

地下水水質形成モデリングと核種移行挙動に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/16598

氏 名	油 井 三 和
生 年 月 日	
本 籍	長野県
学 位 の 種 類	博士（理学）
学 位 記 番 号	博甲第 589 号
学位授与の日付	平成 15 年 9 月 30 日
学位授与の要件	課程博士（学位規則第 4 条第 1 項）
学位授与の題目	地下水水質形成モデリングと核種移行挙動に関する研究
論文審査委員(主査)	中西 孝（理学部・教授）
論文審査委員(副査)	横山 明彦（理学部・助教授） 山本 政儀（自然計測応用研究センター・助教授） 石黒 勝彦（自然科学研究科・教授） 亀井 玄人（自然科学研究科・教授）

学 位 論 文 要 旨

Abstract

The geochemical and radionuclide migration studies as well as related database development were carried out for performance assessment of high-level radioactive waste (HLW) disposal system in Japan. The geochemical and geostatistical analyses categorized representative types of groundwater chemistries. Geochemical studies on the interaction of the engineered barrier system, especially bentonite, with groundwater identified dominant reactions for porewater chemistry in compacted bentonite with microstructure. Radionuclide migration studies under the reducing conditions expected in the repository were also carried out to develop a reliable thermodynamic database of radioactive elements and to understand sorption mechanisms. The thermodynamic constants newly developed were data for e.g., actinides(IV)-carbonate complexes and the thermodynamic database of radioactive elements (JNC-TDB) was developed under the auspices of international experts. The quality of the JNC-TDB was checked by the studies on e.g., crystallization of the amorphous phases in aqueous solutions. Based on the approach to identify the sorption mechanisms for performance assessment, the mechanistic understanding of sorption was performed, especially on compacted bentonite and the reaction constants for ion-exchange and surface complexation were developed. The mechanistic sorption modeling increased the confidence in performance assessment. A sorption database (JNC-SDB) of the geological materials was also developed.

1. はじめに

我が国の原子力発電によって生じる高レベル放射性廃棄物は再処理後のガラス固化体であり、その処分方法としては地層処分が有力な方法として研究開発が進められてきた。高レベル放射性廃棄物の地層処分においては、長期にわたって安全性を確保するため、人工バリアと天然バリアを組み合わせた多重バリアシステムが考えられている¹⁾。ガラス固化体、

金属製オーバーパック（炭素鋼等）、ベントナイトと呼ばれる緩衝材は人工バリア、地層は天然バリアと呼ばれ、これらの機能を組み合わせたものが多重バリアシステムである。

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムの性能評価では、地下水化学や人工バリア中の間隙水化学の評価に基づき、オーバーパック破損（処分後 1000 年を想定）後のアクチニドや核分裂生成物といった核種の溶解や収着現象等の核種移行評価が行なわれる。本研究では、①地質環境やサイトを特定しない我が国の代表的地下水水質、②人工バリアである圧縮ベントナイト（粘土）における微細間隙構造中の間隙水化学、③還元雰囲気下でのアクチニド元素や核分裂生成物元素の溶解度制限固相、溶解度やスペシエーション、④核種の収着挙動 に関する特性値の設定、現象解明や基盤データベースの開発を実施した。

2. 我が国の地下水水質の分類と地下水水質形成モデリングならびに地球化学元素の熱力学データベース開発²⁾

具体的な地質環境やサイトを特定しない我が国の地下水水質の類型化と導出のアプローチは以下の通りである。①わが国の地下水水質のデータベースを整備、スクリーニングし、地下水水質の品質および代表性を評価する；②可動性イオンの Cl 濃度を中心的な指標として、pH、Eh や重要なイオン濃度の傾向性を評価し、地下水水質を類型化する；③ ②の傾向性と整合性があり、かつあり得そうな鉱物－水反応を推定し、理想的な平衡論モデルに基き類型化された地下水水質の変遷を解析する；④類型化された地下水水質のモデル解析結果の妥当性を、多成分統計解析によりチェックする；⑤モデル解析結果とモデル化が不適切なイオン濃度に関する統計解析結果を組合せ、サイトを特定しない代表的地下水水質を導出する。①、②に基き、5 種類の地下水：FRHP (Fresh-reducing-high pH；降水系還元性高 pH 型地下水)、FRLP (Fresh-reducing-low pH；降水系還元性低 pH 型地下水)、SRHP (Saline-reducing-high pH；海水系還元性高 pH 型地下水)、SRLP (Saline-reducing-low pH；海水系還元性低 pH 型地下水)、MRNP (Mixing-reducing-neutral pH、混合系還元性中性型地下水)が設定され、③に基き、これらの地下水水質が平衡論モデルと別途開発した熱力学データベースにより解析され、④に基き、図 1 に示すような多成分解析を行い、分類された地下水水質の統計的妥当性をチェックした上で、⑤の結果と合わせて我が国の深部地下水水質の設定および優先順位を決めた。

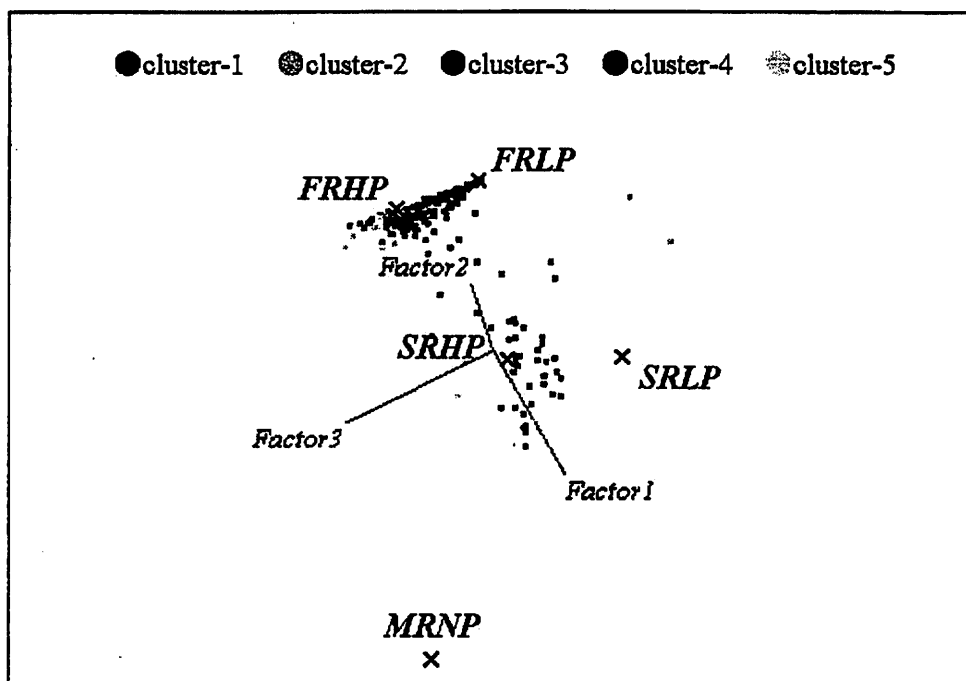


図1 深部地下水組成の多成分統計解析結果と分類された地下水組成

3. 人工バリア間隙水化学モデルの開発と基本定数群の整備^{3),4)}

粘土鉱物を主成分とするベントナイトと地下水の相互作用を理解し、圧縮ベントナイトにおける微細間隙構造を考慮した人工バリア間隙水化学モデルを開発するとともに、イオン交換や表面錯体反応等の基本定数を整備した。人工バリア中の間隙水化学モデルの開発では、固液比や酸化還元雰囲気等を変えた実験的研究とモデル解析により、ベントナイト-地下水相互作用で重要な反応として Na スメクタイトの層間におけるイオン交換反応および結晶端（エッジ）における表面水酸基の酸・塩基反応、随伴鉱物（玉髄、方解石）の溶解・沈殿、黄鉄鉱の酸化・還元反応が同定された。これら数多くの実験的研究と圧縮ベントナイトに相当する高固液比における pH 測定により、圧縮ベントナイト中のナノメータースケールの間隙構造中における間隙水化学を推定することが可能となった。

4. 放射性元素の溶解挙動に関する研究と放射性元素の熱力学データベース開発⁵⁾⁻¹⁰⁾

処分環境である還元雰囲気下でのアクチニド元素や核分裂生成物元素の溶解度制限固相の安定性・変遷、溶解度、炭酸錯体等のスペシエーション、酸化還元状態等に関する熱力学基礎データを取得するとともに、膨大な文献データについて国際的専門家とともに議論、選定を行い、放射性元素の熱力学データベース（JNC-TDB）を開発した。還元雰囲気における実験的研究としては、これまで存在しなかったアクチニド(IV)-炭酸系の熱力学データや信頼性の低いアクチニド(IV)のアモルファス酸化物等の溶解度積の熱力学データ等を取得するとともに、高イオン強度に適用可能な Pitzer パラメータの充実を図った。さらに、処分環境での熱力学データベースの適用性を確認するため、①放射性元素の溶解度のより現実的な評価に向けて、熱力学的により安定な結晶性固相の熱力学データを用いた評価

(ThO_2 の例を図 2 に示す)②中性でかつ還元雰囲気では検出限界のため従来不可能であった Pu の酸化還元状態の評価③堆積軟岩の支保で用いるセメント材料により生じる高 pH 条件での溶解度評価 を実施し、JNC-TDB の適用性を確認した。

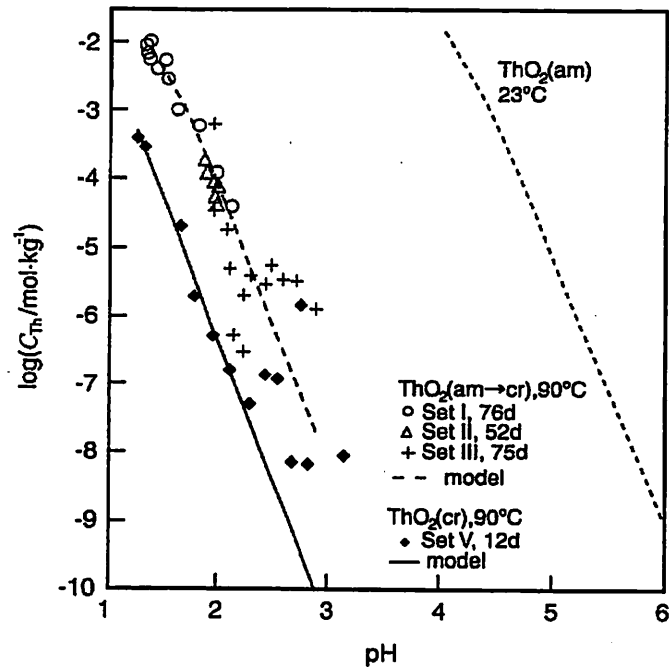


図 2 90°Cにおける $\text{ThO}_2(\text{am})$ の溶解度変化

5. ベントナイトや岩石に対する核種の収着現象解明と収着データベースの開発 (3),4),8)-10)

人工バリアや岩石に対する核種の収着現象について、試験手法（バッチ法、拡散法）、評価方法（半経験式、メカニスティックモデル）や酸化雰囲気と還元雰囲気の違い等を踏まえ、現象解明のためのアプローチを設定し、収着現象解析モデルの開発や基本定数を整備した。バッチ法に基づく分配係数（ K_d ）は、取得した実験条件だけに有効である場合が多く、このような K_d データの蓄積をどんなに進めても、これ以上の信頼性向上は望めないことが、国際的に指摘されている。このような問題を解決し、かつ K_d の信頼性を向上させるためには収着現象を構成する素過程を理解し、それを数式化し、必要となる基本定数を明らかにした上で、バッチ実験を行うことが求められる。このようなアプローチとしては、まず単純系でのバッチ収着実験により収着平衡定数を求め、収着を支配すると考えられる単純固相の表面電気化学特性を測定し、データベース化を図る。次にベントナイト等の複雑な固相を用いたバッチ収着実験、圧密系での拡散試験の順で収着モデルおよびデータベースの検証を行う。以上の手順を経て信頼性の評価された収着モデルおよびデータベースがあれば、与えられた地下水条件や固相の種類に対して核種の K_d を求めることができるようになる。以上の考え方に基き、バッチ実験を通じて開発したイオン交換や表面錯体反応に基く収着メカニスティックモデルにより、性能評価で用いる分配係数の妥当性や保守性が示された（図 3）。さらに、膨大な収着研究に関する文献のレビューに基き、核種の収着分配係数データベース（JNC-SDB）を開発した。

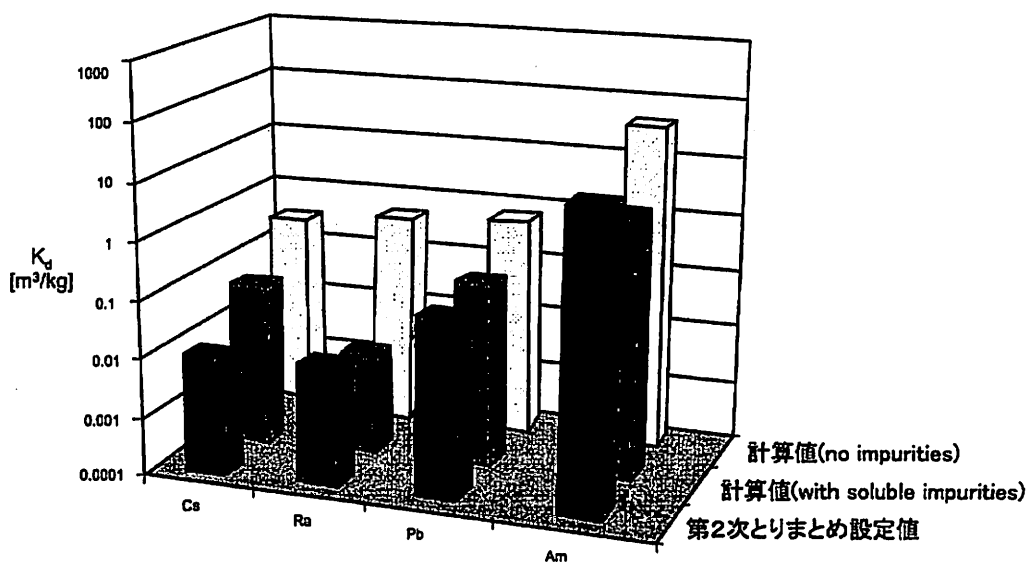


図3 ベントナイトに対する K_d の設定値と収着メカニスティックモデルによる計算値

6. まとめ

以上の研究に基き、サイトを特定しない我が国の地層処分システムの性能評価における地下水水質や人工バリア間隙水化学の設定および核種移行パラメータの解析、設定を行なった。これらの成果は、地層処分研究開発第1次取りまとめや第2次取りまとめ¹⁾に反映され、OECD/NEA や国のレビューによりその妥当性が確認された。

参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構(1999): サイクル機構技術資料, JNC TN1400 99-020
- 2) Yui, M. et al. (2003): *Geochemical Journal*, accepted.
- 3) 油井三和ほか (1994): *放射性廃棄物研究*, 1 (1), 33-42.
- 4) Ochs, M. et al. (2003): *Journal of Contaminant Hydrology*, 61, 313-328.
- 5) Yui, M. et al. (2003): *Journal of Nuclear Science and Technology*, 40 (5), 356-362.
- 6) Rai, D. et al. (2003): *Journal of Solution Chemistry*, 32 (1), 1-17.
- 7) Yui, M. (2002): *The Use of Thermodynamic Database in Performance Assessment*, OECD/NEA, 151-165.
- 8) Ishikawa, H., and Yui, M. (2002): *Journal of Nuclear Science and Technology*, Supplement 3, 14-20.
- 9) Yui, M. (2001): *Journal of Nuclear Materials*, 298, 136-144.
- 10) Yui, M. et al. (2001): *Plutonium in the Environment*, 1, 159-174.

学位論文審査結果の要旨

本提出論文について、各審査委員において参考論文等も含めて個別に審査した後、7月29日に審査委員全員が集まって論文提出者に対する詳細な説明の聴取・質疑を行い、第1回目の協議を行った。次いで7月30日に公開口頭発表会を開催し、その後審査員全員による最終協議を行って以下の判定に至った。

本論文提出者は、高レベル放射性廃棄物の深地層処分システムの性能評価に関する地球化学的研究の一環として、(1) 地下水の水質を地球化学モデルによって導出すること、(2) 処分システムの圧縮ベントナイト層に含まれる間隙水の水質を地球化学モデルによって解析すること、(3) 還元雰囲気下での元素の溶解度・溶存種を予測するための熱力学データベースの拡充・整備と適用性、(4) ベントナイトや岩石に対する核種の収着現象に焦点を絞って検討を進めた。

その結果、(1) 処分場の長期安定性や地質媒体中での放射性核種の移行挙動に影響する地下水について、日本の地下水水質を類型化した上で鉱物-水反応の簡易な平衡論モデルをつくり、水質を計算によって近似する手法の開発に成功した。また、(2) 高レベル放射性廃棄物のガラス固化体を封入した金属製容器を囲む物質として考えられている圧縮ベントナイト（粘土鉱物を主成分とする）の間隙水について、水質を決定する要因を適切に考慮した地球化学モデルをつくって実測値を再現できるに至った。さらに、(3) 還元雰囲気下での主要アクチニドと核分裂生成元素の地下水中での溶解度と溶存種を予測するために独自に熱力学データも取得して熱力学データベースを整備し、データベースとモデル計算を駆使した実測データの再現によって現象の理解を進展させ、(4) ベントナイトや岩石に対する核種の収着現象のメカニズムについて、イオン交換や表面錯体の形成を考慮した解析モデルによって実測データの理解を深化させた。

このようにデータベースとモデルによる実測データの再現を通じて岩石・鉱物-水-放射性核種の系で起こっている化学現象の普遍的理解を深めた本論文の成果は、処分サイトの特定以前においても高レベル放射性廃棄物地層処分システムの性能研究を進展させるに寄与するのみならず、学術的な価値も高い。よって本論文は、博士（理学）の学位を授与するに値すると判定した。