

氏名	たむら なおゆき 田村直之
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	令和3年3月25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	浅地中処分における硫酸イオンや炭酸イオンの共存を考慮した CSHゲルへのセシウムの収着挙動の評価
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 秋山 英二 東北大学教授 桐島 陽 東北大学准教授 金 聖潤 東北大学准教授 千田 太詩

論文内容要旨

第1章 緒論

放射性廃棄物の処分では、種々の影響事象の想定に対して処分システムが頑健性を有していることに加えて、影響事象によって処分システムに生じるかもしれない時間的変遷に対する理解を深めることが安全評価の信頼性向上には重要である。これまでの研究の中では、放射性廃棄物処分施設の建設に用いられるセメント系材料が地下水と接触すると、NaやKの溶解によって周辺環境を高アルカリ性とすると共に、セメントペーストの主成分であるカルシウムシリケート水和物(以下、CSHゲル)が、非調和溶解によってCa/Si比を緩やかに低下させながら溶解(溶脱劣化)していくことが想定されている。一方で、周辺岩盤においては、岩盤を構成するケイ酸がセメント系材料によって高アルカリ化した地下水に溶解することで、アルカリ変質(セメント系材料と岩盤の化学的相互作用)が生じることも想定される。しかしながら、溶解したケイ酸とセメント系材料由来のCaが反応し、二次鉱物として低Ca/Si比(0.4程度)なCSHゲルが冠水環境下にある処分施設近傍の岩盤中に生成することで、透水性の低下や核種収着性能(以下、収着性)といったバリア機能を発現することも期待される。すなわち、処分システムを構成するバリア材(セメント系材料や岩盤)に生じるこれらの化学的変質による時間的な変化は、安全機能(透水性や収着性)を一意的に劣化させることを意味するとは限らず、むしろ処分システム全体の性能を向上させる可能性もある。したがって、埋設処分環境に生じるセメント系材料と岩盤の化学的相互作用と、処分システムの安全機能(透水性や収着性)の時間的な変化を関連付けて評価することは重要である。

本研究は、浅地中処分環境下で共存が想定される代表的なアニオンである炭酸イオンおよび硫酸イオンについて、CSHゲルとの化学的相互作用およびそれに起因するセシウムの収着挙動の変化を試験的に調べ、従来の地下水を介したセメント系材料や岩盤の化学的変質に加えて、アニオンの共存によってCSHゲルに更なる変化が生じた場合でも、セシウムの移行抑制に効果があることを定量的に示したものである。

第2章 試験方法

本章では、 NaHCO_3 共存系あるいは Na_2SO_4 共存系（以下、共存 Na 塩と呼称する）における Cs や Ba の収着挙動を評価するために実施した収着試験の試験手順・試験条件の設定を示した。ここで Ba は硫酸塩の検討の際に Cs との比較のために用いた。本研究では、先行研究で実施された NaCl 共存系における CSH ゲルの安定性、および Cs 収着試験の結果を適宜参照しながら検討したため、踏襲した先行研究の手法についても述べた。また共存 Na 塩の添加濃度は 100 mM, 300 mM, 500 mM を基本とし、共存タイミングは CSH 生成時に共存させた条件（Case 1）と、所定期間 CSH を純水中で養生した後に共存 Na 塩を添加した条件（Case 2, 3）とした。また、これらの試験条件と埋設処分環境の状態設定の関係性の想定例を示した。

第3章 NaHCO_3 共存系における CSH ゲルへの Cs の収着挙動の評価

本章では、 NaHCO_3 共存系における CSH ゲルに対する Cs の収着率や液相の変化を評価した。収着試験は、CSH ゲルの初期 Ca/Si 比、Case 条件（CSH ゲルの養生期間と NaHCO_3 共存系のタイミング）、および NaHCO_3 濃度をパラメータ条件として実施した。

試験結果から、Cs の収着率は、Case 条件によらず CSH ゲルが完全に炭酸化し得る NaHCO_3 濃度付近までは増加し、それ以上の NaHCO_3 濃度では緩やかに減少した後に、著しく減少し Fumed Silica に対する Cs の収着率相当に漸近することが確認された。これらの変化の傾向は、いずれの初期 Ca/Si 比でも見られたが、初期 Ca/Si 比が低い条件ほど、低い NaHCO_3 濃度で収着性が著しく減少した。これらから、CSH ゲルの炭酸化によって CaCO_3 が副次的に生成し、CSH ゲルの Ca/Si 比の低下が生じることで、一旦は Cs の収着率の増加が生じたが、NaCl 共存系でも見られた Na イオンとの収着競合の影響が強まることによって緩やかな減少に転じ、さらに Ca/Si 比が著しく低下した後は高い収着性を喪失して Fumed Silica 程度の収着性となったものと評価された。なお、岩盤中で生成する低 Ca/Si 比な CSH ゲルに対しては、Fumed Silica 程度に至る収着性の低下を考慮しても収着分配係数は 10 ml/g 以上であった（図 1）。

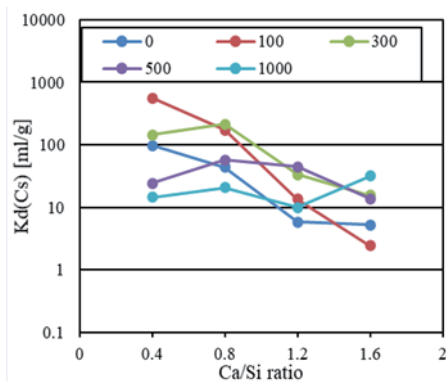


図 1 NaHCO_3 共存系における Cs 収着分配係数の変化 (Case1)

液相組成の分析結果からは、 NaHCO_3 濃度の上昇に伴い Ca 濃度は低下し、逆に Si 濃度は増加することが示された。これは CSH ゲルと NaHCO_3 由来の炭酸イオンが反応し、副次的鉱物として CaCO_3 が形成（CSH ゲルの炭酸化）され、また CSH ゲルの Ca/Si 比の著しい低下によって Si が溶出したためと想定された。また、初期 Ca/Si 比 1.2 および 1.6（高 Ca/Si 比条件）の pH は、最大 $\text{pH} \geq 13$ まで上昇し、CaO 単体と NaHCO_3 溶液を混合した場合の上昇傾向と整合していたことから、CSH ゲルの Ca と炭酸イオンが反応し、同時に生成した NaOH が解離する反応により、pH 上昇が生じたと考えられる。

以上の結果より、 NaHCO_3 共存系においては、 NaHCO_3 濃度 300~500 mM といった高濃度の Na イオンが共存し Cs に対する収着競合が想定される環境においても、CSH ゲルの Ca/Si 比の低下によって Cs の収着性は増加す

る可能性が示された。実際の地下環境において二次鉱物として生成する CSH ゲルに対しても、継続的に降水系地下水中の NaHCO_3 成分が供給されることで、CSH ゲルの Ca/Si 比の低下が緩やかに生じ、それに応じて Cs の収着性はさらに上昇していくと考えられる。なお、浅地中処分深度で想定される降水系地下水の Na イオンや無機炭酸イオン濃度は 0.1~1 mM 程度であり、本試験条件は、Na の収着競合、および炭酸イオンによる CSH ゲルの Ca/Si 比低下と付随する pH の上昇を過剰に評価した状態に相当する。

第4章 Na_2SO_4 共存系における CSH ゲルへの Cs および Ba の収着挙動の評価

本章では、 Na_2SO_4 共存系における CSH ゲルに対する Cs の収着率や液相の変化を試験的に評価した。収着試験は、CSH ゲルの初期 Ca/Si 比、Case 条件（CSH ゲルの養生期間と Na_2SO_4 共存のタイミング）、および Na_2SO_4 濃度をパラメータとして実施した。また、収着挙動の比較として、Ba を用いた収着試験を併せて実施した。

試験結果からは、Cs の収着率は、Case 条件によらず Na_2SO_4 濃度の増加に伴い一意的に減少することが確認された。その減少傾向は、初期 Ca/Si 比 0.8 では一旦大きく減少した後に、緩やかな減少に転じたが、初期 Ca/Si 比 0.4, 1.2, 1.6 では緩やかな減少傾向のみであった。当初は、第3章で示したように NaHCO_3 共存系で確認された Ca/Si 比の低下に伴う収着率の上昇が、 Na_2SO_4 共存系においても生じることが予想されたが、収着試験結果からは、そのような収着率の上昇は観察されず、むしろ NaCl 共存系の同 Ca/Si 比条件と同様に緩やかに低下していた。 Na_2SO_4 共存系における CSH ゲルの Ca/Si 比の低下は、 NaHCO_3 共存系に比較して、顕著に緩慢であった可能性がある。なお、岩盤中で生成する低 Ca/Si 比な CSH ゲルに対しては収着分配係数はいずれの条件でも 10 ml/g 以上であった（図2）。

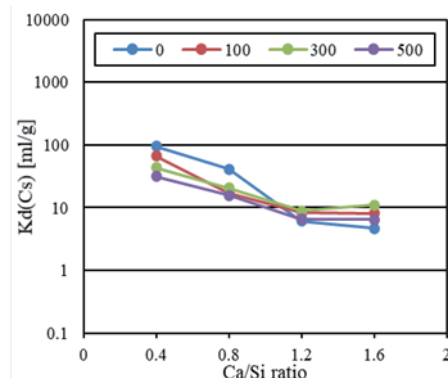


図2 Na_2SO_4 共存系における Cs 収着分配係数の変化 (Case1)

液相組成の分析からは、初期 Ca/Si 比、Case 条件や Na_2SO_4 濃度に依存せず、Ca 濃度はほぼ一定に保たれたのに対し、Si の溶存はほとんど確認されなかった。また、初期 Ca/Si 比 1.2 および 1.6（高 Ca/Si 比条件）の pH は、最大 $\text{pH} \geq 13$ まで上昇し、CaO 単体あるいは高 Ca/Si 比の CSH ゲルに NaHCO_3 を共存させた場合の上昇と同様の傾向となった。 Na_2SO_4 共存系において、CSH ゲルの Ca と硫酸イオンが反応した場合に生成される NaOH 量は NaHCO_3 共存系の 2 倍と想定されることから、pH 上昇傾向が同等であったことは、 Na_2SO_4 共存系における CSH ゲルの Ca/Si 比の低下が NaHCO_3 共存系に比較して緩慢であった可能性を支持する。

さらに Ba の見かけの収着率の変化も評価した。初期 Ca/Si 比 0.4, 0.8, 1.2 では Case 条件によらず Ba の見かけの収着率は 100 mol% であったが、初期 Ca/Si 比 1.6 では Na_2SO_4 濃度の増加に伴い 100 mol% に漸近した後に、緩やかな減少に転じる傾向が確認された。本試験で設定した Na_2SO_4 共存濃度では、全ての Ba が BaSO_4 として沈殿することで、どの初期 Ca/Si 比でも見かけの収着率は 100 mol% となると思われたが、一部の Ba は CSH ゲルに収着していたことで、共存 Na による収着競合の影響を受け、見かけの収着率が低下した可能性が示唆された。また、Ba の収着試験における液相分析からは、Ca, Si, pH について Cs を用いた場合との明確な差異は認められなかった。このことは、 BaSO_4 の生成が高濃度の Na_2SO_4 が共存する系における CSH ゲルの Ca/Si 比低下に与える

影響は小さい可能性を示唆する。さらに、Ba 収着試験後の CSH ゲルを湿潤状態のままラマン分光分析に供した。Q² ピーク位置には、Na₂SO₄ 共存系において生成した副次的な鉱物によるものと思われるピークが重畳したため、Q¹/Q² 比の定量的な変化を示すことはできなかったが、初期 Ca/Si 比 1.2 および 1.6 (高 Ca/Si 比条件) では、Na₂SO₄ 濃度 300 mM においても、Q¹ ピークが有意に確認され、Ca/Si 比が 1.0 を下回るような著しい Ca/Si 比の低下は生じていなかったことがラマン分光からも推察された。

第5章 結論

本論文においては、炭酸イオンおよび硫酸イオンが、CSH ゲルおよびその Cs 収着率の変化に与える影響を試験的に示し、埋設処分環境において NaHCO₃, Na₂SO₄ の共存を想定した Cs の収着性評価に必要な知見を整備した。このことは、先行研究で得られていた NaCl 共存系の知見と合わせて、高濃度の種々 Na 塩が共存した場合も考慮した収着性の頑健性評価につながり、覆土 (閉鎖) 以降の Cs 地下水移行評価の信頼性向上に資する。また、帯同するアニオンの性質によって異なった Cs 収着率の変化に与える影響の差異を定量的に示したことは、廃止措置に至るまでに要求される収着性変化の監視に対して、優先的に考慮すべき重要な影響項目の整理・抽出に資する基礎的知見を与える。さらに、本研究の総括として、図 3 に示すように、得られた Cs 収着分配係数をもとに、天然バリアに期待される収着性の頑健性評価への適用を検討した。

いま、浅地中の評価事例を参考に、保守的に移行距離 20 m に設定された岩盤中の Cs-137 の移行評価を考える。地下水流速を 1 m/y, 岩の密度を 2.7 kg/m³, 間隙率を 0.44 とすると、Cs-137 の半減期が約 30 年であるため、放射能の減衰割合は、収着分配係数が 10ml/g (0.01 m³/kg) で約 8.8×10⁻⁸ となる。したがって、

岩盤中で生成する低 Ca/Si 比な CSH ゲルに対しては収着分配係数がいずれの共存 Na 塩条件でも 10 ml/g 以上であったことから、仮に二次的な CSH ゲルの生成および共存アニオンによる変化を想定したとしても、岩盤中における Cs-137 の著しい減衰を期待できる状態が継続する可能性は高いと考えられる。なお、核種移行の観点からは、収着性の変化に加え、CSH ゲル等の固相の析出による間隙や透水性の減少があり、本研究の中で得られた pH の上昇に係る知見を、それらと統合する検討により処分システム全体の性能変化を評価することが今後重要になる。

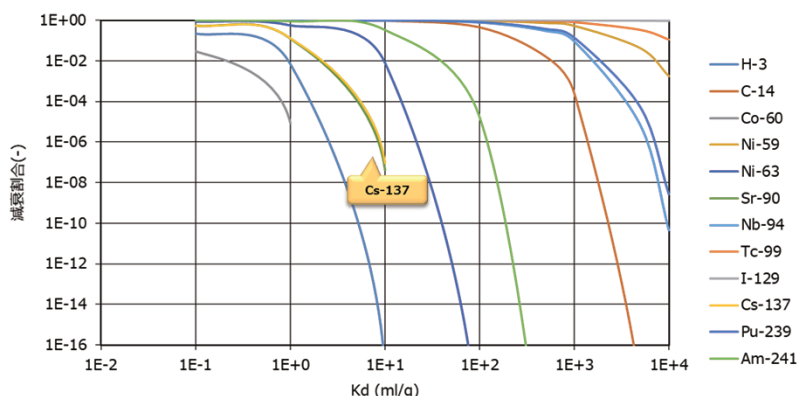


図 3 Cs-137 の減衰割合 (収着分配係数と岩盤 20m 中の移行時間の遅延による減衰) ※減衰割合は(1/2)^(移行時間/半減期)

論文審査結果の要旨

放射性廃棄物の最終処分形態の一つである浅地中処分は、コンクリートピットを比較的浅い地中に設置し、低レベル放射性廃棄物の処分に用いられ、約 300 年の管理を要する。本論文は、この処分形態におけるセメントの主成分であるカルシウムシリケート水和物 (Calcium Silicate Hydrate, 以下、CSH と呼称) と代表的放射性元素であるセシウム (Cs-137) との化学的相互作用について、硫酸塩および炭酸塩の共存の効果を実験的に調べ、処分システムにおける放射性物質の移行抑制の効果を定量的に評価したものであり、全編 5 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、本論文の背景および目的を述べている。

第 2 章では、実験手法の詳細について整理している。本研究では、これまでのセメント化学で扱われている手法とは異なり、浅地中では表層地下水によってセメント成分である CSH が常に冠水環境にあることに着目している。そこでは、CSH の調整において乾燥過程を経ないこと、また長期に亘る冠水に伴う CSH の変質により Ca 成分の溶出を考慮すること、さらに、廃棄体成分および自然環境条件から処分場に流入し得る硫酸イオンおよび炭酸イオンの量から設定濃度を定めるなど、これまででない視点から実験条件を整理している。

第 3 章では、 NaHCO_3 共存系における CSH ゲルへの Cs の収着挙動について調べ、液相での NaOH 生成による pH の増加および固相での炭酸カルシウム (CaCO_3) の形成による Ca/Si モル比の減少により、CSH ゲルへの Cs の収着率が上昇することを明らかにしている。また、 CaCO_3 の形成は、CSH ゲルの表面を被覆することなく、析出物として点在することを走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光より示している。加えて、炭酸イオンが過剰となり完全に Ca と反応すると、Cs と固相との相互作用はアモルファスシリカと同様になることも確認している。

第 4 章では、 Na_2SO_4 共存系における CSH ゲルへの Cs の収着挙動をバリウム (Ba) とも対比しながら調べている。ここで Ba は Cs-137 の安定元素となり、Cs の崩壊により生成する。したがって、CSH ゲルに収着した一価の陽イオンである Cs は、その半減期に従って 2 価の Ba イオンに変化することから、CSH ゲルと Ba イオンとの相互作用にも着目している。実験結果より、 Na_2SO_4 が共存した場合の CSH の Ca/Si モル比の低下は、Cs の収着性の観点からは炭酸イオンの共存系に比較して小さいこと、また、僅かな Ca/Si モル比の低下と二水和石膏の形成があっても、液相には NaOH の生成により pH の上昇し、それは炭酸イオンの共存系と同程度になることを明らかにした。さらに、Ba の場合、Cs よりも高い収着率を示すことを確認している。

第 5 章では、結論として、得られた実験結果を基に、各実験条件での CSH ゲルへの Cs の収着現象が核種移行に及ぼす効果を定量的に整理し、成果を総括している。

以上要するに、本論文は、浅地中処分において共存を考慮する必要のあるアニオンについて、セメントの主成分とセシウムとの相互作用を実験的に調べ、セメント系材料が劣化してもセシウムの移行抑制に効果があることを定量的に示したものであり、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。