

圧縮ベントナイト中の粘土粒子の配向特性および核種拡散移行経路に及ぼす 粘土鉱物含有率および圧縮成型方向の影響に関する基礎的研究

佐藤治夫*

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、緩衝材として使用が検討されている圧縮ベントナイト中の粘土粒子の配向性および核種拡散移行経路に及ぼす粘土鉱物の含有率および圧縮方向の影響について評価することを目的として、走査型電子顕微鏡 (SEM) によるベントナイトの構造観察および非吸着性核種のトリチウム (HTO) を用いた透過拡散実験を行った。SEM 観察および透過拡散実験は、ベントナイトの乾燥密度をパラメータとして、圧縮成型方向に対して同軸方向および鉛直方向について行った。ベントナイトは、主要構成粘土鉱物のスメクタイト含有率の異なるクニピア F® およびクニゲル V1® を使用した。スメクタイト含有率が 50wt% のクニゲル V1® では、圧縮成型方向に対して両方向とも粘土粒子の構造に変化が見られなかったが、スメクタイト含有率がほぼ 100wt% のクニピア F® では、圧縮成型方向に対して鉛直方向に粘土粒子が配向する様子が観察された。この結果は、拡散実験より得られた HTO の実効拡散係数の傾向とも調和的であり、ベントナイト中のスメクタイト含有率は粘土粒子の配向性に影響を及ぼすと共に、核種の拡散移行経路にも影響を及ぼすことを示している。

Keywords : 高レベル放射性廃棄物, 地層処分, 緩衝材, ベントナイト, 配向性, 拡散, 実効拡散係数, トリチウム

Scanning Electron microscopic (SEM) observations for micropore structure in compacted bentonite and through-diffusion experiments for non-sorptive tritiated water (HTO) were conducted in order to evaluate the effect of clay mineral content and the compacted direction of bentonite on the orientation of clay particles and nuclide diffusive pathway in compacted bentonite used as a buffer material in the geological disposal of high-level radioactive waste. The SEM observations and through-diffusion experiments were conducted for axial and perpendicular directions to the compacted direction of bentonite as a function of bentonite's dry density. Two types of Na-bentonites, Kunigel-V1® and Kunipia-F® with different smectite contents, which are major constituent clay mineral, were used in both experiments. No orientation of clay particles was found for Kunigel-V1® with 50wt% smectite content, while layers of clay particles orientated in the perpendicular direction to compacted direction were observed for Kunipia-F® with approximately 100wt% smectite content. This trend is in good agreement with that for the effective diffusivities of HTO obtained from diffusion experiments. This indicates that smectite content in bentonite affects the orientation of clay particles and diffusive pathway.

Keywords : High-level radioactive waste, Geological disposal, Buffer material, Bentonite, Diffusion, Effective diffusivity, Tritiated water

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分においては、廃棄物から放出された放射性核種の移行を遅延させるため、周囲にはさまざまな障壁、すなわち多重バリアシステム¹⁾が施されている。Fig.1 に第 2 次取りまとめにおいて検討された多重バリアシステムの仕様例[1]を示す。

多重バリアシステムは、内側から廃棄物自身であるガラス固化体、オーバーパックと呼ばれる金属容器、緩衝材のベントナイトと天然の岩石より構成される。オーバーパックは研究の進展やデータの充実度、地層処分の環境条件などから炭素鋼が有力な候補材である。また、ベントナイトは、膨潤性、低透水性、核種吸着性などに優れた Na 型ベントナイトが有力な候補材である。廃棄物が地層中に埋設処分された後、地下水がベントナイト中を浸潤し、オーバーパックと接触してこれを腐食させた後、その内側にあるガラス固化体と接触する。これより、ガラス固化体から放射性核種が浸出し、周囲を覆っているベントナイト中を拡散移行する。さらに、ベントナイトより放出された核種は、岩石中に発達した亀裂やマトリクス中を移行し、最終的には生物圏へ到達するというシナリオが想定されている。生

物圏に到達するまでに起こる事象についてはさまざまな項目や組合せが検討されており、それらの項目や組合せごとにデータ設定や既存情報の整理が行われると共に、安全評価解析が行われている。本報では、上記のさまざまな課題のうち、緩衝材として使用される圧縮ベントナイト中の核種拡散移行問題について取り上げる。

地層処分における多重バリアシステムを構成する緩衝材として使用が検討されている圧縮ベントナイトのバリア機能としての役割はきわめて重要であり、それ故ベントナイト中の核種拡散移行に関連した研究についてはこれまでも国内外を問わず多くの報告が行われてきた[2]。とくに圧縮ベントナイト中の核種拡散移行特性は、ベントナイトからその外側に位置する地質媒体への放射性核種の放出率（フラックス）に直接的に影響を及ぼすことから、安全評価上重要な課題である。

従来の研究から、ベントナイト中の核種拡散移行特性は、微細間隙構造と密接に関係する、間隙率、ベントナイトの乾燥密度、屈曲度、ベントナイトへの添加物の混合および混合率（例えば、珪砂混合）、ベントナイトの粒子径などの物理的特性の他、ベントナイトと接触する溶液のイオン強度や間隙水組成などの化学的条件、温度や酸化還元電位

Fundamental Study on the Effect of Clay Mineral Content and Compacted Direction on the Orientation Properties of Clay Particles and Nuclide Diffusive Pathway in Compacted Bentonite, by: Haruo Sato (sato@tokai.jnc.go.jp)

*核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 Affiliation: Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

¹⁾ 地層処分された高レベル放射性廃棄物中の放射性物質が、地下水によって生物圏へ移行することを抑制あるいは遅延させるための人工および天然の障壁システム。人工的に設けられる多層の安全防護系である人工バリアとその周囲を取り巻く地層である天然バリアより構成される。

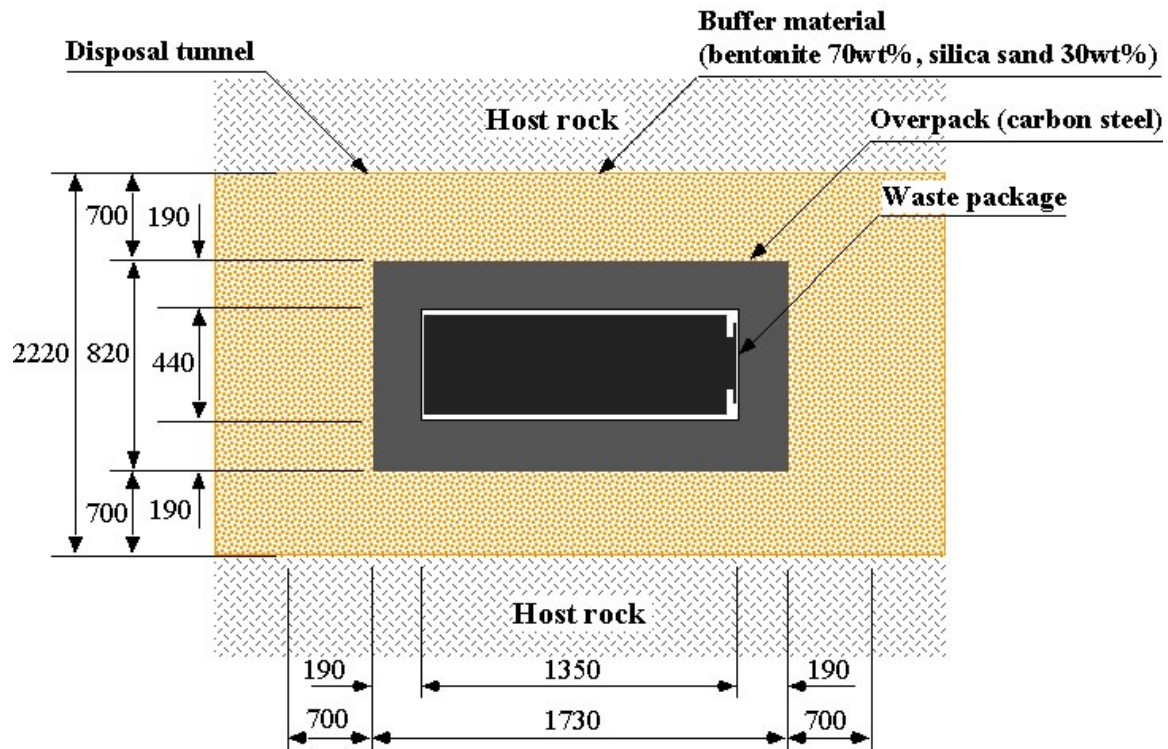


Fig.1 Design example of multibarrier system for the geological disposal of high-level radioactive waste [1]
The design example shows tunnel disposal type

などの環境条件の影響を受けることが知られている。緩衝材の有力な候補材である Na 型ベントナイト²⁾は、シート構造を持つ主要粘土鉱物のスメクタイト積層体³⁾より構成されることから、ベントナイトを特定の方向から圧縮成型した際にベントナイト中で粘土粒子に方向性（配向性）が生じ、微細間隙構造、延いては核種拡散移行特性に影響を及ぼす可能性がある。筆者はこれまでの研究において、圧縮ベントナイト中の拡散移行に及ぼすベントナイトの乾燥密度、ベントナイトの圧縮方向に対する拡散方向、ベントナイトへの珪砂の混合および初期ベントナイト粒径など、微細間隙構造への影響に関する予備的研究を行い、これらのパラメータが圧縮ベントナイト中の核種拡散移行特性に影響を及ぼす可能性のあることを示した[3, 4]。また、圧縮ベントナイトに対する微細間隙構造のモデル化に関する研究を行うと共に、粘土粒子の配向性を考慮した微細間隙構造のモデルを提案した[5]。しかしながら、圧縮ベントナイト中の粘土粒子の配向性や拡散移行経路に及ぼす配向性の影響についての研究はこれまでにほとんど行われておらず、定量的なデータや知見についてはほとんど存在しない。

本報告では、走査型電子顕微鏡（SEM）による圧縮ベントナイトの構造観察およびベントナイトに対して非吸着性であるトリチウム水（HTO）の実効拡散係数 De を、ベントナイトの圧縮成型方向に対して同軸方向および鉛直方向に対して調べることで、観察と実測の両側面から圧縮ベントナイト中の粘土粒子の配向性および核種拡散

移行に及ぼす主要構成粘土鉱物のスメクタイト含有率の影響について議論する。

2. 実験および表面観察

2.1 拡散実験

拡散実験は透過拡散法[6]により行った。Table 1 に拡散実験の実験条件を示す。実験は、スメクタイト含有率の異なった 2 種類の Na 型ベントナイトのクニゲル V1®（Na 型スメクタイト含有率：46～49wt%）およびクニピア F®（Na 型スメクタイト含有率：>99wt%）に対して行った。実験に供したベントナイトはクニミネ工業㈱の市販品であり、原鉱は山形県月布鉱山より採取されたものである。クニゲル V1®は、採掘されたベントナイト原鉱を粉砕して粒度を揃えた製品であり、主要粘土鉱物の Na 型スメクタイトの他、不純物として、玉髄、石英、斜長石、方解石、苦灰岩、方沸石、黄鉄鉱などが含まれている。一方、クニピア F®は、クニゲル V1®を水ひ精製して粘土鉱物以外の不純物を除去し Na 型スメクタイト含有率を 99wt%以上ま

- 2) ベントナイトはスメクタイトを主成分とする粘土であり、スメクタイトのうち、モンモリロナイトが代表的な粘土鉱物である。このモンモリロナイト結晶は全体的に負電荷を持っており、これを補うために Na^+ や Ca^{2+} 等の交換性陽イオンが結晶表面に吸着している。この交換性陽イオンが Na^+ の場合を Na 型ベントナイトという。
- 3) スメクタイトはシート構造を持つ粘土鉱物であり、溶液中における分散状態では数枚程度の集合体を形成して存在する。このスメクタイト集合体をスメクタイト積層体という。

Table 1 Experimental conditions for through-diffusion experiments

Item	Condition
Method	Through-diffusion method
Bentonite	Kunigel-V1® (Na-smectite content: 46-49wt%) Kunipia-F® (Na-smectite content: >99wt%)
Dry density	1.0, 1.5 Mg/m ³ (sample size: L15xW15xH15mm)
Diffusion direction	Axial and perpendicular directions to the compacted direction of bentonite
Saturated solution	Synthetic porewater (prepared by NaCl, Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄)
Tracer solution	HTO (initial concentration: 1.5 kBq/ml)
Temperature	Room temperature (25°C)
Atmosphere	Aerobic condition
Diffusing period	12-36 days
Repeatability	n=2

Table 2 Mineral composition and content for bentonite (Kunigel-V1®)

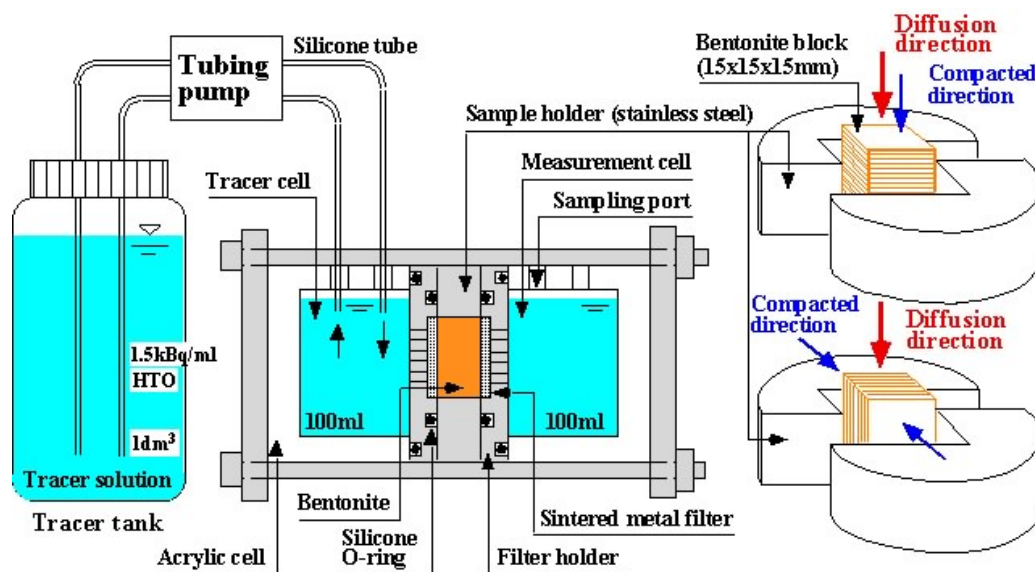
Mineral	Content (wt%)
Na-smectite	46-49
Quartz + chalcedony	29-38
Plagioclase	2.7-5
Calcite	2.1-2.6
Dolomite	2.0-2.8
Analcite	3.0-3.5
Pyrite	0.5-0.7

で高めた精製ベントナイトであり、不純物はほとんど含まれていない。Table 2 に粗製ベントナイトのクニゲル V1® に対する鉱物組成と含有率を示す。これらベントナイトに対する鉱物組成や含有率の他、分析手法や表面観察などの

詳細な情報については、伊藤らの文献[7]に記載されている。

Fig. 2 に拡散方向可変型透過拡散セルの外形および試料ホルダーの拡大部分を示す。Fig. 2 に示すように、拡散セルはトレーサセルと測定セルおよび試料ホルダーより構成される。試料ホルダーは、2つのパーツで構成され、組み合わせた際に一辺が15mmの立方体状のスペースができるように設計されている。このスペースにベントナイト試料が充填される。このセルを用いて HTO をトレーサとした透過拡散実験を、ベントナイトの圧縮方向に対して同軸方向と鉛直方向について行った。含水時にベントナイトの膨潤を防止するため、試料ホルダーの両側には焼結金属フィルタが配置されており、さらにその外側には焼結金属フィルタを支えるためのフィルタホルダーが配置されている。また、拡散期間を通してトレーサセル中の HTO の濃度を一定とするため、容量の大きいトレーサタンク（容量：10l）と接続されており、必要に応じてチュービングポンプを通して循環できるようになっている。

実験では、先ず 105°C で 24 時間以上乾燥させたベント

**Fig.2 Sectional view of a diffusional direction changeable through-diffusion cell and the enlargement of the sample holder**

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

Table 3 にベントナイトの含水に用いた模擬間隙水の化学組成と濃度を示す。模擬間隙水は、NaCl, Na₂CO₃, Na₂SO₄ より調製した。この模擬間隙水組成と濃度は、さまざまな液固比に対するベントナイト-水反応実験の結果に基づいて、ベントナイトより溶出したイオンの中から周囲の溶液のイオン強度に影響を及ぼす主要なイオンを選定すると共に、ベントナイトの乾燥密度の液固比に外挿して決定した。ベントナイトの含水飽和後、トレーサセル中の模擬間隙水と HTO を添加した模擬間隙水とを交換して実験開始とした。定期的に低濃度側セル（測定セル）よりサンプリング（0.5ml）し、分析に供した。サンプリングによる溶液体積の減少の影響を最小限とするため、溶液の体積が 95ml（初期体積：100ml）まで減少した時点を目安に測定セル中の間隙水を交換した。これによる液中のトレーサ濃度の補正も分析濃度に基づいて行った。

この方法による拡散実験では、 De を算出する際に、ベントナイトの両側に配置した焼結金属フィルタ中の濃度勾配を補正する必要がある。このためには、ベントナイト同様、フィルタに対する透過拡散実験も行い、フィルタ中の実効拡散係数 De_f を求めた。HTO は液体シンチレーションカウンタにより濃度を分析した。トレーサセルからベントナイト試料を介して測定セル側へ透過した HTO の積算透過量を分析データより求め、透過曲線を得た。

測定セルへのトレーサの積算透過量は以下に示す一般式から求めることができる。

$$Q_n = C_n \{ V - (n-1)v \} + \sum_{i=1}^{n-1} (C_i \cdot v) \quad (1)$$

ここで、

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

C_n : n 回目のサンプルの分析濃度 (cpm/ml)

C_i : i 回目のサンプルの分析濃度 (cpm/ml)

V : 測定セル中の溶液の体積 (ml)

v : サンプリング体積 (ml)

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

2.2 走査型電子顕微鏡(SEM)による圧縮ベントナイト断面の構造観察

圧縮状態での粘土粒子の配向状態を直接観察する目的で、ベントナイトの圧縮成型方向に対して同軸方向と鉛直方向からの試料断面の SEM 観察を行った。観察は、ベントナイト中のスメクタイト含有率の影響を検討するため、含有率の異なるクニゲル V1® とクニピア F® の両ベントナイトについて行った。Fig. 3 に SEM による圧縮ベントナイト試料の構造観察の手順を示す。

まずベントナイト粉末を 50℃ で 24 時間程度乾燥させた後、ステンレス製のカラム内に設けられた $\phi 20 \times H20\text{mm}$ の円筒形空洞部に、乾燥密度 1.0, 1.6, 2.0 Mg/m³ となるように充填し、拡散実験で用いたものと同じ模擬間隙水で含水飽和させた。含水飽和後、カラムからベントナイトを抜き出し、試料を液体窒素で瞬間凍結させた。その後、真空乾燥させ、乾燥した試料を Fig.3 に示すように圧縮成型方向に対して同軸方向と鉛直方向に切断し、試料表面を金蒸着した後、両方向からの切断面を 200 倍で観察した。

2.3 拡散理論

De は Fick の法則に基づいて求めた[8]。核種の半減期が

Table 3 Chemical composition and concentration of synthetic porewater

Bentonite	Dry density (Mg/m ³)	Na ⁺ (M)	Cl ⁻ (M)	SO ₄ ²⁻ (M)	CO ₃ ²⁻ (M)	IS
Kunigel-V1	1.0	0.23	0.002	0.024	0.091	0.35
	1.5	0.51	0.0044	0.052	0.20	0.76
Kunipia-F	1.0	0.37	0.021	0.0052	0.17	0.55
	1.5	0.77	0.045	0.011	0.35	1.1

* The chemical composition of the synthetic porewater and the concentration of each ion was determined by extrapolating the results of bentonite-water reaction tests for various liquid-solid ratios.

IS: Ionic strength

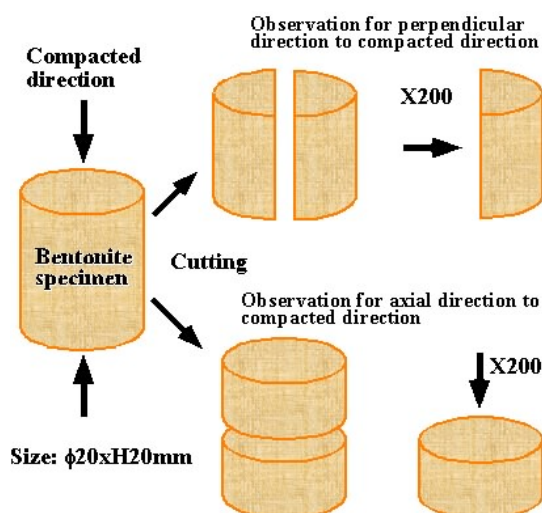


Fig.3 Procedure of micropore structural observations for compacted bentonite by SEM

拡散期間に比べて無視できる程長いか若しくは安定同位元素をトレーサとした場合における一次元の非定常状態に対する拡散方程式は、一般に次のように表される[9].

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

ここで、

C: ベントナイト中のトレーサの濃度 (cpm/m³)

t: 拡散時間 (s)

De: 実効拡散係数 (有効拡散係数とも言う) (m²/s)

α: 収着容量 (= φ + ρ_d•Kd)

φ: 圧縮ベントナイトの間隙率

ρ_d: 圧縮ベントナイトの乾燥嵩密度 (Mg/m³)

Kd: 分配係数 (m³/Mg)

X: 拡散源からの距離 (m)

De/αは見掛けの拡散係数 Da と呼ばれるパラメータである。(2)式について、任意の時間までにベントナイト試料を介して透過してきたトレーサの透過積算量は、以下に示す初期および境界条件に基づいて次のように記述される。

初期条件

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

境界条件

$$C(t, X)=C_0 \cdot \alpha, t>0, X=0$$

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

$$\frac{Q(t)}{ALC_0} = \frac{De}{L} t - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left(-\frac{De n^2 \pi^2 t}{L^2 \alpha} \right) \right\} \quad (3)$$

ここで、

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

A: ベントナイト試料の断面積 (m²)

L: ベントナイト試料の厚さ (m)

C₀: トレーサセル中のトレーサの濃度 (cpm/m³)

長期間経過し、拡散が定常状態に達した場合においては、(3)式における指数項は0に近づき、近似的に無視することができる。したがって(3)式は定常状態に対しては近似的に以下の式で表される。

$$\frac{Q(t)}{ALC_0} = \frac{De}{L} t - \frac{\alpha}{6} \quad (4)$$

De は(4)式に基づいて定常状態における透過積算量の経時変化から求めることができる。あるいは測定セル中のトレーサ濃度の経時変化からも De を求めることができる。拡散移行の過程で表面拡散やイオン排除などの特別な反応や相互作用が起こっていないとすれば、De は拡散移行経路に関する幾何学パラメータを用いて以下のように表される[9, 10].

$$De = \phi \left(\frac{\delta}{\tau^2} \right) D^o = \phi G D^o = FF D^o \quad (5)$$

ここで、

φ: 圧縮ベントナイトの間隙率

δ: 収斂度 (圧縮性、収縮性とも言う)

τ²: 屈曲度

D^o: 自由水中の拡散係数 (m²/s)

G: 幾何学因子 (屈曲率とも言う)

FF: 形状因子

上記の幾何学パラメータは経験的な物性値であり、一般には屈曲度を除いて独立して求めることができない。屈曲度は、実際に拡散移行した経路長と最も短い拡散移行距離 (試料の厚さに相当) の比で表され、HTO などの非収着性かつ試料表面で相互作用を起こさない溶質を用いて見積もることができる。収斂度は、拡散移行経路の間隙形状や間隙径の大小の変化に起因する溶質の遅延や加速の度合いを表すパラメータであり、化学反応などに起因する収着分配による遅延とは本質的に異なる。幾何学因子は、上記の屈曲度と収斂度を合わせたパラメータである。また、形状因子は、幾何学因子にさらに間隙率を合わせたパラメータであり、拡散移行経路全体の幾何学因子に当たる。しかしながら、上記のパラメータは、もともと土壌などの比較の間隙径が大きい媒体に対して適用されてきたものであり、非収着性の HTO の他、I⁻やCl⁻などの陰イオンを用いて実験的に測定されると共に適用されてきた。これは、土壌構成鉱物の固液界面での相互作用の影響が相対的に小さく、間隙水が近似的には自由水と見なせる条件であったためである。しかしながら、圧縮ベントナイトにおいては水分子数個分とさきわめて狭いスメクタイト層間とスメクタイトが数枚程度集合して形成されたスメクタイト積層体間の間隙が存在しており、そこでの間隙水も自由水の特性と異なる可能性が指摘されている[11]。すなわち、表相水は熱力学的には活量が低く束縛された水と解釈されている。この圧縮ベントナイト中の間隙水の特性については、

現在においても課題のままとなっている。

D^0 は溶液中の化学種や温度などにも依存することが知られている。イオンに対する D^0 は、Nernst の式 (Nernst-Einstein の式とも呼ばれる) に基づいて次のように求められる[12]。

$$D^0 = \frac{RT\lambda}{F^2|Z|} \quad (6)$$

ここで、

R : ガス定数 (8.314 J/mol/K)

T : 絶対温度 (K)

λ : 限界当量イオン伝導率 ($\text{m}^2 \cdot \text{S/mol}$)

F : Faraday 定数 (96,493 Coulomb/mol)

|Z| : イオン電荷の絶対値

HTO は水分子の一部である ^1H が ^3H と交換されたものであり、中性種と考えることができる。それ故 HTO に対する D^0 は電気化学的な測定により取得することができないが、トレーサを用いた拡散実験から直接測定された D^0 が報告されている。この場合の拡散係数は、水分子が水中を拡散することから、自己拡散係数と呼ばれており、HTO に対しては $D^0=2.28\text{E-}9 \text{ m}^2/\text{s}$ (25°C) が報告されている[13]。

(4)式に基づいて計算された De には、ベントナイトの膨潤を抑えるために配置された焼結金属フィルタ中のトレーサの濃度勾配も含まれることから、ベントナイト中の De を求めるためにはこの濃度勾配の補正が必要となる。

Fig. 4 に定常状態におけるベントナイトとフィルタ間隙水中の濃度分布の概念を示す。Fig. 4 に示すように、実際のベントナイトの間隙水中の濃度勾配は C_{p1} と C_{p2} の差に相当する部分であるが、これらの濃度を直接測定することはできない。したがって、ベントナイトの両側面に配置されているフィルタ中の De を別の実験で測定することにより補正に供した。この補正は、定常状態に達した拡散に対しては以下の式を用いて行うことができる[14]。

$$De = \frac{L}{\left(\frac{L+2L_f}{De_t}\right) - \left(\frac{2L_f}{De_f}\right)} \quad (7)$$

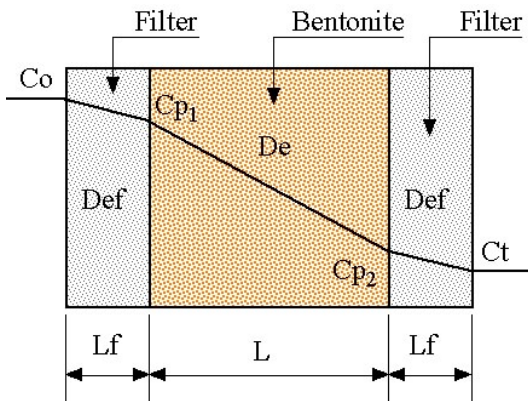


Fig. 4 Concept of concentration profiles of tracer in the porewater of bentonite and filters at steady state

ここで、

De_t : 補正前のフィルタ中のトレーサの濃度勾配を含む実効拡散係数 (m^2/s)

De_f : フィルタ中のトレーサの実効拡散係数 (m^2/s)

L_f : フィルタの厚さ (m)

De の補正方法に関する導出過程の詳細については文献[15]を参照されたい。

3. 実験結果および考察

3.1 実効拡散係数に及ぼすベントナイトの圧縮成型方向に対する拡散方向の影響および圧縮ベントナイトの SEM による構造観察結果

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

Fig. 5 にこれまでに報告されている HTO の De データ [15-17] と共に、本研究で得られた De のベントナイト密度依存性、並びに HTO と同じく非吸着性の重水 (HDO) に

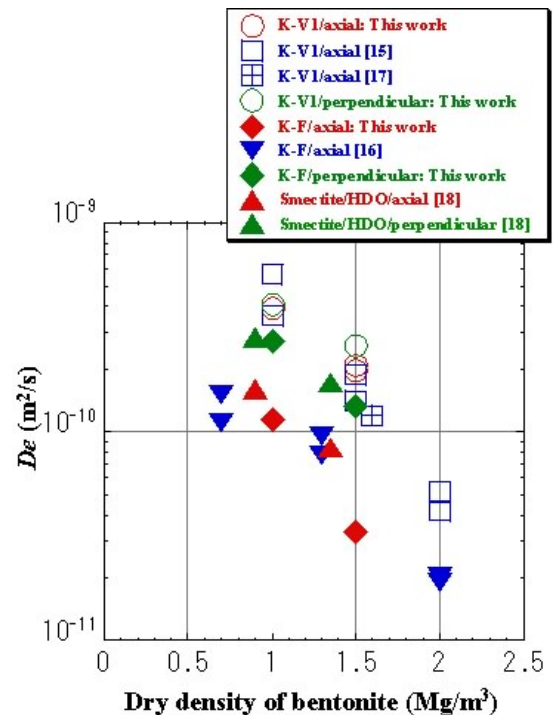


Fig. 5 De values of HTO and HDO for axial and perpendicular directions to the compacted direction of bentonite as a function of bentonite's dry density

K-V1: Kunigel-V1®

K-F: Kunipia-F®

Axial: diffusion in axial direction to the compacted direction of bentonite

Perpendicular: diffusion in perpendicular direction to the compacted direction of bentonite

Table 4 Summary of De values of HTO in compacted bentonite obtained in this study

Bentonite	Dry density (Mg/m ³)	Diffusion direction	Effective diffusivity (m ² /s)	
			De_f^a	De^b
Kunigel-V1	1.0	Axial	2.7E-10	3.9E-10
		Perpendicular	2.8E-10	4.1E-10
	1.5	Axial	2.1E-10 2.1E-10	2.1E-10 2.0E-10
		Perpendicular	2.7E-10	2.6E-10
Kunipia-F	1.0	Axial	3.0E-10	1.2E-10
		Perpendicular	3.1E-10	2.7E-10
	1.5	Axial	3.0E-10	3.3E-11
		Perpendicular	2.5E-10	1.3E-10

^a De_f : effective diffusivity in the filter^b De : effective diffusivity in bentonite

Axial: diffusion for the same direction as the compacted direction of bentonite

Perpendicular: diffusion for perpendicular direction to the compacted direction of bentonite

対して得られた De の密度依存性[18]を併せて示す。また、Table 4 に本研究において得られた HTO の De を補正に用いた De_f と共に示す。表中で De_f が異なっている理由は、各実験に使用したフィルタ毎に実測しているためである。HDO のデータを除き、これまでに報告されている HTO の De データは、ベントナイトの圧縮成型方向に対して同軸方向に拡散させた場合の条件に相当し、本研究における圧縮成型方向に対して同軸方向に拡散させた場合の De と同程度の値であった。また得られた De は、ベントナイトの乾燥密度の増加に伴って小さくなり、傾向および程度ともこれまでに報告されているデータと同様な傾向を示した。

スメクタイト含有率の異なる両ベントナイトを比較すると、クニゲル V1®に対する De は、すべての密度を通して圧縮成型方向に対して両拡散方向とも同程度の値が得られ、 De に異方性は見られないのに対して、クニピア F®では、圧縮成型方向に対して鉛直方向へ拡散させた場合の De の方が同軸方向へ拡散させた場合よりも明らかに大きく、例えば乾燥密度 1.5 Mg/m³ では 4 倍程度大きい結果が得られている。クニピア F®と同様な傾向は HDO に対する De においても見られ[18]、拡散方向の異方性は明らかである。また、クニゲル V1®に対する De の方がクニピア F®に対してよりも同じ乾燥密度では全体的に大きい傾向である。これは、両ベントナイト中のスメクタイト含有率の違いに起因するスメクタイト部分密度の差によるものと考えられる。ベントナイト中の拡散に及ぼすスメクタイト部分密度の影響については、この後に議論することとする。クニピア F®のスメクタイト含有率はほぼ 100wt%であることから、特定の方向から圧縮されることにより、シート構造を持つベントナイト中のスメクタイト粒子が一定方向に配向した可能性が考えられる。

Fig. 6(a)~(d)に乾燥密度 1.0 Mg/m³、Fig.7(a)~(d)に乾燥密度 1.6 Mg/m³における両ベントナイトの試料断面に対す

る SEM による構造観察結果の例を示す。SEM 写真からも明らかなように、両ベントナイト間では微細間隙構造に明らかな差が見られる。スメクタイト含有率が 50wt%程度のクニゲル V1®では、圧縮成型方向に対して同軸方向および鉛直方向とも粘土粒子の構造に変化が見られないのに対して、スメクタイト含有率がほぼ 100wt%のクニピア F®では、圧縮成型方向に対して鉛直方向に粘土粒子が配向する様子が観察され、その程度は乾燥密度が増加するに伴って顕著となる傾向であった。この結果は先に述べた拡散実験より得られた HTO や HDO の De の傾向とも調和的であり、ベントナイト中のスメクタイト含有率は粘土粒子の配向性に影響を及ぼすと共に、拡散移行経路にも影響を及ぼすことを示している。

3.2 実効拡散係数とスメクタイト部分密度および粘土粒子の配向性との関係

スメクタイト含有率が約 50wt%のクニゲル V1®に対する De の方がスメクタイト含有率がほぼ 100wt%のクニピア F®に対してよりも全体的に大きい傾向であり、この原因は実際に拡散移行するスメクタイト部分の密度に起因する可能性のあることは前項でも述べた通りである。

Fig. 8 に不純物と添加物を伴う圧縮ベントナイトに対する間隙構造の概念を示す。スメクタイトはベントナイトの主要構成粘土鉱物であり、含水した際にベントナイトに不純物として含まれている鉱物粒子間や珪砂などの添加物粒子間の隙間を膨潤して埋めると考えられる。この場合、放射性核種は鉱物中を拡散移行することは困難⁴⁾であることから、鉱物粒子間を埋めているスメクタイトの層間や積層層間の間隙中を主として拡散移行すると考えられる。これまでの研究で、核種の拡散係数はベントナイトやスメク

4) 厳密には鉱物中を拡散移行するものの、固体内拡散となるため間隙水中の拡散と比較して桁違いに遅い。

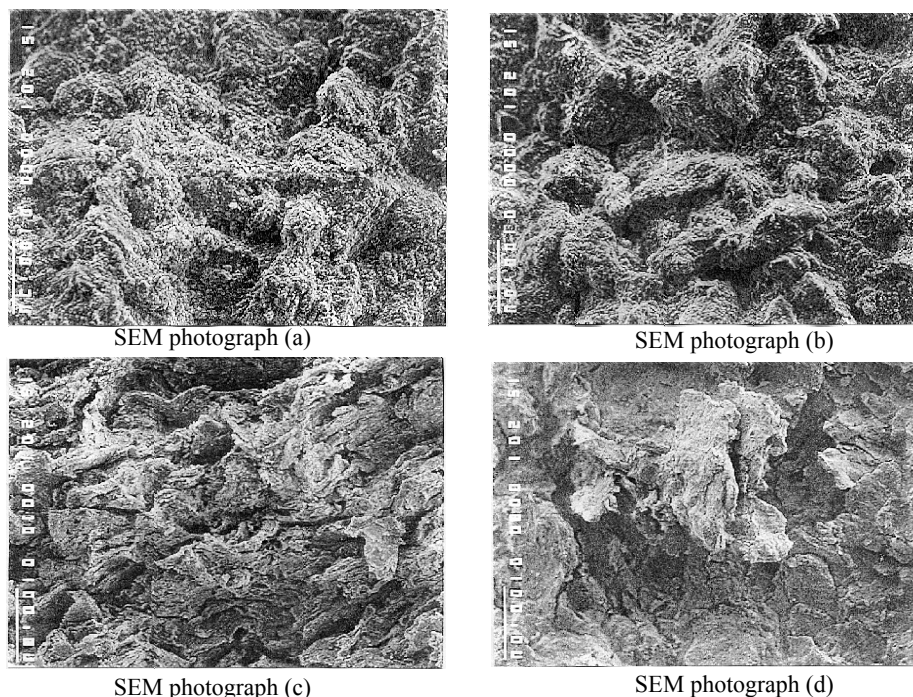


Fig. 6 Cross-sectional photographs of both bentonites (Kunigel-V1® and Kunipia-F®) at a dry density of 1.0 Mg/m³ by SEM

Scale: 100 μ m

- (a): SEM photograph observed in perpendicular direction to the compacted direction of bentonite for Kunigel-V1®
- (b): SEM photograph observed in axial direction to the compacted direction of bentonite for Kunigel-V1®
- (c): SEM photograph observed in perpendicular direction to the compacted direction of bentonite for Kunipia-F®
- (d): SEM photograph observed in axial direction to the compacted direction of bentonite for Kunipia-F®

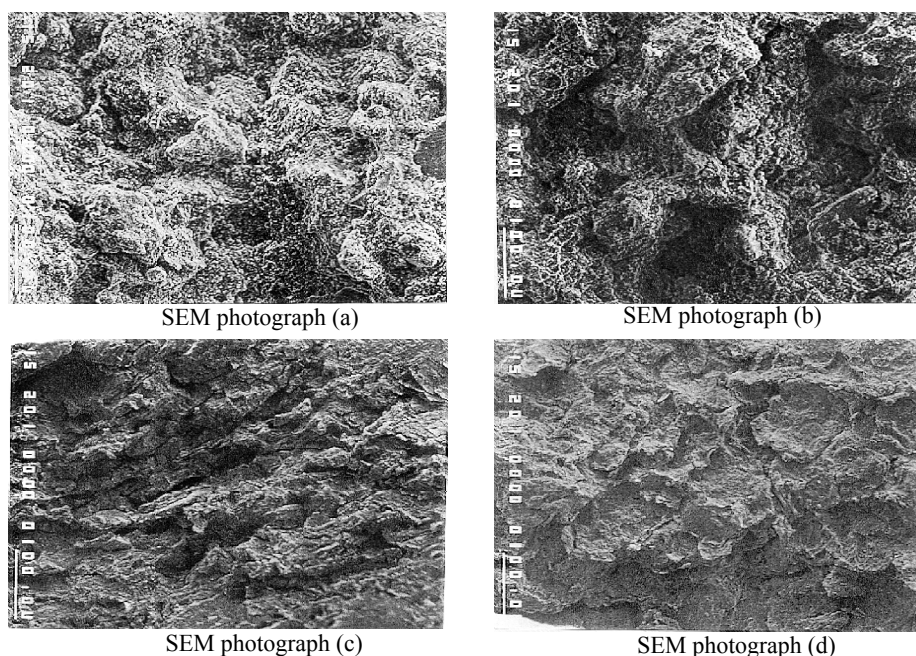


Fig.7 Cross-sectional photographs of both bentonites (Kunigel-V1® and Kunipia-F®) at a dry density of 1.6 Mg/m³ by SEM

Scale: 100 μ m

- (a): SEM photograph observed in perpendicular direction to the compacted direction of bentonite for Kunigel-V1®
- (b): SEM photograph observed in axial direction to the compacted direction of bentonite for Kunigel-V1®
- (c): SEM photograph observed in perpendicular direction to the compacted direction of bentonite for Kunipia-F®
- (d): SEM photograph observed in axial direction to the compacted direction of bentonite for Kunipia-F®

タイトの乾燥密度に依存することが知られており[2], このことからスメクタイト含有率の異なったベントナイト中の拡散を考えた場合, 主として拡散移行経路部分の密度, すなわちスメクタイト部分密度[19]の影響を受けるものと考えられる。

そこで, スメクタイト集合体部分のみに着目した密度, いわゆる“スメクタイト部分密度”[19]と De との関係について考察した. このパラメータは, 黒田らによって報告されている“モンモリロナイト密度”[20]と同じことを示すものである. ここで示している“スメクタイト部分密度”の計算式は, 黒田らによって示されている計算式をより一般化したものであり, スメクタイト含有率が異なったさまざまな種類のベントナイトに対して適用可能である. 加えて珪砂などのように, 任意の量の添加物をベントナイトへ混合させた場合に対しても適用することができる。

任意のスメクタイト含有率を持つベントナイトに任意の量の添加物を混合させた場合におけるベントナイト中のスメクタイト部分密度は, 以下の式によって計算される[19, 21].

$$\rho_{dm} = \frac{(1-fa)fm \cdot \rho_d}{1 - \left\{ \frac{(1-fa)(1-fm)}{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \rho_{imk}} + \frac{fa}{\rho_a} \right\} \rho_d} \quad (8)$$

ここで,

- ρ_{dm} : スメクタイト部分密度 (Mg/m^3)
- ρ_{imk} : k 番目の不純物の真密度 (Mg/m^3)
- ρ_a : ベントナイトへ混合した添加物の真密度 (Mg/m^3)
- n : ベントナイトに含まれている不純物の種類
- fa : ベントナイトへ混合した添加物の含有率 (Mg/Mg)
- fm : ベントナイト中のスメクタイト含有率 (Mg/Mg)

(8)式の詳細な導出過程については文献[19]に記載されている. スメクタイト部分密度の計算においては, クニゲル V1®に対する不純物の大部分が石英と同じ化学式を持つ玉髄であったことから, 平均真密度を 2.7Mg/m^3 とし, ベントナイト中のスメクタイト含有率を 0.5 とした。

Fig. 9 に HTO および HDO に対する De のスメクタイト

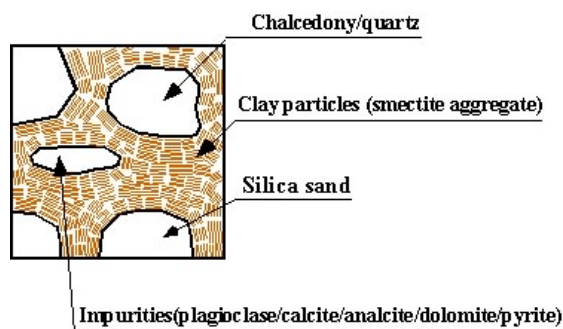


Fig. 8 Concept of pore structure in compacted bentonite with impurities and additives

部分密度依存性を示す. Fig. 9 と SEM 観察結果からも明らかのように, De はスメクタイト粒子の配向方向への拡散, スメクタイト粒子のランダムな配向方向への拡散, スメクタイト粒子の配向方向に対して鉛直方向への拡散の順で小さくなる傾向が見られ, De に及ぼす粘土粒子の配向性の影響は明らかである. また, これらのことから, クニピア F®のようにスメクタイト含有率の高いベントナイトに対しては, 粘土粒子の配向性の影響が見られるものの, クニゲル V1®のようにスメクタイト含有率が余り高くないベントナイトや珪砂などの添加物を混合したベントナイトに対しては, 粘土粒子の配向性の影響は小さいものと考えられる。

3.3 ベントナイト中の核種拡散移行特性に及ぼす粘土粒子の配向の影響に関する概念モデル

これまでも述べてきたように, スメクタイト粒子に配向性が観察されたクニピア F®では, 配向方向と同方向への De は配向方向に対して鉛直方向への De よりも大きい. 一方, スメクタイト粒子に配向性が観察されなかったクニゲル V1®では, De に異方性は見られない. これらのことから, ベントナイト中の拡散移行経路について考察した。

Fig. 10(a)および Fig.10(b)にベントナイト中の核種拡散移行経路についての概念モデルを示す. Fig. 10(a)は不純物や添加物などを含む低スメクタイト含有率のベントナイト,

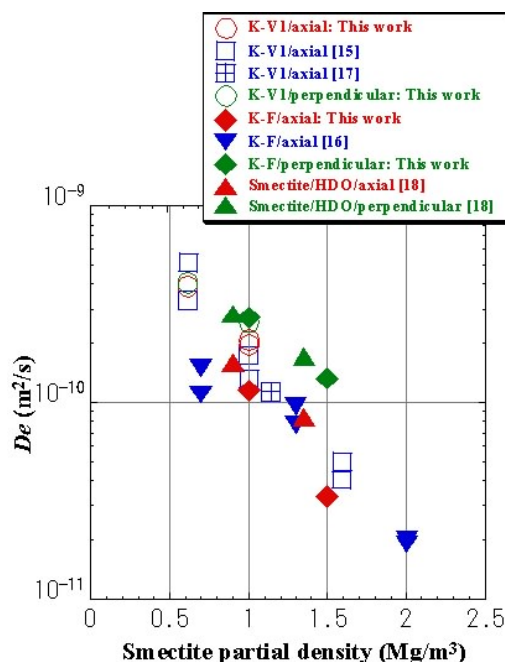


Fig. 9 De values of HTO and HDO for axial and perpendicular directions to the compacted direction of bentonite as a function of smectite partial density

K-V1: Kunigel-V1®

K-F: Kunipia-F®

Axial: diffusion in axial direction to the compacted direction of bentonite

Perpendicular: diffusion in perpendicular direction to the compacted direction of bentonite

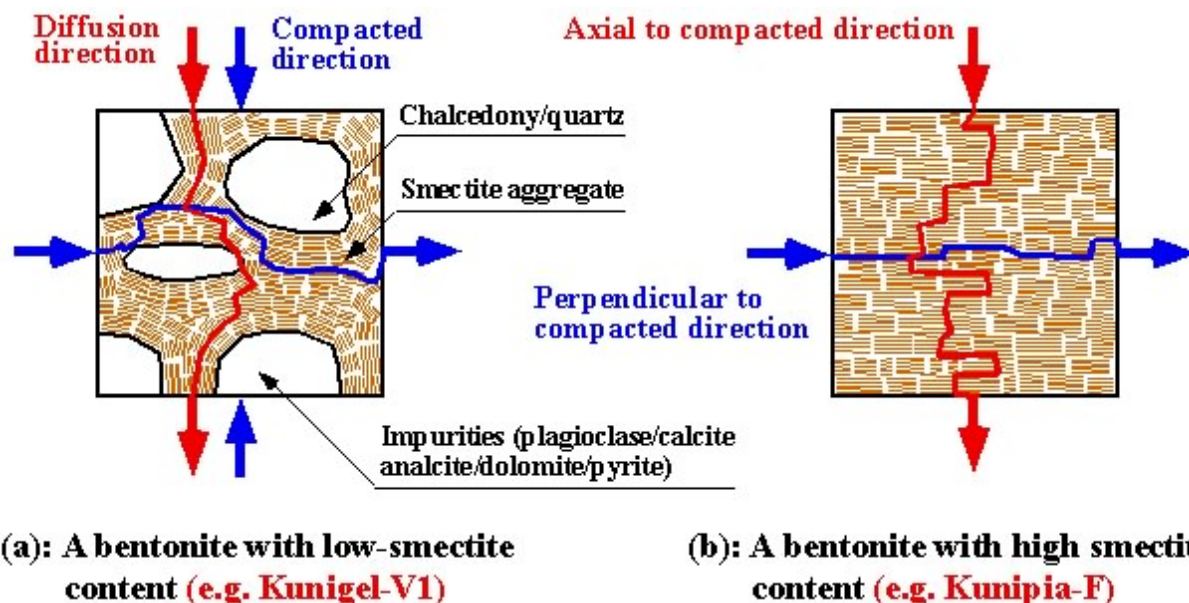


Fig. 10 Conceptual model for nuclide diffusive pathway in compacted bentonite

(a): bentonite, of which smectite content is low and impurities and additives are contained

(b): bentonite, of which smectite content is high

Fig.10(b)はほとんど不純物や添加物が含まれていない高スメクタイト含有率のベントナイトについて示す。本研究について考えた場合、前者はクニゲル V1®, 後者はクニピア F®の場合に相当する。スメクタイト含有率が低い場合、スメクタイト積層体が不純物や添加物の混合によりランダムな方向に配向するため、拡散移行経路がどの方向に対しても同程度となると考えられる。一方、スメクタイト含有率が高い場合、スメクタイト積層体が圧縮成型方向に対して鉛直方向に配向する確率が高くなるため、積層体の配向方向への拡散移行経路は幾何学的に短くなる一方で、鉛直方向への拡散移行経路は逆に長くなると考えられる。

拡散移行特性に影響を及ぼす幾何学パラメータは、屈曲度の他に収斂度がある。収斂度は、拡散移行経路の間隙形状や間隙径の起伏変化などに起因する溶質の移行に及ぼす影響の程度を表すパラメータであり、影響を及ぼさない場合は1と定義される。構成粒子がある程度一定方向に向いている場合や配向している場合、収斂度はより1に近づき、屈曲度の影響は相対的に大きくなる。現状では収斂度を独立に決定することはできないものの、SEMによる構造観察から粘土粒子が一定方向に明らかに配向する傾向が観察されており、収斂度は1に近いものと考えられる。このことから、ベントナイトの屈曲度に方向性が生じたことにより、 De に方向性が生じたものと定性的には解釈される。

4. まとめ

圧縮ベントナイト中の粘土粒子の配向性とベントナイト中のスメクタイト含有率との関係および De と粘土粒子の配向性との関係について、ベントナイトの圧縮成型方向

に対して同軸方向と鉛直方向からの試料断面に対するSEMによる構造観察とHTOを用いた透過拡散実験から検討した。その結論は以下のようにまとめられる。

- ① SEMによる構造観察では、スメクタイト含有率の高いクニピア F®に対しては、全密度に渡ってベントナイトの圧縮成型方向に対して鉛直方向に粘土粒子が配向する様子が観察されたが、スメクタイト含有率の低いクニゲル V1®に対しては見られなかった。すなわちスメクタイト含有率の高いベントナイトに対しては、拡散移行経路に異方性が存在する。
- ② 拡散実験より得られたHTOの De においてもSEMによる観察結果と調和的な結果が得られた。すなわち粘土粒子に配向性の見られたクニピア F®では、粘土粒子の配向方向への De の方が粘土粒子の配向方向に対して鉛直方向よりも大きく、拡散係数に異方性が見られるのに対して、クニゲル V1®のようにランダムな方向に配向している系では、両拡散方向ともほぼ同じ De となり、異方性は見られない。
- ③ SEM観察および拡散実験の結果を総括し、圧縮ベントナイト中の拡散移行経路への影響について検討した。スメクタイト含有率の高いクニピア F®では、圧縮成型方向に対して鉛直方向に粘土粒子が配向し、それによって圧縮成型方向に対して同軸方向に拡散移行する場合は屈曲度が大きくなるのに対して、鉛直方向に拡散移行する場合は、粘土粒子の配向方向に沿うため屈曲度は小さくなる。一方、スメクタイト含有率の低いクニゲル V1®では、粘土粒子に配向は起こらず粘土粒子はランダムな方向を向く。このため屈曲度はどの方向に対しても同じとなり、 De に圧縮成型方向に対する拡散方向の依存性

は見られない。したがって安全評価解析においては、クニゲル V1®のようにスメクタイト含有率が余り高くないベントナイトや不純物あるいは珪砂などの添加物を含んだベントナイトに対しては、粘土粒子の配向性の影響は小さいものと考えられる。

本研究では、圧縮ベントナイト中の粘土粒子の配向特性とスメクタイト含有率との関係および粘土粒子の配向性の核種拡散移行特性に及ぼす影響について議論した。しかしながら、スメクタイト含有率の異なった2種類のベントナイトのみからの結果であり、定量的に検討するためにはより多くのデータが必要である。また、ベントナイト中の微細間隙構造は、間隙水の塩濃度を始めイオン強度の影響を受けることが指摘されつつある。さらに、粘土粒子の配向性などの微細間隙構造を考慮した核種拡散移行に関する研究は始まったばかりであり、それほど多くのデータや知見は存在しない。

これらのことを踏まえて、粘土粒子の配向性などの間隙構造が核種拡散移行特性に及ぼす影響に関して、HTO や HDO などのトレーサを用いた乾燥密度や、ベントナイト種（スメクタイト含有率）の多様性、あるいは In-diffusion 法など、他の拡散実験方法による基礎データの取得を進め、より汎用性のあるモデルを検討すると共に、粘土粒子の配向方向と拡散移行に関する熱力学的側面からの検討やイオン強度などの間隙水化学と微細間隙構造との関係、および拡散移行に及ぼす間隙水化学の影響について熱力学的側面からの検討を行い、間隙水特性に関する知見を得る。さらに、収着性核種および陰イオンに対する上記の影響についても検討する予定である。

謝辞

本研究において、圧縮ベントナイトの微細間隙構造および拡散移行と粘土粒子の配向性に関して、独立行政法人産業技術総合研究所の鈴木寛 博士には有益な助言と HDO に関する情報を提供して頂いた。ここに記して敬意を表します。

参考文献

- [1] 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 (1999)。
- [2] 例えば, Sato, H. et al.: Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite. *J. Nucl. Sci. Technol.* **29** (9), 873-882 (1992)。
- [3] Sato, H.: A study on pore structure of compacted bentonite (Kunigel-V1). JNC TN8400 99-064 (1999)。
- [4] Sato, H.: The effect of pore structural factors on diffusion in compacted sodium bentonite. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.663)* (Mart, K. P. and Lumpkin, G. R. ed.), Sydney, Australia, August 27-31, 2000, pp.605-615 (2001)。
- [5] 鈴木寛 他：圧縮ベントナイト中の微細構造のモデル化と MD-HA 結合解析法の拡散問題への適用。粘土科学, **41**, 2, 43-52 (2001)。
- [6] 例えば, Muurinen, A. et al.: Diffusion mechanisms of strontium and cesium in compacted sodium bentonite. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management X (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.84)* (Bates, J. K. and Seefeldt, W. B. ed.), Boston, U. S. A., December 1-4, 1986, pp.803-811 (1987)。
- [7] 伊藤雅和 他：ベントナイトの鉱物組成分析。PNC TN8430 93-003 (1993)。
- [8] Crank, J.: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edn., Pergamon Press, Oxford (1975)。
- [9] Skagius, K., Neretnieks, I.: Diffusion in crystalline rocks of some sorbing and nonsorbing species, KBS TR 82-12, Royal Institute of Technology (1982)。
- [10] Sato, H. et al.: Experimental and modelling studies on diffusion of Cs, Ni and Sm in granodiorite, basalt and mudstone. *J. Contaminant Hydrology* **26**, 119-133 (1997)。
- [11] Torikai, Y. et al.: Thermodynamic properties of water in compacted sodium montmorillonite. *J. Nucl. Sci. Technol.* **115**, 73-80 (1995)。
- [12] Robinson, R. A., Stokes, R. H.: *Electrolyte Solutions*, 2nd edn., Butterworths, London, p.317 (1959)。
- [13] 日本化学会 編：化学便覧（改定第4版），丸善，東京，p.II-61 (1993)。
- [14] Sato, H.: Diffusivity database (DDB) for major rocks: database for the second progress report. JNC TN8400 99-065 (1999)。
- [15] 佐藤治夫，渋谷朝紀：緩衝材および岩石への核種の吸着・拡散メカニズム。動燃技報 No.91, pp.71-89 (1994)。
- [16] 動力炉・核燃料開発事業団：地層処分研究開発の現状。PNC TN1410 91-009, pp.51-52 (1991)。
- [17] 加藤博康，八登唯夫：砂／ベントナイト混合物中での実効拡散係数の推定，日本原子力学会 1997 秋の大会，沖縄，10月14～17日，I39, p.681 (1997)。
- [18] 鈴木寛：人工バリアにおける核種拡散過程に関する研究。JNC TN8400 2002-006 (2002)。
- [19] Sato, H., Miyamoto, S.: A study on diffusion and migration of lead in compacted bentonite. JNC TN8400 2001-018 (2001)。
- [20] Kuroda, Y. et al.: Diffusion of technetium in compacted bentonites in the reducing condition with corrosion products of iron. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.465)* (Gray, W. J. and Triay, I. R. ed.), Boston, U.S.A., December 2-6, 1996, pp.909-916 (1997)。
- [21] Sato, H., Miyamoto, S.: The effect of silica sand content and temperature on diffusion of selenium in compacted bentonite under reducing conditions. Proceedings of the International Symposium NUCEF2001 -Scientific Basis for

Criticality Safety, Separation Process and Waste Disposal-,
Tokai, Ibaraki, Japan, October 31-November 2, 2001,
JAERI-Conf 2002-004, pp.675-682 (2002).