

JNC TJ 8400 2001-005

緩衝材中の核種移行挙動に対する粘土の幾何学的
微細構造の影響に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告)

2001年3月

北海道大学

本資料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
してください。

〒 319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4-49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technical Management Division
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

©核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

目 次

第1章 序 論	1
第2章 モンモリロナイトの微細構造	3
2.1 はじめに	3
2.2 実験方法	3
2.2.1 粘土試料の調製	3
2.2.2 粘土試料の特性評価	4
2.3 結果と考察	4
第3章 粘土中のイオンの拡散係数に及ぼす粘土粒径の影響	18
3.1 はじめに	18
3.2 実験方法	18
3.2.1 見かけの拡散係数の測定	18
3.2.2 実効拡散係数の測定	19
3.3 結果と考察	20
3.3.1 見かけの拡散係数	20
3.3.2 実効拡散係数	24
第4章 結 論	38
参考文献	39

緩衝材中の核種移行挙動に対する 粘土の幾何学的微細構造の影響に関する研究

大橋弘士*、佐藤正知*、小崎 完*

要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分におけるベントナイト緩衝材の性能評価を行う上で、圧密したベントナイト中の核種の拡散挙動の研究が重要とされている。その中でベントナイトの微細構造は拡散挙動に影響を及ぼす因子の一つと考えられている。そこで、本研究では、まず、粒径の異なる2つのモンモリロナイト試料（ベントナイトの主たる構成鉱物）を調製し、その特性評価を幾つかの方法によって行うとともに、それらの試料を用いた拡散実験を行い、HTO、Cl⁻イオンおよび Cs⁺イオンの見かけの拡散係数および実効拡散係数を、種々の乾燥密度において決定した。

粒径の異なるモンモリロナイト試料の特性評価では、BET法およびEGME法によってそれぞれ比表面積を求めた。また、試料の粒径分布をレーザー一回折・散乱式粒度分析測定装置によって求めた。モンモリロナイト試料の微細構造観察は、走査型電子顕微鏡（SEM）および原子間力顕微鏡（AFM）によって行った。BET法によって求めた比表面積は、粗粒試料に比べ細粒試料で大きな値となったのに対し、EGME法で求めた比表面積は同じ値を示した。レーザー一回折・散乱式粒度分析では、試料をエタノールに分散させた場合には粗粒と細粒試料で異なった粒子サイズ分布が得られたのに対して、分散剤としてNa₆(PO₃)₆を用いて試料を水に分散させた場合には、両者に差が認められなかった。これらの結果は、モンモリロナイト粒子を形成しているモンモリロナイトのシートが、粒子サイズが異なっても、ほぼ同じであることを示している。

拡散実験では、HTO および Cl⁻イオンの見かけの拡散係数および実効拡散係数が乾燥密度1.0および1.8 Mg m⁻³のいずれにおいても、粗粒試料よりも細粒試料で高い値となった。一方、Cs⁺イオンの拡散では、粒径の影響は逆になった。収着の影響が無い実効拡散係数においてもこのような粒径の影響が認められたことから、これらの結果は収着係数の相違では説明できない。

本研究で得られた実験結果は細孔拡散モデルでは説明できず、これを説明するためには、外表面拡散や層間拡散を含んだ拡散プロセスの新しい概念が必要である。

本報告書は、北海道大学が核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所環境保全・研究開発センター 処分研究部 放射化学研究グループ
*北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻

Effects of microstructure of clay on diffusion behavior of radionuclides in buffer materials

Hiroshi Ohashi*, Seichi SATO* and Tamotsu KOZAKI*

Abstract

Diffusion behavior of radionuclides in compacted bentonite plays an important role in the performance assessment of bentonite buffer material in geological disposal of high-level radioactive waste. Microstructure of bentonite is considered to be one of the key parameters to affect on the diffusion behavior. In this study, therefore, two kinds of montmorillonite (major clay mineral of bentonite) with different particle sizes were prepared, and characterized with several methods. In addition, the apparent and effective diffusion coefficients of HTO, Cl⁻, and Cs⁺ were determined using the montmorillonite samples with different particle sizes and dry densities.

In the sample characterization, the specific surface areas of montmorillonite samples with different particle sizes were determined by the BET and the EGME methods, and the particle size distributions of each sample were analyzed by laser diffraction/scattering particle size analysis. Microstructure of the samples was also observed by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The BET method gave a higher specific surface area of the fine grained sample than of the coarse sample, while the EGME method gave same values for both samples. The laser diffraction/scattering particle size analysis using ethanol as a dispersion medium gave different particle size distributions, but when the samples were dispersed in water with Na₆(PO₃)₆, the particle size distributions were similar. These findings indicate that the montmorillonite layers, which compose the montmorillonite particles, have the same size, even if the particle sizes of the samples are different.

In the diffusion experiments, it was found that the apparent diffusion coefficients of HTO and Cl⁻ for the fine grained sample were higher than for the coarse grained sample at two dry densities, 1.0 and 1.8 Mg m⁻³, while the opposite particle size effect was observed for Cs⁺ ions. These findings cannot be explained by changes in the distribution coefficients, as the effective diffusion coefficient, which is independent of the distribution factor, was also affected by the grain size of montmorillonite.

The new concepts for diffusion process, including the diffusion on external surfaces and interlayer, are needed for accounting the experimental results that were obtained in this study and cannot be explained by the pore water diffusion model.

This work was performed by Hokkaido University under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

*Division of Quantum Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628, JAPAN

第1章 序 論

高レベル放射性廃棄物は、主に核分裂生成物からなる半減期は短いが高いレベルの放射能を有する核種と、超ウラン元素を主とした放射能レベルは低い極めて長い半減期をもつ核種を含んでいる。このため、その処分を行うにあたっては、超長時間スケールで廃棄物を生物圏より隔離するとともに、特に放射能レベルの高い最初の千年間ほどは廃棄物を確実に封じ込めることが要求される。

地層処分は、地下数百から千メートルの安定した岩盤中に、オーバーバックと呼ばれる金属製容器ならびに緩衝材と呼ばれる粘土（圧密したベントナイト）による工学的バリアを設けて廃棄物を処分する方法で、現在最も有力な処分方法と考えられている[1,2]。この方法では、オーバーバックが処分後数百年から千年の間放射性核種をその内部に確実に封じ込めるが、さらにそのオーバーバックの健全性が損なわれた後は、緩衝材が放射性核種の外部への移行を遅延させるバリアとして働き、処分全体の安全性が超長時間にわたって確保される仕組みになっている。このため、地層処分の安全評価を行う上で、圧密したベントナイト中の物質移行挙動の解明が重要な研究課題の一つとして挙げられている。

圧密ベントナイト中の物質移動は、圧密ベントナイトが低い透水係数を有していることから、おもに拡散と収着現象によって支配されていると考えられる。このため、ベントナイト中のイオンの拡散と収着現象は、特に精力的に研究が進められてきている。例えば、拡散現象に対しては既にいくつかのモデルが提案されるに至っている。このうち、現在最も広く用いられているモデルである「細孔拡散モデル」では、水で飽和した粘土中には水で満たされた細孔が存在し、イオンはその中を拡散すると仮定して、その際、細孔の屈曲度などの幾何学的因子ならびに収着に伴う移行遅延因子の影響を考慮に入れている[3-5]。このモデルは大部分のイオンの移行現象を簡潔に表現できているが、粘土の圧密度が高い領域で収着性の高いイオンの見かけの拡散係数が過小に評価されるなどの問題点が指摘されている。このため、粘土に吸着したイオンはその吸着サイトに留まっておらず、粘土試料表面を拡散するとした、「表面拡散モデル」が提案されている [6-8]。しかし、その一方で、圧密度の高い領域における見かけ

の拡散係数の過小評価は、高圧密度の試料において収着係数が低下することに起因するもので、表面拡散の寄与は顕著でないとの説もある [9]。さらに、最近では、ベントナイト粒子間に生じると考えられる電気二重層の重なりによって、細孔の実効的な大きさが変化するとしたモデル[10-12]が提案されている他、拡散の活性化エネルギーに関する研究において、粘土の乾燥密度の増加に伴う活性化エネルギーの増加現象が報告されており、複数の拡散過程がイオンの移行に関与している可能性も示唆されている[13-16]。

以上のように、圧密ベントナイト中のイオンの拡散挙動は、未だ十分に解明されたとは言えない。従って、圧密したベントナイト中のイオンの拡散挙動をより正確に理解するためには、拡散現象に対して、種々の手法を用いて、多くの詳細なデータを収集し、様々な観点から検討を加える必要がある。

ベントナイトの主たる構成鉱物であるモンモリロナイトの幾何学的形状も重要な検討課題の一つである。しかし、従来、細孔の屈曲度などの幾何学的因子については、非収着性の核種の拡散係数から推定される一因子として取り扱われてきており、特にベントナイト試料の粒子形状に着目した検討は見当たらない。そこで、本研究では、粘土の微細構造と拡散・収着挙動との関連について検討を行うこととした。まず、異なった粒子サイズ分布を持つ粘土試料を用意し、それらの微細構造を、走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡で観察するとともに、粒径分布ならびに比表面積を求め、特性評価を行った。一方、それらの粘土試料中の HTO、Cs⁺、Cl⁻イオンの見かけの拡散係数および実効拡散係数を求め、粘土の粒子形状が拡散挙動に及ぼす影響について検討を加えた。

第2章 モンモリロナイトの微細構造

2.1 はじめに

粘土鉱物の微細構造は、粘土中の物質の移行挙動に影響を及ぼし得る因子の一つである。ここでは、高レベル放射性廃棄物の地層処分への緩衝材として有望視されている、圧密したベントナイトについて、特にそのベントナイトの主な構成鉱物であるモンモリロナイトの幾何学的形状に着目し、異なる粒子サイズ分布を有するモンモリロナイト試料の微細構造を走査型電子顕微鏡および原子間力顕微鏡で観察した。また、それら試料の粒径分布ならびに比表面積を求め、特性評価を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 粘土試料の調製

実験に用いたモンモリロナイト試料はクニミネ工業製クニピア F である。実験に先立ちクニピア F の交換性陽イオンを Na 型に置換・精製した。ナトリウム型への置換は次の手順により行った。まず、モンモリロナイト粉末約 20g を約 1 mol dm^{-3} の NaCl 溶液約 2 dm^3 に加え、約 24 時間攪拌・懸濁させた。その後、この懸濁液を約 24 時間静置し、モンモリロナイトを沈殿させた後上澄みを捨て、新しい NaCl 溶液を加えた。以上の操作を 3 回繰り返し、 Ca^{2+} イオンを始めとした Na^+ イオン以外の交換性陽イオンを取り除いた。次に、上記の方法で完全に Na 型に置換したモンモリロナイトを透析用セルロースチューブ (VISKASE SALES CORP 製、UC36-32-100) の中に入れ、蒸留水と接触させることにより、試料中の過剰塩を除去した。過剰塩の除去は、蒸留水を数日おきに交換しながら、蒸留水中の塩化物イオンが認められなくなるまで行った。塩化物イオンの残存の有無は、硝酸銀溶液との白濁反応によって確認した。その後、モンモリロナイト試料を半透膜より出し、約 85°C のオーブン中で乾燥させた。乾燥後、試料を自動乳鉢によって粉碎し、ふるいを用いて粒径が 100-200 メッシュの試料 (粒径 $75\text{-}150 \mu\text{m}$ 、以降「粗粒試料」と称す) と 330 メッシュ未満 (粒径 $45 \mu\text{m}$ 未満、以降「細粒試料」と称す) の 2 つの試料を得た。

2. 2. 2 粘土試料の特性評価

上記の方法で調製した、粒径の異なるモンモリロナイト試料の特性を、BET法およびエチレングリコールモノエチルエーテル (EGME) 法による比表面積測定、粒径分布、SEM 観察によって評価した。また、原子間力顕微鏡による試料表面形状の観察もあわせて行った。

BET 法では、比表面積を N_2 ガス吸着量から求めた。一方、EGME 法では、比表面積を EGME の分子 1 個の占有面積を 40\AA^2 として、EGME 保持量と表面積の関係 ($3.71 \times 10^{-4} \text{ g m}^{-2}$) から決定した[17]。なお、EGME 保持量は、 110°C で 24 時間乾燥させた試料 1g を秤量瓶に取り、4ml の EGME を加えて乾燥雰囲気中に 1 時間放置して湿潤させた後、別々の容器に入れた乾燥塩化カルシウム 100g および EGME とともに真空デシケーターに入れ、室温で 1 時間減圧し、さらに密封した状態で 1 時間放置して平衡にした後、乾燥空気を通じて常圧に戻して秤量する操作を繰り返して得た恒量値から求めた。

粒径分布の測定は、Cilas 社製レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置によって行った。分析は、湿式で行い、分散液としてエタノール単体あるいは分散剤を添加した蒸留水を用いた。蒸留水への分散は、分散剤として六メタリン酸ナトリウムを用い、固液比 0.01 g cm^{-3} で、超音波により 60 秒間混合した。

SEM 観察は、日本電子製 JSM-T20 を用いて行った。また、原子間力顕微鏡観察は大気雰囲気下で行った。観察は、Digital Instruments 社製 NanoScope II を用いてコンタクトモードで、あるいは NanoScope IIIa を用いてタッピングモードおよびコンタクトモードで行った。

2. 3 結果と考察

表 2.1 に、粒径の異なる 2 つの試料の BET 法および EGME 法によって求めた比表面積を示す。BET 法と EGME 法とでは、得られた比表面積に 10 倍以上の差が認められた。また、BET 法で求めた比表面積には、細粒試料の $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に対し粗粒試料では $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と、細粒と粗粒試料の間に 1.4 倍程度の差が認められたが、EGME 法では両試料とも $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。モンモリロナイトのような膨潤性粘土に対して、窒素分子は液体窒素温度では層間に侵入しないことから、BET(N_2)法では単位重量あたりの端面を含む全外部表面積が測定される。一方、

EGME 法は、粘土表面に単分子吸着層が形成された際の吸着量から表面積を求める方法であり、モンモリロナイトの場合、層間に2分子層が挟み込まれるため層間内表面を含む全表面の面積が測定される。すなわち、本研究で認められた BET 法と EGME 法との差は、モンモリロナイト粒子の外表面のみを測定した値と、粒子を形成しているモンモリロナイトシートの全面積を測定した値との差と言える。また、細粒試料と粗粒試料の間で、EGME 法による比表面積に差がなかったことは、粒径が異なっているにもかかわらず、その粒子を形成するモンモリロナイトの単位シートには顕著な差がないことを示している。

レーザー回折・散乱式粒度分析装置を用いて測定した、エタノールに懸濁させたモンモリロナイト試料の粒径分布を図 2.1 および図 2.2 に、分散剤を添加した蒸留水に懸濁させた際の粒径分布を図 2.3 および図 2.4 にそれぞれ示す。エタノールは、モンモリロナイト層間に侵入して、層間距離が 7.9\AA の複合体を形成することが知られている。すなわち、エタノールに粘土粒子を懸濁させた際、粒径を含むその形状は顕著に変化しないと考えられ、ここで測定した粒径分布は実際の粒子形状をある程度反映したものと考えられる。一方、分散剤を添加した蒸留水中にモンモリロナイト試料を懸濁させた場合、モンモリロナイト試料はシート構造単位まで分散し、粒子構造は徐々に消失すると考えられる。図 2.1 および図 2.2 に見られるように、エタノールに分散させた場合のモンモリロナイト試料は、粗粒試料が $150\mu\text{m}$ 付近に分布のピークを持つのに対して、細粒試料は 20 および $40\mu\text{m}$ 付近に2つの分布のピークを有している。しかし、図 2.3 および図 2.4 に見られるように、分散剤を添加した蒸留水に懸濁させた場合には、シート構造まで分散したと考えられ、粒径分布のピークは粗粒および細粒の両試料とも、 $1\mu\text{m}$ 付近に分布のピークが認められる。このことは、上で述べた比表面積測定結果と同様に、モンモリロナイト試料は、粒径が異なっているにもかかわらず、その粒子を形成するモンモリロナイトの単位シートには顕著な差がないことを示唆するものと考えられる。

図 2.5 および図 2.6 に、SEM 観察結果を示す。粗粒試料は塊状であり、表面はかなり荒れていることが判る。一方、細粒試料はフレーク状であり、そのなかにさらに微細な粒子も含まれていることが判る。こうした観察結果は、上に述べた比表面積および粒径分布測定結果と一致している。

図 2.7 に原子間力顕微鏡によるモンモリロナイト外表面の観察結果の一例を示す。また図 2.8 に、同一のデータを画像処理した結果を示す。観察結果は、モンモリロナイトシートが積層して、粒子を形成している状態を示している可能性が高い。一方、モンモリロナイト試料を蒸留水に懸濁させて、滴下・乾燥させた試料の観察結果を図 2.9 に示す。図から明らかなように、試料表面は多少の起伏が認められるが、Z 軸レンジが 20 nm に収まるほどに平坦である。モンモリロナイトを蒸留水へ懸濁させた場合、水分子はモンモリロナイトの層間に入り込み、モンモリロナイトは 2~3 層を一単位として、それぞれがばらばらに分散すると考えられている[18]。また、その懸濁液を滴下・乾燥させると、モンモリロナイトは水分の蒸発にともない徐々に沈降するが、その際モンモリロナイトの有する負電荷のため、陽イオンを間にはさんだ状態でシート面をそろえた形で積層すると考えられている。すなわち、大きな起伏はあるものの、局所的にはかなり平坦な表面が形成されると予想され、このことはここでの観察結果と一致する。しかしながら、さらに、この図の一部を拡大した図 2.10 では、直径 100nm 程度の薄片が 2 枚重なっている様子が確認された。この図中に示した点 A、B を結ぶ直線上の断面図を図 2.11 に示す。点 A 及び点 B における段差は、それぞれ 3nm、4.5nm であり、それぞれ 1.5nm の倍数となった。Na 型モンモリロナイトの底面間隔は、湿度 20~80% において 1.5nm であることが報告されている[19]。したがって、図中に見られる段差は、モンモリロナイトシートが点 A においては 2 層、点 B においては 3 層が積み重なった部分の端部であると考えられる。図 2.12 は、さらに倍率を上げたモンモリロナイト外表面の観察結果である。モンモリロナイトの 4 面体シートの特徴である六員環構造が確認できた。

従来から行われてきた走査型電子顕微鏡あるいは透過型電子顕微鏡による観察では試料室を真空にしなくてはならず、そのため試料からの水分の蒸散が生じ、in-situ での測定は困難であった。しかし、ここで示したように、原子間力顕微鏡では雰囲気下の制約がないことから大気雰囲気下においても高倍率、高分解能による観察が可能であることが確認された。

表 2.1 モンモリロナイト試料の BET 法および EGME 法による
比表面積の測定結果

粒径分布	BET法	EGME法
Mesh	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
100-200	45	7.0×10^2
<330	62	7.0×10^2

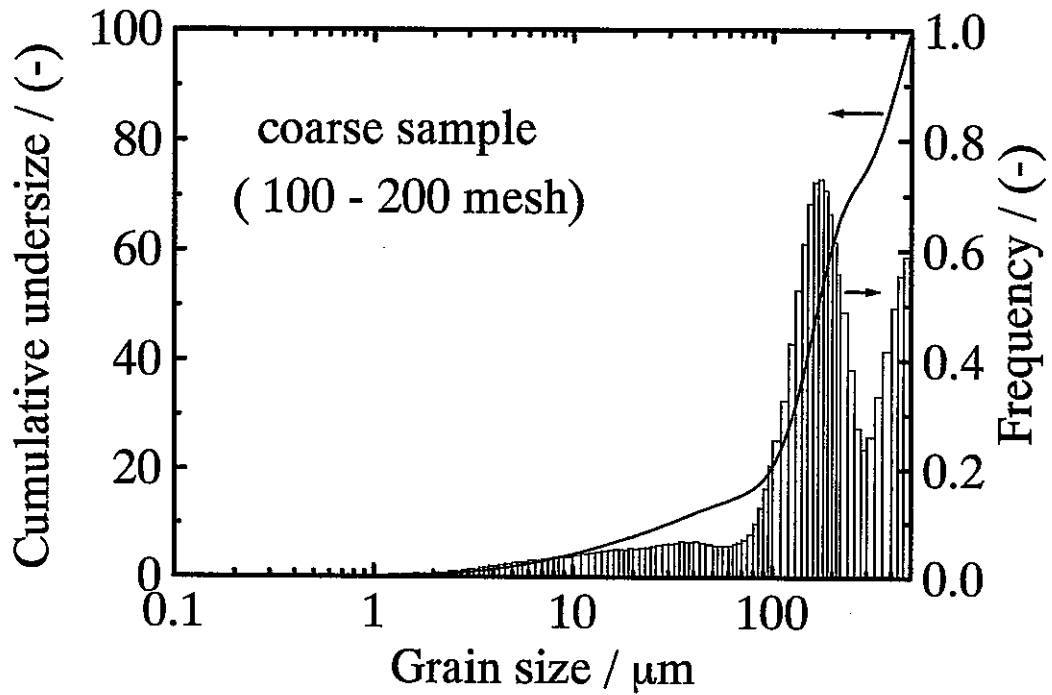


図 2.1 エタノールに懸濁させたモンモリロナイト試料の粒径分布 (粗粒試料)

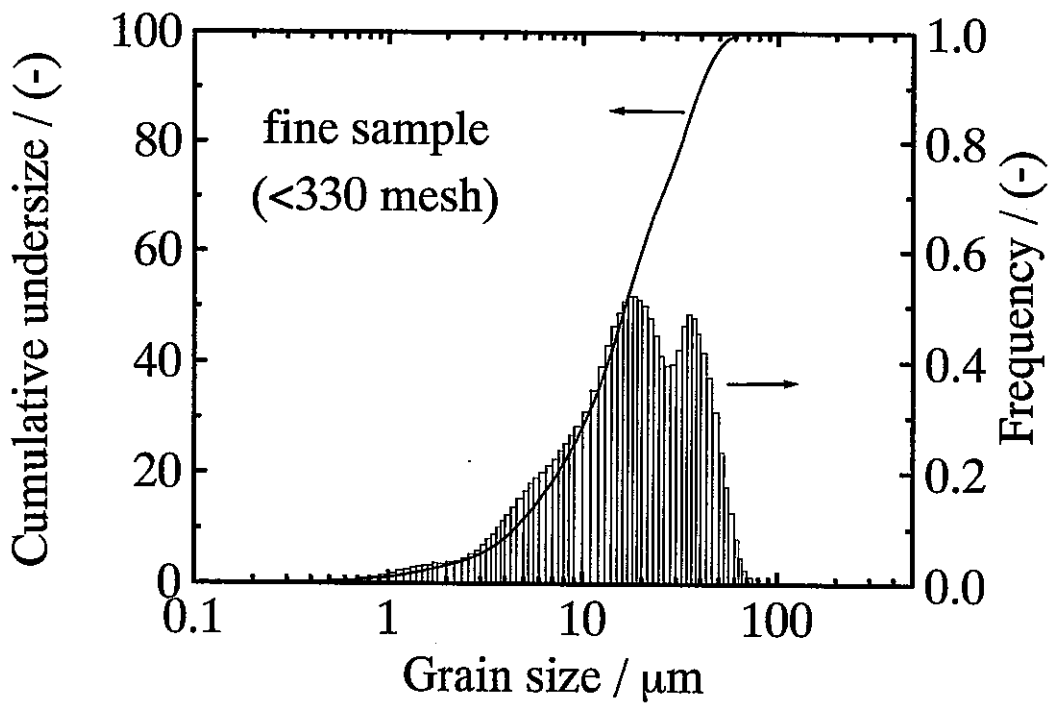


図 2.2 エタノールに懸濁させたモンモリロナイト試料の粒径分布 (細粒試料)

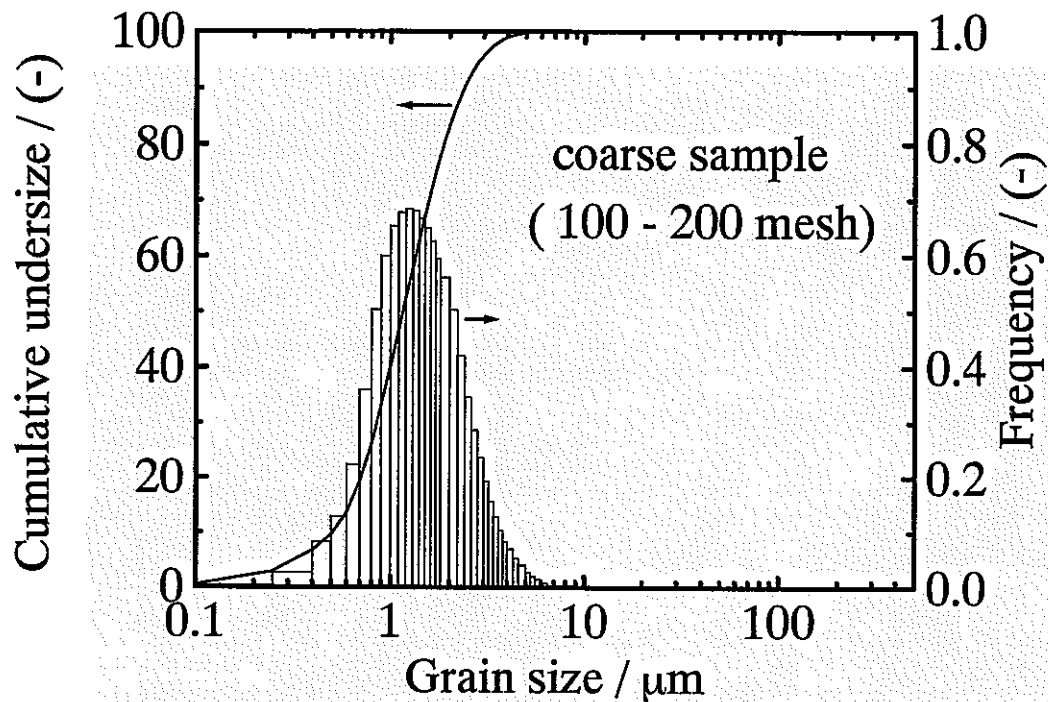


図 2.3 蒸留水に懸濁させたモンモリロナイト試料の粒径分布
(粗粒試料、分散剤：六メタリン酸ナトリウム)

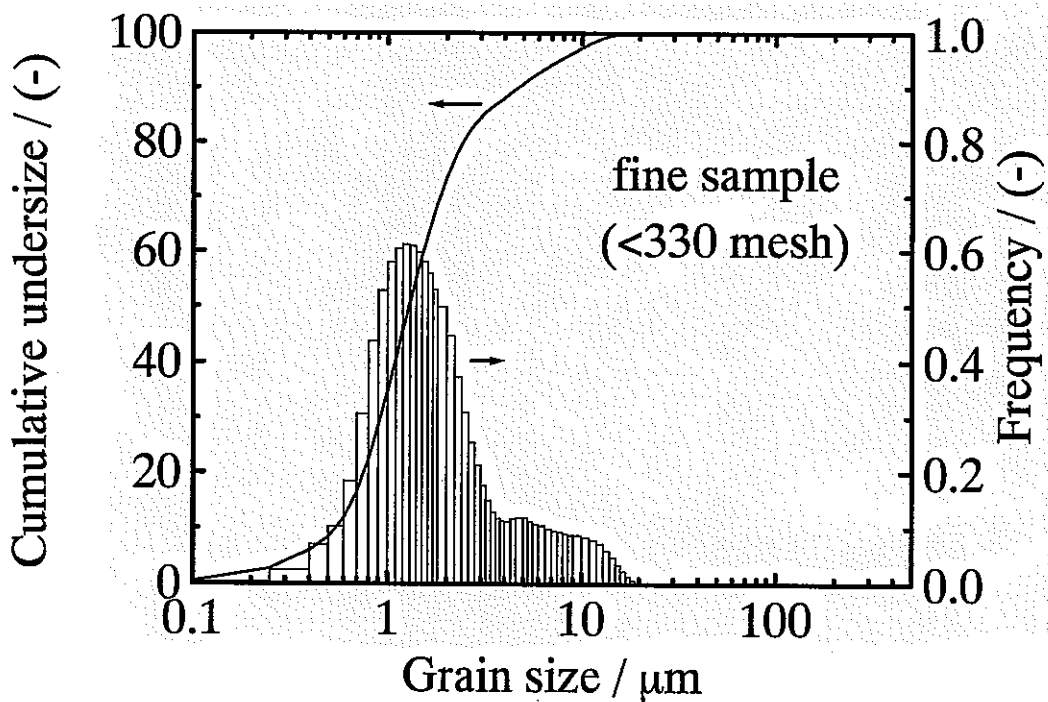


図 2.4 蒸留水に懸濁させたモンモリロナイト試料の粒径分布
(細粒試料、分散剤：六メタリン酸ナトリウム)

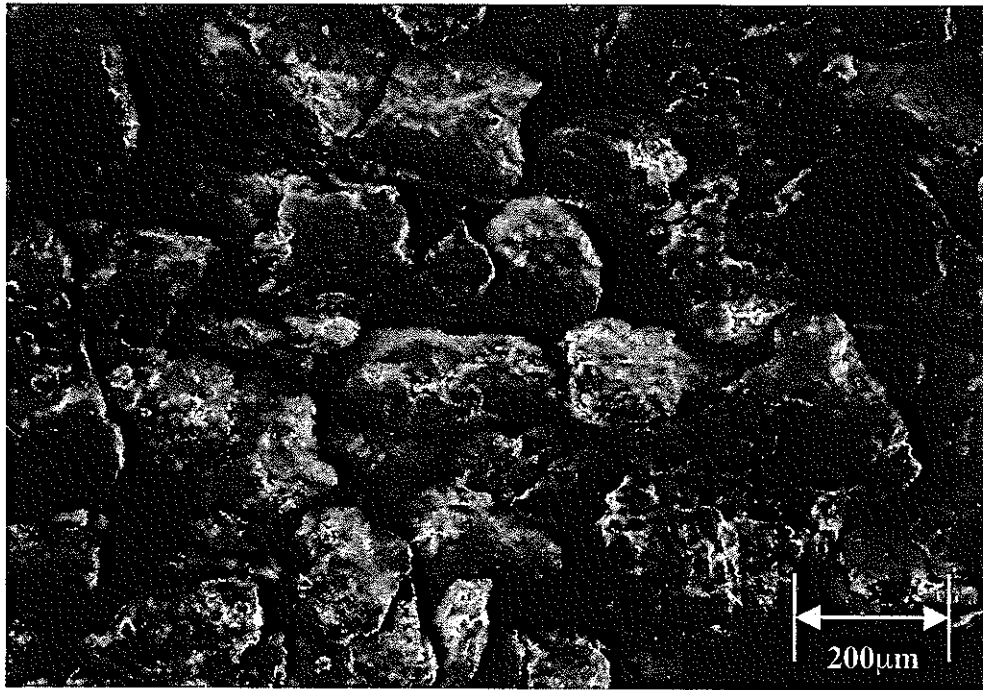


図 2.5 モンモリロナイト試料の SEM 観察結果 (粗粒試料)

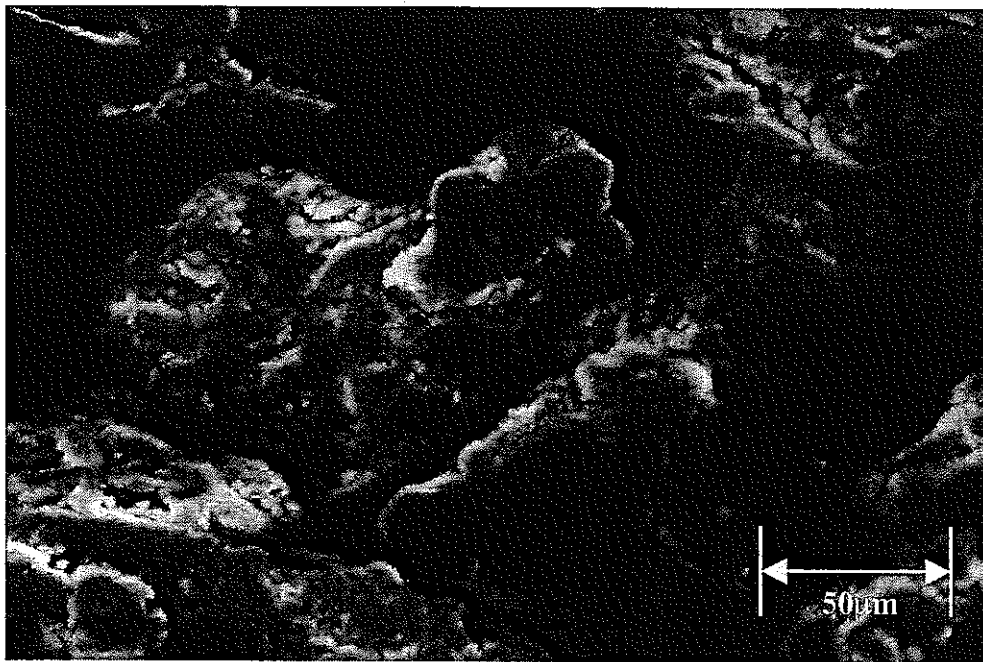


図 2.5 モンモリロナイト試料の SEM 観察結果 (粗粒試料)

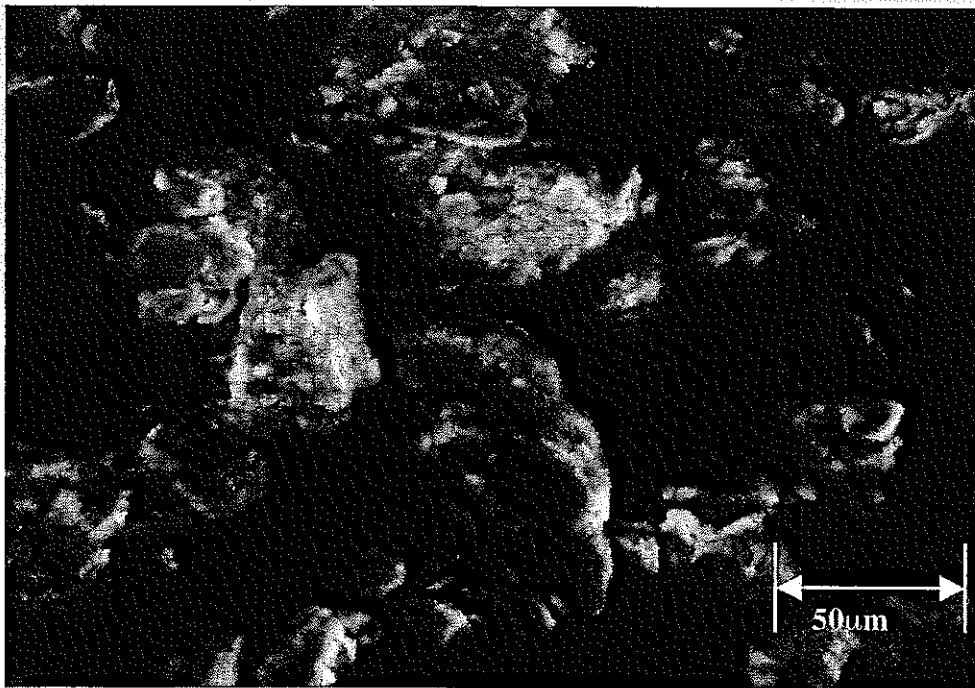
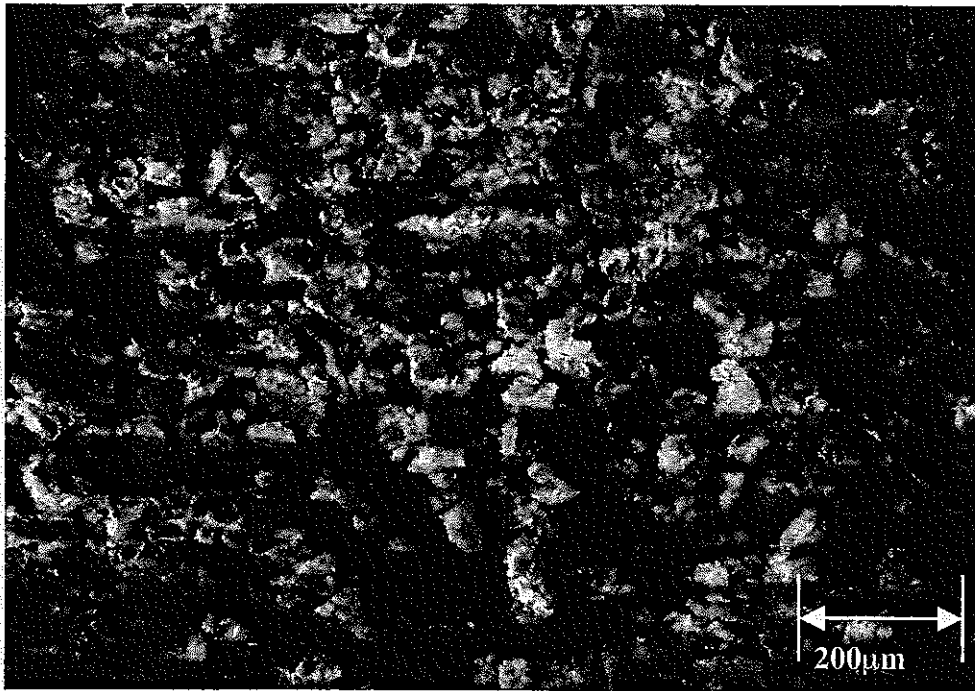


図 2.6 モンモリロナイト試料の SEM 観察結果 (細粒試料)

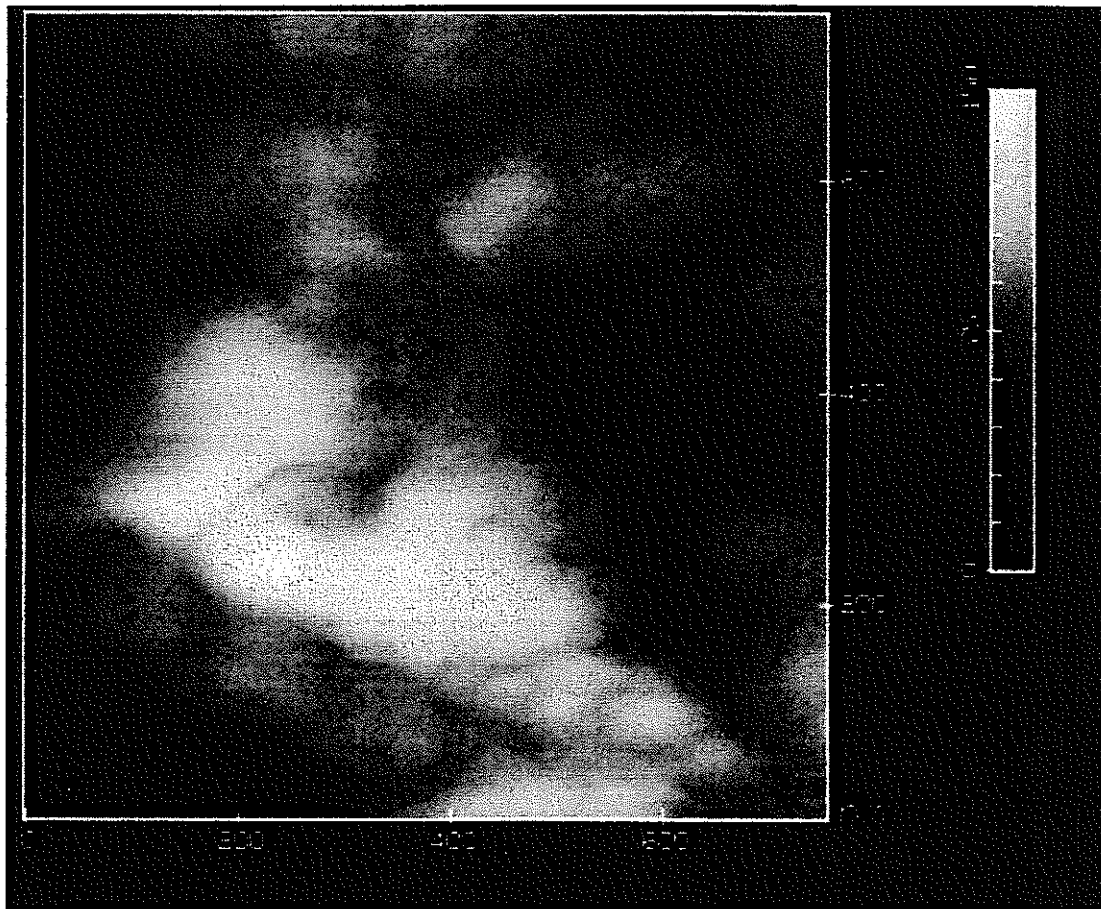


図 2.7 モンモリロナイト試料の原子間力顕微鏡観察例
(粗粒試料、大気雰囲気下、コンタクトモード、800nm×800nm)

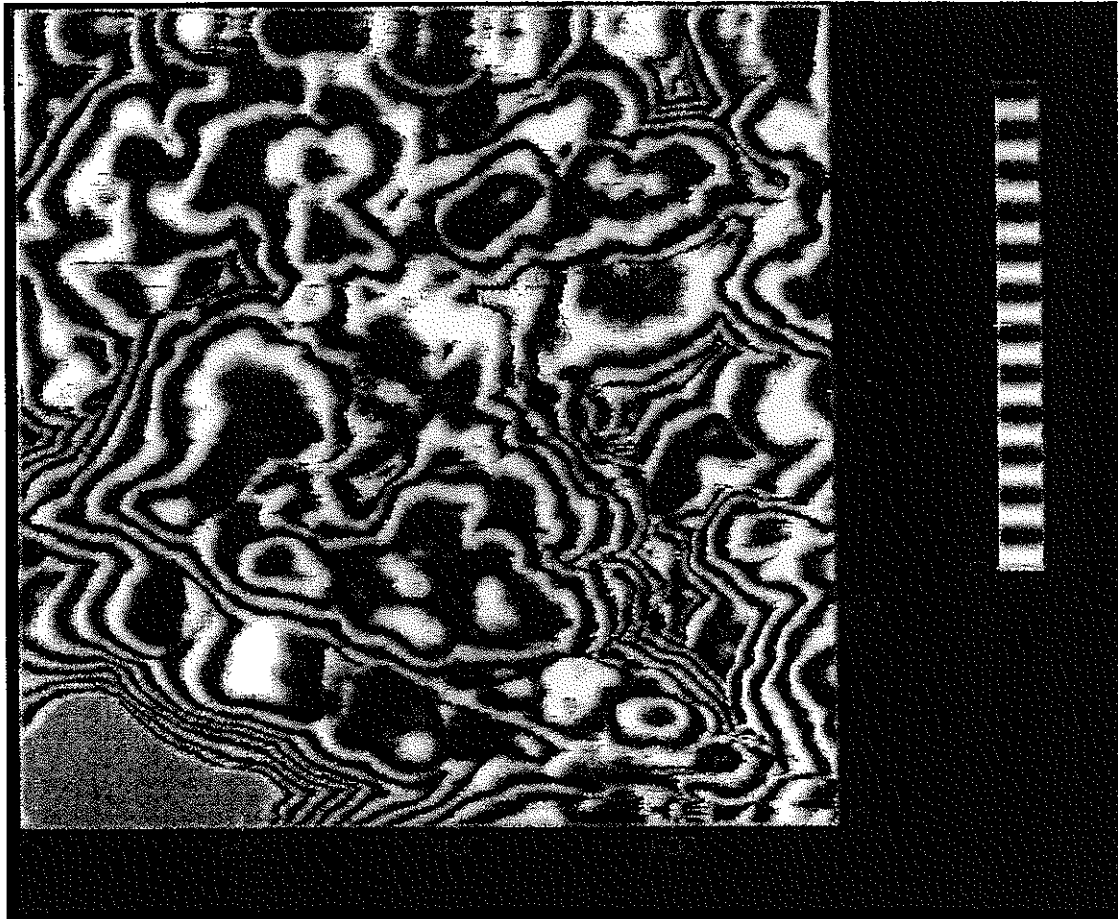


図 2.8 モンモリロナイト試料の原子間力顕微鏡観察例
(粗粒試料、大気雰囲気下、コンタクトモード、800nm×800nm)

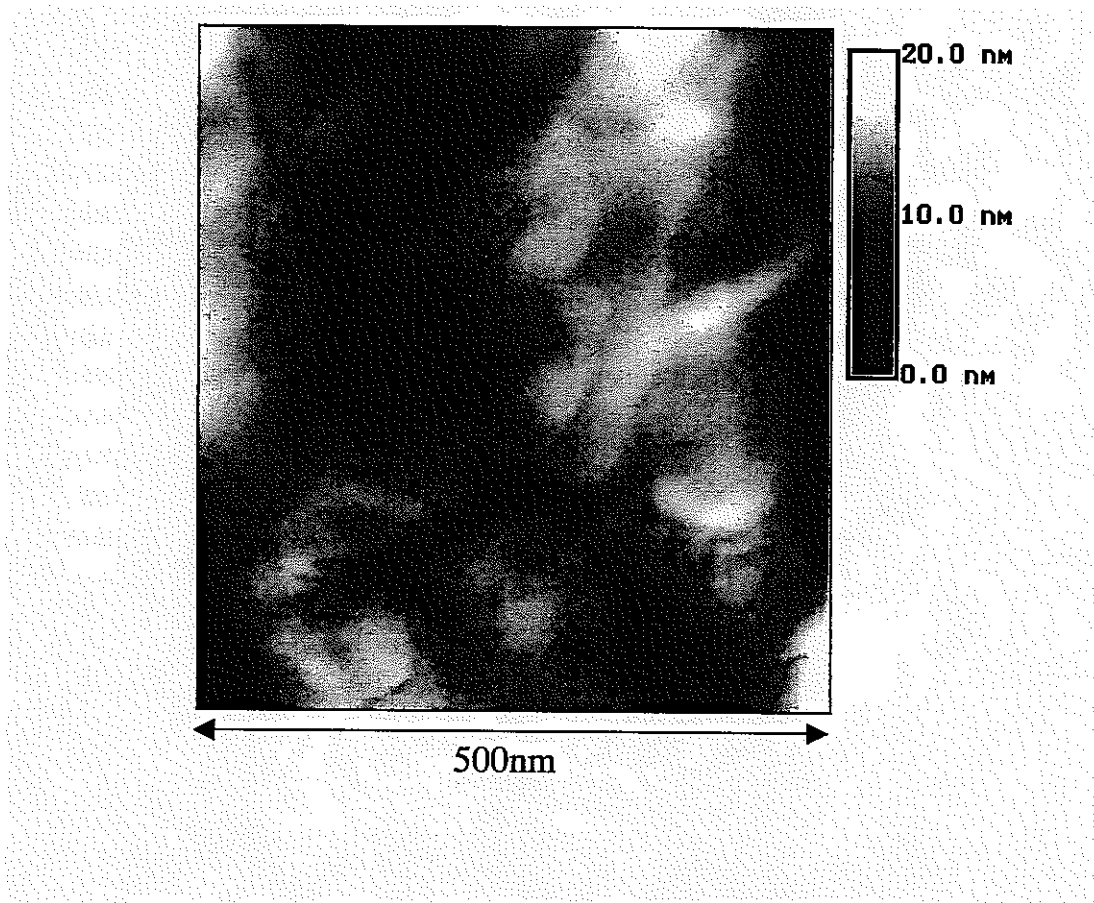


図 2.9 モンモリロナイト試料の原子間力顕微鏡観察例
(懸濁液滴下・乾燥試料、大気雰囲気下、コンタクトモード、500nm×500nm)

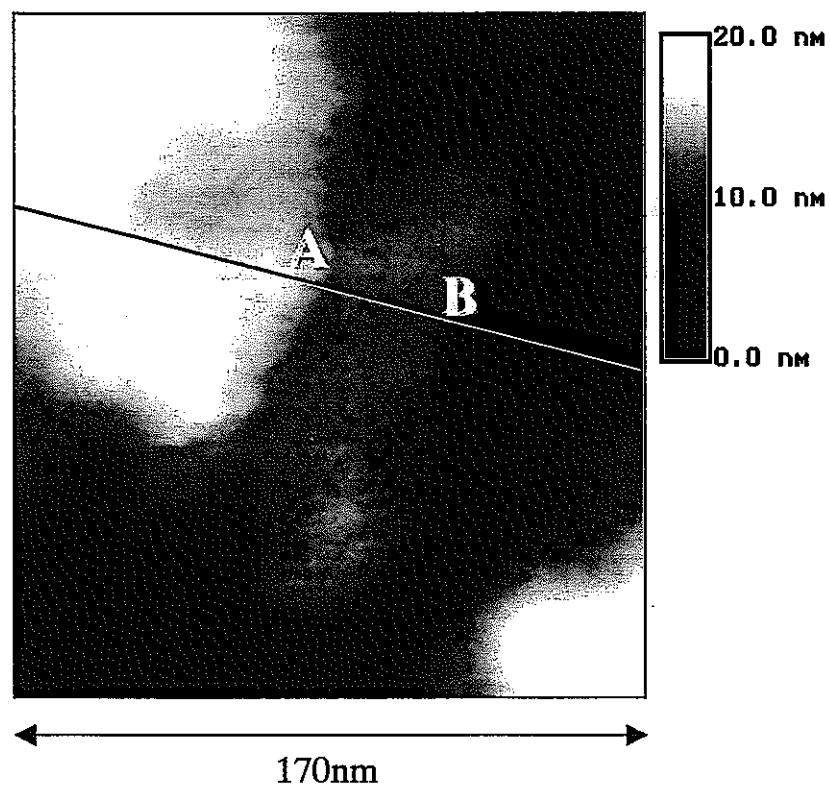


図 2.10 モンモリロナイト試料の原子間力顕微鏡観察例
(懸濁液滴下・乾燥試料、大気雰囲気下、コンタクトモード、170nm×170nm)

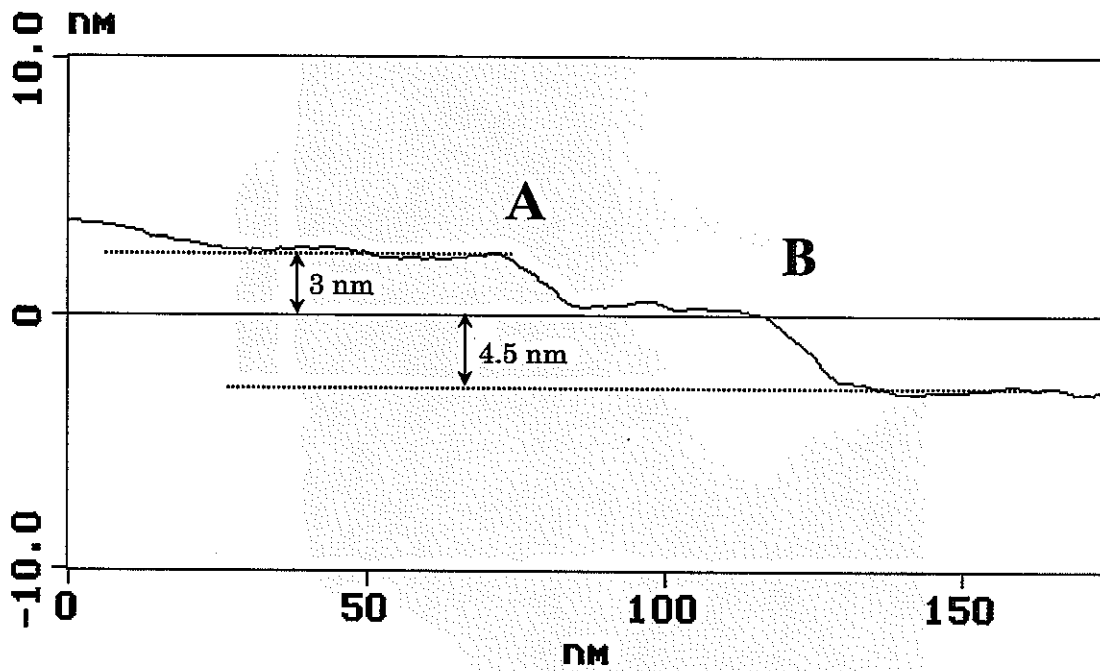


図 2.11 モンモリロナイト試料の原子間力顕微鏡観察例（断面図）
 （懸濁液滴下・乾燥試料、大気雰囲気下、コンタクトモード、170nm×170nm）

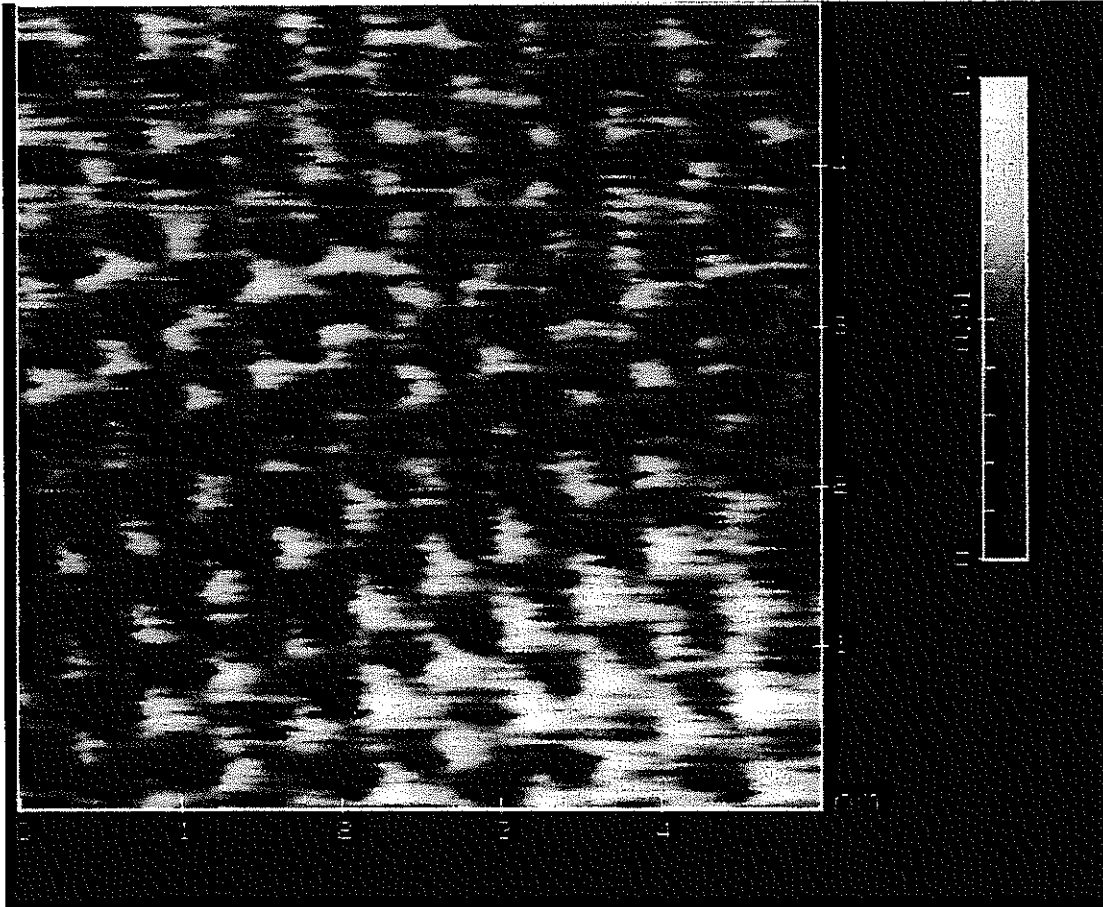


図 2.12 モンモリロナイト試料の原子間力顕微鏡観察例
(粗粒試料、大気雰囲気下、コンタクトモード、5nm×5nm)

第3章 粘土中のイオンの拡散係数に及ぼす粘土粒径の影響

3.1 はじめに

粘土鉱物の微細構造の拡散現象に及ぼす影響を評価・検討するため、ここでは異なった粒子形状をもつ粘土試料を調製し、それをを用いた拡散実験から、見かけの拡散係数ならびに実効拡散係数を求めた。さらに、それらの値から収着係数を算出し、収着挙動を含めた粘土中のイオンの移行挙動について検討を加えた。

3.2 実験方法

3.2.1 見かけの拡散係数の測定

見かけの拡散係数は、非定常拡散法によって行った。精製したモンモリロナイト粉末を約 105°C のオープン中で乾燥させ、水分を除去した。乾燥後、所定の乾燥密度となるようにアクリル製セル中でモンモリロナイト粉末試料を圧縮成型し、直径 20 mm、高さ 20 mm の円柱状ペレットを作成した。円柱状ペレットは、図 3.1 に示すように、ステンレス鋼製焼結フィルター（孔サイズ 2 μm）を介して室温で約 30 日間蒸留水と接触させ膨潤させた。以上の手順で乾燥密度 1.0 Mg m⁻³ および 1.8 Mg m⁻³ の試料を調製した。

次に、あらかじめ所定の温度に設定しておいた膨潤完了後の試料のそれぞれの片面にトリチウム水、³⁶Cl を含む NaCl 溶液あるいは ¹³⁴Cs を含む CsCl 溶液 10mm³ を均一に塗布し、図 3.2 に示すように塗布面をあわせて組み立てて拡散させた。拡散時間は、後述する(3-4)式の条件を満たすように、核種およびペレットの乾燥密度に応じて 5~1345 時間とした。なお、本実験に用いた RI トレーサーは、日本アイソトープ協会製の HTO, ³⁶Cl および京都大学原子炉実験所の圧気照射施設において中性子束 $2.75 \times 10^{17} \text{ n m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で 60 分間照射した CsCl である。

トレーサーを所定の時間拡散させた後、図 3.3 に示すようなセクションング治具に拡散対のセルを装着し、粘土試料をマイクロメーターで計りながら拡散源から 0.5 mm ずつ押し出しスライスした。スライス は 20 mm の試料のうち 10 mm 程度を対象とし、各スライス片を放射能測定用サンプルとするとともに、残りの試料を含水率測定用試料とした。なお、含水率は 378 K のオープン中で乾燥

前後の試料の重量差から、以下の式を用いて決定した。

$$W = \frac{M_0 - m}{M_0} \times 100, \quad (3-1)$$

ここで、 W : 含水率(%)

M_0 : 乾燥前のモンモリロナイト試料の重量(g)

m : 乾燥後のモンモリロナイト試料の重量(g)

である。

スライス片中の ^{134}Cs の放射能は、NaI シンチレーションカウンター (Aloka 社製 ARC-380) を用いて行った。また、HTO あるいは ^{36}Cl の放射能は、スライス片を液体シンチレータ (Packard 社製 Insta-Gel) に、粘土/シンチレータ比が $4.5 \times 10^{-2} \text{ g ml}^{-1}$ となるように懸濁させ、1日静置した後、液体シンチレーションカウンター (Aloka 社製 LSC-3500 または Aloka 社製 LSC-5100) を用いて測定した。クエンチング補正は、HTO では液体シンチレーションカウンターに備わった外部標準法によって、 ^{36}Cl では効率トレーサー法(Efficiency Tracing Method)によって行った。なお、あらかじめ、粘土が均一に液体シンチレータに懸濁し、上記方法によってクエンチング補正が正しくなされ、スライス片中の放射能が正確に定量できることを確認した。

3. 2. 2 実効拡散係数の測定

実効拡散係数の測定は、定常拡散法によって行った。図 3.4 に用いた拡散セルの概略図を示す。実験は、まず、圧密したモンモリロナイト試料を納めた試料ホルダーの両側のタンク内に蒸留水を入れ、ステンレス鋼製の焼結フィルターを介して蒸留水とモンモリロナイト試料を接触させ、膨潤させた。次に、片側のタンク内 (トレーサー側タンク) に一定量のトレーサーを添加して、もう一方のタンク (測定側タンク) 内の溶液を一定時間毎にサンプリングし、モンモリロナイト試料内を拡散した放射能の経時変化から実効拡散係数を決定した。拡散温度は 298K、タンク内の溶液量は 100cm^3 とし、トレーサーには HTO および ^{137}Cs を用いた。なお、HTO の場合には直径 20mm、厚さ 20mm のモンモリロナイト試料を、 ^{137}Cs の場合には直径 20mm、厚さ 5mm のモンモリロナイト試料をそれぞれ用いた。また、 ^{137}Cs の測定では、溶液の Cs 濃度を 1mM とした。

3.3 結果と考察

3.3.1 見かけの拡散係数

トレーサーの濃度分布から拡散係数を求めるため、以下のような解析を行った。

一次元の Fick の第 2 法則は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3-2)$$

である。ここで、 C : 濃度

x : 拡散源からの距離(m)

D : 拡散係数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

t : 拡散時間(s)

である。

D が拡散源からの距離に依存せず、一定であるとみなすと、(3-2)式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (3-3)$$

となる。本実験ではトレーサーが試料の末端に到達しないように拡散時間を設定したため、体系の長さは無限遠と仮定できる。また塗布した拡散源の量が極めて微量であることから、薄膜拡散源からの拡散と見なすことができる。従って、(3-3)式を解くにあたり初期条件及び境界条件を次のように設定した。

初期条件 : $C(0,0) = \infty$

$C(x,0) = 0, |x| > 0$

境界条件 : $C(\pm\infty, t) = 0, t \geq 0$

この条件下で(3-3)式の解は

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

となる[20]。ここで M は拡散源の総量で

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} C dx, \quad (3-5)$$

である。(3-4)式 of 自然対数を取ると、

$$\ln C = \ln A - \frac{x^2}{4Dt}, \quad A = \ln \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}}, \quad (3-6)$$

となる。(3-6)式から横軸に x^2 、縦軸に $\ln C$ をとり、濃度分布を最小自乗法により最適化して得た直線において、時間 t における勾配 $-1/4Dt$ から拡散係数が得られる。なお、濃度 C として、放射能測定によって求めた 1 スライス片中の HTO あるいは ^{36}Cl の崩壊率(dpm)または、 ^{134}Cs の計数率(cpm)を用いた。非定常拡散実験において得られた HTO、 ^{36}Cl および ^{134}Cs の濃度プロファイルの一例を、それぞれ図 3.5、図 3.6 および図 3.7 に示す。なお、図中の直線は測定データの最小自乗直線である。図から明らかのように、トレーサー濃度の対数は距離の自乗に対し良い直線関係にあり、HTO、Cl および Cs^+ イオンはそれぞれ(3-4)式に従う拡散過程でモンモリロナイト中を移行していることがわかる。そこで、モンモリロナイト試料中のトレーサーの見かけの拡散係数 D_a を(3-4)式を用いて求めた。得られた HTO、Cl および Cs^+ イオンの見かけの拡散係数を試料の含水率とともにそれぞれ表 3.1～表 3.3 に示す。また、それらの乾燥密度依存性を図 3.8 に示す。

HTO の見かけの拡散係数は、乾燥密度 1.0Mg m^{-3} において、粗粒試料の $(2.07 \pm 0.25) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (測定数:6) に対して、細粒試料は $(2.94 \pm 0.46) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (測定数:6) と若干高い値を示した。この傾向は乾燥密度 1.8Mg m^{-3} においても認められ、粗粒試料では $(5.09 \pm 0.44) \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (測定数:6) であったのに対して、細粒試料では $(7.91 \pm 0.76) \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (測定数:6) と高く、見かけの拡散係数への粘土粒径の影響が認められた。

同様に Cl イオンの見かけの拡散係数も、乾燥密度 1.0Mg m^{-3} において、粗粒試料の $(1.65 \pm 0.16) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (測定数:8) に対して、細粒試料は $(2.14 \pm 0.10) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (測定数:9) と若干高い値を示した。また、乾燥密度 1.8Mg m^{-3} においても、粗粒試料で $(1.9 \pm 0.16) \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (測定数:8)、細粒試料で $(2.5 \pm 0.33) \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (測定数:6) となった。

一方、 ^{134}Cs の見かけの拡散係数では、粒径の影響は HTO および Cl イオンの

の場合と逆の傾向が認められた。すなわち、乾燥密度 1.0Mg m^{-3} において粗粒試料では見かけの拡散係数が $(8.04 \pm 0.67) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (測定数:8) であったのに対して、細粒試料では $(6.72 \pm 0.71) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (測定数:12) と、若干低い値となった。また、乾燥密度 1.8Mg m^{-3} においても、粗粒試料の $(1.38 \pm 0.32) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (測定数:7) に対して、細粒試料では $(9.38 \pm 0.25) \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (測定数:7) と低い値が得られた。

ここで、細孔拡散モデルに基づいて核種の移行挙動を検討した。細孔拡散モデルでは、イオンは粘土中の空隙内に存在する水中を収着を伴いながら拡散することにより移行すると仮定しており、このとき見かけの拡散係数 D_a は次のように定義される[5]。

$$D_a = \frac{D_p \varepsilon}{\varepsilon + \rho K_d} = \frac{D_e}{\varepsilon + \rho K_d} \quad (3-7)$$

ここで、 D_p : 空隙拡散係数 ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)

ε : 空隙率 (-)

ρ : 乾燥密度 (Mg m^{-3})

K_d : 分配係数もしくは収着係数 (Mg m^{-3})

D_e : 実効拡散係数 ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)

である。

放射性核種が HTO や Cl⁻ イオンのような陰イオンの場合、粘土への収着は無視できる ($K_d=0$) ので、上式は、

$$D_a = D_p = D_0 f \quad (3-8)$$

$$D_e = D_p \varepsilon = D_0 f \varepsilon \quad (3-9)$$

となる。

ここで、 D_0 : 自由水中の核種の拡散係数 ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)

f : 媒質の形状因子もしくは幾何学的因子 (-)

であり、 f は以下の式で表される。

$$f = \frac{\delta}{\tau^2} \quad (3-10)$$

ただし、 ϕ および τ はそれぞれ収斂度および屈曲度と呼ばれ、空隙経路の幾何学的構造を特徴づけるパラメータである。

ここで、HTOの自由水中の拡散係数として $2.27 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [21]、Cl⁻イオンの自由水中の拡散係数として $2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [22]、またNa型モンモリロナイトの真密度として 2.88 Mg m^{-3} を用い、HTOおよびCl⁻イオンの見かけの拡散係数からモンモリロナイト試料の形状因子 f をそれぞれ求めた。得られた結果を表3.4に示す。得られた形状因子 f は、乾燥密度1.0および 1.8 Mg m^{-3} の両方において、細粒試料の方が粗粒試料よりも大きな値となった。すでに第2.3節で述べたように、ここで用いたモンモリロナイト試料は、粒径が異なっているにもかかわらず、その粒子を形成するモンモリロナイトの単位シートには顕著な差がない。すなわち、ここで観察されたようにHTOおよびCl⁻イオンの見かけの拡散係数に粒径の影響が認められたことは、モンモリロナイト試料は膨潤後であっても膨潤前の粒子形状をある程度残している可能性を示唆している。

一方、乾燥密度1.0および 1.8 Mg m^{-3} の両方において、Cl⁻イオンの見かけの拡散係数から求めた形状因子 f は、HTOから求めたものに比べて低い値になった。これは、従来の拡散モデルによれば、陰イオンであるCl⁻イオンが負に帯電しているモンモリロナイトから静電的な排斥力を受け、それによって拡散経路が限定される、「陰イオン排斥効果 (anion exclusion)」によるものと説明されている。

以上のHTOやCl⁻イオンなどの非吸着性の核種に対し、Cs⁺イオンなどの陽イオン核種の場合には、モンモリロナイト表面への吸着が無視できないことから、見かけの拡散係数は吸着による遅延効果の影響を受ける。このとき、遅延係数 R は、以下の式で表される。

$$R = \frac{D_p}{D_a} = 1 + \frac{\rho K_d}{\varepsilon} \quad (3-11)$$

ここで、Cs⁺イオンの自由水中の拡散係数を $2.04 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [22]として、HTOの見かけの拡散係数から求めたモンモリロナイト試料の形状因子 f を用いて、Cs⁺イオンの遅延係数 R と吸着係数 K_d をCs⁺イオンの見かけの拡散係数から求めた。得られた値を表3.5に示す。計算で求めた吸着係数は、Cs⁺イオンの見かけ

の拡散係数への粒径の影響が HTO の場合と逆に現れたことを反映して、粗粒試料より細粒試料で大きな値となった。この原因として、例えば、特異吸着に関与するモンモリロナイトシートの端部などが、細粒試料では粗粒試料より多いこと、膨潤した試料においても膨潤前の粒子形状の影響が残存しており、その結果、粗粒試料と細粒試料の間に実効的な表面積の差が存在したこと、などが挙げられる。しかし、後に述べる様に、こうした吸着による影響が排除される実効拡散係数においても粒子サイズの影響が認められたことから、こうした原因だけでは、ここで観察された現象を説明できない。

3. 3. 2 実効拡散係数

HTO および ^{137}Cs の定常拡散実験において得られたトレーサー透過量の経時変化を図 3.9~図 3.14 に示す。定常拡散法において、

初期条件を

$$C(t, x) = 0, \quad t = 0, \quad 0 \leq x \leq L \quad (3-12)$$

境界条件を

$$C(t, x) = C_o, \quad t > 0, \quad x = 0 \quad (3-13)$$

とすると、測定側タンク内溶液のトレーサー濃度は、

$$C_t = \frac{ALC_o}{V} \left[\frac{D_e t}{L^2} - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \times \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{L^2 \alpha}\right) \right\} \right] \quad (3-14)$$

で表される。ここで、核種の拡散が定常状態になった場合、指数項は無視でき、次式を得る[6]。

$$C_t = \frac{ALC_o}{V} \left[\frac{D_e t}{L^2} - \frac{\alpha}{6} \right] \quad (3-15)$$

ここで、 C_t : 時間 t における測定側タンク溶液中のトレーサー濃度 (kg m^{-3})

C_o : トレーサー側タンク溶液の濃度 (kg m^{-3})

V : 溶液体積 (m^3)

L : モンモリロナイト試料の厚さ (m)

A : モンモリロナイト試料の断面積 (m^2)

である。

本研究では、定常状態における、測定側タンク溶液のトレーサー濃度の経時変化から(3-15)式を用いて実効拡散係数を求めた。得られた実効拡散係数を表3.6に示す。

HTOの実効拡散係数は、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} において、粗粒試料で $1.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、細粒試料で $2.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となり、細粒試料において若干高い値が得られた。また、乾燥密度 1.8 Mg m^{-3} においても、粗粒試料の $7.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ に対して、細粒試料で $8.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となり、わずかに増加する傾向が認められた。

ここで、非収着性の核種の実効拡散係数は、(3-8)式および(3-9)式から

$$D_e = \varepsilon f D_o = \varepsilon D_a \quad (3-16)$$

で表されることから、空隙率 ε と HTO の見かけの拡散係数 D_a の実験値から、(3-16)式を用いて、HTOの実効拡散係数 $D_{e, Cal}$ の計算値を得た。得られた結果を表3.6に示す。実験値 D_e と計算値 $D_{e, Cal}$ は、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} では良く一致したが、乾燥密度 1.8 Mg m^{-3} では実験値 D_e の方が計算値に比べて2.7~3.8倍ほど大きな値を示し、細孔拡散モデルに基づいた上式の関係が成り立っていないことが判った。これは、X線回折、比表面積測定および含水率測定の結果から圧密したモンモリロナイト試料中の外表面間隔（空隙サイズ）を推定すると、乾燥密度 1.8 Mg m^{-3} ではほぼ層間距離に等しいこと [23]、また、モンモリロナイト中の水の熱力学的状態を蒸気圧測定の結果から検討すると乾燥密度 1.2 Mg m^{-3} 以上では、モンモリロナイト中にはもはや細孔水のような自由な水は存在しないと考えられること[24]などと矛盾しない。

一方、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} における Cs^+ イオンの実効拡散係数は、見かけの拡散係数の傾向と同じように、粗粒試料の $2.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ に比べて、細粒試料において $1.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と低い値となった。また、見かけの拡散係数の場合と同様に、HTO および Cl^- イオンの場合とは逆の傾向を示した。前節ですでに述べたように、収着による影響が排除される実効拡散係数においても粒子サイズの影響が認められたことは、 Cs^+ イオンの拡散は、HTO および Cl^- イオンとは異なった形状因子を持つか、あるいは拡散プロセスそのものが異なっているかのどちらかであることを意味している。

ここで、形状因子は、トレーサーが狭い曲がりくねった経路を移行する際の通過のしやすさを示すものであり、トレーサーの大きさの影響を受ける。 Cs^+ イ

オンおよび Cl⁻イオンのストークス半径は、それぞれの自由水中の拡散係数 (Cs⁺イオン : $2.11 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、Cl⁻イオン : $2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) から Stokes-Einstein の式を用いて計算すると、両者ともほぼ同じ値 (約 120 pm) になる。一方、Cl⁻イオンは陰イオン排斥効果があるため、モンモリロナイト中では Cs⁺イオンほど自由に移動できず、見かけ上 120pm より大きなイオンとして振る舞うと考えられる。従って、HTO、Cs⁺イオンおよび Cl⁻イオンのモンモリロナイト中の見かけ上の大きさは、HTO < Cs⁺イオン < Cl⁻イオンの順になる。本研究で得られた形状因子は、Cs⁺イオンより小さい HTO および Cs⁺イオンより大きい Cl⁻イオンともに、細粒試料の方が粗粒試料よりも大きな値となった。このことから、それらの中間の大きさである Cs⁺イオンの形状因子も、細粒試料の方が粗粒試料よりも大きな値となるものと予想される。このことは、Cs⁺イオンの実効拡散係数に認められた、HTO および Cl⁻イオンとは異なった粒子サイズの影響は、形状因子の違いによって説明することはできないことを意味しており、また同時に、細孔拡散モデルでは説明できない、別の拡散プロセスが関与していることを示唆している。

以上の点については、ここで求めた実効拡散係数が、測定が 1 回のみであること、またトレーサー側タンク内溶液の Cs⁺イオン濃度が 1mM と比較的高く、Cs⁺イオンのモンモリロナイトへの吸着によるモンモリロナイト試料自身の変質など、別の因子も考慮する必要があると思われる。しかし、その一方で、Cs⁺イオンの拡散に細孔拡散とは異なるプロセスが関与していることを示唆する報告もある。例えば、Cs⁺イオンの見かけの拡散係数の温度依存性より求めた拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度が 1.4 Mg m^{-3} 以上で乾燥密度の増加とともに大きく増加しており、乾燥密度の増加に伴う支配的な拡散プロセスの変化が示唆されている[13]。また、Na および Ca 混合型モンモリロナイト中では、Cs⁺イオンの見かけの拡散係数と拡散の活性化エネルギーの両方が、層間に選択的に存在する Ca²⁺イオンの影響を顕著に受けることから、層間拡散の関与が指摘されている[16]。こうした細孔モデルとは異なる、新しい拡散モデルは、ここで得られた実験結果とは矛盾するものではないが、今後、実効拡散係数の再現性の確認を始めとして、バッチ法による吸着係数などの実験データの充実を図り、モデルの妥当性についてさらに詳細に検討する必要がある。

表 3.1 圧密モンモリロナイトの含水率および HTO の見かけの拡散係数
(温度 : 298K)

乾燥密度 ρ Mg m ⁻³	粒度分布 mesh	拡散時間 t hr	含水率 W Wt%	みかけの拡散係数	平均値および
				D_a m ² s ⁻¹	誤差 m ² s ⁻¹
1.0	100-200	19.4	—	1.90×10^{-10}	(2.07 ± 0.25) × 10 ⁻¹⁰
1.0	100-200	19.7	—	2.00×10^{-10}	
1.0	100-200	6.33	—	1.94×10^{-10}	
1.0	100-200	6.63	—	2.22×10^{-10}	
1.0	100-200	6.88	—	1.90×10^{-10}	
1.0	100-200	7.25	—	2.46×10^{-10}	
1.0	<330	6.17	—	3.55×10^{-10}	(2.94 ± 0.46) × 10 ⁻¹⁰
1.0	<330	6.50	—	3.16×10^{-10}	
1.0	<330	5.88	42.1	3.08×10^{-10}	
1.0	<330	6.27	41.2	2.60×10^{-10}	
1.0	<330	5.67	42.5	2.86×10^{-10}	
1.0	<330	5.95	42.5	2.39×10^{-10}	
1.8	100-200	45.4	19.2	5.07×10^{-11}	(5.09 ± 0.44) × 10 ⁻¹¹
1.8	100-200	46.5	19.8	5.34×10^{-11}	
1.8	100-200	48.5	18.9	5.27×10^{-11}	
1.8	100-200	49.3	19.8	4.30×10^{-11}	
1.8	100-200	46.5	20.6	5.25×10^{-11}	
1.8	100-200	47.1	18.4	5.31×10^{-11}	
1.8	<330	27.2	22.6	8.23×10^{-11}	(7.91 ± 0.76) × 10 ⁻¹¹
1.8	<330	28.2	19.4	7.33×10^{-11}	
1.8	<330	49.4	21.6	7.30×10^{-11}	
1.8	<330	50.2	19.0	7.39×10^{-11}	
1.8	<330	51.1	21.7	9.03×10^{-11}	
1.8	<330	51.7	24.2	8.18×10^{-11}	

表 3.2 圧密モンモリロナイトの含水率および Cl⁻イオンの見かけの拡散係数
(温度：298K)

乾燥密度 ρ	粒度分布	拡散時間 t	含水率 W	みかけの拡散係数 D_a	平均値および 誤差
Mg m^{-3}	mesh	Hr	Wt%	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
1.0	100-200	6.0	40.6	1.39×10^{-10}	
1.0	100-200	6.3	40.4	1.59×10^{-10}	
1.0	100-200	6.0	42.4	1.80×10^{-10}	
1.0	100-200	6.3	40.6	1.94×10^{-10}	(1.65 ± 0.16)
1.0	100-200	6.6	39.0	1.70×10^{-10}	$\times 10^{-10}$
1.0	100-200	7.0	39.9	1.72×10^{-10}	
1.0	100-200	7.0	—	1.44×10^{-10}	
1.0	100-200	7.2	—	1.63×10^{-10}	
1.0	<330	5.7	41.5	1.93×10^{-10}	
1.0	<330	6.0	41.2	2.13×10^{-10}	
1.0	<330	5.6	42.5	2.32×10^{-10}	
1.0	<330	5.9	40.9	2.25×10^{-10}	
1.0	<330	6.3	40.3	2.07×10^{-10}	
1.0	<330	6.0	40.7	2.16×10^{-10}	(2.14 ± 0.10)
1.0	<330	6.4	42.4	2.11×10^{-10}	$\times 10^{-10}$
1.0	<330	6.6	40.0	1.99×10^{-10}	
1.0	<330	6.9	43.2	2.30×10^{-10}	
1.8	100-200	94.5	20.2	1.96×10^{-11}	
1.8	100-200	95.2	21.0	1.86×10^{-11}	
1.8	100-200	123.0	20.3	1.87×10^{-11}	
1.8	100-200	123.7	20.9	1.96×10^{-11}	(1.90 ± 0.16)
1.8	100-200	124.1	20.8	1.82×10^{-11}	$\times 10^{-11}$
1.8	100-200	124.5	20.4	2.18×10^{-11}	
1.8	100-200	46.6	—	2.07×10^{-11}	
1.8	100-200	47.1	—	1.52×10^{-11}	
1.8	<330	100.3	20.1	2.72×10^{-11}	
1.8	<330	99.2	19.2	2.60×10^{-11}	
1.8	<330	98.3	19.4	2.05×10^{-11}	(2.50 ± 0.33)
1.8	<330	97.5	20.4	2.75×10^{-11}	$\times 10^{-11}$
1.8	<330	97.9	22.4	2.37×10^{-11}	
1.8	<330	95.5	20.7	2.72×10^{-11}	

表 3.3 圧密モンモリロナイトの含水率および Cs⁺イオンの見かけの拡散係数
(温度：298K)

乾燥密度 ρ	粒度分布	拡散時間 t	含水率 W	みかけの拡散係数 D_a	平均値および誤差
Mg m^{-3}	mesh	hr	Wt%	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
1.0	100-200	186.9	44.0	9.31×10^{-12}	
1.0	100-200	187.3	38.8	9.01×10^{-12}	
1.0	100-200	187.8	41.7	7.24×10^{-12}	
1.0	100-200	188.2	41.5	7.65×10^{-12}	(8.04 ± 0.67)
1.0	100-200	214.2	41.3	7.28×10^{-12}	$\times 10^{-12}$
1.0	100-200	214.5	42.1	8.21×10^{-12}	
1.0	100-200	214.9	41.5	7.78×10^{-12}	
1.0	100-200	215.1	42.0	7.82×10^{-12}	
1.0	<330	189.8	42.4	6.93×10^{-12}	
1.0	<330	190.3	41.1	6.98×10^{-12}	
1.0	<330	190.8	42.4	7.63×10^{-12}	
1.0	<330	191.3	44.1	9.67×10^{-12}	
1.0	<330	188.0	43.3	6.10×10^{-12}	
1.0	<330	188.4	43.0	6.58×10^{-12}	(6.72 ± 0.71)
1.0	<330	168.1	41.4	5.75×10^{-12}	$\times 10^{-12}$
1.0	<330	168.4	41.4	6.46×10^{-12}	
1.0	<330	165.1	40.7	5.74×10^{-12}	
1.0	<330	165.5	39.9	6.10×10^{-12}	
1.0	<330	163.4	39.7	6.08×10^{-12}	
1.0	<330	163.7	40.7	6.63×10^{-12}	
1.8	100-200	477.1	20.9	1.38×10^{-12}	
1.8	100-200	477.8	20.6	9.86×10^{-13}	
1.8	100-200	577.3	21.4	1.76×10^{-12}	
1.8	100-200	577.8	21.4	1.69×10^{-12}	(1.38 ± 0.32)
1.8	100-200	578.1	20.6	1.58×10^{-12}	$\times 10^{-12}$
1.8	100-200	578.6	21.3	1.39×10^{-12}	
1.8	100-200	574.0	20.0	9.11×10^{-13}	
1.8	<330	384.8	19.8	9.27×10^{-13}	
1.8	<330	672.8	21.8	1.12×10^{-12}	
1.8	<330	673.5	21.3	1.12×10^{-12}	
1.8	<330	1345.5	20.8	7.23×10^{-13}	(9.38 ± 0.25)
1.8	<330	575.9	20.3	7.74×10^{-13}	$\times 10^{-13}$
1.8	<330	576.3	21.0	1.06×10^{-12}	
1.8	<330	621.9	20.4	8.43×10^{-13}	

表 3.4 HTO の見かけの拡散係数から求めたモンモリロナイト試料の形状因子および屈曲度

乾燥密度 ρ	粒度分布	HTOの見かけの拡散 係数 D_a	空隙率 ϵ	形状因子 f	屈曲度 τ
Mg m^{-3}	mesh	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	-	-	-
1.0	100-200	2.07×10^{-10}	0.653	0.091	3.3
1.0	<330	2.94×10^{-10}	0.653	0.130	2.8
1.8	100-200	5.09×10^{-11}	0.375	0.022	6.7
1.8	<330	7.91×10^{-11}	0.375	0.035	5.4

表 3.5 細孔拡散モデルに基づいて計算した Cs⁺イオンの遅延係数および収着係数

乾燥密度 ρ	粒度分 布	Cs ⁺ のみかけの拡散係 数 D_a	空隙率 ϵ	Cs ⁺ の細孔拡散 係数 D_p	遅延係数 R	収着係数 K_d
Mg m^{-3}	mesh	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	-	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	-	$\text{m}^3 \text{Mg}^{-1}$
1.0	100-200	8.04×10^{-12}	0.653	1.92×10^{-10}	23.9	14.9
1.0	<330	6.72×10^{-12}	0.653	2.73×10^{-10}	40.6	25.9
1.8	100-200	1.38×10^{-12}	0.375	4.73×10^{-11}	34.3	6.9
1.8	<330	9.38×10^{-13}	0.375	7.35×10^{-11}	78.4	16.1

表 3.6 HTO および Cs⁺イオンの実効拡散係数

乾燥密度 ρ	粒度分布	HTOの実効拡散 係数 D_e	Cs ⁺ の実効拡散 係数 D_e	HTOの実効拡散係数 (計算値) $D_{e, Cal}$
Mg m^{-3}	mesh	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
1.0	100-200	1.2×10^{-10}	2.6×10^{-11}	1.3×10^{-10}
1.0	<330	2.0×10^{-10}	1.5×10^{-11}	1.9×10^{-10}
1.8	100-200	7.3×10^{-11}	—	1.9×10^{-11}
1.8	<330	8.2×10^{-11}	—	3.0×10^{-11}

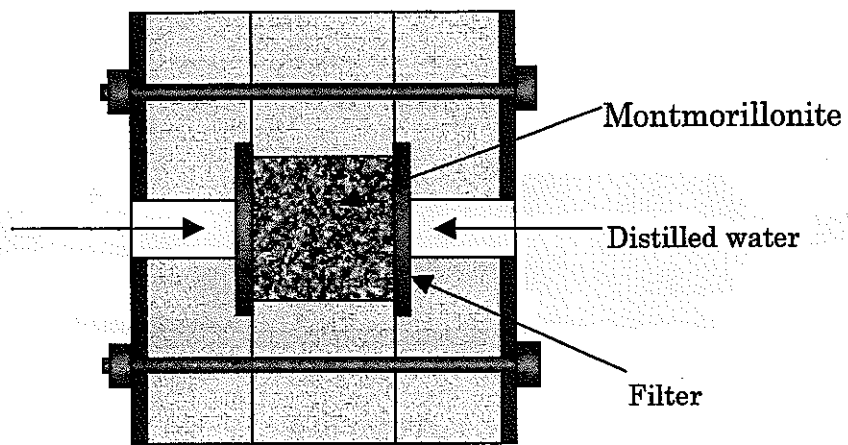


図 3.1 膨潤用セル

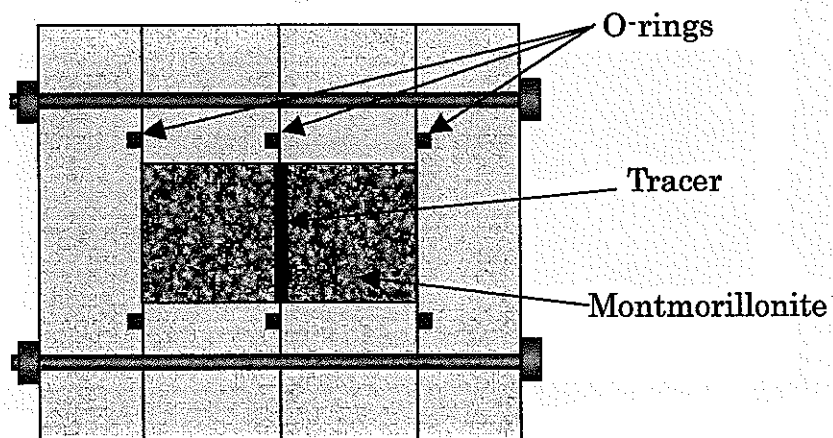


図 3.2 拡散用セル

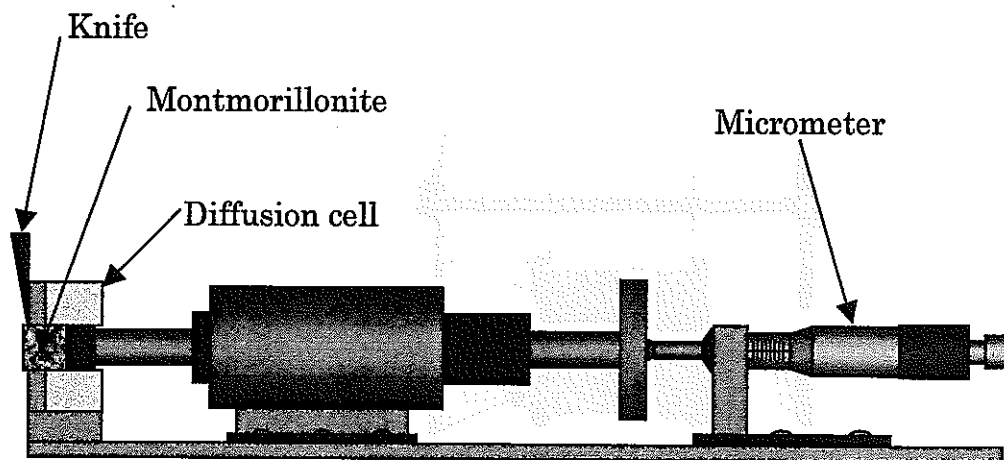


図 3.3 モンモリロナイト試料のセクションング治具

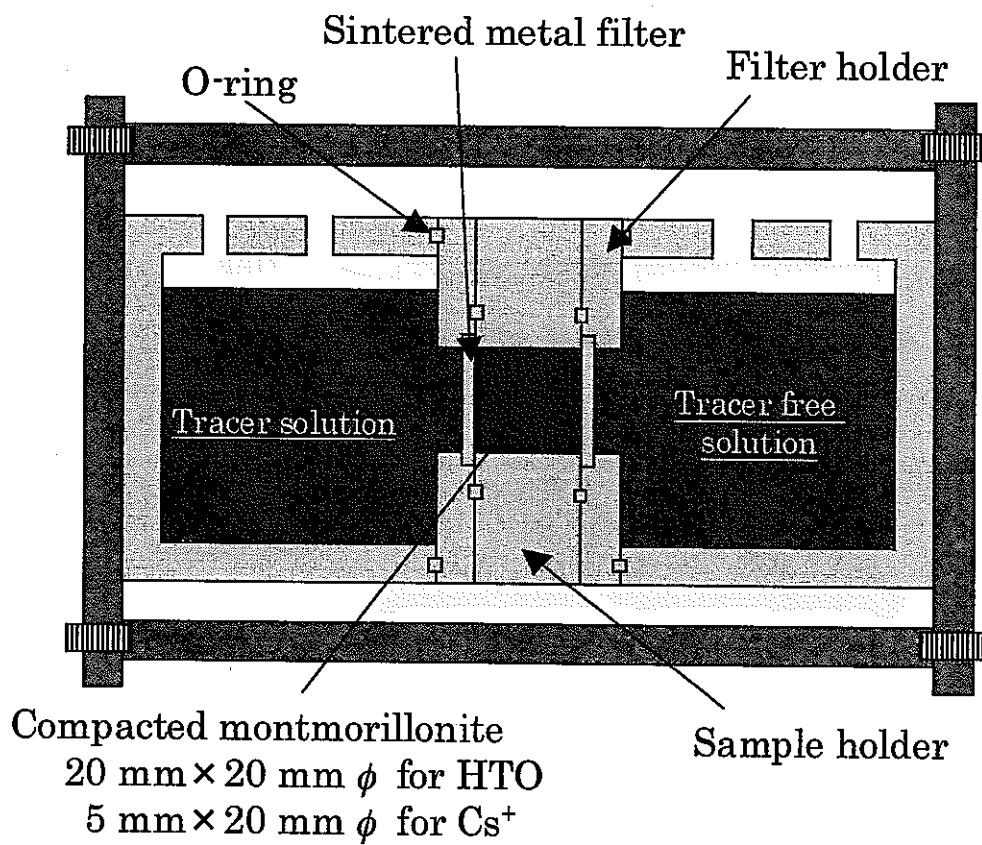


図 3.4 実効拡散係数測定用セル

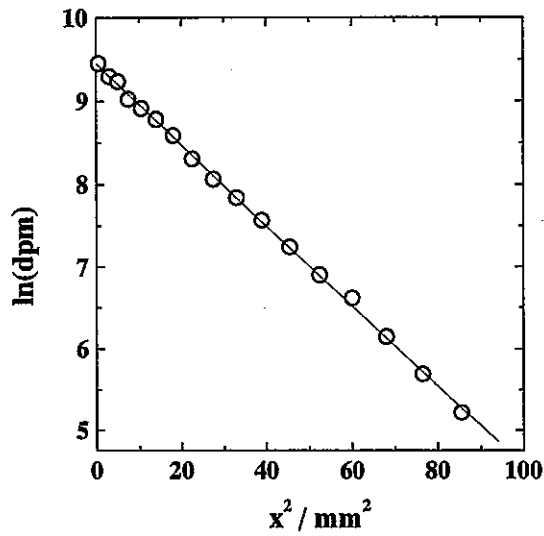


図 3.5 濃度プロファイル例

トレーサー：HTO、乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、モンモリロナイト試料：
粗粒、温度：298K、拡散時間：6.6h、見かけの拡散係数： $1.94 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

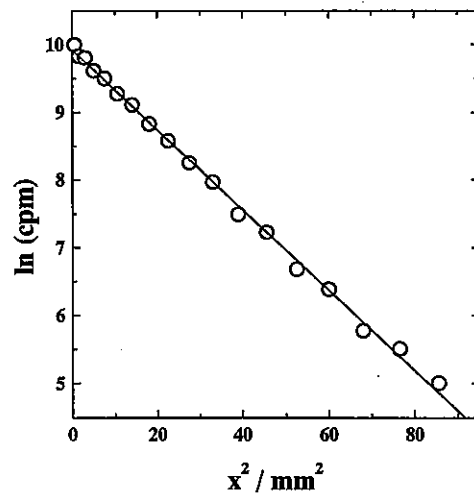


図 3.6 濃度プロファイル例

トレーサー： ^{36}Cl 、乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、モンモリロナイト試料：粗粒、
温度：298K、拡散時間：7.2 h、見かけの拡散係数： $1.63 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

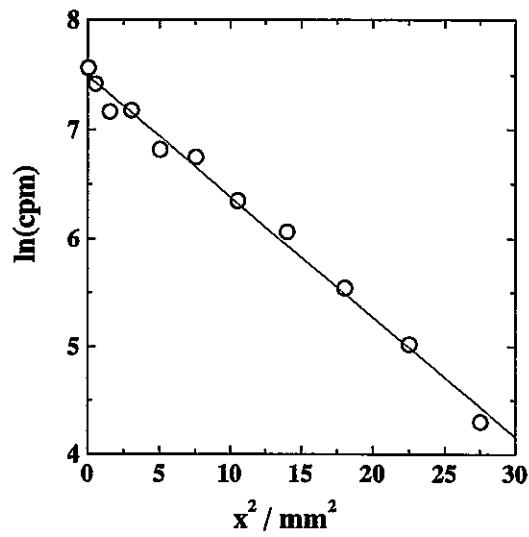


図 3.7 濃度プロファイル例

トレーサー： ^{134}Cs 、乾燥密度： 1.8 Mg m^{-3} 、モンモリロナイト試料：粗粒、
 温度： 298K 、拡散時間： 477.1h 、見かけの拡散係数： $1.38 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

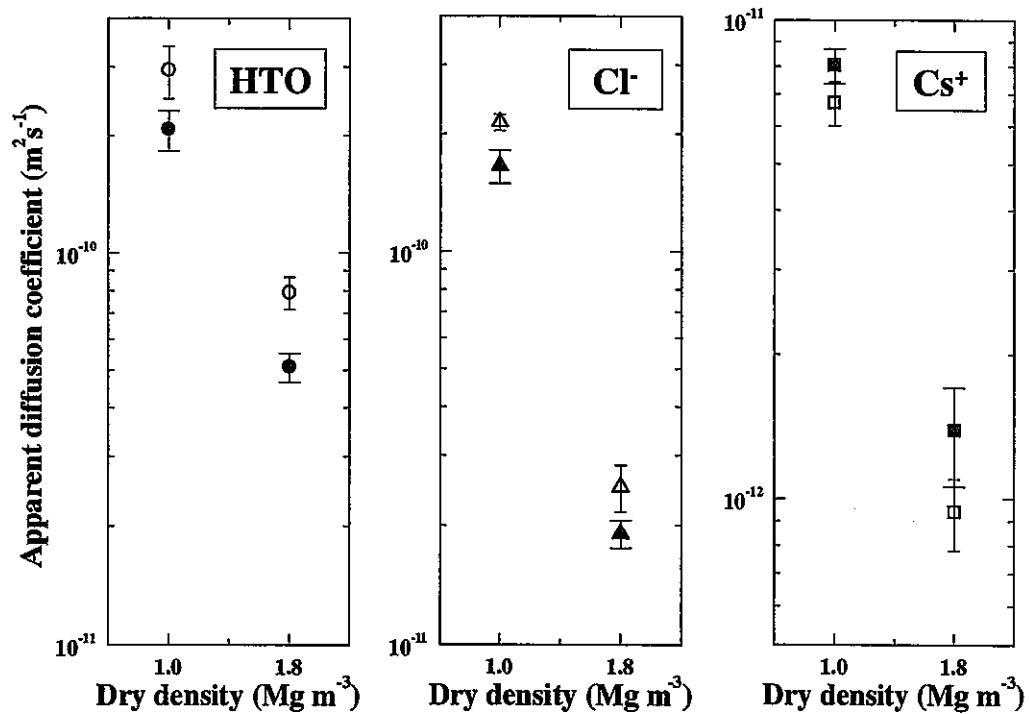


図 3.8 圧密モンモリロナイト中の HTO、 Cl^- および Cs^+ の見かけの拡散係数 (温度： 298K 、○△□：細粒試料、●▲■：粗粒試料)

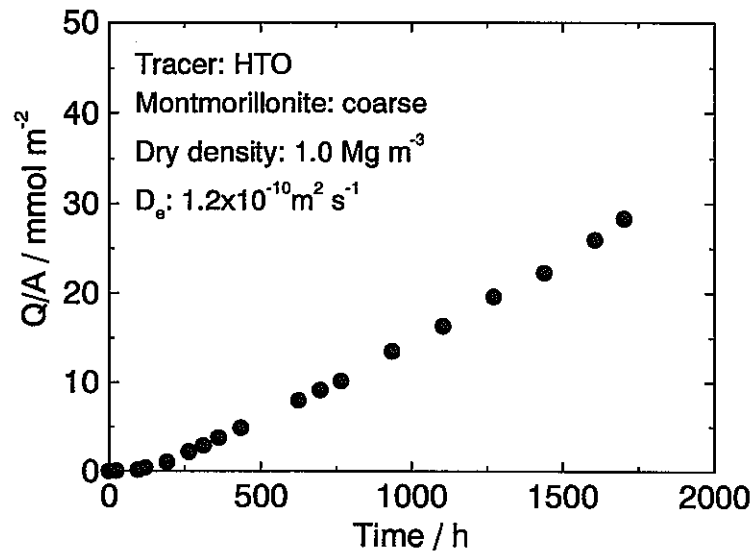


図 3.9 定常拡散法におけるトレーサー(HTO)透過量の経時変化 I (モンモリロナイト試料：粗粒、乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、実効拡散係数： $1.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、温度：298 K)

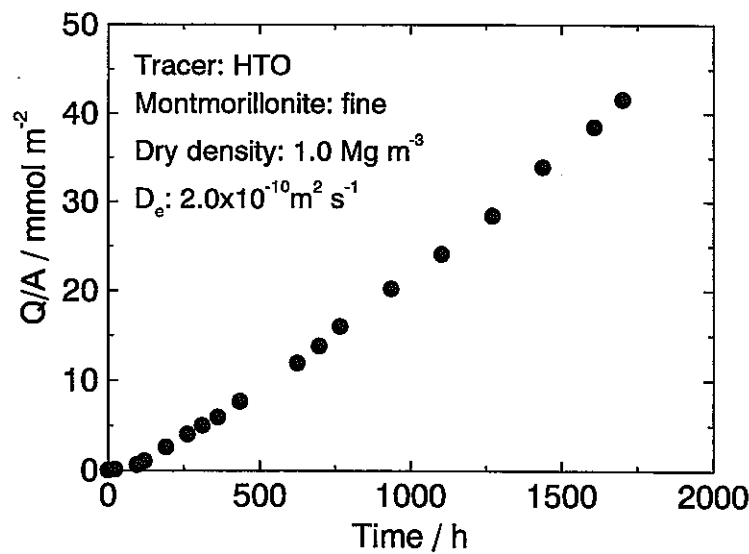


図 3.10 定常拡散法におけるトレーサー(HTO)透過量の経時変化 II (モンモリロナイト試料：細粒、乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、実効拡散係数： $2.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、温度：298 K)

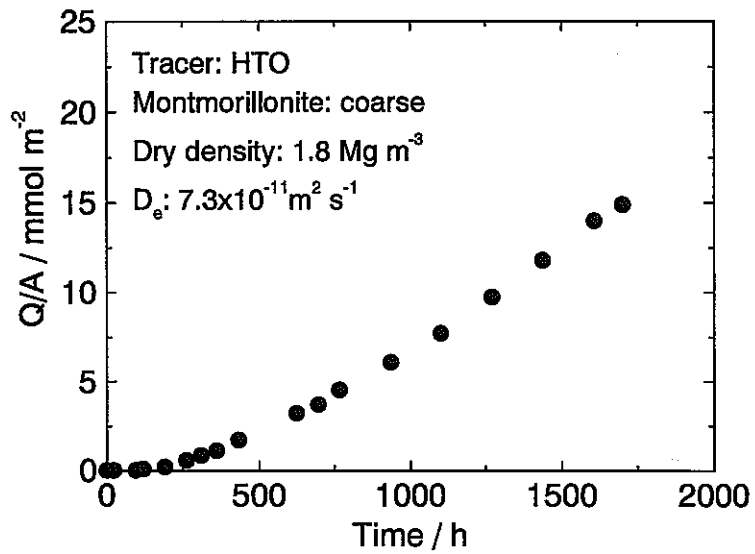


図 3.11 定常拡散法におけるトレーサー(HTO)透過量の経時変化 III(モンモリロナイト試料：粗粒、乾燥密度： 1.8 Mg m^{-3} 、実効拡散係数： $7.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、温度：298 K)

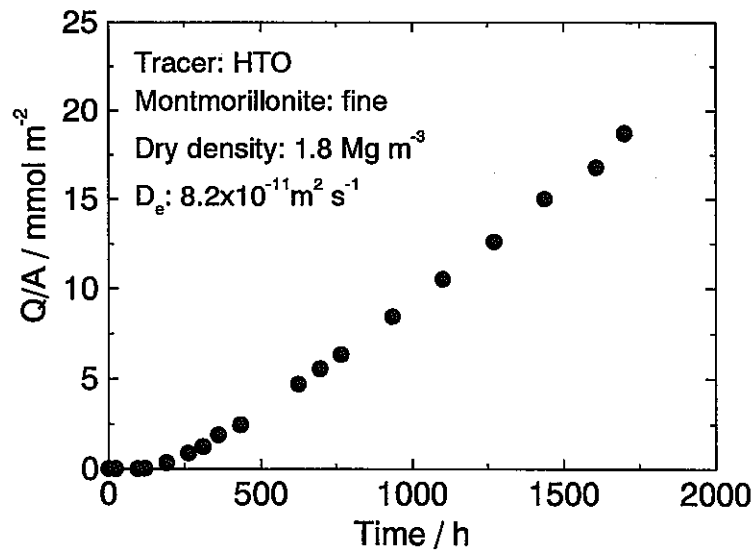


図 3.12 定常拡散法におけるトレーサー(HTO)透過量の経時変化 IV (モンモリロナイト試料：細粒、乾燥密度： 1.8 Mg m^{-3} 、実効拡散係数： $8.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、温度：298 K)

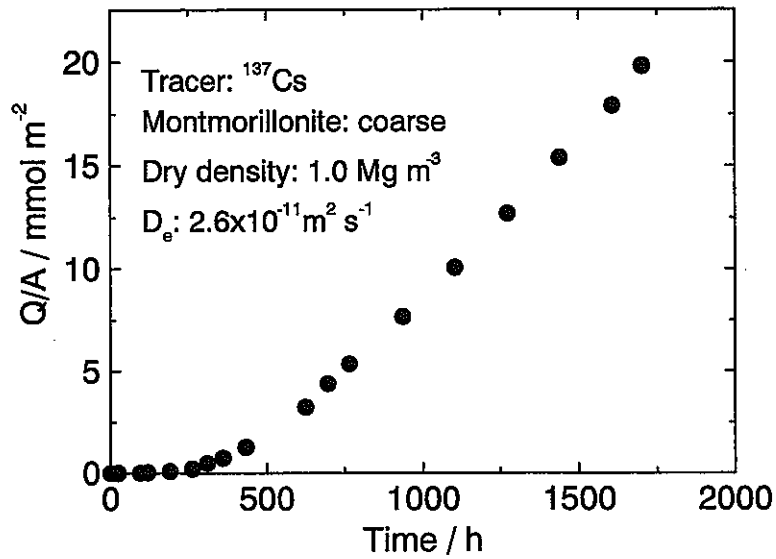


図 3.13 定常拡散法におけるトレーサー(^{137}Cs)透過量の経時変化 I (モンモリロナイト試料：粗粒、乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、実効拡散係数： $2.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、温度：298 K)

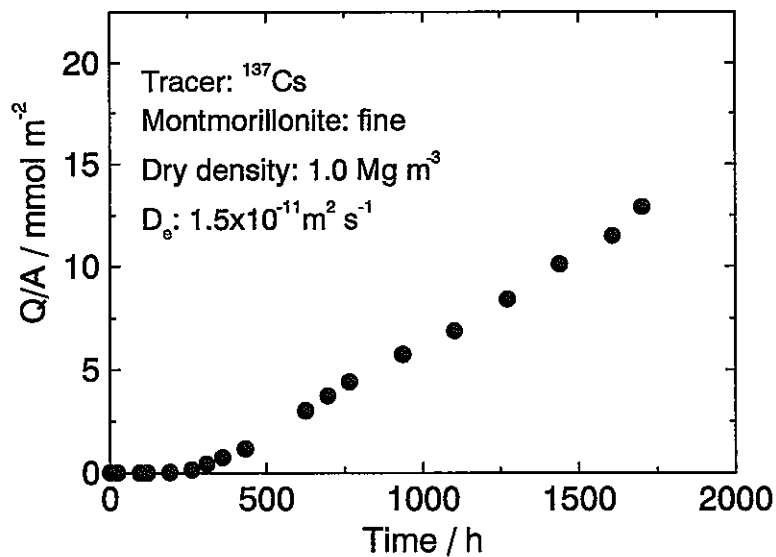


図 3.14 定常拡散法におけるトレーサー(^{137}Cs)透過量の経時変化 II (モンモリロナイト試料：細粒、乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、実効拡散係数： $1.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、温度：298 K)

第4章 結 論

高レベル放射性廃棄物の地層処分におけるベントナイト緩衝材の性能評価の一環として、粒径の異なる2つのモンモリロナイト試料を調製し、その特性評価を行った。また、それらの試料を用いた拡散実験を行い、HTO、Cl⁻イオンおよびCs⁺イオンの見かけの拡散係数および実効拡散係数を、乾燥密度1.0Mg m⁻³と1.8Mg m⁻³において決定した。

BET法による比表面積は、細粒試料が粗粒試料に比べて大きな値を示したが、EGME法で求めた比表面積は両試料とも同じ値を示した。また、レーザー回折・散乱式粒度分析測定装置によって求めた粒径分布においても、蒸留水に分散剤を添加して十分分散させた状態では、両試料間に差が認められなかったのに対して、エタノールに分散させた測定では、粒径分布の違いが現れた。これらのことは、モンモリロナイト試料は、粒径が異なっているにもかかわらず、その粒子を形成するモンモリロナイトの単位シートには顕著な差がないことを示唆するものと考えられる。SEMによるモンモリロナイト試料の観察では、粗粒試料では塊状の、また、細粒試料ではフレーク状の粒子が認められ、比表面積および粒径分布測定結果と一致した。一方、モンモリロナイト試料観察への原子間力顕微鏡の適用を試みた。その結果、大気雰囲気下において、ナノメートル以下の分解能で容易に観察ができ、今後の展開が期待された。

拡散実験では、HTO、Cl⁻イオンおよびCs⁺イオンの見かけの拡散係数および実効拡散係数に対するモンモリロナイト粒径の影響を見出した。HTO および Cl⁻イオンでは見かけおよび実効拡散係数ともに細粒試料で高い値が得られた。また、空隙率と見かけの拡散係数から計算で求めた実効拡散係数は、乾燥密度1.0 Mg m⁻³では良く一致したが、乾燥密度1.8 Mg m⁻³では実験値の方が大きな値を示し、細孔拡散モデルが成り立たなかった。

Cs⁺イオンの拡散では、粒径の影響はHTOの場合と逆になっており、粗粒試料において高い拡散係数が得られた。収着の影響が無い実効拡散係数においても、Cs⁺イオンにこのような傾向が認められたことは、細孔拡散モデルでは説明できず、今後の検討が必要となった。

参考文献

- [1] D. G. ブルッキンス著、石原健彦・大橋弘士訳、放射性廃棄物処分の基礎、現代工学社(1987).
- [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] Torstenfelt, B., SKB Tech. Rep. 86-14, (1986).
- [4] Neretnieks, I., *Nucl. Technol.* **71**, 458-470 (1985).
- [5] Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M. and Sasaki, N., *J. Nucl. Sci. Technol.* **29**, 873-882 (1992).
- [6] Muurinen, A., Penttilä-Hiltunen, P. and Uusheimo, K., *Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XII*, 743-748 (1989).
- [7] Berry, J. A., Bond, K. A., *Radiochim. Acta*, **58/59**, 329-335 (1992).
- [8] Eriksen, T. E., SKB Tech. Rep. 89-24, (1989).
- [9] Oscarson, D. W., *Clays Clay Miner.*, **42**, 534-543(1994).
- [10] Muurinen, A., VTT Publications 168, (1994).
- [11] Kato, H., Muroi, M., Yamada, N., Ishida, H. and Sato, H., *Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XVIII*, 277-284 (1995).
- [12] Sato, H., Yui, M. and Yoshikawa, H., *ibid.*, 269-276 (1994).
- [13] Kozaki, T., Sato, H., Fujishima, A., Sato, S. and Ohashi, H., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **33**(6), 522-524(1996).
- [14] Kozaki, T., Fujishima, A., Sato, S. and Ohashi, H., *Nucl. Technol.*, **121**(1), 63-69(1998).
- [15] Kozaki, T., Saito, N., Fujishima, A., Sato, S. and Ohashi, H., *J. Contaminant Hydrol.*, **35**(1-3), 67-75(1998).
- [16] Kozaki, T., Sato, H., Sato, S. and Ohashi, H., *Eng. Geology.*, **54**, 223-230(1999).
- [17] Eltantawy, I. M. and Arnold, P.W., *J. Soil Sci.*, **24**, 232-238(1973).
- [18] 日本粘土学会編、粘土ハンドブック 第2版、技報堂出版 (1987).
- [19] Watanabe, T. and Sato, T., *Clay Sci.*, **7**, 129-138 (1988).
- [20] Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford,

- 11-21(1975).
- [21] Wang, J. H., Robinson, C. V. and Edelman, I. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 466-470(1953).
- [22] Parsons, R., *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworths Sci. Publ., 79(1959).
- [23] Kozaki, T., Inada, K., Sato, S. and Ohashi, H., *J. Contaminant Hydrol.*, **47**(2-4), 159-170(2001).
- [24] Torikai, Y., Sato, S. and Ohashi, H., *Nucl. Technol.*, **115**, 73-80(1996).
- [25] Kozai, N., Ohnuki, T. and Muraoka, S., *Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XVIII*, 1021-1028 (1995).