HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	圧密したNa型モンモリロナイト中のNa+イオンの移行挙動
Author(s)	小崎, 完; 藤島, 敦; 佐藤, 正知; 大橋, 弘士
Citation	北海道大學工學部研究報告, 175, 87-95
Issue Date	1995-10-31
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/42453
Type	bulletin (article)
File Information	175_87-96.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第175号（平成7年）

Bulletin of the Faculty of Engineering
Hokkaido University, No. 175 (1995)

圧密したNa型モンモリロナイト中のNa^+イオンの移行挙動

小崎　完　藤島　敦
佐藤正知　大橋弘士

（平成7年6月22日受理）

Migration Behavior of Sodium Ions in Compacted Sodium-Montmorillonite

Tamotsu KOZAKI, Atsushi FUJISHIMA, Seichi SATO and Hiroshi OHASHI

(Received June 22, 1995)

Abstract

Apparent self-diffusion coefficients of sodium ions in compacted sodium montmorillonite were determined so as to obtain basic data for safety assessments of geological disposal of high level radioactive wastes. The self-diffusion coefficients of sodium ions obtained were in the range from 1.2×10^{-11} to 1.2×10^{-10} m^2 s^{-1} under various conditions at temperatures from 278K to 323K for compacted montmorillonite of dry density from 1.0 to 1.8×10^3 kg m^{-3}.

Retardation factors and partition coefficients (S/L ratio) were calculated from the diffusion coefficients obtained at 303K. The retardation factors and the partition coefficients were in the range from 1.5 to 2.8 and from 1.1×10^{-3} to 1.0×10^{-4} m^3 kg^{-1}, respectively. The partition coefficients decreased with increasing dry density of montmorillonite. The dry density dependence of sodium ions was almost the same as strontium ions, but different from cesium ions.

An activation energy of from 14.1 to 24.7 kJ mol^{-1} was obtained from the temperature dependence of the diffusion coefficients of sodium ions. It was found that the activation energy increases with increasing dry density of montmorillonite. This can be attributed to an alteration in the kind of diffusion path for sodium ions in the compacted montmorillonite caused by the change in the dry density.

1．緒　　言

使用済み核燃料の再処理から生じる高レベル放射性廃棄物の処分方法として現在最も有望視されているのは，廃棄物を深地層中に工学的な障壁を設けて埋設する，地層処分と呼ばれる方法である[1),2)]。これは，オーバーパックと呼ばれる金属容器ならびに緩衝材と呼ばれる粘土による工学障壁と，安定した岩盤層をはじめとした天然の障壁からなる多重の障壁によって，ガラス固化した高レベル放射性廃棄物を封じ込め，放射能が十分減衰するまでの安全性を確保しようとするも

原子工学科　原子炉材料学講座

のである。このうち，緩衝材に対しては，オーバーパックに働く周囲からの応力の緩衝，地下水移動の抑止，間隙水の pH および酸化還元電位の適正な維持，廃棄物固化体から溶出した放射性核種の移行の収着による遅延などの多くの機能が求められており，これらの機能を長期にわたって維持できる材料が望まれている。

ベントナイトは，天然に産出する粘土であり，施工性や入手の容易さに富むとともに，これを圧密することにより，止水性や自己シール性および陽イオン吸着性を高めることができ，緩衝材として有望視されている[3]。従って，地層処分の安全評価において，圧密したベントナイト中の放射性核種の移行挙動に関する研究は極めて重要なテーマの一つとなっている。すでに多くの研究が行われ，特に，安全評価上問題となる放射性核種を中心に，収着係数あるいは拡散係数をはじめとする各種データが報告されている[4),5),6)]。しかし，核種の移行は，圧密粘土内部に存在する間隙の幾何学的形状，間隙中の水の pH や酸化還元雰囲気および共存するイオンの濃度など様々な因子の影響を受けるものと考えられており，核種の移行についてはいくつかのモデルが提案されてはいるが[7),8),9),10)]，そのメカニズムについては依然不明な点が多い。

ベントナイトの主成分は，交換性陽イオンを有するモンモリロナイトである。DUFEY らは，モンモリロナイトの交換性陽イオンである Na^+イオンに着目し，Na-Rb 型および Na-Li 型モンモリロナイト懸濁液中で Na^+イオンの表面自己拡散係数を求めている[11]。一方，STAUNTON らは，土壌中の Na^+および Ca^{2+}イオンの自己拡散係数を測定し，粘土鉱物上の表面拡散について検討を加えている[12]。しかしながら，これらの研究は，懸濁液中あるいは粘土の密度が比較的低い状態におけるものであり，地層処分に用いられるような圧密した状態の粘土中での，交換性陽イオンの移動過程についての研究は限られている[13]。

そこで，本研究では，圧密したモンモリロナイト中の交換性陽イオンの拡散挙動について検討するため，^{22}Na をトレーサーとして用いて，圧密したモンモリロナイト中での Na^+イオンの見かけの自己拡散係数を測定した。さらに，拡散係数のモンモリロナイト乾燥密度依存性を求めるとともに，拡散係数の温度依存性から拡散の活性化エネルギーを求め，モンモリロナイト中の Na^+イオンの移動過程について考察した。

2．実験方法

粘土試料として，ベントナイトの主な構成鉱物である Na 型モンモリロナイト（クニミネ工業㈱製『クニピア F』）を用いた。クニピア F の化学組成を Table 1 に示す[6]。クニピア F は，交換性陽イオンとして Ca^{2+}イオンを10％程度含むため，あらかじめ Ca^{2+}イオンを Na^+イオンに置換した。置換操作は，約20 g のモンモリロナイトを約 1 mol dm^{-3}の NaCl 溶液 2 dm^3に加え，約24時間攪拌し，これを静置してモンモリロナイトを沈殿させた後，上澄みを捨てるという操作を 3 回繰り返すことにより行った。

次に，Na 型に置換したモンモリロナイト懸濁液を浸透膜（VISKASE SALES CORP 製，UC36-32-100）の中に入れ蒸留水と接触させて，塩化物イオンの除去を行った。塩化物イオンの除去は，蒸留水を数日おきに交換しながら，硝酸銀水溶液による白濁反応が認められなくなるまで行った。

Table 1 Chemical composition of Kunipia-F[6]

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	
58.0	0.2	21.9	1.9	0.2	3.4	0.5	3.0	0.1	10.8	wt％

塩化物イオンの除去後，モンモリロナイトを浸透膜より取り出し，約378Kのオーブンで乾燥し，めのう乳鉢で粉砕して粒径を100メッシュ以下にそろえた。

以上の方法で精製したモンモリロナイト粉末を約378Kで約24時間乾燥し，乾燥後アクリルセル中に圧縮成形し，所定の乾燥密度の直径20mm，高さ20mmの円柱状ペレットとした。さらにこれをFig. 1に示す膨潤用セル内に納め，蒸留水と接触させ約1カ月間室温で膨潤させ，乾燥密度で1.0，1.2，1.4，1.6および1.8×10^3kg m^{-3}の試料を調製した。

次に，あらかじめ所定の温度に設定しておいた膨潤完了後の試料のそれぞれ片面に，^{22}Naを含む1.0×10^{-3}mol dm^{-3}のNaOH水溶液0.01 cm^3(約1.5kBq)を均等に塗布し，Fig. 2に示すように塗布面を組みあわせて拡散対とし，17時間から72時間拡散させた。拡散実験は，乾燥密度1.0，1.2，1.4および1.8×10^3kg m^{-3}の試料について，278～323Kの範囲で温度を変えて行った。

^{22}Naトレーサーを所定の時間拡散させた後，拡散セルの片方の試料を押し出し治具に装着し，拡散源から0.50mmずつ押し出して，粘土試料を切断し薄片とした。なお，もう一方の粘土試料も同様に切断したため，一対のモンモリロナイト試料から二つの濃度分布を得た。

薄片中の^{22}Naの定量には，アロカ社製オートウェル型NaI(Tl)シンチレーションカウンターARC-500およびARC-300を用いた。試料およびBGの測定時間は，統計的誤差が±5%以内に収まるように，20分から60分間に設定した。

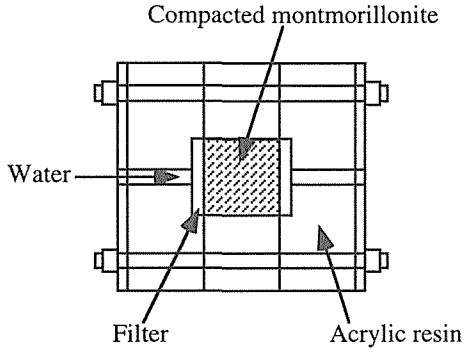

Fig. 1　The cell for water saturation.

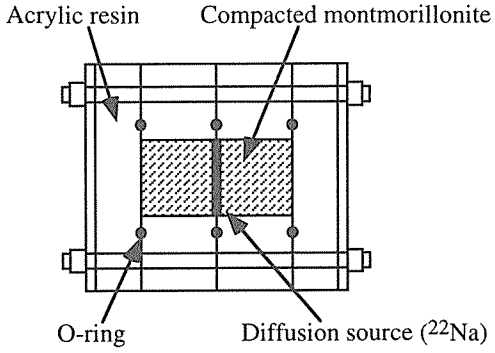

Fig. 2　The cell for diffusion.

3．解析方法

^{22}Naの濃度分布から見かけの自己拡散係数を求めるために，以下のような解析を行った。

まず，拡散係数が濃度に依存せず一定であると仮定すると，一次元のFickの第2法則は，

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1}$$

で与えられる。ここで，Cは濃度，xは拡散源からの距離，Dは拡散係数，tは拡散時間である。

本研究では，トレーサーが試料の境界に到達しないように拡散時間を設定したので，試料の厚さは無限遠とみなせる。また，微量のトレーサーを塗布したことから拡散源は，薄膜拡散源とみ

なせる。したがって，(1)式を解くにあたり，初期条件と境界条件を次のように設定した。

初期条件 $x=0$，$t=0$ で $C\to\infty$

$|x|>0$，$t=0$ で $C=0$

境界条件 $|x|\to\infty$，$t\geqq 0$ で $C=0$

この条件下での(1)式の解は，

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

となる。ここで M は拡散源の総量で，

$$M=\int_{-\infty}^{+\infty} C\ dx \tag{3}$$

である。

(2)式の両辺の自然対数をとると，

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

となる。そこで，縦軸に lnC，横軸に x^2 をとり，濃度分布を直線で最適化することにより，傾き -1/4Dt から拡散係数を決定した。なお，濃度 C として，放射能測定によって得られた 1 スライス片中の ^{22}Na に対する計数率(cpm)を用いた。

4．結果と考察

Na^+ イオンの自己拡散に伴うモンモリロナイト中の ^{22}Na の濃度分布の一例を Fig. 3 に示す。トレーサー濃度の対数は距離の自乗に対し良い直線関係にあり，(4)式が成り立っていることが分かる。そこで，(4)式を用いて，粘土試料中の Na^+ イオンの見かけの自己拡散係数 D_s を求めた。温度 303K で得られた D_s は，3.2×10^{-11}(乾燥密度 1.8×10^3 kg m^{-3})〜7.2×10^{-11} m^2 s^{-1}(乾燥密度 1.0×10^3 kg m^{-3})であり，乾燥密度 1.8×10^3 kg m^{-3} の試料に対しては Muurinen らの報告値(3.0〜5.0×10^{-11} m^2 s^{-1})[13]とほぼ一致した。

次に，303K における Na^+ イオンの D_s を，同じアルカリ金属イオンである Cs^+ イオンおよびアルカリ土類金属イオンである Sr^{2+} イオンの Na 型モンモリロナイト中の見かけの拡散係数 D_a[6]と比較した結果を，Fig. 4 に示す。なお，Cs^+，Sr^{2+} のデータは298K におけるものであるため，比較のために，303K における Na^+ の実測値を，後述の活性化エネルギーの値およびその内挿値を用いて298K に補正した。図から明らかな様に，Na^+ イオンの見かけの自己拡散係数 D_s は，同一乾燥密度においては，Cs^+，Sr^{2+} の見かけの拡散係数 D_a に比べてかなり大きく，また他の陽イオンと同様に試料の乾燥密度の増加に伴い減少する傾向を示した。

モンモリロナイト中においてイオンは水を媒体として拡散することから，拡散経路として考えられるのは主に水が存在する間隙である。つまり，モンモリロナイト中のイオンの拡散は拡散経路が限定された多孔質媒体中の拡散であると考えられ，拡散経路のくびれの度合い（狭窄度）や曲がりの度合い（屈曲度）及び間隙の割合（間隙率または空隙率）に依存する。こうした幾何学的因子による影響 ψ は，

$$\psi=\frac{D_p}{D_v} \tag{5}$$

と表すことができる。ここで，D_p はモンモリロナイト中のイオンの実効拡散係数，D_v は自由水中のイオンの拡散係数である。ψ は，厳密には移行するイオンの水和半径などに依存する値である。

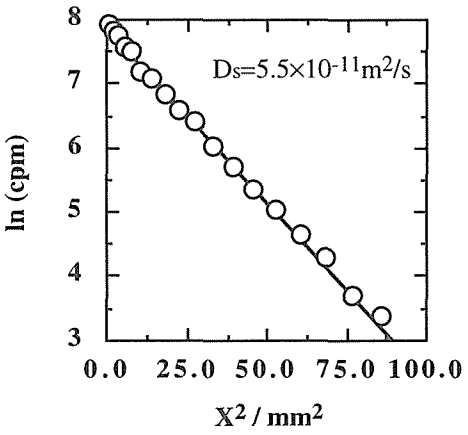

Fig. 3 Concentration profile of ^{22}Na in the compacted montmorillonite of dry density of 1.8×10^3 kg m^{-3} at 321.8K. Diffusion period, 23.7h.

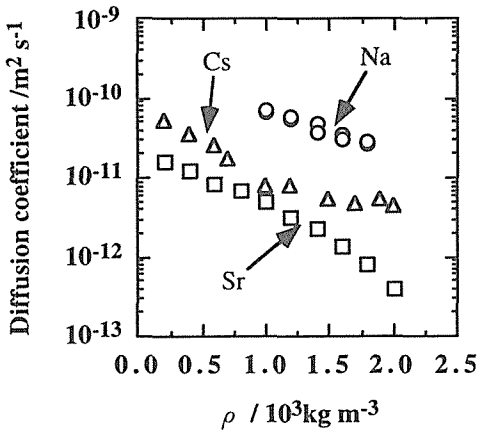

Fig. 4 Apparent self-diffusion coefficients of Na^+ by present authors and apparent diffusion coefficients of Cs^+ and Sr^{2+} by H. Sato *et al.* as a function of dry density of montmorillonite at 298K.

しかし，一般には^3H あるいは塩化物イオンなどの非収着性イオンの拡散係数から求めた値[6),14),15)]を他のイオンにも適用している。

一方，Sr^{2+}，Cs^+などのイオンは，拡散の途中でモンモリロナイト表面へ吸着され，遅延されることが考えられる。また，Na^+イオンについては，すでにモンモリロナイト表面に収着している Na^+イオンとトレーサーイオンとの同位体交換反応により，見かけ上，トレーサー核種の移行の遅延が認められる。これは，次式のような遅延係数 R で表すことができる。

$$R = \frac{D_p}{D_a} \tag{6}$$

ここで，D_aは見かけの拡散係数あるいは見かけの自己拡散係数である。

また，(6)式の遅延係数 R は，モンモリロナイトの間隙率 ε，乾燥密度 ρ およびモンモリロナイト表面に収着しているイオンの濃度 S(mol kg^{-1})と間隙水中のイオン濃度 L(mol m^{-3})との比 S/L(m^3 kg^{-1})に依存しており，次式のように表せる。

$$\frac{1}{R} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + \rho S/L} \tag{7}$$

なお，Sr^{2+}および Cs^+については，S/L 比は分配係数 Kd に等しい。

粘土試料中の Na^+イオンの拡散挙動をより詳細に検討するため，本研究で測定した Na^+イオンの見かけの自己拡散係数 D_sから，(6)式を用いて遅延係数を算出した。なお，幾何学的因子には H. Sato らによる^3H の見かけの拡散係数より求めた値[6)]を用いるとともに，Na^+イオンの自由水中の拡散係数を$1.35\times10^{-9}m^2$ s^{-1}とした[16)]。

得られた Na^+ の遅延係数を，Cs^+，Sr^{2+} の遅延係数[6]とともに，Fig. 5 に示す。遅延係数は，乾燥密度1.0～1.8×10^3kg m^{-3} の範囲で1.5～2.8であり，Cs^+，Sr^{2+} より 1 桁以上小さい値を示した。また，遅延係数の乾燥密度依存性に着目すると，Cs^+ の遅延係数は乾燥密度1.0×10^3kg m^{-3} 付近から増加しているのに対し，Na^+ および Sr^{2+} はやや減少する傾向を示した。

次に，(7)式を用いて求めた Na^+ イオンの S/L 比の密度依存性を，Cs^+，Sr^{2+} の S/L 比（分配係数）[6] とともに Fig. 6 に示す。Cs^+ の S/L 比は乾燥密度1.0×10^3kg m^{-3} 以上では，緩やかな減少傾向を示すのに対し，Na^+，Sr^{2+} では急激に減少しており，Fig. 5 に示した遅延係数の乾燥密度による違いは，主として S/L 比の密度依存性に起因することがわかった。

ここで，Na^+ および Sr^{2+} イオンと Cs^+ イオンとで，S/L 比が異なった乾燥密度依存性を示した原因について検討する。陽イオンの収着あるいは Na^+ イオンの同位体交換可能なモンモリロナイト表面を，(1)間隙に面しているモンモリロナイト外表面，(2)モンモリロナイト層間，の2つと考えると，モンモリロナイトの乾燥密度が増加すると，モンモリロナイト粒子が重なり合うため，(1)のモンモリロナイト外表面の割合は小さくなり，(2)の層間の割合が増すと考えられる。一方，モンモリロナイトは乾燥密度が高くなるにつれて飽和含水率が低下するが，これに伴い，層間の距離は，840pm（3 分子水層）→520pm（2 分子水層）→240pm（1 分子水層）の順に減少し，乾燥密度1.2×10^3kg m^{-3} のモンモリロナイトは，1，2 および 3 分子水層を持つのに対し，乾燥密度1.76×10^3kg m^{-3} では 3 分子水層が失われ 1 分子水層と 2 分子水層のみになる[16]。このことは，乾燥密度の増加に伴う陽イオンの S/L 比の減少が，乾燥密度の増加に伴うモンモリロナイト外表面の割合の低下および層間距離の減少に伴う 3 分子水層の消失によることを示唆している。

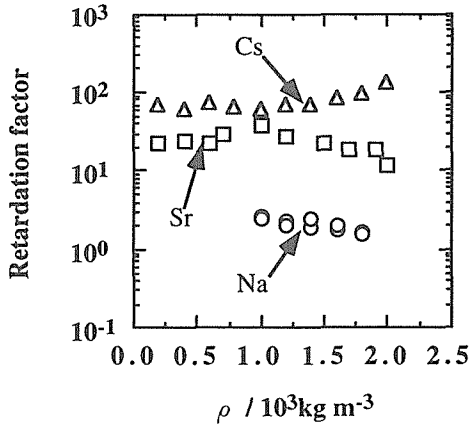

Fig. 5　Retardation factor of Na^+ by present authors and of Cs^+ and Sr^{2+} by H. sato *et al.* as a function of dry density of montmorillonite at 298K.

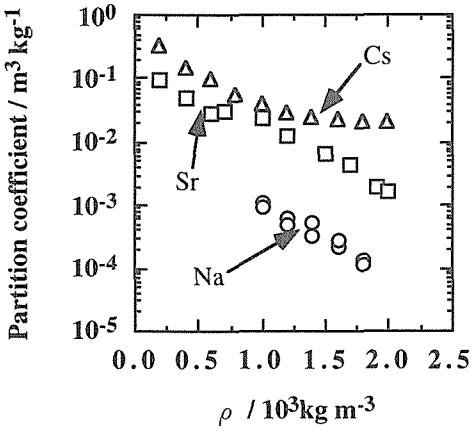

Fig. 6　Partition coefficients (S/L ratio) of Na^+ by present authors and of Cs^+ and Sr^{2+} by H. Sato *et al.* as a function of dry density of montmorillonite at 298K.

また，陽イオンの中でCs^+のみが異なった乾燥密度依存性を示した点については，Cs^+は比較的小さな水和半径を有することによるものと考えられる。たとえば，ストークス半径は溶液中の水和半径を直接表すものではないが，一つの目安としてNa^+，Sr^{2+}，Cs^+イオンのストークス半径[17]を比較すると，Na^+イオンの180pmおよびSr^{2+}の310pmに対し，Cs^+イオンでは120pmと小さい。

すなわち，Na^+，Sr^{2+}イオンは水和半径が大きいため，水和した状態ではモンモリロナイトの外表面および3分子水層の層間イオンとのみ交換しうるのに対して，Cs^+イオンは水和した状態でも2分子水層の層間へ侵入できることから2分子水層間のイオンとも交換可能であったと仮定すると，高乾燥密度におけるCs^+のS/L比の変化を説明できる。

Na^+イオンについて，以上に述べた乾燥密度の増加に伴うトレーサーイオンの同位体交換可能な面の減少，すなわち拡散経路の変化を検討するため，Na^+イオンの見かけの自己拡散係数の温度依存性より活性化エネルギーを求めた。Na^+イオンの見かけの自己拡散係数のアレニウスプロットをFig. 7に，得られた活性化エネルギーの乾燥密度依存性をFig. 8にそれぞれ示す。Na^+イオンの自由水中の拡散の活性化エネルギー(18.4 kJ mol^{-1})[15]に対し，乾燥密度1.0～1.8×10^3kg m^{-3}の範囲におけるモンモリロナイト試料中のNa^+の活性化エネルギーは14.1～24.7 kJ mol^{-1}であった。このことは，モンモリロナイト試料中のNa^+イオンは，自由水中とは異なった移行過程で拡散していることを示唆している。一方，活性化エネルギーは，乾燥密度が高くなるとともに増加している。乾燥密度の増加に伴い乾燥密度1.2～1.8×10^3kg m^{-3}の範囲で3分子水層が失われることを考慮すると，この活性化エネルギーの増加は，層間距離の減少に伴う拡散過程あるいは拡散経路の変化によるものと考えられる。この点については，今後，Cs^+，Sr^{2+}イオンを含めた詳細な実験

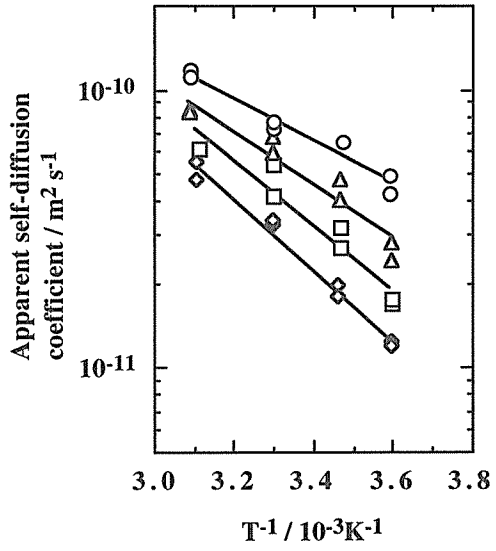

Fig. 7　Temperature dependence of apparent diffusion coefficients of Na^+ in compacted montmorillonite at the dry density of 1.0×10^3kg m^{-3}, ○; 1.2×10^3kg m^{-3}, △; 1.4×10^3 kg m^{-3}, □; 1.8×10^3kg m^{-3}, ◇.

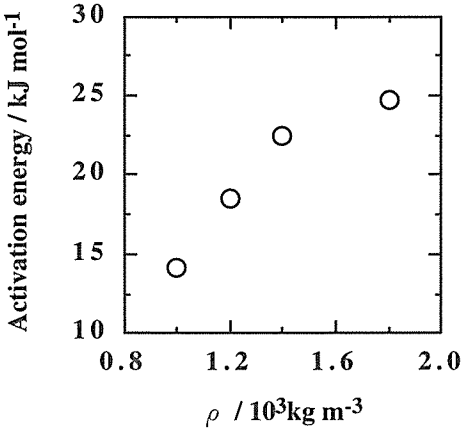

Fig. 8　Activation energy of diffusion of Na^+ ion in montmorillonite as a function of dry density.

を行った上での検討が必要であるものと考えられる。

5．結　　論

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価のための基礎研究として，圧密した Na 型モンモリロナイト中の Na^+イオンの見かけの自己拡散係数を測定した。

得られた Na^+イオンの見かけの自己拡散係数は，乾燥密度1.0～1.8×10^3kg m^{-3}，温度278～323 K の条件下で，1.2×10^{-11}～1.2×$10^{-10}$$m^2$ s^{-1}となった。

一方，温度303K における拡散係数から，遅延係数および S/L 比を計算した。遅延係数は，乾燥密度1.0～1.8×10^3kg m^{-3}の範囲で1.5～2.8であった。また，S/L 比は乾燥密度1.0～1.8×10^3kg m^{-3}の範囲で1.1×10^{-3}～1.0×$10^{-4}$$m^3$ kg^{-1}となり，乾燥密度の増加に伴い減少する傾向にあった。Na^+イオンの S/L 比の乾燥密度依存性は，Sr^{2+}イオン及び Cs^+イオンに対する報告値と比較すると，Sr^{2+}イオンとは同じ傾向であったが，Cs^+イオンとは異なる傾向を示した。陽イオンの種類により S/L 比の乾燥密度依存性が異なることを，陽イオンの水和半径と関係づけて説明した。また，見かけの自己拡散係数の温度依存性から求めた拡散の活性化エネルギーの乾燥密度依存性を見出し，乾燥密度により拡散過程あるいは拡散経路が変化しうることを推定した。

謝　　辞

本実験の一部は，北海道大学アイソトープ総合センターにおいて行った。アイソトープ総合センター大西俊之教授をはじめ，センター管理室笠原茂氏ならびに野矢洋一氏に感謝申し上げる。

参考文献

1）D. G. ブルッキンス著，石原健彦・大橋弘士訳：放射性廃棄物処分の基礎，(1987)，現代工学社.
2）Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation: Research and development on geological disposal of high-level radioactive waste-First progress report-, (1992), PNC TN1410 93-059.
3）F. Bucher and M. Müller-Vonmoos: Bentonite as a containment barrier for the disposal of highly radioactive waste, Appl. Clay Sci., 4(1989), p.157-177.
4）B. Torstenfelt: Migration of fission products and actinides in compacted bentonite, SKB Tech. Rept. 86-14(1986).
5）I. Neretnieks: Diffusivities of some constituents in compacted wet bentonite clay and the impact on radionuclide migration in the buffer, Nucl. Technol., 71(1985), p.458-470.
6）H. Sato, et al.: Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite, J. Nucl. Sci. Technol., 29(1992), 9, p.873-882.
7）H. M. Anderson and F. S. Chiao: Nonlinear concentration effects on radionuclide diffusion and mobility in compacted bentonite, Sci. Basis Nucl. Waste Manage. VIII, 44(1985), p. 531-538.
8）A. Muurinen, J. Rantanen and R. Ovaskainen: Diffusivities of cesium and strontium in concretes and in mixtures of sodium bentonite and crushed rock, Sci. Basis Nucl. Waste Manage. VIII, 44(1985), p. 883-890.
9）S. C. H. Cheung and M. N. Gray: Mechanism of ionic diffusion in dense bentonite, Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XII, 127(1989), p. 677-681.
10）H. Kato, et al.: Estimation of effective diffusivity in compacted bentonite, Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XVIII, 353(1995), p.277-284.
11）J. E. Dufey and H. G. Laudelout: Self-diffusion of sodium on clay surfaces as influenced by two other alkali cations, J. Coll. Interface Sci., 52(1975), 2, p.340-344.
12）S. Staunton and P. H. Nye: The contribution of sorbed sodium and calcium to the self-difusion of these cations in soils with different clay mineralogies, J. Soil Sci., 38(1987), p.651-658.
13）A. Muurinen, M. Olin and K. Uusheimo: Diffusion of sodium and copper in compacted sodium bentonite

at room temperature, Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XIII, 176(1990), p. 641-647.
14) J. F. Relyea, et al.: Diffusion of tritiated water and chloride in basalt-bentonite mixtures, Nucl. Technol., 74(1986), p.317-323.
15) 外島忍：基礎電気化学，(1965)，朝倉書店.
16) 鳥養祐二，佐藤正知，大橋弘士：日本原子力学会1994年秋の大会予稿，(1994)，第2分冊，p.78.
17) 大瀧仁志：溶液の化学，(1987)，大日本図書.