

共同研究成果報告書

微小な空隙を持つ岩石における放射性核種の 収着・移行現象に関する研究

原子力規制委員会 原子力規制庁

東京大学

令和5年9月

1. 研究目的

放射性廃棄物埋設施設の安全評価において、微小な空隙での特異的な収着反応が放射性核種の移行評価に与える影響を明らかにするために必要な科学的知見を取得する。

2. 研究内容

埋設した放射性廃棄物から長期間掛かって僅かずつ溶出した放射性核種の周囲の岩石中の移行を考える際、微小な空隙中での放射性核種の物質輸送とその過程での空隙表面への収着が重要な機構である（例えば、粘土中の拡散において、ナノメートルオーダーの空隙の形状が寄与していることが報告されている¹）。溶液中に分散した岩石粒子への放射性核種の収着反応は、様々な放射性核種を対象に既に詳しく調べられている。一方、金属酸化物等の集合体中の（100nm以下の）微小な空隙表面での化学反応が分散系のそれと異なることも報告されており、水分子の移動や空隙内の分布が制限される影響、表面の凹凸の影響、複数の面の電気二重層が重畳する影響等が個々の研究で検討されている^{2,3}。しかし、岩石中の微小な空隙において、それらの異なる影響がどの程度作用して、放射性核種の収着反応を変化させるかは明らかでない。また、そのような微小な空隙中での特異的な収着反応が放射性核種の移行に与える影響を明確にし、移行評価に組み込んだ例はない。

そこで本研究では、微小空間での収着に寄与する特異的な現象を統一的に考慮することで、岩石中の微小な空隙での特異的な収着反応のメカニズムを明らかにし、そのような特異的な収着反応が放射性核種の移行に与える影響を調べた。岩石中の放射性核種の拡散及び収着には、岩石の固相及び液相の様々な条件が影響を与えるため、各試験の目的に合わせて空隙中の液相の化学状態、空隙のサイズ等を制御した試料を用いた試験を行った。

3. 実施方法

（1）微小な空隙を持つ試料の評価

微小な空隙での化学反応を調べるため、シリカの微粒子分散系の試料に加え、それらの粒子が集合し、数nmから数十nmのオーダーの異なるサイズの空隙を有する多孔質媒体試料を準備した。ガス吸着法による比表面積や空隙サイズ分布の評価を通して、収着反応に寄与する微小空隙の特性を評価した。

（2）微小な空隙における収着反応の特異性の評価

（1）の試料を異なるイオンを含む溶液中に浸漬し、一定時間後のイオンの試料への収着量を調べ、収着量と空隙の特性との関係を明らかにした。また、イオンを収着させた試料の分析を行い、空隙サイズや空隙中の液相の化学組成等がイオンの吸着状態や収着量に与える影響を調べた。

（3）取りまとめ

（1）及び（2）によって得られた知見に基づき、地下環境中の放射性核種の移行評価において考慮すべき微小な空隙中での特異的な反応を整理した。

4. 研究実施分担

項目	原子力規制庁	東京大学
(1) 微小な空隙を持つ試料の評価	◎	○
(2) 微小な空隙における収着反応の特異性の評価	◎	○
(3) 取りまとめ	◎	○

◎：主担当、○：副担当

5. 共同研究参加者

区分	氏名	所属部局・職名	本研究における役割
原子力規制庁	入江正明	原子力規制庁長官官房技術基盤グループ 核燃料廃棄物研究部門 技術研究調査官	研究の統括
	山田憲和	同部門 首席技術研究調査官	試料分析、試験及び解析の実施方法の検討
	室田健人	同部門 技術研究調査官 (東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻 博士課程)	試料分析、試験及び解析の実施
東京大学	斉藤拓巳	東京大学大学院工学系研究科原子力専攻 准教授	研究の統括 試料分析、試験及び解析の実施

6. 研究実施工程

項目	年度					
	令和元年度		令和2年度		令和3年度	
(1) 微小な空隙を持つ試料の評価			■	■		
(2) 微小な空隙における収着反応の特異性の評価 ・ 収着試験 ・ 収着試料の分析				■	■	■
(3) 取りまとめ						■

7. 成果概要

本研究では、微小空隙を有する岩石の模擬物質としてメソポーラスシリカを対象に、セシウムイオン (Cs^+)、ストロンチウムイオン (Sr^{2+}) 及びユウロピウムイオン (Eu^{3+}) を対象とした収着実験、表面錯体モデルの適用及びイオンの吸着状態の分析を行った。その結果、ナノメートルオーダーの空隙内部において、主に、水が構造化し比誘電率が低下することと、電気二重層が重なることが、金属イオンの吸着に伴う静電エネルギー変化量と水和エネルギー変化量の両方に影響すること、特に後者についてはイオンの種類によってその影響が大きく異なることを明らかにした。

異なるイオン強度及び pH におけるメソポーラスシリカの表面電荷密度をバッチ滴定実験から求め、円筒一次元 Poisson-Boltzmann 式で表現される拡散層と Stern 層からなる電気二重層を仮定した表面錯体モデルを用いて分析した。その結果、空隙表面に形成した電気二重層同士が重なり合い、空隙内の電位が低下すること、及び、表面近傍の水が構造化し、比誘電率が減少することが、表面電荷密度の絶対値の減少を引き起こすことを明らかにした。空隙サイズに応じた表面電荷密度の変化は、いずれの金属イオンの金属酸化物表面への静電的な吸着に対しても影響を与えるものである。微小な空間において、表面電荷密度の絶対値が減少することによって、金属イオンの静電吸着が抑制されるが、同時に電気二重層の重なりによって空隙内部の金属イオン濃度は増加するため、金属イオンの静電吸着の分配係数に対する空隙サイズの影響はイオンの価数や pH によって変化する。そのため、静電吸着に対する閉じ込め効果を移行評価に反映するためには、本研究で使用したような表面錯体モデルを用いる必要がある。

メソポーラスシリカに対する Cs^+ 及び Sr^{2+} の単位表面積当たり収着量を求め、表面錯体モデルを用いて分析した結果、 Cs^+ の吸着反応の平衡定数が空隙サイズの減少と共に増加するのに対し、 Sr^{2+} の吸着反応の平衡定数は空隙サイズに依存しないことが示された。この違いは、両者のイオンの水和エネルギーの強さの差によるものと考えられる。モデルを用いた分析結果は、空隙径が 12.4nm から 1.36nm に減少すると Cs^+ の吸着平衡定数は一桁増加することを示しており、これは一桁程度の分配係数の違いに相当し、移行評価に与える影響は大きい。

時間分解型レーザー蛍光分光法を用いて、メソポーラスシリカ及び空隙を持たないアモルファスシリカに収着した Eu^{3+} の化学種やそれに対する空隙サイズの影響を分析した。いずれのシリカに収着した Eu^{3+} についても、pH に応じて水和数や錯体の非対称性が変化した。微小な空隙内では脱水和が生じやすいことが示唆された。

8. 公表成果一覧

- 1 室田 健人、斉藤 拓巳、「メソポーラスシリカに対するセシウム及びストロンチウムの吸着特性」、第 72 回コロイドおよび界面化学討論会、令和 3 年

- 2 室田 健人、青柳 登、Huiyang Mei、斉藤 拓巳、「TRLFS 法を用いた微小な空隙内での Eu の吸着状態に関する研究」、日本原子力学会 2022 年春の年会、令和 4 年

9. 参考文献

- 1 Takahashi, H., Tachi, Y., “3D-microstructure analysis of compacted Na- and Cs-montmorillonites with nanofocus X-ray computed tomography and correlation with macroscopic transport properties”, Applied Clay Science, Vol. 168, pp. 211-222, 2019.
- 2 Wang, Y., “Nanogeochemistry: Nanostructures, emergent properties and their control on geochemical reactions and mass transfers”, Chemical Geology, Vol. 378-379, pp. 1-23, 2014.
- 3 Zachara, J., Brantley, S., Chorover, J., Ewing, R., Kerisit, S., Liu, C. X., Perfect, E., Rother, G., Stack, A. G., “Internal Domains of Natural Porous Media Revealed: Critical Locations for Transport, Storage, and Chemical Reaction”, Environmental Science Technology, Vol. 50, pp. 2811-2829, 2016.