

# 人工バリアにおける核種拡散過程に関する研究

(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

# 人工バリアにおける核種拡散過程に関する研究

(研究報告)

鈴木 覚

## 要旨

原子力発電の核燃料サイクルにおいて発生した高レベル放射性廃棄物(HLW)は、岩盤内に地層処分することが検討されており、物理的・化学的緩衝材としてベントナイトを使用することが検討されている。長い処分年月においては、地下水との接触によりオーバーパックが腐食・破損し、やがて放射性核種が漏洩してくる可能性もある。ベントナイトには、その低い透水性と陽イオン吸着能により、これらの核種の物質移行を抑制する役割が期待されている。この研究の目的は、物質移行に関する物性値である拡散係数の塩濃度および温度依存性を求めることと、その拡散メカニズムを明らかにすることである。第1章では、性能評価における物質移行問題の取り扱いについてまとめた。第2章では、ベントナイト中の実効拡散係数の塩濃度依存性と温度依存性を取得した。第3章では、ベントナイトの間隙構造と拡散係数の関係について理論的に検討した。第4章では、ストロンチウムの収着構造を分子動力学法により研究した。第5章では、ベントナイトの間隙水の物性について、ラマン分光法や分子動力学法により研究した例を報告する。以上の研究により、ベントナイトの実効拡散係数と保持因子および間隙構造の関係が明らかになった。

# **Study on diffusion behavior of nuclide in buffer material**

(Research Document)

Satoru SUZUKI

## Abstract

Bentonite is a promising candidate of buffer material for geological disposal of high-level radioactive waste (HLW). Mass transport in bentonite is mainly controlled by diffusion process because of extremely low-permeability. Geological environments, e.g. salinity of ground water and temperature can strongly influence on migration behavior in bentonite, and therefore diffusivity and diffusion mechanism have been investigated experimentally and theoretically. In chapter 1, the author summarizes how the diffusivity in the buffer material has been treated in the safety assessment. In chapter 2, results of diffusion experiments as a function of salinity and temperature have been shown. In chapter 3, relationship between diffusivity and pore structure of bentonite has been investigated theoretically. In chapter 4, sorption structure of strontium on smectite has been studied by using molecular dynamics simulation. In chapter 5, vibrational property of pore water has been investigated. Diffusivity in bentonite has been discussed based on rock capacity factor, microstructure and interaction between diffusant and bentonite.

---

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

## 目次

第1章 序論 .....	1
1.1. 高レベル放射性廃棄物の地層処分と物質移行研究 .....	2
1.2. 本報告書の構成と概要 .....	5
1.3. 自己評価 .....	6
<b>第2章 圧縮ベントナイト中におけるストロンチウム, ヨウ素, 重水の実効拡散係数の塩濃度依存性と温度依存性に関する研究 .....</b>	<b>9</b>
2.1. 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 .....	10
2.1.1. 緒言 .....	11
2.1.2. 研究手法 .....	13
2.1.2.(1) ベントナイトの精製と特性 .....	13
2.1.2.(2) 透過拡散試験 .....	15
2.1.2.(3) 拡散理論と拡散係数の導出 .....	18
2.1.3. 結果 .....	21
2.1.4. 議論 .....	22
2.1.5. 結言 .....	27
2.1 節の参考文献 .....	28
2.2. 循環型透過拡散試験システムの製作と透過拡散試験方法の改良 .....	54
2.2.1. はじめに .....	55
2.2.2. 循環型拡散試験システムの製作 .....	56
2.2.2.(1) 拡散試験システムの構成 .....	56
2.2.2.(2) 循環型透過拡散試験システムによる拡散試験方法 .....	57
2.2.3. 循環型および非循環型透過拡散試験システムによる Sr の試験結果の比較 .....	58
2.2.4. 循環型透過拡散試験システムによる透過拡散試験法の改良 .....	59
2.2.4.(1) 境界条件の制御方法の改良 .....	59
2.2.4.(2) 温度制御下における実効拡散係数の取得方法 .....	60
2.2.5. 結言 .....	62
2.2 節の参考文献 .....	64
2.3. ケイ砂混合ベントナイトにおける Sr, I および重水の拡散係数の塩濃度依存性 .....	83
2.3.1. 緒言 .....	84
2.3.2. 実験方法 .....	84
2.3.2.(1) ケイ砂混合ベントナイト .....	84

2.3.2.(2) 拡散試験システムの構成.....	86
2.3.2.(3) 拡散試験方法.....	87
2.3.2.(4) 脱離試験によるベントナイト中の濃度分布の決定.....	89
2.3.2.(5) 拡散理論と拡散係数の導出.....	90
2.3.2.(6) 保持因子の導出.....	92
2.3.2.(7) 溶存化学種と拡散係数.....	93
2.3.3 結果.....	93
2.3.3.(1) 実効拡散係数, 見かけの拡散係数, 保持因子の塩濃度依存性.....	94
2.3.3.(2) X線回折測定の結果.....	95
2.3.4. 議論.....	95
2.3.4.(2) 処分研究への応用.....	99
2.3 節の参考文献.....	102
2.4. 圧縮ベントナイトにおける重水の実効拡散係数の活性化エネルギー透過拡散試験と分子動力学シミュレーションの比較.....	121
2.4.1. 緒言.....	122
2.4.2. 実験方法.....	123
2.4.2.(1) 圧縮ベントナイトの成型と含水方法.....	123
2.4.2.(2) 拡散試験システムの構成.....	124
2.4.2.(3) 循環型透過拡散試験システムによる拡散試験方法.....	124
2.4.2.(4) スメクタイトー水混合系の分子動力学シミュレーション.....	125
2.4.3. 結果.....	126
2.4.3.(1) 透過拡散試験法による重水の実効拡散係数と活性化エネルギーの導出.....	126
2.4.3.(2) ベントナイト間隙水中における水の自己拡散係数の活性化エネルギー.....	127
2.4.4. 議論.....	128
2.4.4.(1) 重水とトリチウム水の実効拡散係数の比較.....	128
2.4.4.(2) ベントナイトの間隙構造と拡散経路.....	130
2.4.4.(3) 拡散の活性化エネルギー.....	132
2.4.4.(4) 性能評価への応用.....	133
2.4.5. 結言.....	133
2.4 節の参考文献.....	134
<b>第3章 圧縮ベントナイトの微細構造のモデル化と拡散過程の理論的取り扱い.....</b>	<b>156</b>
3.1. はじめに.....	158
3.2. 研究手法.....	164
3.2.1. ベントナイト構造の考え方.....	164
3.2.2. 圧縮ベントナイトの微細構造の観察方法.....	167

3.2.3. 拡散問題の MD-HA 結合解析 .....	169
3.3. 結果と考察 .....	174
3.3.1. スメクタイト粒子の観察 .....	174
3.3.2. 間隙の構造とXRD測定 .....	175
3.3.3. ベントナイトの微細構造のモデル化 .....	179
3.3.4. 均質構造モデルと GMM の比較 .....	182
3.3.5. トリチウム水の拡散問題の MD-HA 結合解析 .....	184
3.4. おわりに .....	186
第3章の参考文献 .....	187
<b>第4章 分子動力学法によるスメクタイトに対するストロンチウムの収着構造の研究 .....</b>	<b>212</b>
4.1. はじめに .....	213
4.2. 研究手法 .....	215
4.3. 結果と議論 .....	220
4.3.1. SrCl <sub>2</sub> 水溶液のシミュレーション .....	221
4.3.2. Sr 型スメクタイトのシミュレーション .....	223
4.3.3. 処分研究への応用 .....	225
4.4. おわりに .....	226
第4章の参考文献 .....	226
<b>第5章 ベントナイトの間隙水の物性に関する研究 .....</b>	<b>240</b>
5.1. ベントナイト間隙水のラマン分光測定 .....	241
5.1.1. 緒言 .....	243
5.1.2. 実験方法 .....	246
5.1.2.(1) ラマン測定について .....	246
5.1.2.(2) 測定試料 .....	249
5.1.3. 結果 .....	249
5.1.4. 考察 .....	251
5.1.5. まとめ .....	255
5.1節の参考文献 .....	256
5.2. 分子動力学法による Na 型スメクタイトの層間水の振動スペクトルの研究 .....	265
5.2.1. はじめに .....	266
5.2.2. 研究手法 .....	269
5.2.2.(1) 分子動力学法とは .....	269
5.2.2.(2) 分子動力学計算の流れ .....	270
5.2.2.(3) 計算条件 .....	271

5.2.2.(4) 解析方法 .....	273
5.2.3. 結果と議論 .....	275
5.2.3.(1) 動径分布関数 .....	275
5.2.3.(2) 振動スペクトル .....	276
5.2.3.(3) 層間水の構造と伸縮振動スペクトルの関係 .....	278
5.2.3.(4) 赤外分光法による研究との比較 .....	279
5.2.3.(5) 処分研究への応用 .....	281
5.2.4. おわりに .....	281
5.2 節の参考文献 .....	282



## 表目次

Table 1.1 $D_e$ [ $m^2/s$ ] used in the safety assessment of the buffer.....	7
Table 2.1.1 Effective diffusion coefficients .....	31
Table 2.1.2 Apparent diffusion coefficients .....	32
Table 2.2.1 Experimental conditions of the through-diffusion experiment by the flow-through diffusion system .....	66
Table 2.2.2 Effective diffusion coefficients for both diffusion system .....	66
Table 2.3.1 Property of Kunigel V1 .....	104
Table 2.3.2 Experimental conditions.....	105
Table 2.3.3 Effective diffusion coefficient, apparent diffusion coefficient and rock capacity factor at elevated salinity.....	106
Table 2.3.4 Calculated effective diffusion coefficient and parameters .....	107
Table 2.4.1 Experimental conditions.....	137
Table 2.4.2 Effective diffusion coefficient of HDO .....	138
Table 3.1 Mineral composition of bentonite .....	191
Table 3.2 Calculated diffusion coefficient of tritiated water and their parameters .....	192
Table 3.3 Local diffusivity of tritiated water used for the unified MD/HA analysis .....	193
Table 4.1 Relationships among various representations of water content in smectite .....	230
Table 4.2 Potential parameters for ions.....	231
Table 4.3 Simulation results and experimental results of EXAFS and X-ray diffraction of $SrCl_2$ aqueous solution at 298 K.....	232
Table 4.4 Simulation results of $SrCl_2$ aqueous solution and Sr-type smectite at 298 K and results of EXAFS analysis for clay paste containing sorbed Sr at ca. 20 K.....	233

Table 5.1.1 Degree of dispersion at elevated water content.....	259
Table 5.1.2 Pore-size expressed as a function of water content and number of water molecule ....	259
Table 5.2.1. Relationships among representations of water content in smectite.....	285
Table 5.2.2. Potential parameters of ions .....	286
Table 5.2.3. Number of water layer with respect to number of water molecule, n .....	287

図目次

Fig. 1.1 Schematic view of the engineered barrier system for the high level radioactive waste disposal ..... 8

Fig. 2.1.1 Dry densities of smectite aggregate in compacted bentonite and a typical SEM photograph of cross section of compacted bentonite. .... 33

Fig. 2.1.2 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 ..... 34

Fig. 2.1.3 Effective diffusion coefficients for the filter consisting of a filter folder and a ceramics filter..... 35

Fig. 2.1.4 Break-through curves for saline conditions of 0.01 to 0.5 M ..... 36

Fig. 2.1.5 Effective diffusion coefficients  $D_e$  plotted with respect to salinity on a log-log plot ..... 38

Fig. 2.1.6 Schematic illustrations of diffusion pathways for Sr in compacted bentonite..... 39

Fig. 2.1.7 Effective diffusion coefficients  $D_e$  plotted as a function of salinity..... 40

Fig. 2.2.1 Flow-through diffusion cells..... 67

Fig. 2.2.2 A typical through-diffusion cell..... 68

Fig. 2.2.3 The flow-through diffusion system developed in this study..... 69

Fig. 2.2.4 A typical diffusion cell ..... 70

Fig. 2.2.5 Schematic illustration of mass transport in diffusion cell..... 71

Fig. 2.2.6 Experimental procedure of the flow-through diffusion experiment ..... 72

Fig. 2.2.7 A typical flow-system of three diffusion cells for saturation of bentonite with aqueous solution..... 73

Fig. 2.2.8 Break-through curves of Sr under salinity conditions of 0.05 and 0.5 M ..... 74

Fig. 2.2.9 Concentration in L-reservoir plotted with time and a calculated break-through curve .... 75

Fig. 2.2.10 A flow-diagram of exchanging solution bottles to maintain boundary conditions during an experiment ..... 76

Fig. 2.2.11 A typical photograph of the flow-through diffusion system at elevated temperature .... 77

Fig. 2.2.12  $\Delta T$  plotted as a function of the control volume of tube-pump SMP-21S ..... 78

Fig. 2.3.1 Schematic illustrations of the flow-through diffusion system..... 108

Fig. 2.3.2 Concentration in L-reservoir plotted with time and a calculated break-through curve . 109

Fig. 2.3.3 Break-through curves at elevated salinity ..... 110

Fig. 2.3.4 Effective diffusion coefficient plotted as a function of salinity..... 112

Fig. 2.3.5 Concentration distribution in sliced bentonite at elevated salinity ..... 113

Fig. 2.3.6 Apparent diffusion coefficients plotted as a function of salinity..... 115

Fig. 2.3.7 Rock capacity factor  $a$  plotted as a function of salinity. .... 116

Fig. 2.3.8 Relationship between effective diffusion coefficient and rock capacity factor normalized by porosity ..... 117

Fig. 2.3.9 XRD profiles of compacted bentonite at elevated salinity ..... 118

Fig. 2.3.10 Comparison of salinity dependence of  $D_e$  with the previously reported results..... 119

Fig. 2.3.11 Calculated effective diffusion coefficient  $D_e^{calc}$  compared with  $D_e^{exp}$  experimentally determined ..... 120

Fig. 2.4.1 A SEM photograph of cross-section of compacted bentonite ..... 139

Fig. 2.4.2 Schematic illustrations of the flow-through diffusion system..... 140

Fig. 2.4.3 Break-through curves of HDO. .... 141

Fig. 2.4.4 Arrhenius plot of  $D_e$  of HDO. .... 142

Fig. 2.4.5 A snap shot of clay-water complex by molecular dynamics simulation ..... 143

Fig. 2.4.6 Spatial distribution of self-diffusion coefficient and activation energy by MDs ..... 144

Fig. 2.4.7 Effective diffusion coefficient of HDO and HTO plotted as a function of dry density.

.....	145
Fig. 2.4.8 Illustrations of microstructure of bentonite and diffusional pathways .....	146
Fig. 3.1 Schematic view of pore structure for pipe-diffusion model .....	194
Fig. 3.2 Schematic microstructure of mixture of silica-sand and bentonite .....	195
Fig. 3.3 Geometrically calculated dry density of smectite aggregate in compacted bentonite plotted as a function dry bulk density .....	196
Fig. 3.4 Classification of microstructure of bentonite .....	197
Fig. 3.5 A 2-dimensional microstructure model for the unified MD-HA analysis.....	198
Fig. 3.6 Distribution of self diffusion coefficient of water in pore water of bentonite by molecular dynamics simulations .....	199
Fig. 3.7 Particle size distribution of Kunipia F bentonite.....	200
Fig. 3.8 (a) TEM photograph of smectite stacks. (b) SEM photograph of smectite stack .....	201
Fig. 3.9 SEM photographs of bentonite aggregate .....	202
Fig. 3.10 SEM photographs of compacted bentonite (Kunipia F) .....	203
Fig. 3.11 Schematic view of microstructural development of bentonite .....	204
Fig. 3.12 Internal pore and external pore .....	205
Fig. 3.13 XRD profiles of compacted bentonite (Kunipia F) .....	206
Fig. 3.14 Theoretically calculated net porosity, porosities of internal and external .....	207
Fig. 3.15 Microstructural model of compacted bentonite.....	208
Fig. 3.16 Theoretical external pore size plotted with respect to number of clay layer.....	209
Fig. 3.17 Analytical results of diffusion coefficient of tritiated water .....	210
Fig.4.1 Properties of bulk water simulated by MDs.....	234
Fig. 4.2 Radial distribution functions and running coordination number of Sr-O, Cl-O and Sr-Cl in 0.04 m SrCl <sub>2</sub> aqueous solution.....	235
Fig. 4.3 Snap shots of Sr-type smectite projected to (010) .....	236

Fig. 4.4 Graphical presentation of molecular structure around Sr atom presented by MDview ... 237

Fig. 4.5 Radial distribution function of Sr-O<sub>clay</sub> and Sr-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> and running coordination number for n = 7.0 ..... 238

Fig. 4.6 Schematic diagram of sorption structure of inner-sphere complex and outer-sphere complex on a mineral surface ..... 239

Fig. 5.1.1 Schematic view of system Raman spectrometer NR-1800 and samplecell ..... 260

Fig. 5.1.2 Typical Raman spectrum of cover glass ..... 261

Fig. 5.1.3 Raman spectra of water in bentonite paste ..... 262

Fig. 5.1.4 Peak intensity ration of 3250 cm<sup>-1</sup>/3400 cm<sup>-1</sup> plotted as a function of water content ... 263

Fig. 5.1.5 Relationship between hydrated water and pore-size..... 264

Fig. 5.2.1. Properties of bulk water simulated by MDs ..... 288

Fig. 5.2.2. Velocity auto correlation functions of hydrogen and oxygen of bulk water ..... 289

Fig. 5.2.3 Snapshots of cross-section of Na-smectite projected to (010) ..... 290

Fig. 5.2.4 Radial distribution functions ..... 292

Fig. 5.2.5 Vibrational spectra of (a) oxygen and (b) hydrogen of bulk water and ice I<sub>h</sub> ..... 293

Fig. 5.2.6 Vibrational spectra of interlayer water ..... 294

Fig. 5.2.7 Polarized vibrational spectra of interlayer water in the 3.0 H<sub>2</sub>O system ..... 295

Fig. 5.2.8 A schematic illustration of relationship between stretching band and hydrogen bond distance of interlayer water ..... 296

## 第1章

### 序論

## 1.1. 高レベル放射性廃棄物の地層処分と物質移行研究

原子力発電所では、核燃料(ウラン-235を3~5%程度含有)を使用して発電する。発電に使用された後の燃料を“使用済燃料”と呼ぶ。使用済燃料には、未反応のウラン-235の他、ウランの核分裂の結果として新たに生成された核分裂生成物(セシウム-137、ストロンチウム-90等)や超ウラン元素(プルトニウム-239など)が含まれる。日本では、資源の有効利用の観点から、使用済み燃料を“再処理”し、燃料として使用できるウランやプルトニウムを取り出し、残りを廃棄物として処理している。残った廃棄物は溶融したガラスと混合され、冷却固化される。これをガラス固化体と呼び、我が国ではこの固化廃棄物を高レベル放射性廃棄物と呼ぶ。

ガラス固化体は放射能が高く、生物にとって極めて有害である。1998年9月現在までに、すでにガラス固化体12600本程度に相当する核燃料が使用されており、2015年までには40000本に達するという試算もある。このように大量に発生した高レベル放射性廃棄物をどのように取り扱えばよいのか？これは我が国だけでなく、原子力発電所を持つ世界各国共通の問題である。今のところ、多少の違いはあれ、各国とも高レベル放射性廃棄物を地中深く(深度0.2~1km程度)に埋設処分し、生物圏から遠ざけ隔離しようとしている。この処分方式は地層処分と呼ばれている。

全ての放射性物質は、放射壊変により時間と共にその放射能が低くなるが、自然界の放射能レベル以下(例えば、ウラン鉱石のような天然岩石の放射線強度)に減衰するまでには数万年から数十万年はかかると見積もられている。高レベル放射性廃棄物を長期間にわたり安全に隔離するためにはどのようにしたらよいか？その解決策として多重バリアシステムが検討されてきた(Fig. 1.1)。多重バリアシステムでは、ガラス固化体は金属製(炭素鋼等)の円筒容器(オーバーパック)に溶接封入される。オーバーパックの周囲には緩衝材が設置され、さらに、処分場周辺の岩盤自身も堅牢で分厚い壁となることが期待される。これらのうち、ガラス固化体から緩衝材までを人工バリア、岩盤を天然バリアと呼んでいる。

我が国をはじめとして世界各国の研究機関において、地層処分が科学的かつ工学的に可能か



どうか研究されている。国内においては、最近 1999 年にその研究成果がまとめられ(核燃料サイクル開発機構(以下, JNC), 1999), “地層処分が技術的には可能である”という結論が得られている。これを受けて、平成 12 年 6 月、「特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律」が公布され、原子力発電環境整備機構が中心となり、処分場の選定、処分施設の建設・管理、最終処分、処分施設の閉鎖及び一定期間の閉鎖後の管理が行われる。

本研究報告書の主題は人工バリアの一部である緩衝材中の物質移行に関する研究である。緩衝材としては、粘土鉱物(主にスメクタイト)および石英を主要構成鉱物としたベントナイトの利用が検討されている。ベントナイトに期待される役割の一つとして、ガラス固化体から溶出してきた放射性物質の“移行遅延効果”が期待されている。具体的には、ベントナイトの低い透水性を利用した地下水流による移行の抑制と放射性物質の吸着による移行遅延である。ベントナイトにおける物質移行は、極めて低い透水性のため、拡散過程に支配されると考えられている (JNC, 1999)。

性能評価の一つに緩衝材中の物質移行の評価があり、次式のような物質移行支配方程式に基づいて性能評価が行われている (JNC, 1999)。

$$\frac{\partial A_{ij}}{\partial t} = \varepsilon D_{pi} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_{ij}}{\partial r} \right) - \lambda_{ij} A_{ij} + \lambda_{lj} A_{lj} \quad (1.1.1)$$

$$A_{ij} = \varepsilon C_{ij} + (1 - \varepsilon) S_{ij} + P_{ij} \quad (1.1.2)$$

ここで、 $A_{ij}$ はベントナイト中の単位体積中に含まれる核種  $i$  の総量で、式(1.1.2)のように間隙水中の溶存種(第1項)、鉱物表面への吸着種(第2項)および沈殿結晶化した核種(第3項)を含む。 $\varepsilon$ および  $D_p$ は間隙率[-]と間隙水中の拡散係数であるが、その積は後で紹介する実効拡散係数に等しい。 $r$ 、 $C$ はそれぞれ円筒座標系における中心からの距離、間隙水中の溶存状態の核種濃度である。 $\lambda_{ij}$ および  $\lambda_{lj}$ は、放射壊変定数で、それぞれ核種  $i$  から  $j$

への壊変および核種  $J$  から  $I$  への壊変を表す。

性能評価においては、核種の溶解度、収着の分配係数なども重要であるが、特に、実効拡散係数は物質移行のフラックスを決定する重要な物性値である。JNC (1999)では、18種類の重要元素を、セシウム、セレン、その他の元素という3つのグループに分け実効拡散係数を設定した (Table 1.1)。セシウムを除いては、実効拡散係数を取得した例が少なかったため、セレンについてはヨウ素の実験値を代用し、その他の元素については安全側の評価を考慮して、トリチウム水の実効拡散係数を設定に使用していた。性能評価は、廃棄体からの発熱等を考慮して温度 60°Cの条件で行われるが、この温度条件での拡散試験が行われていなかったため、活性化エネルギーを 15 kJ/mol に設定し、室温下の実効拡散係数を温度 60°Cに外挿して設定した。また、塩濃度が異なる地下水についても性能評価が行われているが、海水のように高い塩濃度条件では実効拡散係数がほとんど取得されていなかったため、全ての元素についてトリチウム水の実効拡散係数の値を代用していた。

以上のように、ベントナイト中の実効拡散係数の物理・化学条件による変化に関する知見は絶対的に不足していると言える。そこで本研究では、実効拡散係数の塩濃度依存性および温度依存性にターゲットを絞り、その現象論的な研究とメカニズムの研究を進めていく。次に挙げるようなケースを考える場合、本研究の取組は重要であると考えられる：

- (1) 経済性や処分場の特異的な環境を考慮して、バリアシステムの設計条件を最適化する場合
- (2) 長期にわたる処分期間における様々な環境変動要因を考慮しなければならない場合
- (3) 高レベル放射性廃棄物以外の一般・産業廃棄物の処分場に対してこれらのデータを応用する場合等。

これらの場合、実際に、さまざまな温度条件下で実効拡散係数を取得し、実効拡散係数

の設定値の選定理由の科学的な裏付けを行う必要がある。また、全ての核種および環境条件について拡散試験を行い、拡散係数を取得することは困難であり、また時間を要する。したがって、ベントナイト中の拡散現象のメカニズムを明らかにし、拡散過程をモデル化することにより、実効拡散係数を設定していくことが必要である。

## 1.2. 本報告書の構成と概要

本報告書は、総論である第1章（本章）と、各論である第2章から第5章で構成されている。章（または節）の冒頭には、要旨が掲載されている。各論の構成と概要は以下の通りである。本報告書の第2章においては、ベントナイト中のストロンチウム、ヨウ素、重水の実効拡散係数の塩濃度依存性および温度依存性を取得した研究について報告した。この章では、実効拡散係数の塩濃度依存性とそのメカニズムについて言及したほか、従来の拡散試験方法の問題点と改良点についても紹介した。実効拡散係数の塩濃度依存性は、ベントナイトと拡散物質の間の相互作用が最も重要で、ベントナイトの間隙構造も影響を与えることが分かった。また、重水の実効拡散係数の温度依存性から活性化エネルギーを求めたところ、19-25 kJ/mol と求められ、JNC(1999)で設定されていた値よりもやや高いことがわかった。第3章においては、ベントナイトの微細構造と拡散過程の関係について研究した。電子顕微鏡観察やX線回折法に基づいてベントナイトの微細構造を幾何学的にモデル化し、そのモデル化された構造を使用して、数学的手法により実効拡散係数を理論的に導出した。理論値と実測値を比べたところ、両者は比較的近い値を示しており、理論的な取り扱いがある程度可能であることが明らかになった。第4章では、ベントナイトと陽イオンの相互作用メカニズムの解明を目的として、分子シミュレーション法によりストロンチウムの収着構造の研究を行った。シミュレーションの結果は、EXAFS等の実験結果と調和的であった。第5章では、ベントナイト中の水の物性に関する研究について報告した。

### 1.3. 自己評価

本報告書の研究内容は、当初の研究計画に加え、研究を進めていく上で得られた知見に基づいて、中途から追加したテーマも含まれている。第2章の拡散試験において、研究の過程で採用していた試験方法が誤った結果を与える可能性があることが分かった。そのため、新たに試験方法を変更し、改良した試験装置を製作しなければならなかった。それでも、研究期間内に、新しい装置である程度成果を出し、実効拡散係数と保持因子、構造因子の関係式や、重水の実効拡散係数の活性化エネルギーを出すことができたことがよかった。また、問題点が明らかになったことは、今後の機構内で行われる透過拡散試験を改良していく上で役に立つと考えている。一方で、新しい試験装置の製作に時間がかかったため、研究工程が全体に遅れてしまい、ストロンチウムやヨウ素の実効拡散係数の活性化エネルギーを求めることができなかつたことが残念であった。第3、4章で紹介した、拡散過程や収着構造のシミュレーションは、大学との共同研究の結果として生じたテーマであった。シミュレーションや理論解析手法が、ベントナイトのような複雑な間隙構造を持つ媒体中の物質移行現象を理解するのに役立つことを示すことができた。第5章においては、ベントナイト中の水の物性の研究について報告したが、実験が大変難しかった。ナノメートルオーダーの間隙における相互作用を検討しなければならないことを考えると、分子シミュレーションによる研究をもっと発展させていく必要がある。総じて、当初計画の80%程度を達成することができた。残りの20%は、重水以外のイオンの拡散メカニズムの議論に関するものであるが、これらは今後の課題としたい。

Table 1. 1  $D_e$  [m<sup>2</sup>/s] used in the safety assessment of the buffer. Buffer material: Mixture of sand and bentonite (sand 30 wt.%). Temperature: 60°C ( $E_{act}$  =15 kJ/mol)

Elements	Species	fresh water	original data	saline water	original data
Cs	Cs <sup>+</sup>	6 x 10 <sup>-10</sup>	(Cs <sup>+</sup> )	3 x 10 <sup>-10</sup>	(HTO)
Se	HSe <sup>-</sup>	2 x 10 <sup>-10</sup>	(I)	3 x 10 <sup>-10</sup>	(HTO)
Others	any	3 x 10 <sup>-10</sup>	(HTO)	3 x 10 <sup>-10</sup>	(HTO)

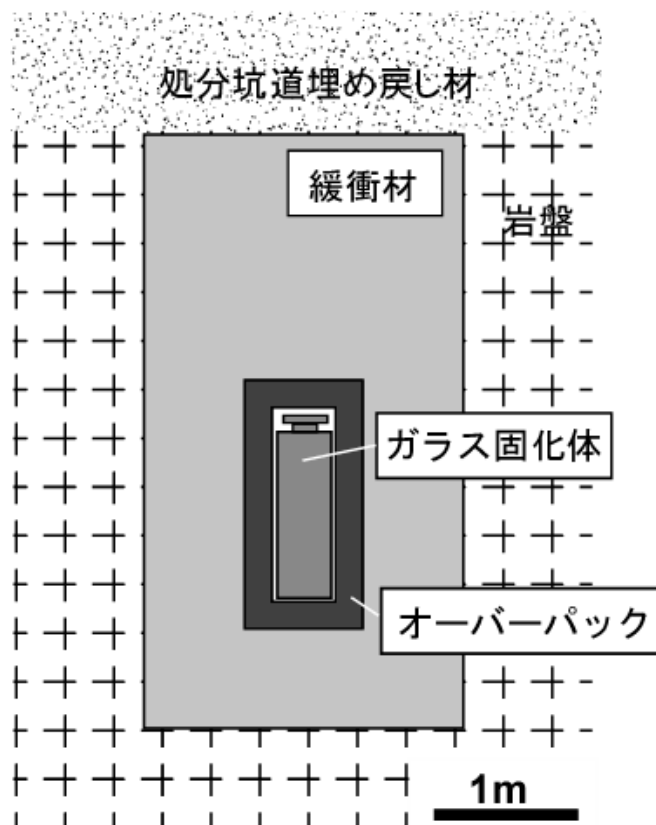


Fig.1. 1 Schematic view of the engineered barrier system for the high level radioactive waste disposal.

## 第2章

圧縮ベントナイト中におけるストロンチウム, ヨウ素, 重水の実効拡散係数の塩濃度依存性と温度依存性に関する研究

## 2.1. 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

### 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<sup>-</sup>), ストロンチウムイオン (Sr<sup>2+</sup>), 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<sup>3</sup> で, MX80 ベントナイトは乾燥密度 1.8 Mg/m<sup>3</sup> 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<sup>2+</sup>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<sup>-</sup>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<sup>2+</sup>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こ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<sup>2+</sup>の境界条件の制御方法に原因があると考えられる.



### 2.1.1. 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  $\text{Cs}^+$  および  $\text{Sr}^{2+}$  の実効拡散係数と塩濃度の方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 Mg/m<sup>3</sup> 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 Sr<sup>2+</sup> 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 (Sr<sup>2+</sup>) 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。

## 2.1.2. 研究手法

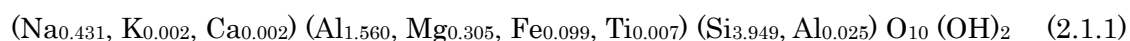
### 2.1.2.(1) ベントナイトの精製と特性

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、20-30gのクニピアFベントナイトを2L（リットル）のNaCl水溶液（濃度1M）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 μm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（Al(OH)<sub>3</sub>、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、石英等の不純鉱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. 2.1.1a; 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℃）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：0.5-1.0 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 ±1.6 %となった．ただし，試料の端部0.5 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）．

#### 2.1.2.(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 ±1.0℃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. 2.1.2(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 x 17.5 x 5  $\text{mm}^3$ で，溶液セルの容積は最大60 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、セラミックフィルターを含むフィルターホルダーの拡散方向の厚さは 15 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 mm (Type A) および 3.0 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ホ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、アクリル製の試料ホルダーに設置する。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. 2.1.1b)、拡散が配向方向に平行に起こるように試料ホルダーに装填した。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 ( $\rho_{dry} = 0.9 \text{ Mg/m}^3$ ) 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 2.1.I)。

含水飽和後、溶液 H セルの溶液を、NaCl 濃度を調整した  $\text{Sr}^{2+}$  および I を含む溶液 ( $\text{SrI}_2$ ) 50ml と交換し、拡散試験を開始した。 $\text{SrI}_2$  (非放射性) は関東化学 (株) 社製の試薬を使用した。 $\text{SrI}_2$  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  $\text{SrI}_2$  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。

$$Q(t) = \frac{C_L(t)V}{A} \quad (2.1.2)$$

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。

## 2.1.2.(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、 $\text{Sr}^{2+}$ 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. 2.1.1b)。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、

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_b}{\partial x^2} \quad (2.1.3)$$

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 [ $\text{m}^2/\text{sec}$ ] ,  $x$  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(2.1.4)のように表されるとして、式(2.1.3)に代入し、式(2.1.5)を得る (Oscarson, 1994)。

$$C_b = \alpha C_p \quad (2.1.4)$$

$$\alpha \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_p}{\partial x^2} \quad (2.1.5)$$

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(2.1.5)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).

$$J = -D_e \frac{\partial C_p}{\partial x} \quad (2.1.6)$$

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(2.1.7.1)のように保持されているので、実効拡散係数は、式(2.1.6)より式(2.1.7.2)のように表される。

$$\begin{aligned} C_p^1, C_p^2 &= \text{const.}; t \geq 0 \\ C_p^1 &\gg C_p^2 \end{aligned} \quad (2.1.7.1)$$

$$D_e^b = -J \frac{L}{\Delta C_p} \quad (2.1.7.2)$$

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。

$$\Delta C_p = C_L - C_H + 2J \frac{l_f}{D_e^f} \quad (2.1.8)$$

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(2.1.8)は、 $D_{ef}$ 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  $2J l_f/D_{ef}$ 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  $D_{ef}$ 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  $D_{ef}$ 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. 2.1.3)。そのため、 $D_{ef}$ 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 2.1.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(2.1.7.2)に代入し実効拡散係数  $D_{ef}^b$ 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。

## 2.1.3. 結果

Fig. 2.1.4 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  $\text{Sr}^{2+}$ , 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. 2.1.4a). 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. 2.1.4b). 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. 2.1.4c, d). 式(2.1.7.2)に従って, 精製ベントナイト ( $0.9\text{Mg/m}^3$ ) 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. 2.1.5). 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 2.1.1 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 ( $0.9 \text{ Mg/m}^3$ ) 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.

$$D_e = \beta(\chi_{\text{NaCl}})^n \quad (2.1.10)$$

ここで,  $\chi_{\text{NaCl}}$ 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,  $\text{Sr}^{2+}$ , 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,  $\text{Sr}^{2+}$ 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 2.1.2 に示す。遅延時間  $t_e$  は,  $\text{Sr}^{2+}$  については  $0.7\text{-}9.3 \times 10^6 \text{ s}$  で, HDO については約  $0.1 \times 10^6 \text{ s}$  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  $0.05 \times 10^6 \text{ s}$  であったので,  $\text{Sr}^{2+}$  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,  $\text{Sr}^{2+}$  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。

#### 2.1.4. 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, ベキ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。

$$L = n\delta \left( \frac{1}{(1+\lambda)^2} \frac{\rho_{clay}}{\rho_{dry}} - 1 \right) - (d_{(001)} - \delta)(n-1) \quad (2.1.11)$$

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. 2.1.6)。

Fig. 2.1.7a 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 ( $1.2\text{Mg/m}^3$ ) の結果は、精製ベントナイト ( $0.9\text{Mg/m}^3$ ) 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  $0.5\sim 0.7$  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 2.1. 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. 2.1. 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)。

$$D_e = \varepsilon D_p + \sigma D_s \quad (2.1.12)$$

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。 $\sigma$  は吸着された物質と間隙水内部の濃度の比で、吸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  $\text{Cs-137}$  (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  $D_d/D_a$  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。

$$\alpha = \varepsilon + \rho K_d \quad (2.1.13)$$



ここで、 $\epsilon[-]$ 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 2.1.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. 2.1. 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(2.1.7.1)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; Erksen 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。

#### 2.1.5. 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 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。

## 2.1 節の参考文献

J. -W. Choi and D. W. Oscarson: "Diffusive transport through compacted Na<sup>-</sup> 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", 核燃料サイクル開発機構公開技術資料, 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<sub>e</sub>) of Nuclides in the buffer for

reference case in performance assessment of the geological disposal of high-level active waste (I)", PNC Technical Report, PNC TN8410 98-097 (1998)

Table 2.1.1 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
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 2.1.2 Apparent diffusion coefficients for Sr, I and deuterated water (HDO). Errors were  $\pm 1\sigma$ .

$D_a$ [ x 10 <sup>-10</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>	-	0.50 ± 0.1	0.60 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.8 ± 0.1
I	-	-	-	-	-
HDO	22.0 ± 4.4	15.0 ± 0.7	17.0 ± 0.4	19.0 ± 0.9	17.0 ± 2.0

$D_a$ [ x 10 <sup>-10</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
Sr <sup>2+</sup>	1.3 ± 0.1	2.9 ± 0.9	1.4 ± 0.1	2.2 ± 0.2
I	-	-	-	-
HDO	13.0 ± 2.5	16.0 ± 3.2	17.0 ± 3.5	19.0 ± 3.1

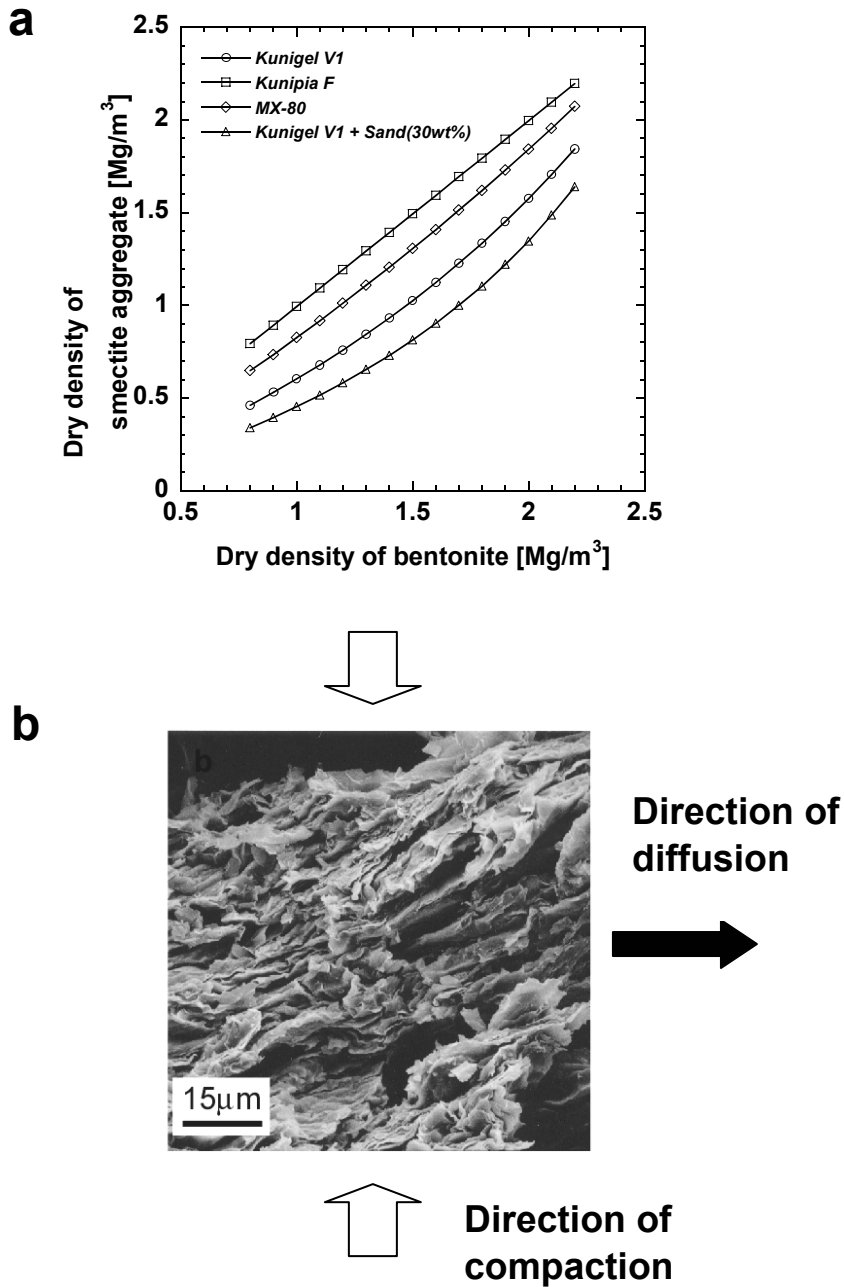


Fig. 2.1.1 (a) Dry densities of smectite aggregate in compacted bentonite were calculated for the Kunipia F, Kunigel V1, MX-80 and the mixture of bentonite and sand proposed as a buffer material. (b) A typical SEM photograph of cross section of compacted bentonite (purified bentonite,  $\rho_{dry} = 0.9 \text{ Mg/m}^3$ ). The sample was compacted from vertical direction, saturated with 0.1 M NaCl solution and then freeze-dried.

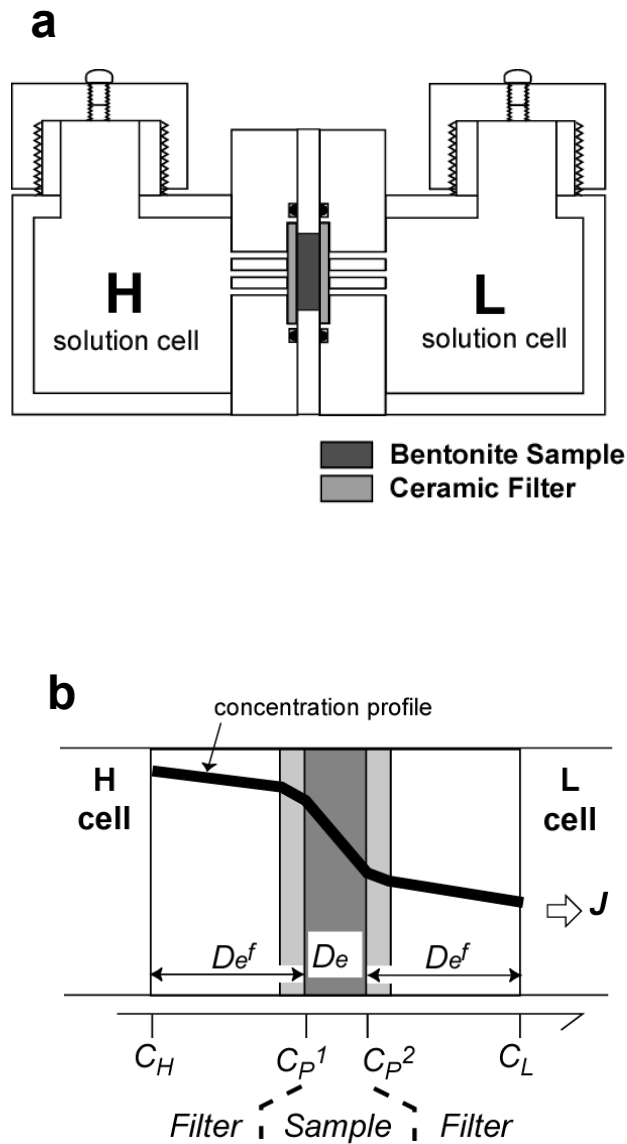


Fig. 2.1.2 (a) A cross-sectional view of diffusion cell. (b) Schematic illustrations of concentration profile in the pore-water of the filter folder, ceramic filter and bentonite sample. Abbreviations:  $J$ : diffusive flux in the positive x-direction,  $L_b$ : a thickness of the bentonite sample,  $L_f$ : 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.



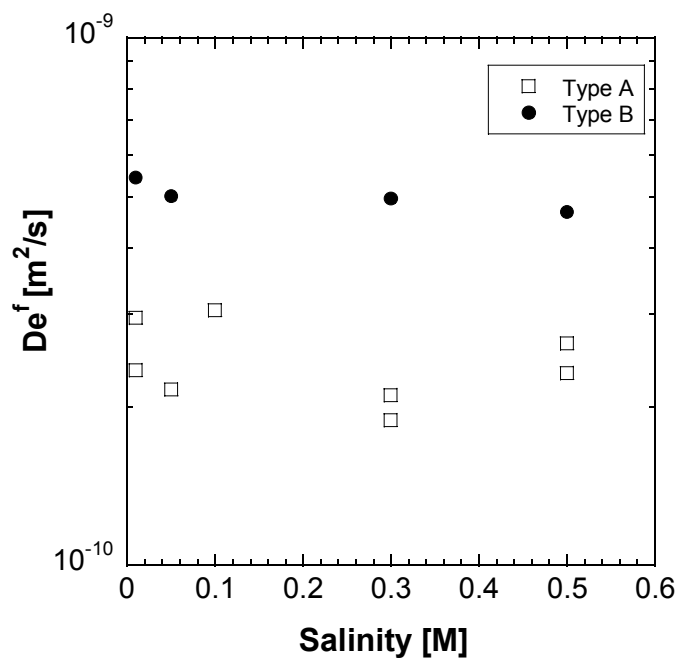


Fig. 2.1.3 Effective diffusion coefficients for Sr in the filter depends on diffusion cell design. Empty squares ( $\square$ ) for the type A cell and solid circles ( $\bullet$ ) for the type B.

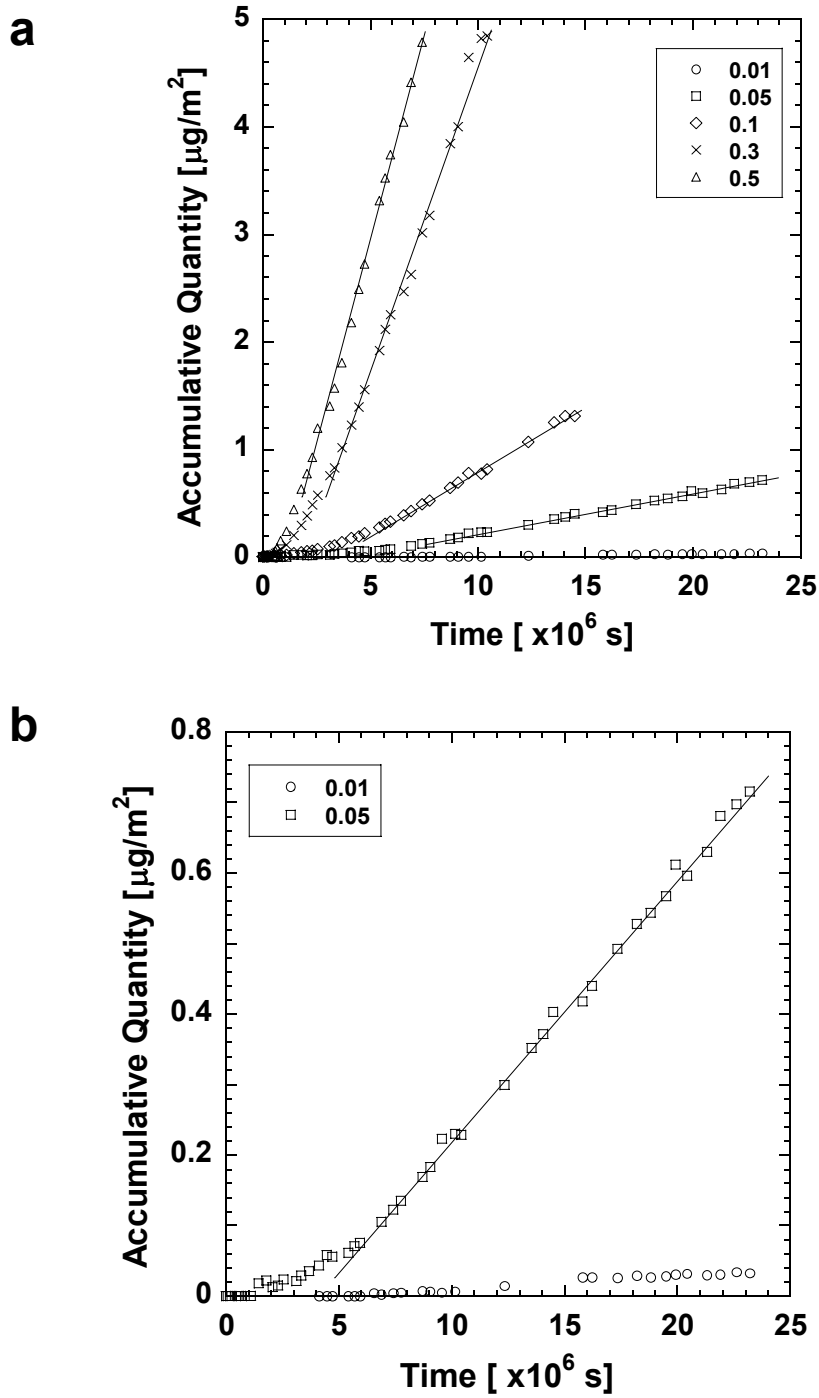
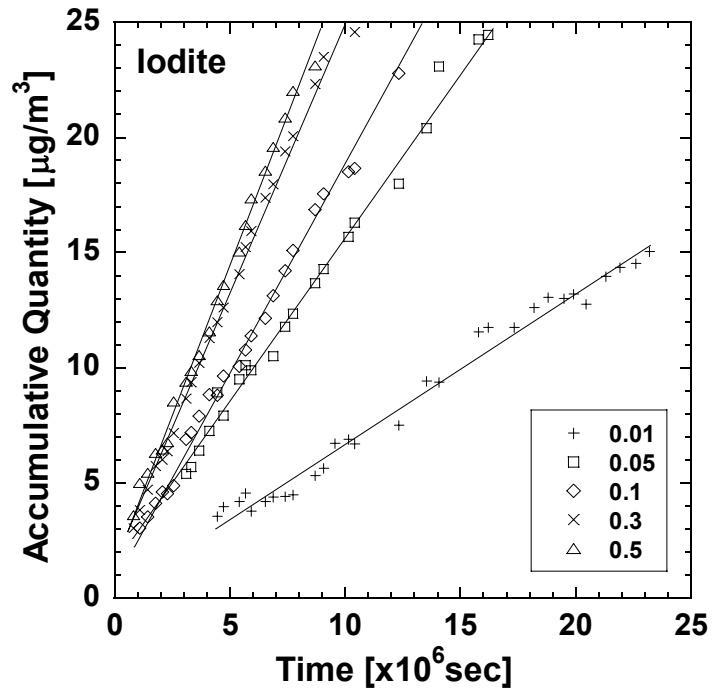
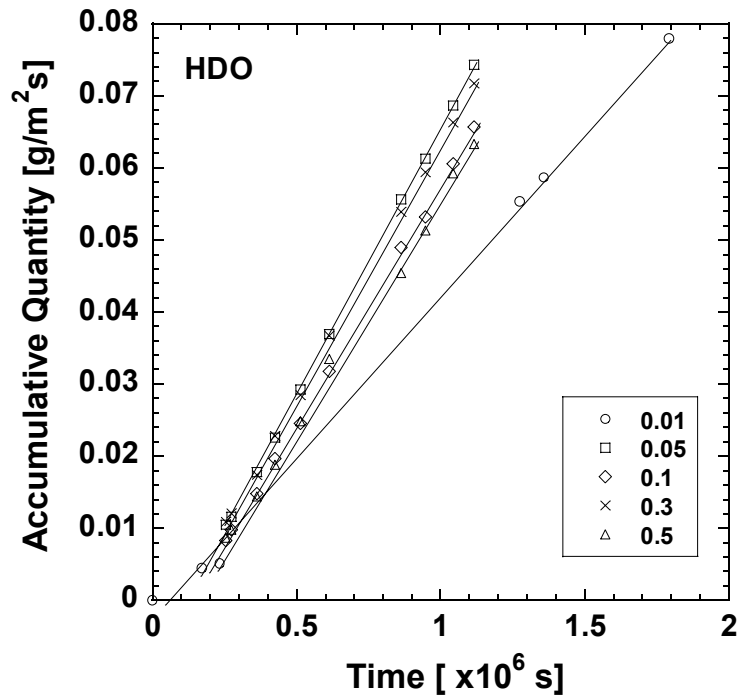


Fig. 2.1.4 Break-through curves for saline conditions of 0.01 to 0.5 M. (a) The whole curves for Sr and (b) detailed plots for Sr experiments at 0.01 and 0.05 M NaCl solutions. (c) &(d) Curves for I and HDO, respectively.

**c**



**d**



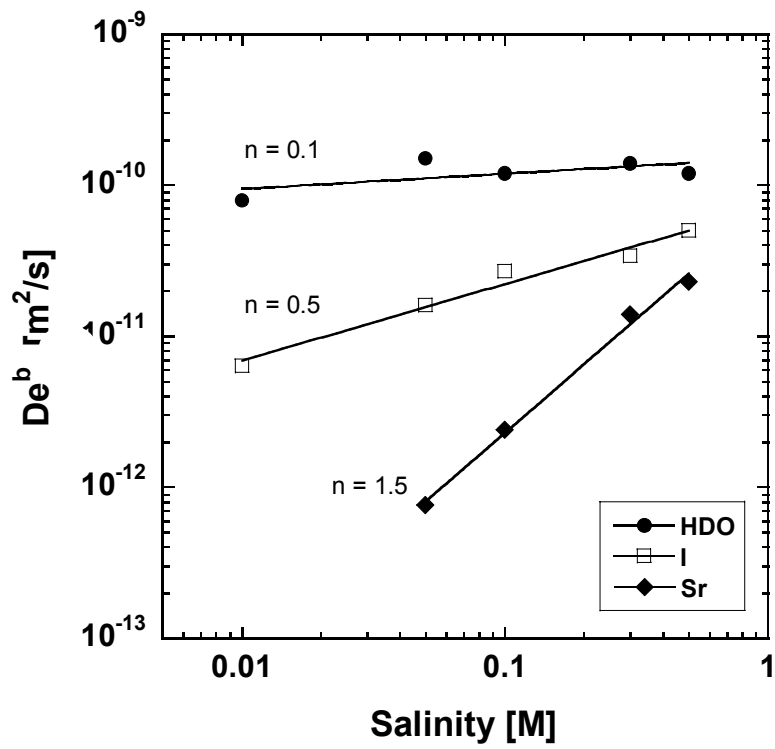
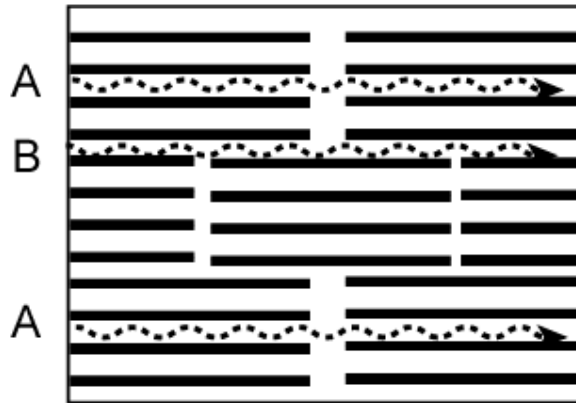


Fig. 2.1.5 Effective diffusion coefficients  $D_e^b$  plotted with respect to salinity on a log-log plot.

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



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

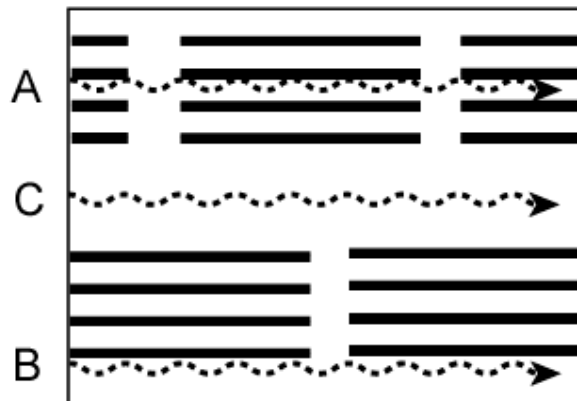


Fig. 2.1.6 Schematic illustrations of diffusion pathways in compacted bentonite. Pathways were indicated by the broken lines, A: through interlamellar spaces of smectite stacks, B: on the smectite surfaces and C: pathways in pore water. The A or B are predominant at high dry density (a), while the whole pathways can be postulated at low dry density (b).

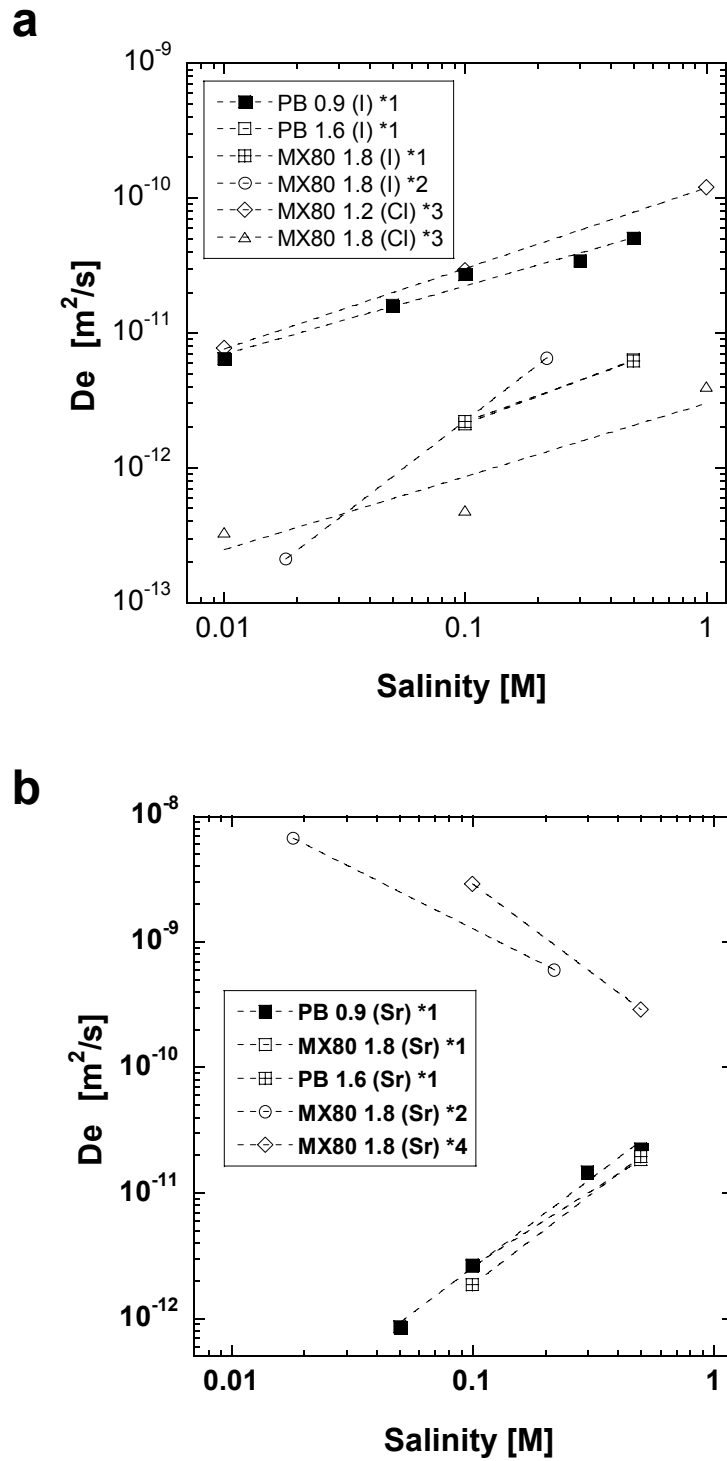


Fig. 2.1.7 Effective diffusion coefficients  $D_e$  plotted as a function of salinity. (a) For anions of I and Cl and (b) for Sr. The salinity for <sup>\*2</sup> Eriksen and Jansson (1996) was recalculated as a ionic equivalent concentration of base solution. <sup>\*1</sup> this study, <sup>\*2</sup> Eriksen

## 付録 2.1

### 付録 2.1.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. 2.1.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。

$$Q_{tot}^{Na} = 0.71 C_{cntl}^{Na} + 0.65 \quad (\text{相関係数} = 0.95) \quad (2.1.A1)$$

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  $Q_{pore}^{Na}$  の両者を含んでいと仮定する。

$$Q_{tot}^{Na} = Q_{pore}^{Na} + Q_{exc}^{Na} \quad (2.1.A2)$$

ここで、 $Q_{pore}^{Na}$  は

$$Q_{pore}^{Na} = \varepsilon C_{pore}^{Na} \quad (2.1.A3)$$

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 (2.1.A3) を (2.1.A1) に代入すると、式 (2.1.A2) を得る。



$$Q_{tot}^{Na} = \varepsilon C_{cntl}^{Na} + Q_{exc}^{Na} \quad (2.1.A2')$$

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 (2.1.A2') と (2.1.A1) を比較すると、 $Q_{exc}^{Na}$  は外部溶液の NaCl 濃度が  $0 \text{ M}$  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  $0 \text{ M}$ ) で洗浄した場合、 $78.7 \text{ meq/100g}$  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  $0 \text{ M}$  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 (2.1.A2) を仮定して、理論的に導出された式 (2.1.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 (2.1.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。

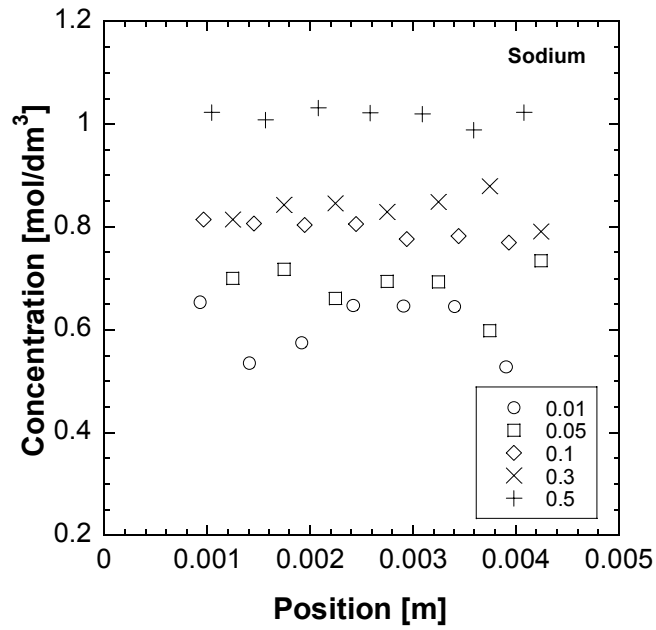


Fig. 2.1.I-1 Concentration distribution of Na at elevated NaCl concentration in solution cells (the purified bentonite compacted to 0.9 Mg/m<sup>3</sup>).

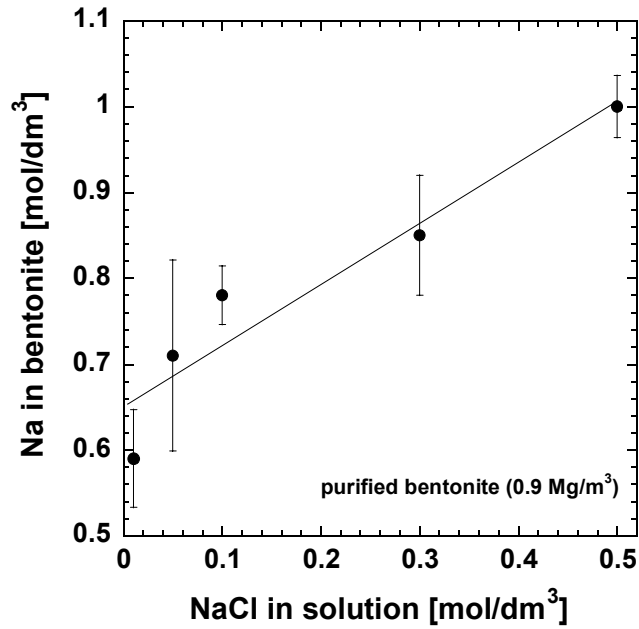


Fig.2.1.I-2 Sodium quantity in a unit volume of compacted bentonite plotted as a function of NaCl concentration in solution cells. Error bars were  $\pm 1\sigma$ .

付録 2.1.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 2.1.II-1 に示す。Fig. 2.1.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. 2.1.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 2.1.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 $\pm$ 0.4
	2.9	-	3.0	1.9	2.6	
Type B	5.4	5.0	-	5.0	4.7	5.0 $\pm$ 0.3
I						
Type A	2.0	2.4	-	2.0	2.5	2.7 $\pm$ 0.6
	3.2	-	3.3	2.2	3.9	
Type B	8.6	7.4	-	5.6	9.4	7.7 $\pm$ 1.4
HDO						
Type A	6.7	5.3	7.8	4.9	5.7	6.2 $\pm$ 1.2
Type B			17*			17

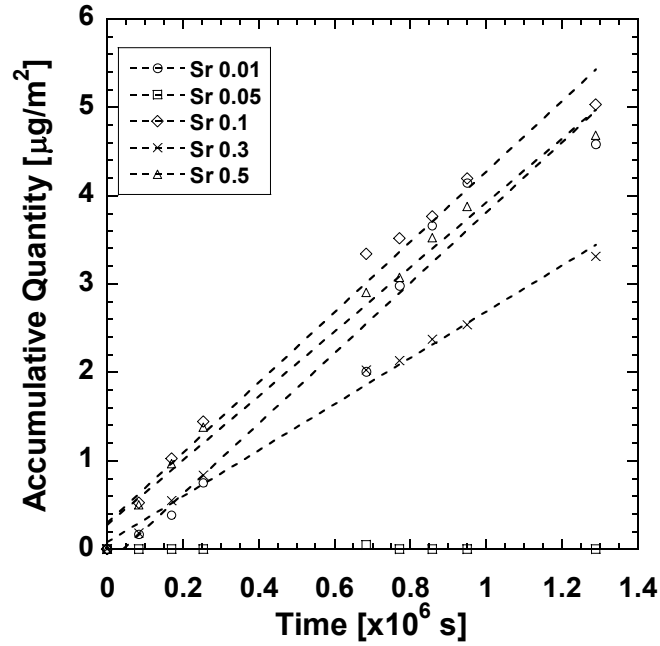


Fig. 2.1.II-1 Typical break-through curves for Sr (Type A cell). A experiment under a salinity condition 0.05 M was failure because any diffusants was not added.

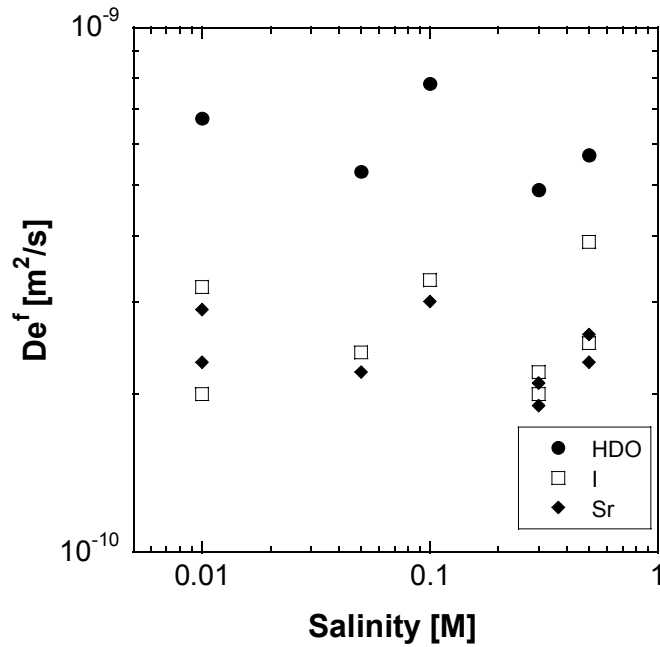


Fig. 2.1.II-2 Effective diffusion coefficients for the filter plotted as a function of salinity.

### 付録 2.1.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.

#### 2.1.III.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, 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 2.1.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).

$$\alpha = \frac{C_b}{C_p} \quad (2.1.A4)$$

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. 2.1.2b 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  $C_p^1$  は、次式から求めることができる。

$$C_p^1 = C_H - J \frac{l_f}{D_e^f} \quad (2.1.A5)$$

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。

$$J = -D_a \frac{\Delta C_b}{\Delta x} \quad (2.1.A6)$$

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。

## 2.1.III.2. 結果と議論

### 2.1.III.2.1 保持因子の塩濃度依存性

Fig. 2.1.III に圧縮ベントナイト中の  $\text{Sr}^{2+}$  および 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 2.1.III-1 に精製ベントナイト ( $0.9 \text{ Mg/m}^3$ ) の  $\text{Sr}^{2+}$  および 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。

$$K_d = \frac{\alpha - \varepsilon}{\rho} \quad (2.1.A7)$$

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。吸着の分配係数が  $0 \text{ ml/g}$  ならば、保持因子は

$$\alpha = \varepsilon \quad (2.1.A8)$$

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  $0.5 \text{ M}$  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合わせると、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。

#### 2.1.III.2.2 見かけの拡散係数

Table 2.1. 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 2.1.III-1 Rock capacity factors  $\alpha$  for Sr and I in the purified bentonite

Salinity	$C_P$	$C_b$	$\alpha = C_b / C_P$	$K_d$	$\alpha = D_e / D_a$
[M]	[M]	[M]	[-]	[ml/g]	[-]
<b>Sr<sup>2+</sup></b>					
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
<b>I<sup>-</sup></b>					
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 2.1.III-2  $D_a$  for Sr and I in the purified bentonite compacted to 0.9

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

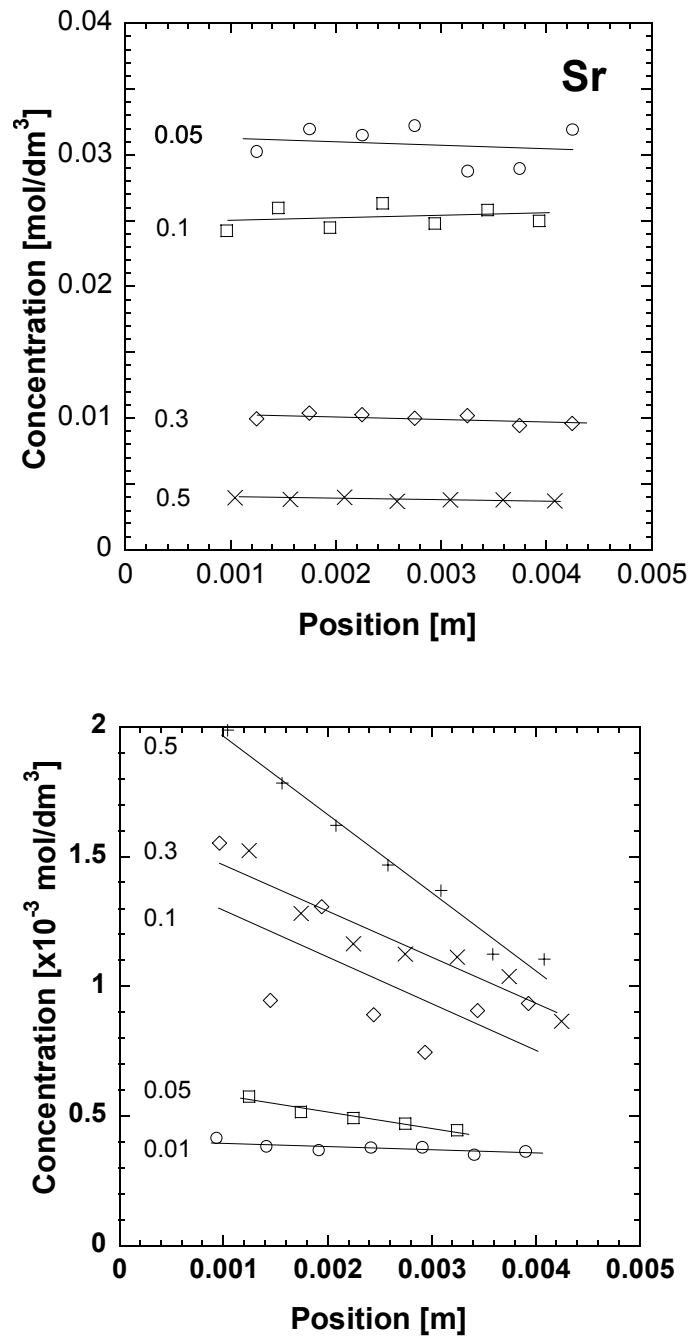


Fig. 2.1.III-1 Spatial distribution of Sr and I in the purified bentonite compacted to 0.9 Mg/m<sup>3</sup>. In-set numbers are NaCl concentration.

## 2.2. 循環型透過拡散試験システムの製作と透過拡散試験方法の改良

### 要旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分における多重バリアシステムの性能評価を目的として、ベントナイトの透過拡散試験により様々な核種の実効拡散係数が取得されている。最近、従来から機構内で行われている方法（非循環型透過拡散試験システム）で、陽イオン（セシウムとストロンチウム）の透過拡散試験を行ったところ、既存の研究結果と全く異なる結果が得られることがわかった。この原因として、透過拡散試験システムの違いが考えられるため、新たに循環型透過拡散試験システムを製作し、拡散試験結果と試験方法の関係について検討した。従来の非循環型と循環型透過拡散試験システムの両方でベントナイトの拡散試験を行ったところ、ストロンチウムの実効拡散係数と塩濃度の関係および拡散係数の絶対値が、試験システムにより全く異なることが明らかになった。現状では、境界条件をより精密に制御できるという点から、循環型透過拡散試験システムの方が正しい結果を与えていると考えられる。また、循環型透過拡散試験システムにおいては、拡散セルと貯留容器が分離しているという利点を生かして、境界条件の制御方法の改良と、温度制御下での拡散係数の取得方法を提案した。

### 2.2.1. はじめに

前節では、圧縮ベントナイト中における Sr, I および HDO の実効拡散係数の塩濃度依存性について報告した。陰イオンである、ヨウ化物イオンについては、実効拡散係数が塩濃度とともに増加しており、既存の研究結果と調和的な塩濃度依存性を示していた。一方、陽イオンであるストロンチウムについても、実効拡散係数は塩濃度と共に増加する傾向があったが、この傾向はすでに Muurinen et al. (1987)より報告されている傾向とは全く異なっていた。同様の傾向がセシウムについても得られており、機構内で行われた拡散試験の結果は、Muurinen et al. (1987) や Eriksen and Jansson (1996)と全く異なっていた(黒澤, 私信)。

このような拡散試験の結果が異なる原因としては、拡散媒体であるベントナイトや拡散物質の種類などが挙げられる。ところが、Muurinen et al. (1987)と同じ産地のベントナイトおよび乾燥密度で、拡散試験を行ったとしても、拡散係数の絶対値が最大で2桁も異なり、塩濃度依存性も全く正反対になった。また、Sr および Cs のどちらでも従来研究と異なる結果が得られている。これら以外の原因としては、拡散試験方法の違いが挙げられる。Fig. 2.2.1 に Muurinen et al. (1987) および Eriksen and Jansson (1996) で使用された拡散試験セルの模式図を示す。どちらの試験セルについても、溶液貯留容器が拡散媒体を含む試料フォルダーと分離されており、溶液はポンプにより拡散媒体側面を循環している。一方、第2章1節をはじめとして、これまで機構内では、Fig. 2.2.2 に示すような溶液貯留槽と試料フォルダーが一体となった拡散セルを使用して透過拡散試験が行われてきた。以下では、Fig. 2.2.1 に示したような拡散試験セル、溶液貯留容器、ポンプ一式を循環型拡散試験システムと呼ぶことにする。これに対して、Fig. 2.2.2 に示した拡散試験セルを非循環型拡散試験システムと呼ぶことにする。これまでのところ、“陽イオン(ストロンチウム, セシウム)の実効拡散係数が塩濃度(イオン強度)の増加に伴い減少する”という現象は、循環型拡散試験システムを使用した研究のみから得られており (Muurinen et al., 1987; Eriksen and Jansson, 1996), 一

方、その逆の傾向は、非循環型拡散試験システムを使用した研究でしか得られていない。しかしながら、陽イオンの実効拡散係数の塩濃度依存性に関する研究は少なく、これらの現象の違いが拡散試験方法によるものなのかどうか判断することができない。

そこで、拡散試験方法と実効拡散係数の塩濃度依存性の関係を明らかにすることを目的として、循環型拡散試験システムを製作し、透過拡散試験を行った。これまで、同じ試験条件において、両方の拡散試験システムを使用して実効拡散係数を比較した研究はない。本システムの製作に伴い、以下の3点について拡散試験を改良することができた。

- (1) 拡散試験における境界条件の精密な制御が可能となった。
- (2) 温度制御下における透過拡散試験の実施が可能となった。
- (3) フィルター内の濃度分布補正がなくなり、それに伴いフィルターの拡散試験が不必要となった。

## 2.2.2. 循環型拡散試験システムの製作

### 2.2.2.(1) 拡散試験システムの構成

Fig. 2.2.3 に本報告で製作した循環型透過拡散試験システムの外観写真と構成図を示す。Fig. 2.2.3aのシステムでは、1つのポンプ(4本のチューブで同時に送液が可能)で2種類の拡散試験を行っているが、基本的なシステムの構成は、Muurinen et al. (1987)等と同じである。2つの溶液貯留容器は拡散媒体を含む試料フォルダーと分離され、溶液貯留容器と試料フォルダーは、プラスチックチューブ(シリコン、PTFE チューブ)で接続されている。溶液貯留容器はアクリル製で、拡散源として拡散物質を溶解させた試験溶液を含む高濃度側貯留容器(H-reservoir)、および、拡散媒体を透過した拡散物質の量を定量するための低濃度側貯留容器(L-reservoir)の2種類の貯留容器で構成される。貯留容器の容積は、現在は100 mlまたは500 mlが選択可能であるが、これ以外の容積については、試験条件を考えて変更すればよい。貯留容器内の試験溶液は、チューブポ

ンプにより、拡散媒体の高濃度側および低濃度側の側面をそれぞれ独立に循環する。

Fig. 2.2.4 に試料フォルダーを含む拡散セルの外観写真および模式断面図を示す。試料フォルダーはアクリル製で、中央に拡散媒体の試料室があり、その両側に貯留容器との接続部を含むフィルターフォルダーが設置されている。フィルターフォルダーと試料室はボルト止めされている。フィルターには、ポリプロピレン製多孔質フィルターを使用しているが、含水膨潤時にベントナイトが流出するのを防ぐために、試料室とプラスチックフィルターの間にメンブランフィルター(φ25 mm x 0.1 mm, 孔径 0.22 μm:MILLIPORE, Cat. No. GVWP04700)を設置している。

試料溶液は、拡散セル下部に設置された溶液注入口よりプラスチックフィルターに注入され、フィルター内部を通過して上部の溶液排出口から溶液貯留容器に戻る。試料溶液の循環中に、高濃度側では溶液内から拡散物質が、メンブランフィルターを透過してベントナイト試料断面に供給され、一方、低濃度側では、ベントナイト試料からメンブランフィルターを通して、拡散物質が試料溶液内に供給される(Fig. 2.2.5)。

#### 2.2.2.(2) 循環型透過拡散試験システムによる拡散試験方法

Fig. 2.2.6 に循環型透過拡散試験システムによる透過拡散試験方法のフロー図を示す。最初に、ベントナイトを成型し、試料フォルダーに設置した後、拡散セルを組み立てる。ベントナイトを飽和含水させるために、含水専用のフローラインを組み立て(Fig. 2.2.7)、拡散物質を含まない試験溶液をフィルター内に循環させる。含水期間は、圧縮ベントナイトの乾燥密度や試料の厚さにもよるが、最初に1~2 週間程度、試験溶液を循環させた後、循環システムから拡散セルを取り外し、圧力-50 kg/m<sup>2</sup>の低圧容器に1週間以上静置する。

含水が終了した拡散セルを試験システムのフローラインに組み込む。高濃度側貯留容器に拡散物質を入れない状態でポンプを始動させ、溶液が循環することや、チューブ接合部から漏れがないことを確認する。確認後、ポンプを一度停止させ、高濃度側貯留容器に拡散物質を投入し、容

器内の溶液が均質に混合するようにボトルを振とうした後、数時間静置する。その後、ポンプを始動させ、実験開始する。定期的に低濃度側および高濃度側貯留容器より試料を採取し、拡散物質を定量する。

### 2.2.3. 循環型および非循環型透過拡散試験システムによる Sr の試験結果の比較

拡散試験システムによる実験結果の違いを確認するために、循環型透過拡散試験システムによりストロンチウムの透過拡散試験を行った。試験条件は、2.1 節の条件と全く同じである (Table 2.2.1)。なお、非循環型透過拡散試験システムの結果は、2.1 節の結果を引用した。Fig. 2.2.8 に、それぞれの試験方法による破過曲線の塩濃度依存性を示す。非循環型透過拡散試験システムを使用した場合、積算透過量は、十分時間が経過した時点では時間に対して直線的に増加する。その直線の傾きは、塩濃度が高いほど大きい。一連の実験に要した時間は2ヶ月から8ヶ月程度であった。実験終了時の低濃度側容器内の Sr 濃度は、高濃度側容器内のその 5-30%程度であった。一方、循環型透過拡散システムを使用した場合、前述の例と同様に時間に対して増加するが、十分時間が経過した時点での傾きは塩濃度が高いほど小さい。また、塩濃度が 0.05 M の条件では、実験開始後  $2.7 \times 10^6$  s 経過したところから、積算透過量の増加率が小さくなった。さらに、実験開始後  $3.7 \times 10^6$  s (43 日) 経過した時点で、低濃度側の貯留容器内の Sr 濃度が、高濃度側の貯留容器内のそれとほぼ等しくなった。

このように、全く同一の実験条件で透過拡散試験を行ったが、拡散試験システムにより全く違う結果が得られた。拡散フラックスより求めた実効拡散係数を比較すると、異なる拡散システムの間で、拡散係数の塩濃度依存性が異なるだけでなく、絶対値も1桁～2桁も異なる<sup>\*注1</sup> (Table 2.2.2)。また、循環型システムによる拡散フラックスの塩濃度依存性は、Muurinenn et al. (1987)の実効拡散係数の塩濃度依存性を支持しており、2.1 節の結果が、Muurinenn et al. (1987)と異なった原因は、拡散試験システムの違いにあると考えることができる。



このような結果の違いが生じた原因についてはまだ明らかではないが、境界条件がより厳密にコントロールされているという点から、循環型透過拡散試験システムで取得された結果の方がより正しいと考えられる。非循環型透過拡散試験システムでは、ベントナイト供試体両端の濃度（差）を直接測定または制御できないため、フィルター内部に生じる濃度勾配を後から補正して、拡散係数を導出している（2.1 節）。濃度勾配の導出は、定常状態の拡散フラックスが供試体、フィルター内で一定であると仮定して求められている。Lehikoinen (1999)は、数値解析的にフィルターを含む拡散セル内の溶質濃度の分布を計算し、フィルター内部の濃度分布がベントナイト中の拡散過程や拡散フラックスの導出に影響を与えることを報告している。また、Eriksen and Jansson (1996)は、「Cs<sup>+</sup>や Sr<sup>2+</sup>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」と記述しており、フィルター内の濃度分布の補正が容易ではないことを示している（Eriksen, 私信）。これに対し、循環型透過拡散試験システムでは、フィルター内に溶液を直接循環させるため、フィルターの存在は解析上無視でき、フィルター内の濃度分布による補正も必要がない（付録 2.2）。このように、循環型透過拡散システムを利用することで、フィルターの問題のような既存の技術的な問題を解決することが可能である。

#### 2.2.4. 循環型透過拡散試験システムによる透過拡散試験法の改良

循環型透過拡散試験システムは、拡散セルと溶液貯留容器が分離されているため、従来の一体型の拡散セルに比べ、拡散試験システムの組み合わせの変更や拡散試験条件の制御が容易であるという利点がある。このような、循環型透過拡散試験システムの長所を生かして、2種類の透過拡散試験法を提案する。

##### 2.2.4.(1) 境界条件の制御方法の改良

ストロンチウムの透過拡散試験では、低濃度貯留容器内の溶質濃度が、1ヶ月程度という短期間で急激に上昇した。その結果、 $C_p^H \gg C_p^L$  という境界条件を保ちながら、拡散の定常状態を作り出すことが困難であった。そこで、一定期間毎に貯留容器内の溶液を交換することで、境界条件をコントロールする方法を考案した (Fig. 2.2.9)。試験を開始すると、やがて時間と共に低濃度側貯留容器内の溶質濃度が増加する。溶質濃度があらかじめ設定された限界濃度に達したら、低濃度側容器内の溶液を拡散物質を含まない溶液と交換し、溶質濃度を0にする。このような制御方法では濃度の時間変化はノコギリ歯状になる (Fig.2.2.9)。Fig. 2.2.9 の例では、限界濃度を高濃度貯留容器中の溶質濃度の 5%程度に設定した。溶液を交換してから、限界濃度に達するまでを1期間とし、 $n$  回目の溶液交換時の溶質濃度を  $C_n$  とすると積算透過量は、次式で表される。

$$Q(t) = \frac{V}{A} \left( C_L(t) + \sum_{n=1}^m C_{n-1} \right); C_0=0$$

ここで、 $C_L(t)$  は時刻  $t$  における低濃度貯留容器内の溶質濃度 [mol/L] で、 $V$  および  $A$  は溶液体積 [L] および試料断面積 [m<sup>2</sup>] である。ただし、溶液体積は変化しないように制御すると仮定した。この制御方法では、積算透過量を計算するために溶液交換時の溶質濃度が不可欠である。一方、高濃度容器内では時間と共に溶質濃度が減少する。こちらも、溶質濃度が限界濃度 (例えば、初期濃度の 90%) に達した時点で容器内の溶液を全部交換するか、必要な量を追加する。なお、容器交換作業のフロー図例を Fig. 2.2.10 に示す。以上で挙げた境界条件の制御方法は、従来の Fig. 2.2.2 に示した非循環型の拡散セルでも可能である。しかし、循環型透過拡散試験システムでは、貯留容器を交換するだけでよいから、一体型に比べ簡単に短時間で作業が可能である。

#### 2.2.4.2. 温度制御下における実効拡散係数の取得方法

核燃料サイクル開発機構 (1999) の性能評価では、地層処分施設周辺の温度は約 60°C

と設定されている。しかし、この温度条件で透過拡散試験が行われた例はほとんどなく、有効な試験方法の開発が求められていた。そこで、以下では、循環型透過拡散試験システムにより温度制御下で透過拡散試験を行う方法を提案する。なお、過去に Pusch et al. (1988) が同様な手法で 90°C で試験を試みている例がある。

一体型の拡散セルで、温度 60°C の条件下で透過拡散試験を行うことを考える。恒温槽に拡散セルを入れ実験を開始する。通常の恒温槽であれば、一定期間経過後に試料を採取する際、拡散セルを恒温槽の外に取り出すため、試料の温度は低下する。また、溶液をサンプリングし希釈するためには、ピペットで試料溶液を採取するが、溶液の温度が室温より高いので希釈率が不明になる。このように、温度制御下の透過拡散試験を一体型の拡散セルを使用して行う場合、サンプリングによる温度の揺らぎが大きく、溶液の試料採取も困難である。

そこで、循環型透過拡散試験システムを使用して、上述の拡散試験を行うことを考える。試験では、拡散媒体の温度を一定に保ちつつ、サンプリング時の溶液の温度を室温に保たなければならない。そこで、Fig. 2.2.11 に示すように、拡散セル本体だけを恒温槽内に設置し、貯留容器を外部に設置し、溶液だけをポンプで循環させることで、この条件を達成することに成功した。

溶液を循環させる際、貯留容器内の溶液の温度は拡散セルの温度よりも低いので、溶液がチューブ内を流れている間に設定温度まで熱せられるように、溶液流量は十分に遅くしなければならない。溶液流量と試料温度の低下の関係を調べるために、模擬試料（シリコンゴム）で温度制御性能試験を行った。この試験では、拡散セルの試料フォルダーに模擬試料（シリコンゴム）を充填し、その中心部に K 型熱電対を挿入して、所定の流量（流量調整つまみで調整）でイオン交換水を循環させながら温度を測定する。まず、恒温槽の温度を 60°C に設定し、水を循環させない状態で、模擬試料の温度を測定し、基準温度とする。次に、流量調整つまみを変更し、10 分以上連続して温度が一定になった時点で温度を測定

する。 Fig. 2.2.12 にチューブポンプ (EYELA:SMP21S) の流量調整つまみ位置 (1~10) と基準温度 (59°C) と試料温度の差の関係を表す。つまみ位置が 2 以下 (約 25 ml/h 以下\*  
注 2) であれば、試料温度は基準温度と等しくなるので、この条件で水溶液を循環させればよい。ただし、流量はシステムの構成 (特にチューブ長さ) に依存して変化するので、装置の構成を変更した際は、同様の温度制御試験を行うことが望ましい。

## 2.2.5. 結言

本節では、従来の非循環型と強制循環型透過拡散試験システムの両方でベントナイトの拡散試験を行い、ストロンチウムの実効拡散係数と塩濃度の関係および拡散係数の絶対値が、試験システムに依存していることを示した。結果が異なる理由については、現状では不明であるが、境界条件をより精密に制御できるという点から、循環型透過拡散試験システムの方が正しい結果を与えていると考えられる。また、循環型透過拡散試験システムでは、拡散セルと貯留容器が分離しているという利点を生かして、境界条件の制御方法の改良と、温度制御下での拡散係数の取得方法を提案した。

おわりに、循環型拡散試験システムの設計・製作に当たり、アート科学 (株) の相川典康氏には多大なご助力をいただいた。また、データ等を提供していただいた関係者の方々に深く謝意を表す。

## 注釈

\*注 1:ただし, 循環型システムを使用した試験では, 低濃度側貯留容器中の Sr の濃度が高く,  $C_H \gg C_L$  という境界条件が成立していないため, その絶対値は実際の拡散係数と異なる可能性がある。

\*注 2:流量はチューブの長さやシステム構成で変化する。参考までに, メーカーの資料では, シリコンチューブ (内径 1.15x 外径 3.2mm) 使用時, つまみ位置 1 で 9 ml/h, 10 で 160 ml/h. 流量はつまみ位置の値にほぼ比例している。ただし, チューブ径, 長さ, システム構成により流量は変化する。

## 2.2 節の参考文献

- J. -W. Choi and D. W. Oscarson: "Diffusive transport through compacted Na<sup>-</sup> 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).
- 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 A. Muurinen: "Transport and microstructural phenomena in bentonite clay with respect to the behavior and influence of Na, Cu, and U", SKB

Technical report TR 89-34, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm (1989).

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 Technical Report, PNC TN8410 98-097 (1998)

K. Skagius and I. Neretnieks: "Porosities and diffusivities of some nonsorbing species in crystalline rocks", *Water Res. Res.*, 22, 3, 389-398 (1986)

Table 2.2.1 Experimental conditions of the through-diffusion experiment by the flow-through diffusion system.

Experimental Conditions	
Bentonite	purified bentonite
Dry density [Mg/m <sup>3</sup> ]	0.9
Diffusant Concentration [M]	3 x 10 <sup>-3</sup>
Salinity (NaCl) [M]	0.05, 0.5
Size of specimen	cross section: 17.5 x 17.5 mm thickness : 5 mm

Table 2.2.2 Effective diffusion coefficients for both diffusion systems.

	$J$ [x10 <sup>-9</sup> mol/m <sup>2</sup> s]	$D_e$ [x10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /s]
non-flow		
0.05	0.043	0.77
0.5	0.86	23.0
flow-through		
0.05	350	580
0.5	190	320



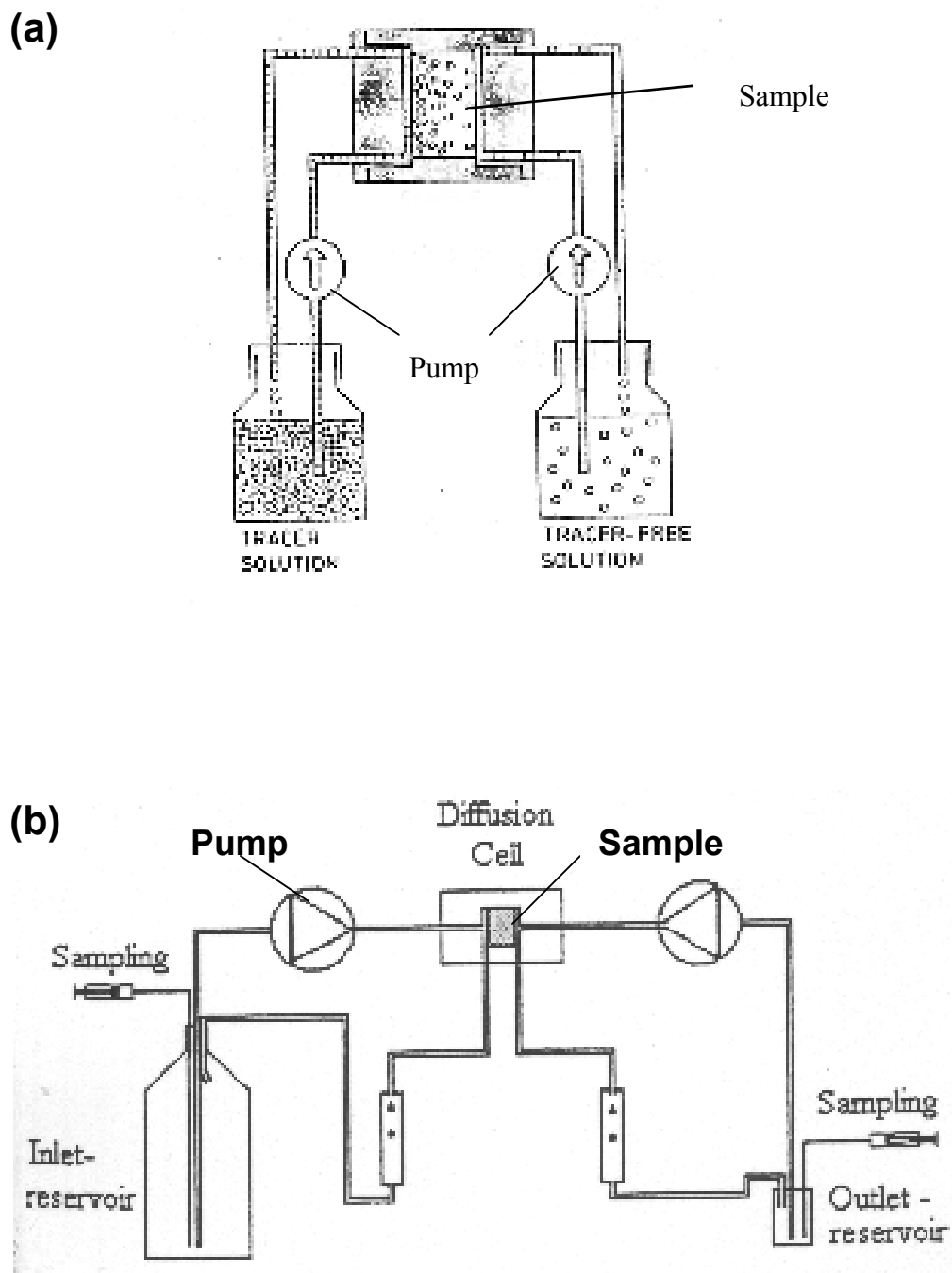


Fig. 2.2.1 Examples for the flow-through diffusion system. (a) modified from Muurinen et al. (1987). (b) modified from Eriksen and Jansson (1996).

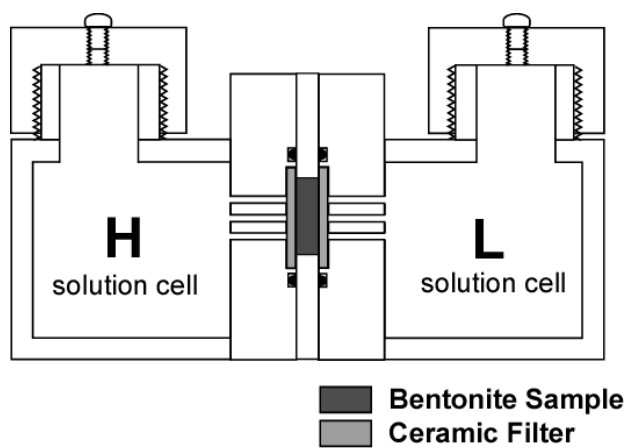


Fig. 2.2.2 A typical through-diffusion cell used in JNC for experiments of compacted bentonite (Chapter 2. 1).

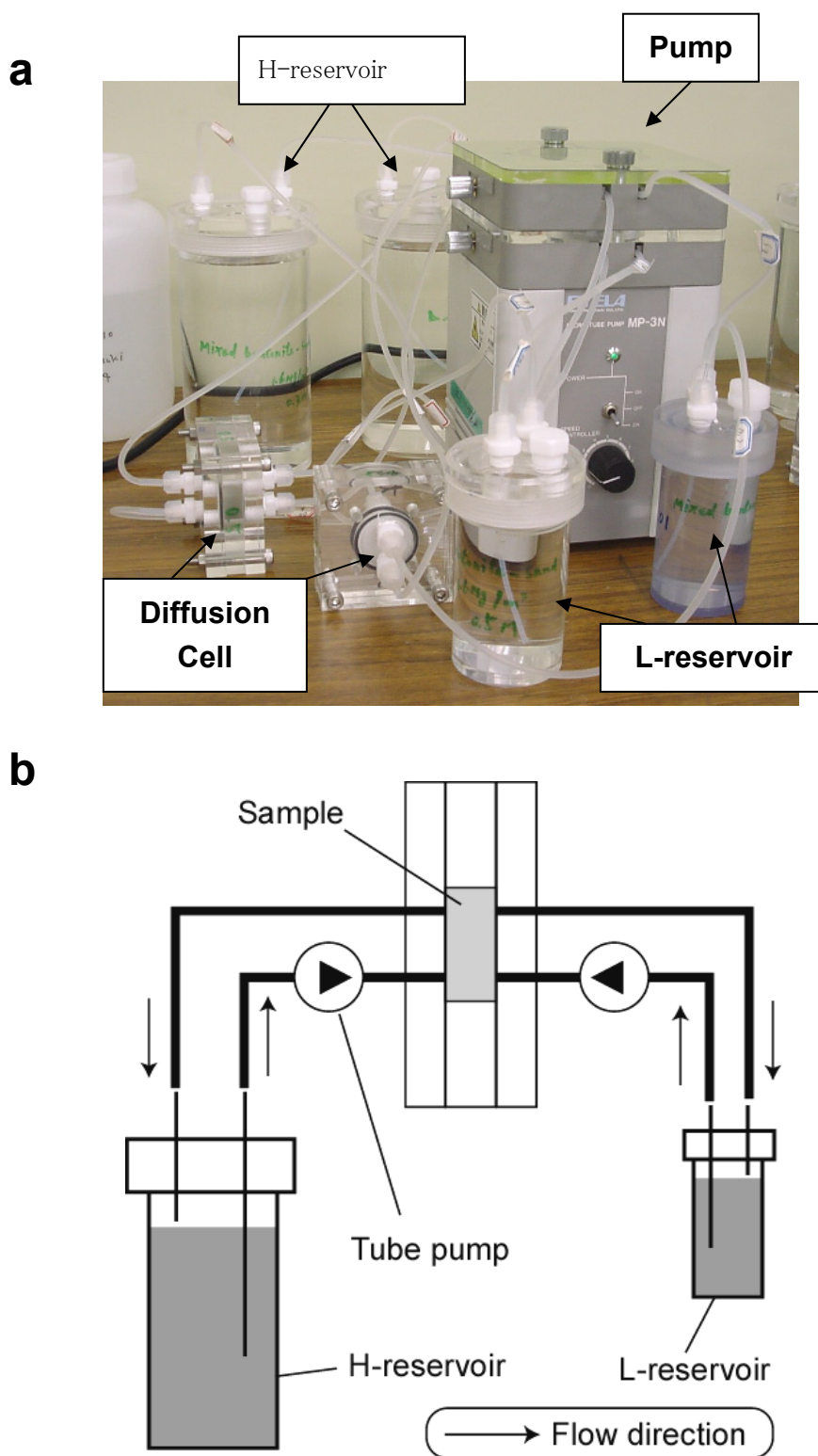


Fig. 2.2.3 The flow-through diffusion system developed in this study. (a) A photograph of the system (two experiments were conducted simultaneously). (b) Schematic arrangement of the system.

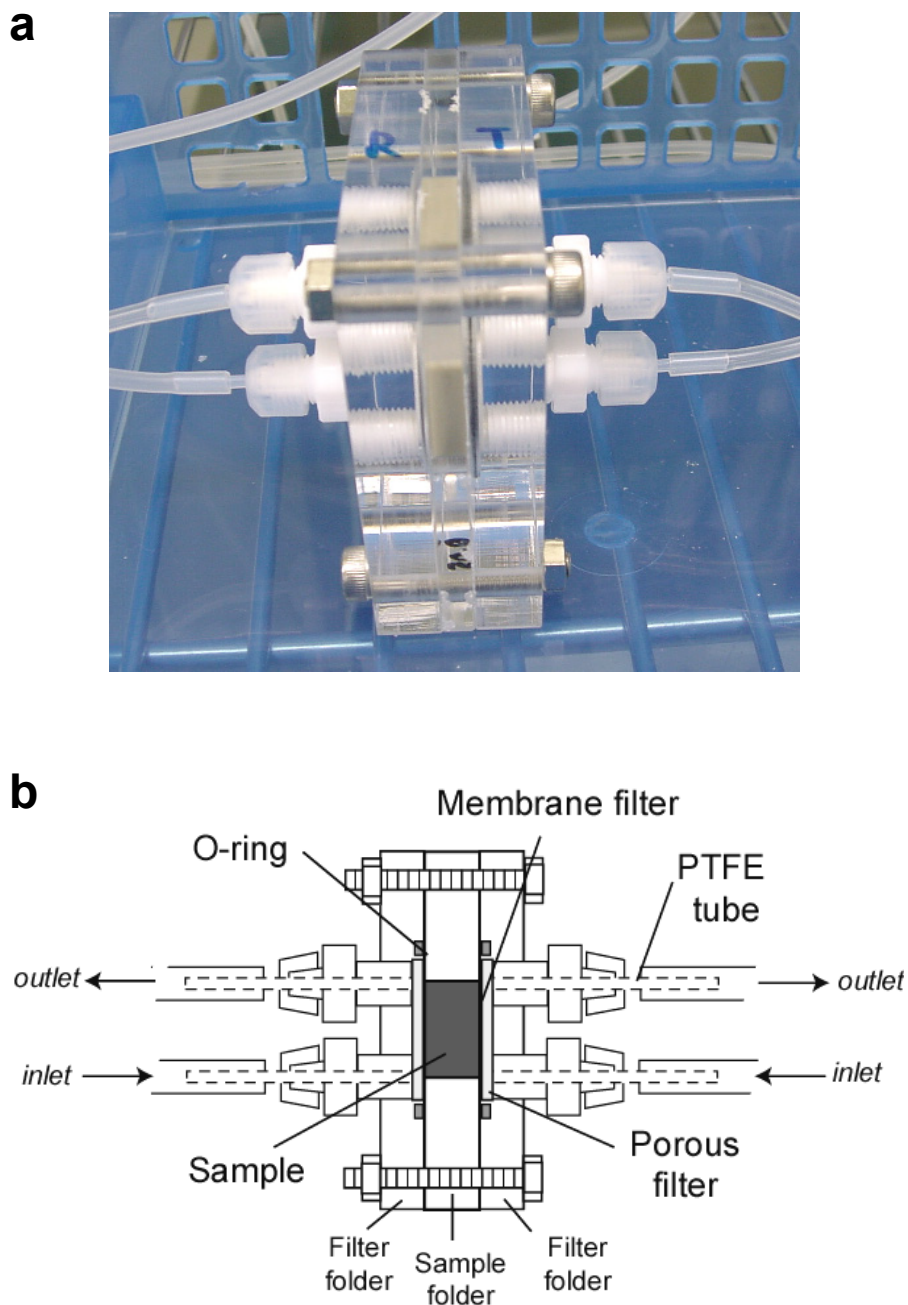


Fig. 2.2.4 A typical diffusion cell. (a) Photograph of diffusion cell. A schematic cross-section of diffusion cell.

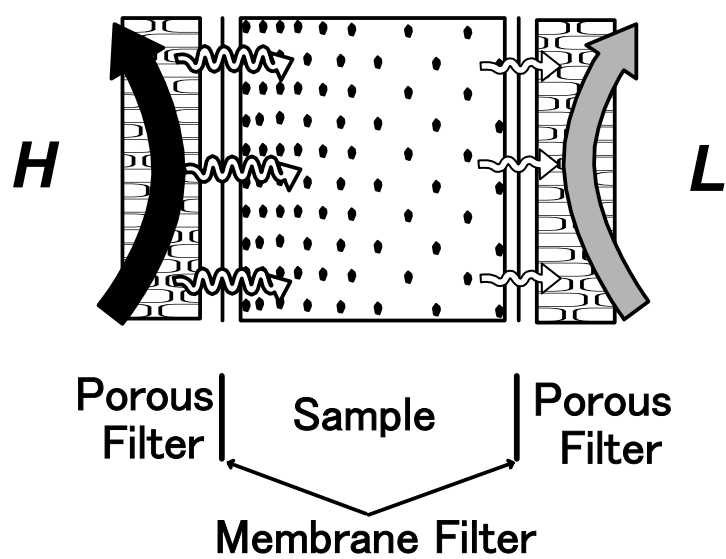


Fig. 2.2.5 A schematic illustration of mass transport in diffusion cell. “H” and “L” denoted the High- and Low-concentration side.

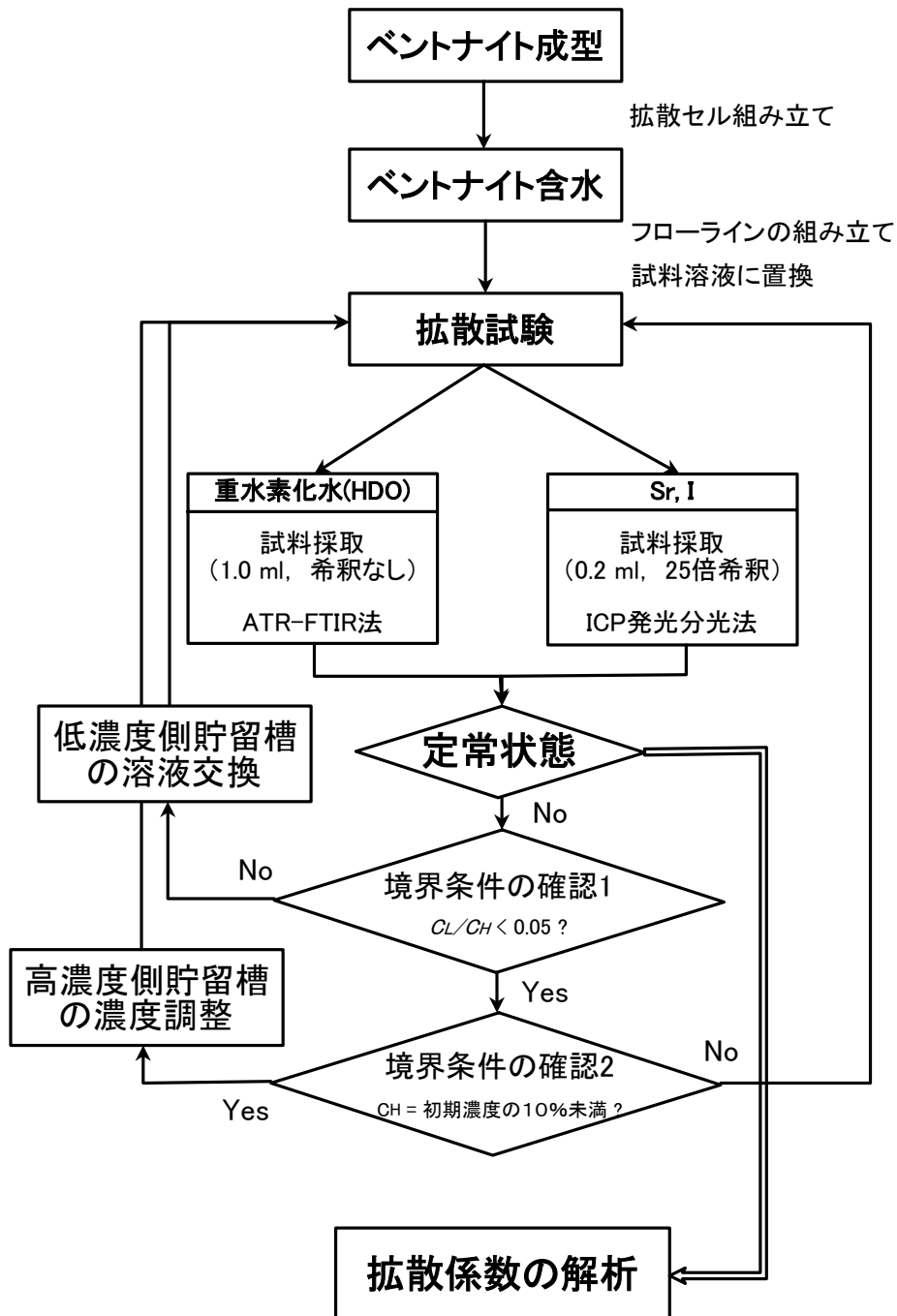


Fig. 2.2.6 Experimental procedure of the flow-through diffusion experiment.

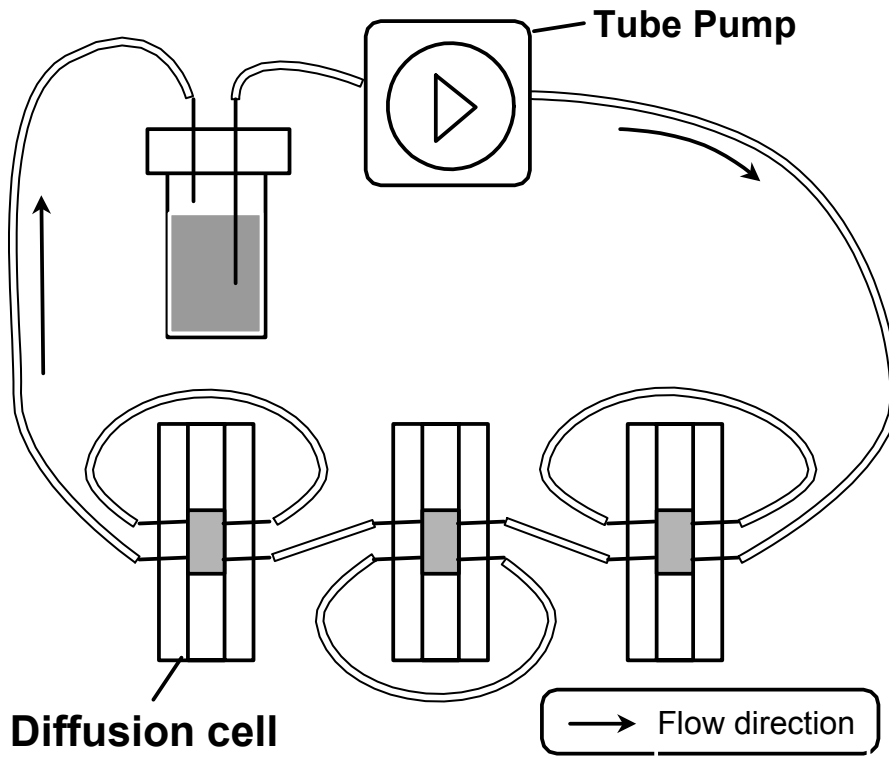


Fig. 2.2.7 A typical flow system of three diffusion cells for saturation of bentonite with aqueous solution.

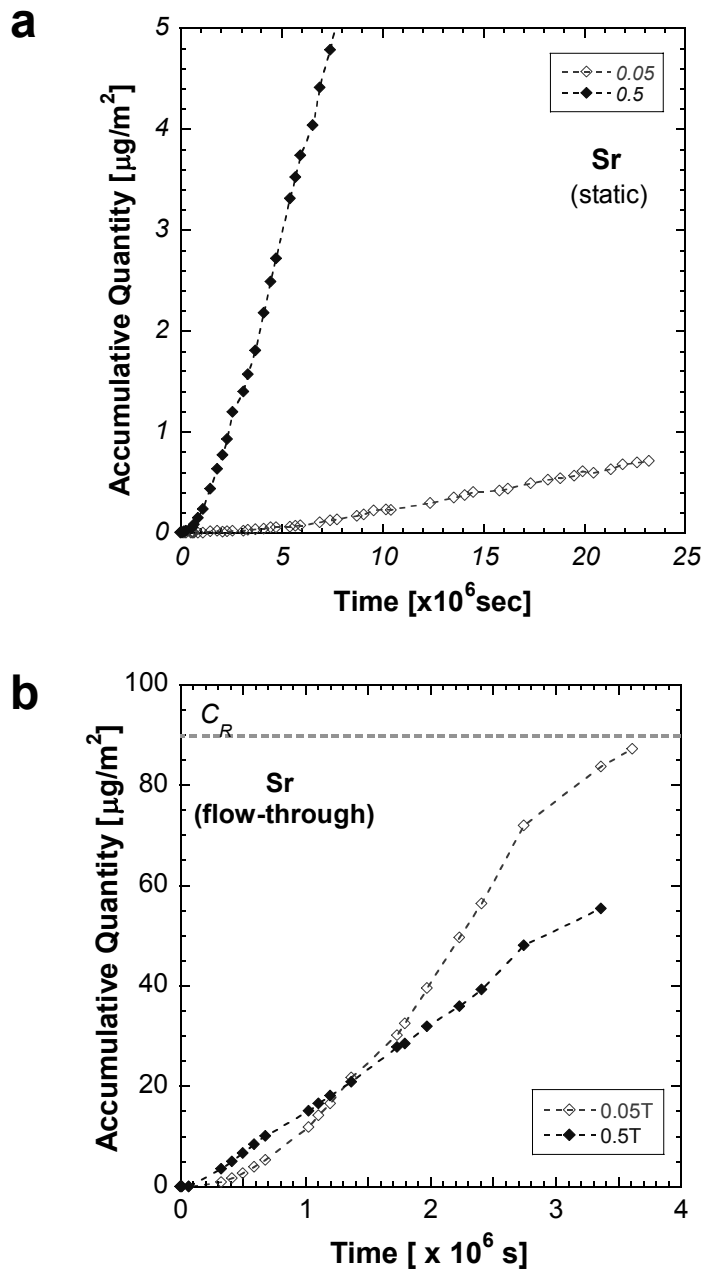


Fig. 2.2.8 Break-through curves of Sr under salinity conditions of 0.05 and 0.5 M. (a) The non-flow through diffusion system. (b) The flow-through diffusion system.



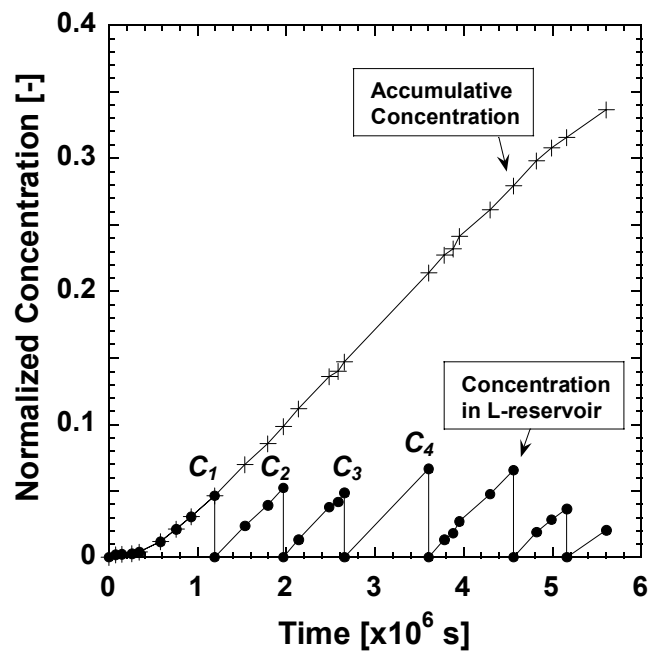


Fig. 2.2.9 Concentration in L-reservoir plotted with time (●) and a calculated break-through curve (+). Concentration L-reservoir was normalized by that in H-reservoir. Original data: a diffusion experiment of Sr in mixed silica and bentonite with salinity of solution = 0.5 M (from Chapter 2. Section 3).

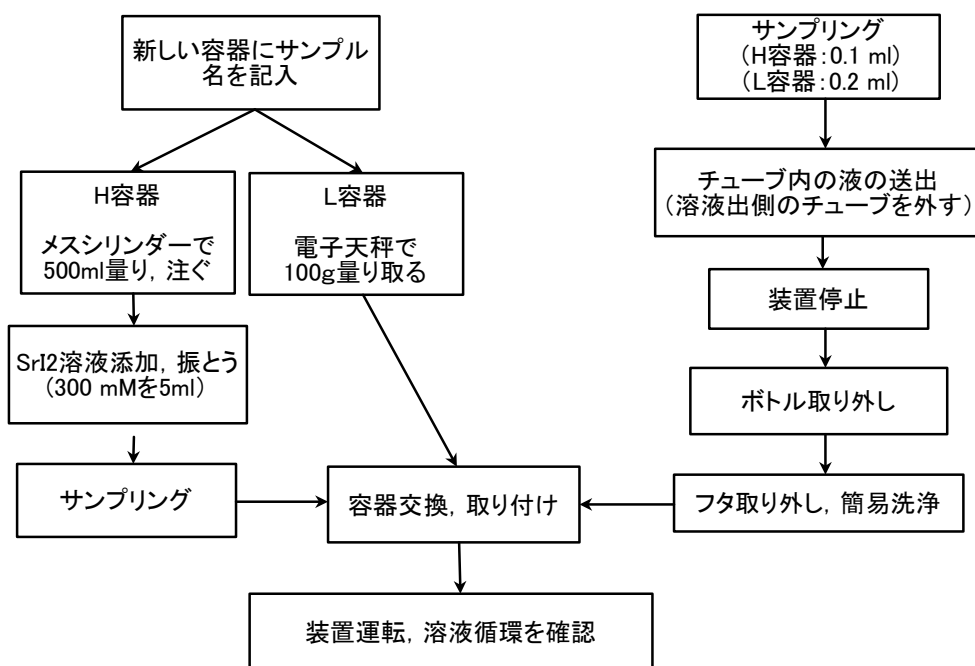


Fig. 2.2.10 A flow-diagram of exchanging solution bottles to maintain boundary conditions during an experiment.

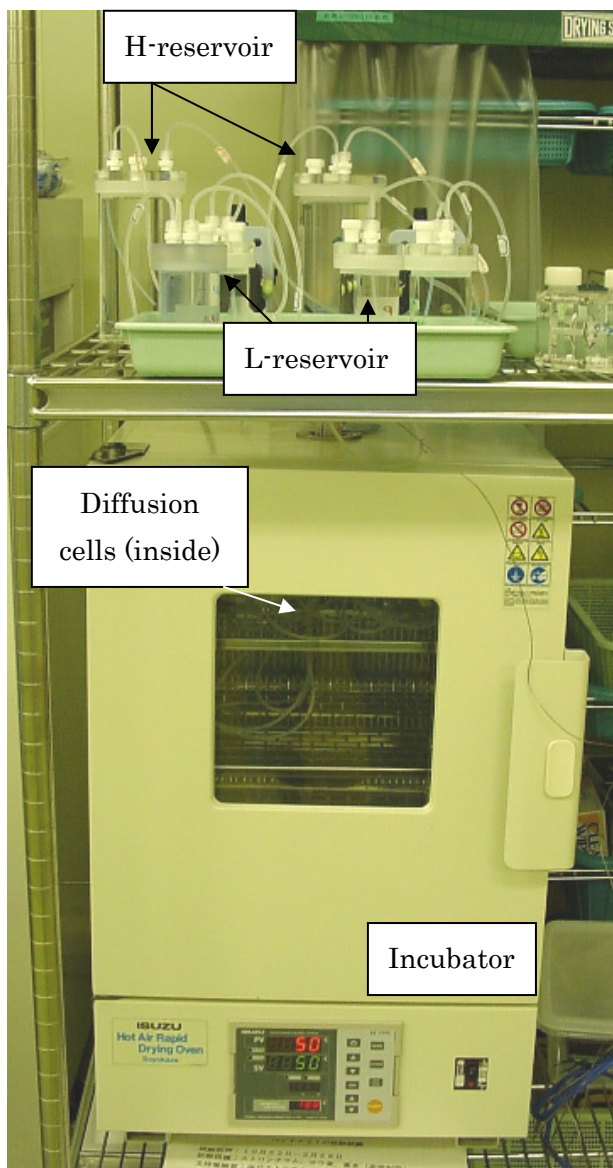


Fig. 2.2.11 A typical photograph of a flow-through diffusion system at elevated temperature.

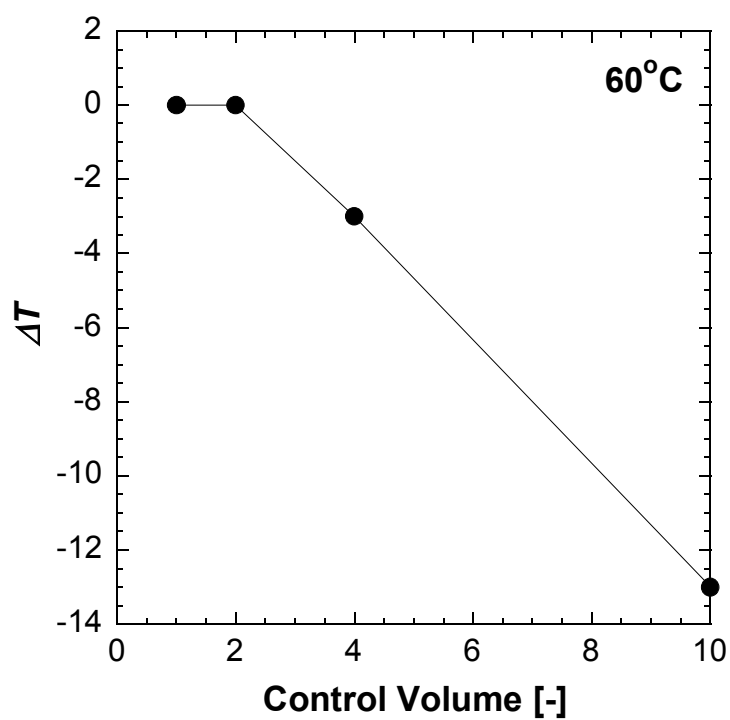


Fig. 2.2.12  $\Delta T$  plotted as a function of the control volume of tube-pump SMP-21S (EYELA).  $\Delta T = T_{\text{sample}} - T_{\text{control}}$  is a difference between a temperature of sample and a temperature thermostated at 60°C.

## 付録 2.2.

## 付録 2.2. 循環型透過拡散試験システムにおけるフィルター内の濃度分布と境界条件の制御方法の検討

循環型透過拡散試験システムではフィルター内に試験溶液を循環させる。この際、フィルター内ではベントナイト中に溶質が拡散していくため、厳密には溶液貯留容器とフィルターの間隙水中の溶質濃度は異なる。また、拡散の結果、循環中にフィルター内に濃度分布ができる可能性もある。しかし、フィルター内の濃度や濃度分布を実験中に測定することはできないので、ここでは理論的にその差を見積もり、その影響について考察する。

### 2.2.A1. フィルター内の濃度分布について

拡散が定常状態に達しているとする、フィルター内の濃度は、距離に比例して減少する。ここで、極端な例として、溶液がフィルターの表面だけを循環していた場合を考える。このときのフィルターの両端の溶質の濃度差 $\Delta C$ は、次式で与えられる (Crank, 1975)。

$$\Delta C = J \frac{l_f}{D_e^f} \quad (2.2.A1)$$

ここで、 $J$ は拡散フラックス、 $l_f$ はフィルターの厚さ (2 mm)、 $D_e^f$ はフィルターの実効拡散係数である。ここで、式 (A1) の両辺を貯留容器内の溶質濃度  $C_H$  で規格化し、濃度の減少量、 $\Delta C/C_H$  を計算する。定常状態においては、拡散フラックスは本試験では拡散フラックスは、フィルター、ベントナイトのどの場所においても等しいので (Crank, 1975)、実際に試験で得られた拡散フラックス ( $C_H$  で規格化:  $10^{-9} - 10^{-8}$  m/s) を計算に使用する。また、プラスチックフィルターの実効拡散係数は、 $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s のオーダーであった (鈴木, 未公開データ)。これらの条件において、 $\Delta C/C_H$  は 0.002-0.02 と見積もられる。拡散係数は有効

数字2桁で求めるので、この程度の濃度差であれば無視しうる。また、この見積もりでは、溶液がフィルター表面だけを循環するという極端なケースを仮定したが、実際には、フィルター内のかなりの部分を循環していると考えられる。したがって、フィルター内の濃度分布は無視できると考えられる。

#### 2.2.A2. 貯留溶液とフィルター内の濃度の差

まず、溶液の循環が行われていない時に、フィルターの間隙水中からベントナイト中に取り去られる溶質の量を考える。フィルター内の溶質量  $Q_f$  は次式で与えられる。

$$Q_f = \varepsilon V C_p^f \quad (2.2.A2)$$

ここで、 $\varepsilon$  はフィルターの間隙率 [-]、 $V$  はフィルターの体積 [m<sup>3</sup>]、 $C_p^f$  はフィルター間隙水中の溶質濃度 [mol/m<sup>3</sup>] である。また、 $\Delta t$  秒間にフィルターから取り去られる溶質の量  $Q_r$  は、

$$Q_r = JA\Delta t \quad (2.2.A3)$$

ここで、 $J$  は拡散フラックス [mol/m<sup>2</sup>s]、 $A$  はベントナイトの透過断面積 [m<sup>2</sup>] (3.06 x 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>) である。したがって、 $\Delta t$  秒後のフィルター内の溶質量  $Q_f'$  [mol] は、

$$\begin{aligned} Q_f' &= Q_f - Q_r \\ &= \varepsilon V C_p^f - JA\Delta t \end{aligned} \quad (2.2.A4)$$

で表される。次に、循環によりフィルター内の溶液が全て新しい溶液で置換されるまでの時間を考え、その間にフィルターから取り去られる溶質の量を考える。フィルター内の溶液を置換するのに要する時間 $\Delta t$ は、

$$\Delta t = \frac{\varepsilon V}{v} \quad (2.2.A5)$$

である。ここで、 $v$ は単位時間あたりの流量である。式(2.2.A4)を式(2.2.A5)に代入し、フィルター内の溶質量 $Q_f$ で規格化し、式(2.2.A6)を得る。

$$\frac{Q'_f}{Q_f} = 1 - \frac{JA}{C_p^f v} \quad (2.2.A6)$$

ここで、取り去られる前の、フィルターの間隙中の溶質濃度 $C_p^f$ が貯留容器内の濃度 $C_H$ に等しいと仮定する。貯留容器内の溶質濃度で規格化された拡散フラックス $J/C_H$ が $10^{-8}$ - $10^{-9}$  m/s、流量が、 $2.8 \times 10^{-9}$  m<sup>3</sup>/s (10 ml/hour に相当)であるとする、 $Q'_f/Q_f$ は、0.9989-0.99989と求められる。このように、貯留容器内とフィルター間隙内の溶質濃度の差は無視しうる程度である。



## 2.3. ケイ砂混合ベントナイトにおける Sr, I および重水の拡散係数の塩濃度依存性

## 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、ストロンチウム(Sr)、ヨウ素(I)、重水(HD0)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、ケイ砂混合ベントナイト(ケイ砂混合率 30wt.%)を乾燥密度  $1.6 \text{ Mg/m}^3$  に圧縮成型したものを使用した。ベントナイトを NaCl 濃度  $0.02 \sim 0.5 \text{ M}$  の水溶液で飽和含水させた。ストロンチウムの実効拡散係数および保持因子は、塩濃度が高いほど減少したが、ヨウ素と重水ではそれらの値の塩濃度依存性はほとんどない。実効拡散係数は保持因子が大きいほど、大きい傾向があり、両者の関係は累乗則で表すことができた。実効拡散係数を保持因子  $\alpha$ 、構造因子  $FF$  の関数として次式のように表す。

$$D_e = \left( \frac{\alpha}{\varepsilon} \right)^m FFD_0^i$$

ここで、 $\varepsilon$  は間隙率 ( $0.47 \pm 0.04$ )、 $m$  は保持因子と実効拡散係数の累乗則から実験的に決める (Sr: 0.53; I: 1.5; HD0: 1.0)。また、 $D_0^i$  は拡散種  $i$  のバルク水中の拡散係数である。構造因子は、重水の実効拡散係数とバルク水中の拡散係数の比から求めた ( $0.079 \pm 0.010$ )。上述の式から計算した実効拡散係数は、実測値に極めて近い値であった。また、既往の I や Cl, Sr の実効拡散係数についても同様の計算を行い、ベントナイトの種類や乾燥密度に依存せず、幅広い範囲で適用可能な実験式であることを確認した。

### 2.3.1. 緒言

2.1 節においては、陰イオンである、 $\Gamma$ イオンについては、実効拡散係数が塩濃度とともに増加しており、不純物の含有率や乾燥密度の違いに関わらず、既存の研究結果と調和的な塩濃度依存性を示していた。一方、陽イオンであるストロンチウムについても、実効拡散係数は塩濃度と共に増加する傾向があったが、この傾向はすでに Muurinen et al. (1987)より報告されている傾向とはことなることを報告した。2.2 節では、この結果の矛盾がそれぞれの拡散試験方法の違いに起因していることを明らかにした。また、試験条件をより厳密にコントロールできるという点から、Muurinen et al. (1987)で使用されている循環型透過拡散試験システムによる結果を採用すべきであると結論づけた。

本節では、2.1 節に引き続き、実効拡散係数と地下水の塩濃度の関係に着目する。2.2 節の結論を受けて、循環型透過拡散試験システムを使用して拡散試験を行い、ケイ砂混合ベントナイトの Sr, I および HDO の実効拡散係数の塩濃度依存性 (NaCl 濃度 0.02~0.5 M) を調べた。ケイ砂混合ベントナイトは、性能評価のリファレンスケースと同じ仕様 (ケイ砂混合率 30wt.% ; 乾燥密度 1.6 Mg/m<sup>3</sup>) の試料を使用した。得られた結果より、実効拡散係数を保持因子、構造因子の関数として表すことを試みる。

### 2.3.2. 実験方法

#### 2.3.2.(1) ケイ砂混合ベントナイト

JNC(1999)では、緩衝材としてケイ砂混合ベントナイトの使用が検討されており、性能評価も圧縮されたケイ砂混合ベントナイトを対象として行われている。本研究でも、ベントナイト試料として性能評価と同じ仕様のケイ砂混合ベントナイトを使用した。仕様例のケイ砂混合ベントナイトは、クニゲル V1(クニミネ工業(株))に対して 30 重量%のケイ砂を混合したものである。クニゲル V1 は天然

ベントナイトを粉砕したもので、約 50 重量%のモンモリロナイトと石英や長石などの鉱物から構成されており、構成粒子の粒径は約 80 $\mu\text{m}$  である (伊藤他, 1992)。鉱物組成と交換性陽イオンの組成を Table 1 に示した。一方、ケイ砂は3号(粒径 1-5 mm; 杉田他, 1998)および5号ケイ砂(粒径 0.1-1 mm; 杉田他, 1998)を1:1の割合で混合したものを使用している。ケイ砂混合ベントナイトの CEC は 60 meq/100g (JNC, 1999) で、クニピアF(モンモリロナイト含有率 98 重量%以上)の約 55% であった。

供試体の乾燥密度が 1.6 Mg/m<sup>3</sup> になるように、油圧ラムと専用治具により、ケイ砂混合ベントナイトを含水用のセルに充填した。含水時の供試体は円筒形でサイズは $\phi 20 \times 20$  mm である。含水用セルを塩濃度 0.02-0.5 M NaCl に調整した水溶液中に浸し、1年程度かけて飽和含水させた。含水開始1ヶ月間は、水溶液を含水セルの半分が浸かる程度注ぎ入れて含水させ、それ以降はセル全体が水溶液で覆われるようにして含水させた。含水期間が終了したところで、含水セルを解体し、押し出し治具により、セルからベントナイトを取り出した。この際、供試体の中心付近 10 mm をステンレス製のスクレイパーで切り出して拡散セルの試料フォルダーに設置した。試料フォルダーの試料室サイズは $\phi 20 \times 10$  mm である。残りの部分は、断面の X 線回折測定と間隙率の測定に使用した。供試体の間隙率 $\varepsilon$ を次式に従い求めた

$$\varepsilon = \frac{(W_{wet}^b - W_{dry}^b)}{\rho_{aq} V_{wet}^b} \quad (2.3.1)$$

ここで、 $W_{wet}^b$  および  $W_{dry}^b$  は、それぞれ飽和含水状態および乾燥状態のベントナイトの重量 [g]、 $V_{wet}^b$  は、含水飽和状態のベントナイトスライス片の体積 [cm<sup>3</sup>]である。 $\rho_{aq}$  は間隙水の密度[g/cm<sup>3</sup>]で、ここでは近似的に 1 g/cm<sup>3</sup>とした。間隙率は含水溶液の塩濃度であまり変化せず、 $0.47 \pm 0.04$ であった。

X線回折法により、圧縮ベントナイトについて含水状態のまま X線回折測定を行い、底面間

隔と含水した溶液の塩濃度の関係について調べた。試料をステンレス製のスクレイパーで切断し、直ちにX線回折に装着し切断面を測定した。切断から測定開始までに要した時間は約1分～1分30秒であった。入射X線はCuK $\alpha$ で、測定は回折角1.2～11 deg.の範囲で行った。低角度測定であるため、発散スリットと散乱スリットはそれぞれ発散角、受光角が1/2°のスリットを使用した。測定時の走査速度は2 deg./minでサンプリング間隔は0.01 deg.であった。したがって、全測定に要した時間は、6～7分程度である。試料切断面は大気と直接接触しているため、時間とともに水が失われていくが、この程度の測定時間であれば層間水の脱水は無視しうる。

### 2.3.2.(2) 拡散試験システムの構成

本研究では、2.2節で製作した循環型透過拡散試験システムを使用した。Fig. 2.3.2に循環型透過拡散試験システムの構成図を示す。2つの溶液貯留容器と拡散セルは、プラスチックチューブ（シリコン、PTFEチューブ）で接続されている（Fig. 2.3.2a）。溶液貯留容器はアクリル製で、拡散源として拡散物質を溶解させた試験溶液を含む高濃度側貯留容器（H-reservoir）、および、拡散媒体を透過した拡散物質の量を定量するための低濃度側貯留容器（L-reservoir）の2種類の貯留容器で構成される。貯留容器の容積は、100 ml（L）および500 ml（H）である。貯留容器内の試験溶液は、チューブポンプにより、拡散媒体の高濃度側および低濃度側の側面をそれぞれ独立に循環する。

Fig. 2.3.2bに拡散セル（アクリル樹脂製）の模式断面図を示す。中央に試料フォルダーがあり、その両側に貯留容器との接続部を含むフィルターフォルダーが設置されている。フィルターフォルダーと試料室はボルト止めされている。フィルターには、ポリプロピレン製多孔質フィルターを使用しているが、含水膨潤時にベントナイトが流出するのを防ぐために、試料室とプラスチックフィルターの間にメンブランフィルター（ $\phi$ 25 mm x 0.1 mm, 孔径 0.22  $\mu$ m: MILLIPORE, Cat. No.

GVWP04700)を設置している。

試料溶液は、拡散セル下部に設置された溶液注入口よりプラスチックフィルターに注入され、フィルター内部を通過して上部の溶液排出口から溶液貯留容器に戻る。試料溶液の循環中に、高濃度側では溶液内から拡散物質が、メンブランフィルターを透過してベントナイト試料断面に供給され、一方、低濃度側では、ベントナイト試料からメンブランフィルターを通して、拡散物質が試料溶液内に供給される。

### 2.3.2.(3) 拡散試験方法

粉末状のベントナイトを、含水膨潤後の供試体の乾燥密度が 0.9 または  $1.35 \text{ Mg/m}^3$  になるように、油圧ラムと専用治具により圧縮成型し、拡散セルの試料フォルダーに設置した。拡散セルを組み立てた後、チューブポンプによりイオン交換水を循環させ 2 週間含水させた。その後、拡散セルを真空容器内 ( $-50 \text{ kg/m}^2$ ) に 2 週間静置した。含水が終了した拡散セルを、透過拡散試験システムに組み込み、拡散試験を開始した。

拡散セルを組み立て試験システムのフローラインに組み込んだ後、高濃度側貯留容器に拡散物質を入れない状態でポンプを始動させ、溶液が循環することや、チューブ接合部から漏れがないことを確認する。確認後、ポンプを一度停止させ、高濃度側貯留容器に  $\text{SrI}_2$  溶液または重水 (99.7%) を投入し、容器内の溶液が均質に混合するようにボトルを振とうする。数時間静置した後、ポンプを始動させ実験開始する。定期的に低濃度側および高濃度側貯留容器より試料を採取し、溶質濃度を定量する。

ストロンチウムおよびヨウ素の拡散試験の場合、1 回の試料採取量は 0.2 ml であった。試料採取後に NaCl 濃度を調整した同量の溶液を貯留容器に入れることで、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、この操作による溶質濃度の変動は、20 回程度のサンプリング後でも数%未満であるため、試料採取による希釈効果は無視できる。

採取した試料を  $10^{-3}$  N 硝酸溶液で希釈し、ICP 発光法 (Shimadzu, ICPS-7500) により  $\text{Sr}^{2+}$  および I 濃度  $C_L(t)$  を定量した。なお、本装置による  $\text{Sr}^{2+}$  および I の定量下限値は  $3.4 \times 10^{-8}$  および  $3.9 \times 10^{-6}$  M であった。一方、重水の拡散試験では、任意時間経過毎に約 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、 $2.6 \times 10^{-2}$  M であった。

試験を開始すると、時間と共に低濃度側貯留容器内の溶質濃度が増加する。溶質濃度があらかじめ設定された限界濃度に達したら、低濃度側容器内の溶液と拡散物質を含まない溶液とを交換し、溶質濃度を 0 にすることで、以下の境界条件を維持した。

$$\begin{aligned} C_p^1, C_p^2 &= \text{const.}; t \geq 0 \\ C_p^1 &\gg C_p^2 \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

ここで、 $C_p^1$ 、 $C_p^2$  はベントナイト供試体端部の間隙水中の濃度で、前者が高濃度側、後者が低濃度側の溶質濃度を示す。このような制御方法では濃度の時間変化はノコギリ歯状になる。溶液を交換してから、限界濃度 (高濃度側溶液濃度の 5%) に達するまでを 1 期間とし、 $n$  回目の溶液交換時の溶質濃度を  $C_n$  とすると積算透過量は、次式で表される。

$$Q(t) = \frac{V}{A} \left( C_L(t) + \sum_{n=1}^m C_{n-1} \right); C_0 = 0 \quad (2.3.3)$$

ここで、 $C_L(t)$  は時刻  $t$  における低濃度貯留容器内の溶質濃度 [mol/L] で、 $V$  および  $A$  は溶液体積 [L] および試料断面積 [ $\text{m}^2$ ] である。ヨウ素と重水については、全ての塩濃度の条件で溶質濃度を数%未満に制御することができた。ストロンチウムについても、塩濃度が 0.3, 0.5 mol/L の条件の実験については 5% 未満で制御できたが、塩濃度が 0.02-0.1 mol/L の条件では拡散フラックスが大きく、結果として 10% 未満で濃度を制御した。一方、高濃度容器内では時間と共に溶質濃度が減

少する。重水については、減少量は無視できる程度であった。一方、ストロンチウムイオンについては、減少率は、実験開始初期は0.04-0.2%/day、定常状態に達してからは0.01%/day未満で、ヨウ化物イオンについては、実験期間を通して0.01%/day程度であった。そこで、高濃度側貯留容器内の溶液を1~2週間に一度交換し、溶質濃度を平均濃度の5-10%程度の変動範囲内で制御した。

#### 2.3.2.(4) 脱離試験によるベントナイト中の濃度分布の決定

透過拡散試験終了後に、ベントナイト試料をスライスし、Sr、I および重水の濃度分布を求めた。ベントナイト中から拡散物質を抽出するために、KCl (1 mol/L) で2回の脱離試験を行った。まず、ベントナイト試料をスライスするために、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約1.0-2.0 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(10 ml)に入れ、試料の重量を測定した。その後、4 mlのKCl溶液をポリ瓶に入れ、ベントナイトが溶液と十分混合するように手で振とうした。24時間経過後、遠心分離(3000rpm, 30分)により固液分離した。ヨウ化物イオンの定量においては、分離された上澄み液より0.5 mlの溶液を分取し、イオン交換水で5倍希釈した。一方、Srについては、0.05 ml分取し、1N硝酸で100倍に希釈して測定した。重水については、1mlの溶液を分取し、直接測定に使用した。2回目のKCl脱離試験およびHCl脱離試験では、Srについてのみ定量した。間隙水を取り除くために、1回目の脱離試験が終わった試料の上澄み液を廃棄し、エタノール(80重量%)を2 ml加え、手で振とうした。その後、遠心分離(3000rpm, 30分)により固液分離し、上澄み液を廃棄した。この作業を2回繰り返した後、ドラフト内でエタノールを蒸発させた。その後、KClを2 ml加え、手で振とう攪拌し、24時間後、遠心分離した上澄み液から、0.1 mlの溶液を分取し(50倍希釈)ICP発光測定に使用した。

Sr, I の定量は ICP 発光分光法により, また, HDO は ATR-FT-IR 法により行われた. スライス片中の溶質濃度  $C_b$  は, 次式により, 希釈液の濃度  $C_m$  から計算した.

$$C_b = \frac{(v_e + V_w)(V_{ex} + v_p)}{V_b v_e} C_m \quad (2.3.4)$$

ここで,  $v_e$ ,  $V_w$ ,  $V_{ex}$ ,  $v_p$ ,  $V_b$  は, それぞれ脱離試験後の抽出液からの分取した液の容積, 希釈溶液の容積, 抽出液 (KCl) の容積, 間隙の容積, スライス片容積 [全て単位は ml] である. 1 回目の脱離時は間隙の容積をスライス片容積と間隙率の積で計算した. 2 回目の KCl 脱離では間隙水を除去しているため,  $v_p=0$  ml として計算した. 低濃度側のベントナイト端部を基準 ( $x=0$  cm) とし, スライス片中の溶質濃度をプロットし濃度分布を得た.

#### 2.3.2.(5) 拡散理論と拡散係数の導出

定常状態においてはフィックの第一法則より, 拡散フラックスは次のように表される (Crank, 1975; Muurinen et al., 1987; Oscarson, 1994).

$$J = -D_e \frac{\partial C_p}{\partial x} \quad (2.3.5)$$

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 (2.3.2) のように保持されているので, 実効拡散係数は, 式(2.3.6)のように表される.

$$D_e = -J \frac{l}{\Delta C_p} \quad (2.3.6)$$



ここで、 $l$ は供試体の厚さ（0.01 m）であり、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、次式のように表される。

$$\Delta C_p = C_p^1 - C_p^2 \cong -C_H \quad (2.3.7)$$

ここで、ベントナイト供試体両端の間隙水( $C_p^1, C_p^2$ )とフィルター間隙水中の重水濃度 ( $C_H, C_L$ ) が等しいことと、式 (2.3.2) の境界条件を仮定した。なお、拡散係数の誤差は、破過曲線のフィッティングに伴う最小二乗誤差、高濃度容器内の濃度の変動誤差を含んでいる。

ベントナイト中の拡散による濃度分布が Fick の法則に従うと仮定して、見かけの拡散係数  $D_a$  を決定した。定常状態では拡散フラックスは、濃度分布と次式の関係があるとする。

$$J = -D_a \frac{\Delta C_b}{\Delta x} \quad (2.3.8)$$

ここで、 $J$ は破過曲線より決定される定常状態の拡散フラックスである。一方、 $\Delta C_b/\Delta x$ はベントナイト中の溶質の濃度勾配で、溶質の濃度分布から最小二乗法により決定する。また、見かけの拡散係数は“time-lag”法 (Crank, 1975) から求められる。濃度勾配から求めた見かけの拡散係数との比較を行ったところ、ほぼ同じ値であった。time-lag 法による拡散係数の方が大きな誤差を持つことから、特に断らない限り、濃度勾配から求めた拡散係数を見かけの拡散係数として使用する。なお、拡散係数の誤差は、破過曲線および濃度分布のフィッティングに伴う最小二乗誤差および高濃度容器内の濃度の変動誤差を含んでいる。

## 2.3.2.(6) 保持因子の導出

保持因子と実効拡散係数の関係を調べるために、ベントナイト中の Sr および 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、収着平衡状態におけるベントナイト中の溶質濃度と接触している溶液中の溶質濃度の比として与えられる (Oscarson, 1994)。

$$\alpha = \frac{C_b}{C_p} \quad (2.3.9)$$

ここで、高濃度側の溶液中の溶質濃度は、ほぼ一定になるように制御されているので、この溶液とベントナイトの端部では収着平衡が成り立っていると考えることができる。そこで、ベントナイト中の濃度分布の最小二乗近似から、外挿により、ベントナイト端部 ( $x = 1$  cm) の溶質濃度  $C_b$  を求め、溶液中の溶質濃度  $C_H$  の比を保持因子とした。この方法により、圧縮ベントナイトの保持因子を直接求めることができる。なお、保持因子の誤差は、濃度分布のフィッティングに伴う最小二乗誤差を含んでいる。また、実効拡散係数、見かけの拡散係数、保持因子は、一般に次式のような関係があると考えられている。

$$D_e = \alpha D_a \quad (2.3.10)$$

したがって、保持因子は実効拡散係数と見かけの拡散係数の比としても与えられるが、ベントナイト中の濃度分布から求めた保持因子について比較を行ったところ、両者は近い値を与えた (Table 2.3.3)。そこで、本論ではベントナイト中の濃度分布から求めた保持因子の値を採用する。

### 2.3.2.(7) 溶存化学種と拡散係数

試験期間中の貯留容器内の溶液の pH は、塩濃度による変化はほとんどなく、pH=6-7 程度であった。しかし、間隙水の pH や溶液組成、溶存化学状態は、貯留容器内のそれらとは異なる可能性がある。熱力学データに基づいて、間隙水中の Sr, I の溶存化学種について推定した(未公開データ)。なお、計算時には間隙水は、大気中の炭酸ガスと平衡にあり、またベントナイト中に含まれる炭酸カルシウムと溶解平衡にあると仮定した。間隙水中のストロンチウムについては、溶存化学種としては、 $\text{Sr}^{2+}$  イオンの他、 $\text{SrCO}_3(\text{aq})$  の存在が推定される。したがって、この試験で得られる Sr の拡散フラックスは、 $\text{Sr}^{2+}$  イオンと  $\text{SrCO}_3(\text{aq})$  の両者の拡散フラックスの総和となる。したがって、拡散係数も Sr の全溶存化学種に与えられてものである。また、この条件では、炭酸ストロンチウムの沈殿が推定され、間隙水中の Sr 濃度は、炭酸ストロンチウムとの溶解平衡で規制されている可能性がある。この場合、間隙水の溶存ストロンチウムの濃度は、貯留容器内の濃度よりも低いので、式(2.3.7)の濃度勾配により求めた実効拡散係数は、実際の実効拡散係数を過小評価している可能性がある。また、本研究では、実際にベントナイト中に含まれる Sr の量を KCl による脱離試験で求めている。炭酸ストロンチウムは KCl 溶液に対する溶解度は低いので、この脱離試験で求められた単位体積あたりの Sr の量は間隙水中の溶存 Sr 濃度とベントナイトにイオン交換的に収着された Sr の量に相当する。一方、ヨウ素に関しては、全ての溶存化学種がヨウ化物イオンであると推定される。ただし、以上の推定では、スメクタイト表面からの電位の分布は想定されておらず、間隙水がバルク水と同じように振る舞うとして計算されているので、実際とは異なる可能性もある。本論文では、特に沈殿等の影響は考慮しないで以下の議論を進めていく。なお、重水については、間隙水の溶存化学種は、貯留容器内と同じく HDO であると仮定した。

### 2.3.3 結果

## 2.3.3.(1) 実効拡散係数, 見かけの拡散係数, 保持因子の塩濃度依存性

Fig. 2.3.3 に Sr, I, HDO の拡散試験の破過曲線を示す。Sr 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.2.3.3a)。同様に, ヨウ化物イオン, 重水に関しても, 全ての塩濃度条件で定常状態に達しているとみなせる (Fig. 2.3.3b, c)。Table 2.3.3 に定常状態の拡散フラックスより求めた実効拡散係数  $D_e$  をまとめた。Fig. 2.3.4 に示すように, ストロンチウムイオンの実効拡散係数は, 塩濃度の増加に伴い減少する傾向があったが, 重水およびヨウ化物イオンの実効拡散係数  $D_e$  の塩濃度依存性はほとんどない。実効拡散係数の値は, 全ての塩濃度領域において, Sr, HDO, I の順に小さくなるが, 塩濃度が 0.5 M の条件では, 互いに近い値であった。

ベントナイト中の溶質濃度の分布を Fig. 2.3.5 に示す。高濃度側の供試体端面から低濃度側に向かって, ベントナイト中の溶質濃度が位置に比例して減少している。濃度勾配は, Sr および I については, 塩濃度に対する依存性が顕著であるが (Fig. 2.3.5a, b), 重水に関してはほとんど変化しない (Fig. 2.3.5c)。Fig. 2.3.6 に式 (2.3.8) により求めた見かけの拡散係数と塩濃度の関係を示す。ストロンチウムイオンの見かけの拡散係数は, 塩濃度に対してやや増加する傾向が見られるが, 重水, ヨウ化物イオンについては塩濃度依存性は顕著でない。全ての塩濃度の条件において, 見かけの拡散係数の値は, HDO と I が比較的近い値を示すが, Sr だけが 1 桁程度小さな値であった。

Fig. 2.3.7 に保持因子と塩濃度の関係を示す。3つの拡散物質の中で, Sr の保持因子が最も大きく, 塩濃度の増大と共に減少する傾向がある。また, HDO および I ともに, 保持因子の値の塩濃度依存性は顕著ではないが, I の保持因子の値が HDO よりも小さい傾向がある。保持因子は, ベントナイトの間隙水中の溶存濃度とスメクタイトに収着された溶質量の和として表されると考えられる。重水では収着は無視できるので, 保持因子は間隙率に

ほぼ等しい (Fig. 2.3.7 点線).

実効拡散係数と保持因子の塩濃度に対する依存性がよく似ていたため、実効拡散係数と保持因子の関係を調べた (Fig. 2.3.8). すべての拡散種について、保持因子が大きいほど実効拡散係数が大きい傾向があり、両者の関係は累乗則によりよく表される。収着性物質である Sr については、指数  $m=0.53$  であった。一方、ヨウ化物イオンの実効拡散係数の塩濃度依存性は顕著ではなかったが、保持因子に対しては強く依存している。指数  $m$  を求めたところ、 $m=1.5$  であった。重水については、保持因子と実効拡散係数の関係は明瞭ではなかった。

### 2.3.3.(2) X線回折測定の結果

Fig. 2.3.9 に塩濃度による圧縮ベントナイトのX線回折プロファイルの変化を示す。回折ピークは 2.5, 4.7 deg. に観測され、それぞれ底面間隔が 3.52 nm, 1.88 nm に相当する。0.1 mol/L よりも低い塩濃度では、強度は極めて弱い。3.52 nm の底面間隔に相当する回折ピークが確認されるが、0.1 mol/L 以上では確認されない。これに対して、1.88 nm の底面間隔は全ての塩濃度の範囲で変化しなかった。高い塩濃度 ( $\geq 0.3$  mol/L) で 3.52 nm の底面間隔に相当するピークが減少したことは、3.52 nm の底面間隔がスメクタイトの底面—底面間の電気二重層の重なりによる斥力に起因するためであると考えられている (鈴木他, 2001)。

### 2.3.4. 議論

これまで、Sr や Cs のようなアルカリ、アルカリ土類金属については、実効拡散係数の塩濃度に対する負の依存性が報告されており (Muurinen et al., 1987; Eriksen and Jansson, 1996), 本研究で得られた結果もほぼ一致していた (Fig. 2.3.10a)。また、見かけの拡散係数は、塩濃度に対してほとんど変化しておらず、この点についても従来の In-diffusion 試験に

よる結果と調和的であった。Muurinen et al. (1987)は、バッチ収着試験法より得られる収着の分配係数  $K_d$  と実効拡散係数の間に正の依存性があったことから、“表面拡散説”で説明した。

一方、本研究では、ヨウ素の実効拡散係数の塩濃度依存性は顕著ではなかったが、過去の研究においては、塩濃度と正の関係にあり、この現象は陰イオン排除効果で説明されている(Fig. 2.3.10b)。陰イオン排除効果は、負に帯電したスメクタイト表面により、陰イオンが反発される効果である。反発は静電ポテンシャルに起因するものであるが、塩濃度が高いほど静電ポテンシャルの分布は表面近傍に限られると考えられる。その結果、陰イオンの拡散過程においては、塩濃度が高いほど拡散経路が増加するため、実効拡散係数が増大したと考えられている。

以上のように、従来と同様に、陽、陰イオンの実効拡散係数の塩濃度依存性とそのメカニズムを説明することは可能である。しかし、表面拡散説については、必ずしもバッチ法から得られた  $K_d$  が大きいほど  $D_e$  が大きくなるということが報告されている(Oscarson, 1994; Choi and Oscarson, 1996)。また、陰イオン排除効果については、定性的な説明にとどまっている。本研究では、ベントナイト中の濃度分布から保持因子を求め、実効拡散係数と保持因子の間に強い相関があることを示した。また、X線回折測定では塩濃度による間隙構造の変化を示す結果も得られており、このような効果は拡散の構造因子に表れると考えられる。そこで、実効拡散係数を保持因子や拡散の構造因子により定式化することを試みる。ここでは、保持因子と構造因子は互いに独立であると仮定して、次式のように表す。

$$D_e = \left( \frac{\alpha}{\varepsilon} \right)^m FFD_0^i \quad (2.3.10)$$

ここで、 $FF$ は構造因子、 $D_0^i$ は拡散種  $i$  のバルク水中の拡散係数である。この式では、実

効拡散係数と保持因子が累乗則の関係にあることを考慮した。なお、保持因子は間隙率で規格化する。式(2.3.10)による実効拡散係数の計算に使用した値を Table 2.3.4 にまとめた。保持因子の指数は、Fig. 2.3.8 より、Sr については  $m=0.53$ 、重水については、 $m=1.0$ 、I については、 $m = 1.5$  に設定した。また、 $D_0^i$  は Li and Gregory (1974) に基づいて無限希釈溶液中の拡散係数を使用した。

構造因子はベントナイトの間隙構造に依存すると考えられる。X線回折測定より、塩濃度により間隙構造が変化していることを示唆する結果が表れているため、構造因子の塩濃度依存性について考察する。X線回折測定によれば、スメクタイトの底面間隔は塩濃度に依存せず、1.88 nm 程度であるが、3.52 nm の底面間隔は塩濃度が 0.3 mol/L 以上では観察されなかった。ベントナイトの間隙は、少なくとも、積層体の層間間隙と、積層体—積層体間の粒子間間隙に分類することができる（鈴木他，2001）。したがって、X線回折測定の結果は、塩濃度の増大により、層間間隙（底面間隔とスメクタイト単層厚さ（1nm）の差）が約 0.9 nm に保たれたまま、間隙構造が変化したことを示していると考えられる。間隙構造の変化としては、塩濃度の増大に伴う、スメクタイト積層体の積層数の増加が可能性として挙げられる（鈴木他，2001）。塩濃度により積層数が 5 から 10 層に増加した場合、粒子間間隙サイズが 6 から 10 nm に増加すると考えられている（鈴木他，2001）。このような間隙構造の変化は構造因子に表れると考えられる。

構造因子は、実効拡散係数とバルク水中の拡散係数の比として与えられ、しばしば、拡散媒体との相互作用が少ないトリチウム水の値を元に設定される（Choi and Oscarson, 1996）。これまで、圧縮ベントナイトの透過拡散試験において、重水がトリチウム水の代替物質として利用できることが確認されている（2.4 節）。また、重水の保持因子と間隙率がほぼ同じ値を示すことから、重水がほぼ全ての間隙を拡散経路として拡散していると考えられる。したがって、重水の構造因子は、トリチウム水と同様にベントナイト中の拡散経路を反映していると考えられる。重水のバルク水中の拡散係数は、重水濃度が数%

程度であれば、普通水(H<sub>2</sub>O)の拡散係数とほぼ同じであることが分かっている(Callagham, 1984). したがって、バルク水中の拡散係数を  $2.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  に設定し、ケイ砂混合ベントナイトの構造因子を求めたところ、塩濃度依存性は無視できる程度で、その値は  $0.079 \pm 0.010$  であった. このように、間隙構造の塩濃度依存性に関連した構造因子の変化は無視しうる程度であると考えられる.

以上の考察に基づいて、保持因子、指数  $m$  および構造因子、バルク水中の拡散係数を式(2.3.10)に代入し、 $D_e^{calc}$ を計算する. また、式(2.3.10)の汎用性を確かめるために、圧縮ベントナイトの保持因子と実効拡散係数が求められている既往の研究に対しても、計算値と実測値を比較した. Muurinen et al. (1987)では、Srについて圧縮ベントナイト中の  $D_e$  と  $K_d$ が報告されている. 保持因子は、

$$\alpha = \varepsilon + \rho_{dry} K_d \quad (2.3.11)$$

として、圧縮ベントナイトの端部の Sr 濃度から得られた値(ケース C)から計算した. 保持因子の指数は、実験点数が2点しかなかったため、本研究の結果に基づいて  $m=0.53$  に設定した. 一方、構造因子については報告されていないため、2.1節で報告されているMX80ベントナイト( $\rho_{dry} = 1.8 \text{ Mg/m}^3$ )中の重水の実効拡散係数から計算した構造因子(0.032)を使用した. Muurinen et al. (1989)は、MX80ベントナイト( $\rho_{dry} = 1.8 \text{ Mg/m}^3$ )中の塩化物イオンの実効拡散係数と見かけの拡散係数と実効拡散係数の比から求めた保持因子を報告している. 見かけの拡散係数は、time-lag法およびスライス片中の濃度分布から求めた2種類の値が記載されているが、ここでは前者の値を採用した. なお、構造因子については記述されていないので、Srと同じ値(0.032)を使用した. 2.1節では、精製ベントナイト(ベントナイト含有率99%以上;  $\rho_{dry} = 0.9 \text{ Mg/m}^3$ )中のSr, I, HDOの実効拡散係数を取得した. ストロンチウムの  $D_e$ の値については、すでに実験上の問題があることが分かって



いるので(鈴木, 佐藤, 2001), ここでは, Iの実効拡散係数を式(2.3.10)より計算する. 保持因子は, 本研究と同様にベントナイト中の濃度分布より求められている. 構造因子(0.055)は重水の実効拡散係数から計算した.

式(2.3.10)により計算した実効拡散係数  $D_e^{calc}$  を実測値  $D_e^{exp}$  に対してプロットした(Fig. 2.3.11). ストロンチウム, ヨウ素, 重水の全ての点が,  $D_e^{calc} = D_e^{exp}$  を表す線付近にあることから, さまざまなベントナイト, 広い実効拡散係数の値の範囲で, 式(2.3.10)が成り立っていると判断できる. また, 計算値と実測値のずれは, 1/2から3倍程度で, 特に陰イオンで顕著であった.

#### 2.3.4.(2) 処分研究への応用

以上で議論したように, 圧縮ベントナイト中のイオンの実効拡散係数は, 間隙構造よりもむしろ, スメクタイト表面とイオン間の相互作用が支配的な因子となると考えられる. 式(2.3.10)を使えば, 透過拡散試験が困難で, 実効拡散係数が未知の核種や条件に対しても実効拡散係数を予測することが可能である. また, 性能評価シナリオにより, 保持因子の経時変化が考えられるような場合(例えば, 塩端境界の移動に伴う, 地下水塩濃度の変化)も, 実効拡散係数の経時変化なども性能評価に取り込むことも可能である. しかし, そのためには保持因子とその指数  $m$ , および構造因子が必要であった.

構造因子については, 重水やトリチウム水の拡散試験により比較的簡単に決定することが可能であるが, 構造因子の物理的な意味についてさらに考察を進める. 式(2.3.10)では, 構造因子を重水の実効拡散係数とバルク水中の拡散係数の比から計算した. このことは, ベントナイトの間隙水中において, 水分子とスメクタイト表面の相互作用が小さく, 間隙水中の水の拡散がバルク水と同様であるということを仮定したためである. しかし, 分光学や分子シミュレーションから, スメクタイト表面付近の水の拡散係数がバルク水よりも

小さいことが報告されている (Ichikawa et al., 1999). したがって、厳密には、求めた構造因子には、間隙構造の影響以外にスメクタイトと水分子間の相互作用による拡散係数の減少の効果も含まれている。また、このことは、Sr や I についてもスメクタイト表面による拡散係数の減少の程度が水分子と同じ程度であることを仮定に入れている。同様な仮定が、Lehikoinen (1999)でも行われているが、これまでのところ、そのような事実を裏付けるような実験データやシミュレーションの結果は得られていない。今後、分子シミュレーション法等により明らかにしていく必要があると考えられる。ただし、現状では、重水もしくはトリチウム水から求めた構造因子で十分な結果が得られると考えられる。

一方、保持因子は式 (2.3.11) の関係を使えば、収着の分配係数  $K_d$  から決定することも可能である。しかし、バッチ試験法からもとめたペースト状ベントナイトに対する分配係数が圧縮ベントナイトのそれとは異なるという議論もある (JNC, 1999)。また、陰イオン排除効果は、式 (2.3.11) ではうまく表されないことも問題である。そこで、透過拡散試験法以外の方法で圧縮ベントナイトの保持因子を求めなければならない。例えば、循環型透過拡散試験システムとほぼ同じシステムを使って収着試験を行うことを考える。片側のフィルターおよびフィルターホルダーをアクリル板に交換し、別の側だけ溶液を循環させる。十分時間が経過し、収着平衡に達したことを確認するため、ベントナイトを取り出しスライスし、ベントナイト中の濃度分布を測定する。平衡であれば、ベントナイト中の濃度分布はほとんど無視する程度であるはずである。平衡時の貯留容器内の溶質濃度と、ベントナイト中の濃度から保持因子を計算することができる。この方法で、注意しなければならないのは、収着反応が拡散律速となるため、試験時間がバッチ法よりも多くかかることである。しかし、保持因子を直接取得できる点において、バッチ法よりも有意義な結果が得られると考えられる。また、静電相互作用だけを考えればよい場合、拡散電気二重層理論による保持因子の導出も有効な方法である (Lehikoinen, 1999)。

このように、構造因子や保持因子は実験的に求めることができるが、指数  $m$  は実際に実

効拡散係数と保持因子を比較することでしか取得することはできない。ただし、おおよその予測ができる可能性がある。陰イオンである I および Cl の指数  $m$  は、1.0-1.5 の範囲にあった。仮に  $m=1.0$  として計算しても、得られる実効拡散係数は余り変化しない。したがって、重水も含めて非収着性物質については、指数  $m=1.0$  に設定することができると考えられる。一方、陽イオンや特殊な収着挙動をする元素については、より詳細な考察が必要である。本報告では、Sr の指数は約 0.5 に設定しているが、他の元素についても調べていく必要がある。指数  $m$  は、実際にベントナイト中に存在している溶質のどの程度が、拡散に寄与しているかを表す指標となると考えられる。陰イオンでは指数  $m=1$  程度であったことは、間隙中に存在する全ての陰イオンが移行に関わっていたと考えることができる。一方、 $m<1$  ということは、保持されている溶質の中で、拡散に寄与しないものが含まれていることを示している。 $m=1$  としたときとの差は、保持因子が大きくなるに従い大きくなる。また、Cs や Sr とは異なり、Co は分配係数の塩濃度依存性も表面拡散のような効果もないことが分かっている。もし、Co がスメクタイトの端面等に特異的に吸着し、またそれが拡散に寄与しないのであれば、指数  $m$  は小さな値になると考えられる。今後、アルカリ、アルカリ土類金属だけでなく、遷移金属やランタノイドについて指数  $m$  を調べ、収着形態と保持因子、実効拡散係数の関係を明らかにすることで、性能評価における拡散係数や保持因子の設定値の科学的信頼性を向上していく必要がある。

本報では、緩衝材の候補材料であるケイ砂混合ベントナイト中における Sr, I および HDO の拡散係数および保持因子の塩濃度依存性について報告した。ストロンチウムの実効拡散係数および保持因子は、塩濃度が高いほど減少したが、ヨウ素と重水ではそれらの値の塩濃度依存性はほとんどなかった。実効拡散係数は、保持因子、構造因子の関数と表すことができ、その実験式から計算した実効拡散係数は、実測値に近い値であった。

本研究を進めるに当たり、核燃料サイクル開発機構、佐藤治夫副主任研究員、柴田雅博副主任研究員、石寺孝充氏には、研究結果について議論していただいた。また、East China Geological Institute の Qing Cheng Liu 博士には、原子力研究協力制度で当機構に在籍時に拡散試験を手伝っていただいた。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。その他、関係者の皆様に謝意を表す。

## 2. 3節の参考文献

J. -W. Choi and D. W. Oscarson: "Diffusive transport through compacted Na<sup>-</sup> and Ca-bentonite", Jour. Cont. Hydrol., 22, 189-202 (1996).

P. T. Callaghan, Aust. J. Phys., 37, 367 (1984)

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).

Y. Ichikawa, K. Kawamura, M. Nakano, K. Kitayama and H. Kawamura: "Unified molecular dynamics and homogenization analysis for bentonite behavior: current results and future possibilities", Eng. Geol., 54, 21-32, (1999)

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).

J. Lehtikoinen: "Ion diffusion in compacted bentonite", POSIVA 99-21 (1999)

Y. H. Li and S. Gregory: "Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments", Geochi. Cosmochim. Acta, 38, 703-714 (1974)

- 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).
- D. W. Oscarson: "Surface diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays?", Clays Clay Minerals, 42, 534-543 (1994).
- 杉田裕, 千々松正和, 藤田朝雄: "粘土充填・熱負荷試験における緩衝材充填技術の検証", 核燃料サイクル開発機構公開技術資料, JNC TN8430 98-003 (1998)
- 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)

Table 2.3.1 Property of Kunigel V1 (original data from Ito et al., 1992)

minerals		mass fraction [wt.%]
montmorillonite		46-49
quartz / chalcedony		29-38
feldspars		2.7-5.5
calcite		2.1-2.6
dolomite		2.0-2.8
analcime		3.0-3.5
pyrite		0.5-0.7
kaolinite		-
micas		-
organic materials		0.8
others		-
Leaching Cation		
Leaching Cation [meq/100g]	CEC	52
	[meq/100g]	
	Na	54.6
	K	1.3
	Ca	41.9
	Mg	6.6

Table 2.3.2 Experimental conditions of diffusion experiment.

Experimental Conditions	
Bentonite	Mixture of sand and Kunigel V1
Mass fraction of sand	30 wt.%
Dry density	1.6 Mg/m <sup>3</sup>
Diffusant Concentration	SrI <sub>2</sub> : 3 x 10 <sup>-3</sup> mol/L
	HDO: 2.7 mol/L
Salinity (NaCl)	0.02, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 mol/L
Size of specimen	cross section: $\phi$ 20 mm
	thickness : 10 mm

Table 2.3.3 Effective diffusion coefficient  $D_e$ , apparent diffusion coefficient  $D_a$  and capacity factor  $\alpha$  as a function of salinity.

Salinity [M]	$D_e$ [ $\times 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s]	$D_a$ “time-lag” [ $\times 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s]	$D_a$ “profile” [ $\times 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s]	$\alpha=D_e/D_a$ “time-lag” [-]	$\alpha=C_b/C_p$ [-]
Sr					
0.02	7.4 ± 0.3	0.11 ± 0.02	0.27 ± 0.02	67 ± 9	86 ± 4
0.05	8.2 ± 0.2	0.09 ± 0.01	0.37 ± 0.04	88 ± 7	67 ± 5
0.1	6.5 ± 0.2	0.10 ± 0.01	0.26 ± 0.01	64 ± 6	50 ± 3
0.3	3.7 ± 0.0	0.30 ± 0.02	0.30 ± 0.03	12 ± 1	17 ± 3
0.5	2.1 ± 0.0	0.34 ± 0.03	0.43 ± 0.08	6.1 ± 0.5	6.4 ± 1.5
I					
0.02	0.63 ± 0.02	0.20 ± 0.04	3.9 ± 0.3	3.1 ± 0.4	0.14 ± 0.01
0.05	0.39 ± 0.02	0.28 ± 0.08	3.2 ± 0.2	1.4 ± 0.4	0.12 ± 0.01
0.1	0.49 ± 0.01	1.0 ± 0.7	3.3 ± 0.1	0.45 ± 0.3	0.14 ± 0.02
0.3	0.98 ± 0.01	4.2 ± 3.9	5.1 ± 0.2	0.23 ± 0.21	0.21 ± 0.03
0.5	0.74 ± 0.01	2.4 ± 2.3	4.2 ± 0.1	0.31 ± 0.30	0.18 ± 0.02
HDO					
0.02	1.73 ± 0.01	3.0 ± 0.4	4.60 ± 0.04	0.58 ± 0.08	0.42 ± 0.02
0.05	1.48 ± 0.02	2.3 ± 0.4	4.23 ± 0.05	0.66 ± 0.11	0.56 ± 0.02
0.1	1.67 ± 0.03	2.4 ± 0.6	4.74 ± 0.08	0.69 ± 0.16	0.41 ± 0.02
0.3	2.15 ± 0.02	3.7 ± 0.7	6.06 ± 0.05	0.59 ± 0.11	0.39 ± 0.02
0.5	1.61 ± 0.03	2.6 ± 0.7	4.28 ± 0.08	0.63 ± 0.17	0.39 ± 0.01



Table 2.3.4 Calculated effective diffusion coefficients  $D_e^{calc}$  and parameters. \*1: this study, \*2: Muurinen et al. (1987), \*3: Suzuki (unpublished data), \*4: Muurinen et al. (1989), \*5:  $m$ -values on the basis of Suzuki (unpublished data). “Artific. g.w.” means “artificial ground water”

Salinity (NaCl) [mol/L]	$\alpha$ [-]	FF $m$ $\varepsilon$	$D_0$ [ $\times 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s]	$D_e^{calc}$ [ $\times 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s]	$D_e^{exp}$ [ $\times 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s]	Element bentonite ( $\rho_{dry}$ ) [Mg/m <sup>3</sup> ]
0.02	86 ± 4			8.6 ± 1.0	7.4 ± 0.3	
0.05	67 ± 5	0.079 ± 0.010		7.0 ± 0.9	8.2 ± 0.2	
0.1	50 ± 3	$m = 0.53$	7.9	6.1 ± 0.8	6.5 ± 0.2	Sr *1
0.3	17 ± 3	$\varepsilon = 0.47$		3.4 ± 0.4	3.7 ± 0.0	
0.5	6.4 ± 1.5			2.2 ± 0.3	2.1 ± 0.0	
0.02	0.14 ± 0.01			0.26 ± 0.05	0.63 ± 0.02	
0.05	0.12 ± 0.01	0.079 ± 0.010		0.19 ± 0.05	0.39 ± 0.02	
0.1	0.14 ± 0.02	$m = 1.5$	20	0.26 ± 0.09	0.49 ± 0.01	I *1
0.3	0.21 ± 0.03	$\varepsilon = 0.47$		0.48 ± 0.01	0.98 ± 0.01	
0.5	0.18 ± 0.02			0.36 ± 0.09	0.74 ± 0.01	
0.02	0.42 ± 0.02			1.5 ± 0.2	1.73 ± 0.01	
0.05	0.56 ± 0.02	0.079 ± 0.010		2.1 ± 0.2	1.48 ± 0.02	
0.1	0.41 ± 0.02	$m = 1.0$	22	1.5 ± 0.2	1.67 ± 0.03	HDO *1
0.3	0.39 ± 0.02	$\varepsilon = 0.47$		1.5 ± 0.1	2.15 ± 0.02	
0.5	0.39 ± 0.01			1.4 ± 0.1	1.61 ± 0.03	
0.1	335	0.032*5		7.8	29	Sr *2
		$m = 0.5$	7.9			MX80
0.5	48	$\varepsilon = 0.32$		2.9	2.9	(1.8)
0.01	0.091			0.16	0.064	I *3
0.05	0.15	0.055		0.26	0.16	Purified
0.1	0.40	$m = 0.94$	20	0.65	0.27	bentonitte
0.3	0.34	$\varepsilon = 0.70$		0.56	0.34	(0.9)
0.5	0.69			1.1	0.5	
0.01	0.007			0.0055	0.0033	Cl *4
0.1	0.009	0.032*5		0.0092	0.0048	MX80
1.0	0.05	$m = 1.2$	20	0.064	0.040	(1.8)
Artific. g.w.	0.004	$\varepsilon = 0.32$		0.0036	0.0020	

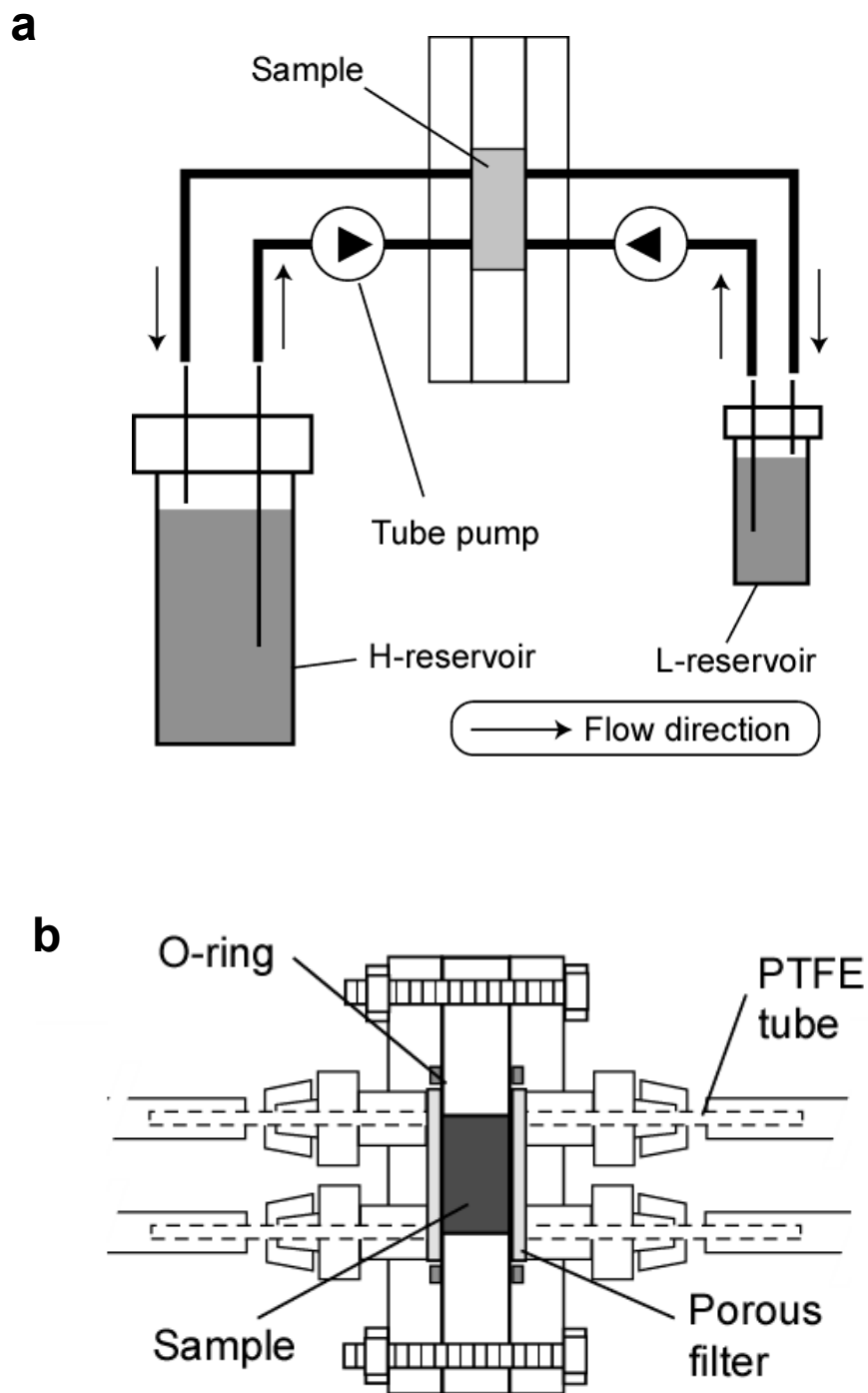


Fig. 2.3.1 (a) Schematic illustrations of the flow-through diffusion system. (b) A cross section of diffusion cell.

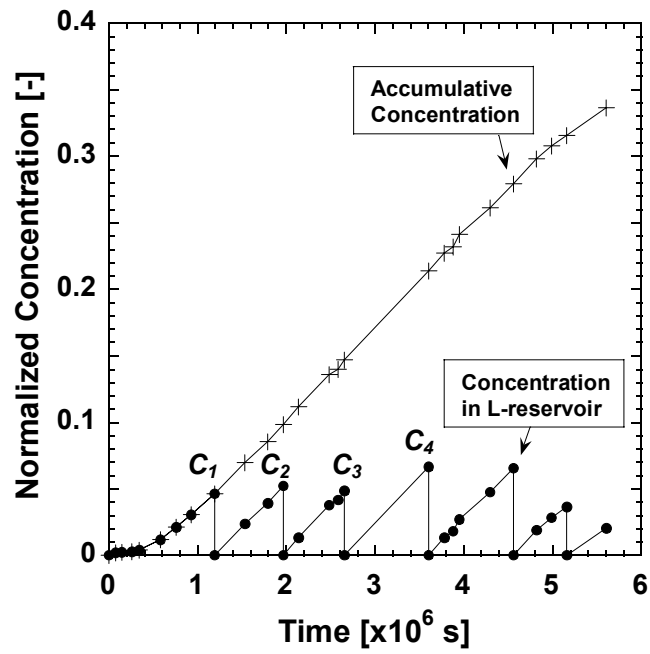


Fig. 2.3.2 Concentration in L-reservoir plotted with time (●) and a calculated break-through curve (+). Concentration in L-reservoir was normalized by that in H-reservoir.

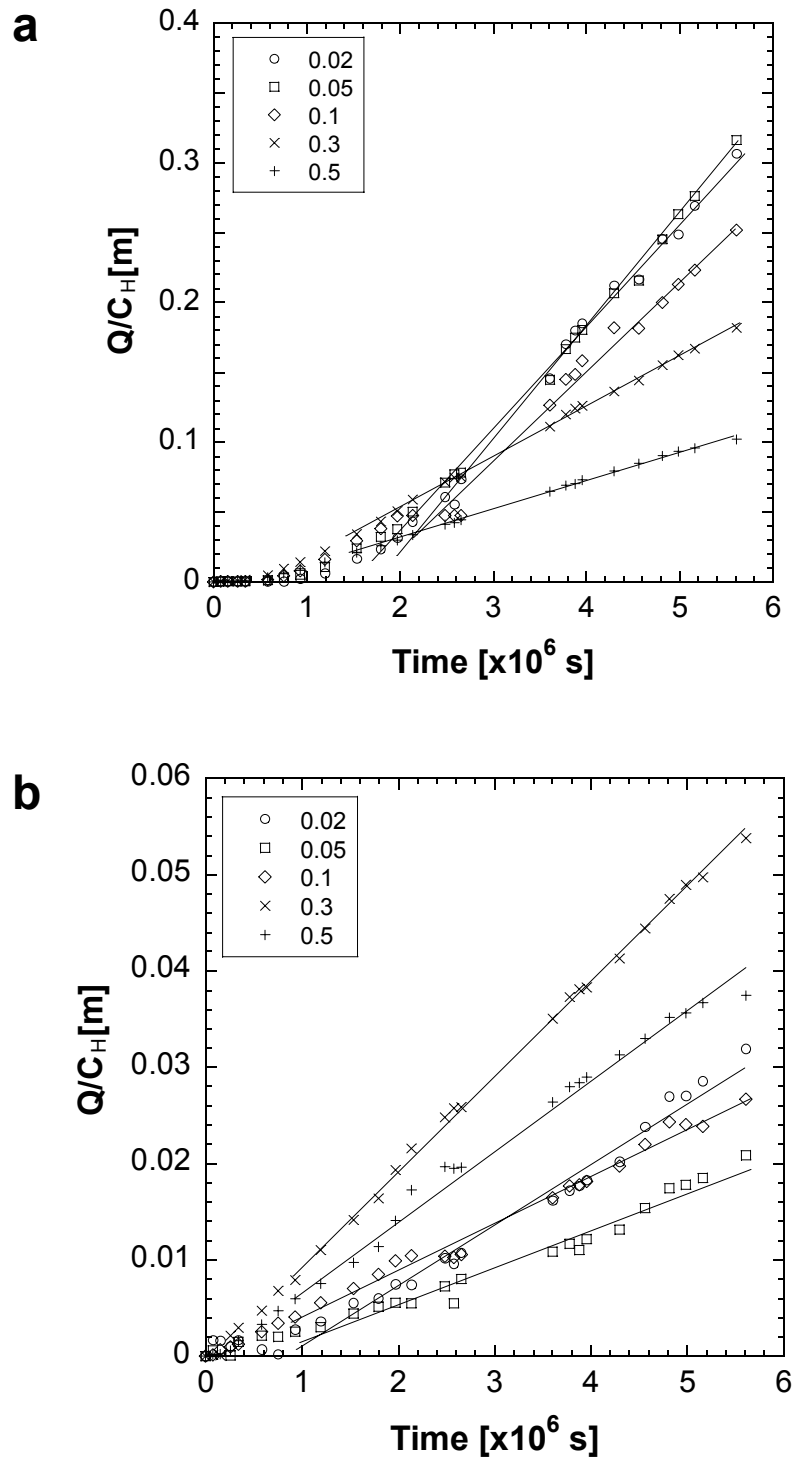


Fig. 2.3.3 Break-through curves at elevated salinity. (a) Sr, (b) I and (c) HDO.

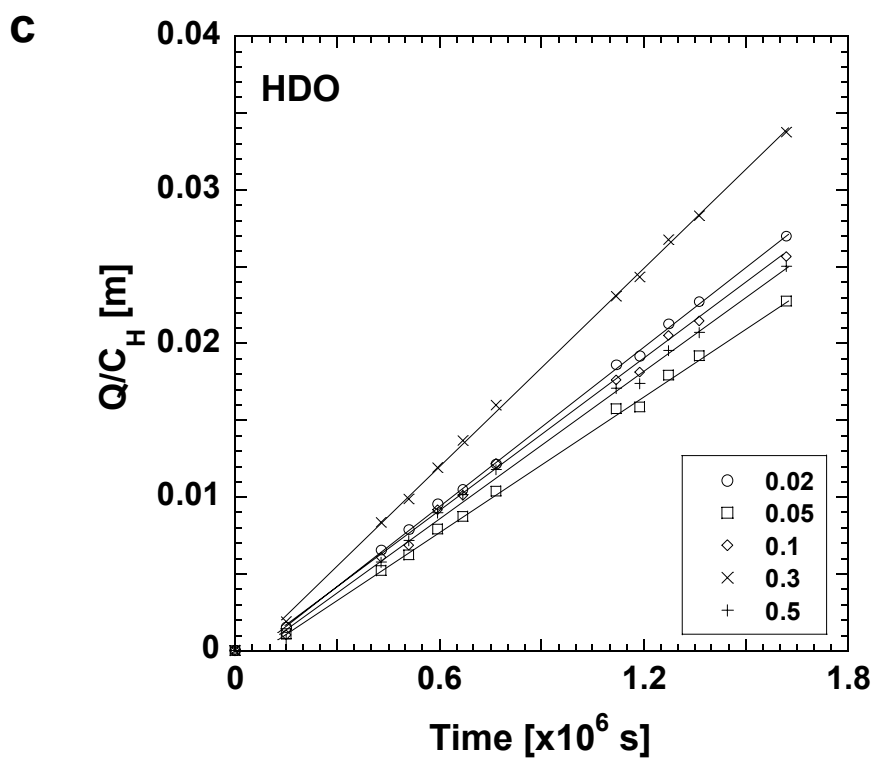


Fig. 2.3.3 (Continued)

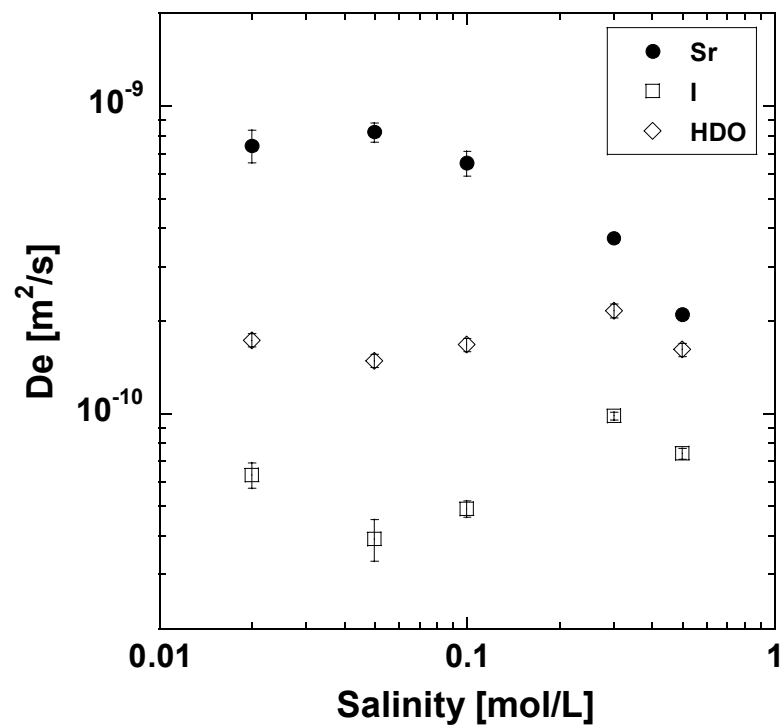


Fig. 2.3.4 Effective diffusion coefficient plotted as a function of salinity.

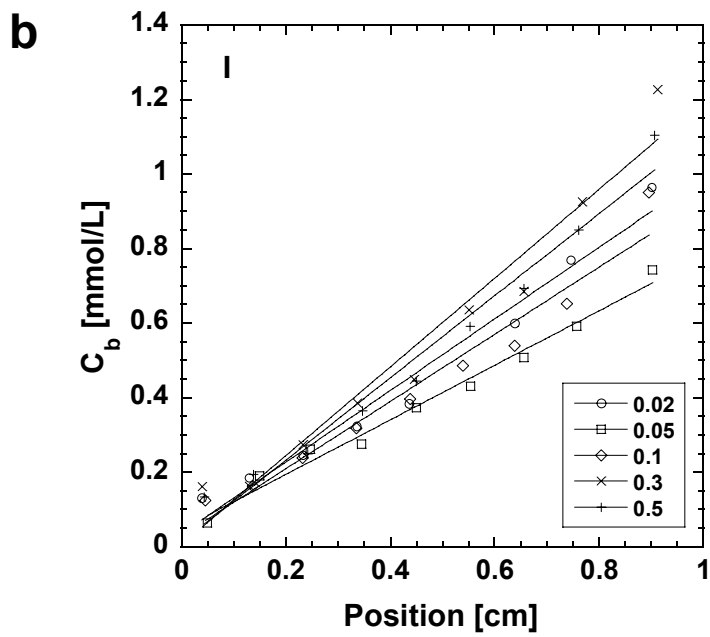
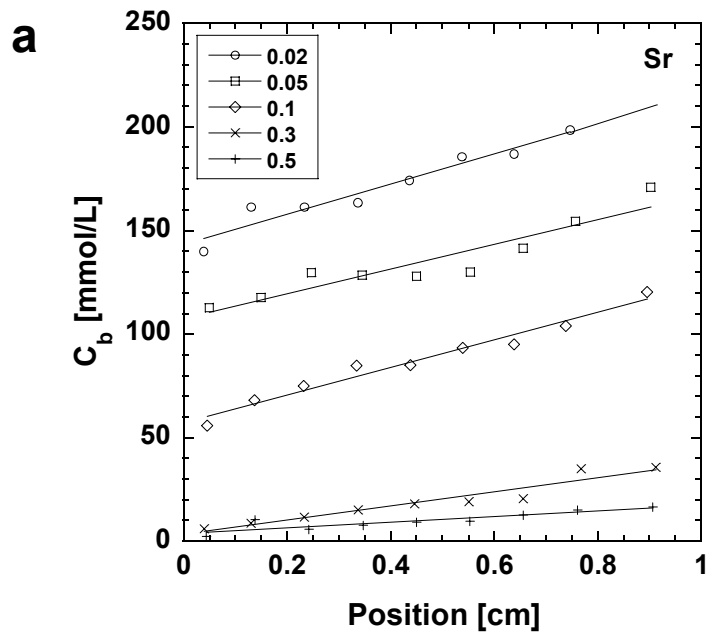


Fig. 2.3.5 Concentration distribution in sliced bentonite at elevated salinity. (a) Sr, (b) I and (c) HDO.

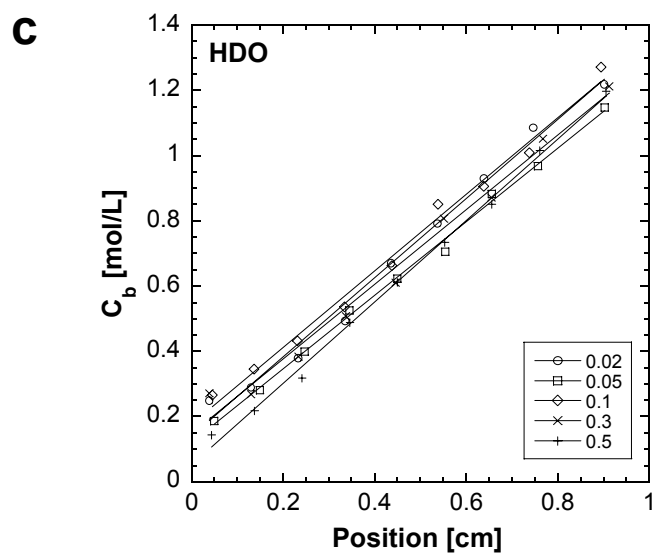


Fig. 2.3.5 (Continued)



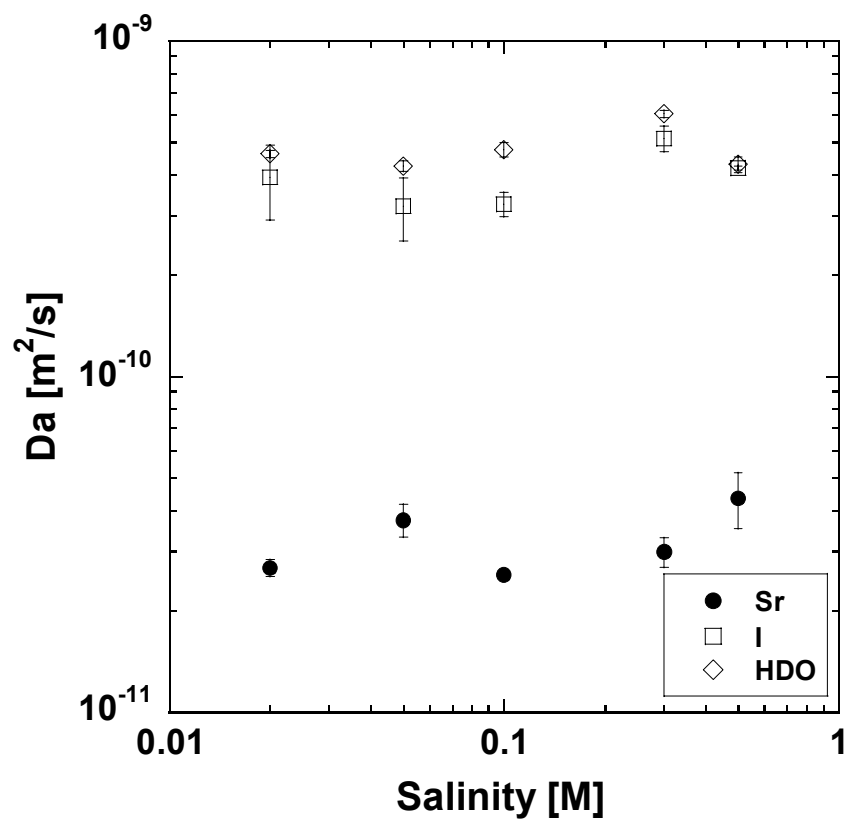


Fig. 2.3.6 Apparent diffusion coefficients plotted as a function of salinity.

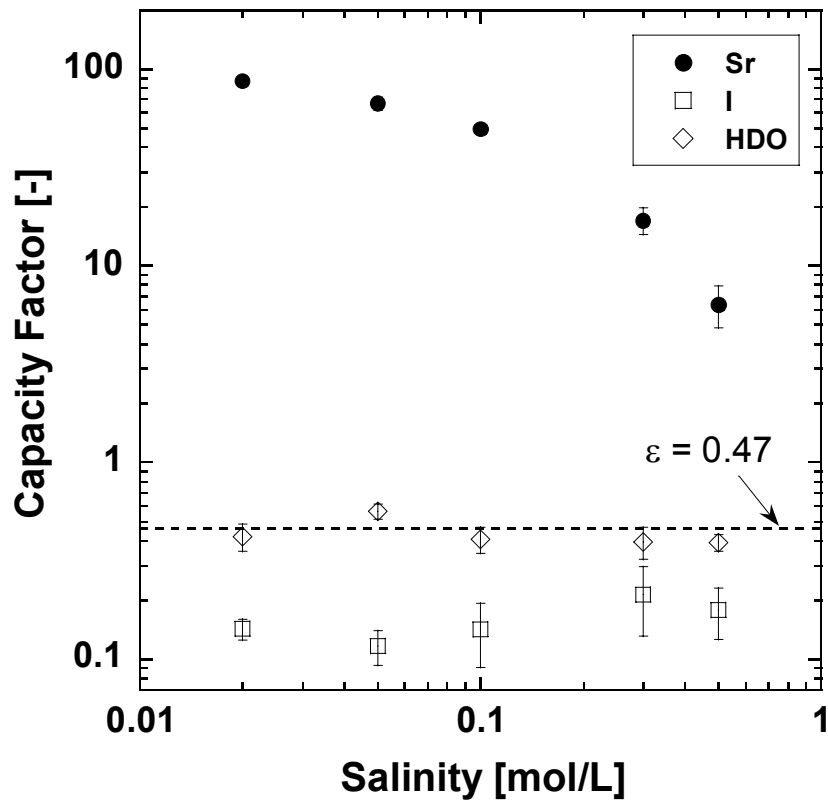


Fig. 2.3.7 Rock capacity factor a plotted as a function of salinity.

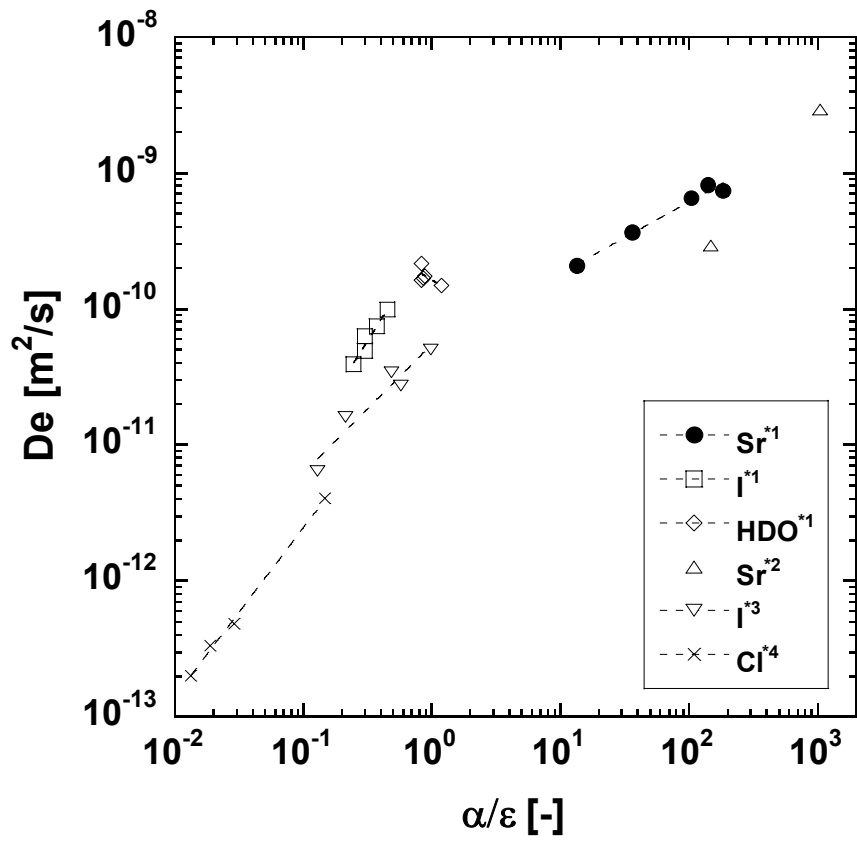


Fig. 2.3.8 Relationship between effective diffusion coefficient and rock capacity factor normalized by porosity. \*1: this study, \*2: Muurinen et al. (1987), \*3: Chapter 2.1 in this report, \*4: Muurinen et al. (1989).

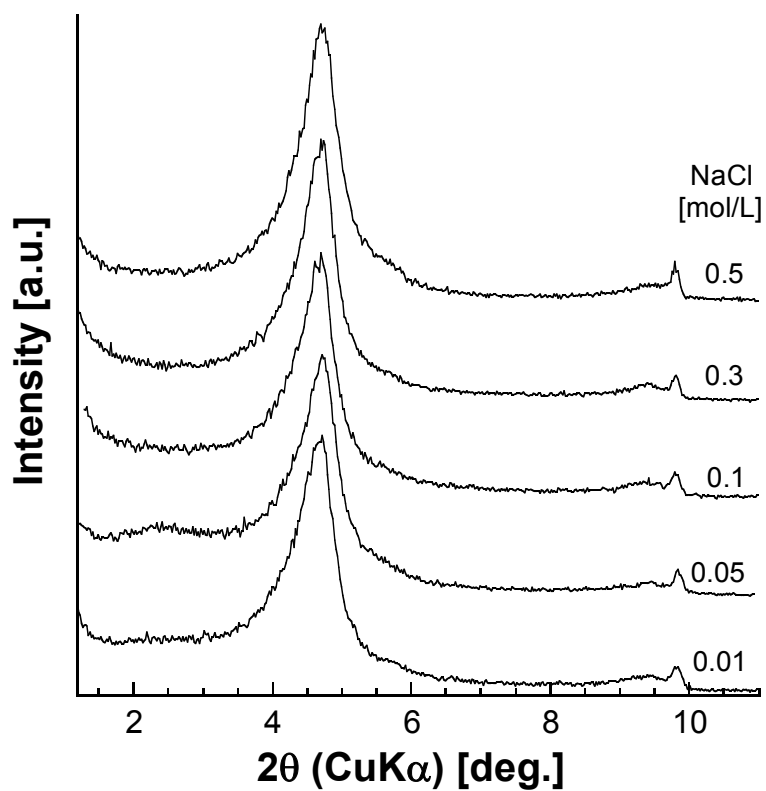


Fig. 2.3.9 XRD profiles of compacted bentonite at elevated salinity. Samples were used for the diffusion experiment.

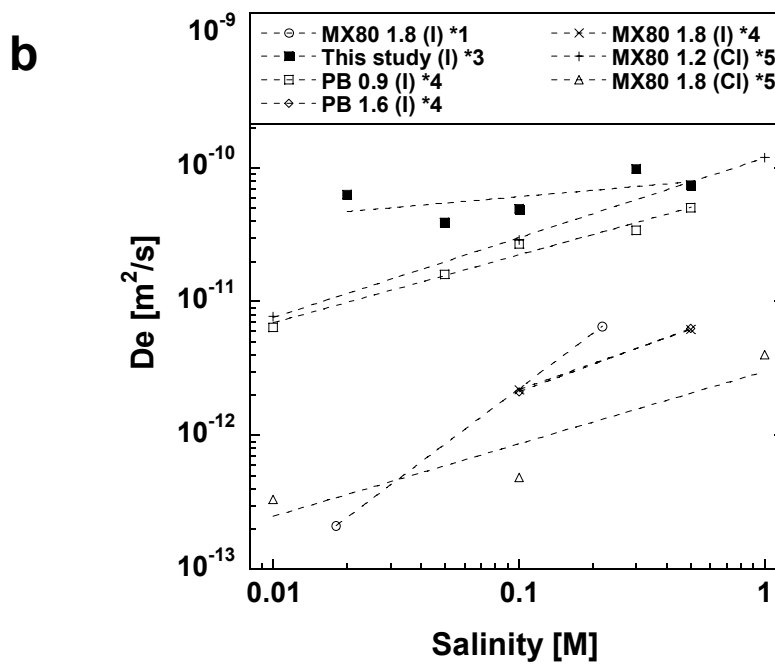
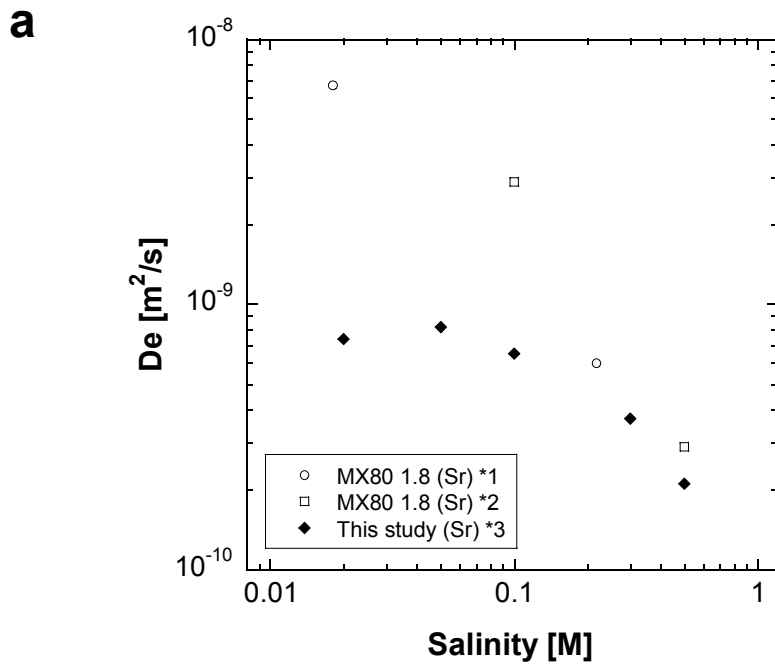


Fig. 2.3.10 Comparison of salinity dependence of  $De$  with the previously reported results. \*1: Eriksen and Jansson (1996), \*2: Muurinen et al. (1987), \*3: this study, \*4: Chapter 2.1 and \*5: Muurinen et al. (1989)

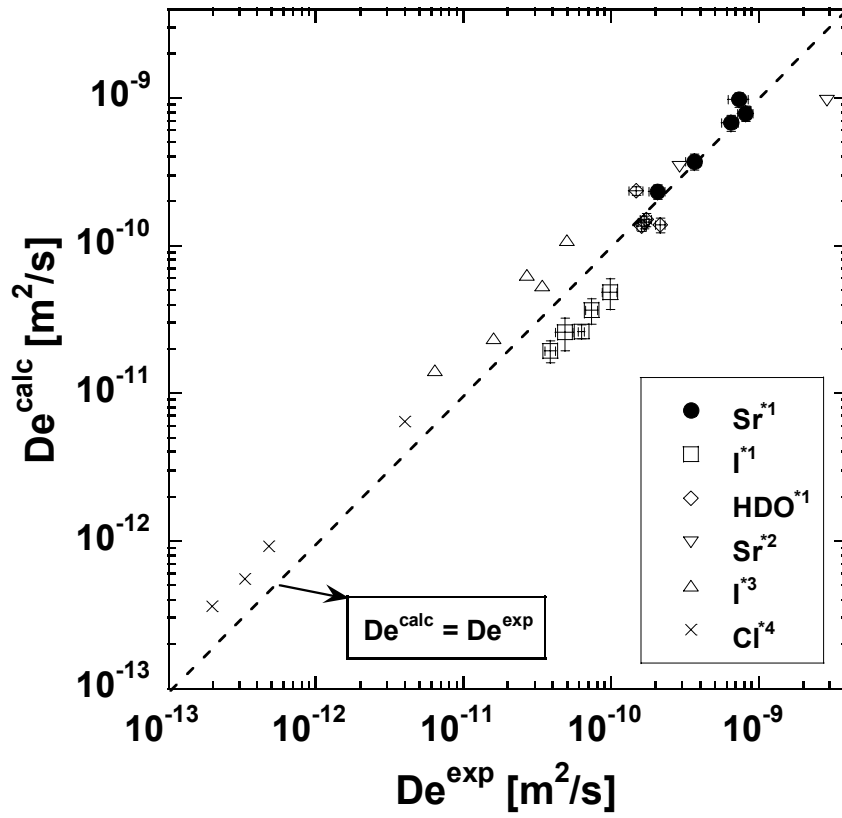


Fig. 2.3.11 Calculated effective diffusion coefficient  $D_e^{calc}$  compared with  $D_e^{exp}$  experimentally determined.

## 2.4. 圧縮ベントナイトにおける重水の実効拡散係数の活性化エネルギー透過拡散試験と分子動力学シミュレーションの比較

### 要旨

圧縮ベントナイト中における重水の実効拡散係数の活性化エネルギーを取得するために、温度 298-333 K の条件下で透過拡散試験を行った。クニピアFベントナイトを圧縮成型(乾燥密度 0.9 および 1.35 Mg/m<sup>3</sup>)すると、スメクタイト粒子が圧縮方向に垂直に選択的配向性を示す。そこで、配向方向に平行な方向と垂直な方向のそれぞれの拡散方向について拡散試験を行った。重水の実効拡散係数は異方的であり、その乾燥密度に対する変化はトリチウム水の結果と調和的であった。また、実効拡散係数の活性化エネルギーは、19-25 kJ/mol 程度であり、バルク水中の重水の拡散の活性化エネルギー(18 kJ/mol)よりも大きな値であった。スメクタイト-水混合物の分子動力学シミュレーションにより、水分子の活性化エネルギーの間隙水中における空間分布を計算したところ、スメクタイト表面近傍の水の活性化エネルギー(18-23 kJ/mol)は、沖合のそれ(16 kJ/mol)に比べ大きかった。拡散経路の乾燥密度に対する変化を考慮すると、シミュレーションの結果は、乾燥密度とともに活性化エネルギーが増加することを示しており、拡散試験の結果をよく再現していた。

#### 2.4.1. 緒言

本節では、重水の実効拡散係数の活性化エネルギーを取得した研究例を紹介する。前節までのように、実効拡散係数は地下水の塩濃度の影響も受けるが、同時に処分場周辺の温度による影響も受ける。例えば、H12 レポートにおいては、性能評価は温度 333 K をリファレンスケースとして行われている。しかし、温度 333 K における実効拡散係数のデータがないので、緩衝材中の拡散の活性化エネルギーを 15 kJ/mol と仮定して、室温で取得された拡散係数を外挿して設定されている。しかし、ベントナイト中において拡散の活性化エネルギーが乾燥密度や拡散種により変化する例が報告されており（例えば、Kozaki et al., 1998a）、実効拡散係数の活性化エネルギーを求めることは、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。

これまで、拡散の活性化エネルギーは、主に非定常拡散試験法により見かけの拡散係数に対して取得されてきた。拡散種によらず、乾燥密度とともに活性化エネルギーが高くなり、また、その値は、バルク水中の拡散の活性化エネルギーと同程度か、やや高い傾向がある（Kozaki et al., 1996; 1998a, b; 2001）。特に、Cs は乾燥密度が 1.8 Mg/m<sup>3</sup> では活性化エネルギーが 53 kJ/mol 程度と大変高く、性能評価の設定に使用されている値よりも著しく大きい（Kozaki et al., 1996）。しかしながら、Cs や Sr などの見かけの拡散係数は、収着の温度依存性の影響を含んでいる可能性があるため、厳密には実効拡散係数の活性化エネルギーとは等しくないと考えられる。したがって、温度制御下で透過拡散試験を行い、それぞれの拡散種に対して実効拡散係数の活性化エネルギーを直接取得する必要がある。著者らの知る限りにおいて、高温条件下で実効拡散係数の取得を試みた例は、Pusch et al. (1989) だけである。しかし、Pusch et al. (1989) は、循環型の透過拡散試験システムにより、温度 363K で Na, U の透過拡散試験を行っているが、実効拡散係数の活性化エネルギーの取得には至っていない。



本研究では、298-333 K の範囲で透過拡散試験を行い、ベントナイト中の重水の実効拡散係数の活性化エネルギーを取得した。性能評価においてはトリチウム水の実効拡散係数が設定値に使用されている。重水は水の安定同位体であり、トリチウム水のアナログ物質として使用できることが期待でき、したがって、求めた実効拡散係数や活性化エネルギーを性能評価に使用することが可能であると考えられる。また、分子動力学シミュレーションにより、ベントナイトの間隙水中における水分子の拡散の活性化エネルギーを理論的に導出し、実験結果との比較から、拡散メカニズムについて検討した。

## 2.4.2.実験方法

### 2.4.2.(1) 圧縮ベントナイトの成型と含水方法

Table 2.4.1 に試験条件をまとめた。本研究では、ベントナイト試料としてクニピアF(クニミネ工業(株);スメクタイト含有率>98重量%以上)を使用した。拡散メカニズムおよび活性化エネルギーに対するベントナイトの乾燥密度の影響を調べるために、乾燥密度を0.9または1.35 Mg/m<sup>3</sup>に設定した。これらの乾燥密度は、間隙構造と乾燥密度の関係やJNC(1999)の性能評価における緩衝材のリファレンスケースを考慮して設定されている(鈴木他, 2001)。リファレンスケースでは、ケイ砂混合ベントナイトとして、クニゲルV1(クニミネ工業(株))に対して、30重量%のケイ砂を混合し、飽和含水時の乾燥密度1.6 Mg/m<sup>3</sup>の条件になるように、ケイ砂混合ベントナイトを圧縮成型したものを仕様例としている。この仕様例における、スメクタイト集合体部分の有効乾燥密度(部分スメクタイト密度)は、約0.9 Mg/m<sup>3</sup>と見積もられる(鈴木他, 2001)。一方、乾燥密度1.35 Mg/m<sup>3</sup>の条件は、ベントナイト中のほとんどの間隙サイズが層間距離と同程度になると予測される乾燥密度である(鈴木他, 2001)。

これまで、クニピアFを使用した透過拡散試験において、ベントナイトの圧縮成型方向に対応した実効拡散係数の異方性が報告されている(Sato, 2001)。走査型電子顕微鏡により圧縮ベントナ

イトの断面を観察すると、圧縮方向に垂直な方向に層状のス멕タイトの配向構造が観察される (Fig. 1)。そこで、重水の実効拡散係数を、2種類の乾燥密度の条件で、ス멕タイトの配向方向に対して平行な方向(P)と垂直な方向(N)について取得した。供試体の断面形状は、角形または円形であった。また、拡散試験時の温度は、JNC(1999)の性能評価が 333 K (60°C)で行われていることを考慮して、298, 313, 323, 333 K の条件で行った。

#### 2.4.2.(2) 拡散試験システムの構成

循環型透過拡散試験システムの構成図を示す。基本的なシステム構成および拡散セルの構造は 2.3 節 2.3.2.2 を参照していただきたい。温度 298 ~ 333 K の条件で拡散試験を行うために、拡散セルのみが恒温槽内に設置されており、貯留容器は外部の室温条件下に設置されている。溶液を循環させる際、貯留容器内の溶液の温度は拡散セルの温度よりも低いので、溶液がチューブ内を流れている間に設定温度まで熱せられるように、チューブを長くし、また、溶液流量 (約 5 ml/hour) を十分遅くなるように設定した (2.2 節)。

#### 2.4.2.(3) 循環型透過拡散試験システムによる拡散試験方法

粉末状のベントナイトを、含水膨潤後の供試体の乾燥密度が 0.9 または 1.35 Mg/m<sup>3</sup> になるように、油圧ラムと専用治具により圧縮成型し、拡散セルの試料フォルダーに設置した。拡散セルを組み立てた後、チューブポンプによりイオン交換水を循環させ 2 週間含水させた。その後、拡散セルを真空容器内 (-50kg/m<sup>2</sup>) に2週間静置した。含水が終了した拡散セルを、透過拡散試験システムに組み込み、拡散試験を開始した。

拡散セルを組み立て試験システムのフローラインに組み込んだ後、高濃度側貯留容器に重水 (99.7%; 和光純薬) を投入し、容器内の溶液が均質に混合するようにボトルを振とうする。数時間静置した後、ポンプを始動させ実験開始する。定期的に低濃度側および高濃度側貯留容器より試

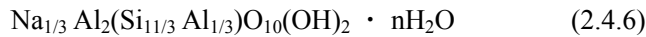
料を採取し、重水を定量する。

重水は赤外分光装置により定量した。溶液貯留容器より、任意時間経過毎に約 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、 $2.6 \times 10^{-2}$  M であった。なお、FT-IR による重水の定量方法の詳細については付録 2.4.I を参考にしていきたい。なお、境界条件の制御方法は、2.3 節を参照していただきたい。また、実効拡散係数の計算方法は 2.3 節と同じである。

#### 2.4.2.(4) スメクタイトー水混合系の分子動力学シミュレーション

スメクタイト表面近傍の水は、バルク水と異なる物性を持つ可能性がある(例えば, Sposito and Prost, 1982)。そこで、分子動力学法により、スメクタイト表面近傍における水分子の自己拡散係数およびその活性化エネルギーの分布について調べた。分子動力学法 (Molecular Dynamics Simulation; MD 法) は、与えられた相互作用のもとで個々の粒子を運動させ、それぞれの粒子の座標と速度の時間変化から諸性質を決定する方法である。分子動力学シミュレーションの結果と様々な実験結果を対比することで、観測の妥当性やそのモデルの検証ができる。ここでは、シミュレーションと拡散試験から得られる拡散係数の活性化エネルギーを比較する。なお、分子動力学法に関する詳細については河村(1990)または鈴木、河村(2001)を参考にしていきたい。

分子動力学シミュレーションは、温度、圧力一定(NPT アンサンブル)で行われた。温度は 298, 343 または 373 K, また、圧力は 0.1 MPa に制御されている。最初、20 万ステップ(80 ピコ秒)以上の予備計算を行い、系が熱平衡状態に達していることを確認した後、20 万ステップの計算を行い、自己拡散係数を計算した。シミュレーションは、バイデライト(beidellite)の化学組成を持つ 2 八面体型スメクタイトについて行われた。理想的なバイデライトの化学組成式は、



で表される。ここで、 $n$ は水分子数( $n=5000$  分子)である。

なお、MD シミュレーションには並列計算機用プログラム MXDORTOP を使用した。並列計算機は4台の PC/AT 互換機(CPU: Pentium III; 700MHz)を TCP/IP 接続した自作の並列計算機を使用し、合わせて並列計算用ソフトウェア MPI/Pro (MPI Software Technology, Inc.) を使用した。

### 2.4.3. 結果

#### 2.4.3.(1) 透過拡散試験法による重水の実効拡散係数と活性化エネルギーの導出

Fig. 2.4.3 に 温度 313 K における重水の破過曲線の例を挙げる。それぞれの乾燥密度、拡散方向の条件において、積算透過量が直線的に増加しており、定常状態に達しているとみなすことができる。最小二乗法により拡散フラックスを導出し、式(4)より実効拡散係数を計算した(Table 2.4.2)。同じ乾燥密度、拡散方向の条件で比較すると、温度が高いほど実効拡散係数が大きい。一方、同じ温度の条件で比較すると、乾燥密度が低いほど、また、配向方向に平行な方向への実効拡散係数が大きい。また、乾燥密度が  $1.35 \text{ Mg/m}^3$  で、拡散方向 P の条件の方が、 $0.9 \text{ Mg/m}^3$  で拡散方向 N の条件よりも、実効拡散係数が大きい傾向がある。

Fig. 2.4.4 に、実効拡散係数のアレニウスプロットを示す。一般に拡散現象は、熱活性化過程であるので、式(2.4.7)が成り立つと仮定してベントナイト中の拡散の活性化エネルギーを計算した。

$$D_e = D_e^0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) \quad (2.4.7)$$

ここで、 $D_e^0$ は前指数項、 $E_{act}$ は拡散の活性化エネルギー、 $R$ は気体定数( $8.314 \text{ J K/mol}$ )、 $T$ は全

体温度[K]である. 活性化エネルギーは 19~25 kJ/mol 程度で, 拡散方向に対する変化はほとんどなく, 乾燥密度が高いほど大きい傾向がある.

#### 2.4.3.(2) ベントナイト間隙水中における水の自己拡散係数の活性化エネルギー

Fig. 2.4.5 に分子動力学シミュレーションによるスメクタイト-水混合物のユニットセルの瞬間構造を示す. この系では, ユニットセルあたり1層のスメクタイトが含まれている. シミュレーションでは周期境界条件を付してあるため, 図の例では見かけ上, 単層が中心付近で分割され, セルの左右両端にあるように見える. スメクタイトの単層-単層間の距離は約 11 nm で, 温度による変化は無視できる程度であった.

水分子の自己拡散係数は, 酸素の平均二乗変位 $\langle R^2(t) \rangle$ (式 2.4.8.2)から, アインシュタインの公式(式 2.4.8.1)より求められる.

$$D_{self} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle R^2(t) \rangle \quad (2.4.8.1)$$

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{l=0}^{N_s-1} \frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^{N_j} |\mathbf{r}_i(t+t_0+l\Delta\tau) - \mathbf{r}_i(t_0+l\Delta\tau)|^2 \quad (2.4.8.2)$$

平均二乗変位は, 時間 $t$ が小さな値では  $t^2$  に比例して増加するが, やがて時間の一次関数になる. そこで, 平均二乗変位が時間に比例して増加する部分について, 線形最小二乗法によりその傾きを求め, 自己拡散係数を得た. Fig. 2.4.6a には, 温度 298K から 373K における, 間隙水中の水分子の自己拡散係数分布の例を示す. 各温度について, スメクタイト表面から数 nm 以上離れた位置の自己拡散係数はほぼ一定であるが, 表面に近づくにつれ小さな値を示す. 次に, 温度 298K から 373K の範囲で自己拡散係数の活性化エネルギーを計算した. 表面から数 nm 以上離れた領域の活性化エネルギーは 16 kJ/mol 程度の値を示すが, 表面近傍は 23kJ/mol 程度であった. この値の差は, 90%の信頼区間で検定したところ, 有意に異なる値であると言える(Fig. 2.4.6b).

#### 2.4.4. 議論

拡散試験の結果からは、圧縮ベントナイト中における重水の実効拡散係数は異方的であったが、その活性化エネルギーは拡散方向に依存していなかった。また、スメクタイト-水混合系の分子動力学シミュレーションからは、スメクタイト表面近傍の水分子の拡散の活性化エネルギーは、表面から十分に離れた位置に比べ高いことがわかった。これらの結果に基づいて、ベントナイト中における重水の拡散メカニズムを考察する。まず、ベントナイトの間隙構造や拡散経路とこれらの結果の関係について考察を進めるが、クニピアFベントナイト中の重水の実効拡散係数に関する研究は、著者らの知る限り本研究以外にないので、過去のトリチウム水の実効拡散係数の結果も併せて考察を進めていく。したがって、重水とトリチウム水の試験結果の等価性が示された後で、ベントナイトの間隙構造と拡散経路の関係について議論する。

##### 2.4.4.(1) 重水とトリチウム水の実効拡散係数の比較

最初に、室温における重水とトリチウム水の実効拡散係数を比較し、重水とトリチウム水の実効拡散係数の等価性について考察する。トリチウム水 (HTO) は、JNC (1999)の性能評価において、その実効拡散係数が設定値として使用されているほか、非吸着性物質としてベントナイトの構造因子の研究に使用される (Oscarson, 1994; Choi and Oscarson, 1996)。また、すでに乾燥密度依存性や温度依存性についていくつかの研究があるので、トリチウム水と重水の結果の等価性が証明できれば、ベントナイト中での拡散メカニズムを考える上で、多くの知見を得ることができる。さらに、このことは、重水がトリチウム水のアナログ物質として使用でき、またその結果をトリチウム水の結果の代わりに使用することを示す。

Fig. 2.4.7 にクニピアF ベントナイト中のトリチウム水および重水の実効拡散係数を乾燥密度に対してプロットした。Sato (in press)は、トリチウム水の実効拡散係数がスメクタイトの配向に依存していることを報告している(■, ▲)。また、圧縮されたクニピアFにおけるトリチウム水の実効拡散係数の研究例は少ないので、In-diffusion 法により得られた見かけの拡散係数からも、次式を仮定して、実効拡散係数を導出した(△, ▽)。

$$De = (\varepsilon + \rho Kd)Da = \varepsilon Da \quad (2.4.9)$$

ここで、トリチウム水の収着の分配係数は 0 ml/g であると仮定した。拡散方向は圧縮方向に対して平行なので、見かけの拡散係数より得られた実効拡散係数は、Sato (in press)の底面に垂直な方向の拡散係数に相当する。本研究で取得された重水の実効拡散係数(●, ▼)は、トリチウム水の結果とほぼ同じ値であり、乾燥密度依存性、異方性もよく一致している。これらのことから、室温付近においては、重水とトリチウム水の試験結果は等価であるとみなすことができる。また、Fig. 2.4.7 に示した直線は、最小二乗法で求めた実効拡散係数と乾燥密度の関係で、それぞれの拡散方向について経験的に次式のような指数則(誤差は最小二乗誤差)で表される。

$$P: D_e^P = (0.9 \pm 0.1) \times 10^{-9} \exp\{-(1.3 \pm 0.1)\rho_{dry}\} \quad (\rho_{dry} = 0.9 - 1.5 \text{ Mg/m}^3) \quad (2.4.10.1)$$

$$N: D_e^N = (1.7 \pm 0.3) \times 10^{-9} \exp\{-(2.4 \pm 0.2)\rho_{dry}\} \quad (\rho_{dry} = 0.2 - 1.8 \text{ Mg/m}^3) \quad (2.4.10.2)$$

このように、乾燥密度に対する依存性は、拡散方向が配向方向に垂直な場合(N)の方が、平行な場合(P)よりも大きい。

次に拡散係数の活性化エネルギーの等価性について議論する。鳥養(1996)では、クニピアF中のトリチウム水の見かけの拡散係数の活性化エネルギーを取得した。間隙率は温度により変化しな

いと考えられるので、式(9)のように、見かけの拡散係数と実効拡散係数の活性化エネルギーは同じ値を与えると考えられる。鳥養(1996)は、トリチウム水の活性化エネルギーは、乾燥密度 1.0 - 2.0 Mg/m<sup>3</sup> の範囲で、16-20 kJ/mol 程度で、またバルク水中のトリチウム水の活性化エネルギー(19 kJ/mol)と同等か低い値であったことを報告している。本研究では、重水の実効拡散係数の活性化エネルギーは 19-25 kJ/mol であり、鳥養(1996)に比べやや高い値であったが、最小二乗誤差を考慮すると、有意な差はないと判断できる。以上のように、重水とトリチウム実効拡散係数の乾燥密度依存性、活性化エネルギーの比較により、重水とトリチウム水の拡散係数はほぼ等価であると結論することができる。

#### 2.4.4.(2) ベントナイトの間隙構造と拡散経路

圧縮されたクニピアFベントナイト中の重水およびトリチウム水の拡散の異方性は、ベントナイトの間隙構造の異方性と関連していると考えられる(Fig. 2.4.1; Sato, in press)。このような異方的な拡散挙動およびその乾燥密度依存性を理解するために、圧縮ベントナイト中の拡散経路について考察する。

まず、拡散経路となるベントナイトの間隙構造の乾燥密度に対する変化について考察する。X線回折法による研究から(Pusch et al., 1990; Kozaki et al., 1998b; 鈴木他, 2001), 圧縮ベントナイト中の間隙は少なくとも2種類ある。ここでは、鈴木他(2001)に従い、それらを層間間隙(interlamellar space)と粒子間間隙(interstitial space)と呼ぶ。底面間隔(すなわち、スメクタイト単層厚さ( $d$ )と層間間隙サイズの和)の乾燥密度に対する変化から、乾燥密度が高くなるに従い、粒子間間隙が選択的に減少すると考えられている(鈴木他, 2001)。このような描像に基づいて考案された微細構造モデルに従い(鈴木他, 2001), 次式により粒子間間隙サイズ  $L$  を計算する。



$$L = n\delta \left( \frac{1}{(1+\lambda)^2} \frac{\rho_{clay}}{\rho_{dry}} - 1 \right) - (d_{(001)} - \delta)(n-1) \quad (2.4.11)$$

ここで、 $n$  は積層体の積層数、 $d_{(001)}$  は底面間隔、 $\lambda$  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 $\lambda$  が 0.05 の時、X 線回折法の結果を最もよく表すことができる。乾燥密度 0.9 および 1.35 Mg/m<sup>3</sup> の条件における底面間隔  $d_{(001)}$  は、乾燥密度に依らず一定で、1.88 nm (鈴木他, 2001) 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 1.2~1.4 nm (1.35 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、幾何学的に粒子間間隙が全間隙率に対して占める割合を見積もると、60% (0.9 Mg/m<sup>3</sup>) および 22% (1.35 Mg/m<sup>3</sup>) と見積もられる (鈴木他, 2001)。このように、乾燥密度が 1.35 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. 2.4.8 に、選択的配向を伴うベントナイト中の拡散経路を模式的に示した。Fig. 2.4.1 の観察に基づけば、スメクタイトの積層体は複雑に重なっていると考えられる。拡散方向が配向方向に平行な場合、乾燥密度 0.9 Mg/m<sup>3</sup> では、層間間隙(A)、スメクタイト表面近傍(B)または粒子間間隙(C)を拡散経路とするケースが考えられる (Fig. 2.4.8a)。高い乾燥密度では、粒子間間隙が層間間隙よりもやや大きい程度なので、粒子間間隙(C)は無視でき、A や B などの拡散経路が卓越するものと考えられる (Fig. 2.4.8c)。拡散方向が配向方向に垂直な場合、層間間隙(A')や粒子間間隙(B')のような拡散経路が考えられる (Fig. 2.4.8b)。拡散方向が配向方向に平行な場合に比べ、拡散経路は屈曲しており、より複雑であると考えられる。Fig. 2.4.7 で示された重水およびトリチウム水の実効拡散係数の異方性と乾燥密度依存性は、Fig. 2.4.8 のような間隙構造モデルを用いた

MD/HA 結合解析法からもよく再現される (Ichikawa et al., in press; 鈴木他, 2001). 以上のように, 実効拡散係数の異方性は拡散経路の異方性に起因している.

#### 2.4.4.(3) 拡散の活性化エネルギー

分子動力学シミュレーションからは, スメクタイト表面近傍の水分子の自己拡散係数の活性化エネルギー (18-23 kJ/mol) が, 沖合 (16 kJ/mol) に比べ高いことが示された. また, 重水の実効拡散係数の活性化エネルギーは 19-25 kJ/mol であり, 乾燥密度が高いほどやや大きな値であった. 鳥養 (1996) でも拡散の活性化エネルギーは乾燥密度が高くなると, わずかながら大きくなる傾向があった.

活性化エネルギーと乾燥密度の関係は, 前節でも考察した拡散経路と関係があると考えられる. ここで, スメクタイト表面から 1 nm の範囲を, “表面近傍”と定義して, 表面近傍以外の間隙の全間隙 (層間+粒子間間隙) に対する割合を見積もる. この定義では, 層間間隙は全て ‘表面近傍’ と定義される. 乾燥密度 0.9 Mg/m<sup>3</sup> の条件では, 全間隙の 40-50% が “沖合” に相当するが, 乾燥密度 1.35 Mg/m<sup>3</sup> の条件では 0% であった. このように, 乾燥密度 1.35 Mg/m<sup>3</sup> の条件における, 重水の拡散の活性化エネルギーは “表面近傍” の活性化エネルギーを示していると考えられる. 実際, 重水のバルク水中の拡散の活性化エネルギー (18kJ/mol) に比べ, ベントナイト中の拡散の活性化エネルギーは高い. これに対し, 乾燥密度 0.9 Mg/m<sup>3</sup> の条件では, ‘表面近傍’ 以外の拡散経路の寄与がある分, やや活性化エネルギーが低くなったと考えられる. このように, 拡散経路と間隙内の拡散の活性化エネルギーの分布を考えることで, 実効拡散係数の活性化エネルギーの乾燥密度依存性を解釈することができる. ただし, 本研究の条件では, 活性化エネルギーの変化は小さかったが, これは ‘表面近傍’ とそれ以外の活性化エネルギーの差 (2-7 kJ/mol 程度) はわずかであったためと考えられる.

#### 2.4.4.(4) 性能評価への応用

これまで、高温条件下における実効拡散係数のデータがなかったため、性能評価においては活性化エネルギーを 15 kJ/mol と仮定して、処分場環境下の実効拡散係数(温度 333K)を設定していた。本研究では、先の設定値より高めの 19-25 kJ/mol の活性化エネルギーが得られた。Kozaki et al. (1998) は、いくつかの拡散種に対して見かけの拡散係数の活性化エネルギーを求めているが、同じ乾燥密度であれば、Cs を除いては、大きくは変化していない。したがって、求められた活性化エネルギーは、重水の実効拡散係数の値であるが、その他の拡散種についても実用上、適用可能であると考えられる。ただし、Cs のように大きく異なる例も報告されているので、実効拡散係数の設定に必要な核種について、温度制御下で透過拡散試験を行い、活性化エネルギーを取得する必要がある。

また、ベントナイト中の重水の実効拡散係数が間隙構造の異方性に関係あることも示された。このような実効拡散係数および間隙構造の異方性は、圧縮されたクニゲル V1 ベントナイトでは顕著でないことが分かっている(Sato, in press)。これは、クニゲルV1では顕著な選択的配向性がないためであると考えられている。地層処分時の緩衝材においても、クニゲルV1のような未精製のベントナイトが使用される可能性が高いので、性能評価において実効拡散係数の異方性を考慮する必要性は低いと考えられる。

#### 2.4.5. 結言

温度 298-333 K の条件下で透過拡散試験法により圧縮ベントナイト中の重水の実効拡散係数の活性化エネルギーを取得した。重水の実効拡散係数はスメクタイトの配向方向に依存しており、その乾燥密度に対する変化はトリチウム水の結果と調和的であった。また、実効拡散係数の活性化エネルギーは、19-25 kJ/mol 程度であり、バルク水中の重水の拡散の活性化エネルギー(18 kJ/mol)よりも大きな値であった。分子動力学シミュレーションにより、水分子の活性化エネルギー

の間隙水中の空間分布を計算した。活性化エネルギーの乾燥密度に対する変化を考察したところ、拡散試験の結果と一致する傾向であった。

おわりに、本研究を進めるに当たり、助力していただいた処分研究部の皆様に謝意を表す。

#### 2.4 節の参考文献

J. -W. Choi and D. W. Oscarson: "Diffusive transport through compacted Na<sup>-</sup> 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).

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).

河村雄行: "パソコン分子シミュレーション—分子動力学実験入門—", 海文堂, (1990)

T. Kozaki, H. Sato, A. Fujishima, S. Sato and H. Ohashi: "Activation energy of cesium in compacted sodium montmorillonite", J. Nucl. Sci. Technol., 33, 522-524 (1996).

T. Kozaki, N. Saito, A. Fujishima, S. Sato and H. Ohashi: "Activation energy for diffusion of chloride ions in compacted sodium montmorillonite", J. Cont. Hydrol., 35, 67-75 (1998a).

T. Kozaki, A. Fujishima, S. Sato and H. Ohashi: "Self-diffusion of sodium ions in compacted sodium montmorillonite", Nuclear Tech., 121, 63-69, (1998b)

T. Kozaki, K. Inada, S. Sato and H. Ohashi: "Diffusion mechanism of chloride ions in sodium montmorillonite", Jour. Cont. Hydrol., 47, 159-170 (2001).

- 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).
- 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 A. Muurinen: "Transport and microstructural phenomena in bentonite clay with respect to the behavior and influence of Na, Cu, and U", SKB Technical report TR 89-34, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm (1989).
- 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).
- H. Sato: "The effect of pore structural factors on diffusion in compacted sodium bentonite", Materials Research Society Symp. Proc. (in press)
- 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).
- G., Sposito and R., Prost: "Structure of water adsorbed on smectites", Chem. Rev., 82, 6, 553-573 (1982)
- 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)
- 鈴木覚, 河村雄行: "分子動力学法による Na 型スメクタイトの層間水の振動スペクトルの研究", JNC 技術資料, TN8400 2001-005 (2001)

鈴木覚, 佐藤治夫: “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”, 核燃料サイクル開発機構公開技術資料, JNC TN8400 2002-002 (2002)

鈴木覚, 佐藤治夫: “循環型透過拡散試験システムの製作と透過拡散試験方法の改良”, 核燃料サイクル開発機構公開技術資料, JNC TN8410 2001-028 (2001)

鳥養祐二: “地層処分工学障壁材ベントナイト中の水の特性評価に関する研究”, 北海道大学, 博士論文, 111-137 (1996)

Table 2.4.1 Experimental conditions. “P. O.” is “preferred orientation of smectite”

Experimental Conditions	
Bentonite	Kunipia F (Kunimine Industry)
Dry density [Mg/m <sup>3</sup> ]	0.9, 1.35
Diffusant Concentration [M]	HDO: 1.4 - 2.7
Solution	ion-exchanged water
Temperature [K]	298, 313, 323, 333
Diffusional direction	P: Parallel to P.O. N: Normal to P.O.
Size of specimen	P: cross section: 17.5 x 17.5 mm thickness : 5 mm N: cross section: $\phi$ 20 mm thickness : 5 mm

Table 2.4.2 Effective diffusion coefficients for HDO with respect to experimental temperature, dry density and diffusional direction.

$D_e$ [ x 10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> /s]		Temperature [K]				Activation Energy [kJ/mol]
$\rho_{dry}$ [Mg/m <sup>3</sup> ]	Diffusional Direction	298	313	323	333	
0.9	P	2.8 ± 0.1	3.3 ± 0.0	4.8 ± 0.0	6.1 ± 0.1	19 ± 4
	N	1.6 ± 0.0	1.8 ± 0.0	2.6 ± 0.0	3.7 ± 0.1	21 ± 5
1.35	P	1.7 ± 0.0	2.2 ± 0.0	2.9 ± 0.0	4.6 ± 0.1	23 ± 5
	N	0.84 ± 0.03	0.95 ± 0.01	2.0 ± 0.0	2.2 ± 0.1	25 ± 7



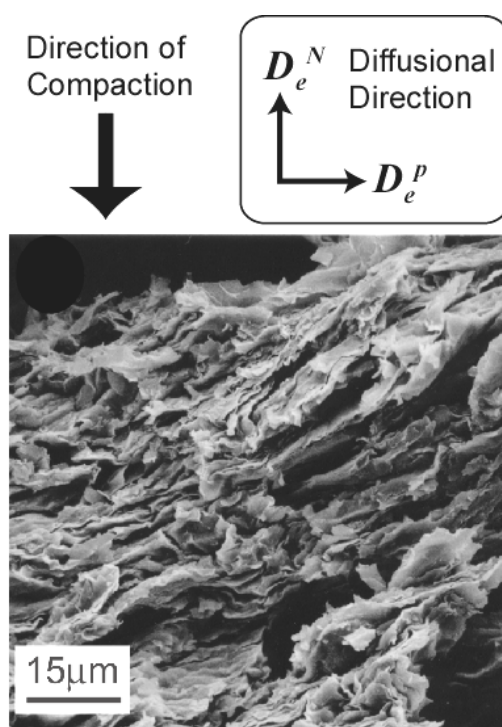


Fig. 2.4.1 A typical SEM photograph of cross section of compacted bentonite (saturated with solution and the freeze-dried). Preferred orientation of smectite flakes was observed normal to direction of compaction.

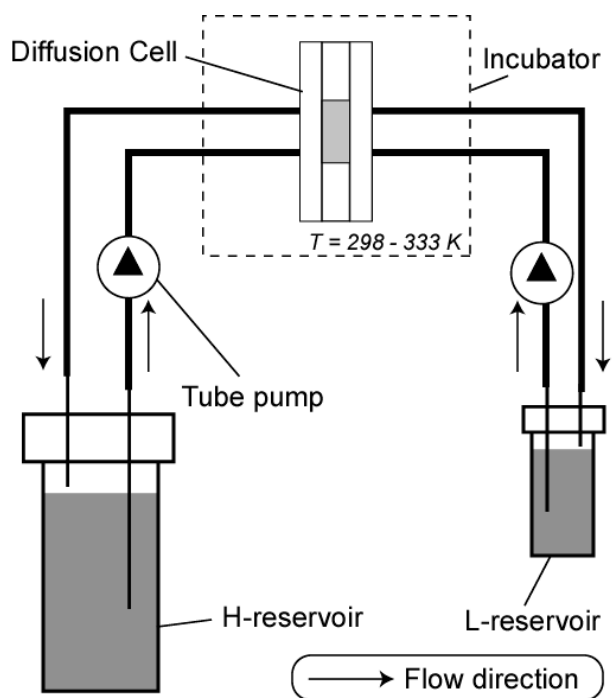


Fig. 2.4.2 Schematic illustrations of the flow-through diffusion system. A diffusion cell is put into incubator to maintain experimental temperature from 298 to 333 K.

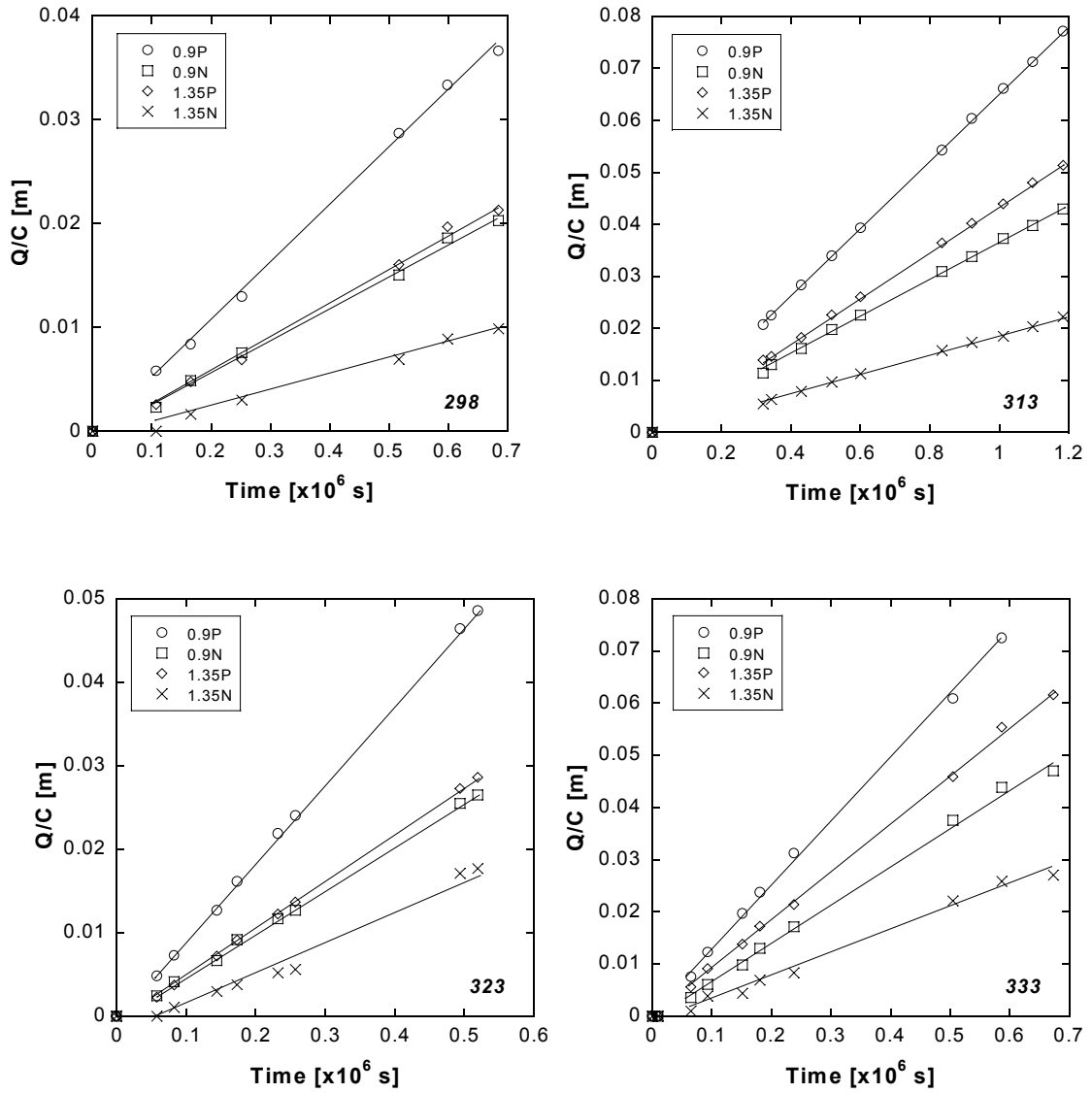


Fig. 2.4.3 Break-through curves for deuterated water at elevated temperature. Inset numbers are temperature.

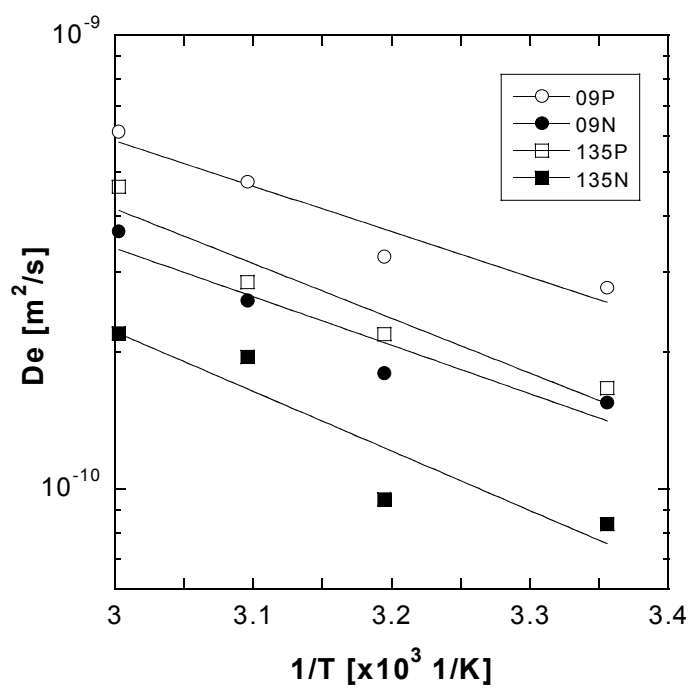


Fig. 2.4.4 Arrhenius plot of effective diffusion coefficients of deuterated water.

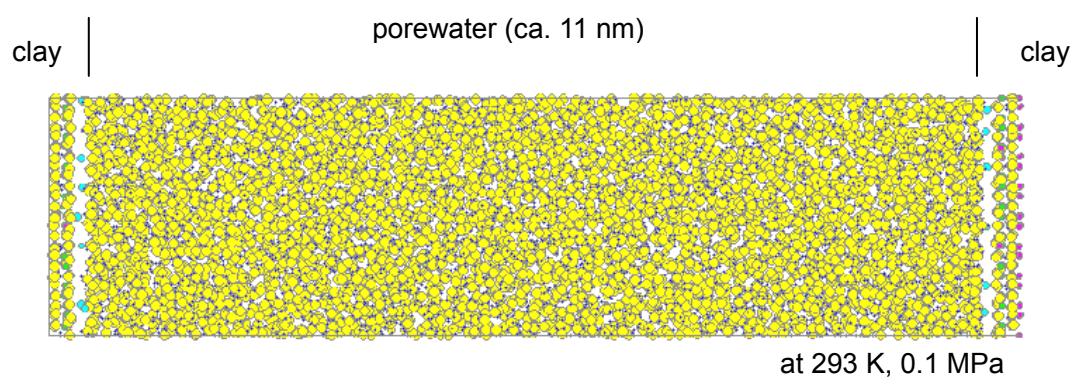


Fig. 2.4.5 A snapshot of clay-water complex projected to (010). There are 5000 water molecules in the interlayer space (ca. 11 nm).

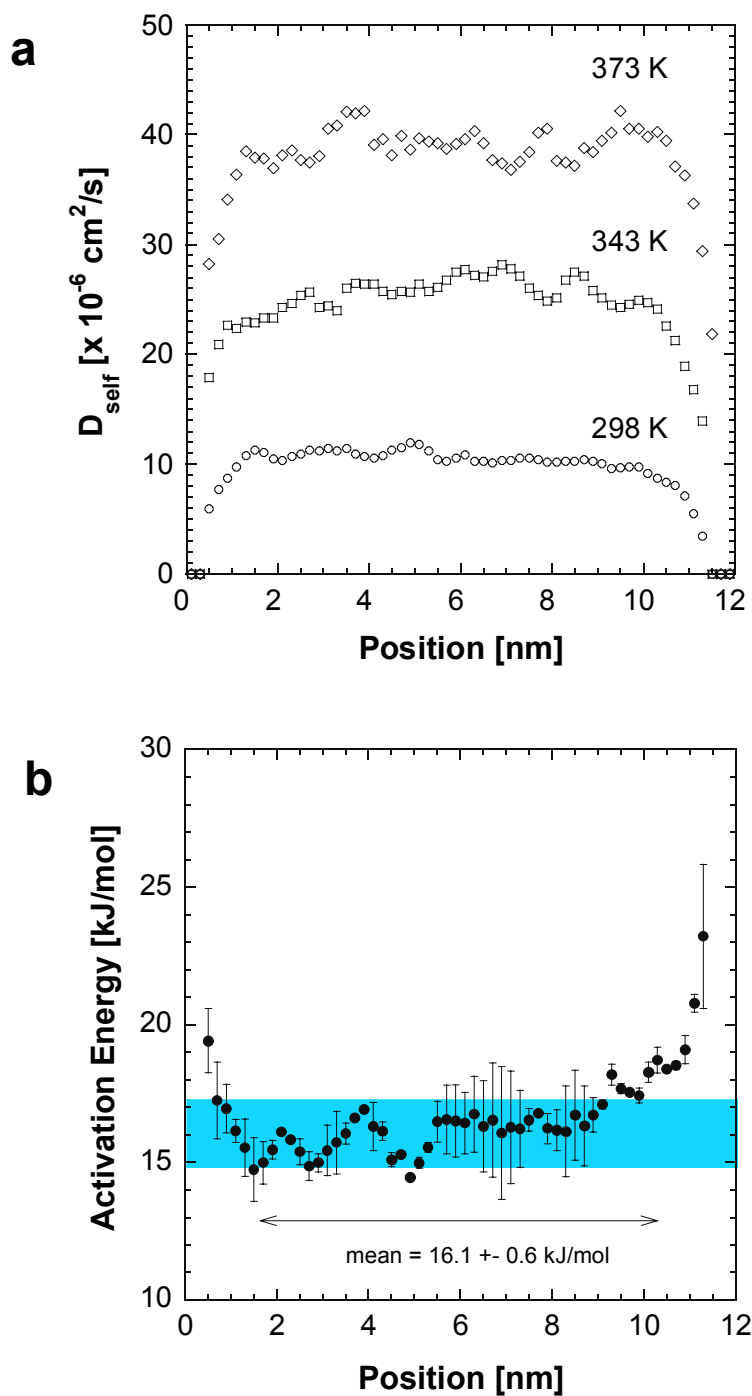


Fig. 2.4.6 Results of MD simulations. (a) Spatial distribution of self-diffusion coefficients of water molecule. “Position” was distance from left edge of the unit cell in Fig. 2.4.5. (b) Distribution of activation energy (298 – 373 K). Shaded part corresponds to average  $\pm 2\sigma$  of activation energy in the range of 2-10 nm.

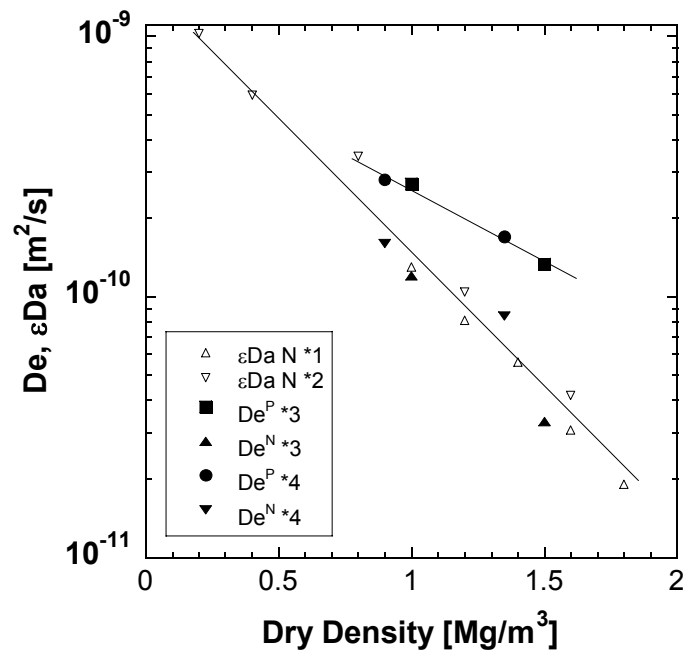


Fig. 2.4.7 Effective diffusion coefficients of deuterated and tritiated water in compacted bentonite (Kunipia F) at room temperature plotted as a function of dry density. \*1: Torikai (1996), \*2: Sato et al. (1992), \*3: Sato (2001), \*4: this study.

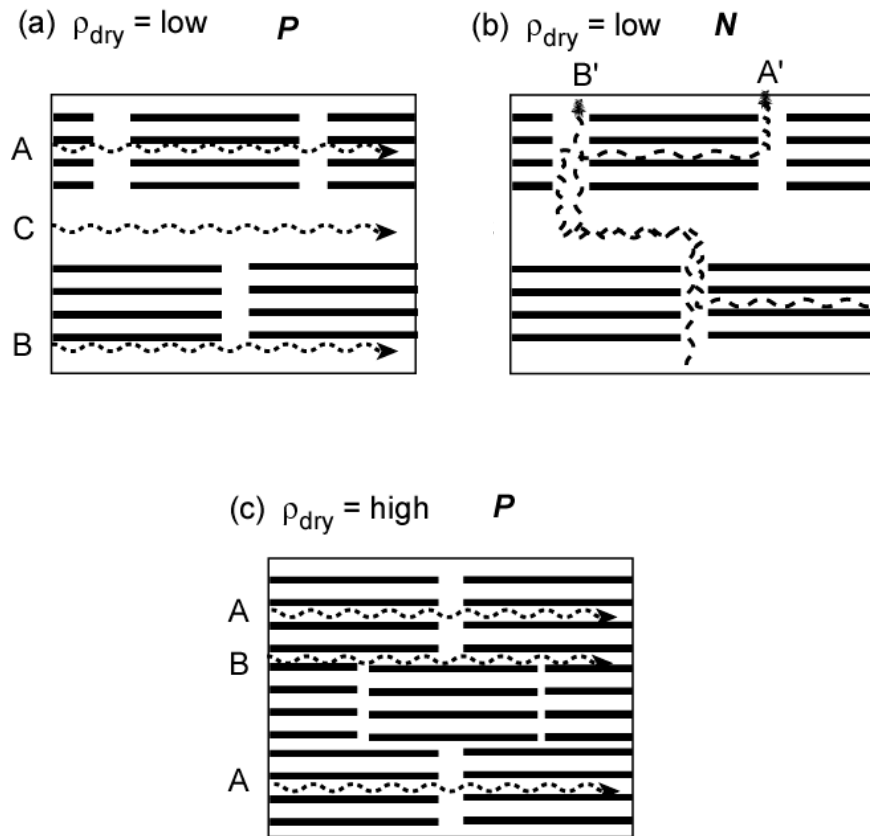


Fig. 2.4.8 Illustrations of microstructure of bentonite and diffusional pathways.



## 付録 2.4

## 付録 2.4.I. フーリエ変換型赤外分光装置による重水の定量

## 2.4.I.1. 測定原理

赤外吸収スペクトル測定の原理を以下に示す。試料に連続的な波長（波数）分布を持つ赤外線を透過させると、試料に含まれる分子結合、構造に応じて特定波長（波数）の赤外光が吸収される。重水を例にすると、重水の O-D 結合は、波数  $2508\text{cm}^{-1}$  を最大とする赤外吸収ピークを示す。光源から発生する赤外光は連続的な波長分布を持つが、その強度は波長（波数）に依存して変化する。そのため、実際の測定では、赤外吸収を参照光（バックグラウンドまたはリファレンスと呼ぶ）に対する透過率または吸光度で表す。透過率  $T$  と吸光度  $A$  の定義は次式の通りである。

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (2.4.A1)$$

$$A(\nu) = -\ln T(\nu)$$

ここで、 $\nu$  は波数（波長の逆数： $\text{cm}^{-1}$ ）で、 $I_0$  および  $I$  は波数  $\nu$  における参照光と試料を透過した赤外光の強度を示す。すなわち、赤外光の波数に対して透過率または吸光度をプロットし、赤外吸収スペクトルを得る。

普通、参照光の測定は大気に対して行われるが、大気以外の媒体（例えば液体）について参照光を測定することも原理的に問題ない。例えば、普通水に含まれるわずかな重水のスペクトルを取得する場合、大気の参照光に対して試料を測定すると普通水の吸収ピークが大きいため、重水の吸収スペクトルを判別することは容易ではない (Fig. 2.4.A1a)。これに対して、普通水の参照光に対して試料を測定すると、重水の吸収ピークだけを測定することが可能である (Fig. 2.4.A1b)。試料溶液に電解質（塩化ナトリウム等； $0.05 \text{ mol/L}$

以上) が含まれている場合, 水の構造が変化するため, 水溶液の赤外吸収スペクトルは普通水のスペクトルとは異なる (Fig. 2.4.A1c). この場合, 同じ溶液条件で, 重水を含まない試料をバックグラウンドとし, 共存する電解質の影響を取り除くことができる (マトリックスマッチング). また, 次式のような差スペクトルの計算でも, 共存する電解質の影響を取り除くことが可能である.

$$A = -\ln\left(\frac{I}{I_e}\right) = -\ln\left(\frac{I}{I_0} \cdot \frac{I_0}{I_e}\right) = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) + \ln\left(\frac{I_0}{I_e}\right) = A_{sample} - A_{elec} \quad (2.4.A2)$$

ここで,  $A$ ,  $A_{sample}$ ,  $A_{elec}$  は, それぞれ電解質溶液に対する試料, 純水に対する試料, 純水に対する電解質溶液の吸光度であり,  $I$ ,  $I_e$ ,  $I_0$  は, それぞれ重水を含む試料, 重水を含まない電解質溶液, 純水を透過してきた赤外光の強度である. すなわち, 純水に対して電解質溶液および試料のスペクトルを測定し, 後に演算することが可能である.

本研究では, 全反射分光法 (Attenuated Total Reflectance Spectroscopy ; ATR 法) により重水の赤外吸収スペクトルを測定した. ATR 法は, 水溶液中の溶質の赤外吸収スペクトルを測定するのに適した方法である. 非常に高い屈折率を持つ結晶 (ATR 結晶 : KRS-5, ZnSe 等) からできたプリズムに対して, 臨界角以上の角度で赤外光を入射すると, ATR 結晶と試料または大気の界面で多数回の反射を繰り返しながら, 赤外光が ATR 結晶中を透過する (Fig. 2.4.A2). 反射の際に, 界面で試料により赤外光が吸収されるので, ATR 法により赤外吸収スペクトルを測定することが可能である.

#### 2.4.1.2. 測定方法

Perkin Elmer 社製 FT-IR System 2000 による重水の測定方法は以下の通りである. まず, ATR セルに重水を含まない試験溶液 (イオン交換水等) を入れ, バックグラウンド測定を行う. 次に, ATR セルに定量したい試料を入れて, 試料を測定する. 本測定に必要な溶液

量は約 1 ml であった。

次に、重水のスペクトルの解析手順を示す。ここでは、Galactic 社製スペクトル解析ソフトウェア Grams32 を使用した。測定した赤外スペクトルの電子ファイルを、Grams32 専用のファイル形式に変換する。この状態では、縦軸の単位が透過率で表されているので、吸光度に変換する。重水の赤外吸収ピークは振動数  $2508\text{cm}^{-1}$  であるので (Fig. A3a)、ベースライン補正等を行った上で、ソフトウェアで吸光度を測定する。

重水の検量線を Fig. A3b に示す。Lambert-Beer の法則より、吸光度  $A$  は、試料溶液中の重水濃度  $C$  と次式の関係がある。

$$A = \epsilon dC \quad (2.4.A3)$$

ここで、 $\epsilon$  はモル吸光係数 [ $\text{m}^2/\text{mol}$ ]、 $d$  は試料長さ [ $\text{m}$ ] であるが、本手法による重水の定量においては、 $\epsilon d$  は定数であると見なせる。すなわち、吸光度は濃度と比例関係にあるので、吸光度を調べることにより、未知溶液中の重水濃度を測定することができる。なお、検量線の経時変化は無視できる程度であった。

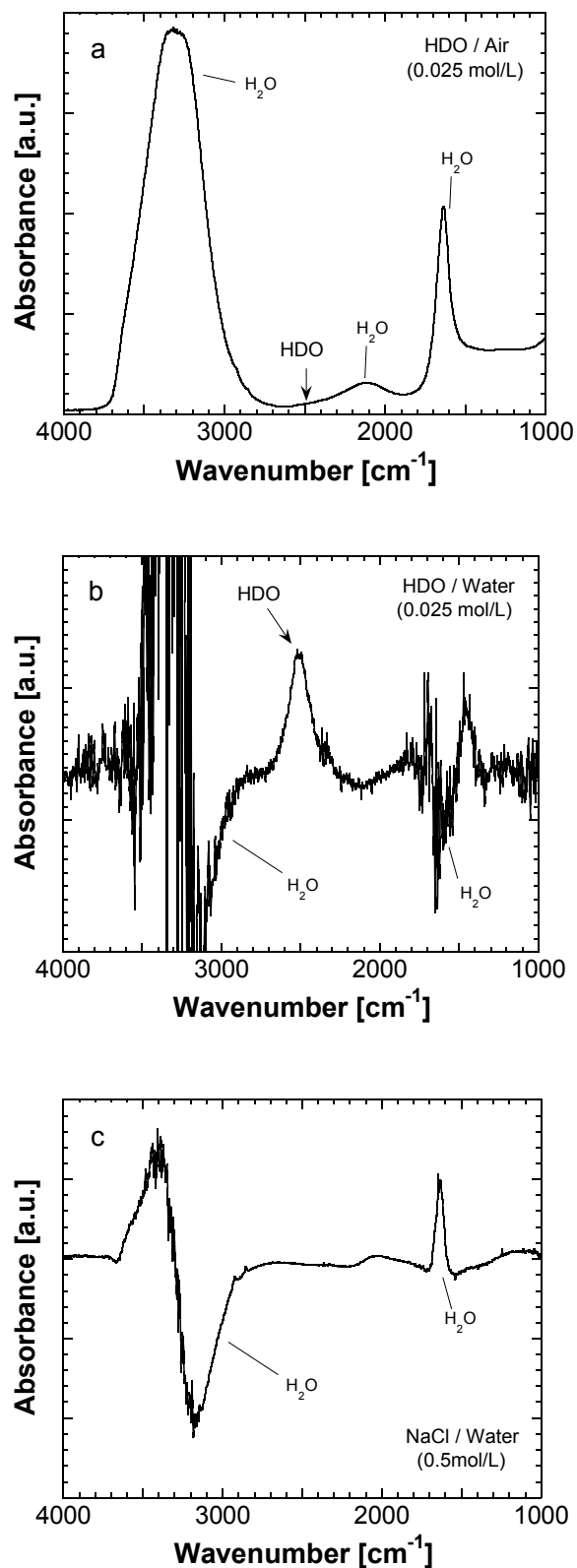


Fig. 2.4.A1 Typical IR spectra of deuterated water (a) A spectrum with air as reference. (b) A spectrum with H<sub>2</sub>O water as reference. (c) NaCl solution (0.5 mol).

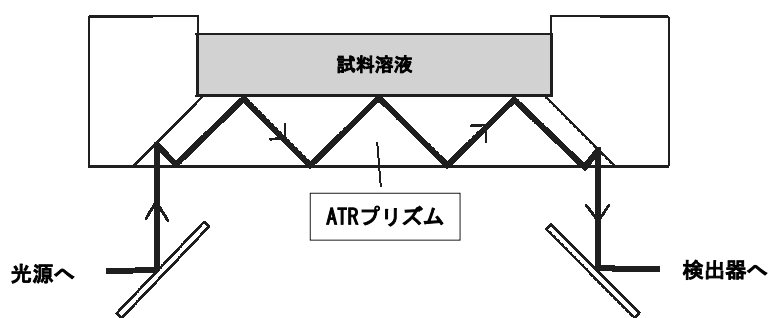


Fig. 2.4.2 A schematic cross-section of ATR cell. Light-path was drawn by a bold line.

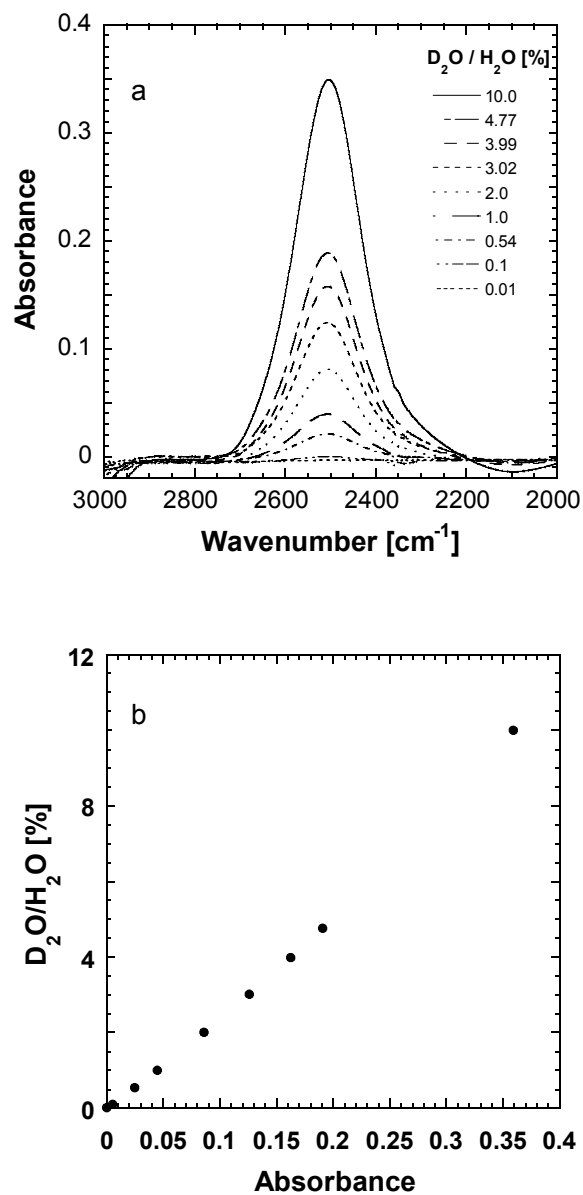


Fig. 2.4.A3 (a) Absorption peak of O-D stretching plotted with respect to D<sub>2</sub>O content (inset number). (b) D<sub>2</sub>O content plotted as a function of intensity of absorption peak at 2508 cm<sup>-1</sup>.

## 付録 2.4.II. 見かけの拡散係数の導出

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.

$$D_a^{net} = \frac{L_{net}^2}{6t_e} \quad (2.4.A4)$$

ここで,  $L$  は試料の長さである. Time-lag 法より求められる見かけの拡散係数を Table A1 にした.

Table 2.4.A1 Apparent diffusion coefficient of deuterated water determined by "time-lag" method.

$D_a$ [ x 10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> /s]		Temperature [K]			
		298	313	323	333
$\rho_{dry}$ [Mg/m <sup>3</sup> ]	Diffusional				
	Direction				
0.9	P	4.5 ± 6.1	-	7.0 ± 2.3	-
	N	2.5 ± 2.2	-	5.3 ± 3.0	4.4 ± 3.4
1.35	P	1.4 ± 0.6	6.4 ± 3.7	2.4 ± 0.2	23 ± 54
	N	0.49 ± 0.12	2.9 ± 2.0	0.56 ± 0.14	1.6 ± 0.9



## 第 3 章

圧縮ベントナイトの微細構造のモデル化と  
拡散過程の理論的取り扱い

## 圧縮ベントナイトの微細構造のモデル化と拡散過程の理論的取り扱い

## 要旨

放射性廃棄物の地層処分における多重バリアシステムの性能評価における、緩衝材特性（膨潤性、透水性、核種移行遅延特性等）と微細構造の関係を理解するために、圧縮成形された Na 型ベントナイトの微細構造について電子顕微鏡観察およびX線回折測定を行った。乾燥粉末状態のベントナイトに含まれるスメクタイトの団粒は、板状で底面方向の大きさは 100  $\mu\text{m}$  程度、厚さは 10  $\mu\text{m}$  程度であるが、圧縮成型後、含水飽和させるとより小さなスメクタイトの粒子に分離する。これらの小さな粒子は数層かそれ以上のスメクタイト単層（幅 100-10000 nm 程度、厚さ 1 nm 程度）から構成されており、その粒子を積層体と呼ぶ。積層体—積層体間の間隙（外部間隙）のサイズ、間隙率は、層間の選択的水和のため、積層体の膨潤によりコントロールされている。含水ベントナイトの XRD プロファイルには、底面間隔で 3.52, 1.88, 1.56 nm に相当する回折ピークが観察され、積層体により底面間隔が異なることを示唆する。低い乾燥密度（0.8 - 1.0  $\text{Mg}/\text{m}^3$ ）では 3.52 nm または 1.88 nm の底面間隔を持つ積層体が混在するが、乾燥密度の増大とともに前者が相対的に減少し、乾燥密度が 1.2  $\text{Mg}/\text{m}^3$  の条件では後者の積層体のみが存在するようになる。乾燥密度 0.9  $\text{Mg}/\text{m}^3$  の条件で含水させる溶液の NaCl 濃度を 0.0-0.5 M まで変化させたところ、塩濃度が 0.3 M 以上では 3.52 nm の底面間隔のピークは観察されなかった。これに対して、1.88 nm の底面間隔は塩濃度によらず一定であった。このことは、高い塩濃度の条件では、積層体の底面間隔が 1.88 nm に保たれたまま、積層数が増加していることを示唆する。以上の観察に基づいて、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。

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

ここで、 $\lambda$ は端面方向の間隙サイズを表すパラメーター、 $\delta$ 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。この式は積層数とともに外部間隙サイズが増加することを示しており、塩濃度が高くなると外部間隙サイズが増加すると考えられる。また、乾燥密度が高くなるに従い、外部間隙サイズは急速に小さくなる。

微細構造モデルに基づいて、トリチウム水の拡散問題を MD-HA 結合解析法により計算したところ、実測値よりも2倍程度大きな実効拡散係数となった。今後の解析において、間隙構造の屈曲の効果を考慮すると、実験値と計算値はより近くなると考えられる。

### 3.1.はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、人工バリアを構成する緩衝材には地下水浸入の抑制や核種移行の遅延、隙間や岩石割れ目の自己シール性、オーバーパック支持性などが期待されている。これらの特性を満たす材料としてベントナイトの使用が有力視されている（核燃料サイクル開発機構，1999）。緩衝材に期待される特性が、処分環境下や長期にわたる処分期間において十分に維持されることを確認するために、ベントナイトを使った透水試験や拡散試験，膨潤試験等が行われてきた（核燃料サイクル開発機構，1999）。試験は、施工条件や地下環境条件などを考慮し、ベントナイトの乾燥密度や地下水の化学組成をパラメーターとした試験が行われている。緩衝材の物性に最も影響を与える因子としては乾燥密度と地下水の塩濃度が挙げられる。緩衝材の透水特性を表す固有透過度は、 $6 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ （有効粘土密度 =  $0.4 \text{ Mg/m}^3$ ）から  $5 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ （有効粘土密度 =  $1.8 \text{ Mg/m}^3$ ）まで大きく減少している。また、人工海水のように塩濃度が高い場合の固有透過度（有効粘土密度 =  $1.4 \text{ Mg/m}^3$  の条件で  $8 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ ）は蒸留水の時の値（有効粘土密度 =  $1.4 \text{ Mg/m}^3$  の条件で  $7 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ）よりも大きい。また、核種移行特性を示す実効拡散係数は、トリチウム水で  $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ （ベントナイト乾燥密度 =  $1.0 \text{ Mg/m}^3$ ）から  $5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ （ベントナイト乾燥密度 =  $2.0 \text{ Mg/m}^3$ ）まで減少する（Sato, 1999）。塩濃度に対しては、I-イオンの実効拡散係数が、 $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ （0.01M NaCl）から  $4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ （0.5 M NaCl）まで増大することが報告されている（鈴木，佐藤，2001）。緩衝材の膨潤応力は、蒸留水を含水させた場合は  $3 \times 10^{-1} \text{ MPa}$ （有効粘土密度 =  $1.2 \text{ Mg/m}^3$ ）から  $20 \text{ MPa}$ （有効粘土密度 =  $2.0 \text{ Mg/m}^3$ ）まで増加する。人工海水の場合、有効粘土密度 =  $1.6 \text{ Mg/m}^3$  以上では蒸留水を使用した実験とほぼ同じ膨潤応力を示すが、低い密度では低い応力（有効粘土密度 =  $1.2 \text{ Mg/m}^3$  の条件で  $1 \times 10^{-1} \text{ MPa}$ ）を示す。

このような、緩衝材の物性は緩衝材の微細構造と関係があると考えられている。緩衝材の候補材料であるベントナイトはスメクタイトや石英などの微細な鉱物結晶の集合体である。圧縮成型されたベントナイト（圧縮ベントナイト）は、鉱物粒子である固相と粒子—粒子間にある間隙から構成される。圧縮成形時には乾燥密度が高いほど間隙は減少するため、間隙率に依存する透水の固有透過度や実効拡散係数が小さくなると考えられる。膨潤応力はスメクタイトの水和と関係があるため、スメクタイトが多く含まれる高密度の条件で高い膨潤応力を示すと考えられる。塩濃度に対する物性の変化についてはまだ不明な点が多いが、固有透過度の変化は、塩濃度によりベントナイトの間隙構造が変化するためであると考えられている（核燃料サイクル開発機構，1999）。膨潤応力や拡散係数の塩濃度依存性については、スメクタイト—水界面の電気二重層が高い塩濃度では収縮するため、粒子間の斥力やイオンの分布が変化することが原因であると考えられている（Murrinen et al., 1987; Pusch et al., 1990）。

ベントナイトの物性と微細構造の関係を定式化するためにベントナイトの構造をモデル化する試みが行われてきた。構造をモデル化する手法は2つあり、1つは現象を説明するような等価な構造を仮定し、そのパラメーターを決定する方法と、もう1つは実際の試料を観察し構造をモデル化する方法である。

前者のケースとして多孔質体の間隙水拡散モデルについて解説する。多孔質体中の溶質拡散は、媒体を構成する粒子—粒子間の間隙水を拡散経路とすると考えられる。一般に拡散媒体中の溶質の実効拡散係数はバルク水中の拡散係数よりも小さい。媒体の構造の複雑さを構造（形状）因子（*FF*, Formation Factor）または拡散能（diffusibility）と呼び、媒体中の実効拡散係数  $D_e$  とバルク水中の拡散係数  $D_0$  の比で次式のように定義されている（Brakel and Heertjes, 1974）。

$$\frac{D_e}{D_0} = FF \quad (3.1)$$

すなわち，構造因子は媒体による遅延の程度を表す．ここで，リファレンスとしてバルク水中の拡散係数を選んだのは，着目する溶質の間隙水中の拡散係数がバルク水中の値と等しいと仮定したためである．また，電解質溶液を含水飽和させた媒体の電気伝導度測定からも，構造因子が決定される (Berner, 1980)．一般に構造因子は拡散経路の幾何学的形状のみの関数であると考えられている (Brakel and Heertjes, 1974)．構造因子と実際の構造の関係を表す1つの試みとして，構造因子と間隙率の関係式が実験的にまた理論的に提案されてきた (Brakel and Heertjes, 1974)．しかし，関係式の適用範囲が限られている点や，微細構造との関係が不明確なパラメーターが多い点が問題とされてきた．これに対し，屈曲度 (tortuosity)，収斂度 (constrictivity) という別のパラメーターを取り入れて，構造因子と微細構造の関係を説明する試みが行われている (Brakel and Heertjes, 1974)．

$$FF = \varepsilon \frac{\sigma}{\tau^2} \quad (3.2)$$

ここで， $\varepsilon$ は間隙率， $\tau^2$ は屈曲度， $\sigma$ は収斂度である．第2式で仮定された微細構造モデルを Fig. 1a に模式的に示す．このモデルでは拡散経路をパイプのような連続的な間隙であると仮定している．間隙率はこのパイプの体積と本数に相当し，収斂度はパイプの断面積のようなイメージである．屈曲度 $\tau$ はパイプの全長である拡散距離  $L$  と拡散方向の最短距離  $l$  により，次式のように定義されている．

$$\tau = \frac{L}{l}$$

実際の間隙は網目状に連結していることから考えて，この構造モデルはあくまでも仮想的

なものであるが、構造モデルと構造因子の関係がイメージしやすいため多くの研究者により受け入れられている。球状粒子が充填された媒体の微細構造と屈曲度、収斂度との関係は Brakel and Heertjes (1974) や Saxena et al. (1974) で詳しく検討されている。このように屈曲度や収斂度は構造因子の半定量的な解釈には成功したが、実験的な手法ではそれぞれのパラメーターを独立に求めることができないことや、微細構造との直接的な関係においては、新たな因子を取り入れなければならないという問題もある。

緩衝材である圧縮ベントナイトについても式 3.1 および式 3.2 のような関係式が成り立つと考えられ、構造因子と微細構造の検討が行われてきた (Ochs et al., 1999; Choi & Oscarson, 1996; Cho et al., 1993; Sato, 1999)。Sato (1999) では、トリチウム水や様々なイオンについて構造因子を見積もり、構造因子が高い乾燥密度で減少することを示した。しかし、同じ乾燥密度でも構造因子はイオン価によって異なり、構造因子が単純な幾何構造だけの関数でないことがわかる。構造因子と拡散物質の関係はスメクタイトと拡散物質の相互作用と関係があると考えられている (Muurinen et al., 1987; Cho et al., 1993)。スメクタイトは表面が負に帯電しているため、陽イオンは表面付近に濃集するが、逆に陰イオンは表面付近には近づくことができない。したがって、拡散経路中の透過量は陽イオンでは大きく、陰イオンでは小さい。このような効果は、拡散電気二重層理論に基づいて理論的にも計算されている (Ochs et al., 1999; Lehtikoinen, 1999)。このように圧縮ベントナイトの構造因子は、幾何構造だけでなく拡散物質とスメクタイトとの相互作用に関する影響も含んでいるため、屈曲度や収斂度などのパラメーターについて議論することは容易ではない。実際、これまでの研究でも式 3.2 に類似の式が記述されているにもかかわらず、構造因子と幾何構造の具体的な関係までは記述されていない。拡散物質の拡散の活性化エネルギーが自由水中の値よりも大きくなることや、陽イオンの表面拡散の可能性から、ベントナイトに対する式 3.2 の適用を疑問視する研究もある (Kozaki et al., 1998)。

これまで説明してきたような、巨視的な現象から構造を推定する手法とは逆に、実際の

試料の微細構造を観察し構造をモデル化する方法も行われてきた。Pusch et al. (1990)では、電子顕微鏡観察に基づいて圧縮ベントナイトの微細構造をモデル化し、物性（特に透水性）の定量的な予測を行っている。圧縮ベントナイトの構造は団粒構造であり、その構成粒子はスメクタイト積層体や石英が集合した団粒である。ベントナイトを圧縮成型し含水飽和させると、団粒—団粒間や団粒内の間隙、積層体の層間に水が浸透するが、団粒の構造がある程度残ると考えられている (Yong, 1999)。Pusch et al. (1990)は、飽和時の圧縮ベントナイトの微細構造を、団粒内の密度が高い部分と団粒—団粒間のゲル部分から構成されると考え、この描像に基づいた構造モデルを GMM (General microstructure model) と呼んだ (Fig. 3.1b)。GMM を適用して、Na 型および Ca 型ベントナイトの透水係数を乾燥密度の関数として理論的に計算したところ、実験式と極めてよく合う結果が得られた。この際、透水経路が団粒—団粒間のゲル部分であること、ゲル部分の透水係数はゲル密度により異なり、ゲル密度は団粒—団粒間の間隙サイズが小さいほど高いこと、透水係数を計算するために透水経路は円管であることが仮定されている。また、彼らは透水係数の塩濃度に対する依存性を考える上では、ゲル部分の積層体内の積層数が重要であることも指摘している。すなわち、塩濃度が高い場合には積層数が増大するため、ゲル内の間隙サイズが大きく、透水係数も増大する。Pusch et al. (1990)の透水係数の塩濃度依存性に関する計算結果と実験結果はオーダーでは一致している。このように、Pusch et al. (1990)の試みは実験結果を大筋で予測しており、ベントナイトの物性を考える上で、微細構造が重要であることを示した点が評価できる。その一方で、構造のモデル化においてパラメーターが多く、それらのパラメーターと実際の構造との対応が不明であることや、透水係数の計算において構造モデルを別の等価な構造（パイプ構造）に置換して行われている点が問題である。

以上の点を踏まえ、本研究では、次の点に注意して圧縮ベントナイトの微細構造のモデル化を行い、構造モデルに基づいて計算される物性値と実測値との比較を行った。



- (1) 構造モデルは巨視的な現象に依存しないこと。
- (2) 電子顕微鏡観察やX線回折測定の結果に基づいて、構造モデルを構築すること。
- (3) 構造モデルの変数、パラメーターは必要最低限に抑え、実験条件のように既知であるか、実験観察手法により取得または予測が可能であること。
- (4) 物性値の予測において、構造モデルを直接反映させることができる手法を使用する。

条件(1)は、本研究で提案される構造モデルが、拡散問題や透水問題などのいくつかの現象を同時に予測できるように汎用性を持たせるためである。条件(2)および(3)は、構造モデルのモデル化で導入されるパラメーターと実際の構造の関係を明確にするためである。圧縮ベントナイトの構成粒子の形状やサイズ、配置に関する情報は電子顕微鏡観察やX線回折測定より得ることができる。条件(4)は、巨視的な物性値を計算する際、構造モデルを別の等価で単純な構造体に置換することは、二重に構造をモデル化することになるので、物理現象と構造の関係が極めて不明瞭になる。これをさけるために、本研究では構造モデルを反映させた巨視的な物性の計算に分子動力学—均質化解析結合解析法(以下、MD-HA結合解析法; Ichikawa et al., 1999)を使用する。MD-HA結合解析法では、局所物性を分子動力学法(MD法)により取得し、均質化法(HA法)により局所物性の空間的な分布—すなわち構造—を反映させて、巨視的な物性を計算する。例えば、Ichikawa et al. (1999)では、スメクタイト—水混合系の分子動力学法を行い、スメクタイトのシロキサン表面からの水の粘性の変化を求め、均質化解析により簡単な平行平板構造モデルについて巨視的な透水係数の解析が行われている。また、藤井他(2000)は、拡散問題への均質化解析の拡張とベントナイト中のプルトニウムの物質移行解析を行っている。

## 3.2. 研究手法

### 3.2.1. ベントナイト構造の考え方

緩衝材であるケイ砂混合ベントナイトの微細構造の観察とモデル化手法について述べる。ここでいう微細構造とは、緩衝材に含まれる鉱物粒子や鉱物粒子内および粒子間隙の形状やサイズ、空間分布のことである。緩衝材はベントナイトにケイ砂を加え混合したものを圧縮成型したものが検討されている。ベントナイトはスメクタイトと石英を主成分とする混合物で産地により鉱物組成が異なる（第1表）。核燃料サイクル開発機構（1999）においては、クニゲルV1ベントナイトに対し、ケイ砂を30重量%混合し、乾燥密度  $1.6 \text{ Mg/m}^3$  で圧縮成型する条件が、緩衝材の仕様例として挙げられている。

緩衝材の微細構造のモデル化にあたり、ケイ砂混合ベントナイトがスメクタイトと石英の2種類の鉱物で構成されていると仮定した。先に示した緩衝材の仕様例においてはスメクタイトと石英以外の鉱物の含有量は少ないため、このような仮定は妥当である。ケイ砂混合ベントナイト中における石英の含有率を見積もると重量比で約57%、体積比で約40%となる。第2図に示したように、この仮定に基づけばケイ砂混合ベントナイトは石英粒子間の間隙をスメクタイト粒子が充填した系であると考えることができる。したがって、構造のモデル化を、

- (1) スメクタイト粒子集合体部分の構造のモデル化
- (2) 石英粒子の空間分布のモデル化

という2つの問題に分けて考えることができる。この研究では、前者のスメクタイト集合体部分のモデル化を行った。なぜならば、ベントナイトの透水、拡散、膨潤挙動は、スメクタイト集合体部分の微細構造と密接に関係があるからである。本研究ではスメクタイト

含有率が極めて高いクニピア F（クニミネ工業）について構造の観察およびモデル化を行った。処分環境下においては、地下水との接触により、ベントナイトは含水し膨潤すると考えられている。したがって、ベントナイトが含水飽和した状態の微細構造のモデル化が、本研究の最終的な目標である。

スメクタイト集合体部分の微細構造を考えるために、部分スメクタイト密度の考え方を導入する。ベントナイトの試験条件において、固相の含有量を示すために乾燥密度を使用することが多い。しかし、ベントナイトの種類によりスメクタイトの含有率が異なるため、試料全体の乾燥密度（net dry density）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；local dry density of smectite aggregate）は異なる。部分スメクタイト密度は、ベントナイトのスメクタイト含有率と試料全体の乾燥密度により次式のように表される。

$$\rho_s = \frac{(1-f_q)f_s}{\frac{1}{\rho_{net}} - \frac{f_q}{\rho_q} - \sum_m \frac{(1-f_q)f_m}{\rho_m}} \quad (3.3)$$

ここで、 $\rho_s$ は部分スメクタイト密度、 $\rho_q$ は石英の密度（2.65 Mg/m<sup>3</sup>）、 $\rho_m$ はベントナイト構成鉱物の密度（スメクタイトを除く）、 $f_s$ はベントナイト中のスメクタイト含有率（重量比）、 $f_q$ はケイ砂混合率、 $f_m$ はベントナイト中の鉱物含有率（スメクタイトを除く）である。

Fig. 3 に、代表的なベントナイト（クニゲル V1、クニピア F、MX-80）およびケイ砂混合ベントナイトについて、部分スメクタイト密度を計算した結果を示す。たとえば、前述の緩衝材の仕様例の部分スメクタイト密度は約 0.9 Mg/m<sup>3</sup>と計算され、この密度は、試料全体の乾燥密度が、クニゲル V1 では約 1.4 Mg/m<sup>3</sup>、MX-80 では約 1.1 Mg/m<sup>3</sup>の場合に相当する。スメクタイト含有率が 98-99 重量%であるクニピア F では、部分スメクタイト密度は試料全体の乾燥密度にほぼ等しい。なお、類似の表し方として、有効ベントナイト密度という表し方もあるが（核燃料サイクル開発機構、1999）、これはケイ砂混合ベントナイト

中に含まれるベントナイト部分の乾燥密度を表したもので、スメクタイト集合体部分の密度ではない。以下では特に断らない限り、乾燥密度とは部分スメクタイト密度のことを示す。

土壌はベントナイトと同様に多くの粘土鉱物や石英などの微細な粒子を含んでおり、その微細構造について多くの研究が行われている（粘土ハンドブック、第2版；Collins and McGown, 1974）。そのため、土壌学の団粒構造の概念は圧縮ベントナイトの構造を考える上で示唆に富む。土壌の微細構造には、単粒構造と団粒構造の2つの考え方があり、団粒構造が一般的であると考えられている（Fig. 3.4）。単粒構造は単一の構造を持つ土壌粒子が集合した構造で、たとえば、板状の粘土粒子の配向構造等が挙げられる。一方、団粒構造は、土壌粒子がお互いに凝集した団粒が土壌の構造を形成するモデルである。団粒構造は、粒子を構成する最も小さな単位である一次構造と、その粒子が配列した二次構造、さらに二次構造粒子が配列した三次構造という具合に、団粒の形成に段階があると考えられている。先に挙げた単粒構造は一次構造だけで構成された団粒構造の一種であるとも言える。この構造の分類に加えて、ドメイン、クラスタ、ペッドという区分があるが、両者の対応は明確ではない。その理由としては、一次構造である単位粒子に関する明確な定義がなされていないことが挙げられる。単位粒子としては板状の粘土粒子やシルト程度のサイズの石英粒子が考えられていることが多い。このほかに、粒度による区分がある。以上のように団粒はより低次の構造を構成する粒子が凝集・集合したものである。凝集の程度は、粘土鉱物含有量、含水量や凝集のメカニズムに依存している。凝集メカニズムとしては、分子間力に起因する土壌粒子間の引力や粒子同士を固着する物質（水、有機物、Al、Feの水酸化物（酸化物））の存在などが考えられている。特に、土壌の含水量が増加すると、粘土鉱物の膨潤により団粒の形成が妨げられることが知られている。

ベントナイトについても構成粒子が団粒構造をとると考えられている（Yong, 1999）。ベントナイトの団粒構造を考える上で一次構造の粒子の定義が重要である。スメクタイトで

構成される団粒は含水するとより低次の団粒に分離し、やがては一次粒子にまで分離する。したがって、多量の水に分散した粒子が一次構造に相当すると考えることができる。この水に分散した粘土粒子については電子顕微鏡観察により多くの研究がなされている (Ben Rhaïem et al., 1987)。Na 型スメクタイトでは粘土鉱物単層から数層が一つとなった粒子が観察されている。これらの粒子は積層体 (stack), パケット (packet), タクトイド (tactoid), 擬結晶 (quasi-crystal) 等と呼ばれている。積層体は何層の粘土単層から構成されているかは、層間陽イオンの種類に依存している。定性的には、層間陽イオンが  $\text{Ca}^{2+}$  である粘土鉱物の方が  $\text{Na}^+$  に比べ厚い積層体を形成する (Sposito, 1984; Ben Rhaïem et al., 1987)。この報告では、分散状態の粘土粒子を一次構造と定義し、それらの凝集体であるより高次の団粒構造について考えていく。

### 3.2.2. 圧縮ベントナイトの微細構造の観察方法

スメクタイト粒子は極めて微細な結晶であり、その形状や構造の観察には電子顕微鏡、X線回折装置が適している。以下では、それぞれの手法で観察できる構造と観察手法の簡単な紹介と試料の作製方法について述べる。

#### 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡により、スメクタイトの粒子や圧縮ベントナイトの形状について観察を行った。走査型電子顕微鏡 (SEM) では、きわめて細く絞った電子線を試料表面上で走査し、その際に発生する二次電子の量的な時間変化を位置変化に変換して画像化する。これまで粘土鉱物の形状観察に最もよく用いられている方法である。SEM は  $10^{-1} \sim 10^3 \mu\text{m}$  程度の大きさの粒子の観察に適している。粘土鉱物は絶縁体なので、表面に金や炭素の薄

膜を蒸着し、帯電防止する必要がある。また、スメクタイトのように吸湿性の試料の場合は、金（炭素）蒸着前に内部の水を十分取り除かなければならない。スメクタイトの粒子を観察する際には、試料をシリコンウエハースの上に置いて、金の薄膜を蒸着し、観察試料とした。また、断面の観察は、圧縮成型した試料を含水飽和处理の前後について行われた。観察試料の準備方法は次のようである。ベントナイトを圧縮成型し、含水試料については含水用カラムで含水飽和させる。含水飽和した試料を液体窒素で急冷し、真空凍結乾燥機で2日程度乾燥した。含水前後のそれぞれの乾燥試料をデジケータで保存した後、金の薄膜を蒸着した。含水前後のそれぞれの試料に含まれる水を十分に取り除くために、真空蒸着装置に試料を設置し、圧力 13.3 Pa で6時間程度静置後に、金蒸着を行った。

#### 透過型電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡 (TEM) によりスメクタイト粒子の断面形状の観察を行った。TEMは電子線を極めて薄い試料 (100 nm 以下) に照射しその“影”を観察する。試料の“影”は、電子線が試料内の原子 (電子雲) で散乱されて生じる散乱吸収コントラストによるもので、“影”の濃さは試料の厚さや構成元素による。透過型電子顕微鏡によりスメクタイト粒子の断面形状の観察を行った。スメクタイト分散液をエポキシ系樹脂の上で風乾し、定方位試料を作製する。エポキシ系樹脂で試料を抱埋し、ダイヤモンドカッターを装着したマイクロトームで薄く切り取る。水に浮いた試料片を金属メッシュの上ですくい取り観察試料とした。

#### X線回折法

X線回折法は粘土鉱物の同定や膨潤挙動の観察などで最も広く用いられている手法であ

る。結晶に入射したX線は、結晶内で周期的に配列した原子網面で反射され回折現象を起こす。このことを利用して、ブラッグの公式より回折角度 ( $2\theta$ ) から構造周期を求めることができる。スメクタイトの層構造は、(001) 底面反射に最も強く反映されるので、(001) 面の回折角より底面間隔を求めることや、(001) 面の極点測定より、スメクタイトの配向について測定することが可能である。また、X線回折測定は試料が含水した状態でも可能であるため、電子顕微鏡による観察では得られない情報が得られる (Kozaki et al., 1998; Kozaki et al., 2001)。本研究では、圧縮ベントナイトについて含水状態のままX線回折測定を行い、底面間隔と含水した溶液の塩濃度の関係について調べた。試料をステンレス製のスクレイパーで切断し、直ちにX線回折に装着し切断面を測定した。切断から測定開始までに要した時間は約1分～1分30秒であった。入射X線は  $\text{CuK}\alpha$  で、測定は回折角  $1.2\sim 11\text{ deg.}$  の範囲で行った。低角度測定であるため、発散スリットと散乱スリットはそれぞれ発散角、受光角が  $1/2^\circ$  のスリットを使用した。測定時の走査速度は  $2\text{ deg./min}$  でサンプリング間隔は  $0.01\text{ deg.}$  であった。したがって、全測定に要した時間は、6～7分程度である。試料切断面は大気と直接接触しているため、時間とともに水が失われていくが、この程度の測定時間であれば層間水の脱水はほとんどない。

### 3.2.3. 拡散問題の MD-HA 結合解析

構造モデルを用いて物性値を予測するために、MD-HA 結合解析を用いて、トリチウム水の均質化拡散係数の計算を行った。均質化拡散係数は透過拡散実験により得られる実効拡散係数に相当する。ここでは、まず拡散問題の均質化理論について述べ、次に局所拡散係数の設定や構造モデルの取り込みについて述べる。

圧縮ベントナイトのような多孔質媒体は微視的にみれば粘土鉱物と水が混合した不均質材料である。したがって、微視的な物性値も不均質に分布しており、拡散係数のような媒

体の巨視的な物性値が微視的な構造の影響を受ける。MD-HA 結合解析では、分子動力学法により微視的な物性分布を計算し、均質化解析により巨視的な材料物性を微視的な物性分布の空間平均として表す (Ichikawa et al., 1999)。

拡散問題の MD-HA 結合解析について簡単に紹介する。この問題の詳細については藤井他 (1999) や Ichikawa et al. (in press) で述べられている。いま、拡散媒体をあるユニットセルが周期的に 3 次元に配列した構造体であるとする。巨視的な全体構造の領域  $\Omega$  における支配方程式は、次のように与えられる。

$$\frac{\partial c^\varepsilon}{\partial t} + V_j^\varepsilon \frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left( D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j} \right) - f^\varepsilon = 0 \quad \text{in } \Omega \quad (3.4)$$

また、この領域境界における境界条件および初期条件は次のように与えられる。

第1種(Dirichlet)境界

$$c^\varepsilon(x, t) = \hat{c}^\varepsilon(t) \quad \text{on } \Omega$$

第2種(Neumann)境界

$$-D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j} n_i = \hat{q}(t) \quad \text{on } \Omega$$

初期条件

$$c^\varepsilon(x, t) = \hat{c}_0^\varepsilon(x) \quad \text{at } t=t_0$$

構造体内の対象となる溶質の濃度  $c^\varepsilon(x, t)$  (大域濃度関数と呼ぶ) を次式のように摂動展開



する.

$$c^\varepsilon(x;t) = c^0(x,y;t) + \varepsilon c^1(x,y;t) + \varepsilon^2 c^2(x,y;t) + \dots \quad ; \quad y = \frac{x}{\varepsilon} \quad (3.5)$$

式 3.5 を式 3.4 に代入し、それぞれの  $\varepsilon^n$  項で整理することで微視方程式 (式 3.6.1) と大域方程式 (式 3.6.2) を得る.

$$\frac{\partial}{\partial y_i} \left[ D_{ij}^\varepsilon \left( \delta_{kj} - \frac{\partial \chi_i^k}{\partial y_j} \right) \right] = 0 \quad (3.6.1)$$

$$\frac{\partial c^0}{\partial t} + V_j^H \frac{\partial c^0}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_i} D_{ij}^H - f^H = 0 \quad (3.6.2)$$

ここで、式 3.6.1 の  $\chi_i^k$  は特性関数 (characteristic function) で、ユニットセル内の微視的な濃度を巨視的な濃度  $c^\varepsilon$  で規格化したことによる。また、 $D_{ij}^H$ 、 $V_j^H$  および  $f^H$  は均質化された物性値で、それぞれ次式のように表される。

$$V_j^H \equiv \frac{1}{|Y|} \int_Y V_k^\varepsilon \left( \delta_{kj} - \frac{\partial \chi_1^j}{\partial y_k} \right) dy$$

$$D_{ij}^H \equiv \frac{1}{|Y|} \int_Y D_{ik}^\varepsilon \left( \delta_{kj} - \frac{\partial \chi_1^j}{\partial y_k} \right) dy$$

$$f^H \equiv \frac{1}{|Y|} \int_Y f^\varepsilon dy$$

このように、ユニットセルにおける微視的問題は特性関数  $\chi_1^k$  を求める問題に帰着する。この研究では、均質化拡散係数  $D_{ij}^H$  を求め、拡散試験より得た実効拡散係数  $De$  と比較した。均質化拡散係数を求める手順は以下の通りである。

- (1) 特性関数  $\chi_1^k$  を有限要素解析により求める.
- (2) 式 3.6.1 に代入し, 均質化拡散係数  $D_{ij}^H$  を得る.

均質化拡散係数の計算には解析プログラム diff1\_54.for を使用した (藤井, 私信).

均質化拡散係数の解析は, ベントナイトの乾燥密度とスメクタイト粒子の積層数を変数として行われた. 解析で想定したベントナイトの構造およびそのパラメーターを Fig. 3.5 および Table 3.2 に示す. 圧縮ベントナイトは Na 型スメクタイトのみで構成されており, 飽和含水していると仮定した. 全体構造は, 2次元に周期的に繰り返したユニットセルで構成されると仮定している. ユニットセルにはスメクタイトの積層体が1つ含まれており, 黒い部分がスメクタイトの結晶部分に相当し, 白い部分が間隙水に相当する. 乾燥密度を変数として計算する場合は, 積層数は5層に固定し, 間隙水の量を増減させることで, 乾燥密度を 0.82 から 1.66 Mg/m<sup>3</sup> まで変えた. 一方, 積層数を変数として解析を行う時は, 乾燥密度を 0.9 Mg/m<sup>3</sup> に固定して, 積層数を 3-15 層まで変化させて計算を行った. 構造パラメーターの詳細については, 3.3.3 節を参照していただきたい.

解析は2次元問題について行われるが, その結果を3次元の拡散係数に変換した. 2次元の拡散係数,  $D^{H_{2-D}}$  および3次元の拡散係数行列  $D^{H_{3-D}}$  はそれぞれ次式のように表す.

$$D_{2-D}^H = \begin{pmatrix} D_{11}^H & 0 \\ 0 & D_{22}^H \end{pmatrix} \quad (3.7.1)$$

$$D_{3-D}^H = \begin{pmatrix} D_P^H & 0 & 0 \\ 0 & D_P^H & 0 \\ 0 & 0 & D_N^H \end{pmatrix} \quad (3.7.2)$$

ここで, 3次元の拡散係数行列の各要素は, 2次元の拡散係数行列の要素と次式のように関係づけられる.

$$D_P^H = \frac{D_{11}^H}{\sqrt{2}} \quad (8.1)$$

$$D_N^H = D_{22}^H \quad (8.2)$$

ここで、 $x$  方向、 $y$  方向の拡散係数は等方的であると仮定し、 $D_{11}^H$  について平均化した。上記の構造モデルは、水平方向に粘土鉱物が完全に配向しているため、3次元拡散係数は異方的である。スメクタイトの配向が全くない場合の等方拡散係数は  $D_{3-D}^H$  の対角要素の平均として、次式のように表す。

$$D_{av}^H = \frac{1}{3} \sqrt{2(D_P^H)^2 + (D_N^H)^2} \quad (8.3)$$

特性関数を求めるための2次元有限要素網は、4辺形4接点要素網を採用し、HA 解析用2次元四辺形要素メッシュジェネレーターHA\_INPUTにより自動生成した。メッシュは正方形で、節点間隔は拡散係数の密度依存性を計算する際には 0.3 nm に設定し、積層数依存性を計算する場合には 0.5 nm に設定した。

局所的なトリチウム水分子の自己拡散係数は、スメクタイトー水複合系の分子動力学計算の結果に基づいて設定した。H<sub>2</sub>O 水分子の自己拡散係数はスメクタイトのシロキサン表面から離れるに従い急激に増大し、2nm 程度離れたところではほぼバルク水の分子動力学計算より得られた値と等しくなる (Fig. 3.6 ; 河村, 私信)。この結果に基づいて設定したトリチウム水の自己拡散係数の設定値を Table 3.3 に示す。ここで、トリチウム水分子の自己拡散係数は H<sub>2</sub>O 水分子の自己拡散係수에等しいことを仮定した。

なお、移流については考慮しない ( $V_f=0$ )。また、ソース項については、HTO が体拡散により粘土結晶構造内に取り込まれることは考えられないので、影響がない ( $\beta=0$ ) として計算を行った。

### 3.3. 結果と考察

#### 3.3.1. スメクタイト粒子の観察

走査型および透過型電子顕微鏡により乾燥粉末状態のスメクタイト粒子および圧縮スメクタイトの断面の観察を行った。ベントナイトは乾燥状態では団粒構造を呈するが、含水飽和後は元の団粒構造は残らないことがわかった。

乾燥粉末状態のスメクタイト粒子は積層体が多数集合した団粒を形成している。クニピアFベントナイトの団粒は100  $\mu\text{m}$ 程度の大きさを持つ粒子が卓越する (Fig. 3.7)。多量の水に分散したスメクタイト粒子の透過型および走査型電子顕微鏡写真を Fig. 3.8 に示す。

Fig. 8a に示した透過型電子顕微鏡写真では、複数の積層体が観察される。積層体は数層～5層程度のスメクタイト単層が積層しており、写真中央の粒子ではその広がり約400 nm程度である。積層体の形状は板状で水平方向の広がり10000 nm 近くに達する粒子もある

(Fig. 3.8b)。粉末状態のベントナイトの団粒は100  $\mu\text{m}$ 程度の大きさであることから、団粒は積層体が水平方向で数十～数百個程度集まって形成された粒子であると定義される。

団粒内部における積層体の集合状態は、団粒の形状が板状である点や断面の様子から、積層体が団粒の水平方向に配向していると考えられる (Fig. 3.9)。圧縮成型時には団粒が構造

単位粒子として集合体構造を形成する。Fig. 3.10a に含水飽和する前の圧縮ベントナイト

( $\rho_{\text{dry}}=1.8 \text{ Mg/m}^3$ ) の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。圧縮方向に対して垂直な方向

に板状団粒の配向構造が確認できる。したがって、積層体も圧縮方向に対して垂直な方向

に配向している。これまで述べてきた乾燥状態の粒子の観察に基づく、圧縮ベントナイト

の微細構造の模式図を Fig.11 に示した。団粒は積層体を構成粒子とする板状の粒子で、圧縮

ベントナイト中では、団粒が配向することにより全体の構造が形成される。

含水飽和後の微細構造の変化を観察するため、イオン交換水で含水飽和させた試料を、

液体窒素で急速に冷凍し、真空凍結乾燥した試料の断面を観察した (Fig. 3.10b). 試料は、クニピア F を精製した試料 (渋谷他, 1999) を乾燥密度  $1.8 \text{ Mg/m}^3$  で圧縮成型し、最終的な乾燥密度が  $0.9 \text{ Mg/m}^3$  になるように含水膨潤させたものである. スメクタイトが圧縮方向に対して垂直な方向に配向している様子が確認できるが、含水前に見られたような団粒粒子間の境界は明瞭ではない. また、大きさ数  $10 \mu\text{m}$  ~ 数百  $\mu\text{m}$  に達する大きな間隙が確認できるが、これらの間隙は真空凍結乾燥時に生成したもので、含水飽和時にはスメクタイトの膨潤により閉じていたと考えられる. このように、含水飽和後もスメクタイトの配向構造は残るが、初期の団粒構造は残っておらず、含水状態では積層体の空間分布が間隙構造を決定すると考えることができる.

### 3.3.2. 間隙の構造とXRD測定

ベントナイトの粒子および断面の観察に基づけば、間隙は (1) 積層体内の層間、(2) 団粒内の積層体—積層体間の間隙および (3) 団粒—団粒間の間隙として存在する. 乾燥時には団粒—団粒間の間隙も存在するが、含水膨潤時には、団粒構造は不明瞭となり積層体内の層間および団粒内の積層体—積層体間の間隙に水が分布する. 以下では、(1) 積層体の層間間隙を内部間隙 (internal pore) と呼び、(2) 積層体間の間隙を外部間隙 (external pore) と呼ぶことにする (Fig. 12). 内部間隙は規則的な周期構造を持つが、外部間隙は規則構造を持たず、水和が層間から選択的に起こるため、その量や大きさは内部間隙に依存する. 凍結乾燥した試料断面の観察では、乾燥による脱水で内部間隙サイズが変化するため、含水時の外部間隙の構造については不明であった. そこで、含水飽和した圧縮ベントナイトのX線回折測定より積層体の底面間隔と乾燥密度および塩濃度の関係について調べ、含水状態での間隙構造について考察した.

Fig. 13a に、イオン交換水を含水させたクニピアFのX線回折パターン (CuK $\alpha$ ;  $1.2 \sim 11.0 \text{ deg.}$ )

の乾燥密度  $0.8 \sim 1.4 \text{ Mg/m}^3$  に対する変化を示す。この領域には、 $2.5, 4.6$  および  $5.8 \text{ deg.}$  に回折ピークが観測され、それぞれスメクタイトの底面間隔で  $3.52 \text{ nm}, 1.88 \text{ nm}$  および  $1.56 \text{ nm}$  に相当する。このことは、乾燥密度によって底面間隔が異なる積層体が混在することを示している。低い乾燥密度 ( $0.8\text{--}1.0 \text{ Mg/m}^3$ ) では  $3.52 \text{ nm}$  および  $1.88 \text{ nm}$  に相当するピークが観測され、乾燥密度の増加に伴い、前者は相対的に減少し、後者は増加する。乾燥密度が  $1.2 \text{ Mg/m}^3$  の条件では、 $1.88 \text{ nm}$  に相当する強いピークのみが観測されるが、乾燥密度が  $1.4 \text{ Mg/m}^3$  の条件では  $1.88 \text{ nm}$  に加え  $1.56 \text{ nm}$  の底面間隔に相当するピークも観察される。乾燥密度の増大に伴う  $1.88 \text{ nm}$  から  $1.56 \text{ nm}$  への底面間隔の変化は、すでに Kozaki et al. (1998) でも報告されている。Kozaki et al. (1998)によれば乾燥密度が  $1.0 \sim 1.3 \text{ Mg/m}^3$  の条件においては、底面間隔は  $1.88 \text{ nm}$  であるが、 $1.6 \sim 1.8 \text{ Mg/m}^3$  の範囲では  $1.56 \text{ nm}$  に減少する。乾燥密度が  $1.4 \sim 1.5 \text{ Mg/m}^3$  の範囲では、 $1.88$  と  $1.56 \text{ nm}$  の両方の底面間隔を示すXRDパターンが得られている。以上の結果より、積層体の底面間隔と乾燥密度の関係は次のようであると考えられる、乾燥密度が  $0.6\text{--}1.0 \text{ Mg/m}^3$  の条件では、 $3.56 \text{ nm}$  または  $1.88 \text{ nm}$  の底面間隔を持つ積層体が混在するが、乾燥密度が  $1.0\text{--}1.3 \text{ Mg/m}^3$  の条件では、 $1.88 \text{ nm}$  の底面間隔を持つ積層体のみが存在する。乾燥密度が  $1.4\text{--}1.5 \text{ Mg/m}^3$  の条件においては、 $1.88 \text{ nm}$  または  $1.56 \text{ nm}$  の底面間隔を持つ積層体が混在するが、より高い乾燥密度 ( $1.6\text{--}1.8 \text{ Mg/m}^3$ ) では  $1.56 \text{ nm}$  の底面間隔を持つ積層体のみが存在する。このように乾燥密度が増加するに従い、積層体の底面間隔は段階的に減少する。

乾燥密度に対するスメクタイトの底面間隔の変化は、外部間隙率の減少と関連があると考えられる。本研究と Kozaki et al. (1998) で得られた結果に基づいて、全間隙 ( $\varepsilon_{net}$ )、内部間隙 ( $\varepsilon_{int}$ )、外部間隙 ( $\varepsilon_{ext}$ ) の間隙率を理論的に導いた。

$$\varepsilon_{net} = 1 - \frac{\rho_{dry}}{\rho_{clay}} \quad (3.9.1)$$

$$\varepsilon_{int} = \frac{\rho_{dry}}{\rho_{clay}} \frac{(d_{(001)} - \delta)}{\delta} \quad (3.9.2)$$

$$\varepsilon_{ext} = 1 - \frac{\rho_{dry}}{\rho_{clay}} \frac{d_{(001)}}{\delta} \quad (3.9.3)$$

ここで、 $\rho_{dry}$  はスメクタイト乾燥密度、 $\rho_{clay}$  はスメクタイトの真密度 (2.88 Mg/m<sup>3</sup>)、 $d_{(001)}$  は底面間隔、 $\delta$  はスメクタイト単層の厚さ (10 Å) を示す。式 3.9.2 および式 3.9.3 は、底面間隔が単一である場合のみを想定しているため、これらの関係は、厳密には、乾燥密度が 1.0–1.3 Mg/m<sup>3</sup> および 1.6–2.0 Mg/m<sup>3</sup> である試料についてのみ成り立つが、乾燥密度が 1.0 Mg/m<sup>3</sup> 以下の条件においても、仮想的にベントナイトが 1.88 nm の底面間隔を持つ積層体のみから構成されるとして、式 3.9.3 に従い外部間隙率を見積もった。外部間隙率は乾燥密度の増加とともに減少し、理論的には乾燥密度 1.44 Mg/m<sup>3</sup> でなくなる (Fig. 14)。この乾燥密度は 1.88 nm または 1.56 nm の底面間隔を持つ積層体が混在する乾燥密度 1.4–1.5 Mg/m<sup>3</sup> に近い。したがって、底面間隔の 1.88 nm から 1.56 nm への変化は、外部間隙率の減少に伴い、スメクタイト積層体同士が接触し、内部間隙が圧縮されるためであると考えられる。また、式 3.9.3 では、3.52 nm の底面間隔を持つ積層体は外部間隙に存在することになる。外部間隙率の減少に伴い、3.52 nm の底面間隔に相当する回折ピークの減少していることから、外部間隙の大部分を 3.52 nm の底面間隔を持つ積層体が占めていると考えられる。

積層体の底面間隔が 3.52 nm、1.88 nm および 1.56 nm の不連続な値しか示さないことは、スメクタイトの水和挙動と関連があると考えられる。Mooney et al. (1952) によれば、スメクタイトの底面間隔は相対湿度が増大するに従い、1.24 nm、1.56 nm、1.88 nm の順に段階的に増加しており、このことは水和層が 1, 2, 3 層の順に増加することを示している。乾燥密度 1.4–1.5 Mg/m<sup>3</sup> において、1.88 nm または 1.56 nm の底面間隔を持つ積層体が混在することは、2層と3層の中間的な水和が起こりにくいためであると考えられる。一方、3.52 nm の底面間隔は拡散電気二重層による静電的な反発に起因すると考えられている (Ben-Rhaim et al., 1987)。Ben-Rhaim et al., (1987) は高圧下でペースト状態の Na 型スメクタイト試料の低角度 X 線回折測定を行い、圧力 10 bar 以上で、3.52 nm と 2.01 nm (4 水和層に相当) の底面間隔を持つ積層体が同時に存在し、3.52 nm から 2.01 nm への変化が不連続に起こることを報告している。このように、異なる状態の含水試料についてス

スメクタイトの底面間隔の 3.52 nm から 1.88 nm または 2.01 nm への不連続な変化を確認できることから、これらの変化はスメクタイトの特性に起因すると考えられる。

圧縮ベントナイトの間隙構造は間隙水の塩濃度とも関連があると考えられる。スメクタイトが十分に分散した懸濁液に電解質を加えていくと、やがてスメクタイト粒子が凝集し沈殿する。この現象は、分子間力やスメクタイトの層電荷に起因する粒子間の斥力が、電解質を添加することにより弱められるためであると考えられている。圧縮ベントナイトのスメクタイト粒子についても同様の現象が予測され、凝集により間隙構造が変化することが考えられる。

Na 型ベントナイトを乾燥密度  $0.9 \text{ Mg/m}^3$  の条件で圧縮し、NaCl 濃度  $0.0 \sim 0.5 \text{ M}$  の水溶液で含水飽和させてX線回折測定を行ったところ、底面間隔が塩濃度により変化した (Fig. 3.13b)。乾燥密度  $0.9 \text{ Mg/m}^3$  という条件は、緩衝材の仕様例 (核燃料サイクル開発機構, 1999) の部分スメクタイト密度に相当する。回折ピークは  $2.5, 4.7 \text{ deg.}$  に観測され、それぞれ底面間隔が  $3.52 \text{ nm}$ ,  $1.88 \text{ nm}$  に相当する。 $0.1 \text{ M}$  よりも低い塩濃度では  $3.52 \text{ nm}$  の底面間隔に相当する回折ピークが確認されるが、 $0.3 \text{ M}$  以上では確認されない。これに対して、 $1.88 \text{ nm}$  の底面間隔は塩濃度が  $0.0 \sim 0.5 \text{ M}$  の範囲では変化しなかった。

高い塩濃度 ( $\geq 0.3 \text{ M}$ ) で  $3.52 \text{ nm}$  の底面間隔に相当するピークが減少したことは、前述のように、 $3.52 \text{ nm}$  の底面間隔がスメクタイトの底面—底面間の電気二重層の重なりによる斥力に起因することを示唆する。例として、Guoy-Chapman の電気二重層理論に基づいて計算したスメクタイト底面からの静電ポテンシャル分布において、静電ポテンシャルが表面電位の 10% 程度になる表面からの距離について見ると、塩濃度が  $0.01 \text{ M}$  と  $0.5 \text{ M}$  の条件においてそれぞれ  $2.0 \text{ nm}$  と  $0.3 \text{ nm}$  であった。このように静電ポテンシャル分布は、塩濃度が増大するに従い徐々に減少しており、それらの重なりによる斥力も減少していると考えられる。

$3.52 \text{ nm}$  の底面間隔が静電ポテンシャル分布の重なりに起因するのであれば、その回折ピーク強度が減少したことはスメクタイトの凝集を示唆する。積層体内の底面—底面間に働く斥力は、底面同士が向き合った積層体—積層体間にも働いていると考えられる。すなわち、低い塩濃度では



積層体—積層体間の距離も 3.52nm 程度になっていると考えられる。このことは、後に外部間隙サイズの計算からも支持される。高い塩濃度 ( $\geq 0.3\text{M}$ ) では、積層体の底面間隔が 3.52 nm から 1.88 nm に減少するだけでなく、積層体—積層体間の間隔も狭くなり、凝集が起こっていると考えられる。したがって、凝集により積層体あたりのスメクタイト単層の枚数(積層数)が増加していると考えられる。

以上のように、低い乾燥密度で観察された 3.52 nm の底面間隔は静電ポテンシャル分布の重なりによる斥力に起因すると考え、乾燥密度や塩濃度による底面間隔の変化について検討した。しかし、次の2点については電気二重層理論からは説明できない。1つは、乾燥密度の増大とともに底面間隔が 3.52 nm から 1.88 nm に不連続に減少することと、もう1つは、静電ポテンシャル分布が塩濃度により徐々に変化するにもかかわらず、含水させた溶液の塩濃度が 0.0 M または 0.1M の条件でも底面間隔が 3.52 nm で一定であるということである。このように、3.52 nm の底面間隔の変化についてはより詳細な検討が必要である。

### 3.3.3. ベントナイトの微細構造のモデル化

スメクタイト粒子、圧縮ベントナイト断面の電子顕微鏡観察および含水飽和状態の圧縮ベントナイトの X 線回折測定の結果に基づいてスメクタイト集合体部分の微細構造のモデル化を行う。モデル化においては次の点に留意した。

- (1) 含水飽和状態では団粒構造はなくなり、スメクタイト粒子は積層体を基本単位として振る舞う。
- (2) 外部間隙は積層体—積層体間の間隙のみから構成される。
- (3) 含水時のスメクタイトの底面間隔は、乾燥密度に対応して 1.88 nm または 1.56 nm のいずれか 1 種類とする。

(1)および(2)の仮定は、圧縮ベントナイトの断面の観察において、含水飽和した後の試料で明瞭な団粒構造が観察されなかったことに基づく。(3)の仮定は、底面間隔のX線回折測定に基づくものであるが、便宜上、3.52 nm の底面間隔を持つ積層体の存在は考慮していない。したがって、このモデルは高い乾燥密度条件、 $1.2 \text{ Mg/m}^3$  以上および低い乾燥密度条件 ( $\leq 1.0 \text{ Mg/m}^3$ ) では、高い塩濃度 ( $\geq 0.3 \text{ M NaCl}$ ) の条件についてのみ成り立つ。また、底面間隔や積層体の底面方向の大きさの統計的な分布については考慮しなかった。

圧縮ベントナイトの微細構造を、ある代表的な構造を持つユニットセルを仮定し、そのユニットセルが3次元に無限に繰り返すとしてモデル化した。実際の微細構造は不均質であるため、均質構造モデルとは異なる部分もあるが、観測結果と構造モデルの関係を明解に表すことができるだけでなく、後に不均質な構造をモデル化する上で示唆に富む。ここでは、均質構造モデルを用いて、積層体の積層数と外部間隙サイズの関係について議論する。

均質構造モデルで仮定した構造を Fig. 15a に示す。積層体と外部間隙からなる直方体をユニットセルとした。積層体は直方体で鉛直方向に積層する。積層体の水平方向の大きさは一辺が  $a \text{ nm}$  で、鉛直方向の高さを  $h$  と表す。鉛直方向高さ  $h$  は、X線回折測定により決定される底面間隔、 $d_{(001)}$  と積層数  $n$  より次式のように表される。

$$h = n\delta + (d_{(001)} - \delta)(n-1) \quad (3.10)$$

外部間隙は端面—端面間および底面—底面間に存在し、その大きさをそれぞれ  $d \text{ nm}$  ,  $L \text{ nm}$  と表す。積層体の積層数を  $n$  として、スメクタイト単層厚さを  $\delta \text{ nm}$  とすると、この構造体の乾燥密度は次式のようになる。

$$\rho_{dry} = \frac{n\delta\rho_{clay}}{(1+\lambda)^2(h+L)} \quad (3.11)$$

ここで、 $\rho_{clay}$  はスメクタイトの真密度で、 $\rho_{dry}$  は乾燥密度である。また  $\lambda=d/a$  というパラメーターを導入した。式 (3.11) を  $L$  について整理し、式 (3.10) を代入すると、底面—底面間の外部間隙サイズ  $L$  と積層数  $n$  の関係式を得る。

$$L = n\delta \left( \frac{1}{(1+\lambda)^2} \frac{\rho_{clay}}{\rho_{dry}} - 1 \right) - (d_{(001)} - \delta)(n-1) \quad (3.12)$$

Fig. 16a に、乾燥密度  $0.9 \text{ Mg/m}^3$  の条件の外部間隙サイズを、パラメーター  $\lambda$  について、積層数  $n$  に対してプロットした。例として、 $\lambda=0.01$  ( $a=100 \text{ nm}$ ,  $d=1 \text{ nm}$ ) の時の間隙サイズと積層数の関係について述べる。積層体は塩濃度が低い条件では 5 層程度のスメクタイト単層で構成されるが、海水程度の塩濃度ではその枚数が 20 層程度になる (Pusch et al., 1990)。この時の、外部間隙サイズは  $6.0 \text{ nm}$  と  $21 \text{ nm}$  と計算することができる。すなわち、同じ乾燥密度の条件でも、塩濃度がイオン交換水と海水程度では外部間隙サイズが 1 桁程度異なる可能性がある。

式 3.12 で得られた外部間隙サイズは実験的に決定された間隙サイズと近い値であった。Kozaki et al. (2000) では、含水膨潤後に乾燥させた圧縮ベントナイト試料について、EGMG 吸着法および BET 吸着法により内部間隙と外部間隙の比表面積を測定し、乾燥密度  $0.9 \text{ Mg/m}^3$  の時の最大平均間隙サイズ ( $p_{max}$ ) を  $20.9 \text{ nm}$  と見積もっている。最大平均間隙サイズは外部間隙サイズに相当し、式 12 より求められた積層数  $n=20$  の値と極めて近い値である。比表面積の測定が乾燥状態の試料について行われており、乾燥により積層数が増加していると考えられるので、両者は十分に一致していると言える。

もう一つの例として、 $\lambda=0.01$  の時の外部間隙サイズと積層数の関係を乾燥密度をパラメーターとして計算した結果を Fig. 16b に示す。同じ積層数でも乾燥密度が増大するに従い、急速に間隙サイズが減少しており、外部間隙間隙率が減少することを反映している。特に、乾燥密度  $1.4$

Mg/m<sup>3</sup> 以上では外部間隙率が低いため、積層数に対する間隙サイズの変化は極めて少ない。

### 3.3.4. 均質構造モデルと GMM の比較

Pusch et al. (1990) は、圧縮ベントナイトの微細構造は団粒と、団粒—団粒間の1～50 μm の大きさの間隙を満たすゲル状のスメクタイトで構成されると仮定していた。また、団粒—団粒間の間隙サイズは含水前の状態の実験データで代用できるとされていた。しかし、乾燥時に比べ含水飽和時には、団粒がより小さな積層体に分離することで、間隙サイズは小さくなると考えられる。また、彼らが透水係数の計算を行った MX-80 ベントナイトの乾燥密度 A: 1.79, B: 1.35, C: 0.9 Mg/m<sup>3</sup> の条件で、ゲルで満たされた間隙が透水経路となるほど多いかどうかという点も疑問である。そこで、この研究で得られたベントナイトの微細構造や間隙サイズに関する知見を、Pusch et al. (1990) で提唱されている General Microstructural Model (GMM) と比較する。

まず、それぞれの乾燥密度について供試体内のゲル部分の割合について比較する。ゲル部分の割合(体積%)  $\varepsilon_g$  は次式のように表される。

$$\varepsilon_g = \frac{\rho_{wet} - \rho_d}{\rho_g - \rho_d} \times 100$$

ここで、 $\rho_{wet}$  は供試体全体の湿潤密度(wet density)、 $\rho_g$  はゲル部分の湿潤密度、 $\rho_d$  は3層もしくは2層水和したスメクタイト部分の湿潤密度を示す。供試体の湿潤密度は実際に測定するか、次式により計算する。

$$\rho_{wet} = \left( 1 - \frac{\rho_{dry}}{\rho_{clay}} \right) \rho_{water} + \rho_{dry} \quad (3.13)$$

ここで、 $\rho_{wet}$  は水の密度である。なお、式 13 の定式化においては、スメクタイト以外の鉱物の存在は仮定していないので、密度を部分スメクタイト密度で表さなければならない。式 3.3 に従い、MX-80 ベントナイトの部分スメクタイト乾燥密度および湿潤密度(カッコ内)を見積もると、MX-80 ベントナイトの乾燥密度条件 A, B, C はそれぞれ 1.6(2.0), 1.15(1.7), 0.7(1.4) Mg/m<sup>3</sup>となる。 $\rho_d$  は、XR D測定の結果より、条件 A については 2.0 Mg/m<sup>3</sup>(2層水和)、条件 B, C については 1.9 Mg/m<sup>3</sup>(3層水和)と計算される。今、簡単のため $\rho_g$  が 1.1, 1.2 もしくは 1.3 Mg/m<sup>3</sup>のいずれか一つの条件のみで表されると仮定して、ゲル部分の割合 $\varepsilon_g$ の下限値と上限値を計算すると、それぞれ A: 0 %, B: 29-33 %, C: 63-83 % となる。このようにケース B, C については、ゲル部分が透水経路となりうるが、ケース A においては、ゲル部分は存在しないか、仮に存在したとしても経路になるほど連続性はよくないと考えられる。

次に外部間隙の大きさについて比較する。Pusch et al. (1990) では、ゲル状態のスメクタイトが存在する間隙として、1 ~ 50  $\mu\text{m}$  の大きさを持つ間隙サイズを想定していた。Fig. 10b に示したように、乾燥状態では、数 $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$  の間隙の存在も確認できるが、含水状態ではスメクタイトが膨潤するため、そのような間隙は消滅すると考えられる。このことは、Pusch (1999)で透過電子顕微鏡観察より示された密度の分布もサブミクロンオーダー程度の不均質性しか持たないことから支持される。また、式 3.12 より、積層数を 10 層、 $l=0.01$  として、外部間隙サイズを計算すると、A: 1.5 nm, B: 5.1 nm, C: 20 nm となり、先に想定されていたサイズに比べ十分に小さい。GMM におけるゲル部分の間隙サイズ  $d_1$  は、A: 34.1, B: 56.7, C: 123.2 nm が設定されており、いずれも、式 12 より見積もられた値よりも 1 桁程度大きく、間隙サイズが設定された乾燥密度に対して大きすぎると考えられる。以上のように、ゲル部分の存在は否定しないが、具体的な間隙サイズ等の見積もりについては、想定されたベントナイトの条件に対しては大きすぎると考えられる。

## 3.3.5. トリチウム水の拡散問題の MD-HA 結合解析

3.3.3 節で提案した均質構造モデルを用いて、緩衝材物性と微細構造の関係について考察する。圧縮ベントナイト中のトリチウム水の拡散問題について、MD-HA 結合解析を行い、均質化拡散係数と拡散実験より得られる実効拡散係数を比較した。トリチウム水の拡散係数の MD-HA 結合解析結果を Table 3.2 に示す。3次元均質化拡散行列の底面と平行な方向の拡散係数  $D_p^H$  は、乾燥密度の増大に伴い、 $8 \times 10^{-10}$  から  $3 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s に減少し、一方、底面に垂直な方向の拡散係数  $D_N^H$  は  $4 \times 10^{-11}$  から  $2.2 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s まで減少している。また、等方拡散係数は、 $4 \times 10^{-10}$  から  $1.2 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s まで減少している。

この MD-HA 結合解析に相当する実験は、圧縮ベントナイト(クニピアF)中のトリチウム水の透過拡散試験である。クニピアFは、98-99 重量% が Na 型スメクタイトで構成されており、解析の結果を直接比較できる。Sato (in press)は、トリチウム水の実効拡散係数がスメクタイトの配向に依存しており、拡散方向が底面と平行な方向である時の実効拡散係数が底面に垂直な方向よりも数倍大きいことを報告している。また、圧縮されたクニピアFにおけるトリチウム水の実効拡散係数の研究例は少ないので、In-diffusion 法により得られた見かけの拡散係数からも、次式を仮定して、実効拡散係数を導出した。

$$De = (\varepsilon + \rho Kd)Da = \varepsilon Da$$

ここで、トリチウム水の収着の分配係数は 0 ml/g であると仮定した。拡散方向は圧縮方向に対して平行なので、見かけの拡散係数より得られた実効拡散係数は、Sato (in press)の底面に垂直な方向の拡散係数に相当する。

トリチウム水の実効拡散係数の実験値と MD-HA 解析値の乾燥密度に対する変化を Fig. 3.17 に示す。底面に平行な方向の均質化拡散係数、 $D_p^H$ は、同方向の実効拡散係数、 $De_p$ よりも2倍程

度大きいが、乾燥密度に対する変化はよく似た傾向を示している。一方、底面に垂直な方向の均質化拡散係数、 $D_N^h$ は、乾燥密度 1.0 Mg/m<sup>3</sup> では、同方向の実効拡散係数、 $De_N$ の 1/3 から 2/3 程度であった。MD-HA 結合解析の構造モデルにおいてはスメクタイトの積層体が完全に配向していることから、解析値と実験値の違いは屈曲度のような効果に起因すると考えられる。今後、スメクタイトの配向の乱れを考慮に入れれば、実験値と解析値は近くなると予測される。

Fig. 3.17a にトリチウム水の均質化拡散係数、 $D_p^h$ の積層数に対する依存性を示す。解析は乾燥密度 0.9 Mg/m<sup>3</sup>について行われた。均質化拡散係数は積層数が3-5層までは急激に、5層以上では徐々に増加する。これは、スメクタイト表面付近の自己拡散係数の急激な低下を反映しているためであると考えられる。積層数が3-5層の条件では、外部間隙サイズは3-6nmであるため、間隙水(層間水も含む)は水和層の性質を強く反映する。積層数が5層以上ではバルク水と同じ自己拡散係数を持つ領域が徐々に増加するため、均質化拡散係数の変化の割合は小さいと解釈できる。比較する実験値はないが、この解析結果は塩濃度が高くなるに従い、トリチウム水の実効拡散係数が増大することを予測する。ただし、この変化は小さく、積層数が3層と15層の条件の結果を比較しても 1.4 倍程度であるため、拡散試験では差がみられない可能性もある。

以上のように、均質構造モデルによるトリチウム水の拡散問題の解析は、十分満足できる結果であったと判断できるが、より現実的な不均質構造モデルを導入することで、計算値と実験値はより近くなると期待される。実際のベントナイトでは積層体により配向や積層数は異なるので、不均質構造モデルを均質構造モデルの拡張として次のように提案する。

- (4) 積層体のサイズ、積層数や配向はセル毎に異なるが、セル内の乾燥密度は平均乾燥密度に等しい。

均質構造モデルでは、“全体構造は積層体を1つ含むユニットセルの繰り返しである”としてモデル化した。不均質構造モデルでは、積層体のサイズ、積層数、配向はセル毎に異なるパラメーター

として設定する点が異なる。実際には、これらのパラメーターを計算機により確率密度関数に従い乱数として発生させる。例えば、積層数の従う確率密度関数がガウス分布で、平均値や標準偏差を実験的に決定することができれば、より現実的な構造モデルを作成することができる。今後、不均質な構造モデルについても拡散問題の MD-HA 結合解析を行い、構造の乱れと拡散係数の関係について検討を進めていく。

#### 3.4. おわりに

本研究では、ベントナイトのス멕タイト粒子の電子顕微鏡観察および含水状態のス멕タイトの底面間隔測定を行い、圧縮ベントナイトにおけるス멕タイト集合体の微細構造のモデル化を行った。圧縮ベントナイトは積層体を構造最小単位とし、その大きさは水平方向で 100~10000 nm 程度であった。圧縮ベントナイト中のス멕タイトの底面間隔は、ベントナイトの乾燥密度の増大とともに段階的に減少しており、このことはス멕タイトの水和挙動と関連がある。また、同じ乾燥密度でも含水させる溶液の塩濃度により、高い塩濃度 ( $\geq 0.3\text{M}$ ) ではス멕タイトの凝集が示唆する結果を得た。均質構造モデルに基づいて計算された外部間隙サイズは積層数が多いほど大きいですが、乾燥密度が高くなる ( $\geq 1.4 \text{Mg/m}^3$ ) とその変化はほとんどない。HTO の拡散問題の MD-HA 結合解析により計算された実効拡散係数は、実験値よりも 2 倍程度大きな値となったが、今後、積層体の配向の乱れ等を取り込むことで改善されると考えられる。

この研究では、ほぼス멕タイトのみから構成されるベントナイトの微細構造の観察、モデル化を行ってきたが、地層処分の性能評価の観点から、今後はケイ砂混合ベントナイトや交換性陽イオンが異なるベントナイト（例えば、Ca<sub>2+</sub>）についても同様の研究を行っていく予定である。



中野政詩博士，北海道大学工学部小崎完博士には圧縮ベントナイトの微細構造について議論していただきました。東京電力（株）齊藤典之氏，大林組（株）河村秀紀氏，長谷川宏氏，中岡健一氏には研究を進めるに当たり，貴重な助言をいただきました。検査開発（株）の久保田満氏にはスメクタイト粒子の透過電子顕微鏡観察を行っていただきました。ここに謝意を表します。

### 第3章の参考文献

- H. Ben-Rhaim, C. H. Pons and D. Tessier: "Factors affecting the microstructure of smectites. Role of cation and history of applied stresses", In: Schultz, L. G., van Olphen, H., and Mumton, F. A. (eds.), Proc. Int. Clay Conf. Clay. Minerals. Soc., Bloomington, Indiana, 292-297, (1987)
- R. A. Berner: "Early diagenesis – A theoretical Approach", Princeton University Press. (1980)
- J. Brakel and P. M. Heertjes: "Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor", Int. J. Heat Mass Transfer., 17, 1093-1103 (1974)
- W. J. Cho, D. W. Oscarson and P. S. Hahn: "The measurement of apparent diffusion coefficients in compacted clays: an assessment of methods", Appl. Clay Sci. 8, 283-294, (1993)
- J. -W. Choi and D. W. Oscarson: "Diffusive transport through compacted Na- and Ca-bentonite", Jour. Cont. Hydrol., 22, 189-202 (1996)
- K. Collins. and A. McGown: "The form and foundation of microfabric feature in variety of natural soils", Geotechnique, 24, 223-254 (1974)
- 藤井直樹，清木隆文，市川康明：”ベントナイト中の拡散問題における均質化解析の適用に

- 関する研究”, 第 30 回岩盤力学に関するシンポジウム講演論文集, 土木学会, 8-14, (2000)
- Y. Ichikawa, K. Kawamura, M. Nakano, K. Kitayama, N. Saito, H. Kawamura and S. Yamamoto: “Mass transport of multicomponents solute in bentonite clay”, Materials Research Society Symp. Proc., in press
- Y. Ichikawa, K. Kawamura, M. Nakano, K. Kitayama and H. Kawamura: “Unified molecular dynamics and homogenization analysis for bentonite behavior: current results and future possibilities”, Eng. Geol., 54, 21-32, (1999)
- H. Ishikawa, K. Amemiya, Y. Yusa and N. Sakaki: “Comparison of fundamental properties of Japanese bentonite as buffer material for waste disposal”, Proc. 9th Int. Clay. Conf. Sci. Geol. Mem. 87, 107-115 (1990)
- 伊藤雅和, 岡本真由美, 柴田雅博, 佐々木康夫, 壇原徹, 鈴木啓三, 渡辺隆: “ベントナイトの鉱物組成分析”, PNC TN8430 93-003, (1993)
- 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”, J. Cont. Hydrol., 47, 159-170 (2001)
- J. Lehtikoinen: “Ion diffusion in compacted bentonite”, POSIVA 99-21 (1999)
- R. W. Mooney, A. C. Keenan and L. A. Wood: “Adsorption of water vapour by montmorillonite, II: effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction”, J. Am. Chem. Soc. 18, 120-134, (1952)
- A. Muurinen, P. Pentilla-Hiltunen and J. Rantanen: “Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite”, In: Bates, J. K. and Seefeldt W. B. (eds.), Materials

- Research Society Symp. Proc. 84, 803-812, (1987)
- M. Müller-Vonmoos, G. Kahr: "Mineralogische untersuchungen von Wyoming bentonite MX-80 und Montigel", Nagra Technischer Bericht 83-12 (1983)
- M. Ochs, M. Boonekamp, H. Wanner, H. Sato and M. Yui: "A quantitative model for ion diffusion in compacted bentonite", *Radiochim. Acta*, 82, 437-443, (1998)
- 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
- R. Pusch: "Backfilling with mixtures of bentonite/ballast materials or natural smectitic clay?", SKB Technical report TR 98-16, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm
- R. Pusch: "Microstructural evolution of buffers" *Eng. Geol.*, 54, 33-42, (1999)
- 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: "The effect of pore structural factors on diffusion in compacted sodium bentonite", *Materials Research Society Symp. Proc.*, in press
- H. Sato: "Effects of ionic charge on effective diffusion coefficient in compacted sodium bentonite", In: Smith, R. W. and Shoosmith, D. W. (eds.), *Materials Research Society Symp. Proc.* 608, 267-274, (1999)
- S. K. Saxena, L. Boersma, F. T. Lindstrom and J. J. Young: "Effect of pore size on diffusion coefficients in porous media", *Soil Sci.*, 117, 80-86 (1974)
- G. Sposito: "The surface chemistry of soils" Oxford University Press, New York, NY. (1984)

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, 佐藤治夫: “圧縮ベントナイト中の Sr<sup>2+</sup>および I-イオンの実効拡散係数の塩濃度依存性”, 2001 年日本原子力学会春の年会要旨集, 第 III 分冊, L34

鳥養祐二: “地層処分工学障壁材ベントナイト中の水の特性評価に関する研究”, 北海道大学, 博士論文, 111-137 (1996)

R. N. Yong: “Soil suction and soil-water potentials in swelling clays in engineered clay barriers”, Eng. Geol., 54, 3-14, (1999)

Table 3.1 Mineral composition of bentonite (\*1: Ishikawa et al., 1990; \*2: 伊藤他, 1993; \*3: Müller-Vonmoos and Kahr, 1983).

minerals	Kunigel V1 <sup>*1,2</sup>	Kunipia F <sup>*1,2</sup>	MX-80 <sup>*3</sup>
montmorillonite	46-49	98-99	75
quartz / chalcedony	29-38	<1	15.2
feldspars	2.7-5.5	-	5-8
calcite	2.1-2.6	<1	1.4
dolomite	2.0-2.8	-	-
analcime	3.0-3.5	-	-
pyrite	0.5-0.7	-	0.3
kaolinite	-	-	<1
micas	-	-	<1
organic materials	0.8	0.12	0.4
others	-	-	2

Table 3.2 Calculated diffusion coefficient of tritiated water and their parameters.

$\rho_{\text{dry}}$ [Mg/m <sup>3</sup> ]	n	$\lambda$ [-]	$d_{(001)}$ [nm]	L [nm]	$D_{11}^{\text{H}}$ [m <sup>2</sup> /s]	$D_{22}^{\text{H}}$ [m <sup>2</sup> /s]	$D_{\text{P}}^{\text{H}}$ [m <sup>2</sup> /s]	$D_{\text{N}}^{\text{H}}$ [m <sup>2</sup> /s]	$D_{\text{av}}^{\text{H}}$ [m <sup>2</sup> /s]
0.82	5	0.02	1.8	7.5	1.10E-09	4.10E-11	7.81E-10	2.91E-11	3.67E-10
0.94	5	0.02	1.8	6.0	9.79E-10	3.64E-11	6.94E-10	2.58E-11	3.27E-10
1.03	5	0.02	1.8	4.5	8.77E-10	3.33E-11	6.22E-10	2.36E-11	2.93E-10
1.23	5	0.02	1.8	2.4	6.14E-10	2.74E-11	4.36E-10	1.94E-11	2.05E-10
1.35	5	0.02	1.8	1.5	5.59E-10	2.62E-11	3.97E-10	1.86E-11	1.87E-10
1.66	5	0.02	1.5	0.9	4.03E-10	2.34E-11	2.86E-10	1.66E-11	1.35E-10
0.90	3	0.02	2.0	3.5	6.98E-10	-	4.95E-10	-	-
0.90	4	0.02	2.0	4.5	7.79E-10	-	5.53E-10	-	-
0.90	5	0.02	2.0	5.5	8.66E-10	-	6.14E-10	-	-
0.90	6	0.02	2.0	6.5	8.91E-10	-	6.32E-10	-	-
0.90	7	0.02	2.0	7.5	9.09E-10	-	6.45E-10	-	-
0.90	8	0.02	2.0	8.5	9.23E-10	-	6.55E-10	-	-
0.90	9	0.02	2.0	9.5	9.34E-10	-	6.63E-10	-	-
0.90	10	0.02	2.0	10.5	9.43E-10	-	6.69E-10	-	-
0.90	15	0.02	2.0	15.0	9.80E-10	-	6.95E-10	-	-

Table 3.3 Local diffusivity of tritiated water used for the unified MD/HA analysis.

Material / Hydration Layer	$D_{\text{self}}$ for the element 0.3 nm wide	$D_{\text{self}}$ for the element 0.5 nm wide
Clay	1.00E-14	1.00E-14
1 <sup>st</sup> layer	1.00E-9	1.06E-9
2 <sup>nd</sup> layer	1.34E-9	1.66E-9
3 <sup>rd</sup> layer	1.54E-9	1.42E-9
4 <sup>th</sup> layer	1.94E-9	-
bulk water	2.00E-9	2.00E-9

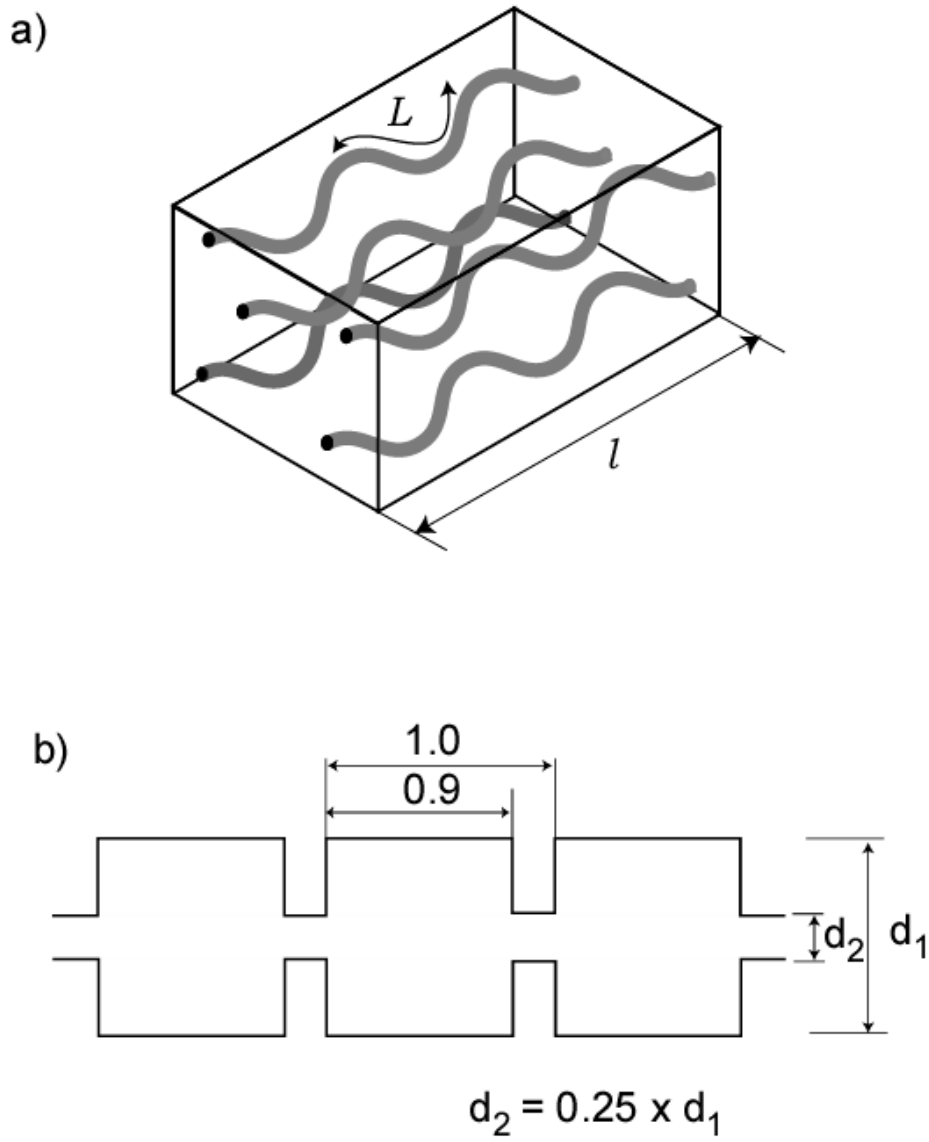


Fig. 3.1 (a) Schematic view of pore structure for pipe-diffusion model. (b) Microstructural model for bentonite suggested by Pusch et al. (1990).



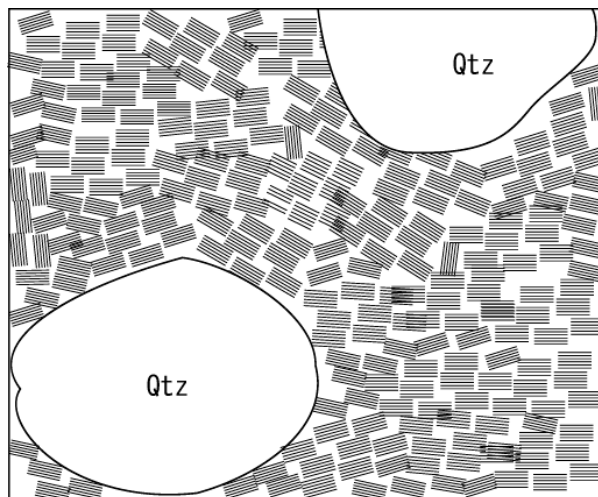


Fig. 3.2 Schematic microstructure of mixture of silica-sand and bentonite.

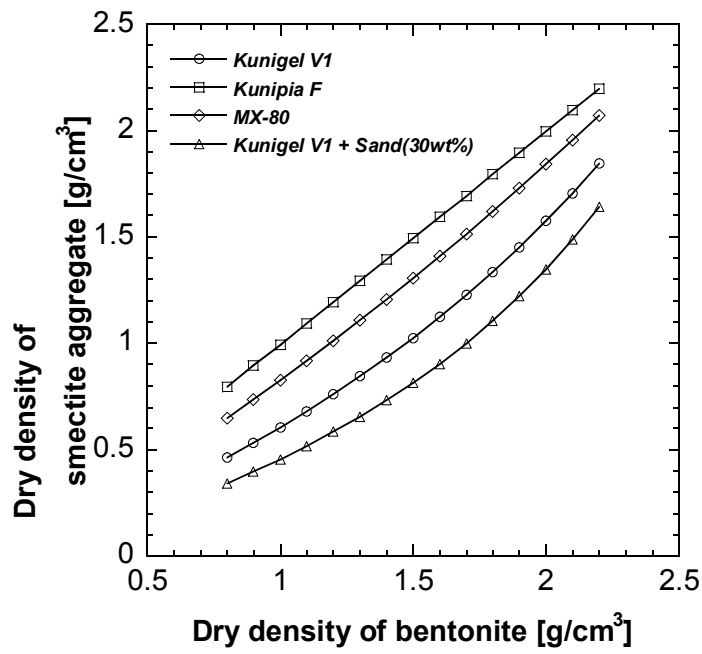







Fig. 3.3 Geometrically calculated dry density of smectite aggregate in compacted bentonite plotted as a function dry bulk density.

	微細構造区分	粒度区分	観察手法
	(0次構造)	単一粘土粒子 シート 単層	サブマイクロペッド <0.1 μm
	一次構造 (基本構造単位)	ドメイン, パケット, tactoid, quasi-crystal	マイクロペッド 0.1~2 μm
	二次構造	クラスタ	SEM, TEM, AFM レーザー粒度計 レーザー共焦点顕微鏡
クラスタ 	三次構造	ペッド	メゾペッド 2~50 μm
	高次構造		マクロペッド >50 μm

**団粒構造と構造単位の分類**  
(粘土ハンドブックに基づく)

\* 1. ベントナイトゾル中の懸濁粒子に対して用いられている

Fig. 3.4 Classification of microstructure of bentonite.

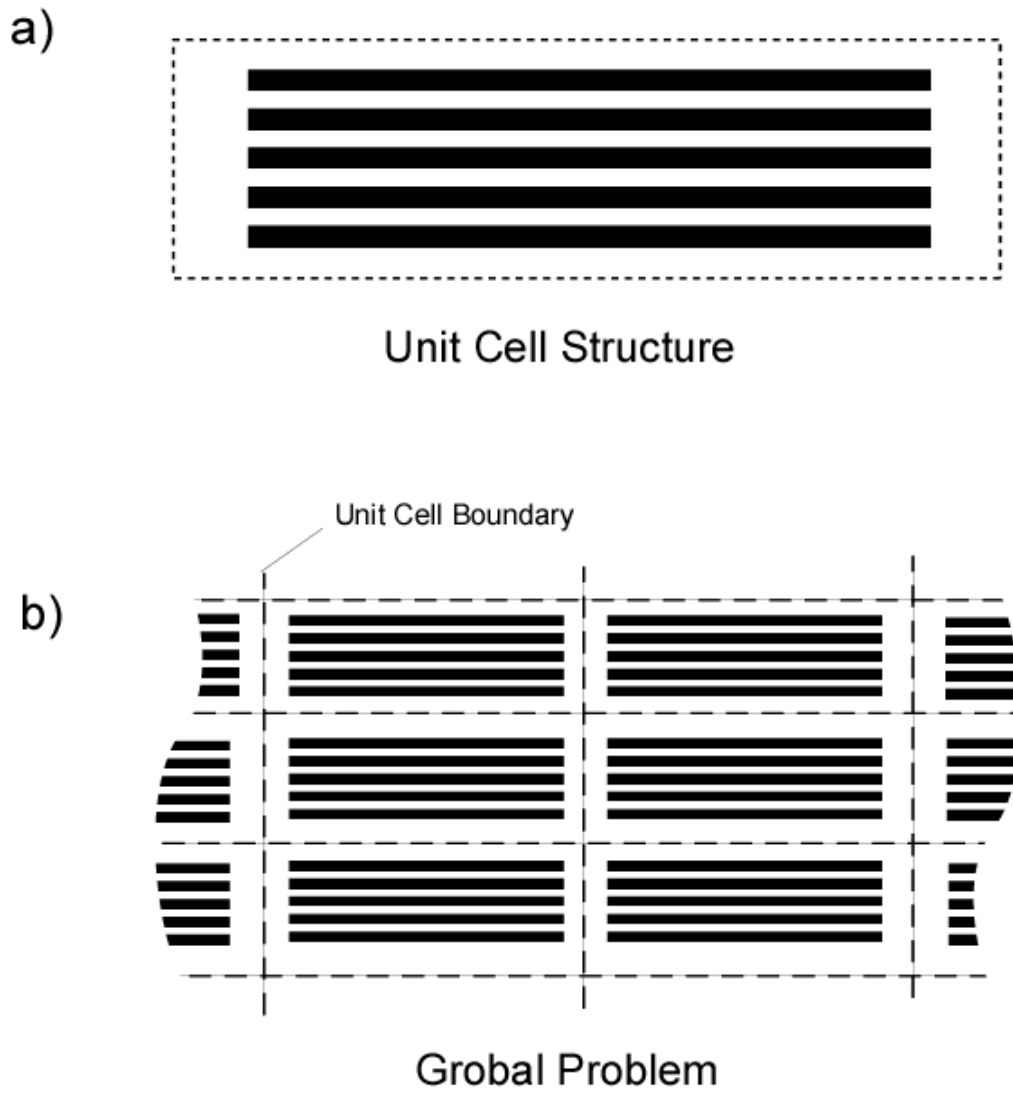


Fig. 3.5 A 2-dimensional microstructure model for the unified MD-HA analysis of diffusion process. (a) A modeled micro-scale structure in a unit cell. (b) An infinite periodic distribution of the unit cell was assumed.

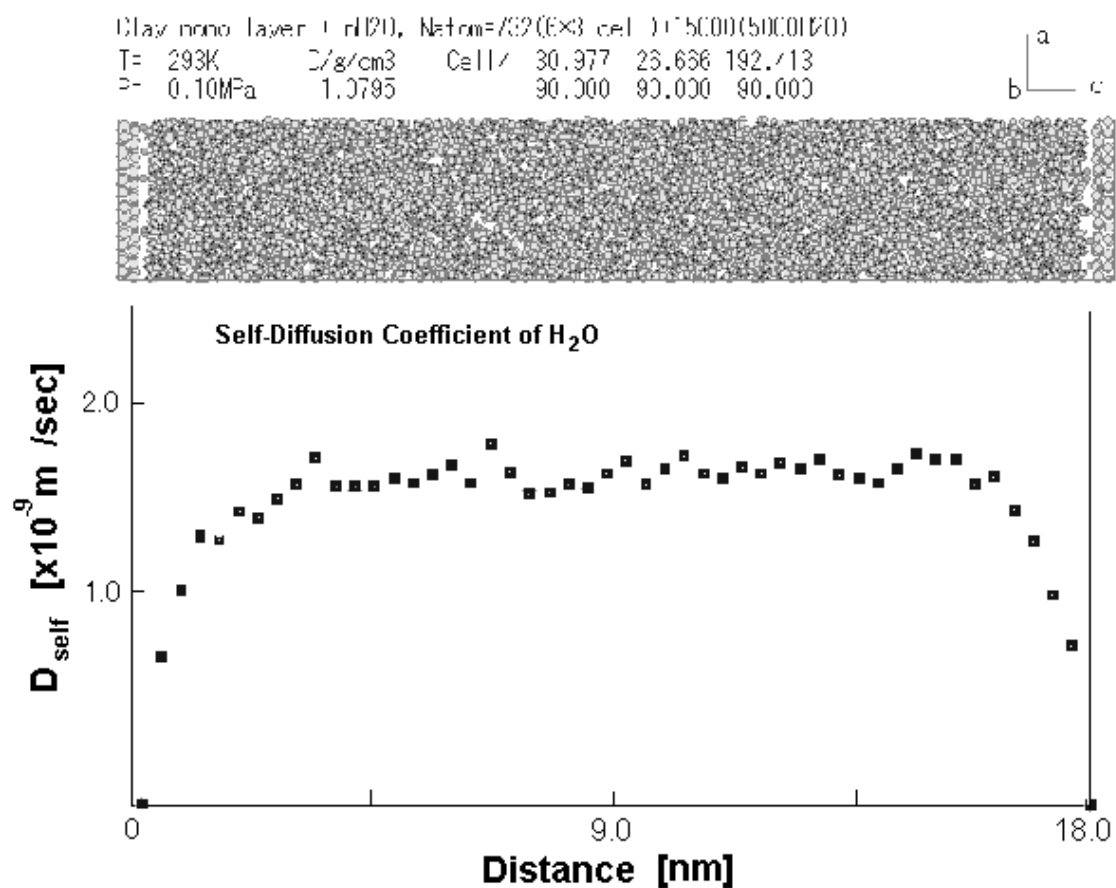


Fig. 3.6 Distribution of self diffusion coefficient of water in pore water of bentonite by molecular dynamics simulations.

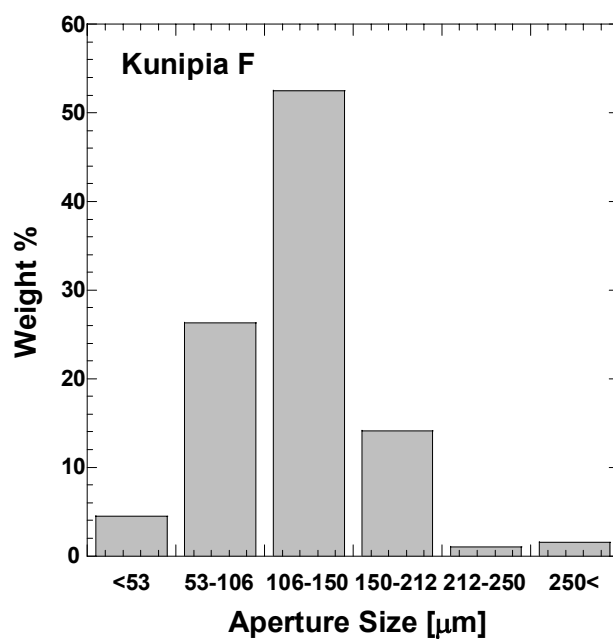


Fig. 3.7 Particle size distribution of Kunipia F bentonite.

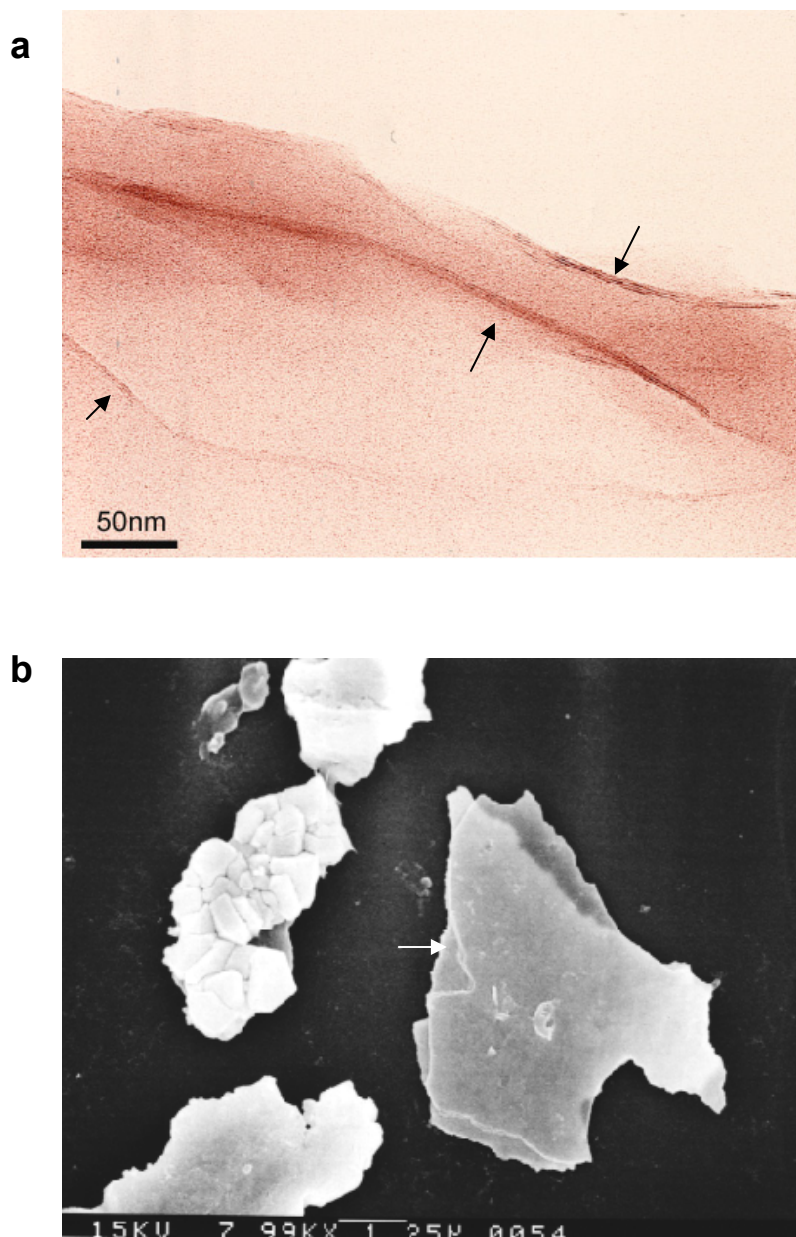


Fig. 3.8 (a) TEM photograph of smectite stacks (arrows) . (b) SEM photograph of smectite stack (arrows).

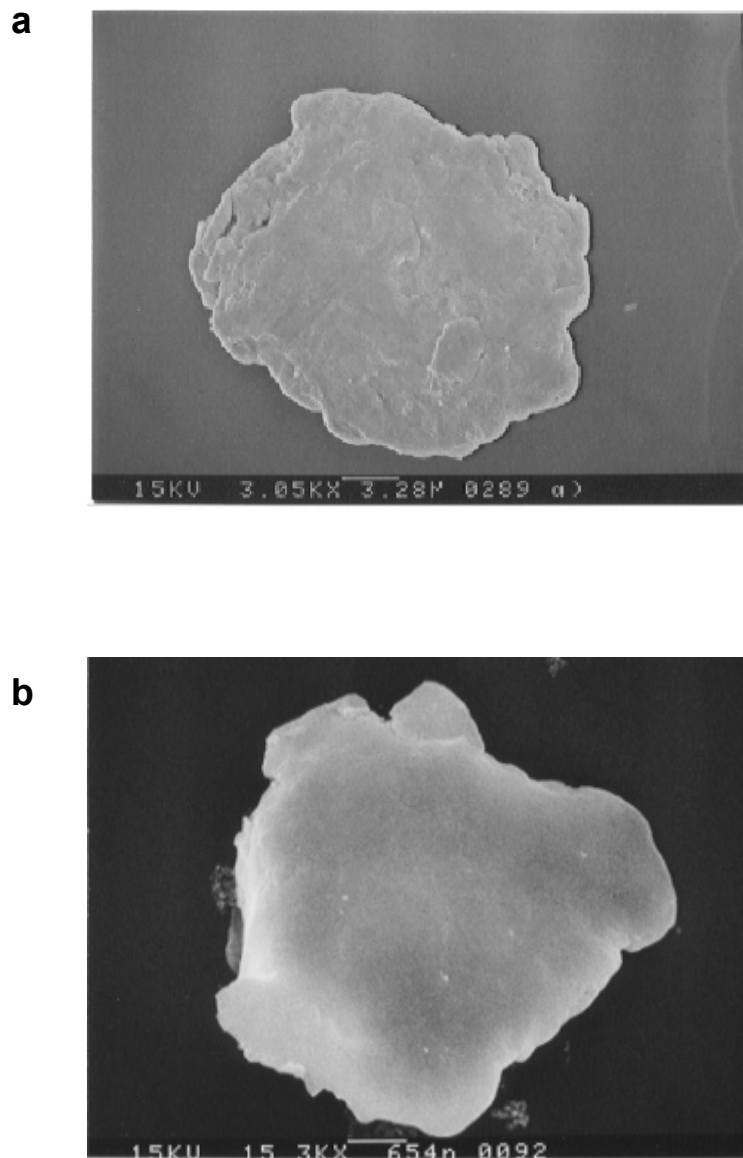


Fig. 3.9 SEM photographs of bentonite aggregate.



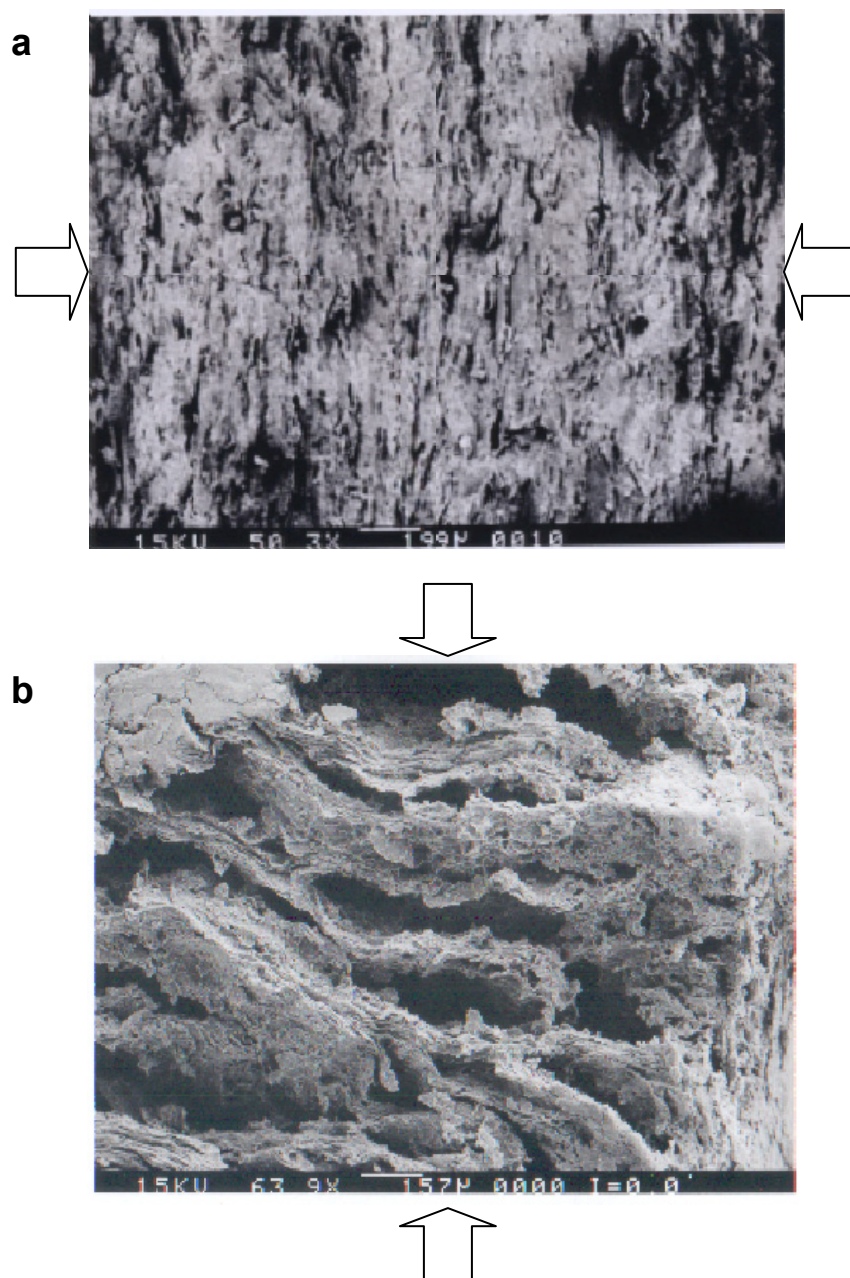


Fig. 3.10 SEM photographs of compacted bentonite (Kunipia F). (a) Dry density  $1.8 \text{ Mg/m}^3$ . (b) Dry density  $0.9 \text{ Mg/m}^3$ . This sample was compacted and saturated and then freeze-dried. Arrows were directions of compaction.

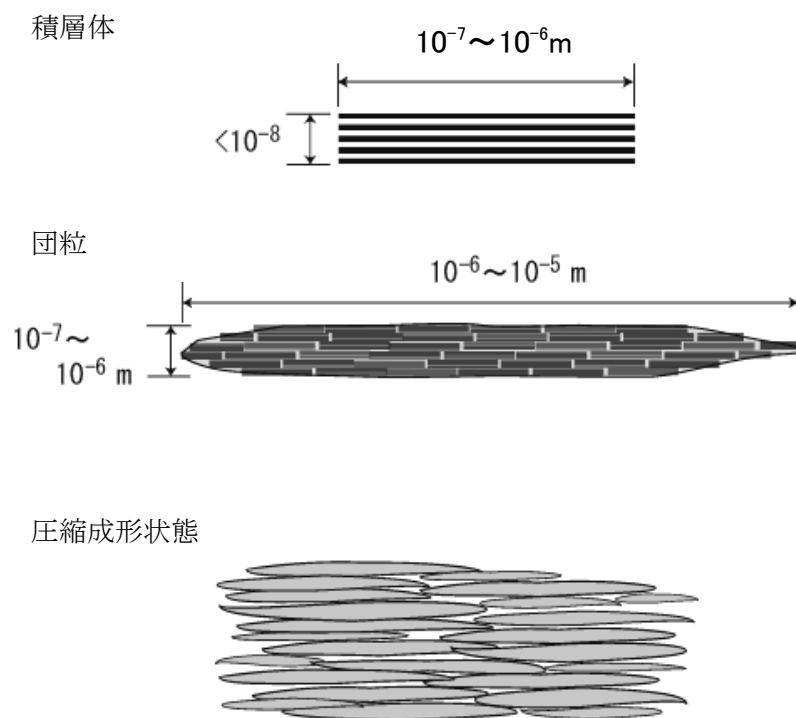


Fig. 3.11 Schematic view of microstructural development of bentonite.

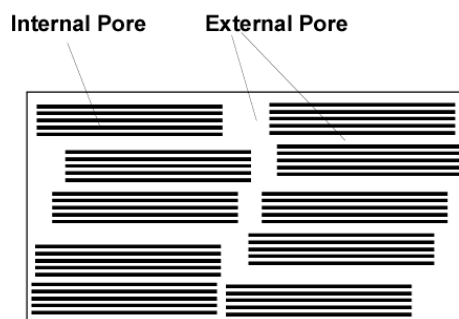


Fig. 3.12 Internal pore and external pore.

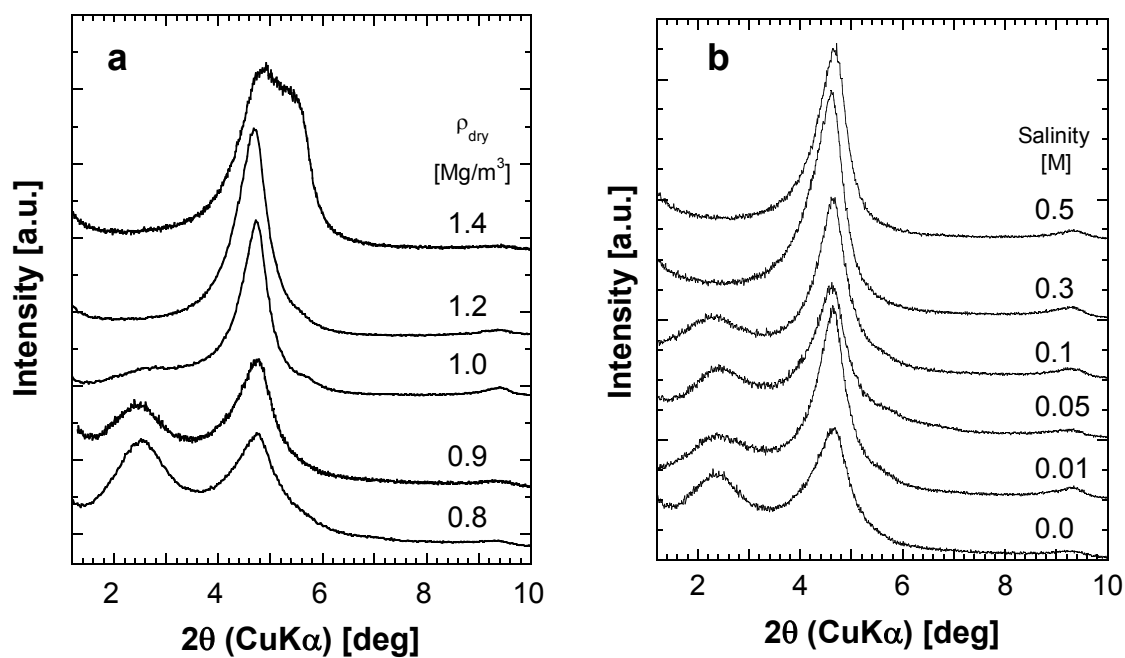


Fig. 3.13 XRD profiles of compacted bentonite (Kunipia F). (a) Effect of drydensity. Saturated with deionized water. (b) Effect of salinity.  $\rho_{dry} = 0.9 \text{ Mg/m}^3$ .

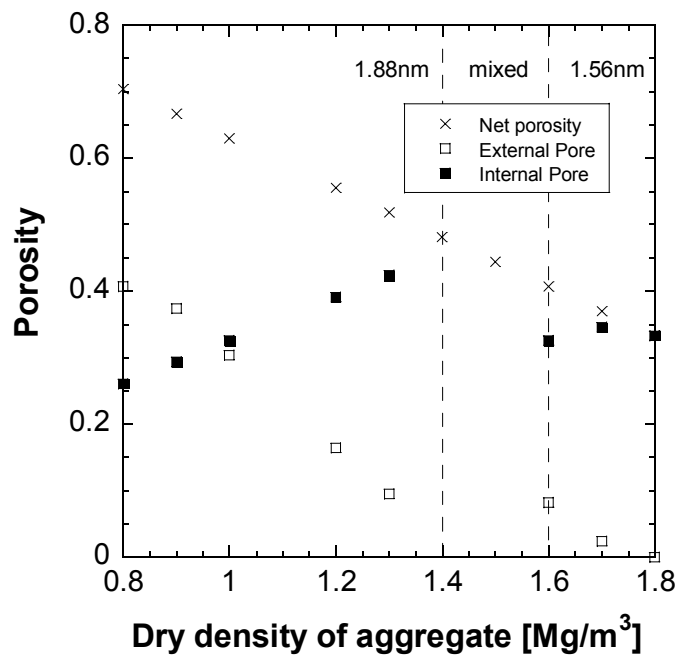


Fig. 3.14 Theoretically calculated net porosity, porosities of internal and external pore as a function of dry density of bentonite (Kunipia F).

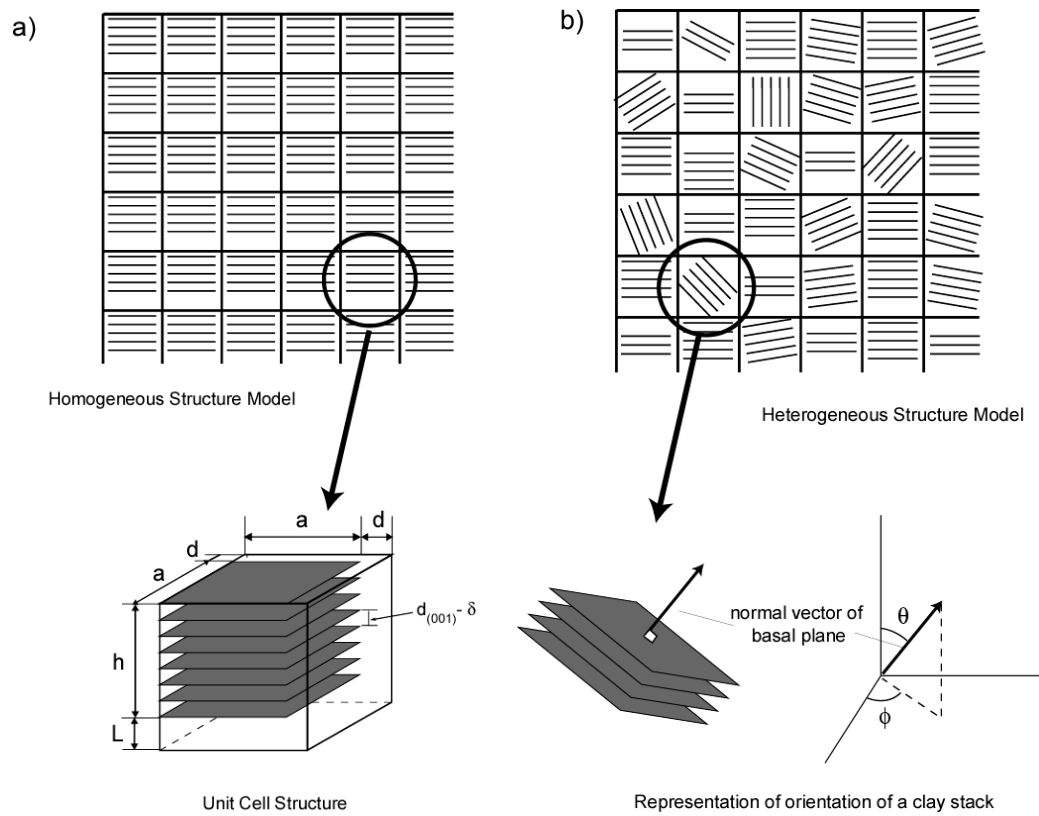


Fig. 3.15 Microstructural model of compacted bentonite. (a) Homogeneous microstructure (b) Heterogeneous microstructure.

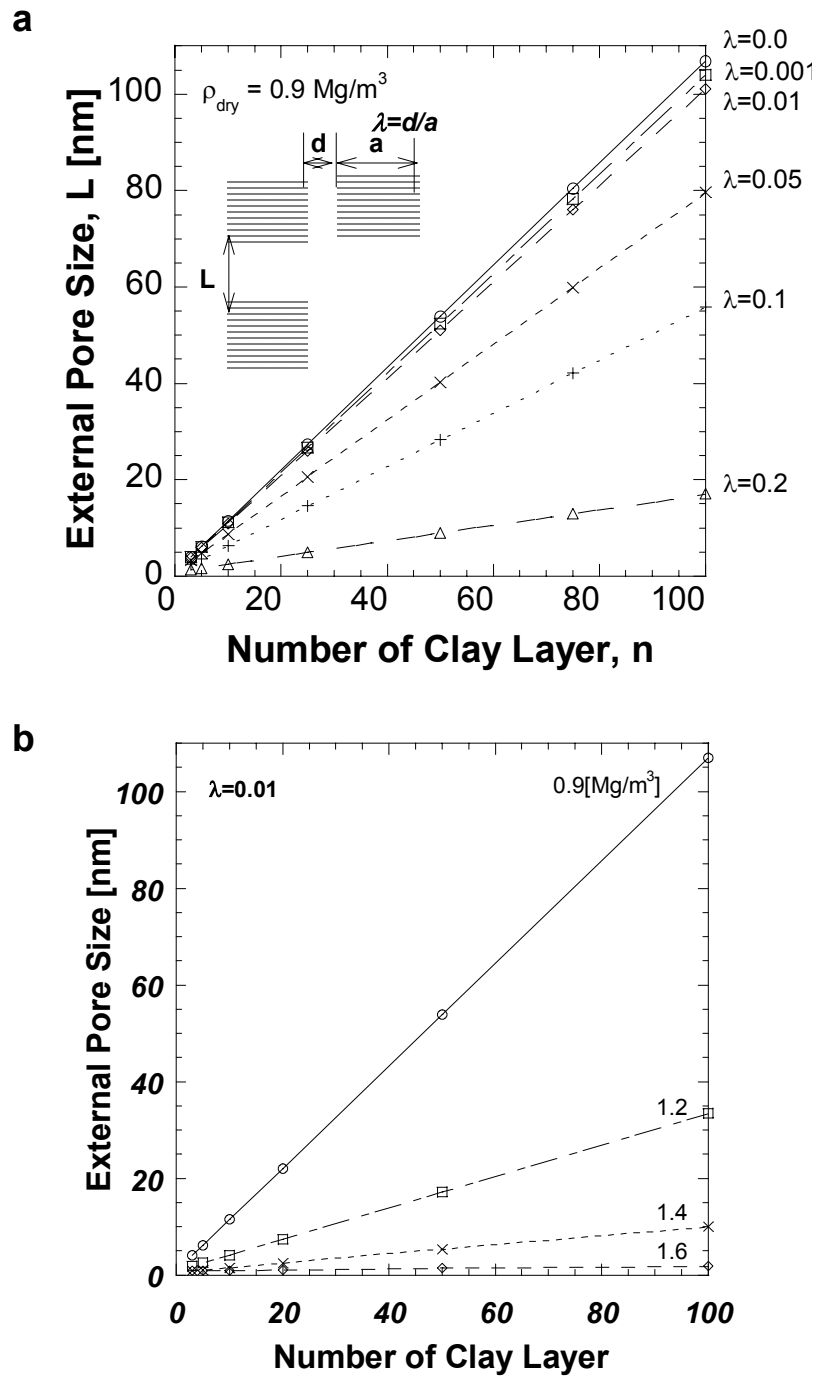


Fig. 3.16 Theoretical external pore size plotted with respect to number of clay layer by equation (3.12). (a) as a function of  $\lambda$ . (b) as a function of dry density.

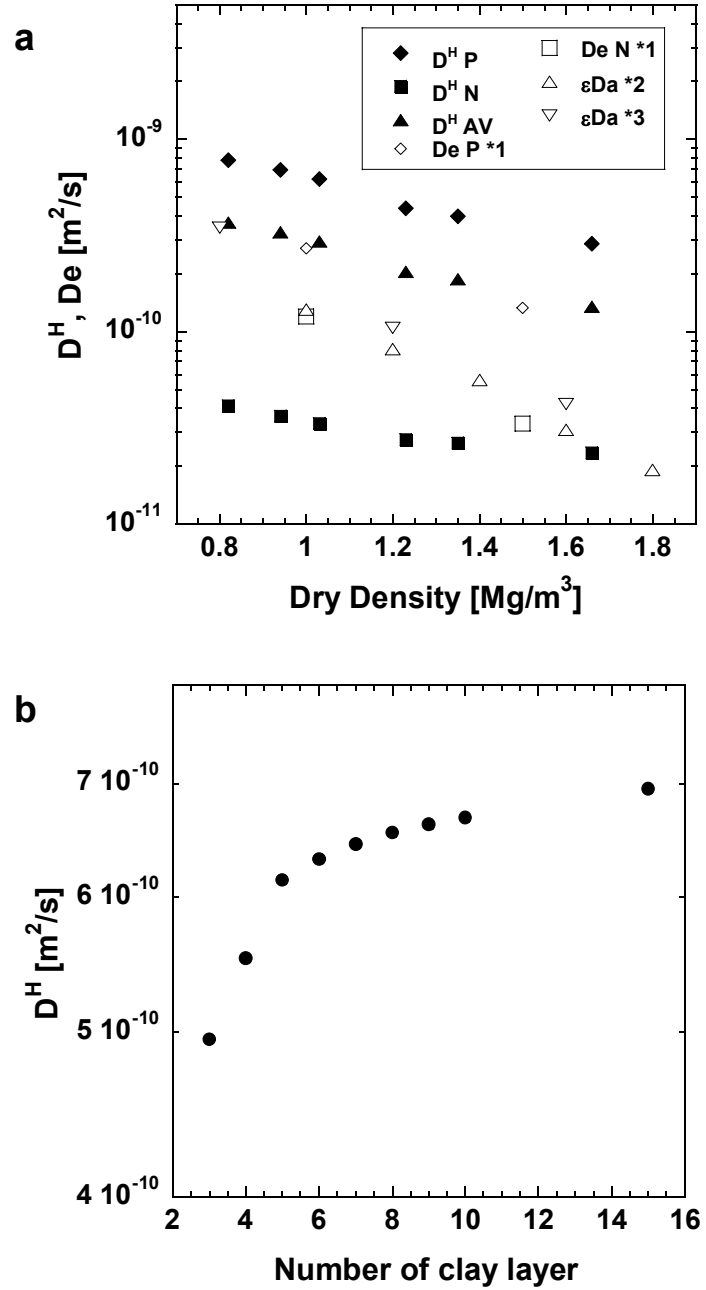


Fig. 3.17 Analytical results of diffusion coefficient of tritiated water by the unified MD/HA analysis. (a) Compared with experimental results at elevated dry density. (b) DH plotted as a function of number of clay layer.



## 第 4 章

# 分子動力学法によるスメクタイトに対するストロンチウムの収着構造の研究

#### 4. 分子動力学法によるスメクタイトに対するストロンチウムの収着構造の研究

##### 要旨

Sr型スメクタイト水和物の分子動力学計算を行い、スメクタイトのシロキサン表面上のSrの収着構造について研究した。Sr型スメクタイト中のSrと酸素の動径分布関数を解析したところ、第一水和圏の水分子が255 pmの位置にあり、それとほぼ同じ距離にシロキサン表面の最近接の酸素のピークがあることが分かった。酸素の積算配位数の解析からは、第一水和圏の水分子は約6個で、シロキサン表面の最近接酸素の個数は約1個であった。分子動力学計算より得られた動径分布関数は、モンモリロナイトに収着したSrのEXAFS解析より得られる動径分布関数をよく再現していた。

#### 4.1. はじめに

ベントナイトは、高レベル放射性廃棄物の地層処分における化学的・物理的緩衝材の有力な候補材料の一つである(JNC, 1999)。緩衝材であるベントナイトの役割の一つとして、ガラス固化体から溶出してきた放射性物質の“移行遅延効果”が期待されている。具体的には、ベントナイトの低い透水性を利用した地下水流による移行の抑制と放射性物質の収着による移行遅延である。

ベントナイトは粘土鉱物であるスメクタイトを主成分とし、その他に石英や長石類などが含まれた混合物である。膨潤性や陽イオン収着特性などのベントナイトの機能は、主としてスメクタイトの特性である。物質移行の遅延特性は、スメクタイト表面におけるイオン等の収着メカニズムと密接に関係があると考えられている(Lehikoinen, 1999)。従来、バッチ収着試験により収着の分配係数を取得し、イオン強度や pH に対する分配係数の変化から収着メカニズムを推定する、という試みが多く行われてきた(Fletcher and Sposito, 1989; Turner et al., 1998)。これに対して、詳細な分子レベルの構造を知るために、広域 X 線吸収端微細構造解析(EXAFS)がしばしば用いられるようになってきた(Xhen et al., 1998; Thompson et al., 1998; Cole et al., 2000)。X 線回折法が結晶のような規則構造を持つ物質の構造解析に使用されるのに対して、EXAFS は着目する元素の周辺の局所構造(100pm 程度まで)を反映するので、規則構造を持たないイオンの収着構造等の研究に対して有力な手法である。Chen et al.や Cole et al. は、いくつかの粘土鉱物に対する Sr の収着構造について EXAFS により研究を行った。彼らは、動径分布関数及びその解析から得られる水和数や Sr-O 原子間距離を水溶液の値と比較し、Sr が水和した状態でスメクタイト表面に収着されている(外圏錯体: outer-sphere complexes)と結論した。

しかし、EXAFS 解析だけで、陽イオンの収着構造を完全に決定できるわけではない。

EXAFS では、第一配位圏の酸素間距離や配位数を導出することはできるが、詳細な構造の情報には乏しい。例えば、イオンの水和構造の解析においては、散乱原子は酸素のみが考慮されているが、陰イオン等も考慮しなければならない場合、解析は極端に難しくなり、特に、配位数の絶対値に関してはその決定に大きな任意性が生じる (Ohtaki and Radnai, 1993)。Chen et al. は、EXAFS 解析より得られる配位数は、20%程度の不確実性を持つと記述している。

これらの問題を解決する手段の一つとして分子動力学法 (MD 法) やモンテカルロ法などの分子シミュレーション法がある。分子シミュレーションでは化学結合論と統計熱力学に基づいて対象となる系の物性や構造を計算する方法である。電解質溶液の分子シミュレーションについては多くの研究があり、シミュレーションと EXAFS の結果の対比により、水和構造について詳細な研究が行われている (e, g, Spohr et al., 1988)。また、10 年ほど前から、スメクタイト-水混合系の分子シミュレーションも盛んに行われるようになった。Oxford 大学の Skipper らのグループは、モンテカルロ法や分子動力学法により、さまざまな交換性陽イオンの層間における分布や運動について研究を行った (Skipper et al., 1993; Refson et al., 1993)。Kawamura et al. (1999) は、Na 型スメクタイトの MD 計算を行い、X線回折法より得られるスメクタイトの底面間隔の変化を再現した。また、鈴木、河村<sup>14)</sup> は、Na スメクタイトの層間水の振動スペクトルを MD 法より解析し、層間水の赤外スペクトルと分子レベルの構造の関係について議論した。このように、分子シミュレーションの結果と様々な実験結果を対比することで、観測の妥当性やそのモデルの検証ができるだけでなく、実験的には不可能であった配位構造や局所的な物性などについても詳細に調べることが可能である。

著者らの知る限り、スメクタイトに対する収着構造のシミュレーション結果を EXAFS 等の実験的手法による結果と直接比較した研究例はない。そこで本研究では、交換性陽イオンが Sr であるスメクタイト (以下、Sr 型スメクタイト) について、MD 法により層間の

Sr の収着構造について研究した。第一水和圏の原子間距離や配位数を SrCl<sub>2</sub> 溶液と比較し、電解質溶液と層間水における Sr の配位構造の違いについて検討した。また、MD 計算より得られる動径分布関数を、EXAFS 解析より得られる動径分布関数と比較し、調和的な結果が得られていることを確認した。

Sr は核分裂生成物であり、使用済み燃料には多量に含まれているが、その半減期が 28.8 年と短いため、高レベル放射性廃棄物の地層処分における重要核種には含まれていない。しかし、TRU 廃棄物の地層処分においては、安全評価上重要な元素の一つである (JNC, 2000)。TRU 廃棄物の地層処分においても人工バリア材の一つとしてベントナイトの使用が検討されており、核種移行遅延効果が期待されている。また、化学的挙動が比較的単純で取り扱いやすいため、これまでベントナイト中におけるイオンの拡散メカニズムの研究や、収着メカニズムの研究に多く使用されてきた。例えば、Muurinen et al. (1987) は、ベントナイト中の Sr の拡散係数を取得し、収着の分配係数が高い条件にも関わらず、極めて大きな拡散フラックスが存在することを見出した。この現象は、負に帯電したスメクタイト表面付近に濃集した Sr<sup>2+</sup>イオンが拡散に寄与するためであると考えられており、表面拡散現象と呼ばれている。しかし、その現象の地層処分システムに対する重要性や、メカニズムの詳細については十分に解明されておらず、現在もベントナイト中の核種移行特性を評価する上で、論点の一つとなっている (Oscarson, 1994; 山口他, 2001 ; 2.3 節)。

#### 4.2. 研究手法

物質の性質を原子論的な立場から研究する手法の一つとして分子シミュレーションがある。分子シミュレーションでは対象となる物質を原子または分子から構成される粒子集団とみなして、粒子間にある相互作用を与えてその系のふるまいを調べる。結晶や液体などを扱う分子シミュレーション法として、分子動力学法 (Molecular Dynamics Simulation; MD 法) とモンテカルロ法 (Monte Carlo Simulation; MC 法) がある。MD 法は、与えら

れた相互作用のもとで個々の粒子を運動させ、それぞれの粒子の座標と速度の時間変化から諸性質を決定する方法である。一方、MC法は系のマイクロ状態をある相互作用エネルギーを変数とする確率密度関数に従って出現させ、粒子の空間分布から諸性質を決定する手法である。これら二つの方法は熱平衡状態では同じ物性値を与える。しかし、MC法が系のエネルギーが最小となる平衡状態についてのみ結果が得られることに対して、MD法では粒子を運動させるため、結晶の相転移挙動などの非平衡挙動を伴う現象を扱うことができる点異なる。MD法よりわかることとして、対象物質の熱力学的性質、結晶構造の温度、圧力変化、相転移挙動、輸送係数（粘性、自己拡散係数）、及び分子振動スペクトルなどの分光学的性質などが挙げられる。このような利点と計算機能力の急激な発展からMD法は、鉱物、セラミックス、ガラスの物性や半導体の結晶成長、液体や超臨界流体の構造解析及び蛋白質などの有機物質の構造解析など幅広い分野で普及しつつある。

分子動力学法には、原子間（分子間）相互作用の与え方によりいくつかの異なる手法がある。その代表的なものを挙げると、分子軌道を毎ステップ計算し原子間ポテンシャルを決定する方法（非経験的、第一原理的）と、もうひとつは、実際の物性を再現するようにポテンシャル関数を経験的に決定する方法がある。後者は古典的MD法とも呼ばれており、本論ではこちらの手法を使用している。両者を比較すると、第一原理的MD法の方が分子軌道を毎ステップ解くという点においては、古典的MD法に比べより厳密である。しかし、扱うことができる粒子数は少ないので、粘土鉱物の物性や液体の構造のように、解析にある程度大規模な粒子系が必要な計算には、古典的MD法が適していると言える。

次に、分子動力学計算の流れについて簡単に述べる。MD計算では、粒子間相互作用に基づいてそれぞれの粒子に働くエネルギーと力を計算し、運動方程式を解いて全粒子の速度と位置の記録を繰り返す。個々の粒子に働く力は粒子間ポテンシャルの勾配の総和として計算される。N個の粒子を含む系の粒子間相互作用には、2体、3体、...N体間相互作用がある。例として2体間相互作用について考えてみる。粒子*i, j*間の二体間ポテンシャル関数

を  $\mathbf{u}_{ij}$  と表わすと、粒子  $i$  に働く力、 $\mathbf{F}_i$  は、

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= \sum_j \mathbf{F}_{ij} \\ \mathbf{F}_{ij} &= -\nabla u_{ij} \end{aligned} \quad (4.1)$$

と求められる。ここで  $\mathbf{F}_{ij}$  は 2 体中心力（二つの粒子の中心を結ぶ方向にのみ働く力）である。MD 計算で取り扱う粒子の運動はニュートンの運動方程式に従っており、粒子  $i$  の位置  $\mathbf{r}_i$  と速度  $\mathbf{v}_i$  は次のように記述される。

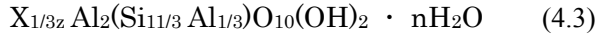
$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t+\Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \int_t^{t+\Delta t} \mathbf{v}_i(t) dt \\ \mathbf{v}_i(t+\Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \int_t^{t+\Delta t} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} dt \end{aligned} \quad (4.2)$$

計算を行なう際には、Verlet のアルゴリズムにより微小時間間隔 ( $\Delta t$ ) 毎に全粒子の位置と速度の計算と記録が行なわれる。また、計算の過程において必要に応じて系の温度、圧力、体積、内部エネルギーを制御する。このようにして記録された粒子の運動に関する情報を統計的に解析し結晶構造や物性などのデータを取得する。

本研究では、Sr が交換性陽イオンとして層間に収着しているケースについて、MD 計算を行った。スメクタイトの主要な収着サイトとしては、層間などのシロキサン表面とシート状の結晶の破断面である端面が考えられる。しかし、全比表面積のうち端面が占める割合は 1% 未満であると見積もられるため（渋谷他，2000），主要な収着サイトはシロキサン表面であると考えられる。なお、計算は交換性陽イオンが全て Sr で占められた Sr 型スメクタイトについて行われた。

スメクタイトは、化学組成の違いにより 6 種類程度に分類される。天然に産するスメクタイトの多くは、モンモリロナイトとバイデライトの中間的な化学組成を持つ<sup>21)</sup>。ここでは、バイデライト (beidellite) の化学組成を持つ 2 八面体型スメクタイトのシミュレーションを

行った。理想的なバイデライトの化学組成式は、



で表される。ここで、Xは交換性陽イオン (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>等), zはその価数, nは水分子数である。表 1 に計算条件及び水和層, 含水率との関係をまとめた。計算は, 水分子数 n=3 及び 7 の系について行われた。これらの値は, それぞれ 2 水和層及び 3 水和層に相当する。バイデライトでは, 4 面体層の一部の Si<sup>4+</sup>は Al<sup>3+</sup>により置換されており, スメクタイトの層電荷は-0.33e である。この層電荷は交換性陽イオンで補償されている。MD 計算においては, 周期境界条件が適用されており, ユニットセルには, 化学式 (4.3) で表されるスメクタイトが 72 分子ふくまれる。

スメクタイトー水複合系を同時に表す相互作用モデルとして, 以下のような 2 体項  $u_{ij}(r_{ij})$  と 3 体項  $u_{jik}(\theta_{jik}, r_{jk}, r_{ik})$  の原子間相互作用ポテンシャルモデルを採用した (Ichikawa et al., 1999)。

$$\begin{aligned} u_{ij} = & z_i z_j e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_{ij} \\ & + f_0 (b_i + b_j) \exp[(a_i + a_j - r_{ij}) / (b_i + b_j)] \\ & + D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp[-\beta_{2ij} (r_{ij} - r_{3ij})^2] \\ & - c_i c_j / r_{ij}^6 \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} u_{jik}(\theta_{jik}, r_{ij}, r_{jk}) = & -f_a [\cos\{2(\theta_{jik} - \theta_0)\} - 1] \sqrt{k_1 k_2} \\ & k_i = 1 / [\exp\{g_r (r_{ij} - r_{jk})\} + 1] \end{aligned} \quad (4.5)$$

2 体項の第 1 項は静電相互作用エネルギー, 第 2 項は近接反発相互作用エネルギー, 第 3 項は動径方向の共有結合エネルギー, 第 4 項は分子間力エネルギーを表す。なお, 各パラメーターの詳細な解説については省略する。静電相互作用は長距離相互作用であるため, その総和を計算する際に式 1 の力及びポテンシャルエネルギーは距離に対して収束しない。



そこで、静電相互作用の総和については Ewald の方法を用いて計算を行っている(Ewald, 1921)。3 体項は主に共有結合の角度成分を表しており、水分子の  $sp^3$  混成軌道による H-O-H 結合角を再現する(Kumagai et al., 1994)。原子間ポテンシャル関数は、すべての原子間の相互作用を記述しており、実際の計算においては分子内、分子間の区別はない。また、全粒子は全自由度で運動する。表 2 に Sr 型バイデライト水和物の各原子及び原子間のポテンシャルパラメーターを示す。Si-O, Al-O, O-H (スメクタイト 8 面体シート) 及び O-H (水分子) 間については、共有結合を考慮した。原子間のイオン結合性は、静電相互作用項において形式電荷を減ずることで表現されている。スメクタイトの骨格を構成する Si, Al, O, H のポテンシャルパラメーターは、バイデライトと同じ構造を持つ白雲母の結晶構造を再現するように決定されている。また、層間の水分子のパラメーターは、 $-20^{\circ}\text{C}$  から  $100^{\circ}\text{C}$  までの広い温度範囲で、バルク水の物性 (密度, 粘性など) を再現するように決定されている (Fig. 4.1)。

Sr 及び Cl イオンのポテンシャルパラメーターは、 $25^{\circ}\text{C}$ ,  $0.1\text{MPa}$  条件下における水和構造が再現されるように、最初に水分子 96 分子に対して 1 分子の  $\text{SrCl}_2$  が溶解した系 ( $0.57\text{ mol/kg}$  相当, 以下では  $\text{mol/kg}$  を  $m$  と表す) の MD 計算より試行錯誤的に最適化した。その後、より大規模な系 ( $\text{H}_2\text{O} = 1536$  分子,  $\text{SrCl}_2 = 2\text{-}16$  分子,  $\text{SrCl}_2$  濃度  $0.04\text{-}0.5 m$  に相当) で計算を行い, Sr 及び Cl の水和構造が実測値を再現することを確認した。EXAFS 等からは、配位数に比べ原子間距離の方が精度よく決定できるため、原子間距離を優先してポテンシャルパラメーターを決定した。また、水溶液の密度は、実測値 ( $0.5 m$ ,  $1.0701\text{g/cm}^3$ ) に対して、計算結果は  $1.0679\text{ g/cm}^3$  でやや小さな値であった。その他の実験値との詳細な比較については後述する。

MD 計算には MXDORTO (1CPU ; Kawamura, JCPE No. 029) 及び並列計算機用プログラム MXDORTOP (河村, 私信) を使用した。コンピューターは 1CPU の計算については PC/AT 互換機 (CPU: Pentium III; 550 MHz) を使用し、並列計算では 4 台の PC/AT

互換機 (CPU: Pentium III; 700MHz) を TCP/IP 接続した自作の並列計算機を使用し、合わせて並列計算用ソフトウェア MPI/Pro (MPI Software Technology, Inc.) を使用した。

全ての計算は、温度、圧力をステップ毎にスケーリング制御し、粒子数  $N$ 、温度 298K、圧力 0.1MPa 一定の条件で行われている (NTP アンサンブル)。MD 計算のステップ間隔 0.4 fs (フェムト秒 =  $10^{-15}$  秒) で総時間ステップ数は解析に応じて 10000-100000 ステップ (4-40 ps: ピコ秒 =  $10^{-12}$  秒) で変えている。ただし、解析用のシミュレーションを行う前に系が熱平衡状態に達していることを確認した。

動径分布関数は粒子位置の空間相関関数の解析により得ることができる。動径分布関数  $g(r)$  は、静的構造因子  $S(k)$  により次式のように表される。

$$\rho g(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [S(\mathbf{k}) - 1] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k} \quad (4.6)$$

ここで、 $\rho$  は粒子の数密度で、 $\mathbf{k}$  と  $\mathbf{r}_{ij}$  はそれぞれ波数ベクトルと位置ベクトルである。静的構造因子はシミュレーションで得られる粒子位置ベクトル  $\mathbf{r}_{ij}$  を用いて、

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \left\langle \left( \sum_{j=1}^N \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right)^2 + \left( \sum_{j=1}^N \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right)^2 \right\rangle \quad (4.7)$$

により与えられる。一方、積算配位数、 $RCN(r)$  は次式により計算される。

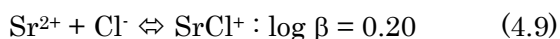
$$RCN(\mathbf{r}) = \int \rho g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.8)$$

#### 4.3. 結果と議論

4.3.1. SrCl<sub>2</sub> 水溶液のシミュレーション

ストロンチウムイオンの水和構造について検討するために、動径分布関数及び積算配位数を導出した (Fig. 4.2; Table 4.3)。Sr-O<sub>H2O</sub> の第一水和圏及び第二水和圏の水分子は 255-257 pm 及び約 500 pm にあり、これらの値の濃度に対する変化は少ない。SrCl<sub>2</sub> 濃度が 0.04 m では Sr と Cl イオンは 600 pm 以上離れているが (Fig. 2a), 0.5 m の条件では、Sr の近くに Cl が存在するようになる。Sr-Cl 間の距離は 266 pm で、Sr の第一水和圏の酸素の距離に近い。酸素の積算配位数は塩濃度が高くなるに従い、約 7 個 (0.04 m SrCl<sub>2</sub>) から 4 個 (0.5 m SrCl<sub>2</sub>) まで減少するが、塩素の積算配位数は逆に増加している。0.5 m の濃度では、塩素の配位数は 2 個以上になっており、溶液中で Sr<sub>m</sub>Cl<sub>n</sub> 塩化物錯体 (m ≥ 1, n ≥ 1) が形成されていることを示している。塩素と酸素の積算配位数の和は約 7 個で、塩濃度による変化はほとんどない (Table 4.3)。このように、Sr イオンの第一水和圏の水分子の一部は、塩濃度が高くなるに従い Cl イオンと置換するが、水分子と塩素の総配位数は 7 個程度であると考えられる。

常温常圧下における過去の EXAFS 解析及び MD 法による研究では、Sr は塩化物錯体を形成しないと考えられている。これまで、実験的手法または MD 法により得られた、Sr の水和数は 8-10 個程度の範囲にあり、常温常圧下において、Sr はほぼ単独のイオンとして存在するとされている<sup>8)</sup>。ここで、式 4.9 のような、塩化物錯体 SrCl<sup>+</sup> の錯生成定数 (Nordstrom, 1990) を用いて、SrCl<sub>2</sub> 溶液中における Sr の溶存状態について解析すると、中性付近においては 0.5 m で SrCl<sup>+</sup> 錯体が主要な化学種となる。



このように、熱力学データから推定される Sr の溶存状態は本研究の結果を支持する。また、

Seward et al. (1999) は、MD 法により溶存化学種の割合を導出し、常温常圧下においては全 Sr の約 60% が単独のイオンとして存在するが、その他は塩化物錯体となることを報告している。このように、常温常圧下においても、濃度が高くなると Sr の塩化物錯体が存在する可能性は高い。

仮に塩化物錯体が形成されていたとしても、酸素と塩素の距離が近くピークが重なっている場合、EXAFS 解析では両者を区別することはできない(Palmer et al., 1996)。したがって、EXAFS による解析では、酸素の配位数を過剰に見積もっている可能性がある。一方、MD では、水分子と塩素を区別して解析ができるので、このような問題は起こらない。Spohr et al. (1988) と本研究で結果が違う理由としては、使用している相互作用モデルの違いが挙げられる。Spohr et al. (1988) は、Sr-水分子間の二体間相互作用エネルギーを *ab initio* 計算より決定し、より簡単な原子間相互作用関数で *ab initio* 計算の結果を再現するようにパラメーターを決定している。Palmer et al. (1996) らの計算については、ポテンシャルパラメーターの決定方法については情報がないため、本研究のパラメーターの決定方法と厳密に比較することはできない。本研究で用いた水のモデルは、バルク水の密度、粘性、自己拡散係数、構造、振動スペクトルを再現することがわかっているが、誘電率に関してはバルク水の半分程度である(河村, 私信)。そこで、誘電率が大きくなるように形式電荷を変更したポテンシャルパラメーターを使用して、SrCl<sub>2</sub> 溶液の MD 計算を行ったが、結果に大きな変化はなく、SrCl<sup>+</sup> 錯体の形成が認められた。このことから、SrCl<sup>+</sup> 錯体の形成は誘電率の違いと直接関係ないと考えられるが、今後、本研究で決定された原子間相互作用関数のパラメーターについても、量子計算の結果と比較する必要がある。以上のように、過去の MD の結果とは異なる部分もあるが、実験的に得られている Sr-O 原子間距離、水溶液の密度及び SrCl<sup>+</sup> 錯体の存在が再現できることから、本研究で決定したパラメーターを使用して Sr の収着構造の研究を進めた。

一方、塩素イオンの第一水和圏の距離は Cl-O 距離は 320 pm であり、塩濃度が高くなっ

てもこの距離はあまり変化しない。酸素の配位数は約 8 個であり、Sr の配位数と水分子の配位数の合計は約 9 個であった。この値は実験的に求められている値 8.2-8.9 個に近い値であると判断できる。

#### 4.3.2. Sr 型スメクタイトのシミュレーション

Fig. 4.3 に Sr 型スメクタイトの (010) 方向から見た瞬間断面構造を示す。この図から、Sr 型スメクタイトにおいては、Sr が水-粘土界面付近に存在する様子が示されている。この構造は水分子数  $n$  に関係なく同様であった。より詳細な、Sr の収着構造の瞬間構造を Fig. 4.4a に示す。Sr の周囲には 6 個の水分子が存在し、そのうち 5 個はシロキサン表面に平行な平面内にあり、残りの 1 個はその上部に配位している。2 万ステップ計算時 (8 ps 間) の Sr の xy 方向の軌跡をシロキサン表面の構造とともに Fig. 4.4b に示した。Sr は酸素の六員間でもどれか一つの酸素の周辺を運動している。この様子から、Sr はシロキサン表面の酸素 1 個と相互作用していることがわかる。

動径分布関数と積算配位数により、収着構造について詳細に検討した。なお、以下では水分子及びシロキサン表面の酸素を、それぞれ  $O_{H_2O}$  及び  $O_{clay}$  と表す。水分子数  $n=3.0$  の条件では、Sr- $O_{H_2O}$  の動径分布関数より、第一水和圏の水分子の酸素は 255 pm の距離にあり、第二水和圏の水分子は 488-492 pm の距離にある (Fig. 4.5a)。Sr- $O_{clay}$  の最近接距離も 256 pm に弱いピークがあり、Sr- $O_{H_2O}$  とほぼ同じ距離にある。酸素の積算配位数を計算したところ、第一配位圏の  $O_{H_2O}$  及び  $O_{clay}$  の配位数はそれぞれ 5.3 個と 1.5 個であった (Fig. 4.5b)。値に若干の差はあるものの、この結果は、前述の Fig.4(a)の瞬間構造の観察結果を裏付ける結果であった。Table 4.4 に示したように Sr-O 距離、酸素の総配位数に関して、スメクタイトに収着された Sr の配位構造は、水溶液中の配位構造とほぼ同じであった。なお、水分子数  $n$  による動径分布関数、積算配位数の変化はほとんどなかった (Table 4.4)。

鉱物表面における収着構造の定性的な分類法として、外圏型錯体 (outer-sphere complex) 及び内圏型錯体 (inner-sphere complex) という分け方がある(e.g. Chen et al., 1998)。前者は、イオンが水和したまま収着した構造であり、したがって、鉱物表面とイオンの間には少なくとも一個以上の水分子が存在する(Fig. 4.6)。後者は、水和水の一部が取れ、イオンが鉱物表面と直接相互作用している構造である。これらの構造の違いは、水とエネルギーと関係があると考えられており、水とエネルギーが大きなアルカリ土類金属のイオンの方がアルカリ金属類のイオンに比べ外圏型錯体になりやすいと考えられている。

Chen et al. (1998) は、広域 X 線吸収端微細構造解析により Sr のモンモリロナイトに対する収着構造を研究した。動径分布関数には第一配位圏の酸素のピークのみが確認され、動径分布関数の解析より、Sr-O 距離は 257 - 258 pm で配位数は 5.7-5.8 という結果が得られている (Table 4.4)。これらのデータは、温度 20 K で測定した X 線吸収スペクトルの解析によるものであるが、室温で測定した Sr の配位構造と大差はない。Chen et al.(1998)は、収着した Sr の動径分布関数が水溶液中の Sr の動径分布関数と同じであったことと、第二配位圏の明瞭なピークが観測されないことから、Sr は水和した状態で収着していると考えた。すなわち、Sr とスメクタイトのシロキサン表面の間に少なくとも 1 分子の水分子がある。このような収着構造は、その他の粘土鉱物 (例えば、カオリナイトやイライト) に収着した Sr についても同様であると考えられている(Cole et al., 2000)。以上のように、EXAFS 解析の結果からは Sr の収着構造は、外圏型錯体構造をとると考えられている。

これに対して、MD 計算の結果は内圏型錯体として収着することを示唆する結果であったが、MD 計算から得られた動径分布関数は、EXAFS のそれとよく似た特徴を持つ。Sr-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> の第一配位圏のピークは明瞭であるが、それより遠い位置にある酸素のピークは幅が広い (Fig. 4.5a)。また、Sr-O<sub>clay</sub> の動径分布関数は、幅の広いピークを持ち、Sr-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> の第一配位圏のピークに比べて不明瞭である。EXAFS 解析においては、中心元素である Sr からの距離が大きくなるに従い、酸素による散乱 X 線の強度が弱くなるので、MD 計算で観測され

る第一配位圏以外の不明瞭な散乱ピークは観測されにくいと考えられる。例えば、水溶液中の第二配位圏の酸素による EXAFS ピークは観測されない(Seward et al., 1999)。以上で示したように、MD 計算の結果は、少なくとも第一配位圏の EXAFS 解析の結果を十分に再現していると考えられる。このように、Sr が内圏型錯体として収着していたとしても、配位数や第一配位圏の Sr-O 間の距離は水溶液中のそれに近い値であり (Table 4.4), したがって、収着した Sr の EXAFS 解析の結果が水溶液と同じであるからといって、外圏型錯体であることにはならない可能性もある。

#### 4.3.3 処分研究への応用

ベントナイト中の物質移行挙動はその収着構造と密接に関連があると考えられており、特に拡散過程の数値シミュレーションにおいて重要である(Lehikoinen et al., 1999)。今のところ、ベントナイトの層間や粒子間隙の溶質の局所的な拡散係数を直接知る実験的手法はない。そのため、Lehikoinen は、拡散過程のモデリングにおいて、外圏型錯体を仮定して、層間水やスメクタイト表面近傍の溶質の拡散係数を水の粘性を考慮して設定している。一般に、スメクタイトの水和のため、スメクタイト表面近傍の水の粘性は、沖合いに比べ高いと考えられている。この様子は、電粘性モデルや MD 計算 (Ichikawa et al., 1998)からも再現されている。しかし、溶質の収着構造が内圏型錯体の構造を呈するならば、表面付近の溶質の拡散係数は、水の粘性で補正されるものとは異なると考えられる。本報では、バイデライトの化学組成を持つスメクタイトについて計算を行ったが、今後は同様のシミュレーションをモンモリロナイトについても行い、化学組成や構造の影響を調べていく必要がある。また、拡散実験の結果と比較するために、MD 法により Sr や水分子の自己拡散係数及びその活性化エネルギーを計算し、陽イオンの拡散経路や表面拡散について議論を進めることや、MD 計算により溶質の局所拡散係数を解析し、MD/HA 結合解析法 (Ichikawa et al., in

press; 鈴木他 2001) によりベントナイト中の拡散過程のシミュレーションを行うことを検討している。

#### 4.4. おわりに

Sr 型スメクタイト水和物の MD 計算を行い、スメクタイトのシロキサン表面上の Sr の収着構造について検討した。Sr 型スメクタイト中の Sr と酸素の動径分布関数を解析したところ、第一水和圏の水分子が 255 pm の位置にあり、それとほぼ同じ距離にシロキサン表面の最近接の酸素のピークがあることが分かった。酸素の積算配位数の解析からは、第一水和圏の水分子は 6 個で、シロキサン表面の最近接酸素の個数は約 1 個であり、総配位数は 7 個であった。従来、EXAFS の結果等から Sr は水和した状態で収着していると考えられてきたが、本研究より Sr がシロキサン表面に内圏型錯体として収着している可能性が示された。

中野政詩博士，名古屋大学 市川康明助教授，柴田雅博副主任研究員，研究結果について議論していただいた。佐藤治夫副主任研究員には，研究結果の重要性について議論していただいた。解析結果の可視化においては，MDview [著作権：(株) 大林組] を使用させていただいた。その他，関係者の皆様に謝意を表す。

#### 第4章の参考文献

- 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)
- J. Lehtikoinen: “Ion diffusion in compacted bentonite”, POSIVA 99-21 (1999)
- P. Fletcher and G. Sposito: “The chemical modeling of clay/electrolyte interactions for



- montmorillonite.”, *Clay Minerals*, 24, 375-391 (1989)
- D. R. Turner, R. T. Pabalan and F. P. Bertetti: “Neptunium (V) sorption on montmorillonite: an experimental and surface complexation modeling study”, *Clay Mineral.*, 46, 3, 256-269 (1998)
- C.-C. Chen, Papelis, C. and Hayes, K. F.: “Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis of aqueous Sr<sup>II</sup> ion sorption at clay-water interfaces”, in *Adsorption of Metals by Geomedia*, Academic Press, 333-348 (1998)
- H. A. Thompson, G. A. Parks and G. E. Brown, Jr.: “Structure and composition of uranium<sup>VI</sup> sorption complexes at the kaolinite-water interface”, in *Adsorption of Metals by Geomedia*, Academic Press, 349-370 (1998)
- T. Cole, G. Bigoglio, M. Soupioni, M. O’Gorman and N. Gibson: “Diffusion mechanisms of multiple strontium species in clay”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 3, 385-396 (2000)
- H. Ohtaki and T. Radnai: “Structure and dynamics of hydrated ions.”, *Chem. Rev.*, 93, 1157-1204 (1993)
- B. J. Palmer, D. M. Pfund and J. L. Fulton: “Direct modeling of EXAFS spectra from molecular dynamics simulations.” *J. Phys. Chem.*, 100, 13393-13398 (1996)
- E. Spohr, G. Palinkas, K. Heinzinger, P. Bopp and M. M. Probst: “Molecular dynamics study of an aqueous SrCl<sub>2</sub> solution”, *J/ Phys. Chem.*, 92, 6754-6761 (1988)
- N.T. Skipper: “Monte Carlo simulations of Mg<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup>-smectites”, In: Manning, D. A. C., Hall, P. L. and Hughes, C. R., *Geochemistry of Clay Pore Fluid Interactions*, 62-76 (1993)
- K. Refson et al.: “Molecular dynamics simulation of water mobility in smectites”, In: Manning, D. A. C., Hall, P. L. and Hughes, C. R., *Geochemistry of Clay Pore Fluid*

Interactions, 62-76 (1993)

K. Kawamura et al.: "Swelling properties of smectite up to 90°C: In situ X-ray diffraction experiments and molecular dynamics simulations", *Engineering Geology*, 54, 75-79 (1999)

鈴木寛, 河村雄行: "分子動力学法による Na 型スメクタイトの層間水の振動スペクトルの研究", JNC 技術資料, TN8400 2001-005 (2001)

核燃料サイクル開発機構, 電気事業連合会共同作業チーム: "TRU 廃棄物処分概念検討書", JNC TY1400 2001-001, TRU TR-2000-01 (2000)

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.), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 84, 803-812 (1987)

D. W. Oscarson: "Surface diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays?", *Clays and Clay Minerals*, 42, 534-543 (1994)

山口徹治, 出光一哉, 加藤博康, 川田千はる, 小崎完, 佐藤治夫, 中山真一, 長崎晋也, 真木啓介: "地層処分のための水-鉱物界面における表面拡散 (1) 表面拡散の寄与に関する既往の研究からの考察", 日本原子力学会 2001 年春の年会要旨集, 第 III 分冊, L29, p. 627

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・化学的特性及び NaCl 溶液中での H<sup>+</sup>との相互作用", JNC TN8400 99-066 (1999)

Y. Ichikawa et al.: "Unified molecular dynamics and homogenization analysis for bentonite behavior: current results and future possibilities", *Engineering Geology*, 54, 21-31 (1999)

P. P. Ewald: "Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale", *Annalen der Physik*, 64, 253-287 (1921)

- N. Kumagai et al.: *Mol. Simul.*, 12, 177- (1994)
- D. K. Nordstrom, L. N. Plummer, D. Langmuir, E. Busenberg, H. M. May, B. F. Jones and D. L. Parkhurst: "Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations", In *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*. (eds. D.C. Melchior and R. L. Bassett), *Amer. Chem. Soc. Symp. Series*, 416, 398-413 (1990)
- T. M. Seward, C. M. B. Henderson, J. M. Charnock and T. Driesner: "An EXAFS study of solvation and ion pairing in aqueous strontium solutions to 300°C", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 16, 2409-2418 (1999)
- J. N. Albright: "X-ray diffraction studies of aqueous alkaline earth chloride solutions", *J. Chem. Phys.*, 56, 3783-3786 (1972)
- Y. Ichikawa, K. Kawamura, M. Nakano, K. Kitayama, N. Saito, H. Kawamura and S. Yamamoto: "Mass transport of multicomponents solute in bentonite clay", *Materials Research Society Symp. Proc.* (in press)
- 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)

Table 4.1 Relationships among various representations of water content in smectite.

(\*1) Number of water molecule,  $n$  in  $[\text{Sr}_{1/6}\text{Al}_2(\text{Si}_{11/3}\text{Al}_{1/3})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ . (\*2) Number of water / metal cation. (\*3) Mass fraction, water / (water + clay), (\*4) Mass fraction, water / clay.

Number of water, $n$ <sup>*1</sup>	Number of water layer	Water / $\text{Sr}^{2+}$ ion <sup>*2</sup>	Mass Fraction [wt%] <sup>*3</sup>	Mass Fraction [mg/g clay] <sup>*4</sup>
3.0	2	18	12.8	147.3
7.0	3	42	25.6	343.6

Table 4.2 Potential parameters for ions. The parameters for smectite and water from private communication with Prof. Kawamura, while those for Sr and Cl were determined in this study.

ion	$z_i$	$m_i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$
O	-1.2553	16.00	1.903	0.15	29.60
Si	2.4	28.09	0.908	0.09	0.00
Al	2.25	26.98	1.015	0.08	0.00
H	0.34	1.01	0.081	0.044	0.00
O (H <sub>2</sub> O)	-0.72	16.00	1.8331	0.138	23.88
H (H <sub>2</sub> O)	0.36	1.01	0.1594	0.041	0.00
Sr	2.0	87.62	1.4224	0.0846	18.4
Cl	-1.0	35.45	1.920	0.090	30.0

covalent bond					
(radial)	$D_{1ij}$	$\beta_{1ij}$	$D_{2ij}$	$\beta_{2ij}$	$D_{3ij}$
Si-O	34300	4	-3121	2	
Al-O	26778	4	-1936	2	
H-O	6931.9	5.52	-1442.1	2.76	
H-O (H <sub>2</sub> O)	-1137	2.72	0	2.2	1
	15.7	9.1	1.16		

covalent bond				
(angular)	$f_k$	$\theta_{jk}$	$k_1$	$k_2$
H-O-H (H <sub>2</sub> O)	0.000126	99.5	1.41	9.8

Table 4.3 Simulation results and experimental results of EXAFS and X-ray diffraction of SrCl<sub>2</sub> aqueous solution at 298 K. C : concentration, C. N. : coordination number. N.A. means “ not analyzed”.

C [mol/kg]	Sr-OH <sub>2</sub> O [pm]	C. N.		method	reference
		O	Cl		
0.04	255	7.2	0.0	MD	This study
0.25	256	5.2	1.5	MD	This study
0.50	257	4.0	3.0	MD	This study
0.22	265	8.3	0	MD	Palmer et al. (1996) <sup>9)</sup>
1.10	263	9.8	0	MD	Spohr et al. (1988) <sup>10)</sup>
1.35	260-270	N. A.	N. A.	MD	Seward et al. (1999) <sup>27)</sup>
0.10	257	7.8	0	EXAFS	Seward et al. (1999) <sup>27)</sup>
2.60	260	7.9	0	XRD	Albrait (1972) <sup>28)</sup>

Table 4.4 Simulation results of SrCl<sub>2</sub> aqueous solution and Sr-type smectite at 298 K and results of EXAFS analysis for clay paste containing sorbed Sr at ca. 20 K.

sample	Sr-O <sub>H2O</sub> [pm]	C. N. O <sub>H2O</sub>	C.N. O <sub>clay</sub>	Total C. N.	metho d	reference
0.04 m aq.	255	7.1	-	7.1	MD	This study
clay n = 3.0	255	5.3	1.5	6.8	MD	This study
clay n = 7.0	257	5.2	1.8	7.0	MD	This study
clay paste	257-258	5.7-5.8	-	5.7-5.8	EXAFS	Ref. <sup>5)</sup>

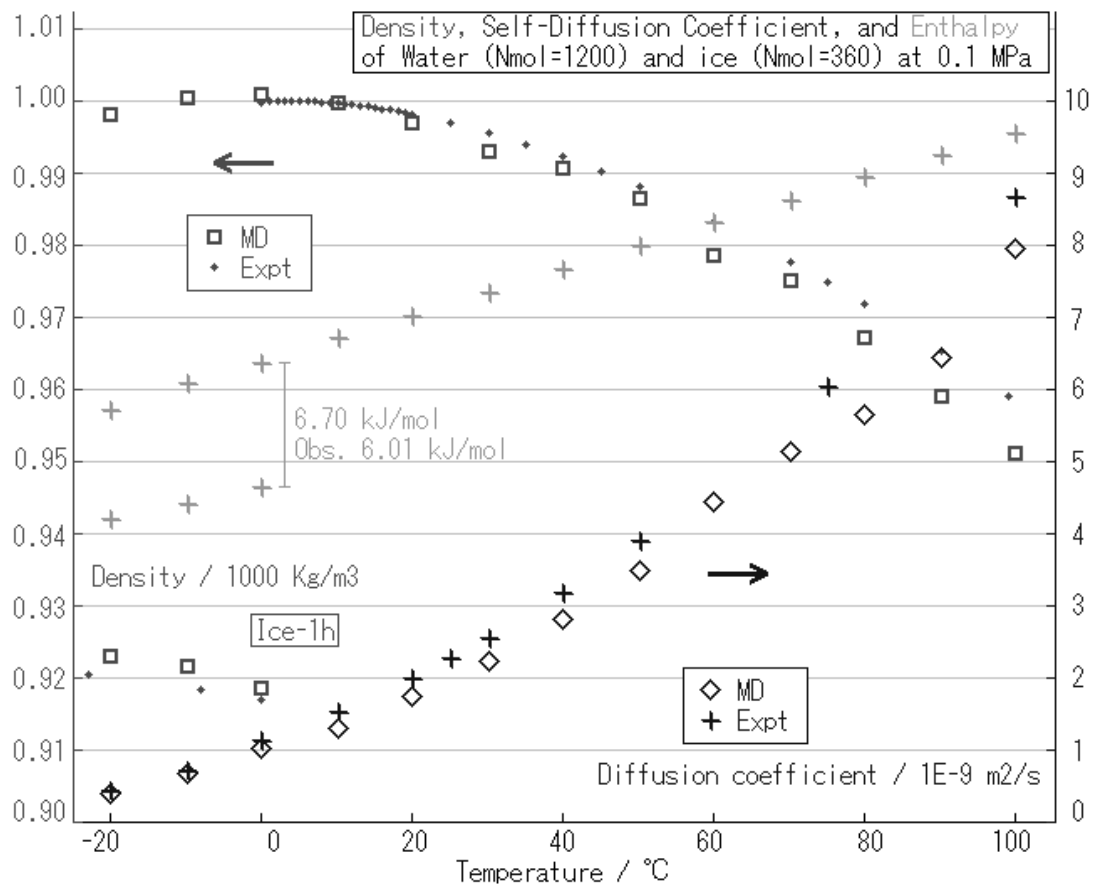


Fig.4.1. Properties of bulk water simulated by MDs.



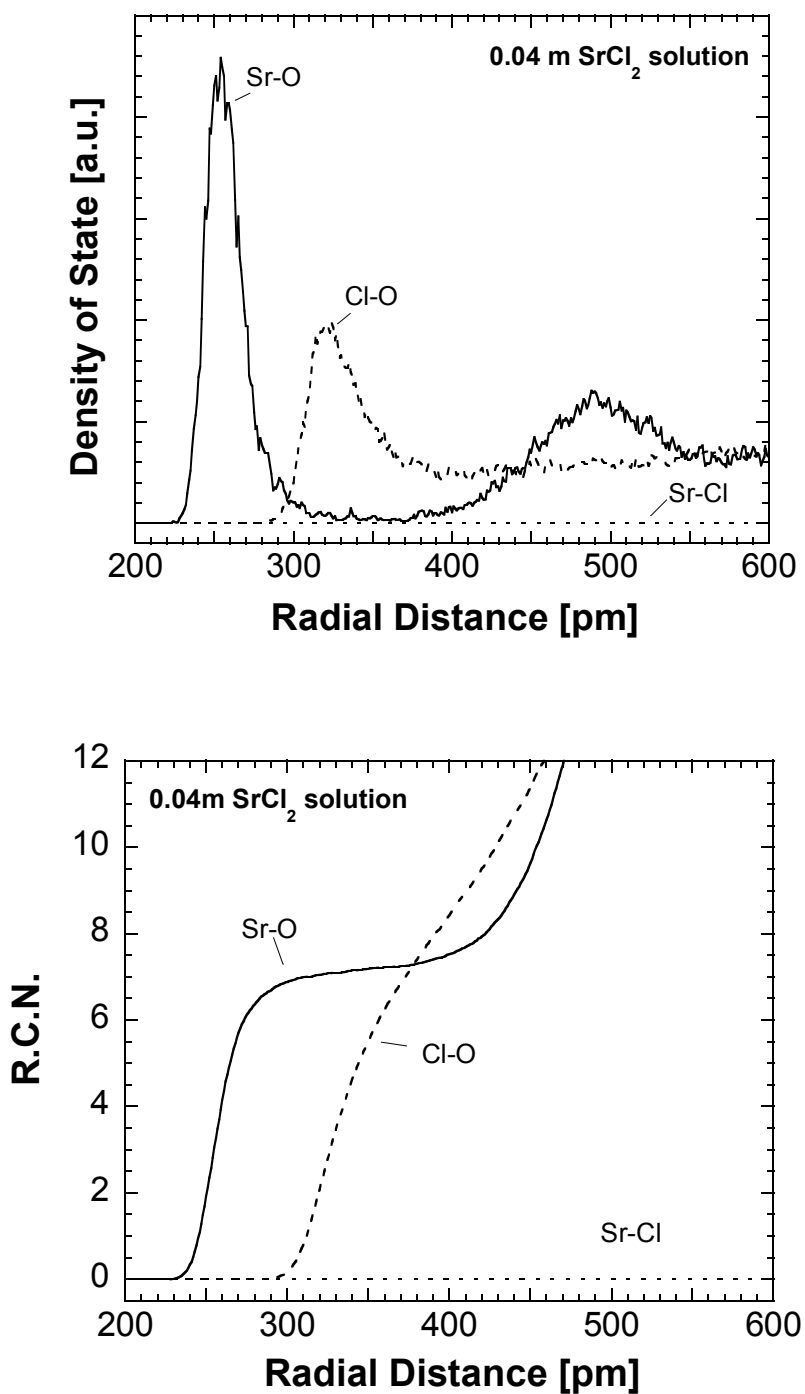


Fig. 4.2 Radial distribution functions (upper) and running coordination number (lower) of Sr-O, Cl-O and Sr-Cl in 0.04 m SrCl<sub>2</sub> aqueous solution.

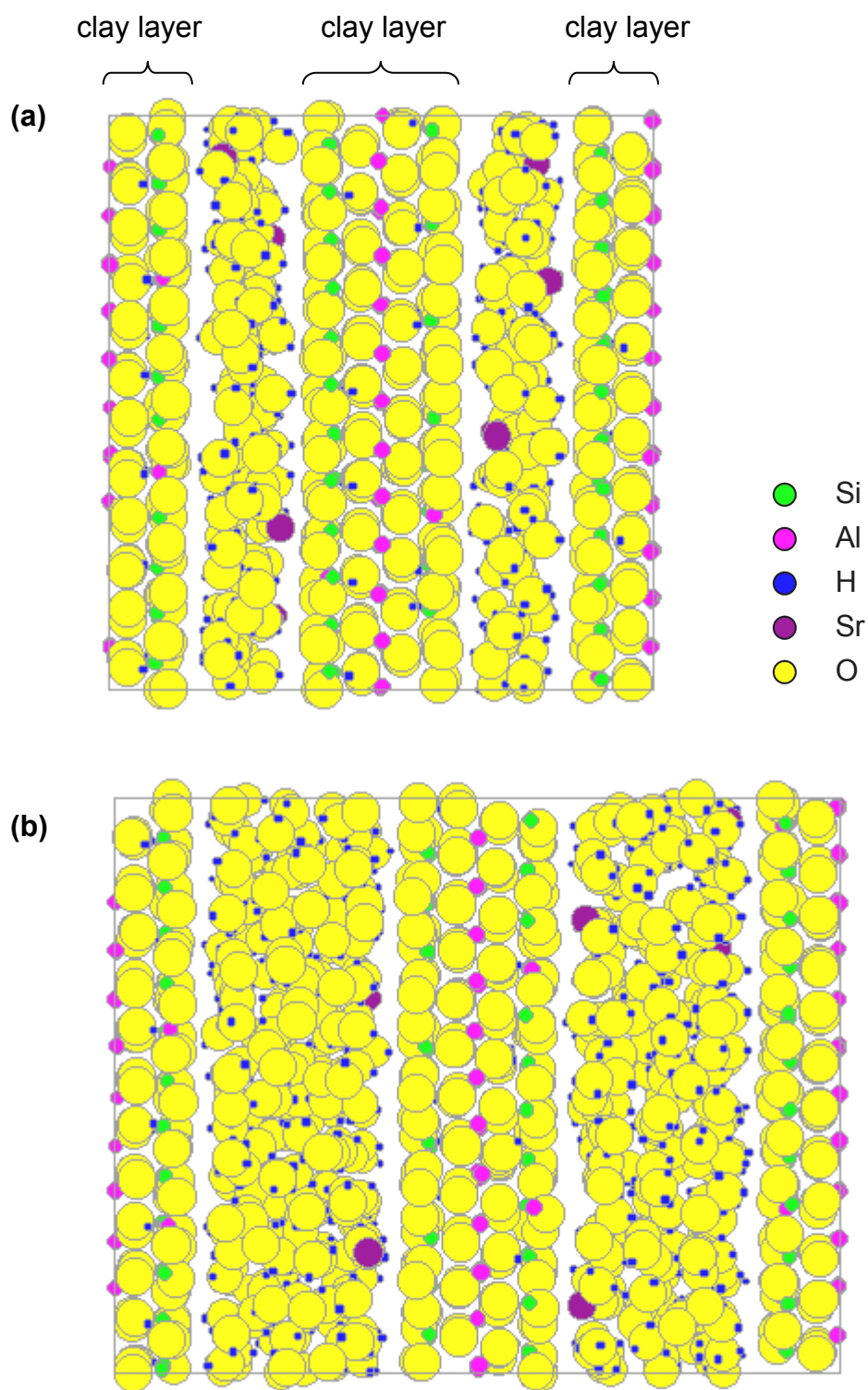


Fig. 4.3 Snap shots of Sr-type smectite projected to (010) for (a) number of water  $n = 3.0$  and (b)  $n = 7.0$ .

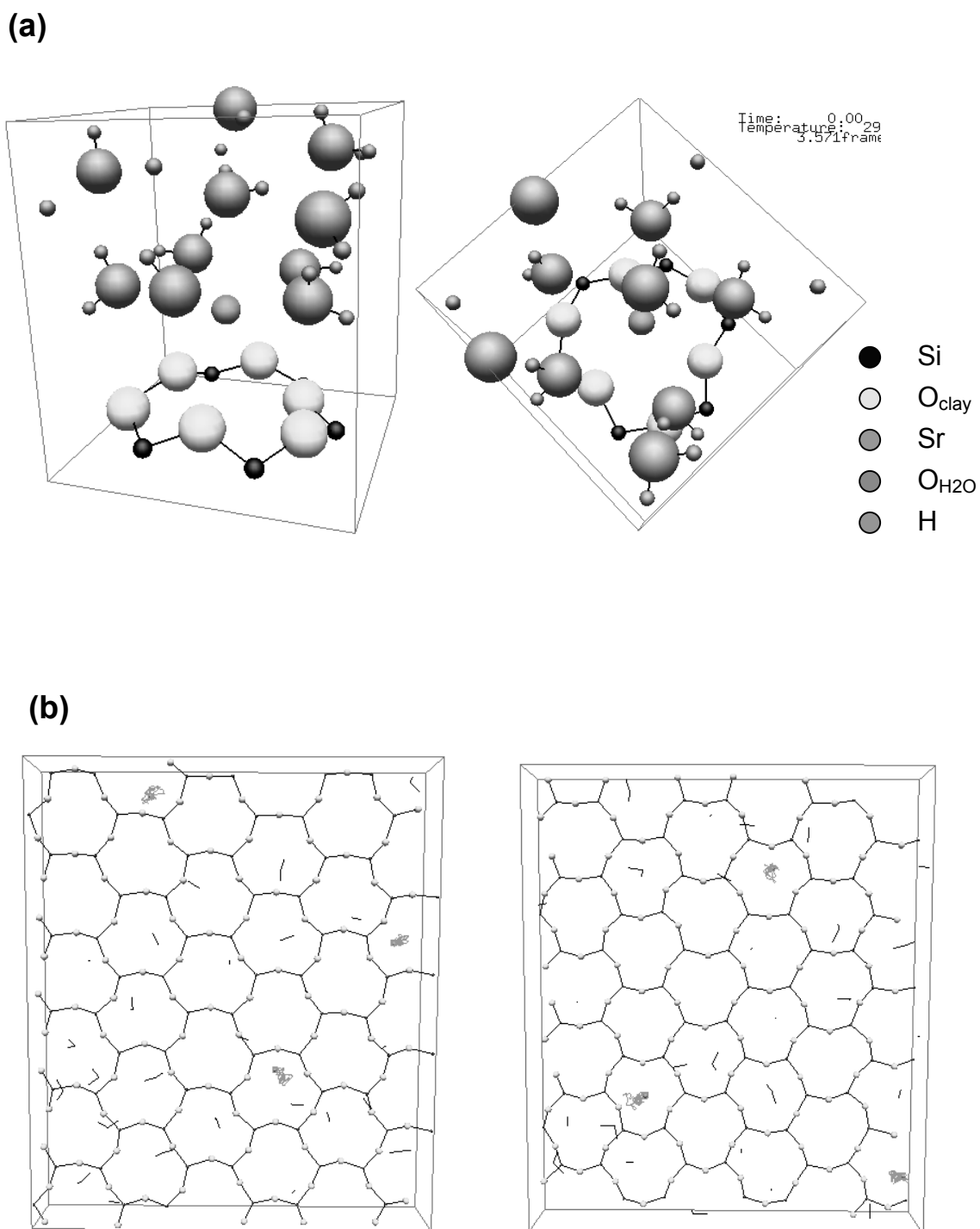


Fig. 4.4 Graphical presentation of molecular structure around Sr atom presented by MDview. (a) 3-D snapshots of molecular distribution on siloxane surface ( $n = 7.0$ ). (b) Snapshots of siloxane surface with trajectories of Sr (green lines) during 8 picoseconds projected to (001) ( $n = 7.0$ ).

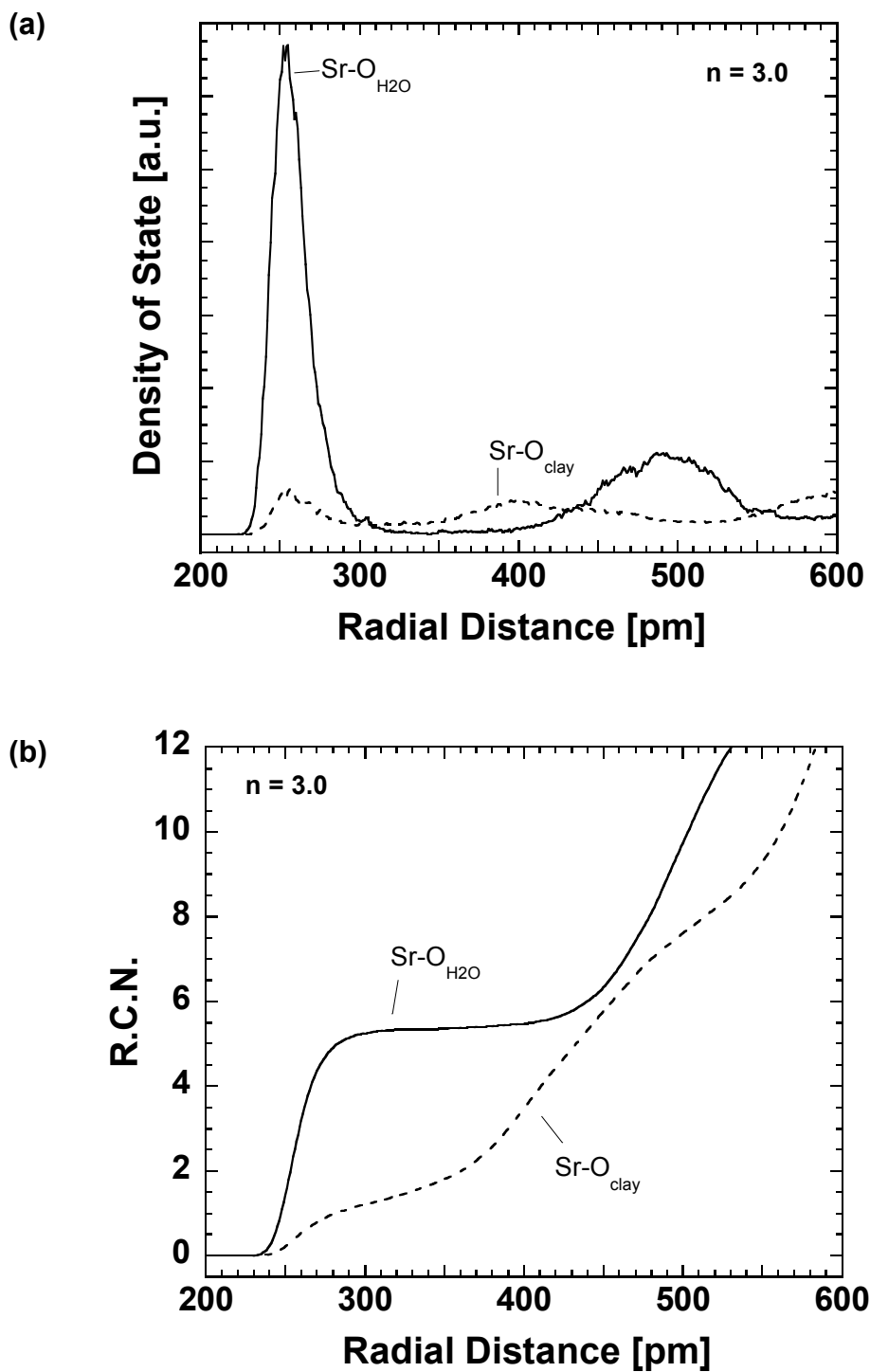


Fig. 4.5 Radial distribution function of Sr-O<sub>clay</sub> and Sr-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> for number of water and running coordination number for  $n = 7.0$ .

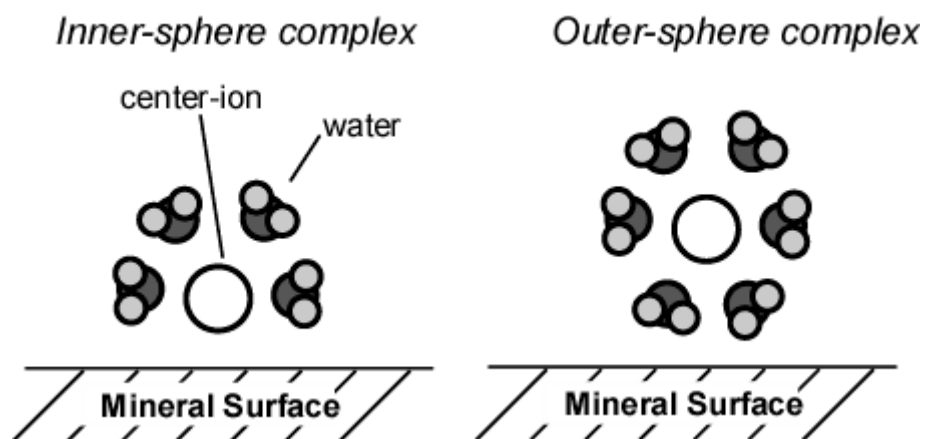


Fig. 4.6 Schematic diagram of sorption structure of inner-sphere complex and outer-sphere complex on a mineral surface.

## 第 5 章

### ベントナイト中の水の物性に関する研究

## 5.1. ベントナイト間隙水のラマン分光測定

### 要旨

圧縮ベントナイト中の放射性核種は、構成鉱物の粒子間隙水や粘土鉱物(モンモリロナイト)の層間水を主な移行経路として拡散する。ベントナイト中の核種の見かけの拡散係数の活性化エネルギーが自由水中のそれに比べて高いという報告があり、これは間隙水や層間水の構造・粘性が自由水とは異なるためであると考えられている。この研究では、含水したベントナイトについてラマン分光測定を行ない、自由水とベントナイトの間隙水の構造の違いについて検討した。クニピア F (モンモリロナイト含有率 98~99 重量%, クミネ工業)とイオン交換水を任意の含水率(98~75 重量%)で混合した。混合物を超音波洗浄機で振とうした後、2 ヶ月程度静置し、イオン交換水混合試料について5条件(含水率 98, 95, 90, 80, 75 重量%)および NaCl 水溶液混合試料について2条件(80, 75 重量%)についてラマン分光測定を行なった。また、あわせてイオン交換水、0.5M NaCl 水溶液および乾燥状態のクニピア F(相対湿度 25RH%)の測定も行なった。ラマン測定は反射モードで行ない、測定時の温度は室温で 24~26°Cであった。測定の際には試料からの蛍光の低減に注意したが、除去できなかった蛍光についてはベースライン補正を行ない、2400~4000 $\text{cm}^{-1}$ の領域でラマンスペクトルを得た。イオン交換水は約 3250, 3400, 3630 $\text{cm}^{-1}$ にラマン散乱の極大ピークを持ち、3400 $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度が相対的に大きい。複数のピークの存在は、水分子間の複数の水素結合状態があることを示しており、低い波数のピークほど強い水素結合に帰属される。含水したベントナイトのラマンスペクトルは約 3200~3250, 3400, 3630 $\text{cm}^{-1}$ にピークがあり、含水率の低下に伴い、3400 $\text{cm}^{-1}$ に比べ3200~3250 $\text{cm}^{-1}$ のピークが相対的に増加している。また、乾燥したクニピアFのスペクトル(dry)は層間水によるもので、3150 $\text{cm}^{-1}$ のピークが著しく大きい。NaCl 水溶液を含水させた試料でも、含水率の低下に伴う、3250 $\text{cm}^{-1}$ のピークの相対的な増加が認められた。これらのピークは、イオン交換水と同様に、低波数のピークほど水素結合が強い水分子に対応し

ていると考えることができるので、スペクトルの変化より含水率の低下とともに間隙水の水素結合状態が変化していることが示唆される。水素結合状態間の水分子数の比を示す  $3250\text{cm}^{-1}/3400\text{cm}^{-1}$  のピーク強度比は、イオン交換水では 0.97 であったが含水率 75 重量%の間隙水では 1.1 に増加していた。一方、NaCl 水溶液、水溶液含水試料の 80wt%, 75wt%の試料の  $3250\text{cm}^{-1}/3400\text{cm}^{-1}$  のピーク強度比は、それぞれ 0.92, 1.2 および 1.3 であった。 $3250\text{cm}^{-1}$  のラマン散乱は水素結合が強い水分子(例えば氷中の水分子)によるものと考えられるので、含水率の減少に伴う  $3250\text{cm}^{-1}/3400\text{cm}^{-1}$  比の増加は自由水に比べ間隙水で水素結合が強い水分子が多いことを示唆している。



### 5.1.1.緒言

使用済み燃料の再処理工程により発生する高レベル放射性廃棄物は、地下数百m以深の岩盤中に埋設処分することが検討されている。処分された放射性廃棄物が、自然界の放射能レベル以下に減衰するまでには数万年から数十万年はかかると見積もられており、このような長期間にわたり放射性物質を安全に隔離するための処分方法として多重バリアシステムが検討されてきた。多重バリアシステムは、ガラス固化体、固化体を溶接封入した金属製(炭素鋼等)の円筒容器(オーバーパック)、緩衝材(ケイ砂混合圧縮ベントナイト)、および処分場周辺の岩盤で構成される。緩衝材には、オーバーパックへの地下水の侵入を防ぐための止水性、岩盤の亀裂や変形などに対する自己シール性、さらにはガラス固化体より溶出した放射性物質の移行遅延特性が求められている。

地層処分の安全評価においては緩衝材中の物質移行メカニズムの解明が重要である。緩衝材は粘土鉱物(モンモリロナイト)と石英などの微細な結晶の集合体であり、地下水で飽和した緩衝材中には鉱物粒子間の間隙や粘土鉱物の層間に水が存在する。一般に、粘土鉱物の層間間隙にある水分子のことを層間水、一方、鉱物粒子一粒子間隙にある水を間隙水と呼ぶが、特に断らない限り、以下では両者を統一して間隙水と呼ぶこととする。放射性物質の移行は間隙水を介して起こる。緩衝材中の物質移行は、フィックの法則が成立すると仮定して見かけの拡散係数により表わされている。

$$J = -D_{app} \nabla C \quad (5.1.1)$$

ここでは等方的な拡散を仮定しており、 $J$  は拡散フラックス[mol/m<sup>2</sup>sec]、 $D_{app}$  は見かけの拡散係数[m<sup>2</sup>/sec]、 $C$  は溶質濃度[mol]をあらわす。緩衝材のような多孔質媒体の見かけの拡散係数( $D_e$ )は、移行する物質の間隙水中での拡散係数(間隙水拡散係数: $D_p$ )と緩衝材の構成鉱物の配列構造

に関する遅延係数(構造因子:  $FF$ )の積,  $D_e = FF \cdot D_p$ で定義される(佐藤他, 1992).

間隙水拡散係数,  $D_p$  はしばしば自由水拡散係数( $D_0$ )と等しいとされるが, 間隙水の構造や物性が自由水とは異なるならば, その中を拡散する溶存物質の拡散係数およびその活性化エネルギーも異なると考えられる. 流体中の拡散係数は粘性の逆数に比例するので, 自由水と間隙水の平均的な粘性率をそれぞれ  $\eta_0$ ,  $\eta_p$  と表わすと, 間隙水拡散係数と自由水拡散係数の関係は  $D_p = \eta_0 / \eta_p \cdot D_0$  と表わされる. すなわち, 間隙水の粘性が自由水に比べ高ければ, 間隙水拡散係数は自由水拡散係数よりも小さくなる. また, 核燃料サイクル機構, 第 2 次取りまとめにおいては, 地層処分場周辺の温度は 60°C 程度と見積もられており, この条件での実効拡散係数は, 自由水中でのイオン拡散の活性化エネルギー 15kJ/mol により, 室温で得られた実効拡散係数を外挿して設定されている. Kozaki et al. (1996) は Na 型圧縮モンモリロナイト中の  $\text{Cs}^+$  の見かけの拡散係数の活性化エネルギーが約 30~50kJ/mol (圧縮密度 1.0~1.8 Mg/m<sup>3</sup>) になることを見出し, これは間隙水の構造が自由水と異なるためであると考えた. 自由水の研究では, 水の自己拡散係数の活性化エネルギーは室温付近は 15kJ/mol 程度であるが, 氷の中では約 60kJ/mol であるということが知られており, 先の考えを支持する(上平, 1998). したがって, 間隙水の水素結合が自由水に比べて強ければ, その中でイオンの拡散の活性化エネルギーも大きくなると考えられる. このように, 間隙水の構造や物性の研究は実効拡散係数の設定値の検証に役立つ.

圧縮ベントナイトの間隙水の構造や物性の変化は, 粘土鉱物—水の相互作用に起因するものであると考えられる. 粘土鉱物と水の相互作用については, X 線, 中性子線回折法, 分光学的測定等による多くの研究があり, 間隙水の構造や物性が自由水とは異なることが報告されている(Sposito and Prost, 1982; 佐藤, 1996). 水素結合構造などの水の静的な構造は, 赤外分光法や誘電緩和分光法, X 線, 中性子線回折法などにより研究されている. これらの研究によれば, 層間の水分子は, 水分子間およびスメクタイト表面の酸素との水素結合のため構造化されている. また, この構造は層間の陽イオン種にも依存し, スメクタイトの水和において交換性陽イオンが重要な役割を果たしていると考えられている. 動的な構造については, 非弾性中性子散乱や核磁気共鳴分

光法, 分子動力学シミュレーションにより研究が行なわれてきた. NMR 法による粘土層間水の自己拡散係数の研究より, 層間水の自己拡散係数は自由水のそれに比べ 1 桁程度小さく, また層間水の減少に従い小さくなる. このことは水素結合による層間水の構造化に起因すると考えられている. また, スメクタイトのコロイド分散液のように間隙に十分水があるような状態(含水率で 96.6 重量%)でも, 間隙水の自己拡散係数が自由水のその 60%程度であるという報告がある(Nakashima et al., 1999). 分子動力学計算では, 初期のころは計算機能力の制限から層間水程度の計算しか行なわれていないが, 最近では層間距離が 10nm 程度の間隙水の計算が可能となり, 間隙の水分子の自己拡散係数が粘土-水界面に近づくに従い減少することが報告されている(市川他, 1999). また, 粘土鉱物-水の相互作用の影響が及ぶ範囲についてもいくつかの研究があり, その範囲は粘土鉱物の種類により異なることがわかっている(Sposito and Prost, 1982). FT-IR や NMR による研究では, 3-八面体スメクタイトであるヘクトライトでは層間水の構造化が起こっているのは粘土表面の水 1 分子ないしは 2 分子程度であるが, 2-八面体スメクタイトであるモンモリロナイトでは表面から 10 分子程度離れた分子にも影響が及んでいる. 圧縮ベントナイトの粘土鉱物はほとんどが Na-モンモリロナイトであることから, 圧縮ベントナイトの間隙水の構造や物性は自由水とは異なると推定される.

本研究では含水したベントナイト間隙水のラマン分光測定を行ない, 間隙水の水素結合構造の変化より粘性について検討した. これまでの FT-IR や NMR による粘土-水相互作用の研究は, 粘土鉱物の層間水や水和水程度の極めて低い含水率かコロイド状態のような極めて水が多い条件でしか行われていなかった(Sposito and Prost, 1982). これに対して, ラマン分光法では, 試料の形状の制限が少なく, また赤外分光法と異なり水が多くても測定が可能であるため, ベントナイトの圧縮密度や含水率と間隙水の構造の研究において利点が多い.

ラマンスペクトルは水素結合構造などの水の静的な状態を反映するため, 水の構造研究に多く利用されている研究手法である(Warlafén et al., 1986; Giguere, 1992). 自由水のラマンスペクトルは試料温度により変化し, 低温ほど水素結合が強い水分子が多いことが知られている(Warlafén et

al., 1986, Hare and Sorensen, 1992). 自由水のラマンスペクトルには,  $2800\text{cm}^{-1}$  から  $3800\text{cm}^{-1}$  にかけて幅の広い吸収帯が観測され, 温度が  $70^\circ\text{C}$  から  $3^\circ\text{C}$  に低下するにつれて,  $2800\sim 3425\text{cm}^{-1}$  の吸収帯のラマン散乱強度は増加し,  $3425\sim 3800\text{cm}^{-1}$  の吸収帯強度は減少する. 前者は水素結合が強い OH 伸縮振動子に対応し, 後者は水素結合の弱い OH 伸縮振動子に対応しており, スペクトルの温度変化は, これらの状態の割合が温度とともに変化するためであると考えられている. また, 水素結合と水の粘性には関係があると考えられており, ラマンスペクトル強度から水素結合を形成する水分子の割合を見積もり, 水の粘性との関係式を求める試みもなされている (Walrafen and Chu, 1991) .

本報では, 含水状態のベントナイト(含水率 75~98 重量%)のラマン測定を行なった結果を紹介する. 含水ベントナイトの間隙水と自由水のラマンスペクトルは異なっており, 間隙水の水素結合状態や粘性が自由水と異なるということを示唆している. また, 本研究で使用したラマン分光測定システム, NR-1800 による水のラマンスペクトル取得方法についても紹介する. 測定は, 測定条件, 試料状態, 蛍光の低減, および検出器の設定に注意して行われた. 付録では水のように広い波数領域のスペクトルを取得する際に使用した自作のスペクトル結合プログラムについて解説する.

### 5.1.2. 実験方法

#### 5.1.2.(1) ラマン測定について

ラマン分光測定の原理について簡単に紹介する. 単一の振動数 ( $\nu_i$ ) を持つレーザー光を物質に照射し散乱光を分光観測すると, 入射光と同じ振動数を持つレイリー散乱 (弾性光散乱) のほかに,  $\nu_i \pm \nu_R$  の振動数を持ったラマン散乱 (非弾性光散乱) が観測される. この  $\nu_R$  をラマンシフトと呼び, 定温・定圧条件であれば物質および化学結合により固有の値となる. ラマンシフトの振動数は, 化学結合の偏角振動, 伸縮振動, 回転運動の振動数を示すため, ラマンシフトを詳しく解析するこ

とで、物質の同定や化学結合状態の変化に関する知見を得ることができる。ラマン散乱に関する詳しい解説は、“ラマン分光法”(日本分光学会測定法シリーズ17)を参照していただきたい。

ラマン分光測定装置は核燃料サイクル開発機構 東海事業所 処分研究部 地層処分基盤研究施設(ENTRY)に設置されている日本分光社製の NR-1800 ラマン分光光度計を使用した。励起レーザーは Arレーザー(514.5nm)で、検出器はフォトマルチメーター(PMT)もしくは CCD マルチチャンネル検出器から1つを選択する。分光器は、PMT 検出器使用時にはトリプルモノクロメーターを使用し、CCD 検出器使用時にはF・シングル分光器システム(トリプル分光器のうち前置きの2つをフィルター分光器とする方式)を採用している。装置の制御操作はパソコン上の専用ソフトウェアを使用して行なう。試料測定はマイクロモード(顕微モード、反射測定のみ、対物レンズ倍率は4倍、20倍、50倍(短焦点および長焦点)、100倍)またはマクロモード(反射および90度散乱測定が可能、対物レンズ倍率は1倍)で行なうことができる。この研究では、Arレーザー(514.5nm)、CCD 検出器を使用してマイクロモード、後方散乱で測定を行なった(Fig. 5.1.1)。レーザー出力は200 mW で減光器は使用していない。対物レンズには倍率50倍の長焦点レンズを使用した。分光器への入射スリット幅は500  $\mu$  mに設定した。したがって、分光器の理論分解能は13 $\text{cm}^{-1}$ と計算される。ラマンシフトの較正はシリコンの520 $\text{cm}^{-1}$ のラマンピークで行なった。CCD 露光時間は試料スペクトルの強度にあわせて1秒から2秒の間で設定し、積算回数は10~20回に設定した。測定時の温度は24~26 $^{\circ}\text{C}$ で、相対湿度は24~29RH%であった。

CCD 検出器は水平方向1100個 x 垂直方向約200個の素子からなっており、1度に最大約500 $\text{cm}^{-1}$ 程度の領域のスペクトルをとることができる。しかし、水のスペクトルは、2500 $\text{cm}^{-1}$ ~4000 $\text{cm}^{-1}$ の広い領域にわたって分布するため、1回の測定で水のスペクトルを取得することはできない。そこで、中心波長を100 $\text{cm}^{-1}$ ずつ移動させて測定を行ない、自作のスペクトル結合プログラムにより2400~4000 $\text{cm}^{-1}$ の広範囲のスペクトルを得ている。

中心波長を変えて測定を行なう場合、蛍光スペクトルの時間変化と CCD 検出器の素子感度の空間分布に注意しなければならない。測定を始めた当初、2つの中心波数が異なるスペクトルを重

ねあわせたときに重複する波長領域で散乱強度が著しく異なり、またスペクトルの形状が大きく変化することがあった。これまでの検討で、この問題は測定前のレーザー照射により蛍光スペクトルをできる限り除去し、CCD 検出器の各素子の感度が同程度である領域のデータのみを採用することで改善できることがわかっている。蛍光は粘土やカバーガラスより発生しており、ラマンスペクトルのバックグラウンドとして全体の強度を増加させる。蛍光スペクトルの強度はレーザー照射により時間とともに減少していくため、中心波数を変えて測定を行なったときに、2 回の測定でレーザー照射時間が異なる。したがって同じ波数の重複領域でもラマン散乱強度が大きく異なると考えられる。測定前にあらかじめ試料に励起レーザーを長時間(15 分から 1 時間程度)照射すると、蛍光スペクトルの強度は照射前の 2 分の 1 程度に減少し、時間変化はほぼなくなる。また、対物レンズの倍率を高くすることも蛍光の低減に効果的である。一方、CCD 検出器の感度の空間分布については、全検出器領域中で検出感度が比較的同程度である領域を試行錯誤的に選ぶことで回避した。今回使用した装置についてのみ言えることであるが、水平方向 1100 チャンネル中で感度のばらつきが少ない領域は 600 チャンネルから 1000 チャンネルの間であることがわかった。これ以外のチャンネルでは CCD の端にいくほど検出感度が低下し、最低で上記領域の 60% 程度となる。また、検出感度のばらつきは検出器への入射強度が高いほど顕著になるため、露光時間をなるべく短くすることと前述の蛍光の低減が効果的である。以上のことを考慮に入れて、経験的に入射強度が 10 未満になるように露光時間は数秒程度に設定し、スリット幅が 500  $\mu\text{m}$  の条件で 600~1000 チャンネル領域の測定データを採用している。

以上の操作を行なったが、測定前のレーザー照射でも蛍光を完全に除去することはできなかったため、ベースライン補正を行なった。蛍光スペクトルは極めて幅が広く、2000~4000 $\text{cm}^{-1}$  の領域では低波数側ほど強度が高いため、全体として右上がりのスペクトルになる。この傾向は低含水率のものほど顕著である。補正は、複数の点の間(4000, 3725, 2600, 2400 $\text{cm}^{-1}$ )で直線のベースラインを適用して行なった。

### 5.1.2.(2) 測定試料

ベントナイト試料としてクニピア F を使用した。クニピア F は 98~99 重量%が Na-モンモリロナイトで構成されており、石英、方解石等の 2 次鉱物は極めて少ない (Ishikawa et al., 1990)。クニピア F をイオン交換水および 0.5M NaCl 水溶液 (海水のイオン強度に相当) と混合したものを 20 分間超音波洗浄機にかけ、その後、ガラス瓶に 2 ヶ月程度保管し十分含水させた。調整した試料の含水率 (重量%) は 75 重量%~99 重量%であったが、これらのうち凝集、沈殿が起こった試料および均質に含水しなかった試料はラマン測定には使用しなかった。

測定セルは、ステンレス製で内径 4mm の試料室の上部に蒸発の防止のためカバーグラスをかけた。カバーグラスは顕微鏡観察用に市販されているもので、厚さは約 0.18mm である。カバーグラスのラマンスペクトルを Fig.5.1.2 に示す。2000 $\text{cm}^{-1}$  ~4000 $\text{cm}^{-1}$  の領域の散乱強度は幅が広く、また強度は測定試料の 100 分の 1 程度と極めて弱く水のスペクトルには影響を与えないとみなすことができる。

### 5.1.3. 結果

ラマン測定に使用する試料を選定するために試料の分散状態の観察を行なった。観察は分散液作成後 2 ヶ月経過した時点で試料を振とうし 1 日静置した後に行なった (Table 5.1.1)。イオン交換水と混合した試料については、含水率 99 重量%の試料では沈殿が確認されたが、その他の試料はゾル状 (98 重量%) もしくはゲル状 (95, 90, 80, 75 重量%) であった。一方、NaCl 溶液の分散液は、99 から 90 重量%の条件の試料は明らかに凝集し、溶液相とゾル相に分離しているが、80, 75 重量%の試料は完全に分離はしていなかった。以上の観察より、イオン交換水を混合した試料で含水率 98, 95, 90, 80, 75 重量%の試料についてラマン測定を行なった。また、NaCl 水溶液を交合した試料のうち 80, 75 重量%の試料についても粒子が凝集している可能性があるが測定に使用した。

クニピア F 間隙水のラマンスペクトルは自由水とは大きく異なり、その形状は含水率およびイオン交換水と NaCl 水溶液で異なる。Fig. 5.1.3 にイオン交換水を含水させた試料 (a) および 0.5M NaCl 水溶液を含水させた試料 (b) の  $2400\sim 4000\text{cm}^{-1}$  領域のラマンスペクトルを示す。比較のため、スペクトル強度は  $3250\text{cm}^{-1}$  のピーク強度で規格化した。イオン交換水のラマンスペクトルには、 $2600\text{cm}^{-1}$  から  $3800\text{cm}^{-1}$  領域に水の O-H 伸縮振動のブロードなピークが見られる。散乱強度のピークは  $3250\text{cm}^{-1}$ ,  $3400\text{cm}^{-1}$ ,  $3630\text{cm}^{-1}$  に見られる。これらのピーク位置は、含水率によって変化する。 $3250\text{cm}^{-1}$  のピークは、イオン交換水を含水させた試料については 98, 95, 90 重量%の条件ではおおよそ  $3250\text{cm}^{-1}$  にあるが、80, 75 重量%の条件ではそれぞれ  $3222\text{cm}^{-1}$  と  $3234\text{cm}^{-1}$  の位置にあり、高含水率時に比べ低波数側にシフトしている。一方、NaCl 水溶液系の試料では  $3263\text{cm}^{-1}$  にピークが見られるが、80 重量%, 75 重量%の試料ではそれぞれ  $3225\text{cm}^{-1}$ ,  $3228\text{cm}^{-1}$  にピークがあり、NaCl 水溶液に比べて低波数側にシフトしている。これらのピーク位置は、イオン交換水を含水させた試料と同程度の振動数であるといえる。このようにピーク位置は含水率により変化しているが、以下ではこれらを  $3250\text{cm}^{-1}$  のピークとして取り扱う。 $3400\text{cm}^{-1}$  のピークについてはイオン交換水を含水させた試料ではほとんどの条件で約  $3400\text{cm}^{-1}$  の位置にある (75 重量%は  $3411\text{cm}^{-1}$ )。NaCl 水溶液を含水させた試料については、水溶液および 75 重量%でそれぞれ  $3411$ ,  $3412\text{cm}^{-1}$  にピークが見られる。これらはイオン交換水を含水させた試料に比べ  $10\text{cm}^{-1}$  程度高波数側にあるが、同程度とみなされる。ただし、80 重量%の試料だけは  $3449\text{cm}^{-1}$  にピークがあり、他の試料とは大きく異なる。 $3630\text{cm}^{-1}$  のピーク位置は含水率および液性に対してほとんど変化していない。乾燥したベントナイトのラマンスペクトルでは、 $3150\text{cm}^{-1}$  にピークを持つブロードなピークと  $3620\text{cm}^{-1}$  に弱いピークが見られるが、 $3400\text{cm}^{-1}$  に相当するピークは確認できなかった。これらは層間水のピークであると考えられる。

ピーク強度は含水率に依存して変化しており、イオン交換水を含水させた試料では  $3250\text{cm}^{-1}$  あたりのピークにくらべ  $3400\text{cm}^{-1}$  のピーク強度が大きい。試料の含水率が低下するにつれて  $3400\text{cm}^{-1}$  のピークが相対的に減少する。2つのピーク強度比 ( $3250\text{cm}^{-1}/3400\text{cm}^{-1}$ ) は、含水率の



減少に従い 0.97(イオン交換水)から 1.1(75 重量%)まで増加している(Fig. 5.1.4). 一方, NaCl 水溶液のピーク強度比は 0.92 だが, 含水率 80 重量%, 75 重量%の試料では 1.24, 1.30 と著しく増加している. また, イオン交換水を混合した試料と NaCl 水溶液を混合した試料でスペクトルを比較すると, イオン交換水混合試料のほうが同じ含水率でもピーク強度比が小さく,  $3250\text{cm}^{-1}$  のピークが相対的に小さい.

#### 5.1.4. 考察

$2600\sim 4000\text{cm}^{-1}$  領域の OH 伸縮振動領域のスペクトルからは水分子間の水素結合構造などを推定することができる. これまで, 水のラマンスペクトルと水素結合構造については多くの研究が行なわれている(eg. Walrafen et al., 1986; Hare and Sorrensen 1992). 水のラマンスペクトルでは  $3250\text{cm}^{-1}$ ,  $3400\text{cm}^{-1}$ ,  $3630\text{cm}^{-1}$  にラマン散乱ピークが確認でき, これらは水素結合状態の異なる水に帰属されている. 一般的にピーク位置は水素結合の強さに関係があり, 低波数のピークほど水素結合が強い水分子によるラマン散乱であると考えられている. 水のラマンスペクトルは, 水素結合がほとんどない水蒸気では  $3650\text{cm}^{-1}$  の伸縮振動数を持つが, 水素結合が強い氷(Ih 相)では  $3200\text{cm}^{-1}$  に最大強度を持つ特徴的なピークが見られる. 一方, 液体の水では  $3400\text{cm}^{-1}$  と  $3250\text{cm}^{-1}$  にピークが見られる. Giguere (1984)によれば,  $3200\text{cm}^{-1}$  周辺のピークは直線的に配列した水分子間の強い水素結合を形成している水分子に,  $3615\text{cm}^{-1}$  周辺のピークは水素結合が弱い水分子に, そして  $3430\text{cm}^{-1}$  のピークはこれらの中間的な強さで複数の水素結合 (bifurcated hydrogen bonds)を形成する水分子のピークに帰属されている. Walrafen et al. (1986) ではピークについての帰属は行われていないが, 温度を変化させたときの差スペクトルの様子から,  $3425\text{cm}^{-1}$  の等吸収点より高波数領域のラマン散乱(ピークは約  $3600\text{cm}^{-1}$ )は水素結合を形成していない OH 伸縮振動子によるもので, 一方,  $3425\text{cm}^{-1}$  未満のラマン散乱(ピークは約  $3200\text{cm}^{-1}$ )は水素結合を形成している OH 伸縮振動子によるものであるとされている.

この研究で見られたような含水率に対するラマンスペクトルの変化は、温度を低下させたときの自由水のラマンスペクトル変化とよく似ている。自由水のスペクトルは、温度が 70°C から 3°C に低下するにつれて、2800~3425  $\text{cm}^{-1}$  領域の散乱強度は増加し、3425~3800  $\text{cm}^{-1}$  領域の散乱強度は減少する。Walrafen et al. (1986) はこれらの変化は水素結合の強い OH 振動状態 (HB) と、水素結合が比較的弱い OH 振動状態 (NHB) の 2 種類の水素結合状態があり、温度によりこれらの状態間である種の化学種交換が起こっていると考えた。すなわち、温度が低いと強い水素結合を形成する水が多く、逆に温度が高いと強い水素結合の水が水素結合の弱い水に変化する。この考えに基づけば、含水したクニピア F のラマンスペクトルは含水率が低いほど 3250  $\text{cm}^{-1}$  あたりの強度が相対的に増加していることから、自由水に比べ強い水素結合を形成している水分子が多いと考えられる。また、イオン交換水を混合した試料と NaCl 水溶液を混合した試料で 80, 75 重量% の試料で比較した場合、NaCl 水溶液系のほうが 3250  $\text{cm}^{-1}$  のピーク強度が相対的に大きく、水素結合の強い水分子の割合が多いと考えられる。

低含水率条件における 3250  $\text{cm}^{-1}$  のピークの低波数シフトは、水分子間距離の減少すなわち水素結合力の増大を示唆していると考えられる。一般的な化合物では、OH 伸縮振動数は酸素—酸素間距離 (水素結合距離) が短くなるにつれ低波数側にシフトする (e.g. Nakamoto et al., 1955)。3250  $\text{cm}^{-1}$  のピークはイオン交換水系、NaCl 水溶液系のどちらについても含水率が 80 重量%、75 重量% の条件では、3220  $\text{cm}^{-1}$  程度まで低波数側にシフトしているから、含水率の減少に従い水分子間距離が減少し、水素結合力が増大していることが予測される。また、乾燥したクニピア F の層間水のピーク位置は 3150  $\text{cm}^{-1}$  にあることから、より強い水素結合が形成されていると考えられる。

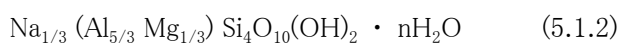
以上のような含水率の低下に伴う粘土間隙水のスペクトル変化は、粘土鉱物—水界面における相互作用によるものと考えられる。ここでは、間隙水における粘土鉱物の影響がおよぶ範囲について検討する。粘土—水界面における相互作用としては、水分子と粘土表面の酸素が水素結合を形成することが挙げられる。この影響の範囲は水 1 分子程度の範囲であると考えられる (Fig. 5.1.5a)。相対湿度 25% で測定したクニピア F には、層間に水の層が 1 層程度形成されていると考えられる

ことから、この試料のラマンスペクトルは粘土表面に水和した水のラマンスペクトルであるとみなすことができる。この水和水のスペクトルは  $3150\text{cm}^{-1}$  周辺のピークが顕著であることから、表面に水和した水は水素結合が強い水であると考えられる。したがって、含水率が低下すると間隙に存在する水が少なくなり、表面近傍の水和水の割合が相対的に増加するため、 $3200\text{cm}^{-1}$  周辺のピーク強度が相対的に増加したと考えることができる。一方、表面から離れた位置にある水の構造は自由水に近い可能性がある。

そこで、間隙水中の水和水の割合を見積もり、表面の直接的な影響を受けていない間隙水の構造について大まかに検討したところ、低い含水率では水和水を除く間隙水でも水素結合を形成する水分子が多い可能性が示唆された。水和水の割合は、間隙中で水和層の厚さと間隙サイズにより評価した。

$$\text{水和水の割合} = \text{水和層の厚さ}[\text{nm}] / \text{間隙サイズ} [\text{nm}]$$

表面の水和層の厚さは、湿度を制御した室温での XRD 測定より  $0.3\sim 0.5\text{ nm}$  程度と見積もることができる (Sato et al., 1992)。間隙サイズは含水率と粘土表面積から見積もった (Table 5.1.2)。間隙サイズの見積もりを行なう際に仮定した粘土の分散構造とその基本単位を Fig. 5.1.2b に示す。ここでは、粘土のシートが向かい合っており、また粒子は粘土シート一枚にまで均一に分散していると仮定した。したがって、 $0.5\text{MNaCl}$  水溶液を含水させた試料では凝集が起こっている可能性があるため、ここで見積もった間隙サイズを適用することはできない。ベントナイトは水で飽和しており、粘土層間に水分子が均一に分布している仮定とした場合、含水した Na 型モンモリロナイトの化学式は理想的に次のようにあらわされる。



含水率より式量あたりの粘土に水和した水分子数( $n$ )を第2表に示す. 水和水分子数をもとに層間距離( $d$ ) [m] を次の式により見積もった.

$$d = \frac{V_m \times (n / N_A)}{(A_s \times M_{\text{smeectite}}) / 2} \quad (5.1.3)$$

$A_s$ は比表面積で, ここでは  $8.0 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$  とした(粘土ハンドブック, 第2版).  $M_{\text{smeectite}}$  は前述の式量から計算したスメクタイト1分子の重量で,  $A_s$ との積より1分子あたりの表面積は  $4.9 \times 10^{-19} \text{ m}^2$  と求められる. 端面の面積は底面に比べ十分小さいので, 底面の面積は表面積の2分の1とみなして,  $2.5 \times 10^{-19} \text{ m}^2$  と計算される.  $V_m$  は間隙水のモル体積で自由水のそれに等しいと仮定した ( $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ).  $n$ は水和している水分子数で  $N_A$ はアヴォガドロ数である. 含水率98重量%の試料では, 層間距離は120 nm程度であるが, 含水率の低下とともに急激に減少し, 75重量%では7nm程度となる(第2表). したがって, 間隙水中の水和水の割合は, 含水率98重量%で0.3%で, 含水率75重量%では約6%と計算される. 第4図で求めたピーク強度比より, 水和水による  $3250\text{cm}^{-1}$  のピーク強度への寄与を次の式で補正して, 表面から離れた位置にある間隙水の水素結合構造を推定した.

$$\text{補正ピーク強度比} = \text{ピーク強度比} \times (1 - \text{水和水の割合}) \quad (5.1.4)$$

水和水は主に  $3250\text{cm}^{-1}$  のピーク強度を増加させるため,  $3250\text{cm}^{-1}$  のピーク強度を水和水の割合に応じて差し引いた. 補正されたピーク強度は, 含水率98重量%では0.98で, 含水率75重量%では1.03であった. 含水率98重量%の試料のピーク強度比はイオン交換水のそれに近く, 水和水を除く間隙水のほとんどはバルク水に近い構造を持っていると考えられる. 一方, 含水率75重量%の試料では, 水和水の寄与を考慮したとしても, ピーク強度比がイオン交換水と異なる. また, 含水率80重量%の試料についても結果は同様であった. 0.5M NaCl水溶液を含水させた75重

量%, 80 重量%の試料では粘土粒子が凝集している可能性があるため, 補正を行なわなかった. 以上の考察より, 10nm よりも狭い間隙にある水は自由水に比べ強い水素結合を形成する水分子が多く, 粘性が高いと考えられる. この要因として, 界面付近の静電ポテンシャル分布による水分子間距離の変化が挙げられる.

以上の考察から, 多重バリアシステムで緩衝材として用いられるケイ砂混合ベントナイト中の間隙水も自由水とは異なると予測される. ケイ砂混合ベントナイトのケイ砂混合率を 30 重量%, ベントナイトをクニゲル V1 とし, 圧縮密度を  $1.6\text{Mg}/\text{m}^3$  とすると, 有効粘土密度は  $0.9\text{Mg}/\text{m}^3$  と計算され, 粘土集合体の含水率は 40~50 重量%程度と見積もられる. 含水率 40 重量%の時の間隙サイズは 2nm 程度と計算されるので, この圧密条件の間隙水は自由水に比べ水素結合を形成する水が多く, 粘性も高いと考えられる. したがって, 緩衝材中の間隙水拡散係数は自由水拡散係数に比べ小さく, また拡散の活性化エネルギー高くなると考えられる. 海水のようにイオン強度が高い間隙水については, 今回検討を行っていないが, スペクトルの変化の様子から考えて, 同様に自由水とは異なる構造, 物性を持つと考えられる.

#### 5.1.5. まとめ

イオン交換水, 0.5M NaCl 溶液を含水させたベントナイトの間隙水のラマン分光測定を行ない, 間隙水の構造の推定を試みた.

##### 1) 分析方法について

粘土, ガラスは蛍光を発するため, 測定時に蛍光の低減の工夫が必要である. 測定前に 15~60 分程度のレーザー照射を行ない, 測定は高倍率で行なうことが効果的である. CCD 検出器使用時には, 検出感度の差が少ない領域で測定を行なう.

2) 間隙水のラマンスペクトルについて

間隙水のラマンスペクトルは含水率が低いほど、 $3250\text{cm}^{-1}$  付近のピーク強度が相対的に大きく、水素結合の割合が多い。粘土表面の水和水を考慮した場合、大きさが 10nm 以下の間隙にある水は自由水よりも水素結合を形成する水が多いと予測される。また、間隙水のイオン強度が海水のように高い場合も同じような傾向となる。

3) 緩衝材の間隙水の構造・物性について

ケイ砂混合ベントナイト(ケイ砂混合率 30 重量%, 圧縮密度  $1.6\text{Mg/m}^3$ )の粘土の含水率は 40 ~50 重量%と推定されるため、間隙水の構造や物性は自由水とは異なると考えられる。したがって、拡散物質の間隙水拡散係数は自由水拡散係数よりも小さく、活性化エネルギーが増加している可能性がある。

本研究を発表できたことは、関係者各位のご協力の結果であり、感謝いたします。本研究は核燃料サイクル開発機構(JNC) 東海事業所 地層処分基盤研究施設において行われました。東京工業大学 理学部 地球惑星科学科の河村雄行教授には、実験結果について議論していただき、間隙水の構造や粘性等についてコメントをいただきました。核燃料サイクル開発機構佐藤治夫副主任研究員には、粗稿を査読していただき、研究結果の重要性について議論していただきました。日本分光株式会社の久保女史には、蛍光の低減やスペクトル取得方法について適切なアドバイスをいただき、測定技術を向上させることができました。

5.1節の参考文献

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 2, JNC TN1400 99-022 (1999)

粘土ハンドブック, 第2版, 日本粘土学会編, 技報堂出版

ラマン分光法, 日本分光学会測定法シリーズ17, (第2版), 濱口宏夫, 平川暁子編, 学会出版センター, 第2章

P.A. Giguere: "Bifurcated hydrogen bonds in water", *J. Raman Spectrosc.*, 15, 354-359, (1984)

D. E. Hare and C. M. Sorensen: "Interoscillator coupling effects on the OH stretching band of liquid water", *J. Chem. Phys.*, 96, 13-22, (1992)

市川康明, 河村雄行, 中野政詩, 北山一美: "分子シミュレーション法と均質化法の結合解析. 高レベル放射性廃棄物の地層処分における緩衝材挙動への適用", *日本原子力学会誌*, 41, 88-97, (1999)

H. Ishikawa, K. Amemiya, Y. Yusa and N. Sasaki: "Comparison of fundamental properties of Japanese bentonite as buffer material for waste disposal". *Proc. of 9<sup>th</sup> International Clay Conference, Sci. Geol. Mem.*, 87, 107-115, (1990)

T. Kozaki, H. Sato, A. Fujishima, S. Sato and H. Ohashi: "Activation energy of cesium in compacted sodium montmorillonite", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 33, 522-524 (1996).

K. Nakamoto, M. Margoshes, R. E. Rundle: "Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds", *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6480-6488, (1955)

Y. Nakashima, F. Mitsumori, S. Nakashima and M. Takahashi: "Measurement of self-diffusion coefficients of water in smectite by stimulated echo <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance imaging", *Appl. Clay Sci.*, 14, 59-68, (1999)

佐藤治夫, 芦田敬, 小原幸利, 油井三和, 梅木博之, 石黒勝彦: "ベントナイト及び岩石中での核種の実効拡散係数". PNC TN8410 92-164, (1992)

佐藤努: "粘土鉱物の水和と吸着水の構造", *鉱物学雑誌*, 25, 99-110, (1996)

T. Sato, T. Watanabe and R. Otsuka: "Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites". *Clays Clay*

Mineral., 40, 103-113, (1992)

G. Sposito and R. Prost: "Structure of water adsorbed on smectites", Chem. Rev., 82, 554-572, (1982)

上平恒, 水の分子工学, 講談社サイエンティフィック, 46~77, (1998)

G. E. Walrafen and Y. C. Chu: "Shear viscosity, heat capacity, and fluctuations of liquid water, all at constant molal volume", J. Phys. Chem., 95, 8909-8921, (1991)

G. E. Walrafen, M. R. Fisher, M. S. Hokmabadi and W. H. Yang: "Temperature dependence of the low- and high-frequency Raman scattering from liquid water", J. Chem. Phys., 85, 6970-6982, (1986)



Table 5.1.1 Degree of dispersion at elevated water content. O: dispersed, X: partly dispersed or aggregated.

Water content [wt.%]	deionized water	0.5M NaCl solution
99	X	X
98	O	X
95	O	X
90	O	X
80	O	O
75	O	O

Table 5.1.2 Pore-size expressed as a function of water content and number of water molecule.

Water content [wt.%]	Number of water molecule	Pore-size [nm]
99	2037	244
98	1000	120
95	385	46.2
90	185	22.2
80	81	9.7
75	61	7.3

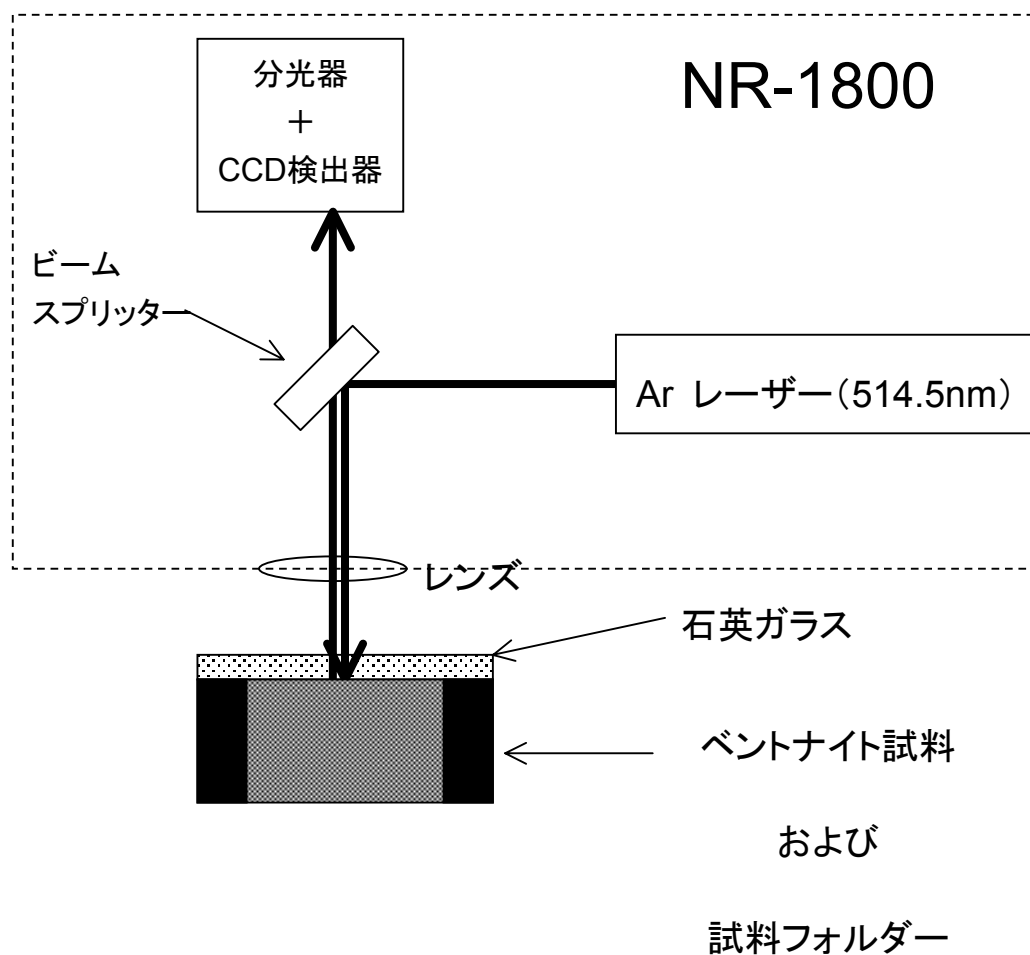


Fig. 5.1.1 Schematic view of system Raman spectrometer NR-1800 and samplecell.

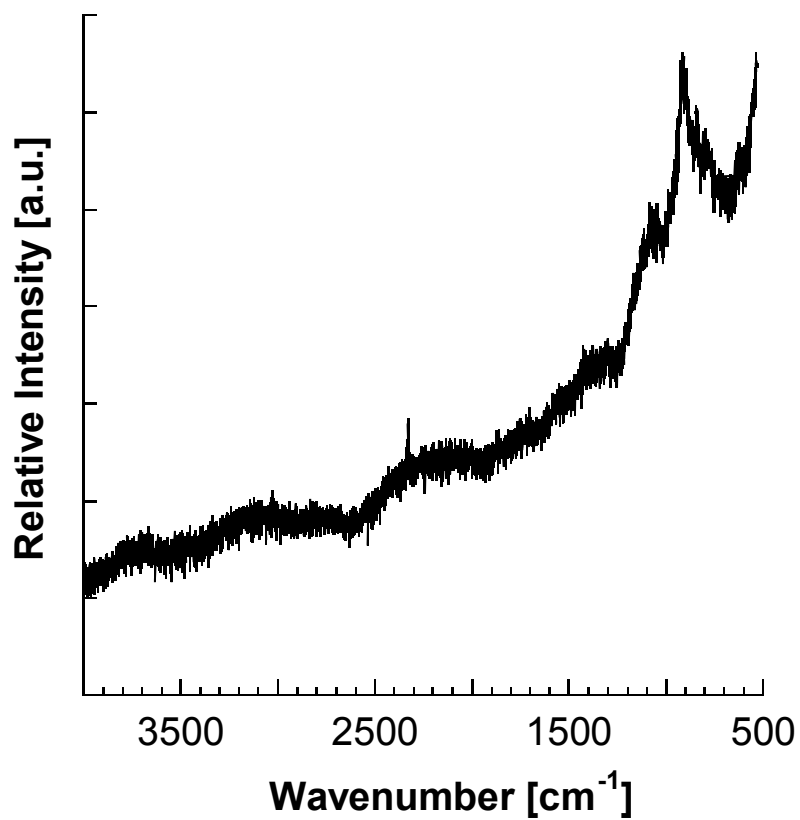


Fig. 5.1.2 Typical Raman spectrum of cover glass.

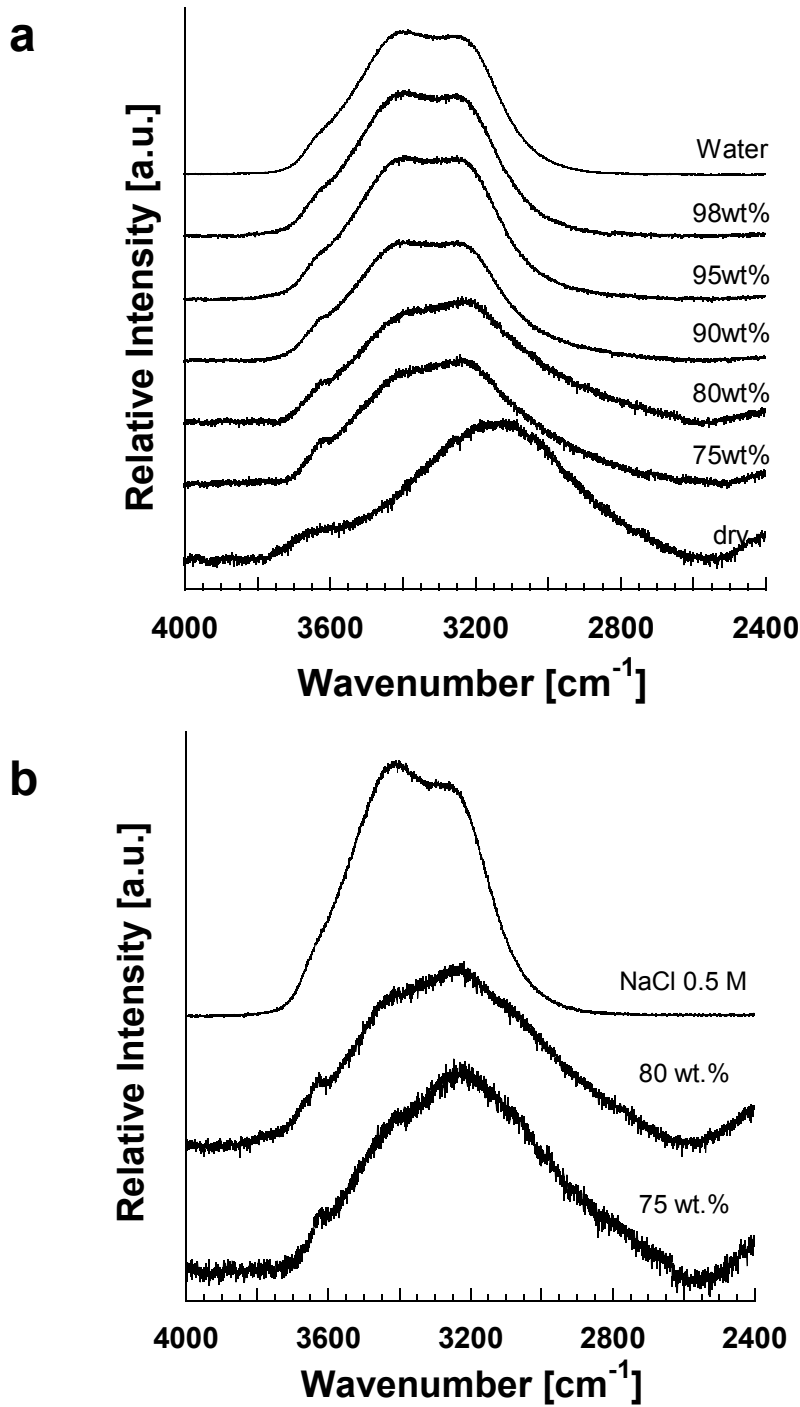


Fig. 5.1.3 Raman spectra of water in bentonite paste. (a) Saturated with deionized water. Inset numbers are water content (wt.%). (b) Saturated with 0.5 M NaCl solution.

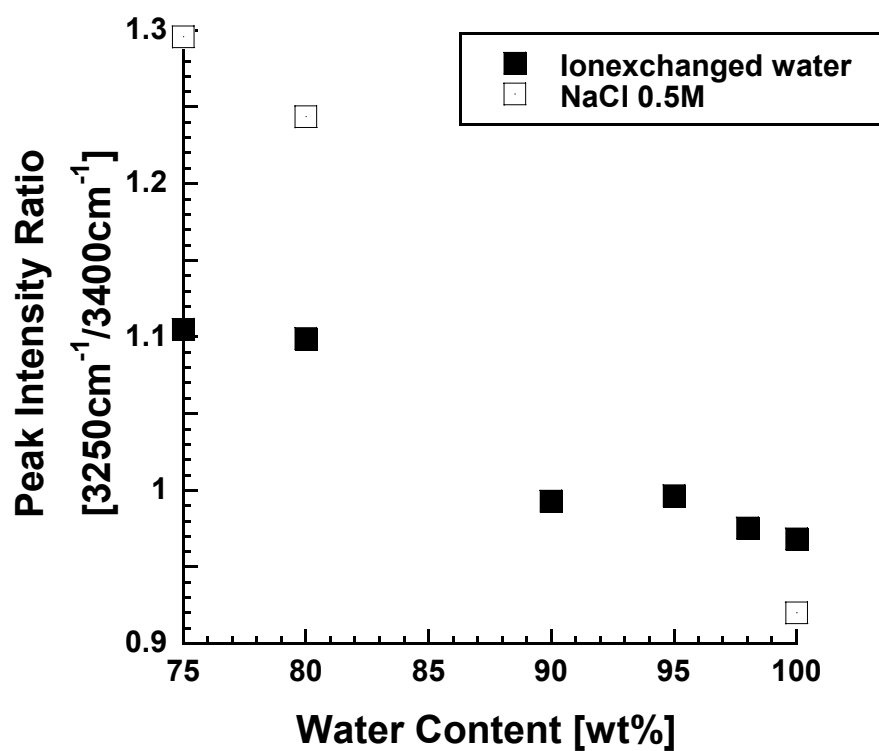


Fig. 5.1.4 Peak intensity ratio of  $3250\text{ cm}^{-1}/3400\text{ cm}^{-1}$  plotted as a function of water content.

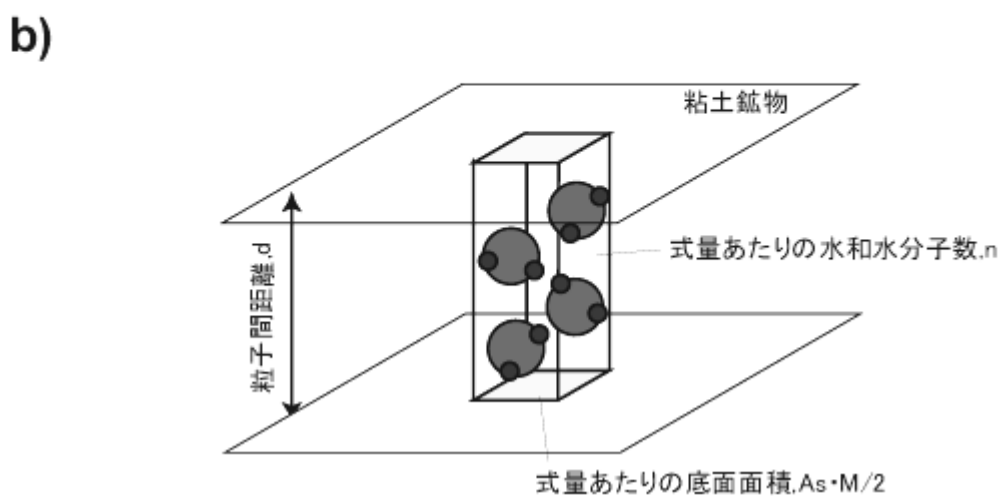
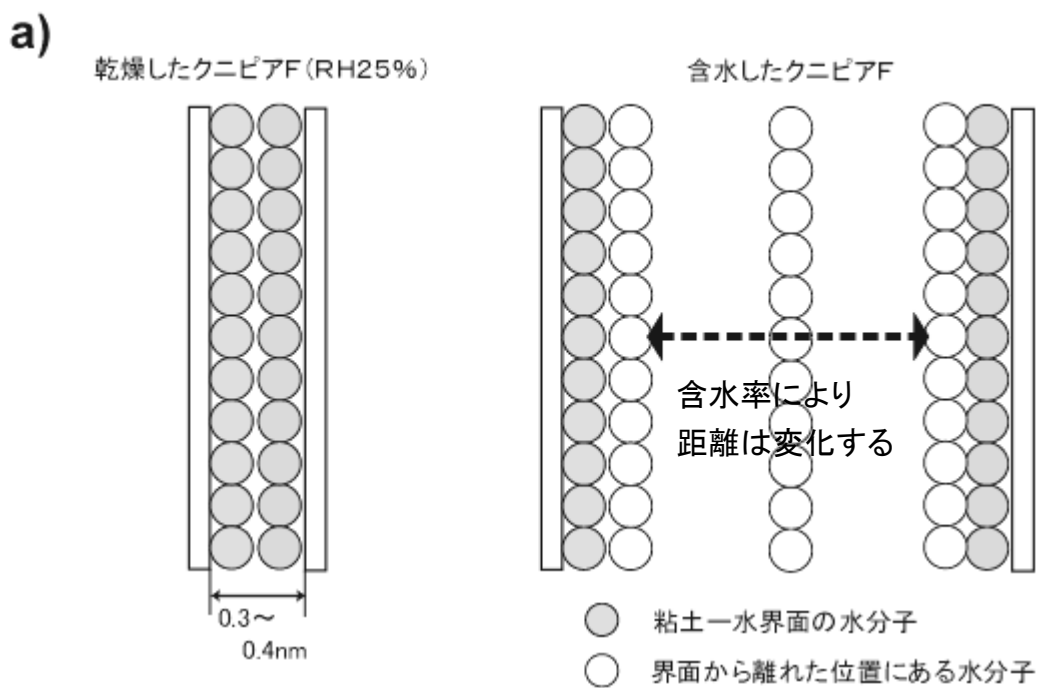


Fig.5.1.5 (a) Relationship between hydrated water and pore-size. (b) Pore-size  $h$  expressed as a function of number of water  $n$ .

## 5.2. 分子動力学法による Na 型スメクタイトの層間水の振動スペクトルの研究

### 要旨

水-粘土混合系の分子動力学計算により Na 型スメクタイトの層間水の振動スペクトルと層間水の構造の関係について研究した。得られた計算結果は、赤外分光法によるスメクタイトの層間水の観察結果とよい一致を示した。水分子の分子内振動スペクトルは水素原子の速度自己相関関数をフーリエ変換することにより得られる。層間水の伸縮振動スペクトルには、 $3400\text{cm}^{-1}$  に最大強度を持つ幅の広いピークと  $3650\text{--}3700\text{cm}^{-1}$  周辺のやや鋭いピークにより構成される。前者の幅広いピークはバルク水のような水分子の O-H 結合の伸縮振動に帰属され、一方、後者のピークはシロキサン表面に水素結合により配向した O-H 結合に帰属される。酸素-酸素間の動径分布関数より水素結合距離を評価したところ、水分子とシロキサン表面の水素結合距離 ( $3.0\text{Å}$  以上) は、水分子-水分子間のそれ ( $2.8\text{Å}$ ) よりも大きいことがわかった。これらの結果は、水分子とシロキサン表面間の相互作用は、水分子を配向させる程度には大きいですが、水分子-水分子間と比べると弱いということを示していると考えられる。

### 5.2.1. はじめに

高レベル放射性廃棄物や低レベル放射性廃棄物の地層処分において、ベントナイトを緩衝材に使用することが検討されている。ベントナイトには物理的および化学的な緩衝効果が期待されており、オーバーパックへの地下水の侵入を防ぐための止水性や、岩盤の亀裂や変形などに対する自己シール性、さらにはガラス固化体より溶出した放射性物質の移行遅延特性が求められている。これらのベントナイトの特性は、構成鉱物である粘土鉱物（スメクタイト）が地下水を吸水し膨潤することに起因する。したがって、処分研究においては、スメクタイトと水の相互作用およびその水の性質について詳しく知る必要がある。

ベントナイトに含まれる水には間隙水、層間水、吸着水、構造水などに分類されている（加藤，1989）。ベントナイトは  $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{m}$  程度の極めて微細な鉱物粒子の集合体である。処分場周辺の環境では周囲の天然岩石中から水が浸透するので、粒子間の空隙や層間に水が存在する。ここでは空隙を満たす水を間隙水と呼び、粘土鉱物の層間にある水を層間水と呼ぶ。スメクタイトは多量の水に対しては“無限膨潤”“すると言われているが、層間距離 (interlayer distance) が十分大きくなった状態では間隙水と層間水の区別ができなくなる可能性がある。ここでは層間水と間隙水の境界をスメクタイトの X 線回折測定で層構造がなくなる層間距離として定義する。これまで報告されている最も大きな底面間隔は約  $40 \text{ \AA}$  である (Ben-Rhaim et al., 1987)。圧縮ベントナイトにおいては、乾燥密度にもよるが、含水飽和時に  $15.8$  および  $18.8 \text{ \AA}$  の底面間隔を持つ層間があることが知られている (Kozaki et al., 1998)。後述するが、これはシート状の水和層が 2 層および 3 層存在する状態に相当する。吸着水は鉱物表面に吸着した水とされているが、スメクタイトのように多量の層間水を保持することができる粘土鉱物では吸着水と層間水を実験的に区別することは困難である。構造水は、水分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ではなく、スメクタイトの八面体層にある OH



結合のことを指す。これらのうち、層間水は膨潤挙動や放射性核種の吸着を考える上で重要な役割を果たすと考えられるので、以下にスメクタイトの層間水に関する既存の知見を紹介する。

層間水については赤外分光法や核磁気共鳴分光法、示差熱分析法、X線回折法などの様々な手法により多角的に研究が進められている (Sposito and Prost, 1982)。赤外分光法、中性子非弾性散乱法、核磁気共鳴法からは、水分子レベルの局所構造を研究することができるが、特に赤外分光法による研究が盛んに行われている。赤外分光法による研究によれば、層間水とバルク水の伸縮振動領域の赤外スペクトルの違いは  $3620\text{--}3640\text{cm}^{-1}$  の吸収帯の存在である。このピークの強度は、定方位試料への赤外光の入射角度に対して変化するため、層間の水分子は粘土表面に配向しており、シロキサン表面と水素結合を形成していると考えられている (Farmer and Russell, 1971)。また、水分子の変角振動数 (ca.  $1640\text{cm}^{-1}$ ) や伸縮振動数 (ca.  $3400, 3620\text{--}40\text{cm}^{-1}$ ) が交換性陽イオンにより変化することから、層間水の構造が交換性陽イオンとも密接に関連していると考えられている (Sposito and Prost, 1982; Xu et al., 2000)。X線回折、中性子線回折法からは、水分子の平均的な配置や長距離にわたる秩序構造を求めることが可能である。これらの研究からは、水和が段階的に進行し、層間水がシート状の構造を持つことが示唆されている。いくつかの研究では、水の“シート”内で水分子—水分子間に水素結合による規則的なネットワーク構造の形成が考えられている (Mamy, 1968)。また、層間水が自由水とは異なる DTA ピークや飽和蒸気圧を持つ (Olphant and Low, 1982)。以上の様々な観測結果を統一的に解釈して、層間水は粘土表面や交換性陽イオンとの相互作用により、自由水とは異なる構造や物性を持つと考えられている。このように層間水の物性はその構造と密接な関係があると考えられてきたが、両者を直接的に結びつける実験的手法は今のところない。また、測定試料はスメクタイトの微細な結晶 ( $<1\mu\text{m}$ ) に含まれるわずかな水を観測するため、観測結果の解析には必ず何らかの仮定やモデルが存在する。すなわち、スメクタイトの水和物という複雑な物質

に対して、層間水の特性を詳細にわたって調べることは容易ではない。

この問題を解決する手段の1つとして分子動力学法やモンテカルロ法などの分子シミュレーション法がある。分子シミュレーションでは化学結合論と統計熱力学に基づいて対象となる系の物性や構造を計算する方法である。スメクタイト-水混合系の分子シミュレーションは、Oxford大学のSkipperらのグループで盛んに行われている。Refson et al. (1993)らは、分子動力学計算によりスメクタイトの層間水の自己拡散係数の計算を行った。水分子の運動軌跡の様子から、陽イオンの水和殻として存在する水(‘hydration shell’), 四面体層の六員環付近に配置した水(‘hole’), および前二つのいずれにも属さない“自由に”運動できる水(‘unbound’)の3状態の水があり、中性子散乱測定(QENS)などで観測される水の自己拡散係数は‘unbound’水の自己拡散係数とほぼ近い値となることが示された。モンテカルロシミュレーションでは、含水率 0.0, 100 (9.1)および 200 mg/g clay (17 重量%)の系で計算が行われ、層間水がスメクタイトのシロキサン表面と水素結合を形成している様子や、水分子間で水素結合が形成される様子が再現された(Skipper et al., 1993)。また、交換性陽イオンが $Mg^{2+}$ と $Na^+$ の場合では、 $Mg^{2+}$ の周囲で水和構造(6配位)が形成され、層間の中央付近に $Mg^{2+}$ の分布ピークが見られるのに対して、 $Na^+$ の水和は $Mg^{2+}$ ほどは強くなく、 $Na^+$ がシロキサン表面に近い位置に分布している様子が示された。しかし、Refson et al. (1993)では水分子およびスメクタイト分子は剛体として扱われており、実際の鉱物や水を表すモデルとしては十分ではなかった。Kawamura et al. (1999)は、全粒子について全自由度で運動が可能なスメクタイト-水混合系の分子動力学計算シミュレーションを開発し、粘土鉱物の物性や層間水の構造について調べている。Kawamura et al. (1999)はNa型スメクタイトについて水和層が0から3層程度の範囲でシミュレーションを行い、層間水の量に対してスメクタイト底面間隔が段階的に変化しており、X線回折測定で得られる水蒸気圧に対する底面間隔の変化と調和的な結果を得ている。また、層間距離が10~20nmという比較的大きな間隙を含む系についても計算が行われており、水分子の自

己拡散係数が粘土—水界面に近づくに従い減少する様子が再現されている (Ichikawa et al., 1999). このように、分子シミュレーションの結果と様々な実験結果を対比することで、観測の妥当性やそのモデルの検証ができるだけでなく、実験的には不可能であった局所物性などについても詳細に調べることが可能である。

本研究では、Na型スメクタイト—水混合系の分子動力学計算を行い、層間水の構造と振動スペクトルの関係について検討した。シミュレーションは、分子動力学計算プログラムMXDTRICLを使用して行い、相互作用モデルにはBMH-EXPを使用した (Kawamura et al., 1999; Ichikawa et al., 1999)。基本セル内のスメクタイトおよび水分子を構成する全粒子は全自由度で運動しており、水分子内の振動スペクトルについて解析を行うことが可能である。層間水は1分子層から3分子層程度 (2.4 から 28.0 重量%) の範囲で変化させており、湿度制御下の赤外分光測定の結果 (Xu et al., 2000; Poinignon et al., 1978) などの結果と直接的に対比することができる。また、層間水の水分子—水分子間および水分子—スメクタイト間の動径分布関数を調べることにより、層間水と自由水の構造の違いや、水素結合構造と振動スペクトルの関係について議論する。

## 5.2.2. 研究手法

### 5.2.2.(1) 分子動力学法とは

物質の性質を原子論的な立場から研究する手法の1つとして分子シミュレーションがある。分子シミュレーションでは対象となる物質を原子または分子から構成される粒子集団とみなして、粒子間にある相互作用を与えてその系のふるまいを調べる。結晶や液体などを扱う分子シミュレーション法として、分子動力学法 (Molecular Dynamics Simulation; MD法) とモンテカルロ法 (Monte Carlo Simulation; MC法) がある。MD法は、与えられた相互作用のもとで個々の粒子を運動させ、それぞれの粒子の座標と速度の時間変化か

ら諸性質を決定する方法である。一方、MC法は系のマイクロ状態をある相互作用エネルギーを変数とする確率密度関数に従って出現させ、粒子の空間分布から諸性質を決定する手法である。これら2つの方法は熱平衡状態では同じ物性値を与える。しかし、MC法が系のエネルギーが最小となる平衡状態についてのみ結果が得られることに対して、MD法では粒子を運動させるため、結晶の相転移挙動などの非平衡挙動を伴う現象を扱うことができる点が異なる。MD法よりわかることとして、対象物質の熱力学的性質、結晶構造の温度、圧力変化、相転移挙動、輸送係数（粘性、自己拡散係数）、および分子振動スペクトルなどの分光学的性質などが挙げられる。このような利点と計算機能力の急激な発展からMD法は、鉱物、セラミックス、ガラスの物性や半導体の結晶成長、液体や超臨界流体の構造解析および蛋白質などの有機物質の構造解析など幅広い分野で普及しつつある。

分子動力学法には、原子間（分子間）相互作用の与え方によりいくつかの異なる手法がある。その代表的なものを挙げると、分子軌道を毎ステップ計算し原子間ポテンシャルを決定する方法（非経験的）と、もうひとつは、実際の物性を再現するようにポテンシャル関数を経験的に決定する方法がある。後者は古典的MD法とも呼ばれており、本論ではこちらの手法を使用している。両者を比較すると、第一原理的MD法の方が分子軌道を毎ステップ解くという点に置いては、古典的MD法に比べより厳密である。しかし、扱うことができる粒子数は少ないので、粘土鉱物の物性や液体の構造のように、解析にある程度大規模な粒子系が必要な計算には、古典的MD法が適していると言える。

#### 5.2.2.(2) 分子動力学計算の流れ

分子動力学計算の流れについて簡単に述べる。分子動力学計算では、粒子間相互作用に基づいてそれぞれの粒子に働くエネルギーと力を計算し、運動方程式を解いて全粒子の速度と位置の記録という機作を繰り返す。個々の粒子に働く力は粒子間ポテンシャルの勾配の総和として計算される。N個の粒子を含む系の粒子間相互作用には、2体、3体、... N

体間相互作用がある．例として 2 体間相互作用について考えてみる．粒子  $i, j$  間の二体間ポテンシャル関数を  $u_{ij}$  と表わすと，粒子  $i$  に働く力， $F_i$  は，

$$\begin{aligned} F_i &= \sum_j F_{ij} \\ F_{ij} &= -\nabla u_{ij} \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

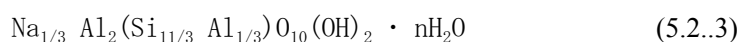
と求められる．ここで  $F_{ij}$  は 2 体中心力（2 つの粒子の中心を結ぶ方向にのみ働く力）である．MD 計算で取り扱う粒子の運動はニュートンの運動方程式に従っており，粒子  $i$  の位置と速度は次のように記述される．

$$\begin{aligned} r_i(t + \Delta t) &= r_i(t) + \int_t^{t+\Delta t} v_i(\tau) d\tau \\ v_i(t + \Delta t) &= v_i(t) + \int_t^{t+\Delta t} \frac{F_i(\tau)}{m_i} d\tau \end{aligned} \quad (5.2.2)$$

計算を行なう際には，これらの積分は差分方程式に置き換えられ，Verlet のアルゴリズムにより微小時間間隔 ( $\Delta t$ ) 毎に全粒子の位置と速度の計算と記録が行なわれる．また，計算の過程において必要に応じて系の温度，圧力，体積，内部エネルギーを制御する．このようにして記録された粒子の運動に関する情報を統計的に解析し結晶構造や物性などのデータを取得する．

### 5.2.2.(3) 計算条件

この研究では，Na 型バイデライト(*beidellite*)の化学組成を持つ 2 八面体型スメクタイトのシミュレーションを行った．Na 型バイデライトの化学組成式は，



で， $n$  は水分子数で  $n=0.5\sim 8.0$  の範囲で変化させている．Table 5.2.1 に水分子数  $n$  と

含水重量比，原子比との対応を示す．4面体層の一部の  $\text{Si}^{4+}$  は  $\text{Al}^{3+}$  により置換されており，スメクタイトの層電荷は  $-0.33e$  である．この層電荷は  $\text{Na}^+$  で補償されており，MD計算セル内の電荷は  $\pm 0e$  である．MD計算には周期境界条件が適用されており，ユニットセルには，化学式 (5.2.3) で表されるスメクタイトが 72 分子ふくまれており，層間水も含めた総粒子数は 1464 ( $n=0.0$ )  $\sim$  3192 ( $n=8.0$ ) 個になる．なお，全粒子は全自由度で運動する．

スメクタイトー水複合系を同時に表す相互作用モデルとして，以下のような 2 体項  $u_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$  と 3 体項  $u_{jik}(\theta_{jik}, r_{jk}, r_{ik})$  の原子間相互作用ポテンシャルモデルを採用した (Ichikawa et al., 1999)．

$$\begin{aligned}
 u_{ij} = & z_i z_j e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_{ij} \\
 & + f_0 (b_i + b_j) \exp[(a_i + a_j - r_{ij}) / (b_i + b_j)] \\
 & + D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp[-\beta_{2ij} (r_{ij} - r_{3ij})^2] \\
 & - c_j c_j / r_{ij}^6
 \end{aligned} \tag{5.2.4}$$

$$\begin{aligned}
 u_{jik}(\theta_{jik}, r_{ij}, r_{jk}) = & -f_a [\cos\{2(\theta_{jik} - \theta_0)\} - 1] \sqrt{k_1 k_2} \\
 & k_1 = 1 / [\exp\{g_r (r_{ij} - r_{jk})\} + 1]
 \end{aligned} \tag{5.2.5}$$

2 体項の第 1 項は静電相互作用エネルギー，第 2 項は近接反発相互作用エネルギー，第 3 項は動径方向の共有結合エネルギー，第 4 項は分子間力エネルギーを表す．静電相互作用は長距離相互作用であるため，その総和を計算する際に eqn. 1 の力およびポテンシャルエネルギーは距離に対して収束しない．そこで，静電相互作用の総和については Ewald の方法を用いて計算を行っている (Ewald, 1921)．3 体項は主に共有結合の角度成分を表しており，水分子の  $\text{sp}^3$  混成軌道による H-O-H 結合角を再現する (Kumagai et al., 1994)．原子間ポテンシャル関数は，すべての原子間の相互作用を記述しており，実際の計算においては分子内，分子間の区別はない．Table 5.2.2 に Na 型バイデライト水和物の各原子および原子間のポテンシャルパラメーターを示す．原子間のイオン結合性は，静電相互作用項に

において形式電荷を減ずることによって表現されている。スメクタイトの骨格を構成する Si, Al, O, H のポテンシャルパラメーターは、バイデライトと同じ構造を持つ白雲母の結晶構造を再現するように決定されている (Ichikawa et al., 1999)。また、層間の水分子のパラメーターは、-20°Cから 100°Cまでの広い温度範囲で、バルク水の物性（密度、粘性など）を再現するように決定されている (Fig. 5.2.1 ; 河村私信)。

MD 計算には MXDTRICL を使用した (Kawamura, JCPE, No. 029)。計算では、粒子数 N, 温度 293K, 圧力 0.1MPa 一定の条件で行われている (NTP アンサンブル)。ただし、温度、圧力はステップ毎にスケール制御されている。MD 計算のステップ間隔 0.4fs で総時間ステップ数は解析に応じて 10000~40000steps (4~16ps) で変えている。ただし、解析用のシミュレーションを行う前に、100000timesteps 以上の計算を行い系が熱平衡状態に達していることを確認した。

#### 5.2.2.(4) 解析方法

シミュレーションにより蓄積された粒子の速度や空間分布の時間変化を確率変数として統計的に解析することで振動スペクトルや動径分布関数を導出できる (上田顯, 1997)。ウィーナー・ヒンチンの定理によれば、定常過程にある物理量の自己相関関数とスペクトル密度はフーリエ変換の関係にある。特に、粒子速度の自己相関関数（速度相関関数）のフーリエ変換はラマンスペクトルや赤外スペクトルに対応する原子振動スペクトルを与える (5.2.6)。

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle v(t) \cdot v(0) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (5.2.6)$$

$S(\omega)$  は振動数  $\omega$  のスペクトル密度である。 $\langle v(t) \cdot v(0) \rangle$  は速度相関関数で、次式のように定

義される.

$$\begin{aligned} \langle v(t) \cdot v(0) \rangle &= \frac{1}{N_s} \sum_{i=0}^{N_s-1} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i(t+t_0+l\Delta\tau) \\ &= \frac{1}{3} \sum_{p=1}^3 \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s-1} \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N v_p^i(t+t_0+l\Delta\tau) \cdot v_p^i(t_0+l\Delta\tau) \end{aligned} \quad (5.2.7)$$

5.2.7 は、N 粒子からなる系の速度相関関数で、1 粒子の速度相関関数、 $v^{(i)}(t)$  の集団平均を計算することを意味する。 $v(t)$  は粒子  $i$  の時刻  $t$  における速度の関数である力学量で、時刻  $t+t_0$  と時刻  $t_0$  における速度の積で定義される。 $l\Delta t$  から始まる時系列をサンプル過程とみなした時の、 $N_s$  個の時系列の平均が粒子  $i$  の速度相関関数である。実際の計算では、5.2.7 の 2 行目のように、速度相関関数を速度の方向成分についてそれぞれ求め、それらの時刻  $t$  における平均値を速度相関関数としている。5.2.6 の積分の計算において、計算機で計算する積分区間の上限は有限である。その上限を  $t_c$  と表わし、定常過程では速度相関関数は偶関数であることを考慮すると、スペクトル密度は

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \langle v(t) \cdot v(0) \rangle \cos \omega t dt \quad (5.2.8)$$

という式で与えられる。速度相関関数は時間が長くなると 0 に近づいていくので、その値が十分 0 に収束した時刻に  $t_c$  を設定する (Fig. 5.2.2)。本研究では  $t_c$  を約 4 ピコ秒 (10000steps) とした。

動径分布関数は粒子位置の空間相関関数の解析により得ることができる。動径分布関数  $g(r)$  は、静的構造因子  $S(k)$  と次式のようにフーリエ変換の関係がある。

$$\rho g(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [S(k) - 1] \exp(ik \cdot r) dk \quad (5.2.9.1)$$



ここで、 $\rho$ は粒子の数密度で、 $\mathbf{k}$ と $\mathbf{r}_{ij}$ はそれぞれ波数ベクトルと位置ベクトルである。静的構造因子はシミュレーションで得られる粒子位置ベクトル $\mathbf{r}_{ij}$ を用いて、

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \left\langle \left( \sum_{j=1}^N \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right)^2 + \left( \sum_{j=1}^N \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right)^2 \right\rangle \quad (5.2.9.2)$$

により与えられる。一方、積算配位数、 $RCN(r)$ は次式により計算される。

$$RCN(\mathbf{r}) = \int_r \rho g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.2.10)$$

### 5.2.3. 結果と議論

#### 5.2.3.(1) 動径分布関数

スメクタイト水和物の(010)方向から見た断面の瞬間構造と底面間隔をFig.5.2.3に示す。層間水の分布は化学構造式(5.2.3)で表される水分子数 $n$ により変化する。水分子数 $n=0.5$ では、1分子層程度の層間距離を持ち所々で水分子がクラスターを形成している。水分子数 $n$ が1.0以上では水分子は層間方向に一様に分布した層構造を持ち、層間の水の層は、 $n=0.5\sim 2.0$ で1層、 $n=2.5\sim 5.0$ で2層、 $n=6$ より大きな水分子数では水の層は3層以上に段階的に変化する。その様子は底面間隔の水分子数 $n$ に対する変化からも示されている(Table 5.2.3; Kawamura et al., 1999)。

層間水およびバルク水の構造を調べるために、動径分布関数と水分子の配位数について解析を行った(Fig. 5.2.4)。層間水の酸素—酸素間の動径分布関数は水分子数の増加とともにバルク水のそれに近くなる。第一近接ピークは2.8Åにあり、バルク水とほぼ同じである。第2近接ピークは、 $n=1.0$ では約3.5Åにみられるが、 $n=1.5$ 以上では明瞭ではない。約4.0~5.0Åの幅広いピークは $n=4.0$ 以上で観察されるようになる。層間水の動径分布関数は水よりも水のそれに近く、長距離にわたる周期構造が形成されていないことを示唆する。積

算配位数は水分子数が増大するにつれバルク水に近い配位数になる。これは、粘土—水界面に分布する水分子の配位数は必然的に小さく、小さな水分子数  $n$  ではその割合が層間の水分子数に対して多くなるからである。

### 5.2.3.(2) 振動スペクトル

水分子の伸縮振動スペクトルは水素結合による水の構造を強く反映する。O-H 結合が含まれた一般的な化合物結晶の赤外スペクトルでは、OH 結合の伸縮振動数が、水素結合距離（酸素—酸素間距離）の増加に従い高波数側にシフトすることが知られている (Nakamoto et al., 1954)。水素結合は近似的には酸素と水素の表面電荷間の静電的な相互作用と考えられるので、水素結合の強さは距離の増加に反比例する。バルク水の場合、上記の化合物結晶に比べ熱振動が激しいため、分子レベルで見た構造は一定ではなく、また、水分子間の水素結合の組み替えが頻繁に起こっているため、結晶のように一定の水素結合距離というものには存在しない。しかし、OH 結合の伸縮振動数 ( $3000\sim 3700\text{cm}^{-1}$ ) に比べ、水の並進振動や束縛回転による水素結合の組み替えの振動数は  $0\sim$  数百  $\text{cm}^{-1}$  程度と小さく、バルク水の OH の伸縮振動を考える上では水素結合距離は近似的に一定であるとみなすことができる。例えば、バルク水と氷 Ih の IR スペクトルを比較すると、氷の伸縮振動スペクトルのピークは  $3280\text{cm}^{-1}$  にあり、バルク水 ( $3400\text{cm}^{-1}$ ) に比べ低波数側にシフトしている。動径分布関数を氷と水で比較すると、第一近接の酸素—酸素間距離は氷の場合  $2.7\text{\AA}$  で、一方、水の場合は  $2.8\text{\AA}$  にあり、調和的に氷の伸縮振動数は水のそれよりも低い。氷とバルク水の積算配位数を比較すると、氷の配位数が約  $2.8\text{\AA}$  で 4 になりほぼ一定であるのに対して、バルク水は  $3.2\text{\AA}$  より短い距離で氷より配位数が少なく、 $3.2\text{\AA}$  以上で氷よりも大きな 4.0 以上の配位数をとる。このことは、氷に比べバルク水のスペクトルで水素結合距離が長く、振動数が高い成分が多いことと調和的である。このように、振動スペクトルは水の水素結合状態に敏感なため、粘土鉱物の層間水の局所的な構造を調べるのに用いられることがある (Farmer and

Russell, 1978).

バルク水、氷、層間水の振動スペクトルを水素と酸素の原子振動スペクトルより評価した。得られる原子振動スペクトルは、直接的には非弾性非干渉性中性子散乱スペクトルに相当するが、次の理由から赤外やラマンスペクトルなどの分子振動スペクトルとも比較され得る。水分子を構成する酸素と水素の原子量(Atomic Weight)はそれぞれ15.9994と1.00794で、水分子内の重心は酸素に極めて近いところにある。また、酸素に比べ水素は軽く、運動が速いため、水素の振動が水分子内のO-H結合の振動とほぼ等価となる。その結果、分子間の振動や並進運動は分子重心の運動となるため、それらは酸素の振動スペクトルに観測される (Fig.5.2.5a)。剛体回転や分子内振動は水素の振動スペクトルに強く表れる (Fig.5.2.5b)。したがって、水素の原子振動スペクトルは近似的に水の赤外やラマンスペクトルに類似のものとなる。ただし、MDによる振動スペクトルの強度が状態密度であるのに対して、赤外やラマンスペクトルの強度は、状態密度にモル吸光係数や散乱断面積を乗じたものであるため、スペクトルの形状の直接的な比較はできない。また、いくつかの振動モードは分光学的に不活性なので、全ての振動状態が赤外もしくはラマンスペクトルに表れるとは限らないことを断っておく。

バルク水、氷 (Ih) の振動スペクトルは、水の並進振動 (Translational;  $0-300\text{cm}^{-1}$ )、束縛回転 (Hindered Rotation; Librational;  $300-1000\text{cm}^{-1}$ )、変角振動 (Bending;  $1000-2000\text{cm}^{-1}$ )、伸縮振動 (Stretching Vibration;  $3000-4000\text{cm}^{-1}$ ) の異なる運動様式に帰属される。並進振動は水分子の重心の振動で、束縛回転は水分子の剛体回転運動である。変角振動と伸縮振動は水分子内の基準振動モードで、一般に対称伸縮振動( $\nu_1$ )、変角振動 ( $\nu_2$ )、非対称伸縮振動 ( $\nu_3$ )の3つがある。これらのうち伸縮振動領域についてバルク水と氷のスペクトルを比較すると、バルク水の最大ピーク位置は  $3400\text{cm}^{-1}$  にあり、高波数側にテールを引いた非対称なスペクトルであるが、氷では約  $3300\text{cm}^{-1}$  により幅のせまいピークが観察されており、赤外スペクトル等で報告されている振動数に近い値が得られた。

上記の振動モードは層間水の振動スペクトルにも観測され、化学式 5.2.3 で表される水分子数  $n$  が大きくなるに従いバルク水に近いスペクトルとなった (Fig.5.2.6). 水分子数  $n$  に対する振動スペクトルの変化は、束縛回転領域と伸縮振動領域で特に顕著であった (Fig.5.2.6 a,b). 束縛回転スペクトルは水分子数が少なくなるに従い、高波数領域の状態密度が減少し、低波数領域の状態密度が増大する (Fig.5.2.6). この変化は水分子の回転運動状態が変化していることを示している. 層間水の伸縮振動スペクトルは、 $3000-3500\text{cm}^{-1}$  の幅広い振動帯と  $3600-3700\text{cm}^{-1}$  の鋭い振動ピーク (以下、 $3670\text{cm}^{-1}$ ) を持ち、水分子数の増加とともに、低波数側の幅広い振動帯の状態密度が相対的に増加する. 水分子数  $n=0.5$  では、 $3670\text{cm}^{-1}$  の鋭いピークが顕著で、 $3300\text{cm}^{-1}$  周辺の状態密度はきわめて低い. 水分子数が  $n=1.0$  以上で、 $3400\text{cm}^{-1}$  をピークに持つ幅広い振動帯があらわれ、その状態密度が徐々に増加するが、逆に  $3670\text{cm}^{-1}$  のピークは徐々に小さくなる. 水分子数が  $n=6.0$  以上では、 $3670\text{cm}^{-1}$  の小さなピークを除いて、バルク水に近い形のスペクトルになる.

### 5.2.3.(3) 層間水の構造と伸縮振動スペクトルの関係

層間水では水分子間の水素結合に加え、スメクタイトと水分子間でも水素結合が形成される. したがって、層間水の伸縮振動スペクトルには、それぞれの水素結合状態に対応した振動帯が含まれると考えられる.  $3670\text{cm}^{-1}$  のやや鋭いピークは、粘土-水界面で水素結合を形成している OH 伸縮振動に帰属される. なぜならば、バルク水では  $3670\text{cm}^{-1}$  に鋭いピークが観測されないことと、水分子数  $n$  の増加とともに界面にある水の割合は相対的に減少しており、これと調和的に  $3670\text{cm}^{-1}$  のピークが減少するからである. また、この振動状態は異方的であることが、振動方向を限定した解析により確認できる (Fig.5.2.7).  $3670\text{cm}^{-1}$  の状態密度は、(001)面の法線方向の振動スペクトルで大きく、それと垂直な面方向では小さい. このことは、粘土-水界面にある水分子の O-H 結合の 1 つは粘土底面の法線ベクトルの方向に配向していることを示している. このように、スメクタイト-水界面において

水素結合が形成され、水分子は配向している。一方、 $3000\sim 3600\text{cm}^{-1}$ の幅広い振動帯は、水分子数  $n$  とともに増加しており、またバルク水のスペクトルにも観察されることから、水分子間の水素結合に関連した伸縮振動帯であると考えられる。

層間水の振動状態の帰属は、水分子—水分子間の距離 ( $2.8\text{\AA}$ ) の方が水分子—シロキサン表面間の距離( $3.0\text{\AA}$ 以上)よりも短いという関係とも調和的である。その様子を酸素—酸素間距離と振動数の関係を Fig.5.2.8 に模式的に示した。 $3000\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ の振動スペクトルの形状がバルク水と似ていることは、水分子間の水素結合距離は層間水とバルク水の間で変わらず、局所的な構造が似ているためであると考えられる。一方、スメクタイトのシロキサン表面と水分子の酸素の距離は  $3.0\text{\AA}$ 以上であり、水分子間の距離  $2.8\text{\AA}$ よりも遠い距離にある。そのため、界面の OH 結合の伸縮振動に対する水素結合の影響は弱く、高い伸縮振動数  $3670\text{cm}^{-1}$  を示すと考えられる。このように層間水の水分子—水分子間の酸素—酸素間距離に比べ、水分子とスメクタイトのシロキサン表面との距離は遠く、水素結合も弱い、水分子を配向させる程度の強さを持っている。配向は水分子—シロキサン界面で起こっており、界面に存在する水の割合が水分子数  $n$  により減少するため、束縛回転モードが変化したものと考えられる。このような配向は界面の水分子 1 層程度の範囲で起こっている (Kawamura et al., 1999)。

#### 5.2.3.(4) 赤外分光法による研究との比較

これまで議論してきたような水分子数  $n$  に対する伸縮振動スペクトルの変化を、水和量制御下で測定されたスメクタイトの層間水の赤外スペクトルと比較する。測定されているスメクタイトはモンモリロナイトおよびヘクトライトが多く、交換性陽イオンは  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  など様々である。この研究では Na 型バイデライトについてのみシミュレーションを行ったので、同型置換による負電荷の発生は四面体層で起こっていることや、交換性陽イオンが Na イオンのみである点が、モンモリロナイトやヘクトライトとは異なる。

したがって、これまでのスメクタイトの赤外分光測定の結果と厳密に比較することはできないが、定性的な比較により先の議論の妥当性を示す。Poinsignon et al. (1978) は、温度制御下で脱ガス ( $<10^{-3}$  Torr) を行い水和量を制御した実験を行った。これにより、温度と脱ガスをを行った時間に対する Li 型ヘクトライトの層間水のスペクトルの変化を観測している。ヘクトライトは構造 OH (八面体層にある OH 結合) の多くがフッ素で置換されており、 $3680\text{cm}^{-1}$  にある構造 OH の伸縮振動スペクトルの重なりによるスペクトルの変形の影響を最小限に抑えることができる。温度  $20^{\circ}\text{C}$  での脱ガス (1~24 時間) により、水和量は 1.0~3.0 水分子 / Li+イオン (水分子数  $n=0.33\sim 1.0$  相当) になり、層間水のスペクトルは  $3400\text{cm}^{-1}$  をピークとする幅広い吸収帯が著しく減少して、 $3640, 3600\text{cm}^{-1}$  の吸収帯が主要なピークとなる。このような変化は、分子動力学計算によりシミュレートされた伸縮振動スペクトルの変化と調和的である。Famer and Russell (1971) は、バーミキュライトやスメクタイトの層間水の配向やシロキサン表面との水素結合の強さについて詳細に研究した。彼らは、Nakamoto et al. (1955) の伸縮振動数と酸素-酸素間距離の関係を用いて、シロキサン表面と水の酸素間の距離を約  $3.0\text{ \AA}$  と予測し、この研究と調和的な結果を得ている。Xu et al. (2000) は、湿度制御下でモンモリロナイトの層間水の赤外分光測定を行い、交換性陽イオンに対する伸縮振動数や変角振動数の変化について研究した。伸縮振動領域には、 $3420\text{cm}^{-1}$  をピークトップとする幅広い吸収帯と  $3630\text{cm}^{-1}$  に鋭い吸収帯がある。水和量の低下とともに、吸光度が全体的に減少しているが、特に  $3420\text{cm}^{-1}$  周辺の減少が著しい。Xu et al. は幅広い吸収帯を層間水に帰属し、 $3630\text{cm}^{-1}$  の鋭いピークをモンモリロナイトの構造 OH に帰属した。モンモリロナイトでは構造 OH のフッ素による置換がほとんど行われないので、 $3630\text{cm}^{-1}$  に構造 OH の伸縮振動ピークが強く現れる。しかし、ヘクトライトの結果の類推から、 $3630\text{cm}^{-1}$  のピークに層間水によるものも含まれていると考えられる。Xu et al. は  $3420\text{cm}^{-1}$  のピーク位置が水和量の減少に伴い高波数側にシフトすることから、水和量が少ない条件で粘土シロキサン表面との水素結合が弱くなっていると考えた。しかし、分子動力学計算か

らは粘土と水分子間の水素結合に由来する伸縮振動は  $3630\text{cm}^{-1}$  の鋭いピークに帰属され、 $3400\text{cm}^{-1}$  周辺のピークは水分子間の水素結合に関連する O-H 伸縮振動に帰属される。また、水分子数の変化に伴う  $3400\text{cm}^{-1}$  の高波数側へのシフトや第一近接水分子間の酸素—酸素間距離の変化は観測されていない。したがって、Xu et al. の結果は、水分子—水分子間の構造の変化を反映したものである可能性がある。

#### 5.2.3.(5) 処分研究への応用

MD 法により再現された層間水の伸縮振動スペクトルは、実際の赤外スペクトルの水和量に対する変化や水分子の配向などの構造をよく表している。このことは、MD 法により再現された層間水の構造が、実際のスメクタイトにおいても同様であることを示している。層間水の振動スペクトルにおいて束縛回転モードが変化しているということは、層間水とバルク水で誘電率が異なることを示唆する。すなわち、水の誘電率は水分子の配向分極と関連があるため、スメクタイト—水界面において水分子の剛体回転が抑制されると誘電率は減少すると考えられる。このことは、間隙水においてスメクタイト表面に水和している水でも同様であると予測される。界面付近での誘電率の低下は、電気二重層理論に基づくスメクタイト表面付近の陽イオン濃度分布やイオン間の相互作用に影響を与えるものと考えられる。したがって、吸着や間隙水・層間水中での核種の溶解度等をモデリングする上で、誘電率の空間分布を考慮に入れる必要がある。

#### 5.2.4. おわりに

Na 型スメクタイト水和物の分子動力学計算を行い、層間水の構造と振動スペクトルの関係について検討した。層間水はシート状の構造は持つが、動径分布関数は自由水のそれに酷似しており、氷のような長距離にわたる規則的なネットワーク構造の存在は認められな

かった。水分子はシロキサン表面と水素結合を形成しており、その距離は 3.0 Å 以上であった。層間水の伸縮振動スペクトルは、3000~3600cm<sup>-1</sup> の幅広いピークと 3670cm<sup>-1</sup> のやや鋭いピークで構成され、これらのピークはそれぞれ水分子間の水素結合および水分子—粘土シロキサン表面間での水素結合に関連した振動帯に帰属される。また、粘土—水界面にある水分子の OH 結合の 1 つが粘土表面の法線方向に配向している。これらの振動スペクトルと水の構造の関係は、赤外分光法による研究と調和的な結果であり、実際のスメクタイトの層間水の物性をよく再現していると判断できる。以上のように、水分子とシロキサン表面間の相互作用は、水分子を配向させる程度には大きいですが、水分子—水分子間と比べると弱いと考えられる。

本研究を発表できたことは、関係者各位のご協力の結果であり、感謝いたします。本研究は核燃料サイクル開発機構（JNC）東海事業所 地層処分基盤研究施設において行われました。柴田副主任研究員、上野健一研究員、藤島敦研究員には計算機の導入に協力していただき、研究の成果について議論していただきました。佐藤治夫副主任研究員には、粗稿を査読していただき、研究結果の重要性について議論していただきました。

## 5.2 節の参考文献

- H. Ben-Rhaim et al.: “Factor affecting the microstructure of smectites. Role of cation and history of applied stress” In: Schultz, L. G., van Olphen and Mumpton, F. A. (eds.), Proc. Int. Clay Conf. Clay Minerals Soc., Bloomington, Indiana, 292-297 (1987)
- V.C. Farmer., J.D. Russell: “Interlayer complexes in layer silicates. The structure of water in lamellar ionic solutions”, Trans. Faraday Soc. 67, 2737 (1971)
- Y. Ichikawa et al.: “Unified molecular dynamics and homogenization analysis for



- bentonite behavior: current results and future possibilities”, *Engineering Geology*, 54, 21-31 (1999)
- 加藤忠藏: “粘土鉱物の吸着水・層間水・構造の状態”, *粘土科学*, 29, 3, 118-128 (1989)
- K. Kawamura et al.: “Swelling properties of smectite up to 90°C: In situ X-ray diffraction experiments and molecular dynamics simulations”, *Engineering Geology*, 54, 75-79 (1999)
- T. Kozaki et al.: “Self-diffusion of sodium ions in compacted sodium bentonite”, *Nucl. Technol.*, 121, 63-69 (1998)
- N. Kumagai et al.: *Mol. Simul.*, 12, 177- (1994)
- J. Mamy: “Recherches sur l’hydratation de la montmorillonite: propriétés diélectriques et structure du film d’eau”, *Ann. Agnon.*, 19, 2, 175-246 (1968)
- K. Nakamoto et al.: “Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds”, *Jour. Amer. Cem. Soc.*, 77, 6480-6488
- J.L. Olphant, P.F. Low: “The relative partial specific enthalpy of water in montmorillonite-water systems and its relation to the swelling of these systems”, *Jour. Coll. Int. Sci.*, 89, 2, 366-373 (1982)
- C. Poinson et al.: “Electrical polarization of water molecules adsorbed by smectites. An infrared study”, *Jour. Phys. Chem.*, 82, 16, 1855-1860 (1978)
- K. Refson et al.: “Molecular dynamics simulation of water mobility in smectites”, In: Manning, D. A. C., Hall, P. L. and Hughes, C. R., *Geochemistry of Clay Pore Fluid Interactions*, 62-76 (1993)
- N.T. Skipper: “Monte Carlo simulations of Mg- and Na-smectites”, In: Manning, D. A. C., Hall, P. L. and Hughes, C. R., *Geochemistry of Clay Pore Fluid Interactions*, 62-76 (1993)

N.T. Skipper: "The structure of interlayer water in a hydrated 2:1 clay", Chem. Phys. Lett., 166, 141-145 (1991)

G. Sposito, R. Prost: "Structure of water adsorbed on smectites", Chem. Rev., 82, 6, 553-573 (1982)

上田顯, " コンピューターシミュレーション" , 朝倉書店 (1997)

W. Xu et al: "Infrared study of water sorption on Na<sup>-</sup>, Li<sup>-</sup>, Ca<sup>-</sup>, and Mg-exchanged (Swy-1 and Saz-1) montmorillonite", Clays Clay Minerals, 48,1,120-131 (2000)

Table 5.2.1. Relationships among representations of water content in smectite. (\*1) Number of water molecule,  $n$  in  $[\text{Na}_{1/3}\text{Al}_2(\text{Si}_{11/3}\text{Al}_{1/3})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ . (\*2) Number of water / metal cation, e.g. Xu et al. (2000). (\*3) Mass fraction, water / (water + clay) (\*4) Mass fraction, water / clay, in e.g. Skipper et al. (1993).

Number of water, $n$ *1	Water / $\text{Na}^+$ ion *2	Mass Fraction [wt%] *3	Mass Fraction [mg/g clay] *4
0.5	1.5	2.4	24.5
1.0	3.0	4.7	49.1
1.5	4.5	6.9	73.6
2.0	6.0	8.9	98.2
2.5	7.5	10.9	122.7
3.0	9.0	12.8	147.3
4.0	12	16.4	196.3
5.0	15	19.7	245.4
6.0	18	22.8	294.5
7.0	21	25.6	343.6
8.0	24	28.2	392.7

Table 5.2.2. Potential parameters of ions (version 00-10-05(5), personal communication of Kawamura).

ion	$z_i$	$m_i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$
O	-1.2553	16	1.903	0.15	29.6
Si	2.4	28.09	0.908	0.09	0
Al	2.25	26.98	1.015	0.08	0
Na	1	22.09	1.41	0.12	10
H	0.34	1.01	0.081	0.044	0
O (H <sub>2</sub> O)	-0.72	16	1.8331	0.138	23.88
H (H <sub>2</sub> O)	0.36	1.01	0.1594	0.041	0

covalent bond					
(radial)	$D_{1ij}$	$\beta_{1ij}$	$D_{2ij}$	$\beta_{2ij}$	$D_{3ij}$
Si-O	34300	4	-3121	2	
Al-O	26778	4	-1936	2	
H-O	6931.9	5.52	-1442.1	2.76	
H-O (H <sub>2</sub> O)	-1137	2.72	0	2.2	1
	15.7	9.1	1.16		

covalent bond				
(angular)	$f_k$	$\theta_{jik}$	$k_1$	$k_2$
H-O-H (H <sub>2</sub> O)	0.000126	99.5	1.41	9.8

Table 5.2.3. Number of water layer with respect to number of water molecule,  $n$ . Data from Kawamura et al. (1999).

Number of water, $n$	Number of water layer
0.5	1
1.0	1
1.5	1
2.0	1
2.5	2
3.0	2
4.0	2
5.0	2
6.0	3
7.0	3
8.0	3

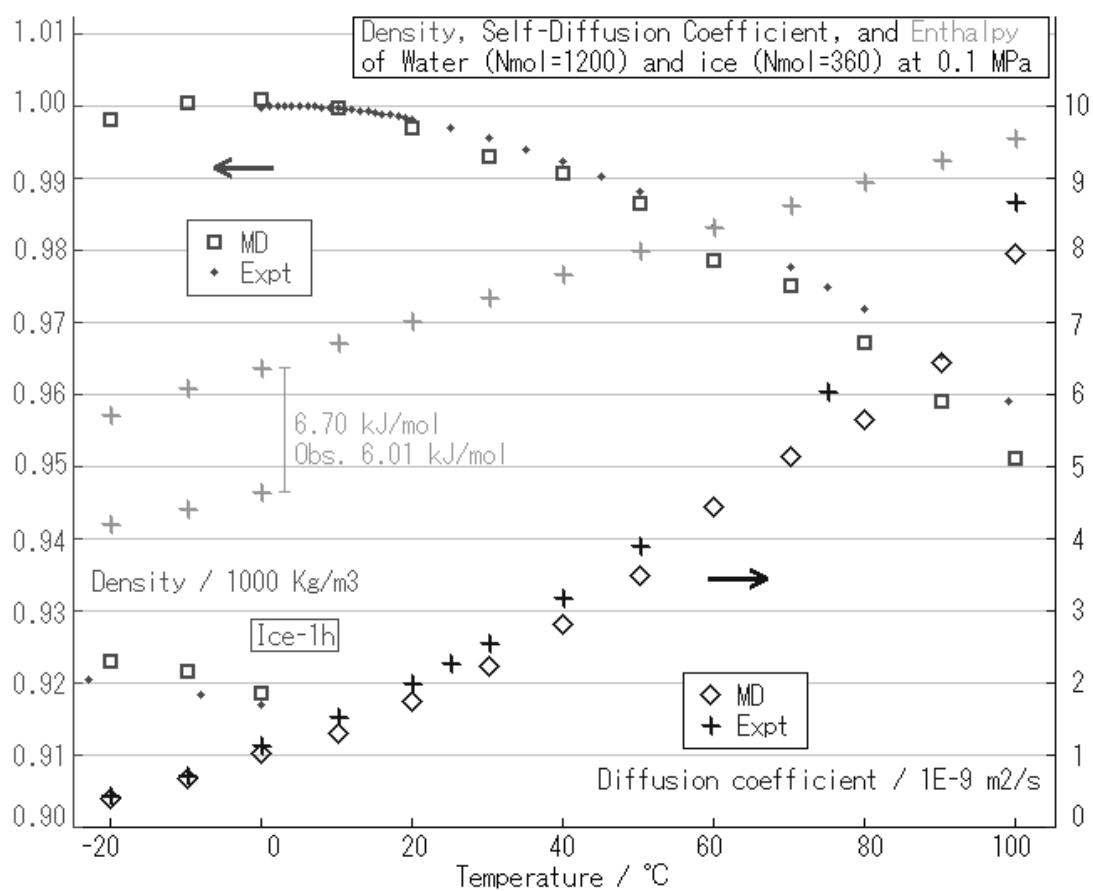


Fig.5.2.1. Properties of bulk water simulated by MDs. (Private communication with Kawamura)

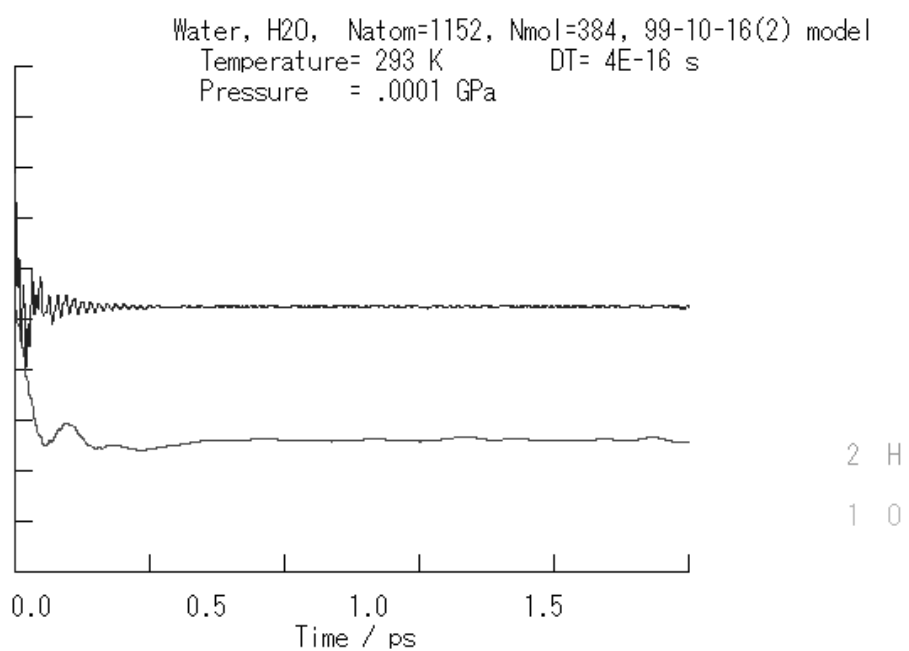
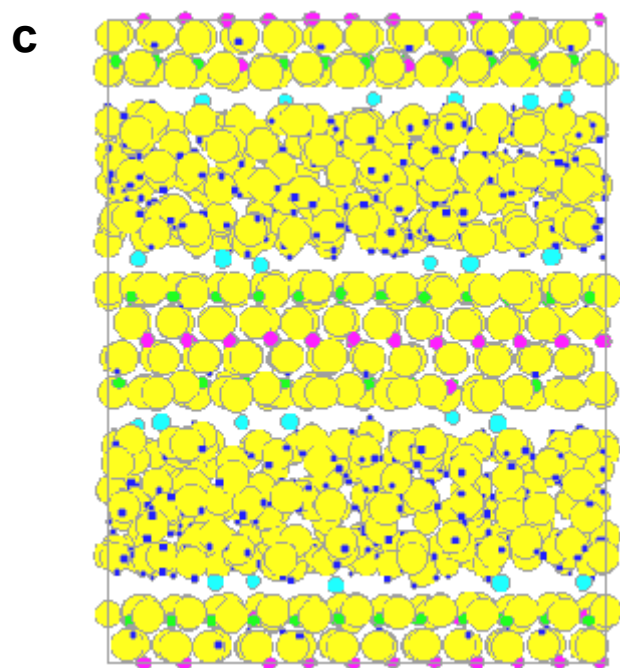
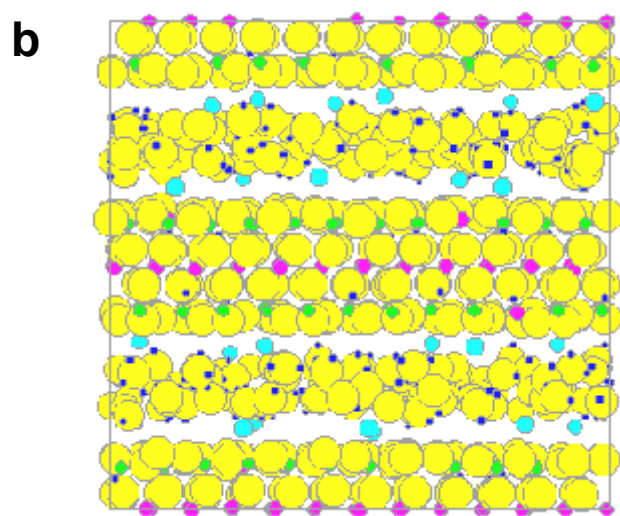
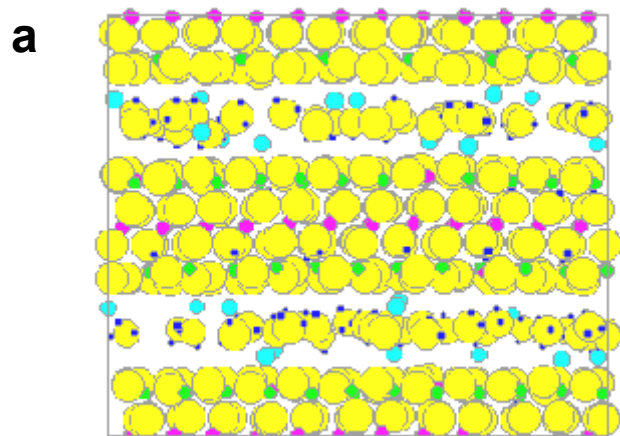


Fig. 5.2.2. Velocity auto correlation functions of hydrogen and oxygen of bulk water.

Fig. 5.2.3 Snapshots of cross-section of Na-smectite projected to (010). (a)  $n = 1.0$ , (b)  $n = 3.0$  and (c)  $n = 7.0$ .





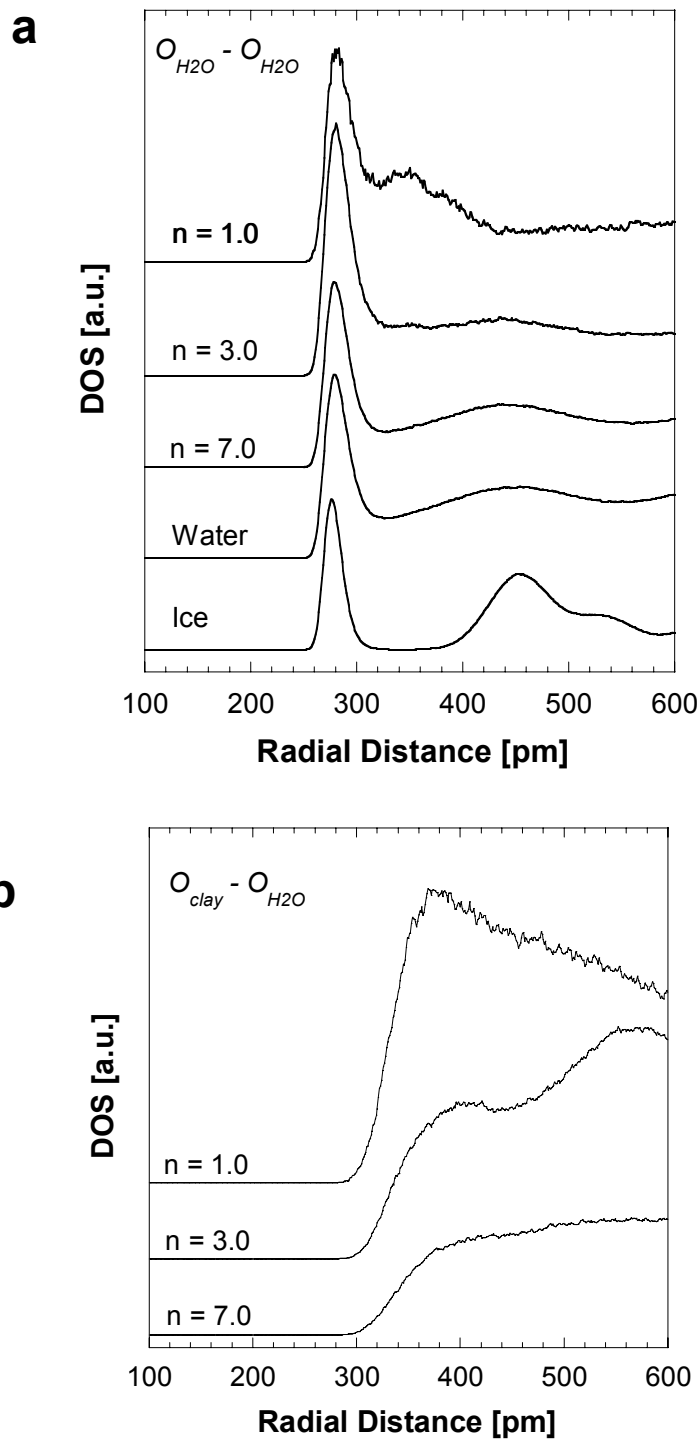


Fig. 5.2.4 Radial distribution functions of (a)  $O_{H_2O} - O_{H_2O}$  and  $O_{H_2O} - O_{clay}$ .

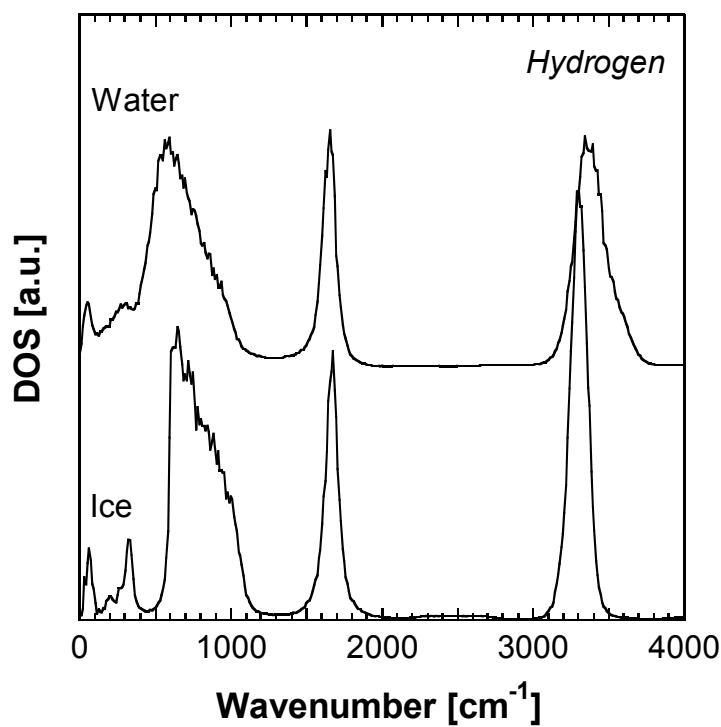
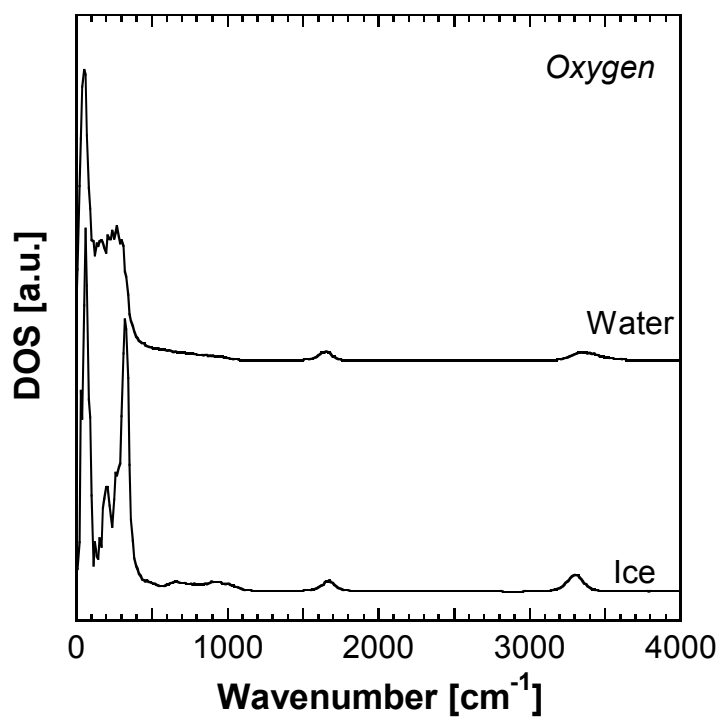


Fig. 5.2.5 Vibrational spectra of (a) oxygen and (b) hydrogen of bulk water and ice I<sub>h</sub>.

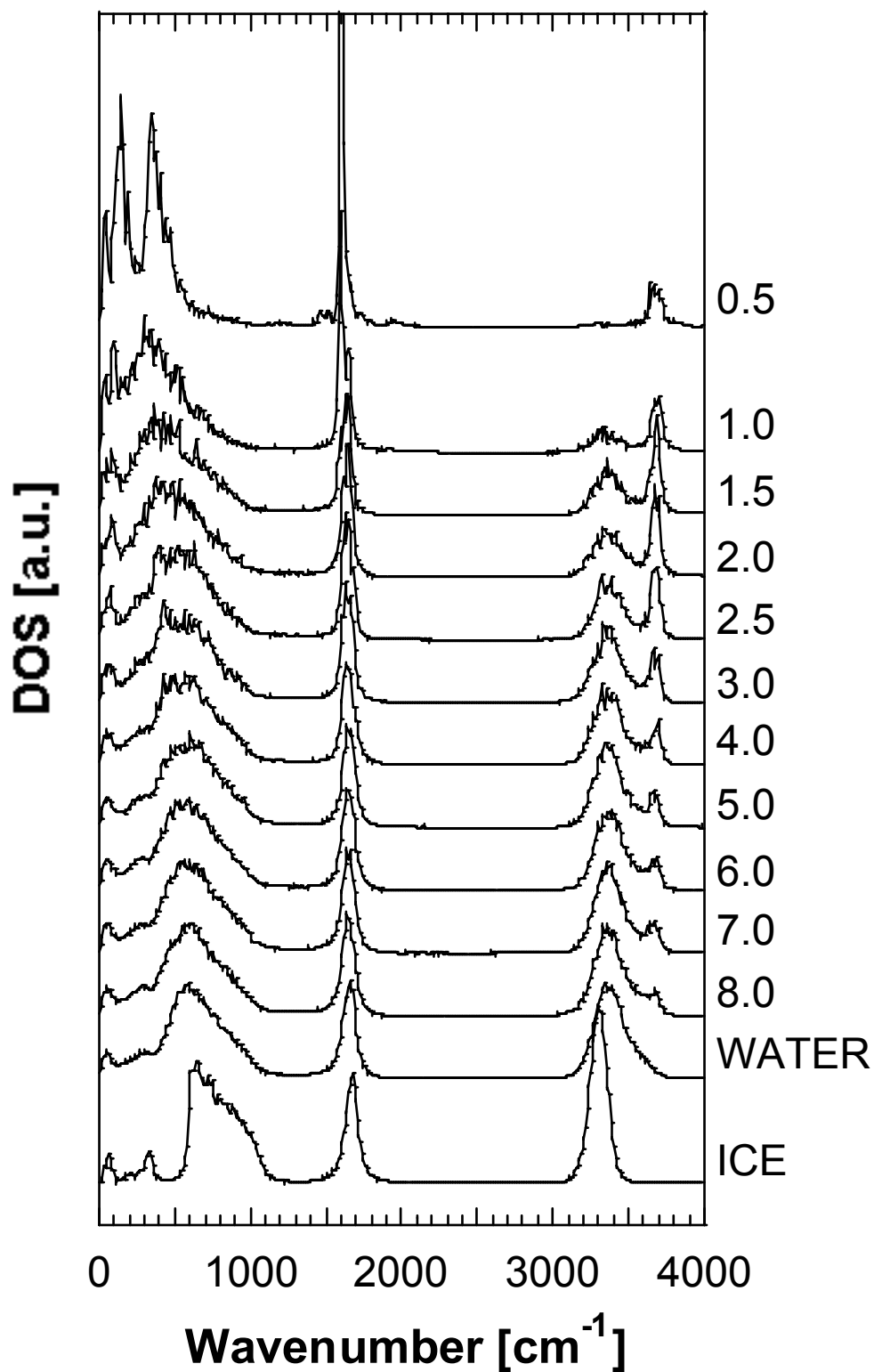


Fig. 5.2.6 Vibrational spectra of interlayer water. Inset numbers are the number of water molecules  $n$ .

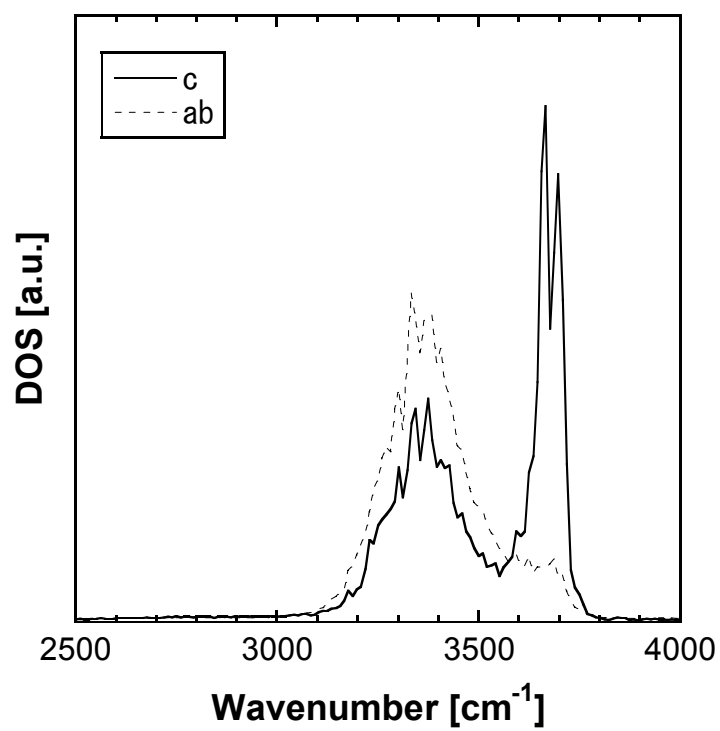


Fig. 5.2.7 Polarized vibrational spectra of interlayer water in the 3.0 H<sub>2</sub>O system.

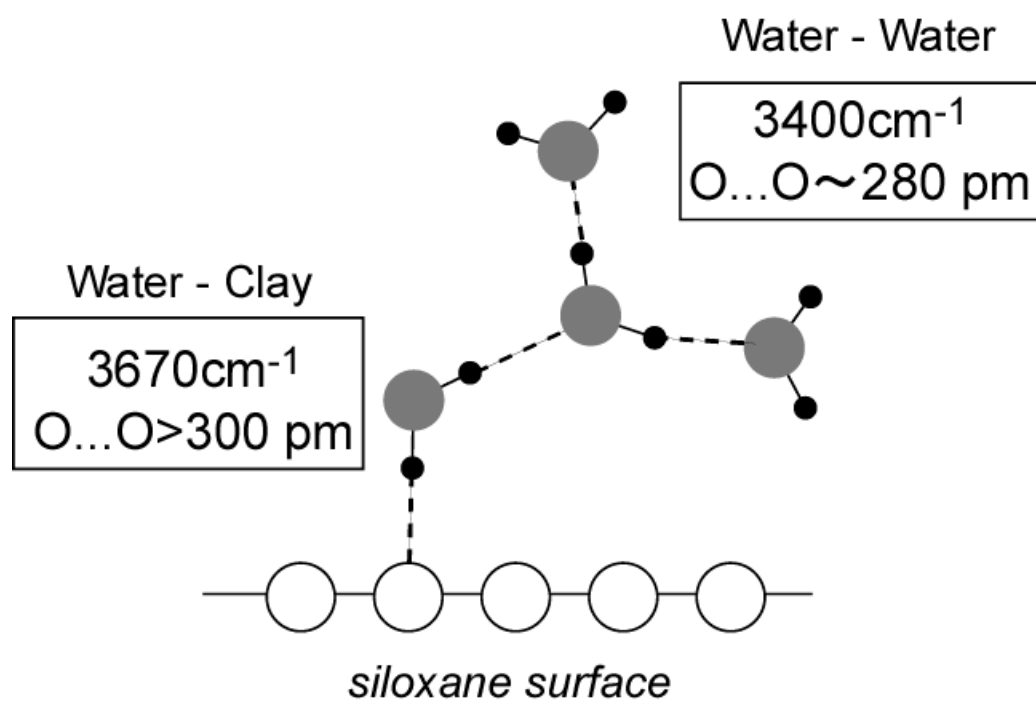


Fig. 5.2.8 A schematic illustration of relationship between stretching band and hydrogen bond distance of interlayer water.