

## 審査の結果の要旨

氏名 穂刈 利之

放射性廃棄物処分やCO<sub>2</sub>の地中貯留のような地下深部を隔離の場として長期に渡って利用する場合、その安全評価には地下深部の地球化学的特性の把握が不可欠となる。特に、封じ込めた物質の移行特性評価にとって重要となるのは地下水のpH、酸化還元電位(ORP)である。しかし、これらの値は測定される雰囲気極めてセンシティブであり、原位置で測定した値と従来の地上で測定した値は大きく異なる。最近の測定技術の発達により原位置測定も可能となって来ているが、地上測定に比べ費用・工期とも大幅に増大することは避けられない。

そこで、本研究では通常の揚水により地上でサンプリングされた地下水の物理化学パラメータおよび分析値を用いて原位置の地下水水質を信頼性良く推定可能な手法の開発が行われている。

本研究の具体的な内容および成果は以下のようにまとめられている。

### (1)既存水質調査のレビュー

地下の酸化還元状態の評価方法に関する既存水質調査のレビューが行われ、①試錐孔を用いた電極法によるORP測定が重要であること、②試錐孔掘削において掘削水にトレーサを混入して濃度管理をすること、③pH, ORPは原位置にて測定し、掘削水影響の低減および電極と地下水間が平衡となるよう2週間以上の測定が必要であること、④採水・分析によって主要な酸化還元対の濃度を測定し、その酸化還元反応より計算されるORPの値および測定値から原位置酸化還元反応の推定を行うことの重要性が述べられている。

### (2)原位置水質測定のための揚水試験法の開発と適用

まず、原位置の信頼性の高いデータを取ることを目的として、揚水試験において1000mの耐圧性を持つ水質プローブを使用することで原位置物理化学パラメータ(圧力、水温、EC(電気伝導度)、pH, ORP、DO(溶存酸素))の測定を可能とする耐圧性採水ボトルの開発が行われ、原位置封圧採水が実施された。サイトは日本原子力研究開発機構の幌延深地層研究センターであり、この試験では深度約600mの原位置および地上において物理化学パラメータの測定を行い、pHおよびORPの値が両者で大きく異なることが確認された。また、原位置封圧採水を行うことで、ガス/水比、ガス組成の測定精度向上および鉄などの酸化還元対の分析を可能としている。

### (3)地球化学的平衡計算に基づく原位置水質推定手法の開発

地上で得られたデータ(水温、pH、次の溶存化学種濃度:Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、ガス/水比、ガス組成)を入力値として、地球化学的平衡計算(PHREEQC:アメリカ地質調査所(USGS))により原位置圧力・温度におけるpH, ORPを算出した結果、原位置測定値とは大きく異なることが判明したため、推定精度の向上を目的として以下の検討が行われた。

・コア試験で同定された鉱物の原位置での反応を考慮し、pHに影響を与える鉱物としては当サイトで同定されているcalcite, sideriteの反応と、CO<sub>2</sub>の溶解反応に関与する化学種の活量に地球化学的平衡計算で得られた値を用いて平衡曲線を作成したところ、原位置実測値はcalcite, sideriteの平衡曲線上にプロットされたため、原位置pHの平衡反応にはcalcite, sideriteという炭酸塩岩が強く関与していることが明らかとなった。

・また、ORPに影響を与える鉱物として、当サイトではpyrite, sideriteが同定されているため、

これら鉱物を含む 8 つの酸化還元反応を選定し、pH と同様にして平衡曲線を作成したところ平衡電位は大きくばらついた。そこで、Gibbs 反応エネルギーにより卓越した反応を熱力学的に推定した結果 pyrite の酸化還元反応が最も卓越していることが判明した。

・また、原位置 ORP の実測値は硫酸イオン/硫化物イオンおよび goethite/siderite の平衡曲線上にプロットされたことから、原位置では pyrite の酸化還元反応が支配的であり、その反応から生じた硫酸イオンと硫化物イオンが酸化還元平衡にあること、pyrite, siderite, goethite という含鉄鉱物同士が互いに平衡状態にあることが推定された。

・以上のような考察の後、地球化学的平衡計算に原位置鉱物反応を加えた新たな pH-ORP 推定手法を考案し適用した結果、実測値：pH 6.20, ORP\_SHE (標準水素電極に対する電位) -166 mV に対して推定値は pH 6.20, ORP\_SHE-173~-189 mV となり、両者が良く一致する結果が得られたことから、開発手法により原位置水質の信頼性の高い推定が可能であることが示されている。

#### (4) 開発した手法の適用

この推定手法は幌延サイトの原位置水質分布を求めることに適用された。14 の揚水試験を選定し本手法を適用した結果、幌延サイト (約 2km 四方で深度約 600m 程度) においては pH が深度とともに酸性に移行すること (約 7~6.2), ORP\_SHE は深度約 200m 以下では-200~-300mV 程度と安定した還元性を示すこと、pH のこの挙動は深度とともに CO<sub>2</sub> の遊離ガス量が多くなる結果と調和的であることを明らかにした。

また、北海道北部と東関東地域と異なる 2 つの地域の地下水がイオウの酸化還元対に規定されていたことから、日本の地下水に共通した特性か否かを調査し、日本の深部地下水の酸化還元反応に関する検討を行っている。地下水データベースから 70 地点以上のサンプルを選択し、開発した手法を適用することで原位置 pH, ORP の推定を行った結果、pyrite/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の酸化還元反応が最も卓越すること、また pH-ORP ダイアグラム上で推定した原位置 pH, ORP の値が pyrite/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の平衡曲線上にプロットされることが確認された。これにより、日本の多くの地下水が pyrite/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の酸化還元反応に規定されている可能性が示唆された。

以上の様に、本研究では地上で測定したデータから原位置における水質(特に pH, ORP)を高い信頼性で推定するための地球化学的解析手法が開発された。その適用先として以下が考えられる。

・今後予定されている放射性廃棄物処分地の選定における文献調査の際に、当手法によって既存の地下水データから対象サイトの原位置水質分布の推定を行うことが可能となる。

・また、概要調査段階 (地表からの調査) において、高価な原位置揚水試験と安価な揚水試験を複数組み合わせることで、対象サイトの pH, ORP 分布を適正な費用と工期で推定可能となる。

よって、本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。