

学位論文題名

Electrokinetic Study of Migration of Ions and Water in Water-saturated, Compacted Sodium Montmorillonite

(水で飽和した圧縮 Na 型モンモリロナイト中のイオンおよび水の移行に関する電気化学的研究)

学位論文内容の要旨

原子力発電の利用に伴い発生する放射性廃棄物の安全な処分技術の確立は、原子力の恒久的な利用および世代間倫理の面で欠くことができない。高レベル放射性廃棄物の地層処分において、人工バリア材の一つとしての利用が検討されているベントナイト緩衝材中の拡散現象解明は、様々な地質環境に応じた安全評価およびその高度化のために重要である。ベントナイト緩衝材の優れた核種閉じ込め特性は主要構成鉱物であるモンモリロナイトに起因する。そこで本研究は、精製した圧縮 Na 型モンモリロナイト中の陽イオン、陰イオンおよびそれら化学種の移行媒体である水の移行過程解明の一環として、電位勾配下における移行挙動から、新知見を提示することを目的とした。

第 1 章では、はじめに放射性廃棄物の発生とその処分概念について紹介した。次にベントナイト緩衝材中のイオンの拡散現象について、従来の実験方法とその課題や問題点について触れ、拡散過程解明に関する研究の現状を整理した。また本研究と関連のある研究例を紹介した。最後に本研究の目的を示すとともに、各章での着眼点について (1) 核種移行媒体としての水 (2) イオンの移行に与えるモンモリロナイト密度の影響 (3) イオンの移行に与える NaCl 濃度の影響の 3 点とした。

第 2 章では、核種移行媒体としての水の特性について、界面動電学的観点から検討した。電位勾配下における水のカソード側への流れである電気浸透現象を、水のトレーサー H_2^{18}O を用いて観測する実験を行った。得られた濃度分布を移流分散型の式の解で最適化することで移流速度および分散係数を取得した。さらにカソード側へ流出した水量を測定した。両者の結果を比較したところ、移流速度および空隙率から予想される流出量と、実測した流出量が一致し、圧縮 Na 型モンモリロナイト中の全ての水が核種移行に関与していることを明らかにした。また力学的分散の尺度である分散長に関する検討を行った。水の分散長 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ を、既報の交換性陽イオン Na^+ の分散長 α_{Na^+} および電気的中性な溶存ヘリウムの分散長 α_{He} と比較したところ、試料の条件によらず $\alpha_{\text{He}} > \alpha_{\text{H}_2\text{O}} > \alpha_{\text{Na}^+}$ となることを明らかにした。このことはモンモリロナイト内部微細構造の概念として、モンモリロナイト層間と粒子間空隙という 2 種類の空隙中での水の流れに起因するものと考えられる。

第 3 章では、電位勾配下における陽イオン ($^{22}\text{Na}^+$)、陰イオン ($^{36}\text{Cl}^-$)、水 (HTO) の移行現象に対するモンモリロナイト乾燥密度依存性について検討した。各放射性トレーサーの移行実験を行い、得られた濃度分布を移流分散型の式の解で最適化することにより、各トレーサーの移流速度および分散係数を取得した。移流速度の電位勾配に対する比である移動度および移動度と拡散係数の関係

式(アインシュタインの式)を用い、 $^{22}\text{Na}^+$ および $^{36}\text{Cl}^-$ の拡散係数を取得した。その際、電気浸透流がイオンの移行に与える影響を水の移動度を差し引くことで補正した。電気化学的に取得した拡散係数と通常の拡散実験で得られている拡散係数を比較し、電気浸透流の影響について考察した。その結果、 $^{36}\text{Cl}^-$ の場合は水の補正が特に高乾燥密度側で有効であったのに対し、 $^{22}\text{Na}^+$ の場合は乾燥密度によらず水の補正の効果が無いことを明らかにした。このことは陽イオンと陰イオンの移行挙動の違いを反映しているものと考えられ、特に陰イオンの高乾燥密度におけるモンモリロナイト層間の移行の可能性を示唆するものである。また各トレーサーの分散長はモンモリロナイト乾燥密度の増加に伴い増加することが明らかとなり、モンモリロナイト内部経路の複雑化が力学的分散の観点からも示唆された。

第4章では、電位勾配下における $^{22}\text{Na}^+$ 、 $^{36}\text{Cl}^-$ イオンおよび水 HTO の移行現象に対する膨潤溶液の NaCl 濃度依存性について検討した。第3章と同様の手法で $^{22}\text{Na}^+$ および $^{36}\text{Cl}^-$ イオンの移流速度および分散係数を取得し、移動度と拡散係数に関する考察を行った。その結果、各イオンの電氣的移行に対する電気浸透流の影響に関して、第3章で得られたものと同様の傾向が見られた。また NaCl 水溶液で飽和した圧縮 Na 型モンモリロナイト中に含まれる Na^+ および Cl^- イオンの分析を行った。その結果、実際に試料中に含まれる NaCl 濃度はモンモリロナイト空隙率と NaCl 水溶液の濃度から予想される値に比べて低い結果を再確認した。さらに移行実験で取得した $^{22}\text{Na}^+$ および $^{36}\text{Cl}^-$ イオンの移流速度と試料中に含まれる Na^+ および Cl^- イオン濃度の実測値から、全電流に対する各イオンが担う電流の比である輸率を決定した。その結果、 Na^+ および Cl^- イオンの輸率は試料中の両者のイオン濃度と相関があること、両者のイオン移動が全電流を担うこと、およびその他のキャリアとして考えられる H_3O^+ や OH^- の寄与は無視できることを明らかにした。

第5章では、本研究で得られた新知見を結論として取りまとめた。

以上の新知見は放射性廃棄物処分におけるペントナイト緩衝材中の核種移行において、安全評価における不確実性の低減、拡散現象理解および科学的根拠のある拡散モデルの構築に大きく貢献すると期待できる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐 藤 正 知

副 査 教 授 杉 山 憲 一 郎

副 査 教 授 住 吉 孝

副 査 准 教 授 小 崎 完

学 位 論 文 題 名

Electrokinetic Study of Migration of Ions and Water in Water-saturated, Compacted Sodium Montmorillonite

(水で飽和した圧縮 Na 型モンモリロナイト中のイオンおよび水の移行に関する電気化学的研究)

原子力発電の利用に伴い発生する放射性廃棄物の安全な処分技術の確立は、日本のエネルギーを支える現実的な選択肢としての原子力の利用を続ける上で欠くことができない。高レベル放射性廃棄物の地層処分において、人工バリア材の一つとしての利用が検討されているベントナイト緩衝材中の拡散現象解明は、様々な地質環境に応じた安全確保および安全評価手法の高度化のために重要である。ベントナイト緩衝材の優れた核種閉じ込め特性は主要構成鉱物であるモンモリロナイトに起因する。そこで本研究は、精製した圧縮 Na 型モンモリロナイト中の陽イオン、陰イオンおよびそれら化学種の移行媒体である水の移行過程解明の一環として、電位勾配下における移行挙動から、新知見を得ることを目的とした。

第 1 章では、はじめに放射性廃棄物の発生とその処分概念を示している。次にベントナイト緩衝材中のイオンの拡散現象について、従来の実験方法とその課題に触れ、拡散過程解明に関する研究の現状を整理している。また本研究と関連の深い研究例を示している。最後に本研究の目的を示すとともに、2、3、4 章で、それぞれ、核種移行媒体としての水の動的特性、イオンの移行に与えるモンモリロナイト密度の影響、イオンの移行に与える NaCl 濃度の影響について記述するとしている。

第 2 章では、核種移行媒体としての水の特性について、界面動電学的観点から検討した。電位勾配下における水のカソード側への流れである電気浸透挙動を、水のトレーサー H_2^{18}O を用いて検討した。得られた濃度分布を移流分散型の式の解で最適化することで移流速度および分散係数を取得した。さらにカソード側へ流出した水量を測定した。両者の結果を比較したところ、 H_2^{18}O の移動距離および空隙率から予想される流出量と、実測した流出量が一致し、圧縮 Na 型モンモリロナイト中の全ての水が移行に関与していることを明らかにした。また力学的分散の尺度である分散長に関する検討を行った。試料の条件によらず $\alpha_{\text{He}} > \alpha_{\text{H}_2\text{O}} > \alpha_{\text{Na}^+}$ となることを明らかにした。このことはモンモリロナイト内部微細構造として、モンモリロナイト層間と粒子間空隙という 2 種類の空隙中での水の流れに起因するもの、としている。

第3章では、電位勾配下における陽イオン ($^{22}\text{Na}^+$)、陰イオン ($^{36}\text{Cl}^-$)、水 (HTO) の移行現象に対するモンモリロナイト乾燥密度依存性について検討した。各放射性トレーサーの移行実験を行い、得られた濃度分布を移流分散型の式の解で最適化することにより、各トレーサーの移流速度および分散係数を得た。移動速度の電位勾配に対する比である移動度および移動度と拡散係数の関係式 (アインシュタインの式) を用い、 $^{22}\text{Na}^+$ および $^{36}\text{Cl}^-$ の拡散係数を決定した。その際、電気浸透流がイオンの移行に与える影響を水の移動度を差し引くことで補正した。電気化学的に求めた拡散係数と通常の拡散実験で得られている拡散係数を比較し、電気浸透流の影響について考察した。その結果、 $^{36}\text{Cl}^-$ の場合は水の補正が特に高乾燥密度側で有効であったのに対し、 $^{22}\text{Na}^+$ の場合は乾燥密度によらず水の補正の効果が無いことを明らかにした。このことは陽イオンと陰イオンの移行挙動の違いを反映しているものと考えられ、特に陰イオンの高乾燥密度におけるモンモリロナイト層間の移行の可能性を示唆するものである。

第4章では、電位勾配下における $^{22}\text{Na}^+$ 、 $^{36}\text{Cl}^-$ イオンおよび水 HTO の移行現象に対する膨潤溶液の NaCl 濃度依存性について検討した。第3章と同様の手法で $^{22}\text{Na}^+$ および $^{36}\text{Cl}^-$ イオンの移流速度および分散係数を取得し、移動度と拡散係数に関する考察を行った。その結果、各イオンの電氣的移行に対する電気浸透流の影響に関して、第3章で得られたものと同様の傾向が見られた。さらに移行実験で取得した $^{22}\text{Na}^+$ および $^{36}\text{Cl}^-$ イオンの移流速度と試料中に含まれる Na^+ および Cl^- イオン濃度の実測値から、全電流に対する各イオンが担う電流の比である輸率を決定した。その結果、 Na^+ および Cl^- イオンの輸率は試料中の両者のイオン濃度と相関があること、両者のイオン移動が全電流を担うこと、およびその他のキャリアとして考えられる H_3O^+ や OH^- の寄与は無視できることを明らかにした。

第5章では、本研究で得られた新知見を総括して取りまとめた。

これを要するに著者は、放射性廃棄物処分におけるベントナイト緩衝材中の放射性核種移行に関する機構解明に有益な新知見を得ており、原子力工学、中でも放射性廃棄物処分の性能評価に寄与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。