

氏名	ささがわ つよし		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成30年3月27日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)量子エネルギー工学専攻		
学位論文題目	地層処分システムにおける過飽和ケイ酸の動的挙動の評価とその核種閉じ込めへの活用に関する基礎的研究		
指導教員	東北大学教授 新堀 雄一		
論文審査委員	主査	東北大学教授 新堀 雄一	東北大学教授 佐藤 修彰
		東北大学教授 秋山 英二	東北大学准教授 桐島 陽
		東北大学講師 千田 太詩	

## 論文内容要旨

### 第1章 緒論

わが国において、高レベル放射性廃棄物およびTRU廃棄物を地下300m以深の深地層に処分することが計画されている。処分場の健全性は工学的に最低でも1000年保障される一方で、廃棄物の線量評価から地層処分システムの安全評価は10万年程度を見積もる必要がある。そのため、処分場から地下水に放射性核種が漏出することを前提として、地下水シナリオと呼ばれる放射性核種が地下水を移行して、人間の生活圏に接近するシナリオを検討・評価することが重要である。本研究では、下図のような処分場建設に使用されるセメント系材料に起因するケイ酸の再分配現象に着目した。

セメント系材料に地下水が接触すると地下水が高アルカリ化し(最大pH13程度)、周辺の岩盤などからその主要成分であるケイ酸を溶出させる。この高アルカリケイ酸含有地下水は、下流の地下水との混合によりpHが低下する(pH $\approx$ 8)とともにケイ酸の溶解度も低下し、溶解していたケイ酸が過飽和状態となり、周囲に析出したり、重合してコロイドを形成したりすることが考えられる。このようなケイ酸の析出現象が長期間に亘って起こると、地下水流路を狭め、最終的に流路を閉塞させることが予想される。ケイ酸析出による流路の閉塞は、放射性核種の地下水移行に対して大きな遅延効果をもたらし、地層処分システムに対してこれまで見積もられていたよりも長い期間に亘り処分場周辺に放射性核種を保持できる可能性が考えられる。そこで、本研究では過飽和ケイ酸の析出による流路の閉塞効果を評価することを目的として、実験による過飽和ケイ酸の析出速度定数の評価、

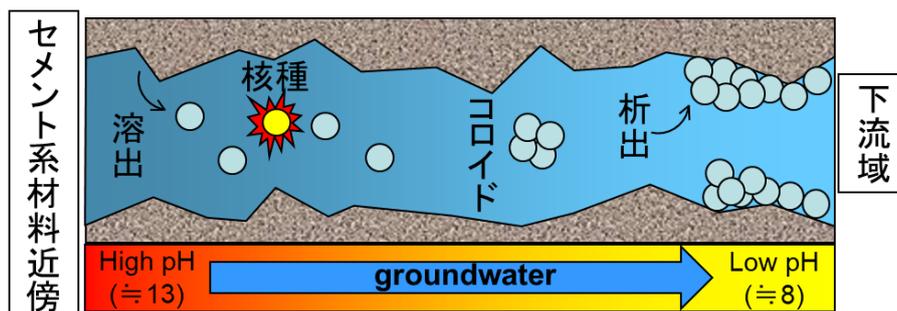


図 ケイ酸の再分配

過飽和ケイ酸の析出による流路閉塞挙動の試算を試みた。析出実験に用いる固相は、処分場周辺の岩盤亀裂表面を覆う非晶質シリカと処分坑道内の埋め戻し材の一部として用いられる Na 型ベントナイトを用いた。なお、ベントナイトとはモンモリロナイトを主成分とする粘土の総称であり、モンモリロナイト粒子が層状構造を有することにより、高膨潤性に伴う低透水性や核種吸着の特徴を持つため、放射性廃棄物処分場における利用が計画されている。

## 第2章 非晶質シリカへの過飽和ケイ酸の析出挙動

過飽和ケイ酸の析出実験には、前述のように岩盤亀裂が非晶質であることに加え、地下の膨大な比表面積を再現するために、固相として比表面積の大きい粉末状の非晶質シリカ (BET(Brunauer, Emmett, Teller)比表面積( $N_2$ ガス):  $237.68 \text{ m}^2/\text{g}$ )を用いた。実験は、析出挙動を精緻に評価するためバッチ式にて行い、方法は以下に従った。まず、濃度を調整したケイ酸溶液を用意し、固相試料(非晶質シリカ)を溶液に加え、pH 緩衝液、硝酸を加え pH を 8~10 に調整し(溶液の全量は 250 ml)、実験を開始した。実験中、攪拌羽を用いて回転速度 300 rpm にて液相と固相を攪拌し、溶液内に外気から二酸化炭素が溶解しないように湿った窒素を通気し続けた。実験開始後、所定の時間毎に適量をサンプリングし、 $0.45 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターを用いてサンプルから液相のみを分離した。分離した液相中のケイ酸の定量はモリブデンイエロー法と ICP-AES を用いた。モリブデンイエロー法では、本研究において水溶性ケイ酸と定義する低重合度のケイ酸の濃度を定量し、ICP-AES では、液相中の水溶性ケイ酸およびコロイド状ケイ酸を合わせた全ケイ酸濃度を定量した。そして、ICP-AES とモリブデンイエロー法による測定結果の差分をコロイド状ケイ酸の濃度と定義し、定量した。固相へ析出したケイ酸は、実験開始前のケイ酸濃度から所定の時間毎の ICP-AES の結果を差し引くことで算出した。実験のパラメータとして、固相添加量、初期過飽和濃度(1~10 mM)、温度(288~323 K)、pH(8~10)、溶存陽イオン( $\text{Na}^+$  :  $>0.01 \sim 0.6 \text{ M}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  :  $0 \sim 14 \text{ mM}$ )を考慮した。

実験の結果、全ての実験において時間の経過とともに過飽和ケイ酸(水溶性ケイ酸)が減少し、固相へ析出することを確認した。固相添加量が少なく、初期過飽和濃度が大きいほど、コロイド状ケイ酸が生成しやすいことも観察された。また、過飽和ケイ酸の析出速度は固相添加量、すなわち、固相の表面積に比例することが示された。初期過飽和濃度をパラメータとした実験から算出された見かけの析出速度定数は予め初期過飽和濃度を考慮した定義を用いて整理し、その値は、 $1.31 \sim 2.84 \times 10^{-10} \text{ m/s}$  (pH 8, 温度 298 K, 初期過飽和濃度 2~8 mM)の範囲に収まることが示された。次に、処分場の建設が予定される地下環境は深いほど温度が高いことを考慮し、過飽和ケイ酸の析出挙動の温度影響について評価した結果、過飽和ケイ酸の析出速度は、温度が増加するほど増加する傾向を示し、その見かけの活性化エネルギーは  $33.1 \text{ kJ/mol}$  と算出された。このことは、およそ 320 K と推定される地下深部(1000 m)において過飽和ケイ酸の析出は進みやすいことを意味する。また、過飽和ケイ酸の析出

領域として pH 8~10 を考慮すると、見かけの析出速度定数はこの範囲において pH に影響されないことが示された。これは、pH の上昇によって、液相中の水酸化物イオンの増加に伴うケイ酸析出の促進効果と、固相表面の負電荷増加に伴うケイ酸分子と固相表面の反発増大によるケイ酸析出の抑制効果の競合によって、見かけ上ケイ酸の析出速度定数は増加しなかったと推察される。また、海水系地下水やセメント溶脱液に多く含まれる Na<sup>+</sup> (NaCl : 0~0.6 M) や Ca<sup>2+</sup> (CaCl<sub>2</sub> : 0~14 mM) の影響を評価した結果、見かけの析出速度定数は、これらの電解質を添加していない場合と比較して、Na<sup>+</sup> 0.6 M の条件下において約 3 倍に増加し、Ca<sup>2+</sup> 14 mM の条件下において約 2.7 倍に増加することが示された。これは、液相中に多量の電解質が溶解することで、固相表面の電気二重層が圧縮されて固相とケイ酸分子間の静電的な反発が抑えられた結果、過飽和ケイ酸の析出が促進されたと考えられる。さらに、FIB (Focused Ion Beam) と TEM (Transmission Electron Microscope) を用いた固相試料の断面観察より、過飽和ケイ酸は粒子表面の微細な亀裂(深さ約 100 nm)を埋めるような析出をするとともに、粒子外表面にも析出することが確認できた。

### 第3章 Na型ベントナイトへの過飽和ケイ酸の析出挙動

処分坑道内の埋め戻し材を想定し、固相試料に Na 型ベントナイトを用いた析出実験を行った。実験はベントナイトの膨潤性が低下する海水系地下水を想定し、溶液の NaCl 濃度を 0.6 M に調整して行った。実験方法は第2章と同様である。その結果、前章で述べた非晶質シリカを用いた過飽和ケイ酸の析出と同じように、過飽和ケイ酸が減少し、固相へ析出することが確認され、コロイド状ケイ酸生成の挙動も、初期過飽和濃度が大きく、固相添加量が少ないほど多く生成した。また、固相添加量の増加に従い、析出速度も増加し、固相添加量 1~10 g において析出速度が固相添加量に比例することが確認された。そして、pH 8、温度 298 K、初期過飽和濃度 1~10 mM における見かけの析出速度定数は  $3.59\sim 6.18\times 10^{-10}$  m/s の範囲に収まることが示された。このとき用いた比表面積は、モンモリロナイトの層間に対してケイ酸分子が侵入しづらいことを考慮して、層間の表面積を含めない N<sub>2</sub> ガスを用いた BET 法による比表面積(19.17 m<sup>2</sup>/g)を用いた。析出挙動に対する温度の影響については、非晶質シリカを用いた場合と同様に温度の増加に伴い見かけの析出速度定数も増加した。ただし、このとき得られた見かけの活性化エネルギーは 8.9 kJ/mol であり、非晶質シリカを用いた場合と比較して小さな値となった。これは、過飽和ケイ酸が固相へ析出に至る過程における吸着の過程が温度増加によって抑制されたためであると考えられる。析出挙動に対する pH の影響については、非晶質シリカを用いた場合と異なり、pH の増加 (pH 8 → 10) とともに見かけの析出速度定数は 2~3 倍増加する傾向を示した。これは、モンモリロナイト粒子の負電荷が pH 8~10 において変化しにくいことから、固相表面とケイ酸分子間の静電的な反発による析出の抑制効果があまり現れなかったことが要因として考えられた。

#### 第4章 過飽和ケイ酸の析出挙動による流路閉塞効果の試算

実験から得られた見かけの析出速度定数を用いて、過飽和ケイ酸の析出による流路狭隘過程の試算を行った。岩盤亀裂(平行平板)への過飽和ケイ酸の析出を想定した試算においては、一次元移流拡散方程式を基礎方程式として、ケイ酸析出による流路幅減少に伴う流量の変化と、流路全体の浸透率を考慮して、流路幅の減少過程を評価した。試算の結果、過飽和ケイ酸の析出に伴い流路幅は、始めの約9割は直線的に減少し、その後、流路の閉塞に向かって漸近的に減少することが示された。これは、流路幅の減少に伴う、流量(流速)の減少および、ケイ酸の供給が減少したことに起因する。これらの結果から、流路幅の減少速度に対して見かけの析出速度定数や初期過飽和濃度、流速が大きな影響を及ぼすことが確認された。保守的な評価として、初期過飽和濃度 1 mM, 流速 5 m/year, 見かけの析出速度定数  $0.99 \times 10^{-10}$  m/s, 初期流路幅 0.1 mm において、過飽和ケイ酸の析出により 2000 年の間に流路幅の約9割が閉塞することが示された。このことから、地層処分場の安全評価上重要な期間において、過飽和ケイ酸の析出に伴う十分な流路の狭隘が起りうることを示した。

さらに、処分坑道内の埋戻し材への過飽和ケイ酸の析出による間隙率の減少から浸透率の時間変化を試算し、岩盤亀裂の場合と比較した。今回は簡易的な試算としたため、間隙率の減少に伴う比表面積の変化は考慮せずに試算を行った。その結果、埋め戻し材を想定した多孔質体の浸透率は岩盤亀裂の場合と比較して、より速やかに減少し、浸透率 0 に漸近することが確認された。これは、岩盤亀裂に対して埋戻し材の方が単位体積当たりの比表面積が  $10^3$  倍程度大きいためである。

#### 第5章 結論

本研究は、地層処分場周辺の pH 勾配に起因するケイ酸の再分配による流路閉塞の可能性について検討した。固相共存下における過飽和ケイ酸の析出挙動を処分場の周辺環境に予想される重要なパラメータについて系統的な実験を行った結果、過飽和ケイ酸の析出挙動に対する初期過飽和濃度、温度、pH、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ の影響についてこれらの基盤的な知見を整理することができた。さらに、実験から得られた見かけの析出速度定数と一次元移流拡散方程式を基礎とした岩盤亀裂幅の時間変化の試算を行い、処分場の安全評価上重要な期間において流路がほぼ閉塞されることを示した。埋め戻し材を想定した多孔質体の浸透率の変化についても簡易的な試算を行い、岩盤亀裂と比較して非常に短期間に浸透率が減少することを示した。以上より、本研究は過飽和ケイ酸の析出による流路閉塞が処分場の安全評価上重要な期間に起り得ることを明らかにし、処分場の安全評価においてこれまで想定されていたよりも長い期間に亘って、処分場周辺に放射性核種を閉じ込めることができる可能性を示した。今後、実規模や実環境を想定した検討を展開することによって、さらに本研究の適用性を高めていく必要がある。

# 論文審査結果の要旨

わが国では、高レベル放射性廃棄物および TRU 廃棄物の処分において地下 300 m 以深の深地層を利用することが計画されており、その処分場の建設には、地下水の止水や人工バリアそのものに多量のセメント材料が必要とする。これらセメントはその成分の溶出により地下水の pH を 13 まで上げることが知られており、地層処分の安全評価の観点からは、処分場およびその周辺岩盤に及ぼすセメント成分の影響を十分に検討する必要がある。そこで、本論文は、セメント成分による高 pH 化による地下環境におけるケイ酸成分の再分配に着目し、その核種閉じ込めの効果を評価したものであり、全編 5 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本論文の背景および目的を述べている。

第 2 章では、非晶質シリカへの過飽和ケイ酸の析出挙動について検討した。ここでは、高 pH の地下水によって溶出したケイ酸が周囲の地下水(pH8 程度)と混合することにより過飽和となること、また、流路の表面は非晶質なシリカが層を成していることを想定し、地下環境における過飽和濃度、固相表面積、温度、pH および共存イオンの条件を実験パラメータとして、固相への過飽和ケイ酸の動的挙動を追跡した。その結果、何れの条件においても、過飽和ケイ酸の析出がコロイド生成に比較して有意に進行することが示された。また、その析出状況は集束イオンビームによる加工を施した後の走査型電子顕微鏡観察により初めて確認することに成功した。さらに、温度、Na イオンおよび Ca イオンは、見かけの析出速度定数を  $10^{-10}$  m/s オーダーの範囲において上昇させ、過飽和ケイ酸の析出による流路の閉塞効果を促進することを見出した。

第 3 章では、Na 型ベントナイトへの過飽和ケイ酸の析出挙動について検討した。同ベントナイトは処分坑道の埋め戻しの材料の一部として利用される。実験においては、処分環境においてケイ酸の析出挙動に影響が大きいと考えられる要因、すなわち、固相添加量(表面積)、初期過飽和濃度、温度および pH をパラメータとし、各々の条件における見かけの析出速度定数を評価した。その結果、非晶質シリカを固相とする場合と同様に見かけの析出速度定数は  $10^{-10}$  m/s のオーダーに収まることが明らかになった。また、析出反応の見かけの活性化エネルギーは 8.9 kJ/mol と低く、先行研究における Ca 型ベントナイトへの析出速度のそれにほぼ等しい値となった。ベントナイトの場合、固相端部への析出が支配的であり、負の温度相関を持つ端部への吸着過程と正の温度相関を持つ脱水過程が複合的にケイ酸の析出を律速していることが示唆された。

第 4 章では、過飽和ケイ酸の析出による流路閉塞効果の試算として、一次元移流拡散方程式に基づいて過飽和ケイ酸の析出による流路幅変化をモデル化し、本研究にて取得した見かけの析出速度定数を用いて析出による流路の狭隘化および閉塞を定量化した。その結果、流路幅は、元の流路幅の 1 割程度になるまでは直線的に減少するとともに、それ以降は流路幅 0 mm に漸近しながら緩やかに減少した。また、初期過飽和濃度が大きく、見かけの析出速度定数が大きいほど流路が閉塞するまでの時間が短くなることが確認された。オーバーパックの健全性が保障される 1000 年を目安にすると、初期過飽和濃度が 5 mM 以上、および初期流速が 5 m/year 以上の場合において、1000 年以内に 0.1 mm の流路幅がほぼ閉塞することが示された。加えて、初期過飽和濃度 1 mM や流速 0.5 m/year のような保守的な試算においても、約 2000 年で流路はほぼ閉塞された。さらに、過飽和ケイ酸は流入部から約 3 m 以内でほぼ全て析出することが明らかになった。

第 5 章では、結論として、本論文から得られた成果について総括している。

以上要するに、本論文は、放射性廃棄物の地層処分システムについて、セメントによる処分場周辺の局所的な高 pH 化がケイ酸の再分配を促進し、流路の閉塞を通じて地層処分の核種閉じ込め性をさらに向上させることを明らかにしたもので、放射性廃棄物の処分に関連する原子力バックエンド分野および量子エネルギー工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。