

JNC TJ8400 2002-053

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(III)

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2003年2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)
2003

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(III)

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

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、粒径の異なるモンモリロナイト試料を調製し、その特性評価を行った。特性評価では、**BET**法および**EGME**法による比表面積測定、**SEM**および**AFM**による表面観察、レーザー回折・散乱式粒度分析法による粒径分布測定、**X線マイクロCT**による内部の3次元微細構造観察を行った。このうち**X線マイクロCT**によって得られた画像データからは、本研究で開発した計算機ソフトを用いて、粒径分布、粒子形状、ならびに放射性核種の拡散経路の屈曲度を求めた。

一方、異なる粒径および乾燥密度のモンモリロナイト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決定し、試料粒径が両拡散係数に影響を及ぼしていることを見出した。また、モンモリロナイト/珪砂混合試料において、**Na⁺**イオンおよび**Sr²⁺**イオンの見かけの拡散係数を求め、ある特定の乾燥密度における拡散の活性化エネルギーに珪砂の影響があることを明らかにした。さらに、**NaCl**溶液で膨潤した圧縮モンモリロナイト中の**Na⁺**イオンの見かけの拡散係数を求め、**NaCl**濃度の増加に伴う見かけの拡散係数の増加はわずかであること、これに対して活性化エネルギーは**NaCl**濃度が0、0.1 M、0.5 Mと増加するに伴い、14 kJ mol⁻¹、23 kJ mol⁻¹、17 kJ mol⁻¹と変化することを見出した。

これらの活性化エネルギーの特徴的な変化より、圧縮モンモリロナイト中の放射性核種の拡散プロセスは単一の機構では説明できないことが示唆された。

本報告書は、北海道大学が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約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

Effects of microstructure of clay on diffusion behavior of radionuclides in buffer materials (III)

(Document Prepared by Other Institute, Based on the Trust Contract)

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, the montmorillonite samples with two different grain sizes were prepared, and were characterized by several methods, such as the BET and the EGME methods for the specific surface area measurement, the SEM and the AFM observations of sample surfaces, the laser diffraction/scattering particle size analysis for determination of grain size distribution, and the Microfocus X-ray computerized tomography (Micro-CT) for three-dimensional observation of the internal microstructure. The images obtained by Micro-CT were analyzed with original computer software to evaluate grain size, grain shape, and tortuosity factor of diffusion path for radionuclides.

The apparent and effective diffusion coefficients of HTO, Cl⁻, and Cs⁺ were determined using the montmorillonite samples with different particle sizes and dry densities. The grain size effects on the both diffusion coefficients were found for these radionuclides. On the other hand, the apparent diffusion coefficients of Na⁺ and Sr²⁺ ions were determined in the mixture of Na-montmorillonite and silica sands. The effect of the silica sand on the activation energy was found for the both radionuclides in the mixture samples at a specific dry density. In addition, the apparent diffusion coefficients of Na⁺ ions were determined for compacted Na-montmorillonite saturated with NaCl solution. The apparent diffusion coefficient of Na⁺ ions slightly increased as the NaCl concentration increased from 0 to 0.5 M. However, the activation energy for diffusion was found to be 14, 23, and 17 kJ mol⁻¹ at NaCl concentrations of 0, 0.1, and 0.5 M, respectively.

These unique changes in the activation energy suggest that the diffusion processes of radionuclides in compacted montmorillonite cannot be explained only by a single mechanism.

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

*Hokkaido University

目 次

1. 緒 論	1
2. モンモリロナイトの微細構造観察	4
2. 1 はじめに	4
2. 2 実験方法	4
2. 2. 1 粘土試料の調製	4
2. 2. 2 粘土試料の粒径分布測定	5
2. 2. 3 粘土試料の比表面積測定	5
2. 2. 4 粘土試料の顕微鏡観察	5
2. 2. 5 X線マイクロCTによる粘土試料の観察	6
2. 3 結果と考察	6
2. 3. 1 粘土試料の粒径分布	6
2. 3. 2 粘土試料の比表面積	7
2. 3. 3 粘土試料の顕微鏡観察結果	8
2. 3. 4 X線マイクロCTによる粘土試料の内部微細構造観察	9
2. 4 おわりに	16
3. 粘土中のイオンの拡散係数に及ぼす粘土粒径の影響	38
3. 1 はじめに	38
3. 2 実験方法	38
3. 2. 1 見かけの拡散係数の測定	38
3. 2. 2 実効拡散係数の測定	39

3. 3	結果と考察	4 0
3. 3. 1	見かけの拡散係数	4 0
3. 3. 2	実効拡散係数	4 4
3. 4	おわりに	4 7
4.	モンモリロナイト／珪砂混合系における	
	Na ⁺ イオンおよびSr ²⁺ イオンの拡散挙動に関する研究	6 0
4. 1	はじめに	6 0
4. 2	実験方法	6 0
4. 2. 1	モンモリロナイト／珪砂混合試料の調製	6 0
4. 2. 2	X線回折によるモンモリロナイトの底面間隔の測定	6 1
4. 2. 3	見かけの拡散係数の測定	6 1
4. 3	結果と考察	6 2
4. 4	おわりに	6 6
5.	Na ⁺ イオンの拡散挙動に及ぼす塩濃度の影響	7 6
5. 1	はじめに	7 6
5. 2	実験方法	7 6
5. 3	結果と考察	7 7
5. 4	おわりに	7 9
6.	結 論	8 3
	参考文献	8 5

1 緒 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が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、オーバーパ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、オーバーパ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パ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かった。

そこで、本研究では、平成12年度より3年間にわたって、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った。研究初年度である平成12年度は、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。また、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[17]。研究2年目の平成13年度は、X線マイクロCT (Microfocus X-ray computerized tomography) を用いたベントナイトの微細構造観察を行った。また、ベントナイトの随伴鉱物である珪砂が、ベントナイトの微細構造に及ぼす影響をX線回折によって調べるとともに、珪砂混合比を変えた試料中でのNa⁺イオンの自己拡散係数を測定し、その温度依存

性から拡散の活性化エネルギーを決定し、珪砂混合比の拡散プロセスに及ぼす影響を評価した[18]。さらに、最終年度となる本年度は、X線マイクロCTを用いて得られたモンモリロナイトの3次元微細構造画像データから、計算機処理することによって、モンモリロナイト中の拡散経路の幾何学的形状因子を算出した。また、 Sr^{2+} イオンの拡散に及ぼす珪砂の影響ならびに Na^+ イオンの拡散に及ぼす塩濃度の影響を、見かけの拡散係数およびその活性化エネルギーの観点から検討した。なお、本報告書は、上述の過去3年間の研究成果を、モンモリロナイトの微細構造観察（第2章）、モンモリロナイト中のイオンの拡散係数に及ぼす粘土粒径の影響（第3章）、モンモリロナイト／珪砂混合系における Na^+ イオンおよび Sr^{2+} イオンの拡散挙動に関する研究（第4章）、 Na^+ イオンの拡散挙動に及ぼす塩濃度の影響（第5章）として整理し、まとめたものである。

2 モンモリロナイトの微細構造観察

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。さらに、X線マイクロ CT (Microfocus X-ray computerized tomography、Micro-CT) を用いて、膨潤前後の圧縮モンモリロナイトの3次元微細構造を非破壊で観察し、その結果からモンモリロナイト中の拡散経路の幾何学的形状因子を計算機処理によって算出した。

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。Na 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 20 g を約 1 mol dm⁻³ の NaCl 溶液約 2 dm³ 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に上澄みを捨て、新しい NaCl 溶液を加えた。以上の操作を 3 回繰り返す、Ca²⁺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 75-150 μm 、以降「粗粒試料」と称す) と 330 メッシュ未満 (粒径 45 μm 未満、以降「細粒試料」と称す) の 2 つの試料を得た。

2. 2. 2 粘土試料の粒径分布測定

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。

2. 2. 3 粘土試料の比表面積測定

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[19]。なお、EGME 保持量は、110 °C で 24 時間乾燥させた試料 1 g を秤量瓶に取り、4 ml 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 100 g 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。

2. 2. 4 粘土試料の顕微鏡観察

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. 2. 5 X線マイクロCTによる粘土試料の観察

X線マイクロCT装置は、SkyScan社製 SkyScan-1072 を用いた。この装置は、密封型マイクロフォーカスX線管（スポットサイズ $8\ \mu\text{m}$ 以下、電圧 $80\ \text{kV}$ ）、12 bit の空冷型 CCD カメラ（ 1024×1024 ピクセル）、高精度の試料回転台およびデータ処理部からなる。システムのレイアウトを図 2-1 に示す。観察は、X線管から放射され、試料を透過したX線が作る2次元像を試料の回転角ごとに収集し、それらのデータをコンピュータ上で試料内部の3次元像に再構築することによってなされる。空間分解能は、測定試料のサイズに依存するが、最高で $2\ \mu\text{m}$ である。

X線マイクロCT装置によるモンモリロナイト試料の観察は、精製・分粒したモンモリロナイト粉末を、内径 $5\ \text{mm}$ 、高さ $10\ \text{mm}$ の円筒状のアルミニウム製試料ホルダー中に乾燥密度 $1.0\ \text{Mg m}^{-3}$ となるように圧縮したもの、および圧縮後にイオン交換水で膨潤したものに対してそれぞれ行った。試料の膨潤は、圧縮した試料をステンレス鋼製焼結フィルターを介してイオン交換水と10日間以上接触させることで行った。

以上の手順で調製した試料を、試料台にアルミニウム製試料ホルダーごと載せて、X線透過像を試料の角度を変えながら収集した。透過データの蓄積は、試料の回転角 180° に対して回転角 0.2° 毎に行った。なお、この時の1試料あたりのデータの蓄積時間は約30分であった。透過データの蓄積後、3次元画像の再構築を行って、ピクセルサイズが 1024×1024 、透過度が 8 bit の3次元画像データを得た。観察および3次元画像の再構築は、のちのデータの比較のために、すべての試料に対して同じ条件で行った。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 粘土試料の粒径分布

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 2-2 および図 2-3 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 2-4 および図 2-5 にそれぞれ

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 Å 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 2-2 および図 2-3 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 μm 付近に分布のピークを持つものに対して、細粒試料は 20 および 40 μm 付近に 2 つの分布のピークを有している。しかし、図 2-4 および図 2-5 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 μm 付近に分布のピークが認められる。このことは、モンモリロナイト試料は、粒径が異なっても、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。これは後述の比表面積測定結果と一致する。

2. 3. 2 粘土試料の比表面積

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(N₂)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。

2. 3. 3 粘土試料の顕微鏡観察結果

図 2-6 および図 2-7 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 2-8 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 2-9 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 2-10 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[20]。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 2-11 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 2-12 に示す。点 A 及び点 B における段差は、それぞれ 3 nm、4.5 nm であり、それぞれ 1.5 nm 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 1.5

nm であることが報告されている[21]。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2-13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へ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。

2. 3. 4 X線マイクロCTによる粘土試料の内部微細構造観察

(1) マイクロCT画像の解析

X線マイクロCTによって得られる試料の3次元像は、1024×1024ピクセル、8bitの輝度を有する2次元断面像のセットとしてデジタルデータで保存される。この時、CT画像中の各ピクセルの輝度は、その位置でのX線の減弱の程度を表しており、その位置に存在する試料の元素(原子番号)と密度で決められる[22]。モンモリロナイトは空気あるいは水に比べて比較的高い原子番号の元素(主としてAl、Si)で構成され、また密度も高い。従って、乾燥した状態あるいは水で膨潤した状態のモンモリロナイト試料をX線マイクロCTにて観察した場合、モンモリロナイト粒子の存在するピクセルは低い輝度(黒色に近い色)を、また空気あるいは水の部分は高い輝度(白色に近い色)を持つ。一方、あるピクセル上でモンモリロナイトがその空間の一部分しか占有しない場合には、その部分の輝度は低輝度と高輝度の中間の値(灰色)を示すこととなる。そこで、モンモリロナイト粒子が存在するピクセルの輝度はある一定値(境界値、discrimination level)以下であると仮定して、モンモリロナイトの粒子形状を決定する、境界検出アルゴリズムを用いて2次元の断層画像を解析した。

ここで用いた境界検出アルゴリズムでは、まず各ピクセルの中心に節点を置

き、縦横に隣接する節点を結ぶことによって、4つの節点と4つの辺から構成される一つの面要素を定義する。次に、節点の輝度、 f 、はその点の位置するピクセルの輝度と同じとし、また辺上の輝度は、その両端の点の輝度がその間で直線的に変化すると定義する。ここで、ある面要素にモンモリロナイト粒子の境界が存在する場合、粒子の境界はかならずその面要素の辺上を横切る。従って、適切な境界値が設定されていれば、一つの面要素に着目し、その要素に属する4辺上に境界値と等しい輝度が存在するか否かを判断することによって、粒子の境界の有無を判断できる。ここで用いた境界検出アルゴリズムでは、境界値と等しい輝度が存在しない場合には、適当な方向へ探索を継続するが、存在する場合には、境界値と等しい輝度を有する辺上の点を求め、次にその辺が属している隣接面要素の処理を行う。次の処理を行う隣接面要素を、輝度の低い領域を中心に時計回りとなるように選び、処理を順次行いながら辺上の点を線で結ぶことにより、閉じた曲線を求めることができる。ここではこうして得られた閉じた曲線をモンモリロナイト粒子の境界として解析を行った。なお、一部に閉じていない曲線が得られたが、これはモンモリロナイト粒子の一部しか2次元断面画像中に含まれていないものであり、粒子サイズ等が過小評価される恐れがあるため、ここでは後の解析の対象から除いた。

モンモリロナイト粒子の解析として、まず、粒子境界の全周、 l 、を次の式を用いて求めた。

$$l = \sum_{j=0}^{N-1} |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j+1}|, \quad (2-1)$$

ここで、 N は境界を構成する節点数、 \mathbf{r}_j は境界線上の j 番目の位置ベクトルであり、従って \mathbf{r}_N は \mathbf{r}_0 と同じになる。

一方、粒子の断面積は、粒子境界の境界積分で求めることができる。ストークスの積分公式は、次式のように領域積分と境界積分の関係を与える。

$$\int \nabla \times \mathbf{A} \cdot \mathbf{n} dS = \oint \mathbf{A} \cdot \mathbf{t} dl, \quad (2-2)$$

ここで、 \mathbf{A} は任意のベクトルである。

法線ベクトル \mathbf{n} を \mathbf{e}_z と一致させると、 $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{e}_z$ となるベクトルの一つとして $+x\mathbf{e}_y$ を選ぶことができる。

これを用いると面積は境界積分により

$$S = \oint x\mathbf{e}_y \cdot \mathbf{t}dl = \oint xdy = \sum_{j=0}^{N-1} \frac{x_j + x_{j+1}}{2} (y_{j+1} - y_j) , \quad (2-3)$$

と与えられる。この時、境界積分の経路は輝度の低い領域を中心に時計回りとなるように選んだので、粘土粒子の面積は負の値をもつ。一方、モンモリロナイト粒子に囲まれた領域は正の値をもつ面積として計算されるので、これは解析から除外した。

モンモリロナイト粒子の長径、 d_L 、は、粒子境界上の任意の2点の距離の中で最も大きな距離を取るものと定義できるので、以下の式で求められる。

$$d_L = \max_{i,j} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \quad (i, j \in 0, \dots, N-1) . \quad (2-4)$$

また、モンモリロナイト粒子の断面が楕円形だと仮定すると、粒子の断面積、 S 、以下の式で表される。

$$S = \pi \frac{d_L d_s}{2} , \quad (2-5)$$

ここで、 d_s はモンモリロナイト粒子断面の短径である。従って、短径、 d_s 、は次式で与えられる。

$$d_s = \frac{4S}{\pi d_L} . \quad (2-6)$$

さらに、平均粒径、 d_m 、は次の式で得られる。

$$d_m = \sqrt{d_L d_s} = 2\sqrt{\frac{S}{\pi}} . \quad (2-7)$$

モンモリロナイト粒子の形状は、扁平度と粒子表面の荒さ度の2つで評価した。まず、扁平度、 α 、は d_s と d_L の比となるので、

$$\alpha = \frac{d_s}{d_L} = \frac{4S}{\pi d_L^2} , \quad (2-8)$$

と表される。また、粒子表面の荒さ度、 γ 、はモンモリロナイト粒子の断面形状が円形であると仮定すると、平均粒径、 d_m 、と粒子境界の全周、 l 、を用いて次式で示される。

$$\gamma = \frac{l}{\pi d_m} = \frac{l}{2\sqrt{\pi S}} \quad (2-9)$$

ただし、この値は粒子の表面の平滑性が失われた場合のみならず、粒子が凹面の形状を有している場合にも増加する値である。すなわち、この値で粒子形状を評価する際には、楕円の代わりに円を用いた近似を行ったことに留意する必要がある。

(2) 内部空隙の幾何学的構造の解析

X線マイクロCT観察およびそのデータの解析の結果を用いて、圧縮モンモリロナイト中の放射性核種の拡散経路の屈曲度を統計的な手法によって評価した。ここでは、放射性核種はモンモリロナイト粒子の外側をある一定の方向に拡散すると仮定するとともに、それがモンモリロナイト粒子に突き当たったときには、モンモリロナイト粒子の粒子境界に沿って迂回すると仮定した。この拡散経路の概念図を図2-14に示す。これらの仮定の下、屈曲度、 τ 、は以下の数式で表される。

$$\tau = \frac{\tilde{L}}{L} = \frac{1}{L} \left\{ L - N_1 \bar{d} + N_1 \frac{\bar{l}}{2} \right\} = \frac{1}{L} \left\{ L - n_1 L \bar{d} + n_1 L \frac{\bar{l}}{2} \right\} = 1 + n_1 \left(-\bar{d} + \frac{\bar{l}}{2} \right) \quad (2-10)$$

ここで \tilde{L} は粒子を迂回する距離を含めた拡散経路、 L は直線距離、 N_1 は距離 L に存在するモンモリロナイト粒子の数、 n_1 は一次元の粒子密度($=\frac{N_1}{L}$)、 \bar{d} はモンモリロナイトの平均粒径、 \bar{l} はモンモリロナイト粒子境界の平均全周である。粒径および粒子の全周の平均値である \bar{d} と \bar{l} は、粒子の存在確率、 P_i 、を用いて次の式でそれぞれ求められる。

$$\bar{d} = \sum_i d_i P_i = \frac{\sum_i d_i \sigma_i}{\sum_i \sigma_i} = \frac{\sum_i d_i^2}{\sum_i d_i} \quad (2-11)$$

$$\bar{l} = \sum_i l_i P_i = \frac{\sum_i l_i \sigma_i}{\sum_i \sigma_i} = \frac{\sum_i l_i d_i}{\sum_i d_i}, \quad (2-12)$$

ここで、存在確率、 P_i は粒子の断面積、 σ_i と比例しており、またこの粒子の断面積、 σ_i は粒子の平均直径、 d_i と z 軸方向の粒子の厚さ（ここでは 1）の積である。

1次元の粒子密度、 n_1 と 2次元の粒子密度、 n_2 は、 $n_1 = \sqrt{n_2}$ の関係がある。一方、2次元の粒子密度、 n_2 は、画像領域の全面積に対するその中に含まれる粒子の数の比で定義付けられる。さらに、粒子が占める全面積、 S^c とモンモリロナイト粒子の体積分率、 η は次式で示される。

$$S^c = \sum_i^{N_c} S_i, \quad (2-13)$$

$$\eta = \frac{V^c}{V^{all}} = \frac{S^c}{S^{all}} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}, \quad (2-14)$$

ここで、 V^c はモンモリロナイトの体積、 V^{all} は試料の全体積、 ρ_c はモンモリロナイトの真密度、 ρ_a は空気の密度、 ρ はモンモリロナイト試料の乾燥密度である。

粒子が占める全面積、 S^c は ηS^{all} と書けるので、1次元の粒子密度、 n_1 は次式で表される。

$$n_1 = \sqrt{\eta \frac{N_c}{\sum_i S_i}}. \quad (2-15)$$

従って、式(2-10)は、

$$\tau = 1 + \sqrt{\eta \frac{N^c}{\sum_i S_i}} \cdot \frac{1}{\sum_i d_i} \sum_i \left(-d_i^2 + \frac{l_i d_i}{2} \right), \quad (2-16)$$

となる。すなわち、画像データよりこの式の右辺の各量を計算することにより、屈曲度、 τ を求めることができる。

(3) 圧縮モンモリロナイトの内部微細構造

X線マイクロCTによって得られた、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} の乾燥したベントナイト試料の水平面の2次元像の観察例を図2-15に示す。図中では、比較的

高い原子密度を有している、アルミニウム製試料ホルダーが明確な濃い黒色のリングとして観察される。また、そのリングの内側に、暗い斑点状のモンモリロナイト粒子が認められる。図 2-16 に得られた画像データの輝度分布を示す。図から明らかなように、輝度が 254 の高い値の部分を除き、輝度分布はほぼ連続的に変化していた。高い値の輝度の部分は空気が存在していた場所ピクセルの輝度に対応し、空気とモンモリロナイト試料とが様々な比率で共存していたピクセルがグレーのピクセルとなり、さらに輝度分布を連続的なものにしたと考えられる。従って、正確な画像データの解析のためには、モンモリロナイトの粒子境界は、適切な境界値 (discrimination level) を用いて評価する必要がある。本研究では、輝度の高いピクセルと輝度の低いピクセルとの数の比が、理論的に求めたモンモリロナイトの体積分率に等しいとして、この境界値を決定した。すなわち、式(2-14)において、 $\rho_c = 2.88 \text{ Mg m}^{-3}$ 、 $\rho_a = 0$ 、 $\rho = 1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ 、として体積分率 0.347 を求め、この値から境界値の輝度を求めた。例えば、粒子サイズが 75-150 μm の試料では、図 2-16 における累積ピクセル分率が 0.347 になる時の輝度である 199 を境界値とした。図 2-17 に、境界値 199 を用いて乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} の乾燥したベントナイト試料の水平面の 2 次元像を解析して得た、モンモリロナイト粒子境界の図の一例を示す。実線あるいは点線で描かれた斑点が解析で得られたモンモリロナイト粒子であるが、点線のものは後の粒子サイズや粒子形状の解析対象から除かれている。

図 2-18 に解析によって得られたモンモリロナイト粒子の平均粒径分布を示す。ふるい分けによって 75-150 μm および 45 μm 以下に粒子を揃えた試料の平均粒径分布は、それぞれ 100 μm および 60 μm 近辺に広いピークを有している。これらは第 2. 3. 1 節で述べた、レーザー回折・散乱式粒度分析装置によって決定した試料の粒径分布とほぼ一致している。従って、このことから、X 線マイクロ CT によって乾燥した状態のモンモリロナイト試料の内部微細構造観察は可能であり、また計算機による解析を組み合わせることにより、その 3 次元微細構造が評価可能なことが示された。一方、膨潤したモンモリロナイト試料に対しては、試料中に存在する水の画像への影響を考慮する必要がある。例

例えば、試料中の水は X 線のエネルギーを減弱し得る。しかし、水で膨潤した試料に対して、同じような解析手法を用いて得た境界値は 202 であり、これは乾燥した試料に対する値である 199 とほぼ同じであった。このように試料中の水の影響が顕著に現れなかった原因の一つとして、試料の直径が 5 mm と小さく、試料中の X 線の減弱が無視できるほど小さかった可能性が挙げられる。従って、本研究では、試料中の水の影響は無視できるとした。境界値 202 を用いた解析で得られた、水で膨潤したモンモリロナイト試料の平均粒径分布も図 2-18 に示す。解析の結果、モンモリロナイトの平均粒径は膨潤によって減少することが示された。

膨潤前後のモンモリロナイト粒子の断面積を図 2-19 に示す。膨潤によってモンモリロナイト粒子の断面積も減少していることが図から判る。従って、以上の点から、膨潤の際には水を含んだモンモリロナイト粒子の外側部分がゲル化して粒子間の空隙を埋めること、またその一方で粒子の内側部分は顕著な変化がないことが示唆された。

図 2-20 および 2-21 に、膨潤前後の、モンモリロナイト粒子の表面荒さ度と粒子扁平度の解析結果を示す。表面荒さ度が低い、すなわち表面がより平滑な粒子境界が膨潤後に認められた。一方、膨潤に伴う粒子扁平度の顕著な変化はほとんど認められなかったので、膨潤に伴う表面荒さ度の減少は表面の変化のみに起因するものと考えられる。従って、このこともまた、モンモリロナイト粒子の外側部分が膨潤し、ゲルを形成した際に、表面がなだらかになったと考えることができる。

(4) 圧縮モンモリロナイトの内部微細構造

屈曲度とは、モンモリロナイト粒子がどの程度拡散経路を見かけ上長くしているかを示すパラメータである。従来からの拡散モデル、すなわち細孔拡散モデルによると、見かけの拡散係数、 D_a は次の式で示される[11]。

$$D_a = \frac{\delta}{\tau^2} D_p, \quad (2-17)$$

ここで δ は狭窄度、 τ は屈曲度、そして D_p は空隙中の拡散係数である。

狭窄度 δ を1と仮定すると、式(2-17)を用いて、屈曲度 τ を D_a および D_p から求めることができる。例えば、Katoらは圧縮ベントナイトの屈曲度を約2.0であると報告している[11]。一方、第3章で述べるが、HTOの見かけの拡散係数から求めた幾何学的因子は0.085であり、これは屈曲度3.4に対応する。本研究で、画像データを解析して得られた屈曲度は、乾燥試料で4.8、膨潤試料で4.0であった。膨潤後に屈曲度が減少すること、また解析で得られた値が拡散実験から求めた値とおおよそ一致していることなどから、解析結果は妥当と考えられる。ただし、拡散実験から得られた屈曲度は、細孔拡散モデルに基づいた式(2-17)を用いて決定している。表面拡散や層間拡散などの寄与を含めた拡散モデルを用いた評価は今後の検討課題である。

2. 4 おわりに

高レベル放射性廃棄物の地層処分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関する基礎的研究として、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関する情報を種々の実験手法を用いて求めた。

ここでは、まずふるい分けによって得た、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粒子形状を走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察するとともに、その粒径分布をレーザー回折・散乱式粒度分析計を用いて求め、さらにBET法およびEGME法によって試料の比表面積を決定した。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、粒径が異なっても、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、シートの積層状態が観察された。

一方、X線マイクロ CT (Microfocus X-ray computerized tomography、Micro-CT) を用いて、膨潤前後の圧縮モンモリロナイトの 3 次元微細構造を非破壊で観察した。モンモリロナイト粒子の境界を決める適切な境界値を設定して画像を解析することにより、モンモリロナイトの粒子サイズならびに粒子形状に関する情報を得ることができた。解析の結果、膨潤の際には水を含んだモンモリロナイト粒子の外側部分がゲル化して粒子間の空隙を埋めること、またその一方で粒子の内側部分は顕著な変化がないことが示唆された。さらに、モンモリロナイト中の拡散経路の幾何学的形状因子を計算機処理によって算出した結果、得られた屈曲度は、拡散実験の結果から計算された値とほぼ一致した。このことは、X線マイクロ CT と適切な解析コードを組み合わせることにより、拡散経路などの内部の微細構造に関する情報を非破壊で得られる可能性を示している。

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

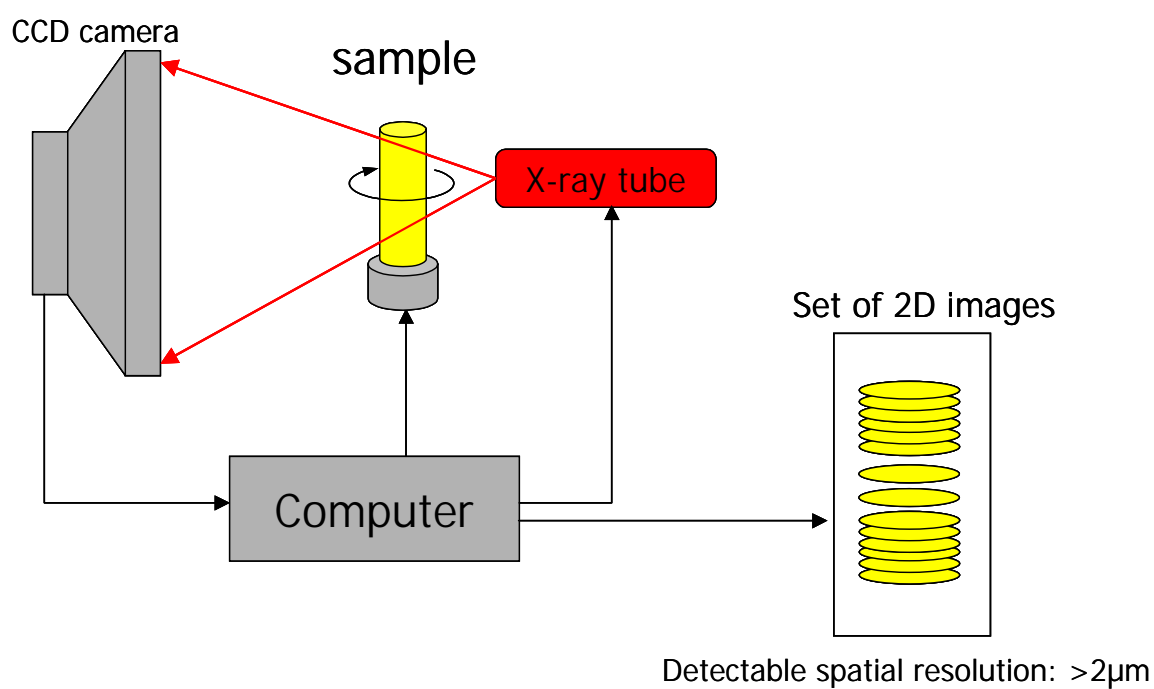


図 2.1 X線顕微鏡システムのレイアウト

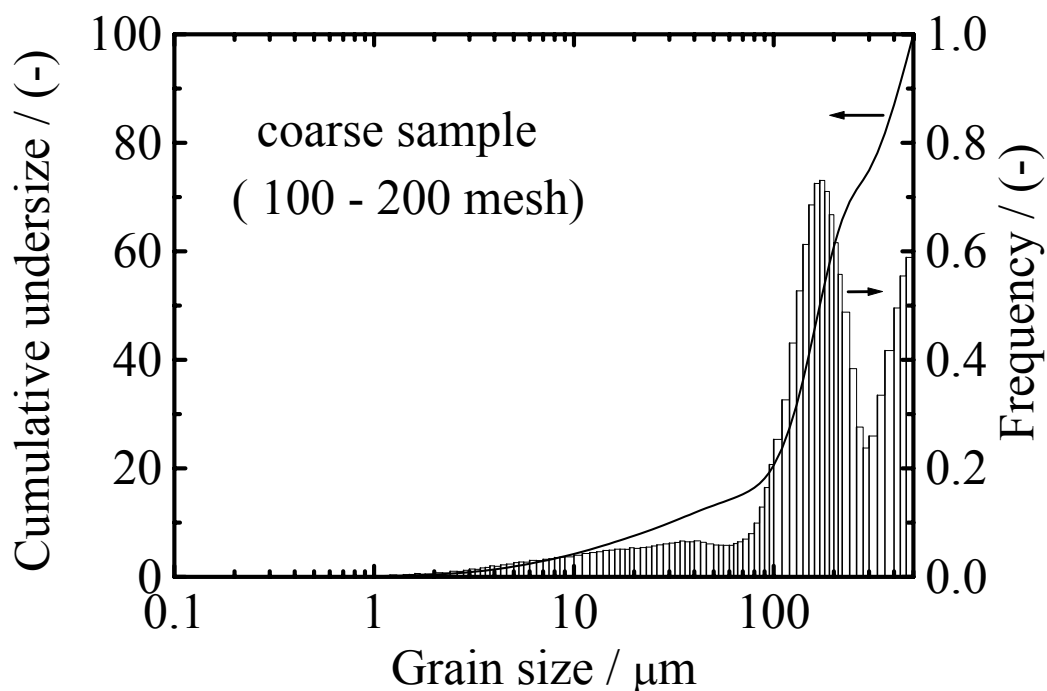


図 2 - 2 エタノールに懸濁させたモンモリロナイト試料の粒径分布
(粗粒試料)

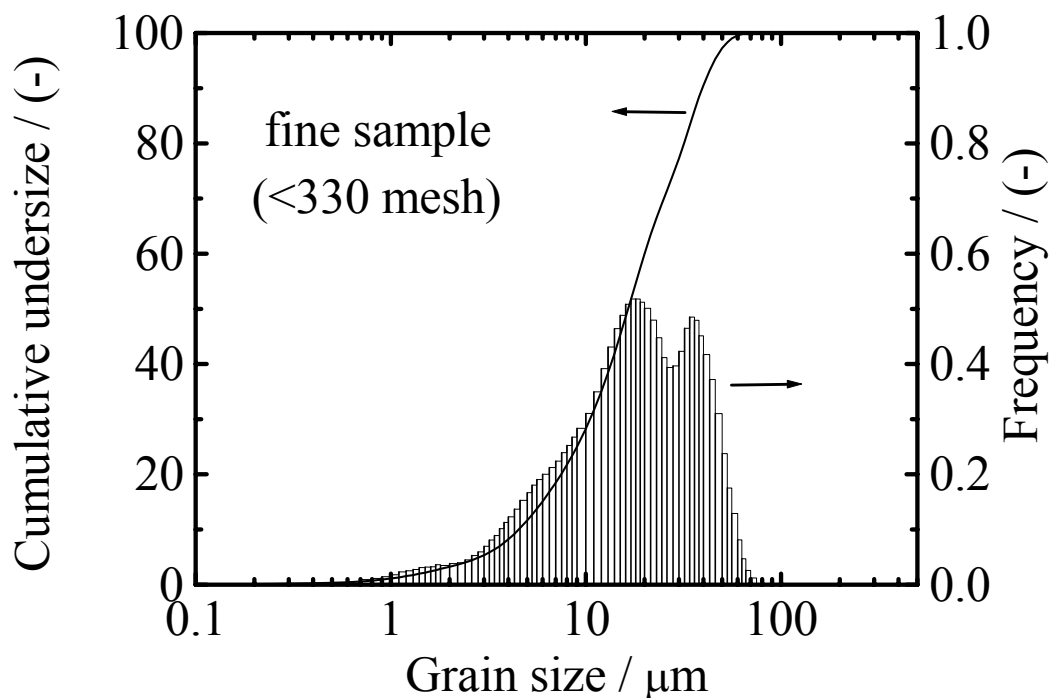


図 2 - 3 エタノールに懸濁させたモンモリロナイト試料の粒径分布
(細粒試料)

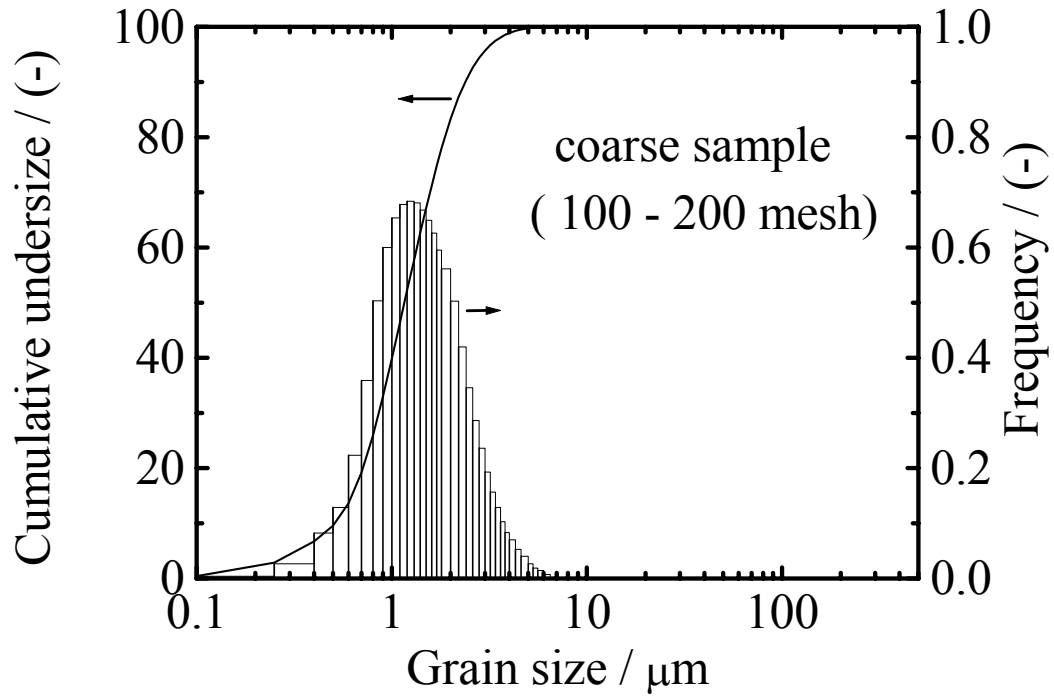


図2-4 蒸留水に懸濁させたモンモリロナイト試料の粒径分布
(粗粒試料、分散剤：六メタリン酸ナトリウム)

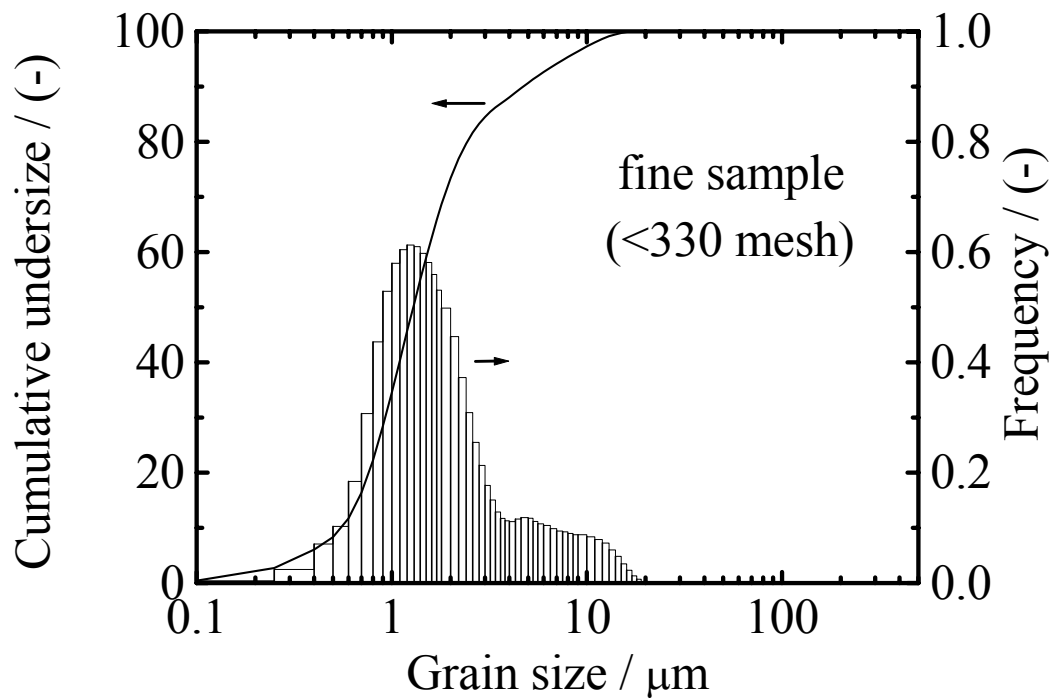


図2-5 蒸留水に懸濁させたモンモリロナイト試料の粒径分布
(細粒試料、分散剤：六メタリン酸ナトリウム)

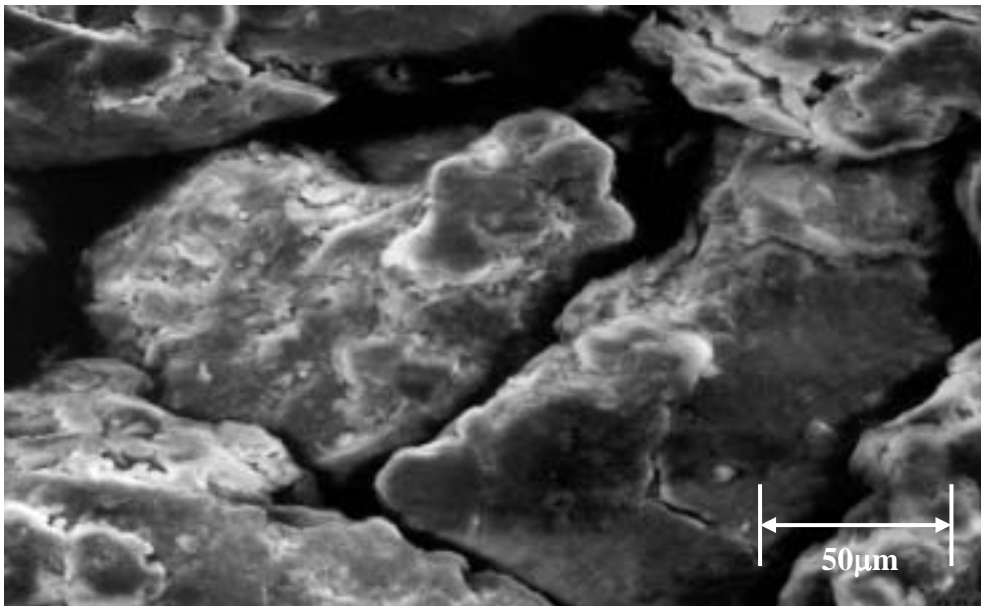
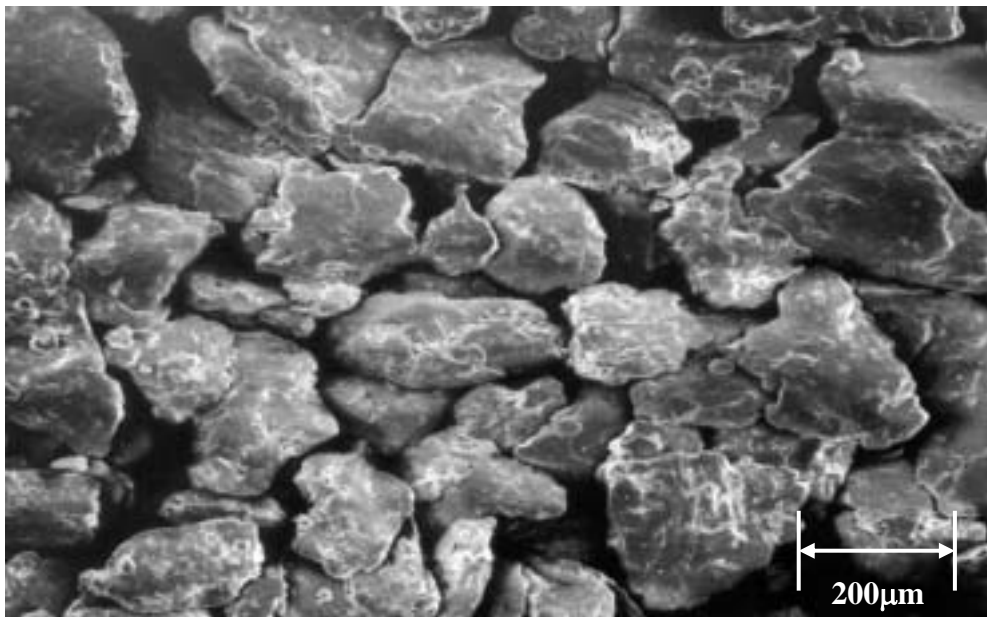


図 2 - 6 モンモリロナイト試料の SEM 観察結果 (粗粒試料)

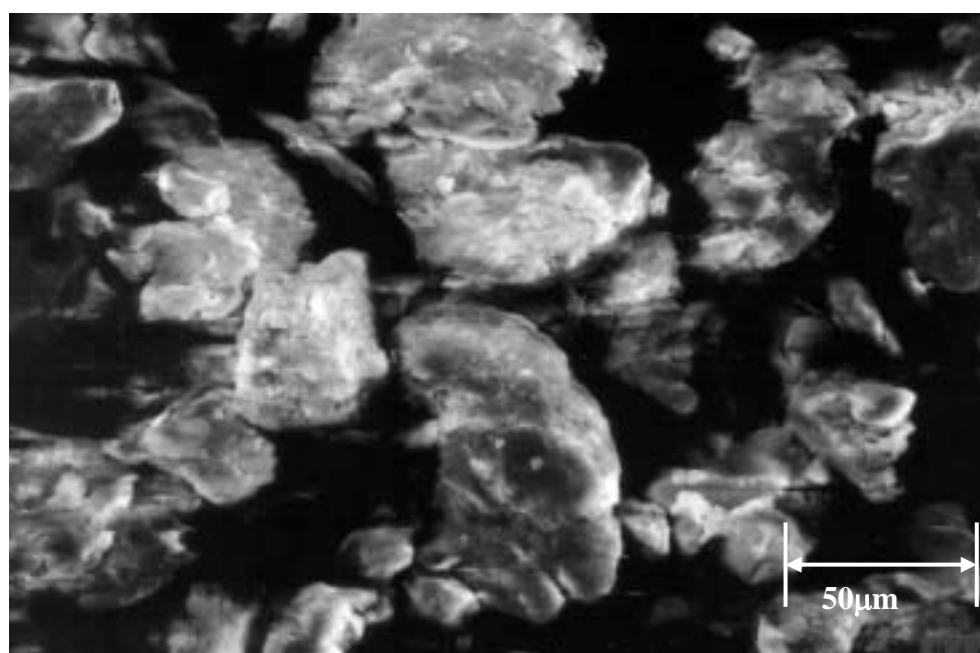
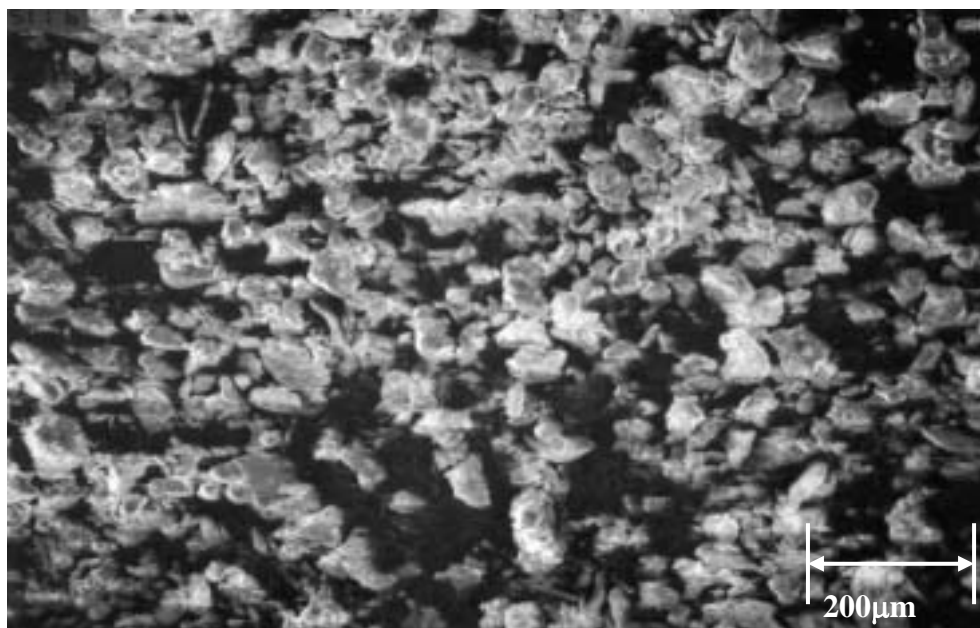


図 2 - 7 モンモリロナイト試料の SEM 観察結果 (細粒試料)

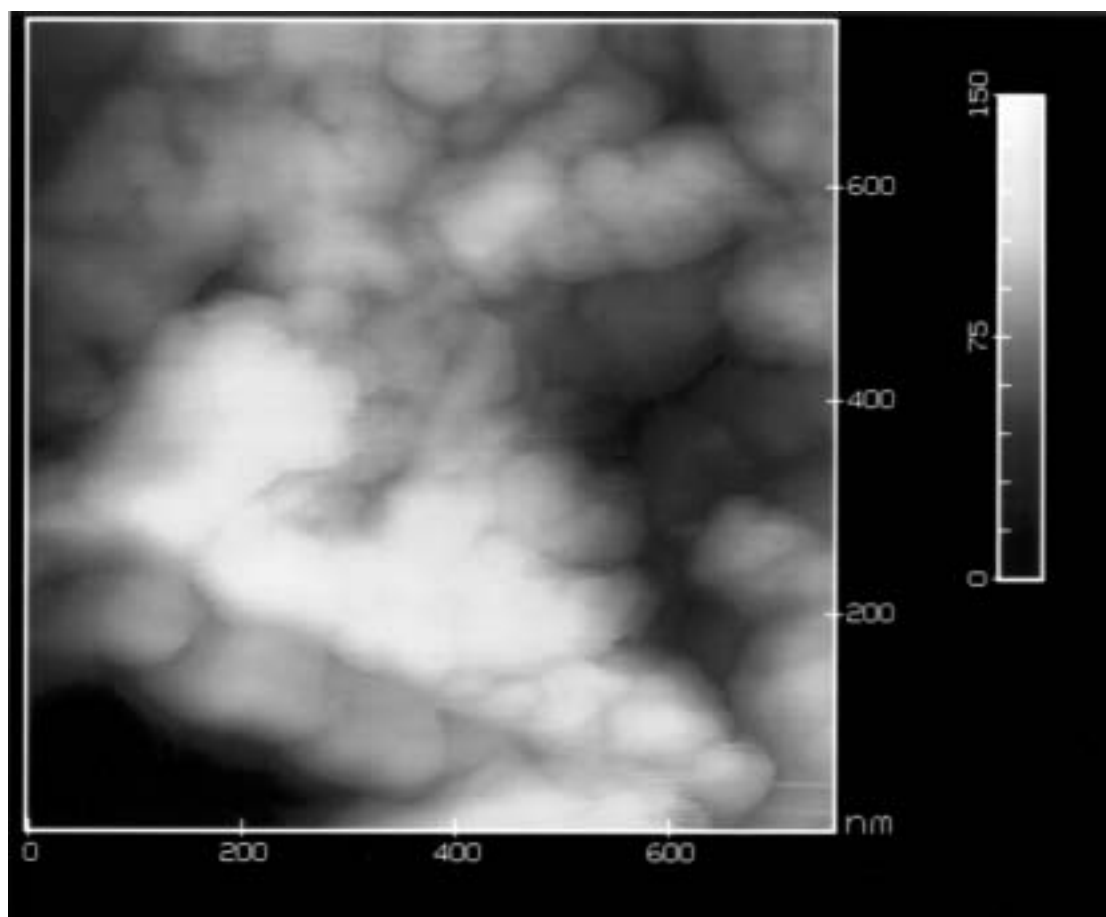


図 2-8 モンモリロナイト試料の原子間力顕微鏡観察例
(粗粒試料、大気雰囲気下、コンタクトモード、800nm×800nm)

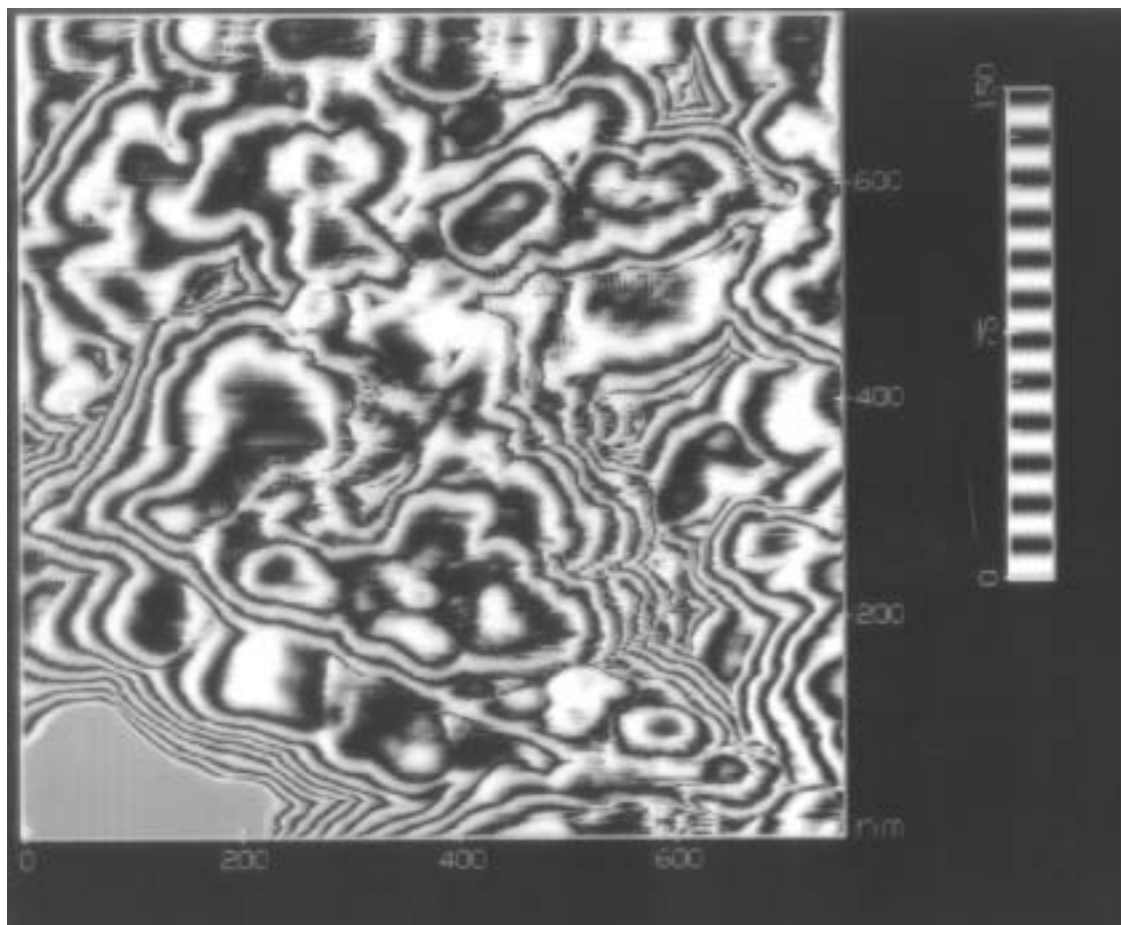


図 2 - 9 モンモリロナイト試料の原子間力顕微鏡観察例
(粗粒試料、大気雰囲気下、コンタクトモード、800nm×800nm)

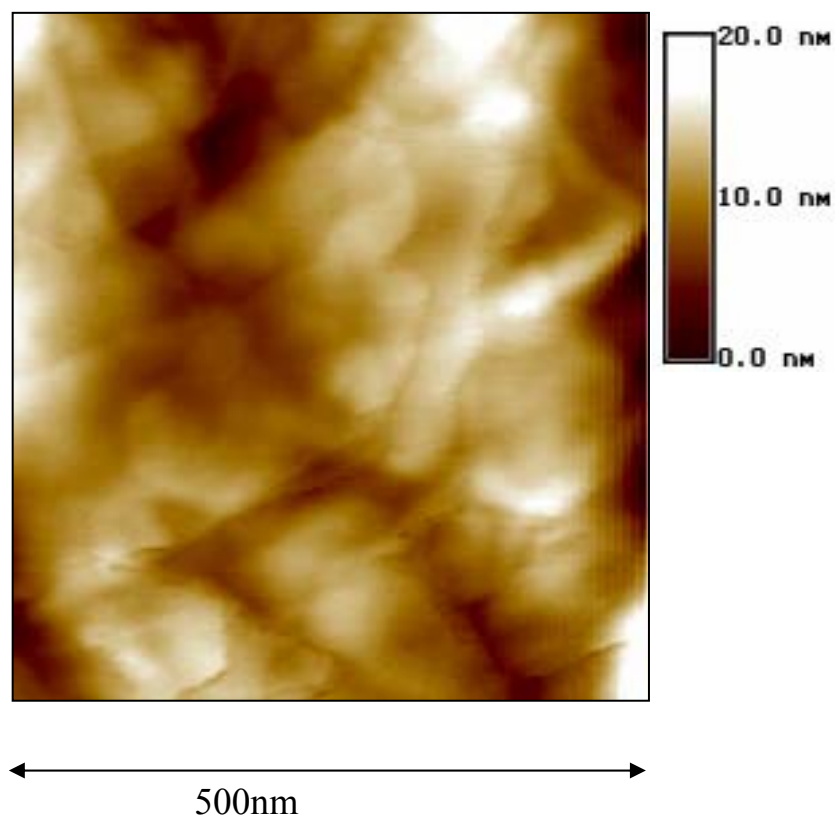


図 2-10 モンモリロナイト試料の原子間力顕微鏡観察例
(懸濁液滴下・乾燥試料、大気雰囲気下、コンタクトモード、500nm×500nm)

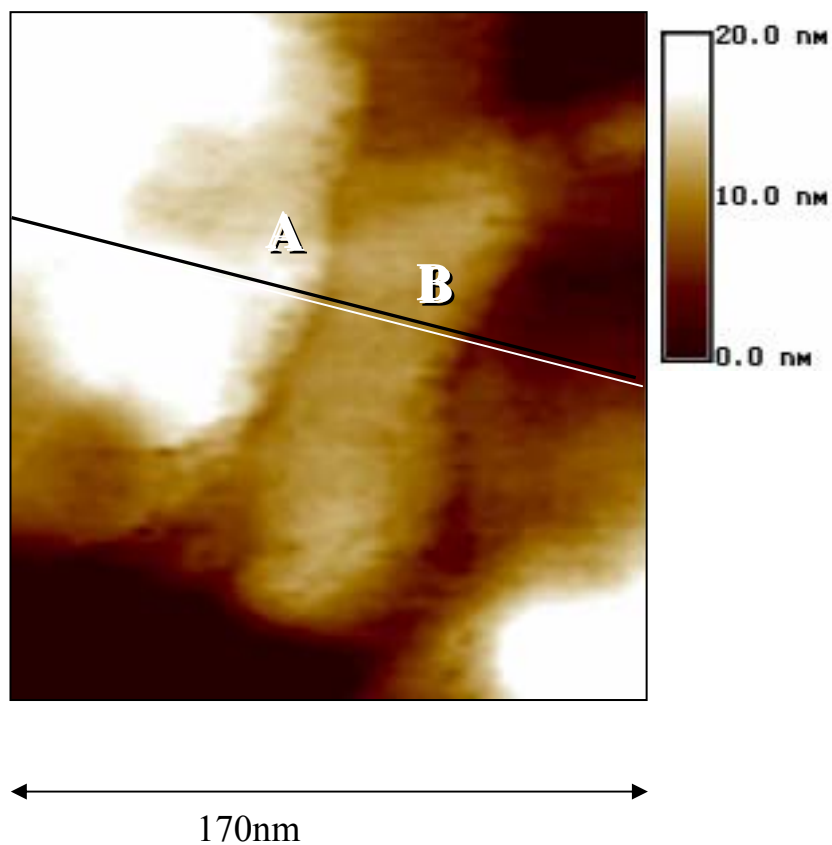


図 2 - 1 1 モンモリロナイト試料の原子間力顕微鏡観察例
(懸濁液滴下・乾燥試料、大気雰囲気下、コンタクトモード、170nm×170nm)

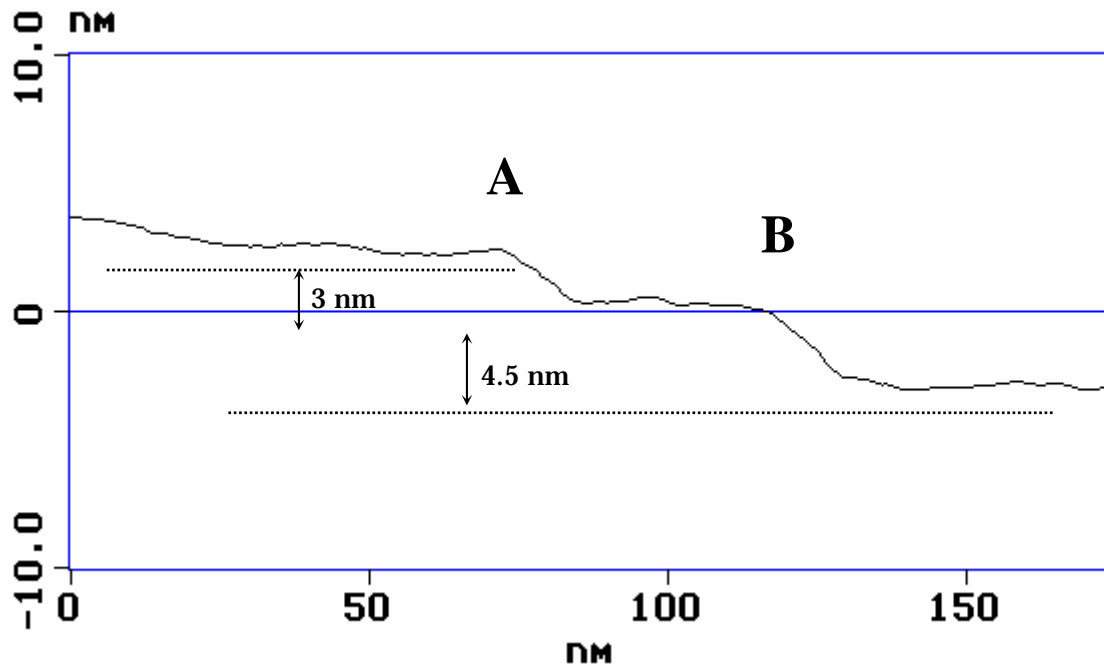


図2-12 モンモリロナイト試料の原子間力顕微鏡観察例（断面図）
（懸濁液滴下・乾燥試料、大気雰囲気下、コンタクトモード、170nm×170nm）

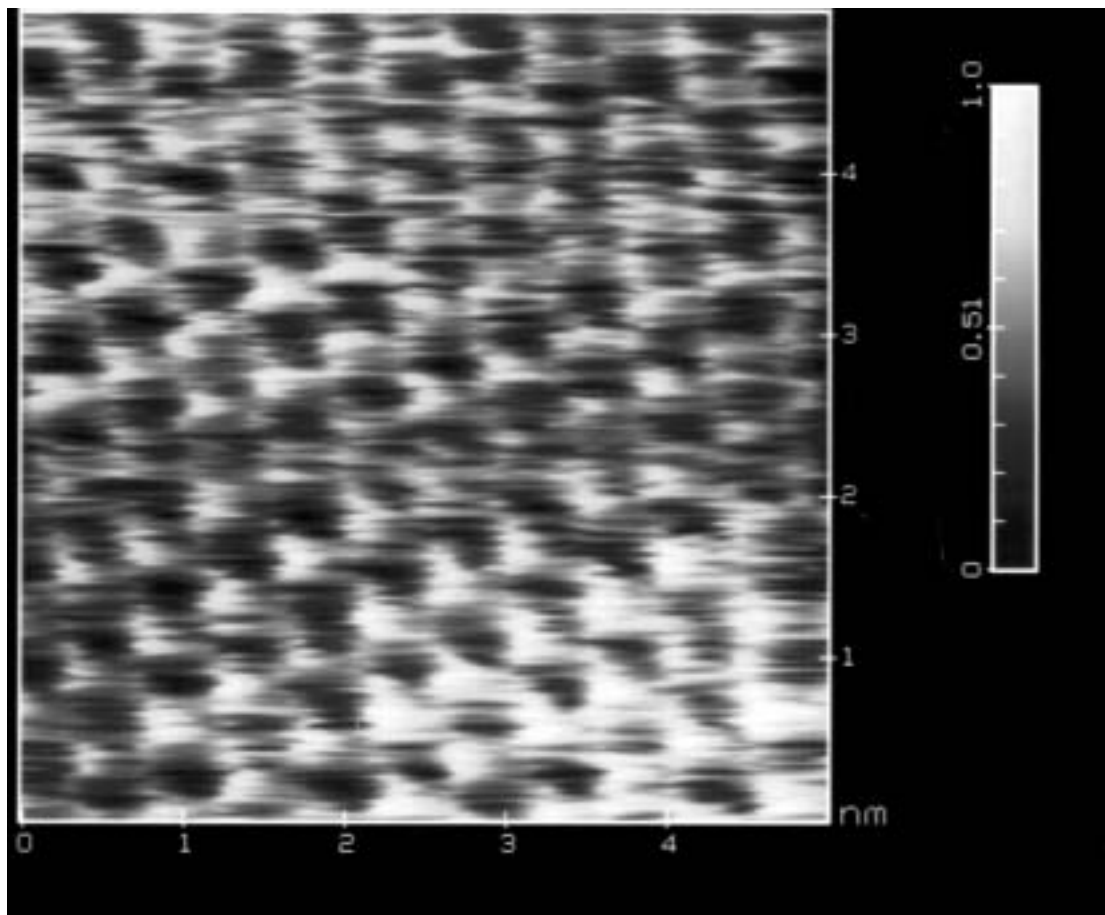


図 2 - 1 3 モンモリロナイト試料の原子間力顕微鏡観察例
(粗粒試料、大気雰囲気下、コンタクトモード、5nm×5nm)

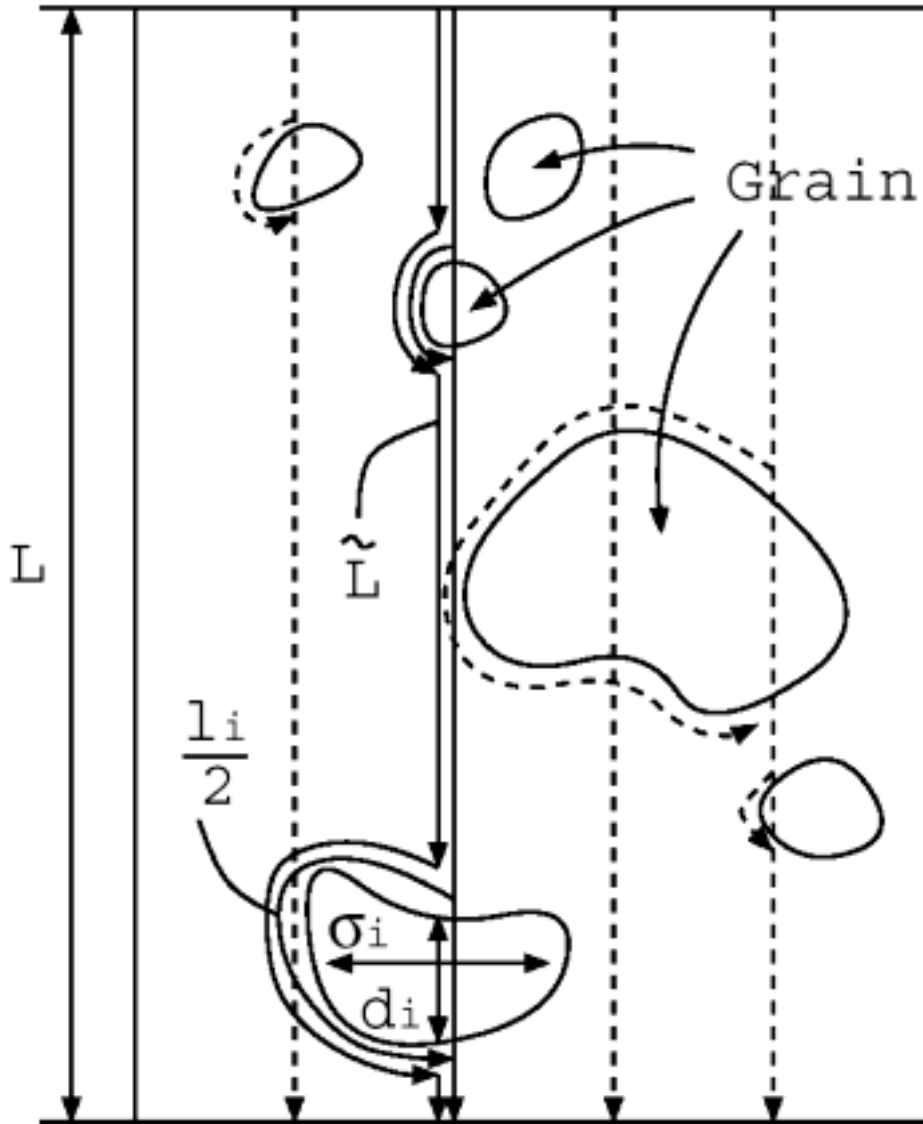


図 2-14 屈曲度の評価に用いた圧縮モンモリロナイト中の放射性核種の拡散経路の概念図（閉曲線：モンモリロナイト粒子、点線の矢印直線：拡散方向、太線：粒子を迂回する仮定の拡散経路、 L ：直線距離、 \tilde{L} ：迂回を含めた距離、 l_i ：粒子の全周、 σ_i ：粒子の断面積、 d_i ：粒子の平均直径）

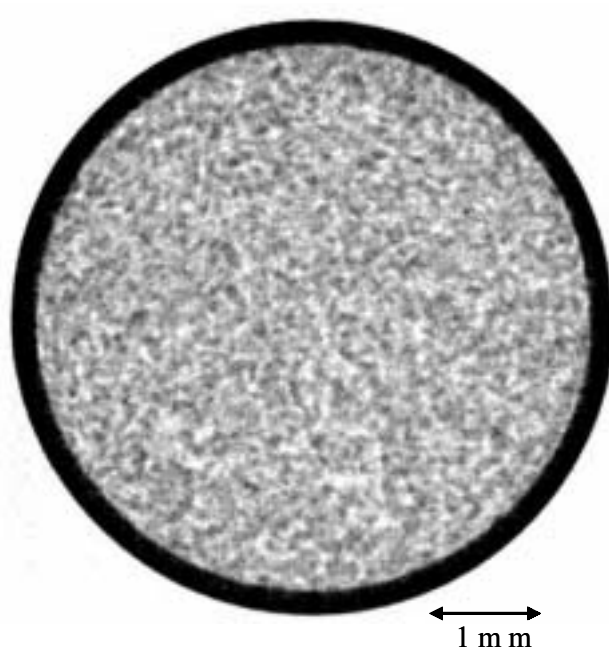


図 2 - 1 5 X線マイクロCTによって得られたモンモリロナイト試料の断層画像例（乾燥試料、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} 、粒径：75-150 μm ）

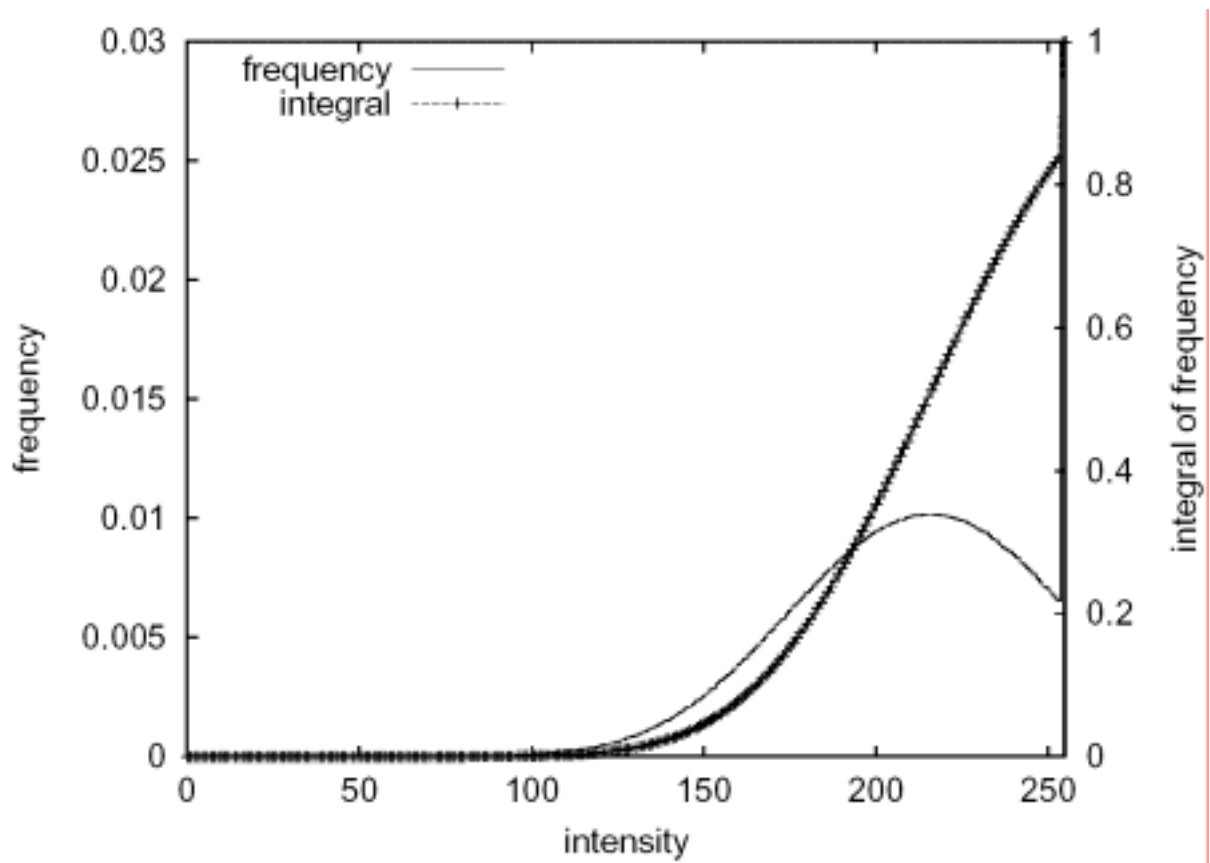


図2-16 X線マイクロCTによって得られたモンモリロナイト試料の断層画像データの輝度分布（乾燥試料、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} 、粒径：75-150 μm 、マークなし実線：頻度、マーク付実線：累積頻度）

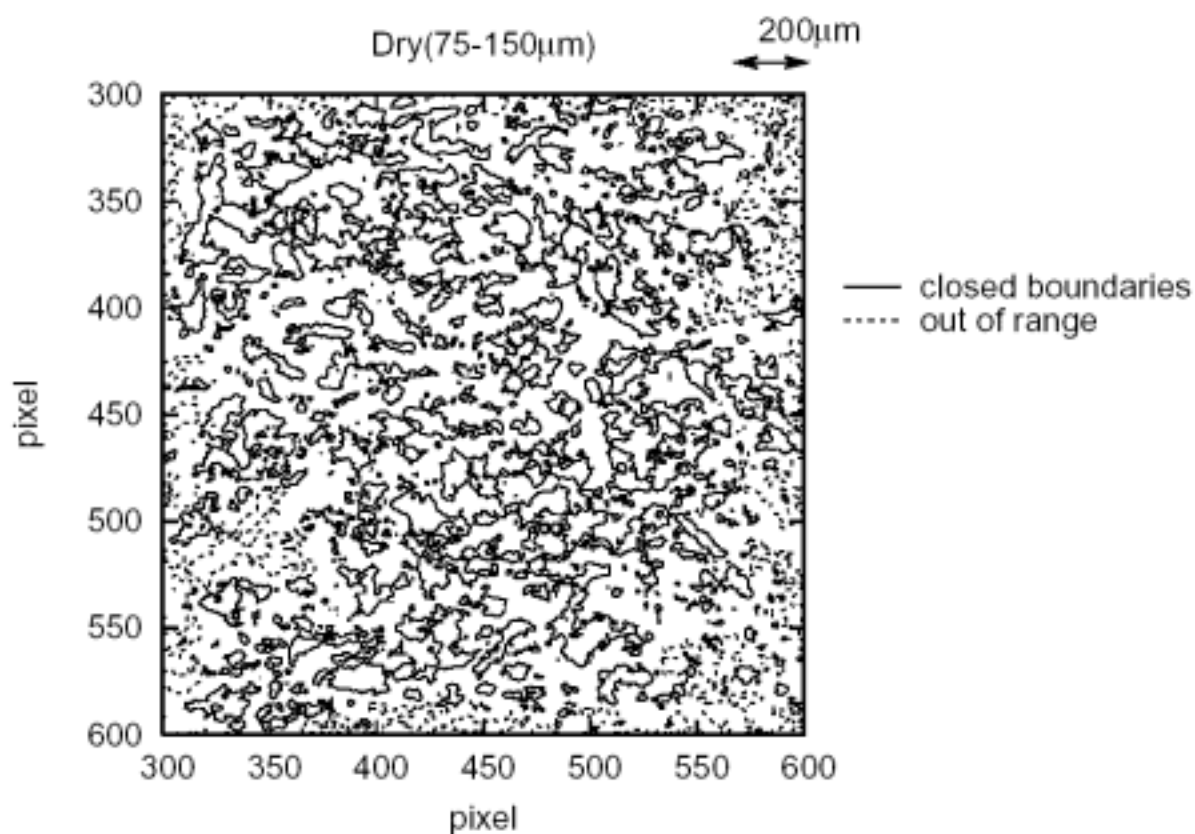


図2-17 ベントナイト試料の水平面2次元像の粒子境界解析結果
(境界値：199、乾燥試料、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} 、粒径：75-150 μm 、実線で描かれた閉曲線：モンモリロナイト粒子、点線で描かれた曲線：解析対象外のモンモリロナイト粒子)

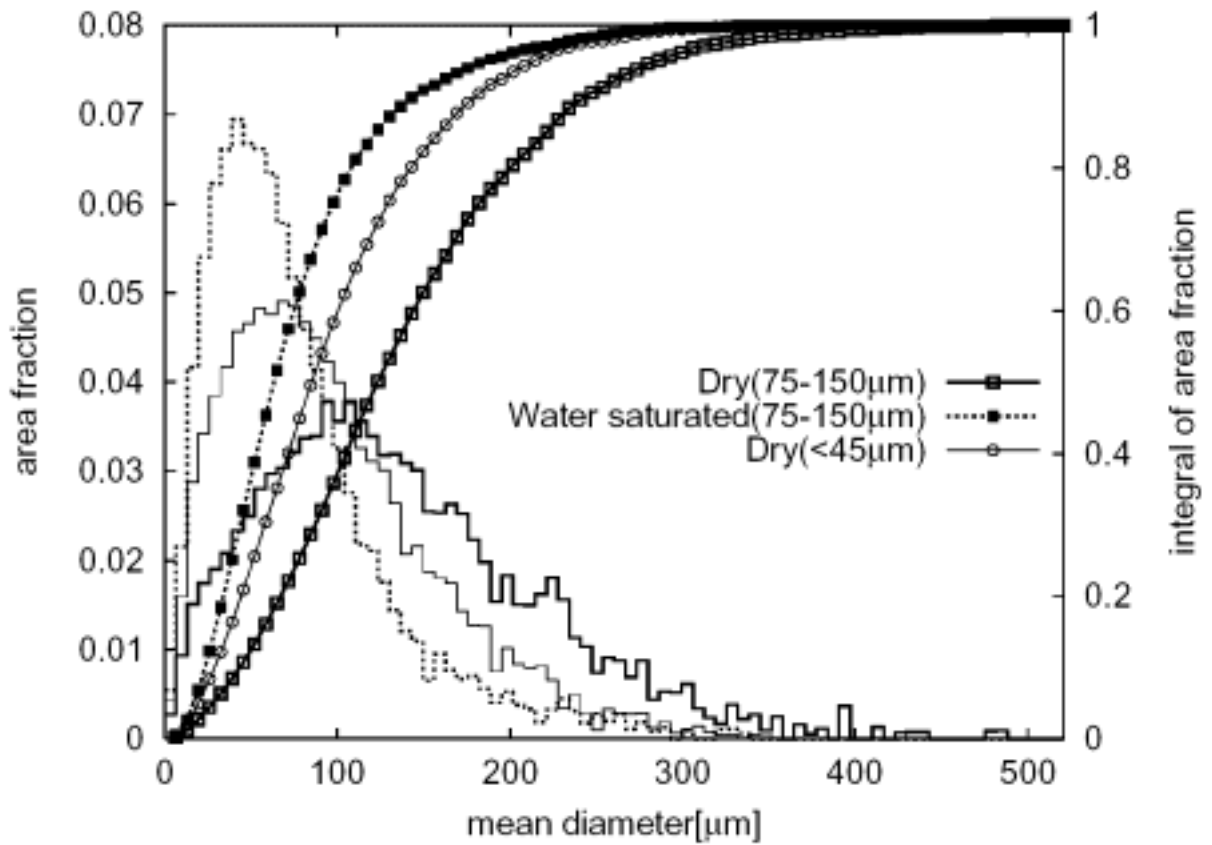


図2-18 解析によって得られたモンモリロナイト粒子の平均粒径分布（乾燥および膨潤試料、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} 、粒子サイズ：75-150 μm または <45 μm 、マークなし実線：面積分率、マーク付実線：累積面積分率）

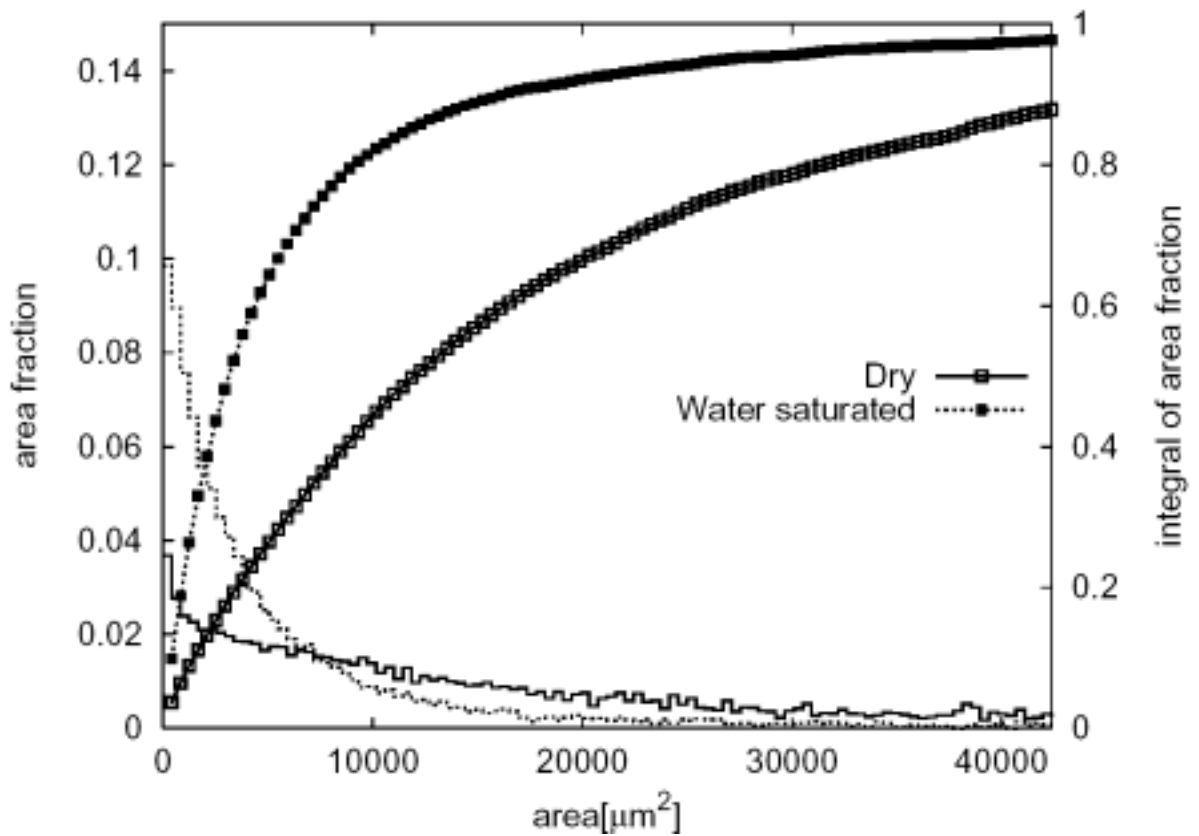


図 2-19 解析によって得られたモンモリロナイト粒子の断面積分布（粒子サイズ：75-150 μm 、実線：乾燥試料、点線：膨潤試料、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} 、マークなし：面積分率、マーク付：累積面積分率）

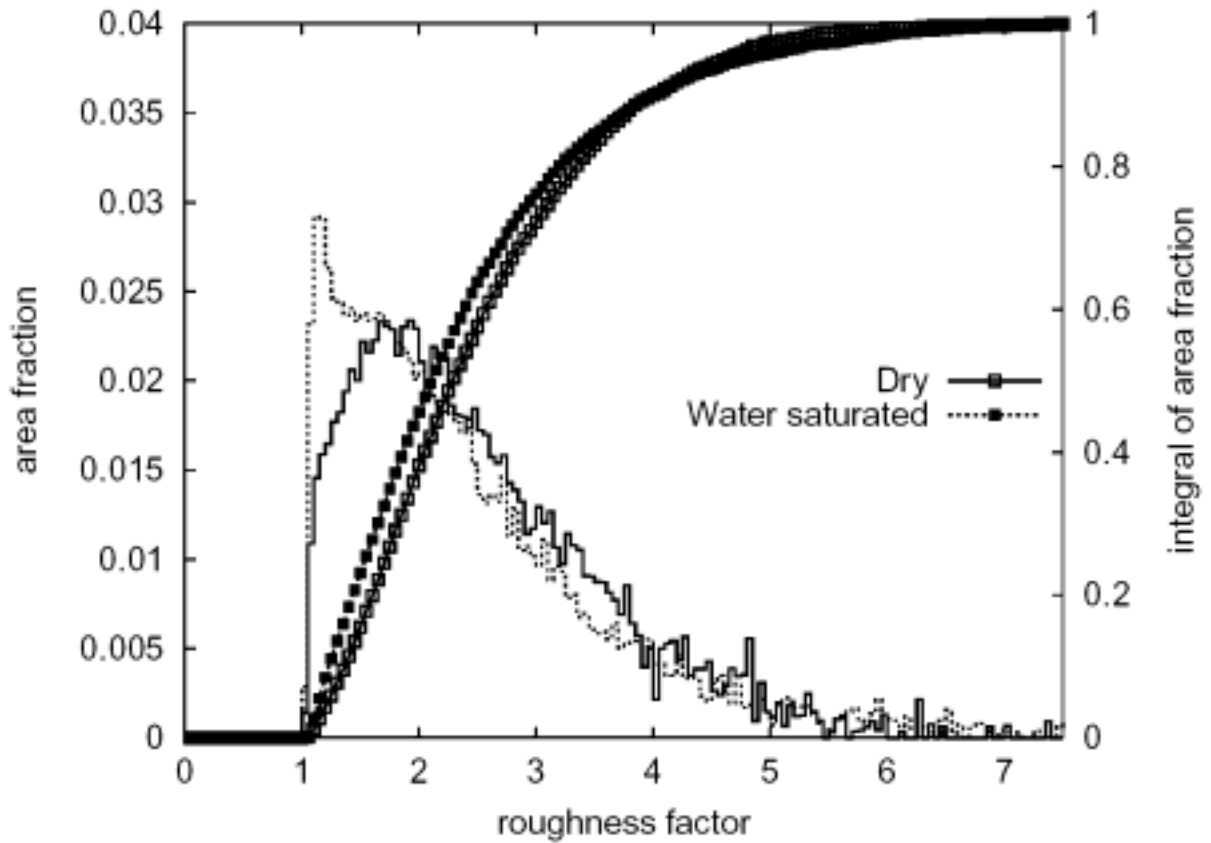


図 2-20 解析によって得られたモンモリロナイト粒子の表面荒さ度（粒子サイズ：75-150 μm 、実線：乾燥試料、点線：膨潤試料、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} 、マークなし：面積分率、マーク付：累積面積分率）

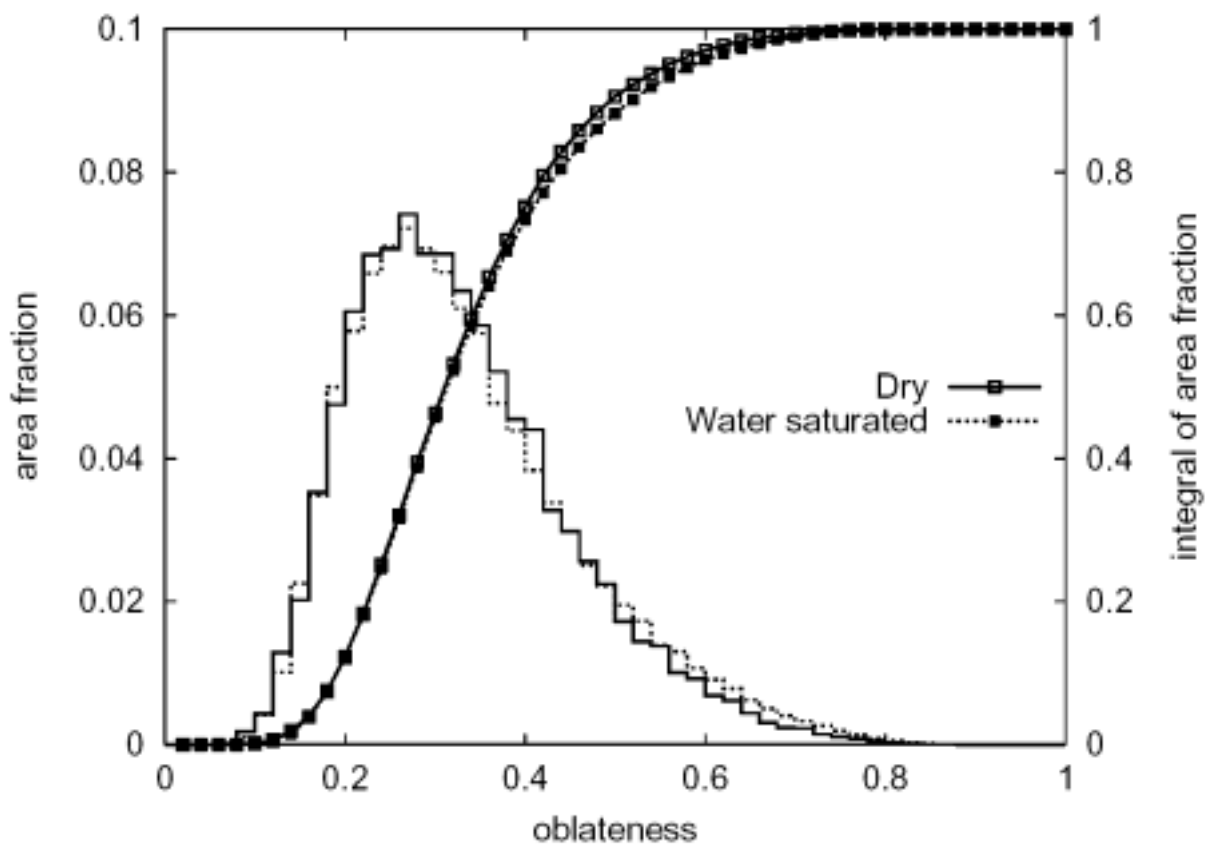


図 2-2 1 解析によって得られたモンモリロナイト粒子の扁平度（粒子サイズ：75-150 μm 、実線：乾燥試料、点線：膨潤試料、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} 、マークなし：面積分率、マーク付：累積面積分率）

3 モンモリロナイト中のイオンの

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

実験に用いた粘土試料は Na 型モンモリロナイト（クニミネ工業社製クニピア F）であり、第 2 章に述べた方法で、粒径の異なる試料を準備した。

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 のオーブン中で乾燥させ、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 10 mm³ 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、後述する式(3-4)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 のオーブ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 298 K、タンク内の溶液量は 100 cm³ とし、トレーサーには HTO および ¹³⁷Cs を用いた。なお、HTO の場合には直径 20 mm、厚さ 20 mm のモンモリロナイト試料を、¹³⁷Cs の場合には直径 20 mm、厚さ 5 mm のモンモリロナイト試料をそれぞれ用いた。また、¹³⁷Cs の測定では、溶液の Cs 濃度を 1 mM 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 (m² 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、式(3-2)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、式(3-3)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： $C(\pm\infty,t)=0, t \geq 0$

この条件下で式(3-3)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[23]。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。式(3-6)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 $-1/4Dt$ から拡散係数を得られる。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⁺ イオンはそれぞれ式(3-4)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 を式(3-4)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 1.0 Mg 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 1.8 Mg 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 1.0 Mg 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 1.8 Mg 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^- イオンの場合と逆の傾向が認められた。すなわち、乾燥密度 1.0 Mg 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 1.8 Mg 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 ($K_d \neq 0$) 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。

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

ただし、 δ 、 r 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 $2.27 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [24]、Cl⁻イオンの自由水中の拡散係数として $2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [25]、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⁻イオンなどの非収着性の核種に対し、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 $2.04 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [25]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 と収着係数 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。計算で求めた収着係数は、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 ¹³⁷Cs 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、

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

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]。

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

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式(3-15)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 1.0Mg 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 1.8Mg 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、非吸着性の核種の実効拡散係数は、式(3-8)および式(3-9)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、式(3-16)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 [26]、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 [27] 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 120 pm 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 1 mM と比較的高く、Cs⁺イオンのモンモリロナイトへの収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、バッチ法による収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。

3. 4 おわりに

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中の 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。その結果、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。

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	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	19.4	—	1.90×10^{-10}	
1.0	100-200	19.7	—	2.00×10^{-10}	
1.0	100-200	6.33	—	1.94×10^{-10}	(2.07 ± 0.25)
1.0	100-200	6.63	—	2.22×10^{-10}	$\times 10^{-10}$
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}	
1.0	<330	6.50	—	3.16×10^{-10}	
1.0	<330	5.88	42.1	3.08×10^{-10}	(2.94 ± 0.46)
1.0	<330	6.27	41.2	2.60×10^{-10}	$\times 10^{-10}$
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}	
1.8	100-200	46.5	19.8	5.34×10^{-11}	
1.8	100-200	48.5	18.9	5.27×10^{-11}	(5.09 ± 0.44)
1.8	100-200	49.3	19.8	4.30×10^{-11}	$\times 10^{-11}$
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}	
1.8	<330	28.2	19.4	7.33×10^{-11}	
1.8	<330	49.4	21.6	7.30×10^{-11}	(7.91 ± 0.76)
1.8	<330	50.2	19.0	7.39×10^{-11}	$\times 10^{-11}$
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%	m ² s ⁻¹	m ² 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}	× 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}	× 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}	× 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}	× 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 Mg m ⁻³	粒度分布 mesh	HTOの見かけの拡散 係数 D_a m ² s ⁻¹	空隙率 ϵ -	形状因子 f -	屈曲度 τ -
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 Mg m ⁻³	粒度分 布 mesh	Cs ⁺ のみかけの拡散係 数 D_a m ² s ⁻¹	空隙率 ϵ -	Cs ⁺ の細孔拡散 係数 D_p M ² s ⁻¹	遅延係数 R -	収着係数 K_d m ³ 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 Mg m ⁻³	粒度分布 mesh	HTOの実効拡散 係数 D_e m ² s ⁻¹	Cs ⁺ の実効拡散係 数 D_e m ² s ⁻¹	HTOの実効拡散係数 (計 算値) $D_{e, Cal}$ m ² 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}

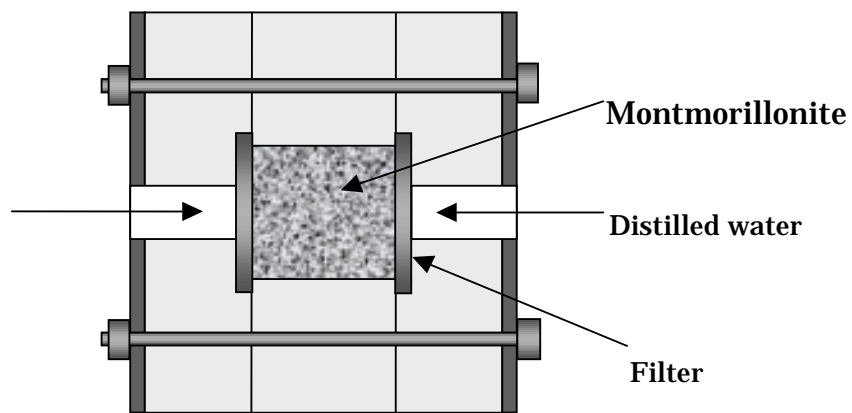


図 3 - 1 膨潤用セル

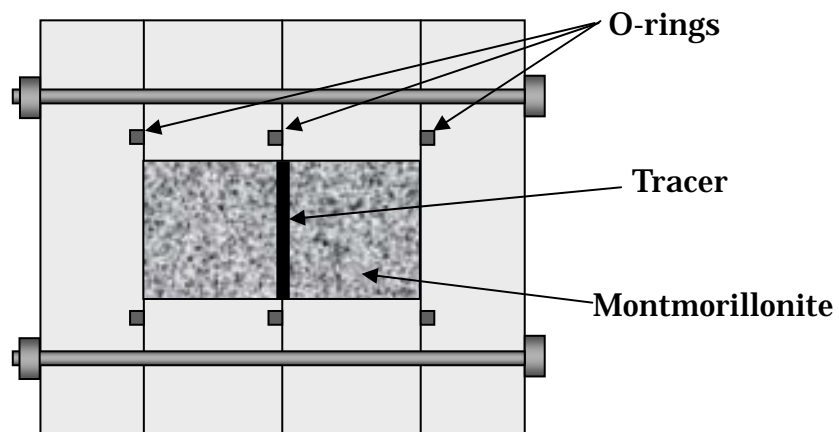


図 3 - 2 拡散用セル

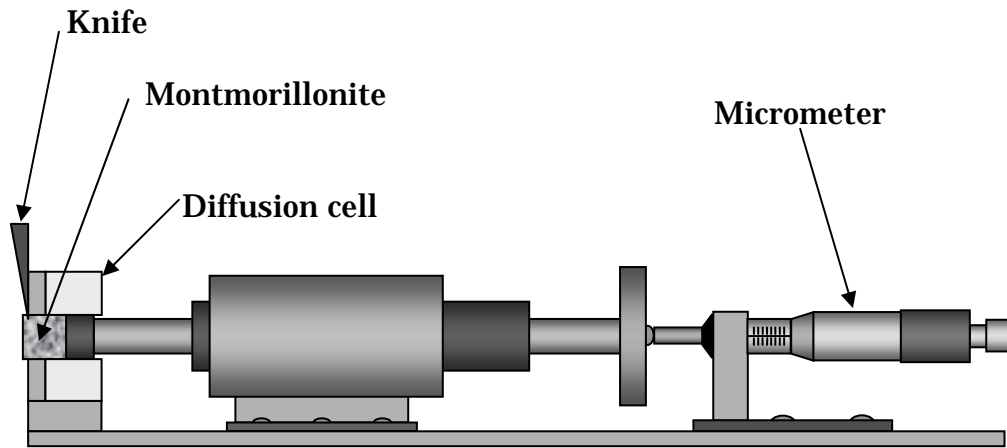


図 3 - 3 モンモリロナイト試料のセクションング治具

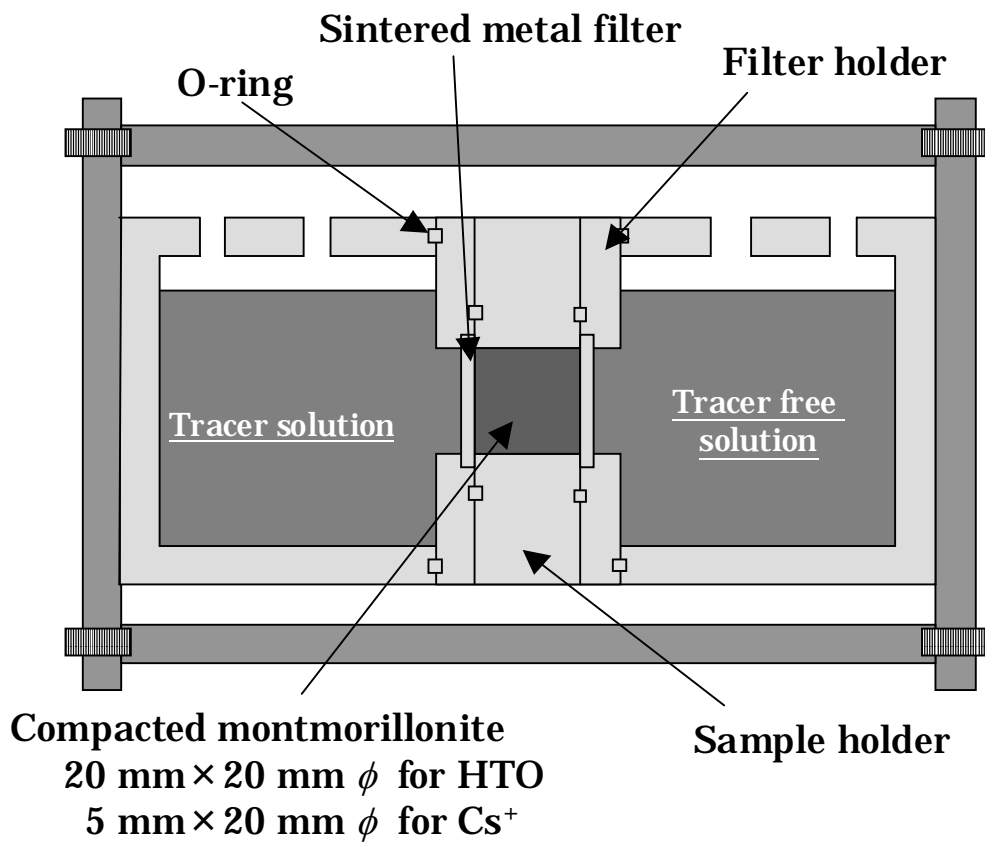


図 3 - 4 実効拡散係数測定用セル

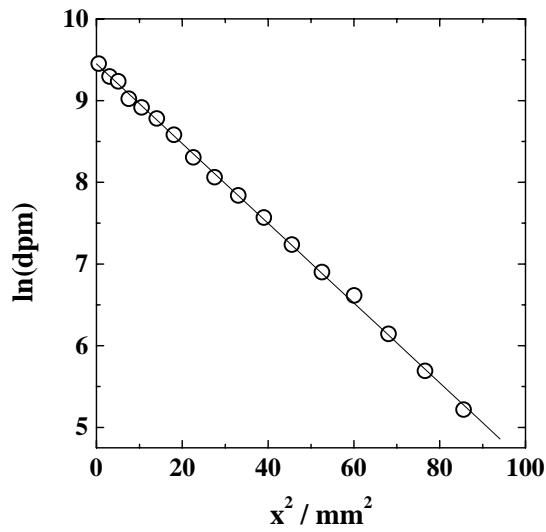


図3-5 濃度プロファイル例

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： 1.94×10^{-10}

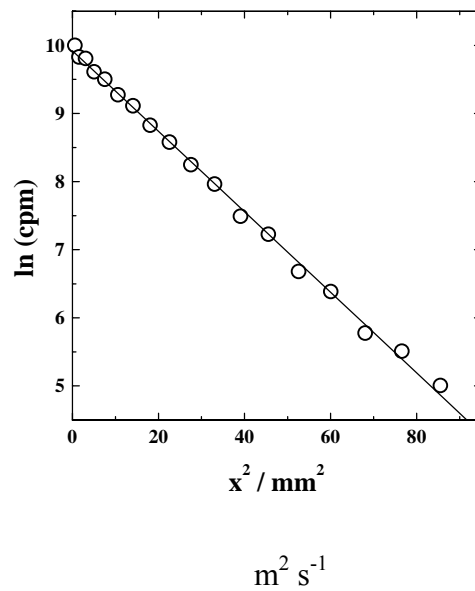


図3-6 濃度プロファイル例

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： $1.63 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

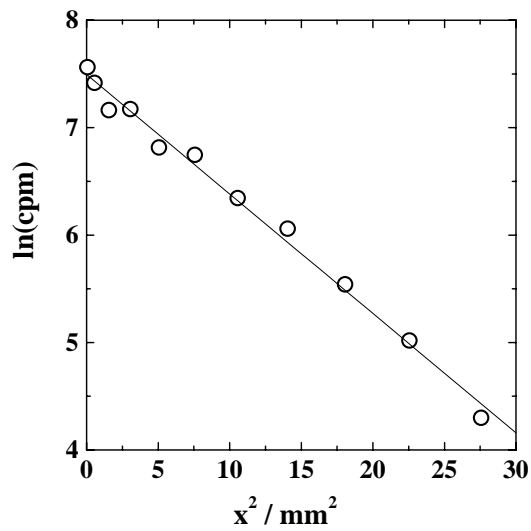


図 3-7 濃度プロファイル例

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： $1.38 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

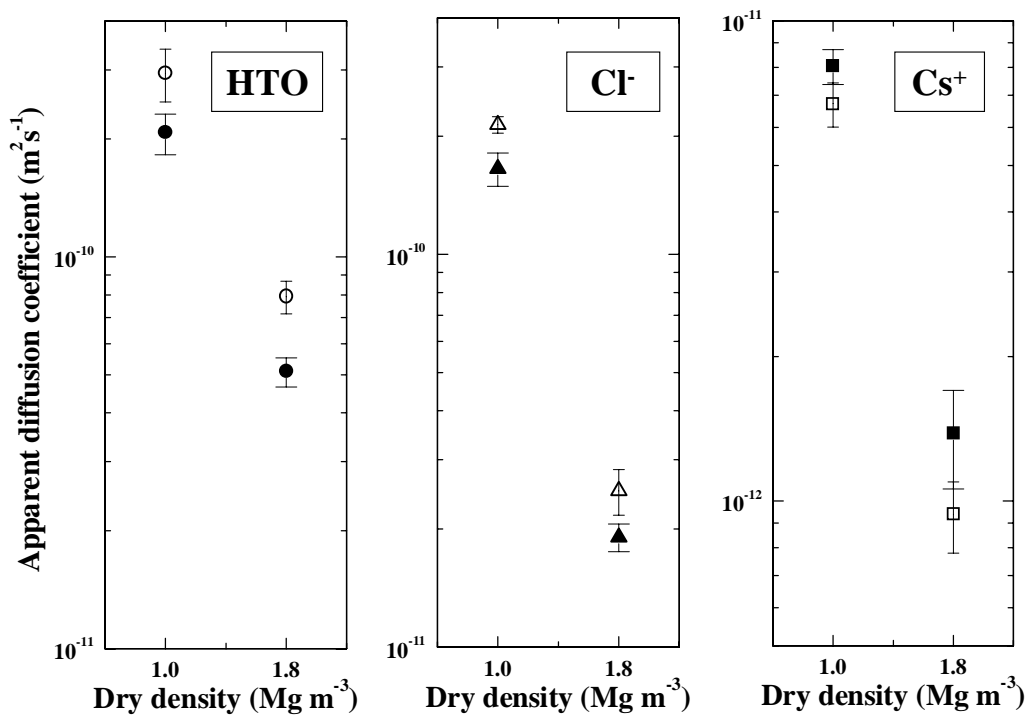


図 3-8 圧密モンモリロナイト中の HTO、 Cl^- および Cs^+ の見かけの拡散係数 (温度： 298K 、○△□：細粒試料、●▲■：粗粒試料)

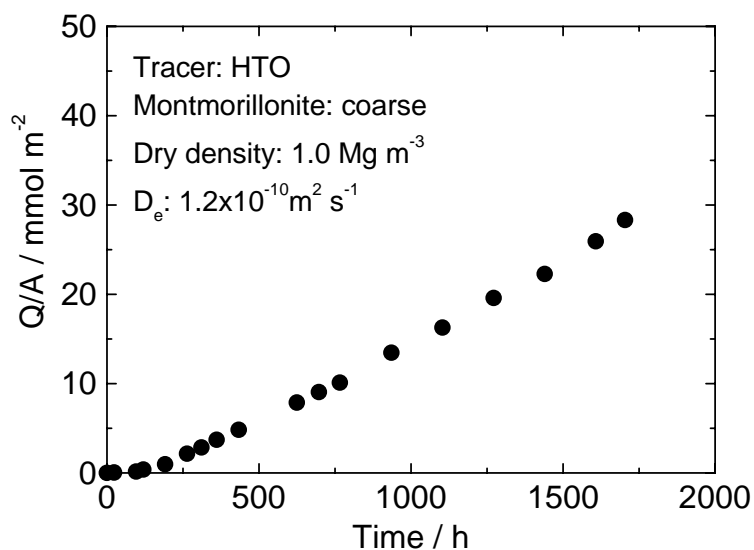


図3-9 定常拡散法におけるトレーサー(HTO)透過量の経時変化 I (モンモリロナイト試料：粗粒、乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、実効拡散係数： $1.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、温度： 298 K)

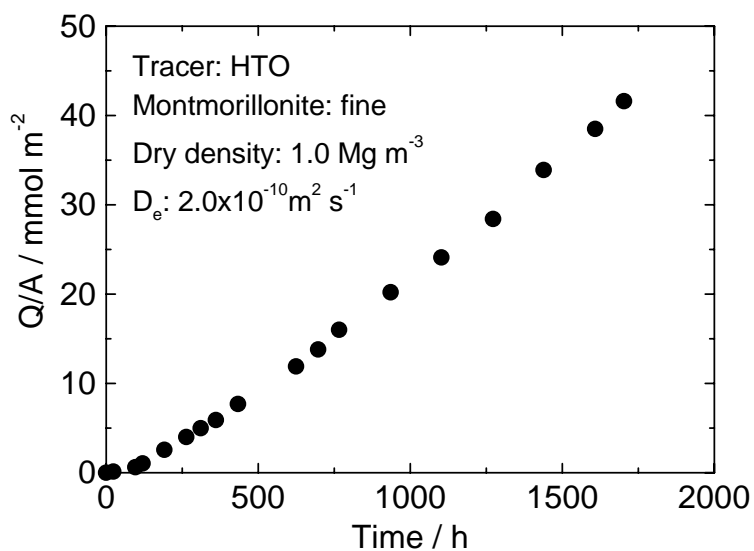


図3-10 定常拡散法におけるトレーサー(HTO)透過量の経時変化 II (モンモリロナイト試料：細粒、乾燥密度： 1.0 Mg m^{-3} 、実効拡散係数： $2.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、温度： 298 K)

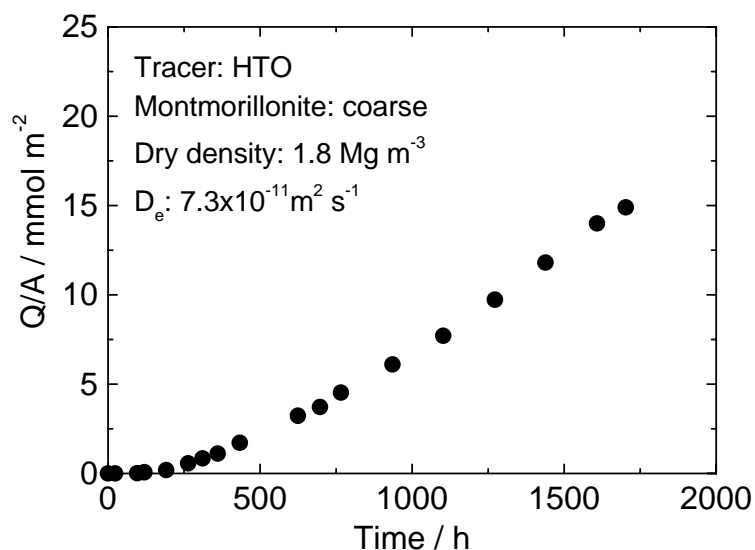


図 3-1-1 定常拡散法におけるトレーサー(HTO)透過量の経時変化 III (モンモリロナイト試料:粗粒、乾燥密度:1.8 Mg m⁻³、実効拡散係数:7.3×10⁻¹¹ m² s⁻¹、温度:298 K)

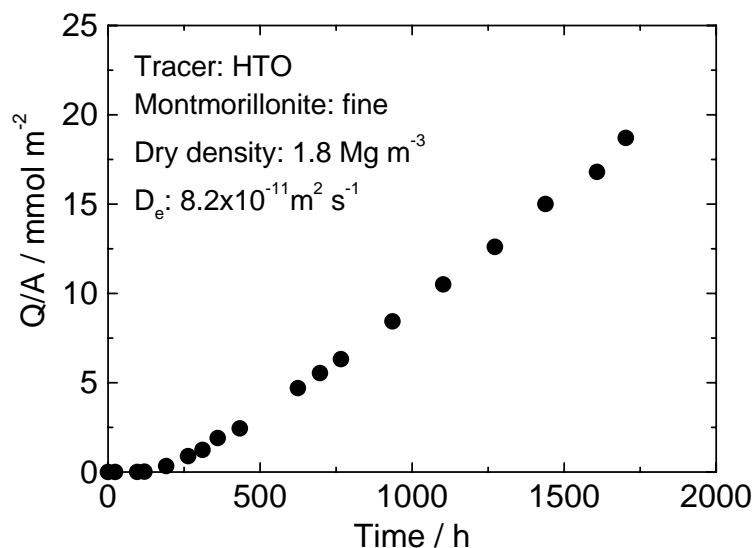


図 3-1-2 定常拡散法におけるトレーサー(HTO)透過量の経時変化 IV (モンモリロナイト試料:細粒、乾燥密度:1.8 Mg m⁻³、実効拡散係数:8.2×10⁻¹¹ m² s⁻¹、温度:298 K)

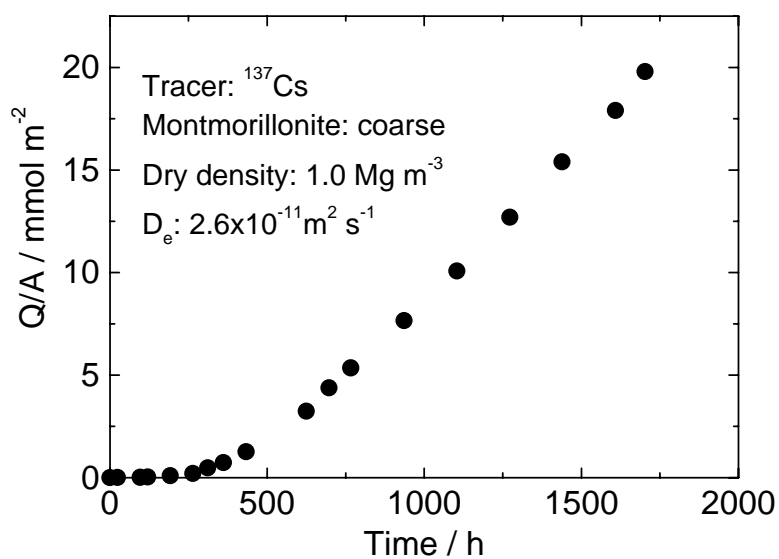


図 3-13 定常拡散法におけるトレーサー(¹³⁷Cs)透過量の経時変化 I (モンモリロナイト試料:粗粒、乾燥密度:1.0 Mg m⁻³、実効拡散係数:2.6×10⁻¹¹ m² s⁻¹、温度:298 K)

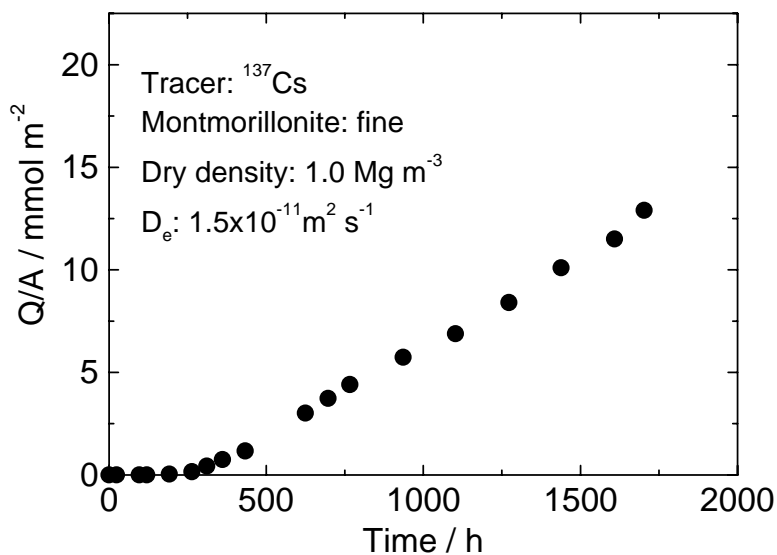


図 3-14 定常拡散法におけるトレーサー(¹³⁷Cs)透過量の経時変化 II (モンモリロナイト試料:細粒、乾燥密度:1.0 Mg m⁻³、実効拡散係数:1.5×10⁻¹¹ m² s⁻¹、温度:298 K)

4. モンモリロナイト／珪砂混合系における

Na⁺イオンおよび Sr²⁺イオンの拡散挙動に関する研究

4. 1 はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における緩衝材として、ベントナイト単体の場合に比べて、施工性、透気性、熱伝導性、経済性の向上が期待できるベントナイトと珪砂の混合物が候補に挙げられている。この場合、添加した珪砂は不活性な材料とみなされており、添加の影響は極めて小さいとされている。しかしその一方で、珪砂が添加されることによってモンモリロナイトシートの配向性の乱れが生じるなどの微細構造の変化が考えられ、これによって放射性核種の拡散挙動も影響を受けることが懸念されている。特に、表面拡散の寄与が大きい条件下では、珪砂を添加することによってモンモリロナイト表面の連続性が失われて、その寄与の度合いが低下することも考えられる。そこで、ここでは、モンモリロナイトと珪砂の混合比を変えた試料中での Na⁺イオンおよび Sr²⁺イオンの見かけの拡散係数を実験的に求めるとともに、その温度依存性から拡散の活性化エネルギーを求めた。さらに珪砂混合試料に対してX線回折法による底面間隔測定を行い、モンモリロナイト試料の微細構造に及ぼす珪砂添加の影響を評価し、Na⁺イオンおよび Sr²⁺イオンの拡散との関連について検討を加えた。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 モンモリロナイト／珪砂混合試料の調製

実験には、Na型モンモリロナイト（粒径 75～150 μm）および珪砂（Merck KGa A 製、粒径 150～425 μm）を用いた。珪砂はあらかじめイオン交換水で洗浄した。また、Na型モンモリロナイトには、第2. 2. 1節に述べた方法でNa型に精製し、ふるい分けした試料を用いた。

次に、珪砂とNa型に精製したモンモリロナイトの混合物をアクリル製のセルに入れ、X線回折法用には直径 20 mm、高さ 10 mm の円柱状ペレット、拡散

実験用には直径 **20 mm**、高さ **20 mm** の円柱状ペレットとした。なお、この時、珪砂の混合重量比を 15.5～71.4 %と変えて粘土部分密度を $1.0\sim 1.7 \text{ Mg m}^{-3}$ の所定の密度になるように調整した。また、これとは別に、粘土部分密度を 1.0 Mg m^{-3} に固定して、全乾燥密度を 1.2 および 1.8 Mg m^{-3} とした試料も調製した。ここで、混合系における乾燥密度は、珪砂(真密度= 2.65 Mg m^{-3})を除いたモンモリロナイト部分の乾燥密度(モンモリロナイト部分密度)に換算した。圧密した試料は、図4-1に示すように、ステンレス鋼製焼結フィルター(孔サイズ $2 \mu\text{m}$)を介してイオン交換水と約 30 日間接触させて膨潤させた。

4. 2. 2 X線回折によるモンモリロナイトの底面間隔の測定

膨潤終了後の混合試料中のモンモリロナイトの底面間隔をX線回折によって測定した。測定は、混合試料を内部で膨潤させたアクリルチューブを、図4-2に示す専用試料ホルダーを用いて回折装置に取り付けて行った。混合試料表面は、試料をチューブの片側から押し出し、余分の試料を削り取って整えた。測定は、Rigaku Denki 社製 RU-300 回折装置を用いて、**Cu-K α** 線で、**2 θ** が **3～8°** の範囲で行った。測定時間は、水分の蒸発に伴う試料の変化を避けるため、膨潤状態からのアクリルチューブの取り出しを含めて1サンプル当たり5分以内とした。

4. 2. 3 見かけの拡散係数の測定

膨潤終了後の試料を所定の温度にして、HTO、 ^{22}Na あるいは ^{85}Sr を含むトレーサー溶液(約 10 mm^3)を試料の片面に均一に塗布し、図4-3に示すように塗布面をあわせて組み立てて拡散させた。その後、図4-4に示すように、押し出し治具を用いて試料を厚さ 0.5 mm にスライスした。次に、HTO の場合には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、 ^{22}Na あるいは ^{85}Sr の場合には NaI(Tl)シンチレーションカウンター(Aloka 社製 **ARC-380**)を用いてスライス片中の放射能を測定した。得られた濃度分布から見かけの拡散係数を求めた。また、 Na^+ イオンおよび Sr^{2+} イオン

に対しては、得られた見かけの拡散係数の温度依存性から拡散の活性化エネルギーを得た。

4. 3 結果と考察

モンモリロナイト-珪砂混合系における HTO および Na⁺イオンの見かけの拡散係数のモンモリロナイト部分密度依存性を、モンモリロナイト単独系中の値 [14, 17, 28] とともに図 4-5 に示す。また、同じく Sr²⁺イオンの結果を図 4-6 に示す。珪砂混合系での見かけの拡散係数は全核種とも粘土部分密度の増加に伴い減少する傾向が認められた。こうした傾向は、ベントナイト中でトリチウム水の実効拡散係数の混合比依存性を実験的に求めた Kato ら [29] の結果にほぼ一致する。Idemitsu らは混合物中での見かけの拡散係数を次式で計算できるとした [30]。

$$\rho_{mont} = \frac{f\rho}{1 - \frac{(1-f)\rho}{\rho_{others}}}$$

ここで、 ρ_{mont} : モンモリロナイトの密度

ρ_{others} : 他の鉱物の密度

ρ : 乾燥密度

f : モンモリロナイトの混合重量比

本研究において、それぞれの部分密度で得られた見かけの拡散係数は、その部分密度と同じ乾燥密度のモンモリロナイト単独試料中の値とよく一致した。すなわち、上式が成り立つことが確認された。

図 4-7 および図 4-8 に、珪砂混合系とモンモリロナイト単独試料における Na⁺イオンおよび Sr²⁺イオンの拡散の活性化エネルギーのモンモリロナイト部分密度依存性を示す。拡散の活性化エネルギーは、拡散過程を検討する上で重要なパラメータの一つであり、たとえば細孔拡散モデルが支配的なプロセスであった場合、活性化エネルギーは自由水中の値と等しくなるとともに、その値は圧密度の影響を受けないと予想される。また、逆に高乾燥密度における表面

拡散の寄与など、圧密度の増加に伴う拡散プロセスの変化があった場合、活性化エネルギーに変化が現れる可能性がある。

Na⁺イオンの拡散では、モンモリロナイト単独試料において拡散の活性化エネルギーは乾燥密度の増加とともに徐々に増加し、乾燥密度 1.6 Mg m⁻³ 以上で約 25 kJ mol⁻¹ の高い値を示すと報告されている[14]。これはモンモリロナイトの底面間隔も乾燥密度とともに変化することから、複数の拡散プロセスに起因するものであるとされ、活性化エネルギーが自由水中の値 (18.4 kJ mol⁻¹) とほぼ等しくなる乾燥密度 1.0 Mg m⁻³ 未満では空隙水中の拡散が支配的であり、また乾燥密度 1.0 Mg m⁻³ では隣接する粘土表面が充分接近するようになることで外表面拡散が支配的に、また乾燥密度 1.4 Mg m⁻³ 以上では自由水中の値より高い値となって、層間内の拡散が支配的になると説明されている[14]。これに対して、珪砂混合試料では、Na⁺イオンの拡散の活性化エネルギーは粘土部分密度が 1.0~1.7 Mg m⁻³ の範囲でほぼ 18 kJ mol⁻¹ の一定値をとった。両者の差は、モンモリロナイト部分密度が 1.0 Mg m⁻³ では、モンモリロナイト単独試料の 14.1 kJ mol⁻¹ に対して珪砂混合試料で 18.1 kJ mol⁻¹ であり、珪砂を加えることにより活性化エネルギーが約 4 kJ mol⁻¹ 増加した。また、モンモリロナイト部分密度が 1.4 Mg m⁻³ 以上では、モンモリロナイト単独試料の 22~25 kJ mol⁻¹ に対して珪砂混合試料では 17~21 kJ mol⁻¹ であり、珪砂の添加により活性化エネルギーが約 4 kJ mol⁻¹ 減少した。このように珪砂の添加は活性化エネルギーに対して条件に応じて正および負の影響を及ぼすことが明らかになった。これは、本研究で求めた活性化エネルギーに含まれることが予想される収着のエンタルピーの影響では説明できないものであり、ここで観察された珪砂添加に伴う活性化エネルギーの変化が拡散のプロセスの変化に起因することを示唆している。

図 4-9 に、X線回折によって求めた、異なるモンモリロナイト部分乾燥密度を有する混合試料中のモンモリロナイトの底面間隔を示す。また、モンモリロナイト単独試料におけるモンモリロナイトの底面間隔[26]を図 4-10 に示す。モンモリロナイト単独試料の底面間隔は、乾燥密度 1.0~1.3 Mg m⁻³ において、粉末試料が層間に 3 水分子層を有する場合の底面間隔 1.88 nm[21] とほぼ同

じ値となる一方、乾燥密度 1.6 Mg m^{-3} 以上では、粉末試料が層間に 2 水分子層を有する場合とほぼ同じ 1.56 nm 前後の値を示す。また、乾燥密度 1.4 および 1.5 Mg m^{-3} の試料では、3 水分子層と 2 水分子層の共存を示す 2 本のピークが現れるが、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} 未満の試料では、両ピークとも消失することが報告されている [26]。これに対して、モンモリロナイト／珪砂混合試料では、モンモリロナイト部分密度が $1.0 \sim 1.2 \text{ Mg m}^{-3}$ において 3 水分子層が、モンモリロナイト部分密度が $1.4 \sim 1.6 \text{ Mg m}^{-3}$ においては、3 水分子層と 2 水分子層の共存が確認された。ここで両試料を比較すると、モンモリロナイト部分密度が 1.6 Mg m^{-3} では、珪砂の添加によって 3 水分子層が出現することが明らかになった。これは、珪砂の添加が混合試料中のモンモリロナイトの微細構造に影響を及ぼしていることを示している。すなわち、高乾燥密度のモンモリロナイト単独試料においては、試料調製時の圧密によって試料中のモンモリロナイトは高い配向性を有しているが、そこに珪砂が加わった場合にはその配向性が珪砂によって乱され、微細構造は膨潤後においても低密度と高密度の部分を含む不均質なものになると解釈できる。この様な不均質な構造モデルは、すでに Pusch がベントナイトと砂利の混合物に対して提案している [31]。

そこで、上述のように、モンモリロナイト単独試料における Na^+ イオンの拡散プロセスが乾燥密度の増加に伴い変化し、さらにそこに珪砂を添加することによりモンモリロナイトの微細構造が不均質化すると仮定して、珪砂を混合した際の活性化エネルギーの変化の説明を試みた。まず、層間拡散が支配的と考えられる乾燥密度 1.4 Mg m^{-3} 以上では、珪砂の混合により層間が 2 水分子層だけの状態から 3 水分子層も含まれる状態に変化したことから、支配的な拡散プロセスが 2 水分子層の層間拡散から 3 水分子層の拡散へ移ったと考えられ、これによって活性化エネルギーが低下したと説明できる。一方、モンモリロナイト部分密度が 1.0 Mg m^{-3} では、モンモリロナイト単独のときに支配的であった表面拡散が、モンモリロナイトに珪砂を混ぜることにより粘土外表面粒子の連続性が阻害されて細孔拡散に移ったため、活性化エネルギーが増加したと考えることができる。図 4-11 に、モンモリロナイト部分密度を 1.0 Mg m^{-3} に固定し、全

乾燥密度を変化させた際の活性化エネルギーの変化を示す。活性化エネルギーは全乾燥密度が増加するに伴い増加することが明らかになった。特に、全乾燥密度が 1.0 Mg m^{-3} から 1.2 Mg m^{-3} に増加した際、加えられた珪砂量はわずかであった（体積で 12%）にもかかわらず、活性化エネルギーはその影響を受けて 14.1 kJ mol^{-1} から 16.4 kJ mol^{-1} に増加することが示された。

同様の検討を、 Sr^{2+} イオンの拡散の活性化エネルギーに対しても行った。 Sr^{2+} イオンの拡散の活性化エネルギーは、部分乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} では 16.6 kJ mol^{-1} であったが、 $1.2 \sim 1.6 \text{ Mg m}^{-3}$ では $21.4 \sim 22.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ とほぼ一定の値を示した。これを自由水中の Sr^{2+} イオンの活性化エネルギーの値 (20.1 kJ mol^{-1}) [32] と比較すると、部分乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} では若干小さいが、 $1.2 \sim 1.6 \text{ Mg m}^{-3}$ では同じかやや大きい値を示した。一方、モンモリロナイト単独系 [33] の値と比較すると、部分乾燥密度 1.2 Mg m^{-3} において単独系の 17.7 kJ mol^{-1} に対し、珪砂混合系では 21.6 kJ mol^{-1} と約 4 kJ mol^{-1} 大きい値を示したが、その他の部分乾燥密度では両者の活性化エネルギーはほぼ一致した。このことは、少なくとも部分乾燥密度 1.2 Mg m^{-3} 以外では、珪砂の混合による拡散プロセスの変化はないことを示唆している。なお、モンモリロナイト単独系の Sr^{2+} の拡散については、乾燥密度の増加に伴う底面間隔と活性化エネルギーの変化から、乾燥密度 1.4 Mg m^{-3} 以上で層間拡散が支配的になる可能性を示唆した報告がある [33]。

このような Sr^{2+} イオンの活性化エネルギーに及ぼす珪砂の影響は、 Na^{+} イオンの場合とは異なっている。これは、 Sr^{2+} イオンと Na^{+} イオンでは水和イオン半径が異なることで幾何学的因子に差が生じることや、イオンの電荷が異なるため 2 価の Sr^{2+} イオンがモンモリロナイト表面の負電荷に選択的に吸着され得ること、 Na^{+} イオンでは自己拡散となっていることなどに起因している可能性が考えられる。

以上の拡散モデルについては、さらに詳細な検討が必要であるが、少なくとも、本研究で得られた拡散の活性化エネルギーのデータは、 Na^{+} イオンおよび Sr^{2+} イオンの拡散に対して不活性と考えられる珪砂をモンモリロナイト試料に添加すると、モンモリロナイトの微細構造が変化し、拡散プロセスも変化すること

を示す結果となった。この拡散係数への影響は無視できるほど小さいが、わずかな添加量でも活性化エネルギーには影響を及ぼすことから、今後十分検討が必要であると考えられる。

4. 4 おわりに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における緩衝材として、使用が検討されているベントナイトと珪砂の混合物において、珪砂が添加されることによるモンモリロナイト微細構造の変化ならびにその拡散への影響を評価するため、モンモリロナイトと珪砂の混合比を変えた試料中での Na^+ イオンおよび Sr^{2+} イオンの見かけの拡散係数を実験的に求めるとともに、その温度依存性から拡散の活性化エネルギーを求めた。さらに珪砂混合試料に対してX線回折法による底面間隔測定を行い、モンモリロナイト試料の微細構造に及ぼす珪砂添加の影響を評価し、 Na^+ イオンおよび Sr^{2+} イオンの拡散との関連について検討を加えた。

モンモリロナイト／珪砂混合試料を用いた拡散実験において得られたHTOおよび Na^+ イオンの見かけの拡散係数には、珪砂添加の影響は認められず、モンモリロナイト部分密度が乾燥密度と等しいとした場合、モンモリロナイト単独試料中の値とほぼ同じになった。しかし、 Na^+ イオンの拡散の活性化エネルギーのモンモリロナイト部分密度依存性は、モンモリロナイト単独試料のものとは異なった。これは、珪砂の添加によって拡散のプロセスが変化したことを示唆する。X線回折によるモンモリロナイトの底面間隔測定の結果、モンモリロナイト部分密度 1.6 Mg m^{-3} の試料では、珪砂の添加がモンモリロナイトの底面間隔を変化させることが明らかになった。 Na^+ イオンの拡散の活性化エネルギーの変化はこのようなモンモリロナイトの微細構造の変化によってもたらされた可能性が考えられた。一方、 Sr^{2+} イオンにおいても、珪砂添加による活性化エネルギーの変化が特定の乾燥密度で認められた。この珪砂添加の影響は Na^+ イオンの場合と若干異なっており、 Sr^{2+} イオンと Na^+ イオンの拡散プロセスの相違が示唆された。

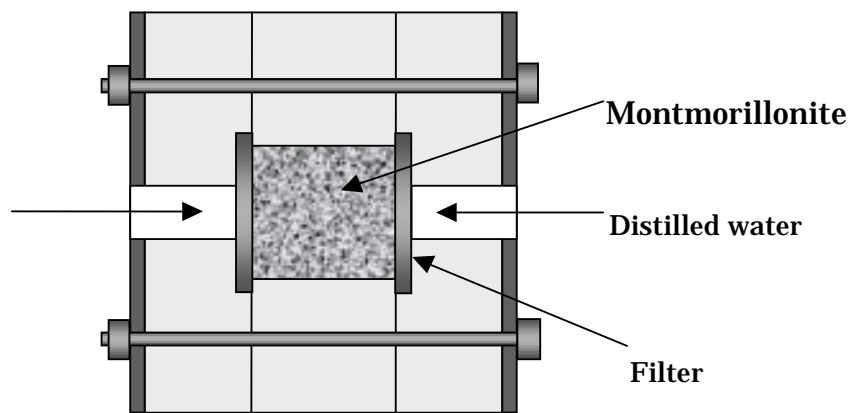


図 4 - 1 膨潤用セル

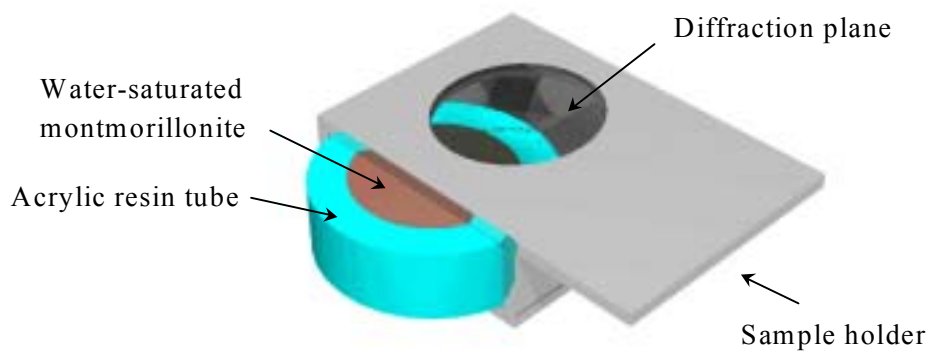


図 4 - 2 X線回折用試料ホルダー

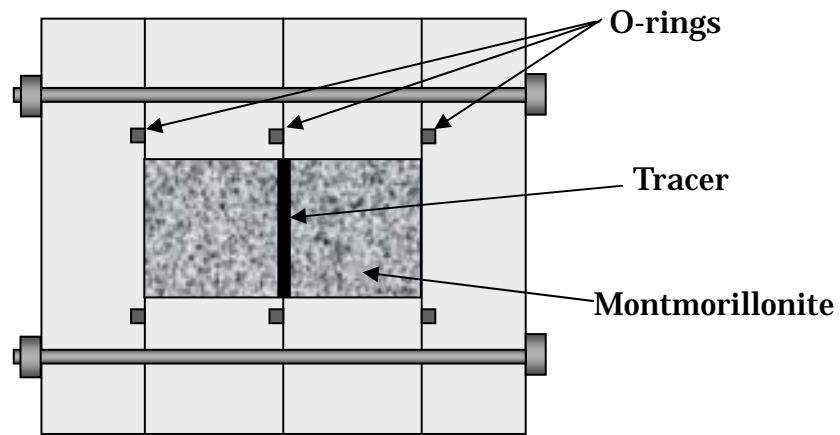


図 4 - 3 拡散用セル

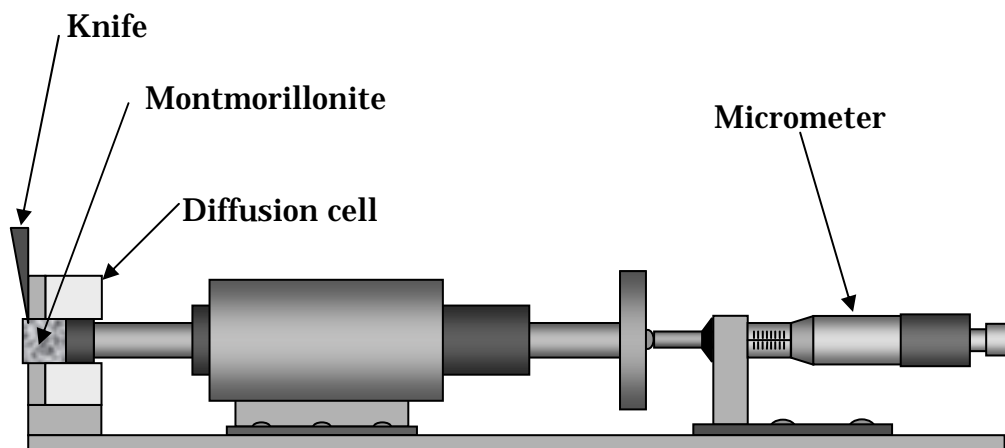


図 4 - 4 モンモリロナイト試料のセクショニング

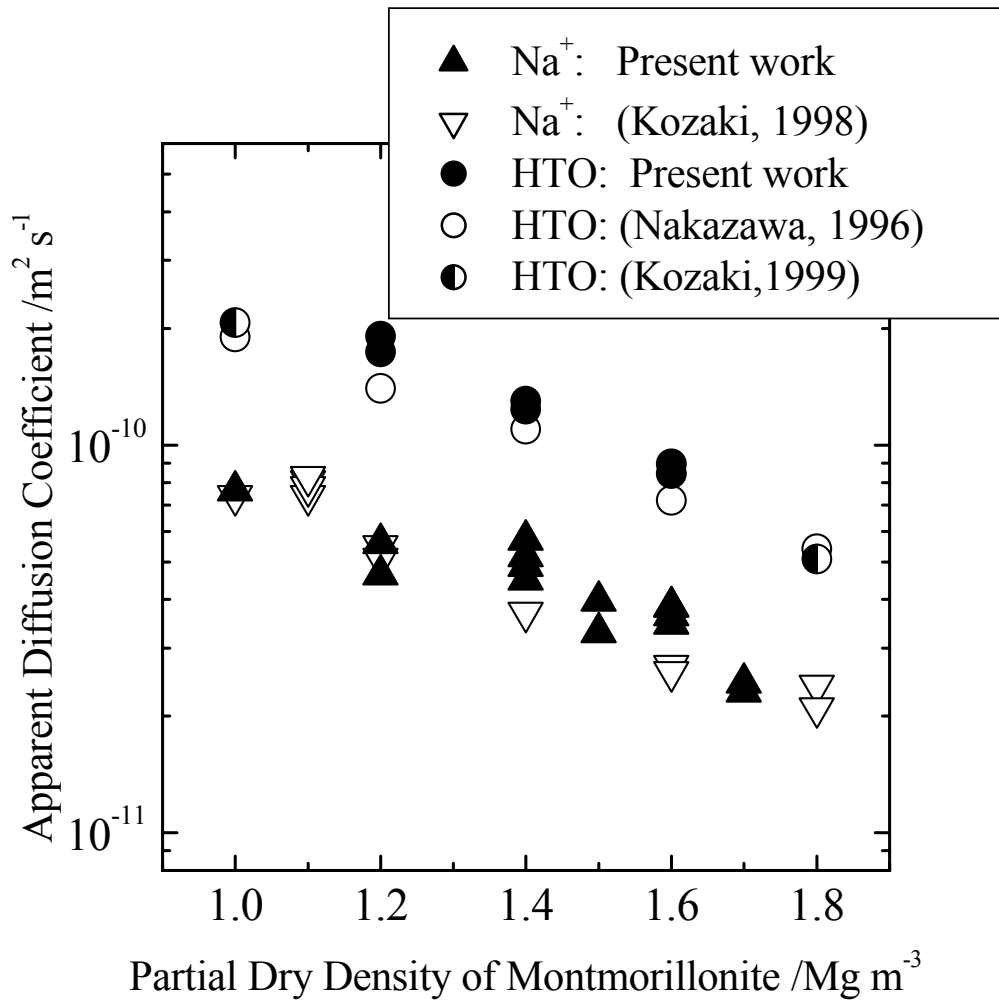


図4-5 モンモリロナイト-珪砂混合系とモンモリロナイト単独系における HTO および Na⁺イオンの見かけの拡散係数のモンモリロナイト部分密度依存性

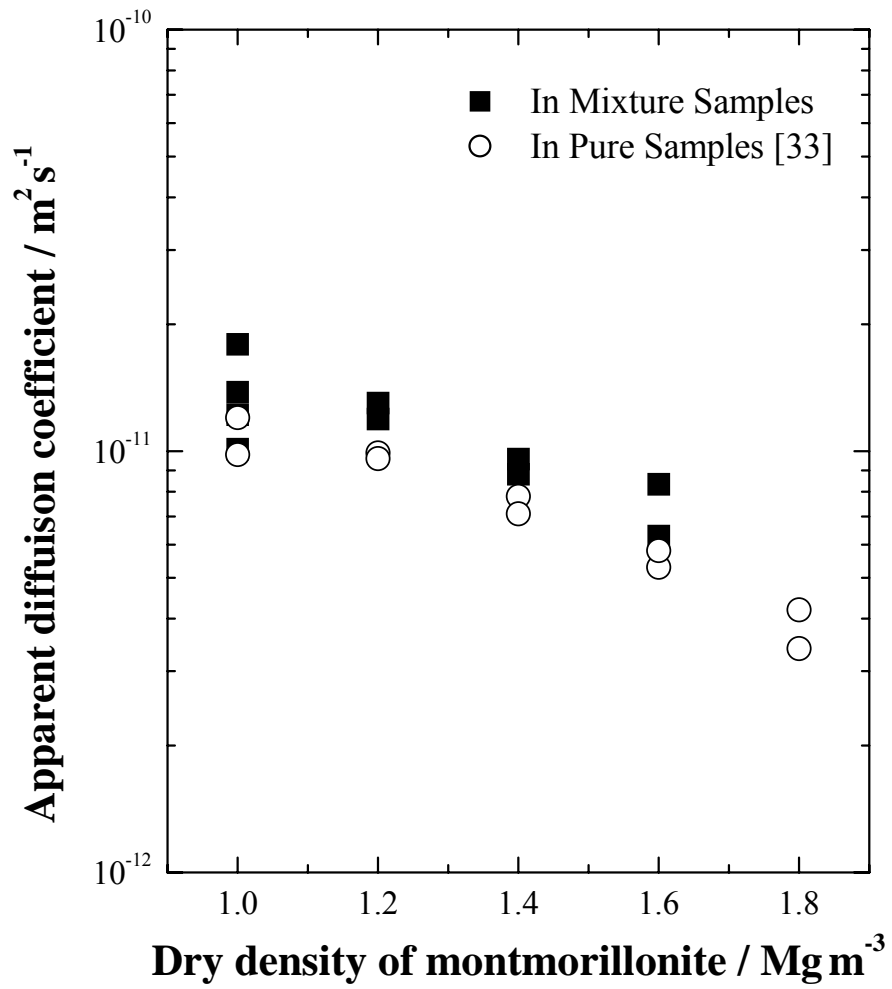


図4-6 モンモリロナイト-珪砂混合系とモンモリロナイト単独系における Sr^{2+} イオンの見かけの拡散係数のモンモリロナイト部分密度依存性

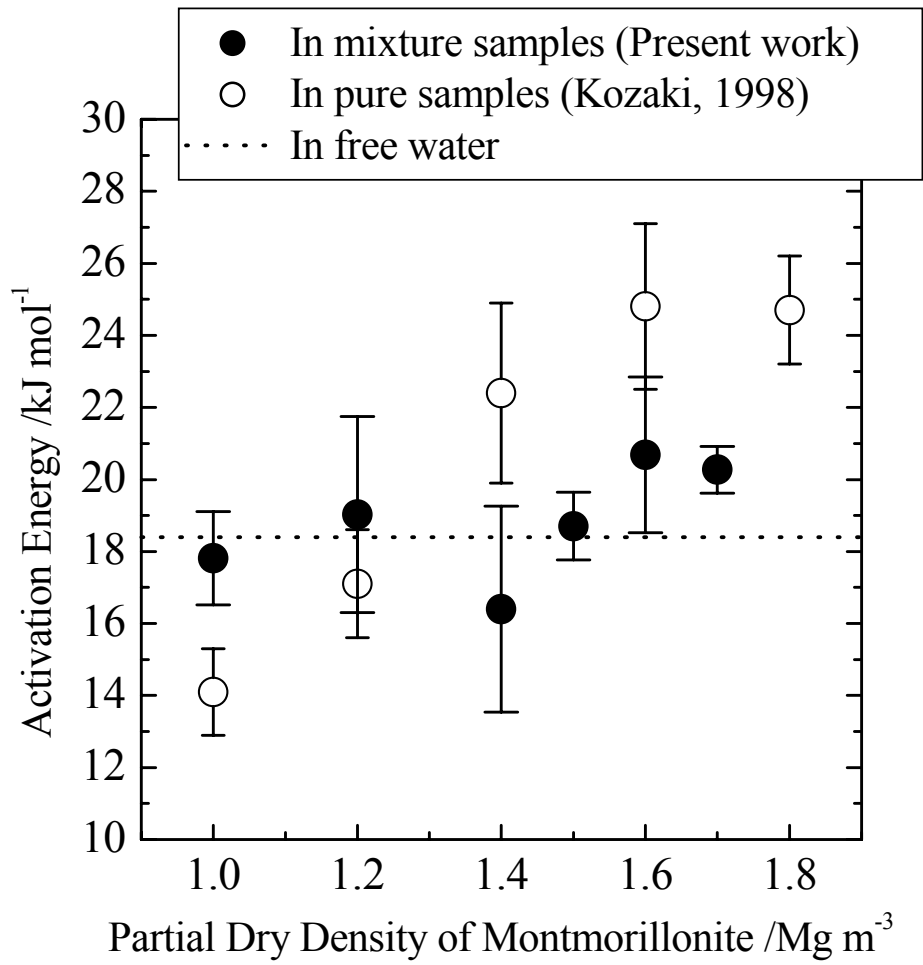


図4-7 珪砂混合系とモンモリロナイト単独試料における Na⁺イオンの拡散の活性化エネルギーのモンモリロナイト部分密度依存性 (全乾燥密度: 1.8 Mg m⁻³)

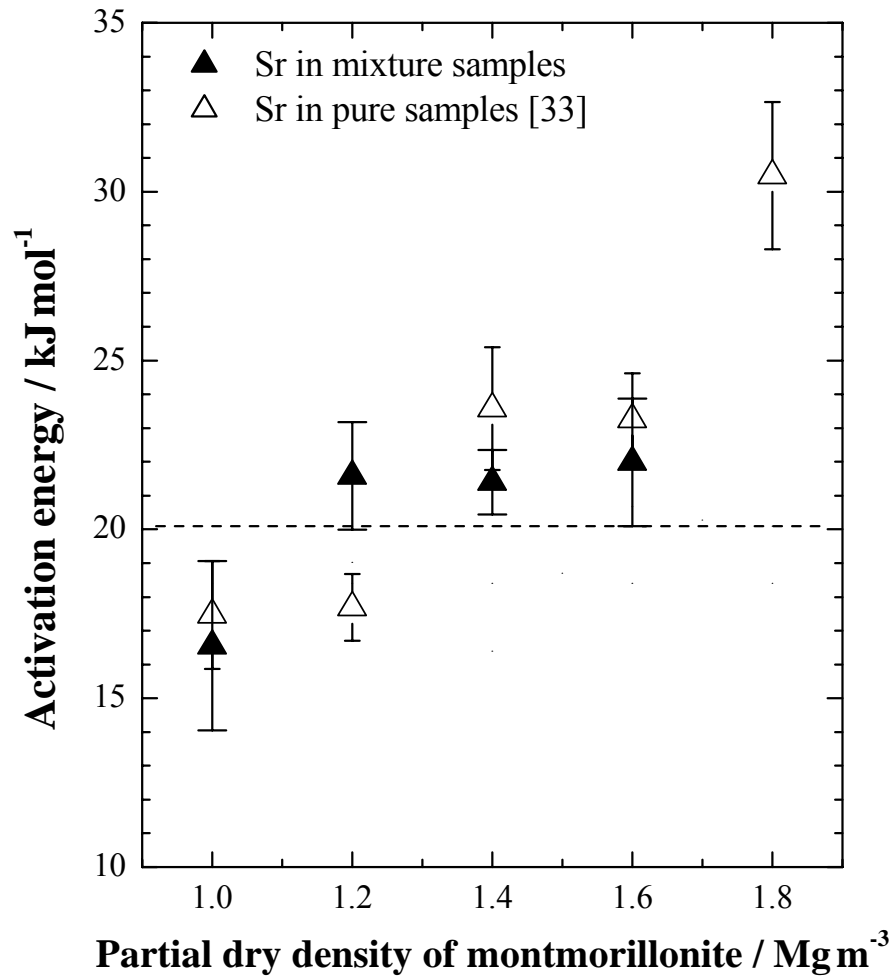


図4-8 珪砂混合系とモンモリロナイト単独試料における Sr^{2+} イオンの拡散の活性化エネルギーのモンモリロナイト部分密度依存性 (全乾燥密度: 1.8 Mg m^{-3})

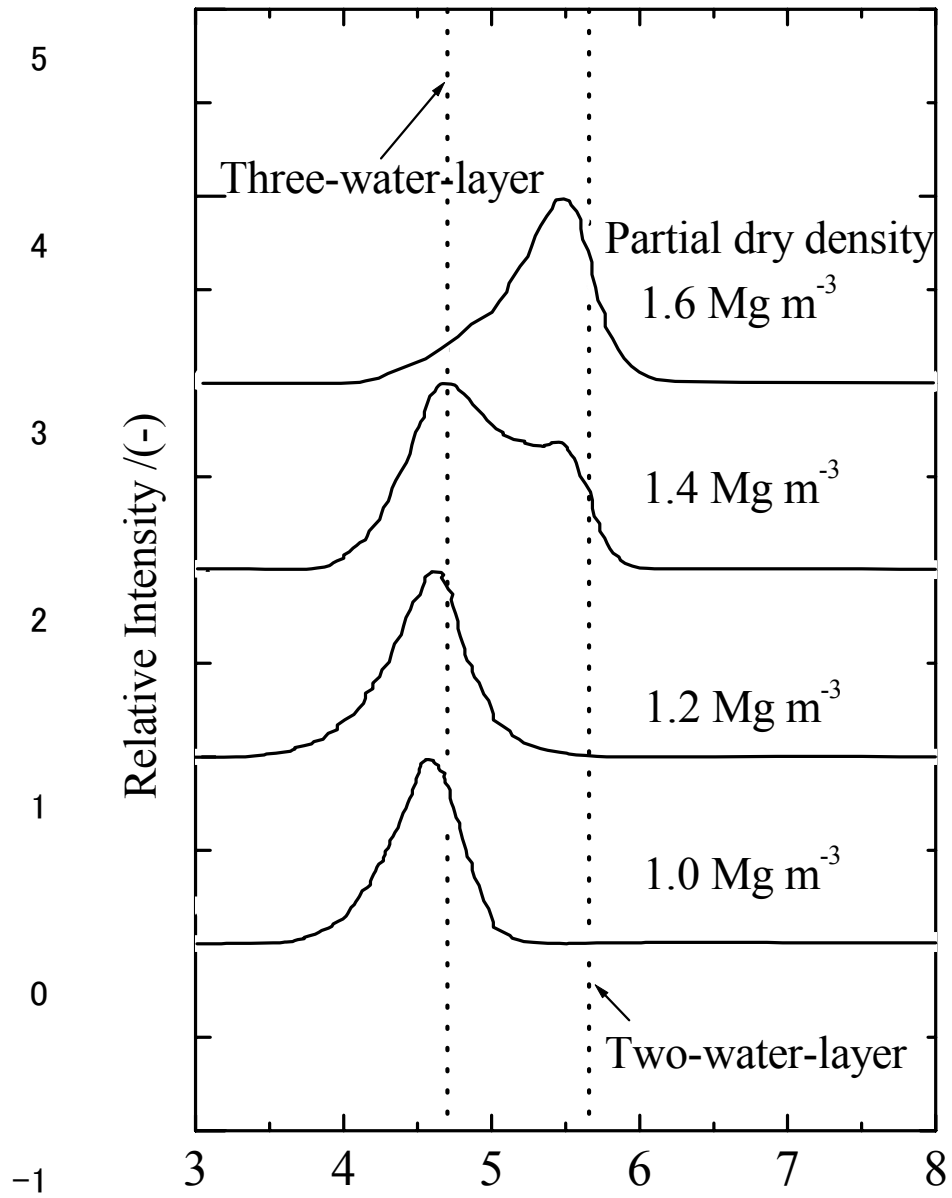


図4-9 モンモリロナイト/珪砂混合試料のX線回折プロファイル

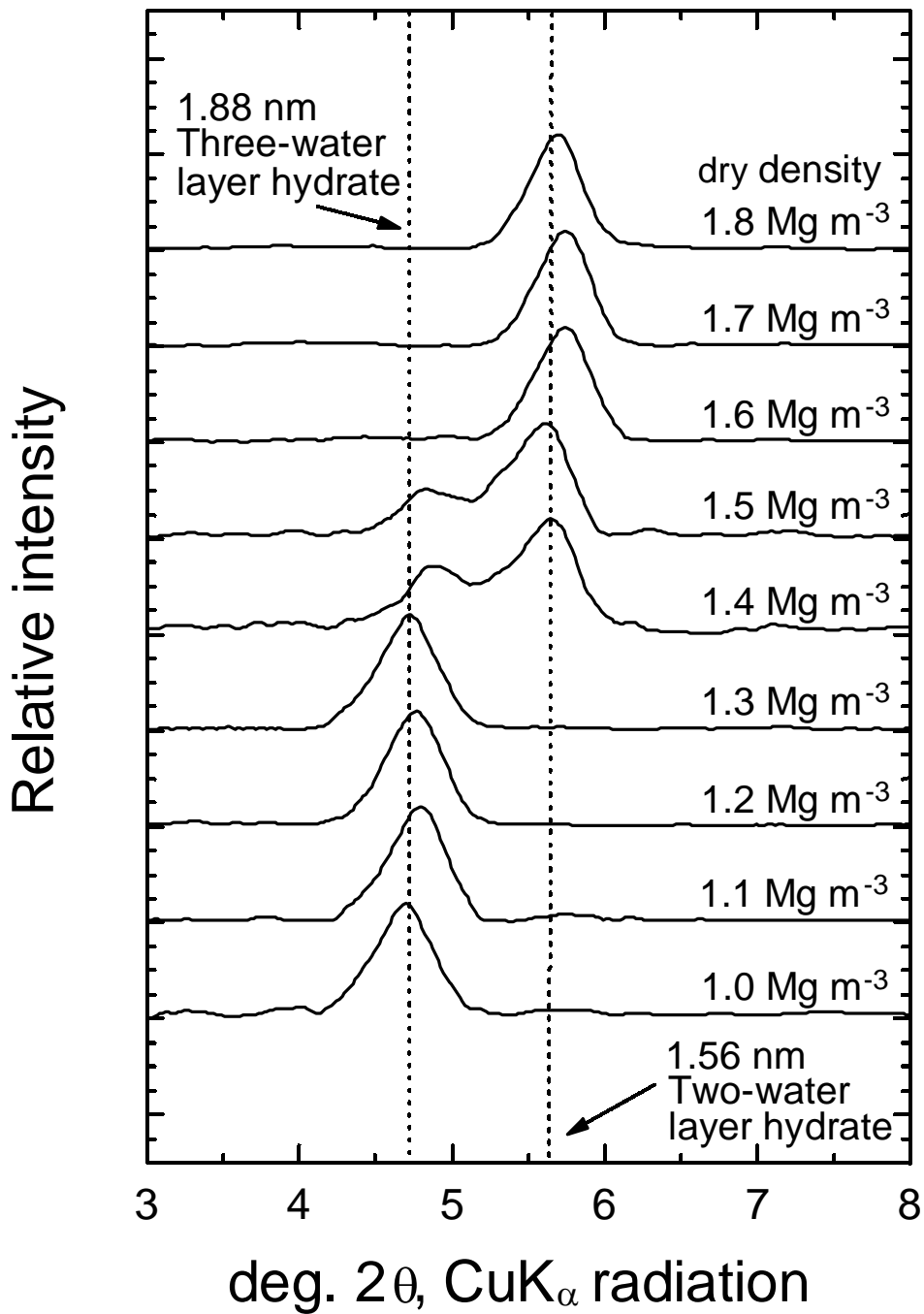


図4-10 モンモリロナイト試料のX線回折プロファイル

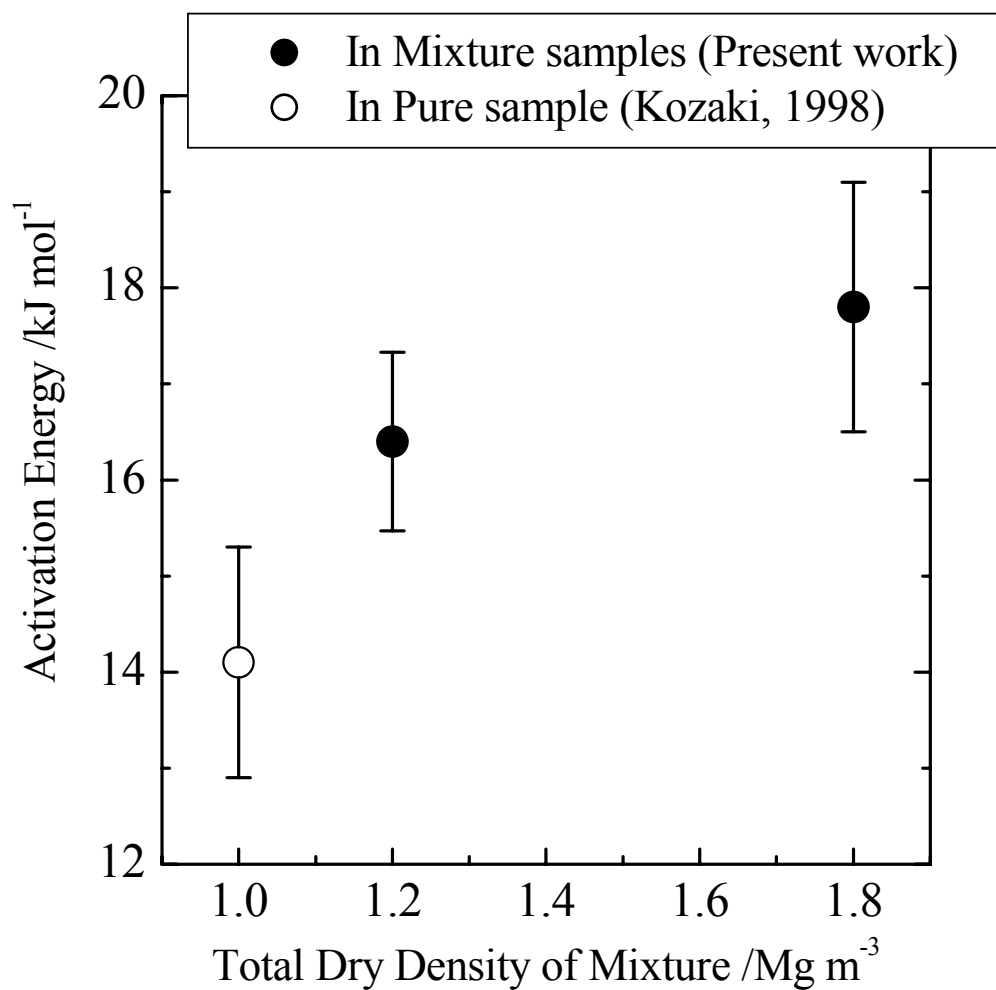


図4-11 Na⁺イオンの拡散の活性化エネルギーのモリロナイト全乾燥密度依存性 (モンモリロナイト部分密度 : 1.0 Mg m⁻³)

5. Na⁺イオンの拡散挙動に及ぼす塩濃度の影響

5. 1 はじめに

圧縮したベントナイトは、高レベル放射性廃棄物の地層処分の際の緩衝材として極めて有望である。しかし、処分場の位置によっては、緩衝材は海水起源の塩濃度の高い地下水に接触する可能性が考えられ、そうした条件下での諸性能を評価する必要がある。塩濃度の増加は、鉱物表面に生じる電気二重層を収縮させて放射性核種の収着挙動に影響を及ぼす他、モンモリロナイト層間などでの静電的相互作用を弱め、その内部微細構造を変化させ、そこでの放射性核種の拡散挙動に影響を及ぼすことが考えられる。

そこで、ここでは、異なる塩濃度の溶液で膨潤したモンモリロナイト試料を調製し、X線回折法によってその底面間隔を測定するとともに、Na⁺イオンの見かけの拡散係数を実験的に求め、拡散挙動に及ぼす塩濃度の影響を評価した。さらに、見かけの拡散係数の温度依存性から拡散の活性化エネルギーを求め、Na⁺イオンの拡散メカニズムを検討した。

5. 2 実験方法

実験には、あらかじめ第2. 2. 1節に述べた方法でNa型に精製した、Na型モンモリロナイト（粒径75～150 μm）を用いた。

次に、Na型モンモリロナイト試料を乾燥密度1.0 Mg m⁻³となるようにアクリル製のセルに入れ、X線回折法用には直径20 mm、高さ10 mmの円柱状ペレット、拡散実験用には直径20 mm、高さ20 mmの円柱状ペレットとした。圧密した試料は、ステンレス鋼製焼結フィルター(孔サイズ2 μm)を介して、0.05 M～0.5 MのNaCl溶液（500 dm³）と約30日間接触させて膨潤させた。

膨潤終了後、モンモリロナイトの底面間隔をX線回折によって測定した。測定は、第4. 2. 2節に述べた方法で行った。一方、第3. 2. 1節に述べた方法で、所定の温度で拡散実験を行い、Na⁺イオンの得られた見かけの拡散係数を決定した。また、見かけの拡散係数の温度依存性から拡散の活性化エネルギー

一を求めた。

5. 3 結果と考察

異なる濃度の NaCl 溶液で膨潤した乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} のモンモリロナイト試料の X 線回折プロファイルを図 5-1 に示す。イオン交換水で膨潤した圧縮モンモリロナイトの規則的な底面間隔には、 1.88 nm と 1.56 nm の 2 つがある。これは、3 水分子層あるいは 2 水分子層の層間状態にそれぞれ対応しており[21]、前者は乾燥密度が 1.0 Mg m^{-3} ~ 1.5 Mg m^{-3} の範囲で、後者は乾燥密度 1.4 Mg m^{-3} 以上で観察される[26]。図から明らかなように、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} のモンモリロナイト試料を NaCl 溶液で膨潤した場合、塩濃度が 0.08 M までは、イオン交換水で膨潤した試料と同じ 1.88 nm 付近に回折のピークが認められた。一方、塩濃度が 0.1 M を超えると、 1.88 nm 付近のピークの他に、 1.56 nm 付近にブロードなピークが観察された。このことは、高い塩濃度によってモンモリロナイト層間の水が層間外に除かれ、層間が収縮したことを示している。

図 5-2 に拡散実験で得られた、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} 、拡散温度 298 K における Na^+ イオンの見かけの拡散係数の塩濃度依存性を示す。また、図 5-3 に見かけの拡散係数の温度依存性から求めた拡散の活性化エネルギーの塩濃度依存性を示す。見かけの拡散係数は塩濃度が 0 から 0.5 M まで増加するのに伴い、 $7.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ から $1.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ までわずかに増加する傾向が認められたものの、顕著な塩濃度の影響は観察されなかった。これに対して、拡散の活性化エネルギーは、イオン交換水で膨潤した試料で得られた 14 kJ mol^{-1} [14]に対して、塩濃度が増加するとともにいったん増加し、NaCl 濃度が 0.1 M で最大値の 23 kJ mol^{-1} を示した。また、さらに NaCl 濃度を増加させると、活性化エネルギーは逆に減少傾向を示し、 0.5 M で 17 kJ mol^{-1} となった。このように、拡散の活性化エネルギーは膨潤に用いた溶液の塩濃度に対して極めて特徴的な変化を示すことが明らかになった。特に、活性化エネルギーが最大となった塩濃度と、X 線回折実験において 1.56 nm のブロードのピークが観察され始めた濃度がともに 0.1 M であったこと、塩濃度 0.4 M および 0.5 M において得られた値が自由水中の

Na⁺イオンの拡散の活性化エネルギー(18.4 kJ mol⁻¹)とほぼ同じであったことは、Na型モンモリロナイト中のNa⁺イオンの拡散には、細孔拡散のような単一な機構だけでなく、複数のプロセスが関与していること、また塩濃度の増加に伴うモンモリロナイト試料の微細構造の変化がそれらに密接に関与している可能性を示唆している。

圧縮したモンモリロナイト中の拡散経路として、空隙内(液相中)の拡散(細孔拡散)、モンモリロナイト表面での拡散(表面拡散)およびモンモリロナイト層間内のイオン交換を伴う拡散(層間拡散)が挙げられる[34]。このうち、表面拡散は、モンモリロナイト表面上あるいはモンモリロナイト表面の固液界面に生じた電気二重層中をNa⁺イオンが移動するプロセスである。イオン交換水で膨潤した異なる乾燥密度のモンモリロナイト試料中でのNa⁺イオンの拡散実験から、乾燥密度1.0 Mg m⁻³におけるNa⁺イオンの拡散の支配的なプロセスが表面拡散である可能性が指摘されている[35]。一方、イオン交換水から0.1 MのNaCl溶液にした場合、モンモリロナイト層間の一部は3水分子層から2水分子層に収縮するため、モンモリロナイト粒子も収縮し、それに伴い粒子間距離(空隙サイズ)の増加が起り得る。また、塩濃度の増加はモンモリロナイト表面上の電気二重層の厚さも低下させる。従って、塩濃度の増加に伴うモンモリロナイト微細構造の変化は、電気二重層の重ね合わせを含む、表面の連続性を阻害し、従って表面拡散を抑制する方向に作用すると考えられる。また、0.5 MのNaCl溶液での実験のように、塩濃度がさらに増加した場合、空隙内のNa⁺イオンの濃度が固相や表面の濃度に比べて極めて高くなることから、支配的な拡散プロセスが細孔拡散に移ることが考えられる。すなわち、塩濃度の薄い状態においては表面拡散が、そして塩濃度が極めて高い領域では細孔拡散が支配的なプロセスとなる機構が一つの可能性として考えられる。さらに塩濃度が中程度(0.1 M)の場合において、モンモリロナイト固相内の拡散(層間拡散)が主に関与していると仮定すると、活性化エネルギーが塩濃度の増加とともに、14 kJ mol⁻¹、23 kJ mol⁻¹、18 kJ mol⁻¹と変化した原因を説明できる。このことは、イオン交換水で膨潤した試料では、X線回折で2水分子層が出現した乾燥密度1.4

Mg m⁻³ 以上で、拡散の活性化エネルギーがおよそ 23 kJ mol⁻¹ となったこととも矛盾しない。ただし、こうした複数の拡散プロセスを考慮に入れたモデルは、いまだ定性的な議論に留まっている。乾燥密度依存性や珪砂の影響、塩濃度の影響を定量的に評価すること、またこのモデルの Na⁺ イオン以外の他のイオンへの適用性の検討は、今後の課題である。

5. 4 おわりに

圧縮ベントナイトは高レベル放射性廃棄物の地層処分の緩衝材として用いることが検討されているが、その処分場において塩濃度の高い地下水と接触した場合に内部微細構造の変化を伴いながら、そこでの放射性核種の収着や拡散挙動が変化することが考えられることから、ここでは、異なる塩濃度の溶液で膨潤したモンモリロナイト試料を調製し、X線回折法によってその底面間隔を測定するとともに、Na⁺ イオンの見かけの拡散係数を実験的に求め、拡散挙動に及ぼす塩濃度の影響を評価した。その結果、乾燥密度 1.0 Mg m⁻³ におけるモンモリロナイトの底面間隔は、NaCl 濃度が 0.1 M を超えると、それまでの 1.88 nm (3 水分子層状態) から 1.56 nm (2 水分子層状態) に減少することが明らかになった。また、Na⁺ イオンの見かけの拡散係数には塩濃度の増加に伴う若干の増加が認められた。これに対して、拡散の活性化エネルギーは塩濃度が増加するとともにいったん増加し、NaCl 濃度が 0.1 M で最大値を示したが、さらに NaCl 濃度を増加させると逆に減少傾向を示した。

このような活性化エネルギーの特徴的な変化は、Na 型モンモリロナイト中の Na⁺ イオンの拡散には、細孔拡散のような単一な機構だけでなく、複数のプロセスが関与していること、また塩濃度の増加に伴うモンモリロナイト試料の微細構造の変化がそれらに密接に関与している可能性を示唆するものと考えた。

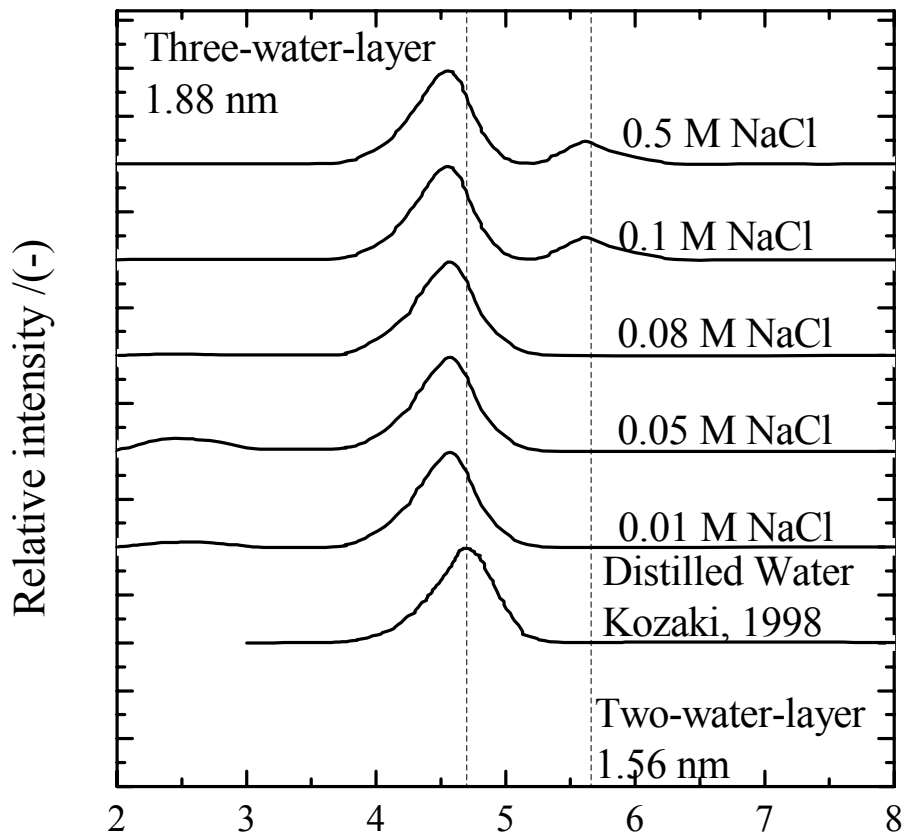


図 5 - 1 異なる濃度の NaCl 溶液で膨潤したモンモリロナイト試料の X線回折プロファイル (乾燥密度 1.0 Mg m^{-3})

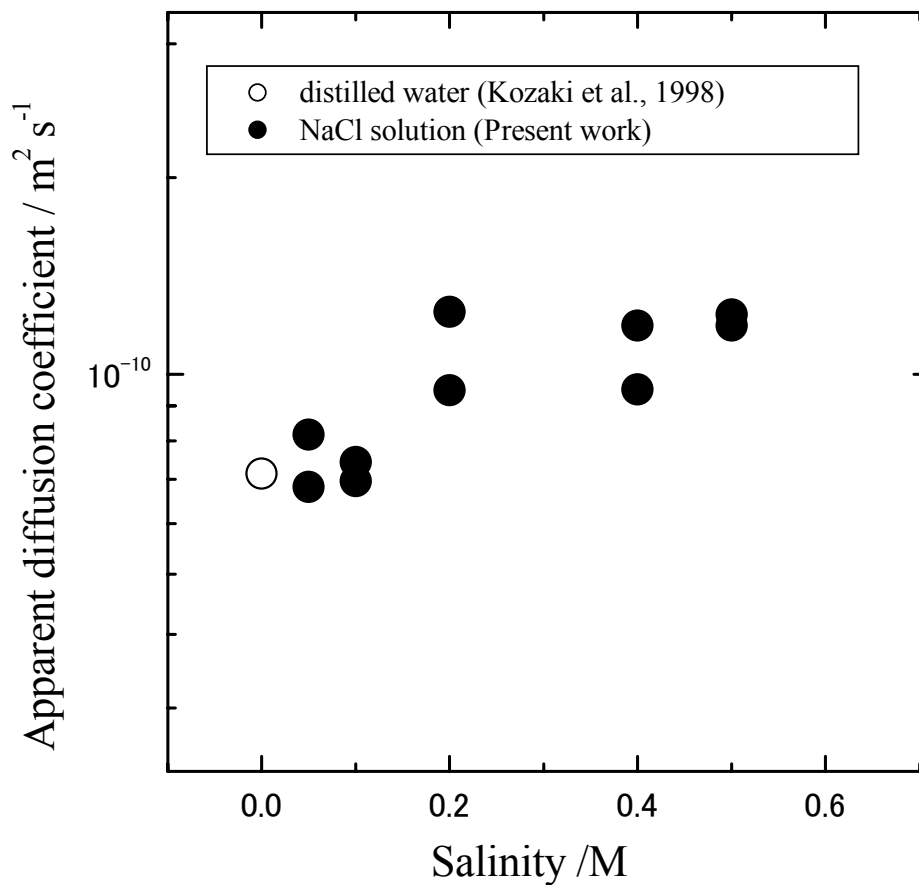


図5-2 Na型モンモリロナイト試料中のNa⁺イオンの見かけの拡散係数の塩濃度依存性 (乾燥密度 1.0 Mg m⁻³)

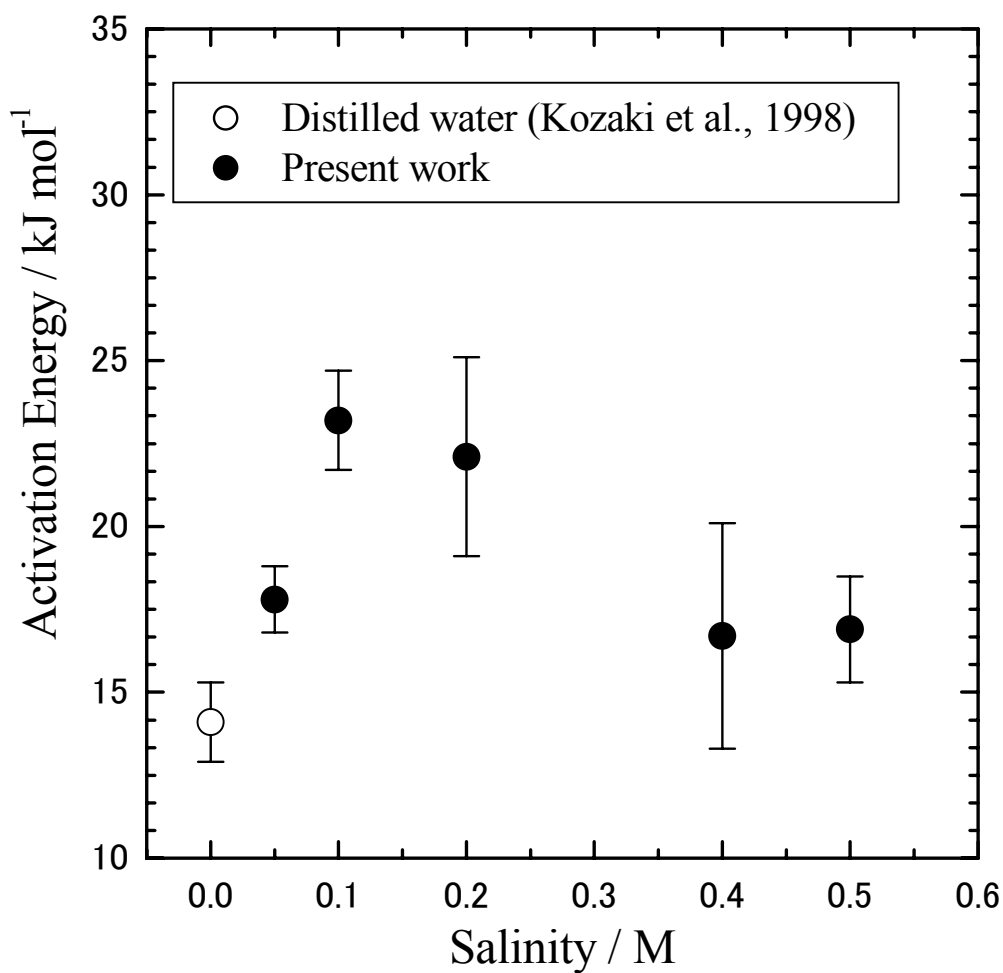


図5-3 Na型モンモリロナイト試料中のNa⁺イオンの拡散の活性化エネルギーの塩濃度依存性 (乾燥密度 1.0 Mg m⁻³)

6. 結 論

高レベル放射性廃棄物の地層処分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中の放射性核種の移行挙動に関する基礎的研究として、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ならびに放射性核種の拡散挙動に関する情報を種々の実験手法を用いて求めた。

2章では、まずふるい分けによって得た、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粒子形状を走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察するとともに、その粒径分布をレーザー回折・散乱式粒度分析計を用いて求め、さらに BET 法および EGME 法によって試料の比表面積を決定した。その結果、モンモリロナイト試料は粒径が異なっても、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が示唆された。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、シートの積層状態が観察された。また、X線マイクロ CT を用いて、膨潤前後の圧縮モンモリロナイトの 3次元微細構造を非破壊で観察した。さらに解析ソフトを開発し、画像データからモンモリロナイトの粒子サイズならびに粒子形状に関する情報を得るとともに、拡散経路の幾何学的形状因子として屈曲度を求めた。

3章では、粒径の異なる 2つのモンモリロナイト試料中の 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。その結果、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。

4章では、高レベル放射性廃棄物の地層処分における緩衝材として、使用が

検討されているベントナイトと珪砂の混合物において、珪砂が添加されることによるモンモリロナイト微細構造の変化ならびにその拡散への影響を評価するため、モンモリロナイトと珪砂の混合比を変えた試料中での Na^+ イオンおよび Sr^{2+} イオンの見かけの拡散係数を実験的に求めるとともに、その温度依存性から拡散の活性化エネルギーを求めた。さらに珪砂混合試料に対して X 線回折法による底面間隔測定を行い、モンモリロナイト試料の微細構造に及ぼす珪砂添加の影響を評価し、 Na^+ イオンおよび Sr^{2+} イオンの拡散との関連について検討を加えた。実験の結果、モンモリロナイト／珪砂混合試料中の HTO および Na^+ イオンの見かけの拡散係数に珪砂添加の影響は認められず、モンモリロナイト部分密度が乾燥密度と等しいとした場合のモンモリロナイト単独試料中の値とほぼ同じになった。しかし、 Na^+ イオンの拡散の活性化エネルギーは珪砂を添加することによって、モンモリロナイト単独試料中の値とは異なる値を示すことが明らかになった。また、X 線回折によって、モンモリロナイト部分密度 1.6 Mg m^{-3} の試料でモンモリロナイトの底面間隔が変化していることが示された。

5 章では、圧縮ベントナイトが塩濃度の高い地下水と接触した場合のモンモリロナイトの微細構造とそこでの拡散挙動に及ぼす影響を検討した。X 線回折法による底面間隔測定の結果、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} におけるモンモリロナイトの底面間隔は、 NaCl 濃度が 0.1 M を超えると、それまでの 1.88 nm （3 水分子層状態）から 1.56 nm （2 水分子層状態）に減少することが明らかになった。また、拡散実験からは、 Na^+ イオンの見かけの拡散係数には塩濃度の増加に伴う若干の増加が認められた。これに対し、拡散の活性化エネルギーは、塩濃度が増加するとともにいったん増加し、 NaCl 濃度が 0.1 M で最大となるが、さらに NaCl 濃度を増加させると逆に減少傾向を示すことが明らかになった。

以上、モンモリロナイトの微細構造と拡散係数ならびに拡散の活性化エネルギーを詳細に調べた結果、放射性核種の拡散挙動とモンモリロナイトの微細構造の間には何らかの関連が認められること、特に活性化エネルギーの特徴的な変化は、 Na 型モンモリロナイト中の Na^+ イオンの拡散には、細孔拡散のような単一な機構だけでなく、複数のプロセスが関与していることなどが示唆された。

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、東京(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] B. Torstenfelt: “Migration of fission products and actinides in compacted bentonite”, SKB Tech. Rep. 86-14, (1986)
- [4] I. Neretnieks: “Diffusivities of some constituents in compacted wet bentonite clay and the impact on radionuclide migration in the buffer”, Nucl. Technol. Vol. 71, pp. 458~470 (1985)
- [5] H. Sato, et al.: “Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite”, J. Nucl. Sci. Technol. Vol. 29, pp. 873~882 (1992)
- [6] A. Muurinen, et al.: “Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite”, Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XII, pp. 743~748 (1989)
- [7] J. A. Berry and K. A. Bond: “Studies of the extent of surface diffusion in the migration of radionuclides through geological materials”, Radiochim. Acta, Vol. 58/59, pp. 329~335 (1992)
- [8] T. E. Eriksen: “Some notes on diffusion of radionuclides through compacted clays”, SKB Tech. Rep. 89-24, (1989)
- [9] D. W. Oscarson: “Surface Diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays?”, Clays Clay Miner., Vol. 42, pp. 534~543(1994)
- [10] A. Muurinen: “Diffusion of anions and cations in compacted sodium bentonite”, VTT Publications 168, (1994)
- [11] H. Kato, et al.: “Estimation of effective diffusivity in compacted bentonite”, Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XVIII, pp. 277~284 (1995)
- [12] H. Sato, et al.: “Diffusion behavior for Se and Zr in sodium-bentonite”, *ibid.*, pp. 269~276 (1995)
- [13] T. Kozaki, et al.: “Activation energy for diffusion of cesium in compacted sodium

- montmorillonite”, J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 33、 No.6, pp. 522~524(1996)
- [14] T. Kozaki, et al.: “Self-diffusion of sodium ions in compacted sodium montmorillonite”, Nucl. Technol., Vol. 121、 No. 1, pp. 63~69(1998)
- [15] T. Kozaki, et al.: “Activation energy for diffusion of chloride ions in compacted montmorillonite”, J. Contaminant Hydrol., Vol. 35、 No. 1~3, pp. 67~75(1998)
- [16] T. Kozaki, et al.: “Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite”, Eng. Geology., Vol. 54, pp. 223~230(1999)
- [17] 大橋弘士、他: “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書、JNC TJ8400 2001-005(2001).
- [18] 小崎完: “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(II)”、核燃料サイクル開発機構業務委託報告書、JNC TJ8400 2001-044(2002)
- [19] I. M. Eltantawy and P. W. Arnold: “Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether(EGME) method for surface area estimations of clays”, J. Soil Sci., Vol. 24, pp. 232~238(1973)
- [20] 日本粘土学会編: 粘土ハンドブック 第2版、技報堂出版 (1987).
- [21] T. Watanabe and T. Sato: “Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions”, Clay Sci., Vol. 7, pp. 129~138 (1988)
- [22] Y. Nakashima: “The use of X-ray CT to measure diffusion coefficients of heavy ions in water-saturated porous media”, Eng. Geol.. Vol. 56, pp. 11~17(2000)
- [23] J. Crank: The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, pp. 11~21(1975)
- [24] J. H. Wang, et al.: “Self-diffusion and structure of liquid water. III. Measurement of the self-diffusion of liquid water with H², H³ and O¹⁸ as tracers”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 75, pp. 466~470(1953)
- [25] R. Parsons: Handbook of Electrochemical Constants, Butterworths Sci. Publ., 79(1959)
- [26] T. Kozaki, et al.: “Diffusion mechanism of chloride ions in sodium montmorillonite”, J. Contaminant Hydrol., Vol. 47、 No.2~4, pp. 159~170(2001)

- [27] Y. Torikai, et al.: “Thermodynamic properties of water in compacted sodium montmorillonite”, Nucl. Technol., Vol. 115, pp. 73~80(1996)
- [28] T. Nakazawa, et al.: “Activation energies of diffusion of tritium and electrical conduction in water-saturated compacted sodium montmorillonite”, Proc. Radioac. Waste Manage. and Environ. Remedi., Nagoya, ASME 1999 (1999)
- [29] 加藤博康、八登唯夫：“砂／ベントナイト混合物中での実効拡散係数の推定 ”、日本原子力学会「1997 秋の大会」予稿集（Ⅲ）I39(1997)
- [30] K. Idemitsu, et al.: “Diffusion of uranium in compacted bentonites in the reducing condition with corrosion products of iron”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 412, pp. 683~690(1996)
- [31] R. Pusch: “Microstructural evolution of buffers,” Eng. Geol., Vol. 54, pp. 33~41(1999)
- [32] R. A. Robinson and R. H. Stokes: Electrolyte Solutions, 2nd ed., Academic Press, New York (1959)
- [33] T. Kozaki, et al.: “Effect of dry density on activation energy for diffusion of strontium in compacted sodium montmorillonite”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 465, pp. 893~900(1997)
- [34] R. Pusch, et al.: “Transport and microstructural phenomena in bentonite clay with respect to the behavior and influence of Na, Cu, and U”, SKB Tech. Rep. TR89-34(1989)
- [35] T. Kozaki, et al.: “Effects of compaction and exchangeable cations on the diffusion process of sodium ions in compacted montmorillonite”, 6th International Workshop on Key Issues in Waste Isolation Research, Paris, France, 28-30 Nov., 2001, pp. 215-222(2001)