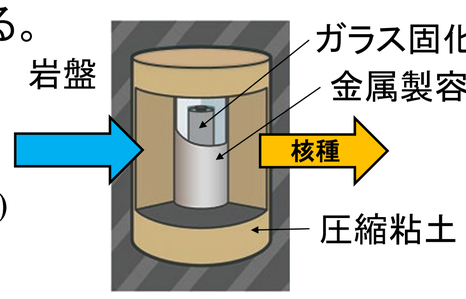
廃棄物・環境安全研究グループの研究概要と成果紹介

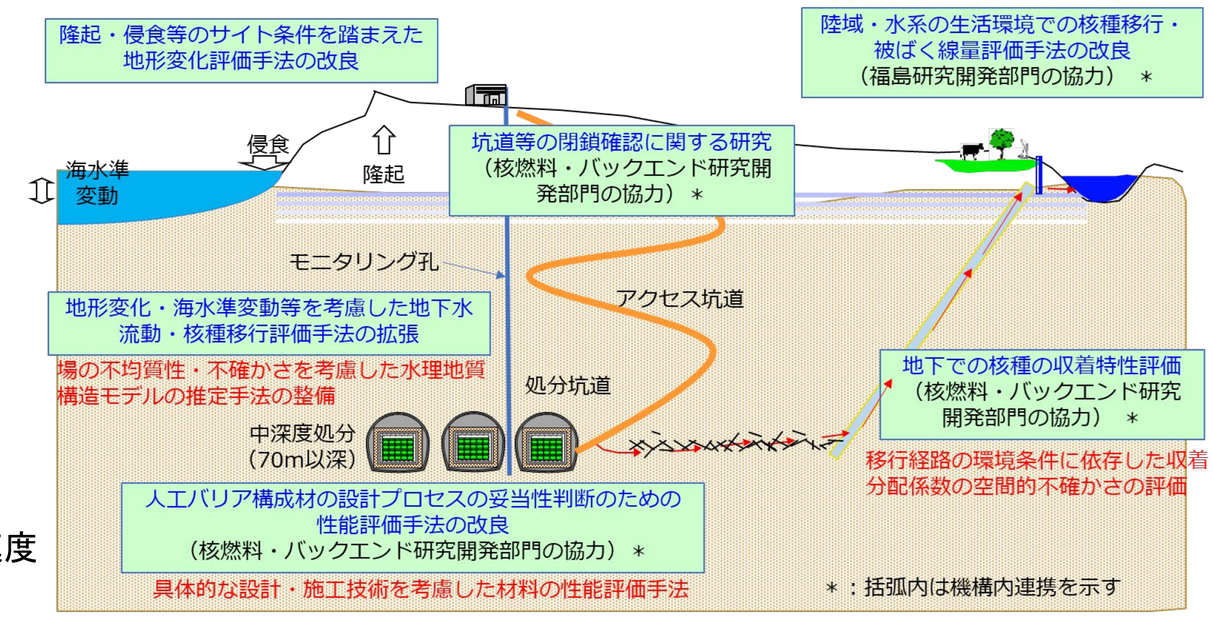
日本原子力研究開発機構　原子力安全・防災研究所　安全研究センター　廃棄物・環境安全研究グループ

グループの研究概要 (第4期中長期計画)

中深度処分等の廃棄物埋設地において想定される環境条件や施工技術等に対応する天然・人工バリアの性能評価手法を改良する。また、生活環境中の核種移行のモデルを改良し、これらを統合した埋設地の環境の安全性評価を可能とする。原子炉施設の廃止措置段階の想定事故の発生頻度及び工程に応じた被ばく線量を評価する方法を整備し、規制検査において着目すべき点の抽出を可能とする。



水質幅や変遷を考慮したとき,
・バリア材変質反応の種類や速度
・核種の溶解度や収着現象
にどのような影響があるか？



水-岩石反応のモデル化研究～陽イオン交換反応に注目した分析と評価手法の検討～

研究背景

●概要調査段階以降において, 人工バリア材の変質評価や天然バリアの収着特性評価に使われる地下水質の妥当性や代表性を確認するためには, 起源や組成の異なる地下水の混合と複数の水-岩石反応が関与したサイト固有な地下水質形成システムを理解することが重要である

●日本は現時点では埋設サイトが定まっておらず, 地球化学モデリングによるサイト固有な評価を行うためのモデル化やその手法開発が不足している

研究内容

●例えば幌延の堆積岩では陽イオン交換の重要性が指摘されているものの, 選択性 (複数の陽イオンが共存したときの固体への吸着の親和性の違い)はこれまで定量的に検討されておらず, 地球化学モデリングで使うべき選択係数やその適用範囲は明らかでなかった

●そこで交換性陽イオン組成の測定と選択係数の算出を行い, 陽イオン交換反応を支配する鉱物相を同定して, モデル化に向けた選択性評価を行った

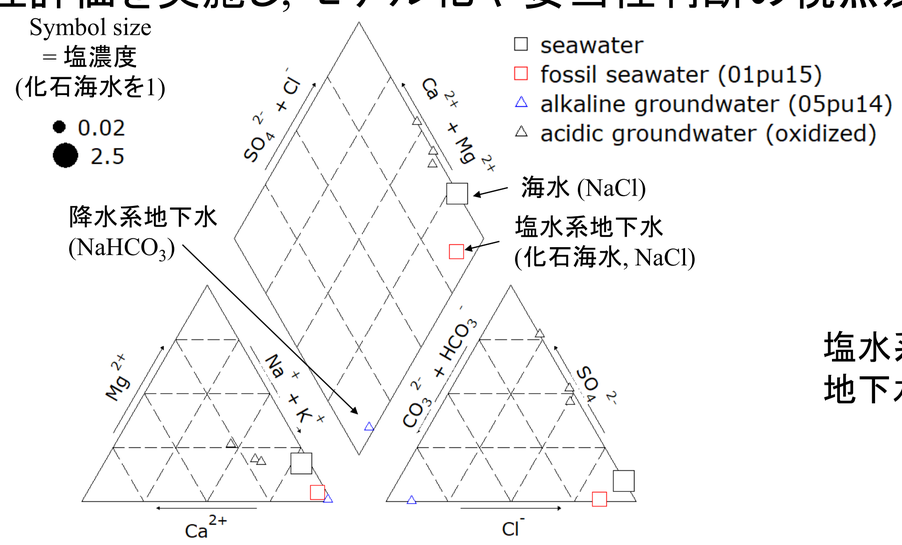
【ねらい】 幌延の泥岩を例として陽イオン交換選択性評価を実施し, モデル化や妥当性判断の視点及び留意点を明らかにする

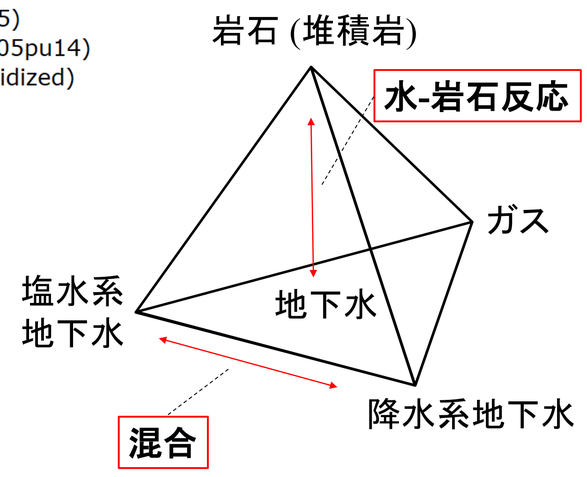
1. 背景と目的

・幌延の珪(藻)質泥岩中では, $NaHCO_3$型の降水系地下水とNaCl型の塩水系地下水が分布する

・塩水系地下水域への降水系地下水の浸透に伴って陽イオン交換が起きている (石井ほか, 2007)

・本研究では, 交換性陽イオン組成と地下水組成から選択係数を算出し, 陽イオン交換を支配する鉱物を同定することで, 陽イオン交換のメカニズムを解釈し, それに基づいたモデル化を可能にする

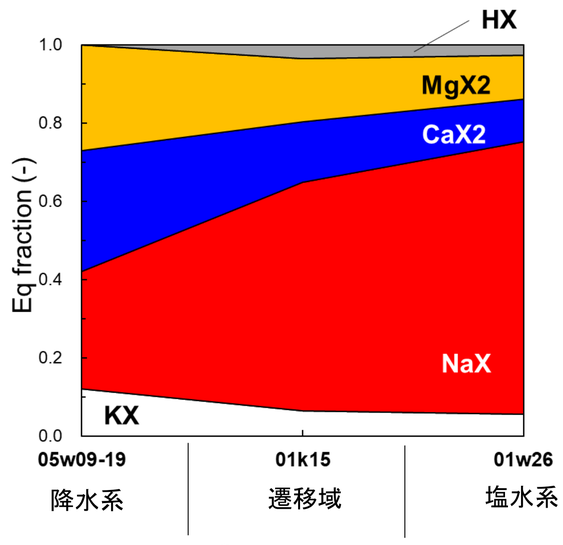




2. 交換性陽イオン組成の測定と選択係数算出

試料: 幌延の地下水組成分布を考慮し, 3種類を選定
方法: $BaCl_2$ or NH_4Clによる抽出液をICP-AESで分析

➢ 交換性陽イオン組成の変化, 選択係数 (Gaines-Thomas係数)の算出



$$2NaX + Mg^{2+} = MgX2 + Na^{+}$$

$$K^{GT}_{Na/Mg} = \frac{(a_{Na+})^2}{a_{Mg2+}} \cdot \frac{E_{MgX2}}{(E_{NaX})^2}$$

(a_{Men+}: 溶存イオン活量
E_{MeX}: 交換性陽イオン組成)

降水系地下水域

	05pu14		05w09-19
	活量係数	濃度 (mol/L)	交換性陽イオン組成 (meq fraction)
Na	0.93	3.7E-03	0.300
K	0.93	1.0E-04	0.121
Ca	0.76	2.2E-05	0.309
Mg	0.76	2.1E-05	0.270
pH	8.4		
log $K^{GT}_{Na/Mg}$			0.37
log $K^{GT}_{Na/Ca}$			0.39

塩水系地下水域

	01pu15		01w26
	活量係数	濃度 (mol/L)	交換性陽イオン組成 (meq fraction)
Na	0.74	2.2E-01	0.715
K	0.7	4.4E-03	0.058
Ca	0.31	4.6E-03	0.112
Mg	0.33	5.0E-03	0.115
pH	6.5		
log $K^{GT}_{Na/Mg}$			0.58
log $K^{GT}_{Na/Ca}$			0.64

※活量補正は拡張デバイヒュッケル式, データベースはllnl.datを使用
計算はPHREEQCを使って行った

・交換性Na (NaX)が減少し, MgX2やCaX2が増加
・幌延泥岩の特徴として, Naに比べてMgやCaを選択的に吸着する傾向

3. 陽イオン交換を支配する鉱物の推定と選択性評価

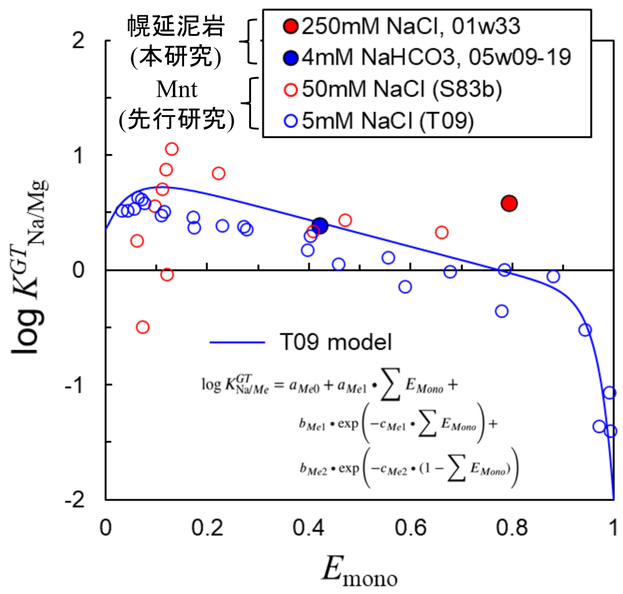
➢ 鉱物組成と交換性陽イオン容量 (CEC)の関係

in mEq/100g

mineral composition	CEC of each component	Wakkanai (distribution in %)
Clay, 26wt%	59	15.3 (75%)
Opal, 41wt%	13	3.3 (16%)
Organic matters, 0.6wt%	300	1.8 (9%)
CEC	calculated	20.4
	mesured (NH_4Cl)	20

・鉱物組成に基づき, 粘土鉱物(モンモリロナイト)による支配が想定される
・モンモリロナイトの実験データをコンパイルし, 比較する

➢ モンモリロナイトと泥岩の選択係数比較, モデル化の視点や留意点



予測された選択係数

交換反応	$\log K^{GT}_{Na/i}$ 降水系	塩水系
$NaX + K^{+} = KX + Na^{+}$	0.93	0.98
$2NaX + Mg^{2+} = MgX2 + 2Na^{+}$	0.42	0.01
$NaX + MgCl^{+} = MgClX + Na^{+}$	1.5	
$2NaX + Ca^{2+} = CaX2 + 2Na^{+}$	0.48	0.02
$NaX + CaCl^{+} = CaClX + Na^{+}$	2.5	

測定値の再現計算結果

		KX	NaX	CaX2	CaClX	MgX2	MgClX
05w09-19	measured	0.121	0.300	0.309		0.270	
	calculated	0.070	0.300	0.342	0.000	0.288	0.000
01w26	measured	0.058	0.715	0.112		0.115	
	calculated	0.133	0.720	0.029	0.057	0.035	0.027

・KXのズレが大きく, 他の鉱物が寄与？

・幌延泥岩のNa-Ca-Mg系陽イオン交換はモンモリロナイト支配で説明可能
・塩水系地下水ではMg^{2+}-Cl^{-}錯体を考慮してモデル化する必要

成果とその活用

- 測定結果に基づいて選択係数を算出して鉱物単体の実験データと比較することにより, Na-Me(II)系の陽イオン交換について選択係数モデル化の方針を立てることができた. 今後は, 炭酸塩鉱物や粘土鉱物の溶解反応も含めた水-岩石反応モデルを作成し, 地球化学計算により妥当性を検証する
- ここで得られた知見は, 地球化学計算による人工バリア性能評価の妥当性確認の根拠として活用できる

参考文献: “Geochemical modeling of cation exchange reactions in Horonobe mudstone from Northern Hokkaido, Japan”, Proceedings of WRI-17/AIG-14, 6 pages