

# 放射性廃棄物地層処分用ベントナイト緩衝材の Np(V) 保持性能向上に関する研究

## 学位論文内容の要旨

原子力発電によって必然的に発生する高レベルの放射性廃棄物は、ガラス固化体に封入し炭素鋼製のオーバーパックに収納し地下 500m よりも深い地層に処分することがわが国の方針として示されている。この場合、オーバーパックと岩石との間に挿入されるベントナイト緩衝材は、高レベル放射性廃棄物の地層処分における人工バリアの一つとして極めて重要な役割を期待されている。すなわち、ベントナイト緩衝材は、廃棄物処分後の初期には止水性を発揮しオーバーパックへの地下水の接近を遅延させ、処分後 1000 年以降にオーバーパックが破損し、ガラス固化体から放射性核種が漏出するようになった場合には、ベントナイト緩衝材は核種を収着保持し、その移行を遅延させる性能を有している。ベントナイト緩衝材は多数の放射性核種の移行に対して遅延効果を示すことが報告されているが、その構成鉱物の役割に着目して放射性核種の保持性能及び遅延効果を検討した研究は皆無と言える。

本研究は、放射性廃棄物地層処分に用いられるベントナイト緩衝材が有する核種保持性能の発現機構とその向上方策を解明し、ベントナイト緩衝材の材料設計に関する基礎的考え方を示すことを目的として、長半減期核種であり、ベントナイト、岩石及び土壌に対し特に低い収着性を示す  $^{237}\text{Np(V)}$  を対象核種として収着率と選択的逐次抽出法を適用した脱着率の測定によって行ったものである。

本論文は 5 章から構成されている。以下に各章の概略を述べる。

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

第 2 章では、ベントナイトの主要鉱物であるモンモリロナイトがベントナイトの主たる核種保持性能を担うことに着目し、単一イオン型モンモリロナイトという単純化したシステムにおける Np(V) の収着保持性能について検討した。モ

ンモリロナイトへの Np(V)の収着は、可逆収着と不可逆収着に分離して評価可能であることを明らかにした。収着率を核種保持性能の指標とし、pH2~10 の広範囲にわたり収着率の pH 依存性、モンモリロナイト層間陽イオンとの関係、収着した Np(V)の脱離特性などの観点から Np(V)の収着保持性能の発現機構を明らかにし、酸性及びアルカリ性溶液中における Np(V)の特異収着など従来報告されていない収着メカニズムが存在することを見出した。また、Np(V)の可逆的収着は、モンモリロナイト層間陽イオンとの陽イオン交換反応と pH 約 7.6 以上でのモンモリロナイト破壊原子価部位での pH 依存負電荷との表面錯形成であり、Np(V)の不可逆的収着は、pH 約 5 以下及び 10 以上での Np(V)加水分解種の特異収着であることを明らかにした。

第3章では、ベントナイトの Np(V)収着保持性能をベントナイトに含まれる随伴鉱物のカルサイトに着目して検討した。その結果、カルサイトによる Np(V)保持性能の維持は中性以上の pH 条件に限定されるものの、その収着は不可逆的に生じ、カルサイト表面での安定な表面錯体  $\text{CaCO}_3\text{-NpO}_2\text{L}$  の形成および僅かではあるが Np 加水分解種の特異収着によって生じることを明らかにし、ベントナイトへの添加材の混合による能動的核種閉じ込めの可能性を示した。

第4章では、ベントナイトの Np(V)収着保持性能を能動的に向上させることを目的として、天然にも豊富に存在する難溶性のカルシウムリン酸塩鉱物であるアパタイトの添加法について検討した。ヒドロキソアパタイト (HAP) およびフッ素アパタイト (FAP) のいずれも Np(V)収着保持性能が非常に高く、HAP は pH5 以上で、FAP は pH6 以上で Np(V)の収着率が 100%でしかも不可逆収着であった。HAP は Am(III)と Pu に対しても pH4~8 の範囲で 100%の収着率を示し、かつ不可逆収着であった。また FAP に比べ耐酸性がより良好な HAP をモンモリロナイトに添加することによってベントナイトの Np(V)収着保持性能を著しく向上させることが可能であることを見出した。

第5章では、本研究において得られた上記の研究結果をまとめた。

# 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 澤 村 貞 史  
副 査 助 教 授 佐 藤 正 知

学 位 論 文 題 名

## 放射性廃棄物地層処分用ベントナイト緩衝材の Np(V) 保持性能向上に関する研究

原子力発電によって必然的に発生する高レベルの放射性廃棄物は、ガラス固化体に封入し炭素鋼製のオーバーバックに収納し地下 500m よりも深い地層に処分することがわが国の方針として示されている。この場合、オーバーバックと岩石との間に挿入されるベントナイト緩衝材は、高レベル放射性廃棄物の地層処分における人工バリアの一つとして極めて重要な役割を期待されている。すなわち、ベントナイト緩衝材は、廃棄物処分後の初期には止水性を発揮しオーバーバックへの地下水の接近を遅延させ、処分後 1000 年以降にオーバーバックが破損し、ガラス固化体から放射性核種が漏出するようになった場合には、ベントナイト緩衝材は核種を起着保持し、その移行を遅延させる性能を有している。ベントナイト緩衝材は多数の放射性核種の移行に対して遅延効果を示すことが報告されているが、その構成鉱物の役割に着目して放射性核種の保持性能及び遅延効果を検討した研究は皆無と言える。本論文は、放射性廃棄物地層処分に用いられるベントナイト緩衝材が有する核種保持性能の発現機構とその向上方策を解明し、ベントナイト緩衝材の材料設計に関する基礎的考え方を示すことを目的として、長半減期核種であり、ベントナイト、岩石及び土壌に対し特に低い起着性を示す  $^{237}\text{Np(V)}$  を対象核種として起着率と選択的逐次抽出法を適用した脱着率の測定によって行った研究の成果を述べたものである。

本論文の成果は、以下のように要約される。

1. ベントナイトの主要鉱物であるモンモリロナイトがベントナイトの主たる核種保持性能を担うことに着目し、単一イオン型モンモリロナイトという単純化したシステムにおける  $\text{Np(V)}$  の起着保持性能について検討した。モンモリロナイトへの  $\text{Np(V)}$  の起着は、可逆起着と不可逆起着に分離して評価可能であることを明らかにした。起着率を核種保持性能の指標とし、 $\text{pH}2\sim 10$  の広範囲にわたり起着率の  $\text{pH}$  依存性、モンモリロナイト層間陽イオンとの関係、起着した  $\text{Np(V)}$  の脱離特性などの観点から  $\text{Np(V)}$  の起着保持性能の発現

機構を明らかにし、酸性及びアルカリ性溶液中における Np(V)の特異吸着など従来報告されていない吸着メカニズムが存在することを見出した。また、Np(V)の可逆的吸着は、モンモリロナイト層間陽イオンとの陽イオン交換反応と pH 約 7.6 以上でのモンモリロナイト破壊原子価部位での pH 依存負電荷との表面錯形成であり、Np(V)の不可逆的吸着は、pH 約 5 以下及び 10 以上での Np(V)加水分解種の特異吸着であることを明らかにした。

2. ベントナイトの Np(V)吸着保持性能をベントナイトに含まれる随伴鉱物のカルサイトに着目して検討した。その結果、カルサイトによる Np(V)保持性能の維持は中性以上の pH 条件に限定されるものの、その吸着は不可逆的に生じ、カルサイト表面での安定な表面錯体  $\text{CaCO}_3\text{-NpO}_2\text{L}$  の形成および僅かではあるが Np 加水分解種の特異吸着によって生じることを明らかにし、ベントナイトへの添加材の混合による能動的核種閉じ込めの可能性を示した。

3. ベントナイトの Np(V)吸着保持性能を能動的に向上させることを目的として、天然にも豊富に存在する難溶性のカルシウムリン酸塩鉱物であるアパタイトの添加法について検討した。ヒドロキソアパタイト (HAP) およびフッ素アパタイト (FAP) のいずれも Np(V)吸着保持性能が非常に高く、HAP は pH5 以上で、FAP は pH6 以上で Np(V)の吸着率が 100% でしかも不可逆吸着であった。HAP は Am(III)と Pu に対しても pH4~8 の範囲で 100% の吸着率を示し、かつ不可逆吸着であった。また FAP に比べ耐酸性がより良好な HAP をモンモリロナイトに添加することによってベントナイトの Np(V)吸着保持性能を著しく向上させることが可能であることを見出した。

これを要するに、著者は、高レベル放射性廃棄物の地層処分用ベントナイト緩衝材の Np(V)保持性能向上に関して新知見を得たものであり、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。