

平成 30 年 5 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18345

研究課題名(和文) 時間スケールの異なる機能発現による自己完結型長期安定緩衝バリアへの挑戦

研究課題名(英文) Challenging research in self-contained buffer-barrier stabilized in long term by expression of improvement functions at different time scale

研究代表者

千田 太詩 (Chida, Taiji)

東北大学・工学研究科・講師

研究者番号：30415880

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、核種閉じ込め性能を自己発現する緩衝バリアの提案を目的とし、放射性廃棄物処分システムに多用される粘土鉱物(ベントナイト)へのケイ酸析出挙動について実験的に調べるとともに、ケイ酸析出による核種移行経路閉塞の可能性を検討した。その結果、地下環境に想定される諸条件(pH, 温度, 塩濃度)において、過飽和ケイ酸がNa型化およびCa型化ベントナイト、アモルファスシリカに顕著に析出することが明らかになった。また、得られた析出速度定数を用いた流路および間隙閉塞の試算から、廃棄体による核種閉じ込め性能が保たれると仮定される1,000年以内に、ケイ酸析出が核種移行経路を有意に閉塞する可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：For the new concept of the buffer-barrier which exhibits the higher performance of nuclide confinement at different time scale, this study examined the deposition behavior of supersaturated silicic acid on clay minerals (bentonite) used for the geological disposal system, and estimated the clogging effect of flow-paths with the deposition of silicic acid. The results of deposition experiments showed that the deposition of supersaturated silicic acid on Na-type bentonite, Ca-type bentonite and amorphous silica significantly progressed under some conditions (pH, temperature, salt concentration) of the underground environment. In the estimation of the clogging effect considering the apparent deposition rate constants, the calculation results suggested that flow-paths and porous media for the migration of radionuclides around the repository will be sufficiently clogged by the deposition of silicic acid within 1,000 years assuming as the period guaranteed the performance of waste container.

研究分野：工学

キーワード：ケイ酸 ベントナイト 析出 時間スケール 核種閉じ込め 地層処分 放射性廃棄物 原子力

1. 研究開始当初の背景

放射性廃棄物処分施設の操業時に建造される処分坑道やアクセス坑道は、閉鎖時には地下掘削によって発生する岩や土砂と粘土鉱物(ベントナイト)を混ぜ合わせた埋め戻し材によって、隙間なく締め固めながら閉鎖される予定である。そのため、処分施設において埋め戻し材は膨大な物量を占める構造材となる。埋め戻し材に混ぜ込むベントナイトは含水時に高い膨潤性を有し、坑道内の透水性を低く保つことにより地下水および核種の移行を抑制する。しかし、処分施設に使用される多量のセメント系材料からは、カルシウム(Ca)イオンやカリウム(K)イオン、ナトリウム(Na)イオンを含んだ高 pH プルーム(pH 13 程度)が 1,000 ~ 10,000 年に亘って緩やかに浸出するため、ベントナイトが溶解および変質することが懸念されている。特に、ベントナイトが有する交換性の陽イオンが Na からセメント起源の Ca に置換すること(Ca 型化)により、ベントナイトの膨潤性および低透水性能が損なわれる問題が指摘されている。一方、高 pH プルームは周辺へ流出、拡散するに従い希釈され、地下水の pH である 8 程度に低減される。このように pH が変動する場において、岩石などの主成分であるケイ酸は、一旦、液相中に溶解した後で固相表面に析出することが予想され、固相表面特性を変化させるに留まらず、流路や亀裂の閉塞に寄与する可能性がある。このようなケイ酸の再分配により埋め戻し部は、ベントナイトの低透水性能が損なわれた場合においても、ベントナイト中の間隙におけるケイ酸析出によって核種閉じ込め機能を複合発現する緩衝バリアとなり得ることが期待される。しかし、このような pH 変動場における粘土鉱物へのケイ酸析出や間隙閉塞に関する研究例はほとんど無い。

2. 研究の目的

本研究では、放射性廃棄物の処分環境におけるベントナイトへのケイ酸の析出挙動を解明することにより、異なる時間スケールにおいて核種閉じ込め効果を発現する自己完結型長期安定緩衝バリア(図 1)を新たに提案する。特に、これまで例の無い微量ケイ酸(10 mM 以下)の析出挙動について、膨潤性が失われる Ca 型化ベントナイトを析出対象として実験的に評価し、基礎的知見を整理することにより、ケイ酸析出が核種閉じ込め性能に資する可能性を整理する。

3. 研究の方法

処分施設の埋め戻し部は膨大な体積を有し、セメント成分や高 pH プルームの広がりも不均質であると予想される。ケイ酸の動的挙動は種々の要因に大きく影響されるため、埋め戻し部においてケイ酸の析出に關与する複数の要因を考慮しながら系統的に整理する必要がある。本研究では、研究期間にお

いて次の項目により埋め戻し部におけるケイ酸の析出挙動を明らかにすることとした。

- (1) Ca 型化ベントナイトへのケイ酸の析出挙動
- (2) Na 型化ベントナイトへのケイ酸の析出挙動
- (3) ケイ酸析出における共存イオン(塩濃度)の影響
- (4) 析出速度定数に基づく流路閉塞評価

4. 研究成果

(1) Ca 型化ベントナイトへの過飽和ケイ酸の析出挙動

本研究では、過飽和状態のケイ酸溶液と固相(ベントナイト)を共存させることにより析出挙動を実験的に調べた(図 2)。実験においては、本研究の特徴の一つである水溶性ケイ酸とコロイド状ケイ酸をそれぞれ定量分析する手法により、析出速度を評価した。パラメータとして、ケイ酸の過飽和と濃度(4 ~ 10

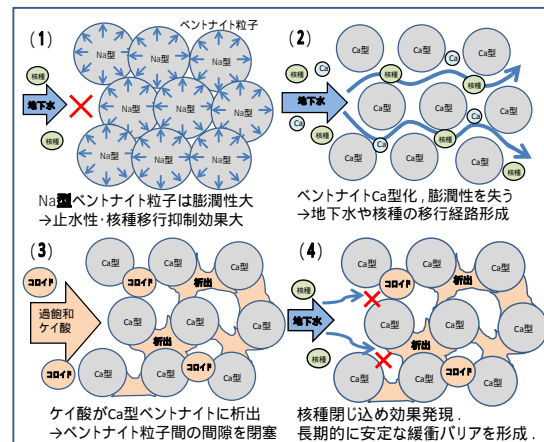


図 1 長期安定緩衝バリアの概念

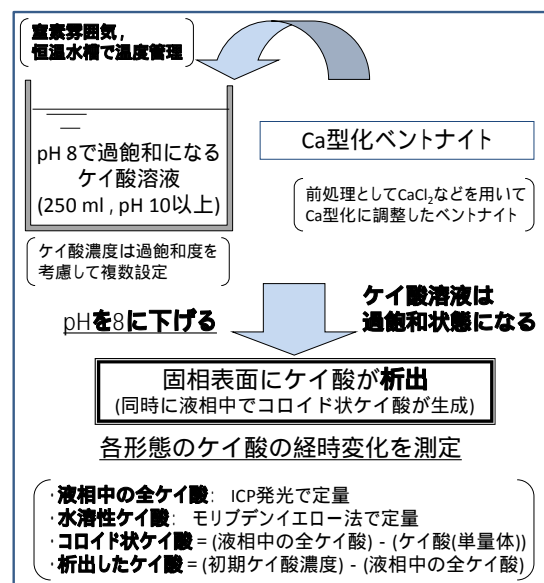


図 2 ベントナイトへの過飽和ケイ酸析出実験の概要

mM)および溶液温度(15~50度),固相量(1~10g)を設定した。また,析出実験前後のベントナイトの比表面積は,膨潤性の高い粘土試料に対して一般的に適用されているEGME(エチレングリコールモノエチルエーテル)吸着法により測定した。

図3は析出実験結果の一例である。いずれの実験条件においてもケイ酸が固相へ有意に析出することが確認された。ケイ酸析出後のCa型化ベントナイトの比表面積は423 m<sup>2</sup>/gから約300 m<sup>2</sup>/gに減少したものの,比較的大きな比表面積を維持しており,ケイ酸の析出はベントナイトの有する層状構造を大きく変化させるものではないと考えられる。これは,ベントナイトの層状構造端部のような活性な部位へ選択的にケイ酸が析出することに起因する可能性がある。

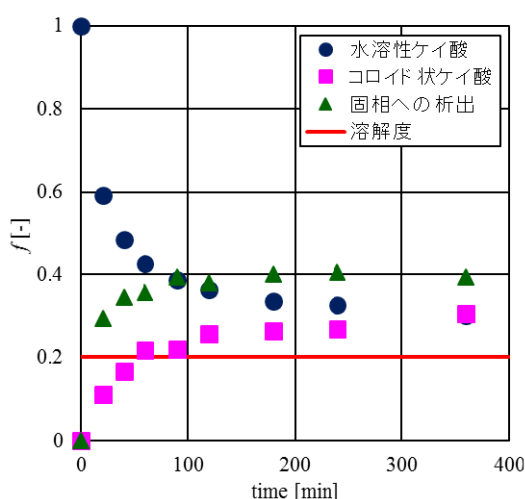


図3 Ca型ベントナイトへのケイ酸析出挙動(過飽和濃度8 mM, 固相5 g)

固相へのケイ酸析出量の経時変化から評価した見かけの析出速度定数は,本研究の実験条件においては $10^{-10} \sim 10^{-9}$  m/sの範囲に集約した。このことは,ケイ酸の過飽和濃度や温度が変化する場においても,析出速度定数を簡便に整理し得ることを示唆する。また,析出実験においては十分な攪拌混合を行い反応律速となる条件を整えているにも関わらず,見かけの析出速度定数の温度依存性より評価した見かけの活性化エネルギーは約10 kJ/molと見積もられた。この理由としては,ケイ酸と固相間の吸着反応(発熱)と,ケイ酸を重合させる脱水縮合反応(吸熱)の競合において,前者の効果が比較的大きく影響したために活性化エネルギーが見かけ上小さくなっている可能性が考えられるが,今後更なる検討を要する。

図3に示すように,過飽和ケイ酸の析出実験においてはコロイド状ケイ酸の生成が同時に観察されており,過飽和濃度が高い条件および固相量が少ない(固相表面積が小さい)条件においてより顕著になった。地下の処分環境では液相に対する固相表面積の割

合が非常に大きく,過飽和ケイ酸に対して析出対象が膨大に存在する状態となるため,今回の実験に見られたようなコロイド状ケイ酸の生成は限定的と予想される。また,高温条件の場合には固相へのケイ酸析出が増加し,コロイド状ケイ酸量は減少した。これは,固相へのケイ酸析出のみならず,コロイド状ケイ酸の成長に伴う沈殿が促進されたことによるものと考えられる。高温条件を一種の加速実験として扱うならば,過飽和状態においてコロイド状ケイ酸が生成した場合にも,長期的には固相表面に沈殿すると考えられる。

## (2) Na型化ベントナイトへの過飽和ケイ酸析出挙動

処分場の施工に用いられるNa型化ベントナイトについても,Ca型化ベントナイトと同様に析出挙動を実験的に調べた。ただし,Na型化ベントナイトの場合は交換性のNaイオンが液相中に溶出しやすいため,液相をNaCl濃度0.6 Mに設定することによりNaイオン溶出を抑制しながら種々の析出実験を行った。パラメータとして,過飽和濃度(1~10 mM),温度(15~50度),過飽和条件設定時のpH(8~10)を調整した。

析出実験結果より,Na型化ベントナイトに対しても,Ca型化ベントナイトと同様に過飽和ケイ酸が顕著に析出することが明らかになった。見かけの析出速度定数は,いずれの条件においても概ね $10^{-10}$  m/sのオーダーに集約した。これらの見かけの析出速度定数はCa型化ベントナイトと同程度であるが,Ca型化ベントナイトの方が若干大きくなる傾向も確認された。これは,Ca型化ベントナイトから僅かに溶出したCaイオンが,ケイ酸析出を促進したことが考えられる。

過飽和ケイ酸の析出に関するpH依存性としては,pHが8から10と大きくなるにつれて見かけの析出速度定数が大きくなることが明らかになった。これは,pHの上昇に伴って生じる,(i)水溶性ケイ酸のプロトン解離が進むことによる陰イオン同士の反発効果と,(ii)液相中に増加した水酸化イオンが触媒として作用して析出反応を促進する効果の競合<sup>1)</sup>と考えられる。ベントナイトの表面電位はpH 8~10の範囲ではほぼ変わらないとされていることから(i)に起因した変化は小さく,(ii)の影響が見かけの析出速度定数の増大に反映された可能性がある。

## (3) ケイ酸析出における共存イオン(塩濃度)の影響

地下環境においては種々の溶存イオンが共存することが予想されるため,本検討では過飽和ケイ酸の析出挙動におけるNaイオンおよびCaイオンの影響を調べた。ただし,ベントナイトを用いた場合,共存するイオン種および濃度設定によっては交換性のNaイオンやCaイオンが顕著に溶出するため,液



相の各イオン濃度や固相の特性が実験中に変化し、析出挙動が非常に複雑になる。そこで本検討では、ケイ酸析出における共存イオン影響に関する基礎的知見の取得として、ペントナイトではなくアモルファスシリカ粉末( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )を析出対象の固相として用いることとした。塩濃度調整は、Na イオンについてはNaCl により0~0.6 M, Ca イオンについては $\text{CaCl}_2$ により0~14 mMとした。

塩濃度を調整したケイ酸析出実験より、過飽和ケイ酸は、NaCl 濃度あるいは $\text{CaCl}_2$ 濃度が大きいほど見かけの析出速度定数が大きくなること示された。14 mM  $\text{CaCl}_2$  および0.6 M NaCl においては、見かけの析出速度定数は塩濃度調整無しの場合と比べておよそ3倍大きくなった。この理由としては、固相表面の電気二重層がNaCl や $\text{CaCl}_2$ のような電解質の添加によって圧縮され、液相中のケイ酸と固相表面の静電的な反発が低減されたことが挙げられる。このようなケイ酸析出促進の効果は、一般的に陽イオンの価数が大きいほど顕著に現れ、本研究においてもNa イオンよりCa イオンの方が析出速度を大きくする傾向が見られている。なお、0.6 M NaCl の場合の見かけの析出速度定数は、固相にペントナイトを用いた場合と同程度だった。析出したケイ酸をアモルファスシリカと見なせるならば、処分坑道中のペントナイト充填部における長期的な過飽和ケイ酸の析出挙動は、析出によって固相表面がペントナイトからアモルファスシリカへと変化するような固相変質が生じる場合にも、大きく変わることはないものと扱える可能性がある。

地下の処分環境におけるイオン強度は、降水系地下水の場合は約0.01 M, 海水系地下水では約0.6 Mと想定されている<sup>2)</sup>。加えてセメント成分の溶出も考慮すると、処分施設の内部および近傍は比較的塩濃度が高い状態となり、過飽和ケイ酸がより析出しやすい条件になると考えられる。また、本研究の析出実験ではいずれの実験条件においてもコロイド状ケイ酸が生成しているが、地下のような高塩濃度環境下ではコロイド化学種が架橋を形成して速やかに沈殿すると予想される。項目(1)における指摘と併せ、地下環境においてコロイド状ケイ酸もまた、沈殿、析出によって流路の閉塞に寄与すると言え、結果として過飽和となったケイ酸はそのほとんどが流路の閉塞に寄与する。

#### (4) 析出速度定数に基づく流路閉塞評価

析出実験より得られた過飽和ケイ酸の見かけの析出速度定数  $k(\text{m/s})$  を用い、核種移行経路となり得る微細流路のケイ酸析出に伴う閉塞可能性について検討した。

まず、過飽和ケイ酸の析出反応が地下の物質移行に対してどの程度有意であるかを確認するために、ダム・ケラー数を算出した。ダム・ケラー数  $D_a (= x_1 a_v k / u_0)$  は、移流と化学反応を比較する無次元数として定義される。

ここで  $x_1$  は代表長さ(m),  $a_v$  は単位体積あたりの比表面積( $1/\text{m}$ ),  $u_0$  は地下水流速( $\text{m/s}$ )である。見かけの析出速度定数を保守的に  $10^{-11} \text{ m/s}$  と設定し、その他のパラメータはH12 レポート<sup>2)</sup>を参照して計算した結果、 $D_a$  は  $10^3$  以上となった。このことは、地下水の移流に対して過飽和ケイ酸の析出反応が支配的であることを意味する。ここで地下水流速には岩盤亀裂流路のレファレンス値を与えたが、ペントナイト充填部は物質移行がさらに小さく制限されると予想され、処分坑道の埋め戻し材中においても過飽和ケイ酸の析出反応が十分に進行するものと考えられる。

流路閉塞解析として、流路を平行平板と仮定した次元の移流拡散方程式により、過飽和ケイ酸の析出に伴う流路幅変化を評価した。ここでは岩盤内の亀裂流路を想定した。次式が用いた物質収支式であり、流路幅の減少に従い流量が変化する効果を含めている。

$$B \frac{\partial C_s}{\partial T} = -BU \frac{\partial C_s}{\partial X} + \frac{BD'}{P_{ef}} \frac{\partial^2 C_s}{\partial X^2} - D_a C_s$$

時間項
移流項
拡散項
析出項

$B$  [-]: 無次元流路幅,  $C_s$  [-]: 無次元ケイ酸濃度,  $X$  [-]: 無次元長さ,  $T$  [-]: 無次元時間,  $U$  [-]: 無次元流速,  $D'$  [-]: 無次元拡散係数,  $P_{ef}$  [-]: ペクレ数,  $D_a$  [-]: ダム・ケラー数

種々のパラメータについてはH12 レポート<sup>2)</sup>を参照した。図4に、見かけの析出速度定数として固相がアモルファスシリカの場合の最小値  $9.9 \times 10^{-10} \text{ m/s}$  を用いた、流路幅の時間変化に関する解析結果を示す。図4では、流路に流入する過飽和ケイ酸濃度を1, 5, 10 mM の3通りについて評価しており、1 mM の場合を除き500年以内に0.1 mmの流路幅が0.01 mm以下に狭まる結果が得られた。現在の地層処分の性能評価においては、ガラス固化体を覆うオーバーパックの健全性が保証される期間を1,000年と仮定し、1,000年に降に廃棄体から核種が浸出して処分施設

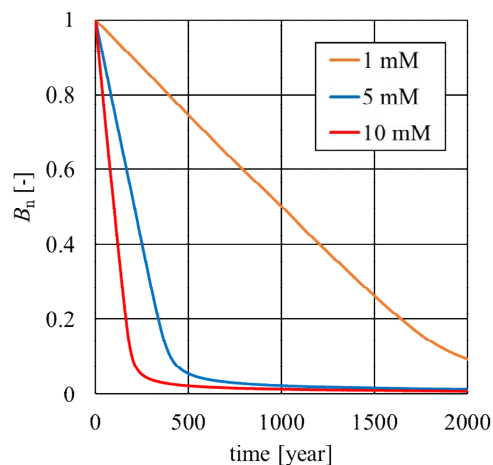


図4  $x=0$ (流路入口)における流路幅の時間変化(初期流路幅0.1 mm, 初期流速5 m/year)

および岩盤中を移行すると想定している。また、「1.背景」に述べたように、セメント系材料の使用に起因した高アルカリブルームが、処分場閉鎖後から 1,000 年以上に亘り処分場周辺のケイ酸の再分配を促すとすれば、本検討で得られた結果は、廃棄体からの核種浸出に先んじて移行経路がケイ酸析出により閉塞されることを示唆する。

実際の処分坑道の埋め戻し材中における核種移行経路としては、平行平板として模擬される卓越流路のみならず、ベントナイト粒子の充填によって形成される多孔質媒体を考慮する必要がある。そこで、多孔質媒体中の間隙変化についても簡易的な試算を行った。任意の時間  $t$  における間隙率  $\varepsilon_t$  は次式のように表される。

$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{a_v kc}{\rho} t\right)$$

過飽和ケイ酸濃度  $c$ : 5 mM, ベントナイト密度  $\rho$ :  $1.6 \times 10^6$  g/m<sup>3</sup>,  
初期間隙率  $\varepsilon_0$ : 0.5, 単位体積あたりの比表面積  $a_v$ :  $3 \times 10^7$  1/m

図 5 に、過飽和ケイ酸の析出に伴う多孔質媒体中の間隙率変化を示す。見かけの析出速度定数は、固相として Na 型ベントナイト場合に得られた最小値  $2.62 \times 10^{-10}$  m/s を用いた。図 5 に示すように、1 年未満の期間においてケイ酸析出により間隙が速やかに閉塞される結果が得られた。Ca 型化ベントナイトの場合には、項目 (2) の述べたように見かけの析出速度定数が Na 型化ベントナイトと比べて大きく見積もられており、図 4 の結果よりもさらに間隙閉塞が速やかに進むと考えられる。これらことは、ベントナイトの Ca 型化により埋め戻し部の間隙率が大きくなる場合においても、過飽和ケイ酸の析出により間隙が速やかに充填され、低透水性が保持される可能性を示唆する。ただし、本試算においては、ケイ酸析出に伴う比表面積変化や流動条件変化を含めておらず、より精緻なモデル

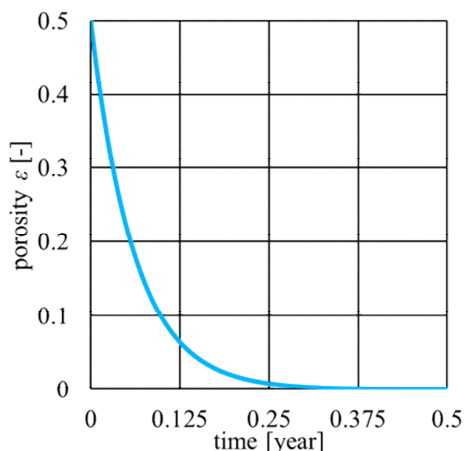


図 5 ケイ酸析出に伴う多孔質媒体中の間隙率変化

化が求められる。

本研究より、処分場内のベントナイト充填部においては、ケイ酸析出に伴う間隙閉塞によって、異なる時間スケールにおいて核種閉じ込め性能が発現する可能性が示唆された。現行の性能評価においてベントナイト部は、地下水流入による卓越流路の形成や、セメント成分の浸入に伴う間隙増加によって、核種閉じ込め性能が損なわれることが懸念されてきた。しかし、そのような条件においては pH が連続的に変動する場が同時に形成され、過飽和ケイ酸の析出が促される。従来、バリア性能の劣化としてのみ扱われていた現象を、バリア性能の自己修復あるいは増強として再定義し得ることを示したのは、本研究の大きな成果と言える。

このような pH 変化に伴う溶解および析出といったケイ酸の空間的な再分配は、処分場周辺の岩盤ではより広範囲に生じると予想される。すなわち、処分施設内の埋め戻し部のみならず、岩盤等の地下環境においても同様の核種閉じ込め効果の発現が期待できる可能性がある。すでに、地下の花崗岩表面を覆うように生成するイライトに対するケイ酸析出についての予備検討も進めており、本研究の手法により析出速度を評価できる見通しが得られつつある。今後は、地下環境に想定される種々のケイ酸塩鉱物に対する析出メカニズム解明に取り組み、さらなる処分システムの核種閉じ込め性能の向上を目指す。

#### <引用文献>

R. K. Iler, THE CHEMISTRY OF SILICA, Solubility, Polymerization, colloid and Surface Properties, and Biochemistry, John Wiley & Sons, Inc. (1979).  
核燃料サイクル開発機構, わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性-地層処分研究開発第 2 次取りまとめ-分冊 3 地層処分システムの安全評価, JNC TN1400 99-023 (1999).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Shinya Oyama, Tsuyoshi Sasagawa, Taiji Chida, Yuichi Niibori, Deposition Behavior of Supersaturated Silicic Acid onto Illite as an Altered Backfilling, Material, Proceedings of WM2018, 査読有, Paper No. 18114, 2018, 1-8.

Tsuyoshi Sasagawa, Taiji Chida, Yuichi Niibori, Effects of Supersaturated silicic Acid

Concentration on Deposition Rate around Geological Disposal System, Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science, 査読有, 3(4), 2017, 1-6. DOI: 10.1115/1.4037163.  
Tsuyoshi Sasagawa, Taiji Chida, Yuichi Niibori, Effects of Temperature on the Deposition Rate of Supersaturated Silicic Acid on Ca-type bentonite, Journal of Energy and Power Engineering, 査読有, 11, 2017, 559-568.  
DOI: 10.17265/1934-8975/2017.09.001.

研究者番号 : 30415880

(2)研究協力者

新堀 雄一 (NIIBORI YUICHI)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号 : 90180562

〔学会発表〕(計6件)

田中翔悟, 笹川剛, 千田太詩, 新堀雄一, 地層処分場周辺環境における過飽和ケイ酸の析出挙動の評価, 日本原子力学会東北支部会 第41回研究交流会, 2017年12月8日, 東北大学(宮城県仙台市).  
笹川剛, 照井雄大, 千田太詩, 新堀雄一, 地層処分場周辺におけるコロイド状ケイ酸の解重合を伴う析出過程に関する基礎的研究, 日本応用地質学会 平成29年度研究発表会, 2017年10月12日, 岡山理科大学(岡山県岡山市).  
小山伸也, 笹川剛, 千田太詩, 新堀雄一, 埋め戻し材の変質を考慮した過飽和ケイ酸のイライトへの析出挙動の温度依存性, 日本原子力学会 2017年秋の大会, 2017年9月15日, 北海道大学(北海道札幌市).  
小山伸也, 笹川剛, 千田太詩, 新堀雄一, 埋め戻し材の変質を考慮したイライトへの過飽和ケイ酸の析出挙動の評価, 日本原子力学会 2017年春の大会, 2017年3月27日, 東海大学(神奈川県平塚市).  
笹川剛, 千田太詩, 新堀雄一, 処分坑道内におけるNa型ベントナイトへの過飽和ケイ酸の再分配挙動の評価, 第2回次世代イニシアティブ廃炉技術カンファレンス, 2017年3月7日, 東京工業大学(東京都目黒区).  
笹川剛, 千田太詩, 新堀雄一, Na型ベントナイトへの過飽和ケイ酸の析出挙動, 日本原子力学会 2016年秋の大会, 2016年9月8日, 久留米シティプラザ(福岡県久留米市).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

千田 太詩 (CHIDA TAIJI)  
東北大学・大学院工学研究科・講師