



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高レベル放射性廃棄物地層処分における緩衝材中のオーバーパックスの腐食および核種移行挙動に関する基礎的研究
Author(s)	小崎, 完
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第5566号
Issue Date	1999-12-24
DOI	<a href="https://doi.org/10.11501/3163880">https://doi.org/10.11501/3163880</a>
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/51633">https://hdl.handle.net/2115/51633</a>
Type	doctoral thesis
File Information	000000349070.pdf



高レベル放射性廃棄物地層処分における  
緩衝材中のオーバーバックの腐食および核種移行挙動  
に関する基礎的研究

小 崎 完

高レベル放射性廃棄物地層処分における  
緩衝材中のオーバーパックの腐食および核種移行挙動  
に関する基礎的研究

1999年

小崎 完

# 目 次

第1章 序 論	1
1. 1 緒 言	
1. 1. 1 研究の背景	1
1. 1. 2 高レベル放射性廃棄物とその処分	3
1. 1. 3 地層処分における多重バリア概念とその性能評価	5
1. 2 研究開発の現状と既往の研究	12
1. 2. 1 研究開発の現状	12
1. 2. 2 オーバーパック材に関する既往の研究	12
1. 2. 3 緩衝材に関する既往の研究	14
1. 3 本研究の目的	21
1. 4 本論文の構成	23
参考文献	25
第2章 緩衝材中のオーバーパックの腐食挙動	29
2. 1 緒 言	29
2. 2 実験方法	30
2. 2. 1 黄鉄鉱の酸化挙動	30
2. 2. 2 平均腐食速度および 腐食生成物の見かけの拡散係数の決定	31
2. 2. 3 腐食生成物の分析	32
2. 3 結果と考察	38
2. 3. 1 黄鉄鉱の酸化挙動	38
2. 3. 2 腐食生成物の見かけの拡散係数と鉄の腐食速度	39
2. 3. 3 腐食生成物の分析	40
2. 4 結 言	51
参考文献	52
第3章 緩衝材中の核種の拡散挙動に及ぼす モンモリロナイト微細構造の影響	53
3. 1 緒 言	53
3. 2 実験方法	54
3. 2. 1 粘土試料の調製	54
3. 2. 2 粘土試料の特性評価	55
3. 2. 3 見かけの拡散係数の測定	55

3. 2. 4	実効拡散係数の測定	57
3. 3	結果と考察	63
3. 3. 1	粘土試料の特性評価	63
3. 3. 2	見かけの拡散係数	64
3. 3. 3	実効拡散係数	68
3. 4	結 言	93
	参考文献	94
第4章 Na型モンモリロナイト中のイオンの拡散挙動		95
4. 1	緒 言	95
4. 2	実験方法	97
4. 2. 1	モンモリロナイト試料の調製	97
4. 2. 2	底面間隔および含水率測定	97
4. 2. 3	見かけの拡散係数と活性化エネルギーの決定	97
4. 3	結果と考察	100
4. 3. 1	含水率とモンモリロナイトの底面間隔	100
4. 3. 2	イオンの見かけの拡散係数と 細孔拡散モデルによる評価	100
4. 3. 3	イオンの拡散の活性化エネルギーと拡散プロセス	103
4. 3. 4	複合拡散モデル	106
4. 4	結 言	133
	参考文献	134
第5章 モンモリロナイト中のイオンの拡散モデルの検証		136
5. 1	緒 言	136
5. 2	実験方法	137
5. 3	結果と考察	137
5. 3. 1	Na/Ca混在型モンモリロナイト中のNa <sup>+</sup> イオンの拡散	137
5. 3. 2	Na/Ca混在型モンモリロナイト中のCs <sup>+</sup> イオンの拡散	139
5. 4	結 言	152
	参考文献	153
第6章 結 論		154
謝 辞		

## 第1章 序 論

### 1. 1 緒 言

#### 1. 1. 1 研究の背景

青く澄んだ水の惑星として我々人類を育ててきた地球、その姿が産業革命以降の急激な自然破壊により大きく変化しつつある。過度な牧畜・農業による土地の荒廃と森林の伐採にともなう砂漠化、フロンガスの使用に伴うオゾン層の破壊、さらに大量の化石燃料の消費によって生じた窒素酸化物と硫黄酸化物は酸性雨となって大地を蝕み、大気に放出される年間 214 億トン<sup>1</sup> (1993 年) もの炭酸ガスが地球の温暖化を引き起こし始めている。

1997 年 12 月、気候変動枠組み条約第 3 回締約国会議 (地球温暖化防止京都会議) において「京都議定書」が採択された。炭酸ガスによる地球温暖化の問題について世界各国の代表が意見を交わし、炭酸ガス放出量の削減率を先進国全体で 5.2% と定めるなどの具体的な取り決めがなされた。放出量の削減には、科学的、経済的、政治的に解決しなくてはならない多くの複雑な課題が含まれている。それにも関わらず、このような困難な合意がなされたことは、我々人類がこの地球環境の問題について抜本的な対策なくしては解決することの出来ない危機的状況に直面していることを物語っている。今後、先進国において今まで通りのエネルギー大量消費型のライフスタイルが続けられ、また発展途上国の間でもそうした生活が取り入れ始められるならば、エネルギー資源の枯渇と地球温暖化は避けられない。我々はこれから省エネルギー型の社会をめざすとともに、地球的規模で化石燃料の使用を抑制しなくてはならない。省エネルギー化は困難をともない、新たな経済的な投資を必要とするであろう。また、現在の先進国と発展途上国間のエネルギー消費量のアンバランスを考えると、発展途上国における人口増と経済成長がエネルギー消費量を急増させることは間違いない。急速なグローバル化の進む中で、我々は、コストや利便性の他に、今まで以上に環境問題を考慮した上でエネルギー源を選択しなくてはならない時代に入った。そして、それは化石燃料からの脱却を図らねばならない時代が到来したことを意味している。

化石燃料に替わるエネルギー源は限られている。自然のエネルギーと原子力である。このうち、自然のエネルギーには、水力、風力、潮力といった太陽からのエネルギーの間接的な利用と太陽光発電といった直接的な利用、さらに地熱の利用がある。しかし、

それぞれ、供給の安定性や低エネルギー密度、高いエネルギーコストなどの短所を有し、また水力発電などのようにダム建設などの土木工事が環境破壊を引き起こすこともある。これに対して、原子力は、もっとも現実的な代替エネルギーとして位置付けることができる。電力1 kWh当たりの炭酸ガス放出量(炭素換算)は、石炭の270 gに対して、原子力はウラン燃料の運搬や濃縮、再処理、放射性廃棄物処分、廃炉などのすべての作業を含めても3~5 gと見積もられる<sup>2</sup>。1996年12月末現在、世界で434基の原子炉が運転されており、総発電設備容量は36569億kW、全消費エネルギーの7.2%を占めるに至っている<sup>1</sup>。また、我が国においても、52基、発電設備容量4508万kW(1998年8月現在)が運転中で、総発電電力量の34%を占め(1996年度末)、安定したエネルギー源としての実績がある<sup>3</sup>。

原子力の最大の問題は、その安全性と放射性廃棄物の処分に関する国民の合意である。1986年4月のチェルノブイリ事故は、全世界を震撼させる出来事であった。あのような事故が2度と起こらないことを人々は求めている。一方、原子力発電は久しく、運転にともなって発生する放射性廃棄物の処分方法に明解な解答が無かった。このため「トイレ無きマンション」と呼ばれ続けてきた。このような問題の解決が無くては、国民の合意は得られない。幸いなことに、原子力の安全性研究は格段に進歩した。また、放射性廃棄物の処分も、近年、その実施に向けた研究開発が急ピッチで進められている。さらに、大量の放射性廃棄物が発生すると考えられる原子力施設の廃止措置(解体)についても、近年、技術開発はもちろん、小規模な施設の廃止を中心に実績が積み重ねられてきている<sup>4</sup>。

本論文は、高レベル放射性廃棄物の処分に関する研究についてまとめたものである。現在、我が国においては、高レベル放射性廃棄物を地層処分によって安全に隔離することが方針として定められている。このため地層処分に関する研究が多くの研究機関において様々な形で精力的に進められている。ここでは、高レベル廃棄物を地層処分する際に、その放射性核種の隔離性能に大きな影響を及ぼすと考えられている人工バリア(障壁)のうち、オーバーパックと緩衝材に着目し、その性能を左右するオーバーパックの腐食挙動と緩衝材中の核種移行挙動について検討を加えた。本成果が、放射性廃棄物処分の実施にわずかでも寄与でき、またそれによって原子力が化石燃料の代替エネルギーとして地球温暖化対策に大きな役割を果たすことを期待する。そして、人類がこの直面している深刻な危機を乗り越え、末永く繁栄できることを切に願う。

### 1. 1. 2 高レベル放射性廃棄物とその処分

高レベル放射性廃棄物とは、原子力発電にともなって発生する使用済み燃料そのものと、その使用済み燃料の再処理にともなって発生する、核分裂生成物およびTRUを含む放射性廃棄物を指す。これは、再処理してガラス固化体として処分する場合と使用済み燃料そのものを直接処分する場合があることによる。

100万kW級の原子力発電所を1年間運転すると約30トンの使用済み燃料が発生する。これを再処理した場合、0.9トンの核分裂生成物と少量のTRUが高レベル放射性廃棄物となり、ガラス固化するとその量は約3m<sup>3</sup>、110リットル入り容器で30本となる。表1-1に高レベル放射性廃棄物中の主な超ウラン（TRU）元素および核分裂生成物<sup>5</sup>を、また図1-1にガラス固化体1体当たりの放射能の経時変化<sup>6</sup>を示す。図から明らかのように、高レベル放射性廃棄物は最初の千年間は比較的短い寿命の核分裂生成物に起因する極めて高い放射能を有している。しかし、それらがほとんど崩壊する千年以降はウラン鉱石の放射能とほぼ同じレベルとなり、その後はTRUと長寿命の核分裂生成物の崩壊に従ってゆっくりと減少する。このため、高レベル放射性廃棄物の処分に当たっては、まず、放射能レベルの高い最初の千年間、廃棄物を我々の生活圏から確実に隔離し、またその後の超長時間スケールの期間の安定性を確保することが必要とされている。この時、人間による監視が確実に継続できることを保証することは難しいことから、監視やモニタリングに依存せずに長期の安全性を確保できることが重要となる。さらに、1989年にとりまとめられた国際原子力機関（IAEA）の報告書で示された、「高レベル放射性廃棄物を発生させた世代、つまり原子力発電による恩恵を受けた世代がその対策を講ずるべきであり、またその対策は将来の世代の努力に頼って初めて長期の安全性が確保できるという性質のものではない」との考え方を忘れてはならない。すなわち、我々は、高レベル放射性廃棄物の特性や発生量を把握した上で、その対策に必要なコストや時間、さらに責任の問題を含めて、もっとも適切な処分方法を選定する必要がある。

こうした中、現在まで、海洋底下処分、氷床処分、離島処分、超深坑廃棄物処分、井戸注入処分、岩石熔融処分、宇宙処分、核変換、地層処分などの処分方法が提案されてきた。しかし、このうち、海洋底下処分については、廃棄物の投棄による海洋汚染が危惧され、1993年11月に開催されたロンドン条約（海洋投棄規制条約）締約国協議会議で禁止とされた。一方、放射性廃棄物を南極地域の大陸氷塊中に置くことを考えた氷床処分については、輸送費と運営費が高くなること、氷床の挙動が十分明らかではないこ

と、地球気候の激しい変動の可能性があること、南極の利用が南極条約で制限されていることなどにより、現実的な方法ではないとされている。また、離島処分では、離島が地下水をわずかししか有しておらず海洋との交換が僅かであり、もし放射性廃棄物が漏れ出た場合でも離島を取り巻く海洋が希釈してくれることなどの利点を有するが、離島の多くが火山活動の可能性を有していること、氷床処分同様、離島への輸送などの費用がかさむなどの問題があるとされている。深度 10,000m 程度の安定な岩盤中に廃棄物を埋設することを考えた超深坑廃棄物処分および放射性廃棄物を液体あるいはスラリーとして地下の空洞に送り込み、密閉することによって廃棄物自体から発生する熱で周囲の岩石を溶融させ、さらにその溶融物に廃棄物をとけ込ませることを考えた岩石溶融処分では、処分場の安定性に関するデータが未だ十分でないこと、貯蔵廃棄物の回収が困難であることから、今後のさらなる研究が必要とされている。放射性廃棄物を地球上から永久に除去する方法として宇宙処分があるが、廃棄物をロケットに積んで打ち上げ、太陽軌道上を廻らせる費用が高く、打ち上げ失敗による廃棄物の飛散事故などリスクが高いことが欠点として挙げられ、現実的な方法とは言えない。一方、核変換は、消滅処理とも呼ばれるように、長寿命の放射性核種を、安定あるいは、半減期の短い核種に変えてしまうものである。高速増殖炉等による中性子照射、加速器からの陽子照射による核破碎処理、あるいはガンマ線照射による消滅処理が考えられている。核変換は我が国においては、1988 年よりオメガ(OMEGA)計画[Option Making Extra Gains of Actinides]として研究が進められている。また、1994 年 6 月に改定された「原子力開発利用長期計画」では、1990 年代後半を目途に各技術を評価し、それ以降の進め方について検討することとしているが、変換前後の処理にプラントの建設を含めてかなりのコストがかかることなどの問題も指摘されている。

このため、深さ数百メートルの安定な岩盤中に廃棄物を処分する地層処分は、こうした他の様々な処分案と比較して、もっとも安全であり、実現性もあり、経済的な処分方法として位置付けられており、IAEA 主要加盟国を始めとした多くの国では、その実施に向けた研究開発が進められている。わが国においては、昭和 51 年に原子力委員会によって地層処分に重点を置くことが示されて以来、昭和 62 年の原子力開発利用長期計画において、「高レベル放射性廃棄物は安定な形態に固化し、30～50 年間程度冷却のための貯蔵を行い、その後地下数百メートルより深い地層中に処分（地層処分）する」との基本的な方針が示された。平成元年に策定された「高レベル放射性廃棄物の地層処分

研究開発の重点項目とその進め方」においては、次節に述べる多重バリアシステムの長期的性能の評価が重要とされ、さらに平成6年の「原子力の研究、開発及び利用に関する長期計画」において、2000年を目安に処分事業の実施主体の設立を図り、2030年代から遅くとも2040年代半ばまでに処分場の操業を目途とすることなどが示されている。

### 1. 1. 3 地層処分における多重バリア概念とその性能評価

地層処分における廃棄物の形態と処分場の概念は、各国それぞれの事情によって若干異なっている。例として、IAEA主要加盟国の考え方を表1-2 [Ref. 7]に示す。このうち我が国では、図1-2に示すような地下処分場で、図1-3に示すように、ガラス固化した廃棄物をオーバーパックと呼ばれる金属製容器に入れ、さらにその周りに緩衝材と呼ばれる圧密した粘土をおいて、安定な岩体中に埋設することが考えられている<sup>6</sup>。この中で、ガラス固化体には、ガラスが化学的に安定で水に対する耐浸出性が高いことから、放射性核種の環境への移行に対するバリアとして機能することが期待されている。また、オーバーパックには、地下水のガラス固化体への接触を妨げるとともに、比較的短い半減期を有する放射性核種によって固化体が高い放射能を有している処分後数百年の間、廃棄物を物理的に確実に封じ込める機能が期待されており、固化体そのもののバリア機能と併せて放射性核種の移行に対する第1のバリアと位置付けられている。一方、緩衝材はその高い不透水性と核種収着能力から、固化体から溶け出た放射性核種の移行を抑制する機能を有し、第2のバリアと期待されている。さらに、地下深部の地質環境はそれ自体が核種の移行を抑制する機能を有する第3のバリアとして位置付けられる。こうして地層処分では、第1および第2のバリア（人工バリア）と天然の機能を生かした第3のバリア（天然バリア）からなる、多重バリアシステムによって長期間にわたる放射性廃棄物の地下深部への閉じ込めを行うこととしている。

地層処分の安全性は、2つの大きな観点から検討が必要となる。まず、火山の噴火、隆起・浸食、地震といった自然現象の正確な評価であり、他方で地下水シナリオと呼ばれる、地下水によって高レベル放射性廃棄物中の放射性核種が人間環境に運ばれてくる可能性の評価である。特に後者については、多重のバリアシステムが超長時間にわたって、廃棄物への地下水の接触や放射性核種の溶出・移動を抑制する性能を評価することが求められる。このため、人工バリア中の核種移行の解析では、「オーバーパックは一

定期間後にその健全性が失われ、ガラス固化体が地下水と接触するようになる。これによって、ガラス固化体の地下水への溶解が起こり、放射性核種が地下水へ溶出する。溶出した放射性核種は緩衝材中を鉱物への吸脱着、崩壊、沈殿・溶解等の過程を経ながら、拡散によって移行する」とのシナリオの下、個々のプロセスの1つ1つを科学的・理論的に解釈し、全体的な評価を下すことが求められている。我が国においては、国土の地質環境が多岐にわたっていること、処分地（処分場の地質環境）が特定されていないことから、人工バリアの性能に期待するところが大きい。従って、人工バリアの挙動を正確に評価することが特に重要とされている。

表 1-1 高レベル放射性廃棄物中の主な超ウラン元素および核分裂生成物<sup>5</sup>

超ウラン元素 g/T(ウラン)

超ウラン元素 g/T(ウラン)					
Np	$3.96 \times 10^2$	Am	$1.38 \times 10^2$		
Cm	$2.53 \times 10^2$				
主要核分裂生成物					
Nuclide	half life <sup>1)</sup>	radioactivity / (Ci/T)	nuclide	half life <sup>1)</sup>	Radioactivity / (Ci/T)
H-3	12.3y	$6.4 \times 10^2$	Te-127*	109d	$6.90 \times 10^3$
I-129	$1.57 \times 10^7$ y	$2.92 \times 10^{-2}$	Te-127	9.35d	$6.82 \times 10^3$
I-131	8.04d	2.31	Te-129*	33.6d	$3.92 \times 10^3$
Kr-85	10.73y	$9.69 \times 10^3$	Te-129	69.6m	$3.93 \times 10^3$
Xe-131*	11.77d	3.71	Cs-134	2.062y	$2.79 \times 10^4$
Zr-95	64.0d	$3.05 \times 10^5$	Cs-137	30.0y	$9.85 \times 10^4$
Nb-95*	86.6h	$6.48 \times 10^3$	Ba-137*	2.552m	$9.06 \times 10^4$
Nb-95	35.0d	$5.72 \times 10^5$	Ba-140	12.75d	$4.22 \times 10^2$
Ru-103	39.35d	$9.35 \times 10^4$	La-140	40.27h	$4.86 \times 10^2$
Ru-106	368d	$4.49 \times 10^5$	Ce-141	32.50d	$5.99 \times 10^4$
Sr-89	50.5d	$8.21 \times 10^4$	Ce-144	284.3d	$7.57 \times 10^5$
Sr-90	29.12y	$6.84 \times 10^4$	Pr-143	13.58d	$7.86 \times 10^2$
Y-90	64h	$6.84 \times 10^4$	Pr-144	17.28m	$7.54 \times 10^5$
Y-91	58.51d	$1.49 \times 10^5$	Pm-147	2.623y	$2.30 \times 10^5$
Rh-103*	56.1h	$9.32 \times 10^4$	Pm-148	5.37d	$1.35 \times 10^3$
Rh-106	29.9s	$4.49 \times 10^5$	Sm-151	87y	$1.78 \times 10^2$
Ag-110*	250.4d	$3.59 \times 10^2$	Eu-154	8.6y	$1.41 \times 10^3$
Sn-119*	293d	$9.85 \times 10^1$	Eu-155	4.96y	$2.54 \times 10^3$
Sn-121*	55y	$4.82 \times 10^1$	Gd-162	9m	$1.66 \times 10^2$
Sb-125	2.77d	$5.49 \times 10^3$	Tb-162	7.7m	$1.57 \times 10^2$
Te-125*	58d	$1.47 \times 10^3$			

<sup>235</sup>U enrichment:3%, Burn-up: 30000MWD/T,

Specific power: 30MW/T, Cooling period: 150day

\*Metastable state

表1-2 IAEA加盟国の高レベル放射性廃棄物処分場概念と廃棄物形態<sup>7</sup>

国名	使用済み燃料戦略	廃棄物の形	キャニスターの材質	処分コンテナ	緩衝材
ベルギー	再処理	ホウケイ酸ガラス	ステンレス鋼	検討中	粘土又はセメント
カナダ	直接処分	使用済み燃料	チタン	検討中	ベントナイトと砂
フィンランド	直接処分	使用済み燃料とHLWガラス固化	鋼と銅	—	ベントナイト
フランス	再処理	ホウケイ酸ガラス	ステンレス鋼	検討中	粘土
ドイツ	再処理/直接処分	ホウケイ酸ガラス/使用済み燃料	ステンレス鋼	—/多目的コンテナ (pollux)	—
日本	再処理	ホウケイ酸ガラス	ステンレス鋼	検討中	粘土又はセメント
スペイン	直接処分	使用済み燃料とガラス固化	検討中	検討中	ベントナイト
スウェーデン	直接処分	使用済み燃料	鋼と銅	—	ベントナイト
スイス	再処理/未定	ホウケイ酸ガラス/使用済み燃料	ステンレス鋼	鋳鉄	ベントナイト
英国	再処理	ホウケイ酸ガラス	ステンレス鋼	チタンか鉄	粘土又はセメント
米国	直接処分	使用済み燃料	ステンレス鋼	—	検討中

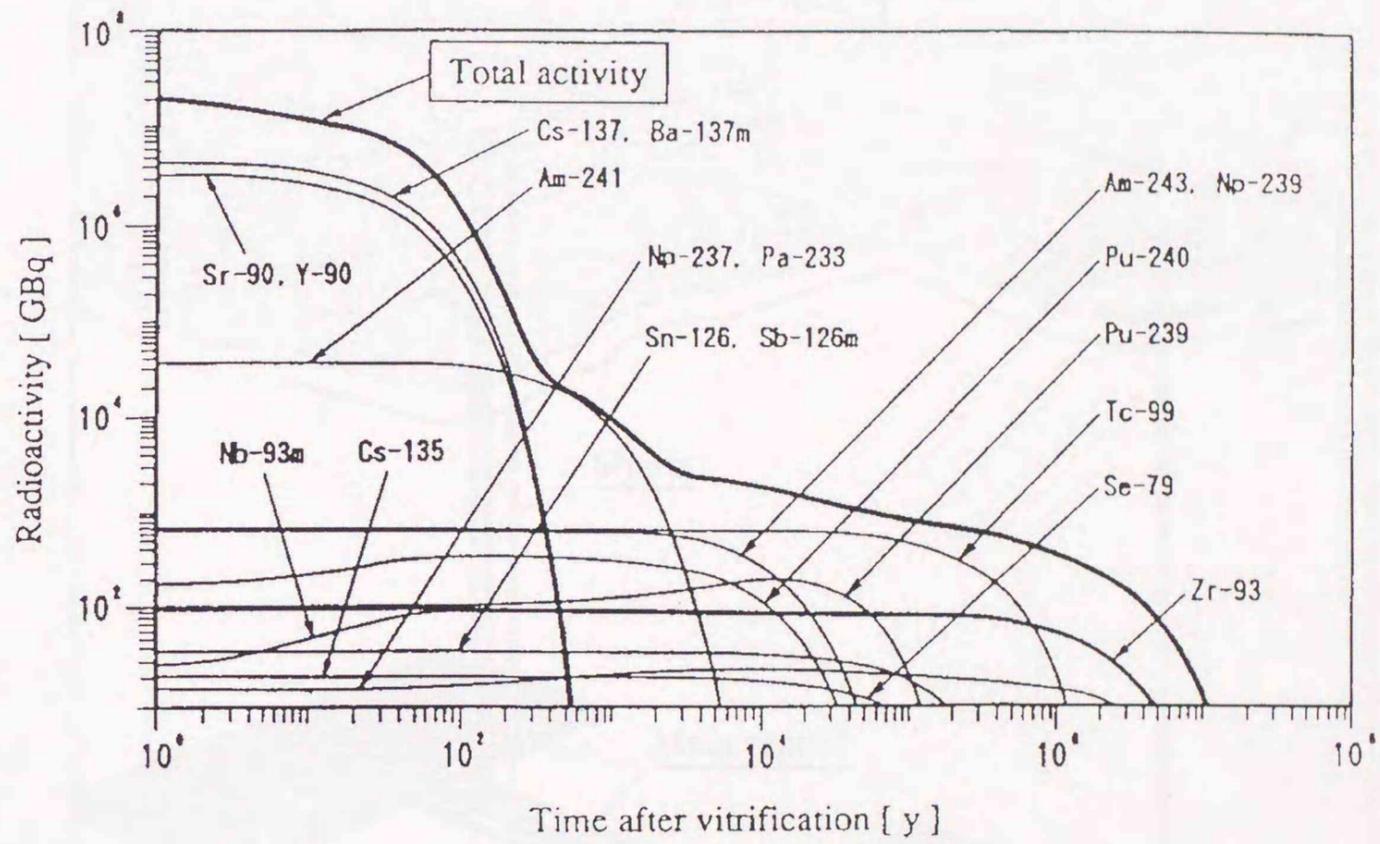


図 1 - 1 高レベル放射性廃棄物中の放射能の経時変化<sup>6</sup>

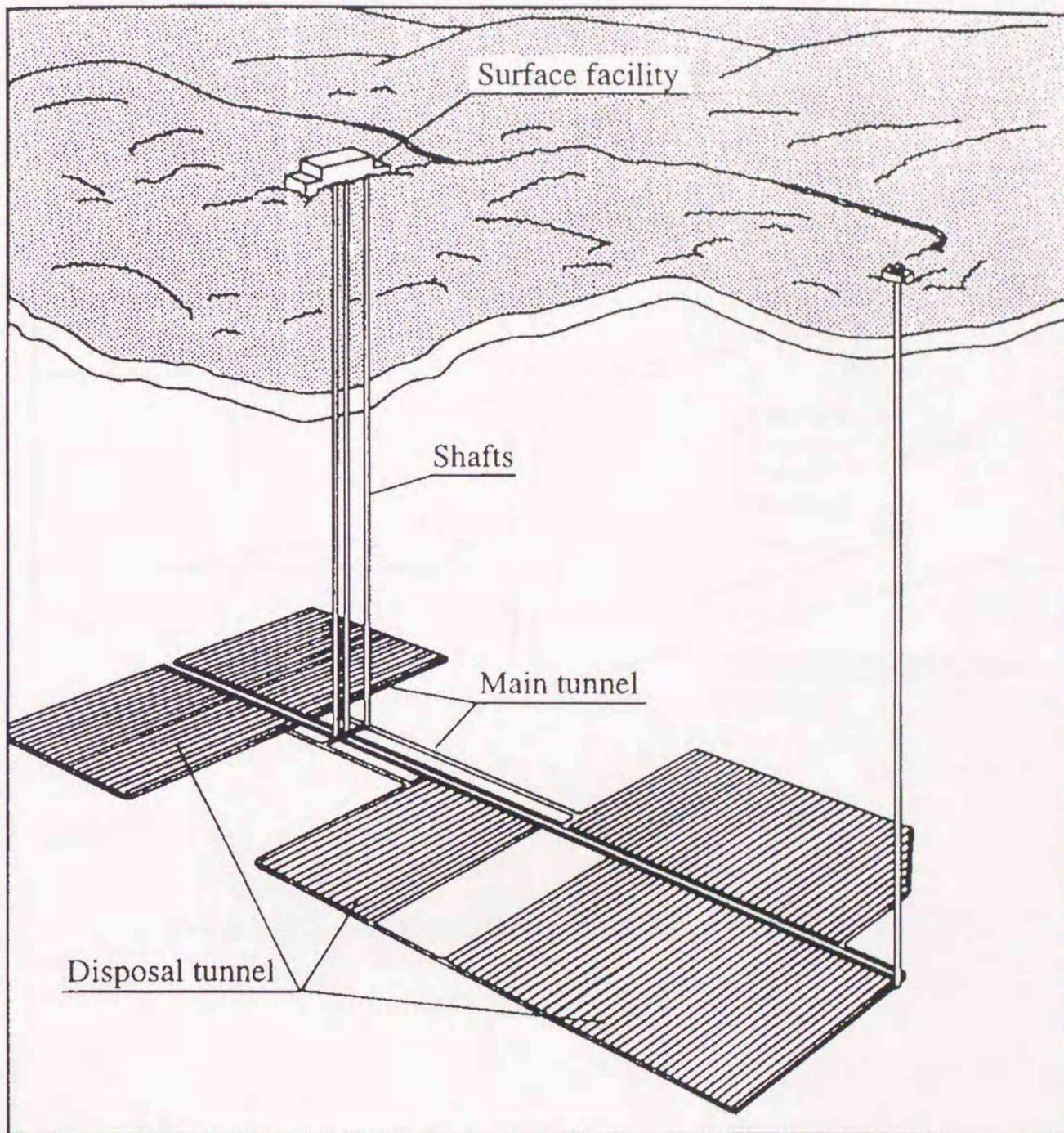


図1-1 高レベル放射性廃棄物地層処分場概念<sup>6</sup>

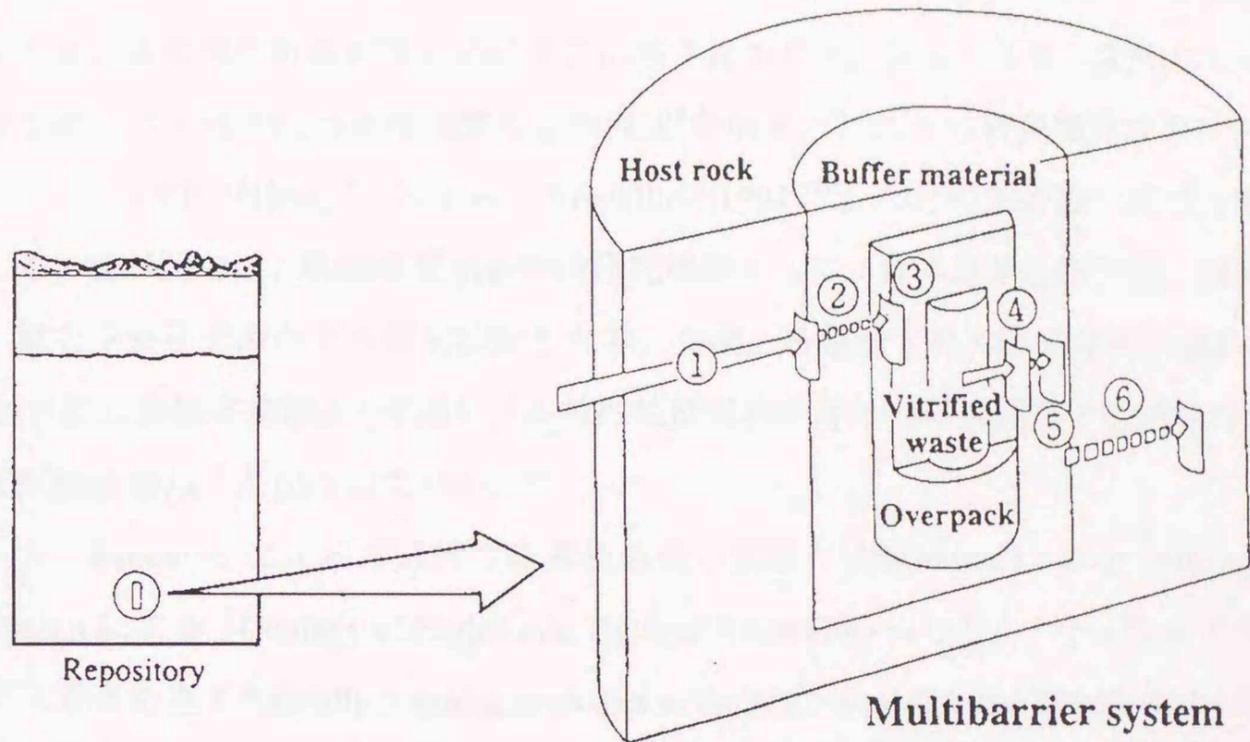


図1-2 高レベル放射性廃棄物の地層処分と多重バリア概念<sup>6</sup>

## 1. 2 研究開発の現状と既往の研究

### 1. 2. 1 研究開発の現状

高レベル放射性廃棄物の地層処分の問題は、現在もっとも重要な課題の一つである。このため我が国を含む多くの国々で、地層処分の実施を前提にした計画と、これを実施するための研究開発計画が精力的に実行に移されてきた。表1-3に、欧米11ヶ国における高レベル放射性廃棄物地層処分の現状<sup>8</sup>を示す。これらの研究開発成果は、スウェーデンのSKB-3(1983)<sup>9</sup>、スイスのKristallin-I(1994)<sup>10</sup>、などの報告書の形で公開されている。我が国では、動燃事業団を中核研究機関として、日本原子力研究所、地質調査所、電力中央研究所などの研究機関と大学、企業、各種法人等で研究開発が進められ、1992年には動燃事業団より『高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書(平成3技術報告書)』<sup>6</sup>が出されている。

一方、Brookinsによる『放射性廃棄物処分の基礎<地球科学的アプローチ>』<sup>11</sup>、Roxburghによる『Geology of High-Level Nuclear Waste Disposal』<sup>12</sup>、ナチュラルアナログ研究に焦点を当てた『Natural analogue studies in the geological disposal of radioactive waste』<sup>13</sup>等のテキストが多く出版されている。また、1997年には日本原子力産業会議より『放射性廃棄物管理—日本の技術開発と計画—』<sup>14</sup>が出版された他、学会誌等に特集あるいは解説記事<sup>15, 16</sup>が掲載されるなど、研究開発の状況を知る資料は多い。

### 1. 2. 2 オーバーパック材に関する既往の研究

本論文の研究対象である、オーバーパックと緩衝材についても数多くの報告書および学術論文が発表されている。オーバーパックについては、深部地下環境における耐腐食性、膨潤圧や地圧等の外力に対する機械的強度、放射性核種の崩壊にともなう熱や放射線に対する安定性、製作性などから、世界的にも金属材料がその候補材料とされている。現在のところ、金属材料にはチタン、ステンレス鋼、ニッケル合金などの高耐食性のものと、炭素鋼あるいは純銅の準耐食性金属が考えられている。高耐食性金属は不働態が維持されれば腐食速度は無視できるほど小さいが、局部腐食の発生が問題とされる。それに対して、準耐食性金属は腐食速度は高耐食性金属と比較して大きい、局部腐食を起こす傾向が小さいため適当な腐食代を設定することにより長期の腐食寿命を担保出来るとされている。例えば、関連研究として、Johnstonらによる地下水で飽和した玄武岩

ーベントナイト充填材中での各種合金の腐食の実験<sup>17</sup>、Honda らによる試験期間、温度、溶液組成およびベントナイトの圧密度をパラメータとした圧密ベントナイト中の炭素鋼の腐食速度の測定<sup>18</sup>、還元雰囲気下の腐食に伴って発生する水素量から求めた腐食速度の経時変化に関する Simpson らの研究<sup>19</sup>、オーバーパックスの腐食挙動のナチュラルアナログ研究の一環として玉田らが行った土中埋設鋼の腐食挙動と環境条件の研究<sup>20</sup>などがある。また、酸素・水・バクテリアによる腐食量を評価して合算する方式により、炭素鋼製オーバーパックスの腐食速度を 32mm/1000 年と評価した石川ら<sup>21</sup>の報告もある。さらに、ベントナイト中で炭素鋼の腐食実験を行い、局部腐食がベントナイト非共存の溶液中より起こりやすいことを指摘した Nodaka らの報告<sup>22</sup>、炭素鋼の中性及び弱アルカリ性溶液中における電気化学的性質を調べるとともに、ベントナイト接触水中の不働態化と脱不働態化について検討を加えた大場ら<sup>23</sup>の報告、ベントナイト接触水中の不働態化と脱不働態化について、鋼の炭素含有量と純度の観点から検討を加えた土屋らの報告<sup>24</sup>、処分条件に近い環境下で炭素鋼の不働態化挙動を検討した Taniguchi らの研究などもある<sup>25</sup>。一方、Hoch らは、局部腐食の典型例として孔食 (pitting corrosion) の成長をシミュレートする計算機コード、CAMLE(Corrosion and Migration in Localized Environments)の開発とそのオーバーパックスの寿命評価への適用について報告している<sup>26</sup>。

オーバーパックスの腐食は、その副次的な影響も評価する必要がある。例えば、腐食生成物およびカソード反応による水素ガスの発生は体積膨張をとめない、オーバーパックスへの応力の増加とそれによるオーバーパックスの破損が危惧されている。また、緩衝材中への腐食生成物の拡散は、オーバーパックスの核種封じ込め機能喪失後に放射性核種がそこを移行する際の挙動に影響を及ぼすことが考えられる。このため、腐食生成物の同定や、緩衝材中の腐食生成物および水素ガスの移行挙動に関する研究も重要なテーマとされている。こうした観点からの研究として、Osada らは、ベントナイト中の炭素鋼の腐食速度を評価するとともに、その際に生じた腐食生成物の FT-IR および色彩色差計による同定を行っている<sup>27</sup>。三輪らは<sup>28</sup>、処分環境下で地下水が浸入した際、腐食生成物が緩衝材中を拡散して行く過程での pH の低下の可能性を実験的に示している。また、Anantatmula<sup>29</sup>は、腐食の進行に伴い、炭素鋼表面に鉄に富んだ粘土の層が形成されることを報告している。

鉄腐食生成物の移行挙動に関しては、Madsen らが 2 価および 3 価の鉄のベントナイト中の拡散係数を実験的に求めている<sup>30</sup>。Idemitsu らは、ベントナイト中の鉄イオンの

拡散挙動を、炭素鋼共存下の還元雰囲気と非共存下の酸化雰囲気で調べ、鉄イオンは酸化還元雰囲気の違いによって拡散係数が異なっていることを指摘している<sup>31</sup>。また、同様の実験をウランに対しても行い、鉄共存の影響を検討している<sup>32</sup>。大貫らは、ウラン鉱床におけるナチュラルアナログ研究の結果から、鉄腐食生成物の結晶化過程においてウラン等の核種が鉄鉱物に固定される可能性を指摘している<sup>33</sup>。すなわち、石川が、1992年の報告書の中で指摘しているように、オーバーパックスの腐食挙動に関しては、大規模セルの形成反応を含む腐食の局在化（不均一化）に関する検討、深部地下水の化学的条件と腐食に寄与する細菌に関する検討、ベントナイト中の酸化剤（酸素等）量の正確な把握、酸化性化学種のベントナイト中の輸送特性の評価、水素ガスを含む腐食生成物の挙動の把握、など、多方面からの検討が必要とされている。

### 1. 2. 3 緩衝材に関する既往の研究

緩衝材には、オーバーパックスへの地下水の接触を遅延する止水性、周辺岩盤との間隙および亀裂開口部等の充填を行う能力（自己シール性）、pH や酸化還元電位の適正な維持（化学的緩衝性）、廃棄物から溶出する放射性核種移行の遅延をもたらす機能（核種収着遅延性）、廃棄物からの熱の放熱（熱伝導性）、オーバーパックスを固定するとともに周囲の岩盤等からの応力の緩和（応力緩衝性）等が求められ、以上の要求を満たす材料として、長期間の安定性が期待できる天然に産する粘土が候補材料として挙げられている。

ベントナイトは、その鉱物組成が伊藤らの報告<sup>34</sup>に詳しくあるように、モンモリロナイトを主たる構成鉱物とし、そのほかに石英、長石、方解石、黄鉄鉱などを含む粘土である。モンモリロナイトについては、Grim の『Clay mineralogy』<sup>35</sup>などのテキストがある他、渡辺の解説<sup>36</sup>に詳しい。また、その特性と応用は、鈴木の解説<sup>37</sup>に詳しいが、圧密することにより非常に低い透水性を有し、水の浸潤にともない膨張し、また高い陽イオン交換能を有していることから総合的に見てもっとも有力な緩衝材候補とされ、評価が進められている。例えば、Bucher と Müller-Vonmoos は、緩衝材としてベントナイトに求められる機能のうち止水性や自己シール性について、圧密ベントナイトの膨潤圧の観点から検討するとともに、長期安定性に大きな影響を及ぼすとされるイライト化現象について評価を行っている<sup>38</sup>。一方、佐藤は、ベントナイトの膨潤性、復水性、長期安

定性を結晶化学的観点から検討している<sup>39</sup>。

ベントナイトの化学的緩衝性については、それがガラス固化体から地下水への核種の溶解速度、地下水中の核種の溶解度、オーバーパックの腐食挙動、核種の移行などに影響を及ぼす重要な因子の一つであることから、検討が加えられている。Wanner は、モンモリロナイトのイオン交換反応と随伴鉱物である方解石、石英、黄鉄鉱の溶解反応を考慮に入れたモデル (Wanner モデル) を提案している<sup>40</sup>。油井らは、Wanner モデルの妥当性を収着実験およびモデル計算で示している<sup>41</sup>。また、ベントナイトの随伴鉱物の溶解あるいは酸化反応にともなう、緩衝材中の地下水組成、pH、Eh 変化の計算機コードによる評価例も Lehtikoinen ら<sup>42</sup>によって報告されている。

ベントナイトへの核種の収着については、すでに多くの報告例がある。ベントナイトの主たる構成鉱物であるモンモリロナイトが負に帯電し、その電荷をうち消すための交換性の陽イオンをその内部に有することから、それらの研究の多くはイオン交換モデルを用いて評価を行っている。例えば、Wanner らは、イオン交換モデルを用いて、Cs<sup>+</sup>イオンのベントナイトへの収着係数を評価している<sup>43</sup>。また、Khan らは、Cs<sup>+</sup>イオンのベントナイトへの収着の熱力学的パラメータを決定するとともに、イオン交換反応が支配的なプロセスであることを示している<sup>44</sup>。一方、モンモリロナイト表面の官能基との錯形成反応による収着も検討されている。塚本らは、ベントナイトへの核種収着現象を表面錯体モデルによって解析し、その適用性について検討している<sup>45</sup>。佐藤らは、Cs、Am、Pu はイオン交換モデルによって、また Se は表面錯体モデルによって、それぞれ収着現象を説明できると報告している<sup>46</sup>。しかし、いずれの収着モデルにおいても、固液比の低い懸濁液で行われた実験結果を説明するものであり、それらを地層処分で問題となる圧密したベントナイトに直接適用することの可否については疑問が残されている。

ベントナイト中の核種の移行は、農学あるいは粘土科学の分野を中心に研究が進められてきている。例えば、1979 年には Nye が、それまでのトレーサーを用いた拡散実験や電気伝導度測定に関する報告を体系的にまとめている<sup>47</sup>。しかし、農学あるいは粘土科学の分野での研究は、移行媒体である土壌が緩衝材として使われるベントナイトに比べてかなり低い圧密度であること、また移行するイオンが放射性廃棄物処分で問題とする核種と一致していないなど、放射性廃棄物処分技術へ直接適用できるものではなかった。このため、放射性廃棄物処分の研究が本格化した 1980 年代以降、圧密したベントナイト中の放射性核種の移行挙動が精力的に研究されるようになった。特に、圧密ベン

トナイトの透水係数は極めて小さく、従って、そこでの核種の移行は拡散が支配していると考えられることから、拡散挙動に焦点を当てた報告が数多く出されるに至った。

拡散係数の測定には、放射性トレーサーを用いた方法が多く採用されている。これは、粘土を圧密・地下水等で飽和させて地下処分環境を模擬した下でのトレーサーの動きから拡散係数を評価するもので、大きく分けて、トレーサーを極微量導入し、薄膜拡散源からの拡散現象として拡散係数を決定する濃度プロファイル法 (In-diffusion 法) と、フィルター等を介して粘土試料に常に一定の濃度のトレーサーを供する透過拡散法 (Through-diffusion 法) がある。前者の方法では、収着にともなう移行遅延効果を含んだ見かけの拡散係数が求まるのに対し、後者では遅延効果を含まない実効拡散係数が得られるとともに、破過の時間遅れ (Time-lag) から収着係数が求まる。

Torstenfelt らは、Na 型のベントナイトである MX-80 を乾燥密度  $2.0 \text{ Mg m}^{-3}$  に圧密し、人工地下水で飽和させた中での Cs、Sr、Tc、Am の見かけの拡散係数を濃度プロファイル法より求めている<sup>48</sup>。彼らは同様に、Th、Pa、U、Np、Pu および Am の見かけの拡散係数も報告している<sup>49</sup>。また、Sato らは、HTO の他、代表的な核分裂生成物核種およびアクチノイド元素のモンモリロナイト中に見かけの拡散係数を濃度プロファイル法により求め、粘土の乾燥密度の関数としてまとめている<sup>50</sup>。これらの報告では、得られたデータは細孔拡散モデル (空隙拡散モデル、Pore water diffusion model) を用いて評価されている。すなわち、圧密したベントナイト中には地下水で満たされた微細な空隙のチャンネルがあり、放射性核種は収着による遅延効果を受けながらそのチャンネル内を拡散によって移行するとして、その挙動が検討されている。

その一方で、表面拡散の寄与の可能性も指摘されている。表面拡散は、ベントナイトの主たる構成鉱物であるモンモリロナイトが有する負電荷によって生じたベントナイト表面の電気二重層中を陽イオンが比較的自由に移行する現象として説明される。従って、適度な収着が起これなければ表面拡散は起これないとされ、また非常に強く収着した場合にも、その寄与は小さいとされる。Neretnieks は、実験によって求めた見かけの拡散係数が、同じく実験によって求めた収着係数から予測した見かけの拡散係数より大きくなることを指摘し、それらが表面拡散によるものと報告している<sup>51</sup>。Muurinen らは、圧密ベントナイト中での Cs、Sr および Co の見かけの拡散係数を決定するとともに、バッチ法により収着係数を求め、それらの結果から見積もった実効拡散係数が収着係数の増加とともに増加することから、表面拡散の寄与を指摘している<sup>52</sup>。さらに、Muurinen

らは、透過拡散法により Cs および Sr の実効拡散係数と分配係数を求め、実効拡散係数と収着係数との間に同様の傾向のあることを報告している。表面拡散の寄与は、Na、U、Cu の拡散に対しても報告されている。Pusch らは、Na、U、Cu の拡散実験を濃度プロファイル法および透過拡散法でそれぞれ行い、U および Cu の移行には細孔拡散と表面拡散の両方が関与しており、特に圧密試料では後者の寄与が大きいと結論している<sup>53</sup>。Kim らは、濃度プロファイル法により Na 型ベントナイト中の Cs、Sr、Cl の見かけの拡散係数を乾燥密度をパラメータとして測定するとともに、バッチ法により収着係数を求めている。その結果、Sr と Cs では収着係数がほとんど変わらないが、乾燥密度が増加すると Sr の見かけの拡散係数は Cs の 30 倍にまで大きくなることを明らかにし、それらは乾燥密度の増加とともに表面に固定される Cs が増えたことに起因し、従って、表面拡散の寄与は大きいと結論づけている<sup>54</sup>。Eriksen と Jansson は、透過拡散法によって、Cs および Sr の拡散係数と収着係数を求めるとともに、バッチ法による収着係数も決定し、収着係数の実効拡散係数および見かけの拡散係数に及ぼす影響を詳細に検討している。その中で、収着係数の高い条件下では、表面拡散の寄与が大きく、細孔拡散と表面拡散の値は彼らが行った実験範囲では一定であることを示した<sup>55</sup>。Lehikoinen らは、それまでに報告されてきた拡散および収着係数の値をとりまとめ、ベントナイト中の陽イオンの拡散には、表面拡散がもっとも重要な役割を果たしていると結論している<sup>56</sup>。

さらに拡散実験とは別の観点から表面拡散の寄与を指摘する報告がある。Cheung らは、拡散係数が粘土内の細孔中の水と粘土表面の水との体積比に依存していることを明らかにし、表面拡散の寄与を考慮に入れたモデルを提案している<sup>57</sup>。また、Cheung と Gray は、Cs、I、Cl の透過拡散実験を行い、それらの結果が表面拡散と細孔内の拡散をベースにしたモデルで説明できるとした<sup>58</sup>。Madsen と Kahr は、ベントナイトの比表面積と含水率から平均の層間距離を推定するとともに、含水率と見かけの拡散係数との関係を整理し、ベントナイト中の核種の拡散が粘土表面に密接に関連したものであることを示唆している<sup>59</sup>。

こうした表面拡散を支持する多くの報告に対して、Berry と Bond は、透過拡散法によって Sr、I、Cs、Am の実効拡散係数を求め、Sr および Am については表面拡散の寄与は大きいものの、Cs には認められないと報告している<sup>60</sup>。Oscarson は、乾燥密度の増加に伴う見かけの拡散係数の増加は、収着係数が乾燥密度の増加とともに低下することに起因するもので、表面拡散の寄与は少なくとも乾燥密度  $1.6 \text{ Mg m}^{-3}$  以下では顕著では

ないとし、表面拡散の寄与を考慮に入れたモデルに疑問を投げかけている<sup>61</sup>。さらに、Kato らは、モンモリロナイト試料の幾何学的構造とモンモリロナイトシート間に形成されると考えられる電気二重層を考慮に入れた拡散モデルを提案している<sup>62</sup>。また、同様に、佐藤ら<sup>63</sup>および Ochs<sup>64</sup>らは、電気二重層理論に基づいた収着および拡散現象の検討を加えている。

緩衝材中の核種の拡散メカニズムについては、さらに検討すべき項目がある。例えば、陰イオンについては、モンモリロナイトが負に帯電していることから、圧密した試料では、モンモリロナイトシートから静電的な排斥力を受けると考えられ、これによって陰イオンが拡散に利用できる空隙が減少するとした、イオン排斥現象が指摘されている。また、Cho らは、ベントナイト-水の系においてイオンが移行する際に電気的中性の条件が満たされなくてはならないのにも関わらず、従来の研究においては一つのイオンのみに着目し、そのイオンの動きに伴う電気的な変化を補償する他のイオンの動きについては情報が不足していることを指摘している<sup>65</sup>。一方、ベントナイト緩衝材が処分環境において  $\text{Ca}^{2+}$  イオンを含む地下水と接触した場合、その交換性陽イオンが Na 型から徐々に Ca 型に変質する可能性があることから、交換性陽イオンの影響評価もまた重要とされている。Na 型および Ca 型ベントナイト中のイオンの実効拡散係数あるいは見かけの拡散係数の比較は、 $\text{Fe}^{2+}$  について Madsen と Kahr<sup>30</sup> が、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $^3\text{H}(\text{HTO})$  について Choi と Oscarson<sup>66</sup> が報告しているのみであり、データは不足している。さらに、ベントナイト中に含まれる水は、その pH、酸化還元雰囲気、イオン強度などが拡散核種の化学形を左右するとともに、収着ならびに拡散に影響を及ぼすことから、ベントナイト中の水についての理解が求められている。鳥養は、ベントナイト中の HTO の拡散実験を行うとともに、水の蒸気圧測定から熱力学的データを収集し、水の状態について考察を加えている<sup>67</sup>。佐藤はベントナイトの水和と吸着水の静的および動的構造について、それまでの実験およびコンピュータシミュレーションによる研究例を整理しているが、定量的な解釈を含め、この分野における系統的データや統一した理論の欠如を指摘している<sup>68</sup>。

以上、述べてきたように、緩衝材中の核種の拡散メカニズムについては、細孔拡散モデルの適否、表面拡散の寄与の有無を始めとして、未だ十分に理解されておらず、多くの問題点が残されていると言える。

表1-3 欧米11ヶ国における高レベル放射性廃棄物の地層処分の現状<sup>8</sup>

項目	アメリカ	カナダ	スウェーデン	ドイツ	スイス	
事業化と事業計画	最終処分 中間貯蔵	・商業用は使用済燃料のまま直接処分 ・軍用は高レベルガラス固化体で処分 ・MRSで最終処分場の運開まで貯蔵	・使用済み燃料の直接処分 ・既設炉貯蔵プールとキャスクで数十年サイト貯蔵	・使用済み燃料の直接処分 ・CLAB(プール貯蔵)で30~40年貯蔵	・国外再処理廃棄物の処分と使用済み燃料の直接処分を並立 ・30年~40年キャスク貯蔵	・国外再処理廃棄物の処分と使用済み燃料の直接処分を並立 ・ZWILAGで40年キャスク貯蔵
	事業計画 サイト選定	・DOE ミッションプラン基本政策 1982年高レベル廃棄物政策法 1987年同修正法 ・法律でネバダ州ユッカマウンテン(凝灰岩層)を選定。サイト特性調査を1988年より開始	・カナダ核燃料廃棄物管理計画(NFWMP) ・AECLの環境影響声明書(EIS)を1996年頃までに評価	・SKB 研究開発(実証)プログラム ・フルスケールの1/10規模の実証(処分場のフィジビリティ調査が2地点(花崗岩層)で実施中)	・バックエンド・センター構想 ゴアレーベン最終処分プロジェクト ・1977年にノーダーザクセン州ゴアレーベン(岩塩層)をサイト選定 1986年より探査坑を掘削	・NAGRA 放射性廃棄物管理計画 1982年より結晶岩質のボーリング調査。堆積岩層も調査
	研究開発	ユッカマウンテン・サイト特性調査計画(期間:1988年~2001年;107ヶ月)	カナダ核燃料廃棄物管理計画(期間:1983年~1993年終了)	研究開発・実証プログラム(期間:1992年~1998年)	ゴアレーベン最終処分プロジェクト(期間:1979年~1998年)	放射性廃棄物管理計画(期間:1978年~2000年)
	処分開始	2010年	未定	2008年(実証処分) 2020年(フルスケール)	2008年	2020年(早期ケース) 2049年(遅延ケース)
事業主体	連邦エネルギー省(DOE)[現業官庁]	カナダ原子力公社(AECL)[公企業]	スウェーデン核燃料廃棄物管理会社(SKB)[私企業]	連邦放射線防護庁(BfS)[現業官庁]	放射性廃棄物管理協同組合(NAGRA)[廃棄物発生者の組合]	
事業資金	0.001ドル/kWhの掛金を財務省の高レベル廃棄物基金(NWF)に払い込み	・州営電力会社3社が料金を支払う(0.00066カナダドル/kWh)	4電力がスウェーデン国立銀行の基金に納付金(0.019クローネ/kWh)	・廃棄物発生者がBfSへ分担金を法で前払い	・組合員はプロジェクト経費と組合運営費の分担金を拠出	
立地促進策	・処分場の立地州に補助金を毎年交付 運開前1,000万ドル、後2,000万ドル	・特になし(むしろ賄賂としてとらえられる)	・考え方そのものがない	・バックエンド施設の立地州に対し、連邦が3億9000万マルクの補助金を交付	・原子力発電所の立地で地域協力金を提供した例あり。	
法制度	1982年 NWPAA, 1982年 NWPAA/DOE 立地指針 10CFR960 NRC 安全規則 10CFR60(1981年)/EPA 環境基準 40CFR191(1982年)	・1978年と1981年の連邦とオンタリオ州との協定 ・AECB 規制文書 R-71 AECB 規制文書 R-104	・1984年原子力活動法/1981年財源法(廃棄物基金) ・原子力活動法/放射線防護法/計画建築法/天然資源法	・1959年原子力法/1979年・1989年連邦とノーダーザクセン州の合意 ・原子力法/放射線防護令/原子炉安全委員会の安全基準	・1959年原子力法/原子力法に関する1978年の連邦決議 ・1991年放射線防護法	
理解促進方策	・ANEC ネバダ・イニシアチブ ・DOE ユッカマウンテン情報センター ・DOE 高レベル廃棄物ワークショップ	・AECL パブリック・コンサルテーション・プログラム ・環境評価レビュー(コメント、説明会、公聴会)	・廃棄物情報プログラム ・地方自治体(コミュニティ)の拒否権	・BfS バックエンド合同情報センター	・NAGRA 保証プロジェクト ・NAGRA 広報戦略91'	

項目	フランス	イギリス	フィンランド	オランダ	ベルギー	スペイン	
事業化と事業計画	最終処分 中間貯蔵	・再処理廃棄物を地層処分 ・高レベルガラス固化体を30年以上再処理工場 でボールド貯蔵	・再処理廃棄物を地層処分 ・高レベルガラス固化体を50年以上再処理工場 でボールド貯蔵	・使用済み燃料の直接処分 ・KPA(ボールド貯蔵)で20~30年集中中間貯蔵	・再処理廃棄物を地層処分 ・ボールドで50年~100年長期地上ボールド貯蔵	・国外再処理廃棄物の処分と使用済み燃料の直接処分を並立 ・モルでボールド中間貯蔵	・国外再処理廃棄物の処分と使用済み燃料の直接処分を並立 ・30~50年集中中間貯蔵
	事業計画 サイト選定	・策定中(基本政策:放射性廃棄物管理研究法) ・廃棄物交渉官が地下研究所(2カ所予定)の候補 サイト4地点を選定	・未策定(基本政策:フワールボルト政府白書) ・セラフィールド中低レベル地下研究所を高レベルにも拡張する案を諮問機関より勧告	・TVO 使用済み燃料処分計画(方針:1983年閣議決定) ・1996年に3地点(結晶質岩層)から1地点を選定 サイト特性調査を計画	・未策定(基本政策:1984年放射性廃棄物政策文書) ・処分母岩を岩塩層とした以外具体的な動きはなし	ONDRAF の処分予定表(基本政策:議会政策声明) 2000年よりモル地下研究所(粘土層)で実廃棄物による実証試験を計画	・第4次放射性廃棄物統合計画(PGRR) ・2000年までに10地点(花崗岩層、岩塩層、粘土層)から1地点選定の計画
	研究開発	策定中	未策定	サイト特性化・安全研究計画(期間:1993年~1996年)	・研究指導委員会(OPLA)計画(期間:1985年~)	CEN 第5次5カ年計画(期間:1995年~1999年)	第2次研究開発計画(期間:1991年~1995年)
	処分開始	未定	未定	2020年	未定	2035年	2020年
事業主体	フランス放射性廃棄物管理機関(ANDRA)[現業官庁]	未設立(中低レベルは Nirex 社)	林業関係電力会社(TVO)[私企業]	放射性廃棄物管理中央機構(COVRA)[公企業]	ベルギー放射性廃棄物管理機関(ONDRAF)[現業官庁]	スペイン放射性廃棄物管理公社(ENRESA)[公企業]	
事業資金	・廃棄物発生者はANDRAに出資金を拠出	・廃棄物発生者が債務として引当金で内部留保	・TVO がフィンランド銀行の基金に費用積立	・2原子力発電会社が引当金で内部留保	・エレクトラベル社等はONDRAFに個別契約で出資金を拠出	・9電力は基金に販売電力料の1.2%を支払う	
立地促進策	・ANDRA の補助金全体(6,000万フラン/年)、職業税等	・制度が存在せず	・固定資産税の税率が嵩上げ(通常の約2倍)	・制度が存在せず	特になし	財政的優遇措置(370億ペセ)の法案が議会で審議中	
法制度	・放射性廃棄物管理研究法/1992年と1993年のデクレ ・1963年のデクレ(基本原子力施設/公益事業宣言)	・原子力法 ・都市農村計画法/放射性物質法/原子力施設法/保険安全法	・1988年原子力法 ・1988年原子力法/原子力安全委員会(STUK)指針	・放射性廃棄物政策文書 ・地下水汚染法/原子力発電法	・1980年の法律/1981年の王令 ・1963年の法律(原子力法)	・1984年の王令1522/国家エネルギー計画(PKN) ・1989年12月1日の工業エネルギー省令	
策理解促進方	・放射性交渉官による立地交渉 ・地域情報監視委員会	・特段の情報プログラムは実施されていない	・TVO のボールド調査に関する地域対策	特段の情報プログラムは実施されていない	・ONDRAF の主契約者ベルゴブオセス社の広報プログラム	・高レベル廃棄物法案での地域情報監視委員会	

### 1. 3 本研究の目的

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、すでに述べたように、多重のバリアシステムが超長時間にわたって、廃棄物への地下水の接触や放射性核種の溶出・移動を抑制することによってその安全性が確保されるが、我が国においては、国土の地質環境が多岐にわたっていること、処分地（処分場の地質環境）が特定されていないことから、特に人工バリアの性能に期待するところが大きい。

このうち、オーバーパックは、廃棄物の放射能がまだ比較的高いレベルにある処分直後から千年間程の間の安全を確保する要であり、その長期健全性を評価する上で、その腐食メカニズムを把握する必要がある。これは、単に腐食速度の算出に留まらず、大規模セルの形成反応を含む腐食の局在化（不均一化）に関する検討、深部地下水の化学的条件と腐食に寄与する細菌に関する検討、ベントナイト中の酸化剤（酸素等）の量の正確な把握、酸化性化学種のベントナイト中の輸送特性の評価などの他、その副次的な影響も評価する必要がある。緩衝材中への水素ガスの拡散、腐食生成物の同定と拡散挙動、腐食生成物の核種移行挙動への影響など、多方面からの検討が必要とされている。

そこで、本研究では、オーバーパックの性能評価のための基礎的研究として、ベントナイト緩衝材中の鉄の腐食挙動をその腐食生成物の化学形態とベントナイト中の移行挙動に焦点を当てて検討した。一般に、オーバーパックの腐食速度は極めて小さく、従って、それらの定量的評価は分析上の困難を伴う。ここでは、オーバーパックを放射化鉄箔試料で模擬し、そのなかの放射性物質を追跡することで、腐食と腐食生成物の移行の両挙動の観察を試みた。また、その際、ベントナイトの随伴鉱物であり、強い還元作用を有する黄鉄鉱に着目し、その酸化反応が、腐食と腐食生成物の移行の両挙動に及ぼす影響について検討した。

一方、緩衝材には、オーバーパックの核種封じ込め性能が喪失した後にガラス固化体から溶出してくる放射性核種の移行遅延機能が期待されている。そのため、緩衝材の性能評価を行うにあたっては、その中での核種の移行挙動を把握する必要がある。すでに述べたように、圧密ベントナイト中の核種の移行は、圧密ベントナイトが低い透水係数を有していることから、おもに拡散によって支配されると考えられる。現在までのところ、拡散現象に対して、水で飽和した圧密ベントナイト中には水で満たされた細孔が存在し、核種はその中を拡散するとした「細孔拡散モデル」、さらに粘土に吸着したイオ

ンがその表面を移行することを考慮に入れた「表面拡散モデル」が提案されている他、最近では、ベントナイト粒子間に生じると考えられる電気二重層の重なりによって、細孔の実効的な大きさが変化するとしたモデルが提案されているが、その詳細なメカニズムについては未だ十分に明らかにされていない。従って、圧密したベントナイト中のイオンの拡散挙動をより正確に理解するためには、拡散現象に対して、種々の手法を用いて、多くの詳細なデータを収集し、様々な観点から検討を加える必要があるとされる。

本研究では、まず、ベントナイトの主たる構成鉱物であるモンモリロナイトの幾何学的形状に着目した検討を行った。従来からの拡散モデルでは、細孔の屈曲度などの幾何学的因子は、非収着性の核種の拡散係数から推定される一因子として取り扱われているが、それとベントナイト試料の粒子形状との関連に着目した報告は見当たらない。そこで、異なった粒度分布を持つモンモリロナイト試料を調製し、それらの特性評価を行うとともに、粒子形状が各種イオンの見かけの拡散係数および実効拡散係数に及ぼす影響を調べ、イオンの拡散への幾何学的因子の寄与について検討を加えた。

次に、拡散過程を検討する上で重要なパラメータの一つである拡散の活性化エネルギーに着目した検討を行った。拡散の活性化エネルギーは、例えば細孔拡散が支配的なプロセスであった場合、自由水中の値と等しくなるとともに、その値は圧密度の影響を受けないと予想される。しかし、高乾燥密度における表面拡散の寄与など、圧密度の増加に伴う拡散プロセスの変化があった場合には、活性化エネルギーに変化が現れる可能性がある。こうした観点からの研究は、懸濁液中あるいは比較的低い圧密状態の試料に対して多くなされているものの、地層処分環境のような高い圧密状態の粘土試料に関する研究は限られている。ここでは、特に粘土の圧密度をパラメータとして活性化エネルギーを求め、活性化エネルギーの観点から拡散過程を検討した。

さらに、Na/Ca 混在型モンモリロナイト試料中の核種の拡散挙動を検討した。ベントナイト緩衝材が処分環境において  $\text{Ca}^{2+}$  イオンを含む地下水と接触した場合、その交換性陽イオンが Na 型から徐々に Ca 型に変質し、それに伴い粘土の微細構造も変化する可能性がある。従って、それらの変化と拡散の活性化エネルギーとの関連に焦点を当て、拡散モデルを検証することは興味深い。ここでは、上述の幾何学的因子ならびに活性化エネルギーの乾燥密度依存性に関する知見とも併せて、ベントナイト緩衝材中の放射性核種の移行挙動の解明を行うこととした。

#### 1. 4 本論文の構成

本研究は、高レベル放射性廃棄物の地層処分における、人工バリア材の性能評価のための基礎研究として、オーバーパックスの腐食挙動とその腐食生成物の緩衝材中の移行挙動ならびに緩衝材中の放射性核種の移行挙動の把握を目指したものであり、本論文は全6章から構成されている。

第1章では、本研究の背景ならびに地層処分の概念を述べるとともに、既往の研究を紹介し、その中での本研究の位置づけと目的および構成について述べた。

第2章では、オーバーパックス材料の腐食挙動とその腐食生成物の緩衝材中の移行挙動に焦点を当てた研究について述べた。ここでは、オーバーパックス材料と緩衝材にそれぞれ放射化鉄箔試料と圧密したベントナイトを用いることとし、まず最初に、ベントナイトの随伴鉱物であり、強い還元作用を有する黄鉄鉱の酸化反応を、378K、大気雰囲気下で調べた。次に、放射化鉄箔試料からの放射性物質を追跡することによって、鉄箔の平均腐食速度と腐食生成物の見かけの拡散係数を求め、さらにそれらに及ぼす黄鉄鉱の酸化反応の影響を評価した。また、湿式化学分析ならびにFT-IRによる分析から、拡散に寄与する鉄腐食生成物の化学形を推定し、ベントナイト緩衝材中の鉄オーバーパックス材の腐食挙動ならびに腐食生成物の拡散機構を論じた。

第3章、第4章および第5章では、ベントナイト緩衝材の核種封じ込め機能を把握する上で重要な拡散現象について、ベントナイトの主たる構成鉱物であるモンモリロナイトに着目した研究について述べた。

第3章では、粒径の異なるNa型モンモリロナイト試料を調製し、それらの微細構造を、特に粒子形状、粒径分布、比表面積などの観点から調べた。また、それらの試料中でのHTO、Cl<sup>-</sup>、Cs<sup>+</sup>の見かけの拡散係数および実効拡散係数を求め、微細構造と拡散挙動との関連を従来からの拡散モデルである「細孔拡散モデル」で評価し、その妥当性について論じた。

第4章では、水で飽和した圧密Na型モンモリロナイト試料の底面間隔を、X線回折法により乾燥密度を変えて測定するとともに、Na<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>イオンの見かけの拡散係数を乾燥密度および拡散温度をパラメータとして決定した。また、見かけの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、底面間隔および活性化エネルギーの乾燥密度依存性からイオンの拡散機構を検討した。このうち、特に、Na<sup>+</sup>イオンの拡散に対して、その拡散プロセスが粘土圧密度の増加に伴って変化するとした新しい拡散

モデルの提案を行った。

第5章では、第4章で提案した拡散モデルを、Na型モンモリロナイト試料の交換性陽イオンである $\text{Na}^+$ を徐々に $\text{Ca}^{2+}$ に置換した際の、 $\text{Na}^+$ イオンの見かけの拡散係数およびその活性化エネルギーの変化から検証し、その適応性を確認した。また、同様の実験を、 $\text{Cs}^+$ イオンに対して行い、 $\text{Cs}^+$ イオンが主に粘土層間を拡散していることを明らかにした。

第6章では、本研究において得られた以上の研究結果をまとめた。

参考文献

- 1 通商産業省編、エネルギー'97、電力新報社(1997)
- 2 原子力委員会 (編)、原子力白書 平成6年版、大蔵省印刷局(1995)
- 3 (社) 日本原子力産業会議、原子力年鑑'97、(1997)
- 4 石川迪夫編著、柳原敏、小崎完、立花光男著、原子炉解体、講談社(1993)
- 5 三島良績編著、中村康治、武谷清昭著、核燃料工学、同文書院(1972)
- 6 動力炉・核燃料開発事業団、高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書(平3技術報告書)、PNC TN 1410 92-081、(1992)
- 7 (社) 日本原子力産業会議、原子力発電・核燃料サイクル・廃棄物管理の現状、I A E A イヤーブック '96 から、原子力資料、291、91-125(1996)
- 8 (社) 日本原子力産業会議、原産マンスリー、6、78(1996)
- 9 SKB (Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.), Final storage of spent Nuclear Fuel. KBS-3(1983)
- 10 NAGRA, Technical Report 93-22 Kristallin-I Safety Assessment Report. NAGRA NTB 93-22(1994)
- 11 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 <地球科学的アプローチ>、現代工学社 (1987)
- 12 I. S. Roxburgh, Geology of High-Level Nuclear Waste Disposal, Chapman and Hall (1987)
- 13 W. Miller, R. Alexander, N. Chapman, I. McKinley and J. Smellie, Natural analogue studies in the geological disposal of radioactive waste, Elsevier Science (1994)
- 14 石原健彦、大橋弘士監修、放射性廃棄物管理—日本の技術開発と計画、日本原子力産業会議(1997)
- 15 石井博久、高レベル放射性廃棄物処分の概念と研究状況、材料と環境、45、487-489(1996)
- 16 佐藤正知、他、高レベル放射性廃棄物処分の安全評価の現状と課題、日本原子力学会誌、37、988-1016(1995)
- 17 R. G. Johnston, R. P. Anantatmula, J. M. Lutton and C. L. Rivera, Corrosion phase formation on container alloys in basalt repository environments, Advances in Ceramics, 20, 341-349(1986)
- 18 A. Honda, T. Teshima, K. Tsurudome, H. Ishikawa, Y. Yusa and N. Sasaki, Effect of compacted bentonite on the corrosion behavior of carbon steel as geological isolation overpack material, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV, 287-294(1991)
- 19 J. P. Simpson and R. Schenk, Corrosion induced hydrogen evolution on high level waste overpack materials in synthetic groundwaters and chloride solutions, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, 389-396(1989)
- 20 玉田明宏、平林清照、亀井玄人、井上邦博、金属製オーバーパックスのナチュラルアナログ研究(土中埋設鋼の腐食挙動と環境条件の研究)、第38回腐食防食討論会、C-108、197-200(1991)
- 21 石川博久、本田明、鶴留浩二、井上邦博、小畑政道、佐々木憲明、オーバーパックスの候補材料選定と炭素鋼オーバーパックスの寿命評価、動力炉・核燃料開発事業団公開資料、PNC 8410 92-139(1992)
- 22 M. Nodaka, H. Ishikawa, Y. Yusa and N. Sasaki, Corrosion studies on candidate overpack materials, Proc. of the 1989 joint international waste management conference, 1, Kyoto, Japan, October 22-28, 1989, 589-593(1989)
- 23 大場和博、原信義、杉本克久、本田明、石川博久、ベントナイト接触水中における炭素鋼の不働態化と脱不働態化、材料と環境、45、209-216(1996)
- 24 土屋彰、原信義、杉本克久、本田明、石川博久、模擬ベントナイト接触水環境におけ

- る炭素鋼とその構成相の不働態化特性、材料と環境、**45**、217-225(1996)
- <sup>25</sup> N. Taniguchi, A Honda, H. Ishikawa, Experimental investigation of passivation behavior and corrosion rate of carbon steel in compacted bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI, 495-501(1998)
- <sup>26</sup> A. R. Hoch, A. Honda, F. M. Porter, S. M. Sharland and N. Taniguchi, Development of mathematical models for long-term prediction of corrosion behavior of carbon steel overpacks for radioactive waste disposal, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX, 683-690(1997)
- <sup>27</sup> K. Osada, T. Nagano, N. Kozai, S. Nakashima, S. Nakayama and S. Muraoka, Proc. of the third international symposium on advanced nuclear energy research - Global environment and nuclear energy -, Mito, Japan, March 13-15, 1991, 359-362(1991)
- <sup>28</sup> 三輪敬一、朝野英一、上杉千春、炭素鋼-圧縮ベントナイト腐食系の電位・pH 分布 (放射性廃棄物処分容器の長期健全性評価2)、腐食防食'93 A-206、59-62(1993)
- <sup>29</sup> R. P. Anantamula, Effect of grande ronde basalt groundwater composition and temperature on the corrosion of low-carbon steel in the presence of basalt-bentonite packing, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, 273-278(1985)
- <sup>30</sup> F. T. Madsen and G. Kahr, Diffusion von Eisen- und Jodid- Ionen in hochverdichtetem Bentonite, Nagra Tech. Ber., Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle, 91-28(1991)
- <sup>31</sup> K. Idemitsu, H. Furuya and Y. Inagaki, Diffusion of corrosion products of iron in compacted bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI, 467-474(1993)
- <sup>32</sup> 出光一哉、鉄共存系緩衝材中でのウランの拡散挙動、放射性廃棄物研究、**1**、43-52(1994)
- <sup>33</sup> 大貫敏彦、村上隆、磯部博志、柳瀬信之、佐藤努、オーストラリア・クンガラウラン鉱床におけるナチュラルアナログ研究、放射性廃棄物研究、**2**、137-143(1996)
- <sup>34</sup> 伊藤雅和、岡本真由美、鈴木啓三、柴田雅博、佐々木康雄、ベントナイトの鉱物組成分析、日本原子力学会誌、**36**、1055-1058(1994)
- <sup>35</sup> R. E. Grim、Clay mineralogy、McGraw-Hill Book Company (1968)
- <sup>36</sup> 渡辺隆、スメクタイトの結晶化学、スメクタイト研究会会報、**1**、2-15(1991)
- <sup>37</sup> 鈴木啓三、ベントナイト (スメクタイト粘土) の現状、スメクタイト研究会会報、**1**、31-41(1991)
- <sup>38</sup> F. Bucher and M. Müller-Vonmoos, Bentonite as a Containment Barrier for the Disposal of Highly Radioactive Waste, Applied Clay Science, **4**, 157 (1989)
- <sup>39</sup> 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-結晶化学的観点からの検討、日本原子力学会誌、**36**、5、405-412(1994)
- <sup>40</sup> H. Wanner, Modelling interaction of deep groundwaters with bentonite and radionuclide speciation, Nagra NTB 86-21(1986)
- <sup>41</sup> 油井三和、佐々木康雄、澁谷朝紀、佐藤治夫、ベントナイト-水反応及びベントナイト中の核種移行解析、放射性廃棄物研究、**1**、33-42(1994)
- <sup>42</sup> J. Lehtikoinen, A. Muurinen, A. Melamed and P. Pitkänen, Determination of porewater chemistry in compacted bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX, 1011-1018(1997)
- <sup>43</sup> H. Wanner, Y. Albinsson, E. Wieland, Project Caesium - An ion exchange model for the prediction of distribution coefficients of caesium in bentonite, SKB Tech. Rep., Swedish Nuclear Fuel Supply Company, 94-10(1994)
- <sup>44</sup> S. A. Khan, R. -U.-Rehman and M. A. Khan, Sorption of cesium on bentonite, Waste Management, **14**, 629-642(1994)
- <sup>45</sup> 塚本政樹、藤田智成、大江俊昭、表面錯体生成モデルによるベントナイトへの核種収着シミュレーション、放射性廃棄物研究、**1**、115-123(1994)

- 46 佐藤治夫、澁谷朝紀、緩衝材および岩石への核種の収着・拡散メカニズム、動燃技報、91、71-89(1994)
- 47 P. H. Nye, Diffusion of Ions and Uncharged Solutes in Soils and Soil Clays, *Advances in Agronomy*, **31**, (1979)
- 48 B. Torstenfelt, K. Andersson, H. Kipatsi, B. Allard and U. Olofsson, Diffusion measurements in compacted bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management V*, 295-302(1982)
- 49 B. Torstenfelt, K. Andersson, H. Kipatsi, B. Allard and U. Olofsson, Transport of actinides through a bentonite backfill, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management V*, 659-668(1982)
- 50 H. Sato, T. Ashida, Y. Kohara, M. Yui and N. Sasaki, Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite, *Journal Nuclear Science and Technology*, **29**, 873-882 (1992)
- 51 I. Neretnieks, Diffusivities of some constituents in compacted wet bentonite clay and the impact on radionuclide migration in the buffer, *Nuclear Technology*, **71**, 458-470(1985)
- 52 A. Muurinen, J. Rantanen and R. Ovaskainen, "Diffusivities of cesium and strontium in concrete and in mixtures of sodium bentonite and crushed rock, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII*, 883-890(1985)
- 53 R. Pusch, O. Karnland and A. Muurinen, Transport and microstructural phenomena in bentonite clay with respect to the behavior and influence of Na, Cu, and U, SKB Tech. Rep., Swedish Nuclear Fuel Supply Company, 89-34(1989)
- 54 H. Kim, T. Suk, S. Park and C. Lee, Diffusivities for Ions through Compacted Na-Bentonite with Varying Dry Bulk Density, *Waste Management*, **13**, 303-308 (1993)
- 55 T. E. Eriksen, M. Jansson, Diffusion of I, Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> in compacted bentonite – Anion exclusion and surface diffusion, SKB Tech. Rep., Swedish Nuclear Fuel Supply Company, 96-16(1996)
- 56 J. Lehtikoinen, T. Carlsson, A. Muurinen, M. Olin and P. Salonen, Evaluation of factors affecting diffusion in compacted bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX*, 675-682(1996)
- 57 S. C. H. Cheung, D. W. Oscarson and R. S. Lopez, Factors influencing mass diffusion in bentonite and mixtures of bentonite and sand, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII*, 711-718(1984)
- 58 S. C. H. Cheung and M. N. Gray, Mechanism of ionic diffusion in dense bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII*, 677-681(1989)
- 59 F. T. Madsen, G. Kahr, Diffusion of ions in compacted, *Proc. of the 1993 Int. Conf. On Nucl. Waste Manage. And Environ. Remediation*, **1**, 239-246(1993)
- 60 J. A. Berry and K. A. Bond, Studies of the extent of surface diffusion in the migration of radionuclides through geological materials, *Radiochimica Acta*, **58/59**, 329-335 (1992)
- 61 D. W. Oscarson, Surface Diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays?, *Clays & Clay Minerals*, **42**, 534-543(1994)
- 62 H. Kato, M. Muroi, N. Yamada, H. Ishida and H. Sato, Estimation of effective diffusivity in compacted bentonite, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIIX*, 277-284(1995)
- 63 佐藤治夫、芦田敬、小原幸利、油井三和、梅木博之、石川勝彦、ベントナイトおよび岩石中の実効拡散係数、動燃技術資料、PNC TN8410 92-164(1992)
- 64 M. Ochs, M. Boonekamp, H. Wanner, H. Sato and M. Yui, A quantitative model for ion diffusion in compacted bentonite, *Radiochimica Acta*, **82**, 437-443(1998)
- 65 W. J. Cho, D. W. Oscarson, M. N. Gray and S. C. H. Cheung, Influence of diffusant concentration on diffusion coefficients in clay, *Radiochimica Acta*, **60**, 159-163(1993)
- 66 J. -W. Choi and D. W. Oscarson, Diffusive transport through compacted Na- and Ca-bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, **22**, 189-202(1996)
- 67 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、北海道

大学大学院工学研究科博士論文(1996)

<sup>68</sup> 佐藤努、粘土鉱物の水和と吸着水の構造、鉱物学雑誌、25、99-110(1996)

## 第2章 緩衝材中のオーバーパックスの腐食挙動

### 2.1 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、工学バリアの一つであるオーバーパックスは、特に放射能レベルの高い処分後数百年ないし千年までの間の核種封じ込めに極めて重要な役割を担っている。このため、地層処分の安全評価を行うに当たっては、その間のオーバーパックスの健全性を左右する腐食反応が大きな問題となる。とくに、スイスおよび日本においては、緩衝材として圧密したベントナイトが、またオーバーパックス材として炭素鋼がそれぞれ候補に挙げられていることから、圧密したベントナイト中の炭素鋼の腐食挙動の解明が重要な課題とされている<sup>1, 2</sup>。

地層処分環境下の炭素鋼の腐食速度は、処分環境の化学的条件、腐食生成物の移行など、様々な因子の影響を受けると考えられる。このうち、処分環境の化学的条件については、核種の移行挙動とも密接に関連していることから、Na スメクタイトのイオン交換反応、方解石の溶解および黄鉄鉱の酸化還元反応に注目してベントナイト-水反応の実験とモデル化が行われている<sup>3, 4</sup>。また、腐食生成物の移行については、核種の鉄腐食生成物への収着および非晶質鉄鉱物の結晶化過程における固定作用が期待されること<sup>5</sup>、腐食生成物がオーバーパックス近傍に留まることにより腐食に対する一種の保護層の形成が期待されること<sup>6</sup>、鉄の腐食生成物の緩衝材中の分布が酸化還元雰囲気敏感な核種の移行を検討する上で重要な情報であること<sup>7, 8</sup>などから、圧密したベントナイト中の鉄イオンの移行挙動に関する研究が行われ、見かけの拡散係数が報告されている。一方、腐食挙動に関しては、地下水中、ベントナイト-地下水懸濁液中あるいは圧密ベントナイト中といった地層処分環境を模擬した環境中での炭素鋼の腐食速度、腐食形態およびそれらへの温度、ベントナイトの乾燥密度、溶液組成の影響などの研究が多数報告されている。

黄鉄鉱は、ベントナイト中に随伴鉱物として含まれ、その強い還元作用がオーバーパックスの腐食挙動に好影響を及ぼすことが期待されている。例えば、廃棄物埋設時に廃棄物とともに地下処分場に持ち込まれた酸素は、そのほとんどが早い時期にこの黄鉄鉱の酸化によって消費されるとされ、オーバーパックスの腐食は主に還元雰囲気下の水素発生型の反応によって極めて遅い速度で、なおかつ均一に進行すると考えられている<sup>1</sup>。しかし、その一方で、示差熱分析で得られた黄鉄鉱の酸化の温度が 773K 前後であるにも

かかわらず、黄鉄鉱は大気雰囲気の中においても徐々に酸化することが報告されている<sup>9</sup>。これはすなわち、ガラス固化体搬入直後から地下処分場を埋め戻すまでの間に、ベントナイト緩衝材中の黄鉄鉱の酸化が、ガラス固化体からの熱と大気からの酸素の供給を受けて進行する可能性を示唆しており、従って、その後処分環境を還元雰囲気に保つのに十分な量の黄鉄鉱が残存し得るかについては検討の余地がある。また、黄鉄鉱の酸化は、反応生成物として硫酸をその雰囲気にもたらし、pHの低下など腐食環境の変化を引き起こすことも考慮する必要がある。そこで本研究ではまず、黄鉄鉱の酸化反応に着目し、378Kに保持したオープン中でベントナイト試料を乾燥させた際の黄鉄鉱の酸化挙動を、ベントナイト中の黄鉄鉱量、ベントナイト懸濁液のpHおよび硫酸イオン濃度の経時変化から評価した。

次に、黄鉄鉱の酸化状態を変えた圧密ベントナイト中のオーバーパック模擬材の腐食実験を行った。従来、オーバーパック模擬材の腐食速度は、試料の重量減あるいはカソード反応で生じる水素ガス量から評価されてきた<sup>10, 11</sup>。しかし地層処分環境下での腐食速度は極めて小さいことから、実験期間の長期化や微量分析などの実験上の困難が伴っていた。そこで、本研究では、オーバーパック模擬材に放射化した鉄箔を用い、その中の放射性核種であるFe-59を追跡することによって微量分析を可能とし、さらにベントナイト中のFe-59の濃度分布を求めることにより腐食生成物のベントナイト中の移行挙動に関する情報も併せて収集する手法を考案し、採用した。ここでは、この放射化鉄箔を用いた実験方法により、鉄箔の平均腐食速度を求めるとともに、鉄腐食生成物のベントナイト中の見かけの拡散係数を求め、それらに及ぼす黄鉄鉱の酸化の影響を評価した。また、同様の実験を非放射化鉄箔試料を用いて行い、腐食生成物の酸化還元状態を1,10-フェナントロリン吸光光度法によって明らかにするとともに、FT-IRによる分析を試み、ベントナイト緩衝材中の鉄オーバーパック材の腐食挙動の解明を目指した。

## 2. 2 実験方法

### 2. 2. 1 黄鉄鉱の酸化挙動

ベントナイト中の黄鉄鉱の酸化挙動は、ベントナイト試料を378Kに保持したオープン中で、一定期間乾燥させた後の黄鉄鉱量、蒸留水に懸濁させた際の懸濁液のpHおよび硫酸イオン濃度を測定することによって明らかにした。ベントナイト試料には、クニ

ミネ工業（株）製クニゲルーV1を用いた。クニゲルーV1の鉱物組成を表2-1に示す<sup>12</sup>。黄鉄鉱の定量は、Schneiderらの報告<sup>13</sup>による方法に従った。これは、塩酸と硝酸に対する黄鉄鉱の溶解量の差から黄鉄鉱の存在量を間接的に求めるものである。各溶液中の鉄濃度の測定は、1,10-フェナントロリン吸光光度法<sup>14, 15</sup>によって行った。吸光度の測定には、（株）島津製作所製紫外可視分光光度計UV-160Aを用いた。一方、懸濁液のpHは、所定の期間乾燥させたベントナイト試料を蒸留水中に液固比10となるように入れ、30分間スターラーで攪拌したのち測定した。また、懸濁液の硫酸イオン濃度は、pH測定後の懸濁液をミリポアフィルター(MILLEX-VV、0.1 μm)で濾過し、濾液中の硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ（日本ダイオネクス（株）製QIC）で測定する方法によって決定した。なお、用いた試薬はすべて関東化学（株）製特級試薬である。

## 2. 2. 2 平均腐食速度および腐食生成物の見かけの拡散係数の決定

ベントナイト中の鉄の腐食速度および腐食生成物の見かけの拡散係数は、放射化鉄箔を試料として用いて腐食実験の結果から求めた。まず、図2-1に示すように、アクリル製セルを用いて、圧密したベントナイト試料をステンレス鋼製焼結フィルターを介して蒸留水と接触させ、膨潤させた。次に、乾燥密度 $1.2\text{Mg m}^{-3}$ の2個のベントナイト試料（直径20mm、長さ20mm）の間に、図2-2に示すように、放射化鉄箔試料を挟み込み一定期間腐食させた。放射化鉄箔試料は、ニラコ（株）製の鉄箔（純度99.999%、厚さ0.075mm、直径18mm）を京都大学原子炉実験所のKUR圧気輸送管（No.2）において中性子束 $2.75 \times 10^{17} \text{ n m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で60分間照射して得た。照射直後の鉄箔試料のFe-59の放射能は $1.3 \times 10^5 \text{ Bq}$ である。腐食終了後、鉄箔をベントナイトから剥がし取り、蒸留水中で超音波洗浄した。また、ベントナイトは鉄箔との接触面から図2-3に示すセクションング治具を用いて一定距離毎にスライスした。洗浄液中およびスライス片中のFe-59の放射能は、NaIシンチレーションカウンター（Aloka（株）製ARC-380）で測定した。

放射能測定の結果から、鉄の平均腐食速度を求めた。まず、鉄箔より溶出した全放射能 $A_{total}(\text{Bq})$ は、

$$A_{total} = \sum_{i=1}^n A_i + A_{surf} \quad , \quad (2-1)$$

で与えられる。ここで、 $A_i$ は各スライス片中の Fe-59 の放射能(Bq)、 $A_{surf}$ は鉄箔に付着していた鉄腐食生成物の Fe-59 の放射能(Bq)、 $n$ はスライス片の数である。

鉄箔の腐食量、 $W_{cor}$ (kg)は、鉄箔の Fe-59 の比放射能  $A_{sp}$ (Bq kg<sup>-1</sup>)から、次式によって求めた。

$$W_{cor} = \frac{A_{total}}{A_{sp}}, \quad (2-2)$$

後に述べるように鉄箔の腐食が不均一であることを示唆する結果が認められたが、ここでは鉄箔の腐食が均一腐食であると仮定して、実験期間中の平均腐食速度  $R_{cor}$ (m y<sup>-1</sup>)を次式を用いて求めた。

$$R_{cor} = \frac{W_{cor}}{\rho S t_{exp}}, \quad (2-3)$$

ただし、 $\rho$ は鉄の密度(kg m<sup>-3</sup>)、 $S$ は試料の表面積(m<sup>2</sup>)、 $t_{exp}$ は腐食時間(y)である。

一方、腐食生成物のベントナイト中の濃度分布は、拡散源濃度一定と仮定して解いた、Fick の第 2 法則の解<sup>16</sup>である次式で示される。

$$C(x,t) = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} \right) \right\}, \quad (2-4)$$

ここで、 $C_0$ は拡散源濃度(count m<sup>-3</sup>)、 $D_0$ は腐食生成物の見かけの拡散係数(m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)である。

放射能測定で得られたベントナイト中の放射能の濃度分布に対し、(2-4)式を最小二乗法により適合させ、鉄の腐食生成物の見かけの拡散係数を求めた。

### 2. 2. 3 腐食生成物の分析

ベントナイト中の鉄の腐食生成物の酸化還元状態の決定は、1,10-フェナントロリン吸光光度法によって行った。まず、非放射化鉄箔試料を放射化鉄箔試料の場合と同様の方法で腐食させた後、ベントナイト試料をスライスし、スライス片を 3M 塩酸中に入れて 90 分間保持し、その中の鉄の腐食生成物を溶出させた。次に、溶出液を遠心分離し、上澄み液中の鉄の濃度および 2 価鉄の濃度を 1,10-フェナントロリン吸光光度法によって求めた。なお、実験操作中の試料の酸化を防ぐため、ベントナイトのスライスおよび溶解は窒素ガス置換したグローブボックス内で行った。

腐食生成物の FT-IR による分析は、KBr 錠剤法によって行った。腐食生成物は、窒素雰囲気グローブボックス内で KBr 粉末と混合し、加圧成型して錠剤とした。赤外吸収スペクトルは、島津製作所（株）製フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR-8600PC を用いた。測定は、分解能 0.5、波数範囲  $4600\sim 400\text{cm}^{-1}$ 、積算回数 100 回とした。なお、大気中の炭酸ガスおよび水蒸気の影響を除くため、試料室は乾燥窒素ガスでパージした。

表 2-1 クニゲル-V 1 の鉱物組成<sup>12</sup>

Mineral	Contents / wt%
Smectite	46-49
Quartz	0.5-0.7
Chalcedony	37-38
Plagioclase	2.7-5.5
Calcite	2.1-2.6
Dolomite	2.0-2.8
Analcime	3.0-3.5
Pyrite	0.5-0.7

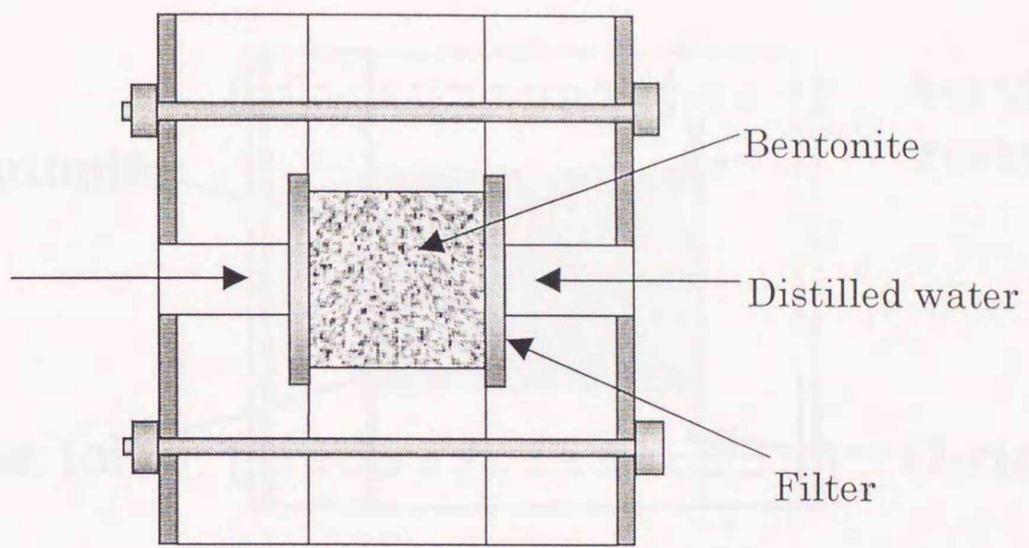


図 2-1 ベントナイト試料の膨潤

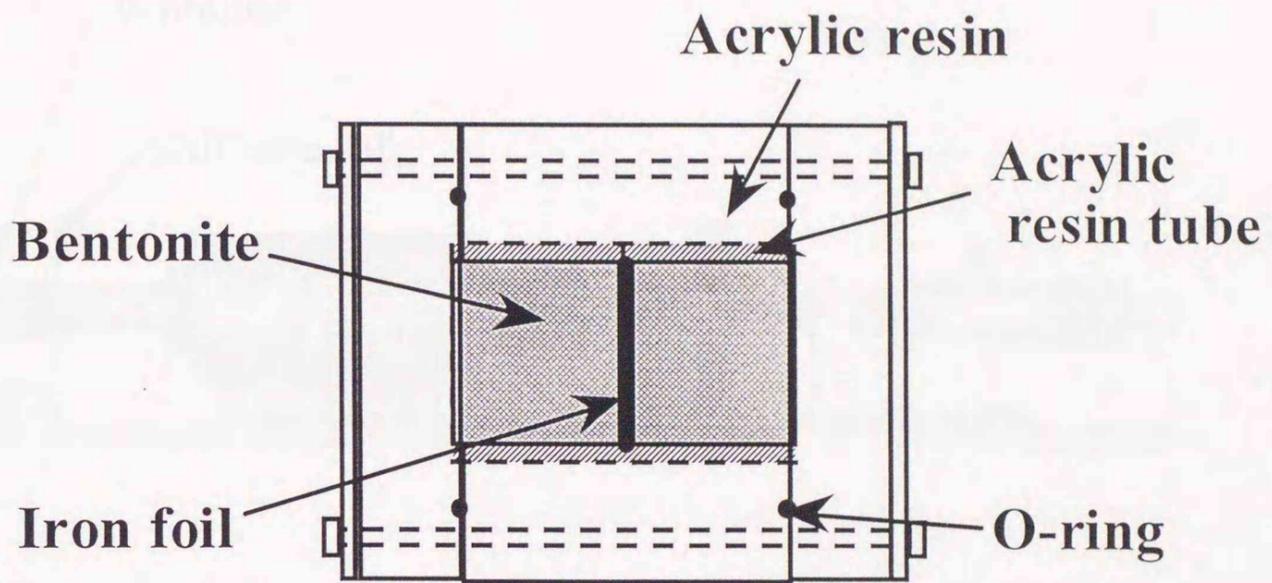


図 2 - 2 鉄箔試料の腐食

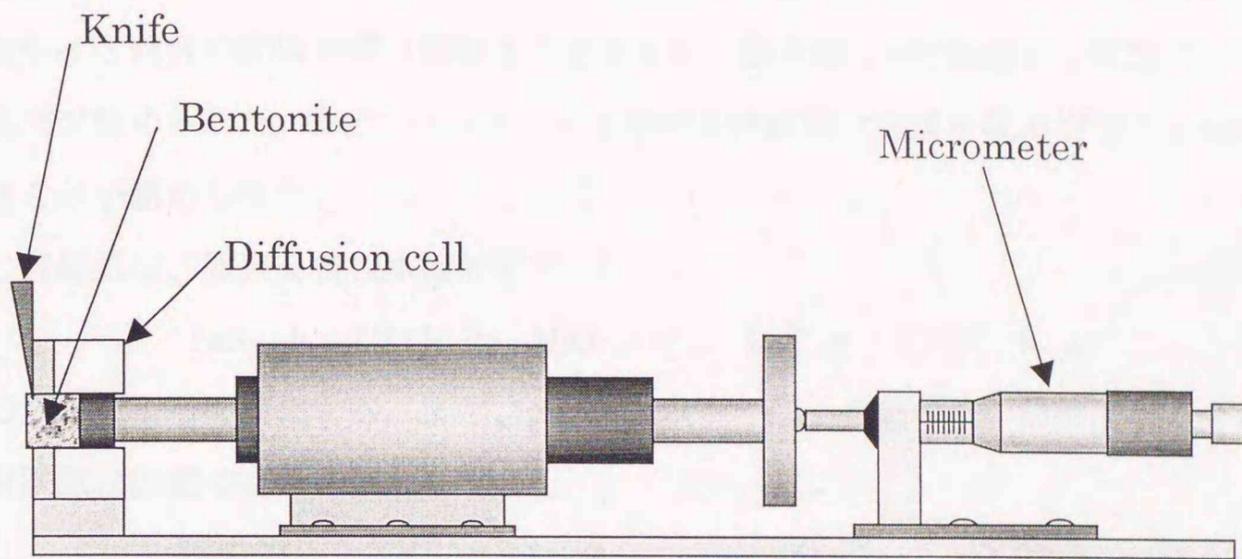


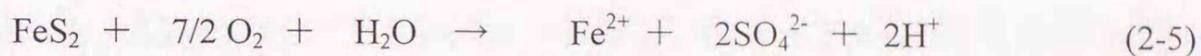
図 2 - 3 ベントナイト試料のセクショニング治具

## 2. 3 結果と考察

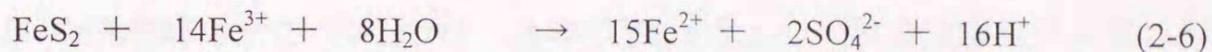
### 2. 3. 1 黄鉄鉱の酸化挙動

ベントナイト試料を 378K のオーブン中で乾燥させた際の、懸濁液の pH および硫酸イオン濃度の経時変化を図 2-4 に、黄鉄鉱含有量の経時変化を図 2-5 に示す。ベントナイト試料の乾燥時間が増加するとともに、懸濁液の pH の減少と硫酸イオン濃度の増加が認められた。また、ベントナイト中の黄鉄鉱量は乾燥時間の増加とともに減少することが認められた。

黄鉄鉱は、酸素を含む水溶液中で、



の反応によって酸化する。また、pH が 3 以下では、3 価の鉄の溶解度が上がるため、黄鉄鉱は酸素の有無に関わらず、



の反応により酸化する<sup>17</sup>。さらに、773K 付近では、酸化および熱分解反応が起こるとされている<sup>18</sup>。これらのうち、(2-5)式の反応は、大気雰囲気下のベントナイト懸濁液中で進行し、懸濁液の pH の低下ならびに硫酸イオン濃度の増加をもたらすことが報告されている<sup>4</sup>。

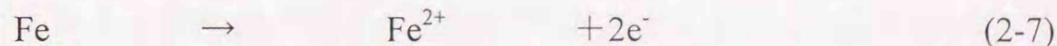
本研究において観察された変化は、pH がアルカリ側の領域であったこと、黄鉄鉱量と pH の減少および硫酸イオン濃度の増加が観察されたこと、硫酸イオンの増加量が黄鉄鉱の酸化反応で生じる硫酸イオンの量とほぼ一致することから、(2-5)式の反応によるものと考えられる。このことは、ベントナイト中の黄鉄鉱は、378K のオーブン中においても、表面吸着水などのベントナイト試料中に残留している水あるいは大気中の水蒸気と酸素により酸化することを示している。このため、実験あるいは実際の処分時において、ベントナイト試料の保存あるいは乾燥処理などの履歴の違いにより、ベントナイト試料中に含まれている黄鉄鉱の酸化の程度が異なる可能性がある。また、ガラス固化体搬入直後の処分場では、ベントナイト緩衝材がガラス固化体からの熱と大気からの酸素の供給を受けた場合に、かなり早い時期から黄鉄鉱の酸化が進む可能性があることを示唆している。

### 2. 3. 2 腐食生成物の見かけの拡散係数と鉄の腐食速度

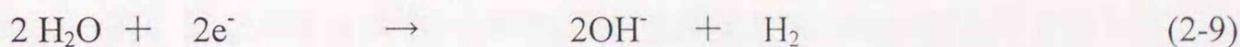
鉄の腐食速度に与える黄鉄鉱の酸化の影響を検討するため、乾燥時間の異なるベントナイト試料を用いて鉄の腐食実験を行った。24 時間乾燥させたベントナイト試料ではほとんどの腐食生成物が鉄箔近傍にとどまっていたのに対し、100 日以上乾燥させた試料では腐食生成物の移行による濃度分布が認められた。腐食生成物の移行が認められた試料に対して、腐食生成物の濃度分布に拡散源濃度一定と仮定して解いた拡散方程式の解である(2-4)式を最小自乗法により適合させ、腐食生成物のベントナイト中の見かけの拡散係数を求めた。乾燥時間が 119 日および 203 日のベントナイト試料中の鉄の腐食生成物の濃度分布を、最適化曲線とともに図 2-6 および図 2-7 に示す。最適化曲線は測定された濃度分布をほぼ再現している。このようにして得られた見かけの拡散係数は、119 日乾燥試料では  $1.0 \sim 3.4 \times 10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 、203 日乾燥試料で  $9.6 \times 10^{-13} \sim 1.7 \times 10^{-12} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  となった。24 時間乾燥させたベントナイト試料ではほとんどの腐食生成物が鉄箔近傍にとどまっていたことを考えると、黄鉄鉱の酸化が腐食生成物の移行挙動に影響を及ぼしていることがわかる。

移行が認められた腐食生成物の分布は、多くの場合、鉄箔をはさんで左右非対称となった。これは、鉄箔が腐食する際、

アノード反応：



カソード反応：



の 2 つの反応のそれぞれが片側で若干優勢であるために、酸化還元雰囲気や pH などの違いが生じ、腐食生成物の拡散がそれらの影響を受けたことに起因すると考えられる。

一方、全溶出放射線量から(2-3)式を用いて求めた鉄箔の平均腐食速度は、24 時間乾燥させたベントナイト試料中では最大で  $3.2 \times 10^{-6} \text{m y}^{-1}$  であったのに対し、100 日以上乾燥させた試料中では  $7.7 \times 10^{-6} \sim 1.4 \times 10^{-5} \text{m y}^{-1}$  の値を示し、黄鉄鉱の酸化の程度の違いにより、平均腐食速度も影響を受けることが明らかになった。

### 2. 3. 3 腐食生成物の分析

腐食ならびに腐食生成物の移行挙動をより詳細に検討するため、非放射化鉄箔を用いた同様の腐食実験を行い、生成した腐食生成物の酸化還元状態を1,10-フェナントロリン吸光光度法によって決定した。ベントナイトスライス片からの鉄の腐食生成物の溶出は、3M塩酸中で90分間行うこととした。予備実験から、2価の鉄の酸素による酸化あるいは(2-6)式に示した黄鉄鉱による3価の鉄の還元などの溶出処理中の鉄の酸化還元状態の変化は無視しうることを確認した。しかし、この方法では、ベントナイト試料からの鉄の溶出量は濃塩酸中で半日溶出する方法の約60%に低下することがわかった。鉄の腐食生成物は腐食反応時の温度が低く、また反応時間も短いので、比較的溶けやすい非晶質の形に留まっていると考えられる。従って、実験結果は鉄腐食生成物の酸化還元状態を反映し得るものと考えられるが、ここではベントナイト中に存在する鉄の酸化還元状態を推定する一つの目安と考えるにとどめる。

図2-8に、この方法によって求めた膨潤前のベントナイト中に含まれる2価鉄/全鉄比の、ベントナイトの乾燥時間に対する依存性を示す。測定値にばらつきがみられるが、乾燥開始から100日程度まではほぼ全量が2価の鉄であったのに対し、それ以降2価の鉄の割合は乾燥時間の増加とともに減少する傾向を示した。これは、オーブン中の乾燥時間が増すにつれて、黄鉄鉱の酸化反応が進行し黄鉄鉱以外の鉄化合物が増加するとともに、徐々にその中の2価の鉄の酸化も進行していることを示しているものと思われる。

次に、203日間乾燥させたベントナイト試料中で鉄箔を約60日間腐食させて得られた濃度分布の一例を図2-9に示す。全鉄の濃度は鉄箔近傍で高い値を示すとともに鉄箔から離れるに従い徐々に減少し、放射化鉄箔を用いて行った実験結果とほぼ一致した。2価鉄/全鉄比に着目すると、鉄箔近傍において2価鉄/全鉄比は高く、腐食生成物の移行に寄与しているのは主として2価の鉄であることがわかる。また、2価の鉄の分布とは逆に、3価の鉄の量は鉄箔に近づくにつれ減少する傾向にあり、鉄箔の近傍ではほとんど認められない。これは、ベントナイト中に元から含まれていた3価の鉄の酸化物あるいは水酸化物が溶解・移行したことを示している。この原因として、鉄の腐食に伴うpHの変化あるいは鉄の腐食のカソード反応の一部が3価の鉄の還元反応によって分担されたことなどが考えられる。しかしながら、最初に述べたように、ここでの分析は黄鉄鉱以外の鉄を全量溶出したものではないため、今後、溶出条件を変えた実験ならび

に放射化鉄箔からの腐食生成物に対する同様の分析が必要である。

FT-IR によって求めた、腐食実験に使用した前後の粘土試料の赤外吸収スペクトルを図 2-10 および図 2-11 に示す。腐食実験前のベントナイト試料の吸収スペクトルである図 2-10 では、 $3600\text{cm}^{-1}$  付近でのモンモリロナイトの八面体の OH 基の伸縮振動に起因する吸収、 $3500\text{-}3400\text{cm}^{-1}$  付近での層間水の O-H の伸縮振動に起因する幅広い吸収、 $1100\text{-}950\text{cm}^{-1}$  付近での Si-O の伸縮振動に起因する強い吸収など、ベントナイトの主たる構成鉱物であるモンモリロナイトに特有の吸収ピークが認められた。一方、図 2-11 に示す腐食実験後の鉄箔近傍の粘土試料の赤外吸収スペクトルでは、図 2-10 に認められるモンモリロナイトに起因する吸収ピークに加えて、 $3500\text{-}3300\text{cm}^{-1}$  付近での幅広い吸収と、 $1100\text{cm}^{-1}$  付近での強い吸収が認められた。二つの吸収ピークは、それぞれ、結晶水の O-H の伸縮振動に起因する吸収および  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンの S-O の三重縮重振動に起因する吸収であり、硫酸塩に特徴的なピークである。すでに述べたように、鉄腐食生成物はベントナイト-鉄界面に 2 価の鉄として析出すると考えられる。また、黄鉄鉱の酸化により粘土試料中には  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンが存在することなどから、FT-IR で認められた硫酸塩は、鉄箔から溶出した  $\text{Fe}^{2+}$  イオンと  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンとの反応によって生成した硫酸第一鉄であると考えられる。すなわち、FT-IR 測定によって鉄箔近傍の 2 価の鉄の形態が硫酸第一鉄であると示唆された。

以上に述べたように、ベントナイト試料乾燥中の黄鉄鉱の酸化による試料中の酸化還元状態、pH、硫酸イオン濃度の変化は、ベントナイト中の鉄の腐食挙動ならびに腐食生成物の移行挙動に顕著な差をもたらすことが明らかになった。

このうち、平均腐食速度については、硫酸イオンは 3000ppm 程度までは腐食速度に対してほとんど影響を及ぼさないことが報告されている<sup>19, 20</sup>。従って、腐食速度に対してベントナイト中の酸化還元状態あるいは pH が寄与した可能性が高い。Fe-H<sub>2</sub>O 系の Eh-pH 図によると、pH が約 9~13 の水溶液中において鉄はほぼ不働態領域にあるが、還元雰囲気下で pH が低下すると腐食領域に入ることがわかる<sup>21</sup>。圧密・膨潤したベントナイト中の鉄に対して、この図をそのまま適用するには多少問題があるが、一つの目安として、黄鉄鉱の酸化に伴う pH の低下と鉄の平均腐食速度の増加との関連を示唆している。

一方、腐食生成物の移行挙動についても、長時間乾燥させたベントナイト試料で鉄の腐食生成物の見かけの拡散係数が増加した理由として、黄鉄鉱の酸化に伴う pH の低下

の寄与が挙げられる。Idemitsu ら<sup>7</sup>は、鉄イオンのベントナイト中の見かけの拡散係数を炭素鋼共存系および非共存系で測定し、炭素鋼共存系で拡散係数が高い値を示すことを報告している。また、その違いは、酸化雰囲気となる炭素鋼非共存系と還元雰囲気となる共存系での鉄イオンの化学形の相違に起因すると説明している。しかし、鉄箔共存下で実験を行った本研究においては、移行した鉄の腐食生成物のほとんどが2価の鉄であり、観測された鉄の腐食生成物の見かけの拡散係数の増加を酸化還元雰囲気の相違で説明することはできない。固相が  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の時の2価の鉄の水に対する溶解度<sup>22</sup>を見ると、pH10.5では  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ が溶液中に主に存在するのに対して、pHが低下するにつれて  $\text{Fe}^{2+}$ の割合が急激に増加し、pH9では2価の鉄のほとんどが  $\text{Fe}^{2+}$ となっていることがわかる。このことは、黄鉄鉱が酸化しpHが低下するにつれ、ベントナイト中を移行している鉄の腐食生成物の化学形が、 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ から  $\text{Fe}^{2+}$ へ変化している可能性を示唆している。また、pHの低下は、鉄イオンのベントナイトへの収着係数の減少をもたらし、見かけの拡散係数を引き上げる可能性も考えられ、ベントナイト中の鉄の腐食挙動および腐食生成物の移行挙動を把握する上で、これらについて今後より詳細な検討が必要と思われる。

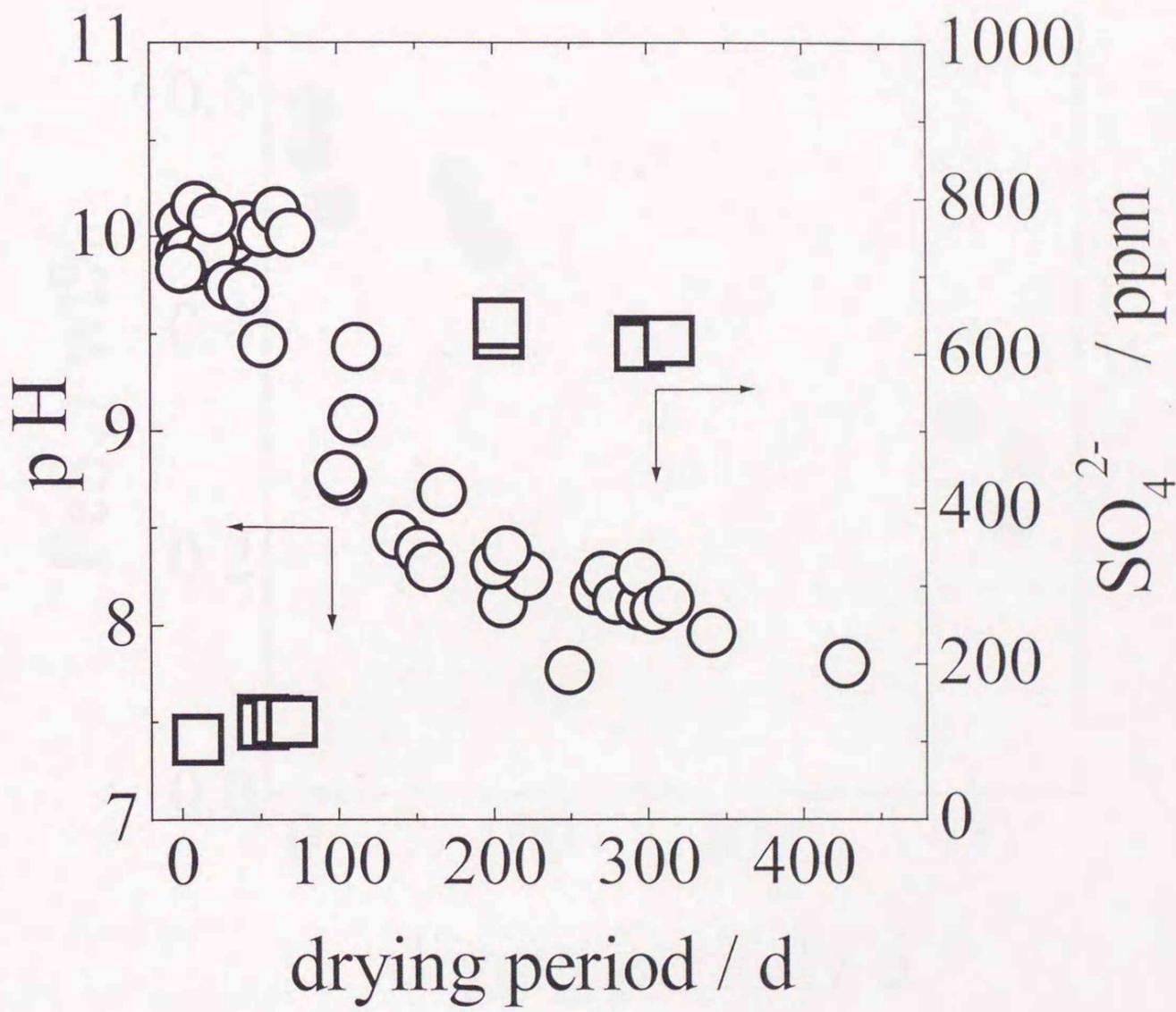


図2-4 ベントナイト試料の乾燥時間とその懸濁液のpHおよび硫酸イオン濃度との関係 (乾燥: 378K、大気雰囲気オーブン中)

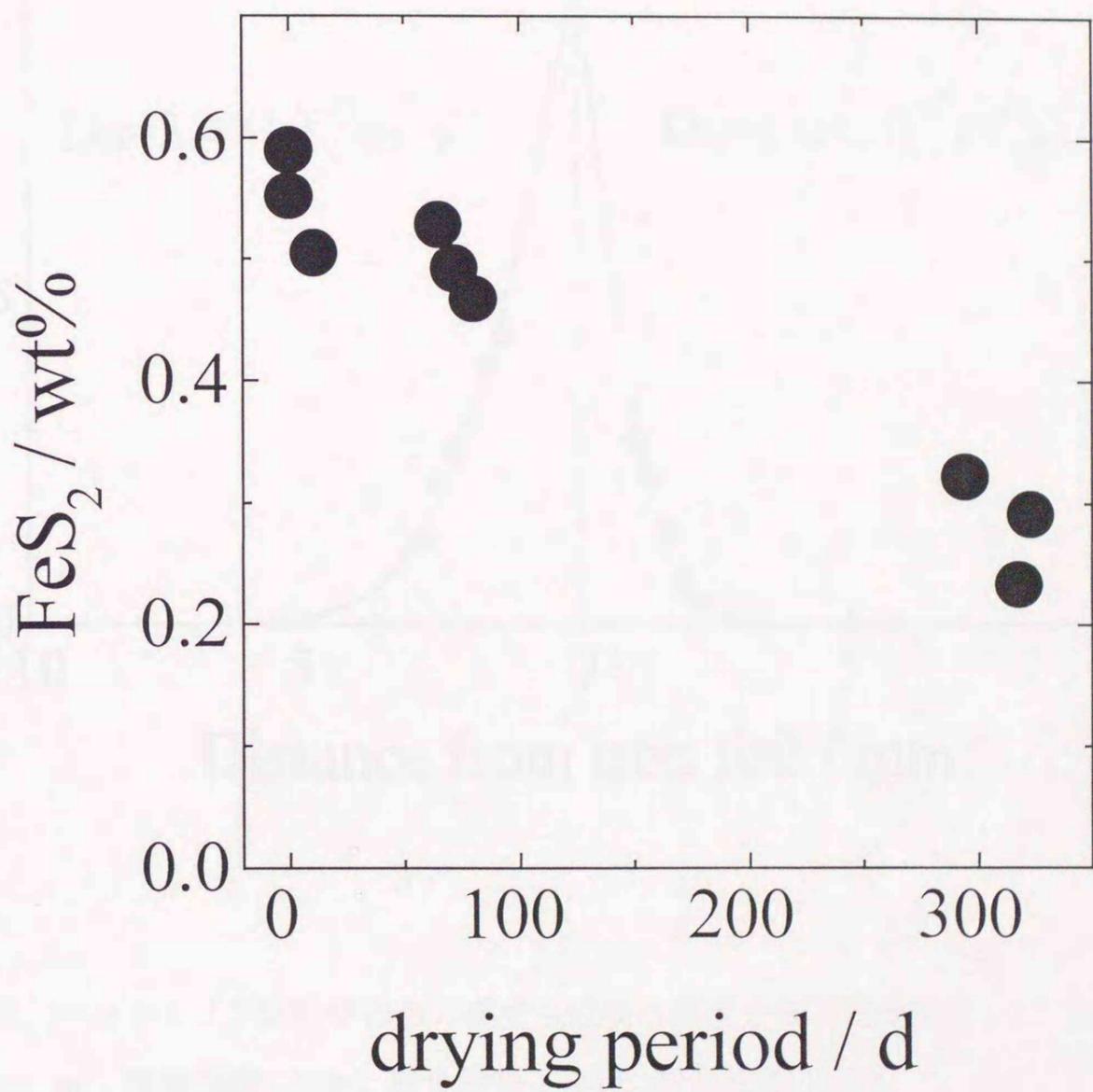


図2-5 乾燥中におけるベントナイト試料中の黄鉄鉱含有率の経時変化（乾燥：378K、大気雰囲気オープン中）

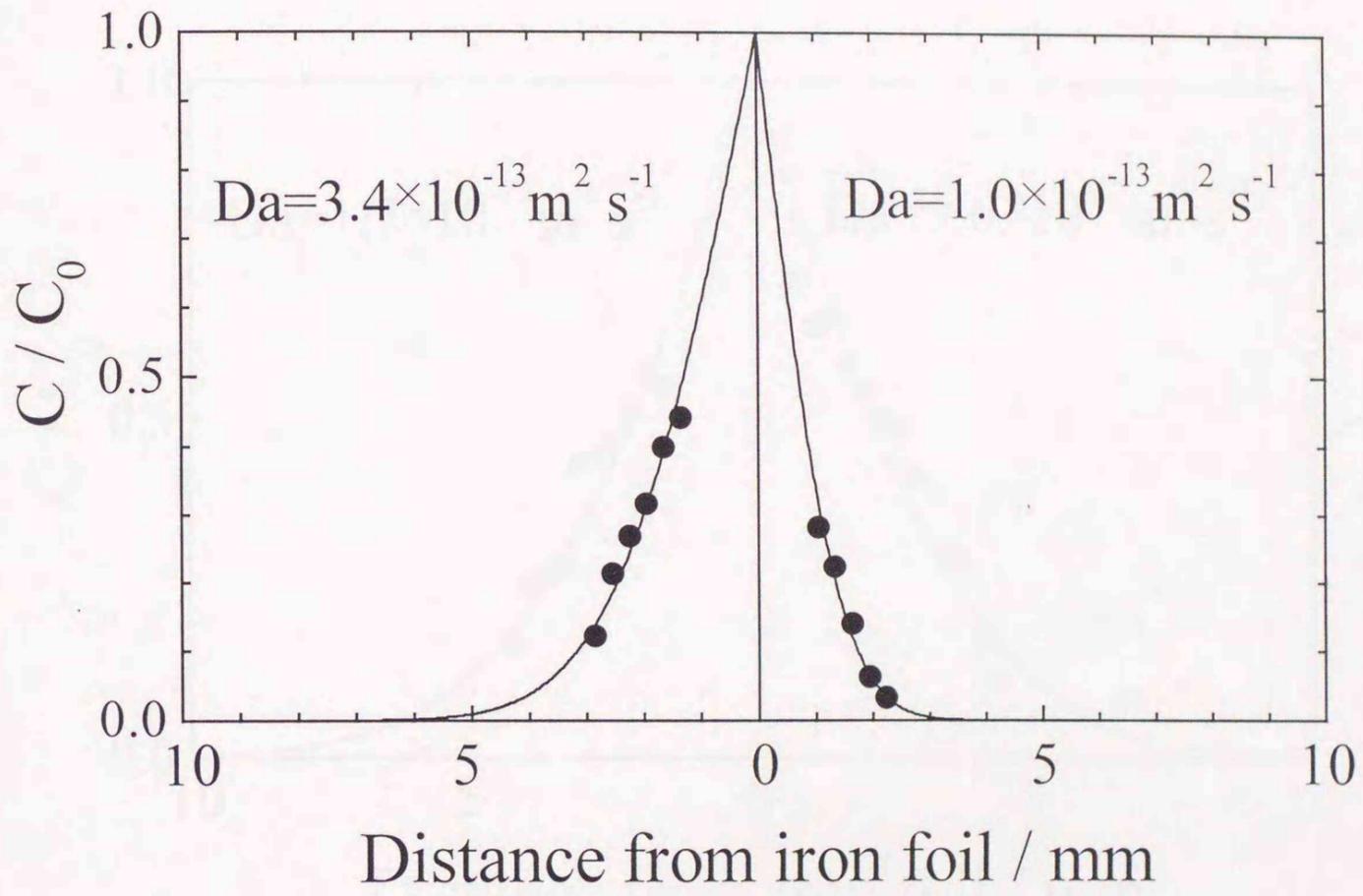


図2-6 ベントナイト試料中の鉄の腐食生成物の濃度分布 (乾燥密度: 1.2 Mg  $\text{m}^{-3}$ ; 乾燥時間: 119d; 腐食時間: 64d, 腐食温度, 303K)

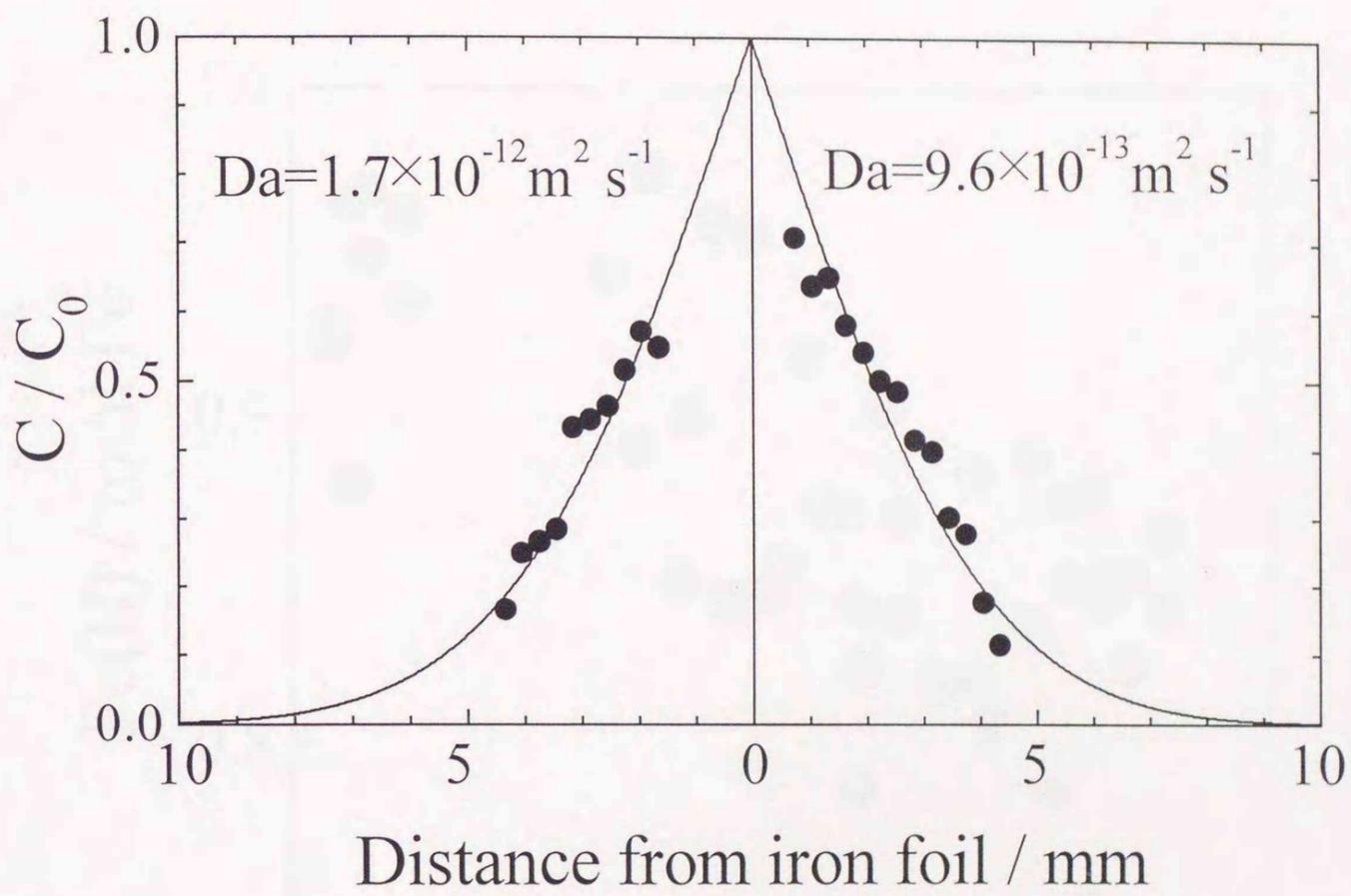


図2-7 ベントナイト試料中の鉄の腐食生成物の濃度分布 (乾燥密度:  $1.2 \text{ Mg m}^{-3}$ ;  
乾燥時間: 203d; 腐食時間: 59d, 腐食温度: 303K)

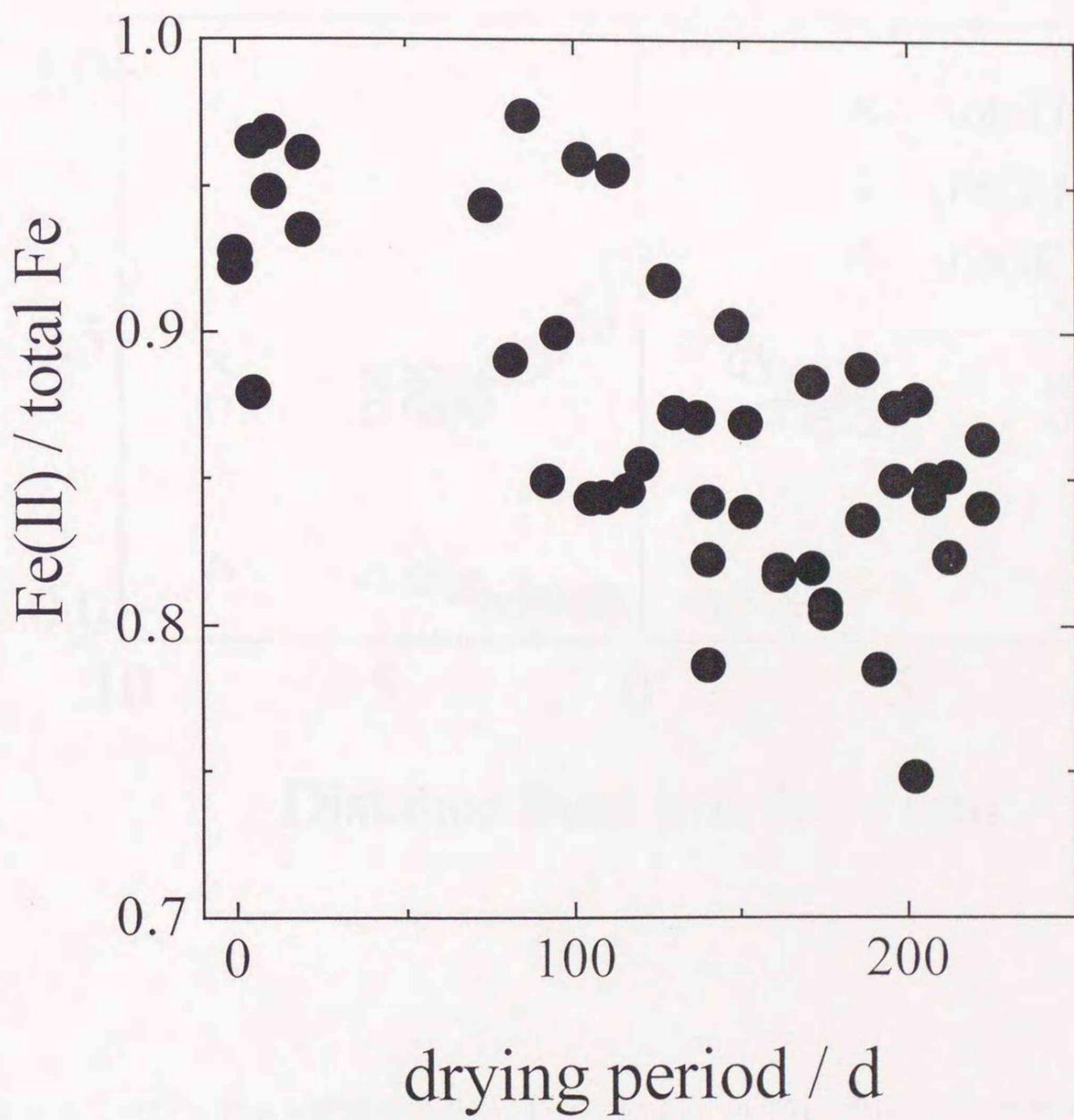


図2-8 ベントナイト中の2価鉄/全鉄比の乾燥時間依存性

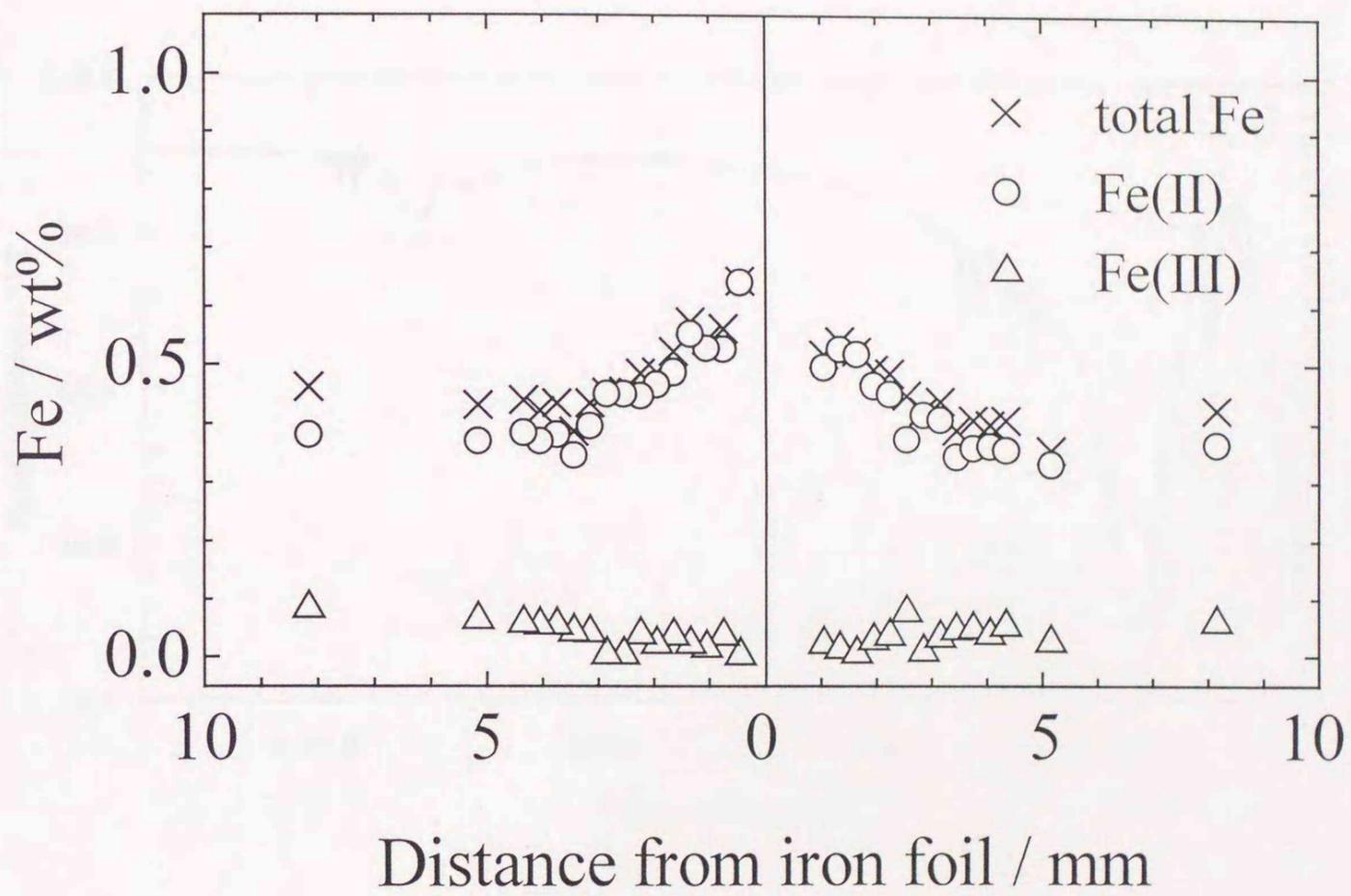


図2-9 ベントナイト試料中の全Fe、Fe(II) および Fe(III)の濃度分布 (乾燥密度: 1.2 Mg m<sup>-3</sup>; 乾燥時間: 203d; 腐食時間: 59d, 腐食温度: 303K)

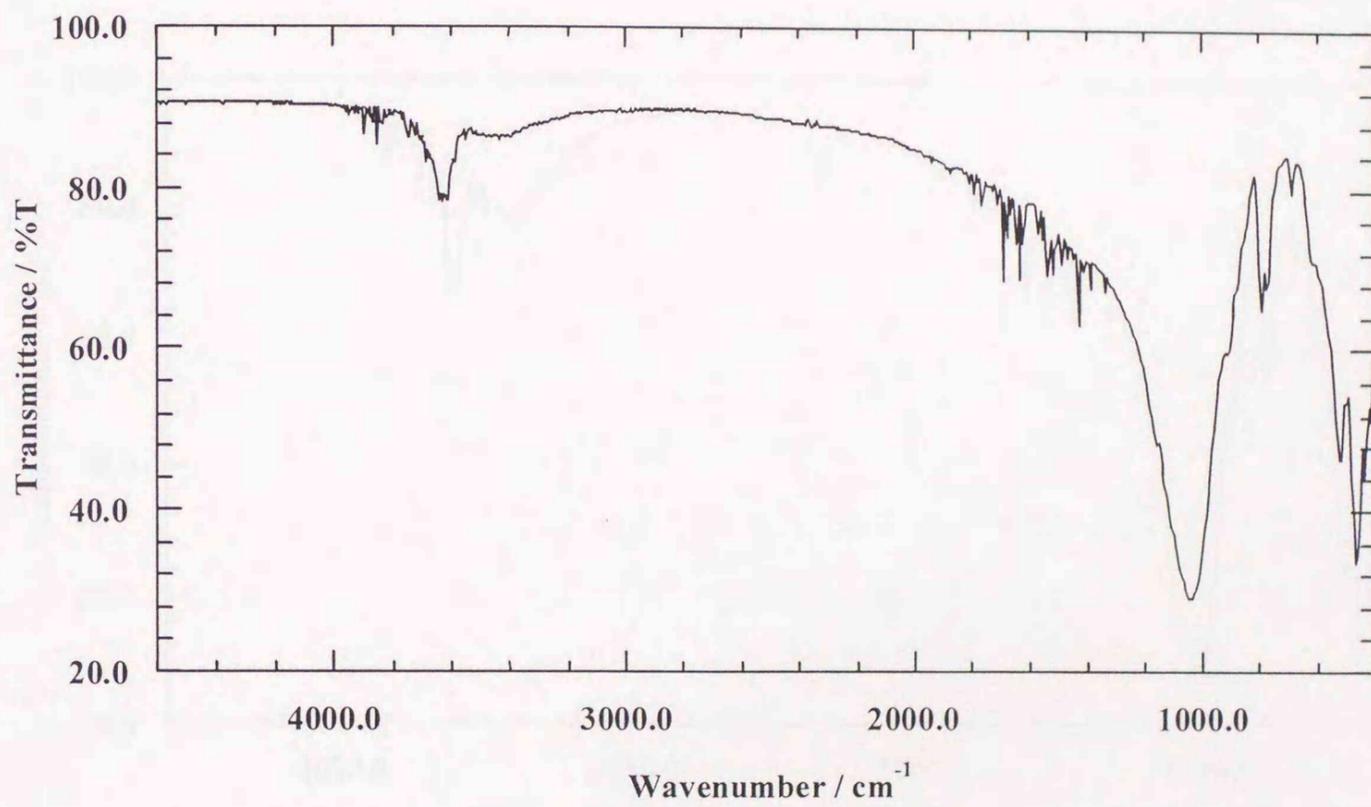


図 2-10 クニゲル-V1の赤外吸収スペクトル

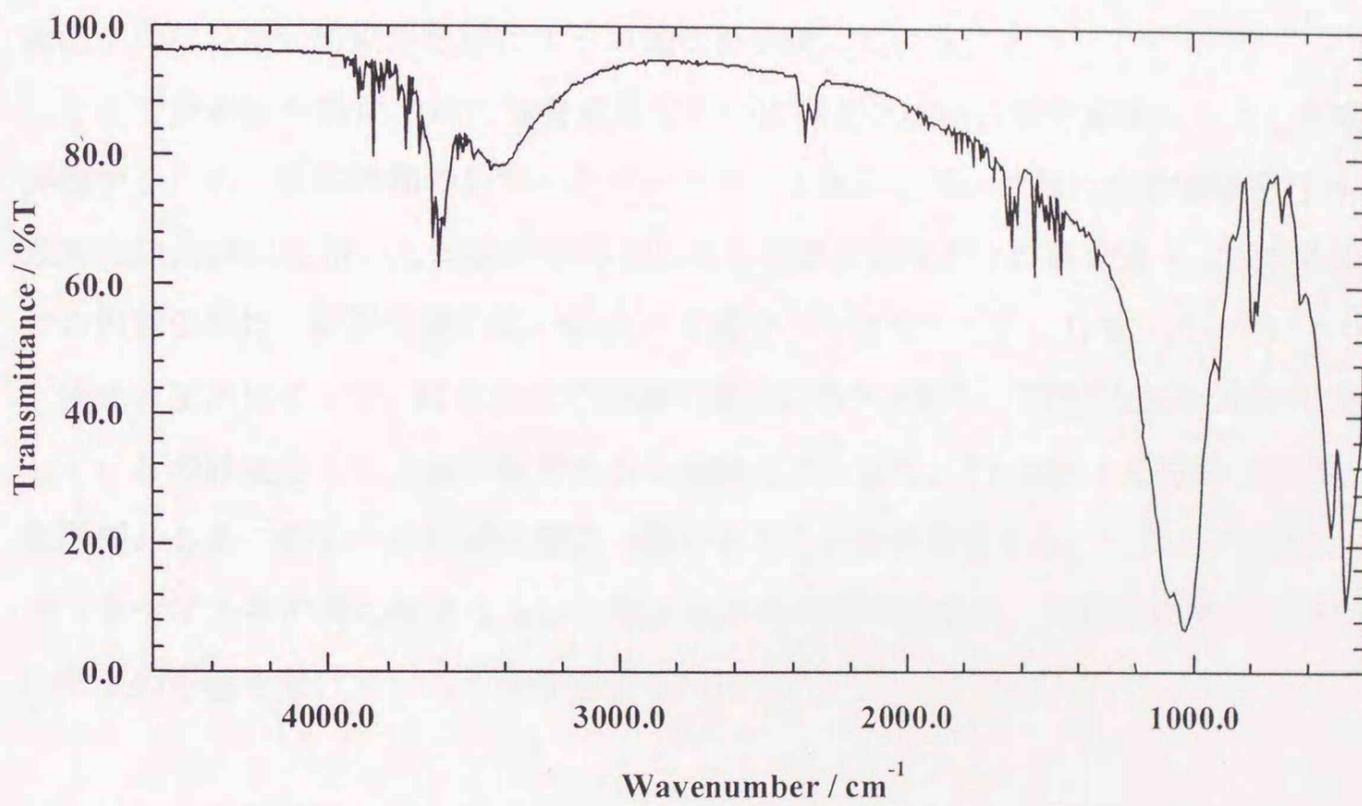


図 2 - 1 1 鉄腐食生成物を含むクニゲル-VIの赤外吸収スペクトル

## 2.4 結 言

地層処分の安全評価の基礎研究として、ベントナイト中に存在する黄鉄鉱に着目し、ベントナイトの乾燥中における黄鉄鉱の酸化挙動を調べた。黄鉄鉱の定量分析、ベントナイト懸濁液の pH ならびに硫酸イオン濃度の測定結果から、乾燥中において黄鉄鉱の酸化が徐々に進行することを明らかにした。これは、ベントナイトの保存あるいは乾燥処理などの履歴の違いにより、ベントナイト中に含まれている黄鉄鉱の酸化の程度が異なる可能性を示すとともに、ベントナイト緩衝材がガラス固化体搬入直後の処分場においてガラス固化体からの熱と大気からの酸素の供給を受けた場合に、その中の黄鉄鉱の酸化がかなり早い時期から進行する可能性を示唆している。

そこで黄鉄鉱の酸化が鉄の腐食速度ならびに腐食生成物の移行挙動に与える影響を評価するため、乾燥時間の異なったベントナイト試料を用いて鉄の腐食実験を行った。放射化鉄箔試料を用いた実験から得られた平均腐食速度および鉄の腐食生成物の見かけの拡散係数は、乾燥時間の違いによって異なった値を示した。1,10-フェナントロリン吸光光度法によって、腐食生成物の酸化還元状態を検討し、腐食生成物の移行に寄与しているのは主として2価の鉄であると推定した。また、FT-IRによる分析の結果、鉄箔近傍の2価の鉄の一形態が硫酸第一鉄であることが示唆された。これらの結果から、ベントナイト中の鉄の腐食ならびに腐食生成物の移行挙動が、黄鉄鉱の酸化に伴う pH の低下の影響を受けている可能性を明らかにした。

## 参考文献

- <sup>1</sup> 動力炉・核燃料開発事業団、高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書(平3技術報告書)、PNC TN 1410 92-081、(1992)
- <sup>2</sup> NAGRA, Technical Report 93-22 Kristallin-I Safety Assessment Report. NAGRA NTB 93-22(1994)
- <sup>3</sup> H. Wanner, Modelling interaction of deep groundwaters with bentonite and radionuclide speciation, Nagra NTB 86-21(1986)
- <sup>4</sup> 油井三和、佐々木康雄、澁谷朝紀、佐藤治夫、ベントナイト-水反応及びベントナイト中の核種移行解析、放射性廃棄物研究、**1**、33-42(1994)
- <sup>5</sup> 大貫敏彦、村上隆、磯部博志、柳瀬信之、佐藤努、オーストラリア・クンガラウラン鉱床におけるナチュラルアナログ研究、放射性廃棄物研究、**2**、137-143(1996)
- <sup>6</sup> R. P. Anantamula, Effect of grande ronde basalt groundwater composition and temperature on the corrosion of low-carbon steel in the presence of basalt-bentonite packing, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, 273-278(1985)
- <sup>7</sup> K. Idemitsu, H. Furuya and Y. Inagaki, Diffusion of corrosion products of iron in compacted bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI, 467-474(1993)
- <sup>8</sup> 出光一哉、鉄共存系緩衝材中でのウランの拡散挙動、放射性廃棄物研究、**1**、43-52(1994)
- <sup>9</sup> K. Sasaki, Effect of grinding on the rate of oxidation of pyrite by oxygen in acid solution, Geochimica et Cosmochimica Acta, **58**, 4649-4655(1994)
- <sup>10</sup> R. G. Johnston, R. P. Anantamula, J. M. Lutton and C. L. Rivera, Corrosion phase formation on container alloys in basalt repository environments, Advances in Ceramics, **20**, 341-349(1986)
- <sup>11</sup> J. P. Simpson and R. Schenk, Corrosion induced hydrogen evolution on high level waste overpack materials in synthetic groundwaters and chloride solutions, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, 389-396(1989)
- <sup>12</sup> 伊藤雅和、岡本真由美、鈴木啓三、柴田雅博、佐々木康雄、ベントナイトの鉱物組成分析、日本原子力学会誌、**36**、1055-1058(1994)
- <sup>13</sup> J. W., Schneider and K., Schneider, Indirect method for the determination of pyrite in clays and shales after selective extraction with acid solution, Ceramic Bulletin, **69**, 107-109(1990)
- <sup>14</sup> 日本工業規格、JIS M0202-1987
- <sup>15</sup> J. W. Stucki and W. L. Anderson, The quantitative assay of minerals for Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> using 1, 10-phenanthroline: I. Sources of variability, Soil Science Society of American Journal, **45**, 633-637(1981)
- <sup>16</sup> J. Crank, The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Clarendon Press, 11-21(1975)
- <sup>17</sup> J. W. Stucki, Iron in Soils and Clay Minerals, D. Reidel Publishing Company, 625-675(1985)
- <sup>18</sup> 日本粘土学会編、粘土ハンドブック、第2版、技報堂出版、349-350(1987)
- <sup>19</sup> A. Honda, T. Teshima, K. Tsurudome, H. Ishikawa, Y. Yusa and N. Sasaki, Effect of compacted bentonite on the corrosion behavior of carbon steel as geological isolation overpack material, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV, 287-294(1991)
- <sup>20</sup> M. Nodaka, H. Ishikawa, Y. Yusa and N. Sasaki, Corrosion studies on candidate overpack materials, Proc. of the 1989 joint international waste management conference, 1, Kyoto, Japan, October 22-28, 1989, 589-593(1989)
- <sup>21</sup> Wranglén, G. 著, 吉沢四郎, 他訳: 金属の腐食防食序論, 化学同人, 54(1973)
- <sup>22</sup> C. F. Baes and R. E. Mesmer, The Hydrolysis of Cations, A Wiley-Interscience publication, 236(1976)

### 第3章 緩衝材中の核種の拡散挙動に及ぼす モンモリロナイト微細構造の影響

#### 3.1 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、オーバーパックが処分後数百年ないし千年の間放射性核種をその内部に確実に封じ込め、またそのオーバーパックの健全性が損なわれた後は、緩衝材が放射性核種の外部への移行を遅延させるバリアとして働くことによって、処分全体の安全性が超長時間にわたって確保される仕組みになっている。このため、地層処分の安全評価を行う上で、圧密したベントナイト中の物質移行挙動の解明が、前章で述べたオーバーパックの腐食挙動に関する研究とともに、重要な研究課題の一つとして挙げられている。

圧密ベントナイト中の物質移動は、圧密ベントナイトが低い透水係数を有していることから、おもに拡散が支配していると考えられている。このため、ベントナイト中のイオンの拡散現象は、特に精力的に研究が進められてきており、いくつかの拡散モデルが提案されるに至っている。このうち、「細孔拡散モデル」は、水で飽和した粘土中には水で満たされた細孔が存在し、イオンはその中を拡散すると仮定して、その際、細孔の屈曲度などの幾何学的因子ならびに収着に伴う移行遅延因子の影響があることを考慮に入れたモデルであり、現在広く用いられている<sup>1, 2</sup>。このモデルは大部分のイオンの移行現象を簡潔に表現しているが、粘土の圧密度が高い領域で収着性の高いイオンの見かけの拡散係数が過小に評価される等の問題が指摘されている。このため、粘土に吸着したイオンはその吸着サイトに留まっておらず、粘土試料表面を拡散するとした、「表面拡散モデル」が提案されるに至っている<sup>3, 4, 5, 6, 7, 8</sup>。しかし、その一方で、圧密度の高い領域における見かけの拡散係数の過小評価は、高圧密度の試料において収着係数が低下することに起因するもので、表面拡散の寄与は顕著でないとの説もある<sup>9</sup>。さらに、最近では、ベントナイト粒子間に生じると考えられる電気二重層の重なりによって、細孔の実効的な大きさが変化するとしたモデル<sup>10, 11, 12, 13</sup>が提案されている。また、次章以降に詳しく述べるが、粘土の乾燥密度の増加に伴う拡散の活性化エネルギーの増加現象が報告されており<sup>14, 15, 16, 17</sup>、複数の拡散過程がイオンの移行に関与している可能性も示唆されている<sup>18, 19</sup>。

以上のように、圧密ベントナイト中のイオンの拡散挙動は、未だ十分に解明されてい

るとは言えない。従って、圧密したベントナイト中のイオンの拡散挙動をより正確に理解するためには、拡散現象に対して、種々の手法を用いて多くの詳細なデータを収集し、様々な観点から検討を加える必要がある。

ベントナイトの主な構成鉱物であるモンモリロナイトの幾何学的形状も重要な検討課題の一つである。しかし、従来、細孔の屈曲度などの幾何学的因子については、非収着性の核種の拡散係数から推定される一因子として取り扱われているに過ぎず、特にベントナイト試料の粒子形状に着目した検討は見当たらない。そこで、本研究では、異なった粒度分布を持つモンモリロナイト試料を調製し、特性評価を行うとともに、粒子形状が各種イオンの見かけの拡散係数および実効拡散係数に及ぼす影響を調べ、イオンの拡散に対するベントナイトの幾何学的因子の影響について検討を加えた。

## 3. 2 実験方法

### 3. 2. 1 粘土試料の調製

実験に用いたモンモリロナイト試料はクニミネ工業製クニピア F である。実験に先立ちクニピア F の交換性陽イオンを Na 型に置換・精製した。ナトリウム型への置換は次の手順により行った。まず、モンモリロナイト粉末約 20g を約  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  の NaCl 溶液約  $2 \text{ dm}^3$  に加え、約 24 時間攪拌・懸濁させた。その後、この懸濁液を約 24 時間静置し、モンモリロナイトを沈殿させた後上澄みを捨て、新しい NaCl 溶液を加えた。以上の操作を 3 回繰り返す、 $\text{Ca}^{2+}$  イオンを始めとした  $\text{Na}^+$  イオン以外の交換性陽イオンを取り除いた。次に、上記の方法で完全に Na 型に置換したモンモリロナイトを透析用セルロースチューブ (VISKASE SALES CORP 製、UC36-32-100) の中に入れ、蒸留水と接触させることにより、試料中の過剰塩を除去した。過剰塩の除去は、蒸留水を数日おきに交換しながら、蒸留水中の塩化物イオンが認められなくなるまで行った。塩化物イオンの残存の有無は、硝酸銀溶液との白濁反応によって確認した。その後、モンモリロナイト試料を半透膜より出し、約  $85^\circ\text{C}$  のオーブン中で乾燥させた。乾燥後、試料を自動乳鉢によって粉碎し、ふるいを用いて粒径が 100-200 メッシュの試料 (粒径  $75\text{-}150 \mu\text{m}$ 、以降「粗粒試料」と称す) と 330 メッシュ未満 (粒径  $45 \mu\text{m}$  未満、以降「細粒試料」と称す) の 2 つの試料を得た。

### 3. 2. 2 粘土試料の特性評価

上記の方法で調製した、粒径の異なるモンモリロナイト試料の特性を、BET 法およびエチレングリコールモノエチルエーテル (EGME) 法による比表面積測定、粒径分布、SEM 観察によって評価した。また、原子間力顕微鏡による試料表面形状の観察もあわせて行った。

BET 法では、比表面積を  $N_2$  ガス吸着量から求めた。一方、EGME 法では、比表面積を EGME の分子 1 個の占有面積を  $40\text{\AA}^2$  として、EGME 保持量と表面積の関係 ( $3.71 \times 10^4 \text{ g m}^{-2}$ ) から決定した。なお、EGME 保持量は、 $110^\circ\text{C}$  で 24 時間乾燥させた試料 1g を秤量瓶に取り、4ml の EGME を加えて乾燥雰囲気中に 1 時間放置して湿潤させた後、別々の容器に入れた乾燥塩化カルシウム 100g および EGME とともに真空デシケータに入れ、室温で 1 時間減圧し、さらに密封した状態で 1 時間放置して平衡にした後、乾燥空気を通じて常圧に戻して秤量する操作を繰り返して得た恒量値から求めた<sup>20</sup>。

粒径分布の測定は、Cilas 社製レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置によって行った。分析は、湿式で行い、分散液としてエタノール単体あるいは分散剤を添加した蒸留水を用いた。蒸留水への分散は、分散剤として六メタリン酸ナトリウムを用い、固液比  $0.01\text{g cm}^{-3}$  で、超音波により 60 秒間混合した。

SEM 観察は、日本電子製 JSM-T20 を用いて行った。また、原子間力顕微鏡観察は、Digital Instruments 社製 NanoScope II を用いて大気雰囲気下のコンタクトモードで行った。これは、図 3-1 に示すように、試料表面とカンチレバーとの間に働く原子間力を検出することによって試料表面形状の観察を行う装置であり、好条件下ではナノメートル以下の分解能を有し、また、装置の動作原理上、雰囲気への制約がなく、水溶液中でも、大気中でも観察ができ、連続スキャンを行うことにより表面形状の経時変化を観察できるなどの利点がある。ここでは、一つの試みとして、この原子間力顕微鏡による観察をモンモリロナイト試料に適用した。

### 3. 2. 3 見かけの拡散係数の測定

見かけの拡散係数は、非定常拡散法によって行った。精製したモンモリロナイト粉末を約  $105^\circ\text{C}$  のオーブン中で乾燥させ、水分を除去した。乾燥後、所定の乾燥密度となるようにアクリル製セル中でモンモリロナイト粉末試料を圧縮成型し、直径 20 mm、高さ

20 mm の円柱状ペレットを作成した。円柱状ペレットは、図 3-2 に示すように、ステンレス鋼製焼結フィルター（孔サイズ  $2\mu\text{m}$ ）を介して室温で約 30 日間蒸留水と接触させ膨潤させた。以上の手順で乾燥密度  $1.0$ 、および  $1.8\text{ Mg m}^{-3}$  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の片面にトリチウム水、 $^{36}\text{Cl}$  を含む  $\text{NaCl}$  溶液あるいは  $^{134}\text{Cs}$  を含む  $\text{CsCl}$  溶液  $10\text{mm}^3$  を均一に塗布し、図 3-3 に示すように塗布面をあわせて組み立てて拡散させた。拡散時間は、後述する(3-4)式の条件を満たすように、核種およびペレットの乾燥密度に応じて 5~1345 時間とした。なお、本実験で用いた RI トレーサーは、日本アイソトープ協会製の  $\text{HTO}$ 、 $^{36}\text{Cl}$  および京都大学原子炉実験所の圧気照射施設において中性子束  $2.75 \times 10^{17}\text{ n m}^{-2}\text{ s}^{-1}$  で 60 分間照射した  $\text{CsCl}$  を用いた。

トレーサーを所定の時間拡散させた後、図 3-4 に示すようなセクションング治具に拡散対のセルを装着し、粘土試料をマイクロメーターで計りながら拡散源から  $0.5\text{ mm}$  ずつ押し出しスライスした。スライスは  $20\text{ mm}$  の試料のうち  $10\text{ mm}$  程度を対象とし、各スライス片を放射能測定用サンプルとするとともに、残りの試料を含水率測定用試料とした。なお、含水率は  $378\text{ K}$  のオーブン中で乾燥前後の試料の重量差から、以下の式を用いて決定した。

$$W = \frac{M_0 - m}{M_0} \times 100, \quad (3-1)$$

ここで、 $W$  : 含水率(%)

$M_0$  : 乾燥前のモンモリロナイト試料の重量(g)

$m$  : 乾燥後のモンモリロナイト試料の重量(g)

である。

スライス片中の  $^{134}\text{Cs}$  の放射能は、 $\text{NaI}$  シンチレーションカウンター（Aloka 社製 ARC-380）を用いて行った。また、 $\text{HTO}$  あるいは  $^{36}\text{Cl}$  の放射能は、スライス片を液体シンチレータ（Packard 社製 Insta-Gel）に、粘土/シンチレータ比が  $4.5 \times 10^{-2}\text{ g ml}^{-1}$  となるように懸濁させ、1 日静置した後、液体シンチレーションカウンター（Aloka 社製 LSC-3500 または Aloka 社製 LSC-5100）を用いて測定した。クエンチング補正は、 $\text{HTO}$  では液体シンチレーションカウンターに備わった外部標準法によって、 $^{36}\text{Cl}$  では効率トレーサー法(Efficiency Tracing Method)によって行った。なお、あらかじめ、粘土が均一

に液体シンチレータに懸濁し、上記方法によってクエンチング補正が正しくなされ、スライス片中の放射能が正確に定量できることを確認した。

#### 3. 2. 4 実効拡散係数の測定

実効拡散係数の測定は、定常拡散法によって行った。図3-5に用いた拡散セルの概略図を示す。実験は、まず、圧密したモンモリロナイト試料を納めた試料ホルダーの両側のタンク内に蒸留水を入れ、ステンレス鋼製の焼結フィルターを介して蒸留水とモンモリロナイト試料を接触させ、膨潤させた。次に、片側のタンク内（トレーサー側タンク）に一定量のトレーサーを添加して、もう一方のタンク（測定側タンク）内の溶液を一定時間毎にサンプリングし、モンモリロナイト試料内を拡散した放射能の経時変化から実効拡散係数を決定した。拡散温度は298K、タンク内の溶液量は $100\text{cm}^3$ とし、トレーサーにはHTOおよび $^{137}\text{Cs}$ を用いた。なお、HTOの場合には直径20mm高さ20mmのモンモリロナイト試料を、 $^{137}\text{Cs}$ の場合には直径20mm、高さ5mmのモンモリロナイト試料をそれぞれ用いた。また、 $^{137}\text{Cs}$ の測定では、溶液のCs濃度を1mMとした。

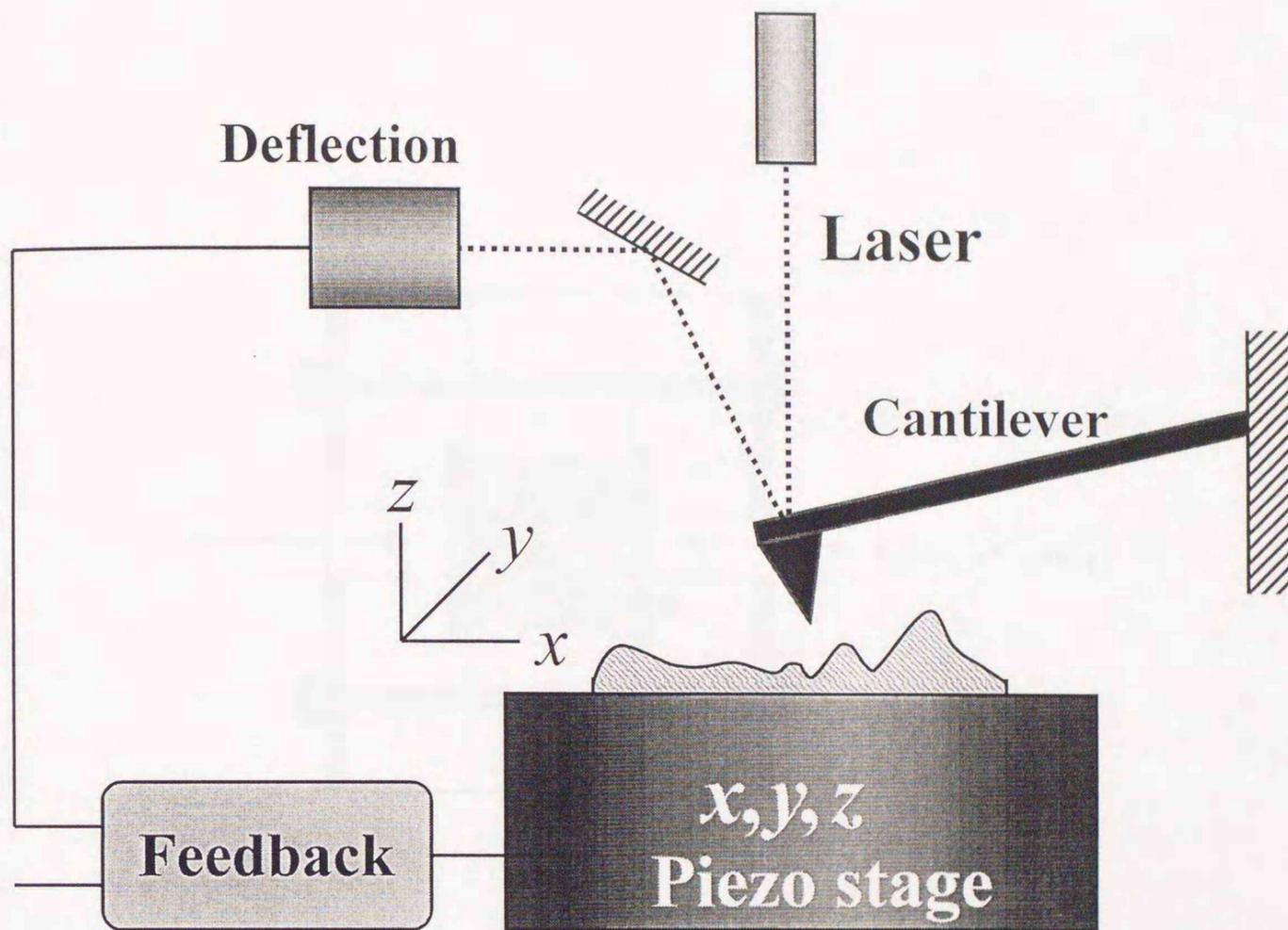


図 3 - 1 原子間力顕微鏡の動作原理

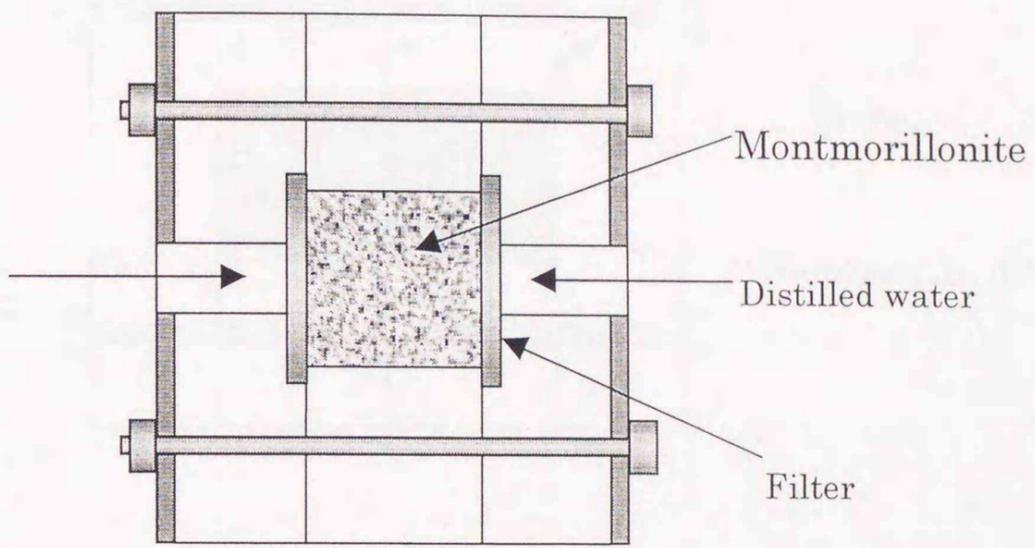


図 3 - 2 膨潤用セル

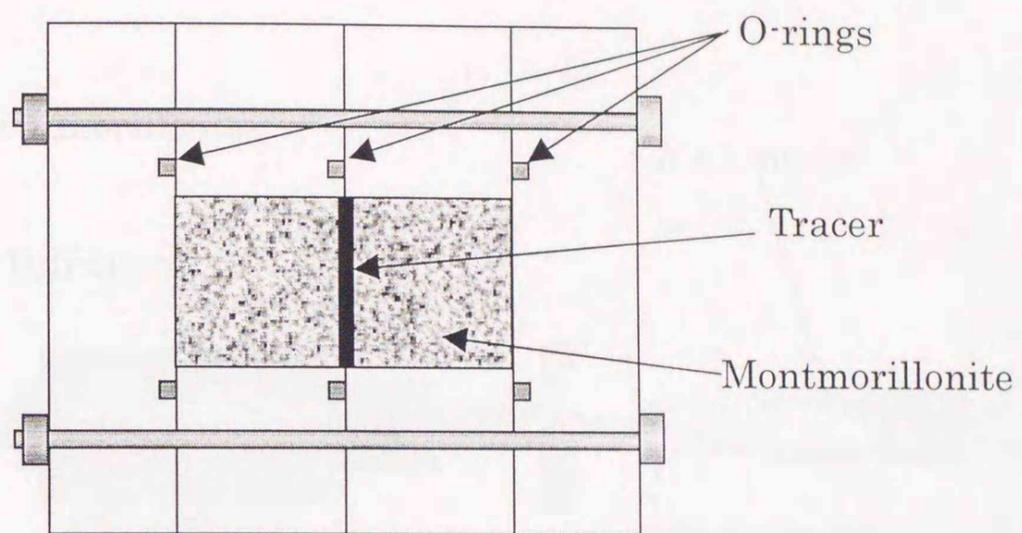


図 3 - 3 拡散用セル

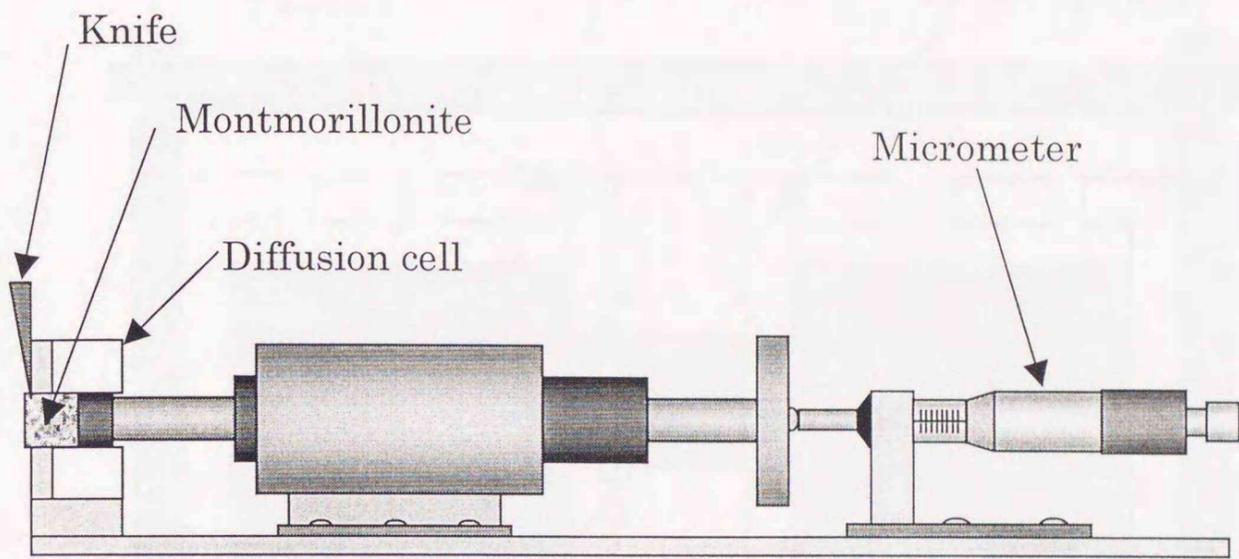


図3-4 モンモリロナイト試料のセクションング治具

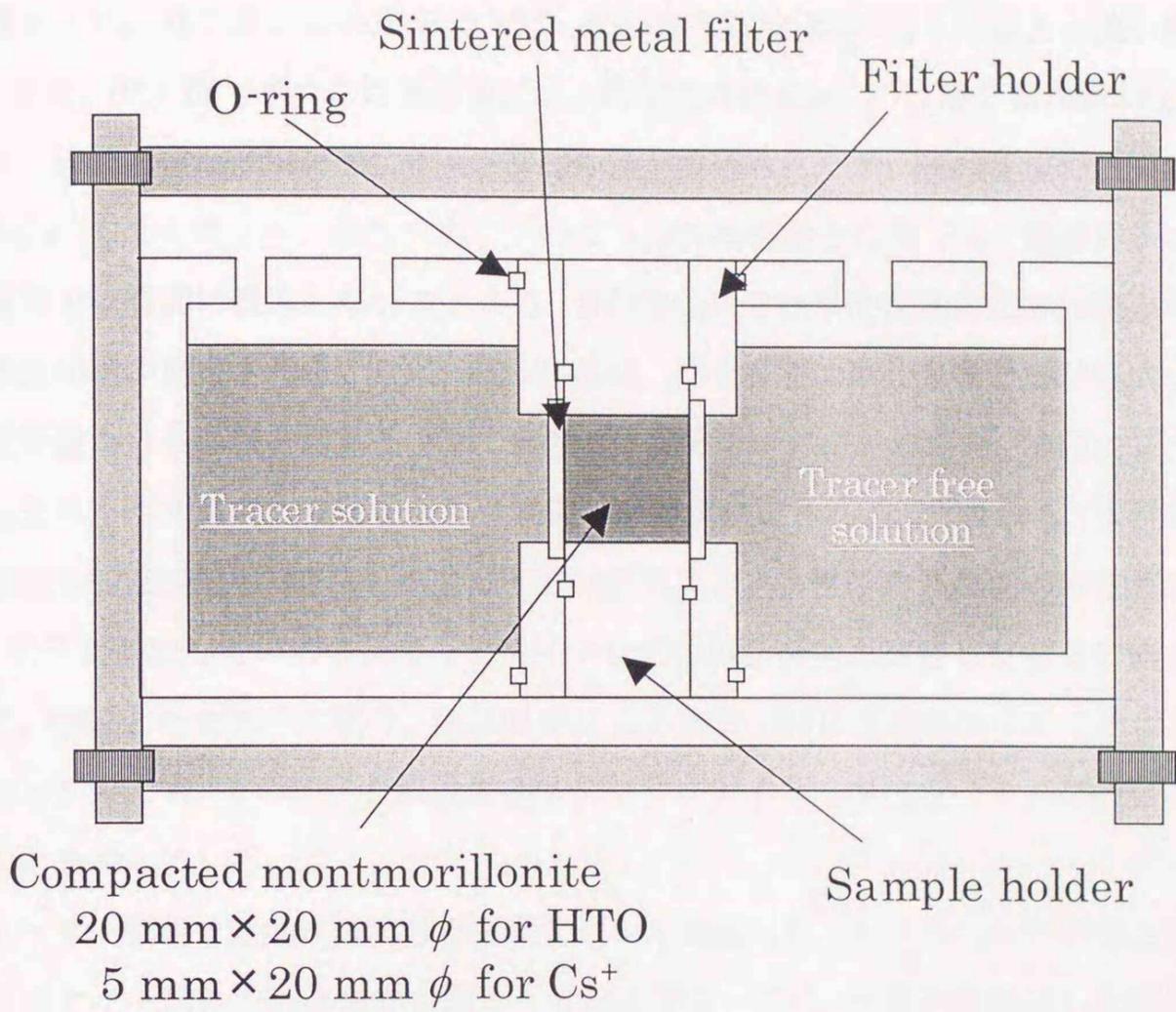


図 3 - 5 実効拡散係数測定用セル

### 3. 3 結果と考察

#### 3. 3. 1 粘土試料の特性評価

表3-1に、粒径の異なる2つの試料のBET法およびEGME法によって求めた比表面積を示す。BET法とEGME法とでは、得られた比表面積に10倍以上の差が認められた。また、BET法で求めた比表面積には、細粒試料の $62\text{m}^2\text{g}^{-1}$ に対し粗粒試料では $45\text{m}^2\text{g}^{-1}$ と、細粒と粗粒試料の間に1.4倍程度の差が認められたが、EGME法では両試料とも $700\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であった。モンモリロナイトのような膨潤性粘土に対して、窒素分子は液体窒素温度では層間に侵入しないことから、BET( $\text{N}_2$ )法では単位重量あたりの端面を含む全外部表面積が測定される。一方、EGME法は、粘土表面に単分子吸着層が形成された際の吸着量から表面積を求める方法であり、モンモリロナイトの場合、層間に2分子層挟み込まれるため層間内表面を含む全表面の面積が測定される。すなわち、本研究で認められたBET法とEGME法との差は、モンモリロナイト粒子の外表面のみを測定した値と、粒子を形成しているモンモリロナイトシートの全面積を測定した値との差と言える。また、細粒と粗粒試料の間で、EGME法による比表面積に差がなかったことは、粒径が異なっても、その粒子を形成するモンモリロナイトの単位シートには顕著な差がないことを示している。

レーザー回折・散乱式粒度分析装置を用いて測定した、エタノールに懸濁させたモンモリロナイト試料の粒径分布を図3-6および3-7に、分散剤を添加した蒸留水に懸濁させた際の粒径分布を図3-8および図3-9にそれぞれ示す。エタノールは、モンモリロナイト層間に侵入して、層間距離が $7.9\text{\AA}$ の複合体を形成することが知られている。すなわち、エタノールに粘土粒子を懸濁させた際、粒径を含むその形状は顕著に変化しないと考えられ、ここで測定した粒径分布は実際の粒子形状をある程度反映したものと考えられる。一方、分散剤を添加した蒸留水中にモンモリロナイト試料を懸濁させた場合、モンモリロナイト試料はシート構造単位まで分散し、粒子構造は徐々に消失すると考えられる。図3-6および3-7に見られるように、エタノールに分散させた場合のモンモリロナイト試料は、粗粒試料が $150\mu\text{m}$ 付近に分布のピークを持つのに対して、細粒試料は $20$ および $40\mu\text{m}$ 付近に2つの分布のピークを有していた。しかし、図3-8および3-9に見られるように、分散剤を添加した蒸留水に懸濁させた場合には、シート構造まで分散したと考えられ、粒径分布のピークは粗粒および細粒の両試料とも、 $1\mu\text{m}$ 付近に分布のピークが認められた。このことは、上で述べた比表面積測定結果と

同様に、モンモリロナイト試料は、粒径が異なっても、その粒子を形成するモンモリロナイトの単位シートには顕著な差がないことを示唆するものと考えられる。

図3-10および図3-11に、SEM観察結果を示す。粗粒試料は塊状であり、表面はかなり荒れていることが判る。一方、細粒試料はフレーク状であり、そのなかにさらに微細な粒子も含まれていることが判る。こうした観察結果は、上に述べた比表面積および粒径分布測定結果と一致している。

図3-12に原子間力顕微鏡によるモンモリロナイト外表面の観察結果の一例を示す。また図3-13に、同一のデータを画像処理した結果を示す。観察結果は、モンモリロナイトシートが積層して、粒子を形成している状態を示している可能性が高い。一方、スキャン倍率を上げたモンモリロナイト外表面の観察結果を図3-14に示す。モンモリロナイトの四面体シートの特徴である六員環構造が確認できた。従来から行われてきた走査型電子顕微鏡あるいは透過型電子顕微鏡による観察では試料室を真空にしなくてはならず、そのため試料からの水分の蒸散が生じ、in-situでの測定は困難であった。しかし、ここで示したように、原子間力顕微鏡では雰囲気への制約がないことから大気雰囲気下においても高倍率、高分解能による観察が可能であることが確認された。今後、高い分解能が得られるとされる液中観察などにより、粘土試料の幾何学的微細構造をより詳細に把握することができるものと期待される。

### 3. 3. 2 見かけの拡散係数

トレーサーの濃度分布から拡散係数を求めるため、以下のような解析を行った。

一次元の Fick の第2法則は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3-2)$$

である。ここで、 $C$  : 濃度

$x$  : 拡散源からの距離(m)

$D$  : 拡散係数 ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )

$t$  : 拡散時間(s)

である。

$D$  が拡散源からの距離に依存せず、一定であるとみなすと、(3-2)式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (3-3)$$

となる。本実験ではトレーサーが試料の末端に到達しないように拡散時間を設定したため、体系の長さは無限遠と仮定できる。また塗布した拡散源の量が極めて微量であることから、薄膜拡散源からの拡散と見なすことができる。従って、(3-3)式を解くにあたり初期条件及び境界条件を次のように設定した。

$$\text{初期条件： } C(0,0) = \infty$$

$$C(x,0) = 0, \quad |x| > 0$$

$$\text{境界条件： } C(\pm\infty, t) = 0, \quad t \geq 0$$

この条件下で(3-3)式の解は

$$C(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (3-4)$$

となる<sup>21</sup>。ここで  $M$  は拡散源の総量で

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} C dx, \quad (3-5)$$

である。

(3-4)式 of 自然対数を取ると、

$$\ln C = \ln A - \frac{x^2}{4Dt}, \quad A = \ln \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}}, \quad (3-6)$$

となる。(3-6)式から横軸に  $x^2$ 、縦軸に  $\ln C$  をとり、濃度分布を最小自乗法により最適化して得た直線において、時間  $t$  における勾配  $-1/4Dt$  から拡散係数を得られる。なお、濃度  $C$  として、放射能測定によって求めた1スライス片中の HTO あるいは  $^{36}\text{Cl}$  の崩壊率 (dpm) または、 $^{134}\text{Cs}$  の計数率 (cpm) を用いた。非定常拡散実験において得られた HTO、 $^{36}\text{Cl}$  および  $^{134}\text{Cs}$  の濃度プロファイルの一例を、図3-15、図3-16および図3-17に示す。なお、図中の直線は測定データの最小自乗直線である。図から明らかなように、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、HTO および  $^{134}\text{Cs}$  はそれぞれ(3-6)式に従う拡散過程でモンモリロナイト中を移行していることがわかる。

そこで、モンモリロナイト試料中のトレーサーの見かけの拡散係数  $D_a$  を(3-6)式を用いて求めた。得られた HTO、Cl<sup>-</sup>および Cs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数を試料の含水率とともにそれぞれ表 3-2、表 3-3 ならびに表 3-4 に示す。また、それらの乾燥密度依存性を図 3-18 に示す。

HTO の見かけの拡散係数は、乾燥密度  $1.0 \text{Mg m}^{-3}$  において、粗粒試料の  $(2.07 \pm 0.25) \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  (測定数:6) に対して、細粒試料は  $(2.94 \pm 0.46) \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  (測定数:6) と若干高い値を示した。この傾向は乾燥密度  $1.8 \text{Mg m}^{-3}$  においても認められ、粗粒試料では  $(5.09 \pm 0.44) \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  (測定数:6) であったのに対して、細粒試料では  $(7.91 \pm 0.76) \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  (測定数:6) と高く、見かけの拡散係数への粘土粒径の影響が認められた。

同様に Cl<sup>-</sup>イオンの見かけの拡散係数も、乾燥密度  $1.0 \text{Mg m}^{-3}$  において、粗粒試料の  $(1.65 \pm 0.16) \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  (測定数:8) に対して、細粒試料は  $(2.14 \pm 0.10) \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  (測定数:9) と若干高い値を示した。また、乾燥密度  $1.8 \text{Mg m}^{-3}$  においても、粗粒試料で  $(1.9 \pm 0.16) \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  (測定数:8)、細粒試料で  $(2.5 \pm 0.33) \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  (測定数:6) となった。

一方、<sup>134</sup>Cs の見かけの拡散係数では、粒径の影響は HTO の場合と逆の傾向が認められた。すなわち、乾燥密度  $1.0 \text{Mg m}^{-3}$  において粗粒試料では見かけの拡散係数が  $(8.04 \pm 0.67) \times 10^{-12} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  (測定数:8) であったのに対して、細粒試料では  $(6.72 \pm 0.71) \times 10^{-12} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  (測定数:12) と、若干低い値となった。また、乾燥密度  $1.8 \text{Mg m}^{-3}$  においても、粗粒試料の  $(1.38 \pm 0.32) \times 10^{-12} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  (測定数:7) に対して、細粒試料では  $(9.38 \pm 0.25) \times 10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  (測定数:7) と低い値が得られた。

ここで、細孔拡散モデルに基づいて核種の移行挙動を検討した。細孔拡散モデルでは、イオンは粘土中の空隙内に存在する水中を収着を伴いながら拡散することにより移行すると仮定しており、このとき見かけの拡散係数  $D_a$  は次のように定義される。

$$D_a = \frac{D_p \varepsilon}{\varepsilon + \rho K_d} = \frac{D_e}{\varepsilon + \rho K_d} \quad (3-7)$$

ここで、 $D_p$ : 空隙拡散係数 ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )

$\varepsilon$ : 空隙率 (-)

$\rho$ : 乾燥密度 ( $\text{Mg m}^{-3}$ )

$K_d$ : 分配係数もしくは収着係数 ( $\text{Mg m}^{-3}$ )

$D_e$ : 実効拡散係数 ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )

である。

放射性核種が HTO や陰イオンの場合、粘土への収着は無視できる ( $K_d \approx 0$ ) ので、上式は、

$$D_a = D_p = D_0 f \quad (3-8)$$

$$D_e = D_p \varepsilon = D_0 f \varepsilon \quad (3-9)$$

となる。

ここで、 $D_0$  : 自由水中の核種の拡散係数 ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )

$f$  : 媒質の形状因子もしくは幾何学的因子 (-)

であり、 $f$  は以下の式で表される。

$$f = \frac{\delta}{\tau^2} \quad (3-10)$$

ただし、 $\delta$ 、 $\tau$  はそれぞれ収斂度および屈曲度と呼ばれ、空隙経路の幾何学的構造を特徴づけるパラメータである。

ここで、HTO の自由水中の拡散係数として  $2.27 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (Ref. <sup>22</sup>)、また Na 型モンモリロナイトの真密度として  $2.88 \text{ Mg m}^{-3}$  を用い、収斂度  $\delta$  を 1 と仮定して、HTO の見かけの拡散係数からモンモリロナイト試料の形状因子  $f$  および屈曲度  $\tau$  を求めた。得られた結果を表 3-5 に示す。形状因子は、粒径が小さくなるに従って、乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  において約 1.4 倍、乾燥密度  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$  において約 1.6 倍増大することが判った。すでに前節で述べたように、ここで用いたモンモリロナイト試料は、粒径が異なっているも、その粒子を形成するモンモリロナイトの単位シートには顕著な差がない。すなわち、ここで観察されたように HTO の見かけの拡散係数にこのような明らかな差が認められたことは、モンモリロナイト試料は膨潤後であっても膨潤前の粒子形状をある程度残している可能性を示唆している。

一方、 $\text{Cs}^+$  等の陽イオン核種の場合、モンモリロナイト表面への吸着が無視できないため、見かけの拡散係数は吸着による遅延効果の影響を受けるとされる。このとき、遅延係数  $R$  は、以下の式で表される。

$$R = \frac{D_p}{D_a} = 1 + \frac{\rho K_d}{\varepsilon} \quad (3-11)$$

ここで、 $\text{Cs}^+$  イオンの自由水中の拡散係数を  $2.04 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (Ref. <sup>23</sup>) として、HTO の見かけの拡散係数から求めたモンモリロナイト試料の形状因子  $f$  および屈曲度  $\tau$  を用い

て、Cs<sup>+</sup>イオンの遅延係数Rと収着係数K<sub>d</sub>をCs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数から求めた。得られた値を表3-6に示す。計算で求めた収着係数は、Cs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数への粒径の影響がHTOの場合と逆に現れたことを反映して、粗粒試料より細粒試料で大きな値となった。このことは、膨潤した試料においても膨潤前の粒子形状の影響が残存しており、その結果、粗粒と細粒試料の間にBET比表面積の差が残ったため、それが収着係数の差として現れたと考えることが出来る。しかしながら、次節で述べる、実効拡散係数への粘土粒径の影響は、必ずしも比表面積とそれに伴う収着係数の相違によっては、HTOとCs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数の違いを説明できないことを示しており、以上の現象は、今後さらに詳細な検討を加える必要がある。

### 3. 3. 3 実効拡散係数

HTOおよび<sup>137</sup>Csの定常拡散実験において得られたトレーサー透過量の経時変化を図3-19~図3-24に示す。定常拡散法において、初期条件を

$$C(t, x) = 0, \quad t = 0, \quad 0 \leq x \leq L \quad (3-11)$$

境界条件を

$$C(t, x) = C_0, \quad t > 0, \quad x = 0 \quad (3-12)$$

とすると、測定側タンク内溶液のトレーサー濃度は、

$$C_t = \frac{ALC_0}{V} \left[ \frac{D_e}{L^2} t - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \times \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left( - \frac{D_e n^2 \pi^2 t}{L^2 \alpha} \right) \right\} \right] \quad (3-13)$$

で表される。ここで、核種の拡散が定常状態になった場合、指数項は無視でき、次式を得る。

$$C_t = \frac{ALC_0}{V} \left[ \frac{D_e}{L^2} t - \frac{\alpha}{6} \right] \quad (3-14)$$

ここで、C<sub>t</sub>: 時間tにおける測定側タンク溶液中のトレーサー濃度 (kg m<sup>-3</sup>)

C<sub>0</sub>: トレーサー側タンク溶液の濃度 (kg m<sup>-3</sup>)

$V$ : 溶液体積 ( $\text{m}^3$ )

$L$ : モンモリロナイト試料の厚さ ( $\text{m}$ )

$A$ : モンモリロナイト試料の断面積 ( $\text{m}^2$ )

である。

本研究では、定常状態における、測定側タンク溶液のトレーサー濃度の経時変化から(3-14)式を用いて実効拡散係数を求めた。得られた実効拡散係数を表3-7に示す。

HTOの実効拡散係数は、乾燥密度  $1.0\text{Mg m}^{-3}$  において、粗粒試料で  $1.2 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 、細粒試料で  $2.0 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  となり、細粒試料において若干高い値が得られた。また、乾燥密度  $1.8\text{Mg m}^{-3}$  においても、粗粒試料の  $7.3 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  に対して、細粒試料で  $8.2 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  となり、わずかに増加する傾向が認められた。

ここで、非収着性の核種の実効拡散係数は、(3-8)式および(3-9)式から

$$D_e = \varepsilon f D_o = \varepsilon D_a \quad (3-15)$$

で表されることから、空隙率  $\varepsilon$  と HTO の見かけの拡散係数  $D_a$  の実験値から、(3-15)式を用いて、HTOの実効拡散係数  $D_{e, Cal}$  の計算値を得た。得られた結果を表3-7に示す。実験値  $D_e$  と計算値  $D_{e, Cal}$  は、乾燥密度  $1.0 \text{Mg m}^{-3}$  では良く一致したが、乾燥密度  $1.8 \text{Mg m}^{-3}$  では実験値  $D_e$  の方が計算値に比べて2.7~3.8倍ほど大きな値を示し、細孔拡散モデルに基づいた上式の関係が成り立っていないことが判った。

一方、乾燥密度  $1.0\text{Mg m}^{-3}$  のみに対して行った  $\text{Cs}^+$  イオンの実効拡散係数は、粗粒試料の  $2.6 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  に比べて、細粒試料において  $1.5 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  と低い値が得られた。収着の影響が無い  $\text{Cs}^+$  イオンの実効拡散係数においても、見かけの拡散係数の場合と同様の傾向が認められたことは、前節で述べたような、細粒試料が高い収着係数を有しているためであるという理由では説明できない。すなわち、この点についても、細孔拡散モデルが成立していない。

ここで求めた実効拡散係数は、測定が1回のみであること、またトレーサー側タンク内溶液の  $\text{Cs}^+$  イオン濃度が  $1\text{mM}$  と比較的高く、 $\text{Cs}^+$  イオンのモンモリロナイトへの収着によるモンモリロナイト試料自身の変質など、別の因子も考慮する必要があるものと思われる。その一方で、 $\text{Cs}^+$  イオンの見かけの拡散係数の活性化エネルギーに関する研究<sup>13</sup>では、 $\text{Cs}^+$  イオンの拡散は細孔拡散モデルでは説明が出来ないとの報告もある。今後、実効拡散係数の再現性の確認を始めとして、バッチ法による収着係数の測定など、実験データの充実を図るとともに、モデルの妥当性について詳細に検討する必要がある。

表3-1 BET法(N<sub>2</sub>吸着)およびEGME法による比表面積の測定結果

粒径分布	BET法	EGME法
Mesh	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
100-200	45	7.0 × 10 <sup>2</sup>
<330	62	7.0 × 10 <sup>2</sup>

表3-2 圧密モンモリロナイトの含水率およびHTOの見かけの拡散係数

乾燥密度 ρ Mg m <sup>-3</sup>	粒度分布 mesh	拡散時間 t hr	含水率 W Wt%	みかけの拡散係数 D <sub>a</sub> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	平均値および誤差 m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
1.0	100-200	19.4	—	1.90 × 10 <sup>-10</sup>	(2.07 ± 0.25) × 10 <sup>-10</sup>
1.0	100-200	19.7	—	2.00 × 10 <sup>-10</sup>	
1.0	100-200	6.33	—	1.94 × 10 <sup>-10</sup>	
1.0	100-200	6.63	—	2.22 × 10 <sup>-10</sup>	
1.0	100-200	6.88	—	1.90 × 10 <sup>-10</sup>	
1.0	100-200	7.25	—	2.46 × 10 <sup>-10</sup>	
1.0	<330	6.17	—	3.55 × 10 <sup>-10</sup>	(2.94 ± 0.46) × 10 <sup>-10</sup>
1.0	<330	6.50	—	3.16 × 10 <sup>-10</sup>	
1.0	<330	5.88	42.1	3.08 × 10 <sup>-10</sup>	
1.0	<330	6.27	41.2	2.60 × 10 <sup>-10</sup>	
1.0	<330	5.67	42.5	2.86 × 10 <sup>-10</sup>	
1.0	<330	5.95	42.5	2.39 × 10 <sup>-10</sup>	
1.8	100-200	45.4	19.2	5.07 × 10 <sup>-11</sup>	(5.09 ± 0.44) × 10 <sup>-11</sup>
1.8	100-200	46.5	19.8	5.34 × 10 <sup>-11</sup>	
1.8	100-200	48.5	18.9	5.27 × 10 <sup>-11</sup>	
1.8	100-200	49.3	19.8	4.30 × 10 <sup>-11</sup>	
1.8	100-200	46.5	20.6	5.25 × 10 <sup>-11</sup>	
1.8	100-200	47.1	18.4	5.31 × 10 <sup>-11</sup>	
1.8	<330	27.2	22.6	8.23 × 10 <sup>-11</sup>	(7.91 ± 0.76) × 10 <sup>-11</sup>
1.8	<330	28.2	19.4	7.33 × 10 <sup>-11</sup>	
1.8	<330	49.4	21.6	7.30 × 10 <sup>-11</sup>	
1.8	<330	50.2	19.0	7.39 × 10 <sup>-11</sup>	
1.8	<330	51.1	21.7	9.03 × 10 <sup>-11</sup>	
1.8	<330	51.7	24.2	8.18 × 10 <sup>-11</sup>	

表 3-3 圧密モンモリロナイトの含水率および Cl<sup>-</sup>イオンの見かけの拡散係数

乾燥密度 $\rho$ Mg m <sup>-3</sup>	粒度分布 mesh	拡散時間 $t$ Hr	含水率 $W$ Wt%	見かけの拡散係数 $D_a$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	平均値および誤差 m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
1.0	100-200	6.0	40.6	$1.39 \times 10^{-10}$	
1.0	100-200	6.3	40.4	$1.59 \times 10^{-10}$	
1.0	100-200	6.0	42.4	$1.80 \times 10^{-10}$	
1.0	100-200	6.3	40.6	$1.94 \times 10^{-10}$	( $1.65 \pm 0.16$ )
1.0	100-200	6.6	39.0	$1.70 \times 10^{-10}$	$\times 10^{-10}$
1.0	100-200	7.0	39.9	$1.72 \times 10^{-10}$	
1.0	100-200	7.0	—	$1.44 \times 10^{-10}$	
1.0	100-200	7.2	—	$1.63 \times 10^{-10}$	
1.0	<330	5.7	41.5	$1.93 \times 10^{-10}$	
1.0	<330	6.0	41.2	$2.13 \times 10^{-10}$	
1.0	<330	5.6	42.5	$2.32 \times 10^{-10}$	
1.0	<330	5.9	40.9	$2.25 \times 10^{-10}$	
1.0	<330	6.3	40.3	$2.07 \times 10^{-10}$	
1.0	<330	6.0	40.7	$2.16 \times 10^{-10}$	( $2.14 \pm 0.10$ )
1.0	<330	6.4	42.4	$2.11 \times 10^{-10}$	$\times 10^{-10}$
1.0	<330	6.6	40.0	$1.99 \times 10^{-10}$	
1.0	<330	6.9	43.2	$2.30 \times 10^{-10}$	
1.8	100-200	94.5	20.2	$1.96 \times 10^{-11}$	
1.8	100-200	95.2	21.0	$1.86 \times 10^{-11}$	
1.8	100-200	123.0	20.3	$1.87 \times 10^{-11}$	
1.8	100-200	123.7	20.9	$1.96 \times 10^{-11}$	( $1.90 \pm 0.16$ )
1.8	100-200	124.1	20.8	$1.82 \times 10^{-11}$	$\times 10^{-11}$
1.8	100-200	124.5	20.4	$2.18 \times 10^{-11}$	
1.8	100-200	46.6	—	$2.07 \times 10^{-11}$	
1.8	100-200	47.1	—	$1.52 \times 10^{-11}$	
1.8	<330	100.3	20.1	$2.72 \times 10^{-11}$	
1.8	<330	99.2	19.2	$2.60 \times 10^{-11}$	
1.8	<330	98.3	19.4	$2.05 \times 10^{-11}$	( $2.50 \pm 0.33$ )
1.8	<330	97.5	20.4	$2.75 \times 10^{-11}$	$\times 10^{-11}$
1.8	<330	97.9	22.4	$2.37 \times 10^{-11}$	
1.8	<330	95.5	20.7	$2.72 \times 10^{-11}$	

表3-4 圧密モンモリロナイトの含水率およびCs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数

乾燥密度 $\rho$ Mg m <sup>-3</sup>	粒度分布 mesh	拡散時間 $t$ hr	含水率 $W$ Wt%	みかけの拡散係数 $D_a$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	平均値および誤差 m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
1.0	100-200	186.9	44.0	$9.31 \times 10^{-12}$	
1.0	100-200	187.3	38.8	$9.01 \times 10^{-12}$	
1.0	100-200	187.8	41.7	$7.24 \times 10^{-12}$	
1.0	100-200	188.2	41.5	$7.65 \times 10^{-12}$	(8.04 ± 0.67)
1.0	100-200	214.2	41.3	$7.28 \times 10^{-12}$	× 10 <sup>-12</sup>
1.0	100-200	214.5	42.1	$8.21 \times 10^{-12}$	
1.0	100-200	214.9	41.5	$7.78 \times 10^{-12}$	
1.0	100-200	215.1	42.0	$7.82 \times 10^{-12}$	
1.0	<330	189.8	42.4	$6.93 \times 10^{-12}$	
1.0	<330	190.3	41.1	$6.98 \times 10^{-12}$	
1.0	<330	190.8	42.4	$7.63 \times 10^{-12}$	
1.0	<330	191.3	44.1	$9.67 \times 10^{-12}$	
1.0	<330	188.0	43.3	$6.10 \times 10^{-12}$	
1.0	<330	188.4	43.0	$6.58 \times 10^{-12}$	(6.72 ± 0.71)
1.0	<330	168.1	41.4	$5.75 \times 10^{-12}$	× 10 <sup>-12</sup>
1.0	<330	168.4	41.4	$6.46 \times 10^{-12}$	
1.0	<330	165.1	40.7	$5.74 \times 10^{-12}$	
1.0	<330	165.5	39.9	$6.10 \times 10^{-12}$	
1.0	<330	163.4	39.7	$6.08 \times 10^{-12}$	
1.0	<330	163.7	40.7	$6.63 \times 10^{-12}$	
1.8	100-200	477.1	20.9	$1.38 \times 10^{-12}$	
1.8	100-200	477.8	20.6	$9.86 \times 10^{-13}$	
1.8	100-200	577.3	21.4	$1.76 \times 10^{-12}$	
1.8	100-200	577.8	21.4	$1.69 \times 10^{-12}$	(1.38 ± 0.32)
1.8	100-200	578.1	20.6	$1.58 \times 10^{-12}$	× 10 <sup>-12</sup>
1.8	100-200	578.6	21.3	$1.39 \times 10^{-12}$	
1.8	100-200	574.0	20.0	$9.11 \times 10^{-13}$	
1.8	<330	384.8	19.8	$9.27 \times 10^{-13}$	
1.8	<330	672.8	21.8	$1.12 \times 10^{-12}$	
1.8	<330	673.5	21.3	$1.12 \times 10^{-12}$	
1.8	<330	1345.5	20.8	$7.23 \times 10^{-13}$	(9.38 ± 0.25)
1.8	<330	575.9	20.3	$7.74 \times 10^{-13}$	× 10 <sup>-13</sup>
1.8	<330	576.3	21.0	$1.06 \times 10^{-12}$	
1.8	<330	621.9	20.4	$8.43 \times 10^{-13}$	

表 3-5 HTO の見かけの拡散係数から求めたモンモリロナイト試料の  
形状因子および屈曲度

乾燥密度 $\rho$ Mg m <sup>-3</sup>	粒度分布 mesh	HTOの見かけの拡散係数 $Da$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	空隙率 $\epsilon$ -	形状因子 $f$ -	屈曲度 $\tau$ -
1.0	100-200	$2.07 \times 10^{-10}$	0.653	0.091	3.3
1.0	<330	$2.94 \times 10^{-10}$	0.653	0.130	2.8
1.8	100-200	$5.09 \times 10^{-11}$	0.375	0.022	6.7
1.8	<330	$7.91 \times 10^{-11}$	0.375	0.035	5.4

表 3-6 細孔拡散モデルに基づいて計算した  
Cs<sup>+</sup>イオンの遅延係数および収着係数

乾燥密度 $\rho$ Mg m <sup>-3</sup>	粒度分布 mesh	Cs <sup>+</sup> のみかけの拡散係数 $Da$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	空隙率 $\epsilon$ -	Cs <sup>+</sup> の細孔拡散係数 $Dp$ M <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	遅延係数 $R$ -	収着係数 $Kd$ m <sup>3</sup> Mg <sup>-1</sup>
1.0	100-200	$8.04 \times 10^{-12}$	0.653	$1.92 \times 10^{-10}$	23.9	14.9
1.0	<330	$6.72 \times 10^{-12}$	0.653	$2.73 \times 10^{-10}$	40.6	25.9
1.8	100-200	$1.38 \times 10^{-12}$	0.375	$4.73 \times 10^{-11}$	34.3	6.9
1.8	<330	$9.38 \times 10^{-13}$	0.375	$7.35 \times 10^{-11}$	78.4	16.1

表 3-7 HTO および Cs<sup>+</sup>イオンの実効拡散係数

乾燥密度 $\rho$ Mg m <sup>-3</sup>	粒度分布 mesh	HTOの実効拡散係数 $D_e$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Cs <sup>+</sup> の実効拡散係数 $D_e$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	HTOの実効拡散係数 (計算値) $D_{e, Cal}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
1.0	100-200	$1.2 \times 10^{-10}$	$2.6 \times 10^{-11}$	$1.3 \times 10^{-10}$
1.0	<330	$2.0 \times 10^{-10}$	$1.5 \times 10^{-11}$	$1.9 \times 10^{-10}$
1.8	100-200	$7.3 \times 10^{-11}$	—	$1.9 \times 10^{-11}$
1.8	<330	$8.2 \times 10^{-11}$	—	$3.0 \times 10^{-11}$

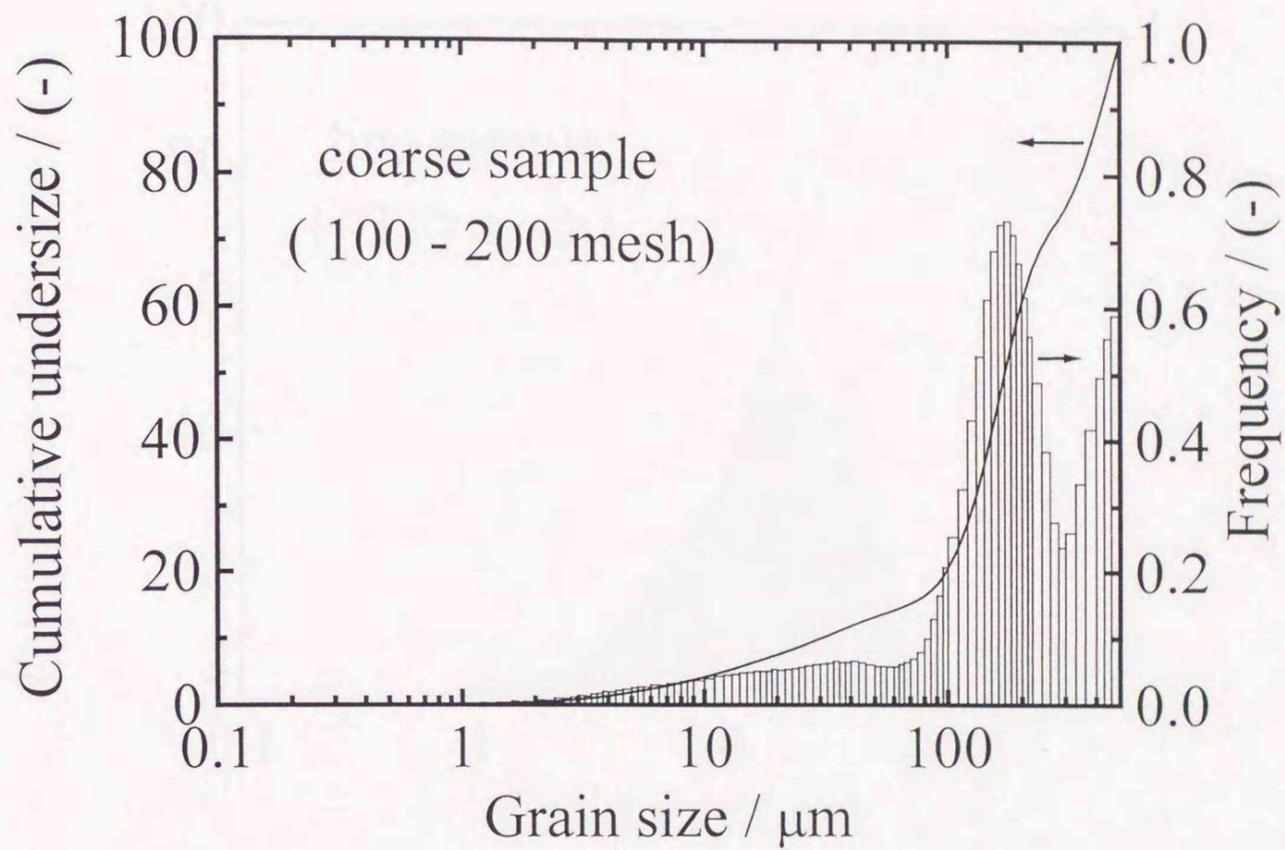


図3-6 エタノールに懸濁させたモンモリロナイト試料の粒径分布(粗粒試料)

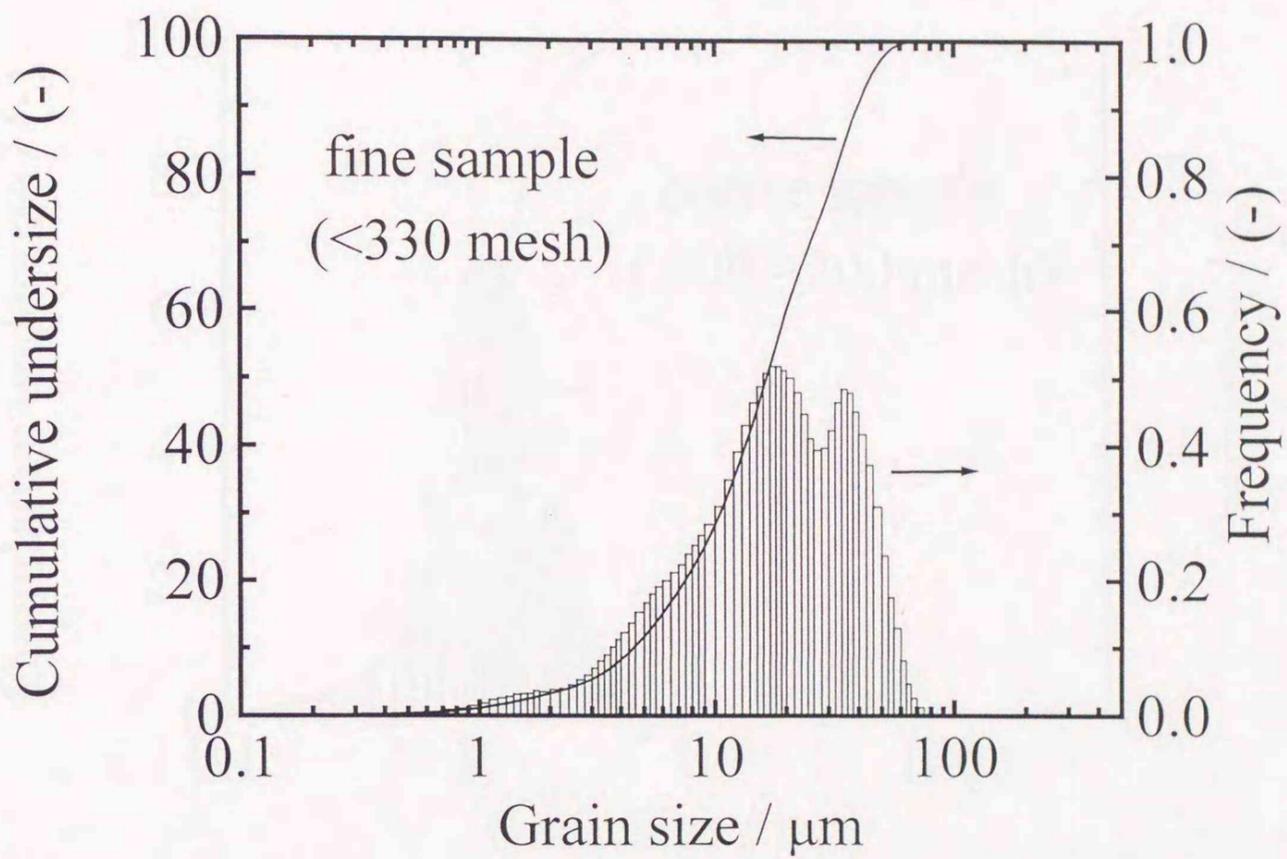


図3-7 エタノールに懸濁させたモンモリロナイト試料の粒径分布(細粒試料)

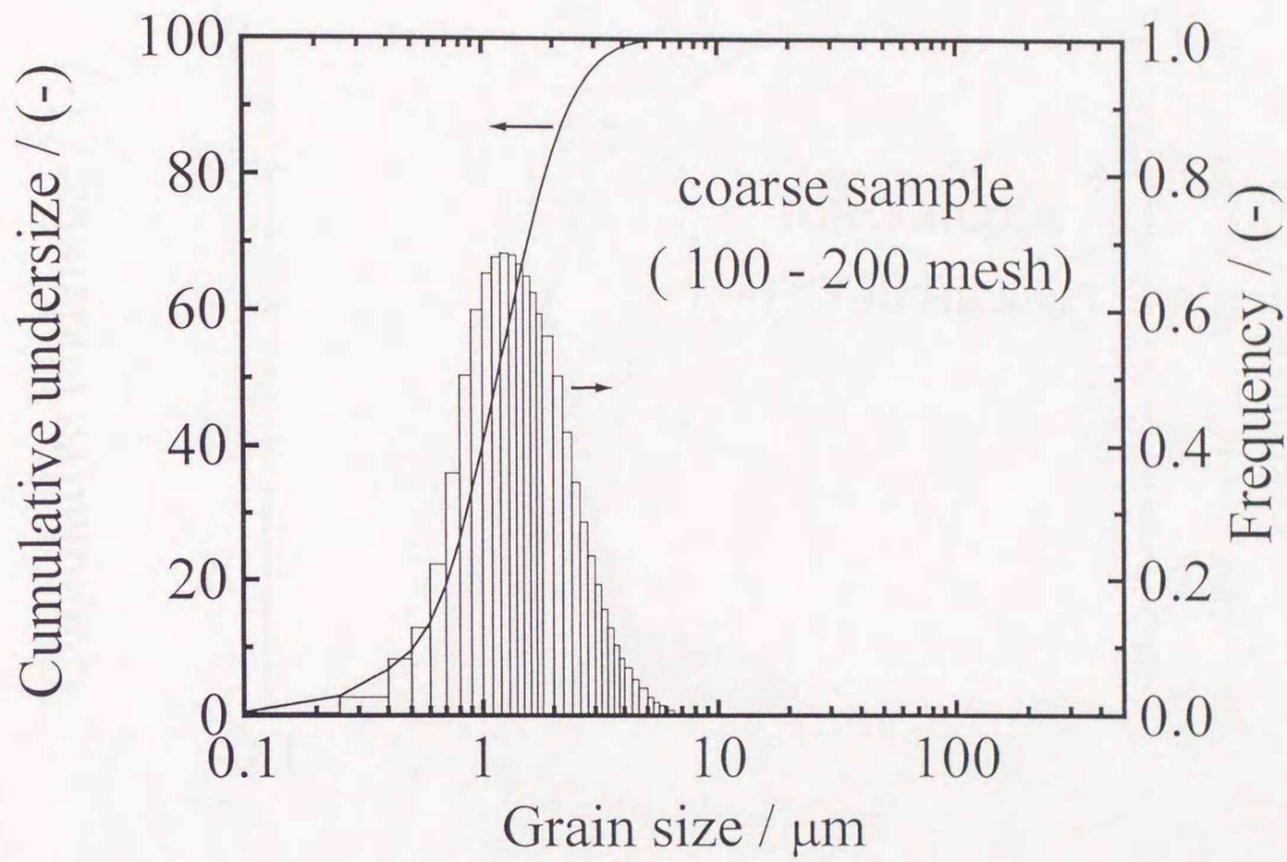


図3-8 蒸留水に懸濁させたモンモリロナイト試料の粒径分布  
(粗粒試料、分散剤：六メタリン酸ナトリウム)

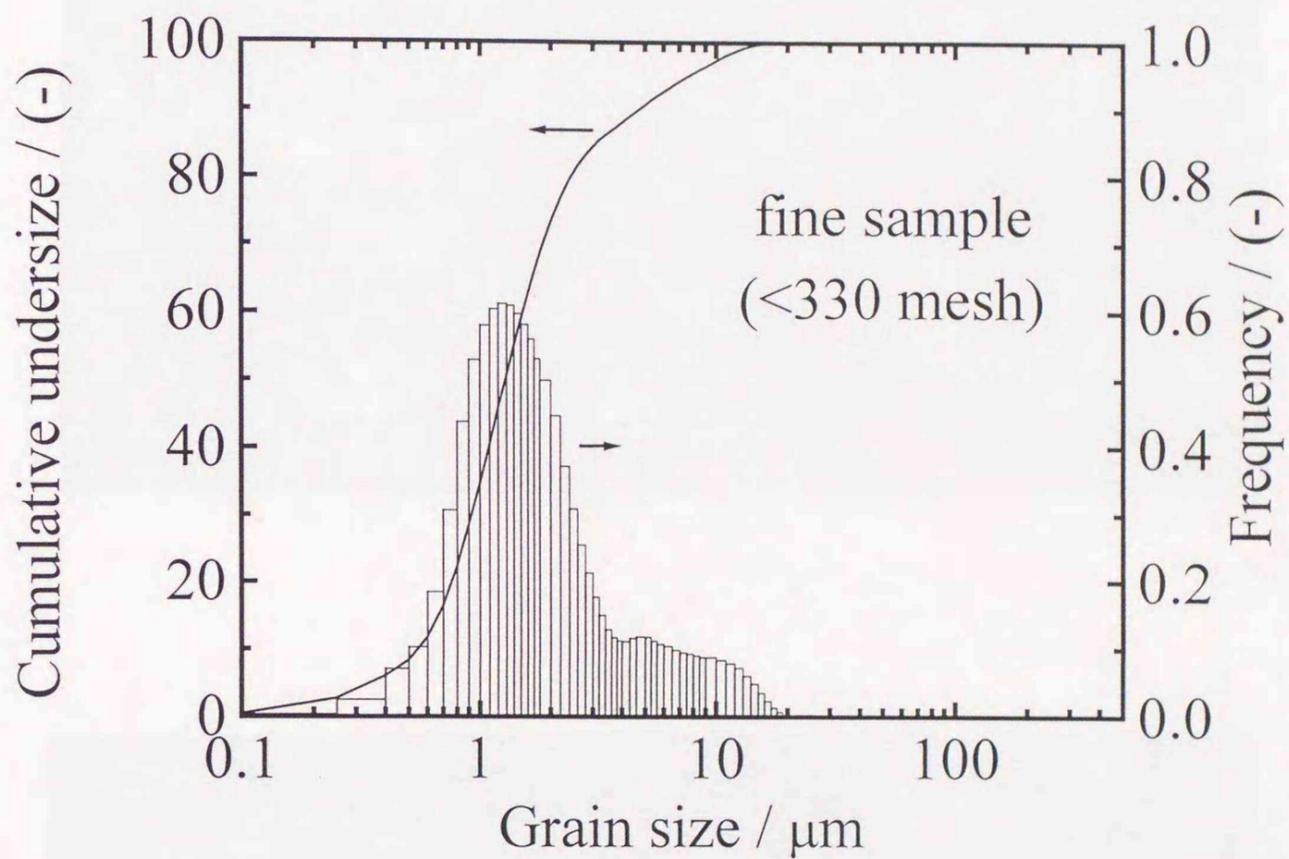


図 3-9 蒸留水に懸濁させたモンモリロナイト試料の粒径分布  
(粗粒試料、分散剤：六メタリン酸ナトリウム)

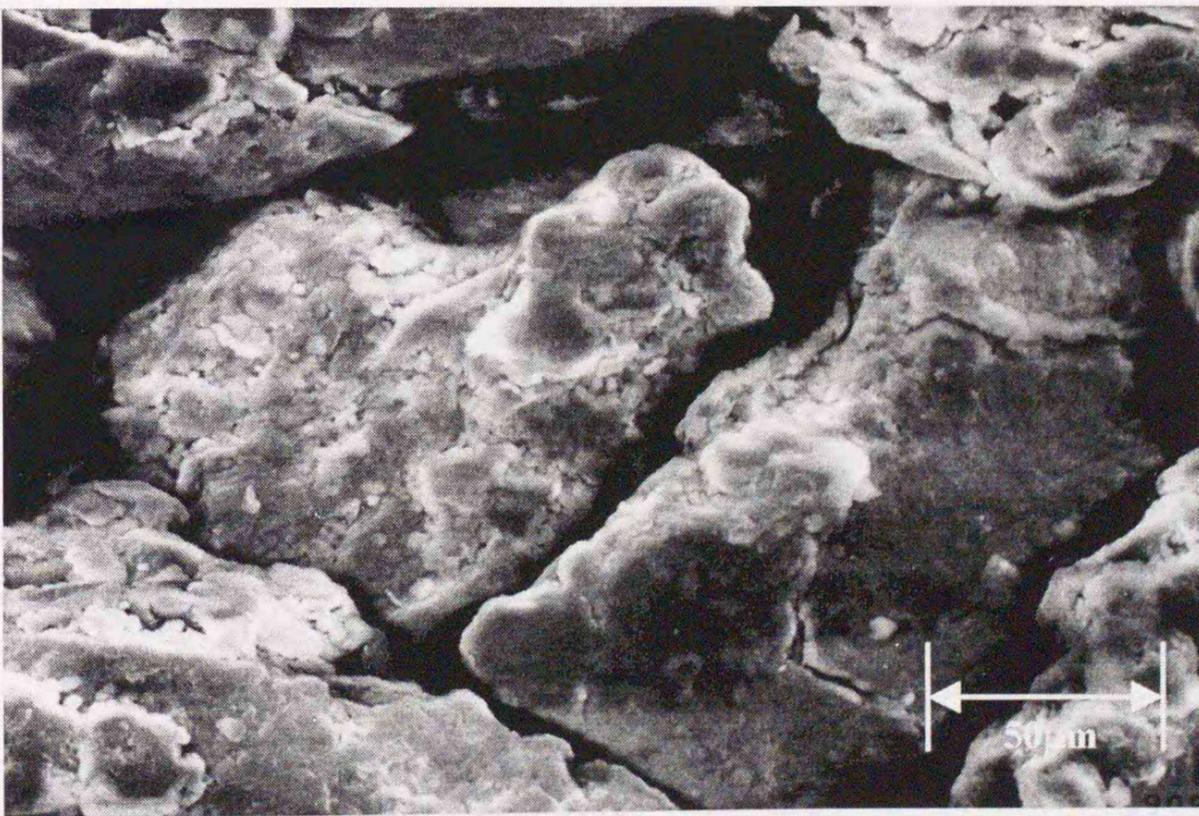


図 3-10 モンモリロナイト試料の SEM 観察結果 (粗粒試料)

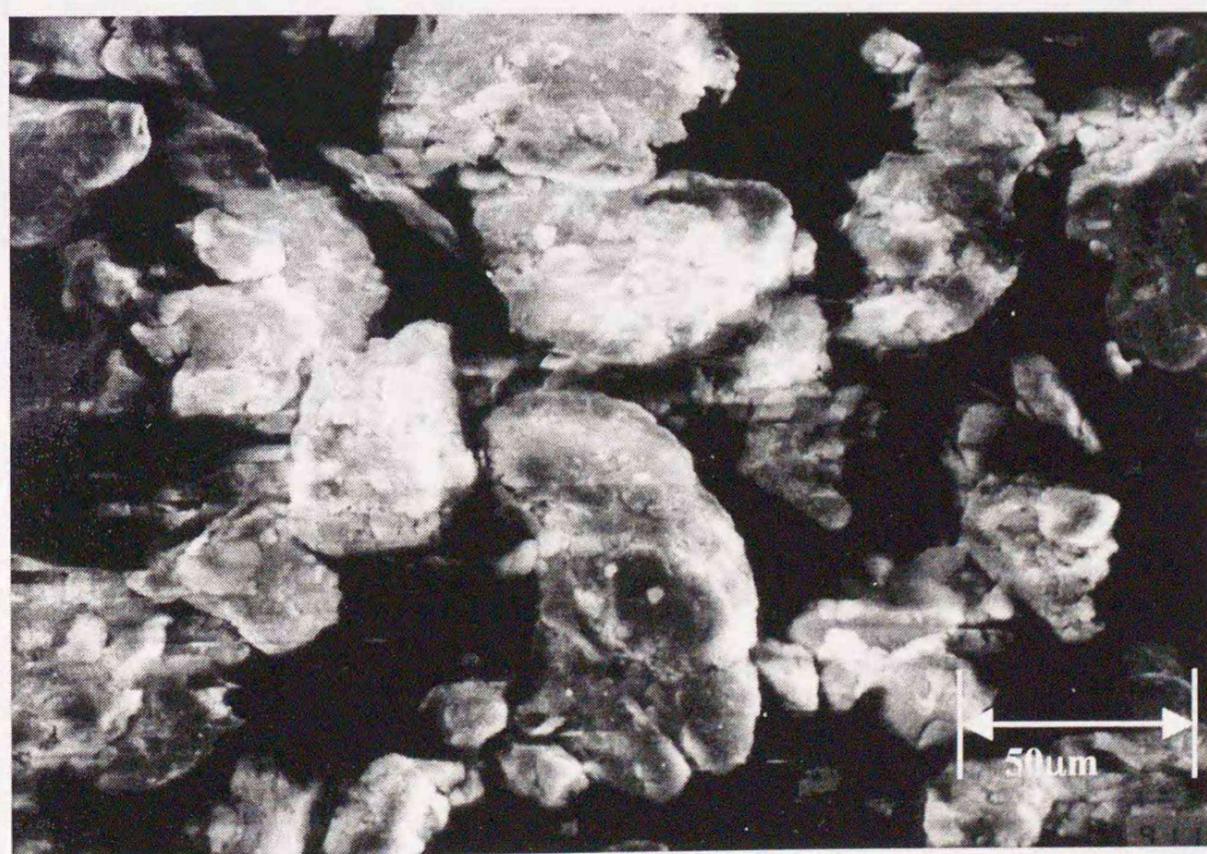
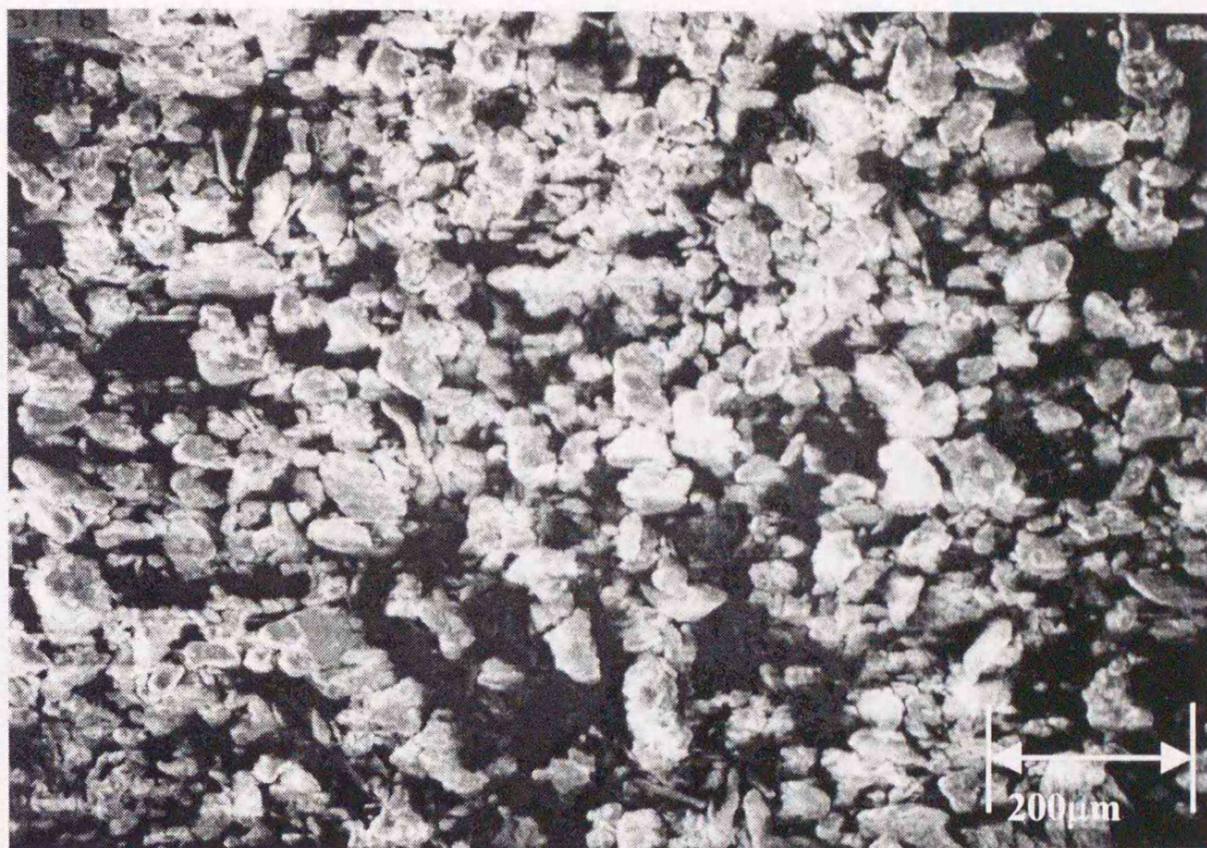


図3-11 モンモリロナイト試料のSEM観察結果（細粒試料）

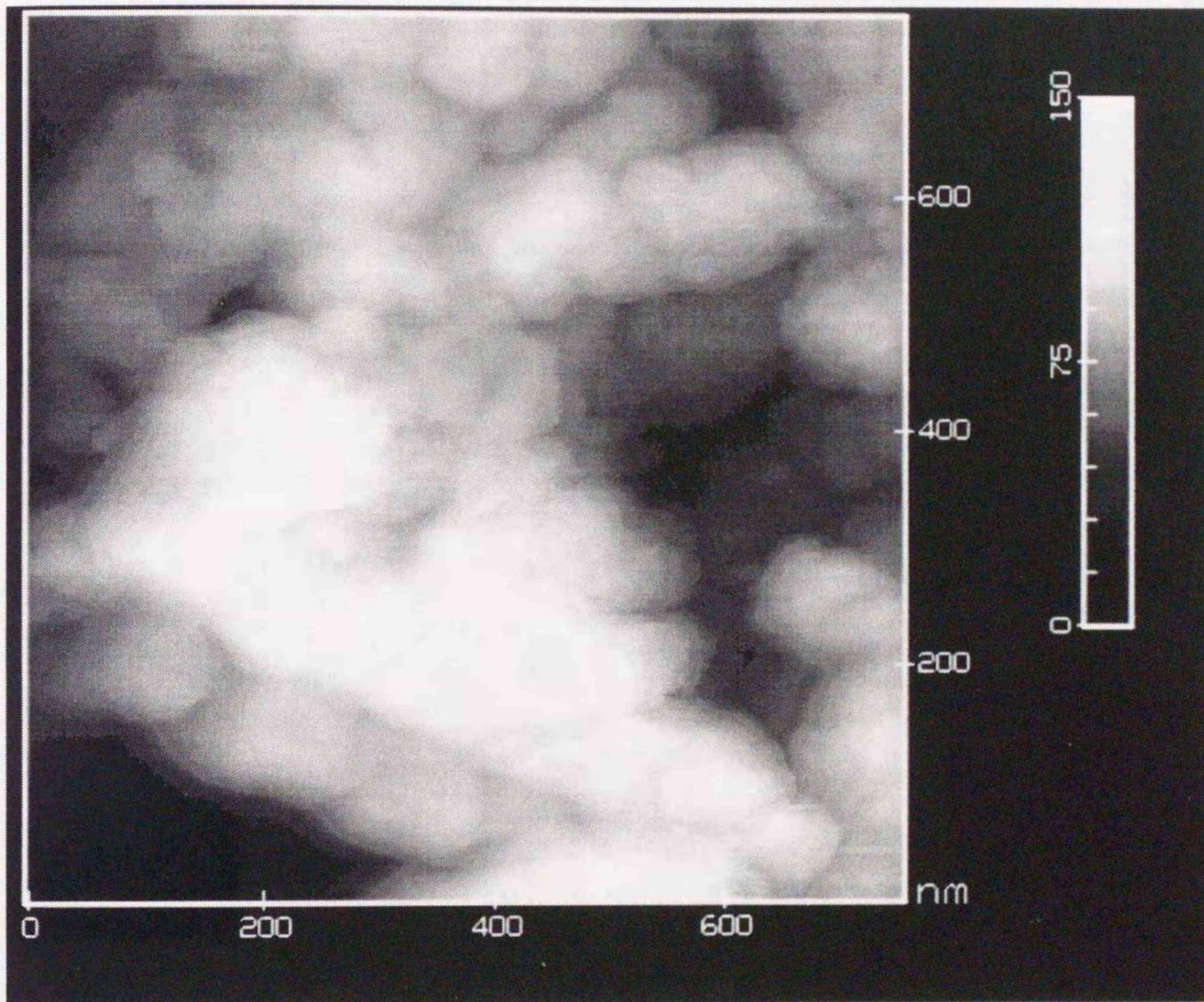


図 3 - 1 2 原子間力顕微鏡観察例  
(粗粒試料、大気雰囲気下、コンタクトモード、800nm×800nm)

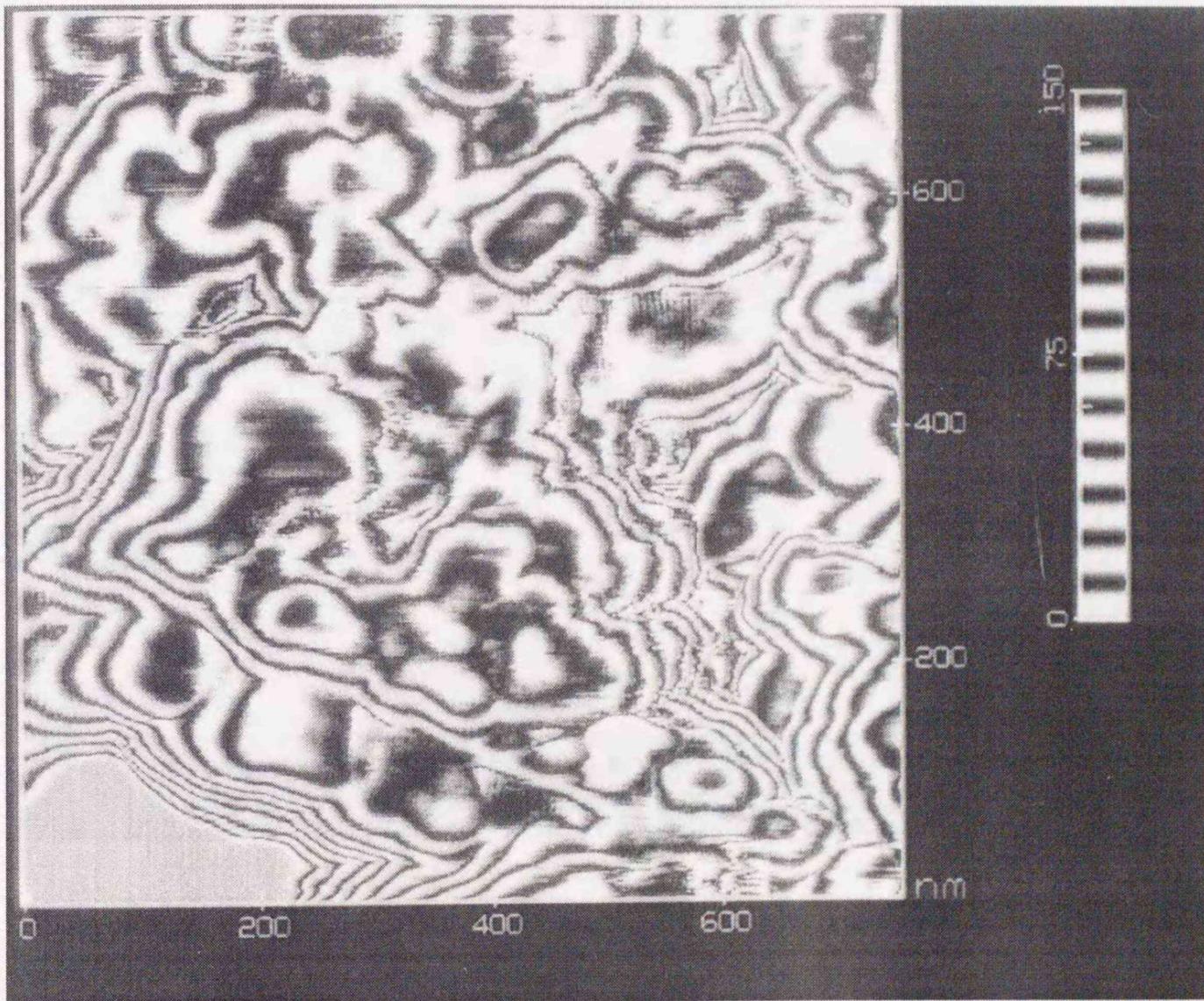


図3-13 原子間力顕微鏡観察例  
(粗粒試料、大気雰囲気下、コンタクトモード、800nm×800nm)

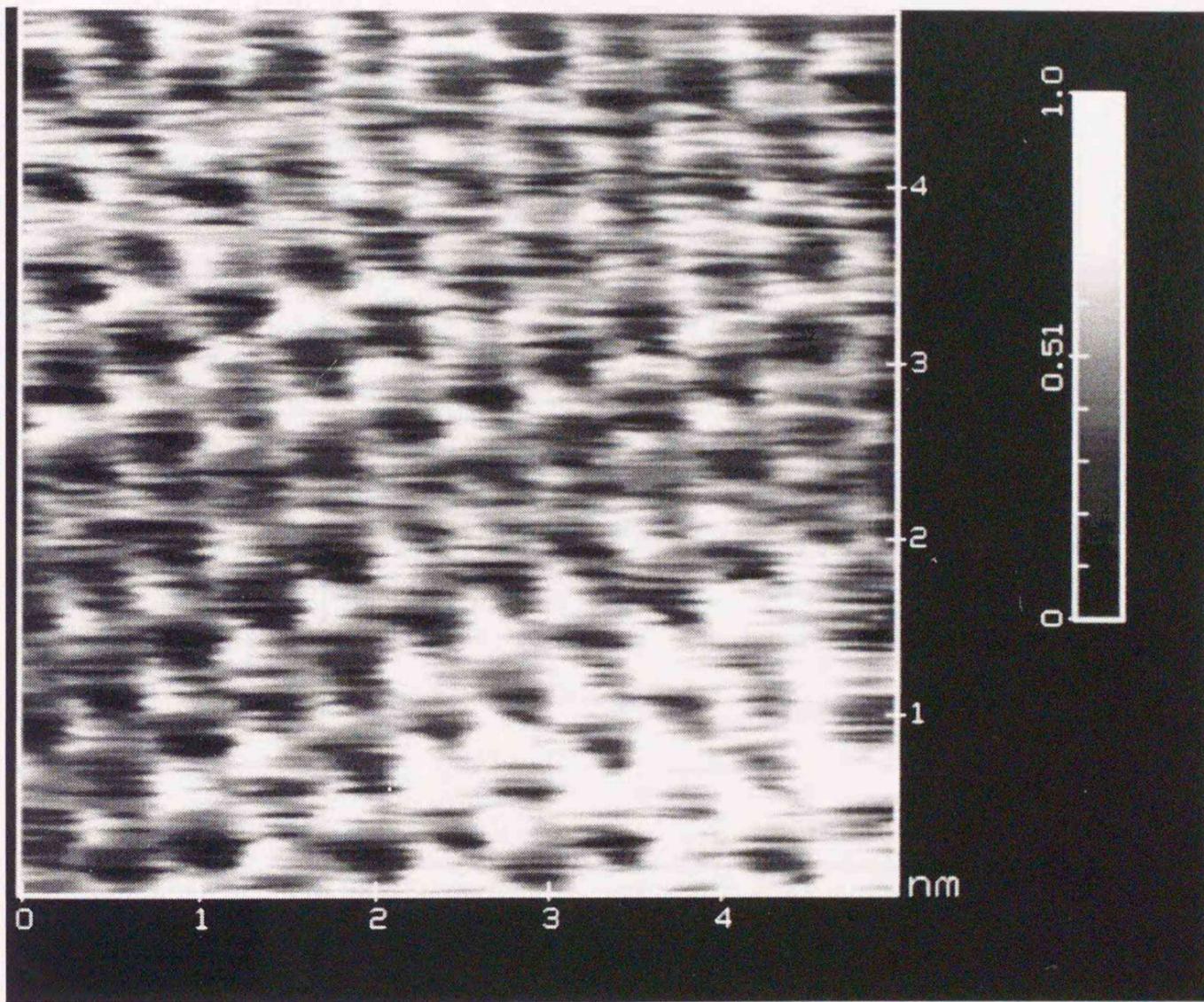


図3-14 原子間力顕微鏡観察例  
(粗粒試料、大気雰囲気下、コンタクトモード、5nm×5nm)

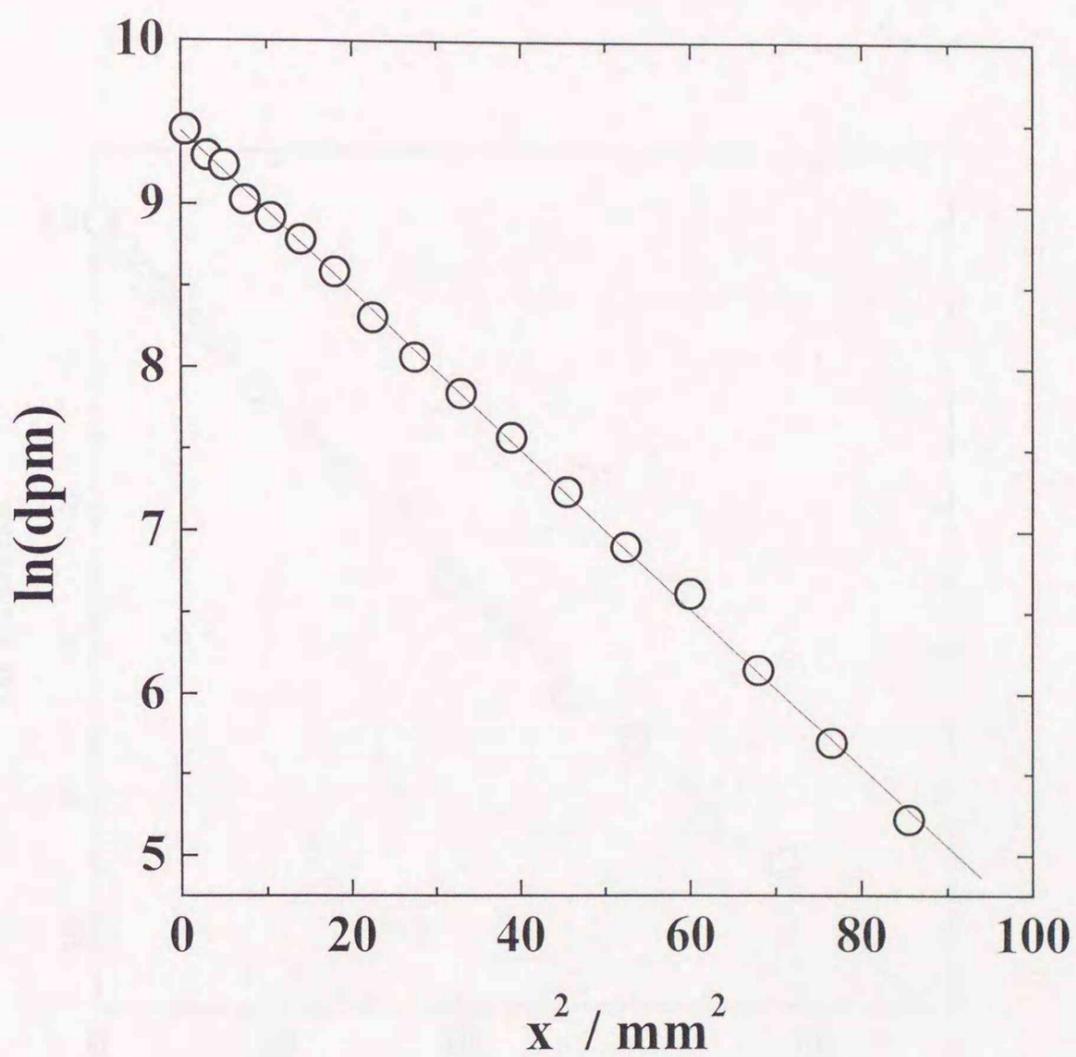


図3-15 濃度プロファイル例

トレーサー：HTO、乾燥密度： $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ 、モンモリロナイト試料：粗粒、

拡散時間：6.6h、見かけの拡散係数： $1.94 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

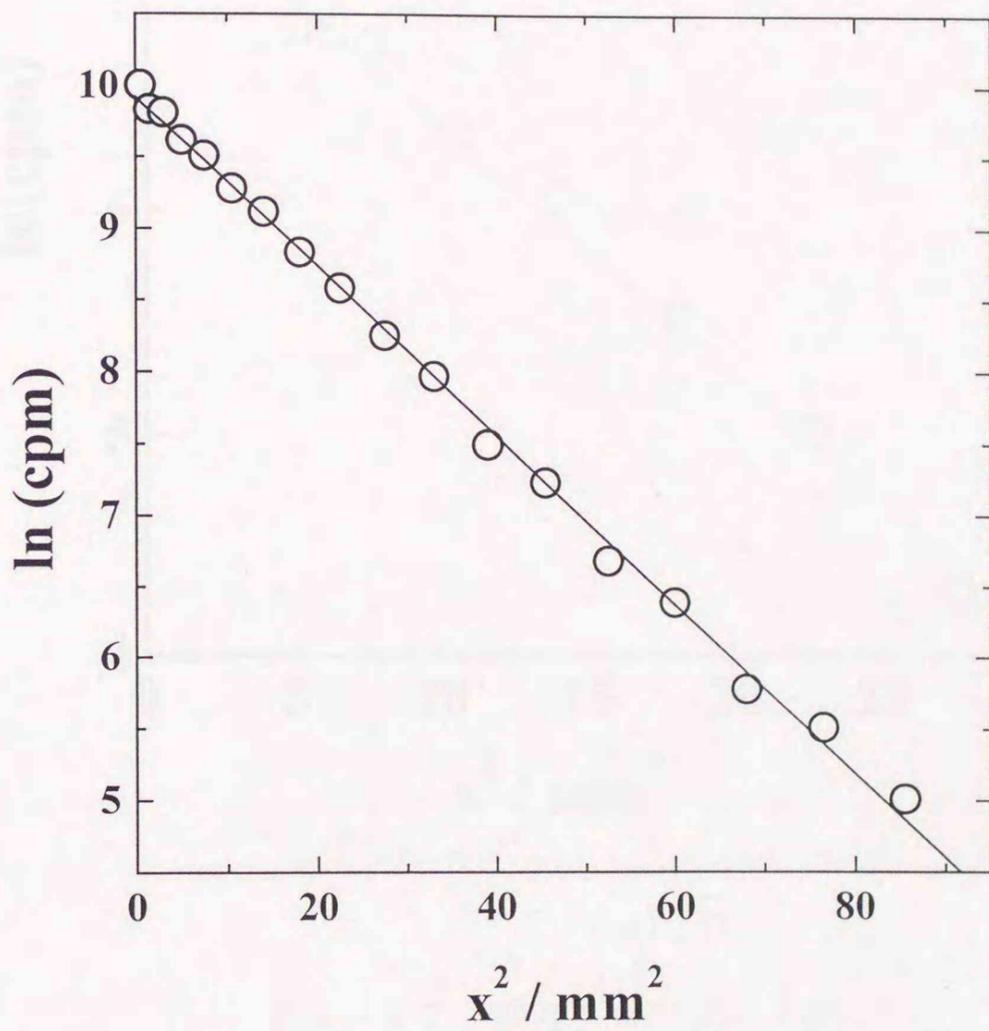


図3-16 濃度プロファイル例

トレーサー： $^{36}\text{Cl}$ 、乾燥密度： $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ 、モンモリロナイト試料：粗粒、

拡散時間：7.2 h、見かけの拡散係数： $1.63 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

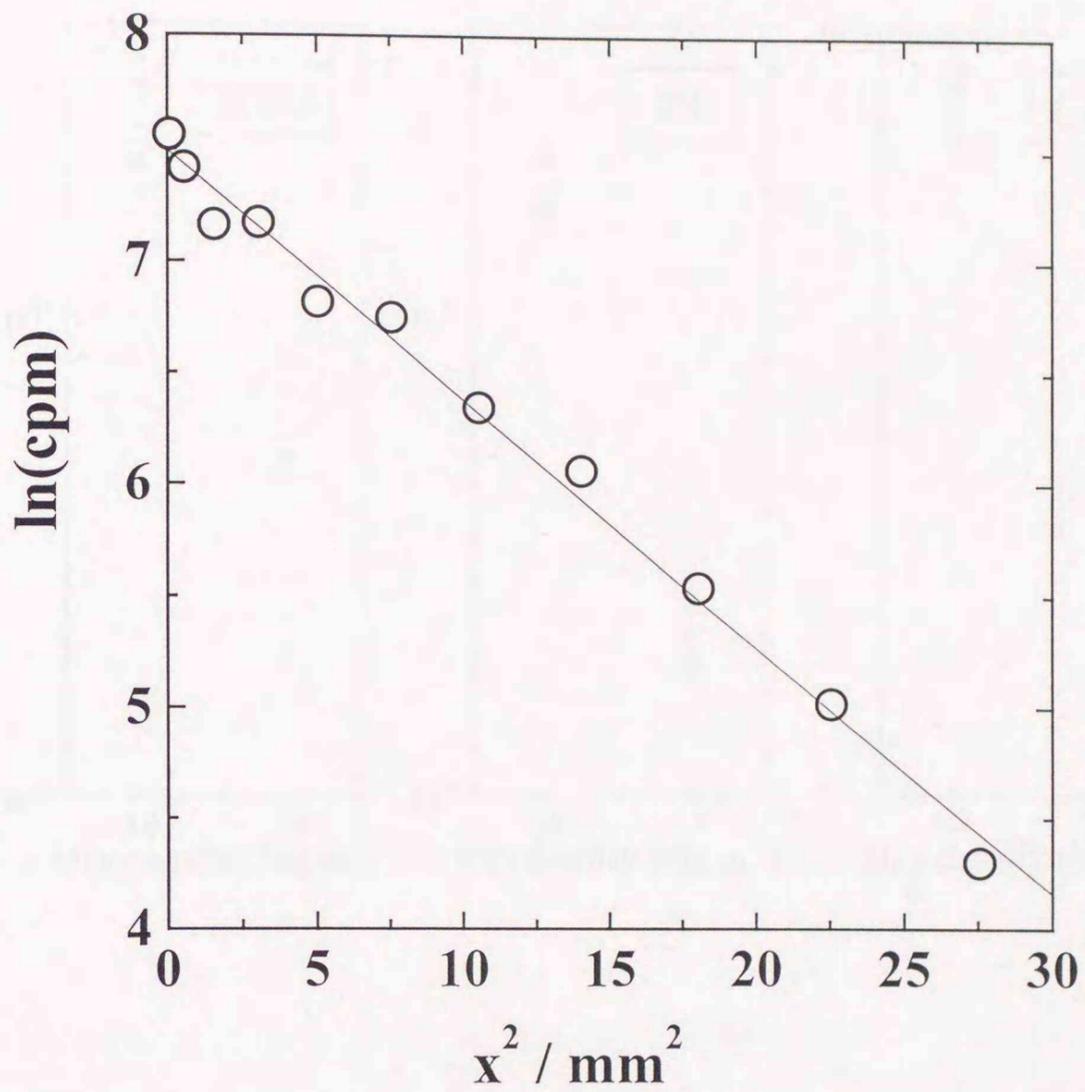


図3-17 濃度プロファイル例

トレーサー： $^{134}\text{Cs}$ 、乾燥密度： $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$ 、モンモリロナイト試料：粗粒、

拡散時間：477.1h、見かけの拡散係数： $1.38 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

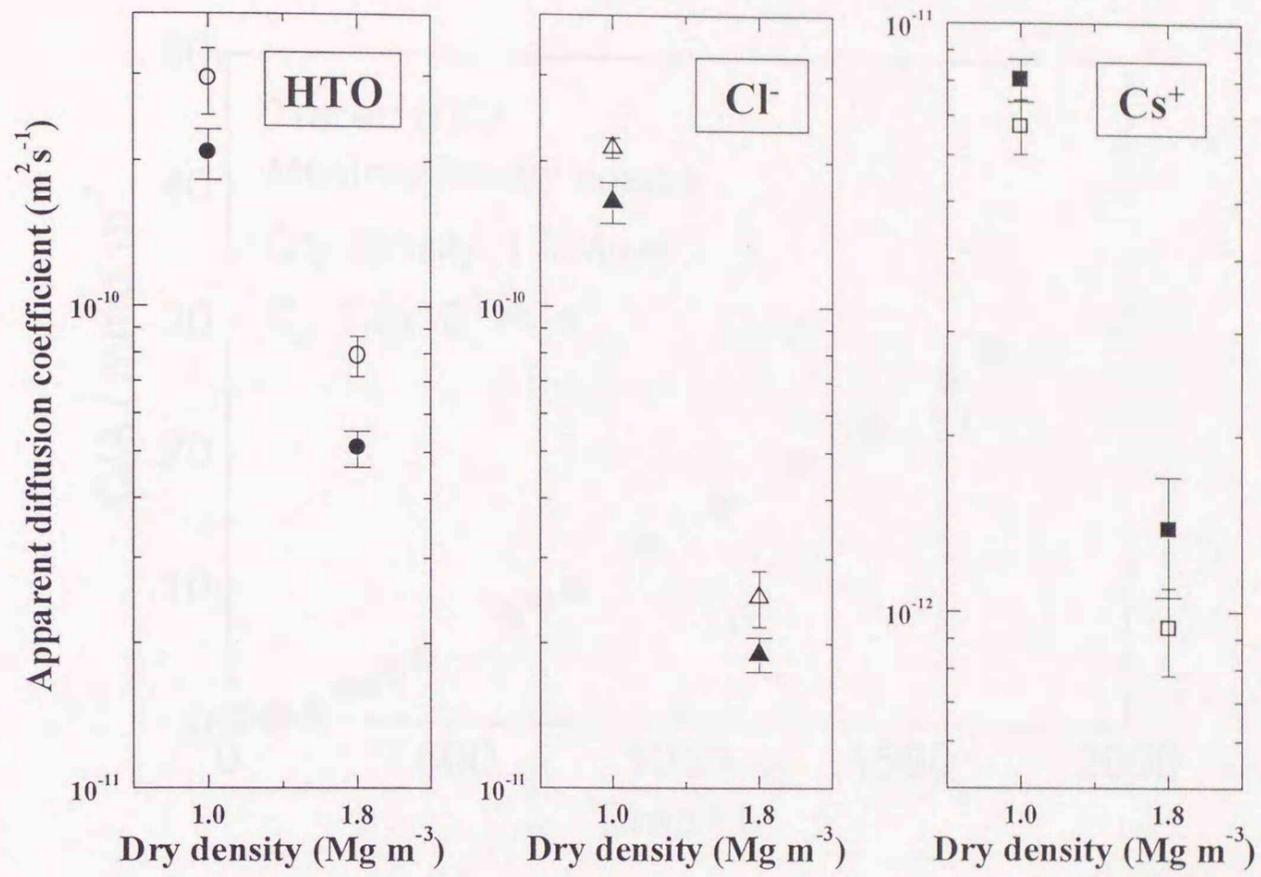


図 3-18 圧密モンモリロナイト中の HTO、Cl<sup>-</sup>および Cs<sup>+</sup>の見かけの拡散係数

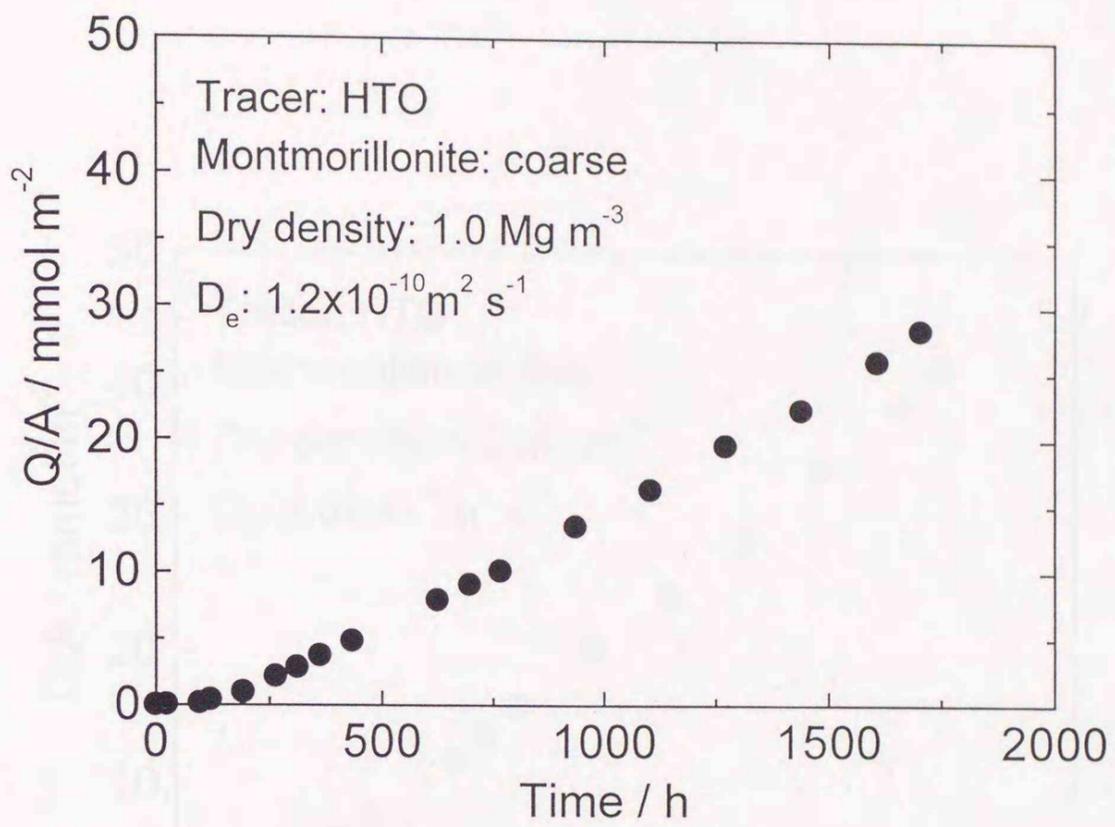


図3-19 定常拡散法におけるトレーサー(HTO)透過量の経時変化I (モンモリロナイト試料: 粗粒、乾燥密度: 1.0 Mg m<sup>-3</sup>、実効拡散係数: 1.2 × 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>、温度: 298 K)

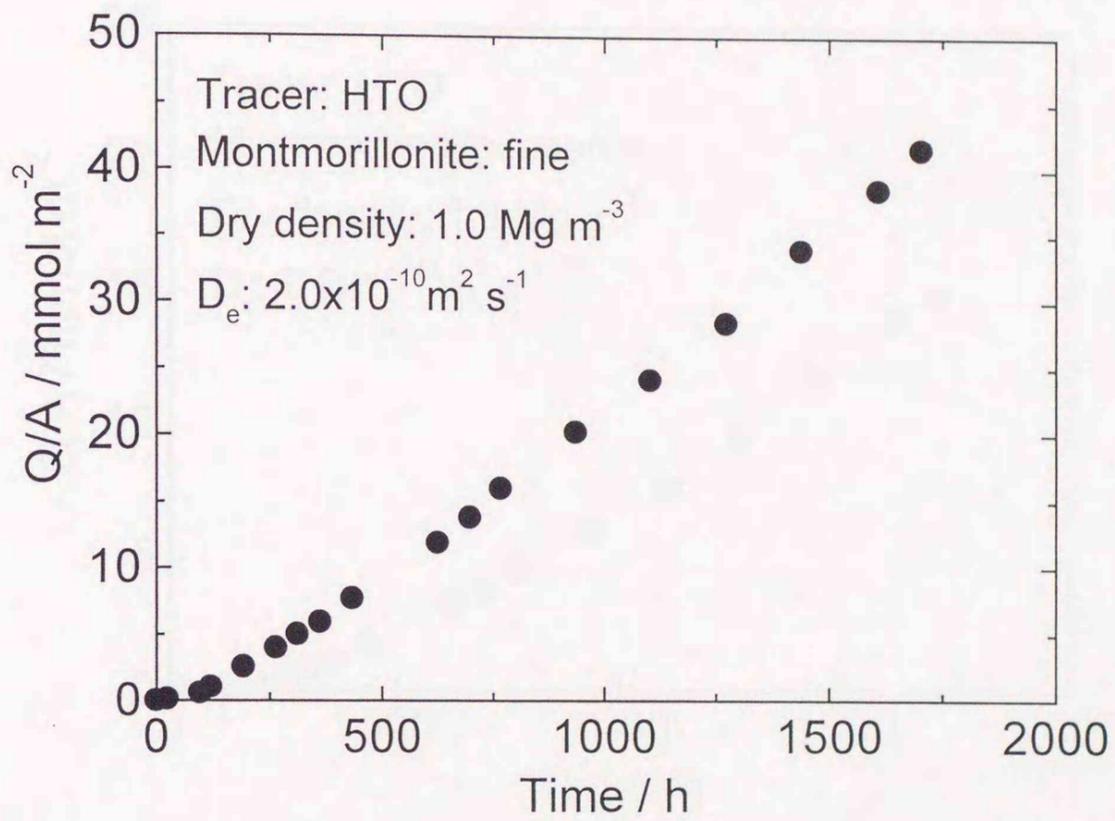


図3-20 定常拡散法におけるトレーサー(HTO)透過量の経時変化II (モンモリロナイト試料: 細粒、乾燥密度:  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ 、実効拡散係数:  $2.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、温度: 298 K)

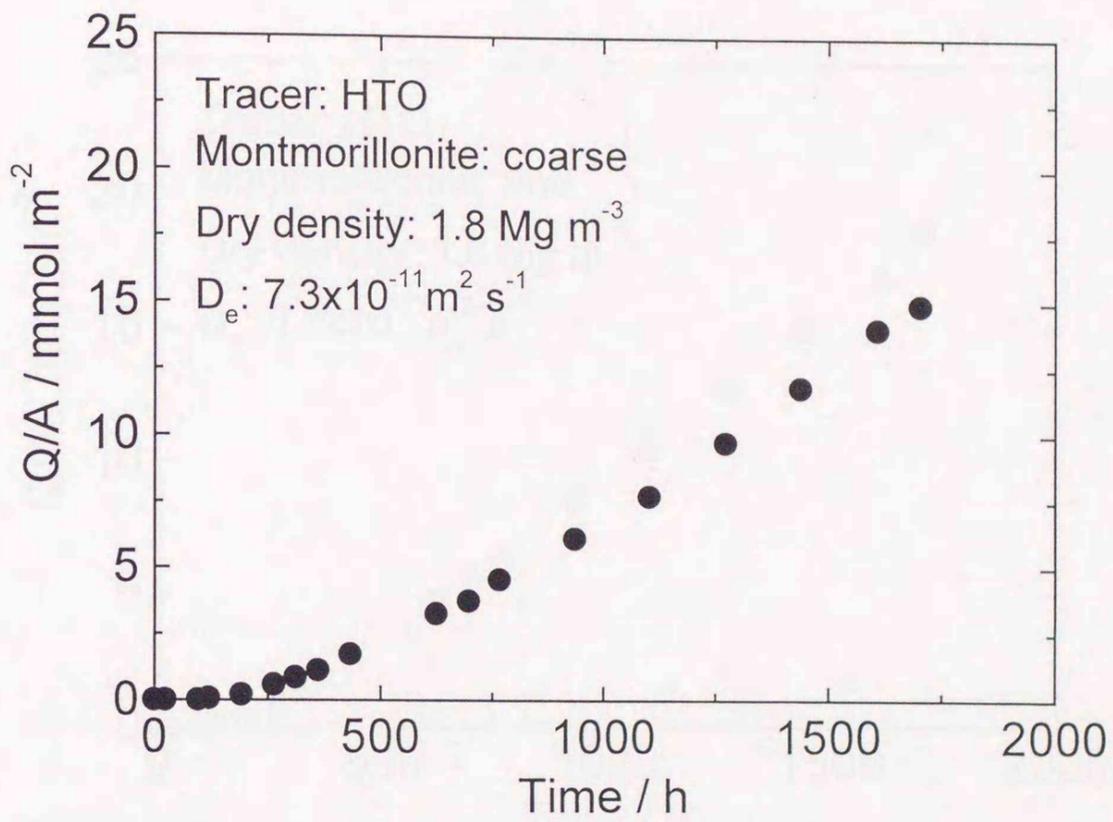


図3-21 定常拡散法におけるトレーサー(HTO)透過量の経時変化 III (モンモリロナイト試料: 粗粒、乾燥密度:  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$ 、実効拡散係数:  $7.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、温度:  $298 \text{ K}$ )

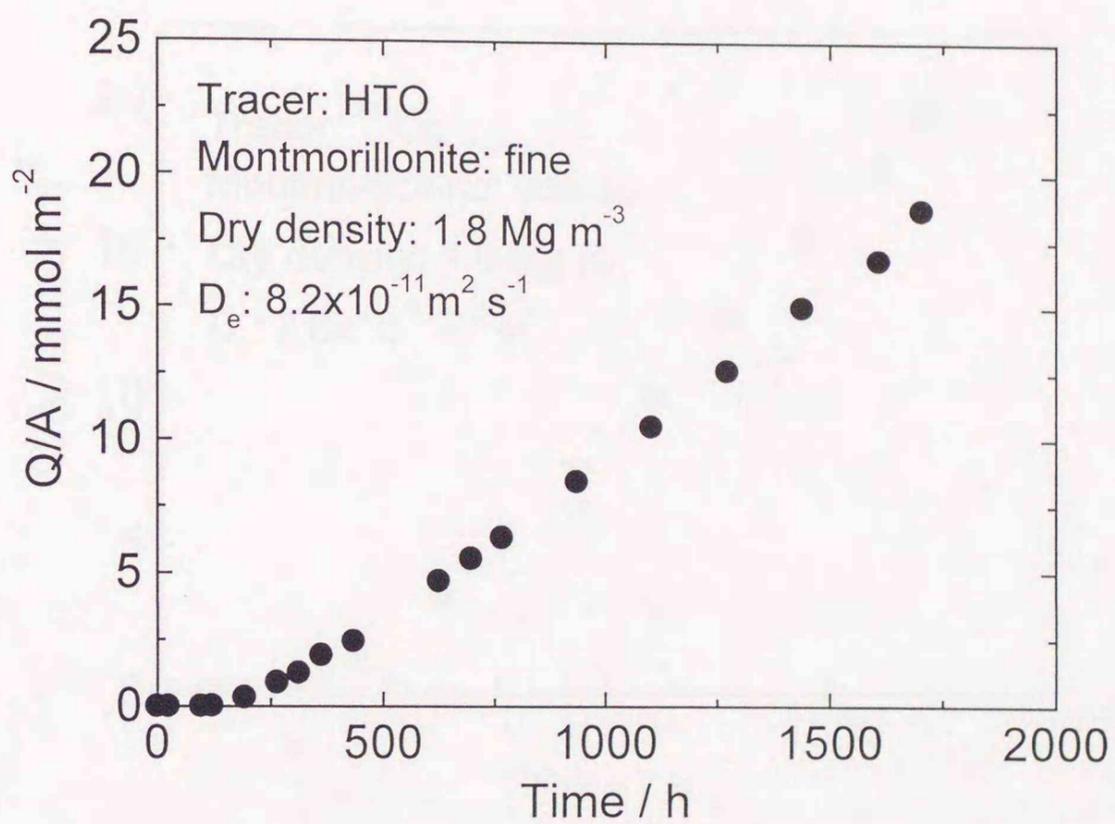


図3-22 定常拡散法におけるトレーサー(HTO)透過量の経時変化IV (モンモリロナイト)

ト試料：細粒、乾燥密度： $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$ 、実効拡散係数： $8.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、温度：298 K)

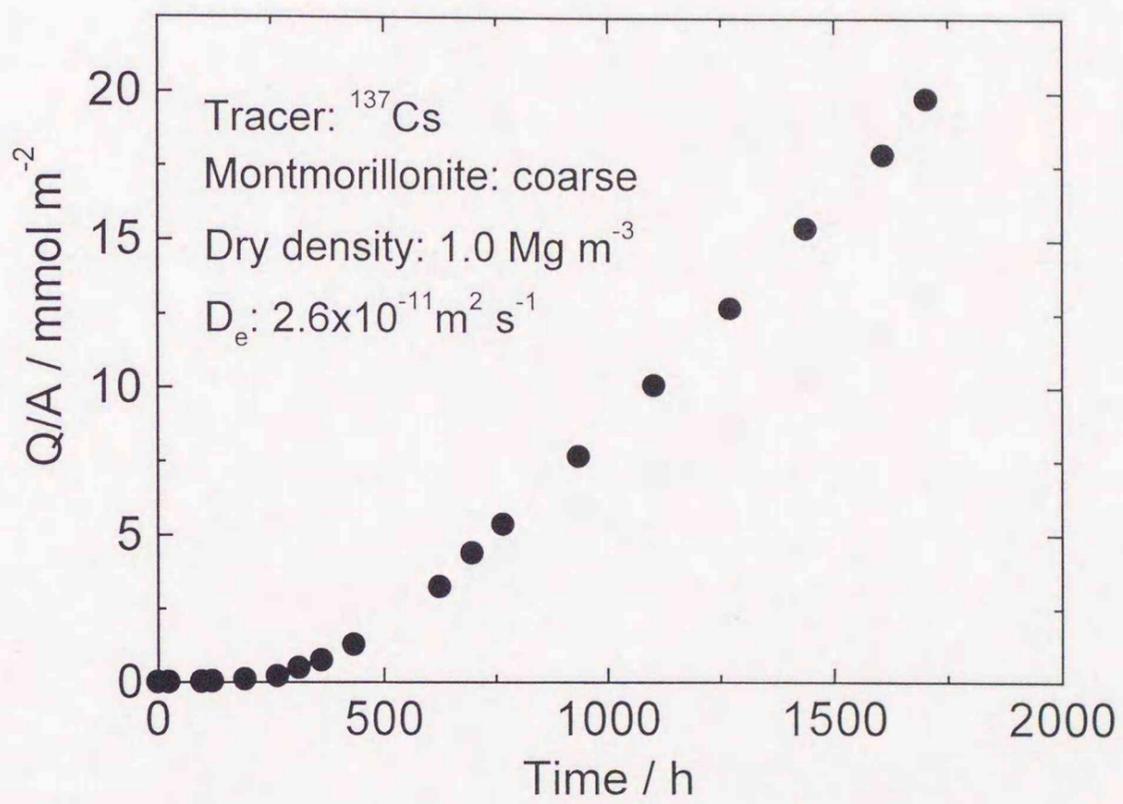


図3-23 定常拡散法におけるトレーサー( $^{137}\text{Cs}$ )透過量の経時変化I (モンモリロナイト試料: 粗粒、乾燥密度:  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ 、実効拡散係数:  $2.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、温度:  $298 \text{ K}$ )

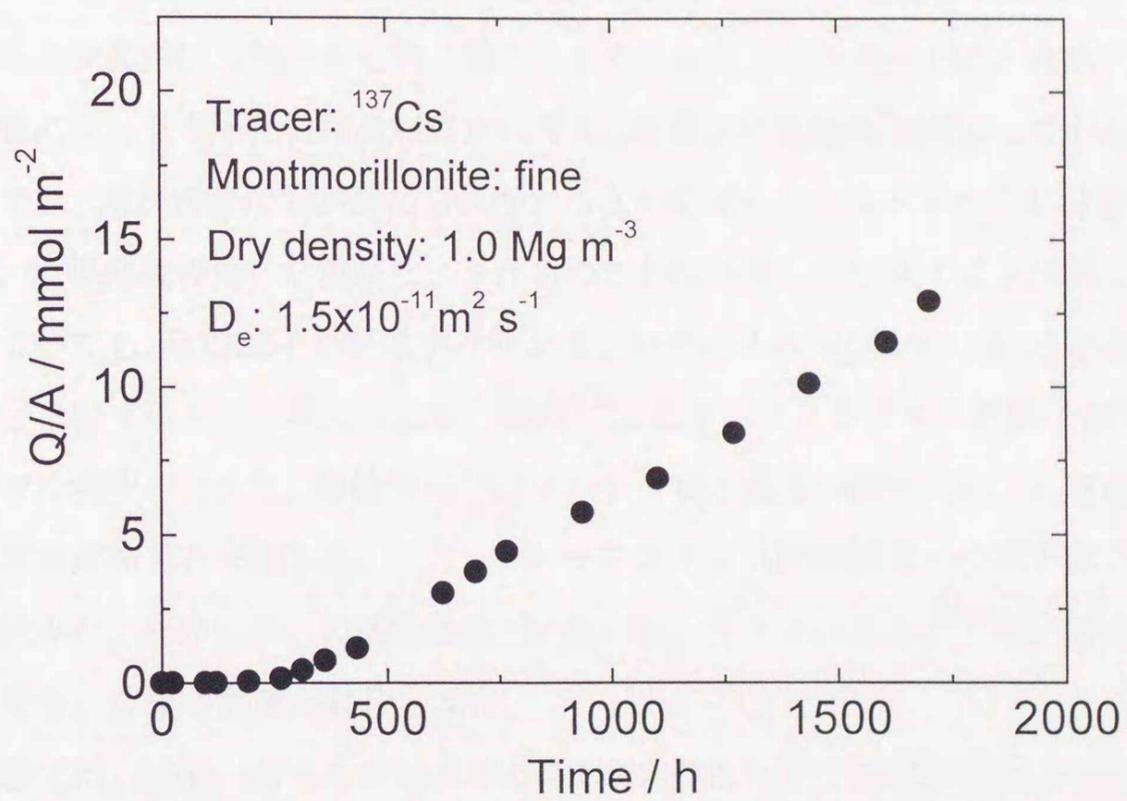


図3-24 定常拡散法におけるトレーサー( $^{137}\text{Cs}$ )透過量の経時変化II (モンモリロナイト試料: 細粒、乾燥密度:  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ 、実効拡散係数:  $1.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、温度:  $298 \text{ K}$ )

### 3. 4 結 言

高レベル放射性廃棄物の地層処分におけるベントナイト緩衝材の性能評価の一環として、粒径の異なる2つのモンモリロナイト試料を調製し、その特性評価を行った。また、それらの試料を用いた拡散実験を行い、HTO、Cl<sup>-</sup>イオンおよびCs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数および実効拡散係数を、乾燥密度1.0Mg m<sup>-3</sup>と1.8Mg m<sup>-3</sup>において決定した。

BET法による比表面積は、細粒試料が粗粒試料に比べて大きな値を示したが、EGME法で求めた比表面積は両試料とも同じ値を示した。また、レーザー回折・散乱式粒度分析測定装置によって求めた粒径分布においても、蒸留水に分散剤を添加して十分分散させた状態では、両試料間に差が認められなかったのに対して、エタノールに分散させた測定では、粒径分布の違いが現れた。これらのことは、モンモリロナイト試料は、粒径が異なっても、その粒子を形成するモンモリロナイトの単位シートには顕著な差がないことを示唆するものと考えられる。SEMによるモンモリロナイト試料の観察では、粗粒試料では塊状の、また、細粒試料ではフレーク状の粒子が認められ、比表面積および粒径分布測定結果と一致した。一方、モンモリロナイト試料観察への原子間力顕微鏡の適用を試みた。その結果、大気雰囲気下において、ナノメートル以下の分解能で容易に観察ができ、今後の展開が期待された。

拡散実験では、HTO、Cl<sup>-</sup>イオンおよびCs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数および実効拡散係数に対するモンモリロナイト粒径の影響を見出した。HTOおよびCl<sup>-</sup>イオンでは見かけおよび実効拡散係数ともに細粒試料で高い値が得られた。また、空隙率と見かけの拡散係数から計算で求めた実効拡散係数は、乾燥密度1.0 Mg m<sup>-3</sup>では良く一致したが、乾燥密度1.8 Mg m<sup>-3</sup>では実験値の方が大きな値を示し、細孔拡散モデルが成り立たなかった。

Cs<sup>+</sup>イオンの拡散では、粒径の影響はHTOの場合と逆になっており、粗粒試料において高い拡散係数が得られた。収着の影響が無い実効拡散係数においても、Cs<sup>+</sup>イオンにこのような傾向が認められたことは、細孔拡散モデルでは説明できず、今後の検討が必要となった。

参照文献

- <sup>1</sup> B. Torstenfelt, K. Andersson, H. Kipatsi, B. Allard and U. Olofsson, Diffusion measurements in compacted bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, 295-302(1982)
- <sup>2</sup> H. Sato, T. Ashida, Y. Kohara, M. Yui and N. Sasaki, Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite, Journal Nuclear Science and Technology, **29**, 873-882 (1992)
- <sup>3</sup> H. Kim, T. Suk, S. Park and C. Lee, Diffusivities for Ions through Compacted Na-Bentonite with Varying Dry Bulk Density, Waste Management, **13**, 303-308 (1993)
- <sup>4</sup> A. Muurinen, P. Penttilä-Hiltunen, K. Uusheimo, Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, 743-748 (1989)
- <sup>5</sup> S. C. H. Cheung and M. N. Gray, Mechanism of ionic diffusion in dense bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, 677-681(1989)
- <sup>6</sup> J. A. Berry and K. A. Bond, Studies of the extent of surface diffusion in the migration of radionuclides through geological materials, Radiochimica Acta, **58/59**, 329-335 (1992)
- <sup>7</sup> F. M. Jahnke and C. J. Radke, US DOE Rep., LBL-20406 (1985)
- <sup>8</sup> T. E. Eriksen, M. Jansson, Diffusion of I, Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> in compacted bentonite – Anion exclusion and surface diffusion, SKB Tech. Rep., Swedish Nuclear Fuel Supply Company, 96-16(1996)
- <sup>9</sup> D. W. Oscarson, Surface Diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays?, Clays & Clay Minerals, **42**, 534-543(1994)
- <sup>10</sup> A. Muurinen, VTT Publications 168, (1994)
- <sup>11</sup> H. Kato, M. Muroi, N. Yamada, H. Ishida and H. Sato, Estimation of effective diffusivity in compacted bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIIX, 277-284(1995)
- <sup>12</sup> 佐藤治夫、芦田敬、小原幸利、油井三和、梅木博之、石川勝彦、ベントナイトおよび岩石中の実効拡散係数、動燃技術資料、PNC TN8410 92-164(1992)
- <sup>13</sup> M. Ochs, M. Boonekamp, H. Wanner, H. Sato and M. Yui, A quantitative model for ion diffusion in compacted bentonite, Radiochimica Acta, **82**, 437-443(1998)
- <sup>14</sup> T. Kozaki, H. Sato, A. Fujishima, S. Sato and H. Ohashi, Journal Nuclear Science and Technology, **33**, 522-524(1996)
- <sup>15</sup> T. Kozaki, H. Sato, A. Fujishima, N. Saito, S. Sato and H. Ohashi, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX, 893-900(1997)
- <sup>16</sup> T. Kozaki, A. Fujishima, S. Sato and H. Ohashi, Nuclear Technology, **121**, 63-69(1998)
- <sup>17</sup> T. Kozaki, N. Saito, A. Fujishima, S. Sato and H. Ohashi, Journal Contaminant Hydrology, **35**, 67-75(1998).
- <sup>18</sup> 斉藤暢彦、佐藤大樹、藤島 敦、小崎 完、佐藤正知、大橋弘士、日本原子力学会 1997 年秋の大会予稿集、那覇、I36、(1997)
- <sup>19</sup> 佐藤大樹、斉藤暢彦、藤島 敦、小崎 完、佐藤正知、大橋弘士、日本原子力学会 1997 年秋の大会予稿集、那覇、I37、(1997)
- <sup>20</sup> I.M. Eltantawy and P.W. Arnold, Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether(EGME) method for surface area estimations of clays, Journal of Soil Science, **24**, 232-238(1973)
- <sup>21</sup> J. Crank, The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Clarendon Press, 11-21 (1975)
- <sup>22</sup> J. H. Wang, C. V. Robinson and I. S. Edelman, Self-diffusion and structure of liquid water. III. Measurement of the self-diffusion of liquid water with H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup> and O<sup>18</sup> as tracers, Journal of American Chemical Society, **75**, 466-470(1953)
- <sup>23</sup> R. A. Robinson and R. H. Stokes, Electrolyte Solutions, 2nd ed., Academic Press, (1959)

## 第4章 Na型モンモリロナイト中のイオンの拡散挙動

### 4.1 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、オーバーパックが処分後数百年から千年の間放射性核種をその内部に確実に封じ込め、さらにそのオーバーパックの健全性が損なわれた後は、緩衝材が放射性核種の外部への移行を遅延させるバリアとして働くことによって、処分全体の安全性を超長時間にわたって確保する仕組みになっている。このため、地層処分の安全評価を行う上で、圧密したベントナイト中の物質移行挙動の解明が重要な研究課題の一つとして挙げられている。

圧密ベントナイト中の物質移動は、圧密ベントナイトが低い透水係数を有していることから、おもに拡散が支配していると考えられ、第1章で述べたように、多くの研究者によって細孔拡散モデル<sup>1,2</sup>や表面拡散モデル<sup>3,4,5,6,7,8</sup>あるいは電気二重層モデル<sup>9,10,11</sup>を用いた実験データの解釈が試みられてきた。しかしながら、両拡散モデルとも観察される拡散現象のすべてを矛盾なく説明するには至っておらず、さらに詳細な検討が望まれている。

拡散の活性化エネルギーは、拡散過程を検討する上で重要なパラメータの一つである。これは、例えば、粘土の圧密度を増加させた際に、細孔拡散が支配的なプロセスであった場合には活性化エネルギーは自由水中の値と等しくなるとともに、その値は圧密度の影響を受けないと予想されるのに対し、表面拡散の関与など拡散プロセスに変化が見られる場合には、活性化エネルギーにも変化が現れることが期待されるためである。こうした観点からの研究は、懸濁液中あるいは比較的圧密度の低い試料に対して多くなされている<sup>12,13,14,15</sup>。しかし、地層処分環境のような高い圧密状態下の粘土試料中に対する拡散の活性化エネルギーの報告例は限られており、乾燥密度  $0.6 \sim 1.3 \text{ Mg m}^{-3}$  の玄武岩-ベントナイト混合物中のHTOおよびCl<sup>-</sup>イオンに対する Relyea らの報告 (HTO:  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、Cl<sup>-</sup>イオン:  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>16</sup>、圧密ベントナイト中のI<sup>-</sup>イオンに対する Oscarson らの報告 ( $17.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>17</sup>、乾燥密度  $1.75 \text{ Mg m}^{-3}$  のベントナイト-砂混合物中のCl<sup>-</sup>イオンに対する Robin らの報告 ( $17.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、見かけの拡散係数の報告値からの計算)<sup>18</sup>の他、塚本らによる乾燥密度  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$  の圧密ベントナイト中のCs<sup>+</sup>イオンの拡散の活性化エネルギー ( $10 \sim 22 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>19</sup>、Sato らによる乾燥密度  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$  のベントナイト中のNi<sup>2+</sup>イオンの拡散の活性化エネルギー ( $17.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>20</sup>、また鳥養による圧密モンモリロナ

イト中の HTO の拡散の活性化エネルギー ( $16.8 \sim 19.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>21</sup>があるのみである。このうち、Oscarson ら、塚本ら、Sato らは、得られた活性化エネルギーが自由水中の値とほぼ一致することから、細孔拡散が支配的な拡散プロセスであると示唆しているが、その一方で、鳥養は HTO の活性化エネルギーがモンモリロナイト試料の圧密度に依存せずほぼ一定であったことから、HTO の拡散では層間の寄与が大きいと示唆するなど、その解釈も確立されたものではない。

そこで、ここでは、Na 型モンモリロナイトの主たる交換性陽イオンである  $\text{Na}^+$  イオン、 $\text{Na}^+$  イオンと同様に 1 価の陽イオンであり、その同位元素に比較的長い半減期のために安全評価上問題となる  $^{135}\text{Cs}$  を持つ  $\text{Cs}^+$  イオン、典型的な 2 価の陽イオンとして  $\text{Sr}^{2+}$  イオン、さらに安定な陰イオンとして  $\text{Cl}^-$  を拡散種として選び、それぞれのイオンの拡散の活性化エネルギーを乾燥密度を変えて測定した。また、各乾燥密度におけるモンモリロナイト試料の含水率を重量分析により、底面間隔を X 線回折法により求め、圧密度の増加に伴うモンモリロナイトの微細構造の変化と拡散の活性化エネルギーとの関連から、モンモリロナイト中のイオンの拡散メカニズムについて検討を加えた。

## 4. 2 実験方法

### 4. 2. 1 モンモリロナイト試料の調製

実験に用いたモンモリロナイト試料はクニミネ工業製クニピアFである。モンモリロナイト試料は、第3. 2. 1節に述べた方法により、交換性陽イオンをNa型に置換・精製し、粒径を100-200メッシュ（粒径75-150 $\mu\text{m}$ ）とした。

精製したモンモリロナイト粉末は、約105 $^{\circ}\text{C}$ のオーブン中で乾燥させて水分を除去した後、所定の乾燥密度の試料となるように圧縮成型し、X線回折法用には直径20mm、高さ10mm、乾燥密度0.7~1.8 $\text{Mg m}^{-3}$ の円柱状ペレット、拡散実験用には直径20mm、高さ20mm、乾燥密度1.0~1.8 $\text{Mg m}^{-3}$ の円柱状ペレットとした。円柱状ペレットは、ステンレス鋼製焼結フィルター（孔サイズ2 $\mu\text{m}$ ）を介して室温でイオン交換水と接触させ膨潤させた。膨潤時間は、高さ10mmの試料で約10日、高さ20mmの試料で30日とした。

### 4. 2. 2 底面間隔および含水率測定

膨潤した圧密モンモリロナイト試料の底面間隔はX線回折法により決定した。測定は、モンモリロナイト試料を内部で膨潤させたアクリル樹脂製チューブを、図4-1に示す専用試料ホルダーを用いて回折装置に取り付けて行った。試料表面は、モンモリロナイト試料をチューブの片側から押し出し、余分の試料を削り取って整えた。測定は、Mac Science社製MXP<sup>3</sup>回折装置を用いて、Cu-K $\alpha$ 線で、 $2\theta$ が3~8 $^{\circ}$ の範囲で行った。測定時間は、水分の蒸発に伴う試料の変化を避けるため、膨潤状態からのアクリルチューブの取り出しを含めて1サンプル当たり5分以内とした。

膨潤したモンモリロナイト試料の含水率は、第3. 2. 3節で述べた方法により、378Kのオーブン中で乾燥前後の試料の重量差から、(3-1)式を用いて決定した。

### 4. 2. 3 見かけの拡散係数と活性化エネルギーの決定

見かけの拡散係数は、第3. 2. 3節に述べた非定常拡散法によって行った。すなわち、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の片面に、トレーサー溶液を約10 $\text{mm}^3$ 均一に塗布し、塗布面をあわせて組み立て拡散させた。拡散

時間は、(3-4)式の条件を満たすように、核種およびペレットの乾燥密度に応じて5~1345時間とした。なお、本実験のRIトレーサーには、日本アイソトープ協会製の $^{22}\text{Na}$ 、 $^{85}\text{Sr}$ 、 $^{36}\text{Cl}$  および京都大学原子炉実験所の圧気照射施設において中性子束  $2.75 \times 10^{17} \text{ n m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  で60分間照射した $^{134}\text{CsCl}$ を用いた。スライス片中の $^{22}\text{Na}$ 、 $^{85}\text{Sr}$  および $^{134}\text{Cs}$ の放射能は、NaIシンチレーションカウンター(Aloka社製ARC-380)を用いて、また、 $^{36}\text{Cl}$ の放射能は液体シンチレーションカウンター(Aloka社製LSC-3500またはAloka社製LSC-5100)をそれぞれ用いて、第3.2.2節に述べた方法にて測定した。

見かけの拡散係数は、トレーサーの濃度分布から(3-4)式を用いて決定した。また、拡散の活性化エネルギーは、アレニウスの式

$$D = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4-1)$$

$D$  : 拡散係数( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )

$A$  : 定数

$R$  : 気体定数( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$T$  : 拡散温度(K)

$E_a$  : 見かけの活性化エネルギー( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

の両辺の自然対数をとった次式

$$\ln D = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (4-2)$$

に基づき、横軸に $1/T$ 、縦軸に $\ln D$ をとり、最適化直線の傾き $-E_a/R$ から決定した。

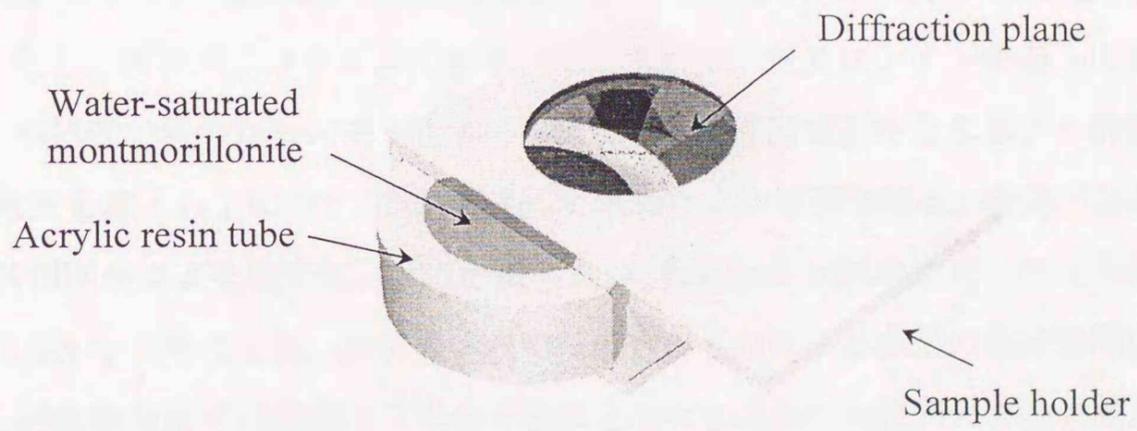


図 4 - 1 X線回折用試料ホルダー図

#### 4. 3 結果と考察

##### 4. 3. 1 含水率とモンモリロナイトの底面間隔

膨潤した圧密モンモリロナイト試料のX線回折プロファイルを図4-2に、またピーク位置より求めたモンモリロナイト試料の底面間隔および重量測定から求めたモンモリロナイト試料の含水率を表4-1に示す。

乾燥密度  $1.0 \sim 1.3 \text{ Mg m}^{-3}$  の試料の底面間隔は、粉末試料が層間に3水分子層を有する場合の底面間隔  $1.88 \text{ nm}$ <sup>22</sup> とほぼ同じ値となった。一方、乾燥密度  $1.6 \text{ Mg m}^{-3}$  以上では、粉末試料が層間に2水分子層を有する場合とほぼ同じ  $1.56 \text{ nm}$  前後の値を示した。また、乾燥密度  $1.4$  および  $1.5 \text{ Mg m}^{-3}$  の試料では、3水分子層と2水分子層の共存を示す2本のピークが認められた。乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  未満の試料では、両ピークとも認められなかった。ここで、Madsenら<sup>23</sup>が行ったように、モンモリロナイト試料の比表面積を  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  とし、モンモリロナイト中のすべての水がモンモリロナイト表面上にあると仮定して、本研究で用いたモンモリロナイト試料の平均底面間隔を含水率より計算で求めた。計算結果を表4-1に示す。計算によって求めた平均底面間隔は、乾燥密度の高い試料ではX線回折による測定値とほぼ一致したが、低乾燥密度試料においては測定値は計算値より低い。このことは、高乾燥密度では仮定のとおりほとんどの水が層間にあるのに対し、低乾燥密度では層間に3水分子層以上の水を含んだ比較的大きな空間あるいは細孔が存在しうることを示唆している。また、乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  未満の試料では、層間は大きく広がり、今回用いたXRDの測定角内では観察できない4水分子以上の層間になっていたと考えられる。

##### 4. 3. 2 イオンの見かけの拡散係数と細孔拡散モデルによる評価

拡散実験において得られた  $\text{Na}^+$  イオンの自己拡散係数および  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cs}^+$  ならびに  $\text{Cl}^-$  イオンの見かけの拡散係数をそれぞれ表4-2、4-3、4-4および4-5に示す。

拡散温度  $298 \text{ K}$  における  $\text{Na}^+$  イオンの自己拡散係数の乾燥密度依存性を図4-3に示す。 $\text{Na}^+$  イオンの拡散温度  $298 \text{ K}$  における自己拡散係数は、乾燥密度  $0.7 \sim 1.8 \text{ Mg m}^{-3}$  の範囲で  $2.1 \times 10^{-11} \sim 1.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  であり、これらは、Oscarsonらの報告値 ( $4.9$  および  $6.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、拡散温度： $296 \text{ K}$ 、乾燥密度  $1.25 \text{ Mg m}^{-3}$ )<sup>24</sup> ならびに Muurinenらの報告値<sup>25</sup> ( $3.0 \sim 5.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、拡散温度：室温、乾燥密度  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$ ) と同程度である。

$\text{Sr}^{2+}$ イオンの拡散温度 298K における見かけの拡散係数の乾燥密度依存性を、室温における未精製モンモリロナイト試料に対する Sato らの報告値<sup>2</sup>とともに図 4-4 に示す。本研究で得られた拡散温度 298K における  $\text{Sr}^{2+}$ イオンの拡散係数は、 $3.4 \times 10^{-12} \sim 1.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  であり、乾燥密度  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$  の値を除いて Sato らの報告値より若干高めではあるが、ほぼ一致した値となった。

同様の傾向が  $\text{Cs}^+$ イオンについても認められた。図 4-5 に本研究で得られた拡散温度 298K における見かけの拡散係数の乾燥密度依存性を、室温における未精製モンモリロナイト試料に対する Sato らの報告値<sup>2</sup>とともに示す。本研究で得られた見かけの拡散係数は、同一試料、同一温度で行った Sato らの実験結果と比較すると、すべての乾燥密度において 1.3~2.4 倍高い値となっている。

$\text{Cl}^-$ イオンの見かけの拡散係数の拡散温度 298K における乾燥密度依存性を、Kim ら<sup>3</sup> および Muurinen ら<sup>4</sup> の報告値とともに図 4-6 に示す。Muurinen らは、 $\text{Cl}^-$ イオンの見かけの拡散係数は乾燥密度の増加とともに指数関数的に単調に減少すると報告しているのに対して、Kim らは高乾燥密度領域において急激に減少すると報告している。本研究では、Muurinen らの報告と同様に、得られた拡散係数は乾燥密度の増加とともに指数関数的に単調に減少する傾向を示しており、Kim らの報告のような乾燥密度の増加に伴う見かけの拡散係数の急激な減少は認められなかった。

本研究で求めた見かけの拡散係数を、HTO の見かけの拡散係数が報告されている乾燥密度  $1.0 \sim 1.8 \text{ Mg m}^{-3}$  の範囲で第 3 章の(3-7)式で表される細孔拡散モデルを用いて評価し、空隙経路の幾何学的因子と分配係数を決定した。

まず、幾何学的因子  $f$  および屈曲度  $\epsilon$  は、HTO や  $\text{Cl}^-$  のモンモリロナイト試料への収着は無視できると考え、第 3.3.2 節で述べたように、HTO および  $\text{Cl}^-$  の自由水中の拡散係数としてそれぞれ  $2.44 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [ref. <sup>26</sup>]、 $2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [ref. <sup>27</sup>]、また Na 型モンモリロナイトの真密度に  $2.88 \text{ Mg m}^{-3}$  を用い、収斂度  $\delta$  を 1 と仮定して、HTO および  $\text{Cl}^-$  の見かけの拡散係数から求めた。なお、HTO の見かけの拡散係数には、鳥養の報告値<sup>19</sup> を用いた。HTO の見かけの拡散係数から得られた結果を表 4-6 に、 $\text{Cl}^-$  の見かけの拡散係数から得られた結果を表 4-7 に示す。また、図 4-7 に形状因子  $f$  の乾燥密度依存性を示す。HTO および  $\text{Cl}^-$  の見かけの拡散係数から求めた形状因子  $f$  は、乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  ではほぼ一致したが、 $\text{Cl}^-$  の見かけの拡散係数から求めた値は HTO のものより若干低い。また乾燥密度が増加するにつれてその差は広がった。これは、陰イオン排

斥によって生じた実効空隙率の低下によるものと説明されている<sup>28</sup>。この説によれば、Cl<sup>-</sup>イオンは乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  では陰イオン排斥の影響をほとんど受けていないことから、HTO と同じ拡散経路を移行していると考えることが出来、従って拡散の活性化エネルギーが自由水中の値と一致するものと予想される。しかしながら、後に述べるように、この時の Cl<sup>-</sup>イオンの拡散の活性化エネルギーは自由水中の値と異なっており、自由水中の拡散が支配しているとは考えにくい。

一方、陽イオン核種の場合、陽イオンのモンモリロナイト表面への吸着が無視できないため、見かけの拡散係数は吸着による遅延効果の影響を受けるとされる。このとき、遅延係数  $R$  は(3-11)式で示される。ここで、本研究で求めた  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cs}^+$ イオンの見かけの拡散係数と、各イオンの自由水中の拡散係数ならびに HTO の見かけの拡散係数から求めたモンモリロナイト試料の形状因子  $f$  を用いて、各イオンの遅延係数  $R$  と収着係数  $K_d$  を求めた。なお、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cs}^+$ イオンの自由水中の拡散係数には、 $1.35 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [ref. <sup>25</sup>]、 $7.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [ref. <sup>29</sup>]、 $2.11 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [ref. <sup>25</sup>] を用いた。得られた値を表 4-8 に示す。また、各イオンの収着係数の乾燥密度依存性を図 4-8 に示す。 $\text{Na}^+$ イオンの収着係数は、乾燥密度  $1.0 \sim 1.4 \text{ Mg m}^{-3}$  まではほぼ同じ値となったが、乾燥密度  $1.4 \text{ Mg m}^{-3}$  以上で減少する傾向を示した。一方、 $\text{Sr}^{2+}$ イオンの収着係数は、乾燥密度の増加とともに徐々に減少する傾向にあり、乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  と  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$  では 4 倍程度の差が生じている。これに対し  $\text{Cs}^+$ イオンの収着係数には乾燥密度の影響はほとんど見られない。

$\text{Sr}^{2+}$ イオンの収着係数が乾燥密度とともに減少した理由の一つとして、乾燥密度の増加に伴う間隙水のイオン濃度の増加が挙げられる<sup>10</sup>。また、乾燥密度の増加とともに細孔の幾何学的構造が変化し、それに伴いイオンが侵入し置換することの出来る収着サイト数が減少して収着係数の低下が生じた、という説も提案されている<sup>24</sup>。しかしながら、こうした減少傾向は  $\text{Sr}^{2+}$ イオンでのみ顕著であり、 $\text{Cs}^+$ イオンの収着係数には認められないことから、これらの理由だけでは、ここで求めた収着係数の挙動全体を矛盾なく説明し、特に各イオンの収着係数の乾燥密度依存性の相違を説明することは難しい。

一方、ここで観察された収着係数の変化は、分配係数そのものの変化ではなく、乾燥密度の増加に伴う間隙水中以外の拡散の寄与に起因するとの考えがある。例えば、Neretnieks ら<sup>30</sup>、塚本<sup>19</sup>、Madsen ら<sup>23</sup> は、間隙水中以外の拡散経路として粘土粒子表面の拡散（表面拡散）が存在する可能性を報告している。この場合、表面拡散の寄与分が

考慮されていない細孔拡散モデルに従った上述の計算では、収着係数は過小評価されることになる。この点は、後に述べる拡散の活性化エネルギーが間隙水中以外の拡散経路の寄与を示唆している点とあわせて、細孔拡散モデルの妥当性を検討する上で重要な点と考えられる。

#### 4. 3. 3 イオンの拡散の活性化エネルギーと拡散プロセス

図4-9に、 $\text{Na}^+$ イオンの見かけの自己拡散係数の温度依存性を示す。図中の直線は、それぞれの乾燥密度での測定値に対する最小自乗直線である。測定値は各乾燥密度とも温度 278~323K の範囲において良い直線性を示しており、この直線の傾きより見かけの拡散の活性化エネルギーを決定した。得られた活性化エネルギーを表4-2に、また乾燥密度に対してプロットした結果を図4-10に示す。

$\text{Na}^+$ イオンの拡散の活性化エネルギーは乾燥密度 0.7、0.8 および 0.9  $\text{Mg m}^{-3}$  で約 18  $\text{kJ mol}^{-1}$  と自由水中の値 (18.4  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) [Ref. 27] とほぼ等しい値を取るが、乾燥密度 1.0  $\text{Mg m}^{-3}$  において急激に 14.1  $\text{kJ mol}^{-1}$  へと低下し、その後乾燥密度の増加とともに増加して乾燥密度 1.6 および 1.8  $\text{Mg m}^{-3}$  で約 25  $\text{kJ mol}^{-1}$  となるなど、複雑な乾燥密度依存性を有していることが明らかになった。

$\text{Sr}^{2+}$ イオンについても、 $\text{Na}^+$ イオンと同様に拡散の活性化エネルギーを求めた。図4-11に  $\text{Sr}^{2+}$ イオンの見かけの拡散係数の温度依存性を示す。また、得られた活性化エネルギーを表4-3に示すとともに、その乾燥密度依存性を図4-12に示す。活性化エネルギーは、乾燥密度 1.0 および 1.2  $\text{Mg m}^{-3}$  において約 17  $\text{kJ mol}^{-1}$ 、乾燥密度 1.4 および 1.6  $\text{Mg m}^{-3}$  において約 23  $\text{kJ mol}^{-1}$ 、さらに乾燥密度 1.8  $\text{Mg m}^{-3}$  で 30.8  $\text{kJ mol}^{-1}$  となり、 $\text{Na}^+$ イオンの乾燥密度依存性とは若干異なり、乾燥密度の増加とともに段階的に増加する傾向が認められた。

一方、 $\text{Cs}^+$ イオンにおいても、拡散の活性化エネルギーは乾燥密度の増加とともに大きく変化した。図4-13に  $\text{Cs}^+$ イオンの見かけの拡散係数の温度依存性を示す。また、得られた活性化エネルギーを表4-4に、またその乾燥密度依存性を図4-14にそれぞれ示す。 $\text{Cs}^+$ イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度 1.0 および 1.2  $\text{Mg m}^{-3}$  において約 34  $\text{kJ mol}^{-1}$  と  $\text{Na}^+$ や  $\text{Sr}^{2+}$ に比べて大きな値を示した。また、その値は、乾燥密度がさらに増加すると急激に増加し、乾燥密度 1.8  $\text{Mg m}^{-3}$  で約 53  $\text{kJ mol}^{-1}$  を示した。

以上の陽イオンに認められた活性化エネルギーの乾燥密度依存性は、陰イオンであるCl<sup>-</sup>においても認められた。図4-15に拡散係数の温度依存性を示す。また得られた活性化エネルギーを表4-5に、乾燥密度依存性を図4-16にそれぞれ示す。

Cl<sup>-</sup>イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度0.7 Mg m<sup>-3</sup>で自由水中の拡散の値である17.4 kJ mol<sup>-1</sup>[Ref. 27]とほぼ等しい値を、乾燥密度0.8 および 0.9 Mg m<sup>-3</sup>でそれより低い、約15 kJ mol<sup>-1</sup>の値を示した。また、Cl<sup>-</sup>イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度1.0 Mg m<sup>-3</sup>において約14 kJ mol<sup>-1</sup>と最小値をとった後、乾燥密度の増加とともに徐々に増加し、乾燥密度1.8 Mg m<sup>-3</sup>で25 kJ mol<sup>-1</sup>に達するなど、Na<sup>+</sup>イオンの活性化エネルギーの乾燥密度依存性と類似している。

第4.1節ですでに述べたように、圧密した粘土中のイオンの拡散の活性化エネルギーに関する報告は少なく、またそれらのほとんどが活性化エネルギーの絶対値が自由水中の値とほぼ等しいことから、イオンが細孔内の比較的自由的な状態の水の中を拡散していることを示唆するものと考えられてきた。しかし、以上に示した活性化エネルギーの乾燥密度依存性は、そうした従来の報告と相反した結果となった。

ただし、ここでの活性化エネルギーは、見かけの拡散係数の温度依存性より計算したものである。見かけの拡散係数は遅延効果の形で収着係数の影響を受けていることから、その温度依存性から求めた活性化エネルギーに対して、乾燥密度の増加に伴う収着係数の温度依存性の変化の影響を考慮する必要がある。OscarsonらはCs<sup>+</sup>イオンの収着係数が乾燥密度の増加とともに減少することを明らかにし、その減少分を考慮することにより高乾燥密度においても細孔拡散モデルが適用できると述べている<sup>24</sup>。また、彼らは、その収着係数の減少が乾燥密度の増加に伴うCs<sup>+</sup>イオンの侵入できない小さな細孔の増加によってもたらされたものと説明している<sup>31</sup>。しかし、単に細孔の幾何学的形状の変化のみでは収着エネルギーの変化をもたらすことはない。一方、Na<sup>+</sup>およびCl<sup>-</sup>イオンの拡散の活性化エネルギーは乾燥密度1.0 および 1.2 Mg m<sup>-3</sup>で自由水中の拡散の活性化エネルギー (Na<sup>+</sup>イオン: 18.4 kJ mol<sup>-1</sup>[ref.27]、Cl<sup>-</sup>イオン: 17.4 kJ mol<sup>-1</sup>[ref.27]) とほぼ同じかそれ以下の値となっているのに対して、乾燥密度1.4 Mg m<sup>-3</sup>以上では自由水中の値より高い値を示している。また、Sr<sup>2+</sup>イオンの場合でも、自由水中の拡散の活性化エネルギーが20.1 kJ mol<sup>-1</sup>[ref.29]であるのに対してNa<sup>+</sup>イオンと同様の傾向を示している。もしこのような活性化エネルギーの変化が収着エンタルピーに起因するものとするならば、収着エンタルピーは低乾燥密度では負の、また高乾燥密度では正の値とならなければな

らないが、このような収着エンタルピーの変化はかなり不自然といえる。さらに、モンモリロナイトへの収着係数が極めて小さく、従って上で述べた収着エネルギーの影響が無視できると考えられる。Cl<sup>-</sup>イオンの活性化エネルギーにおいても、拡散の活性化エネルギーが乾燥密度 1.0 Mg m<sup>-3</sup> では 14 kJ mol<sup>-1</sup> と、自由水中の拡散の活性化エネルギー (17.4 kJ mol<sup>-1</sup>) より低い値を、乾燥密度 1.8 Mg m<sup>-3</sup> では自由水中の値より高い 25 kJ mol<sup>-1</sup> を示していることは、ここで得られた活性化エネルギーが単に収着エネルギーの変化だけでは説明できないことを示している。

一方、活性化エネルギーに影響を及ぼし得るもう一つの因子として、乾燥密度の増加に伴う細孔水中のイオン濃度の増加が挙げられる。例えば、Kato らはベントナイトの乾燥密度が 1.0 Mg m<sup>-3</sup> から 2.0 Mg m<sup>-3</sup> まで増加した際に、空隙水の Na<sup>+</sup>イオン濃度が 7.8 × 10<sup>-2</sup> M から 2.9 × 10<sup>-1</sup> M まで増加すると評価している<sup>9</sup>。しかし、イオン濃度の増加も、Na<sup>+</sup>イオン、Sr<sup>+</sup>イオンおよび Cl<sup>-</sup>イオンで得られた乾燥密度 1.0 Mg m<sup>-3</sup> における、自由水中の値より低い活性化エネルギーを説明することが出来ない。

以上の点から、本研究で得られた拡散の活性化エネルギーの乾燥密度依存性は、乾燥密度の増加とともに拡散プロセスが変化していることに起因する可能性が高いと考えられる。圧密したモンモリロナイト中では、陽イオンの拡散が可能な経路として、すでに述べた細孔の他に、モンモリロナイトの外表面および層間が挙げられる。Madsen ら<sup>23</sup> は、各種イオンの見かけの拡散係数が試料の含水率に強く依存していることを指摘し、平均底面間隔の計算結果と併せて、モンモリロナイト外表面上の 3 水分子層中の拡散が全体の拡散挙動に大きく寄与している可能性を示唆した。また、本研究においても、X 線回折で求めた底面間隔と拡散の活性化エネルギーとの関係において、層間が 3 水分子層を有している底面間隔 1.88 nm の試料よりも、層間が 2 水分子層となった底面間隔 1.56 nm の試料で活性化エネルギーが高い値を示している点、活性化エネルギーの乾燥密度依存性が 3 水分子層と 2 水分子層の境界である乾燥密度 1.4 Mg m<sup>-3</sup> の前後で異なっている点など、モンモリロナイト層間が拡散に寄与している可能性を示唆する知見がある。さらに、Torikai ら<sup>32</sup> は圧密モンモリロナイト中の水の蒸気圧測定を行い、水の活量が試料の乾燥密度の増加とともに減少し、乾燥密度 1.2 Mg m<sup>-3</sup> では事実上細孔内に自由な水が存在しないと述べている。この結果は、高乾燥密度試料中の陽イオンの拡散では細孔拡散の寄与は小さく、モンモリロナイトの外表面および層間などの拡散が全体の拡散過程を支配している可能性を示唆するものと考えられる。

Calvet<sup>13</sup> は、含水率の低い、すなわち水で飽和していないモンモリロナイト試料中の各種イオンの拡散係数および活性化エネルギーを求めている。その中で、拡散の活性化エネルギーとして Cs<sup>+</sup>イオンに対して 18.0~50.2kJ mol<sup>-1</sup> を、Na<sup>+</sup>イオンに対して 17.0~36.2kJ mol<sup>-1</sup> を報告している。含水率の低いモンモリロナイト試料では、水は細孔中にほとんど存在しない。その中での拡散は、モンモリロナイト表面あるいは層間が経路になっていると考えられる。本研究で得られた拡散の活性化エネルギーがモンモリロナイト表面あるいは層間の拡散によるものとの考えは、それらが Calvet の求めた値と大きな差がないことから、Calvet の結果と矛盾しない。

以上、述べてきたように、粘土中の細孔内の比較的自由な水を介してイオンが拡散するとした細孔拡散モデルでは、本研究で得られた拡散の活性化エネルギーの乾燥密度依存性など、圧密モンモリロナイト中のイオンの拡散挙動を十分に説明できないことが明らかになった。

#### 4. 3. 4 複合拡散モデル

前節で述べたように、圧密モンモリロナイト中のイオンの拡散では、とくに高乾燥密度試料において、拡散へのモンモリロナイト表面あるいは層間の関与を詳細に検討する必要性が示唆された。そこで、ここでは、幅広い乾燥密度領域で拡散の活性化エネルギーが得られた Na<sup>+</sup>イオンに着目し、第4. 3. 1節で述べた X線回折法によるモンモリロナイト試料の層間距離と活性化エネルギーの関係から、イオンの拡散機構を議論する。

まず、X線回折ではピークが認められず、すべて4水分子層以上の層間になっていると考えられる低乾燥密度領域（乾燥密度 0.7~0.9 Mg m<sup>-3</sup>）においては、Na<sup>+</sup>イオンの拡散の活性化エネルギーは自由水中の値とほぼ等しくなっており、空隙内拡散が示唆される。これは、この領域のモンモリロナイト試料の含水率が 50%前後とかなり高い値であること、低乾燥密度ではいずれの拡散温度においても拡散係数に大きな差が認められない（モンモリロナイト含有量は拡散に直接影響を及ぼしていないと考えられる）ことから推察される。

次に、X線回折で3水分子層のピークが現れ始める乾燥密度 1.0 Mg m<sup>-3</sup> では、活性化エネルギーは自由水中の値よりも低い。自由水中より低い拡散の活性化エネルギーは、粘土懸濁液中で測定したイオンの表面拡散に対して報告されている。例えば、Dufey ら

は Na/Ca イオン当量率をパラメータとしたモンモリロナイト懸濁液中の  $\text{Na}^+$ イオンの自己拡散係数を求め、その温度依存性から、 $\text{Ca}^{2+}$ イオン当量分率が 1.0 のときの活性化エネルギーとして約  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ イオン当量分率 0.35 のときの値として約  $13 \text{ kJ mol}^{-1}$  を報告している<sup>15</sup>。また、彼らは、後者の値が Na 型モンモリロナイト外表面上の拡散に起因するものと説明している。この値は、本研究の  $14.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  とほぼ一致している。表面拡散がイオンの拡散の支配的プロセスになるためには、粘土粒子間の接触あるいは近接が必要である。ここで観察された活性化エネルギーの急減は、乾燥密度  $0.8 \sim 0.9 \text{ Mg m}^{-3}$  では空隙率が高くこうした接触あるいは近接は不十分であったが、乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  ではモンモリロナイト試料が圧密されて粘土粒子間の十分な接触が達成されたことによるものと説明できる。こうした変化は、3 水分子層のピークが乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  で現われ始める、という X 線回折における実験結果とも整合する。

さらに乾燥密度が増加すると、粘土粒子の近接が進み、それまでの外表面の一部が粒子の近接によって内表面（層間）に変わるものと考えられる。このことは、乾燥密度  $1.3 \text{ Mg m}^{-3}$  までは 3 水分子層が単独で存在するが、乾燥密度  $1.4 \sim 1.5 \text{ Mg m}^{-3}$  では 3 および 2 水分子の両層が、また乾燥密度  $1.6 \text{ Mg m}^{-3}$  以上では 2 水分子層が単独で存在するとした X 線回折による測定結果と一致する。こうした外表面の減少に伴い、支配的な拡散プロセスは外表面上の拡散から内表面の拡散（層間拡散）に移り変わることが推察される。Torikai らは、Na 型モンモリロナイト中の水の蒸気圧測定から、高圧密試料中の水の活量は低く、従って間隙水のような比較的自由的な状態の水はないと報告しており<sup>32</sup>、これは上に述べた層間拡散の可能性を示唆している。以上の層間拡散の考え方に基づくと、例えば、乾燥密度  $1.6$  および  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$  における活性化エネルギー  $24.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  は 2 水分子層の層間中の拡散に起因するもの、また乾燥密度  $1.2 \text{ Mg m}^{-3}$  における活性化エネルギー  $17.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  は 3 水分子層の層間中の拡散に起因するとも考えることができる。

一方、 $\text{Cl}^-$ イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度  $0.7 \text{ Mg m}^{-3}$  では自由水中の拡散の活性化エネルギーである  $17.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  と一致し、乾燥密度  $0.8$  および  $0.9 \text{ Mg m}^{-3}$  では約  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$  の値を示し、低乾燥密度領域から徐々に減少する傾向を示す点が  $\text{Na}^+$ イオンの場合と若干異なるものの、自由水中とほぼ同じ値から、いったんそれよりも低い値となり、その後乾燥密度が  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  を越えると、乾燥密度の増加とともに増加する傾向は  $\text{Na}^+$ イオンの場合と同じであった。このうち、特に興味深いのは、 $\text{Cl}^-$ イオンの拡散の活性化エネルギーが  $\text{Na}^+$ イオンのそれと乾燥密度  $1.0 \sim 1.8 \text{ Mg m}^{-3}$  の範囲において非

常に良く一致している点である。こうした現象について、一つの可能性として、Cl<sup>-</sup>イオンが拡散する際の電荷バランスの変化を Na<sup>+</sup>イオンが Cl<sup>-</sup>イオンとが同一方向に動くことにより、補償していることが考えられる。これは、すなわち、Cl<sup>-</sup>イオンの移行が逆の電荷を有する Na<sup>+</sup>イオンの拡散プロセスによって支配されている可能性を示唆するものである。

しかし、一般に陰イオンはモンモリロナイトが負に帯電していることからその表面近傍より排斥され、特に層間のような狭い空間に入ることはないとされている<sup>28</sup>。すなわち、Na<sup>+</sup>イオンに対して上で提案した、粘土表面上を移行するとした表面拡散や粘土層間を移行するとした層間拡散は一般には考えにくい。その一方で、モンモリロナイト表面に形成される電気二重層の構造に、図4-17に示す、電気二重層が内部ヘルムホルツ層、外部ヘルムホルツ層および拡散層から成るとしたグレアムのモデル<sup>33</sup>を考えた場合、陰イオンもまたモンモリロナイト表面の外部ヘルムホルツ層に存在し得ることから、表面拡散や層間拡散も起こり得る。また、Na<sup>+</sup>イオンの活性化エネルギーが乾燥密度 1.0 Mg m<sup>-3</sup> 付近で急激に減少するのに対し、Cl<sup>-</sup>イオンでは乾燥密度 0.8 Mg m<sup>-3</sup> 付近より徐々に減少する点も、Cl<sup>-</sup>イオンは Na<sup>+</sup>イオンより外側の外部ヘルムホルツ層に存在するため、乾燥密度 0.8 および 0.9 Mg m<sup>-3</sup> におけるモンモリロナイト粒子の近接状態が Na<sup>+</sup>イオンの表面拡散には不十分、Cl<sup>-</sup>イオンの表面拡散には十分であったことが原因であると考えられることができる。

ただし、これらはあくまでもここで観察された現象を説明する一つの仮説にすぎない。Cl<sup>-</sup>イオンの拡散メカニズムについては、陽イオンの随伴イオンとしての機能の有無を含めて、今後詳細に検討する必要があると思われる。従って、ここでは、Na<sup>+</sup>イオンに対してのみ、支配的な拡散プロセスが乾燥密度の増加によって細孔拡散から表面拡散へ、さらに表面拡散から層間拡散へと移り変わるとした複合的な拡散モデルを提案する。

表4-1 モンモリロナイト試料の含水率とX線回折および計算で求めた底面間隔

Dry density / Mg m <sup>-3</sup>	Basal spacing / nm		Water content / %	Average basal spacing / nm
0.8	-	-	51.8	4.07
0.9	-	-	48.8	3.72
1.0	1.87	-	38.1	2.76
1.1	1.83	-	35.4	2.57
1.2	1.85	-	31.9	2.34
1.3	1.86	-	29.8	2.21
1.4	1.80	1.57	27.2	2.07
1.5	1.83	1.57	24.9	1.95
1.6	-	1.54	22.7	1.83
1.7	-	1.53	22.0	1.81
1.8	-	1.53	19.3	1.68

表 4-2 Na<sup>+</sup>イオンの見かけの自己拡散係数とその活性化エネルギー

Dry density (Mg m <sup>-3</sup> )	Apparent diffusion coefficient (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )					Activation energy (kJ mol <sup>-1</sup> )
	278K	288K	298K	303K	323K	
0.7	7.4×10 <sup>-11</sup>	9.4×10 <sup>-11</sup>	1.3×10 <sup>-10</sup>		2.1×10 <sup>-10</sup>	19.2±0.9
	8.2×10 <sup>-11</sup>	1.0×10 <sup>-10</sup>	1.3×10 <sup>-10</sup>		2.3×10 <sup>-10</sup>	
	7.6×10 <sup>-11</sup>				2.6×10 <sup>-10</sup>	
					2.7×10 <sup>-10</sup>	
					2.4×10 <sup>-10</sup>	
0.8	6.3×10 <sup>-11</sup>	8.6×10 <sup>-11</sup>	1.1×10 <sup>-10</sup>		2.1×10 <sup>-10</sup>	19.3±0.8
	6.9×10 <sup>-11</sup>	9.1×10 <sup>-11</sup>	1.1×10 <sup>-10</sup>		2.0×10 <sup>-10</sup>	
	6.2×10 <sup>-11</sup>	8.3×10 <sup>-11</sup>			1.9×10 <sup>-10</sup>	
	5.6×10 <sup>-11</sup>					
0.9	6.2×10 <sup>-11</sup>	9.7×10 <sup>-11</sup>	1.0×10 <sup>-10</sup>		1.8×10 <sup>-10</sup>	18.1±1.4
	5.7×10 <sup>-11</sup>	7.9×10 <sup>-11</sup>	1.0×10 <sup>-10</sup>		2.1×10 <sup>-10</sup>	
1.0	4.9×10 <sup>-11</sup>	6.4×10 <sup>-11</sup>	7.4×10 <sup>-11</sup>	7.2×10 <sup>-11</sup>	1.2×10 <sup>-10</sup>	14.1±1.2
	4.2×10 <sup>-11</sup>	6.4×10 <sup>-11</sup>		7.7×10 <sup>-11</sup>	1.1×10 <sup>-10</sup>	
1.1	3.8×10 <sup>-11</sup>	6.1×10 <sup>-11</sup>	8.1×10 <sup>-11</sup>		1.3×10 <sup>-10</sup>	15.9±1.0
	3.9×10 <sup>-11</sup>	6.1×10 <sup>-11</sup>	7.4×10 <sup>-11</sup>		1.4×10 <sup>-10</sup>	
			7.8×10 <sup>-11</sup>			
			8.3×10 <sup>-11</sup>			
1.2	3.0×10 <sup>-11</sup>	4.7×10 <sup>-11</sup>	5.5×10 <sup>-11</sup>	5.9×10 <sup>-11</sup>	8.5×10 <sup>-11</sup>	17.1±1.5
	2.8×10 <sup>-11</sup>	4.0×10 <sup>-11</sup>	5.1×10 <sup>-11</sup>	6.6×10 <sup>-11</sup>	8.2×10 <sup>-11</sup>	
1.4	1.7×10 <sup>-11</sup>	3.2×10 <sup>-11</sup>	3.7×10 <sup>-11</sup>	5.3×10 <sup>-11</sup>	6.1×10 <sup>-11</sup>	22.4±2.5
	1.8×10 <sup>-11</sup>	2.7×10 <sup>-11</sup>	3.7×10 <sup>-11</sup>	4.1×10 <sup>-11</sup>		
	2.0×10 <sup>-11</sup>					
	1.9×10 <sup>-11</sup>					
1.6	1.4×10 <sup>-11</sup>	2.1×10 <sup>-11</sup>	2.7×10 <sup>-11</sup>	4.0×10 <sup>-11</sup>	5.0×10 <sup>-11</sup>	24.8±2.3
	1.0×10 <sup>-11</sup>	2.1×10 <sup>-11</sup>	2.6×10 <sup>-11</sup>	3.5×10 <sup>-11</sup>	5.8×10 <sup>-11</sup>	
1.8	1.2×10 <sup>-11</sup>	2.0×10 <sup>-11</sup>	2.4×10 <sup>-11</sup>	3.2×10 <sup>-11</sup>	4.7×10 <sup>-11</sup>	24.7±1.5
	1.2×10 <sup>-11</sup>	1.8×10 <sup>-11</sup>	2.1×10 <sup>-11</sup>	3.4×10 <sup>-11</sup>	5.5×10 <sup>-11</sup>	

表 4-3 Sr<sup>2+</sup>イオンの見かけの自己拡散係数とその活性化エネルギー

Dry density (Mg m <sup>-3</sup> )	Apparent diffusion coefficient (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )				Activation energy (kJ mol <sup>-1</sup> )
	278K	288K	298K	323K	
1.0	6.5×10 <sup>-12</sup>	8.4×10 <sup>-12</sup>	1.2×10 <sup>-11</sup>	2.1×10 <sup>-11</sup>	17.3±1.8
	7.9×10 <sup>-12</sup>	8.3×10 <sup>-12</sup>	9.8×10 <sup>-12</sup>	2.0×10 <sup>-11</sup>	
1.2	5.5×10 <sup>-12</sup>	6.5×10 <sup>-12</sup>	9.9×10 <sup>-12</sup>	1.6×10 <sup>-11</sup>	17.7±1.0
	5.6×10 <sup>-12</sup>	7.2×10 <sup>-12</sup>	9.6×10 <sup>-12</sup>	1.6×10 <sup>-11</sup>	
1.4	3.5×10 <sup>-12</sup>	5.5×10 <sup>-12</sup>	7.8×10 <sup>-12</sup>	1.4×10 <sup>-11</sup>	23.7±1.7
	4.2×10 <sup>-12</sup>	4.6×10 <sup>-12</sup>	7.1×10 <sup>-12</sup>	1.7×10 <sup>-11</sup>	
1.6	2.5×10 <sup>-12</sup>	3.7×10 <sup>-12</sup>	5.3×10 <sup>-12</sup>	1.1×10 <sup>-11</sup>	23.5±1.0
		4.0×10 <sup>-12</sup>	5.8×10 <sup>-12</sup>	1.0×10 <sup>-11</sup>	
1.8	1.6×10 <sup>-12</sup>	3.2×10 <sup>-12</sup>	3.4×10 <sup>-12</sup>	1.0×10 <sup>-11</sup>	30.8±1.8
	1.6×10 <sup>-12</sup>	2.7×10 <sup>-12</sup>	4.2×10 <sup>-12</sup>	1.2×10 <sup>-11</sup>	

表 4-4 Cs<sup>+</sup>イオンの見かけの自己拡散係数とその活性化エネルギー

Dry density (Mg m <sup>-3</sup> )	Apparent diffusion coefficient (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )				Activation energy (kJ mol <sup>-1</sup> )
	278K	288K	298K	323K	
1.0	2.2×10 <sup>-12</sup>	4.2×10 <sup>-12</sup>	9.4×10 <sup>-12</sup>	2.1×10 <sup>-11</sup>	33.9±4.0
	2.3×10 <sup>-12</sup>	5.1×10 <sup>-12</sup>	1.0×10 <sup>-11</sup>	1.5×10 <sup>-11</sup>	
1.2	1.7×10 <sup>-12</sup>	3.1×10 <sup>-12</sup>	6.9×10 <sup>-12</sup>	1.1×10 <sup>-11</sup>	32.1±4.3
	1.6×10 <sup>-12</sup>	2.2×10 <sup>-12</sup>	5.8×10 <sup>-12</sup>	1.1×10 <sup>-11</sup>	
1.4	1.1×10 <sup>-12</sup>	1.8×10 <sup>-12</sup>	3.4×10 <sup>-12</sup>	8.2×10 <sup>-12</sup>	35.4±1.9
	1.1×10 <sup>-12</sup>	1.4×10 <sup>-12</sup>	2.9×10 <sup>-12</sup>	1.1×10 <sup>-11</sup>	
				8.6×10 <sup>-12</sup>	
1.6	7.4×10 <sup>-13</sup>	1.0×10 <sup>-12</sup>	2.6×10 <sup>-12</sup>	7.6×10 <sup>-12</sup>	42.3±2.7
	6.8×10 <sup>-13</sup>	1.1×10 <sup>-12</sup>	3.1×10 <sup>-12</sup>	9.1×10 <sup>-12</sup>	
1.8	2.5×10 <sup>-13</sup>	5.4×10 <sup>-13</sup>	1.4×10 <sup>-12</sup>	5.4×10 <sup>-12</sup>	52.9±2.7
	1.9×10 <sup>-13</sup>		1.1×10 <sup>-12</sup>	4.5×10 <sup>-12</sup>	
	1.9×10 <sup>-13</sup>				

表4-5 Cl<sup>-</sup>イオンの見かけの自己拡散係数とその活性化エネルギー

Dry density (Mg m <sup>-3</sup> )	Apparent diffusion coefficient (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )					Activation energy (kJ mol <sup>-1</sup> )
	278K	288K	298K	313K	323K	
0.7	1.8×10 <sup>-10</sup>	2.3×10 <sup>-10</sup>	2.9×10 <sup>-10</sup>	4.2×10 <sup>-10</sup>	5.1×10 <sup>-10</sup>	17.4±0.5
	1.9×10 <sup>-10</sup>	2.4×10 <sup>-10</sup>	2.8×10 <sup>-10</sup>	4.0×10 <sup>-10</sup>	5.3×10 <sup>-10</sup>	
0.8	1.4×10 <sup>-10</sup>	1.5×10 <sup>-10</sup>	1.8×10 <sup>-10</sup>	2.8×10 <sup>-10</sup>	3.4×10 <sup>-10</sup>	15.0±0.9
	1.3×10 <sup>-10</sup>	1.6×10 <sup>-10</sup>	1.9×10 <sup>-10</sup>	2.8×10 <sup>-10</sup>	3.0×10 <sup>-10</sup>	
0.9	1.2×10 <sup>-10</sup>	1.3×10 <sup>-10</sup>	1.7×10 <sup>-10</sup>	2.5×10 <sup>-10</sup>	2.8×10 <sup>-10</sup>	15.2±0.6
	1.1×10 <sup>-10</sup>	1.3×10 <sup>-10</sup>	1.8×10 <sup>-10</sup>	2.4×10 <sup>-10</sup>	2.7×10 <sup>-10</sup>	
1.0	8.2×10 <sup>-11</sup>	1.3×10 <sup>-10</sup>	1.4×10 <sup>-10</sup>	1.7×10 <sup>-10</sup>	2.2×10 <sup>-10</sup>	13.5±1.4
	8.6×10 <sup>-11</sup>	1.3×10 <sup>-10</sup>	1.5×10 <sup>-10</sup>	1.7×10 <sup>-10</sup>	2.0×10 <sup>-10</sup>	
1.1	8.6×10 <sup>-11</sup>	1.1×10 <sup>-10</sup>	1.4×10 <sup>-10</sup>	1.9×10 <sup>-10</sup>	2.2×10 <sup>-10</sup>	15.6±0.3
	8.4×10 <sup>-11</sup>	1.1×10 <sup>-10</sup>	1.3×10 <sup>-10</sup>	1.8×10 <sup>-10</sup>	2.1×10 <sup>-10</sup>	
1.2	5.2×10 <sup>-11</sup>	6.8×10 <sup>-11</sup>	9.0×10 <sup>-11</sup>	1.4×10 <sup>-10</sup>	1.3×10 <sup>-10</sup>	17.6±1.5
	5.1×10 <sup>-11</sup>	6.8×10 <sup>-11</sup>	8.9×10 <sup>-11</sup>	1.4×10 <sup>-10</sup>	1.7×10 <sup>-10</sup>	
1.4	2.9×10 <sup>-11</sup>	3.7×10 <sup>-11</sup>	5.2×10 <sup>-11</sup>	9.5×10 <sup>-11</sup>	1.1×10 <sup>-10</sup>	22.7±1.3
		4.5×10 <sup>-11</sup>	5.1×10 <sup>-11</sup>	8.5×10 <sup>-11</sup>	1.1×10 <sup>-10</sup>	
1.6	1.6×10 <sup>-11</sup>	1.9×10 <sup>-11</sup>	3.7×10 <sup>-11</sup>		6.8×10 <sup>-11</sup>	22.0±1.4
	1.8×10 <sup>-11</sup>	2.0×10 <sup>-11</sup>	3.4×10 <sup>-11</sup>		6.3×10 <sup>-11</sup>	
1.8	1.4×10 <sup>-11</sup>	2.2×10 <sup>-11</sup>	3.7×10 <sup>-11</sup>		5.5×10 <sup>-11</sup>	25.1±1.6
	1.5×10 <sup>-11</sup>	2.7×10 <sup>-11</sup>	3.5×10 <sup>-11</sup>		5.5×10 <sup>-11</sup>	
1.8	7.5×10 <sup>-12</sup>	1.3×10 <sup>-11</sup>	2.1×10 <sup>-11</sup>	2.4×10 <sup>-11</sup>	3.7×10 <sup>-11</sup>	25.1±1.6
	6.8×10 <sup>-12</sup>	1.1×10 <sup>-11</sup>	1.5×10 <sup>-11</sup>	2.4×10 <sup>-11</sup>	4.0×10 <sup>-11</sup>	
1.8	8.9×10 <sup>-12</sup>					
	8.9×10 <sup>-12</sup>					

表 4-6 HTO の見かけの拡散係数から求めたモンモリロナイト試料の  
形状因子および屈曲度

乾燥密度 $\rho$ $\text{Mg m}^{-3}$	HTOの見かけの拡散係数[19] $D_a$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	形状因子 $f$ -	屈曲度 $\tau$ -
1.0	$1.9 \times 10^{-10}$	0.084	3.5
1.2	$1.4 \times 10^{-10}$	0.062	4.0
1.4	$1.1 \times 10^{-10}$	0.049	4.5
1.6	$7.2 \times 10^{-11}$	0.032	5.6
1.8	$5.4 \times 10^{-11}$	0.024	6.5

表 4-7 CIの見かけの拡散係数から求めたモンモリロナイト試料の

形状因子および屈曲度

乾燥密度 $\rho$ $\text{Mg m}^{-3}$	CIの見かけの拡散係数 $D_a$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	形状因子 $f$ -	屈曲度 $\tau$ -
1.0	$1.4 \times 10^{-10}$	0.070	3.8
	$1.5 \times 10^{-10}$	0.075	3.7
1.2	$9.0 \times 10^{-11}$	0.045	4.7
	$8.9 \times 10^{-11}$	0.045	4.7
1.4	$5.2 \times 10^{-11}$	0.026	6.2
	$5.1 \times 10^{-11}$	0.026	6.3
1.6	$3.7 \times 10^{-11}$	0.019	7.4
	$3.4 \times 10^{-11}$	0.017	7.7
	$3.7 \times 10^{-11}$	0.019	7.4
	$3.5 \times 10^{-11}$	0.018	7.6
	$3.2 \times 10^{-11}$	0.016	7.9
	$3.1 \times 10^{-11}$	0.016	8.0
	$3.2 \times 10^{-11}$	0.016	7.9
1.8	$2.1 \times 10^{-11}$	0.011	9.8
	$1.5 \times 10^{-11}$	0.008	$1.2 \times 10^2$

表4-8 細孔拡散モデルに基づいて計算した  
Na<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Cs<sup>+</sup>イオンの遅延係数および収着係数

核種	乾燥密度	みかけの拡散係数	空隙率 $\epsilon$	細孔拡散係数	遅延係数	収着係数
	$\rho$	$D_a$		$D_p$		
	Mg m <sup>-3</sup>	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	-	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	-	m <sup>3</sup> Mg <sup>-1</sup>
Na <sup>+</sup>	1.0	7.4 × 10 <sup>-11</sup>	0.653	1.1 × 10 <sup>-10</sup>	1.5	0.34
	1.2	4.8 × 10 <sup>-11</sup>	0.583	8.3 × 10 <sup>-11</sup>	1.7	0.36
		5.1 × 10 <sup>-11</sup>			1.6	0.31
	1.4	3.7 × 10 <sup>-11</sup>	0.514	6.5 × 10 <sup>-11</sup>	1.8	0.28
		3.7 × 10 <sup>-11</sup>			1.8	0.28
	1.6	2.7 × 10 <sup>-11</sup>	0.444	4.3 × 10 <sup>-11</sup>	1.6	0.16
2.6 × 10 <sup>-11</sup>		1.6			0.18	
1.8	2.4 × 10 <sup>-11</sup>	0.375	3.2 × 10 <sup>-11</sup>	1.3	0.07	
	2.1 × 10 <sup>-11</sup>			1.5	0.11	
Sr <sup>2+</sup>	1.0	1.2 × 10 <sup>-11</sup>	0.653	5.6 × 10 <sup>-11</sup>	5.3	2.8
		9.8 × 10 <sup>-12</sup>			6.5	3.6
	1.2	9.9 × 10 <sup>-12</sup>	0.583	4.0 × 10 <sup>-11</sup>	4.7	1.8
		9.6 × 10 <sup>-12</sup>			4.9	1.9
	1.4	7.8 × 10 <sup>-12</sup>	0.514	3.7 × 10 <sup>-11</sup>	4.7	1.4
		7.1 × 10 <sup>-12</sup>			5.2	1.5
1.6	5.3 × 10 <sup>-12</sup>	0.444	2.1 × 10 <sup>-11</sup>	4.5	0.98	
	5.8 × 10 <sup>-12</sup>			4.2	0.88	
1.8	3.4 × 10 <sup>-12</sup>	0.375	1.7 × 10 <sup>-11</sup>	5.3	0.90	
	4.2 × 10 <sup>-12</sup>			4.3	0.69	
Cs <sup>+</sup>	1.0	9.4 × 10 <sup>-12</sup>	0.653	1.6 × 10 <sup>-10</sup>	19	12
		1.0 × 10 <sup>-11</sup>			18	11
	1.2	6.9 × 10 <sup>-12</sup>	0.583	1.1 × 10 <sup>-10</sup>	19	8.7
		5.8 × 10 <sup>-12</sup>			22	11
	1.4	3.4 × 10 <sup>-12</sup>	0.514	1.0 × 10 <sup>-10</sup>	30	10
		2.9 × 10 <sup>-12</sup>			35	13
1.6	2.6 × 10 <sup>-12</sup>	0.444	5.9 × 10 <sup>-11</sup>	26	6.9	
	3.1 × 10 <sup>-12</sup>			22	5.7	
1.8	1.4 × 10 <sup>-12</sup>	0.375	4.6 × 10 <sup>-11</sup>	36	7.3	
	1.1 × 10 <sup>-12</sup>			46	9.3	

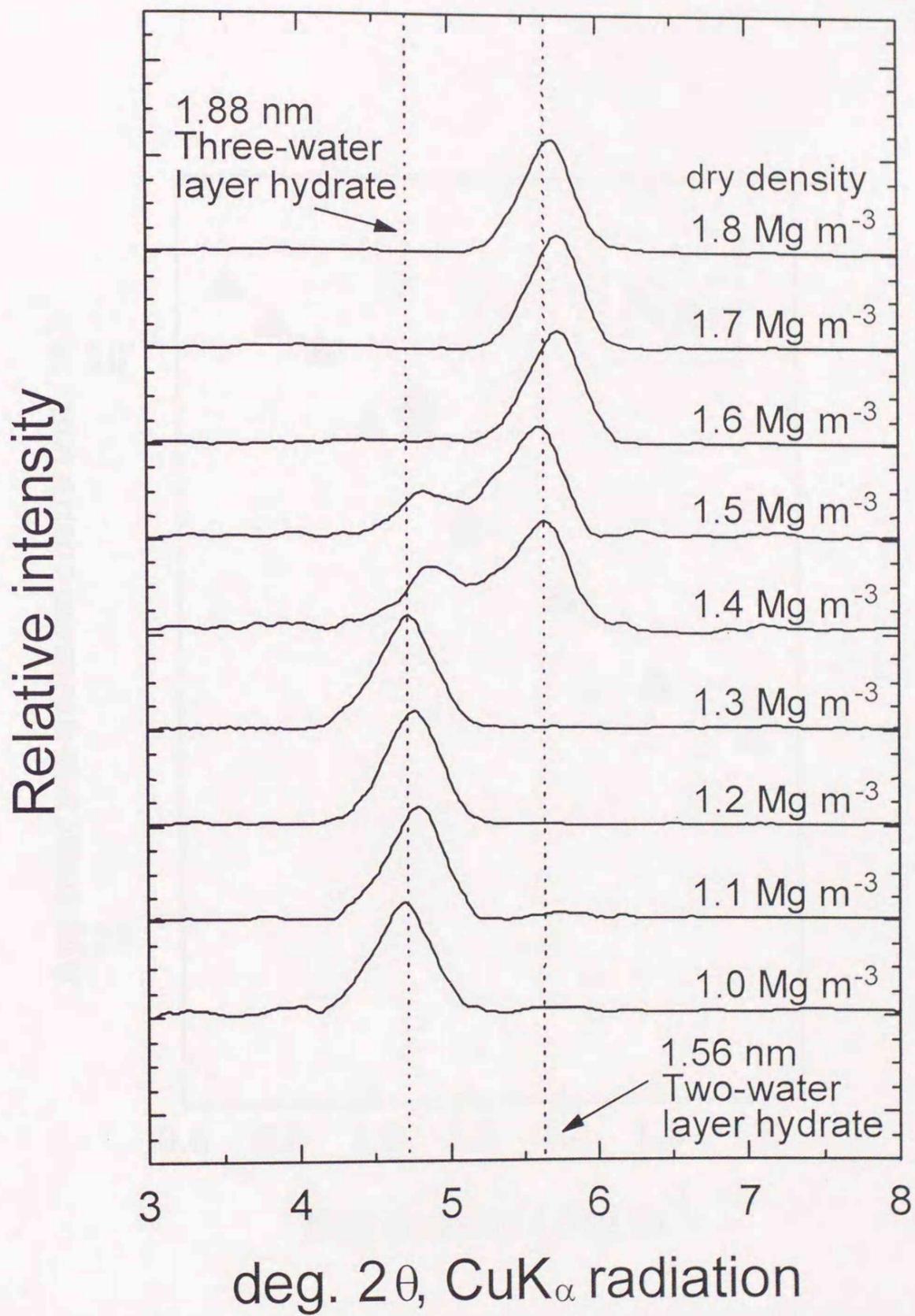


図4-2 膨潤した圧密モンモリロナイト試料のX線回折プロファイル

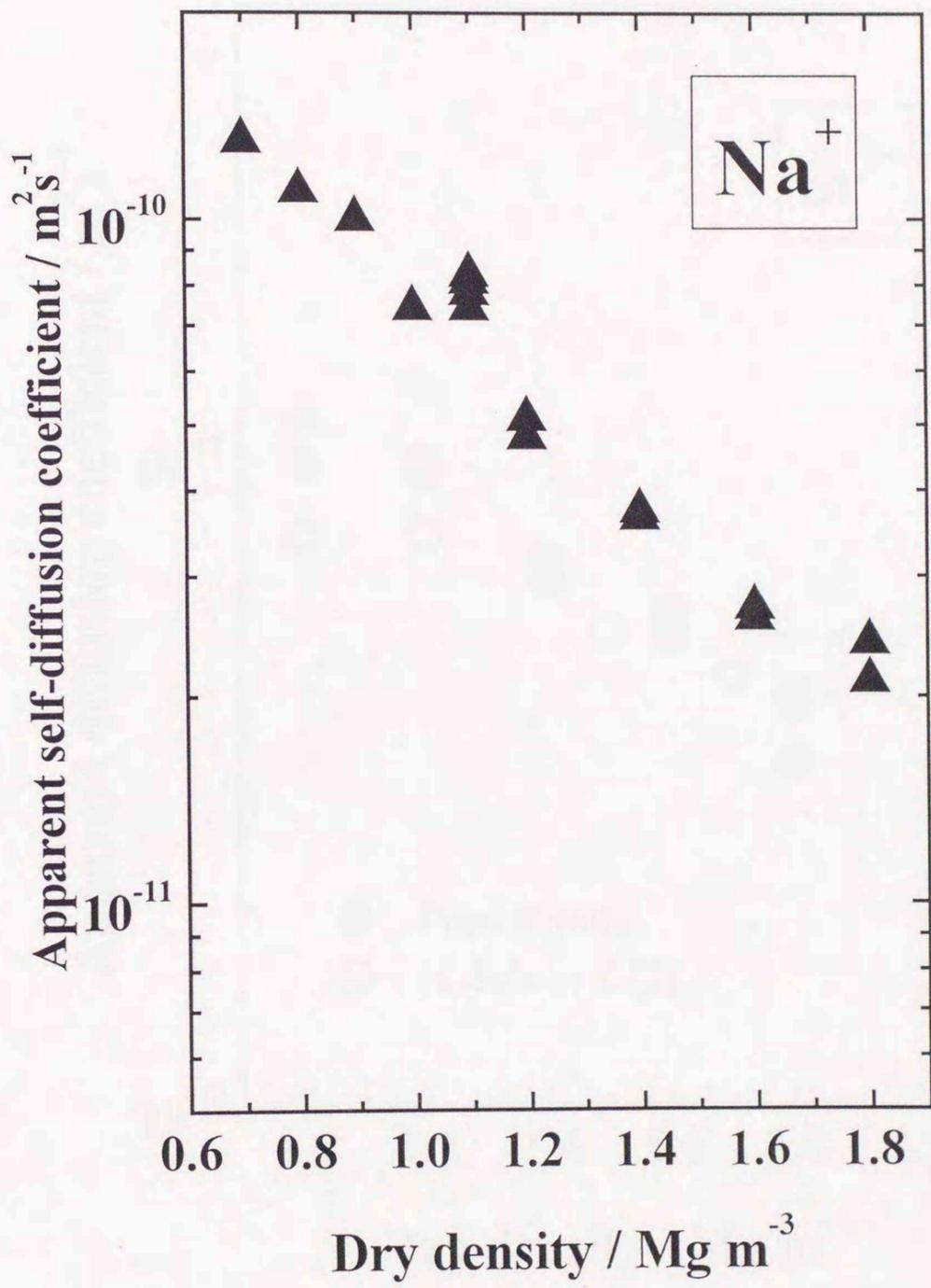


図4-3  $\text{Na}^+$ イオンの見かけの自己拡散係数の乾燥密度依存性 (温度: 298 K)

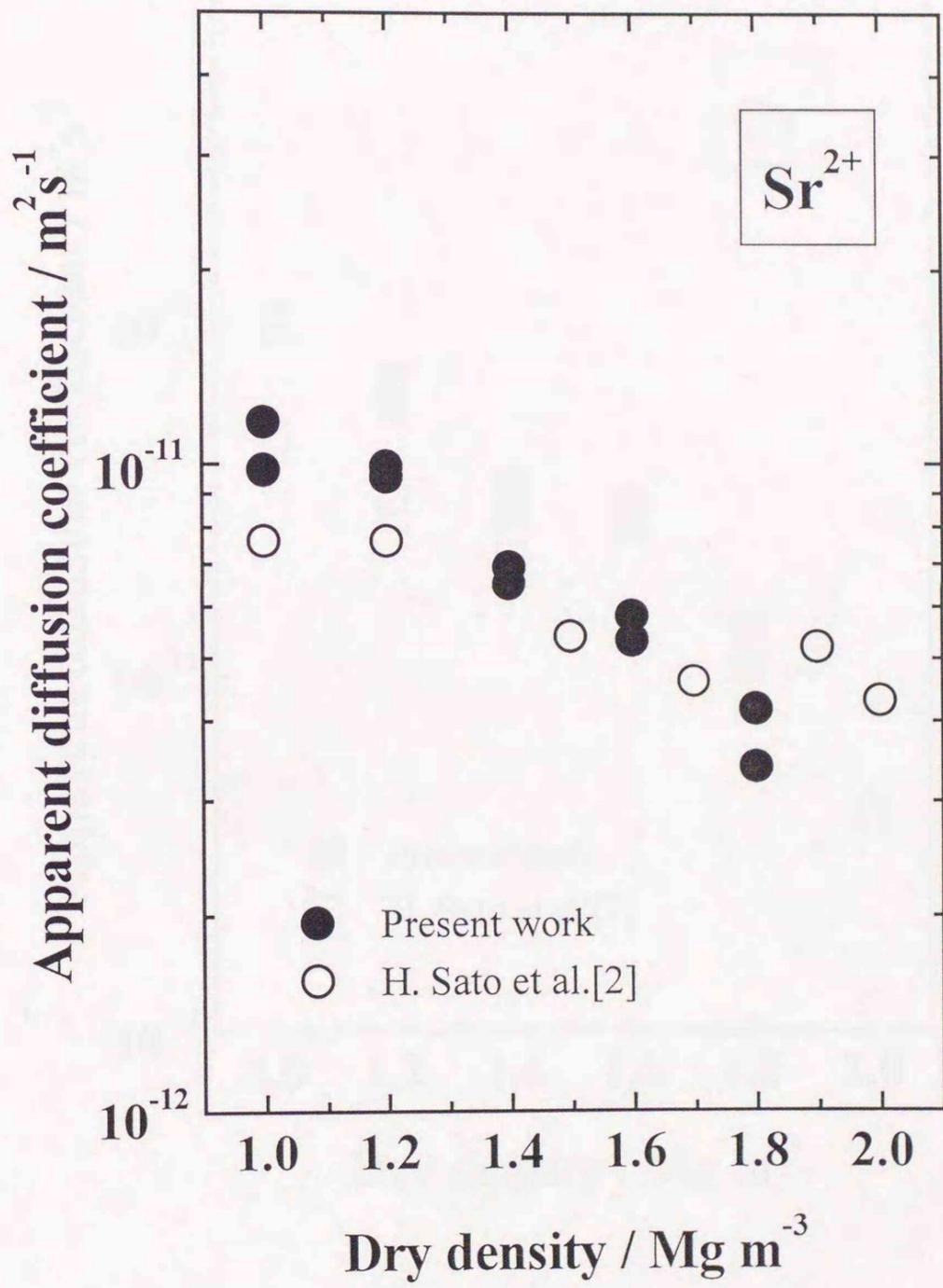


図4-4 Sr<sup>2+</sup>イオンの見かけの拡散係数の乾燥密度依存性 (温度: 298 K)

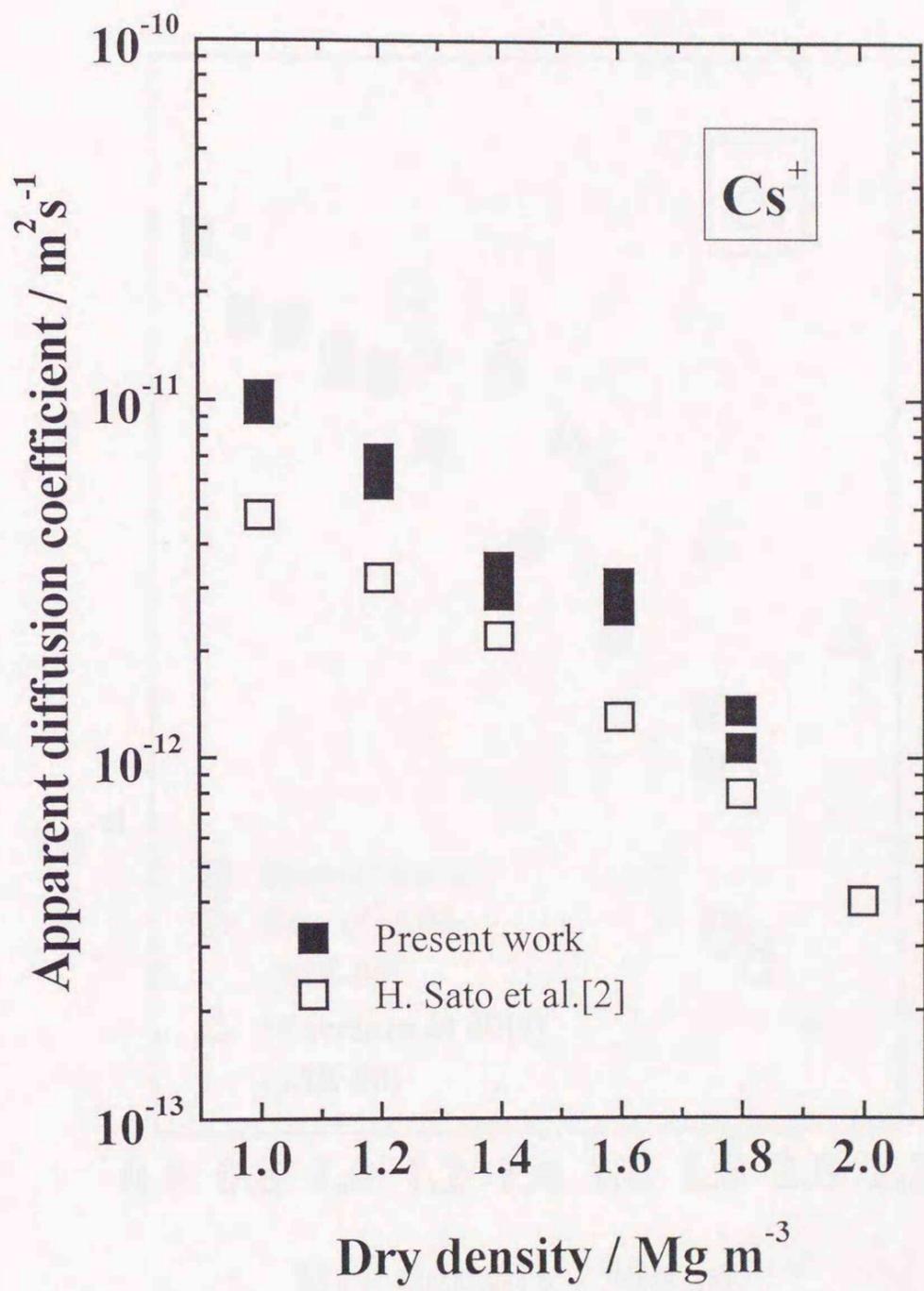


図4-5 Cs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数の乾燥密度依存性 (温度: 298 K)

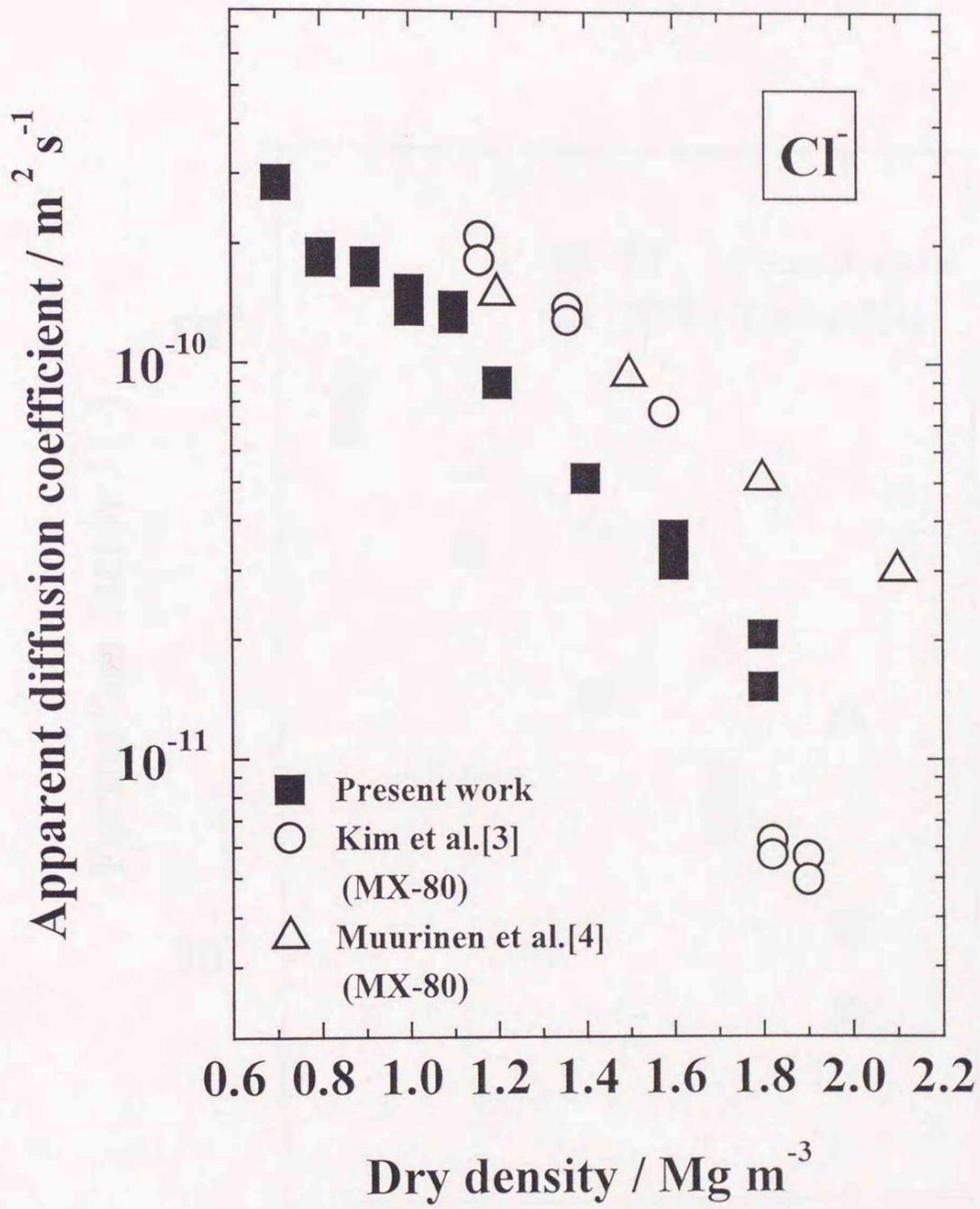


図4-6 Cl<sup>-</sup>イオンの見かけの拡散係数の乾燥密度依存性 (温度: 298 K)

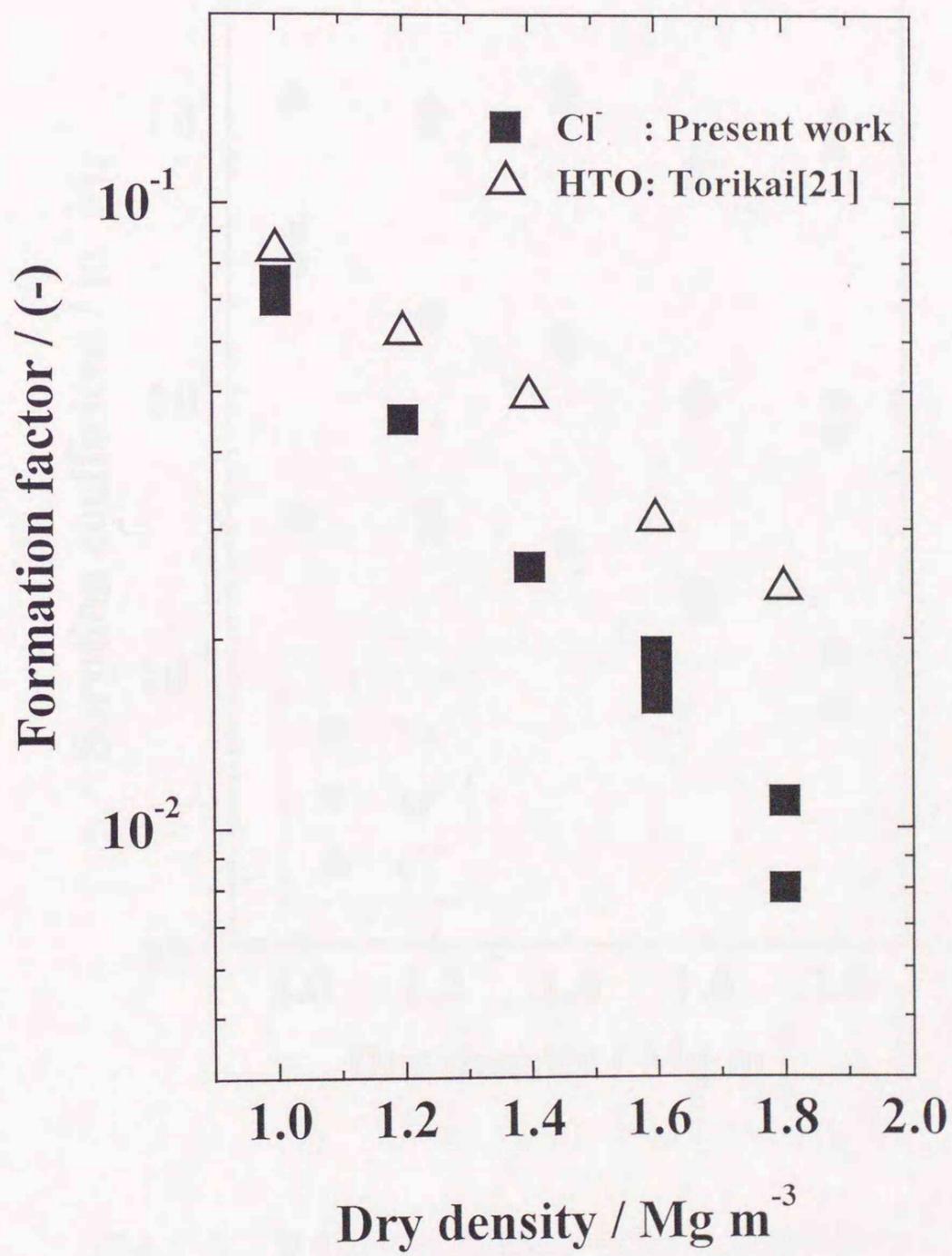


図4-7 HTO および  $\text{Cl}^-$  イオンの見かけの拡散係数から求めた形状因子の乾燥密度依存性 (温度: 298 K)

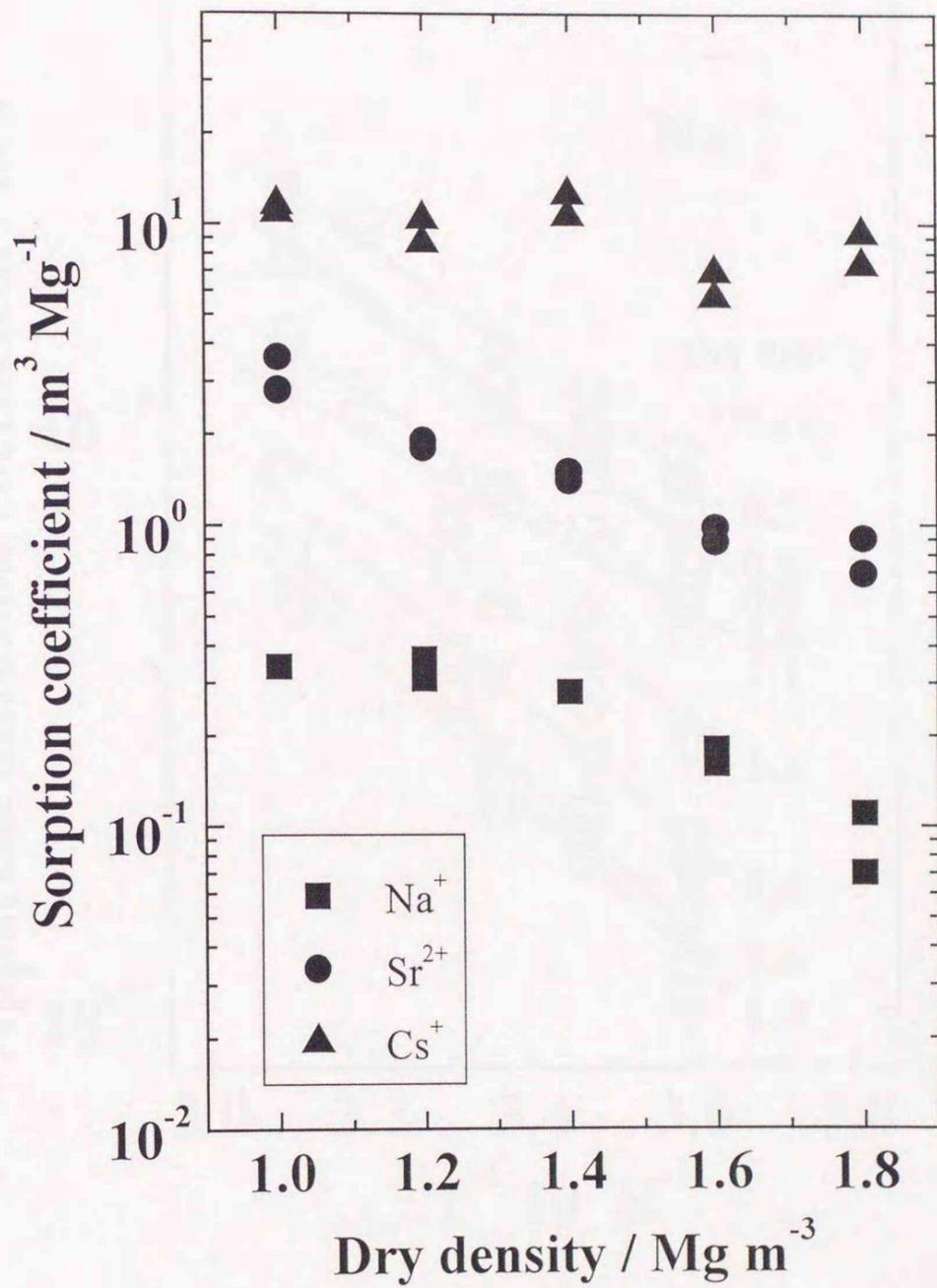


図4-8 見かけの拡散係数から求めた収着係数の乾燥密度依存性 (温度: 298 K)

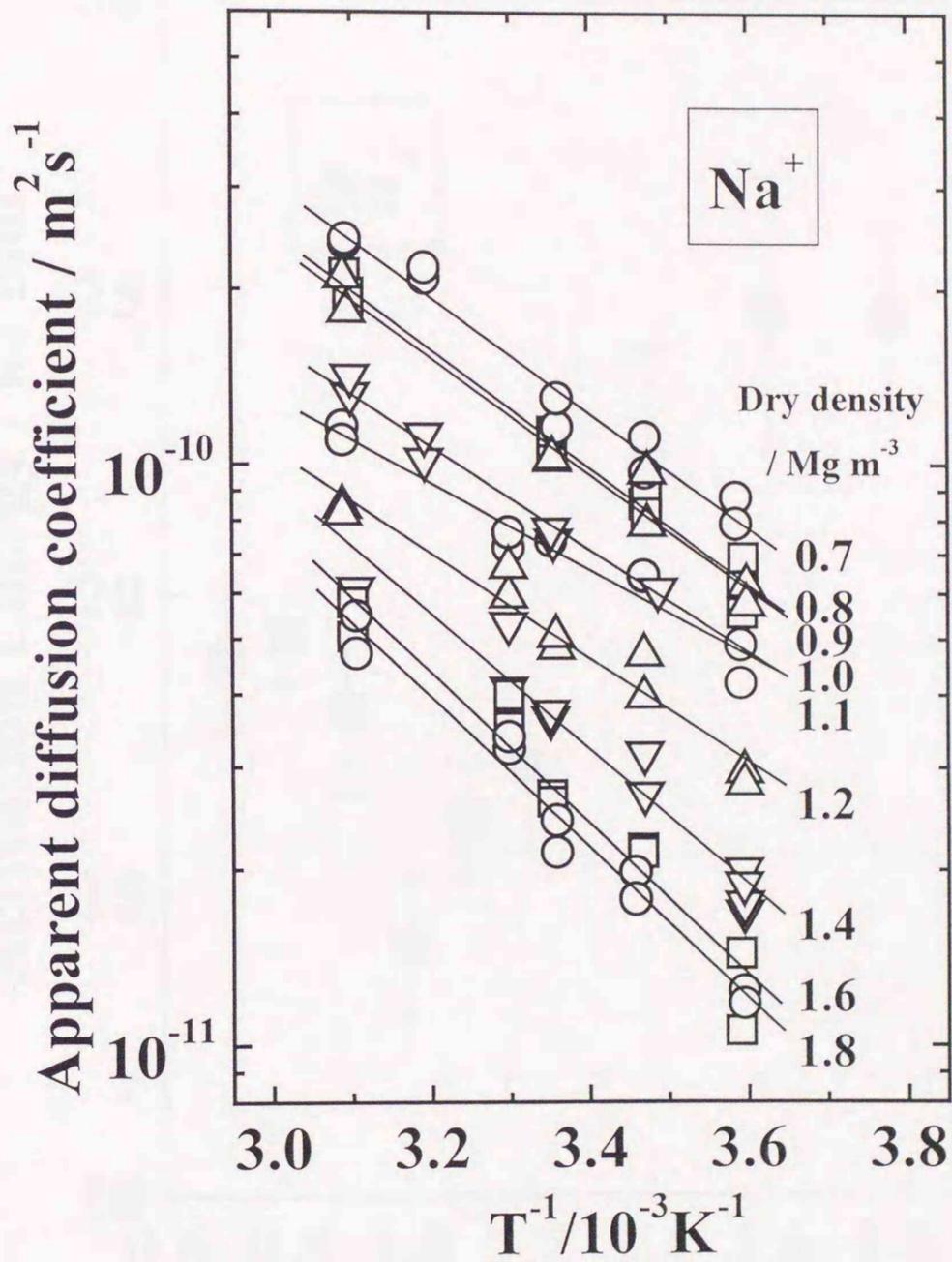


図 4-9  $\text{Na}^+$ イオンの見かけの自己拡散係数の温度依存性

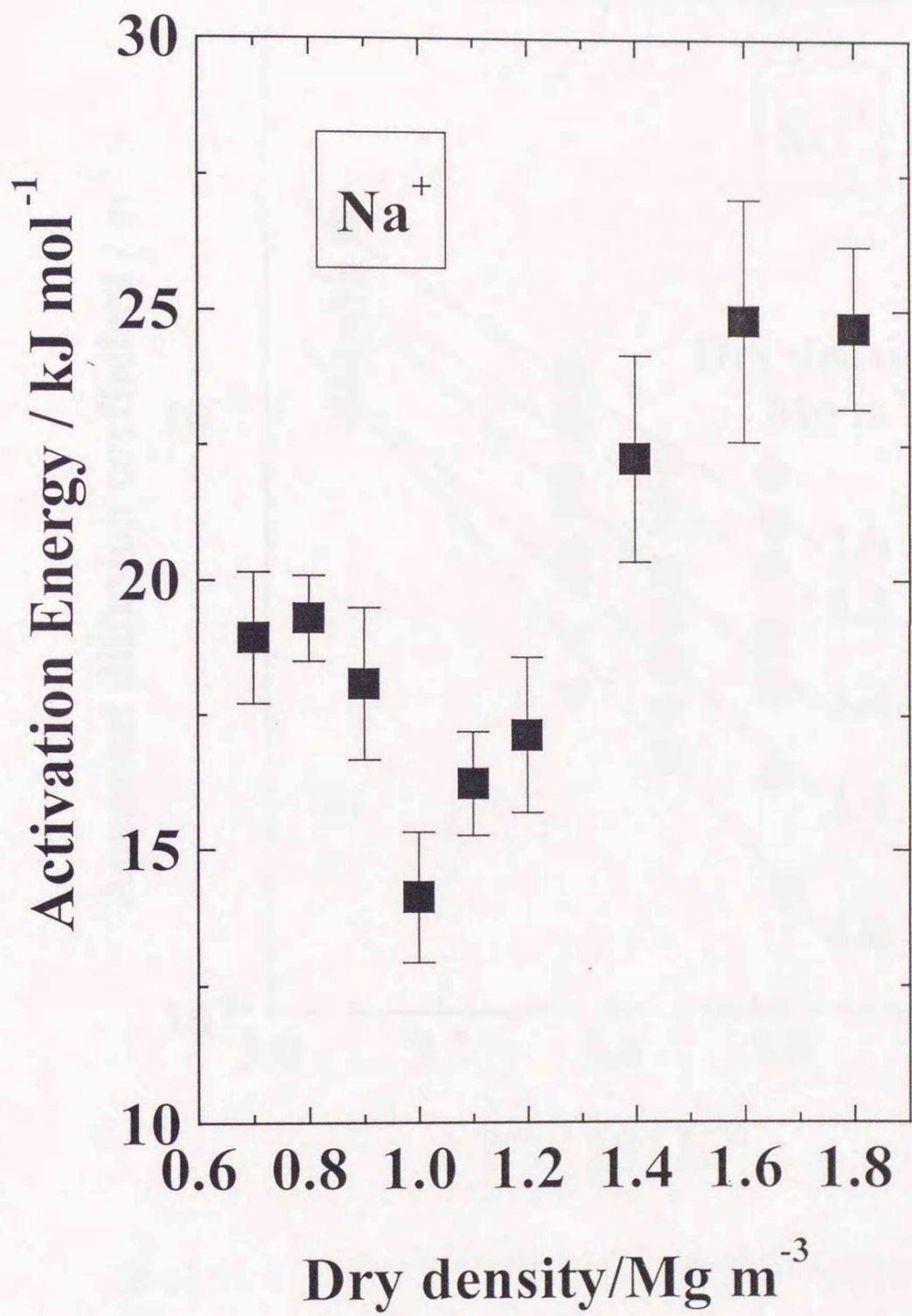


図4-10 Na<sup>+</sup>イオンの見かけの自己拡散の活性化エネルギー

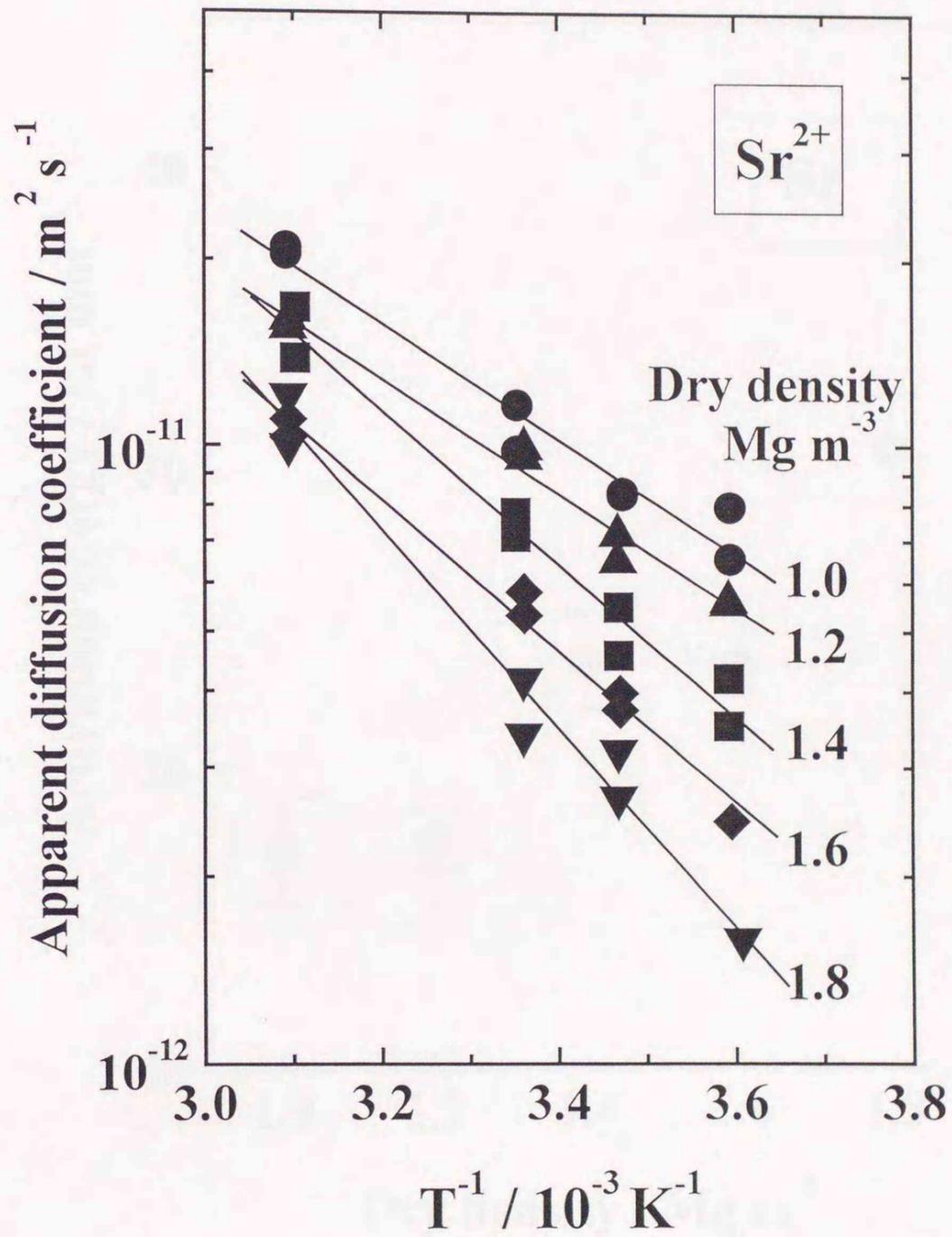


図 4-11  $\text{Sr}^{2+}$  イオンの見かけの拡散係数の温度依存性

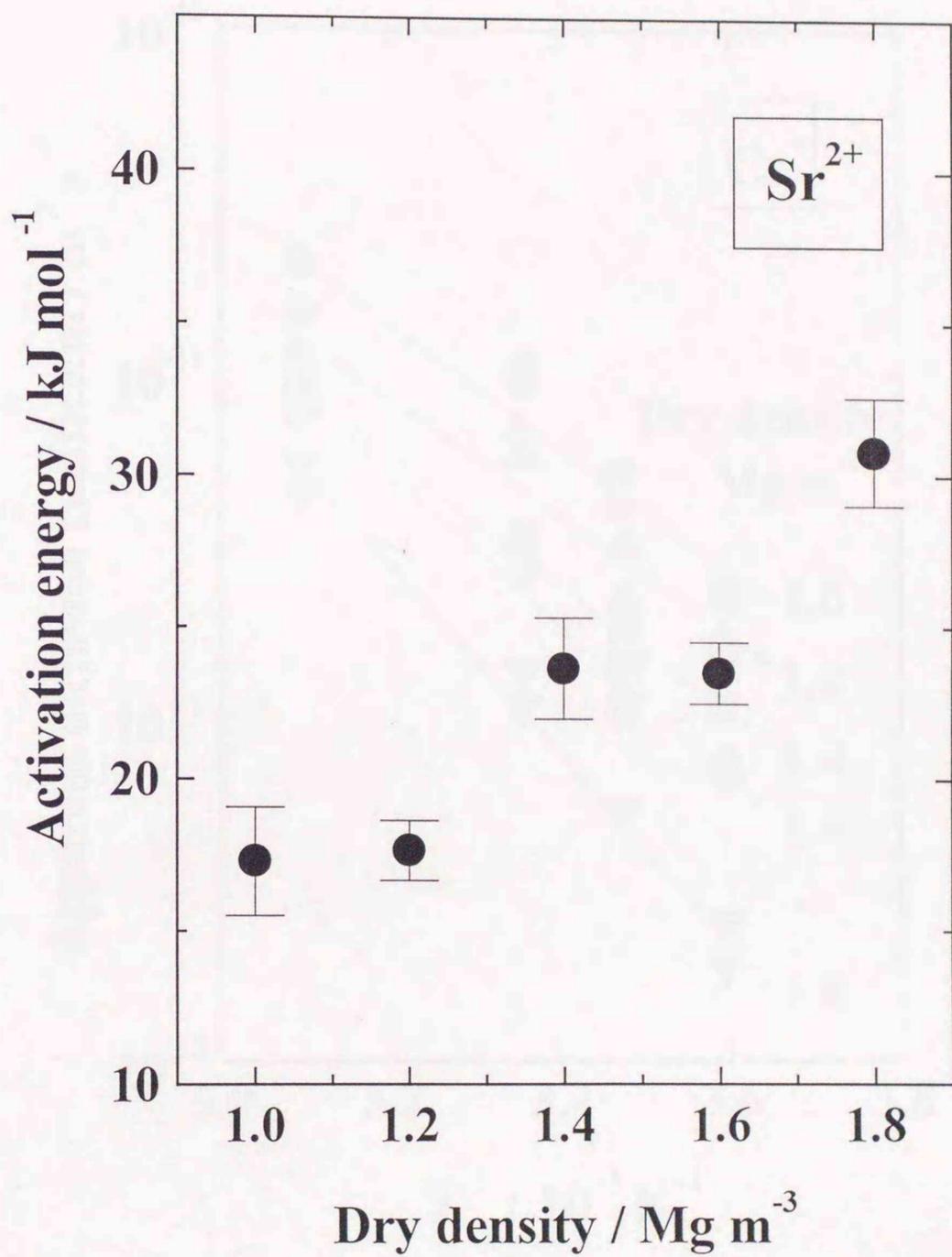


図4-12 Sr<sup>2+</sup>イオンの見かけの拡散の活性化エネルギー

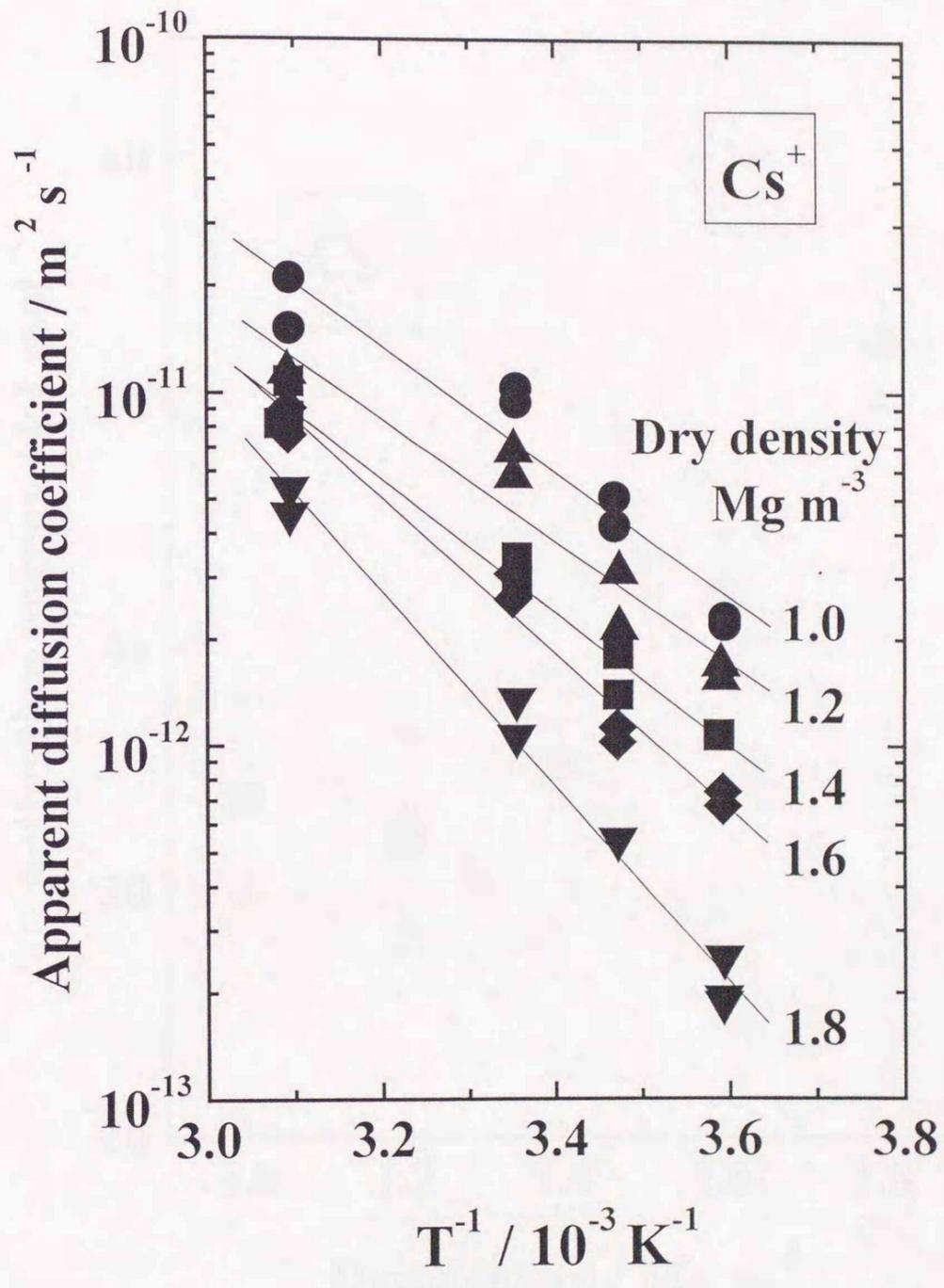


図4-13  $\text{Cs}^+$ イオンの見かけの拡散係数の温度依存性

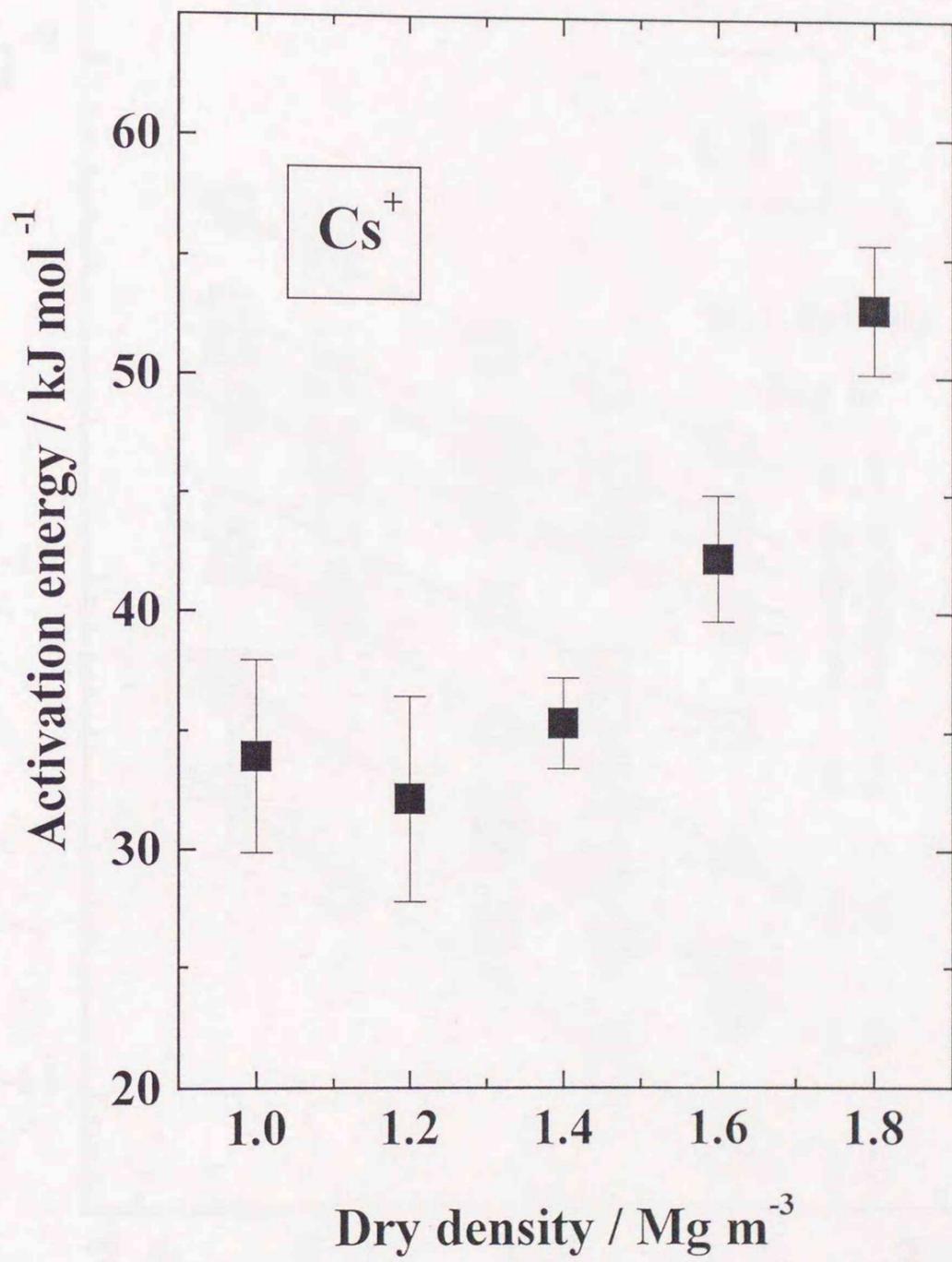


図4-14 Cs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散の活性化エネルギー

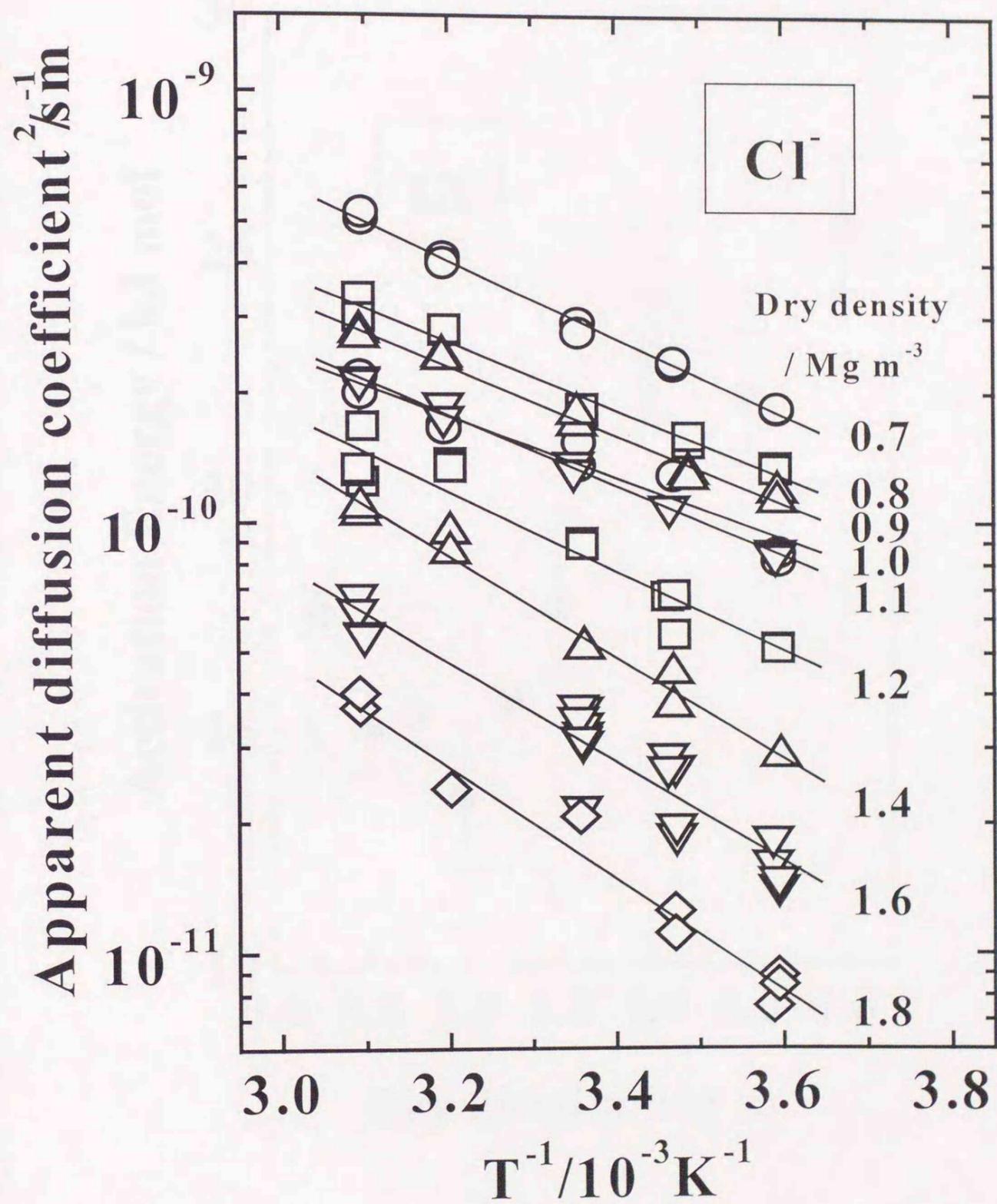


図4-15  $\text{Cl}^-$ イオンの見かけの拡散係数の温度依存性

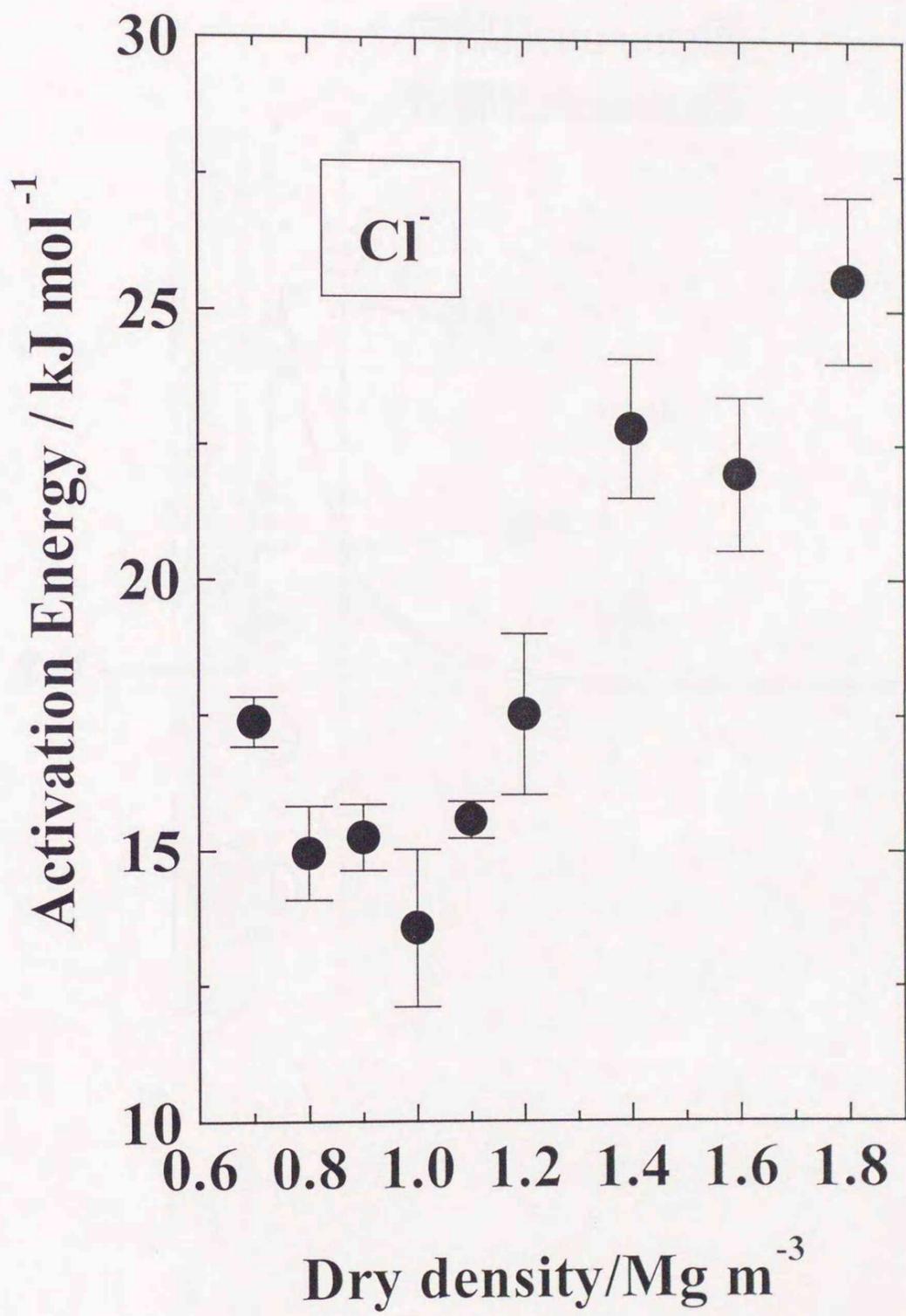


図4-16 Cl<sup>-</sup>イオンの見かけの拡散の活性化エネルギー

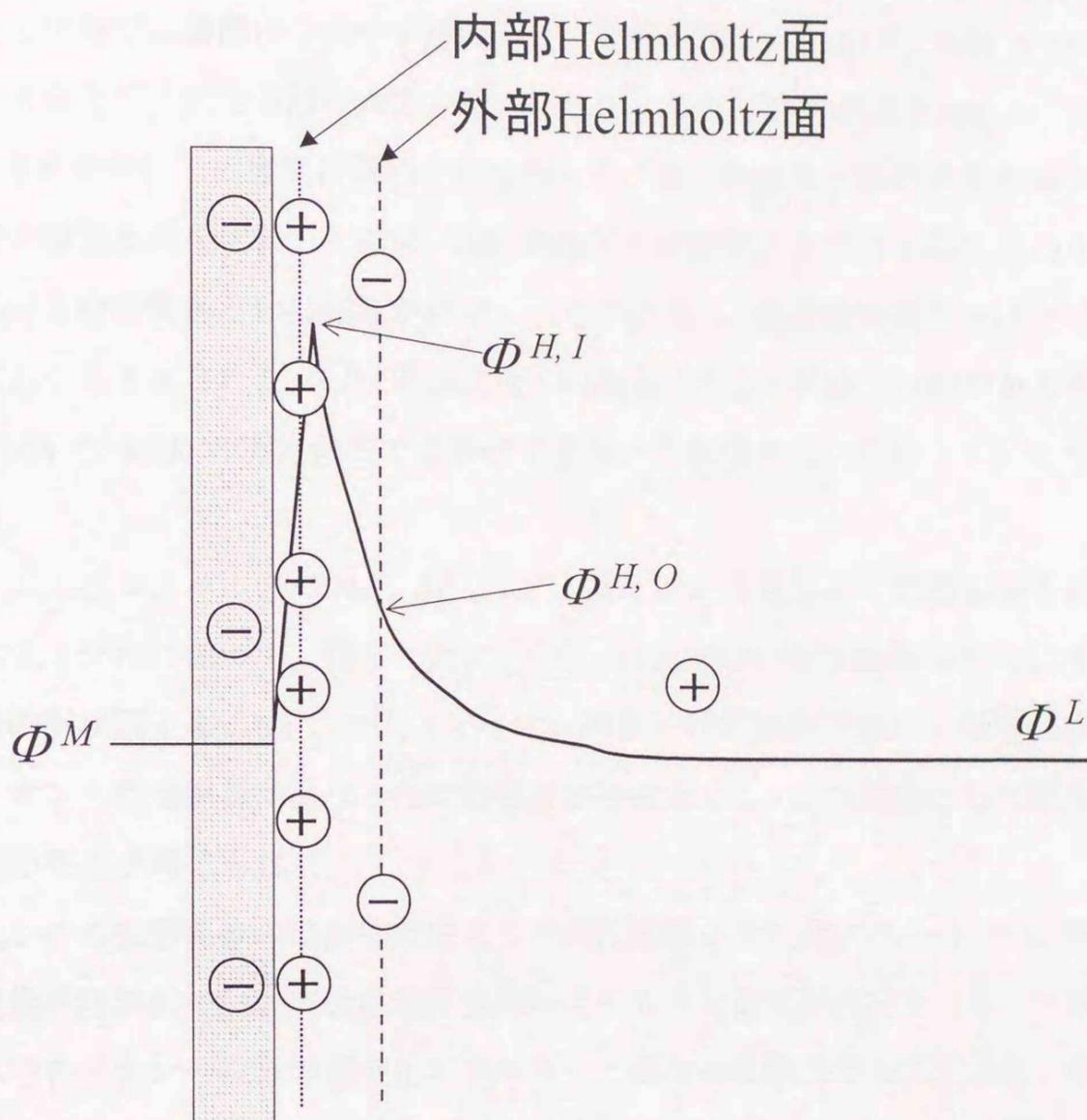


図4-17 グレアムの電気二重層モデル

#### 4. 4 結 言

圧密し水で飽和した Na 型モンモリロナイト試料の底面間隔を X 線回折によって求めた。乾燥密度  $1.0 \sim 1.3 \text{Mg m}^{-3}$  の試料では層間に 3 水分子層のみが、乾燥密度  $1.6 \text{Mg m}^{-3}$  以上の試料では層間に 2 水分子層のみが、乾燥密度  $1.4$  および  $1.5 \text{Mg m}^{-3}$  の試料では層間に 2 および 3 水分子層の両方が認められた。また、乾燥密度  $0.9 \text{Mg m}^{-3}$  以下の試料では、3 水分子以下の層間は認められなかった。以上の結果と試料の含水率から推定した平均の層間距離を比較した結果、低乾燥密度では層間に 3 水分子層以上の水を含んだ比較的大きな空間あるいは細孔が存在しうるのに対し、高乾燥密度ではほとんどの水が層間にあると考えられた。また、乾燥密度  $1.0 \text{Mg m}^{-3}$  未満の試料では層間が大きく広がり、今回用いた XRD の測定角内では観察できない 4 水分子以上になっていたものと推察された。

モンモリロナイト中の  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  イオンの見かけの拡散係数を決定した。細孔拡散モデルに従って、得られた  $\text{Cl}^-$  イオンの見かけの拡散係数からモンモリロナイト試料の形状因子を、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cs}^+$  イオンの見かけの拡散係数から収着係数を求めた。各イオンの収着係数は異なった乾燥密度依存性を示し、この原因として間隙水中以外の拡散の寄与が考えられた。

見かけの拡散係数の温度依存性より求めた拡散の活性化エネルギーは、各イオンとも高乾燥密度試料において低乾燥密度試料より大きな値を示すとともに、一部を除いて自由水中のイオンの拡散の活性化エネルギーと異なった値を示した。また、その乾燥密度依存性は、乾燥密度  $1.4 \text{Mg m}^{-3}$  を境に差が認められた。さらに、より幅広い乾燥密度領域でデータを得た  $\text{Na}^+$  イオンおよび  $\text{Cl}^-$  イオンでは、拡散の活性化エネルギーは低乾燥密度では自由水中の値とほぼ等しい値を取ったが、乾燥密度  $1.0 \text{Mg m}^{-3}$  において急激に減少し、さらに乾燥密度  $1.0 \text{Mg m}^{-3}$  以上では乾燥密度の増加とともに増加する傾向を示した。

このような活性化エネルギーの変化は、収着エネルギーの変化あるいは間隙水中のイオン濃度の変化などでは説明できないものであり、乾燥密度の増加にともなうモンモリロナイト試料中のイオンの拡散機構の複雑な変化を示唆するものである。ここでは、活性化エネルギーの乾燥密度依存性とモンモリロナイト試料の層間距離との関係から、 $\text{Na}^+$  イオンの支配的な拡散プロセスが乾燥密度の増加によって細孔拡散から表面拡散へ、さらに表面拡散から層間拡散へと移り変わるとした複合的な拡散モデルを提案した。

## 参考文献

- <sup>1</sup> B. Torstenfelt, K. Andersson, H. Kipatsi, B. Allard and U. Olofsson, Diffusion measurements in compacted bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, 295-302(1982)
- <sup>2</sup> H. Sato, T. Ashida, Y. Kohara, M. Yui and N. Sasaki, Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite, Journal Nuclear Science and Technology, **29**, 873-882 (1992)
- <sup>3</sup> H. Kim, T. Suk, S. Park and C. Lee, Diffusivities for Ions through Compacted Na-Bentonite with Varying Dry Bulk Density, Waste Management, **13**, 303-308 (1993)
- <sup>4</sup> A. Muurinen, P. Penttilä-Hiltunen, K. Uusheimo, Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, 743-748 (1989)
- <sup>5</sup> S. C. H. Cheung and M. N. Gray, Mechanism of ionic diffusion in dense bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, 677-681(1989)
- <sup>6</sup> J. A. Berry and K. A. Bond, Studies of the extent of surface diffusion in the migration of radionuclides through geological materials, Radiochimica Acta, **58/59**, 329-335 (1992)
- <sup>7</sup> F. M. Jahnke and C. J. Radke, US DOE Rep., LBL-20406 (1985)
- <sup>8</sup> T. E. Eriksen, M. Jansson, Diffusion of I<sup>-</sup>, Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> in compacted bentonite – Anion exclusion and surface diffusion, SKB Tech. Rep., Swedish Nuclear Fuel Supply Company, 96-16(1996)
- <sup>9</sup> H. Kato, M. Muroi, N. Yamada, H. Ishida and H. Sato, Estimation of effective diffusivity in compacted bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIIX, 277-284(1995)
- <sup>10</sup> 佐藤治夫、芦田敬、小原幸利、油井三和、梅木博之、石川勝彦、ベントナイトおよび岩石中の実効拡散係数、動燃技術資料、PNC TN8410 92-164(1992)
- <sup>11</sup> M. Ochs, M. Boonekamp, H. Wanner, H. Sato and M. Yui, A quantitative model for ion diffusion in compacted bentonite, Radiochimica Acta, **82**, 437-443(1998)
- <sup>12</sup> H. Nye, Diffusion of Ions and Uncharged Solutes in Soils and Soil Clays, Advances in Agronomy, **31**, 225-272(1979)
- <sup>13</sup> R. Calvet, Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs (I), Ann. Agron., **24**, 77-217 (1973)
- <sup>14</sup> D. J. Jensen and C. J. Radke, Caesium and strontium diffusion through sodium montmorillonite at elevated temperature, Journal Soil Science, **39**, 53-64 (1988)
- <sup>15</sup> J. E. Dufey, A. Banin, H. G. Laudelout and Y. Chen, Particle shape and sodium self-diffusion coefficient in mixed sodium-calcium montmorillonite, Soil Science Society American Journal, **40**, 310-314(1976)
- <sup>16</sup> J. F. Relyea, D. P. Trott, C. V. McIntyre and C. G. Rieger, Diffusion of tritiated water and chloride in basalt-bentonite mixtures, Nuclear Technology, **74**, 317-323 (1986)
- <sup>17</sup> D.W. Oscarson, H. B. Hume, N. G. Sawatsky and S. C. H. Cheung, Diffusion of iodine in compacted bentonite, Soil Science Society American Journal, **56**, 1400-1406 (1992)
- <sup>18</sup> M. J. L. Robin, R. W. Gillham and D. W. Oscarson, Diffusion of strontium and chloride in compacted clay-based materials, Soil Science Society American Journal, **51**, 1102-1108 (1987)
- <sup>19</sup> 塚本政樹、大江俊昭、電力中央研究所研究報告 T88033, 電力中央研究所 (1988)
- <sup>20</sup> H. Sato and M. Yui, Diffusion of Ni in compacted bentonite, Journal Nuclear Science and Technology, **34**, 334-336 (1997)
- <sup>21</sup> 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、北海道大学大学院工学研究科博士論文(1996)
- <sup>22</sup> T. Watanabe and T. Sato, Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions, Clay Science, **7**, 129-138 (1988)
- <sup>23</sup> F. T. Madsen and G. Kahr, Diffusion of ions in compacted bentonite, Proc. of the 1993 Int. Conf. on Nucl. Waste Manage. and Environ. Remediation, **1**, 239-246 (1993)

- <sup>24</sup> D. W. Oscarson, Surface Diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays?, *Clays & Clay Minerals*, **42**, 534-543(1994)
- <sup>25</sup> A. Muurinen, M. Olin and K. Uusheimo, Diffusion of sodium and copper in compacted sodium bentonite at room temperature, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII*, 641-647 (1990)
- <sup>26</sup> J. H. Wang, C. V. Robinson and I. S. Edelman, Self-diffusion and structure of liquid water. III. Measurement of the self-diffusion of liquid water with  $H^2$ ,  $H^3$  and  $O^{18}$  as tracers, *Journal of American Chemical Society*, **75**, 466-470(1953)
- <sup>27</sup> R. Parsons, *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworths Sci. Publ., 79(1959).
- <sup>28</sup> A. Muurinen, VTT Publications 168, (1994)
- <sup>29</sup> R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2nd ed., Academic Press, (1959)
- <sup>30</sup> I. Neretnieks, Diffusivities of some constituents in compacted wet bentonite clay and the impact on radionuclide migration in the buffer, *Nuclear Technology*, **71**, 458-470(1985)
- <sup>31</sup> D. W. Oscarson, H. B. Hume and F. King, Sorption of cesium on compacted bentonite, *Clays & Clay Minerals*, **42**, 731-736(1994)
- <sup>32</sup> Y. Torikai, S. Sato and H. Ohashi, Thermodynamic properties of water in compacted sodium montmorillonite, *Nuclear Technology*, **115**, 73-80(1996)
- <sup>33</sup> 喜多英明、魚崎浩平、電気化学の基礎、技報堂出版(1983)

## 第5章 モンモリロナイト中のイオンの拡散モデルの検証

### 5.1 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価において、緩衝材である圧密ベントナイト中の放射性核種の拡散挙動の解明は重要な研究課題の一つである。このため現在まで多くの関連研究が進められ、その中で、細孔拡散モデル、表面拡散モデルあるいは電気二重層モデルなどによる拡散現象の説明が試みられてきた。

一方、本研究では、第3章において、モンモリロナイトの微細構造を粒径分布と比表面積の観点から評価するとともに、それらの拡散挙動への影響を検討し、細孔拡散モデルの矛盾点を明らかにした。さらに第4章において、拡散の活性化エネルギーとモンモリロナイト試料の層間距離の観点から拡散挙動を調べ、拡散の活性化エネルギーが乾燥密度依存性を示すこと、またそれがモンモリロナイト試料の層間距離と対応していることを明らかにした。それらの結果は、モンモリロナイト中のイオンが単一の拡散プロセスではなく、モンモリロナイト層間あるいは外表面の拡散などを含めた複数のプロセスによって移行している可能性を示唆するものであり、乾燥密度の増加とともに拡散プロセスが、細孔拡散、表面拡散、層間拡散へと移り変わる複合拡散モデルを提案するに至った。そこで、ここでは、この複合拡散モデルの適用性を、Na/Ca 混在型のモンモリロナイト試料を用いた拡散実験により検討する。

Na 型モンモリロナイト試料の交換性陽イオンである  $\text{Na}^+$  を徐々に  $\text{Ca}^{2+}$  に置換した場合、モンモリロナイト試料内の細孔サイズは置換が進むにつれて増大すると考えられている。例えば、Choi と Oscarson は、ベントナイトの細孔サイズ分布を水銀圧入法で調べ、Na 型に対して Ca 型が比較的大きな細孔を多数有していることを明らかにするとともに、Na 型と Ca 型間で認められる拡散係数の差がこの細孔分布の差に起因すると報告している<sup>1</sup>。従って、ここでの実験結果は、イオンの拡散に及ぼす交換性陽イオンの種類の影響とあわせて細孔サイズなどのモンモリロナイトの微細構造の影響に関する知見をもたらすことが期待される。ここでは、こうした観点に着目したイオンの拡散現象の検討を行うとともに、前章で提案した拡散モデルの検証を行う。

## 5. 2 実験方法

拡散実験は、第3. 2. 1節で述べた方法に従った。また、X線回折実験は第4. 2. 2節で述べた方法に従った。

Na/Ca 混在試料は、Na型モンモリロナイトとCa型モンモリロナイトを所定の比率で混合し、それを圧密し、蒸留水で膨潤させて試料とした。なお、モンモリロナイト試料のCa型化は、モンモリロナイト試料を1M CaCl<sub>2</sub>溶液中で4回懸濁させ、その後過剰塩を除去することによって行った。また、Na/Ca 混在試料のCa<sup>2+</sup>イオン当量分率は、モンモリロナイト混合物から1M NH<sub>4</sub>Cl溶液で抽出したNa<sup>+</sup>およびCa<sup>2+</sup>イオン量から確認した。NH<sub>4</sub>Cl溶液中のNa<sup>+</sup>およびCa<sup>2+</sup>イオン濃度は誘導プラズマ発光分析装置(ICP-AES)を用いて測定した。

放射性トレーサーには、日本アイソトープ協会製の<sup>22</sup>Naおよび<sup>137</sup>Csを用いた。

## 5. 3 結果と考察

### 5. 3. 1 Na/Ca 混在型モンモリロナイト中のNa<sup>+</sup>イオンの拡散

Na/Ca 混在型モンモリロナイトでは、Ca<sup>2+</sup>イオンが選択的にモンモリロナイト層間に入ることで、その場合層間イオンはそれぞれ同種のものに統一されること(Na型層間とCa型層間の2つができ、Na/Ca混在層間は形成されない、いわゆる「demixing、分離」作用があること)、Ca型モンモリロナイトは最大で3水分子層までしかとらないことが知られている<sup>2</sup>。また、4水分子層以上の層間距離を有するモンモリロナイト試料の場合、Ca型化により層間が3水分子層に縮小するだけでなく、それに伴って空隙サイズが変化するなど、微細構造の変化がもたらされると報告されている<sup>1</sup>。図5-1および5-2に、乾燥密度1.0および1.8 Mg m<sup>-3</sup>の膨潤したモンモリロナイト試料のX線回折プロファイルを示す。両乾燥密度ともCa<sup>2+</sup>イオン当量分率の影響を受けておらず、乾燥密度1.0 Mg m<sup>-3</sup>で3水分子層のみが、乾燥密度1.8 Mg m<sup>-3</sup>では2水分子層のみが認められた。これは、Ca<sup>2+</sup>イオン当量分率の変化によって、空隙サイズは変わるが層間距離は変化しないことを示している。

Na/Ca 混在型モンモリロナイト中のNa<sup>+</sup>イオンの見かけの自己拡散係数の温度依存性を図5-3に、また活性化エネルギーのCa<sup>2+</sup>イオン当量分率依存性を図5-4に示す。Na<sup>+</sup>イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度1.0 Mg m<sup>-3</sup>の場合、Ca<sup>2+</sup>イオン当量

分率が0 (Na型) では  $14\text{kJ mol}^{-1}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ イオン当量分率が0.15-0.78の範囲では  $18\text{kJ mol}^{-1}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ イオン当量分率1.0 (Ca型) では  $22\text{kJ mol}^{-1}$ を示し、その値は  $\text{Ca}^{2+}$ イオン当量分率に大きく依存した。これに対して、乾燥密度  $1.8\text{Mg m}^{-3}$ の場合、活性化エネルギーはイオン当量分率に依存せず、ほぼ一定の  $25\text{kJ mol}^{-1}$ を示した。

ここで、前章で提案した拡散モデルを用いて、Na/Ca混在型モンモリロナイト中の $\text{Na}^+$ イオンの拡散挙動の説明を試み、同モデルの適用性を検証した。

まず、乾燥密度  $1.0\text{Mg m}^{-3}$ のモンモリロナイト試料の場合、モンモリロナイト粒子間の十分な近接が得られており、前節で述べたようにNa型中の拡散はモンモリロナイト外表面の拡散によって支配されていると考えた。この状態から $\text{Na}^+$ イオンの一部が $\text{Ca}^{2+}$ イオンに置換されると、乾燥密度  $1.0\text{Mg m}^{-3}$ では3水分子層とともに4水分子層も存在することから、空隙サイズの増大が起こり、外表面拡散に不可欠なモンモリロナイト粒子間の近接が失われる。このため、支配的な拡散プロセスは、粒子間の近接が不十分なNa型モンモリロナイトの乾燥密度0.8および  $0.9\text{Mg m}^{-3}$ の試料中と同じプロセスである細孔拡散となり、活性化エネルギーは自由水中の値である  $18.4\text{kJ mol}^{-1}$ 前後を示すと考えることができる。

試料のCa型化が進むと、 $\text{Na}^+$ イオンは層間から徐々に $\text{Ca}^{2+}$ イオンで置換され、さらに $\text{Ca}^{2+}$ イオンの一部がモンモリロナイト外表面上の $\text{Na}^+$ イオンと置換されるに至る。このとき、モンモリロナイト外表面上を拡散している $\text{Na}^+$ イオンは、この外表面の $\text{Ca}^{2+}$ イオンの妨害を受けることとなり、またこのプロセスが全体の拡散プロセスを律速することとなり、その活性化エネルギーが増加すると考えられる。Dufeyは同様の実験をNa/Ca混在型モンモリロナイトの懸濁液で行っており、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンが外表面に現れた際の $\text{Na}^+$ イオンの表面拡散の活性化エネルギーを  $23\text{kJ mol}^{-1}$ 程度と報告し、またこれは $\text{Na}^+$ イオンの拡散の際のジャンプ距離が $\text{Ca}^{2+}$ イオンの出現によって増大したことによると推定している<sup>3</sup>。Dufeyの報告値は、本研究におけるCa型化の進んだ乾燥密度  $1.0\text{Mg m}^{-3}$ の試料において得られた値と良く一致しており、上の説明を支持する結果となっている。

第3章に述べたように、粉末モンモリロナイト試料の比表面積として、Na型試料では、BET法で  $45\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 、EGME法で  $700\text{m}^2\text{g}^{-1}$ が得られている。また、Ca型試料では、BET法で  $34\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 、EGME法で  $700\text{m}^2\text{g}^{-1}$ である<sup>4</sup>。ここでBET法はモンモリロナイト試料の外表面のみを、EGME法では層間を含むすべての面積を測定していることから、モンモリロナイト試料の全表面積に占める内表面積の比は、Na型およびCa型ともに、

約0.9である。この値は、粉末試料と膨潤した試料では試料のおかれた条件が異なるが、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンの外表面への出現によって活性化エネルギーが急増したと考えられる  $\text{Ca}^{2+}$ イオン当量分率とほぼ一致しており、上の説明と矛盾しない。

次に、2分子層のみからなると考えられる乾燥密度  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$  の試料では、得られた拡散の活性化エネルギーはイオン当量分率に関わらずほぼ一定の値 (約  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) を示した。前節で述べたように、乾燥密度  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$  の Na 型試料中の  $\text{Na}^+$ イオンの拡散は、2水分子層内の拡散 (層間拡散) によって支配されると考えた。2水分子層では、図5-2に示したように Ca 型化に伴う層間距離の減少は認められない。従って、(1)イオン当量分率に関係なく  $\text{Na}^+$ は常に2水分子層のモンモリロナイト層間を移行している、(2)2水分子層の場合、層間の陽イオンの違い ( $\text{Na}^+$ と  $\text{Ca}^{2+}$ ) は拡散の活性化エネルギーに影響を及ぼさない、と考えることによって、乾燥密度  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$  の  $\text{Na}^+$ イオンの拡散の活性化エネルギーがイオン当量分率に依存せず一定であることが説明される。

以上、述べたとおり、Na/Ca 混在型モンモリロナイト中の  $\text{Na}^+$ イオンの拡散の活性化エネルギーは、 $\text{Ca}^{2+}$ イオン当量分率に対して、極めてユニークな変化を示すことが明らかになった。しかしながら、前節で提案した複合拡散モデルは、これらの現象を矛盾なく説明することが出来、その  $\text{Na}^+$ イオンの拡散に対する適用性が確認された。

### 5. 3. 2 Na/Ca 混在型モンモリロナイト中の $\text{Cs}^+$ イオンの拡散

$\text{Na}^+$ イオン同様に、 $\text{Cs}^+$ イオンの Na/Ca 混在型モンモリロナイト中の拡散挙動を乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  の条件下で調べた。図5-5に各拡散温度における  $\text{Cs}^+$ イオンの見かけの拡散係数の  $\text{Ca}^{2+}$ イオン当量分率依存性を示す。 $\text{Cs}^+$ イオンの見かけの拡散係数は、拡散温度 323 および 313 K では  $\text{Ca}^{2+}$ イオン当量分率に依存せず、ほぼ一定の値を示した。しかし、298 および 288 K では  $\text{Ca}^{2+}$ イオン当量分率の増加とともに減少する傾向が認められた。Choi と Oscarson は、 $\text{I}^-$ ,  $\text{HTO}$  および  $\text{Sr}^{2+}$ の見かけの拡散係数ならびに実効拡散係数が Na 型より Ca 型の方が大きいことを報告し、さらに細孔拡散モデルに基づき、それが Ca 型のモンモリロナイトでは細孔サイズが大きくなることに起因すること、また陽イオンである  $\text{Sr}^{2+}$ イオンでは、Na 型に比べて Ca 型の小さな収着係数が Ca 型中での見かけの拡散係数を増大させることを指摘している<sup>1</sup>。しかしながら、ここで得られた  $\text{Cs}^+$ イオンの見かけの拡散係数は、拡散温度 323 および 313 K において、彼らの報告と

逆の傾向を示した。このことは、Cs<sup>+</sup>イオンは、Choi と Oscarson が Sr<sup>2+</sup>イオンの拡散に対して報告している細孔拡散モデルとは異なったプロセスで拡散していることを示唆している。

Na/Ca 混在型モンモリロナイト中の Cs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数の温度依存性を図 5-6 に、また活性化エネルギーの Ca<sup>2+</sup>イオン当量分率依存性を図 5-7 に示す。Cs<sup>+</sup>イオンの拡散の活性化エネルギーは、Ca<sup>2+</sup>イオン当量分率が 0 (Na 型) から 0.75 の間で、34 kJ mol<sup>-1</sup> から 38 kJ mol<sup>-1</sup> に徐々に増加する傾向を示したが、その後急激に増加し、Ca<sup>2+</sup>イオン当量分率 0.94 および 1.0 (Ca 型) で 49 kJ mol<sup>-1</sup> を示すことが明らかになった。このような急激な変化は、細孔サイズの変化などモンモリロナイト試料の微細構造の変化では説明できない。

第 4 章で述べたように、本研究では拡散の活性化エネルギーを見かけの拡散係数の温度依存性より求めていることから、収着エンタルピーの影響を受けている可能性がある。ところが、懸濁液の場合では、Na 型モンモリロナイトへの Cs<sup>+</sup>イオンの収着のエンタルピーは -11.1 kJ mol<sup>-1</sup> [ref. 5] であるのに対して、Ca 型モンモリロナイトへの Cs<sup>+</sup>イオンの収着のエンタルピーは、Na 型モンモリロナイトへの Ca<sup>2+</sup>イオンの収着のエンタルピー (+5.6 kJ eq<sup>-1</sup>)<sup>6</sup> を用いることにより、-16.7 kJ mol<sup>-1</sup> と計算される。すなわち、Na 型から Ca 型へ変化した場合の Cs<sup>+</sup>イオンの収着のエンタルピーの差は 5.6 kJ mol<sup>-1</sup> であり、ここで観察された拡散の活性化エネルギーの急激な増加 (約 15 kJ mol<sup>-1</sup>) を説明するには十分でない。従って、Na<sup>+</sup>イオンの場合と同様に、Ca<sup>2+</sup>イオン当量分率の増加に伴う拡散の活性化エネルギーの変化は、拡散プロセスの変化に起因するものと考えられる。

そこで、Na<sup>+</sup>イオンの場合と同様に、Ca<sup>2+</sup>イオン当量分率 0.75 から 1.0 にかけての活性化エネルギーの急増現象を、モンモリロナイト外表面に Ca<sup>2+</sup>イオンが出現することに起因すると仮定し、その妥当性を検証する。まず、Cs<sup>+</sup>イオンは Na 型および Ca 型モンモリロナイト中をそれぞれ単一の拡散プロセスで移行すると考え、また Na 型と Ca 型が混在することによる幾何学的因子の変化などは無視できるとすると、Na/Ca 混在型モンモリロナイト中の Cs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数は次式で表される。

$$D_t = nD_{Ca} + (1-n)D_{Na} \quad (5-1)$$

ここで、 $D_t$  : Na/Ca 混在型モンモリロナイト中の Cs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数 (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

$D_{Ca}$  : Ca 型モンモリロナイト中の Cs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数 (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

$D_{Na}$  : Na 型モンモリロナイト中の Cs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数 (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

$n$  : Ca 型モンモリロナイトの  $\text{Cs}^+$  イオンの拡散への寄与率(-)

である。

(5-1)式を、 $\text{Ca}^{2+}$  イオン当量分率 0.5、0.75 および 0.87 における  $\text{Cs}^+$  イオンの見かけの拡散係数の実験値に最適化させて、Ca 型モンモリロナイトの  $\text{Cs}^+$  イオンの拡散への寄与率  $n$  の最適値を決定した。なお、この時、それぞれの拡散温度における  $D_{\text{Ca}}$  および  $D_{\text{Na}}$  には、図 5-6 の  $\text{Ca}^{2+}$  イオン当量分率 1.0 および 0 における最小自乗直線から求めた値を用いた。図 5-8, 5-9 および 5-10 に、得られた最適化直線を実験値とともにそれぞれ示す。最適化によって得られた、Ca 型モンモリロナイトの  $\text{Cs}^+$  イオンの拡散への寄与率  $n$  は、 $\text{Ca}^{2+}$  イオン当量分率 0.50、0.75 および 0.87 において、それぞれ 0.57、0.63 および 0.80 であった。Na 型のモンモリロナイトの外表面を拡散していた  $\text{Cs}^+$  イオンの拡散の活性化エネルギーが、外表面への  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの出現によって急増するとのモデルでは、活性化エネルギーが急増する前の  $\text{Cs}^+$  イオンは、Na 型のモンモリロナイト中を主として拡散するとされる。しかし、ここで得られた評価結果では、特に、 $\text{Ca}^{2+}$  イオン当量分率が 0.50 の試料中においても、Ca 型モンモリロナイトの寄与率が 0.57 となって上記のモデルと大きく矛盾したことから、別の拡散プロセスの関与が示唆された。

$\text{Cs}^+$  イオンの拡散現象を説明しうるプロセスとして残されるのが層間拡散である。モンモリロナイトの  $\text{Cs}^+$  イオンに対するイオン交換反応の選択性は高く、従ってイオン交換によって層間に取り込まれる  $\text{Cs}^+$  イオンは多いと考えられる。一方、Na/Ca 混在型モンモリロナイトでは、 $\text{Ca}^{2+}$  イオンが選択的にモンモリロナイト層間に入り、そのとき demixing 作用によって層間イオンはそれぞれ同種のものに統一される。さらに、それぞれ Na 型および Ca 型モンモリロナイトが結晶の c 軸方向にランダムに積層するセグレゲーション構造を有しているとされる<sup>7</sup>。このため、モンモリロナイト中の  $\text{Cs}^+$  イオンは、Na 型と Ca 型の両方の層間を拡散経路として移行すると考えることができる。また、イオン交換反応の選択性の違いから  $\text{Cs}^+$  イオンは Ca 型より Na 型の層間に多く取り込まれることを考慮すると、 $\text{Ca}^{2+}$  イオン当量分率よりも若干高い Ca 型モンモリロナイトの寄与率を説明できる。

第 4 章で求めた Na 型モンモリロナイト中の  $\text{Cs}^+$  イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  および  $1.2 \text{ Mg m}^{-3}$  で約  $34 \text{ kJ mol}^{-1}$  であったが、乾燥密度が  $1.4 \text{ Mg m}^{-3}$  を越えると急増し、乾燥密度  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$  では  $53 \text{ kJ mol}^{-1}$  を示している。 $\text{Cs}^+$  イオンが主として表面拡散で移行するとするならば、乾燥密度の増加はモンモリロナイト粒子の接

触あるいは近接をもたらすことから、表面拡散は乾燥密度の高い領域でより支配的なプロセスとなり、活性化エネルギーは一定となるはずである。一方、活性化エネルギーが急増した乾燥密度  $1.4 \text{ Mg m}^{-3}$  は、X線回折で2水分子層のピークが現れ始めた乾燥密度でもある。Cs<sup>+</sup>イオンが主として層間拡散で移行するとし、またNa型モンモリロナイト中では3水分子層の層間中の活性化エネルギーを  $34 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、2水分子層の層間中の活性化エネルギーを  $53 \text{ kJ mol}^{-1}$  と考えると、第4章におけるCs<sup>+</sup>イオンの拡散の活性化エネルギーの乾燥密度依存性も合理的に説明できる。

Berry と Bond は、表面拡散は Sr<sup>2+</sup>イオンでは顕著なもの、Cs<sup>+</sup>イオンはモンモリロナイト表面に強い力で収着することから表面拡散は起こらないと指摘している<sup>8</sup>。同様に、本研究においても、Na<sup>+</sup>イオンに対して考えられる拡散機構と Cs<sup>+</sup>イオンに対してのものとは、ここまで述べてきたように、大きく異なっている。すなわち、以上を整理すると、モンモリロナイト中のイオンの拡散は、その支配的なプロセスが、モンモリロナイトの圧密度、交換性陽イオンの他、拡散するイオンの種類によって、粘土外表面の拡散、細孔水中の拡散、モンモリロナイト層間の拡散の間で移り変わるものであり、従来の拡散モデルのように画一的な機構では説明できないことが明らかになる。今後、支配的なプロセスが移り変わる条件をより詳細に把握すると同時に、地層処分の安全評価に向けて定量的なモデルの研究が重要な課題と考えられる。

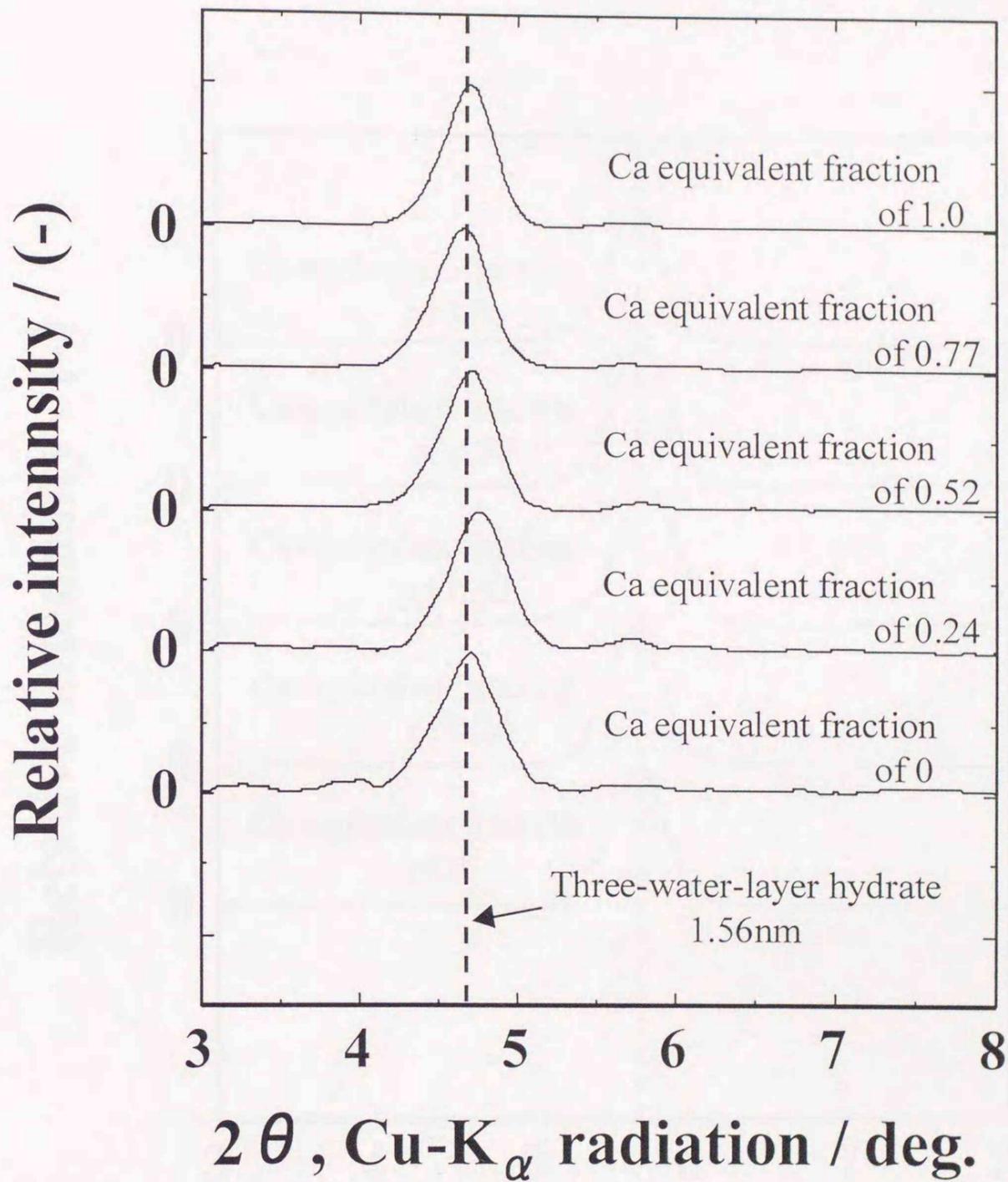


図5-1 異なる $\text{Ca}^{2+}$ イオン当量分率をもつモンモリロナイト試料のX線回折プロファイル (乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ )

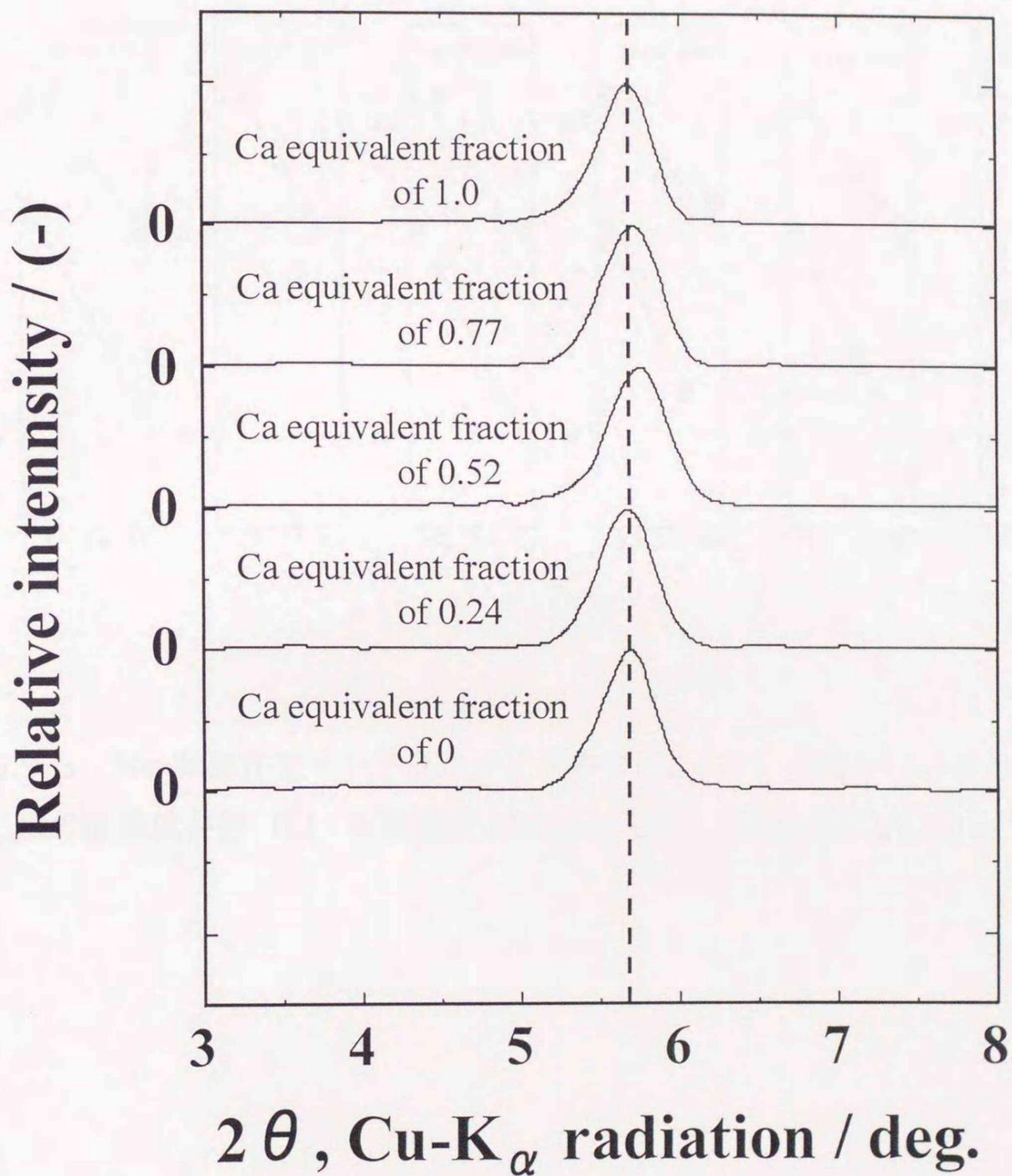


図5-2 異なった  $\text{Ca}^{2+}$  イオン当量分率をもつモンモリロナイト試料の X線回折プロファイル (乾燥密度  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$ )

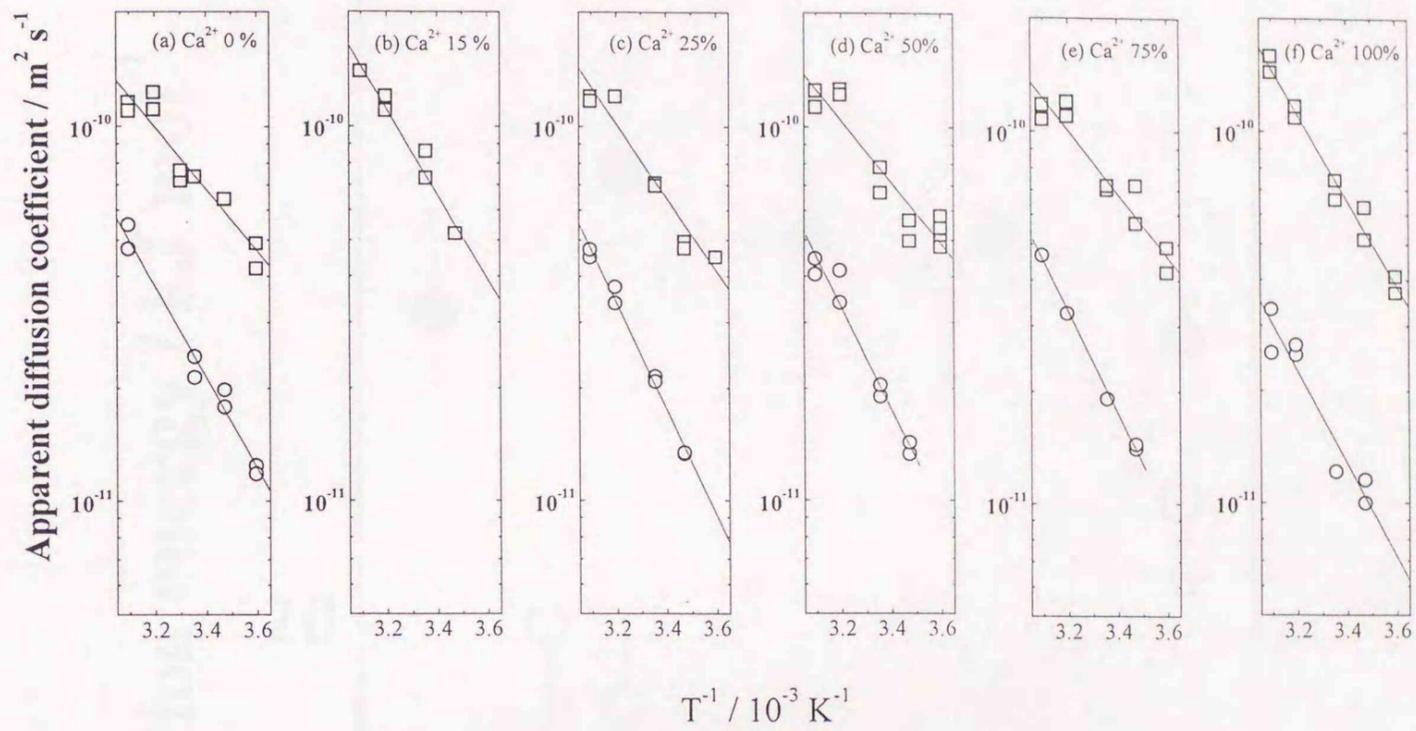


図5-3 Na/Ca混在型モンモリロナイト中の $\text{Na}^+$ イオンの見かけの自己拡散係数の温度依存性 (□: 乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ 、○: 乾燥密度  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$ )

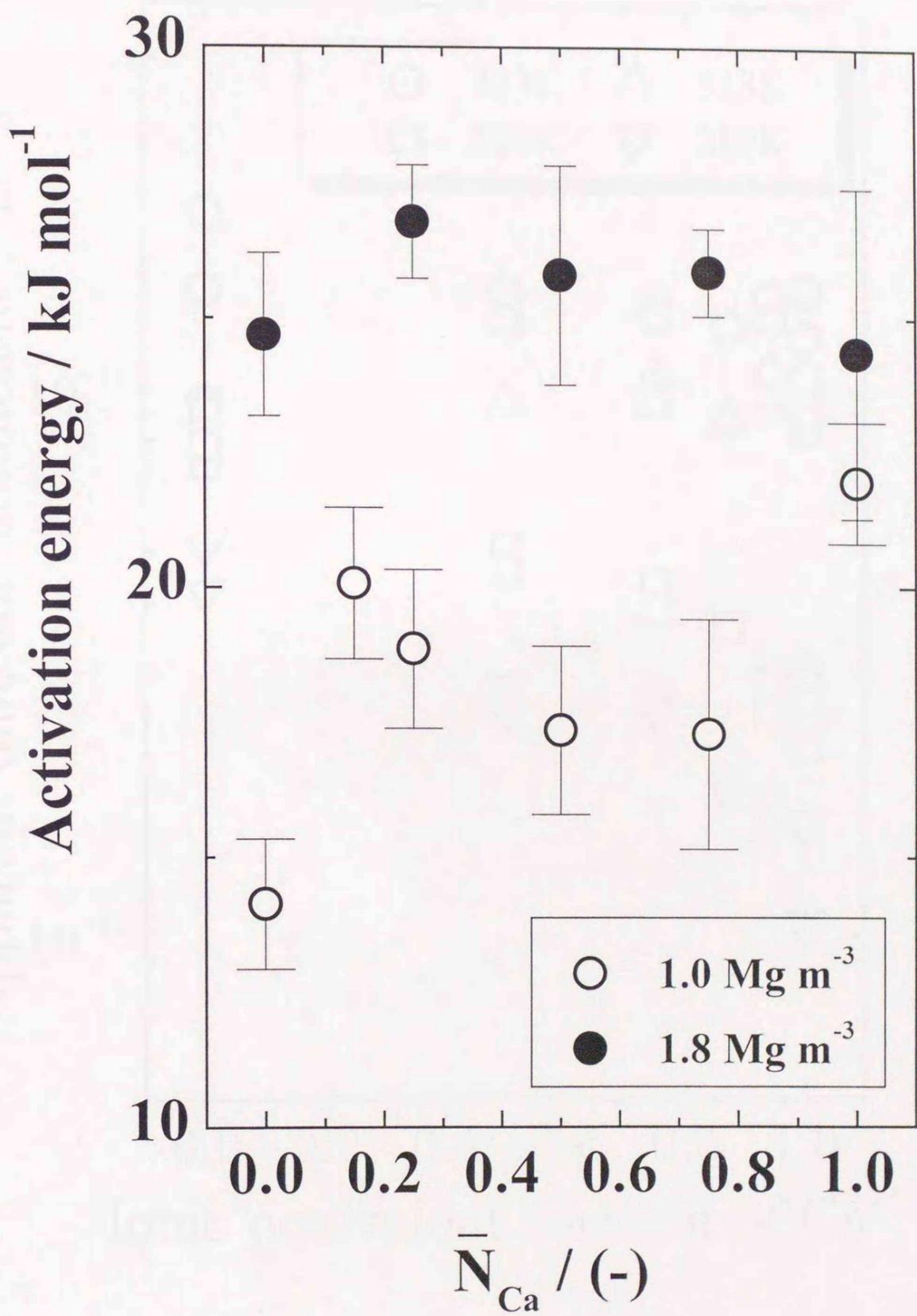


図5-4 Na<sup>+</sup>イオンの拡散の活性化エネルギーのCa<sup>2+</sup>イオン当量分率依存性

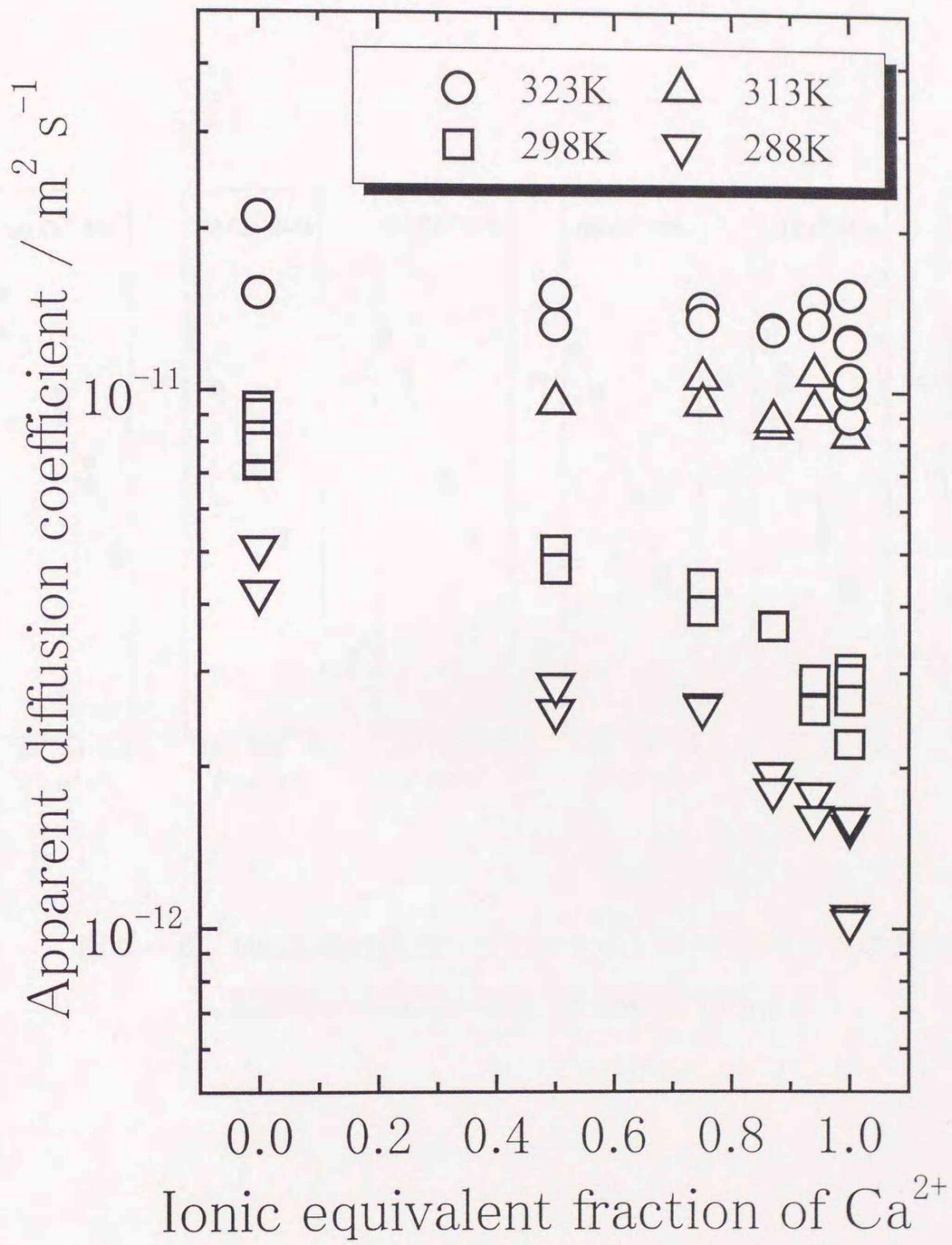


図5-5  $\text{Cs}^+$ イオンの見かけの拡散係数の $\text{Ca}^{2+}$ イオン当量分率依存性

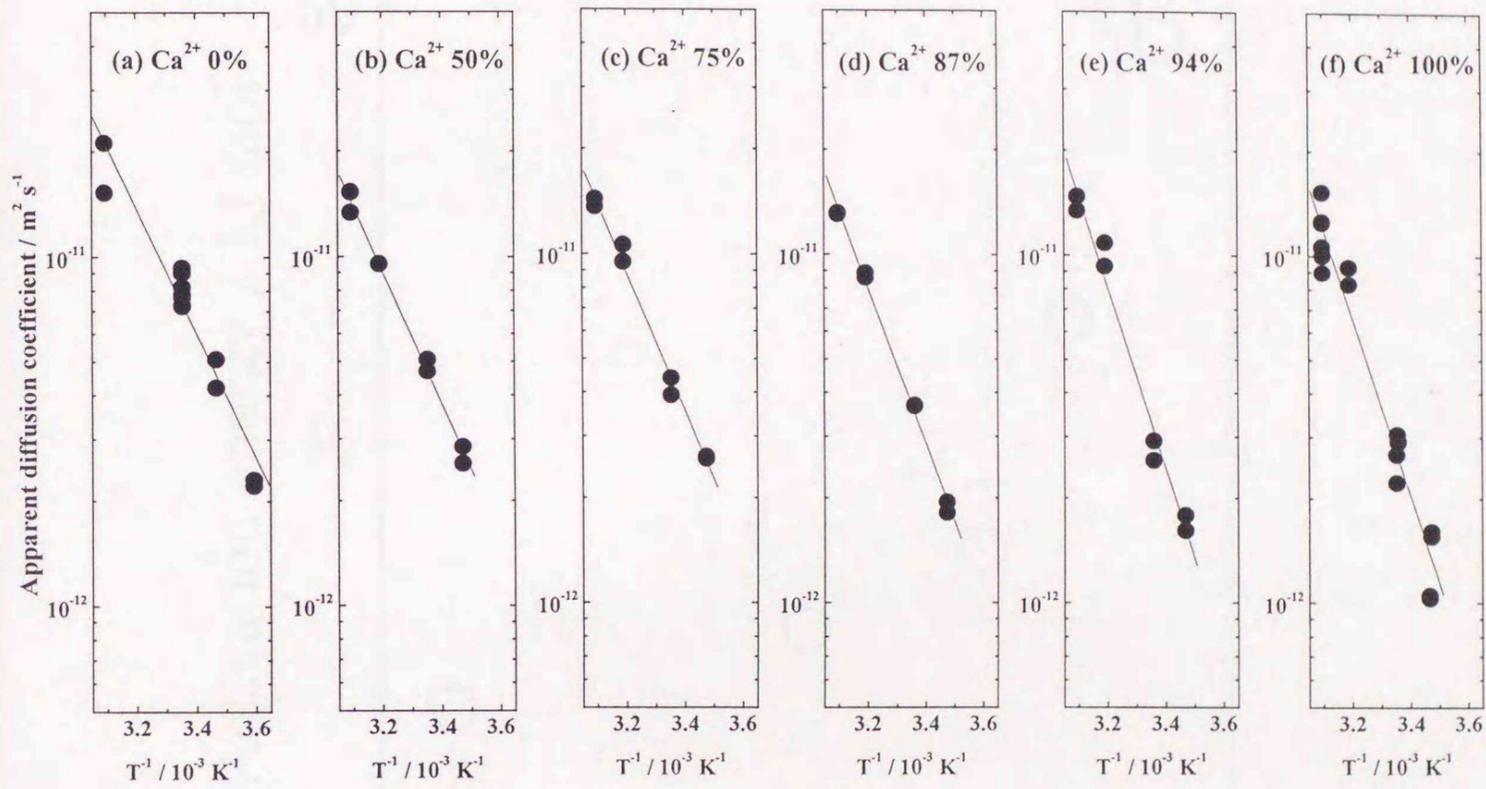


図5-6 Na/Ca 混在型モンモリロナイト中の  $\text{Cs}^+$  イオンの見かけの  
拡散係数の温度依存性 (乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ )

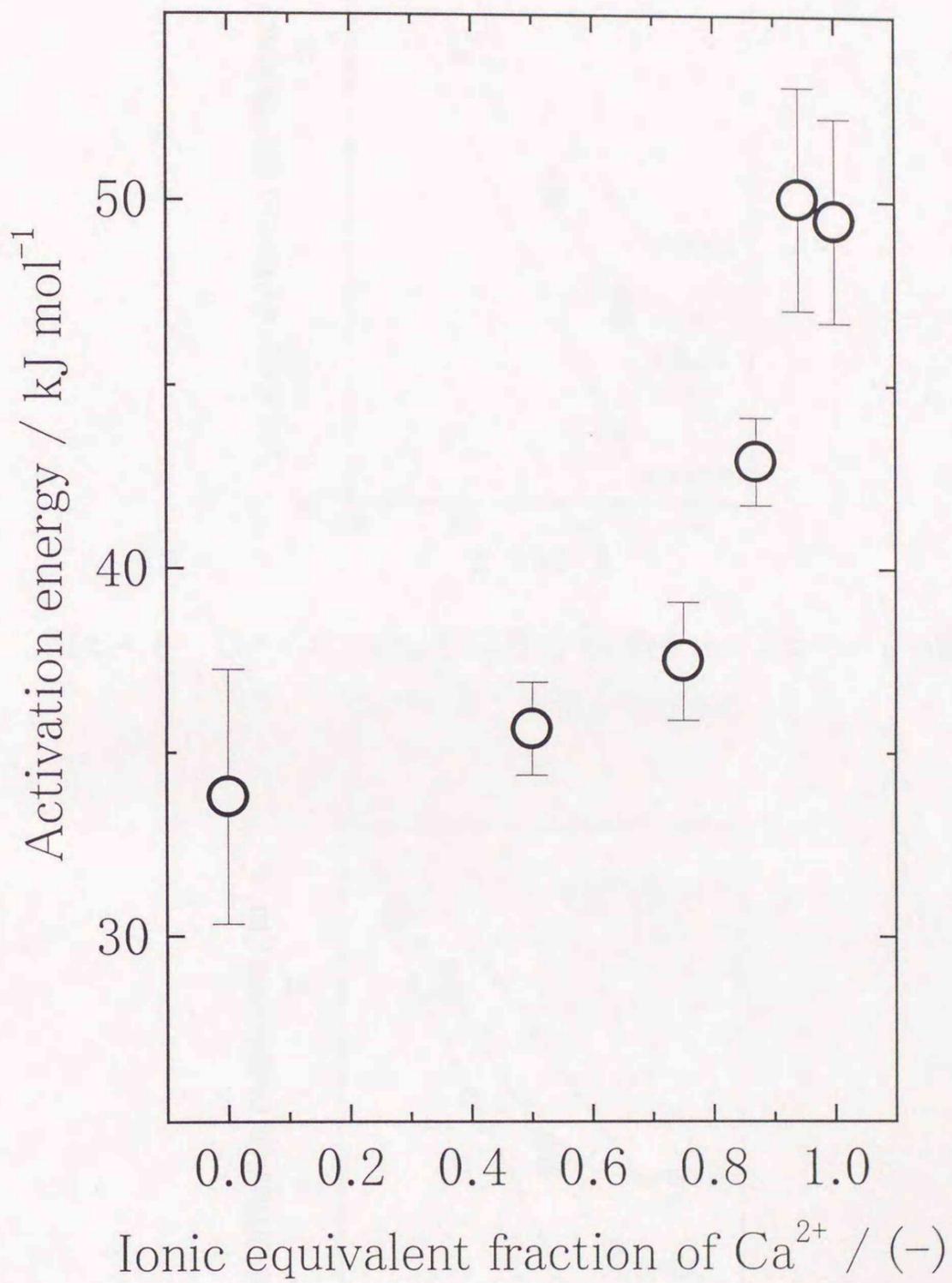


図5-7  $\text{Cs}^+$ イオンの拡散の活性化エネルギーの $\text{Ca}^{2+}$ イオン当量分率依存性

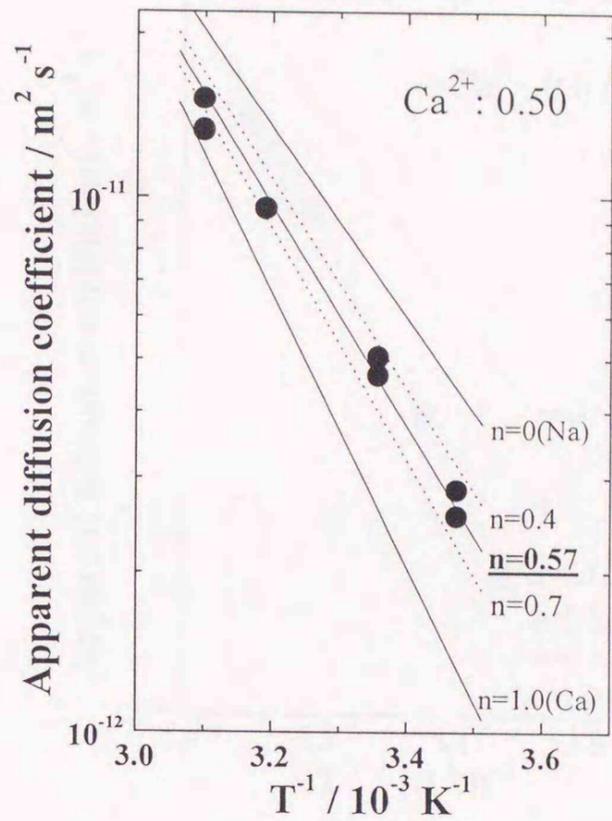


図5-8 Cs<sup>+</sup>イオンの拡散係数とCa型モンモリロナイトの寄与率  
(Ca<sup>2+</sup>イオン当量分率 0.50)

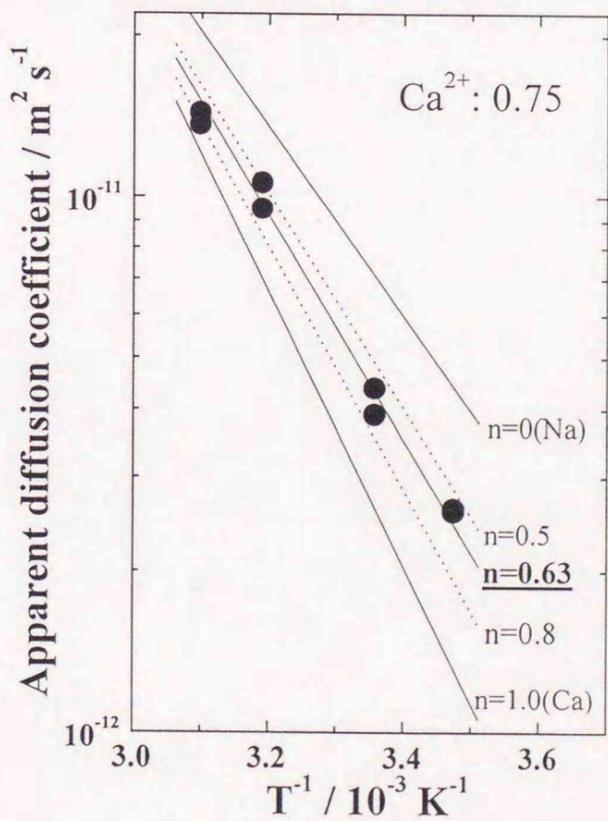


図5-9 Cs<sup>+</sup>イオンの拡散係数とCa型モンモリロナイトの寄与率  
(Ca<sup>2+</sup>イオン当量分率 0.75)

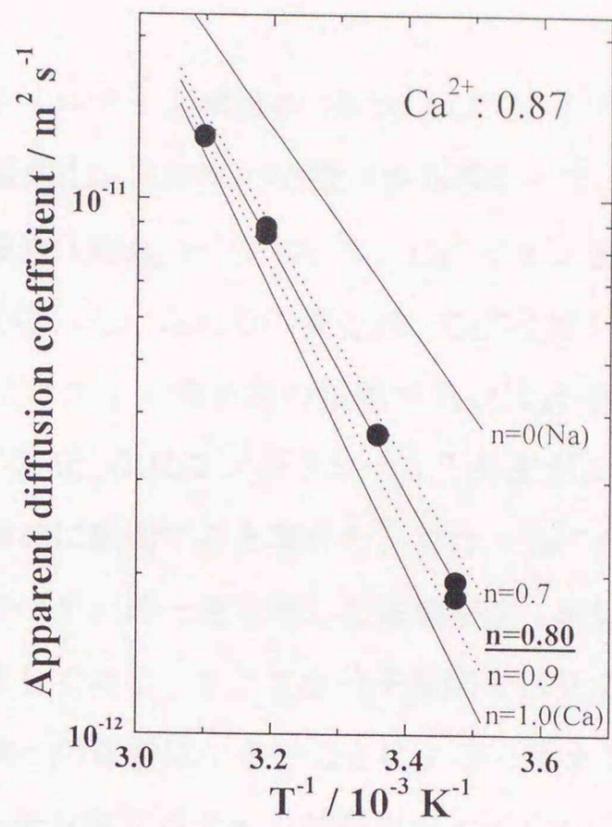


図 5 - 1 0 Cs<sup>+</sup>イオンの拡散係数と Ca 型モンモリロナイトの寄与率  
(Ca<sup>2+</sup>イオン当量分率 0.87)

#### 5. 4 結 言

Na/Ca 混在型のモンモリロナイト試料の  $\text{Na}^+$  および  $\text{Cs}^+$  イオンの拡散挙動を、見かけの拡散係数およびその活性化エネルギーの観点から検討した。 $\text{Na}^+$  イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度  $1.0\text{Mg m}^{-3}$  において、 $\text{Ca}^{2+}$  イオン当量分率の増加とともに、14、18、22  $\text{kJ mol}^{-1}$  と変化した。これらの変化は、 $\text{Ca}^{2+}$  イオンの置換によって細孔サイズの拡大に伴うモンモリロナイト粒子間の接触あるいは近接が失われたことによる表面拡散から細孔拡散への変化、次にモンモリロナイト外表面に出現した  $\text{Ca}^{2+}$  イオンによる活性化エネルギーの増加に起因すると考えた。また、 $\text{Ca}^{2+}$  イオン当量分率にかかわらず拡散の活性化エネルギーがほぼ一定を示した乾燥密度  $1.8\text{Mg m}^{-3}$  では、 $\text{Na}^+$  イオンが2水分子の層間を常に拡散しており、また2水分子層間では交換性陽イオンが  $\text{Na}^+$  あるいは  $\text{Ca}^{2+}$  であることの拡散への影響は小さいことによると考えた。

一方、Na/Ca 混在型のモンモリロナイト試料中の  $\text{Cs}^+$  イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度  $1.0\text{Mg m}^{-3}$  において、イオン当量分率が 0.90 を越えた領域で急激に増加することが明らかになった。こうした活性化エネルギーの変化は、収着エンタルピーの変化などでは説明できなかった。また、活性化エネルギーにおよぼす Ca 型モンモリロナイトの影響が、 $\text{Ca}^{2+}$  イオン当量分率とほぼ同程度であったことから、 $\text{Cs}^+$  イオンに対しては、モンモリロナイト外表面の寄与は小さいと推察された。このため、モンモリロナイト試料中の  $\text{Cs}^+$  イオンの拡散は、比較的低い乾燥密度においても層間拡散によって支配されていると考えられた。

以上の結果、モンモリロナイト中のイオンの拡散は、従来の拡散モデルのように画一的な機構のみを想定したモデルでは説明できない。このことは、前章で提案した、「支配的な拡散プロセスがモンモリロナイトの圧密度、交換性陽イオンの他、拡散するイオンの種類によって、粘土外表面の拡散、細孔水中の拡散、モンモリロナイト層間の拡散の間で移り変わる」とした複合拡散モデルと整合しており、その適用性を支持する結果となった。

## 参考文献

- <sup>1</sup> J. -W. Choi and D. W. Oscarson, Diffusive transport through compacted Na- and Ca-bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, **22**, 189-202(1996)
- <sup>2</sup> 日本粘土学会編 : "粘土ハンドブック", 第2版, 技報堂出版, 349-350(1987)
- <sup>3</sup> J. E. Dufey, A. Banin, H. G. Laudelout and Y. Chen, Particle shape and sodium self-diffusion coefficient in mixed sodium-calcium montmorillonite, *Soil Science Society American Journal*, **40**, 310-314(1976)
- <sup>4</sup> 加藤博康、私信 (1997)
- <sup>5</sup> R. G. Gast, Alkali metal cation exchange on Chambers montmorillonite, *Soil Science Society American Proceedings.*, **36**, 14-19(1972)
- <sup>6</sup> G. H. Bolt, *Soil Chemistry B. Physico-Chemical Models*. Elsevier, 208-212(1979)
- <sup>7</sup> T. Iwasaki and T. Watanabe, Distribution of Ca and Na ions in dioctahedral smectites and interstratified dioctahedral mica/smectites, *Clays & Clay Minerals*, **36**, 73-82(1988)
- <sup>8</sup> J. A. Berry and K. A. Bond, Studies of the extent of surface diffusion in the migration of radionuclides through geological materials, *Radiochimica Acta*, **58/59**, 329-335 (1992)

## 第6章 結 論

本研究では、高レベル放射性廃棄物地層処分の安全評価の基礎的研究として、圧密したベントナイト中の鉄の腐食挙動ならびに放射性核種の移行挙動を検討した。

第1章では、本研究の背景および高レベル放射性廃棄物とその処分について述べるとともに、地層処分における多重バリア概念とその性能評価について説明を加えた。また、研究開発の現状と現在までの研究例を紹介し、地層処分研究の問題点を明らかにすると同時に、それに対する本研究の目的について述べた。

第2章では、ベントナイト緩衝材中の鉄オーバーパック材の腐食挙動に関する検討を行った。ここでは、ベントナイトの随伴鉱物である黄鉄鉱が乾燥中に徐々に酸化することを見出し、ベントナイト緩衝材がガラス固化体搬入直後の処分場においてガラス固化体からの熱と大気からの酸素の供給を受けた場合に、その中の黄鉄鉱の酸化がかなり早い時期から進行する問題を明らかにした。また、放射化鉄箔試料を用いることによりベントナイト中の鉄の平均腐食速度ならびに鉄腐食生成物の粘土中の見かけの拡散係数を同時に測定することを可能とし、それらが黄鉄鉱の酸化の影響を受けていることを明らかにした。さらに、鉄腐食生成物の化学形を湿式およびFT-IRによって分析し、ベントナイト中を移行する鉄の腐食生成物は主に2価の鉄であり、その一形態が硫酸第一鉄である可能性を示した。

第3章から第5章では、オーバーパックの封じ込め機能が喪失した後の放射性核種の移行を評価する上で重要な研究課題である緩衝材中の物質の拡散挙動を検討した。

第3章では、ベントナイトの主な構成鉱物であるモンモリロナイトの粒子形状に着目した検討を行った。ここでは、粒径の異なるモンモリロナイト試料を調製し、その特性評価を行うとともに、HTO、 $\text{Cs}^+$ および $\text{Cl}^-$ イオンのモンモリロナイト中の見かけの拡散係数および実効拡散係数を決定した。その結果、見かけの拡散係数および実効拡散係数の両者に対するモンモリロナイト粒径の影響が認められた。このうち、 $\text{Cs}^+$ イオンおよび高乾燥密度試料に対する影響は、従来からの拡散モデルである細孔拡散モデルでは説明できないことを明らかにした。

第4章では、圧密し水で飽和したNa型モンモリロナイトの底面間隔をX線回折によって求めるとともに、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cs}^+$ および $\text{Cl}^-$ イオンの見かけの拡散係数をモンモリロナイト乾燥密度および拡散温度をパラメータとして決定した。細孔拡散モデルに従って、

得られた Cl<sup>-</sup>イオンの見かけの拡散係数からモンモリロナイト試料の形状因子を、Na<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>および Cs<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数から収着係数を求め、それらの乾燥密度依存性を明らかにした。さらに、見かけの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、その乾燥密度依存性を調べた。その結果、モンモリロナイト中の陽イオンの拡散の活性化エネルギーは、高乾燥密度試料において低乾燥密度試料より大きな値を示すとともに、一部を除いて自由水中のイオンの拡散の活性化エネルギーと異なることを明らかにした。特に、Na<sup>+</sup>イオンおよび Cl<sup>-</sup>イオンの拡散の活性化エネルギーが、低乾燥密度では自由水中の値とほぼ等しい値を示す一方、乾燥密度が 1.0 Mg m<sup>-3</sup> に増加すると活性化エネルギーは最小となり、その後乾燥密度 1.0 Mg m<sup>-3</sup> 以上では乾燥密度の増加とともに増加することを明らかにした。これは、従来提唱されているモデルである細孔拡散モデルでは説明できない現象であり、活性化エネルギーの変化が X線回折によって求めた Na 型モンモリロナイト試料の底面間隔の変化と対応している点などを考慮すると、拡散プロセスがモンモリロナイトの微細構造の影響を受けている可能性を示唆するものである。このため、Na<sup>+</sup>イオンに対して、モンモリロナイト中のイオンの拡散はその支配的なプロセスが粘土の圧密度などの条件によって、細孔水中の拡散、粘土外表面の拡散、モンモリロナイト層間の拡散の間で移り変わるとした新たな拡散モデルを提案した。一方、Na<sup>+</sup>イオンおよび Cl<sup>-</sup>イオンの拡散の活性化エネルギーが一部の乾燥密度を除いて非常によく一致することから、両イオンが電荷のバランスをとるため、ペアを組んでモンモリロナイト中を拡散している可能性を指摘した。

第5章では、Na/Ca 混在型のモンモリロナイト試料を用いた拡散実験より拡散挙動に及ぼす粘土試料内部の微細構造と交換性陽イオンの影響を検討し、第4章で提案した拡散モデルの適用性を検証した。Na<sup>+</sup>イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度 1.0 Mg m<sup>-3</sup> において、Ca<sup>2+</sup>イオン当量分率の増加とともに、14、18、22 kJ mol<sup>-1</sup> と変化した。これらの変化は、Ca<sup>2+</sup>イオンの置換によって細孔サイズの拡大に伴うモンモリロナイト粒子間の接触あるいは近接が失われたことによる表面拡散から細孔拡散への変化、次にモンモリロナイト外表面に出現した Ca<sup>2+</sup>イオンによる活性化エネルギーの増加に起因すると考えることができた。また、Ca<sup>2+</sup>イオン当量分率にかかわらず拡散の活性化エネルギーがほぼ一定を示した乾燥密度 1.8 Mg m<sup>-3</sup> では、Na<sup>+</sup>イオンが2水分子の層間を常に拡散しており、また2水分子層間では交換性陽イオンが Na<sup>+</sup>あるいは Ca<sup>2+</sup>であることの拡散への影響は小さいことによるものと解釈できた。一方、Na/Ca 混在型のモンモリロ

ナイト試料中の Cs<sup>+</sup>イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度 1.0Mg m<sup>-3</sup>において、イオン当量分率が 0.90 を越えた領域で急激に増加することが明らかになった。これは、モンモリロナイト試料中の Cs<sup>+</sup>イオンの拡散は比較的低い乾燥密度においても層間拡散によって支配されていると考えることによって合理的に説明できた。

以上の結果、モンモリロナイト中のイオンの拡散は、従来の拡散モデルのように画一的な機構を想定したモデルでは説明できないことを明らかにし、その支配的なプロセスはモンモリロナイトの圧密度、交換性陽イオンの他、拡散するイオンの種類によって、粘土外表面の拡散、細孔水中の拡散、モンモリロナイト層間の拡散の間で移り変わるとした複合拡散モデルを提案し、その適用性を確認した。

## 謝 辞

本研究は、北海道大学大学院工学研究科において行った研究成果をまとめたものであります。本論文をまとめるにあたって、量子エネルギー工学専攻原子力システム工学講座原子力材料システム学分野・大橋弘士教授、同専攻応用原子科学講座放射線科学分野・澤村貞史教授、分子化学専攻界面制御工学講座界面電子化学分野・瀬尾眞浩教授、環境資源工学専攻廃棄物資源工学講座廃棄物処分工学分野・田中信壽教授のご指導を賜りました。ここに、心より感謝申し上げます。

とくに、大橋弘士教授には、不出来な一学生として研究室に配属されて以来、学部、修士課程とご指導ご鞭撻を賜り、また日本原子力研究所での3年間の勤務の後に、研究室で助手として放射性廃棄物処分の研究を行う貴重な機会を与えていただきました。これらのご恩、筆舌に尽くしがたいものがあります。重ねがさね感謝申し上げます。

量子エネルギー工学専攻原子力システム工学講座原子力材料システム学分野・佐藤正知助教授には、放射性廃棄物処分の一から懇切丁寧にご指導いただきました。また、常にホットに議論できる環境をご提供いただき、その中で多くのご示唆を頂きました。本論文中の多くのアイディアはそうした議論の中で生まれましたことを感謝の念とともにここに付記させていただきます。

同分野・水野忠彦助手には、学生時代から、実験の進め方などについて丁寧なご指導を賜りました。また、研究内容にとどまらず、様々なご相談にのっていただき、精神面からも研究生活を支えていただきました。深く感謝申し上げます。

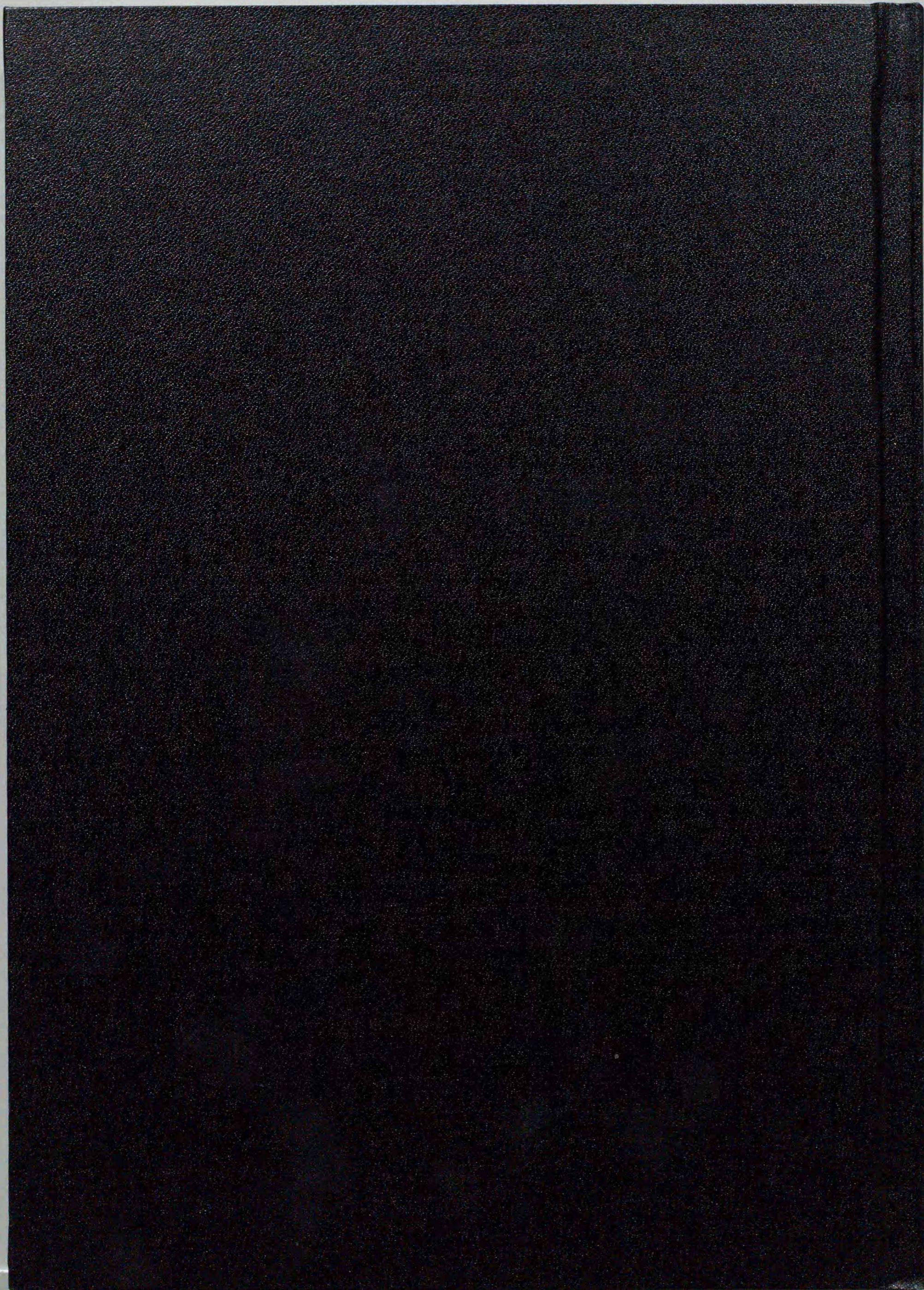
本研究の一部は、本学アイソトープ総合センターおよび京都大学原子炉実験所において行いました。アイソトープ総合センター・大西俊之教授、増子捷二助手、笠原茂技官、野矢洋一技官には大変お世話になりました。また、京都大学原子炉実験所・(故)玉井忠治教授、森山裕丈教授、高田實彌助手、川本圭造助手には、試料の放射化を始め、多くのことをご指導いただきました。深く感謝申し上げますとともに、玉井忠治先生には心よりご冥福をお祈り申し上げます。

本研究を進めるにあたり、(財)東電記念科学技術研究所、(財)電力中央研究所、核燃料サイクル開発機構((旧)動力炉・核燃料開発事業団)、三菱マテリアル株式会社様よりご援助を賜りました。ここに感謝申し上げます。

本研究のうち、第2章は、加藤博康氏(現：三菱マテリアル株式会社)、今村雄治氏(現：

関西電力株式会社)、玉井秀明氏(現:北海道電力株式会社)、河辺英樹氏(現:東京電力株式会社)、上嶋宏和氏(現:株式会社日本製鋼所)、第3章は、中嶋守氏(現:日本原燃株式会社)、佐藤雄一氏(量子エネルギー工学専攻修士課程2年)、第4章および5章は、藤島敦氏(現:核燃料サイクル開発機構)、斉藤暢彦氏(現:東京電力株式会社)、佐藤大樹氏(現:東京電力株式会社)、稲田貢一氏(現:量子エネルギー工学専攻修士課程2年)の卒業生および在校生諸氏とともに行った成果であります。また、第3章は、三菱マテリアル株式会社様との共同研究の成果であり、同社環境・エネルギー研究所環境システムグループ・上田真三氏、加藤博康氏、中澤俊之氏にご助力を賜りました。お世話になりました皆さまに、心より感謝申し上げます。

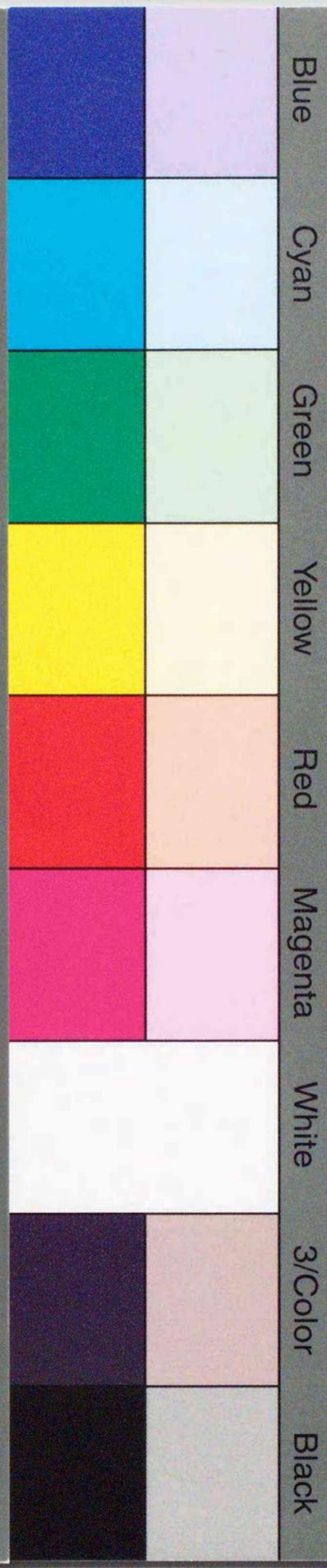
また、本研究を支えてくださいました、原子力材料システム学分野・落合典子(元)事務官、尾山りさ(元)事務官、児玉陽子(元)事務官、水間恵理子事務官、ならびに研究室の皆さまに心よりお礼申し上げます。



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

