



# 圧縮ベントナイト中の拡散移行経路の異方性に関する基礎的研究

佐藤 治夫

本社 社内公募型研究推進室

Fundamental Study on Anisotropy of Diffusion and Migration Pathway in Compacted Bentonite

Haruo SATO

Innovative Research Promotion Office, Head Office

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

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

## キーワード

高レベル放射性廃棄物, 地層処分, 緩衝材, ベントナイト, 乾燥密度, 異方性, スメクタイト含有率, 拡散, 実効拡散係数, トリチウム

*High level Radioactive Waste, Geological Disposal, Buffer Material, Bentonite, Dry Density, Anisotropy, Smectite Content, Diffusion, Effective Diffusivity, Tritium*



佐藤 治夫

東海事業所 環境安全・研究開発センター  
処分研究部 放射化学研究グループ兼務  
副主任研究員  
高レベルやTRU廃棄物処分における緩衝材としてのベントナイトや岩体など地質媒体中での核種移行に関する研究に従事  
工学博士, 第一種放射線取扱主任者

## 1. はじめに

原子力発電所より発生した使用済燃料は、再処理工場においてプルトニウムとウランが分離除去される。この分離除去された後の残留廃液は、核分裂生成物、アクチニド元素、腐食生成物の放射化生成物などを含み、放射能レベルが極めて高く、高レベル放射性廃棄物と呼ばれる。この残留廃液

は、ガラス原料と共に溶融固化され、安定なガラス固化体とされる。これらのガラス固化体が地上の施設で30～50年程度冷却と放射能減衰のために貯蔵された後、地下数百メートルから千メートル程度の地層中に埋設処分（地層処分）された場合を想定してこれまで研究開発が進められてきた。現在の国の計画では、地層処分の開始は平成40年代後半を目処としている<sup>1)</sup>。ちなみに、2000年末現在で約14,400本のガラス固化体に相当する廃棄物が発生しており、2020年頃までには約40,000本に達すると見込まれている<sup>2)</sup>。

1999年11月には、我が国における高レベル放射性廃棄物の地層処分の技術的信頼性についての報告書（以下、第2次取りまとめ）<sup>3)</sup>が核燃料サイクル開発機構によってまとめられ、公表されると共に、国による評価が行われた。これを受けて、2000年6月には、特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律（以下、処分事業法）<sup>4)</sup>が制定され、同年10月には、地層処分の実施主体である原子力発電環境整備機構（NUMO）が設立され、一層、地層処分の事業化に向けた研究開発が加速している。一方、それと並行して国側では、地層処分の実施に向けた基準や指針等の策定に向けた検討が進められつつある。

地層処分においては、廃棄物がそのままの状態では地層中に埋設される訳ではなく、多重バリアシステム<sup>5)</sup>が構成される。図1に多重バリアシステムの仕様例<sup>3)</sup>

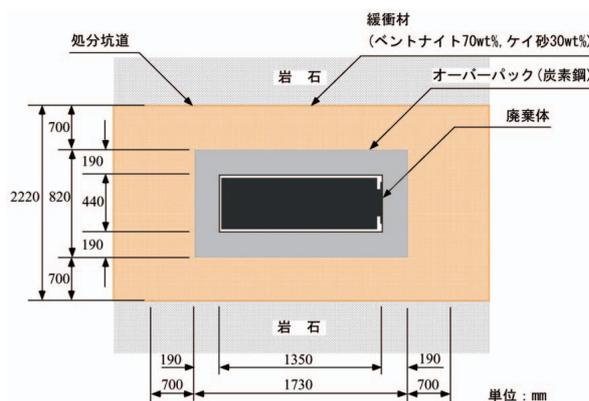


図1 高レベル放射性廃棄物の地層処分における多重バリアシステムの仕様例<sup>3)</sup>

の仕様例<sup>3)</sup>を示す。多重バリアシステムは、内側からガラス固化体、オーバーパックと呼ばれる金属容器、緩衝材のベントナイトと天然の岩石より構成される。本報では、これらの内、緩衝材、すなわち圧縮ベントナイト中の核種拡散移行問題について取り上げる。

圧縮ベントナイトのバリア機能としての役割は極めて重要であり、それ故ベントナイト中の核種移行に関連した研究についてはこれまでも多くの報告が行われてきた<sup>5)</sup>。特に圧縮ベントナイト中の核種拡散移行特性は、ベントナイトから地質媒体への放射性核種の放出率に直接的に影響を及ぼすことから、安全評価上重要な課題である。

従来の研究から、ベントナイト中の核種拡散移行特性は微細間隙構造と密接に関係する。間隙率、ベントナイトの乾燥密度、屈曲度、ベントナイトへの添加物の混合及び混合率、ベントナイトの粒子径などの影響を受けることが知られており、これらの影響を見積る手段としてトリチウム水（HTO）をトレーサとした研究が行われてきた<sup>6,7)</sup>。これまでの研究でHTOはベントナイトに対して非吸着性と見なせるほど吸着しないこと及び圧縮ベントナイト中の間隙水とスメクタイト層間水の両方を拡散移行できることが知られており<sup>8)</sup>、拡散移行経路を調べるトレーサとして有効である。緩衝材の有力な候補材であるNa型ベントナイト<sup>\*\*</sup>は、シート構造を持つ主要粘土鉱物のスメクタイト積層体<sup>\*\*\*</sup>より構成されることから、ベントナイトを特定の方向から圧縮した際にベントナイト中で粘土粒子に方向性（配向性）が生じ、微細間隙構造に影響を及ぼす可能性がある。しかしながら、圧縮ベントナイト中の粘土粒子の配向特性や拡散移行経路に及ぼす配向特性の影響に関する研究はこれまでにほとんど行われておらず、定量的なデータや知見についてはほとんど存在しない。

本報告では、走査型電子顕微鏡（SEM）による圧縮ベントナイトの構造観察及びHTOの実効拡散係数  $De$  を、圧縮成型方向に対して同軸方向及び直角方向に対して調べることにより、圧縮ベントナイト中の拡散移行経路の異方性について議論する。

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

\*\* ベントナイトはスメクタイトを主成分とする粘土であり、スメクタイトの内、モンモリロナイトが代表的な粘土鉱物である。このモンモリロナイト結晶は全体的に負電荷を持っており、これを補うために  $Na^+$  や  $Ca^{2+}$  等の交換性陽イオンが結晶表面に吸着している。この交換性陽イオンが  $Na^+$  の場合をNa型ベントナイトという。

\*\*\* スメクタイトはシート構造を持つ粘土鉱物であり、溶液中における分散状態では数枚程度の集合体を形成して存在する。このスメクタイト集合体をスメクタイト積層体という。

## 2. 実験

### 2.1 拡散実験

拡散実験は透過拡散法<sup>9)</sup>により行った。表1に拡散実験の実験条件、図2に透過拡散セルの断面と試料ホルダーの拡大部分を示す。拡散セルはトレーサセルと測定セル及び試料ホルダーより構成される。トレーサセルにはトレーサが添加された溶液、測定セルにはトレーサが含まれていない溶液が注入される。試料ホルダーは2つのパーツで構成され、組合せた際に一辺が15mmの立方体状のスペースができる。このスペースにベントナイト試料が圧縮充てんされる。この拡散セルを用いてHTOをトレーサとした透過拡散実験をベントナイトの圧縮方向に対して同軸方向と直角方向について行った。含水時にベントナイトが膨潤して外側に流出するのを防止するため、試料ホルダー

の両側には焼結金属フィルタが配置されており、さらにその外側には焼結金属フィルタを支えるためのフィルタホルダーが配置されている。また、拡散期間を通してトレーサセル中のHTOの濃度を一定とするため、容量の大きいトレーサタンク（容量：1ℓ）と接続されており、必要に応じてチュービングポンプを通して循環できるようになっている。

実験は、スメクタイト含有率の異なった2種類のNa型ベントナイトのクニゲルV1<sup>®</sup>（Na型スメクタイト含有率：46～49wt%）及びクニピアF<sup>®</sup>（Na型スメクタイト含有率：>99wt%）に対して行った。実験に供したベントナイトはクニミネ工業㈱の市販品であり、原鉱は山形県月布鉱山より採取されたものである。クニゲルV1<sup>®</sup>は、採掘されたベントナイト原鉱を粉碎して粒度を揃えた製品であり、不純物として、玉髄、石英、斜長石、方解石、苦灰石、方沸石、黄鉄鉱などが含まれている。一方、クニピアF<sup>®</sup>は、クニゲルV1<sup>®</sup>を水簸精製して不純物を除去した精製ベントナイトであり、不純物はほとんど含まれていない。表2にクニゲ

表1 透過拡散実験条件

項目	条件
方法	透過拡散法
ベントナイト	クニゲルV1 <sup>®</sup> (Na型スメクタイト含有率：46～49wt%) クニピアF <sup>®</sup> (Na型スメクタイト含有率：>99wt%)
乾燥密度	1.0, 1.5Mg/m <sup>3</sup> (試料サイズ：L15×W15×H15mm)
拡散方向	圧縮方向に対して同軸方向及び直角方向
含浸液	模擬間隙水 (NaCl, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> より調製)
トレーサ溶液	HTO (トレーサ源側濃度：1.5kBq/ml)
温度	室温 (約25℃)
雰囲気	大気下
拡散期間	12～36日
再現性	n = 2

表2 ベントナイト(クニゲルV1<sup>®</sup>)の鉱物組成と含有率

鉱物	含有率 (wt%)
Na型スメクタイト	46～49
石英+玉髄	29～38
斜長石	2.7～5
方解石	2.1～2.6
苦灰石	2.0～2.8
方沸石	3.0～3.5
黄鉄鉱	0.5～0.7

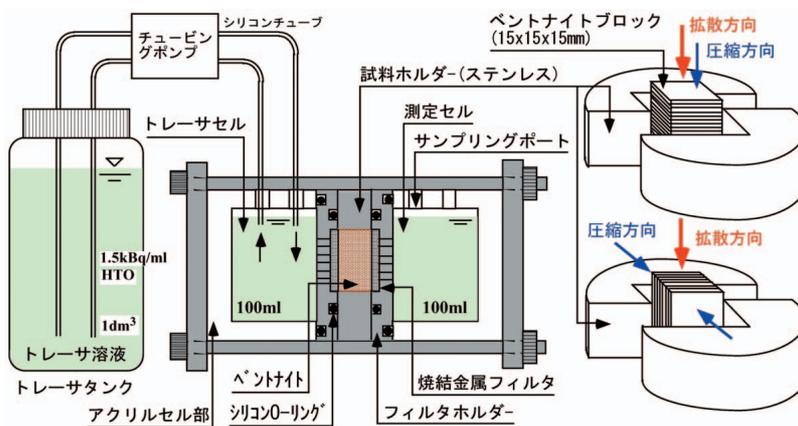


図2 透過拡散セル及び試料ホルダーの拡大図

ルV1®の鉱物組成と含有率を示す。ベントナイトに対する鉱物組成や含有率のほか、分析手法や表面観察などの詳細な情報については、伊藤らの文献<sup>10)</sup>に記載されている。

実験では、まず105 で乾燥させたベントナイト粉末を所定量秤量した後、試料ホルダーに、一辺が15mmの立方体状に所定の密度となるように充てんした。図3に試料ホルダーへのベントナイトの充てん概念を示す。ベントナイトの密度は乾燥密度で1.0及び1.5Mg/m<sup>3</sup>とした。圧縮方向に対して同軸方向への拡散実験については、図3に示すようにベントナイトを圧縮充てん後、試料ホルダーを図2に示すように組み立てた。その後、両セルに模擬間隙水を注入して含水飽和させた後、トレーサセルにHTOを添加(トレーサ濃度：1.5kBq/ml)して実験を行った。一方、圧縮方向に対して直角方向への拡散実験については、図2に示すようにベントナイトを圧縮成型後、試料ホルダーより取り出して90°回転させた後、再び試料

ホルダーに戻し、その後は同軸方向への拡散実験と同様に実験を行った。

表3にベントナイトの含水に用いた模擬間隙水の化学組成と濃度を示す。模擬間隙水は、NaCl、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>より調製した。この模擬間隙水組成と濃度は、様々な液固比に対するベントナイト水反応実験の結果に基づいて、ベントナイトより溶出したイオンの中から周囲の溶液のイオン強度に影響を及ぼす主要なイオンを選定すると共に、ベントナイトの乾燥密度の液固比に外挿して決定した。

ベントナイトの含水飽和後、トレーサセル中の模擬間隙水とHTOを添加した模擬間隙水とを交換して実験開始とした。定期的に低濃度側セル(測定セル)よりサンプリング(0.5ml)し、分析に供した。サンプリングによる溶液体積の減少の影響を最小限にするため、溶液の体積が95ml(初期体積：100ml)まで減少した時点を目安に測定セル中の間隙水を交換した。これによる液中のトレーサ濃度の補正も分析濃度に基づいて行った。測定セル側の溶液体積が減少することによりトレーサセル中の溶液体積と液位差が生じるが、両セル間の圧力差は水頭差にして2mm程度であり、ベントナイトの透水係数を考えると無視できる程度である。

この方法による拡散実験では、実効拡散係数  $D_e$  を算出する際にベントナイトの両側に配置した焼結金属フィルタ中の濃度勾配を補正する必要がある。このためベントナイト同様、フィルタに対する透過拡散実験も行い、フィルタ中の実効拡散係数  $D_e$  を求めた。HTOは放射線のエネルギーが非常に弱いため、この種の分析に適している液体シンチレーションカウンタにより濃度を分析した。この時の検出効率ほぼ100%であったことから、得られた計数率そのまま放射能に相当する。こ

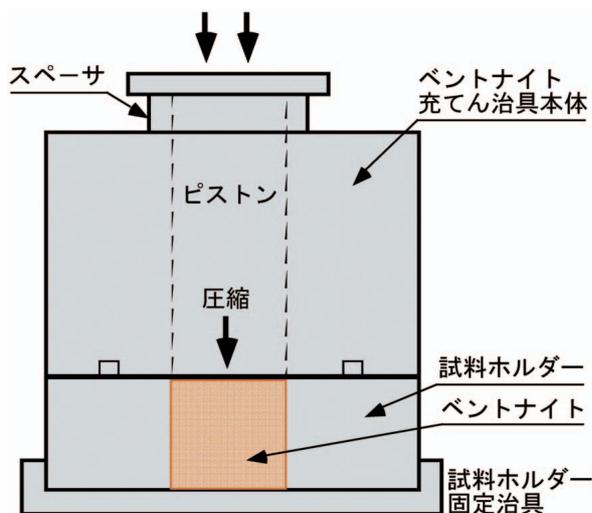


図3 試料ホルダーへのベントナイトの充てん概念

表3 ベントナイトの含水に用いた模擬間隙水の化学組成と濃度

ベントナイト	密度 (Mg/m <sup>3</sup> )	Na <sup>+</sup> (M)	Cl <sup>-</sup> (M)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (M)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (M)	IS
クニゲルV1®	1.0	0.23	0.002	0.024	0.091	0.35
	1.5	0.51	0.0044	0.052	0.20	0.76
クニピアF®	1.0	0.37	0.021	0.0052	0.17	0.55
	1.5	0.77	0.045	0.011	0.35	1.1

\* 模擬間隙水の組成及び濃度は、液固比をパラメータに行ったベントナイトと水との反応実験での実測結果をベントナイトの乾燥密度に相当する液固比に外挿して決定  
IS：イオン強度

これらのことよりトレーサセルからベントナイト試料を介して測定セルへ透過したHTOの積算透過量の経時変化を分析データより求め、透過曲線を得た。拡散実験は積算透過量の経時変化が定常状態、すなわち増加割合が直線的となるまで続けた。

測定セル側へのトレーサの積算透過量は以下に示す一般式から求めることができる。

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

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

$C_n$  :  $n$ 回目のサンプルの分析濃度(cpm/ml)

$C_i$  :  $i$ 回目のサンプルの分析濃度(cpm/ml)

$V$  : 測定セル中の溶液の体積(ml)

$v$  : サンプリング体積(ml)

拡散がベントナイト中の濃度分布においても定常状態であることを確認するため、拡散実験終了後、試料ホルダー中のベントナイトブロックを押し出し、1mmの厚さにスライスした。各スライス片は、正確に試料の厚さを求めるため、重量を測定した後、0.1MのHClを2ml添加しスライス片からHTOを回収した。これに18mlの液体シンチレータを添加してHTOの濃度を分析し、ベントナイト中の濃度分布を求めた。

## 2.2 走査型電子顕微鏡 (SEM) による圧縮ベントナイト断面の構造観察

圧縮状態での粘土粒子の配向状態を直接観察する目的で、ベントナイトの圧縮方向に対して同軸方向と直角方向からの試料断面のSEM観察を行った。観察は、ベントナイト中のスメクタイト含有率の影響を検討するため、含有率の異なるクニゲルV1®とクニピアF®の両ベントナイトについて行った。図4にSEM観察の手順を示す。

まずベントナイト粉末を50℃にて24時間乾燥させた後、ステンレス製のカラム内に設けられた20×H20mmの円筒形空洞部に、乾燥密度1.0, 1.6, 2.0Mg/m<sup>3</sup>となるように圧縮充てんし、拡散実験で用いたものと同じ模擬間隙水で含水飽和させた。含水飽和後、カラムからベントナイトを取り出し、試料を液体窒素で瞬間凍結させた。その後、真空乾燥させ、乾燥した試料を図4

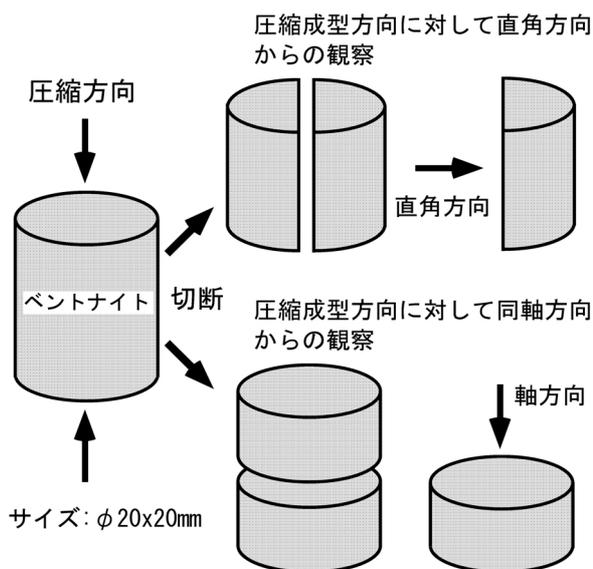


図4 走査型電子顕微鏡(SEM)による圧縮ベントナイト試料の構造観察の手順

に示すように圧縮方向に対して同軸方向と直角方向に切断し、試料表面を金蒸着した後、両方向からの切断面を200倍で観察した。

## 2.3 拡散理論

$De$  はFickの法則に基づいて求めた<sup>11)</sup>。核種の半減期が拡散期間に比べて無視できる程長いかもしれない安定同位元素をトレーサとした場合における一次元の非定常状態に対する拡散方程式は、一般に次のように表される<sup>12)</sup>。

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

ここで、 $C$  : ベントナイト中のトレーサの濃度(cpm/m<sup>3</sup>)

$t$  : 拡散時間(s)

$De$  : 実効拡散係数(有効拡散係数とも言う)(m<sup>2</sup>/s)

$\rho$  : 収着容量(=  $\rho_s \cdot Kd$ )

$\rho_s$  : 圧縮ベントナイトの間隙率

$Kd$  : 分配係数(m<sup>3</sup>/Mg)

$X$  : 拡散源からの距離(m)

$De/\rho$  は見掛けの拡散係数 $Da$ とも呼ばれる。

(2)式について、任意の時間までにベントナイト試料を介して透過したトレーサの透過積算量は、以下に示す初期及び境界条件に基づいて次のように記述される。

初期条件

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

## 境界条件

$$Q(t, X) = C_0 \cdot \quad , t > 0, X = 0$$

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

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

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

A : ベントナイト試料の断面積 ( $m^2$ )

L : ベントナイト試料の厚さ (m)

$C_0$  : トレーサセル中のトレーサの濃度 (cpm/ $m^3$ )

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

$$\frac{Q(t)}{ALCo} = \frac{De}{L} t - \frac{1}{6} \quad (4)$$

$De$  は (4) 式に基づいて定常状態における透過積算量の経時変化から求めることができる。あるいは測定セル中のトレーサ濃度の経時変化からも  $De$  を求めることができる。拡散移行の過程で表面拡散が起こっていないとすれば,  $De$  は拡散移行経路に関する幾何学パラメータを用いて以下のように表される<sup>12,13)</sup>。

$$De = \left( \frac{1}{\alpha} \right) D^0 = G D^0 = FF D^0 \quad (5)$$

ここで,  $\alpha$  : 収斂度 (圧縮性, 収縮性とも言う)

$\alpha^2$  : 屈曲度

$D^0$  : 自由水中の拡散係数 ( $m^2/s$ )

G : 幾何学因子 (屈曲率とも言う)

FF : 形状因子

上記の幾何学パラメータは経験的な物性値であり, 屈曲度を除いて独立して求めることができない。屈曲度は, 実際に拡散移行した経路長と最も短い拡散移行距離 (試料の厚さに相当) の比で表され, HTO など試料表面で相互作用を起こさないトレーサを用いて見積もることができる。収斂度は, 拡散移行経路の間隙形状や間隙径の大小の変化に起因する溶質の遅延や加速の度合いを表すパラメータであり, 化学反応などに起因する収着分配による遅延とは本質的に異なる。幾何学因子は, 上記の屈曲度と収斂度を合わせたパラメータである。また, 形状因子は, 幾何学因子にさらに間隙

率を合わせたパラメータであり, 拡散移行経路全体の幾何学因子に当たる。しかしながら, 上記のパラメータは, もともと土壌などの比較的間隙径が大きい媒体に対して適用されてきたものであり, HTOのほか,  $I^-$  や  $Cl^-$  などの陰イオンを用いて実験的に測定されてきた。これは, 間隙水が近似的には自由水と見なせる条件であったためである。しかしながら, 圧縮ベントナイトにおいては水分子数個分と極めて狭いスメクタイト層間とスメクタイト積層体間の間隙が存在しており, そこでの間隙水も自由水の特性和異なる可能性が指摘されているが, この間隙水の特性については, 現在においても課題となっている。

$D^0$  は溶液中の化学種や温度などに依存することが知られている。イオンに対する  $D^0$  は, Nernst の式 (Nernst Einstein の式とも呼ばれる) に基づいて次のように求められる<sup>14)</sup>。

$$D^0 = \frac{RT}{F^2 |Z|} \quad (5)$$

ここで, R : ガス定数 (8 314J/mol/K)

T : 絶対温度 (K)

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

F : Faraday 定数 (96 493Coulomb/mol)

|Z| : イオン電荷の絶対値

HTO は水分子の一部である  $^1H$  が  $^2H$  と交換されたものであり, 中性種と考えることができる。それ故 HTO に対する  $D^0$  は電気化学的な測定により取得することができないが, トレーサを用いた拡散実験から直接測定された  $D^0$  が報告されている。この場合の拡散係数は, 水分子が水中を拡散することから, 自己拡散係数と呼ばれており, HTO に対しては  $D^0 = 2.28E - 9 m^2/s$  (25 ) が報告されている<sup>15)</sup>。

(4) 式に基づいて計算された  $De$  には, ベントナイトの膨潤を抑えるために配置された焼結金属フィルタ中のトレーサの濃度勾配も含まれることから, ベントナイト中の  $De$  を求めるためにはこの濃度勾配の補正が必要となる。この補正は, 定常状態に達した拡散に対しては以下の式を用いて行うことができる<sup>16)</sup>。

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

ここで,  $De_t$  : 補正前のフィルタ中のトレーサの

濃度勾配を含む実効拡散係数  
( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$De_f$ : フィルタ中のトレーサの実効拡散  
係数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$L_f$ : フィルタの厚さ (m)

$De$ の補正方法に関する導出過程の詳細については文献(17)を参照されたい。

### 3. 実験結果及び考察

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

測定セル側溶液へのHTOの積算透過量の経時変化は、過渡状態においては非線形のカーブを示し、定常状態においては時間に対して直線的に増加した。また、拡散実験終了後に測定したベントナイト中のHTOの濃度分布は、すべてのケースに渡ってトレーサセル側から測定セル側に向かって直線的に減少した。このことは、すべてのケースについて拡散が定常状態であったことを示している。

図5にこれまでに報告されているHTOの $De$ データ<sup>17,19)</sup>と共に、本研究で得られた $De$ のベントナイト密度依存性、並びにHTOと同じく非吸着性の重水(HDO)に対する $De$ の密度依存性<sup>20)</sup>を示す。また、表4に本研究において得られたHTOの $De$ を補正に用いた $De_f$ と共に示す。HDOのデータ<sup>20)</sup>を除きこれまでに報告されている $De$ データは、圧縮方向に対して同軸方向に拡散させた場合の条件に相当し、本研究における圧縮方向に対して同軸方向に拡散させた場合の $De$ と同程度の値であった。また得られた $De$ は、ベントナイトの乾燥密度の増加に伴って小さくなり、これまでに報告されているデータと同様な傾向を示した。

スメクタイト含有率の異なる両ベントナイトを比較すると、クニゲルV1®に対する $De$ は、すべての密度を通して圧縮方向に対して両拡散方向とも同程度の値が得られ、 $De$ に異方性は見られないのに対して、クニピアF®では、圧縮方向に対して直角方向へ拡散させた場合の $De$ の方が同軸方向へ拡散させた場合よりも誤差を考慮しても明らかに大きく、乾燥密度1.0 $\text{Mg}/\text{m}^3$ に対しては2倍程度、また乾燥密度1.5 $\text{Mg}/\text{m}^3$ に対しては4倍程度大きい結果が得られている。クニピアF®と同様な傾向はHDOに対する $De$ においても見られており<sup>20)</sup>、拡散方向の異方性は明らかである。また、

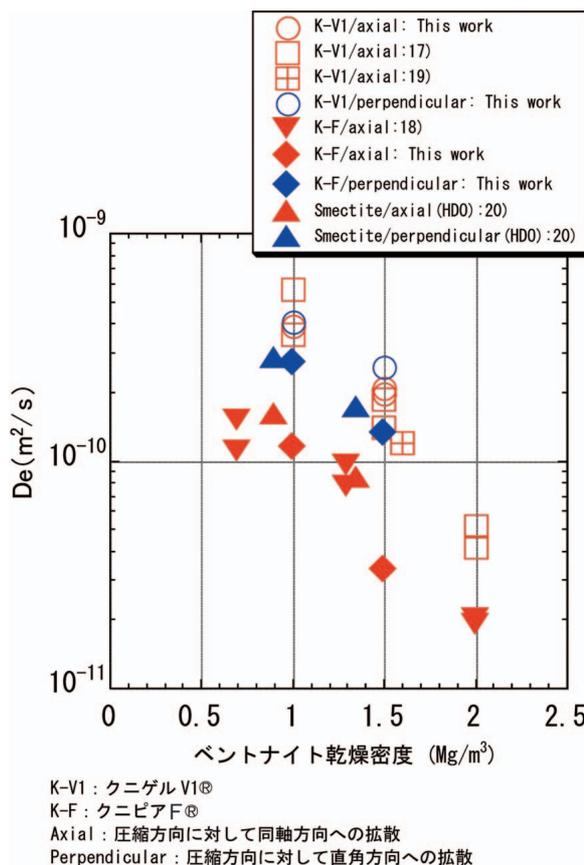


図5 圧縮方向に対して同軸方向及び直角方向へのHTO及びHDOの実効拡散係数とベントナイトの乾燥密度依存性

表4 本研究において得られたHTOの実効拡散係数のまとめ

ベント ナイト	乾燥密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )	圧縮方向に 対する拡散方向	実効拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	
			$De_f^a$	$De^b$
クニゲル V1®	1.0	同軸方向	2.7E 10	3.9E 10
		直角方向	2.8E 10	4.1E 10
	1.5	同軸方向	2.1E 10 2.1E 10	2.1E 10 2.0E 10
		直角方向	2.7E 10	2.6E 10
クニピア F®	1.0	同軸方向	3.0E 10	1.2E 10
		直角方向	3.1E 10	2.7E 10
	1.5	同軸方向	3.0E 10	3.3E 11
		直角方向	2.5E 10	1.3E 10

$De_f^a$ : フィルタ中の実効拡散係数

$De^b$ : ベントナイト中の実効拡散係数

\* 両実効拡散係数とも回帰直線の相関係数がどの場合についても0.99以上と良い直線性が得られており、フィルタ中の実効拡散係数の誤差を考慮してもベントナイト中の実効拡散係数の誤差は2%以内と推定

クニゲルV1®に対する $De$ の方がクニピアF®に対してよりも同じ密度では全体的に大きい。これは、

両ベントナイト中のスメクタイト含有率の違いに起因するスメクタイト部分密度の差によるものと考えられる。ベントナイト中の拡散に及ぼすスメクタイト部分密度の影響については、この後に議論することとする。クニピアF®のスメクタイト含有率はほぼ100wt%であることから、一定の方向から圧縮されることにより、シート構造を持つスメクタイト粒子がベントナイト中で一定方向に配向した可能性が考えられる。

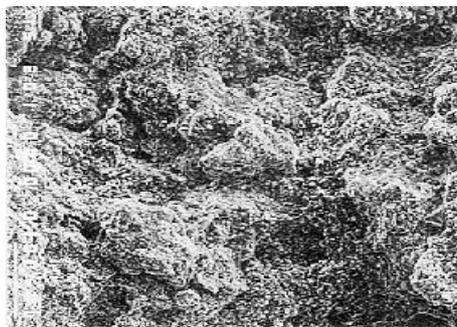
次に圧縮ベントナイトの構造観察結果について説明する。写真1(a)~(d)に乾燥密度1.6Mg/m<sup>3</sup>における両ベントナイトの試料断面に対するSEMによる構造観察の結果の例を示す。SEM写真からも明らかのように、両ベントナイト間では微細空隙構造に差が見られる。スメクタイト含有率が50wt%程度のクニゲルV1®では、圧縮方向に対して同軸方向及び直角方向とも粘土粒子の構造に変化が見られないのに対して、スメクタイト含有率がほぼ100wt%のクニピアF®では、圧縮方向に

対して直角方向に粘土粒子が配向する様子が観察され、その程度は乾燥密度が増加するに伴って顕著となる傾向であった。この結果はHTOやHDOのDeの傾向とも調和的であり、ベントナイト中のスメクタイト含有率は粘土粒子の配向特性に影響を及ぼすと共に、拡散移行経路にも影響を及ぼすことを示している。

### 3.2 実効拡散係数とスメクタイト部分密度及び粘土粒子の配向性との関係

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

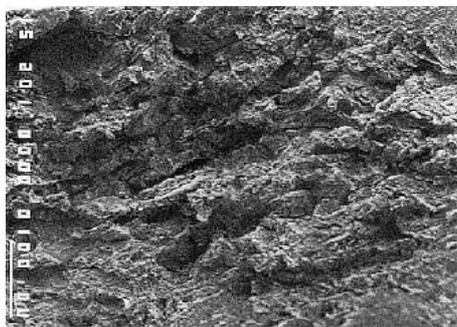
図6に不純物と添加物を伴うベントナイトに対する空隙構造の概念を示す。スメクタイトはベントナイトの主要構成粘土鉱物であり、含水した際



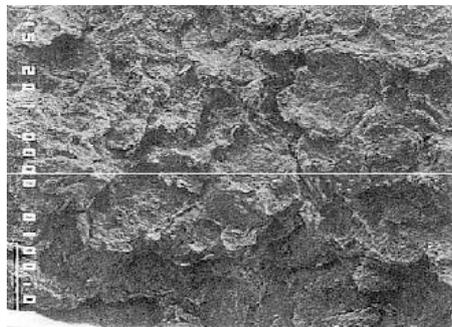
SEM写真(a)



SEM写真(b)



SEM写真(c)



SEM写真(d)

写真1 乾燥密度1.6Mg/m<sup>3</sup>における両ベントナイト試料断面に対する走査型電子顕微鏡(SEM)による構造観察結果の例

スケール:100μm

- (a): クニゲルV1®の圧縮方向に対して直角方向からのSEM写真
- (b): クニゲルV1®の圧縮方向に対して同軸方向からのSEM写真
- (c): クニピアF®の圧縮方向に対して直角方向からのSEM写真
- (d): クニピアF®の圧縮方向に対して同軸方向からのSEM写真

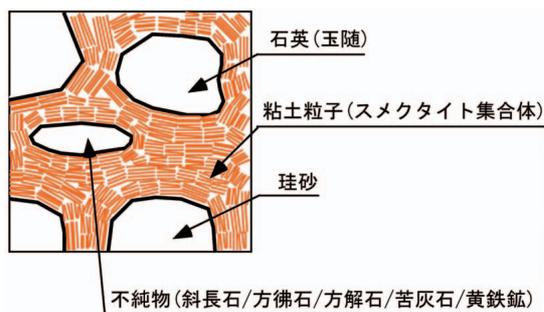


図6 不純物及び添加物を伴うベントナイトに対する空隙構造の概念

にベントナイトに不純物として含まれている鉱物粒子間や珪砂などの添加物粒子間の隙間を膨潤して埋めると考えられる。この場合、放射性核種は鉱物中を拡散移行することは困難<sup>\*\*\*\*</sup>であることから、鉱物粒子間を埋めているスメクタイトの層間や積層体間の空隙中を主として拡散移行すると考えられる。これまでの研究で、核種の拡散係数はベントナイトやスメクタイトの密度に依存することが知られており<sup>5)</sup>、このことからスメクタイト含有率が異なったベントナイト中の拡散を考えた場合、主として拡散移行経路部分の密度、すなわちスメクタイト部分密度<sup>21)</sup>の影響を受けるものと考えられる。

そこで、スメクタイト集合体部分のみに着目した密度、いわゆる“スメクタイト部分密度<sup>21)</sup>”と $De$ との関係について検討した。このパラメータは、黒田らによって報告されている“モンモリロナイト密度<sup>22)</sup>”と同等である。ここで示している“スメクタイト部分密度”の計算式は、黒田らによって示されている計算式より一般化されており、スメクタイト含有率が異なった様々な種類のベントナイトに対して適用可能である。加えて珪砂などのように、任意の量の添加物をベントナイトへ混合させた場合に対しても適用することができる。

任意のスメクタイト含有率を持つベントナイトに任意の量の添加物を混合させた場合におけるベントナイト中のスメクタイト部分密度は、以下の式によって計算される<sup>21) 23)</sup>。

$$d_m = \frac{(1 - f_a) f_m \cdot d}{1 - \left\{ \frac{(1 - f_a)(1 - f_m)}{\sum_{k=1}^n \frac{1}{\rho_{imk}}} + \frac{f_a}{\rho_a} \right\} d} \quad (8)$$

ここで、 $d_m$  : スメクタイト部分密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )  
 $\rho_{imk}$  :  $k$  番目の不純物の真密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )  
 $\rho_a$  : ベントナイトへ混合した添加物の真密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )  
 $d$  : 圧縮ベントナイトの乾燥密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )  
 $n$  : ベントナイトに含まれている不純物の種類  
 $f_a$  : ベントナイトへ混合した添加物の含有率 ( $\text{Mg}/\text{Mg}$ )  
 $f_m$  : ベントナイト中のスメクタイト含有率 ( $\text{Mg}/\text{Mg}$ )

(8) 式の詳細な導出過程については文献(21)に記載されている。スメクタイト部分密度の計算においては、クニピアF<sup>®</sup>のようにほぼ100wt%に精製されている場合はそのままの乾燥密度を用いた。一方、クニゲルV1<sup>®</sup>に対しては、不純物の大部分が石英と同じ化学式を持つ玉髄であったことから、不純物の平均真密度を $2.7 \text{Mg}/\text{m}^3$ とし、ベントナイト中のスメクタイト含有率は分析結果より0.5とした。

図7に図5で示したHTO及びHDOの $De$ のベントナイト乾燥密度依存性を(8)式に基づいてスメクタイト部分密度で整理した結果を示す。図7とSEM観察結果からも明らかのように、 $De$ はスメクタイト粒子の層面方向への拡散、スメクタイト粒子の配向性が認められないクニゲルV1<sup>®</sup>試料中の拡散、スメクタイト粒子の層面に対して法線方向への拡散の順で小さくなる傾向が見られ、粘土粒子の配向性の影響は明らかである。また、これらのことから、クニピアF<sup>®</sup>のようにスメクタイト含有率の高いベントナイトに対しては、粘土粒子の配向性の影響が見られるものの、クニゲルV1<sup>®</sup>のようにスメクタイト含有率が余り高くないベントナイトや珪砂などの添加物を混合したベントナイトに対しては、粘土粒子の配向性の影響は無視できると言える。

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

これまでにも述べてきたように、スメクタイト粒子に配向性が観察されたクニピアF<sup>®</sup>では、層面方向への $De$ は層面方向に対して法線方向への $De$

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

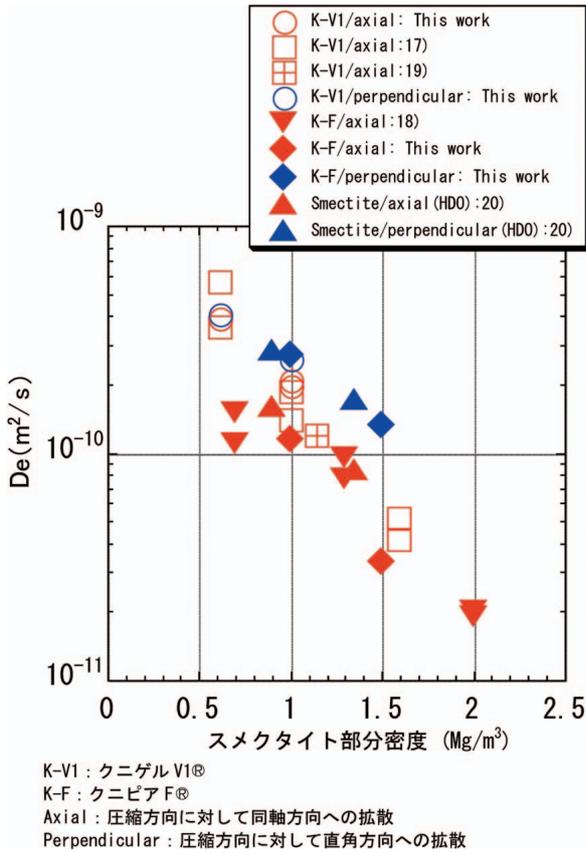
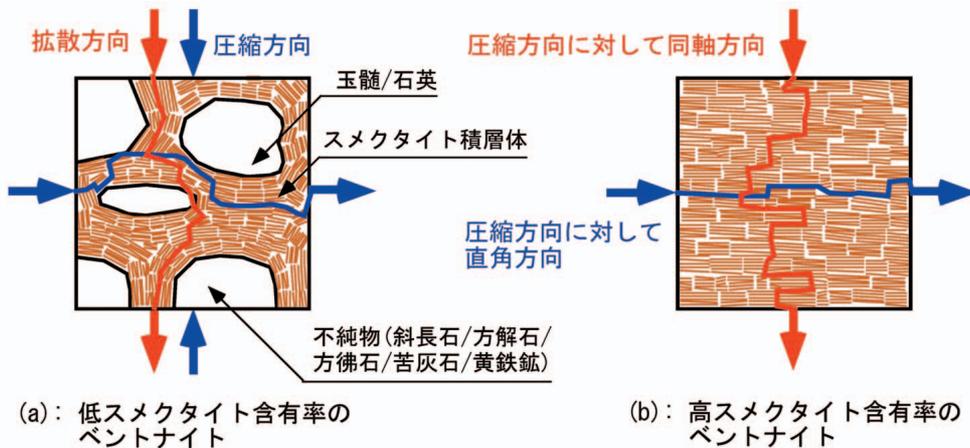


図7 HTO及びHDOの実効拡散係数のスメクタイト部分密度依存性

よりも大きい。一方、スメクタイト粒子に配向性が観察されなかったクニゲルV1®では、 $De$ に異方性は見られない。これらのことから、ベントナイト中の拡散移行経路について考察した。

図8(a)及び(b)にベントナイト中の拡散移行経路

についてのモデルを示す。図8(a)は不純物や添加物を含む低スメクタイト含有率のベントナイト、図8(b)はほとんど不純物や添加物が含まれていない高スメクタイト含有率のベントナイトについて示す。本研究について考えた場合、前者はクニゲルV1®, 後者はクニピアF®の場合に相当する。スメクタイト含有率が低い場合、スメクタイト積層体は単純に一方から圧縮されるとは限らず不純物や添加物の外表面から力を受ける。この場合、不純物や添加物がピストンの役目を果たし、力が加えられている不純物や添加物の面と反対側の面ではスメクタイト積層体が圧縮方向に対して直角方向、すなわち不純物や添加物の外表面に沿って配向すると考えられるが、ピストンの側面に相当する部分ではスメクタイト積層体との摩擦により側面に沿った方向に配向する。不純物や添加物は一定の形状ではないこととベントナイト中に分散していることを考えると、スメクタイト積層体は不純物や添加物の外表面に沿って配向するためランダムな方向に配向し、拡散移行経路がどの方向に対しても同程度となると考えられる。一方、スメクタイト含有率が高い場合、スメクタイト積層体が圧縮方向に対して直角方向に配向するため、積層体の層面方向への拡散移行経路は幾何学的に短くなる一方で、層面方向に対して法線方向への拡散移行経路は逆に長くなると考えられる。すなわちベントナイト中の拡散移行経路の屈曲度に異方性が生じたため、 $De$ に異方性が生じたものと解釈することができる。



(a): 不純物や添加物を含む低スメクタイト含有率のベントナイト  
 (b): 高スメクタイト含有率のベントナイト

図8 ベントナイト中の拡散移行経路についてのモデル

#### 4. 結論

高レベル放射性廃棄物の地層処分において使用が検討されている、緩衝材としての圧縮ベントナイト中の粘土粒子の配向性とベントナイト中のスメクタイト含有率との関係及び $De$ と粘土粒子の配向性との関係について、ベントナイトの圧縮方向に対して同軸方向と直角方向からの試料断面に対するSEMによる構造観察とHTOを用いた透過拡散実験により調べた。その結論は以下のようにまとめられる。

SEMによるベントナイト断面の構造観察では、スメクタイト含有率の高いクニピアF®に対しては、全密度に渡ってベントナイトの圧縮方向に対して直角方向に粘土粒子が配向する様子が観察されたが、スメクタイト含有率の低いクニゲルV1®に対しては配向性が見られなかった。すなわちスメクタイト含有率の高いベントナイトに対しては、拡散移行経路に異方性が存在する。

拡散実験より得られたHTOの $De$ においてもSEMによる観察結果と調和的な結果が得られた。すなわち粘土粒子に配向性が見られたクニピアF®では、粘土粒子の層面方向への $De$ の方が粘土粒子の層面方向に対して法線方向よりも大きく、拡散係数に異方性が見られるのに対して、クニゲルV1®のようにランダムな方向に配向している系では、両拡散方向ともほぼ同じ $De$ となり、異方性は見られない。

SEM観察及び拡散実験の結果を総括し、圧縮ベントナイト中の拡散移行経路への影響について検討した。スメクタイト含有率の高いクニピアF®では、圧縮方向に対して直角方向に粘土粒子が配向し、それによって圧縮方向に対して同軸方向に拡散移行する場合は拡散移行経路の屈曲度が大きくなるのに対して、圧縮方向に対して直角方向に拡散移行する場合は、粘土粒子の層面方向に沿うため屈曲度は小さくなる。一方、スメクタイト含有率の低いクニゲルV1®では、粘土粒子に配向は起こらず粘土粒子はランダム方向を向く。このため屈曲度はどの方向に対しても同じとなり、 $De$ に圧縮方向に対する拡散方向依存性は見られなかったものと考えられた。従って安全評価解析においては、クニゲルV1®のようにスメクタイト含有率が余り高くないベントナイトや不純物あるいは珪砂などの添加物を含んだベントナイトに対しては、粘土粒

子の配向性の影響は無視できると結論される。

#### 5. おわりに

本研究においては、圧縮ベントナイト中の粘土粒子の配向特性とスメクタイト含有率との関係及び配向性の核種拡散移行特性に及ぼす影響について議論した。しかしながら、ベントナイト中の微細間隙構造は、間隙水のイオン強度の影響も受けることが指摘されつつある。また、圧縮ベントナイト中の間隙径は極めて小さく、間隙水特性についても良く分かっていない。加えて粘土粒子の配向性などの微細間隙構造を考慮した核種拡散移行に関する研究は始まったばかりであり、それほど多くのデータや知見は存在しない。

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

#### 謝辞

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

#### 参考文献

- 1) 原子力委員会：“原子力の研究、開発及び利用に関する長期計画”(2000)。
- 2) 原子力発電環境整備機構：“高レベル放射性廃棄物～処分施設建設地の選定について～”(2001)。
- 3) 核燃料サイクル開発機構：“わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 地層処分研究開発第2次取りまとめ 総論レポート”，サイクル機構技術報告書，JNC TN 1400 99 020 (1999)。
- 4) 山内喜明：緊急特別講演会「特定放射性廃棄物処分の最終処分に関する法律」の解説～主要条文の解説及び解釈，適用上の留意点～，日本原子力情報セン

- ター, 資料No.0008837 (2000).
- 5) 例えば, H Sato, T Ashida et al. : "Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite", J Nucl Sci Technol 29 (9), p 873 ~ 882 (1992).
  - 6) H Sato: "A Study on Pore Structure of Compacted Bentonite (Kunigel V1)", JNC TN8400 99 064 (1999).
  - 7) H Sato: "The Effect of Pore Structural Factors on Diffusion in Compacted Sodium Bentonite", Proc. Int Symp on Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV, Vol 663, p 605 ~ 615 (2001).
  - 8) H Kato, M Muroi et al. : "Estimation of Effective Diffusivity in Compacted Bentonite", Proc Int Symp on Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII, Vol 353, Part 1, p 277 ~ 284 (1995).
  - 9) 例えば, A Muurinen, P Penttilä, Hiltunen, et al. : "Diffusion Mechanisms of Strontium and Cesium in Compacted Sodium Bentonite", Proc Int Symp on Scientific Basis for Nuclear Waste Management X, Vol 84, p 803 ~ 811 (1987).
  - 10) 伊藤雅和, 岡本真由実, 他: "ベントナイトの鉱物組成分析", 動燃技術報告書, PNC TN8430 93 003 (1993).
  - 11) J Crank: "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Pergamon Press, Oxford (1975).
  - 12) K Skagius, I Neretnieks: "Diffusion in Crystalline Rocks of Some Sorbing and Nonsorbing Species", KBS TR82 12 (1982).
  - 13) H Sato, T Shibutani et al. : "Experimental and Modelling Studies on Diffusion of Cs, Ni and Sm in Granodiorite, Basalt and Mudstone", J Contaminant Hydrology, 26, p 119 ~ 133 (1997).
  - 14) R A Robinson, R H Stokes: "Electrolyte Solutions", 2nd ed., Butterworths, London, p 317 (1959).
  - 15) 日本化学会編: "化学便覧", 改定第4版, 丸善, 東京, p. II 61 (1993).
  - 16) H Sato: "Diffusivity Database (DDB) for Major Rocks: Database for the Second Progress Report", JNC TN8400 99 065 (1999).
  - 17) 佐藤治夫, 渋谷朝紀: "緩衝材および岩石への核種の吸着・拡散メカニズム", 動燃技報, No 91, p 71 ~ 89 (1994).
  - 18) 動力炉・核燃料開発事業団: "地層処分研究開発の現状", 動燃技術報告書, PNC TN1410 91 009, p 51 ~ 52 (1991).
  - 19) 加藤博康, 八登唯夫: "砂/ベントナイト混合物中での実効拡散係数の推定", 原子力学会1997年秋の大会予稿集, 139, p 681 (1997).
  - 20) 鈴木覚: "人工バリアにおける核種拡散過程に関する研究", サイクル機構技術報告書, JNC TN8400 2002 006 (2002).
  - 21) H Sato, S Miyamoto: "A Study on Diffusion and Migration of Lead in Compacted Bentonite", JNC TN8400 2001 018 (2001).
  - 22) Y Kuroda, K Idemitsu et al. : "Diffusion of Technetium in Compacted Bentonites in the Reducing Condition with Corrosion Products of Iron", Proc Int Symp on Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX, Vol 465, p 909 ~ 916 (1997).
  - 23) H Sato, S Miyamoto: "The Effect of Silica Sand Content and Temperature on Diffusion of Selenium in Compacted Bentonite Under Reducing Conditions", Proc Int Symp on Scientific Basis for Criticality Safety, Separation Process and Waste Disposal, NUCEF2001, JAERI Conf 2002 004, p 675 ~ 682 (2002).