

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656581

研究課題名(和文)粘土バリア材の陰イオン核種に対する潜在的なバリア機能発現に関する研究

研究課題名(英文) Study on the potential ability of clay buffer material to work as a barrier for migration of anionic radionuclides

研究代表者

小崎 完 (KOZAKI, Tamotsu)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60234746

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：高レベル放射性廃棄物の地層処分においてNa型モンモリロナイトを主とする圧縮ベントナイトが緩衝材として考えられている。緩衝材中での炭素鋼の腐食は、Na<sup>+</sup>イオンとFe(II)イオンのイオン交換などを引き起こし、緩衝材を変質させる可能性があるため、そのバリア性能への影響を理解する必要がある。ここでは、実験室内で調製したFe(III)型モンモリロナイト中のCl<sup>-</sup>イオンの拡散挙動を、非定常拡散試験および透過型拡散試験の結果、ならびに化学分析および元素分析の結果から検討した。

研究成果の概要(英文)：Compacted Na-bentonite, of which major mineral is Na-montmorillonite, is a candidate buffer material for the geological disposal of high level radioactive waste. After a carbon steel container corrodes in the buffer material, iron corrosion products may interact with the buffer materials, resulting in the alterations of Na-montmorillonite including replacements of exchangeable cations of Na<sup>+</sup> with Fe(II) ions. Therefore, it is necessary to understand the effects of the alteration on the performance of bentonite buffer material. In this study, diffusion behavior of Cl<sup>-</sup> ions in Fe(III)-montmorillonite sample, which had been prepared in a laboratory, was studied based on the results of both non-steady diffusion and through-diffusion experiments, together with chemical and elemental analyses of Fe(III)-montmorillonite sample.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：高レベル放射性廃棄物 地層処分 ベントナイト 拡散 鉄 腐食 見かけの拡散係数 活性化エネルギー

### 1. 研究開始当初の背景

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、炭素鋼製容器に収められた廃棄体(ガラス固化体)と安定な岩盤の間に、粘土(Na型ベントナイト)が緩衝材として設置される。このベントナイト緩衝材は、高止水性や放射性核種の低拡散性を有する人工バリアとして超長期間その機能を発揮することが期待されている。また、ベントナイト材料は低レベル放射性廃棄物の処分においても、埋め戻し材(ベントナイト混合土)などとして、そのバリア性能が期待されている。

こうしたベントナイトのバリア性能は、ベントナイトの主たる構成鉱物であるNa型モンモリロナイトが有する永久負電荷によって発現している。すなわち、永久負電荷が陽イオン性の放射性核種の収着を促すことで、そこでの陽イオン性核種の移行を遅延している。一方、陰イオンに対しては、永久負電荷は静電的な排斥力を与えることから、そうしたバリア性能は期待できない。

処分後長期間を経ると、炭素鋼容器はベントナイト緩衝材中で腐食し、それとともにFe(II)イオンが粘土緩衝材中に放出され、Na型ベントナイトがFe型に変質する。この変質によって膨潤力や止水性などの緩衝材性能が劣化することが懸念されている一方で、特定の放射性核種に対する収着性の向上やFe型ベントナイトの還元剤としての機能などの新たなバリア性能向上も期待された。

### 2. 研究の目的

放射性廃棄物の処分にバリア材として用いられるNa型ベントナイトは、陰イオン性の放射性核種に対して十分なバリア性能が期待できない。これに対して、炭素鋼製容器の腐食によって生じると考えられる、Na型ベントナイトの交換性陽イオンをFeイオンに置換したFe型ベントナイトは、陰イオンに対して収着・遅延性を有する可能性があることから、ここでは、Fe型ベントナイトの陰イオンに対する潜在的なバリア性能を明らかにすることを目的とする。実験としては、容易に酸化するFe(II)型モンモリロナイトに代えて、大気中でも比較的安定なFe(III)型モンモリロナイトを調製し、そこでのCl<sup>-</sup>イオンの拡散係数および活性化エネルギーを求めることで、収着・遅延を評価するとともに、拡散メカニズムを検討する。

### 3. 研究の方法

#### (1)Fe(III)型モンモリロナイト試料の調製

Fe(III)型モンモリロナイト試料は、Na型モンモリロナイト試料(クニミネ工業(株)製クニピアF)をFe(III)イオンとイオン交換させることによって得た。イオン交換処理は、まず、モンモリロナイト試料20gを0.2M FeCl<sub>3</sub>溶液800mlに懸濁させ、所定の時間攪拌した。次に、この懸濁液を静置して固相を自然沈降させた。その後、上澄み液を除き、新

たなFeCl<sub>3</sub>溶液を加えて、同じ操作を更に2回繰り返した。イオン交換完了後、試料中の過剰塩を除去した。過剰塩除去は、濃度の異なる希塩酸および脱イオン水を洗浄液として、吸引濾過によって行った。吸引濾過にはブフナー漏斗を用い、whatman製定性濾紙3番(孔径6μm)を使用した。希塩酸は、濃度の高い順(10mM、1mM、0.1mM)でそれぞれ40ml用いた。その後、洗浄液を脱イオン水に切り替え、Cl<sup>-</sup>の除去が完了して濾液にAgNO<sub>3</sub>溶液による白濁が見られなくなるまで洗浄を続けた。洗浄完了後の試料は真空乾燥にかけ、乳鉢と乳棒を用いて粉碎することで粒径を75~150μmに揃えた。

得られた試料がFe(III)型であることを湿式化学分析にて確認した。湿式化学分析は上述の方法で調製した試料の一部をデシケータに入れて乾燥された後、秤量した試料を所定量の抽出液に攪拌子とともに入れ、攪拌させながら所定時間懸濁させた。次に、遠心分離機によって固液分離を行い、上澄み液を採取し、孔径0.2μmのシリンジフィルターで濾過した後、陽イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光装置(ICP-AES)を用いて定量した。陽イオンの浸出に用いた抽出液は、濃度50mMのEDTA-2Na溶液あるいは濃度0.1Mの希硫酸である。抽出時の固液比は1:200とした。抽出処理は、陽イオンの浸出がほぼ認められなくなるまで、抽出液を更新して繰り返した。

#### (2)Cl<sup>-</sup>イオンの拡散実験

##### 非定常拡散実験

調製したFe(III)型ベントナイト試料をサイズ20mm×20mm、乾燥密度1.0、1.2、1.6Mg m<sup>-3</sup>となるように円柱状に圧縮成型し、脱イオン水で約1カ月間膨潤させた。次に膨潤させた2つの試料のそれぞれ片面に微量の<sup>36</sup>Clを均等に塗布し、塗布面を合わせた状態で組み合わせて拡散対として、所定の温度(288~323K)で所定時間拡散させた。その後、試料を0.5mm間隔でスライスし、スライス片中の<sup>36</sup>Clの放射能を液体シンチレーションカウンターで定量した。得られた放射能分布から薄膜拡散源から拡散の式を適用してCl<sup>-</sup>イオンの見かけの拡散係数を決定した。

##### 透過拡散実験

Fe(III)型ベントナイト試料をサイズ20mm×5mm、乾燥密度1.0Mg m<sup>-3</sup>あるいは1.2Mg m<sup>-3</sup>となるように円柱状に圧縮成型し、これを供試体とした。この供試体の両側にアルミナ焼結フィルターを置き、それらをアクリル樹脂製のセルに収めて、さらにセルの両側に溶液タンクを取り付け、ベントナイト試料が両タンク内の溶液と焼結フィルターを介して接触できる実験体系とした(図1)。その後、両タンクに脱イオン水を入れて、試料内およびフィルター内の気泡を取り除くために容器ごと真空デシケータ内に入れ、30分程

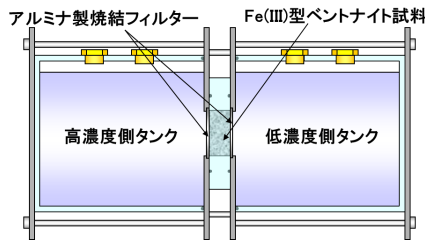


図1 透過拡散実験体系

度減圧した上で、室温・大気圧下で約2週間試料を膨潤させた。

試料の膨潤完了後、片方のタンク（高濃度側タンク）に所定量の NaCl 溶液を加えて、タンク内の溶液の Cl<sup>-</sup> イオン濃度を約 130 ppm にすることで、もう一方のタンク（低濃度側タンク）の溶液との間に一定の濃度勾配を作り、拡散を進行させた。拡散中は、系全体は所定の温度（約 298 K）に保ち、所定の時間間隔（約 2 日間隔）で両タンク内から溶液を一定量採取し、孔サイズ 0.22 μm のシリンジフィルターで濾過後、イオンクロマトグラフで Cl<sup>-</sup> イオン濃度を、また、ICP-AES により Fe, Na 元素の濃度を測定した。なお、拡散中は、低濃度側の Cl<sup>-</sup> イオン濃度が高濃度側の Cl<sup>-</sup> イオン濃度の 10 % 以下になるように、かつ、高濃度側の濃度が実験開始時の ±10 % になるように、適宜 NaCl 溶液あるいは脱イオン水を加えて調整した。また、このとき、両タンク内の液面が同じ高さになるようにした。

両タンク内の溶液中の各イオンの濃度変化から、各イオンの Fe(III)型ベントナイト試料への累積侵入量および試料からの累積透過量の経時変化を求めた。実効拡散係数および保持因子は累積透過量の経時変化から決定した。

### (3) 元素分析

膨潤前後の Fe(III)型ベントナイト試料に対し EPMA 分析および μ-PIXE 分析を実施した。両分析用の Fe(III)型ベントナイト試料は乳鉢により粉末状に粉碎し、EPMA 分析では約 10 mm × 10 mm の大きさのカーボンテープに乗せ、EPMA 用試料台に 180 °C、100 kg/cm<sup>2</sup> で樹脂とともに約 10 分間押し固めることにより張り付けた。その後、帯電防止のため試料の表面に金を蒸着した。一方、μ-PIXE 分析用の試料は、所定の固液比でエタノールあるいは濃度の異なる NaCl 溶液にベントナイト試料を懸濁させ、次にその懸濁液 10 μL をマイクロピペットで約 10 mm × 10 mm の大きさのカーボン板に滴下し、室温で乾燥させたものとした。試料はこのカーボン板ごと、マイラ膜を挟んで、サンプルホルダーに取り付けた。なお、以上の調製作業は粉塵等の混入を避けるためクリーンベンチ内で行った。

μ-PIXE 分析は、日本原子力研究開発機構・高崎量子応用研究所の TIARA における 3 MeV シングルエンド加速器を用いて行った。分析

対象元素は、Si, Al, Fe, Cl とした。入力ビームは 2.6 MeV プロトン、ビームサイズは直径 1 μm 以下であり、検出器には Si(Li) 検出器を用いた。

## 4. 研究成果

### (1) Fe(III)型モンモリロナイト試料の調製

Fe(III)型ベントナイトから EDTA 及び硫酸によって抽出した Fe<sup>3+</sup>イオン量は、クニピア F の陽イオン交換容量(CEC)である 110.8 meq/(100g-clay) とほぼ等しく、それぞれ 117.9 meq/(100 g-clay)、124.6 meq/(100 g-clay) であり、いずれも Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>イオンは検出されなかった。このことから、調製時にイオン交換が完全に行われていることが示唆された。これに対して、EPMA 分析および μ-PIXE 分析では、膨潤前後の Fe(III)型ベントナイトの一部に Fe の凝集領域が認められた。これは、その領域で微小な鉄（水）酸化物が生成したことを示唆する。

### (2) 拡散実験

#### 非正常拡散実験

図 2 に薄膜拡散実験により得られた Fe(III)型ベントナイト中の <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup> の見かけの拡散係数の温度依存性を示す。見かけの拡散係数は乾燥密度の増加とともに、いずれの温度においても低下した。また、これらの値は、同じ拡散条件下の Na 型モンモリロナイトおよび Ca 型モンモリロナイト試料中の Cl<sup>-</sup> の見かけの拡散係数よりも、最大で 1 桁程度低いことが明らかになった。一方、各乾燥密度における見かけの拡散係数の対数は、拡散温度の逆数に対していずれも良い直線性を示した。このことより、それぞれの乾燥密度における拡散の活性化エネルギーを图中的直線の傾きから決定した。得られた活性化エネルギーは、乾燥密度 1.0 および 1.2 Mg m<sup>-3</sup> においてそれぞれ 22.5 (±2.3) kJ mol<sup>-1</sup> および 19.6 (±4.1) kJ mol<sup>-1</sup> となり、自由水中での拡散の活性化エネルギーである 17.4 kJ mol<sup>-1</sup> とほぼ等しい値となった。一方、乾燥密度 1.6 Mg m<sup>-3</sup> における活性化エネルギーは、12.8 (±3.6) kJ mol<sup>-1</sup> となり、自由水中での拡散の活性化エネルギーと比較して若干低い値とな

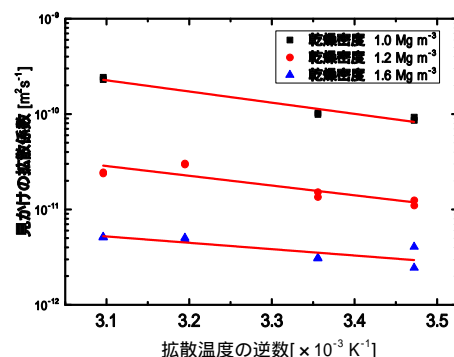


図2 Fe(III)型ベントナイト試料の Cl<sup>-</sup> イオンの見かけの拡散係数の拡散温度依存性

った。これらの結果から、乾燥密度 1.0 および 1.2  $\text{Mg m}^{-3}$  では  $\text{Cl}^-$  イオンは空隙部分を主に拡散していることが示唆された。また、乾燥密度 1.6  $\text{Mg m}^{-3}$  では、 $\text{Cl}^-$  イオンが層間の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンと錯イオンを形成するなどの化学的な相互作用を起こし、その反応熱により、自由水中の値より低い活性化エネルギーが観察された可能性が考えられた。

### 透過拡散実験

図 3 に、乾燥密度 1.0 および 1.2  $\text{Mg m}^{-3}$  の Fe(III)型モンモリロナイト試料に対して NaCl 溶液を透過拡散法によって拡散させた際の、低濃度側タンク内の溶液の濃度変化から求めた  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンの累積透過量の経時変化を示す。

実験の結果、いずれの実験においても Fe イオン濃度の増加は認められなかった。これに対して、 $\text{Cl}^-$  イオンの累積透過量は実験開始直後からほぼ直線状に増加しており、 $\text{Cl}^-$  イオンが高濃度側溶液からベントナイト試料を介して低濃度側タンクへ遅延なく浸出していることが確認された。一方、 $\text{Na}^+$  イオンの累積透過量は、拡散実験開始から一定期間確認できなかったが、その後  $\text{Cl}^-$  イオンと同様に、累積透過量のプロットはほぼ直線状に増加した。さらに  $\text{Cl}^-$  イオンの累積透過量は  $\text{Na}^+$  イオンの値よりも大きく、その差は時間とともに増加していることが明らかになった。拡散するイオン種が  $\text{Cl}^-$  イオンと  $\text{Na}^+$  イオンのみの場合、溶液の電気的中性条件を満たすため、その濃度変化は同じでなくてはならない。本実験では両者が一致しなかったことから、両イオン以外にモンモリロナイト試料中に拡散した別のイオンの存在が示唆された。これは、最終測定日付近における溶液の pH が低い値であったことから、 $\text{H}^+$  イオンである可能性が高いと考えられる。なお、 $\text{H}^+$  イオンは、Fe(III)型ベントナイト試料中に浸入した  $\text{Na}^+$  イオンの一部のイオン交換反応によって遊離した  $\text{Fe}^{3+}$  イオンが加水分解することで生成したとすると定量的に説明できた。

表 1 に、透過拡散実験にて得られた  $\text{Cl}^-$  イオンの実効拡散係数  $D_e$  と保持因子  $f$  および

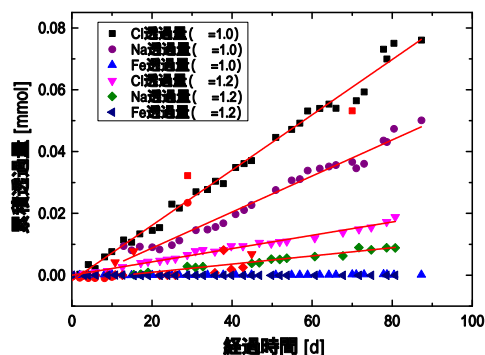


図 3 Fe(III)型ベントナイト試料を用いた透過拡散実験において得られた  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンの累積透過量の経時変化

表 1 Fe(III)型ベントナイト試料での透過拡散実験にて得られた拡散に関するパラメータ

乾燥密度 ( $\text{Mg m}^{-3}$ )	実効拡散係数 ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	保持因子 ( - )	見かけの拡散係数 ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	空隙率 ( - )	収着係数 ( $\text{m}^3 \text{Mg}^{-1}$ )
1.0	$4.3 \times 10^{-11}$	1.74	$2.5 \times 10^{-11}$	0.65	1.09
1.2	$1.0 \times 10^{-11}$	-0.01 (0.58)	- $1.8 \times 10^{-11}$	0.58	-0.50 (0.00)

見かけの拡散係数  $D_a$  と収着係数  $K_d$  をそれぞれ示す。乾燥密度 1.0  $\text{Mg m}^{-3}$  での  $D_e$  は乾燥密度 1.2  $\text{Mg m}^{-3}$  の  $D_e$  の約 4.2 倍であったのに対し、 $D_a$  では約 1.4 倍と低い値となった。保持因子  $f$  から求めた収着係数  $K_d$  は乾燥密度 1.0  $\text{Mg m}^{-3}$  において正の値を示した。通常、負に帯電しているベントナイトに陰イオンは収着しない。本研究で正の値の  $K_d$  が得られたことは、Fe(III)型ベントナイト試料は乾燥密度 1.0  $\text{Mg m}^{-3}$  では空隙部分に鉄析出物が多く形成され、そこに  $\text{Cl}^-$  イオンが収着したことが考えられる。

図 4 に、非放射性の  $\text{Cl}^-$  イオンを拡散させた Fe(III)型モンモリロナイト試料の  $\mu$ -PIXE 分析結果を示す。図中央に、Fe(III)型モンモリロナイトと予想される Si、Al、Fe から構成される粒子像が認められる。一方、図右下の赤丸で囲んだ領域 a には、Si、Al を含まず、Fe を含有する微粒子が認められた。これは試料の膨潤前にも認められた Fe の酸化物または水酸化物と考えられる。一方、Cl の分布図では、これらの粒子への Cl の濃集は認められなかった。このことから、ごく微量の  $\text{Cl}^-$  に対して収着による遅延が起こっているか、あるいは  $\text{Cl}^-$  イオンがモンモリロナイト層間の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンと錯形成し、 $\text{FeCl}_2^+$  あるいは  $\text{FeCl}_2^+$  として粘土層間に均一に取り込まれることで移行が遅延し、かつ  $\mu$ -PIXE 分析では検出できなかったと考えられる。

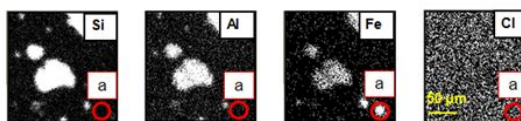


図 4  $\text{Cl}^-$  を拡散させた Fe(III)型ベントナイト試料の  $\mu$ -PIXE 分析結果の一例

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 3 件)

鶴田祐士、渡辺直子、小崎完、ベントナイト中の  $\text{Cl}^-$  イオンの拡散挙動に及ぼす Fe(III)型化の影響、日本原子力学会 北海道支部 第 30 回研究発表会、2012 年

12月25日、北大  
鶴田祐土、山崎大貴、宮坂直行、小崎完、  
佐藤正知、香西直文、佐藤隆博、地層処  
分緩衝材中の塩化物イオンの拡散挙動に  
及ぼすFe( )型化の影響、第6回高崎量  
子応用研究シンポジウム、2011年10月  
14日、高崎市市民ギャラリー(高崎市)  
Y. TSURUTA, T. KOZAKI, S. SATO,  
Diffusion Behavior of Cl<sup>-</sup> Ions in  
Bentonite: Effect of Alteration of  
Bentonite into Fe(III)-type, 13th  
International Conference on the  
Chemistry and Migration Behavior of  
Actinides and Fission Products in the  
Geosphere (Migration2011), Sept. 18,  
2011, Beijing (China)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小崎 完 (KOZAKI TAMOTSU)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60234746