平成16年10月10日
2004年度バックエンド週末基礎講座
京大原子炉実験所

# 研究最前線1： 放射性核種の拡散現象
# 長期的な核種移行評価を支える理論と実験

日本原子力研究所
燃料サイクル安全工学部　処分安全研究室

山口徹治

# 本日の講義内容

- 基本をおさえよう

  処分システムにおける放射性核種の拡散現象

  みかけの拡散係数って何？有効拡散係数って何？

  細孔拡散モデル（岩石内拡散）

- 最新の研究に興味を持とう

（原子力学会の口頭発表を理解して質疑討論に参加しよう）

  学会で発表されている研究の傾向と対策

# 地層処分システム

**安全確保**

300 mより深い**安定な地質環境**に、性能に余裕を持たせた人工バリアを構築して、埋設処分

**安全評価**

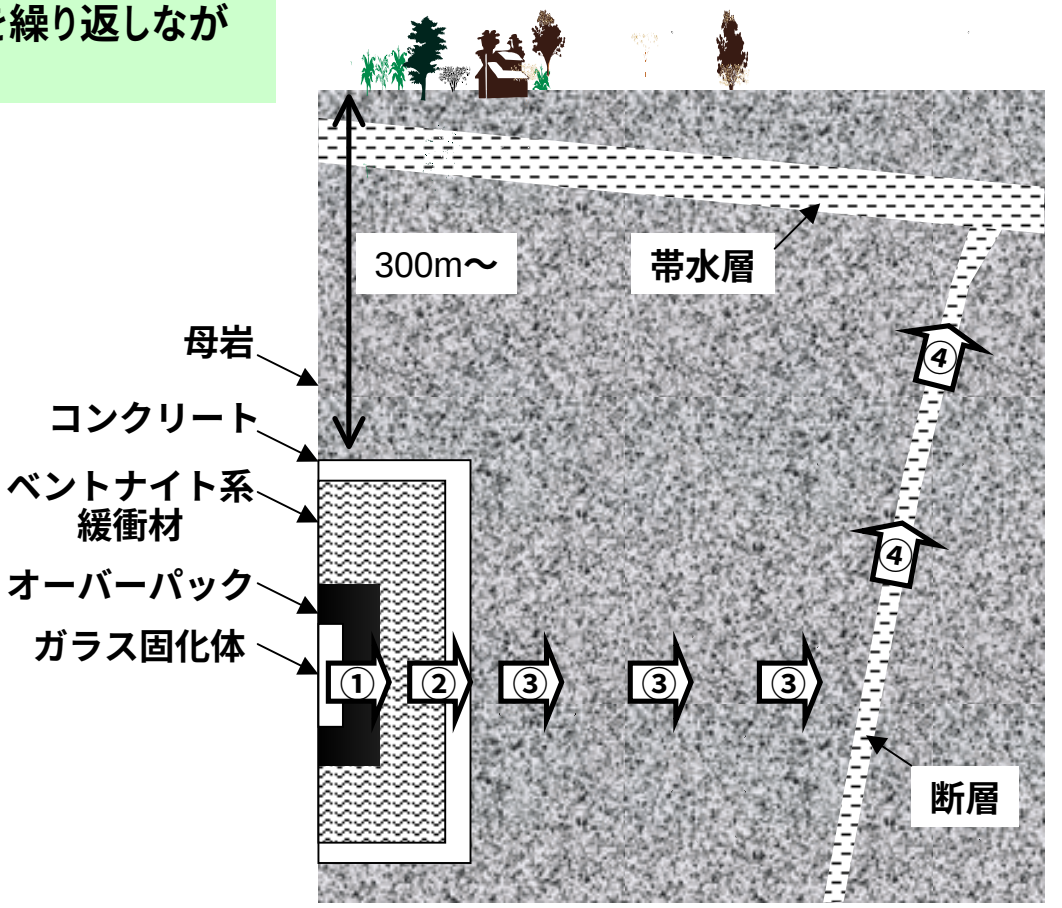
深地下の処分場から万一放射性物質が地下水中に溶け出すことを想定し、それでも**人間の健康に重大な害を及ぼさないこと**を科学的知見に基づいて示す。

JNC TN1400 99-023より

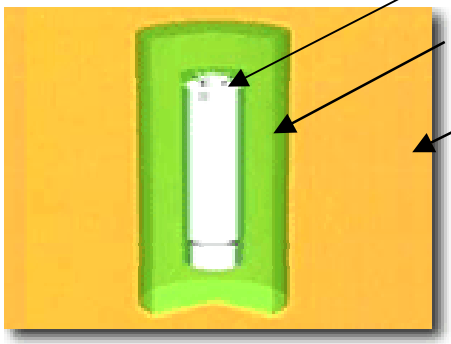
# 放射性核種の移行

ガラス固化体から地下水中に溶出した放射性核種は，ベントナイト系緩衝材の中を拡散によって非常にゆっくりと通過し，岩盤中では鉱物への吸着・脱離を繰り返しながら地下水によって移動していく。

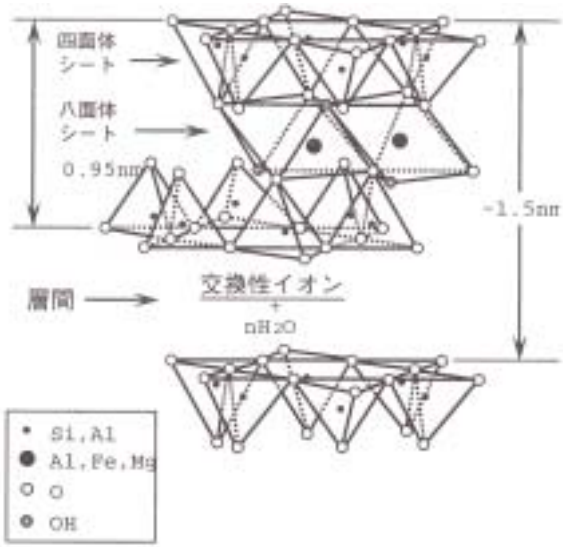
- ベントナイト系緩衝材は周辺岩盤からの地下水の流入を抑制し，ガラス固化体周辺の物質移行を拡散支配にする機能を担っている。また，その拡散の速度は吸着によって遅延される。
- 緩衝材周辺の岩盤中では，放射性核種は主に水が通りうる亀裂を地下水によって移行する。亀裂中の放射性核種は，岩石内の微細な間隙（粒界など）へと拡散し，鉱物表面に吸着される。この拡散現象が岩盤中の核種移行を遅延させる重要なメカニズムとなっている。なお，地下水流速が極めて遅い場合には拡散が母岩中における放射性核種の主要な移行現象となる。



# ベントナイト系緩衝材中核種移行




ベントナイト系緩衝材の主な役割
1)低透水性による地下水とオーバーパックの接触抑制
2)放射性核種の移行遅延（収着による放射性核種の漏洩の抑制）




主要な鉱物であるモンモリロナイトの構造

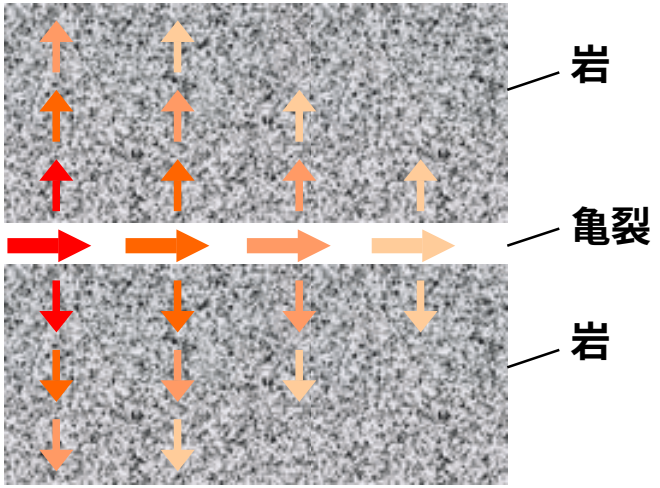
**緩衝材の透水係数：4.5×$10^{-13}$ m/s**

- (70wt%ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ + 30wt%ケイ砂混合)
- 透水性が低いため、地下水は事実上流れず、物質移行は拡散が支配する。
- 花崗岩の透水係数：$10^{-9}$～$10^{-7}$m/s

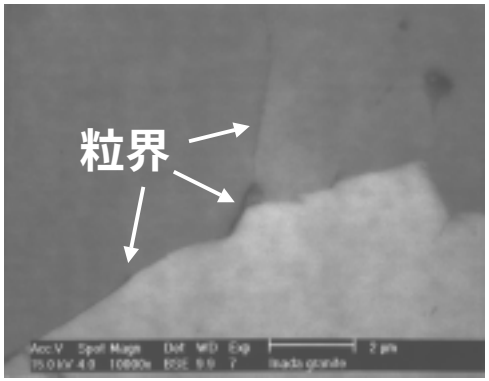
**放射性核種の収着性（元素により異なる）**

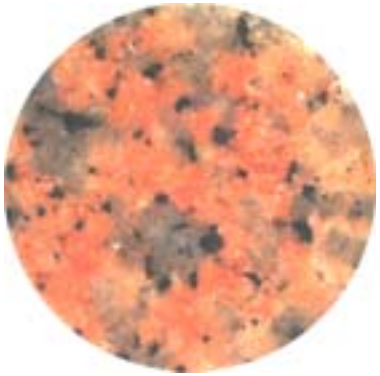
- Puの分配係数
  緩衝材：10$m^3$/kg
  花崗岩： 5$m^3$/kg（岩石の種類により異なる）

# 岩盤内核種移行




岩盤内移行模式図



代表的な岩（花崗岩）のSEM像及び染料を吸収させた様子

- 花崗岩などの岩盤中では放射性核種は主に亀裂内を地下水によって移行
- 健全な岩石内には微小な間隙（粒界）が存在し、放射性核種はその中へと拡散し、鉱物表面に吸着される。このことが、亀裂を介しての放射性核種の移行を遅延させると期待される。

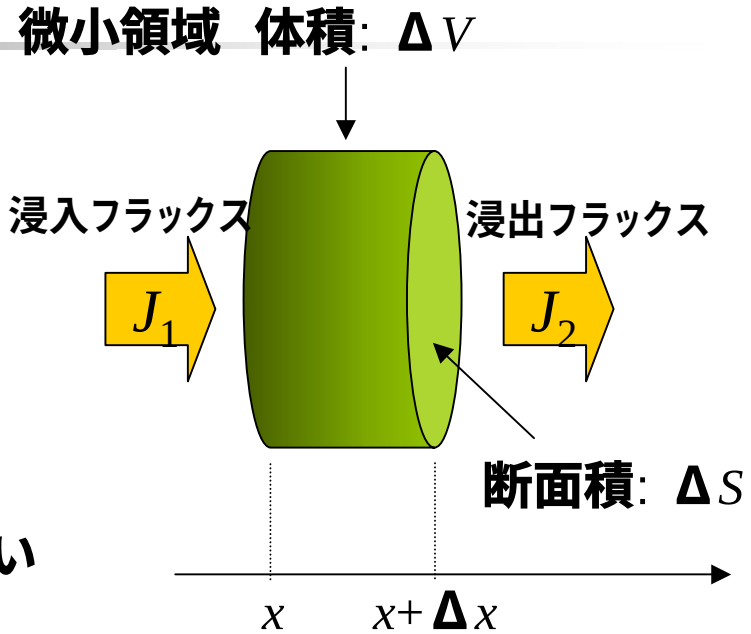
**放射性核種のシンクとしての性能**

幅 0.1 mmの亀裂から、

間隙率 0.5 %、比表面積 20 $m^2$/kg の健岩部へ10 cm浸入すると、

希釈水量10倍、吸着表面積5000倍

# フィックの法則，拡散係数




**フィックの第1法則**

$J = -D\,\partial c/\partial x$

$J$: **拡散フラックス**(Bq m$^{-2}$ s$^{-1}$)

$D$: **拡散係数**(m$^2$ s$^{-1}$)

$c$: **濃度**(Bq m$^{-3}$)

**微小領域中における存在量の時間変化**

$\partial c/\partial t\,\Delta V$

**これは浸入量と浸出量の差**$(J_1 - J_2)\Delta S$**に等しい**

$J_1 = -D[\partial c/\partial x]_x$

$J_2 = -D[\partial c/\partial x]_{x+\Delta x} = -D[\partial c/\partial x]_x - D\partial^2 c/\partial x^2\,\Delta x$

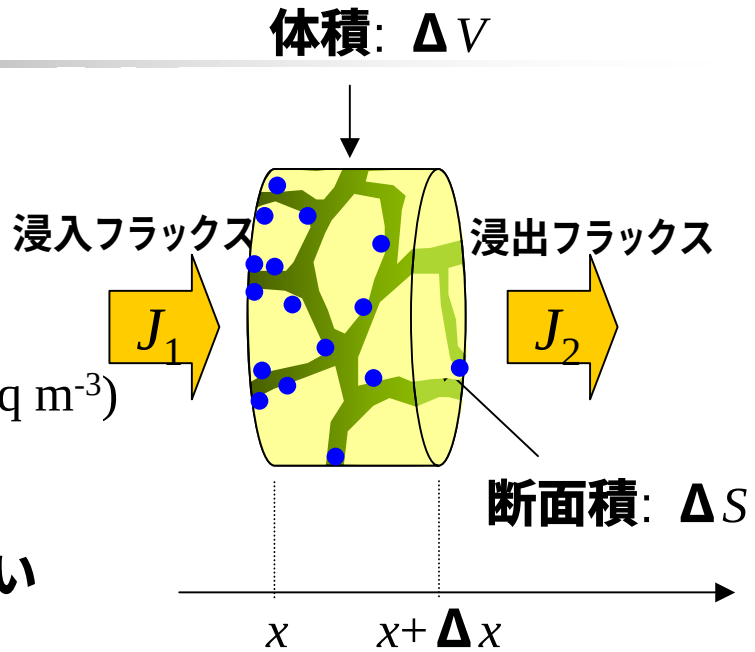
$\partial c/\partial t\,\Delta V = (J_1 - J_2)\Delta S = D\partial^2 c/\partial x^2\,\Delta V$

**すなわち**

$\partial c/\partial t = D\partial^2 c/\partial x^2$

**固相がある場合にはどうなるか？**

# みかけの拡散係数




**フィックの第1法則**

$J = -D_a\, \partial C/\partial x$

$J$: **拡散フラックス**(Bq m$^{-2}$ s$^{-1}$)

$D_a$: **みかけの拡散係数**(m$^2$ s$^{-1}$)

$C$: **媒体単位体積あたりの放射性核種量**(Bq m$^{-3}$)

**微小領域中における存在量の時間変化**

$\partial C/\partial t\, \Delta V$

**これは浸入量と浸出量の差**$(J_1 - J_2)\, \Delta S$**に等しい**

$J_1 = -D_a[\partial C/\partial x]_x$

$J_2 = -D_a[\partial C/\partial x]_{x+\Delta x} = -D_a[\partial C/\partial x]_x - D_a \partial^2 C/\partial x^2\, \Delta x$

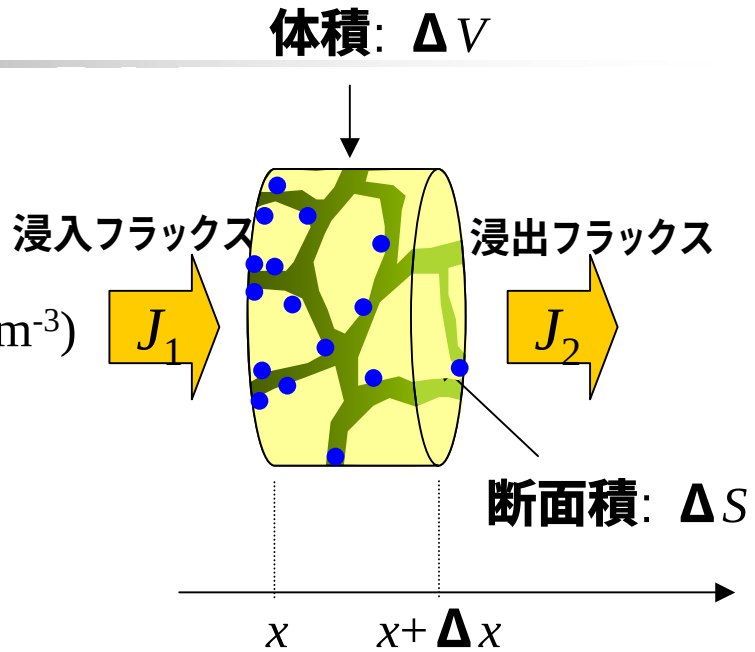
$\partial C/\partial t\, \Delta V = (J_1 - J_2)\, \Delta S = D_a \partial^2 C/\partial x^2\, \Delta V$

**すなわち**

$\partial C/\partial t = D_a \partial^2 C/\partial x^2$

- **固相がない場合と全く同じ議論ができる。**
- **よく使われている。**
- **「みかけ」の拡散係数と呼ばれるのは**$C$**の勾配が拡散の駆動力になっているわけではないと考えられたため。**

# 有効拡散係数*




**フィックの第1法則**

$J = -D_e\, \partial c_p/\partial x$

$D_e$: 有効（実効）拡散係数($m^2\ s^{-1}$)

$c_p$: 間隙水中における放射性核種濃度($Bq\ m^{-3}$)

**微小領域中における存在量の時間変化**

$\varepsilon\, \partial c_p/\partial t\ \Delta V + \rho_d\, \partial q/\partial t\ \Delta V$

$\varepsilon$: 間隙率 (-)

$\rho_d$: 固相の乾燥かさ密度 ($kg\ m^{-3}$)

$q$: 固相への収着量 ($Bq\ kg^{-1}$)

**これは浸入量と浸出量の差**$(J_1 - J_2)\Delta S = D_e \partial^2 c_p/\partial x^2\, \Delta x$**に等しい**

$\varepsilon\, \partial c_p/\partial t\ \Delta V + \rho_d\, \partial q/\partial t\ \Delta V = D_e \partial^2 c_p/\partial x^2\, \Delta V$

$\varepsilon\, \partial c_p/\partial t + \rho_d\, \partial q/\partial t = D_e \partial^2 c_p/\partial x^2$

**収着量**$q$**と間隙水中濃度**$c_p$**のと間に比例関係**$q = Kd\, c_p$**を仮定すると**

$(\varepsilon + \rho_d Kd)\partial c_p/\partial t = D_e \partial^2 c_p/\partial x^2$

**第2法則（拡散方程式）を導くためには、**$Kd$**を仮定する必要がある。**

* 実効拡散係数と呼ばれることが多いが、自己拡散係数と発音上紛らわしく、講義では有効拡散係数を使用する

# 2つの拡散係数の定義，関連モデル

$D_a$: みかけの拡散係数　　$D_e$: 有効拡散係数

**定義**

$J = -D_a \partial C / \partial x$ (1)

$C$: 媒体単位体積あたりの放射性核種量(Bq m$^{-3}$)

$J = -D_e \partial c_p / \partial x$ (2)

$c_p$: 間隙水中における放射性核種濃度 (Bq m$^{-3}$)

$\partial C/\partial t = D_a \partial^2 C/\partial x^2$ (3)

**$Kd$モデル($q = Kd\, c_p$)を導入すると**

$(\varepsilon + \rho_d Kd)\partial c_p/\partial t = D_e \partial^2 c_p/\partial x^2$ (4)

$D_a = D_e/(\varepsilon + \rho_d Kd)$ (5)

**細孔拡散モデルを導入すると**

$D_e = D_v G_f \varepsilon$ (6)

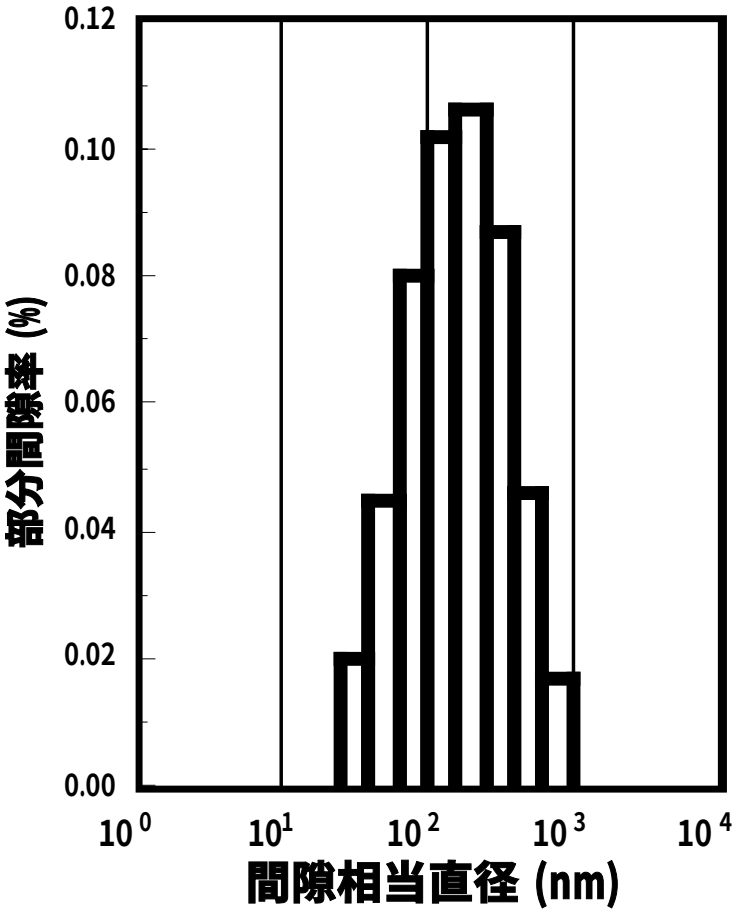
$D_v$: 水中における拡散係数 (m$^2$ s$^{-1}$)

$G_f$: 拡散経路の形状因子、$\delta\tau^{-2}$ (-)

$\varepsilon$: 間隙率 (-)

$D_a = D_v G_f \varepsilon / (\varepsilon + \rho_d Kd)$ (7)

# 岩石内拡散
# 拡散経路、細孔径分布、間隙率

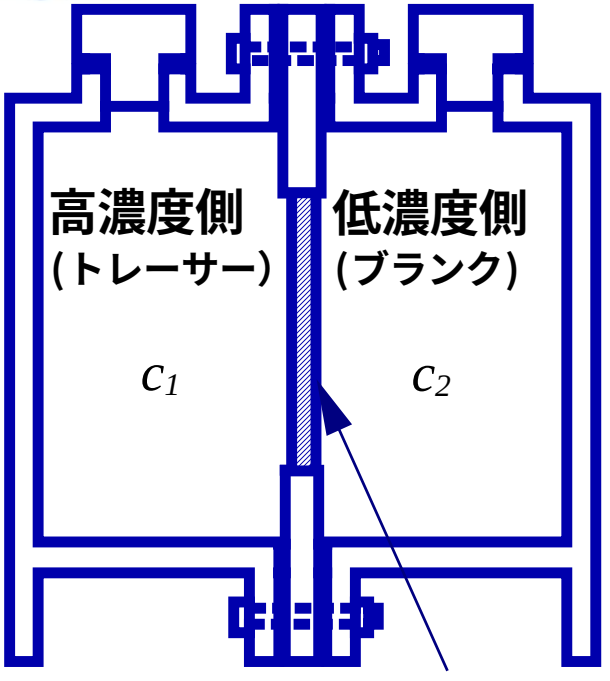



■水銀圧入法で測定

■全間隙率は、0.50 %
→水飽和法の結果
0.49±0.07 %と一致

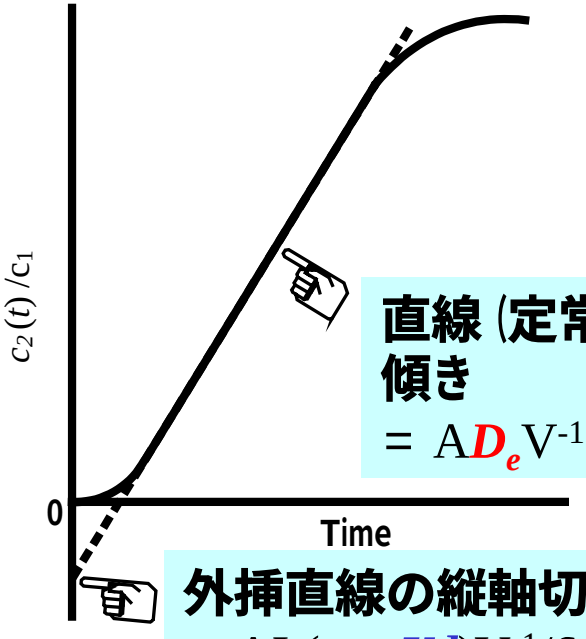
■間隙サイズは、最頻径 160 nm の対数正規分布をとる
→拡散するイオンの大きさに比べて十分大きいため、花崗岩内物質移行にフィックの法則が適用できる。
→間隙サイズがそろっているため、多孔質媒体内拡散に適用されるようなモデル（細孔拡散モデル）で拡散係数が評価できる可能性がある。

# 岩石内拡散　透過拡散法の実験と解析




岩石ディスク
直径 40 mm
厚さ 5 mm

低濃度側から定期的にサンプリングし、花崗岩ディスクを透過して拡散してきたトレーサーを定量する

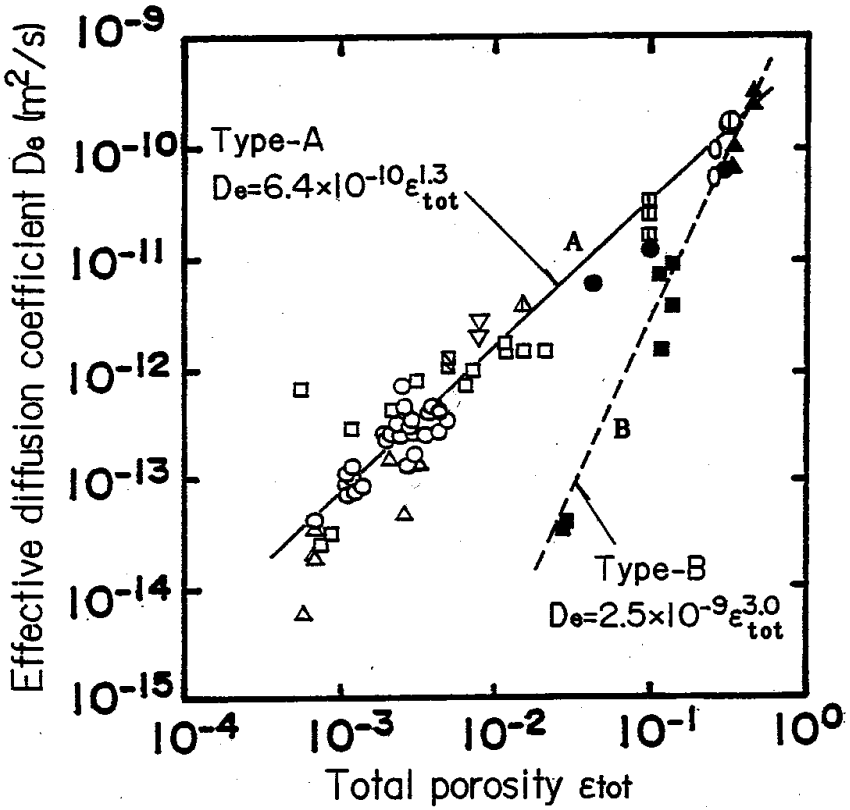



**直線（定常拡散）部分の傾き**
$= AD_eV^{-1}L^{-1}$

**外挿直線の縦軸切片**
$= AL(\varepsilon+\rho Kd)V^{-1}/6$

A: 岩石試料の断面積
V: 低濃度側の液量
L: 岩石試料の厚さ
ε: 岩石試料の間隙率
ρ: 岩石試料のかさ密度
*Kd*: 分配係数

# 岩石内拡散
# 細孔拡散モデル$D_e = D_v G_f\ \varepsilon$ の成立性




ヨウ化物イオン($I^-$)の有効拡散係数を様々な岩石について実測

- ✓$D_e$と間隙率 ε は、ほぼ正比例関係にある。$G_f$はおよそ0.1
- ✓細かく見ると、$G_f$は $\varepsilon^{0.3}$に比例しており、岩石によって0.04〜0.3の値をとっている。
- ✓安山岩(■) の$D_e$は間隙率との比例関係から予想される値よりも著しく小さい。これは細孔径が小さい(<10 nm)ことによると考えられている。

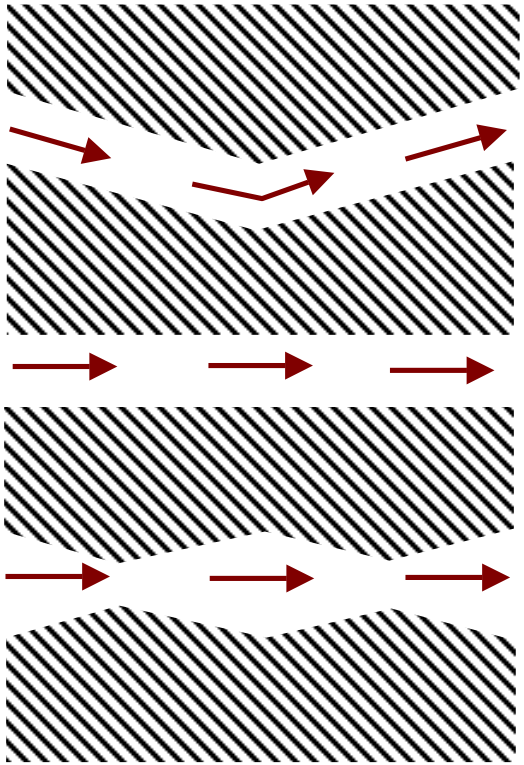
# 岩石内拡散
# 形状因子$G_f$とは？

$D_e = D_v G_f \varepsilon$ ,
$D_v$: 水中拡散係数
$G_f$: 形状因子
$\varepsilon$ : 間隙率

$G_f = \delta / \tau^2$
$\delta$ : 収れん度，　$1/\tau^2$: 屈曲度

$G_f \varepsilon$ を構造因子(FF)と呼ぶ場合もある。

屈曲



収れん

$\delta = 1$,　$1/\tau^2 < 1$

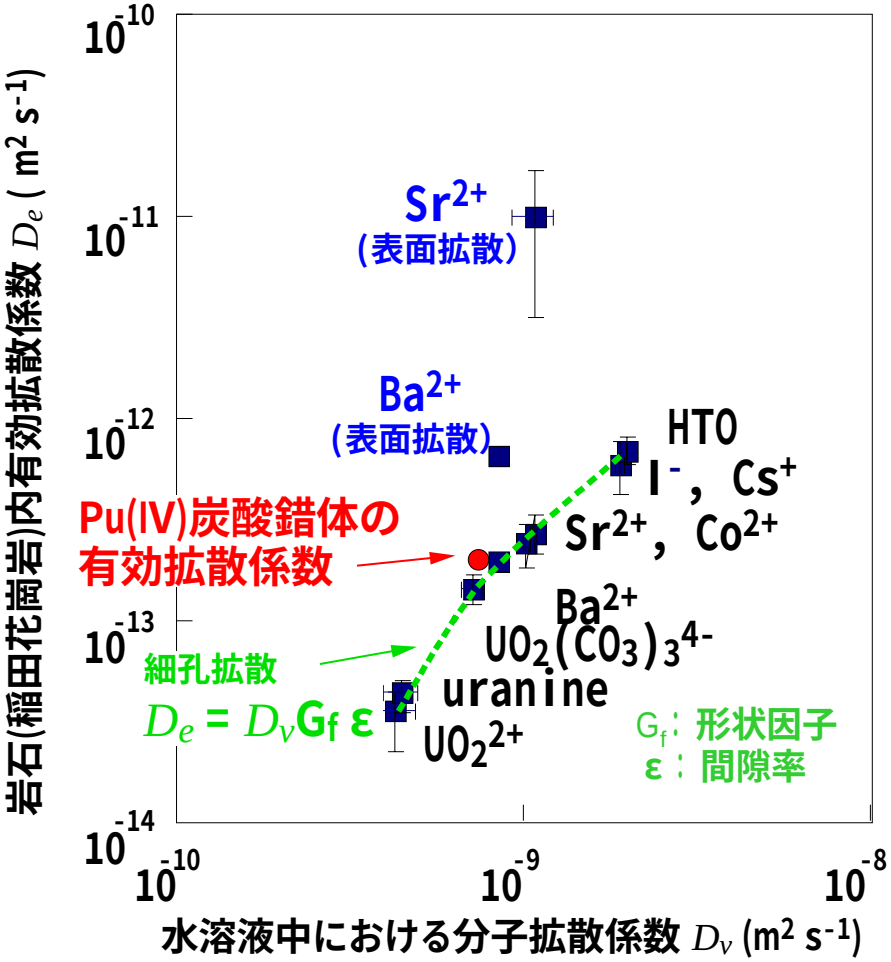
幾何学的に　$1/\tau^2 = 1/2$
or　$1/\tau^2 = (2/\pi)^2$

$\delta = 1$,　$1/\tau^2 = 1$

$\delta < 1$,　$1/\tau^2 = 1$

経験的に　$\delta = 0.4$〜$1.0$

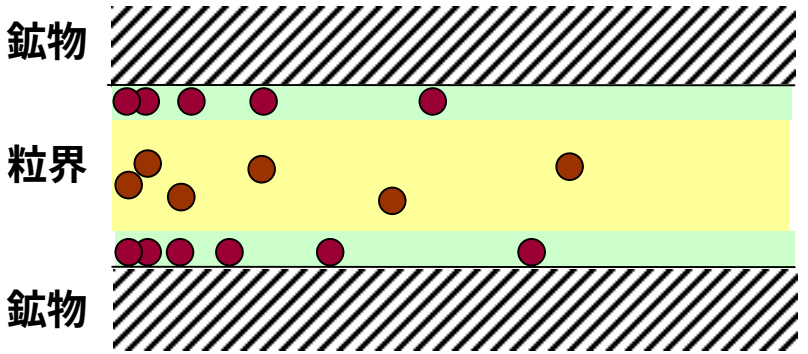
# 岩石内拡散
# 細孔拡散モデル$D_e = D_v G_f \varepsilon$ の成立性




- ✓多くのイオン種の花崗岩内有効拡散係数が水溶液中における拡散係数と正の相関がある。細孔拡散モデルが有効であることが示された。
- ✓一部のイオン種について細孔拡散モデルから予想されるよりも速い拡散が発現することがあり、そのしくみは表面拡散。
- ✓複雑な化学挙動をとるアクチニド元素についても、実験条件を制御した精緻な実験によって岩石内拡散係数を取得し、細孔拡散モデルで予測可能であることが明らかにされた。

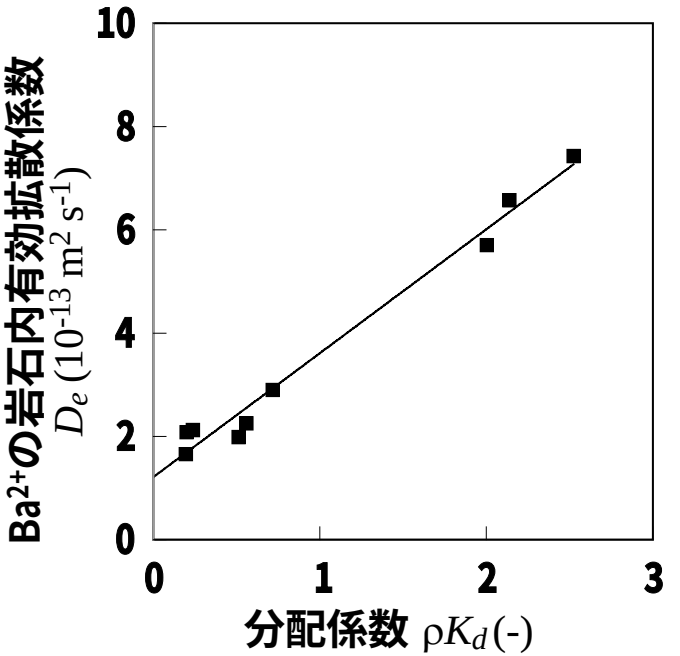
# 表面拡散

固体表面に吸着された物質が、吸着量勾配を駆動力として、吸着された状態のまま固体表面を拡散する現象。




鉱物への吸着密度の勾配を駆動力とした拡散
＝ 表面拡散 [吸着分配係数]

間隙水中における濃度勾配を駆動力とした拡散
＝ 細孔拡散　[間隙の物性]




有効拡散係数が分配係数に比例することを実験的に証明
↓
水－鉱物界面での表面拡散の存在を証明

# H46 凝灰岩中のC, Cl, Iの拡散挙動に及ぼす$NaNO_3$の影響

## The Effect of $NaNO_3$ Concentration on Diffusions of C, Cl and I in Tuff

サイクル機構　○石寺孝充　佐藤治夫
Takamitsu ISHIDERA　Haruo SATO

TRU廃棄物処分の安全評価において重要なC, Cl, Iについて、$NaNO_3$存在下、高pH条件で凝灰岩中の実効拡散係数(De)を取得した。その結果、$NaNO_3$濃度の増加に伴って、Deが低下する傾向が見られた。この原因の一つとして、$NaNO_3$濃度の増加に伴う構造因子の変化が考えられた。

キーワード　C, Cl, I, $NaNO_3$, 凝灰岩, 拡散係数

1．背景・目的　再処理施設やMOX燃料加工施設から発生するTRU廃棄物は、その特性に応じた適切な人工バリアと天然バリアを組み合わせた多重バリアシステムにより、長期的な安全を確保する地層処分が検討されている。TRU廃棄物処分の性能評価においては、高レベル放射性廃棄物(HLW)の地層処分に関する知見を活用することが可能である。しかし、以下のようなTRU廃棄物特有の現象について、その影響を検討する必要がある。

- 再処理プロセスで発生した廃棄物中から溶け出した硝酸塩が、核種移行挙動に影響を及ぼす可能性がある
- C-14, Cl-36, I-129などのHLWには含まれない核種を含有しており、新たなデータ取得が必要となる
- 廃棄体等に使用されているセメント系材料の溶解により、地下水が高pH化される可能性がある

そのため、TRU廃棄物処分特有の性能評価上重要な元素であるC, Cl, Iについて、$NaNO_3$存在下、高pH条件での凝灰岩中のThrough-Diffusion法による試験を実施し、実効拡散係数(De)を取得するとともに、$NaNO_3$が拡散挙動に及ぼす影響について調べた。また、重水(HDO)を用いて同様の試験を行い、凝灰岩の構造の複雑さを表す構造因子(形状因子, Formation Factor：FF)の変化を観察した。

2．試験手法　試料は凝灰岩（大谷石）、溶液は NaOH により pH12.5 に調整し、パラメータとして $NaNO_3$ 濃度：0.01~5mol/l の条件で試験を行った。試験は、凝灰岩サンプル(Φ30x10mm もしくは x20mm)を拡散セルに設置し、試験溶液を加え減圧下で含水させた後、トレーサを添加し拡散試験を開始した。所定の期間毎に試験溶液をサンプリングし、溶液中のトレーサ濃度の測定を行い、得られた破過曲線より De を求めた。I, HDO については大気下で試験を行い、それぞれ ICP-AES 及び FT-IR で分析を行った。C, Cl については、C-14, Cl-36 を用いて $N_2$ 雰囲気グローブボックス内で試験を行い、液体シンチレーションカウンタでその濃度を測定した。

3．結果　図1に C, Cl, I 及び HDO の De の $NaNO_3$ 濃度依存性を示す。C, Cl, I の De は $NaNO_3$ 濃度が増加するに伴って低下する傾向が見られた。この原因の一つとして、凝灰岩の構造因子の減少が考えられる。構造因子(FF)は、De と水中の拡散係数 $D_0$ から、以下の式により求められる。

$$FF = De / D_0$$

HDO の De が減少していることから、構造因子は $NaNO_3$ 濃度の増加に伴って減少し、凝灰岩の構造因子が変化していることがわかった。しかしながら、陰イオンとして拡散している C, Cl, I の De から見積もられた構造因子は、凝灰岩表面との相互作用がないと考えられる HDO に対する構造因子に比べて低い値を示した。このことから、C, Cl, I の De の低下は、構造因子の変化に加えて、他のメカニズムも作用していると考えられる。

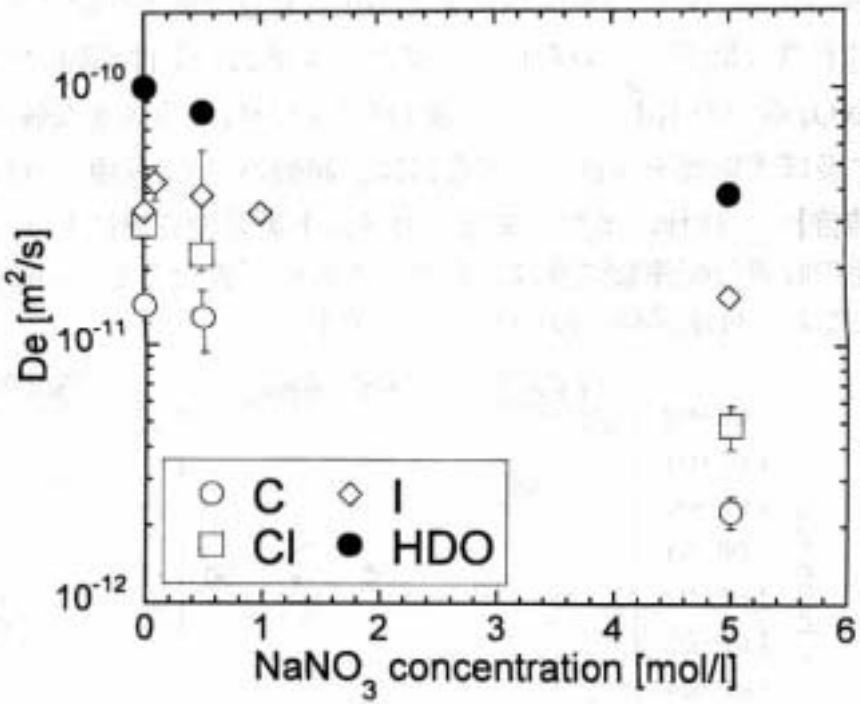



図1　実効拡散係数(De)の $NaNO_3$ 濃度依存性

（社）日本原子力学会「2004年春の年会」（2004年３月29～31日，岡山大学）

# H8 腐植物質共存下における花崗岩中のアメリシウムの移行挙動

## Americium Migration in Granite with Humic Substances

原研 ○上田正人 Masato UEDA　向井雅之 Masayuki MUKAI　前田敏克 Toshikatsu MAEDA　山口徹治 Tetsuji YAMAGUCHI

フミン酸およびフルボ酸共存下で花崗岩に対するAm-241の透過拡散試験をおこない，地下水中で腐植物質がAm-241の岩石中移行挙動に及ぼす影響について検討した。

キーワード ： 透過拡散試験、腐植物質、Am-241、移行挙動、花崗岩

## 1．はじめに

地下水中に含まれる腐植物質は、遷移金属やアクチニドなどの放射性核種と錯体を形成し、岩石や土壌への収着特性や拡散挙動に影響を与える可能性がある。収着特性への影響については、これまでに粒状岩石試料を用いたバッチ式収着試験により、収着性の高い放射性核種の岩石への分配係数の低下，および錯体形成による分子サイズ分布の変化などが確認されている。一方，地下環境における核種の主要な移行形態と考えられる岩石中の微細な空隙中の透過拡散についても共存する腐植物質が影響を与える可能性が推察されるため、本研究では放射性廃棄物の地中処分における重要元素であるAm-241とわが国で一般的な花崗岩を用いて腐植物質共存下で透過拡散試験を行い、腐植物質が岩石中の核種移行に及ぼす影響を検討した。

## 2．実験方法

直径50mm，厚さ5mmの円盤状に成型した花崗岩を挟んだアクリル製透過拡散セルの両側に人工地下水を150ml充填し、溶液槽にはAm-241溶液あるいはAm-241と腐植物質の混合溶液をそれぞれ初期濃度が$C_0=1\times10^{-8}$mol/lおよび30mg/lになるよう調整して添加した。腐植物質は国際腐植物質学会（IHSS）より購入したNordicフミン酸，フルボ酸を用いた。

になるよう調整して添加した。腐植物質は国際腐植物質学会（IHSS）より購入したNordicフミン酸，フルボ酸を用いた。これらの試験セルを温度25℃で静置し、定期的に低濃度側より1ml，高濃度側より0.1mlを採取して液体シンチレーションカウンターを用いてα線強度を測定した。なお、測定用サンプル採取後は同量の人工地下水を補充した。

## 3．結果及び考察

図１および図2に試験セルの高濃度側溶液および低濃度側溶液のAm濃度比経時変化を示す。図１より、腐植物質共存下ではその種類によらずAmの花崗岩への収着が著しく阻害されることがわかる。一方、図1でAmの岩石への収着が平衡に達したと考えられる18日目の濃度（$C_1$=0.2×Co）を起点(t=0)としてプロットした図2の直線部分の勾配はAmの実効拡散係数を示し、フミン酸あるいはフルボ酸共存の場合で程度は異なるものの、Amの拡散挙動が腐植物質に影響される可能性が示された。これらの現象は、Amが溶液中に共存した腐植物質と錯体を形成したことによる収着性の低下と透過拡散に対しては錯体形成による分子サイズの変化によるものと推定される。

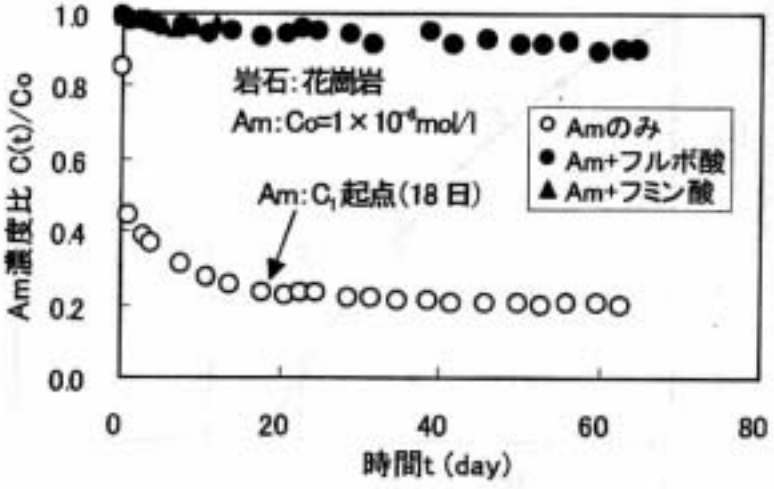



図1 透過拡散試験における高濃度側のAm濃度比経時変化

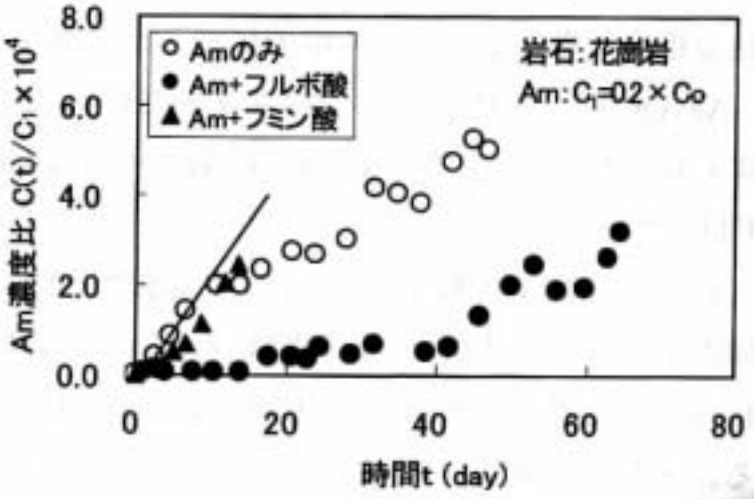
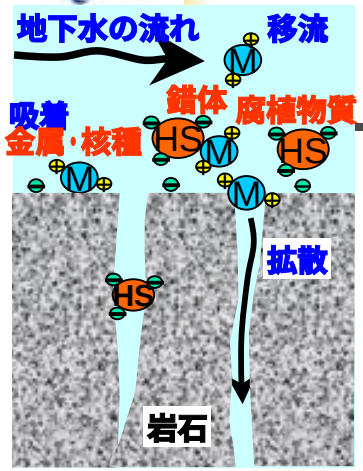



図2 透過拡散試験における低濃度側のAm濃度比経時変化

本研究は、文部科学省からの受託研究「NUCEF等研究施設廃棄物処分に係わる核種移行影響評価試験」の成果の一部である。

# 岩石内拡散挙動に対する有機物の影響

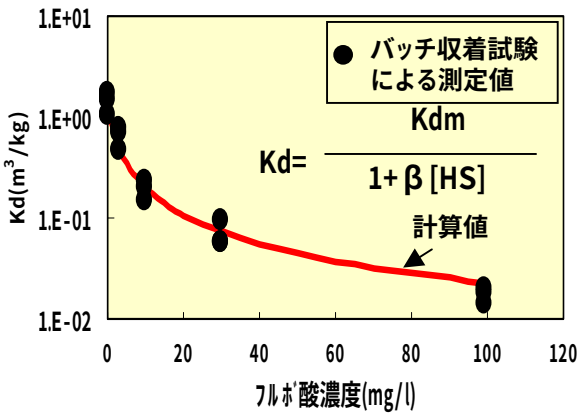



| 水圏 | 土壌圏 | 岩石圏 |
|---|---|---|
| 微生物・プランクトン遺体 | 植物・微生物遺体 | 植物遺体 |
| 地表の酸化環境で生成 | | 地下の高温高圧無酸素条件下の属性作用で生成 |
| ↓ | ↓ | ↓ |
| 水中腐植物質 | 土壌腐植物質 | 石　炭 |

地下水から吸着樹脂を用いて採取したフミン酸及びフルボ酸や標準腐植物質を用いて、それらが核種の収着あるいは拡散挙動に及ぼす影響を実験的に検討する。

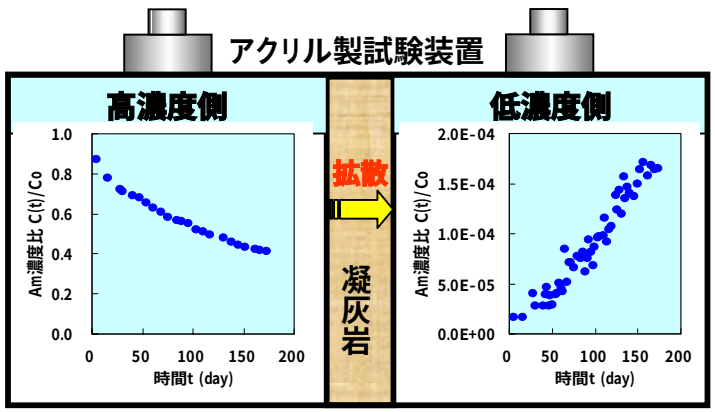
現地で使用した腐植物質採取装置

## Am (III)の花崗岩に対する収着性に及ぼす影響




Am(III)の花崗岩に対する分配係数Kdはフルボ酸濃度[HS]と見かけの錯形成定数β及び[HS] =0の場合のKd (Kdm) を用いて図中の式で計算できる。

## Amの凝灰岩中拡散挙動に及ぼす影響




拡散セルの高濃度側にAmとフルボ酸を共存させるとAm-フルボ酸錯体が生成し、凝灰岩の細孔中を拡散により移行する。低濃度側のAm濃度プロットの定常部の直線勾配から有効拡散係数が求まる。

腐植物質が共存する系での実験結果からそれらの影響を定式化し、安全評価に用いる移行評価モデルへの取り込みを図る。

# 岩石内拡散の研究　傾向と対策

**傾向**

✓**細孔拡散モデル**をベースにほぼ理解されている。

✓陽イオンについて細孔拡散よりも**表面拡散**が卓越する場合があることがわかっている。

✓**天然有機物**の拡散挙動への影響や、拡散経路となっている間隙が**長期的に変化**する可能性が追究されている。

**対策**

学会発表を理解するためには、予稿を読むとともに以下の点を復習しておきましょう。

有効（実効）拡散係数，細孔拡散モデル，透過拡散法，
形状因子，表面拡散

# K56 オパリナス粘土中の HTO 拡散の活性化エネルギーと拡散経路

Study on Activation Energy for Diffusion of HTO and its Path in the Opalinus Clay

サイクル機構 ○飯島 和毅 PSI Luc Van Loon, Werner Müller

Kazuki IIJIMA

オパリナス粘土中を HTO が拡散する際の活性化エネルギーを求めたところ、自由水中のそれより 2 ～ 4kJ/mol 高い値が得られた。この結果から、オパリナス粘土中の水は自由水中とはやや異なる性質を持ち、HTO は粘土中に含まれるイライト/スメクタイト混合相中のスメクタイト層間を拡散したと考えられた。

**キーワード**：オパリナス粘土、Through-Diffusion、Out-Diffusion、活性化エネルギー

**1．はじめに** オパリナス粘土(OPA)は、スイスにおける長寿命放射性廃棄物地層処分の候補地層の一つであり、極めて低い透水性を持つことが特徴である。このような低透水性岩石中では、放射性核種等は拡散過程によって移行すると考えられる。したがって、OPA 中の放射性核種の拡散挙動を調べることは、性能評価上重要である。本研究では、トリチウム水(HTO)が OPA 中を拡散する際の温度の影響を調べ、その実効拡散係数及び拡散の活性化エネルギーを求めた。なお、本研究は、スイス PSI で実施された。

**2．実験方法** 実験は、Through-Diffusion(T-D)法及び Out-Diffusion(O-D)法で行った。モンテリ地下研究所(MT)及びベンケン地区のボーリング孔(BE)で採取された岩石コアから直径 25.7mm ×高さ 11mm の円柱状 OPA 試料を切り出し、拡散セルにセットした。この際、OPA の層状構造は、拡散方向に対し垂直な方向に発達しており、地中と同様に層状構造に対し垂直な圧力(MT 試料:3MPa、BE 試料 5MPa)をかけながら実験を行った。溶液は合成 OPA 層間水(SOPW)を用い、拡散源となる方の SOPW（トレーサー側、500mL）に HTO

った。溶液は合成 OPA 層間水(SOPW)を用い、拡散源となる方の SOPW（トレーサー側、500mL）に HTO を 1kBq/mL となるよう添加し、もう一方には HTO を添加しない SOPW（サンプル側、20mL）を用意した。試験中はいずれの SOPW も容器とセルの間を循環させた。サンプル側は半日から 3 日毎に溶液を交換し、HTO 濃度をトレーサー側に比べ十分低く保った。セルは恒温槽中に静置され、5 ～ 65 ℃の間で 10 ℃毎に温度を変えた。T-D 法で得られた拡散量の時間変化から実効拡散係数及び有効空隙率を求めるとともに、これらの値から O-D 法での拡散フラックスを予測し、実験結果と比較した。

**3．結果**　T-D 法で得られた実効拡散係数等に基づく O-D 法の拡散フラックスの予測は、実験結果と良く一致した。実験温度の逆数と実効拡散係数の関係（アルレニウスプロット）を図1に示す。図から得られた活性化エネルギーは、MT 試料で 20kJ/mol、BE 試料で 22kJ/mol と、自由水中での値(18-19kJ/mol)に比べやや高い値を示した。このことから、OPA 中の水は自由水とやや異なる性質を持つと考えられる。一方、圧縮ベントナイト中のスメクタイト層間水については、分子動力学計算で求めた水の拡散の活性化エネルギーとして、スメクタイト結晶表面近傍で 23kJ/mol、十分遠い点で 16kJ/mol という報告がある [1]。これらの結果から、HTO は OPA 中のイライト－スメクタイト混合相中のスメクタイト層間を拡散したと推察される。現在、さらなる実験を PSI で実施中。

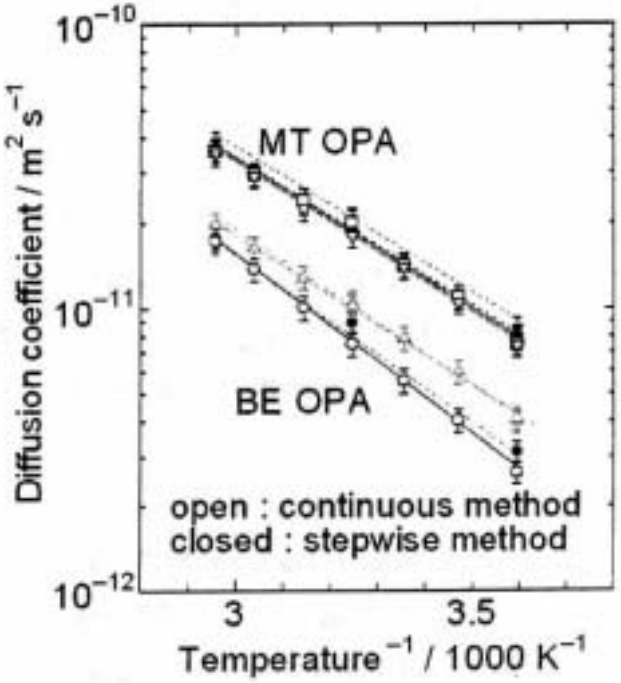
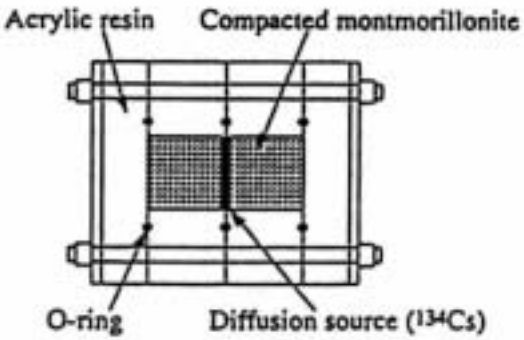



図1 実効拡散係数のアルレニウスプロット

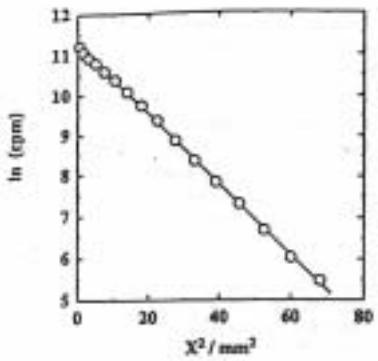
1) 鈴木覚 他；シミュレーション, vol. 21, No.1, 9-14 (2002)

# ベントナイト内拡散実験の方法

## 非定常法

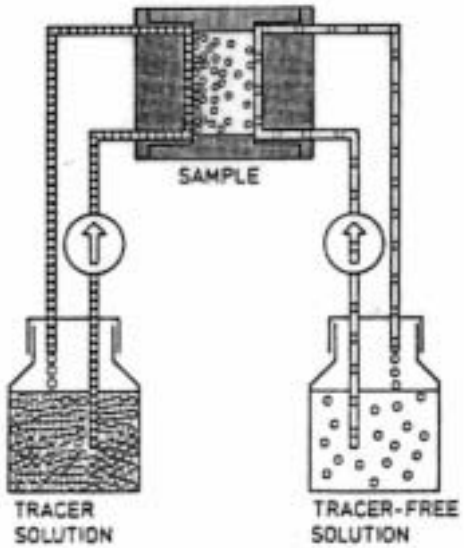



$$C(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D_a t}} \exp\left[-\frac{x^2}{4D_a t}\right]$$

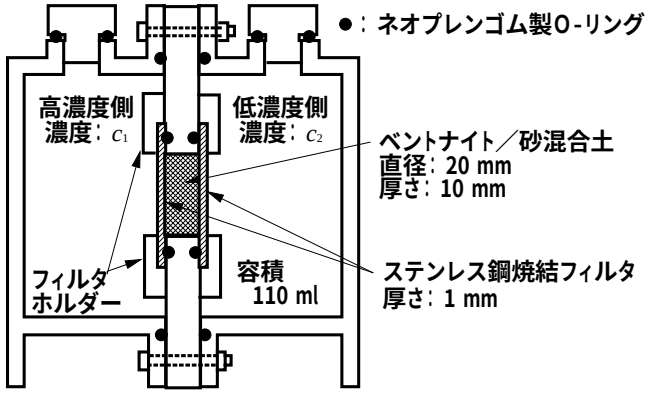


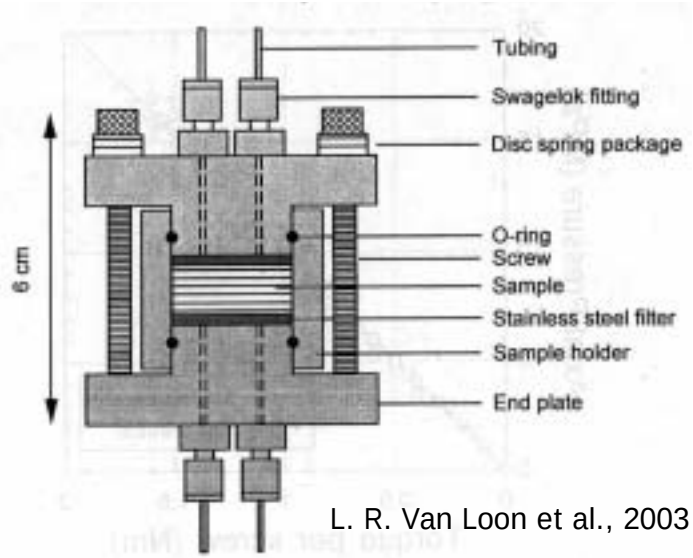

T. Kozaki et al., 1996

## 定常法




A. Muurinen et al., 1989




L. R. Van Loon et al., 2003

# ベントナイト、モンモリロナイト、スメクタイト、イライト

■ベントナイトはモンモリロナイトを主成分とする粘土状物質（鉱物名ではない）
■モンモリロナイト、イライトは鉱物種名
■スメクタイトは粘土鉱物の族のひとつで、モンモリロナイトはスメクタイト族

表 2.1　粘土鉱物に関係ある層状ケイ酸塩の分類（AIPEA 命名委員会による[5]）

| 層の型 | 族（$x$は構造単位中の層荷電） | 亜　族 | 種* |
|---|---|---|---|
| 1:1 | カオリナイト——蛇紋石（カオリン鉱物）<br>$x \sim 0$ | カオリナイト（カオリン鉱物）<br>蛇紋石 | カオリナイト，ディッカイト，ハロイサイト<br>クリソタイル，リザーダイト，アメサイト |
| 2:1 | パイロフィライト——タルク<br>$x \sim 0$ | パイロフィライト<br>タルク | パイロフィライト<br>タルク |
| | スメクタイト<br>$x \sim 0.2 \sim 0.6$ | 2八面体型スメクタイト<br>3八面体型スメクタイト | モンモリロナイト，バイデライト<br>サポナイト，ヘクトライト，ソーコナイト |
| | バーミキュライト<br>$x \sim 0.6 \sim 0.9$ | 2八面体型バーミキュライト<br>3八面体型バーミキュライト | 2八面体型バーミキュライト<br>3八面体型バーミキュライト |
| | 雲　母<br>$x \sim 1$ | 2八面体型雲母<br>3八面体型雲母 | 白雲母，パラゴナイト　イライト<br>金雲母，黒雲母，レピドライト |
| | 脆雲母<br>$x \sim 2$ | 2八面体型脆雲母<br>3八面体型脆雲母 | マーガライト<br>クリントナイト，アナンダイト |
| | 緑泥石<br>$x$ 変動する | 2八面体型緑泥石<br>2-3八面体型緑泥石<br>3八面体型緑泥石 | ドンバサイト<br>クッケアイト，スドーアイト<br>クリノクロア，シャモサイト，ニマイト |

粘土鉱物（層状ケイ酸塩）の分類

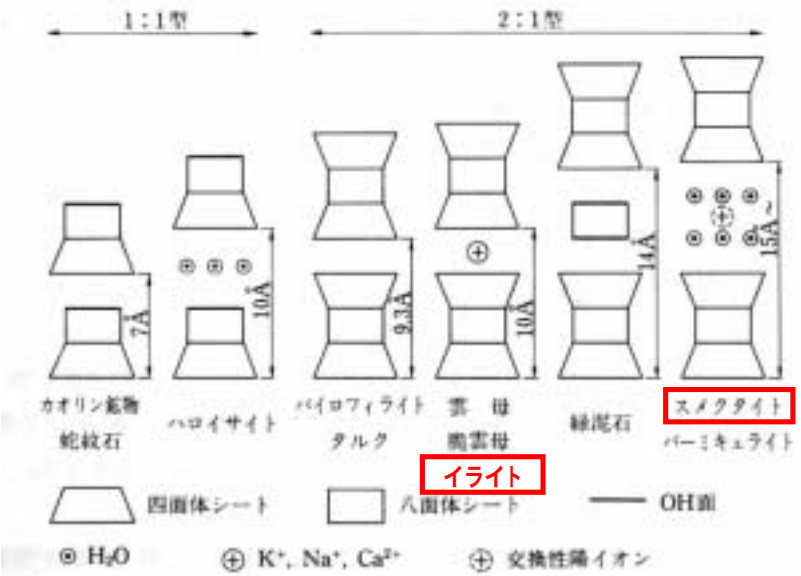



図 2.3　層状ケイ酸塩の構造模式図

粘土鉱物（層状ケイ酸塩）の構造模式図

粘土ハンドブック第2版より

# P26 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とその異方性

Study on anisotropy of effective diffusion coefficient and activation energy for deuterated water in compacted sodium-bentonite

AIST ○ 鈴木 覚　JNC 佐藤治夫　石寺孝充

SUZUKI SATORU　SATO HARUO　ISHIDERA TAKAMITSU

圧縮ベントナイト中における重水の実効拡散係数の活性化エネルギーを取得するために，温度 25-60℃の条件下で透過拡散試験を行った．重水の実効拡散係数は異方的であり，その乾燥密度に対する変化はトリチウム水の結果と調和的であった．また，実効拡散係数の活性化エネルギーは，19-25 kJ/mol 程度であり，バルク水中の重水の拡散の活性化エネルギー(18 kJ/mol)よりもやや大きな値であった．

キーワード：圧縮ベントナイト，重水，実効拡散係数，活性化エネルギー，異方性

**はじめに**　高レベル放射性廃棄物の地層処分に係る安全評価において，緩衝材中の物質移行評価にトリチウム水の実効拡散係数が設定値の１つとして使用されている．多重バリアシステム内の温度は60℃程度になるものと予測されているが，実験の多くは室温付近で行われており，見かけの拡散係数の活性化エネルギーが得られているものの，実効拡散係数のそれは得られていない．そこで，本研究では，透過拡散試験法により，温度 25-60℃の条件下で重水の実効拡散係数およびその活性化エネルギーを取得し，その異方性を調べた．

**実験方法**　クニピアF(クニミネ工業)を圧縮成型すると，スメクタイト粒子が圧縮方向に垂直に選択的配向性を示す．そこで，配向方向に平行な方向と垂直な方向のそれぞれの拡散方向について拡散試験を行った．ベントナイトを乾燥密度 0.9 および 1.35 Mg/m$^3$ に圧縮成型し，イオン交換水を含水飽和させた．ベントナイトを透過してきた重水の濃度は，ATR セルによりフーリエ変換型赤外分光装置で定量した．破過曲線を作成し，定常状態における拡散フラックスより実効拡散係数を計算した．また，アレニウスプロットにより異なる拡散方向，乾燥密度に対して活性化エネルギーを導出した．

**結果と議論**　25℃における重水の実効拡散係数の乾燥密度に対する変化は，トリチウム水のそれとほぼ一致しており，重水がトリチウム水の非放射性同位体トレーサーとして使用可能であることを示している．図1に重水の実効拡散係数のアレニウスプロットを示す．実効拡散係数は，同じ乾燥密度で比較すると，スメクタイト粒子の配向方向と平行な方向で大きい．実効拡散係数の活性化エネルギーは，19-25 kJ/mol　程度であり，バルク水中の重水の拡散の活性化エネルギー（18 kJ/mol）よりもやや大きな値であった．

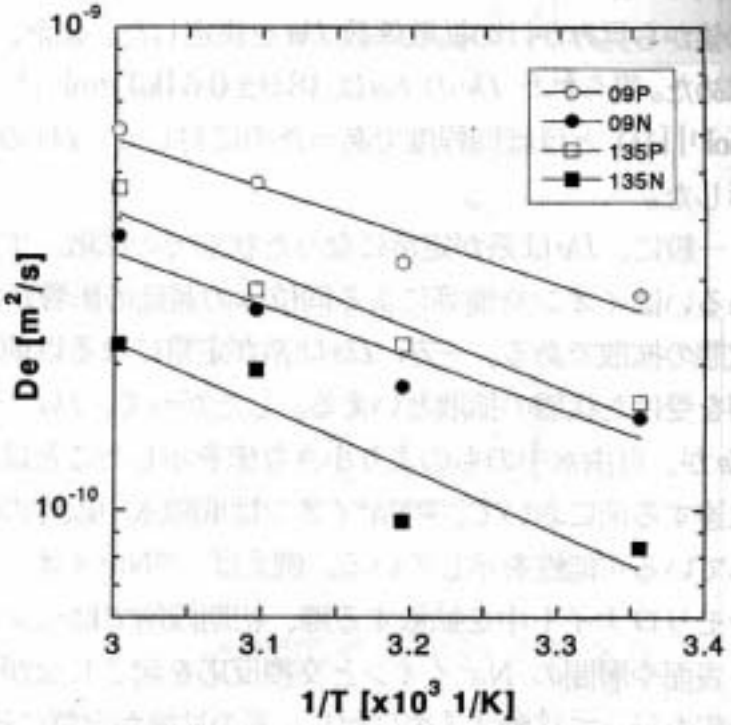



図1　重水の実効拡散係数のアレニウスプロット．数字は乾燥密度，P: 配向方向に平行な拡散係数，N: 垂直方向への拡散係数．

K57

# Na/Ca 混在型モンモリロナイト中における $Ca^{2+}$ イオンの拡散挙動

## Diffusion Behavior of $Ca^{2+}$ Ions in Na- and Ca-montmorillonite mixture

北大院・工　○澤口　拓磨　小崎　完　佐藤　正知
Takuma Sawaguchi　Tamotsu Kozaki　Seichi Sato

【要約】Na 型モンモリロナイトを Ca 型に置換させた試料について、$Ca^{2+}$イオンの見かけの拡散係数と活性化エネルギーの $Ca^{2+}$イオン当量分率依存性を求め、$Ca^{2+}$イオンの緩衝材中での移行過程を検討した。その支配的な拡散過程は層間拡散である可能性が高いことが示唆された。

キーワード：活性化エネルギー、見かけの拡散係数、モンモリロナイト、Ca 型化

【緒言】高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性評価の一環として、ガラス固化体から溶出した放射性核種の緩衝材中での移行挙動を解明することは重要である。我が国では、緩衝材として Na 型ベントナイトが候補とされているが、これは$Ca^{2+}$イオンを含む地下水やセメント材料と接触した場合、膨潤性などの諸性能が劣る Ca 型に変化することが懸念される。そこで、本研究では Ca 型化の進行を評価するための基礎データとして、ベントナイトの主成分である Na 型モンモリロナイトを徐々に Ca 型に置換させた際の $Ca^{2+}$イオンの見かけの拡散係数と活性化エネルギーを求めるとともに、$Ca^{2+}$イオンの緩衝材中での移行過程を検討した。

【実験】未精製のモンモリロナイト(クニミネ工業製クニピア F)を 1M の NaCl または $CaCl_2$ 水溶液中で懸濁させることにより Na 型および Ca 型モンモリロナイトをそれぞれ精製した。これを所定の比率で均一に混合し、乾燥密度 1.0 Mg $m^{-3}$、直径 20 mm、高さ 20 mmの円柱状に圧縮成型した。次に、圧縮成型体をイオン交換水で1ヶ月以上膨潤させ、試料として用いた。その後、Ca-45(約 7 kBq)を含む $CaCl_2$ 溶液をトレーサーとして塗布し、温度 288-323K で 72-238 時間拡散させた。拡散後、押し出し治具を用いて厚さ 0.5 mm 間隔で試料をセクショニングし、各試料片中の放射能を液体シンチレーションカウンターにより測定した。

を液体シンチレーションカウンターにより測定した。

【結果と考察】各試料片中の放射能分布より $Ca^{2+}$イオンの見かけの拡散係数を求めた。また、それらの温度依存性から拡散の活性化エネルギーを決定した。活性化エネルギーの $Ca^{2+}$イオン当量分率依存性を Fig.1 に示す。$Na^{+}$イオンの拡散の活性化エネルギーは、$Ca^{2+}$イオン当量分率の増加とともに、14.1 kJ $mol^{-1}$ から 22 kJ $mol^{-1}$ へと増加することが報告されている[2]。これに対し、$Ca^{2+}$イオンの拡散の活性化エネルギーはイオン当量分率に依存しないで、ほぼ一定の値(18 kJ $mol^{-3}$)をとった。このことから $Ca^{2+}$イオンの拡散は $Na^{+}$イオンとは異なる過程に支配されていることが示唆された。一方、同一の拡散温度では、$Ca^{2+}$イオンの見かけの拡散係数にイオン当量分率依存性は認められなかった。従って、Na/Ca 混在型モンモリロナイト中では、$Ca^{2+}$イオンは $Ca^{2+}$イオン当量分率に依存せず、単一の過程で拡散している可能性が高いと考えられる。$Ca^{2+}$イオンは選択的に層間に入りやすいこと等から、この支配的な拡散プロセスとして層間拡散が示唆された。

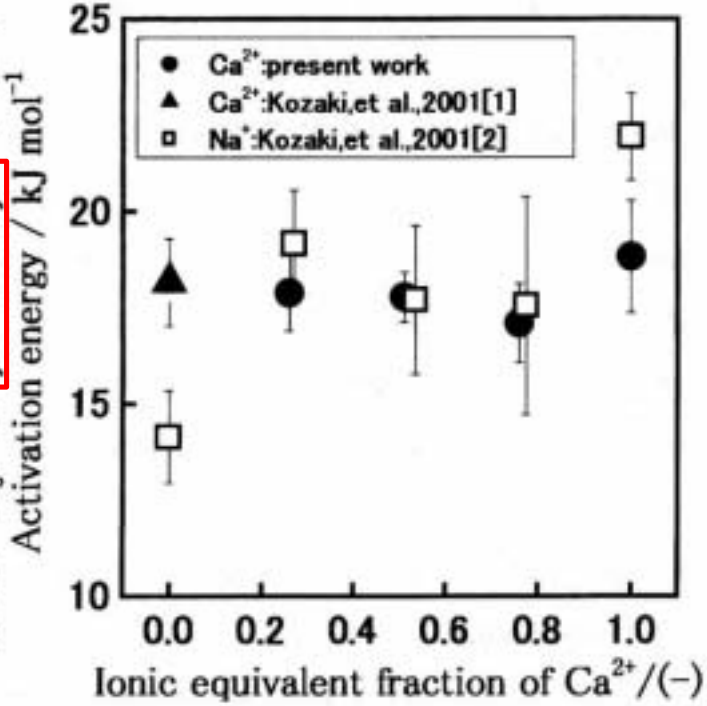



**Fig. 1** 拡散の活性化エネルギーの $Ca^{2+}$イオン当量分率依存性


【参考文献】[1] T. Kozaki et al., Diffusion Behavior of $Ca^{2+}$ Ions in Compacted Na-Montmorillonite, Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XXIV, 629-635(2001).

[2] T. Kozaki et al., Effects of Compaction and Exchangeable Cations on the Diffusion Process of Sodium Ions in Compacted Montmorillonite, Proc. of 6th International Workshop on Key Issues in Waste Isolation Research, Paris, France, 215-222(2001).

# ベントナイト内拡散
# ３件の報告を読み解くためのポイント

## ３件に共通

- 拡散の活性化エネルギーを実験的に求め、拡散メカニズムを検討している
- 層間拡散が支配的であること示唆している

## 共通でないこと

- トリチウム水、重水については有効拡散係数に基づいて、$Ca^{2+}$についてはみかけの拡散係数に基づいて議論されている。

## 岩石内拡散の場合との違い

- 膨潤した圧縮ベントナイトの中で、拡散経路が未解明
- $C$の勾配が拡散の駆動力なのか、$c_p$の勾配が拡散の駆動力なのか不明。みかけの拡散係数$D_a$がみかけとは限らないし、有効拡散係数$D_e$が有効とは限らない

$$J = -D_a \partial C / \partial x \qquad (1)$$

$C$：媒体単位体積あたりの放射性核種量(Bq m$^{-3}$)

$$J = -D_e \partial c_p / \partial x \qquad (2)$$

$c_p$：間隙水中における放射性核種濃度 (Bq m$^{-3}$)

# ベントナイト内拡散
# 層間拡散

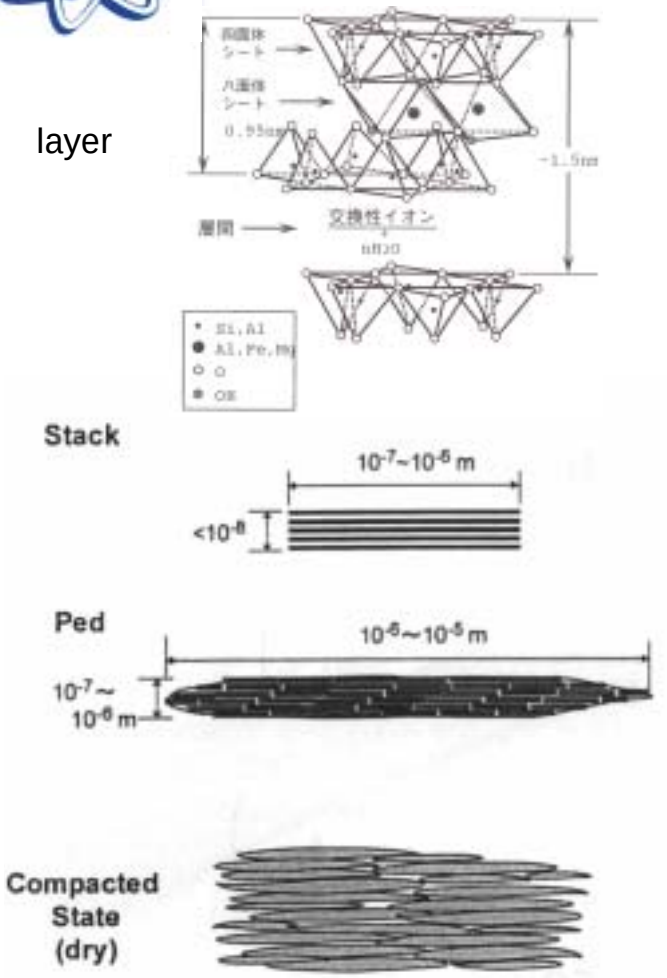
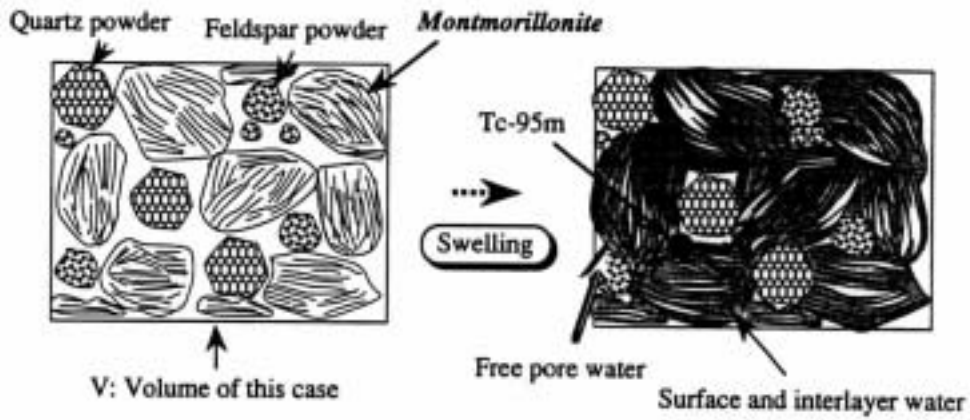



Fig.4 A schematic illustration of microstructural formation of compacted bentonite.

S. Suzuki et al., 2001




Y. Kuroda et al., 1997

- ✓圧縮ベントナイト内では、間隙内の自由水を介した拡散（細孔拡散）ではない。
- ✓間隙水中における濃度勾配を何らか仮定してそれに基づいて与えられる有効拡散係数はその意味が曖昧
- ✓みかけの拡散係数も測定され、それをもとにメカニズムが検討されている。

I45

# 圧縮ベントナイトの間隙水化学特性に関する研究(Ⅲ)
## ~水和イオン半径の異なるイオンの拡散係数に対する固液界面での誘電率の影響~
## Study on The Pore Water Chemistry of Compacted Sodium-Bentonite(Ⅲ)
## ~Effected of the dielectric constant at the solid-liquid interface to the diffusion coefficients of ions with different hydrated radii~

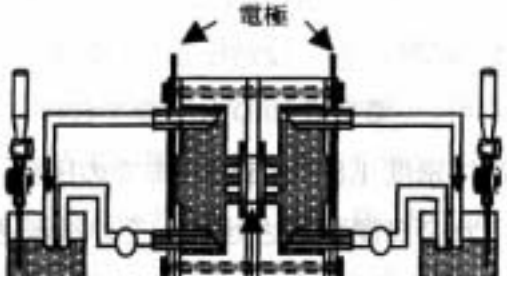
東海大院・工　○鈴木康之　大江俊昭　佐野絵理*
(*現 原安協(財))SUZUKI Yasuyuki　OHE Toshiaki　SANO Eri

圧縮ベントナイト中を通過するイオンには固液界面での誘電率分布が影響を与えると考えられる。そこで、イオン半径の異なる物質を破過させることにより拡散係数を算出し、拡散係数に対する固液界面での誘電率の影響を検討した。

キーワード：圧縮ベントナイト、誘電率、拡散係数、テトラアルキルアンモニウムイオン、重水

1.緒言　地層処分における安全評価を行う上で重要となるパラメータとして、拡散係数・分配係数・溶解度があるが、これらは固液界面での誘電率の影響を受けると考えられる。しかし、圧縮ベントナイト中では固体に対して水量が極端に少ないため、直接測定可能な拡散係数を対象に誘電率の影響を検討する。つまり半径の異なるテトラアルキルアンモニウムイオン(以下 TAA)を用いて破過試験を行うことにより、拡散係数に対する固液界面での誘電率の影響を検討することを目的とした。

2.方法　右の試験装置を用いて電気浸透法により実験を行った。ベントナイト(クニピア F)は圧縮密度 1.6Mg/m³ に調整し、右図セル内で二週間膨潤させた後実験を開始した。通常の Through Diffusion 法では試験期間が長期に及ぶため 1mA の電流を流し、イオンの移動を加速させ



2.方法　右の試験装置を用いて電気浸透法により実験を行った。ベントナイト(クニピア F)は圧縮密度 1.6Mg/m³ に調整し、右図セル内で二週間膨潤させた後実験を開始した。通常の Through Diffusion 法では試験期間が長期に及ぶため 1mA の電流を流し、イオンの移動を加速させることにより試験期間を短縮した。なお、同時に溶液が電気分解するため滴定装置により pH の制御を行い、変化を抑えるだけでなくアルカリによる変質も避けた。陽極側に TAA と重水を投入し、両極の濃度の測定を行った。(TAA はイオンクロマトグラフィー、重水は FT-IR)

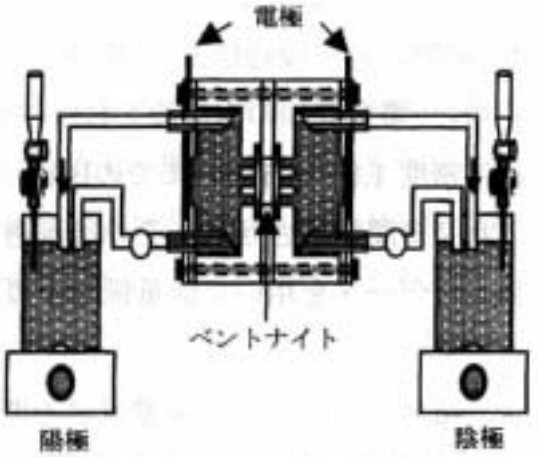


図 1.装置の概要図

3.結果　実験から得られた重水の拡散係数は文献値※と比較しても妥当な値であった。また重水と同時に添加した TAA の実効拡散係数を求めた。その結果を右図に示す。試験から求めた拡散係数とイオン半径の関係は、誘電率の影響を考慮した理論計算値と比較しても妥当な値となった。このことから、イオン半径が誘電率に影響を与えている可能性が示唆できる。なお、テトラエチルアンモニウムイオン(4.00Å)については現在試験中であるため詳細については当日発表する。

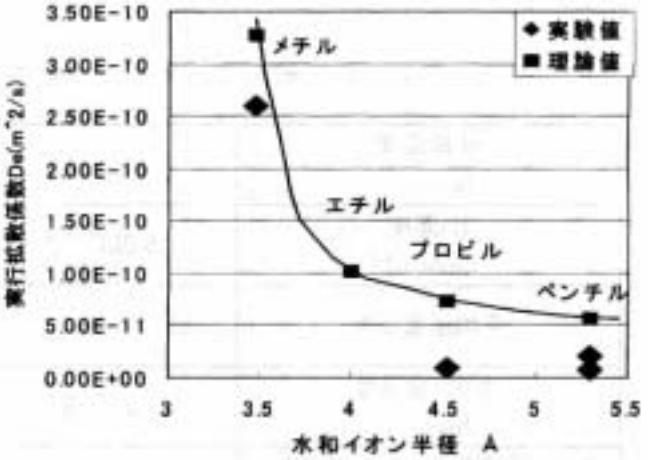


図 2　各イオン半径における実効拡散係数

本研究は(財)原子力環境整備促進・資金管理センターによる「平成 15 年度地層処分重要基礎研究調査」に基づく成果の一部である。

(参考文献)

※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)1991 年 3 月　P51～53

(社)日本原子力学会「2004年秋の大会」(2004年9月15～17日，京都大学)

# I48 ベントナイト系緩衝材の長期変質に関する実験的研究(8)
## アルカリの影響による圧縮ベントナイトの透水性変化のモデリング

Experimental Study on Long-Term Alteration of Bentonite Buffer Materials (8)
Modeling of variation in permeability of compacted bentonite with alkaline fluid.

原研 ○髙澤真由美 山口徹治 坂本好文
Mayumi TAKAZAWA Tetsuji YAMAGUCHI Yoshifumi SAKAMOTO
赤井政信 田中忠夫 中山真一
Masanobu AKAI Tadao TANAKA Shinichi NAKAYAMA

要約：ベントナイト系緩衝材の透水係数の長期予測を行うために解析コードを整備した。入力データを提供するために行ったアルカリ拡散試験及びベントナイト変質試験(モンモリロナイトの変質速度測定試験)の結果を模擬した解析を行ったところ、概ね再現することができ、解析コードの妥当性が部分的に証明された。

キーワード：ベントナイト系緩衝材、変質、地球化学反応解析、透水係数、長期予測

### 1. はじめに

処分場構造材であるセメントに起因するアルカリ性地下水はベントナイト系緩衝材を変質させ、その物理的隔離機能である止水性を長期的に低下させる可能性がある。そのようなベントナイト系緩衝材の変質及びそれに伴う緩衝材の透水性の経時変化を定量化するためには、鉱物変質速度、透水係数、アルカリ拡散係数など実験的に得られる知見に基づいて物質移行－変質に関する連成解析を行う必要がある。そこで、ベントナイト系緩衝材における地球化学反応とベントナイト系緩衝材が変質することによる物理的パラメータの変化を考慮できる、物質移行－変質連成解析コードの開発を行った。

### 2. 物質移行－変質連成解析コード

ベントナイト系緩衝材の止水性はベントナイトの主要鉱物であるモンモリロナイトの性質によるものであり、変質によってモンモリロナイト量が減少することにより、ベントナイト系緩衝材の止水性が低下すると考えられる。ベントナイト系緩衝材中のモンモリロナイト量の経時変化を解析によって求め、止水性の変化を予測することとした。

物質移行－変質連成解析コードは、PHREEQC[1]を用いた地球化学反応解析と、物質移行解析をカップリングしたコードであり、地球化学反応に伴う物質移動条件の変化(透水係数、空隙率及び拡散係数の変化)を同時に反映しながら変質挙動を解析する。

図-1 計算の流れ

## 2. 物質移行－変質連成解析コード

ベントナイト系緩衝材の止水性はベントナイトの主要鉱物であるモンモリロナイトの性質によるものであり、変質によってモンモリロナイト量が減少することにより、ベントナイト系緩衝材の止水性が低下すると考えられる。ベントナイト系緩衝材中のモンモリロナイト量の経時変化を解析によって求め、止水性の変化を予測することとした。

物質移行－変質連成解析コードは、PHREEQC[1]を用いた地球化学反応解析と、物質移行解析をカップリングしたコードであり、地球化学反応に伴う物質移動条件の変化(透水係数、空隙率及び拡散係数の変化)を同時に反映しながら変質挙動を解析する。

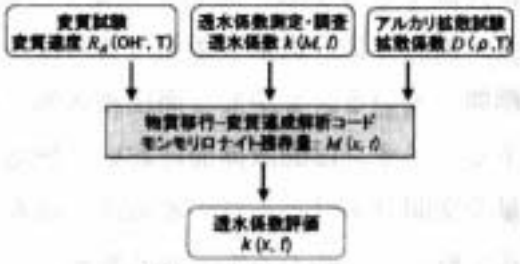


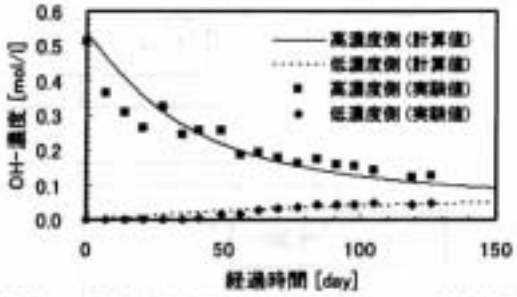

図-1 計算の流れ

ベントナイト系緩衝材中のモンモリロナイトの溶解速度は別途行っている実験から $OH^-$濃度と温度に依存する式であらわされ[2]、ベントナイト系緩衝材中の $OH^-$の拡散係数は同様に実験により乾燥密度と温度の関数としてあらわされた[3]。また、ベントナイト系緩衝材の透水係数は、モンモリロナイト量の関数となると考えた。これらの関係式を入力として、物質移行－変質連成解析コードによりベントナイト系緩衝材の透水係数の空間分布・時間分布を予測する(図-1)。

## 3. 解析による実験結果の再現

アルカリ拡散試験[3]においては、図-2 に示すような $OH^-$濃度の経時変化の後半部分(56 日以降)で定常拡散となっていたことから有効拡散係数を得た。ここで、開発した解析コードを用いて、前半部分における $OH^-$濃度の変化を含めて実験結果の再現を試みた。図-2 に示すように、実験結果をよく再現できた。また、圧縮ベントナイトの変質試験[2](1 M NaOH 溶液・90℃)を模擬した解析を行ったところ、モンモリロナイトの残存量と液相組成について、概ね再現することができた。

これらの結果から解析コードの妥当性が部分的に証明された。今後は解析コードの検証のために長期透水試験を実施し、計算による予測と実験結果とを照合することによりコードの検証を行う。




条件：ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ:ｹｲ砂=70wt%:30wt%、試料厚さ 10mm、70℃、高濃度側に模擬ｾﾒﾝﾄ平衡水、低濃度側に降水系地下水

図-2 アルカリ拡散試験模擬計算結果
($OH^-$濃度の経時変化)

【謝辞】
本報告は、経済産業省からの委託によって行った研究成果の一部である。

【参考文献】

(1) Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J.: User's Guide to PHREEQC (Version 2)--A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259, Denver, Colorado 1999.
(2) 坂本ら、日本原子力学会 2004 年春の年会要旨集, p.835 (2004)
(3) 赤井ら、日本原子力学会 2004 年春の年会要旨集, p.836 (2004)

# ベントナイト内拡散，収着，溶解度の総合理解

- ✓静電ポテンシャル分布φを明らかにして、それをもとに拡散係数、収着、溶解度を予測しようとする研究
- ✓固液界面で水の誘電率ζが局所的に低下していることが重要なポイント
- ✓誘電率の影響を考慮した理論値と、拡散係数の実測値が比較されている。

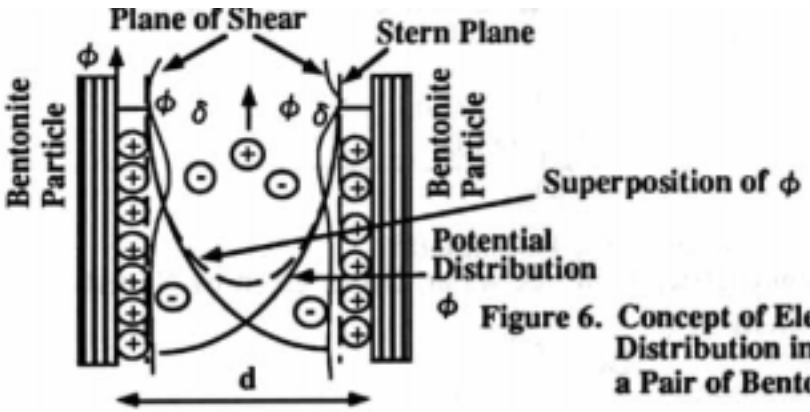



Figure 6. Concept of Electric Potential Distribution in Interlayer of a Pair of Bentonite Particles

The electric potential distribution in the direction of perpendicular to infinite plane with respect to one-dimension is given as Poisson-Boltzmann equation[17].

$$\frac{d^2\phi}{dX^2} = -\frac{4\pi}{\zeta}\sum_i \left\{ Z_i n_i e \exp\left(-\frac{Z_i e \phi}{kT}\right)\right\} \qquad (9)$$

Where, $\phi$ is the local electric potential(V), X is the distance(m), $\zeta$ is the permittivity(water:6.933x$10^{-10}$c/Vm), $Z_i$ is the valence of the ion i(number), $n_i$ is the

T. Sato et al., 1995

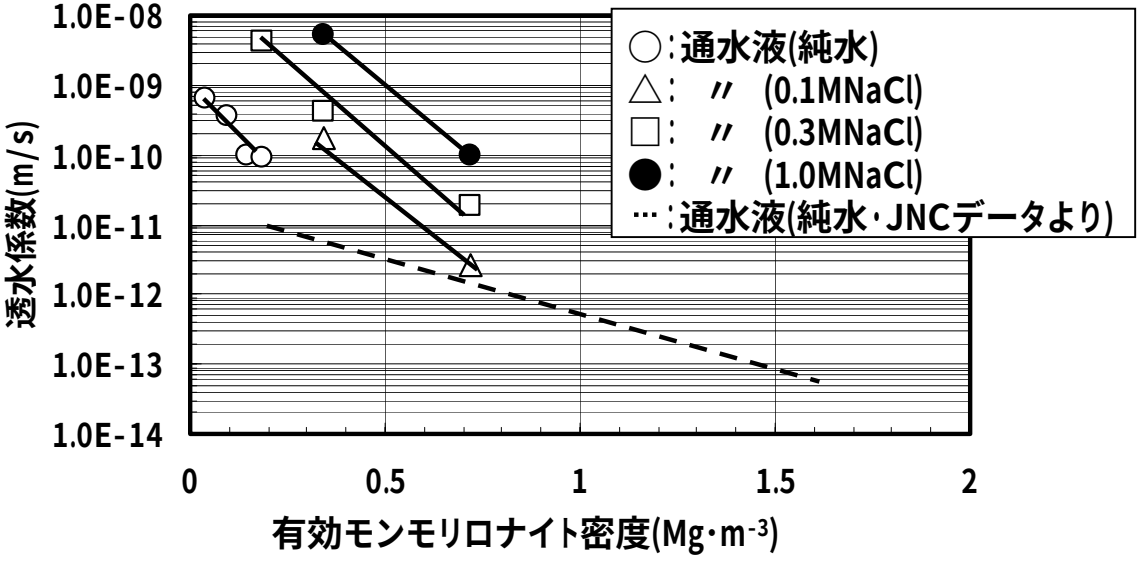
# ベントナイト内拡散
# 長期的に変質しても拡散支配か？

## 背景

✓ベントナイト系緩衝材の透水係数はモンモリロナイトという成分鉱物の量に依存する
✓モンモリロナイトは処分場構造材であるセメントの溶出に伴うアルカリ性地下水によって溶解する

## 研究内容

✓緩衝材中でのアルカリ成分の浸入を定量的に評価するための**アルカリ拡散試験**
✓高pH水溶液によるベントナイトの変質を定量化するための**変質試験**
✓これらの知見を取り入れて透水係数の長期変化を予測する**物質移行－変質連成解析コードの開発**




図：　ベントナイト－砂混合土の透水係数の実験値及び文献値。ベントナイト系緩衝材の透水係数は、モンモリロナイト含有量と間隙水の塩濃度に依存する。

# ベントナイト内拡散の研究　傾向と対策

**傾向**

✓細孔拡散ではなく、層間拡散が支配的との説が有力。

✓透過拡散法で得られる有効拡散係数ばかりでなく、非定常法で得られるみかけの拡散係数から重要な知見が得られている。

✓拡散係数だけでなく分配係数や溶解度も予測する手法の開発や、ベントナイトが長期的に変質して拡散支配でなくなるか否か等を予測するための研究が実施されている。

**対策**

学会発表を理解するためには、予稿を読むとともに以下の点を復習しておきましょう。

活性化エネルギー、層間拡散、異方性、モンモリロナイト、非定常法、みかけの拡散係数、静電ポテンシャル、誘電率分布、アルカリ変質