

学位論文題名

# Migration of Radionuclides and Characteristics of Water in Bentonite Buffer Material for Geologic Disposal

(地層処分におけるベントナイト緩衝材中の核種移行と  
水の特性に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

地層処分および超ウラン元素(TRU)を含む廃棄物処分の長期安全性評価の信頼性を向上する観点から、人工バリア、特に圧縮ベントナイト緩衝材による核種閉じ込め性能を明らかにすることが重要である。本論文では圧縮ベントナイトに電気化学的手法を適用し、核種の移行挙動について検討した。また、ベントナイト間隙水中の放射性核種の化学形に対する地球化学的計算コード適用の妥当性についても検討を加えた。

多くの核分裂生成物や一部の TRU 元素を含む高レベル放射性廃液はガラス固化され、金属製オーバーパック、ベントナイト緩衝材から構成される人工バリアとともに深地層に処分される。オーバーパックの腐食に伴い、ガラス固化体から溶出した核種は地下水を移行媒体として最終的に生物圏へ到達すると考えられる。緩衝材である圧縮ベントナイトは極めて低い透水性と高い核種吸着性を有している。このため、核種移行過程は拡散支配であり移行挙動の長期予測に適した材料である。このベントナイト中における核種の移行挙動の解明は地層処分および TRU 廃棄物処分の長期安全性評価の信頼性向上に欠かせない。

ベントナイト中における放射性核種の移行媒体として、間隙水とともに表面水や層間水についても検討されている。核種の移行過程を明らかにするために多くの研究者によって収着実験や拡散実験が行われてきた。実験的に得られた分配係数や拡散係数、拡散の活性化エネルギー等をもとに、拡散挙動についても考察されてきた。しかしながら、圧縮ベントナイト中での核種の拡散挙動が十分に解明されていないのが現状である。この理由として、実験方法がバッチ法や見かけの拡散係数と実効拡散係数の測定法に限られていること、移行媒体である間隙水等の水理学的特性や溶液化学が十分に明らかになっていないことが挙げられる。ベントナイト間隙水等に対する熱力学的観点による研究では、表面水や層間水はベントナイトに比較的強く束縛されていることやその自由度がバルク水に比べ制限されていること、この他の水分子も希薄溶液中のものとは異なりやや束縛されていることが報告されている。ベントナイト間隙水等の中での核種の移行は核種の収着特性に依存する。収着特性は間隙水等の pH や酸化還元電位、温度、核種の化学形と密接に関係する。TRU 元素や一部の放射性核種は pH や炭酸イオン濃度に依存してベントナイトによって遅延されにくい陰イオン種になることが予想される。したがって、間隙水等の化学的特性は核種の移行挙動に密接に関係する。廃棄物に含まれる Np-237 は $\alpha$ 放射体であるため放射性毒性が高く、その原子価が V 価の場合、化学的条件によって  $\text{NpO}_2^{+}$  や

$\text{NpO}_2\text{CO}_3$ などの化学形をとる。このためNpは安全評価上重要であるとともに、その移行挙動がベントナイト間隙水等の化学的条件によって大きく影響される可能性がある。

本研究では、ベントナイト中で核種と間隙水等をイオン移動、電気浸透、分散させるために電位勾配を与え、 $\text{Na}^+$ や $\text{Cl}^-$ といったイオンの移行速度や水の移流速度、分散係数、分散パラメータを測定した。間隙水等の移行については溶存ヘリウムをトレーサーとして用いた。これらのデータをもとに核種の移行挙動について検討した。また、Npのような核種の化学形はこれまでは地球化学計算コードを用いて予測されてきたが、コードの適用に当たってベントナイト間隙水が希薄電解質溶液であることが前提とされている。したがって核種の移行挙動を解明するに当たって間隙水に対してどの程度計算コードが適用できるか明らかにする必要がある。そこで同様の実験をNpに対しても行い、 $\text{Np(V)}$ の吸着挙動とコードが示す化学形の妥当性を検討した。

本論文は5章から構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第1章の序論において、本研究の背景と対象であるベントナイト緩衝材について述べるとともに、本研究の目的を説明した。

第2章では、圧縮ベントナイトにおける溶存ヘリウムの移行を検討した。ヘリウムの拡散係数と活性化エネルギーを決定し、その乾燥密度依存性からベントナイト中の拡散挙動について考察した。ヘリウムの拡散挙動は乾燥密度依存性を示さず、バルク水中や水の中での挙動と同様であると考えられる。これはヘリウム原子が他の水和イオンや水分子に比べて小さいため、水素結合した水分子間をくぐり抜けるように移行することを示唆するものである。ヘリウムの拡散係数をもとに緩衝材の長期健全性への影響が懸念されている水素ガスの拡散係数を評価した。

第3章では、電気化学的実験法によってベントナイト中での陽イオンと陰イオンの移行挙動を検討した。イオン移動と電気浸透によってベントナイト中で、単純な化学的挙動を示す $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ および間隙水を移行させ、水理学的パラメータを決定した。これらの結果は圧縮ベントナイト中において $\text{Na}^+$ や $\text{Cl}^-$ は間隙水とは異なる経路を移行していることを示唆するものであった。

第4章では、安全評価上重要なNp-237やSr-90に対して3章で述べた実験法を適用し、これらの移行挙動を明らかにすることを試みた。Sr(II)については地球化学計算コードが示す通り、II価の陽イオンとして移行することが確認された。これに対し、 $\text{Np(V)}$ はトレーサーの化学形( $\text{NpO}_2^+$ 、 $\text{NpO}_2\text{CO}_3$ )にかかわらずベントナイト中において電位勾配の影響を受けないことがわかった。この結果は陽イオン、陰イオンの移行が確認された3章の結果とは異なるものであった。この原因として $\text{Np(V)}$ がベントナイト表面に強く拘束されていることが考えられる。

第5章は結論であり、本研究により得られた結果を総括した。

以上の研究により、圧縮ベントナイトの長期健全性評価上重要な水素ガスの移行を検討する上で有用なヘリウムの拡散挙動を明らかにした。また、ヘリウムを用いて電位勾配下での間隙水の移行を追跡し $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 等のイオンの移行と比較したところ、間隙水とイオンは異なる経路を移行することがわかった。最後に圧縮ベントナイトにおいて $\text{Np(V)}$ は計算コードが示す化学形をとると思われるが、電位勾配を与えることによって、ほとんどの $\text{Np(V)}$ がベントナイトシートのエッジ部分に特異的に吸着されていることを明らかにした。

# 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

## Migration of Radionuclides and Characteristics of Water in Bentonite Buffer Material for Geologic Disposal

(地層処分におけるベントナイト緩衝材中の核種移行と  
水の特性に関する研究)

核分裂生成物や TRU 元素を含む高レベル放射性廃液はガラス固化され、金属製収納容器、ベントナイト緩衝材からなる人工障壁とともに数百メートル以深の地層に処分される。収納容器の腐食に伴い、ガラス固化体から溶出した核種は地下水を移行媒体として緩衝材、深地層を経て生物圏へ到達する地下水シナリオに基づいて移行する可能性が高い。緩衝材である圧縮ベントナイトは、低透水性と高い収着性を有しているため、核種移行過程は拡散支配となり、長期予測に適した材料である。このベントナイト中における核種の移行挙動の解明は地層処分および TRU 廃棄物処分の長期安全性評価の信頼性向上に欠かせない。本論文では、緩衝材の長期健全性に係わるガスの挙動、圧縮ベントナイトの主要な化学種である  $\text{Na}^+$  イオンの移行過程と移行媒体である間隙水の特性、そして放射性毒性が高く代表的な核分裂生成元素である  $\text{Sr}^{2+}$  イオンと、同じく超ウラン元素の  $\text{Np}$  の化学形態や移行挙動を検討した。

ベントナイトにおける核種移行媒体として、間隙水とともに表面水や層間水が考えられる。従来、核種移行過程を明らかにするため収着実験や拡散実験が行われ分配係数や拡散係数、拡散の活性化エネルギー等をもとに、拡散挙動について検討されてきた。しかし圧縮ベントナイト中での核種の拡散挙動が十分に解明されていないのが現状である。この理由として、実験方法がバッチ法や見かけの拡散係数と実効拡散係数の測定に限られること、移行媒体である間隙水等の水理学的特性や溶液化学的性質が明らかでないことが挙げられる。ベントナイト間隙水等の熱力学的研究では、表面水や層間水はベントナイトに比較的強く束縛され、間隙の水分子も希薄溶液とは異なることが知られている。核種移行の支配的な因子であるベントナイトの収着特性は間隙水の pH や酸化還元電位、温度、核種の化学形を決める間隙水組成と密接に関係する。TRU 元素や一部の放射性核種は pH や炭酸イオン濃度に依存して遅延されにくい陰イオン種になる。 $\text{Np-237}$  の原子価が V 価の場合、化学的条件に依存して  $\text{NpO}_2^+$  や  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$  などの化学形をとる。陰イオンの吸

着性能は著しく低いため Np は安全評価上重要であるとともに、その移行挙動が間隙水等の化学的条件によって大きく影響される可能性がある。

本研究では、電位勾配下でベントナイト中の主要な化学種である  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  および  $\text{Np(V)}$  と間隙水をイオン移動や電気浸透により移動分散させ、イオンの移行速度や間隙水の移流速度、分散係数、分散パラメータを測定した。間隙水の移行については溶存ヘリウムをトレーサーとして用いた。これらのデータをもとに核種の移行挙動を検討した。また、Np の化学形はこれまでは地球化学計算コードで評価されてきた。その中で、ベントナイト間隙水が希薄電解質溶液であることが前提とされている。計算コードの適用性を明らかにするため、圧縮ベントナイト中で  $\text{Np(V)}$  の吸着挙動とコードが示す化学形の妥当性を検討した。

本論文は5章から構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第1章の序論において、本研究の背景と研究目的を説明している。

第2章では、圧縮ベントナイト中で溶存ヘリウムの拡散による移行をはじめて明らかにした。ヘリウムの拡散係数と活性化エネルギーを決定した。ヘリウムの拡散は乾燥密度依存性を示さず、バルク水中や氷の中での拡散過程と変わらないとの結果を得た。これはヘリウム原子が他の水とイオンや水分子に比べて小さく、水分子間をくぐり抜け移行することを示唆している。ヘリウムの拡散係数をもとに、緩衝材の長期健全性に影響を与えることが懸念されている水素ガスの拡散係数を評価した。この結果は、ベントナイト緩衝材の長期健全性を評価する上で有用なものである。

第3章では、放射化学的手法と電気化学的実験法によって、電位勾配下でベントナイト中の主要なイオンで化学的に単純な  $\text{Na}^+$  と陰イオンである  $\text{Cl}^-$  イオン、および電気浸透により間隙水を移行させ水理学的パラメータを決定した。これらの結果は圧縮ベントナイト中において  $\text{Na}^+$  や  $\text{Cl}^-$  は間隙水とは異なる経路を移行することを強く示唆することが分かった。

第4章では、安全評価上重要な  $\text{Np-237}$  や  $\text{Sr-90}$  に対して3章で述べた実験法を適用し、これらの移行挙動を明らかにすることを試みた。Sr(II)については地球化学計算コードが示す通り、 $\text{Sr}^{2+}$ 陽イオンとしての移行が確認された。Np(V)は化学形 ( $\text{NpO}_2^+$ 、 $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ ) にかかわらずベントナイト中において電位勾配の影響を受けないことがわかった。この結果は陽イオン、陰イオンとしての移行を確認した3章の結果とは異なるものである。この結果は、Np(V)が間隙水中にほとんど存在せず、大半が内圏錯体の形成により表面に強く吸着されていることを強く示唆する重要な結果を得たものと評価できる。

第5章は結論であり、本研究により得られた結果を総括した。

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に用いられる圧縮ベントナイトの主要な化学種である  $\text{Na}^+$  イオンは、モンモリロナイトシート層間や外表面を介して移動することを明らかにした。Np(V)は陰イオン形態の  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$  であっても大半がシートに強く吸着され内圏錯体を形成することを明らかにした。これらの新発見は、原子力工学に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。