

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

—先行基礎工学研究に関連した共同研究の研究開発状況—

(共同研究報告)

2001年5月

核燃料サイクル開発機構 東海事業所
名 古 屋 大 学
東 京 工 業 大 学

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4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)
2001

圧縮ペ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
—先行基礎工学研究に関連した共同研究の研究開発状況—

(共同研究報告)

*¹ 鈴木覚, *³ 藤島敦, *² 上野健一, *⁴ 市川康明, *⁵ 河村雄行, *⁴ 藤井直樹, *² 柴田雅博, *¹ 佐藤治夫

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 型ペ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。乾燥粉末状態のペ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 μm 程度、厚さは 10 μm 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。積層体一積層体間の間隙（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。含水ペントナイトの 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 Mg/m³) 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 Mg/m³ 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 Mg/m³ 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、高い塩濃度の条件下では、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、 λ は端面方向の間隙サイズを表すパラメーター、 δ はスメクタイト単層の厚さ (1nm)、 ρ_{clay} , ρ_{dry} はそれぞれスメクタイトの結晶密度 (2.88 Mg/m³) およびペ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ことにより、実験値と計算値はより近くなると考えられる。

-
- *1: 環境保全・研究開発センター 処分研究部 放射化学研究グループ
 - *2: 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分材料研究グループ
 - *3: 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分バリア性能評価グループ
 - *4: 名古屋大学 大学院
 - *5: 東京工業大学 大学院

Microstructural modeling of compacted sodium-bentonite and application of unified molecular dynamics / homogenization analysis for diffusion process

*¹S. Suzuki, *²A. Fujishima, *³K. Ueno, *⁴Y. Ichikawa, *⁵K. Kawamura, *⁴N. Fujii, M. *³Shibata, *¹H. Sato

Abstract

For the better understanding of diffusion process in the buffer material of the HLW disposal system, microstructures of compacted Na-bentonite (Na-smectite content > 98 wt%) were studied by the Scanning Electron Microscopy (SEM) and the X-ray diffractometry (XRD). Consolidated clay particles of 100 μm in width, up to 10 μm in thickness in dry powder of the bentonite became finer ones in compacted bentonite saturated by aqueous solutions. These fine particles, called as stacks, consisted of several or more clay sheets of 100 to 10000 nm in width, 1nm in thickness. The pore structure among stacks (external pore) was controlled by the swelling of stacks, because of the selective hydration of interlamellar space of smectite (internal pore). XRD profiles of the saturated bentonite changed with respect to dry densities of bentonite and salinity of solution. The diffraction peak related to basal spacings, $d_{(001)}$ of 3.52 nm disappeared at high dry densities $> 1.0 \text{Mg/m}^3$. The peak due to the $d_{(001)}$ of 1.88 nm was observed at dry densities of 0.8 to 1.2 Mg/m^3 , while that of 1.56 nm was observed at dry densities $> 1.6 \text{ Mg/m}^3$. The influences of salinity on the $d_{(001)}$ were investigated at a dry density of 0.9 Mg/m^3 and NaCl concentrations of 0.0 M to 0.5 M. There were peaks attributed to the $d_{(001)}$ of 3.52 nm and 1.88 nm. The former peak was observed at the low-saline conditions $\leq 0.1 \text{ M NaCl}$, while the latter one unchanged with respect to salinity. Absence of $d_{(001)}$ of 3.52 nm is indicative of aggregation of smectite crystal at the high-saline conditions. On the basis of the above observation, the external pore size, L was expressed as a function of the number of clay layers, n per a stack and a dry density ρ_{dry} as follows;

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

where λ is a structural parameter, δ is a thickness of a smectite layer (1 nm) and ρ_{dry} and ρ_{clay} are dry densities of bentonite and smectite crystal, respectively. The external pore size abruptly increased with a decrease in the dry density and with an increase in the number of clay layer. Diffusion coefficients of tritiated water (HTO) predicted by the unified molecular dynamics and homogenization analysis for the uniform non-tortuous structure were about twice as large as those experimentally determined. These differences can be seem to be accounted by the tortuosity effects.

*¹: Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center

*²: Material Analysis Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center

*³: Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center

*⁴: Nagoya University

*⁵: Tokyo Institute of Technology

目次

1. はじめに.....	1
2. 研究手法	4
2.1. ベントナイト構造の考え方	4
2.2. 圧縮ベントナイトの微細構造の観察方法	7
2.3. 拡散問題の MD-HA 結合解析	8
3. 結果と考察.....	12
3.1. スメクタイト粒子の観察	12
3.2. 間隙の構造と XRD 測定.....	12
3.3. ベントナイトの微細構造のモデル化.....	15
3.4. 均質構造モデルと GMM の比較	17
3.5. トリチウム水の拡散問題の MD-HA 結合解析	18
4. おわりに	20
参考文献.....	21
付録.....	44

表および図の目次

第1表. 代表的なペントナイトの鉱物組成.....	24
第2表. MD-HA 結合解析の構造パラメーターと解析結果.....	25
第3表. MD-HA 結合解析で使用したトリチウム水分子の局所拡散係数の設定値.....	26
第1図. 圧縮ペントナイトの構造モデル.....	27
第2図. ケイ砂混合ペントナイトの構造概念図.....	28
第3図. 部分スメクタイト密度と全体乾燥密度の関係.....	29
第4図. 団粒構造と構造単位の分類.....	30
第5図. MD-HA 結合解析で使用したペントナイトの構造モデル.....	31
第6図. 分子動力学計算による Na 型スメクタイトー水複合系における水分子の自己拡散係数の空間分布.....	32
第7図. ふるい分けによる乾燥粉末状態のクニピア F の粒度分布.....	33
第8図. 積層体の電子顕微鏡写真.....	34
第9図. 団粒の走査型電子顕微鏡写真.....	35
第10図. 圧縮ペントナイト断面の走査型電子顕微鏡写真.....	36
第11図. 圧縮ペントナイトの団粒構造の模式図.....	37
第12図. 外部間隙と内部間隙の定義.....	38
第13図. 含水飽和した圧縮ペントナイトのX線回折パターン.....	39
第14図. 理論的に予測された全間隙, 外部間隙, 内部間隙の間隙率と乾燥密度の関係.....	40
第15図. 圧縮ペントナイトの構造モデル概念図.....	41
第16図. 外部間隙サイズと積層数の関係.....	42
第17図. 均質構造モデルによるトリチウム水の均質化拡散係数の MD-HA 結合解析.....	43

付録の表および図の目次

第A1表. 物性ファイルの例.....	46
第A1図. メッシュジェネレーター HA_INPUT による初期構造ファイル作成手順.....	47
第A2図. テキスト形式の構造ファイルの例.....	48
第A3図. メッシュジェネレーター HA_INPUT の実行画面.....	49

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ペ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、ペ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、ペ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 Mg/m³）から $5 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ （有効粘土密度 = 1.8 Mg/m³）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 Mg/m³ 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 Mg/m³ 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 $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ （ペントナイト乾燥密度 = 1.0 Mg/m³）から $5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ （ペントナイト乾燥密度 = 2.0 Mg/m³）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 Mg/m³）から 20 MPa（有効粘土密度 = 2.0 Mg/m³）まで増加する。人工海水の場合、有効粘土密度 = 1.6 Mg/m³ 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 Mg/m³ 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ペ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。圧縮成型されたペントナイト（圧縮ペントナイト）は、鉱物粒子である固相と粒子—粒子間にある隙間から構成される。圧縮成形時には乾燥密度が高いほど隙間は減少するため、隙間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下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、塩濃度によりペントナイトの隙間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）。

ペ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ペ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)。

$$\frac{D_e}{D_0} = FF \quad (1)$$

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してきた(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)。

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

ここで、 ϵ は間隙率、 τ^2 は屈曲度、 σ は収斂度である。第2式で仮定された微細構造モデルを第1(a)図に模式的に示す。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 τ 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 I により、次式のように定義されている。

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

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第1式および第2式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; Lehikoinen, 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第2式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第2式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、団粒一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一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 (第1(b)図)。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、透水経路が団粒一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、ゲル密度は団粒一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、スメクタイト一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。

2. 研究手法

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1.6Mg/m³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隙間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。

$$\rho_s = \frac{(1-f_q)f_s}{\frac{1}{\rho_{net}} - \frac{f_q}{\rho_q} - \sum_m \frac{(1-f_q)f_m}{\rho_m}} \quad (3)$$

ここで、 ρ_s は部分スメクタイト密度、 ρ_q は石英の密度（2.65Mg/m³）、 ρ_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。

第3図に、代表的なペントナイト（クニゲルV1, クニピアF, MX-80）およびケイ砂混合ペ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/m³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/m³, MX-80では約 1.1 Mg/m³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はほぼ等しい。なお、類似の表し方として、有効ペ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），これはケイ砂混合ペントナイト中に含まれるペ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。

土壤はペ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、土壤学の団粒構造の概念は圧縮ペントナイトの構造を考える上で示唆に富む。土壤の微細構造には、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（第4図）。単粒構造は単一の構造を持つ土壤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、土壤粒子がお互いに凝集した団粒が土壤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壤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、土壤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。

ペ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）。ペ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 Rhaiem et al., 1987）。Na型スメクタイトでは粘土鉱物单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。積層体が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 Ca^{2+} である粘土鉱物の方が Na^+ に比べ厚い積層体を形成する (Sposito, 1984; Ben Rhaiem 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。

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 $10^{-1}\sim10^3 \mu\text{m}$ 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処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にある。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ーで保存した後、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”的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、ダイアモンドカッターを装着したミ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に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、ブレックの公式より回折角度(2θ)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。切斷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 α で、測定は回折角1.2～11deg.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2deg./minでサンプリング間隔は0.01deg.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觸しているため、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。

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 Ω における支配方程式は、次のように与えられる。

$$\frac{\partial c^\varepsilon}{\partial t} + V_j^\varepsilon \frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j} \right) - f^\varepsilon = 0 \quad \text{in } \Omega \quad (4)$$

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。

$$c^\varepsilon(x, t) = c^0(x, y; t) + \varepsilon c^1(x, y; t) + \varepsilon^2 c^2(x, y; t) + \dots ; \quad y = \frac{x}{\varepsilon} \quad (5)$$

式5を式4に代入し、それぞれの ε^n 項で整理することで微視方程式（式6.1）と大域方程式（式6.2）を得る。

$$\frac{\partial}{\partial y_i} \left[D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{kj} - \frac{\partial \chi_i^k}{\partial y_j} \right) \right] = 0 \quad (6.1)$$

$$\frac{\partial c^0}{\partial t} + V_j^H \frac{\partial c^0}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_i} D_{ij}^H - f^H = 0 \quad (6.2)$$

ここで、式6.1の χ_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^e 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。

$$\begin{aligned} V_j^H &\equiv \frac{1}{|Y|} \int_Y V_k^e \left(\delta_{kj} - \frac{\partial \chi_l^j}{\partial y_k} \right) dy \\ D_{ij}^H &\equiv \frac{1}{|Y|} \int_Y D_{ik}^e \left(\delta_{kj} - \frac{\partial \chi_l^j}{\partial y_k} \right) dy \\ f^H &\equiv \frac{1}{|Y|} \int_Y f^e dy \end{aligned}$$

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 χ_l^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 χ_l^k を有限要素解析により求める。
- (2) 式 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第 5 図および第 2 表に示す。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/m³ までえた。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/m³ 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 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_{2-D}^H および 3 次元の拡散係数行列 D_{3-D}^H はそれぞれ次式のように表す。

$$D_{2-D}^H = \begin{pmatrix} D_{11}^H & 0 \\ 0 & D_{22}^H \end{pmatrix} \quad (7.1)$$

$$D_{3-D}^H = \begin{pmatrix} D_P^H & 0 & 0 \\ 0 & D_P^H & 0 \\ 0 & 0 & D_N^H \end{pmatrix} \quad (7.2)$$

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（付録）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-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_2O 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（第6図；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第3表に示す。ここで、トリチウム水分子の自己拡散係数は H_2O 水分子の自己拡散係数に等しいことを仮定した。

なお、移流については考慮しない($V=0$)。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で、影響がない($A=0$)として計算を行った。

3. 結果と考察

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。ペ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ペ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(第7図)。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第8図に示す。第8図(a)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は約 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は 10000 nm 近くに達する粒子もある(第8図b)。粉末状態のペ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(第9図)。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。第10図(a)に含水飽和する前の圧縮ペントナイト($\rho_{\text{dry}} = 1.8 \text{ Mg/m}^3$)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、圧縮ペントナイトの微細構造の模式図を第11図に示した。団粒は積層体を構成粒子とする板状の粒子で、圧縮ペントナイト中では、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(第10図(b))。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 Mg/m^3 で圧縮成型し、最終的な乾燥密度が 0.9 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 μm 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ことができる。

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（第12図）。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。

第13(a)図に、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（CuKa; 1.2~11.0 deg.）の乾燥密度 0.8~1.4 Mg/m³に対する変化を示す。この領域には、2.5, 4.6 および 5.8 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 nm, 1.88 nm および 1.56 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（0.8~1.0 Mg/m³）では 3.52 nm および 1.88 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 Mg/m³ の条件では、1.88 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 Mg/m³ の条件では 1.88 nm に加え 1.56 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 nm から 1.56 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 1.0~1.3 Mg/m³ の条件においては、底面間隔は 1.88 nm であるが、1.6~1.8 Mg/m³ の範囲では 1.56 nm に減少する。乾燥密度が 1.4~1.5 Mg/m³ の範囲では、1.88 と 1.56 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にあると考えられる。乾燥密度が 0.6~1.0 Mg/m³ の条件では、3.56 nm または 1.88 nm の底面間隔を持つ積層体が混在するが、乾燥密度が 1.0~1.3 Mg/m³ の条件では、1.88 nm の底面間隔を持つ積層体のみが存在する。乾燥密度が 1.4~1.5 Mg/m³ の条件下においては、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が、より高い乾燥密度（1.6~1.8 Mg/m³）では 1.56 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（ε_{net}）、内部間隙（ε_{int}）、外部間隙（ε_{ext}）の間隙率を理論的に導いた。

$$\varepsilon_{net} = 1 - \frac{\rho_{dry}}{\rho_{clay}} \quad (9.1)$$

$$\varepsilon_{int} = \frac{\rho_{dry}}{\rho_{clay}} \frac{(d_{(001)} - \delta)}{\delta} \quad (9.2)$$

$$\varepsilon_{ext} = 1 - \frac{\rho_{dry}}{\rho_{clay}} \frac{d_{(001)}}{\delta} \quad (9.3)$$

ここで, ρ_{dry} はスメクタイト乾燥密度, ρ_{clay} はスメクタイトの真密度(2.88 Mg/m^3), $d_{(001)}$ は底面間隔, δ はスメクタイト単層の厚さ(10\AA)を示す. 式(9.2)および式(9.3)は, 底面間隔が单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 $1.0\text{--}1.3 \text{ Mg/m}^3$ および $1.6\text{--}2.0 \text{ Mg/m}^3$ 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^3 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(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^3 でなくなる(第 14 図). 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 $1.4\text{--}1.5 \text{ Mg/m}^3$ 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(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 $1.4\text{--}1.5 \text{ Mg/m}^3$ 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-Rhaiem et al., 1987). Ben-Rhaiem 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 Mg/m^3 の条件で圧縮し, NaCl 濃度 $0.0\text{--}0.5 \text{ M}$ 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(第13図(b))。乾燥密度 0.9 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 M よりも低い塩濃度では 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、 0.3 M 以上では確認されない。これに対して、 1.88 nm の底面間隔は塩濃度が $0.0\text{--}0.5\text{ M}$ 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 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 nm の底面間隔がスメクタイトの底面一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 M と 0.5 M の条件においてそれぞれ 2.0 nm と 0.3 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 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。積層体内の底面一底面間に働く斥力は、底面同士が向き合った積層体一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一積層体間の距離も 3.52 nm 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、積層体一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、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 0.1 M 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. 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) 外部間隙は積層体一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、圧縮ペ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 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立する。

圧縮ペ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第 15 図 (a) 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。

$$h = n\delta + (d_{(001)} - \delta)(n-1) \quad (10)$$

外部間隙は端面一端面間および底面一底面間に存在し、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。

$$\rho_{dry} = \frac{n\delta\rho_{clay}}{(1+\lambda)^2(h+L)} \quad (11)$$

ここで、 ρ_{clay} はスメクタイトの真密度で、 ρ_{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 (11) を L について整理し、式 (10) を代入すると、底面一底面間の外部間隙サイズ L と積層数 n の関係式を得る。

$$L = n\delta \left(\frac{1}{(1+\lambda)^2} \frac{\rho_{clay}}{\rho_{dry}} - 1 \right) - (d_{(001)} - \delta)(n-1) \quad (12)$$

第 16 図(a)に、乾燥密度 0.9 Mg/m^3 の条件の外部間隙サイズを、パラメータ λ 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 nm と 21 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 枠程度異なる可能性がある。

式 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 Mg/m^3 の時の最大平均間隙サイズ (p_{max}) を 20.9 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第 16 図(b)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^3 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。

3.4. 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、団粒一団粒間の $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 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、団粒一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^3 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%) ε_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、 ρ_{wet} は供試体全体の湿潤密度(wet density), ρ_g はゲル部分の湿潤密度, ρ_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。

$$\rho_{wet} = \left(1 - \frac{\rho_{dry}}{\rho_{clay}}\right) \rho_{water} + \rho_{dry} \quad (13)$$

ここで、 ρ_{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に従い、MX-80ペ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 ペ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/m³となる。 ρ_d は、XRD 測定の結果より、条件 A については 2.0 Mg/m³(2層水和), 条件 B, C については 1.9 Mg/m³(3 層水和)と計算される。今、簡単のため ρ_g が 1.1, 1.2 もしくは 1.3 Mg/m³ 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 ε_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 μm の大きさを持つ間隙サイズを想定していた。第10(b)図に示したように、乾燥状態では、数μm~100 μm 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も支持される。また、式 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 衍程度大きく、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、想定されたペントナイトの条件に対しては大きすぎると考えられる。

3.5. トリチウム水の拡散問題の MD-HA 結合解析

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 結合解析結果を第 2 表に示す。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_{\parallel}^H は、乾燥密度の増大に伴い、 8×10^{-10} から $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ に減少し、一方、底面に垂直な方向の拡散係数 D_{\perp}^H は 4×10^{-11} から $2.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ まで減少している。また、等方拡散係数は、 4×10^{-10} から $1.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 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第 17(a) 図に示す。底面に平行な方向の均質化拡散係数、 D_{\parallel}^H は、同方向の実効拡散係数、 De_{\parallel} 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_{\perp}^H は、乾燥密度 1.0 Mg/m³ では、同方向の実効拡散係数、 De_{\perp} 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。

第 17(b) 図にトリチウム水の均質化拡散係数、 D_{\parallel}^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/m³ 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 3–6 nm 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。実際のペ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が、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。

4. おわりに

本研究では、ペントナイトのスメクタイト粒子の電子顕微鏡観察および含水状態のスメクタイトの底面間隔測定を行い、圧縮ペントナイトにおけるスメクタイト集合体の微細構造のモデル化を行った。圧縮ペ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。圧縮ペントナイト中のスメクタイトの底面間隔は、ペ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、このことはスメク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 ($\geq 0.3M$) ではスメク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、ほぼスメクタイトのみから構成されるペ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、今後はケイ砂混合ペントナイトや交換性陽イオンが異なるペントナイト（例えば、 Ca_x ）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ペ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）斎藤典之氏、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。

参考文献

- H. Ben-Rhaiem, 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：“ペ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: “ペ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. Lehikoinen : "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. Penttila-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 untersuchumgen von Wyoming bentonite MX-80 und Montigel", Nagra Technisher 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 Shoesmith, 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⁺との相互作用", JNC TN8400 99-066, (1999)

鈴木覚, 佐藤治夫: “圧縮ペントナイト中の Sr^{2+} 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ペ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)

第1表. 代表的なペントナイトの鉱物組成 (*1: Ishikawa et al., 1990; *2: 伊藤他, 1993;
*3: Müller-Vonmoos and Kahr, 1983).

minerals	Kunigel VI ^{*1,2}	Kunipia F ^{*1,2}	MX-80 ^{*3}
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

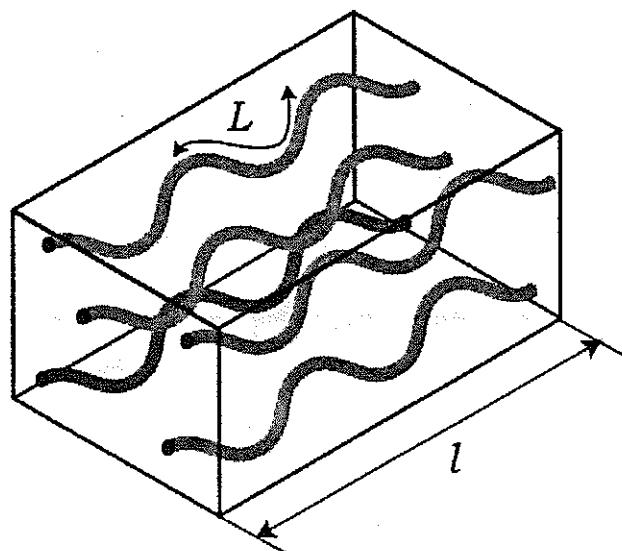
第2表. MD-HA 結合解析の構造パラメーターと解析結果

ρ_{dry} [Mg/m ³]	n	λ	$d_{(001)}$ [nm]	L [nm]	D_{11}^H [m ² /s]	D_{22}^H [m ² /s]	D_p^H [m ² /s]	D_N^H [m ² /s]	D_{av}^H [m ² /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	-	-

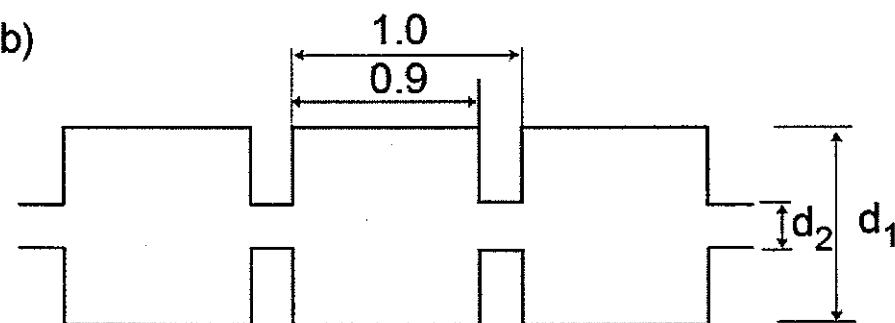
第3表. MD-HA 結合解析で使用したトリチウム水分子の局所拡散係数の設定値.

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

a)

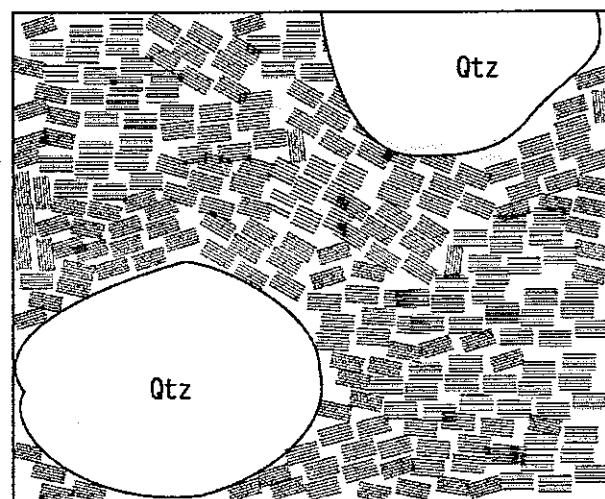


b)

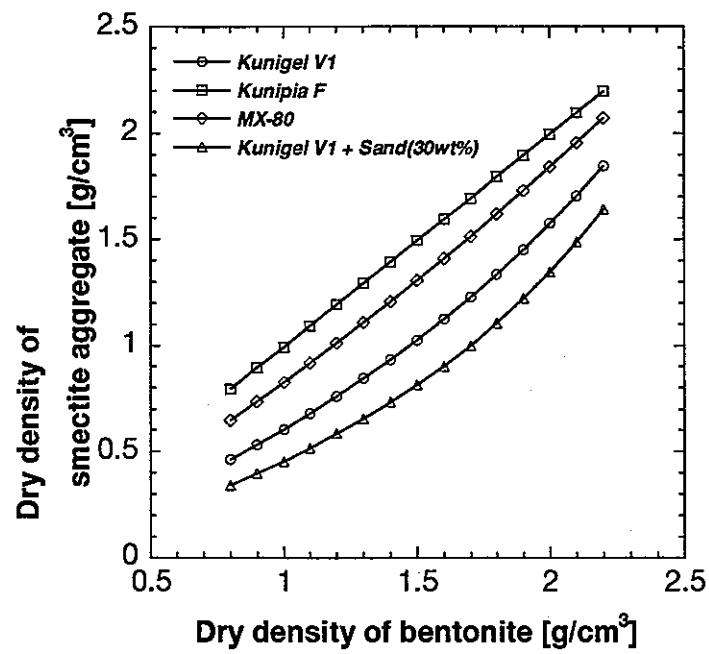


$$d_2 = 0.25 \times d_1$$

第1図. 圧縮ペントナイトの構造モデル. (a)間隙水拡散モデルで想定される構造モデル. 1方向の拡散経路についてのみ示した. (b) Pusch et al. (1990)で提唱されている構造モデル(改変引用). 大きさ数 μm から数十 μm の間隙にペースト状のペントナイトが存在すると仮定されている.



第2図. ケイ砂混合ベントナイトの構造概念図.



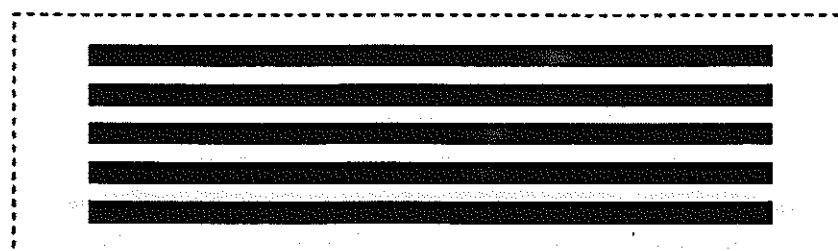
第3図. 部分スメクタイト密度と全体乾燥密度の関係.

微細構造区分	粒度区分	観察手法
单一粘土粒子 (0次構造)	シート 単層	サブミクロペッド $<0.1\mu\text{m}$
一次構造 (基本構造単位)	ドメイン, パケット, tactoid, quasi-crystal	ミクロペッド $0.1\sim2\mu\text{m}$
二次構造 クラスター	クラスタ	SEM, TEM, AFM レーザー粒度計 レーザー共焦点顕微鏡
三次構造 ペッド	ペッド	メゾペッド $2\sim50\mu\text{m}$
高次構造		SEM, ふるい レーザー共焦点顕微鏡 XRD極点測定
		マクロペッド $>50\mu\text{m}$
		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

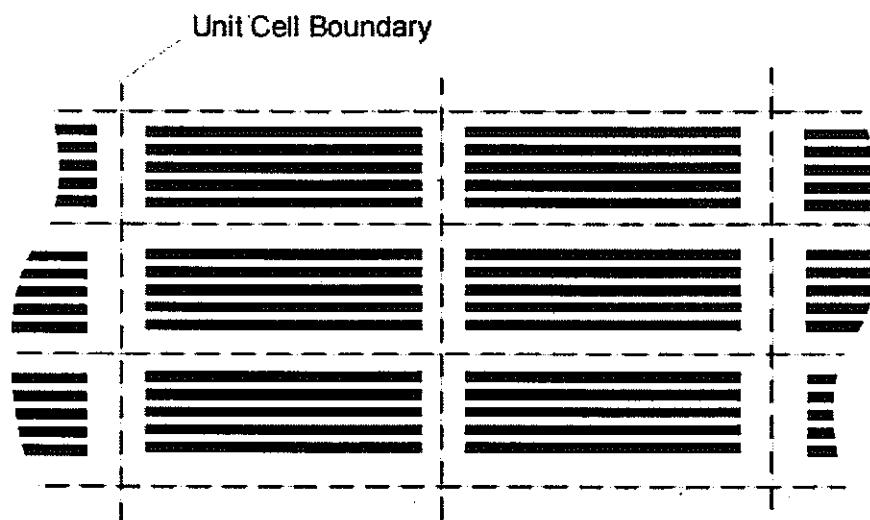
第4図. 団粒構造と構造単位の分類.

a)



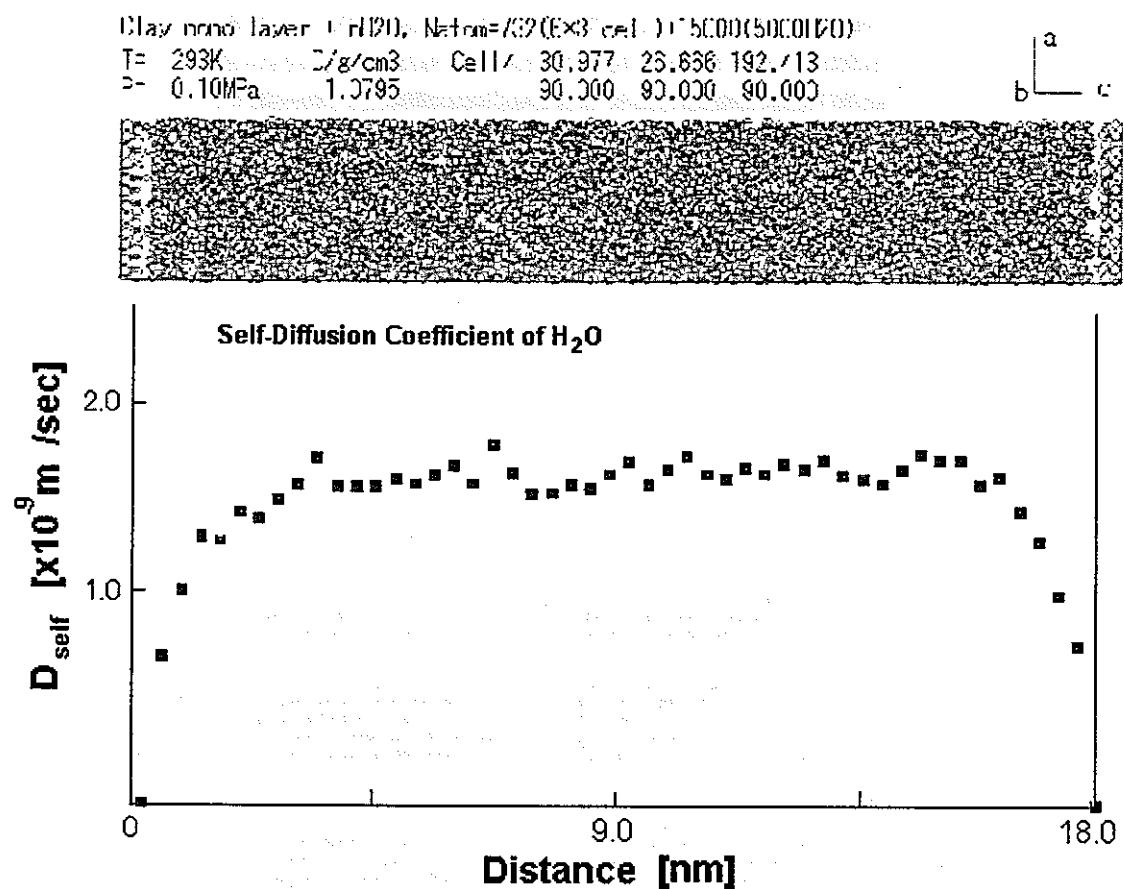
Unit Cell Structure

b)

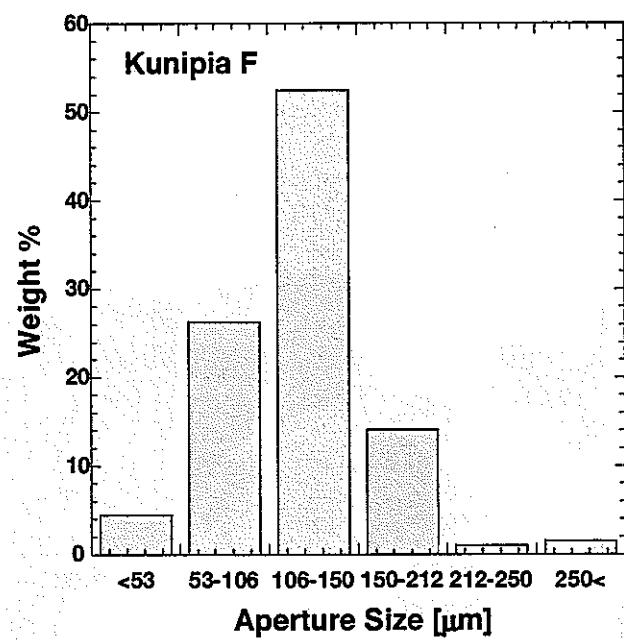


Global Problem

第5図. MD-HA 結合解析で使用したベントナイトの構造モデル. (a) ユニットセルの構造. 積層体と間隙水で構成される. スメクタイト単層の周囲には, 自己拡散係数が異なる3-4層の水和層が設定される. (b) 全体構造はユニットセルの繰り返しである. この場合, 巨視物性はユニットセル内の平均物性と等しくなる.

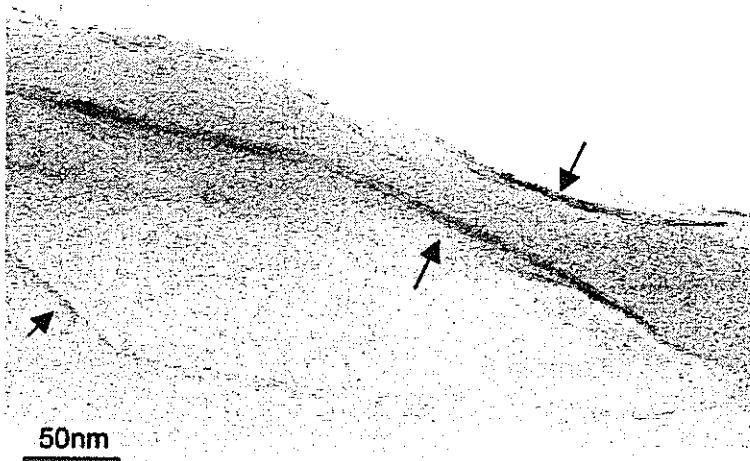


第6図. 分子動力学計算によるNa型スメクタイトー水複合系における水分子の自己拡散係数の空間分布. シロキサン表面から2nmの範囲の自己拡散係数が低下している.

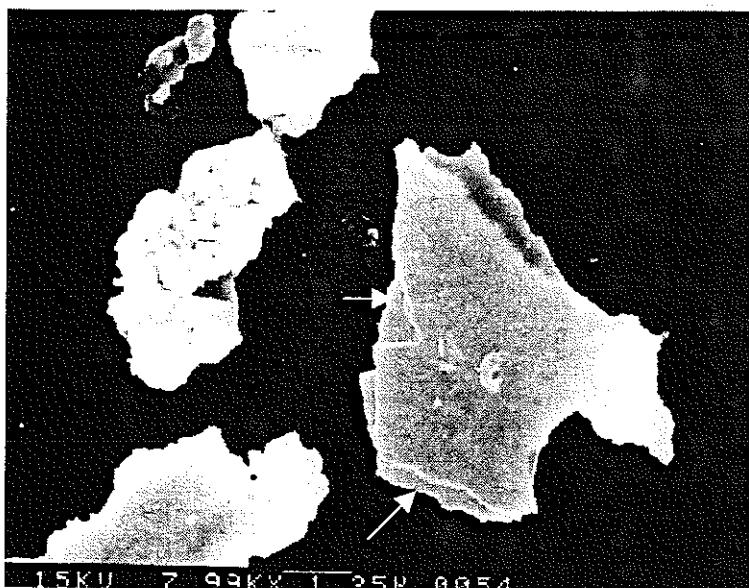


第7図. ふるい分けによる乾燥粉末状態のクニピアFの粒度分布。

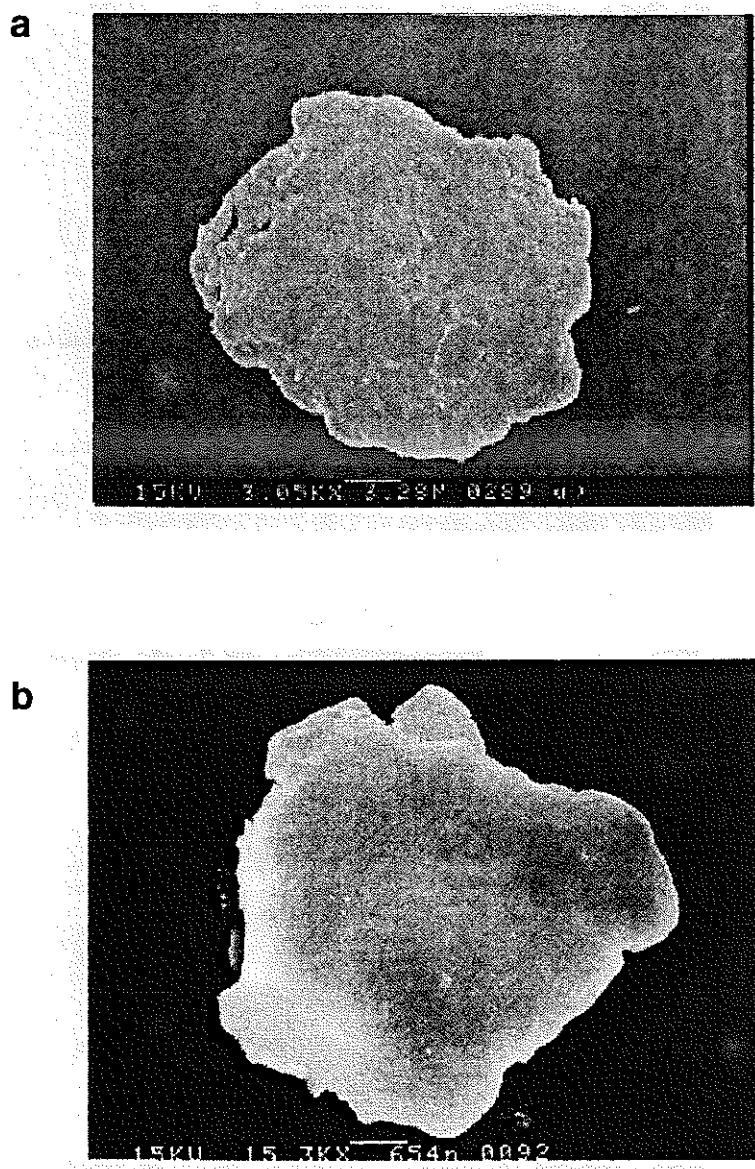
a



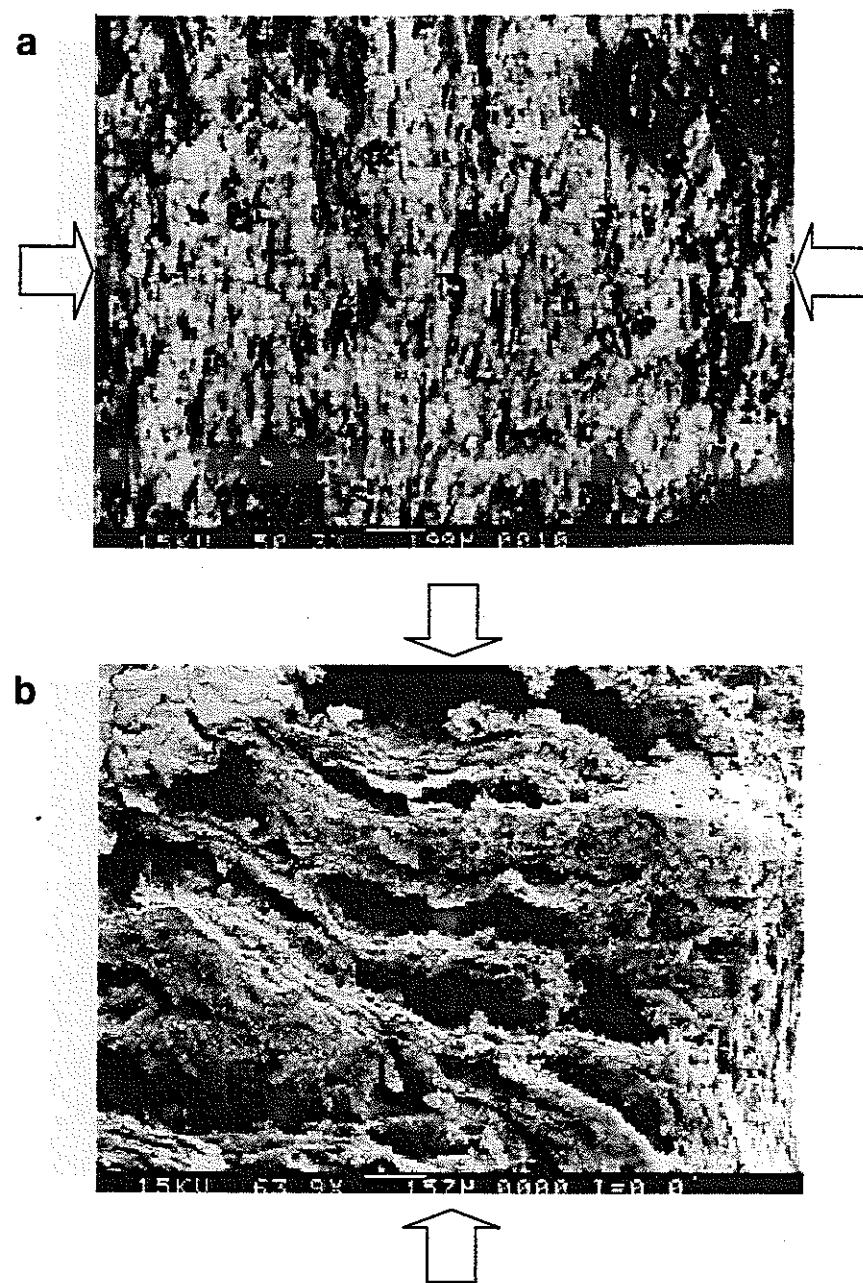
b



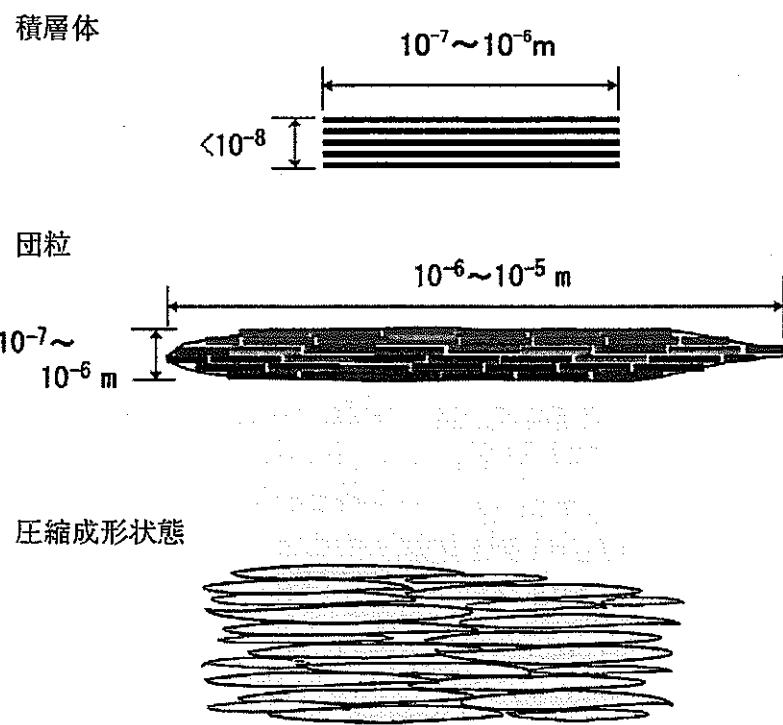
第8図. 積層体の電子顕微鏡写真. (a)透過電子顕微鏡観察による積層体断面の観察. 積層体は5層程度の粘土単層から構成される(矢印). (b)走査型電子顕微鏡写真. 粒子の端部では積層体の一部がはがれたため, 2層の積層構造が観察できる(矢印). 粒子のサイズは5~6μmに達する.



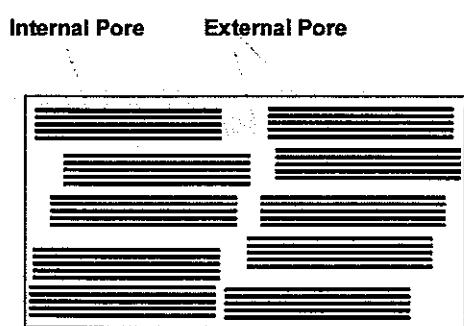
第9図. 団粒の走査型電子顕微鏡写真. (a) 団粒は板状の粒子で複数の積層体の集合体である. 水平方向の大きさは約 25μm. (b)水平方向の大きさは約 5μm.



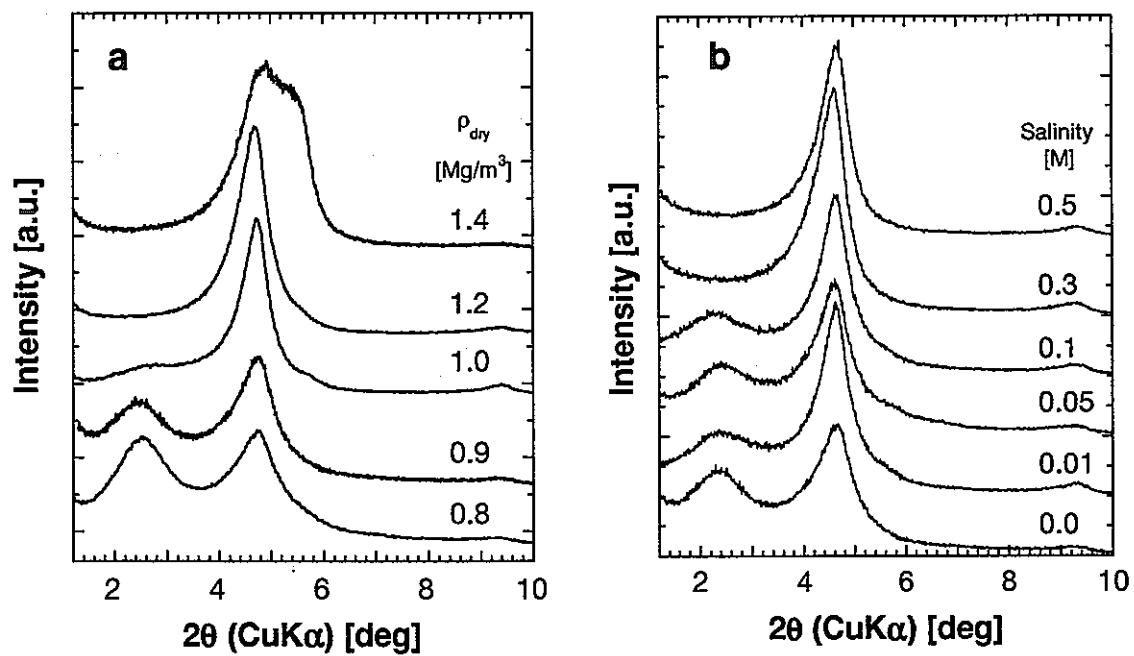
第10図. 圧縮ペントナイトの断面の走査型電子顕微鏡写真. (a) 乾燥密度 1.8Mg/m^3 で圧縮成型した試料の断面 (含水前). 圧縮方向 (矢印) に対して垂直に粒子が配向している. (b) 乾燥密度 0.9Mg/m^3 の試料の断面. 含水後, 液体窒素で急冷し真空凍結乾燥した. 圧縮方向 (矢印) に対して垂直な方向に配向が見られる.



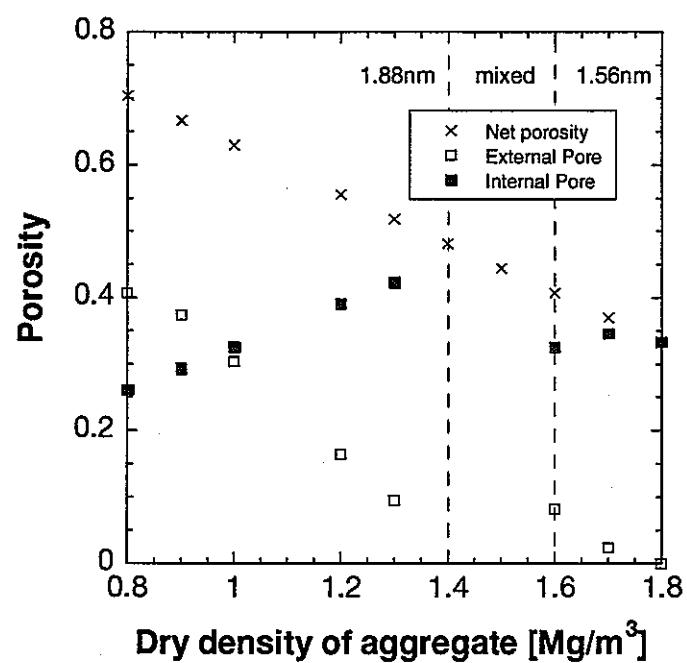
第 11 図. 圧縮ベントナイト (精製スメクタイトタイプ)
の団粒構造の模式図。



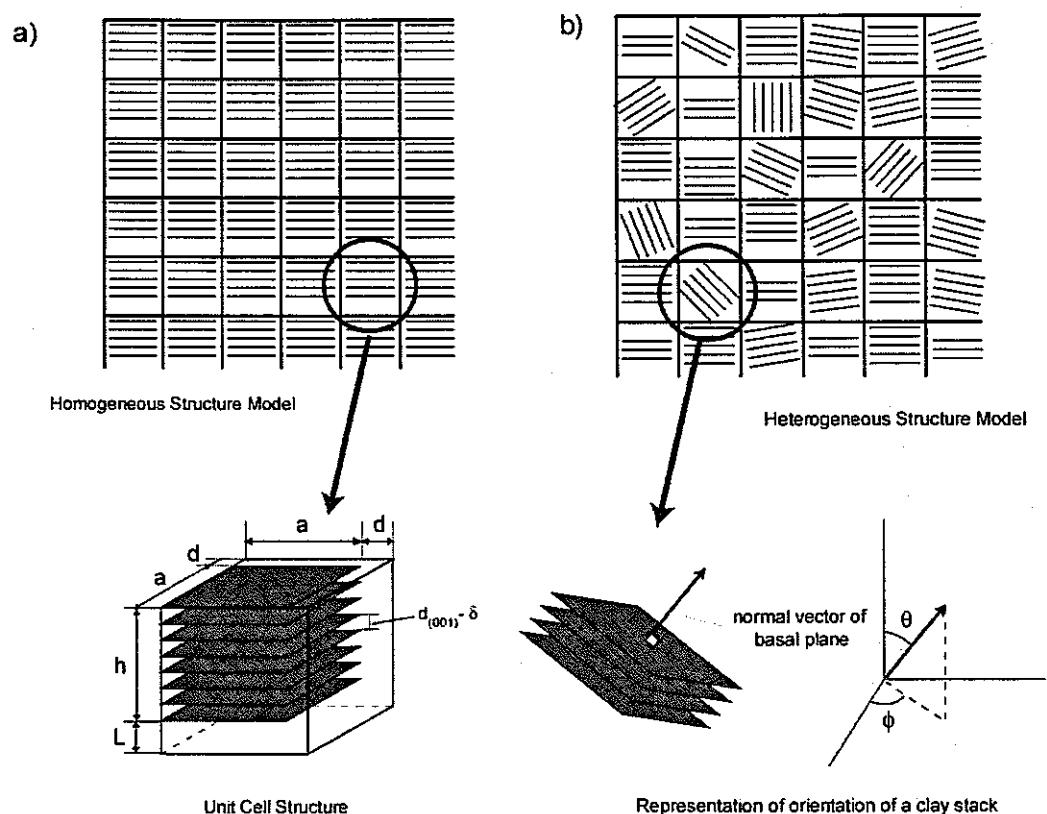
第 12 図. 内部間隙と外部間隙の定義.



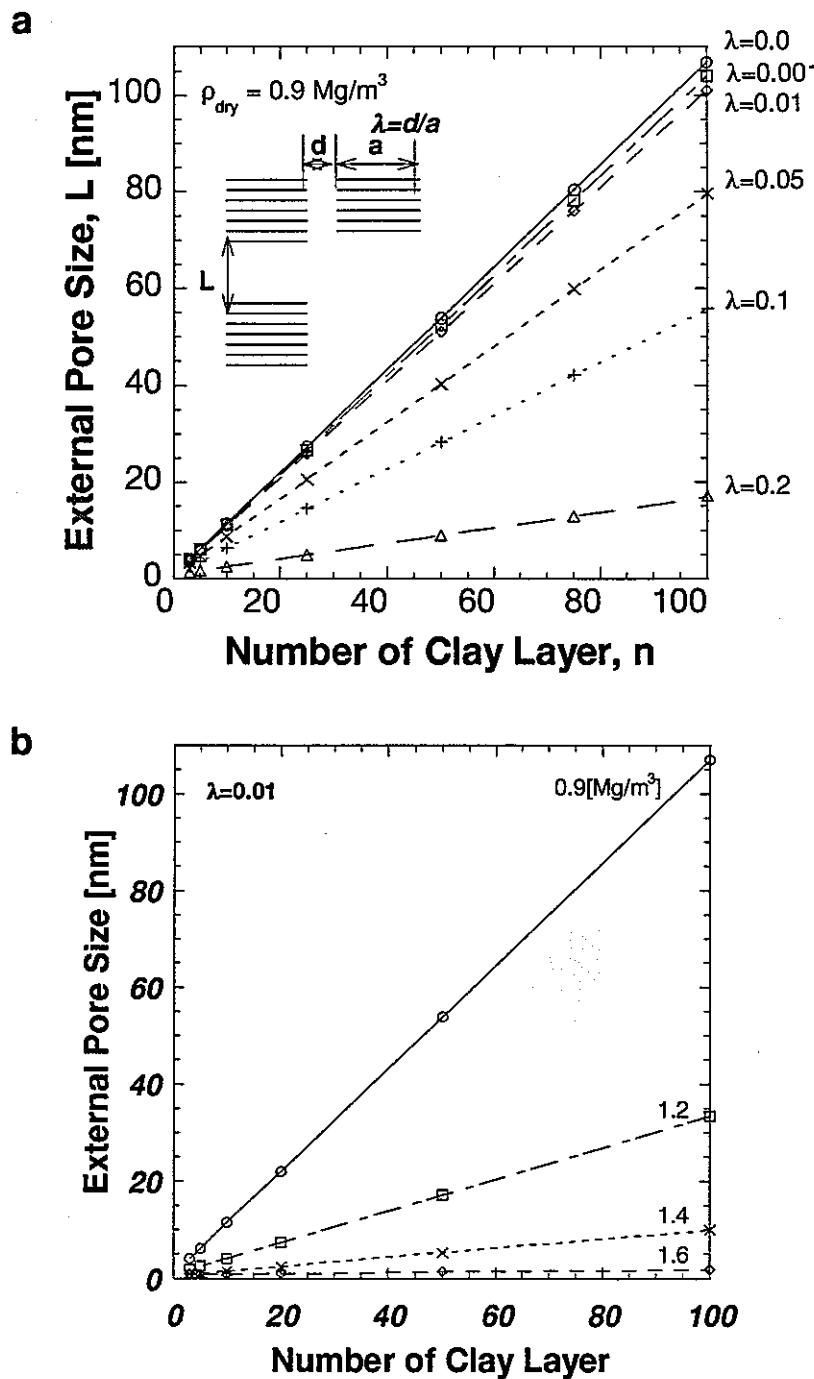
第13図. 含水飽和した圧縮ペントナイトのX線回折パターン. (a)イオン交換水を含水させた試料のXRDパターンと乾燥密度($0.8\text{-}1.4\text{Mg/m}^3$)の関係. (b)乾燥密度 0.9Mg/m^3 におけるNa型スメクタイトのXRDパターンと含水させた溶液の塩濃度の関係.



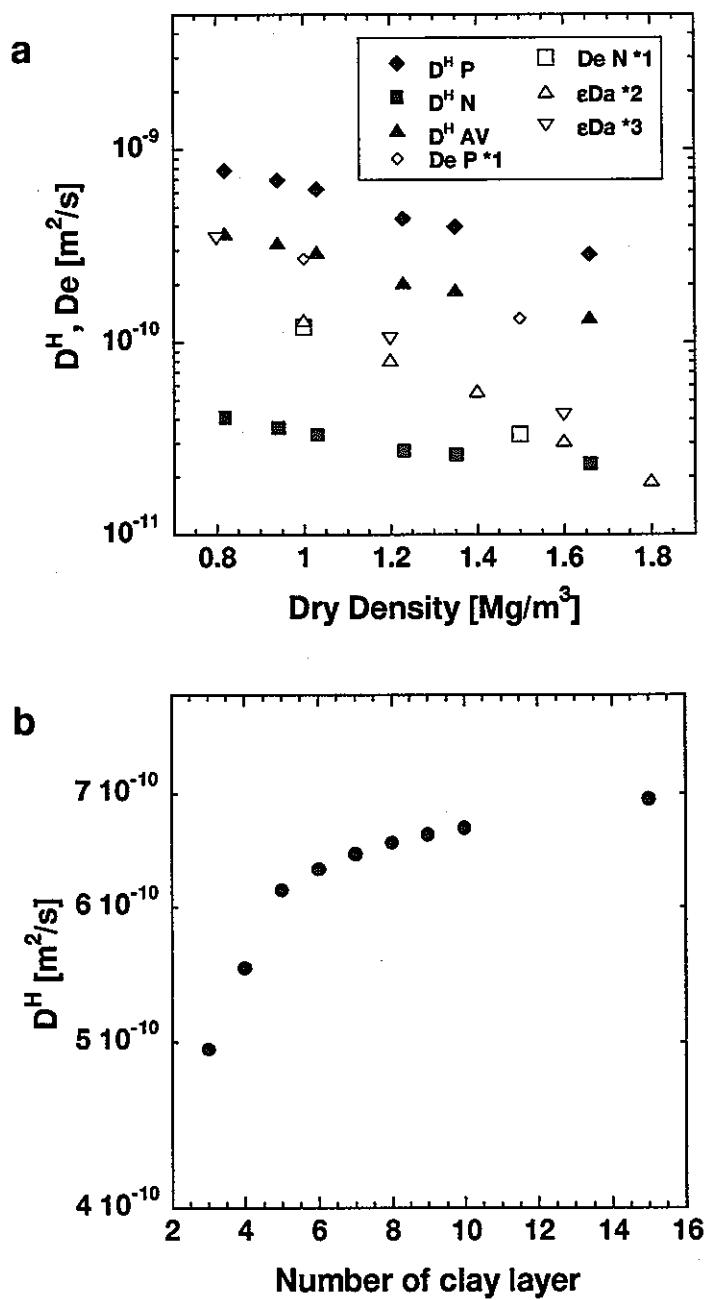
第14図. 理論的に予測された全間隙, 外部間隙, 内部
間隙の間隙率と乾燥密度の関係.



第 15 図. 圧縮ペントナイトの構造モデル概念図. (a)均質構造モデル. (b)不均質構造モデル. 簡単のためセル内の乾燥密度は全てのセルで異なる.



第 16 図. 外部間隙サイズと積層数の関係. (a) 乾燥密度 0.9 Mg/m^3 について λ をパラメーターとした場合. (b) $\lambda = 0.01$ の条件について乾燥密度をパラメーターとした場合.



第 17 図. 均質構造モデルによるトリチウム水の均質化拡散係数の MD-HA 結合解析. (a)乾燥密度に対する依存性と実験値との比較. *1 Sato et al. (1999), *2 Torikai (1996), *3 Sato et al. (1992). (b)積層数に対する依存性.

付録.

均質化計算用初期構造入力ファイル生成プログラム 二次元四辺形要素メッシュジェネレーター HA_INPUT.BAS の開発

複雑な構造モデルを取り込むことが可能な二次元均質化解析用初期構造入力ファイル生成プログラム HA_INPUT.BAS を開発した。プログラムでは、ビットマップ形式で保存された任意の画像ファイルを読み込み、有限要素法に使用するための四辺形要素メッシュを生成する。以下では、その機能と使用方法について述べる。

プログラムはイベント駆動型で GUI コントロールの使用により操作を簡単とした。初期構造入力ファイル作成までの手順を第 A1 図に示す。最初に物性ファイルを読み込む。プログラム起動時にデフォルトの物性ファイル (FILE03HA.DAT) を読み込むが、Option/Edit Material Properties/LOAD より外部ファイル作成の入力が可能である。第 A1 表に物性ファイルの例を示す。物性ファイルには6種類材料の物質移行に関する物性を入力できる。含水したベントナイトを例にすると、材料番号0および5はそれぞれ間隙水およびスメクタイトに相当する。材料番号 1~4 は後述する水和層の物性に対応し、数字が大きいほど鉱物表面に近い水和層の物性を入力する。

次に構造モデルを入力する。入力方法は外部ファイルから読み込む方法と Unit Model Creator によるスメクタイトのような積層体構造の自動生成がある。外部ファイル形式はビットマップおよびテキスト形式に対応している。扱えるビットマップのサイズは 400x400 ピクセルで、それ以上の領域は自動的にカットされる。後述の“画像のマッピング”では画像の黒い部分を材料番号5に割り当てるため、構造を二値化した白黒ビットマップとして作成することが望ましい。テキスト形式のファイルの例を第 A2 図に示す。テキスト形式の場合、数字がそのまま材料番号に相当する。したがって、0~5 の数字を使って自由な構造を作成することができる。行の最後には数字 9 を入力し、材料の端部であることを示す。扱えるサイズは、400 行X400 列までである。Unit Model Creator では、いくつかのスメクタイトのような積層体の構造が登録されている。それぞれ底面間隔と横方向の粒子サイズが異なるものが用意されているが、詳細については省略する。また、積層体の周囲に任意サイズの間隙を生成することができる。間隙サイズはピクセル単位で入力するが、1ピクセルのサイズは calibration によって指定することができる。なお、構造モデルを外部ファイルから読み込む場合、その構造が周期境界条件を満たすかどうかはプログラム中では判断されない。したがって、使用者によりあらかじめ確認する必要がある。周期境界条件を適用しない場合はその必要はない。第 A3 図 (a)には、周期境界条件を考慮しないで作成した構造モデルを示す。

構造モデルを入力すると、HA_INPUT メインウインドウには構造モデルが表示される(第 A3 図 (a))。process/mapping を実行すると、画像の黒い部分を検出し材料番号5番に割り当っていく。画面には、ビットマップサイズの他、構造モデルの乾燥密度や固相体積%、固相重量%が表示される。ただし、材料番号5を固相(密度=2.7g/cm³)、材料番号0は空隙(密度=0)として計算されている。calibration を実行し、ビットマップの横サイズの長さを入力すると、1ピクセルあたりの長さが自

動的に計算される。

スメクタイトのように鉱物表面から離れるに従って間隙水の物性変化がある場合、固相表面に物性の異なる水和殻を設定する必要がある。Option/Shell Creator を実行することにより、固相(材料番号5)の周囲に最大4層までの水和層を生成することが可能である(第 A3 図(b))。例えば、水和層を2層生成した場合、鉱物に最も近い水和層の材料番号として4が設定され、その外側に対しては材料番号3が設定される。水和層の性質は物性ファイルであらかじめ設定されていなければならない。

最後に構造モデルに対して4辺形要素を適用し、初期構造ファイルを作成する。節点は4節点要素と9節点要素の2種類を process/Set node/より選択し実行する。現在の出力形式は物質移行均質化解析プログラム diff1_54.f90 にのみ対応している。

なお、50 ページ以降に HA_INPUT.BAS の全プログラムリストを付した。本プログラムをコンパイルするためには、プログラムファイルの他にリソースファイルが必要である。リソースファイルが必要な場合は、著者、鈴木覚もしくは上野健一まで連絡をいただきたい。

第 A1 表. 物性ファイルの例. PIX No. : プログラム内の物質番号, ADSORB: 収着に関するソース項, D coeff: 局所拡散係数, flow vX, flow vY: 局所流速を表す. 入力する物性値は規格化されており, この例では, バルク水中の拡散係数 ($2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; PIX No. 0, MATRIX) を 2.0 としている.

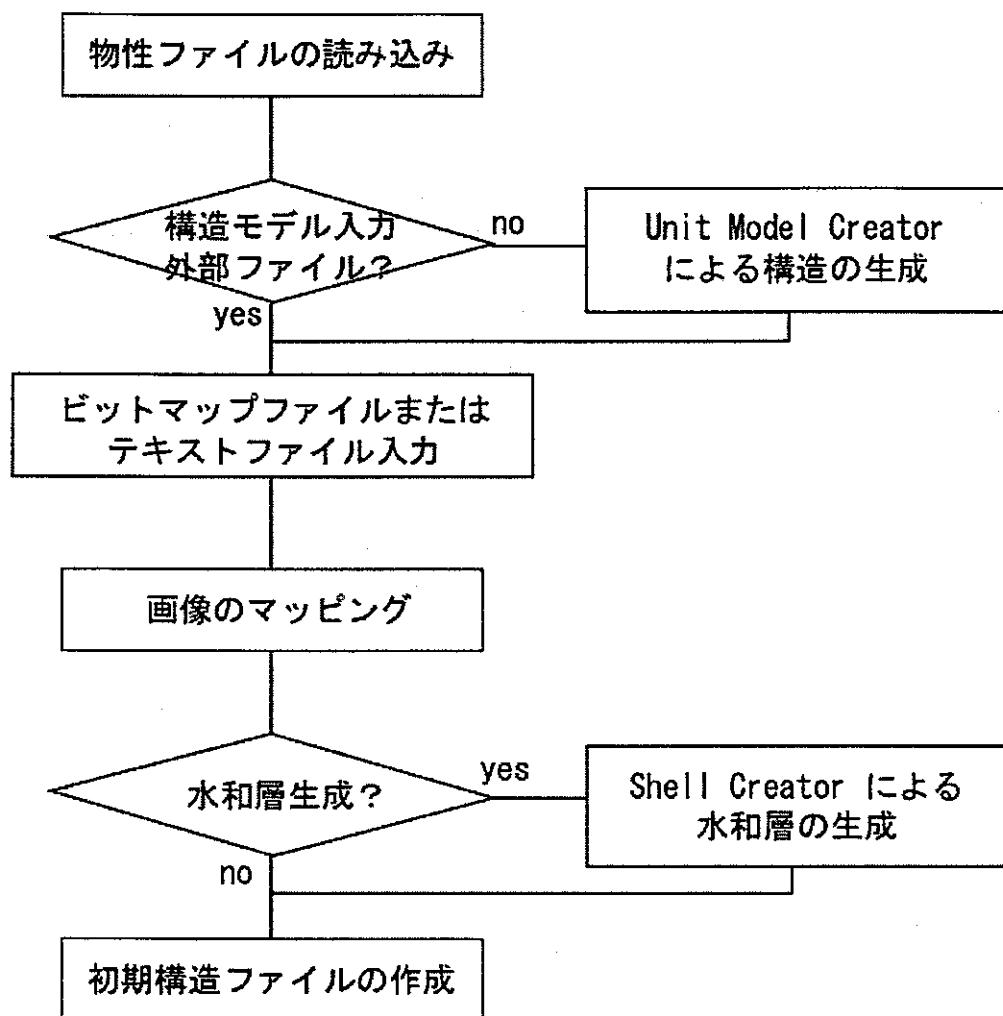
===== MATERIAL PROPERTIES for HA_INPUT =====

TITLE:

:PIX No. :ADSORB :D coeff: flow vX :flow vY: COMMENT

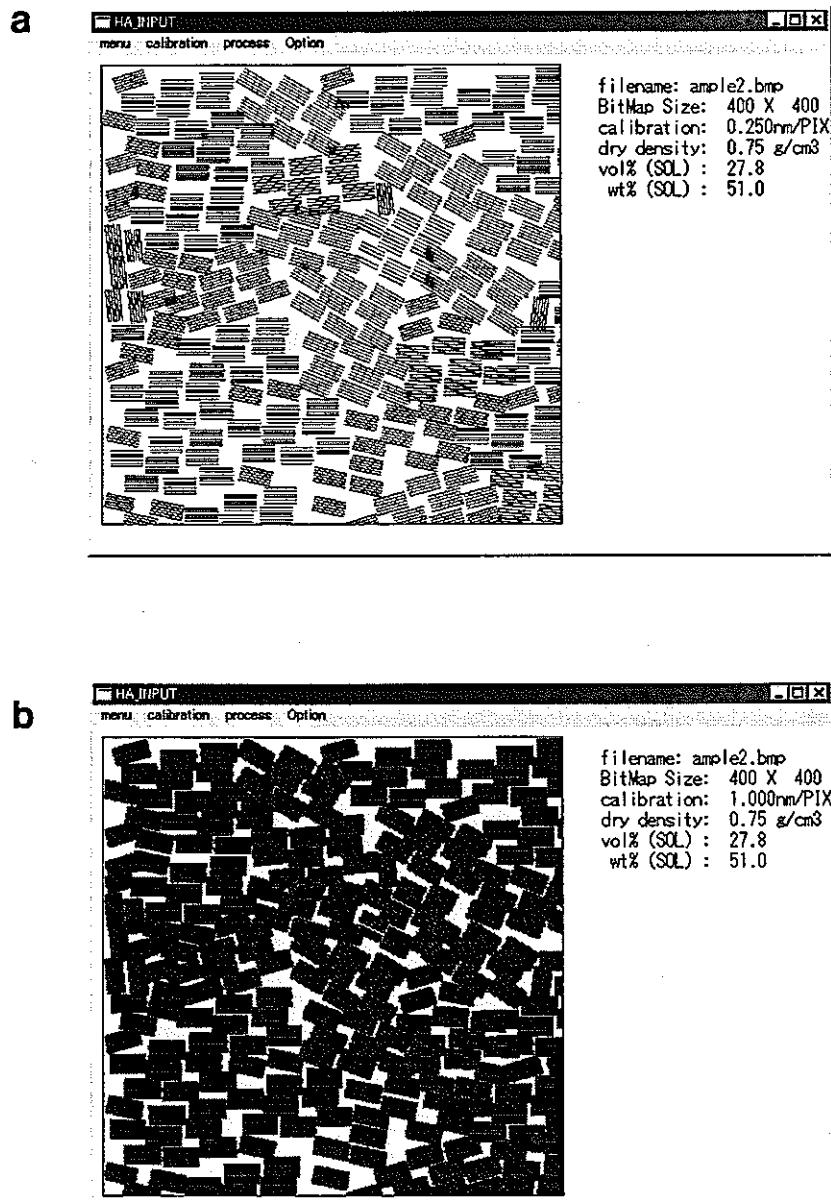
0	0.0	2.0	0.0	0.0	MATRIX
1	0.0	1.8	0.0	0.0	4th
2	0.0	1.2	0.0	0.0	3rd
3	0.0	0.6	0.0	0.0	2nd
4	0.0	0.1	0.0	0.0	1st
5	0.0	0.00001	0.0	0.0	SOLID

===== END =====



第 A1 図. メッシュジェネレーター HA_INPUT による初期構造ファイル作成手順.

第 A2 図. テキスト形式の構造ファイルの例. 材質番号 5 は固相 (スメクタイト) を表し, 材質番号 0 は間隙 (水) を表す. 右端の番号 9 は構造の終わりを示す.



第 A3 図. メッシュジェネレーター HA_INPUT の実行画面. (a) ビットマップファイルを読み込んだところ. (b) スメクタイトの周囲に 2 層の水和層を発生させたところ. 水和層：青，紫，スメクタイト：赤，間隙水：白

付録。 HA_INPUT.BAS のプログラムリスト。本プログラムをコンパイルするには、下記のプログラムの他に、リソースファイルが必要である。リソースファイルが必要な場合は、著者である鈴木もしくは上野まで連絡をいただきたい。

* 以下、プログラムリスト

```
#include "windows.bi"
#include "internet.bi"
#include "image.bi"

#####
###          #####
###      HA_INPUT.BAS (WINDOWS GUI version) ver 010523      #####
###          SQUARE ELEMENTS 000701 by SS #####
###          SET NODE option 000707 by SS #####
###          Unit Creator    000713 by SS #####
###          Multi Shell Creator 000719 by SS #####
###          Output form modified 000721 by SS #####
###          Material Properties 000724 by SS #####
###          METAFILE and JPEG   000818 by SS #####
###          #####
'----- initialize
var shared MAINFORM as object
var shared BMP1 as object
var shared BMP_H as integer           : Bitmap Height
var shared BMP_W as integer           : Bitmap Width
var shared PIX(1000,1000) as integer 'Pixel Material:Clay=5, Interface=1, Free water=0
var shared PIX_UNIT(1000,1000) as integer
var shared BMPNAME$ as string

var shared PICT1 as object
var shared UNIT$, ORD_CALIB, CALIB, BMPWIDTH, UNIT_MODELS, COL(30), A$(50)
var shared BMP_HLIM, BMP_WLIM, SCALE, SOLID, PORE, R_SOLID, R_PORE, N_SHELL
var shared DEBUG_FLAG, N_PHASE, FADS(10), DX(10), DY(10), VX(10), VY(10), COMMS(10)
var shared MATPROPS$, FLNAME$(10), NODE_MODE$, P1, NMATPROP, N_MAT, MAT(10)
var shared R_SCALE, ANALPROPS$
var shared FORM2 as object
    var shared EDIT_CALIB as object
        var shared BUTTON1 as object
        var shared RADIO1 as object
        var shared RADIO2 as object
        var shared RADIO3 as object

var shared FORM3 as object
    var shared EDIT2 as object
    var shared EDIT3 as object
    var shared BUTTON2 as object
    var shared PICT2 as object

var shared FORM4 as object
var shared HISTOGRAM as object

'----- default parameter
>window (0,0)-(1000,1000)
>window (0,0)-(400,1000)
UNIT$ = "nm" : ORD_CALIB = 10^-9
SCALE = 1.0 : CALIB = 1
BMP_WLIM = 400: BMP_HLIM = 400 : BMPWIDTH = 400
BMP_W = 400: BMP_H = 400
```

```

R_SOL = 2.88 :g/cm3    black part (material number = 2)
R_PORE = 1.0 :g/cm3   white part (material number = 1)
SOLID = 1
COL(5)=5:COL(4)=2:COL(3)=7:COL(2)=11:COL(1)=14:COL(0)=15: COL(6) = 3: COL(7) = 4: COL(8) = 6: COL(9) =12
DEBUG_FLAG = 1:N_PHASE = 2:N_MAT = 0: MAT(0) = 1: MAT(5) = 2
P1 = 4420 : 'node mode = 4 nodes
NODE_MODE$ = "4-nodes": ANALPROPS$ = "DIFF1_55"

MATPROP$ = "file03ha.dat"

'----- nature of material

'ADS(5) = 0.0:DP(5) = 0.0:VX(5) = 0.0: VY(5) = 0.0 :MATERIAL = 5
'ADS(4) = 0.0:DP(4) = 0.0:VX(4) = 0.0: VY(4) = 0.0 :MATERIAL = 4
'ADS(3) = 0.0:DP(3) = 0.0:VX(3) = 0.0: VY(3) = 0.0 :MATERIAL = 3
'ADS(2) = 0.0:DP(2) = 0.0:VX(2) = 0.0: VY(2) = 0.0 :MATERIAL = 2
'ADS(1) = 0.0:DP(1) = 7.94:VX(1) = 0.0: VY(1) = 0.0 :MATERIAL = 1
'ADS(0) = 0.0:DP(0) = 0.0:VX(1) = 0.0: VY(1) = 0.0 :MATERIAL = 0

'-----  

BITMAPOBJECT BMP1
FORM2.CREATEWINDOW "form2", 0

MAINFORM.ATTACH GETDLGITEM("MAINFORM")
PICT1.ATTACH GETDLGITEM("picture1")

FORM3.CREATEWINDOW "form3", 0
    EDIT2.ATTACH form3.GETDLGITEM("edit2")
    EDIT3.ATTACH form3.GETDLGITEM("edit3")
    BUTTON2.ATTACH form3.GETDLGITEM("button2")
    PICT2.ATTACH FORM3.GETDLGITEM("picture2")

'----- declare
declare sub SCREEN_TITLE edecl()
declare sub SHOW_BMP edecl()
declare sub QUIT_ON edecl()
declare sub MAPPING_ON edecl()
declare sub SHELL_ON edecl()
declare sub SET_NODE_ON edecl()
declare sub CALIBRATION_ON edecl()
    declare sub BUTTON1_ON edecl()
    declare sub UNIT_CHECK edecl()
declare sub LOAD_TXT_ON edecl()
declare sub INITIALIZE edecl()
declare sub CREATOR_ON edecl()
declare sub BUTTON2_ON edecl()
declare sub MODEL_I_ON edecl()
declare sub LOAD_MATPROP_ON edecl()
declare sub MATPROP_OPEN edecl()
declare sub MODEL_II_ON edecl()
declare sub NINE_NODE_ON edecl()
declare sub FOUR_NODE_ON edecl()
declare sub MODELIIIB_ON edecl()
declare sub MODELIIIA_ON edecl()
declare sub LOAD_META_ON edecl()
declare sub LOAD_BMP_ON edecl()
declare sub LOAD_JPEG_ON edecl()
declare sub CLEAR_PICTURE_ON edecl()

```

```
'----- default setting
INITIALIZE
MATPROP_OPEN
'-----
'= initialize =
'-----
sub INITIALIZE

for J=1 to BMP_HLIM
    for I=1 to BMP_WLIM
        PIX(I,J) = 0
    next I
next J

end sub

'-----
'= Load Material Properties file =
'-----
'properties file format
'----- MATERIAL PROPERTIES for HA_INPUT -----
'TITLE:
':MAT No. :ADSORB :D coeffDX:D coeffDY: flow vX : flow vY : COMMENT
'   1      0.0     0.0     0.0     0.0     0.0     MATRIX
'   2      0.0     0.0     0.0     0.0     0.0     SOLID
'   3      0.0     0.0     0.0     0.0     0.0     1st shell
'   4      0.0     0.0     0.0     0.0     0.0     2nd shell
'   5      0.0     0.0     0.0     0.0     0.0     3rd shell
'   6      0.0     0.0     0.0     0.0     0.0     4th shell
'-----END
sub LOAD_MATPROP_ON
    FL$ = "Material Properties File(*.dat)"
    MATPROP$ = WINOPENDLG("file open","*.dat",FL$,0)
    if MATPROP$ = chr$(&H1B) then exit sub

    FORM4.CREATEWINDOW "form4", 0
    FORM4.SHOWWINDOW -1

    MATPROP_OPEN

    for I = 1 to N_MAT + 4
        FORM4.print A$(I)
    next I

    while 1
        if MESSAGEBOX( "Quit Editor", "Back to Main Window", 0, 3 ) = 0 then
            FORM4.DESTROYWINDOW
            exit sub
        end if
    wend

end sub

'-----
'= Material Properties File open =
'-----
sub MATPROP_OPEN
```

```
M = 0
on error goto *ERR1
open MATPROP$ for input as #3

while eof(3) = 0
    M = M + 1
    line input #3, A$(M)
wend

N_MATPROP = M - 4
N_MAT = M - 4

close #3

for N = 4 to M-1
    MAT_NO(N-3) = val(left$(A$(N),10))
    FADS(MAT_NO(N-3)) = val(mid$(A$(N),11,10))
    DX(MAT_NO(N-3)) = val(mid$(A$(N),21,10))
    DY(MAT_NO(N-3)) = val(mid$(A$(N),31,10))
    VX(MAT_NO(N-3)) = val(mid$(A$(N),41,10))
    VY(MAT_NO(N-3)) = val(mid$(A$(N),51,10))
    COMM$(MAT_NO(N-3)) = mid$(A$(N),61,10)

    'form4.print pix_no(n-3), FADS(n-3),DP(N-3)
next N

exit sub

*ERR1
ans = MESSAGEBOX( "Missing the file", "Load Material Properties File manually!", 0, 0 )
LOAD_MATPROP_ON

resume

end sub
```

'file open bmp version (with JPEG to BMP) =

```
sub LOAD_BMP_ON()
    FL$ = "bitmap file(*.bmp)"
    BMPNAME$ = WINOPENDLG("file open","*.bmp",FL$,0)
    if BMPNAME$ = chr$(&H1B) then exit sub
    SHOW_BMP
end sub
```

```
sub LOAD_JPEG_ON()
    var jpgname$ as string
    FL$ = "JPEG file(*.jpg)"
    JPNNAME$ = WINOPENDLG("file open","*.jpg",FL$,0)
    if JPNNAME$ = chr$(&H1B) then exit sub
    JPEG2BMP JPNNAME$, BMPNAME$
    SHOW_BMP
end sub
```

```
sub SHOW_BMP
    BMP1.LOADFILE BMPNAME$
    BMP_H=BMP1.GETBITMAPHEIGHT
    BMP_W=BMP1.GETBITMAPWIDTH
    PICT1.DRAWBITMAP BMP1, 0,0:BMP_W*SCALE,BMP_H*SCALE

    if BMP_W > BMP_WLIM then BMP_W = BMP_WLIM
    if BMP_H > BMP_HLIM then BMP_H = BMP_HLIM

    pict1.line (-1,-1)-(BMP_W+1,BMP_H+1),pset,0,b

    BMP1.DELETEBITMAP

SCREEN_TITLE
end sub
```

'Mapping bitmap

```
sub MAPPING_ON()
    INITIALIZE
    SETMOUSEPOINTER 2
    SOLID = 0:PORE = 0

    for I=1 to BMP_W
        for J=1 to BMP_H
            DOT=PICT1.point(I,J)

            if DOT=-1 then
                PIX(I,J)=5
                PICT1.pset(I,J),3
                SOLID = SOLID + 1
            else
                PORE = PORE + 1
                PIX(I,J)=0
            endif
            'print i,j,dot,pix(i,j)
        next J
    next I

    SCREEN_TITLE
    SETMOUSEPOINTER 0
end sub
```

'shell

```
sub SHELL_ON()
```

```

A$ = INPUTBOX( "Shell Creator", "Input number of shell (upto 4).", "" )
if A$=chr$(&H1B) then exit sub
N_SHELL = val(A$)

SETMOUSEPOINTER 2

for I=1 to BMP_W
    for J=1 to BMP_H
        if PIX(I,J)=5 then
            PICT1.pset(I,J)
        end if
    next J
next i

for NS = 1 to N_SHELL
    MAT = 5-(NS-1)

    for I=1 to BMP_W
        for J=1 to BMP_H


---


        if PIX(I,J)=MAT then
            if PIX(I-1,J-1)=0 then PIX(I-1,J-1)=PIX(I,J)-1      :Convert
            if PIX(I,J-1)=0 then PIX(I,J-1)=PIX(I,J)-1      :'000000000000      000000000000
            if PIX(I+1,J-1)=0 then PIX(I+1,J-1)=PIX(I,J)-1      :'000000000000      00011111000
            if PIX(I-1,J )=0 then PIX(I-1,J )=PIX(I,J)-1      :'00005550000      => 00015551000
            'if PIX(I,J ) were omitted
            if PIX(I+1,J )=0 then PIX(I+1,J )=PIX(I,J)-1      :'00005550000      00015551000
            if PIX(I-1,J+1)=0 then PIX(I-1,J+1)=PIX(I,J)-1      :'00000000000      00011111000
            if PIX(I,J+1)=0 then PIX(I,J+1)=PIX(I,J)-1      :'00000000000      00000000000
            if PIX(I+1,J+1)=0 then PIX(I+1,J+1)=PIX(I,J)-1
        end if
    next J
next I

next NS

for I=1 to BMP_W
    for J=1 to BMP_H
        PICT1.pset(I,J),COL(PIX(I,J))
    next J
next I

SETMOUSEPOINTER 0

N_MAT=N_SHELL + N_PHASE

Transform pixcel No. => material No. (Avoid after modifing FEM program)
MAT(0) = 1  :Matrix
MAT(5) = 2  :Solid
if N_SHELL <> 0 then
    for K=1 to N_SHELL
        MAT(5-K) = 2+K
    next K
end if

end sub


---



```

'Calibration

```
sub CALIBRATION_ON()
    FORM2.SHOWWINDOW -1
    EDIT_CALIB.ATTACH FORM2.GETDLGITEM("edit1")
    RADIO1.ATTACH FORM2.GETDLGITEM("RADIO1")
    RADIO2.ATTACH FORM2.GETDLGITEM("RADIO2")
    RADIO3.ATTACH FORM2.GETDLGITEM("RADIO3")

    EDIT_CALIB.SETWINDOWTEXT str$(BMPWIDTH)
    if UNIT$ = "nm" then RADIO1.SETCHECK 1
    if UNIT$ = "um" then RADIO2.SETCHECK 2
    if UNIT$ = "mm" then RADIO3.SETCHECK 3

    while 1
        WAITEVENT
    wend

end sub

sub BUTTON1_ON()
    UNIT_CHECK
    SCREEN_TITLE
end sub

sub UNIT_CHECK()
    'on error goto *ERR1
    BMPWIDTH = val(EDIT_CALIB.GETWINDOWTEXT)
    CALIB = BMPWIDTH/BMP_W

    if RADIO1.GETCHECK = 1 then
        unit$ = "nm"
        ORD_CALIB = 10^-9
        DESTROYWINDOW
    end if

    if RADIO2.GETCHECK = 1 then
        UNIT$ = "um"
        ORD_CALIB = 10^-6
        DESTROYWINDOW
    end if

    if RADIO3.GETCHECK = 1 then
        unit$ = "mm"
        ORD_CALIB = 10^-3
        DESTROYWINDOW
    end if

    FORM2.SHOWWINDOW 0

```

```
EDIT_CALIB.DETACH
RADIO1.DETACH
RADIO2.DETACH
RADIO3.DETACH
exit sub

*ERR1
  while 1
  if MESSAGEBOX( "error", "Reload the bitmap", 0, 3 ) = 0 then
    exit sub
    resume
  end if
  wend

end sub



---


'= Screen Title =


---


sub SCREEN_TITLE()
  mainform.cls 0

  VOL_RATIO = SOLID/(SOLID+PORE) :---- (cm3/cm3)
  DENSITY = VOL_RATIO*R_SOL :---- (g/cm3)
  WT_RATIO = SOLID * R_SOL / (SOLID *R_SOL + PORE*R_PORE)

  MAINFORM.locate 55,1: MAINFORM.print "filename: ";right$(BMPNAME$,10)
  MAINFORM.locate 55,2: MAINFORM.print using "BitMap Size: #### X #####";BMP_W, BMP_H
  MAINFORM.locate 55,3: MAINFORM.print using "calibration: ##.###&/PIX";CALIB,UNIT$
  MAINFORM.locate 55,4: MAINFORM.print using "dry density: ##.## g/cm3";DENSITY
  MAINFORM.locate 55,5: MAINFORM.print using "vol% (SOL) : ##.##";VOL_RATIO*100
  MAINFORM.locate 55,6: MAINFORM.print using " wt% (SOL) : ##.##";WT_RATIO*100
end sub
'-----


---


'= Set NODE MODE =


---


sub NINE_NODE_ON
  NODE_MODE$ = "9-nodes"
  P1 = 4920
  SET_NODE_ON
end sub

sub FOUR_NODE_ON
  NODE_MODE$ = "4-nodes"
  P1 = 4420
  SET_NODE_ON
end sub



---


'= Set Nodes =


---


sub SET_NODE_ON()
  SETMOUSEPOINT 2

  FL$ = "dat(*.dat)"
  F$ = WINSAVEDLG("Save HA_INPUT file","uc155t.dat",FL$,0)
```

```

if F$ = chr$(&H1B) then exit sub
if F$ <> chr$(&H1B) then
on error goto *ERR1

```

```
open F$ for output as #2
```

```
SETMOUSEPOINTER 2
```

```

'----- header
N_NODE = (BMP_H + 1)*(BMP_W + 1)
N_ELEM = BMP_H*BMP_W
N_MAT = N_SHELL + N_PHASE : "2" means bulk water and clay
N_PRIOD = (BMP_H+1)+(BMP_W+1)

'if N_MATPROP <> N_MAT then *ERR5

    print #2, using " #####";N_NODE,N_ELEM,N_MAT,N_PRIOD,DEBUG_FLAG
#####";N_NODE,N_ELEM,N_MAT,N_PRIOD,DEBUG_FLAG

'----- Real Position
    for j = 1 to BMP_H + 1
        for i = 1 to BMP_W + 1
            NNODE = I + (J-1)*(BMP_W + 1) :set node number
            XNODE = (I-1)*CALIB : YNODE = (J-1)*CALIB
            print #2, using " #####";NNODE,XNODE,YNODE
            next i
        next j

```

```

'----- NODE and MATERIAL NO.
P2 = 1 : imaginary thickness
Transform pixcel No. => material No. (Avoid after modifing FEM program)
'MAT(0) = 1 :Matrix
' MAT(5) = 2 :Solid
' if N_SHELL <> 0 then
'     for K=1 to N_SHELL
'         MAT(5-K) = 2+K
'     next K
' end if

```

```
locate 55, 20: print " Processing..."
```

```

for J = 1 to BMP_H
    for I = 1 to BMP_W
        NEL = (J-1)*BMP_W+I :element number

        MATE = MAT(PIX(I,J)) :set material

        'mate = pix(i,j) :original setting

```

```
'----- 4-NODES
```

if NODE_MODE\$ = "4-nodes" then '1st point of N-elements N1NODE = NEL + (J-1) '2nd point of N-elements N2NODE = NEL + 1 + (J - 1) '3rd point of N-elements N3NODE = NEL + 1 + (BMP_W+1) + (J - 1) :	Definition of Node Node number 1---2---3---4-- & -M+1 (1) (2) (3) M M+2-M+3-M+4-M+5- & -2M+1 V 4---3---6---8--
---	---

```

'4th point of N-elements
N4NODE = NEL      + (BMP_W+1) + (J - 1) : Node number |   |   |   |
                                                               1---2---5---7--
end if
'----- 9-NODES
if NODE_MODE$ = "9-nodes" then
  '1st point of N-elements Definition of Node
  N1NODE = (2*(J-1))*(2*BMP_W+1) + 2*I - 1 : Node number
  '2nd point of N-elements
  N2NODE = (2*(J-1))*(2*BMP_W+1) + 2*I + 1 : Node number
  '3rd point of N-elements
  N3NODE = (2*(J+1))*(2*BMP_W+1) + 2*I + 1 : Node number
  '4th point of N-elements
  N4NODE = (2*(J+1))*(2*BMP_W+1) + 2*I - 1 : Node number |---4---7---3---
  '5th point of N-elements
  N4NODE = (2*(J-1))*(2*BMP_W+1) + 2*I : Node number |   8   9   6
  '6th point of N-elements
  N4NODE = (2*(J-1))*(2*BMP_W+1) + 2*I + 1 : Node number |---1---5---2---
  '7th point of N-elements
  N4NODE = (2*(J+1))*(2*BMP_W+1) + 2*I : Node number
  '8th point of N-elements
  N4NODE = (2*(J+1))*(2*BMP_W+1) + 2*I - 1 : Node number
  '9th point of N-elements
  N4NODE = (2*(J+1))*(2*BMP_W+1) + 2*I : Node number
end if
'----- print #2, using " ##### ##### ##### ##### ##### ##### ##### ##### ##### #####
#####";NEL,P1,N1NODE,N2NODE,N3NODE,N4NODE,N5NODE,N6NODE, N7NODE, N8NODE, N9NODE , MATE,P2
'show procedure
line (430, 50) - (580, 35), pset, 0, b
line (431, 49) - (431 + 148*NEL/BMP_H/BMP_W, 36), pset, 5, bf
next I
next J

'write material property
for K = 1 to N_MAT
  Mat. No  Source T.    D11      VX       VY       D22      for "diff1_56.f90"
010525
  print #2, using " ##### ##### #####.### #####.### #####.### #####.### #####.###";K, FADS(K), DX(K), DY(K), VX(K),
VY(K)
  next k

'----- Set Periodic Nodes
'----- 4 nodes
if NODE_MODE$ = "4-nodes" then
  'set periodic node
  PRIOD2 = 0
  NN_PRIOD = 0
  for J = 1 to BMP_H + 1
    NN_PRIOD = NN_PRIOD + 1
    PRIOD1 = PRIOD2 + 1
    PRIOD2 = PRIOD1 + BMP_W
    print #2, using " ##### ##### ##### #####";NN_PRIOD, PRIOD1, PRIOD2
  next J

```

```
for I = 1 to BMP_W + 1
    NN_PRIOD = NN_PRIOD + 1
    PRIOD1 = I
    PRIOD2 = I+(BMP_W+1)*BMP_H
    print #2, using " ##### #### ####";NN_PRIOD, PRIOD1, PRIOD2
next I
end if

'----- 9 nodes
if NODE_MODE$ = "9-nodes" then

'set periodic node
    PRIOD2 = 0
    NN_PRIOD = 0

    for J = 1 to 2*BMP_H + 1
        NN_PRIOD = NN_PRIOD + 1
        PRIOD1 = PRIOD2 + 1
        PRIOD2 = PRIOD1 + 2*BMP_W
        print #2, using " ##### #### #### ####";NN_PRIOD, PRIOD1, PRIOD2
    next j

    PRIOD2 = 0
    for I = 1 to 2*BMP_W + 1
        NN_PRIOD = NN_PRIOD + 1
        PRIOD1 = 1
        PRIOD2 = I + 2*BMP_H*(2*BMP_W + 1)
        print #2, using " ##### #### #### ####";NN_PRIOD, PRIOD1, PRIOD2
    next I
end if

'----- close (2)
locate 55, 20: print " Completed!      "
SETMOUSEPOINTER 0
endif
exit sub
*ERR1
kill F$
resume
*ERR5
B = MESSAGEBOX("Caution!", "Number of material is not the same as that described in the MATERIAL PROPERTY FILE.",0,0)
exit sub
*DIFF1_54
end sub
'-----
```

'= Quit

sub QUIT_ON

end

end sub

'= Load from Text file

sub LOAD_TXT_ON()

FL\$ = "text file (*.txt)"

TXTNAME\$ = WINOPENDLG("Load file", "*.txt", FL\$, 0)
if TXTNAME\$ = chr\$(H1B) then exit sub

open TXTNAME\$ for input as #2

line input #2, HEAD\$

J=0: cls 0

while not eof(2)

J=J+1

line input #2, DAT\$

for I = 1 to BMP_WLIM

PIX(I,J) = val(mid\$(DAT\$, I,1))

if PIX(I,J) = 9 then

BMP_W = I-1

exit

end if

if PIX(I,J) = 5 then

PICT1.pset(I,J),0

end if

next I

if eof(2) then

BMP_H = J

exit

end if

wend

close (2)

SCREEN_TITLE

end sub

'= Clay Unit Creator

sub CREATOR_ON

FORM3.SHOWWINDOW -1

INITIALIZE

SCREEN_TITLE

end sub

'= ADD water =

sub BUTTON2_ON

PICT1.cls 0
PICT2.cls 0

DBASAL = val(EDIT2.GETWINDOWTEXT)
DEDGE = val(EDIT3.GETWINDOWTEXT)

if UNIT_MODEL\$ = "modelI" then

FORM3.print "1.88nm basal spacing unit. 5 sheets model. 0.3nm/pix"

for J = 1 to 27
 for I = 1 to 333
 PIX(I+DEDGE,J+DBASAL) = PIX_UNIT(I, J)
 next I
next J

BMP_W = 333 + 2*DEDGE
BMP_H = 27 + 2*DBASAL

if BMP_W > BMP_WLIM then BMP_W = BMP_WLIM
if BMP_H > BMP_HLIM then BMP_H = BMP_HLIM

PICT1.line (0,0)-(BMP_W+1,BMP_H+1),pset,3,b
PICT2.line (0,0)-(BMP_W+1,BMP_H+1),pset,3,b

for I=1 to BMP_W
for J=1 to BMP_H
 if PIX(I,J)=5 then
 PICT1.pset(I,J)
 PICT2.pset(I,J)
 end if
next J
next i

end if

'----- model II
if UNIT_MODEL\$ = "modelII" then

FORM3.print "1.56nm basal spacing unit. 5 sheets model. 0.3nm/pix"

for J = 1 to 23
 for I = 1 to 333
 PIX(I+DEDGE,J+DBASAL) = PIX_UNIT(I, J)
 next I
next J

BMP_W = 333 + 2*DEDGE

BMP_H = 23 + 2*DBASAL

if BMP_W > BMP_WLIM then BMP_W = BMP_WLIM
if BMP_H > BMP_HLIM then BMP_H = BMP_HLIM

PICT1.line (0,0)-(BMP_W+1,BMP_H+1),pset,3,b
PICT2.line (0,0)-(BMP_W+1,BMP_H+1),pset,3,b

for I=1 to BMP_W
for J=1 to BMP_H
if PIX(I,J)=5 then
 PICT1.pset(I,J)
 PICT2.pset(I,J)
end if
next J
next i

end if

----- model III

if UNIT_MODEL\$ = "modelIIIA" then

FORM3.print "1.88nm basal spacing unit. 5 sheets model. 0.3nm/pix"

for J = 1 to 27
 for I = 1 to 33
 PIX(I+DEDGE,J+DBASAL) = PIX_UNIT(I, J)
 next I
next J

BMP_W = 33 + 2*DEDGE
BMP_H = 27 + 2*DBASAL

if BMP_W > BMP_WLIM then BMP_W = BMP_WLIM
if BMP_H > BMP_HLIM then BMP_H = BMP_HLIM

PICT1.line (0,0)-(BMP_W+1,BMP_H+1),pset,3,b
PICT2.line (0,0)-(BMP_W+1,BMP_H+1),pset,3,b

for I=1 to BMP_W
for J=1 to BMP_H
if PIX(I,J)=5 then
 PICT1.pset(I,J)
 PICT2.pset(I,J)
end if
next J
next i

end if

if UNIT_MODEL\$ = "modelIIIB" then

FORM3.print "1.56nm basal spacing unit. 5 sheets model. 0.3nm/pix"

for J = 1 to 23
 for I = 1 to 33
 PIX(I+DEDGE,J+DBASAL) = PIX_UNIT(I, J)
 next I
next J

BMP_W = 33 + 2*DEDGE

```

BMP_H = 23 + 2*DBASAL

if BMP_W > BMP_WLIM then BMP_W = BMP_WLIM
if BMP_H > BMP_HLIM then BMP_H = BMP_HLIM

PICT1.line (0,0)-(BMP_W+1,BMP_H+1),pset,3,b
PICT2.line (0,0)-(BMP_W+1,BMP_H+1),pset,3,b

for I=1 to BMP_W
for J=1 to BMP_H
  if PIX(I,J)=5 then
    PICT1.pset(I,J)
    PICT2.pset(I,J)
  end if
next J
next I

end if
----- model III
while 1
  if MESSAGEBOX( "Quit Creator", "Back to Main Window", 1, 3 )=0 then
    FORM3.SHOWWINDOW 0
    exit sub
  end if
wend

' FL$ = "text(*.txt);そのほか(*.*)"
' FS = WINSAVEDLG("別名でファイル保存","*.txt",FL$,0)
'if FS <> chr$(&H1B) then
'  open FS for create as #3
'end if

end sub
'
'----- Clay Model I -----
'
sub MODEL_I_ON
pict2.cls 0

UNIT_MODEL$ = "modelI"

for J = 1 to 27
  for I = 1 to 333

    PIX_UNIT(I,J) = 0

    if J< 4      then PIX_UNIT(I,J) = 5
    if J> 6 and J<10 then PIX_UNIT(I,J) = 5
    if J>12 and J<16 then PIX_UNIT(I,J) = 5
    if J>18 and J<22 then PIX_UNIT(I,J) = 5
    if J>24 and J<28 then PIX_UNIT(I,J) = 5

    if PIX_UNIT(I,J) = 5 then PICT2.pset(I,J),0

    'print #3, using "#";PIX_UNIT(I,J);

  next I
  'print #3, using "9#";a

```

```
next J
end sub

'----- Clay Model II -----
sub MODEL_II_ON
pict2.cls 0

UNIT_MODEL$ = "modelII"

for J = 1 to 23
    for I = 1 to 333
        PIX_UNIT(I,J) = 0
        if J< 4      then PIX_UNIT(I,J) = 5
        if J> 5 and J<9 then PIX_UNIT(I,J) = 5
        if J>10 and J<14 then PIX_UNIT(I,J) = 5
        if J>15 and J<19 then PIX_UNIT(I,J) = 5
        if J>20 and J<24 then PIX_UNIT(I,J) = 5
        if PIX_UNIT(I,J) = 5 then PICT2.pset(I,J),0
        'print #3, using "#";PIX_UNIT(I,J);

        next I
        'print #3, using "9#";a
    next J

end sub

'----- model III      A: mini model I   B:mini model II -----
sub MODELIIIA_ON
pict2.cls 0

UNIT_MODEL$ = "modelIIIA"

for J = 1 to 27
    for I = 1 to 33
        PIX_UNIT(I,J) = 0
        if J< 4      then PIX_UNIT(I,J) = 5
        if J> 6 and J<10 then PIX_UNIT(I,J) = 5
        if J>12 and J<16 then PIX_UNIT(I,J) = 5
        if J>18 and J<22 then PIX_UNIT(I,J) = 5
        if J>24 and J<28 then PIX_UNIT(I,J) = 5
        if PIX_UNIT(I,J) = 5 then PICT2.pset(I,J),0
        'print #3, using "#";PIX_UNIT(I,J);

        next I
        'print #3, using "9#";a
    next J
```

end sub

```
sub MODELIIB_ON
pict2.cls 0
UNIT_MODEL$ = "modelIIB"
for J = 1 to 23
    for I = 1 to 33
        PIX_UNIT(I,J) = 0
        if J< 4      then PIX_UNIT(I,J) = 5
        if J> 5 and J<9 then PIX_UNIT(I,J) = 5
        if J>10 and J<14 then PIX_UNIT(I,J) = 5
        if J>15 and J<19 then PIX_UNIT(I,J) = 5
        if J>20 and J<24 then PIX_UNIT(I,J) = 5
        if PIX_UNIT(I,J) = 5 then PICT2.pset(I,J),0
        'print #3, using "#";PIX_UNIT(I,J);
next I
'print #3, using "9#";a
next J
```

end sub

'= Load METAFILE =

```
sub LOAD_META_ON
var META as object
FL$ = "METAFILE(*.wmf)"
METANAME$ = WINOPENDLG("Load METAFILE","*.wmf",FL$,0)
if METANAME$ = chr$(&H1B) then exit sub
METAFILEOBJECT META
META.LOADFILE METANAME$
PICT1.PLAYMETAFILE META
META.DELETEOBJECT
```

end sub

'= Clear picture =

```
sub CLEAR_PICTURE_ON
PICT1.cls 0
MAINFORM.cls 0
end sub
```

```
while 1
    WAITEVENT
```

```
wend
stop
end
```