., *Applied Geochemistry*, **22**, 2536-2552 (2007)
- 5) K. Idemitsu, et al., *MRS Advances* (2022)
- 6) K. Idemitsu, et al., *MRS Advances* (2023)
- 7) L. Gagliardi, et al., *Inorg. Chem.*, **41**, 1315-1319 (2002)
- 8) <https://www.wiredchemist.com/chemistry/data/thermochemical-radii-anions>

(前 九州大学大学院工学研究院, 現 東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター)