

圧縮ベントナイト中の表面拡散現象に関する均質化解析

Homogenization analysis of surface diffusion in compacted bentonite

藤井直樹*・市川康明**

Naoki FUJII and Yasuaki ICHIKAWA

*正会員 工博 (独) 日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門 (〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33)

**正会員 工博 名古屋大学大学院助教授 環境学研究科都市環境学専攻 (〒464-8601 名古屋市千種区不老町)

Diffusion in compacted bentonite clay is investigated by the homogenization analysis, which related the microscale structural and chemical characteristics to the macroscale behavior. However, the diffusion coefficient of the cation by calculations is smaller than the effective diffusion coefficient by experiments. This difference is caused by the surface diffusion. In order to resolve the surface diffusion by numerical analysis, we formulated the phenomenon owing to the cation thickening model on the clay surface by the homogenization technique. The numerical results showed that the total Cs diffusion in compacted bentonite increase with the increase in a distribution ratio of Cs. The increase in the diffusion flux under the increase in a local concentration gradient causes surface diffusion. Although the simulation of the surface diffusion was impossible by the previous homogenization method, this improved method made it possible.

Key Words: homogenization method, Surface diffusion, compacted bentonite, cation

キーワード: 均質化法, 表面拡散, 圧縮ベントナイト, 陽イオン

1. はじめに

水が飽和すると低透水性、膨潤性、陽イオン吸着性を示すベントナイトは、廃棄物処分場からの汚染物質の移動を抑制する材料として広く利用されている。高レベル放射性廃棄物の地層処分においても、圧縮ベントナイトによる緩衝材をオーバパックと天然の岩盤の間に置くことにより、地下水移動の抑制や収着による核種移行の遅延のみならず力学的な緩衝性や岩盤の割れ目の充填等の効果が期待されている¹⁾。

地層処分における安全評価において数値解析による核種移行解析は不可欠である。特に1万年以上の超長期の評価が必要であることが従来の事業と最も異なる点であり、できる限り現象に即した信頼性の高い評価が求められる。ベントナイトの研究では、これまで様々な実験や分析によりその微細構造や物理化学特性と我々が直接観測できるマクロ挙動との関連が明らかにされつつある。しかしながら、数値解析において直接このようなミクロの特性を反映させることはほとんど行われていない。ミクロとマクロをつなぐ数学的理論である均質化法による数値解析ではこれが可能であり、地層処分においてより現象に近いシミュレーションをできる手法として有用性がある。また、

ベントナイトはその主要粘土鉱物であるスメクタイトのミクロレベルの構造と化学特性に起因する材料であるため、均質化法の適用が非常に効果的である。このような観点から、均質化法によるベントナイトの力学および物質移行問題に関する研究を実施してきた。

ベントナイト中の物質移行はその低透水性から拡散に支配される。Ariault は、物質移行の支配方程式となる拡散方程式へ均質化法を適用し、多孔質体の実効拡散係数について均質化法による理論解が1次元の模型実験の結果とよく一致することを示している²⁾。ベントナイト中の拡散の均質化解析は中性核種である HTO (トリチウム水) について実施され、拡散係数の乾燥密度依存性や配向性³⁾、ベントナイト緩衝材中の核種の挙動⁴⁾について調べられており、数値解析によりベントナイトのマクロ挙動やマクロ平均物性がスメクタイトのミクロの構造や物理化学特性によって説明できることが示されている。

粘土鉱物との相互作用が小さい中性核種はスメクタイトの層間水および粒子間隙水 (外部水) 中を平均的に拡散すると考えられているが (図-1(a))、ミクロモデル (ユニットセル) にこれを組み込んで実施した均質化解析の結果が実験結果とよく一致する⁵⁾という観点からも、この考えは支持できる。では、陰イオンや陽イオンはどうだろう

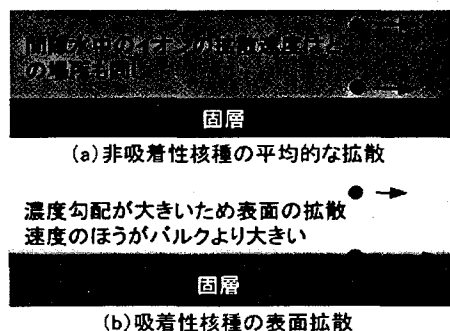


図-1 表面拡散の概念

か。一般にはそれぞれ以下のように理由付けられている。スメクタイト系粘土鉱物はその表面が負に帯電している。そのため陰イオンは、表面での静電反発力により表面付近の移動が抑制されることにより間隙中の移行パスの幅が減少して(イオン排除効果)拡散係数が小さくなる。一方、陽イオンは、表面付近に引き付けられて濃集して局所的に濃度勾配が増加する。そのために表面付近の移行が速くなり(表面拡散)、結果として全体の拡散が大きくなる(図-1(b)参照)。

一般に表面拡散現象では、表面拡散による拡散の増加を表面拡散係数として表し直接拡散係数に反映させている。しかしながら、表面拡散係数は経験的に導入された係数であり、すくなくともミクロレベルの現象を正確に表しているわけではない。ミクロの観点から考えると、表面拡散により拡散の移行が速くなるのは、表面付近の局所的な核種の濃集によって拡散係数が増加するというより、濃集による局所的な濃度勾配の増加が拡散フラックスを増加させるという解釈がより現実に即している。

マクロの数値解析においてこのような局所的な現象を直接扱うことは非常に難しい。そこで、ユニットセルを規定できる均質化法による数値解析を試みた。しかしながら、従来の均質化法ではこのような局所的な濃集に伴う表面拡散フラックスを全体の拡散フラックスに反映させることが出来ない。そのため、ユニットセルにおいて表面層を仮定して定式化を行い、表面拡散フラックスの影響を拡散移行解析に反映させることを試みた。この点が従来の均質化手法と違う新たな着眼点である。

本研究では、ベントナイト中の陽イオンの表面拡散を評価するために、表面層の局所的な濃度勾配を考慮した均質化法による定式化を行い、数値解析を実施した。対象核種として、実験結果が得られており比較が容易である点を考え、1価の陽イオンであるCsを選んだ。スメクタイト水和物をモデル化したユニットセルでは、その間隙を表面層とバルク層に区分しており、表面層への陽イオンの濃集の割合を規定できる。そして、局所的なスメクタイト表面へ

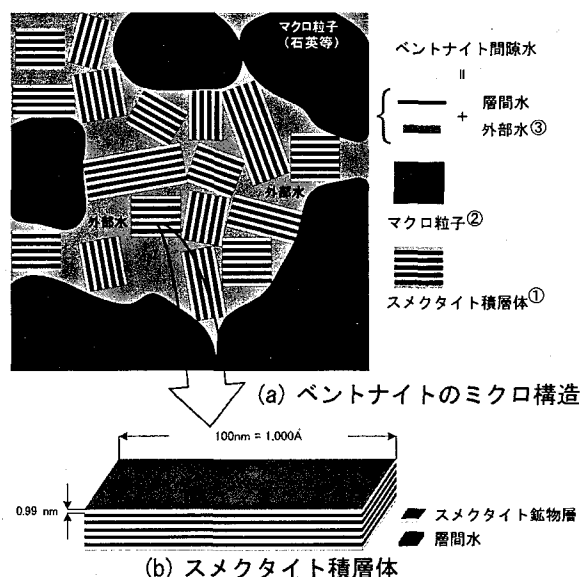


図-2 ベントナイトのミクロ構造

の陽イオンの濃集が、全体の核種の拡散にどのように影響するかを考察した。

2. 研究手法

2.1 ベントナイト中の拡散と均質化法の理論

(1) ベントナイトの微細構造

ベントナイトは工業、農業分野の多様な用途に利用されているが、特に止水性や自己修復性といった機能により環境分野では廃棄物処分場の主要な材料として需要が伸びている。放射性廃棄物の地層処分においては人工バリアを構成する緩衝材としてこのような機能とともに、核種の吸着遅延性、応力緩衝性、岩盤の亀裂充填性といった機能も期待される。

ベントナイトの様々な特性は、主としてその主成分であるスメクタイトの特性に支配される。スメクタイトの単位結晶は他の粘土鉱物と同様に層状体であり、この層状体が積み重なり層間に水を保持した水和物を形成している(図-2(b)参照)。モンモリロナイトはスメクタイト系粘土鉱物の代表的な1種類であり、天然に存在するスメクタイトの多くがモンモリロナイトあるいはバイデライトに属する⁷⁾。飽和した圧縮ベントナイトは、ミクロレベルで見ると、スメクタイト積層体(図-2(a)①)、石英等のスメクタイトに比べ大きな粒径をもつマクロ粒子(随伴鉱物)(図-2(a)②)、および粒子間に存在する外部水(図-2(a)③)の3つの領域が空間的にランダムに存在するものと考えられている。

ベントナイト中の拡散では、外部間隙水および積層体の層間水が該種移行における媒体となるため、それぞれの物理特性（ここでは拡散支配の移行特性）と水だけでなく粘土鉱物の構造特性をユニットセルに取り込むことにより、均質化解析による拡散の評価がより現実に近づくと考えられる。

(2) 均質化法の概要

均質化法⁸⁾は、マイクロ非均質材料をこれと等価な微視的周期構造（ユニットセル）で構成されると仮定し、それぞれの空間スケールにおいて摂動法を適用することにより、材料のマイクロ構造特性を表す局所方程式と構造物の全体挙動を表す大域方程式を導出する数学的理論である。均質化法を非均質材料の支配方程式に適用することにより、そのマイクロ特性を反映した輸送係数（拡散方程式においては拡散係数）を表す局所方程式が導出され、これをFEM（有限要素法）などの数値解析手法で求めることが可能となる。したがって均質化法は様々な物理現象に適用可能であり、固体の変形問題、熱伝導問題、浸透問題や変形と浸透の複合である圧密問題等に関して研究が進められている。対象となる非均質材料がベントナイトの場合、スメクタイトの構造をユニットセルとしてモデル化することにより、スメクタイトのマイクロ特性がベントナイトのマクロレベルの物理現象を支配することをより明確に説明できる。

(3) 均質化法の拡散問題への適用

均質化法では、対象となる全体構造においてマイクロとマクロの2つの座標軸を導入し、マイクロ座標において周期的に分布する代表要素であるユニットセルを仮定する。そして、全体構造の物理現象の支配方程式における摂動法と両座標のスケールファクターの極限操作により、局所方程式と大域方程式を導出する。

まず、材料のマイクロモデルであるユニットセルをマイクロ座標系 y で規定する。 y は全体構造を規定するマクロ座標系 x とスケールファクター ε により $y = x/\varepsilon$ と関連付ける。またユニットセルの周期性を仮定する。

多孔質体（領域 Ω ）中の物質移行の支配方程式は、

$$\frac{\partial c^\varepsilon}{\partial t} + v_j^\varepsilon \frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j} \right) + f^\varepsilon = 0 \quad \text{in } \Omega \quad (1)$$

$$\text{境界条件：（第1種） } c^\varepsilon(x, t) = \hat{c}^\varepsilon(t) \quad \text{on } \partial\Omega_c \quad (2)$$

$$\text{（第2種） } -D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j} n_i = \hat{q}(t) \quad \text{on } \partial\Omega_q \quad (3)$$

$$\text{初期条件： } c^\varepsilon(x, t) = c_0^\varepsilon(x) \quad \text{at } t = t_0 \quad (4)$$

c^ε [mol/l]: 溶質濃度

v_j^ε [m/s]: 流速

D_{ij}^ε [m²/s]: 拡散係数

f^ε [mol/l/s]: 収着

と表される。上添字 ε はスケールファクターに依存しマイクロ非均質性に起因して急激に変動する関数であることを示し、均質化法においてこのような関数は、 x と y の2変数関数 ($\phi^\varepsilon(x) = \phi(x, y)$) でかつ y に関する周期関数 ($\phi(x, y) = \phi(x, y + Y)$) である。地層処分におけるベントナイト系緩衝材では、その透水性が低いことから移流と拡散の比で表される無次元量であるペクレ数 (Pe) が $Pe \ll 1$ とみなすことのできるため、式(1)において $v_j^\varepsilon = 0$ として、

$$\frac{\partial c^\varepsilon}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j} \right) - f^\varepsilon = 0 \quad \text{in } \Omega \quad (5)$$

で表される拡散支配の物質移行方程式となる。

支配方程式(5)の未知関数である濃度関数 c^ε に関して漸近展開形の解を仮定し、

$$c^\varepsilon(x, t) = c^{(0)}(x, t) + \varepsilon c^{(1)}(x, y, t) + \varepsilon^2 c^{(2)}(x, y, t) \dots \quad (6)$$

支配方程式(5)を摂動展開する。このとき $c^{(0)}$ がマクロの平均濃度を表す。そして、スケールファクター ε の極限をとる ($\varepsilon \rightarrow 0$)。この極限操作において ε の高次の項は消え、 ε^{-1} 項からマイクロ問題における特性関数に関する方程式(9)、(10)、 ε^0 項からマクロ問題の方程式(11)–(14)およびマイクロ問題における均質化拡散係数に関する方程式(7)がそれぞれ導出できる。

マイクロ問題（ユニットセル領域 Y ）：

$$D_{ij}^H \equiv \frac{1}{|Y|} \int_Y D_{ik}^\varepsilon \left(\delta_{kj} - \frac{\partial \chi_1^j}{\partial y_k} \right) dy \quad \text{in } Y \quad (7)$$

ただし、 χ_1^j はマイクロ方程式の解が式(8)となるように導入した特性関数で、ユニットセル内で式(9)、(10)を解くことによって求められる。

$$c^{(1)}(x, y, t) = -\chi_1^j(y) \frac{\partial c^{(0)}(x, t)}{\partial x_j} + C_1(x) \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial y_i} \left[D_{ik}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial \chi_1^j}{\partial y_k} \right) \right] = 0 \quad \text{in } Y \quad (9)$$

$$\text{周期境界条件： } \chi_1^j(y) = \chi_1^j(y + Y) \quad (10)$$

マクロ問題：

$$\frac{\partial c^{(0)}}{\partial t} - D_{ij}^H \frac{\partial c^{(0)}}{\partial x_j} - f^H = 0 \quad \text{in } \Omega \quad (11)$$

$$\text{境界条件: (第1種)} c^{(0)}(\mathbf{x}, t) = \hat{c}^{(0)}(t) \quad \text{on } \partial\Omega_c \quad (12)$$

$$\text{(第2種)} -D_{ij}^H \frac{\partial c^{(0)}}{\partial x_j} n_i = \hat{q}(t) \quad \text{on } \partial\Omega_q \quad (13)$$

$$\text{初期条件: } c^{(0)}(\mathbf{x}, t) = c_0^{(0)}(\mathbf{x}) \quad \text{at } t = t_0 \quad (14)$$

ミクロ問題では、ユニットセルにおいて局所方程式(9)を周期境界条件(10)の元で解き特性関数 χ^i を求め、式(7)によってユニットセル全体で平均化された均質化拡散係数を求める問題となる。ここで、均質化拡散係数は室内実験における実効(有効)拡散係数に相当し、表面拡散のような局所的な濃度分布の影響は考慮されていない。一方、マクロ問題では、大域方程式(11)は拡散方程式(5)と同様の物質移行に関する支配方程式であり、ミクロ問題で求めた均質化拡散係数を用いて式(11)を境界条件式(12)-(13)、初期条件式(14)の元で解く問題となる。

2.3 陽イオンの表面拡散

(1) 均質化法による実効拡散係数の評価

水で飽和した圧縮ベントナイトは、ミクロレベルで見ると、層間に水を含むスメクタイト粒子、石英等のスメクタイトに比べ大きな粒径をもつマクロ粒子、および粒子間に存在する外部水の3つの領域が存在するものと考えられる。そこで、特に拡散による移行経路となるスメクタイト積層体の層間水と外部水をモデル化したユニットセルを用いて、ベントナイトの拡散係数を評価した。ここでは、ユニットセルを微小要素に分割しFEMによってミクロ方程式(9)、(10)を解いて特性関数の求め、式(7)で表される均質化拡散係数を計算している。

ユニットセルとして図-3に示すスメクタイトの積層構造と外部水を考慮したスメクタイト水和物の構造モデルを用いた。ここで、スメクタイト鉱物層の枚数を比表面積の測定から計算すると、1つのスメクタイト粒子が平均で8枚持つことになり⁹⁾、均質化法のユニットセルにおいても積層数を8枚に設定している。スメクタイトの幾何学的な大きさは、その分子構造から粘土鉱物1層が0.99[nm]である¹⁰⁾。層間水の間隔は拘束圧、飽和度、層間陽イオンの種類によって異なるが、XRD回析による飽和したNa型スメクタイトの底面間隔の測定では¹¹⁾、乾燥密度1.6[Mg/m³]以上で1.56[nm] (水分子層2層分の幅;2層膨潤)、1.3[Mg/m³]以下で1.88[nm] (3層膨潤)、1.4~1.5[Mg/m³]では2層、3層の混合層であることが報告されている。ユニットセルのモデルにおいてもこの値から乾燥密度条件ごとに層間水の間隔 (= 底面間隔-粘土鉱物1層の間隔) を決定した。

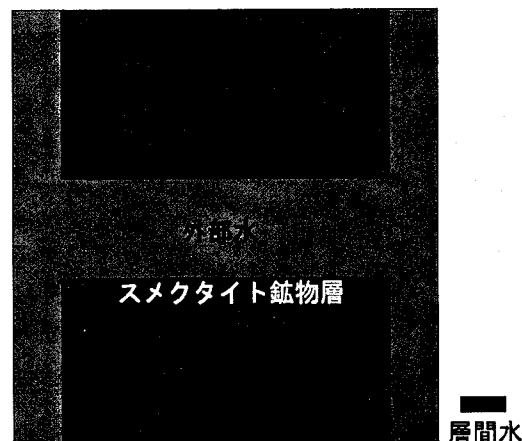


図-3 スメクタイト積層体のユニットセル

表-1 MD計算条件

スメクタイト	Cs型バイデライト
化学組成	$\text{Cs}_{1/3}\text{Al}_2(\text{Si}_{11/3}\text{Al}_{1/3})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ n は層間の水分子数
粒子数	スメクタイト鉱物層
	O:2880, Si:880, Al:560, H480
	層間陽イオン
	Cs:80
	層間水および外部水 (H ₂ O)
圧力	0.1 [MPa]
温度	25 [°C]
単位時間ステップ	0.4 [fs]
計算時間	40 [ps]

ベントナイト間隙水の物性は底面間隔によって異なることが示されている¹²⁾。層間水と外部水でもそれぞれの水分子と粘土鉱物との相互作用の強弱によりその特性が異なり、粘土鉱物表面との距離がある外部水のほうが表面からの影響が小さく、その拡散係数は大きい。間隙水中のイオンも粘土鉱物との相互作用によりその拡散特性が層間と外部で異なると考えられる。このように粘土との相互作用によりミクロレベルで特性が異なる拡散係数を実験的に求めることは非常に難しい。そこで分子動力学法 (MD法) による分子シミュレーションを実施してこれを評価した。MDにおける計算条件を表-1に示す。MD計算では、時間ステップごとに温度、圧力を制御し、粒子数N、温度T、圧力P一定の条件下で粒子間相互作用¹³⁾に基づいてそれぞれの粒子に働くエネルギーと力を計算し、運動方程式を解いて全粒子の速度と位置の記録を繰り返す。得られた運動情報から時間に対する平均二乗変位をプロットし、その勾配が一定になったところからEinsteinの式、

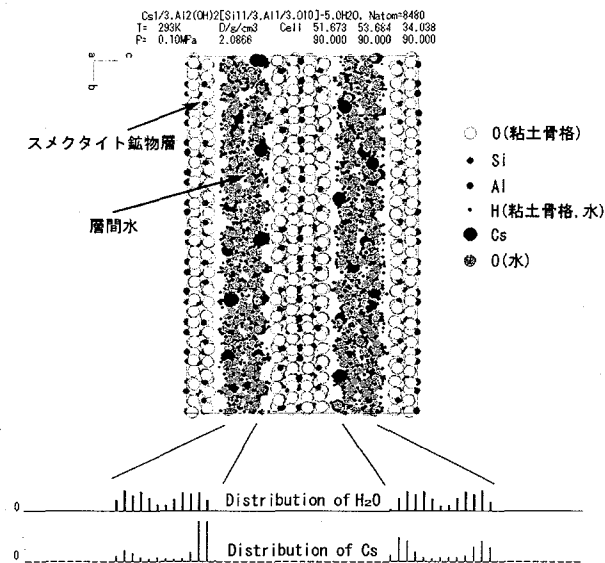


図-4 MD計算の分子モデル

表-2 均質化解析条件

ベントナイト	クニゲルV1
乾燥密度	0.8-2.0 [Mg/m ³]
真密度	クニゲルV1: 2.766 [Mg/m ³] モンモリロナイト: 2.88 [Mg/m ³] 石英: 2.70 [Mg/m ³]
スメクタイト含有率	50 [wt%]
温度	25 [°C]
飽和度	100 [%]
Csの分配係数	0.01 [m ³ /kg]
Csの局所拡散係数	層間
	2層: 1.20 × 10 ⁻⁶ [cm ² /s]
	3層: 1.69 × 10 ⁻⁶ [cm ² /s]
	外部間隙※
	MD-HA: 4.45 × 10 ⁻⁶ [cm ² /s] 自由水: 2.15 × 10 ⁻⁵ [cm ² /s]

※ 外部間隙の拡散係数において、MD-HAは層間距離が十分広い場合（層間のH₂O20分子相当）の計算結果。自由水は自由水中のCsの拡散係数の実験結果¹⁴⁾。

$$D_{ij}^{\alpha} = \frac{1}{6} \frac{d}{d\tau} \left\langle \left[r_i^{\alpha}(t_0) - r_i^{\alpha}(t_0 + \tau) \right]^2 \right\rangle \quad (15)$$

α : 対象の粒子の種別

r_i^{α} : 粒子 α の位置ベクトル

t_0 : 初期時間

τ : 経過時間

により個々の粒子の自己拡散係数が求められ、同種類の粒子の統計平均をユニットセルに適用する局所拡散係数としている。したがって、陽イオンの拡散係数を評価する場合、系を大きくし層間陽イオンの粒子数が多くなるほど評

価する拡散係数の信頼性は高まるが、計算時間はもちろん増える。これまでスメクタイトの層間陽イオンの拡散における最大のネックが統計量を確保するために計算時間が膨大になることであった。MD計算は個々の粒子の繰り返し計算であるので、大規模の系を扱う場合でもFEMのようにメモリ量はそれほど問題にならず、計算機のCPUの性能が計算時間に主に効く。そのため近年の計算機の性能向上により、10000粒子程度ならPCでもMD計算が可能になった。図-4にMD計算に用いたスメクタイト水合物（2層膨潤）の構造をH₂OとCsの存在分布とともに示す。H₂Oの分布において山が2つあることが水分子層が2層であることを示している。

図-3のユニットセルにMDから得られた局所拡散係数を適用し、均質化解析によって実効拡散係数を評価した。均質化解析条件と適用した局所拡散係数を表-2に示す。また、クニゲルV1はスメクタイトのほかに不純物のマクロ粒子を含む。これに対処するためここでは多段階均質化法を適用している⁹⁾。

実効拡散係数 De_{eff} は水中の拡散係数 D_0 を用いて

$$De_{ij} = \theta G_f D_0 = \theta \frac{\sigma}{\tau^2} D_0 \quad (16)$$

θ : 間隙率

G_f : 形状因子

σ : 収斂度

τ^2 : 屈曲度

と表される。MDから求めた局所拡散係数は粘土表面との相互作用も考慮しているため式(16)における水中の拡散係数と収斂度を合わせた値に相当する。一方、間隙率と屈曲度は均質化法のユニットセルにおいてモデル化される。1価の陽イオンであるCsについて、均質化解析で評価したベントナイト中の均質化拡散係数を実験結果¹⁵⁾とともに図-5に示す。図-3に示すユニットセルでは、移行経路の屈曲がなく最短経路を持つため屈曲度の定義から、 $\tau^2=1$ である。したがって、このモデルで評価した拡散係数は屈曲度の影響を含んでいない。したがってこのモデルにおける均質化拡散係数は、屈曲度分だけ大きく評価されている。また、ベントナイトの屈曲度は乾燥密度が高くなるほど大きくなる傾向がある。屈曲度を均質化法において評価した例はあるが、実際の複雑な間隙パスをFEMで計算することは、特に計算の前処理（幾何学形状のモデル化およびメッシュ作成）において多大な労力を要し非常に難しい。そこで、実験結果¹⁵⁾から得られた屈曲度を組み込んで評価した拡散係数も合わせて図-5に示している。また、図-6には同様の方法で計算した中性核種であるHTOの実効拡散係数を示す。HTOでは、実験値が屈曲度を考慮した解析結果と考慮しない解析結果の間の値を示し、屈曲度の解析結果とは高密度において最大でも4倍の差に収まる。そ

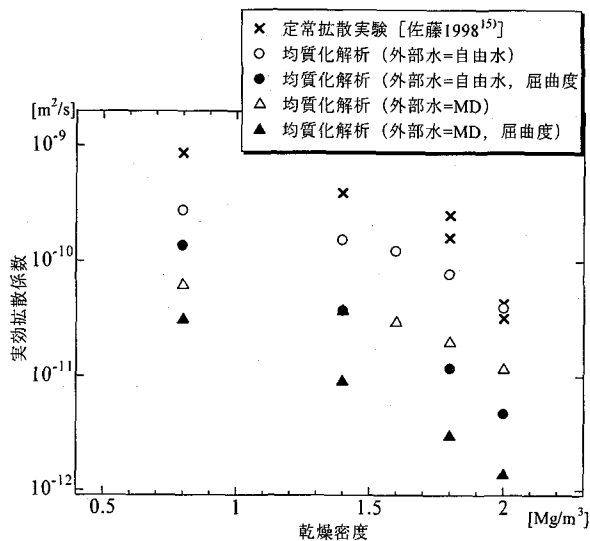


図-5 Csの実効拡散係数

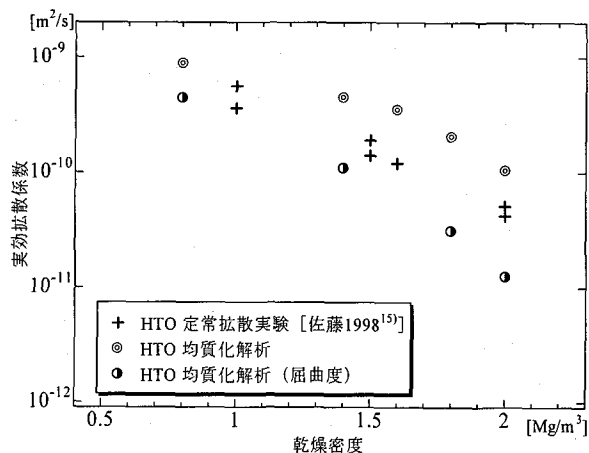


図-6 HTOの実効拡散係数

れに対し、Csでは、ほぼすべての乾燥密度において解析結果のほうが実験値よりもかなり小さい。HTOよりもCsのほうが粘土表面との相互作用が大きいことから、MDによる外部間隙の局所拡散係数もその影響が大きいと思われる。そこで外部間隙中のCsの局所拡散係数として、実験で求められた自由水中の拡散係数を用いて均質化解析したが(図-5における外部水=自由水の結果)、それでも実験値より1桁程度実効拡散係数が小さい。

このように粘土間隙中の陽イオンの拡散が大きくなる現象は、表面拡散現象として説明される。スメクタイト系粘土鉱物は表面が負に帯電しているため、陽イオンは表面付近に引き付けられて濃集して局所的に濃度勾配が増加する。この濃度勾配が駆動力となって表面付近の拡散が速くなり結果として全体の拡散係数を引き上げる。したがっ

て、陽イオンの拡散に均質化法を適用する場合、中性核種のようにユニットセルにおける均質化拡散係数をベントナイト中の実効拡散係数とすると、拡散を小さく見積もることになり、このままでは均質化法を適用しても意味がない。そこで、表面拡散現象を含む陽イオンの拡散を均質化法で評価するため、表面拡散係数による従来の表面拡散の理論とあわせて改良を加えたその手法を示す。

(2) 表面拡散係数の導入と表面拡散理論

粘土中での表面拡散は、負に帯電した粘土鉱物表面に吸着した陽イオンがその濃度勾配に従って拡散する現象である。表面拡散フラックスを N_i^s とするとFick則に従って次式で表せる。

$$N_i^s = -Ds_{ij}(c^s) \frac{\partial c^s}{\partial x_j} \quad (17)$$

c^s [mol/l]: 粘土表面の核種濃度

Ds_{ij} [m²/s]: 表面拡散係数

表面拡散係数 Ds_{ij} は表面の核種濃度 c^s に依存する経験的なモデル式が提案されている¹⁰⁾。したがって、ベントナイトにおける物質移行の支配方程式は、

$$\theta \frac{\partial c^p}{\partial t} + \frac{\partial c^s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta Dp_{ij} \frac{\partial c^p}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(Ds_{ij} \frac{\partial c^s}{\partial x_j} \right) \quad (18)$$

c^p [mol/l]: 間隙水中の溶質濃度

Dp_{ij} [m²/s]: 間隙水中の拡散係数

と表せる。

粘土表面の濃度は線形吸着を仮定すると溶液中の濃度と関連付けられる。

$$c^s = K_d \rho_s c^p \quad (19)$$

K_d [m³/kg]: 分配係数

ρ_s [kg/m³]: 粘土の真密度を表す。

式(19)により支配方程式(18)は次式に書き換えることができる。

$$(\theta + K_d \rho_s) \frac{\partial c^p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta Dp_{ij} + K_d \rho_s Ds_{ij} \right) \frac{\partial c^p}{\partial x_j} \quad (20)$$

さらに見かけの拡散係数 Da_{ij} [m²/s]を用いて、

$$\frac{\partial c^p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(Da_{ij}^p \right) \frac{\partial c^p}{\partial x} \quad (21)$$

$$Da_{ij} = \frac{\theta Dp_{ij} + K_d \rho_s Ds_{ij}}{\theta + K_d \rho_s} \quad (22)$$

と表せる。

一方、吸着性核種の定常拡散実験ではつぎの拡散方程式

$$\frac{\partial c^p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{De_{ij}}{\theta + (1-\theta)\rho_s K_d} \right) \frac{\partial c^p}{\partial x_j} \quad (23)$$

に従って、定常に達したときの濃度勾配から実効拡散係数 De_{ij} が求められる。さらに、陽イオンの拡散の場合、 $\rho_s K_d$ の項が間隙率よりも十分大きいので¹⁷⁾、式(20)、式(23)が簡単に比較でき、拡散係数の増加分が表面拡散係数によるものと理解されている。

上記の表面拡散の定式化では、拡散フラックスの増加を吸着による拡散係数の増加に置き換えている。しかしながら、表面拡散係数はマクロ現象モデルに当てはめるために経験的に導入された係数であり、表面拡散係数によって全体の拡散係数が大きくなることは、すくなくともベントナイトのミクロ現象としては立証されていない。さらに、MDによる計算結果における核種の粘土表面付近での局所的な拡散係数は、表面との相互作用によりバルク水中の拡散係数より小さくなることはあっても、それよりも大きくなることは考えにくい。これらのことから、表面拡散により拡散の移行が速くなる現象は、表面付近の局所的な核種の濃集による拡散係数の増加ではなく、濃集で生じる局所的な濃度勾配の増加による拡散フラックスの増加と考えるべきである。

(3) 均質化解析における表面拡散の定式化

表面拡散現象を数値解析によって評価するために、表面拡散フラックスの増加を数式とモデルに組み入れることが必要である。ここでは、均質化解析における表面拡散を含む拡散移行の定式化を説明する。

まず、図-7(b)のようにユニットセルの領域 V とし、それを表面領域 V_{sl} とそれ以外の領域 V_{ot} に区分する。さらに、ベントナイト間隙領域を V_p 、間隙のうち表面領域を除いたバルク領域を V_{bl} とする。そして、間隙水中の核種濃度 $c^p (=c^e)$ を間隙中のバルク濃度 c^{bl} [mol/l] と表面濃度 c^{sl} [mol/l] に分けることにより支配方程式は

$$\frac{\partial c^{sl}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij}^e \frac{\partial c^{sl}}{\partial x_j} \right) \quad \text{at } V_{sl} \text{ in } \Omega \quad (24)$$

$$\frac{\partial c^{bl}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij}^e \frac{\partial c^{bl}}{\partial x_j} \right) - f^e \quad \text{at } V_{ot} \text{ in } \Omega \quad (25)$$

$$c^p = \frac{c^{sl} V_{sl} + c^{bl} V_{bl}}{V_p} \quad (26)$$

とかける。ただし、表面濃度 c^{sl} は表面層における液中濃度である。式(24)、式(25)は独立ではなく式(26)を満たして同時に成立することに注意する。前述と同様の手順で均質

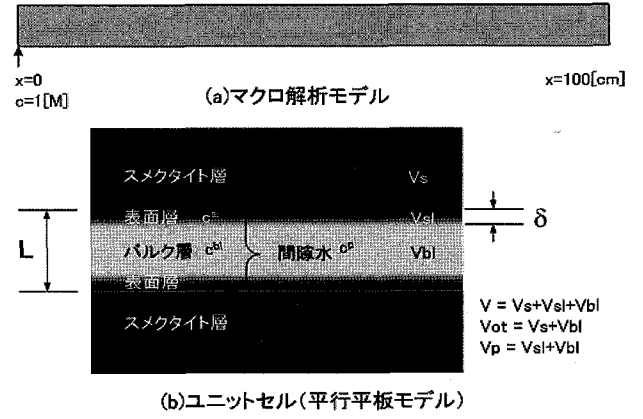


図-7 表面拡散の均質化解析におけるマクロモデルとユニットセル

法を適用すると、マクロ方程式がそれぞれ次式で表せる。

$$\frac{\partial c^{sl}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij}^{slH} \frac{\partial c^{sl}}{\partial x_j} \right) \quad \text{at } V_{sl} \text{ in } \Omega \quad (27)$$

$$\frac{\partial c^{bl}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij}^{bH} \frac{\partial c^{bl}}{\partial x_j} \right) - f^{bH} \quad \text{at } V_{ot} \text{ in } \Omega \quad (28)$$

このとき、 D_{ij}^{slH} 、 D_{ij}^{bH} はそれぞれ表面層の均質化拡散係数、表面層以外の領域の均質化拡散係数で、ミクロ方程式として次式で表せる。

$$D_{ij}^{slH} = \frac{1}{|V_{sl}|} \int_{V_{sl}} D_{ik}^e \left(\delta_{kj} - \frac{\partial \chi_{sl}^j}{\partial y_k} \right) dy \quad \text{in } V_{sl} \quad (29)$$

$$D_{ij}^{bH} = \frac{1}{|V_{ot}|} \int_{V_{ot}} D_{ik}^e \left(\delta_{kj} - \frac{\partial \chi_{ot}^j}{\partial y_k} \right) dy \quad \text{in } V_{ot} \quad (30)$$

ここで、 χ_{sl}^j 、 χ_{ot}^j は特性関数である。

表面拡散現象では表面付近に吸着された局所的な濃度勾配が駆動力となることから、吸着現象と切り離して議論できない。その表面が負に帯電しているベントナイトにおいて陽イオンが表面拡散の対象となるのも、ス멕タイトへの吸着が大きいためである。均質化法を適用した支配方程式では簡単のため吸着項を f としてまとめているが、表面層への核種の濃集と吸着を明確にするため、間隙水中の濃度の分配比 k を導入する。

$$k(K_d) = \frac{c^{sl}}{c^{bl}} \quad (30)$$

ここで、線形吸着を仮定した場合、分配比 k は吸着の分配係数 K_d と強い関連があるのは明白である。これにより、支配方程式(28)は次式で表せる。

$$\left\{ \theta' + (1 - \theta') \rho_s K_d \left(\frac{V_{sl}}{V_p} + k \frac{V_{bl}}{V_p} \right) \right\} \frac{\partial c^{bl}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij}^{bH} \frac{\partial c^{bl}}{\partial x_j} \right) \quad \text{at } V_{ot} \text{ in } \Omega \quad (31)$$

ここで θ' は表面層を除いたモデルにおける間隙率である。また、表面層の核種がすべて表面固層に吸着されたものとすれば、 $k = \rho_s K_d$ 、 $c^{sl} = c^s$ とにおいて式(28)は

$$\left\{ \theta' + (1 - \theta') \rho_s K_d \right\} \frac{\partial c^{bl}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij}^{bH} \frac{\partial c^{bl}}{\partial x_j} \right) \quad \text{at } V_{ot} \text{ in } \Omega \quad (30)$$

と表せる。

3. 表面拡散の均質化解析結果と考察

Csをトレーサー核種とした均質化解析を実施した。図-7(a)にマクロ構造モデルを示す。境界条件として左端のCs濃度を $c^l|_{x=0} = 1[\text{M}]$ に固定している。この計算では表面拡散に焦点を当てるため、ベントナイトのユニットセルとして図-7(b)に示す粘土層と間隙水との平行平板モデルを用いた。ユニットセルにおける間隙水の間隔 L は、ベントナイトの乾燥密度が決まるとその間隙率から算出される。間隙水は表面層とバルク層に区分し、表面層の間隔を δ とする。また、このモデルでは層間水、外部水は区別していない。スメクタイトの表面層ユニットセルにおける局所化拡散係数は表-1に示したMDから計算した値を用いており、バルク層、表面層とも同じ値とした。他の解析条件も表-2の値を適用した。

Csの濃集は分配比 k によって定める。まず、ベントナイトの乾燥密度を $1.6[\text{Mg}/\text{m}^3]$ に想定し $L = 14.9[\text{nm}]$ とした。表面層の間隔は層間より広いことを想定し $\delta = 3.3[\text{nm}]$ とし、 δ を固定して分配比を変えた均質化解析を実施した。その解析結果である図-8では、境界から $x = 10[\text{cm}]$ における境界濃度で正規化されたCsの濃度 $c^l/c^l|_{x=0}$ を示している。また、図-8における n はCsイオンの物質量を示し、 n_{sl} 、 n_{bl} はそれぞれ表面層、バルク層の物質量である。この結果から分配比が高くなるほど、言い換えればCsイオンが粘土鉱物層表面に濃集するほど拡散が大きくなることがわかる。これは、拡散係数が増加しなくても濃度勾配の増加による拡散フラックスの増加が全体の拡散を大きくすることを示している。従来の均質化解析では、ユニットセルに適用した局所化拡散係数が増加しない限り拡散係数やフラックスが速くなることを表すことが出来ず、図-8に示す“従来のMD-HA”の曲線しか評価できなかった。しかし、前述した改良した均質化法により表面拡散による拡散の増加をシミュレーションで表すことが出来ることが最も強調で

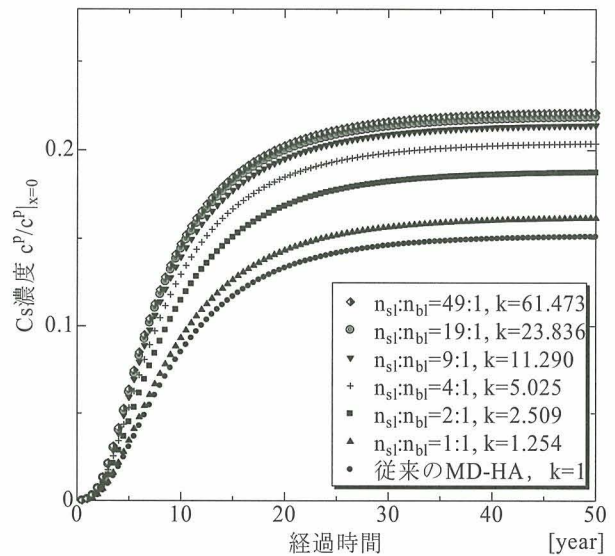


図-8 Cs濃度の経時変化 ($\delta = 3.3[\text{nm}]$, $x = 10[\text{cm}]$)

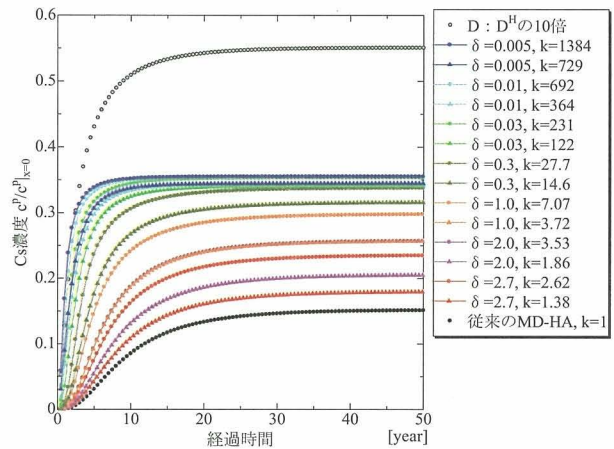


図-9 Cs濃度の経時変化 ($x = 10[\text{cm}]$)

きる成果である。これまで、表面拡散現象の要因が局所的な濃度勾配によるフラックスの増加であると考えられていたにもかかわらず、それを簡易的に拡散係数の増加に置き換えて表していたが、均質化法によって、この現象を本質的に評価できることをこの結果は示している。

実効拡散係数は、核種の濃度が定常に達したときの積算濃度の時間勾配から計算される。この計算における均質化拡散係数は分配比の値にかかわらず同じ値をとるが、図-8の結果をみると定常に達した濃度が分配比の増加とともに上がることから、解析における実際の拡散係数は、(まさに実効拡散係数であるが)、分配比の増加によって大きくなっているといえる。これは、吸着性の核種の実効拡散係数と分配係数が正の相関をもつことと同じ意味を持つ。

陽イオンの濃集の程度を表す分配比は物質量の配分だ

けでなく表面層の間隔 δ も大きく影響する。そこで同条件の解析を表面層の間隔を変えて実施した。その結果を図-9に示す。この結果からも表面拡散による拡散の増加がわかる。表面層の間隔は分配比 k を通して間接的に表面拡散に影響するので、表面拡散の大きさに直接影響しているのは分配比であることがこの結果からも支持できる。しかしながら、分配比が27.7を越えるあたりから、分配比が増加に伴い濃度の立ち上がりは速くなるものの定常に達する濃度が上がらなくなる。これは前述したように実効拡散係数が大きくならないことを意味する。図-6の結果から均質化拡散係数が実験値と1桁程度違うことを考慮して、比較のために濃度分布が均等な場合の均質化拡散係数より10倍の大きい場合の濃度分を示したが、この結果からは拡散係数が1桁も上がることはない。これは、濃度勾配の増大によって拡散フラックスが増大しても、やはり局所的な拡散係数の大きさが全体の拡散に大きく寄与しているためではないかと考えられる。濃度のプロファイルと支配方程式(27), (28)の形を見ても、局所的な拡散係数が変わらなければ、著しく全体の実効拡散係数が上がらないことは理解できる。

ではなぜ実効拡散係数がこれほど大きくなるのか？実験結果とのギャップがある原因として2点挙げられる。この計算ではMDの計算結果からCsの局所拡散係数を定めているが、これはスメクタイト中の層間陽イオンとしてのCsの挙動に基づいている。中性核種であるHTOは層間の H_2O とほぼ同じ挙動を示すと考えられる。一方Csは、スメクタイトの層電荷を補うために層間に存在するCsイオンと溶解したCsイオン、すなわち外部から運ばれてきたCsイオンが同じ拡散挙動を示すのかを確かめる必要がある。溶解したCsの拡散係数が大きければもちろん実効拡散係数も大きくなる可能性がある。もう1点は本当に実効拡散係数が上がるのかということである。吸着による拡散フラックスの増加は実験、解析両面からも間違いなくベントナイト中で起きている現象であろう。ただし、透過拡散実験で求める実効拡散係数は、拡散源である高濃度側の貯留容器の濃度とベントナイトを透過した低濃度側の貯留容器の濃度の差に基づいて、積算フラックスの時間勾配から算出している。しかしながら、ベントナイト中には吸着された核種もありベントナイト内部の核種の濃度が貯留容器の核種の濃度より高いと考えられる。これは、実効拡散係数を算出するために必要な濃度勾配を間隙中の真の濃度勾配よりも低く見積もることになり、その結果拡散フラックス増加が実効拡散係数の増加に反映される可能性がある。

陽イオンの拡散では、いわゆる拡散係数として実験値と解析値を比較することは、同じものを見ているのかという点でまだ課題として残るが、今後、濃度の経時変化等を実

験結果と比較し考察することで表面拡散現象のより正確な理解が深まるものと思われる。

4. おわりに

本研究では、ベントナイト中の陽イオンの表面拡散を評価するために、表面層の局所的な濃度勾配を考慮した均質化法による定式化を行い、Csの拡散の数値解析を実施した。従来の均質化法では表面拡散を本質的に扱うことが出来ず、これによって表面拡散が考慮されず拡散係数が小さく見積もられる問題があった。しかしながらこの手法によって、表面拡散が表面付近の局所的な濃度勾配の増加による表面における拡散フラックスの増加によって説明でき、表面拡散により全体の拡散が進む現象を数値解析で解釈できることを示した。

ベントナイトのように、そのマイクロ構造の特性が特異なマクロ挙動を支配する材料に、マイクロとマクロを結びつけることのできる均質化法を適用することは、現象のより詳細な解明と挙動評価の信頼性という面で大変意義のある手段である。ただし、解析結果がより信頼性を持つために前章で挙げたような課題があるのも事実である。

表面拡散を含む陽イオンの物質移行の均質化解析による評価の研究では、本研究で用いた平行平板モデルにおいてイオンの吸着や表面への分布をMDや電気二重層理論でさらに詳しくモデル化して適用することを考えている。ただし、層間水と外部水を区別していない平行平板のユニットセルでは、その周期性から表面層が連続する構造となってしまう。実際のベントナイトでは断続的に存在する表面層で表面拡散が起きていると考えられる。したがって、積層体モデルに拡張して層間水と外部水を区別して扱うことも次のステップとして必要である。さらに、表面拡散や吸着が積層体のどこで起きているのか(層間か外部表面か端面か)を明確にして解析を進めることが、ベントナイト中の核種移行の解析における最終的な課題である。

謝辞

東京工業大学理工学研究科教授の河村雄行博士にはMD計算において協力していただきました。(独)日本原子力機構の佐藤治夫博士には表面拡散理論について議論して頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構：高レベル放射性廃棄物地層処分技術に関する知識基盤の構築—平成17年取りまとめ—、分冊2工学技術の開発、JNC TN1400 2005-015, 2005.
- 2) Auriault, J.-L. and Lewandowska, J.: Homogenization

- analysis of diffusion and adsorption macrotransport in porous media: macrotransport in the absence of advection, *Geotechnique*, Vol.43, No.3 pp.457-469, 1993.
- 3) Auriault, J.-L. and Lewandowska, J.: Effective diffusion coefficient: from homogenization to experiment, *Trans. Porous Media*, Vol.27, pp.205-223, 1997.
 - 4) 鈴木寛, 藤島敦, 上野健一, 市川康明, 河村雄行, 藤井直樹, 柴田雅博, 佐藤治夫, 北山一美: 圧縮ベントナイトの微細構造のモデル化とMD-HA 結合解析法の拡散問題への適用, *粘土科学*, Vol.41, No.2, 2001.
 - 5) Ichikawa, Y., Kawamura, K., Fujii, N. and Kitayama, K.: Microstructure and micro/macro-diffusion behavior of tritium in bentonite, *Appl. Clay Sci.*, Vol.26, pp.75-90, 2004.
 - 6) Fujii, N., Ichikawa, Y., Kawamura, K., Suzuki, S. and Kitayama, K.: Micro-structure of bentonite clay and diffusion coefficient given by multiscale homogenization analysis, *Mater. Sci. Res. Int.*, Vol.9, No.2, pp.117-124, 2003.
 - 7) 日本粘土学会: 粘土ハンドブック, 第2版, 技報堂, pp.58-68, 1987.
 - 8) 寺田賢二郎, 菊池昇: 均質化法入門, 丸善, 2003.
 - 9) 藤井克己, 中野政詩: ベントナイト吸着水の化学ポテンシャルについて, *農業土木学会論文集*, Vol.112, pp.43-53, 1984.
 - 10) 市川康明, 河村雄行, 中野政詩, 北山一美: 分子シミュレーション法と均質化法の結合解析 高レベル放射性廃棄物の地層処分における緩衝材挙動への適用, *日本原子力学会誌*, Vol.41, No.2, pp.88-97, 1999.
 - 11) 小崎完: 緩衝材中の核種移行挙動に対する粘土の幾何学的微細構造の影響に関する研究 (III), *核燃料サイクル開発機構技術資料*, JNC TJ8400 2002-053, 2003.
 - 12) 河村雄行: ベントナイト中の物質移行モデルの高度化研究 (III), *核燃料サイクル機構技術資料*, JNC TJ8400 2004-028, 2005.
 - 13) 平尾一之, 河村雄行: パソコンによる材料設計, 裳華房, 1994.
 - 14) Molera, M. and Eriksen, T.: Diffusion of $^{22}\text{Na}^+$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$, $^{134}\text{Cs}^+$ and $^{57}\text{Co}^{2+}$ in bentonite clay compacted to different densities: experiments and modeling, *Radiochim. Acta*, Vol.90, pp.753-760, 2002.
 - 15) 佐藤治夫: 放射性廃棄物地層処分における緩衝材および岩体中の核種移行に関する研究, *動力炉・核燃料開発事業団技術資料*, PNC TN8410 97-202, 1998.
 - 16) Rasmuson, A. and Neretnieks, I.: Surface migration in sorption processes, SKB TR 83-37, Kambranslesakerhet, Stockholm, 1983.
 - 17) Kim, H., Suk, T., Park, S. and Lee, C.: Diffusivities for ions through compacted Na-bentonite with varying dry bulk density, *Waste Management*, Vol.13, pp.303-308, 1993.

(2006年4月13日 受付)