

学位論文題名

Effect of Silica Sand and Salinity on the Diffusion
of Radionuclides in Compacted Bentonite

(圧縮ベントナイト中の核種の拡散に与える
珪砂及び塩濃度の影響に関する研究)

学位論文内容の要旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、安全確保のため、ガラス固化体を地下数百メートルの安定した地層中に埋設することが考えられている。そして環境中に漏洩する可能性のある放射性核種の生物圏への移行を遅らせるために、多重障壁システムが採用されている。この多重障壁システムのなかでも、圧縮ベントナイトは緩衝材として他の特性とともに高い核種封じ込め性能が期待されている。また、建設費の低減化のために、ベントナイトに珪砂を混合することが検討されている。この場合、ベントナイト中に加えた珪砂が放射性核種の移行に影響を及ぼす可能性がある。一方、地層処分した後、ベントナイトに塩濃度の高い地下水が浸入し、放射性核種の拡散に影響を受ける可能性がある。したがって、緩衝材中での放射性核種の移行挙動に与える珪砂及び地下水塩濃度の影響は放射性廃棄物の地層処分の長期安全評価において重要な研究課題である。本研究では、地層処分における安全評価の一環として、緩衝材であるベントナイト中の放射性核種の拡散挙動に及ぼす珪砂及び地下水の塩濃度の影響を検討した。

圧縮ベントナイト中の放射性核種の拡散に関し、これまでに多くの研究が行われてきた。既往の研究としては、定常および非定常拡散法により得た拡散係数から放射性核種の拡散過程が検討されている。しかしながら、ベントナイト中での放射性核種の拡散過程の理解は未だ十分ではない。拡散係数の温度依存性から求めた拡散の活性化エネルギーは、その拡散機構を明らかにするために有効である。しかし活性化エネルギーに関する報告は限られた核種に対してごく限られた例しかない。本研究では圧縮ベントナイト中の放射性核種の拡散に与える珪砂と塩濃度の影響を検討するため微細なモンモリロナイト組織についてX線マイクロCTで、また拡散過程について拡散の活性化エネルギーの観点から研究を行った。以下に各章の概要を述べる。

本論文は4章で構成した。

第1章では、序論として本研究の背景および目的、そして本論文の構成について述べた。

第2章では、圧縮モンモリロナイトおよび珪砂の混合物中でのナトリウムイオンとストロンチウムイオンの拡散に対する珪砂の影響について研究した。まず、圧縮したモンモリロナイトおよび珪砂混合物の微細構造をXRDおよびX線マイクロCTを用いて観察した。X線回析によって、モンモリロナイトおよび珪砂混合試料中におけるモンモリロナイトの底面間隔のモンモ

リロナイト部分乾燥密度依存性を測定した。その結果、モンモリロナイト部分乾燥密度 1.6 Mg m^{-3} の混合試料では 3-水分子層状態が観察されたが、モンモリロナイト単独試料では 2-水分子層状態のみであったことから、硅砂を加えることによりモンモリロナイトの微細構造が変化することを明らかにした。X線マイクロCTによって、モンモリロナイト単独試料およびモンモリロナイト-硅砂混合物の部分乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} での乾燥及び膨潤した状態での三次元微細構造画像を得た。X線マイクロCT観察は、XRD測定で示されるように、モンモリロナイト試料中に加えた硅砂がモンモリロナイト粒子の膨潤に影響する可能性が示唆している。

次に、非定常拡散法によって、圧縮したモンモリロナイト-硅砂混合物中のナトリウムイオン、HTO およびストロンチウムイオンの見かけの拡散係数を、288 K から 323 K までの温度範囲で決定した。ナトリウムイオン、HTO およびストロンチウムイオンの見かけの拡散係数は、Na モンモリロナイトの部分乾燥密度の増加とともに減少した。また、モンモリロナイト部分乾燥密度が同じとき、298 K での混合試料中におけるナトリウムイオンおよびストロンチウムイオンの見かけの拡散係数は純モンモリロナイト試料中における見かけの拡散係数とほとんど同じであった。これに対して、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決定した結果、そのモンモリロナイト部分乾燥密度依存性は、純モンモリロナイト試料のそれと異なることを見出した。これは、硅砂の増加がナトリウムイオンおよびストロンチウムイオンの拡散プロセスに影響を与えていることを意味している。本研究で、高い部分乾燥密度時見つけた混合試料と純モンモリロナイト試料の拡散の活性化エネルギーの違いは、支配的な拡散プロセスが純モンモリロナイト試料で 2 水分子層間拡散であるが、混合試料では 3 水分子層間拡散である可能性が高いものと考えている。

第3章では、乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} のときの圧縮モンモリロナイト中におけるナトリウムイオンの拡散挙動に対する塩濃度の影響を検討した。非定常拡散法によって求めたナトリウムイオンの見かけの拡散係数は、NaCl 濃度が 0 から 0.5 M に増加すると、わずかに増加することが分かった。また、拡散の活性化エネルギーは、塩濃度が 0 から 0.1 M に増加すると、活性化エネルギーは 14 から 23 kJ mol^{-1} に増加するが、塩濃度が 0.4 および 0.5 M となると、 17 kJ mol^{-1} に減少することを見出した。一方、この時のモンモリロナイトの底面間隔を X線回折法によって測定した結果、蒸留水および 0.1 M 未満の NaCl 溶液で膨潤したモンモリロナイトでは 1.88 nm の底面間隔だけが観察されたのに対し、0.1 および 0.5 M の NaCl 溶液で膨潤したモンモリロナイト試料では 1.88 および 1.56 nm の両方の底面間隔が見い出された。ここでは、塩濃度を変化させた際のモンモリロナイト表面の電気二重層厚さ、圧縮したモンモリロナイトの空隙サイズ及び全拡散に対する空隙拡散の寄与度を検討した。その結果、塩濃度の増加に伴う活性化エネルギーの変化はナトリウムイオンの支配的な拡散プロセスが外表面拡散、層間拡散、空隙拡散の順に変化することに起因することを明らかにした。

第4章では、本研究により得られた結果を総括した。

以上、本論文に述べた研究により、圧縮したモンモリロナイト中の放射性核種の移行挙動は、モンモリロナイト中に添加した硅砂及び接触する可能性のある地下水の塩濃度の影響を受けることを明らかにするとともに、それらの現象を説明し得るモデルを提案した。この研究の一連の結果と考察は高レベル廃棄物の地層処分における建設費の低減化のための硅砂の影響、また、処分場の地下水の塩分の影響を評価する上で、有益な成果である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐 藤 正 知
副 査 教 授 澤 村 貞 史
副 査 教 授 島 津 洋 一 郎
副 査 教 授 杉 山 憲 一 郎

学 位 論 文 題 名

Effect of Silica Sand and Salinity on the Diffusion of Radionuclides in Compacted Bentonite

(圧縮ベントナイト中の核種の拡散に与える
硅砂及び塩濃度の影響に関する研究)

高レベル放射性廃棄物は深地層中に地層処分する方向で研究開発が進められている。地層処分では、多重障壁システムが採用される。この多重障壁システムを構成する圧縮ベントナイトは、緩衝材として高い放射性核種封じ込め性能が期待されている。長期にわたる安全評価の観点から、ベントナイト中における核種の移行挙動を解明することが重要である。従来、ベントナイトに対する核種の拡散過程に基づいて移行挙動が評価されている。定常および非定常拡散法により得た拡散係数から放射性核種の拡散過程が検討されているが、ベントナイト中での核種の拡散過程の理解は未だ十分ではない。

経済性の観点から、ベントナイトに硅砂を混合することが検討されている。この場合、ベントナイトに加えた硅砂が核種の移行に影響を及ぼす可能性がある。また、日本は周囲を海に囲まれているため、地層処分した後、塩濃度の高い地下水がベントナイトに浸入し、核種の拡散に影響を受ける可能性がある。したがって、緩衝材中での核種の移行挙動に与える硅砂及び地下水塩濃度の影響は地層処分の長期安全評価において重要な研究課題である。そこで、著者はベントナイトの主な二次鉱物であるモンモリロナイトを対象として、その微細構造に与える硅砂の影響をX線マイクロCTで観察することを試みた。モンモリロナイトの層間構造に対する硅砂および塩濃度の影響はX線回折法によって測定した。また、拡散係数の温度依存性から求めた拡散の活性化エネルギーに基づいて、核種の拡散に対する硅砂および塩濃度の影響を明らかにすることを試みた。

著者はX線マイクロCTによって、モンモリロナイト単独試料およびモンモリロナイト-硅砂混合物の部分乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} での乾燥及び膨潤状態での三次元微細構造画像を世界ではじめて得た。X線マイクロCT観察は、モンモリロナイト試料中に加えた硅砂がモンモリロナイト粒子の膨潤に影響する可能性を示唆している。X線回折によって、モンモリロナイトおよ

び珪砂混合試料中のモンモリロナイトの底面間隔の部分乾燥密度依存性を測定した。その結果、モンモリロナイト部分乾燥密度 1.6 Mg m^{-3} の混合試料では 3-水分子層状態が観察されたが、モンモリロナイト単独試料では 2-水分子層状態のみであったことから、珪砂を加えることによりモンモリロナイトの底面間隔が変化することを明らかにした。

次に、著者は非定常拡散法によって得た圧縮したモンモリロナイト-珪砂混合物中の Na^+ イオン、HTO および Sr^{2+} イオンの見かけの拡散係数及び拡散の活性化エネルギーから、拡散に対する珪砂の影響を検討した。 Na^+ イオン、HTO および Sr^{2+} イオンの見かけの拡散係数は、Na モンモリロナイトの部分乾燥密度の増加とともに減少した。また、部分乾燥密度が同じであるとき、298 K での混合試料中における Na^+ イオンおよび Sr^{2+} イオンの見かけの拡散係数は純モンモリロナイト試料中における見かけの拡散係数とほぼ同じであった。これに対し、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決定した結果、その部分乾燥密度依存性は、純モンモリロナイト試料のそれと異なることを見出した。これは、珪砂の増加が Na^+ イオンおよび Sr^{2+} イオンの拡散過程に影響を与えていると考えている。そこで、高い部分乾燥密度の混合試料と純モンモリロナイト試料の拡散の活性化エネルギーの違いは、モンモリロナイト単独試料では支配的な拡散過程が 2 水分子層間拡散であるのに対し、混合試料では 3 水分子層間拡散であることによる可能性が高いとしている。

乾燥密度 1.0 Mg m^{-3} のときの圧縮モンモリロナイト中における Na^+ イオンの拡散挙動に対する塩濃度の影響を検討した。非定常拡散法によって求めた Na^+ イオンの見かけの拡散係数は、NaCl 濃度が 0 から 0.5 M に増加すると、わずかに増加することが分かった。また、拡散の活性化エネルギーは、塩濃度が 0 から 0.1 M に増加すると、活性化エネルギーは 14 から 23 kJ mol^{-1} に増加するが、塩濃度が 0.4 および 0.5 M となると、 17 kJ mol^{-1} に減少することが判明した。一方、この時のモンモリロナイトの底面間隔を X 線回折法によって測定した結果、蒸留水および 0.1 M 未満の NaCl 溶液で膨潤したモンモリロナイトでは 1.88 nm の底面間隔だけが観察されたのに対し、0.1 および 0.5 M の NaCl 溶液で膨潤したモンモリロナイト試料では 1.88 および 1.56 nm の両方の底面間隔が見い出された。著者は塩濃度を変化させた際のモンモリロナイト表面の電気二重層厚さ、圧縮したモンモリロナイトの空隙サイズ及び全拡散に対する空隙拡散の寄与を検討した。その結果、塩濃度の増加に伴う活性化エネルギーの変化は Na^+ イオンの支配的な拡散過程が外表面拡散、層間拡散、空隙拡散の順に変化することに起因するとの解釈を提案した。

これを要するに著者は、圧縮したモンモリロナイト中の放射性核種の拡散に与える、モンモリロナイトに添加した珪砂及び接触する可能性のある地下水の塩濃度の影響について、新知見を得るとともに、それらの現象を説明し得るモデルを提案した。この成果は、原子力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。