

学位論文題名

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

学位論文内容の要旨

高レベル放射性廃棄物は、主に核分裂生成物からなる半減期は短いが高いレベルの放射能を有する核種と、超ウラン元素を主とした放射能レベルは低い極めて長い半減期をもつ核種を含んでいる。このため、その処分を行うにあたっては、超長時間スケールで廃棄物を生物圏より隔離する必要があるとともに、特に放射能レベルの高い最初の千年間ほどの期間は廃棄物を確実に封じ込めることが要求される。

地層処分は、地下数百から千メートルの安定した岩盤中に、オーバーパックスと呼ばれる金属製容器ならびに緩衝材と呼ばれる粘土による工学的バリアを設けて廃棄物を処分する方法で、現在最も有力な処分方法と考えられている。この方法では、オーバーパックス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る。また、オーバーパックス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き、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。我が国では、緩衝材には圧密したベントナイトが、オーバーパックス材には炭素鋼がそれぞれ候補として挙げられている。従って、処分の安全評価を行うにあたっては、圧密したベントナイト中の炭素鋼の腐食挙動ならびに放射性核種の移行挙動の理解が求められている。

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結果をまとめたものである。

本論文は6章から構成した。以下に各章の概略を述べる。

第1章は序論であり、研究の背景と従来の知見、本研究の目的と意義および本論文の構成について述べた。

第2章では、ベントナイト緩衝材中の鉄オーバーパックス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定量的に明らかにした。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。

一方、オーバーパックス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、Cs⁺および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、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、Na⁺、Sr²⁺、Cs⁺および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⁻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⁺、Sr²⁺およびCs⁺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⁺イオンおよびCl⁻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⁻³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⁻³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⁺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⁺イオンおよびCl⁻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⁺イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度1.0 Mg m⁻³において、Ca²⁺イオン当量分率の増加とともに、14、18、22 kJ mol⁻¹と変化した。これらの変化は、Ca²⁺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Ca²⁺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、Ca²⁺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⁻³では、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Na⁺あるいはCa²⁺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⁺イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度1.0 Mg m⁻³において、イオン当量分率が0.9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⁺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。

第6章は結論であり、本研究で得られた成果を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 橋 弘 士
副 査 教 授 田 中 信 壽
副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩
副 査 教 授 澤 村 貞 史

学位論文題名

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

高レベル放射性廃棄物の地層処分は、地下数百ないし千メートルの安定した岩盤中に、オーバーパックスと呼ばれる金属製容器ならびに緩衝材と呼ばれる粘土による工学バリアを設けて高レベル放射性廃棄物を処分する方法であり、現在最も有望な処分方法と考えられている。この方法では、オーバーパックス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閉じ込めることが要求される。また、オーバーパックス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き、処分全体の安全性が超長期にわたって確保される仕組みになっている。わが国では、オーバーパックス材には炭素鋼が、緩衝材には圧密ベントナイトがそれぞれ候補として挙げられており、処分の安全評価を行うために、圧密ベントナイト中の炭素鋼の腐食挙動および放射性核種の移行挙動の理解が緊急の課題である。

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、圧密ベントナイト中の鉄の腐食挙動および放射性核種の移行挙動を検討した結果をまとめたものである。本論文の成果は、以下のように要約される。

1. 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期から進行することを想定し、放射化鉄箔を用いてベントナイト中の鉄の平均腐食速度および鉄腐食生成物の粘土中での見かけの拡散係数を同時測定し、それらに対する黄鉄鉱の酸化の影響を定量的に明らかにした。また、鉄腐食生成物の化学形態を化学分析と FT-IR 分析により明らかにし、ベントナイト中を移行する鉄の腐食生成物が主に 2 価鉄であることを示した。
2. ベントナイトの主要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い、

HTO、Cs⁺およびCl⁻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の両者に対してモンモリロナイト粒径の影響を認めた。さらに、Cs⁺と高乾燥密度試料における粒径の影響が、従来提案されている細孔拡散モデルでは説明できないことを見出した。

3. 圧密し水で飽和したNa型モンモリロナイトの底面間隔とNa⁺、Sr²⁺、Cs⁺およびCl⁻の見かけの拡散係数のモンモリロナイト乾燥密度と拡散温度に対する依存性を明らかにした。Cl⁻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⁺、Sr²⁺およびCs⁺の見かけの拡散係数から収着係数を求め、これらの乾燥密度依存性を明らかにした。さらに、拡散の活性化エネルギーの乾燥密度依存性を調べた。これらの結果から、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が高乾燥密度試料においては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⁺およびCl⁻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1.0Mg m⁻³で活性化エネルギーが最小となり、乾燥密度1.0Mg m⁻³以上では乾燥密度の増加と共に増加することを見出した。そこで、モンモリロナイト中のNa⁺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複合拡散モデルを提案した。一方、Na⁺およびCl⁻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、両イオンが電荷を補償しながらペアとなってモンモリロナイト中を拡散している可能性を指摘した。

4. Na/Ca混在型のモンモリロナイト試料について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、複合拡散モデルの適用性を検証した。乾燥密度1.0Mg m⁻³においては、Na⁺の拡散の活性化エネルギーはCa²⁺イオン当量分率の増加とともに増加した。これはCa²⁺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って表面拡散から細孔拡散へ変化し、次いでモンモリロナイト外表面に出現したCa²⁺イオンによる活性化エネルギーの増加に起因するとして説明した。また、乾燥密度1.8Mg m⁻³ではCa²⁺イオン当量分率にかかわらずNa⁺の拡散の活性化エネルギーがほぼ一定を示した。この場合Na⁺は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⁺かCa²⁺かによる拡散への影響は小さいためであると解釈した。一方、Na/Ca混在型のモンモリロナイト試料中のCs⁺の拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度1.0Mg m⁻³において、イオン当量分率が0.95以上で急激に増加することを明らかにし、モンモリロナイト試料中のCs⁺の拡散が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るものとして説明した。

これを要するに、著者は、粘土鉱物中の鉄オーバーパック材の腐食と腐食生成物の拡散および粘土鉱物中の核種の拡散の活性化エネルギーを丹念に検討することによって、緩衝材の核種閉じ込め性能を明らかにし、高レベル放射性廃棄物の地層処分における工学障壁材に関して新知見を得たものであり、核燃料サイクルバックエンド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。