

緩衝材特性評価モデルの高度化に関する基礎研究

—分子動力学法による緩衝材のミクロ挙動解析
および均質化法による緩衝材のミクロ・マクロ解析—

(核燃料サイクル開発機構 共同研究報告書)

2002年7月

名古屋大学

東京工業大学

核燃料サイクル開発機構

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

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

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

緩衝材特性評価モデルの高度化に関する基礎研究

- 分子動力学法による緩衝材のミクロ挙動解析 および 均質化法による緩衝材のミクロ・マクロ解析 -
(核燃料サイクル開発機構 共同研究報告書)

河村雄行^{*1}, 市川康明^{*2}, 鈴木覚^{*3}, 柴田雅博^{*4}, 佐藤治夫^{*5}, 上野健一^{*6}

要 旨

本研究では、分子レベルでの粘土鉱物と水やイオンの挙動に着目した分子シミュレーションを行なうとともに、これをマクロの連続体にまで拡張する新しい理論である“分子動力学 - 均質化結合解析法”による緩衝材中の物質移行現象を説明する新たなモデルの開発を行った。

分子動力学計算が必要となる、原子間相互作用モデルの改良および原子間ポテンシャルの再評価を行なうとともに、Na 型スメクタイト - 水系等の分子動力学計算を行い、層間の水分子の構造、水の粘性や拡散係数分布等の評価を行なった。その結果、スメクタイト表面の水 1 層は構造化しており、さらに表面から 1 nm 程度の距離にわたって、バルクの水より大きな粘性を持つ拡散層が認められた。また、端面を持つスメクタイト結晶モデルを作成し、結晶端面に対するイオンの収着について議論を行なった。

分子動力学計算から得られたミクロな領域に関する物性値から、緩衝材材料全体の物性値を解析的に導出する均質化手法の適用のために、材料の微細構造モデルを、実材料の観察に基づいて構築することとし、ベントナイト構成粒子や圧縮ベントナイトの SEM, TEM 観察、および X 線回折を実施した。これらから得られた情報を基に、層間と外部空隙の割合を導出し、単純化し定式化した間隙構造モデルを提案した。

分子動力学計算で得られたミクロな物性値と、構造観察に基づき作成された圧縮ベントナイト構造モデルを用いて、圧縮ベントナイト中の物質の拡散に対する“分子動力学 - 均質化結合解析”を実施した。粒子サイズ異なる、多段階スケールの多孔質媒体中の拡散問題に対する均質化法の数値解析法を求め、非収着性の媒体である水に着目し実効拡散係数を導出した。解析結果は実測値やその傾向性を、おおよそ説明することができた。一方、緩衝材中の溶質（イオン）の拡散に関しては、実験データの蓄積と解釈を進めた。MD-HA 結合解析による現象説明には至らなかったが、収着の取り扱いを伴う物質移行問題に対する均質化モデルの枠組みの構築を行なった。

*1 東京工業大学

*2 名古屋大学

*3 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 放射化学研究グループ (現 (独)産業技術総合研究所)

*4 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 放射化学研究グループ

*5 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 放射化学研究グループ
(本社 社内公募型研究推進室 兼務)

*6 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分バリア性能研究グループ

Basic research of developed the evaluation model of buffer material

(Document on collaborative study)

K. Kawamura ¹⁾, Y. Ichikawa ²⁾, S. Suzuki ³⁾, M. Shibata ⁴⁾, H. Sato and ⁴⁾, K. Ueno ⁴⁾

Abstract

For the better understanding of mass transport property of the buffer material of the high-level radioactive waste disposal, the unified method of molecular dynamics simulations (MD) and homogenization analysis (HA) method and model were developed.

Interaction of atoms and multi-body potential model which needed in MD calculation was improved. Na-smectite surface and water molecule system were calculated by MD, the structure of water molecule, viscosity of water nearby the Na-smectite surface and distribution of diffusion coefficient of which were estimated. According to the results of the MD calculation, first water layer adjacent to Na-smectite surface was structured, and about 1nm thick diffuse layer was observed in which viscosity of water is higher than ordinary water. Structure modeling for Na-smectite including edge was also discussed.

The HA analysis needs the results of the micro-scale properties from MD calculation and the microstructure of the field, i.e. microstructure of buffer material.

Microstructure of compacted Na-smectite were studied by Scanning Electron Microscope (SEM), Transmission Electron Microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD). On the basis of the simplified observation results, the equation was formulated that the external pore size was expressed as a function of the number of clay layers and dry density.

Using MD simulation results and pore structure model, diffusion coefficient of water molecule in compacted Na-smectite were calculated by the unified MD/HA analysis method. For this analysis Multi-scale HA method which can handle for porous media consists of various scale particles was developed. Calculated diffusion coefficient of water was in agreement with the results of diffusion experiment of tritiated water (HTO). Regarding solute diffusion through compacted bentonite, experimental results are accumulated and discussed. Modelling frameworks for diffusion and sorption of ion were also developed.

*1: Tokyo Institute of Technology

*2: Nagoya University

*3: Japan Nuclear Cycle Development Institute (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

*4: Japan Nuclear Cycle Development Institute

目 次

1. はじめに	1
2. 分子動力学法による緩衝材のミクロ挙動解析	5
2.1 原子間相互作用モデルの作成	5
2.2 スメクタイト 水系の分子動力学計算	17
2.2.1 Na 型スメクタイト層間・近傍の水と Na ⁺ イオンの挙動	17
2.2.2 NaCl 水溶液の物性とスメクタイト表面での挙動	32
2.3 鉱物 水系の分子動力学計算	38
2.4 スメクタイト中の水の振動スペクトルに関する考察	45
2.4.1 分子動力学によるスペクトル計算	45
2.4.2 ラマン分光測定	56
2.5 スメクタイトと Sr の相互作用に関する分子動力学計算	66
3. 圧縮ベントナイトの微細構造のモデル化	76
3.1 ベントナイト構造モデルの考え方	76
3.2 圧縮ベントナイトの微細構造の観察	82
3.3 空隙構造モデルの作成	95
4. 圧縮ベントナイトに対する拡散試験	105
4.1 ベントナイト試料へのトリチウム水の拡散試験	105
4.2 Sr および I の圧縮ベントナイト中の拡散試験	117
5. 多孔質体における拡散問題と均質化法	124
5.1 ミクロ非均質多孔質体と拡散方程式	124
5.2 二重構造を有する多孔質体の拡散理論	127
5.2.1 均質化法と多孔質体の拡散場	127
5.2.2 ミクロ吸着項を含む問題への近似の拡張：高次微分まで拡張した微視方程式	130
5.3 多重構造を有する多孔質体の拡散理論	132
5.3.1 多孔質体の拡散場に対する多段階均質化法	133
5.3.2 ミクロ吸着項を含む問題への近似の拡張：高次微分まで拡張した微視方程式	136

5.4 圧縮ベントナイトの微視構造を考慮した拡散係数の評価	139
5.4.1 ベントナイトの微視構造と物理特性	139
5.4.2 拡散実験による拡散係数の評価	141
5.4.3 微視問題の均質化解析	146
6. まとめ	160
7. おわりに	163
謝辞	164
参考文献	165

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を考慮し、ベントナイトの乾燥密度や地下水の化学組成等をパラメータとした試験が行われており、処分システムの設計や安全評価においては、これらの実測値、あるいは実測値から得られる実験式や経験的な法則に基づいて設定された値が用いられて来ている。

本研究では、緩衝材に要求される機能・特性の中から、緩衝材中の物質移行特性に着目することとした。安全評価における緩衝材中の核種移行解析では、従来、“実効拡散係数”（あるいは間隙水中の拡散係数）と“収着分配係数”というパラメータが用いられている。これらの値は、前者は定常拡散実験から得られる値、後者についてはバッチ収着試験から得られる値、あるいは非定常拡散実験から得られる“みかけの拡散係数”を用いて導出する値が用いられている（たとえば、Nagra,1994；核燃料サイクル開発機構，1999）。圧縮ベントナイト中の水やイオンの拡散現象に関しては、現象を説明するモデルの提案も行なわれてきているが（たとえば、Muurinen et al., 1987,1989；Sato et al., 1995），その現象は十分には解明されていない。この原因のひとつは、一連の研究が実験的に得られるマクロ現象量を出発点にしていることであると考え、本研究では、まず、分子レベルでの粘土鉱物と水やイオンの挙動に着目した分子シミュレーションを行なうとともに、これをマクロの連続体にまで拡張する新しい理論である“分子動力学 - 均質化結合解析法（MD-HA 結合解析）”の導入を行ない、緩衝材中の物質移行現象の説明を行なうことを目的とした。

この目的の為に、まず、分子動力学（以下 MD と呼ぶ）計算により、緩衝材構成分子のミクロ挙動解析を行ない、粘土結晶近傍の水およびイオンの存在状態に対する考察と物性値の導出、イオンの吸着状態に関する考察を行なった（2章）。MD の導入にあたり、原子間相互作用モデルの改良および原子間ポテンシャルの再評価を行ない、水の密度、自己拡散係数、溶融エンタルピー等が最も実測値を適切に表現できるモデルの開発を行なった（2.1項）。このモデルを用い、ベントナイト中の主成分鉱物であるスメクタイトと水の系での MD 計算を実施し、スメクタイト層間および近傍の水の局所物性値およびイオンのふるまいに関する情報を得た。このデータは後述する均質化解析（以下 HA と呼ぶ）において入力データとして用いられる。さらに、2.3項では、スメクタイトとの比較、および緩衝材中の

随伴鉱物の影響評価に資することを目的に他の鉱物と水の系での MD 計算も実施した。2.4 項では、MD 計算から導出される水の振動スペクトルと分光学的手法によるデータから緩衝材中の水の存在状態について議論する。2.5 項では、スメクタイトに対する核種の収着状態の検討に対する MD 計算の利用という観点から、MD 計算から得られる動径分布関数と広域 X 線吸収端微細構造解析 (EXAFS) 解析の結果の比較検討を行なった。

しかしながら、分子動力学計算で得られる情報は、単一の粘土粒子とその近傍といったミクロな領域に関する情報であるために、実験により測定される緩衝材性能に関するパラメータとの直接比較を行うことは不可能である。緩衝材材料は、各種粘土鉱物、水等が集合して全体を形成している典型的なミクロ非均質材料である。したがって、MD から得られるミクロ物性値から材料全体の物性値を解析する均質化手法という数学理論の適用を行う。均質化手法を適用するためには、材料の微細構造モデルを、実材料の観察に基づいて作成する必要がある。この目的の為に、ベントナイト構成鉱物および圧縮ベントナイトの構造観察および X 線回折を実施し、これらの情報を基に、空隙構造のモデル化を行なった (3 章)。

4 章では、本研究での解析対象となる物理量である拡散係数に関する実験を実施し、圧縮ベントナイト中の物質移行に関する実験的な知見の整理を行なった。実験においては、粘土結晶との静電的相互作用が小さく、間隙を埋める基質材料 (溶媒) となる水分子自身の移行と、溶質として存在する陽イオンおよび陰イオンにそれぞれ着目することとした。水の移行については、トリチウムあるいは重水素でラベルされた水 (トリチウム水 (HTO)、重水 (HDO)) を、陽イオン、陰イオンとして、 Sr^{2+} 、 I^- をそれぞれ用いることとした。

5 章では、均質化理論を多孔質媒体中の拡散問題に適用するための新たなモデルの構築を行ない、圧縮ベントナイト中の実効拡散係数実測値との比較検討等を行った。まず、多孔質媒体中の拡散問題に対する均質化法の数値解析について議論した (5.1, 5.2 項)。この際に、拡散と同時に起こる収着による遅延の現象の定式化について併せて議論した。5.3 項ではベントナイトが異なる粒子サイズの集合体であることを考慮し、このベントナイト構造をより適切に取り扱うための多段階 (マルチスケール) 均質化解析法の開発について述べる。5.4 項では、2.1 および 2.2 項において MD 計算から求めた水の局所物性値と、5.1 ~ 5.3 項で議論した HA 解析法を用い、随伴鉱物を含まないベントナイトおよび随伴鉱物を含むベントナイト中の水の拡散に対する MD-HA 結合解析を行った。様々な条件での水の実効拡散係数の導出を行い、圧縮ベントナイトに対する実測地との比較検討を行った。

研究全体の流れを図 1.1 に示す。

なお、本報告書は、平成 11 年度から平成 13 年度にわたって実施された、先行基礎工学研究にもとづく 2 件の共同研究の成果を併せて報告するものである。研究の実施にあたっては、名古屋大学、東京工業大学、核燃料サイクル開発機構の 3 者間で議論を行ないながら進めてきたが、本報告書の 2 章が主として研究協力課題「分子動力学法による緩衝材のマイクロ挙動解析(東京工業大学)」に、3~5 章が主として研究協力課題「均質化法による緩衝材のマイクロ・マクロ解析(名古屋大学)」にそれぞれ対応する。

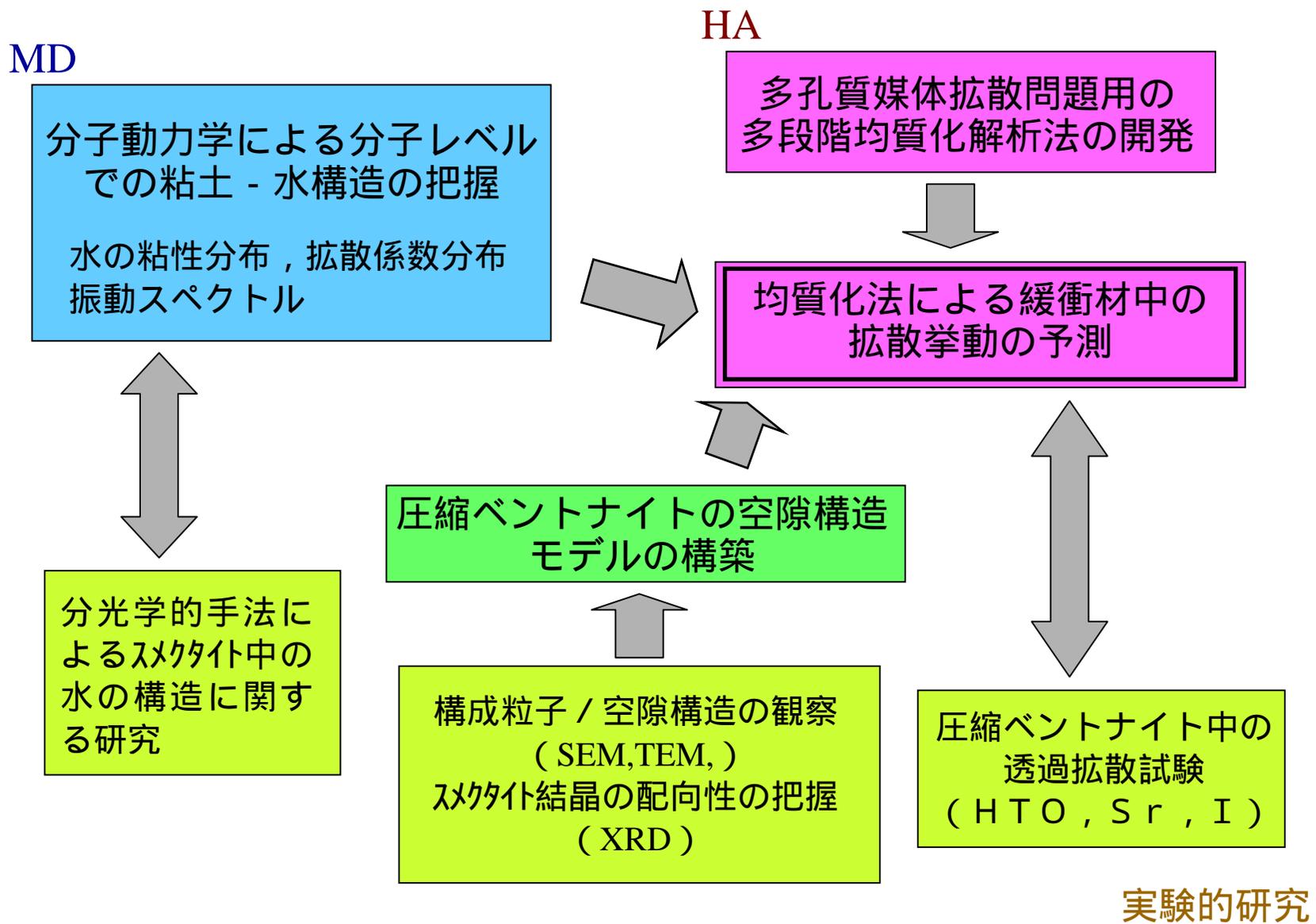


図1.1 研究全体の流れと各研究の位置づけ

2. 分子動力学法による緩衝材のミクロ挙動解析

分子動力学法はメトロポリス・モンテ・カルロ法と共に分子シミュレーション法の主要な手法である。分子シミュレーションは、原子、分子、イオンを構成要素とし、それらの集団系の挙動を数値シミュレーションで調べる手法の総称である。その中で原子、分子等の運動をあらわに扱う、すなわちそれらの運動方程式を解く方法（原子・分子等の運動の軌跡に沿ってサンプリング（積分）を行うもの）を分子動力学法と呼び、原子、分子の配置空間でのサンプリング（積分）を確率的に行うものをメトロポリス・モンテ・カルロ法と呼ぶ。これらにより、原子・分子等の配置や運動からマクロな挙動（物性）が求められる。いずれの方法も、多様なアンサンブル（統計力学的母集団）を構成することが可能であり、シミュレーション計算の目的にしたがって使い分ける。

分子シミュレーションを実行するためには、原子、分子等の中の相互作用ポテンシャルが与えられなければならない。原子・分子間相互作用ポテンシャルは、マクロ物性を再現するように経験的に決めたものから（経験的）、分子軌道法などを用いて分子シミュレーション計算の事前に決めるもの（準経験的）、量子力学を駆使して運動・配置のその場の相互作用を求めるもの（非経験的）までである。大規模系の分子シミュレーションのためには経験的ないし準経験的な方法が唯一のものである。

2.1 原子間相互作用モデルの作成

これまで用いてきた H₂O 系の原子間相互作用モデルのパラメータでは、水分子の分子分極が少し小さく見積もられていると考えられる（Kawamura and Ichikawa, 2001）。これは、真空における孤立 H₂O 分子の双極子モーメントと、水や氷における H₂O 分子のそれとが有意に異なるのであるが、第一次近似として、真空中の双極子モーメントから導かれる電荷分布を用いてきたためである。拡散係数や密度などの再現性は十分であるため、HA のための物性評価にはほとんど影響がないと考えられるが、イオンの溶解挙動などを調べるためには不十分である。本検討では、液体や固体での分子双極子モーメントがより良く一致するように原子間相互作用ポテンシャルパラメータに修正を加える。以下に原子間相互作用モデルの設定について述べる。

(1) 原子間相互作用モデルの導出

分子シミュレーションで用いる原子間相互作用モデルの導出には、1)化学結合様式の表現手法としての原子間相互作用モデル関数の設定、2)その関数に現れるパラメータの決定の2つの手続きがある。

1) 原子間相互作用モデル関数

経験的、準経験的、あるいは半経験的な分子シミュレーションでは比較的簡単なモデル関数を採用して、粒子数と時間に関して大規模な計算を行い、複雑な系の問題を解こうと

することになる。ここで採用しているモデル関数では、系のすべての原子間の相互作用を含んでおり（分子を構成する原子も個別の粒子として扱う）、2体項と3体項よりなる。

$$\begin{aligned}
 [2 \text{ 体項}] \quad u_{ij}(r_{ij}) = & \frac{z_i z_j e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}} \\
 & - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \\
 & + f_0 (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) \\
 & + D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp[-\beta_{3ij} (r_{ij} - r_{3ij})^2]
 \end{aligned}$$

ここで、 ε_0 : 真空の誘電率
 e : 電気素量
 r_{ij} : 粒子間距離

右辺の第1項はクーロン項（静電相互作用）、第2項は分子間力項（双極子-誘起双極子相互作用）、第3項は非結合近接反発項（隣り合う原子の電子雲に対するパウリの排他律）、および第4項（3項の指数関数よりなる）は共有結合の動径部分である。

$$\begin{aligned}
 [3 \text{ 体項}] \quad u_{jij}(\theta_{jij}, r_{ij}) = & -f_k \left\{ \cos [2(\theta_{jij} - \theta_0)] - 1 \right\} \sqrt{k_1 k_2} \\
 k_1 = & \frac{1}{\exp [g_r (r_{ij1} - r_m)] + 1}
 \end{aligned}$$

この項は共有結合角度部分であり、水分子中の水素結合を含む H-O-H 角に関して適用され、sp3 混成軌道の形成によるものである。3体相互作用の到達距離を規定し、かつスムーズに3体相互作用が距離と共に消滅していくように、フェルミ=ディラック分布関数を援用している。g_rは消滅する付近での傾きを現す。

これらのすべての関数の中のパラメータ、z, c, a, b, D₁, β₁, D₂, β₂, D₃, β₃, f_k, ε₀, r_mは、通常は分子シミュレーション計算の実行に先立って与えられるものである。ただし、このことは自明ではなく、電荷やその他のものも、各原子の周りの原子配置で変化していくことがより本質である。

現在、そのような変動するパラメータによるモデルを開発中である。そこでは MD の計算アルゴリズムも大幅な変更が必要となり、電荷変動 MD 法と呼んでいる。将来の精密な古典分子動力学法のひとつの方向である。

2) 水分子に関するパラメータの決定

前節のような関数が決まると、そこに含まれるパラメータを決定しなければならない。これまでのところ、パラメータは酸化物結晶や水・氷の構造と物性を再現するように経験的に決めている。ここでは特に H₂O 分子の中での電荷分布に着目する。

(a) H₂O 分子の電荷分布

H₂O 分子の分子双極子モーメントは 0.387 (1.859 D, 1D=3.3356 × 10⁻³⁰C·m) であると報告されている (Pauling, 1970)。最近の値は 1.94 D (理科年表 2002 年) である。これにより、H₂O 分子の構造を考えると、直ちに各原子にそれぞれの価電子の 33 % (34 %) をイオン性結合のパラメータとして与えればよい。しかし、ここで与えられた分子双極子モーメントは真空中の孤立分子によるものであることを注意しておく。

分子軌道法 (ab initio HF) では、H₂O の電荷分布を解析することができる。表 2.1.1 に H の電荷についての計算例を示す。

表 2.1.1 H の電荷についての、種々の基底関数による分子軌道法による計算例

基底関数	Mulliken SCF	Loedin
STO3G	0.18	0.13
4-31G	0.39	0.28
6-31G*	0.43	0.36
6-31G**	0.34	0.23

ここでは 2 通りの解析法による H 原子上の電荷を示した。いずれも、基底関数に大きく依存している。次に、表 2.1.2 にこれまで導かれてきたいくつかの剛体分子モデルでの H の電荷を示す。

表 2.1.2 これまで導かれてきたいくつかの剛体分子モデルでの H の電荷

モデル	SR	ST2	MCY	CC	SPC	TIPS	TIP4P
H 電荷	0.33	0.236	0.752	0.658	0.41	0.40	0.52

我々のモデル (MORSE 型および BMH-EXP 型) ではこれまで $z(\text{H})=0.34$ を用いてきた。しかし、水の誘電率などを再現するにはこの値では小さすぎる事が判明した。すなわち、H₂O 分子間の相対配置により H₂O 分子は、真空中に比べてより分極していることは疑いようがない。正確な見積もりは依然困難であるが、 $z(\text{H})=0.35 - 0.36$ が妥当であろう。99-10-05 モデルでは、 $z(\text{H})=0.36$ を用いることとした。したがって $z(\text{O})=0.72$ となる。

(b) 固体電子状態計算を用いたパラメータの決定

周期的 Hartree-Fock 法を用いた電子状態計算 (CRYSTAL98) によるポテンシャル面を用いたパラメータの決定を試みている。この方法では、原子軌道関数の線形結合 (LCAO) を用い、結晶空間で平面波に展開している (Bloch 定理)。ここでは TiO₂ 結晶 (ルチル) の例を示す (図 2.1.1)。

適切な基底関数を選んで、結晶格子定数と非対称単位の原子座標と元素、および空間群対称性が基本入力となる。さらに計算の条件設定のための多くの入力を要するがここでは省略する。体積を比例的に増減させる、a 軸方向に伸縮させる、c 軸方向に伸縮させるなどの変形を行ってそれぞれの構造で HF 計算を行うと、HF レベルでの基底状態の全エネルギー (原子核と核外電子のすべてのエネルギー、電子の運動エネルギーを含む) が求められる。

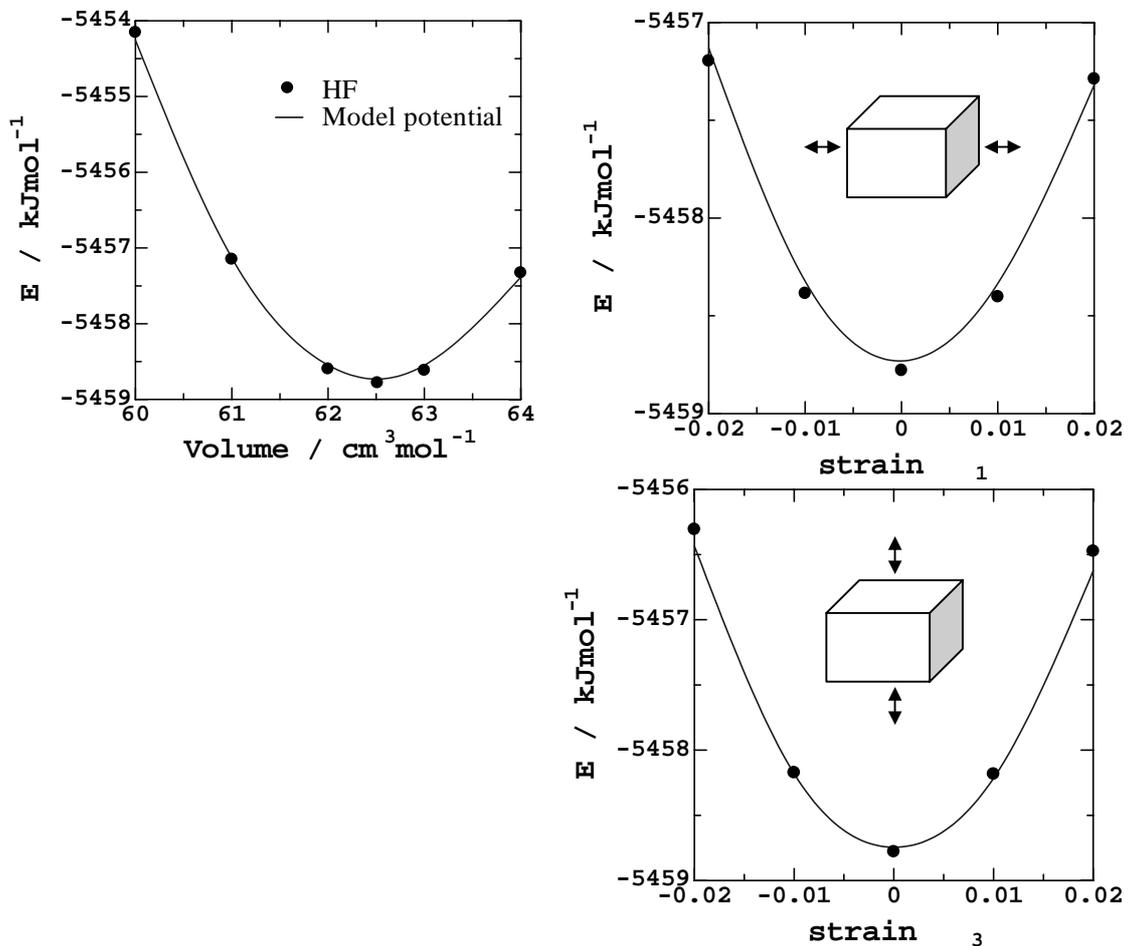


図 2.1.1 周期的 HF 計算 (Crystal98) による種々の構造での全エネルギーの計算値 (エネルギー表面) とそれにフィッティングしたモデル関数

そのようにして求められたエネルギー面に 1)項で示したモデル関数をフィッティングすることにより、パラメータを求めることができる。このモデルポテンシャルは断熱ポテンシャルであり、現在われわれが用いているものと同等のものである。

このような量子力学計算は非常に大きなメモリ空間と高速演算を必要とし、現在のところ、複雑な構造をもつ結晶では実行が困難である。また、SCF（自己無撞着場）の収束のためにさまざまなノウハウを取得する必要がある。

なお、分子間の相互作用を求めるためには分子軌道法があるが、分子間相互作用の本質は励起状態の軌道にあり、その寄与を精度良く取り入れるは容易ではない。

(2) 原子間相互作用モデルの検証

1) 水分子と集団系に関する検証

H₂O系におけるO-O, O-H, およびH-Hの原子間距離に対する原子間ポテンシャルを図2に示す。2体関数については濃く示した曲線がそれぞれの原子間ポテンシャル関数を示し、薄く示している線はその内訳である。3体相互作用に関しては関数 $k(r_{ij})$ に付いてのみ示す。この関数は分子内O-距離でほぼ1であり、水素結合距離(1.7Åから1.8Å)でその数%の値となっている。

H₂O系の水と氷(1h)についての密度、拡散係数、およびエンタルピーの温度変化、さらに融解潜熱のグラフを実測値と比較して図2.1.3に示す。室温近傍の水の密度は4における密度極大と共に密度変化を精密に再現している。50から100では実験密度をわずかに下回っている。水の自己拡散係数は温度領域全体にわたってわずかに下回っているが、これはMD計算の系が数10Åの3次元周期境界条件で構築されていることによる粒子の運動の制約を考慮したものである。将来の大規模計算による精密化の余地が残されている。氷から水の融解潜熱は、実測のものより約10%大きくなっている。これは氷の水素原子配置のランダムさとそれによる双極子モーメントについて、MD計算では表現し切れてはいないと考えているので、それについては最適化していないためであることも主たる原因と思われる。

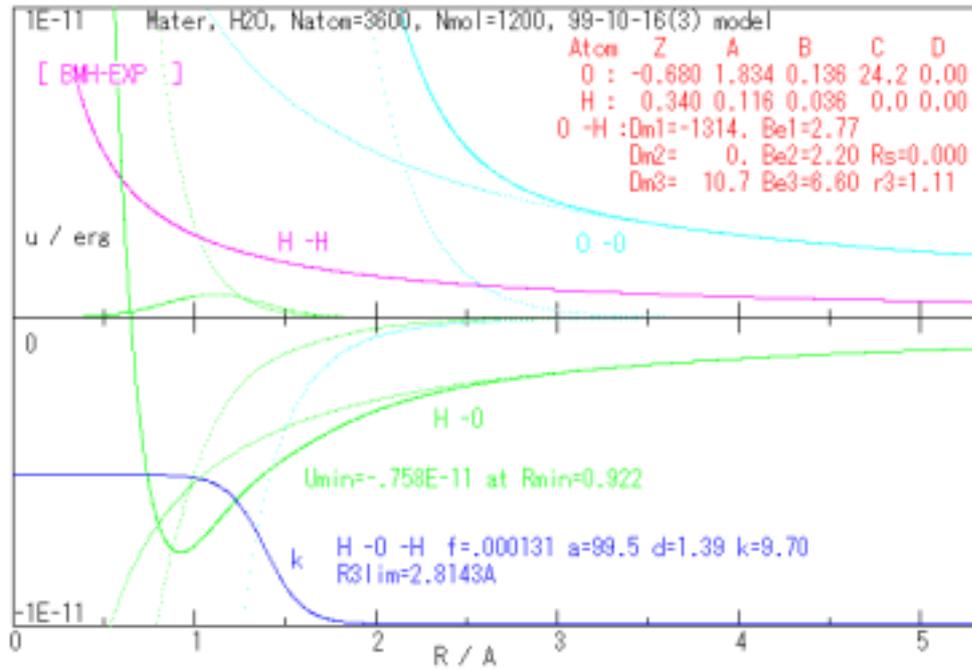


図 2.1.2 H₂O 系の原子間相互作用モデル：99-10-16(2)版（確定版）

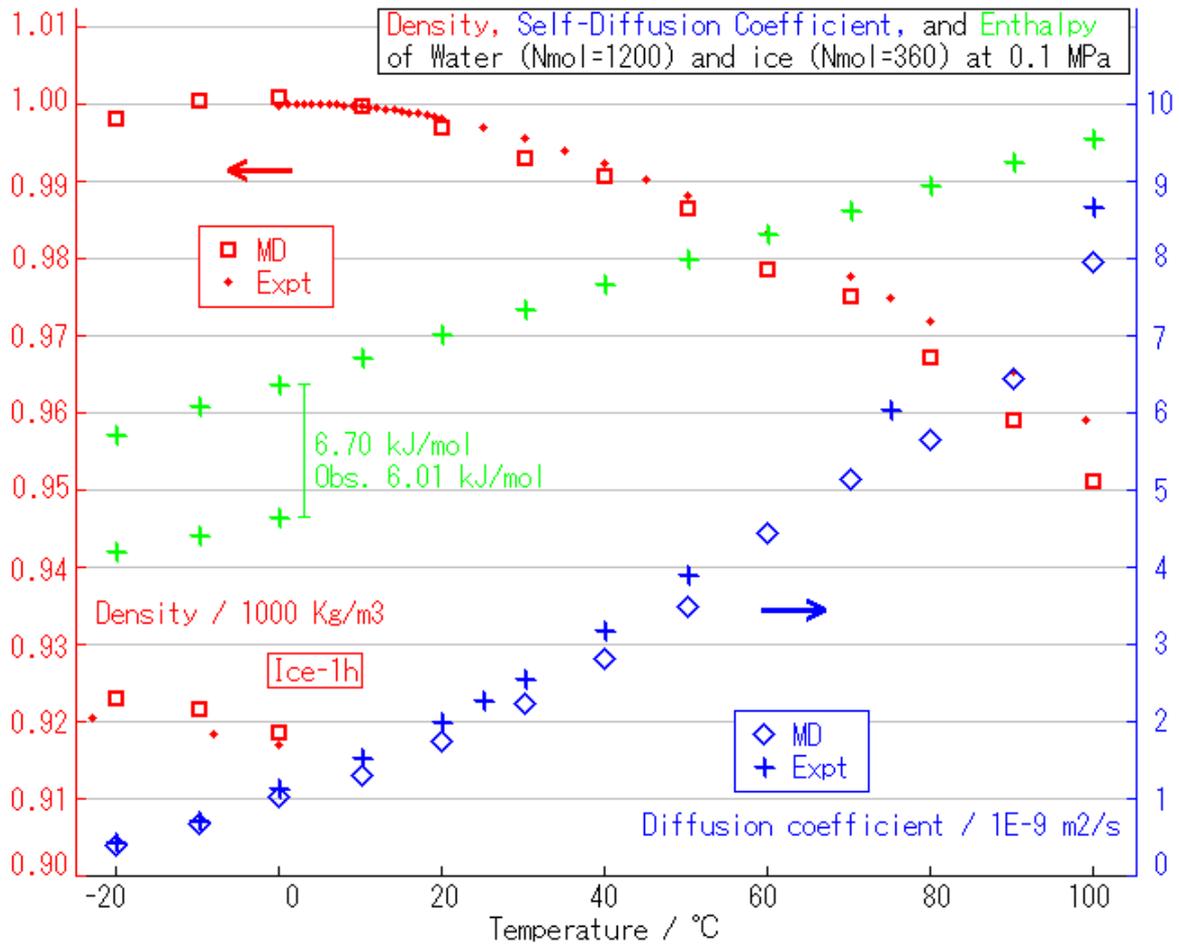


図 2.1.3 99-10-16(2)モデルによる水と氷の物性の MD 計算結果と実測値との比較

H₂O について液体と氷について、各原子の速度自己相関関数のアンサンブル平均を用い、そのフーリエ変換の状態密度として、振動スペクトルを求めた (図 2.1.4)。

氷の振動スペクトルは、中性子非弾性散乱によるスペクトルと直接比較できる。比較的 low エネルギー領域にある束縛回転と束縛並進モードは、中性子散乱でも観測しやすく、細かなバンド帰属に、MD 計算が定量的に有効であることが示された。

一方、H₂O および D₂O の基準振動 (単位は cm⁻¹) は真空中では表 2.1.3 のようになっている。

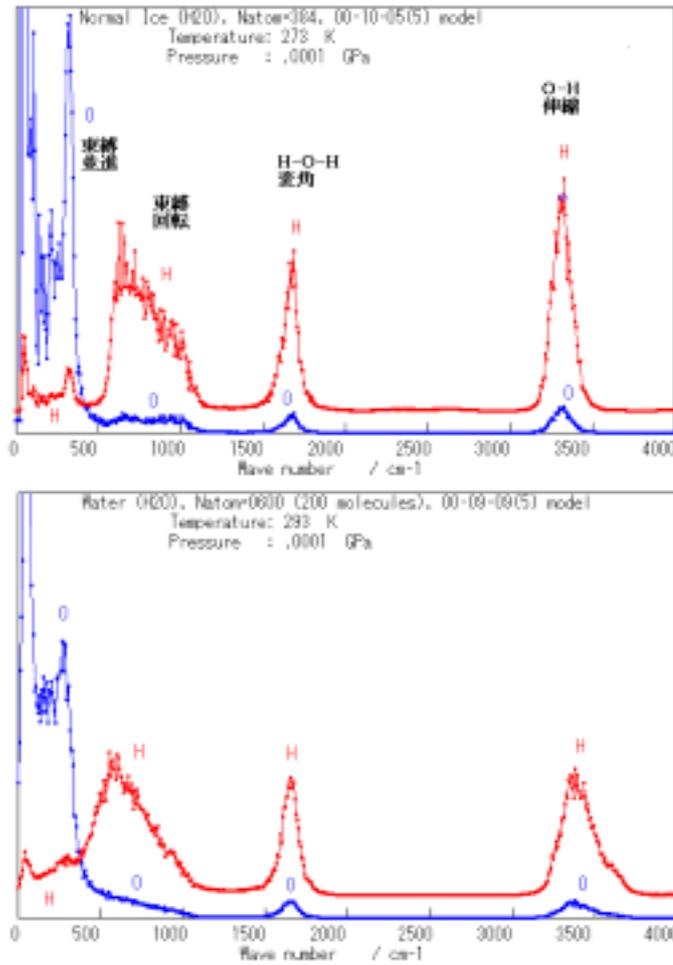


図 2.1.4 氷 (1h, 273K, 上) と水 (293K, 下) の振動スペクトル[00-10-05(0)モデル]

表 2.1.3 H₂O, HDO, および D₂O の分子内振動バンド (実験値)

	変角	対称伸縮	逆対称伸縮
H ₂ O	1594.59	3656.65	3755.79
HDO	1402.20	2726.73	3707.47
D ₂ O	1178.33	2671.46	2788.05

液体の H₂O などでは、分子間に水素結合が形成されるため、これら分子内の振動波数はより小さなものとなる。図 2.1.5 に示すように、H₂O, D₂O, および T₂O のこれらの分子内基準振動は系統的に変化し、それらの観測値を定量的に再現していることが示された。

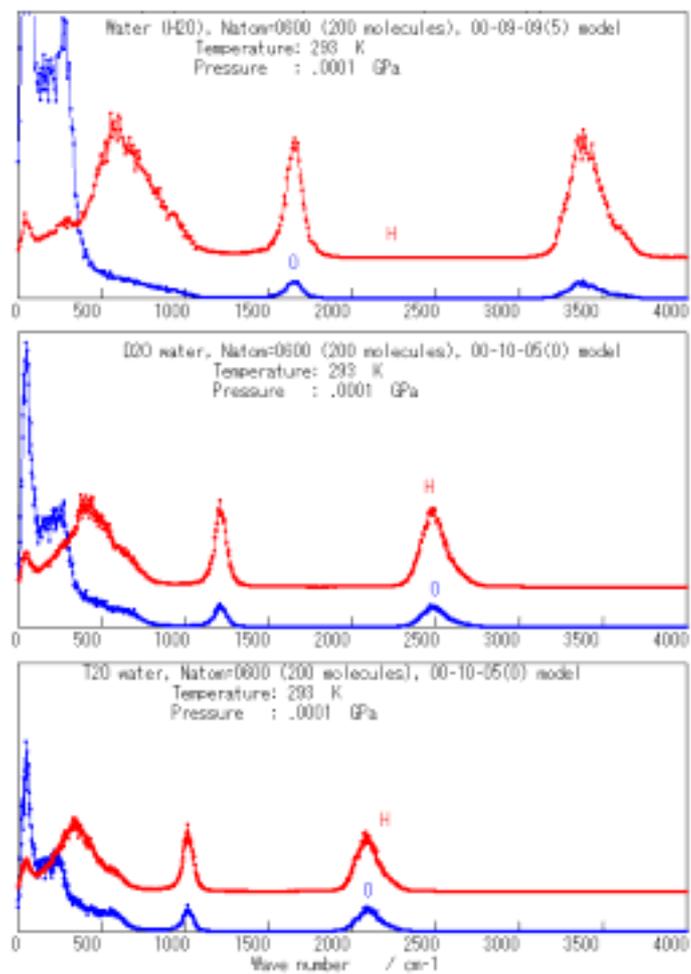


図 2.1.5 MD 計算による H₂O, D₂O , および T₂O の振動スペクトル

2) カルシウムイオンに関する検証

Ca²⁺イオンのポテンシャルパラメータの決定のために CaCl₂ の MD 計算を行った (表 2.1.4)。Cl のパラメータは NaCl の場合と同じものを用いた (Kawamura and Ichikawa, 2001)。結晶構造は歪んだルチル構造であるが、a と b の軸長は実験値よりやや互いに近づいているが、差異は明確に存在し、直方晶系 (斜方晶系) の対称性が保たれている。密度の再現性は非常に良い。

表 2.1.4 CaCl₂ の格子定数と密度：実験と MD 計算の比較

	a/A	b/A	c/A	密度/g/cm ³
実験値	6.24	6.43	4.20	2.1872
MD 計算	6.3168(24)	6.3141(24)	4.2136(13)	2.1928(10)

MD 計算での原子の運動の軌跡を見ると (図 2.1.6), 結晶構造が極めてよく再現していることがわかる。

したがってこの Ca²⁺ のモデルパラメータを用いて, CaCl₂ 水溶液や Ca 置換ス멕タイトなどの計算が可能になった。

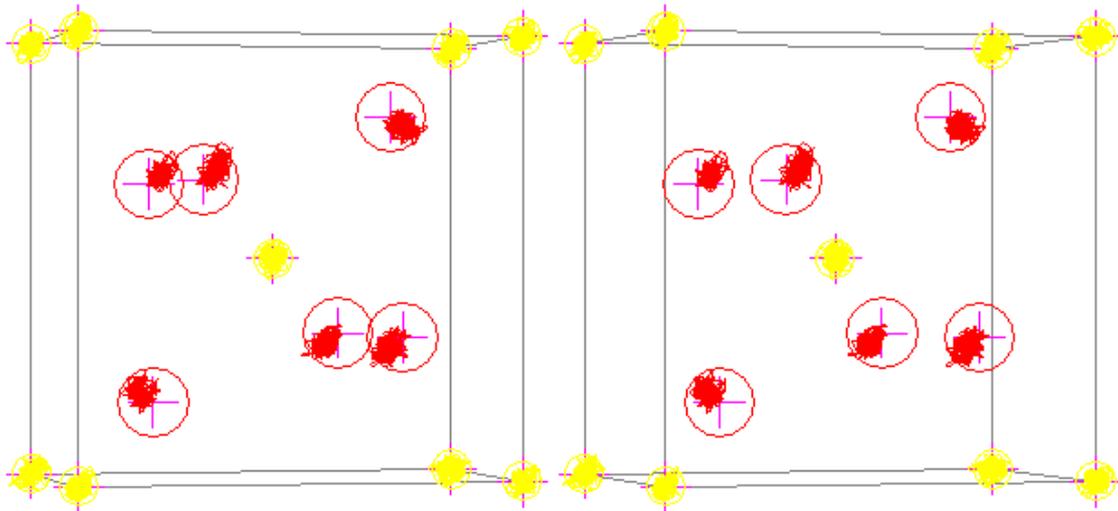


図 2.1.6 CaCl₂ の MD 計算による原子の運動の軌跡 (ステレオ図：クロス)
C 軸から 15 度ずらして描画してある。

3) 水の誘電率に関する検証

これまでのモデルについて，水の誘電率を計算したところ，293K において 40 程度の値が導出された（図 2.1.7）。

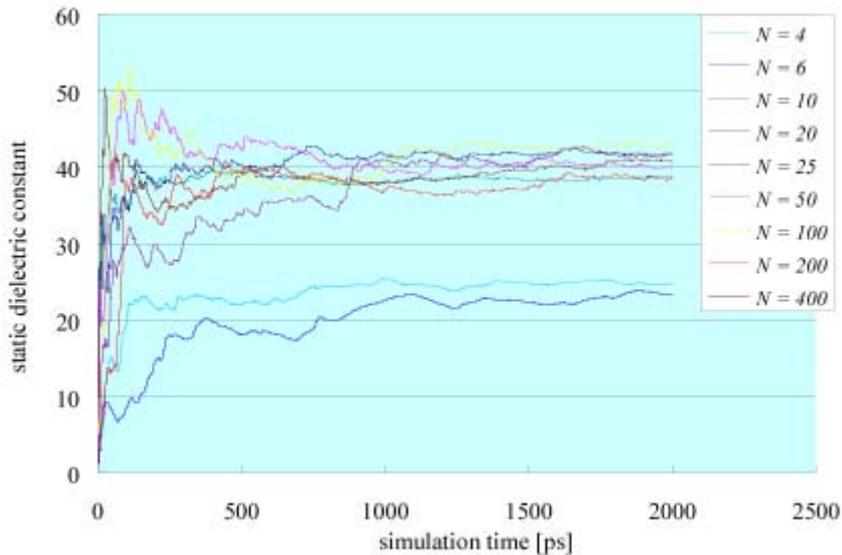


図 2.1.7 種々のサイズの系による液体 H₂O (293K) の誘電率の計算

実験による純水の誘電率は次のように表される（理科年表,2002）。

$$k = 88.15 - 0.414t + 0.131 \times 10^{-2} t^2 - 0.046 \times 10^{-4} t^3 \quad (t:)$$

すなわち，20（293K）では 80.36 である。これまで提案されてきた H₂O に関する種々のモデルについて，分子双極子モーメントと誘電率の関係を調べたものが図 2.1.8 である。ここで KKY(this study)としているものは 99-10-05 モデルである。この図より，80 程度の誘電率を持たせるためには，H₂O 分子の双極子モーメントが 2.6 程度でなければならないことがわかる。そのためには 0.5 に近い電荷が H 原子に割り付けられなければならない。そのようなモデルでは分子間のクーロン相互作用が非常に大きくなり，より小さな自己拡散係数とより大きな粘性係数を持つことになるであろう。より汎用のモデルの導出のためには，すでに言及した，電荷移動分子シミュレーション法の確立が急務である。

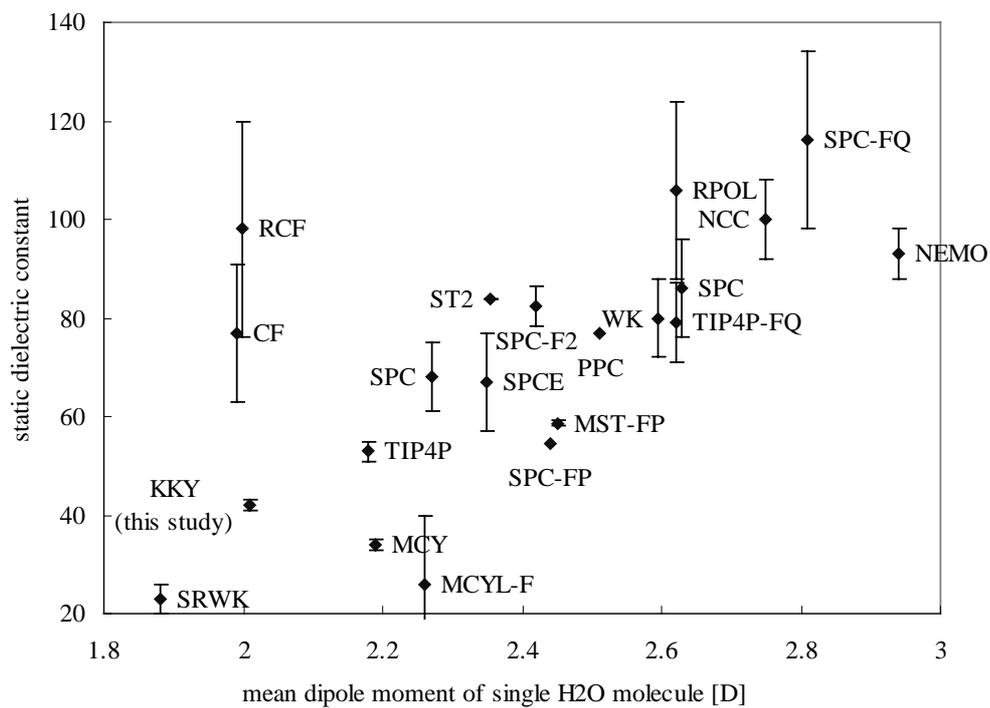


図 2.1.8 種々の H₂O モデルにおける，分子双極子モーメント（横軸）と誘電率（縦軸）の関係

2.2 スメクタイト - 水系の分子動力学計算

2.2.1 Na 型スメクタイト層間・近傍の水と Na⁺イオンの挙動

(1) スメクタイト層間の水 - 膨潤挙動

スメクタイトの膨潤挙動を調べるため、水和バイデライトの分子動力学計算を行った (Kawamura et al., 1999)。スメクタイトの結晶構造データは測定されていないので、基本構造として白ウンモ (muscovite, $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) の結晶構造データを用いた (単斜晶系 $C2/c$, $a=5.20$, $b=9.02$, $c=20.07$, $\beta=95.7^\circ$)。白雲母結晶構造からスメクタイト結晶構造を作り、分子シミュレーションの出発構造を作成する手順は大きく分けて次の2つのプロセスであらわすことができる: 1) 白ウンモの単位格子 a , b , c をそれぞれ適当な数で積み重ねたものを MD 計算のための基本セルとした。基本格子はおよそ, $a=30$, $b=27$, $c=20$ となる。2) K^+ イオンを Na^+ イオンに置き換え, その数を $1/3$ に減らし, 系全体の電荷が中性となるように 4 面体層の Al 原子の一部を Si 原子に変更した。4 面体層における Si と Al の分布は Al-O-Al 結合を作らないように規制をした上で, 乱数により決定した。これらのプロセスにより"無水バイデライト"の結晶構造が MD 計算の初期構造としてできあがる。この基本セルには, 4 面体層-8 面体層-4 面体層からなる層状体が 2 層含まれる。3 次元周期境界条件を適用することにより, MD 計算の系全体が粘土の単結晶の内部のものとなる (結晶表面・端面は含まれない: 無限に続く結晶)。各層状体の間に適当な個数の水分子を挿入することにより, 任意の吸着水量 (n) の粘土鉱物水和物が構成できる。 n 分子の水を層間に持つスメクタイト (バイデライト) 水和物の分子式を $\text{Na}_{1/3}\text{Al}_2[\text{Si}_{11/3}\text{Al}_{1/3}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と表わす。このような化学組成を持つ系を温度圧力一定の MD 法で計算し, 十分に平衡に達した後のアンサンブル平均から格子定数を求め, 底面間隔を導く。

計算は(NPT)-MD で温度 293K, 圧力 0.1MPa (1 気圧) の下に実行した。計算結果の構造を図 2.2.1 に示す。この図は種々の水和数における瞬間の原子配列 (瞬間構造) を表している。図より層間水の量 n に応じて層間距離と層間水の構造が変化することが見て取れる。 $n=0.417$ では 1 層水和層を形成できず, これを 0.5 層水和と呼んでいる。 $n=0.5$ と 2 では 1 層からなる層間水層を形成しており, Na^+ イオンは四面体層の外側表面と層間水の間位置している。 $n=2.5$ では, 1 層水和と 2 層水和が共存している。 $n=4$ と 5 では 2 分子層構造が形成されている。 $n=7$ と 8 では 3 分子層あるいは不明瞭な層構造になっている。

これらの計算結果を基にスメクタイト (バイデライト) の膨潤特性を調べたのが図 2.2.2 である。縦軸はアンサンブル平均としての格子定数の c^* 軸の逆数の $1/2$, すなわち底面間隔, 横軸は水分子の量 n の値を示している。図中には Wyoming モンモリロナイトの実験結果も同時に示してあるが, 計算結果と良く一致している。通常の膨潤曲線の実験値では横軸が水蒸気圧になっており, この計算に比べより明確な段階的变化を示している。この差は図 2.2.2 の層間水の内部エネルギーのグラフが折れ線ないしいくつかの上凸の曲線の連結になっていることから理解できる。すなわちその折れ曲がり点近傍の層間距離が, 水蒸気圧

を横軸に採ったときの各階段の上面に広がることになる。

(2) スメクタイト表面近傍における水の局所物性

人工バリアの主要材料物質である粘土の主要構成物であるスメクタイト粘土鉱物（バイデライト）について、その表面近傍の水（純水）の構造と物性を調べるための分子動力学計算を行った。水（ H_2O ）分子のモデルとして新たに開発されたものを用いた。

MD 計算

図 2.2.3 の上段の図のように、 $3\text{nm} \times 3\text{nm} \times 20\text{nm}$ 程度の直方体（MD 基本セル）の中に、薄膜のスメクタイト結晶層を作成し、5000 個の水分子を接触させて置いた。

MD 計算には MXDORTO を用い、(NPT)アンサンブルで行い、時間間隔は 0.4fs とした。静電相互作用の計算には EWALD 法、運動方程式の差分法には Verlet アルゴリズムを用いた。また温度と圧力の制御は、それぞれ粒子速度と基本セルサイズの強制スケールリングによった。構造と物性の解析には数万ステップ以上の十分な平衡化後の 50 万ステップの原子座標データを用いた。系を構成する独立粒子数は 10000 個から 1 万 7000 個となり、単独の CPU（P 933MHz）では数 10 秒かかるため、これらの MD 計算にはすべて 4CPU ないし 8CPU の並列計算システムを用いた。

原子間相互作用モデルは BMH-EXP 型を用い、パラメータを表 2.2.1 に示す。

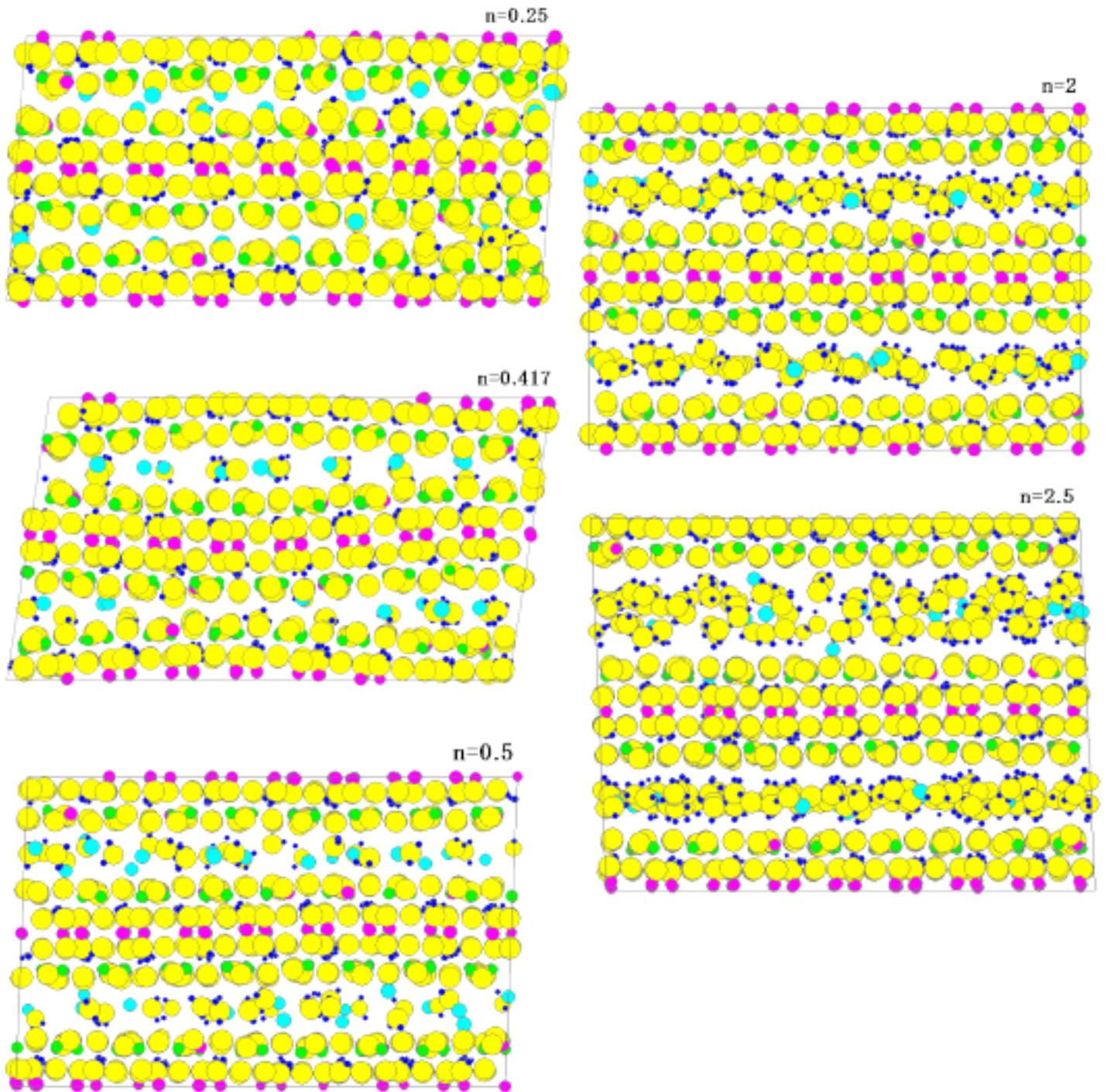


図 2.2.1 種々の水和数での水和スメクタイト(baidellite)の分子動力学計算による構造のスナップショット。水和数 n は baidellite の化学式 $\text{Na}_{1/3}\text{Al}_2[\text{Si}_{11/3}\text{Al}_{1/3}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ における n で表す。 $n=0.25$ では水和層は 0 層, $n=0.333$ および 0.417 では 0.5 層, $n=0.5 \sim 2.0$ では 1 層, $n=2.5$ では 1 層と 2 層, $n=4$ と 5 では 2 層, $n=7,8$ では 3 層水和である。水和層が 1 層と 2 層では Na^+ イオンは層間水中に存在し, 3 層水和においては Na^+ はスメクタイト表面から 1 層目に存在し, 中央の水層には含まれない。

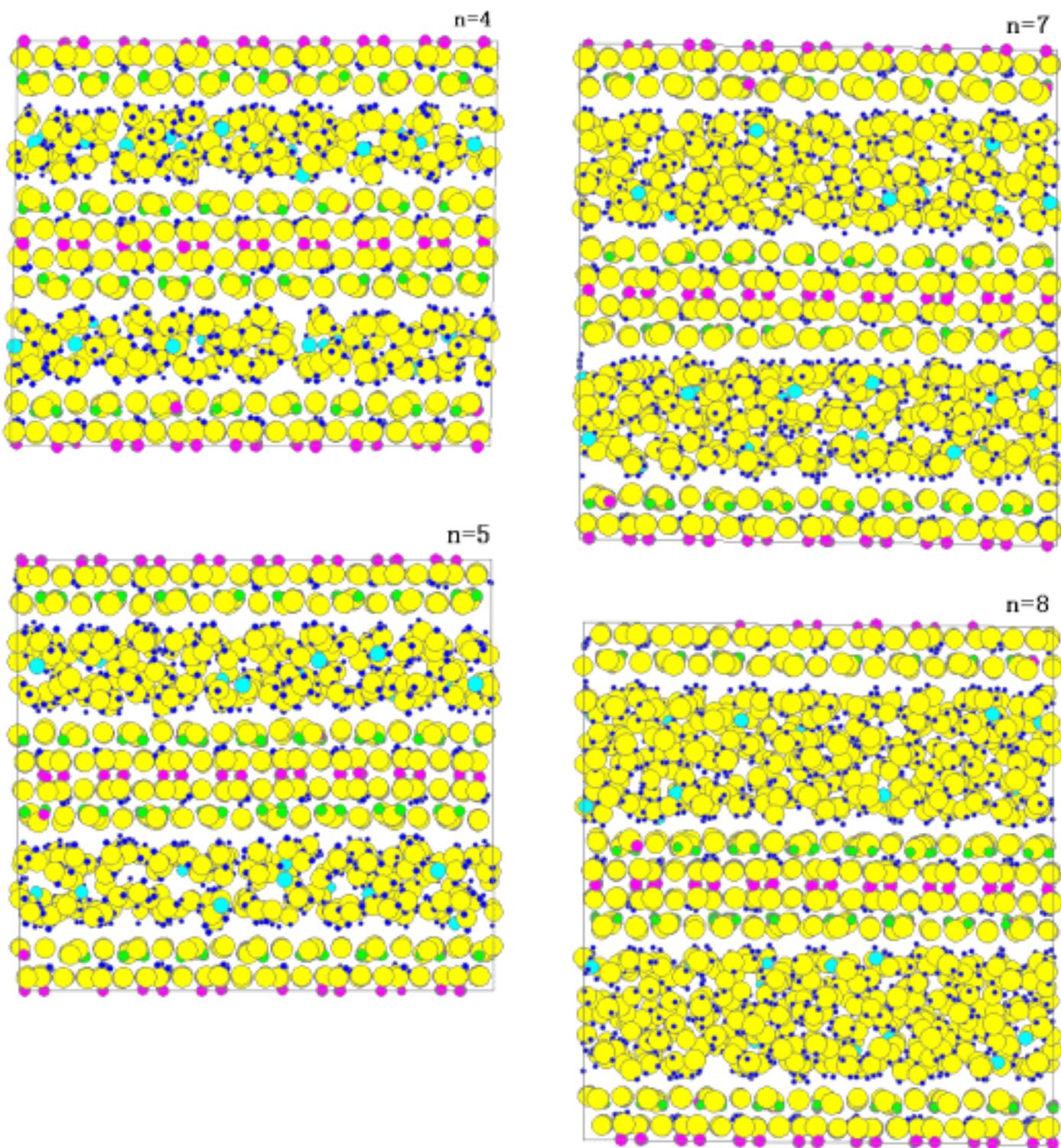


图 2.2.1 Continued.

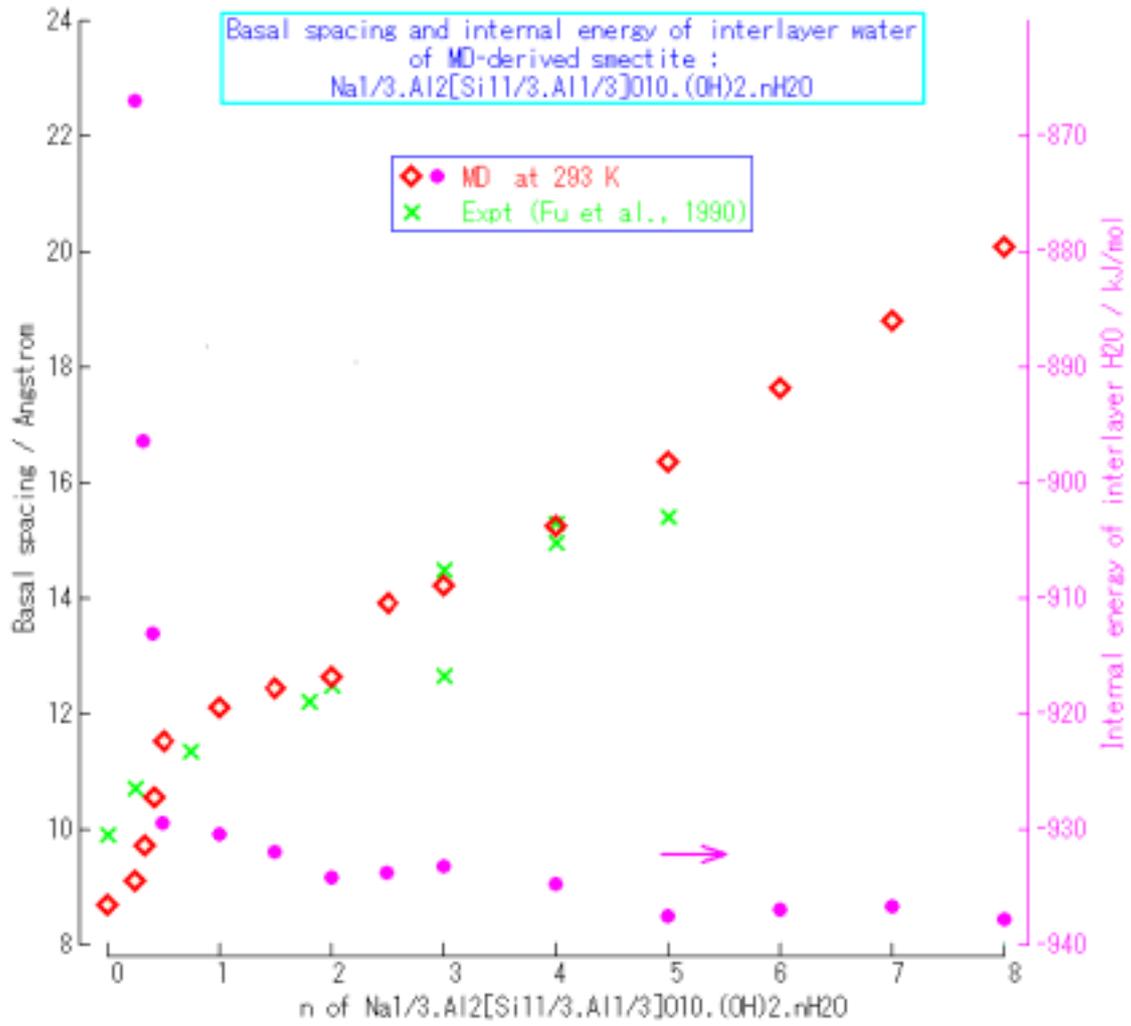


図 2.2.2 分子動力学法計算によるスメクタイト (バイデライト) の膨潤挙動 : 底面間隔 - 水和数, および層間水の内部エネルギー - 水和数のグラフ

表 2.2.1 スメクタイト - 水系の分子シミュレーションのための原子間相互作用モデルのパラメータ

```

=====
スメクタイト
O      z=-1.25528   w=16.00   a=1.903   b=0.150   c=29.600
Si     2.400        28.09    0.908    0.090    0.000
Al     2.250        26.98    1.015    0.080    0.000
H      0.340         1.01     0.081    0.044    0.000
Na     1.000        22.09    1.318    0.120    9.000
O-Si   D1=34300.0      1=4.0    D2=-3121.0  2=2.0
O-Al   26778.0        4.0     -1936.0    2.0
O-H    6931.9         5.52    -1442.1    2.76
=====
水分子
O      z=-0.720      w=16.00   a=1.8331  b=0.138  c=23.880
H      0.360         1.01     0.1594    0.041    0.000
O-H    D1=-1137.0      1=2.72  D2=0       2=0       D3=15.7   3=9.10   r3=1.160
H-O-H  fk= 0.000126   0=99.50  gr=1.41    rm=9.8
=====

```

局所物性解析

構造および物性は、結晶表面に平行な厚さ約 2.5Å のスライスした各領域について調べた。

水分子の配向性の空間的統計は、各水分子について、その分子内の OH 結合をからなるベクトル $[O-H_j]$, $j=1,2$, を用いて、 $[O-H_1] + [O-H_2]$ ベクトル, と $[O-H_1] \times [O-H_2]$ ベクトルのそれぞれが結晶表面に垂直な軸 (基本セルの長辺) となす角度の余弦 (\cos) を調べ、アンサンブル平均として統計を取った。

水分子の局所拡散係数には、 H_2O 分子の O 原子について、各スライスした領域内に滞在する間の原子の平均 2 乗変位 (m.s.d.) の時間に対する傾きを用い、Einstein 式により求めた。

水の局所粘性係数は、純水について、Green-Kubo 法と Stokes-Einstein 法を用いて、拡散体半径 (純水) を決め (計算値: 1.5 Å), 結晶表面系についての局所拡散係数から、Stokes-Einstein 近似により求めた。

結果-構造

スメクタイト表面に存在する強く構造化された水分子層は 1 層のみであった (図 2.2.3 (中))。スメクタイト分子のすぐ隣の層において、z 軸に対する分子軸の角度分布において 2 山が見られ、水素結合がスメクタイト分子側に向いているものとその反対側のもの

が卓越している (Single ice sheet 構造とよぶ)。また,スメクタイト表面近傍では水の密度が 1 g/cm^3 より明らかに小さくなっている。

結果-物性

スメクタイト表面では,水の拡散係数や粘性係数がバルクの水のそれらと同じ程度の値に到達するにはスメクタイト表面から 1 nm 以上の距離が必要であり,この間は拡散係数がほぼニアに変化する (図 2.2.3(下))。

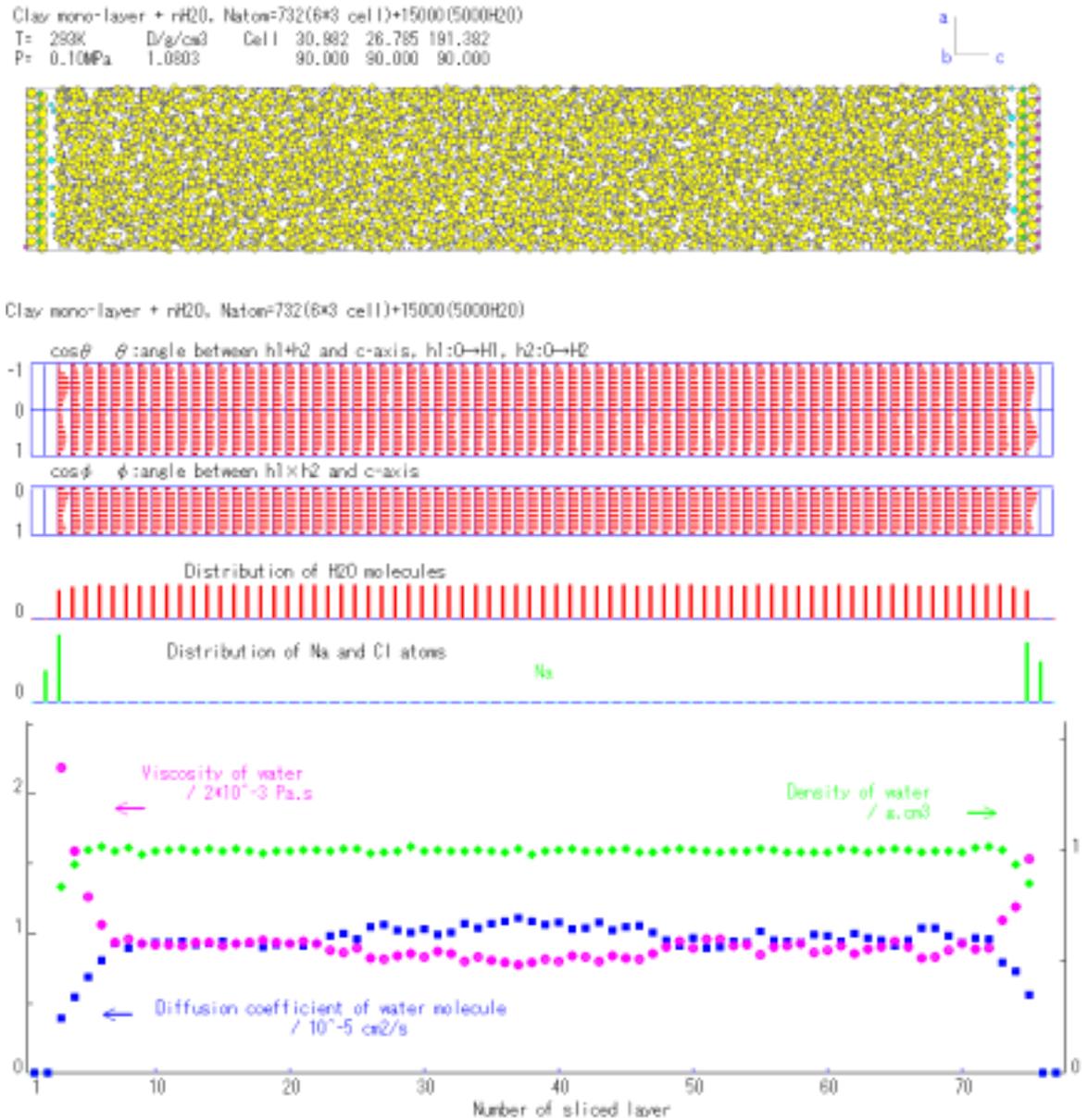


図 2.2.3 スメクタイト(バイデライト) 1 分子 - 5000 H₂O 分子 系 : (50 万ステップ)。(上) 構造のスナップショット。(中) H₂O 分子配向の位置依存の統計。(下) H₂O 分子の拡散係数(), 粘性係数(), 密度()。

(3) スメクタイト結晶端面における水分子の吸着特性

スメクタイト結晶端面の作成に関して、結晶化学・構造化学に基づいて新たなモデルを作成した。このモデルでは端面の構造はきわめて安定である。端面にある Si-O 四面体の末端が Si-OH となっていることは同様である（図 2.2.4）。この新モデルに基づくスメクタイト分子について、100 個、200 個、および 300 個の H₂O 分子を近接させて、水に不飽和な条件（スメクタイト分子の表面全部を H₂O の集団が取り囲まない）のもとで、H₂O 分子がどの部位に、どのように吸着するかを調べた。

図 2.2.5 にこれら 3 種の系について MD 計算を行って、十分に平衡化した後の各系の構造のスナップショットを示す。スメクタイト分子は紙面に垂直な方向に、周期境界条件で無限に続いている。

端面の凹部に Na⁺イオンが埋まっていることが分かる。Na⁺イオンは粘土分子を電荷中性にする個数だけ含まれている。また端面近傍の 4 面体席は Si で占められるように構造モデルを作成している。すなわち 4 面体の Al は端面から離れてスメクタイト分子の中のほうに配置されている。それにもかかわらず、端面凹部はほぼ Na⁺イオンで覆われている。

次にわかることは、スメクタイト分子の平坦な表面部分に関して、Na⁺イオンが存在していないところは H₂O 分子も吸着していないことである。

したがって、H₂O 分子は Na⁺が吸着した端面も含めて、Na⁺イオンと共に（共同して）スメクタイト分子に吸着しているように見える。また一層の水分子が平たく吸着するのではなく、2 ないし 3 層程度に厚く盛り上がって吸着している。

結論として、端面は Na⁺が強く吸着しているため、H₂O 分子も吸着し易いことになっているものと考えられる。今後、より大きなスメクタイト分子-端面系を作成して、吸着エネルギーや Na⁺イオンや H₂O 分子の移動の観点からの解析を行う必要がある。

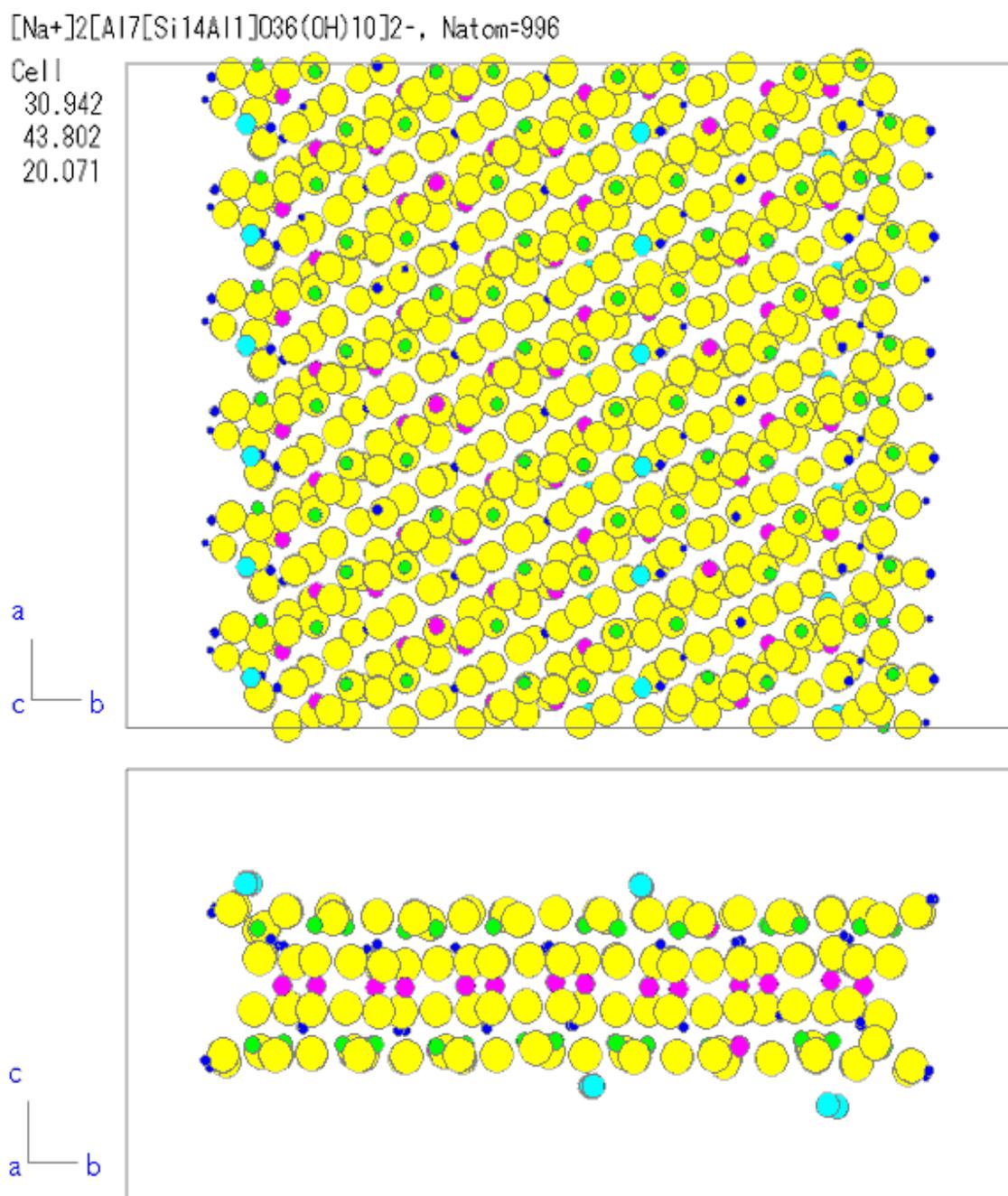


図 2.2.4 端面をもつスメクタイト分子モデル
(真空中で MD 計算を行い, 初期緩和されている途中)

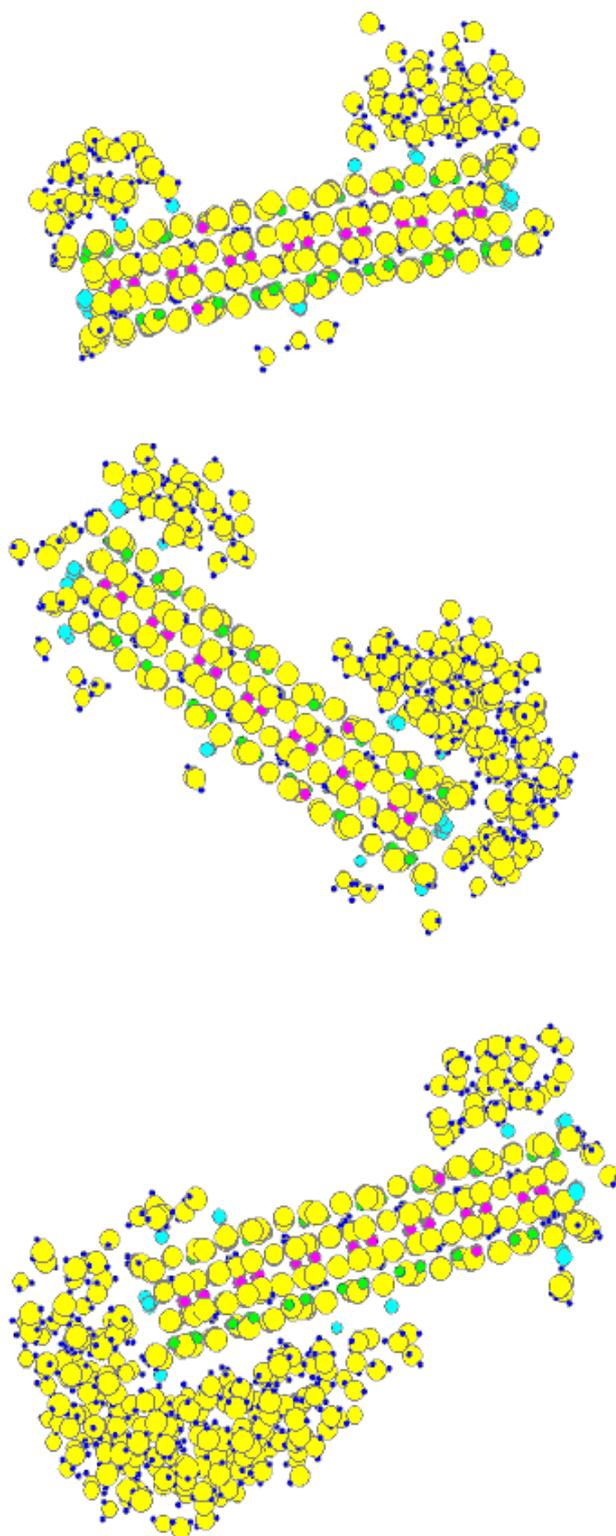


図 2.2.5 MD 計算によるスメクタイト分子端面-水系の十分に平衡化した後の構造のスナップショット(上) 100H₂O ,(中) 200H₂O ,(下)300H₂O

さらに、端面を持つスメクタイト分子が水中に完浴しているモデルを用いて、端面近傍での H₂O 分子の吸着挙動と局所物性を調べる必要がある。そのために図 2.2.6 のようなモデルを作成した。前項と同じスメクタイト分子を基本セル内 5000 個の水分子で取り囲んだものである。このようなモデルを用いて、分子表面の構造と物性のものよりさらに大規模な分子動力学計算を行うことにより、端面近傍の挙動が明らかとなる。より大規模となるのは、局所領域は前のものが板状であるのに対し、このモデルでは棒状となりより小さな体積領域であるため、より長時間の統計平均を必要とするからである。

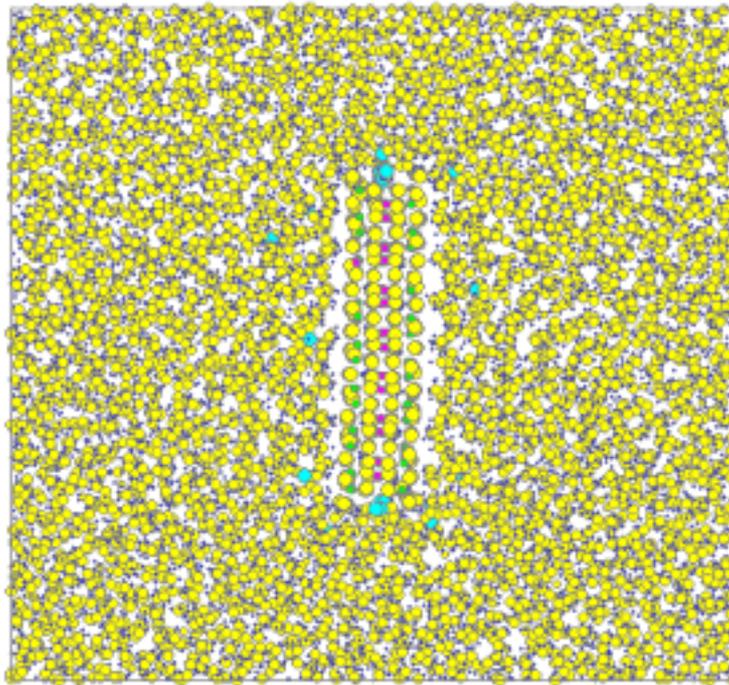


図 2.2.6 水中のスメクタイト分子（帯状）モデル

(4) 完全スメクタイト分子の作成とその端面構造

(1)および(2)項で用いたスメクタイト分子は1方向のみに対抗する端面を持ち、周期境界条件による無限長の帯状の形状をしたものである。しかし、ベントナイト中のスメクタイトは厚さ1nm(1層の層状体)、拡がり数が数10nmから数100nmの平板状で、直線的あるいは不規則な端面を持っている(図2.2.7)。水・水溶液存在下でのスメクタイト分子間、スメクタイト-造岩鉱物(石英、長石など)間の相互作用を分子シミュレーションを用いて調べる場合には、このような、すべての端面を持つスメクタイト分子、すなわち完全粒子モデルを作成する必要がある。

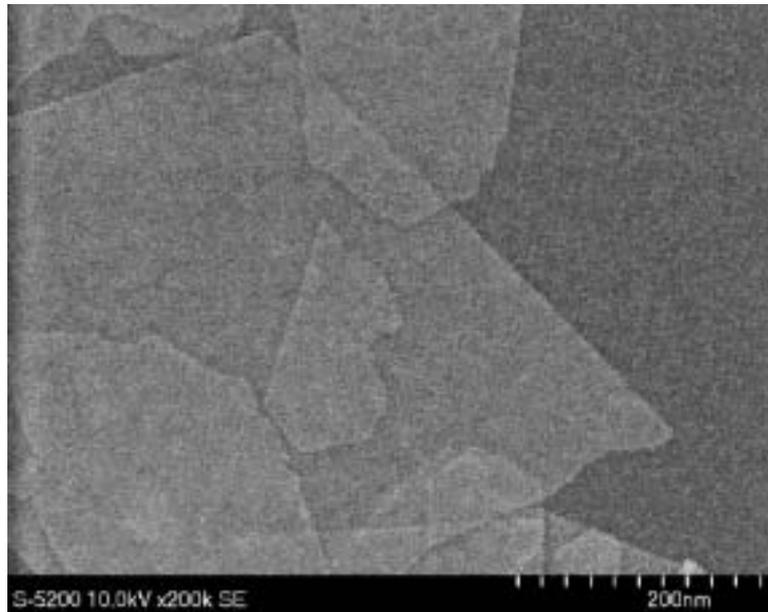


図 2.2.7 クニゲル中のスメクタイト分子の FE-SEM 像

完全スメクタイト粒子モデル作成にあたっては、スメクタイトを構成する Si-O 四面体と Al-O 八面体についていくつかの構造化学的設定を行う必要がある。すなわち、化学結合論の立場から合理的でかつエネルギー的に安定な構造モデルとなっているための構造的制約である。それには次のようなものが考えられる。ただし内部から端面まで原子配列（結晶構造）は変化しないものと仮定する。

- ・ SiO₄ 四面体は完全である。
- ・ AlO₆ 八面体は、その 1 個の酸素原子を失い、5 配位になっても良いとする。
- ・ AlO₆ 八面体は、その 2 個の酸素原子を失い、4 配位になれるか？
- ・ AlO₃, AlO₂, AlO₁ などはない。
- ・ Si-O 四面体 6 員環が切れても良いのでは。
- ・ Al-O 八面体 6 員環が切れても良いのでは。
- ・ 端面の酸素原子の結合原子価の不足は、OH を形成しても、1/2 以下であり（1/3, 1/4?）、不足が負、すなわち結合原子価の和が 2 を超えない。

ここで、Si と Al の配位数と Si-O 四面体 6 員環と Al-O 八面体 6 員環のいずれもがすべての端面で完全であるような完全粒子モデル構造はありえないことがわかった。八面体層に対するその両面への四面体層の相対的接続のしかたから、スメクタイト分子の構造として 2 種類（1 型と 2 型）のみが存在することがわかる（図 2.2.8）。ここで、1 型は雲母族の結晶構造と同一のものである。Al 原子の周りの O 原子について、5 未満の低配位数のものは出現しないとして、6 配位と 5 配位のものについてのみ考えると、端面の構造としては表 2.2.2

の6種類が考えられる。

表 2.2.2 スメクタイト分子端面の構造種

	Si-O 四面体	Si-O 6 員環	Al-O 八面体	Al-O 6 員環	辺の数
1 型 a					1
b		x x			1
c			5	x	2
d			5		2
2 型 a		x			4
b				x	2

は完全であること， 5 は5配位， x は不完全を示す。

この中で，辺 1a は構造的には非常に整っているが，6 角形粒子の 1 辺を形成しているに過ぎない。前項の帯状分子は 1a 辺と 1b 辺のみからなっているものである。

これら 6 種類すべての端面について，真空中の安定性，飽和と不飽和における端面近傍での水分子と交換性陽イオン等の吸着および，水と水溶液の物性挙動を調べる必要がある。それにより 1 型と 2 型の相対的安定度に関して議論が可能となり，さらに，前出の写真のように，直線的な端面と，不規則な形状の端面との違いについても理解が進むものと考えられる。1 型モデルについて，分子シミュレーション計算のためのモデルを作成したものが図 2.2.9 である。分子の差し渡しは約 10nm で，原子数は合計 6025 である。バイデライトにするためには，四面体の一部を Al に置換し，同数の Na⁺イオンを周囲に配置する。水に飽和した系では 3 万原子かそれ以上の系となろう。さらに複数枚の粘土分子を含む水飽和系には 5 万原子程度の系が必要であるが，最新の cpu を用いた 16cpu 程度の MPI 並列システムを用いれば十分に可能な計算規模である。

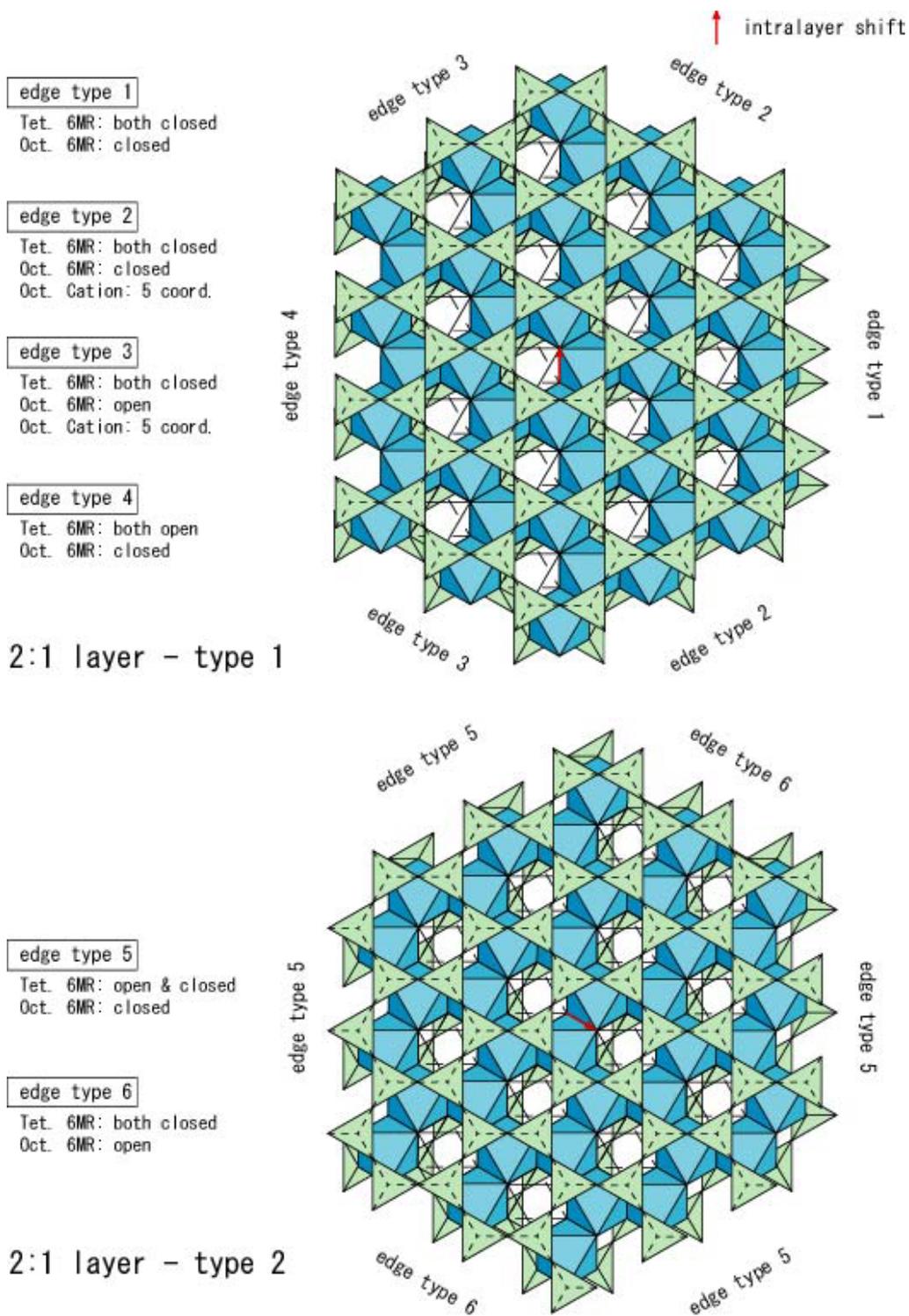


図 2.2.8 スメクタイト粒子の構造モデル：1型（上）と2型（下）

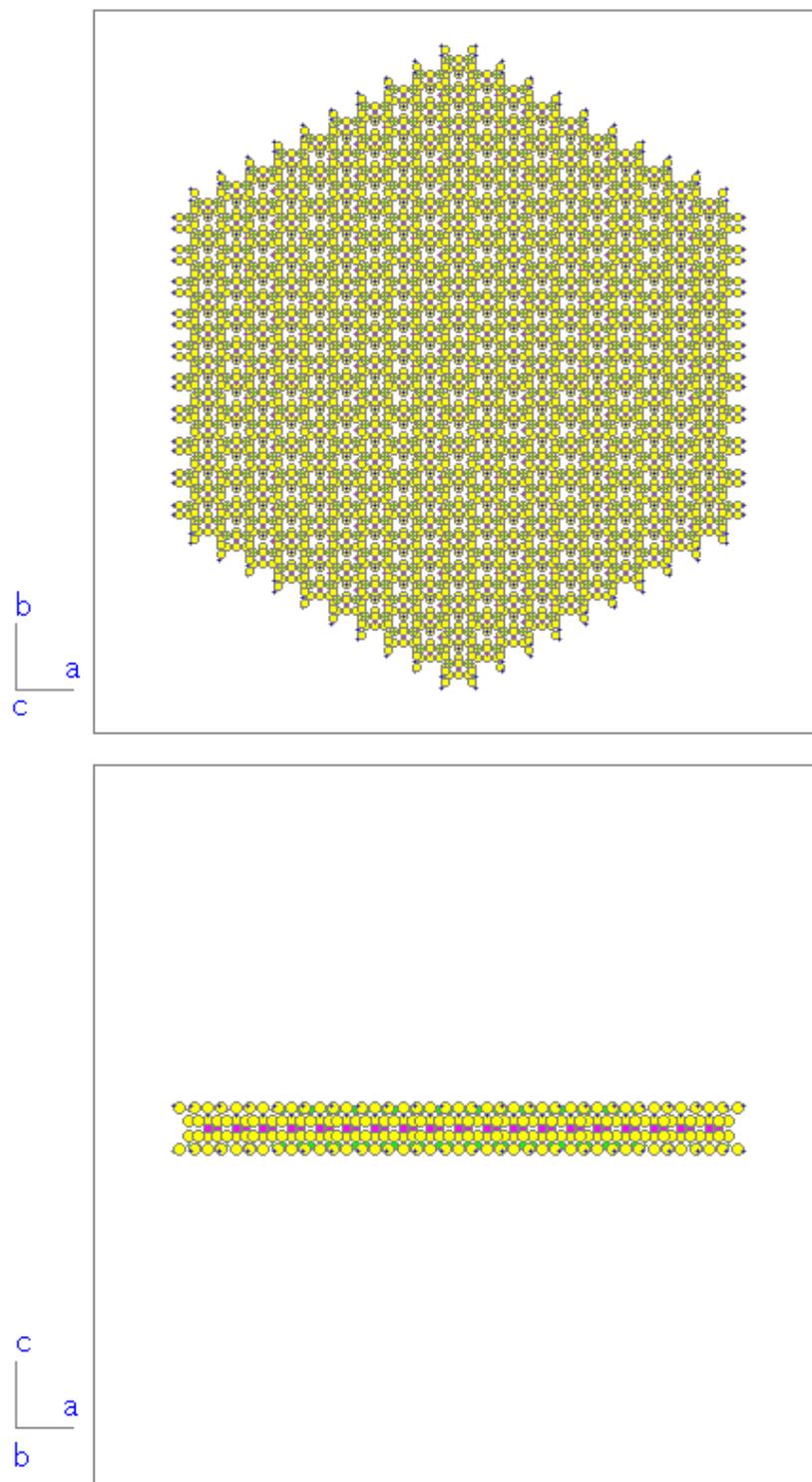


図 2.2.9 1 辺 12nm の立方体セル中に作成したスメクタイト分子の構造

2.2.2 NaCl 水溶液の物性とスメクタイト表面での挙動

2.2.1 項では, Na 型スメクタイトが純水中に存在するシステムを議論した。ここでの Na^+ イオンは, スメクタイト結晶の負の電荷を補償するために存在しているものである。しかしながら, 天然環境あるいは地層処分システムにおいては, スメクタイトに接触するのは純水ではなく, なんらかの溶質を含む地下水である。したがって, 水溶液中での溶質とスメクタイトのふるまいを知ることが重要となる。地下水水質は変化に富むものであるが, ここでは海水系の地下水を想定し, 溶液として NaCl 溶液を代表させる。まず, NaCl 水溶液の構造と物性について MD 計算を行い, その後, スメクタイト-NaCl 水溶液系の MD 計算を行った。

(1) アルカリ塩化物水溶液の構造と物性

H_2O 分子と NaCl 「分子」の混合系を考え, これら両者の合計として 2000 分子の系, $m\text{H}_2\text{O}-n\text{NaCl}$, $m+n=2000$ について(NPT)アンサンブル MD 計算を行った。温度・圧力は 293K, 1 気圧である。初期状態は Na^+ と Cl^- が互いに離れた配置を与えた。

NaCl について 0.5mol% ($m:n=199:1$) から 10mol% ($m:n=180:20$) までの 9 種の系について MD 計算を行った。1mol% NaCl ($m:n=198:2$) のものはおよそ海水相当であり, 10mol% のものはほとんど飽和水溶液に近いものである。各濃度の系の構造のスナップショットを図 2.2.10 に示す。

最も希薄な溶液である 0.5mol% NaCl 水溶液においても, Na^+ と Cl^- は単独イオンで存在しているのではなく, 少なくとも Na^+Cl^- クラスタを形成している。NaCl 濃度の増大と共に Na^pCl^-q クラスタを構成する p と q は大きくなっている。計算した濃度範囲の中で, 最も濃厚な系では, クラスタと水のそれぞれの領域と形状が系の大きさに規制されてしまっている可能性がある。比較のために, $1800\text{H}_2\text{O}-200\text{NaCl}$ 系に加え, 同一組成の $3600\text{H}_2\text{O}-400\text{NaCl}$ 系および $5400\text{H}_2\text{O}-600\text{NaCl}$ 系の MD 計算を行った(図 2.2.11)。その結果, 大きな 2 つの系では, 大きなクラスタが形成されてはいるものの, 「均質」溶液としての挙動をしているものと考えられる。飽和濃度に近い濃厚溶液では 40 Å の基本セルは十分な大きさではないと言える。

また, これまでの規模の MD 計算では, 純水とアルカリ塩化物水溶液で, 水分子の自己拡散係数について有意な差は見られなかった。これについても同様に, 同様な大きな系での取り扱いが必要であると考ええる。

(2) スメクタイト - NaCl 水溶液系

1 枚の 2 次元方向には無限に広がるスメクタイト分子と, それに接する $3960\text{H}_2\text{O} + 40\text{NaCl}$ からなる NaCl 水溶液について(図 2.2.12(上)), 293K, 1 気圧での NPT アンサンブル MD 計算を行った。溶液組成は NaCl について 1mol% であり, 海水を想定したものである。

スメクタイト-純水系に比べて、スメクタイト表面における水分子の構造形成はやや弱いようである(図 2.2.12(中))。水溶液系と同様に、 Na^+ と Cl^- は少なくとも Na^+Cl^- クラスターを形成している。また Cl^- イオンは、スメクタイト表面の Na^+ に結合する形で、スメクタイト表面近傍に存在しているものもある。水の密度は、スメクタイト表面で明らかに小さくなっている。

拡散層の形成は、純水の場合と比較して、拡散層の厚さが小さく、若干拡散係数の傾きが緩やかなように見える。したがって、水溶液の粘性挙動も若干低い粘性を示している。

前項の水溶液の構造の場合と同様に、この系でもサイズの問題が起こり得るであろう。ここでは長軸は 157 Å であり、それに垂直な方向のセルサイズは 27 Å × 31 Å である。これに対して、同じ粒子数で、もうひとまわり大きなセルを採用すると、長軸は 117 Å となり、それに垂直な方向のセルサイズは 31 Å × 36 Å となる(図 2.2.14)。原子間相互作用モデルが異なるので、構造と物性の比較はできない。前項の考察から、1 辺の長さが 27 Å はアンサンプルとして小さくて、正しい物性値を与えない可能性が大である。最短セルが 31 Å で十分であるかどうかについては、精密な比較を行う必要がある。

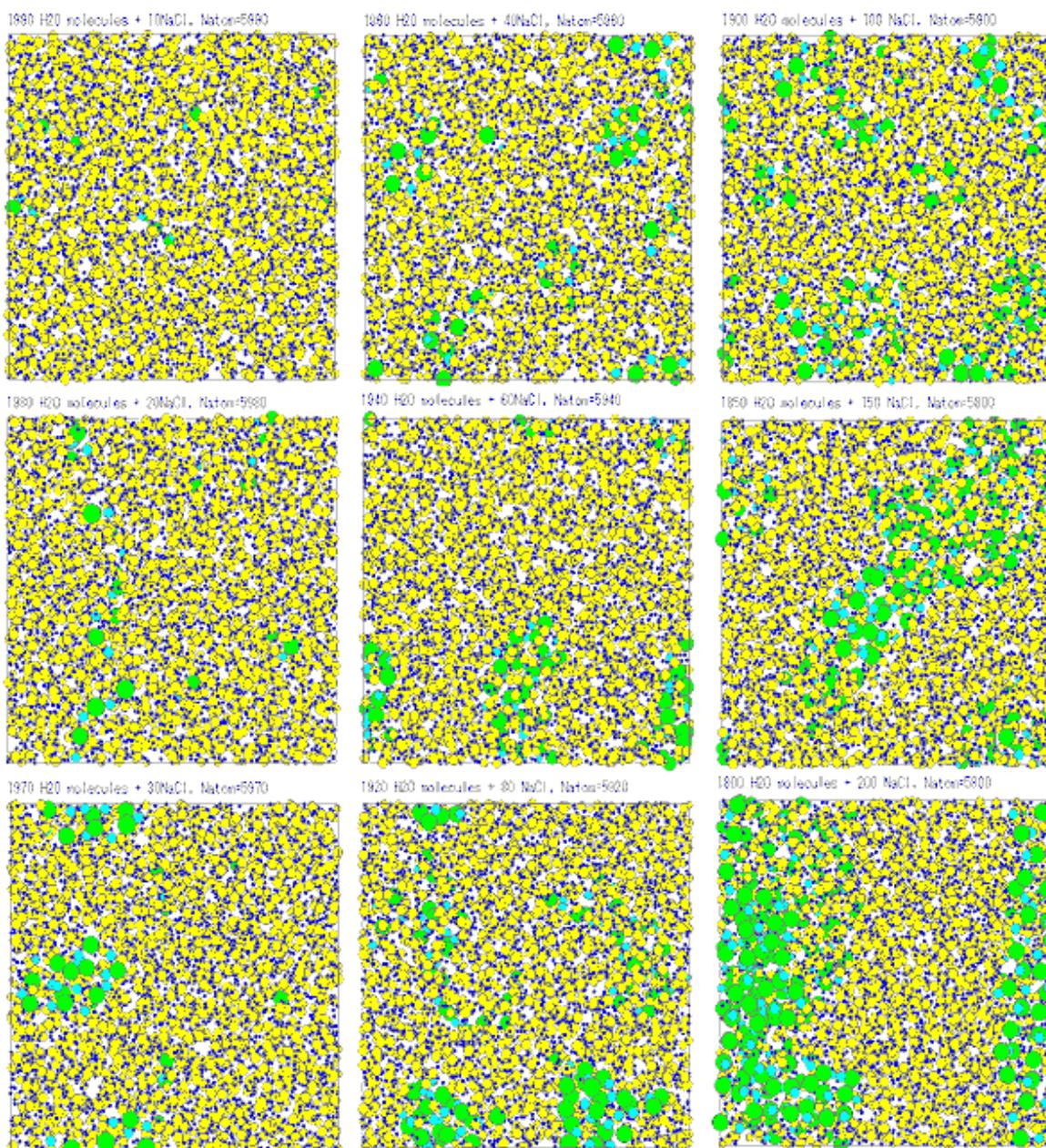


図 2.2.10 H₂O-NaCl 系の分子動力学シミュレーションによる構造のスナップショット
 緑色が Cl 原子，水色が Na 原子。原子・分子数は，mH₂O + nNaCl，m+n=2000（総計約
 6000 原子）からなる系である。[20 （ 1 気圧）での NaCl 飽和溶液では m:n=179.8:20.2]

		左 から 右	
上	m:n = 199:1(0.5mol%)	196:4(2mol%)	190:10(5mol%)
から	198,2(1mol%,海水)	194:6(3mol%)	185:15(7.5mol%)
下	197:3(1.5mol%	192:8(4mol%)	180:20(10mol%)

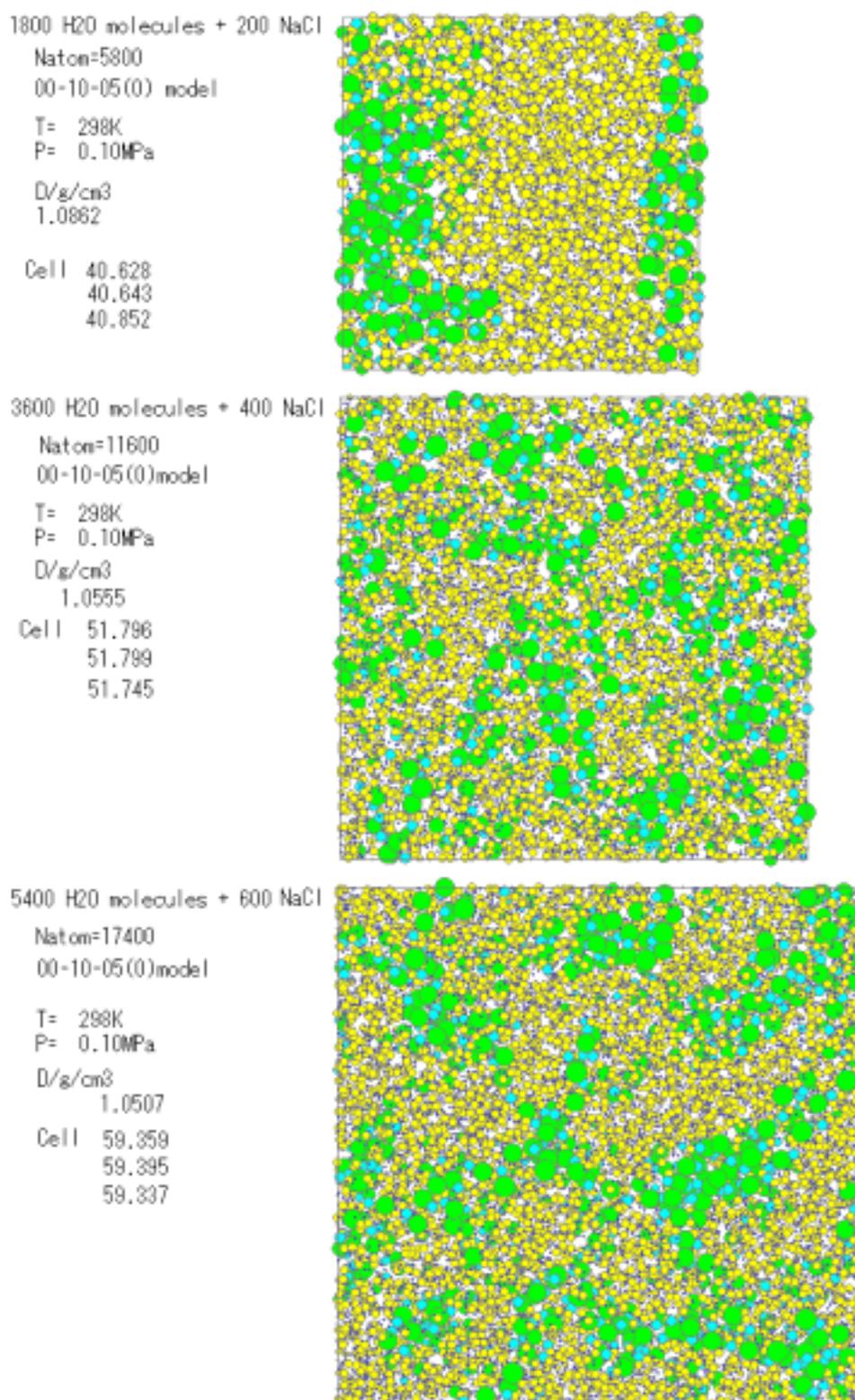


図 2.2.11 10 mol%NaCl 水溶液について異なる 3 種のサイズでの MD 計算の結果の構造のスナップショット。

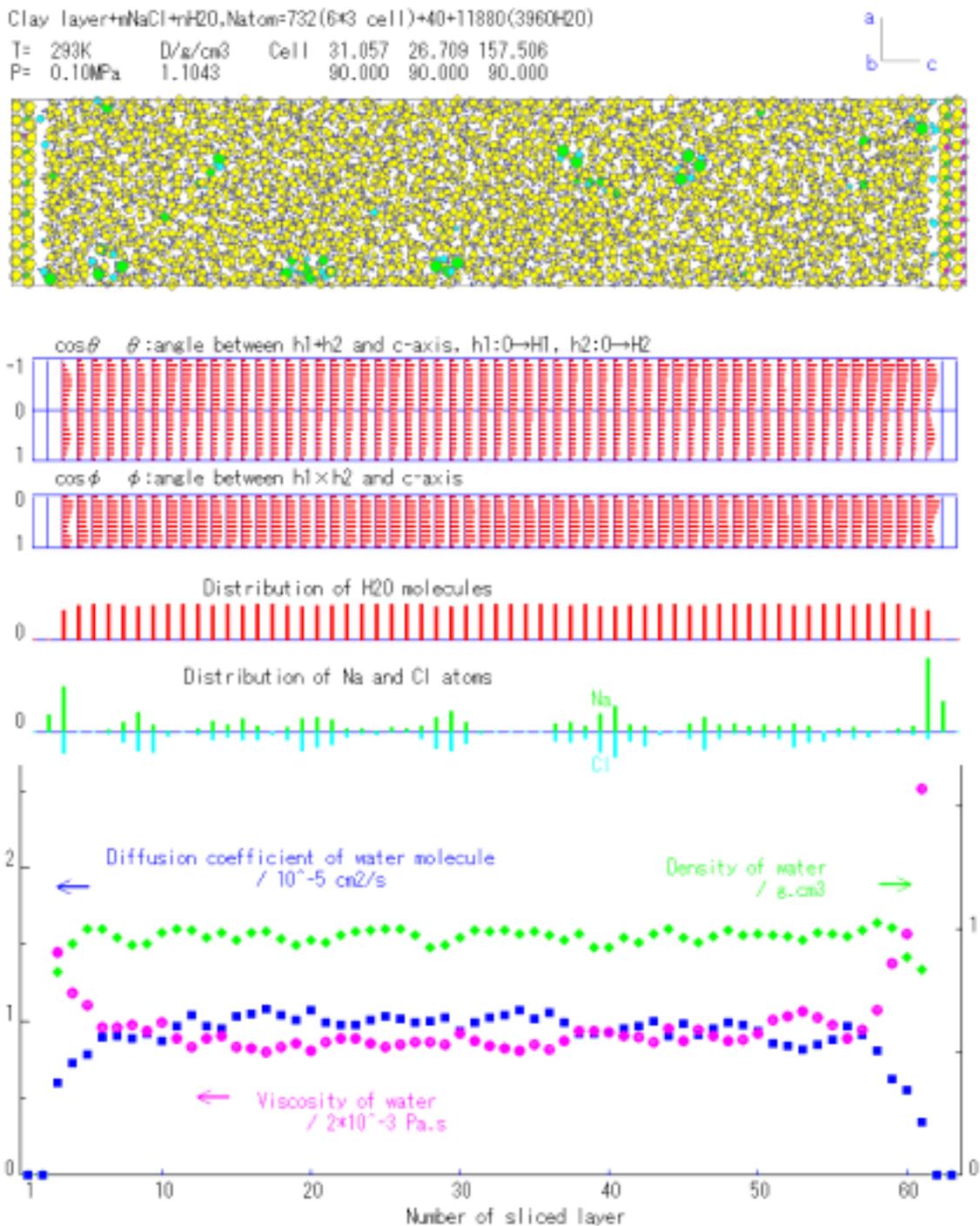


図 2.2.12 スメクタイト - NaCl 水溶液 (1mol%) 系の構造のスナップショット (上), 水分子の配向性と Na⁺および Cl⁻イオンの分布 (中), H₂O に関する局所密度, 局所拡散係数, および局所粘性係数 (下)

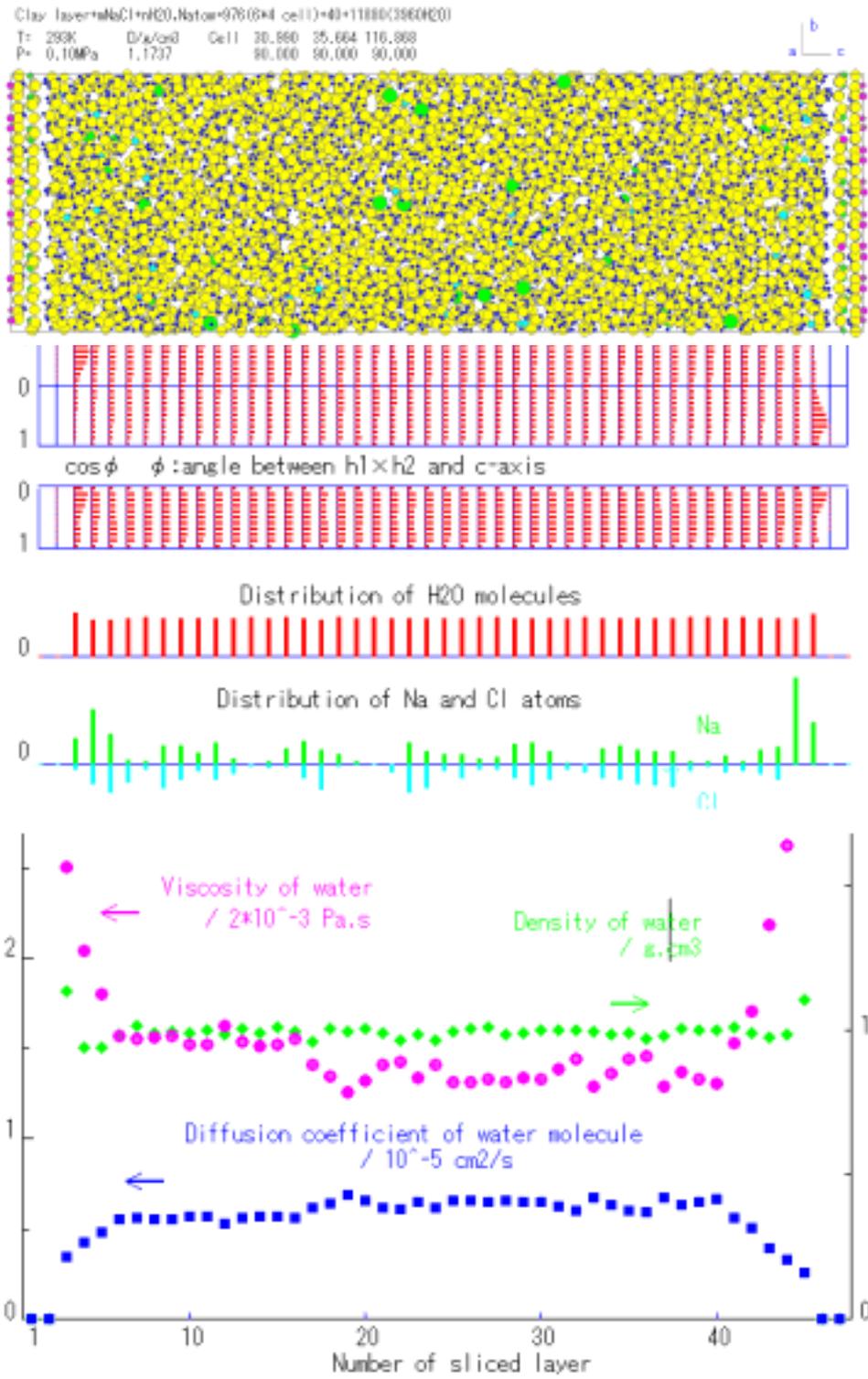


図 2.2.13 スメクタイト - NaCl 水溶液 (1mol%) 系の構造のスナップショット (上), 水分子の配向性と Na⁺および Cl⁻イオンの分布 (中), H₂O に関する局所密度, 局所拡散係数, および局所粘性係数 (下)

2.3 鉱物 - 水系の分子動力学計算

スメクタイト - 水系との比較のため、および想定される鉱物種の表面における水の挙動を調べるため、石英、MgO、および NaCl について、その表面近傍の水（純水）の構造と物性を調べるための分子動力学計算を行った。水（H₂O）分子のモデルとして新たに開発されたものを用いた。

MD 計算

スメクタイトの場合と同様に、3nm × 3nm × 10nm から 20nm 程度の直方体（MD 基本セル）の中に、薄膜の結晶層、石英(SiO₂)、ペリクレーズ(MgO)、岩塩(NaCl)を作成し、3000 個から 5000 個の水分子を接触させて置いた。石英の場合は m(1,0,-1,0)面(水晶の六角柱状結晶の柱面)を用い、その表面においてすべての Si は O について 4 面体 4 配位になるようにし、かつ非架橋結合 Si-O を Si-O-H とした。MgO と NaCl は(001)表面を用いた(表 2.3.1、図 2.3.1 から 2.3.3 の上)。

MD 計算には MXDORTO を使い、(NPT)アンサンブルで行い、時間間隔は 0.4fs とした。静電相互作用の計算には EWALD 法、運動方程式の差分法には Verlet アルゴリズムを用いた。また温度と圧力の制御は、それぞれ粒子速度と基本セルサイズの強制スケーリングによった。構造と物性の解析には数万ステップ以上の十分な平衡化後の 50 万ステップの原子座標データを用いた。系を構成する独立粒子数は 10000 個から 1 万 7000 個となり、単独の CPU (P 933MHz) では数 10 秒かかるため、これらの MD 計算にはすべて 4CPU ないし 8CPU の並列計算システムを用いた。

表 2.3.1 鉱物結晶とその表面の構成

鉱物	結晶表面		
ペリスレーズ (MgO)	(001)面 7 × 7 結晶格子		
岩塩(NaCl)	(001)面 7 × 7 結晶格子		
石英(SiO ₂)	m(1,0,-1,0)面 (水晶の柱面)	表面 Si-O	Si-O-H

原子間相互作用モデルは BMH-EXP 型を用い、パラメータは表 2.3.2 に示す。

表 2.3.2 原子間相互作用モデルのパラメータ

=====							
水分子							
O	z=-0.720	w=16.00	a=1.8331	b=0.138	c=23.880		
H	0.360	1.01	0.1594	0.041	0.000		
O-H	D1=-1137.0	1=2.72	D2=0	2=0	D3=15.7	3=9.10	r3=1.160
H-O-H	fk= 0.000126	0=99.50	gr=1.41	rm=9.8			
=====							
MgO							
O	z=-1.560	w=16.00	a=1.8137	b=0.172	c=22.000		
Mg	1.560	24.31	1.2391	0.075	3.000		
=====							
石英							
O	z=-1.0833	w=16.00	a=1.8650	b=0.146	c=30.80		
Si	2.200	28.09	0.9420	0.072	0.00		
H	0.400	1.01	0.1010	0.029	0.00		
O-Si	D1=-1681.0	1=1.950					
O-H	-980.0	2.780	D3=10.6	3=6.60	r3=1.111		
=====							
Cl	z=-1.000	w=35.45	a=2.129	b=0.160	c=28.000		
Na	1.000	22.99	1.318	0.120	9.000		
=====							

局所物性解析

構造および物性は、結晶表面に平行な厚さ約 2.5Å のスライスした各領域について調べた。

水分子の配向性の空間的統計は、各水分子について、その分子内の OH 結合をからなるベクトル $[O-H_j]$, $j=1,2$,を用いて、 $[O-H_1]+[O-H_2]$ ベクトル、と $[O-H_1]\times[O-H_2]$ ベクトルのそれぞれが結晶表面に垂直な軸（基本セルの長辺）となす角度の余弦（ \cos ）を調べ、アンサンブル平均として統計を取った。

水分子の局所拡散係数には、 H_2O 分子の O 原子について、各スライスした領域内に滞在する間の原子の平均 2 乗変位(m.s.d.)の時間に対する傾きを用い、Einstein 式により求めた。

水の局所粘性係数は、純水について、Green-Kubo 法と Stokes-Einstein 法を用いて、拡散体半径（純水）を決め（計算値:1.5 Å）、結晶表面系についての局所拡散係数から、Stokes-Einstein 近似により求めた。

結果-構造

石英表面(Si-OH)では構造化はほとんど見られなかった(図 2.3.1(中))。また、結晶表面に接する水1層程度の密度が 1 g/cm^3 より大きくなっている。

MgOの場合には、スメクタイトに比べ、弱く1層が構造化している(図 2.3.2(中))。また石英の場合と同様に、結晶表面に接する水1層程度の密度が 1 g/cm^3 より大きくなっている。

NaClでは、やはり弱い構造化が見られた(図 2.3.3(中))。[O H₁]+[O H₂]ベクトルの方向の分布は結晶面に向けた水分子が多いことを示している。表面水の密度は結晶表面まで約 1 g/cm^3 で、一定であった。

結果-物性

石英表面では拡散層は全く形成されなかった(図 2.3.1(下))。むしろ結晶表面で水の拡散係数が大きくなっている場合がある。

MgO結晶表面では、弱い構造化に対応して、弱い拡散層が形成されている(図 2.3.2(下))。この層は水1分子層相当である。

NaCl結晶表面では、拡散層は形成されなかった(図 2.3.3(下))。

これらの結晶表面構造、近傍水構造、および物性の相互の関連を理解するために、図 2.3.4のようなモデルを示す。図の上のように、スメクタイト(バイデライト)では分子表面に酸素原子が並び、また表面の所々にNa⁺イオンがある。したがって、分子表面に接する水分子は、分子表面と水素結合するもの(下向き)と、沖合いの水分子と水素結合するもの(上向き)が交互に並んで、氷(Ih)と同様の構造を形成して、安定化することができる。この場合、比較的規則的な水素結合のネットワークが形成されるため、分子の並進運動が抑制され、小さな拡散係数となる。

一方、石英のSi-OHで覆われた構造の場合(図 2.3.4(下))、その表面に接する水分子は、そのOH基と水素結合するため、水分子内の酸素原子を結晶表面に向けなければならない。交互に配列した構造を形成できないので、水分子は不安定隣、水素結合のネットワークも切れやすいため、大きな拡散係数となっている。

NaClやMgOについては、これら2種の中間の構造と物性となっている。詳細はまだわからないが、正負のイオンの配列の間隔が適当であれば、スメクタイトの場合のように、氷様構造を形成できるのではないかと考えられる。

MgO結晶表面は水中ではMg(OH)₂(ブルーサイト)様になっているほうが妥当であろう。また石英表面については、すべてのSi-OとSi-OHとするものとは異なった構造モデルが考えられる。今後、結晶表面原子配置とその水構造形成性との関係を系統的に調べ酸化物結晶-水・水溶液複合体の物性予測に発展させる必要がある。

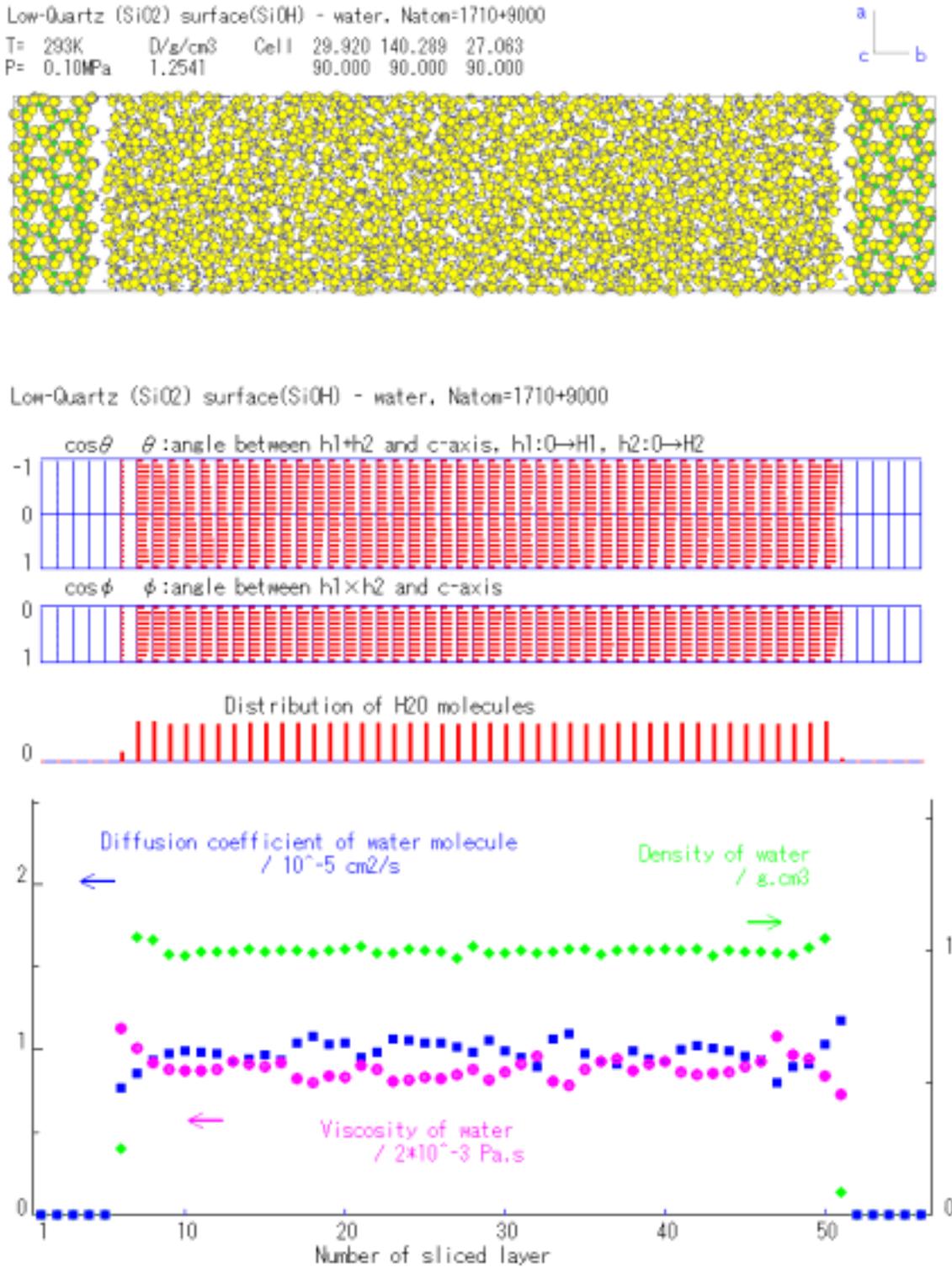


図 2.3.1 石英柱面 - 3000 H₂O 分子 系 : (50 万ステップ)

(上) 構造のスナップショット。(中) H₂O 分子配向の位置依存の統計。

(下) H₂O 分子の拡散係数(), 粘性係数(), 密度()。

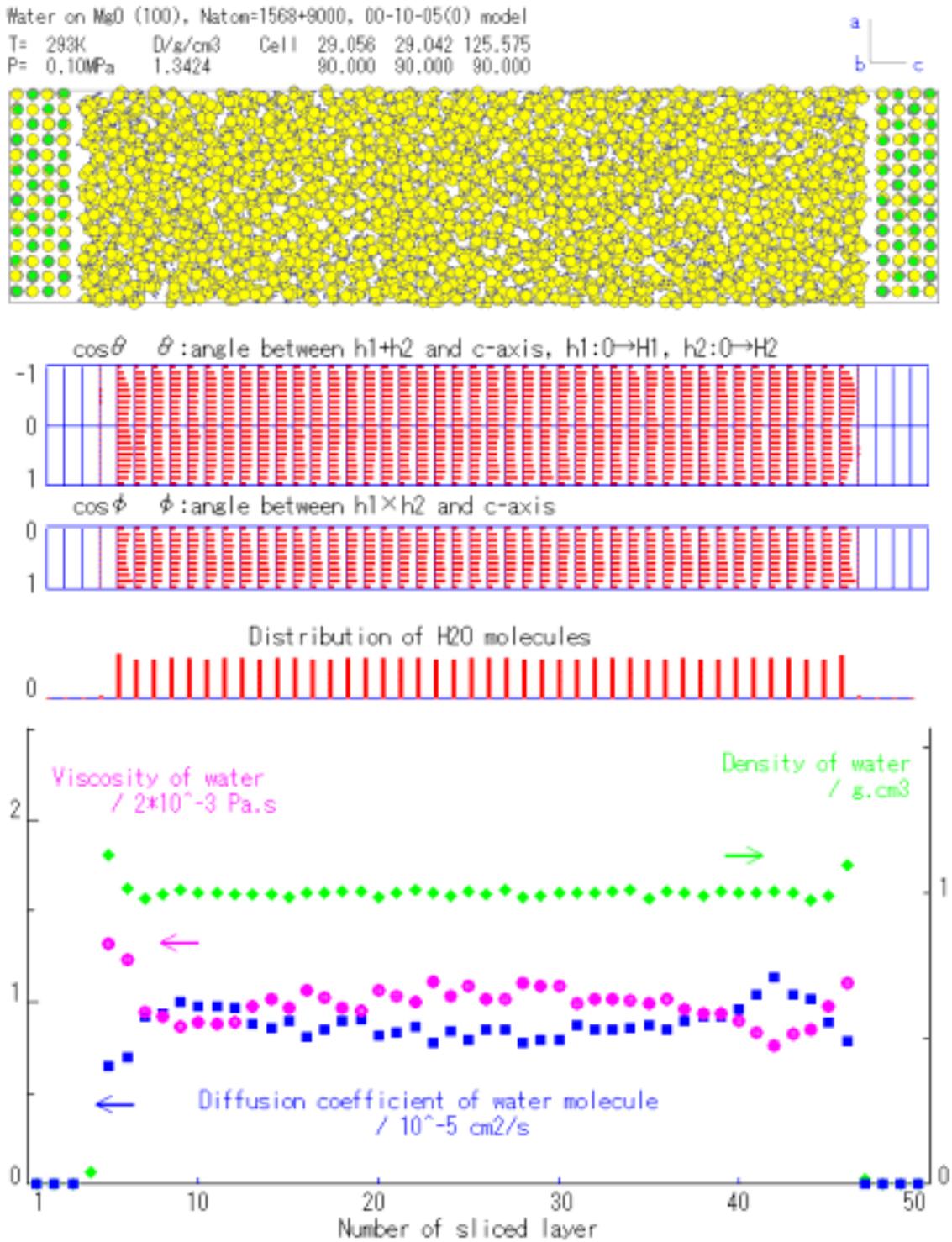


図 2.3.2 MgO (ペリクレーズ) 表面 - 3000H₂O 分子系 [00-10-05(0)]
 (上) 構造のスナップショット
 (中) H₂O 分子配向の表面からの距離依存性
 (下) H₂O 分子の拡散係数 (), 粘性係数 (), 密度 ()

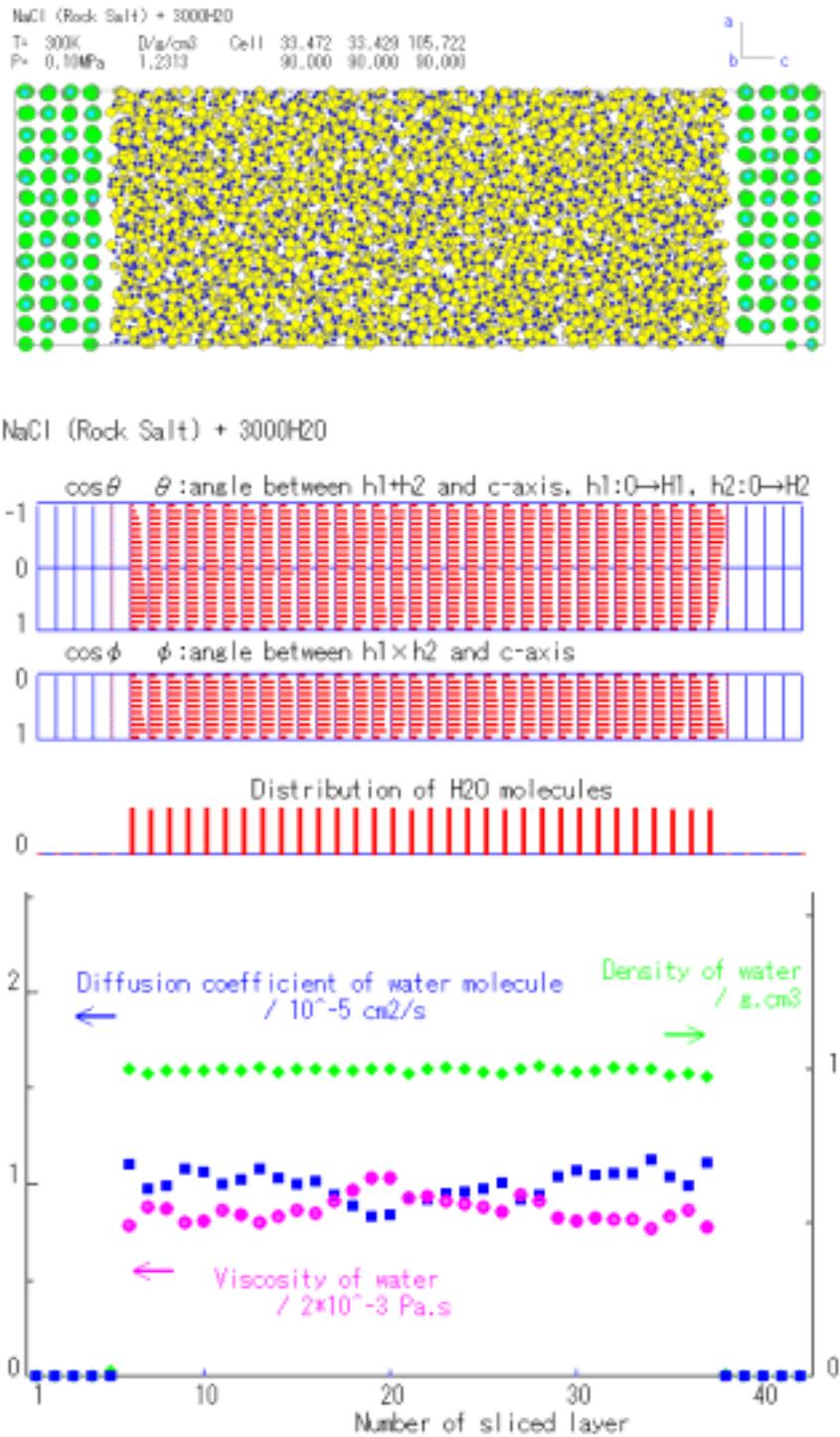
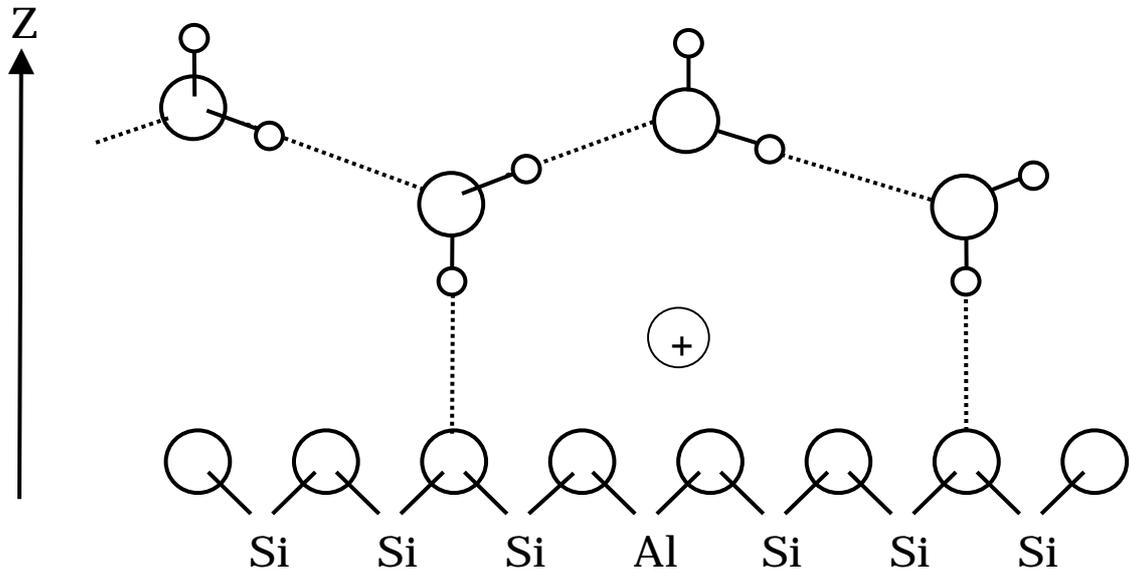


図 2.3.3 NaCl (岩塩) (001)表面 - 3000H₂O 分子系 [00-10-05(0)]

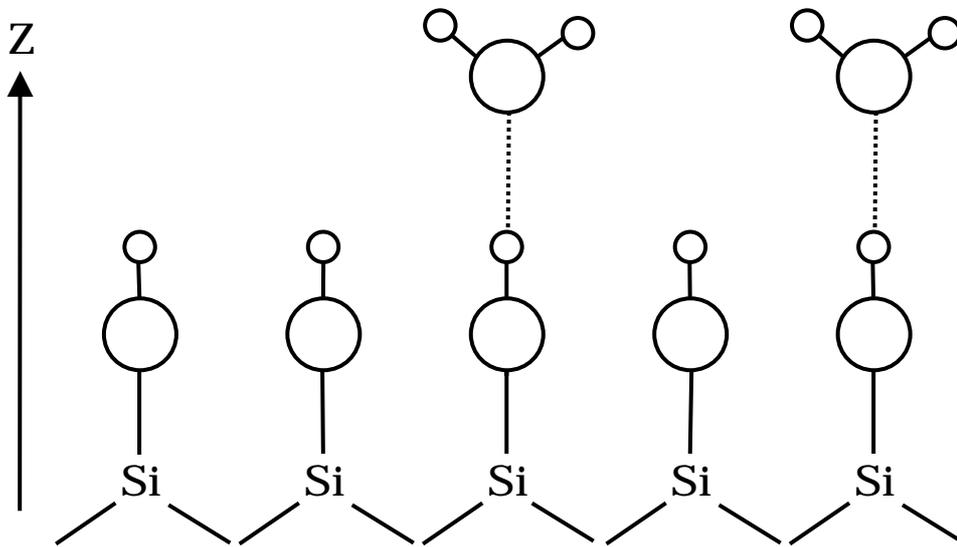
(上) 構造のスナップショット

(中) H₂O 分子配向の表面からの距離依存性

(下) H₂O 分子の拡散係数 (), 粘性係数 (), 密度 ()



親水的粘土分子表面の H_2O 分子の配置の模式図



石英 Si - OH 表面での H_2O 分子の配置の模式図

図 2.3.4 結晶表面と表面近傍水の構造形成についてのモデル

2.4 スメクタイト中の水の振動スペクトルに関する考察

2.4.1 分子動力学によるスペクトル計算

本項では、ベントナイト中の水の性質に関する議論を行うために、2.2.1 項と同様の方法で計算された分子動力学計算結果から、スメクタイト層間の水の動径分布関数および振動スペクトルの導出を行い、既存の分光学的な知見との比較考察を行う(鈴木・河村, 2001-1)。

(1) 計算および解析方法

分子動力学計算には、分子動力学計算プログラム MXDTRICL (Kawamura, JCPE, No. 029) を使用し、相互作用モデルには BMH-EXP を使用した (Kawamura et al., 1999; Ichikawa et al., 1999)。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リング制御されている。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。

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; Poinsignon et al., 1978) などの結果と直接的に対比することができる条件とした。計算条件を表 2.4.1 に示す。

分子動力学計算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, 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 (2.4.1 式)。

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle v(t) \cdot v(0) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (2.4.1)$$

$S(\omega)$ は振動数 ω 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。

$$\begin{aligned} \langle v(t) \cdot v(0) \rangle &= \frac{1}{N_S} \sum_{l=0}^{N_S-1} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i(t+t_0+l\Delta\tau) \cdot v_i(t_0+l\Delta\tau) \\ &= \frac{1}{3} \sum_{p=1}^3 \frac{1}{N_S} \sum_{l=1}^{N_S-1} \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N v_p^i(t+t_0+l\Delta\tau) \cdot v_p^i(t_0+l\Delta\tau) \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

2.4.2 式は、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。 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、2.4.2 式の 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。2.4.1 式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

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \langle v(t) \cdot v(0) \rangle \cos \omega t dt \quad (2.4.3)$$

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 (図 2.4.1)。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。

$$\rho g(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [S(k) - 1] \exp(ik \cdot r) dk \quad (2.4.4-1)$$

ここで、 ρ は粒子の数密度で、 k と 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 r_{ij} を用いて、

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right|^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \left\langle \left[\sum_{j=1}^N \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^N \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right]^2 \right\rangle \quad (2.4.4-2)$$

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。

$$RCN(\mathbf{r}) = \int \mathbf{r} \rho g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.4.5)$$

(2) 結果と議論

動径分布関数

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(図 2.4.2)。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 2.8 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 3.5 にみられるが、 $n=1.5$ 以上では明瞭ではない。約 4.0 ~ 5.0 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氷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。

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、O-H 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、O-H 結合の伸縮振動数(3000~3700 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~数百 cm^{-1} 程度と小さく、バルク水の O-H 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 cm^{-1} にあり、バルク水(3400 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 で、一方、水の場合は 2.8 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 で 4 になりほぼ一定であるのに対して、バルク水は 3.2 より短い距離で氷より配位数が少なく、3.2 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, 1971)。

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。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 (2.1.1 項図 2.1.4 参照)。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、すべ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に留意する必要がある。

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 (1), 変角振動 (2), 非対称伸縮振動 (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 3400cm^{-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 3300cm^{-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、スメクタイトの定義式 (2.2.1 項参照) 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 (図 2.4.3)。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 (図 2.4.3)。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。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、 3670cm^{-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、 3670cm^{-1} の鋭いピークが顕著で、 3300cm^{-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、 3400cm^{-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 3670cm^{-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、 3670cm^{-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。

考察

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 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 O-H 伸縮振動に帰属される。なぜならば、バルク水では 3670 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 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 (図 2.4.4)。3670 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、3000~3600 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)の方が水分子 シロキサン表面間の距離(3.0 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図 2.4.5 に模式的に示した。3000-3600 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 以上であり、水分子間の距離 2.8 よりも遠い距離にある。そのため、界面の O-H 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 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 2.2.1 項 図 2.2.3 (中) からも見て取れるように、界面の水分子 1 層程度の範囲で起こっていると推定される。

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 Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 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 O-H (八面体層にある O-H 結合) の多くがフッ素で置換されており、 3680cm^{-1} にある構造 O-H 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°C での脱ガス (1~24 時間) により、水和量は $1.0\sim 3.0$ 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 3400cm^{-1} をピークとする幅広い吸収帯が著しく減少して、 3640 、 3600cm^{-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、パ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を用いて、シロキサン表面と水の酸素間の距離を約 3.0 \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、 3420cm^{-1} をピークトップとする幅広い吸収帯と 3630cm^{-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 3420cm^{-1} 周辺の減少が著しい。Xu et al. (2000) は幅広い吸収帯を層間水に帰属し、 3630cm^{-1} の鋭いピークをモンモリロナイトの構造 O-H に帰属した。モンモリロナイトでは構造 O-H のフッ素による置換がほとんど行われないので、 3630cm^{-1} に構造 O-H 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、 3630cm^{-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. (2000) は 3420cm^{-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 3630cm^{-1} の鋭いピークに帰属され、 3400cm^{-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 3400cm^{-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. (2000) 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。

(3) 本項のまとめ

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を持つが、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 \AA 以上であった。層間水の伸縮振動スペクトルは、 $3000\sim 3600\text{cm}^{-1}$ の幅広いピークと 3670cm^{-1} 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 O-H 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。

表 2.4.1 Relationships among representations of water content in smectite.

Number of water, n^{*1}	Water / 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

(*1) Number of water molecule, n in $[Na_{1/3} Al_2(Si_{11/3} Al_{1/3})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O]$.

(*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).

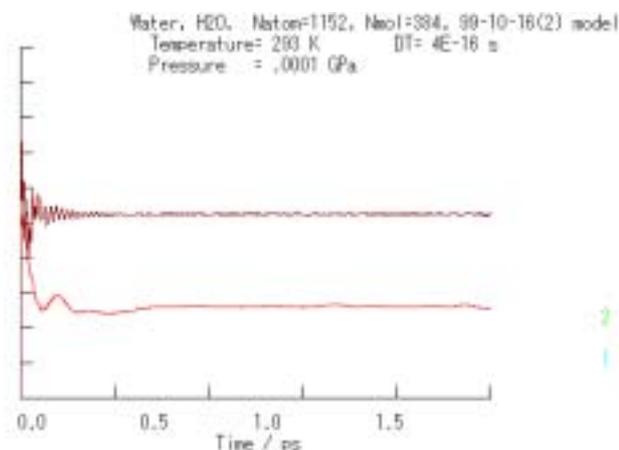
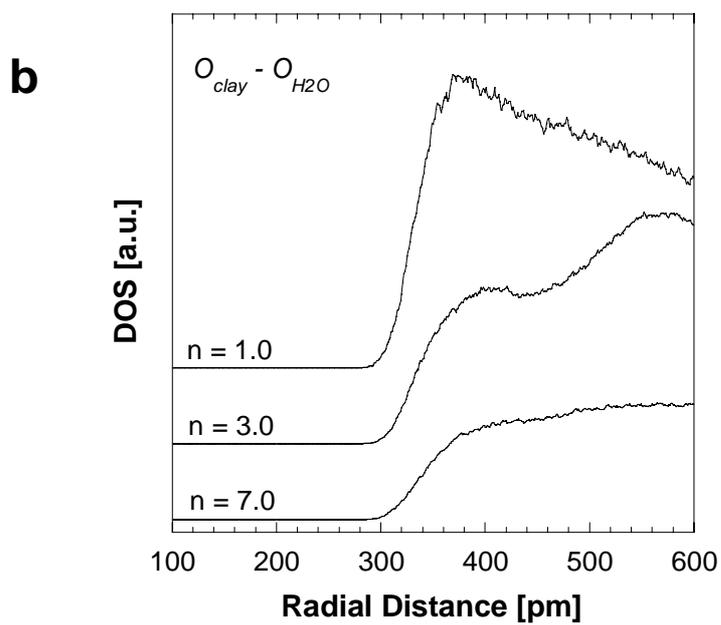
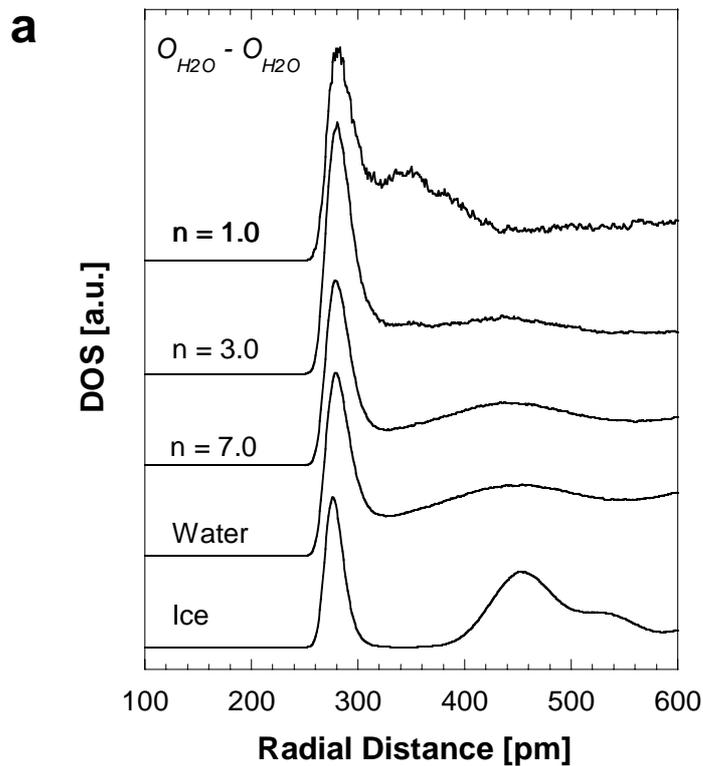
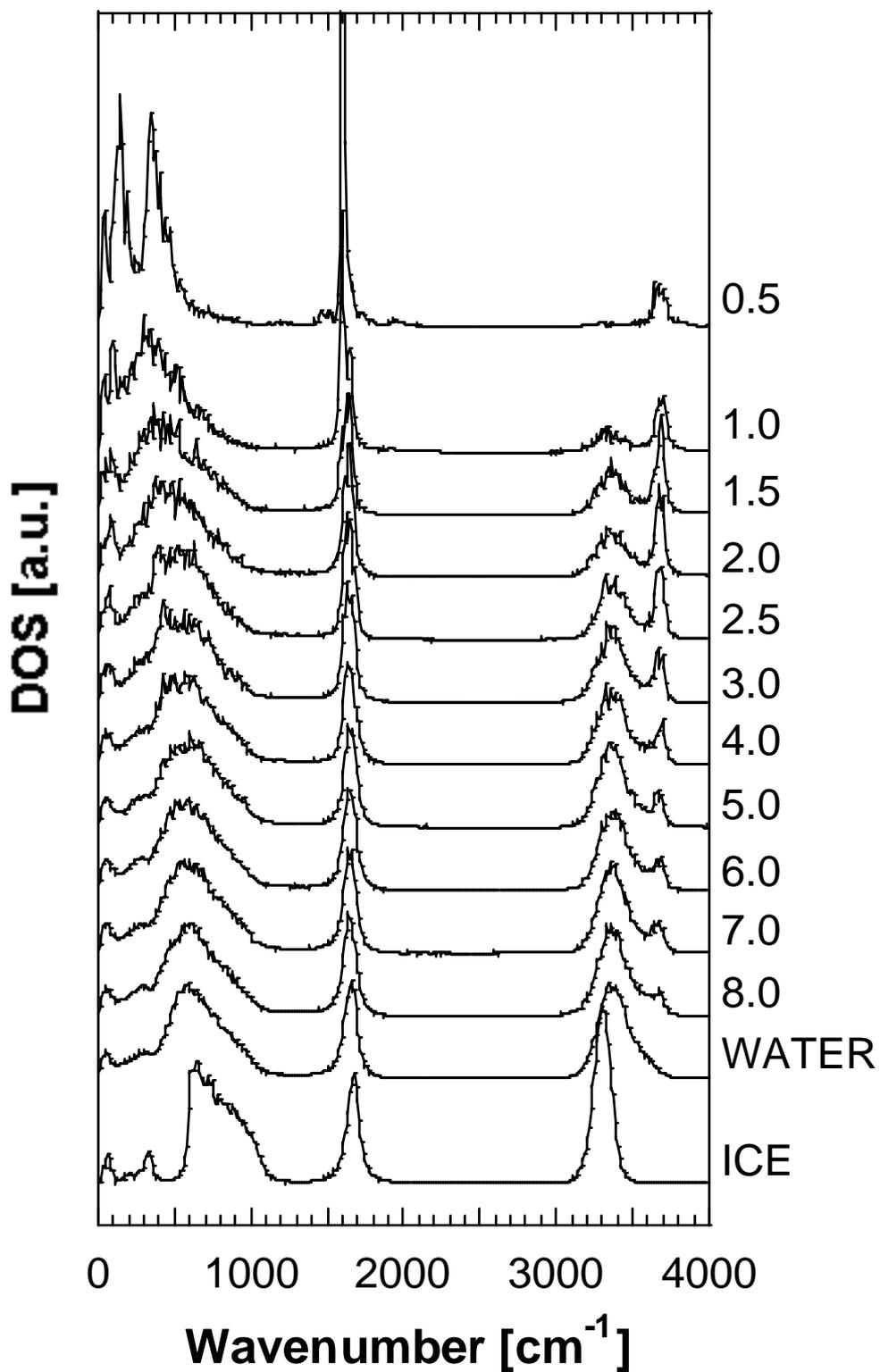


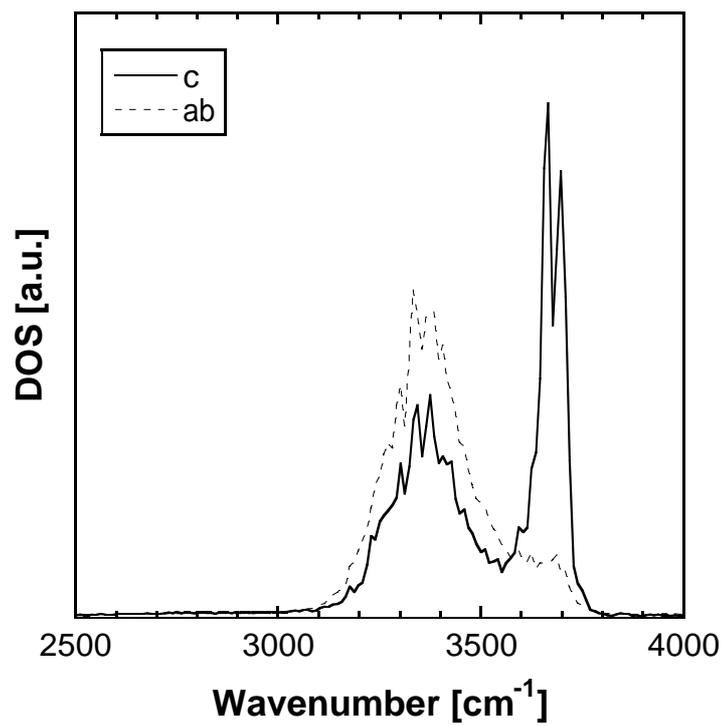
図 2.4.1 Velocity auto correlation functions of hydrogen and oxygen of bulk water.



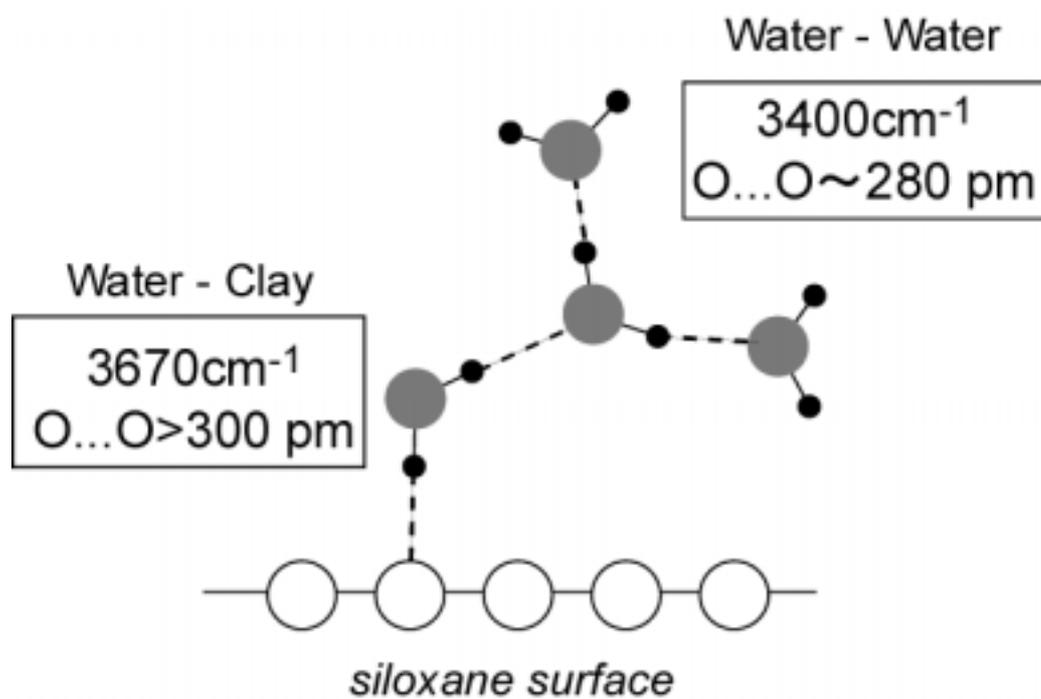
☒ 2.4.2 Radial distribution functions of (a) $O_{H_2O} - O_{H_2O}$ and $O_{H_2O} - O_{clay}$.



⊠ 2.4.3 Vibrational spectra of hydrogen atom of interlayer water. Inset numbers are the number of water molecules *n*.



☒ 2.4.4 Polarized vibrational spectra of interlayer water in the 3.0 H₂O system.



☒ 2.4.5 A schematic illustration of relationship between stretching band and hydrogen bond distance of interlayer water.

2.4.2 ラマン分光測定

本項では、分光学的な手法により、ベントナイト中の水の物性や構造に関する情報を得ることを目的に、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い、その結果について考察する(鈴木ほか, 2000)。

(1) 測定原理および測定方法

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(ν_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 ν_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)である。本研究では、検出器は CCD マルチチャンネル検出器、分光器は F・シングル分光器システムを利用した。試料測定はマイクロモード、後方散乱で測定を行なった(図 2.4.6)。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 μ m に設定した。したがって、分光器の理論分解能は 13 cm^{-1} と計算される。ラマンシフトの較正はシリコンの 520 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 24~29%であった。

CCD 検出器で測定可能なスペクトル領域は、1 度で最大約 500 cm^{-1} 程度である。水のスペクトルは、2500 cm^{-1} ~4000 cm^{-1} の広い領域にわたって分布するため、本測定では、中心波長を 100 cm^{-1} ずつ移動させて測定を繰り返し、スペクトル結合プログラムを用いて 2400~4000 cm^{-1} の広範囲のスペクトルを得ている。また、粘土やカバーガラスから発生する蛍光の低減やベースライン補正についても注意を払って測定をおこなった。測定方法の詳細については、鈴木ほか(2000)に詳述されている。

測定にはベントナイト試料としてクニピア F(クニミネ工業(株)製)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

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ガラスをかけた。なお、カバーガラスのラマンスペクトルは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ことを確認した。

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。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。

(2) 結果と考察

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。図 2.4.7 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 ~ 4000 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 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 cm^{-1} から 3800 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 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} , 3630 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 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 cm^{-1} にあるが、80, 75 重量%の条件ではそれぞれ 3222 cm^{-1} と 3234 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 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 cm^{-1} , 3228 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 cm^{-1} のピークとして取り扱う。3400 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 cm^{-1} の位置にある (75 重量%は 3411 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 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 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 cm^{-1} にピークがあり、他の試料とは大きく異なる。3630 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 cm^{-1} にピークを持つブロードなピークと 3620 cm^{-1} に弱いピークが見られるが、

3400 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 cm^{-1} あたりのピークにくらべ 3400 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 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 cm^{-1} /3400 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 (図 2.4.8)。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 cm^{-1} のピークが相対的に小さい。

考察

2600 ~ 4000 cm^{-1} 領域の O-H 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 cm^{-1} ，3400 cm^{-1} ，3630 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 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 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 cm^{-1} と 3250 cm^{-1} にピークが見られる。Giguere (1984) によれば，3200 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 cm^{-1} 周辺のピークは水素結合が弱い水分子に，そして 3430 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 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 cm^{-1}) は水素結合を形成していない O-H 伸縮振動子によるもので，一方，3425 cm^{-1} 未満のラマン散乱 (ピークは約 3200 cm^{-1}) は水素結合を形成している O-H 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 から 3 に低下するにつれて，2800 ~ 3425 cm^{-1} 領域の散乱強度は増加し，3425 ~ 3800 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 O-H 振動状態 (HB) と，水素結合が比較的弱い O-H 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 3250cm^{-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 3250cm^{-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 3250cm^{-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、O-H 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）。 3250cm^{-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、 3220cm^{-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 3150cm^{-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。

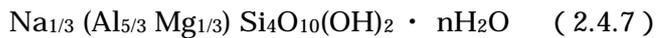
以上のような含水率の低下に伴う粘土間隙水のスペクトル変化は、粘土鉱物-水界面における相互作用によるものと考えられる。ここでは、間隙水における粘土鉱物の影響がおよぶ範囲について検討する。粘土-水界面における相互作用としては、水分子と粘土表面の酸素が水素結合を形成することが挙げられる。この影響の範囲は水 1 分子程度の範囲であると考えられる（図 2.4.9）。相対湿度 25% で測定したクニピア F には、層間に水の層が 1 層程度形成されていると考えられることから、この試料のラマンスペクトルは粘土表面に水和した水のラマンスペクトルであるとみなすことができる。この水和水のスペクトルは 3150cm^{-1} 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、 3200cm^{-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。

$$\text{水和水の割合} = \text{水和層の厚さ}[\text{nm}] / \text{間隙サイズ}[\text{nm}] \quad (2.4.6)$$

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 0.3~0.5 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(表

2.4.2)。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図 2.4.9 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、0.5MNaCl 水溶液を含水させた試料では凝集が起き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。

$$d = \frac{V_m \times (n / N_A)}{(A_s \times M_{\text{smeectite}}) / 2} \quad (2.4.8)$$

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 (日本粘土学会)。 $M_{\text{smeectite}}$ 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 7 nm 程度となる (表 2.4.2)。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%、含水率 75 重量%では約 6%と計算される。図 2.4.8 で求めたピーク強度比より、水和水による 3250cm^{-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。

$$\text{補正ピーク強度比} = \text{ピーク強度比} \times (1 - \text{水和水の割合}) \quad (2.4.9)$$

水和水は主に 3250cm^{-1} のピーク強度を増加させるため、 3250cm^{-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。

前項の分子動力学計算では、層間の水分子が少ない含水スメクタイト分子の振動スペクトル計算を行い、スメクタイト（シロキサン）表面の酸素と、水の酸素との結合に関する考察を行った。しかしながら、 $3000 \sim 3600\text{cm}^{-1}$ の層間水の幅広い伸縮振動スペクトルの変化については、必ずしも十分な情報は得られなかった。一方、本項で議論したラマンスペクトルは、前項のスペクトル解析で議論した含水条件よりも水の多いペースト状試料である。このような含水状態の試料においても $3000 \sim 3600\text{cm}^{-1}$ のスペクトル変化から、間隙水の水素結合が自由水と異なる可能性を示唆しており、スメクタイト中の水の存在状態に対するより詳細な考察を展開するためには、今後、さまざまな分光学的な手法と、計算科学的手法の、それぞれの特質を考慮したより、多角的な検討が必要である。

表 2.4.2 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

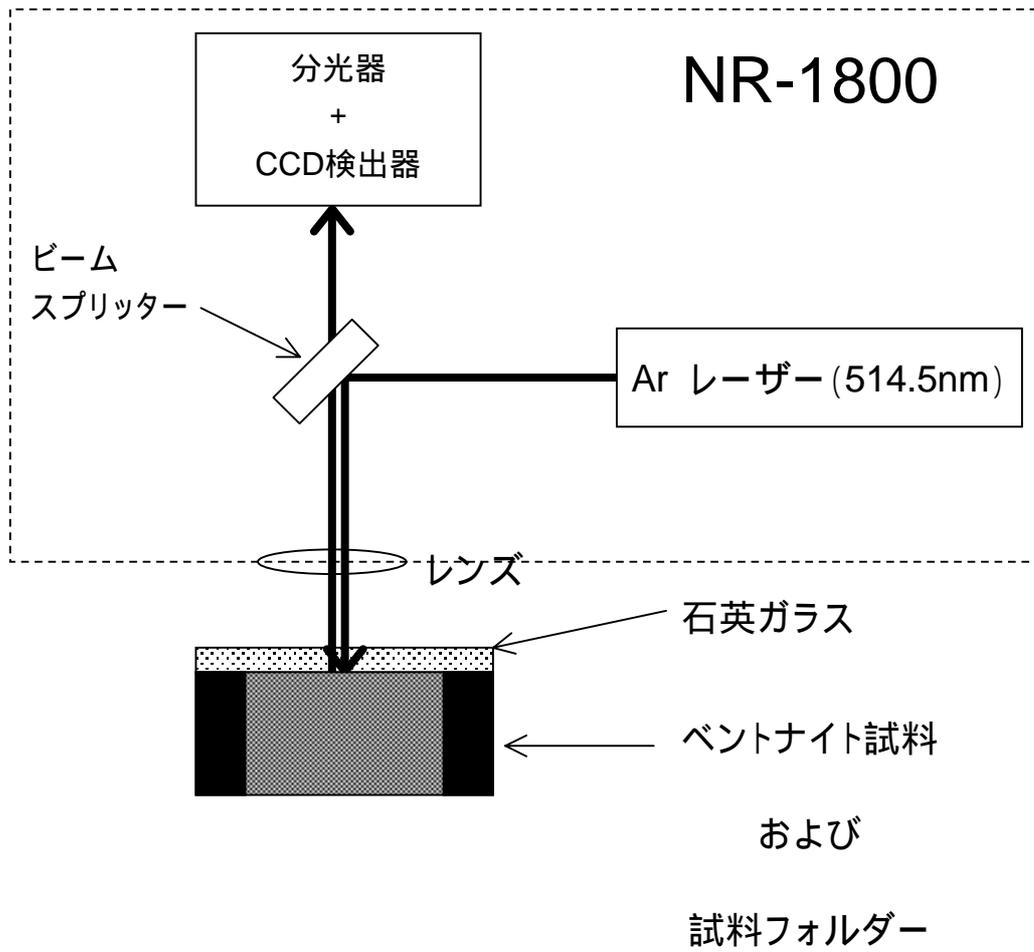


図2.4.6 Schematic view of system Raman spectrometer NR-1800 and samplecell.

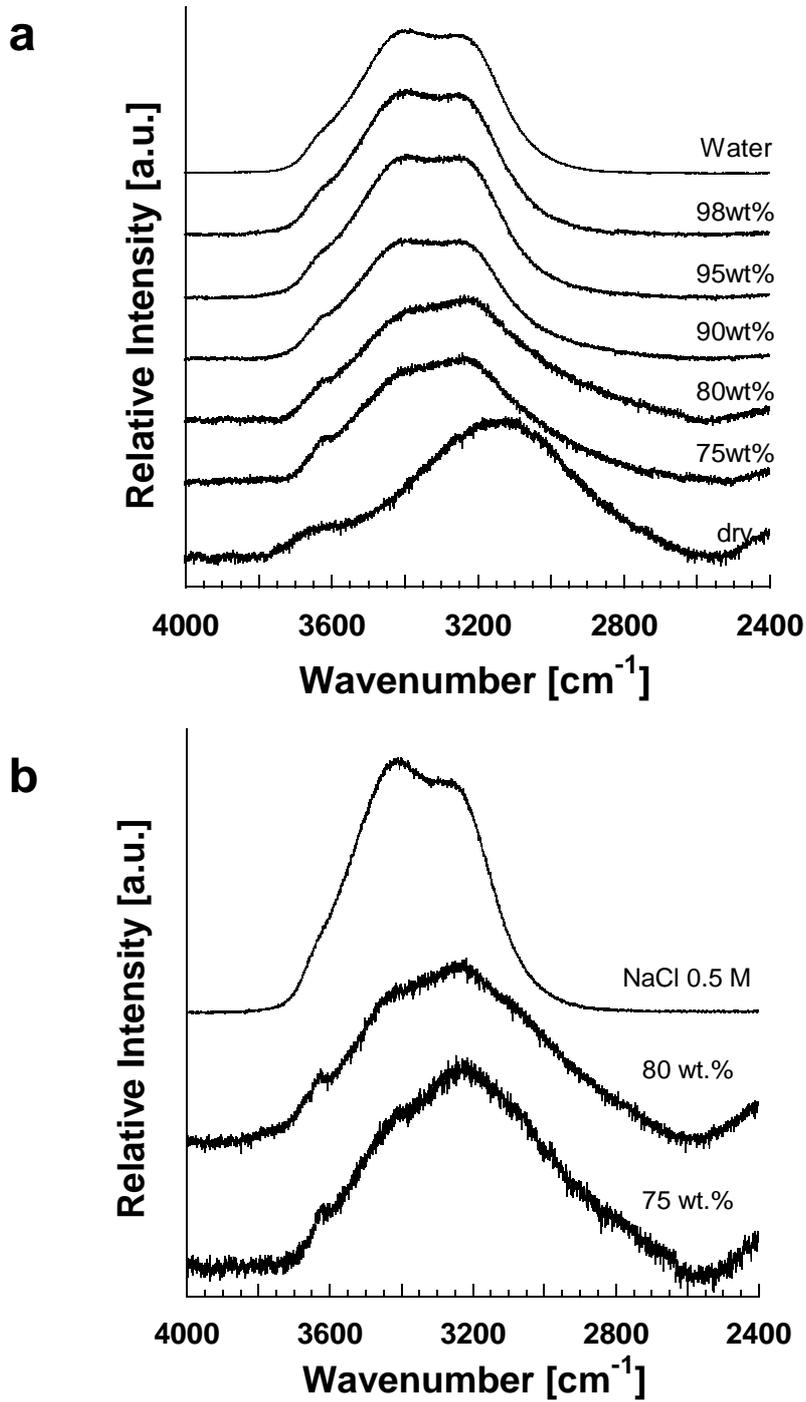


图 2.4.7 Raman spectra of water in bentonite paste. (a) Saturated with deionized water. Inset numbers are water content (wt.%). (b) Saturated with 0.5 M NaCl solution.

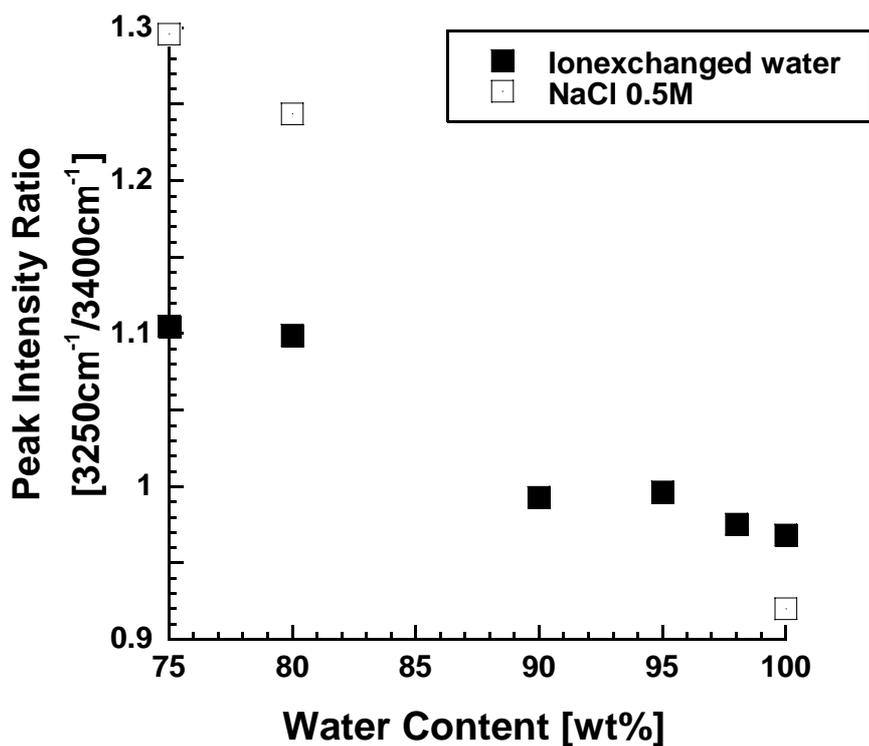


Figure 2.4.8 Peak intensity ration of 3250 cm⁻¹/3400 cm⁻¹ plotted as a function of water content.

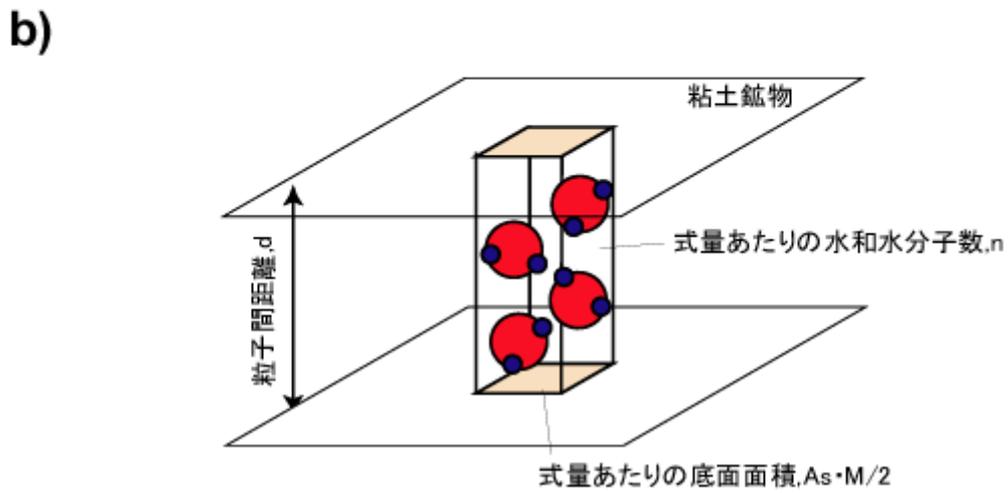
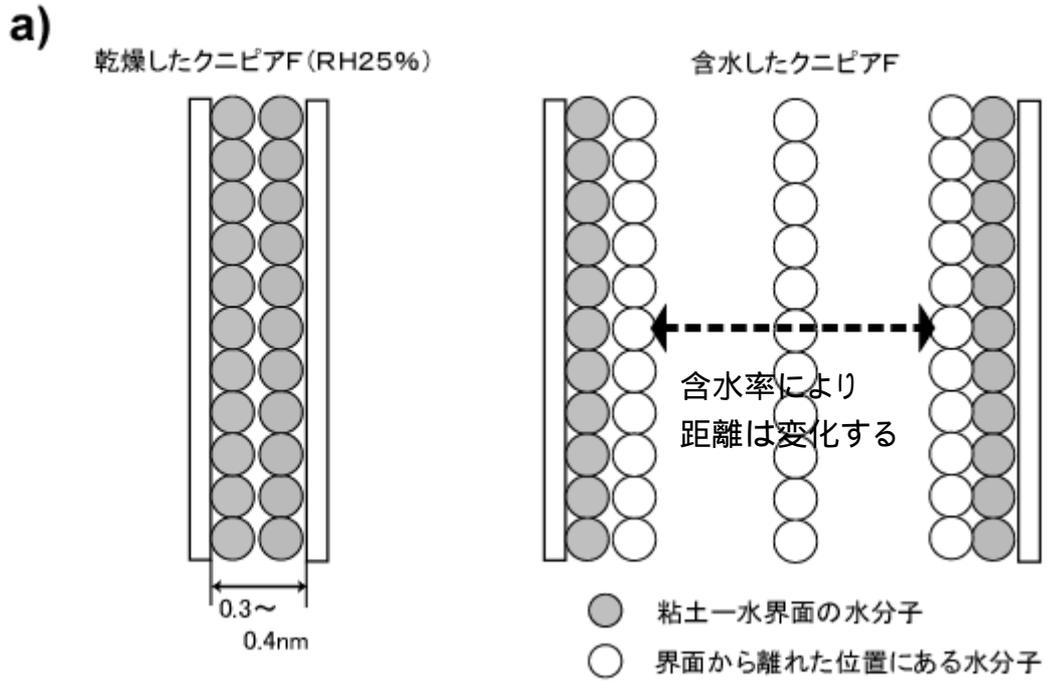


図2.4.9 (a) Relationship between hydrated water and pore-size. (b) Pore-size h expressed as a function of number of water n .

2.5 スメクタイトと Sr の相互作用に関する分子動力学計算

2.2 項においては、交換性陽イオンが Na である Na 型スメクタイト（バイデライト）について分子動力学計算を行い、近傍の水分子やイオンの存在状態に関する情報を得た。緩衝材で利用が考えられている Na 型ベントナイトは、イオン交換サイトの多くが Na 型で占められた Na 型スメクタイトを主成分とする。したがって、Na 型スメクタイトを緩衝材の初期材料をして議論することは、基本的かつ重要なプロセスである。一方、安全評価の対象となる放射性元素は、さまざまな化学形態をとることから、それぞれのイオン種に対してスメクタイトとの相互作用を評価することが重要となる。

Sr はアルカリ土類金属のひとつであり、Sr-90 は核分裂生成物である。Sr-90 は半減期が約 29 年と、あまり長くないために、高レベル廃棄物処分の安全評価では、評価対象元素とならない場合が多いが、オーバーパックの初期欠陥の影響評価、あるいは、TRU 廃棄物処分の安全評価においては、重要な評価対象核種のひとつとされている（核燃料サイクル開発機構，1999；核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会，2000）。また、同じアルカリ土類金属の Ra（Ra-226）は、評価対象の重要元素であることから、アルカリ土類金属の代表としての Sr のスメクタイト表面との相互作用を評価することは重要であると考えられる。

また、4 章に後述するように、SrI₂ を用いた圧縮ベントナイト中の拡散試験を実施していることから、Sr の圧縮ベントナイト中での移行挙動の理解に資することも念頭に、本項では、Sr の収着状態に着目し、分子動力学計算から得られる動径分布関数と広域 X 線吸収端微細構造解析（EXAFS）解析の結果の比較評価を実施する（鈴木・河村，2001-2）。なお、著者らの知る限り、スメクタイトに対する収着構造の MD による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は始めてである。

(1) 分子動力学計算

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。

すべての計算は、温度、圧力をステップ毎にスケールリング制御し、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。

Sr 及び Cl イオンのポテンシャルパラメーターは、25 °C、0.1MPa 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 SrCl₂ が溶解した系（0.57 mol/kg 相当、以下では 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

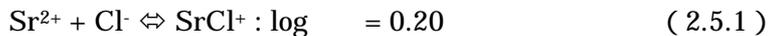
の後、より大規模な系 ($\text{H}_2\text{O} = 1536$ 分子, $\text{SrCl}_2 = 2 \sim 16$ 分子, SrCl_2 濃度 $0.04 \sim 0.5$ m に相当) で計算を行い, Sr 及び Cl の水和構造が実測値を再現することを確認した。EXAFS 等からは、配位数に比べ原子間距離の方が精度よく決定できるため、原子間距離を優先してポテンシャルパラメーターを決定した。また、水溶液の密度は、実測値 (0.5 m, 1.0701g/cm^3) に対して、計算結果は 1.0679g/cm^3 でやや小さな値であった。その他の実験値との詳細な比較については後述する。

(2) 結果と議論

1) SrCl_2 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 (図 2.5.1; 表 2.5.1)。Sr- $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ の第一水和圏及び第二水和圏の水分子は $255 \sim 257$ 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。SrCl₂ 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 (図 2.5.1), 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 SrCl₂) から 4 個 (0.5 m SrCl₂) 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_mCl_n 塩化物錯体 ($m \geq 1$, $n \geq 1$) 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 (表 2.5.1)。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 $8 \sim 10$ 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 (Palmer et al., 1996)。ここで、式 2.5.1 のような、塩化物錯体 SrCl⁺ の錯生成定数 (Nordstrom, 1990) を用いて、SrCl₂ 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⁺ 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く、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、SrCl₂ 溶液の MD 計算を行ったが、結果に大きな変化はなく、SrCl⁺錯体の形成が認められた。このことから、SrCl⁺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⁺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。

2) Sr 型スメクタイトのシミュレーション

図 2.5.2 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図 2.5.3(a)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図 2.5.3(b)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_{H2O} 及び O_{clay} と表す。水分子数 $n=3.0$ の条件では、Sr-O_{H2O} 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(図 2.5.4(a))。Sr-O_{clay} の最近接距

離も 256 pm に弱いピークがあり, Sr-O_{H2O} 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_{H2O} 及び O_{clay} の配位数はそれぞれ 5.3 個と 1.5 個であった(図 2.5.4(b))。値に若干の差はあるものの, この結果は, 前述の図 2.5.3(a)の瞬間構造の観察結果を裏付ける結果であった。表 2.5.2 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(表 2.5.2)。

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(図 2.5.5)。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, 水和エネルギーと関係があると考えられており, 水和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(表 2.5.2)。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の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_{H2O} 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(図 2.5.4(a))。また, Sr-O_{clay} の動径分布関数は, 幅の広いピークを持ち, Sr-O_{H2O} 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(表 2.5.2), 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。

表 2.5.1 Simulation results and experimental results of EXAFS and X-ray diffraction of SrCl₂ aqueous solution at 298 K. C : concentration, C. N. : coordination number. N.A. means “ not analyzed”.

C [mol/kg]	Sr-O _{H2O} [pm]	C. N. O	C.N. Cl	method	reference
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) ⁹⁾
1.10	263	9.8	0	MD	Spohr et al. (1988) ¹⁰⁾
1.35	260 ~ 270	N. A.	N. A.	MD	Seward et al. (1999) ²⁷⁾
0.10	257	7.8	0	EXAFS	Seward et al. (1999) ²⁷⁾
2.60	260	7.9	0	XRD	Albright (1972) ²⁸⁾

表 2.5.2 Simulation results of SrCl₂ 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 _{H2O} [pm]	C. N. O _{H2O}	C.N. O _{clay}	Total C. N.	method	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. ⁵⁾

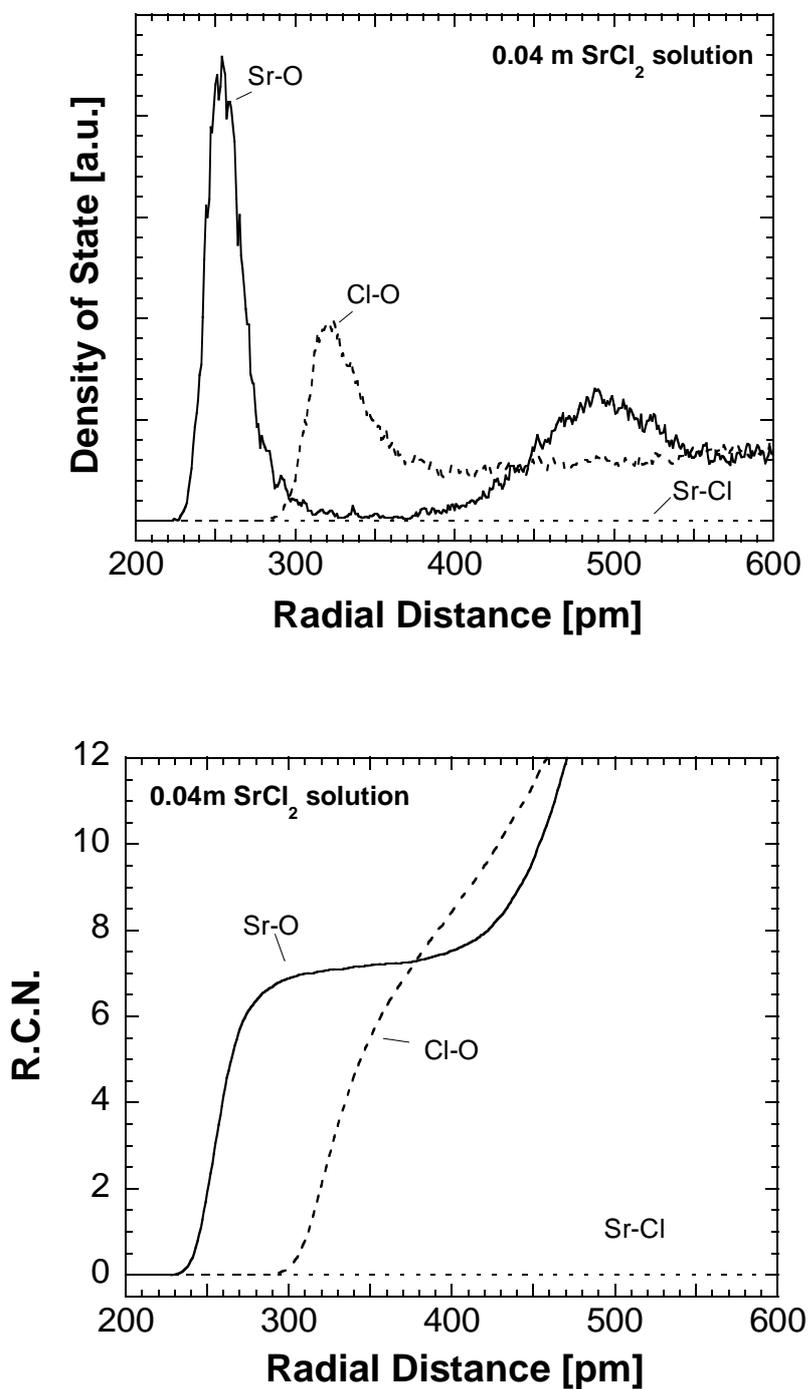


図 2.5.1 Radial distribution functions (upper) and running coordination number (lower) of Sr-O, Cl-O and Sr-Cl in 0.04 m SrCl₂ aqueous solution.

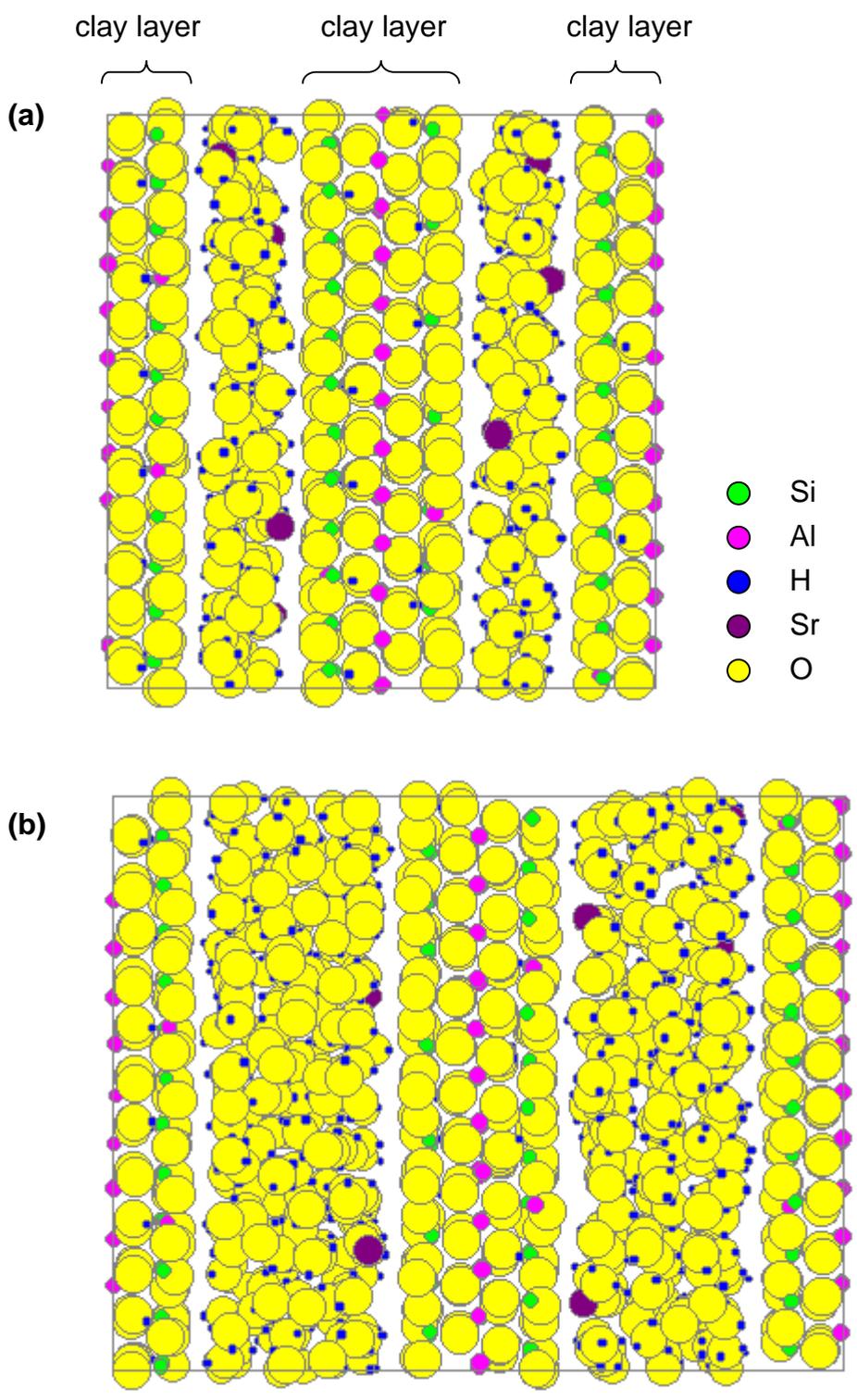
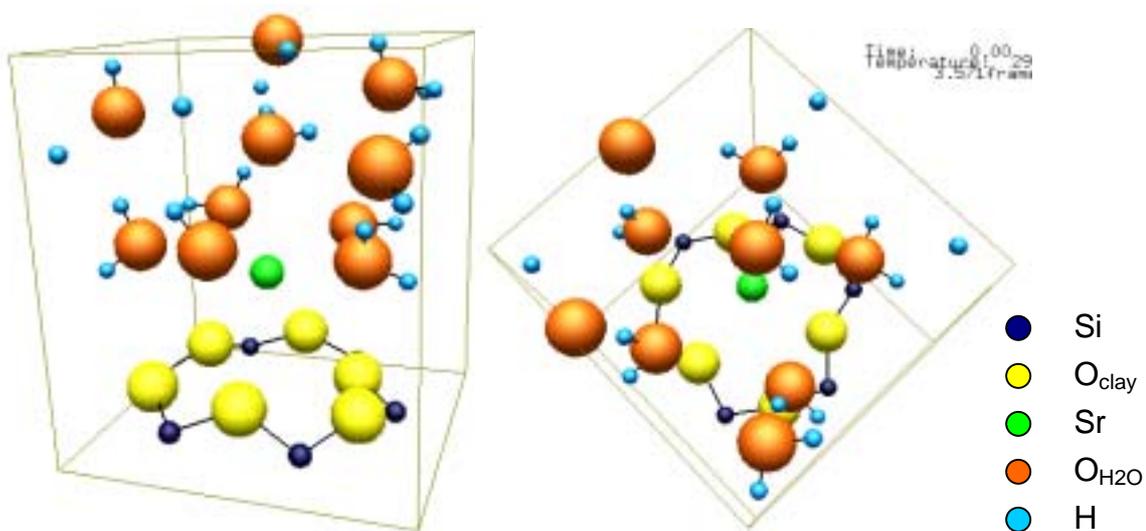
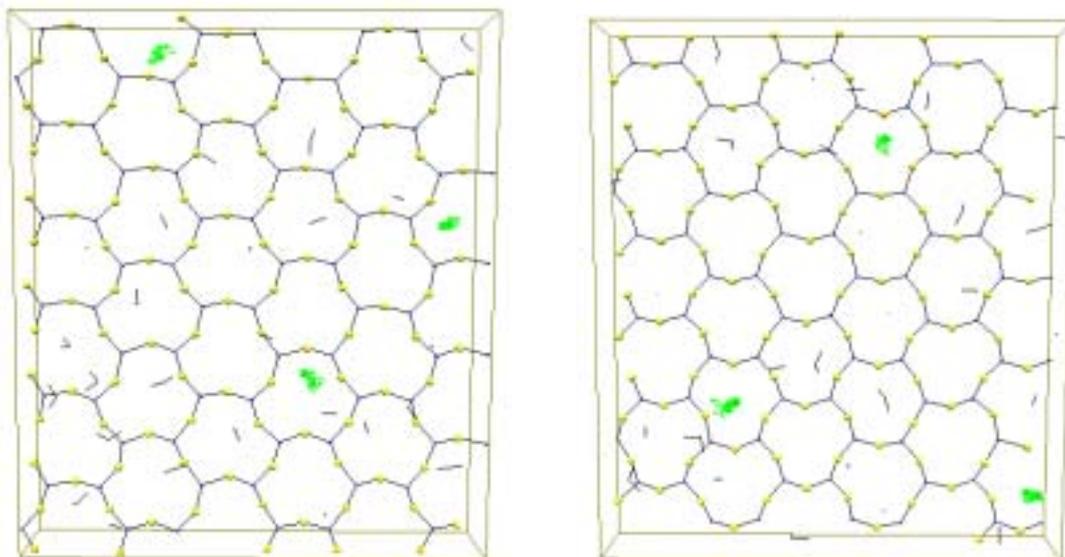


图 2.5.2 Snap shots of Sr-type smectite projected to (010) for (a) number of water $n = 3.0$ and (b) $n = 7.0$.

(a)



(b)



☒ 2.5.3 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) ($n = 7.0$).

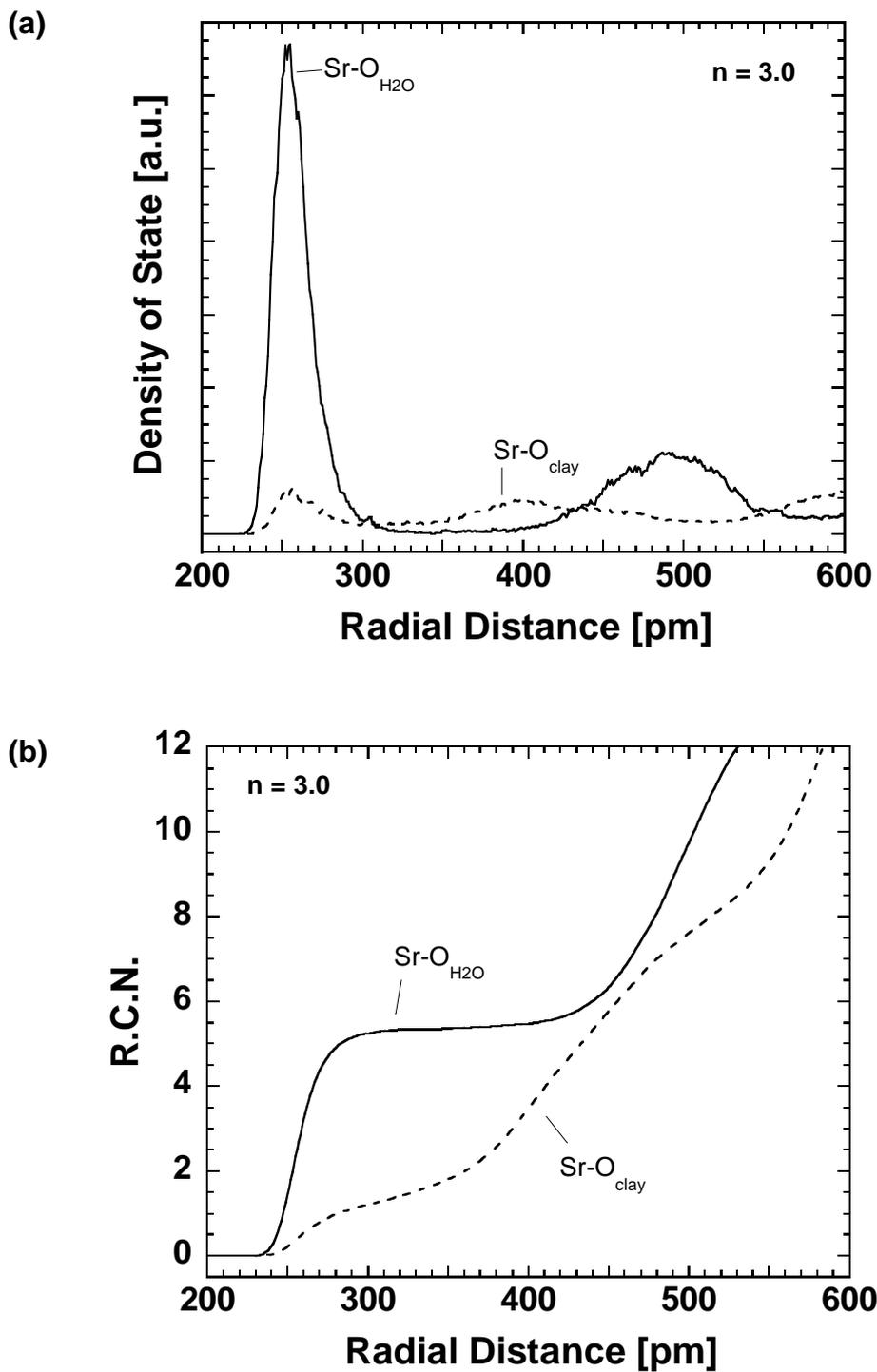


图 2.5.4 Radial distribution function of Sr-O_{clay} and Sr-O_{H₂O} for number of water and running coordination number for $n = 7.0$.

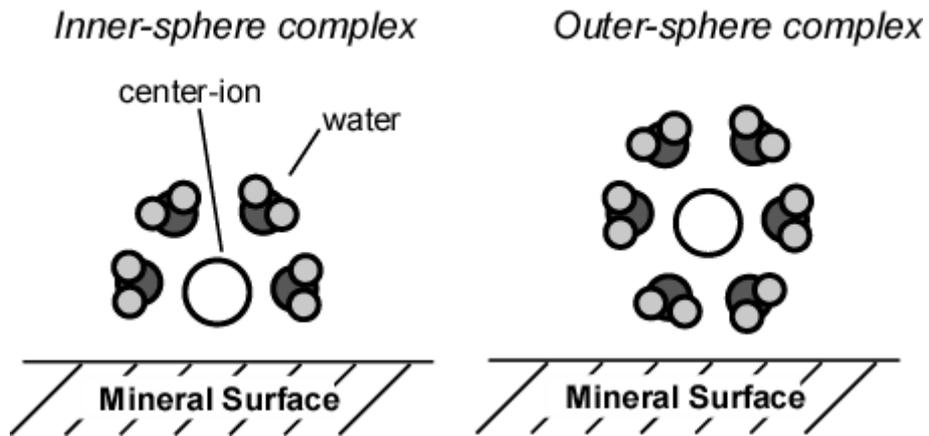


图 2.5.5 Schematic diagram of sorption structure of inner-sphere complex and outer-sphere complex on a mineral surface.

3. 圧縮ベントナイトの微細構造のモデル化

3章では、前章で議論した分子動力学計算で得られるミクロを情報からマクロ物性値を導出するための均質化手法を適応するにあたり、ベントナイト構成鉱物および圧縮ベントナイトの構造観察およびX線回折等を実施し、これらの情報を基に、空隙構造のモデル化を行なった結果について報告する（鈴木ほか，2001）。

3.1 ベントナイト構造モデルの考え方

まず、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（表 3.1.1）。

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。第2次取りまとめ（核燃料サイクル開発機構，1999）での緩衝材の仕様例（Naベントナイト 70 wt% + ケイ砂 30 wt%）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。図 3.1.1 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空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、

- i) スメクタイト粒子集合体部分の構造のモデル化
- ii) 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。

ここで、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。

$$\rho_s = \frac{(1-f_q)f_s}{\frac{1}{\rho_{net}} - \frac{f_q}{\rho_q} - \sum_m \frac{(1-f_q)f_m}{\rho_m}} \quad (3.1.1)$$

ここで、 ρ_s は部分スメクタイト密度、 ρ_q は石英の密度(2.65 Mg/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。図 3.1.2 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/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ほぼ等しい。

次に、スメクタイト粒子の団粒構造について議論する。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(日本粘土学会; 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(図 3.1.3)。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、ベ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 Rhaiem 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。

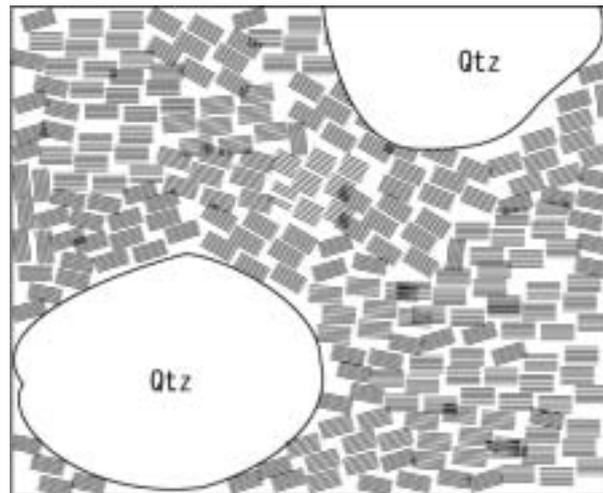
表 3.1.1 Mineral composition of bentonite .

minerals	Kunigel V1 ^{*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

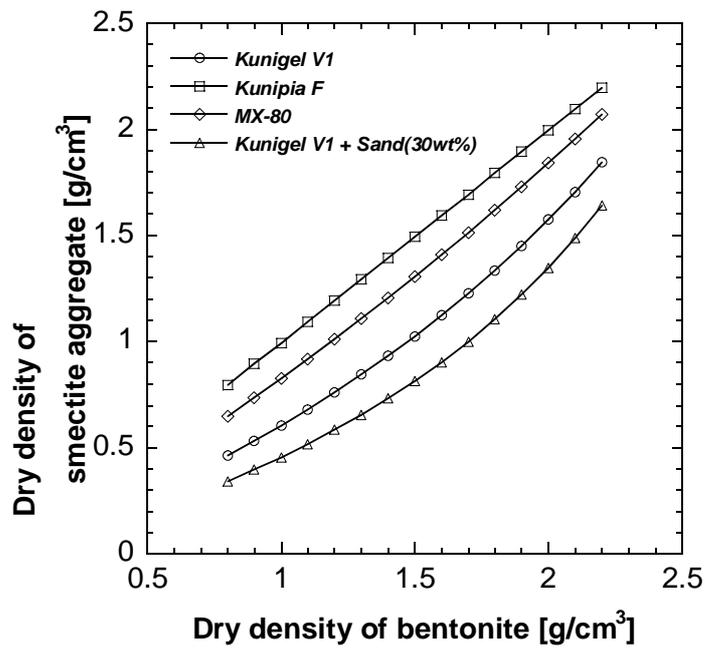
*1: Ishikawa et al., 1990

*2: 伊藤他, 1993

*3: Müller-Vonmoos and Kahr, 1983



☒ 3.1.1 Schematic microstructure of mixture of silica-sand and bentonite.



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

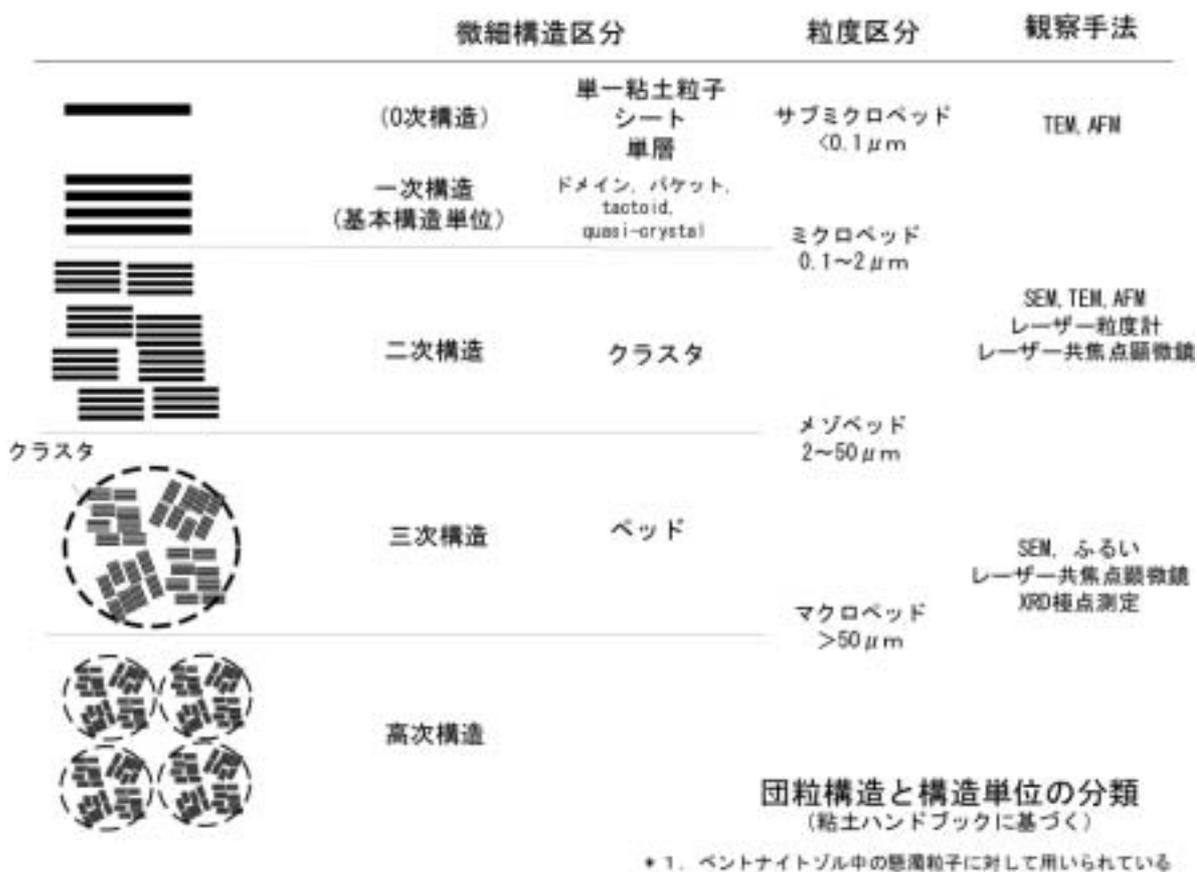


図 3.1.3 Classification of microstructure of bentonite.

3.2 圧縮ベントナイトの微細構造の観察

1) スメクタイト粒子の SEM, TEM 観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) 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。その結果、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 μm 程度の大きさを持つ粒子が卓越する (図 3.2.1)。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図 3.2.2 に示す。図 3.2.2(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 10,000 nm 近くに達する粒子もある (図 3.2.2(b))。粉末状態のベントナイトの団粒は 100 μm 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 (図 3.2.3)。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。図 3.2.4(a) に含水飽和する前の圧縮ベントナイト (クニピア F, $\rho_{\text{dry}} = 1.8 \text{ Mg/m}^3$) 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図 3.2.5 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 (図 3.2.4(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 μm ~ 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と考えることができる。

なお、スメクタイト含有率が低い粗製ベントナイト (クニゲル V1, クニミネ工業(株)製) についても、圧縮成型による団粒の配向を調べるために SEM 観察を行った (佐藤, 2002)。試料は円筒形のステンレス製カラム ($20 \times H20\text{mm}$) 内で、乾燥密度 1.0, 1.6, 2.0 Mg/m^3 となるように圧縮充填し、含水飽和させた後、カラムからベントナイトを取り出し、試料

を液体窒素で瞬間凍結させた。その後、真空乾燥させ、乾燥した試料を圧縮方向に対して同軸方向と鉛直方向に切断し、試料表面の観察を行った。同様に精製ベントナイト（クニピア F）試料も用意し、比較観察を行った。図 3.2.6 に、乾燥密度 1.6 Mg/m^3 の観察結果を示す。SEM 写真からも明らかなように、両ベントナイト間では微細間隙構造に差が見られる。スメクタイト含有率がほぼ 100wt% のクニピア F® では、圧縮方向に対して鉛直方向に粘土粒子が配向する様子が観察されるのに対し、スメクタイト含有率が 50wt% 程度のクニゲル V1® では、圧縮方向に対して同軸方向及び鉛直方向とも粘土粒子の構造に変化が見られない。なお、クニピアの配向の程度は乾燥密度が増加するに伴って顕著となる傾向であった。

2) XRD 測定と間隙構造

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 (図 3.2.7)。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。

図 3.2.8(a) 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 α ; $1.2 \sim 11.0 \text{ deg.}$) 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 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 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 ($0.8 \sim 1.0 \text{ Mg/m}^3$) 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/m^3 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/m^3 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 $1.0 \sim 1.3 \text{ Mg/m}^3$ の条件においては、底面間隔は 1.88 nm であるが、 $1.6 \sim 1.8 \text{ Mg/m}^3$ の範囲では 1.56 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 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 $0.6 \sim 1.0 \text{ Mg/m}^3$ 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。

$$\epsilon_{net} = 1 - \frac{\rho_{dry}}{\rho_{clay}} \quad (3.2.1)$$

$$\epsilon_{int} = \frac{\rho_{dry}}{\rho_{clay}} \frac{(d_{(001)} - \delta)}{\delta} \quad (3.2.2)$$

$$\epsilon_{ext} = 1 - \frac{\rho_{dry}}{\rho_{clay}} \frac{d_{(001)}}{\delta} \quad (3.2.3)$$

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/m³)、 $d_{(001)}$ は底面間隔、 δ はスメクタイト単層の厚さ (10 Å) を示す。式 3.2.2 および式 3.2.3 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/m³ および 1.6 ~ 2.0 Mg/m³ である試料についてのみ成り立つが、乾燥密度が 1.0 Mg/m³ 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 3.2.3 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/m³ でなくなる (図 3.2.9)。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/m³ 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 3.2.3 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 $1.4 \sim 1.5 \text{ Mg/m}^3$ 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-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。

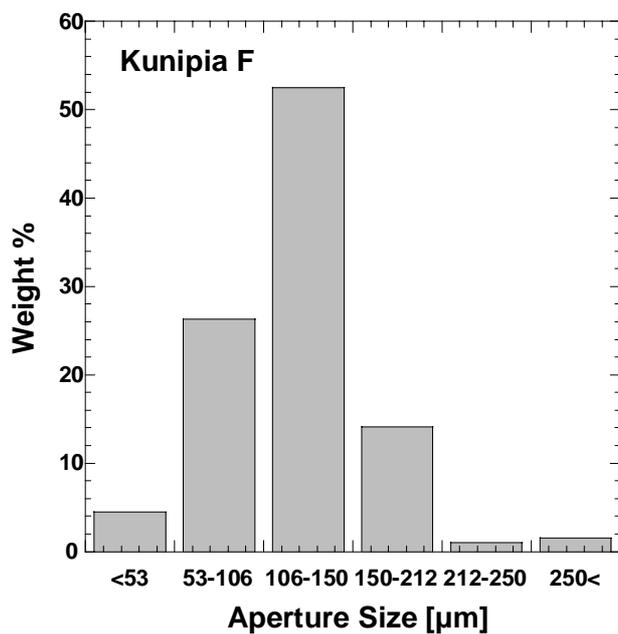
Na 型ベントナイトを乾燥密度 0.9 Mg/m^3 の条件で圧縮し、NaCl 濃度 $0.0 \sim 0.5 \text{ M}$ の水溶液で含水飽和させて X 線回折測定を行ったところ、底面間隔が塩濃度により変化した (図 3.2.8(b))。乾燥密度 0.9 Mg/m^3 という条件は、緩衝材の仕様例 (核燃料サイクル開発機構, 1999) の部分スメクタイト密度に相当する。回折ピークは $2.5, 4.7 \text{ deg.}$ に観測され、それぞれ底面間隔が 3.52 nm , 1.88 nm に相当する。 0.1 M よりも低い塩濃度では 3.52 nm の底面間隔に相当する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 $0.0 \sim 0.5 \text{ M}$ の範囲では変化しなかった。

高い塩濃度 (0.3 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-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-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 3.52 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 (0.3 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。



☒ 3.2.1 Particle size distribution of Kunipia F bentonite.

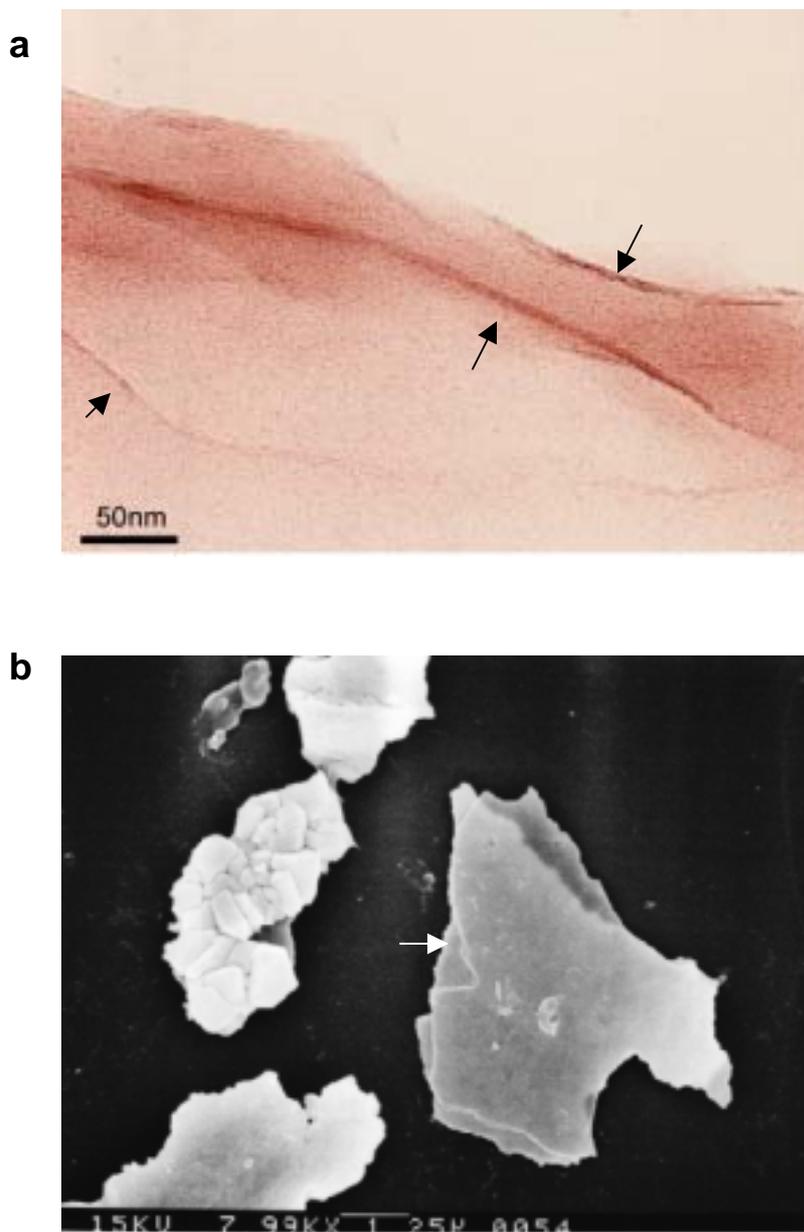
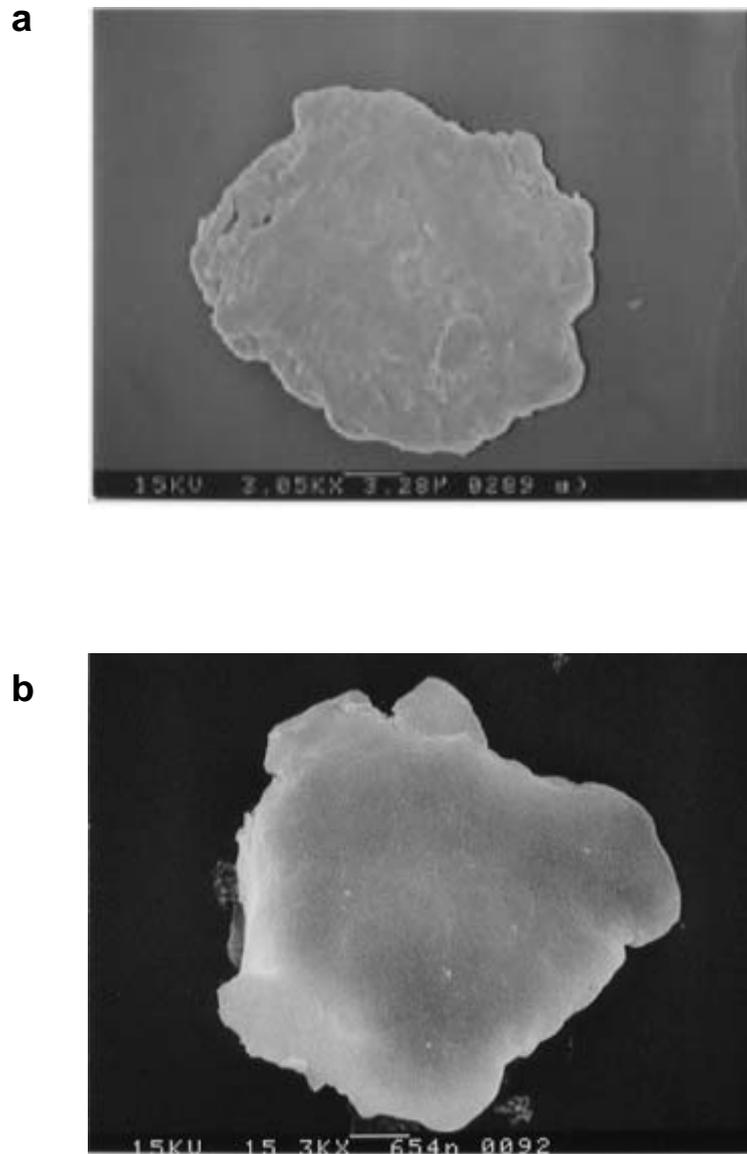
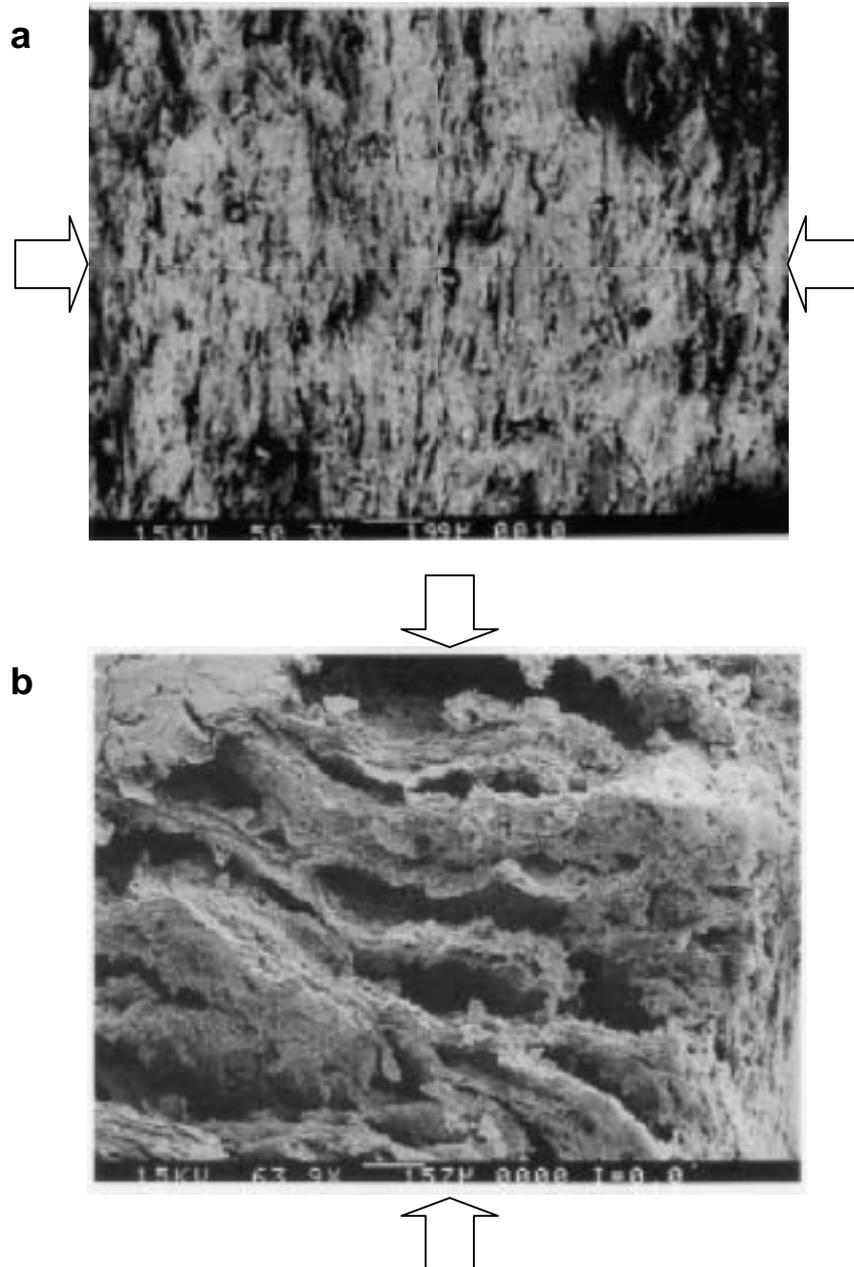


图 3.2.2 (a) TEM photograph of smectite stacks (arrows) . (b) SEM photograph of smectite stack (arrows).



☒ 3.2.3 SEM photographs of bentonite aggregate.



☒ 3.2.4 SEM photographs of compacted bentonite (Kunipia F). (a) Dry density 1.8 Mg/m³. (b) Dry density 0.9 Mg/m³. This sample was compacted and saturated and then freeze-dried. Arrows were directions of compaction.

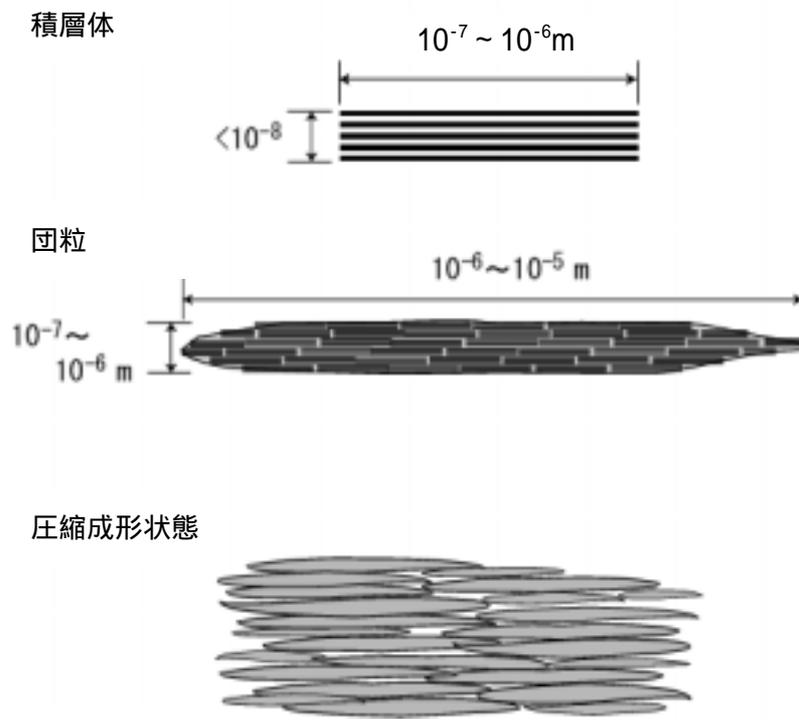
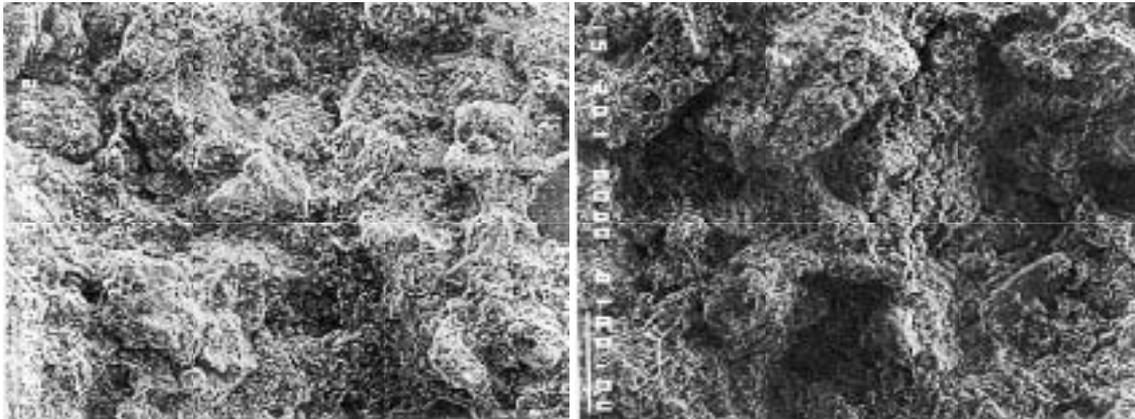
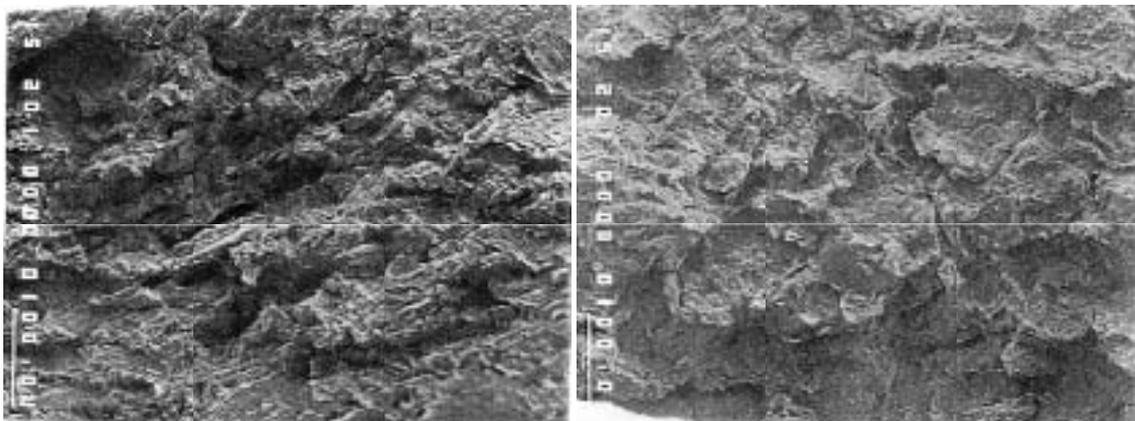


図 3.2.5 Schematic view of microstructural development of bentonite.



SEM 写真(a)

SEM 写真(b)



SEM 写真(c)

SEM 写真(d)

図 3.2.6 乾燥密度 1.6Mg/m^3 における両ベントナイト試料断面に対する走査型電子顕微鏡 (SEM) による構造観察結果

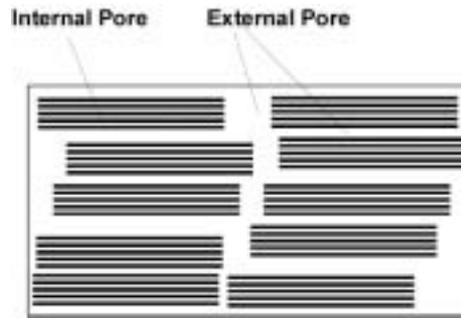
スケール： $100\ \mu\text{m}$

(a)：クニゲル V1 の圧縮方向に対して鉛直方向からの SEM 写真

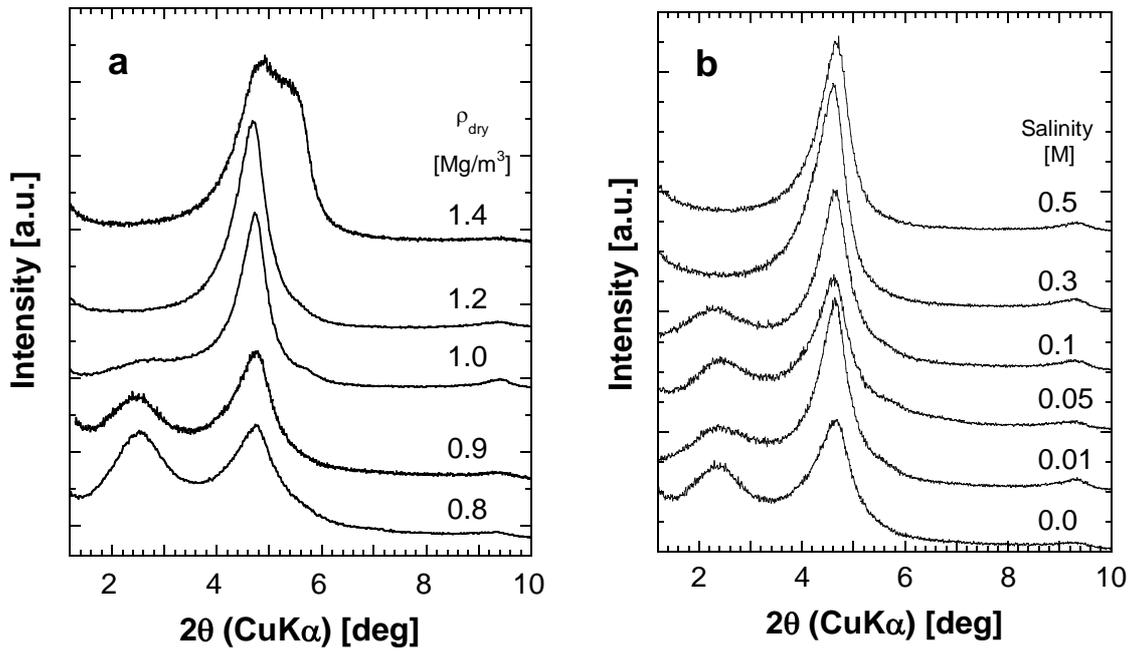
(b)：クニゲル V1 の圧縮方向に対して同軸方向からの SEM 写真

(c)：クニピア F の圧縮方向に対して鉛直方向からの SEM 写真

(d)：クニピア F の圧縮方向に対して同軸方向からの SEM 写真



☒ 3.2.7 Internal pore and external pore.



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

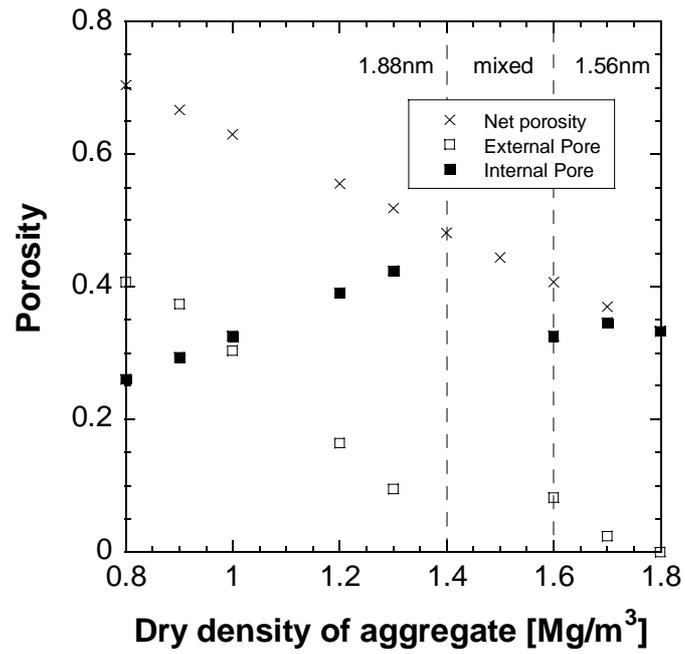


図 3.2.9 Theoretically calculated net porosity, porosities of internal and external pore as a function of dry density of bentonite (Kunipia F).

3.3 空隙構造モデルの作成

(1) 既存モデルの評価

緩衝材の微細な空隙構造は、緩衝材中の物質移行挙動のみならず、含水にともなう膨潤特性や、材料の力学特性にも影響を及ぼすことから、これらの特性値を空隙構造との関係を定式化しようとする試みは、これまでもいくつか報告されている。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。

ここでは、前者のケースとして多孔質体の空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 粒子間の空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)。

$$\frac{D_e}{D_0} = FF \quad (3.3.1)$$

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、着目する溶質の空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、構造因子と空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）。

$$FF = \varepsilon \frac{\sigma}{\tau^2} \quad (3.3.2)$$

ここで、 ε は空隙率、 τ は屈曲度、 σ は収斂度である。式 3.3.2 で仮定された微細構造モデルを図 3.3.1(a)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空隙であると仮定している。空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 l により、次式のように定義されている。

$$\tau = \frac{L}{l} \quad (3.3.3)$$

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 3.3.1 および式 3.3.2 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; 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 3.3.2 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 3.3.2 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 (図 3.3.1(b))。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。

(2) 均質構造モデルの構築

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う。

- i) 構造モデルは巨視的な現象に依存しないこと。
- ii) 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。
- iii) 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。

条件 i) 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 ii) および iii) 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。

さらに、具体的なスメクタイト集合体部分の微細構造のモデル化では、前項での観察結果にもとづき、次の点に留意した。

- i) 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。
- ii) 外部間隙は積層体 積層体間の間隙のみから構成される。
- iii) 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。

i) および ii) 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。iii) 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/m³ 以上および低い乾燥密度条件 (1.0 Mg/m³) では、高い塩濃度 (0.3 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図 3.3.2(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 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。

$$h = n\delta + (d_{(001)} - \delta)(n - 1) \quad (3.3.4)$$

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 nm、 L 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 δ nm とすると、この構造体の乾燥密度は次式のようになる。

$$\rho_{dry} = \frac{n\delta\rho_{clay}}{(1 + \lambda)^2(h + L)} \quad (3.3.5)$$

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 $\lambda = d/a$ というパラメータを導入した。式 3.3.5 を L について整理し、式 3.3.4 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。

$$L = n\delta \left(\frac{1}{(1 + \lambda)^2} \frac{\rho_{clay}}{\rho_{dry}} - 1 \right) - (d_{(001)} - \delta)(n - 1) \quad (3.3.6)$$

図 3.3.3(a)に、乾燥密度 0.9 Mg/m^3 の条件の外部間隙サイズを、パラメーター α について、積層数 n に対してプロットした。例として、 $\alpha = 0.01$ ($a = 100 \text{ nm}$, $d = 1 \text{ nm}$) 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 桁程度異なる可能性がある。

式 3.3.6 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. (1997)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、 $\alpha = 0.01$ 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図 3.3.3(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) 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 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 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 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。

$$\varepsilon_g = \frac{\rho_{\text{wet}} - \rho_d}{\rho_g - \rho_d} \times 100 \quad (3.3.7)$$

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。

$$\rho_{wet} = \left(1 - \frac{\rho_{dry}}{\rho_{clay}} \right) \rho_{water} + \rho_{dry} \quad (3.3.8)$$

ここで、 ρ_{water} は水の密度である。なお、式 3.3.8 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 3.3.3 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/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 ρ_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。図 3.2.4(b) 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支持される。また、式 3.3.6 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 3.3.6 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。

(4) 3章のまとめ

本研究では、ベ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、圧縮ベ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メク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（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ですが、乾燥密度が高くなる（1.4 Mg/m³）とその変化はほとんどない。

本研究では、ほぼスメク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、このモデルは、5章に詳述する均質化解析のユニットセルとして直接的に利用することができるという点で有効である。本モデルは5.4.3(3)の異方性を議論するMD-HA解析で用いる。さらに、均質化解析法において、着目する材料や物理量の特性を考慮しつつ、必要に応じてモデルの多段化による他の粒子からなるユニットセルとの結合や、粒子の配向性を取り扱うことも可能であり、本研究で作成したモデルは基本単位として、有効かつ重要なモデルである。

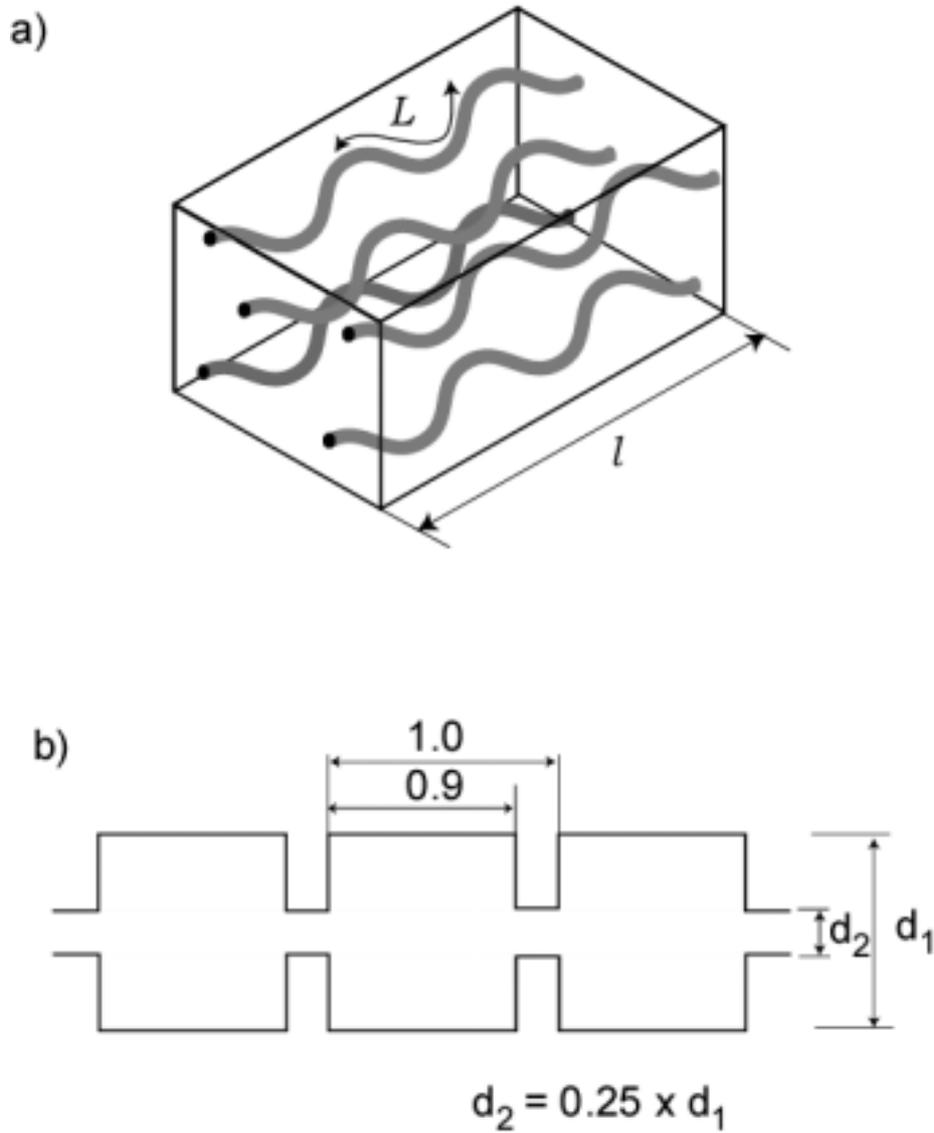
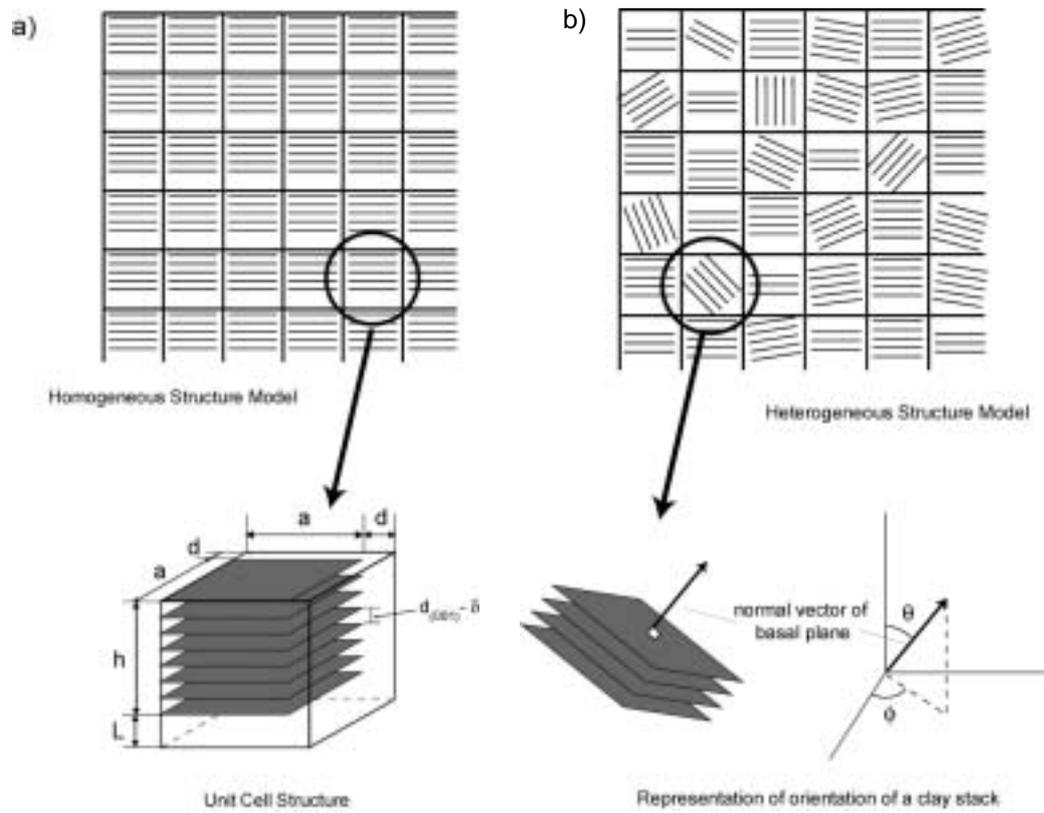


图 3.3.1 (a) Schematic view of pore structure for pipe-diffusion model. (b) Microstructural model for bentonite suggested by Pusch et al. (1990).



☒ 3.3.2 Microstructural model of compacted bentonite. (a) Homogeneous microstructure (b) Heterogeneous microstructure.

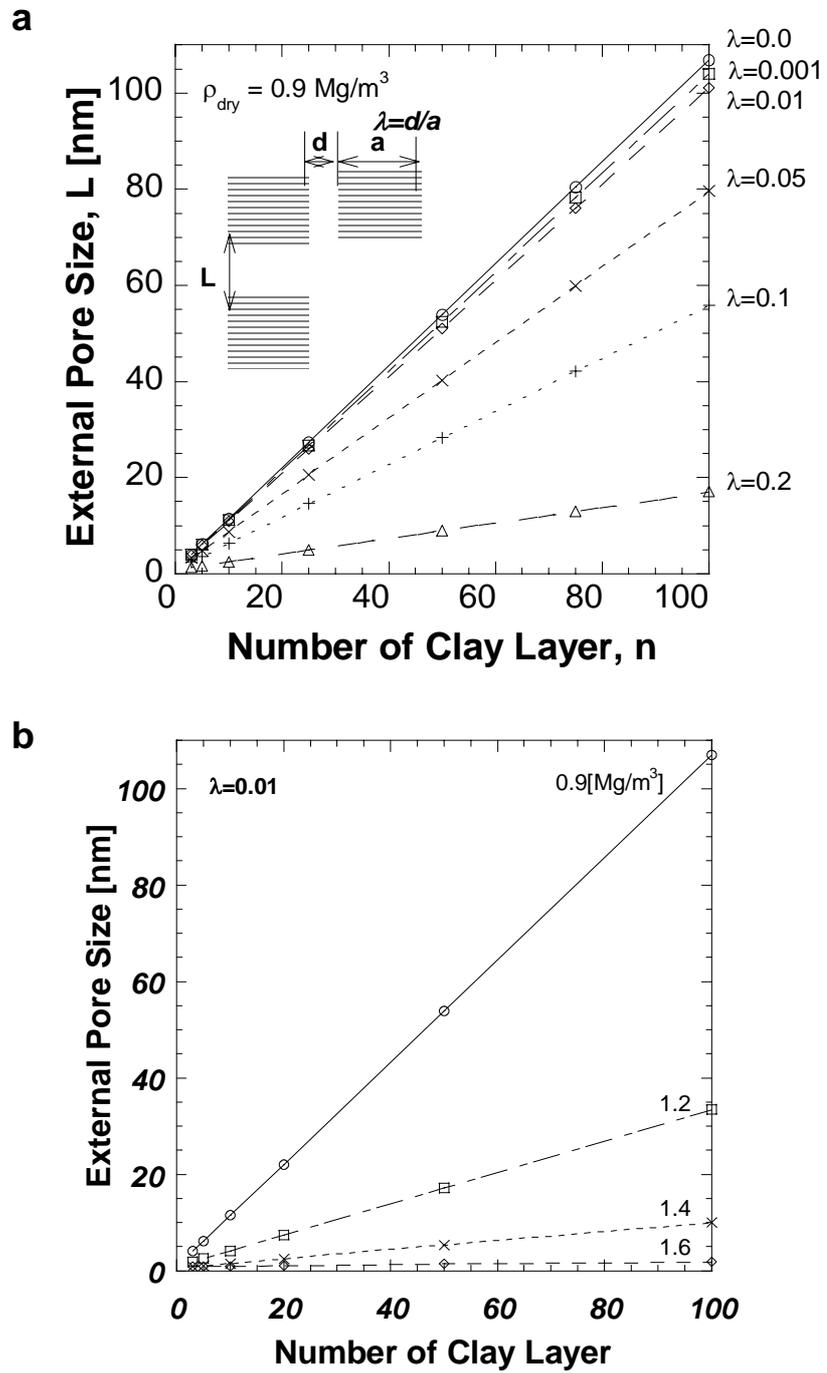


图 3.3.3 Theoretical external pore size plotted with respect to number of clay layer by equation (3.12). (a) as a function of λ . (b) as a function of dry density.

4. 圧縮ベントナイトに対する拡散試験

本研究では、MD-HA 結合解析で議論する主たる物理量として、緩衝材中の水および溶質の拡散係数を取り上げている。本章では、マクロ量としての拡散係数の実測例として、圧縮ベントナイト中のトリチウム水の拡散試験(佐藤, 2002)および Sr, I の拡散試験(鈴木, 2002)について紹介する。拡散実験の試験方法および実験からの拡散係数の算出については、5.4.2 項にも概説する。

4.1 ベントナイト試料へのトリチウム水の拡散試験

(1) 実験方法

実験は、スメクタイト含有量の異なる 2 種類の Na 型ベントナイト(クニゲル V1®(Na 型スメクタイト含有率: 46 ~ 49wt%) 及びクニピア F®(Na 型スメクタイト含有率: > 99wt%)) を用い、透過拡散法により行った。表 4.1.1 に拡散実験の実験条件を示す。また、図 4.1.1 に拡散方向可変型透過拡散セルの断面及び試料ホルダーの拡大部分を示す。図 4.1.1 に示すように、拡散セルはトレーサセルと測定セル及び試料ホルダーより構成される。試料ホルダーは、左右対称の 2 つのパーツで構成され、組み合わせた際に一辺が 15mm の立方体状のスペースができる。このスペースにベントナイト試料が充填される。トレーサとして HTO を用いた透過拡散実験をベントナイトの圧縮方向に対して同軸方向と鉛直方向について行った。含水時にベントナイトの膨潤を防止するため、試料ホルダーの両側には焼結金属フィルタが配置されており、さらにその外側には焼結金属フィルタを支えるためのフィルタホルダーが配置されている。また、拡散期間中を通してトレーサセル中の HTO の濃度を一定とするため、容量の大きいトレーサタンク(容量: 1L)と接続されており、必要に応じてチューピングポンプを通して循環できるようになっている。

実験では、先ず 105°C で乾燥させたベントナイト粉末を拡散セル内の試料ホルダーに、一辺が 15mm の立方体状に所定の密度となるように充填した。ベントナイトの乾燥密度は 1.0 及び 1.5Mg/m³ とした。圧縮方向に対して同軸方向への拡散実験についてはこのまま模擬間隙水に含水飽和させた後、一方のセル(トレーサセル)に HTO を添加(トレーサ濃度: 1.5kBq/ml)して実験を行った。一方、圧縮方向に対して鉛直方向への拡散実験については、ベントナイトを圧縮成型後、試料ホルダーより取り出して 90° 回転させた後、再び試料ホルダーに戻し、同軸方向への拡散実験と同様に実験を行った。

表 4.1.2 にベントナイトの含水に用いた模擬間隙水の化学組成と濃度を示す。模擬間隙水は、NaCl, Na₂CO₃, Na₂SO₄ より調製した。模擬間隙水組成と濃度は、様々な液固比に対するベントナイト - 水反応実験の結果に基づいて決定した。ベントナイトの含水飽和後、トレーサセル中の模擬間隙水と HTO を添加した模擬間隙水とを交換して実験開始とした。定期的に低濃度側セル(測定セル)よりサンプリング(0.5ml)し、分析に供した。サンプリングによる溶液体積の減少の影響を最小限にするため、溶液の体積が 95ml(初期体積: 100ml)まで減少した時点で測定セル中の間隙水を交換した。これによる補正も分析濃度に基づいて行った。

この方法による拡散実験では、 D_e を算出する際にベントナイトの両側に配置した焼結金属フィルタ中の濃度勾配を補正する必要がある。このためベントナイト同様、フィルタに対する透過拡散

実験も行い、フィルタ中の実効拡散係数 De_f を求めた。HTO は液体シンチレーションカウンタにより濃度を分析した。トレーサセルからベントナイト試料を介して測定セルへ透過した HTO の積算透過量を分析データより求め、透過曲線を得た。

測定セルへのトレーサの積算透過量は以下に示す一般式から求めることができる。

$$Q(t) = Cn \left\{ V - (n-1)v \right\} \sum_{i=1}^{n-1} (C_i \cdot v) \quad (4.1.1)$$

ここで、

Q_n : n 回目のサンプリングまでにベントナイト中を透過したトレーサの積算透過量 (cpm)

C_n : n 回目のサンプルの分析濃度 (cpm/ml)

C_i : i 回目のサンプルの分析濃度 (cpm/ml)

V : 測定セル中の溶液の体積 (ml)

v : サンプリング体積 (ml)

拡散実験終了後、試料ホルダー中のベントナイトブロックを押し出し、1mm の厚さにスライスした。各スライス片は、正確に試料の厚さを求めるため、重量を測定した後、0.1M の HCl を 2ml 添加して浸漬しスライス片から HTO を回収した。これに 18ml の液体シンチレータを添加して HTO の濃度を分析し、ベントナイト中の濃度分布を求めた。

(2) 拡散理論

De は Fick の法則に基づいて求めた (Crank, 1975)。核種の半減期が拡散期間に比べて無視できる程長い若しくは安定同位元素をトレーサとした場合における一次元の非定常状態に対する拡散方程式は、一般に次のように表される (Skagius and Neretnieks, 1982)。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{De}{\alpha} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (4.1.2)$$

ここで、

C : ベントナイト中のトレーサの濃度 (cpm/m³)

t : 拡散時間 (s)

De : 実効拡散係数 (有効拡散係数とも言う) (m²/s)

: 収着容量 (= $\alpha + \alpha_d \cdot Kd$)

: 圧縮ベントナイトの間隙率

α_d : 圧縮ベントナイトの乾燥密度 (Mg/m³)

Kd : 分配係数 (m³/Mg)

X: 拡散源からの距離 (m)

De' は見掛けの拡散係数 Da とも呼ばれる。式 4.1.2 について、任意の時間までにベントナイト試料を介して透過したトレーサの透過積算量は、以下に示す初期及び境界条件に基づいて次のように記述される。

初期条件

$$C(t, X)=0, t=0, 0 \leq X \leq L$$

境界条件

$$C(t, X)=C_0, t>0, X=0$$

$$C(t, X)=0, t>0, X=L$$

$$\frac{Q(t)}{ALC_0} = \frac{De}{L} t - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left[-\frac{De n^2 \pi^2 t}{L^2 \alpha} \right] \right\} \quad (4.1.3)$$

ここで、

Q(t): 任意の時間までにベントナイト試料を介して透過したトレーサの透過積算量 (cpm)

A: ベントナイト試料の断面積 (m²)

L: ベントナイト試料の厚さ (m)

C₀: トレーサセル中のトレーサの濃度 (cpm/m³)

長期間経過し、拡散が定常状態に達した場合においては、式 4.1.3 における指数項は近似的に無視することができる。従って式 4.1.3 は定常状態においては近似的に以下の式で表される。

$$\frac{Q(t)}{ALC_0} = \frac{De}{L} t - \frac{\alpha}{6} \quad (4.1.4)$$

De は式 4.1.4 に基づいて透過積算量の経時変化から求めることができる。あるいは測定セル中のトレーサ濃度の経時変化からも De を求めることができる。拡散移行の過程で表面拡散が起っていないとすれば、 De は拡散移行経路に関する幾何学パラメータを用いて以下のように表される (Skagius and Neretnieks, 1982 ; Sato et al., 1997)。

$$De = \phi \left(\frac{\delta}{\tau^2} \right) D^o = \phi GD^o = FFD^o \quad (4.1.5)$$

ここで、

:収斂度(圧縮性,収縮性とも言う)

λ : 屈曲度

D^o : 自由水中の拡散係数 (m^2/s)

G: 幾何学因子(屈曲率とも言う)

FF: 形状因子

上記の幾何学パラメータは経験的な物性値であり, 屈曲度を除いて独立して求めることができない。屈曲度は, 実際に拡散移行した経路長と最も短い拡散移行距離(試料の厚さに相当)の比で表され, HTO などの非収着性かつ試料表面で相互作用を起こさない溶質を用いて見積もることができる。収斂度は, 拡散移行経路の間隙形状や間隙径の大小の変化に起因する溶質の遅延や加速の度合いを表すパラメータであり, 化学反応などに起因する収着分配による遅延とは本質的に異なる。幾何学因子は, 上記の屈曲度と収斂度を合わせたパラメータである。また, 形状因子は, 幾何学因子にさらに間隙率を合わせたパラメータであり, 拡散移行経路全体の幾何学因子に当たる。しかしながら, 上記のパラメータは, もともと土壌などの比較的間隙径が大きい媒体に対して適用されてきたものであり, 非収着性の HTO の他, I^- や Cl^- などの陰イオンを用いて実験的に測定されると共に適用されてきた。これは, 間隙水が近似的には自由水と見なせる条件であったためである。しかしながら, 圧縮ベントナイトにおいては水分子数個分と極めて狭い間隙径であり, その間隙水も自由水の特性と異なる可能性が指摘されているが, この間隙水特性については, 現在においても課題となっている。

D^o は溶液中の化学種や温度などに依存することが知られている。イオンに対する D^o は, Nernst の式(Nernst-Einstein の式とも呼ばれる)に基づいて次のように求められる(Robinson and Stokes, 1959)。

$$D^o = \frac{RT\lambda}{F^2|Z|} \quad (4.1.6)$$

ここで、

R: ガス定数(8.314 J/mol/K)

T: 絶対温度(K)

: 限界当量イオン伝導率 ($m^2 \cdot S/mol$)

F: Faraday 定数(96,493 Coulomb/mol)

|Z|: イオン電荷の絶対値

HTO は水分子の一部である 1H が 3H と交換されたものであり, 中性種と考えることができる。それ故 HTO に対する D^o は電気化学的な測定により取得することができないが, トレーサを用いた拡

散実験から直接測定された D^0 が報告されている。この場合の拡散係数は、水分子が水中を拡散することから、自己拡散係数と呼ばれており、HTO に対しては $D^0=2.28E-9$ m²/s (25)が報告されている(日本化学会, 1993)。

式 4.1.4 に基づいて計算された De には、ベントナイトの膨潤を抑えるために配置された焼結金属フィルタ中のトレーサの濃度勾配も含まれることから、ベントナイト中の De を求めるためにはこの濃度勾配の補正が必要となる。この補正は、定常状態に達した拡散に対しては以下の式を用いて行うことができる(Sato, 1999)。

$$De = \frac{L}{\left(\frac{L+2L_f}{De_t}\right) - \left(\frac{2L_f}{De_f}\right)} \quad (4.1.7)$$

ここで、

De_t : 補正前のフィルタ中のトレーサの濃度勾配を含む実効拡散係数 (m²/s)

De_f : フィルタ中のトレーサの実効拡散係数 (m²/s)

L_f : フィルタの厚さ (m)

De の補正方法に関する導出過程の詳細については佐藤・渋谷(1994)を参照されたい。

(3) 実験結果及び考察

時間に対する測定セル中の HTO の積算透過量は、過渡状態においては非線形のカーブを示し、定常状態においては時間に対して直線的に増加した。また、拡散実験終了後に測定したベントナイト中の HTO の濃度分布は、すべてのケースに渡ってトレーサセル側から測定セル側に向かって直線的に減少した。このことは、すべてのケースについて拡散が定常状態であったことを示している。

図 4.1.2 にこれまでに報告されている HTO の De データ(佐藤・渋谷(1994); 動力炉・核燃料開発事業団(1991); 加藤・八登(1997))と共に、本研究で得られた De のベントナイト密度依存性、並びに HTO と同じく非収着性の重水(HDO)に対する De の密度依存性(鈴木, 2002)を示す。また、表 4.1.3 に本研究において得られた HTO の De を補正に用いた De_t と共に示す。これまでに報告されている De データは、圧縮方向に対して同軸方向に拡散させた場合の条件に相当し、本研究における圧縮方向に対して同軸方向に拡散させた場合の De と同程度の値であった。また得られた De は、ベントナイトの乾燥密度の増加に伴って小さくなり、これまでに報告されているデータと同様な傾向を示した。

スメクタイト含有率の異なる両ベントナイトを比較すると、クニゲル V1® に対する De は、すべての密度を通して圧縮方向に対して両拡散方向とも同程度の値が得られ、 De に異方性は見られないのに対して、クニピア F® では、圧縮方向に対して鉛直方向へ拡散させた場合の De の方が同軸方

向へ拡散させた場合における De よりも明らかに大きく、例えば乾燥密度 1.5Mg/m^3 に対しては 4 倍程度大きい結果が得られている。クニピア F® に対する同様な傾向は HDO に対する De においても見られ(鈴木, 2002), 拡散方向の異方性は明らかである。このことは 3.2 項で示した圧縮成型ベントナイトの SEM 観察結果とも整合する。

また, クニゲル V1® に対する De の方がクニピア F® に対してよりも同じ密度では全体的に大きい。これは, 両ベントナイト中のスメクタイト含有率の違いに起因すると考えられる。そのため, 3.1 項で導入した, スメクタイト部分密度の概念を用いてデータの再整理を行った。スメクタイト部分密度の計算においては, 不純物の平均真密度を 2.7Mg/m^3 とし, クニゲル V1® に対するベントナイト中のスメクタイト含有率を 0.5 とした。

図 4.1.3 に HTO 及び HDO の De のスメクタイト部分密度依存性を示す。 De はスメクタイト粒子の配向方向への拡散, スメクタイト粒子のランダムな配向方向に対する拡散, スメクタイト粒子の配向方向に対して鉛直方向への拡散の順で小さくなる傾向が見られ, 粘土粒子の配向性の影響は明らかである。また, これらのことから, クニピア F® のようにスメクタイト含有率の高いベントナイトに対しては, 粘土粒子の配向性の影響が見られるものの, クニゲル V1® のようにスメクタイト含有率が余り高くないベントナイトや珪砂などの添加物を混合したベントナイトに対しては, 粘土粒子の配向性の影響は無視できると言える。図 4.1.4 にベントナイト中の拡散移行経路についてのモデルを示す。図 4.1.4(a) は不純物や添加物などを含む低スメクタイト含有率のベントナイト, 図 4.1.4(b) はほとんど不純物や添加物が含まれていない高スメクタイト含有率のベントナイトにおける移行経路の概念図である。

なお, 本項で示した, 配向性を持つベントナイト試料中のトリチウム水の拡散試験データについて, 5.4.3(3)において, MD-HA 結合解析による議論を行う。

表 4.1.1 透過拡散実験条件

項目	条件
方法	透過拡散法
ベントナイト	クニゲル V1® (Na 型スメクタイト含有率：46～49wt%) クニピア F® (Na 型スメクタイト含有率：>99wt%)
乾燥密度	1.0, 1.5 Mg/m ³ (試料サイズ：L15xW15xH15mm)
拡散方向	圧縮方向に対して同軸方向及び鉛直方向
含浸液	模擬間隙水 (NaCl, Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄ より調製)
トレーサ溶液	HTO (トレーサ源側濃度：1.5 kBq/ml)
温度	室温 (約 25°C)
雰囲気	大気下
拡散期間	12～36 日
再現性	n=2

表 4.1.2 ベントナイトの含水に用いた模擬間隙水の化学組成と濃度

ベントナイト	密度 [Mg/m ³]	Na ⁺ [M]	Cl ⁻ [M]	SO ₄ ²⁻ [M]	CO ₃ ²⁻ [M]	IS
クニゲル V1	1.0	0.23	0.002	0.024	0.091	0.35
	1.5	0.51	0.0044	0.052	0.20	0.76
クニピア F	1.0	0.37	0.021	0.0052	0.17	0.55
	1.5	0.77	0.045	0.011	0.35	1.1

* 模擬間隙水の組成及び濃度は、液固比をパラメータに行ったベントナイトと水との反応実験での実測結果を外挿して決定

IS：イオン強度

表 4.1.3 本研究において得られた HTO の実効拡散係数のまとめ

ベントナイト	乾燥密度 [Mg/m ³]	圧縮方向に対する 拡散方向	実効拡散係数 [m ² /s]	
			De_f^a	De^b
クニゲル V1	1.0	同軸方向	2.7E-10	3.9E-10
		鉛直方向	2.8E-10	4.1E-10
	1.5	同軸方向	2.1E-10	2.1E-10
		鉛直方向	2.7E-10	2.6E-10
クニピア F	1.0	同軸方向	3.0E-10	1.2E-10
		鉛直方向	3.1E-10	2.7E-10
	1.5	同軸方向	3.0E-10	3.3E-11
		鉛直方向	2.5E-10	1.3E-10

^a De_f : フィルタ中の実効拡散係数

^b De : ベントナイト中の実効拡散係数

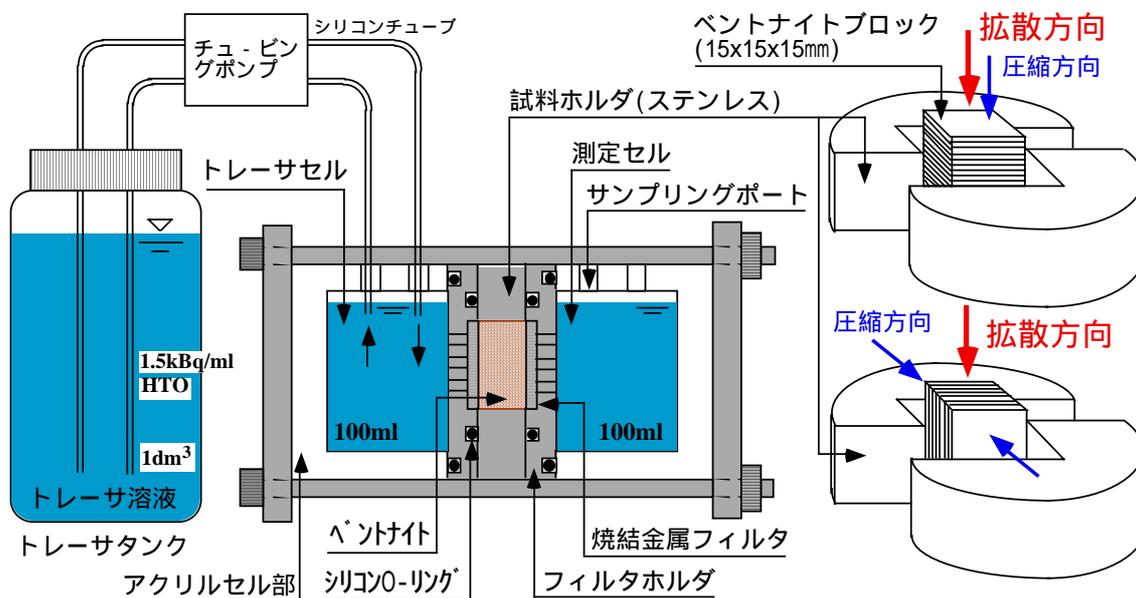


図 4.1.1 拡散方向可変型透過拡散セル及び試料ホルダーの拡大図

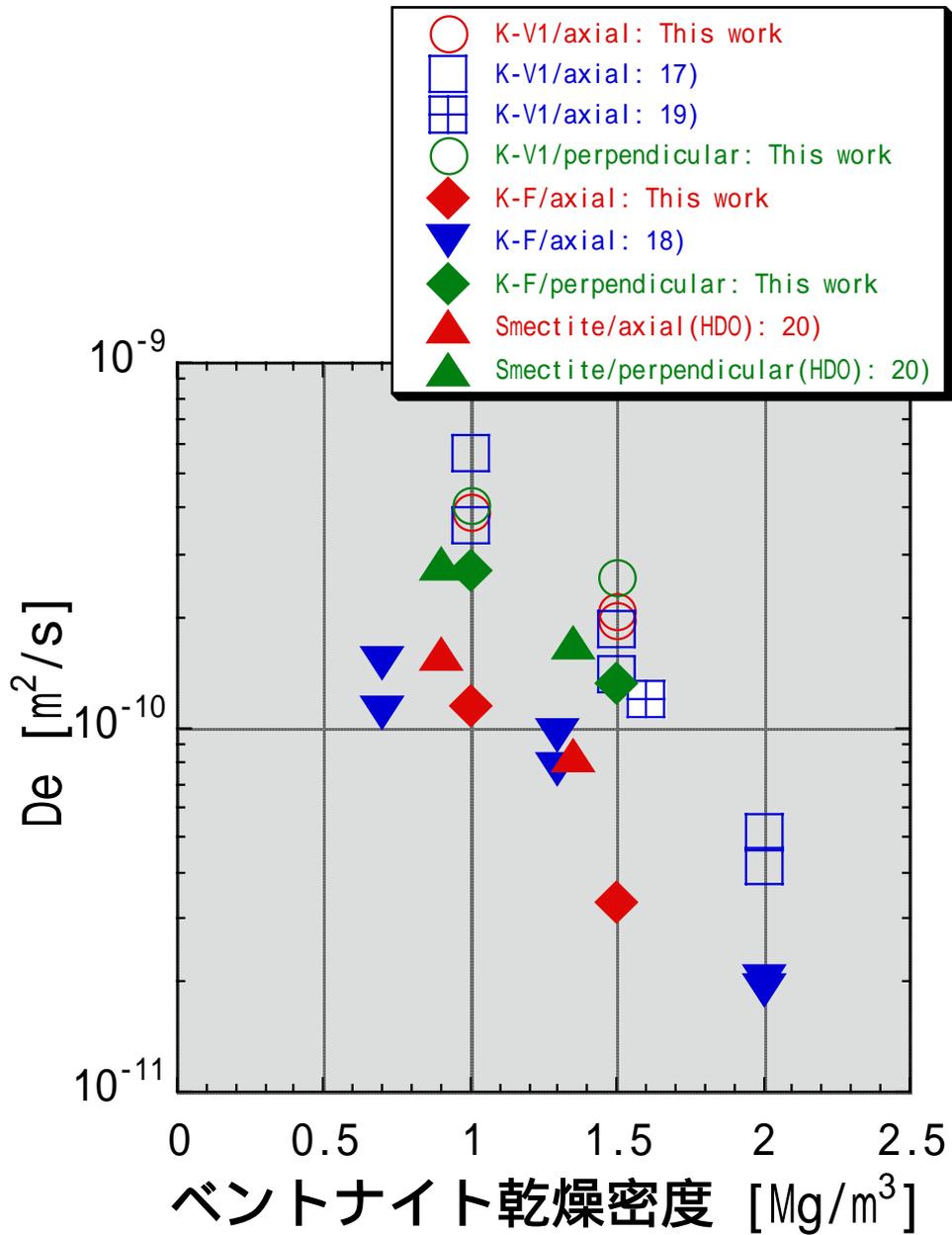


図 4.1.2 圧縮方向に対して同軸方向及び鉛直方向への HTO 及び HDO の実効拡散係数とベントナイトの乾燥密度依存性

K-V1 : クニゲル V1

K-F : クニピア F

Axial : 圧縮方向に対して同軸方向への拡散

Perpendicular : 圧縮方向に対して鉛直方向への拡散

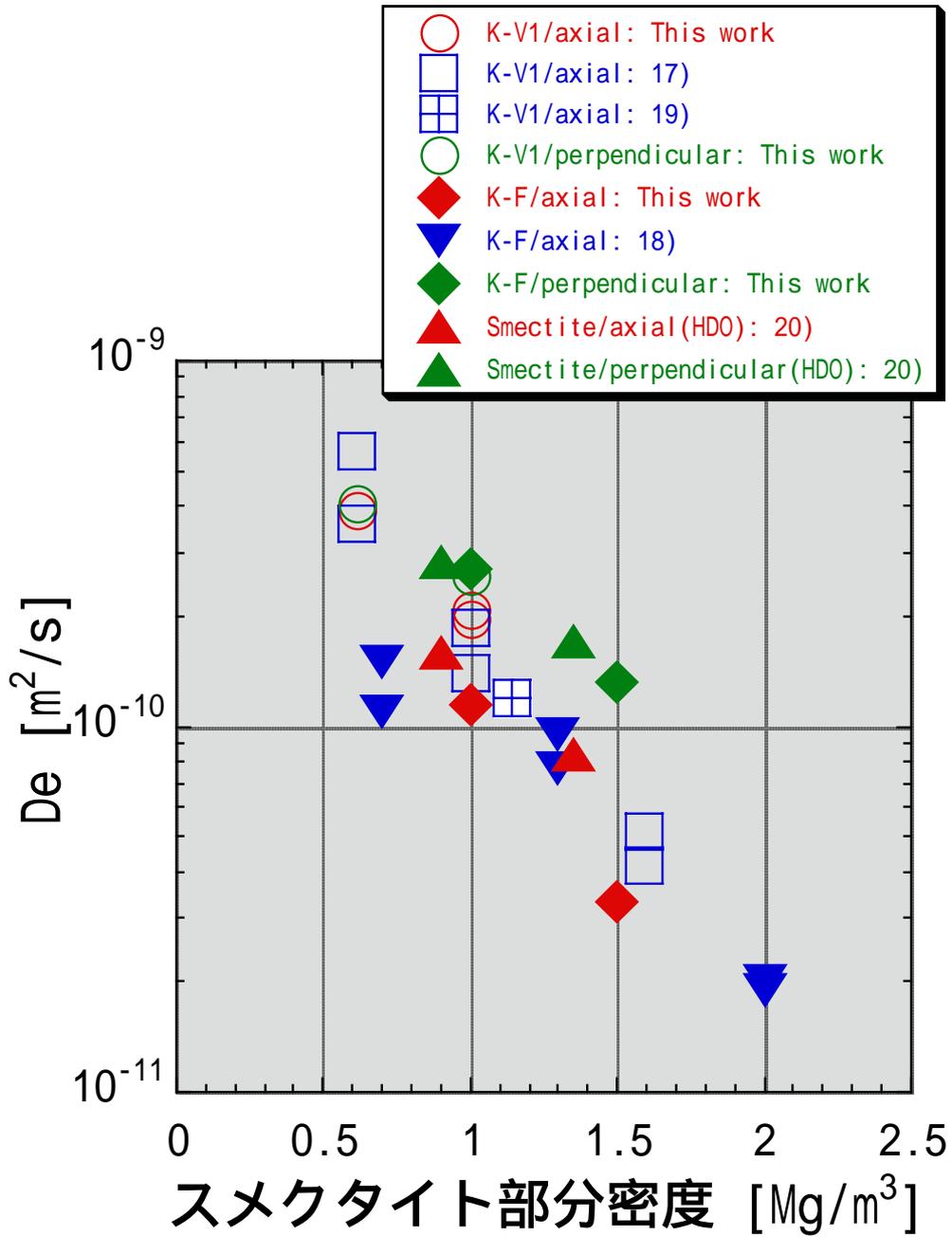


図 4.1.3 HTO 及び HDO の実効拡散係数のスメクタイト部分密度依存性

K-V1 : クニゲル V1

K-F : クニピア F

Axial : 圧縮方向に対して同軸方向への拡散

Perpendicular : 圧縮方向に対して鉛直方向への拡散

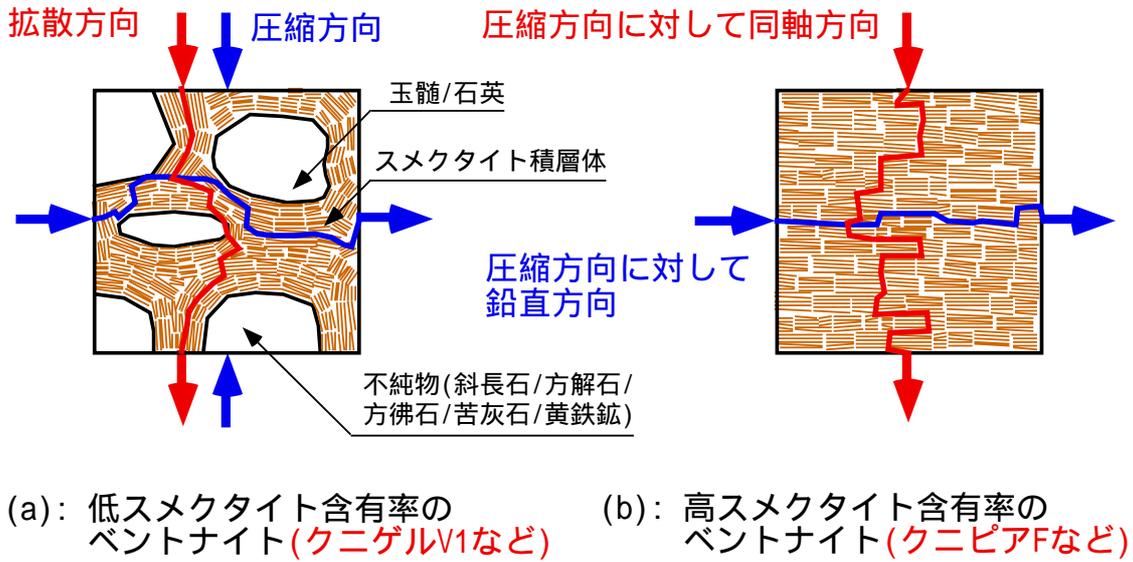


図 4.1.4 ベントナイト中の拡散移行経路についてのモデル

- (a) : 不純物や添加物を含む低スメクタイト含有率のベントナイト
- (b) : 高スメクタイト含有率のベントナイト

4.2 Sr および I の圧縮ベントナイト中の拡散試験

緩衝材中の放射性核種の実効拡散係数は、緩衝材からその外側の地質媒体への核種の移行率（フラックス）に直接的に影響を及ぼすことから、安全評価上重要な物性値である。これまで、いくつかのイオンに対してベントナイト中の実効拡散係数が報告されており、以下の様な説明がなされている。

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）の実効拡散係数は、一般にトリチウム水の拡散等から得られるベントナイト中の水の実効拡散係数より小さい。これは、拡散電気二重層による陰イオンの排除効果により説明されている（Muurinen et al., 1989）。また、陰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、これは、塩濃度が高い条件では、拡散電気二重層による陰イオンの排除効果が低下し、陰イオンの拡散経路が増大するような効果であると考えられている。一方、Muurinen et al. (1987) や Eriksen and Jansson (1996) は Cs^+ および Sr^{2+} の実効拡散係数と塩濃度の間に負の相関があることを報告した。もし、収着されたイオンがまった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）。一方、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^{2+} の実効拡散係数を取得し、収着の分配係数が高いにも関わらず、実効拡散係数が小さいことを報告している。しかしながら、このような実効拡散係数の塩濃度依存性の実験データは多くはなく、限られたベントナイト試料（MX-80）や、乾燥密度約 1.8 Mg/m^3 条件について研究されているだけであることから、より精緻な実験によるデータの充実が必要である。

本項ではケイ砂混合ベントナイトに対し、広い塩濃度の範囲について陽イオンおよび陰イオンの実効拡散係数の塩濃度依存性を取得した結果について報告する。

(1) 実験方法

試料は、緩衝材材料として検討されているケイ砂混合ベントナイトを用いた。クニゲル V1（クニミネ工業（株））70 重量%に対して、3号ケイ砂と5号ケイ砂を半分ずつ混合したものを30重量%となるように混合した。供試体の乾燥密度が 1.6 Mg/m^3 になるように、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 $20 \times 20 \text{ mm}$ である。含水用セルを塩濃度 0.02, 0.05, 0.1, 0.3, 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。含水飽和後セルを解体し、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 $20 \times 10 \text{ mm}$ 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。拡散試験装置は、図 4.2.1 に示す循環型透過拡散試験システムを

使用した。同システムについては、鈴木・佐藤(2002)に詳述されている。

(2) 結果と考察

図 4.2.2 に Sr^{2+} , I^- の拡散試験の破過曲線を示す。 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(図 4.2.2(a))。同様に、ヨウ化物イオンに関しても、すべての塩濃度条件で定常状態に達しているとみなせる(図 4.2.2(b))。図 4.2.3 に D_e の塩濃度依存性を、同様の試料に対して実施した重水(HDO)の結果と合わせて示す。 Sr^{2+} 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、HDO および I^- 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、すべての塩濃度領域において、 Sr^{2+} , 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。

図 4.2.4 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、強度は極めて弱いが 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 の底面間隔はすべての塩濃度の範囲で変化しなかった。高い塩濃度(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(鈴木ほか, 2001)。

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(図 4.2.5(a))。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(図 4.2.5(b))。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、X 線回折測定では塩濃度による空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。

このような、イオンによる拡散挙動のちがいを適切に説明するためには、マイクロレベルでのイオンとスメクタイトの相互作用や、イオンの存在位置などを分子シミュレーション法等により明らかにしていくとともに、塩濃度の違いによる空隙構造の変化などを取り込んだ均質化解析と併せた議論が必要であると考えられる。

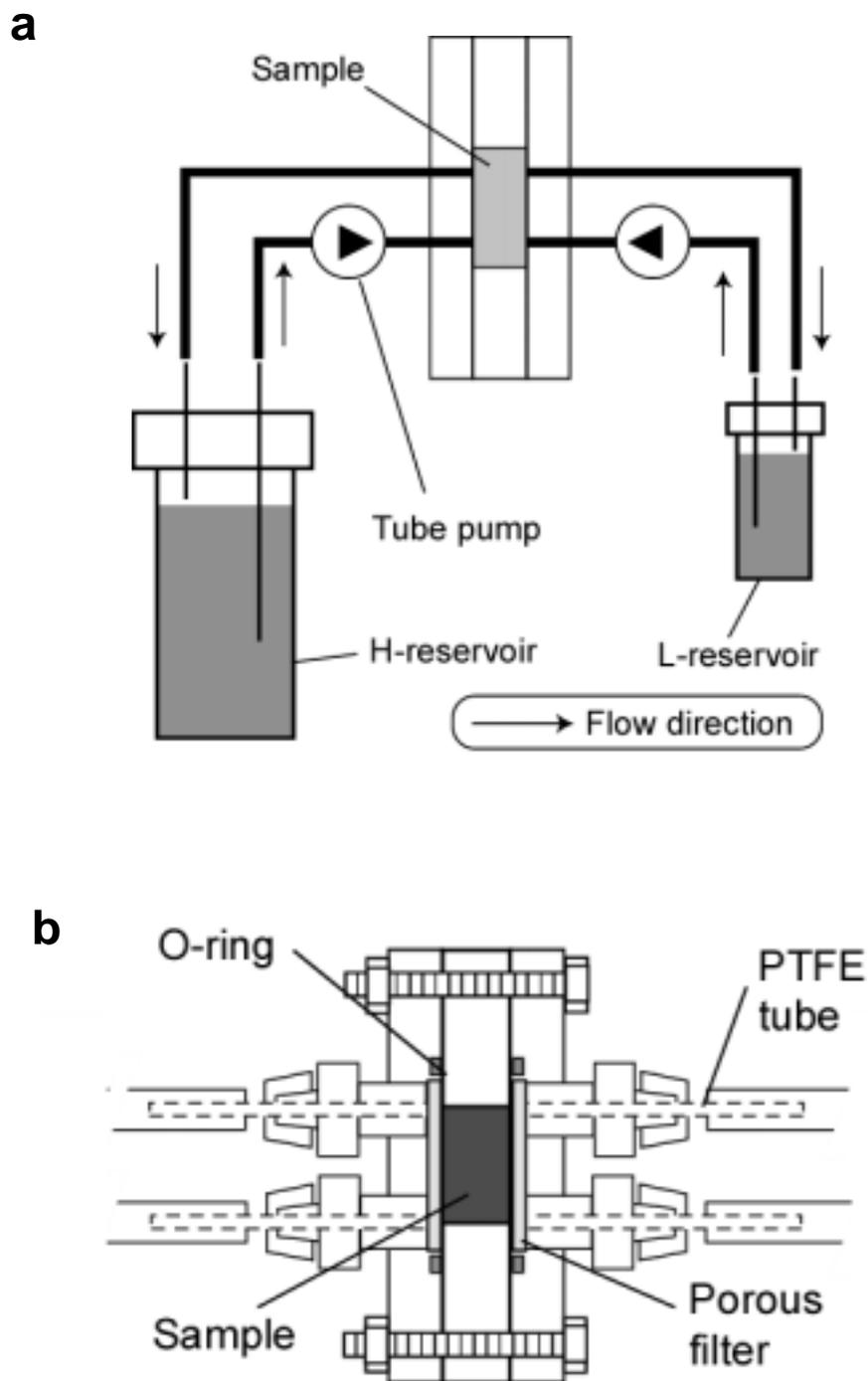


图 4.2.1 (a) Schematic illustrations of the flow-through diffusion system. (b) A cross section of diffusion cell.

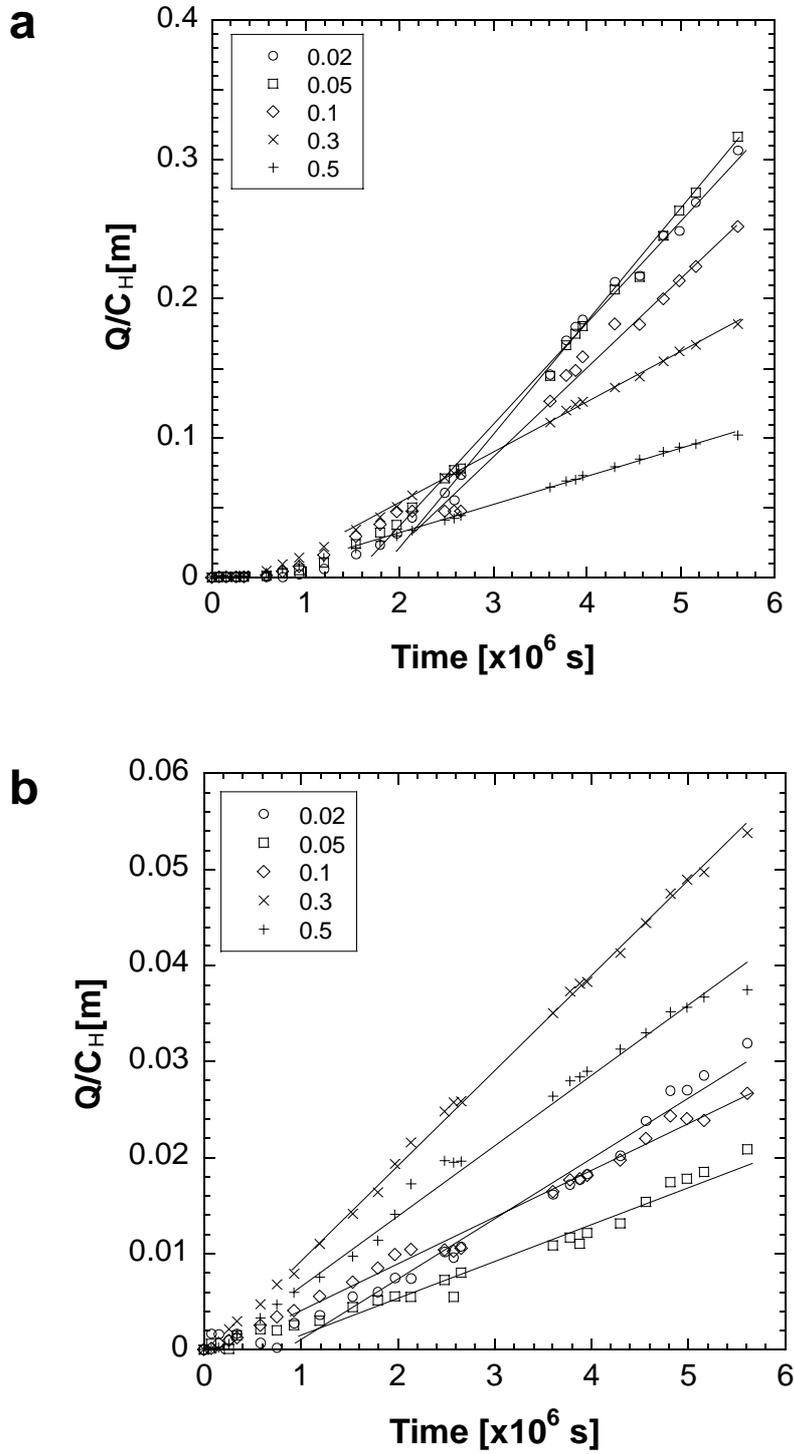
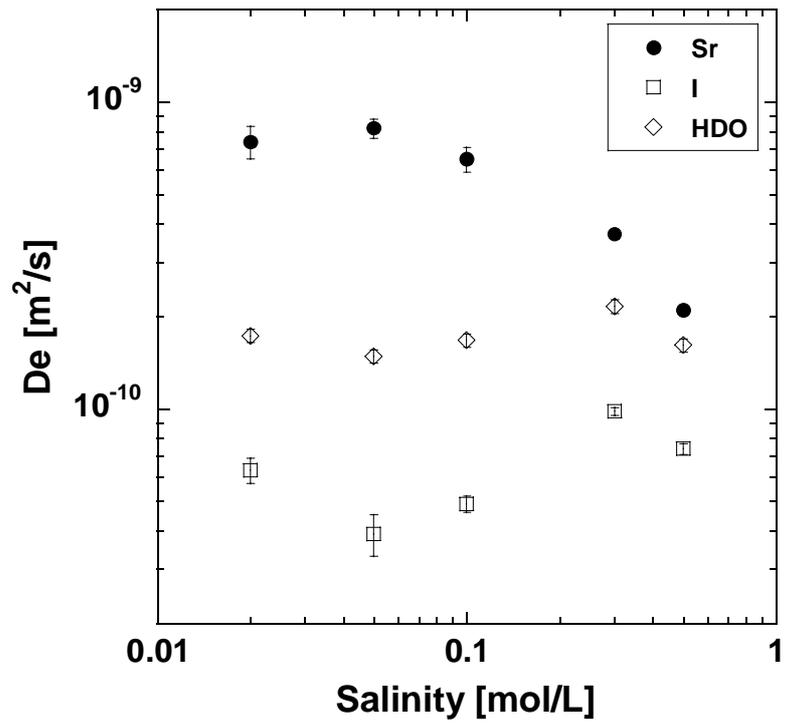
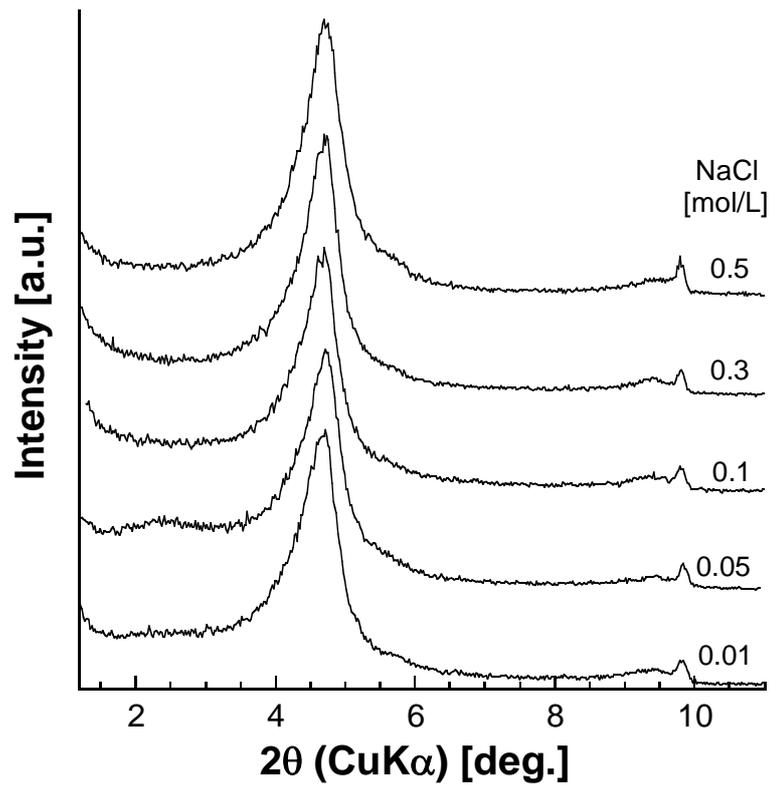


图 4.2.2 Break-through curves at elevated salinity. (a) Sr, (b) I and (c) HDO.



☒ 4.2.3 Effective diffusion coefficient plotted as a function of salinity.



⊠ 4.2.4 XRD profiles of compacted bentonite at elevated salinity. Samples were used for the diffusion experiment.

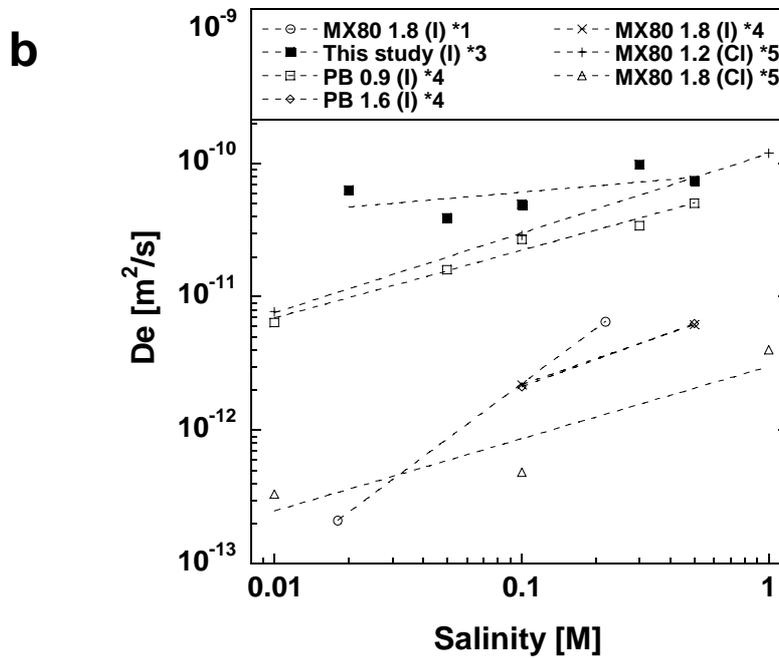
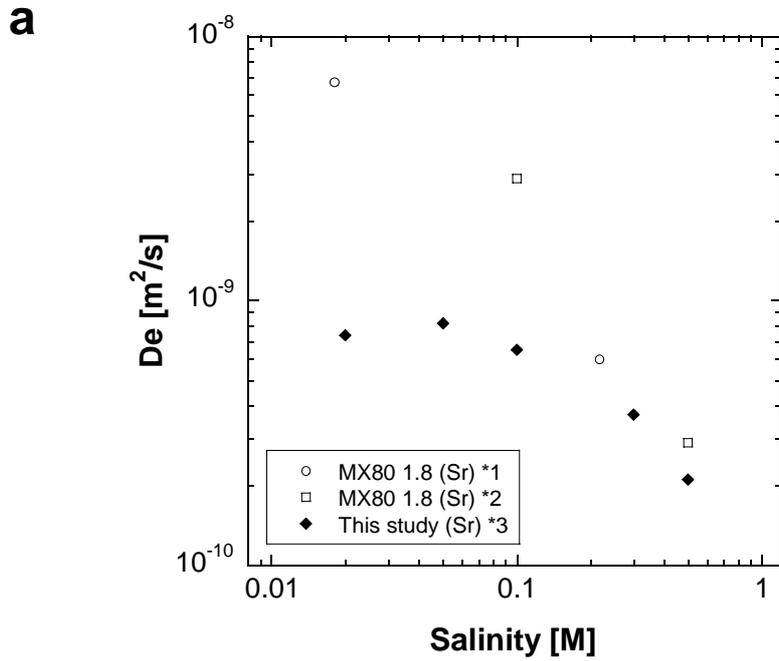


图 4.2.5 Comparison of salinity dependence of De with the previously reported results. *1: Eriksen and Jansson (1996), *2: Muurinen et al. (1987), *3: this study, *4: Chapter 2.1 and *5: Muurinen et al. (1989)

5. 多孔質体における拡散問題と均質化法

ここでは、多孔性地盤中の汚染物質の拡散問題に均質化理論を導入して数値解析し、マイクロレベルにおける移流、拡散、吸着現象と、これら微視的な物性が反映された全体の拡散現象を明らかにする。すなわち、緩衝材として用いられるベントナイトが微視的レベルにおいて確率的に周期構造を持ち、その微視的構造と巨視的な挙動を結びつけることができる均質化理論を導入して拡散問題の数値解析を試みる。

5.1 ミクロ非均質多孔質体と拡散方程式

従来の拡散理論では、吸着現象は線形吸着等温式を介して固体相の濃度に変換され、分配係数 K_d で評価されて拡散方程式の貯留係数に組み込まれる。実際の物理化学現象としての吸着は、このような「貯留」の形式で惹起されているのではなく、「吸収源」(source)として働くのではないか。このような立場は、しかしながら、マイクロ現象とマクロ挙動を結びつける理論が一体となって初めて意味を持つ。なぜならば、従来のマクロ現象論に依る限り、実験的に吸着項を評価する手段が分配係数以外では困難であるからである。ここでは、分子シミュレーションと結びつけて均質化法を論じ、新しい吸着現象理論について考えることにする。

多成分混合溶液の多孔質体中における拡散問題を考える。ただし、骨格系の変形についてはここでは考えないことにする。

変形を考えない場合における多孔質体の拡散問題では、流れの領域のみ取り扱えばよい。したがって、質量保存則が

$$\int_{\Omega_f} \left[\frac{\partial(\rho c_\alpha)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho c_\alpha v_i^\alpha) + \dot{\gamma}_\alpha \right] dv - \int_{\Gamma_{fs}} \zeta_i^\alpha n_i ds = 0 \quad (5.1.1)$$

と書ける。ここで、 c_α は α -成分の質量パーセント濃度であり ρ は平均質量密度、 \mathbf{v}^α は α -成分の粒子速度 $\dot{\gamma}_\alpha$ は化学反応等による α -成分の湧き出し、 Γ_{fs} は n_i を外向き法線ベクトルとする多孔質体内部における固液境界、 ζ_i^α は Γ_{fs} 上における吸着に起因した α -成分の質量フラックスである。

溶液の平均流速 \mathbf{v} と α -成分の拡散質量流束 (diffusing mass flux) は以下のように定義される：

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha=1}^{n^*} \rho_\alpha \mathbf{v}^\alpha = \sum_{\alpha=1}^{n^*} c_\alpha \mathbf{v}^\alpha, \quad (5.1.2a)$$

$$\mathbf{j}^\alpha = \rho_\alpha (\mathbf{v}^\alpha - \mathbf{v}) = \rho c_\alpha (\mathbf{v}^\alpha - \mathbf{v}). \quad (5.1.2b)$$

さらに、式 (5.1.1) の左辺第 2 項に拡散に関する Fick の第 1 法則を適用すると、

$$\int_{\Omega_f} \left[\frac{\partial(\rho c_\alpha)}{\partial t} + v_i \frac{\partial(\rho c_\alpha)}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{\beta=1}^{n^*} \rho D_{ij}^{\alpha\beta} \frac{\partial c_\beta}{\partial x_j} \right) + \dot{\gamma}_\alpha \right] dv - \int_{\Gamma_{fs}} \zeta_i^\alpha n_i ds = 0 \quad (5.1.3)$$

である。こうして、領域 Ω_f ではつぎの拡散方程式が得られる：

$$\frac{\partial(\rho c_\alpha)}{\partial t} + v_i \frac{\partial(\rho c_\alpha)}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{\beta=1}^{n^*} \rho D_{ij}^{\alpha\beta} \frac{\partial c_\beta}{\partial x_j} \right) + \dot{\gamma}_\alpha = 0 \quad \text{in } \Omega_f. \quad (5.1.4)$$

図 5.1.1 に模式化して示したような飽和粘土鉱物周辺の吸着・拡散機構について考える。2 層の四面体シートの中に八面体シートを挟み込んだ 2 : 1 型鉱物であるモンモリロナイトは、端面 Γ_e で陽イオンを吸着し、層間では陽イオンは層間表面 Γ_i 近傍に集中して表面方向にのみ拡散（表面拡散）することが、分子シミュレーションの結果などから明らかにされてきた。 n^* -種類の化学種を含む溶液中での α -番目の化学種に対する粘土鉱物端面 Γ_e における（化学）吸着の条件は

$$\dot{\zeta}_i^\alpha n_i = \begin{cases} \sum_{\beta=1}^{n^*} s_{\alpha\beta} (c_\beta^l - c_\beta), & \text{if } c_\beta < c_\beta^l \\ 0, & \text{if } c_\beta \geq c_\beta^l \quad (c_\beta = c_\beta^l) \end{cases} \quad \text{on } \Gamma_e \quad (5.1.5)$$

と書ける。ここで、 $s_{\alpha\beta}$ は α -化学種に対する β -化学種の吸着係数であり、水素イオン濃度 pH 等の関数となる。また、 c_β^l は吸着限界濃度を表し、これも水素イオン濃度 pH 等の関数となる。層間表面 Γ_i では吸着（主に、物理吸着）が起こる場合と、吸着が起こらずに単に拡散が遅延される場合がある。吸着が起こる場合は、上記の端面 Γ_e と同様の吸着条件式を導入すればよい。吸着が起こらない場合は、 $\dot{\zeta}_i^\alpha n_i = 0$ である。また、この層間表面近傍の 1 分子層程度の領域 Ω_{sd} では表面拡散が起きているので、図 5.1.1 の局所座標系 \mathbf{x}^{2l} に対して拡散行列が

$$(D_{ij}^{\alpha\beta})_{\text{local}} = \begin{pmatrix} D_s^{\alpha\beta} & 0 & 0 \\ 0 & D_s^{\alpha\beta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{in } \Omega_{sd} \quad (5.1.6)$$

と書ける。ここで、 $D_s^{\alpha\beta}$ は局所座標系 \mathbf{x}^{2l} における表面拡散係数であり、分子シミュレーションの結果などから決められる。層間では拡散層 Ω_{sd} 以外の領域については拡散係数は 0 とする。

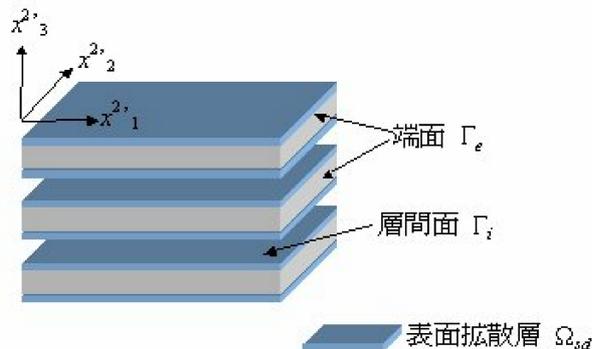


図 5.1.1: 粘土鉱物の端面と表面拡散層の構造

以下では簡単のために、 α -成分と β -成分間の相互作用効果が等しい ($D_{ij}^{\alpha\beta} = D_{ij}\delta_{\alpha\beta}$) とした上で 1 種類の化学種のみを取り扱うことにし ($\alpha = 1$)、濃度を $c^\varepsilon = c_\alpha$ 、湧き出しを $\rho f^\varepsilon = \dot{\gamma}_\alpha$ とする。ここで、上添字 ε は当該関数がユニットセルのスケールで変化することを意味している。この場合、溶液の非圧縮性条件 ($\rho = constant, \partial v_i^\varepsilon / \partial x_i = 0$) の下、以下の微分方程式系が得られる：

支配方程式

$$\frac{\partial c^\varepsilon}{\partial t} + v_j^\varepsilon \frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j} \right) + f^\varepsilon = 0 \quad \text{in } \Omega \quad (5.1.7)$$

境界条件

- ・ 第 1 種 (Dirichlet) 境界

$$c^\varepsilon(\mathbf{x}^0, t) = \hat{c}^\varepsilon(t) \quad \text{on } \partial\Omega_c \quad (5.1.8)$$

- ・ 第 2 種 (Neumann) 境界

$$-D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j} n_i = \hat{q}(t) \quad \text{on } \partial\Omega_q \quad (5.1.9)$$

- ・ 内部吸着境界

$$\dot{\zeta}_i n_i = \begin{cases} s(c^l - c^\varepsilon), & \text{if } c^\varepsilon < c^l \\ 0, & \text{if } c^\varepsilon \geq c^l \quad (c^\varepsilon = c^l) \end{cases} \quad \text{on } \Gamma_e \quad (5.1.10)$$

初期条件

$$c^\varepsilon(\mathbf{x}, t=t_0) = c_0^\varepsilon(\mathbf{x}) \quad (5.1.11)$$

5.2 二重構造を有する多孔質体の拡散理論

二重構造のみを有する多孔質体のマクロ問題とマイクロ問題を考える。この多孔質媒体ではマイクロ場における液体相 Ω_f , 固体相 Ω_s , 固液境界 Γ およびマイクロ問題における流体部分の周期境界 $\partial\Omega_f$ が定義されている。

マクロ場の座標系 \mathbf{x}^0 とマイクロ場の座標系 \mathbf{x}^1 を導入する:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1) \quad (5.2.1)$$

両座標系は

$$\mathbf{x}^1 = \frac{\mathbf{x}^0}{\varepsilon} \quad (5.2.2)$$

の関係で結ばれているとする。ここで、 ε は微小パラメータである。

$\varepsilon \rightarrow 0$ の極限を考えると、微分はつぎのように変更される:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i^0} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial x_i^1}. \quad (5.2.3)$$

5.2.1 均質化法と多孔質体の拡散場

いま、大域濃度関数 $c^\varepsilon(\mathbf{x}^0; t)$ をつぎのように摂動展開する。

$$c^\varepsilon(\mathbf{x}^0; t) = c^0(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) + \varepsilon c^1(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) + \varepsilon^2 c^2(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) + \dots \quad (5.2.4)$$

ここで、 c^i は \mathbf{x}^1 に関して "X¹-periodic" な関数である。すなわち、 \mathbf{x}^1 方向のユニットセルの大きさを \mathbf{X}^1 として

$$c^i(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1 + \mathbf{X}^1; t) = c^i(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) \quad (5.2.5)$$

が成り立つ。大域濃度関数 c^ε の微分が

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j^0} &= \left(\frac{\partial}{\partial x_j^0} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial x_j^1} \right) (c^0 + \varepsilon c^1 + \varepsilon^2 c^2 + \dots) \\ &= \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) + \varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} \right) + \dots \end{aligned} \quad (5.2.6)$$

となることに留意して支配方程式 (5.1.4) を摂動展開し、 ε の各項について整理すると

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial c^0}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c^1}{\partial t} + \varepsilon^2 \frac{\partial c^2}{\partial t} + \dots \right) \\ & + \left[\frac{1}{\varepsilon} v_j^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + v_j^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) + \varepsilon v_j^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} \right) + \dots \right] \\ & - \left[\frac{1}{\varepsilon^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} \right) \right\} + \frac{1}{\varepsilon} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) \right) \right\} \right. \\ & \left. + \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} \right) \right) \right\} + \varepsilon \{ \dots \} + \dots \right] + f^\varepsilon \\ & = 0 \end{aligned} \quad (5.2.7)$$

となる。 $\varepsilon \rightarrow 0$ の極限において上記の ε の各項は 0 に収束する必要があるので、以下が求まる。

$O(\varepsilon^{-2})$ 項について :

$$\frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} \right) = 0 \quad (5.2.8)$$

が成り立つ。これは結局

$$c^0(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) = c^0(\mathbf{x}^0; t) \quad (5.2.9)$$

であること、すなわち、摂動展開した第 1 項 c^0 は微視座標 \mathbf{x}^1 には影響されず、大域座標 \mathbf{x}^0 のみの関数となることを意味する。

$O(\varepsilon^{-1})$ 項について : 微視方程式の導出

$$v_j^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) \right\} = 0 \quad (5.2.10)$$

となるが、式 (5.2.9) の条件を代入すると

$$\frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) \right\} = 0 \quad (5.2.11)$$

となる。ユニットセル内においては $c^0(\mathbf{x}^0; t)$ は一定であることより上式を $\partial c^0 / \partial x_j^0$ で正規化 (normalize) することを考えて、

$$c^1(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) = -N_1^k(\mathbf{x}^1) \frac{\partial c^0(\mathbf{x}^0; t)}{\partial x_k^0} + C_1(\mathbf{x}^0; t) \quad (5.2.12)$$

とおく。ここで、 N_1^k は特性関数 (characteristic function) と呼ばれる。式 (5.2.12) を式 (5.2.11) に代入して

$$\frac{\partial}{\partial x_i^1} \left[D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{kj} - \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \right) \right] \frac{\partial c^0}{\partial x_k^0} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left[D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{kj} - \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \right) \right] = 0 \quad (5.2.13)$$

が得られる。この式が N_1^k を未知関数とするユニットセル問題の**微視方程式** (microscale equation) である。境界条件は周期条件式 (5.2.5) である。なお、式 (5.2.13) を周期条件に留意して弱形式化、発散定理を適用すると

$$\int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} d\mathbf{x}^1 = \int_{\Omega_1} D_{ik}^\varepsilon \frac{\partial V}{\partial x_i^1} d\mathbf{x}^1 \quad (5.2.14)$$

となる。ここで、 $V_k(\mathbf{x}^1)$ は X^1 -periodic な任意ベクトル関数である。したがって、ユニットセルにおける微視問題は周期条件 (5.2.5) の下で弱形式の微視方程式 (5.2.14) を解いて N_1^k を求めることに帰着されることがわかる。

$O(\varepsilon^0)$ 項について：大域方程式の導出

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^0}{\partial t} + v_j^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) \right\} \\ - \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} \right) \right\} + f^\varepsilon = 0 \end{aligned} \quad (5.2.15)$$

が成り立つ。まず、式 (5.2.15) の左辺第 4 項について平均化を施すと発散定理により

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} \right) \right\} d\mathbf{x}^1 \\ = \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\partial\Omega_1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} \right) \right\} n_i ds^1 = 0 \end{aligned} \quad (5.2.16)$$

となる。ここで、 c^1 および c^2 が X^1 -periodic 関数であり、 n_i はユニットセルの両側で反対の符号となることより積分の値は零となった。なお、 $|\Omega_1|$ はユニットセルの体積を表す。式 (5.2.15) 全体をユニットセルについて平均化を行うと、

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} \frac{\partial c^0}{\partial t} d\mathbf{x}^1 + \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} v_j^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) d\mathbf{x}^1 \\ - \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) \right\} d\mathbf{x}^1 + \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} f^\varepsilon d\mathbf{x}^1 = 0 \end{aligned} \quad (5.2.17)$$

となり、これに式 (5.2.12) の仮定を代入すると

$$\frac{\partial c^0}{\partial t} + v_j^H \frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^H \frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} \right) + f^H = 0 \quad (5.2.18)$$

を得る。この式が大域座標系 \mathbf{x}^0 で表された全体構造物の**大域方程式** (macroscale equation) である。ここで、

$$D_{ij}^H \equiv \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} D_{ik}^\varepsilon \left(\delta_{kj} - \frac{\partial N_1^j}{\partial x_k^1} \right) d\mathbf{x}^1 \quad (5.2.19)$$

は均質化拡散係数であり、また

$$v_j^H \equiv \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} v_k^\varepsilon \left(\delta_{kj} - \frac{\partial N_1^j}{\partial x_k^1} \right) d\mathbf{x}^1; \quad f^H \equiv \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} f^\varepsilon d\mathbf{x}^1 \quad (5.2.20)$$

と置いた。なお、式 (5.1.5), (5.1.6) の境界条件を適用して式 (5.2.18) を弱形式化すると

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_0} \frac{\partial c^0}{\partial t} W d\Omega + \int_{\Omega_0} v_j^H \frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} W d\Omega + \int_{\Omega_0} D_{ij}^H \frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} \frac{\partial W}{\partial x_i^0} d\Omega + \int_{\Omega_0} f^H W d\Omega \\ = \int_{\partial\Omega_q} \hat{q} W dS \quad \forall W(\mathbf{x}^0; t) \quad (W = 0 \text{ on } \partial\Omega_c) \end{aligned} \quad (5.2.21)$$

となる。したがって全体構造物における巨視問題はユニットセルにおいて平均化された式 (5.2.19), (5.2.20) の各値を用いて式 (5.2.21) を解き, c^0 を求めることに帰着する。

こうして, ユニットセル内における局所濃度分布を

$$c^\varepsilon(\mathbf{x}^0; t) \simeq c^0(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) + \varepsilon c^1(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) = c^0(\mathbf{x}^0; t) - \varepsilon N_1^k(\mathbf{x}^1) \frac{\partial c^0(\mathbf{x}^0; t)}{\partial x_k^0} \quad (5.2.22)$$

として近似的に決定することができる。

5.2.2 ミクロ吸着項を含む問題への近似の拡張：高次微分まで拡張した微視方程式

微視レベルでの移流や吸着を含む問題を考える場合, 微視レベルでの濃度の湧き出しの有無が局所濃度分布に大きく影響を与える。その場合, 微視レベルの構造から決まる c^1 項まででなく c^2 項までの近似をする必要がある。そこで, 式 (5.2.15) の未知関数 c^2 に着目してみると, 式 (5.2.14) の仮定を代入することにより, ユニットセルにおける高次 (2次) の微視方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^0}{\partial t} + v_k^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_1^j}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_k^0} \right\} \\ + \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial}{\partial x_j^0} \left(N_1^k \frac{\partial c^0}{\partial x_k^0} \right) \right\} - \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} \right) + f^\varepsilon = 0 \end{aligned} \quad (5.2.23)$$

が得られる。ここで, 2変数関数 c^2 を

$$\begin{aligned} c^2(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) = N_{21}^{kl}(\mathbf{x}^1) \frac{\partial^2 c^0(\mathbf{x}^0; t)}{\partial x_k^0 \partial x_l^0} + N_{22}^k(\mathbf{x}^1) \frac{\partial c^0(\mathbf{x}^0; t)}{\partial x_k^0} \\ + N_{23}(\mathbf{x}^1) \frac{\partial c^0(\mathbf{x}^0; t)}{\partial t} + N_{24}(\mathbf{x}^1) + \bar{c}^2(\mathbf{x}^0; t) \end{aligned} \quad (5.2.24)$$

とおく。ただし, $N_{21}^{kl}(\mathbf{x}^1)$ は場所の微少変化を司る特性関数, $N_{22}^k(\mathbf{x}^1)$ は移流を司る特性関数, $N_{23}(\mathbf{x}^1)$ は時間依存の特性関数, $N_{24}(\mathbf{x}^1)$ は吸着を司る特性関数, $\bar{c}^2(\mathbf{x}^0; t)$ は積分定数である。

式 (5.2.24) を式 (5.2.23) に代入して弱形式化すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_k^0 \partial x_l^0} \left\{ \int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{21}^{kl}}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} d\mathbf{x}^1 - \int_{\Omega_1} D_{il}^\varepsilon N_1^k \frac{\partial V}{\partial x_i^1} d\mathbf{x}^1 - \int_{\Omega_1} D_{lj}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \right) V d\mathbf{x}^1 \right\} \\ + \frac{\partial c^0}{\partial x_k^0} \left\{ \int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{22}^k}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} d\mathbf{x}^1 + \int_{\Omega_1} v_j^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \right) V d\mathbf{x}^1 \right\} \\ + \frac{\partial c^0}{\partial t} \left\{ \int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{23}}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} d\mathbf{x}^1 + \int_{\Omega_1} V d\mathbf{x}^1 \right\} \\ + \left\{ \int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{24}}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} d\mathbf{x}^1 + \int_{\Omega_1} f^\varepsilon V d\mathbf{x}^1 \right\} = 0 \end{aligned} \quad (5.2.25)$$

式(5.2.25)を満たすためには各項は0となる必要があることにより, $N_{21}^{kl}(\mathbf{x}^1), N_{22}^k(\mathbf{x}^1), N_{23}(\mathbf{x}^1), N_{24}(\mathbf{x}^1)$ はつぎのように書くことができる。

$$\int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{21}^{kl}}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} d\mathbf{x}^1 = \int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \right) V d\mathbf{x}^1 + \int_{\Omega_1} D_{il}^\varepsilon N_1^k \frac{\partial V}{\partial x_i^1} d\mathbf{x}^1 \quad (5.2.26)$$

$$\int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{22}^k}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} d\mathbf{x}^1 = - \int_{\Omega_1} v_j^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \right) V d\mathbf{x}^1 \quad (5.2.27)$$

$$\int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{23}}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} d\mathbf{x}^1 = - \int_{\Omega_1} V d\mathbf{x}^1 \quad (5.2.28)$$

$$\int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{24}}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} d\mathbf{x}^1 = - \int_{\Omega_1} f^\varepsilon V d\mathbf{x}^1 \quad (5.2.29)$$

ここで, $V(\mathbf{x}^1)$ は X^1 -periodic な任意スカラー関数である。拡散係数については等方性 ($D_{ij}^\varepsilon = D\delta_{ij}$) を仮定することが多い。式(5.2.26)において式(5.2.14)より求めた N_1^k を代入すると N_{21}^{kl} が求まることに注意されたい。なお, 式(5.2.29)の右辺には局所的な吸着 f^ε に関する項が入っている。こうして, ユニットセルにおける2次微視問題は, 式(5.2.26), (5.2.27), (5.2.28), (5.2.29)を解くことにより $N_{21}^{kl}, N_{22}^k, N_{23}, N_{24}$ を求める問題となる。

2段階均質化理論によって放射性核種の拡散濃度分布を求める解析手順を, 以下に取りまとめて示す。

- 1) 微視方程式(5.2.14)を解いて特性関数 N_l^k の分布を求める。
- 2) この特性関数を式(5.2.19)に代入して均質化拡散係数 D_{ij}^H を求める。
- 3) 大域方程式(5.2.21)を解いて c^0 の分布を求める。
- 4) 2次微視方程式(5.2.26) ~ (5.2.29)を解いて $N_{21}^{kl}, N_{22}^k, N_{23}, N_{24}$ の分布を求める。
- 5) ユニットセル内における局所濃度分布を

$$\begin{aligned} c^\varepsilon(\mathbf{x}^0; t) &\simeq c^0(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) + \varepsilon c^1(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) + \varepsilon^2 c^2(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) \\ &= c^0(\mathbf{x}^0; t) - \varepsilon N_1^k(\mathbf{x}^1) \frac{\partial c^0(\mathbf{x}^0; t)}{\partial x_k^0} \\ &\quad + \varepsilon^2 \left\{ N_{21}^{kl}(\mathbf{x}^1) \frac{\partial^2 c^0(\mathbf{x}^0; t)}{\partial x_k^0 \partial x_l^0} + N_{22}^k(\mathbf{x}^1) \frac{\partial c^0(\mathbf{x}^0; t)}{\partial x_k^0} + N_{23}(\mathbf{x}^1) \frac{\partial c^0(\mathbf{x}^0; t)}{\partial t} + N_{24}(\mathbf{x}^1; t) \right\} \end{aligned} \quad (5.2.30)$$

として決定する。

5.3 多重構造を有する多孔質体の拡散理論

ベントナイトが、一般には、石英粒などのマイクロオーダーの粒子とナノメータオーダーの粘土鉱物から成る多重構造を有する非均質物質であることは、前に述べたとおりである。ここでは、このような多重構造を有する多孔質体中における拡散現象の均質化理論について述べる。

図 5.3.1 に示したようなマクロスケール・メソスケール・ミクロスケールの多重階層構造（この場合は 3 階層）を有する多孔質物体を考える。ここで、流体相を Ω_f 、固体相を Ω_s 、メソスケールにおける固液混合相（モンモリロナイト層状体と流体の混合領域）を Ω_{sf} 、固液境界を Γ_{sf} 、液相の周期境界を Γ_f とすることは、第 7 章と同様である。

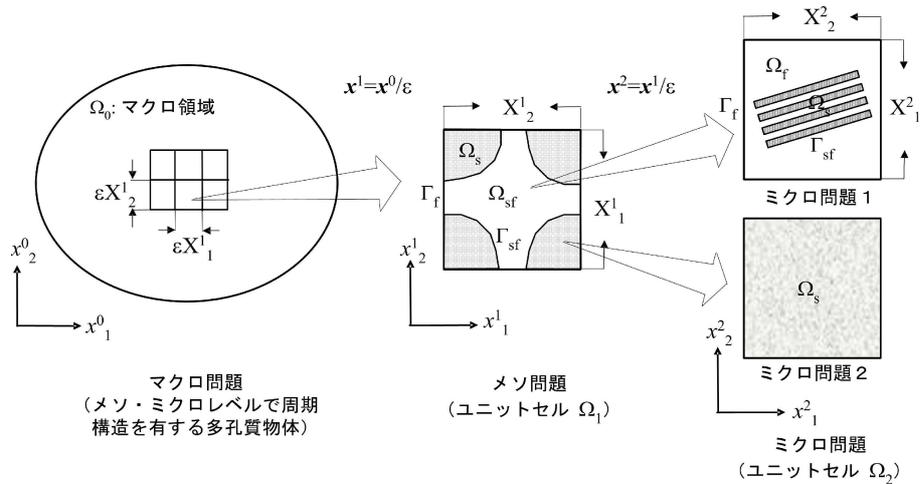


図 5.3.1: 多孔質媒体における多段階均質化問題

マクロスケール・メソスケール・ミクロスケールに導入する座標系を $\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2$ とする。我が国における典型的なベントナイトであるクニゲル V1 の室内実験を考えると、メソスケールで対象とする石英粒の大きさは 10^{-4}m 程度であるのに対して、マクロスケールの供試体のサイズは 10^{-1}m 程度、ミクロスケールのモンモリロナイト層状体のサイズは 10^{-8}m 程度であり、 $\varepsilon = 10^{-4}$ として以下の座標系間の関係を導入することができる：

$$\mathbf{x}^1 = \frac{\mathbf{x}^0}{\varepsilon}, \quad \mathbf{x}^2 = \frac{\mathbf{x}^1}{\varepsilon}. \tag{5.3.1}$$

多段階座標系 $\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2$ を導入したので、元の座標系 \mathbf{x} は

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2), \tag{5.3.2}$$

と書かれ、微分は

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i^0} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial x_i^1} + \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{\partial}{\partial x_i^2} \tag{5.3.3}$$

となる。

5.3.1 多孔質体の拡散場に対する多段階均質化法

濃度 $c^\varepsilon(\mathbf{x}; t)$ に対してマクロ・メソ・ミクروسケール座標系 $\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2$ に関する摂動

$$c^\varepsilon(\mathbf{x}; t) = c^0(\mathbf{x}^0; t) + \varepsilon c^1(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2; t) + \dots \quad (5.3.4)$$

を導入する。ここで、 c^α s ($\alpha = 0, 1, 2, \dots$) は X^1 -/ X^2 -周期関数である:

$$c^\alpha(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2; t) = c^\alpha(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1 + \mathbf{X}^1, \mathbf{x}^2; t), \quad c^\alpha(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2; t) = c^\alpha(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2 + \mathbf{X}^2; t).$$

微分は式 (5.3.3) のように変換される。濃度 c^ε に対する微分は

$$\frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j} = \varepsilon^{-2} \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} + \varepsilon^{-1} \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) + \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) + \varepsilon(\dots) + \dots \quad (5.3.5)$$

と書かれることになる。支配方程式 (5.1.7) はこうして

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial c^0}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c^1}{\partial t} + \varepsilon^2 \frac{\partial c^2}{\partial t} + \dots \right) \\ & + \left[\varepsilon^{-2} v_j^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} + \varepsilon^{-1} v_j^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) + v_j^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) + \dots \right] \\ & - \left[\varepsilon^{-4} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} \right) \right\} + \varepsilon^{-3} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left(D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) \right) \right\} \right. \\ & + \varepsilon^{-2} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left(D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right) \right\} \\ & + \varepsilon^{-1} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left(D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^2} \right) \right) \right\} \\ & + \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^2} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left(D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^2}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^4}{\partial x_j^2} \right) \right) \right\} \\ & \left. + \varepsilon \{ \cdot \} + \dots \right] + f^\varepsilon = 0. \end{aligned}$$

と変換される。したがって、 ε にべき乗の各項に対応して以下の方程式群が得られる:

$O(\varepsilon^{-4})$ -項:

$$\frac{\partial}{\partial x_i^2} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} \right) = 0.$$

c^0 は \mathbf{x}^0 のみの関数であるので、この式は自動的に満足される。

$O(\varepsilon^{-3})$ -項: 第1種特性関数

$$\frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) \right\} = 0.$$

項 $\partial c^0/\partial x_j^2$ と $\partial c^0/\partial x_j^1$ はゼロであるので, c^1 は \mathbf{x}^0 と \mathbf{x}^1 のみの関数である。このことは, c^1 に対してつぎの **第1種特性関数** $N_1^k(\mathbf{x}^1)$ を導入できることを示している:

$$c^1 = c^1(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) = -N_1^k(\mathbf{x}^1) \frac{\partial c^0(\mathbf{x}^0; t)}{\partial x_k^0} + \bar{c}^1(\mathbf{x}^0; t). \quad (5.3.6)$$

ここで $\bar{c}^0(\mathbf{x}^0; t)$ 積分定数である。

$O(\varepsilon^{-2})$ -項: 第2種特性関数と微視方程式 [MiSE]

$$v_j^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) \right\} - \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right\} = 0.$$

最初の3項はゼロであるので, つぎのマイクロ領域における微分方程式が得られる:

$$\frac{\partial}{\partial x_i^2} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right\} = 0. \quad (5.3.7)$$

項 $\partial c^0/\partial x_j^0 + \partial c^1/\partial x_j^1$ は \mathbf{x}^0 と \mathbf{x}^1 のみの関数であるので, **第2種特性関数** $N_2^k(\mathbf{x}^2)$ を

$$c^2(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2; t) = -N_2^k(\mathbf{x}^2) \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_k^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_k^1} \right) + \bar{c}^2(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) \\ = -N_2^k(\mathbf{x}^2) \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} + \bar{c}^2(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) \quad (5.3.8)$$

と導入することができる。このとき, 式(5.3.6)の関係を用いた。こうして, 関係式

$$D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) = D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right) \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} \quad (5.3.9)$$

が得られ, これを式(5.3.7)に代入すると, ミクロ領域 Ω_2 における**微視方程式** (microscale equation) [MiSE] が得られる:

$$\frac{\partial}{\partial x_i^2} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right) \right\} = 0 \quad \text{in } \Omega_2. \quad (5.3.10)$$

この微視方程式は X^2 -周期条件の下で解かれることは言うまでもない。

$O(\varepsilon^{-1})$ -項: メソ方程式 [MeSE]

$$v_j^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) \right\} - \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right\} - \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^2} \right) \right\} = 0.$$

この式の最初の2項は消えるので、方程式

$$\frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right\} + \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^2} \right) \right\} = 0. \quad (5.3.11)$$

を得る。この方程式に対してマイクロ領域 Ω_2 における積分平均 $\langle \cdot \rangle_2$ を導入すると、 X^2 -周期条件から最後の項が消える。式(5.3.9)をこれに代入すると、最終的にメソ領域 Ω_1 における**メソ方程式** (mesoscale equation) [MeSE] が X^1 -周期条件の下で得られる:

$$\frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ik}^{H_2} \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \right\} = 0 \quad \text{in } \Omega_1 \quad (5.3.12)$$

$$D_{ik}^{H_2} = \frac{1}{|\Omega_2|} \int_{\Omega_2} D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right) d\mathbf{x}^2. \quad (5.3.13)$$

ここで、 $D_{ik}^{H_2}$ はメソ拡散係数である。

$O(\varepsilon^0)$ -項: 巨視方程式 [MaSE]

$$\begin{aligned} & \frac{\partial c^0}{\partial t} + v_j^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right\} \\ & - \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^2} \right) \right\} - \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^2}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^4}{\partial x_j^2} \right) \right\} \\ & + f^\varepsilon = 0. \end{aligned} \quad (5.3.14)$$

これに式(5.3.9)を代入し、マイクロ領域 Ω_2 における積分平均 $\langle \cdot \rangle_2$ を導入すると、 X^1 -周期条件から \mathbf{x}^2 に関する微分項が消えるので

$$\begin{aligned} & \frac{\partial c^0}{\partial t} + v_k^{H_2} \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left\{ D_{ik}^{H_2} \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} \right\} \\ & - \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^2} \right) \right\} + f^{H_2} = 0 \end{aligned}$$

を得る。ここで、

$$v_k^{H_2} = \frac{1}{|\Omega_2|} \int_{\Omega_2} v_j^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right) d\mathbf{x}^2, \quad f^{H_2} = \frac{1}{|\Omega_2|} \int_{\Omega_2} f^\varepsilon d\mathbf{x}^2 \quad (5.3.15)$$

である。この式に対して、さらに、メソ領域 Ω_1 における積分平均 $\langle \cdot \rangle_1$ を導入すると、**巨視方程式** (macroscale equation) [MaSE] が定められる:

$$\frac{\partial c^0}{\partial t} + v_l^H \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{il}^H \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} \right) + f^H = 0 \quad \text{in } \Omega_0 \quad (5.3.16)$$

ここで,

$$\begin{aligned}
 D_{il}^H &= \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} D_{ik}^{H_2} \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) d\mathbf{x}^1, \\
 v_l^H &= \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} v_k^{H_2} \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) d\mathbf{x}^1, \\
 f^H &= \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_2} f^{H_2} d\mathbf{x}^1.
 \end{aligned} \tag{5.3.17}$$

であり, D_{il}^H はマクロ均質化拡散係数である。巨視方程式 [MaSE] は境界条件 (5.1.8), (5.1.9), 初期条件 (5.1.11) の下で解くことができる。

多段階均質化法によって拡散問題を解く手順を以下に要約する (ただし, ミクロスケールの吸着項は含まない) :

- 1) 微視方程式 [MiSE](5.3.10) を X^2 -周期条件の下で解いて第 2 特性関数 N_2^k を求める。
- 2) 式 (5.3.13) によってメソ拡散係数 $D_{ik}^{H_2}$ を定め, さらに, X^1 -周期条件の下でメソ方程式 [MeSE](5.3.12) を解いて第 1 特性関数 N_1^l を求める。
- 3) メソスケール流速 $v_k^{H_2}$ とメソスケール吸収源 f^{H_2} を式 (5.3.15) から定める。
- 4) マクロ拡散係数 D_{il}^H , マクロスケール流速 v_l^H , マクロスケール吸収源 f^H を式 (5.3.17) から定め, 巨視方程式 [MaSE](5.3.14) を境界条件 (5.1.8), (5.1.9), 初期条件 (5.1.11) の下で解いて c^0 を求める。
- 5) 真濃度 c^ε の第 1 近似が

$$\begin{aligned}
 c^\varepsilon(\mathbf{x}; t) &\simeq c^0(\mathbf{x}^0; t) + \varepsilon c^1(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) + \varepsilon^2 c^2(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2; t) \\
 &= c^0 - \varepsilon \left\{ N_1^l + \varepsilon N_2^k \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \right\} \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0}.
 \end{aligned} \tag{5.3.18}$$

によって求められる。

5.3.2 ミクロ吸着項を含む問題への近似の拡張 : 高次微分まで拡張した微視方程式

ミクロスケールにおける吸着現象を考える場合, ミクロ場における濃度分布を必要とするため, c^0 と c^1 項のみを取り扱う理論では不十分であり, 高階の近似を導入する必要がある。

ミクロ領域 Ω_2 において式 (5.3.11) の弱形式を X^2 -周期性の下で考えると

$$\begin{aligned}
 &\left\langle D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right) \frac{\partial^2 N_1^l}{\partial x_i^1 \partial x_k^1} \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0}, w \right\rangle \\
 &+ \left\langle D_{ij}^\varepsilon \left(-N_1^k \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_j^0 \partial x_k^0} + N_2^k \frac{\partial^2 N_1^l}{\partial x_j^1 \partial x_k^1} \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^2} \right), \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle = 0 \\
 &\qquad \qquad \qquad \forall w \in V_{X^2}
 \end{aligned} \tag{5.3.19}$$

である。ここで,

$$V_{X^2} = \{w \in H^1(\Omega_{2f}); X^2\text{-periodic}\}.$$

である。いま，拡散係数 D_{ij}^ε がマイクロ領域 Ω_2 で高々局所的に定数であるとする ($D_{ij}^\varepsilon(\mathbf{x}^2)$)。このとき，弱形式 (5.3.19) は c^3 に関して下記の形式を導入できることを示唆している：

$$\begin{aligned} c^3(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2; t) &= N_{31}^{kl}(\mathbf{x}^2) \frac{\partial^2 N_1^m}{\partial x_k^1 \partial x_l^1} \frac{\partial c^0}{\partial x_m^0} \\ &\quad + N_{32}^{kl}(\mathbf{x}^2) N_1^l(\mathbf{x}^1) \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_l^0 \partial x_k^0} + \bar{c}^3(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) \end{aligned} \quad (5.3.20)$$

ここで， $N_{31}^{kl}(\mathbf{x}^2)$, $N_{32}^{kl}(\mathbf{x}^2)$ は特性関数である。これを式 (5.3.19) 代入すると，項

$$\frac{\partial^2 N_1^m}{\partial x_k^1 \partial x_l^1} \frac{\partial c^0}{\partial x_m^0}, \quad N_1^l(\mathbf{x}^1) \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_l^0 \partial x_k^0}$$

はマイクロ領域 Ω_2 では定数なので，これらの特性関数を定めるための弱形式微分方程式

$$\left\langle D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{31}^{kl}}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle = - \left\langle D_{ik}^\varepsilon N_2^l, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle - \left\langle D_{kj}^\varepsilon \left(\delta_{jl} - \frac{\partial N_2^l}{\partial x_j^2} \right), w \right\rangle \quad (5.3.21)$$

$$\left\langle D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{32}^{kl}}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle = \left\langle D_{ik}^\varepsilon, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle \quad (5.3.22)$$

が得られる。

一方，式 (5.3.14) からは弱形式

$$\begin{aligned} &\left\langle \frac{\partial c^0}{\partial t} + v_j^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right) \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_l^1}, w \right\rangle \\ &\quad - \left\langle D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right) \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_i^0 \partial x_l^0}, w \right\rangle \\ &\quad - \left\langle D_{ij}^\varepsilon \left(- \frac{\partial N_1^k}{\partial x_i^1} \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_j^0 \partial x_k^0} + N_2^k \frac{\partial^3 N_1^l}{\partial x_i^1 \partial x_j^1 \partial x_k^1} \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} + \frac{\partial^2 c^3}{\partial x_i^1 \partial x_j^2} \right), w \right\rangle \\ &\quad + \left\langle D_{ij}^\varepsilon \left\{ -N_2^k \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_j^0 \partial x_l^0} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^4}{\partial x_j^2} \right\}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle \\ &= 0, \quad \forall w \in V_{X^2} \end{aligned} \quad (5.3.23)$$

が得られる。この弱形式は， c^4 が

$$\begin{aligned} c^4(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2; t) &= N_{41}^{klm}(\mathbf{x}^2) \frac{\partial^3 N_1^n}{\partial x_k^1 \partial x_l^1 \partial x_m^1} \frac{\partial c^0}{\partial x_n^0} + N_{42}^{kl}(\mathbf{x}^2) \frac{\partial N_1^m}{\partial x_k^1} \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_m^0 \partial x_l^0} \\ &\quad + N_{43}^{kl}(\mathbf{x}^2) \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_k^0 \partial x_l^0} + N_{44}^k(\mathbf{x}^2) \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} \\ &\quad + N_{45}(\mathbf{x}^2) \frac{\partial c^0}{\partial t} + N_{46}(\mathbf{x}^2; t) + \bar{c}^4(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) \end{aligned} \quad (5.3.24)$$

と書けることを示唆している。ここで， $N_{41}^{kl}(\mathbf{x}^2), \dots, N_{46}^{kl}(\mathbf{x}^2)$ は特性関数群である。これらを式 (5.3.23) に代入すると，マイクロ領域 Ω_2 では $\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1$ に関する各項は定数なので，これらの特

性関数を定めるための弱形式微分方程式

$$\left\langle D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{41}^{klm}}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle = -\left\langle D_{im}^\varepsilon N_{31}^{kl}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle + \left\langle D_{mj}^\varepsilon \left(N_2^k \delta_{lj} + \frac{\partial N_{31}^{kl}}{\partial x_j^2} \right), w \right\rangle \quad (5.3.25)$$

$$\begin{aligned} \left\langle D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{42}^{kl}}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle &= -\left\langle D_{ik}^\varepsilon N_{32}^l + D_{il}^\varepsilon N_2^k, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle \\ &\quad -\left\langle D_{kj}^\varepsilon \left(\delta_{lj} - \frac{\partial N_{32}^l}{\partial x_j^2} \right) + D_{lj}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right), w \right\rangle \end{aligned} \quad (5.3.26)$$

$$\left\langle D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{43}^{kl}}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle = \left\langle D_{il}^\varepsilon N_2^k, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle + \left\langle D_{lj}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right), w \right\rangle \quad (5.3.27)$$

$$\left\langle D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{44}^k}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle = -\left\langle v_j^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right), w \right\rangle \quad (5.3.28)$$

$$\left\langle D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{45}^k}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle = \langle 1, w \rangle \quad (5.3.29)$$

$$\left\langle D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{46}}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle = -\langle f^\varepsilon, w \rangle \quad (5.3.30)$$

が得られる。

5.4 圧縮ベントナイトの微視構造を考慮した拡散係数の評価

ベントナイトはスメクタイト系粘土鉱物に属するモンモリロナイトを主成分とし、図 5.4.1 のようにモンモリロナイト、石英等のマクロ粒子、水、空隙等からなるマイクロ非均質材料である。特に、重層体構造をもつモンモリロナイトはその層間に水を取り込むことにより膨潤し、このモンモリロナイトの膨潤性が先に挙げたベントナイトの止水性、自己シール性などの主因と考えられている。

ベントナイト中のイオンの拡散係数の実験的なアプローチは数例見られる (Gillham *et al.* 1984, Miyahara *et al.* 1991, Sato *et al.* 1992, 佐藤他 1992, Oscarson *et al.* 1994, 佐藤・澁谷 1994, 佐藤 1998-1, Kozaki *et al.* 1999)。しかしながら、実験的に得られた拡散係数の物理化学的な意味に関して十分に系統的な評価がなされてきたとは言いがたく、また、長期挙動を予測できるような精密なデータベースも用意されていない。ベントナイトは、その微視的な性質が全体の物理化学挙動に大きく影響を与えると考えられるため、長期挙動の評価に耐える信頼性のある拡散係数を求めるためには、マクロ実験による拡散・分配係数の測定だけでなく、分子レベルからのアプローチも必要である。

マイクロ構造を正確に反映した材料の挙動を表現することができる均質化法を用いて拡散係数を求めることは、マイクロレベルからのベントナイトに対するアプローチという観点からも有効である。均質化法を適用する場合、マイクロ構造と共に材料のマイクロレベルの物性分布を知ることが不可欠であり、これは、分子動力学法による分子レベルのシミュレーション計算によって対処することが可能である。

本節では、ベントナイトが微視的周期構造を有するとし、分子動力学法-均質化法 (MD-HA) による結合解析によって均質化拡散係数を求める。すなわち、マイクロレベルの拡散係数分布を MD 計算によって用意し、均質化法による有限要素解析を実施する。この際、マイクロレベルの物理的、化学的要因を明確にするため均質化法では数種類のユニットセルを用意し、その結果得られたマクロ均質化拡散係数について実験との比較、考察を行う。

5.4.1 ベントナイトの微視構造と物理特性

多重バリアシステムでベントナイト粘土は、物理的および化学的緩衝材として核種の拡散・移行を遅延させるための鍵となる物質である。それはベントナイトが、(a) 非常に低い透水性を示し緩衝在中での水の動きを抑制する優れた性能を有している (止水性)、(b) 水の浸潤にともない膨潤し緩衝材の隙間や隣接する岩盤中の割れ目を充填する (自己シール性)、(c) 陽イオン交換能を有し陽イオン核種を吸着する能力を有している (核種吸着遅延性) という性質により地層処分の緩衝材として適していると見えるからである。

ベントナイトをマイクロレベルで見ると、図 5.4.1 のように粘土鉱物、石英粒等のマクロ粒子、水、空隙等からなる典型的なマイクロ非均質材料である。表 5.4.1 に我が国の地層処分研究で幅広く使用されているクニゲル V1 とそれを精製したクニピア F の組成を示す。ベントナイトは

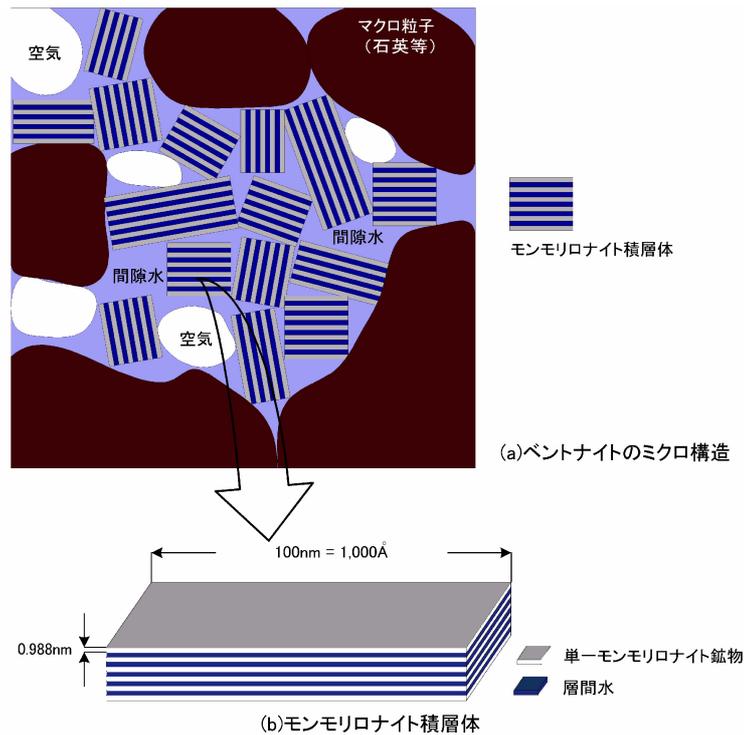


図 5.4.1: ベントナイトのマイクロ構造

スメクタイト系粘土鉱物に属するモンモリロナイトを主成分としており、ベントナイトの止水性、自己シール性、核種吸着遅延性といった特異な性質はモンモリロナイトの物理化学的性質に起因するものと考えられている (Pusch *et al.* 1990)。

図 5.4.2 にモンモリロナイトの結晶構造の模式図を示す。モンモリロナイトは、Si と O 原子がつくる四面体が並んだシート 2 枚が、O, OH と Mg ないし Al 原子がつくる八面体が並んだシート 1 枚をサンドイッチ状に挟んでできた層状体を単位の結晶とし、これが積み重なって重層体を作り層間に水を保持する。モンモリロナイトは水が存在すると層状体の間に水を吸い込んで層間を広げ、全体の体積を増大させる (膨潤性)。この膨潤は、熱力学的には、層状体構成分子と水分子の間に働く分子間力、層間水が含む陽イオンの作る電場の強さ、層間水が溶質を含むことなどにより層間水の化学ポテンシャルが低下し、周囲から層間に水が侵入するために起こる。この性質は他の粘土鉱物に比べてモンモリロナイトにおいては著しく、ベントナイトが止水性や自己シール性を示す主要因と考えられている。モンモリロナイトの層間は気乾状態では 2 層の水分子層が存在し、水を積極的に与えると 50 層もの分子層が形成される。これはおよそ 0.552nm および 13.8nm の水の厚さに相当する。ベントナイトが乾燥を受けると最初はマクロ空隙中の間隙水が蒸散するが、最後にはモンモリロナイト層状体の層間水が蒸発して収縮し、体積が減少する。

表 5.4.1: ベントナイトの組成 (伊藤他 1993)

	モンモリ ロナイト	石英・ 玉髄	長石類	方解石	苦灰石	方沸石	黄鉄鉱	有機物
クニゲル V1	46~49	29~38	2.7~5.5	2.1~2.6	2.0~2.8	3.0~3.5	0.5~0.7	0.31~0.34
クニビア F	98~99	<1	-	<1	-	-	-	-

単位 [wt%]

モンモリロナイト結晶の理想構造式は



である。一般に、スメクタイト系の粘土鉱物の化学組成は、含水珪酸アルミニウムであり、アルミニウムの一部または全部が Mg や Fe に置換したものがある。他に Na や K などのアルカリ金属、Mg や Ca などのアルカリ土類金属を伴っている。モンモリロナイトの単位結晶格子は、前述のように、1 枚のアルミナ八面体シートを 2 枚の珪酸四面体シートで挟み込んだ構造を有しており、八面体シートの Al が Mg や Fe で一部置換されている。この結果、三層構造に陽電荷の不足が発生し、結晶格子は全体的に負電荷をもつ。この陽電荷の不足を補うために交換性陽イオンが結晶格子間に吸着している。これが、ベントナイトの核種遅延性を有す原因と考えられる。

モンモリロナイト層状体の層間には、交換性陽イオンであるアルカリ金属の Na^+ やアルカリ土類金属の Mg^{2+} , Ca^{2+} イオンなどが存在している。モンモリロナイトは、この交換性陽イオンの種類により Na 型や Ca 型などと呼ばれている。Na 型モンモリロナイトを含有するベントナイトは Na 型ベントナイトと呼ばれる。四面体の層電荷が増加し、層間に K^+ が固定されている場合はイライトと呼ばれる粘土鉱物となり、著しく膨潤力が低下し、透水係数が増加する。

5.4.2 拡散実験による拡散係数の評価

ベントナイト中における核種の拡散係数は、ほとんどの場合、室内実験によって求められている (佐藤・澁谷 1994, Kozaki *et al.* 1999) 拡散実験は、非定常状態における拡散係数を求める方法と、定常状態における拡散係数を求める方法の 2 つのタイプに大きく分けられる。

非定常拡散実験の方法としてインディフュージョン法 (in-diffusion 法、濃度プロファイル法とも言う) がよく知られている。インディフュージョン法は図 5.4.3 に示した実験装置を用いて、所定の期間拡散させた後、試料を薄く (0.5~1mm 程度) スライスし、各スライス片中の放射能あるいはトレーサー元素量を測定してベントナイト中の濃度分布を求めるものである。各スライス片の濃度の分布から Fick 則に従う拡散係数が求まる。この方法により得られた拡散係数は、見掛け拡散係数 (apparent diffusion coefficient) と呼ばれる。

定常拡散実験の方法としては、透過拡散法 (through-diffusion 法) が知られている (図 5.4.4)。この方法では、所定の時間毎に測定セルより少量のサンプリングを行い、測定セル内の溶液中の

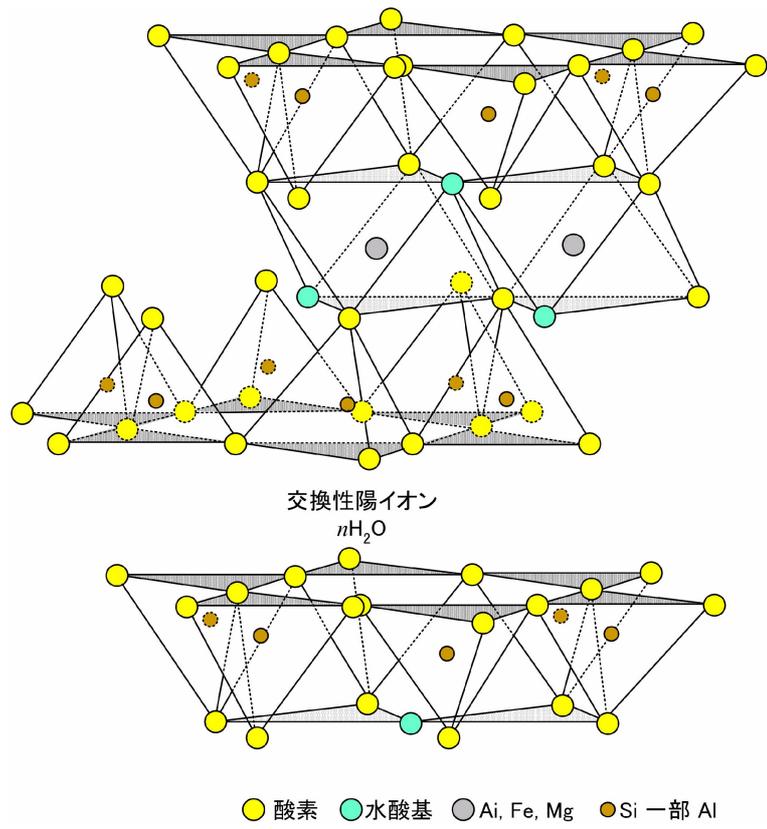


図 5.4.2: モンモリロナイトの結晶構造

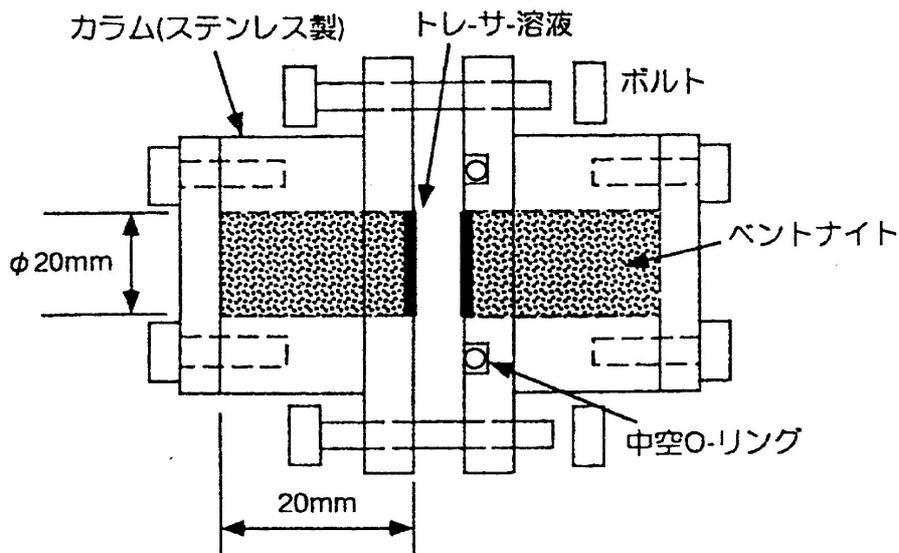


図 5.4.3: 非定常拡散実験装置 (In-diffusion 法)

核種の濃度の経時変化を調べる。定常状態では測定セル中の濃度が時間に対し直線的に増加する。この濃度の経時変化がフラックスに相当することから、濃度変化の傾きより拡散係数を求めるものである。透過拡散法で得られた拡散係数は実効拡散係数 (effective diffusion coefficient) と呼ばれる。

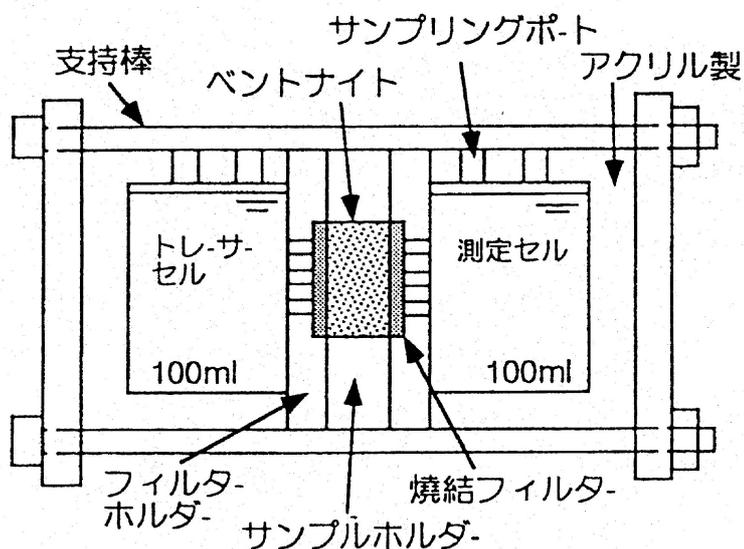


図 5.4.4: 定常拡散実験装置 (Through-diffusion 法)

インディフュージョン法により得られた見かけの拡散係数の結果を表 5.4.2, 5.4.3 に、透過拡散法により得られた実効拡散係数の結果を表 5.4.4 示す。すべての結果に共通しているのは拡散係数と乾燥密度とが相関を持っていることであるが、これはベントナイト中における拡散の物

理的なメカニズムから考えて当然の結果である。

実効拡散係数の大きさは、陽イオン、中性種、陰イオンの順となっている。この理由として、陽イオンが鉱物表面で表面拡散するのに対して、陰イオンは鉱物表面でイオン排除されるためであるというのが一般的な考察である。ただし、粘土鉱物表面が負に帯電を有していることから陽イオンは物理的吸着を受け、見かけの拡散係数は小さくなる。

表 5.4.2 は精製ベントナイト、表 5.4.3, 5.4.4 は粗製ベントナイトを用いた結果である。精製ベントナイト、粗製ベントナイトはそれぞれ製品名でクニピア F、クニゲル V1 と呼ばれ、その化学組成は表 5.4.1 に示してある。表 5.4.2 と表 5.4.3 との比較から、同一乾燥密度においては、モンモリロナイトの含有率の高いクニピア F 中の見かけの拡散係数の方がクニゲル V1 のそれよりも小さいことがわかる。

一方、表 5.4.3 と表 5.4.4 の比較からは見かけの拡散係数と実効拡散係数の差がわかる。なお、見かけの拡散係数 D_a 、実効拡散係数 D_e は自由水中の拡散係数 D_0 を用いて次式で表せる。

$$D_a = \frac{n}{n + (1 - n)\rho K_d} \frac{\delta}{\tau} D_0 \quad (5.4.1)$$

$$D_e = n \frac{\delta}{\tau} D_0 \quad (5.4.2)$$

ここで、 n は間隙率、 ρ はモンモリロナイトの真密度 ($2.7\text{Mg}/\text{m}^3$)、 δ は空隙の収斂度、 τ は屈曲度である。

見かけの拡散係数 D_a と実効拡散係数 D_e には

$$D_a = \frac{1}{n + (1 - n)\rho K_d} D_e \quad (5.4.3)$$

の関係が成り立つ。式 (5.4.1) から明らかなように、見かけの拡散係数には分配係数 K_d が含まれる。すなわち、見かけの拡散係数 D_a は吸着の影響を含んだ拡散係数を簡易的に表したものである。一方、実効拡散係数 D_e は吸着の影響を含まない。厳密に言うと、線形吸着で表される吸着項を含まない値である。

非吸着性の HTO では $K_d = 0$ と見なせるので、式 (5.4.3) は

$$D_a = \frac{1}{n} D_e \quad (5.4.4)$$

と表せ、HTO の見かけの拡散係数と実効拡散係数は間隙率分だけ異なることがわかる。

表 5.4.2: 精製ベントナイト（クニピア F）中の見かけの拡散係数 (佐藤 1998-1)

核種	ベントナイト乾燥密度 (kg/m ³)							
	800	1000	1200	1400	1500	1600	1800	2000
HTO	4.8E-10		1.8E-10			9.5E-11		
⁹⁰ Sr		7.6E-12	7.6E-12		5.4E-12			4.3E-12
⁹⁹ Tc		1.3E-10		3.2E-11			1.2E-11	1.0E-11
¹²⁹ I	2.6E-10			8.5E-11				2.4E-11
¹³⁷ Cs	6.6E-12	4.8E-12	3.2E-12	2.2E-12		1.3E-12	7.9E-13	4.0E-13
²³⁷ Np	5.0E-12	2.0E-12	1.0E-12	3.0E-13		2.0E-13	1.0E-13	3.0E-14

単位: (m²/s)

表 5.4.3: 粗製ベントナイト（クニゲル V1）中の見かけの拡散係数 (佐藤 1998-1)

核種	ベントナイト乾燥密度 (kg/m ³)					
	800	1000	1400	1600	1800	2000
HTO	9.9E-10		5.8E-10	4.2E-10		2.3E-10
⁹⁹ Tc	7.2E-10	4.7E-10		1.8E-10	1.2E-10	4.4E-11
¹³⁷ Cs	1.4E-11		7.8E-12			5.2E-12
²³⁷ Np	7.0E-12		1.5E-12			2.0E-13

単位: (m²/s)

表 5.4.4: 粗製ベントナイト（クニゲル V1）中の実効拡散係数 (佐藤 1998-1)

核種	ベントナイト乾燥密度 (kg/m ³)						
	800	1000	1300	1400	1500	1800	2000
HTO		3.6E-10			1.4E-10		4.2E-11
		5.6E-10			1.9E-10		5.1E-11
⁹⁹ Tc			4.4E-11			9.3E-12	1.4E-12
			4.9E-11				1.9E-12
¹³⁷ Cs	8.6E-10			3.9E-10		2.5E-10	3.2E-11
					1.6E-10	4.3E-11	
²³⁷ Np	1.2E-10			2.5E-11		2.5E-12	

単位: (m²/s)

5.4.3 微視問題の均質化解析

ここでは、均質化法を実際のベントナイトの拡散問題に適用し、均質化拡散係数を求めて実験と比較する。大部分がモンモリロナイトから構成される精製ベントナイト（クニピア F）に対しては2段階均質化法を適用し、微視方程式 (5.2.14) を有限要素法で解いて式 (5.2.19) で表される均質化拡散係数を求める。一方、マクロ粒子を含む粗製ベントナイト（クニゲル V1）に対しては、多段階均質化法を適用し、微視方程式 (5.3.10)、メソ方程式 (5.3.12) を解いて、式 (5.3.17) のマクロ均質化係数を求めることになる。両者の微視方程式の数値解析に必要なミクロ拡散係数は MD 計算の結果を用いる。この MD-HA 結合解析の結果から、ユニットセルの構造や物性の違いと均質化拡散係数の関係や実験値との差について考察する。

(1) 純粋スメクタイト中のトリチウムの拡散係数

最初に、クニピア F のようにモンモリロナイトと層間水・外部水のみで構成される飽和した純粋スメクタイトについて考える（表 5.4.1）。モンモリロナイトが積層構造を持つ（積層体）ことを考慮し、1 方向に単純化したユニットセルを導入する（図 5.4.5）。モンモリロナイト鉱物表面近傍の水分子は鉱物表面の荷電状態に強く影響され、拡散係数や粘性係数などの物性が表面からの距離により異なることは、分子動力学計算の項で述べたとおりである。鉱物表面近傍において拡散係数が非常に小さいことに注意されたい。

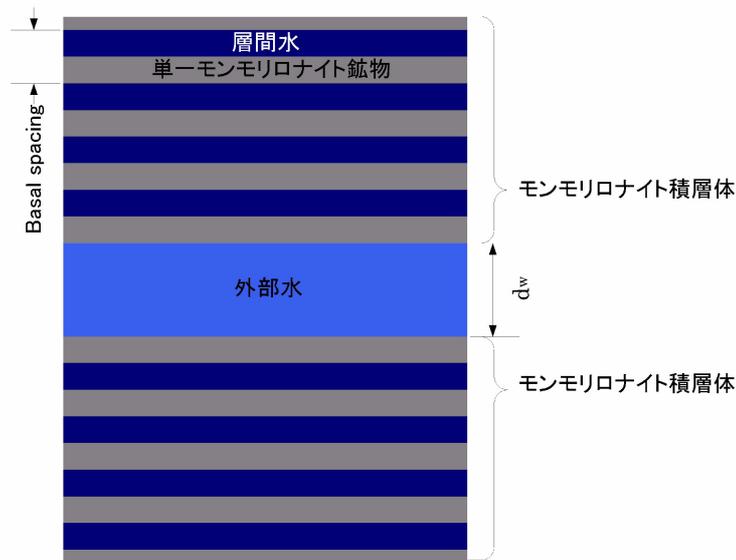


図 5.4.5: ユニットセル (8 層)

トリチウム水 $\text{HTO} (^3\text{H}_2\text{O})$ は、水素の放射性同位体であるトリチウム (tritium: 三重水素) と水素・酸素の化合物であり、軽水 H_2O と化学的性質がほとんど等しいので、飽和ベントナイト中では非吸着性物質として振舞う。また、トリチウムが β 崩壊をする (半減期 12.33 年) ため、トレーサーとして利用し易く、拡散係数を評価するのに都合がよい。このため、ベントナ

イト中における非吸着性の拡散場を評価するには最も適切な物質であり、均質化解析によって求めたマクロ拡散係数と拡散実験の結果を直接比較することができる。

表 5.4.5 に、ベントナイト（クニピア F）中におけるトリチウム水の均質化解析の解析条件を示す。

表 5.4.5: 解析条件

ベントナイト	クニピア F
充填密度 (乾燥)	1.6, 2.0 (Mg/m ³)
間隙率 (乾燥密度)	0.41(1.6), 0.26(2.0)
飽和度	100(%)
温度	室温 (25°C)
核種	HTO(トリチウム水)
間隙水	蒸留水

飽和ベントナイト中の水は、通常、マクロ空隙を満たす間隙水（外部水とも呼ばれる）と積層体の層間に入っている層間水とに分類されているが、その物理化学的性質はモンモリロナイト鉱物表面の荷電状態と層間に分布する陽イオンの影響を強く受けており、間隙水・層間水の区別に依らず粘土表面からの距離や温度に依存して拡散係数の値が変化すると考えてよい。図 5.4.6 に分子動力学法で計算した粘土表面からの距離と水の拡散係数との関係を示す。

ここで、モンモリロナイト鉱物（層状体）表面近傍のトリチウム水 HTO の拡散係数分布のプロファイルが通常水のそれと等しと仮定する。ただし、自由水中における HTO の拡散係数は実験から求められているので、その値（25°C で $2.44 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$: Klitzsche *et al.* 1976）を図 5.4.6 で示した拡散係数の上限値と置き換えて用いる。粘土鉱物内の拡散係数は当然ながら 0 である。

均質化解析のマイクロモデルにおけるユニットセルでは、単一モンモリロナイト鉱物層（層状体）、層間水、外部水の幅は均質化拡散係数の計算結果に大きく影響する。層状体の厚さは 1nm 程度である（中野 1991）。層間水の幅は、分子動力学計算で求めた膨潤曲線から層間水の水分量に応じて求めるが、ここでは、層間の水分子数を $n = 2$ とした。ベントナイトの乾燥密度と積層体を構成するモンモリロナイト鉱物の数を決めると、外部水の間隙幅（外部水平平均間隔と呼ぶ） d_w も決定される。

ベントナイト中のモンモリロナイト積層体は、図 5.4.1 で示したようにランダムな方向に分布していると考えられる。本解析では、図 5.4.5 のユニットセルが周期的に配置された擬似 1 次元モデルに単純化し、この擬似 1 次元解析で得られた x_1 -方向拡散係数 D_{11}^H の 1/3 を等方的な拡散係数であるとした ($D^H = D_{11}^H/3$)。

図 5.4.5 で示したモデルを用い、表 5.4.5 の条件下で、積層体を構成する層状体の数が 4~10 の 4 ケースについて解析した結果を表 5.4.6、図 5.4.7 に示す。拡散係数が一定 ($2.44 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$)

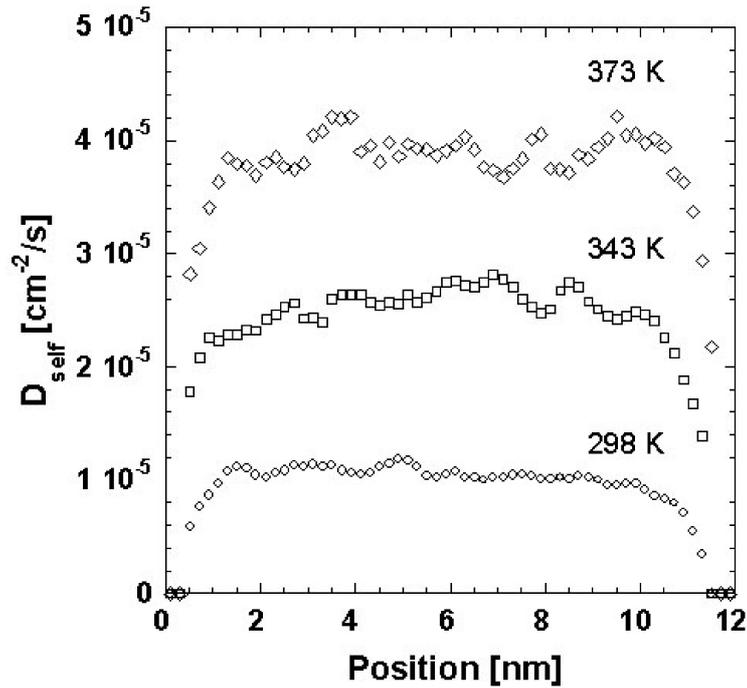


図 5.4.6: ベントナイトの間隙水の拡散係数

である条件でも計算したが、この場合はベントナイトの密度が決まれば、層状体の数や外部水平平均間隔の変化に依らず均質化拡散係数は同じ値となった。マイクロレベルの拡散係数が鉱物表面で低下するモデルと一定のモデルでは均質化拡散係数の値は大変異なり、HTO 分子と粘土鉱物との相互作用力が実効拡散係数に大きく影響することが判る。

積層体の層間は狭く粘土鉱物との距離が近い為、層間水は粘土鉱物表面の影響を強く受ける。このため、マクロ的に見た拡散係数（均質化拡散係数）は小さくなる。Stokes 流の均質化解析から透水係数を算定することができるが、均質化拡散係数と同じメカニズムが働いてベントナイトの透水係数は極めて小さい値をとる。両者が複合した結果、モンモリロナイト層状体中ではマクロ的な拡散が著しく制約される。すなわち、拡散質量流束の定義

$$j^\alpha = n\rho c_\alpha(v^\alpha - v) \tag{5.4.5}$$

から、層間水の流速が外部水の流速に比べて著しく小さい場合 ($v^\alpha \ll 1$)、拡散流束は

$$j^\alpha \ll 1 \tag{5.4.6}$$

となる。これを確認するため、層間水の拡散を考慮した場合と層間水では拡散しない場合の 2 ケースを考え、その解析結果を表 5.4.6 に示した。両者の実効拡散係数の差はそれほど顕著ではないが、乾燥密度 1.6 よりも 2.0 のほうがその差が概ね大きく、また、層状体数が増すほど大きくなる傾向にある。これは層間水の拡散が外部水平平均間隔に依存することを示している。

したがって、外部水平平均間隔が層間水の幅に比べて十分大きく層間水の拡散の影響が小さいときは、HTOの拡散移動のメインパスが外部水であるといえる。

表 5.4.6: 純粋スメクタイト中の HTO の実効拡散係数の均質化解析の結果

層状体数	ベントナイト乾燥密度 (Mg/m ³)					
	1.6			2.0		
	外部水 平均間隔	実効拡散係数 D^H [m ² /s]		外部水 平均間隔	実効拡散係数 D^H [m ² /s]	
	d_w [nm]	層間水の拡散なし	層間水の拡散を考慮	d_w [nm]	層間水の拡散なし	層間水の拡散を考慮
4	2.48	1.10×10^{-10}	1.11×10^{-10}	4.87	3.57×10^{-11}	4.82×10^{-11}
6	3.54	1.42×10^{-10}	1.52×10^{-10}	6.96	4.94×10^{-11}	6.25×10^{-11}
8	4.61	1.79×10^{-10}	1.90×10^{-10}	9.05	6.02×10^{-11}	7.37×10^{-11}
10	5.67	2.07×10^{-10}	2.18×10^{-10}	11.14	7.13×10^{-11}	8.49×10^{-11}
拡散分布なし		3.31×10^{-10}			2.11×10^{-10}	

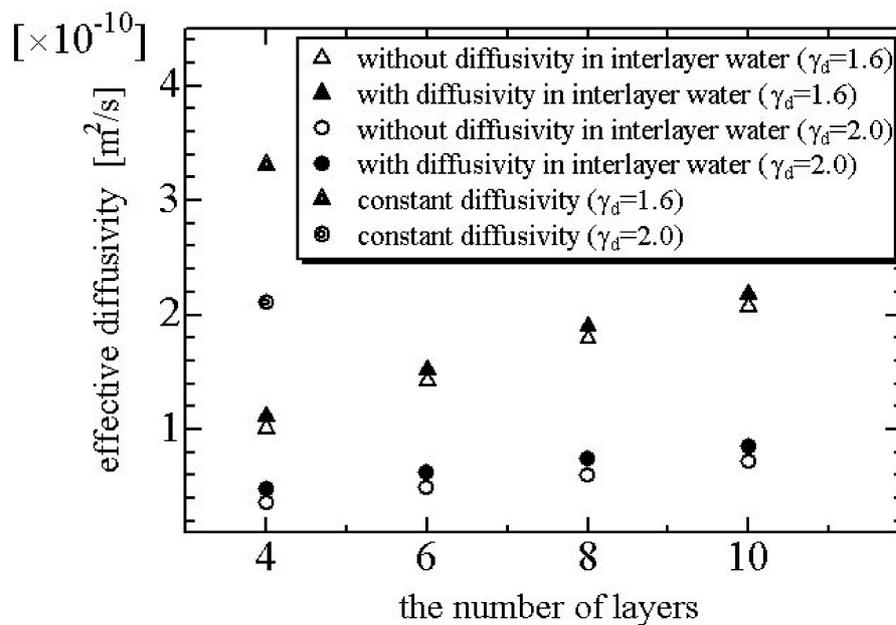


図 5.4.7: 純粋スメクタイト中の実効拡散係数と層状体数

(2) ベントナイトの多段階均質化解析

表 5.4.5 と同じ解析条件でクニゲル V1 を想定した多段階均質化解析を行う。ただし、クニゲル V1 は表 5.4.1 に示したように重量比で約半分のマクロ粒子を含むので、モンモリロナイト積層体とマクロ粒子 (石英) のみで構成されていると単純化すると、体積比に換算し 2/3 がモンモリロナイト積層体、1/3 がマクロ粒子となる。図 5.4.8(a) で示した模式図はメソスケールのユニットセルであり、マクロ粒子と周期的に配置されたモンモリロナイト積層体+外部水により

構成されている。マクロ粒子内の拡散係数は0である。(b)で示したミクروسケールのユニットセルは、積層体に対しては前述の純粹スメクタイトのケースと同一である。ここでは、ベントナイトの間隙構造が極めて微細な構造に由来しているため、ミクロレベルの積層体中に空隙が集約されるとした。すなわち、メソスケールではマクロ粒子と積層体のみが存在していると仮定した。

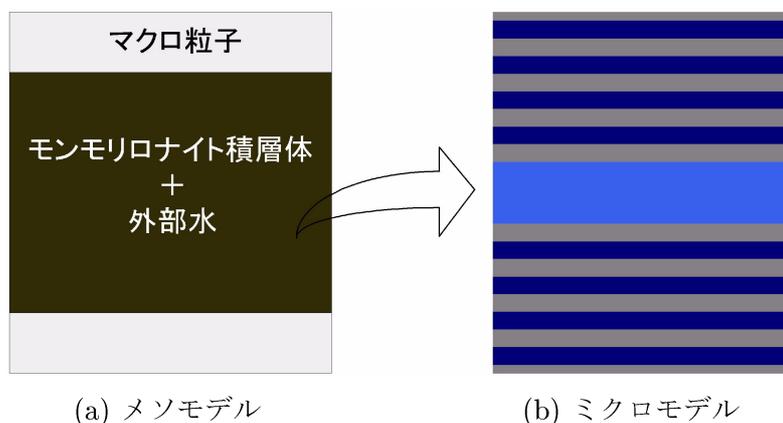


図 5.4.8: 多段階均質化法におけるメソ・ミクロモデル

(2.a) 層状体数と実効拡散係数

乾燥密度 2.0 のクニゲル V1 を対象に、前述の純粹スメクタイトと同様、層状体数 4~10 の 4 ケースについて多段階均質化解析を行った。その結果を純粹スメクタイトの結果とともに表 5.4.7, 図 5.4.9 に示す。また、2 章で説明したように、自己拡散問題では均質化拡散係数と定常拡散実験における実効拡散係数は等価であるので、定常拡散実験で得られた実効拡散係数を解析結果とともに示した。

クニゲル V1 の実験結果と解析結果を比較すると、均質化拡散係数と定常拡散実験の実効拡散係数がよく一致している。純粹スメクタイトとクニゲル V1 との比較では、同じ乾燥密度 2.0 である純粹スメクタイトよりマクロ粒子等を含んだクニゲル V1 の実効拡散係数が大きいことが判る。拡散実験 (佐藤 1998-1) では、クニゲル V1 における HTO の見かけ拡散係数がクニピア F よりも数倍大きいとの結果が得られている (乾燥密度 1.6 で約 4 倍)。均質化解析の結果では 1.2~1.3 倍である。この理由としては、純粹スメクタイトのほうが屈曲度が大きくなること、さらに間隙率が小さくなることが考えられる。

モンモリロナイトの層状体数は平均して 8 枚程度であると報告されている (藤井・中野 1984) が、屈曲度や間隙率を考慮すると、多段階均質化解析による結果からも 8 枚程度であると推定することができる。また、層状体数の増加、すなわち外部水平平均間隔の増加とともに実効拡散係数が増加するのは両者とも一致している。

(2.b) モンモリロナイトの膨潤による拡散係数への影響

ベントナイトの膨潤は、モンモリロナイト重層体の層間に水が入ることによって見かけ上の

表 5.4.7: 飽和ベントナイトおよび純粋スメクタイトにおける HTO の実効拡散係数と層状体数

層状体数	実効拡散係数 D^H [m^2/s]			
	クニピア F		クニゲル V1	
	層間水の拡散なし	層間水の拡散を考慮	層間水の拡散なし	層間水の拡散を考慮
4	3.57×10^{-11}	4.82×10^{-11}	5.10×10^{-11}	5.81×10^{-11}
6	4.94×10^{-11}	6.25×10^{-11}	6.62×10^{-11}	7.38×10^{-11}
8	6.02×10^{-11}	7.37×10^{-11}	9.00×10^{-11}	9.77×10^{-11}
10	7.13×10^{-11}	8.49×10^{-11}	1.06×10^{-10}	1.14×10^{-10}
実験値 (佐藤・澁谷 1994)			4.2×10^{-11} 5.1×10^{-11}	

体積が増加する現象である。ベントナイトが拘束されている場合、マクロレベルでは膨潤による変形は小さい。しかしながら、ミクロレベルにおいては膨潤に伴い間隙が充填され (図 5.4.10), その結果、外部水平平均間隔が小さくなると考えられる。

ここでは、モンモリロナイトの膨潤作用とによりベントナイトの拡散係数にどの程度の影響を及ぼすのかを MD-HA 結合解析によって求める。図 5.4.11 にユニットセルを示す。乾燥密度は 2.0, 層状体数は 8 とした。このユニットセルモデルでは、間隙率一定の条件下ではモンモリロナイトの層間が広がると相対的に外部水平平均間隔が減少する。モンモリロナイトの層間距離は層間に含む水分子の数によって変化する。層間距離と水分子数の関係は MD 解析から得られているため、これを用いた。

表 5.4.8, 図 5.4.12 に解析結果を示す。膨潤が起きた結果、すべてのモデルケースで外部水平平均間隔が減少し実効拡散係数が減少する傾向が見られる。この結果から、変位拘束したベントナイトでは膨潤性によって拡散を抑制できることがわかる。層間で拡散がないとしたモデルでは層間の水分子の増加に伴い実効拡散係数が著しく減少している。逆に層間の拡散があるモデルでは減少率が少なく、特に $n \geq 4$ では両モデルの差が大きい。このことから、外部水だけでなく層間水も拡散移動のパスになっていると考えられる。実際、乾燥密度 2.0 のベントナイトモデルでは外部水の空隙が非常に小さく、層間水の幅と比べて大差がなかった。これらのことから、ベントナイト中における陽イオンの拡散解析においては、層間水中の拡散は考慮すべきであると言える。

層間に存在する水分子数の違いにより実効拡散係数は図 5.4.12 のように大きく変わる。均質化法を用いて拡散係数を算出する場合、水分子数を定量的に評価することが重要である。水分子数と層間の幅との関係は MD 解析でも詳しく調べられている。層間の幅を直接測るには X 線回析測定が一般的に用いられる (鈴木他 2001, 鈴木他 2002, Kozaki *et al.* 1998)。これは、含水飽和したモンモリロナイトの X 線回析パターンピークを観測して結晶間隔を測る方法である。

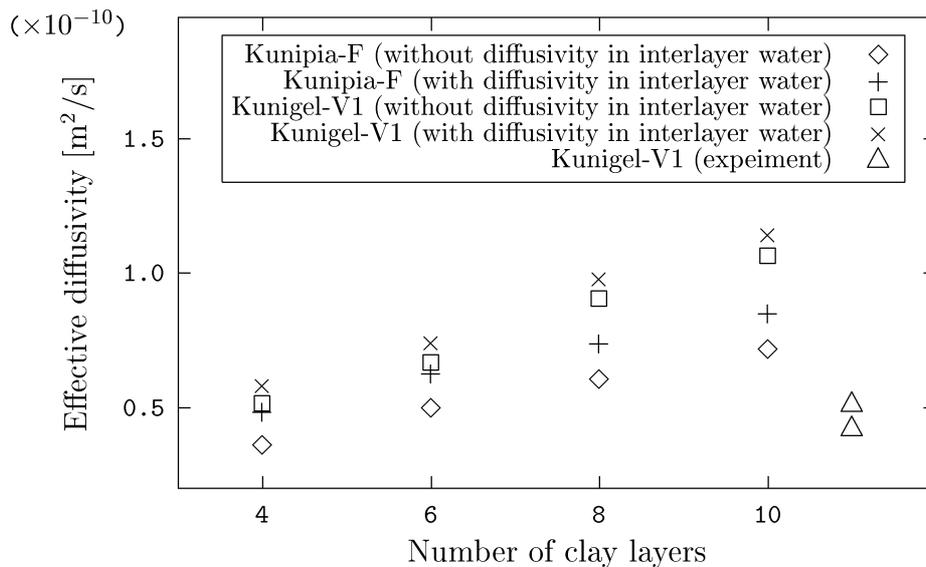


図 5.4.9: ベントナイト（乾燥密度 2.0）の実効拡散係数と層状体数

(2.c) ベントナイトの乾燥密度と拡散係数

ベントナイト中の核種の実効拡散係数はベントナイトの乾燥密度に依存し、表 5.4.4 で示したように乾燥密度の増加とともに実効拡散係数が小さくなることが知られている。そこで、前述と同じユニットセル（図 5.4.8）を用いて、ベントナイトの乾燥密度と実効拡散係数の関係を MD-HA 結合解析により調べた。ユニットセルは層状体数 8 のモデルを用い、層間の水分子数は $n = 2$ とした。層間水中の拡散は考慮している。

表 5.4.9, 図 5.4.13 に解析結果を示す。クニピア F, クニゲル V1 とも乾燥密度の減少に従って実効拡散係数が増大するという結果が得られた。これは乾燥密度の減少に伴う外部水平平均間隔の減少に起因しており、実験結果でも同じ傾向がみられる。MD-HA 結合解析法を適用すれ

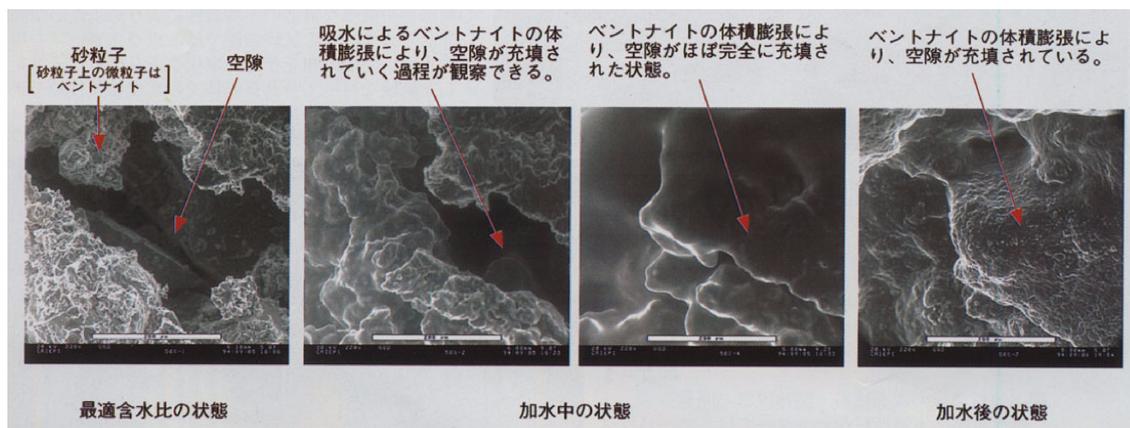


図 5.4.10: 砂・ベントナイト混合材料中のベントナイトの膨潤挙動 (小峯・緒方 1998)

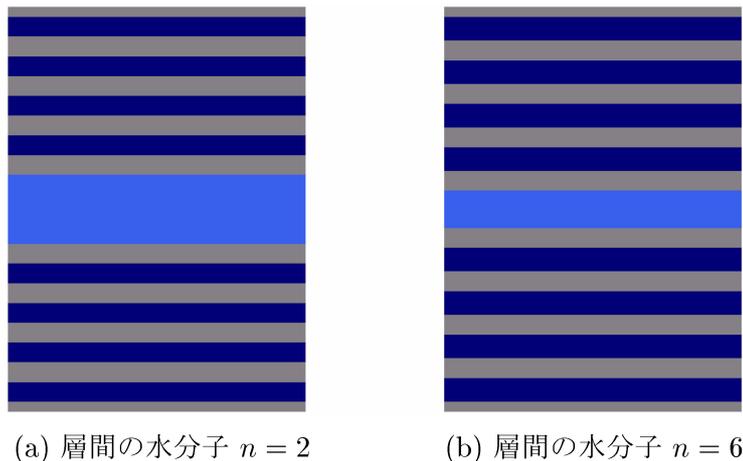


図 5.4.11: 膨潤を考慮したユニットセルモデル

表 5.4.8: 膨潤を考慮したベントナイト中の HTO の実効拡散係数

層間の水分子数	実効拡散係数 D^H [m^2/s]			
	クニピア F		クニゲル V1	
	層間水の拡散なし	層間水の拡散を考慮	層間水の拡散なし	層間水の拡散を考慮
n = 2	6.02×10^{-11}	7.37×10^{-11}	9.00×10^{-11}	9.77×10^{-11}
n = 3	2.76×10^{-11}	4.62×10^{-11}	5.61×10^{-11}	6.67×10^{-11}
n = 4	1.90×10^{-11}	3.94×10^{-11}	4.25×10^{-11}	5.42×10^{-11}
n = 5	1.02×10^{-11}	3.27×10^{-11}	3.49×10^{-10}	4.78×10^{-10}
n = 6	1.97×10^{-12}	2.83×10^{-11}	2.12×10^{-10}	3.64×10^{-10}

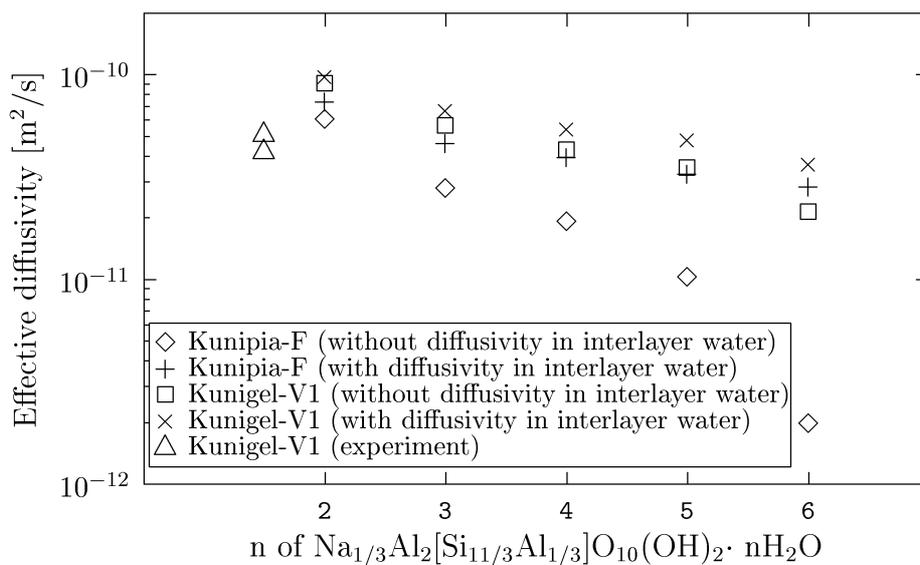


図 5.4.12: ベントナイト（乾燥密度 2.0, 層状体数 8）の実効拡散係数と層間の水分子数

ば、ベントナイトの乾燥密度と拡散係数の関係を明らかにすることが可能であるといえる。

クニピア F とクニゲル V1 の解析結果には顕著な差が見られる。乾燥密度の大きい領域においては、 $D_{クニゲル V1}^H > D_{クニピア F}^H$ となり、これは実験結果とも一致する。しかし、低密度の領域においては両者の関係が逆転し、 $D_{クニゲル V1}^H < D_{クニピア F}^H$ となった。これはメソスケールのユニットセルによる影響によるものと考えられる。多段階均質化法におけるメソモデルは、マクロ粒子と周期的に配置されたモンモリロナイト水和物で構成されている。このとき、拡散移動に支配的な間隙がメソレベルでは存在しないことを仮定している。しかしながら、解析結果と実験結果を総合して判断すると、低密度領域においてはこのような仮定が成り立たず、メソレベルにおいて間隙構造が存在するモデルを導入する必要があると考えられる。

実験結果と解析結果を比較すると、実効拡散係数の乾燥密度の違いによる差は実験結果が大きい。均質化解析において屈曲度を考慮していないことがこの理由の一因として挙げられる。屈曲度を直接計測することは困難であるが、屈曲度には密度依存性があり、密度が高くなるほど間隙構造が複雑になり屈曲度が大きくなると考えられている。したがって、屈曲度を考慮すると解析結果が実験値にさらに近くなるであろう。

表 5.4.9: ベントナイトの乾燥密度と実効拡散係数

乾燥密度 ρ_d [Mg/m ³]	実効拡散係数 D^H [m ² /s]		
	クニピア F	クニゲル V1	実験値 (クニゲル V1) (佐藤・澁谷 1994)
2.0	7.37×10^{-11}	9.77×10^{-11}	$4.2 \times 10^{-11} \sim 5.1 \times 10^{-11}$
1.8	1.20×10^{-10}	1.52×10^{-10}	
1.6	1.90×10^{-10}	2.05×10^{-10}	
1.5	2.30×10^{-10}	2.32×10^{-10}	$1.4 \times 10^{-10} \sim 1.9 \times 10^{-10}$
1.4	2.66×10^{-10}	2.56×10^{-10}	
1.2	3.39×10^{-10}	3.04×10^{-10}	
1.0	4.24×10^{-10}	3.49×10^{-10}	$3.6 \times 10^{-10} \sim 5.6 \times 10^{-10}$

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、安定性や経済性からベントナイトにケイ砂を混合した材料を緩衝材として使うことを想定しているが、このように粒径の違うケイ砂混合ベントナイトにも多段階均質化法を適用することが可能である。クニピア F とクニゲル V1 との屈曲度の差は明らかではないが、両者の実効拡散係数の差はオーダー単位で変わるほど大きくはない。このことから、地層処分で考えられている乾燥密度 1.6~1.8 の高密度領域では、ケイ砂混合ベントナイトの実効拡散係数も、単体のベントナイトと比較してそれ程大きくはならないことが予測される。

(2.d) 拡散係数の温度依存性

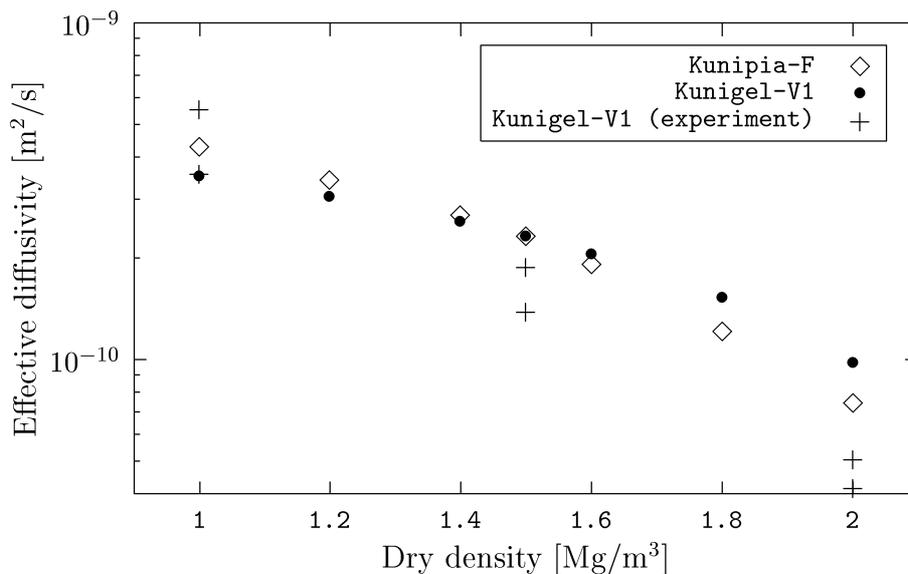


図 5.4.13: ベントナイト（層状体数 8, 層間の水分子数 2）の乾燥密度と実効拡散係数

拡散係数は温度依存性があり、その温度変化は一般に次式で表されている (化学便覧 1984)。

$$D = D' \exp(-Q/RT) \quad (5.4.7)$$

ここで、 D' は頻度因子、 Q は拡散の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

MD-HA 結合解析によりベントナイト中の実効拡散係数の温度依存性について調べてみる。ミクロレベルにおける間隙水中の拡散係数は、MD 解析で得られたように (図 5.4.6) 温度に依存して大きく変わる。いま、HTO の拡散係数が図 5.4.6 と同じプロファイルで分布するものとする。ベントナイトとしてクニゲル V1 を考え、ミクロレベルのユニットセルは層状体数 8, 層間の水分子数 2 とし、層間水の拡散は考慮したモデルを用いた。

表 5.4.10 に解析結果を示す。圧縮ベントナイト中の HTO の拡散係数が温度により大きく変わることがわかる。室温 (25°C) と比較して、70°C では 2.4~3.6 倍、100°C では 3.8~6.2 倍程度、拡散係数が大きくなっている。また、乾燥密度が高いほどその比が大きくなる傾向にある。

実効拡散係数の温度依存性に関しては、定量的な実験データが不足している。MD-HA 結合解析の結果から判断して、拡散係数が数倍大きくなることが予測されることをから、温度の影響に関する研究が今後重要である。

(3) モンモリロナイト積層体の配向を考慮した 2 次元均質化解析：ベントナイトの異方性

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、ベントナイトは所定の乾燥密度に圧縮成型される。また、埋設後もキャニスターの自重により圧縮あるいは圧密される。このとき、圧縮方向に対して鉛直方向にモンモリロナイト層状体の配向構造ができることが確認されている (鈴木他 2002)。圧縮によるスメクタイト鉱物の配向が実効拡散係数に依存することは、実験的に Sato (1999) によって報告されている。この場合、配向方向とそれに直交方向の拡散係数が異なる。すなわ

表 5.4.10: ベントナイトの実効拡散係数の温度依存性

温度	乾燥密度 ρ_d [Mg/m ³]		
	1.6	1.8	2.0
25°C	2.05×10^{-10} [m ² /s]	1.52×10^{-10} [m ² /s]	9.77×10^{-11} [m ² /s]
70°C	4.83×10^{-10} [m ² /s]	4.18×10^{-10} [m ² /s]	3.52×10^{-10} [m ² /s]
100°C	7.82×10^{-10} [m ² /s]	6.99×10^{-10} [m ² /s]	6.10×10^{-10} [m ² /s]

ち、実効拡散係数が異方性を示す。

2次元 MD-HA 結合解析により配向による拡散係数への影響を調べる。この場合、均質化解析により得られた2次元問題の均質化拡散係数行列 D_{2D}^H と、3次元に拡張した均質化拡散係数行列 D_{3D}^H は、それぞれ

$$D_{2D}^H = \begin{pmatrix} D_{11}^H & 0 \\ 0 & D_{22}^H \end{pmatrix} \quad (5.4.8)$$

$$D_{3D}^H = \begin{pmatrix} D_P^H & 0 & 0 \\ 0 & D_P^H & 0 \\ 0 & 0 & D_N^H \end{pmatrix} \quad (5.4.9)$$

と表される。モンモリロナイト層状体が z 方向に垂直な面 (xy 面) に配向する場合、3次元拡散係数行列 D_{3D}^H の異方性は、 z 方向のみが異なり、 x 方向と y 方向成分は等しいという“面外異方性”となることに注意されたい。図 5.4.14(b) のように粘土鉱物が完全に配向されたと仮定すると、3次元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。

$$D_P^H = \frac{D_{11}^H}{\sqrt{2}}, \quad D_N^H = D_{22}^H \quad (5.4.10)$$

モンモリロナイト層状体の配向が全くない場合、等方拡散係数は対角要素の平均として、

$$D_{AV}^H = \frac{1}{3} \sqrt{2(D_P^H)^2 + (D_N^H)^2} = \frac{1}{3} \sqrt{(D_{11}^H)^2 + (D_{22}^H)^2} \quad (5.4.11)$$

と表される。

図 5.4.15 に配向を考慮した2次元モデルのベントナイトの実効拡散係数と乾燥密度の関係を示す。ここで、 D_P^H 、 D_N^H 、 D_{AV}^H は式 (5.4.10)、(5.4.11) で表した拡散係数で、それぞれ、配向しているケースの配向方向均質化拡散係数および鉛直方向均質化拡散係数、配向していないケース (図 5.4.14 (c)) の均質化拡散係数である。解析結果から、 $D_P^H > D_N^H$ となり、配向した方向の成分がそれに垂直な方向の成分よりも大きくなる傾向があることがわかる。これは実験結果とも一致する (Sato 1999)。また、配向を考慮した場合でも密度依存の傾向が確かめられた。

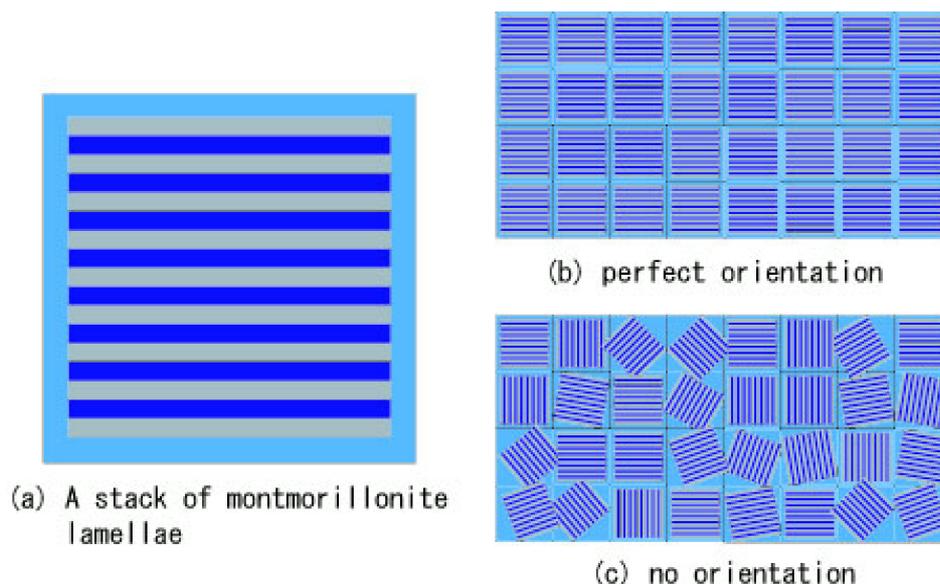


図 5.4.14: 配向を考慮した 2 次元モデル

圧縮によってモンモリロナイト鉱物が配向されたとしても、以上のように、ベントナイトの拡散係数を均質化解析によって求めることができた。さらには、モンモリロナイト積層体の方向に確率分布を与えてその影響を考えることも可能である。

(4) 屈曲度を考慮した 2 次元均質化解析：物質移動経路の影響

物質移動の経路となる間隙構造の複雑さの程度は、実効拡散係数に大きく影響することが知られている。このような経路の影響は、均質化法ではユニットセルのモデルを用いて直接計算することができる。

経路の影響を調べるための 2 次元ユニットセルモデルを図 5.4.16 に示す。外部水平平均間隔が実効拡散係数に大きく影響することは前に述べた。ここでは、すべてのモデルにおいて乾燥密度 2.0 Mg/m^3 、間隙率 0.27 でモンモリロナイト積層体が 6 層モデルのクニゲル V1 であると仮定して、外部水平平均間隔を 3.82 nm に固定した。他の条件は表 5.4.5 と同様である。なお、粘土鉱物表面の影響を受けて間隙水の拡散係数が分布するケースと粘土表面の影響を受けずに一定であるケースの 2 通り条件で解析を行っている。

表 5.4.11 に解析結果を示す。ここで示した均質化拡散係数は、3 次元等方構造の拡散係数と比較するため、 $D^H = \sqrt{2}/3 D_{11}^H$ とした。ただし、 D_{11}^H は上記モデルで直接計算された 11-方向 (図 5.4.16 中の横方向) の拡散係数である。また、Type 1~Type 4 の各モデルは等方性であるので $D_{11}^H = D_{22}^H$ となる。経路に屈曲がある Type 2~Type 4 のモデルでは明らかにその影響があり、実効拡散係数は Type 1 に比べて小さい。経路に袋小路がある Type 4 はさらに小さくなっている。直線と屈曲の両経路が混在する Type 3 は Type 2 よりはやや大きい。

多孔質体に対する従来の拡散理論では、拡散経路の複雑さは屈曲度 τ で表され、実効拡散係

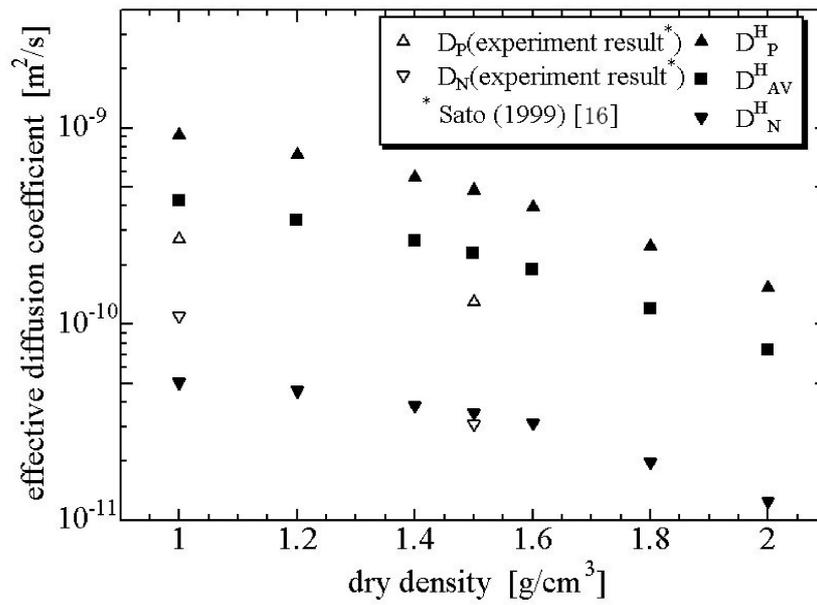


図 5.4.15: 配向モデルの実効拡散係数と乾燥密度

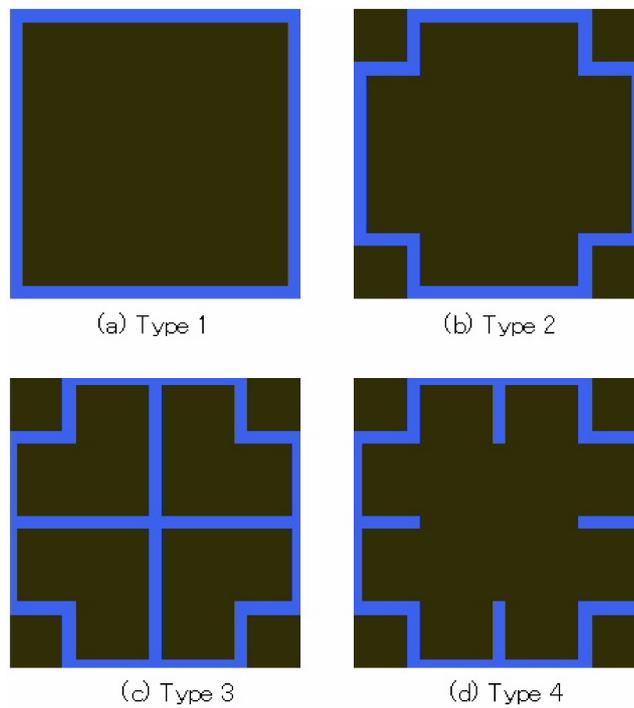


図 5.4.16: ユニットセルの2次元モデル

数 D_e との関係が次式で表現されている。

$$D_e = n \frac{\delta}{\tau} D_0 \quad (5.4.12)$$

ここで、屈曲度 τ は

$$\tau = \left(\frac{l_e}{l} \right)^2 \geq 1 \quad (5.4.13)$$

と定義されている。一般には、屈曲度 τ は非吸着性物質をトレーサーとした拡散実験によって求められる。また、収斂度 δ は吸着質と吸着剤（この場合はモンモリロナイト）表面との相互作用を表わす係数で、電気二重層理論（北原・渡辺 1972, Israelachvili 1996）等により決められるが、HTO のような非吸着性拡散物質では相互作用がないとして $\delta = 1$ と扱われている。しかしながら、MD 計算結果等によると粘土表面近傍では HTO は相互作用の影響を受けており、ミクロ物理論の立場からはこの近似が正しいとはいえない。

MD-HA 結合解析では均質化法のユニットセルモデルにおいて、従来のマクロ理論の収斂度に相当する項を局所的に分布する拡散係数の形で表わし、屈曲度を幾何学的に直接表現することができる。Type 1 は屈曲がなく、式 (5.4.13) において $l_e = l$ で表される最短経路をもつユニットセルである。したがって、Type 1 の屈曲度を 1 として他のモデルの屈曲度を求めると、表 5.4.11 となった。この表には粘土表面の影響を受けて拡散係数が分布する場合と拡散係数が一定の場合のそれぞれのケースについて屈曲度を求めているが、粘土鉱物表面の影響を考慮して得られた屈曲度は収斂度 δ を含む値であるので、従来型マクロ理論における屈曲度に相当するのは拡散係数が一定である条件での値であると考えられる。

現実の 3 次元状態における経路の複雑さは、ここで仮定した 2 次元モデルよりもはるかに自由度が大きく、より複雑な経路をもつと想像される。このため、実際のベントナイトの屈曲度はさらに大きくなり、均質化法で屈曲度を表現するためには、3 次元解析を考える必要があるろう。

表 5.4.11: 2 次元均質化解析の結果

ユニットセル	粘土鉱物表面の影響を考慮		粘土鉱物表面の影響を考慮しない	
	実効拡散係数 [m ² /s]	屈曲度	実効拡散係数 [m ² /s]	屈曲度
type1	6.72×10^{-11}	1	2.51×10^{-10}	1
type2	6.15×10^{-11}	1.09	1.93×10^{-10}	1.30
type3	6.24×10^{-11}	1.07	2.09×10^{-10}	1.20
type4	4.98×10^{-11}	1.35	1.55×10^{-10}	1.62

6. まとめ

本研究では、分子レベルでの粘土鉱物と水やイオンの挙動に着目した分子シミュレーションを行なうとともに、これをマクロの連続体にまで拡張する新しい理論である“分子動力学 - 均質化結合解析法”の導入を行ない、緩衝材中の物質移行現象の説明を試みた。

まず、分子動力学計算で必要となる、原子間相互作用モデルの改良および原子間ポテンシャルの再評価を行った。水分子に関するパラメータの決定においては、水の密度、自己拡散係数、熔融エンタルピー等が最も実測値を適切に表現できる値であるとともに、水分子内での電荷分布に着目し、最近の分子軌道法による水分子中の H の電荷などを参考に最適化を行なった。一方、水の誘電率に関しては、必ずしも十分に精度良く再現されておらず、分子内での電荷分布が変動可能なような新たな分子シミュレーション法の必要性が認識された。したがって、本研究においては、現行モデルの限界を認識しつつ、現状でもっとも適切に調整したモデルを確立したと言える。

Na 型スメクタイト - 水系の分子動力学計算においては、層間の水分子の増加にともなう層間膨張の様子と、その際の Na 層間水の内部エネルギー変化から、実験で認められるスメクタイト結晶の底面間隔の変化を説明することができた。さらに、分子動力学計算の結果から、層間での Na イオンの存在位置や、層間の水分子の構造、水の粘性や拡散係数分布を得ることができた。層間の水のうち、スメクタイト表面で強く構造化する水は 1 層のみであるが、表面から 1 nm 程度の距離にわたって、バルクの水とは異なり小さな拡散係数 (= 大きな粘性) を持つことがわかった。

スメクタイトへのイオンの収着現象を議論するためには、スメクタイト結晶の負の電荷を補償する層間陽イオンのイオン交換反応のみではなく、結晶端面とイオンの相互作用を明らかにすることが重要であると考え、端面を持つスメクタイト結晶モデルを用いた Na 型スメクタイト - 水系の分子動力学計算を実施した。実施にあたっては、結晶端面をどのようにデザインするのかが大きな問題であり、いくつかのモデルを作成した。計算の結果、いずれの場合も、Na⁺イオンは Si-O 四面体層 (シロキサン) の表面よりも、結晶端面に卓越して収着する結果となった。端面の取り扱いについては、結晶構造を考えた 3 次元での原子配列のデザインの考察まで行なったが、引き続き、そのモデル上の取り扱いと、そのふるまいについて解析を継続するとともに、実験的に情報を得る手段を考案する必要があることがわかった。

次に、スメクタイト結晶の負電荷を補償する Na⁺イオン以外に、溶質として存在するイオンのふるまいや、溶質が溶けているときの水のふるまいを調べるために、単独の NaCl 水溶液や、スメクタイト層間に NaCl 水溶液が浸入している系での分子動力学計算を実施した。その結果、Na⁺イオンと Cl⁻イオンは Na⁺-Cl⁻クラスターを形成していること、純粋と水溶液中での水の自己拡散には有意な差は認められなかった。また、層間が NaCl 水溶液で満たされている場合は、純水の場合に比べ、スメクタイト表面での水分子の構造形成はや

や弱く、粘性も小さくなる傾向が認められた。しかしながら、分子動力学における水溶液の取り扱い、計算で取り扱う分子数による制限があるために、正確な情報を得るためにはより大規模な計算を実施することが望ましいことがわかった。

比較のために実施した石英などの鉱物表面では、スメクタイト程の水分子の構造化は認められなかった。これは固相表面の酸素原子や水酸基の配列に依存するものと考えられるが、より系統的な検討が必要である。

さらに、Na型スメクタイト-水系の分子動力学計算結果から、スメクタイト層間水の動径分布関数および振動スペクトルの導出を行った。層間の水分子数の増加に伴うスペクトルの変化などから、水分子同士の結合よりも水分子とスメクタイト表面酸素の結合の方が距離が長く水素結合も弱い、水分子を配向させる程度の強さを持っていることが示された。また、スメクタイトペーストのラマン分光測定からも、間隙水の水素結合が自由水と異なることが示された。

核種の収着状態の検討という観点から、Sr型スメクタイト-水系の分子動力学計算結果から得られる動径分布関数と広域X線吸収端微細構造解析(EXAFS)解析の結果の比較検討を行ない、Srは、スメクタイトのシロキサ表面に内圏錯体型で存在している可能性を示した。

これらのミクロな領域に関する情報から、緩衝材材料全体の物性値を解析的に導出する均質化手法の適用のために、材料の微細構造モデルを、実材料の観察に基づいて決定した。SEM、TEM観察から、ベントナイト粒子は多段階の団粒構造を持つが、含水飽和後には団粒構造は残らないこと、単一の積層体の重なりは数層程度であることが観察された。なお、随伴鉱物を含まない高純度のスメクタイト試料は、一軸方向の圧縮成型により、結晶の配向が起こることがSEM観察により確認された。さらに、乾燥密度および浸潤溶液の塩濃度をパラメータとした圧縮ベントナイトのX線回折で得られるスメクタイトの底面間隔から、各条件での、間隙の層間と外部空隙の割合を導出し、単純化し定式化した間隙構造モデルを提案した。

さらに、本研究における現象説明の対象となる物理量である、圧縮ベントナイト中の実効拡散係数について実験による測定を行なった。配向性を持つ高純度のスメクタイトの圧縮試料に対し、配向方向に平行な方向と垂直な方向でトリチウム水の透過拡散試験を実施した。その結果、配向方向に平行な方向の方が大きな拡散係数が得られた。また、ケイ砂混合ベントナイトに対し Sr^{2+} 、 I^- の透過拡散実験を、塩濃度 0.02 ~ 0.5 M に変化させた 5 条件で実施した。その結果、 Sr^{2+} 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、 I^- の実効拡散係数の塩濃度依存性はほとんどなかった。

分子動力学計算で得られたミクロな物性値と、構造観察に基づき作成された圧縮ベント

ナイト構造モデルを用いて、圧縮ベントナイト中の物質の拡散に対する“分子動力学 - 均質化結合解析”を実施した。まず、多孔質媒体中の拡散問題に対する均質化法の数値解析法を求めた。この際、拡散と同時に起こる収着による遅延の現象の定式化について併せて議論した。さらに、ベントナイトが異なる粒子サイズの集合体であることを考慮し、このベントナイト構造をより適切に取り扱うための多段階（マルチスケール）均質化解析法を開発した。

非収着性の媒体である水に着目し、高純度のスメクタイト系、共存鉱物混合系のそれぞれに対し体系的な解析を実施するとともに、温度影響に関する解析を実施し、トリチウム水(HTO)を用いて求められた実効拡散試験の結果との比較評価を行なった。その結果、実効拡散係数の乾燥密度依存性や、配向方向による実効拡散係数の違い等をおおよそ説明することができた。一方、緩衝材中の溶質（イオン）の拡散に関しては、実験データの蓄積と解釈を進めてきたが、MD-HA 結合解析による現象説明には至らなかった。しかしながら、収着の取り扱いを伴う移行問題に対する均質化モデルの枠組みを構築するとともに、課題を抽出することができた。

これらの研究成果は、地層処分システムにおける緩衝材中の物質移行について、より科学的な基礎に基づく現象説明を行なうことができたという点において、処分研究に大きな貢献ができたものとする。

7. おわりに

本研究の実施項目と成果を、あらためて、箇条書きでまとめる。

- ・ 分子動力学計算で必要となる、原子間相互作用モデルの改良および原子間ポテンシャルの最適化を行なった。
- ・ Na 型スメクタイト - 水系の分子動力学計算を実施し、層間の水分子や Na^+ イオンのふるまいに関する情報を得るとともに、層間の水のミクロな物性値を得ることができた。
- ・ スメクタイト結晶端面の収着挙動を調べるために、端面の構造を検討し分子動力学計算を実施したところ、 Na^+ イオンは、端面に卓越して収着する結果となった。しかしながら、端面の結晶構造のモデル化にはさらなる検討が必要であることもわかった。
- ・ 単独の NaCl 水溶液や、スメクタイト層間に NaCl 水溶液が浸入している系での分子動力学計算を実施し、溶質の存在状態や、純水と水溶液中の水分子の性質の違いに関する情報を得た。
- ・ スメクタイト以外の鉱物表面と水分子との相互作用に関する MD 計算を実施し、表面の結晶構造と、水の構造化の関係を考察した。
- ・ Na 型スメクタイト - 水系の分子動力学計算から振動スペクトル解析や、ラマン分光測定からベントナイト中の水の存在状態に関する情報を得た。
- ・ Sr 型スメクタイト - 水系の分子動力学計算から得られる動径分布関数と、既往の EXAFS 解析結果の比較検討から Sr の層間での収着状態に関する考察を行なった。
- ・ スメクタイト粒子や圧縮ベントナイト試料の SEM, TEM 観察および X 線回折から粒子形状や間隙構造に関する情報を整理するとともに、簡略化した空隙構造モデルの作成を行った。
- ・ 多孔質媒体中の拡散問題に対する均質化解析法の数値解析を行ない、数学モデルを構築した。この際、拡散と同時に起こる収着による遅延の現象の定式化について併せて議論するとともに、異なるサイズの粒子の存在を考慮し、多段階（マルチスケール）均質化解析法を開発した。
- ・ 分子動力学計算で得られたミクロな物性値と、構造観察に基づき作成された圧縮ベントナイト構造モデルを用いて、さまざまな条件でのベントナイト中の水の拡散解析を行い、トリチウム水の実効拡散係数との比較評価を実施、実測結果をおおよそ説明することができた。
- ・ Sr, I の透過拡散試験を実施し、実効拡散係数の塩濃度依存性に関するデータを取得した。

これらの研究を通じ、緩衝材中の物質移行について、より科学的な基礎に基づく現象説明を行なうことができた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり，東京大学名誉教授 中野政詩博士 には，研究全般にわたり，議論していただきました。名古屋大学大学院 環境学研究科 藤井直樹氏には均質化解析に関して御助力をいただくとともに議論をさせていただきました。東京電力（株）斉藤典之氏，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有益な情報交換をさせていただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- Ben-Rhaim, H., Pons, C. H. and Tessier, D. :“ 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)
- Berner, R. A. :“ Early diagenesis – A theoretical Approach ” , Princeton University Press. (1980)
- Brakel, J. and Heertjes, P. M. :“ 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)
- Chen, C.-C., Papelis, C. and Hayes, K. F. :“ Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis of aqueous Sr^{II} ion sorption at clay-water interfaces ” , in *Adsorption of Metals by Geomedia*, Academic Press, 333-348. (1998)
- Cho, W. J., Oscarson, D. W. and Hahn, P. S. :“ The measurement of apparent diffusion coefficients in compacted clays: an assessment of methods ” , Appl. Clay Sci. 8, 283-294. (1993)
- Choi, J. W. and Oscarson, D. W. :“ Diffusive transport through compacted Na- and Ca-bentonite ” , Jour. Cont. Hydrol., 22, 189-202. (1996)
- Cole, T., Bigoglio, G., Soupioni, M., O’Gorman, M. and Gibson, N. :“ Diffusion mechanisms of multiple strontium species in clay ” , Geochim. Cosmochim. Acta, 64, 3, 385-396. (2000)
- Collins. K. and McGown, A. :“ The form and foundation of microfabric feature in variety of natural soils ” , Geotechnique, 24, 223-254. (1974)
- Crank, J. :“ The Mathematics of Diffusion, 2nd ed. ” , Pergamon Press, Oxford. (1975)
- 動力炉・核燃料開発事業団 :“ 地層処分研究開発の現状 (平成元年度) ” , 動燃技術報告書 , PNC TN1410 91-009, p.51 ~ 52. (1991)
- Eriksen, T. E. and Jansson, M. :“ Diffusion of I⁻, Cs⁺ and Sr²⁺ in compacted bentonite – anion exclusion and surface diffusion ” , SKB Technical report TR 96-16, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm. (1996)
- Farmer, V. C., Russell, J. D. :“ Interlayer complexes in layer silicates. The structure of water in lamellar ionic solutions ” , Trans. Faraday Soc. 67, 2737. (1971)
- Giguere, P. A. :“ Bifurcated hydrogen bonds in water ” , J. Raman Spectrosc., 15, 354-359. (1984)
- Gillham, R.W., Robin, M.J.L., & Dytynshyn, D.J. :“ Diffusion of nonreactive and reactive solutes through fine-grained barrier materials ” , Can.-Geotech. J., 21,

541-550. (1984)

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

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

Ishikawa, H., Amemiya, K., Yusa, Y. and Sakaki, N. : " Comparison of fundamental properties of Japanese bentonite as buffer material for waste disposal " , Proc. of 9th International Clay Conference, 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 2 3 , JNC TN1400 99-022 , 99-023. (1999)

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

加藤 博康, 八登 唯夫 : " 砂/ベントナイト混合物中での実効拡散係数の推定 " , 原子力学会 1997 年秋の大会予稿集 , I39 , p.681. (1997)

Kawamura, K. : MXDORTO JCPE #027, MXDTRICL JCPE #077. (1994,1996,1996,2001)

Kawamura, K. and Ichikawa, Y. : " Physical Properties of Clay Minerals and Water - By means Molecular Dynamics Simulations " , 東京大学地震研究所彙報, 第 76 号, 第 3 冊, 311-320. (2001)

Kawamura, K., Ichikawa, Y., Nakano, M., Kitayama, K., and Kawamura, H. : " Swelling properties of smectite up to 90 °C , In situ x-ray diffraction experiments and molecular dynamics simulations " , Engineering Geology 54, 75-79. (1999)

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

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

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

Kozaki, T., Sato, Y., Nakajima, M., Kato, H., Sato, S., & Ohashi, H. : " Effect of particle size on the diffusion behavior of some radionuclides in compacted bentonite " , J. Nucl. Mater., 270, 265-272. (1999)

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

- Miyahara, K., Ashida, T., Kohara, Y., Yusa, Y., & Sasaki, N. : " Effect of bulk density on diffusion for cesium in compacted sodium bentonite " , *Radiochimica Acta*, 52/53, 293-297. (1991)
- Mooney, R. W., Keenan, A. C. and Wood, L. A. : " 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)
- Müller-Vonmoos, M., Kahr, G. : " Mineralogische untersuchungen von Wyoming bentonite MX-80 und Montigel " , *Nagra Technischer Bericht* 83-12. (1983)
- Muurinen, A., Pentilla-Hiltunen, P. and Rantanen, J. : " 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)
- Muurinen, A., Pentilla-Hiltunen, P. and Uusheimo, K. : " 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)
- Nagra : " Kristallin-I, Safety Assessment Report " , *Nagra Technical Report* NTB 93-22. (1994)
- Nakamoto, K., Margoshes, M., R. E. Rundle : " Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds " , *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6480-6488. (1955)
- 日本粘土学会編 : " 粘土ハンドブック " , 第2版 , 技報堂出版.
- 日本化学会編 : " 化学便覧 " , 改定第4版 , 丸善 , 東京 , p.II-61. (1993)
- Nordstrom, D. K., Plummer, L. N., Langmuir, D., Busenberg, E., May, H. M., Jones, B. F. and Parkhurst, D. L. : " 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)
- Ochs, M., Boonekamp, M., Wanner, H., Sato, H. and Yui, M. : " A quantitative model for ion diffusion in compacted bentonite " , *Radiochim. Acta*, 82, 437-443. (1998)
- Oscarson, D. W. : " Surface diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays? " , *Clays Clay Minerals*, 42, 534-543. (1994)
- Oscarson, D.W., & Hume, H.B. : " Diffusion of ¹⁴C in dense saturated bentonite under steady-state conditions " , *Transport in Porous Media*, 14, 73-84. (1994)
- Palmer, B. J., Pfund, D. M. and Fulton, J. L. : " Direct modeling of EXAFS spectra from molecular dynamics simulations. " , *J. Phys. Chem.*, 100, 13393-13398. (1996)
- Poinsignon, C. et al. : " Electrical polarization of water molecules adsorbed by smectites. " , *An infrared study, Jour. Phys. Chem.*, 82, 16, 1855-1860. (1978)
- Pusch, R. : " Microstructural evolution of buffers Eng. " , *Geol.*, 54, 33-42. (1999)

- Pusch, R. and Karnl, O. and Hokmark, H. :“ 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)
- Robinson, R. A., and Stokes, H. :“ Electrolyte Solutions, 2nd ed. ”, Butterworths, London, p.317. (1959)
- R.W., Robin, M.J.L., & Dytynyshyn, D.J. :“ Diffusive Transport of Strontium-85 in Sand-bentonite Mixtures ” , AECL-6838, Atomic Energy of Canada Ltd. (1983)
- Sanchez-Palencia, E. :“ Non-Homogeneous Media and Vibration Theory. ” , Springer. (1980)
- Sato, H. :“ The effect of pore structural factors on diffusion in compacted sodium bentonite. ” , Materials Research Society Symp. Proc., in press.
- 佐藤 治夫 :“ 放射性廃棄物地層処分における緩衝材および岩体中の核種移行に関する研究 ” , 動力炉・核燃料開発事業団技術資料 , PNC TN8410 97-202. (1998)
- Sato, H. :“ 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)
- Sato, H. :“ Diffusivity Database (DDB) for Major Rocks: Database for the Second Progress Report ” , JNC TN8400 99-065. (1999)
- Sato, H. :“ A study on the effect of clay particle orientation on diffusion in compacted bentonite. ” , proceedings of waste management 02 (pdf) (2002)
- Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M., and Sasaki, N. :“ Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite ” , J. Nucl. Sci. Tech., 29(9), 873-882. (1992)
- 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 ” , 動力炉・核燃料開発事業団技術資料 , PNC TN8410 92-164. (1992)
- 佐藤 治夫 , 渋谷 朝紀 :“ 緩衝材および岩石への核種の吸着・拡散メカニズム ” , 動燃技報 , No.91 , p.71 ~ 89. (1994)
- Sato, H., Shibutani, T. et al. :“ Experimental and Modelling Studies on Diffusion of Cs, Ni and Sm in Granodiorite ” , Basalt and Mudstone, J. Contaminant Hydrology, 26, p.119 ~ 133. (1997)
- Sato, T., Watanabe, T. and Otsuka, R. :“ Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites ” , Clays Clay Mineral., 40, 103-113. (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)
- Saxena, S. K., Boersma, L., Lindstrom, F. T. and Young, J. J. :“ Effect of pore size on

- diffusion coefficients in porous media ” , Soil Sci., 117, 80-86. (1974)
- Seward, T. M., Henderson, C. M. B., Charnock, J. M. and Driesner, T. : “ An EXAFS study of solvation and ion pairing in aqueous strontium solutions to 300 ” , Geochim. Cosmochim. Acta, 63, 16, 2409-2418. (1999)
- 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)
- Skagius, K. and Neretnieks, I. : “ Diffusion in Crystalline Rocks of Some Sorbing and Nonsorbing Species ” , KBS TR82-12. (1982)
- Skipper, N. T. : “ The structure of interlayer water in a hydrated 2:1 clay ” , Chem. Phys. Let., 166, 141-145. (1991)
- Skipper, N. T. : “ 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)
- Skipper, N. T., Chang, F. - R. C. and Sposito, G. : “ Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. ” , 1.Methodology. Clays and Clay Minerals, Vol.43, No.3, 285-293. (1995)
- Skipper, N. T., Sposito, G., and Chang, F.-R. C. : “ Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. ” , 2.Monolayer hydrates. Clays and Clay Minerals, Vol.43, No.3, 294-303. (1995)
- Spohr, E., Palinkas, G., Heinzinger, K., Bopp, P. and Probst, M. M. : “ Molecular dynamics study of an aqueous SrCl₂ solution. ” . J/ Phys. Chem., 92, 6754-6761. (1988)
- Sposito, G. : “ The surface chemistry of soils Oxford University Press ” , New York, NY. (1984)
- Sposito, G. and Prost, R. : “ 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, 藤井 直樹, 河村 雄行, 柴田 雅博, 佐藤 治夫 : “ 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応用 先行基礎工学研究に関連した共同研究の研究開発状況 ” , JNC TY8400 2001-003. (2001)
- 鈴木 覚, 藤島 敦, 上野 健一, 市川 康明, 藤井 直樹, 河村 雄行, 柴田 雅博, 佐藤 治夫, 北山和美 : “ 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応用 ” , 粘土科学, vol. 41, No.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 TN8400 2001-005. (2001-1)

- 鈴木 覚, 河村 雄行 : “ 分子動力学法によるスメクタイトに対する Sr の収着構造の研究 ” , 核燃料サイクル機構技報 , No. 13, 65-75. (2001-2)
- 鈴木 覚, 河村 雄行, 市川 康明, 藤井 直樹, 北山 一美 : “ 高レベル放射性廃棄物の地層処分と分子動力学法による物質移行シミュレーション ” , シミュレーション , vol. 21, No.1, 9-14. (2002)
- 鈴木 覚, 間中 光雄, 森田 光男 : “ ベントナイト間隙水のラマン分光測定 ” , JNC TN8400 2000-020. (2000)
- Suzuki, S. and Sato, H. : “ Effects of salinity on diffusivities of Sr²⁺ and I⁻ ions in compacted bentonite ” , MIGRATION' 01, September, Bregenz, Austria. (2001.9)
- 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 ” , JNC TN8410 2001-028. (2002)
- 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 ” , JNC TN8400 2002-002. (2002)
- 鈴木 覚, 佐藤 治夫, 石寺 孝充, 藤井 直樹, 河村 雄行 : “ 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 ” , TN8410 2001-031. (2002)
- Teppen, B. J., Rasmussen, K., Bertsch, P. M., Miller, D. M., and Schaefer, L. : “ Molecular modeling of clay minerals. 1. Gibbsite, Kaolinite, pyrophyllite, and beidellite. ” , J.Phys.Chem.B, vol.101, 1579-1587. (1997)
- 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)
- 上田 顯 : “ コンピューターシミュレーション ” , 朝倉書店. (1997)
- 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)
- Walrafen, G. E. and Chu, Y. C. : “ Shear viscosity, heat capacity, and fluctuations of liquid water, all at constant molal volume ” , J. Phys. Chem., 95, 8909-8921. (1991)
- Walrafen, G. E., Fisher, M. R., Hokmabadi, M. S. and Yang, W. H. : “ Temperature dependence of the low- and high-frequency Raman scattering from liquid water ” , J. Chem. Phys., 85, 6970-6982. (1986)
- Xu, W. et al : “ Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-exchanged (Swy-1 and Saz-1) montmorillonite ” , Clays Clay Minerals, 48,1,120-131. (2000)
- Yong, R. N. : “ Soil suction and soil-water potentials in swelling clays in engineered clay barriers ” , Eng. Geol., 54, 3-14. (1999)