



JAEA-Review

2005-003



JP0650151

JAEA-Review

国際会議参加報告：

天然バリアと人工バリア間の相互作用に関する 第2回日韓合同ワークショップ

Participation Report for International Conference : 2nd Japan-Korea
Joint Workshop on Radioactive Waste Disposal 2005 :
Interaction Between NBS and EBS

佐藤 治夫

Haruo SATO

地層処分研究開発部門

Geological Isolation Research and Development Directorate

February 2006

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に刊行している研究開発報告書です。
本レポートの全部または一部を複写・複製・転載する場合は下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
Tel.029-282-6387, Fax.029-282-5920

This report was issued subject to the copyright of Japan Atomic Energy Agency.
Inquiries about the copyright and reproduction should be addressed to :

Intellectual Resources Section,
Intellectual Resources Department
2-4, Shirakata-shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, JAPAN
Tel.029-282-6387, Fax.029-282-5920

©日本原子力研究開発機構, Japan Atomic Energy Agency, 2006

国際会議参加報告：天然バリアと人工バリア間の相互作用に関する第2回日韓合同ワーク
ショップ

日本原子力研究開発機構地層処分研究開発部門
佐藤 治夫

(2005年11月7日受理)

2005年10月6~7日、東京工業大学の百年記念館に於いて、河村雄行教授（東京工業大学）が主催して、「放射性廃棄物処分 2005：天然バリアと人工バリア間の相互作用に関する第2回日韓合同ワークショップ」が開催された。日韓双方から延べ30人程度が参加し、活発な議論が展開された。韓国からは、韓国地質資源研究院(KIGAM)や現代建設(Hyundai)から6人が出席した。発表は、韓国から4件（全てKIGAM）、日本から13件と全部で17件行われた。当日は、プロシーディングスとCD-ROM（論文集の電子版（pdf））が配布された。

ワークショップでは、①日本に於ける処分サイト選定プロセスと公募状況、②韓国に於ける原子力に関するプログラムの現状（中低レベル放射性廃棄物）とKIGAMの役割、③処分場坑道の埋め戻し材及び止水プラグとグラウト周辺での地下水流动解析、④KIGAMサイトの地下研究所(URL)や地下研究トンネル(URT)、廃止鉱山を利用したURLや、URL及びURTでの研究項目、⑤共焦点顕微鏡によるスイスのオパリナス粘土の構造観察と分子動力学法(MD)による鉱物表面(カオリナイト、石英)での水の状態(接触角)のシミュレーション、⑥花崗岩の割れ目の成長(進展)現象に及ぼす温度と相対湿度の影響、⑦岩石中の割れ目と透水係数との関係及び均質化解析法(HA)によるシミュレーション、⑧水飽和条件での花崗岩の変形及びマイクロクラックの進展、⑨MDシミュレーションによるスマクタイト層間中のイオンの挙動解析、⑩岩石(花崗岩、片麻岩、凝灰岩など)に対するEu, Tb, Co, Am, Yb, Cs, Sr, Seの収着、⑪MDとHAを結合させたMD-HA結合解析法による圧縮ベントナイト中の拡散特性、⑫スマクタイト中のI⁻とCs⁺イオンの拡散係数と活性化エネルギー、⑬岩石中の酸化還元フロントの形成とバクテリア活動(酸化還元活動)との関係、⑭幌延地域に於ける地下水流动と地下水組成のモデリング、⑮2八面体2:1型phyllosilicate(層状珪酸塩)のエッジモデル、⑯高温下(90°C)で海水と接触したベントナイト(クニゲルV1)の変質挙動、⑰スマクタイトの熱力学データの不確実性や変質に及ぼす影響、について報告された。

本報告書は、ワークショップで報告された上記トピックスを紹介する。

Participation Report for International Conference: 2nd Japan-Korea
Joint Workshop on Radioactive Waste Disposal 2005: Interaction between
NBS and EBS

Haruo SATO

Geological Isolation Research and Development Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received November 7, 2005)

The "2nd Japan-Korea Joint Workshop on Radioactive Waste Disposal 2005: Interaction between NBS and EBS" hosted by Prof. K. Kawamura of Tokyo Institute of Technology (TIT) was held at TIT (Centennial Hall) from October 6th to 7th, 2005. Approximately 30 scientists participated from both countries, and productive discussion was made. From Korea, 6 scientists participated from KIGAM (Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources) and HUNDAI (Hyundai Engineering and Construction Co., Ltd.). Totally 17 presentations which consist of 4 presentations from Korea and 13 presentations from Japan were made. Proceedings and CD-ROM (electronic version of the proceedings) were distributed on the day.

The following topics were reported in the workshop; (1) disposal site selection process and status of open solicitation in Japan, (2) status of nuclear program in Korea (low level and intermediate level radioactive waste management) and KIGAM works, (3) groundwater flow analyses for clay-based backfill, sealing plugs (clay, concrete) and grout, (4) underground research laboratory (URL) and underground research tunnel (URT) at KIGAM, URL utilizing abandoned mine and research items at URL and URT, (5) structure observation of Opalinus clay in Switzerland by Confocal Laser Scanning Microscope (CLSM) and Molecular Dynamics (MD) simulations for wetting angle on mineral surfaces (kaolinite, quartz), (6) the effects of the temperature and the relative humidity on crack growth of granite, (7) correlation between single fracture and permeability coefficient and computation of its permeability coefficient by Homogenization Analysis (HA), (8) deformation and microcrack propagation in granite under water-saturated

condition, (9) MD simulation for ionic property in interlayer of smectite, (10) sorption characteristics of Eu, Tb, Co, Am, Yb, Cs, Sr and Se onto rocks (granite, biotite gneiss, andestic tuff, etc.), (11) diffusion properties in compacted bentonite by MD-HA coupled analysis, (12) diffusion coefficients and activation energies of I⁻ and Cs⁺ ions in compacted smectite, (13) redox front formation in rock and bacteria activity (reducing and oxidizing), (14) groundwater flow analysis and modeling for evolution of groundwater chemistry at Horonobe URL site, (15) edge models of dioctahedral 2:1 phyllosilicates, (16) alteration of bentonite (Kunigel-V1) contacted with saline water at high temperature (90°C), and (17) uncertainty thermodynamic data of smectite and its impact on smectite alteration.

This report describes above technical topics reported in the workshop.

Keywords: International Workshop, Geological Disposal, Radioactive Waste Disposal, Natural Barrier, Engineering Barrier, Bentonite, Underground Research Laboratory

目 次

1.	概要	1
2.	会議の内容	1
謝辞		5
付録	著者発表資料 (OHP)	7

Contents

1.	Summary	1
2.	Content of Conference	1
Acknowledgement		5
Appendix	Author presentation document	7

1. 概 要

2005年10月6~7日、東京工業大学の百年記念館（フェライト会議室）に於いて、河村雄行教授（東京工業大学）が主催して、「放射性廃棄物処分2005：天然バリアと人工バリア間の相互作用に関する第2回日韓合同ワークショップ」が開催された。日韓双方から延べ30人程度が参加し、活発な議論が展開された。韓国からは、韓国地質資源研究院（KIGAM: Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources）や現代建設（Hyundai）から6人が出席した。発表は、韓国から4件（全てKIGAM）、日本から13件（日本に留学中ないし客員研究員として来日の外国人を含む）と全部で17件行われ、全てオーラルで行われた。当日は、プロシーディングス*とCD-ROM（論文集の電子版（pdf））が配布され、それに基づいて議論が展開された。以下に、報告された論文のトピックスを紹介する。

2. 会議の内容

表1に論文タイトルと報告者（所属）をまとめたものを示す。

最初に、① 原子力発電環境整備機構（NUMO）の北山一美氏からは、処分サイト選定プロセス（3ステップ）について説明された。NUMOは、2002年12月19日、3,239の自治体にパンフレットを配布し、概要調査地区の公募を開始した。これまでに4件の応募（Saga town, Goshoura town, Kasasa town, Shinkamigoto town）があった事や、その後の経過や状況などが報告された。

② KIGAMのYongje Kim博士からは、韓国に於ける原子力に関するプログラムの現状（中低レベル放射性廃棄物）とKIGAMの役割について報告された。KIGAMの役割として、(1)地震に対する安全性の評価、(2)岩石の熱及び力学的特性評価、(3)地下水流动特性評価、(4)天然バリアの地球化学的解析などがある事が報告された。今回の報告では、朝鮮半島周辺で過去に起こった地震の分布を始め、花崗岩と片麻岩の熱及び力学特性の測定例（温度の上昇に伴い強度は減少し、200°Cでは10~20%、500~600°Cでは40~60%減少）や、地下水流动解析の一環として行われた透水係数（K）の測定（割れ目帯と健岩部では透水係数が異なり、割れ目帯で $K=1.5E-5 \sim 2E-10 \text{ m/s}$ 、健岩部で $K=1E-6 \sim 1E-12 \text{ m/s}$ ）、花崗岩、片麻岩、metabasiteに対する核種（Am, Eu）の収着実験例などが報告された。高レベル放射性廃棄物の計画について質問したところ、現在、中低レベルのみであり、高レベルについては未定である事などが回答された。

③ 原子力発電環境整備機構（NUMO）の杉田裕氏からは、処分場坑道の埋め戻し材及び止水プラグとグラウト周辺での地下水流动解析について報告された。解析は、3次元有限要素法で行われ、地下水勾配、周辺岩盤、止水プラグやグラウト材などの透水係数や動水勾配

* プロシーディングス : Radioactive Waste Disposal 2005: Interaction between NBS and EBS, 2nd Japan-Korea Joint Workshop, October 6th to 7th, 2005, Tokyo Institute of Technology, Japan

をパラメータとし、地下水流动に与える影響や流路などが検討され、地下水勾配が地下水流动へ強い影響を及ぼす事などが報告された。

④ KIGAM の Chang-Ha Ryu 博士からは、KIGAM サイトの地下研究所 (URL) や URT (地下研究トンネル)、廃止鉱山を利用した URL 及び URL や URT での研究項目などについて紹介された。例えば、KIGAM サイトの URL では、トンネル形状設計、熱的挙動、地下水流动特性などが計画されている事、URT では、システム設計、地下水流动特性、人工バリアシステム (マトリクス中への核種の拡散、コロイド、地下水流动) などが計画されている事、その他、共通項目として、サイト調査技術に関する事、岩盤の工学的特性、長期モニタリングと性能評価、掘削影響領域 (EDZ) の評価などが計画されている事が報告された。放射性同位元素の使用の可能性について質問したところ、恐らく使用可能ではないかとの事であった。

⑤ 名古屋大学の市川康明助教授からは、スイスのオパリナス粘土 (Opalinus Clay) に対する THMC (熱水応力化学反応の連成) プロセスに於けるメカニズム把握の一環として、レーザー共焦点顕微鏡 (Confocal Laser Scanning Microscope: CLSM) による構造観察 (水分浸潤の影響) 及び分子動力学法 (Molecular Dynamics: MD) による鉱物表面での水の状態に関するシミュレーションについて報告された。MD 計算では、特に、カオリナイト及び石英表面や両鉱物の向かい合った表面間など、様々なパターンでの水分の接触状態 (分布や接触角、表面張力など) のシミュレーションが報告されると共に、これらの計算結果に基づいて、坑道周辺 (丸型を想定) での応力場分布についても考察された。この報告については、Capillary (毛細管) と Swelling (膨潤) について議論が交わされた。

⑥ 北海道大学の Y. Nara 博士からは、花崗岩の割れ目の成長 (進展) 現象に及ぼす温度と相対湿度の影響について報告された。割れ目は、相対湿度の上昇に伴って増加する事、温度と相対湿度を制御した条件で P 波速度を測定したところ、温度と相対湿度の影響は、応力腐食に対しては独立的に作用する事、P 波速度は、相対湿度の増加に伴って減少する事などが報告された。この報告については、調査した統計的な試料数や、割れ目の直接的な観察方法 (レジン注入による固定化と観察)、マイクロクラックの数 (密度) と P 波速度との関係などについて議論やコメントがなされた。

⑦ KIGAM の Byung-Gon Chae 博士からは、岩石中の割れ目と水の流れ (透水係数) との関係について報告された。7 つの岩石コアーサンプル ($\phi 5.5 \times 11\text{cm}$) について、CLSM による割れ目の観察と凹凸の測定を行い、割れ目表面の粗さを評価して均質化解析 (HA) により割れ目中での平均的透水係数を算出した結果について報告された。算出された透水係数の実証 (検証) について質問したところ、個々の試料に対して測定された値と一致している事が回答された。その他、表面の粗さや割れ目表面での流れのイメージなどについて議論された。

⑧ 名古屋大学の A. H. M. Faisal Anwer 博士からは、水飽和条件での花崗岩 (稻田産) 変形及びマイクロクラックの進展について報告された。この研究は、長方形板状の花崗岩試料 ($H20 \times W40 \times T5\text{mm}$) に側面から一軸方向に圧縮応力を掛け、CLSM により構造観察と歪の測定 (CLSM では、歪と厚さの変化が測定可能) を行ったのもで、応力歪曲線と微細構造の観察結果から、両者の関係について考察した。会場では、歪変化への影響に対する岩石を

構成する biotite の cleavage (壁開) の影響や CLSM の解像度などについて議論された。

⑨ 東京工業大学の河村雄行教授からは、MD シミュレーションによるスメクタイト層間中のイオンの挙動について報告された。FE-SEM 観察によるスメクタイトのイメージや、90°C での Na, Ca, Mg, Cs 型クニピア F (モンモリロナイト) の膨潤挙動 (底面間隔変化)、XRD による底面間隔のその場観察測定 (温度制御、応力条件下での底面間隔) など、過去に行われた研究について紹介すると共に、スメクタイト層間中での様々なイオンについての MD シミュレーションを行い、Li, Na, K は構造親和型の水和 (structure affinitive hydration)、Rb, Cs は構造破壊型の水和 (structure breaking hydration)、Mg, Ca, Sr, Ba は構造親和型の水和である事などが報告された。

⑩ KIGAM の Kil Yong Lee 博士からは、花崗岩、黒雲母片麻岩、metabasite、安山質凝灰岩に対する Eu-152, Tb-160, Co-60, Am-241, Yb-169, Cs-134, Sr-85, Se-75 の収着について紹介された。実験は、バッチ法 (粒径 30~150 μm 、固液分離 0.45 μm 及び遠心分離 (20,000g)、液固比 V/M=20mL/g) により、事前に 6 週間、岩石と水とを接触させた平衡水を使用して行われた。得られた分配係数 (K_d) と pH や陽イオン交換容量 (CEC) との関係などが紹介された。その他、カラム法による実験も行われ、ブレークスルーカーブなども紹介された。この報告に対しては、トレーサの添加などの実験手法や Se に対する実験について議論された。また、著者は、炭酸の影響や Se など酸化還元に鋭敏な元素に対する酸化還元条件の制御などについてコメントした。

⑪ 日本原子力研究開発機構 (JAEA) の藤井直樹博士からは、MD 法と HA 法を結合させた MD-HA 結合解析法による圧縮ベントナイト中の拡散特性について報告された。これは、圧縮ベントナイト中の HTO の拡散について、ベントナイトの移行経路の構造モデルを検討すると共に、層間中の水の自己拡散については MD シミュレーションを行い、この結果と移行経路の構造モデルを考慮して系全体の拡散係数 (均質化拡散係数) を算出し、実測値と比較したもので、絶対値として 2~3 倍程度の差で一致していた。差の原因として、現実的な屈曲度との違いであると考察した事が報告された。この報告に対しては、石英が混合された圧縮ベントナイト中の拡散について、石英混合率と拡散係数の変化の原因について議論された。

⑫ 著者は、ベントナイト中の I⁻と Cs⁺イオンの拡散係数と活性化エネルギーについて報告した。これは、ベントナイトの構成粘土鉱物のスメクタイト (モンモリロナイト) に着目した研究で、スメクタイトのみを精製し、塩濃度、配向方向、温度、乾燥密度をパラメータに両イオンの見掛けの拡散係数を測定すると共に、活性化エネルギーを求め、圧縮スメクタイト中のイオンの移行経路やメカニズムについて考察した。この報告に対しては、収着に及ぼすエッジサイトの影響や NaCl による塩濃度 (海水系地下水) の代表性などについて質問がなされ、本研究では、エッジサイトの影響までは評価出来ないが、エッジサイトへの収着は pH や表面錯体を生成するイオンにとっては重要である事、また、セシウムの収着には、一部エッジサイトへの収着も含まれる可能性のある事、塩濃度は、降水系と海水系を想定して 0.01 と 0.51M の NaCl としたが、イオンの種類によってはベントナイトの間隙構造に影響を与えたりするものもあり、必ずしも代表するとは言い切れない場合もある。

る事を回答した。

⑬ 名古屋大学の吉田英一助教授からは、ナチュラルアナログ研究の一環として行った岩石中の酸化還元フロントの形成とバクテリア活動（酸化及び還元活動）との関係について報告された。酸化還元フロントの指標としては、鉄の分布と酸化状態などから推定できるが、例えば、虫食い的になっている場合、何故このような分布になったかについては、バクテリアの種類や活動も考慮する必要がある事などが報告された。

⑭ 大成建設の山本肇博士からは、幌延地域に於ける地下水流动と地下水組成のモデリングについて報告された。モデリングに於いては、地下水組成などの地下水化学は、M3 モデル (Multivariate, Mixing and Mass Balance Model)、透水係数及び間隙率は、フロー モデル、地質学マップは、これまでに調査され作成された 3 次元地質構造モデルに基づいて実施した。更に、TOUGHREACT (Chemically Reactive Transport Simulator) により反応と移行を計算し、塩濃度の時間に対する変化を予測した。会場では、二酸化炭素（炭酸）の影響や挙動などについて議論された。

⑮ 金沢大学の白木康一博士からは、二八面体 2:1 型 phyllosilicate のエッジモデルについて報告された。2 タイプの異なった八面体サイトが存在し、2 つのエッジモデル：PBC (Periodic Bond Chain) モデルと Non-PBC モデルがある事の他、理論的なエッジモデルなどが報告された。

⑯ IRI (産業創造研究所) の鈴木覚博士からは、高温下で海水と接触したベントナイトの変質挙動について報告された。クニゲル V1 ベントナイトを 90°C で人工海水 (ASTM) と接触させた後、Mg, Na, Ca などの含有量の経時変化を測定したところ、Na と Ca は時間と共に減少したが、Mg は CEC (0.8 meq/g) を超えて含有量が増加した事、変質ベントナイトの CEC、Cs の収着及び逐次抽出特性、Mg の存在状態の FTIR、TG-DTA、XRD からの分析結果から、Cs が層間に侵入した後、六員環に固定される事や、変質したベントナイトの層間では、Brucite ($Mg(OH)_2$) が沈殿し、Cs の固定化や収着を阻害している事などが報告された。この報告に対して、変質ベントナイトの CEC や変質の速度 (kinetics) などについて質問したところ、変質ベントナイトの CEC は減少する事や、変質速度は温度に依存する事などが回答された。

最後に、⑰ 日本原子力研究開発機構 (JAEA) の柴田雅博氏からは、スメクタイトの熱力学データの不確実性 (バラツキ) や変質に及ぼす影響について報告された。現状、報告されている熱力学データとモデルを用いて計算すると、スメクタイトと降水系地下水が接触した場合、平衡状態での飽和指数は正となるものの、海水系地下水と接触した場合、飽和指数は負となり、スメクタイトが溶解する可能性があると報告された。

現実的には、海水と接触したところでベントナイトの溶解が起こるとは考えにくい。計算結果は、あくまで平衡時の状態を示すものであり、時間的な概念が含まれている訳ではない。今後、モデルも含めて熱力学データの確証と精査が必要となると考える。

謝 辞

本発表を行うに当たり、研究の過程で、核燃料サイクル工学研究所 環境技術管理部 処分技術課の木部智氏と根本一昭氏には、溶液分析と表面分析の面で多大な御協力を頂いた。ここに、記して敬意を表します。

表1 論文タイトルと報告者

報告者	論文タイトル
① K. Kitayama, NUMO (Japan)	NUMO structured approach for implementing HLW repository
② Yongje Kim, KIGAM (Korea)	Hydrogeological strategies in radioactive waste repository assessment: A case study for crystalline rock formation in Korea
③ Y. Sugita, NUMO (Japan)	A design study of clay-based backfill and plug for the intersections of tunnels in geological repositories
④ Chang-Ha Ryu, KIGAM (Korea)	Utilization of underground space at depths and rock mechanics problems
⑤ Y. Ichikawa, Nagoya Univ. (Japan)	Why does the mudstone become hard? Molecular dynamics analysis and microscale interpretation
⑥ Y. Nara, Hokkaido Univ. (Japan)	The effects of the temperature and the relative humidity on the elastic property of granite
⑦ Byung-Gon Chae, KIGAM (Korea)	Scaling up of single fracture roughness using a spectral analysis and computation of its permeability coefficient
⑧ A. H. M. Faisal Anwer, Nagoya Univ. (Japan)	Surface deformation and microcrack propagation in granite under water-saturated stress relaxation condition
⑨ K. Kawamura, Tokyo Inst. of Technol. (Japan)	Physical properties of interlayer aqueous solution in smectite -Two dimensional nano-thin aqueous solution investigated by means of molecular dynamics simulation-
⑩ Kil Yong Lee, KIGAM (Korea)	Sorption characteristics of radionuclides onto different rock media
⑪ N. Fujii, JAEA (Japan)	Diffusion properties in bentonite buffer material by molecular dynamics and homogenization analysis -Modeling of 3 dimensional microscopic structure-
⑫ H. Sato, JAEA (Japan)	Activation energy of diffusion of iodine and cesium in compacted smectite
⑬ H. D. Yoshida, Nagoya Univ. (Japan)	Natural analogue of redox front formation in near-field environment at post-closure phase of HLW geological disposal
⑭ H. Yamamoto, Taisei Corporation (Japan)	Reactive chemical transport simulations for evaluation of ambient chemical conditions at Horonobe URL site, Hokkaido, Japan
⑮ K. Shiraki, Kanazawa Univ. (Japan)	New edge models of dioctahedral 2:1 phyllosilicates
⑯ S. Suzuki, IRI (Japan)	Alteration of bentonite contacted with saline water at high temperature
⑰ M. Shibata, JAEA (Japan)	Uncertainty of thermodynamic data of smectite and its impact on smectite alteration

付録 著者発表資料(OHP)

2nd Japan-Korea Joint Workshop, 6-7 October, 2005

Activation Energy of Diffusion for Iodine and Cesium in Compacted Smectite

The 2nd Japan-Korea Joint Workshop on Radioactive Waste Disposal
2005: Interaction between NBS and EBS, 6-7 October, 2005, Tokyo
Institute of Technology, Japan

Haruo SATO

Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
(successor of JNC)

1

Acknowledgements

The author appreciates

Mr. S. Kibe of PESCO Co. Ltd.

for supporting the analyses by High Resolution ICP-MS and ICP-AES, and also thanks

Mr. K. Nemoto of Inspection Development Co. Ltd.

for his helpful suggestion in sample preparation for XRD analysis.

2

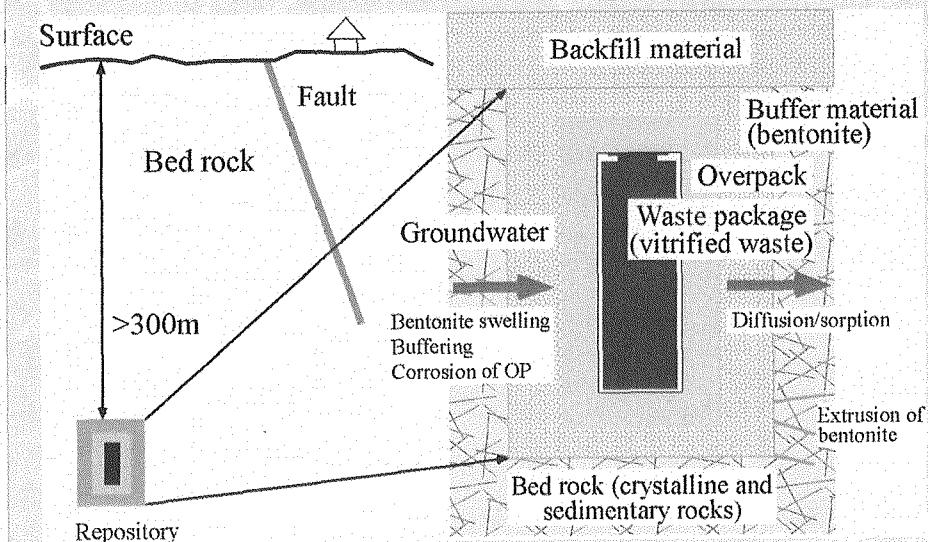
Outline

- Multi-barrier System in HLW Disposal
- Background and Objective
- Anisotropy in Diffusive Pathway
- Experimentals
 - Preparation of Na-smectite
 - Diffusion experiments (I^- and Cs^+)
 - Measurements of basal spacing by X-ray diffraction analysis
- Results and Discussion
 - Basal spacing
 - Diffusion coefficients of I^- and Cs^+ ions
 - Activation energies of diffusion for I^- and Cs^+ ions
- Conclusions

3

Multi-barrier System in HLW Disposal

A design example adopted in H-12 report (pit disposal type)



4

Background and Objective

- In the safety assessment of the geological disposal for HLW in Japan, understanding the diffusion properties of RNs in the bentonite buffer is important, because the release of RNs from the bentonite buffer to the geosphere is directly controlled by the diffusion properties
- In recent studies, it is clear that clay particles oriente in the perpendicular direction to the compacted direction of bentonite which has high-smectite content and that the diffusivities for HTO and HDO are different between parallel and perpendicular directions to the oriented direction of clay particles (*i.e.*, anisotropy in diffusive pathway) (e.g., Sato, 2002)
- The interlayer space of smectite and electrostatic effect from smectite surface depend on dry density and salinity. This indicates a possibility to affect diffusion and activation energy (ΔE_a) (e.g., Kozaki, 1999)

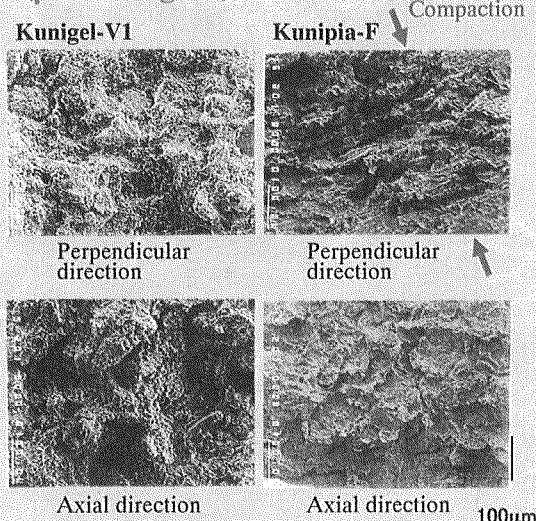


The anisotropies and the effect of salinity in the diffusion and ΔE_a s for I^- and Cs^+ ions in compacted Na-smectite are discussed

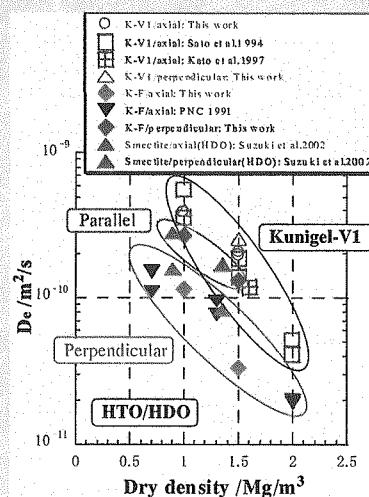
5

Anisotropy in Diffusive Pathway

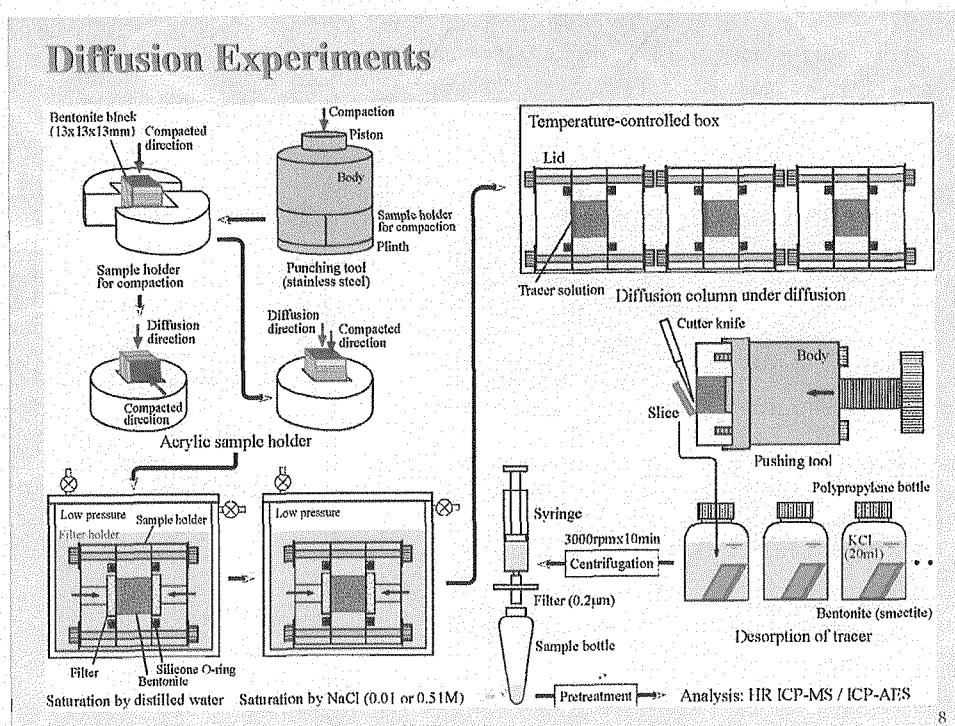
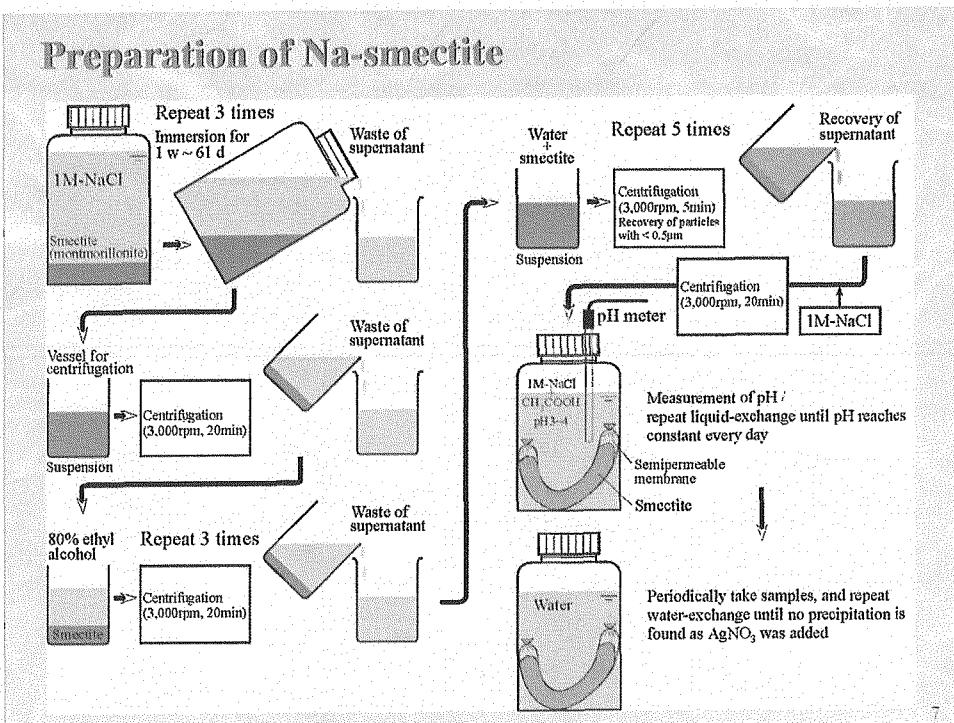
Examples of SEM observations (ρ_d : 1.6 Mg/m³)



Dependencies of D_{es} for HTO & HDO on diffusion direction to the oriented direction of clay particles



6

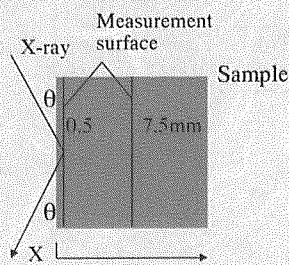
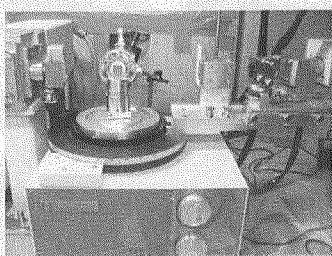


Diffusion-Experimental Condition

Item	Method / Condition
Method	In-diffusion method (one side back-to-back)
Bentonite	Na-smectite (Kunipia-F® ion-exchanged by Na^+)
Dry density	1.0, 1.4 Mg/m^3 (sample: cube of 15 mm)
Diffusion direction	Parallel / Perpendicular directions to the oriented direction of smectite particles
Saturated solution	NaCl ($[\text{NaCl}] = 0.01, 0.51 \text{ M}$)
Saturated period	54-150 d (saturated with distilled water for a month before saturation by NaCl)
Tracer solution	CsI ($[\text{CsI}] = 1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$)
Spiked tracer quantity	50 $\mu\text{L}/\text{sample}$
Temperature	295-333 K (22-60 °C): 295, 303, 310, 313, 323, 333 K
Atmosphere	Aerobic condition
Diffusion period	6h-11 d (depending on dry density and temp.)
Recovery of tracer	Desorption by KCl ($[\text{KCl}] = 0.5-1 \text{ M}$)
Analysis	Cs: High Resolution ICP-MS / I: ICP-AES

9

Measurements of Basal Spacing by XRD

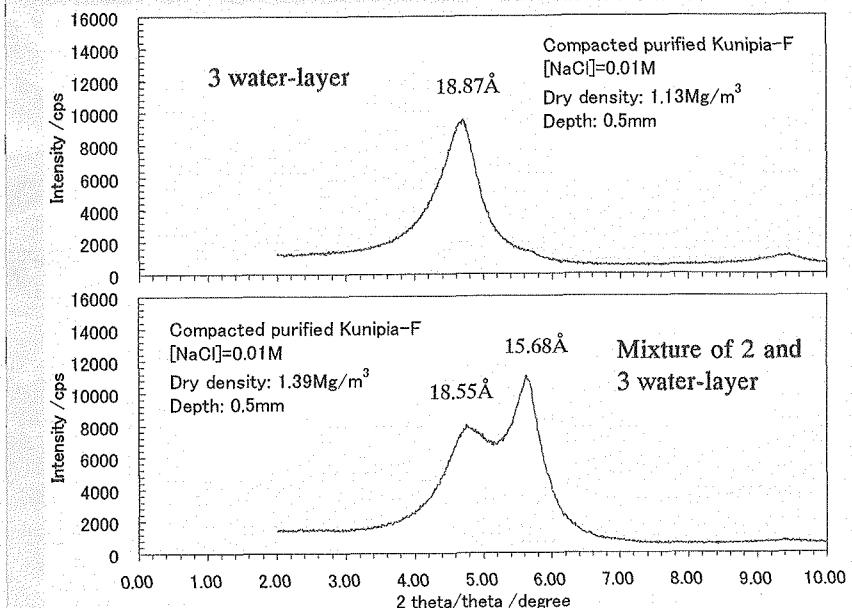


Measurement condition

Item	Specification / Condition
Angle / 2θ	2-10°
Bentonite	Na-smectite (Kunipia-F® ion-exchanged by Na^+)
Dry density	1.0, 1.4 Mg/m^3 (sample: cube of 15 mm)
Saturated solution	NaCl ($[\text{NaCl}] = 0.01, 0.51 \text{ M}$)
Saturated period	31 d (saturated with distilled water for 29 d before saturation by NaCl)
Measurement position	Depth from sample surface: 0.5 and 7.5 mm (center)

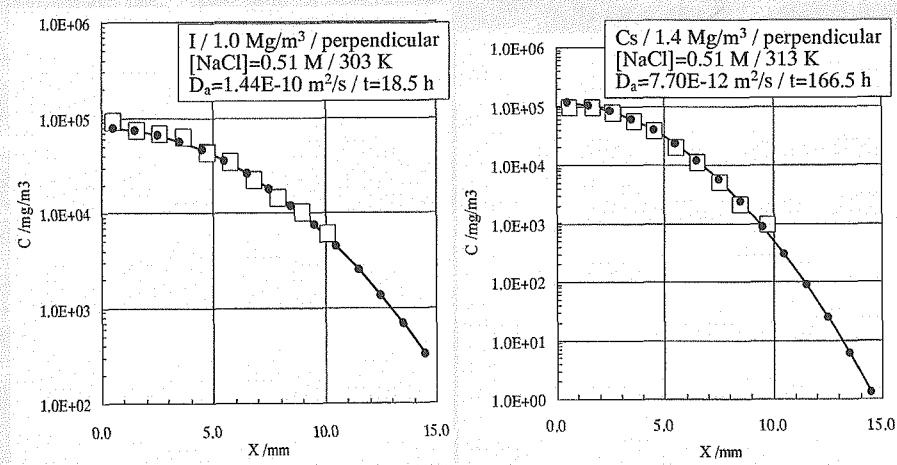
10

Examples of Measurements of Basal Spacing



11

Examples of Concentration Profiles of I^- and Cs^+



□: Measured value

•: Calculated concentration profile at recovery 100%

Both plots are in good agreement \Rightarrow recovery 100%

12

Determinations of D_a and ΔE_a

Diffusion equation based on Fick's 2nd law

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left(D_a \frac{\partial C}{\partial X} \right) = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$$

Analytical solution for a planar source consisting of a limited amount of substance in a sample of infinite length

$$C = \frac{\int_0^\infty C dx}{\sqrt{p D_a \cdot t}} e^{-\frac{X^2}{4D_a \cdot t}}$$

ΔE_a based on Arrhenius plot

$$\frac{d \ln D_a}{dT} = \frac{\Delta E_a}{RT^2}$$

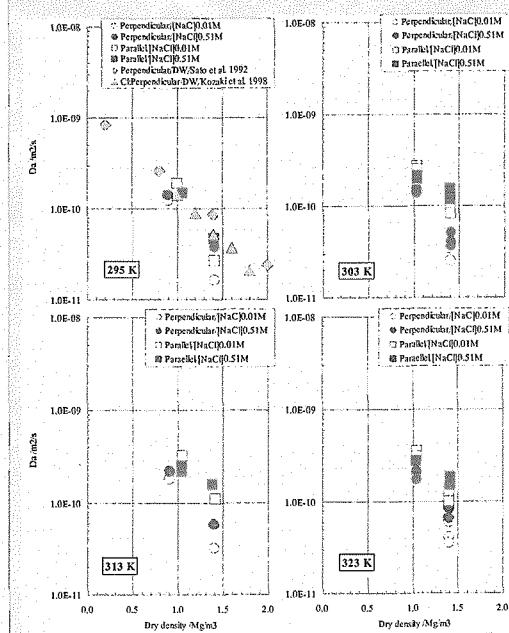
C : concentration of tracer in smectite t : diffusing time

X : distance from the tracer source D_a : apparent diffusivity

T : absolute temperature ΔE_a : activation energy R : gas constant

13

Dependencies of D_{as} for I^- on Dry Density



- D_{as} s are higher in the parallel direction than in the perpendicular direction to the oriented direction of smectite particles
- D_{as} s in the parallel direction decrease with increasing salinity at low-dry density

What is occurring in smectite?

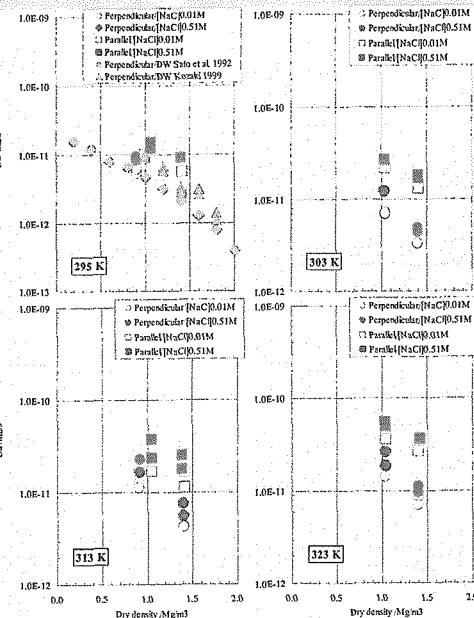
- Electrostatic repulsion from smectite surface (ion exclusion).
- Interlayer aperture and external pore aperture decrease with increasing dry density and salinity
- Restriction of diffusion for anions: the increase in tortuosity for diffusion in the parallel direction

Where is diffusive pathway?

- Considering electrostatic effect from smectite surface and the increase in tortuosity for diffusion in the parallel direction with increasing dry density and salinity, I^- is interpreted to mainly diffuse in external pores

14

Dependencies of D_{as} for Cs^+ on Dry Density



- D_{as} are higher in the parallel direction than in the perpendicular direction to the oriented direction of smectite particles
- D_{as} uniformly increase with increasing salinity

What is occurring in smectite?

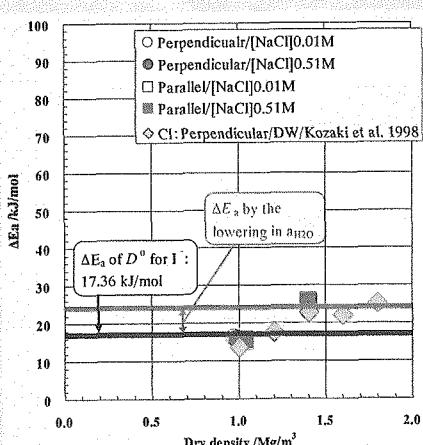
- Interlayer aperture and external pore aperture decrease with increasing dry density and salinity
- No significant restriction on diffusion of cations
- Sorption (K_d) of Cs^+ decreases with increasing salinity (the decrease in K_d by competing with Na^+)

Where is diffusive pathway?

- Considering Cs^+ is sorbed onto smectite by ion exchange with Na^+ in the interlayer of smectite, Cs^+ diffuses in both interlayer and external pores

15

Dependencies of ΔE_{as} for I^- on Dry Density



- ΔE_{as} are similar levels (15.67 ± 0.37 kJ/mol) to that of diffusivity in free water (D^0) at low-dry density and increase with increasing dry density

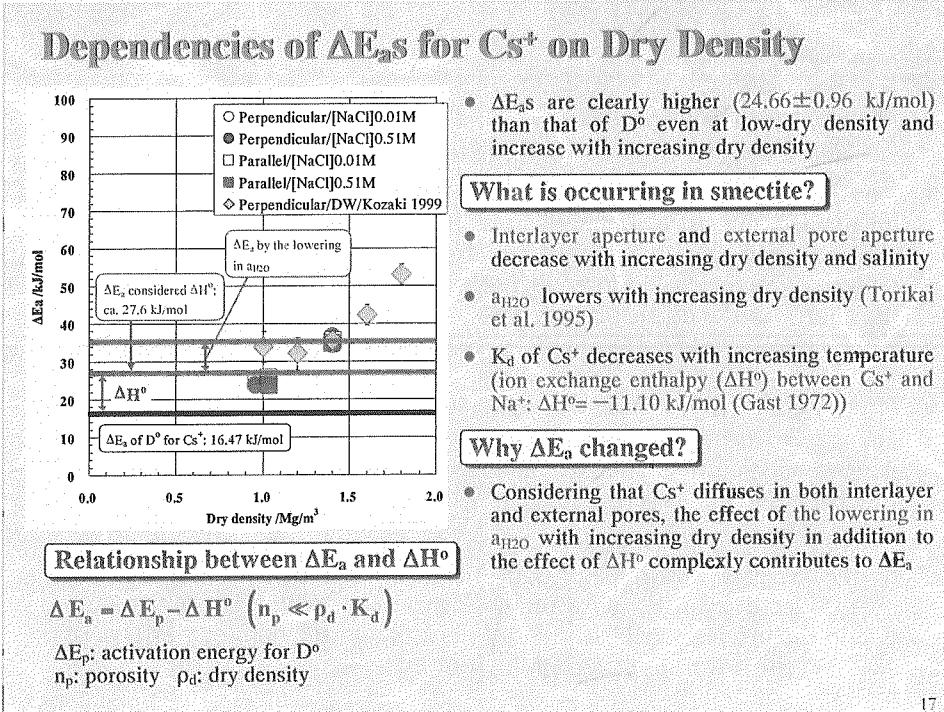
What is occurring in smectite?

- Electrostatic repulsion increases with increasing dry density
- Interlayer aperture and external pore aperture decrease with increasing dry density and salinity
- Activity of porewater ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) lowers with increasing dry density (Torikai et al. 1995)

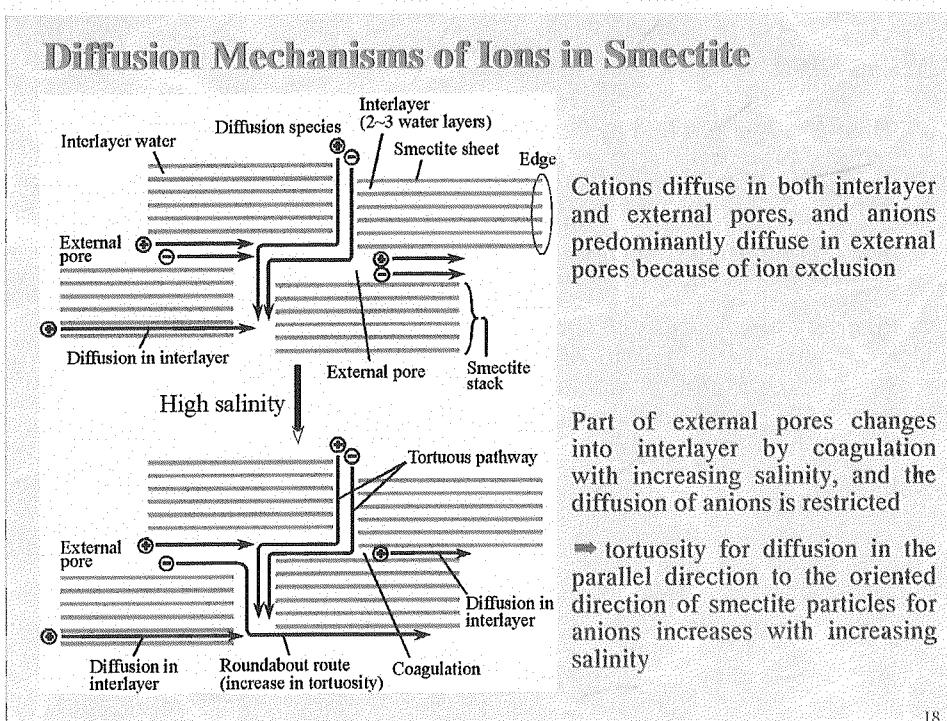
Why ΔE_a changed?

- Considering that I^- predominantly diffuses in external pores, the increase in electrostatic repulsion from smectite surface and the lowering in $a_{\text{H}_2\text{O}}$ with increasing dry density complexly contribute to ΔE_a
- Consistent with that ΔE_{as} (23-25 kJ/mol (Suzuki et al. 2004)) of D_{as} for HDO at a dry density of 1.35 Mg/m³ are slightly higher than that of D^0 (19.29 kJ/mol)

16



17



18

Conclusions

- Discuss the anisotropies and the effect of salinity in the diffusion and ΔE_{as} for I^- and Cs^+ ions in compacted smectite
- Considering the effects of dry density, salinity and diffusion direction on the D_{as} and ΔE_{as} for both ions, interlayer aperture, external pore aperture and electrostatic effect from smectite surface, diffusive pathway when charged ions diffuse in compacted smectite depends on the charge of the diffusion species

Namely,

- I^- predominantly diffuses in external pores, and the D_{as} change by the changes in tortuosity and electrostatic repulsion with changing dry density and salinity. The ΔE_{as} increase by the increase in electrostatic repulsion and the lowering in a_{H2O} with increasing dry density
- Cs^+ diffuses in both interlayer and external pores, and the D_{as} decrease by the increase in tortuosity with increasing dry density and increase by the decrease in K_d with increasing salinity. The ΔE_{as} are mainly due to the effect of ΔH° at low-dry density and the complex effects of ΔH° and the lowering in a_{H2O} at high-dry density

19

Message through This Study

- What ΔE_a is controlled by ?
→ Micropore structure (interlayer aperture, external pore aperture) and activity of porewater
- In actual repository condition, how much is ΔE_a in compacted bentonite ?
→ Precisely ΔE_a depends on species, but if the reference case in the H-12 report (Kunigel-V1, dry density 1.6 Mg/m³, silica sand content 30wt.%: 0.9 Mg/m³ in montmorillonite partial density) is assumed, the use of ΔE_a for diffusion in free water is appropriate

20

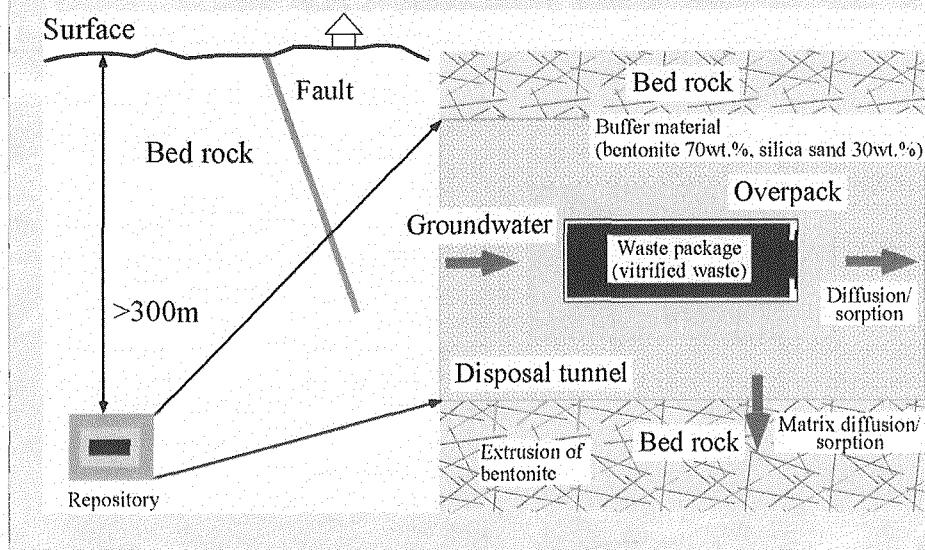
Future Study

- Measurements of the D_{as} and ΔE_{as} for both ions in the interlayer of smectite (2 water-layer)
- Measurements of the change in a_{H2O} in compacted bentonite (smectite) and quantitative discussion of the effect of the change in a_{H2O} on diffusion

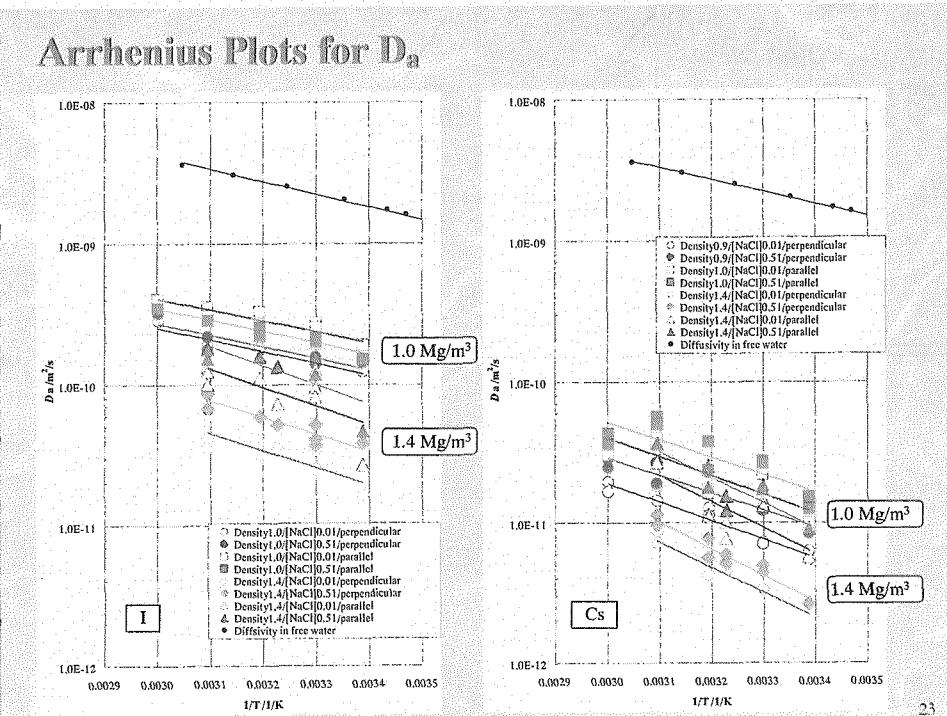
21

Multi-barrier System in HLW Disposal

A design example adopted in H-12 report (tunnel disposal type)



22



23

ΔE_a for D_a Considered ΔH^0 for K_d

If rock capacity factor α ($=n_p + \rho_d K_d$) is approximately equivalent to $\rho_d K_d$, the relationship between D_a and K_d and the relationships between D_a , D_e and K_d and T are expressed by the following Eqs.

$$D_a = \frac{D_e}{n_p + \rho_d K_d} \doteq \frac{D_e}{\rho_d K_d} \quad (1)$$

$$D_a = D_f \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

$$D_e = D_f^0 FF \exp\left(-\frac{\Delta E_p}{RT}\right) \quad (3)$$

$$K_d = K_{df} \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \quad (4)$$

Substituting Eqs. (2), (3) and (4) into Eq. (1), the following Eq. is obtained

$$D_f \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) = \frac{D_f^0 FF \exp\left(-\frac{\Delta E_p}{RT}\right)}{\rho_d K_{df} \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right)} \quad (5)$$

Taking the logarithm of both sides of terms

$$\frac{\Delta E_a}{RT} = \frac{\Delta E_p - \Delta H^0}{RT} + \ln\left(\frac{D_f \rho_d K_{df}}{D_f^0 FF}\right) \quad (6)$$

From Eq. (1), the following relationship is obtained

$$D_f = \frac{D_f^0 FF}{\rho_d K_{df}} \quad (7)$$

Substituting Eq. (7) into Eq. (6), the following relationship is finally derived

$$\Delta E_a = \Delta E_p - \Delta H^0$$

D_a : apparent diffusivity

D_e : effective diffusivity n_p : porosity

ρ_d : dry density K_d : distribution coefficient

D_f , D_f^0 , K_{df} : frequency factor

FF: formation factor

ΔE_a : activation energy for D_a

ΔH^0 : enthalpy for sorption R : gas constant

T : absolute temperature

24