JAEA-Research
2007-067

TRU廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発

平成18年度報告

Research and Development for Treatment and
Disposal Technologies of TRU Waste
JFY 2006 Annual Report

亀井 玄人　本田 明　三原 守弘　小田 治恵
村上 裕　増田 賢太　山口 耕平　中西 博*
佐々木 良一*　市毛 悟*　高橋 邦明　目黒 義弘
山口 大美　青山 佳男　小華和 治*

Gento KAMEI, Akira HONDA, Morihiro MIHARA, Chie ODA
Hiroshi MURAKAMI, Kenta MASUDA, Kohei YAMAGUCHI, Hiroshi NAKANISHI*
Ryoichi SASAKI*, Satoru ICHIGE*, Kuniaki TAKAHASHI, Yoshihiro MEGURO
Hiromi YAMAGUCHI, Yoshio AOYAMA and Osamu KOHANAWA*

地層処分研究開発部門
TRU廃棄物処分研究グループ

TRU Waste Disposal Research Group
Geological Isolation Research and Development Directorate

September 2007
Japan Atomic Energy Agency　日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

JAEA-Research 2007-067

TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発
平成 18 年度報告

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
亀井　玄人，本田　明，三原　守弘，小田　治恵，村上　裕，
増田　賢太，山口　耕平，中西　博[*1]，佐々木　良一[*2]，市毛　悟[*3]
高橋　邦明[+1]，目黒　義弘[+1]，山口　大美[+2]，青山　佳男[+2]，小華和　治[*4]

（2007 年 7 月 5 日受理）

第 2 次 TRU レポートの出版を踏まえ，資源エネルギー庁と（独）日本原子力研究開発機構は，わが国の TRU 廃棄物の地層処分に関する基本方針及び事業計画を策定し，公表した。この年報は，TRU 廃棄物とその地層処分について概要をまとめつつ，そこに示された個別課題のうち，日本原子力研究開発機構に割り当てられたものについて，その目標と進捗を記すものである。その具体的課題とは次のとおりである。

TRU 廃棄物の処理及び廃棄体化技術，ニアフィールドの力学評価，核種移行データ取得，セメント・ベントナイト・岩盤の変質，硝酸塩の影響，処分システムの性能評価，さらに代替技術としての硝酸塩分解技術である。

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
+1　バックエンド推進部門　バックエンド技術開発ユニット
+2　核燃料サイクル工学研究所　環境技術管理部
*1　（財）原子力環境整備促進・資金管理センター
*2　三菱マテリアル株式会社
*3　検査開発株式会社
*4　三菱重工業株式会社

JAEA-Research 2007-067

Research and Development for Treatment and Disposal Technologies of TRU Waste

JFY 2006 Annual Report

Gento KAMEI, Akira HONDA, Morihiro MIHARA, Chie ODA,
Hiroshi MURAKAMI, Kenta MASUDA, Kohei YAMAGUCHI,
Hiroshi NAKANISHI[*1], Ryoichi SASAKI[*2], Satoru ICHIGE[*3]
Kuniaki TAKAHASHI[+1], Yoshihiro MEGURO[+1], Hiromi YAMAGUCHI[+2],
Yoshio AOYAMA[+2], and Osamu KOHANAWA[*4]

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

(Received July 5, 2007)

After the publication of the 2nd progress report of geological disposal of TRU waste in Japan, policy and general scheme of future study for the waste disposal in Japan was published by ANRE and JAEA. This annual report summarized aim and progress of individual problem, which was assigned into JAEA in the published policy and general scheme. The problems are as follows; characteristics of TRU waste and its geologic disposal, treatment and waste production, quality control and inspection methodology for waste, mechanical analysis of near-field, data acquisition and preparation on radionuclides migration, cementitious material transition, bentonite and rock alteration in alkaline solution, nitrate effect, performance assessment of the disposal system and decomposition of nitrate as an alternative technology.

Keywords: TRU Waste, Waste Treatment, Geological Disposal, Research and Development, Annual Report

---

+1 Nuclear Cycle Backend Technology Development Unit,
Nuclear Cycle Backend Directorate
+2 Waste Management Department, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories,
Tokai Research and Development Center
*1 Radioactive Waste Management Funding and Research Center
*2 Mitsubishi Materials Corporation
*3 Inspection Development Corporation
*4 Mitsubishi Heavy Industries, LTD.

目次

Contents

図目次

表目次

1. はじめに

この技術資料は，TRU 廃棄物の地層処分技術に関する平成 18 年度における成果を取りまとめるものである。

TRU 廃棄物の地層処分に関して，平成 17 年 9 月に電気事業連合会と核燃料サイクル開発機構は,「TRU 廃棄物処分技術検討書―第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ―（以下,「TRU-2」と記す）（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005）を出版した（平成 19 年 3 月にはこの英語版（Japan Atomic Energy Agency and The Federation of Electric Power Companies of Japan，2007）を出版)。一方，平成 17 年 10 月の原子力政策大綱（原子力委員会，2005）では，TRU 廃棄物に関して「国は, 事業者による地層処分が想定される TRU 廃棄物と高レベル放射性廃棄物（以下，「HLW」と記す）を併置処分する場合の相互影響等の評価結果を踏まえ，その妥当性を検討し，その判断を踏まえて，実施主体のあり方や国の関与のあり方等も含めてその実施に必要な措置について検討を行なうべきである」と記され，これを受けて原子力委員会において，HLW との併置処分につき, TRU-2 の成果に基づいて検討され, 技術的に可能であるとの判断が示された（原子力委員会長半減期低発熱放射性廃棄物処分技術検討会，2006)。また，総合資源エネルギー調査会電気事業分科会原子力部会は「原子力立国計画」(総合資源エネルギー調査会電気事業分科会原子力部会，2006）を発表し，そのなかで TRU 廃棄物の地層処分事業の制度化として，処分事業のあり方，併置処分を視野に入れた制度の整備，費用確保，国・発生者及び処分実施主体の役割などについての方針を示している。このような状況を踏まえて，TRU 廃棄物の地層処分に関して，特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律（以下,「特廃法」と記す）が改正され、処分事業に係る制度化が行われた段階にある。

地層処分事業に関しては HLW について, 公募方式による立地活動が積極的に展開されている。併置処分を考慮すれば TRU 廃棄物に係る処分事業者への技術的支援が一層重要性を増すと考えられる。

一方，規制側では総合資源エネルギー調査会原子力安全・保安部会廃棄物安全小委員会において，HLW 及び TRU 廃棄物の地層処分に係る安全規制制度のあり方について報告書が取りまとめられている（総合資源エネルギー調査会原子力安全・保安部会廃棄物安全小委員会，2006)。

これらの状況を踏まえつつ，経済産業省は研究開発の全体計画の策定，連携に関する調整及び成果の体系化を目的に，平成 17 年に「地層処分基盤研究開発調整会議」を設置し，HLW と同様に TRU 廃棄物地層処分について当面 5 年程度を視野に研究開発課題と機関ごとの分担, すなわち,「TRU 廃棄物地層処分に関する研究開発全体基本計画」(以下,「全体マップ」と記す）（資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構，2006）を策定した。図 1-1 はこの全体マップに記された研究課題と各機関の役割を示したもので，日本原子力研究開発機構（以下,「原子力機構」と記す）は大部分の課題に関与するものとされ，期待される役割は非常に大きい。

TRU 廃棄物地層処分について原子力機構は全体マップの記載に従って，当面 5 年程度を視野に個別研究課題を設定し，研究に着手しつつある。本報告書は，これらの個別研究課題・目標と進捗についてまとめるものである。

なお TRU-2 は，今後の技術開発として,「処分事業の推進にあたっては，蓄積されていく具体的な廃棄体情報を基に，詳細な設計及び安全評価等を進めることが重要」であり，また,「(処分の）基盤的研究開発等の進展と合わせて，合理的な処理技術の検討，選択を図るなど，TRU 廃棄物処理処分全体での最適な対策技術を確立していくことが重要」であると述べている。これらを踏まえ，今後の地層処分研究課題の中には，廃棄体のデータベース化や品質管理，分解処理など

も包含されている（図 1-1、資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構，2006)。すなわち，そのような意味での処理研究と地層処分研究を整合的に進め，合理的な廃棄物管理システムを目指していくことが重要との認識のもとに，これらが必要な研究課題として全体マップの中に位置づけられたといえる。このことを踏まえ，処理系と処分系を担当する部署の共著として本報告書を出版することとした。

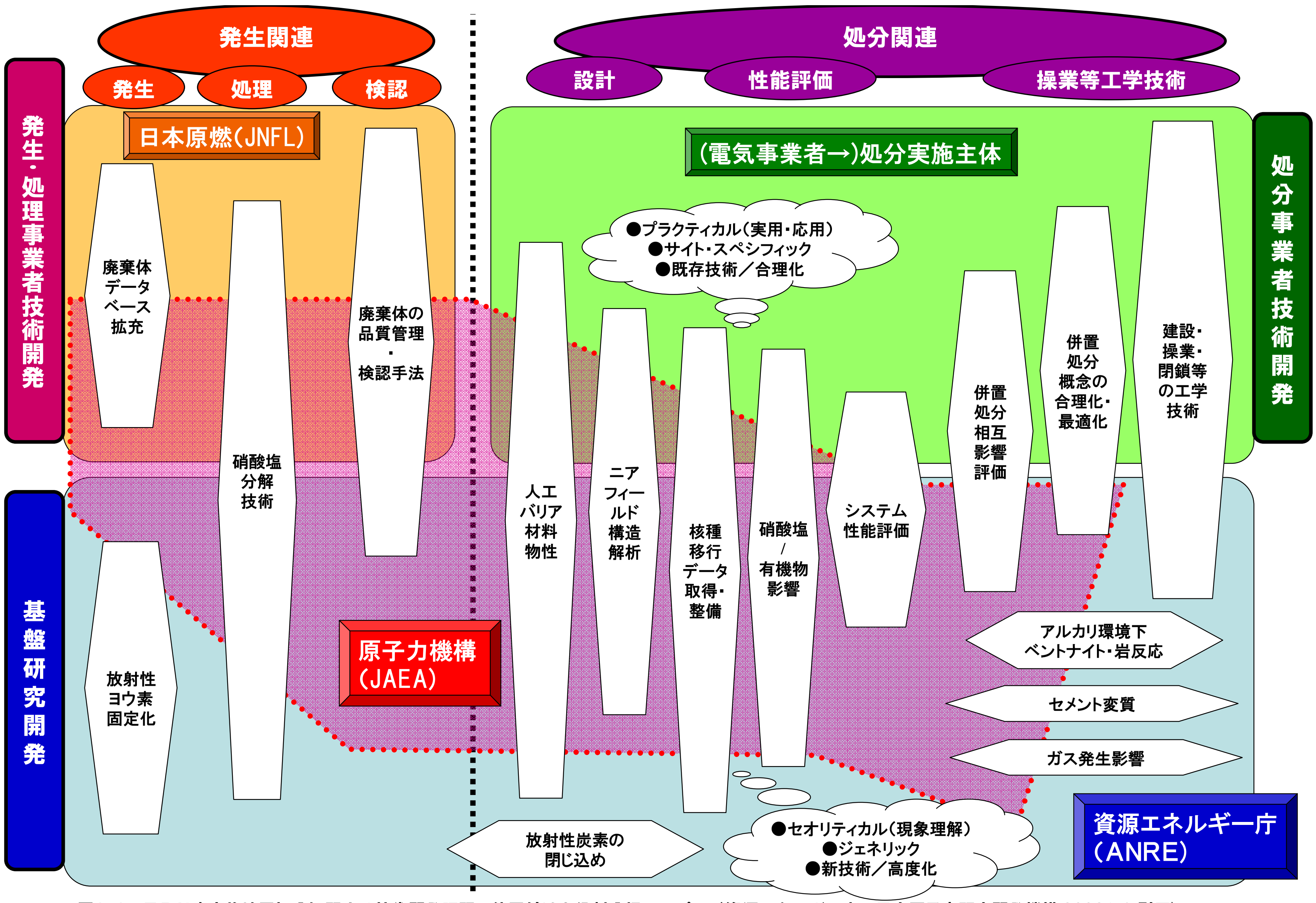


図1-1　ＴＲＵ廃棄物地層処分に関する技術開発課題の位置付け＆役割分担マップ　（資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構,2006から引用）

2. TRU 廃棄物とその地層処分の特徴

平成 18 年度の成果記載のまえに，ここで TRU 廃棄物とその地層処分について特徴を整理しておく。まず，TRU 廃棄物の特徴としては，

a.広範な放射能濃度分布を持っていること，

b.多様な物質を含有していること，

c.HLW と比較して，発熱量は小さく発生量は多いこと

等が挙げられる。処分にあたっては，これら a～c の特徴を踏まえた対策が検討されている。まず，放射能濃度に応じて浅地中処分，余裕深度処分及び地層処分に埋設深度が区分されること，次に地層処分にあたっては，含有物質の特徴に基づいて廃棄物のグループ分けを行い，グループごとに専用の坑道に処分すること，また，発熱量が比較的小さいことなどから大断面坑道への集積配置が可能であることなどである。

TRU 廃棄物とその地層処分の特徴について，HLW との相違をまとめておくことは，読者の理解促進や，今後の併置処分検討などの基礎情報として有意義であると考え，表 2-1 に示すこととした。

表 2-1　TRU 廃棄物の多様性 -TRU 廃棄物及び高レベル放射性廃棄物の処分に係る比較- (1/2)

			TRU廃棄物				高レベル放射性廃棄物
廃棄物の特徴			・多種多様 { 性状　　；再処理施設の運転・解体から生じる金属，コンクリート，難燃性廃棄物等，廃溶媒，廃液 核種濃度；高濃度(使用済燃料の残渣が付着した燃料被覆材の破片) から低濃度(作業者が使用したゴム手袋等) ・性状に応じて圧縮，焼却・溶融等の処理後，セメント(一部アスファルトやプラスチック)固化 ・一部発熱性のものを含むが，大部分は非発熱性であり，大空洞への集積配置が可能				・単一の性状：高レベル放射性廃液 ・ガラス固化体 ・50年冷却後で３５０W/本程度の発熱量を有し，一本毎に適切な離間距離を設けることが必要
処分概念	分類の考え方		・施設の運転・解体から生じた廃棄体は，その核種濃度に応じ、地層処分、余裕深度処分、浅地中処分対象に区分 ・地層処分相当は、廃棄体の特徴(核種濃度，発熱の有無，含有化学物質)により4グループに区分し，専用の処分坑道に処分 グループ１：人工ﾊﾞﾘｱ，天然ﾊﾞﾘｱへの収着性が低いI-129を多く含む廃棄物 グループ２：人工ﾊﾞﾘｱ，天然ﾊﾞﾘｱへの収着性が低いC-14を多く含み，発熱量の比較的大きい廃棄物 グループ３：硝酸塩を多く含み核種の収着性・溶解度への影響を及ぼす可能性がある廃棄物 グループ４：その他の廃棄物				・30～50年間地表で冷却後，地層処分
	処分区分		グループ１	グループ２	グループ３	グループ４	廃棄物の種類は一種類
	廃棄物の中身		廃銀吸着材	ハル・エンドピース(金属)	低レベル濃縮廃液など	可，難，不燃性廃棄物など	高レベル放射性廃液
	固化方法		セメント固化	金属圧縮，セメント固化	アスファルト固化,セメント固化	セメント固化	ガラス固化
	各バリアに期待される機能		廃棄体：核種閉じ込め機能は見込まない（グループ２の金属中に存在する核種については，腐食にともなう核種放出を期待) 廃棄体容器：閉じ込め機能は見込まない 充填材：セメント系材料への核種収着による移行遅延(基本的に物理的閉込め機能は期待せず) 緩衝材：物理・化学的緩衝機能，高い止水性による地下水の浸透抑制，核種収着による移動の抑制，低い拡散性による(収着性の低いI-129,C-14等の核種を含めた)物質移行抑制，コロイド移行抑制等 岩盤：適切なサイト選定により，長期間にわたり安定な地質環境(岩盤の力学的安定性，地下水の還元性，水理場)を維持		廃棄体：核種閉じ込め機能は見込まない 廃棄体容器：閉じ込め機能は見込まない 充填材：セメント系材料への核種収着による移行遅延(基本的に物理的閉込め機能は期待せず) 岩盤：適切なサイト選定により，長期間にわたり安定な地質環境(岩盤の力学的安定性，地下水の還元性，水理場)を維持		ガラス固化体：核種を安定なガラス構造に取り込み，地下水への溶出を抑制(地下水と接触後，約7万年の浸出期間を期待) オーバーパック：ガラス固化体と地下水の接触を1,000年間阻止 緩衝材：物理・化学的緩衝機能による固化体保護，高い止水性による地下水浸透抑制，核種収着による移動抑制，コロイド移行抑制等 岩盤：適切なサイト選定により，長期間にわたり安定な地質環境(岩盤の力学的安定性，地下水の還元性，水理場)を維持
性能評価	シナリオの範囲と解析ケースの設定	シナリオの範囲	・シナリオ作成の手順は，国内外の事例を参考に，まず処分概念や処分システムを踏まえた上で関連する特質(Features)，事象(Events)，プロセス(Processes)(FEP)の包括的なリストを作成し，次に，挙げられた項目に関する科学的知見に基づき評価上考慮すべきFEPを選択し，シナリオを構築 ・安全評価シナリオは，廃棄物と人間の物理的距離が接近することにより人間環境に影響が及ぶ可能性に関するシナリオ(接近シナリオ)と地下水により放射性物質が人間環境に運ばれる可能性に関するシナリオ(地下水シナリオ)に分類して検討 地下水移行シナリオ：基本シナリオ(レファレンスケースと代替ケース(データ不確実性，モデル変更，代替設計，地質環境変更)），変動シナリオ(天然現象，工学的対策の初期欠陥，将来の人間活動)に分類し解析ケースを設定 接近シナリオ　　　：適切な処分サイトの選定，適切な工学的対策により地層処分システムの安全性に有意な影響を及ぼさない，あるいは発生確率が極めて小さいと考えられるものの，仮想的な事例検討の評価対象として，ボーリングや隆起・侵食による接近シナリオを考慮				
		解析ケース	・セメント-ベントナイト相互作用，周辺岩盤のアルカリ変質，ニアフィールドの水理条件，コロイドの影響，有機物の影響，微生物の影響，放射線の影響，硝酸塩の影響及びガス発生の影響を個別に評価 ・上記評価結果より，処分施設内は高アルカリ性条件が保たれ，緩衝材は長期にわたり存在することを考慮してレファレンスケースの条件を設定。 ・レファレンスケースにおいて，グループ2については有機物影響をグループ３については硝酸塩影響を考慮 ・基本シナリオにおける，個別事象及びデータの不確実性や地質条件の不確実性については代替ケースにより考慮 ・高レベル放射性廃棄物との併置処分に関する検討として，併置に伴う相互影響(熱，有機物，硝酸塩，高pHプルーム)の評価 ・隆起・侵食，埋め戻し・プラグの施工不良などの変動シナリオの評価も実施 ・上述した決定論的に核種移行解析を行う手法に加えて，多様な不確実性を考慮した包括的感度解析を実施				・ガラス溶解速度，岩盤の透水性及び収着性などのデータの不確実性を考慮したケース ・コロイドの考慮を考慮したモデルの不確実性のケース ・地下水組成，岩種，動水勾配，生物圏の設定及び緩衝材の厚さなどのシステムの多様性を考慮したケース ・隆起・侵食，埋め戻し・プラグの施工不良などのシナリオの不確実性を考慮したケース ・仮想的なシナリオとして天然バリアを考慮しないケース 上記３７の解析ケースを設定
	評価モデル	廃棄体浸出率	瞬時放出	金属中（ｼﾞﾙｶﾛｲ,ｽﾃﾝﾚｽ鋼等）に存在する核種（C-14等）に浸出率を設定	瞬時放出		ガラスの溶解にともなう浸出率を全核種に設定
		溶解度	充填材領域で核種の沈殿を考慮	充填材領域で核種の沈殿を考慮するが，有機物と核種の錯形成による溶解度の上昇を考慮	ｸﾞﾙｰﾌﾟ3,4は緩衝材を設置しないため，コロイドの生成等の影響を考慮して核種は沈殿しないと設定		緩衝材領域において核種の沈殿を考慮
		収着分配係数	人工バリア：pH12.5～13.2のセメント間隙水条件を考慮し，データセットの中でより小さい値を設定 天然バリア：レファレンス(花崗岩)，岩種変更ケース(玄武岩，砂岩，凝灰岩)でそれぞれの岩種のデータを設定				人工バリア及び天然バリアにおいて，収着を考慮
			－	有機物影響：充填材において有機物と核種の錯形成により収着性の低下を考慮	硝酸塩影響：人工ﾊﾞﾘｱ及び天然ﾊﾞﾘｱで高イオン強度による収着および酸化性条件での収着性の低下を考慮	－	
		天然ﾊﾞﾘｱの取り扱い	母岩中の核種移行については，3次元亀裂ネットワークモデルの結果がほぼ表現できることから，1次元平行平板モデルの重ね合わせモデルを用いた。このモデルでは，岩石基質内での水の流れを無視し，亀裂内での移流・分散，亀裂から岩石基質への拡散(マトリクス拡散)，岩石基質内での収着を考慮した。重ね合わせの手法は，人工バリアからの核種移行率を入力として，透水量係数分布に応じて分割して設定した1次元モデルにより天然バリアの移行率を計算し，分布の区間ごとに重み付けして足し合わせた。				
	線量評価結果	レファレンスケース	・レファレンスケースの最大線量は約1万年後において2μSv/yであり，支配核種はI-129 ・廃棄体グループ１のI-129が最も線量を支配，次いでグループ３のI-129，その次にグループ２の有機形態のC-14				・レファレンスケースの最大線量は約80万年後において0.005μSv/yであり，支配核種はCs-135
		レファレンスケース以外のケース	・人工バリアの変質，高ｐHによる母岩変質影響，再冠水の影響による初期酸化性影響，コロイド影響，天然有機物影響，ガス影響などの不確実性を考慮してもレファレンスの設計及び地質環境条件においては，線量の最大値はレファレンスケースと同じオーダであり，線量の支配核種はI-129 ・地質環境（岩種）を変更させたケースにおいても線量最大値はレファレンスケースと同じオーダかそれ以下 ・データ不確実性ケースにおいては，母岩の水理条件の不確実性の影響が大きく，水理条件が一桁大きくなると線量の最大値も一桁程度大きくなる。線量を支配する核種が地質媒体に対するほとんど収着しないI-129であるため，水理条件は線量結果に大きく影響 ・変動シナリオのうち，井戸掘削・採水シナリオ，ボーリングによる新たな核種移行経路の形成シナリオは比較的高い線量を示したが，その最大線量は諸外国の防護レベル(100～300μSv/y)と同等か，これ以下 ・シナリオについては，リスクや核種フラックスを指標として影響を定量的に見積もり，ボーリングによる偶発的な処分場貫通のリスク評価では諸外国で用いられている安全基準の目安(10^{-6}～10^{-5})以下 ・包括的感度解析により，目標とする線量値（例えば　10μSv/y)を下回るようなパラメータの組合せを提示				・地質環境（岩種）を変更させたケースにおいても線量最大値はレファレンスケースと１桁以内 ・地下水や動水勾配の違いを組み合わせた場合の線量の最大値は，レファレンスをケースを基準にして高い側で２桁程度増加 ・変動シナリオのうち，隆起・侵食シナリオの解析ケースの線量の最大値が最もおおきかったが諸外国の防護レベル(100～300μSv/y)以下 ・天然バリア機能を無視した非現実的なケースも含めて，その最大線量は諸外国の防護レベル(100～300μSv/y)以下 ・接近シナリオは，仮想的な事例検討の評価対象として，人間接近シナリオ，天然現象(火山活動，断層活動，隆起・侵食)シナリオを付録で取り上げ，リスクや核種フラックスを指標として評価
	評価結果の特徴		地下水シナリオにおいて，隆起・侵食の影響を考慮しても線量を支配する核種はI-129である。この核種は人工バリア及び天然バリアに対する収着性が小さいため，母岩の水理条件に大きく影響を受けるといった特徴を有する。				レファレンスケースにおけるCs-135の線量は，母岩に対する収着遅延のみではなく，ガラス固化体の溶解によっても支配されている。仮想的に母岩の核種の遅延を考慮しなくても最大線量は，数μSv/ｙオーダと長半減期放射性廃棄物（非発熱性）のレファレンスケースの解析結果と同程度であり，人工バリアによる核種の閉じ込め性能は高い。隆起・侵食シナリオのように環境条件が酸化性になるような条件を考慮すると最大線量は大きく影響を受ける。

表 2-1 TRU 廃棄物の多様性 -TRU 廃棄物及び高レベル放射性廃棄物の処分に係る比較- (2/2)

<table>
<tr><th colspan="2"></th><th colspan="3">TRU廃棄物</th><th colspan="3">高レベル放射性廃棄物</th></tr>
<tr><td rowspan="2">処分の成立性・信頼性</td><td>レポートの背景</td><td colspan="3">当該廃棄物の事業化，制度化に資するため，電気事業者と核燃料サイクル開発機構(現:日本原子力研究開発機構)が協力し，2000年に取りまとめた「TRU廃棄物処分概念検討書」以降，両者が進めてきた研究開発の最新知見を反映し，当該廃棄物処分の技術的成立性及び安全性の見通しについてより確かなものにすることを目的に，関係機関の協力を得て取りまとめたもの</td><td colspan="3">専門部会報告書[1]に従い，核燃料サイクル開発機構は関連する研究機関等の協力を得て地層処分研究開発を取りまとめた。
・第2次取りまとめは，1992年の第1次取りまとめの成果を受けて，我が国における地層処分の技術的信頼性を示すとともに，実施主体が処分事業を進める上での処分予定地の選定，安全基準の技術的拠り所を与えるものであり，国の評価を経て2000年以降の研究開発を具体化する上で重要なもの</td></tr>
<tr><td>主要な結論</td><td colspan="3">・第2次TRUレポートにおいて廃棄体データベース，設計及び安全評価に係わる各評価検討の詳細化や精緻化等が図られたこと，合わせて合理化や代替技術に関する検討結果を含め，当該廃棄物の処分についての技術的成立性，合理化及び安全性の見通しについて信頼性を持って示すことができた，と総括できる。
これら得られた成果は今後の処分事業及び安全規制，基準の検討等において技術的な基盤として反映できるものと考える。</td><td colspan="3">· 地層処分概念の成立に必要な条件をみたす地質環境がわが国に広く存在し，特定の地質環境がそのような条件を備えているか否かを評価する方法が開発されたこと，
· 幅広い地質環境条件に対して人工バリアや処分施設を適切に設計・施工する技術が開発されたこと，
· 地層処分の長期にわたる安全性を予測的に評価する方法が開発され，それを用いて安全性が確認されたこと
といった技術基盤が整備された。
以上のことから，わが国においても地層処分を事業化の段階に進めるための，信頼性のある技術的基盤が整備されたものと総括した。</td></tr>
<tr><td rowspan="3">レビュープロセス</td><td></td><td>原子力委員会</td><td>レポート作成者</td><td>学会・その他機関</td><td>原子力委員会</td><td>レポート作成者</td><td>学会・その他機関</td></tr>
<tr><td>作成過程</td><td></td><td>・国内有識者との情報交換会(2回)
・スイスNagra[2]とのレビュー会議(2回)
・国際ワークショップ</td><td>・原子力学会</td><td>・取りまとめの過程で，サイクル機構よりドラフトの報告</td><td>・「地層処分研究開発協議会」による技術的検討成果の反映</td><td>・OECD/NEAによるレビュー
・原子力学会等</td></tr>
<tr><td>作成後</td><td>・併置処分と海外返還について検討中
原子力委員会長半減期放射性廃棄物（非発熱性）処分技術検討会（平成17年11月～）</td><td>・公開報告会
・JAEAホームページ公開
・英語版作成(準備中)</td><td>・IAEA会議
・国際会議発表(準備中)</td><td>「我が国における高レベル放射性廃棄物地層処分の研究開発の技術的信頼性の評価」(平成12年10月　原子力委員会原子力バックエンド対策専門部会)</td><td>・公開報告会
・JNC(現JAEA) ホームページ公開
・英語版作成・公開</td><td>・原子力学会等</td></tr>
<tr><td colspan="2">今後の技術開発項目</td><td colspan="3">地質環境，処分技術及び性能評価の各分野ともに，高レベル放射性廃棄物の地層処分に関する研究開発で蓄積されてきた知見を活用しており，今後も共通的な課題は効率的な取り組みを実施し，当該廃棄物に特有な以下の課題に重点的に取り組む。
①地下深部の原位置での物質の挙動の把握や確証
②現状の技術検討を基盤とした科学的知見の拡充，より現実的な評価のための継続した技術開発
例）人工バリアの長期変形モデルの高度化，核種移行データベース整備，多様な環境条件下でのｾﾒﾝﾄ-ﾍﾞﾝﾄﾅｲﾄ-岩反応評価手法の高</td><td colspan="3">第2次取りまとめ以降，処分事業化に係わる重点課題について，目標を提示し，項目を整理している。
我が国の地質環境：サイト選定に資する地質環境の長期安定性にかかわる調査解析手法の体系化，地質環境調査技術の適用性確認を目標とする。
例）天然現象の影響評価手法の信頼性向上のための事例研究，サイト選定で考慮すべき地質環境の要件・基準の設定など
地層処分の工学技術：処分場建設・操業・閉鎖技術の確認を目標とする。
例）処分場建設技術の確認，操業技術の確認，閉鎖技術の確認
処分場の詳細設計手法：個別解析モ</td></tr>
<tr><td rowspan="3">制度的検討(責任論)</td><td>役割分担</td><td colspan="3">(原子力政策大綱)（抜粋）
「研究所等廃棄物、ＴＲＵ廃棄物及びウラン廃棄物については、順次、安全規制の考え方等の検討が行われているので、関係者は安全規制制度の準備状況を踏まえつつ、処分の実施に向けて取り組むべきである。
なお、放射性廃棄物の処理・処分は、発生者や発生源によらず放射性廃棄物の性状に応じて一元的になされることが効率的かつ効果的である場合が少なくないことから、国はこれが可能となるように諸制度を運用すべきであり、必要に応じて、このための更なる対応策を検討すべきである。」</td><td colspan="3">(原子力政策大綱)(抜粋)
「国、研究開発機関及びＮＵＭＯは、それぞれの役割分担を踏まえつつ、密接な連携の下で、高レベル放射性廃棄物の地層処分に係る研究開発を着実に進めていくことを期待する。ＮＵＭＯには、高レベル放射性廃棄物の最終処分事業の安全な実施、経済性及び効率性の向上等を目的とする技術開発を計画的に実施していくことを期待する。また、日本原子力研究開発機構を中心とした研究開発機関は、深地層の研究施設等を活用して、深地層の科学的研究、地層処分技術の信頼性向上や安全評価手法の高度化等に向けた基盤的な研究開</td></tr>
<tr><td>事業の推進</td><td colspan="3">・事業に関する制度は今後整備
・事業実施主体は未定
・2005年5月　「原子力発電における使用済燃料の再処理等のための積立金の積立て及び管理に関する法律」公布
(原子力政策大綱)（抜粋）
併置処分：「国は、事業者による地層処分が想定されるＴ Ｒ Ｕ 廃棄物と高レベル放射性廃棄物を併置処分する場合の相互影響等の評価結果を踏まえ、その妥当性を検討し、その判断を踏まえて、実施主体のあり方や国の関与のあり方等も含めてその実施に必要な措置について検討を行うべきである。」
返還廃棄物：「国は、事業者の検討結果を受け、</td><td colspan="3">2000年 6月　「特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律」公布
2000年10月　国の認可を得て処分実施主体「原子力発電環境整備機構(NUMO)」設立
2002年12月　高レベル放射性廃棄物の最終処分施設の設置可能性を調査する区域の公募開始
(原子力政策大綱)(抜粋)
処分地の公募：「実施主体であるＮＵＭＯだけではなく、国及び電気事業者等も、適切な役割分担と相互連携の下、(中略)原子力発電の便益を受ける電力消費者の理解と協力が得られるように、創意工夫を行いながら、現在の取組を強化すべきであり、さらに、</td></tr>
<tr><td>安全規制</td><td colspan="3">原子力安全委員会で検討中(2000年6月～)</td><td colspan="3">「高レベル放射性廃棄物の処分に係る安全規制の基本的考え方について(第1次報告)」
(平成12年11月　原子力安全委員会)
「高レベル放射性廃棄物処分の概要調査地区選定段階において考慮すべき環境要件について」
(平成14年9月　原子力安全委員会)</td></tr>
</table>

1) 「専門部会報告書」：原子力委員会原子力バックエンド対策専門部会報告書「高レベル放射性廃棄物の地層処分研究開発等の今後の進め方について」(平成 9 年 4 月)

2) Nagra：Nationale Genossenschaft fur die Lagerung Radioaktiver Abfalle 放射性廃棄物管理共同組合(スイス)

3. 処理・廃棄体化技術

3.1 廃棄物の分別・開梱へのか焼技術の適用性

3.1.1 計画の概要

原子力機構が保管している放射性雑固体廃棄物は今後，処分に適した廃棄体に処理する必要がある。現状これらの廃棄物は汚染拡大防止を図る目的で塩化ビニルや酢酸ビニルなどの梱包材で何重にも梱包され，ガムテープで止められた状態でポリエチレン製等の容器に収納されて保管されている。廃棄物を減容処理するにあたって前処理工程において，廃棄物から梱包材を除去し，廃棄物を適切に分別することが必要となる。この開梱・分別の合理的な実施のために，廃棄物を加熱することによりガス化して梱包物を除去するとともに融点等の違いを利用して鉛等の有害物の分別が期待できる「か焼処理」の前処理工程への適用性を評価，検討している。

これまでか焼処理の前処理への適応性について試験による確認を行ってきた。平成 16 年度にはか焼の加熱方式の検討を行い代表的な模擬廃棄物に対する開梱性能の確認を行い，か焼処理の加熱方式としては熱風加熱方式を選定し，廃棄物の開梱にか焼処理が適用できることを確認した。

平成 17 年度には, 機構内で保管している放射性雑固体廃棄物の実態をより反映した模擬廃棄物を用いて適応性試験を行った。結果として，酢ビ，塩ビシートからなる梱包材除去だけでなく，可燃物, 難燃物の除去も可能であり, 金属廃棄物から有機物の分離が可能という結論が得られた。また，金属廃棄物からの低融点金属等の分離についても可能性があることが確認された。

以上の知見をもとに平成 18 年度は処分上有害とされる金属アルミニウムを酸化して安定化することに対するか焼処理の適用性を確認するための試験を実施した。また，か焼処理により内包される放射性核種の移行挙動を把握するために，代表例として Co，Cs について移行挙動の調査を行った。さらに，堆積物によるか焼処理装置の煙道の閉塞を防止する手段の検討に資するため堆積物の付着原因に関する基礎的なデータを取得する試験を行った。

今後は, 原子力機構が計画している低線量 TRU 廃棄物等の廃棄体化処理施設の設計に反映できるように，これまでの試験結果を踏まえ内包される核種のなかで処分安全評価上重要と考えられる核種の移行挙動評価，HEPA フィルタ処理における前処理技術としてのか焼処理技術の適用性評価および要求される安全対策の検討に資するデータを取得してゆく。

3.1.2 成果の概要

(1)アルミニウムの酸化条件の確認

厚みをパラメータとしたアルミニウム試料のか焼処理を行い，か焼によりアルミニウムの酸化が十分に進展する条件を確認した。また，HEPA フィルタのようにフィルタメディアセパレータにアルミニウムが使用されているフィルタの処理において，セパレータのアルミの酸化処理へのか焼処理の適応性を確認するための試験を実施した。これまでのところ，静的な加熱のみではアルミニウムの酸化はさほど進展せず，回転や振動等の外力を加えて表面の酸化膜の形成を阻害することが酸化の進展には必須であるという結果が得られている。

(2)核種の移行挙動

廃棄体化処理施設にか焼処理を採用する場合，放射性固体廃棄物にか焼処理を行ったときの当該廃棄物に内包される放射性核種の挙動を把握しておく必要がある。今年度は代表例として Cs, Co について, コールドトレーサーを使用した試験によりか焼処理による核種の移行挙動を確認した。外力を加えない静的な状態では, Co は 90%程度が試料表面に残存していた。Cs については, 温度条件で残存率が変動し，500℃では 90%程度残存していたが，700℃では 15～35%程度であっ

た。

実際のか焼処理を模擬し，か焼炉の廃棄物収納ケージを回転させて外力を加えた試験では，外力によりほとんどの Co や Cs は除去され，試料表面に残存しない結果となった。また試料の形状による差も大きく今後の検討課題である。

(3)堆積物による煙道閉塞

堆積物による煙道閉塞の対策を検討するにあたって，煙道内付着物の付着メカニズムを把握するための基礎的な試験を行っている。試験では，代表的な堆積物である塩化亜鉛，塩化鉛の付着力のデータとともに，これらを模擬飛灰として使用し，煙道の温度をパラメータにした付着量のデータを取得した。

3.1.3 まとめ

平成 18 年度にか焼処理による金属アルミニウムの酸化処理，放射性核種の移行挙動，排ガス処理系の煙道閉塞に関する試験を実施し，低線量 TRU 廃棄物等の廃棄体化処理施設へのか焼処理の導入に向けた技術的課題に対する知見が得られた。

3.2 廃棄体の品質管理・検認手法

3.2.1 廃棄体放射能濃度決定方法の検討

(1)計画の概要

TRU 廃棄物の地層処分研究開発においては，処分対象となる廃棄体の製作プロセスにおける品質管理・検認手法（再処理施設等で発生した廃棄物中の放射性核種組成・放射能濃度の確認，廃棄体化処理に伴う核種移行挙動の評価，製作された廃棄体の技術基準適合性の確認，等）の確立も，重要な要素となる。

廃棄体化処理された TRU 廃棄物の埋設処分を行う際には，技術基準等への適合性確認が必要であり，確認項目のうち特に重要なものとして放射能濃度が挙げられる。既に埋設処分が行われている発電所廃棄物の場合には，スケーリングファクタ法や平均放射能濃度法といった廃棄体放射能濃度決定方法が確立されている。従って，TRU 廃棄物についても，廃棄物の発生過程や核種組成等の特徴を踏まえて廃棄体放射能濃度決定方法の検討を行い，その妥当性を示す必要がある。

なお，海外においては，発電所廃棄物向けの廃棄体放射能濃度決定方法にスケーリングファクタ法が適用され，ISO 標準化の動きもあるが、TRU 廃棄物向けの検討はまだ本格化していない模様である。

原子力機構では，東海再処理施設の低線量雑固体廃棄物を対象とした廃棄体放射能濃度決定方法について，検討を実施中である。図 3.2.1-1 に，放射能濃度決定法の選定に関する概略の検討フローを示す。これは発電所廃棄物における従来からの基本的な考え方と同様であるが，それに準拠した形で検討を進めて，スケーリングファクタ法等の放射能濃度決定法が再処理廃棄物にも適用可能かどうか評価することとした。

また，図 3.2.1-1 に示した通り，放射能濃度決定方法の検討のためには実廃棄物をサンプリングし核種組成の分析を行う必要があるが，ここで得られたデータは TRU 廃棄物の核種組成の確認・評価、最終的な核種組成に対する案の提示といった観点から TRU 廃棄物の埋設処分の安全評価等における放射能インベントリ設定に対する有用なデータとなる。

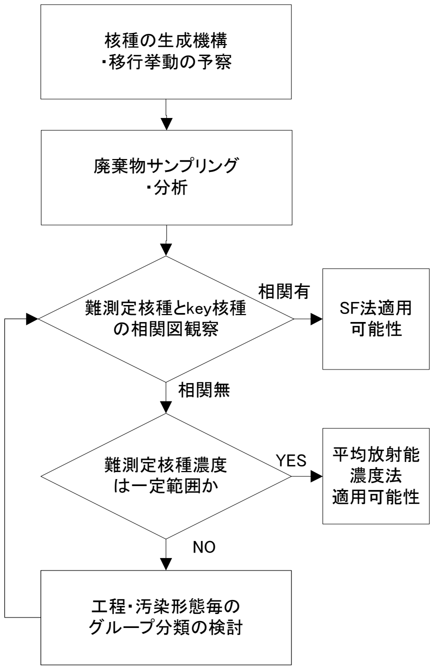


図 3.2.1-1　濃度決定法の検討フロー

(2)成果の概要

図 3.2.1-1 の検討フローに従い，まず核種の生成機構・移行挙動について検討した。再処理施設から発生する低線量雑固体廃棄物の核種組成比は，使用済燃料の核種組成比や再処理施設の各工程内での核種移行挙動（図 3.2.1-2 参照）等に依存すると考えられる。このうち，使用済燃料の核種組成比については，東海再処理施設で再処理された使用済燃料の個々の条件（炉型・燃焼度・冷却期間等）に基づく燃焼計算結果によると，東海再処理施設での使用済燃料の条件範囲では核種組成比の変動は小さいと評価された。このため，施設内の放射能収支（核種移行挙動）や非破壊外部測定の容易さをもとに，スケーリングファクタ法における key 核種の候補選定を行った。

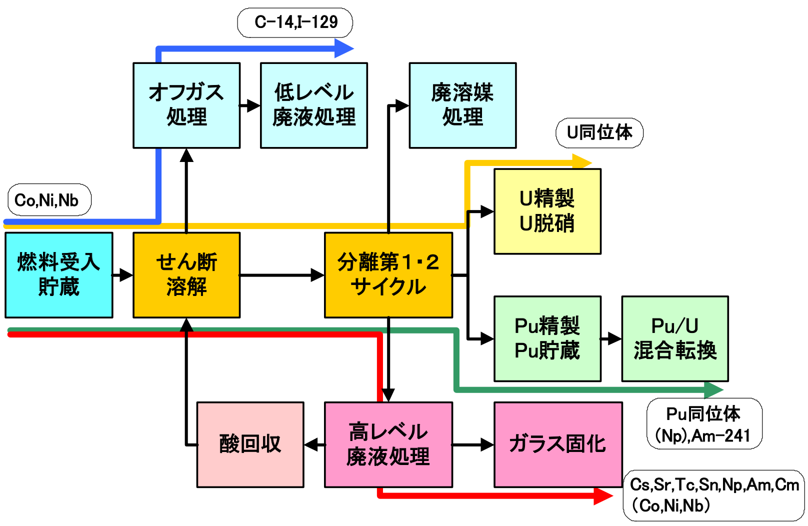


図 3.2.1-2　東海再処理施設内の核種移行フロー(例)

次に，東海再処理施設における各工程の核種組成比の特徴や廃棄物発生量を考慮して，実廃棄物の核種組成比を確認するための分析用サンプルの採取点を選定した。原則として，燃料受入・貯蔵，溶解・清澄，溶解オフガス処理，酸回収，ウラン脱硝，高レベル廃液取扱，低レベル廃液取扱の各工程で発生する廃棄物をサンプリングすることとした。

サンプリング・分析は，平成 15 年度から実施している（平成 15 年度から 17 年度までの 3 年間は，三菱重工業(株)との共同研究として実施)。これまでに採取した実廃棄物サンプルの放射化学分析結果に基づき，key 核種濃度と難測定核種濃度との相関関係を観察・評価している。総じて，key 核種に対して良好な相関性が得られており，表 3.2.1-1 に示すような放射能濃度決定手法概念が適用可能と予測されるが，さらにデータの蓄積を図り評価の信頼性を高める必要がある。

表 3.2.1-1　東海再処理施設の低線量雑固体廃棄物の放射能濃度決定手法（案）

核種	放射能濃度決定方法の基本案
H-3	平均放射能濃度法
クラッド由来の放射化核種	スケーリングファクタ法（key 核種：Co-60）
核分裂生成核種	スケーリングファクタ法（key 核種：Cs-137）
アクチニド核種	スケーリングファクタ法（key 核種：核分裂性核種）

なお，平成 18 年度は，東海再処理施設からの実廃棄物サンプルの追加採取を行い，放射化学分析によって核種組成比のデータを取得した。

(3)まとめ

今後は，東海再処理施設の低線量雑固体廃棄物等を対象としたサンプリング・分析・評価を継続し，TRU 廃棄物の核種組成の確認・評価、最終的な核種組成に対する案の提示等を通じて TRU 廃棄物の廃棄体放射能濃度決定方法の確立に向けた検討を進めてゆく。

4. ニアフィールド構造力学評価

4.1 構造力学評価モデルの開発・整備

TRU-2 におけるニアフィールドの長期の構造力学的な安定性については，関口・太田による弾塑性構成式（Sekiguchi and Ohta，1977）を拡張したモデルが組み込まれたＦＥＭ（有限要素法）コード（MACBECE）（Sasakura et al.，2004；奥津ほか，2005）により評価を行なった。今後この評価の信頼性を高めるために，人工バリアや周辺の岩盤の変形モデルの高度化ならびに検証を行なう必要がある。さらに言うまでもなく入力データの信頼性を高めることも重要である。TRU 廃棄物の処分では，セメント系材料を多量に使用した処分システムであるためセメント系材料の溶解・浸出や緩衝材の Ca 型化にともなう力学特性の変化の影響を考慮した人工バリア変形モデルの高度化が必要となる。後者の岩盤の変形モデルについて，高レベル放射性廃棄物の処分において，人工バリアの変形と岩盤の変形とを連成して評価する試みが実施されており（西村ほか，2007），今後はそれらの成果を反映しながら研究開発を進めていくこととする。本節では，人工バリア評価モデルの高度化の現状及び今後の研究の進め方について述べる。

4.2 人工バリア評価モデルの高度化

現状の MACBECE においては，長期的なセメント系材料の構成成分の浸出による構造材の体積の減少について主として着目しており，緩衝材の膨潤変形によるモデル開発を行なってきた。通常の粘土材料の膨潤挙動は，粘土にかかる平均応力の対数と間隙比の関係が線形としてモデル化されている。しかしながら，ベントナイトについては，非線形に膨潤するため，この変形挙動についてモデルの開発を行なってきた。その膨潤挙動の概念を図 4.2-1 に示す。e は間隙比，p'は平均有効応力を示している。

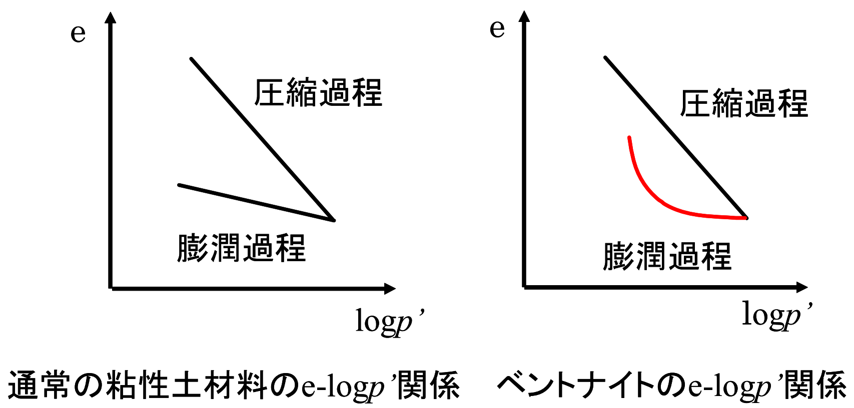


図 4.2-1　粘土における間隙比(e)−平均有効応力(logp')の関係の概念

これまで，ベントナイトの膨潤モデルに着目してきたが，今後，代替の処分施設概念や HLW 処分のような処分施設形状を考慮するとベントナイトの粘性による変形（二次圧密）も考慮する必要性がある。このため，現状の MACBECE に粘性変形モデルを組み込んだ高度化を行なった。

4.3 粘性変形モデルの導入

粘性変形モデルについても，既に関口・太田モデル（Sekiguchi and Ohta，1977）では考慮されており，MACBECE の弾塑性モデルにこの粘性変形モデルを導入した。粘性変形（二次圧密）を

考慮した全体の体積歪 ε_v は，以下の式で表されるとされている。

$$\varepsilon_v = \frac{\lambda - \kappa}{1 + e_0} \ln \frac{p'}{p_0'} + D\eta^* - \alpha \ln\left(\frac{\dot{\varepsilon}_v}{\dot{v}_0}\right) \tag{4.1}$$

λ　：圧縮指数
κ　：膨潤指数
e_0　：初期間隙比
p'　：平均有効応力
p_0'　：先行圧密時の平均有効応力
D　：ダイレイタンシー係数
η^*　：応力比パラメータ
α　：二次圧密係数
$\dot{v}_0$　：基準となる一次圧密終了時の初期体積ひずみ速度
$\dot{\varepsilon}$　：体積ひずみ速度

なお η^* は，以下の式で定義されている。

$$\eta^* = \sqrt{\frac{3}{2}\left(\frac{s_{ij}}{p'} - \frac{s_{ij0}}{p_0'}\right)\left(\frac{s_{ij}}{p'} - \frac{s_{ij0}}{p_0'}\right)}$$

ただし，$s_{ij} = \sigma_{ij} - p'\delta_{ij}$，$\delta_{ij}$ はクロネッカーのデルタである。

ここで，右辺の第 1 項は圧密成分，第 2 項はダイレイタンシー成分，第 3 項は二次圧密成分（粘性項）を表している。すなわち今回の MACBECE の改良では，第 3 項を追加したことになる。

4.1 式は，時間に対する常微分方程式となっており，関口・太田は以下の解を得ている。

$$\varepsilon_v = \alpha \ln\left\{\exp\left(\frac{1}{\alpha}\frac{\kappa}{1 + e_0} \ln \frac{p'}{p_0'}\right) + \frac{\dot{v}_0 t}{\alpha} \exp\left(\frac{f}{\alpha}\right)\right\} \tag{4.2}$$

ここで，t：粘塑性流動時間であり f は関口・太田による弾塑性構成式の降伏関数である。

$$f = \frac{\lambda - \kappa}{1 + e_0} \ln \frac{p'}{p_0'} + D\eta^* \tag{4.3}$$

4.4 粘性変形モデルの検証

4.3 で導入した粘性モデルが正しく計算されているか否かを確認するために，解析解との比較による検証を実施した。また，解析解が得られない問題については，同じ機能を有す解析コードの数値解析と比較した。用いたコードは，関口・太田による弾・塑性構成式が組み込まれている FEM

コードのDACSARである（IIzuka and Ohta，1987）。この解析コードは，既に公開されており，多数の実績を有するものである。検証の問題は，解析解が得られている粘土の一次元圧密挙動及びDACSARとの比較による非排水せん断挙動とした。

4.4.1 一次元圧密挙動の検証

図4.4.1-1に一次元圧密挙動解析の検証モデルを示す。解析に用いた物性値は表4.4.1-1に示す通りである。これらの値は，圧縮成型ベントナイト（乾燥密度1.6Mg/m^{3}に締め固められたケイ砂30wt%混合のベントナイト）を想定して設定したものである。

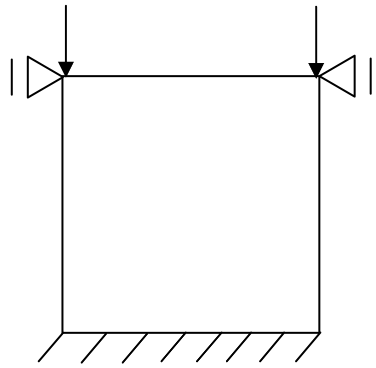


図4.4.1-1　一次元圧解析の検証モデル

表4.4.1-1　一次元圧密解析用物性値

入力パラメータ		備考
ダイレイタンシー係数 D	0.10	
非可逆比　Λ	0.90	
限界応力比　M	0.45	
有効ポアソン比　ν'	0.499	
初期間隙比　e_0	0.69	
先行土被り圧　σ'_{v0} (MPa)	0.49	初期膨潤圧に相当
正規圧密状態における静止土圧係数　K_0	1.0	等方圧密を仮定
有効上載圧　σ'_{vi} (MPa)	0.49	初期膨潤圧に相当
現在の静止土圧係数　K_i	1.0	等方圧密を仮定
二次圧密係数　α	1.2×10^{-2}	
初期体積ひずみ速度　$\dot{v}_0$ (1/min)	3.16×10^{-8}	

要素の体積ひずみε_vは弾性体積ひずみε_v^eと粘塑性体積ひずみε_v^{vp} ε_v^pの和である。

$$\varepsilon_v = \varepsilon_v^e + \varepsilon_v^{vp} \tag{4.4}$$

弾性体積ひずみは応力の変化に応じて瞬間的に生じるので圧密圧力を初期状態p'_0からp'に変化させた場合，次の式で与えられる。

$$\varepsilon_v^e = \frac{\kappa}{1+e_0}\ln\left(\frac{p'}{p'_0}\right) \tag{4.5}$$

一方，粘塑性体積ひずみは次式で与えられる。

$$\varepsilon_v^{vp} = \alpha\ln\left[1+\frac{\dot{v}_0 t}{\alpha}\exp\left\{\frac{\left\{\frac{\lambda-\kappa}{1+e_0}\ln\left(\frac{p'}{p'_0}\right)\right\}}{\alpha}\right\}\right] \tag{4.6}$$

したがって，(4.5）と(4.6)式の和がクリープ時の体積ひずみ量となる。

検証結果を図 4.4.1-2 に示す。図中には二次圧密係数αの勾配も併せて示す。MACBECE による解析結果は理論解と一致していることが分かる。

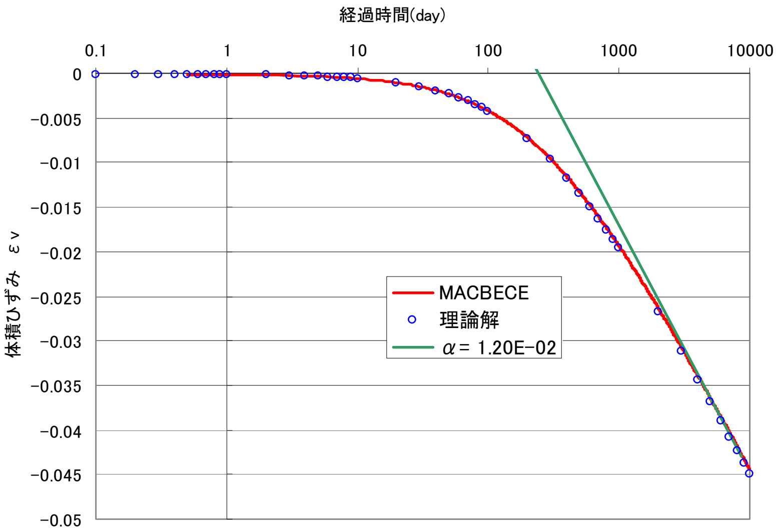
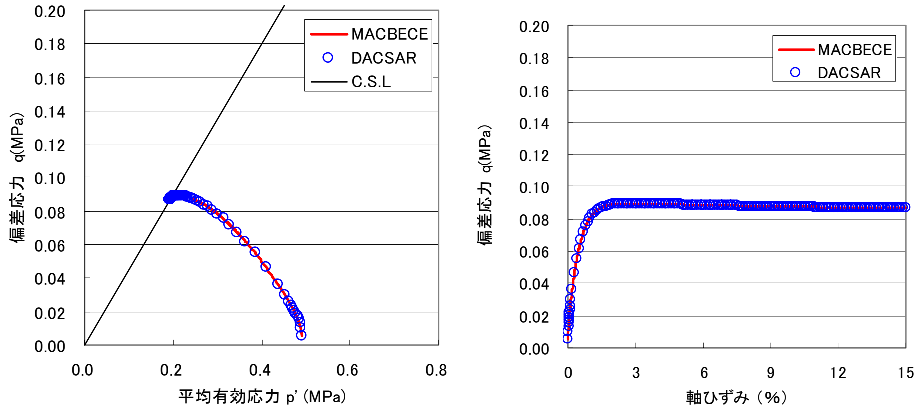


図 4.4.1-2　時間ー体積ひずみ関係の検証

4.4.2 非排水せん断挙動の検証

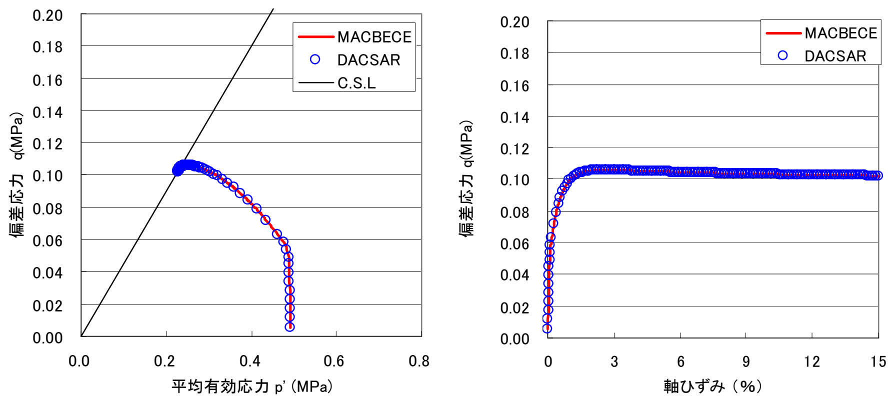
解析体系は一次元圧密解析と同様に一要素とし，非排水条件となるように，体積変化を与えないような強制変位を与えた粘土の非排水せん断挙動について検証解析を行った。与えた強制変位の最大値は地盤工学会基準（JGS0523-2000）で定められた最大軸ひずみの 15%となるように設定し，せん断速度を変えた 3 ケース（0.0001，0.1，10.0%/min）について検証解析を実施した。解析用の物性値は，表 4-1 に示したものと同じである（但し，有効ポアソン比ν’は，0.42 とした）。

図 4.4.2-1～4.4.2-3 にせん断速度を変えた非排水せん断挙動の検証結果（C.S.L: 限界状態線）を示す。いずれのケースも MACBECE による解析結果は DACSAR による解析結果と完全に一致し，非排水挙動をシミュレート出来ていることが分かる。弾・粘塑性構成式ではせん断速度が速くなるほどせん断強度が大きくなる事が知られているが，その挙動も確認できる。



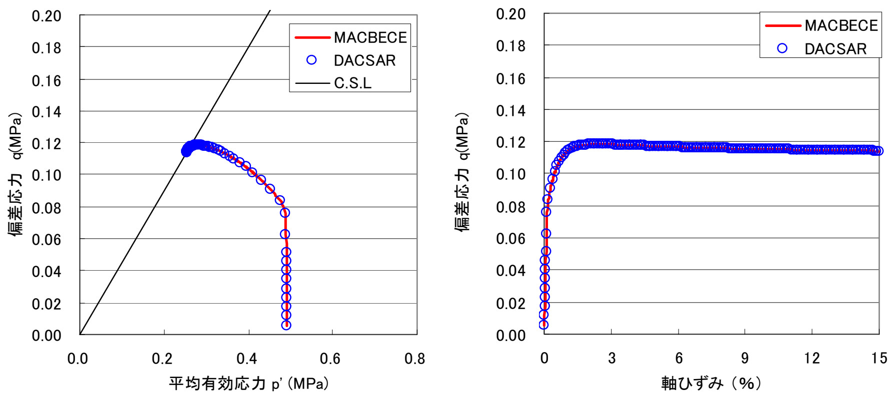
(a)有効応力経路　　(b)応力-ひずみ関係

図 4.4.2-1　ケース No.1（せん断速度 0.0001%/min）のせん断挙動の比較



(a)有効応力経路　　(b)応力-ひずみ関係

図 4.4.2-2　ケース No.2（せん断速度 0.1%/min）のせん断挙動の比較



(a)有効応力経路　　(b)応力-ひずみ関係

図 4.4.2-3　ケース No.3（せん断速度 10%/min）のせん断挙動の比較

以上の結果より MACBECE に粘性変形モデルを導入し，簡易な検証モデル体系ではあるが，解析解や同じ機能を有した数値解析コードとの比較により，正しく数値計算が実施されていることが確認できた。

4.5 まとめと今後の予定

MACBECE に粘性変形モデルを導入し，機能を拡張するとともに検証解析を実施して正しく解析が行われていることが確認できた。別途 MACBECE の汎用性を高めるために，異種材料界面（例えば，緩衝材とコンクリートとの境界など）の影響を考慮するために，ジョイント要素の組み込みなども実施している。また，今後は MACBECE を公開し，より透明性の高い解析ツールとしていく方針である。

処分システム評価の観点からは，処分施設の建設・操業時から処分施設閉鎖後の長期にわたる力学的な挙動を再整理し，必要なモデルを拡張することにより MACBECE の高度化を図る。加えて，解析に用いるセメント系材料やベントナイト力学定数の整備を図るとともに，ニアフィールド構造力学評価の結果に基づいて設定される人工バリアの水理条件評価に必要なデータの蓄積を図る（三原，小林，2007）。

5. 性能評価

5.1 核種移行データ取得・整備

TRU 廃棄物には，多種多様な化学物質が含まれ，固化マトリクスも多様である。このため，TRU 廃棄物の地層処分における核種データの取得・整備にあたっては，処分サイトが決まっていない現段階では地下水の多様性に加えて廃棄体由来の多様な化学成分の影響を考慮する必要がある。このような多様性を考慮した上で多数の核種について，その移行データを整備することは困難であり，(1)処分施設における化学条件の類型化，(2)核種移行評価における核種の優先順位，(3)核種の化学アナログを考慮して，試験条件及び核種を絞り込みデータ取得を進め，安全評価に必要な核種移行データセットを作成し，TRU-2 に反映させてきた（三原，2006）。しかしながら，処分施設候補サイトが決まっていない現状では，地質環境条件の多様性を考慮すると現時点においてもデータが不足している。本節では，現状の知見について述べるとともに今後の研究の進め方について述べる。

5.1.1 核種移行データ取得の位置づけ

核種移行データ取得の基本的な位置付けを図 5.1.1-1 に示す。データ取得の位置付けとしては，(1)処分施設の仕様を考慮した核種移行データの取得，(2)核種移行パラメータ（主として溶解度，収着分配係数，拡散係数）決定プロセスの現象理解を目的とするデータ取得，(3)核種移行解析モデルの確証のためのデータ取得（例えば，模擬固化体をベントナイトに埋め込んでベントナイト中の核種のプロファイルを調べるなど）に分けることができる。処分システムにおける核種移行解析の入力データを設定するにあたっては，入力データ取得結果はもとより，収着分配係数データベースや拡散係数データベースを参照するとともに，パラメータのモデル開発結果による評価値や化学アナログの設定値を総合的に評価して入力データを設定する必要がある。しかしながら，上述したように，TRU 廃棄物の処分研究においては，核種の溶解度については，熱力学データベースを用いた溶解度計算（一部，実測値と比較），収着分配係数については実測地及び化学アナログの設定値を参照しながらデータセットを作成している（三原，2006）。

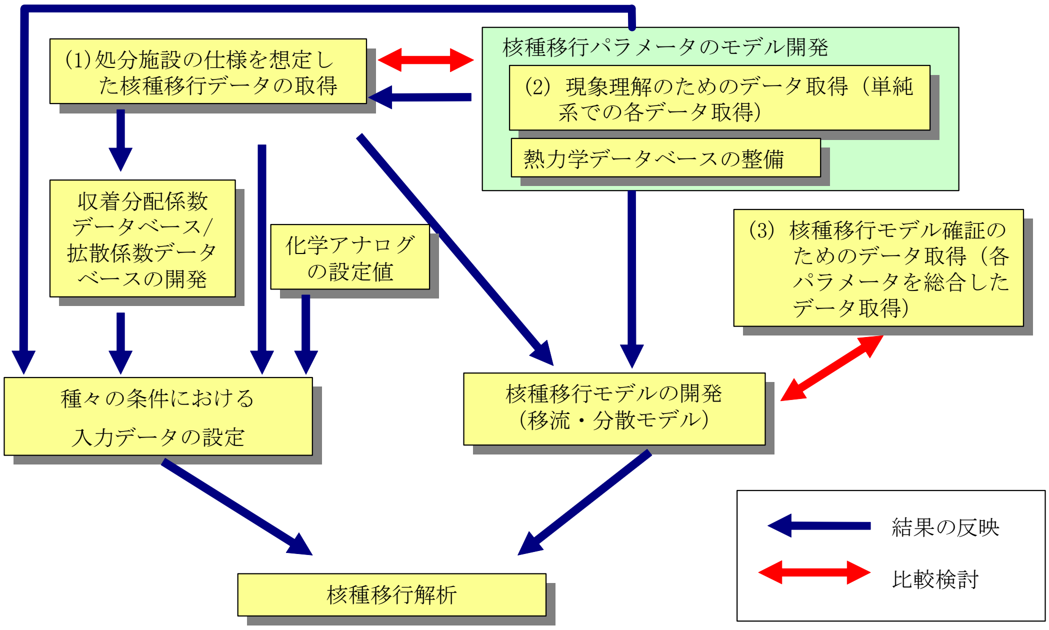


図 5.1.1-1 核種移行データ取得の基本的な位置付け

5.1.2 データ取得・整備の方針

TRU 廃棄物処分においては，HLW 処分とは異なり，廃棄体の性状が多種多様かつ，セメント系材料を多量に使用する概念であるが由に，想定される化学的な条件が多様である。考慮すべき化学的な影響を以下に示す。

・セメント系材料の影響（高アルカリ条件　pH13.5～11 程度まで）
・硝酸塩の影響（硝酸イオンと核種との錯体形成が生じる条件，硝酸イオンが酸化剤として作用した酸化性条件，硝酸イオンが還元されてアンモニウムイオンとなった条件）
・有機物の影響（セメント添加混和剤，廃棄体中の有機成分（紙などのセルロースの分解生成物，除洗剤としてのエチレンジアミン四酢酸（EDTA）など））

これらの影響に加えて海水系地下水の影響を考慮する必要があるため，上記影響と海水影響との相乗的な影響にも考慮が必要である。さらには，処分施設におけるバリア材料の長期的な変化を考慮すると変質したセメント系材料やベントナイト，さらには母岩までがデータ取得の対象となる。処分施設設計の多様性を考慮すると，普通ポルトランドセメント（以下，「OPC」と記す）以外に低アルカリ性セメント（ポゾラン材料を多量に添加させたセメント（以下，「HFSC」と記す））に対するデータ取得も必要となる。このような状況から 5.1.1 で示した(1)～(3)の核種移行に関わる全てのデータ取得を実施することは容易ではない。しかしながら，(2)現象理解のためのデータ取得や(3)核種移行モデル核種のためのデータ取得については，すでに HLW 処分の研究にて行なわれていることから，これらの研究成果を逐次反映させながら研究を進めることができる。TRU 廃棄物処分における評価対象核種は，HLW 処分の評価対象核種の大半に加え C-14，Cl-36，Co-60，Ni-59，Ni-63，Sr-90，Mo-93，I-129 及び Cs-137 と数が多いことに留意が必要である。これをベン図として図 5.1.2-1 に示す。

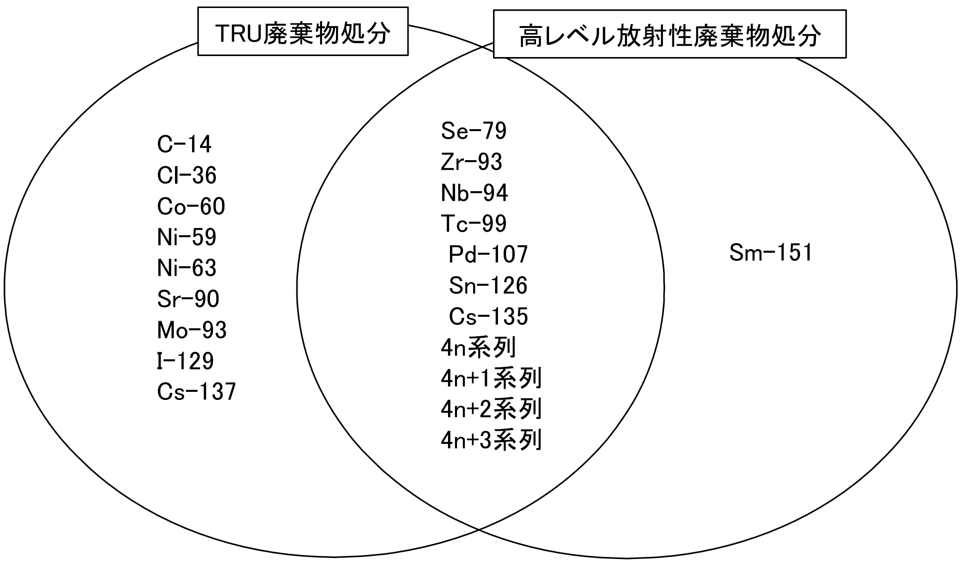


図 5.1.2-1　TRU 廃棄物処分と高レベル放射性処分の核種の移行解析において考慮されている核種と崩壊系列

評価対象核種が多いことを考慮にいれて，今後 5 年間においても引き続き処分の線量評価での重要性及び核種（元素）の化学類似性の考え方（化学アナログ）を考慮して代表的な核種のデータ

取得を行なう。特に，想定される処分概念の仕様のデータが不足している条件について対象にするとともに，一部，表 5.1.2-1 で示した化学アナログの妥当性を評価するためのデータ取得も実施する。核種の溶存化学種を評価する上で基本となる熱力学データベースの整備（図 5.1.1-1）については，HLW 処分研究との連携を図りながら進めることとする。現在，処分施設環境条件（pH8～13 及び還元・酸化条件）において Bradbury and Sarrot の考え方（Bradbury and Sarrot,1995）に基づいて核種の分類を実施しており，その分類の結果を表 5.1.2-1 に示す。ここに示した元素は，図 5.1.2-1 で示された核種が網羅されている。

表 5.1.2-1　収着分配係数の設定における元素の化学的類似性の考え方

<table>
<tr><th colspan="2" rowspan="2">グループ</th><th colspan="2">元　素</th><th rowspan="2">主たる化学的特性</th></tr>
<tr><th>還　元</th><th>酸化性</th></tr>
<tr><td colspan="2">有機系</td><td colspan="2">C</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="2">ハロゲン</td><td colspan="2">Cl, I</td><td>典型的な I 価の陰イオン</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">陰イオン</td><td colspan="2">C, Se, Mo</td><td></td></tr>
<tr><td></td><td>Tc</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">陽イオン</td><td colspan="2">Cs</td><td>典型的な I 価の陽イオン</td></tr>
<tr><td colspan="2">Ca, Sr, Ra</td><td>典型的なⅡ価の陽イオン</td></tr>
<tr><td rowspan="4">遷移金属元素</td><td>II</td><td colspan="2">Co, Ni, Pb, Pd</td><td rowspan="2">水酸化物溶存化学種が支配</td></tr>
<tr><td rowspan="2">IV</td><td colspan="2">Sn, Zr</td></tr>
<tr><td>Tc</td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>V</td><td colspan="2">Nb</td><td>水酸化物溶存化学種が支配</td></tr>
<tr><td rowspan="5">ランタノイド
＋
アクチノイド</td><td>III</td><td colspan="2">Sm, Ac, Am, Cm</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="2">IV</td><td colspan="2">Th</td><td></td></tr>
<tr><td>Pu, U, Np, Pa</td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>V</td><td>-</td><td>Np, Pa</td><td></td></tr>
<tr><td>VI</td><td>-</td><td>Pu, U</td><td></td></tr>
</table>

5.1.3 核種の溶解度

(1)セメント系材料の影響

上記グループ分けを考慮してアクチノイド元素として Am 及び Th を，遷移金属元素として Ni 及び Nb を選択し，過飽和側からの溶解度試験を室温にて実施してきた。表 5.1.2-1 で示したようにこれらの元素は，溶液の条件が酸化還元状態に関わらず，原子価がアクチノイド元素に対してはⅢ価，Ⅳ価，遷移金属元素に対してはⅡ価，Ⅴ価であるため試験結果の解釈が行いやすい。蒸留水および海水（ASTM 相当）において普通ポルトランドペースト及び凝灰岩を浸漬させた溶液で試験を実施し，分画分子量 10,000 の限外ろ過後に溶液の元素濃度を測定した。

得られた溶解度と核種移行解析における溶解度の設定値（三原，2006）を比較して図 5.1.3-1～図 5.1.3-2 に示す。核種移行解析における設定値は，図 5.1.1-1 で示した熱力学データを用いた化学平衡モデルによって設定されたものである。

図 5.1.3-1 に示すようにアクチノイド元素については，Th の中性領域において，設定値は大きな値を示しているが，処分施設におけるアルカリ性条件では，実測値と設定値は概ね一致している。これに対して，図 5.1.3-2 に示した遷移金属元素の場合は，設定値は実測値より大きな値となっている。Ni については，最新の OECD/NEA の Ni 水酸化物の熱力学データを用いた高アルカリ条件における計算結果では 10^{-7}mol/dm^3 オーダの値が報告（宮本ら，2005）されており，実測値により近い値となっている。解析条件や熱力学データの見直しも今後必要となってくる。また，Nb については，設定値と実測値の pH 依存性の傾向が一致していない。Nb についてはセメント浸出液条件において Ca を含む固相の存在が確認されており（Talerico et al., 2004)，水酸化物固相のみ

ならず，Ca を含む固相の熱力学データの整備を行なっていく必要がある。現時点における核種移行解析で用いたデータ設定値は実験値との比較により安全側に設定されている。

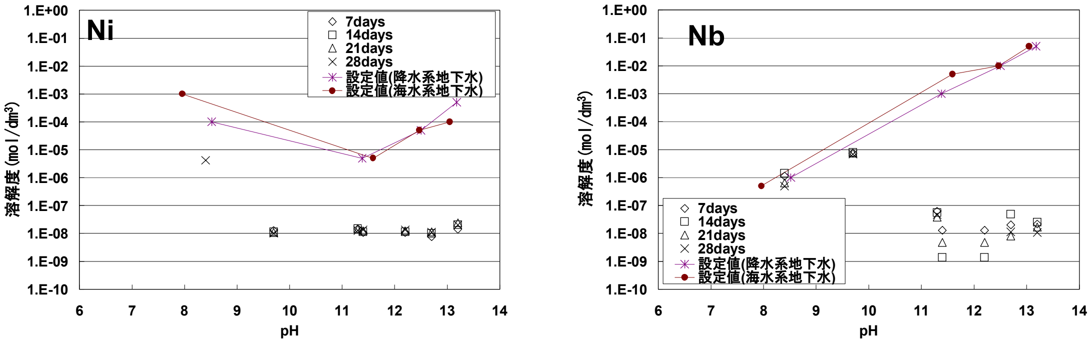


図 5.1.3-1 遷移金属元素（Ni 及び Nb）の溶解度の核種移行解析における設定値と溶解度の実測値（10,000 限外ろ過）の比較例

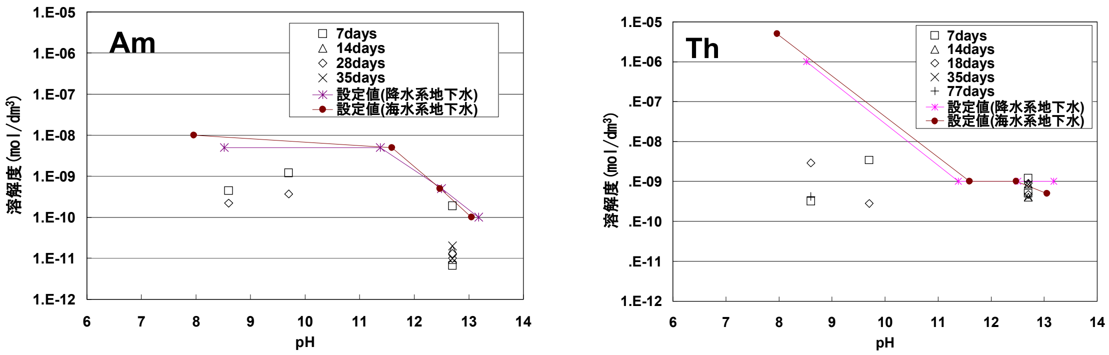


図 5.1.3-2 アクチノイド元素（Am 及び Th）の溶解度の核種移行解析における設定値と溶解度の実測値（10,000 限外ろ過）の比較例

(2)硝酸塩の影響

既に述べたように硝酸塩の影響として，a.硝酸イオンと核種との錯体形成が生じるような高イオン濃度条件，b.硝酸イオンが酸化剤として作用した酸化性条件及び c.硝酸イオンが還元されてアンモニウムイオンとなった条件について，核種の溶解度に関わる現状の知見をまとめる。

a. 高イオン濃度条件

原子力機構が整備している熱力学データベースを用いた処分環境における溶解度の評価が TRU-2 で行なわれており，Np(V)と NO_3^-の錯体（$NpO_2NO_3(aq)$）が NO_3^-濃度 0.15mol/kg 以上で支配的であることが示されている。一方，最新の OECD/NEA の熱力学データベースでは，Np(V)-NO_3^-の熱力学データは選定されていないなど，硝酸イオンの配位による錯体形成については，不確実性が存在する。このため，アクチニド V 価と硝酸イオンとの錯体形成について，熱力学データの見直しや実験的な調査を今後行なう必要がある。

b. 硝酸イオンが酸化剤として作用した酸化性条件

硝酸イオンは酸化剤であるため，周辺の化学環境や核種の酸化状態を変化させる可能性がある。TRU-2 においては，硝酸塩を多量に含むグループ 3 の廃棄体については，核種の移行経路は全て酸化性条件になることを想定して解析を実施している。TRU-2 の処分施設設計の基本的考え方は，硝酸塩を含む廃棄体が他の廃棄体グループに影響を及ぼさないようにレイアウト設計を行なうことである。しかしながら，今後の処分施設の合理化を検討する上で，影響を及ぼさないような施

設レイアウト設計が困難な可能性が否定できない。この場合，他の廃棄体グループにおける酸化還元反応によって影響を受ける核種（Se，Tc，Np，Pu，U 及び Pa）について，硝酸イオンの核種への酸化能力の影響についての研究が必要である。

c. 硝酸イオンが還元されてアンモニウムイオンとなった条件

アンモニウムイオンの影響として，アンミン錯体の形成が考えられる。アンミン錯体は，ランタノイドやアクチノイドとは形成しにくく，むしろ Ni，Pd，Sn，Nb，Co，Pb などの元素と形成しやすいと TRU-2 では評価している。グループ 3 の廃棄体については，アンミン錯体の影響を考慮した解析が代替ケースとして行われているが，他の廃棄体グループ（特に，廃棄体グループ 2 や HLW）への影響評価も今後必要となる。Ni について，NaOH を用いて pH12.5 に調整した溶液に条件にて塩化アンモニウム濃度パラメータとした過飽和側の溶解度試験結果と化学平衡モデルを用いた計算結果を図 5.1.3-3 に示す。化学平衡モデルに用いたデータは，Ochs らが収集したニッケルとアンミン錯体の熱力学データである。Ni の水酸化物の溶解度積について，は Gamsjäger らがまとめた値を用いた(Gamsjäger,et al.，2005)。溶解度試験で得られたニッケルの溶解度を化学平衡モデルでほぼ再現できることが示されている（宮本ら，2005）。また，Pb についても同様に溶解度の取得を実施したが，塩化アンモニウム濃度の影響はみられなかった。今後は，他の元素に対してもデータ取得を実施していく。

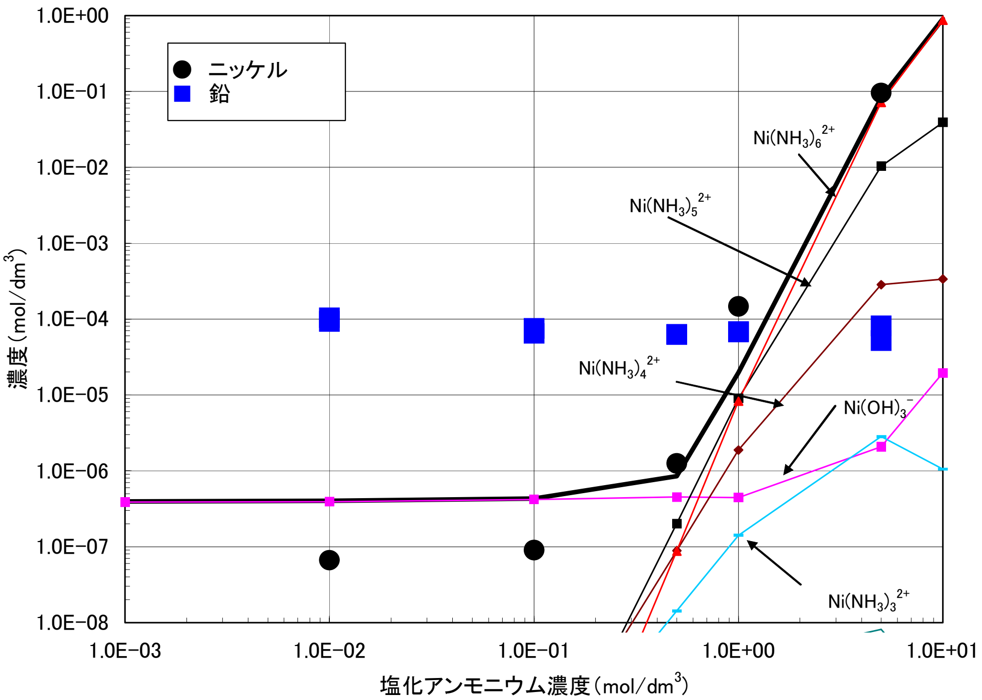


図 5.1.3-3　高アルカリ条件における塩化アンモニウム共存系での Ni 及び Pb の溶解度試験結果（●及び■は実験値）

(3)有機物の影響

廃棄物には有機物を含有するものもあるためこれらの影響を考慮した評価が必要となる。主たる有機物は，ウエスを主体とするもの，廃棄物の固形化材としてのアスファルト及びセメント系材料の施工性を高めるために添加する有機物（以下，「セメント添加有機物」と記す）などが存在する。すでに，OECD/NEA においても可溶性有機物（シュウ酸，クエン酸，EDTA，イソサッカリン酸）について，熱力学データベースの整備が行なわれており，これらのデータの取り込み

が必要である。セメント添加有機物については，セメントに混練する前の添加有機物（高性能減水剤）を用いた溶解度試験が報告されている（Greenfield, et al., 1998）。結果を図 5.1.3-4 にまとめる。高性能減水剤の濃度が高くなるにともない各元素の溶解度は上昇している。しかしながら，セメントが硬化した後においては，高性能減水剤の大部分がセメント粒子に収着すること，さらには間隙水中の有機成分の分子量は混練する前と異なり低分子であることが確認されている（藤田ら，2001）。硬化した後においては，高性能減水剤の核種の溶解度に及ぼす影響は小さいものと推定されるが今後実験的な確認が必要である。

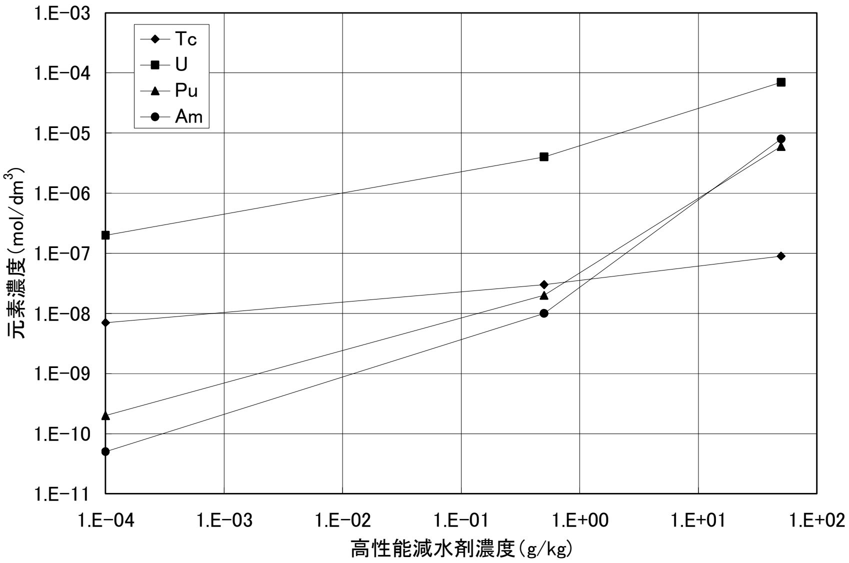


図 5.1.3-4　高性能減水剤濃度の放射性元素の溶解度に及ぼす影響
（図中の高性能減水剤濃度 10^{-4}g/kg は高性能減水剤を添加していない値を示す）

5.1.4 核種の収着分配係数

収着分配係数の取得に際しては，図 5.1.1-1 のデータ取得の位置付けにおける(1)核種移行解析の入力データの取得を中心に進めてきた。今後は，処分施設の化学的な環境が変化した場合においても容易に収着分配係数の値が推定できるように核種移行パラメータのモデル開発につなげるためのデータ取得を行なう必要がある。特にセメント系材料の固相表面特性（表面電位など）に関するデータを取得し，収着分配係数の現象理解に供することにより，得られたデータの解釈ができるようにする必要がある。さらには，低水セメント比のセメント系材料については，バッチ法で得られた収着分配係数を用いて得られた見掛けの拡散係数がブロック状のセメント硬化体で得られた見掛けの拡散係数と整合的か否かを確認しておく必要がある。このため，一部の核種には拡散試験において，収着分配係数を評価しておく必要がある。

なお，収着分配係数の取得については，5.1.2 の溶解度の試験と密接に関係するものであり，溶解度の試験結果を反映させ，収着現象のモデル化も行なうこととする。以下に現状の知見及び今後の研究の方向性について記述する。

(1)セメント影響

OPC に対しては，化学アナログで設定した元素についてデータの取得を図り，化学アナログの妥当性について評価を行なう。また，海水系地下水で変質した試料に対するデータは少ないこと

から，主要な核種に対してデータの取得を行なう。さらには，原子力機構が開発したHFSCに対してデータの取得を図る。バッチ法で取得した収着分配係数のブロック状のセメント材料への適用性を検討するために，非定常の拡散試験により見掛けの拡散係数の取得を図っていく。このアプローチとして，塩化物イオンを手はじめとして，エックス線プローブマイクロアナライザーを用いて濃度プロファイルを求め種々の水セメント比におけるセメント硬化体における Cl の見掛けの拡散係数の取得を行なっている（三原ほか，2007）。

ベントナイトや岩盤については，アルカリで変質したベントナイトや地質媒体の収着分配係数への影響を考慮する必要があり，ベントナイトの変質や岩石の変質の研究成果を参照しながら，核種移行評価における収着分配係数の設定の考え方を検討しておく必要がある。

(2)硝酸塩の影響

硝酸塩の影響については，下記の条件を考慮した収着試験を実施することとする。試験対象とする元素は溶解度の取得で述べたとおりである。

・高イオン濃度条件
・硝酸イオンが酸化剤として作用した酸化性条件
・硝酸イオンが還元されてアンモニウムイオンとなった条件

(3)有機物の影響

有機物の影響についても，熱力学データを用いた核種の溶解度の評価結果や実際のセメント混和剤の核種の溶解度試験結果から収着試験を実施することとする。これについても溶解度の試験で述べたように Am, Th 及び Pu などの代表的なアクチノイド元素に対して収着試験を実施する。

5.1.5 まとめと今後の予定

本節において核種移行データの取得・整備の方針ならびに現状について示した。前述したようにTRU廃棄物には，多種多様な化学物質が含まれ，評価対象核種も多様であることから，データ取得・整備する条件が非常に多くなる。効率的にデータ取得を行なうために溶解度や核種の固相への収着に関わるモデル開発を行い，値を推定することは重要である。データ取得だけにとどまらず，モデル開発及び得られたデータの妥当性の評価を行いながら研究開発を実施していく予定である。

5.2 セメント変質

5.2.1 はじめに

TRU廃棄物処分システムの構成要素の一つであるセメント系材料の研究開発としては，TRU-2の中で，OPC水和物と降水系地下水の化学反応による変質モデルに主たる廃棄体溶出成分の影響や変質に伴う物質輸送パラメータの変化を反映し，化学反応と物質移行を連成させた評価手法を整備して評価を実施した。また，力学影響として，変質による力学特性変化に伴う構造的変化（空隙率など）とそれによる物質輸送特性の評価手法を整備し，評価を実施してきた。しかし実際には，使用される部材の要求性能，施工時の制約等から多様なセメントの使用が想定される。また処分サイトが未確定な状況では，多様な地下水組成についても検討が必要とされる。これまで，様々な要因により発生するセメント系材料のひび割れについては，セメント系材料に低透水性を期待しないことで保守的に評価を実施してきた。

このような状況の中, 当面5年を視野に研究開発課題と機関ごとの分担を示した全体マップの中で，注力すべき課題として，以下の2項目を挙げている。

(1)地下水組成およびセメント系材料の多様性を考慮した化学-物質移動モデルの構築とそれに伴うデータベース整備

(2)ひび割れなどの局所欠陥の生起/修復過程のモデル化並びに物質輸送過程の変化の把握

上記2課題のうち，(1)については，様々なセメント系材料における，海水環境や廃棄体溶出成分を考慮した幅広い地下水による変質データの蓄積とモデルの検証，TDBや反応速度データの整備，高イオン強度・固相影響下での活量補正法の検討，長期変質事例の調査やデータ取得による地下水組成や熱影響等に関する変質データの拡充，人工バリア間の界面近傍における変質挙動と長期変質評価および熱力学データの整備等が必要となる。(2)については，ひび割れの長期挙動調査やひび割れ近傍での溶脱・閉そくが生じる条件の確認，ひび割れ閉そくのモデル化，ひび割れの開口・閉そくに伴う物質輸送特性の変化に関するデータ取得，工学スケールでの検証に基づく変質モデルの高度化等が必要となる。

全体マップの中では，これらの課題に対し，(1)については，セメント種類ごとに各機関で分担し，(2)については，原子力環境整備促進・資金管理センター（以下，「原環センター」と記す）において実施することとなった。原子力機構では，セメントの種類として，従来より評価を実施してきたOPCに加えて，フライアッシューシリカフュームを混合したHFSCを担当し，多様な地下水組成・廃棄体からの溶出成分との化学的変遷，それに伴う物質輸送特性の変化について検討するとともに，TDBなどの整理やモデルの集約についても実施することとされている。

上記の分担に基づき，本年度は，以下の 2 項目について実施した。

a.OPC 硬化体の海水系地下水影響に関する検討及び熱力学データの調査

b.HFSC 系材料の水和進行度の分析

5.2.2 成果の概要

(1)OPC 硬化体の海水系地下水影響に関する検討及び熱力学データの調査

ハイドロガーネットとポルトランダイトを共に海水系地下水のような高塩化ナトリウム水溶液に浸漬するとフリーデル氏塩が生成し，平衡液のpHが上昇するという化学平衡計算結果が示されている（Glasser et al.，1998））。そこで本年度は，ハイドロガーネット及びポルトランダイト，あるいはOPCペーストを海水相当の塩化ナトリウム濃度（0.6mol/dm^3）の水溶液に浸漬し，pHお

よび固相の変化を観察し，平衡液のpH上昇現象について確認した。

a.試験方法

フリーデル氏塩生成時の pH 上昇現象の確認試験の条件及び分析項目をそれぞれ表 5.2.2-1 及び 2 に示す。また OPC ペースト硬化体の浸漬試験については，表 5.2.2-3 に示す条件で作製した OPC ペースト硬化体を使用して実験を行った。なお，それぞれの実験は，温度 25℃の条件でバッチ式浸漬法によって行った。

表 5.2.2-1　フリーデル氏塩生成時の pH 上昇現象の確認試験の条件

<table>
<tr><th>浸漬試料</th><th>浸漬液</th><th>浸漬液 $1dm^3$ あたりの固相量</th><th>浸漬数</th><th>pH 測定の時期</th><th>固液分離の時期</th></tr>
<tr><td rowspan="3">ﾊｲﾄﾞﾛｶﾞｰﾈｯﾄ
＋
ﾎﾟﾙﾄﾗﾝﾀﾞｲﾄ</td><td rowspan="3">0.6mol/dm^3
-NaCl 水溶液</td><td rowspan="3">各 0.5mol</td><td rowspan="3">n=3</td><td>182d</td><td rowspan="3">360d</td></tr>
<tr><td>295d</td></tr>
<tr><td>360d</td></tr>
<tr><td>OPC ペースト硬化体</td><td>0.6mol/dm^3
-NaCl 水溶液</td><td>400g</td><td>n=3</td><td>91d</td><td>—</td></tr>
<tr><td>OPC ペースト硬化体</td><td>イオン交換水</td><td>400g</td><td>n=3</td><td>91d</td><td>—</td></tr>
</table>

表 5.2.2-2　フリーデル氏塩生成時の pH 上昇現象の確認試験の分析項目

<table>
<tr><th rowspan="2">浸漬試料</th><th rowspan="2">浸漬液</th><th colspan="2">分析項目</th></tr>
<tr><th>固相（n=2）</th><th>液相（n=2）</th></tr>
<tr><td>ﾊｲﾄﾞﾛｶﾞｰﾈｯﾄ
＋
ﾎﾟﾙﾄﾗﾝﾀﾞｲﾄ</td><td>0.6mol/dm^3
-NaCl 水溶液</td><td>XRD，熱分析，
濃度（Ca, Al, Na, Cl），
SEM（形態観察，局所組成定性分析），EPMA（点分析）</td><td>pH（n=3）
液相濃度
（Ca, Al, Na, Cl）</td></tr>
<tr><td>OPC ペースト硬化体</td><td>0.6mol/dm^3
-NaCl 水溶液</td><td>—</td><td>pH（n=3）</td></tr>
<tr><td>OPC ペースト硬化体</td><td>イオン交換水</td><td>—</td><td>pH（n=3）</td></tr>
</table>

表 5.2.2-3 浸漬試験用 OPC ペースト硬化体の概要

試料	20℃にて，約 5 年間密封養生した W/C=50%の OPC ペースト硬化体 構成鉱物（XRD，TG-DTA により確認） ・$Ca(OH)_2$ ・Ettringite（$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$） ・炭酸型 AFm（$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$） ・C-S-H ・$CaCO_3$
浸漬前処理	上記 OPC ペースト硬化体を粗砕後，7 日間真空乾燥し，150μm アンダーに粉砕（ｱﾙｺﾞﾝｶﾞｽ雰囲気 GB 内）。液固比=10 にて，7 日間浸漬し，遠心分離にて固相を分離して浸漬試験用試料とした。 （硬化体中の Na，K を水洗することにより，RegionⅡ試料とするため）

b.試験結果

(a)ハイドロガーネット+ポルトランダイトの 0.6mol/L-NaCl 水溶液浸漬試験結果

フリーデル氏塩生成時の pH 上昇現象について，Glasser et al.（1998）では，ハイドロガーネットと塩化ナトリウム水溶液との化学平衡計算結果より pH 上昇の可能性が示唆されているものの，実際の浸漬試験結果では，計算結果ほど上昇しないことが報告されている。その結果を表 5.2.2-4 に示す。

表 5.2.2-4 Glasser らの検討結果（Glasser et al., 1998）（浸漬 173d）

NaCl 濃度	液相	液相イオン濃度（$mmol/dm^3$）				平衡計算	反応後固相*			
(mol/dm^3)	pH	Na	Cl	Ca	Al	による pH	CH	HG	FS	AFm-CO_3
0.00	12.3	3.00	3.00	5.40	3.00	12.3	-	S	-	M
0.92	12.7	0.95	0.86	0.16	0.02	13.2	S	S	S	-
1.44	12.7	1.40	1.30	0.08	0.02	13.0	S	S	S	-

*反応後固相：CH（ポルトランダイト），HG（ハイドロガーネット），FS（フリーデル氏塩），AFm-CO_3（炭酸型モノサルフェート）

計算結果と実験結果の相違については，Glasser et al.（1998）では考察されていないが，NaCl 濃度が $0.00mol/dm^3$ 時の反応後固相に炭酸型のモノサルフェート（AFm）が存在することから，浸漬試験が大気下で実施され，炭酸イオンにより pH の上昇が抑えられている可能性が考えられる。

本年度は，この塩水環境におけるセメント系材料の間隙水の pH 上昇現象を評価するため，まず大気からの CO_2 影響のない雰囲気制御下で，ハイドロガーネット＋ポルトランダイトを $0.6mol/dm^3$-NaCl 水溶液中に 360 日まで浸漬した。

本浸漬試験の液相の pH 変遷を表 5.2.2-5 及び図 5.2.2-1 に，360 日経過後の液相の化学組成を表 5.2.2-6 に示す。

表 5.2.2-5　液相の pH の変遷

試料	試料 No.	浸漬期間	pH	浸漬期間	pH	浸漬期間	pH	浸漬期間	pH
HC*-NaCl	1	50d	13.1	182d	13.5	285d	13.5	360d	13.5
	2		13.0		13.5		13.5		13.5
	3		13.0		13.5		13.5		13.5
平均		50d	13.0	182d	13.5	285d	13.5	360d	13.5

*：HC は，ハイドロガーネット－ポルトランダイト混合品のこと

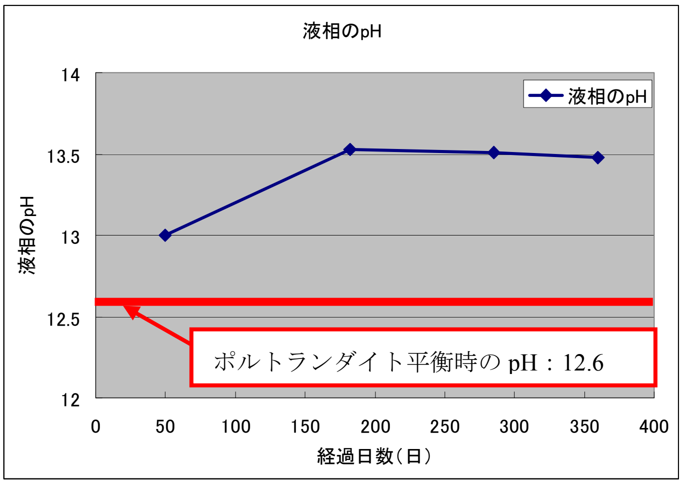


図 5.2.2-1　pH の変遷

表 5.2.2-6　360d 経過後の液相分析結果（mol/dm^3）

試料	試料 No.	Ca	Al	Na	Cl
HC-NaCl	1	5.74E-04	8.97E-04	0.59	0.084
HC-NaCl	2	4.87E-04	9.12E-04	0.62	0.083
平均		5.31E-04	9.05E-04	0.61	0.084
浸漬液（参考）		-	-	0.60	0.600

図 5.2.2-1 より，液相の pH は浸漬 182 日で pH=13.5 を示し，浸漬 360 日まで pH=13.5 で変化が認められない。このため固相と液相は，平衡に達しているものと考えられる。また表 5.2.2-6 に示すように 360 日経過後の液相の Na 濃度は 0.6mol/dm^3 となり，浸漬液の初期濃度と同じであったが，Cl 濃度は 0.08mol/dm^3 と大幅に減少した。

次に，360 日浸漬経過後の固相の化学分析結果を表 5.2.2-7，XRD チャートを図 5.2.2-2 に示す。また SEM, EPMA による固相の解析写真および点分析結果を図 5.2.2-3,4 および表 5.2.2-8 に示す。

表 5.2.2-7　360d 経過後の固相の化学分析結果（wt.%）

ケース	試料 No.	insol	Al_2O_3	CaO	Na_2O	Cl
HC-NaCl	1	0.06	18.30	40.27	0.06	6.53
HC-NaCl	2	0.06	18.10	40.27	0.10	6.52
平均		0.06	18.20	40.27	0.08	6.52

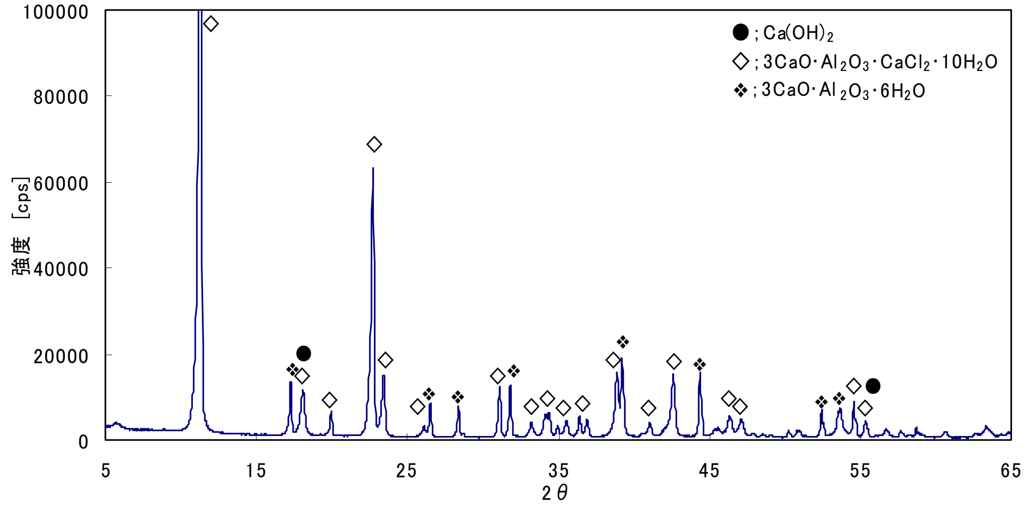


図 5.2.2-2　浸漬後の固相の XRD チャート

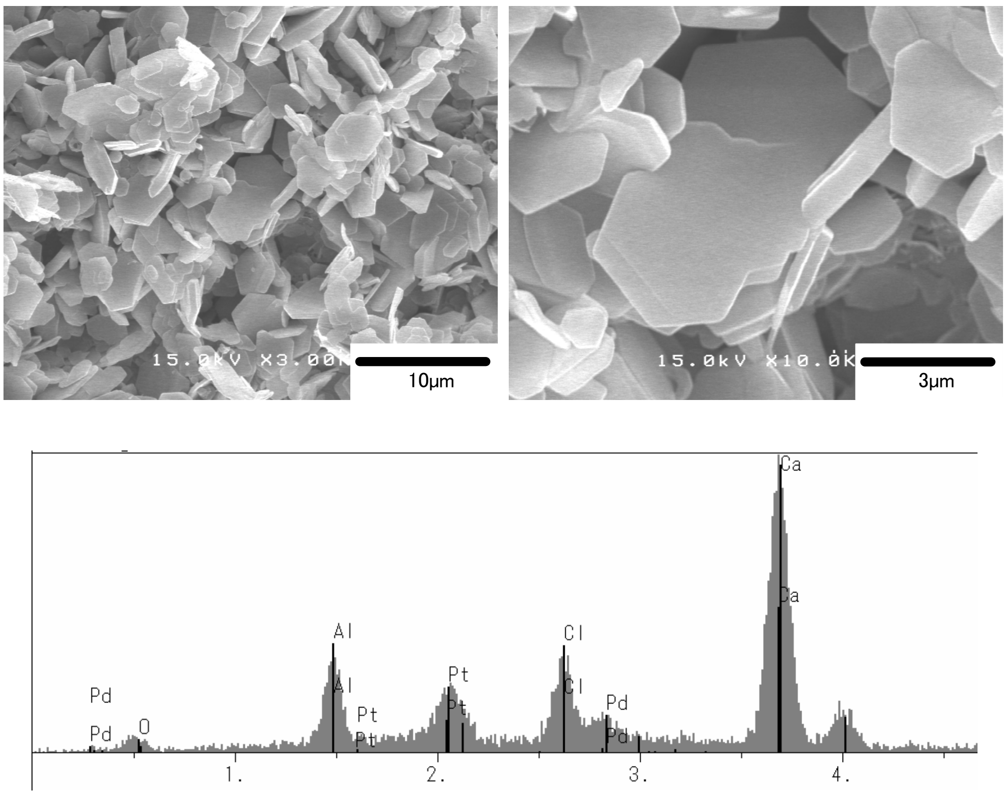
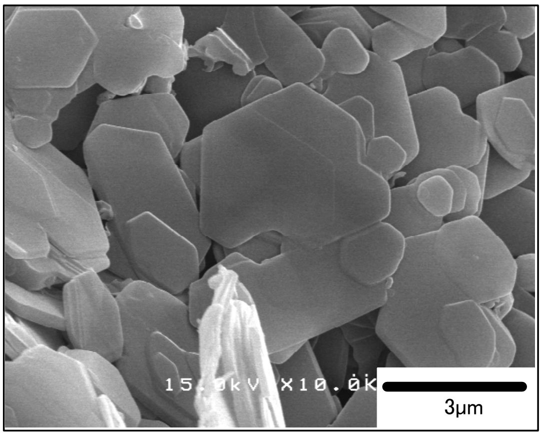


図 5.2.2-3　HC-NaCl No.1 の二次電子像および EDX 定性分析結果



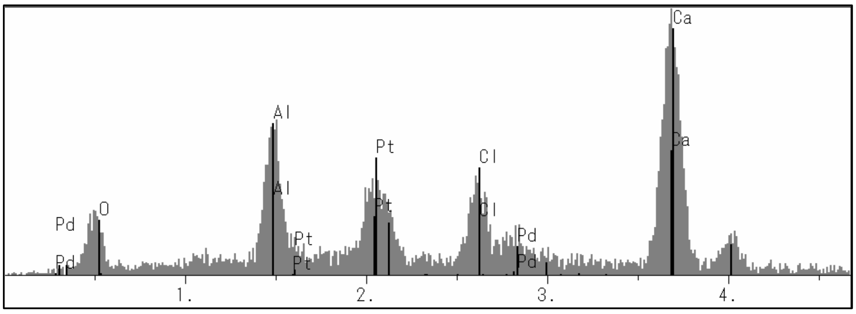


図 5.2.2-4　HC-NaClNo.2 の二次電子像および EDX 定性分析結果

表 5.2.2-8　EPMA による点分析結果

試　料	試料 No.	測定 ﾎﾟｲﾝﾄ	定量結果　(mass%)					モル比		
			Al_2O_3	Cl	CaO	Na_2O	Total	Al	Cl	Ca
HC-NaCl	1	1-1	26.40	6.60	51.01	0.42	84.42	2.8	1.0	4.9
		1-2	12.55	4.62	26.39	0.41	43.96	1.9	1.0	3.6
		1-3	12.73	4.23	25.73	0.30	42.99	2.1	1.0	3.8
		1-4	30.72	5.21	52.31	0.21	88.45	4.1	1.0	6.3
		1-5	18.65	6.61	40.10	0.17	65.53	2.0	1.0	3.8
HC-NaCl	2	2-1	10.26	3.54	22.40	0.02	36.22	2.0	1.0	4.0
		2-2	14.72	7.05	33.48	-	55.25	1.5	1.0	3.0
		2-3	18.05	5.34	38.54	-	61.94	2.4	1.0	4.6
		2-4	5.65	2.11	16.06	-	23.82	1.9	1.0	4.8
		2-5	7.14	2.88	16.97	0.03	27.02	1.7	1.0	3.7

図 5.2.2-2 に示す固相の XRD チャートから,フリーデル氏塩（$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$）,ポルトランダイト（$Ca(OH)_2$）,ハイドロガーネット（$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$）の存在を確認することができた。

また SEM による固相の形態観察および EDX による定性分析を行った結果, SEM 観察から六角板状の結晶が確認された。写真に示した視野の中心部に照準を合わせて，EDX による定性分析を行った結果，Ca，Al，Cl が確認された。

EPMA による点分析結果から，主要な元素は Al，Cl，Ca であることが確認された。フリーデル氏塩は Al : Cl : Ca = 2 : 2 : 4，ハイドロガーネットは Al : Ca = 2: 3 の理想モル比となるが，今回

分析したポイントは，Ca/Al モル比は約 2 となるものの，Cl/Al モル比は約 0.5 となり，フリーデル氏塩の組成より分析した Cl 量は小さくなった。それぞれの単独鉱物組成とは一致しなかったことから，フリーデル氏塩とハイドロガーネットを包括して分析している可能性や中間相（混合相）や固溶体等を形成している可能性が考えられる。

次に本試験のマテリアルバランスを確認するため，液相および固相の化学分析結果から，固相の鉱物組成を算出した。液相分析結果からの鉱物組成の算定方法は，まず初期に系内に含まれる元素量から液相分析によって得られた元素量を引いたものを固相の元素量とした。次に固相の Na はすべて浸漬液中の NaCl が残存したものと仮定し, NaCl 以外の Cl をフリーデル氏塩量として算出した。またフリーデル氏塩で使った以外の Al をハイドロガーネットに配分し，さらに最後に余った Ca をポルトランダイトとして割り付けた。固相分析結果からの鉱物組成計算においても同様の手順で算出し，化学分析の結果を 4 つの鉱物が存在するものとして各割合を求めた。また地球化学計算コード「PHREEQC」（Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J., 1999）及び熱力学データベース「JNC-TDB.TRU」を用いて化学平衡計算による解析を実施し，360 日浸漬後の固相の鉱物組成及び液相組成の解析結果をともに，それぞれ表 5.2.2-9 及び表 5.2.2-10 に示した。

表 5.2.2-9　液相および固相の分析結果より求めた鉱物組成　　(wt.%)

試料	No.	計算方法	ﾌﾘｰﾃﾞﾙ氏塩	ﾊｲﾄﾞﾛｶﾞｰﾈｯﾄ	$Ca(OH)_2$	NaCl
HC-NaCl	1	液相化学組成	56.3	36.4	7.2	0.1
		固相化学組成	56.1	36.6	7.2	0.1
HC-NaCl	2	液相化学組成	57.0	35.9	7.1	0.0
		固相化学組成	55.8	36.3	7.8	0.2
熱分析等からの定量値			-	-	7.6	-
初期浸漬（重液割合）			-	84.0	16.0	-
PHREEQC による解析結果			59.4	33.9	6.6	-

表 5.2.2-10　PHREEQC による液相計算結果と液相の分析結果（分析平均）

	pH	成分濃度（mol/dm^3）			
		Ca	Al	Na	Cl
分析結果	13.5	5.31E-04	9.05E-04	0.61	0.084
PHREEQC による解析結果	13.5	6.72E-04	18.8E-04	0.60	0.059

この結果，液相および固相の化学分析結果より求めた鉱物組成と「PHREEQC」により化学平衡計算した結果は概ね一致し，さらに計算より求めた $Ca(OH)_2$ 量は熱分析で定量した結果と一致した。従って本試験のマテリアルバランスは整合していることが確認された。

また，浸漬試験ではハイドロガーネットとポルトランダイトをそれぞれ等モル（0.5mol）で浸漬しており，初期浸漬固相の重量割合は約 5 : 1 となっている。反応後の固相についても，ハイドロガーネットとポルトランダイトの重量割合を測定すると約 5 : 1 となった。

従って NaCl 水溶液中でのハイドロガーネット及びポルトランダイトからフリーデル氏塩が生成し，これに伴い pH が上昇する現象は，下記 5.2.2-1 式に示す反応によると考えられる。

$$Ca(OH)_2 + 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O + 2Na^+ + 2Cl^- + 4H_2O$$
$$\rightarrow\ 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaCl_2\cdot 10H_2O + 2Na^+ + 2OH^- \qquad (5.2.2\text{-}1)$$

次にフリーデル氏塩生成時には，アルミネート系水和物の存在が不可欠であることから，ハイドロガーネット以外の他のアルミネート系水和物と塩化ナトリウム水溶液との平衡計算を実施し，pH 上昇の可能性について検討した。本検討には，地球化学計算コードに「PHREEQC」と熱力学データベースに「JNC-TDB.TRU」を用いた。表 5.2.2-11 に各アルミネート系水和物と塩化ナトリウム水溶液との平衡計算結果を示す。

表 5.2.2-11　アルミネート系水和物の平衡時 pH（液固比=2.65）

水和物*	水和物量（mol/kg）	反応液相	平衡時の pH	FS 生成量（mol/間隙水-1dm^3）
HG	1.00	0.6mol/dm^3 -NaCl 水溶液	13.0	0.11
C_4AH_{13}	0.68		13.5	0.27
AFt	0.30		10.5	0.79E-02
CH	5.01		12.5	-
HG+CH	各 0.5		13.5	0.27
CH+AFt	各 0.1		12.4	0.57E-02

*水和物：HG（ハイドロガーネット），AFt（エトリンガイト），CH（ポルトランダイト）

化学平衡計算の結果から，ハイドロガーネット（HG）や C_4AH_{13} 単独でも，海水相当の塩水中では，フリーデル氏塩生成により pH が上昇すると評価された。ただし，同じアルミネート系水和物であるエトリンガイト（AFt）については，この条件において熱力学的に安定であるため，フリーデル氏塩生成量も少なく，pH の上昇は起こらないと評価された。

(b)OPC 水和物のイオン交換水および 0.6mol/dm^3-NaCl 水溶液浸漬試験結果

上記までにセメント水和物であるハイドロガーネット及びポルトランダイトの塩化ナトリウム水溶液への浸漬試験により pH の上昇が確認され，海水系地下水など塩化物イオンを多量に含む地下水では，セメント間隙水の pH 上昇の可能性が示唆された。しかし，セメント水和物は，試験に用いた鉱物のみで構成されているわけではなく，様々な水和物で構成されており,またアルミネート系水和物の量も少ないため，実際の処分システムにおいて pH が上昇するかは不明確である。そのため，材齢 5 年経過した OPC ペーストを用いた浸漬試験を実施し，pH 上昇の可能性を検討した。

OPC 水和物を浸漬した際の液相 pH を表 5.2.2-12 に，70 日経過後固相の XRD チャートおよび同定鉱物を図 5.2.2-5 に示す。また，表 5.2.2-13～15 に示す条件で算定した OPC のモデル水和物と各種反応液相との間の化学平衡状態を表 5.2.2-16 に示す。なおこの平衡計算にも，これまで同様に，地球化学計算コードには「PHREEQC」及び熱力学データベースには「JNC-TDB.TRU」を用いた。

表 5.2.2-12　pH の変遷

ケース	試料 No.	浸漬期間	pH	浸漬期間	pH	浸漬期間	pH
OPC-NaCl	1	70d	12.8	91d	—	182d	—
	2		12.8		12.8		12.8
	3		――		12.8		12.8
平均			12.8		12.8		12.8
OPC-IEW*	1	70d	12.6	91d	分離済	182d	分離済
	2		12.6		12.6		12.6
	3		――		12.6		12.7
平均			12.6		12.6		12.7

*：イオン交換水の略

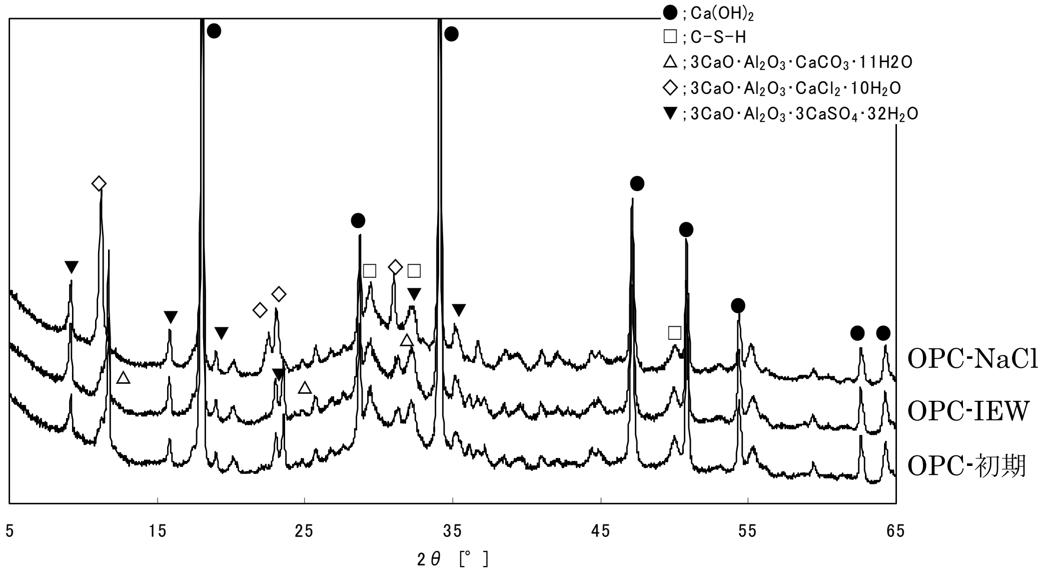


図 5.2.2-5　浸漬 70d 経過した固相の XRD チャート（同定された鉱物）

表 5.2.2-13 OPC の化学組成（wt%）
（セメント協会製研究用セメントの平均値:モデル水和物計算用）

CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	Na_2O	K_2O	MgO	Residue
64.8	21.3	5.31	2.57	1.94	0.24	0.56	1.95	0.66

表 5.2.2-14　ペースト配合（モデル水和物計算用）

水セメント比（wt.%）	単位量（kg/m^3）	
	水	セメント
105	768	732

表 5.2.2-15　モデル水和物および二次設定鉱物

<table>
<tr><td colspan="2">モデル水和物</td><td>二次設定鉱物</td></tr>
<tr><td>鉱物名</td><td>鉱物量（mol/m^3）</td><td rowspan="7">・初期設定鉱物
・C-S-H（C/S=0.1～1.8）
・ﾓﾉｻﾙﾌｪｰﾄ
・ﾌﾘｰﾃﾞﾙ氏塩
・ｶﾙｻｲﾄ
・ﾊｲﾄﾞﾛﾀﾙｻｲﾄ
・ｾﾋﾟｵﾗｲﾄ
・C_3ASH_4
など</td></tr>
<tr><td>C-S-H（C/S=1.8）</td><td>4730</td></tr>
<tr><td>ﾎﾟﾙﾄﾗﾝﾀﾞｲﾄ</td><td>2144</td></tr>
<tr><td>ﾌﾞﾙｰｻｲﾄ</td><td>359</td></tr>
<tr><td>ｴﾄﾘﾝｶﾞｲﾄ</td><td>60</td></tr>
<tr><td>ﾊｲﾄﾞﾛｶﾞｰﾈｯﾄ</td><td>327</td></tr>
<tr><td colspan="2">間隙割合：0.545（ペースト実験値より）</td></tr>
</table>

表 5.2.2-16　OPC ﾓﾃﾞﾙ水和物と各液相との反応による液相の pH（計算結果）

<table>
<tr><td rowspan="2">初期鉱物</td><td rowspan="2">反応液相</td><td>pH</td><td rowspan="2">反応後固相</td></tr>
<tr><td>液固比=2.5</td></tr>
<tr><td rowspan="4">・C-S-H（C/S=1.8）
・ﾎﾟﾙﾄﾗﾝﾀﾞｲﾄ
・ﾌﾞﾙｰｻｲﾄ
・ｴﾄﾘﾝｶﾞｲﾄ
・ﾊｲﾄﾞﾛｶﾞｰﾈｯﾄ</td><td>イオン交換水（IEW）</td><td>12.4</td><td>・ﾎﾟﾙﾄﾗﾝﾀﾞｲﾄ
・C-S-H（C/S=1.8）
・ｴﾄﾘﾝｶﾞｲﾄ
・ﾊｲﾄﾞﾛｶﾞｰﾈｯﾄ
・ﾊｲﾄﾞﾛﾀﾙｻｲﾄ</td></tr>
<tr><td>FRHP*1</td><td>12.5</td><td>・ﾎﾟﾙﾄﾗﾝﾀﾞｲﾄ
・ｶﾙｻｲﾄ
・C-S-H（C/S=1.8）
・ｴﾄﾘﾝｶﾞｲﾄ
・ﾊｲﾄﾞﾛｶﾞｰﾈｯﾄ
・ﾊｲﾄﾞﾛﾀﾙｻｲﾄ</td></tr>
<tr><td>SRHP*1</td><td>13.1</td><td>・ﾌﾞﾙｰｻｲﾄ
・ﾎﾟﾙﾄﾗﾝﾀﾞｲﾄ
・ｶﾙｻｲﾄ
・C-S-H（C/S=1.8）
・ﾌﾘｰﾃﾞﾙ氏塩</td></tr>
<tr><td>0.6mol/dm^3-NaCl 水溶液</td><td>13.1</td><td>・ﾌﾞﾙｰｻｲﾄ
・ﾎﾟﾙﾄﾗﾝﾀﾞｲﾄ
・C-S-H（C/S=1.8）
・ｴﾄﾘﾝｶﾞｲﾄ
・ﾌﾘｰﾃﾞﾙ氏塩生成</td></tr>
</table>

*1：核燃料サイクル開発機構（1999）

液相の pH は，OPC-イオン交換水系（以下，「OPC-IEW 系」と記す）では pH12.6，OPC-NaCl 系では pH12.8 でほとんど経時変化が見られなくなり，平衡に達したものと考えられる。OPC-NaCl 系の pH は，水酸化カルシウム飽和溶液の pH と同等の値を示した OPC-IEW 系よりも，0.2 程度であるが高い値を示した。OPC ペースト浸漬試験では，予備浸漬を行うことによって初期に浸出する OPC ペースト中の Na，K は既に除かれているため，セメント中のアルカリによる影響ではなく，フリーデル氏塩の生成による平衡 pH の上昇の可能性が考えられる。浸漬 70 日の時点の XRD チャートから OPC-NaCl 系はモノカーボネート（炭酸塩型の AFm 相）のピークが消失し，フリーデル氏塩の生成が確認された。この結果から OPC ペースト硬化体の場合においても，フリーデル氏塩の生成により液相の pH が上昇したと考えられる。ただし，表 5.2.2-16 に示す通り，解析による pH は 13.1 と算定されており，現在の解析条件では，pH を高 pH 側に評価する可能性がある。従って，塩水中における OPC セメント系材料の化学反応を，より精度良く解析するため

には，初期水和物の設定方法や解析で取り扱う化学反応スキーム等を改良する必要がある。

c.得られた成果

本項では，ハイドロガーネット及びポルトランダイト，並びにOPC硬化体の塩化ナトリウム水溶液浸漬時のpH上昇現象の確認のため，「フリーデル氏塩生成時のpH上昇現象の確認試験」を実施し，pH及び固相の変化を観察した。

大気からの CO_2 の影響のない雰囲気制御下で，ハイドロガーネット-ポルトランダイトを $0.6mol/dm^3$-NaCl水溶液中に浸漬した場合，浸漬180日以降，液相pHが13.5まで上昇するとともに，固相にClが固定化されフリーデル氏塩の生成が認められた。このことから，NaCl水溶液中でのハイドロガーネット及びポルトランダイトからのフリーデル氏塩生成が確認でき，フリーデル氏塩生成によるpH上昇は，下記5.2.2-2式に示す反応によると考えられる。

$$Ca(OH)_2 + 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O + 2Na^+ + 2Cl^- + 4H_2O \rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaCl_2\cdot 10H_2O + 2Na^+ + 2OH^- \quad (5.2.2\text{-}2)$$

また $0.6mol/dm^3$-NaCl水溶液にOPC水和物を浸漬した場合，イオン交換水に浸漬した条件よりもpHが0.2程度高い値を示し，かつ浸漬した固相にはフリーデル氏塩の生成が確認された。このことからOPC水和物においても，フリーデル氏塩の生成によって液相のpHが上昇したと考えられる。しかし地球化学計算コード「PHREEQC」及び熱力学データベース「JNC-TDB.TRU」を用いた解析結果では，液相pHが分析値より0.3程度高めに算出されたことから，より精度良く解析するためには，初期水和物の設定方法や解析で取り扱う化学反応スキーム等の解析条件を改良する必要がある。

(2)HFSC系材料の水和進行度の分析

これまでは，最も汎用的に利用されているOPCの使用を仮定して，性能評価に関するバリア材の化学的変遷やこれに伴う物質輸送パラメータの変化を化学反応・物質輸送モデルを用いて評価してきた。しかし，セメント系材料は，使用される部材の要求性能，施工時の制約等から多様な種類の使用が想定され，混合セメントや低アルカリ性セメントなどの使用も想定されている。そこで本年度からはフライアッシュ,シリカフュームといったポゾラン材料を多量に添加したHFSCについての評価を実施する。HFSCの水和反応（ポゾラン反応を含む）は，OPCに比べ，水和期間が非常に長く，施設の供用中に変質と水和が同時進行することが予測され，HFSCの化学的変遷とこれに伴う物質輸送特性の変化を評価するためには，この“変質”と“水和”を同時に評価することが必要となる。しかし，この“変質”と“水和”を評価するためには，それぞれの現象を個別に理解する必要がある。このため，本年度は“水和過程”を理解し，モデル化するために，HFSCの“水和反応”に関する検討を実施した。

a.試験方法

(a)試料の作製

HFSCに使用した材料を表5.2.2-17に示す。またHFSCの配合及びHFSCペースト硬化体の作製条件を表5.2.2-18に示す。ペースト硬化体は，表5.2.2-18に示す割合で調合したHFSCにイオン交換水を加水して，30℃，R.H70%の雰囲気で練り混ぜ，適当な粘性になった時点で，ポリプロピレン製ボトルに流し込み，30℃，R.H70%で24時間硬化させた後，イオン交換水をボトル上部に流し込み，20℃で養生させて作製した。試料は表5.2.2-19に示す評価時期となった硬化体を約2～3mmに粗砕し，ア

セトン浸漬後，真空乾燥し水和を停止させて作製した。

表 5.2.2-17　HFSC の調合に用いた使用材料

普通ポルトランドセメント（OPC）	太平洋セメント㈱製（混合材未混和）
シリカフューム（SF）	エルケム社製　マイクロシリカ 940-U[R]
フライアッシュ（FA）	碧南火力発電所製

表 5.2.2-18　HFSC ペースト硬化体の作製条件

ケース No.	HFSC	配合（wt.%）			W/C	養生温度
		OPC	シリカフューム	フライアッシュ		
L*2424	HFSC424*1	40	20	40	0.5	20℃
H*2424					1.2	20℃
L*2226	HFSC226*1	20	20	60	0.5	20℃

*1：HFSC とはセメントの種類を意味し，その後の数字は粉体全重量を 10 とした時のセメント-シリカフューム-フライアッシュの重量を示す。

*2：アルファベットの L は，低 W/C（50wt.%）を意味し，H は，高 W/C（120wt.%）を意味する。

(b)HFSC ペースト硬化体の評価

HFSC ペースト硬化体の評価項目を表 5.2.2-19 に示す。HFSC の水和反応を評価するため，水和生成鉱物の経時変化を XRD 及び熱分析により調査し，水和生成鉱物の生成によって生ずる空隙率の変化を併せて測定した。また水和反応率を把握するため，HFSC の水和反応速度に大きな影響を及ぼすポゾラン反応率を測定した。測定方法は，JIS R 5202「セメントの不溶残分の定量方法」に準じて，HFSC 中の未反応のポゾラン物質（シリカフューム及びフライアッシュ）量を不溶残分量として測定し，ポゾラン反応率を求めた。また HFSC ペースト硬化体をイオン交換水に浸漬し，浸漬液の pH 測定及び組成分析を実施した。浸漬試料はアルゴン雰囲気下で所定の評価時期となった硬化体を粗砕し，液／固比＝10 の条件で 14 日間初期浸漬しデカンテーションにより液相を除去した。これにより，可溶性の Na^+，K^+を取り除いた（初期浸漬）。さらに除去量と同量のイオン交換水を新たに加水して 28 日間浸漬を行った（再浸漬）。なお初期浸漬液および 28 日浸漬液の pH はガラス電極法により測定した。また化学組成分析は，メンブランフィルタを用いてろ過したろ液を，空気からの炭酸化による Ca の析出を防ぐために HCl にて酸性にした後，ICP-AES にて，Ca，Al，S，Na，K の元素について測定した。

表 5.2.2-19　HFSC ペースト硬化体評価項目

ケース	分析項目	評価時期（材齢日数*2）
L424	XRD，熱分析，空隙率，ポゾラン反応率，浸漬試験における液相の pH および組成分析，フライアッシュ反応率*1	28d，91d，182d
H424		28d，91d，182d
L226		28d，91d，182d

*1：フライアッシュ反応率は L424 と H424 のみ実施。

*2：材齢日数とは，型枠に流し込んでから水和停止までの日数を示す。

b.試験結果

(a)HFSC の水和反応評価

各セメントの各材齢における XRD チャートを図 5.2.2-6～8 に，熱分析測定結果を表 5.2.2-20 に，

空隙率測定結果を表 5.2.2-21 および図 5.2.2-9～11 に，ポゾラン反応率を図 5.2.2-12 に示す。

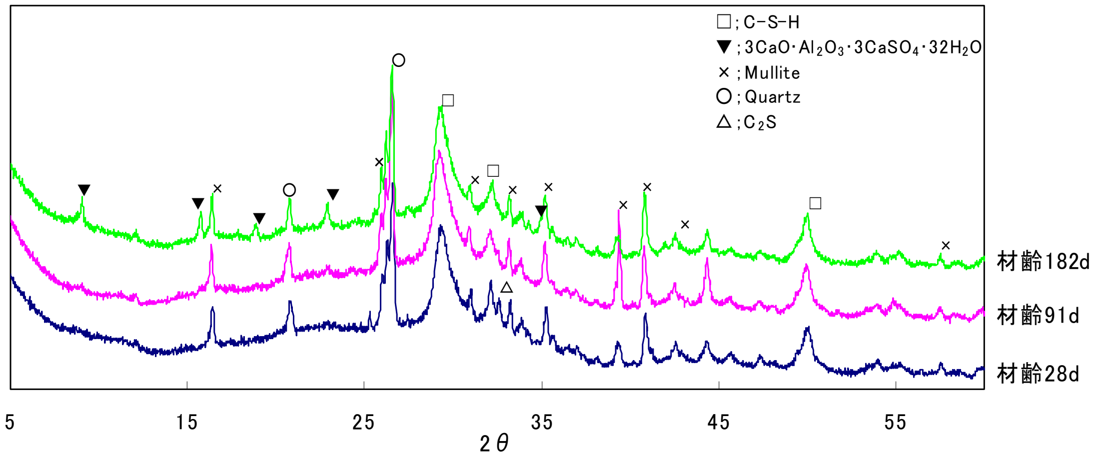


図 5.2.2-6 L424（HFSC424, W/C=0.5）の XRD チャート

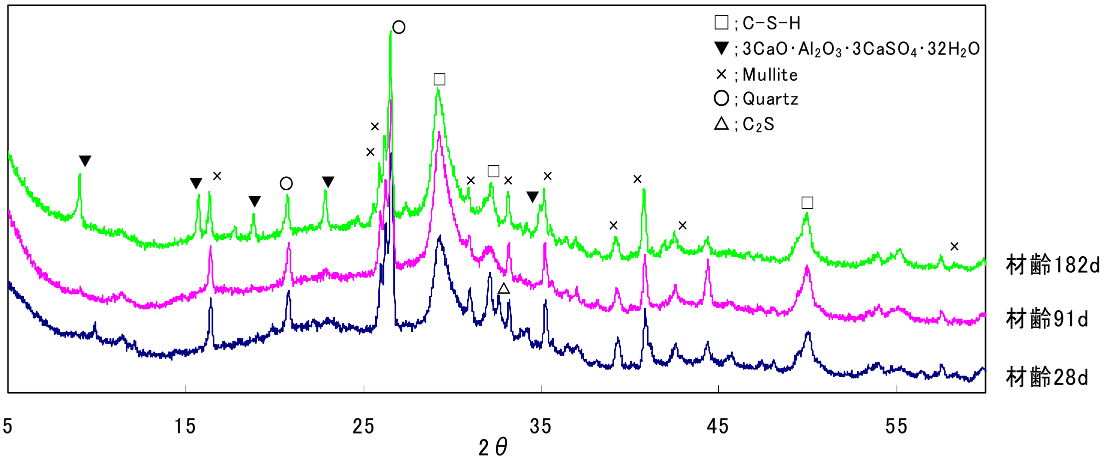


図 5.2.2-7 H424（HFSC424, W/C=1.2）の XRD チャート

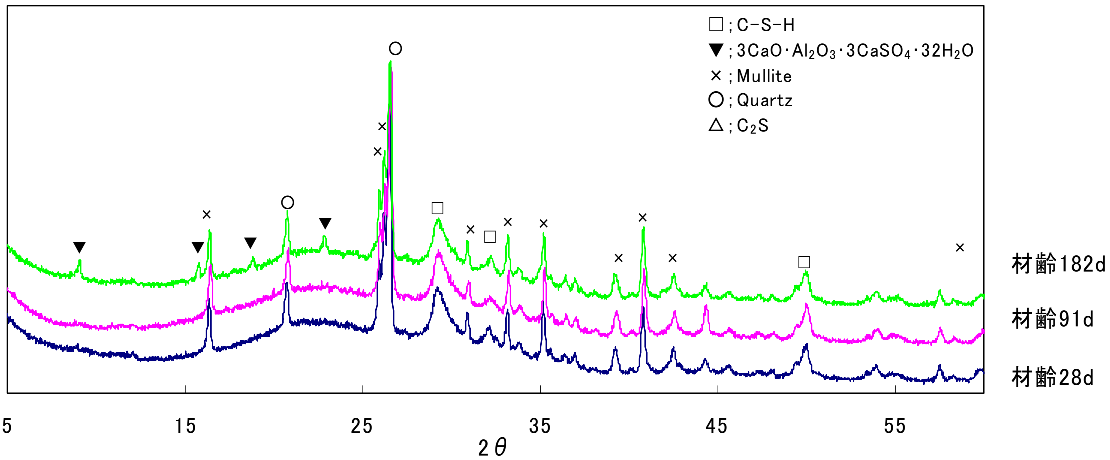


図 5.2.2-8 L226（HFSC226, W/C=0.5）の XRD チャート

表 5.2.2-20　熱分析による測定結果

ケース	材齢（d）	TG-DTA（wt%）		
		結合水量	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$
L424	28	13.78	N.D.	N.D.
	91	16.89	N.D.	N.D.
	182	19.50	N.D.	N.D.
H424	28	12.88	N.D.	N.D.
	91	14.94	N.D.	N.D.
	182	18.55	N.D.	N.D.
L226	28	9.52	N.D.	N.D.
	91	10.84	N.D.	N.D.
	182	15.94	N.D.	N.D.

表 5.2.2-21　空隙率測定結果

ケース	材齢（d）	空隙率（%）	固相のかさ密度（kg/m^3）
L424	28	40.4	1.24E-03
	91	37.8	1.24E-03
	182	35.6	1.21E-03
H424	28	66.0	0.73E-03
	91	63.9	0.72E-03
	182	63.4	0.71E-03
L226	28	43.9	1.04E-03
	91	43.0	1.05E-03
	182	43.4	1.13E-03

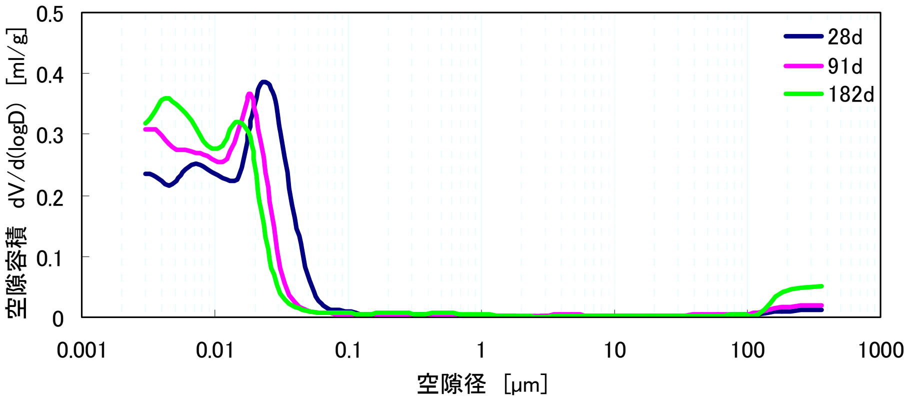


図 5.2.2-9 L424 (HFSC424,W/C=0.5) の空隙径分布

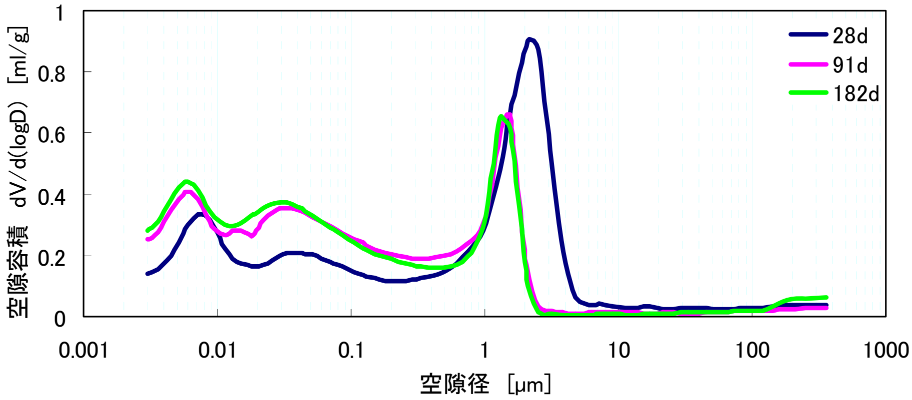


図 5.2.2-10 H424 (HFSC424,W/C=1.2) の空隙径分布

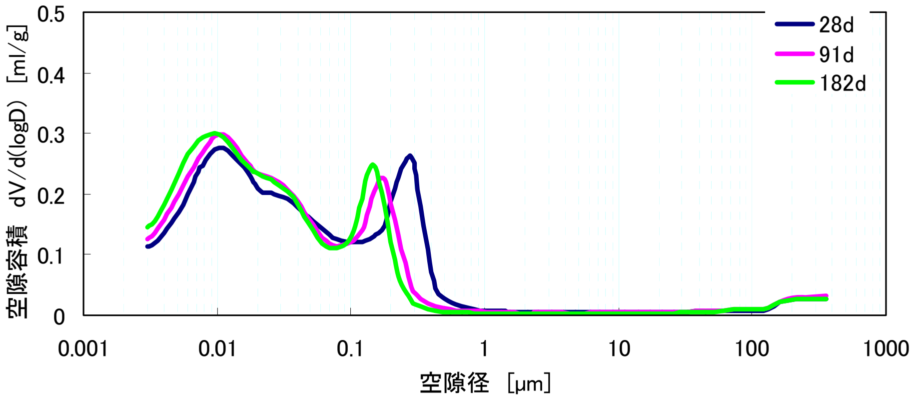


図 5.2.2-11 L226 (HFSC226,W/C=0.5) の空隙径分布

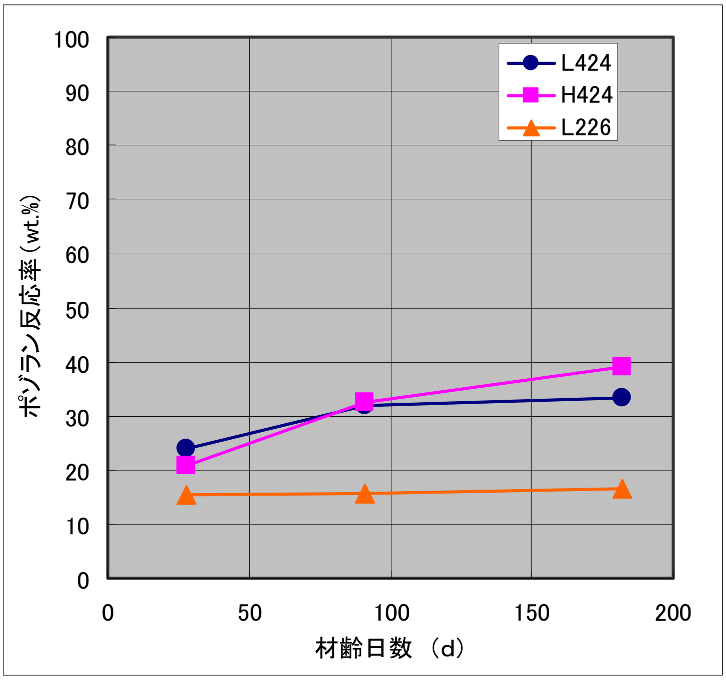


図 5.2.2-12　ポゾラン反応率の測定結果（wt.%）

図 5.2.2-6～8 に示す固相の XRD チャートからわかるように，いずれの試料もフライアッシュ起源のクウォーツ，ムライトのピークが確認された。材齢 28 日では L424 および H424 は，未水和セメントであるビーライトのピークが検出されたが，材齢 91 日ではこのピークは明確には検出できなくなった。L226 では OPC 量が少ないため，材齢 28 日でも未水和 OPC のピークは見られない。ポルトランダイトのピークは，どの試料においてもポゾラン反応により消費されたものと思われ検出されなかった。

また表 5.2.2-20 に示す熱分析の測定結果から，いずれの試料も材齢の経過とともに結合水量の増加が見られたが，ポルトランダイトによる 450℃付近の脱水による重量減少は見られなかった。

表 5.2.2-21 に示す空隙率の測定結果では，材齢 28 日から 91 日まではいずれの試料においても空隙率が減少し，空隙径分布も空隙径の小さい方へとシフトしていた。一方 91 日以降，いずれの試料も空隙率の変化に大きな差は見られないことがわかった。このことから材齢 91 日までは水和反応が進行し組織が緻密化しているが，91 日以降は水和反応があまり進行していないと考えられる。

図 5.2.2-12 に示すポゾラン反応率の測定結果から，L424，H424 では材齢 28 日から材齢 91 日にかけては反応が進行し，材齢 91 日以降は 91 日以前に比べ反応率の上昇が緩慢になっている。一方 L226 では材齢 28 日，91 日，182 日において，ポゾラン反応率に大きな差が見られなかった。このことは，材齢 28 日の時点でポゾラン反応に必要なポルトランダイトが XRD チャートで検出されていないことと整合している。すなわち L226 については，材齢 28 日の時点でポゾラン反応に必要な水酸化カルシウムが消費されてしまっており，それ以降ポゾラン反応が進行していないと考えることができる。

また，浸漬試験の液相の pH を表 5.2.2-22 および図 5.2.2-13 に示し，各イオン濃度を図 5.2.2-14～16 および表 5.2.2-23 に示す。液相の各種分析結果において，浸漬液の pH は材齢の長いものほど低く，初期浸漬時より再浸漬時のほうが低くなった。再浸漬時の液相の pH は HFSC424 で約 11.4，HFSC226 で約 11.1 を示し，OPC の約 12.5 よりも低い。浸漬液の化学組成分析結果より，Si 以外

の成分は，初期浸漬時より再浸漬時の方が各成分の濃度が低下した。Ca 濃度は材齢の経過とともに濃度が減少し，材齢 28 日および 91 日においては初期浸漬と再浸漬時の濃度差が大きく，材齢 182 日ではその差が小さくなっている。Si 濃度は，再浸漬時の方が初期浸漬時より高くなっている。これらの結果から，材齢 28 日および 91 日の試料では，微粉砕した試料を浸漬しているため，浸漬中にポゾラン反応が進んでいる可能性が考えられる。また Na，K 濃度は，初期浸漬により排除することを試みたが，OPC 水和物のように大部分が溶出することはなく，約 1/2 程度まで濃度が低下し，1～2mol/dm^3 程度が再度溶出した。これは，ポゾラン反応により生成した C-S-H の Ca/Si 比より，OPC の水和により生成する C-S-H の Ca/Si 比が高く，Ca/Si 比が小さいものほど Na や K を構造中に取り込んでいることに起因している可能性がある。

表 5.2.2-22　液相（浸漬液）の pH 測定結果

ケース	材齢（d）	初期浸漬	再浸漬
		pH	pH
L424	28	11.9	11.5
	91	11.6	11.5
	182	11.6	11.4
H424	28	12.1	11.7
	91	11.7	11.5
	182	11.5	11.4
L226	28	11.3	11.2
	91	11.2	11.1
	182	11.3	11.1

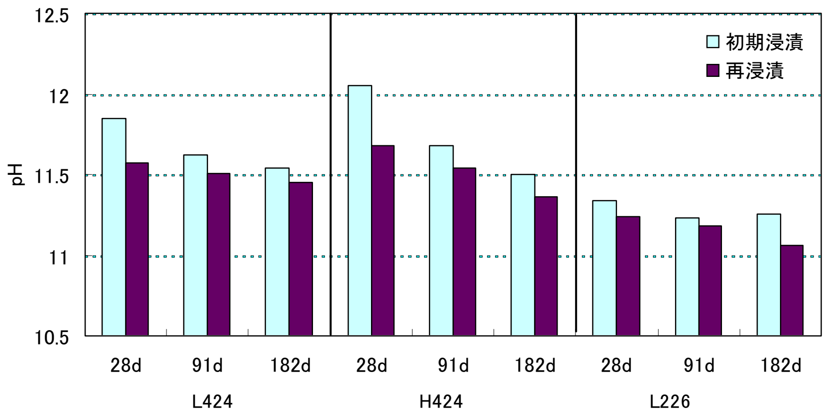


図 5.2.2-13　浸漬液の pH

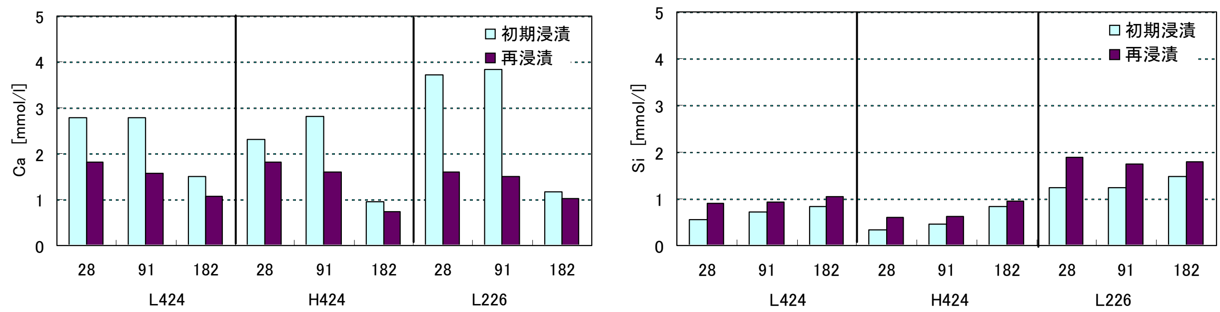


図 5.2.2-14　浸漬液の Ca, Si 濃度

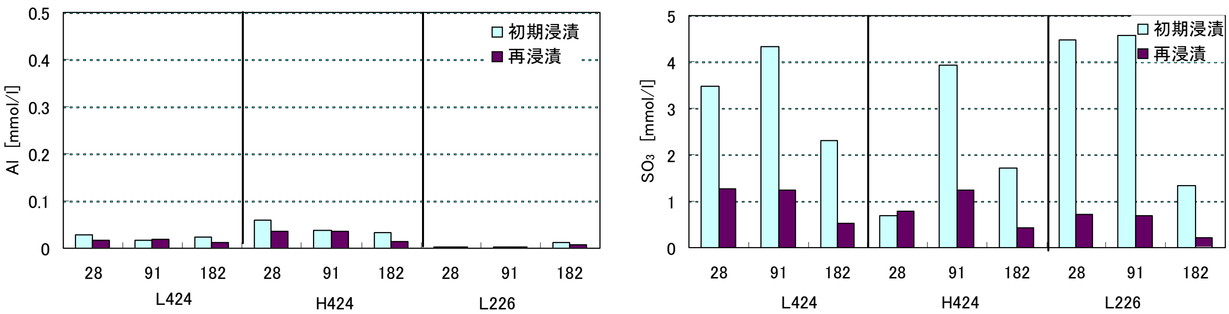


図 5.2.2-15　浸漬液の Al, SO_3 濃度

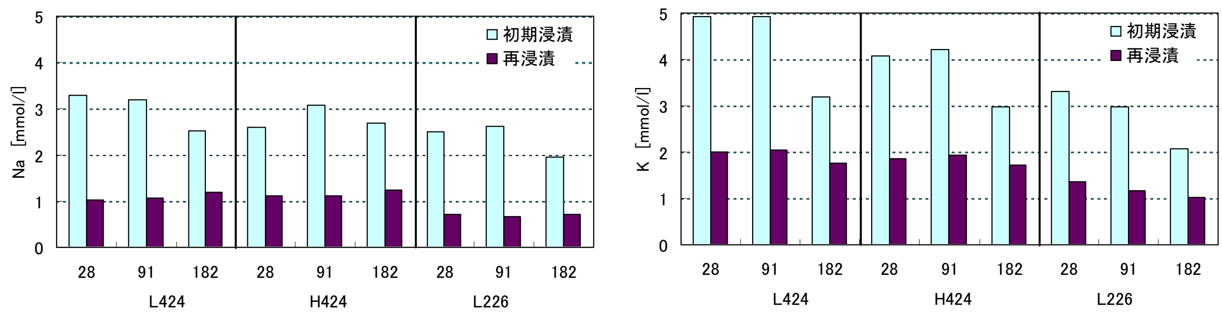


図 5.2.2-16　浸漬液の Na, K 濃度

表 5.2.2-23 各種イオン濃度測定結果 (mol/dm^3)

ケース	浸漬名	材齢(d)	Ca	Si	Al	SO_3	Na	K
L424	初期浸漬	28	2.78	0.54	0.03	3.47	3.27	4.94
		91	2.77	0.70	0.02	4.32	3.19	4.93
		182	1.50	0.84	0.03	2.30	2.51	3.19
	再浸漬	28	1.82	0.91	0.02	1.27	1.03	2.01
		91	1.58	0.94	0.02	1.24	1.08	2.04
		182	1.08	1.05	0.01	0.53	1.18	1.76
H424	初期浸漬	28	2.31	0.33	0.06	0.70	2.60	4.07
		91	2.81	0.46	0.04	3.93	3.07	4.22
		182	0.96	0.83	0.03	1.72	2.70	2.98
	再浸漬	28	1.80	0.59	0.04	0.78	1.11	1.86
		91	1.59	0.63	0.04	1.24	1.12	1.92
		182	0.73	0.96	0.01	0.42	1.25	1.71
L226	初期浸漬	28	3.72	1.23	0.003	4.47	2.51	3.31
		91	3.84	1.24	0.002	4.58	2.62	2.97
		182	1.16	1.49	0.01	1.34	1.96	2.06
	再浸漬	28	1.60	1.87	0.002	0.71	0.71	1.36
		91	1.49	1.74	0.003	0.69	0.67	1.16
		182	1.02	1.77	0.006	0.22	0.73	1.02

以上のことから HFSC ペースト硬化体を水中養生した場合では，材齢 91 日までは速やかに水和反応が進行し，それ以降水和反応が緩慢となるが，硬化体を微粉化することで，上記のようにポゾラン反応の進行に起因すると思われる液相の組成変化が確認された。つまり微粉化することで，シリカフューム及びフライアッシュ表面にポゾラン活性な表面が露出して，ポゾラン反応が進行したと思われる。このことから，91 日以降ポゾラン物質表面に水和生成物が析出され，その析出物がポゾラン物質表面を被覆することでポゾラン反応の進行を妨げ，その結果 HFSC の水和反応は 91 日以降徐々に水和速度が低下し，ゆっくりと長期間にわたりポゾラン反応が進んでいくものと思われる。また HFSC の低アルカリの機構として，Na^+や K^+を固相に取り込んでいる可能性があることから，この点については固相分析で検証していく必要がある。

(b)フライアッシュ反応率測定法の検討

HFSC の水和反応モデルを構築する上で，シリカフューム，フライアッシュに起因するポゾラン反応の反応速度をそれぞれ把握する必要があることから，本報告では，フライアッシュの反応率のみの評価方法を検討した。

小早川ら（1999）は，フライアッシュ混合セメントのポゾラン反応率を評価する方法として，JIS R 5202「セメントの不溶残分量の測定方法」に準じて，酸-アルカリ処理することによって求めた不溶残分量からポゾラン反応率を評価する方法と，酸-アルカリ溶出処理によって溶出した Al 量からポゾラン反応率を評価する方法を比較検討した結果，両者ともポゾラン反応率を測定できることを報告している。このことは，水和物相と未水和セメントは，酸－アルカリ処理によりほぼ全量溶解するため，不溶残分は未反応のフライアッシュに対応することを意味している。この知見に基づき，酸処理及び酸－アルカリ処理の本測定方法への適用性を評価した。

表 5.2.2-24 に HFSC の構成材料であるフライアッシュ，シリカフューム，OPC をそれぞれ未水和の状態で，個別に酸処理及び酸-アルカリ処理した場合の不溶残分量を示す。酸処理の場合は常温にて 6N-HCl を用いて溶解させ, 酸－アルカリ処理の場合は常温にて 6N-HCl で試料を溶解させた後，さらに 50g/dm^3 の炭酸ナトリウム水溶液を加え，水浴上で 15 分間加熱してアルカリ溶解させた。この表から OPC は既知の通り，酸処理及び酸-アルカリ処理することで，共にほぼ全量溶解するのに対し，フライアッシュは 90wt.%以上が溶解しないことが確認された。一方シリカフュームは，酸溶解処理にはほとんど溶解しないが，酸-アルカリ溶解処理には約 20wt.%程度溶解することが確認された。従って未水和の HFSC の酸処理を行うと，OPC はほぼすべてが溶解し，フライアッシュ，シリカフュームの大部分は不溶であることがわかった。

表 5.2.2-24　未水和 HFSC の構成材料の不溶残分量（wt.%）

HFSC の構成材料	不溶残分	
	酸*1	酸-アルカリ*2
FA	92.0	90.1
SF	96.1	83.4
OPC	0.08	0.02

*1：酸溶解処理：6N-HCl による溶解処理
*2 : 酸-アルカリ処理 : 6N-HCl 溶解処理後，Na_2CO_3 溶液（50g/dm^3）
にて水浴上にて加温溶解処理

次に蛍光 X 線より測定した HFSC の各構成材料の化学分析結果を表 5.2.2-25 に示す。これより，Al_2O_3 量はフライアッシュとシリカフュームの化学成分の中で含有量に大きな差があることがわかる。

表 5.2.2-25　各種材料の化学組成（wt.%）（蛍光 X 線分析結果）

	igloss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	Total
FA	2.23	60.68	27.69	2.98	1.96	0.94	0.29	0.40	0.89	1.56	0.32	0.03	99.97
SF	2.31	92.80	0.69	1.43	0.44	0.77	<0.01	0.24	1.23	0.01	0.06	0.02	100.00
OPC	0.72	21.73	4.88	2.88	64.58	1.75	2.20	0.18	0.41	0.24	0.18	0.05	99.80

表 5.2.2-26 は，未水和 HFSC の各構成材料 100g をそれぞれ酸処理及び酸-アルカリ処理した際に，溶解液の SiO_2 濃度及び Al_2O_3 濃度から SiO_2 および Al_2O_3 の溶出率を算出したものである。この表からフライアッシュ及びシリカフュームを酸処理すると，酸-アルカリ処理した場合よりも，Al_2O_3 溶出量及び SiO_2 溶出量が小さいことを確認した。また表には記載していないが，OPC 水和物を酸処理した結果，未水和 OPC 同様に溶解することが確認された。

表 5.2.2-26 HFSC の構成材料の溶出 SiO_2，Al_2O_3 率 (wt.%)

	溶解処理前の含有量		酸処理による溶出率		酸-アルカリ処理による溶出率	
	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3
FA	60.7	27.7	1.0	1.8	2.3	2.0
SF	92.8	0.7	0.2	0.1	10.6	0.2
OPC	21.7	4.9	21.8	4.9	21.8	4.9

図 5.2.2-17 は，HFSC 未水和試料の水和反応をイメージしたものである。点線は水和反応時間が短い場合，すなわち HFSC 中に含まれる OPC の反応が不十分な場合，実線は水和反応時間が長く，OPC の水和が終了した場合の水和反応を示す。この図に示すように,水和前後の試料を酸処理すると，未水和 OPC，OPC 水和物及びポゾラン反応生成物が溶解することとなる。

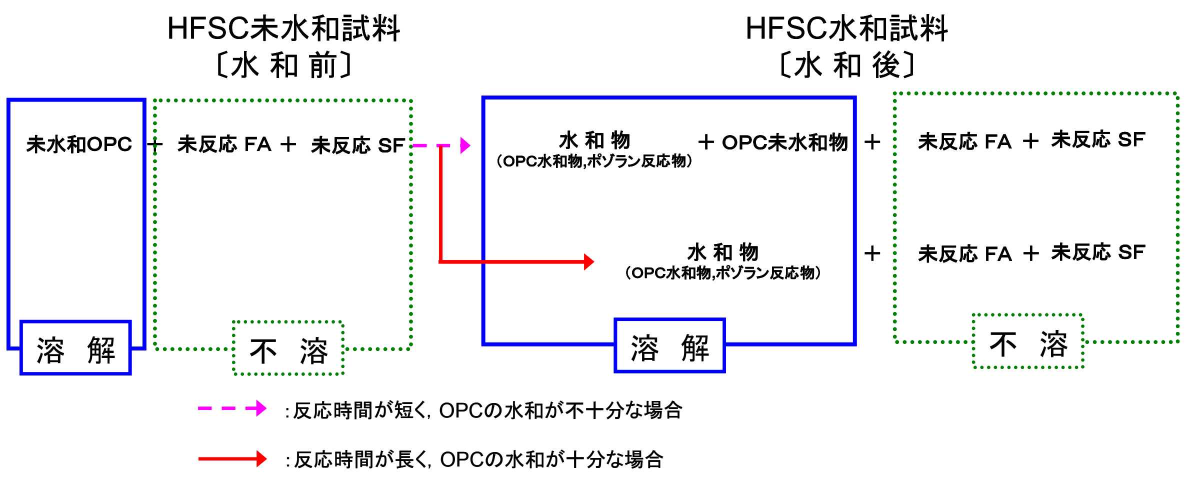


図 5.2.2-17 HFSC 未水和試料及び HFSC 水和試料を酸処理した場合に溶解する試料

ここで HFSC として，今回検討の対象としている各構成材料の混合比（OPC : シリカフューム : フライアッシュ重量比）は，2:2:6 もしくは 4:2:4 であり，この範囲では HFSC 中に含まれるシリカフュームに由来する Al_2O_3 量は 0.13wt%程度と微量であると算出される。従ってシリカフュームからの溶出 Al_2O_3 量が少ない酸処理をして溶出 Al 量を測定し，以下に示す手順によって,フライアッシュ反応率を算出することができると判断した。

(1)HFSC 未水和試料の含有 Al_2O_3 量を求める。⇒ H_{Al}
(2)HFSC 未水和試料を酸処理し，溶出 Al_2O_3 量を求める。⇒ A_0
(3)未水和 HFSC 中の FA に起因する Al_2O_3 量を求める ⇒ $H_{Al} - A_0$
(4)材齢 d 日の HFSC 水和試料を酸処理し，溶出 Al_2O_3 量を求める⇒ A_d
(5)材齢 d 日の HFSC 水和試料の未反応 FA に起因する Al_2O_3 量を求める⇒ $A_d - A_0$
(6)(1)～(5)で求められた数値を以下の式に代入して，フライアッシュ反応率(α)を求める。

$$\alpha = (A_d - A_0) / (H_{Al} - A_0) \times 100$$

なお本測定は、既往の文献をベースにフライアッシュ反応率の算出法を組み立てたが、今後は不溶残分の化学組成を調査し，Al_2O_3 量の溶出量と固相含有量とのマテリアルバランスを確認して，精度を高めることが望ましい。

(c)HFSC 水和試料のフライアッシュ反応率の算出

L424 及び H424 の材齢 28 日，材齢 91 日，材齢 182 日を経過した水和試料のフライアッシュ反応率を上記考えに基づいて算出した結果を表 5.2.2-27 に示す。この表からフライアッシュ反応率は，材齢 28 日から 91 日にかけて反応が進んでいるが，材齢 91 日以降はほとんど反応が進んでいないことがわかる。

表 5.2.2-27　溶出 Si,Al の分析結果およびポゾラン反応率　（wt.%）

	ケース	L424			H424		
分析値	材齢	28d	91d	182d	28d	91d	182d
	溶出 SiO_2	17.92	21.22	20.95	16.99	21.07	22.5
	溶出 Al_2O_3	2.92	3.25	2.97	2.86	3.38	3.23
フライアッシュ反応率		4.9	9.1	7.6	3.9	10.8	10.1

d.得られた成果

HFSC は，構成材料中の OPC の割合によって，水和初期のポゾラン物質の反応速度が異なり，OPC の割合が少ない L226 では材齢 28 日，OPC の割合が多い H424 及び L424 では材齢 91 日以降反応が緩慢となることが確認された。その理由として，HFSC の水和反応が進行すると,シリカフュームやフライアッシュ表面に析出した水和物がシリカフューム及びフライアッシュのポゾラン反応の進行を妨げるため，水和反応が時間の経過と共に徐々に緩慢になることが考えられる。

また HFSC の水和反応モデルを構築する上で，フライアッシュとシリカフュームによるポゾラン反応速度をそれぞれ把握する必要があるため,フライアッシュ反応率を単独で算出する方法を既往の知見に基づき検討し，酸溶解処理による方法を提案した。この方法で L424，H424 の材齢 182 日までのフライアッシュ反応率を調査した結果、材齢 91 日以降、フライアッシュのポゾラン反応はほとんど進行していないことがわかった。

5.2.3 まとめ

研究課題ごとに本年度の研究成果をまとめ，今後の見通しや課題もあわせて以下に示す。

(1)OPC 硬化体の海水系地下水影響に関する検討及び熱力学データの調査

a.研究成果のまとめ

・ハイドロガーネット＋ポルトランダイト混合物を $0.6mol/dm^3$-NaCl 水溶液に浸漬した結果，浸漬液の液相 pH は浸漬 50 日でポルトランダイト平衡の pH12.6 を上回る 13.0 となり，180 日経過後には 13.5 を示した。また 360 日まで 13.5 で一定の値となったことから，浸漬溶液の pH は平衡に達したものと思われた。浸漬後の固相および液相の分析結果，マテリアルバランスの算出結果及び化学平衡シミュレーションの結果から，フリーデル氏塩の生成による pH 上昇機構としては，以下の反応式 5.2.2-3 式によるものと確認された。

$$Ca(OH)_2 + 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 2Na^+ + 2Cl^- + 4H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O + 2Na^+ + 2OH^- \quad (5.2.2\text{-}3)$$

・フリーデル氏塩の生成には，アルミネート系水和物が不可欠であることから,ハイドロガーネット以外のアルミネート系水和物で pH 上昇の可能性を検討した結果，C_4AH_{13} においても同様の反応により pH 上昇の可能性が示唆された。
・OPC 水和物をイオン交換水及び 0.6mol/dm^3-NaCl 水溶液に浸漬した場合，液相の pH は，0.6mol/dm^3-NaCl 水溶液では 70 日経過時点で約 12.8 となり，イオン交換水浸漬時の 12.6 に対して 0.2 程度ではあるが高い値を示した。また固相中の炭酸型 AFm がフリーデル氏塩に置き換わっていることが確認され，これらのことから OPC ペースト硬化体を塩化ナトリウム溶液に浸漬した場合についても，フリーデル氏塩の生成によって pH 上昇する可能性が示唆された。しかし OPC 水和物とイオン交換水及び 0.6mol/dm^3-NaCl 水溶液の実験による液相 pH の測定結果と「PHREEQC」及び「JNC-TDB.TRU」を用いた化学平衡計算の結果を比較すると，計算結果では 13.1 と算定されており，実験値 12.8 よりも高い値が示す結果となった。実験での反応はほぼ平衡に達していることから，現在の解析条件では，pH を高 pH 側に評価する可能性が示唆された。

b.今後の見通し・課題
・上記に示すように，本報で実施した化学平衡計算における解析条件では，pH を高 pH 側に評価する可能性が示唆されている。従って，初期水和物の設定方法や解析で取り扱う化学反応スキーム等の解析条件を改良して，より精度よく解析できるように検討を進める。

(2)HFSC 系材料の水和進行度の分析
a.研究成果のまとめ
・HFSC は，構成材料中の OPC の割合によって，水和初期のポゾラン物質の反応速度が異なり，OPC の割合が少ない L226 では材齢 28 日以降，OPC の割合が多い H424 及び L424 では材齢 91 日以降で反応が緩慢となることが確認された。
・また HFSC 水和物を微粉化して再浸漬をすると，ポゾラン反応が進行することによって生じたと思われる浸漬液の組成変化が確認された。このことから HFSC の水和反応が進行すると，シリカフュームやフライアッシュ表面に析出したと思われる水和物が，シリカフューム及びフライアッシュのポゾラン反応の進行を妨げるため，水和反応が時間の経過と共に徐々に緩慢になると考えられる。
・また HFSC の水和反応モデルを構築する上で，フライアッシュとシリカフュームによるポゾラン反応速度をそれぞれ把握する必要があるため，フライアッシュ反応率を単独で算出する方法を既往の知見に基づき検討し，酸溶解処理による方法を提案した。この方法で L424 及び H424 の材齢 182 日までのフライアッシュ反応率を調査した結果，材齢 91 日以降，フライアッシュのポゾラン反応はほとんど進行していないことがわかった。

b.今後の見通し・課題
・本報では既往の文献からフライアッシュの反応率の算出方法を組み立てたが，今後は不溶残分の化学組成を調査し，Al_2O_3 量の溶出量と固相含有量とのマテリアルバランスを確認して，精度を高めることが望ましい。
・フライアッシュ，シリカフュームについて，個別に水和反応速度（式）を算出し，HFSC の水和反応過程を明確にして，HFSC の水和モデルを構築する必要がある。

5.3 高アルカリ性環境における緩衝材の長期挙動（化学）

5.3.1 はじめに

TRU 廃棄物の地層処分に対する性能評価において，放射線量を支配するのは長寿命核種であり可溶性で収着性に乏しい I-129 及び C-14 等である。このような核種には，処分施設の人工バリア材料や周辺母岩への収着による移行遅延があまり期待できないため，処分施設を通過する地下水流動を制限することにより廃棄体から周囲への核種移行率を低減する水理バリア機能が重要となる。人工バリアにおいては,低透水性で可塑性・自己修復性に優れるベントナイトを利用した緩衝材層にこの水理バリア機能が期待される。また，TRU 廃棄物は，HLW に比較して廃棄物量は格段に多くまた発熱率は小さいため，これらを地層処分する場合には大断面坑道に集積配置することが合理的である。そのような大断面坑道からなる処分施設を建設するためには，坑道を支持するための支保工や，廃棄体を集積するための鉄筋コンクリートの躯体などにセメント系材料を用いることが必要となる。セメント系材料は，また，TRU 廃棄体の固化マトリックスとして最も多く使われる。こうして，TRU 廃棄物の地層処分では，緩衝材と多量のセメント系材料からなる人工バリアシステム（以下,「B-C システム」と記す）が構成され，B-C システムでは，ベントナイトとセメント系材料とが近接して設置されることとなる。

一方，ベントナイトとセメント系材料とは熱力学的に安定に共存することはできない。このことは，これら材料の間で地下水を介した化学反応による相互作用が生じることを意味する。相互作用による化学的事象は，材料の強度や可塑性の変化といった力学的事象や透水性の変化といった物質輸送事象に影響し，力学的事象もまた密度変化や間隙率の変化を引き起こすことで物質輸送事象に影響する。したがって，TRU 廃棄物の地層処分に対する性能評価では，B-C システムの長期挙動を評価し，核種移行解析の場の経時変化として考慮する必要がある（図 5.3.1-1)。

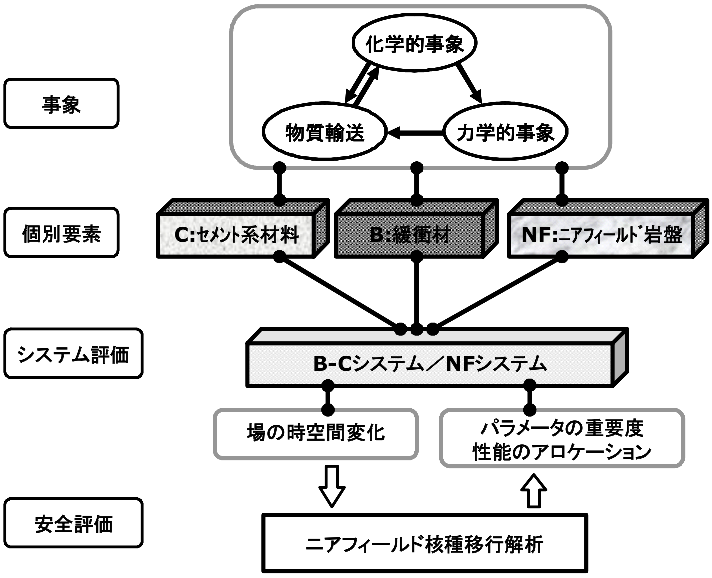


図 5.3.1-1　B-C システムの評価と安全評価との関係についての概念

しかしながら，B-C システムは化学・力学・物質輸送に跨る複雑な連成現象であり，その動的挙動を予測することは容易ではない。このような連成現象を記述する方程式は，パラメータの乗除が含まれることにより非線形となる。このことは，例えば，化学反応と物質輸送を別々に解析しても，そこに非線形の連成が生じる場合には，正しい解が得られないことを意味する。さらに，B-C システムの長期挙動については，構成要素の鉱物学的変化，反応速度，境界条件の変化や不

均一性，そして変質の程度と物質輸送パラメータとの関係などについて，知識の欠如や情報の不完全性に由来する不確実性がある。すなわち，B-C システムの長期挙動評価とは，非線形の連成方程式を前述の不確実性の制約のもとで解いていくことであり，システムの唯一の将来挙動を言い当てることは困難である。このため，TRU-2 では B-C システム長期挙動として取り得る範囲を評価することとした。この時点での評価結果としては，ある環境条件の下では人工バリアの水理バリア機能が 10 万年程度維持される可能性があることを示した。一方，不確実性を伴う情報を悲観的に取扱った場合には，そのバリア機能は数千年で失われるというという解析結果となり，この可能性は低いと考えられるが否定はできないということも同時に示さざるを得なかった。

この様に，B-C システムにおける緩衝材の長期挙動については十分に理解されていない点も多く，世界的にもまだオープンクエスッションである。したがって，(1)評価をより現実的なものとし，信頼性を向上させるための更なる現象理解と評価手法の改良，(2)処分場候補地が決まっていない現時点では，多様な環境条件への対処が必要である。さらに，本研究により構築される知見と手法による評価結果を核種移行解析に反映させ，その応答を調べることにより，人工バリアシステムの合理化や高度化を図ることができると考えられる。このような状況の中，当面 5 年程度を視野に研究開発課題と機関ごとの分担を示した全体マップの中でも，緩衝材の化学的変質，力学挙動・物質移動特性変化に関しては，(1)現実的評価を行うための鉱物の熱力学データや変質モデルなどに関する基盤整備，(2)多様な環境条件に対するデータ整備および評価手法の高度化という課題に注力する必要があるとしている。これらの課題について，力学挙動との連成については別項で示すこととし，本項では化学・物質移動に係る研究内容を記す。

5.3.2 計画の概要

水理バリア機能を期待する緩衝材には，低透水性で可塑性・自己修復性に優れるベントナイトを利用する。ベントナイトのこの有利な特徴は，膨潤性鉱物であるスメクタイトを高い割合で含むことによるものであり，緩衝材の透水係数や拡散係数といった物質移動特性はある一定の範囲内でスメクタイトゲル密度（単位体積当りのスメクタイト重量／単位体積当りのスメクタイトおよび間隙部の体積）と相関を示すことが知られており，緩衝材中の物質移動パラメータはスメクタイトゲル密度の関数として定式化されている。高アルカリ性環境では緩衝材に含まれるスメクタイトやカルセドニなどの溶解とそれに付随する二次固相の沈殿といった化学反応が生じる。こうした過程が持続すると緩衝材の鉱物組成が変化し，それに伴いスメクタイトゲル密度が変化する。これにより緩衝材の物質移動特性も変化する可能性がある。一方，物質移動特性の変化は，反応物質の供給・消費を介して化学反応と相互に影響し合う。例えば，変質過程においてスメクタイトゲル密度が低下する場合，物質移動特性変化と連動してスメクタイトゲル密度低下を引き起こす反応が加速される可能性があり，逆に，間隙閉塞に向かう場合には反応の自己抑制が機能するといった異なる現象が起こりえる。この現象は，溶解速度と二次固相の生成速度および関係する元素（イオン）の拡散や移流による系内外の移動速度とのバランスによってコントロールされると考えられる。したがって，B-C システムの長期挙動を分析するためには，溶解速度，生成速度，移動速度のそれぞれについて長期挙動解析に用いるためのモデルが求められる。しかしながら，スメクタイトや二次固相について，溶解・生成速度および関連する熱力学特性についての知見は不足しており，このことが長期挙動評価の不確実性の主な原因となっている。そこで本研究では B-C システムの長期挙動評価の不確実性を低減し，より現実的な評価とするために，溶解速度，生成速度に関する次の研究項目に取り組む。そして，B-C システムの長期挙動評価と安全評価との応答を介して，重要パラメータを見極め研究に反映するとともに，人工バリアシステムに求められる機能を確認し，課題の達成度を確認していくこととした（図 5.3.2-1)。

研究項目 I. 基礎的な知見の蓄積

・溶解・生成速度： スメクタイトおよび二次固相に対する溶解・生成速度のデータ取得，理論構築とモデル化，ならびに高アルカリ条件，高飽和度，高圧密条件（狭隘間隙），多様な地質環境条件（共存イオン濃度，イオン強度）への適用性評価

・熱力学データ： 高アルカリ条件での溶存化学種，ならびにスメクタイトおよび二次固相の熱力学データについての推定モデルおよび実験データの信頼性評価，データ取得。

・シナリオ構築： 上二項のような演繹的な手法に加えて，帰納的な手段として天然事例などの情報から多様な環境での鉱物変遷シナリオをまとめる。

研究項目 II. バリアシステムへの展開

・個別モデル・データを連成させることで複雑なシステムの挙動を適切に評価することができるのかという事柄についての実験データ取得，実験データを利用することによる確証を行う。

研究項目 III. 長期時空間への展開

・個別モデル，システム評価モデルを利用することにより現実的な環境，時空間におけるシステムの挙動を適切に評価することができるのかという事柄について，天然事例との整合性の確認，天然事例の傍証を利用することによる確証を行う。

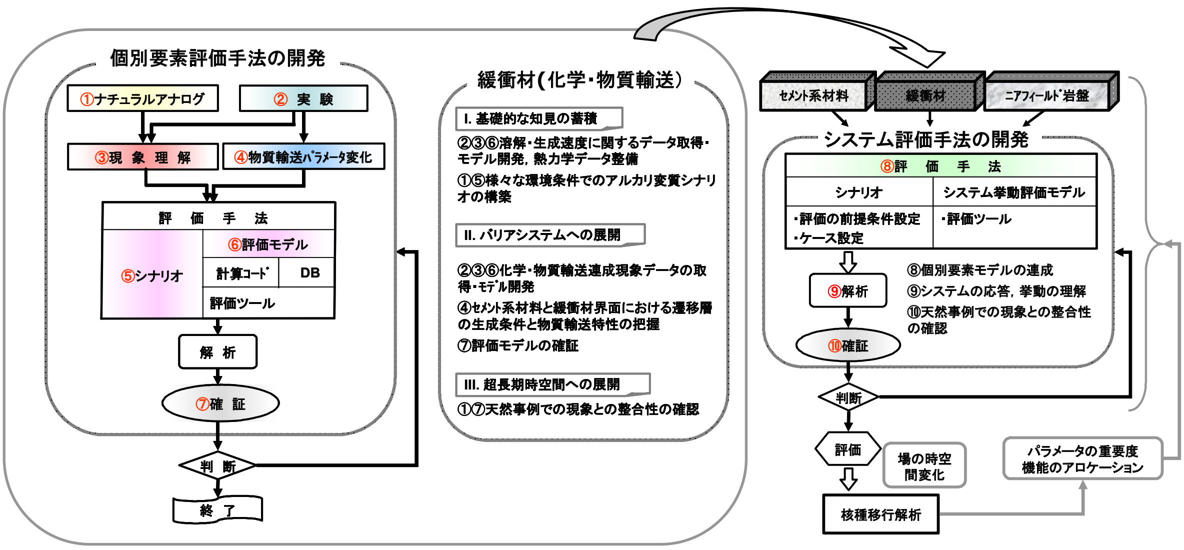


図 5.3.2-1 研究の進め方

(左から，B-C システムの個別要素に対する評価手法開発フロー，個別要素としての緩衝材の化学・物質輸送に関する研究項目，B-C システム評価手法開発フロー)

なお，緩衝材中の物質移動速度は，低透水性が保たれている間は見かけの拡散係数，あるいは収着分配係数，間隙率および実効拡散係数によって決定される。このようなパラメータの取得およびモデル化については多くの研究事例によって既成されており，スメクタイトの溶解に関係する OH^- の実効拡散係数（Nakayama et al.，2004）も取得されている。Si，Al 等に関する知見は殆どないが，当面は化学的アナログなどを利用して前述のデータを利用して対処することとし,上述の化学反応・物質移動連成系でのデータ・モデルの確証という作業の中で検討していくこととする。

5.3.3 成果の概要

本年度は，研究項目 I では速度データ・熱力学データに関する文献調査とデータ取得，研究項目 II では連成系でのデータ取得, 研究項目 III では天然事例の調査と解析手法の開発に着手した。

(1)スメクタイトの溶解・二次固相の生成速度

a.スメクタイトの溶解速度

(a)溶解速度モデルに関する文献調査

鉱物の溶解速度は，反応の温度，反応溶液の pH，イオン強度，溶存化学種による触媒・抑制効果，飽和度により影響を受けることが知られており,一般的に次の式で表される（例えば，Lasaga, 1998）。以下，式の各項の標記は Lasaga（1998）に従うものとする。

$$Rate = -k\, Sr\, e^{-\frac{Ea}{RT}}\, (a_{H^+})^{nH^+} \prod_i (a_i^{\ ni})\, g(I)\, f(\Delta Gr) \qquad (5.3.3\text{-}1)$$

本年度は，まず，スメクタイトの溶解速度への温度や pH の影響に関する既存の報告について調査を行った。対象をフィロ珪酸塩に広げると，反応温度と pH を包括的に検討して定式化しているものに，Huertas et al.（2001），Kohler et al.（2003），Sato et al.（2004），Lowson et al.（2005），Kuwahara（2006），Sánchez et al.（2006）などがある。これら報告において，反応溶液の pH が溶解速度の影響因子であることは共通しており，アルカリ領域で pH が上昇するにつれて溶解速度の上昇がみられる。Sato et al.(2004)では，OH^-の吸着現象を溶解反応の触媒効果とみなし，溶解速度を 2 種類のサイトへの OH^-のラングミュア型吸着等温式で表すことに成功している。

一方，これら報告において溶解速度の絶対値には，同じ温度条件で比較しても例えば 2 桁程度あるいはそれ以上の差がみられる。このことは，温度や pH 以外の因子の影響によるものと考えられる。素過程の反応速度に対する化学親和度の影響は遷移状態理論（TST）によって説明される（Lasaga,1998）が，多段階の過程を内包する鉱物の正味の溶解速度に対する化学親和度の影響はより複雑である。例えば，Cama et al.（2000），Metz et al.（2002）では，溶液条件をパラメータとしてスメクタイトの正味の溶解速度をそれぞれ pH8.8（80℃），pH3（50℃）で求め，5.3.3-2 式のように総括反応の化学親和度（ΔGr）に対する非線形の経験式を提案した。また，溶解速度の遅いシリカ，ギブサイト，曹長石の溶解キネティクスを取り扱う場合も非線形の経験式で実験結果を説明することのほうが多い。例えば，ギブサイトの正味の溶解速度（pH8.8，80℃）についてはBursh et al.（1993）によって次の二つの並列反応の和で表した経験式（5.3.3-3 式）が得られている。

$$Rate = -k\, Sr\left[1-\exp\left\{m\left(\frac{\Delta Gr}{RT}\right)^{n}\right\}\right] \qquad (5.3.3\text{-}2)$$

$$Rate = -k_1\left[1-\exp\left\{-m\left(\frac{|\Delta Gr|}{RT}\right)^{n_1}\right\}\right] - k_2\left[1-\exp\left\{-\frac{|\Delta Gr|}{RT}\right\}\right]^{n_2} \qquad (5.3.3\text{-}3)$$

これらの経験式は，TST では説明することのできない，飽和から離れた条件でも溶解が抑制される現象を表現するために，n や n1 などのフィッティングパラメータを付加したものである。このパラメータについての物理的な意味は解っておらず，従って異なる条件への適用性という点で

不明である。一方，同じフィロ珪酸塩であるカオリナイトや白雲母を含む種々のアルミノ珪酸塩鉱物の溶解反応について，別のモデルが提案されている。Oelker et al.（1994）によると，弱い Al-O 間の結合と強い Si-O 間の結合の分離を必要とするアルミノ珪酸塩鉱物の複雑な溶解挙動は，単純な酸化物等とは異なり，H^+，OH^-あるいは H_2O の吸着を前提とした素過程だけによっては説明できないとしている。Oelker et al.（1994），Devidal et al.（1997）では，カオリナイト（pH2，6.8，7.8，150℃）や曹長石（pH9，150℃）の平衡から離れた系での溶解反応について，同じ化学親和度であっても Al と Si の濃度比が異なる場合には溶解速度が顕著に異なるというデータを用いて，アルミノ珪酸塩鉱物の溶解反応のメカニズムを次ぎのように仮定した。すなわち，カオリナイトの場合，酸性領域では H^+の結晶端面への吸着と Al-O-Si 結合の破壊を含む Al^{3+}と H_2O の脱離という可逆交換反応が生じ，それによって Al が不足しており Si に富んだ前駆活性化複合体（Precursor Activated Complex: PAC）が形成される。そして，この PAC の分解過程が溶解反応の律速段階であるという。この場合，溶解反応の正の方向の速度式（r_+），および正味の溶解速度（R）は次のように表される。

$$R = r_+\left[1-\exp\left\{\frac{|\Delta Gr|}{\sigma RT}\right\}\right],\qquad r_+ = k_+\frac{\left\{\dfrac{K^*(a_{H^+})^3}{(a_{Al^{3+}})}\right\}}{\left\{1+\dfrac{K^*(a_{H^+})^3}{(a_{Al^{3+}})}\right\}} \tag{5.3.3-4}$$

ここで，可逆交換反応の平衡定数を K^*，PAC の濃度（モル分率）をラングミュア型の吸着等温式の被覆率として表し，r_+は PAC 濃度と速度定数 k_+の積である（ただし，Devidal et al.，1997 では活量係数の補正が必要であることを述べている）。同じくカオリナイトについて，アルカリ領域においては， Si の吸着を考慮した 3 段階の反応，すなわち OH^-と H_2O の結晶端面への吸着と Al-O-Si 結合の破壊を含む $Al(OH)_4^-$の脱離という可逆交換反応，それによる Si-O-Si 結合を含むシロクサン表面グループの形成，そして H_2O が吸着しシロクサン表面グループが decondensation（Devidal et al.,1997 の引用）されることにより PAC が形成されるという。ここでも，この PAC の分解過程が溶解反応の律速段階である。3 段階の反応を仮定するため，アルカリ領域における溶解反応の速度式は Si の活量を含むより複雑な式となる。一方，Oelker et al（2000）は，溶解過程における素反応について，酸性領域では四面体の Al-O 結合の破壊も八面体の Al-O 結合の破壊も Si-O 結合の破壊よりも速いが，アルカリ領域では八面体の Al-O 結合の破壊がシリカのそれよりも遅くなることを指摘し，Al を含む結晶単位の構造よって溶解メカニズムの pH 依存性が異なるとした。このことは，Al が主に八面体に属するスメクタイトやカオリナイトと，Al が四面体にも八面対にも属する雲母類，そして Al 四面体で構成される長石類とでは溶解メカニズムが異なる可能性を示唆している。さらに，アルカリ領域でのクオーツやカリ長石の溶解において，イオン強度や溶液中のアルカリ，アルカリ土類金属イオン濃度への依存性が確認されている。この現象について,表面シラノール基に Na^+などが吸着することにより，近傍のシロクサン表面グループに対して水を接近しやすくして溶解を加速するという考察がされている（Dove and Crerar, 1990）。したがって，同じ Si 四面体を含むフィロ珪酸塩鉱物の Si-O 結合の破壊に対してもこれらが関与する可能性もある。このように，溶解反応過程として触媒・抑制効果を示す影響因子の吸着を考慮し，続いて起こる過程あるいはその次の仮定を律速段階と仮定し，溶解速度を触媒・抑制因子の吸着等温式で表すというモデルは，Ganor and Lasaga（1998）によってもカオリナイト，曹長石，カリ長石で試されている。そこでは，同じサイトへ触媒，抑制のそれぞれの影響因子が競合して吸着する（どちらかしか吸着できず，ラングミュア型の吸着等温式は両者の合計の最大被覆率で

表す）モデルと，両者が同じサイトへ同時に吸着することでき各々独自の最大被覆率を与えるモデルとを比較し，後者の方がより正確に実験データを説明できることを示した。

以上のように，いくつかの珪酸アルミン酸鉱物の溶解反応について，素反応あるいはその連続による律速過程を考慮した溶解速度モデルと，他方，統計的な過程，すなわち多原子団の化学反応を考慮し化学親和度依存性として表した溶解速度モデルが提唱されている。これらはスメクタイトの溶解反応をモデル化する上で直接的あるいは間接的に有用な知見である。しかしながら，アルカリ領域におけるスメクタイトの溶解反応については，唯一の pH8.8 でのデータ（Cama et al., 2000）を除いては，触媒・抑制因子の効果や化学親和度依存性に関する実験データは殆どない。実際の B-C システムを想定すると，極めて固液比の高い状態であり，溶解反応に伴い溶存化学種濃度がある程度上昇すると考えられる。したがって，スメクタイトの溶解反応についての触媒・抑制因子の効果や化学親和度依存性などの知見は重要であり，今後これらの因子に着目したデータ取得，現象理解およびモデル化を試みる。

(b)データ取得およびモデル化

本研究では，高アルカリ性領域かつ飽和状態あるいは触媒・抑制影響因子濃度の高い条件，固液比の高い条件下での溶解速度データを取得する。本年度は，溶存 Si 濃度や Al 濃度を変数としたスメクタイトのフロースルー式溶解実験を行った。

a)実験手法

山形県月布産ベントナイトから精製したスメクタイト（クニピア-P®，クニミネ工業）を出発試料として用いた。溶液条件は 0.3mol/dm^3-NaOH とし，固液比は 1 g l^{-1}，温度は 70℃とした。インプット溶液として，Si 濃度を 0.05，0.1，0.5，1，5，10mmol/dm^3，あるいは Al 濃度を 0.1，0.5，1m mol/dm^3，あるいは Si 濃度と Al 濃度を各 1mmol/dm^3 に調整した。攪拌反応容器（体積 0.12dm^3）を恒温槽に浸し，流速はペリスタリックポンプによって 0.2ml/min に制御した（この流速の場合，反応溶液の滞留時間は 10 時間となる）。反応時間は 6，12，18，24，36，48 時間以降 24 時間おきに最大 336 時間（14 日間）まで行った。反応溶液は，高純度窒素ガスを用いて窒素雰囲気下に保たれたグローブボックス内にて製作，保存，回収した。回収した溶液については，分光光度計を用いてモリブデンブルー法により Si 濃度を，ICP-MS により Al 濃度を測定した。溶解実験後の固相試料は遠心分離器を用いて回収した後，X 線回折分析（XRD）及び原子間力顕微鏡（AFM）を用いた粒子観察を行った。XRD 測定試料は，試料 10mg を少量の水で分散させた後，エチレングリコールを一滴加え混ぜ合わせ，スライドガラスに均一に塗布して乾燥させて作成した。AFM 測定試料は，試料 10mg に脱イオン水を加えて 0.1dm^3 の分散液とし，30 分間超音波洗浄器により分散させた後，分散液を白雲母板（8mm×8m）上に 40mm^3 滴下し，20 分後に余分な懸濁液をろ紙で吸い取り室温で風乾させることにより作成した。観察は室温（22℃）で Si_3N_4 のピラミット型カンチレバーを用いたコンタクトモードで行った。

b)実験結果

XRD では，溶解実験後の全ての試料について二次固相の生成は認められなかった。AFM 観察では，48 時間経過した後の 250 個の粒子について，また 288 時間あるいは 336 時間経過した後の 100 個以上の粒子について，基底面積，円周および粒子厚を測定した。観察された粒子のほとんどは粒子厚約 15nm であった。スメクタイト粒子は 2：1 層の構造単位でおよそ 0.955nm であり，雲母基盤と粒子の間に 1 分子層の層間水が形成されているものと推測される。48 時間後と 288 時間あるいは 336 時間後の粒子の基底面積の差から，以下の式に基づいて溶解速度の算出を行った。

$$Rate\,[\mathrm{mol\ m^{-2}\ s^{-1}}] = -\frac{\mathrm{d_{BSA}}}{\mathrm{U_{mont}}}\cdot N\cdot A \qquad (5.3.3\text{-}5)$$

ここで，d_{BSA} は底面積の変化量，U_{mont} はスメクタイトの単位胞の（001）面の面積（$0.46nm^2$），N はアボガドロ定数, A は反応表面積である。A の反応表面積には粒子端面積を用いた。Yokoyama et al.（2005）によると，アルカリ環境下でのスメクタイトの溶解に寄与する反応表面は粒子端面であり，溶解速度の算出には粒子端面積を用いることの重要性が指摘されている。粒子端面積は観察された粒子の円周に 0.955nm を乗じることで算出した。計算された 100 粒子以上の粒子端面積の平均値を溶解速度の算出に使用した。

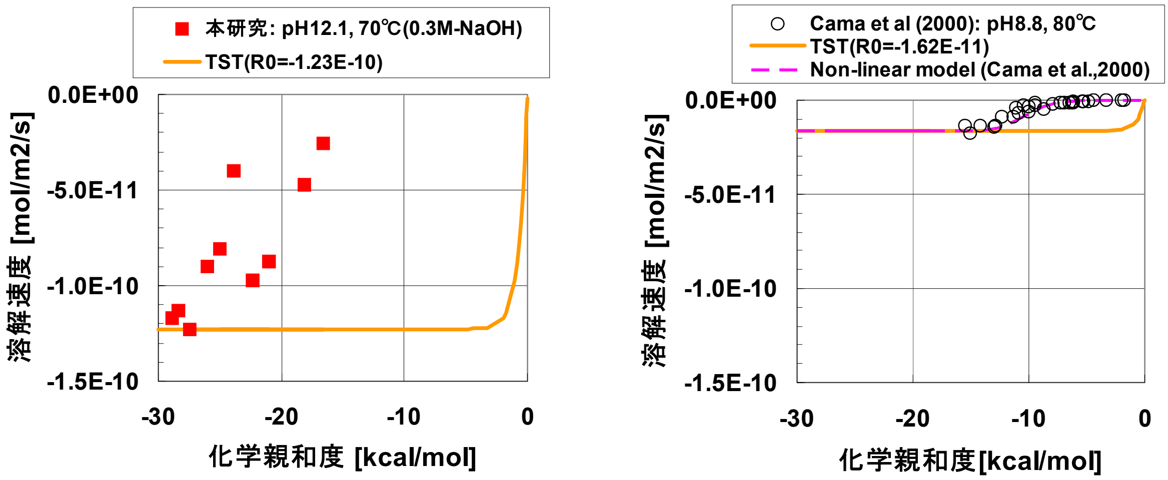


図 5.3.3-1 溶解速度の化学親和度依存性

凡例： 左図に本実験データ(■)を記した。右図には文献値(○, Cama et al.(2000), 80℃, pH8.8)を参考に記した(O_{10} 単位に補正した)。実線はそれぞれ平衡から離れた溶解速度に対する TST による化学親和度依存性を示したもので，右図の破線は Cama et al.(2000)の実験データに対するフィッティング式。

AFM 観察により算出された溶解速度と反応溶液濃度から算出した化学親和度との関係を図 5.3.3-1 に示す。測定値（左図，■）は，化学親和度が 0 に近づくほど溶解が抑制される傾向が認められた。また図 5.3.3-1 では，80℃，pH8.8 での既存の報告（Cama et al.，2000：右図，○）と本実験結果とを比較した。Cama et al.（2000）の溶解速度は，TST に従った化学親和度依存性（右図，実線）では説明できず，非線形の化学親和度依存性（右図，破線）を示す。本測定値と化学親和度との関係も，同様に，TST に従った化学親和度依存性（左図，実線）では説明できないものであった。そして，TST に従った化学親和度依存性曲線と溶解速度との乖離は，Cama et al.（2000）と比べて，化学親和度が 0 からより離れた条件で生じることがわかった。このことは，高アルカリ条件でのスメクタイトの溶解速度は，pH が高いために絶対値としては pH8.8（80℃）での速度よりも大きいものの，それと比べてより広い範囲の化学親和度で飽和度あるいは抑制影響因子濃度などの影響を受けることを示唆している。今後，飽和度あるいは触媒・抑制影響因子濃度の影響に関するデータを蓄積し，モデル化へ反映していく予定である。

なお，溶液濃度測定結果から，全ての条件において実験初期に反応後の溶液の Si 濃度や Al 濃度が高く，一定時間経過した後では，それぞれが定常状態へと移行しているように観察された。また，反応前の溶液に Si を添加した実験では，その濃度が高いほど，実験初期での反応後 Al 濃度の上昇が抑えられたのに対し，反応前溶液に Al を添加した実験では，逆に Al の添加濃度が高いほど実験初期での反応後 Si 濃度の上昇が促進されていた。さらに，どちらの場合も定常状態では，反応前溶液の Al 濃度に関わらずに反応後 Si 濃度は一定に，また反応前溶液の Si 濃度に関わ

らずに反応後 Al 濃度は一定の値に収束していく傾向が認められた。さらに，定常状態での反応後の Si，Al 濃度が反応前のそれよりも下回っている場合があった。このような溶液濃度変化の様子についてはまだよく理解できていない。実験初期に一時的な溶液濃度が上昇することは多く報告されており，これは，試料に含まれる比表面積の大きな微少な粒子や結晶学的に溶解しやすい面の急速な溶解や非化学量論的な溶解などが理由として考えられている（Blum and Stillings, 1995）。実験初期の様子はこのような理由と関係があると思われる。また，定常状態での濃度については，Si のポリマー化（Felmy et al.，2001 ; Einkenberg, 1990）や Al との錯体形成（Hummel et al.，2002），XRD では検出できない準安定な非晶質物質または微量の結晶質物質の生成などが関係している可能性がある。今後，溶存化学種の挙動や非晶質物質の生成に関する知見などの拡充を行う必要がある。

b.二次固相の生成速度

B-C システムで生じる可能性のある二次固相は，炭酸塩鉱物や水酸化物，そのほかゲルや非晶質固相など低温でも比較的速く生成するものと，沸石類，カリ長石，粘土鉱物類といった低温で生成するには時間を要する珪酸塩鉱物が含まれる。珪酸塩鉱物の生成速度に関するデータは限られており，ここでは，生成速度に関する一般的な概念，理論およびモデルの文献調査，既報のゼオライトの速度データを例題としたモデル試解析とそのためのコード改良を行った。

(a)核生成・成長速度モデルに関する文献調査

珪酸塩鉱物のような難溶性鉱物と水相との相互作用は，一般的に表面過程律速よって説明される（Lasaga，1998 ; Nielsen，1986)。すなわち，水相からの輸送過程を経て表面に到達した反応物質の脱水と吸着，表面拡散，ステップに沿った拡散，キンクでの結晶への組み込みという過程を通して結晶が成長する。最もよく知られている結晶成長理論（BCF メカニズム）に従えば，結晶は表面のらせん転移を起点として現れるステップに沿ってらせん状に成長し，その成長速度は平衡に近い系では化学親和度の 2 次の関数となり，平衡から離れた条件では線形に近似できる。単純な無機塩の多くは，生成速度が化学親和度の非線形の関数として以下の経験式によって与えられる（Steefel and Cappellen，1990）。

$$Rate = -k\,Sr\left[1-\exp\left\{m\left(\frac{\Delta Gr}{RT}\right)\right\}\right]^{n} \qquad (5.3.3\text{-}6)$$

ここで，BCF メカニズムに従う場合に n=2 であり，m はステップに沿った成長サイトにとりこまれる鉱物単位胞当たりのイオン数の逆数である。ただし，ほとんどの珪酸塩鉱物について m や n は知られていない。また，既存の研究からは，例えば核生成速度と結晶成長速度にそれぞれ pH 依存性があることが示されている（Hayhurst and Sand，1977 など）が，このような pH 依存性や他の抑制・触媒影響因子などに関する知見は溶解速度研究に比べてはるかに少ない。

一方，天然事例などのスケールでは，低温で進行する鉱物の生成の様子はオストワルド段階則に従うということが知られている。すなわち，系のエネルギー変化を最小とするような準安定な中間生成物が生成し，その後安定相に変化して熱力学的に安定な状態へ近づいていくという傾向がみられる。Steefel and Cappellen（1990）この現象を次のように説明している。安定相に比べて，より溶けやすい相（準安定相）の界面エネルギーがより低いため，過飽和度があるレベル（準安定相の核形成に対しての臨界過飽和度）に達したときにより速く核生成が生じることから始まり，より界面エネルギーが高く，核生成にはより高い臨界過飽和度を必要とする安定相は直接核生成することができず，先に生じた準安定相を前駆体としその表面を利用することで成長が可能とな

る。安定相の表面積が増加し溶液濃度をコントロールするまで成長すると，準安定相に対しては未飽和な系となり準安定相の溶解が生じる。そして，核生成と成長による表面の増大とは逆に，オストワルド熟成とよばれる過程では，結晶の表面エネルギーを最少化し粒子数を減少させる。そこでは,大きな比表面積をもつ小さな粒子が溶解し，大きな粒子が成長するため，結晶サイズ分布に時間変化が生じる。Steefel and Cappellen（1990）は，この核生成，前駆体（準安定相）と安定相の競合, オストワルド熟成という過程を地球化学計算的に表現するための速度モデルとして，核が成長するための臨界半径，界面エネルギー，飽和度などを用いることによって結晶サイズ分布の時間変化を計算する方程式を導出し，それによって反応表面積 *Sr* を決定し，5.3.3-6 式と組み合わせて用いることを提案している。このアプローチには，界面エネルギーなど知られていない多くのパラメータに対する仮定が必要となるが，ある仮定の下でハロイサイトとカオリナイトの成長の様子をシミュレーションし，それによって花崗岩の風化の様子を半定量的に説明できることを示した。珪酸塩鉱物の生成速度のように利用できるデータが限られている現時点では，このようなアプローチを適用するためのパラメータ整備や計算コードを準備し，B-C 相互作用において想定される反応に適用していくことも一つの有効な手段であると考える。そこで，B-C 相互作用で生じる可能性の高いゼオライトに関する既存のデータを利用して，このアプローチの適用を試みた。

(b)モデルの試解析

ゼオライトの成長は，一般的にオストワルド段階則に沿って進行することが知られている（Dibble and Tiller，1981 など)。海底堆積物や塩・アルカリ湖の堆積物における鉱物の時間・空間分布からは，フィリップサイトがクリノタイロライトの前駆体として，あるいはこれらがアナルサイムの前駆体として振舞うことが示されている（Hay,1966; Iijima and Hay，1968)。Wilkin and Barnes（1998）は，125～225℃，pH9.2～10.7 の実験条件で，クノタイロライトを前駆体とした時のアナルサイムの核生成・結晶成長を観察した。そこでは，150℃以上において，クリノタイロライトの溶解→アナルサイムの均一核生成→結晶成長という進展が生じ，前駆体表面を直接利用して生じる前駆体（準安定相）と安定相の競合は生じなかった。この Wilkin and Barnes（1998）のデータに対して，核生成とオストワルド熟成の過程についての Steefel and Cappellen（1990）のモデルを適用してみることとし，既存のマルチフィジクスコンパートメントモデルツールにモデルを組み込んだ QPAC 改良版(Benbow and Robinson，2006)を開発した。データの存在しないアナルサイムの界面エネルギーや前駆体の実験温度での溶解速度などは, 175℃でのある実験データへのフィッティングにより推定した。これを用いて，同様の実験条件の複数の実験結果に対するアナルサイム生成量とその粒子サイズ分布の時間変化をシミュレーションした。

図 5.3.3-2，5.3.3-3 に，界面エネルギーなどのフィッティングに用いた実験に対する解析結果を示す。総重量に対するアナルサイムの重量率（wt%），平均粒子サイズ（μm）の時間変化をよく再現することができたが，粒子数（logN）は実験結果よりも 2 桁多く見積もる結果となった。他の条件に対するシミュレーション結果も同様の傾向であるか，重量率をより多く見積もる結果となった。この結果は,高温での実験結果の再現性そのものに大きなばらつきがあることからすると，モデルの適用性を否定するものではない。今後，実験手法を工夫することで，より適切にモデルをテストしていくことが可能であると考える。また，現時点での QPAC 改良版は輸送を解くことができないため,ここではバッチ系のデータを対象としたが，このような系では反応が定常ではなく，厳密には解析パラメータの時間変化などを必要とすることから解析が困難になったものと考えられる。したがって，輸送を解けるようなコード開発を行い，フロースルー実験などを対象に

モデルをテストしていくことも有効であると考える。

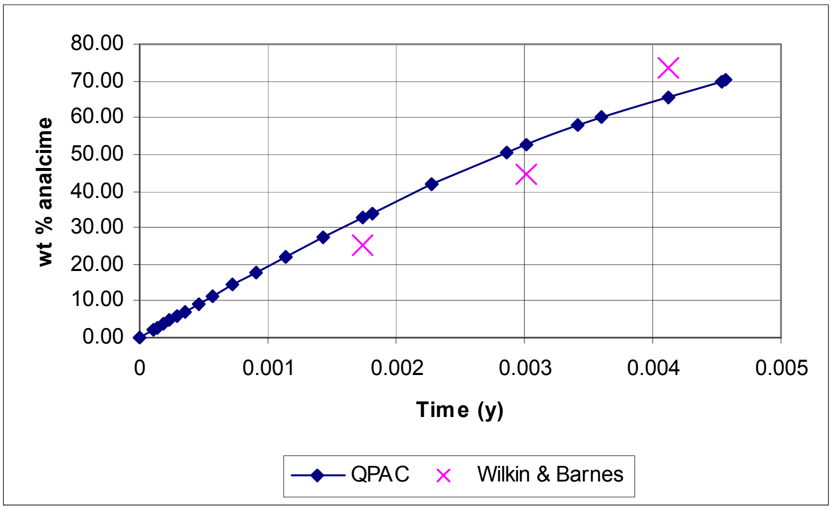
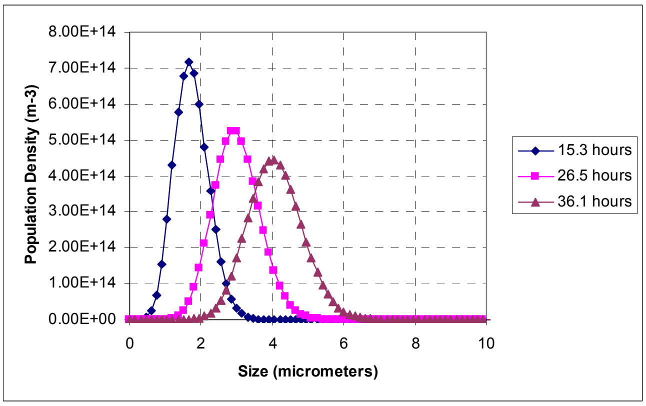


図 5.3.3-2　総重量に対するアナルサイムの割合の時間変化についてのフィッティング結果



Time (h)	Mode (μm)		log N	
	W&B	QPAC	W&B	QPAC
15.3	2	1.7	13.49	15.76
26.5	3	2.9	13.54	15.75
36.1	4	4.1	13.45	15.75

図 5.3.3-3 アナルサイム粒子サイズ分布の時間変化と解析結果の比較

(2)熱力学データ

B-C 相互作用において重要となる熱力学データとして，TRU-2 では主にセメント鉱物と潜在的二次固相であるゼオライトなどのギブス自由エネルギーあるいは溶解反応の平衡定数を整備し，既存の熱力学データベー（TDB）に取り込んだ（JNC-TDB.TRU，Arthur et al.，2005）。しかしながら，現在の JNC-TDB.TRU は温度補正ができないこと，高アルカリ条件に適用可能な溶存化学種を調査していないことなどに問題が残されている。また，スメクタイトなど粘土鉱物の熱力学データについても，従前より各機関の TDB で広く使われているデータを取り込んでいるもののその不確実性は大きい（Shibata，2005）。これらの問題点を解決すべく今後 B-C システムの長期挙動解析に適切な TDB を開発していくことが望ましい。

本年度は，B-C 相互作用で重要となる Si，Al の高アルカリ条件での溶存化学種の熱力学データに関する調査を行った。一般的に，アルカリ条件では，$Al(OH)_4^-$，$H_3SiO_4^-$，$H_2SiO_4^{2-}$といった加水

分解種が支配的であり，それらの熱力学特性値はほぼ一致したデータとして各機関の TDB に収録されている。Nagra/PSI TDB 01/01（Hummel et al.，2002）では，Al，Ca，Mg，Fe と Si の錯体形成について既存の実験報告をレビューした。その結果 $AlH_3SiO_4^{2+}$，$Al(OH)_3H_3SiO_4^-$，$Al(OH)_2SiO_2(OH)_2^-$，$CaH_3SiO_4^+$，$CaH_2SiO_3(aq)$，$MgH_3SiO_4^+$，$MgH_2SiO_3(aq)$の安定生成定数を取り込んでいる。$Al(OH)_3H_3SiO_4^-$の安定生成定数はアルカリ溶液での実験研究（Pokrovski et al., 1998）から得られたものであり，Pokrovski et al.（1998）によるとこの種の化学量論数は分子軌道法を用いた計算結果と整合的である。Tagirov et al.（2004）は，Al-B 錯体を検討する際に，この Pokrovski et al.（1998）のデータを用いて $Al(OH)_3H_3SiO_4^-$形成反応の熱力学特性値（ΔGr^0 = -21.56±0.29 kJ/mol, ΔHr^0 = -17.2±0.2 kJ/mol，ΔSr^0 = 14.7±0.6 K/mol/K）を導出している。Ca や Mg と Si の錯体の安定生成定数については，Santschi and Schindler（1974）の pH9 までの比較的希薄な Si 濃度に対して取得された実験結果から導出されたものであるが，この種について研究された例は他にはないことに留意すべきであると Hummel et al.（2002）は注意している。金属イオンと Si との錯体としては，他に Fe(Ⅲ)と Si の錯体，$FeSiO(OH)_3^{2+}$の報告があるが，これは pH4 以下の条件での実験結果であり，アルカリ領域での反応や安定性についての知見はない。

一方，高アルカリ領域で溶存シリカ濃度が高くなると，ポリメリックシリカが形成されることが知られている。Eikenberg（1990）によれば，pH13 以下であれば，90℃程度以上ではポリマー化は生じないが，低温では，溶存シリカ濃度が高くなると 4 量体までのポリマーが生成する。また, Na 濃度が 0.1mol/dm^3 を超える場合には高い温度でも Na-Si 錯体形成あるいは強い相互作用にある Na-Si イオンペアが生じる。OECD/NEA の TDB には，いくつかのポリメリックシリカの生成平衡定数が収められているが, Eikenberg（1990）によると, その適用範囲は限られており, pH10.5 を超える高アルカリ条件では SiO_2(am)の溶解度を説明することができない。その後，Felmy et al.（2001）は 25℃の条件において，高イオン強度，高溶存シリカ濃度(約 0.1mol/dm^3)，高 pH（約 12）での溶液を用いた ^{29}Si NMR 分光を行い，シリカが 2，3，4，6 量体として存在することを確認した。これらのデータと，量子力学計算から求めたパラメータを用いて分子動力学法により溶存シリカ化学種の構造を決定した。さらに，SiO_2(am)溶解度データを用いて溶存シリカ化学種のそれぞれの平衡定数，Pitzer イオン相互作用パラメータを導出した。Felmy et al.（2001）のモデルに従うと, B-C 相互作用においても 25℃ではポリメリックシリカが重要となることが示唆される。ただし，温度補正に関する情報は記されていない。

以上のように，高アルカリ条件での重要となるいくつかの溶存化学種の存在と一部データが存在していることがわかった。Felmy et al.（2001）のような分析技術と計算技術を組み合わせたアプローチは将来の TDB 開発に有用であると考えられる。今後，取り込むべき溶存化学種・鉱物の同定, 信頼性のあるデータの収集, 欠如するデータの取得・計算方法などを検討すると同時に, B-C システムの解析におけるインパクトを確認しながら TDB 開発を進めていく。

(3)連成系でのデータ取得

緩衝材のような高 S/L 比の条件では，比較的容易に溶存化学種濃度が高くなり二次固相が生成することが予想される。冒頭述べたように，この様子は，一次固相の溶解速度と二次固相の種類やその生成速度，系内外の移動速度のバランスによって左右される。例えば，スメクタイトの溶解速度が化学親和度に依存すると仮定し長期挙動を見積もる場合には，実際の高 S/L 比の条件では速度のバランスによってどの程度の化学親和度が達成され，どのように変化するのかを知っておく必要がある。このことは，速度に関する情報が十分に揃えば解析によって一義的に決まる可能性はあるが, 現時点では速度に関する情報は十分ではないことから経験的な情報が求められる。既存の実験では, 100℃を超える高温での加速実験によって直接アナルサイムなどの結晶が短時間

で生成・成長し出発物質に置き換わっていく様子を利用してスメクタイトの溶解速度やアナルサイムの生成速度に関する経験式を求めている（Sánchez et al.，2006 など）。これは，pH13 程度あるいはそれ以下で 100℃未満の条件では，出発物質の変化量が小さいことや，二次生成物が検出されないか定量できないことなどにより速度論的解釈が困難であるためである。しかしながら，低温の系では順安定相の生成が安定固相より先んじて生じるオストワルドの法則が重要となることから，安定固相が直接生成しやすい条件での変化とはメカニズムが異なる可能性がある。

本研究項目では，低温の反応では何が化学親和度をコントロールし，それに伴いどのようにスメクタイトが変質していくのかを理解するために，室温，50℃，70℃におけるバッチ式変質実験，圧縮体を用いた通水式変質実験，圧縮体を用いた拡散式変質実験を行うこととした。最初の系では，溶解と沈殿が同時に進行するバッチ系において，どの反応によってどの様な速度バランスが達成され，変化していくのかということを理解し，本研究項目(1)で提案される個々のモデルの確証を行うこと，2 番目の系ではこの速度モデルを，物質の移動速度を既知とした上で，より現実的な高 S/L 比の圧縮条件での適用可能性について，3 番目の系では，2 番目までの系を説明することに成功したモデルと拡散を合わせることによって複雑なシステムへの適用可能性についてテストすることとした。モデル化の観点から，系に含まれる元素種類をできるだけ単純な組成とするために，Na 型精製スメクタイトと 0.3mol/dm^3-NaOH 水溶液を用いることを実験条件とした。本年度は，低温での緩慢な変化を検出するための手法を検討しながら長期実験を現在進行させているところである。今後，それぞれの系でのスメクタイトの正味の溶解と二次固相の正味の生成に関するデータを取得する。

(4)長期天然事例との比較による検討

処分場の時空間スケール(処分施設の体系，万年規模の長期)において B-C システムがどのようにふるまうかということを直接実験で確認することは不可能である。この事柄については，最新のモデル・データを反映させた B-C システムの長期挙動解析を行い考察することと同時に，重要な反応，モデルやパラメータに焦点を当てたプロセスアナログという観点から長期天然事例との比較を行うことが有用である。ここでは，TRU-2 で行った解析例を用いてどのような現象が生じ得るかということと，その現象に関係する長期天然事例に関する調査を行った。

a.長期挙動解析例から得られる速度に関する情報

TRU-2 では，これまでの知見に基づき B-C システムの長期挙動解析を行った。解析結果を詳細に分析することによって，次のような情報が抽出された。緩衝材領域でのスメクタイトの溶解は，溶解速度をコントロールする化学親和度の非線形の項（以下，「非線形項」と記す。この指標が 0 に近づくほど速度が 0 に近づくことを意味する。）が 10^{-4} 程度以上となる場所や時間帯で進行し，10^{-4} 未満である場合には抑制される。また，緩衝材・セメント系材料境界部で C-S-H ゲルやカルサイトなどの二次固相を高密度で含む充填層が生成し，連続的に系全体の物質移動速度が顕著に低下する。この結果，1 万年後頃から 10 万年後までの間に，領域全体にわたって各部分で局所平衡に近づくため，非線形項も 10^{-6} 以下にまで低下する。この様子は，二次固相に関する条件（鉱物種類や熱力学データなど）に大きく依存する。例えば，準安定相として分類された鉱物のみが瞬時に生成する場合と，安定相が瞬時に生成する場合とで解析結果を比較すると，後者（図 5.3.1-6 右）では廃棄体との境界近傍（図中●，▲）での非線形項がより 1 に近く，緩衝材領域中央部でより 0 に近い値となっているのに対し，前者（図 5.3.3-4 左）では位置による差は少なく，非線形項は全体として後者ケースの境界近傍より低く緩衝材領域中央部よりも高い値となった。この結果として，スメクタイトの溶解の様子も二次固相の設定によって異なるものとなり，準安定相の

みが生成した場合（図中 Case2,4；△）が全体的に減少しているのに対し，安定相が生成した場合（図中 Case3,5；○，6,7；□）では境界近傍と中央部での差が顕著であった。（図 5.3.3-5）。

このように処分場の時空間スケールを考慮しても，長期挙動解析はどの様な二次固相がどれだけ生成し得るかという設定と，系の移動速度の時間変化に関する設定と，これらの設定に対してスメクタイトの溶解速度がどのように連動するかということに対して明らかに感度をもつことがわかった。したがって，スメクタイトの溶解，二次固相生成と物質移動のバランスという観点から，自然界におけるスメクタイトの溶解と二次固相の生成の様子から得られる知見を B-C システムにおける重要な諸過程の傍証として利用することによって，長期挙動解析の信頼性を向上させ，不確実性を減じることが可能である。

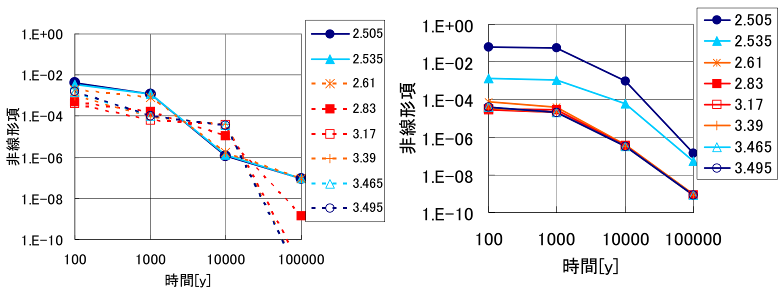


図 5.3.3-4　B-C システム長期挙動解析におけるスメクタイト溶解速度の化学親和度依存性項の経時変化

凡例は廃棄体中心からの距離[m]を表す。2.5m~3.5m までが緩衝材領域。左図：準安定相のみが生成する場合，右図：安定相が生成する場合。

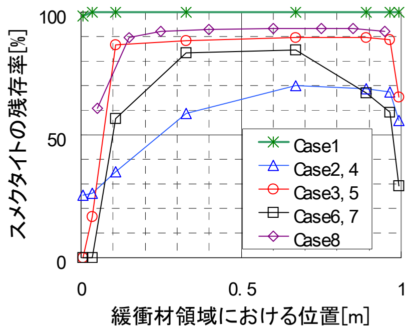


図 5.3.3-5　10 万年後のスメクタイト残存率計算結果

凡例は二次固相の仮定に関する 8 種類のｹｰｽを表す。準安定相のみが生成したｹｰｽ：2,4(△)，安定相が生成したｹｰｽ： 3,5,6,7(□,○)

b.長期天然事例の調査

本年度は，検討対象となる自然界の長期事例の文献調査を行い，B-C システムに関連するプロセス，シナリオ，進展の方向，進展の度合いなどに対する類似性といった観点から有用な情報を抽出した。抽出された情報に対して，現在のモデル・評価手法を適用してみることとし，そのためのコード改良など整備を行った。

文献調査の結果，表 5.3.3-1 に示すアルカリ塩湖やベントナイト鉱床についての事例を検討候補として抽出した。このうち，米国のアルカリ塩湖 Searles lake には，以下のような特徴がある（Hay and Moiola, 1963，Hay and Guldman, 1987，Hay et al., 1991 など）ことがわかった。

表 5.3.3-1 ベントナイトの変質によって生じ得る二次鉱物とその長期的変遷に関する
ナチュラルアナログについての文献調査の対象とした事例一覧

地名	場所	年代	種別	鉱物組成	水質データ	鉱物の変遷	Comments
Teels Marsh	Nevada, USA	完新世	現存するアルカリ塩湖	ガラス，フィリップサイト，アナルサイム，クリノプティロライト（trace)，gaylussite, searlesite	有: pH 8.9-9.6; Na 308-124000; SiO_2 60-122 mg/l	ガラス→フィリップサイト; フィリップサイト+Na^+→アナルサイム（最下部の凝灰岩のゼオライト化に約１万年を要した)	・反応は上部の"ash beds"で生じている ・10 m のボアホール有 ・塩水サンプルが抽出されている
Searles Lake	California, USA	完新世	現存するアルカリ塩湖	ガラス，スメクタイト，クリノプティロライト，アナルサイム，オパール，フィリップサイト，merlinoite，カリ長石，searlesite	有: pH 7.5，塩分中程度～ pH 9.5 塩分高まで分布	pH~7.5:ガラス→スメクタイト→スメクタイト+オパール+クリノプティロライト +アナルサイム pH~9.5:ガラス→フィリップサイト→カリ長石（45-140ka)	・693 m のコアサンプル ・細粒層は粗粒層よりも顕著に変質している ・閉鎖系で変質したモンモリロナイトが分布
Willcox Playa	Arizona, USA	完新世?	プラヤ湖	イライト，スメクタイト，vermiculite，カオリナイト，アナルサイム	有: pH 9-9.5; Eh -100 ～ -300 mV	カオリナイト→アナルサイム	・35m のコアサンプル ・凝灰岩なし
Lake Tecopa	California, USA	洪積世	アルカリ塩湖跡	ガラス，ゼオライト，カリ長石，searlesite	無	ガラスに富む中心部,ゼオライト(フィリップサイト,エリオナイト,クリノプティロライト),カリ長石	・浅い地層で露出による変質作用有 ・水平方向に顕著な変質ゾーン
Big Sandy Formation	Arizona, USA	洪積世	アルカリ塩湖跡	スメクタイト，イライト，アナルサイム以外のゼオライト，オパール，アナルサイム，カリ長石.	無	アナルサイム以外のゼオライトのゾーン，アナルサイム,カリ長石.	・80 m の凝灰岩と泥岩 ・ガラスは完全に変質 ・変質した凝灰岩が脈状に分布
Barstow Formation	California, USA	中新世	アルカリ塩湖跡	ガラス，スメクタイト，クリノプティロライト，チャバザイト，エリオナイト，モルデナイト，フィリップサイト，オパール，石英，アナルサイム，カリ長石,	無	アナルサイム以外のゼオライトゾーン，アナルサイム,カリ長石.アナルサイム及びカリ長石はガラスとは共存しない	・凝灰岩は 1-2 % 程度 ・クリノプティロライ及び凝灰岩は脈状に分布 ・アナルサイム及びカリ長石 は軟らかく脆い
妙義ベントナイト鉱床	日本 群馬県	中新世	続成作用を受けた凝灰岩	ガラス，モンモリロナイト，クリノプティロライト	無	ガラス→クリノプティロライト→モンモリロナイト→方解石;ガラス→モンモリロナイト	ベントナイト及び凝灰岩の体積層にクリノプティロライトが共存する
Chalk Hills Formation	Idaho, USA	中新世	淡水湖跡	クリノプティロライト，スメクタイト，オパール，エリオナイト（trace)，モルデナイト（trace)	無	ガラス→スメクタイト→クリノプティロライト→モルデナイト	流紋岩系の凝灰岩が淡水中で変質
John Day Formation	Oregon, USA	漸新世後期～中新世初期	淡水で変質したガラス質に富む凝灰岩	ガラス，クリノプティロライト，スメクタイト，セラドナイト，オパール，カリ長石	無	ガラス→スメクタイト→クリノプティロライト; ガラス→セラドナイト→クリノプティロライト	上部の新鮮なガラス相と下部のクリノプティロライト相に区分される
White River Formation	Wyoming, USA	第三紀中期	変質した凝灰岩	ガラス，スメクタイト，オパール，クリノプティロライト	無	ガラス→クリノプティロライト；ガラス →スメクタイト；クリノプティロライトとスメクタイトの関係は不明	・局所的なゼオライト変質箇所が 500 000 km^2.に及ぶ ・スメクタイトは普遍的に存在変質によって凝灰岩の空隙率と透水性が低下
Lake T'oo'dichi'	Morrison Formation Colorado Plateau, USA	ジュラ紀	アルカリ塩湖跡 150 000 km^2	スメクタイト，イライト，クロライト，クリノプティロライト，アナルサイム，カリ長石，石英，カルセドニ，カルサイト，ドロマイト	無	中央のスメクタイトゾーン,クリノプティロライト；アナルサイム；カリ長石．粘土鉱物はスメクタイト→イライトの変質ゾーンを形成	・ガラス変質物（カルセドニ）と凝灰岩質及び泥岩が主要な岩石 ・クリノプティロライトを含む凝灰岩は硬化している

・318 万年前に始まった堆積と続成作用の結果，およそ 700m の湖沼堆積物が存在する。堆積物は泥岩と蒸発岩から成り，薄い凝灰岩層を 6 枚，薄い火山灰層を 14 枚挟んでいる。各層序における年代と鉱物組成が明確に把握されている。さらに，地温勾配及び温度分布についての情報が得られており，その情報に基づけば，最下層部で 85℃程度の温度条件であったと考えられる。
・泥岩の主な砕屑性粘土鉱物はモンモリロナイトとイライトである。埋没続成作用の結果，上層部（湖底～291.1m）ではモンモリロナイトが殆ど失われ，自生鉱物としての Fe-イライト，Mg-スメクタイト，カリ長石，アナルサイムが粘土鉱物分の 60～70%を占めている。中層部（291.1～514.6m）における自生鉱物も Fe-イライト，Mg-スメクタイト，カリ長石，アナルサイムであるが，2μm 以下の粘土鉱物分の 20～30%に過ぎず，変質していないモンモリロナイトなどが大部分残っている。最下層部（541.6～693.4m）では，砕屑性粘土鉱物は変質していない。下層部の泥岩部でみられる自生鉱物はクリノタイロライトのみであり，これは下層部にふくまれる火山灰層のガラスの変質が関与しているものと考えられている。
・この続成作用の様子は当時の間隙水組成を反映している。上層部ではアルカリ性（pH9~10）で塩分の高い間隙水，中層部ではそれよりも低いアルカリ性（pH>9）で塩分の高い間隙水，下層部では塩分も pH も低い（pH7.5～8.0）間隙水であったと考えられている。
・自生のイライトは Fe を多く含み，主に八面体に電荷をもつセラドナイト様であり，組成としてはグロコナイトに近いものであるとわかっている。
・自生のスメクタイトは，Mg を多く含む三八面体のスメクタイトかノントロナイトである。
・自生のカリ長石は 30 万年程度か少し古い層で最も多く含まれるが，42,000 年程度の若い層でも生成している。粒径は 0.2μm～2μm の範囲である。カリ長石の含有量は Fe-イライトが豊富なところで最も高く，双方が同じ環境で生成した可能性を示している。
・自生のアナルサイムは少量で，粒径は 4μm～20μm の範囲である。アルカリ・高塩濃度の条件では，アナルサイムの生成は速く，表層泥にも存在している。
・一方，凝灰岩層あるいは火山灰層では，ガラスが変質し，カリ長石やゼオライト類，スメクタイトに替わっている。上層の火山灰層ではカリ長石が主で，フィリップサイト，メルリーノ沸石などがみられる。これは，ガラスがアルカリ・高塩濃度のかん水と反応した結果と考えられている。カリ長石の平均粒径は 2.5μm であり，57 万年程度まで地層では 0.5μm である。フィリップサイト，メルリーノ沸石からカリ長石へ変遷するのに 45,000 年以上を要し，14 万年でほぼ完遂する。
・中層～下層部では，火山灰層はガラスを含む非膠結層から，ガラスが全てモンモリロナイト，クリノタイロライト，アナルサイム，オパールなどに変質したベントナイト層まで様々に変化している。火山灰層の粒径がより細かいほど変質が進んでいる。クリノタイロライトは最下のベントナイト層以外の全てにみられ，粒径は 5μm～20μm である。690.7mのベントナイト層では，クリノタイロライトはアナルサイムに替わっているが，ビトロクラスティック組織を呈する。下層部では二八面体スメクタイトが主な自生鉱物である。この様子は次のように理解される。
  - ガラスの変質によりスメクタイトが薄くコーティングしていく。
  - ガラスの変質がすすみ，スメクタイトとオパールが成長する。
  - ガラスの溶解がさらに進むと，クリノタイロライトが生成し 50～150μm の集合体を形成する。
  - 最も深い位置では，クリノタイロライトからアナルサイムへ替わる。

B-C システムにおける反応は，セメント系材料中もしくはその近傍では pH12～pH13 前後にお

よぶ高アルカリ性を呈すると考えられるが，珪酸塩類などが反応することによって，緩衝材領域の大部分では pH11 程度あるいはそれ以下で，総溶存元素濃度の高い環境にあると考えられる。また，TRU 廃棄物処分場は 80℃以下となるように設計される。すなわち，Searles lake の事例は以下の観点から検討対象として有用である。

・続成作用の環境が比較的高い pH，高い総溶存元素濃度，80℃前後以下の低温である。
・モンモリロナイトや非晶質固相（ガラス）が出発物質であり，自生の二次固相が主にゼオライト，カリ長石，Mg スメクタイトやイライトであることが，緩衝材鉱物変遷シナリオと概念的に一致している。泥岩部での変質では，モンモリロナイトが主な反応物質であり，直接 Fe-イライト，Mg-スメクタイト，カリ長石，アナルサイムに変質したと考えられており，これは安定相が直接生じえるとした一つのシナリオに相当している。凝灰岩あるいは火山灰層部ではガラス→スメクタイト，ガラス→フィリップサイト→カリ長石，ガラス→クリノタイロライト→アナルサイムといった鉱物変遷がみられ，これは準安定相が生成し長期間存在しえるとするシナリオ，準安定相から安定相へ変遷し，長期間共存しえるとするシナリオ，そしてその変遷が対象期間内に終了するシナリオに相当している。

また, 詳細な鉱物組成分布や時系列, 自生鉱物の粒径サイズなどが明白にされていることから，モンモリロナイト溶解や自生鉱物の成長といった速度論的過程の理解を促進する上で必要な情報がある程度そなわっている。したがって，Searles lake の事例を利用することによって，これまで定性的にしか扱えなかったプロセス，シナリオ，進展の方向，進展の度合いに対して速度的側面からの知見を付加する可能性がある。

以上の文献調査結果を受け, 実際に Searles lake の堆積と続成作用に関する長期挙動解析を行うこととし，次の影響を明示的に取り扱うことの可能なモデル開発および多成分反応移動解析コード（QPAC-EBS，Benbow and Robinson，2006）の改良を行った。

・堆積過程による堆積層の厚さ等の時間的変遷
・河川から塩湖そしてほぼ完全に干上がった状態という堆積環境の変化及びこれに対応する空隙水の塩分や pH の時間的変化

今後，このモデルを用いて上記事例に対する数値的シミュレーションを行う。

5.3.4 まとめ

本年度は, 研究項目 I．基礎的な知見の蓄積として, スメクタイトの溶解速度に関するデータ, モデル，理論背景に対する現状の知見の整理を行うと同時に，重要なパラメータに対して一部データ取得を行った。二次固相の核生成・結晶成長に関しては最新のモデルを調査し，実際に計算コードに組み込み，既存のゼオライトの生成速度データを対象とした試解析を行った。また，関連する TDB 整備としては高アルカリ条件で重要となる Si，Al の溶存化学種に関する現状利用可能なデータを抽出した。研究項目 II. システムへの展開として, 連成系での長期実験を開始した。そして研究項目 III. 地層処分の環境と時間スケールへの展開としては，先ず，処分場スケールでの B-C システムの振る舞いにおいて二次固相生成の様子は重要な役割を果たす可能性があることを解析的に示した上で，自然界におけるスメクタイトの溶解と二次固相の生成の様子に関する文献調査を行い，B-C システムの長期挙動における諸過程の傍証として利用する価値のある情報を得た。今後，化学反応に関する以上のようなモデルと必要なパラメータを充実させ，またシナリオ，プロセス，モデル，パラメータに関係する長期天然事例からの知見を反映させることによって，B-C システムの長期挙動評価における信頼性を向上させ，不確実性を低減することができると考える。

5.4 岩盤変質

5.4.1 はじめに

TRU 廃棄物の地層処分においては人工バリア材料等としてセメント系材料が多用されると考えられる。このセメント系材料と処分施設周辺の岩盤構成鉱物とは熱力学的には共存できないため，長期的な化学的相互作用が生じる。この相互作用により岩盤の化学的性質や物理的間隙構造の変化が生じると考えられ，これにより天然バリア（岩盤）における収着分配係数，マトリクス拡散係数，透水係数等が変化し，放射性核種の移行速度に影響を及ぼす可能性がある。その結果として TRU 廃棄物の地層処分の安全性に影響を及ぼす可能性がある。

このため, セメント-岩盤構成鉱物の化学的相互作用とそれに伴う岩盤の物質移動特性変化の評価手法を構築する必要がある。この手法構築は，初生鉱物の溶解反応・二次鉱物の沈殿反応の反応機構解明及び反応速度の定量的評価，鉱物の溶解・沈殿に伴う間隙構造の変化と物質移動特性の変化のモデル化及びこれらの知見の化学反応-物質移動モデルへの集約等の要素研究により構成されると考えられる。

一方, セメント-岩盤構成鉱物の化学的相互作用とそれに伴う物質移動特性変化に関する評価の現状は，実験室データ，ナチュラルアナログともに参考となる知見が乏しく，TRU-2 の解析評価においても，岩の構成鉱物の中で反応性の高いカルセドニ，亀裂充填鉱物として非晶質シリカ及び粘土鉱物を仮定した簡略な解析により，高 pH プルームの広がりを評価するに留まっている。従って，今後，TRU 廃棄物の地層処分の信頼性を向上させるためには，上記のような研究を実施し, 詳細化したセメント-岩盤構成鉱物の化学的相互作用とそれに伴う物質移動特性変化の評価を実施して，その結果を核種移行解析に反映することが必要である。

セメント-岩盤構成鉱物の化学的相互作用とそれに伴う物質移動特性変化の評価に関する研究を実施する上で留意すべきことは，サイトジェネリックな現段階における環境の不確定性及び評価対象期間が長いことに起因する不確実性である。前者については，広く日本の地質環境を包含するようセメント-岩盤構成鉱物の化学的相互作用の観点から, 岩石及び地下水を類型化することが，後者については不確実を考慮して，複数のシナリオやケース等を設定することが必要と考えられる。

本研究に関する全体マップにおいても，以下の課題に注力することとされている。

・広く日本の地質を考慮した包括的な岩盤変質シナリオの構築
・地質媒体の不均質性（亀裂等）を考慮した長期岩盤変質挙動解析の実施

上記の課題に基づき，平成 18 年度の本研究では，以下の 3 項目を実施した。

・岩盤変質シナリオ構築に向けた既往の知見の整理
・長期岩盤変質挙動解析に向けた予察的変質解析
・長期岩盤変質挙動解析に向けたアルカリ性地下水-岩の反応における試験手法の適用性検討

5.4.2 岩盤変質シナリオ構築に向けた既往の知見の整理

既往の知見の整理を行うにあたり，セメント系材料に起因したアルカリ性地下水が放射性核種の移動特性に影響を及ぼす可能性を確認する。包括的 FEP リスト（電事連・サイクル機構, 2005）を踏まえてセメント系材料に起因したアルカリ性地下水に伴う生起事象を網羅的に整理した。また FEP 間の相関関係は総合資源エネルギー調査会原子力安全・保安部会（2003）として廃棄物安全小委員会報告書に示されている HLW 地層処分を対象にした PID（Process Influence Diagram）を参考にし，TRU 地層処分における岩盤領域を対象とした PIM（Process Influence Matrix）を作成した。続いてアルカリ性地下水が流入することによる液相の変化及び固相の変化を起点とし，影響

の伝播をたどった。例えば，アルカリ性地下水の流入から，地下水の密度変化→地下水流動の変化→核種の移流へと影響が伝播する。またアルカリ性地下水の流入により，鉱物の溶解等の発生→核種の母岩への収着性の変化という伝播もある。このような複数の影響の伝播から核種移行に及ぼす影響が大きい伝播を抽出するためには定量的な数値化などが必要となるが，ここでは，個々の影響の伝播について既往の知見等に基づきつつ定性的に影響の程度を検討し，セメント系材料に起因したアルカリ性地下水による核種移行への影響として影響の程度が大きいと思われる以下の事象に着目した。

- 鉱物の溶解及び二次鉱物生成による収着固相の変化
- 鉱物の溶解及び二次鉱物生成による核種移行経路の変化

核種移行への影響として，セメント-岩盤構成鉱物の化学的相互作用とそれに伴う物質移動特性変化を評価するためには，アルカリ性地下水と岩盤構成鉱物との相互作用により地下水がどのように変化し，また岩盤構成鉱物がどのように変質していくかについて長期的な岩盤変質挙動を解析する必要がある。このような検討を実施するためには，例えば類型化した岩種や地下水の種類に応じた変質シナリオを構築し，その変質シナリオに沿った長期岩盤変質挙動解析を実施する手段が有効である。

ここでは，亀裂性媒体を取り上げ，国内に幅広く分布する花崗岩について，初期の鉱物組成，高アルカリ影響で生じえる鉱物に関する情報及び長期岩盤変質挙動解析で必要となる鉱物の溶解速度あるいは沈殿速度データ，熱力学データについて調査を行った。

さらに今後は花崗岩でのシナリオを基軸として化学的性質の類似性や亀裂性媒体か全体的に移動する多孔質媒体かという水理的な観点から他岩種についてのシナリオも展開することとする。

(1)花崗岩中に存在する初期鉱物に関する情報

結晶質岩として健全な花崗岩の亀裂性媒体を想定し，花崗岩中の鉱物組成を健岩部，亀裂周辺の変質部，亀裂を充填している亀裂充填部の 3 種類に分けて整理する。

花崗岩健岩部の構成鉱物は無色鉱物，有色鉱物及び副成分鉱物の 3 種類に大別される（黒田，諏訪，1983）。無色鉱物は構成鉱物の大部分を占め，クォーツ，アルカリ長石，プラジオクレースである。有色鉱物はマスコバイト，バイオタイト，角閃石が主である。副成分鉱物としてはジルコン，燐灰石，スフェーン，磁鉄鉱，イルメナイト，硫化鉄鉱，モナズ石，褐れん石，ざくろ石，電気石，ほたる石等があるがこれらはすべて同時に出現するわけではない。以上が花崗岩質岩石（granitic rocks）の代表的な構成鉱物であるが，花崗岩の構成鉱物の組み合わせあるいは化学組成は幅広い（黒田，諏訪，1983）。

今後は上記のような花崗岩の構成鉱物の一般的な組成情報を踏まえつつ，国内の花崗岩の岩石記載を具体的に確認し鉱物組成を整理する。さらに各鉱物の存在量に着目し，微量であるため地下水組成に有意な影響を及ぼさないと判断される鉱物を除外するなどし，初期鉱物としての健岩部の鉱物組成を検討していくこととする。

亀裂周辺の変質部は，亀裂部分を熱水が通過することによって生成されたものと考えられる。例えば「熱水の移動は断層や岩石中の割れ目などを通路とすることが多い」（歌田，1992）ため，「熱水変質作用は局所的な現象として現れることが普通」（歌田，1992）との記述がある。また常温の地下水が亀裂中を通過し周辺の変質部が形成された可能性も考えられる。ここでは反応性が高く，多くの二次鉱物を生成する可能性がある熱水変質について以下にまとめる。

熱水の影響によって生成する鉱物をまとめた表（Utada，1980）によると，アルカリ元素あるいはアルカリ土類元素の活動度が高く水素イオンの活動度が低い環境でかつ Ca に富む地下水組成では温度の低い環境から順にスティルバイト，ヒューランダイト，ローモンタイト，ワイラカイ

トが生成し，Na に富む地下水組成では温度が低いほうから順に Na-モンモリロナイト，アナルサイム，アルバイトが生成するとしている。また，アルカリ元素及びアルカリ土類元素の活動度が低く水素イオンの活動度が高い環境においてはケイ酸塩鉱物として温度が低い環境から順にハロイサイト，カオリナイト，デッカイト，ナクライト，パイロフィライトが生成するとしている。

亀裂充填部に存在する鉱物の情報の例としては，花崗岩を採取分析し熱水脈あるいはその周辺に生成した鉱物を分析した結果が報告されている（歌田，2003）。同報告書ではローモンタイト，スティルバイト，モルデナイト，ヒューランダイト，カオリナイト，クロライト，スメクタイト，セリサイト，カルサイト，パイライトが同定されている。

以上のように亀裂周辺の変質部及び亀裂充填部の鉱物組成は多様である。これらの鉱物のうち，量が多いものは長期にわたって地下水組成に影響を及ぼす可能性が高い。今後は変質部及び亀裂充填部の鉱物の調査事例を収集し共通して確認される鉱物，存在量が多い鉱物あるいは特に反応性に富む鉱物などを代表鉱物として設定することが有効と思われる。

(2)花崗岩に対する高アルカリ性地下水の影響に関する情報

高アルカリ性のセメント系材料浸出液と花崗岩が接触すると初生鉱物の溶解が発生したりいくつかの二次鉱物が過飽和となり沈殿したりする可能性がある。鉱物の溶解，沈殿に伴い地下水組成が変化するとともに間隙構造や物質移動特性が変化する可能性がある。このような現象を理解する上で有益な情報源として，天然事例を参考にすることや高アルカリ影響を模擬した試験等を利用することが考えられる。ここでは高アルカリ影響を模擬した試験に関する情報を示す。

セメント系材料浸出模擬液を使用したバッチ試験及びフロー試験で花崗岩造岩鉱物の変化を確認した例として Savage et al.（1998）がある。Savage et al.（1998）では，70℃及び 30MPa で 46 日間，pH13.0～13.4 の Na-K-Ca-OH 水溶液にアルバイトを浸漬させたバッチ試験を実施している。結果として確認された二次鉱物はトバモライト及びテカラナイトであった。また，類似の条件（70℃，30MPa，59 日間，pH12.9～13.3 の Na-K-Ca-OH 水溶液）にてクォーツを浸漬させた場合にはアフウィリライト，トバモライト，フォシャガイトが確認された。さらに，プラジオクレースを浸漬させたバッチ試験も実施されており，70℃及び 30MPa で 52 日間，pH13.2 から pH13.7 の Na-K-Ca-OH 水溶液に浸漬させた結果，ゾノトライト，ローゼンハーンナイト，スルオン石，ジェナイトの生成が確認された（Savage et al.，1998）。以上のように数十日間で CaO-SiO_2-H_2O 系の結晶性の鉱物が生成している。

一方，水熱反応における CaO-SiO_2-H_2O 系化合物の安定領域（荒井, 1984）によると，結晶性の CaO-SiO_2-H_2O 系鉱物の安定領域はおおよそ 100℃以上とされている。またセメント系材料の変質試験としてペースト試験体（φ50×100mm）を温度 40℃湿度 30%に 14 週間放置した場合と温度 65℃湿度 30%に 8 週間放置した場合で熱による水和物の変化は確認されていない（廣永ほか, 2004）。

以上のように，セメント系材料浸出模擬液と花崗岩造岩鉱物との反応により，70℃，30MPa では結晶性の CaO-SiO_2-H_2O 系鉱物が生成することが確認された。一方，セメント水和物中の CaO-SiO_2-H_2O 相は，100℃以下あるいは 65℃程度では結晶化していないという知見もある。CaO-SiO_2-H_2O 相の温度に対する振る舞いにはまだ理解されていない点があり, 今後さらなる検討が必要である。

(3)溶解速度及び熱力学データ

a.溶解速度に関する情報

高アルカリ性地下水と岩盤との反応を考慮する場合，まず花崗岩を形成する造岩鉱物の溶解速

度が必要なデータと思われる。そこで，花崗岩の主な造岩鉱物の溶解反応速度の知見について整理する。花崗岩中の主な鉱物は，クォーツ，アルバイト，アノーサイト，カリ長石及びバイオタイトなどである。これらの鉱物の溶解速度に関する既往の知見は以下のようである。

アルバイトの溶解速度については，Hellmann and Tisserand（2006）において平衡から離れた状態と平衡に近い状態で測定された値が報告されている。実験条件として温度は150℃で pH $_{(150℃)}$ は 9.2 である。計測した溶解速度を既存の溶解速度の式（Burch T. E., et al.，1993）でフィッティングし，以下の溶解速度式を提案している。

$$R = k_1\left[1-\exp\left(-ng^{m_1}\right)\right]+k_2\left[1-\exp\left(-g\right)\right]^{m_2} \tag{5.4.2-1}$$

ここで，R：溶解速度[$mol/m^2/s$]

k$_1$：速度定数[$mol/m^2/s$]　（1.02×10^{-8}）

k$_2$：速度定数[$mol/m^2/s$]　（1.80×10^{-10}）

g：ΔGr/(RT)

n,m$_1$,m$_2$：定数（それぞれ 7.98×10-5，3.81，1.17）

また，クォーツ，アルバイト，カリ長石及び雲母類の溶解速度については Lasaga（1984）に過去の計測値が調査されている。表 5.4.2-1 に溶解速度定数の一例を示す。

表 5.4.2-1　25℃及び pH5 におけるシリカ(Si)の放出速度（Lasaga，1984）

鉱物種	シリカ(Si)の放出速度（$mol/m^2/s$）
Quartz	4.1×10^{-14}
Muscovite	2.56×10^{-13}
Forsterite	1.2×10^{-12}
K-feldspar	1.67×10^{-12}
Albite	1.19×10^{-11}
Enstatite	1.0×10^{-10}
Diopside	1.4×10^{-10}
Nepheline	2.8×10^{-9}
Anorthite	5.6×10^{-9}

例えば表 5.4.2-1 に示される溶解速度のデータは pH5 におけるデータであり，高アルカリ性地下水環境における溶解速度の測定事例は豊富ではない。したがって今後は長期岩盤変質挙動解析の実施に必要と思われる溶解速度データの整備を進める。

b.既往の熱力学データベース

高アルカリ性のセメント反応水と花崗岩の接触に伴う鉱物の溶解沈殿，地下水組成の変化など長期岩盤変質挙動解析を実施するために必要となる熱力学データの整備状況を検討する。熱力学データベースとしてセメント系材料－緩衝材複合系の処分施設における変質挙動の解析に使用された実績がある JNC-TDB.TRU（高アルカリ-粘土系における鉱物の変遷を評価するために整備された熱力学データベース）があり本データベースを対象に熱力学データの整備状況を確認する。同様に，広く使用されている熱力学データベースとして地球化学コード EQ3/6 に関する熱力学データベース（以下 EQ3/6-TDB）があり，EQ3/6-TDB（data0.cmp.V8.R)を対象とし整備状況を確認

する。

JNC-TDB.TRU において健岩部の初期鉱物のうち主要な無色鉱物（クォーツ，アルカリ長石，プラジオクレース）及び有色鉱物（マスコバイト，バイオタイト，角閃石）を確認すると，特に天然において種類が多い角閃石類はトレモライトの 1 種類のみが整備されている。角閃石類は組成と結晶構造により例えば 15 種類以上存在し（黒田，諏訪，1983），今後，長期岩盤変質挙動解析の実施に向けてトレモライト以外の角閃石類の熱力学データの必要性を確認する必要がある。また Savage et al.（1998）において実施された高アルカリ環境における二次鉱物として確認された鉱物のうち，テカラナイト，ローゼンハーンナイト及びスルオン石は JNC-TDB.TRU に熱力学データは無い。ただし前述のように，これらの結晶性の CaO-SiO_2-H_2O 系鉱物が処分場条件において生成するかどうかについてはさらに検討する必要がある。

EQ3/6-TDB（data0.cmp.V8.R6）において同様に健岩部の初期鉱物を確認すると，角閃石類としてアンソフィライト，トレモライト，パーガサイトの 3 種類が整備されている。また Savage et al.（1998）の高アルカリ環境における実験で確認された二次鉱物のうち，テカラナイト，ローゼンハーンナイト，スルオン石及びジェナイトの熱力学データは無いが上記の JNC-TDB.TRU と同様にこれらの結晶性の CaO-SiO_2-H_2O 系鉱物が処分場条件において生成するかどうかについては確認する必要がある。

今後は岩盤変質シナリオの構築を進めると同時に処分場環境にて生成する可能性があると判断された鉱物，長期岩盤変質挙動解析に用いるべき代表的な鉱物などの熱力学データの整備状況を随時確認し，さらに整備の必要性を検討することが重要と思われる。

5.4.3 長期岩盤変質挙動解析に向けた予察的変質解析

前節（5.4.2）でアルカリ性地下水による核種移行への影響としてまとめた 2 つの重要な事象の「鉱物の溶解及び二次鉱物生成による収着固相の変化」及び「鉱物の溶解及び二次鉱物生成による核種移行経路の変化」に関して，二次鉱物の変遷を複数のケースに場合分けし，収着固相及び移行経路への影響の仕方を予察的に把握することを目的として岩盤変質挙動解析を実施した。解析モデルは，亀裂を含む領域を 2 次元体系（平行平板）でモデル化した。

亀裂性媒体中を移動する高アルカリ性地下水と岩盤との接触は 3 次元的な亀裂ネットワークを介して発生すると考えられる。処分場から発生する高アルカリ性地下水も岩盤と接触しながら亀裂ネットワーク中を移流及び拡散で移動しつつ，亀裂面からマトリクス拡散により健岩部中に移動し岩石－水反応を起こしながら下流へ移動していくと考えられる。したがって亀裂ネットワーク中の高アルカリ性地下水の移動は亀裂部の卓越した移動とマトリクス部への拡散と分けて考えることができると思われる。

そこで，まず 1 本の亀裂に着目し，セメント系材料浸出液による岩盤の変質は岩盤内の水みちとなる亀裂を中心に生じるとして，岩盤領域を，健岩部，変質部，亀裂充填部に区分し 2 次元体系としてモデル化を行い，予察的に岩盤変質挙動解析を実施した。ただし亀裂充填部は複数の亀裂が平行あるいは交差している幅をもった破砕帯として存在する場合も想定される。このような複数亀裂からなる体系については今後モデル化を検討する。亀裂部，変質部及び健岩部にはそれぞれ異なる初期鉱物及び二次鉱物を設定し，上流側から流れ込むセメント系材料浸出液との反応による鉱物の時間的及び空間的な変化の把握可能性を検討することとした。

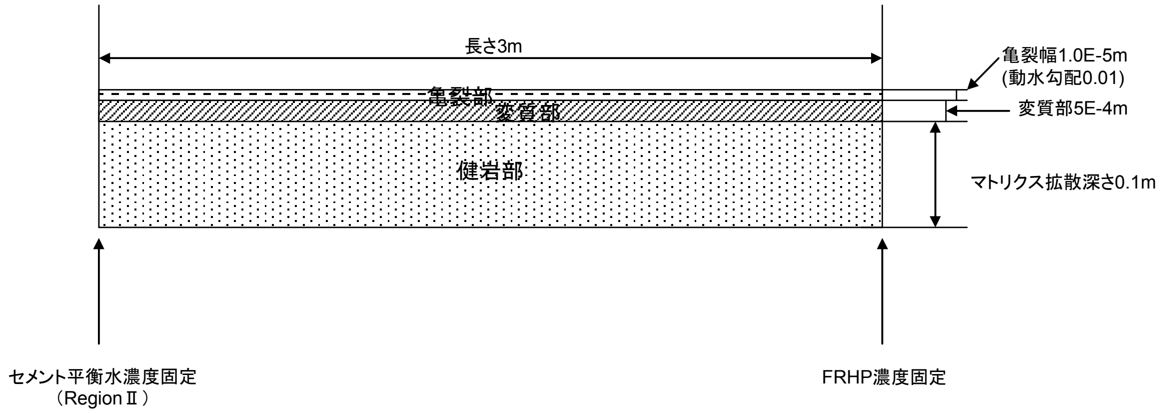
(1)解析コード

PHREEQC-TRANS（電気事業連合会／核燃料サイクル開発機構，2005）を使用し岩盤変質挙動解析を実施した。PHREEQC-TRANS は，地球化学反応解析と物質移動解析を連成させ，さらに，

地球化学反応の進展に伴う物質移動パラメータ（間隙率，透水係数，拡散係数など）の変化も同時に反映し，長期の岩盤変質挙動を解析することを可能としたプログラムである。

(2)解析体系

セメント系材料浸出液の岩盤中への移行経路は岩盤中の亀裂充填部と亀裂充填部周囲の変質部及び健岩部と想定した。亀裂充填部と亀裂充填部周囲の変質部及び健岩部を平行平板としてモデル化した。解析体系は，幅 1×10^{-5}m の亀裂充填部，幅 5×10^{-4}m の変質部，幅 0.1m の健岩部からなる。解析体系を図 5.4.3-1 に示す。



(*)亀裂幅，変質部，健岩部などの長さは実際の長さの比を反映していない。

図 5.4.3-1　解析体系

(3)化学反応モデル

亀裂充填部，変質部及び健岩部の初期鉱物の組成は以下のように設定した。なおここでの初期鉱物の設定は予察的な岩盤変質挙動解析のための便宜的な設定である。

亀裂充填部：クォーツ，カリ長石，アルバイト，クロライト，ヒューランダイト，
　　　　　　カルサイト
変質部：クォーツ，カリ長石，アルバイト，アノーサイト，クロライト，カオリナイト
健岩部：クォーツ，カリ長石，アルバイト，アノーサイト，バイオタイト

各初期鉱物の存在割合は表 5.4.3-1 のように設定した。

表 5.4.3-1　岩盤変質挙動解析における初期鉱物組成の設定

weight%	亀裂充填部	変質部	健岩部
ｸｫｰﾂ	50	50	50
ｶﾘ長石	10	15	15
ｱﾙﾊﾞｲﾄ	10	15	15
ｱﾉｰｻｲﾄ		15	15
ﾊﾞｲｵﾀｲﾄ			5
ｸﾛﾗｲﾄ	4	3	
ｶｵﾘﾅｲﾄ		2	
ﾋｭｰﾗﾝﾀﾞｲﾄ	13		
ｶﾙｻｲﾄ	13		

スイスのオパリナス頁岩を使用した 175℃のバッチ試験（Lichtner and Eikenberg，1994）では，0.1mol/dm^3 の NaOH 溶液ではアナルサイム，スメクタイト，雲母とスメクタイトの互層が形成され，0.1mol/dm^3 の KOH 溶液ではカリ長石，フィリップサイト，雲母とスメクタイトの互層が形成された。また 5.4.2 で示したようにバッチ試験（Savage et al., 1998）ではセメント系鉱物（CaO-SiO_2-H_2O）あるいは炭酸塩が二次鉱物として確認されている。以上の情報を参考にしつつセメント系鉱物（CaO-SiO_2-H_2O），炭酸塩，ゼオライトを中心に二次鉱物を設定した。さらに長期間にわたり存在する二次鉱物は各鉱物の生成に要する時間の影響を受けるため，セメント系材料と緩衝材の相互作用において示されているような安定相と準安定相を想定しゼオライト類を区分した。これらの二次鉱物の設定とそのグループ分けは，上記の初期鉱物と同様に予察的な岩盤変質挙動解析のための便宜的な設定である。

グループ 1（セメント系鉱物，炭酸塩その他）

：C(-A)-S-H 系鉱物（ハイドロガーネット，ゲーレナイト水和物，C3ASH4($Ca_3Al_2SiO_8 4H_2O$)），グロシュラ，ブルーサイト，ギブサイト，ジプサム，カルサイト，ドロマイト

グループ 2（熱力学的に準安定な鉱物）

：フィリップサイト，クリノタイロライト，スコレサイト，サポナイト

グループ 3（熱力学的に安定な鉱物）

：アナルサイム，ローモンタイト，マスコバイト，カオリナイト，イライト

地下水は降水系高 pH 型地下水（FRHP）が分布するとし，亀裂部の下流側境界は FRHP で濃度固定した。亀裂部の上流側から $Ca(OH)_2$ と溶解平衡である地下水が流れ込むとし，亀裂部の上流側は FRHP と $Ca(OH)_2$ との溶解平衡である地下水組成で濃度固定した。

なお，これらの化学反応に関与する鉱物及び溶存化学種の熱力学データには，JNC-TDB.TRU（Arhtur et al.，2005）を使用した。処分環境の温度については，セメント系材料の健全性維持の観点から 80℃以下となるように設計される点と，地温勾配を 3℃/100m 及び地表面での平均温度を 15℃とすると 300m から 1,000m の深さの地温は 25℃から 45℃程度である点とから，処分場深度の岩盤部で想定される温度は 25℃から 80℃であるが, ここでは熱力学データが比較的豊富に整備されている 25℃の熱力学データを使用する。また初期鉱物のうちバイオタイトは Mg 型雲母であるフロゴパイトで代表させ，クロライトはクリノクロアで代表させて，それぞれの熱力学データを使用した。

反応速度については瞬時平衡が成り立つとしまた可逆とした。すなわち二次鉱物及び初期鉱物

とも溶解沈殿が可能とした。

(4)物質移動モデル

物質移動として亀裂充填部における地下水の移流と変質部及び健岩部における拡散を想定した。亀裂充填部の透水量係数は $1\times10^{-10}m^2/s$ とし，空隙率を 0.8 と設定した。変質部の空隙率は 0.4 とし，健岩部の空隙率は 0.02 とした。亀裂充填部及び変質部には自由水中の拡散係数（間隙水中の拡散係数）を設定し，健岩部の拡散係数（間隙水中の拡散係数）は $1.5\times10^{-10}m^2/s$ と設定した。亀裂充填部の上流側境界及び下流側境界を水頭固定し動水勾配が 0.01 となるように設定した。

(5)解析ケース

解析ケースは，熱力学的な特性などによってグループ分けした二次鉱物を組み合わせて設定した。設定した解析ケースを以下に示す（表 5.4.3-2 参照）。

ケース 1 : 二次鉱物の生成が遅い場合を想定したケース。二次鉱物はグループ 1 のみを設定する。
ケース 2 : 準安定な鉱物が存在する状態を想定したケース。二次鉱物は全領域でグループ 1 を設定し，亀裂充填部及び変質部ではグループ 1 及びグループ 2 を設定する。
ケース 3 : 安定な鉱物が存在する状態を想定したケース。生成する二次鉱物は全領域でグループ 1, 亀裂充填部及び変質部ではグループ 1 及びグループ 3 を設定する。
ケース 4 : 全ての二次鉱物を設定したケース。亀裂充填部及び変質部ではグループ 1, グループ 2, グループ 3 を設定し，健岩部ではグループ 1 のみを設定する。

なお健岩部の全量が化学反応に寄与するとは考えにくく，健岩部の全鉱物のうちの 1weight%が高アルカリ性地下水と接触するとした。

表 5.4.3-2　解析ケース一覧

	グループ 1 セメント系鉱物,炭酸塩鉱物,他			グループ 2 準安定相鉱物			グループ 3 安定相鉱物		
	健岩	変質	亀裂	健岩	変質	亀裂	健岩	変質	亀裂
Case-1	●	●	●						
Case-2	●	●	●		●	●			
Case-3	●	●	●					●	●
Case-4	●	●	●		●	●		●	●

(6)解析結果

表 5.4.3-2 に示した解析ケースに従って岩盤変質挙動解析を実施した。計算する期間を 1000 年として，各領域の液相濃度，鉱物体積割合空間分布を計算し，また亀裂部と健岩部の鉱物体積割合変化を求めた。

Case-1 から Case-4 の鉱物体積割合変化によると，健岩部でアルバイトが生成する結果となった。アルバイトは二次鉱物としては設定していないが，鉱物の溶解沈殿を瞬時可逆と設定したため健岩部においてアルバイトが生成した。一例として，Case-4 の液相濃度及び鉱物体積変化割合を図 5.4.3-2 に示す。健岩部でアルバイトが生成した要因としては，変質部のカリ長石とアナルサイム

が溶解し，変質部の液相の Al 及び Na 濃度が増加し，これらの Al 及び Na が拡散により健岩部へ移動し，また健岩部でのクォーツの溶解に伴う Si も供給され，アルバイトが沈殿したと考えられる。続成作用によってアナルサイムからアルバイトへ変化する温度は国内の孔井で確認された例で約 120℃から 124℃の条件である（飯島，1986)。TRU 廃棄物処分場は 80℃未満で設計されるため処分場周辺の岩盤においてアルバイトの成長は考えにくい。今後，アルバイトあるいはその他の鉱物の溶解速度あるいは沈殿速度を適切に長期岩盤変質挙動解析に取り込み，処分場環境では温度の観点から生成しにくいと考えられるアルバイト等の成長を抑制することなどが解析手法として必要と思われる。

また変質部及び健岩部に初期鉱物として設定したアノーサイトに関して，例えばローモンタイトからワイラカイトへ変化しさらにアノーサイトへ変化する温度は 300℃以上である（Liou，1970)。したがってアノーサイトについても長期岩盤変質挙動解析においては二次鉱物として生成しないようにすることが今後必要と思われる。

また，セメント水和物等のみを二次鉱物として設定した Case-1 に比較し，準安定ゼオライトを二次鉱物として設定したケース（Case-2，Case-4）ではスコレサイトが瞬時に生成し，初期鉱物組成そのものが大きく変わる結果となった。また安定ゼオライトのみを二次鉱物として設定したケース（Case-3）では，亀裂部の初期鉱物として設定したヒューランダイト（準安定ゼオライトである）が他の鉱物よりも安定であり，ヒューランダイトが生成し，安定ゼオライトの二次鉱物は生成しなかった。このように初期鉱物の組成が瞬時に変化する現象は，長期的に岩盤が変質する挙動を空間的に検討していくために改善する必要があり，そのために初期鉱物の溶解速度あるいは二次鉱物の沈殿速度を適切に取り込むことが必要である。

二次鉱物の沈殿に伴い，収着固相と地下水流路の物質移動特性が影響を受ける。特に亀裂部の高アルカリ性地下水の流入側においては，境界から流入する Ca と，クォーツの溶解により放出される Si によって CSH が生成し，亀裂の充填に向かうことが示唆された。ただし，この反応は今回の検討における設定として化学反応を瞬時平衡と仮定しているために，流入側のみで充填が生じ下流方向には進展しない結果となった。CSH の沈殿速度が小さい場合には，下流側に薄く広く分布すると考えられる。このような場合には，上流側での局所的な流路の充填は緩和され，当該亀裂の透水性低下は小さくなると考えられる。また CSH の沈殿により収着性が変化する場合には，その影響範囲はより広くなることも考えられる。

変質部及び健岩部においても CSH の生成が生じるが，その生成量は少なく，間隙率の変化には至らない結果となった。

なお，今回設定した解析ケース，解析条件の下では，4 つのケース間の解析結果としては，生成するゼオライトの違いは生じたが，亀裂の充填など間隙構造の変化に有意な差は生じなかった。これは全てのケースにおいて多量のクォーツを設定していることと，その化学反応を瞬時平衡と仮定していることに起因する。また生成するゼオライトの種類が異なることから，核種の収着性に影響することが考えられる。しかし，CSH に対して生成量が少ないことから，影響の幅は小さいことも示唆された。

今後の課題として以下のことが挙げられる。CSH の生成が局所的に生じたこと及び初期鉱物組成が瞬時に変化した結果から，今後は鉱物の反応速度を設定し長期岩盤変質挙動解析への影響を検討する。さらに，鉱物組成の変遷として，初期鉱物に対する二次鉱物の組み合わせなど鉱物変遷シナリオを考慮した検討を進めていくことが重要である。

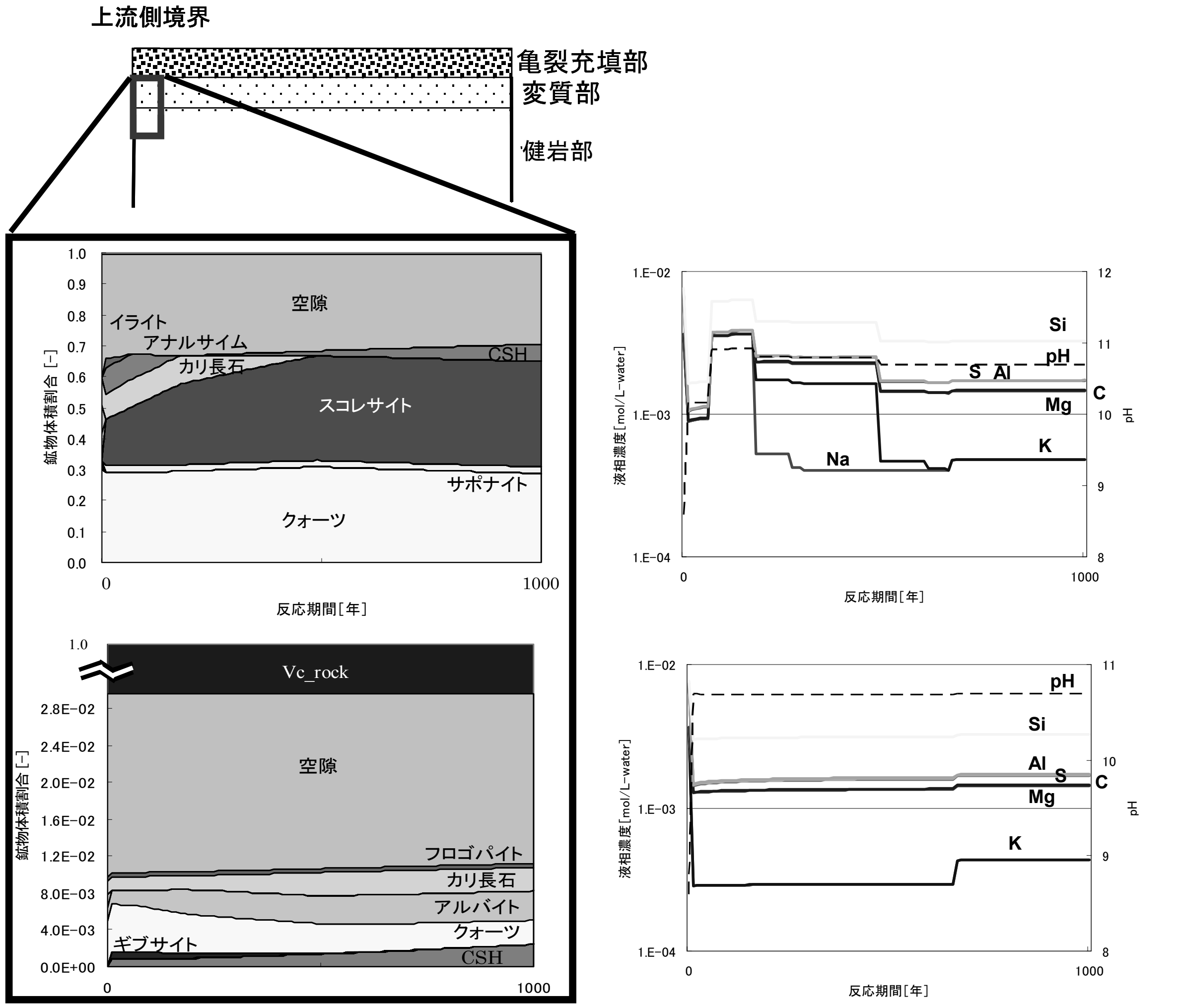


図 5.4.3-2 Case-4 における変質部と健岩部の液相濃度と鉱物体積変化割合

5.4.4 長期岩盤変質挙動解析に向けた試験手法の適用性検討

岩盤がアルカリ性地下水によって変質する長期的な挙動を解析するためには，天然の亀裂中を流れる地下水と鉱物との反応が生起している有効な接触面積を適切に見積もる必要がある。さらに，必要な入力情報として，初期鉱物の反応機構（溶解速度など），二次鉱物の反応機構（地下水の水質及び時間に応じて安定に存在する鉱物種，沈殿速度など）がある。これらの情報は，溶液の水質及び温度や通水量を制御しやすい室内試験においてデータを取得することが有効と考えられる。例えば，亀裂を含んだ岩石試料や粉砕した鉱物試料を用いたバッチ試験及びカラム通水試験では二次鉱物の生成を確認することが可能であり，鉱物種の組み合わせ及び溶液の温度や水質を変えた試験が実施可能である。特にカラム通水試験では溶液組成を一定に保った状態で二次鉱物の生成あるいは初期鉱物の溶解を確認できる。ただし，岩盤の主要な構成鉱物であるケイ酸塩鉱物の溶解速度は一般的に遅くバッチ試験あるいはカラム通水試験での検出は容易ではない。例えば 1mm の球状のクォーツが pH5 及び 298K の不飽和な条件ですべて溶けるまでに 3,400 万年の時間が必要と試算されている（Lasaga, 1984）。このような初期鉱物の溶解速度を固相の直接観察によって比較的短時間に測定できる可能性がある手法として干渉計がある。

本項目では天然の試料を使用した場合の干渉計の適用性を検討する。光干渉法は光の波長を基

準とする計測であるため，非常にシンプルでかつ安定である。さらに試料に非接触であるため鉱物の表面をじょう乱することは無いことから in-situ（鉱物試料を溶液に浸漬あるいは通水している状態）での観察が可能となる。また数時間で数 nm の微小変化を計測できる分解能を持つため，非常に遅い反応を検出し，同一条件の再計測が取得しやすいなどトレーサブルな測定手法である。

(1)岩石試料

a.試料の採取

亀裂部を含んだ花崗岩でカラム通水試験を実施するためには亀裂部を固定した花崗岩試料が有用と考え，グリムゼル地下研究施設の坑道から岩石試料を採取した（NAGRA とのプライベートコミュニケーション）。試料の採取場所及びコア試料の外観それぞれ図 5.4.4-1 及び図 5.4.4-2 に示す。岩石試料は直径 16cm×高さ 6cm 程度のコアとして採取し，亀裂及び充填鉱物を包含していた。

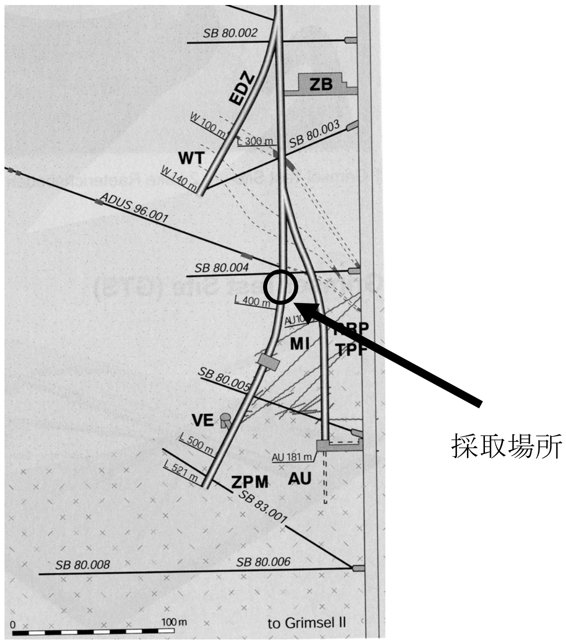
天然の亀裂部には割れ目が存在し初生鉱物の溶解とその後の再沈殿が発生している可能性が高く，また，複雑な亀裂ネットワークに応じて亀裂充填部と健岩部との境界は凹凸が激しく，顕微鏡観察可能な試料を採取し整形するために工夫が必要である。例えば固相の直接観測による干渉計での溶解速度測定にはプレパラート等に密着した厚さ約 0.03mm の岩盤の薄片試料が必要である。そこで以下のように段階を分けて行う試験を想定した。

最初に，亀裂表面部（例えば亀裂充填部と健岩部との境界を形成する健岩部の表面）での反応に鉱物溶解速度へ適用するために，健岩部を薄片にし，人工的に滑らかな面を作成し干渉計での直接観察を行い，造岩鉱物の速度データを取得する。

次に，健岩部を砕いて人工的に岩盤表面部を作成し比表面積を把握しつつ実施するバッチ試験，及びカラム通水試験を行い，溶解速度に及ぼす表面形状の効果を確認する。また同時に二次鉱物生成に関するデータ取得を行う。

さらに，天然亀裂を用いたカラム通水試験を行い，上記の 2 種類の試験で得られた知見を反映したモデルとの比較を行い，例えば通水後の溶液の組成比較等でモデルの検証を行う。

以上の流れを想定し，溶解あるいは再沈殿が発生していない初生鉱物が分布する健岩部を対象にして，干渉計の適用性を検討することとした。



(*)本図はNAGRAとのプライベートコミュニケーションにより入手

図 5.4.4-1　岩石試料の採取場所（グリムゼル地下研究施設の坑道）

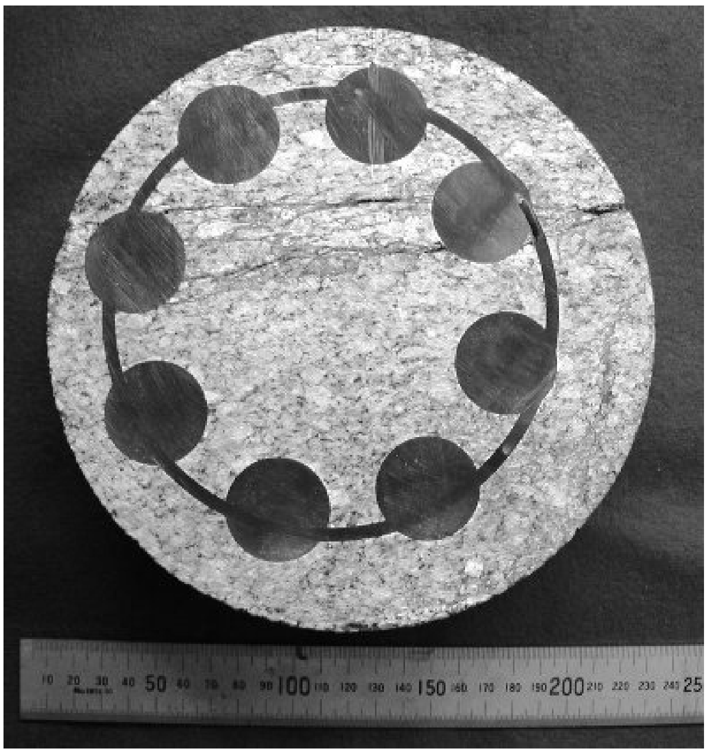


図 5.4.4-2　コア試料（亀裂部を固定して採取した試料）

b.岩石試料の初期鉱物

岩石試料を溶解試験に供する前に鉱物組成の観察を実施した。

(a)初期鉱物の分析手法

初期鉱物組成の把握は，顕微鏡観察，モード分析，X 線回折，全岩化学組成分析の手法を使用し実施した。

顕微鏡観察は，コア試料より切り出した試料片の健岩部から薄片（厚さ約 0.03mm）を作製して行った。薄片は不透明鉱物の判定を実施するために，鏡面仕上げで作製した。反射・偏光顕微鏡観察では偏光顕微鏡（ニコン製 OPTIPHOT－POL）を使用した。また，顕微鏡観察と併せてモード分析を実施し，鉱物の量比を評価した。モード分析は，作製した薄片についてポイントカウント法（SWIFT 社製 AUTOMATIC POINT COUNTER MODEL F）で実施した。

X 線回折は X 線回折法（XRD）による無定方位分析を実施した。無定方位試料は試料の一部をメノウ乳鉢内で粉砕し，60 メッシュ（250 μ m）を通過した粉末試料で行った。

全岩化学組成分析としては湿式法により岩石試料（粉砕試料）の化学組成を測定した。

使用機器の一覧を表 5.4.4-1 に示す。

表 5.4.4-1　岩の初期組成の分析手法及び使用機器

測定項目		摘要・規格	使用機器	機種名	備考
鉱物分析	顕微鏡観察 モード分析	薄片観察 ポイントカウンタ法	偏光顕微鏡 ポイントカウンタ	ニコン製 OPTIPHOT-POL SWIFT 製 AUTOMATIC POINT COUNTER MODEL F	鏡面仕上げ 測定間隔：0.5mm, 1500 点以上
	X 線回折	無定方位法	X 線回折装置	Mac サイエンス製 MPX-3 型	粉末試料
全岩化学組成	SiO_2	二酸化けい素重量法	－	－	－
	TiO_2	アルカリ融解－ICP 法	ICP 発光分析装置	島津製作所製 ICPV-1017	測定波長 334.94 nm
	$Al2O_3$	アルカリ融解－ICP 法	ICP 発光分析装置	島津製作所製 ICPV-1017	測定波長 396.15 nm
	Fe_2O_3	アルカリ融解－ICP 法	ICP 発光分析装置	島津製作所製 ICPV-1017	測定波長 271.44nm, 259.94 nm
	FeO	二クロム酸カリウム滴定法	－	－	－
	MnO	アルカリ融解－ICP 法	ICP 発光分析装置	島津製作所製 ICPV-1017	測定波長 257.61 nm
	MgO	アルカリ融解－ICP 法	ICP 発光分析装置	島津製作所製 ICPV-1017	測定波長 279.55 nm
	CaO	アルカリ融解－ICP 法	ICP 発光分析装置	島津製作所製 ICPV-1017	測定波長 393.36 nm
	P_2O_5	アルカリ融解－ICP 法	ICP 発光分析装置	島津製作所製 ICPV-1017	測定波長 178.29 nm
	Na2O	酸分解－原子吸光法	原子吸光分析装置	日本ジャーレルアッシュ製 AA-855	測定波長 589.0 nm
	K_2O	酸分解－原子吸光法	原子吸光分析装置	日本ジャーレルアッシュ製 AA-855	測定波長 766.5 nm
	$+H_2O$	カールフィッシャー法	電位差自動滴定装置	京都電子工業製 KMA210	1000℃
	$-H_2O$	重量法	－	－	105℃
	S	燃焼－IC 法	イオンクロマトグラフ	DIONEX 製 DX120	－
	SO_3	硫酸バリウム重量法	－	－	－
	全炭酸	塩酸発生－ガス容量法	－	－	－

(b)岩石試料の初期鉱物組成の観察結果

a)顕微鏡観察結果

偏光顕微鏡観察結果を図 5.4.4-3 に，鉱物の量比を表 5.4.4-2 に示す。また，モード分析により評価した鉱物の量比を

表 5.4.4-3 に示す。観察の結果，初期の岩石試料は以下のようであった。

変形変成作用を全体に弱く受ける。径数 mm で丸みのある白色及び明緑色の主成分鉱物と，これを取り囲む緑黒色部からなる。白色及び明緑色部と，緑黒色部の割合は，およそ 9 : 1 である。花崗岩状組織～マイロニチック組織である。

主成分はプラジオクレース，カリ長石，クォーツ，バイオタイトからなる。これらは破砕や変形している。プラジオクレースは径 1～6mm で，原組織は残るが，弱く破砕され，肉眼では全体に明緑色で丸みのある外形を示す。弱変質しており結晶の内部に微細な針状～長柱状のマスコバイトや微細なゆうれん石及び斜ゆうれん石，長柱状のエピドートが密生する。カリ長石は径 1～5mm で比較的新鮮。外形は若干丸みがあり，肉眼では白色斑点状となる。クォーツは主に径 0.5～3mm で，波動消光と結晶の細粒化が顕著であり，細粒化部は径 0.1mm 前後の細粒結晶の集合体からなる。バイオタイトは径 1mm 前後で，淡黄褐～淡緑褐色を呈す。外縁部が細粒のバイオタイトに再結晶しており，後述する緑黒色部へと連続する。

副成分として，ゼノタイム（径 0.05～0.4mm），ジルコン（径 0.03～0.1mm），アパタイト（径 0.05～0.1mm），モナザイト（径 0.3mm），マグネタイト（径 0.1mm），イルメナイト（径 0.1mm）が微量から希に散在する。

緑黒色部は破砕されたプラジオクレースやカリ長石，クォーツの間を埋めるように，薄片全体に網目状に産する。緑黒色部は，主に二次生成の細粒のバイオタイト及びマスコバイト（径 0.1mm 前後）からなり，ゆうれん石，斜ゆうれん石，二次クォーツ及びエピドートをやや多めに含む。また，ゼノタイム，ジルコン，アパタイト，白チタン石を僅かに伴う。

他の二次鉱物として，径 0.1mm 程度のクロライトがカリ長石内に僅かに見られる。また，微細なパイライト（径 10 μm）がプラジオクレース中に極めて僅かに産する。

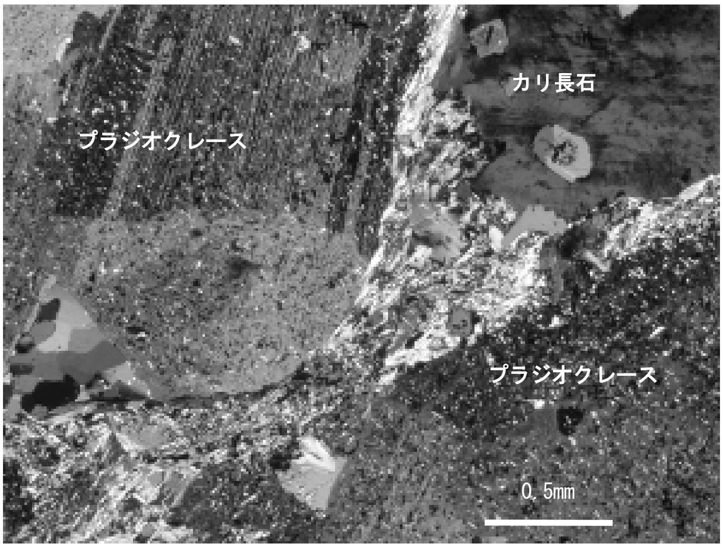
表 5.4.4-2　顕微鏡観察結果

鉱物名	量比*
＜主成分＞	
プラジオクレース	中
カリ長石	中
クォーツ	中
バイオタイト	少
＜副成分＞	
ゼノタイム	微
ジルコン	微
アパタイト	微
モナザイト	微
マグネタイト	希
イルメナイト	希
＜二次鉱物＞	
マスコバイト	少
ゆうれん石	少
斜ゆうれん石	微
エピドート	微
バイオタイト	微
白チタン石	微
クロライト	希

*：微量　3vol.%未満
（注意深く観察して検出できた場合を「希」：約 0.1vol.%）
　少量　3～10vol.%
　中量　10～30vol.%
　多量　30vol.%以上

表 5.4.4-3　初期岩石試料のモード分析結果

試　料	マトリクス部	
測定部位	健全部	
岩　石　名	黒雲母花崗岩	
	Count	割合(%)
クォーツ	289	19.09
プラジオクレース	447	29.52
カリ長石	356	23.51
バイオタイト	230	15.19
マスコバイト	81	5.35
クロライト	1	0.07
ゆうれん石	23	1.52
斜ゆうれん石	48	3.17
エピドート	23	1.52
カルサイト	―	―
アパタイト	2	0.13
モナザイト	0	0.00
ゼノタイム	4	0.26
ジルコン	0	0.00
白チタン石	10	0.66
マグネタイト	0	0.00
チタン磁鉄鉱	―	―
イルメナイト	0	0.00
パイライト	0	0.00
合　計	1,514	100.0
「0」は分布するが，カウントされなかったことを示す。「－」は分布が認められないことを示す。		



(2) マトリクス部（健全部）

図 5.4.4-3　初期岩石試料の顕微鏡観察結果（マトリクス部）

b)X 線回折結果

初期岩石試料の X 線回折像を図 5.4.4-4 に示す。クォーツ（Qz），マイカ（Mi），長石（Fs）の回折ピークが観察された。なお，図中の長石については，アルバイト，アノーサイト，カリ長石

の回折像は 2θ＝20～35° 付近に種々の回折ピークを有しており，類似しているため，それぞれの判別が困難である。そのため，図中ではリファレンスとしてアルバイトを示した。また，マイカについては，顕微鏡観察で確認されたバイオタイトのリファレンスがないため，類似した組成を有するフロゴパイトを示している。クォーツ，マイカ，長石以外の鉱物については，顕著な回折ピークは見られなかった。

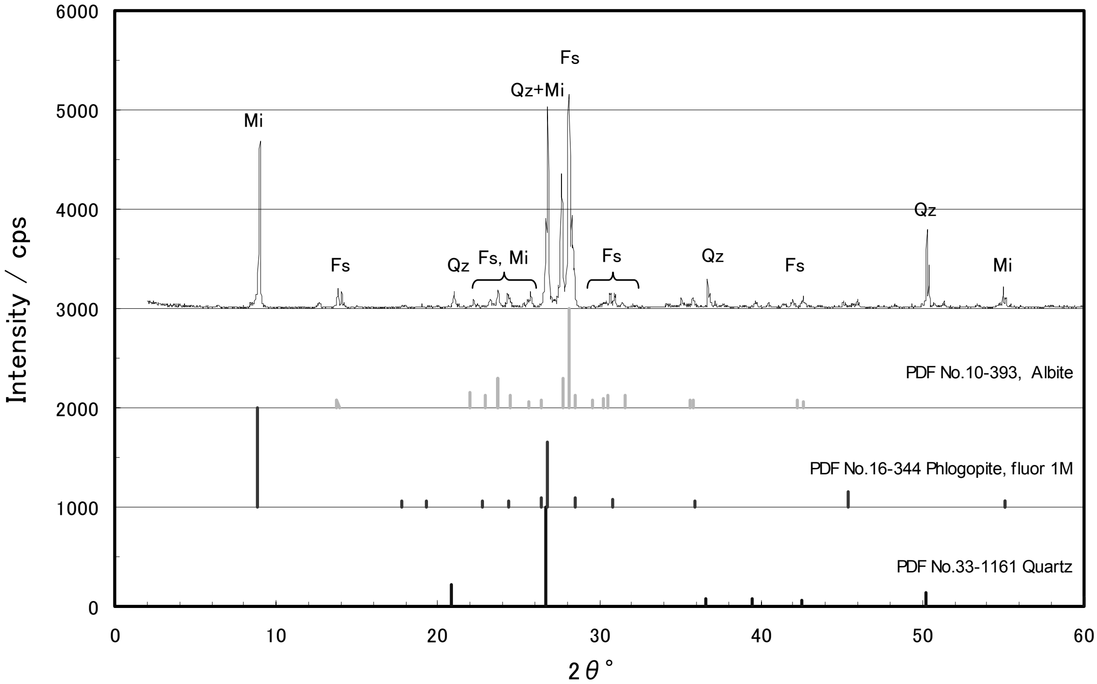


図 5.4.4-4　岩石試料の X 線回折像（健岩部）（Qz：クォーツ，Mi：マイカ，Fs：長石）

c)全岩化学組成の分析結果

岩石試料の全岩化学組成を表 5.4.4-4 に示す。SiO_2 が最も多く 60～70wt%，次いで Al_2O_3 が 10～15wt%程度の含有している。

表 5.4.4-4　岩石試料の全岩化学組成分析結果

成分*	マトリクス部（wt.%）
SiO_2	69.6
TiO_2	0.43
Al_2O_3	15.3
Fe_2O_3	0.32
FeO	2.08
MnO	0.05
MgO	1.73
CaO	1.59
P_2O_5	0.13
Na_2O	3.92
K_2O	4.28
＋H_2O	0.64
－H_2O	0.05
S	< 0.08
SO3	0.03
全炭酸	< 0.01
合　計**	100.1

*　：－H_2O を除き，105℃の乾燥重量を基準とした重量割合（wt.%）
**：－H_2O 及び検出下限値以下の値を除いた合計

(2)固相側の溶解／沈殿の測定（位相シフト干渉計による測定）

グリムゼル地下研究施設の岩石試料で確認されるように天然の岩石試料は複雑に多種類の鉱物が共存している。これらの鉱物は共存することによって発生する溶解挙動があると考えられ，例えば鉱物間の粒界における変質あるいは固相－固相反応などがある。これらの溶解挙動は各鉱物を別々に試験することでは観察できない。したがって位相シフト干渉計に供する試料にはグリムゼル地下研究施設で採取した試料を薄片にしたものを採用することとした。

干渉計の溶解速度測定への適用性を検討するにあたり，ここでは In-situ で短時間（数時間程度）の通水試験を実施することとした。In-situ は，干渉計に岩盤の薄片試料を固定し，浸漬中あるいは通水中の薄片試料を直接観察する手法である。数分間隔で鉱物表面の空間的座標が計測され，経時的な鉱物表面位置の変化が計測可能である。In-situ の試験での干渉計の稼動時間は比較的短時間（例えば数時間程度）であり，また通水する溶液の pH，温度，溶液濃度を細かく変化させ鉱物の溶解速度の変化幅を確認することが可能である。

(3)位相シフト干渉計による固相の溶解の測定

試料は図 5.4.4-2 の健岩部を切り出し研磨した岩石試料であり，通水した溶液は $0.1 mol/dm^3$ NaOH かつ 50℃とし，流速は 10^5 μm/s とした。試料が固定され溶液が通水されるセルはチタン製で，窓材はアルカリ溶液による溶解がない CVD ダイアモンドを用いた。加熱のためにセル本体をヒータージャケットで覆った（図 5.4.4-5 参照）。

測定は時間間隔60秒の間欠測定で3時間実施した。加熱による熱歪や，空気の温度の変化，ステージそのもののドリフトなど測定中の振動はすべて，研磨試料表面に固定された金ナノシート上の位置は不変であるとして，その金の高さが一定になるようにすべての画像を補正する手法（Satoh et al., 2007）を用いた。
得られたPSI位相画像を金ナノシート補正したPSI位相画像を連続画像処理によって，初期の研磨された試料表面の高さが変化する速度を求めた。図5.4.4-6にその結果を示す。

図5.4.4-6によるとL1及びL3の面後退速度は計測点の後退にフィッティングした直線の傾きとして算出され，直線の傾きをみると10^{-3}nm/sのオーダで計測可能であったことが分かる。L1及びL2はプラジオクレースと同定されており，例えばプラジオクレースのモル体積を100.67cm^3/molとすると10^{-8}mol/m^2/sのオーダの溶解速度が得られる。

今回，通水した溶液はpH13であり温度は50℃であり，また通水時間180分であった。このような試験条件で10^{-8}mol/m^2/sのオーダの溶解速度を得られることが確認できた。

今回の試験では溶解する位置は限られており，他の鉱物についても同様にμmオーダの視野において溶解は不均質に発生する可能性が高い。溶解位置の面後退速度結果を長期岩盤変質挙動解析に使用するための溶解速度（単位 mol/m^2/s）に置き換える場合，別途カラム通水試験などの溶解試験結果との整合性を確認することなどが重要である。

さらに天然の亀裂中を流れる高アルカリ性地下水が天然の岩盤中の鉱物と接触し反応を生起する接触面積を適切に見積もるために，天然の亀裂を使用したカラム通水試験を実施し，個別に求めた鉱物の溶解速度などの適用性を確認することが重要である

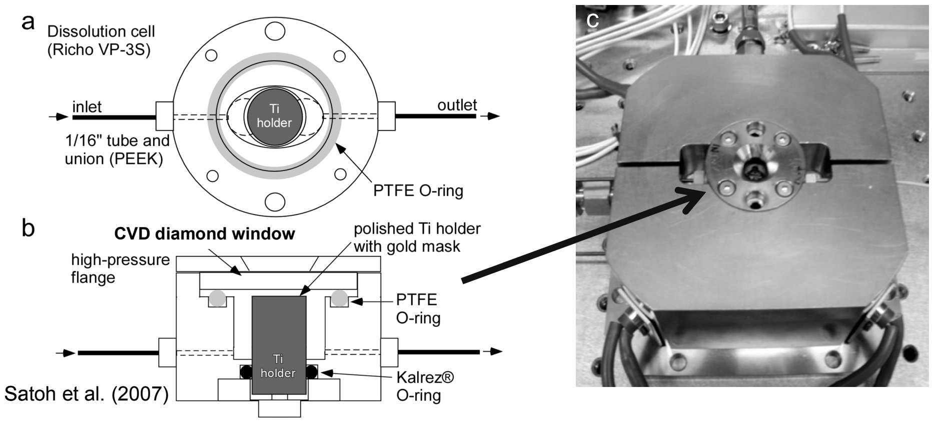
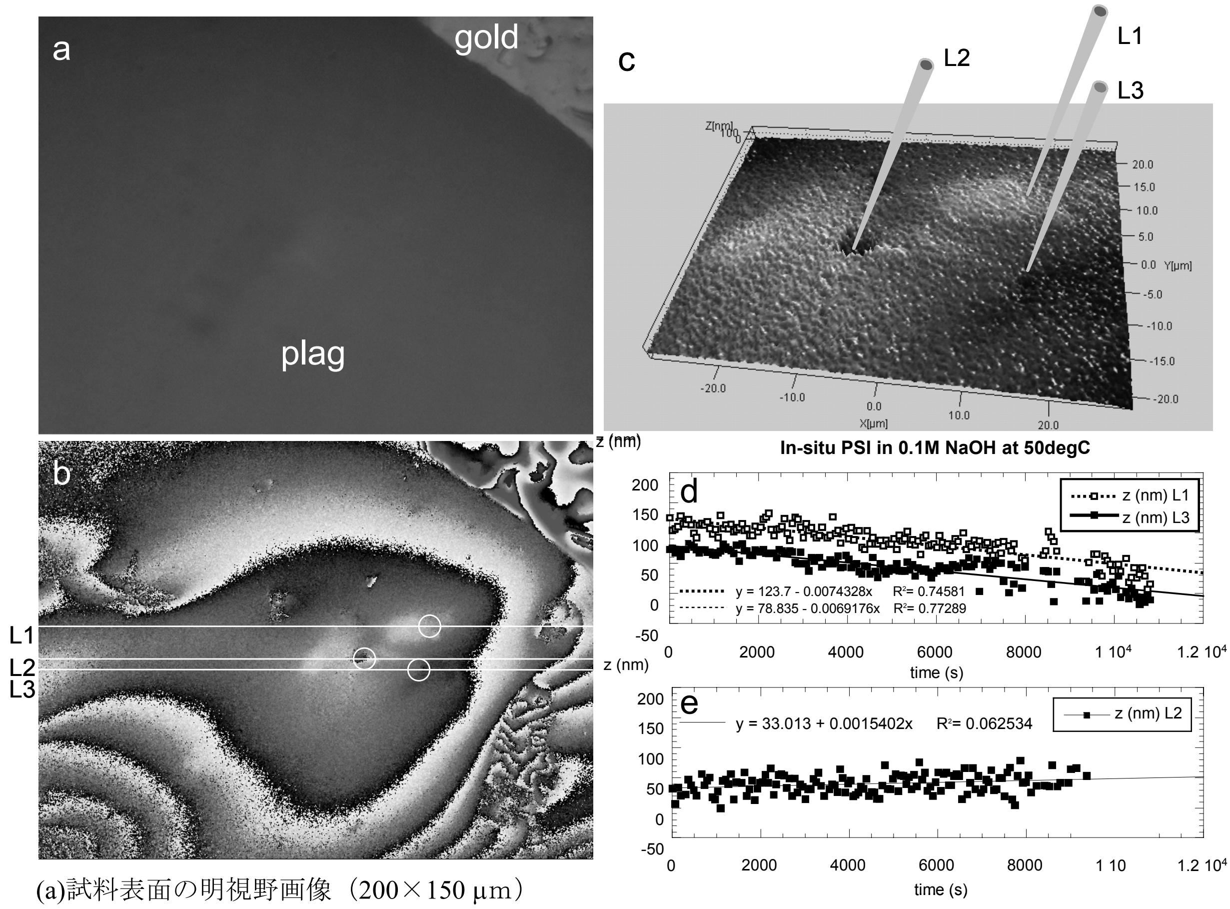


図5.4.4-5　溶解その場測定に用いた反応セル(a, b)とヒータージャケット(c)



(a)試料表面の明視野画像（200×150 μm）

(b)初期の表面の PSI 位相画像。L1 から L3 のライン上の白丸で囲った部分の溶解速度あるいは沈殿速度を解析した。

(c)L1 から L3 の 3D トポグラフ

(d)L1 及び L3 の白丸部分の高さの時間変化

(e)L2 上の白丸部分の高さの時間変化

図 5.4.4-6　薄片試料を用いた 0.1mol/dm^3 NaOH 溶液中での PSI その場（in-situ）測定

5.4.5 まとめと今後の課題

(1)岩盤変質シナリオ構築に向けた既往の知見の整理

セメント系材料に起因したアルカリ性地下水が放射性核種の移動特性に影響を及ぼす可能性がある影響経路を確認した。包括的 FEP リスト（電事連・サイクル機構, 2005）を使用し，FEP 間の相関関係は総合資源エネルギー調査会原子力安全・保安部会（2003）に基づき検討した結果，セメント系材料に起因したアルカリ性地下水による核種移行への影響として重要な事象は「鉱物の溶解及び二次鉱物生成による収着固相の変化」及び「鉱物の溶解及び二次鉱物生成による核種移行経路の変化」となった。

続いて，高アルカリ影響に伴う母岩の変質シナリオを検討する母岩として国内に広く分布する花崗岩を選択し，花崗岩中に存在する初期鉱物に関する情報，花崗岩に対する高アルカリ性地下水の影響に関する情報，溶解速度及び熱力学データについて既往の情報を調査した。

初期鉱物について一般的な情報を調査整理した。今後は具体的な岩石記載を確認しつつ，例えば地下水組成に影響を及ぼさないほど微量な鉱物は除くなどの選択を行い，基本的な初期鉱物組成を構築することが重要と思われる。

また健岩部の初期鉱物及び高アルカリ影響下で実施された室内実験で確認された二次鉱物のうち，既往の熱力学データベース（JNC-TDB.TRU 及び EQ3/6-TDB（data0.cmp.V8.R6））に整備され

ていない鉱物が存在した。初期鉱物については高アルカリ性地下水との反応性などを考慮し長期岩盤予測挙動解析向けた整備の必要性を検討することが重要である。また室内実験で確認された二次鉱物については処分場環境において生成するかどうかを検討することが重要である。また高アルカリ環境で溶解速度のデータは限られており必要な溶解速度は測定することが有効と考えられる。そのため溶解速度が測定できる可能性がある光干渉法の適用性を天然の試料を使用し別途検討した。

(2)長期岩盤変質挙動解析に向けた予察的変質解析

核種移行への影響として収着固相及び移行経路への影響の仕方を予察的に把握することを目的として便宜的に初期鉱物及び二次鉱物を設定し岩盤変質挙動解析を実施した。初期鉱物の溶解沈殿を瞬時可逆としたため二次鉱物として設定しなかったアルバイトが生成する結果となった。アルバイトは 100℃を超える高温条件下で生成すると考えられる（飯島，1986）。TRU 廃棄物処分場が 80℃未満で設計されるため，処分場周辺の岩盤においても高温条件でないためアルバイトの成長は考えにくい。また変質部及び健岩部に初期鉱物として設定したアノーサイトに関して，例えばローモンタイトからワイラカイトへ変化しさらにアノーサイトへ変化する温度は 300℃以上である（Liou，1970）。以上よりアルバイト及びアノーサイトについては長期岩盤変質挙動解析において二次鉱物として生成しないようにすることが今後必要と思われる。

また，セメント水和物等のみを二次鉱物として設定した Case-1 に比較し，準安定ゼオライトを二次鉱物として設定したケース（Case-2，Case-4）ではスコレサイトが瞬時に生成し，初期鉱物組成そのものが大きく変わる結果となった。また安定ゼオライトのみを二次鉱物として設定したケース（Case-3）では，亀裂部の初期鉱物として設定したヒューランダイト（準安定ゼオライトである）が他の鉱物よりも安定であり，ヒューランダイトが生成し，安定ゼオライトの二次鉱物は生成しなかった。このように初期鉱物の組成が瞬時に変化する現象は，長期的に岩盤が変質する挙動を空間的に検討していくために改善する必要があり，そのために初期鉱物の溶解速度あるいは二次鉱物の沈殿速度を例えば速度が大きいグループ及び小さいグループなどに区分し適切に取り込むことが必要である。

二次鉱物の沈殿に伴い，収着固相と地下水流路の物質移動特性が影響を受ける。特に亀裂部の高アルカリ性地下水の流入側においては，境界から流入する Ca と，クォーツの溶解により放出される Si によって CSH が生成し，亀裂の充填に向かうことが示唆された。ただし，この反応は今回の検討における設定として化学反応を瞬時平衡と仮定しているために，流入側のみで充填が生じ下流方向には進展しない結果となった。CSH の沈殿速度が小さい場合には，下流側に薄く広く分布すると考えられる。このような場合には，上流側での局所的な流路の充填は緩和され，当該亀裂の透水性低下は小さくなると考えられる。変質部及び健岩部においても CSH の生成が生じるが，その生成量は少なく，間隙率の変化には至らない結果となった。CSH の生成が局所的に生じた結果から，今後は鉱物の反応速度を考慮し亀裂の充填への影響を検討することが重要と思われる。

また，今回設定した 4 つの解析ケースでは生成するゼオライトの違いが生じた。これは全てのケースにおいて多量のクォーツを設定していることと，その化学反応を瞬時平衡と仮定していることに起因する。生成するゼオライトの種類が異なることから，核種の収着性に影響することが考えられる。しかし，CSH に対して生成量が少ないことから執着性への影響は小さいことも示唆された。今後は，初期鉱物に対する二次鉱物の組み合わせなど鉱物変遷シナリオを考慮した検討を進め，引き続き生成する二次鉱物と収着固相への影響を検討していくことが重要である。

(3)長期岩盤変質挙動解析に向けた試験手法の適用性検討

光干渉法に基づく位相シフト干渉法を用いて，グリムゼル地下研究施設で採取した試料の溶解度測定への適用性を検討した。グリムゼル地下研究所で採取した岩石試料を薄片試料にして固定し 0.1mol/dm^3 NaOH かつ 50℃の溶液を通水させながら，薄片の表面の溶解あるいは成長を経時的に 3 時間測定した。測定箇所に分布していた鉱物はプラジオクレースであった。結果として，溶解に伴う面後退速度が 10^{-3}nm/s のオーダで計測可能であった。測定箇所のプラジオクレースのモル体積を 100.67cm^3/mol とすると 10^{-8}mol/m^2/s のオーダの溶解速度が得られ，比較的短時間での溶解速度の測定が検討可能と思われる。

今後は，短時間で液相条件を細かく制御可能な In-situ の手法で，通水する溶液の組成，pH，温度，通水速度，通水時間等を制御し，実験条件と溶解速度との関係を把握していくことが必要と思われる。また，位相シフト干渉法には Ex-situ（バッチ試験前後に干渉計で計測）の手法がある。例えば停滞する高アルカリ性地下水と複数の鉱物の共存に伴い，液相組成が鉱物との反応により決定され，In-Situ の通水試験では再現しにくい長期の溶解挙動試験については，Ex-Situ の手法を採用していくことが考えられる。また天然試料中に存在する多様な鉱物のうち，特に量的に多い鉱物は比較的長期にわたり地下水組成に影響を与える可能性が高いと考え優先して溶解速度を測定するなどの鉱物の優先度を検討すべきである。

さらに干渉計で測定した溶解速度を長期岩盤変質挙動解析の参照データとする際には，計測した溶解速度を別途カラム通水試験などの溶解試験結果と比較し整合性を確認することなどが重要である。さらに天然の亀裂中を流れる高アルカリ性地下水が天然の岩盤中の鉱物と接触し反応を生起する接触面積を適切に見積もるために，天然の亀裂を使用したカラム通水試験を実施することも重要である。

5.5 硝酸塩影響

5.5.1 はじめに

TRU 廃棄物には多量の硝酸塩を含むものがあり，この TRU 廃棄物が地層処分された場合には，下記のような硝酸イオンの影響が想定される。

・地下本来の還元性の化学的環境を酸化性に変えることで，核種の酸化状態を変化させ当該核種の溶解度や収着分配係数を変えること
・硝酸イオン及びその変遷物が放射性核種と錯体を形成することで当該核種の溶解度や収着分配係数を変えること
・硝酸イオンの還元により生成する窒素（N_2）及びアンモニア（NH_3）はガス形態を取り得るため，核種移行に対するガスによる影響を及ぼすこと

これらの影響を評価するためには，時空間的な硝酸イオン及びその変遷物の濃度変化を評価する必要がある。そのためには，硝酸イオンの化学的変遷過程と物質輸送過程を組み合わせた硝酸イオンの化学的変遷挙動評価モデルの開発および，その入力データの取得が不可欠である。

硝酸イオンの主たる化学的変遷過程として具体的には以下のような事象が想定されている。

①処分施設内の金属による還元作用
②母岩中の還元性鉱物（e.g. 二価鉄鉱物，硫化鉱物）による還元作用
③処分施設内外に存在する有機物を電子供与体とする微生物反応による還元作用

これらの化学的あるいは生化学的事象について評価モデルを構築し，硝酸イオン及びその変遷物の濃度の時空間的分布を評価することが本研究の目標である。

これまでに，処分施設内部を評価対象として，金属による硝酸イオンの還元作用および脱窒菌による脱窒反応を組み込んだ 1 次元の物質輸送-化学反応モデル NEON を開発し，TRU-2 における評価に利用した。ただし，この評価モデルの課題として以下の点が挙げられる。

①について

高硝酸イオン濃度条件での精度が低いこと，pH 以外の化学的条件変化（カソード反応競合イオンの影響等）が反映されていないこと，炭素鋼以外の金属に関するデータがないこと

②について

既存の NEON は，評価の対象を処分施設内としているため，還元性鉱物による硝酸イオンの変遷過程は含まれていないこと

③について

現時点では処分環境を想定した脱窒反応の反応速度データがないため，汚水処理等の分野で得られた中性での微生物反応速度のデータを用いていること

これらの課題の解決を目的として，平成 18 年度は以下の事項を実施した。

(1)鉱物による硝酸塩還元に係る現象解明
(2)微生物による硝酸イオン変遷スキームの詳細検討
(3)処分環境で想定される低分子有機物を電子供与体とする好アルカリ性硝酸塩還元菌の取得（馴化を含む）

以下に，その内容を示す。

5.5.2 研究内容

(1)鉱物による硝酸塩還元に係る現象解明

現行の NEON は廃棄体領域を評価対象としているため，還元性鉱物による硝酸イオンの還元は考慮していない。しかし天然バリア領域では，硝酸イオンは天然バリア中に存在する還元性鉱物により還元される可能性がある。そこで，文献検索等の結果を元に，地中に普遍的に存在してい

る還元性鉱物と考えられる磁鉄鉱ならびに黄鉄鉱を選定し，これらによる硝酸イオンの還元挙動を評価することとした。具体的には，アンプル試験により黄鉄鉱あるいは磁鉄鉱と硝酸イオンを接触させ，硝酸イオンの反応性生物を分析した。

(a)試験方法

a.試験条件

特許 2912365 号に準拠したアンプル試験法を用い，表 5.5.2-1 に示す試験条件で浸漬試験を行った。それ以外の試験条件は以下のようである。

・雰囲気ガス；アルゴンガス（酸素濃度 1ppm 以下）
・鉱物；黄鉄鉱（FeS_2；Navajum,Spain 産，6 面体結晶）
　　　　磁鉄鉱（Fe_3O_4；ブラジル産，8 面体結晶）
・粒径；0.125～0.25mm（粉砕・粒度調整して試験に供した）
・液固比；2.5ml/g
・温度；50℃

b.分析項目

所定期間浸漬後，固相，気相，液相について以下の分析を行った。

・固相；比表面積（代表的な試料について）
・気相；N_2，NH_3
・液相；pH，Fe^{2+}/Fe^{3+}，NO_3^-，NO_2^-，SO_4^{2-}，NH_4^+

表 5.5.2-1「鉱物による硝酸イオン還元に係る現象解明」試験条件

試験No.	鉱物		初期 NO_3^-濃度 (mmol/dm^3)			初期 NO_2^-濃度 (mmol/dm^3)		pH		浸漬期間 (d)	
	黄鉄鉱	磁鉄鉱	0	40	1000	0	10	10	12.5	90	180
0	○		○			○			○	○	
1	○			○		○		○		○	
2	○			○			○	○		○	
3	○			○		○			○	○	
4	○				○	○			○	○	
5	○			○			○		○	○	
6	○				○		○		○	○	
7	○			○		○			○		○
8	○			○			○		○		○
9		○		○		○		○		○	
10		○		○			○	○		○	
11		○		○		○			○	○	
12		○			○	○			○	○	
13		○		○			○		○	○	
14		○			○		○		○	○	
15	○		○				○		○	○	
16	○		○				○		○		○
17				○			○		○	○	
18		○	○				○		○	○	

(b)結果

a.供試鉱物分析

黄鉄鉱の主要組成を表 5.5.2-2 に示す。Fe と S のモル存在比率は Fe : S＝1 : 1.9 であり，ほぼ量論比（Fe : S＝1 : 2）通りの結果であった。また，磁鉄鉱の Fe 価数分析の結果，表 5.4.2-3 に示すように今回用いた磁鉄鉱には Fe（Ⅱ）が約 15%含まれており，還元能を有していることが確認された。ただし，Fe（Ⅲ）／Fe（Ⅱ）は 3.86 であり，Fe_3O_4 の化学量論比の 2.0 に比べ Fe（Ⅲ）が多かった。黄鉄鉱及び磁鉄鉱のＸ線回折チャートを図 5.4.2-1 及び図 5.4.2-2 に，これより同定された物質を表 5.4.2-4 に示す。黄鉄鉱では主成分である黄鉄鉱（Pyrite ; FeS_2）以外に微量成分として，クロリトイド（Chloritoid ; $FeAl_2SiO_5(OH)_2$），クロンスティダ石（Cronstedtite ; $Fe_3(Si,Fe)_2O_5(OH)_4$）が，磁鉄鉱では主成分である磁鉄鉱（Magnetite ; Fe_2O_3）以外に微量成分として，赤鉄鉱（Hematite ; Fe_3O_4）が存在していた。供試鉱物の比表面積分析結果を表 5.4.2-5 に示す。黄鉄鉱，磁鉄鉱ともに比表面積は約 0.05m^2/g であり，磁鉄鉱の比表面積は試験前後で顕著な変化を生じていなかった。

表 5.5.2-2　黄鉄鉱の組成　　(wt%)

Fe	S
46.3	49.5

表 5.5.2-3　磁鉄鉱の Fe 価数分析結果　　(wt%)

Fe（Ⅱ）	Fe（Ⅲ）	Total Fe	Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)
14.7	56.7	71.4	3.86

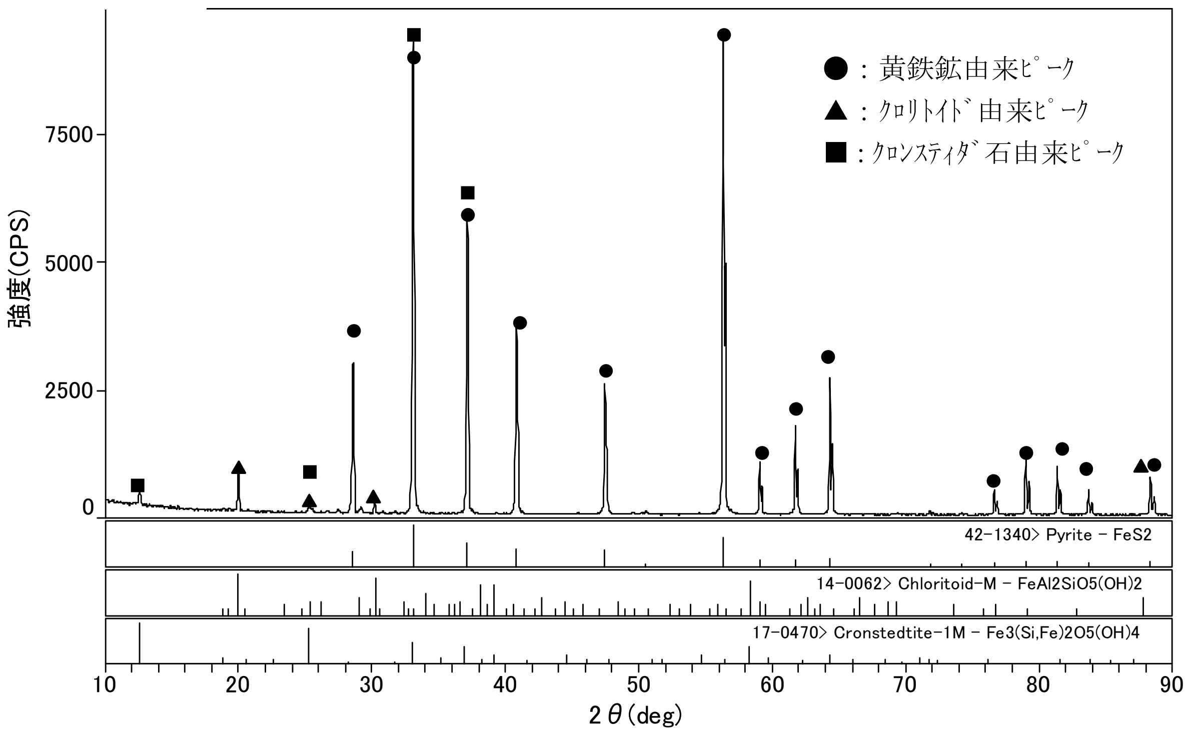


図 5.5.2-1　供試黄鉄鉱のＸ線回折パターン

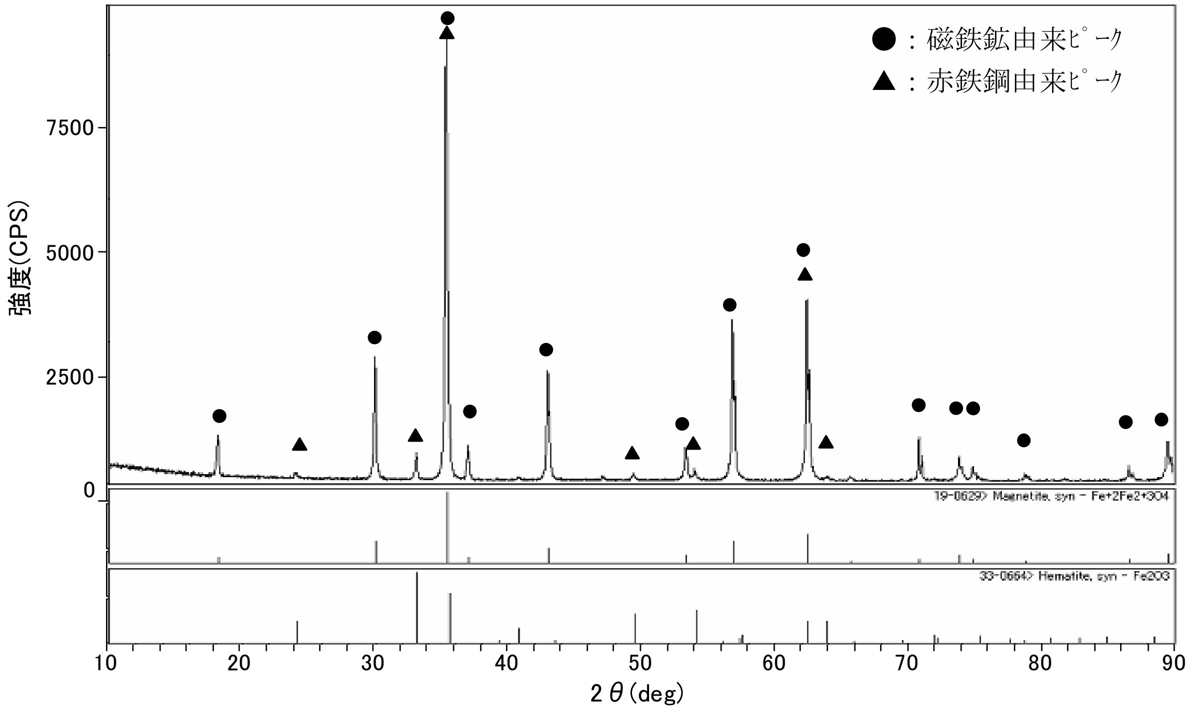


図 5.5.2-2　供試磁鉄鉱の X 線回折パターン

表 5.5.2-4　X 線回折により同定された供試鉱物中の成分

鉱物	X 線回折で同定された物質		
黄鉄鉱	FeS_2	(Pyrite)	[主成分]
	$FeAl_2SiO_5(OH)_2$	(Chloritoid)	[微量成分]
	$Fe_3(Si,Fe)_2O_5(OH)_4$	(Cronstedtite)	[微量成分]
磁鉄鉱	Fe_3O_4	(Magnetite)	[主成分]
	Fe_2O_3	(Hematite)	[微量成分]

表 5.5.2-5　供試鉱物（粉砕・粒度調整後）の比表面積

試料		比表面積 (m^2/g)
試験前	磁鉄鉱	0.055
	黄鉄鉱	0.050
試験後(90d)	磁鉄鉱（Run9）	0.050

b.浸漬試験

a)気相部ガス分析結果

90 日及び 180 日経過後の気相部のガス分析結果を表 5.5.2-6 に示す。全ての条件において気相部には窒素ガスとアンモニアは検出されなかった。

表 5.5.2-6　アンプル気相部のガス分析結果

Run No.	供試材 (8.0g)	試験条件					測定結果			
		溶液 *					N_2		NH_3	
		pH	NO_3^-		NO_2^-		濃度**	発生量	濃度***	発生量
			(mmol/dm^3)	(mmol)	(mmol/dm^3)	(mmol)	(ppm)	(mmol)	(mmol/dm^3)	(mmol)
0	FeS_2	12.5	0	0	0	0	<600	<0.001	<0.01	<0.0005
1	FeS_2	10	40	0.8	0	0	<200	<0.0004	<0.01	<0.0005
2			40	0.8	10	0.2	<200	<0.0004	<0.01	<0.0005
3		12.5	40	0.8	0	0	<200	<0.0004	<0.01	<0.0005
4			1000	20.0	0	0	<200	<0.0004	<0.01	<0.0005
5			40	0.8	10	0.2	<200	<0.0004	<0.01	<0.0005
6			1000	20.0	10	0.2	<200	<0.0004	<0.01	<0.0005
7	FeS_2	12.5	40	0.8	0	0	<600	<0.001	<0.01	<0.0005
8			40	0.8	10	0.2	<600	<0.001	<0.01	<0.0005
9	Fe_3O_4	10.0	40	0.8	0	0	<600	<0.001	<0.01	<0.0005
10			40	0.8	10	0.2	<600	<0.001	<0.01	<0.0005
11		12.5	40	0.8	0	0	<600	<0.001	<0.01	<0.0005
12			1000	20.0	0	0	<600	<0.001	<0.01	<0.0005
13			40	0.8	10	0.2	<600	<0.001	<0.01	<0.0005
14			1000	20.0	10	0.2	<600	<0.001	<0.01	<0.0005
15	FeS_2	12.5	0	0	10	0.2	<600	<0.001	<0.01	<0.0005
16			0	0	10	0.2	<600	<0.001	<0.01	<0.0005
17	ﾌﾞﾗﾝｸ	12.5	40	0.8	10	0.2	<600	<0.001	<0.01	<0.0005
18	Fe_3O_4	12.5	0	0	10	0.2	<600	<0.001	<0.01	<0.0005

□：90d　■180d

*　：試験溶液量 20ml

**　：アンプル気相部 40ml 中の濃度

***：吸収液 50ml 中の濃度

b)溶液の pH，イオン分析結果ならびに窒素収支

90日及び180日経過後の溶液のpH並びに溶存鉄（Fe^{2+}/Fe^{3+}）濃度，硝酸イオン濃度，亜硝酸濃度，硫酸イオン濃度及びアンモニア濃度分析結果を表5.5.2-7に示す。溶液のpHは全ての試験において試験前後で顕著な変化は認められなかった。溶存鉄は，黄鉄鉱あるいは磁鉄鉱が存在すれば（Run0～16,18），Fe^{2+}は0.001～0.011mmol/dm^{3}と微量検出されているが，Fe^{3+}はいずれの試験でも0.001 mmol/dm^{3}以下で検出されなかった。硝酸イオンは，硝酸塩を添加したいずれの条件（Run1～14, 17）でも試験前後でその濃度にほとんど変化は認められなかった。また，硝酸イオンの還元物質として，窒素ガス，亜硝酸イオン，アンモニアが考えられるが，亜硝酸塩添加なしの試験（Run1, 3，4，7，9，11，12）においては亜硝酸イオンの増加は認められなかった。溶液中アンモニアについてはRun15を除くと検出されないか検出下限に近い量であった。また，窒素ガス，アンモニアガスについては表5.4.2-6に示したようにいずれの条件においても検出されていない。これらの

結果より,黄鉄鉱及び磁鉄鉱による硝酸イオンの還元反応はほとんど生じないものと考えられる。

一方で亜硝酸塩を添加した試験（Run2，5，6，8，10，13～18）においては，磁鉄鉱では，試験前後の亜硝酸イオン濃度にはほとんど変化が認められなかった（Run10，13，14，15，18）が，黄鉄鉱ではいずれの試験でも濃度の減少が認められた（Run2，5，6，8，15，16）。この黄鉄鉱における亜硝酸イオンの減少に関しては，試験前後での溶液中の窒素収支がほぼ取れている場合（Run8，15）もあるが，取れていない場合（Run2，5，6，16）の方が多く，いずれの場合も窒素量が試験前よりも減少していた。この減少分を硝酸塩の還元生成物である窒素ガス及びアンモニアの生成量と比較すると，表5.4.2-6に示すように窒素ガス及びアンモニアの生成量は亜硝酸イオンの減少量の0.25%（Run6）～2.5%（Run16）と小さいため，亜硝酸イオンの減少分が気相へ放出されたことは考えにくい。溶液中の固相へ吸着した可能性も考えられるが，今回の結果からはこれ以上は不明である。

硫酸イオンは，磁鉄鉱では全ての条件で検出されなかったが，黄鉄鉱において初期の硝酸イオン濃度や亜硝酸イオン濃度に関係なく4～8mmol/dm^{3}検出された（Run1～8，15，16）。硝酸イオン及び亜硝酸イオンを含まないブランク溶液中（Run0）においても，黄鉄鉱から3.3mmol/dm^{3}の硫酸イオンが検出されていることから，硫酸イオンは主に不純物として黄鉄鉱中に含まれていたものが溶出したものと推察される。

表 5.5.2-7　溶液の pH および溶液中のイオン分析結果

Run No.	試験条件				試験後の溶液*分析結果						
	供試材 (8.0g)	溶液			pH	成分濃度(mmol/dm^3)					
		pH	成分濃度 (mmol/dm^3)			溶存鉄		NH_3	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
			NO_3^-	NO_2^-		Fe^{2+}	Fe^{3+}				
0	FeS_2	12.5	0	0	12.2	0.002	<0.001	<0.04	<0.1	<0.1	3.3
1	FeS_2	10	40	0	9.7	0.006	0.001	0.11	<0.01	40	4.1
2			40	10	9.6	0.004	<0.001	0.13	2.4	42	5.3
3		12.5	40	0	12.2	0.004	<0.001	0.11	<0.01	40	4.3
4			1000	0	12.3	0.003	<0.001	0.14	<0.01	1000	4.2
5			40	10	12.3	0.001	<0.001	0.06	5.5	40	3.9
6			1000	10	12.2	0.003	<0.001	0.10	2.0	1000	8.0
7	FeS_2	12.5	40	0	12.3	0.002	<0.001	0.09	<0.1	42	6.5
8			40	10	12.2	0.009	<0.001	0.01	5.7	44	5.8
9	Fe_3O_4	10.0	40	0	9.7	0.002	<0.001	0.02	<0.1	42	<0.1
10			40	10	9.6	0.002	<0.001	0.02	10.4	42	<0.1
11		12.5	40	0	12.3	0.002	<0.001	0.01	<0.1	42	<0.1
12			1000	0	12.2	0.002	<0.001	0.02	<0.1	1000	<0.1
13			40	10	12.3	0.002	<0.001	0.01	10.4	42	<0.1
14			1000	10	12.3	0.016	<0.001	<0.01	10.7	1000	<0.1
15	FeS_2	12.5	0	10	12.2	0.011	<0.001	0.86	7.0	1	5.1
16			0	10	12.2	0.011	<0.001	<0.01	8.0	<0.1	5.6
17	ﾌﾞﾗﾝｸ	12.5	40	10	12.3	<0.000	<0.001	<0.01	10.2	42	<0.1
18	Fe_3O_4	12.5	0	10	12.3	0.004	<0.001	0.01	10.4	<0.1	<0.1

：90d　　180d

* 試験溶液量は 20ml

(2)微生物による硝酸イオン変遷スキームの詳細検討

これまでの調査により以下の課題が明らかとなっている（加藤ほか，2005)。

・微生物活動は水分活性により影響を受け，低水分活性（高イオン強度）条件では活性が低下する。水分活性として 0.98 以上では活発に活動するが 0.94〜0.96 に低下すると活動が抑制される（微生物が死滅することはないが休眠状態となる)。水分活性 0.94 は硝酸塩濃度にすると約 2.0 モルとなるが，この濃度で硝酸イオンの還元反応が起きるかどうか（硝酸イオンの還元反応が開始される硝酸イオン濃度）を明らかにする必要がある。

・従来の NEON では，微生物による硝酸イオン還元スキームは，$NO_3^- \rightarrow N_2$ としているため，アンモニアの生成は考慮されていない。アンモニアは放射性の金属元素とアンミン錯体を形成することで当該核種の溶解度や収着分配係数を変えるため，評価上，重要な化学種である。硝酸イオンの一部が微生物によりアンモニアに変遷する可能性があるかどうかを確認する必要がある。

したがって微生物による硝酸イオン還元反応を更に詳細に検討し，上記課題を明らかとするための試験を実施した。なお，高 pH 条件で活性を有する微生物が未取得であったため，今回の試験は中性で硝酸イオン還元活性を有する微生物群（汚泥）を使用することとした。

(a)脱窒反応が起こる水分活性の検討

a.試験方法

a)試験条件

シリコンゴム栓付きのバイアル瓶を用いて，表 5.4.2-8 に示す試験条件で試験を行った（n=2 で実施）。その他の条件は下記の通りとした。

・微生物；一般下水処理場から採取した活性汚泥を洗浄処理したもの

・基本培地組成；表 5.5.2-9 に示す基本培地の培地 1 を使用

b)分析項目

培養後の分析項目を以下に示す。

・溶液；pH，NO_3^-，NO_2^-

・気相；ガス発生量

・硝酸イオン還元菌数（ATP 法による）

表 5.5.2-8 「微生物による硝酸イオン変遷スキームの詳細検討」試験条件

試験No	雰囲気	初期溶液条件		電子供与体	微生物	温度	日数
		pH	NO_3^- (mmol/dm^3)	グルコース (g/dm^3)	初期濃度 (mg/dm^3)	(℃)	(d)
1	N_2	7	20	50	1000	35	10
2	N_2	7	100	50	1000	35	10
3	N_2	7	500	50	1000	35	10
4	N_2	7	800	50	1000	35	10
5	N_2	7	5500	50	1000	35	10

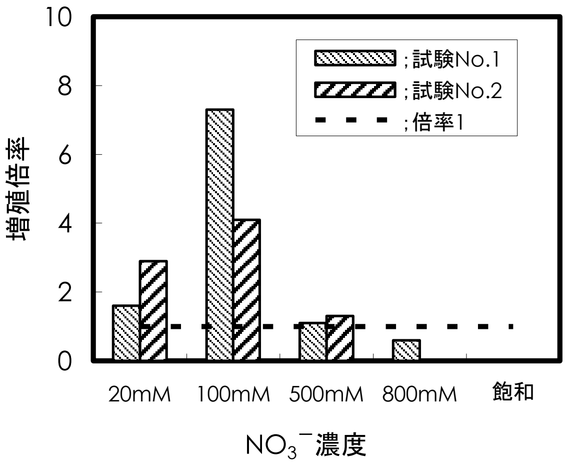
表 5.5.2-9 脱窒菌用基本培地組成*

成分	培地 1	培地 2
	濃度(g/dm^3)	濃度(g/dm^3)
リン酸二水素カリウム（KH_2PO_4）	1.0	1.0
硫酸アンモニウム（$(NH_4)_2SO_4$）	1.0	0.0
硫酸ナトリウム（Na_2SO_4）	0.0	1.0
硫酸マグネシウム七水和物（$MgSO_4$・$7H_2O$）	1.0	1.0
塩化鉄六水和物（$FeCl_3$・$6H_2O$）	0.05	0.05
塩化カルシウム二水和物（$CaCl_2$・$2H_2O$）	0.2	0.2
KOH（pH を 7 にするために添加）	適量	適量

＊；下水試験方法の脱窒菌計数培地から炭素源を削除し，硫酸アンモニウムを追加した。

b.結果

図 5.5.2-3 に増殖倍率（微生物数の変化を，初期濃度を 1 として表した数値；プラスで増加，マイナスで減少）とガス発生量の測定結果を示す（同じ条件で n=2 で実施した結果を記載）。増殖倍率は初期硝酸イオン濃度 100mmol/dm^3 で最大となり，次いで，20mmol/dm^3，500mmol/dm^3 の順であった。500mmol/dm^3 における増殖倍率は約 1 であり，この硝酸イオン濃度では増殖速度と死滅速度がほぼ同じレベル（或いは増殖できないが死滅もしない）であると考えられた。800mM では増殖倍率は 1 以下であり，この硝酸イオン濃度では死滅速度が増殖速度を上回っている（或いは増殖できず死滅するのみ）と考えられた。また，ガス発生量に関しては，初期硝酸濃度が 100mmol/dm^3 までは理論窒素ガス量に対して充分な量が発生しているが，それ以上の濃度ではガス発生量が低下する傾向が認められた。表 5.5.2-10 に各硝酸塩濃度における硝酸イオンの減少量と減少率を示した。減少率は 20mmol/dm^3 で約 62%，100mmol/dm^3 では約 11%，500mmol/dm^3 では約 6%となった。以上のことから，100mmol/dm^3 前後の領域において塩濃度の影響を受けて微生物活性が下がる領域があると考えられた。この結果を次頁に示す(5.5.2-1)式（加藤ほか，2005）を用いて水分活性で表すと，100mmol/dm^3 の水分活性は約 0.995，500mmol/dm^3 では 0.98 に相当する。これまで，微生物モデルによる脱窒反応の評価においては，水分活性の 0.94 ないし 0.96 をしきい値として評価してきたが，今回の結果より，これらの解析評価は少なくともここでの実微生物の水分活性のしきい値に比べ保守的な設定で行っていたといえる。



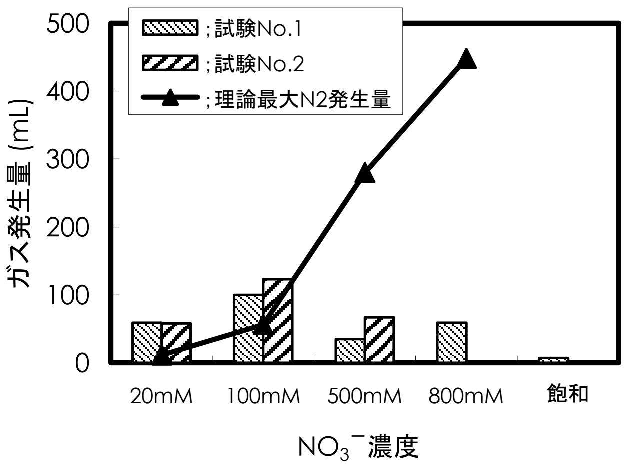


図 5.5.2-3　増殖倍率及びガス発生量

表 5.5.2-10　硝酸イオン分解率

硝酸イオン濃度（mmol/dm^3)）				分解率（%）	
初期濃度（mmol/dm^3）		Run P1	Run P2	Run P1	Run P2
設定値	分析値				
20	19	8	7	60.8	62.5
100	102	89	97	12.7	9.52
500	500	468	500	6.45	0.00
800	800	742	―	7.26	―
飽和	―	5500	―	―	―

$$水分活性 = 0.007 \cdot \left[NO_3^-\right]^2 - 0.0302 \cdot \left[NO_3^-\right] + 0.9982 \qquad (5.5.2\text{-}1)$$

(b)微生物による硝酸塩変遷挙動評価試験

a.試験方法

a)試験条件

特許 2912365 号に準拠したアンプル試験法を用い, 表 5.4.2-11 に示す試験条件で試験を行った。硝酸塩濃度の 20mmol/dm^3 は，前項の試験結果より発生ガス量を考慮して，アンプル内圧が高まり過ぎないような濃度として採用した。その他は以下の条件で実施した。

・雰囲気ガス；アルゴンガス（酸素濃度 1ppm 以下）

・微生物；一般下水処理場から採取した活性汚泥を洗浄処理したもの

・基本培地組成；表 5.5.2-9 に示す基本培地に所定の電子供与体を添加したものを用いた。また，窒素収支を検討する上で培地からのアンモニア成分の影響を除外するため，硫酸アンモニウムを硫酸ナトリウムに置き換えた培地も調製した。

b)分析項目

培養後の分析項目を以下に示す。

・溶液；pH，TOC，NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+

・気相；N_2，CO_2，NH_3

・菌体；C，H，N

・硝酸イオン還元菌数（ATP 法による）

b.結果

窒素収支及びアンモニア生成の可能性について検討した。窒素系物質の収支は図 5.5.2-4 に示す分類と分析法の組合せにより行った。表 5.5.2-12 に結果の一覧を示す。

図 5.5.2-5 に今年度実施した実験結果から主要な硝酸塩関連物質である硝酸イオン，亜硝酸イオン，アンモニア及び窒素ガス量の経時変化をまとめた一例を示す（Run1，2，3 および Run4，5，6)。時間経過とともに硝酸イオンが減少し，それに対応するように窒素ガスが発生しており，微生物による脱窒反応が進行していることが分かる。この傾向は，その他のいずれの条件においても同様であった。また，Run1，2，3 と Run4，5，6 を比較すると，アスファルト添加に比べセメント混和剤を添加した場合の方が硝酸塩の減少，窒素ガスの発生速度が早いことが分かる。ただし, アスファルトの場合でも今回の条件では 50 日間経過すると硝酸イオンのほとんどが分解された。

図 5.5.2-6 に各実験条件ごとの窒素収支の計算結果を示す。ここでは，5 種類の条件とブランクを含めた 6 ケースについて，窒素成分の構成比の経時変化を示した棒グラフと初期濃度に対する増減を表した折れ線グラフを併せて表示した。以下の考察において図中に示す「ケース①～⑤」及び「ブランク」の呼び名によって各ケースの結果を参照する。また，図中に示した記号の意味を表 5.5.2-13 に示す。図中にはアスファルト成分中の窒素濃度は除外している。

表 5.5.2-11「微生物による硝酸イオン変遷スキームの詳細検討」試験条件

試験No	雰囲気	初期溶液条件 pH	初期溶液条件 NO_3^- (mmol/dm^3)	有機物添加量 ｱｽﾌｧﾙﾄ*1 (m^{-1})	有機物添加量 ｾﾒﾝﾄ混和剤*3 (mg/dm^3)	微生物初期濃度 (mg/dm^3)	培地*4 NH_4 有無	温度 (℃)	日数 (d)	備考
0	Ar	7	20	0	0	1000	○	35	50	有機物なし
1	Ar	7	20	100*2	0	1000	○	35	6	ｱｽﾌｧﾙﾄ
2	Ar	7	20	100	0	1000	○	35	28	
3	Ar	7	20	100	0	1000	○	35	50	
4	Ar	7	20	0	3000	1000	○	35	6	ｾﾒﾝﾄ混和剤
5	Ar	7	20	0	3000	1000	○	35	28	
6	Ar	7	20	0	3000	1000	○	35	50	
7	Ar	7	20	0	3000	100	○	35	6	微生物濃度
8	Ar	7	20	0	3000	100	○	35	28	
9	Ar	7	20	0	3000	100	○	35	50	
10	Ar	7	20	0	3000	1000	－	35	6	培地N源なし ｾﾒﾝﾄ混和剤
11	Ar	7	20	0	3000	1000	－	35	28	
12	Ar	7	20	0	3000	1000	－	35	50	
13	Ar	7	20	100	3000	1000	－	35	6	培地N源なし ｱｽﾌｧﾙﾄ
14	Ar	7	20	100	3000	1000	－	35	28	
15	Ar	7	20	100	3000	1000	－	35	50	

*1 : 昭和シェル石油製ブローンアスファルト 10/20 (10×50×t1 に成型し、表面積 10cm^2 として使用)

*2 : 溶液 50ml（5.0×10^{-5}m^3）に対して 50cm^2（5.0×10^{-3}m^2 ; 表面積 10cm^2 のものを 5 枚使用）

*3 : AE 減水剤花王製マイティ 300S

*4 : ○ 成分にアンモニアを含む培地 1 を使用, － アンモニアを含まない培地 2 を使用 (表 5.5.2-9 参照)

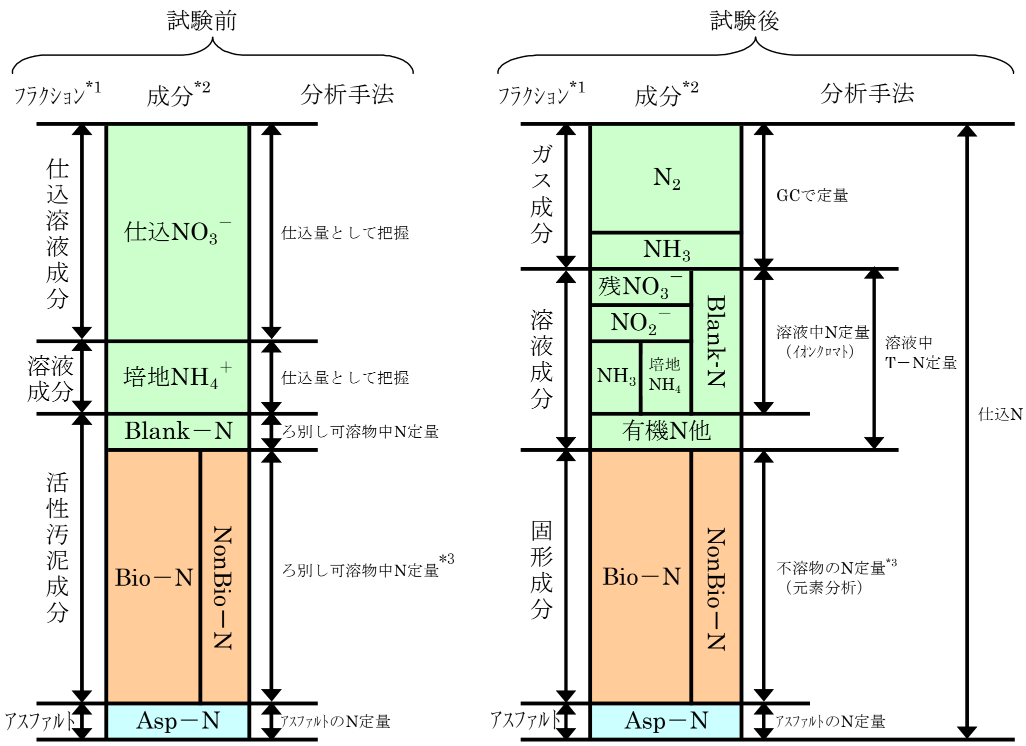


図 5.5.2-4　窒素系物質の分類と分析方法による分別方法

＊1 ; フラクションは概念的・物理的に分離できる区分を示す。

＊2 ; 成分における横棒は，分析方法によって分別評価できることを，縦棒は分別評価できない部分を示す。

＊3 ; 固形分の微生物由来の N（Bio-N）と非微生物由来の N（NonBio-N）の分別評価については，ATP から換算される微生物濃度に標準的な微生物中窒素濃度を乗じて微生物由来 N（Bio-N）とし，固形物中 N からそれを引いたものが非微生物 N（NonBio-N）として分別評価できる可能性がある。

a)有機物の影響

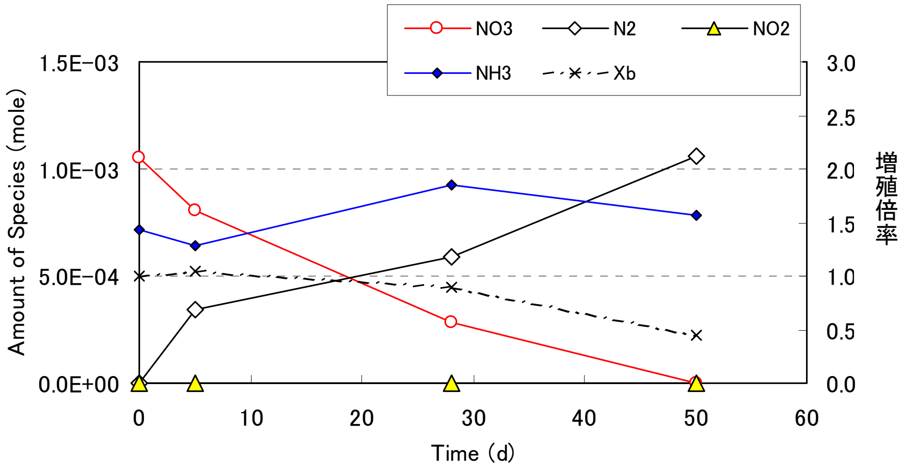
添加有機物の違いによる微生物反応の違いをアスファルトのみを添加した系，セメント混和剤のみを添加した系及び両者を混合した系について，硝酸イオンの濃度，窒素ガスの発生量及び微生物倍率の変化で比較した（図 5.4.2-6 ケース①，ケース②，ケース⑤）。

ケース①のアスファルト添加系に比べ，ケース②あるいはケース⑤のセメント混和剤存在（あるいはセメント混和剤及びアスファルト共存）系の方が硝酸イオンの減少や窒素ガスの発生が早い，すなわち脱窒反応が進んでいることより，セメント混和剤由来の有機物成分は微生物に摂取されやすいことが示唆された。一方で，アスファルト添加系のケース①では，硝酸イオンの減少と窒素ガスの発生が 50 日の間，ほぼ一定速度で進んでおり，アスファルトは有機物源として，微生物の著しい増加を促すほどの効果は無いものの，ある程度限定された範囲で微生物活動が進む環境となっているものと思われる。

表 5.5.2-12 実験結果一覧

No.	雰囲気	初期条件		有機物		微生物	培地	温度	試験期間	液相分析結果						気相分析結果			固相分析結果			微生物倍率
		pH	硝酸塩	アスファルト	セメント混和剤		NH_4 有無			pH	TOC	T-N	NO_3	NO_2	NH_3	N_2	CO_2	NH_3	C	H	N	
			(mol)	(m^{-1})	(mg/dm^3)			(℃)	(d)		(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	
0	Ar	7	1.0E-3			1000	○	35	50	7.7	1.6E-4	1.1E-3	3.1E-4	9.8E-5	9.3E-4	2.7E-4	ND	<4E-7	9.2E-4	2.2E-3	1.9E-4	0.67
1	Ar	7	1.0E-3	100		1000	○	35	6	7.4	3.8E-5	1.6E-3	8.1E-4	<1E-5	6.4E-4	1.7E-4	ND	<4E-7	1.2E-3	2.4E-3	2.0E-4	1.04
2	Ar	7	1.0E-3	100		1000	○	35	28	8.0	6.7E-5	1.0E-3	2.8E-4	<1E-5	9.3E-4	3.0E-4	ND	<4E-7	9.8E-4	2.4E-3	1.7E-4	0.89
3	Ar	7	1.0E-3	100		1000	○	35	50	8.2	7.1E-5	6.7E-4	<8E-6	<1E-5	7.9E-4	5.3E-4	ND	<4E-7	8.3E-4	2.3E-3	1.7E-4	0.45
4	Ar	7	1.0E-3		3000	1000	○	35	6	7.1	7.5E-3	1.3E-3	4.4E-4	<1E-5	7.5E-4	2.5E-4	ND	<4E-7	1.2E-3	2.3E-3	1.7E-4	0.82
5	Ar	7	1.0E-3		3000	1000	○	35	28	7.3	6.3E-3	7.5E-4	<8E-6	<1E-5	8.9E-4	4.7E-4	ND	<4E-7	1.2E-3	2.2E-3	1.5E-4	0.36
6	Ar	7	1.0E-3		3000	1000	○	35	50	7.6	7.5E-3	7.4E-4	<8E-6	<1E-5	8.2E-4	4.4E-4	ND	<4E-7	1.0E-3	1.9E-3	1.3E-4	0.31
7	Ar	7	1.0E-3		3000	100	○	35	6	7.0	6.7E-3	1.7E-3	7.0E-4	1E-5	7.9E-4	1.5E-4	ND	<4E-7	測定不可			1.87
8	Ar	7	1.0E-3		3000	100	○	35	28	6.9	7.5E-3	1.3E-3	1.8E-4	2.4E-4	8.6E-4	2.2E-4	ND	<4E-7	1.3E-4	2.7E-4	2.1E-5	0.87
9	Ar	7	1.0E-3		3000	100	○	35	50	6.9	6.3E-3	9.4E-4	8.1E-6	3.3E-4	7.9E-4	2.5E-4	ND	<4E-7	1.7E-4	3.2E-4	2.8E-5	0.92
10	Ar	7	1.0E-3		3000	1000	―	35	6	6.9	6.7E-3	6.5E-4	4.3E-4	3.3E-5	1.7E-4	1.7E-4	ND	<4E-7	1.2E-3	2.2E-3	1.6E-4	0.63
11	Ar	7	1.0E-3		3000	1000	―	35	28	7.2	7.1E-3	1.0E-4	<8E-6	<1E-5	1.7E-4	4.5E-4	ND	<4E-7	1.0E-3	1.9E-3	1.2E-4	0.30
12	Ar	7	1.0E-3		3000	1000	―	35	50	7.3	7.1E-3	1.2E-4	<8E-6	<1E-5	1.7E-4	4.2E-4	ND	<4E-7	1.2E-3	2.2E-3	1.5E-4	0.44
13	Ar	7	1.0E-3	100	3000	1000	―	35	6	6.6	1.0E-2	8.3E-4	4.3E-4	2.0E-4	2.1E-4	1.7E-4	ND	<4E-7	1.1E-3	2.0E-3	1.4E-4	1.78
14	Ar	7	1.0E-3	100	3000	1000	―	35	28	7.0	7.1E-3	3.4E-4	1.7E-4	<1E-5	9.3E-5	5.1E-4	ND	<4E-7	1.2E-3	2.1E-3	1.3E-4	0.37

<table>
<tr><th>パラメータ</th><th>実験結果</th></tr>
<tr><td>ｾﾒﾝﾄ混和剤：
0 g/dm^3
ｱｽﾌｧﾙﾄ：
100 m^{-1}
微生物濃度：
1000mg/dm^3
培地 N 有り

Run 1, 2, 3</td><td>
</td></tr>
<tr><td>ｾﾒﾝﾄ混和剤：
3 g/dm^3
ｱｽﾌｧﾙﾄ：
0 m^{-1}
微生物濃度：
1000 g/dm^3
培地 N 有り

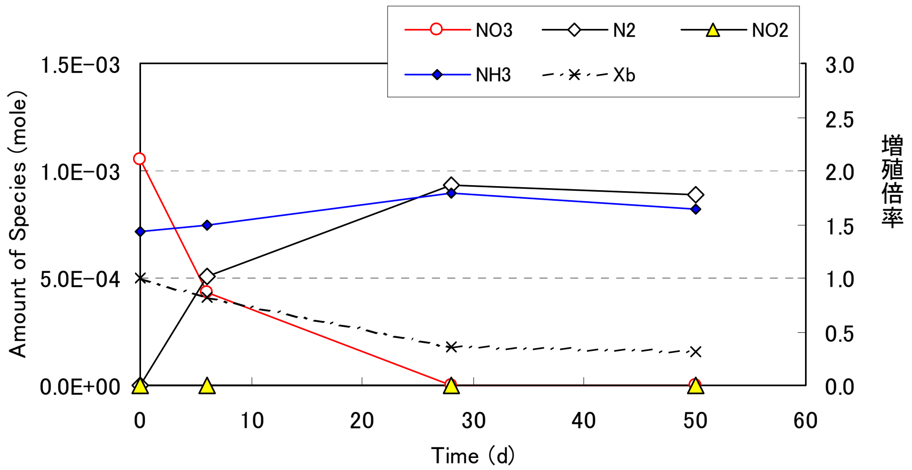
Run 4, 5, 6</td><td>
</td></tr>
</table>

図 5.5.2-5 実験結果（硝酸塩関連物質及び増殖倍率の変化）の一例

NO3:硝酸イオン，NO2：亜硝酸イオン，NH3：アンモニア，N2：窒素ガス，Xb：増殖倍率

b)微生物濃度の影響

初期微生物濃度の影響について，初期微生物量が 1,000mg/dm^3 の場合（図 5.5.2-6 ケース②）と 100mg/dm^3 の場合（同ケース③）を比較すると，硝酸イオンの減少及び窒素ガスの発生速度のいずれも微生物濃度が低いと遅くなることがわかった。これより，脱窒反応は微生物量に依存して進行することがわかった。

c)培地組成の影響

セメント混和剤を有機物源とした条件で培地成分中のアンモニア成分がある場合（図 5.5.2-6 ケース②）とない場合（同ケース⑤）を比較した。その結果，両者における硝酸イオンの減少挙動，窒素ガス発生挙動共にほとんど差は見られなかった。したがって，今回の試験条件の範囲では，アンモニアの有無は脱窒反応に大きな影響を及ぼさず，窒素収支の検討のためにアンモニア成分を取り除いた培地においても脱窒反応への悪影響は無いものと考えられた。

d)窒素収支計算結果

図 5.5.2-6 において微生物濃度が 100mg/dm^3（他のものに比べ 1/10）であるケース③の結果以外（ケース①，②，④～⑥）は，いずれの実験結果においても，硝酸イオンの減少量と窒素ガスの生成量はほぼ等量になっている（窒素ガス発生量は硝酸イオン，亜硝酸イオン及びアンモニアと直接比較できるように窒素原子モル表示でプロットしている）。したがって，今回のような中性の低酸素環境下では，微生物による硝酸イオンから窒素ガスへの転換，いわゆる脱窒反応が微生物による硝酸イオンの主たる化学的変遷過程であることが確認できた。

初期の微生物濃度の低いケース③では培地中に亜硝酸イオンが検出されており，硝酸イオンの減少に対して，窒素ガスの発生量だけでなく亜硝酸イオンの生成も考慮する必要があることが示唆された。微生物による脱窒反応は数種の素反応を経て窒素ガスに変遷する（相田ほか，1984）ことから，微生物濃度が低い条件ではこの反応過程における律速段階が変化し，亜硝酸の蓄積が生じた可能性が考えられる。その場合でも，最終的には窒素ガスにまで転換されると思われるが，その確認は今後の課題である。

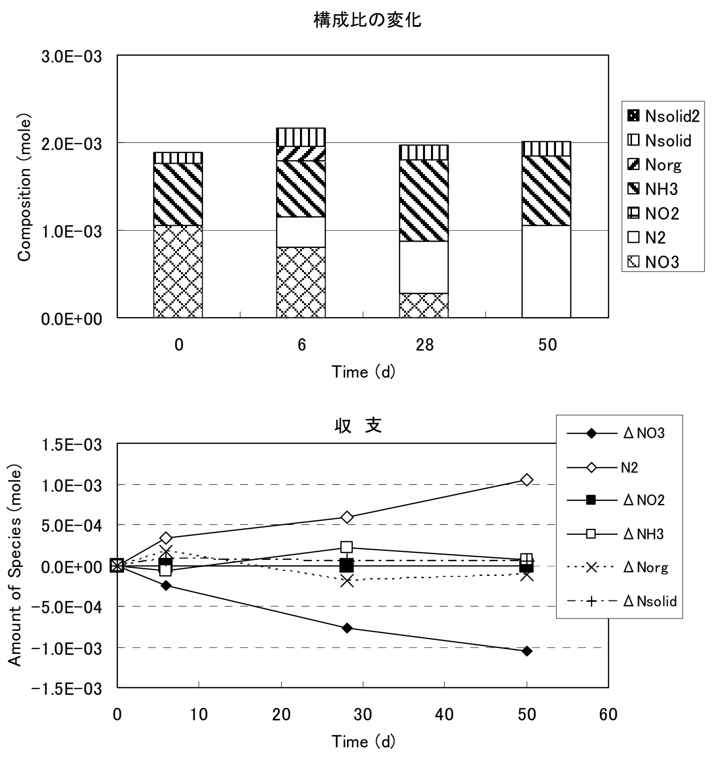
一方，アンモニアの生成に関して，培地にアンモニアを含まないケース④及びケース⑤において，日数経過に伴い新たにアンモニアの生成が認められた。また，培地にアンモニアを含むケース（ケース①～③および⑥）においても，ケース①の 6 日目データ 1 点を除き，いずれも微量ながら増加側にあった。アンモニアの生成源としては，微生物の菌体が分解する経路が考えられるが，今回の検討範囲では，微生物の菌体量と想定している固体物中の窒素成分（Nsolid）量は，アンモニアの増加に対応した減少は見られず，ほとんど変化していなかった。むしろ，物質収支上は，アンモニア生成量と窒素ガス発生量が，硝酸イオン減少量とバランスしている傾向があるようにみられた（特にケース④で顕著）。ただし，アンモニアが脱窒反応プロセスで硝酸イオンより生成・蓄積したものなのか，それとも増殖，死滅といった微生物活動に伴う窒素循環のサイクルの中で，生成・蓄積したものなのかについての解明は今後の課題である。

表 5.5.2-13　窒素収支図の記号

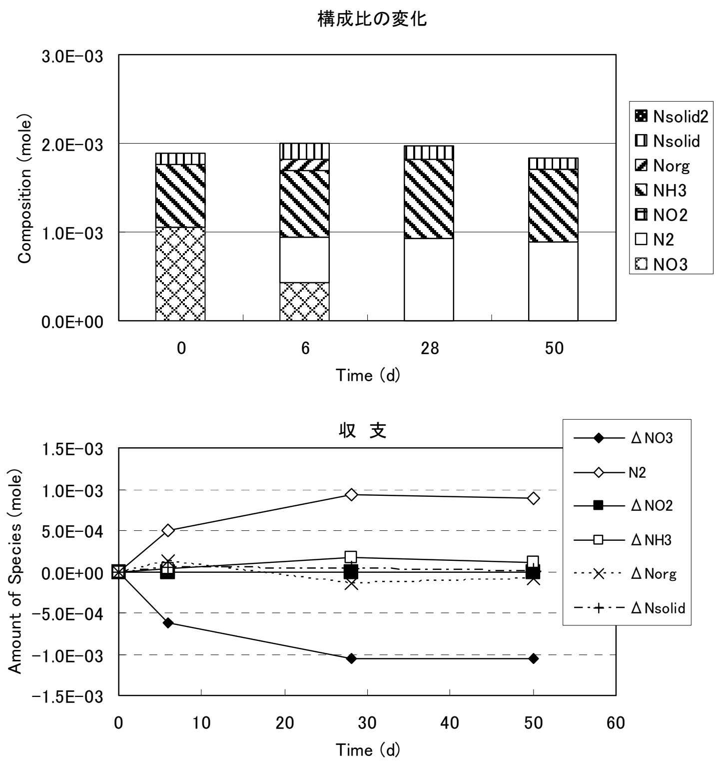
<table>
<tr><td>記号</td><td colspan="2">意味</td></tr>
<tr><td>NO3</td><td colspan="2">硝酸イオン</td></tr>
<tr><td>ΔNO3</td><td colspan="2">硝酸イオンの変化量</td></tr>
<tr><td>N2</td><td colspan="2">窒素ガス発生量（当量であわせるためモル数×2 としてプロット）</td></tr>
<tr><td>NO2</td><td colspan="2">亜硝酸イオン</td></tr>
<tr><td>ΔNO2</td><td colspan="2">亜硝酸イオンの変化量</td></tr>
<tr><td>NH3</td><td colspan="2">アンモニア（ガス成分も含むが今回はガス中には検知されなかった）</td></tr>
<tr><td>ΔNH3</td><td colspan="2">アンモニアの変化量（初期培地，菌液混入成分を差し引いたもの）</td></tr>
<tr><td>Norg</td><td colspan="2">TN から（NO3＋NO2＋NH3）を引いたもの</td></tr>
<tr><td>Nsolid</td><td>固形物中の窒素</td><td rowspan="2">今回は両者を区別していない</td></tr>
<tr><td>Nsolid2</td><td>固形物中の窒素のうち非微生物成分）</td></tr>
</table>

This is a blank page.

セメント混和剤	(mg/dm^3)	0	ケース①
アスファルト	(m^{-1})	100	Run 1, 2, 3
微生物濃度	(mg/dm^3)	1000	アスファルト添加系
培地窒素組成		有り	



セメント混和剤	(mg/dm^3)	3000	ケース②
アスファルト	(m^{-1})	0	Run 4, 5, 6
微生物濃度	(mg/dm^3)	1000	セメント混和剤添加系
培地窒素組成		有り	



セメント混和剤	(mg/dm^3)	3000	ケース③
アスファルト	(m^{-1})	0	Run 7, 8, 9
微生物濃度	(mg/dm^3)	100	微生物濃度影響
培地窒素組成		有り	

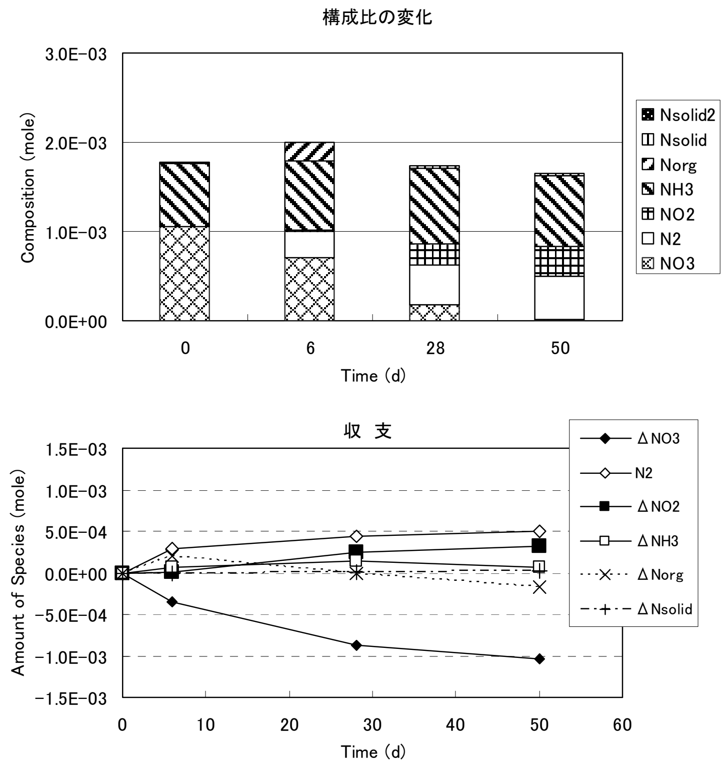
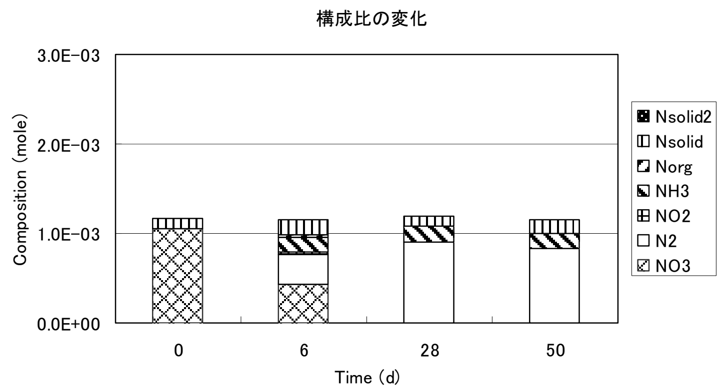
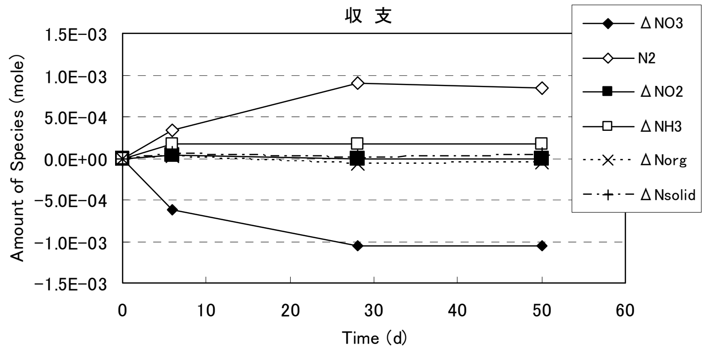
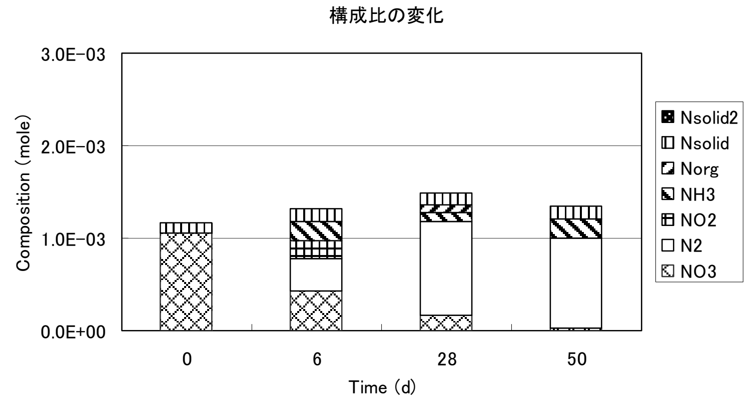


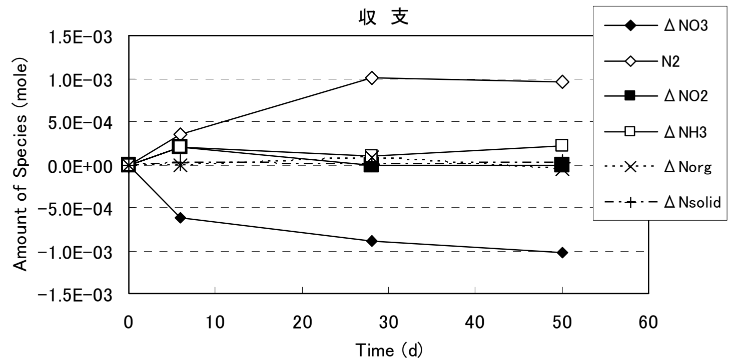
図 5.5.2-6 窒素収支の計算結果一覧 (1/2)

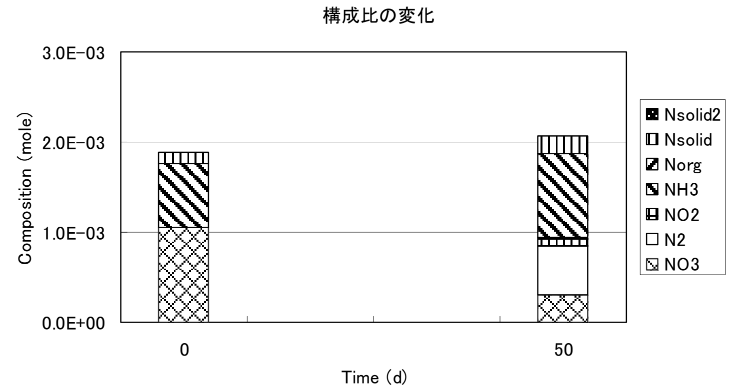
セメント混和剤	(mg/dm^3)	3000	ケース④	セメント混和剤	(mg/dm^3)	3000	ケース⑤	セメント混和剤	(mg/dm^3)	0	ケース⑥
アスファルト	(m^{-1})	0	Run 10, 11, 12	アスファルト	(m^{-1})	100	Run 13, 14, 15	アスファルト	(m^{-1})	0	Run 0
微生物濃度	(mg/dm^3)	1000	セメント混和剤	微生物濃度	(mg/dm^3)	1000	ｾﾒﾝﾄ混和剤 ＋ ｱｽﾌｧﾙﾄ	微生物濃度	(mg/dm^3)	1000	有機物添加なし
培地窒素組成		なし	培地アンモニアなし	培地窒素組成		なし	培地アンモニアなし	培地窒素組成		有り	ブランクテスト











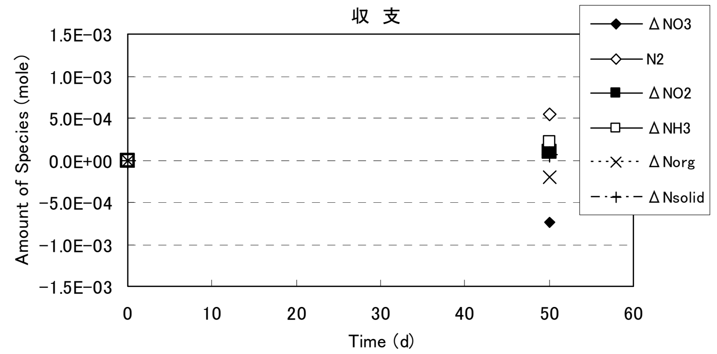


図 5.5.2-6　窒素収支の計算結果一覧 (2/2)

(3)処分環境で想定される低分子有機物を電子供与体とする好アルカリ性硝酸塩還元菌の取得（馴化を含む）

TRU-2 の NEON における評価では，中性硝酸塩還元菌の最適条件で取得された硝酸イオン還元速度を用い，かつアスファルトを利用可能な電子供与体と仮定した評価が行われている。しかし，NEON により現実的な評価を行うためには，処分施設内での生成が想定される可溶性有機物を電子供与体とした高 pH 条件における硝酸イオン変遷に係るパラメータを取得する必要がある。

微生物は人為的に緩慢な環境変化を生起させた場合，一般に徐々にその変化した環境に適応する能力を有している（馴化反応)。また，急激な環境変化を生起させた場合，多くの微生物は死滅するが，急激な環境変化でも死滅することなく生き残った一部の微生物は，突然変異あるいは馴化反応により，その環境に対する耐性を獲得し，生存が可能となる。こうしたことから，外部から処分施設内に持ち込まれた微生物及び地層環境中に存在した微生物が高アルカリ環境で活性を獲得する可能性がある。このため，本年度は以下の項目について実験的検討を実施した。

a.硝化脱窒汚泥（中性硝酸塩還元菌群）の高アルカリ環境への馴化

本年度は pH10.0 までの馴化を目標とした。

b. 自然環境からの好アルカリ性硝酸塩還元菌の取得

本年度は pH10.0 及び 12.5 で生育可能な好アルカリ性硝酸塩還元菌を自然環境から取得することを目標とした。

(a)硝化脱窒汚泥（中性硝酸塩還元菌群）の高アルカリ環境への馴化

a.試験方法

a)馴養方法

微生物は，一般の下水処理場の活性汚泥をサンプリングし，生理食塩水で洗浄したものを用いた。電子供与体はグルコース（$3.0g/dm^3$）とし，馴養状況を pH の追跡，濁度及び目視観察により行い，定期的（2～3 回/月）に培地の入れ替えと硝酸イオンの添加（窒素源として $20mmol/dm^3$）を行った。25℃で $1dm^3$ のガラス容器内で馴養を続けた。また，ガラス密封試験に先立ち，予備試験として，グルコースを電子供与体活性として，汚泥濃度と硝酸イオンの分解速度を確認した。

b)試験条件

馴化培養時はバイアル試験法，馴化終了後は特許 2912365 号に準拠したアンプル試験法を用い，表 5.5.2-14 に示す試験条件で試験を行った。その他は下記の通りとした。

・雰囲気ガス；アルゴンガス（酸素濃度 1ppm 以下）
・溶液 pH；10
・硝酸塩濃度；$20mmol/dm^3$
・試験期間；30 日
・培養温度；25℃
・培地組成；表 5.5.2-9 に示す基本培地に表 5.4.2-14 に示す電子供与体を加える。
・微生物初期濃度；$1,000mg/dm^3$ あるいは $20,000mg/dm^3$

c)分析項目

培養後の分析項目を以下に示す。

・溶液；馴化培養時；pH，亜硝酸生成量
　　　　馴化終了後；TOC，NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+
・気相；馴化培養時；ガス発生量

馴化終了後；N_2，CO_2，NH_3
・菌体；C，H，N（馴化終了後）
・硝酸塩還元菌数（馴化終了後，ATP 法による）

表 5.5.2-14「硝化脱窒汚泥の高アルカリ環境への馴化」試験条件

試験 No.	試験方法		電子供与体		備考
	バイアル	アンプル	ｱｽﾌｧﾙﾄ 50cm²/50mL*1	ｾﾒﾝﾄ混和剤 3,000mg/dm³ (TOC)	
1	○				バイアル ﾌﾞﾗﾝｸ試験
2	○		○		
3	○			○	
4		○			アンプル ﾌﾞﾗﾝｸ試験
5		○	○		
6		○		○	

*1 昭和シェル石油製ブローンアスファルト 10/20 を 10×50×t1 に成型し、表面積 $10cm^2$ としたものを 5 枚使用

b.結果
a)予備試験
馴養期間約 10 ヶ月で pH10 において微生物生育が認められるような状況となった。この馴化した硝化脱窒汚泥を用いた予備試験では，初期微生物量を $20{,}000mg/dm^3$（ATP 量から換算），初期硝酸イオン濃度を $20mmol/dm^3$，電子供与体としてグルコースを用い 8 日間培養を行った。その結果，表 5.4.2-15 に示すように硝酸イオン濃度は $1.1mmol/m^3$ まで減少した。このことから，今回馴化を行った硝化脱窒汚泥は，グルコースのような易利用性の電子供与体であれば，pH10 の条件においても硝酸塩還元活性を有していることがわかった。

表 5.5.2-15 馴養後における硝酸イオン分解能確認試験結果

pH	微生物濃度 (mg/dm^3)	経過日数 (d)	NO_3^- ($mmol/dm^3$)
10	20,000	0	20
		8	1.1

b)電子供与体をアスファルト及びセメント混和剤としたアンプル試験
上述の pH10 にてグルコースを電子供与体として脱窒能を有する消化脱窒汚泥について，電子供与体をアスファルト及びセメント混和剤と変更してのアンプル試験を行った。結果を表 5.4.2-16 に示す。いずれの電子供与体件においても，ATP 法で求めた微生物量は 1/50～1/10,000 に減少（表中に増殖倍率として記載）し，硝酸イオンの減少（還元）も認められなかった。馴養時に用いていたグルコースに比べ，アスファルト及びセメント混和剤は利用し難い有機物であることが影響していたと考えられる。
このことから，今回 pH10 まで馴化を行った硝化脱窒汚泥は，栄養源の乏しい条件では硝酸塩還元活性はかなり小さいものと考えられた。
また，この消化脱窒汚泥中の菌を調べた結果，2 種類の菌が確認された。各々の菌を同定した

結果，Halomonas sp.および Bacillus sp.と推定された。

表 5.5.2-16　pH10 に馴化した硝化脱窒汚泥による硝酸塩還元試験結果

電子供与体	液相（mmol）				気相（mmol）			固相（mmol）			増殖倍率
	TOC	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	N_2	CO_2	NH_3	C	H	N	
なし	6.3 $\times10^2$	9.7 $\times10^1$	1.0 $\times10^2$	5.6 $\times10^1$	3.9 $\times10^2$	ND	<4.0 $\times10^4$	9.7 $\times10^2$	4.7 $\times10^1$	2.5 $\times10^2$	1.8 $\times10^2$
アスファルト	4.0 $\times10^2$	1.0 $\times10^0$	1.0 $\times10^2$	5.9 $\times10^1$	3.3 $\times10^2$	ND	<4.0 $\times10^4$	5.9 $\times10^2$	2.3 $\times10^1$	1.6 $\times10^2$	1.4 $\times10^2$
セメント混和剤	7.5 $\times10^0$	1.0 $\times10^0$	<1.0 $\times10^2$	6.1 $\times10^1$	4.7 $\times10^2$	ND	<4.0 $\times10^4$	2.3 $\times10^1$	8.2 $\times10^1$	3.8 $\times10^2$	8.3 $\times10^5$

(b)自然環境からの好アルカリ性硝酸塩還元菌の取得

a.試験方法

a)試験条件

脱窒菌分離源；茨城県東海村原子力機構地層処分基盤研究施設周辺土壌

培地組成；表 5.5.2-17 に示す

培養温度；25℃

雰囲気ガス；アルゴンガス（酸素濃度 1ppm 以下）

表 5.5.2-17　好アルカリ性硝酸塩還元菌分離用培地　(g/dm^3)

成　分	NR-Ⅰ培地	NR-Ⅱ培地
$NaNO_3$ (20mmol/dm^3)	1.7	1.7
K_2HPO_4	1.0	1.0
$MgSO_4\cdot 7H_2O$	1.0	1.0
$CaCl_2\cdot 2H_2O$	0.1	0.1
酵母エキス	0.1	0.1
ポリペプトン	1.0	1.0
電子供与体*1	10.0	10.0
Na_2CO_3*2	10.0	―
$Ca(OH)_2$*2	―	5.0
pH	約 10.0	約 12.5

＊1 電子供与体；セメント混和剤（レオビルド SP8LS，マイティ 150）
酢酸ナトリウム

＊2 Na_2CO_3，$Ca(OH)_2$：別々に滅菌後，所定量を添加

b)好アルカリ性硝酸塩還元菌の集積培養

①集積培養法

下記の方法で目的菌の集積を行った。

・好アルカリ性硝酸塩還元菌分離用培地に好アルカリ性硝酸塩還元菌分離用試料を適量加える。固体試料（土壌等）の場合は約 0.1g，液体試料（水等）の場合は約 0.1ml 程度を加える。
・上記の分離用試料を加えた試験管にアルミキャップ栓をし，25℃の恒温器内にて 5～10 日間程度静置培養を行う。
・培養終了後，菌増殖の確認（目視確認）及び硝酸塩還元活性（ガス発生及び亜硝酸イオン生成）

の確認を行い，菌の増殖及び硝酸塩還元活性が認められたものを好アルカリ性硝酸塩還元菌とする。

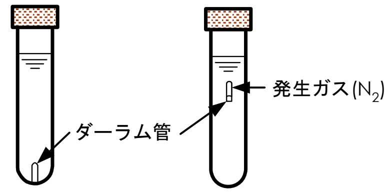
②硝酸塩還元活性測定

・ガス発生

ダーラム管へのガス蓄積により確認（右図参照）する。

・亜硝酸生成の確認

培養液 0.5ml に 1％スルファニル酸溶液 0.1ml と 0.1％ N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩水溶液 0.1ml を加え，1～2 分で赤変すれば陽性とする。



ガス(N_2)発生無　ガス(N_2)発生有

上記の操作で好アルカリ性硝酸塩還元菌の増殖が確認された培養液中には，まだ好アルカリ性硝酸塩還元菌以外の微生物が分離試料から持ち込まれる栄養源を利用し増殖している可能性がある。このため，硝酸塩還元活性が確認された培養液については，培養液 0.1ml を新たな液体培地に植菌し，上記分離操作をさらに 2～3 回程度繰り返し行って，好アルカリ性硝酸塩還元菌の集積を行った。

b.結果

茨城県東海村原子力機構地層処分基盤研究施設周辺土壌を分離源として，培養温度 25℃，アルゴンガス雰囲気下（酸素濃度 1ppm 以下）で好アルカリ性硝酸塩還元菌の分離を行った。その結果，pH10（1%Na_2CO_3）で酢酸及びセメント混和剤を電子供与体として利用可能な硝酸塩還元菌を 4 種取得した（No.3，No.3-2，No.8，No.9）。取得した硝酸塩還元菌について，生育及び硝酸塩還元（亜硝酸生成）の経時変化を測定した結果, 図 5.4.2-7 に示すように生育の早いグループ（No.3，No.3-2）と生育の遅いグループ（No.8，No.9）に区別された。経時変化測定試験の実施後，亜硝酸測定法の最適化を行った結果，図 5.5.2-8 に示すように亜硝酸量として 4mmol/dm^3 以上では 540nm における吸光度が頭打ちとなることが判明した。したがって図 5.5.2-7 において培養 7 日目以降では 540nm における吸光度（見掛け上の亜硝酸生成量）は 4 種とも同程度となったが，詳細な硝酸還元能については追試が必要である。

取得した 4 種の菌の同定を行った結果，No.3 は Bacillaceae 科の新種，No.3-2 は Bacillus sp.，No.8 ならびに No.9 は Enterococcus sp.であることがわかった。

生育の早い菌№3-2 株について，硝酸塩濃度，電子供与体濃度及び生育（硝酸塩還元）pH，生育温度条件の検討を行った。その結果を図 5.5.2-9 に示す（いずれも培養 7 日目での評価)。

培地中の硝酸濃度の影響について亜硝酸生成量で評価した結果，硝酸濃度が高くなると亜硝酸生成量も高くなる傾向が認められたが，硝酸濃度 80～320mmol/dm^3 で亜硝酸生成量は同程度（15～17mmol/dm^3）となり，硝酸濃度がそれ以上高くなる（640mmol/dm^3）と，亜硝酸生成量の減少が認められた。電子供与体として酢酸ナトリウムを用い, 電子供与体濃度の影響を評価した結果, 酢酸ナトリウムの増加に伴って硝酸分解率，亜硝酸生成量共に増加し，電子供与体濃度 32g/dm^3（C/N 比＝6.7）以上でほぼ一定の値を示した。pH の生育に及ぼす影響を評価した結果，培養開始時の培地 pH 10.1 で硝酸分解率，亜硝酸生成量共に最大となった。これより本分離株 No.3-2 は耐アルカリ性硝酸塩還元菌ではなく好アルカリ性硝酸塩還元菌であることが明らかとなった。さらに生育温度域について評価した結果，20～40℃の広い温度範囲で硝酸還元能を示したが 50℃では硝酸還元は認められなかった。硝酸還元能が高かったのは 25～35℃の時であった。

今回の分離によっては，pH12.5（0.5%$Ca(OH)_2$）において硝酸塩還元活性を有する微生物（群）

は取得できなかった。

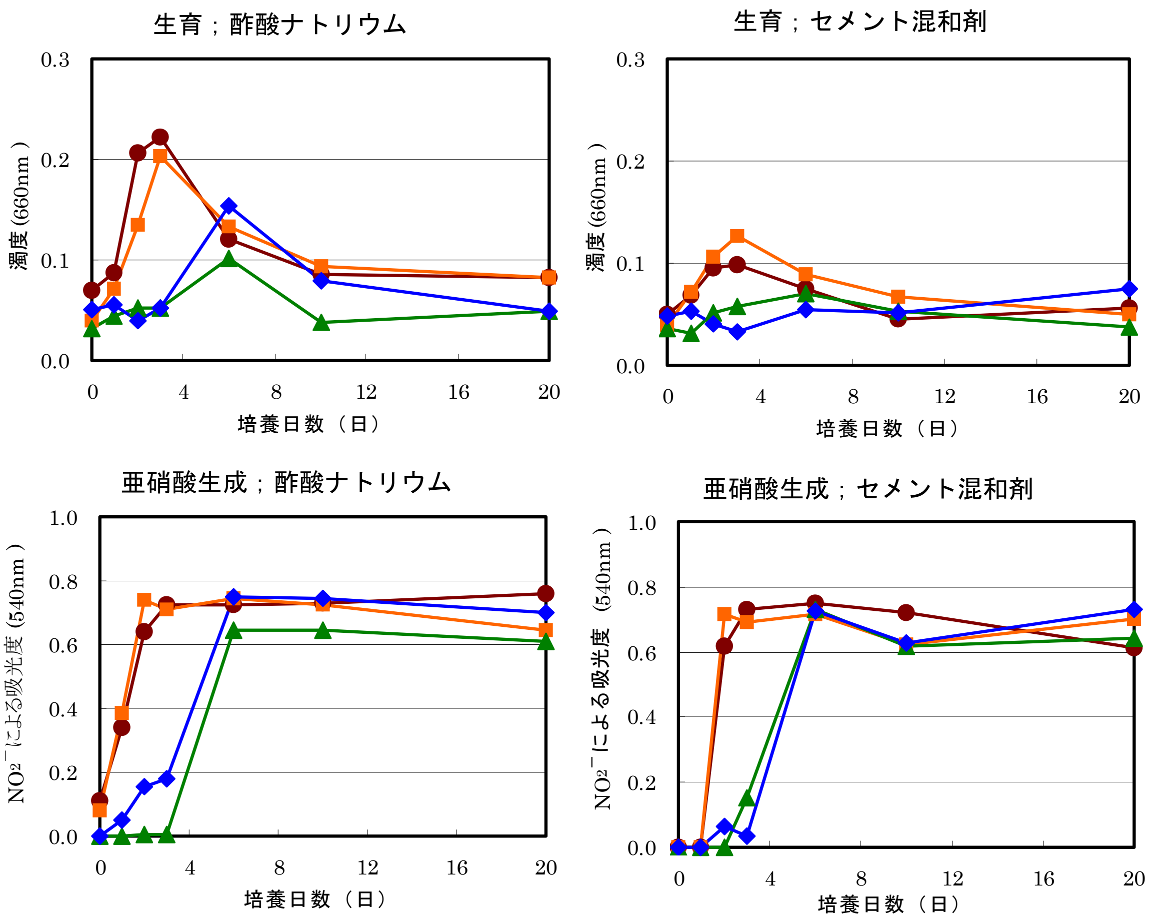


図 5.5.2-7　取得した好アルカリ性硝酸塩還元菌の増殖及び亜硝酸生成（pH 10）

$NaNO_3$；20mmol/dm^3，電子供与体濃度；10 g /dm^3，pH；10（1% Na_2CO_3），

培養温度；25℃（BOX 内室温），雰囲気；アルゴン（O_2 <1ppm）

；No.3，　；No.3-2，　；No.8，　；No.9

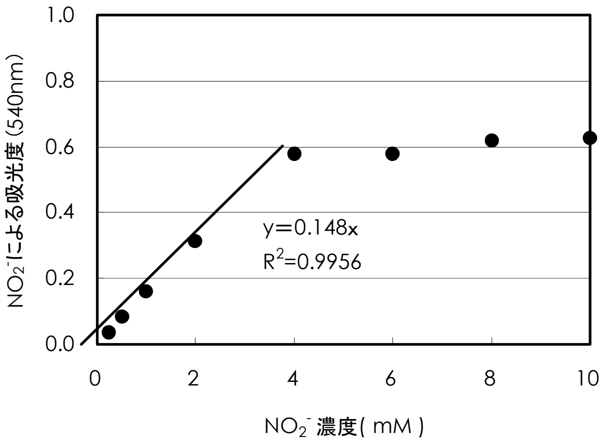


図 5.5.2-8　亜硝酸検量線

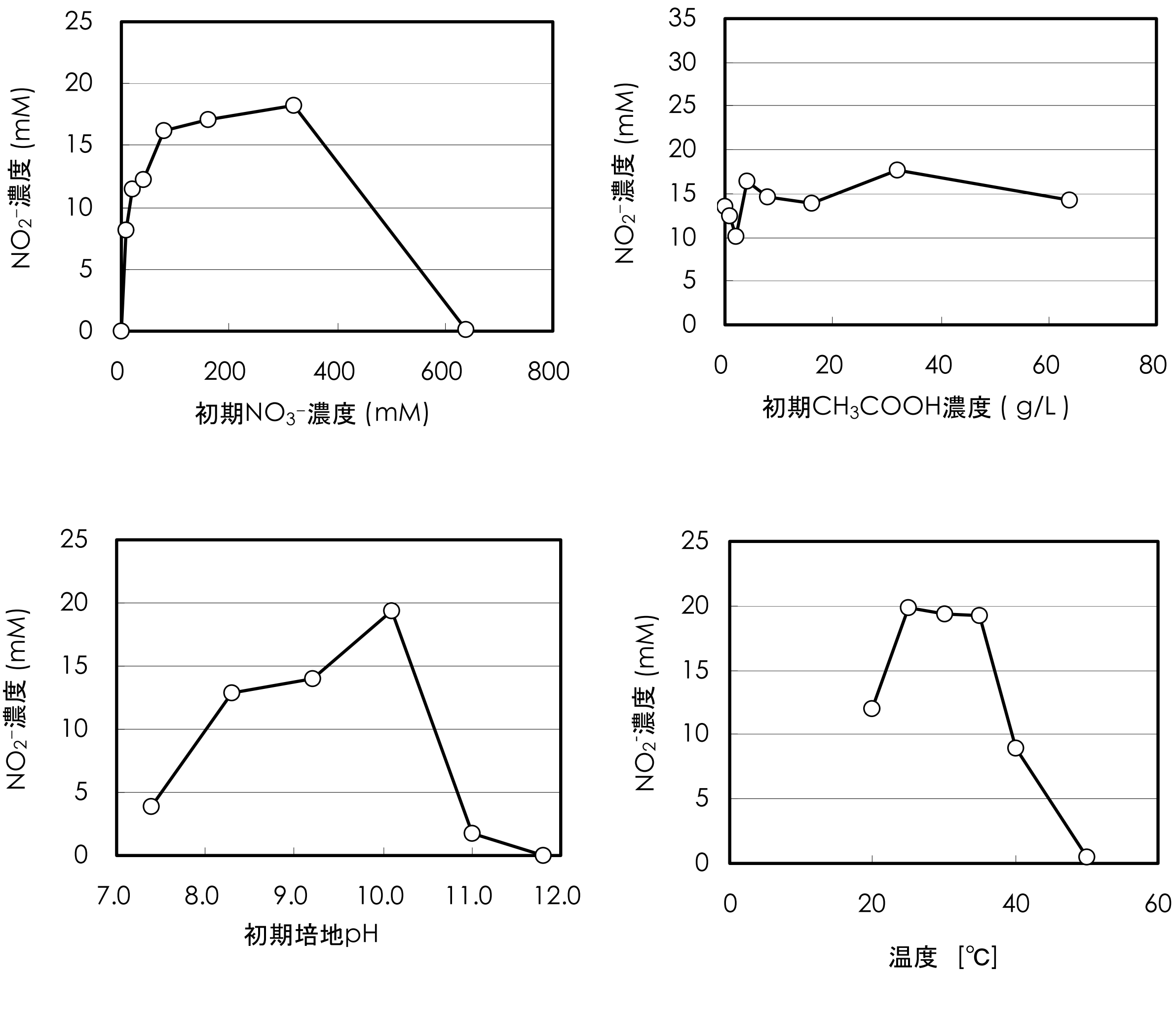


図 5.5.2-9　取得した好アルカリ性硝酸塩還元菌（No.3-2）の特性評価結果

$NaNO_3$；100mmol/dm^3，電子供与体濃度；10 g /dm^3，pH；10（1% Na_2CO_3），

培養温度；25℃（BOX 内室温），雰囲気；アルゴン（O_2 <1ppm）

培養期間；7 日間

5.5.3 まとめ

(1)鉱物による硝酸塩還元に係る現象解明

還元能を有する二価鉄含有岩石と硝酸イオンを接触させ，二価鉄含有岩石による硝酸イオンの還元反応速度を評価した。還元性鉱物としては地中に普遍的に存在していると考えられる黄鉄鉱と磁鉄鉱を用いた。この結果，硝酸イオンについては，いずれの条件においても減少が認められず，黄鉄鉱及び磁鉄鉱による硝酸イオンの還元反応はほとんど生じないものと考えられた。

(2)微生物による硝酸イオン変遷スキームの詳細検討

微生物の脱窒反応における硝酸塩濃度に対する活性のしきい値の評価を行った。グルコースを電子供与体として，中性条件下での微生物の脱窒反応に及ぼす初期硝酸塩濃度の影響を調べた。次に，ガラス密封試験により，中性環境下での硝酸塩変遷に関する微生物影響を評価した。この結果，以下のことがわかった。

・初期硝酸塩濃度が高いと微生物脱窒反応が低下する結果となった。今回の検討条件では，初期硝酸塩濃度が 100mmol/dm^3（水分活性：0.995）程度で，微生物活性が低下する結果となった。
・有機物源としてアスファルトとセメント混和剤としたとき，硝酸塩の変遷物はほとんどが窒素ガスであり，これらの有機物存在下で微生物脱窒反応が進んでいることが確かめられた。
・アスファルトに比べセメント混和剤添加系において反応速度が高く，セメント混和剤由来の有機物成分は微生物に摂取されやすいことが示唆された。
・脱窒反応速度は微生物量に依存することが確認された。
・硝酸塩の変遷物質のほとんどは窒素ガスであったが，微生物濃度が低い場合には亜硝酸イオンの生成が認められ，多くのケースでアンモニアが生成している可能性が示唆された。ただし，このアンモニアの由来については，代謝生成物であるのか，あるいは菌体の分解性生物であるのかの区別をすることはできなかった。

(3)処分環境で想定される低分子有機物を電子供与体とする好アルカリ性硝酸塩還元菌の取得（馴化を含む）

(a)硝化脱窒汚泥（中性硝酸塩還元菌群）の高アルカリ環境への馴化

馴化硝化脱窒汚泥（グルコースを電子供与体として pH10 まで馴化）を用い，アスファルト及びセメント混和剤を電子供与体として pH10 における硝酸塩還元試験を実施した。その結果，いずれの電子供与体件においても，微生物が減少（1/50～1/10,000）し，硝酸イオンの減少（還元）も認められなかった。馴養時に用いたグルコースに比べ，アスファルト及びセメント混和剤は利用し難い有機物であることが影響していたものと考えられた。このことから，今回 pH10 まで馴化を行った硝化脱窒汚泥は，栄養源の乏しい条件では硝酸塩還元活性はかなり小さいものと考えられた。

(b)自然環境からの好アルカリ性硝酸塩還元菌の取得

自然界より pH10 で酢酸及びセメント混和剤を電子供与体として利用可能な硝酸塩還元菌を 4 種取得した（No.3，No.3-2，No.8，No.9）。取得した菌の同定を行い，No.3 は Bacillaceae 科の新種，No.3-2 は Bacillus sp.，No.8 ならびに No.9 は Enterococcus sp.であることがわかった。生育の早い Bacillus sp.№3-2 株について硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元反応を指標として特性評価（硝酸塩濃度，電子供与体濃度，生育 pH，生育温度）を行い，下記の結果（いずれも培養 7 日目）を得た。

①亜硝酸イオン生成量は硝酸イオン濃度 80～320mmol/dm^3 の時に同程度の生成量（15～17mmol/dm^3）であった。また，硝酸イオン濃度が高くなると（640mmol/dm^3），亜硝酸イオン生

成量の減少が認められた。

②電子供与体（酢酸ナトリウム）濃度の増加に伴って，硝酸イオン分解率，亜硝酸イオン生成量共に増加し，電子供与体濃度 32g/dm^3（C/N 比＝6.7）以上でほぼ一定の値を示した。

③初期 pH10.1 で硝酸イオン分解率，亜硝酸イオン生成量共に最大であり，耐アルカリ性硝酸塩還元菌ではなく好アルカリ性硝酸塩還元菌であることが明らかとなった。

④生育温度は 20～40℃の広い範囲で硝酸還元能を示したが 50℃では硝酸還元は認められなかった。硝酸還元能が高かったのは 25～35℃の時であった。

今回は pH12.5 で硝酸塩還元活性を有する微生物（群）の取得には至らなかった。

5.5.4 今後の課題と計画

(1)処分施設内の金属による還元挙動評価モデルの開発

高硝酸ナトリウム濃度域でのデータ取得，及び評価モデル（NEON）の改良を実施する。

(2)母岩中の還元性鉱物による還元挙動評価モデルの開発

本年度取得したデータの補完試験を行い，そのデータを併せて評価モデルの改良を行う。また，改良モデルの妥当性確認試験を実施する。

(3)微生物による硝酸イオン変遷スキームの詳細検討

現状モデルのスキームの不明確な下記の点のに関する調査・実験による確認を実施し，モデルへ反映させる。

・硝酸還元物としてのアンモニアの生成の有無
・フミン質等の天然有機物の資化性可能性
・微生物個体への窒素の取り込みと排出メカニズム

(4)処分環境で想定される低分子有機物を電子供与体とする好アルカリ性硝酸塩還元菌の取得（馴化を含む）ならびに特性把握

今回自然環境から分離した好アルカリ性硝酸塩還元菌を用いて，セメント系材料によるアルカリ性条件および硝酸塩溶解による高イオン強度条件に対する活性限界確認等の特性把握及びパラメータ取得行う。得られたデータを反映して評価モデルの改良を行う。

5.6 システム性能評価

TRU 廃棄物の地層処分システムの安全性を評価するには，HLW の評価と同様に「きわめて長い時間スケールを考慮しなければならないこと」及び「天然の地層という不均質で大きな空間領域を有するシステム要素を含むこと」を考慮する必要があり，従来の工学的アプローチのように設計に基づいて試験的にシステム全体を構築し、実際にその安全性を実証するという直接的な方法をとることができない。このため，地下深部に処分した廃棄物から放射性物質がどのような動きをするか、地下ではどのような現象が起きるか、将来の出来事を筋書き（シナリオ）として想定する必要がある。想定されたシナリオにしたがって、処分施設の長期的な現象を表現する物理・化学的法則に基づいた数学モデルの開発と必要なデータの整備を行い，これらを用いた評価解析を行ってシステムの性能を推定した後、安全規制のために定められた指針や基準と比較して処分施設の安全性を判断する。図 5.6-1 にこれらのシステム性能評価の流れを示す。ここで示した(1)～(4)の解析及び評価については，HLW の地層処分の評価と同様であり，TRU 廃棄物処分の評価の基本的な手法と方法をとりいれ，特に HLW の地層処分における評価と異なる点，すなわち，固化体からの核種の溶出や人工バリアの構成にかかわる評価方法について研究開発を進めていく。

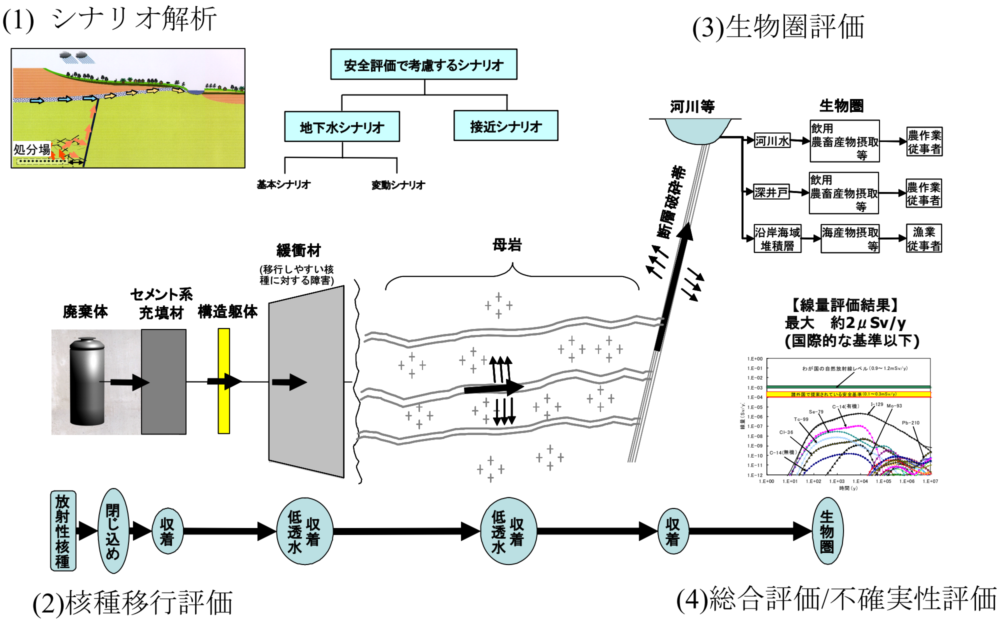


図 5.6-1　システム性能評価の流れ

5.6.1 シナリオ解析

シナリオ解析において，従来最も一般的な手法は，処分する廃棄体の特性，処分場の設計及び処分場の地質環境条件を勘案した FEP リストの作成から始まる。その後，作成された FEP の分類を行いそのスクリーニング，そしてシナリオの分類と記述を行い安全評価上重要な処分環境条件を抽出する。この手法は，TRU-2 でも踏襲されており，今後もこの手法を基本としてシナリオ解析を行うものとする。さらに，近年の「シナリオ解析」においては，FEP リストの包括性を示すこと，処分の評価における FEP の取扱い方法を示すこと，データ，モデル及び評価ケースの追跡性を提示すること，処分の評価の結果の透明性を示すこと，研究開発の優先度に関わる意思決定に反映することが重要視されている（牧野ほか，2007）。このため，マトリクス形式（RES 法）を用いることにより容易に FEP 間の相関関係を把握し，処分システムの安全機能と関係づけることにより階層化を行い，トップダウン的な分析とボトムアップ的な分析とが可能とする支援ツールの開発（牧野ほか，2007）が行なわれており，追跡性，透明性，網羅性の向上が図られてきて

いる。TRU 廃棄物においても HLW の地層処分で開発してきた手法をとりいれながらシナリオ解析を実施する。

HLW と TRU 廃棄物処分の FEP リストとして考慮すべき領域を表 5.6-1 にまとめる。プラグ/グラウト，支保埋め戻し材及び母岩の領域における FEP リストは多くの点で，HLW 及び TRU 廃棄物で共通する。既に TRU-2 において，包括的 FEP リストが作成されていることから，ここの FEP リストに関する知見を逐次更新することにより FEP のリストの完成度を高めていく必要がある。共通の領域の FEP については，HLW 処分研究と連携を図り整備を進めていく。

表 5.6-1　シナリオ解析において考慮すべき FEP の領域例

<table>
<tr><td>種類</td><td colspan="6">人工バリア</td><td colspan="3">天然バリア</td><td rowspan="3">生物圏</td></tr>
<tr><td>高レベル放射性廃棄物</td><td>ガラス固化体</td><td>キャニスター*</td><td colspan="2">オーバーパック</td><td rowspan="2">緩衝材</td><td rowspan="2">プラグ/グラウト，支保，埋め戻し材</td><td rowspan="2">掘削影響領域</td><td rowspan="2">母岩</td><td rowspan="2">断層</td></tr>
<tr><td>TRU廃棄物</td><td>セメント固化体
金属固化体
ｱｽﾌｧﾙﾄ固化体</td><td colspan="2">廃棄物容器/パッケージ・充填材</td><td>構造躯体</td></tr>
</table>

*：現状の評価では，考慮されていないが今後の検討によって追記される可能性がある。

特に，TRU 廃棄物においては，現時点のレファレンスの処分施設設計においては，HLW の処分のように,一定期間地下水と廃棄物との接触を防ぐようなオーバーパックを用いていないため,地下水の処分施設の飽和期間や他の廃棄物の埋設操業の影響などによる処分施設周辺の水理的条件が過渡的な期間における FEP リストの検討を重点的に進める必要がある。上述した支援ツールを用いて，FEP のスクリーニングやグルーピングに関わる追跡性や透明性を確保しながら FEP リスト間の相関関係を明確にする。さらに FEP と解析ケースのとの関連が容易に追従できるように整理を行なっていく。

5.6.2 核種移行評価

表 5.6-1 で示した領域における FEP を考慮しつつ核種移行評価モデルの開発を行なう必要があるが現時点において，考えられる人工バリアや天然バリアの核種移行評価について以下に示す。

(1)人工バリア中の核種移行評価

①固化体からの核種の浸出モデル

TRU-2 において，レファレンスケースにおいて固化体からの核種の浸出は，廃棄体グループ 2（ハル・エンドピース廃棄物）の金属中に存在する放射化核種を除いて瞬時に行なわれるとして取り扱っている。アスファルト固化体やセメント固化体については，長期的には変形や変質などが生じる可能性があるため,安全側の設定として核種の閉じ込め性能を考慮していない。しかし，上述したように処分施設周辺の過渡的な水理条件を考慮した場合を考慮すると，数百年程度の期間であっても，現実的に固化体の核種の閉じ込め性能を考慮し，処分の安全裕度を高めることは重要である。以下にアスファルト固化体やセメント固化体などに対する核種浸出モデルを示す。

1)溶解率モデル

固化マトリクスが一定の割合で溶解し，そこに保持されていた核種が周辺の固化体周辺の地下水に溶解するモデルである。このモデルは，ハル・エンドピース廃棄物の金属中に存在する核種について適用されている。

2)分配平衡モデル

固化マトリクス固相表面と溶存核種の収着平衡が成立しており，等温収着線に従って周辺地下水における核種の濃度が決定されるモデルである。通常，核種の濃度は低いため固相濃度と液相濃度が線形であることを仮定したモデルが用いられる。TRU-2 では，固化体周囲の充填材に対する収着を考慮しているが，固化体自体には核種の収着は考慮されていない。

3)拡散モデル

固化体中の核種が固化マトリクス内部を拡散により移動して固化体より浸出するモデルである。模擬アスファルト固化体の室内の浸出試験結果は，この拡散モデルによって表現できることが示されている（九石ほか，1997）

ここで述べた固化体からの核種の浸出モデルを図 5.6-2 にまとめる。

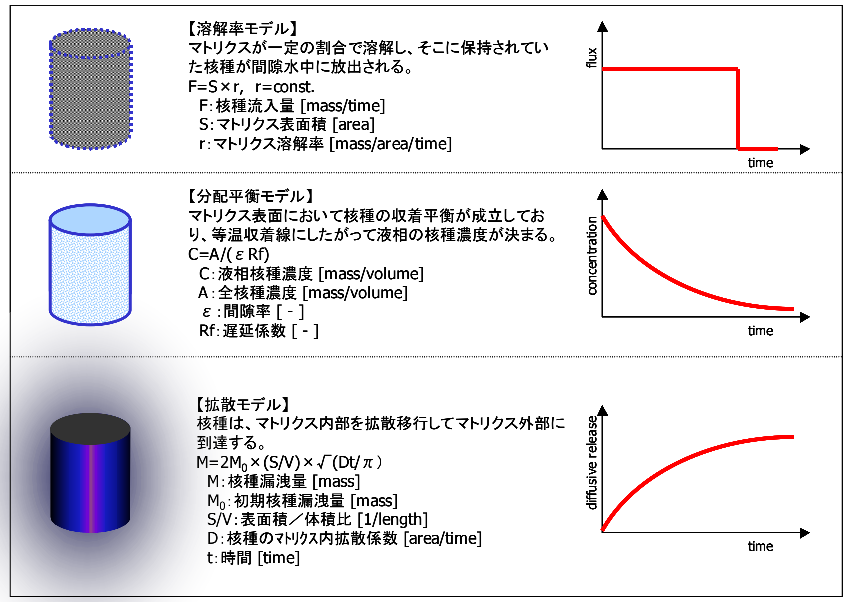


図 5.6-2　固化体からの核種の浸出モデル

②廃棄物容器/パッケージ・充填材

レファレンスの設計において廃棄物容器やパッケージにおいては，一定期間の核種の閉じ込め性能を考慮していない。しかしながら，代替パッケージにおいては，固化体の再取り出しの可能性などを考慮して一定期間（例えば 100 年）の核種の閉じ込め性能を考慮している。このことが考慮することができれば，処分施設周辺の過渡的な水理条件の影響に関わる評価は，大きく軽減される。

充填材については，①の 2)で述べた分配平衡モデルを用いている。嶺らが実施したヨウ素のセメント硬化体に対する収着試験においては，ヨウ素のセメント硬化体に対するヨウ素の非線形収着が報告されており（嶺ほか，1997），非線形モデルの評価への適用も行なっていく必要がある。三原（2006）による報告値もあわせて図 5.6-3 に示す。固相及び液相におけるヨウ素の平衡濃度を対数軸で示している。このため線形収着を仮定した場合は，傾き 1 の直線になる。図には収着分配係数 100，10，1ml/g を仮定した場合の直線を示している。嶺ほか（1997）及び三原（2006）の報告値は，ヨウ素の濃度が低い時には，収着分配係数が 100ml/g の値に，高いときには 1ml/g 値の直線に近づいている。この非線形収着挙動をラングミュアー型及びフロィントリッヒ型の式にてフィッテングを行なった。報告値はフロィントリッヒ型の等温吸着式に良好にフィッテングできている。

また，原子力発電所から発生する比較的濃度の高い廃棄物に対して，一般的であると考えられる地下利用に十分余裕を持った深度に処分する方法が検討されており，この処分概念については，分配平衡モデルの領域の周囲に高緻密コンクリートを設置することにより，その領域にて核種の拡散移行モデルが検討されている（加藤ほか，2007）。TRU 廃棄物の地層処分の概念においてもその適用性を検討しておく必要がある。

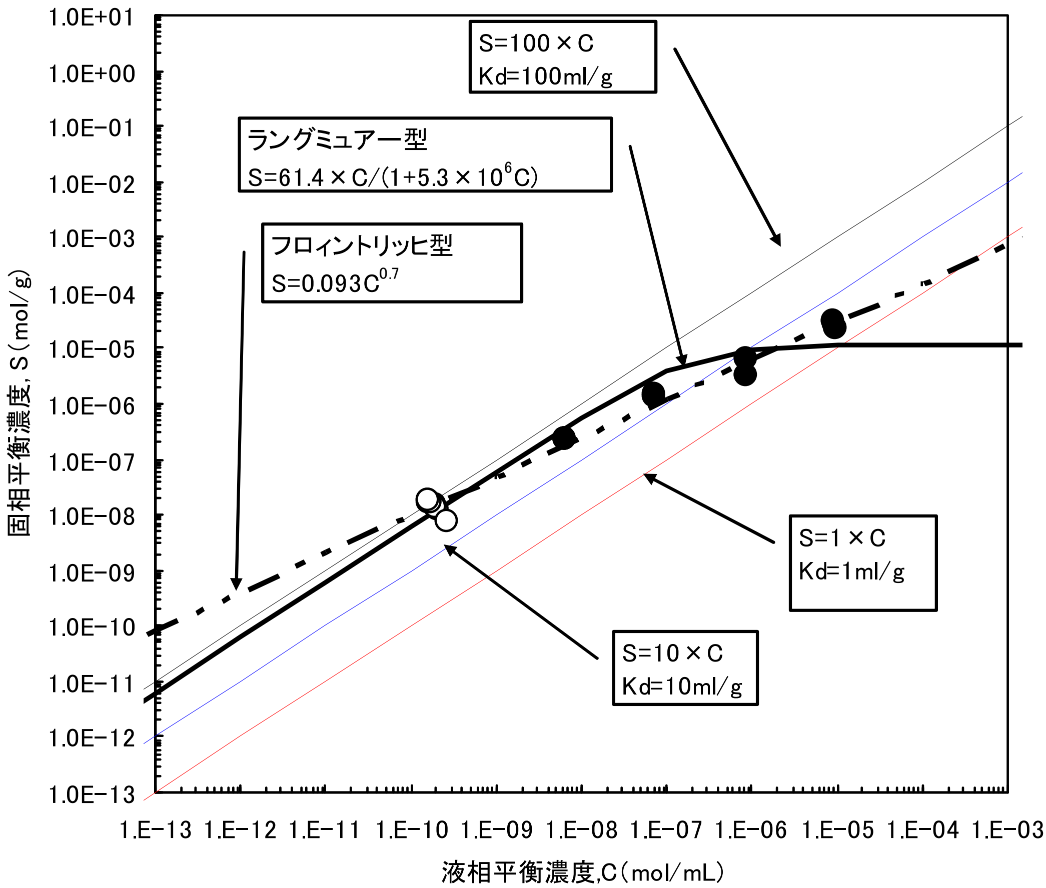


図 5.6-3　セメント硬化体に対するヨウ素の非線形収着挙動
（●：嶺ら，1997，○：三原，2006）

③緩衝材中の核種移行モデル

緩衝材の核種移行モデルについては, HLW の研究と同じモデルを用いるが, ②で述べたように, 現在の核種移行モデルは, 線形収着に基づくモデルを用いており, 核種の非線形収着が見られる場合には, 緩衝材中の核種移行モデルにおいても, 非線形収着モデルを考慮していく。

(2)天然バリア中の核種移行評価

天然バリア中の核種移行評価についても HLW 研究と取り扱いは同じである。しかしながら, 高アルカリの岩盤への影響について, HLW 処分研究で開発された成果を参考にしつつその取り扱いを検討する必要がある。

また, 現状の核種移行評価モデルは, 一次元体系に基づいている。TRU 廃棄物処分施設は HLW に比べ断面形状が大きい。このため, 評価モデルの一次元化の妥当性を検証していく必要がある。

5.6.3 生物圏評価

現在, HLW 及び TRU 廃棄物処分の線量評価において必要となる放射性核種について, 網羅的に, かつ整合的に生物圏評価に必要なデータセットの整備と線量への換算係数の算出が実施されている（鈴木ほか, 2006）。今後は, 特に TRU 廃棄物の地層処分においてヨウ素 129 及び炭素 14 が線量評価において重要となる核種である。これらの核種には自然界に多量に安定同位元素が存在する核種でもある。現状の評価においては, 安定同位元素の影響を考慮していない。これらの影響についても HLW の処分における評価と連携をとりつつ研究開発を進める必要がある。

5.6.4 総合評価／不確実性解析

総合評価については, ボトムアップ的なアプローチを踏襲し, 5.6.1 のシナリオ解析結果や 5.6.2 に示した核種移行評価手法を用いて, 評価体系（モデルチェーン）及びパラメータを設定し, 処分システムの安全評価を実施する。

天然現象の影響を含む多種多様な地質環境や設計オプションに対して適用可能な評価体系の整備が HLW の処分研究で進められていることから, TRU 廃棄物の処分においても, 同様に天然現象の影響や柔軟な設計オプションにも適用可能としておく必要がある。

また, 処分の安全性の議論については, 5.6.3 の生物圏評価に基づき算出された線量を用いることとするが, 線量以外の補完的な指標（例えば, 天然に存在する放射性物質の移行率）との比較が HLW 処分において検討されており, ＴＲＵ廃棄物の処分においても同様にその適用の検討を進めていく。

さらに, 不確実性解析について, これまで原子力機構が開発してきたトップダウン的なアプローチの包括的感度解析（Ohi et al., 2007）を適用し, 従来, 独立に評価パラメータを変化させて解析を実施したが, 現実的にはパラメータ間の相関が存在するものもあり, これらの相関を考慮した評価を実施することにより, 処分システムの安全性を示していく。

5.6.5 まとめと今後の予定

本節では, システム性能評価の現状と今後の予定について示した。システム評価を行なうためには, 前節まで述べた 5.1～5.5 の体系的に統合し, 処分システムの性能評価に資することが重要である。これらの知見を統合し, システム性能評価を行なうことにより, 研究やデータ取得, 研究開発費の投入の優先度を決定するための指針を提供できるものと考えられる。個別研究とシステム性能評価研究を有機的に進めることは重要であり, マイルストーンを決めながら適宜, チェック・レビューを行い, 研究開発を進める必要がある。

6. 代替技術

6.1 硝酸塩分解技術

①目的及び計画

TRU 廃棄物と HLW との併置処分において，TRU 廃棄物から漏洩する硝酸塩が HLW の処分の安全性評価に与える影響を理解することは併置処分を検討する上で最重要課題である。この硝酸塩影響を低減する対策（代替技術）のひとつとして，廃液中に含まれる高濃度の硝酸塩を効率的にかつ高度に除去する技術開発が望まれている。そこで，本年度より TRU 廃液中の硝酸根を除去するための技術開発に着手した。ここでは，硝酸態窒素を高度に除去できること，実プラントへの適用性が高いこと，ランニングコストなどの費用がかからないこと，などの特色を有する技術の開発を目的とする。

昨年度から本年度にかけて既存の脱硝技術の調査を実施した。その結果をもとに，TRU 廃液中の硝酸態窒素の除去法としての実現性が高いと予想される三つの技術を選択した。一つ目は触媒と還元剤を用いる化学的硝酸イオン分解法，二つ目は微生物を用いる生物学的硝酸イオン分解法，三つ目がイオン交換膜を用いる電気化学的硝酸塩除去法と化学的あるいは生物学的分解法を組み合わせた新規な除去法である。一つ目と二つ目の方法に関して，本年度は基礎試験を実施した。次年度以降工学試験に向けた準備，工学試験，実用に向けた評価を経て実機の製作を目指す。特に一つ目の方法は，4 年後に再処理センターにおける低放射性廃棄物処理技術開発施設（LWTF）に適用するための詳細設計を目標としている。三つ目の方法は，本年度に試験計画を策定し，平成 20 年までに基礎試験を通じて適用性を評価すると共に課題の抽出及びその解決を図り，平成 22 年までに工学試験を実施する。5 年後には，コスト評価および実機作成に必要なデータの取得を終了することを目標とする。

②成果の概要

既存の脱硝技術を調査し，それらの長所，短所を整理した（表 6.1-1 参照)。現在、一般産業において様々な脱硝法が考案され，そのいくつかは実用化されているが，これらの多くは低濃度の硝酸態窒素を対象としたものであり，そのまま当該目的に導入できない。従って、これら技術をベースに、目的にあった技術を開発する必要がある。調査検討した既存技術の中から当該目的への適応性や実現の可能性の高さを考慮して，今後技術開発を進める三つの方法を選択した。

表 6.1-1　既存の脱硝技術

分類 1	分類 2	分類 3	技術名	特色	評価
分解法	化学法	触媒法	触媒／還元剤法	知見が豊富，副生成物の発生	○
			高温高圧触媒法	条件が過酷	×
		電解法	次亜塩素酸法	ガス発生、高度脱硝が困難	×
			活性水素生成法	ガス発生、高度脱硝が困難	×
			電気化学的還元法	ガス発生、高度脱硝が困難	×
	生物法		脱窒細菌法	経験が豊富、高濃度溶液への適用不可	△
			硫黄酸化脱窒菌法	知見が不足	×
分離法			イオン交換法	廃棄物の発生が多い	×
			膜分離法	知見が不足、高度脱硝が困難	△

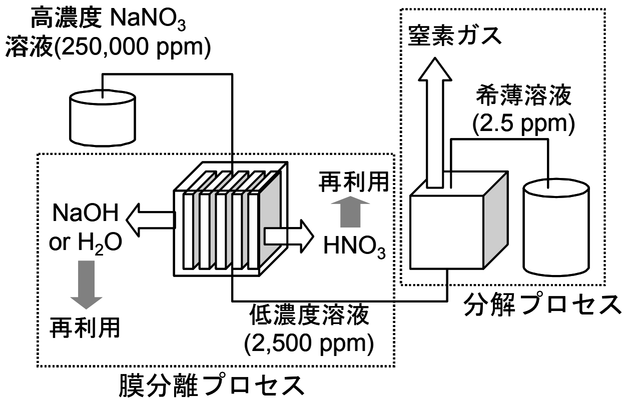


図 6.1-1 膜分離硝酸塩除去法と硝酸根分解除去法を組み合わせた高濃度硝酸塩廃液処理システム.

一つ目の方法は，貴金属触媒と還元剤を用いて硝酸イオンを窒素ガスに化学的に還元分解することによって窒素を溶液中から除去する分解除去法である。比較的高濃度の硝酸ナトリウム溶液を対象とした基礎研究の実績があり，比較的実用化が早いと予想される。しかし，副生成物の生成や触媒の寿命などの解決すべき課題がある。また，処理後の廃液中の塩濃度は高いままであるため，後の固化処理が容易ではないことも問題である。二つ目の方法は脱窒菌が嫌気性条件において生活活動における酸素源として硝酸を用いることを利用して，硝酸イオンを生物学的に窒素ガスに分解する脱硝法である。マイルドな条件で実施可能であり，副生成物の生成がなくランニングコストも低く抑えることができるなどの特色を有するが，高濃度の硝酸塩溶液に適用ができない，反応速度が遅い，二次廃棄物の発生量が多いなどの課題を有する。三つ目の方法として，イオン交換膜分離法と硝酸分解法を組み合わせた新規な方法を検討する。これは，イオン交換膜を用いて電気化学的に高濃度硝酸ナトリウム溶液から大半の塩を取り除き，次いで残った硝酸根を分解除去する方法である（図 6.1-1 参照）。膜を利用する硝酸ナトリウムの電解除去法は，液中の塩濃度の減少とともに分離効率が低下するが，後段に硝酸根の分解除去法を組み合わせることによって問題の解決を図り，塩濃度の低い硝酸根を含まない廃液を得ることができる。本年度は，貴金属触媒と還元剤による硝酸イオンの化学的還元分解法の基礎試験と膜分離法におけるイオン選択性膜の調査を実施した。

化学的還元分解法　数種の貴金属触媒を準備し，4mol/dm^3 硝酸ナトリウム溶液中の硝酸イオンの還元分解試験を実施し，高濃度塩溶液への適用性の確認及び分解効率や副生成物の生成反応などを調べた。試験に用いた模擬廃液，触媒，還元剤を表 6.1-2 にまとめた。4 種類の触媒を入手した。

表 6.1-2 試験に用いた模擬廃液，触媒，還元剤

模擬廃液	4 M 硝酸ナトリウム	100 cm^3	
触媒	(1) コロイド触媒	1-12 g/cm^3	Pd 2.1 w/w%, Cu 1% PdとCuの微粒子をコロイド上に水に懸濁させたもの
	(2) ゼオライト触媒		Pd 1.9%, Cu 0.6% PdとCuをゼオライト粉末に担持させたもの
	(3) アルミナ触媒		Pt 5%, Cu 0.47%, An 0.17% Pt, CuとSnをアルミナ粉末に担持させたもの
	(4) チタニア触媒		Pt 5%, Cu 0.47%, An 0.17% Pt, CuとSnをチタニア粉末に担持させたもの
還元剤	ヒドラジン1水和物	24-36 cm^3	

触媒量を貴金属重量として 12g/dm^3，還元剤量を 36cm^3 として硝酸イオンの分解試験を行った。硝酸イオン(NO_3^-)とヒドラジン(N_2H_4)との還元反応は、理論的には硝酸イオン 1mol に対し，ヒドラジンが 1.25mol 必要となる。ここで用いたヒドラジンの量を硝酸イオンのモル比（N_2H_4/NO_3^-

表 6.1-3　貴金属触媒による硝酸ナトリウム溶液の脱硝試験結果

	コロイド触媒	ゼオライト触媒	アルミナ触媒	チタニア触媒
硝酸イオン除去率%	>99.9	>99.9	99.97	99.5
亜硝酸イオン生成率%	0.4	0.2	0.1	0.6

触媒量 12 g-貴金属/dm^3，$[N_2H_4]/[NO_3^-]$ 1.86，反応時間 4 時間，温度 60℃

）で表すと 1.86 となり，ヒドラジン過剰の条件である。反応開始から 4 時間後の試料溶液中硝酸イオンの残存率と亜硝酸イオンの生成率を表 6.1-3 にまとめた。検討したすべての触媒において，99%以上の硝酸イオンを分解でき，同法が高濃度硝酸塩溶液の脱硝法として適用可能であることが実証できた。検討した範囲（1～12 g-Pd/dm^3）で使用する触媒量を減じると，コロイド触媒を用いた場合は硝酸分解能力に顕著な差は観察されなかったが，その他の触媒は触媒量の減少とともに分解能の低下が観察された。次に還元剤量をモル比（N_2H_4/NO_3^-）が 1.25～1.85 の範囲で変化させた。硝酸イオンを 99%以上分解するために要するヒドラジンの量は，コロイド触媒は 1.35，ゼオライト触媒は 1.55 であり，理論的な必要量 1.25 よりも多くの
ヒドラジンが必要であった。これはヒドラジンの一部がアンモニアの生成に用いられたためと考えられる。今回検討したすべての試験において，アンモニアの生成が観察された。アンモニアの生成量はコロイド触媒＜ゼオライト触媒＜チタニア触媒＜アルミナ触媒の順に多く，コロイド触媒では初期の硝酸イオンの約 10%がアンモニアまで還元された。今回の試験から，化学的に安定な無機化合物に担持させた触媒よりも，非担持型の触媒の方が硝酸イオンの分解能が高く，かつアンモニア発生量も抑えられることが分かった。

<u>微生物分解法</u>　本年度は本法が有する課題の解決を目指し，二次廃棄物となる余剰汚泥の発生量を低減するための検討及び微生物による硝酸イオン分解性能の上限を見極めるための試験を実施した。微生物が硝酸イオンを分解する際に必要とする有機物（栄養源）の種類による余剰汚泥発生量の違いを検討し，有機物としてメタノールと酢酸の混合物を用いることによって余剰汚泥の発生量を低減できることがわかった。また，発生した余剰汚泥の処理法の改善，すなわち余剰汚泥を灰化する前に洗浄することによって，二次廃棄物発生量を従来と比較して大幅に低減することに成功した。微生物分解法では，廃液を連続的に反応槽に送り込みながら硝酸イオンの分解を行う。このときの廃液の塩濃度を 4%程度まで希釈しなければ微生物が死滅してしまうため，硝酸イオンの分解能の見極めは，送液する廃液の速度を増大することによって行った。この結果，従来よりも 2 倍程度脱硝能力を増大することができた。ただし，この上限は微生物による能力の限界ではなく，硝酸分解後の廃液と微生物を分離するための膜を透過する溶液の最大速度による限界であり，膜の設置条件等を改善することによって更なる能力の向上が期待できる。本年度の試験結果をもとに実システムの試設計及び運転コストの概算を行った。これらの結果より，同法が高濃度の硝酸塩廃液の脱硝法として実用可能である見通しを得た。

<u>膜分離法</u>　ここで開発する技術は，ナトリウム選択性膜と 1 価陰イオン選択性膜の 2 種類のイオン選択性膜を用いて，電気透析によって硝酸ナトリウム溶液中のナトリウムイオンを水酸化ナトリウムとして，硝酸イオンを硝酸として分離回収する方法と，大半の硝酸ナトリウムが除去されて濃度が低下した溶液中の硝酸イオンを窒素ガスに還元することによって分解除去する方法を組み合わせた脱硝技術である。この方法によって廃液中の硝酸ナトリウムの大半を回収，再利用できる。また，塩濃度が低減されることによって硝酸イオン分解除去法に既存の技術を適用できる可能性が高まる。対象とする廃液中にはセシウムイオンやストロンチウムイオンなど化学的性質がナトリウムイオンと似通った放射性の核種が存在している。分離回収したナトリウムの簡易な保管や容易な再利用のためには，これら放射性核種を含まない水酸化ナトリウムを回収する，

すなわちナトリウムイオンを選択的に分離する必要がある。ナトリウムに選択性の高い膜として米国セラマテック社製のセラミック膜；NaSICON 膜（S. Balagopal. et.al.，1999）を第一候補として選択した。同様に，放射性廃液中に 2 価陰イオンである硫酸イオンや炭酸イオンが溶解している。回収する硝酸の純度を高く保つには硝酸イオンをこれらイオンから選択的に膜透過させる必要がある。そこで 1 価陰イオンに選択性の高いアストム社製ネオセプタ及び旭硝子社製セレミオンを選択した。平成 19 年度は膜分離による 90%以上の硝酸ナトリウムの除去を目標として，分離試験を開始する。

③まとめ

触媒を用いる硝酸イオンの化学的還元分解除去法が，高濃度硝酸ナトリウム廃液中の硝酸根の除去法として適用可能であることを基礎実験スケールで確認した。しかし，副生成物としてアンモニアの生成が確認でき，今後アンモニア生成量を抑える条件やアンモニア生成率の低い触媒の開発及びアンモニアの処理方法の開発などが必要である。今後同法は，再処理センターにおける低放射性廃棄物処理技術開発施設（LWTF）における廃液処理事業に適用するための工学試験の段階に移るため，TRU 廃液への適用試験は実施しない。

微生物を用いる生物学的分解除去法が，高濃度の硝酸ナトリウム廃液中の硝酸根の除去法として適用可能であることを基礎実験スケールで確認した。しかし，更なる分解性能の向上のためにいくつかの技術的課題が明らかになった。今後それらの課題の解決を図ると共に，工学試験に向けた準備を進めていく。

イオン選択性膜を用いる硝酸ナトリウムの分離法の開発で用いるイオン交換膜を選択した。来年度以降，イオン交換膜の目的イオンに対する分離性能や膜透過選択性の確認，膜の耐久性の確認などのための試験を実施する。

7. おわりに

「はじめに」において述べたように，この技術資料は「TRU 廃棄物地層処分全体基本計画」を踏まえて原子力機構が実施している研究開発につき，平成 18 年度の成果をまとめたものである。

平成 19 年 5 月現在, 特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律の改正案について国会で審議されているところであるが，この法律の施行に伴い，地層処分相当とされる TRU 廃棄物についても実施主体が定められる見通しである。その後の段階にあっては，原子力機構は，併置処分を考慮しつつセーフティケース構築に取り組む実施主体を的確に支援できるよう，従来 HLW を対象に進められつつある知識化の試みについて，TRU 廃棄物に関しても検討していくべきであると考えている。この点については，さらに今後の議論を重ねていく必要があるが，HLW の処分研究と一層の連携を進めていく。

また，多種多様な TRU 廃棄物についての処理処分方法の確立は，わが国の核燃料サイクル推進に不可欠な取り組みである。とくに処分後の評価における不確実性の低減は国民の理解という観点からも重要であると認識している。この点に留意しつつ処理, 処分の部署がさらに連携を強め，情報や知識を共有しながら一貫性のある処理処分方策をめざしていくことが重要であると考えている。

関係各位の一層のご指導をお願い申し上げる次第である。

謝　辞

本年報に記載した研究開発の実施にあたっては，次の方々のご指導，ご協力を賜った。ここに記して深く謝意を申し上げる。

鹿島建設株式会社，株式会社クインテッサジャパン，株式会社神戸製鋼所，株式会社太平洋コンサルタント，サーコアシュアランス株式会社，日揮株式会社，北海道大学　佐藤　努准教授，三菱重工業株式会社，三菱マテリアル株式会社（五十音順）。

参考文献

第 1 章

Japan Atomic Energy Agency and The Federation of Electric Power Companies of Japan : Second Progress Report on Research and Development for TRU Waste Disposal in Japan –Repository Design, Safety Assessment and Means of Implementation in the Generic Phase-, JAEA-Review 2007-010, FEPC TRU-TR2-2007-01（2007）

原子力委員会：「原子力政策大綱」，平成 17 年 10 月 11 日（2005）

原子力委員会長半減期低発熱放射性廃棄物処分技術検討会:「長半減期低発熱放射性廃棄物の地層処分の基本的考え方—高レベル放射性廃棄物との併置処分等の技術的成立性—」，平成 18 年 4 月 18 日（2006）

資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構：TRU 廃棄物の地層処分基盤研究開発に関する全体基本計画（2006）

総合資源エネルギー調査会電気事業分科会原子力部会：「原子力立国計画」，平成 18 年 8 月 8 日（2006）

総合資源エネルギー調査会原子力安全・保安部会廃棄物安全小委員会:「放射性廃棄物の地層処分に係る安全規制制度のあり方について」，平成 18 年 9 月 11 日（2006）

電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構：「TRU 廃棄物処分技術検討書—第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ—」，JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02 （2005）

第 4 章

Sasakura,T.，Kobayashi,I.，Sahara,F.，Murakami,T.，Ohi,T.，Mihara,M. and Ito,H. : Studies on the mechanical behavior of bentonite for development of an elasto-plastic constitutive model， Proc. DisTec2004, Berlin， pp.498-507.（2004）

Iizuka, A and Ohta, H.：A determination procedure of input parameters in elasto-viscoplastic finite element analysis， Soils and Foundations, Vol.27, No.3, pp.71-87.（1987）

Sekiguchi, H. and Ohta ,H.： Induced anisotropy and time dependency of clay, In Proc. Specialty Session 9 International Conference on Numerical Methods in Geomechanics., Vol.1 , pp475-484.（1977）

奥津一夫，森川誠司，広中良和，前田宗宏，新保弘，畔柳幹雄，田部井和人，佐原史浩，村上武志，青山裕司：ニアフィールド水理場の長期的変遷評価システム構築に関する研究 IV，JNC TJ8400 2005-012. （2005）

西村繭果，棚井憲治，高治一彦，重野喜政，下河内隆文：ニアフィールドの長期力学連成解析手法の構築，JAEA-Research 2007-004. （2007）

三原守弘，小林一三：圧縮成型ベントナイトの透水係数に及ぼす NaNO3 濃度の影響，JAEA-Research 2007-020(2007)

第 5 章

Arthur, R.，笹本 広，小田治恵，本田 明，柴田雅博，吉田 泰，油井三和："Development of Thermodynamic Databases for Hyperalkaline", Argillaceous Systems, JNC-TN8400 2005-010（2005）

Arthur, R.C.，Sasamoto, H.，Oda, C.，Honda, A.， Shibata, M.，Yoshida, Y，and Yui, M. : "Development of thermodynamic database for hyperalkaline, argillaceous systems"，JNC TN8400 2005-010.（2005）

Benbow,S. and Robinson, P.：QPAC v0.2 Quick Start Guide （edition 3），Quintessa Limited.（2006）

Burch T. E.，Nagyα K. L. and Lasaga A. C. : "Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8", Chemical Geology, Volume 105, Issues 1-3, pp.137-162.（1993）

Cama, J., Ganor, J., Ayora, C. and Lasaga, A. C. : Smectite dissolution kinetics at 80℃ and pH8.8., Geochimica et Cosmochimica Acta, 64, 2701-2716（2000）.

Devidal, J. L., Schott, J. and Dandurand, J. L. : An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150 °C, 40 bars, and pH2, 6.8, and 7.8., Geochimica et Cosmochimica Acta, 61, 5165-5186.（1997）

Dibble, W. E. and Tiller, W. A. : Kinetic model of zeolite paragenesis in tuffaceous sediments., Clays and Clay Minerals, 29 : 323-330.（1981）

Dove, P. M. and Crerar, D. M. : Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor., Geochim. Cosmochim. Acta 54, 955-970.（1990）

Eikenberg, J. : Ont he problem of silica solubility at high pH, PSI-Bericht Nr.74.（1990）

Felmy, A. R., Cho, H., Rustad, J.R. and Mason, M. J. : An aqueous thermodynamic model for polymerized silica species to high ionic strength, J. Soln. Chem., 30 （6）, pp.509-525.（2001）.

Gamsjäger, H., Bugajski, J., Gajda, T., Lemirre, R.J. and Preis, W. : Chemical Thermodynamics of Nickel, CHEMICAL THERMODYNAMICS Vol.6,OECD. （2005）

Ganor, J. and Lasaga, A.C. : Simple mechanistic models for inhibition of a dissolution reaction, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.62, No.8, pp.1295-1306.（1998）

Glasser, F. P., Tyrer, M., Quillin, K., Ross, D., Pedersen, J., Goldthorpe, K., Bennett, D. and Atkins, M. : The chemistry of blended cements and backfills intended for use in radioactive waste disposal, Environment Agency , R&D technical report P98.（1998）

Greenfield, B. F., Ilett, D. J., Ito, M., McCrohon, R., Heath, T. G., Tweed, C. J., Williams, S. J, and Yui,M. : The Effect of Cement Additives on Radionuclide Solubilities, Radiochim. Acta 82, pp.27-32.（1998）

Hay, R. L., Guldman, S. G., Matthews, J. C., Lander, R. H., Duffin, M. E. and Kyser, T. K. : Clay mineral diagenesis in core KM-3 of Searles Lake, California, Clays and Clay Minerals, vol. 39, pp.84-96.（1991）.

Hay, R.L. : Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks., Geological Society of America Special Paper, 85 : pp.130.（1966）.

Hay, R. L. and Guldman, S. G. : Diagenetic alteration of silicic ash in Searles Lake, California., Clays and Clay Minerals, 35: pp.449-457（1987）.

Hay, R. L. and Moiola, R. J. : Authigenic silicate minerals in Searles Lake, California. Sedimentology, 2 pp.312-332.（1963）.

Hayhurst, D.T. and Sand, L.B. : Crystallization kinetics and properties of Na, K-phillipsites. In: J.R. Katzer（Editor）, Molecular Sieves II., American Chemical Society Symposium Series. American Chemical Society, pp.219-232.（1977）.

Huertas, F. J., Chou, L. and Wollast, R. : Kaolinite dissolution rates in batch experiments at room temperature and pressure: Reply to "On the interpretation of closed system mineral dissolution experiments", Comment by Eric H. Oelkers, Jacques Schott, and Jean-Luc Devidal. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65 pp.4433-4434.（2001）

Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F. J. and Thoenen, T. : Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01, （2001）.

Iijima, A. and Hay, R. L. : Analcime composition in tuffs of the Green River Formation of Wyoming. American Mineralogist, 53 pp.184-200 （1968）.

Kohler, S. J., F. Dufaud, and E.. Oelkers : An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50° C, Geochim. Cosmochim. Acta, 67, pp.3383-3595. (2003).

Kuwahara,Y. : In-situ AFM study of smectite dissolution under alkaline conditions at room temperature, Am. Miner., 91, pp.1142-1149 (2006).

Lasaga, A. C. : Kinetic Theory in Earth Scienses., Princeton Univ. Press (1998).

Lasaga, A. C. : Chemical Kinetics of Water-Rock Interactions, Jounal of Geophysical Research, Vol.89, No.B6, pp.4009-4025. (1984)

Lichtner P. C., Eikenberg J. : Propagation of a hyperalkaline plume into the geological barrier surrounding a radioactive waste repository, NTB 93-16. (1994)

Liou, J. G. : Synthesis and stability relations of wairakite, $CaAl_2Si_4O_{12}•2H_2O$, Contributions to Mineralogy and Petrology, 27, pp.259-282. (1970)

Lowson, R. T., M.-C. Josick Comarmond, Rrajratnam, G. and Brown, P. L. : The kinetics of the dissolution of chlorite as a function of pH and at 25℃, Geochim. Cosmochim. Acta, 69, pp.1687-1699. (2005).

Metz, M., Cama, J. and Ganor, J. : Dependence of smectite dissolution rate on deviation from equilibrium., Geochim. Cosmochim. Acta, 66/S1, A509. (2002)

Nakayama, S., Sakamoto, Y., Yamaguchi, T., Akai, M., Tanaka, T., Sato, T. and Iida, Y. : Dissolution of montmorillonite in compacted bentonite by highly-alkaline aqueous solutions and diffusivity of hydroxide ions, Appl. Clay Sci., Vol. 27, pp.53-65. (2004)

Nielsen, A. E. : Mechanisms and rate laws in electrolyte crystal growth from aqueous solution, In: J.A. Davis and K.F. Hayes (Editors), Geochemical Processes at Mineral Surfaces, American Chemical Society, pp.600-614. (1986).

Ochs,M., Lothenbach, B., Chirstl, I., Yui, M., Shibata, M. and Jintoku, T. : Themodynamic Database for NH_3-species of Radioactive Element, JNC TN8400 2003-012 (2003)

Oelkers, E.H., Schott, J. and Devidal, J.-L. : The effect of aluminium, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions., Geochimica et Cosmochimica Acta, 58 : 2011-2024. (1994)

Ohi, T. et al. : Application of a Comprehensive Sensitivity Analysis Method on the Safety Assessment of TRU Waste Disposal in JAPAN, MRS fall meeting 2006, Boston (in printing) (2007)

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)

Pokrovski, G. S., Schott, J., Salvi, S., Gout, R. and Kubicki, J.D. : Structure and stability of aluminum-silica complexes in neutral to basic solutions. Experimental study and molecular orbital calculations, Min. Mag., 62A, pp.1194-1195. (1998)

Roland H. and Delphine T. : Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction : An experimental study based on albite feldspar, Geochimica et Cosmochimica Acta 70, pp.364-383. (2006)

Sánchez, L., Cuevas, J., Ramírez, S., De León, D. R., Fernández, R., Villa, R.V. D., o Leguey, S. : Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement–bentonite interface, Applied Clay Science 33, pp.125–141. (2006).

Santschi, P. H. and Schindler, P. W. : Complex formation in the ternary systems CaII-H_4SiO_4-H_2O and MgII-H_4SiO_4-H_2O, J. Chem. Soc. Dalton Transactions, pp.181-184. (1974)

Sato,T., Kuroda, M., Yokoyama,S., Tsutsui,M., Fukushi,K., Tanaka,T. and Nakayama,S. : Dissolution mechanism and kinetics of smectite under alkaline conditions., Proceedings of the International Workshop on Bentonite-Cement Interaction in Repository Environment., NUMO-TR-04-05, A3-38-41.（2004）

Satoh H., Nishimura Y., Tsukamoto K., Ueda A., Kato K. and Ueta S.： In-situ measurement of dissolution of anorthite in Na-Cl-OH solutions at 22℃ using phase-shift interferometry., American Mineralogist, in press.（2007）

Savage D., Bateman K., Hill P., Hughes, C., Milodowski, A. E., Pearce, J. M. and Rochelle, C. A. : The Evaluation of Chemical Mass Transufer in the Disturbed Zone of a Deep Geological Disposal Facility for Radioactive Waste. 11. Reaction of Sillicates With Na-K-Ca Hydroxide Fluids, NSS/R283, NIREX（1988）

Shibata, M. : Uncertainty of thermodynamic data of smectite and its impact on smectite alteration, Radioactive waste disposal 2005, Interaction between NBS and EBS, Proceedings of 2nd Japan-Korea joint workshop （2005）.

Steefel, C. I. and Van Cappellen, P. : A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: the role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening., Geochimica et Cosmochimica Acta, 54： pp.2657-2677（1990）.

Tagirov, B. and Schott, J. : Aluminum speciation in crustal fluids revisited, Geochim. Cosmochim. Acta, 65（21）, pp.3965-3992.（2004）

Talerico1, C, Ochs, M, and Giffaut, E : Solubility of Niobium(V) under Cementitious Conditions: Importance of Ca-niobate, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 824, CC8.31.1-CC8.31.6.

Utada, M. : Hydrothermal alternation related to igneous activity in Cretaceous and Neogene formations in Japan., Mining Geol., Spec. Issue, 8, pp.67-83.（1980）

Wilkin, R. T. and Barnes, H. L. : Solubility and stability of zeolites in aqueous solution: I. Analcime, Na-, and K-clinoptilolite., American Mineralogist, 83, pp.746-761.（1998）

Yokoyama, S., Kuroda, M. and Sato, T. : Atomic force microscopy study of montmorillonite dissolution under highly alkaline condition, Clays Clay Miner.（2005）

荒井康夫：セメントの材料化学(1984)

相田浩，高尾彰一，栃倉辰六郎，斎藤日向，高橋甫：新版応用微生物工学Ｉ，朝倉書店（1984）.

飯島東：天然ゼオライトの産状，粘土科学，第 26 巻，第 2 号，pp.90-103（1986）

歌田実：建設工事における風化・変質作用の取り扱い方 5.熱水変質作用，土と基礎，40-9（416），pp.67-74（1992）

歌田実：六甲花崗岩類の変質作用－鉱物変化と帯磁率変化－，地学雑誌，112（3），pp.361-371（2003）

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（1999）

加藤卓，中西博，稲垣学，本田明，塚本政樹：TRU 廃棄物処分システムに与える微生物影響について，JNC TN8400 2005-022，（2005）.

加藤和之，脇寿一，斉藤典之，小野文彦，大間知行，尾崎充弘：余裕深度処分の技術的な信頼性構築に向けた検討状況について，原子力バックエンド研究，Vol.13，No.1，pp.49-64.（2007）

黒田吉益，諏訪兼位：偏光顕微鏡と岩石鉱物［第 2 版］，共立出版株式会社（1983）

原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 17 年度人工バリア長期性能確証試験報告書（2006）

小早川真，黄光律，羽原俊祐，友澤史紀：水比，混合率および養生温度がフライアッシュのポゾラン反応に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21，No.2,pp.121-126（1999）

九石正美，池田泰久，熊谷幹郎，高島洋一：模擬アスファルト固化体からの可溶性元素の浸出挙

動，日本原子力学会「1997 秋の大会」，I21,p.663（1997）
鈴木祐二，加藤智子，牧野仁史，大井貴夫：TRU 廃棄物処分に特有な放射性核種を考慮した生物圏評価データセットの整備と線量への換算係数の算出，JAEA-Data/Code 2006-011.（2006）
総合資源エネルギー調査会原子力安全・保安部会：廃棄物安全小委員会報告書－高レベル放射性廃棄物処分の安全規制に関わる基盤確保に向けて－(2003)
武井明彦，藤田英樹，原澤修一：セメント系材料の水理・力学特性の変遷に関する研究（Ⅲ），JNC TJ8400　2004-024（2004）
電気事業連合会/核燃料サイクル開発機構：TRU 廃棄物処分技術検討書-第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ-根拠資料集，JNC-TY1450 2005-001(2), FEPC TRU-TR2-2005-04（2005）
電気事業連合会/核燃料サイクル開発機構：「TRU 廃棄物処分技術検討書―第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ―」，JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02　(2005)
廣永道彦，井元晴丈，蔵重勲：セメント硬化体の熱影響に関する検討-温度 65℃におけるセメント系材料の変質状況について-，電中研報告 N04013(2004)
藤田英樹，根岸久美，大井貴夫，三原守弘：有機混和剤を添加したセメントペースト硬化体からの有機物溶出挙動－バッチ式浸漬試験による評価－，日本原子力学会「2001 年秋の大会」，O44，pp.922（2001）
牧野仁史，川村淳，若杉圭一郎，大久保博生，高瀬博康：高レベル放射性廃棄物地層処分安全評価のシナリオ解析のための計算機支援ツールの開発，JAEA-Data/Code 2007-005.（2007）
嶺達也，三原守弘，伊藤勝，加藤大生：種々のセメント系材料に対するヨウ素，セシウムの吸着試験，PNC TN8410 97-258（1997）
三原守弘：TRU 廃棄物処分システムの安全評価における核種移行データセット，JAEA-Review 2006-011（2006）
三原守弘，松村将充，長坂昌朗，鳥居和之：EPMA によるセメント硬化体の Cl^- の拡散係数と間隙構造の評価，コンクリート工学年次論文集,Vol.1, pp.1023-1028（2007）
宮本真哉，佐藤光吉，三原守弘：ニッケルの溶解度に及ぼす塩化アンモニウム濃度の影響, JNC TN 8400 2005-028（2005）

第 6 章

Balagopal, S.， Landro, T.， Zecevic, S.， Sutija, D.， Elangovan, S.， Khandkar, A. : Selective sodium removal from aqueous waste streams with NaSICON ceramics，Sepa. Purif. Technol., 15, pp.231-237（1999）.

国際単位系（SI）

表１．SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表２．基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m^2
体積	立法メートル	m^3
速さ，速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s^2
波数	毎メートル	m-1
密度（質量密度）	キログラム毎立法メートル	kg/m^3
質量体積（比体積）	立法メートル毎キログラム	m^3/kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m^2
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
（物質量の）濃度	モル毎立方メートル	mol/m^3
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m^2
屈折率	（数の）1	1

表５．SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10^{24}	ヨタ	Y	10^{-1}	デシ	d
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	c
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m
10^{15}	ペタ	P	10^{-6}	マイクロ	μ
10^{12}	テラ	T	10^{-9}	ナノ	n
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	p
10^{6}	メガ	M	10^{-15}	フェムト	f
10^{3}	キロ	k	10^{-18}	アト	a
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	z
10^{1}	デカ	da	10^{-24}	ヨクト	y

表３．固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン[a]	rad		$m\cdot m^{-1}=1$[b]
立体角	ステラジアン[a]	sr[c]		$m^2\cdot m^{-2}=1$[b]
周波数	ヘルツ	Hz		s^{-1}
力	ニュートン	N		$m\cdot kg\cdot s^{-2}$
圧力，応力	パスカル	Pa	N/m^2	$m^{-1}\cdot kg\cdot s^{-2}$
エネルギー，仕事，熱量	ジュール	J	N・m	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}$
工率，放射束	ワット	W	J/s	$m^2\cdot kg\cdot s^{-3}$
電荷，電気量	クーロン	C		s・A
電位差（電圧），起電力	ボルト	V	W/A	$m^2\cdot kg\cdot s^{-3}\cdot A^{-1}$
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2}\cdot kg^{-1}\cdot s^4\cdot A^2$
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2\cdot kg\cdot s^{-3}\cdot A^{-2}$
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V	$m^{-2}\cdot kg^{-1}\cdot s^3\cdot A^2$
磁束	ウエーバ	Wb	V・s	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot A^{-1}$
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2	$kg\cdot s^{-2}\cdot A^{-1}$
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot A^{-2}$
セルシウス温度	セルシウス度[d]	℃		K
光束	ルーメン	lm	cd・sr[c]	$m^2\cdot m^{-2}\cdot cd=cd$
照度	ルクス	lx	lm/m^2	$m^2\cdot m^{-4}\cdot cd=m^{-2}\cdot cd$
（放射性核種の）放射能	ベクレル	Bq		s^{-1}
吸収線量，質量エネルギー分与，カーマ	グレイ	Gy	J/kg	$m^2\cdot s^{-2}$
線量当量，周辺線量当量，方向性線量当量，個人線量当量，組織線量当	シーベルト	Sv	J/kg	$m^2\cdot s^{-2}$

(a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表４に示されている。
(b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“１”は明示されない。
(c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。
(d) この単位は、例としてミリセルシウス度m℃のようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表６．国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h =60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	’	1’=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	”	1”=(1/60)’=(π/648000) rad
リットル	l、L	$1l=1\ dm^3=10^{-3}m^3$
トン	t	$1t=10^3$ kg
ネーパ	Np	1Np=1
ベル	B	1B=(1/2)ln10(Np)

表７．国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	$1eV=1.60217733(49)\times10^{-19}J$
統一原子質量単位	u	$1u=1.6605402(10)\times10^{-27}kg$
天文単位	ua	$1ua=1.49597870691(30)\times10^{11}m$

表８．国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里		1海里=1852m
ノット		1ノット=1海里毎時=(1852/3600)m/s
アール	a	$1\ a=1\ dam^2=10^2m^2$
ヘクタール	ha	$1\ ha=1\ hm^2=10^4m^2$
バール	bar	$1\ bar=0.1MPa=100kPa=1000hPa=10^5Pa$
オングストローム	Å	$1\ Å=0.1nm=10^{-10}m$
バーン	b	$1\ b=100fm^2=10^{-28}m^2$

表４．単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa・s	$m^{-1}\cdot kg\cdot s^{-1}$
力のモーメント	ニュートンメートル	N・m	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}$
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	$kg\cdot s^{-2}$
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	$m\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}=s^{-1}$
角加速度	ラジアン毎平方秒	rad/s^2	$m\cdot m^{-1}\cdot s^{-2}=s^{-2}$
熱流密度，放射照度	ワット毎平方メートル	W/m^2	$kg\cdot s^{-3}$
熱容量，エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot K^{-1}$
質量熱容量（比熱容量），質量エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg・K)	$m^2\cdot s^{-2}\cdot K^{-1}$
質量エネルギー（比エネルギー）	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^2\cdot s^{-2}\cdot K^{-1}$
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m・K)	$m\cdot kg\cdot s^{-3}\cdot K^{-1}$
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m^3	$m^{-1}\cdot kg\cdot s^{-2}$
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	$m\cdot kg\cdot s^{-3}\cdot A^{-1}$
体積電荷	クーロン毎立方メートル	C/m^3	$m^{-3}\cdot s\cdot A$
電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m^2	$m^{-2}\cdot s\cdot A$
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3}\cdot kg^{-1}\cdot s^4\cdot A^2$
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	$m\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot A^{-2}$
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot mol^{-1}$
モルエントロピー，モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol・K)	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
照射線量（Ｘ線及びγ線）	クーロン毎キログラム	C/kg	$kg^{-1}\cdot s\cdot A$
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	$m^2\cdot s^{-3}$
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4\cdot m^{-2}\cdot kg\cdot s^{-3}=m^2\cdot kg\cdot s^{-3}$
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2\cdot sr)$	$m^2\cdot m^{-2}\cdot kg\cdot s^{-3}=kg\cdot s^{-3}$

表９．固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルグ	erg	$1\ erg=10^{-7}\ J$
ダイン	dyn	$1\ dyn=10^{-5}N$
ポアズ	P	$1\ P=1\ dyn\cdot s/cm^2=0.1Pa\cdot s$
ストークス	St	$1\ St=1cm^2/s=10^{-4}m^2/s$
ガウス	G	$1\ G\ \hat{}\ 10^{-4}T$
エルステッド	Oe	$1\ Oe\ \hat{}\ (1000/4\pi)A/m$
マクスウェル	Mx	$1\ Mx\ \hat{}\ 10^{-8}Wb$
スチルブ	sb	$1\ sb=1cd/cm^2=10^4cd/m^2$
ホト	ph	$1\ ph=10^4lx$
ガル	Gal	$1\ Gal=1cm/s^2=10^{-2}m/s^2$

表10．国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キュリー	Ci	$1\ Ci=3.7\times10^{10}Bq$
レントゲン	R	$1\ R=2.58\times10^{-4}C/kg$
ラド	rad	$1\ rad=1cGy=10^{-2}Gy$
レム	rem	$1\ rem=1\ cSv=10^{-2}Sv$
X線単位		$1X\ unit=1.002\times10^{-4}nm$
ガンマ	γ	$1\gamma=1\ nT=10^{-9}T$
ジャンスキー	Jy	$1\ Jy=10^{-26}W\cdot m^{-2}\cdot Hz^{-1}$
フェルミ		$1\ fermi=1\ fm=10^{-15}m$
メートル系カラット		$1\ metric\ carat=200\ mg=2\times10^{-4}kg$
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリー	cal	
ミクロン	μ	$1\ \mu=1\mu m=10^{-6}m$

（第７版，1998年改訂）