

圧縮ベントナイト中のストロンチウムイオン,  
ヨウ化物イオン, 重水の実効拡散係数の塩濃度依存性  
(研究報告)

2002年5月

核燃料サイクル開発機構  
東海事業所

本資料の全部または一部を複製・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番地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,  
Technology 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)  
2002

圧縮ベントナイト中のストロンチウムイオン，ヨウ化物イオン，重水の  
実効拡散係数の塩濃度依存性

(研究報告)

鈴木覚，佐藤治夫

要旨

圧縮ベントナイト中の核種の拡散係数と地下水の塩濃度の関係を知るために，ヨウ化物イオン ( $I^-$ )，ストロンチウムイオン ( $Sr^{2+}$ )，重水素化水 (重水，HDO) の実効拡散係数の塩濃度依存性を透過拡散試験法により調べた。ベントナイト試料としては，精製ベントナイト (スメクタイト含有率 99 重量%以上) および MX80 ベントナイトを使用した。精製ベントナイトは乾燥密度 0.9 または 1.6  $Mg/m^3$  で，MX80 ベントナイトは乾燥密度 1.8  $Mg/m^3$  の条件で圧縮成型し，NaCl 濃度 0.01~0.5 M の水溶液で飽和含水させた。ヨウ化物イオンと  $Sr^{2+}$  の実効拡散係数は塩濃度が高いほど増加したが，一方，重水のそれはほとんど変化しなかった。塩濃度と実効拡散係数の関係は経験的にべき乗則で表されることを見出した。ヨウ化物イオンの実効拡散係数の塩濃度依存性は，既往の陰イオン (塩化物イオン) に対して報告されている傾向と一致していた。実効拡散係数の乾燥密度依存性から， $I^-$  の拡散経路は重水に比べ限定されており，拡散挙動は陰イオン排除効果で解釈できる。一方， $Sr^{2+}$  は，既往の研究とは全く異なる塩濃度依存性を示していた。本研究の結果は，収着の分配係数が高いほど拡散が起りにくいことを示唆している。しかし，保持因子が異常な振る舞いをしめすことから，この拡散挙動の違いは，拡散試験方法，特に  $Sr^{2+}$  の境界条件の制御方法に原因があると考えられる。

Effects of salinity on diffusivities for strontium ion, iodide and deuterated water in  
compacted sodium bentonite

S. Suzuki, H. Sato

Abstract

For a better understanding of the relationship between groundwater salinity and diffusivity of radionuclides in compacted bentonite, salinity dependences of effective diffusion coefficients  $D_e$  for I<sup>-</sup>, Sr<sup>2+</sup> and HDO were investigated using a through-diffusion method. A sodium-bentonite was purified from Kunipia F (Na-montmorillonite content > 99 wt. %), in order to eliminate unknown influences of impurities (e.g. quartz and organic substances), MX80 bentonite also used included 25% of impurities. The powdered sample was compacted to a dry bulk density ( $\rho_{dry}$ ) of 0.9 Mg/m<sup>3</sup> or 1.6 Mg/m<sup>3</sup> for the purified bentonite and 1.8 Mg/m<sup>3</sup> for MX80 bentonite. These samples were then soaked in NaCl solutions of 0.01 to 0.5 M. Effective diffusion coefficients for I<sup>-</sup> and Sr<sup>2+</sup> increased with increasing salinity as represented by the power law, while  $D_e$  for HDO was almost constant. A salinity dependence of  $D_e$  in compacted sodium-bentonite was well expressed by the power  $n$  that was practically independent of impurities or dry densities. The power  $n$  was evaluated to be 0.5 to 0.7 for anions (I<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup>), about 1.5 for Sr and 0.0 to 0.1 for HDO. Deuterated water may migrate through both interstitial pore water and interlamellar water, whereas iodine (I<sup>-</sup>) may prefer interstitial pore water as major diffusion pathways as interpreted by the anion exclusion effect. On the other hand, a positive salinity dependence of  $D_e$  for Sr<sup>2+</sup> conflicts with the previously reported tendency explained by the surface diffusion theory. Discrepancies can be considered to be due to the diffusion cell design on the basis of rock capacity factor and boundary conditions for Sr<sup>2+</sup>.

---

Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle  
Research Center

目次

1. 緒言 .....	1
2. 研究手法 .....	2
2.1. ベントナイトの精製と特性.....	2
2.2. 透過拡散試験 .....	4
2.3. 拡散理論と拡散係数の導出.....	6
3. 結果 .....	8
4. 議論 .....	9
5. 結言 .....	13
参考文献.....	14
付録.....	26

表と図の目次

Table 1 Effective diffusion coefficients.....	15
Table 2 Apparent diffusion coefficients.....	16
Fig. 1 Dry densities of smectite aggregate in compacted bentonite and a typical SEM photograph of cross section of compacted bentonite. ....	17
Fig. 2 A cross-sectional view of diffusion cell and schematic illustrations of concentration profile in the pore-water of the filter folder, ceramic filter and bentonite sample.....	18
Fig. 3 Effective diffusion coefficients for the filter consisting of a filter folder and a ceramics filter.....	19
Fig. 4 Break-through curves for saline conditions of 0.01 to 0.5 M (purified bentonite at 0.9 Mg/m <sup>3</sup> ).....	20
Fig. 5 Effective diffusion coefficients $D_e$ plotted with respect to salinity on a log-log plot.....	22
Fig. 6 Schematic illustrations of diffusion pathways for Sr in compacted bentonite.....	23
Fig. 7 Effective diffusion coefficients $D_e$ plotted as a function of salinity.....	24

## 1. 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分における安全評価項目の1つとして、放射性核種の緩衝材中における物質移行の評価がある。これまで、緩衝材中の核種の実効拡散係数は、物質移行を特徴づける重要なパラメーターの一つとして使用されてきた（核燃料サイクル開発機構, 1999 : 以下, JNC, 1999）。実効拡散係数は地質環境（地下水の塩濃度, 処分場周辺の温度等）による影響を受けると考えられるが, 塩濃度や温度と実効拡散係数の関係を実験的に調べた研究は少ない。地質環境は処分場の候補地により異なると考えられており, 実効拡散係数と地質環境要因の関係を明らかにすることは, 緩衝材の性能評価における設定値の科学的信頼性向上の観点から重要である。そこで, 本研究では, 特に実効拡散係数と地下水の塩濃度の関係に着目した。

これまで, ベントナイト中の陰イオン（ヨウ化物イオン, 塩化物イオン）の実効拡散係数と塩濃度の間には正の相関があり, この関係は陰イオン排除効果により解釈されている。

(Muurinen et al., 1989)。陰イオン排除効果とは, 塩濃度が高い条件では, 拡散電気二重層による陰イオンの排除効果が低下し, 陰イオンの拡散経路が増大するような効果であると考えられている。一方, Muurinen et al. (1987) や Eriksen and Jansson (1996) は  $Cs^+$  および  $Sr^{2+}$  の実効拡散係数と塩濃度間に負の相関があることを報告した。もし, 収着されたイオンが全く移行に寄与しないならば, 塩濃度に関わらず実効拡散係数は変化しないはずである。そこで, 陽イオンの実効拡散係数の塩濃度依存性はスメクタイトの表面に収着された陽イオンが表面を拡散するためであると考えられてきた（表面拡散説 ; the surface diffusion theory: e.g. Oscarson, 1994）。このような実効拡散係数の塩濃度依存性は, アルカリ, アルカリ土類金属イオンでは報告されているが, その他の元素については報告されていない。

しかし, イオンの実効拡散係数と塩濃度の関係については, 次の点が問題である。

- (1) 実効拡散係数の塩濃度依存性の汎用性
- (2) 実験の系統性や再現性

実効拡散係数の塩濃度依存性を取得した研究は2例程度であり, どちらの研究でも MX-80 ベントナイトを使用し, 乾燥密度約  $1.8 \text{ Mg/m}^3$  について研究されているだけである。この乾燥密度は, 我が国における緩衝材の仕様例 (JNC, 1999) よりも高い乾燥密度の条件であり, 低い乾燥密度についても同様の傾向があるかどうか確認しなければならない。また, Muurinen et al. (1987) および Eriksen and Jansson (1996) の研究では, 塩濃度の条件を変えた試験をそれぞれ2点しか行われていないため, 実験結果の系統性や再現性について確

認をする必要がある。先の表面拡散の仮説に反して、Oscarson(1994)や Choi and Oscarson (1996)は、収着特性の異なるいくつかのベントナイトについて  $\text{Sr}^{2+}$  の実効拡散係数を取得し、収着の分配係数が高いにも関わらず、実効拡散係数が小さいことを報告している。Muurinen et al. (1987)等で報告された実効拡散係数と塩濃度の関係が事実であるとする、これまで緩衝材に期待されてきた収着による核種の遅延効果を期待することができないだけでなく、むしろ、収着されやすい核種ほど全体の拡散フラックスが増大することが予測される。このことは、ベントナイトの性能評価において極めて重要な問題である。

本研究の目的は、Na型ベントナイトについて、低い乾燥密度の条件で、かつ広い塩濃度の範囲について、実効拡散係数の塩濃度依存性を取得することである。この研究では、ヨウ化物イオン、ストロンチウムイオン、重水素化水の実効拡散係数を取得した。ストロンチウムイオン ( $\text{Sr}^{2+}$ ) は、収着性物質の代表として、ヨウ化物イオン(I<sup>-</sup>)と重水素化水(重水または HDO) は非収着性物質の代表として選んだ。ただし、ヨウ化物イオンと重水は、スメクタイトとの相互作用の結果、拡散挙動が異なると考えられる。また、石英や炭酸塩鉱物などの不純物の影響を除外するために、精製したベントナイト(以下、精製ベントナイト)を使用した。さらに、Muurinen et al. (1987)等の結果と比較することと、不純物の影響を調べるために、MX80 ベントナイトも使用した。この研究では、拡散物質の実効拡散係数の塩濃度依存性が、べき乗則で表されることを示す。また、乾燥密度による間隙構造の変化から拡散メカニズムについても議論する。

## 2. 研究手法

### 2.1. ベントナイトの精製と特性

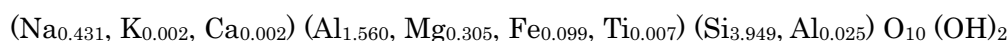
ベントナイト試料としてクニピアFベントナイト(クニミネ工業(株))より精製したベントナイト(以下、精製ベントナイト)およびMX-80ベントナイト(American Colloid Co.)を使用した。クニピアFは98-99重量%のNa型スメクタイト(モンモリロナイト)および1重量%未満の石英および長石類より構成され(Table 1)、陽イオン交換容量は110.2 meq/100g<sup>8)</sup>である。MX-80ベントナイトは、Na型スメクタイト(モンモリロナイト)を約75重量%含有しており、陽イオン交換容量は101 meq/100gである(Muller-Vonmoos and Kahr, 1983)。

ベントナイトの精製は、交換性陽イオンのNa型化、0.5mm未満の粒子の回収、可溶性不純物の除去、過剰塩類の除去の順に行われた。これらの手順の詳細については渋谷他(1999)で詳しく紹介されているので、ここでは簡単に記述する。層間の交換性陽イオン



を Na に置換するため、20-30 g のクニピア F ベントナイトを 2 L (リットル) の NaCl 水溶液 (濃度 1 M) に加え、スターラーで攪拌、上澄みの廃棄を 3 回繰り返した。次に、試料をイオン交換水に分散させ、遠心分離により 0.5  $\mu\text{m}$  以下の粒子を回収した。遠心分離後の残渣には、黒色の微粒子や石英が含まれており、この操作により多くの不純物が分離された。次に、以上の操作で除去できなかった可溶性不純物 ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 有機物等) を、pH 3-4 に調整した 1 M NaCl 水溶液で溶解した。酸処理後、試料に含まれる塩化物イオンを取り除くために、試料を透析用セルロースチューブ (Viskase Sales 社製, UC-36-32-100) に詰め、大量のイオン交換水に浸し、塩化物イオンがイオン交換水中に浸出しなくなるまで繰り返した。塩化物イオンの有無は硝酸銀溶液の白濁により確認した。80°C の恒温槽で乾燥させた試料を、ミルおよびメノウ乳鉢で粉末にし、ふるいで 150  $\mu\text{m}$  以下に粒度調整した。

精製した試料について粉末 X 線回折測定を行ったところ、エチレングリコール処理により底面間隔が変化することから、試料はモンモリロナイトであることが確認された。精製ベントナイトのスメクタイトの化学式は、全岩分析より次式のようなものである渋谷他 (1999)。



精製ベントナイトの陽イオン交換容量 (CEC) は酢酸アンモニウム法により 108.5 –110.8 meq/100g とされており、この値は精製処理を行う前のクニピア F の CEC 値とほぼ同じである。したがって、精製過程によるスメクタイトの変質、陽イオン交換容量等の変化はなかったと判断できる。

粉末状態のベントナイトを圧縮成型し試験試料とする。圧縮ベントナイトの乾燥密度を、既存の研究論文の条件や緩衝材の仕様例を考慮して設定した。MX-80 ベントナイトの乾燥密度は、Muurinen et al. (1987) および Eriksen and Jansson (1996) の結果と比較するために、1.8  $\text{Mg}/\text{m}^3$  に設定した。一方、精製ベントナイトの乾燥密度は 0.9 および 1.6  $\text{Mg}/\text{m}^3$  に設定した。これらの精製ベントナイトの乾燥密度は、緩衝材の仕様例 (クニゲル V1 (クニミネ工業 (株))) に 30 重量% のケイ砂を混合し、最終的な乾燥密度が 1.6  $\text{Mg}/\text{cm}^3$  になるように圧縮成型する条件; JNC, 1999) および MX-80 ベントナイトの乾燥密度 ( $\rho_{dry} = 1.8 \text{ Mg}/\text{m}^3$ ) を考慮して以下のように設定した。ケイ砂混合ベントナイトや MX-80 ベントナイトは、石英等の不純物を含有しているため、試料全体の乾燥密度とスメクタイト集合体部分の乾燥密度 (部分スメクタイト密度) は異なる。これらのベントナイトにおける拡散経路はスメクタイト集合体部分であると考えられるので、精製ベントナイトの乾燥密度を部分スメクタイト密度に等しくなるように設定した (Fig. 1a; 鈴木他, 2001)。ケイ砂混合ベ

ントナイトの仕様例および MX-80 ベントナイト ( $\rho_{dry} = 1.8 \text{ Mg/m}^3$ ) の部分スメクタイト密度は、それぞれ約 0.9 および  $1.6 \text{ Mg/m}^3$  と計算される。

拡散試験とは別に、精製ベントナイト ( $0.9 \text{ Mg/m}^3$ ) について試料を作製し、試料の間隙率を決定した。間隙率は含水飽和時と乾燥 ( $110^\circ\text{C}$ ) 後の重量変化から計算した。イオン交換水で飽和含水した試料をスライス (厚さ:  $0.5\text{-}1.0 \text{ mm}$ ) し、各スライスについて間隙率を計算したところ、各スライス片の間隙率の平均は  $70.5 \pm 1.6 \%$  となった。ただし、試料の端部  $0.5 \text{ mm}$  程度の範囲の間隙率は中央付近に比べ、やや高い傾向があった。乾燥密度  $1.6 \text{ Mg/m}^3$  の精製ベントナイトの間隙率は  $44 \%$  である (Sato et al., 1992)。また、MX-80 ベントナイト ( $\rho_{dry} = 1.8 \text{ Mg/m}^3$ ) の間隙率は  $32\%$  である (Eriksen and Jansson, 1996)。

## 2.2. 透過拡散試験

ベントナイト中の実効拡散係数を透過拡散法により決定した。全ての拡散試験は温度  $25 \pm 1.0^\circ\text{C}$  の条件で行われ、破過曲線の解析より、実効拡散係数および見かけの拡散係数を計算した。以下では、拡散試験の手順について記述する。

Fig. 2(a) に透過拡散セルの模式図を示す。拡散セルはアクリル製で、試料フォルダー、セラミックフィルター、フィルターフォルダーと 2 つの溶液セル (H および L セル) で構成される。試料フォルダーのベントナイト供試体部のサイズは  $17.5 \times 17.5 \times 5 \text{ mm}^3$  で、溶液セルの容積は最大  $60 \text{ ml}$  である。含水膨潤した際にベントナイトが溶液セルに漏れ出ないように、試料フォルダーの両側に焼結アルミナ製のセラミックスフィルター ( $\phi 23 \times 2 \text{ mm}^3$ ) がフィルターフォルダーとともに設置されている。フィルターフォルダーには、7 本の円筒状の導水路が設けられており、セラミックスフィルターを含むフィルターフォルダーの拡散方向の厚さは  $15 \text{ mm}$  である。拡散試験は、導水路の円筒径が異なる 2 種類の拡散セルで試験が行われ、円筒径はそれぞれ  $1.5 \text{ mm}$  (Type A) および  $3.0 \text{ mm}$  (Type B) であった。Type A の拡散セルは、精製ベントナイト ( $\rho_{dry} = 0.9 \text{ Mg/m}^3$ ) の拡散試験に使用され、一方、Type B の拡散セルは、精製ベントナイト ( $\rho_{dry} = 1.6 \text{ Mg/m}^3$ ) および MX-80 ベントナイト ( $\rho_{dry} = 1.8 \text{ Mg/m}^3$ ) の試験で使用された。なお、以下では特に断らない限り、フィルターとはセラミックフィルターを含むフィルターフォルダー全体のことを意味する。

専用の治具で圧縮成型されたベントナイトは、アクリル製の試料フォルダーに設置する。圧縮成型の際、スメクタイトの粒子が圧縮方向に垂直な方向に配向するので (Fig. 1b)、拡散が配向方向に平行に起こるように試料フォルダーに装填した。拡散セルを組み立て、試料の両側の溶液セルに NaCl 濃度を調整した水溶液を注ぎ、2 週間程度真空容器内で脱気した後、1 ヶ月程度静置し、飽和含水させた。水溶液の塩濃度は、精製ベントナイト ( $\rho_{dry} = 0.9$

Mg/m<sup>3</sup>) の場合は, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 M NaCl であった. 一方, 精製ベントナイト ( $\rho_{dry} = 1.6 \text{ Mg/m}^3$ ) および MX-80 ベントナイト ( $\rho_{dry} = 1.8 \text{ Mg/m}^3$ ) については, NaCl 濃度 0.1 および 0.5 M の条件であった. なお, 実験終了後にベントナイトをスライスし, 試料中の Na 含有量を計算したところ, 外部溶液の塩濃度を変えることで, 間隙水の塩濃度をコントロールできることが示された (付録 I).

含水飽和後, 溶液 H セルの溶液を, NaCl 濃度を調整した Sr<sup>2+</sup> および I を含む溶液 (SrI<sub>2</sub>) 50ml と交換し, 拡散試験を開始した. SrI<sub>2</sub> (非放射性) は関東化学 (株) 社製の試薬を使用した. SrI<sub>2</sub> を加えることで, 溶液セル間のイオン強度が大きく変化しないように, 拡散源の SrI<sub>2</sub> の濃度を約  $3 \times 10^{-3} \text{ M}$  に設定した. なお, 溶液セル内の pH は, 塩濃度に対してはほとんど変化せず,  $6.0 \pm 0.2$  (精製ベントナイト,  $\rho_{dry} = 0.9 \text{ Mg/m}^3$ ),  $6.3 \pm 0.1$  (精製ベントナイト,  $\rho_{dry} = 1.6 \text{ Mg/m}^3$ ),  $6.6 \pm 0.1$  (MX-80 ベントナイト,  $\rho_{dry} = 1.8 \text{ Mg/m}^3$ ) であった. ストロンチウムイオンとヨウ化物イオンの実験終了後, 同じベントナイト試料を使用して, 重水の拡散試験を行った. H セルより, 3ml の水溶液を抜き取り, 同量の D<sub>2</sub>O (99.4% 以上) を投入し, 実験を開始した.

ストロンチウムイオンおよびヨウ化物イオンの拡散試験の場合, 試験開始後, 任意時間毎に溶液セル (L) より 0.2 ml の試料を採取する. 試料採取後に NaCl 濃度を調整した同量の溶液を溶液セルに入れることで, 試料の採取によるセル内の溶液量の変動を最小限に抑えた. なお, 試料採取によりセル内の溶質濃度が, 試料採取を行わない場合に比べて減少する可能性がある. そこで, 拡散係数を  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  に設定し, サンプリングによる濃度減少を数値的に計算したところ, 採取量が 0.2 ml であれば, 20 回サンプリング後の試料採取による濃度減少が 2% 程度であることを確認した. したがって, 試料採取による濃度減少は無視する. 採取した試料を  $10^{-3} \text{ N}$  硝酸溶液で希釈し, ICP 発光法 (Shimadzu, ICPS-7500) により Sr<sup>2+</sup> および I 濃度  $C_L(t)$  を定量した. なお, 本装置による Sr<sup>2+</sup> および I の定量下限値は  $3.4 \times 10^{-8}$  および  $3.9 \times 10^{-6} \text{ M}$  であった. 一方, 重水の拡散試験では, 任意時間経過毎に 1ml の試験溶液を採取する. 試料を ATR セルを装備した FT-IR で測定し, 測定後の試料を再び溶液セル内に戻す. ATR 法による重水の定量下限値は,  $2.6 \times 10^{-2} \text{ M}$  であった. 時刻  $t$  における濃度  $C_L(t)$  より積算透過量  $Q(t)$  を次式により計算した.

$$Q(t) = \frac{C_L(t)V}{A} \quad (2)$$

ここで,  $V$  は L セル内の溶液重量 (50 ml) で,  $A$  は試料透過断面積 ( $3.1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ) である.

積算透過量  $Q(t)$  を時間に対してプロットして破過曲線を得る。

溶液セル H 内の溶質濃度は、実験開始から時間が経過するに従い減少し、その減少率は Sr では約 5%/month であった。H セル内の溶質濃度が大きく変動しないように、1 ヶ月～3 ヶ月に一度、拡散源溶液を全量交換した。なお、重水については、濃度の変化がほとんどなかったため、H セル内の溶液交換は行っていない。

### 2.3. 拡散理論と拡散係数の導出

定常状態の破過曲線を解析し、Sr<sup>2+</sup>の実効拡散係数と見かけの拡散係数を得た。解析の便宜上、セラミックフィルターを含むベントナイト供試体を無限に広がる平板であると仮定し、1次元拡散問題を取り扱う (Fig. 1b)。ここで、溶液と接するフィルターの間隙水中の溶質濃度は、溶液セル内の溶質濃度  $C_H$  もしくは  $C_L$  と等しいとする。また、ベントナイト試料とフィルターの界面における間隙水中の溶質濃度も等しいと仮定した。

多孔質体中の任意位置において温度勾配および移流がない場合、1次元のフィックの第二法則は、

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_b}{\partial x^2} \quad (3)$$

と表される (例えば, Oscarson, 1994)。ここで、 $C_b$  はベントナイト中の拡散種の濃度 [M] ,  $D_a$  は見かけの拡散係数 [m<sup>2</sup>/sec] ,  $x$  は平板の端面を基準とする透過方向の距離 [m] である。ベントナイト中の溶質濃度  $C_b$  が間隙水中の濃度  $C_p$  により式(4)のように表されるとして、式(3)に代入し、式(5)を得る (Oscarson, 1994)。

$$C_b = \alpha C_p \quad (4)$$

$$\alpha \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_p}{\partial x^2} \quad (5)$$

ここで、 $\alpha$  は保持因子である。 $D_e$  は実効拡散係数と呼ばれる。定常状態においては式(5)の左辺は 0 となり、フィックの第一法則より拡散フラックスが次のように表される (Muurinen et al., 1987)。

$$J = -D_e \frac{\partial C_p}{\partial x} \quad (6)$$

ここで、 $\partial C_p / \partial x$ は間隙水中の溶質の濃度勾配で、定常状態においては位置  $x$ に依らず一定である。拡散実験の境界条件は式(7.1)のように保持されているので、実効拡散係数は、式(6)より式(7.2)のように表される。

$$\begin{aligned} C_p^1, C_p^2 &= \text{const.}; t \geq 0 \\ C_p^1 &\gg C_p^2 \end{aligned} \quad (7.1)$$

$$D_e^b = -J \frac{L}{\Delta C_p} \quad (7.2)$$

ここで、拡散フラックス  $J$ は破過曲線の傾き  $dQ(t)/dt$ より決定できる。 $\Delta C_p$ はベントナイト試料両端における間隙水中の溶質濃度の差である。

拡散試験において、濃度差 $\Delta C_p$ を直接測定することができないので、溶液セル間の濃度差をフィルター内での濃度の低下を計算し、ベントナイト試料の両端の濃度差 $\Delta C_p$ を間接的に導出した。定常状態においては、セラミックスフィルターを含む供試体内部の拡散フラックスは全ての位置  $x$ において等しい。セラミックスフィルター内の拡散種の拡散係数が既知であれば、フィルターによる濃度の減少を決定することができる (Crank, 1975)。したがって、ベントナイト両端の溶質濃度の差 $\Delta C_p (<0)$ は次式のように表される。

$$\Delta C_p = C_L - C_H + 2J \frac{l_f}{D_e^f} \quad (8)$$

ここで、 $l_f$ はフィルターの拡散方向の厚さ (15 mm) である。溶液セルと接するフィルター端部の間隙水の溶質濃度は、溶液セル内の溶質濃度に等しいとした。式(8)は、 $D_e^f$ が小さい程、また拡散フラックス  $J$ が大きいほど、濃度勾配の補正項  $2J l_f / D_e^f$ が大きくなることを示している。

フィルターの実効拡散係数  $D_e^f$ は、セラミックスフィルターを拡散媒体とした透過拡散試験により別途求めた。フィルター中の  $\text{Sr}^{2+}$ の実効拡散係数  $D_e^f$ は、Type A および Type B のどちらの試験セルについても塩濃度に対してはほとんど変化していなかった (Fig. 3)。

そのため、 $D_e^f$ の値は塩濃度に対して一定であるとみなして、それぞれの拡散試験セルについて平均値を計算したところ、 $(2.4 \pm 0.4) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (Type A)および $(5.0 \pm 0.3) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (Type B)であった。ヨウ化物イオン、重水についてもフィルターの拡散係数の塩濃度依存性はなかった(付録II)。フィルター内での溶質濃度の減少は、フィルターの両端の濃度差( $C_L - C_H$ )の1~35%程度であり、塩濃度が高いほど補正の影響は大きい、補正を行わない場合の値のせいぜい1.3倍程度である。補正された濃度差 $\Delta C_p$ を式(7.2)に代入し実効拡散係数 $D_e^b$ を得る。

見かけの拡散係数 $D_a^{net}$ を'time-lag'法により導出した(Crank, 1975)。見かけの拡散係数は定常状態の破過曲線を直線で近似した際の、時間軸切片 $t_e$ より次式のように表される。

$$D_a^{net} = \frac{L_{net}^2}{6t_e} \quad (9)$$

ここで、 $L_{net}$ は試料の長さである。なお、本研究で使用した透過拡散試験セルを使用して求めた遅延時間 $t_e$ は、ベントナイト試料による遅延時間だけでなく、フィルター内を拡散する遅延時間も含まれていると考えられる。

### 3. 結果

Fig. 4 に 精製ベントナイト ( $\rho_{dry} = 0.9 \text{ Mg/m}^3$ ) を使用した実験の  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{I}^-$ , HDO の拡散試験の破過曲線を示す。  $\text{Sr}^{2+}$  の積算透過量は、最初非線形に増加するが、やがて時間に対して直線的に増加しており、定常状態に達しているとみなせる (Fig. 4a)。ただし、  $\text{Sr}^{2+}$  の塩濃度 0.01 M の条件の破過曲線については、積算透過量が少なく、試験期間中に定常状態に達しているかどうか判定できなかったため、破過曲線の解析は行っていない (Fig. 4b)。ヨウ化物イオン、重水に関しては、全ての塩濃度条件で定常状態に達していると思なせる (Fig. 4c, d)。式(7.2)に従って、精製ベントナイト (0.9Mg/m<sup>3</sup>) の実効拡散係数  $D_e$  を Table 1 に示す。ストロンチウムイオンおよびヨウ化物イオンの実効拡散係数  $D_e$  は、塩濃度の増加とともに増加したが、HDO の拡散係数はほとんど変化しなかった (Fig. 5)。同様に解析した MX-80 ベントナイトおよび精製ベントナイト中の  $\text{Sr}^{2+}$  の実効拡散係数を Table 1 に示す。塩濃度 0.5 M における実効拡散係数は、塩濃度 0.1 M の条件に比べて一桁程度大きい。また、精製ベントナイトと MX-80 ベントナイトの  $D_e$  の値を比較したところ、両者は近い値であった。

精製ベントナイト (0.9 Mg/m<sup>3</sup>) の実効拡散係数の塩濃度依存性は、次式のべき乗則で経

験的に表される。

$$D_e = \beta(\chi_{NaCl})^n \quad (10)$$

ここで、 $\chi_{NaCl}$ は塩濃度、 $\beta$ 、 $n$ はフィッティングパラメーターである。べき指数  $n$  は、 $Sr^{2+}$ 、 $I$ 、 $HDO$  についてそれぞれ 1.5, 0.5, 0.1 であった。

精製ベントナイトについて、実効拡散係数の乾燥密度に対する変化は、拡散物質によって異なる。 $HDO$  の実効拡散係数は、高い乾燥密度条件の値が、低い乾燥密度の条件の値の約 0.6 程度であったが、 $I$  ではほぼ 1/10 になっていた。これに対し、 $Sr^{2+}$  では乾燥密度が高いにも関わらず、実効拡散係数はほとんど変化していなかった。

Time-lag 法より求められる見かけの拡散係数を Table 2 に示す。遅延時間  $t_e$  は、 $Sr^{2+}$  については  $0.7\text{-}9.3 \times 10^6$  s で、 $HDO$  については約  $0.1 \times 10^6$  s であった。これらの値の最小二乗誤差を値の 2 - 6 % 程度であった。フィルターの遅延時間は、それぞれの拡散物質について、約  $0.05 \times 10^6$  s であったので、 $Sr^{2+}$  については、フィルターの影響を無視して  $D_a$  を求めることができるが、 $HDO$  については、求めた  $D_a$  にフィルターの影響が含まれていると考えられる。一方、 $I$  の遅延時間は負の値となってしまった。この原因としては、ICP 発光による定量下限値が高いことや、最小二乗誤差が 15-110% とかなり大きいことが挙げられる。したがって、ここでは  $I$  の見かけの拡散係数の解析は行わなかった。精製ベントナイト ( $0.9 \text{ Mg/m}^3$ ) について求められた、見かけの拡散係数  $D_a$  は、 $Sr^{2+}$  については塩濃度の増加に伴い増加するが、重水はほとんど変化しなかった。

#### 4. 議論

本研究の重要な結果は、以下の 3 点である。

- (1) 高い乾燥密度条件において、2 種類の異なるベントナイトで、全ての拡散物質の実効拡散係数がほとんど同じであったこと。
- (2) 精製ベントナイトの実験において、実効拡散係数の乾燥密度に対する変化が、拡散物質によって異なること。
- (3) ストロンチウムイオン、ヨウ化物イオン、重水の実効拡散係数の塩濃度依存性が、べき乗則で表されること。

である。第一の結果は、不純物を含むベントナイト中の実効拡散係数を考える上では、不純物による幾何学的な影響が実質的に無視できることを示唆する。Sato (1998) は、クニゲル V 1 に対するケイ砂混合率が 70 重量% 程度までは、実効拡散係数がほとんど変化しないことを報告しており、本研究と調和的な結果である。第 2、第 3 の結果は、ベントナイト中の拡散経路やスメクタイト表面と拡散物質の相互作用を考える上で重要である。したが

って、以下では、最初に圧縮ベントナイト中の拡散経路について考察し、その後、それぞれの拡散物質と拡散メカニズムおよび塩濃度依存性の関係について議論する。

含水飽和した圧縮ベントナイト中の拡散経路が、層間間隙 (interlamellar space) と粒子間間隙 (interstitial space) から構成されると考える。間隙率および間隙サイズは乾燥密度の関数として変化する (Pusch et al., 1990; Kozaki et al., 2001; 鈴木他, 2001)。鈴木他 (2001) は、幾何学的に微細構造モデルを考案し、外部間隙サイズ  $L$  を積層体の積層数  $n$  および底面間隔  $d_{(001)}$  の関数として理論的に定式化した。

$$L = n\delta \left( \frac{1}{(1+\lambda)^2} \frac{\rho_{clay}}{\rho_{dry}} - 1 \right) - (d_{(001)} - \delta)(n-1) \quad (11)$$

ここで、 $\lambda$  は積層体端面間の距離と積層体の底面方向の長さの比、 $\delta$  はスメクタイト単層の厚さ (1nm)、 $\rho_{clay}$ ,  $\rho_{dry}$  はそれぞれスメクタイトの結晶密度 (2.88 Mg/m<sup>3</sup>) およびベントナイトの乾燥密度である。パラメーター  $\lambda$  は実験的に求めることができないので、ここでは 0.05 に設定した。Na 型ベントナイトの底面間隔  $d_{(001)}$  は、X線回折法により、1.88 nm (0.9 Mg/m<sup>3</sup>; 鈴木他, 2001) および 1.56 nm (1.6 Mg/m<sup>3</sup>; Kozaki et al., 1998) である。積層体あたりの積層数が、5-10 層程度 (Pusch et al., 1990) であると仮定すると、粒子間間隙サイズ  $L$  の大きさは、6.0~11.1 nm (0.9 Mg/m<sup>3</sup>) および 0.9~1.3 nm (1.6 Mg/m<sup>3</sup>) と求めることができる。このように、粒子間間隙サイズは、乾燥密度が高くなると小さくなる。さらに、粒子間間隙が全間隙率に対して占める割合は、61% (0.9 Mg/m<sup>3</sup>) および 32% (1.6 Mg/m<sup>3</sup>) と見積もられる (Kozaki et al., 2001)。これらの計算結果より、乾燥密度が 1.6 Mg/m<sup>3</sup> の条件では、層間間隙が主要な拡散経路となり、一方、乾燥密度が 0.9 Mg/m<sup>3</sup> の条件では、層間間隙と粒子間間隙の両方が拡散経路となると考えられる (Fig. 6)。

Fig. 7a に I の実効拡散係数を塩濃度に対して両対数グラフにプロットした。なお、比較のため MX80 ベントナイトについて報告されている結果 (Muurinen et al., 1989; Eriksen and Jansson, 1996) もプロットした。点線は、それぞれの一連の研究に対して最小二乗法で計算された結果である。ヨウ化物イオンの実効拡散係数の塩濃度依存性は、塩化物イオンについて得られている結果 (Muurinen et al., 1989) と一致する結果であった。特に、MX80 (1.2Mg/m<sup>3</sup>) の結果は、精製ベントナイト (0.9 Mg/m<sup>3</sup>) の結果に近い。式(10)のべき指数は、Eriksen and Jansson (1996) の実験を除くと、塩化物イオン、ヨウ化物イオン共に 0.5~0.7 の範囲にある。このように、陰イオンの実効拡散係数の塩濃度依存性は、過去の結果と比較して、ベントナイトの試料の違い、乾燥密度によらず、再現性のある結果で



あった。

次に、ベントナイト中の陰イオンの拡散経路について考察する。非吸着性物質である HDO と I の拡散挙動の違いは、異なる拡散経路に起因すると考えられる。著者の知る限り、重水またはトリチウム水について実効拡散係数を報告した例はない。本研究の結果によれば、重水、おそらくトリチウム水についても実効拡散係数は塩濃度には全く依存しない。乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  で行われた実験の  $0.9\text{Mg/m}^3$  のそれに対する重水の実効拡散係数および間隙率の比 (0.67, 0.63) は極めて近い値であるという事実に基づくと、重水は粒子間間隙水と層間水の両方を拡散経路としていると考えることができる。もし、陰イオンが重水のように、両方の間隙を拡散しているならば、実効拡散係数は乾燥密度に対して重水と同様に減少しなければならない。しかし、I の実効拡散係数は  $1/10$  に減少しており、この減少率は重水に比べはるかに大きい。以上のことから、陰イオンはスメクタイトの表面から排除されるため、重水に比べ拡散経路が限られていると考えられる (Muurinen et al., 1989; Eriksen and Jansson, 1996; Choi and Oscarson, 1996)。したがって、陰イオンは、スメクタイトの層間間隙よりも粒子間間隙を拡散していると考えられる。このような考察は、拡散電気二重層理論に基づいた数値シミュレーションからも再現されている (Lehikoinen, 1999)。静電的な反発は、塩濃度が上昇すると弱くなるので、陰イオンの正の塩濃度依存性は、陰イオン排除効果として説明することができる。この様子は、ベントナイト中の I の濃度分布から求めた保持因子の塩濃度依存性からも支持される (付録 III)。ただし、乾燥密度  $1.6\text{Mg/m}^3$  の条件で粒子間間隙が  $1.0\text{nm}$  程度しかないような条件でも、陰イオン排除効果が有効であるかどうかについては、今後も検討していかなければならない。

Fig. 7b では、 $\text{Sr}^{2+}$  の実効拡散係数の塩濃度依存性を既存の報告例 (Muurinen et al., 1987; Eriksen and Jansson, 1996) と比較した。time-lag 法により求めた見かけの拡散係数の塩濃度依存性は小さく、この点は Muurinen et al. (1987) と一致する結果であった。しかし、実効拡散係数の塩濃度依存性は彼らの結果とは全く異なっている。特に、同じ MX80 で同じ乾燥密度の実験結果を比較しても、実効拡散係数の値は桁で異なっている。もし、この結果が正しいのであれば、吸着された  $\text{Sr}^{2+}$  は大きく遅延されており、表面拡散は起こっていないということを意味している。しかし、乾燥密度に対する実効拡散係数の値の変化が小さいことは、表面拡散理論により説明される現象である。重水の実効拡散係数の乾燥密度依存性を考えると、 $\text{Sr}^{2+}$  についても間隙率の現象に伴い、実効拡散係数が小さくなるはずであるが、実際にはほとんど変化していない。表面拡散理論では実効拡散係数は次式のように表される (Muurinen et al., 1987)。

$$D_e = \varepsilon D_p + \sigma D_s \quad (12)$$

ここで、 $D_p$  は間隙水中拡散係数式、 $D_s$  は表面拡散係数である。 $\sigma$  は収着された物質と間隙水内部の濃度の比で、収着された物質が全て拡散するならば  $\sigma = \rho K_d$  である。この式は、乾燥密度が高いほど実効拡散係数が大きくなる可能性があることを示唆している。このように、 $\text{Sr}^{2+}$  の実効拡散係数の塩濃度依存性は表面拡散理論では説明できないが、乾燥密度依存性は表面拡散理論により解釈することができるという、矛盾が生じている。

当初、この原因は実験で使用したベントナイトの種類および乾燥密度が、Muurinen et al. (1987) と異なるためであると考えていた。しかし、高い乾燥密度の MX80 ベントナイトを使用して行った実験でも、精製ベントナイト ( $0.9 \text{ Mg/m}^3$ ) を使用した実験と同様の傾向が得られていることから、ベントナイトの種類や乾燥密度は原因ではないと考えられる。次に考えられる原因としては、拡散源の溶質濃度の違いが挙げられる。Eriksen and Jansson (1996) では、放射性物質を使用して拡散源の溶質濃度  $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ M}$  の範囲で拡散試験を行い、拡散係数の拡散源濃度依存性がほとんどないことを報告している。しかし、本研究では非放射性物質を使用したため、拡散源の  $\text{Sr}^{2+}$  濃度 ( $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) が高く、このような領域まで実効拡散係数が同じであるかどうかは確認されていない。また、濃度が高くなると、収着のメカニズムも変わってくる可能性があり、そのことが拡散係数に影響を与える可能性もあった。しかし、最近、ベントナイト中の Cs-137 (放射性：キャリア濃度  $3 \times 10^{-7} \text{ M}$ ) の透過拡散試験を行ったところ、本研究と同様な実効拡散係数の塩濃度依存性が得られている (黒澤, 私信)。この傾向は、Muurinen et al. (1987) で報告されている傾向と全く逆である。このことから、拡散源の溶質濃度の違いも、塩濃度依存性の主要な原因ではないと考えられる。

最後に残された可能性としては、実験に使用した拡散セルの問題が挙げられる。陽イオンの実効拡散係数が塩濃度に対して増加する傾向は、本研究と前述の  $\text{Cs}^+$  の実験 (黒澤, 私信) だけであり、どちらも同じ形状の拡散セルを使用している。Muurinen et al. (1987) や Eriksen and Jansson (1996) では、フィルター内に試験溶液を強制的に循環させる拡散試験装置を使用している。 $\text{Sr}^{2+}$  について実効拡散係数と見かけの拡散係数の比  $D_e/D_a$  で与えられる保持因子  $\alpha$  を計算すると、塩濃度の増加に伴い、0.015 (0.05 M NaCl) から 0.13 (0.5 M NaCl) まで増大した。線形収着を仮定するならば、保持因子は一般に次式のように表される。

$$\alpha = \varepsilon + \rho K_d \quad (13)$$

ここで、 $\varepsilon[-]$ はベントナイトの間隙率、 $\rho[\text{Mg}/\text{m}^3]$ はベントナイトの乾燥密度、 $K_d[\text{dm}^3/\text{kg}]$ は収着の分配係数である。分配係数の値は、一般に塩濃度が高いほど小さくなるので、保持因子も小さくなると予測できる。実際に、濃度分布から計算した保持因子は、11 から 1.6 まで減少しており、先に  $D_d/D_a$  で求められた保持因子の塩濃度依存性と全く逆の傾向であった(付録 III)。保持因子は、ベントナイトとフィルターの境界での濃度に関係することから、ベントナイト中の濃度勾配や分布に大きな影響を与えると考えられる。Eriksen and Jansson (1996)は、「 $\text{Cs}^+$ や  $\text{Sr}^{2+}$ のような収着性の拡散物質では、その得られる拡散係数が拡散セルに存在するフィルターの影響を強く受ける」と記述している。本研究では、Fig. 1 bにおいて、サンプルの両側のフィルター内の濃度勾配が等しく、境界条件が式(7.1)で与えられると仮定していた。この仮定が実際とは異なっていたのかもしれない。例えば、両側のフィルター内で異なる濃度勾配になる可能性もある(Lehikoinen, 1999)。今後、境界条件を実験的にコントロールできるような方法、例えばフィルター内の溶質の濃度勾配をなくすために、フィルター内に試料溶液を直接循環させるような方式(例えば, Muurinen et al., 1987; 1989; Oscarson, 1994; Eriksen and Jansson, 1996)で実効拡散係数を取得する必要がある。その上で、 $\text{Sr}^{2+}$ の実効拡散係数の塩濃度依存性の再現性等について考えていかなければならない。

## 5. 結言

本報では、圧縮ベントナイト中における  $\text{Sr}^{2+}$ , I, HDO の実効拡散係数の塩濃度依存性について報告した。非吸着性物質である I については、塩濃度が高いほど実効拡散係数が大きく、既往の研究と同じ塩濃度依存性を示した。重水の実効拡散係数の乾燥密度依存性等と比較して、この挙動は陰イオン排除効果で解釈されるものであった。一方、 $\text{Sr}^{2+}$ については、既往の研究とは全く異なる実効拡散係数の塩濃度依存性が得られた。保持因子の解析等から、拡散試験セルの形状、特にフィルターに問題があると考えられる。今後、新しいセルを設計し、陽イオンの実効拡散係数の塩濃度依存性を明らかにする必要がある。

本研究を進めるに当たり、核燃料サイクル開発機構、館幸男氏、柴田雅博氏、上野健一氏、藤島敦氏には、研究結果について議論していただいた。検査開発(株)、黒澤精一氏には  $\text{Cs}$  の実効拡散係数の塩濃度依存性のデータを提供していただいた。核燃料サイクル開発機構、宮本真哉氏、村岡保氏には ICP 発光測定で多大な助力をいただいた。

参考文献

- J. -W. Choi and D. W. Oscarson: "Diffusive transport through compacted Na- and Ca-bentonite", *Jour. Cont. Hydrol.*, 22, 189-202 (1996).
- J. Crank: "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, pp.44-68 (1975).
- T. E. Eriksen and M. Jansson: "Diffusion of I<sup>-</sup>, Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> in compacted bentonite – anion exclusion and surface diffusion", SKB Technical report TR 96-16, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm (1996).
- 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 –", 分冊3, JNC TN1400 99-023 (1999).
- T. Kozaki, A. Fujishima, S. Sato and H. Ohashi: "Self-diffusion of sodium ions in compacted sodium montmorillonite", *Nuclear Tech.*, 121, 63-69 (1998).
- T. Kozaki, K. Inada, S. Sato and H. Ohashi: "Diffusion mechanism of chloride ions in sodium montmorillonite", *Jour. Cont. Hydrol.*, 47, 159-170 (2001).
- J. Lehtikoinen: "Ion diffusion in compacted bentonite", POSIVA 99-21 (1999)
- A. Muurinen, P. Pentilla-Hiltunen and J. Rantanen: "Diffusion mechanism of strontium and cesium in compacted bentonite", In: Bates, J. K. and Seefeldt W. B. (eds.), *Materials Research Society Symp. Proc.* 84, 803-812 (1987).
- A. Muurinen, P. Pentilla-Hiltunen and K. Uusheimo: "Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite", In: Lutze, W. and Ewing, R. C. (eds.), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 127, 743-748 (1989).
- M. Müller-Vonmoos, G. Kahr: "Mineralogische untersuchungen von Wyoming bentonite MX-80 und Montigel", *Nagra Technischer Bericht* 83-12 (1983).
- D. W. Oscarson: "Surface diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays?", *Clays Clay Minerals*, 42, 534-543 (1994).
- R. Pusch, O. Karnland and H. Hokmark: "GMM -a general microstructural model for qualitative and quantitative studies of smectite clays", SKB Technical report TR 90-43, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm (1990).
- 渋谷朝紀, 小原幸利, 小田治恵, 久保田満, 久野義夫, 柴田雅博: "スメクタイトの物理・化学的特性および NaCl 溶液中での H<sup>+</sup> との相互作用", JNC TN8400 99-066 (1999).
- 鈴木覚, 藤島敦, 上野健一, 市川康明, 河村雄行, 藤井直樹, 柴田雅博, 佐藤治夫, 北山一美: "圧縮ベントナイトの微細構造のモデル化と MD-HA 結合解析法の拡散問題への適用", *粘土科学*, 41, 2, 43-57 (2001)
- H. Sato, T. Ashida, Y. Kohara, M. Yui and N. Sasaki: "Effect of dry density on diffusion

of some nuclides in compacted sodium bentonite”, J. Nucl. Sci. Tech., 29, 873-882 (1992).

H. Sato: “Data setting for effective diffusion coefficients ( $D_e$ ) of Nuclides in the buffer for reference case in performance assessment of the geological disposal of high-level active waste (I)”, PNC TN8410 98-097 (1998)

Table 1 Effective diffusion coefficients for Sr, I and deuterated water (HDO). Errors were  $\pm 1\sigma$ .

$D_e$ [ x 10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /s]	purified bentonite (0.9 Mg/m <sup>3</sup> )				
	Salinity [M]	0.01	0.05	0.1	0.3
Sr <sup>2+</sup>	-	0.77 ± 0.01	2.4 ± 0.1	15.0 ± 0.1	23.0 ± 0.1
I	6.4 ± 0.1	16.0 ± 0.1	27.0 ± 0.5	34.0 ± 1.0	50.0 ± 2.2
HDO	79.0 ± 1.2	146.0 ± 9.0	119.0 ± 5.0	143.0 ± 8.0	120.0 ± 3.0

$D_e$ [ x 10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /s]	purified bentonite (1.6 Mg/m <sup>3</sup> )		MX80 bentonite (1.8 Mg/m <sup>3</sup> )		
	Salinity [M]	0.1	0.5	0.1	0.5
Sr <sup>2+</sup>		1.8 ± 0.1	19.0 ± 0.8	2.9 ± 0.1	17.8 ± 0.3
I		2.5 ± 0.2	5.6 ± 0.2	2.2 ± 0.1	6.7 ± 0.1
HDO		90.0 ± 2.3	65.0 ± 0.9	75.0 ± 1.0	65.0 ± 1.4

Table 2 Apparent diffusion coefficients for Sr, I and deuterated water (HDO). Errors were  $\pm 1\sigma$ .

$D_a$ [ $\times 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s ]	purified bentonite (0.9 Mg/m <sup>3</sup> )				
	Salinity [M]	0.01	0.05	0.1	0.3
Sr <sup>2+</sup>	-	0.50 $\pm$ 0.1	0.60 $\pm$ 0.1	1.1 $\pm$ 0.1	1.8 $\pm$ 0.1
I	-	-	-	-	-
HDO	22.0 $\pm$ 4.4	15.0 $\pm$ 0.7	17.0 $\pm$ 0.4	19.0 $\pm$ 0.9	17.0 $\pm$ 2.0

$D_a$ [ $\times 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s ]	purified bentonite (1.6 Mg/m <sup>3</sup> )		MX80 bentonite (1.8 Mg/m <sup>3</sup> )	
	Salinity [M]	0.1	0.5	0.1
Sr <sup>2+</sup>	1.3 $\pm$ 0.1	2.9 $\pm$ 0.9	1.4 $\pm$ 0.1	2.2 $\pm$ 0.2
I	-	-	-	-
HDO	13.0 $\pm$ 2.5	16.0 $\pm$ 3.2	17.0 $\pm$ 3.5	19.0 $\pm$ 3.1

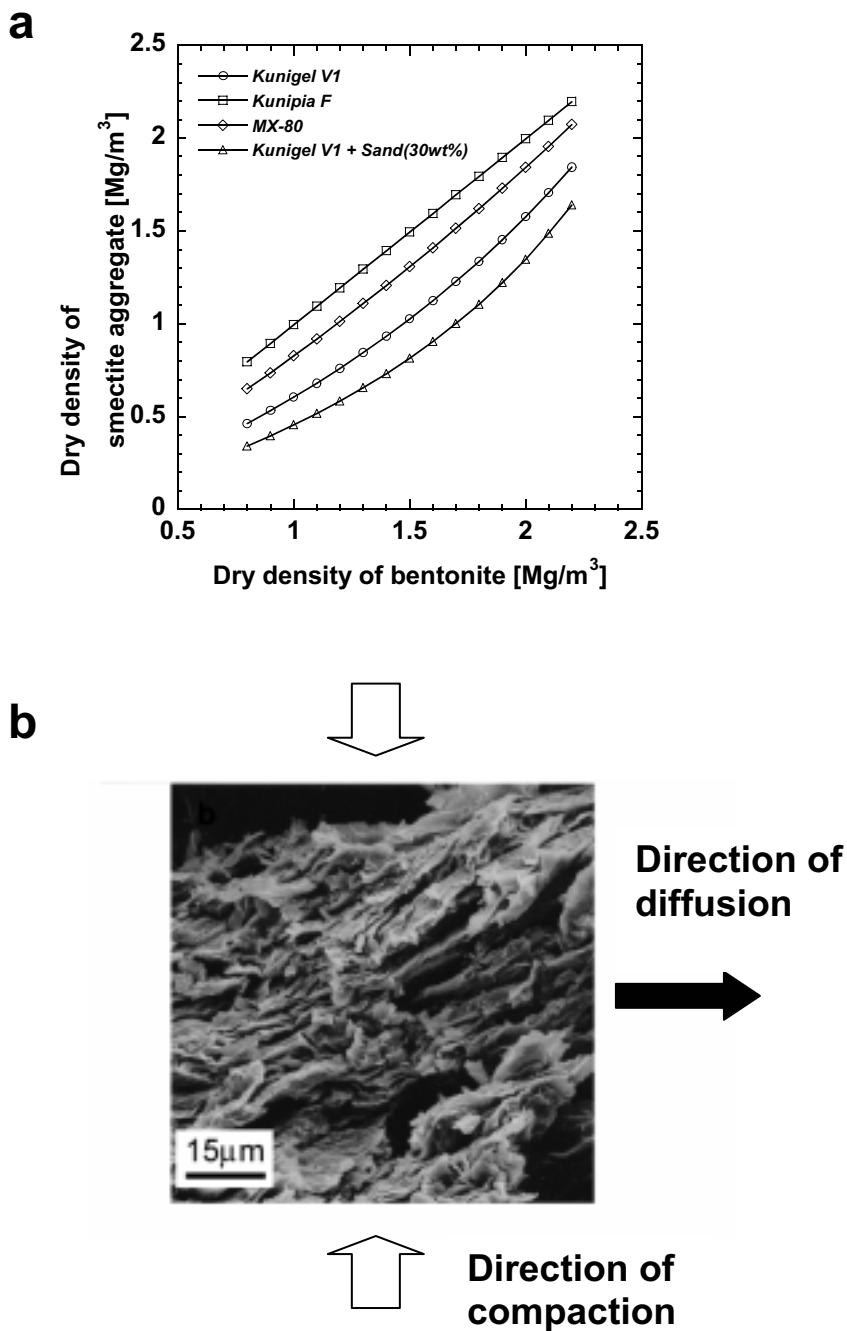


Fig. 1 (a) Dry densities of smectite aggregate in compacted bentonite were calculated for the Kunipia F, Kunigel V1, MX-80 and the mixture of bentonite and sand proposed as a buffer material. (b) A typical SEM photograph of cross section of compacted bentonite (purified bentonite,  $\rho_{dry} = 0.9 \text{ Mg/m}^3$ ). The sample was compacted from vertical direction, saturated with 0.1 M NaCl solution and then freeze-dried.



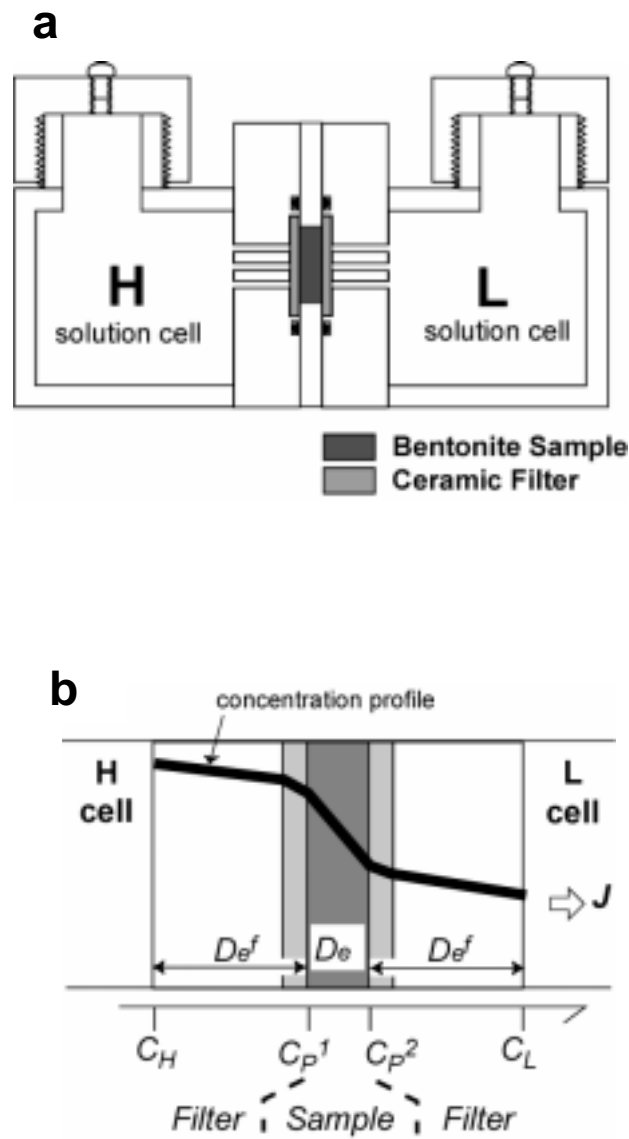


Fig. 2 (a) A cross-sectional view of diffusion cell. (b) Schematic illustrations of concentration profile in the pore-water of the filter folder, ceramic filter and bentonite sample. Abbreviations:  $J$ : diffusive flux in the positive x-direction,  $L_b$ : a thickness of the bentonite sample,  $L_f$ : a thickness of the filter,  $C_p^1$ : concentration of the diffusant in pore-water at the surface of bentonite, high-concentration side,  $C_p^2$ : concentration of the diffusant in pore-water at the surface of bentonite, low-concentration side,  $C_H$ : concentration of the diffusant in the high-concentration cell,  $C_L$ : concentration of the diffusant in the low-concentration cell.

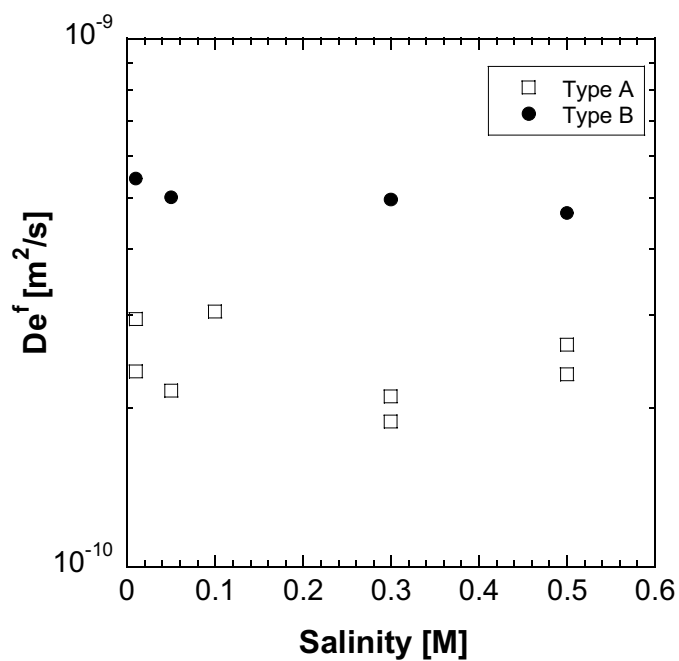


Fig. 3 Effective diffusion coefficients for Sr in the filter depends on diffusion cell design. Empty squares ( $\square$ ) for the type A cell and solid circles ( $\bullet$ ) for the type B.

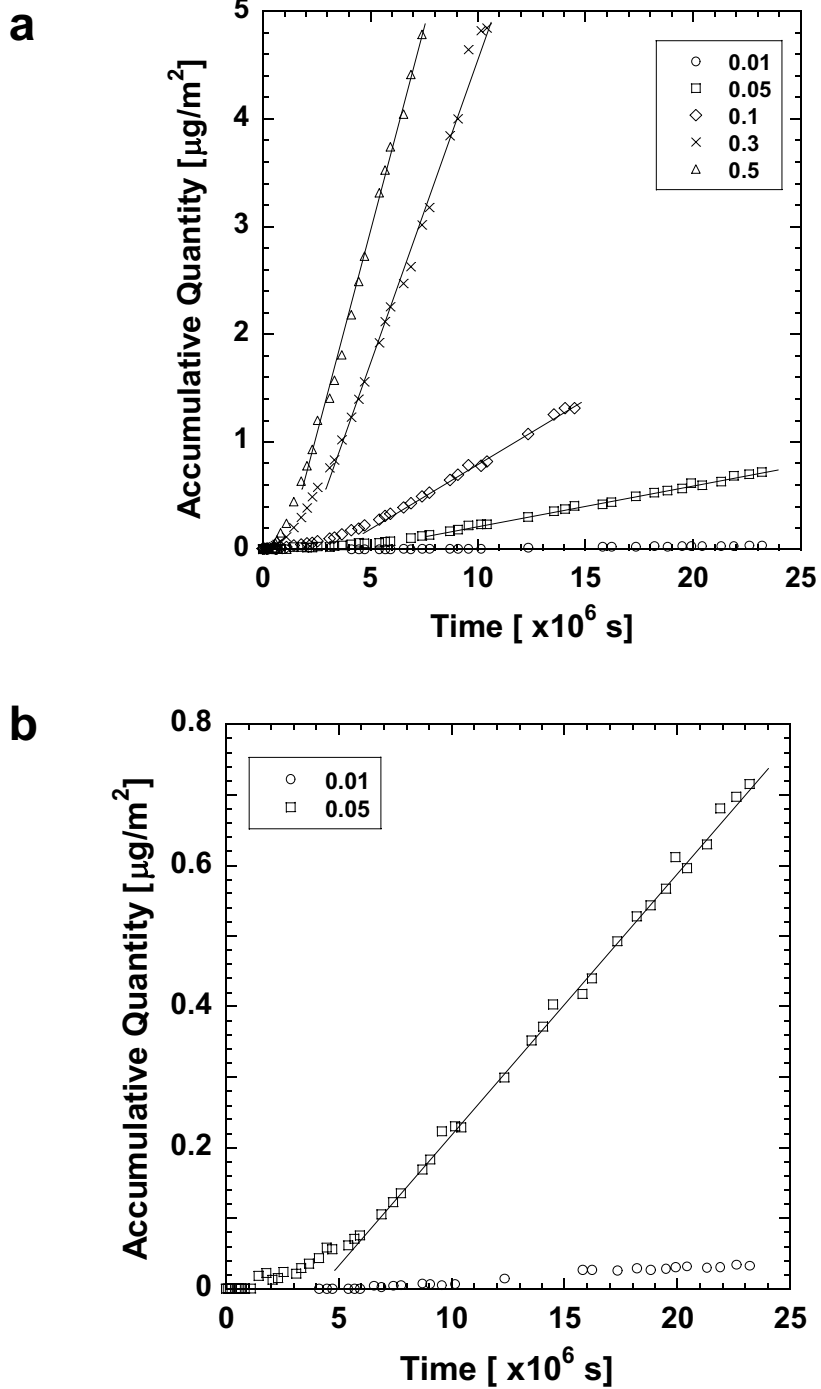
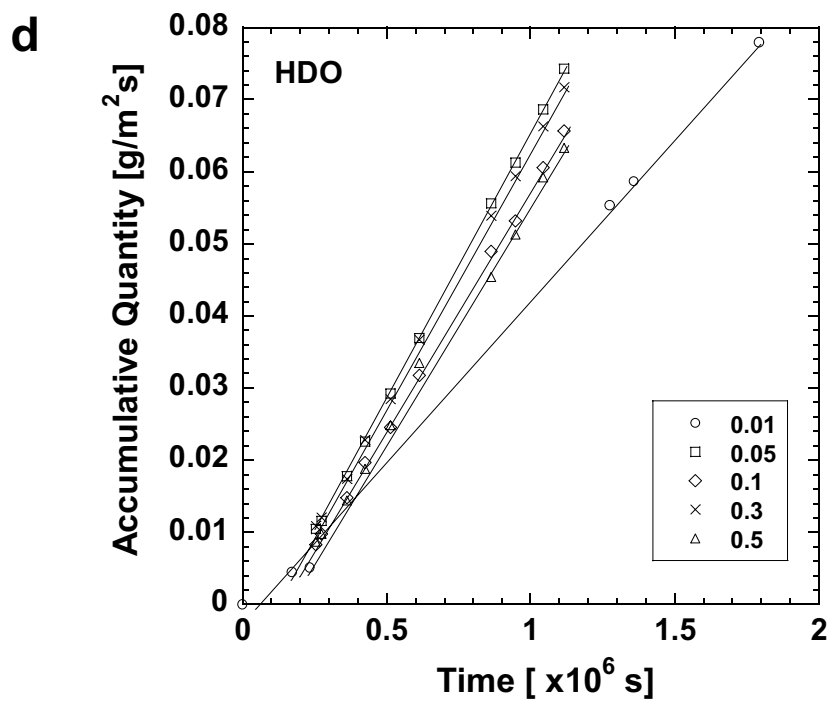
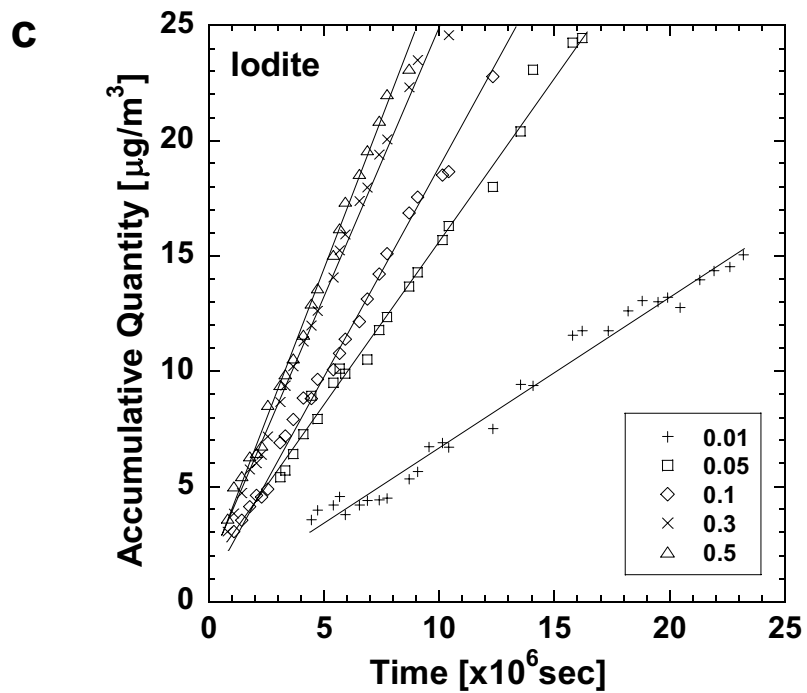


Fig. 4 Break-through curves for saline conditions of 0.01 to 0.5 M. (a) The whole curves for Sr and (b) detailed plots for Sr experiments at 0.01 and 0.05 M NaCl solutions. (c) &(d) Curves for I and HDO, respectively.



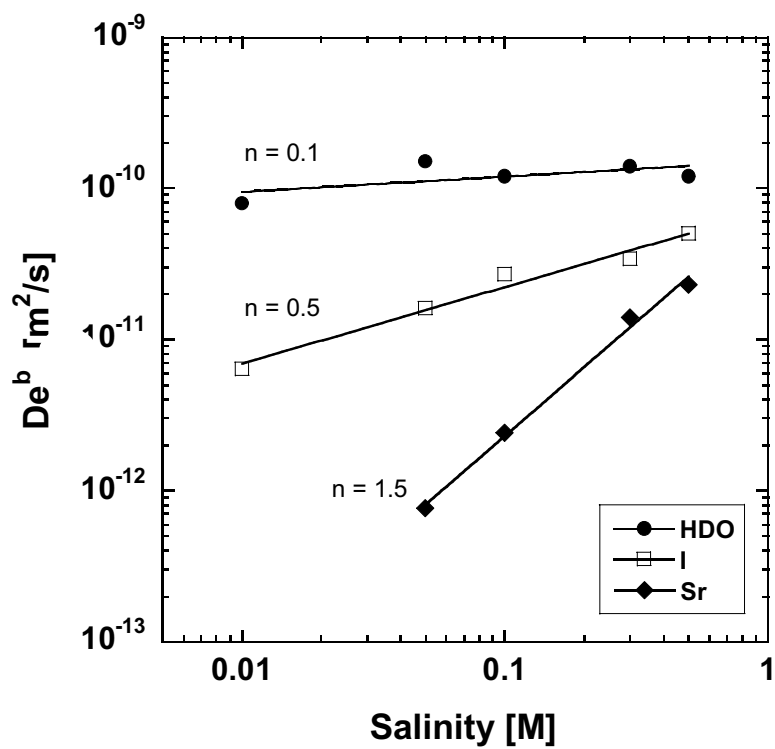
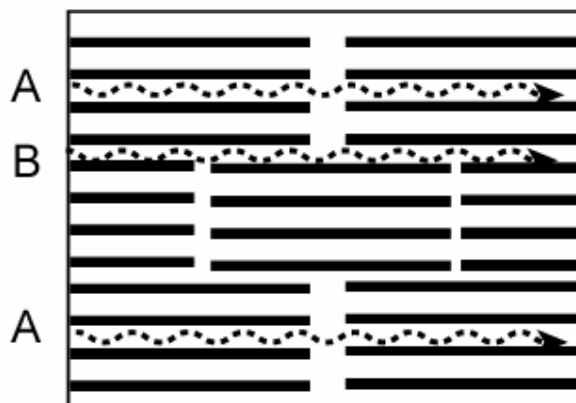


Fig. 5 Effective diffusion coefficients  $D_e^b$  plotted with respect to salinity on a log-log plot.

(a)  $\rho_{\text{dry}} = \text{high}$



(b)  $\rho_{\text{dry}} = \text{low}$

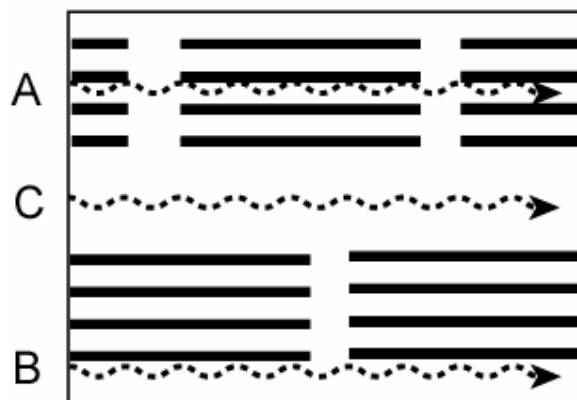


Fig. 6 Schematic illustrations of diffusion pathways in compacted bentonite. Pathways were indicated by the broken lines, A: through interlamellar spaces of smectite stacks, B: on the smectite surfaces and C: pathways in pore water. The A or B are predominant at high dry density (a), while the whole pathways can be postulated at low dry density (b).

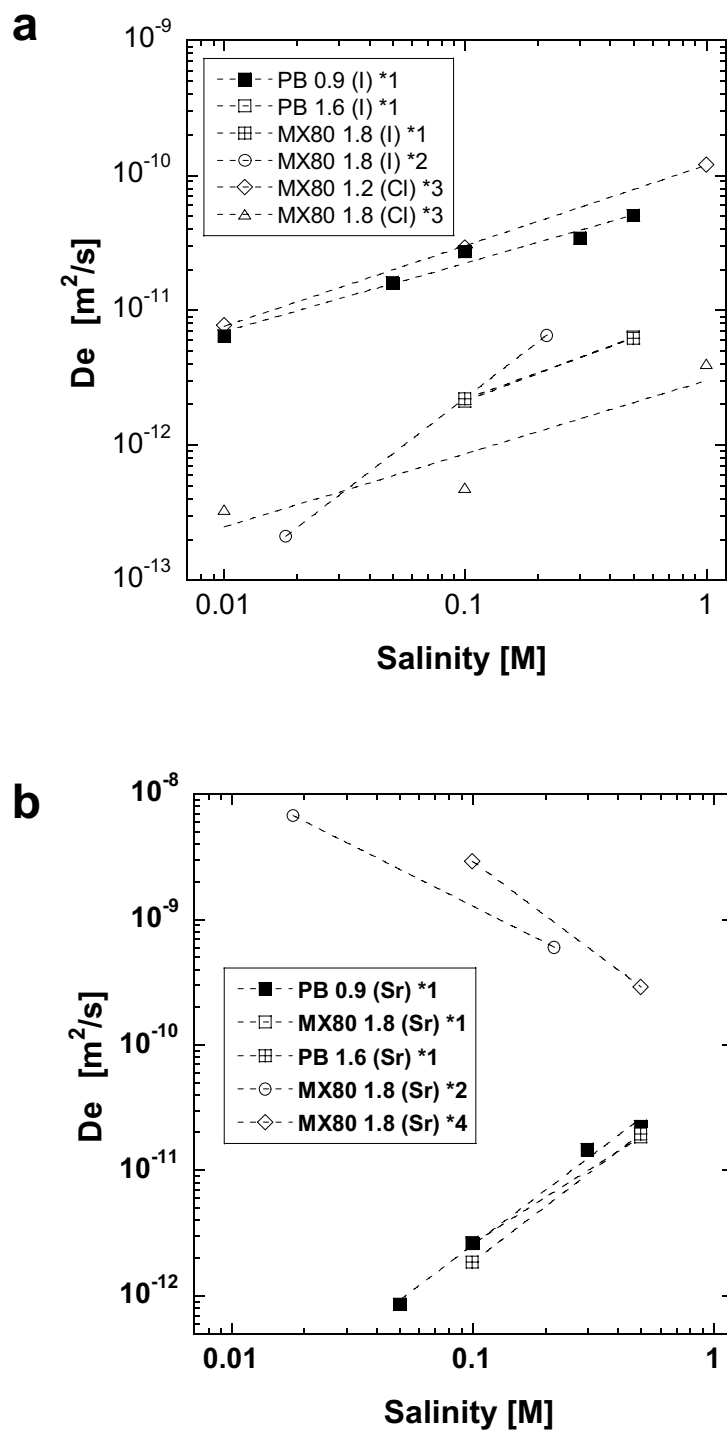


Fig. 7 Effective diffusion coefficients  $D_e$  plotted as a function of salinity. (a) For anions of I and Cl and (b) for Sr. The salinity for <sup>\*2</sup> Eriksen and Jansson (1996) was recalculated as a ionic equivalent concentration of base solution. <sup>\*1</sup> this study, <sup>\*2</sup> Eriksen and Jansson (1996), <sup>\*3</sup> Muurinen et al. (1989), <sup>\*4</sup> Muurinen et al. (1987).





## 付録

### 付録の目次

付録 I. 間隙水中の塩化ナトリウム濃度について.....	27
付録 II. フィルターの実効拡散係数 $D_e^f$ の塩濃度依存性.....	30
付録 III. ベントナイト中のストロンチウムイオン, ヨウ化物イオンの濃度分布と保持因子, 見かけの 拡散係数について.....	32



## 付録 I. ベントナイト中の塩化ナトリウム濃度について

外部溶液セルの塩濃度を 0.01-0.5 M まで変化させた際の、間隙水の塩化ナトリウム濃度の変化について検討する。Fig. I-1 にベントナイト中の Na の濃度分布を、Fig. I-2 にベントナイト中の平均濃度と外部溶液の濃度の関係を示す。濃度分布の導出法は、付録 III を参照していただきたい。ベントナイト中の Na の濃度  $Q_{tot}^{Na}$  は、外部溶液の NaCl 濃度  $C_{cntl}^{Na}$  の増大に伴い増加しており、経験的に次式で表される。

$$Q_{tot}^{Na} = 0.71 C_{cntl}^{Na} + 0.65 \quad (\text{相関係数}=0.95) \quad (A1)$$

ここで、ベントナイト単位体積中の Na の量  $Q_{tot}^{Na}$  は、スメクタイトの交換性陽イオンとして吸着されている Na の量  $Q_{exc}^{Na}$  と、間隙水中の溶存 Na の量  $Q_{pore}^{Na}$  の両者を含んでいると仮定する。

$$Q_{tot}^{Na} = Q_{pore}^{Na} + Q_{exc}^{Na} \quad (A2)$$

ここで、 $Q_{pore}^{Na}$  は

$$Q_{pore}^{Na} = \varepsilon C_{pore}^{Na} \quad (A3)$$

と表される。ただし、 $\varepsilon$  は間隙率、 $C_{pore}^{Na}$  は間隙水中の Na 濃度である。ここで、 $C_{pore}^{Na}$  が、外部溶液の NaCl 濃度に等しいと仮定し、式 (A3) を (A1) に代入すると、式 (A2') を得る。

$$Q_{tot}^{Na} = \varepsilon C_{cntl}^{Na} + Q_{exc}^{Na} \quad (A2')$$

精製ベントナイト ( $0.9 \text{ Mg/m}^3$ ) の間隙率は 0.71 であることを考慮して、式 (A2') と (A1) を比較すると、 $Q_{exc}^{Na}$  は外部溶液の NaCl 濃度が 0 M の時のベントナイト中の Na の量である。渋谷他 (1999) は、精製ベントナイトの浸出陽イオンを定量し、精製ベントナイトをイオン交換水 (すなわち、NaCl 濃度 0 M) で洗浄した場合、78.7 meq/100g の陽イオン (Na, K, Mg, Ca) が浸出したことを報告している。この条件は、NaCl 濃度が 0 M の外部溶液と接触した時の陽イオン浸出量に相当する。この陽イオン浸出量を精製ベントナイト

( $0.9 \text{ Mg/m}^3$ ) に含まれる Na の量に換算すると、 $0.65 \text{ mol/dm}^3$  となる。すなわち、 $Q_{exc}^{Na}$  は  $0.65$  である。このように、式 (A2) を仮定して、理論的に導出された式 (A2') は、精製ベントナイト ( $0.9 \text{ Mg/m}^3$ ) について経験的に導出された、式(A1)とほぼ一致している。このことから、式(A3)で仮定したように、ベントナイト間隙水中の Na の濃度が、外部溶液の NaCl 濃度により調整されていると考えられる。

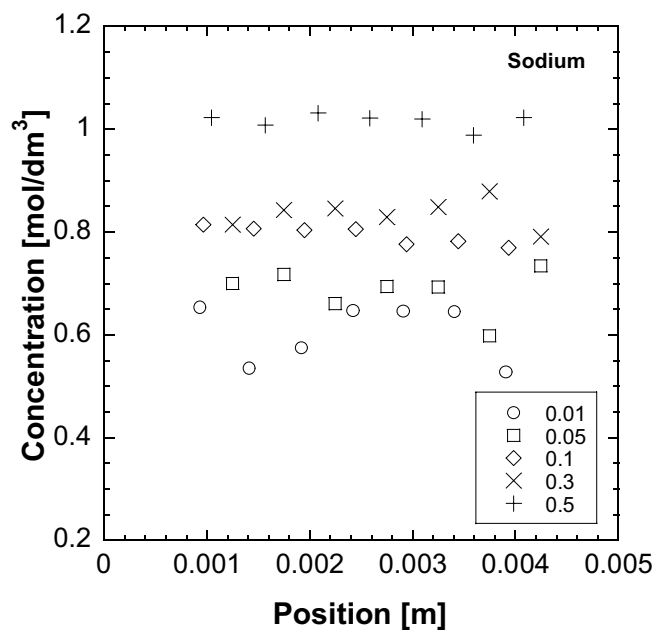


Fig. I-1 Concentration distribution of Na at elevated NaCl concentration in solution cells (the purified bentonite compacted to 0.9 Mg/m<sup>3</sup>).

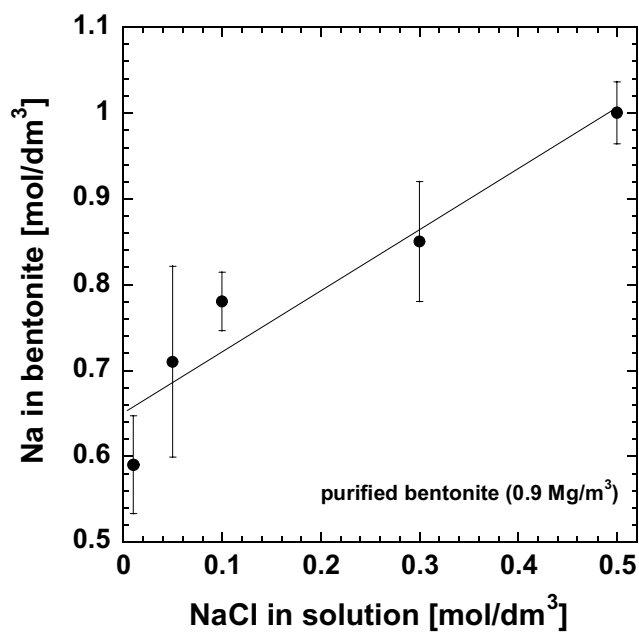


Fig. I-2 Sodium quantity in a unit volume of compacted bentonite plotted as a function of NaCl concentration in solution cells. Error bars were  $\pm 1\sigma$ .

付録 II. フィルターの実効拡散係数  $D_e^f$  の塩濃度依存性

ストロンチウムイオン, ヨウ化物イオン, 重水のフィルター中の実効拡散係数を Table II-1 に示す. Fig. II-1 に典型的なフィルターの透過拡散試験の破過曲線を載せた. Fig. II-2 に示すように, フィルターの実効拡散係数は塩濃度に対してはほとんど変化していないが, 拡散セルの導水部のパイプ断面直径 (Type A: 1.5 mm, Type A: 3.0 mm) に依存して変化している.

Table II-1 Effective diffusion coefficients for Sr, I and HDO in the filter at elevated salinity. Av.  $D_e^f$  were used for the diffusion analysis. \*One experiment was conducted with ion-exchanged water. Type A and B were names of diffusion cell design.

[ $\times 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s]	0.01	0.05	0.1	0.3	0.5	Av. $D_e^f$
Sr <sup>2+</sup>						
Type A	2.3	2.2	-	2.1	2.3	2.4 ± 0.4
	2.9	-	3.0	1.9	2.6	
Type B	5.4	5.0	-	5.0	4.7	5.0 ± 0.3
I						
Type A	2.0	2.4	-	2.0	2.5	2.7 ± 0.6
	3.2	-	3.3	2.2	3.9	
Type B	8.6	7.4	-	5.6	9.4	7.7 ± 1.4
HDO						
Type A	6.7	5.3	7.8	4.9	5.7	6.2 ± 1.2
Type B			17*			17

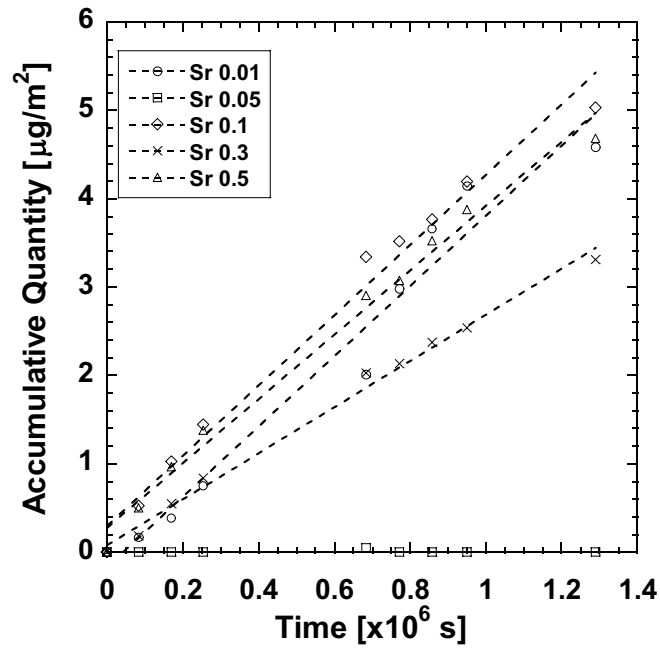


Fig. II-1 Typical break-through curves for Sr (Type A cell). A experiment under a salinity condition 0.05 M was failure because any diffusants was not added.

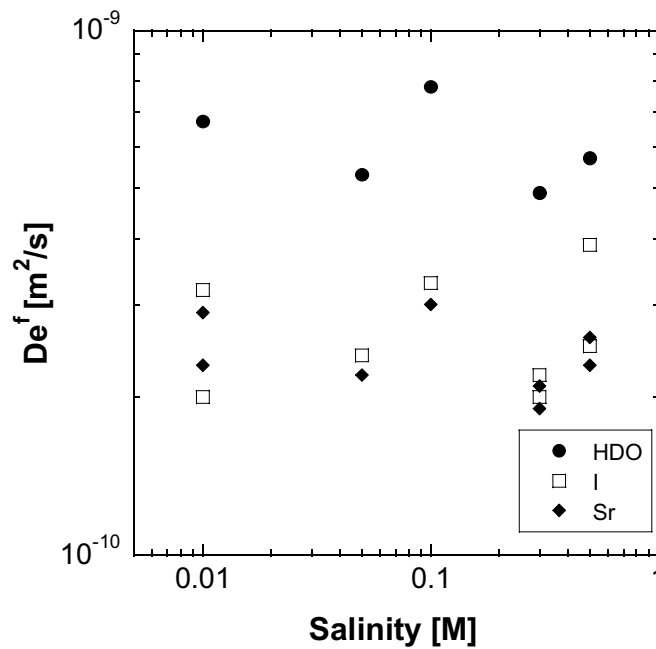


Fig. II-2 Effective diffusion coefficients for the filter plotted as a function of salinity.

### 付録 III. ベントナイト中のストロンチウムイオン，ヨウ化物イオンの濃度分布と保持因子，見かけの拡散係数について

透過拡散試験終了後に，ベントナイト中の拡散物質の濃度分布を調べることで，保持因子 $\alpha$ および見かけの拡散係数を計算することができる．付録 III では，濃度分布から求めた，保持因子，見かけの拡散係数を破過曲線の解析から求められる，それぞれの値と比較する．

#### 1. 実験および解析方法

透過拡散試験終了後に，ベントナイト試料をスライスし， $\text{Sr}^{2+}$ ， $\text{I}^-$  および  $\text{Na}^+$  の濃度分布を求めた．ベントナイト試料を試料フォルダーとともに押し出し治具に取り付け，ステンレス製のスクレイパーで 0.5 mm の厚さにスライスした．スライスした試料を直ちにポリ瓶 (10ml) に入れ，重量を測定した後，0.1N 硝酸 5 ml を入れた．その後，1日1，2回ポリ瓶を手で振とうし  $\text{Sr}^{2+}$  等を抽出する．1週間程度経過した時点で，遠心分離 (3000rpm, 30分) により固液分離する．分離された溶液より，ヨウ化物イオンの定量においては，1ml の溶液を分取し，1mN 硝酸 1ml で希釈して測定した． $\text{Sr}^{2+}$  および  $\text{Na}^+$  の場合，20 $\mu\text{l}$  の溶液を分取し，1mN 硝酸 2ml で希釈し測定した．溶液中の濃度から，圧縮ベントナイト単位体積中の溶質濃度 ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ) を計算し，高濃度側のベントナイト端部を基準 ( $x = 0 \text{ m}$ ) として，スライス片位置に対する溶質濃度分布を得た．なお， $\text{Na}^+$  の解析結果については，付録 I で記述した．また，重水についても同様の測定を試みたが，重水の赤外吸収ピークを得ることができなかつたため，定量には至らなかつた．

ベントナイト中の  $\text{Sr}^{2+}$  および  $\text{I}^-$  の濃度分布の解析から，圧縮ベントナイトの保持因子を求めた．保持因子 $\alpha$ は次式により，間隙水中の溶質濃度とベントナイト中の濃度の比として与えられる (Oscarson, 1994)．

$$\alpha = \frac{C_b}{C_p} \quad (\text{A4})$$

ここで，高濃度溶液セル側の圧縮ベントナイトとフィルターの境界において，フィルターおよびベントナイトの間隙水中の溶質濃度が等しく，また濃度分布が Fig. 2b のようであると仮定する．このとき，境界のフィルターの間隙水中の溶質濃度  $C_p'$  は，次式から求めることができる．



$$C_p^{-1} = C_H - J \frac{l_f}{D_e^f} \quad (\text{A5})$$

ベントナイト中の溶質濃度  $C_b$  は、濃度分布を最小二乗近似し、その式を  $x=0$  に外挿した値から求めた。

また、ベントナイト中の溶質の濃度分布からも、見かけの拡散係数を求めることができる。定常状態では次式が成り立つ。

$$J = -D_a \frac{\Delta C_b}{\Delta x} \quad (\text{A6})$$

ベントナイト中の溶質の濃度勾配  $\Delta C_b/\Delta x$  を最小二乗法により求めて、見かけの拡散係数  $D_a$  を計算する。

## 2. 結果と議論

### 2.1. 保持因子の塩濃度依存性

Fig. III に圧縮ベントナイト中の  $\text{Sr}^{2+}$  および  $\text{I}$  の濃度分布を示した。ストロンチウムイオンの濃度は塩濃度が低いほど高い。Table III-1 に精製ベントナイト ( $0.9 \text{ Mg/m}^3$ ) の  $\text{Sr}^{2+}$  および  $\text{I}$  の保持因子を示す。濃度分布から求めたストロンチウムイオンの保持因子は、塩濃度が増加するに従い減少した。線形吸着が成り立っていると仮定し、次式により保持因子から  $K_d$  を決定した。

$$K_d = \frac{\alpha - \varepsilon}{\rho} \quad (\text{A7})$$

である。ここで、 $\varepsilon$ [-] はベントナイトの間隙率 (0.71)、 $\rho$  [ $\text{g/cm}^3$ ] はベントナイトの乾燥密度 ( $0.9 \text{ g/cm}^3$ )、 $K_d$  [ $\text{ml/g}$ ] は吸着の分配係数である。 $K_d$  と塩濃度には負の相関があり、これはバッチ吸着試験より得られている傾向に一致する (Eriksen and Jansson, 1996)。ところが、破過曲線の解析から得られた、実効拡散係数と見かけの拡散係数の比から求めた保持因子の塩濃度依存性は、濃度分布から求めたそれとは全く逆の傾向であり、また、この傾向はバッチ吸着試験の結果を支持しない。以上の結果から判断して、本来の  $\text{Sr}^{2+}$  の保持

因子は、濃度分布から求めたものが正しいと考えられる。しかしながら、拡散係数から求めた保持因子が、異なる理由については今後も検討が必要である。

一方、Iの保持因子は、塩濃度が高くなるに従い増加した。収着の分配係数が 0 ml/g ならば、保持因子は

$$\alpha = \varepsilon \quad (\text{A8})$$

と表される。精製ベントナイト ( $0.9 \text{ Mg/m}^3$ ) の条件では間隙率は 0.71 なので、上述の関係式より予測される保持因子は 0.71 である。しかし、実際の保持因子は、塩濃度 0.5M の条件を除いて、0.7 よりもかなり小さい。保持因子の塩濃度依存性と考えると、この結果は、陰イオンである I がスメクタイト表面の反発により排除されているとことを示唆する。すなわち、I の実効拡散係数および保持因子の塩濃度依存性は、陰イオン排除効果により説明することができる。なお、I については、time-lag 法から見かけの拡散係数を求めることができなかつたため、拡散係数から保持因子は計算できなかつた。

## 2.2. 見かけの拡散係数

Table III-2 にベントナイト中の  $\text{Sr}^{2+}$  および I の濃度勾配から計算した見かけの拡散係数を示す。ストロンチウムの濃度勾配は負の値を取るが、大きな最小二乗誤差を持っており、正の値を示す条件 (0.1 M) もあった。濃度勾配から見かけの拡散係数を求めたところ、塩濃度が高いほど大きな値となった。また、time-lag 法より求めた見かけの拡散係数と比較すると、塩濃度 0.05 M および 0.3 M の条件については、time-lag 法により求めた値よりも 1 桁程度小さく、塩濃度 0.5 M の条件については、ほぼ同程度の値であった。このように、異なる見かけの拡散係数の計算法で得られた結果は一致しなかつた。一方、I の場合、塩濃度が高いほど含有濃度も高く、また濃度勾配も大きい。濃度勾配から求めた見かけの拡散係数は、塩濃度に対しては余り変化していない。

Table III-1 Rock capacity factors  $\alpha$  for Sr and I in the purified bentonite compacted to 0.9 M $\sigma$ /m<sup>3</sup>

Salinity [M]	$C_P$ [M]	$C_b$ [M]	$\alpha = C_b / C_P$ [-]	$K_d$ [ml/g]	$\alpha = D_e / D_a$ [-]
Sr <sup>2+</sup>					
0.05	$2.8 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-2}$	11.0	11.0	0.015
0.1	$2.8 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-2}$	8.6	8.8	0.040
0.3	$2.2 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	5.0	4.8	0.14
0.5	$1.9 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	2.1	1.6	0.13
I					
0.01	$4.3 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{-4}$	0.091	-	-
0.05	$4.0 \times 10^{-3}$	$6.1 \times 10^{-4}$	0.15	-	-
0.1	$3.5 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-3}$	0.40	-	-
0.3	$3.8 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	0.34	-	-
0.5	$3.2 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$	0.69	-	-

Table III-2  $D_a$  for Sr and I in the purified bentonite compacted to 0.9 Mg/m<sup>3</sup>.

Salinity [M]	$\Delta C/\Delta x$ [ $\times 10^3$ mol/m <sup>4</sup> ]	J [ $\times 10^{-9}$ mol/m <sup>2</sup> s]	$D_a$ [ $\times 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /s]
<b>Sr<sup>2+</sup></b>			
0.05	-0.27 ± 0.06	0.43 ± 0.00	1.6 ± 0.1
0.1	0.16 ± 0.33	0.12 ± 0.04	-
0.3	-0.21 ± 0.11	0.65 ± 0.01	31 ± 6
0.5	-0.070 ± 0.035	0.86 ± 0.01	123 ± 27
<b>I</b>			
0.01	-0.015 ± 0.005	5.1 ± 0.1	350 ± 30
0.05	-0.058 ± 0.008	11 ± 0.0	190 ± 5
0.1	-0.17 ± 0.08	15 ± 0.0	85 ± 18
0.3	-0.17 ± 0.03	19 ± 0.0	110 ± 2
0.5	-0.28 ± 0.02	20 ± 0.0	71 ± 17

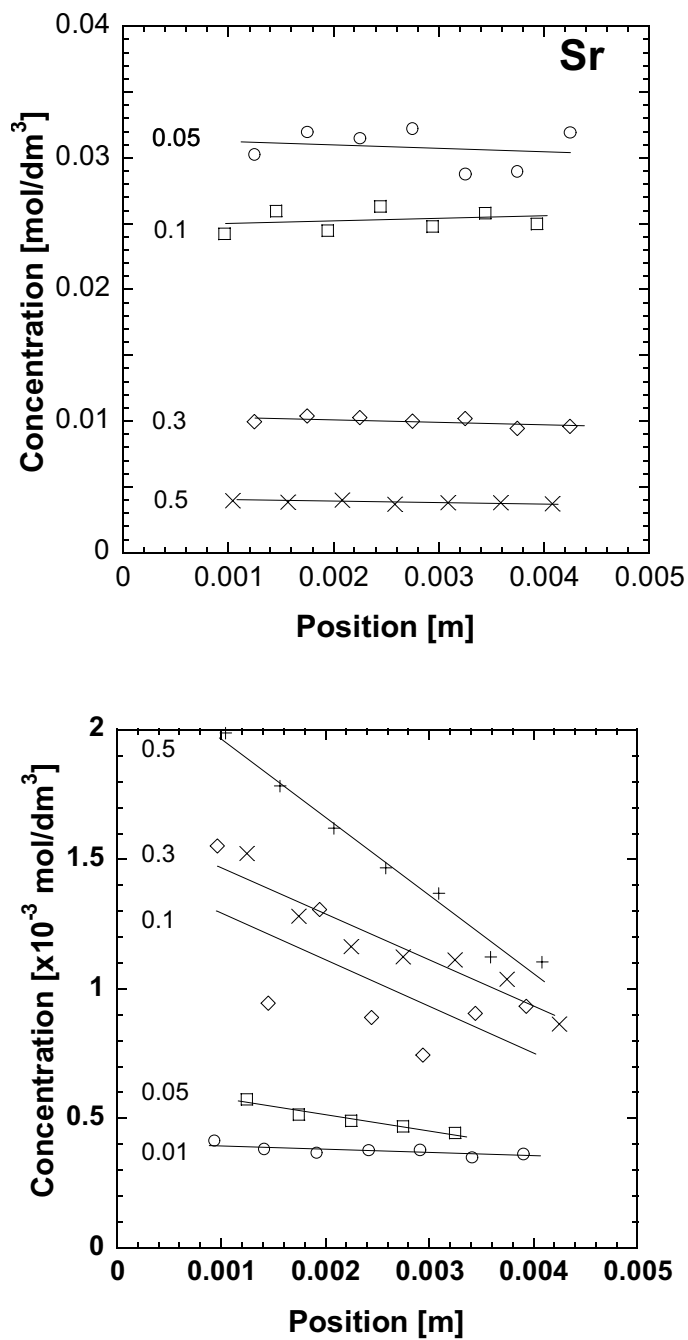


Fig. III-1 Spatial distribution of Sr and I in the purified bentonite compacted to 0.9 Mg/m<sup>3</sup>. In-set numbers are NaCl concentration.

