

## 学位論文題名

## 地層処分工学障壁材ベントナイト中の水の特異性評価に関する研究

## 学位論文内容の要旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全解析の一環として、工学障壁材(緩衝材)の核種封じ込め性能を評価する必要がある。この中で、緩衝材として使用が考えられている圧密ベントナイト中での核種の移行過程のモデル化、溶解度の評価、地球化学計算コードの適用条件の特定が必要となる。核種は圧密ベントナイト中の水を介して移行することが考えられるため、圧密ベントナイト中の水の特異性を明らかにすることは極めて重要である。

このような観点から本論文では、圧密ベントナイト中の水の特異性評価を行った。蒸気圧測定法により、ベントナイト及びベントナイトの主成分であるモンモリロナイト中の水の熱力学的特性を決定した。また、熱力学的データとX線回折法による測定結果を比較し、水の存在状態を特定し、それらの水の存在率を明らかにした。さらに、トリチウム水を用いてトリチウムの拡散係数を決定することにより、圧密ベントナイト中の水の動的特性を明らかにした。

本論文の構成は全5章からなり、その内容は以下に示すとおりである。

第1章は序論であり、地層処分の概念と現在までの研究を簡単に紹介し、地層処分研究の問題点を明らかにし、本研究の目的と内容について述べた。

第2章では、圧密ベントナイトおよび圧密モンモリロナイトの膨潤による構造変化、および圧密ベントナイトと圧密モンモリロナイトの乾燥密度と膨潤時の飽和含水率の関係を検討した。粉末のベントナイトおよびモンモリロナイトは、水と任意の割合で混合し、ペースト状になるが、圧密試料の場合には、拘束を受けるため、飽和時でも吸水率が一定値を越えることはない。飽和時の含水率は空隙率によってのみ決まる。飽和した状態から少しずつ水を抜いて、それぞれの状態でのX線回折を行い、層間の水分子数を調べた。その結果、圧密試料では最大3分子層の水が層間に存在し、含水率を低下させると含水率に応じて2分子層や、1分子層の状態が現れた。また、含水率により、3分子層と2分子層、2分子層と1分子層が共存した。すなわち1つの含水率に対応する層間の水分子数は1つではなく、複数の水分子数が共存することを見出した。また、乾燥密度  $0.80 \times 10^3 \text{kg m}^{-3}$  の圧密モンモリロナイトの場合、層間に水が入り層間が膨張するが、層間全体に3分子層の水が入るのに十分な空隙が存在するため、3分子層のみとなる。乾燥密度  $1.20 \times 10^3 \text{kg m}^{-3}$  では空隙の量が少なくなり全体が3分子層になるほどの空隙はない。従って、2分子層と3分子層が共存する。乾燥密度  $1.76 \times 10^3 \text{kg m}^{-3}$  では、空隙が少なくなりもはや3分子層が形成されるほど空隙は存在しない。従って2分子層のみとなることを見出した。

第3章では、圧密ベントナイト中に存在する水の熱力学的状態について述べる。圧密ベントナイトおよび圧密モンモリロナイト中に含まれる水の蒸気圧を、水で完全に飽和した状態から水を少しずつ抜いて、それぞれの状態で測定した。それぞれの含水率における水の活量を求め

るとともに、相対部分モル Gibbs 自由エネルギー  $\Delta\bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、相対部分モルエンタルピー  $\Delta\bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、相対部分モルエントロピー  $\Delta\bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}$  を求めた。乾燥密度  $1.76 \times 10^3 \text{kg m}^{-3}$  のベントナイトのクニゲル V1 と MX-80 およびモンモリロナイトのクニピア F 中の水の活量の含水率依存性を検討した。クニゲル V1 の膨潤直後の飽和含水率 20.3wt% における水の活量は 0.998 であり、拘束のほとんど無い自由水が存在する。一方、飽和含水率 18.1wt% の MX-80 中の水の活量は 0.846、飽和含水率 22.9wt% のクニピア F 中の水の活量は 0.839 であり、飽和状態においても水がある程度束縛されていることを示した。乾燥密度 0.8、1.2、 $1.76 \times 10^3 \text{kg m}^{-3}$  の圧密モンモリロナイトについて水の活量の含水率依存性を検討し、同一含水率では同じ水の活量を示すことを明らかにした。また、粉末試料と比較し、含水率が同じであれば同じ水の活量を示した。従って、圧密ベントナイト中の水の活量は、水で飽和した領域を別として乾燥密度に依存するのではなく含水率に依存することを明らかにした。乾燥密度  $1.76 \times 10^3 \text{kg m}^{-3}$  の圧密ベントナイト中の水の 3分の1は、熱力学的に純水に非常に近く、層間に存在する 3 分子層の水は、熱力学的に自由水といってよい。3 分子層と 2 分子層の間では、 $\Delta\bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$  が  $2 \text{kJ mol}^{-1}$  程度低下しただけで、熱力学的安定性にはほとんど差はない。2 分子層から 1 分子層に変化する際には急激に安定化した。また、層間に 1 分子層の水しか存在しないときの  $\Delta\bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}$  は、氷の融解のエントロピーである  $-22 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  よりやや低く、従って、層間に 1 分子層存在する水は、融点近傍の氷程度に束縛された水であることを明らかにした。水の脱離を BET 型の吸着として説明した。乾燥密度  $1.76 \times 10^3 \text{kg m}^{-3}$  の圧密ベントナイトでは、含水率 20.3wt% の水の内、約 90% が層間に、残りの 10% が層間外に存在する。同様に、乾燥密度  $0.80 \times 10^3 \text{kg m}^{-3}$ 、飽和含水率 45.0wt% の圧密モンモリロナイトでは、約 70% の水が層間に、30% の水が間隙に存在する。また、乾燥密度  $1.20 \times 10^3 \text{kg m}^{-3}$  以上の圧密モンモリロナイトでは間隙水はほとんど存在しない。これらの水の存在状態を検討し、層間外の水は熱力学的にも溶液論的にも自由水と同等であるが、圧密試料で大半を占める層間中の水は希薄溶液中の水ではなく、イオン強度の高い溶液中の水に相当することを明らかにした。

第 4 章では、トリチウム水を用いて圧密モンモリロナイト中でのトリチウムの拡散係数を決定し、乾燥密度との関連性を明らかにした。さらに拡散係数の温度依存性から拡散の活性化エネルギーを求め、トリチウムの拡散機構を検討した。298.15K における乾燥密度 1.0 から  $2.0 \times 10^3 \text{kg m}^{-3}$  のトリチウムの拡散係数は、純水中と比較して 1 桁程度小さく、 $1.83 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  から  $5.1 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  であった。また、拡散係数は、乾燥密度の増加と共に減少した。これらのことから圧密モンモリロナイト中でのトリチウムの拡散は、拡散に用いられる水の状態ではなく、拡散経路の幾何学的な変化に依存することを明らかにした。圧密モンモリロナイト中のトリチウムの拡散の活性化エネルギーは乾燥密度に依存せず、純水の自己拡散の活性化エネルギー ( $19.2 \text{kJ mol}^{-1}$ ) とほとんど同じ  $16.8$  から  $19.3 \text{kJ mol}^{-1}$  であった。また、層間の水分子数の変化や、熱力学的状態の変化に対応する活性化エネルギーの変化は見られなかった。従って、圧密モンモリロナイト中のトリチウムの拡散は、乾燥密度  $2.0 \times 10^3 \text{kg m}^{-3}$  のように間隙水がなく熱力学的にかなり安定した水しか存在しない領域においても、氷のような 3 次元的に束縛された水ではなく、純水程度に自由な水を介して行われる。トリチウム水は純水中で  $\text{T}^+$  の形で同位体交換により拡散するので、自由な場合 (純水) と束縛されている場合 (モンモリロナイト中) のいずれにおいても、 $\text{T}^+$  の拡散が酸素表面でのスライディングであるというモデルを考えることにより説明した。

第 5 章では本論文の結論を述べるとともに、残された課題について言及した。

## 学位論文審査の要旨

|    |     |       |
|----|-----|-------|
| 主査 | 教授  | 大橋弘士  |
| 副査 | 教授  | 古市隆三郎 |
| 副査 | 教授  | 三田地利之 |
| 副査 | 教授  | 山科俊郎  |
| 副査 | 助教授 | 佐藤正知  |

### 学位論文題名

## 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

高レベル放射性廃棄物の地層処分の工学障壁材のひとつである緩衝材の核種封じ込め性能を評価するための基礎データとして、圧密ベントナイト中の水の特性を明らかにすることは極めて重要である。

本研究は、このような観点から、圧密したベントナイトとその主成分のモンモリロナイト中の水の熱力学関数を蒸気圧測定法により決定し、また、水の存在状態をX線回折法により特定し、さらに、トリチウム水を用いてトリチウムの拡散係数を決定することにより、圧密モンモリロナイト中の水の動的特性を明らかにしたものである。

本研究の主要な成果をまとめれば、次の通りである。

①圧密ベントナイトおよび圧密モンモリロナイトの膨潤による構造変化およびそれらの乾燥密度と膨潤時の飽和含水率の関係を検討し、粉末のベントナイトおよびモンモリロナイトは、水と任意の割合で混合し、ペースト状になるが、圧密体の場合には拘束を受けるため、飽和時でも吸水率が一定値を越えず、飽和含水率は空隙率によってのみ決まることを見出している。また、含水率を変えてX線回折を行い、層間の水分子数と含水率との関係を調べ、その結果、圧密体では最大3分子層の水が層間に存在し、含水率を低下させると含水率に応じて順次2分子層や1分子層の状態が現れ、含水率により3分子層と2分子層、2分子層と1分子層が共存することを見出している。

②圧密ベントナイトおよび圧密モンモリロナイト中に存在する水の熱力学的状態を蒸気圧測定法によって検討し、それぞれの含水率における水の活量を求めるとともに、相対部分モルGibbs自由エネルギー $\Delta G(\text{H}_2\text{O})$ 、相対部分モルエンタルピー $\Delta H(\text{H}_2\text{O})$ 、相対部分モルエントロピー $\Delta S(\text{H}_2\text{O})$ を求めている。その結果、ベントナイトの膨潤後の飽和含水率20.3wt%における水の活量は0.998であり、拘束のほとんどない自由水が存在すること、モンモリロナイト中の水の活量は飽和含水率18.1wt%では0.846、飽和含水率22.9wt%では0.839であり、飽和状態においても水がある程度拘束されていることを明らかにした。また、乾燥密度0.8、1.2、 $1.76 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ の圧密モンモリロナイトについて水の活量の

含水率依存性を検討し、同一含水率では同じ水の活量を示すことを見出し、圧密ベントナイト中の水の活量は、水で飽和した領域を別として乾燥密度に依存するのではなく含水率に依存することを明らかにした。

③トリチウム水を用いて圧密モンモリロナイト中でのトリチウムの拡散係数を決定し、乾燥密度との関連性を明らかにし、さらに拡散の活性化エネルギーを求め、トリチウムの拡散機構を明らかにしている。298.15 Kにおける乾燥密度1.0から $2.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の圧密モンモリロナイト中のトリチウムの拡散係数は、純水中と比較して1桁程度小さく、乾燥密度の増加とともに減少することを見出している。また、圧密モンモリロナイト中のトリチウムの拡散の活性化エネルギーは乾燥密度に依存せず、純水の自己拡散の活性化エネルギーと同程度であることを見出し、圧密モンモリロナイト中のトリチウムの拡散は、乾燥密度 $2.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の場合のように間隙水がなく熱力学的にかなり安定した水しか存在しない領域においても、純水程度に自由な水を介して行われることを見出し、 $T^+$ の拡散がモンモリロナイト表面に束縛された酸素表面でのスライディングによるという新しいモデルを提案している。

これを要するに、著者は圧密ベントナイトと圧密モンモリロナイト中の水の熱力学的状態とそこでのトリチウムの拡散の機構について多くの有益な新知見を得ており、核燃料サイクル工学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。