

鉄腐食生成物共存系におけるベントナイト緩衝材中の陽イオンの移行挙動に関する研究

秋山, 大輔

<https://doi.org/10.15017/1441223>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 秋山 大輔

論文題名 : 鉄腐食生成物共存系におけるベントナイト緩衝材中の陽イオンの移行挙動に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

日本では少ないエネルギー資源の問題を解決するために原子力政策を進めてきた。しかしそこから発生する高レベル放射性廃棄物の最終処分場は候補地も決まっていないのが現状である。処分場選定のためにはその安全評価を十分に行う必要がある。

高レベル放射性廃棄物は多重バリアで覆い地下深部に埋設することが予定されている。安全評価のためにはこれらバリア材の性能評価が重要であり、さらに地下深部という環境を考慮した評価を行う必要がある。多重バリアの内、ベントナイト緩衝材は炭素鋼オーバーパックから生じる鉄腐食生成物により変質することと、付近が還元環境化することが予想される。そのため処分場環境ではベントナイト中の放射性核種（以後核種と呼ぶ。）の移行挙動が実験室系と異なる可能性があり、処分場環境を模擬した条件でのデータが必要不可欠である。過去の実験では、還元剤をベントナイトに混ぜる方法で実験されていたが、還元環境の制御が困難であった。そこで電気化学的手法を採用し、炭素鋼を強制的にアノード腐食させ、 Fe^{2+} をベントナイト中に侵入させることによりベントナイトの変質(鉄型化)と付近の還元環境化を再現する方法を開発した。

本研究では電気化学的手法を用いて処分場環境を模擬した条件での圧縮ベントナイト中における価数の異なる様々な陽イオンの移行挙動を調査することを目的とする。

第1章では、現在までのベントナイト中におけるアルカリ金属イオン(Cs^+ 等)、アルカリ土類金属イオン(Sr^{2+} 等)、アクチニド元素、特に Pu の移行に関する研究の現状と課題をレビューしたうえで、課題解決に向けた研究の進め方を整理した。またベントナイト中の陽イオンの移行挙動を解析するための移行モデルについてまとめた。

第2章では、電気化学的手法を用いた時のベントナイトの変質や間隙水環境の変化について調査し、さらに炭素鋼から溶出する Fe^{2+} のベントナイト中における移行挙動についてモデル化を行った。

第3章では化学形が安定した1価の陽イオンであるアルカリ金属イオン(K^+ , Rb^+ , Cs^+)と2価の陽イオンであるアルカリ土類金属イオン(Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})をトレーサーとして用い、電気化学的手法を用いることによるベントナイト鉄型化がトレーサーイオンの移行に与える影響を調べた。その結果、拡散係数はほとんど変化せず、鉄型化はこれらイオンの拡散に大きな影響を及ぼさないことを示した。また、電気化学的手法により生じる Fe^{2+} がベントナイト中の環境に及ぼす影響(pH、Eh変化)について調査を行い、ベントナイト中の pH が 8 から 6 程度まで低下することと、Eh が低下して還元雰囲気 が保たれていることを確認し、他の核種の移行を調べる際のリファレンスを得た。

第4章では、pH によってヒドロキシ錯体や炭酸化学種を形成する主に3価の陽イオンとなるランタニド元素(La, Nd, Eu, Dy, Er, Lu)をトレーサーとして用い、通常の拡散試験との比較を行った。

結果として、電気化学的手法を用いた試験から得られた拡散係数が、拡散試験から得られた拡散係数よりも1桁程度大きくなった。ランタニド元素はpHが弱アルカリ性で沈殿を生じるため、拡散試験では沈殿を生じ拡散が抑制されるためと考えた。また、ベントナイトが高密度であればランタニド元素はイオン半径と拡散係数が反比例関係となったが、低密度のベントナイト中では水和半径と拡散係数が反比例関係となった。この結果はベントナイトの間隙構造の変化によるものと考えられ、低密度では広い空隙の自由水中を水和構造を保って移行しているのに対し、高密度では層間や粘土表面に固定された水分子との水和構造を切りながら移行している可能性が示された。

第5章では、Puをトレーサーとしたベントナイト中における試験を行った。PuはpH、Ehによって様々な化学形を示し、さらにベントナイト中における拡散係数は他の元素に比べても小さい。そのためこれまでは精度の高い拡散係数がほとんど得られていなかった。本研究では電気化学的手法を用いることにより短期間でPuの拡散係数を数多く取得した。この結果PuはFe²⁺が侵入してから移行を開始していることが確認され、それがpH変化、もしくはEhの低下(還元雰囲気)による化学形の変化が原因であることが示された。さらに、pHの変化が与える影響について確認を行うためにベントナイトを酸性化させた酸性白土を用いた拡散試験を行ったところ、酸性白土中におけるPuの拡散係数は電気化学的手法を用いた試験で得られた拡散係数とほぼ同程度の値となった。熱力学データから化学形を推定した結果、拡散係数が増加する条件ではPu³⁺となっている可能性があることを示した。

第6章では、本研究の結論と総括、今後の課題について述べた。