



JP0750143

塩濃縮シミュレーションに関する研究

(共同研究)

Study on Simulation of Salt Accumulation

(Joint Research)

藤田 朝雄 油井 三和 鈴木 英明* 藤崎 淳
九石 正美*

Tomoo FUJITA, Mikazu YUI, Hideaki SUZUKI*, Kiyoshi FUJISAKI
and Masami SAZARASHI*

地層処分研究開発部門
ニアフィールドグループ

Near-Field Research Group
Geological Isolation Research and Development Directorate

March 2007

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行つております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

塩濃縮シミュレーションに関する研究
(共同研究)

日本原子力研究開発機構
地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究開発ユニット
藤田 朝雄, 油井 三和, 鈴木 英明^{*1}, 藤崎 淳^{*}, 九石 正美^{*2}

(2007年1月19日受理)

本報告書は、財団法人 産業創造研究所と日本原子力研究開発機構との共同研究「塩濃縮シミュレーションに関する研究」の成果を報告するものである。室内において塩濃縮実験を実施した結果、加熱部近傍で、 Na_2SO_4 や CaSO_4 が濃縮することが確認され、この事実に基づいて塩濃縮現象の反応機構を仮定し、モデルを作成した。次に、既存の地球化学解析コード、PHREEQC を用いて、飽和系での塩濃縮に関するシミュレーションを実施した結果、定性的な挙動の評価は可能であったが、定量的な挙動の評価のためにはさらなるモデル化の検討が必要であることがわかった。さらに、熱・水・応力・化学連成解析コードを用いた解析評価を実施した。この解析は、gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の濃縮に着目して実施し、その結果、濃縮現象の傾向は実験結果のそれと一致した。しかし、gypsum の緩衝材中の分布形状に関しては、一致していない部分もあり、境界条件設定の再検討や連成解析モデル／コードが有する課題検討が必要であることが明らかになった。

本研究は日本原子力研究開発機構と（財）産業創造研究所との共同研究契約に基づいて実施したものである。

核燃料サイクル工学研究所（駐在）：〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松4-33

※ 技術開発協力員

*1 検査開発（株）

*2 (財) 産業創造研究所

Study on Simulation of Salt Accumulation
(Joint Research)

Tomoo FUJITA, Mikazu YUI, Hideaki SUZUKI^{*1}, Kiyoshi FUJISAKI^{*}
and Masami SAZARASHI^{*2}

Geological Isolation Research Unit
Geological Isolation Research and Development Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 19, 2007)

This report describes the results of a joint research entitled "Study on Simulation of Salt Accumulation" which was conducted under the collaboration between the Institute of Research and Innovation and the Japan Atomic Energy Agency. In the experiments for salt accumulation, accumulation of Na_2SO_4 and $CaSO_4$ was observed near the heater surface. Based on the facts from experiments, we have made hypothesis for mechanism of salt accumulation, and developed the model for it. Then, we conducted numerical simulations for salt accumulation phenomena under the saturated condition using the geochemical code "PHREEQC". It became clear that salt accumulation behavior can be evaluated qualitatively from these simulations, but quantitative evaluation requires more realistic modeling. Moreover we evaluated salt accumulation phenomena by simulations using coupled thermo - hydro - mechanical and chemical model / code assuming the unsaturated and / or saturated condition. A series of simulations were conducted focusing on accumulation of gypsum, and the result showed that tendency of salt accumulation phenomena was in agreement with that of experiments, but the profile of distribution of accumulated gypsum was not in agreement. In conclusion, it became clear that more realistic boundary condition should be considered and problems on coupled model / code were identified for further study.

Keywords : Salt Accumulation, Gypsum, Coupled Behavior, Numerical Simulation

This work has been performed in JAEA as a joint research with Institute of Research and Innovation.

^{*} Cooperative Staff

* 1 Inspection Development Company Ltd.

* 2 Institute of Research and Innovation

目次

1. はじめに	1
1.1 研究の背景	1
1.2 研究の目的	2
1.3 共同研究の内容と分担	2
1.4 本報告書の構成について	2
2. 緩衝材中の塩の濃縮・析出試験	4
2.1 試験の目的	4
2.2 試験装置	4
2.3 試験方法	6
2.4 試験結果	9
2.5 実験検討のまとめ	15
3. 物質移行地球化学連成モデルによる塩の濃縮析出に関する検討	17
3.1 目的	17
3.2 適用する解析ツール	17
3.3 解析	18
3.4 まとめ	27
4. 熱-水-応力-化学連成解析モデルによる塩の濃縮・析出に関する検討	29
4.1 目的	29
4.2 連成解析評価モデル／コードの概要	29
4.3 濃縮に関する連成解析の概念	32
4.4 連成解析条件の設定	33
4.5 連成解析結果	37
4.6 連成解析結果のまとめ	42
5. まとめと今後の方針	44
参考文献	46

Contents

1. Introduction.....	1
1.1 The background of the study	1
1.2 The purpose of the study	2
1.3 The content of the joint research	2
1.4 Components of this report	2
2. Experiment of salt accumulation in buffer material	4
2.1 The purpose of the experiment.....	4
2.2 Equipments of the experiment	4
2.3 Testing procedures	6
2.4 The results of the experiments.....	9
2.5 Chapter conclusions.....	15
3. Study on salt accumulation using numerical model of reactive solute transport.....	17
3.1 Purpose	17
3.2 Application tool.....	17
3.3 Numerical simulation.....	18
3.4 Chapter conclusions	27
4. Study on salt accumulation using coupled THMC model / code.....	29
4.1 Purpose	29
4.2 Outline of coupled THMC model / code	29
4.3 Coupled THMC conceptual model for salt accumulation.....	32
4.4 Initial and boundary conditions.....	33
4.5 Results	37
4.6 Chapter conclusions	42
5. Conclusions and future action.....	44
References	46

図目次

図 1-1	連成解析モデルの概念図	2
図 2-1	酸化系試験装置の概念と外観	5
図 2-2	還元系試験装置の概念と試料充填セル	5
図 2-3	試料充填セルと試験実施方法	7
図 2-4	試料分割サンプリング手順	7
図 2-5	酸化腐食系試験試料中央断面の元素分布	9
図 2-6	酸化非腐食系試験試料(56 日)中央近傍の元素分布 (中央近傍抽出分析)	10
図 2-7	酸化非腐食系試験試料(56 日)中央近傍の元素分布 (中央近傍溶解分析)	11
図 2-8	中央部ヒーター表面試料の XRD パターン	11
図 2-9	長期駆試料中央近傍の元素分布	12
図 2-10	ヒーターガイド表面での硫酸イオン濃縮挙動	12
図 2-11	長期試験中央部ヒーター表面試料の XRD パターン	13
図 2-12	還元系試験試料中央近傍の元素分布 (中央近傍抽出分析)	14
図 2-13	還元系試験試料中央近傍の元素分布 (中央近傍溶解分析)	14
図 2-14	還元系主要元素の濃縮経時変化	15
図 2-15	塩水冠水過程での塩濃縮・析出機構概念	16
図 3-1	液相 Ca 濃度の空間分布の時間変化	20
図 3-2	液相 S 濃度の空間分布の時間変化	20
図 3-3	anhydrite (CaSO_4) の空間分布の時間変化	21
図 3-4	初期溶液組成の相違による熱源近傍での anhydrite 及び halite の経時変化	24
図 3-5	拡散係数の相違による anhydrite の経時変化と S 濃度の空間分布	25
図 3-6	セル分割数の相違による anhydrite の経時変化と S 濃度の空間分布	26
図 3-7	硫酸カルシウムの濃集に関する試験結果と PHREEQC シミュレーションの比較	28
図 4-1	ニアフィールドの熱, 水, 応力, 化学現象の模式図	30
図 4-2	熱-水-応力-化学連成挙動の概念モデル図	30
図 4-3	熱-水-応力-化学連成解析コードの体系	32
図 4-4	塩の濃縮に関わる連成解析モデルの概念	33
図 4-5	解析モデル概略図	34
図 4-6	case00 の温度分布	37
図 4-7	case00 の飽和度分布	37
図 4-8	case00 の Ca 溶液濃度	37
図 4-9	case00 の S 溶液濃度	37
図 4-10	case00 の gypsum の沈殿濃度 (距離 : 内側からの距離)	38
図 4-11	case01 の Ca 溶液濃度	38

図 4-12 case01 の CaZ 濃度	38
図 4-13 case01 の S 溶液濃度	39
図 4-14 case01 の gypsum の沈殿濃度	39
図 4-15 case02 の温度分布	39
図 4-16 case02 の飽和度分布	39
図 4-17 case02 の calcite 沈殿濃度	40
図 4-18 case02 の gypsum 沈殿濃度	40
図 4-19 case02 の CaZ の濃度	40
図 4-20 case02 の Ca の溶液濃度	40
図 4-21 case02 の NaZ の濃度	40
図 4-22 case02 の S の溶液濃度	40
図 4-23 case03 の pyrite の濃度	41
図 4-24 case03 の気相中の酸素ガス濃度	41
図 4-25 case03 の Fe の溶液濃度	41
図 4-26 case03 の S の溶液濃度	41
図 4-27 case03 の calcite の沈殿濃度	42
図 4-28 case03 の Ca の溶液濃度	42
図 4-29 case03 の NaZ の溶液濃度	42
図 4-30 case03 の CaZ の溶液濃度	42
図 4-31 case03 の解析時間 10, 30, 90, 180 日後の鉱物およびイオン濃度	43
図 5-1 塩濃縮現象発生メカニズムの仮定概念 (gypsum の場合)	45

表目次

表 2-1 人工海水組成-----	6
表 2-2 酸化腐食系試験条件-----	9
表 2-3 酸化非腐食系試験条件-----	10
表 2-4 還元腐食系試験条件-----	13
表 3-1 ニアフィールドの実際の遷移状態と PHREEQC によるモデル化との比較 -----	18
表 3-2 予備解析条件-----	19
表 3-3 感度解析条件-----	22
表 3-4 感度解析における解析ケース設定-----	22
表 3-5 モンモリロナイトの反応に関する解析条件-----	23
表 4-1 熱-水-応力-化学連成モデルの支配方程式系-----	31
表 4-2 解析ケース-----	34
表 4-3 解析領域の初期条件-----	35
表 4-4 境界条件-----	35
表 4-5 海水のイオン濃度-----	35
表 4-6 緩衝材中の可溶性塩の濃度-----	36
表 4-7 緩衝材中の鉱物濃度-----	36
表 4-8 イオン交換反応および鉱物の平衡定数の設定値-----	36
表 5-1 塩濃縮に関する室内試験環境条件と処分環境条件の比較 -----	45

写真目次

写真 2-1 中央近傍試料サンプリング手法	8
写真 2-2 脱気充填状況	8
写真 2-3 長期試験終了時(140 日)の外観と内部	12
写真 2-4 還元系 56 日試料の外観と内部の状況	13

1. はじめに

1.1 研究の背景

高レベル放射性廃棄物の地層処分における人工バリアやその周辺岩盤を含めたニアフィールドの環境においては、地下処分施設の再冠水、廃棄体からの放熱、緩衝材の膨潤および変質など、熱的、水理学的、力学的、化学的な現象が相互に影響しあうことが想定されている。このようなことから、地下施設の設計や安全評価の検討においては、オーバーパック腐食や核種移行の環境条件予測の信頼性を向上させるため、地下環境での相互に影響しあう現象を室内試験などによる実験データの取得により理解することが重要となり、また、その相互に影響しあう現象の理解に基づいた解析モデルの構築が必要である。

上記の観点より、日本原子力研究開発機構（以下、「原子力機構」という）では、第2次取りまとめ以降、地層処分システムにおいて想定される複雑な現象の時間的・空間的な変遷に関する熱一水一応力一化学連成挙動の予測を行うため解析モデル（熱一水一応力一化学連成モデル）の構築を進めている。

また、(財)産業創造研究所（以下、「産創研」という）では、経済産業省資源エネルギー庁調査等事業の「地層処分技術調査等（塩水環境下処分技術調査）」において、塩水環境に適した多重バリアシステムの技術的信頼性を提示することを目的として、塩水環境条件における実験的検討によるデータ取得を進めており、これに基づき塩濃縮・析出機構を把握し、塩濃縮のモデル化を検討するとともに、緩衝材性能に及ぼす影響を検討している。

一方、地層処分研究開発の第2次取りまとめ¹⁾では、塩水環境下の緩衝材内部に廃棄体の発熱により塩の濃縮が起こる可能性は指摘されているが、長期的にはそれらは溶解して散逸するとして安全評価においては考慮されていない。しかしながら、スウェーデンSKBのÄspöにおける現位置試験では銅キャニスター表面にgypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の析出が確認されており²⁾、さらに、室内試験でもベントナイト冠水状況で生じる濡れフロントで NaCl 濃縮や Ca 塩の沈殿が生成するとの報告もある³⁾。緩衝材中の塩の濃縮が炭素鋼オーバーパックの腐食に及ぼす影響として、析出物による腐食速度加速の可能性、そして、析出物による局所的な腐食促進の可能性、さらに、炭酸塩が濃縮される場合には、応力腐食割れの発生の可能性⁴⁾、が挙げられる。このことから、より現実的な性能評価の条件を与えるためには、塩濃縮現象が起りうる環境条件を示し、現象の長期的変遷を詳細に評価する必要がある。

従って、まず、室内試験により塩濃縮挙動を把握し、反応機構を検討したうえで、塩濃縮モデルを構築し、さらにそのモデルを用いたシミュレーションによる長期的な評価を行うことが必要である。

1.2 研究の目的

産創研で実施している塩濃縮試験を対象として、原子力機構が開発した連成解析モデル／コードを用いて数値シミュレーションを行う。この結果を「試験結果に基づいて産創研が構築した塩濃縮モデルの評価」、ならびに「原子力機構が開発した連成モデル／コードの検証／確認」に活用することで、人工バリアの長期挙動評価手法の信頼性向上させる。図 1-1 に連成解析コードにおける塩濃縮現象に関する連成解析モデルの概念図を示す。

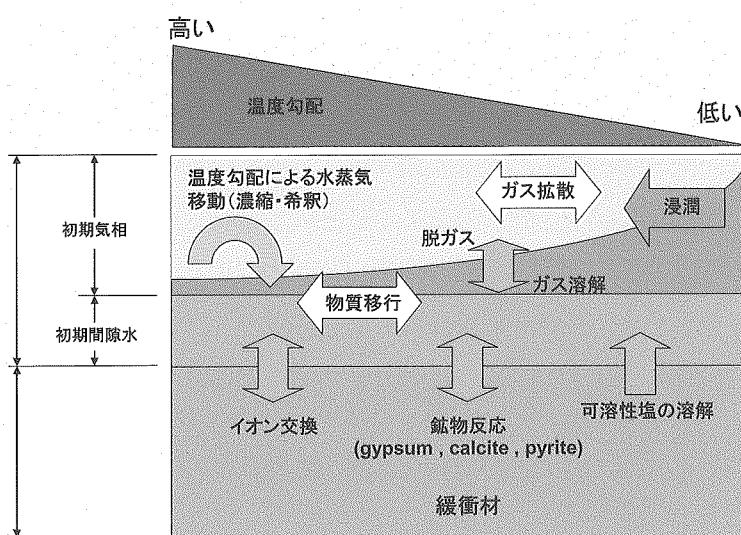


図 1-1 連成解析モデルの概念図

1.3 共同研究の内容と分担

本年度は塩の濃縮解析評価モデルの構築を行う。そのため、産創研では塩水環境下における塩の蓄積に関する試験を実施し、試験データを提供する。原子力機構は、解析評価モデル・ノウハウ、関連する連成試験データや個別現象に係わるデータを提供する。これらの情報に基づき両者が塩の濃縮・析出反応機構を検討して濃縮解析評価モデルを構築し、産創研が既存の公開コードを用いて、また原子力機構が熱・水・応力・化学連成解析コード／モデルを用いて解析を実施し、両者で解析評価モデルの改良点の抽出を行い、原子力機構が必要に応じて解析コードの改良を検討する。

1.4 本報告書の構成について

本研究は、原子力機構と産創研との共同研究契約に基づいて実施された。本研究の目的は、両者がそれぞれの保有する情報を共有することにより塩濃縮機構の解明と処分場の安全性評価の信頼性向上させることであり、各者の保有する実験データと解析モデル／コードは本共同研究以外の研究により取得あるいは開発されたものである。

2 章では、産創研において実施した塩水環境下での塩濃縮・析出に関する室内試験結

果を示し、これに基づき構築した塩濃縮モデルを示す。

3章では、2章で実施した室内試験を対象として、既存の地球化学解析コード(PHREEQC)を用いた、物質移行と地球化学のみを連成させたモデルによる試解析を実施し、塩濃縮現象における、上記連成の影響を検討した結果を示す。

4章では、同様に室内試験を対象として、室内試験条件に近い条件を設定することが可能な、熱・水・応力・化学連成解析モデル／コードを用いて、熱・水・化学連成(図1-1)解析を実施し、コード／モデルの適用性について検討した結果を示す。

5章では室内試験およびシミュレーション結果をまとめ、今後の研究方針を示す。

以下に引用した他の研究成果報告書を示す。

2. 緩衝材中の塩の濃縮・析出試験

経済産業省委託「地層処分技術調査（塩水環境下処分技術調査）」平成17年度成果報告書.

3. 物質移行地球化学連成モデルによる塩の濃縮析出に関する検討

経済産業省委託「地層処分技術調査（塩水環境下処分技術調査）」平成17年度成果報告書.

4. 熱-水-応力-化学連成解析モデルによる塩の濃縮・析出に関する検討

伊藤彰、川上進、油井三和、"高レベル放射性廃棄物地層処分におけるニアフィールドの熱-水-応力-化学連成モデル／解析コードの開発", JNC TN8400 2003-032, (2004).

2. 緩衝材中の塩の濃縮・析出試験

2.1 試験の目的

本章の研究は、室内試験結果に基づいて塩濃縮現象の把握をし、その反応機構を検討したうえで、塩濃縮モデルを構築することを目的とする。

2.2 試験装置

試験装置は、大気系の試験に使用する酸化系試験装置と地下環境還元系を模擬した試験装置の2種類であり、前者は、大気と平衡にある溶存酸素の存在条件下における塩濃縮挙動を把握することを目的とし、後者は溶存酸素の存在しない条件下での試験結果を前者の結果と比較することで、オーバーパックの腐食および緩衝材中の pyrite (FeS_2) の溶解・酸化が塩濃縮挙動におよぼす影響を把握することを目的としている。前者の装置の概念図と外観写真を図 2-1 に示す。直径 3mm の多数の穴を開けた SUS316 の試料充填容器と海水タンクから成る。緩衝材圧縮ベントナイトは試料容器側面内側に配した定性ろ紙を介して塩水と接触する構造で、そのサイズは直径 20cm 高さ 15cm の円柱形である。試料容器の外側には約 40 l の人工海水が 30°C に制御されて満たされており、緩衝材側面から塩水が浸入する構造となっている。本装置では、生成された水蒸気や気相中のガスは、緩衝材の上部および側面より外部に放出されうる構造となっている。

緩衝材中央部には、発熱体を模擬した直径 20mm の金属性ヒーターガイドをあらかじめ埋め込み、その中に挿入したシースヒーターでヒーターガイドの表面温度が 90°C になるよう制御している。ヒーターガイドは目的に応じて SUS304、炭素鋼、テフロンコーティング炭素鋼を使用し、緩衝材各部の温度は 12 本の熱電対をあらかじめ埋め込み経時変化測定ができる構造である。

緩衝材上部に約 30kg の SUS316 の錘と空気圧シリンダで 0.05MPa の圧力を掛け、レーザー変位計を用いて人工海水の浸入による緩衝材の膨潤量も測定できる。なお、この錘の下部は 30°C の人工海水中に浸漬しており、緩衝材全体が海水に水没する構造となっている。外側の人工海水温度を所定の温度保つために熱交換器と攪拌器をセットし、蒸発による人工海水濃度の濃縮を防止するために水位計で純水を自動供給している。

還元系試験装置の概念図と充填セル本体の写真を図 2-2 に示す。塩水の浸入機構は同じ方式であるが、還元環境を模擬するために上下をテフロンフランジで密封し、 N_2 ガスで脱気した人工海水を SUS316 の二重構造のジャケット管に通水循環する構造とした。試料の直径は 11cm 高さ 11cm で前者より小型の装置である。本試験装置では、生成された水蒸気や気相のガスが系の外に放出されうるのは、緩衝材側面からである。

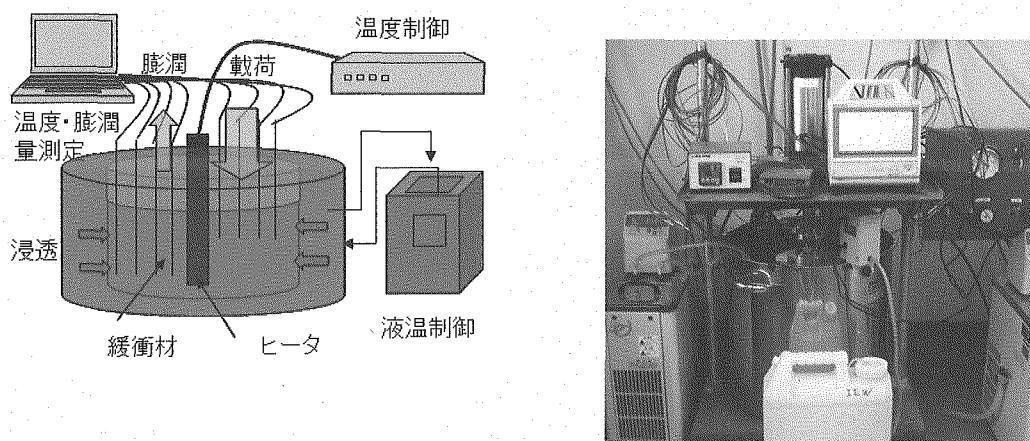


図 2-1 酸化系試験装置の概念と外観

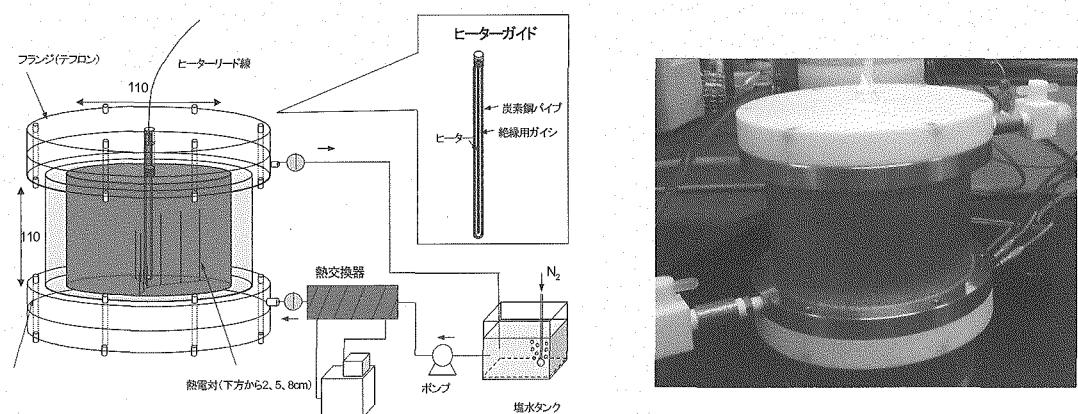


図 2-2 還元系試験装置の概念と試料充填セル

2.3 試験方法

人工海水には、八州薬品㈱のアクアマリン一袋を 20L の純水に溶解して使用した。主要な成分を分析した結果を表 2-1 に示す。NaCl は約 3.0wt%で通常の海水濃度に近く、Ca と SO₄ イオンは ASTM 規格 (Ca: 419mg/l, SO₄: 2770mg/l) 比べて若干低い。

表 2-1 人工海水組成

試料	アクアマリン
pH	9.00
Na ⁺ mg/l	10100
K ⁺ mg/l	398
Ca ²⁺ mg/l	326
Mg ²⁺ mg/l	1170
Cl ⁻ mg/l	20200
Br ⁻ mg/l	76.8
NO ₃ ⁻ mg/l	0.0
SO ₄ ²⁻ mg/l	2540
Al ₂ O ₃ mg/l	0.0
SiO ₂ mg/l	1.3

酸化系試験の主要な手順を図 2-3 に示す。試料セルに充填ジグをセットして所定量混合した緩衝材粉体を投入し、中央のヒーターガイドを避ける構造のプレス機で予定密度までプレス処理した。上部に 120 度間隔で各 4 本の熱電対用のガイド穴の開いた錘を載せ、ロングドリルで緩衝材に穴を開け、熱電対を挿入して錘のガイド穴は水みちにならないようにシリコンシーラントでコーティングした。シーリング材が固化した後にその上にさらに錘を載せ、塩水容器の中に入れて温度コントロール用の熱電対とシーズヒーターをセットし、空気圧シリンダで加圧した。このときレーザー変位計の出力がゼロとなるように固定位置を調整し、人工海水を試料容器の上部からオーバーフローで内部に侵入する高さまで注入して温度コントローラの温度を 90°C にセットして試験を開始した。

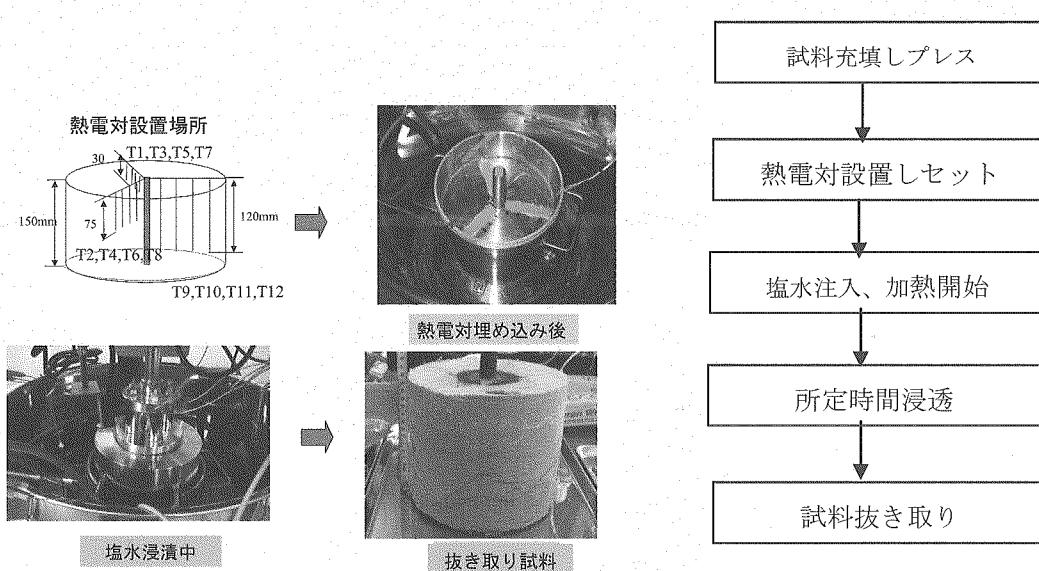


図 2-3 試料充填セルと試験実施方法

所定時間の濃縮試験後には試料容器の底板をはずし、プレス機を用いて試料を容器から取り外して縦方向に二分割して、その断面をスライスして図 2-4 に示すように、各部に番号をつけて含水比分析用試料と蒸留水抽出分析用試料を採取した。含水比はこれらの試料を 110°C で乾燥してその重量減少から求めた。ヒーターガイド表面試料 (H1~H5) は、試料が付着している場合はヒーターガイド表面を搔き取り、付着がない場合には表面から 2mm 程度の深さまでを採取した。中央近傍試料は、写真 2-1 に示すように、二分割した試料の中央部の深さ 1cm を 2mm 毎に 5 試料採取した。

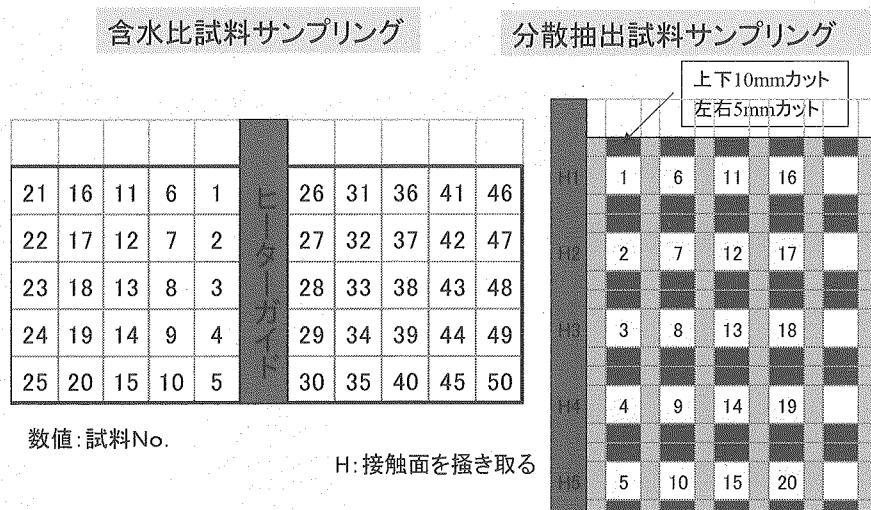


図 2-4 試料分割サンプリング手順

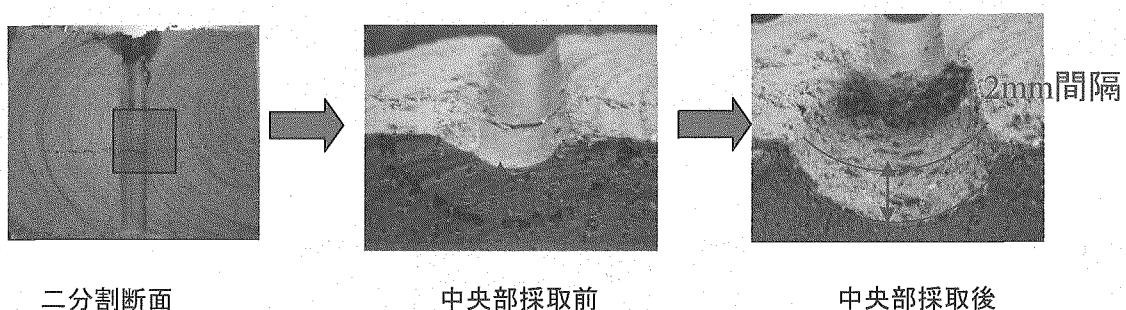


写真 2-1 中央近傍試料サンプリング手法

これらの試料に含まれる各元素の定量には2種類の手法を用いた。一つは元素の抽出分析で、試料約1gを100mlのネジロサンプル瓶に取り、100mlの蒸留水に分散して1週間程度攪拌放置し、溶出した元素をICP-発光、原子吸光、TOC計、イオンクロマトグラフィーで分析し、その浸出量から1g乾燥重量当たりの元素含有量に換算した。この分析法は、アニオンや溶出しやすい陽イオンの定量に適している。溶出しにくいFeやMgの定量には第二の方法として溶解分析を用いた。溶解分析では試料50mgをテフロン容器に取り、フッ酸、過塩素酸、硝酸各1mlで溶解した後にホウ酸でマスクしてICP-発光や原子吸光で定量し、元素含有量に換算した。この他に、適宜XRD分析により含有鉱物の形態を推定した。

還元系試験における充填時の脱気操作状況を写真2-2に示す。緩衝材材料(粉体)を充填ジグに詰めた状態でグローブバッグにいれてN₂ガスで数回置換した後グローブバッグごとプレス機で圧縮充填し、セルの上下をテフロンフランジに交換して熱電対の埋め込み、ヒーターを設置してからコーティングでシールした。乾燥後に塩水循環ラインのトップバルブを利用して塩水槽や緩衝材間隙のN₂置換を行ってから、塩水循環ラインを連結して試験を開始した。それ以下の試料取り出しや分析等の操作は酸化系と同様である。

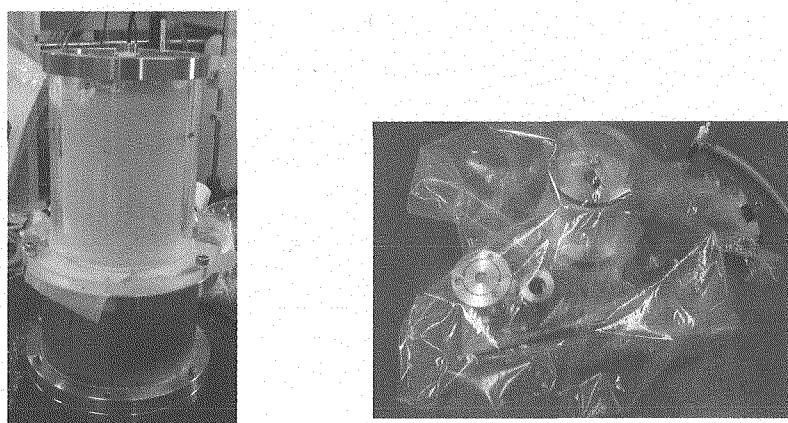


写真 2-2 脱気充填状況

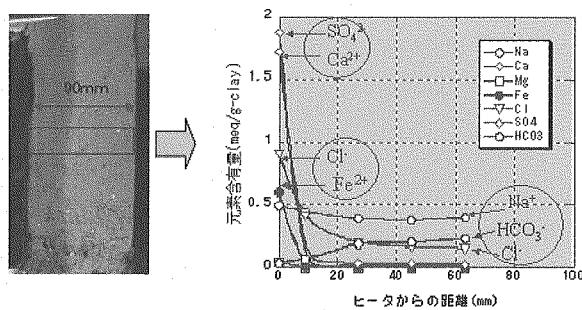
2.4 試験結果

2.4.1 酸化腐食系試験

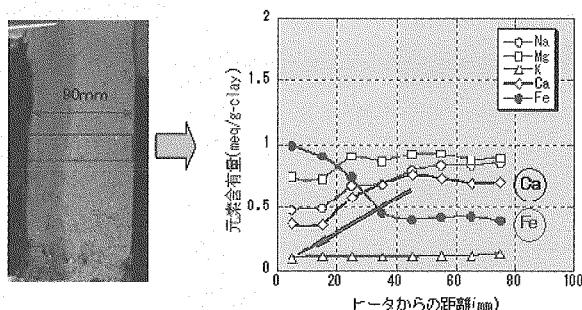
酸化腐食系は、塩水中の溶存酸素濃度が大気と平衡で、模擬発熱体であるヒーターガイドに炭素鋼を用いた試験条件に相当する。この試験では塩水成分からの硫酸イオンの供給がない条件とし、表 2-2 に示すように 3%NaCl 水溶液で実施した。試験後の断面の外観と含有元素分析結果を図 2-5 に示す。塩水中の硫酸イオンが存在しないにもかかわらず、 CaSO_4 濃縮がヒーター表面のみにみられる。したがって、濃縮する硫酸イオンはベントナイトに付随するパイライトの酸化であることが示された。また、鉄や塩素の濃縮も見られる上に、溶解分析で確認できる炭素鋼からの腐食生成物の拡散パターンと写真で茶色に変色している部分がよく一致していることから、Fe 腐食生成物のベントナイト中への拡散が起こっていることがわかる。

表 2-2 酸化腐食系試験条件

試料	70wt%クニゲル V1, 30wt%ケイ砂
乾燥密度 (ρ_d)	1.6
初期含水比	11%
発熱部	炭素鋼
塩水	420mg/l-Ca ²⁺ 添加 3.0%NaCl
試験期間	56 日 (1340 h)



(a) 抽出分析



(b) 溶解分析

図 2-5 酸化腐食系試験試料中央断面の元素分布

2.4.2 酸化非腐食系試験

この非腐食系ではヒーターガイド炭素鋼にテフロンコーティングして塩水による腐食を防止して Fe 腐食生成物の緩衝材内部への拡散を防止した実験系となっている。本試験の条件を表 2-3 に示す。

表 2-3 酸化非腐食系試験条件

試料	70wt%クニゲル V1, 30wt%ケイ砂
乾燥密度 (ρ_d)	1.6
初期含水比	11%
発熱部	テフロンコーティング炭素鋼
塩水	アクアマリン
試験期間	7 日, 28 日, 56 日, 140 日

短期間(7 日)から長期間 (140 日) 実施した試験ケースのうち、一例として試験期間 56 日の結果を図 2-6, 図 2-7 に示す。写真は 2 分割したベントナイト試料の右半分の写真で、その中央部のヒーター表面から 1cm 厚ベントナイト部分までを 2mm の厚さでサンプリングして、抽出分析と溶解分析した結果である。抽出分析では、濃縮はヒーターガイド表面に限定され、その濃縮成分は CaSO_4 であり、 Cl の濃縮は全くないことから、海水成分の NaCl の濃縮はなく、わずかに濃縮する Na は高温で溶解度の減少する Na_2SO_4 に由来するものと考えられる。溶解分析で、鉄の分布は変動がなく、断面の写真からも予測されるように、炭素鋼ヒーターガイドの場合のような腐食生成物の拡散はないことがわかる。また、断面の Fe 分布が一定であることからパイライトが酸化して Fe イオンが生成したとしても、それらが緩衝材中を拡散移行する可能性も小さいことが示唆される。

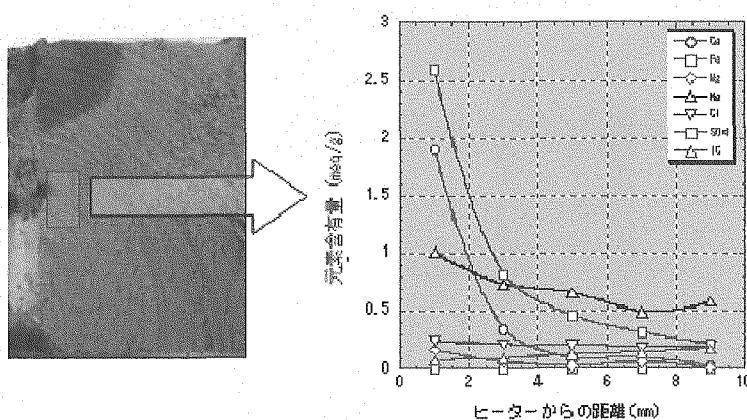


図 2-6 酸化非腐食系試験試料(56 日)中央近傍の元素分布（中央近傍抽出分析）

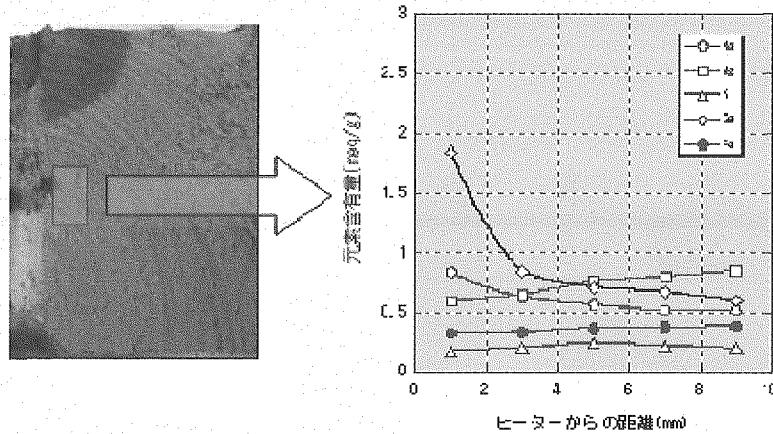


図 2-7 酸化非腐食系試験試料(56 日)中央近傍の元素分布.(中央近傍溶解分析)

試験 56 日のヒーターガイド中央部表面試料について XRD パターンを図 2-8 に示す。

同定できる鉱物は石英とモンモリロナイト以外に gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と anhydrite (CaSO_4) である。試験 28 日試料では gypsum しか確認できなかったので、gypsum から anhydrite に徐々に変化していることが確認された。

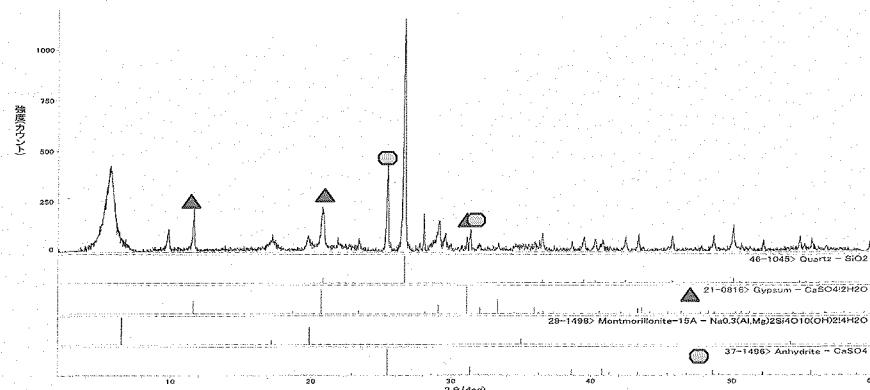


図 2-8 中央部ヒーター表面試料の XRD パターン

140 日長期試験終了時の外観と内部の状況を写真 2-3 に示す。テフロンコーティングのヒーターガイドを用いているので腐食生成物の拡散はなく、ヒーターガイド表面が斑模様になっていることが分かる。この外観は SKB の現位置試験²⁾で見られたものと同じ状況を再現している。

試験 140 日のヒーターガイド中央部近傍の元素分布を図 2-9 に示す。表面に析出するのは、56 日試験と同様に CaSO_4 であるが、この長期試験での特徴は、表面から 3mm, 5mm の深さで硫酸イオンの濃縮がみられることである。今回実施した 7 日から 140 日の試験においてヒーターガイド表面の硫酸イオンに注目して経時変化を取ると図 2-10

のようになる。56日以上では析出量が変わらないことから、 CaSO_4 の析出はヒーターガイド表面から緩衝材内部へ徐々に進展することが予想される。このヒーターガイド表面試料の XRD パターンを図 2-11 に示す。56日試料と全く同じ gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と anhydride (CaSO_4) である。

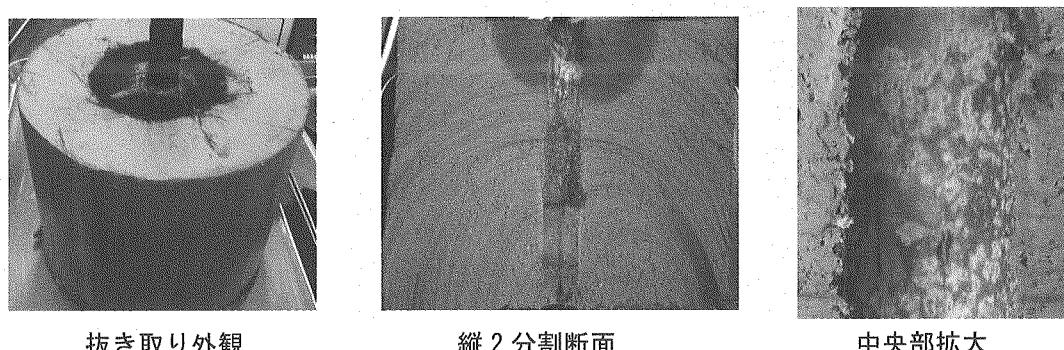


写真 2-3 長期試験終了時(140日)の外観と内部

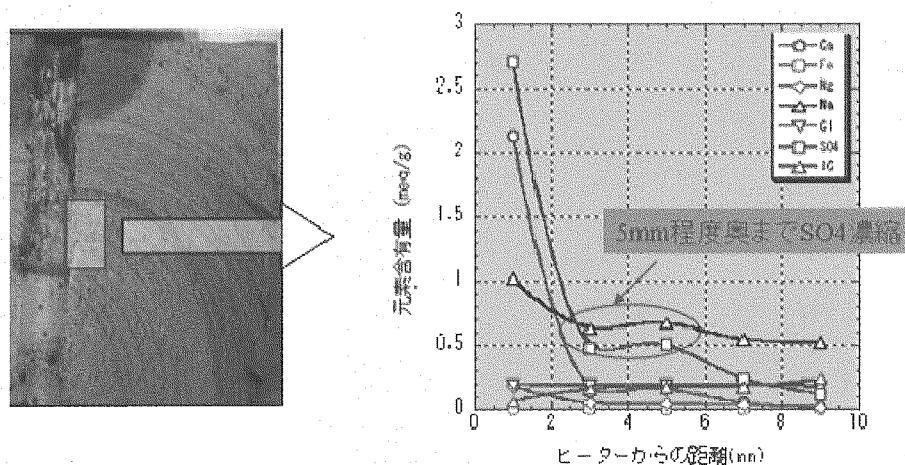


図 2-9 長期試験試料中央近傍の元素分布

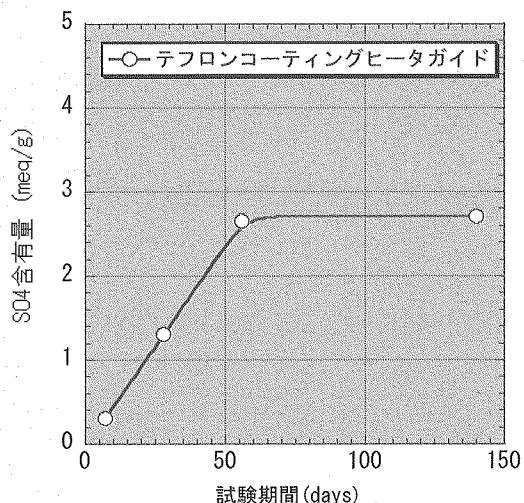


図 2-10 ヒーターガイド表面での硫酸イオン濃縮挙動

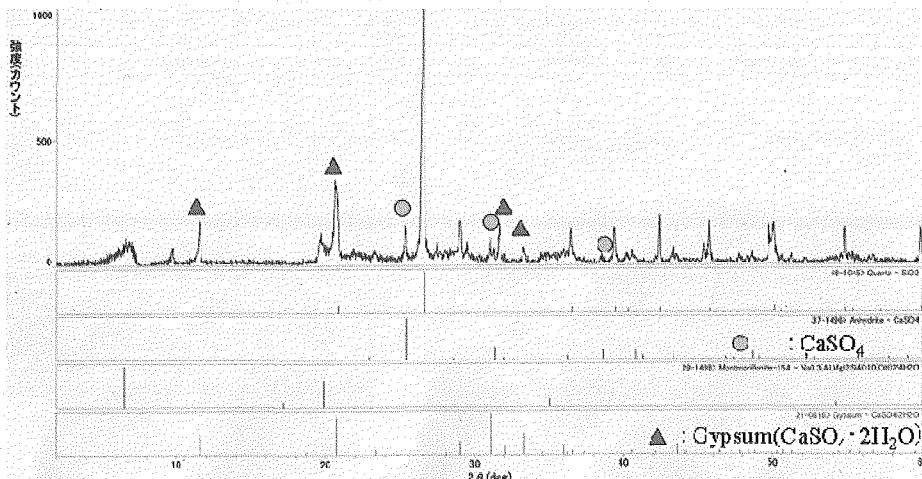


図 2-11 長期試験中央部ヒーター表面試料の XRD パターン

2.4.3 還元系試験

還元系試験条件を表 2-4 に示す。緩衝材の仕様は酸化系と同様で、試験期間を 6 日、28 日、56 日とした。56 日後のベントナイト試料の外観、内部の状況を写真 2-4 に示す。酸化系で見られたヒーター上部での赤錆びではなく、ヒーターガイドも黒色に変色しているだけである。また、ベントナイト中への鉄の拡散も観察されない。

表 2-4 還元腐食系試験条件

試料	70wt%クニゲル V1, 30wt%ケイ砂
乾燥密度 (ρ_d)	1.6
初期含水比	11%
発熱部	炭素鋼 (完全隔離)
塩水	アクアマリン
試験期間	6 日, 28 日, 56 日

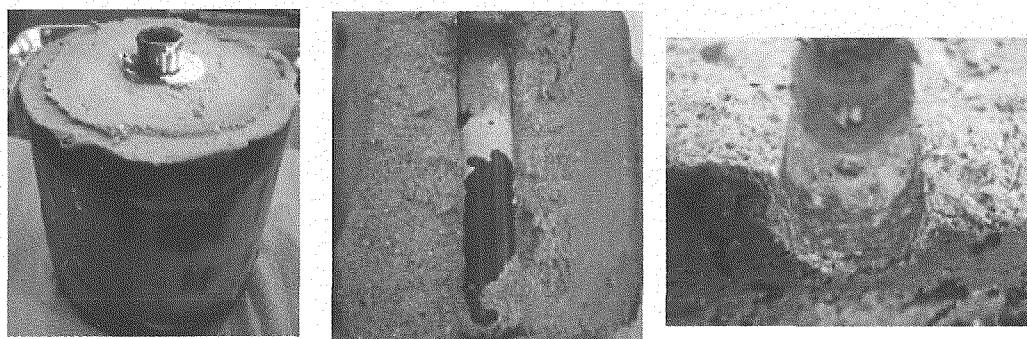


写真 2-4 還元系 56 日試料の外観と内部の状況

試験 56 日のヒーターガイド中央部近傍の元素分布を図 2-12, 図 2-13 に示す。ヒーターガイド表面に硫酸イオンの濃縮は認められるが、酸化系と比較するとその量は少なくなっている。特に、Ca イオンが少なく、Na イオンの方が多い特徴的違いが見られる。これは、主な析出物が Na_2SO_4 であり、 CaSO_4 の析出が少ないことを意味している。

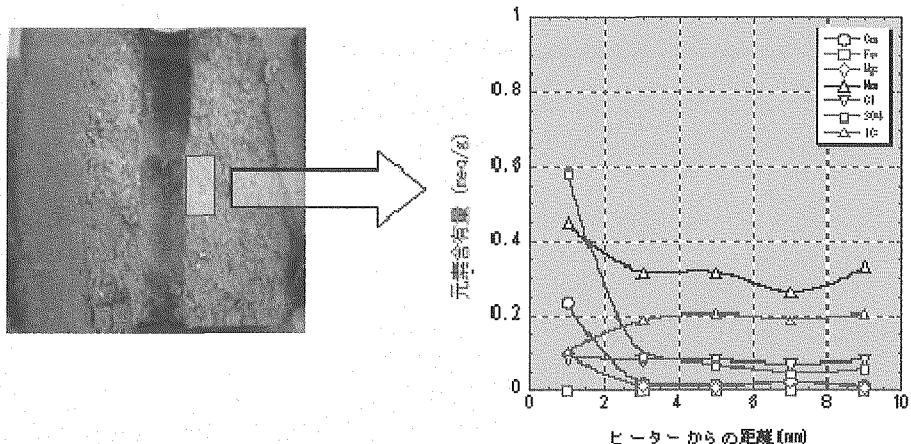


図 2-12 還元系試験試料中央近傍の元素分布（中央近傍抽出分析）

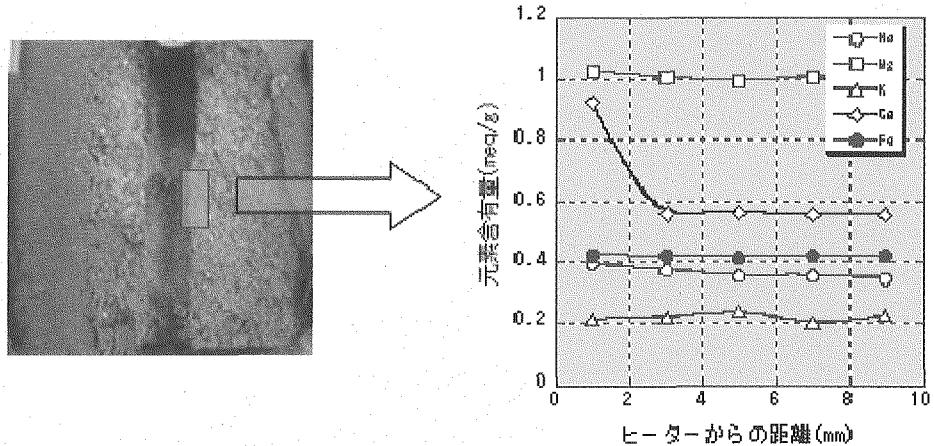
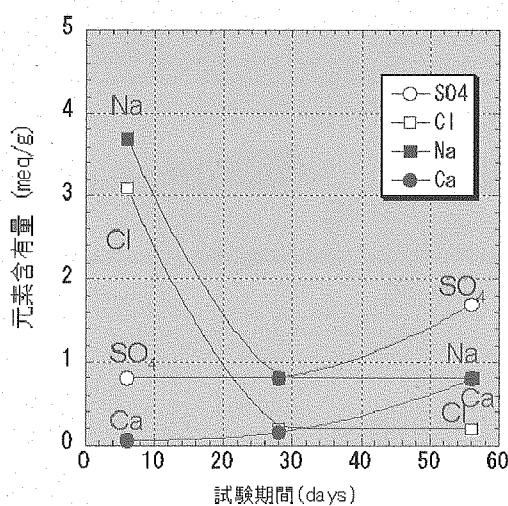


図 2-13 還元系試験試料中央近傍の元素分布（中央近傍溶解分析）

試験期間を横軸に、主要 4 元素 (Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-}) のヒーター中央部緩衝材表面値を図 2-14 に示す。当初の 6 日間では NaCl の濃集が見られるが、28 日後では散逸して消滅している。56 日後は硫酸塩である Na_2SO_4 や CaSO_4 が徐々に増加する傾向にある。当初海水蒸発により NaCl 濃縮が起こるが、海水冠水がヒーター近傍まで進展すると濃縮した NaCl は再溶解して散逸し、高温域で溶解度の小さい Na_2SO_4 や CaSO_4 が濃縮・析出してくる機構が考えられる。



注) 縦軸の元素含有量は中央部ヒーター 表面の値

図 2-14 還元系主要元素の濃縮経時変化

2.5 実験検討のまとめ

前述の試験結果から塩水環境下における塩の濃縮モデル概念を検討し、図 2-15 に示すモデルを構築した。このモデルでは加熱部表面で起こる事象に注目し、経的には左から右に進展することになる。まず最初に、加熱されている緩衝材空隙に塩水が浸入してくるために海水が蒸発して NaCl の濃集が起こる。また、予め緩衝材に含まれている硫酸イオンや海水中の硫酸イオンも蒸発による塩濃度の急上昇により Na_2SO_4 が溶解度を上回り蓄積してくる。さらに、海水の浸入が継続して起こることにより一旦濃集した NaCl は溶解して散逸する方向に進展する。他方、緩衝材中では随伴鉱物である pyrite (FeS_2) の酸化が起こり、鉄イオンや硫酸イオンが放出される。放出された鉄イオンは、(1) (2) 式のような反応により Ca^{2+} を間隙水中に放出する。



ここで、Z はモンモリロナイトのイオン交換サイトである。高温域では CaSO_4 の溶解度が低下するために析出が起こる。さらに時間が経過して還元環境に移ると pyrite (FeS_2) の酸化が停止し、硫酸イオンの供給量は低下する。この過程では海水からの Ca^{2+} や硫酸イオンの供給は持続し、(2) 式のベントナイト中の Ca^{2+} と Na^+ の間でのイオン交換による Ca^{2+} 供給が継続する状態になる。酸化系環境ほど多くはないが、 CaSO_4 の析出は継続して起こると考えられる。

以上のような反応機構以外にも、pyrite (FeS_2) の酸化に伴い間隙水の pH が低下した場合に、クニゲル V1 に付随する calcite (CaCO_3) の溶解が増大すると考えられ、結果として Ca^{2+} の供給が増大すると思われる。このような反応機構についても今後のシミュレーションに反映して検討を行う予定である。

ヒーターガイド表面での事象

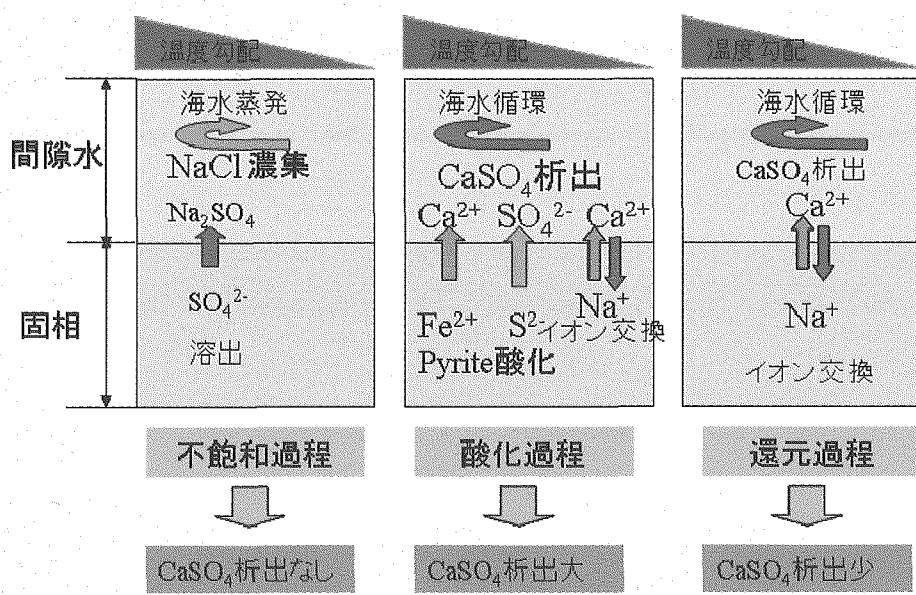


図 2-15 塩水冠水過程での塩濃縮・析出機構概念

3. 物質移行地球化学連成モデルによる塩の濃縮析出に関する検討

3.1 目的

高レベル放射性廃棄物地層処分システムのうちニアフィールドの閉鎖後初期において、再冠水しきらない不飽和状態において有意な温度勾配が存在している状況下で、オーバーパック表面近傍において硫酸カルシウムなどの「塩の濃縮」が生じる可能性が指摘されている²⁾。塩の濃縮現象の駆動力としては、①飽和度の空間分布に起因する溶媒の相対的な減少による溶質濃度の上昇と、②濃縮する塩の平衡定数の温度依存性とが考えられている。

本章では、2章で実施した室内試験を対象として、既存の地球化学解析コード(PHREEQC)を用いた、物質移行と地球化学のみを連成させたモデルによる試解析を実施し、塩濃縮現象における、上記連成の影響を検討した結果を示す。

3.2 適用する解析ツール

塩の濃縮現象が生じる過渡的な遷移状態においては、熱(高温状態から地温状態へ)、水理(再冠水)、応力(緩衝材の膨潤)、化学(酸素消費に伴う酸化還元電位の変化、塩の濃縮等)が複雑に関連し合っており、これらを連成させ、さらに人工バリア構造を考慮した体系におけるシミュレーションは、計算負荷の観点から現実的でない可能性がある。塩の濃縮現象の挙動の特徴を考慮し、その試験結果や原位置での観察を無理なく説明できるモデルの簡素化が可能であるなら、その方が長期的評価シミュレーションとして実用的である。

塩の濃縮現象シミュレーションに適用可能な既存のツールは複数存在するが、ここでは、バックエンド分野での使用実績が豊富であり、必要となる熱力学データベースも比較的良く整備されているPHREEQCを用いることとする⁵⁾。PHREEQCは、液相化学種のspeciation、固相の溶解・沈殿平衡、表面反応等の化学反応に加えて、1次元の物質移行解析が連成可能な地球化学計算ツールである。

オーバーパック及び緩衝材領域における実際の過渡的な遷移状態と、PHREEQCで可能なモデル化を表3-1に比較する。

表 3-1 ニアフィールドの実際の遷移状態と PHREEQC によるモデル化との比較

	実際の過渡的な遷移状態	PHREEQCによるモデル化
現象	熱・水理・力学・化学・放射線・物質移行の連成	化学・物質移行連成
体系	オーバーパック+緩衝材の 3 次元体系	直交 1 次元, 多孔質媒体近似
温度	高温状態から地温状態まで, 空間的にも時間的にも温度が変化する。	空間分布を指定。経時変化はシミュレート不可。
水理	再冠水が終息するまでに不飽和状態から飽和状態まで, 空間的にも時間的にも飽和度が変化する。	飽和状態
力学	緩衝材の膨潤とオーバーパックの腐食膨潤に伴い, 空間的にも時間的にも応力が変化する。	シミュレート不可
化学	残存酸素の散逸と消費に伴う酸化還元電位の変化。塩の濃縮。オーバーパックの腐食。ベントナイト-水反応など。	間隙水性状・鉱物量の空間的・時間的変化。
放射線場	短半減期核種の減衰に伴う, 線量率の空間的・時間的变化。	シミュレート不可
物質移行	不飽和状態における気相及び液相での物質移行	飽和状態を仮定した液相での物質移行

3.3 解析

PHREEQC を用いて濃縮現象をシミュレーションするにあたっては、その挙動を解明するために、「予備解析」から「感度解析」へと段階的に進むアプローチで実施した。「予備解析」では、緩衝材間隙水におけるベントナイト水反応を簡略化した簡易な系を想定する。「感度解析」では、ベントナイト水反応をより詳細にモデル化した上で、いくつかのパラメータに関する感度を確認した。

3.3.1 予備解析

(1) 解析条件

予備解析の熱力学データベースとしては、原子力機構のホームページで公開されている PHREEQC の温度依存を考慮した熱力学データベース (990900c1.tdb) を用いた。予備解析における解析条件を表 3-2 に示す。

計算体系は、緩衝材中の半径方向の 1 次元領域を対象とする。ヒーター表面を内側境界、緩衝材／周辺母岩境界を外側境界とし、0.1m の緩衝材を等間隔の 10 個の格子に分割した。

温度場については定常状態を仮定して、同表に示した温度を固定値として使用した。

初期溶液は純水 ($\text{pH}=7$, $\text{pe}=-5$) とし, 液相の初期 Ca, S 濃度はクニゲル V1 中に可溶性塩として含まれる CaSO_4 の, 全量が溶解しているとして設定した。平衡鉱物としては, 析出物の候補である anhydrite (CaSO_4) と緩衝材中で Ca 濃度を支配していると考えられる calcite (CaCO_3) の 2 種類を想定した。モンモリロナイトの表面反応, すなわち層間での陽イオン交換反応及びモンモリロナイト端面での酸・塩基反応 (edge 反応) はモデル化の対象から除外した。

評価対象とする元素は Ca, S, 及び C とし, 緩衝材間隙水中の溶質については拡散による移行を考慮した。外側境界では, 緩衝材内部への溶質の拡散浸透がないと仮定した。また, 内側境界 (ヒーター表面) では, 溶質の出入りが無い反射境界条件とした。

表 3-2 予備解析条件

ヒーター

緩衝材 (0.1m) : モデル化領域

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
温度 [°C]	80	80	60	50	40	40	40	40	40	40
初期Ca濃度 [mol/l]					7.8×10^{-2}					10^{-10}
初期S濃度 [mol/l]					7.8×10^{-2}					10^{-10}
初期pH [-]					7.0					
初期pe [-]					-5.0					
初期calcite [mol]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0
初期anhydrite [mol]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
拡散係数 [m^2/s]					10^{-9}					

(2) 解析結果

0 日, 15 日, 30 日, 45 日及び 60 日の各時刻における液相 Ca 濃度, 液相 S 濃度及び anhydrite (CaSO_4) の空間分布の解析結果を図 3-1～図 3-3 に示す。時間の経過とともに, ヒーターに近い領域において液相 Ca 濃度及び液相 S 濃度が上昇していると同時に, anhydrite の析出がヒーターに近い領域に限定されるようになる傾向が示されており, 定性的には, 塩の濃縮現象が再現されていることが理解できる。また, 初期溶液中に Ca 及び S が含まれていれば, 塩の濃縮が起こりうることも示唆している。

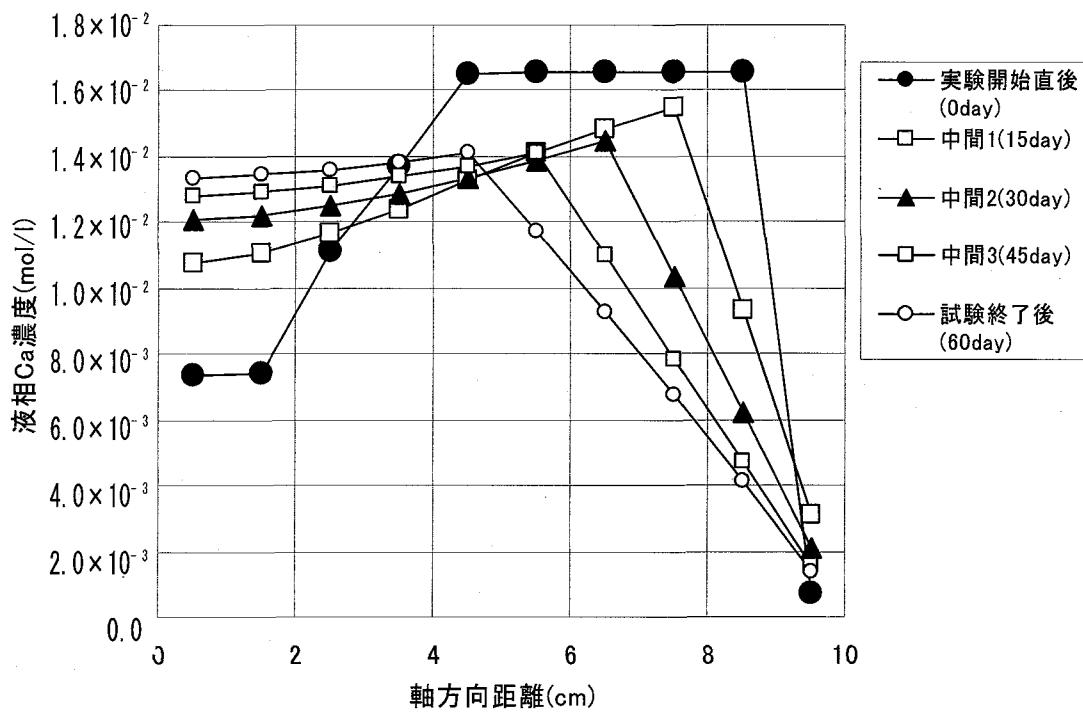


図 3-1 液相 Ca 濃度の空間分布の時間変化

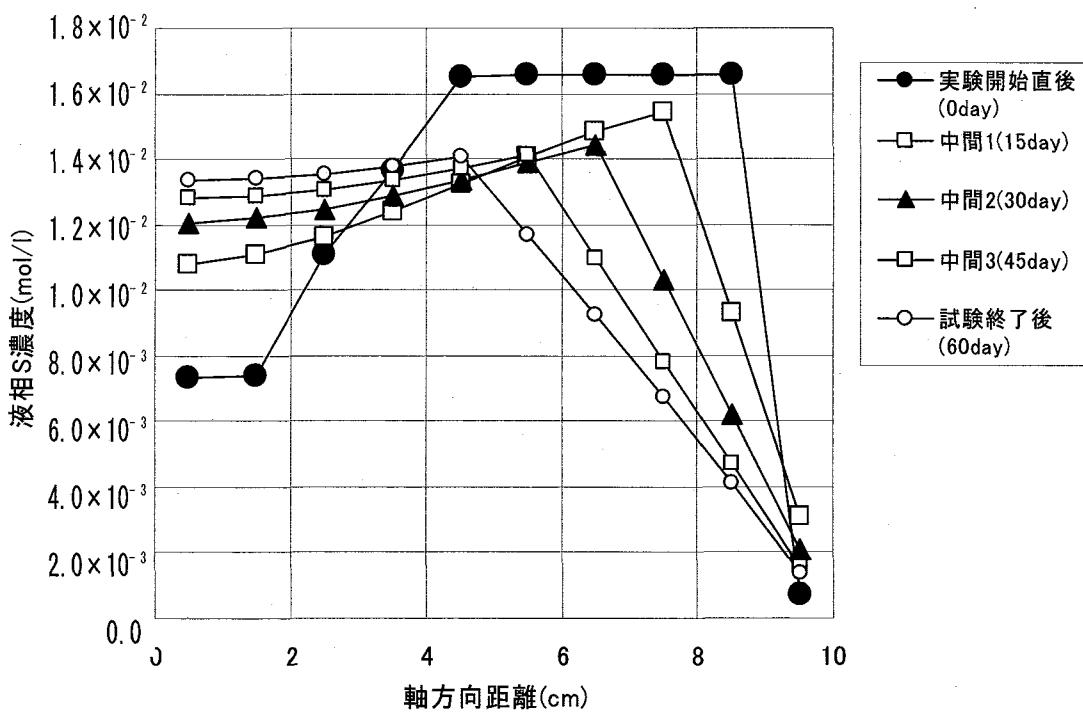
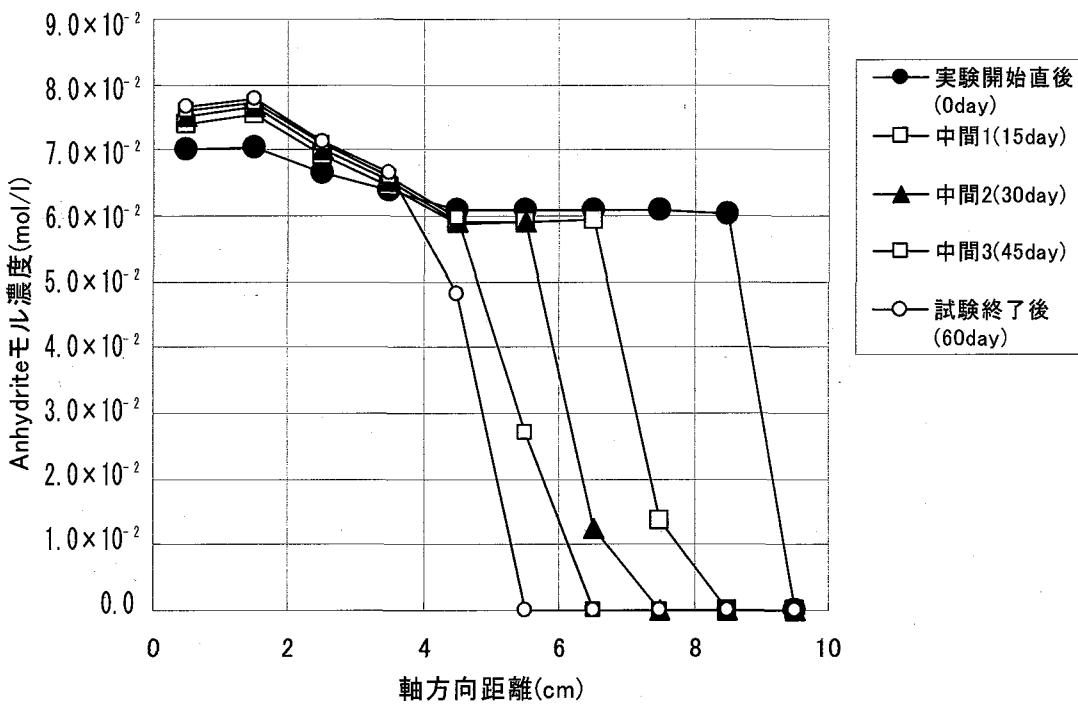


図 3-2 液相 S 濃度の空間分布の時間変化

図 3-3 anhydrite (CaSO_4)の空間分布の時間変化

3.3.2 感度解析

(1) 解析条件

感度解析の熱力学データベースも同様に、原子力機構のホームページで公開されている PHREEQC の温度依存を考慮した熱力学データベース (990900c1.tdb) を用いた。

感度解析における解析条件を表 3-3 に示す。また、感度解析のケース設定を表 3-4 に示す。計算体系は、緩衝材中の半径方向の 1 次元領域を対象とする。ヒーター表面を内側境界、緩衝材／周辺母岩境界を外側境界とし、0.1m の緩衝材を等間隔の 20 あるいは 11 個の格子に分割した。温度場については定常状態を仮定して、90-30°C の空間分布があるケースと 25°C で空間的にも一定のケースとを考慮した。

初期溶液は、純水 ($\text{pH}=7$, $\text{pe}=-5$) とし、初期の液相の $\text{Ca}/\text{S}/\text{K}/\text{Mg}/\text{Na}/\text{Cl}/\text{C}$ の各元素濃度は、クニゲル V1 を仮定した場合の NaCl , KCl 及び CaSO_4 含有量から、熱源近傍ではこれに magnetite (Fe_2O_3) の溶解を仮定して初期 Fe 濃度を追加した溶液組成を基本設定している。感度解析では、この基本設定に対して各元素濃度に 10 及び 30 のファクターを乗じたケース、さらに海水の濃縮を想定した $[\text{Na}]=[\text{Cl}]=1.8\text{M}$ というケースも想定した。

平衡鉱物としては、anhydrite(CaSO_4), calcite (CaCO_3), halite (NaCl), siderite (FeCO_3) を想定した。また、熱源近傍では、腐食生成物をモデル化するために magnetite (Fe_3O_4) も想定した。モンモリロナイトの表面反応（層間での陽イオン交換反応及び

表 3-5 モンモリロナイトの反応に関する解析条件

陽イオン交換容量		60.1 [meq/100g]	
初期の交換性陽イオン組成 [meq/100g]		ZNa	51.4
		Z ₂ Ca	7.4
		ZK	0.6
		Z ₂ Mg	0.7
イオン交換反応	イオン交換反応選択係数 ($\log K_{\text{Gif}}$)	2ZNa-Z ₂ Ca	0.69
		ZNa-ZK	0.42
		2ZNa-Z ₂ Mg	0.67
		ZNa-ZH	1.88
		Z ⁻ + H ⁺	21.18
		2Z ⁻ + Fe ⁺²	39.50
酸・塩基反応	表面サイト酸・塩基解離定数 :	$\log K(-) = -7.92$, $\log K(-) = 5.67$	
	表面サイト密度 :	6.5×10^{-05} [mol/g]*	
	表面サイト有効比表面積 :	29 [m ² /g] *	
(* : スメクタイト単位重量当たり)			

(2) 解析結果

a. 热源近傍における初期溶液組成の相違の影響

热源近傍（表 3-3 におけるセル 1 及び 2）における初期溶液組成の濃度を変化させた場合（case03, 04, 05, 08）の热源近傍における anhydrite 及び halite (NaCl) の経時変化を図 3-4 に示す。anhydrite については時間の経過とともに沈殿が生成して行く様子が再現されている。しかしながら、初期溶液の濃集の程度（case03<04<05 の順で濃集）と anhydrite の生成量とは必ずしも連続的にはなっていない。halite (NaCl) については基本的に沈殿生成することではなく、海水濃度の 30 倍を仮定した case08 でも、数日後には初期沈殿は溶解することが理解できる。

b. 拡散係数の相違の影響

緩衝材中の溶質の拡散係数を変化させた場合（case05, 06, 07）の热源近傍における anhydrite 及び緩衝材中の S 濃度の空間分布を図 3-5 に示す。anhydrite については、基本的に拡散係数が大きい方が沈殿生成速度（単位時間当たりの anhydrite 濃度の上昇の程度）が速くなっているが、拡散係数が最も大きい case06 では、緩衝材外部への漏れも大きいことから [Ca²⁺] 及び [SO₄²⁻] が減少し、途中で anhydrite が濃集から溶解に転じて消失してしまっている。

S 濃度の空間分布については、拡散係数が小さいほど空間分布の経時変化が緩慢であることが明瞭に示されている。

c. セル分割数の相違の影響

0.1m の緩衝材体系をモデル化する場合のセル分割数を変化させた場合（case08, 09）の热源近傍における anhydrite 及び緩衝材中の S 濃度の空間分布を図 3-6 に示す。anhydrite 濃度の経時変化についても、S 濃度の空間分布（及びその経時変化）についても、細かいセル分割の方が anhydrite 濃度が相対的に高く評価されているものの、セル分割数の相違による顕著な相違は認められない。

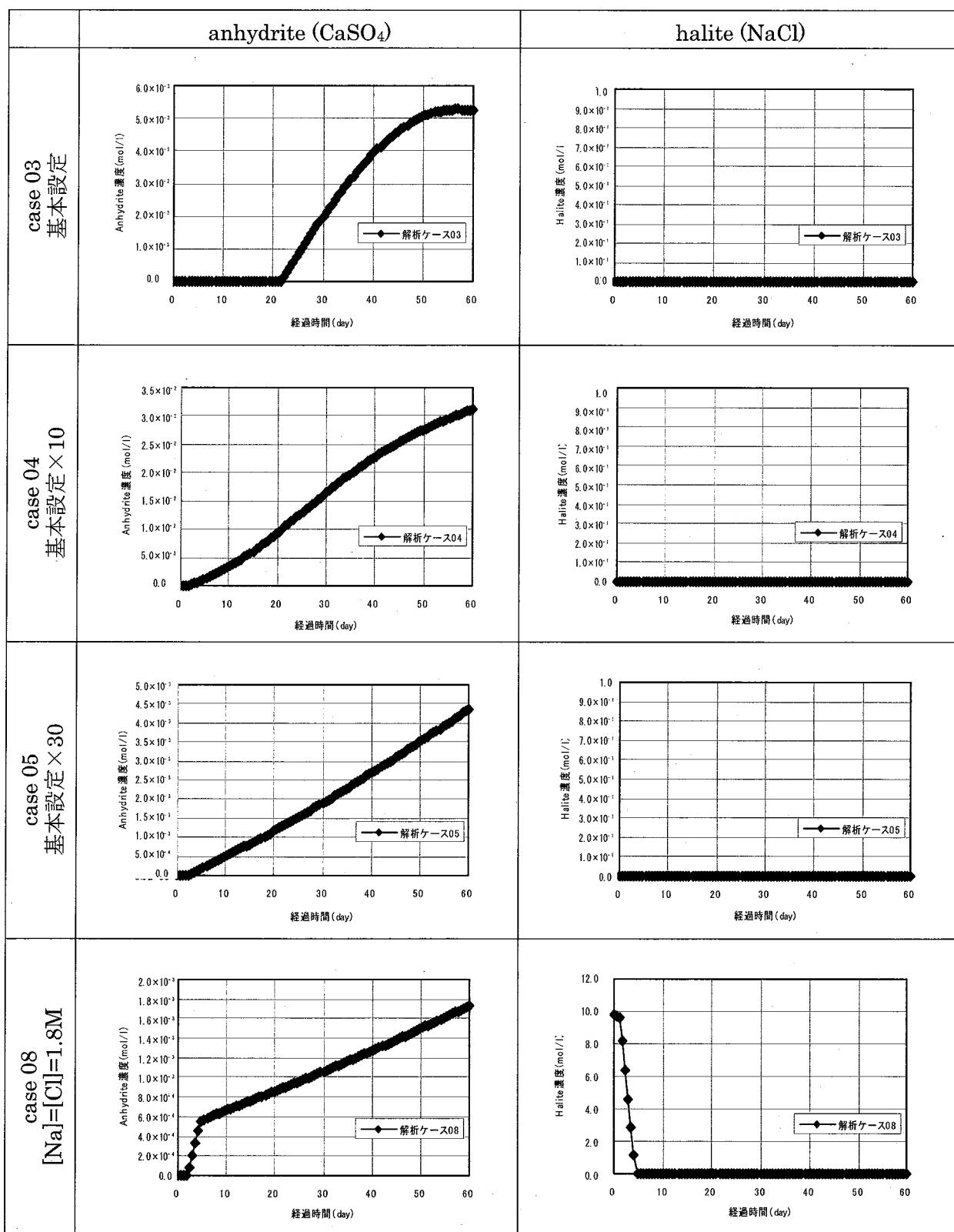


図 3-4 初期溶液組成の相違による熱源近傍での anhydrite 及び halite の経時変化

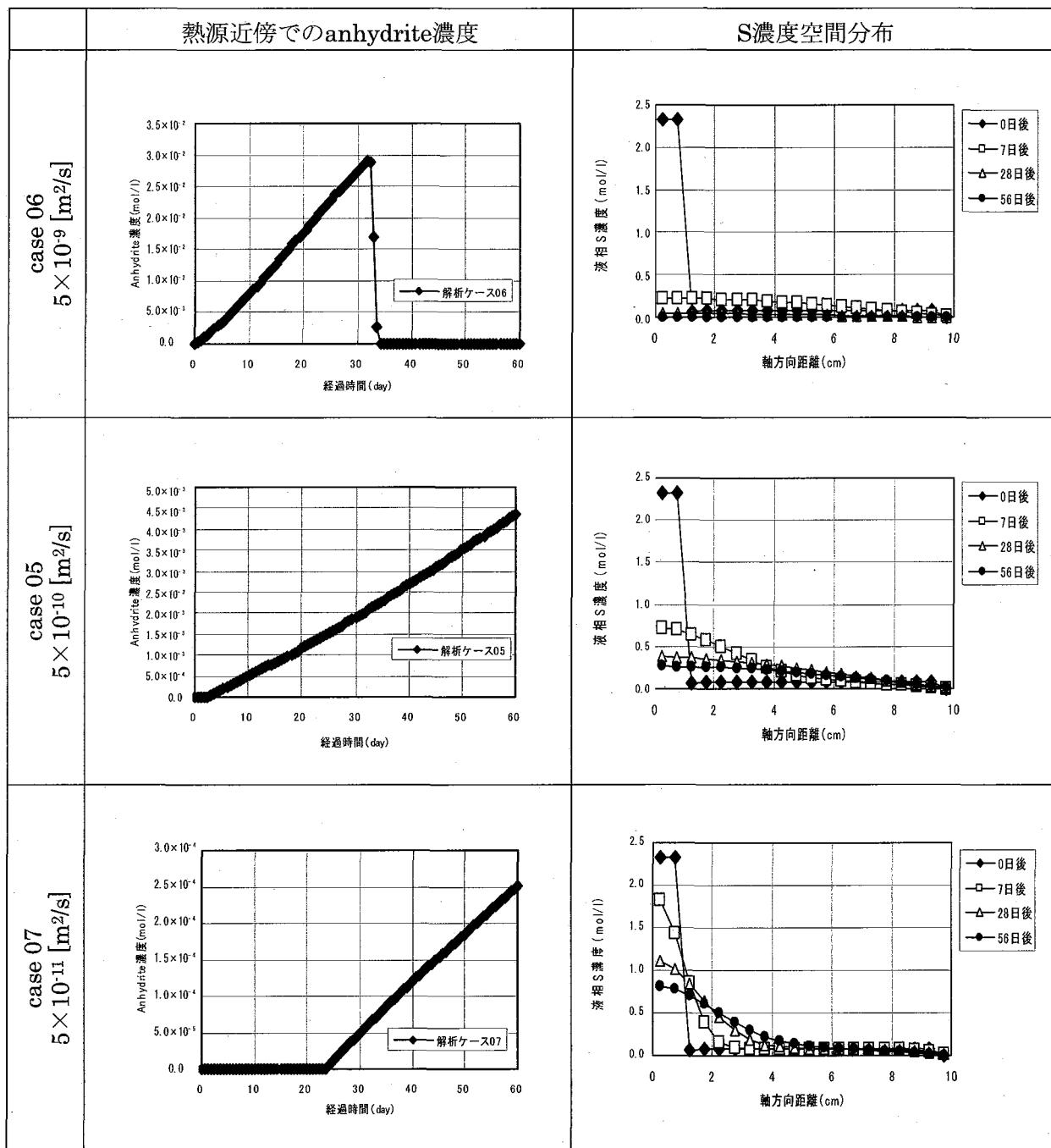


図 3-5 拡散係数の相違による anhydrite の経時変化と S 濃度の空間分布

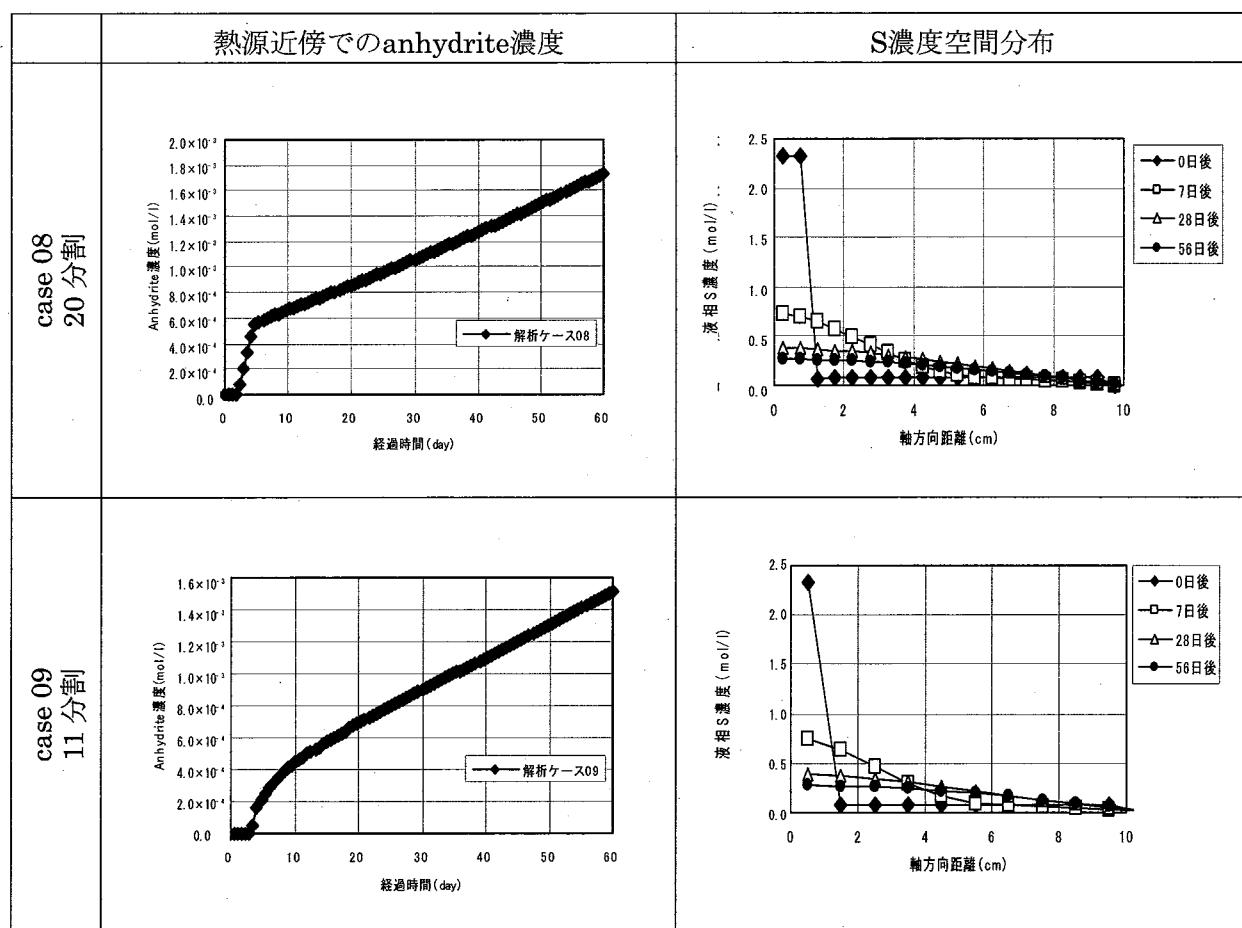


図 3-6 セル分割数の相違による anhydrite の経時変化と S 濃度の空間分布

3.4 まとめ

塩の濃縮現象を PHREEQC を用いてシミュレーションする場合、同ツールの適用性を判断するにあたっては、塩の濃縮現象における基本プロセスである。硫酸カルシウムの濃集挙動に対する試験結果とシミュレーション結果とを比較することが最も重要であると考えられる。図 3-7 に硫酸カルシウムの空間分布とその経時変化に関する試験結果と PHREEQC によるシミュレーション結果（予備解析及び感度解析）とを示す。

試験結果において特徴的なことは、硫酸及びカルシウムが熱源のごく近傍（約 1cm まで）で顕著に濃集している点である。硫酸カルシウムが熱源のほぼ表面にのみ析出することは SKB の現位置試験においても観察されている²⁾。

これに対し PHREEQC によるシミュレーションのうち予備解析では、定性的には濃集挙動は再現できているものの試験結果に比較して緩衝材内部まで硫酸カルシウムの沈殿が分布する評価結果となっている。この理由のひとつとして、PHREEQC では飽和系しか取り扱えず、飽和度の空間分布を反映できないために熱源近傍での溶媒の相対的減少の効果が反映できていないことが指摘できる。また、より本質的な問題としては、PHREEQC を初め、地球化学・物質移行連成ツールの多くは、隣接するセル間での液相での溶質移動の連続性を仮定しているものの、塩の濃縮現象が生じる現実の系では、飽和度が低下するほど液相が孤立して不連続となるため、溶質移動による濃度低下の効果が抑制される分、塩の濃集が促進されていることも考えられる。

シミュレーション感度解析では、熱源近傍に硫酸カルシウムが析出する挙動が評価できていない。これは、モンモリロナイトの陽イオン交換反応及び酸・塩基反応をモデル化したことでカルシウムイオンのマスバランスが複雑化したために、塩の濃縮現象が正しくモデル化されていないことに起因している可能性がある。

以上のことから、塩の濃縮現象のシミュレーションに対する PHREEQC の適用性について次のようにまとめることができる。

- ◆ PHREEQCでは、平衡鉱物の選定を含め現象論的に妥当なモデル化を行うことで、塩の濃縮現象の基本的な挙動を定性的にシミュレートすることが可能である。
- ◆ しかしながら、塩の濃縮現象をより定量的にシミュレートするためには、①不飽和系での地球化学+物質移行の連成、さらには②低飽和度の状態における不連続な溶質移行のモデル化の検討が必要である。

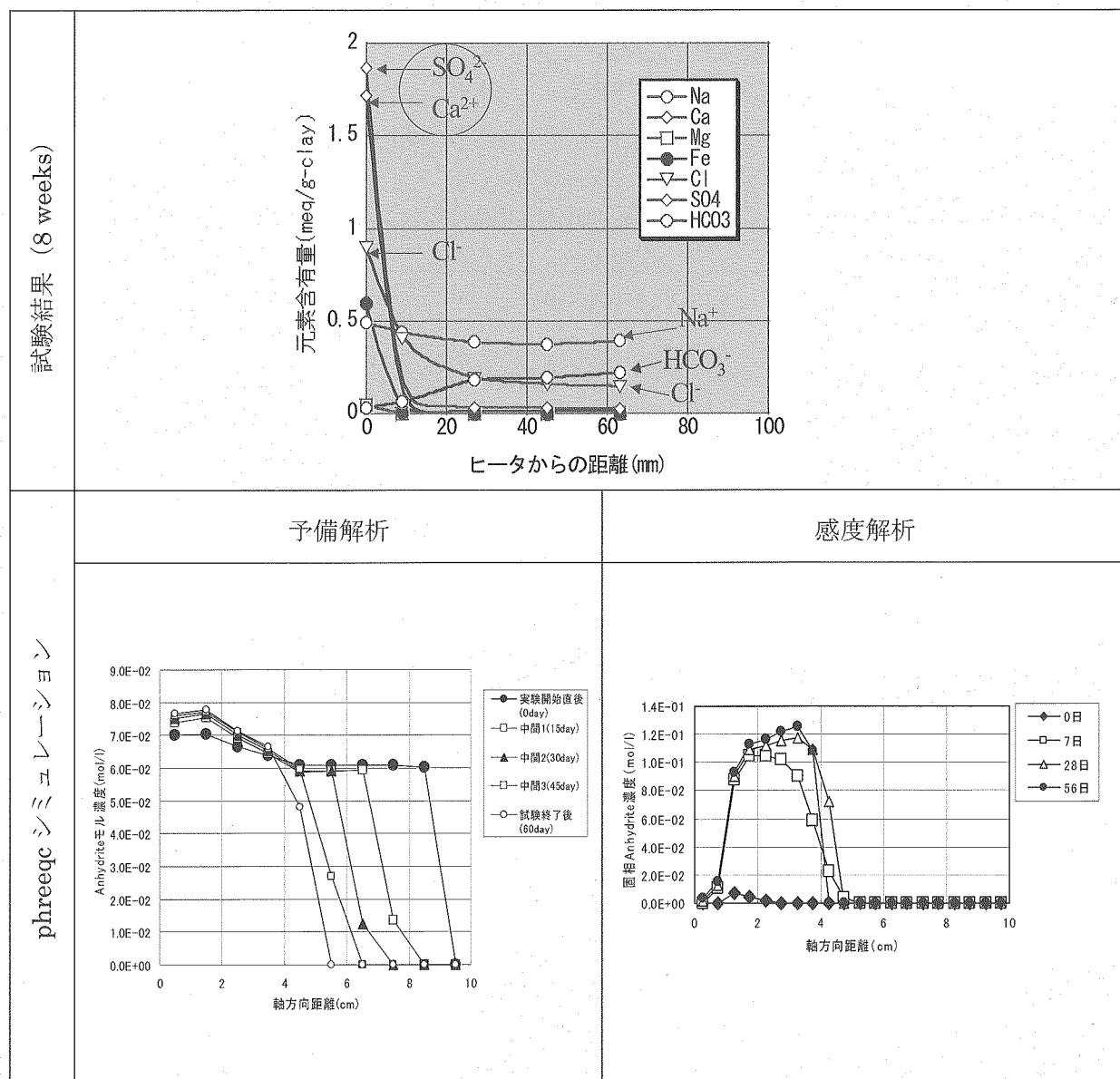


図 3-7 硫酸カルシウムの濃集に関する試験結果と PHREEQC シミュレーションの比較

4. 熱-水-応力-化学連成解析モデルによる塩の濃縮・析出に関する検討

4.1 目的

本章では、塩の濃縮・析出試験のシミュレーションを目的として、原子力機構で開発を行っている熱-水-応力-化学連成解析モデル／コードによる予察解析を実施し、試験結果との比較を通じて、連成解析コードの適用性について検討する。

4.2 連成解析評価モデル／コードの概要

4.2.1 連成解析評価モデルの概要

高レベル放射性廃棄物の地層処分における廃棄体定置後のニアフィールドの挙動は、廃棄体からの放熱、地下処分施設の再冠水、緩衝材の膨潤および変質など、熱的、水理的、力学的、化学的なプロセスが相互に影響を及ぼし合う連成現象として理解する必要がある（図 4-1⁷⁾）。原子力機構では、国際共同研究 DECOVALEX⁸⁾等を通じて、緩衝材中最高温度、緩衝材再冠水時間、処分坑道および処分孔の掘削から緩衝材再冠水の間の力学的安定性について、現象に立脚した評価を目指し、熱-水-応力連成モデル・解析コードの開発を進め、その成果を「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2 地層処分の工学技術」⁸⁾（以下、「第2次取りまとめ」という）の再冠水時的人工バリア挙動評価に反映した。第2次取りまとめ以降は、オーバーパックの腐食や核種移行の重要な環境条件となる緩衝材および間隙水化学の時間的・空間的変遷の把握や、化学的変遷を考慮した人工バリア中心のニアフィールド長期健全性評価に向けて、図 4-2⁷⁾の概念モデルに示すように化学的プロセスも含めた個別現象間の相互作用を考慮した熱-水-応力-化学連成モデルの開発を進めている。

熱-水-応力-化学連成モデルは、図 4-2 に示した個別現象間の相互作用、および熱-水-応力連成モデル（図 4-2 中の破線内部）、物質移行モデル、地球化学モデルの構成方程式、支配方程式（表 4-1）を基として、熱移動、水分移動、応力変形、化学現象（物質移行、地球化学反応）について、温度 T、圧力水頭（水分ポテンシャル）Ψ、変位 u_i 、親化学種の総溶解濃度 $C_{<n>}$ 、親化学種の総濃度 $T_{<n>}$ を未知数とした支配方程式系である。

これまでに、連成モデルの支配方程式から、熱-水-応力-化学連成挙動に関わる物性値の相互依存性について、緩衝材に関する既存の知見およびデータの取りまとめを行っている。

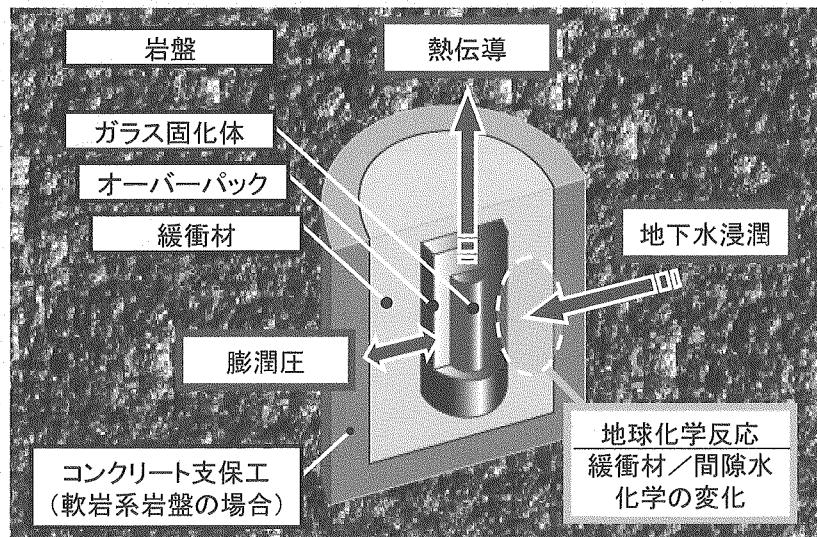
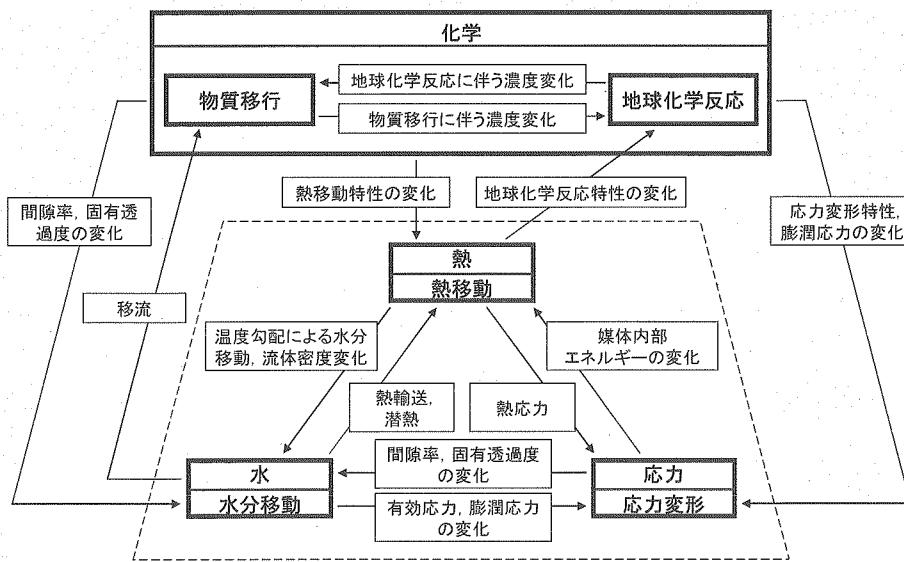
図 4-1 ニアフィールドの熱、水、応力、化学現象の模式図⁷⁾図 4-2 热-水-应力-化学连成挙動の概念モデル図⁷⁾

表 4-1 热-水-応力-化学連成モデルの支配方程式系⁷⁾

1) 热移動の支配方程式

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho_l C_l q_l T) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda_m \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial t} (\rho_m C_m T) = 0$$

2) 水分移動の支配方程式

$$-\frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \xi \rho_l D_\theta \frac{\partial \theta}{\partial x_i} + (1-\xi) \frac{\rho_l^2 g K}{\mu_l} \frac{\partial (\psi + z)}{\partial x_i} + \rho_l D_T \frac{\partial T}{\partial x_i} \right\} + \frac{\partial}{\partial t} (\rho_l n S) = 0$$

3) 応力変形の支配方程式

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ \frac{1}{2} C_{ijkl} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) - \pi' \delta_{ij} - \frac{E}{1-2\nu} \delta_{ij} \alpha_s (T - T_0) + \chi \delta_{ij} \rho_l g \psi \right\} + \rho_m b_i = 0$$

4) 化学現象（物質移行、地球化学反応）の支配方程式

4-1) 物質移行の支配方程式（ n 番目親化学種の質量保存の式）

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho_l q_l C_{(n)}) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho_l n S D_{ij} \frac{\partial C_{(n)}}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial}{\partial t} (\rho_l n S T_{(n)}) = 0$$

4-2) 地球化学反応の支配方程式群（平衡モデル）

4-2-1) 電気的中性の式

$$\sum_{a=1}^A (z_a m_a) = 0$$

4-2-2) 電子保存の式

$$\sum_{a=1}^A (v_a m_a) = OPV + \sum_{p=1}^P (u_p M N_p)$$

4-2-3) 質量保存の式（ n 番目親化学種の質量保存の式）

$$C_{(n)} = \sum_{a=1}^A (c_{a,n} m_a), \quad C_{(n)} = T_{(n)} + \sum_{p=1}^P (b_{p,n} M N_p)$$

4-2-4) 固相の質量作用の式（ p 番目鉱物相の溶解／沈殿の式）

$$\sum_{n=1}^N \{b_{p,n} \log(a_n)\} = \log(K_p)$$

4-2-5) 水溶性化学種の質量作用の式（親化学種を除く a 番目水溶性化学種の質量作用の式）

$$\log(a_a) = \log(K_a) + \sum_{n=1}^N \{c_{a,n} \log(a_n)\}$$

a_a a 番目水溶性 化学種の活 量	a_n n 番目親化 学種の活量	b_i 物体力	$b_{p,a}$ p 番目鉱物相（ガ ス相）に対する n 番目親化学種の 質量モル濃度	$c_{a,n}$ a 番目水溶性化学種 に対する n 番目親 化学種の質量モル 濃度	C_{ijkl} 弾性マトリクス	C_l 液相比熱	C_m 媒体比熱
D_g 多孔質媒体 中のガスの 拡散係数	D_g 分散テンソ ル	D_T 温度勾配水分 拡散係数	D_θ 水分勾配水分拡 散係数	E ヤング率	g 重力加速度	K 固有透過度 (絶対浸透率)	K_a a 番目水溶性化 学の質量作用の式に 対する化学反応の 平衡定数
m_a a 番目水溶性 化学種の重 量モル濃度	MIN_p p 番目鉱物相 (ガス相) の 溶解量	N 親化学種の総 数	n 間隙率	N_A 水溶性化学種の総 数	OPV 系の総実効原子価	q_f 液相ダルシー 流速	R 気体定数
T 温度	T_0 初期温度	$T_{(n)}$ n 番目親化 学種の総濃度	u_i 変位	u_p p 番目鉱物相（ガ ス相）の実効原子価	v_a a 番目水溶性化学種の 実効原子価	z 位置水頭	z_a a 番目水溶性化 学の電荷
δ_i クロネッカ デルタ	θ 体積含水率	λ_m 媒体熱伝導率	μ_i 液相粘性係数	ν ボアソン比	ξ 不飽和パラメータ：飽 和領域で $\xi=0$, 不飽和 領域で $\xi=1$	π' 膨脹応力に寄 与する膨潤圧	ρ_l 液相密度
χ 有効応力に関するパラメータ	ψ 圧力水頭（水分ボテンシャル）						

4.2.2 連成解析コードの概要

熱-水-応力-化学連成解析コードの開発では、熱-水-応力連成解析コード THAMES¹⁰⁾、物質移行解析コード Dtransu・3D-EL¹¹⁾、地球化学解析コード PHREEQC⁵⁾の3つの既存の解析コードをベースとして、これら解析コードを制御するプロセス管理プログラムと、各解析コード間で連成対象変数の授受を行う共有メモリ管理プログラムを用いて、熱-水-応力-化学連成解析体系を構築した（図 4-3）。

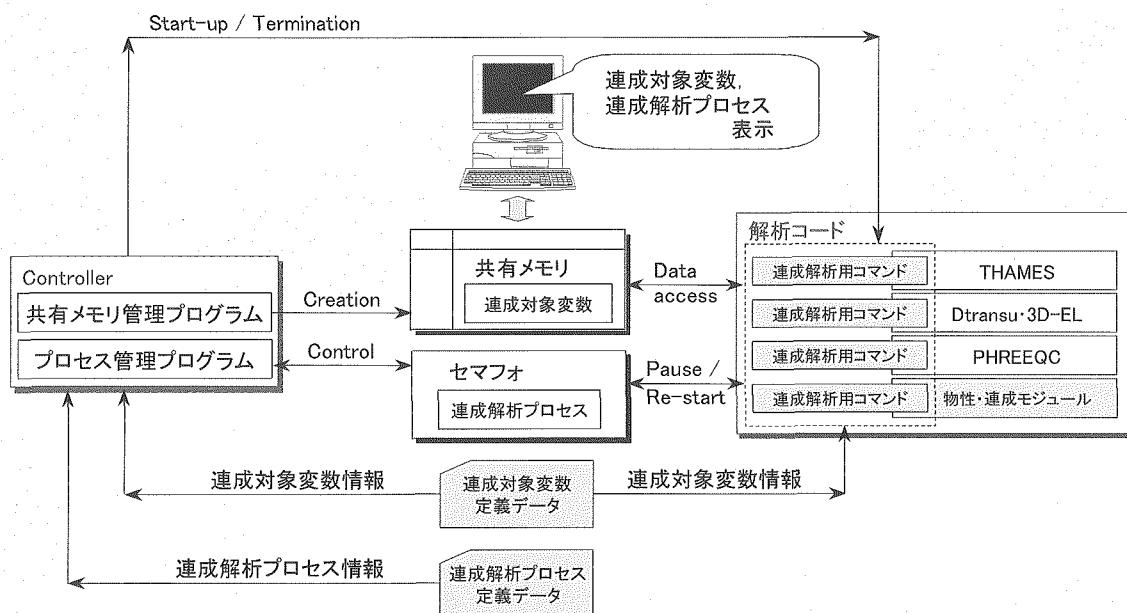


図 4-3 热-水-応力-化学連成解析コードの体系

4.3 濃縮に関する連成解析の概念

2章で示した塩の濃縮試験条件で想定される連成現象の概念を図 4-4 に示す。想定される現象としては、ヒーターの発熱による温度勾配の発生、ヒーター側での水蒸気の移動、溶液側からの試験溶液の浸潤、緩衝材固相と溶液の反応による可溶性塩の溶解、鉱物の沈殿・溶解、酸化還元、イオン交換、溶液中の物質移行などである。ここでは、4.2 で示した熱-水-応力-化学連成挙動解析コードを用いて、2章で示した塩の濃縮・析出試験に対する予察的な解析として、緩衝材中における塩の濃縮として、gypsum の沈殿に着目した熱-水-化学連成解析を実施した。

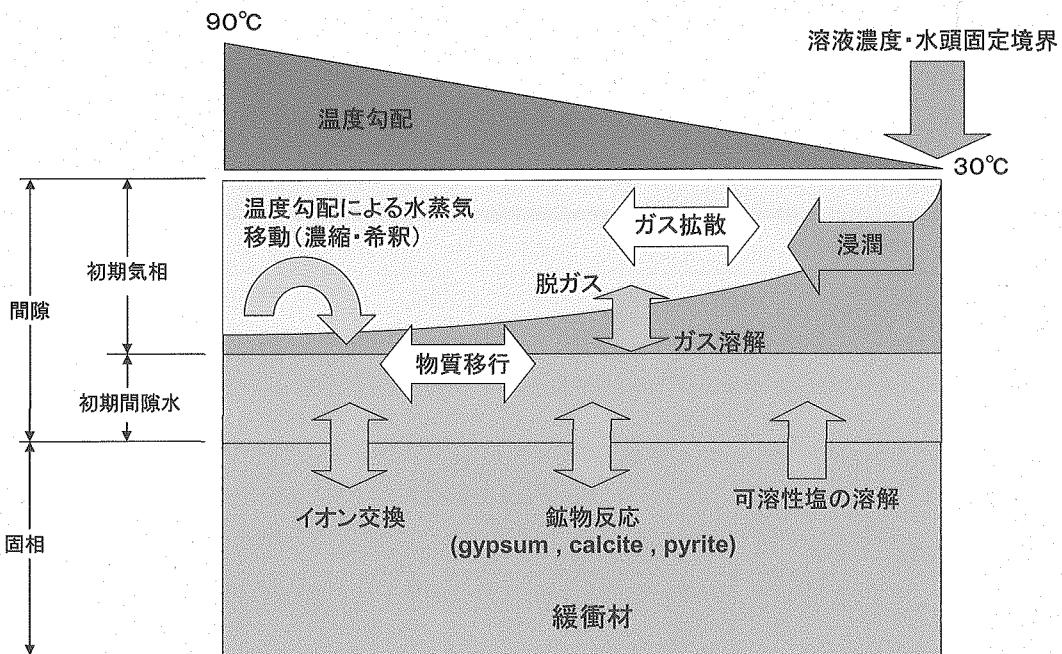


図 4-4 塩の濃縮に関する連成解析モデルの概念

4.4 連成解析条件の設定

4.4.1 解析ケース

解析ケースを表 4-2 に示す。Case00 では、単純な系として、可溶性塩に CaSO_4 を、二次鉱物に gypsum を設定し、gypsum の沈殿・溶解挙動を把握することを目的とした。次に case01 では case00 の設定にイオン交換反応を追加し、この影響を評価することを目的とした。環境条件としては、case00, case01 とともに雰囲気条件を大気、浸潤溶液を蒸留水とした。case02 は、不飽和領域（気相）中のガスの影響を考慮しない条件として気相中の酸素ガスなし、浸潤溶液を海水（溶存酸素なし）とした。このことは、溶存酸素の影響を排除することを目的としている。また、可溶性塩に CaSO_4 , KCl および NaCl を、二次鉱物に gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と calcite (CaCO_3) を設定し、イオン交換反応を設定した。case03 は、環境条件として雰囲気を大気、浸潤溶液を海水とし、二次鉱物に gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、calcite (CaCO_3) および pyrite (FeS_2) を設定した。従って、case03 は酸化系試験に近い条件となる。

4.4.2 解析モデル

解析モデルは、緩衝材のみを考慮した一次元モデルとし、長さは 0.1m とした。ヒーター側を内側境界、溶液側を外側境界とし、要素は、長さ 0.1m を 10 分割して 10 要素とし、節点は 44 節点とした。モデルの概略図を図 4-5 に示す。

表 4-2 解析ケース

	設定鉱物	不飽和領域のガス	可溶性塩	イオン交換反応	浸潤溶液	備考
case00	gypsum (二次)	大気	CaSO ₄	なし	蒸留水	可溶性塩 CaSO ₄ だけに着目
case01	gypsum (二次)	大気	CaSO ₄	あり	蒸留水	イオン交換反応の影響を確認
case02	gypsum (二次) calcite	なし	CaSO ₄ KCl NaCl	あり	海水 (溶存酸素なし)	N ₂ ガスバーピングによる還元条件での実験をシミュレーション
case03	gypsum (二次) calcite pyrite	大気	CaSO ₄ KCl NaCl	あり	海水	pyrite の酸化は速度論

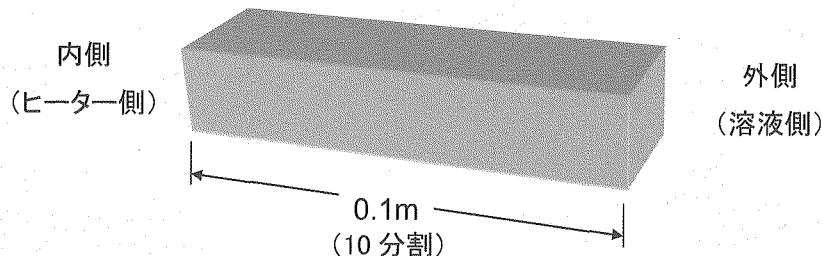


図 4-5 解析モデル概略図

4.4.3 解析条件

解析条件として、解析領域の初期条件を表 4-3 に、境界条件を表 4-4 に示す。

緩衝材は、乾燥密度 1.6Mgm^{-3} 、ケイ砂混合率 30%とし、その時の初期飽和度は、0.5と仮設定した。温度は、外側の溶液温度が 30°C で固定となることから、初期の緩衝材温度も 30°C とした。初期圧力水頭は、間隙率が 0.5 の時の緩衝材のサクションを水頭として設定した。間隙水組成は、蒸留水とし、不飽和領域（気相）中のガスの影響を考慮しない条件である case02 では溶存する酸素はなしとした。不飽和領域のガスの設定は、大気条件の場合に酸素と炭酸ガスを、還元環境の場合には考慮するガスはなしとした。

境界条件として、端部の境界について、溶液濃度、温度、圧力水頭について表 4-4 のように設定し、その他の面に関しては出入りがないものとした。ただし、case03 の溶液側緩衝材中 Ca および Fe 濃度に関してはミラー境界とし、溶液側への Ca および Fe の移行をとめた場合を想定した。

また、case02, case03 で用いた海水のイオン濃度の設定値を表 4-5 に、ベントナイト中の可溶性塩の濃度設定値を表 4-6 に、緩衝材中の鉱物の濃度設定値を表 4-7 に示す。

また、解析で用いたイオン交換反応に関するパラメータおよび鉱物の平衡定数は、第 2 次取りまとめ^[9]および原子力機構の外部公開ホームページからダウンロード可能な熱力学データベース (<http://migrationdb.jnc.go.jp/>) の値を設定した。設定した値を表 4-8 に示す。

表 4-3 解析領域の初期条件

項目	設定値
初期間隙率 [-]	0.403
初期飽和度 [-]	0.5
初期温度 [°C]	30
初期圧力水頭 [m]	-334.7 (緩衝材の不飽和水分特性より算出 ^[8])
初期間隙水組成	蒸留水 (case02 は溶存酸素なし)
初期不飽和領域のガス	case00, 01, 04: 大気(酸素 0.2atm, 炭酸 0.00032atm) case02 : なし

表 4-4 境界条件

端部条件	設定値
濃度固定境界	case00, case01 : 閉境界 case02 : 海水 (溶存酸素なし) case03 : 海水
圧力水頭固定境界	全水頭 0.15m (装置上部水深[0.1m]+中心部深さ[0.05m]を想定)
温度固定境界	内側 (ヒータ側) : 90°C, 外側 (溶液側) : 30°C

表 4-5 海水のイオン濃度¹²⁾

イオン種	濃度 [$\times 10^{-3}$ mol/l]
HCO ₃ ⁻	2.38
SO ₄ ²⁻	28.20
Cl ⁻	545.00
Ca ²⁺	10.20
Mg ²⁺	53.20
Na ⁺	468.00
K ⁺	10.20
pH	8.00
pe	4.00

表 4-6 緩衝材中の可溶性塩の濃度¹³⁾

可溶性塩	濃度 [mol/l]
CaSO ₄	2.79×10^{-1}
KCl	5.90×10^{-3}
NaCl	1.88×10^{-3}

表 4-7 緩衝材中の鉱物濃度¹⁾

鉱物	濃度 [mol/m ³ _cell] ^注
calcite	2.88×10^2
pyrite	6.53×10^1

注：緩衝材単位体積あたりの沈殿の mol 数を表す。

表 4-8 イオン交換反応および鉱物の平衡定数の設定値

イオン交換反応		
初期交換性陽イオン組成 [meq/100g]	ZNa	51.4
	Z ₂ Ca	7.4
	ZK	0.6
	Z ₂ Mg	0.7
イオン交換反応選択性係数 logK _{G&T}	2ZNa-Z ₂ Ca	0.69
	ZNa-ZK	0.42
	2ZNa-Z ₂ Mg	0.67
	ZNa-ZH	1.88
鉱物の平衡定数 logK (TDB Version : 991231c0.tdb)		
	calcite	-8.48
	pyrite	-85.95
	gypsum	-4.60

4.5 連成解析結果

4.5.1 case00 の解析結果

温度、飽和度、Ca 濃度、S 濃度および gypsum 濃度の解析結果を、それぞれ図 4-6～図 4-10 に示す。

図 4-6 の温度分布では、10 日で定常状態となり、内部にはほぼ線形の温度勾配を示している。図 4-7 の飽和度分布では、初期の段階で内側の高温側で水分の蒸発による飽和度の低下が見られ、180 日経過後も温度勾配の影響により水分勾配が見られる。図 4-8 および図 4-9 の Ca および S の溶液濃度分布の結果では、高温側で濃度の低下が見られ、濃度分布は両者とも 10 日で定常状態となっている。図 4-10 の gypsum の沈殿濃度の分布では、高温側で時間とともに沈殿濃度が増加し、逆に低温側では高温側での沈殿をおさなうために沈殿が減少している。

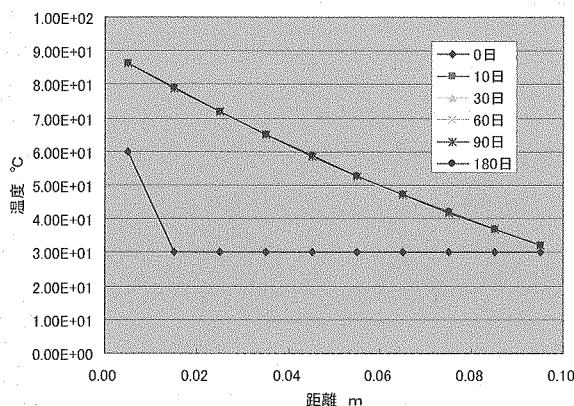


図 4-6 case00 の温度分布
(距離 : 内側からの距離)

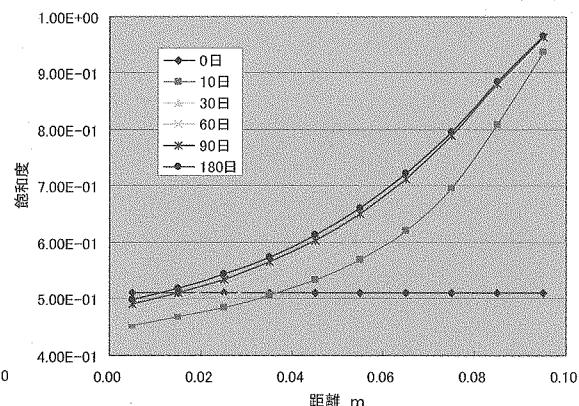


図 4-7 case00 の飽和度分布
(距離 : 内側からの距離)

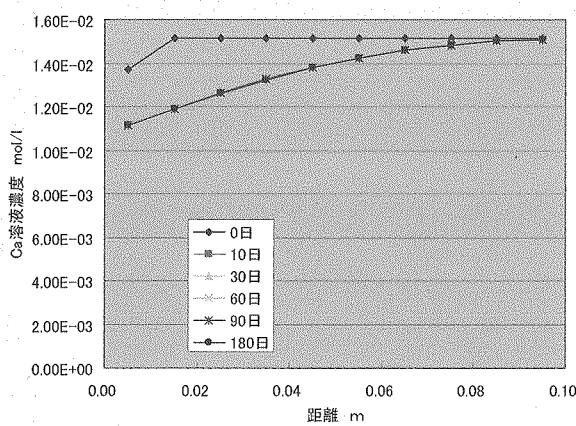


図 4-8 case00 の Ca 溶液濃度
(距離 : 内側からの距離)

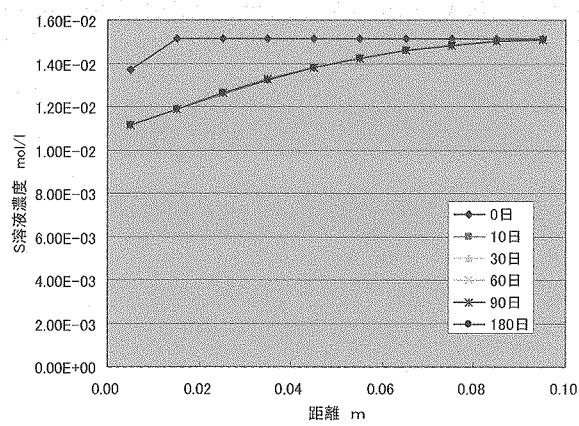


図 4-9 case00 の S 溶液濃度
(距離 : 内側からの距離)

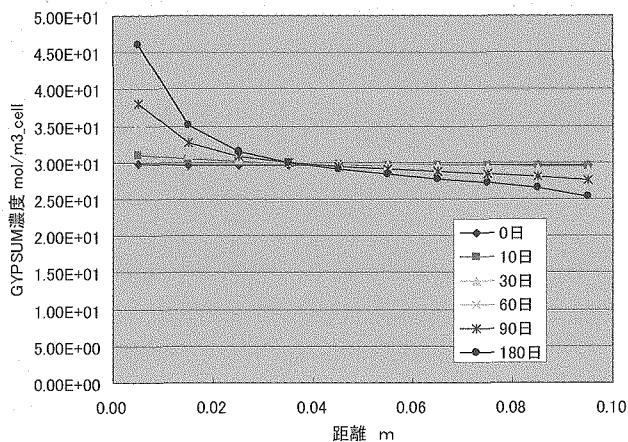


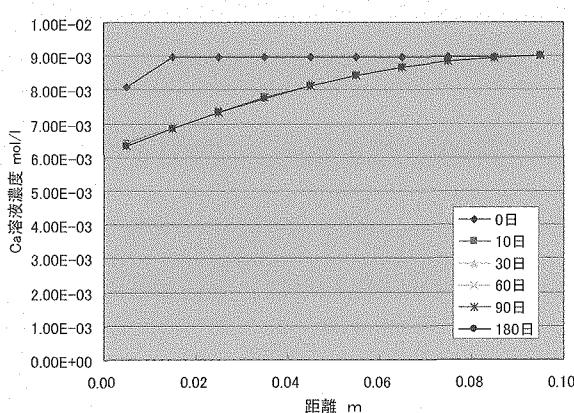
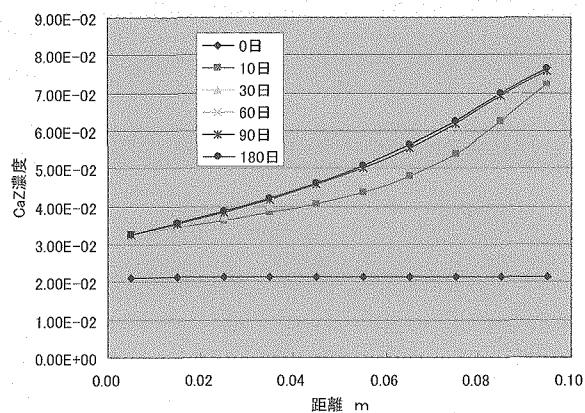
図 4-10 case00 の gypsum の沈殿濃度（距離：内側からの距離）

4.5.2 case01 の解析結果

case01 では、case00 の解析ケースにイオン交換反応を考慮した解析であることから、Ca 溶液濃度、CaZ 濃度、S 溶液濃度および gypsum 濃度を、それぞれ図 4-11～図 4-14 に示す。

図 4-11 の Ca の溶液濃度分布の結果では、高温側で濃度の低下が見られ、濃度分布は 10 日で定常状態となっている。図 4-12 の CaZ の濃度分布では、低温側で濃度が高く時間とともに増加している。図 4-13 の S の溶液濃度分布では、顕著な傾向は示されていない。図 4-14 の gypsum の沈殿濃度の分布では、高温側で時間とともに沈殿濃度が増加し、逆に低温側では溶解が進んでいる。

イオン交換反応を考慮していない case00 と比較すると、gypsum が時間とともに高温側で沈殿量が増加する現象は case01 も同様であるが、イオン交換反応を設定することによって Ca の溶液濃度が減少するため、case00 と比較して gypsum の沈殿量が減少し、S 溶液濃度が増加した。

図 4-11 case01 の Ca 溶液濃度
(距離：内側からの距離)図 4-12 case01 の CaZ 濃度
(距離：内側からの距離)

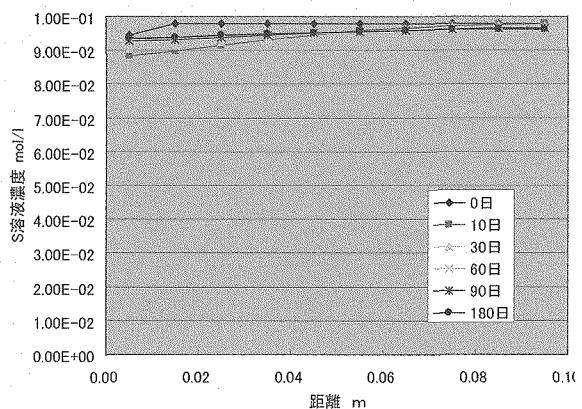


図 4-13 case01 の S 溶液濃度
(距離 : 内側からの距離)

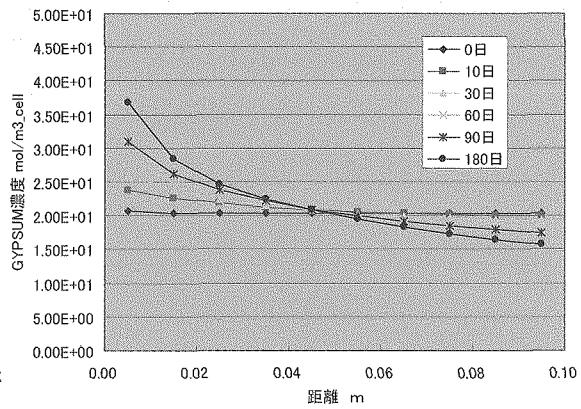


図 4-14 case01 の gypsum の沈殿濃度
(距離 : 内側からの距離)

4.5.3 case02 の解析結果

case02 では、雰囲気を無酸素条件（不飽和領域のガスなし、溶存酸素なし）、溶液を海水とした条件で解析を行い、結果を図 4-15～図 4-22 に結果を示す。

図 4-15、図 4-16 より、温度分布は case00 と同様の傾向を示したが、飽和度は 60 日後にはほぼ飽和となり、case00 より浸潤が早い。これは、海水の影響による不飽和の水理特性が変化するモデルを採用しており、浸潤が容易になったためである。図 4-17 の calcite の濃度に関しては、溶液側（海水）で溶解が時間とともに進んでいるが、内部では沈殿が増加している。図 4-18 では、30 日以降に gypsum の沈殿フロントが高温側にシフトし、その沈殿量も増加している。図 4-19 および図 4-20 では、CaZ 濃度および Ca の溶液濃度が溶液側の濃度固定境界に影響されて低く抑えられており、さらに時間の経過とともに減少している。図 4-21 では、NaZ 濃度が時間の経過とともに増加している。図 4-22 では、S の両端部の溶液濃度が、高温側での gypsum の沈殿と低温側での濃度固定境界の影響により内部の濃度と比較して減少している。

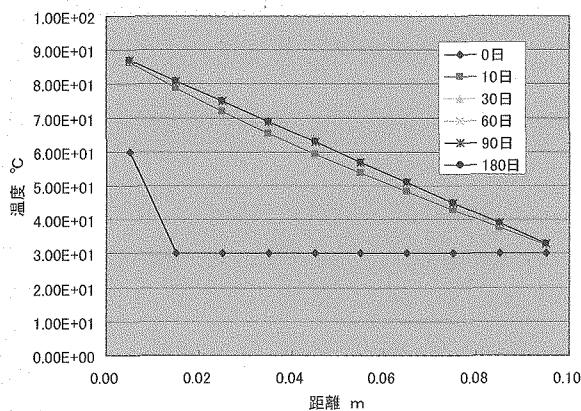


図 4-15 case02 の温度分布
(距離 : 内側からの距離)

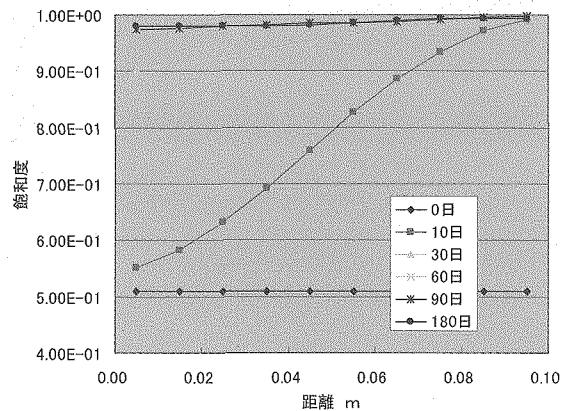


図 4-16 case02 の飽和度分布
(距離 : 内側からの距離)

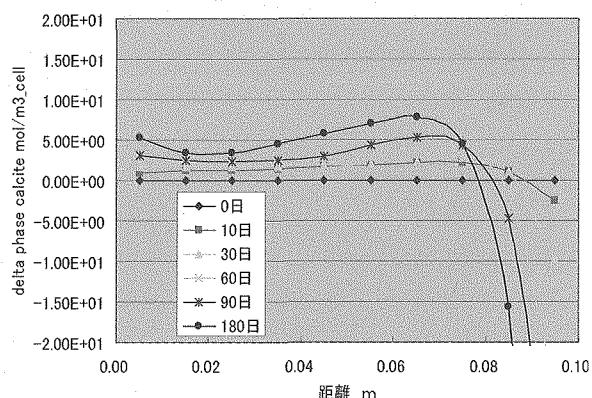


図 4-17 case02 の calcite 沈殿濃度
(距離 : 内側からの距離)

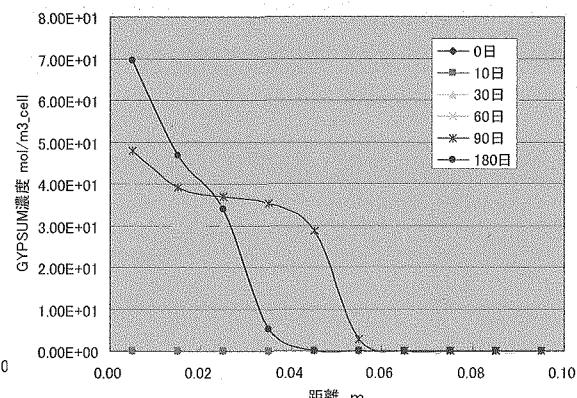


図 4-18 case02 の gypsum 沈殿濃度
(距離 : 内側からの距離)

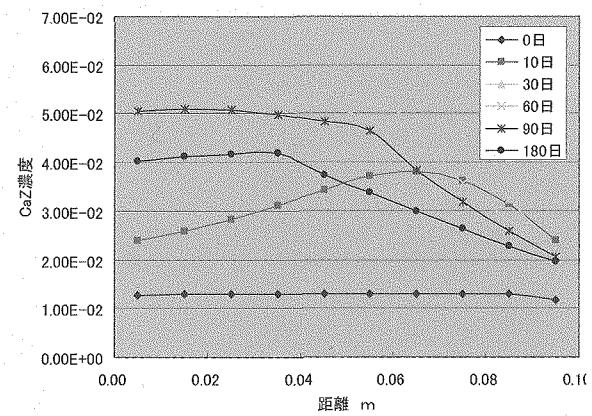


図 4-19 case02 の CaZ の濃度
(距離 : 内側からの距離)

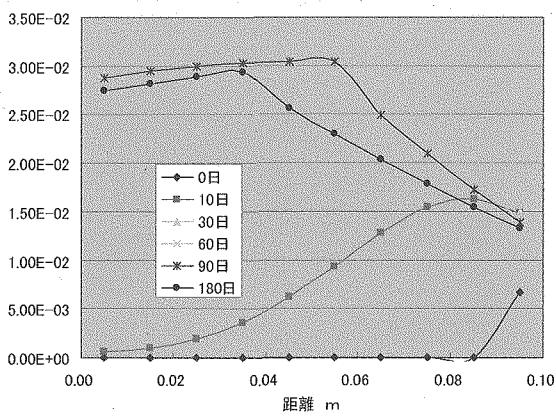


図 4-20 case02 の Ca の溶液濃度
(距離 : 内側からの距離)

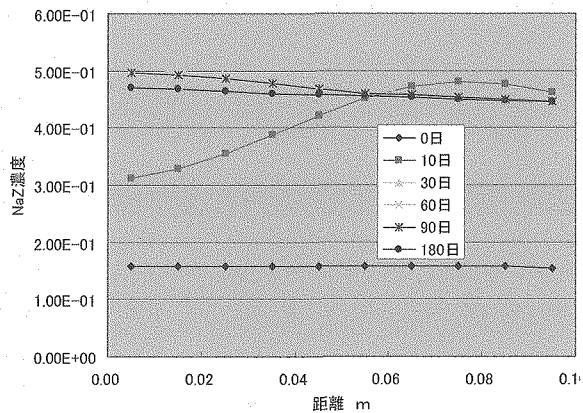


図 4-21 case02 の NaZ の濃度
(距離 : 内側からの距離)

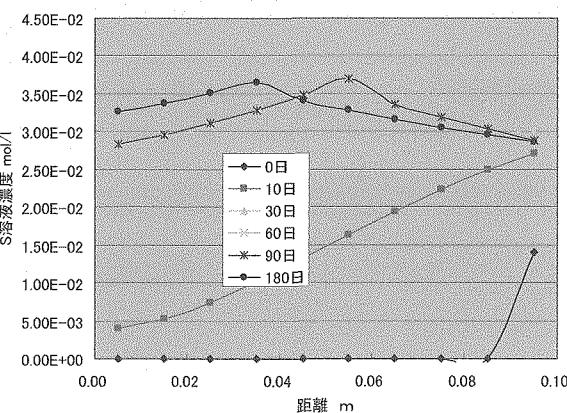


図 4-22 case02 の S の溶液濃度
(距離 : 内側からの距離)

4.5.4 case03 の解析結果

case03 では、初期の雰囲気を酸化性とし、緩衝材中で平衡反応を考慮する calcite に加えて、pyrite を速度反応¹⁴⁾で設定した。結果を図 4-23～図 4-30 に示す。

図 4-23 に示す pyrite 濃度は、ヒーター側で低くなっている。これは、気相中の酸素の影響をより長時間受けることにより（図 4-24），pyrite の酸化量が多くなるためである。図 4-25 の Fe 濃度、図 4-26 の S 濃度は、pyrite の酸化により増加している。図 4-27 の calcite は溶解傾向にあり、これは pyrite の酸化により間隙水の pH が低下したためである。この pyrite の酸化および calcite の溶解反応により、溶液中の S および Ca の濃度が上昇するため（図 4-28），gypsum の沈殿量が増加しているものと考えられる。

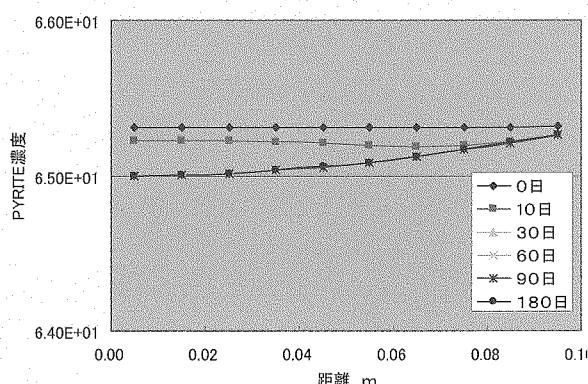


図 4-23 case03 の pyrite の濃度
(距離：内側からの距離)

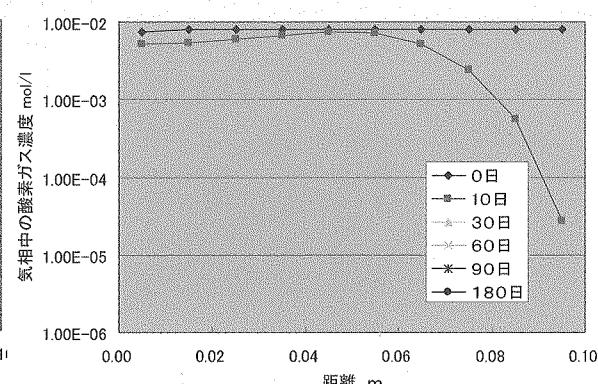


図 4-24 case03 の気相中の酸素ガス濃度
(距離：内側からの距離)

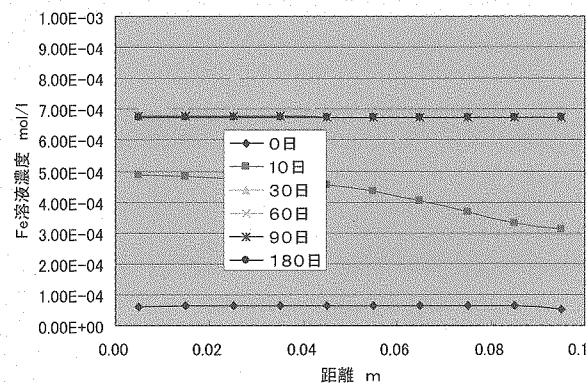


図 4-25 case03 の Fe の溶液濃度
(距離：内側からの距離)

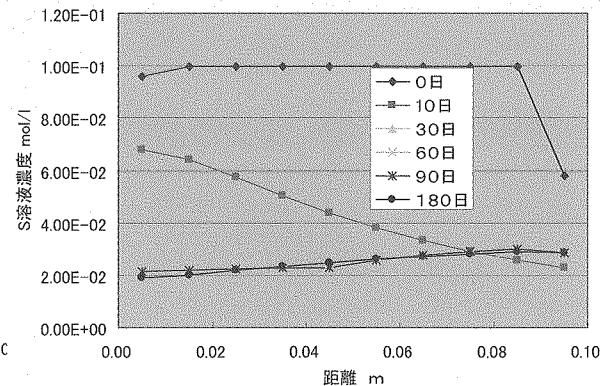


図 4-26 case03 の S の溶液濃度
(距離：内側からの距離)

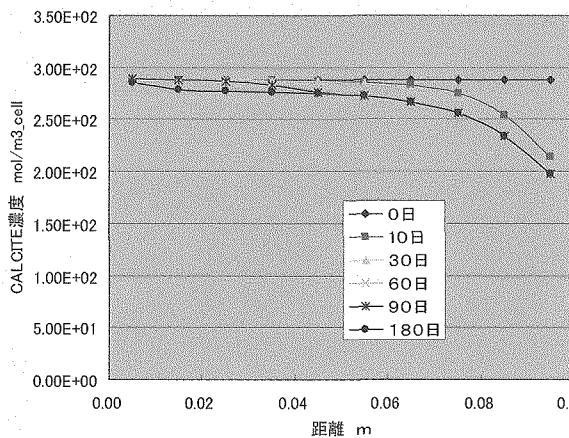


図 4-27 case03 の calcite の沈殿濃度
(距離 : 内側からの距離)

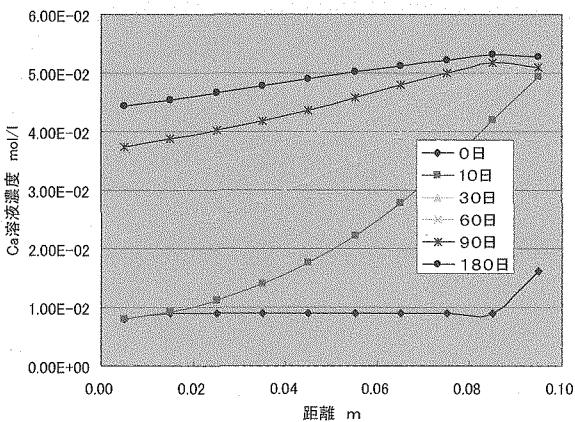


図 4-28 case03 の Ca の溶液濃度
(距離 : 内側からの距離)

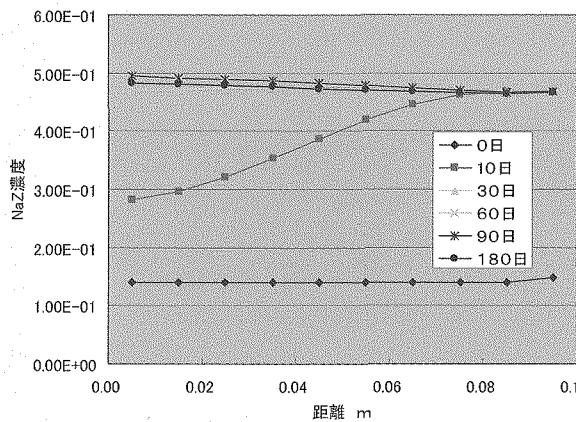


図 4-29 case03 の NaZ の溶液濃度
(距離 : 内側からの距離)

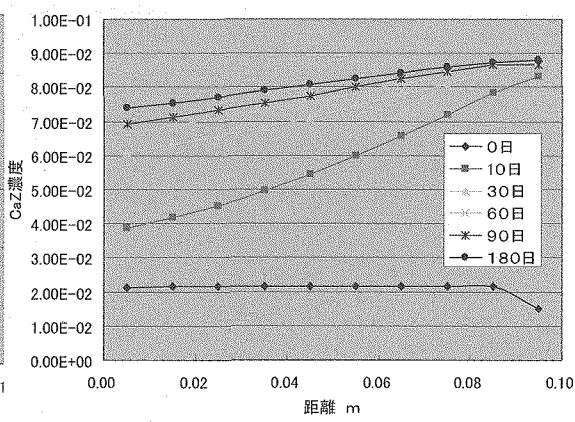


図 4-30 case03 の CaZ の溶液濃度
(距離 : 内側からの距離)

4.6 連成解析結果のまとめ

蒸留水系での解析ケースである case00 と case01 の結果から、180 日後においても温度勾配による水分分布（不飽和領域）が形成され、ヒーター側では水分の蒸発による Ca と硫酸イオンの濃縮が見られ、時間の経過とともに gypsum の沈殿量が増加した。case01 ではイオン交換反応を考慮したことにより CaZ が増加することとなり、それにともない gypsum の沈殿量として緩衝材全体で減少する結果となった。

case02 と case03 のケースは、塩の濃縮・析出試験に近い条件で解析を実施したことから、試験結果との比較も含めて解析結果をまとめる。

還元環境・海水系での解析ケースである case02 では、60 日程度で飽和となっており、試験結果とほぼ整合する結果である。gypsum の沈殿については、解析結果では 30 日以後に沈殿が見られ、時間の経過とともに沈殿フロントが高温側にシフトするとともに高温側での沈殿量が増加している。塩の濃縮試験では、徐々に gypsum の沈殿が増加する方向にあり、試験結果の傾向として一致している。

酸化性環境・海水系での解析ケースである case03 では、pyrite を鉱物として設定す

ることにより、酸素による pyrite の消費の影響が見られた。具体的には、pyrite の酸素による消費にともない Fe 濃度、S 濃度が増加しており、高温側でこれらの影響が顕著である。しかし、酸素の枯渇により pyrite の消費がほとんど停止すると、Fe 濃度、S 濃度の増加も停止する。gypsum については、溶液側（低温側）で溶解が進行し、時間とともに沈殿フロントが高温側にシフトし、ヒーター付近での沈殿濃度が増加している（図 4-31）。この現象は、塩の濃縮試験での結果でも見られ傾向として一致している。しかし、試験結果のようなヒーター付近での濃度のシャープな立ち上がりとはなっていない。

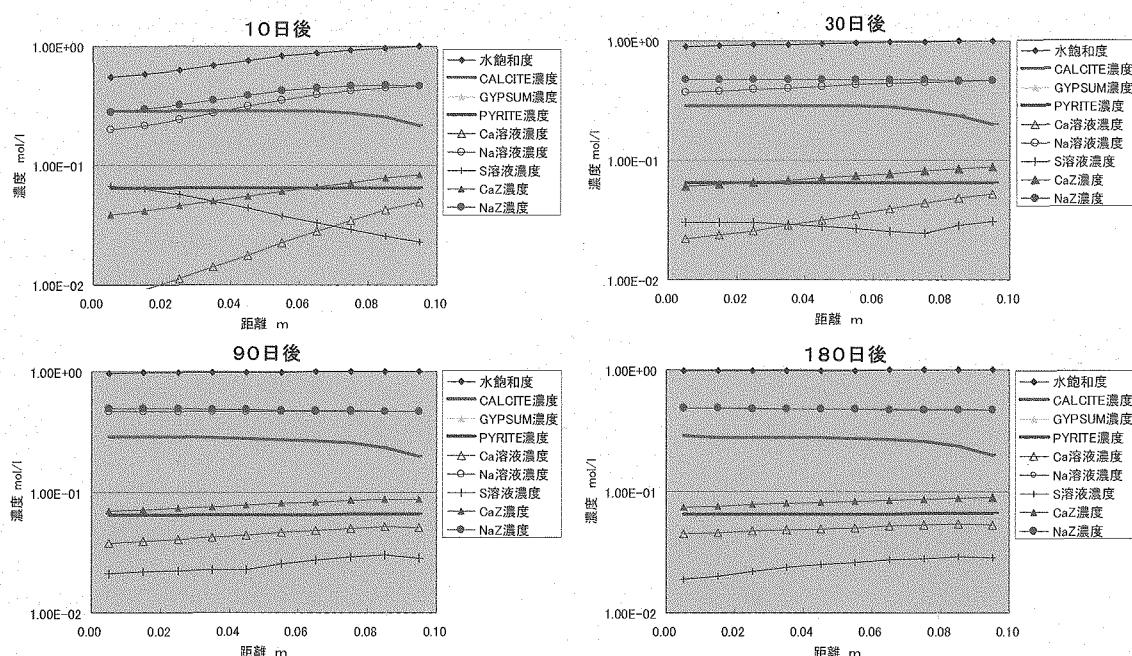


図 4-31 case03 の解析時間 10, 30, 90, 180 日後の鉱物およびイオン濃度
(距離 : 内側からの距離)

今回の解析では、gypsum に着目して塩の蓄積・析出実験に関する解析を実施して、試験結果のヒーター近傍に gypsum が濃縮し、析出する現象と傾向としては定性的に一致する解析結果が得られ、温度勾配による水蒸気移動による溶液の濃縮により gypsum が沈殿することが分かった。また、イオン交換反応が、Ca の溶液濃度に影響を及ぼすこと、calcite や pyrite が S や Ca の供給源となり gypsum の沈殿量に影響を及ぼすことが分かった。しかしながら、実験結果ではヒーター近傍のみに gypsum が析出しており、解析結果では析出現象が緩衝材中に分布するものとなり、実験結果と解析結果では差異がある結果となった。

5.まとめと今後の方針

産創研および原子力機構の共同研究では、塩の濃縮シミュレーションに関する研究として、塩の濃縮試験に関する情報と解析評価手法に関する情報を整備するとともに、塩の濃縮モデルに関する解析的検討を実施した。室内試験では Na_2SO_4 や CaSO_4 のような硫酸塩が濃縮し、その濃縮は加熱部近傍で起こることを確認した。また、その実験結果に基づき、塩濃縮現象のメカニズムを仮定し、モデルを作成した。しかし、塩濃縮に関して室内試験環境条件と処分環境条件を比較すると表 5-1 に示すように相違があることがわかる。これらの中には室内試験でパラメータを変更すれば実験可能なものもあるが、室内試験が非常に困難な項目もある。たとえば、岩盤の透水係数や圧力などは、高度な設備や長期の試験が必要であり、むしろ SKB が実施しているように原位置試験でデータを取得することが合理的と判断される。

解析評価では、既存の地球化学解析コードである PHREEQC を用いた塩の濃縮に関するシミュレーションを実施し、定性的な挙動の評価は可能であったが、定量的な挙動の評価のためにはさらなるモデル化の検討が必要であることがわかった。また、熱・水・応力・化学連成解析コードを用いた解析評価を実施した。この解析では、gypsum の濃縮に着目して実施し、濃縮現象の傾向は定性的に一致した。しかし、gypsum の緩衝材中の分布状況に関しては、一致していない部分もあり、境界条件設定の再検討や連成解析モデル／コードが有する課題検討が必要であることが明らかになった。

今後は、塩の濃縮シミュレーションに関して、より実験結果を精度よく表現可能なように、解析評価のための境界条件の設定方法、濃縮モデルや入力パラメータの再検討などを実施し、解析モデルの適用性向上を進める必要がある。現在その一環として図 5-1 に示すように解析コード内での移流による物質移行の処理方法を変更することを検討している。

表 5-1 塩濃縮に関する室内試験環境条件と処分環境条件の比較

項目	室内試験環境条件	処分環境条件※	処分環境条件下において変化する事象	塩濃縮傾向
水圧	0.02MPa	約5.0MPa	蒸発量減少、循環速度減少	速度減少
発熱時間	最大5ヶ月	1,000年	発熱期間が増大	濃縮量増加
発熱部温度	90°C	90°Cから低下	循環速度減少、gypsum溶解度上昇	速度減少
温度勾配	0.6°C/mm	約0.06°C/mm	循環速度減少	速度減少
塩水濃度	標準海水濃度	1/2海水濃度	濃縮成分減少	速度減少
オーバーパックの腐食	非腐食	腐食によりFeが緩衝材に拡散	pH低下、calcite溶解量增大	初期の速度増加

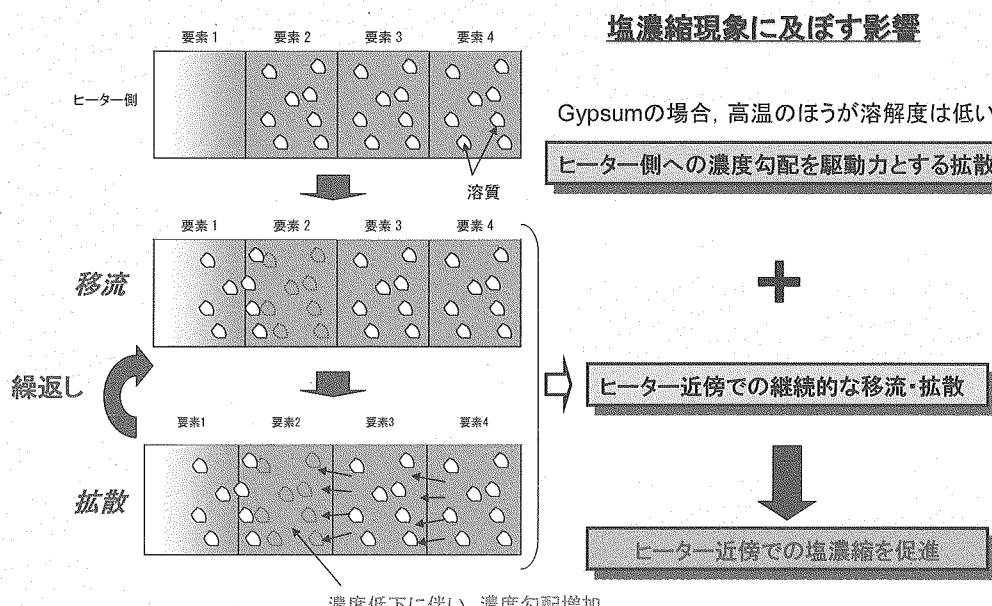
※:オーバーパック直径として $\phi=820\text{mm}$ 、処分孔径として $\phi=2220\text{mm}$ 、処分深度として500mを想定

図 5-1 塩濃縮現象発生メカニズムの仮定概念 (gypsum の場合)

参考文献

- 1) 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次とりまとめ－ 分冊3 地層処分システムの安全評価”, JNCTN1400 99-023 (1999).
- 2) O. Karnland, T. Sandén, L.-E. Johannesson, T. E. Ericksen, M. Jansson, S. Wold, K. Pedersen, M. Motamed and B. Rosbog : “Long Term Test of Buffer Material Final Report on the Pilot Parcels”, SKB TR 00-22(2000).
- 3) O. Karnland and R. Pusch : “Cementation phenomena of importance for the performance of amectite clay buffers in HLW repositories, Radioactive Waste Management and Environmental Remediation”, ASME, pp.853-855(1995).
- 4) 三井裕之, 高橋里栄子, 谷口直樹ほか：“オーバーパック溶接部の耐食性評価に関する研究・III”, 日本原子力研究開発機構, JAEA-Research 2006-080(2006).
- 5) Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. : “User’s Guide to phreeqc (version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations”, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259(1999).
- 6) Neyama, A., Shibata, M., Yui, M. and Kataoka, S. : “Geochemical Modelling for the porewater evolution in the engineered barrier”, The 7th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation(1999).
- 7) 伊藤彰, 川上進, 油井三和：“高レベル放射性廃棄物地層処分におけるニアフィールドの熱・水・応力・化学連成モデル／解析コードの開発”, 核燃料サイクル開発機構, JNC TN8400 2003-032 (2004).
- 8) Tsang, C.-F., Stephansson, O., Kautsky, F., and Jing, L. : “An Overview of the DECOVALEX Project on coupled THM process in fractured rock-bentonite systems”, Geoproc2003, part 1, pp.3-13 (2003).
- 9) 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2 地層処分の工学技術”, JNC TN1400 99-022 (1999).
- 10) Chijimatsu, M., Fujita, T., Kobayashi, A., and Nakano, M. : “Experiment and Validation of Numerical Simulation of Coupled Thermal, Hydraulic and Mechanical Behaviour in the Engineered Buffer Materials”, International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics, Vol. 24, pp.403-424 (2000).
- 11) Nishigaki, M., Hishiya, T., and Hashimoto, N. : “Density dependent groundwater flow with mass transport in saturated - unsaturated porous media”, Proceedings of the First Asian-Pacific Congress on Computational Mechanics, pp.1375-1380 (2001).
- 12) Stumm, W. and Morgan, J. J. : “Aquatic Chemistry; An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, 2nd ED.”, WILEY-INTERSCIENCE, (1981).
- 13) 小田治恵, 柴田雅博：“ベントナイト－水相互作用の実験とモデル化”, 核燃料サイクル開発機構, JNC TN8400 99-032 (1999).

- 14) Williamson,M.A and Rimstidt,J.D. : "The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.58, Issue 24, pp.5443-5454 (1994).

This is a blank page.

