粘土緩衝材中の拡散現象

2009年度日本原子力学会バックエンド部会週末基礎講座

2009年10月24日(土)、25日（日）
北海道大学学術交流会館

北海道大学大学院工学研究科
エネルギー環境システム専攻
小崎　完

粘土緩衝材中の拡散現象

内　容

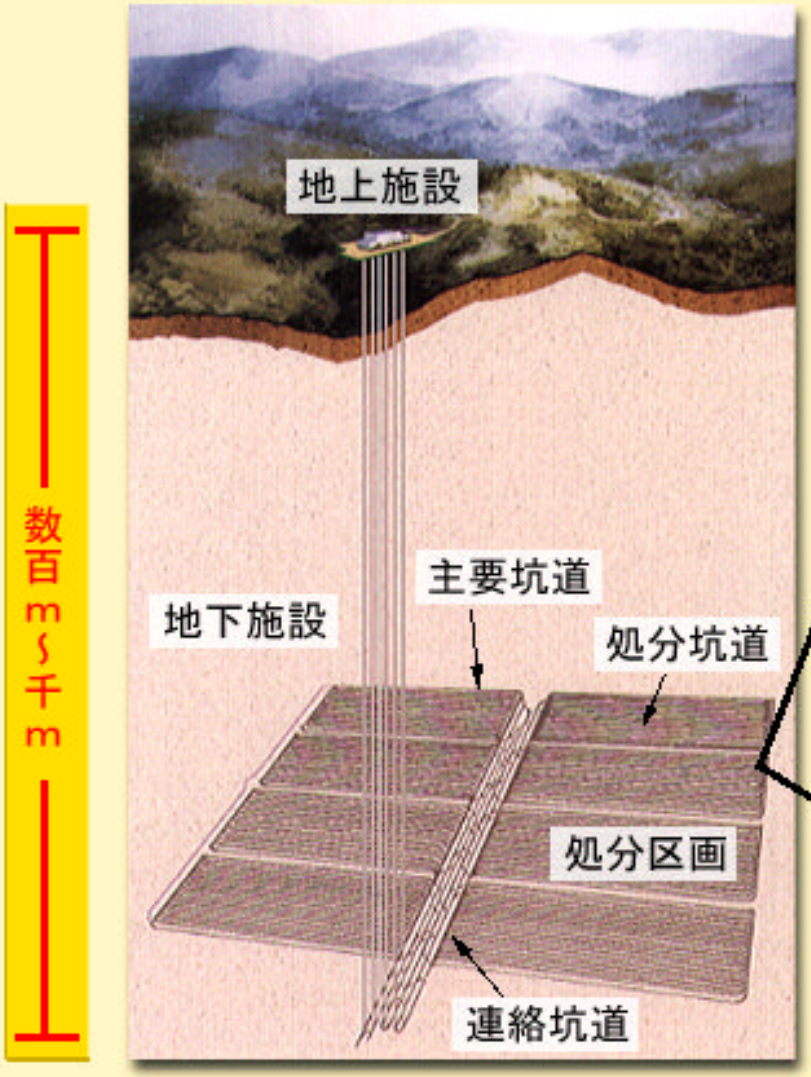
1．地層処分における粘土緩衝材の役割

2．拡散とは

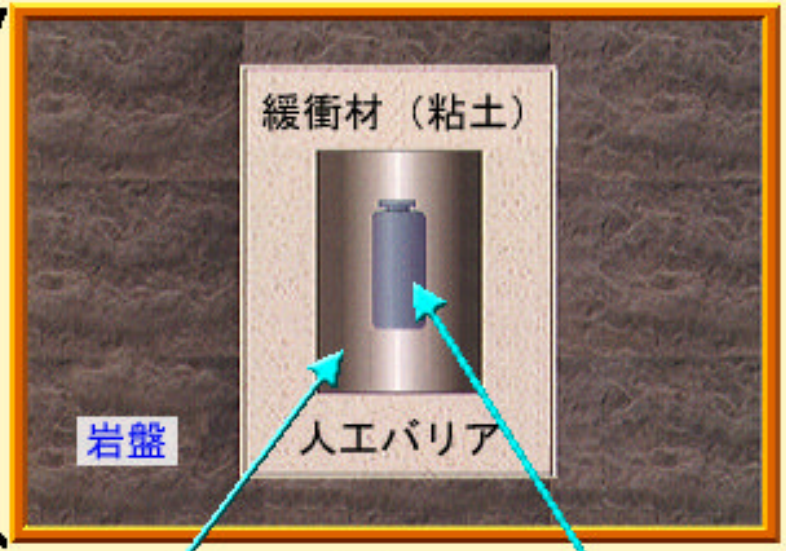
3．粘土緩衝材中の放射性核種の拡散挙動

4．拡散メカニズム解明に向けた実験的アプローチ

高レベル放射性廃棄物地層処分場イメージ



安定な地層に、性能に余裕を持たせた人工バリアを含む多重バリアシステムを構築

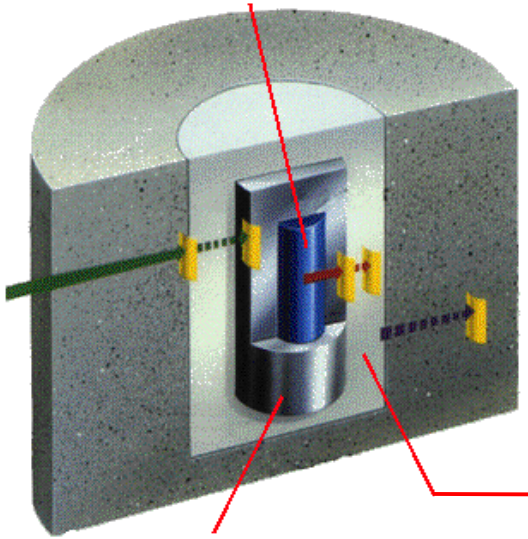


オーバーパック
（金属製の容器）

ガラス固化された
高レベル放射性廃棄物

出典：JNCリーフレット 地層処分研究開発

ガラス固化体



オーバーパック

緩衝材（ベントナイト）

主要構成鉱物: モンモリロナイト

- 透水性
- 膨潤性
- 自己シール性
- 熱伝導性
- 安定性
- 拡散
- 収着性
- 価格

粘土緩衝材中の拡散現象

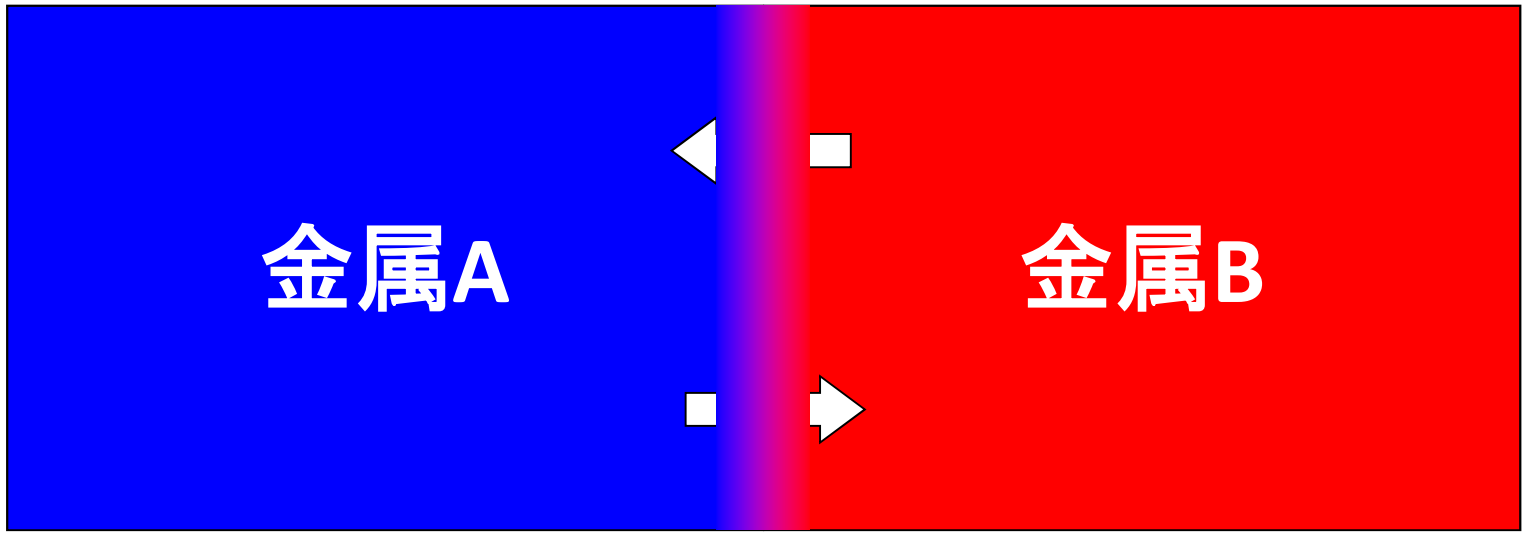
内　容

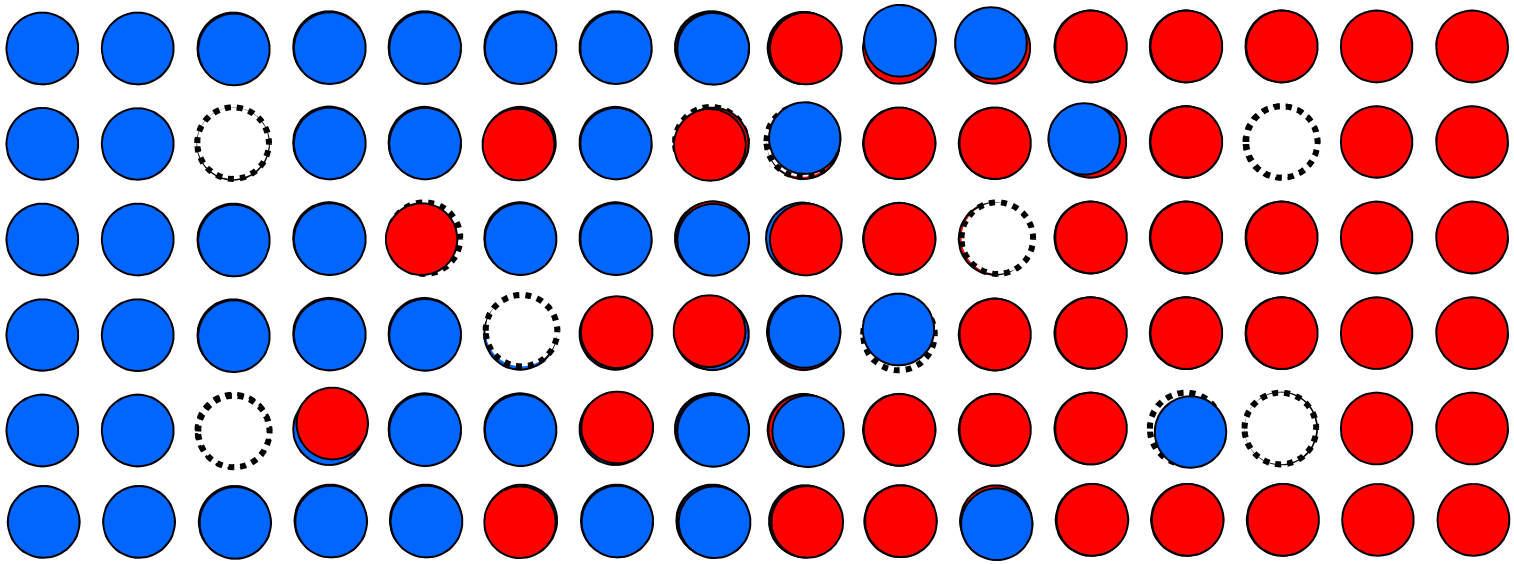
1．地層処分における粘土緩衝材の役割

2．拡散とは

3．粘土緩衝材中の放射性核種の拡散挙動

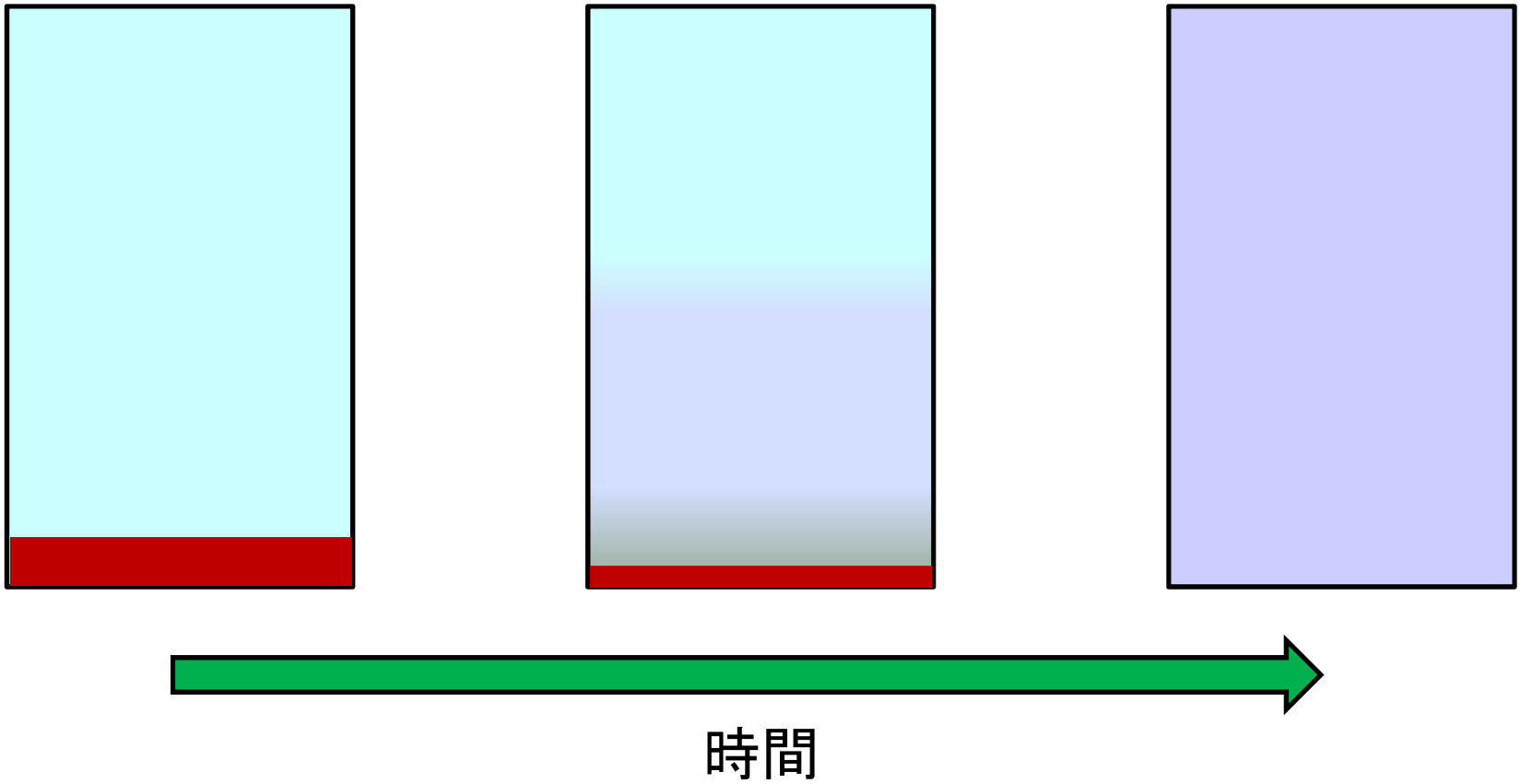
4．拡散メカニズム解明に向けた実験的アプローチ





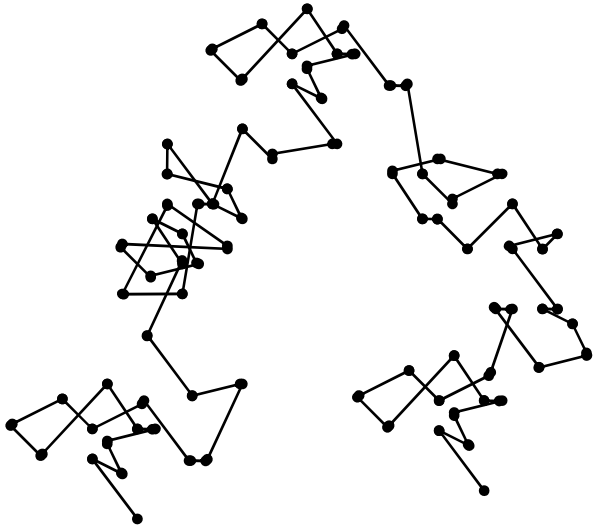
相互拡散

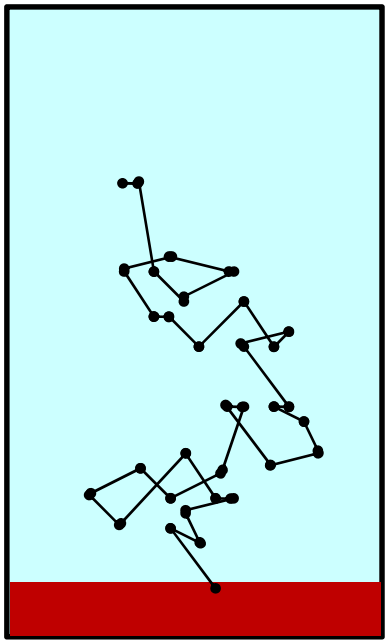
溶液中の拡散現象



ブラウン運動

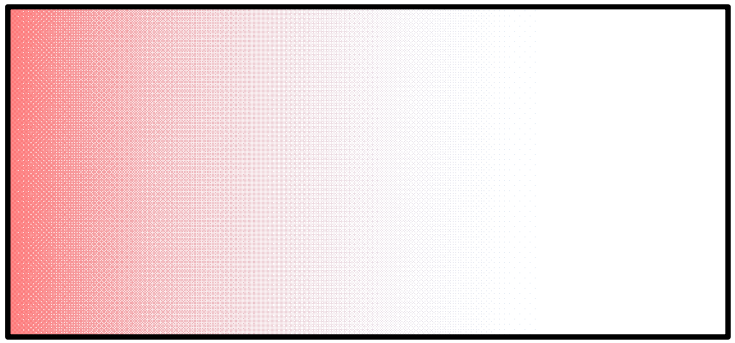
Robert Brown (1773-1858)





Fickの第1法則

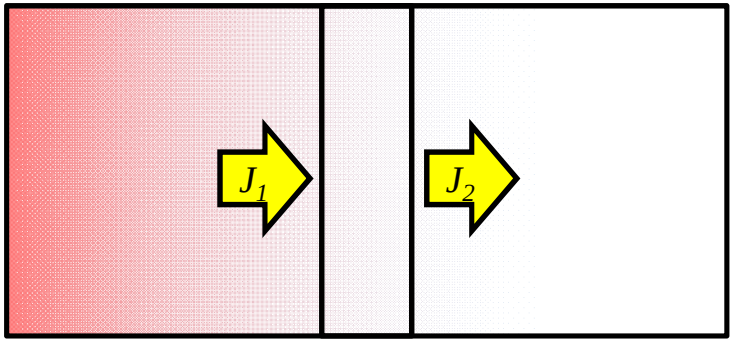
Adolf Fick(1829-1901)



$$J = -D\frac{dC}{dx}$$

J : 流束（mol m^{-2} s^{-1}）
D: 拡散係数（m^{2} s^{-1}）
C: 濃度（mol m^{-3}）
x : 距離（m）

拡散方程式（Fickの拡散の第2法則）



$x \quad x+\Delta x$

断面積SでxからΔxまでの微量領域における拡散種の量の時間変化は、

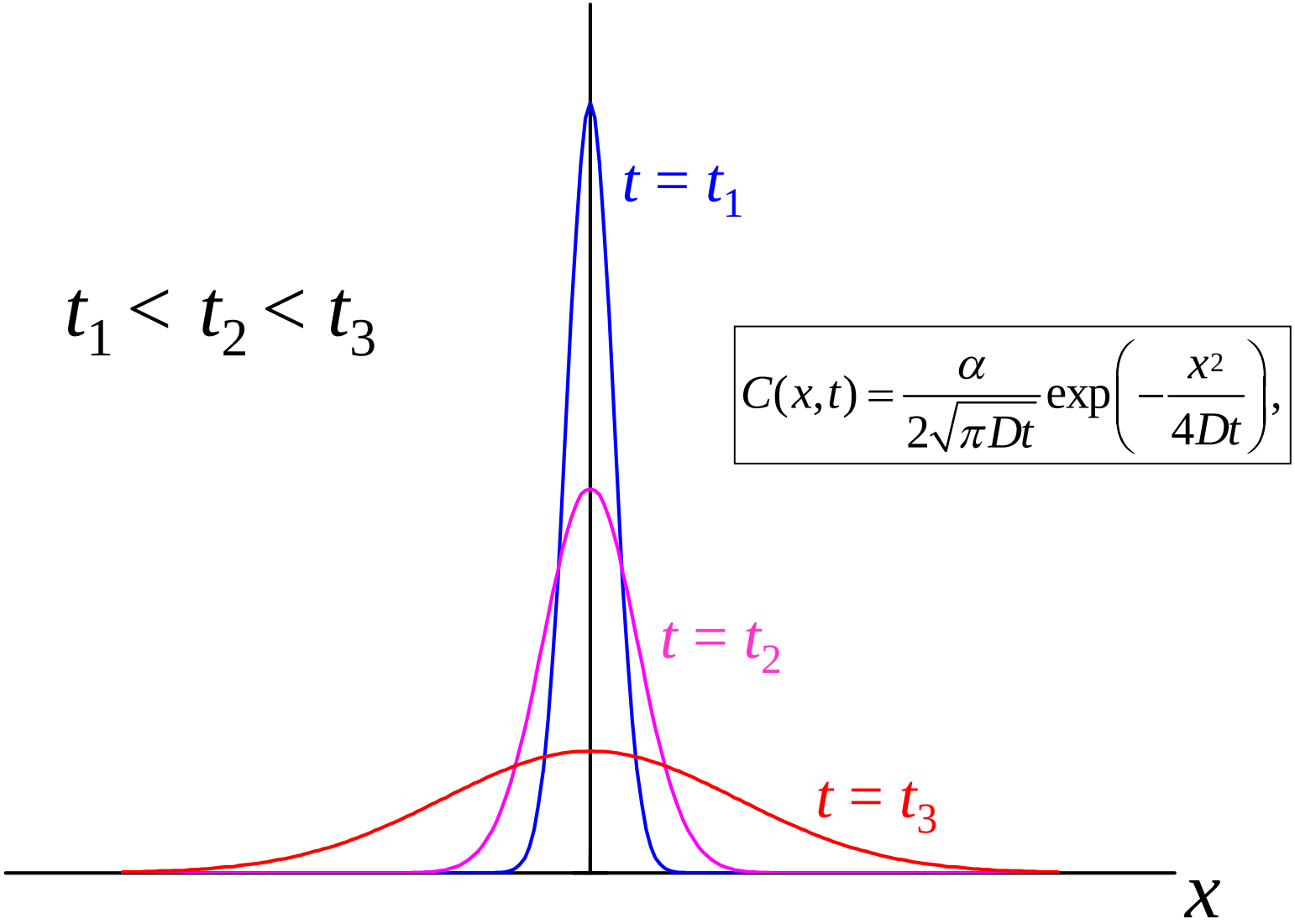
$$J_1 = -D\left[\frac{\partial C}{\partial x}\right]_x, \quad J_2 = -D\left[\frac{\partial C}{\partial x}\right]_{x+\Delta x} = -D\left[\frac{\partial C}{\partial x}\right]_x - D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\Delta x$$

$$\frac{\partial C}{\partial t}\Delta V = \left(J_1 - J_2\right)\Delta S = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\Delta V$$

すなわち、

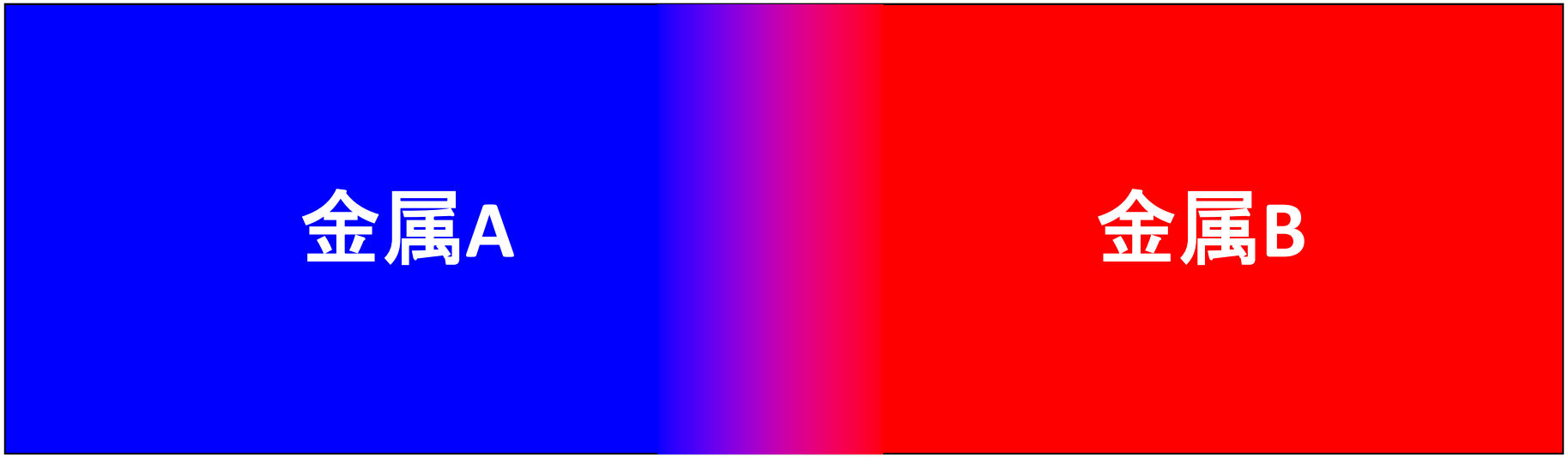
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

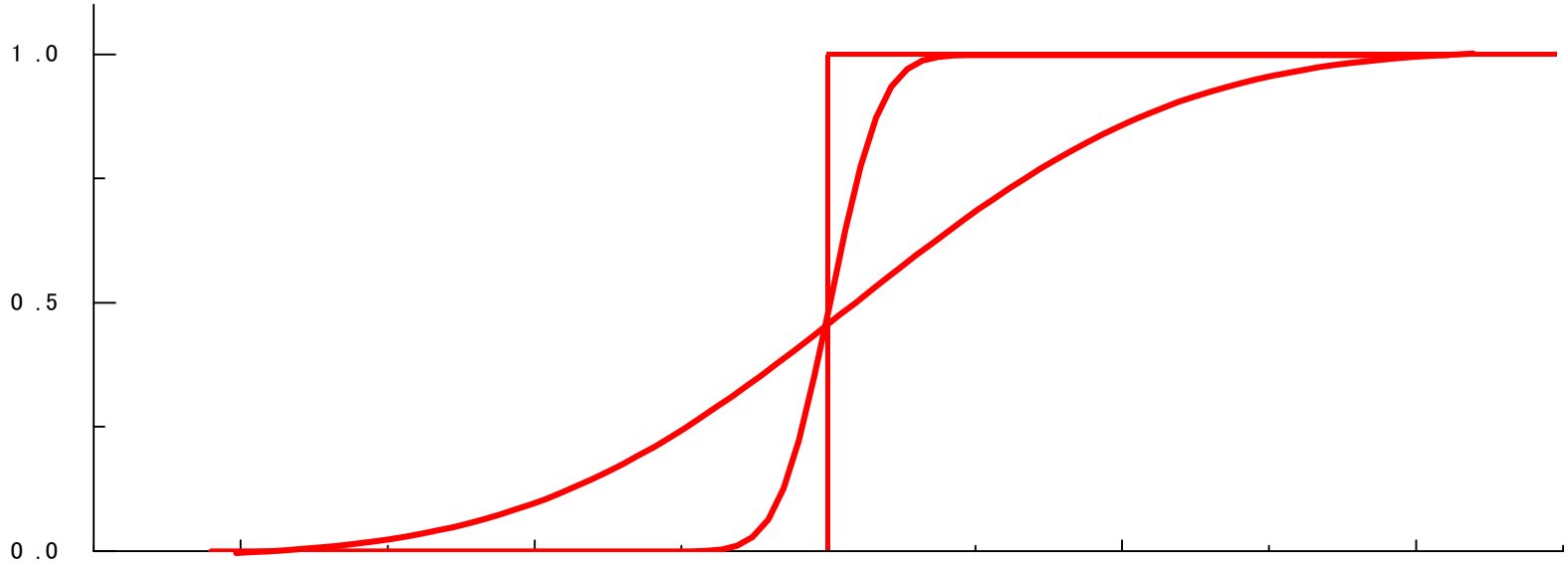
拡散方程式の解の一例（薄膜拡散源）



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

拡散方程式の解の一例（相互拡散）



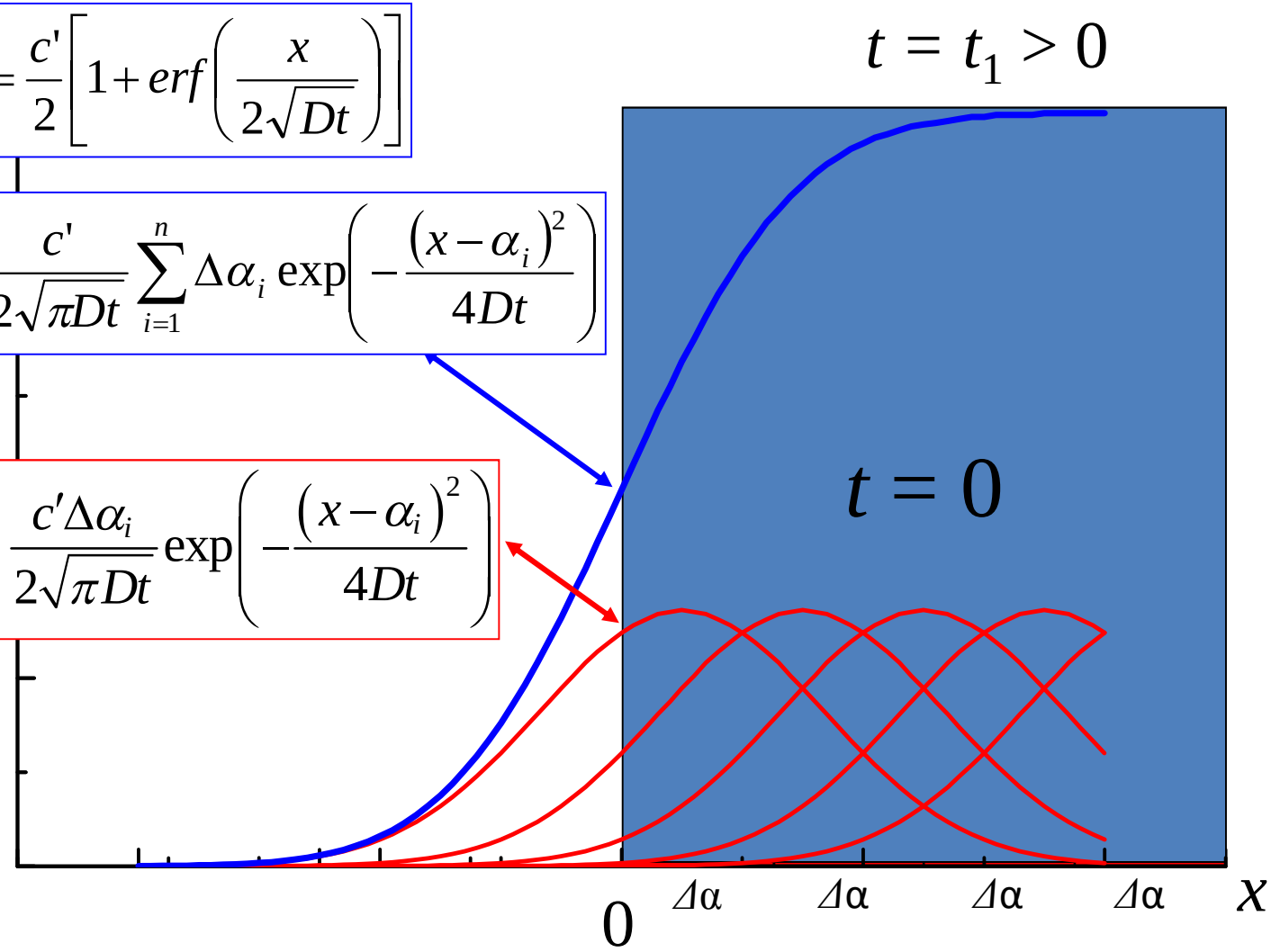


拡散方程式の解の一例（相互拡散）

$$C(x,t)=\frac{c'}{2}\left[1+erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]$$

$$C(x,t)=\frac{c'}{2\sqrt{\pi Dt}}\sum_{i=1}^{n}\Delta\alpha_i\exp\left(-\frac{(x-\alpha_i)^2}{4Dt}\right)$$

$$C(x,t)=\frac{c'\Delta\alpha_i}{2\sqrt{\pi Dt}}\exp\left(-\frac{(x-\alpha_i)^2}{4Dt}\right)$$



粘土緩衝材中の拡散現象

内　容

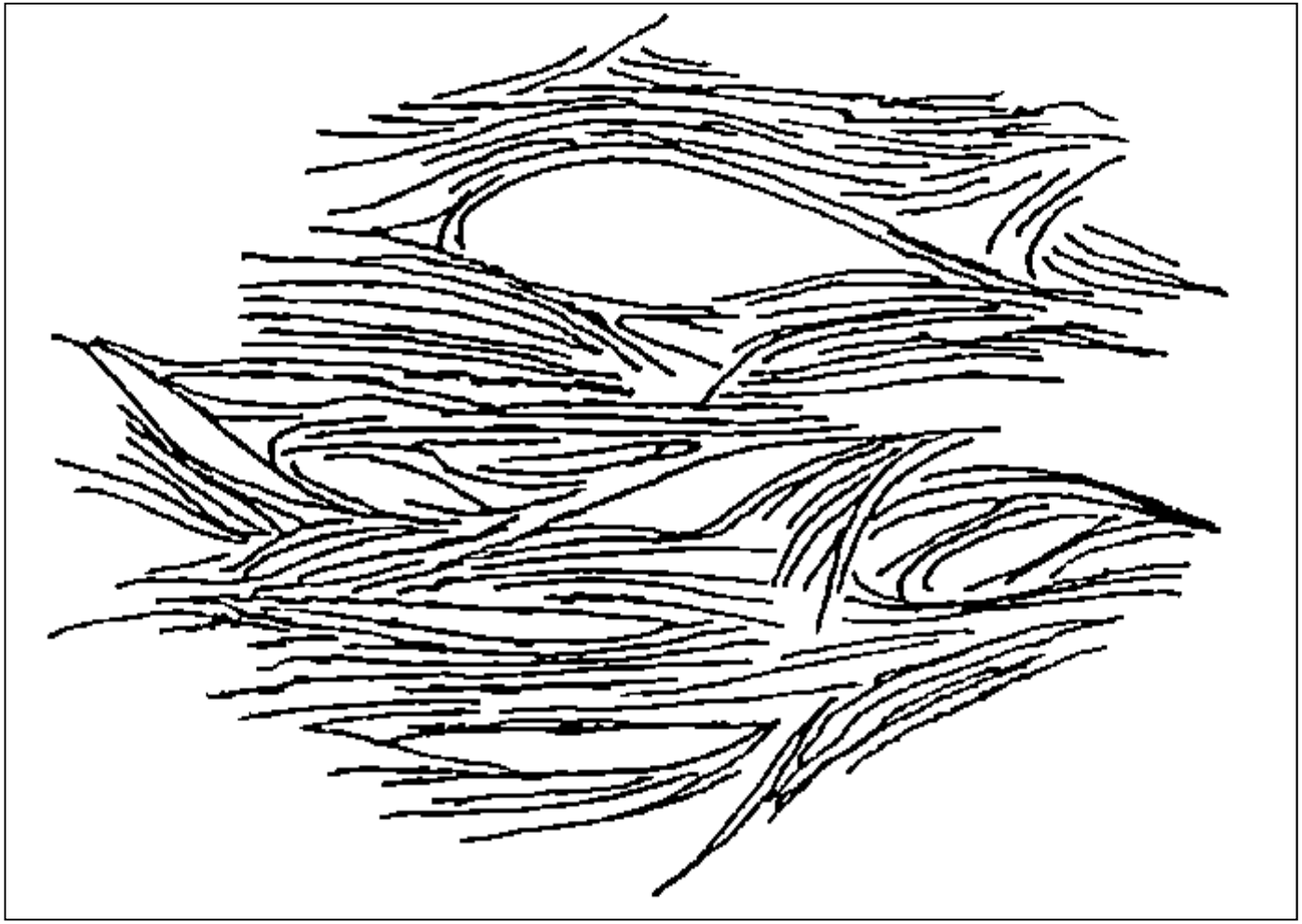
１．地層処分における粘土緩衝材の役割

２．拡散とは

３．粘土緩衝材中の放射性核種の拡散挙動

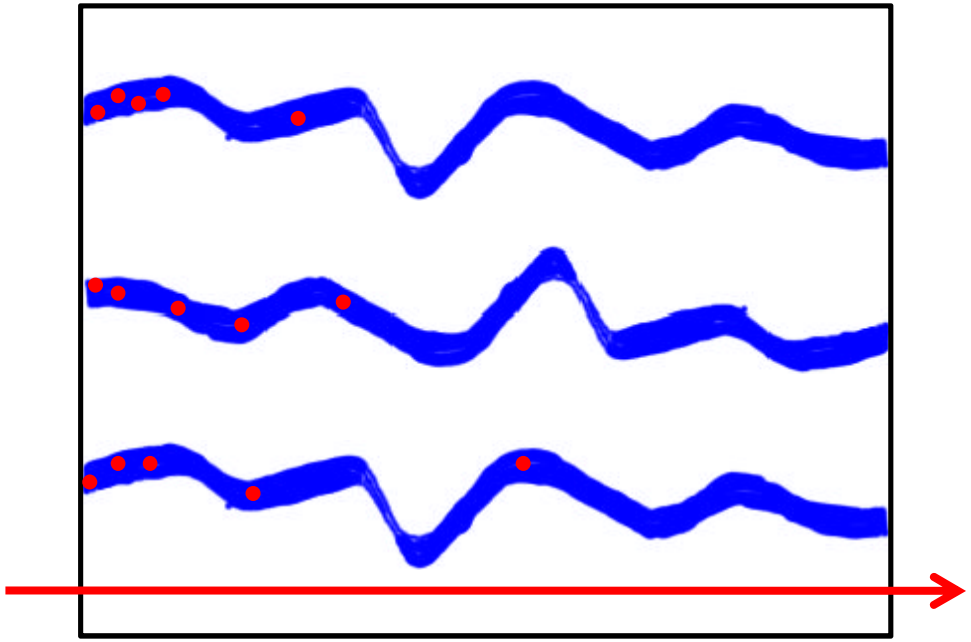
４．拡散メカニズム解明に向けた実験的アプローチ

圧縮ベントナイトの内部微細構造イメージ例



(Pusch, Eng. Geol., 28, 1990)

多孔質媒体中の拡散



実効拡散係数, *De*

収斂度(constrictivity)

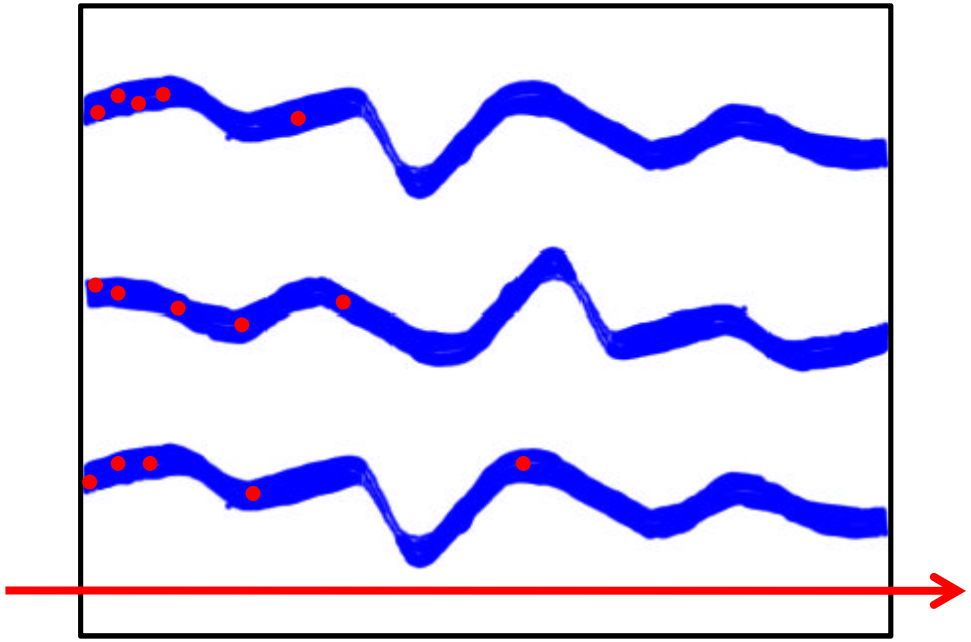
自由水中の拡散係数

$$J = -\varepsilon \cdot \frac{\delta}{\tau^2} \cdot D_w \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

空隙率(porosity)

屈曲度(tortuosity)

多孔質媒体中の拡散



細孔拡散モデル

$$D_a = \frac{1}{\varepsilon + \rho K_d} D_e = \frac{1}{\varepsilon + \rho K_d} \varepsilon D_p = \frac{1}{\varepsilon + \rho K_d} \varepsilon \frac{\delta}{\tau^2} D_0$$

見かけの拡散係数

収着による遅延効果

実効拡散係数

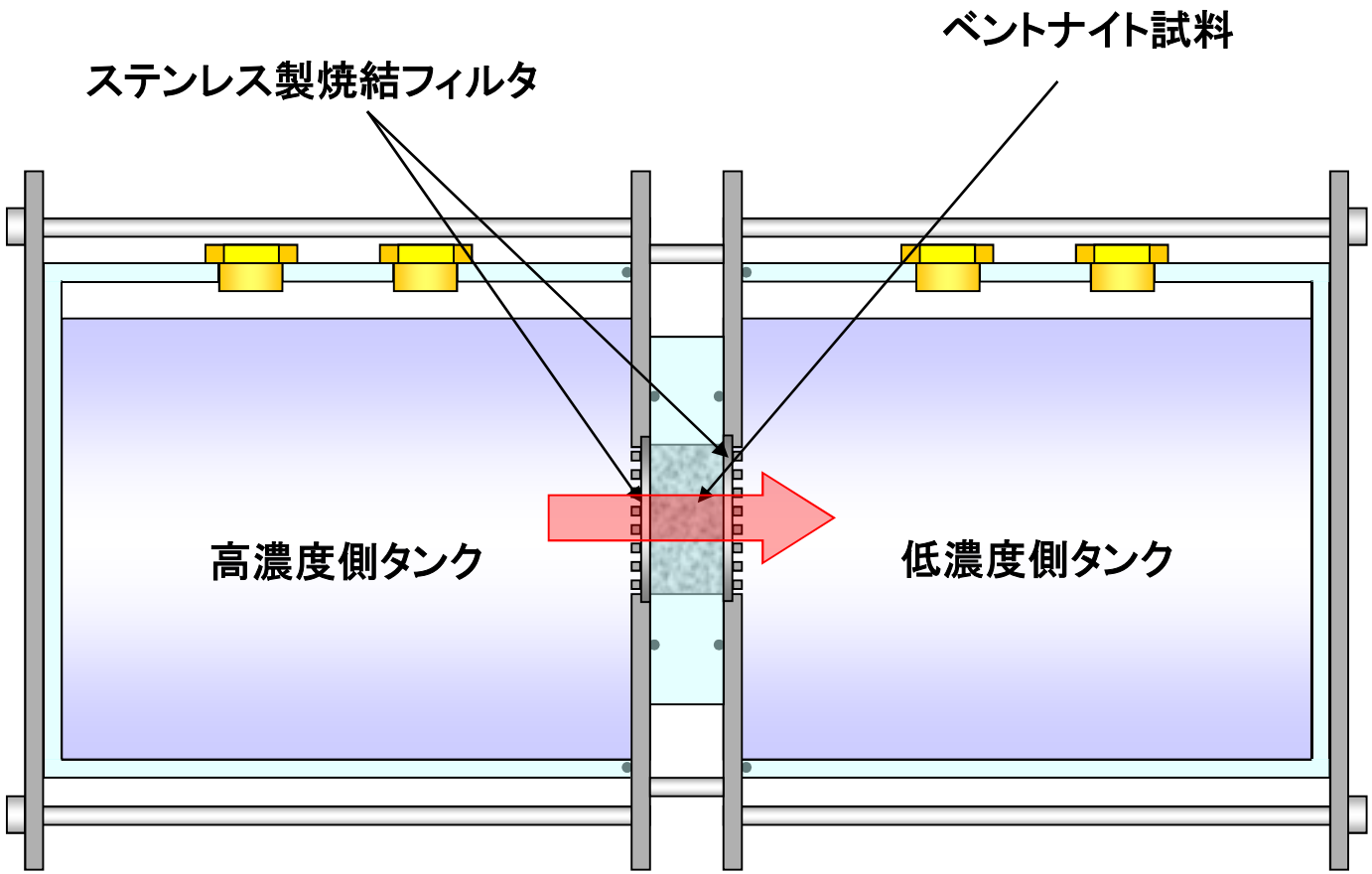
間隙率

間隙の拡散係数

幾何学的形状因子

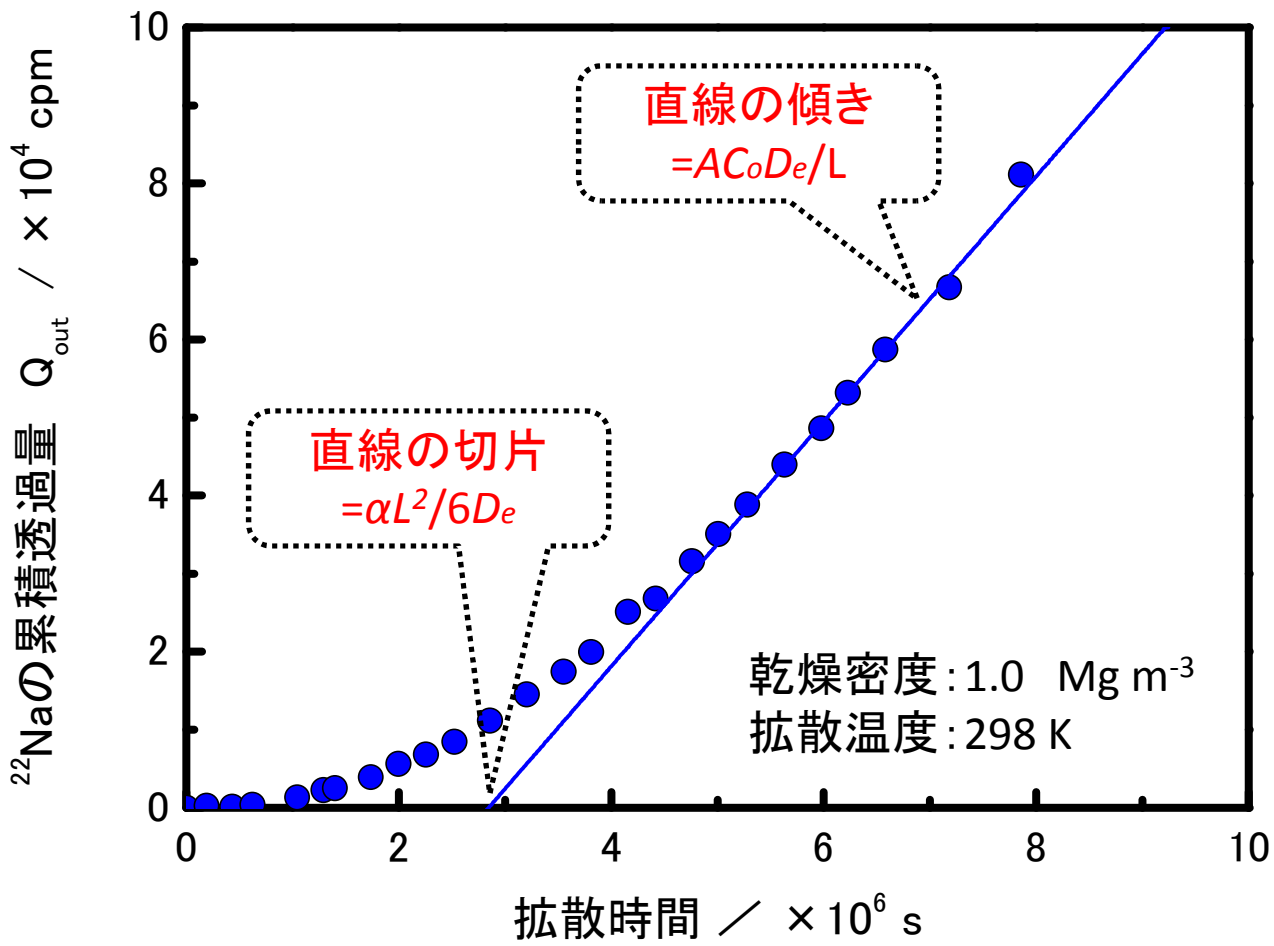
自由中の拡散係数

粘土中の放射性核種の実効拡散係数の測定法



透過拡散実験結果の一例

（Na型モンモリロナイト中の^{22}Naの拡散）



$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{De}{\alpha}\left(\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}\right)$$

$$\begin{bmatrix} t=0 & : & C_{x,t}=0 & 0 \le x \le L \\ t>0 & : & C_{x,t}=C_0 & x=0 \\ & & C_{x,t}=0 & x=L \end{bmatrix}$$

$$\frac{Q_{out}}{ALC_0} = \frac{D_e t}{L^2} - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\frac{(-1)^n}{n^2}\exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{L^2 \alpha}\right)\right\}$$

$$Q_{out} = ALC_0\left(\frac{D_e}{L^2}t - \frac{\alpha}{6}\right) \quad (t \to \infty)$$

A: 試料断面積
L : 試料長
C_0: トレーサ濃度（高濃度側）
α: 収着容量（$\varepsilon+\rho \cdot Kd$）

粘土中の放射性核種の見かけの拡散係数の測定法

粘土の圧縮および含水

↓

放射性トレーサの塗布

↓

拡　散

↓

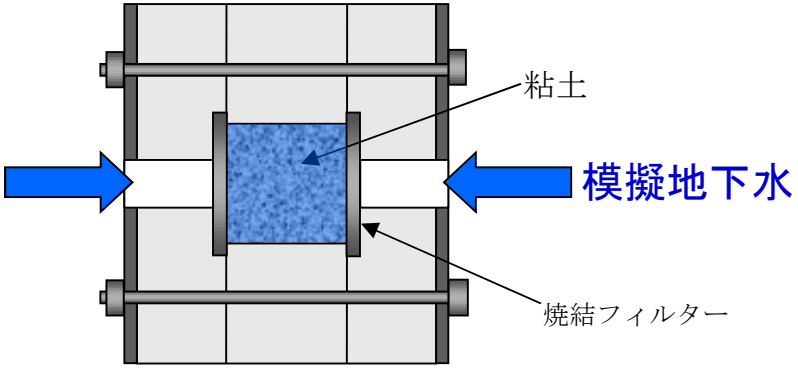
スライス

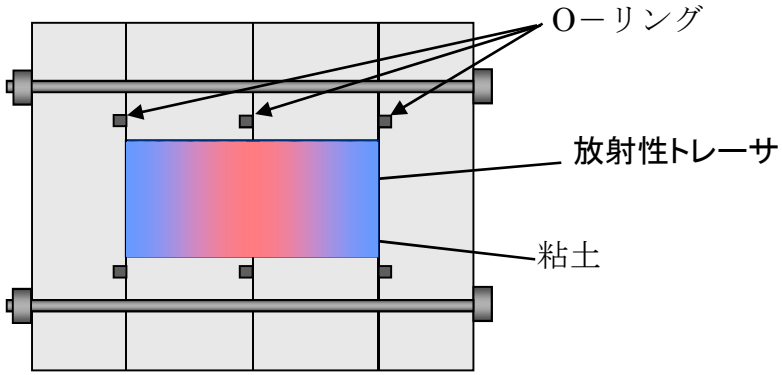
↓

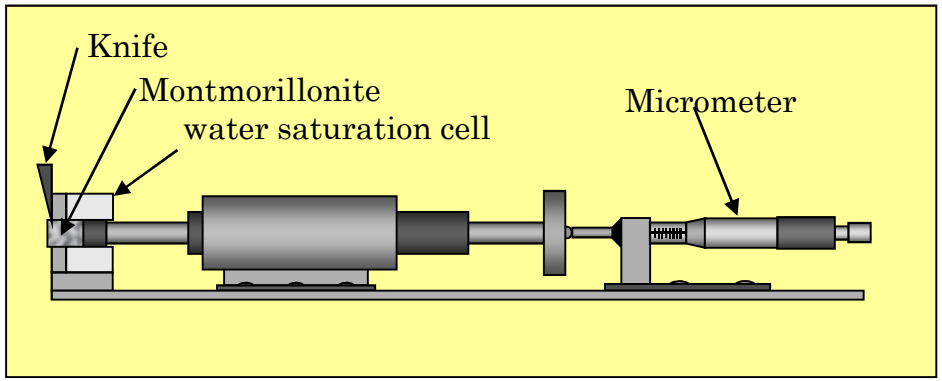
放射能測定

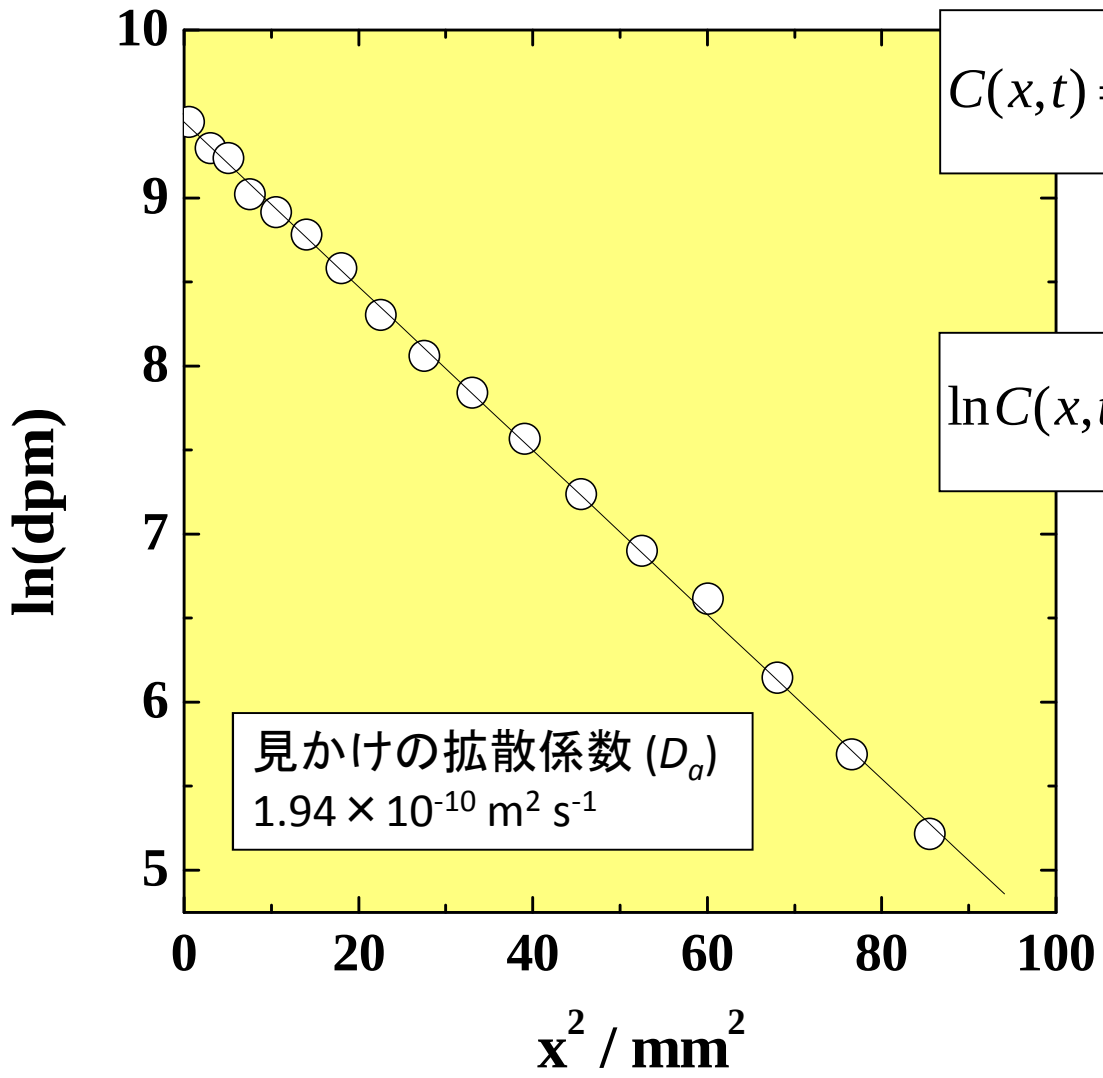
↓

拡散係数の算出









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

両辺の対数を取ると

$$\ln C(x,t) = \ln \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi D t}} - \frac{1}{4Dt} x^2$$

直線の傾き

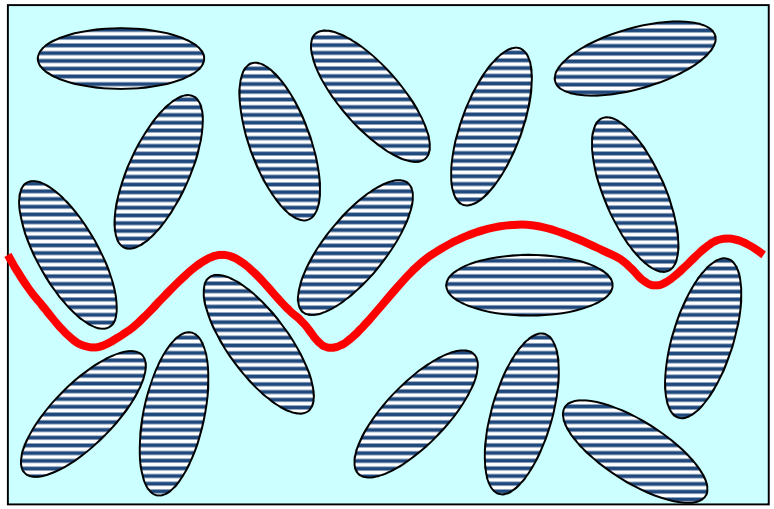
拡散終了後の粘土中のHTO（トリチウム）の濃度分布

(拡散温度：298K, 拡散時間：6.6h)

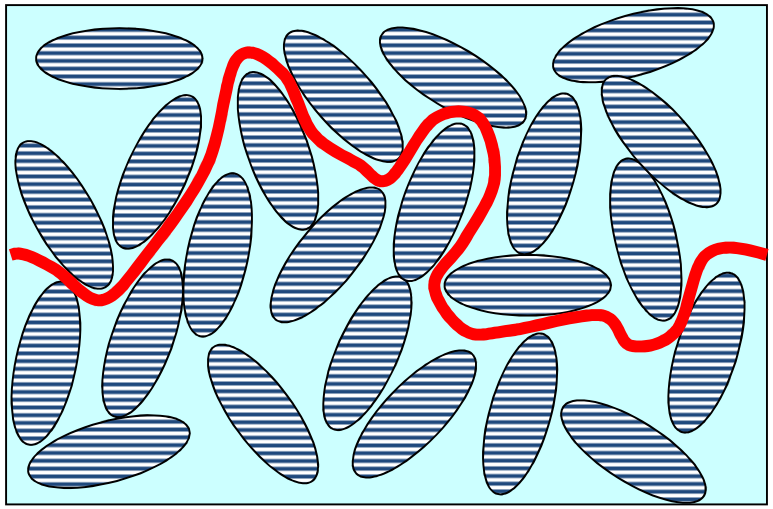
拡散係数に影響を及ぼす因子

- 核種の化学形態
- 試料密度（間隙率）
- 粘土試料組成
- イオン強度
- 拡散温度
- 実験雰囲気
- 共存イオン濃度
- 交換性陽イオン種
- ・・・・・

拡散係数に及ぼす試料密度の影響



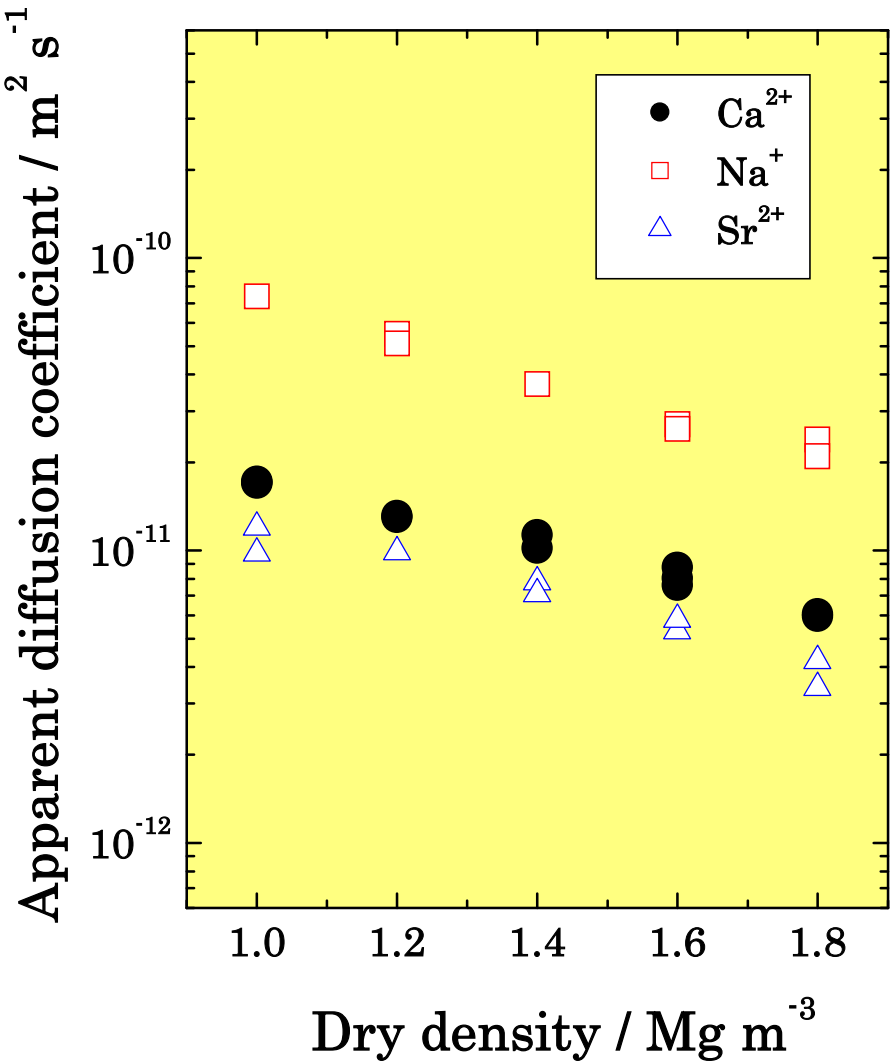
低圧縮ベントナイト試料



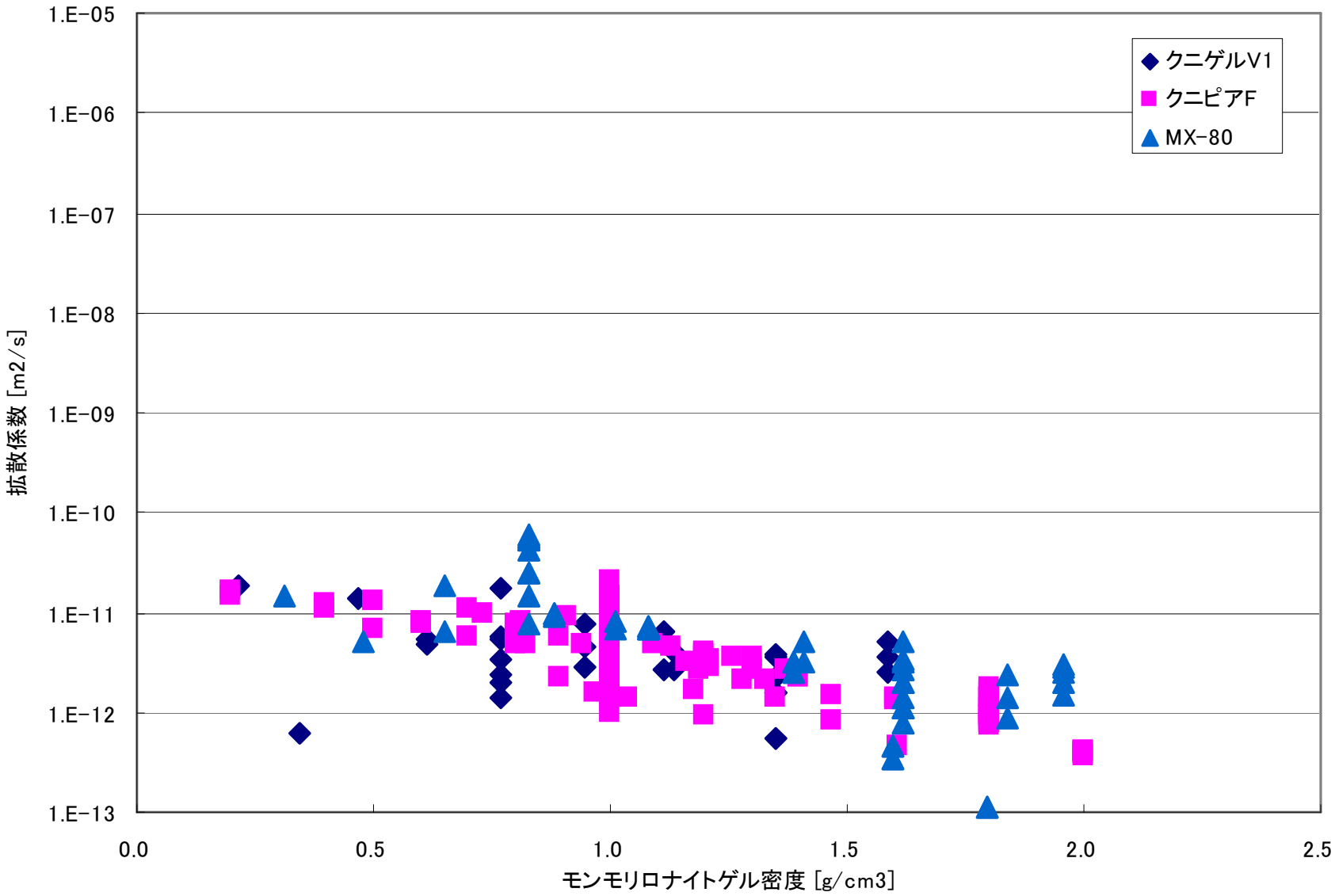
高圧縮ベントナイト試料

細孔拡散モデル

$$D_a = \frac{1}{\varepsilon + \rho K_d} D_e = \frac{1}{\varepsilon + \rho K_d} \varepsilon D_p = \frac{1}{\varepsilon + \rho K_d} \varepsilon \frac{\delta}{\tau^2} D_0$$



イオン交換水で膨潤したNa型モンモリロナイト中のCa^{2+}, Na^{+}およびSr^{2+}イオンの見かけの拡散係数（乾燥密度依存性、拡散温度：298K)



ベントナイト中のCs^+の見かけの拡散係数

粘土緩衝材中の拡散現象

内　容

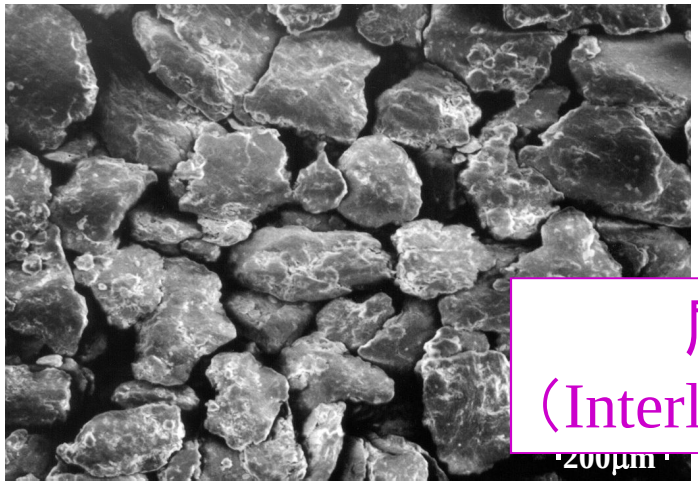
１．地層処分における粘土緩衝材の役割

２．拡散とは

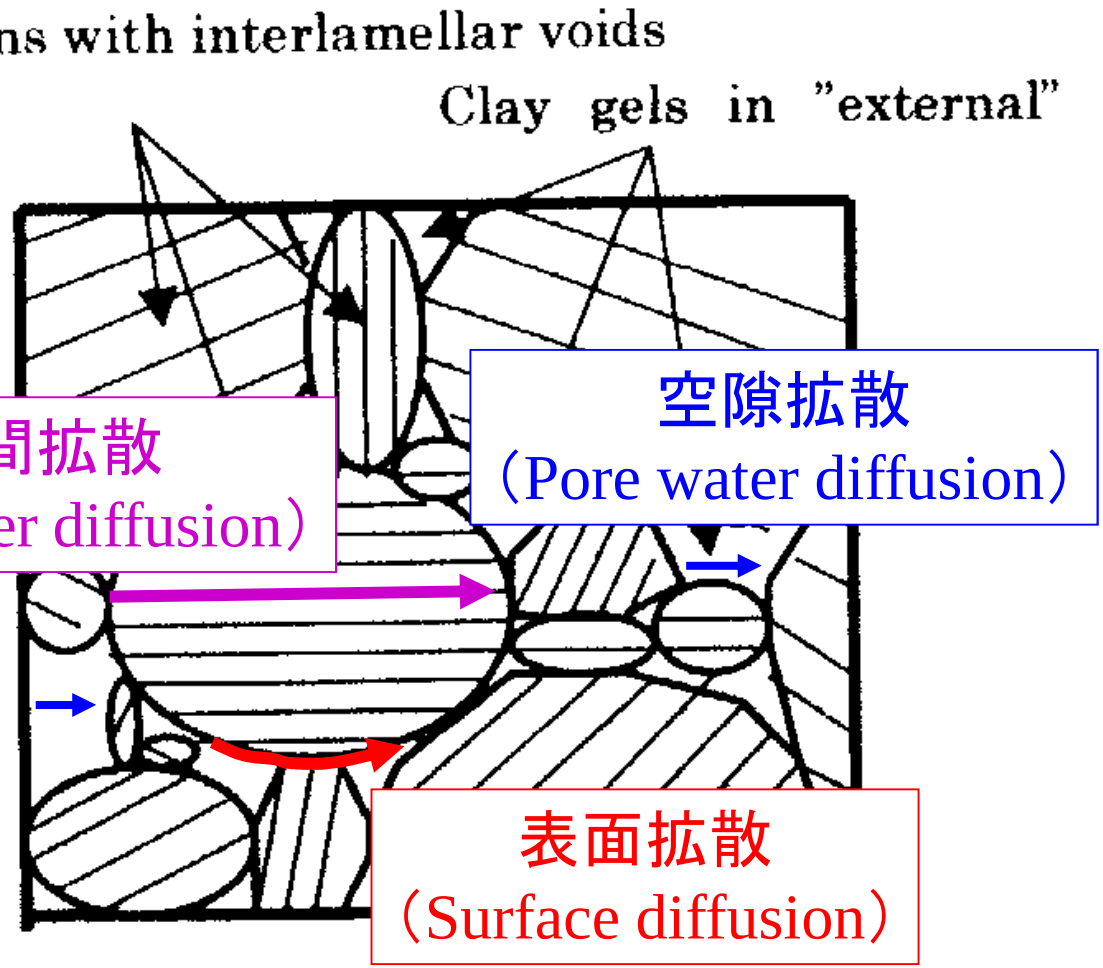
３．粘土緩衝材中の放射性核種の拡散挙動

４．拡散メカニズム解明に向けた実験的アプローチ

最近の圧縮ベントナイト内部微細構造イメージと
そこでの拡散経路

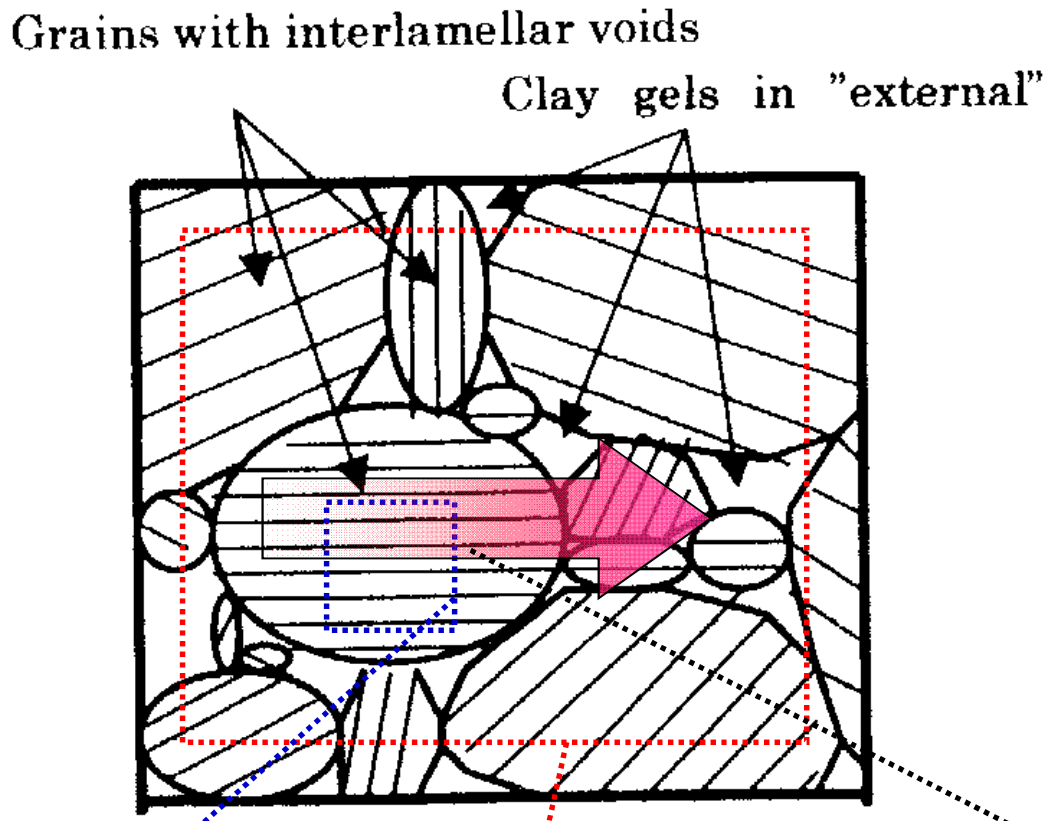


膨潤・圧縮前のモンモリロナイト



(R. Pusch, et al., Clay Science for Engineering, 2001)

拡散メカニズム解明のための実験的アプローチ



(Pusch, et al. in Clay Sci. for Engineering, 2001)

拡散経路

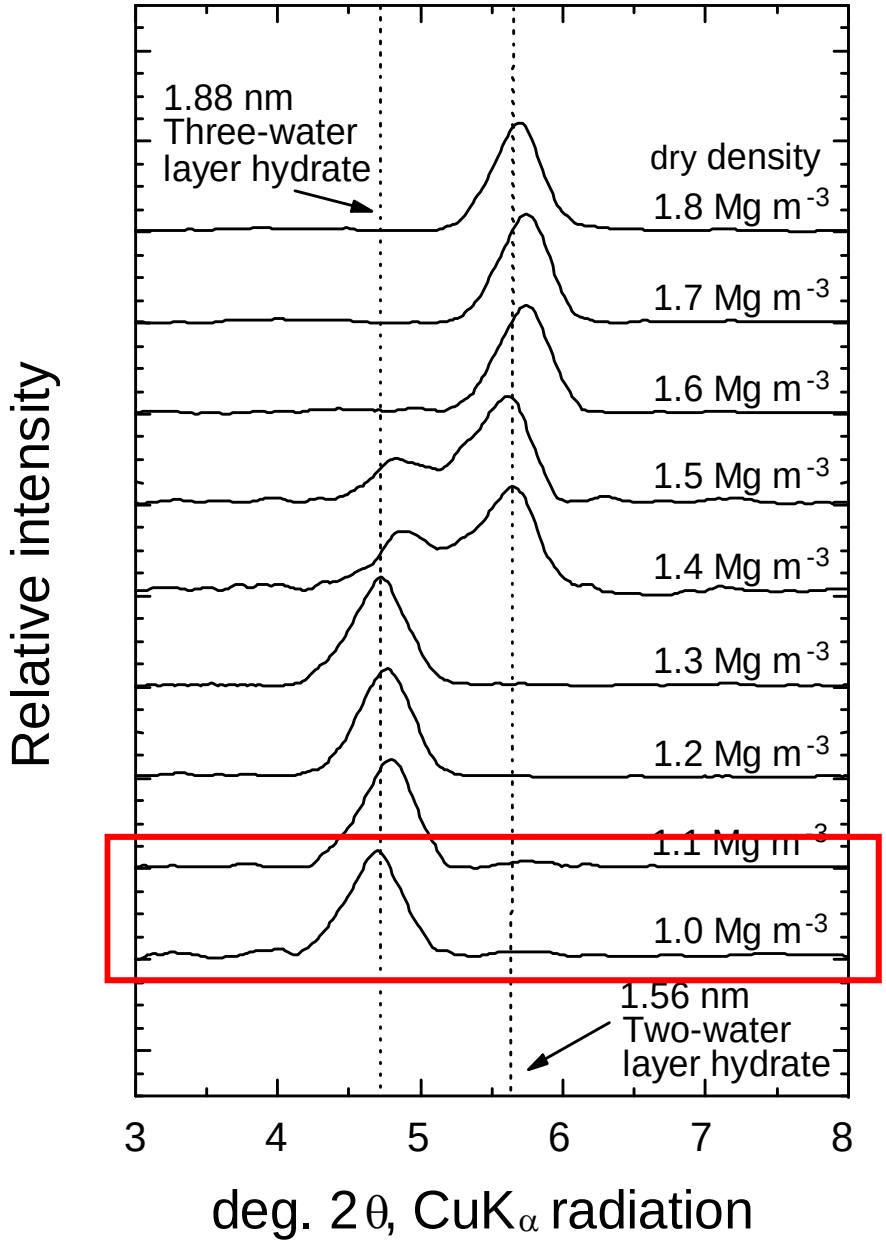
- 空隙拡散
- 表面拡散
- 層間拡散

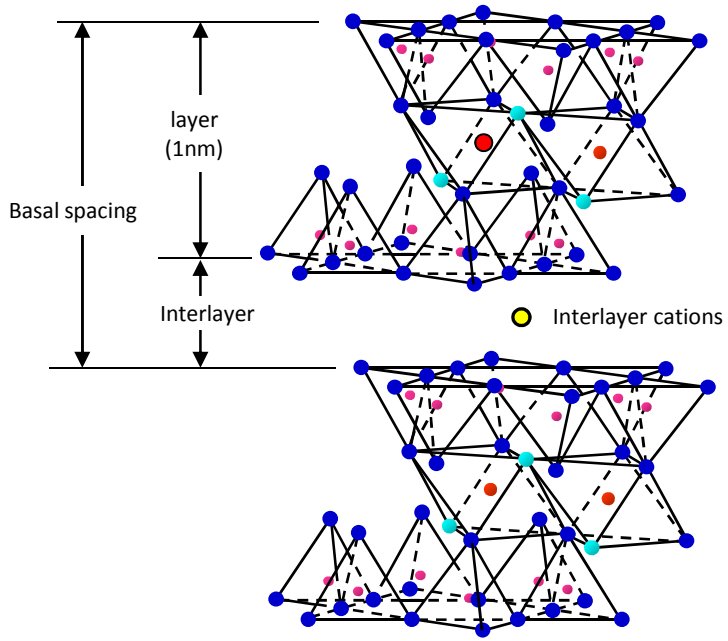
XRD

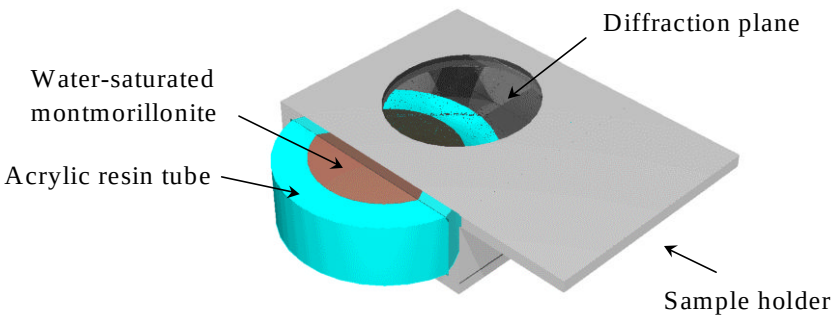
X-ray micro CT

拡散実験

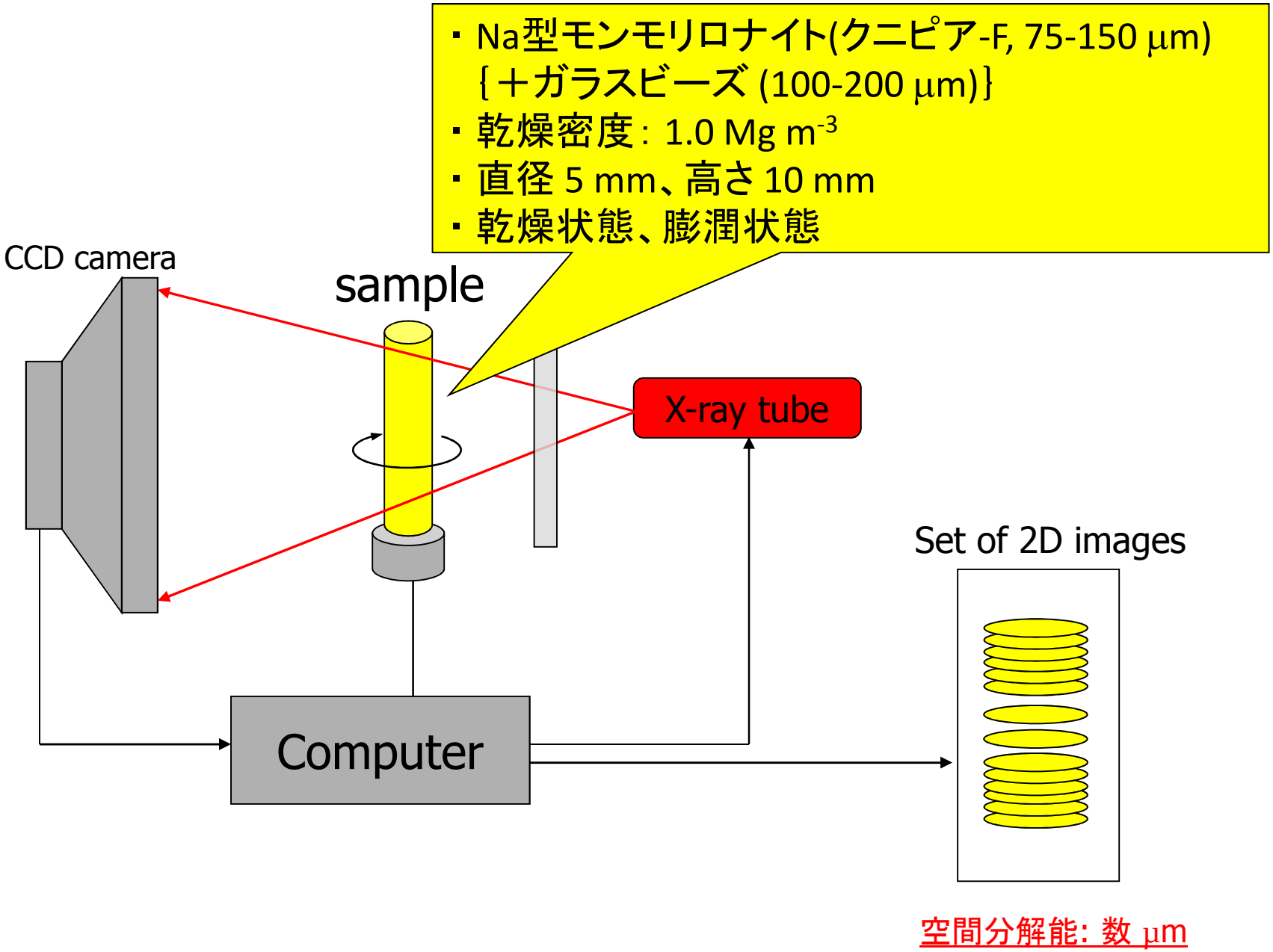
(D_a, E_a)







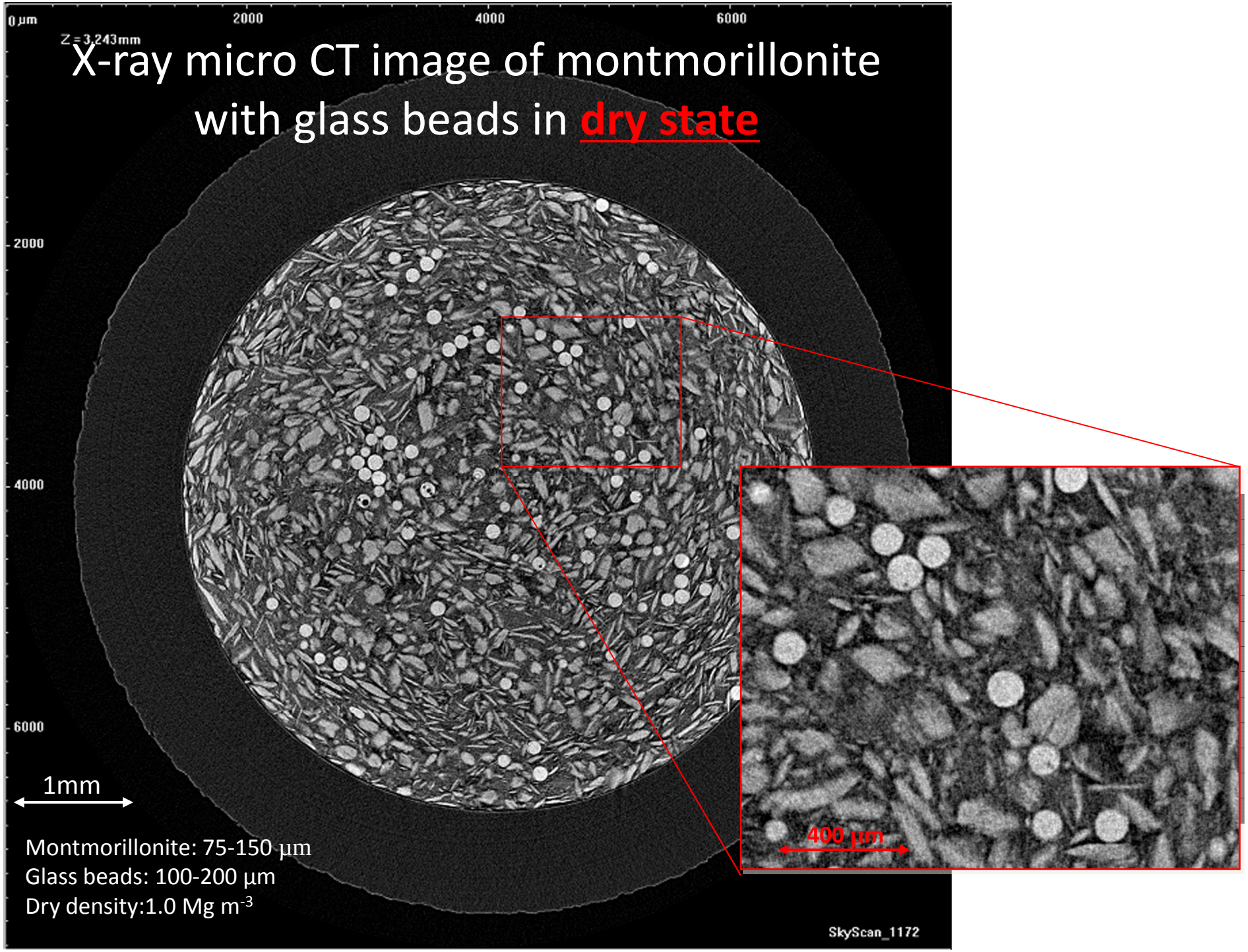
水で膨潤したNa型モンモリロナイトの底面間隔



空間分解能: 数 μm

X線マイクロCT装置の概念図

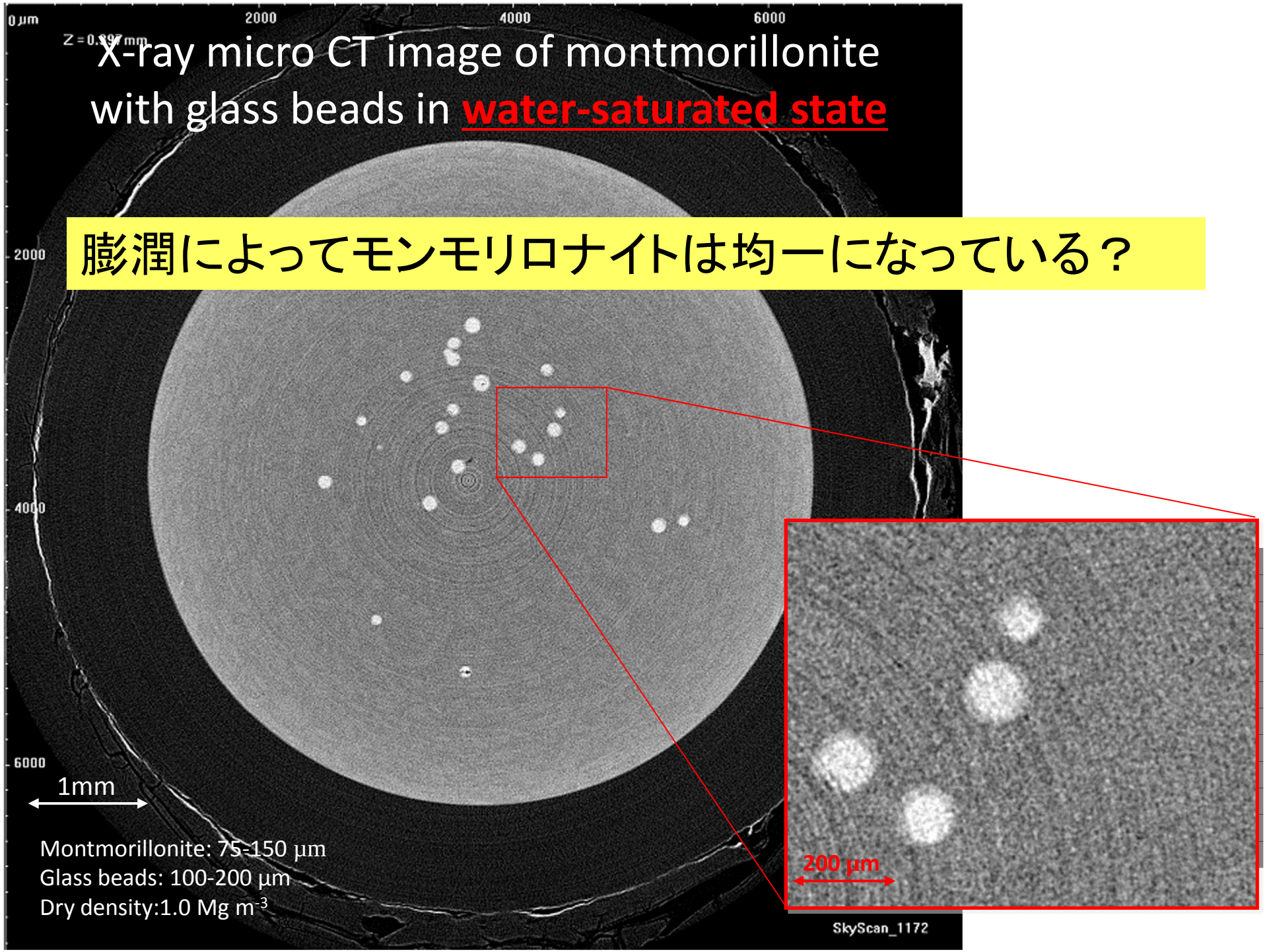
X-ray micro CT image of montmorillonite with glass beads in **dry state**



Montmorillonite: 75-150 µm
Glass beads: 100-200 µm
Dry density:1.0 Mg m^{-3}

X-ray micro CT image of montmorillonite with glass beads in **water-saturated state**

膨潤によってモンモリロナイトは均一になっている？

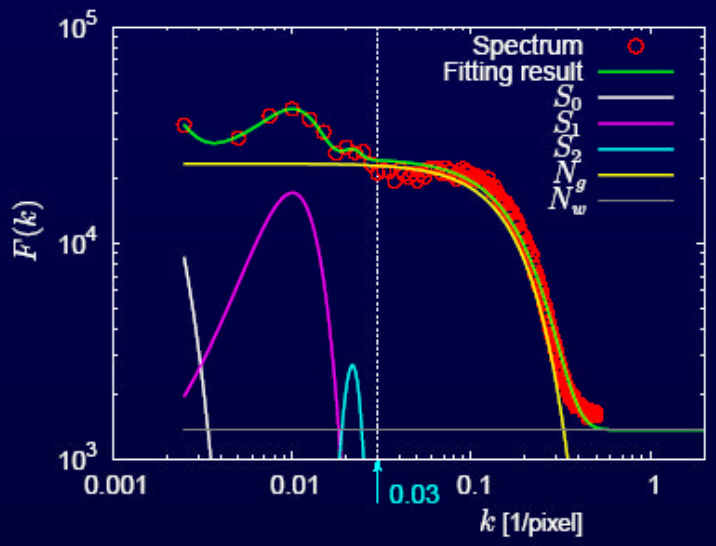


Montmorillonite: 75-150 µm
Glass beads: 100-200 µm
Dry density:1.0 Mg m^{-3}

Spectrum Analysis (Filtering parameter)

Water Saturated Sample

One-dimensional Spectrum:

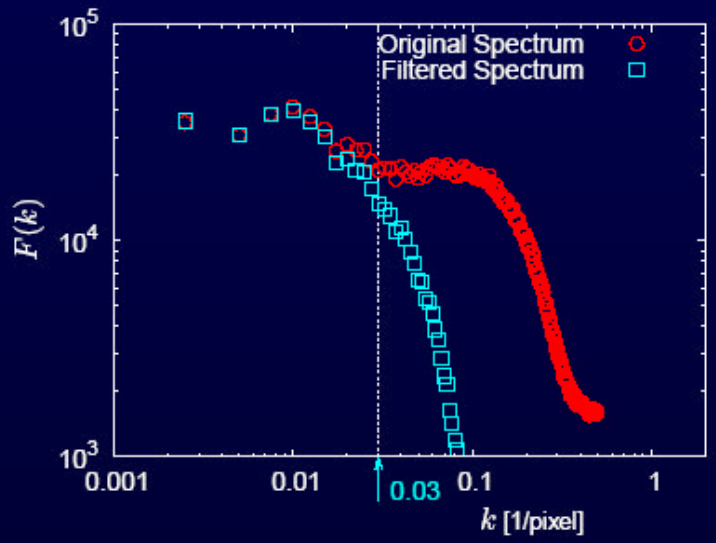


Fitting scheme:
S. Tomioka, et al., "Nonlinear Least Square Regression by Adaptive Domain Method With Multiple Genetic Algorithms", IEEE Tr. on Evolutionary Computation, 11(1), 1-16 (2007)

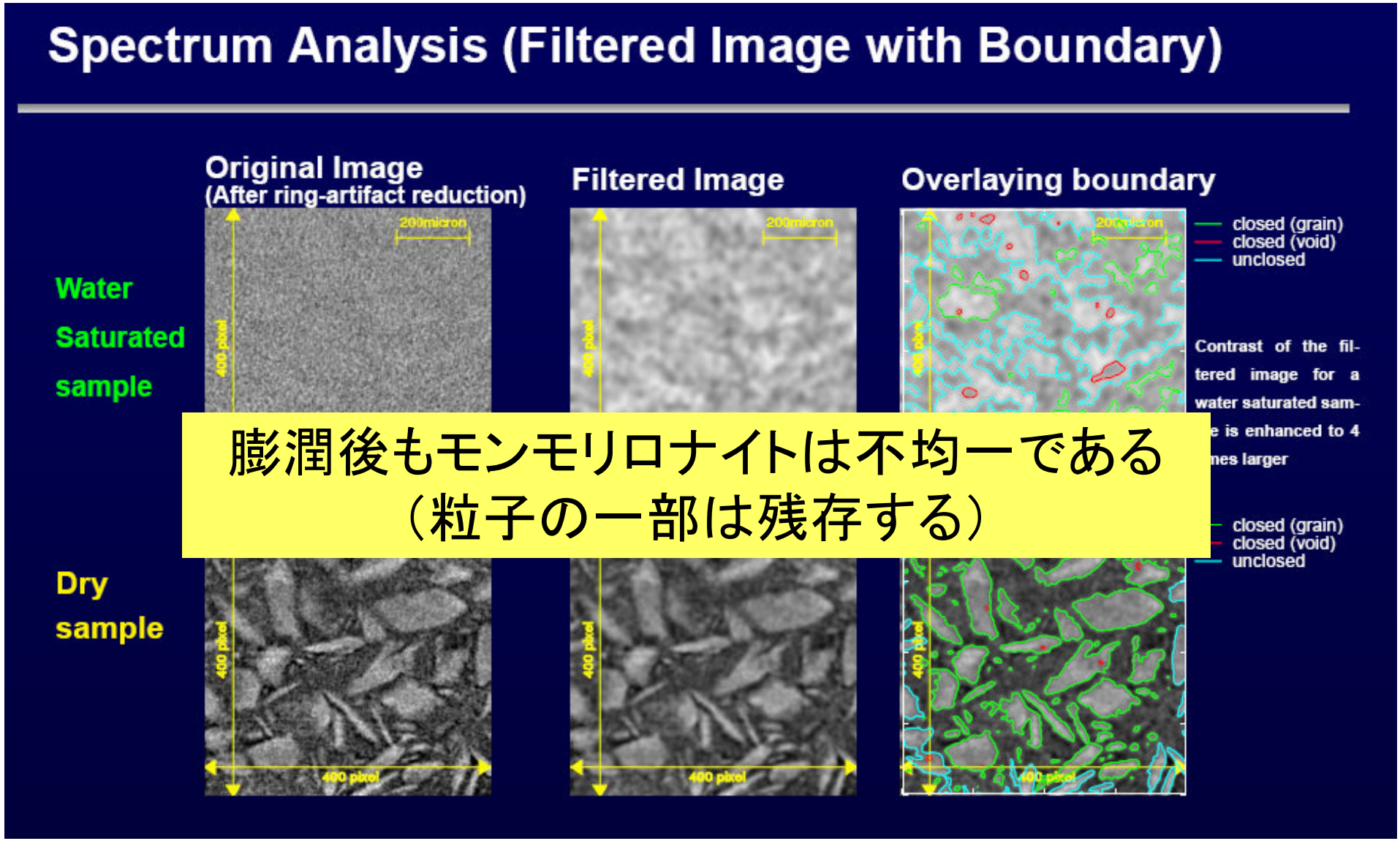
Filtered spectrum by a Gaussian filter with $\sigma = 5 \simeq 1/(0.03 \cdot 2\pi)$

$$G(k) = \sqrt{2\pi}\sigma e^{-\frac{(2\pi\sigma k)^2}{2}},\ g(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}}$$

$$\hat{f}(x,y) = \iint f(\xi,\eta) g(r(x,y;\xi,\eta))\, d\xi\, d\eta$$

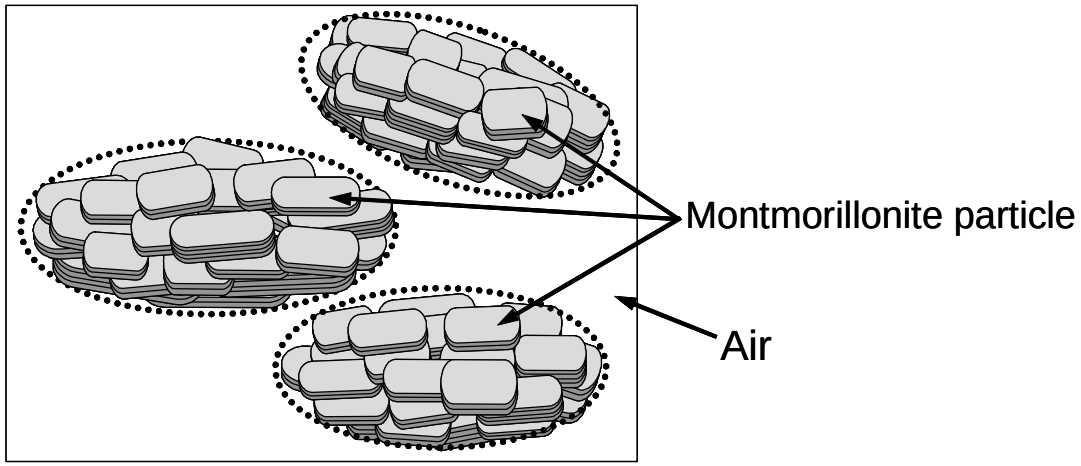


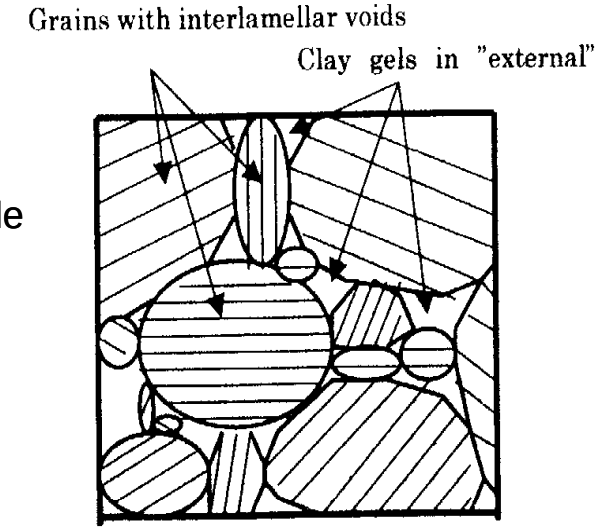
CT画像の周波数スペクトル解析



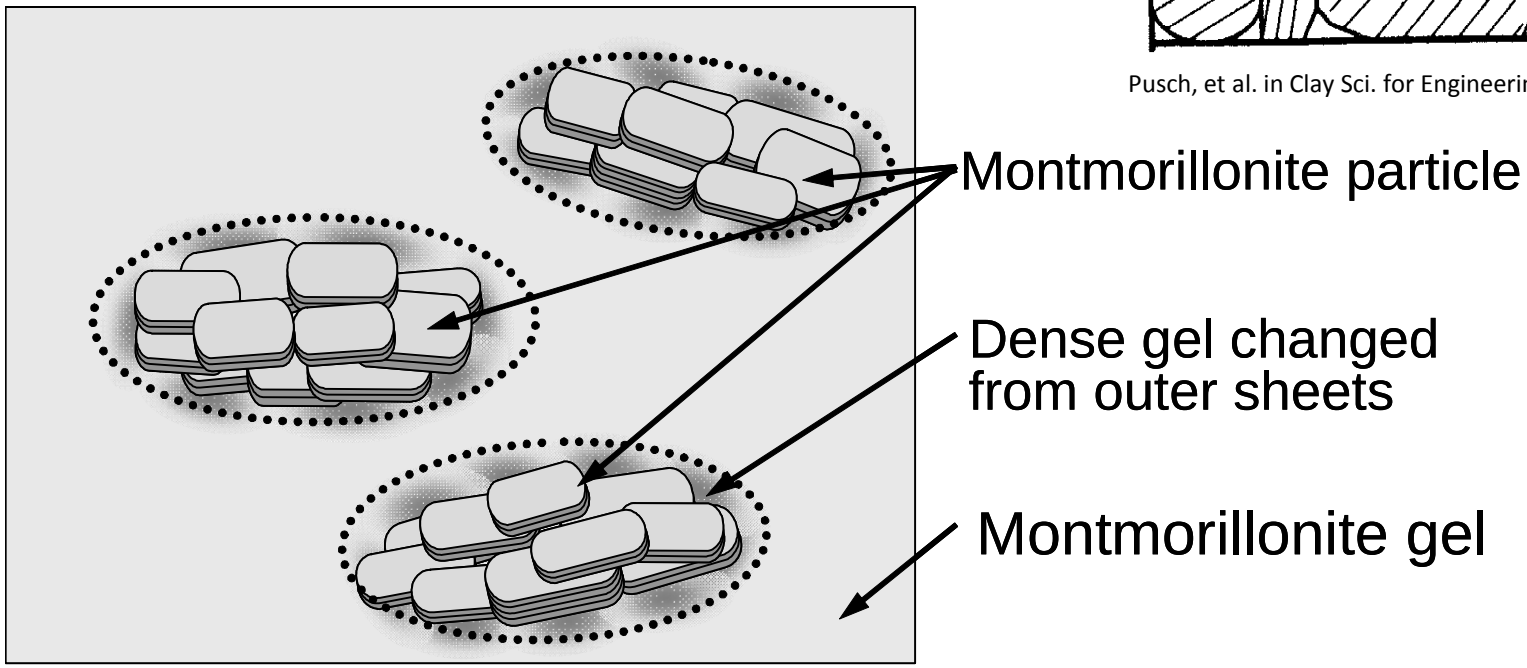
膨潤前後のモンモリロナイト粒子画像の解析結果

膨潤した圧縮ベントナイトの内部微細構造

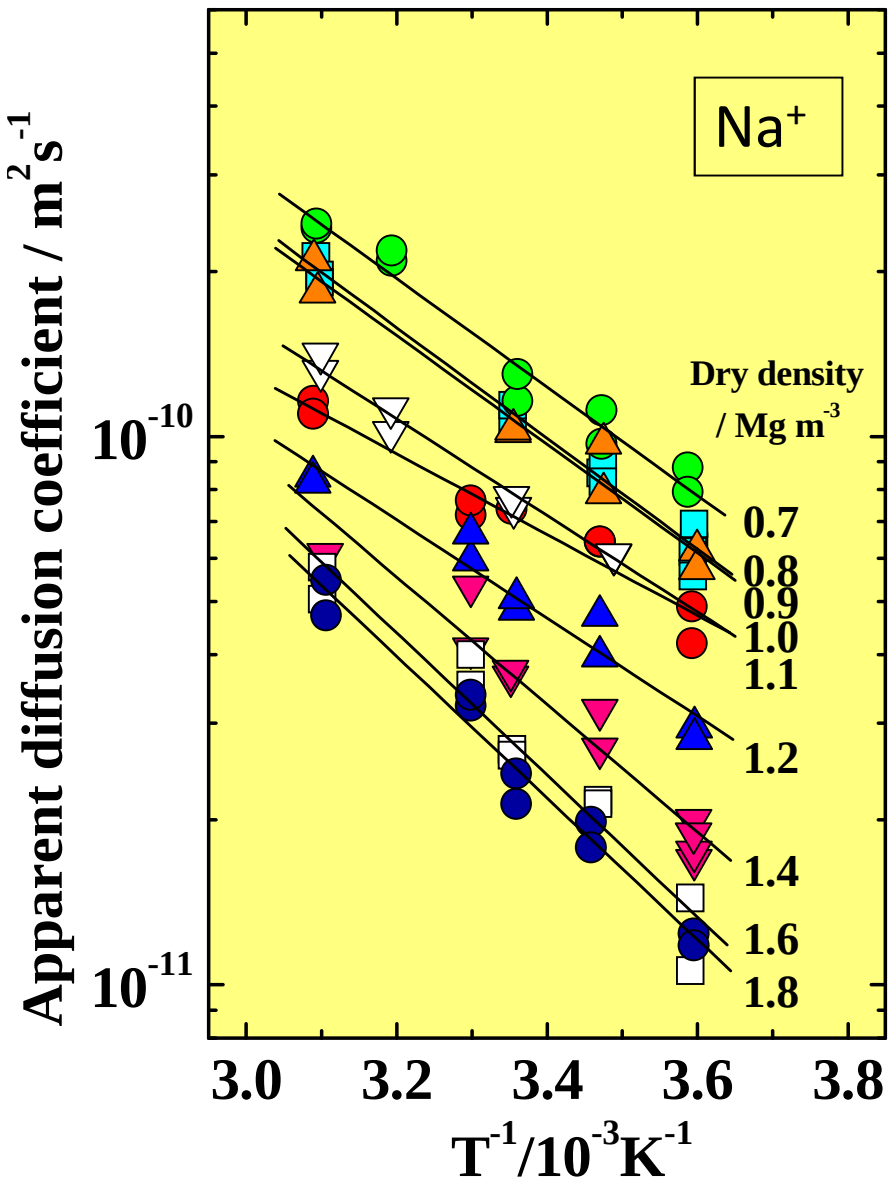




Pusch, et al. in Clay Sci. for Engineering, 2001



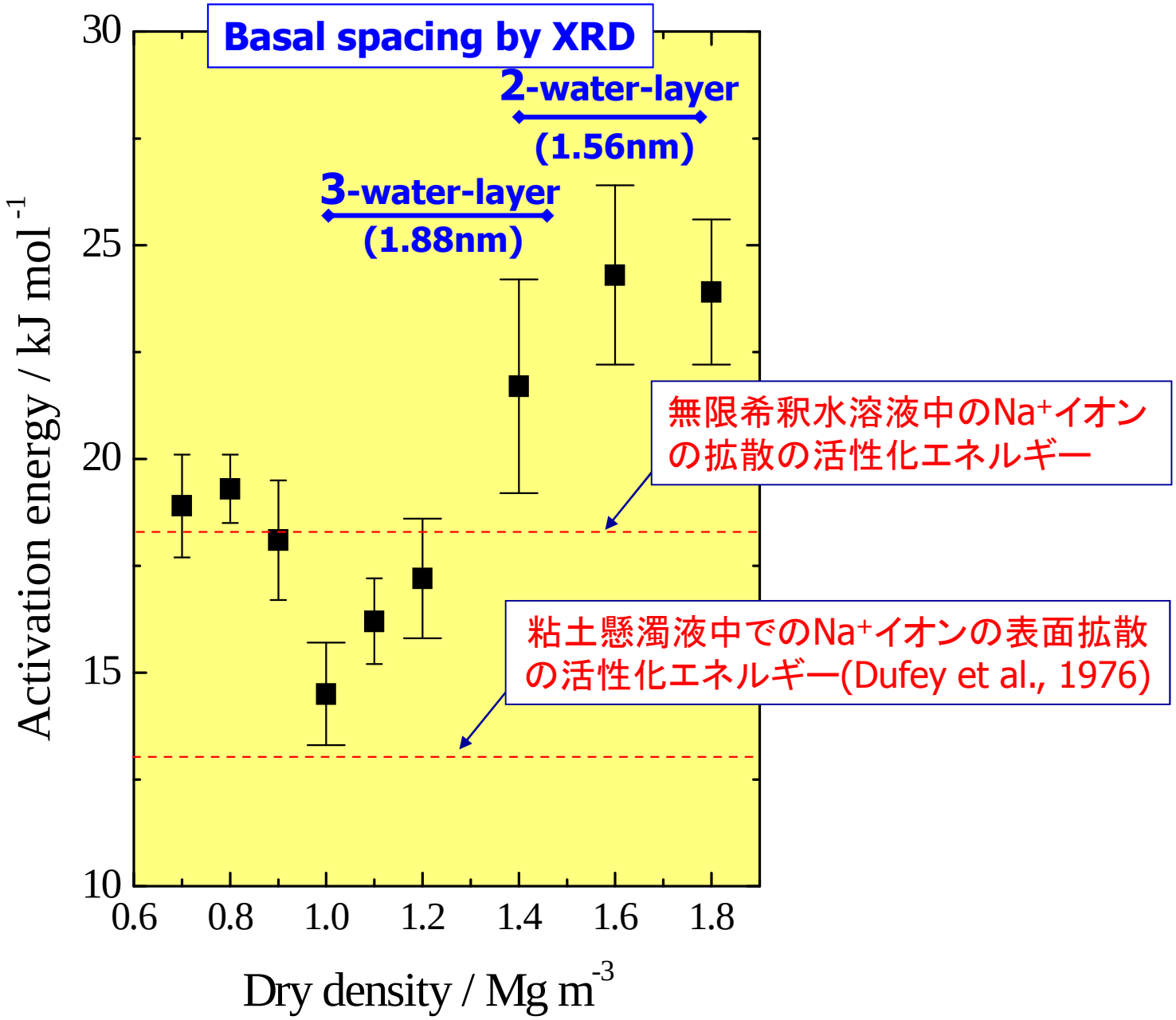
Tomioka et al., *Appl. Clay. Sci*. (in printing)



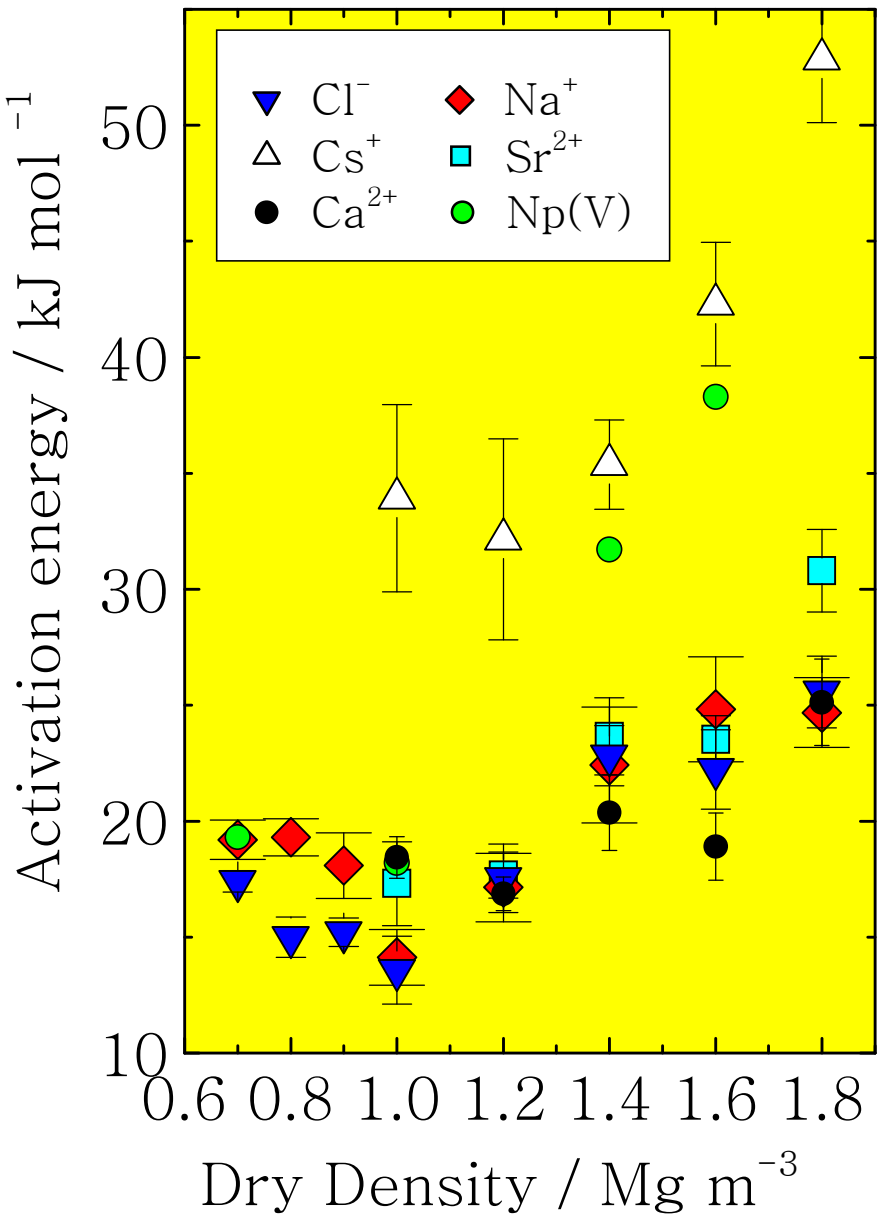
拡散の活性化エネルギー

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

イオン交換水で膨潤したNa型モンモリロナイト中の
Na^+イオンの見かけの拡散係数（拡散温度依存性）



イオン交換水で膨潤したNa型モンモリロナイト中の
Na^+イオンの拡散の活性化エネルギー（乾燥密度依存性）



イオン交換水で膨潤したNa型モンモリロナイト中の
放射性核種の拡散の活性化エネルギー（乾燥密度依存性）

まとめ

圧縮ベントナイトの微細構造

- **X線マイクロCT法**:

  膨潤した圧縮ベントナイト試料（乾燥密度1.0 Mg m^{-3}）中には、疎および密な領域が共存している。膨潤によってモンモリロナイト粒子の外側の一部がゲル化すると思われる。

- **X線回折:**

  膨潤した圧縮モンモリロナイトの層間に位置する交換性陽イオンは、乾燥密度あるいは塩濃度によって異なる水和状態をとる。ベントナイトの内部微細構造もこれによって変化する。

放射性核種の拡散現象

- 影響因子:

  膨潤した圧縮モンモリロナイト中の放射性核種の拡散は、試料の乾燥密度、交換性陽イオン種、塩濃度などの影響を受ける。

- 拡散メカニズム:

  放射性核種の拡散には、複数のプロセスが関与している可能性が高い。微細構造を的確に把握した上で、定量的なモデルを構築することが今後の課題である。

参考資料（発表者らの研究グループ）

- Tomioka, S. et al., Analysis of microstructural images of dry and water-saturated compacted bentonite samples observed with X-ray micro CT. Applied Clay Science (In Press).
- Kozaki, T. et al., 2008. Physics and Chemistry of the Earth, 33(14-16): 957-961.
- Kozaki, T. et al., 2005. Engineering Geology, 81(3): 246-254.
- Kozaki, T. et al., 2001. Journal of Contaminant Hydrology, 47(2-4): 159-170.
- Kozaki, T. et al., 1999. Journal of Nuclear Materials, 270(1-2): 265-272.
- 小崎完, 2003. 連載解説「粘土基礎講座Ｉ」、高レベル放射性廃棄物地層処分における粘土の利用. 粘土科学, 43(2): 79-88.

参考資料（発表者以外の研究グループ）

- Birgersson, M. and Karnland, O., 2009. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 73(7): 1908-1923.
- Bourg, I.C., Sposito, G. and Bourg, A.C.M., 2008. Applied Geochemistry, 23(12): 3635-3641.
- Glaus, M.A. et al., 2007. Environmental Science & Technology, 41(2): 478-485.
- Melkior, T. et al., 2009. Journal of Hydrology, 370(1-4): 9-20.
- Muurinen, A., Karnland, O. and Lehikoinen, J., 2007. Physics and Chemistry of the Earth, 32(1-7): 485-490.
- Ochs, M., et al., 2003. Journal of Contaminant Hydrology, 61(1-4): 313-328.
- Sato, H., 2005. Applied Clay Science, 29(3-4): 267-281.
- Van Loon, L.R., Glaus, M.A. and Muller, W., 2007. Applied Geochemistry, 22(11): 2536-2552.