

地層処分における人工バリアとしての緩衝材の膨潤と熱力学

佐藤治夫^{*1}

ベントナイトは、高レベル放射性廃棄物の地層処分における人工バリアを構成する緩衝材や坑道埋め戻し材として使用され、地下水と接触すると膨潤し、地下水の流れを抑制する止水（自己シール）機能のほか、岩圧（地圧）を緩衝する力学的緩衝機能、水質を制御する化学的緩衝機能、放射性核種の移動を抑制する核種移行遮延機能など、多くの機能を発揮する。本稿では、モンモリロナイト含有率の異なる種々のベントナイトをはじめ、さまざまな乾燥密度、珪砂混合率、地下水水質、温度などに対して膨潤応力を解析するための熱力学モデルについて、これまでの知見を報告する。

Keywords: 放射性廃棄物処分、地層処分、緩衝材、埋め戻し材、ベントナイト、膨潤応力、熱力学

Bentonite, used as tunnel backfill material and buffer material composing engineered barrier in geological disposal of a high-level radioactive waste, swells by contacting with groundwater, has many functions such as water stop (self-seal) function to restrict groundwater flow, mechanical buffer function to buffer rock pressure (earth pressure), chemical buffer function to control porewater chemistry, and radionuclide migration retardation function to control radionuclide transfer. This paper introduces the findings so far on a thermodynamic model for analyzing swelling stress with respect to various bentonite with different montmorillonite contents, various dry densities, silica sand contents, porewater chemistry, temperatures, etc.

Keywords: Radioactive waste disposal, geological disposal, buffer material, backfill material, bentonite, swelling stress, thermodynamics

1 はじめに

原子力発電所や再処理工場、燃料加工施設（MOX（混合酸化物）燃料、ウラン燃料）、ウラン濃縮施設などの原子力関連施設や RI（Radioisotope：放射性同位元素）の使用施設などにおいては、施設や設備の運転・保守、放射性物質の使用、施設や設備の解体などに伴ってさまざまな種類や形態の放射性廃棄物が発生する。また、病院などの医療施設や大学・企業・研究機関などの研究施設においても同様のことと言える。Table 1 にわが国の放射性廃棄物の種類（区分）と処分方法の概要をまとめたものを示す。わが国の放射性廃棄物は、大きく高レベル放射性廃棄物と低レベル放射性廃棄物の 2 種類に区分されており、さらに低レベル放射性廃棄物は 4 種類に区分されている。放射性廃棄物は、発生源、放射性核種の種類（放出される放射線の種類）、放射能レベルに応じて、浅地中トレンチ処分（深さ数 m 程度）、浅地中ピット処分（深さ数 m～20 m 程度（50 m 以浅））、中深度処分（70 m 以深）（以前は、余裕深度処分とも呼ばれ、処分深度も 50～100 m と設定されていた）、地層処分（300 m 以深）の 4 種類の方法により埋設処分される予定である。放射性廃棄物のうち、既に埋設処分が始まっているのは、原子力発電所の運転に伴い発生した低レベル放射性廃棄物に区分される発電所廃棄物のみで、1992 年（平成 4 年）より、青森県六ヶ所村の日本原燃（株）六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センターにおいて埋設処分（浅地中ピット処分）されている[1]。

放射性廃棄物処分システムの安全性は、人工構築物を設けない浅地中トレンチ処分を除き、工学障壁材としての人工バリアと、土壤や岩盤などの地質媒体からなる天然バリアを組み合わせた多重バリアシステムにより確保される。とくに高レベル放射性廃棄物の場合、放射性廃液は高温（1,100～1,200°C）のメルター中にガラスと共に溶融され、

Swelling of Buffer Material as an Engineered Barrier in Geological Disposal and Its Thermodynamics by Haruo SATO (sato.haruo@cc.okayama-u.ac.jp)

*1 岡山大学大学院自然科学研究科

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1

本稿は、日本原子力学会バックエンド部会第 36 回バックエンド夏期セミナーにおける講演内容に加筆したものである。

Table 1 Classification and disposal concept of radioactive waste in Japan

廃棄物の種類(区分)	廃棄物の例	発生場所	処分方法(例)	
低レベル放射性廃棄物	放射能レベルの極めて低い廃棄物（L3廃棄物）	原子力発電所	浅地中トレンチ処分	
	放射能レベルの比較的低い廃棄物（L2廃棄物）		浅地中ピット処分	
	放射能レベルの比較的高い廃棄物（L1廃棄物）		中深度処分	
超ウラン種種を含む放射性廃棄物（TRU廃棄物） ^{*1}	ウラン廃棄物	ウラン濃縮・燃料加工施設	中深度処分、浅地中ピット処分、浅地中トレンチ処分場合によっては地層処分	
	超ウラン種種を含む放射性廃棄物（TRU廃棄物） ^{*1}	燃料棒の端品、廃液、フィルター	再処理施設、MOX燃料加工施設	地層処分、中深度処分、浅地中ピット処分
	放射性同位体（RI）・研究室等廃棄物	廃液固化体、難固化体、金属、コンクリート、プラスチック、フィルター	大学・企業・研究機関、医療機関等	中深度処分、浅地中ピット処分、浅地中トレンチ処分場合によっては地層処分
	高レベル放射性廃棄物	ガラス固化体	再処理施設	地層処分
	クリアランスレベル以下の廃棄物 ^{*2}	原子力発電所解体廃棄物の大部分	上記全ての発生場所	再利用／一般的な物品としての処分

*1 TRU: Transuranium (超ウラン元素: U より原子番号の大きい元素)

*2 放射性物質として取り扱う必要のある放射能レベルを「クリアランスレベル」と言い、それ以下のレベルでは一般廃棄物として取り扱うことができる（クリアランスレベル=0.01 mSv/年）

キャニスター（厚さ 5 mm のステンレス製容器）に流下・冷却されてガラス固化体とされたのち、オーバーパックと呼ばれる金属容器（候補材料：炭素鋼、標準厚さ：19 cm）に封入され、さらにその外側にはベントナイト（天然の粘土）と珪砂が混合され圧縮成型された緩衝材（標準厚さ 70 cm、乾燥密度：1.6 Mg/m³、珪砂混合率：30%）[2]が配置される。その外側は岩盤である。ガラス固化体から緩衝材までが人工バリアであり、その外側が天然バリアである（Fig. 1）。これらの廃棄物は、地下に坑道を掘削して人工バリア

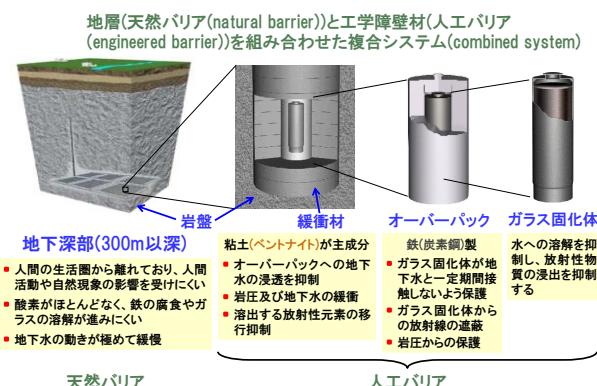


Fig. 1 Multi-barrier system in geological disposal

とともに300m以深の深地層中に埋設処分される。この処分方法が地層処分である。アクセス坑道や廃棄体の定置が行われる処分坑道などは段階的に埋め戻すことになり、この埋め戻し材として、掘削ズリ（掘削土）ないしは珪砂にベントナイトが混合されたものが用いられる。

緩衝材や埋め戻し材に期待されている主な機能は、放射性廃棄物を長期にわたり物理化学的に隔離することと、廃棄物から漏洩した放射性核種の放出を抑制する（遅延させる）ことである。ベントナイトはさまざまな性質を有している高機能材料であり、水と接触することで、止水性・自己シール性、力学的緩衝性、化学的緩衝性、核種収着・移行遅延性などの性質を有する。止水性は水の動きを抑制する性質であり、物質移動場を拡散場にする重要な機能である。とくに、圧縮ベントナイトは透水係数が $10^{-13}\sim10^{-11}$ m/s程度ときわめて低いことから、たとえば、緩衝材中の物質移動は拡散支配となる。自己シール性は人工バリアを設置した際に生じる坑道壁面との隙間などを膨潤して閉塞させる機能である。力学的緩衝性は水分を吸水・排水することで膨潤応力を制御し、オーバーパックと岩盤との間の力学的バランスを緩衝する機能である。化学的緩衝性はベントナイトに含まれるカルサイト（方解石）やパイライト（黄鉄鉱）などの可溶性鉱物の溶解により、間隙水のpHや化学組成などの水質を一定の範囲に制御する機能である。核種収着・移行遅延性はガラス固化体から漏洩（浸出）した放射性核種の移動をベントナイトに収着（吸着）させることで遅延させる機能である。ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは、陽イオン交換能（CEC）が100~110 meq/100 g程度（モンモリロナイト100 g当たりの当量数）と、通常の土壤や岩石、鉱物と比較してもずば抜けて高い[3,4]ことから、多くの放射性核種、とくに陽イオンを収着することで移動を遅延させることができる。

このように、ベントナイトは人工バリアを構成する緩衝材として多くの優れた機能を発揮する。著者らはこれまでの研究で、さまざまな条件に対して汎用的にベントナイトの膨潤応力を解析できるモデルの構築を目指して、主成分のモンモリロナイトと水（間隙水）との関係に着目し、熱力学理論と間隙水の熱力学データに基づいたモデル（熱力学モデル）について研究してきた。本稿では、さまざまなベントナイトの種類（種々のモンモリロナイト含有率）、乾燥密度、珪砂混合率、地下水水質、温度などに対して膨潤応力を解析するための熱力学モデルについて、基礎データや理論などを含めて、これまでの知見を報告する。

2 ベントナイトの膨潤の原理およびモデルに関する既往の研究

ベントナイトは層状体粘土鉱物のモンモリロナイト（Fig.2）を主成分とする天然の粘土であり、たとえば、高レベル放射性廃棄物地層処分の「第2次取りまとめ」[2]におけるレファレンスケースで参考試料としたクニゲルV1（クニミネ工業製、山形県月布産）の場合、そのほかの鉱物として、玉髓（石英と同じ化学式）、斜長石、方解石、苦灰石、方沸石、黄鉄鉱が含まれている[5]。モンモリロナイトの結

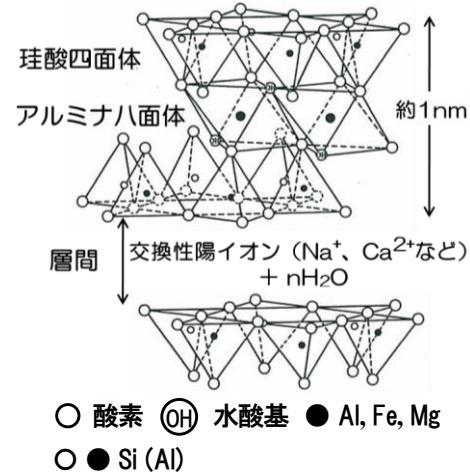


Fig. 2 Multi-barrier system in geological disposal

晶構造（Fig.2）は平面的な構造（シート構造）を持っており、通常、それらが何枚か積み重なって重層体や積層体などを形成している。結晶シートと結晶シートの間を層間と言い、モンモリロナイト結晶格子全体が永久負電荷を持っていることから、それらの負電荷を補うため、層間には Na^+ イオンや Ca^{2+} イオンなどの陽イオンが存在する。これらは層間外の陽イオンと容易に交換できることから、交換性陽イオンとも呼ばれ、主として Na^+ イオンが層間に存在する場合はNa型モンモリロナイト、主に Ca^{2+} イオンが存在する場合はCa型モンモリロナイトなどと呼ばれる。緩衝材や埋め戻し材には、Na型モンモリロナイトを主成分としたNa型ベントナイトが使用される予定である。

ベントナイトの膨潤は、モンモリロナイトが水と接触すると、層間中の陽イオンの水和・溶媒和エネルギーを駆動力として層間に水分子が選択的に侵入し、これによって層間が押し広げられることにより発生する（Fig.3）[6]。膨潤の原理から、膨潤性は層間中の陽イオンの種類によって異なることは明らかである。また、海水のように塩分が高い水と接触すると、塩水中の Na^+ イオンや Cl^- イオンなども水和することで水分子を引き付けるため、層間に入りろうとする水の一部がそれらに奪われることで膨潤性が低下する。

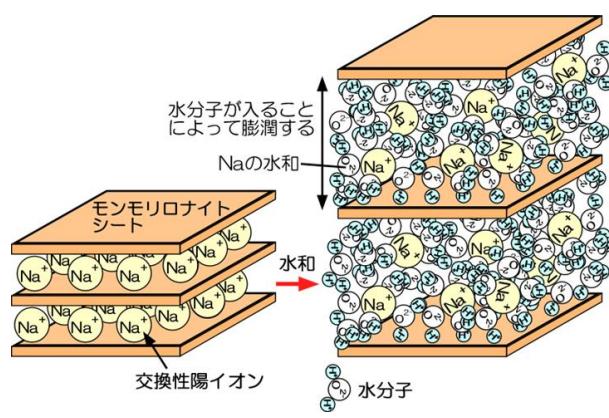


Fig. 3 Swelling of montmorillonite by hydration of interlayer

ベントナイトは吸水すると、乾燥密度 $1.2\sim1.8 \text{ Mg/m}^3$ の圧縮ベントナイト（クニゲル VI）で $5.9\sim7.5$ 倍もの体積に膨潤する[7]。もとの体積に対して膨潤平衡後の体積の比を体積膨潤比と言い、この比はモンモリロナイト含有率や層間中の陽イオン種、水の水質などに依存する。膨潤しないようにベントナイトの体積を拘束すると、その反力として膨潤応力（膨潤圧）が発生し、外圧に対して吸水と脱水を自己調整することで力学的緩衝機能を發揮する。これまでの研究では、クニゲル VI などの Na 型ベントナイトを中心に、乾燥密度や珪砂混合率、塩濃度などをパラメータに膨潤に関するデータが取得され[8]、データベース[9]などとして公表されている。

従来の研究から、モンモリロナイト表面近傍の水の活量は自由水よりも低く、とくに第 1 水和圏の水（結晶表面に隣接した水）は相対部分モル Gibbs の自由エネルギーや相対部分モルエンタルピーおよび相対部分モルエントロピーから、熱力学的には水と同程度に構造化されている（束縛されている）と解釈できること[10, 11]、圧縮ベントナイト中の水は高い水分ポテンシャルやサクションを有すること[12, 13]などが報告されている。一方、膨潤応力に関するモデルについて、田中ら[14]は、ベントナイト乾燥密度と層間距離との関係から、現実的に使用されるベントナイト乾燥密度を考慮して層間距離を 3 分子水和層と仮定し、モンモリロナイトシート積層体の集合体であるスタッカ間の電位分布から求めた浸透圧による斥力、van der Waals 力による引力とモンモリロナイト骨格固有の剛性に起因する反発力に基づいて、Na 型ベントナイト（クニゲル VI、ボルクレイ、ネオクニボンド）の膨潤応力を人工海水濃度と有効粘土密度に対して計算し、実測値をおおむね説明したと報告している。また、Gahr ら[15]や Kanno ら[12]は、ベントナイト（Montigel, MX80, クニゲル VI）への水分の吸脱着特性から、膨潤応力と各ベントナイトの乾燥密度との関係などを予測している。これらのモデルによりベントナイトの膨潤応力を解析できることは有効であると考えることができる一方で、従来のモデルで用いられているデータは、各ベントナイトに対してのみ適用できる固有の特性値であるため、その適用性は限定的である。

3 ベントナイトの膨潤応力に関する熱力学モデル

3.1 ベントナイト中の水（間隙水）の存在状態

これまでに説明したように、ベントナイトの膨潤にはモンモリロナイト層間中への水の侵入が大きく関係している。Fig. 4 にベントナイト中の水（間隙水）の存在状態を表す模式図[16]を示す。ベントナイト中の水は間隙（空隙）の大きさにより、①モンモリロナイト層間に存在する水、②電気二重層の影響がおよぶ程度の小さな間隙に存在する水、③大きな間隙ないし狭い間隙に存在する外部水（自由水）、の 3 種類に分類される。②と③はオーバーラップしている部分もあるため、両者の中でも狭い間隙については明確な区別はつけにくいが、②と③の大きな違いは、③の場合、相対的に電気二重層の影響を無視することができ、ほぼ自由水であるという点である。

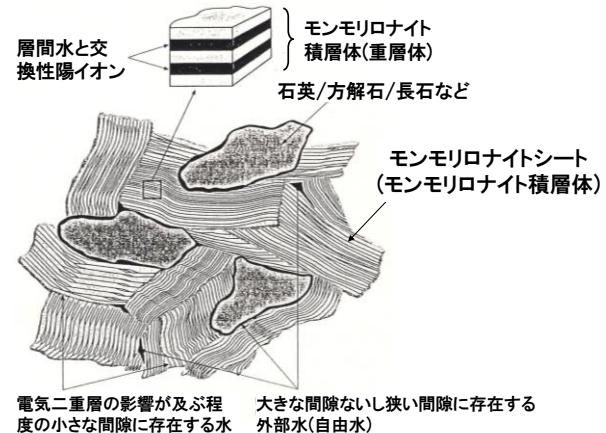


Fig. 4 Schematic view of existence of water (porewater) in bentonite

ベントナイトの膨潤を理解するためには、これら 3 種類の間隙水について、間隙水は自由水と比較して同等に取り扱えるのか、間隙水は熱力学的にどのように解釈されるのか、膨潤応力と間隙水との関係はどのように理解されるのか、といった課題について解明する必要がある。この後、間隙水については、古典熱力学の理論とそれに基づいて導出される関係、それらの関係に基づいて取得した基礎データ、さらには熱力学理論に基づいて構築したモデルと膨潤応力に関する実測データとの比較について説明する。

3.2 热力学の理論と蒸気圧との関係

従来の研究では、蒸気圧を測定することで Gibbs の自由エネルギー（相対部分モル Gibbs の自由エネルギー）を算出し、間隙水の熱力学特性について論じている[10, 11, 17]。ここでは、蒸気圧と Gibbs の自由エネルギーとの関係について、古典熱力学の理論に基づいて説明する。

まず、気体のエンタルピーは次式で定義される。

$$h \equiv u + pv \quad (1)$$

h : 比エンタルピー

u : 比内部エネルギー

p : 圧力

v : 比容積

(1)式より、 h は u, p, v の関数であることから、 h は次式で表すことができる。

$$h = h(u, p, v) \quad (2)$$

(2)式について全微分し、(1)式と比較することで次式が得られる。

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)_{p,v} du + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{u,v} dp + \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_{u,p} dv$$

$$= du + vdp + pdv \quad (3)$$

容積一定であるとすると, $dv = 0$ であり, (3)式に代入して次式を得る.

$$dh = du + vdp \quad (4)$$

次に, Gibbs の自由エネルギーは次式で定義される.

$$g \equiv h - sT \quad (5)$$

g : 比 Gibbs の自由エネルギー

s : 比エントロピー

T : 絶対温度

g は h, s, T の関数であることから, g は次式で表すことができる.

$$g = g(h, s, T) \quad (6)$$

(6)式について全微分し, さらに(5)式と比較することで次式を得る.

$$\begin{aligned} dg &= \left(\frac{\partial g}{\partial h}\right)_{s,T} dh + \left(\frac{\partial g}{\partial s}\right)_{h,T} ds + \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{h,s} dT \\ &= dh - Tds - sdT \end{aligned} \quad (7)$$

温度一定, すなわち同一の温度条件に対しては $dT = 0$ より, (7)式に代入して次式を得る.

$$dg = dh - Tds \quad (8)$$

ここで, 熱力学第 1 法則は次式で与えられる.

$$dq = du + pdv \quad (9)$$

q : 比熱量

前述のように, 容積一定であることから, (9)式は次のようになる.

$$dq = du \quad (10)$$

また, 熱力学第 2 法則は次式で与えられる.

$$\begin{aligned} ds &= \frac{dq}{T} \\ \therefore dq &= Tds \end{aligned} \quad (11)$$

(11)式を(10)式に代入して

$$du = Tds \quad (12)$$

を得る. さらに(12)式を(4)式に代入して

$$dh = du + vdp = Tds + vdp \quad (13)$$

を得る. この(13)式を(8)式に代入すると

$$dg = dh - Tds = Tds + vdp - Tds = vdp \quad (14)$$

を得る. ここで, 気体の状態方程式を変形して次式を得る.

$$\begin{aligned} pv &= RT \\ \therefore v &= \frac{RT}{p} \end{aligned} \quad (15)$$

$$R : ガス定数 (=8.314 J/mol/K) [18]$$

(15)式を(14)式に代入して

$$dg = vdp = \frac{RT}{p} dp = RT \frac{dp}{p} \quad (16)$$

の関係を得る. この微分方程式を $g_1 = g(p_1)$, $g_2 = g(p_2)$ の条件で積分して

$$\begin{aligned} \int_{g_1}^{g_2} dg &= RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} \\ \therefore g_2 - g_1 &= RT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \end{aligned} \quad (17)$$

を得る. これは, 温度一定の下で, 状態 1 から状態 2 へ p が変化したときの g の変化を表す.

(17)式について, 取り扱う気体が水蒸気の場合

$$dG_{H_2O} = g_2 - g_1$$

$$p_1 = P_{H_2O}^0$$

$$p_2 = P_{H_2O}$$

として, (17)式は次のように整理される.

$$dG_{H_2O} = RT \ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0}\right) \quad (18)$$

dG_{H_2O} : Gibbs の自由エネルギーの変化 (相対部分モル Gibbs の自由エネルギー)

$P_{H_2O}^0$: 標準状態 (25°C) における純水の蒸気圧 (=3.168 kPa) [18, 19]

P_{H_2O} : 任意の温度における試料中の水の蒸気圧

(18)式について, 次のパラメータを定義する.

$$a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^o} \quad (19)$$

a_{H_2O} : 水の活量

a_{H_2O} は水の活量と呼ばれ、水の自由度、すなわち、水の活動度を表す。あるいは、水の束縛の程度を表す。(19)式は、温度が一定の場合は相対湿度に等しい。**Fig. 5** に示すように、たとえば塩水溶液中の Na^+ イオン近傍について考えた場合、水分子は極性を持つことから、 Na^+ イオン近傍の水分子（とくに第1水和圏の水）は静電的影響により強い束縛を受ける。これを水が構造化すると言うが、塩水濃度が増加すればより顕著となり、溶液全体で見た場合、水の活動度は低下することから、水の活量は低下することになる。ベントナイトの膨潤は層間が水和することによって発現することから、層間水の挙動、すなわち、層間水の活量を理解することが重要である。

これまで温度一定条件における水の活量の変化に対する Gibbs の自由エネルギーの変化に関する熱力学理論について説明した。次に温度が変化する条件での水の活量の変化に対する Gibbs の自由エネルギーの変化に関する熱力学理論について説明する。

温度変化に対する水蒸気圧は、Clausius-Clapeyron の式によって次のように表される。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{pdH_v(s)}{RT^2} \quad (20)$$

$dH_v(s)$: 蒸発のエンタルピー

(20)式について、標準状態 ($T = T_o$) における試料中の蒸気圧を P^o 、任意の温度 ($T = T$) における試料中の蒸気圧を P として解くと、次の関係が得られる。

$$\begin{aligned} \int_{P^o}^P \frac{dp}{p} &= RT \int_{T_o}^T \frac{dH_v(s)dT}{RT^2} \\ \ln\left(\frac{P}{P^o}\right) &= \left[-\frac{dH_v(s)}{RT}\right]_{T_o}^T = -\frac{dH_v(s)}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right) \\ &= -\frac{dH_v(s)}{R}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right) \end{aligned} \quad (21)$$

ここで、水の活量は、標準状態 ($25^\circ C (=298.15 K)$) における純水の蒸気圧に対して定義されることから、それを(21)式に適用して、次の関係が得られる。

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{P}{P^o}\right) &= \ln\left(\frac{P}{P_{H_2O}^o}\right) - \ln\left(\frac{P^o}{P_{H_2O}^o}\right) = \frac{dH_v(s)}{R}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right) \end{aligned}$$

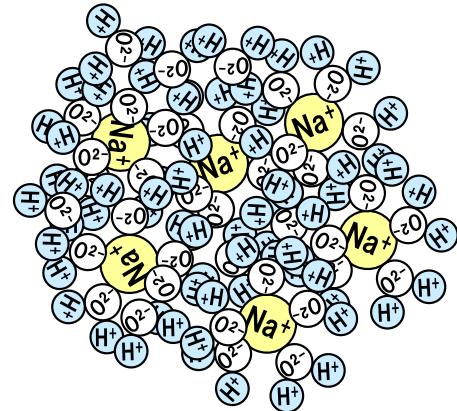


Fig. 5 An image of water molecules near Na^+ ions (particularly water molecule in the first hydration zone)

$$\begin{aligned} &\therefore \ln\left(\frac{P}{P_{H_2O}^o}\right) \\ &= \ln\left(\frac{P^o}{P_{H_2O}^o}\right) + \frac{dH_v(s)}{R}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right) \end{aligned} \quad (22)$$

よって、温度 T_o から T への変化に対する相対部分モル Gibbs の自由エネルギーの変化は(18)式を適用して、次のようにになる。

$$\begin{aligned} dG_{H_2O} &= RT \ln\left(\frac{P}{P_{H_2O}^o}\right) \\ &= RT \ln\left(\frac{P^o}{P_{H_2O}^o}\right) + TdH_v(s)\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right) \\ &= RT \ln\left(\frac{P^o}{P_{H_2O}^o}\right) + dH_v(s)\left(\frac{T}{T_o} - 1\right) \end{aligned} \quad (23)$$

(23)式の右辺の第1項は、標準状態においては(18)式と等しくなり、右辺の第2項が標準状態から温度 T までの温度変化に対する相対部分モル Gibbs の自由エネルギーの変化分に相当する。従って、この系における蒸発のエンタルピーを知ることができれば、温度変化に対する Gibbs の自由エネルギーを求めることができる。

(23)式について、系が純水の場合、 $P^o = P_{H_2O}^o$ となることから、相対部分モル Gibbs の自由エネルギーの変化は、次式によって与えられる。

$$dG_{H_2O} = dH_v^o(H_2O)\left(\frac{T}{T_o} - 1\right) \quad (24)$$

$dH_v^o(H_2O)$: 各温度での純水の蒸発のエンタルピー

この場合、次式によって求められるパラメータは相対部分モルエンタルピー (dH_{H_2O}) と呼ばれる。

$$dH_{H_2O} = dH_v^o(H_2O) - dH_v(s) \quad (25)$$

dH_{H_2O} : 相対部分モルエンタルピー

相対部分モル Gibbs の自由エネルギーの温度の影響に関する議論については、データが少ないとことから、モデルの開発を含めて今後の課題である。

3.3 膨潤応力のモデリング

3.3.1 純水系におけるモデル

純水条件での膨潤応力をに関するモデルについて説明する。いま、純水とベントナイトが金属焼結フィルターを通して接する系（水相： α 相、ベントナイト相： β 相）を考える（Fig. 6）。このとき、ベントナイト相の上部（空気相）ともフィルターを通して接しており、上部の蒸気圧はベントナイト中の水の状態を反映したものとする。また、 α 相と β 相の上部は完全に独立しているものとする。

α 相から β 相に水が浸潤し、両相が平衡状態となったときの両相間の水の自由エネルギー変化から膨潤応力を計算する理論について説明する。標準状態（ $T = T_o$ ）における純水（自由水）の活量は1であることから、この場合の α 相中の水の自由エネルギー（ $dG_{H_2O}^\alpha$ ）は、(18)式から $dG_{H_2O}^\alpha = 0$ である。 β 相では水の浸潤に伴って水の自由エネルギーが変化するとともに、外部へ仕事をする。本来、上部にフィルターがない場合、ベントナイトは膨潤して体積が増加することで外部に仕事をするが、この場合は体積が一定であることから、膨潤エネルギーとして作用する。また、この状態で両相は平衡状態であることから、両相中の水の化学ポテンシャルは等しく、次の関係が成立する。

$$\mu^o(W, \alpha) = dG_{H_2O}^\alpha = RT_o \ln \left(\frac{P_{H_2O}^o}{P_{H_2O}} \right) = 0 \quad (26)$$

$$\mu^o(W, \beta) = dG_{H_2O}^\beta + \int_{P_{ext}^o}^{P_{ext}} V_{H_2O} dP$$

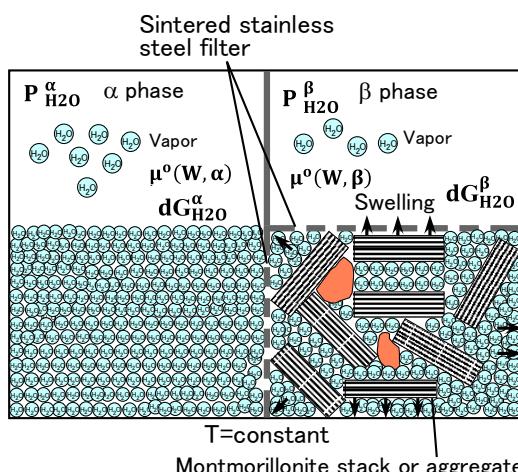


Fig. 6 A conceptual model of the chemical potential balance of water in the equilibrium state between pure water (α phase) and water-saturated bentonite (β phase) through sintered stainless steel filter at a constant temperature

$$= RT_o \ln \left(\frac{P_{H_2O}^\beta}{P_{H_2O}^o} \right) + \int_{P_{ext}^o}^{P_{ext}} V_{H_2O} dP \quad (27)$$

$$\mu^o(W, \alpha) = \mu^o(W, \beta) \quad (28)$$

$$RT_o \ln \left(\frac{P_{H_2O}^\beta}{P_{H_2O}^o} \right) + \int_{P_{ext}^o}^{P_{ext}} V_{H_2O} dP = 0 \quad (29)$$

$$\therefore \int_{P_{ext}^o}^{P_{ext}} V_{H_2O} dP = -RT_o \ln \left(\frac{P_{H_2O}^\beta}{P_{H_2O}^o} \right) = -dG_{H_2O}^\beta \quad (30)$$

$P_{H_2O}^\beta$: β 相中の水の蒸気圧

$\mu^o(W, \alpha)$: α 相の化学ポテンシャル

$\mu^o(W, \beta)$: β 相の化学ポテンシャル

$dG_{H_2O}^\alpha$: α 相中の水の相対部分モル Gibbs の自由エネルギー

$dG_{H_2O}^\beta$: β 相中の水の相対部分モル Gibbs の自由エネルギー

P_{ext}^o, P_{ext} : それぞれ初期（乾燥時）と含水飽和時の膨潤応力

V_{H_2O} : 水のモル体積 (18.0686 cm³/mol, 25°C)

(30)式から、乾燥時のベントナイトの膨潤応力を0とし、水の体積を一定とすれば、標準状態における純水系での膨潤応力は次式から計算することができる。

$$dP_{ext} = P_{ext} - P_{ext}^o = -\frac{RT_o}{V_{H_2O}} \ln \left(\frac{P_{H_2O}^\beta}{P_{H_2O}^o} \right) = -\frac{dG_{H_2O}^\beta}{V_{H_2O}} \quad (31)$$

dP_{ext} : 膨潤応力

3.3.2 塩水系におけるモデル

次に、塩水条件での膨潤応力をに関するモデルについて説明する。基本的なモデルの概念と考え方は純水系と同じである。 α 相として純水の代わりに任意の塩濃度の溶液を考える（Fig. 7）。純水系と同様に、 β 相中に α 相中の溶液が浸潤し、両相が平衡状態の場合、両相中の水の化学ポテンシャルは等しくなり、このときの β 相中の水の Gibbs の自由エネルギーの変化相当分が膨潤エネルギーとして作用する。この β 相中の水の Gibbs の自由エネルギーの変化（ dG ）は次式によって表される。

$$dG = dG_s^\alpha - dG_{H_2O}^\beta \quad (32)$$

dG_s^α : α 相における塩水中の水の相対部分モル Gibbs の自由エネルギー

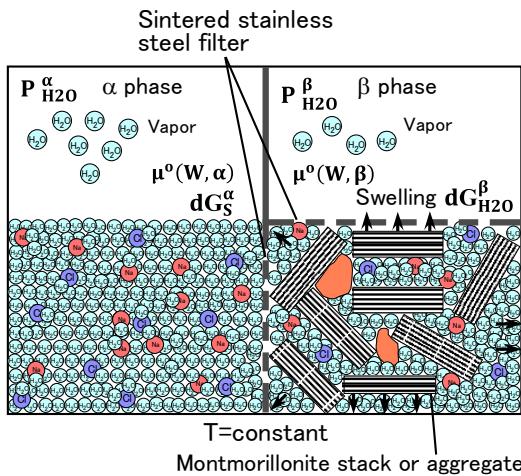


Fig. 7 A conceptual model of the chemical potential balance of water in the equilibrium state between a solution of an arbitrary salt concentration (α phase) and bentonite saturated with the solution (β phase) through sintered stainless steel filter at a constant temperature

標準状態において、純水の場合、この dG_S^α は 0 であったが、塩水の場合、液中の水の活量は <1 となることから、このときの水の dG_S^α は <0 となる。このことは、純水と熱力学的に平衡状態であった層間水が塩濃度の変化に起因する Gibbs の自由エネルギーの変化相当分だけ層間外へ排水されることにほかならない。海水など、イオン強度の高い溶液とベントナイトが接触した場合、膨潤応力や膨潤量などがイオン強度の低い溶液と接触した場合よりも低下することが知られているが、その原因の一つはこの効果によるものである。すなわち、ナメクジに塩をかけたときにナメクジが縮むのと同様な原理である。

塩濃度の高い条件での膨潤応力は、(26)式における α 相中の水の化学ポテンシャルとして dG_S^α を代入することで、(29)式の右辺が dG_S^α となり、最終的には純水系での膨潤応力を計算するための理論式である(31)式について、 dG_{H2O}^β の代わりに dG_S^α を考慮した(32)式を代入することにより次式から計算することができる。

$$dP_{ext} = \frac{dG_S^\alpha - dG_{H2O}^\beta}{V_{H2O}} \quad (33)$$

なお、ベントナイトへ浸潤する溶液が塩水を含む電解質溶液の場合、任意の濃度の溶液中の水の活量と相対部分モル Gibbs の自由エネルギー (25°C) は、以下の関係[18]から計算することができる。

$$a_S = \exp\left(-\frac{m\gamma W}{1000}\phi\right) = \exp\left(-\frac{m\gamma W}{1000dd_o}\phi\right) \quad (34)$$

$$dG_S^\alpha = RT_0 \ln a_S \quad (35)$$

a_S : 電解質溶液中の水の活量

m : 電解質溶液の重量モル濃度

γ : 1mol の電解質より生じるイオンの化学量論的な全モル数 (1分子が解離して生じるイオン数)

W : 水の分子量 ($H_2O=18.01528$)

ϕ : 浸透係数

M : 電解質溶液の体積モル濃度

d : 標準状態における溶液の比重

d_o : 標準状態における水の比重 ($=0.997044$)

Table 2 に代表的な電解質溶液中の水の浸透係数[18]、水の活量、相対部分モル Gibbs の自由エネルギーの計算結果の例を示す。各溶液とも濃度が高くなるに伴い水の活量が低下し、Gibbs の自由エネルギーも低下することが分かる。このことは、(33)式における α 相と β 相間の Gibbs の自由エネルギーの差が小さくなることを意味しており、膨潤応力の低下が予見される。

Table 2 Examples of osmotic coefficients of water and the calculated results of activity of water and relative partial molar Gibbs free energy for representative electrolyte solutions (NaCl and NaNO₃)

Electrolyte & concentration (m: mol/kg)	Osmotic coefficient	Activity of water	Gibbs free energy (kJ/mol)
0.207m-NaCl	0.929	0.9931	-0.01718
0.5m-NaCl	0.921	0.9935	-0.04113
0.64m-NaCl	0.925	0.9789	-0.05287
0.8m-NaCl	0.930	0.9735	-0.06645
1.7m-NaCl	0.936	0.9424	-0.14713
3.4m-NaCl	1.076	0.8765	-0.32674
0.1m-NaNO ₃	0.921	0.9967	-0.00823
0.5m-NaNO ₃	0.873	0.9844	-0.03899
1.0m-NaNO ₃	0.851	0.9698	-0.07601
2.0m-NaNO ₃	0.826	0.9422	-0.1475
3.0m-NaNO ₃	0.812	0.9160	-0.2176
4.0m-NaNO ₃	0.797	0.8915	-0.2847
5.0m-NaNO ₃	0.793	0.8669	-0.3541
6.0m-NaNO ₃	0.788	0.8434	-0.4223

4 ベントナイトの膨潤応力の解析例と実測値との比較

4.1 モンモリロナイト表面の水の熱力学特性

Fig. 8 に Na 型モンモリロナイト (Na 型ベントナイトの主成分) 表面の水の活量の測定例[20]を示す (絶対温度の逆数に対するモンモリロナイト表面の水の活量の対数との関係)。測定は、含水比をパラメータに蒸気圧法により行い、クニピア P (クニミネ工業製、モンモリロナイト含有率がほぼ 100%) を出発物質として、モンモリロナイト層間中の陽イオンを全て Na^+ イオンに置換し、さらにカルサイト (方解石) などの可溶性鉱物や可溶性塩を徹底的に除去した試料を用いた。**Fig. 9** に標準状態での含水比に対する Na 型モンモリロナイト表面の水の活量と相対部分モル Gibbs の自由エネルギーの測定例[11, 21, 22]を示す (詳細は文献参照)。

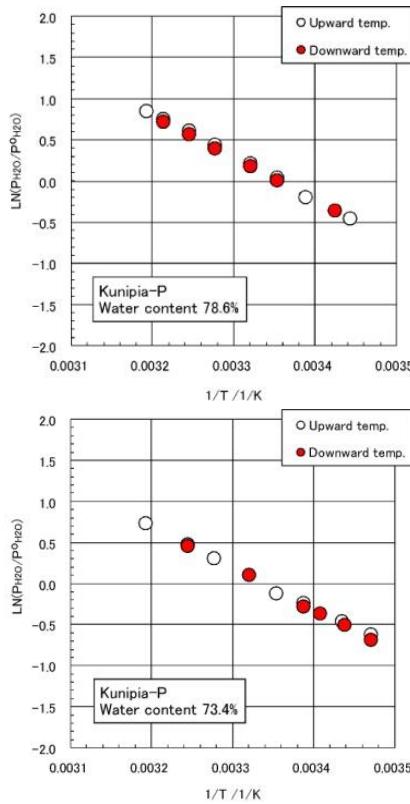


Fig. 8 Examples of the measured results of $\ln(P_{H2O}/P_{H2O}^0)$ of water at Na-montmorillonite surface against $1/T$ (water contents 78.6% and 73.4%)

蒸気圧法による測定では、モンモリロナイトの含水比と温度（15~40°C）をパラメータに水蒸気圧を測定し、標準状態における水蒸気圧 (P_{H2O}) と純水の水蒸気圧 ($P_{H2O}^0 = 3.168 \text{ kPa}$) [18, 19]から、(19)式に基づいて水の活量を決定するとともに、活量から(18)式に基づいて相対部分モル Gibbs の自由エネルギー (dG_{H2O}) を求めた。過去に報告されているクニピア F (モンモリロナイト含有率がほぼ 100%) [11]のデータと同程度であることが分かる。活量および Gibbs の自由エネルギーと含水比との関係にモンモリロナイトの比表面積（約 800 m²/g）を考慮して、モンモリロナイト表面から影響を受けている水は水分子 2 層以内の領域（含水比 $\leq 44.8\%$ 、図中の赤線は、含水比 22.4% (1 層水和) と含水比 44.8% (2 層水和) のラインを示す）であると見積もられ、X 線回折法 (XRD) による底面間隔との比較から、全て層間水に相当すること、層間水は熱力学的には自由水とは異なって構造化されていることなどが明らかとなった。

4.2 純水系での膨潤応力の解析値と実測値

Fig. 10 にモンモリロナイト含有率の異なる種々のベントナイトおよび珪砂混合系について、純水条件でのモンモリロナイト部分密度に対する膨潤応力の計算結果[3, 11, 22, 23]と実測値[9, 24]の比較の例示す。計算値（乾燥密度 0.7~2.1 Mg/m³の範囲）は実験値と良く一致し、層間水の熱力学データと乾燥密度に基づいて膨潤応力を計算できることが確認された。ここで、モンモリロナイト部分密度とは、ベントナイト中のモンモリロナイト部分の密度に着目したパラメータ（ベントナイト乾燥密度とは必ずしも一致しない）であり、ベント

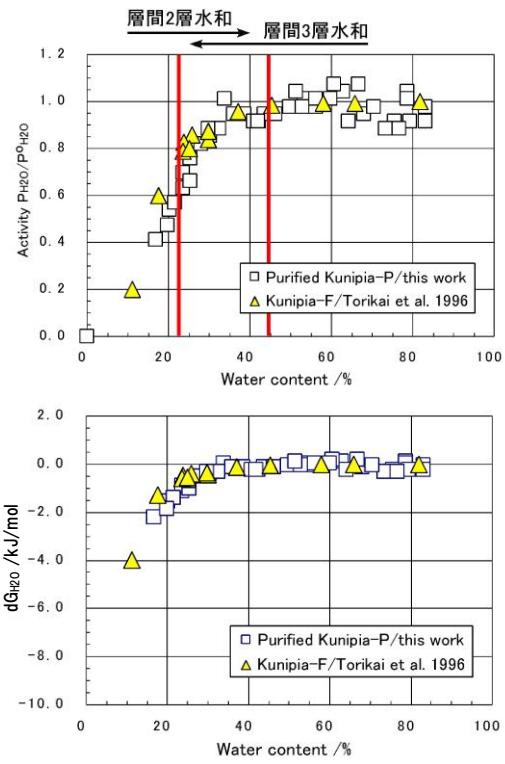


Fig. 9 Examples of the measured results of activity (above Fig.) and relative partial molar Gibbs free energy (below Fig.) of water at Na-montmorillonite surface as a function of water content

ナイト乾燥密度やモンモリロナイト含有率、珪砂混合率などを考慮して、次式[25]から求めることができる。

$$\rho_{dm} = \frac{(1 - f_s)f_m\rho_m}{1 - \left\{ \frac{(1 - f_s)(1 - f_m)}{\rho_{im}} + \frac{f_s}{\rho_s} \right\} \rho_d} \quad (36)$$

ρ_{dm} : モンモリロナイト部分密度

ρ_d : ベントナイト乾燥密度

ρ_{im} : 不純物の平均真密度（粒子密度）

ρ_s : 硅砂真密度（粒子密度）

f_s : 硅砂混合率

f_m : ベントナイト中モンモリロナイト含有率

膨潤応力をモンモリロナイト部分密度に対して規格化した理由は、ベントナイトが膨潤する原因がこのモンモリロナイト層間中陽イオンの水和がもたらす体積膨張によるものであり、ベントナイトの主たる物理特性を反映していると考えられることに基づいている。現在では、透水係数や拡散係数など、他のパラメータに対してもこのモンモリロナイト部分密度（有効粘土密度とも言う）で規格化されているケースが多く、多くのパラメータで相関が見られている。また、膨潤応力の解析では、最小二乗フィッティングにより得られた含水比に対する相対部分モル Gibbs の自由エネルギーの関係（実験式）を用いた。得られた実験式を以下に示す[20-22, 26]。

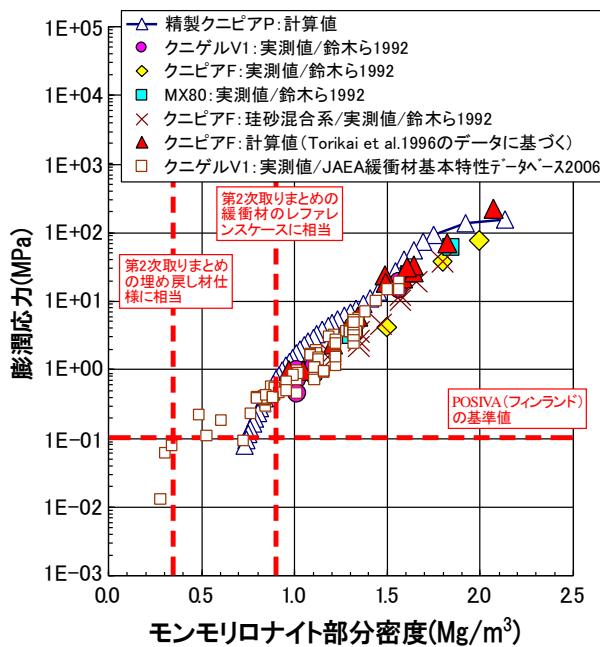


Fig. 10 An example of comparison of the calculated and measured results of swelling stress in the pure water system as a function of montmorillonite partial density with respect to different montmorillonite contents and silica sand contents of bentonites. The calculated values were based on both of activity data of water on Kunipia-P and Kunipia-F

$$dG_{H2O}(W_c)$$

$$= m_1 \left[0.5 \left\{ erf \left(\frac{W_c + m_2}{m_3} \right) + erf \left(\frac{W_c - m_2}{m_4} \right) \right\} - 1 \right] \quad (37)$$

$dG_{H2O}(W_c)$: 相対部分モル Gibbs の自由エネルギー [J/mol]

W_c : 含水比 [%]

m_1 : 2.3786

m_2 : 21.081

m_3 : 52.857

m_4 : 8.1004

モンモリロナイトの含水比から飽和状態に対するモンモリロナイト部分密度への換算は、次式によって求めることができる。

$$\rho_{dm} = \frac{100\rho_{th}d_o}{W_c\rho_{th} + 100d_o} \Big|_{fm=1} \quad (38)$$

ρ_{th} : モンモリロナイトの真密度 (粒子密度) (2.7 Mg/m^3)

4.3 塩水系での膨潤応力の解析値と実測値

Fig. 11 にモンモリロナイト含有率の異なる種々のベントナイトおよび珪砂混合系について、さまざまな塩水濃度条件でのモンモリロナイト部分密度に対する膨潤応力の計算

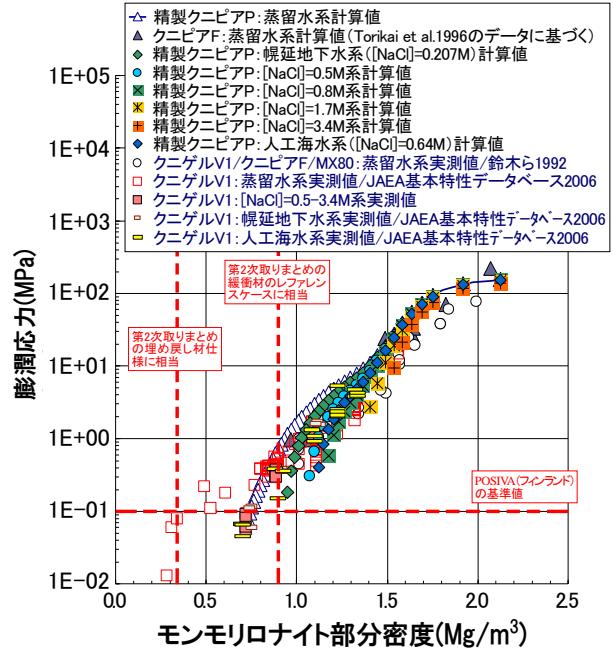


Fig. 11 An example of comparison of the calculated and measured results of swelling stress in the saline water system as a function of montmorillonite partial density with respect to different montmorillonite contents and silica sand contents of bentonites

結果[11, 20, 23, 26]と実測値[9, 24]を示す。塩濃度の増加に伴い膨潤応力が低下する傾向が再現されている。この傾向は、イオン強度の高い塩水と接触することによりベントナイトの膨潤応力が低下するという既存の傾向とも一致している。実測値による塩濃度の影響について、系統的にデータが取得された場合には明確な傾向が見られるものの、全ての実測データをプロットした場合、塩濃度の影響は明確には見られず、バラツキの方が大きい (Fig. 11)。この原因是、実測値はベントナイトに含有される可溶性鉱物の溶解により間隙水のイオン強度が高くなった効果も含んでいるためと考えられる。同一条件での計算結果もこのバラツキの範囲内であり、現実的な塩濃度の影響もこの範囲内であると考えられる。

5 まとめ

本稿では、モンモリロナイト含有率の異なる種々のベントナイトをはじめ、さまざまな乾燥密度、珪砂混合率、地下水水質、温度などに対して膨潤応力を解析するための熱力学モデルについて、これまでの知見を報告した。現状、Na型ベントナイトについては、Na型モンモリロナイトの層間水の熱力学データに基づいて、Na型モンモリロナイト含有率の異なる種々のNa型ベントナイト、乾燥密度、珪砂混合率、水質に対して膨潤応力を解析することが可能であり、これまでに、標準状態における純水系、塩水系、NaOH系、KOH系、Ca(OH)₂系、NaNO₃系、NaOH-KOH-Ca(OH)₂系、NaOH-KOH-Ca(OH)₂-NaNO₃系に対して解析し、実測データのある条件についてはおおむね検証できている。

一方、水の相対部分モル Gibbs の自由エネルギーなどの熱力学データについて、現状では、Na 型モンモリロナイトに限られていることから、これらの基礎データの拡充が必要である。また、膨潤応力の温度の影響に関するデータも限られており、モデルの開発も含めて検討したい。

参考文献

- [1] 総合資源エネルギー調査会原子力安全・保安部会廃棄物安全小委員会: 低レベル放射性廃棄物の浅地中処分に係る安全規制について. 平成 20 年 3 月 13 日 (2008).
- [2] 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－総論レポート. JNC TN1400 99-020, 核燃料サイクル開発機構 (1999).
- [3] 佐藤治夫: 高レベル放射性廃棄物地層処分における緩衝材の核種移行抑制機能. Journal of MMJ, Vol.125, No.1, pp.1-12 (2009).
- [4] Sato, H.: Quantification of Exchangeable Cations in Interlayer of Tsukinuno Sodium-montmorillonite. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.1193, RP-28, 8 pages (in pdf format) (2009).
- [5] 伊藤雅和, 岡本真由美 他: ベントナイトの鉱物組成分析. PNC TN8430 93-003, 動力炉・核燃料開発事業団 (1993).
- [6] 佐藤努: 緩衝材候補材料としてのベントナイトの多様性と変化性. 日本原子力学会誌, Vol.36, No.5, pp.405-412 (1994).
- [7] 鈴池広人, 棚井憲治: 幌延地下水を用いた緩衝材・埋め戻し材の基本特性. JNC TN8430 2004-005, 核燃料サイクル開発機構 (2005).
- [8] 鈴木英明, 藤田朝雄: 緩衝材の膨潤特性. JNC TN8400 99-038, 核燃料サイクル開発機構 (1999).
- [9] 日本原子力研究開発機構: 緩衝材基本特性データベース.
<https://bufferdb.jaea.go.jp/bmdb/> (accessed 2014-10-1).
- [10] Torikai, Y., Sato, S., Ohashi, H.: Thermodynamic Properties of Water in Compacted Bentonite under External Pressure-free Conditions. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.353, pp.321-328 (1995).
- [11] Torikai, Y., Sato, S., Ohashi, H.: Thermodynamic Properties of Water in Compacted Sodium Montmorillonite. *Nuclear Technology* 115, pp.73-80 (1996).
- [12] Kanno, T., Wakamatsu, H.: Moisture Adsorption and Volume Change of Partially Saturated Bentonite Buffer Materials. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.294, pp.425-430 (1993).
- [13] 鈴木英明, 藤田朝雄 他: 緩衝材の水分ポテンシャルと水分拡散係数. PNC TN8410 96-117, 動力炉・核燃料開発事業団 (1996).
- [14] 田中幸久, 長谷川琢磨 他: 海水の濃度が各種ベントナイトの透水係数ならびに膨潤圧に及ぼす影響のモ
- デル化. 研究報告: N07008, 電力中央研究所 (2007).
- [15] Gahr, G. et al.: Water Uptake and Swelling Pressure in a Bentonite-Based Backfill. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.127, pp.683-689 (1989).
- [16] Bradbury, M. H., Baeyens, B.: Porewater Chemistry in Compacted Re-saturated MX-80 Bentonite: Physico-chemical Characterization and Geochemical Modelling. PSI Bericht Nr. 02-10, Nuclear Energy and Safety Research Department, Waste Management Laboratory (2002).
- [17] 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. 博士論文, 北海道大学大学院工学研究科 (1996).
- [18] 日本化学会編: 化学便覧 基礎編 II, 改定 2 版, 丸善, 東京 (1975).
- [19] Robinson, R. A., Stokes, R. H.: *Electrolyte Solutions*, 2nd edn., Butterworths, London (1959).
- [20] Sato, H.: Thermodynamic Approach on Effect of Salinity on Swelling Pressure of Bentonite. *Proc. of the 4th Japan-Korea Joint Workshop on Radioactive Waste Disposal 2008: Perspective of Science and Engineering*, May 27-28, 2008, Hakone, Japan, pp.1-17 (2008).
- [21] Sato, H.: Thermodynamic Understanding on Swelling Pressure of Bentonite Buffer. *Proc. of the 15th International Conference on Nuclear Engineering (ICONE15)*, April 22-26, 2007, Nagoya, Japan, ICONE15-10207, 7 pages (in CD-ROM format) (2007).
- [22] Sato, H.: Thermodynamic Model on Swelling of Bentonite Buffer and Backfill Materials. *Physics and Chemistry of the Earth* 33, pp.S538-S543 (2008).
- [23] 佐藤治夫: 放射性廃棄物処分システムにおける工学障壁材としての Na 型ベントナイトの膨潤応力に関する熱力学解析. 第 47 回安全工学研究発表会, 産業技術総合研究所, 2014 年 12 月 4~5 日, 講演予稿集, pp.63-66 (2014).
- [24] 鈴木英明, 柴田雅博 他: 緩衝材の特性試験(I). PNC TN8410 92-057, 動力炉・核燃料開発事業団 (1992).
- [25] 佐藤治夫: Na 型スメクタイトの精製及び拡散試験用定位方試料の作製. JAEA-Research 2005-004, 日本原子力研究開発機構 (2006).
- [26] Sato, H.: A Thermodynamic Approach on the Effect of Salt Concentration on Swelling Pressure of Water-saturated Bentonite. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.1124, 1124-Q07-11, 6 pages (in pdf format) (2009).