

圧縮ベントナイト中のイオンの拡散に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
Σ	J1600 98-001	1998.7.17

この資料は技術管理室保存資料です
閲覧には技術資料閲覧票が必要です
動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室

1998年2月

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容の漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問合せは下記にお願いします。

〒107-8445 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

限定資料

PNC ZJ 1600 98-001

1998年2月

圧縮ベントナイト中のイオンの拡散に関する研究

大橋弘士*、佐藤正知*、小崎 完*

要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分のための基礎研究として、圧縮ベントナイト中のイオンの拡散に関する研究を行った。

圧密し水で飽和した Na 型モンモリロナイト試料の底面間隔を X 線回折によって求めた。乾燥密度 $1.0 \sim 1.3 \text{ Mg m}^{-3}$ の試料では層間に 3 水分子層のみが、乾燥密度 1.6 Mg m^{-3} 以上の試料では層間に 2 水分子層のみが認められたのに対し、乾燥密度 1.4 および 1.5 Mg m^{-3} の試料では層間に 2 および 3 水分子層の両方が認められた。また、乾燥密度 0.9 Mg m^{-3} 以下の試料では、3 水分子以下の層間は認められなかった。一方、試料の含水率から平均の層間距離を推定し、X 線回折によって求めた値と比較した。その結果、低乾燥密度では層間に 3 水分子層以上の水を含んだ比較的大きな空間あるいは細孔が存在しうるのに対し、高乾燥密度ではほとんどの水が層間にあると考えられた。

Na^+ 、 Sr^{2+} 、 Cs^+ 、 Cl^- イオンの見かけの拡散係数を決定した。細孔拡散モデルに従って、得られた Cl^- イオンの見かけの拡散係数からモンモリロナイト試料の形状因子を、 Na^+ 、 Sr^{2+} 、 Cs^+ イオンの見かけの拡散係数から収着係数をそれぞれ求めた。各イオンの収着係数は異なった乾燥密度依存性を示し、この原因として間隙水中以外の拡散の寄与が考えられた。

見かけの拡散係数の温度依存性より求めた拡散の活性化エネルギーは、各イオンとも高乾燥密度試料において低乾燥密度試料より大きな値を示すとともに、一部を除いて自由水中のイオンの拡散の活性化エネルギーと異なった値となった。また、それらの乾燥密度依存性は、乾燥密度 1.4 Mg m^{-3} を境に差が認められた。このような活性化エネルギーの変化は、間隙水中のイオン濃度の変化、収着エネルギーの変化では説明できないものであり、乾燥密度の増加とともに拡散プロセスが変化していることに起因する可能性が高いと考えられる。特に、高乾燥密度試料中の陽イオンの拡散では、細孔拡散よりはモンモリロナイト外表面あるいは層間の拡散が支配的であることが強く示唆された。

本報告書は、北海道大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：090-D0237

事業団担当部課室および担当者：東海事業所環境技術開発部地層処分開発室室長
石川博久

*北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻

目 次
要 旨

1章 序 論	1
2章 実験方法	3
2. 1 モンモリロナイト試料の精製	3
2. 2 底面間隔および含水率測定	3
2. 3 見かけの拡散係数の測定	4
3章 実験結果	10
3. 1 含水率とモンモリロナイトの底面間隔	10
3. 2 Na ⁺ イオンの見かけの自己拡散係数と活性化エネルギー	10
3. 3 Sr ²⁺ イオンの見かけの拡散係数と活性化エネルギー	11
3. 4 Cs ⁺ イオンの見かけの拡散係数と活性化エネルギー	11
3. 5 Cl ⁻ イオンの見かけの拡散係数と活性化エネルギー	12
4章 考 察	31
4. 1 細孔拡散モデルによる実験結果の評価	31
4. 2 活性化エネルギーから見たイオンの拡散メカニズム	33
5章 結 論	41
参考文献	42

Diffusion Behavior of Ions in Compacted Bentonite

Hiroshi Ohashi*, Seichi SATO* and Tamotsu KOZAKI*

Abstract

As a basic research for geological disposal of high-level radioactive wastes, the diffusion behavior of ions in compacted bentonite was studied.

The basal spacings of the water-saturated, compacted Na-montmorillonite with different dry densities were determined by the X-ray diffraction method. Three-water layer hydrate in the interlamellar space was observed at the dry densities between 1.0 and 1.3 Mg m⁻³, while the two-water layer hydrate was found at the dry densities of 1.6 and above. Both hydration states were observed at the dry densities of 1.4 and 1.5 Mg m⁻³, and neither state was observed at the dry densities below 1.0 Mg m⁻³. Averaged basal spacings were calculated from the water contents of the montmorillonite. From the comparison between the measured and the averaged basal spacings, it can be supposed that there are relatively large spaces or pores with the basal spacing of more than 3-water layer hydrate at the lower dry densities, whereas most water is supposed to be in interlamellar spaces at higher dry densities.

The apparent diffusion coefficients of Na⁺, Sr²⁺, Cs⁺ and Cl⁻ ions in compacted montmorillonite were determined. According to the pore water diffusion model, the formation factors of the montmorillonite were determined from the apparent diffusion coefficients of Cl⁻ ions, and the distribution coefficients of Na⁺, Sr²⁺ and Cs⁺ ions were also calculated from their apparent diffusion coefficients. The different dry density dependences of the distribution coefficients were observed among Na⁺, Sr²⁺ and Cs⁺ ions. This can be attributed to the diffusion in different paths from pore water.

The activation energies were obtained from the temperature dependences of the apparent diffusion coefficients. Most activation energies obtained in the present study were different from those for the diffusion of the cations in free water, and showed higher values at the higher dry densities than those at lower dry densities. In addition, the dry density dependences of the activation energy was different between below and above dry density of 1.4 Mg m⁻³. These changes in activation energies can not be explained by the changes in ion concentration of the pore water or in sorption energy, and can be attributed to the changes in the diffusion process as the dry density increases. Especially for the diffusion of cations in highly compacted montmorillonite, it is strongly suggested that the surface diffusion or interlamellar diffusion dominate the diffusion process instead of the pore water diffusion.

This work was performed by Hokkaido University under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

*Division of Quantum Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628, JAPAN

1章 序 論

高レベル放射性廃棄物は、主に核分裂生成物からなる半減期は短いが高いレベルの放射能を有する核種と、超ウラン元素を主とした放射能レベルは低い極めて長い半減期をもつ核種を含んでいる。このため、その処分を行うにあたっては、超長時間スケールで廃棄物を生物圏より隔離するとともに、特に放射能レベルの高い最初の千年間ほどは廃棄物を確実に封じ込めることが要求される。

地層処分は、地下数百から千メートルの安定した岩盤中に、オーバーパックと呼ばれる金属製容器ならびに緩衝材と呼ばれる粘土（圧密したベントナイト）による工学的バリアを設けて廃棄物を処分する方法で、現在最も有力な処分方法と考えられている[1-2]。この方法では、オーバーパックが処分後数百年から千年の間放射性核種をその内部に確実に封じ込めるが、さらにそのオーバーパックの健全性が損なわれた後は、緩衝材が放射性核種の外部への移行を遅延させるバリアとして働き、処分全体の安全性を超長時間にわたって確保する仕組みになっている。このため、地層処分の安全評価を行う上で、圧密したベントナイト中の物質移行挙動の解明が重要な研究課題の一つとして挙げられている。

圧密ベントナイト中の物質移動は、圧密ベントナイトが低い透水係数を有していることから、おもに拡散が支配していると考えられている。このため、ベントナイト中のイオンの拡散現象は、特に精力的に研究が進められてきており、いくつかの拡散モデルが提案されるに至っている。このうち、「細孔拡散モデル」は、現在最も一般的なモデルである[3-5]。このモデルでは、水で飽和した粘土中には水で満たされた細孔が存在し、イオンはその中を拡散すると仮定して、その際、細孔の屈曲度などの幾何学的因子ならびに収着に伴う移行遅延因子の影響があることを考慮に入れている。このモデルは大部分のイオンの移行現象を簡潔に表現できているが、粘土の圧密度が高い領域で収着性の高いイオンの見かけの拡散係数が過小に評価される問題等が指摘されている。こうした問題に対し、粘土に吸着したイオンはその吸着サイトに留まっておらず、粘土試料表面を拡散するとした、「表面拡散モデル」が提案されている[6-11]。また、最近では、ベントナイト粒子間に生じると考えられる電気二重層の重なりによって、細孔の実効的な大きさが変化するとしたモデル[12-14]が提案されている。しかし、その一方で、圧密度の高い領域における見かけの拡散係数の過小評価は、高圧密

度の試料において収着係数が低下することに起因するもので、表面拡散の寄与は顕著でないとの説もあり[15]、圧密ベントナイト中のイオンの拡散挙動は、未だ十分に解明されたとは言えない。従って、圧密したベントナイト中のイオンの拡散挙動をより正確に理解するためには、拡散現象に対して、種々の手法を用いて、多くの詳細なデータを収集し、様々な観点から検討を加える必要がある。

拡散の活性化エネルギーは、拡散過程を検討する上で重要なパラメータの一つである。例えば細孔拡散が支配的なプロセスであった場合、活性化エネルギーは自由水中の値と等しくなるとともに、その値は圧密度の影響を受けないと予想される。逆に、高乾燥密度における表面拡散の寄与など、圧密度の増加に伴う拡散プロセスの変化があった場合、活性化エネルギーに変化が現れる可能性がある。こうした観点からの研究は、懸濁液中あるいは比較的圧密の低い試料に対して多くなされているが[16-19]、地層処分環境のような高い圧密状態の粘土試料に関する研究は限られている[20-23]。特に、粘土の圧密度を変えた、活性化エネルギーの測定例は見あたらない。

そこで、ここでは、圧密度の異なる Na 型モンモリロナイト中の Na^+ 、 Cs^+ 、 Sr^{2+} ならびに Cl^- の拡散の活性化エネルギーをそれぞれ実験的に求めるとともに、圧密度の増加に伴うモンモリロナイト試料の底面間隔の変化を X 線回折法により求め、試料の含水率に関するデータと併せて、圧密粘土中の陽イオンの拡散プロセスについて検討を加えた。

2章 実験方法

2.1 モンモリロナイト試料の精製

実験に用いたモンモリロナイト試料はクミネ工業製クニピア F である。実験に先立ちクニピアFの交換性陽イオンを Na 型に置換・精製した。ナトリウム型への置換は次の手順により行った。まず、モンモリロナイト粉末約 20g を約 1 mol dm^{-3} の NaCl 溶液約 2 dm^3 に加え、約 24 時間攪拌・懸濁させた。その後、この懸濁液を約 24 時間静置し、モンモリロナイトを沈殿させた後上澄みを捨て、新しい NaCl 溶液を加えた。以上の操作を 3 回繰り返し、 Ca^{2+} イオンを始めとした Na^+ イオン以外の交換性陽イオンを取り除いた。次に、上記の方法で完全に Na 型に置換したモンモリロナイトを透析用セルロースチューブ(VISKASE SALES CORP 製、UC36-32-100)の中に入れ、蒸留水と接触させることにより、試料中の過剰塩を除去した。過剰塩の除去は、蒸留水を数日おきに交換しながら、蒸留水中の塩化物イオンが認められなくなるまで行った。塩化物イオンの残存の有無は、硝酸銀溶液との白濁反応によって確認した。その後、モンモリロナイト試料を半透膜より出し、約 $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ のオープン中で乾燥させた。乾燥後、試料を自動乳鉢によって粉碎し、ふるいを用いて粒径が 100-200 メッシュ (粒径 $75\text{-}150 \mu\text{m}$) の試料を得た。

以上の方法で精製したモンモリロナイト粉末を約 105°C のオープン中で乾燥させ、水分を除去した。乾燥後、所定の乾燥密度の試料となるようにアクリル製セル中でモンモリロナイト粉末試料を圧縮成型し、X線回折法用には直径 20 mm、高さ 10 mm、乾燥密度 $0.7\sim 1.8 \text{ Mg m}^{-3}$ の、拡散実験用には直径 20 mm、高さ 20 mm、乾燥密度 $1.0\sim 1.8 \text{ Mg m}^{-3}$ の円柱状ペレットをそれぞれ作成した。円柱状ペレットは、図 2-1 に示すように、ステンレス鋼製焼結フィルター (孔サイズ $2 \mu\text{m}$) を介して室温でイオン交換水と接触させ膨潤させた。膨潤時間は、高さ 10mm の試料で約 10 日、高さ 20mm の試料で 30 日とした。

2.2 底面間隔および含水率測定

膨潤した圧密モンモリロナイト試料の底面間隔はX線回折法により決定した。測定は、モンモリロナイト試料を内部で膨潤させたアクリルチューブを、図 2-2 に示す専用試料ホルダーを用いて回折装置に取り付けて行った。試料表面は、モンモリロナイ

ト試料をチューブの片側から押し出し、余分の試料を削り取って整えた。測定は、Mac Science 社製 MXP³回折装置を用いて、Cu-K α 線で、 2θ が3~8°の範囲で行った。測定時間は、水分の蒸発に伴う試料の変化を避けるため、膨潤状態からのアクリルチューブの取り出しを含めて1サンプル当たり5分以内とした。

膨潤したモンモリロナイト試料の含水率は、378 K のオープン中で乾燥前後の試料の重量差から、以下の式を用いて決定した。

$$W = \frac{M_0 - m}{M_0} \times 100, \quad (2-1)$$

ここで、 W : 含水率(%)

M_0 : 乾燥前のモンモリロナイト試料の重量(g)

m : 乾燥後のモンモリロナイト試料の重量(g)

である。

2. 3 見かけの拡散係数の測定

見かけの拡散係数は、非定常拡散法によって行った。あらかじめ所定の温度に設定しておいた膨潤完了後の試料のそれぞれの片面に、トレーサー溶液を約 10mm³均一に塗布し、図 2-3 に示すように塗布面をあわせて組み立て拡散させた。拡散時間は、後述する(2-4)式の条件を満たすように、核種およびペレットの乾燥密度に応じて 5 ~1345 時間とした。なお、本実験で用いた RI トレーサーには、日本アイソトープ協会製の ²²Na、⁸⁵Sr、³⁶Cl および京都大学原子炉実験所の圧気照射施設において中性子束 $2.75 \times 10^{17} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で 60 分間照射した ¹³⁴CsCl を用いた。

トレーサーを所定の時間拡散させた後、図 2-4 に示す押し出し治具に拡散対のセルを装着し、粘土試料をマイクロメーターで計りながら拡散源から 0.5 mm ずつ押し出しスライスした。スライス厚は 20 mm の試料のうち 10 mm 程度を対象とし、各スライスを放射能測定用試料とするとともに、残りの試料を含水率測定用試料とした。

スライス片中の ²²Na、⁸⁵Sr および ¹³⁴Cs の放射能は、NaI シンチレーションカウンター (Aloka 社製 ARC-380) を用いて行った。また、³⁶Cl の放射能は、スライス片を液体シンチレーター (Packard 社製 Insta-Gel) に、粘土/シンチレーター比が $4.5 \times 10^{-2} \text{ g ml}^{-1}$ となるように懸濁させ、1日静置した後、液体シンチレーションカウンター

(Aloka 社製 LSC-3500 または Aloka 社製 LSC-5100) を用いて測定した。なお、あらかじめ、粘土が均一に液体シンチレーターに懸濁し、効率トレーサー法(ETM, Efficiency Tracing Method 法)によってクエンチング補正が正しくなされ、スライス片中の放射能が正確に定量できることを確認した。実験で得られた濃度プロファイルの一例を図 2-5 に示す。

トレーサーの濃度分布から拡散係数を求めるため、以下のような解析を行った。
一次元の Fick の第 2 法則は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2-2)$$

である。ここで、 C : 濃度

x : 拡散源からの距離(m)

D : 拡散係数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

t : 拡散時間(s)

である。

D が拡散源からの距離に依存せず、一定であるとみなすと、(2-2)式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (2-3)$$

となる。本実験ではトレーサーが試料の末端に到達しないように拡散時間を設定したため、体系の長さは無限遠と仮定できる。また塗布した拡散源の量が極めて微量であることから、薄膜拡散源からの拡散と見なすことができる。従って、(2-3)式を解くにあたり初期条件及び境界条件を次のように設定した。

初期条件: $C(x, t) = C(0, 0) = \infty$

$C(x, 0) = 0, |x| > 0$

境界条件: $C(\pm \infty, t) = 0, t \geq 0$

この条件下で(2-3)式の解は

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (2-4)$$

となる[24]。ここで M は単位面積あたりの拡散源の総量で

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} C dx, \quad (2-5)$$

である。

(2-4)式 of 自然対数を取ると、

$$\ln C = \ln A - \frac{x^2}{4Dt}, \quad A = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}}, \quad (2-6)$$

となる。(2-6)式から横軸に x^2 、縦軸に $\ln C$ をとり、濃度分布を最小自乗法により最適化して得た直線において、時間 t における勾配 $-1/4Dt$ から拡散係数を得た。なお、濃度 C として、放射能測定によって求めた 1 スライス片中の崩壊率(dpm)または計数率(cpm)を用いた。

拡散の活性化エネルギーは、見かけの拡散係数の温度依存性より求めた。

まず、アレニウスの式は、

$$D = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2-7)$$

D : 拡散係数($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

A : 定数

R : 気体定数($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

T : 拡散温度(K)

E_a : 見かけの活性化エネルギー(kJ mol^{-1})

である。

ここで、(2-7)式の両辺の自然対数をとると、

$$\ln D = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (2-8)$$

が得られる。そこで、横軸に $1/T$ 、縦軸に $\ln D$ をとり、最適化直線の傾き $-E_a/R$ から拡散の活性化エネルギーを得た。

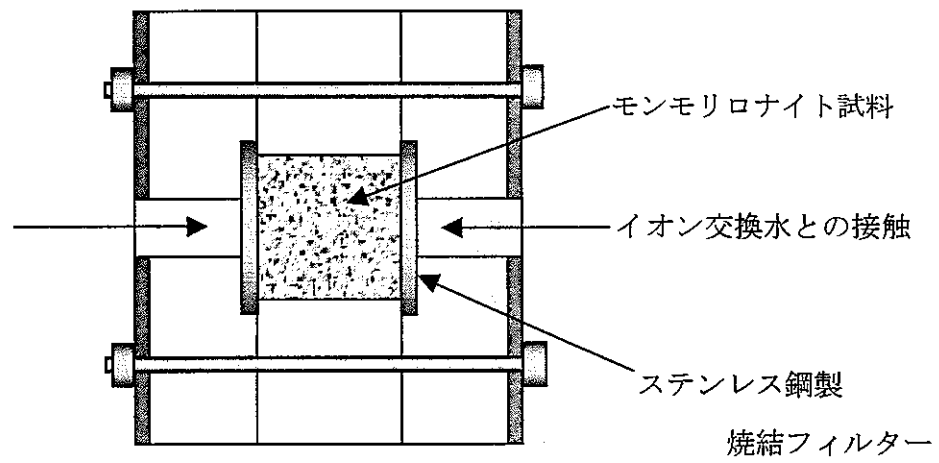


図 2-1 膨潤用セル図

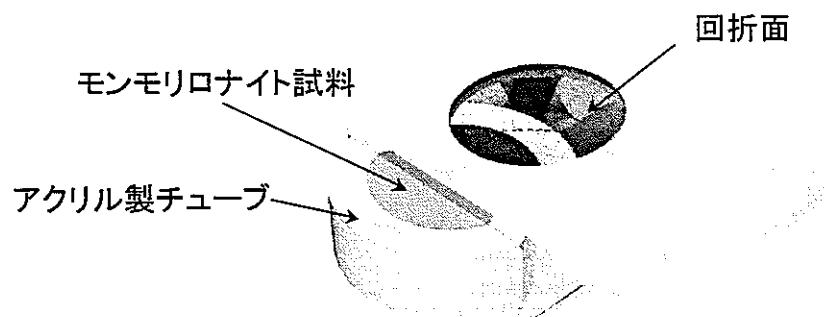


図 2-2 X線回折用試料ホルダー図

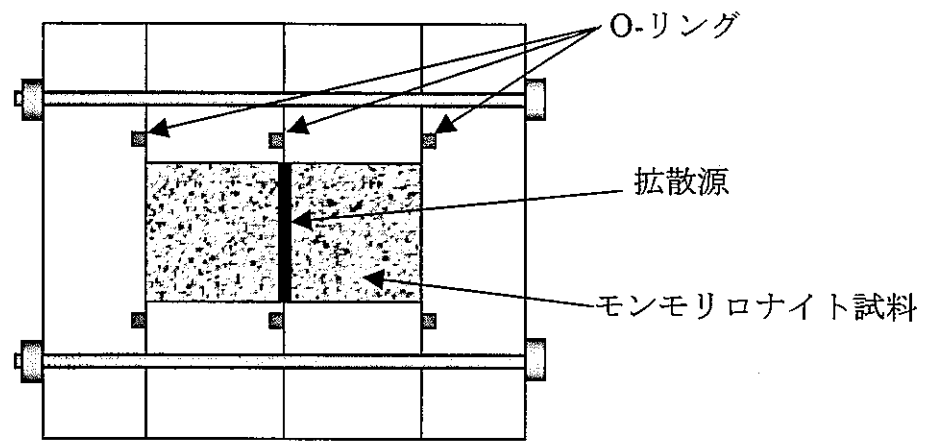


図 2-3 拡散用セル図

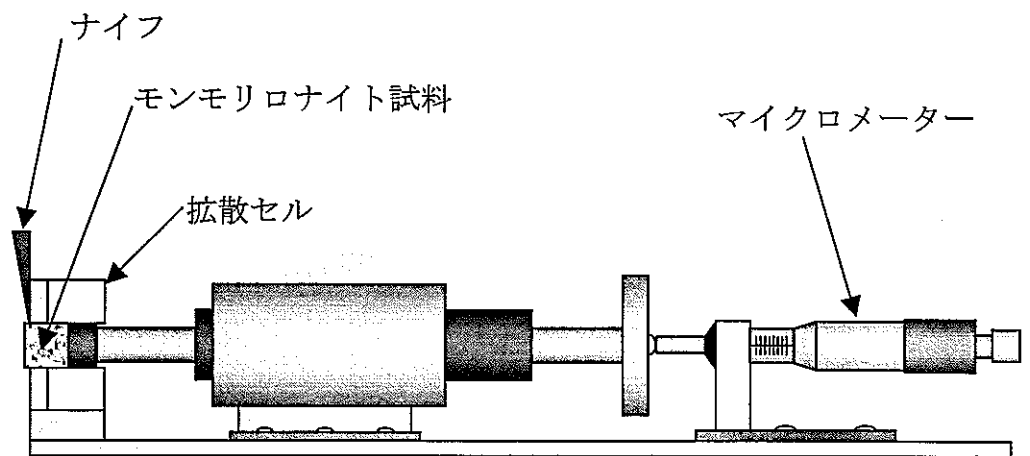


図 2-4 モンモリロナイト試料のセクションング

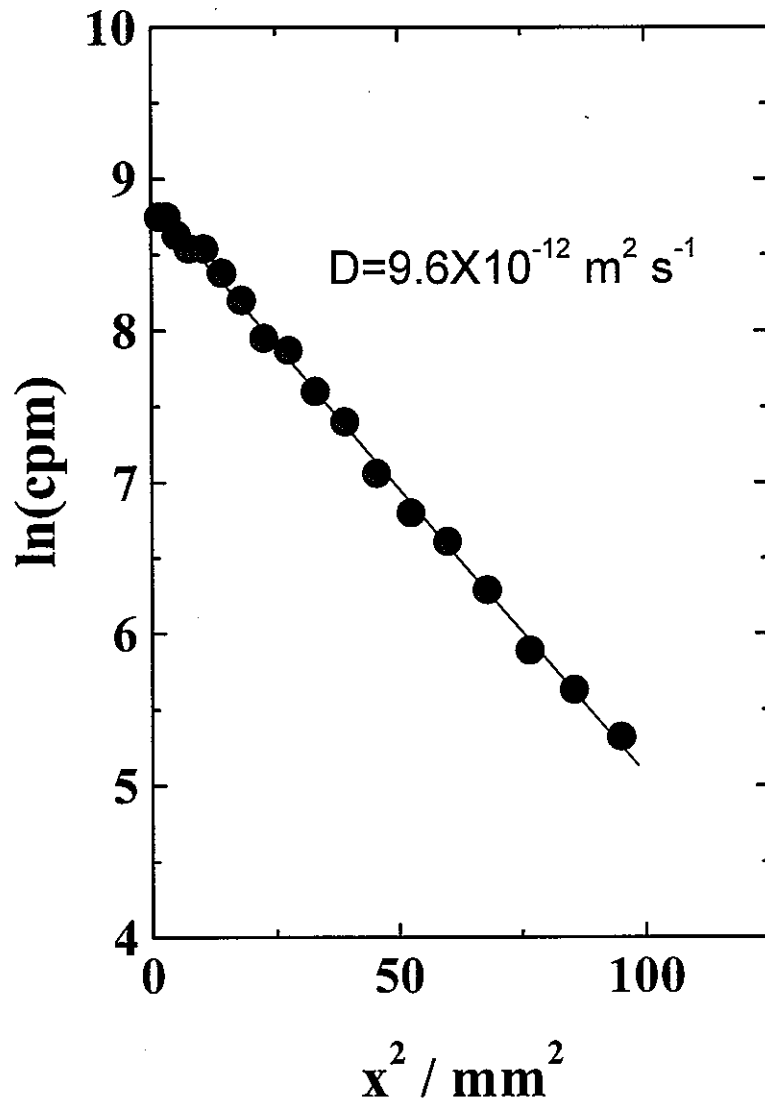


図 2-5 拡散実験における濃度プロファイルおよび最小自乗直線
 (核種： ^{85}Sr 、乾燥密度： 1.2 Mg m^{-3} 、拡散温度： 298 K 、拡散時間： 8 d)

3章 実験結果

3.1 含水率とモンモリロナイトの底面間隔

膨潤した圧密モンモリロナイト試料のX線回折プロファイルを図 3-1 に、またピーク位置より求めたモンモリロナイト試料の底面間隔および重量測定から求めたモンモリロナイト試料の含水率を表 3-1 に示す。

乾燥密度 $1.0\sim 1.3 \text{ Mg m}^{-3}$ の試料の底面間隔は、粉末試料が層間に 3 水分子層を有する場合の底面間隔 1.88 nm [25] とほぼ同じ値となった。一方、乾燥密度 1.6 Mg m^{-3} 以上では、粉末試料が層間に 2 水分子層を有する場合とほぼ同じ 1.56 nm 前後の値を示した。また、乾燥密度 1.4 および 1.5 Mg m^{-3} の試料では、3 水分子層と 2 水分子層の共存を示す 2 本のピークが認められた。乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} 未満の試料では、両ピークとも認められなかった。ここで、Madsen ら[26]が行ったように、モンモリロナイト試料の比表面積が $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、モンモリロナイト中のすべての水がモンモリロナイト表面上にあると仮定して、本研究で用いたモンモリロナイト試料の平均底面間隔を含水率より計算で求めた。計算結果を表 2-1 に示す。平均底面間隔は、乾燥密度の高い試料ではX線回折による測定値とほぼ一致したが、低乾燥密度試料においては測定値は平均値より低い。このことは、高乾燥密度では仮定のとおりほとんどの水が層間にあるのに対し、低乾燥密度では層間に 3 水分子層以上の水を含んだ比較的大きな空間あるいは細孔が存在しうることを示唆している。また、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} 未満の試料では、層間は大きく広がり、今回用いた XRD の測定角内では観察できない 4 水分子以上の層間になっていたと考えられる。

3.2 Na^+ イオンの見かけの自己拡散係数と活性化エネルギー

得られた Na^+ イオンの見かけの自己拡散係数を表 3-2 に示す。また、拡散温度 298 K における見かけの自己拡散係数の乾燥密度依存性を図 3-2 に示す。拡散温度 298 K で得られた拡散係数は、乾燥密度 $1.0\sim 1.8 \text{ Mg m}^{-3}$ の範囲で $2.1\times 10^{-11}\sim 7.4\times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、これらは、Oscarson らの報告値[15] (4.9 および $6.6\times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、拡散温度： 296 K 、乾燥密度 1.25 Mg m^{-3}) ならびに Muurinen らの報告値[27] ($3.0\sim 5.0\times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、拡散温度：室温、乾燥密度 1.8 Mg m^{-3}) とほぼ一致した。

図 3-3 に、 Na^+ イオンの見かけの自己拡散係数の温度依存性を示す。図中の直線は、

それぞれの乾燥密度での測定値に対する最小自乗直線である。測定値は各乾燥密度とも温度 278~323K の範囲において良い直線性を示しており、この直線の傾きより見かけの拡散の活性化エネルギーを決定した。得られた活性化エネルギーを表 3-2 に、また乾燥密度に対してプロットした結果を図 3-4 に示す。活性化エネルギーは、乾燥密度 1.0 Mg m⁻³における約 14 kJ mol⁻¹から、乾燥密度の増加とともに徐々に増加し、乾燥密度 1.6 および 1.8 Mg m⁻³で約 25 kJ mol⁻¹となるなど、明らかな乾燥密度依存性を示した。

3. 3 Sr²⁺イオンの見かけの拡散係数と活性化エネルギー

得られた Sr²⁺イオンの見かけの拡散係数を表 3-3 に示す。また、拡散温度 298 K における見かけの拡散係数の乾燥密度依存性を、室温における未精製モンモリロナイト試料に対する Sato らの報告値とともに図 3-5 に示す。本研究で得られた拡散温度 298 K における Sr²⁺イオンの拡散係数は、 $3.4 \times 10^{-12} \sim 1.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、Sato らの報告値[5]とほぼ一致した。

拡散係数の温度依存性を図 3-6 に示す。また、得られた活性化エネルギーを表 3-3 に示すとともに、乾燥密度依存性を図 3-7 に示す。活性化エネルギーは、乾燥密度 1.0 および 1.2 Mg m⁻³において約 17 kJ mol⁻¹、乾燥密度 1.4 および 1.6 Mg m⁻³において約 24 kJ mol⁻¹、さらに乾燥密度 1.8 Mg m⁻³で 31 kJ mol⁻¹となり、Na⁺イオンの乾燥密度依存性とは若干異なり、乾燥密度の増加とともに段階的に増加する傾向が認められた。

3. 4 Cs⁺イオンの見かけの拡散係数と活性化エネルギー

Cs⁺イオンの見かけの拡散係数を表 3-4 に、また拡散温度 298 K における見かけの拡散係数の乾燥密度依存性を、室温における未精製モンモリロナイト試料に対する Sato らの報告値[5]とともに図 3-8 に示す。本研究で得られた拡散温度 298 K における見かけの拡散係数は、同一試料、同一温度で行った Sato らの実験結果と比較すると、すべての乾燥密度において 1.3~2.4 倍高い値になっていることがわかった。

拡散係数の温度依存性を図 3-9 に示す。また、得られた活性化エネルギーを表 3-4 に、乾燥密度依存性を図 3-10 にそれぞれ示す。活性化エネルギーは、乾燥密度 1.0 および 1.2 Mg m⁻³において約 34 kJ mol⁻¹を示したが、その後乾燥密度が増加するとともに急激に増加し、乾燥密度 1.8 Mg m⁻³で約 53 kJ mol⁻¹となった。

3. 5 Cl⁻イオンの見かけの拡散係数と活性化エネルギー

Cl⁻イオンの見かけの拡散係数を表 3-5 に示す。また拡散温度 298 K における見かけの拡散係数の乾燥密度依存性を、Kim ら[6]および Muurinen ら[7]の報告値とともに、図 3-11 に示す。Kim らは高乾燥密度領域における拡散係数の急激な減少を報告しているが、本研究で得られた拡散係数は、測定した乾燥密度領域において、Muurinen らの報告値とほぼ同じであり、指数関数的に単調に減少する傾向を示した。

拡散係数の温度依存性を図 3-12 に示す。また、得られた活性化エネルギーを表 3-5 に、乾燥密度依存性を図 3-13 にそれぞれ示す。活性化エネルギーは、乾燥密度 1.0 Mg m⁻³において約 14 kJ mol⁻¹を示したが、乾燥密度の増加とともに徐々に増加し、乾燥密度 1.8 Mg m⁻³で 25 kJ mol⁻¹を示した。また、これらの値は、測定した乾燥密度領域において、Na⁺イオンのものとほぼ一致した。

表 3-1 モンモロロナイト試料の含水率と X線回折および計算で求めた底面間隔

Dry density / Mg m ⁻³	Basal spacing / nm		Water content / %	Average basal spacing / nm
0.8	-	-	51.8	3.69
0.9	-	-	48.8	3.38
1.0	1.87	-	38.1	2.54
1.1	1.83	-	35.4	2.37
1.2	1.85	-	31.9	2.17
1.3	1.86	-	29.8	2.06
1.4	1.80	1.57	27.2	1.93
1.5	1.83	1.57	24.9	1.83
1.6	-	1.54	22.7	1.73
1.7	-	1.53	22.0	1.71
1.8	-	1.53	19.3	1.60

表 3-2 Na⁺イオンの見かけの自己拡散係数とその活性化エネルギー

Dry density (Mg m ⁻³)	Apparent diffusion coefficient (m ² s ⁻¹)					Activation energy (kJ mol ⁻¹)
	278K	288K	298K	303K	323K	
1.0	4.9×10 ⁻¹¹	6.4×10 ⁻¹¹	7.4×10 ⁻¹¹	7.2×10 ⁻¹¹	1.2×10 ⁻¹⁰	14.1±1.2
	4.2×10 ⁻¹¹	6.4×10 ⁻¹¹		7.7×10 ⁻¹¹	1.1×10 ⁻¹⁰	
1.2	3.0×10 ⁻¹¹	4.7×10 ⁻¹¹	4.8×10 ⁻¹¹	5.9×10 ⁻¹¹	8.5×10 ⁻¹¹	17.1±1.5
	2.8×10 ⁻¹¹	4.0×10 ⁻¹¹	5.1×10 ⁻¹¹	6.6×10 ⁻¹¹	8.2×10 ⁻¹¹	
1.4	1.7×10 ⁻¹¹	3.2×10 ⁻¹¹	3.7×10 ⁻¹¹	5.3×10 ⁻¹¹	6.1×10 ⁻¹¹	22.4±2.5
	1.8×10 ⁻¹¹	2.7×10 ⁻¹¹	3.7×10 ⁻¹¹	4.1×10 ⁻¹¹		
	2.0×10 ⁻¹¹					
	1.9×10 ⁻¹¹					
1.6	1.4×10 ⁻¹¹	2.2×10 ⁻¹¹	2.7×10 ⁻¹¹	4.0×10 ⁻¹¹	5.1×10 ⁻¹¹	24.8±2.3
	1.1×10 ⁻¹¹	2.1×10 ⁻¹¹	2.6×10 ⁻¹¹	3.5×10 ⁻¹¹	5.8×10 ⁻¹¹	
1.8	1.2×10 ⁻¹¹	2.0×10 ⁻¹¹	2.4×10 ⁻¹¹	3.2×10 ⁻¹¹	4.7×10 ⁻¹¹	24.7±1.5
	1.2×10 ⁻¹¹	1.8×10 ⁻¹¹	2.1×10 ⁻¹¹	3.4×10 ⁻¹¹	5.5×10 ⁻¹¹	

表 3-3 Sr²⁺イオンの見かけの自己拡散係数とその活性化エネルギー

Dry density (Mg m ⁻³)	Apparent diffusion coefficient (m ² s ⁻¹)				Activation energy (kJ mol ⁻¹)
	278K	288K	298K	323K	
1.0	6.5×10 ⁻¹²	8.4×10 ⁻¹²	1.2×10 ⁻¹¹	2.1×10 ⁻¹¹	17.3±1.8
	7.9×10 ⁻¹²	8.3×10 ⁻¹²	9.8×10 ⁻¹²	2.0×10 ⁻¹¹	
1.2	5.5×10 ⁻¹²	6.5×10 ⁻¹²	9.9×10 ⁻¹²	1.6×10 ⁻¹¹	17.7±1.0
	5.6×10 ⁻¹²	7.2×10 ⁻¹²	9.6×10 ⁻¹²	1.6×10 ⁻¹¹	
1.4	3.5×10 ⁻¹²	5.5×10 ⁻¹²	7.8×10 ⁻¹²	1.4×10 ⁻¹¹	23.7±1.7
	4.2×10 ⁻¹²	4.6×10 ⁻¹²	7.1×10 ⁻¹²	1.7×10 ⁻¹¹	
1.6	2.5×10 ⁻¹²	3.7×10 ⁻¹²	5.3×10 ⁻¹²	1.1×10 ⁻¹¹	23.5±1.0
		4.0×10 ⁻¹²	5.8×10 ⁻¹²	1.0×10 ⁻¹¹	
1.8	1.6×10 ⁻¹²	3.2×10 ⁻¹²	3.4×10 ⁻¹²	1.0×10 ⁻¹¹	30.8±1.8
	1.6×10 ⁻¹²	2.7×10 ⁻¹²	4.2×10 ⁻¹²	1.2×10 ⁻¹¹	

表 3-4 Cs⁺イオンの見かけの自己拡散係数とその活性化エネルギー

Dry density (Mg m ⁻³)	Apparent diffusion coefficient (m ² s ⁻¹)				Activation energy (kJ mol ⁻¹)
	278K	288K	298K	323K	
1.0	2.2×10 ⁻¹²	4.2×10 ⁻¹²	9.4×10 ⁻¹²	2.1×10 ⁻¹¹	33.9±4.0
	2.3×10 ⁻¹²	5.1×10 ⁻¹²	1.0×10 ⁻¹¹	1.5×10 ⁻¹¹	
1.2	1.7×10 ⁻¹²	3.1×10 ⁻¹²	6.9×10 ⁻¹²	1.1×10 ⁻¹¹	32.1±4.3
	1.6×10 ⁻¹²	2.2×10 ⁻¹²	5.8×10 ⁻¹²	1.1×10 ⁻¹¹	
1.4	1.1×10 ⁻¹²	1.8×10 ⁻¹²	3.4×10 ⁻¹²	8.2×10 ⁻¹²	35.4±1.9
	1.1×10 ⁻¹²	1.4×10 ⁻¹²	2.9×10 ⁻¹²	1.1×10 ⁻¹¹ 8.6×10 ⁻¹²	
1.6	7.4×10 ⁻¹³	1.0×10 ⁻¹²	2.6×10 ⁻¹²	7.6×10 ⁻¹²	42.3±2.7
	6.8×10 ⁻¹³	1.1×10 ⁻¹²	3.1×10 ⁻¹²	9.1×10 ⁻¹²	
1.8	2.5×10 ⁻¹³	5.4×10 ⁻¹³	1.4×10 ⁻¹²	5.4×10 ⁻¹²	52.9±2.7
	1.9×10 ⁻¹³		1.1×10 ⁻¹²	4.5×10 ⁻¹²	
	1.9×10 ⁻¹³				

表 3-5 Cl⁻イオンの見かけの自己拡散係数とその活性化エネルギー

Dry density (Mg m ⁻³)	Apparent diffusion coefficient (m ² s ⁻¹)					Activation energy (kJ mol ⁻¹)
	278K	288K	298K	313K	323K	
1.0	8.2×10 ⁻¹¹	1.3×10 ⁻¹⁰	1.4×10 ⁻¹⁰	1.7×10 ⁻¹⁰	2.2×10 ⁻¹⁰	13.5±1.4
	8.6×10 ⁻¹¹	1.3×10 ⁻¹⁰	1.5×10 ⁻¹⁰	1.7×10 ⁻¹⁰	2.0×10 ⁻¹⁰	
1.2	5.2×10 ⁻¹¹	6.8×10 ⁻¹¹	9.0×10 ⁻¹¹	1.4×10 ⁻¹⁰	1.3×10 ⁻¹⁰	17.6±1.5
	5.1×10 ⁻¹¹	6.8×10 ⁻¹¹	8.9×10 ⁻¹¹	1.4×10 ⁻¹⁰	1.7×10 ⁻¹⁰	
		5.5×10 ⁻¹¹			1.3×10 ⁻¹⁰ 1.3×10 ⁻¹⁰	
1.4	2.9×10 ⁻¹¹	3.7×10 ⁻¹¹	5.2×10 ⁻¹¹	9.5×10 ⁻¹¹	1.1×10 ⁻¹⁰	22.7±1.3
		4.5×10 ⁻¹¹	5.1×10 ⁻¹¹	8.5×10 ⁻¹¹	1.1×10 ⁻¹⁰	
1.6	1.6×10 ⁻¹¹	1.9×10 ⁻¹¹	3.7×10 ⁻¹¹		6.8×10 ⁻¹¹	22.0±1.4
	1.8×10 ⁻¹¹	2.0×10 ⁻¹¹	3.4×10 ⁻¹¹		6.3×10 ⁻¹¹	
	1.4×10 ⁻¹¹	2.2×10 ⁻¹¹	3.7×10 ⁻¹¹		5.5×10 ⁻¹¹	
	1.5×10 ⁻¹¹	2.7×10 ⁻¹¹	3.5×10 ⁻¹¹		5.5×10 ⁻¹¹	
		2.9×10 ⁻¹¹	3.2×10 ⁻¹¹			
		2.7×10 ⁻¹¹	3.1×10 ⁻¹¹ 3.2×10 ⁻¹¹			
1.8	7.5×10 ⁻¹²	1.3×10 ⁻¹¹	2.1×10 ⁻¹¹	2.4×10 ⁻¹¹	3.7×10 ⁻¹¹	25.1±1.6
	6.8×10 ⁻¹²	1.1×10 ⁻¹¹	1.5×10 ⁻¹¹	2.4×10 ⁻¹¹	4.0×10 ⁻¹¹	
	8.9×10 ⁻¹²					
	8.9×10 ⁻¹²					

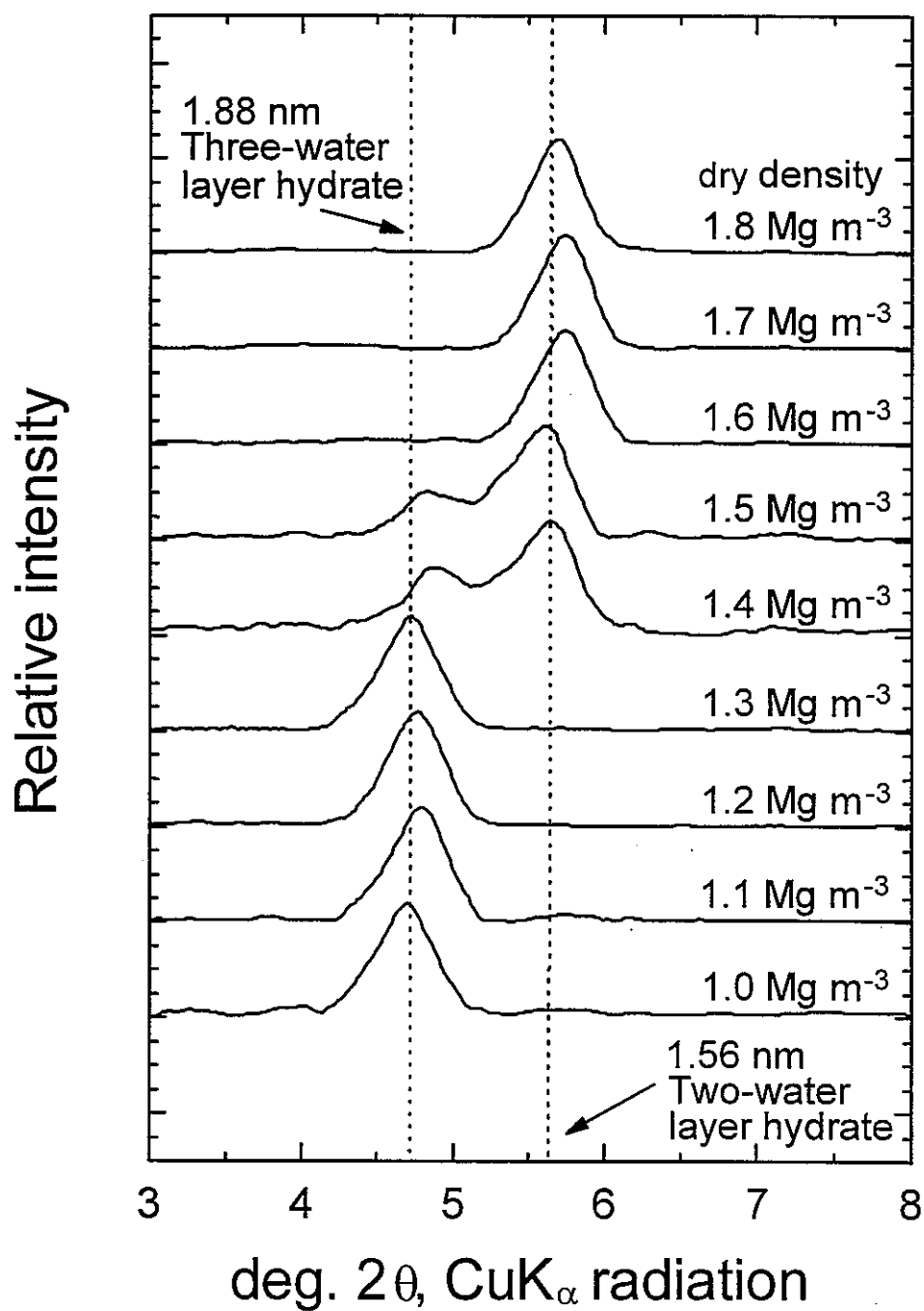


図 3-1 膨潤した圧密モンモリロナイト試料のX線回折プロファイル

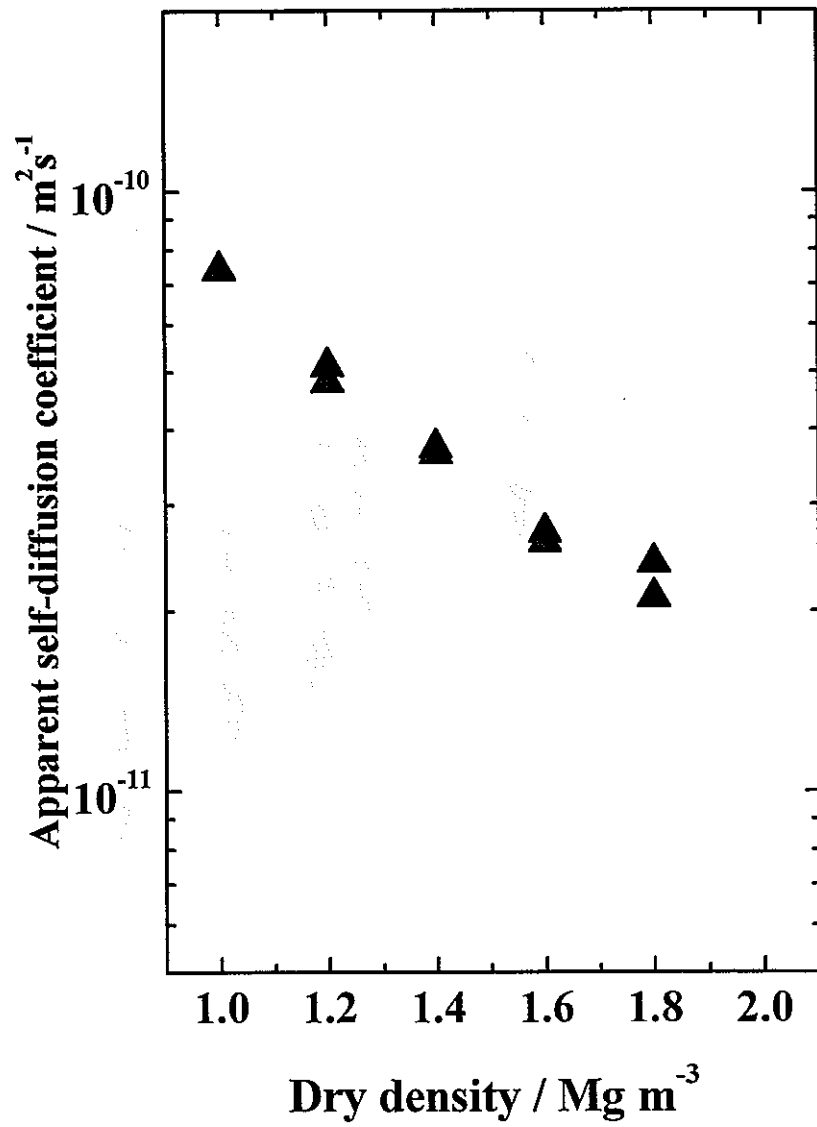


図 3-2 Na^+ イオンの見かけの自己拡散係数の乾燥密度依存性

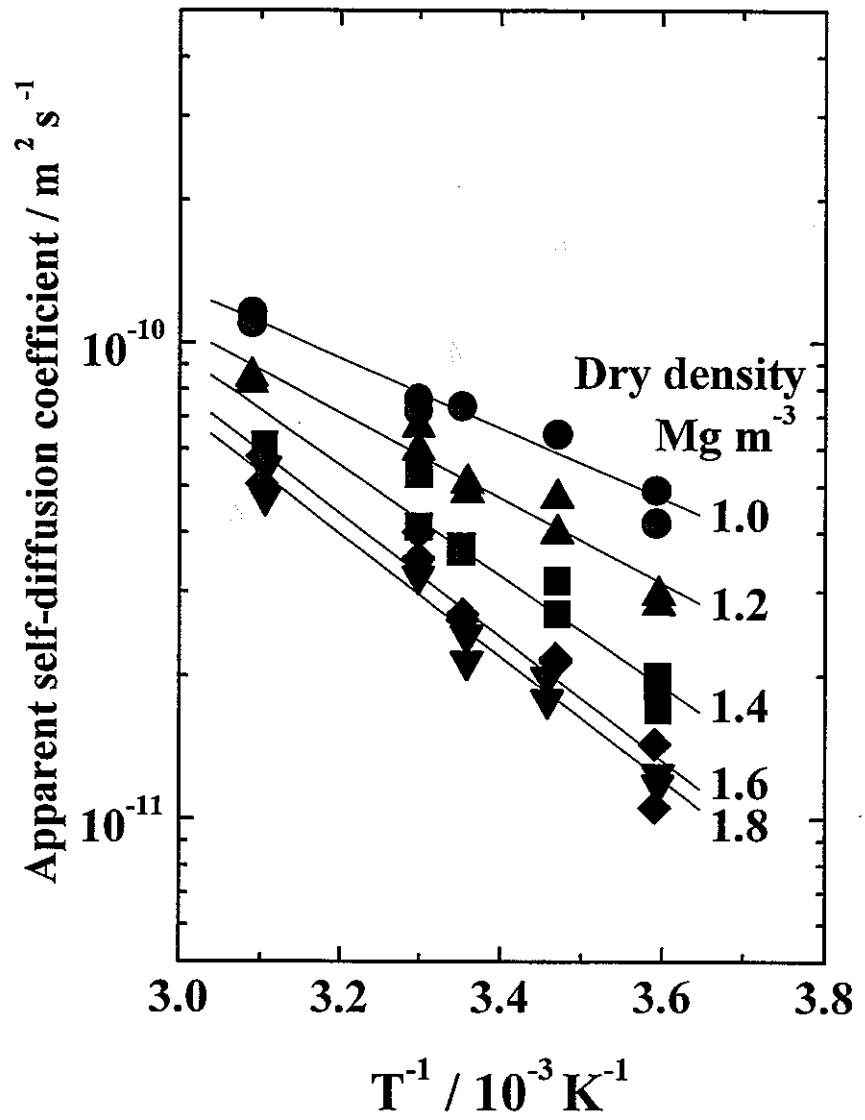


図 3-3 Na⁺イオンの見かけの自己拡散係数の温度依存性

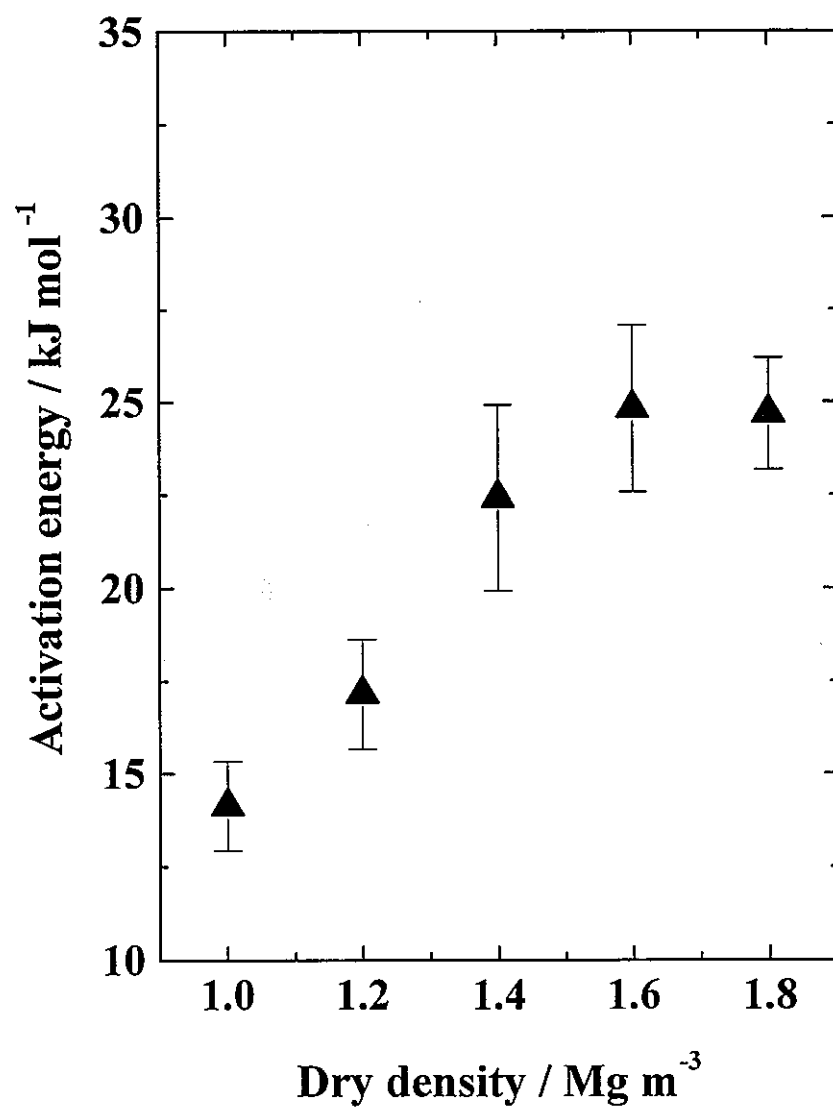


図 3-4 Na⁺イオンの拡散の活性化エネルギー

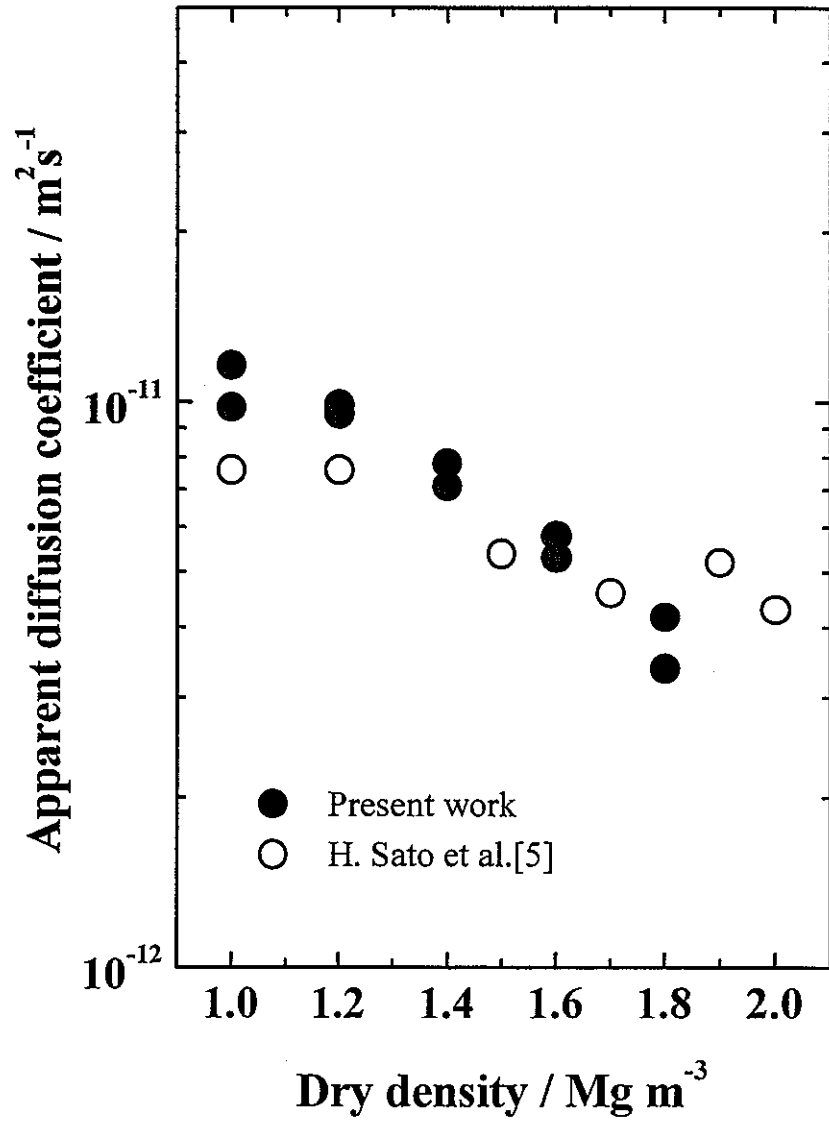


図 3-5 Sr^{2+} イオンの見かけの拡散係数の乾燥密度依存性

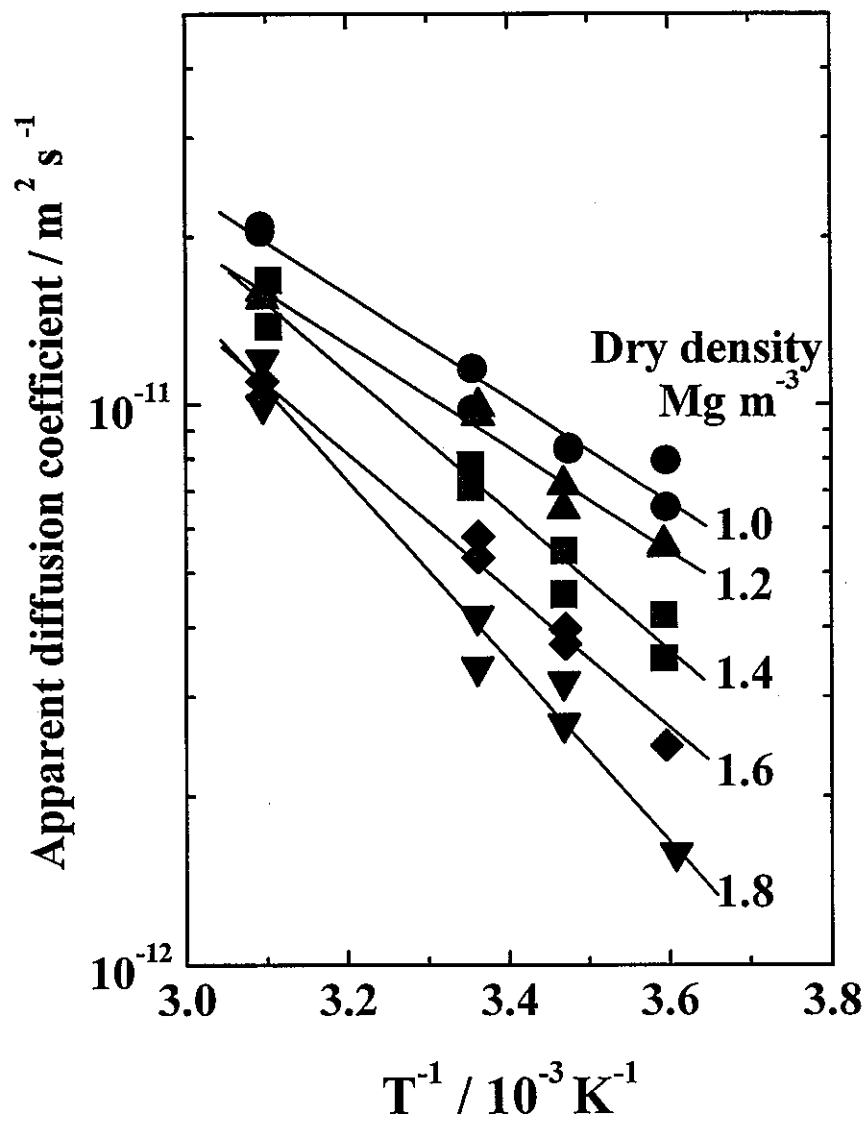


図 3-6 Sr²⁺イオンの見かけの拡散係数の温度依存性

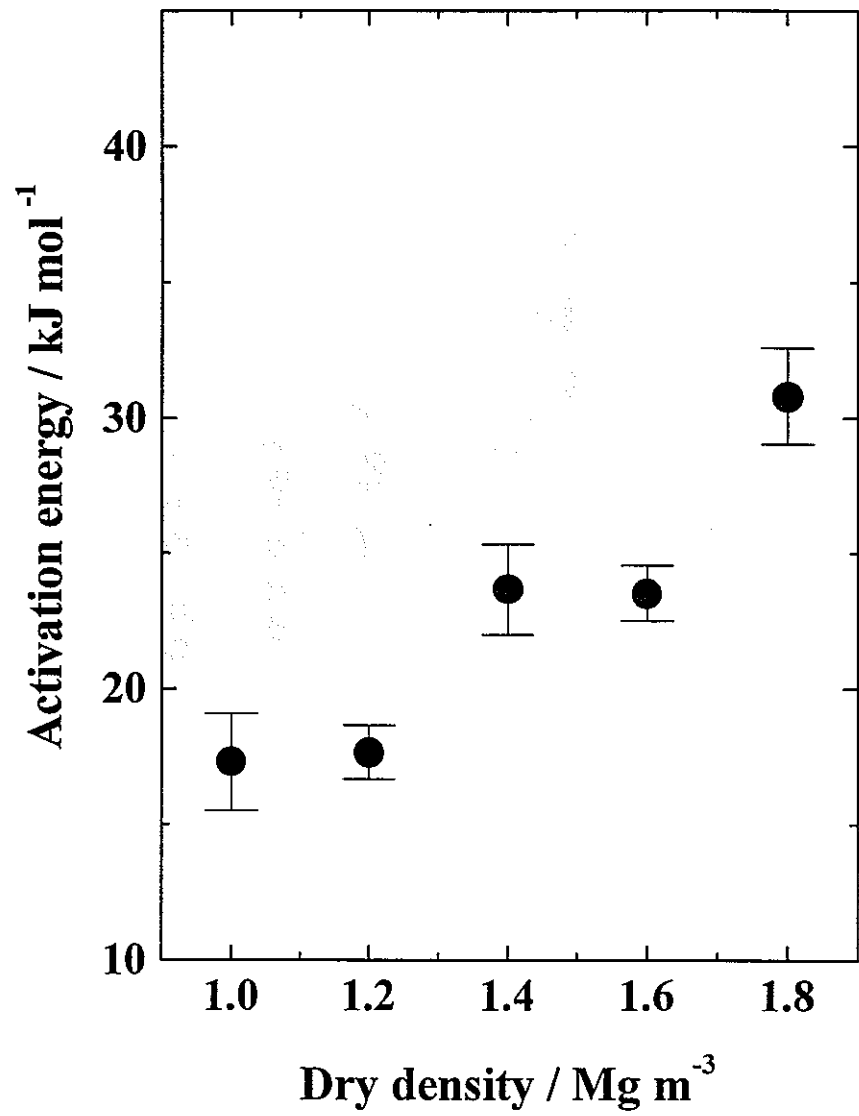


図 3-7 Sr²⁺イオンの拡散の活性化エネルギー

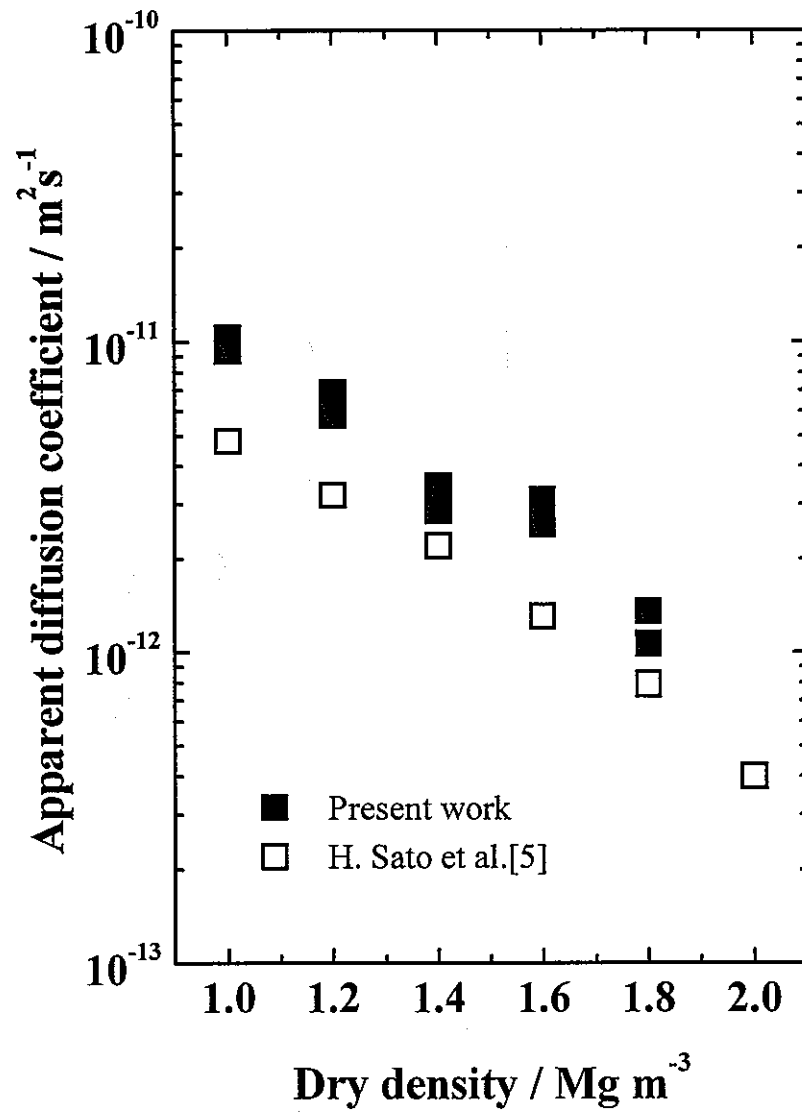


図 3-8 Cs⁺イオンの見かけの拡散係数の乾燥密度依存性

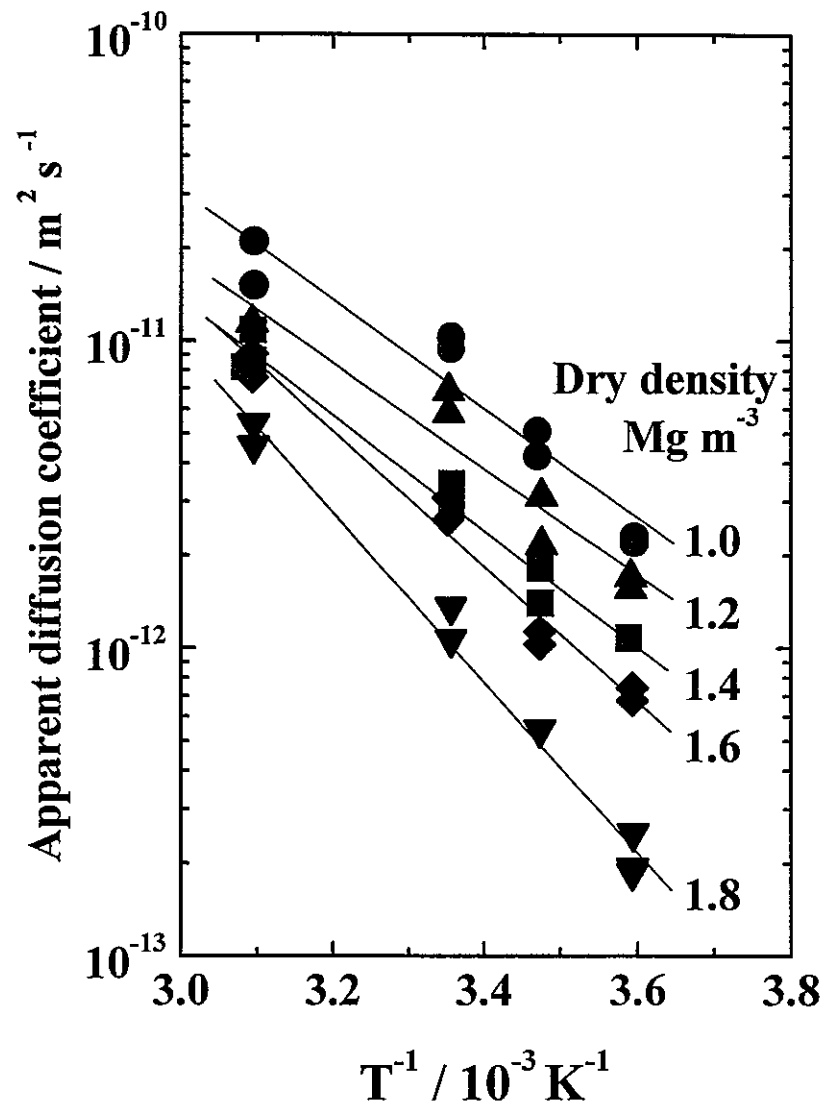


図 3-9 Cs⁺イオンの見かけの拡散係数の温度依存性

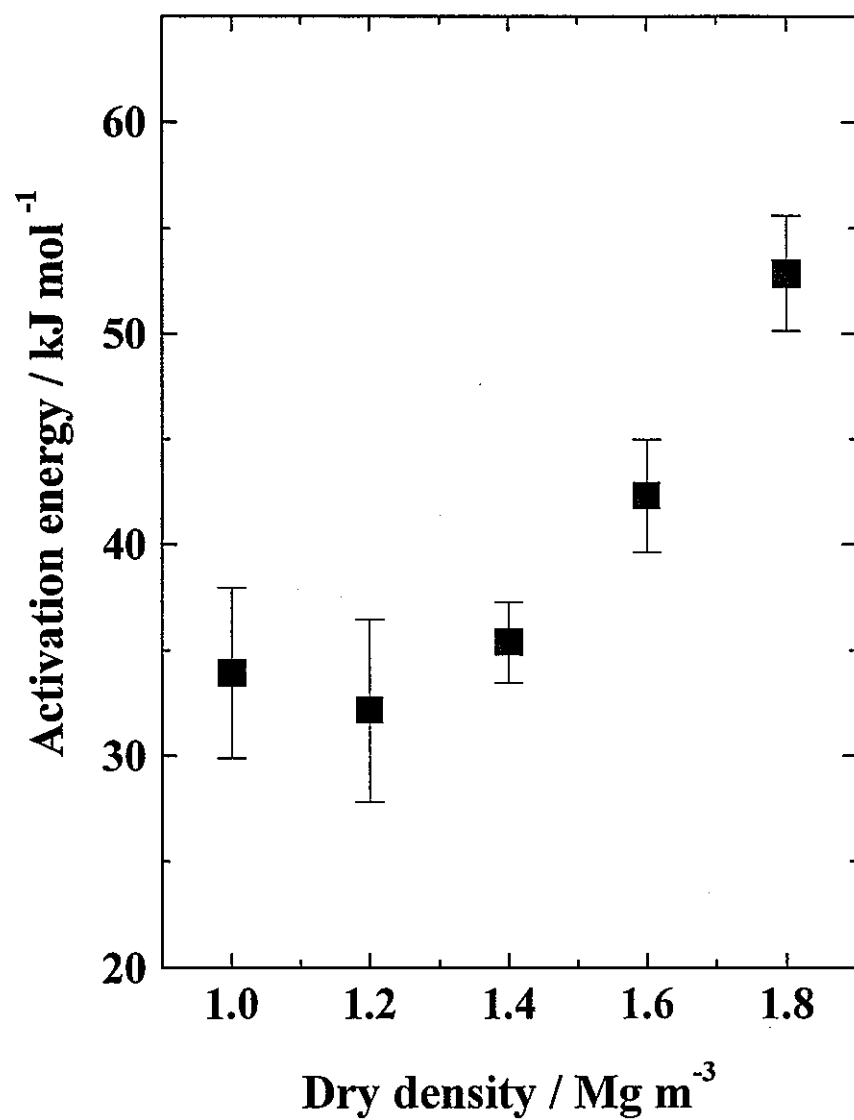


図 3-10 Cs⁺イオンの拡散の活性化エネルギー

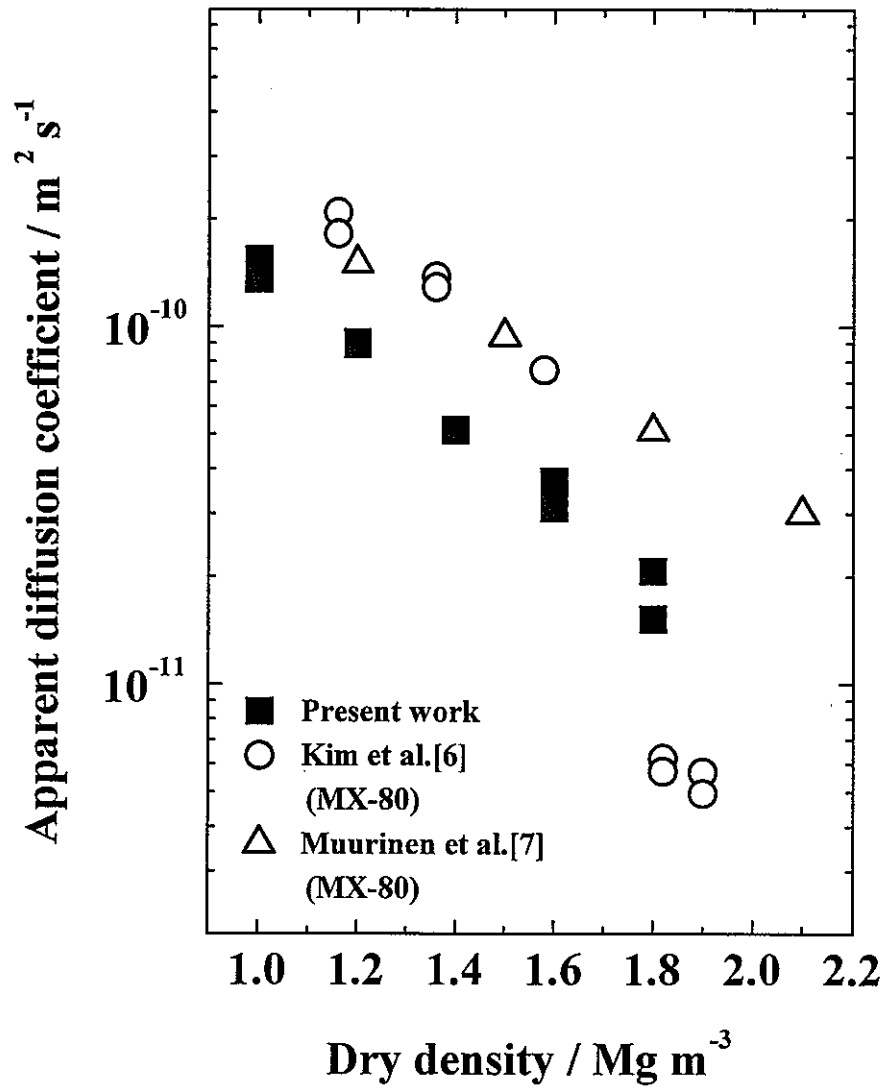


図 3-11 Cl⁻イオンの見かけの拡散係数の乾燥密度依存性

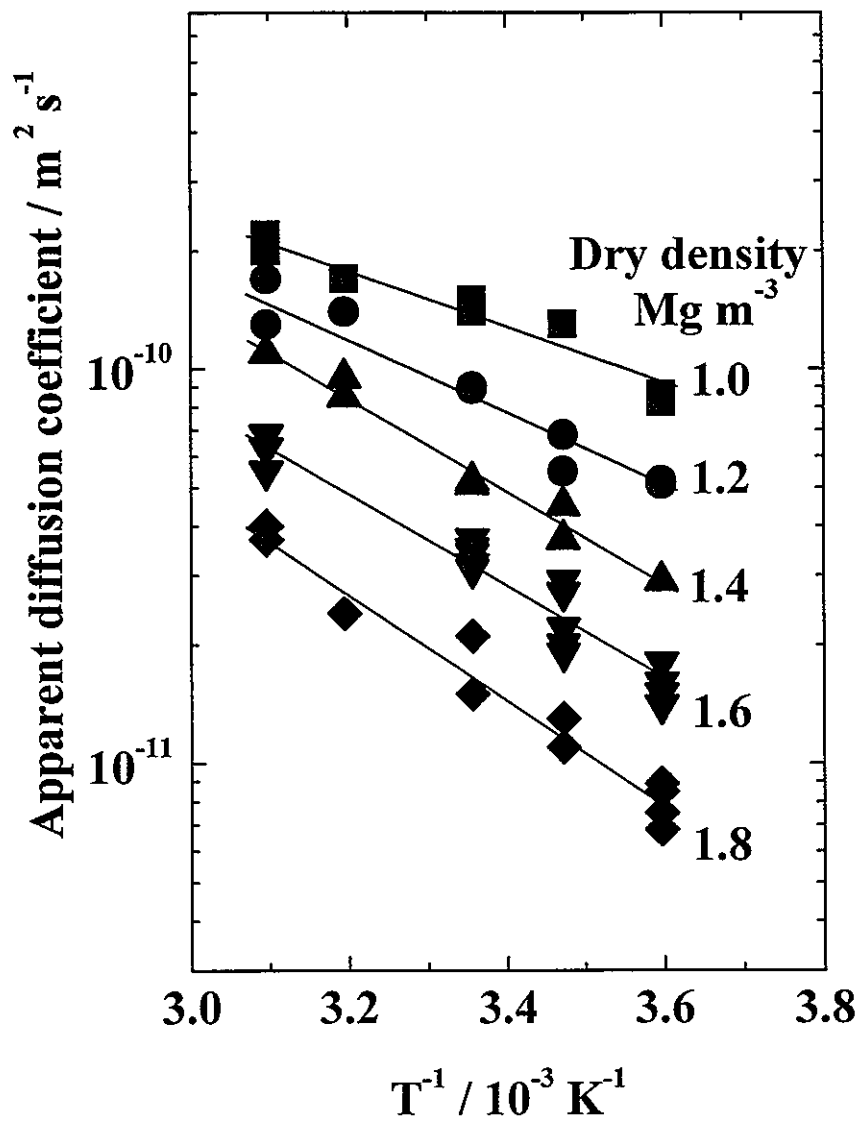


図 3-12 Cl⁻イオンの見かけの拡散係数の温度依存性

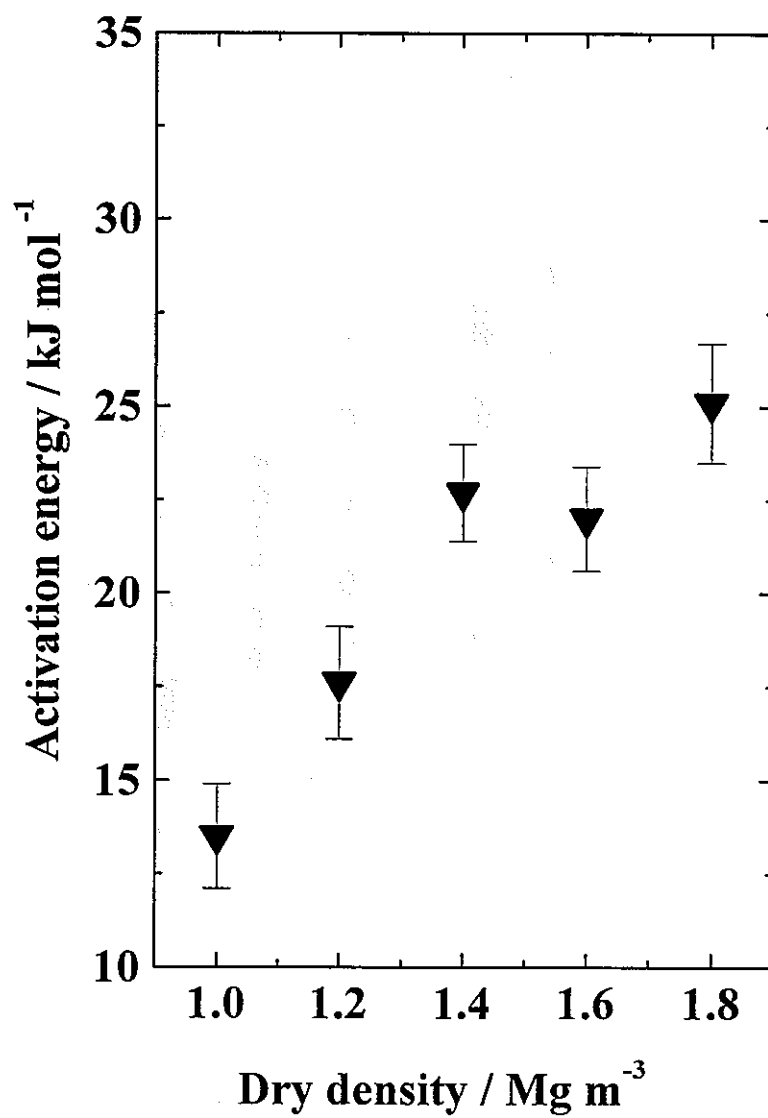


図 3-13 Cl⁻イオンの拡散の活性化エネルギー

4章 考 察

4. 1 細孔拡散モデルによる実験結果の評価

本研究で求めた見かけの拡散係数を、細孔拡散モデルを用いて評価し、分配係数などの各種パラメータを決定した。

細孔拡散モデルでは、イオンは粘土中の空隙内に存在する水中を収着を伴いながら拡散することにより移行すると仮定しており、このとき見かけの拡散係数 D_a は次のように定義される。

$$D_a = \frac{D_p \varepsilon}{\varepsilon + \rho K_d} = \frac{D_e}{\varepsilon + \rho K_d} \quad (4-1)$$

ここで、 D_p : 空隙拡散係数($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

ε : 空隙率(-)

ρ : 乾燥密度(Mg m^{-3})

K_d : 分配係数もしくは収着係数($\text{m}^3 \text{Mg}^{-1}$)

D_e : 実効拡散係数($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

である。

放射性核種が HTO や陰イオンの場合、粘土への収着は無視できる ($K_d \cong 0$) ので、上式は、

$$D_a = D_p = D_0 f \quad (4-2)$$

$$D_e = D_p \varepsilon = D_0 f \varepsilon \quad (4-3)$$

となる。ここで、

D_0 : 自由水中の核種の拡散係数($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

f : 媒質の形状因子もしくは幾何学的因子(-)

であり、 f は以下の式で表される。

$$f = \frac{\delta}{\tau^2} \quad (4-4)$$

ただし、 δ 、 τ はそれぞれ収斂度および屈曲度と呼ばれ、空隙経路の幾何学的構造を特徴づけるパラメータである。

ここで、HTO および Cl⁻の自由水中の拡散係数としてそれぞれ $2.44 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [28]、 $2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [29]を、また Na 型モンモリロナイトの真密度に 2.88 Mg m^{-3} を用い、収斂度 δ を 1 と仮定して、HTO および Cl⁻の見かけの拡散係数からモンモリロナイト試料の形状因子 f および屈曲度 τ を求めた。なお、HTO の見かけの拡散係数には、鳥養の報告値[30]を用いた。HTO の見かけの拡散係数から得られた結果を表 4-1 に、Cl⁻の見かけの拡散係数から得られた結果を表 4-2 に示す。また、図 4-1 に形状因子 f の乾燥密度依存性を示す。HTO および Cl⁻の見かけの拡散係数から求めた形状因子 f は、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} ではほぼ一致したが、Cl⁻の見かけの拡散係数から求めた値が HTO のものより若干低い。また乾燥密度が増加するにつれてその差は広がった。これは、陰イオン排斥によって生じた実効空隙率の低下によるものと説明されている[12]。この説によれば、Cl⁻イオンは乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} では陰イオン排斥の影響をほとんど受けていないことから、HTO と同じ拡散経路を移行していると考えることが出来、従って拡散の活性化エネルギーが自由水中の値と一致するものと予想される。しかしながら、後に述べるように、この時の Cl⁻イオンの拡散の活性化エネルギーは自由水中の値と異なっており、自由水中の拡散が支配しているとは考えにくい。

一方、陽イオン核種の場合、陽イオンのモンモリロナイト表面への吸着が無視できないため、見かけの拡散係数は吸着による遅延効果の影響を受けるとされる。このとき、遅延係数 R は、(4-1)式を用いて、次のように表される。

$$R = \frac{D_p}{D_a} = 1 + \frac{\rho K_d}{\varepsilon} \quad (4-5)$$

ここで、本研究で求めた Na⁺、Sr²⁺、Cs⁺イオンの見かけの拡散係数と、各イオンの自由水中の拡散係数ならびに HTO の見かけの拡散係数から求めたモンモリロナイト試料の形状因子 f を用いて、各イオンの遅延係数 R と収着係数 K_d を求めた。なお、Na⁺、Sr²⁺、Cs⁺イオンの自由水中の拡散係数には、 $1.35 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [29]、 $7.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [31]、 $2.11 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [29]を用いた。得られた値を表 4-3 に示す。また、各イオンの収着係数の乾燥密度依存性を図 4-2 に示す。

Na⁺イオンの収着係数は、乾燥密度 $1.0 \sim 1.4 \text{ Mg m}^{-3}$ まではほぼ同じ値となったが、乾燥密度 1.4 Mg m^{-3} 以上で減少する傾向を示した。一方、Sr²⁺イオンの収着係数は、乾燥密度の増加とともに徐々に減少する傾向にあり、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} と 1.8 Mg m^{-3}

では 4 倍程度の差が生じている。これに対し Cs^+ イオンの収着係数には乾燥密度の影響はほとんど見られない。

Sr^{2+} イオンの収着係数が乾燥密度とともに減少した理由の一つとして、乾燥密度の増加に伴う間隙水のイオン濃度の増加が挙げられる[5]。また、乾燥密度の増加とともに細孔の幾何学的構造が変化し、それに伴いイオンが侵入し置換することの出来る収着サイト数が減少して収着係数の低下が生じた、との説も提案されている[15]。しかしながら、こうした減少傾向は Sr^{2+} イオンでのみ顕著であり、 Cs^+ イオンの収着係数には認められないことから、これらの理由だけでは、ここで求めた収着係数の挙動全体を矛盾なく説明し、特に各イオンの収着係数の乾燥密度依存性の相違を説明することは難しい。

一方、ここで観察された収着係数の変化は、分配係数そのものの変化ではなく、乾燥密度の増加に伴う間隙水中以外の拡散の寄与に起因すると考えることが出来る。例えば、Neretnieks ら[4]、塚本[21]、Madsen ら[26]は、間隙水中以外の拡散経路として粘土粒子表面の拡散（表面拡散）が存在する可能性を報告しているが、この場合、細孔拡散モデルに従った上述の計算では表面拡散の寄与分が考慮されていないことから、収着係数は過小評価されることになる。この点は、後に述べる拡散の活性化エネルギーが間隙水中以外の拡散経路の寄与を示唆している点とあわせて、今後綿密に検討を加える必要があると考えられる。

4. 2 活性化エネルギーから見たイオンの拡散メカニズム

圧密した粘土中のイオンの拡散の活性化エネルギーに関する報告は少ない。ベントナイト-玄武岩混合物中の HTO と塩化物イオンの拡散の活性化エネルギーがそれぞれ 21 kJ mol^{-1} および 10 kJ mol^{-1} であることを求めた Relyea らの報告[20]、 Cs^+ イオンの拡散の活性化エネルギーが $10\sim 22 \text{ kJ mol}^{-1}$ とほぼ自由水中の値に等しいことから、細孔拡散モデルが支配的な拡散プロセスであると指摘した塚本らの報告[21]、ヨウ素の拡散の活性化エネルギーとして 17.8 kJ mol^{-1} を報告している Oscarson らの報告[22]、ベントナイト-砂混合物中の塩化物イオンの拡散係数を異なった 3 つの温度で測定した Robin らの報告[23]があるのみである。

本研究で求めた Na^+ イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度 1.0 および 1.2 Mg m^{-3} で自由水中の拡散の活性化エネルギー (18.4 kJ mol^{-1} [29]) とほぼ同じかそれ以下

の値となる一方、乾燥密度 1.4 Mg m^{-3} 以上では自由水中の値より高い値となり、明らかな乾燥密度依存性が認められた。これは、自由水中の拡散の活性化エネルギーが 20.1 kJ mol^{-1} [31]である Sr^{2+} イオンの場合でも同様の傾向となった。これに対して、自由水中の拡散の活性化エネルギーが 16.2 kJ mol^{-1} [29]である Cs^{+} イオンでは、乾燥密度 1.0 および 1.2 Mg m^{-3} においても活性化エネルギーは 34 kJ mol^{-1} 前後の大きな値となり、さらにこの値は乾燥密度が 1.4 Mg m^{-3} を超えると増加する傾向にあることがわかった。

こうした陽イオンの拡散の活性化エネルギーの変化は、乾燥密度の増加とともに拡散プロセスが変化している可能性を示唆している。ただし、本研究では、活性化エネルギーを見かけの拡散係数の温度依存性より求めていることから、収着エネルギーの影響を考慮する必要がある。これは、見かけの拡散係数は遅延効果の形で収着係数の影響を受けており、従って見かけの拡散係数の温度依存性から求めた活性化エネルギーも収着係数の温度依存性の影響を受けていると考えられるためである。

Oscarson らは Cs^{+} イオンの収着係数が乾燥密度の増加とともに減少することを明らかにし、その減少分を考慮することにより高乾燥密度においても細孔拡散モデルが適用できると述べている[15]。また、彼らは、その収着係数の減少が乾燥密度の増加に伴う Cs^{+} イオンの侵入できない小さな細孔の増加によってもたらされたものと説明している[32]。しかし、単に細孔の幾何学的形状の変化のみでは収着エネルギーの変化を説明することはできない。また、 Cl^{-} イオンの見かけの拡散の活性化エネルギーも、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} では 14 kJ mol^{-1} と、自由水中の拡散の活性化エネルギー (17.4 kJ mol^{-1}) より低い値を、乾燥密度 1.8 Mg m^{-3} では自由水中の値より高い 25 kJ mol^{-1} を示すなど、 Na^{+} イオン同様の乾燥密度依存性を示している点は着目に値する。すなわち、モンモリロナイトへの収着係数が極めて小さく、従って上で述べた収着エネルギーの影響が無視できると考えられる Cl^{-} イオンの活性化エネルギーにおいても、陽イオン同様の乾燥密度依存性が認められることは、ここで得られた活性化エネルギーが単に収着エネルギーの変化では説明できないことを示唆している。その一方で、活性化エネルギーに影響を及ぼし得るもう一つの因子として、乾燥密度の増加に伴う細孔水中のイオン濃度の増加が挙げられる。例えば、Kato らはベントナイトの乾燥密度が 1.0 Mg m^{-3} から 2.0 Mg m^{-3} まで増加した際に、空隙水の Na^{+} イオン濃度が $7.8 \times 10^{-2} \text{ M}$ から $2.9 \times 10^{-1} \text{ M}$ まで増加すると評価している [13]。しかし、イオン濃度の増加も、 Na^{+} イオン、 Sr^{+} イオンおよび Cl^{-} イオンで得られた乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} における、自由水

中の値より低い活性化エネルギーを説明することが出来ない。

以上の点から、本研究で得られた拡散の活性化エネルギーの乾燥密度依存性は、乾燥密度の増加とともに拡散プロセスが変化していることに起因する可能性が高いと考えられる。圧密したモンモリロナイト中では、陽イオンの拡散が可能な経路として、すでに述べた細孔の他に、モンモリロナイトの外表面および層間が挙げられる。Madsenら[26]は、各種イオンの見かけの拡散係数が試料の含水率に強く依存していることを指摘し、平均底面間隔の計算結果と併せて、モンモリロナイト外表面上の3水分子層中の拡散が全体の拡散挙動に大きく寄与している可能性を示唆した。また、本研究においても、X線回折で求めた底面間隔と拡散の活性化エネルギーとの関係において、層間が3水分子層を有している底面間隔 1.88 nm の試料よりも、層間が2水分子層となった底面間隔 1.56 nm の試料で活性化エネルギーが高い値を示している点、活性化エネルギーの乾燥密度依存性が3水分子層と2水分子層の境界である乾燥密度 1.4 Mg m^{-3} の前後で異なっている点など、モンモリロナイト層間が拡散に寄与している可能性を示唆する知見がある。さらに、Torikaiら[33]は圧密モンモリロナイト中の水の蒸気圧測定を行い、水の活量が試料の乾燥密度の増加とともに減少し、乾燥密度 1.2 Mg m^{-3} では事実上細孔内に自由な水が存在しないと述べている。この結果は、高乾燥密度試料中の陽イオンの拡散では細孔拡散の寄与は小さく、モンモリロナイトの外表面および層間などの拡散が全体の拡散過程を支配している可能性を示唆するものと考えられる。

Calvet[17]は、含水率の低い、すなわち水で飽和していないモンモリロナイト試料中の各種イオンの拡散係数および活性化エネルギーを求めている。その中で、拡散の活性化エネルギーとして Cs^+ イオンに対して $18.0 \sim 50.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ を、 Na^+ イオンに対して $17.0 \sim 36.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ を報告している。含水率の低いモンモリロナイト試料では、水は細孔中にほとんど存在しない。その中での拡散は、モンモリロナイト表面あるいは層間が経路になっていると考えられる。本研究で得られた拡散の活性化エネルギーがモンモリロナイト表面あるいは層間の拡散によるものとの考えは、それらが Calvet の求めた値と大きな差がないことから、Calvet の結果と矛盾しない。

以上、述べてきたように、粘土中の細孔内の比較的自由な水を介してイオンが拡散するとした細孔拡散モデルでは、本研究で得られた拡散の活性化エネルギーの乾燥密度依存性など、圧密モンモリロナイト中の陽イオンの拡散挙動を十分に説明できない

ことが明らかになった。このことは、とくに高乾燥密度試料において、拡散へのモンモリロナイト表面あるいは層間の関与を詳細に検討する必要性を示唆している。

表 4-1 HTO の見かけの拡散係数から求めたモンモリロナイト試料の

形状因子および屈曲度

乾燥密度 ρ Mg m ⁻³	HTOの見かけの拡散係数[30] D_a m ² s ⁻¹	形状因子 f -	屈曲度 τ -
1.0	1.9×10 ⁻¹⁰	0.084	3.5
1.2	1.4×10 ⁻¹⁰	0.062	4.0
1.4	1.1×10 ⁻¹⁰	0.049	4.5
1.6	7.2×10 ⁻¹¹	0.032	5.6
1.8	5.4×10 ⁻¹¹	0.024	6.5

表 4-2 Cl⁻の見かけの拡散係数から求めたモンモリロナイト試料の

形状因子および屈曲度

乾燥密度 ρ Mg m ⁻³	Cl ⁻ の見かけの拡散係数 D_a m ² s ⁻¹	形状因子 f -	屈曲度 τ -
1.0	1.4×10 ⁻¹⁰	0.070	3.8
	1.5×10 ⁻¹⁰	0.075	3.7
1.2	9.0×10 ⁻¹¹	0.045	4.7
	8.9×10 ⁻¹¹	0.045	4.7
1.4	5.2×10 ⁻¹¹	0.026	6.2
	5.1×10 ⁻¹¹	0.026	6.3
1.6	3.7×10 ⁻¹¹	0.019	7.4
	3.4×10 ⁻¹¹	0.017	7.7
	3.7×10 ⁻¹¹	0.019	7.4
	3.5×10 ⁻¹¹	0.018	7.6
	3.2×10 ⁻¹¹	0.016	7.9
	3.1×10 ⁻¹¹	0.016	8.0
	3.2×10 ⁻¹¹	0.016	7.9
1.8	2.1×10 ⁻¹¹	0.011	9.8
	1.5×10 ⁻¹¹	0.008	1.2×10 ²

表 4-3 細孔拡散モデルに基づいて計算した
Na⁺、Sr²⁺、Cs⁺イオンの遅延係数および収着係数

核種	乾燥密度	みかけの拡散係数	空隙率 ε	細孔拡散係数	遅延係数	収着係数
	ρ Mg m ⁻³	D_a m ² s ⁻¹		D_p m ² s ⁻¹	R	K_d m ³ Mg ⁻¹
Na ⁺	1.0	7.4×10 ⁻¹¹	0.653	1.1×10 ⁻¹⁰	1.5	3.4×10 ⁻¹
	1.2	4.8×10 ⁻¹¹	0.583	8.3×10 ⁻¹¹	1.7	3.6×10 ⁻¹
		5.1×10 ⁻¹¹			1.6	3.1×10 ⁻¹
	1.4	3.7×10 ⁻¹¹	0.514	6.5×10 ⁻¹¹	1.8	2.8×10 ⁻¹
		3.7×10 ⁻¹¹			1.8	2.8×10 ⁻¹
	1.6	2.7×10 ⁻¹¹	0.444	4.3×10 ⁻¹¹	1.6	1.6×10 ⁻¹
2.6×10 ⁻¹¹		1.6			1.8×10 ⁻¹	
1.8	2.4×10 ⁻¹¹	0.375	3.2×10 ⁻¹¹	1.3	7.0×10 ⁻²	
	2.1×10 ⁻¹¹			1.5	1.1×10 ⁻¹	
Sr ²⁺	1.0	1.2×10 ⁻¹¹	0.653	5.6×10 ⁻¹¹	5.3	2.8
		9.8×10 ⁻¹²			6.5	3.6
	1.2	9.9×10 ⁻¹²	0.583	4.0×10 ⁻¹¹	4.7	1.8
		9.6×10 ⁻¹²			4.9	1.9
	1.4	7.8×10 ⁻¹²	0.514	3.7×10 ⁻¹¹	4.7	1.4
		7.1×10 ⁻¹²			5.2	1.5
1.6	5.3×10 ⁻¹²	0.444	2.1×10 ⁻¹¹	4.5	9.8×10 ⁻¹	
	5.8×10 ⁻¹²			4.2	8.8×10 ⁻¹	
1.8	3.4×10 ⁻¹²	0.375	1.7×10 ⁻¹¹	5.3	9.0×10 ⁻¹	
	4.2×10 ⁻¹²			4.3	6.9×10 ⁻¹	
Cs ⁺	1.0	9.4×10 ⁻¹²	0.653	1.6×10 ⁻¹⁰	19	12
		1.0×10 ⁻¹¹			18	11
	1.2	6.9×10 ⁻¹²	0.583	1.1×10 ⁻¹⁰	19	8.7
		5.8×10 ⁻¹²			22	11
	1.4	3.4×10 ⁻¹²	0.514	1.0×10 ⁻¹⁰	30	10
		2.9×10 ⁻¹²			35	13
1.6	2.6×10 ⁻¹²	0.444	5.9×10 ⁻¹¹	26	6.9	
	3.1×10 ⁻¹²			22	5.7	
1.8	1.4×10 ⁻¹²	0.375	4.6×10 ⁻¹¹	36	7.3	
	1.1×10 ⁻¹²			46	9.3	

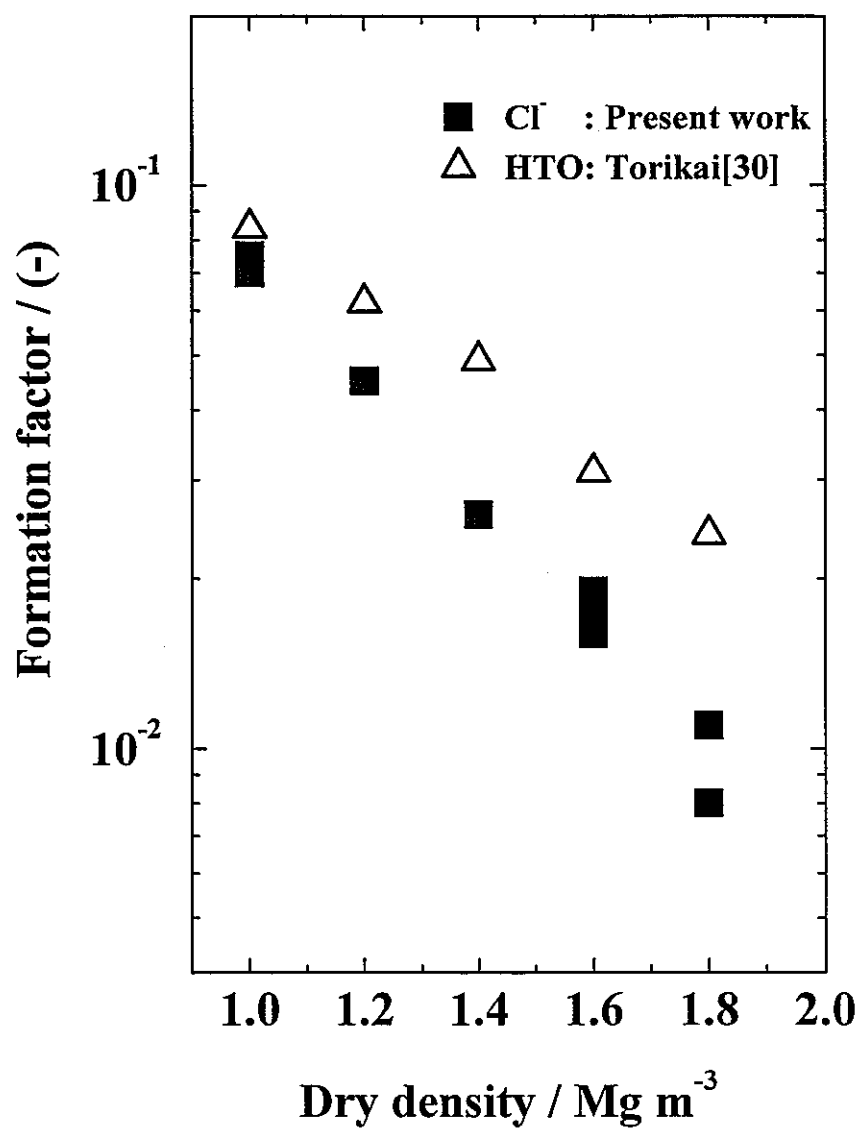


図 4-1 HTO および Cl⁻イオンの見かけの拡散係数から求めた
形状因子の乾燥密度依存性

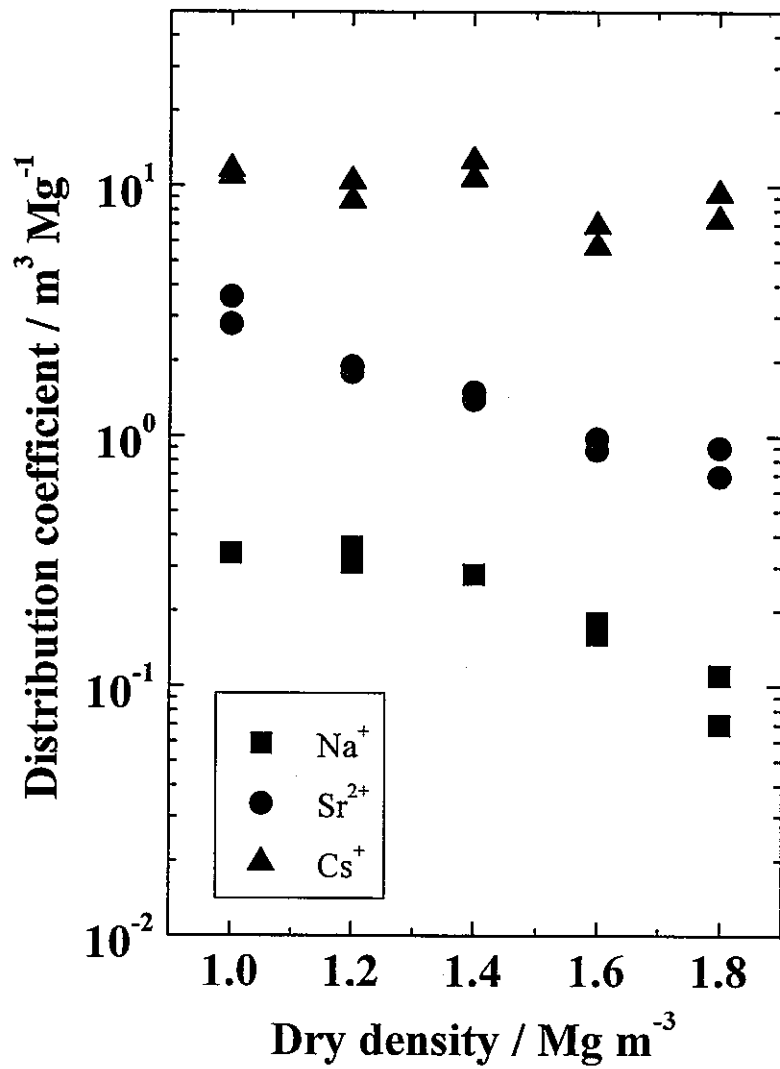


図 4-2 見かけの拡散係数から求めた収着係数の乾燥密度依存性

5章 まとめ

圧密し水で飽和した Na 型モンモリロナイト試料の底面間隔を X 線回折によって求めた。乾燥密度 $1.0 \sim 1.3 \text{ Mg m}^{-3}$ の試料では層間に 3 水分子層のみが、乾燥密度 1.6 Mg m^{-3} 以上の試料では層間に 2 水分子層のみが、乾燥密度 1.4 および 1.5 Mg m^{-3} の試料では層間に 2 および 3 水分子層の両方が認められた。また、乾燥密度 0.9 Mg m^{-3} 以下の試料では、3 水分子以下の層間は認められなかった。以上の結果と試料の含水率から推定した平均の層間距離を比較した結果、低乾燥密度では層間に 3 水分子層以上の水を含んだ比較的大きな空間あるいは細孔が存在しうるのに対し、高乾燥密度ではほとんどの水が層間にあると考えられた。また、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} 未満の試料では層間が大きく広がり、今回用いた XRD の測定角内では観察できない 4 水分子以上になっていたものと推察された。

モンモリロナイト中の Na^+ 、 Sr^{2+} 、 Cs^+ 、 Cl^- イオンの見かけの拡散係数を決定した。細孔拡散モデルに従って、得られた Cl^- イオンの見かけの拡散係数からモンモリロナイト試料の形状因子を、 Na^+ 、 Sr^{2+} 、 Cs^+ イオンの見かけの拡散係数から収着係数を求めた。各イオンの収着係数は異なった乾燥密度依存性を示し、この原因として間隙水中以外の拡散の寄与が考えられた。

見かけの拡散係数の温度依存性より求めた拡散の活性化エネルギーは、各イオンとも高乾燥密度試料において低乾燥密度試料より大きな値を示すとともに、一部を除いて自由水中のイオンの拡散の活性化エネルギーと異なった値を示した。また、その乾燥密度依存性は、乾燥密度 1.4 Mg m^{-3} を境に差が認められた。このような活性化エネルギーの変化は、間隙水中のイオン濃度の変化、収着エネルギーの変化などでは説明できないものであり、乾燥密度の増加とともに拡散プロセスが変化していることに起因する可能性が高いと考えられる。特に、層間距離と活性化エネルギーとの関連などを考慮すると、これらの結果は、高乾燥密度試料中の陽イオンの拡散では細孔拡散の寄与が小さく、その一方でモンモリロナイトの外表面および層間などの拡散が全体の拡散過程を支配している可能性を示唆するものと考えられる。

参考文献

- [1] D. G. ブルッキンス著、石原健彦・大橋弘士訳：放射性廃棄物処分の基礎、現代工学社、(1987).
- [2] Nagra: NAGRA NTB 93-09E, (1994).
- [3] Torstenfelt, B.: SKB Tech. Rep. 86-14, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (1986).
- [4] Neretnieks, I.: *Nucl. Technol.* **71**, 458-470 (1985).
- [5] Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M. and Sasaki, N.: *J. Nucl. Sci. Technol.* **29**, 873-882 (1992).
- [6] Kim, H., Suk, T., Park, S. and Lee, C.: *Waste Manage.* **13**, 303-308 (1993).
- [7] Muurinen, A., Penttilä-Hiltunen, P. and Uusheimo, K.: *Sci. Basis for Nucl. Waste Manage. XII*, 743-748 (1989).
- [8] Cheung, S. C. H. and Gray, M. N. : *ibid. XII*, 677-681 (1989).
- [9] Berry, J. A., Bond, K. A.: *Radiochim. Acta* **58/59**, 329-335 (1992).
- [10] Jahnke, F. M. and Radke, C. J.: US DOE Rep., LBL-20406 (1985).
- [11] Eriksen, T. E.: SKB Tech. Rep., Swedish Nuclear Fuel Supply Company, 89-24(1989).
- [12] Muurinen, A.: VTT Publications 168(1994).
- [13] Kato, H., Muroi, M., Yamada, N., Ishida, H. and Sato, H.: *Sci. Basis for Nucl. Waste Manage. XVIII*, 277-284 (1994).
- [14] Sato, H., Yui, M. and Yoshikawa, H.: *Sci. Basis for Nucl. Waste Manage. XVIII*, 269-276 (1994).
- [15] Oscarson, D. W.: *Clays & Clay Miner.* **42**, 534-543(1994).
- [16] Nye, P. H.: *Advances in Agronomy* **31**, 225-272 (1979).
- [17] Calvet, R.: *Ann. Agron.* **24**, 77-217 (1973).
- [18] Jensen, D. J. and Radke, C. J.: *J. Soil Sci.* **39**, 53-64 (1988).
- [19] Dufey J., Banin, A., Laudelout, A. B. and Chen, Y.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**, 310-314(1976).
- [20] Relyea, J. F., Trott, D. P., McIntyre, C. V. and Rieger, C. G.: *Nucl. Technol.* **74**, 317-323 (1986).
- [21] 塚本政樹、大江俊昭: 電力中央研究所研究報告 T88033, 電力中央研究所 (1988).
- [22] Oscarson, D.W., Hume, H. B., Sawatsky, N. G. and Cheung, S. C. H.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* **56**, 1400-1406 (1992).
- [23] Robin, M. J. L., Gillham R. W. and Oscarson, D. W.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**, 1102-1108 (1987).
- [24] Crank, J.: *"The Mathematics of Diffusion"*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 11-21(1975).
- [25] Watanabe, T. and Sato, T.: *Clay Sci.* **7**, 129-138 (1988).
- [26] Madsen, F. T. and Kahr, G.: *Proc. of the 1993 Int. Conf. on Nucl. Waste Manage. and Environ. Remediation* **1**, 239-246 (1993).
- [27] Muurinen, A., Olin, M. and Uusheimo, K.: *Sci. Basis for Nucl. Waste Manage. XIII*, 641-647 (1990).

- [28] Wang, J. H., Robinson, C. V. and Edelman, I. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 466-470(1953).
- [29] Parsons, R.: *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworths Sci. Publ., London, 79(1959).
- [30] 鳥養祐二、北海道大学大学院工学研究科博士論文(1996).
- [31] Robinson, R. A. and Stokes, R. H., *Electrolyte Solutions*, 2nd ed., Academic Press, New York, (1959).
- [32] Oscarson, D. W., Hume, H. B. and King, F.: *Clays Clay Miner.* **42**, 731-736(1994).
- [33] Torikai, Y., Sato, S. and Ohashi, H.: *Nucl. Technol.* **71**, 458-470(1996).