



TRU廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発 平成19年度報告

Research and Development for Treatment and Disposal Technologies of
TRU Waste JFY 2007 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 松田 節郎 市毛 悟
高橋 邦明 目黒 義弘 山口 大美 榊原 哲朗 佐々木 紀樹

Gento KAMEI, Akira HONDA, Morihiro MIHARA, Chie ODA, Hiroshi MURAKAMI
Kenta MASUDA, Kohei YAMAGUCHI, Setsuro MATSUDA, Satoru ICHIGE
Kuniaki TAKAHASHI, Yoshihiro MEGURO, Hiromi YAMAGUCHI
Tetsuro SAKAKIBARA and Toshiki SASAKI

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

November 2008

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

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

© Japan Atomic Energy Agency, 2008

TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発
平成 19 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⁺¹,
村上 裕^{*1}, 増田 賢太^{*1}, 山口 耕平^{*2}, 松田 節郎^{*2}, 市毛 悟^{*1}
高橋 邦明⁺², 目黒 義弘⁺², 山口 大美⁺³, 榊原 哲朗⁺³, 佐々木 紀樹⁺³

(2008 年 8 月 20 日受理)

TRU 廃棄物の地層処分研究開発については国の全体基本計画に基づき、併置処分の評価に係る信頼性向上、ジェネリックな評価基盤の拡充及び幅広い地質環境に柔軟に対応するための代替技術開発が進められている。JAEA においても処理、処分の両面で全体基本計画のなかの分担課題に取り組んでいる。本年報は平成 19 年度のそれらの進捗を記すもので、具体的課題としては、(1)TRU 廃棄物の処理・廃棄体化技術（廃棄物の開梱・分別へのか焼技術の適用性、廃棄体の品質保証・検認手法）、(2)ニアフィールドの構造力学評価（構造力学評価モデルの開発・整備、岩盤クリープモデルの導入及び検証計算、処分施設の長期的な変形挙動解析）、(3)性能評価（核種移行データ取得・整備、セメント変質、高アルカリ性環境における緩衝材及び岩盤の長期化学挙動、硝酸塩影響）及び(4)代替技術（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 東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 環境技術管理部 処分技術課（兼務）

+2 バックエンド推進部門 バックエンド技術開発ユニット

+3 東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 環境技術管理部 処理技術課

※1 技術開発協力員：東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 環境技術管理部 処分技術課（兼務）

※2 技術開発協力員

Research and Development for Treatment and Disposal Technologies of TRU Waste
JFY 2007 Annual Report

Gento KAMEI, Akira HONDA, Morihiro MIHARA, Chie ODA⁺¹, Hiroshi MURAKAMI^{※1},
Kenta MASUDA^{※1}, Kohei YAMAGUCHI^{※2}, Setsuro MATSUDA^{※2}, Satoru ICHIGE^{※1}
Kuniaki TAKAHASHI⁺², Yoshihiro MEGURO⁺²,
Hiromi YAMAGUCHI⁺³, Tetsuro SAKAKIBARA⁺³ and Toshiki SASAKI⁺³

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

(Received August 20, 2008)

Based on Japanese governmental policy and general scheme, research and development of geological disposal technology for TRU waste has been proceeding to improve reliability of the safety assessment of the co-locational disposal of TRU waste and of HLW, to expand the basement of generic safety assessment, and to develop the alternative technology to cope with the broad geologic environment of Japan.

Japan Atomic Energy Agency is dealing with the assignments in the governmental generic scheme. We report here the progress of the studies at the end of H19 (2007) Japanese fiscal year, which are

- (1) treatment and packaging of TRU waste including applicability of calcination for unpacking and sorting of wastes, characterization and inspection methodology of TRU waste,
- (2) evaluation of long-term mechanical stability in the near-field including development of a creep mode of rock and analyses of mechanical behavior of TRU waste repository,
- (3) performance assessment of the disposal system including data acquisition and preparation on radionuclides migration, cementitious material alteration, bentonite and hostrock alteration with alkaline solution and nitrate effect, and
- (4) alternative technology development including decomposition of nitrate.

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

+1 Waste Isolation Technology Section, Waste Management Department, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, Tokai Research and Development Center (Additional post)

+2 Nuclear Cycle Backend Technology Development Unit, Nuclear Cycle Backend Directorate

+3 Waste Treatment Technology Section, Waste Management Department, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, Tokai Research and Development Center

※1 Collaborating Engineer: Waste Isolation Technology Section, Waste Management Department, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, Tokai Research and Development Center (Additional post)

※2 Collaborating Engineer

目次

1.はじめに.....	1
参考文献.....	2
2.処理・廃棄体化技術.....	3
2.1 廃棄物の開梱・分別へのか焼技術の適用性.....	3
2.2 廃棄体の品質保証・検認手法.....	6
参考文献.....	9
3.ニアフィールド構造力学評価.....	10
3.1 構造力学評価モデルの開発・整備.....	10
3.2 大久保モデル（岩盤のクリープ挙動）の導入.....	10
3.3 要素解析による検証計算.....	12
3.4 TRU 廃棄物処分施設の長期的な変形挙動解析.....	14
3.5 まとめと今後の予定.....	17
参考文献.....	17
4.性能評価.....	18
4.1 核種移行データ取得・整備.....	18
4.2 セメントの長期変質挙動.....	24
4.3 高アルカリ性環境における緩衝材の長期化学挙動.....	34
4.4 高アルカリ性環境における岩盤の長期化学挙動.....	46
4.5 硝酸塩影響.....	58
4.6 システム性能評価.....	67
参考文献.....	72
5.代替技術.....	77
5.1 硝酸塩分解技術.....	77
6.おわりに.....	83
謝辞.....	84

Contents

1. Introduction	1
Reference.....	2
2. Waste treatment / Conditioning technology	3
2.1 Application of calcination technology to the pretreatment of waste	3
2.2 Characterization and verification of waste packages	6
Reference.....	9
3. Evaluation of long-term mechanical stability in the near-field	10
3.1 Development of the mechanical model	10
3.2 Incorporation of a creep model of rock into the mechanical model	10
3.3 Verifications of the creep model.....	12
3.4 Analyses of mechanical behavior of TRU waste repository	14
3.5 Summary and future work.....	17
Reference.....	17
4. Performance assessment.....	18
4.1 Data acquisition for nuclide migration	18
4.2 Long-term alteration of cementitious materials	24
4.3 Long-term chemical behavior of bentonite buffer in hyperalkaline condition	34
4.4 Long-term chemical behavior of host rock in hyperalkaline condition.....	46
4.5 Impact of nitrate salt.....	58
4.6 System performance assessment	67
Reference.....	72
5. Alternative technology	77
5.1 Decomposing technology for nitrate salts	77
6. Afterword	83
Acknowledgement.....	84

図目次

図 1-1	TRU 廃棄物地層処分に係る今後の制度化・事業化を想定した当面の研究開発の目標 .. 1
図 2.1.1-1	加熱処理後の金属枠 HEPA フィルタ (400°C, 2 時間処理) 4
図 2.1.1-2	加熱処理後の木枠 HEPA フィルタ (400°C, 2 時間処理) 4
図 2.2.1-1	評価対象核種の選定フロー 6
図 2.2.1-2	濃度決定法の検討フロー 7
図 2.2.1-3	東海再処理施設内の核種移行フロー (例) 8
図 3.3-1	1 要素解析モデル 13
図 3.3-2	鉛直圧縮解析結果 (水平荷重の影響) 13
図 3.4-1	有限要素法解析メッシュ (左図: 全体解析メッシュ全体図, 右図: 円形坑道部拡大図) 15
図 3.4-2	各ケースにおける廃棄体定置部下部の下方への相対変位解析結果 16
図 3.4-3	同時解析と強制変位による廃棄体定置部下部の下方への相対変位解析結果 16
図 4.1.1-1	アルカリ性溶液における Sn の濃度の pH 依存性 (28 日後, 分画分子量 10,000 の限外ろ過) 19
図 4.1.1-2	熱力学データベースを用いた ZrO ₂ (am) の溶解度計算結果 19
図 4.1.1-1	高圧抽出装置によるセメント硬化体からの間隙水の採取状況 (左図: 硬化体のセッティング, 右図: 載荷及び間隙水の採取) 21
図 4.1.2-1	OPC セメントペースト硬化体の EPMA による Cl の分布状況 (青→緑→黄→赤の順で, Cl の濃度が増加) 23
図 4.1.2-2	OPC セメントペースト硬化体中の Cl の見掛けの拡散係数の算定結果 23
図 4.1.2-3	OPC 及び HFSC セメントペースト硬化体中の Cl, Cs 及び I の見掛けの拡散係数の 算定結果 23
図 4.2.2-1	pH の経時変化 25
図 4.2.2-2	C-S-H に取り込まれる Al 量 25
図 4.2.2-3	OPC 水和物の模擬海水へのバッチ式浸漬実験における液相分析結果と 地球化学計算コードによる解析結果 27
図 4.2.2-4	HFSC のボゾラン物質の反応進行モデル 28
図 4.2.2-5	フライアッシュ及びシリカフェーム反応率の経時変化 29
図 4.2.2-6	H424 硬化体の間隙径分布 29
図 4.2.2-7	通水試験装置 31
図 4.2.2-8	pH 及び透水係数の経時変化 31
図 4.2.2-9	初期試料 (通水前) 及び通水試料の CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ の分布図 32
図 4.3-1	溶解速度の化学親和度依存性 36
図 4.3-2	溶解速度の化学親和度依存性 37
図 4.3-3	試験後試料の SEM イメージ像 38
図 4.3-4	実験結果と溶解速度モデルを用いた解析結果の比較 40
図 4.3-5	時間変動境界条件を取り入れた長期挙動解析条件 43
図 4.3-6	Searles lake コアデータと解析結果の比較 44
図 4.3-7	モンモリロナイト存在量の経時変化についてのモデルの比較 44
図 4.4.1-1	高アルカリ環境下における岩盤の長期化学挙動の研究の全体構成 46

図 4.4.2-2	溶解速度定数を変化させた解析値と実験値の液相濃度及び pH の比較	48
図 4.4.2-3	クォーツ及びアルバイトのバッチ浸漬実験の液相濃度と解析結果の比較	49
図 4.4.2-4	アノーサイト及びカリ長石のバッチ浸漬実験の液相濃度と地球化学計算コード の計算結果の比較.....	50
図 4.4.3-5	バッチ浸漬実験の液相から計算した飽和指数.....	52
図 4.4.3-6	液相濃度に関するバッチ浸漬実験結果及び解析結果.....	52
図 4.4.4-7	カラム通水実験の体系.....	53
図 4.4.4-8	カラムへの通水速度.....	54
図 4.4.4-9	カラム通水後の液相組成の実験結果と解析結果.....	56
図 4.4.4-10	通水 3 日後のカラム内沈殿物の実験結果と解析結果.....	56
図 4.5.2-1	16S rDNA をもちいた分子系統樹.....	62
図 4.5.2-2	No.3-2 株の形態観察結果.....	62
図 4.5.2-3	酢酸ナトリウムの濃度依存性確認試験結果.....	65
図 4.5.2-4	セメント混和剤利用性確認試験結果.....	65
図 4.6-1	今後の国際的趨勢調査の流れ.....	71
図 5.1.2-1	硝酸イオンの分解のためのフロー方式の化学的還元分解装置.....	78
図 5.1.3-1	ヒドラジンの量と硝酸イオンの分解効率及びアンモニアの生成との関係	80
図 5.1.3-2	硝酸イオンの還元分解に及ぼす担体上の Pd 担持率の影響.....	81
図 5.1.3-3	硝酸イオンの還元分解に及ぼす触媒中の Cu/Pd 比の影響.....	82
図 5.1.3-4	硝酸イオンの還元分解に及ぼす担体の影響.....	82

表目次

表 2.1.1-1	HEPA フィルタを固定している接着剤のか焼処理後の接着力	4
表 2.1.1-2	か焼処理による亜鉛めっき板からの亜鉛の除去率	5
表 2.1.1-3	か焼処理による亜鉛めっき板からの亜鉛の除去率の充てん方法依存性	5
表 2.2.1-1	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）	8
表 2.2.1-2	東海再処理施設の実廃棄物サンプル分析結果の概要	9
表 3.3-1	入力パラメータ	13
表 3.4-1	解析ケース（10 万年後における変質の想定）	15
表 4.1.1-1	練混ぜ水及び採取した間隙水の TOC 濃度	21
表 4.2.2-1	平衡計算に用いた初期生成水和物モデル	25
表 4.2.2-2	OPC ペーストの初期生成水和物モデル	26
表 4.2.2-3	X 線回折にもとづく 6 ヶ月浸漬試料の構成水和物	26
表 4.2.2-4	模擬 HFSC424 の調合条件	28
表 4.2.2-5	模擬 HFSC424 の初期生成水和物	28
表 4.2.2-6	養生期間ごとの累積間隙率	29
表 4.2.2-7	初期試料の作製条件	30
表 4.2.2-8	180 日間浸漬したバッチ式浸漬試験の液相分析結果	30
表 4.2.2-9	180 日間浸漬したバッチ式浸漬試料の固相の化学組成	31
表 4.2.2-10	初期試料（通水前）及び通水試料（上部，下部）の化学成分分析結果	32
表 4.3-1	(2)式の溶解速度式における各鉱物の定数	42
表 4.4.2-1	単一鉱物バッチ浸漬実験における初生鉱物の溶解速度式の評価結果	49
表 4.4.3-2	初生鉱物の溶解速度式における設定値	51
表 4.4.4-3	カラム通水実験においてカラムに注入した液相組成	53
表 4.5.2-1	培地組成（Nutrient Broth）	59
表 4.5.2-2	アポロン DB-BA BLAST 検索結果	61
表 4.5.2-3	No.3-2 株の形態観察及び生理・生化学的性状試験結果	63
表 4.5.2-4	電子供与体検討用培地組成	64
表 4.6-1	フランス，スイス及び日本の性能評価における I-129 の移行パラメータの比較	69
表 5.1.3-1	フロー方式による硝酸イオンの分解試験の結果	79

This is a blank page.

1.はじめに

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（以下、「第 2 次 TRU レポート」と記す）（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005；Japan Atomic Energy Agency and The Federation of Electric Power Companies of Japan，2007）を取りまとめ、その後、経済産業省資源エネルギー庁及び日本原子力研究開発機構（以下、「JAEA」と記す）は、平成 17 年度以降の 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を示した（資源エネルギー庁，日本原子力研究開発機構，2006）。これによると、TRU 廃棄物の地層処分に係る今後の制度化・事業化を想定した当面の研究開発の重点課題として、高レベル放射性廃棄物（以下、「HLW」と記す）との併置処分の評価に係る信頼性向上、ジェネリックな評価基盤の拡充（HLW 地層処分評価基盤との平仄）、及び幅広い地質環境に柔軟に対応するための代替技術開発が挙げられており、これらの成果は精密調査地区選定にあたっての併置処分の判断の基盤とされることとなっている（図 1-1）。これらの課題に対して、当面は幅広い地質環境に対応できるような評価基盤の拡充を進めていき、概要調査地区の選定以後は、その評価基盤をもとに、想定されるサイト条件での処分の実現性を確認する研究が求められている。一方で、JAEA の中期計画では自らの廃棄物についての合理的な処分方策の検討も進めることとされており、以上を考慮すると、研究の目的は、JAEA から発生する地層処分相当の TRU 廃棄物について、具体的地質環境（処分サイトの地質環境）における処分の実現性を示すことができるようにするための評価基盤を整備していくことであるといえる。

このために、JAEA では平成 18 年度以降、処分研究を担当する地層処分研究開発部門と処理研究を担うバックエンド推進部門とが連携しつつ、全体基本計画において割り当てられた研究開発に取り組んでいる。本報告書では、これらの個別研究課題について、平成 19 年度の進捗について記述する。

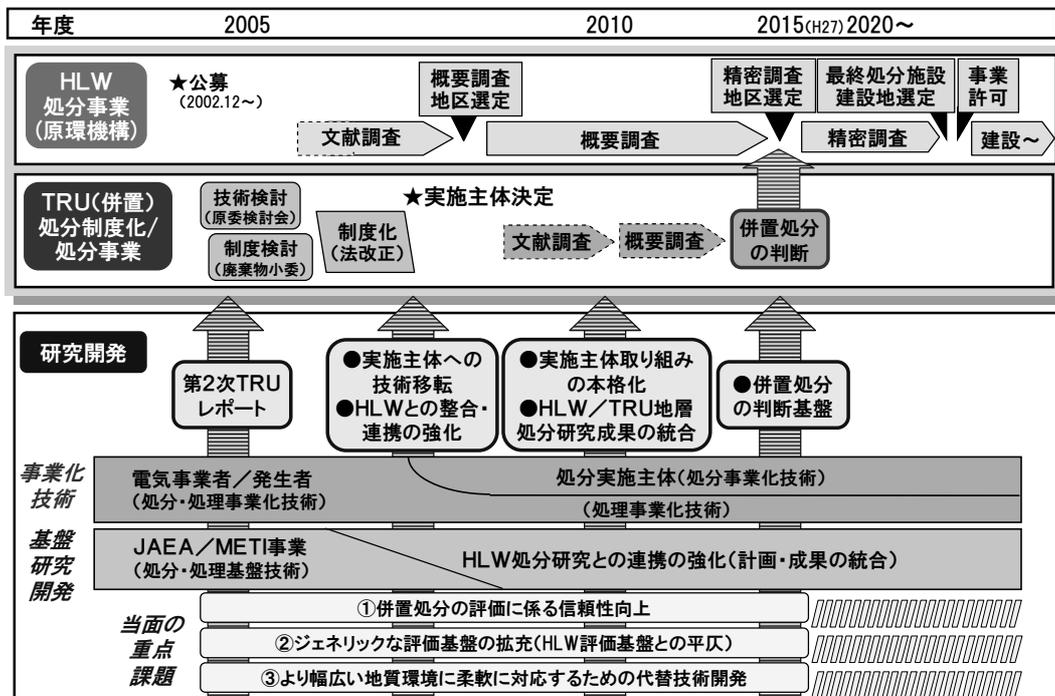


図 1-1 TRU 廃棄物地層処分に係る今後の制度化・事業化を想定した当面の研究開発の目標（資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構，2006）

参考文献

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)

(<http://www.jaea.go.jp/04/be/docu/tru/TOP.htm>)

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) (http://www.jaea.go.jp/04/be/docu/tru_eng/tru-2e_index.htm)

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)

2. 処理・廃棄体化技術

2.1 廃棄物の開梱・分別へのか焼技術の適用性

2.1.1 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は、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用性について試験による確認を行ってきた。平成16年度には原子力機構が保管している廃棄物のうち代表的な廃棄物の性状等を模擬した試料に対してか焼処理を行い、廃棄物の開梱にか焼処理が適用できることを確認した（亀井ほか、2007）。

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用性試験を行った。結果として、酢ビニル、塩化ビニルシートからなる梱包材の除去だけでなく、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（亀井ほか、2007）。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。

平成18年度には、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が、標準的な処理条件である700°C、1時間のか焼ではアルミニウムの酸化は困難であった。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（亀井ほか、2007）。

平成19年度には、HEPA フィルタからアルミニウムを分離するための処理条件の把握、熔融処理時の突沸を防ぐために前処理工程にか焼処理を導入して突沸の原因となる亜鉛を除去することを想定した場合の亜鉛の除去性能を評価するための基礎データ取得試験を実施した。また、これまで実施してきた試験で得られたデータを基に不燃性廃棄物の開梱及び低融点金属の分離を行う前処理設備の検討を行うとともに、今後の実用化に向けた技術的課題の整理及びその解決方法の検討を行った。

2.1.2 成果の概要

(1) HEPA フィルタからのアルミニウムの分離

か焼処理により HEPA フィルタからアルミニウムを分離するための処理条件を把握するために、アルミニウムセパレータを固定している接着剤の熱分解特性を調べるとともに、加熱温度をパラメータとした HEPA フィルタのか焼試験を行い、アルミニウムの分離特性を調べた。接着剤については、長さ100mm×幅25mmのアルミニウム板の先端部12.5mmを接着剤で貼り合わせ、か焼処理後の引っ張り強度を測定した。HEPA フィルタの固定に使用されている難燃エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、シリコン系のすべての接着剤が600°C、2時間の処理で熱分解によりアルミニウムセパレータを容易に分離できる状態になることを確認した（表2.1.1-1）。HEPA フィルタの処理においては、金属枠の HEPA フィルタについては、400°C以上に加熱することによりアルミニウムを容易に分離することができたが（図2.1.1-1）、木枠の HEPA フィルタについては、木枠か

ら染み出たタールによってアルミニウムセパレータとフィルタが固着して分離が難しくなることが明らかになった（図 2.1.1-2）。

表 2.1.1-1 HEPA フィルタを固定している接着剤のか焼処理後の接着力

接着剤の種類	使用している HEPA フィルタ	加熱 温度	加熱 時間	接着剤 厚さ	雰囲気 ガス	接着 強さ
難燃エポキシ樹脂系	忍足研究所 FMP-500-N	600℃	2 時間	0.2mm	窒素	0 N/mm ²
ウレタン樹脂系	近藤工業 1LEU-180	600℃	2 時間	0.2mm		0 N/mm ²
				5mm		0 N/mm ²
シリコーン系	近藤工業 1LEUKT-180 -SLM	600℃	2 時間	2mm	0 N/mm ²	

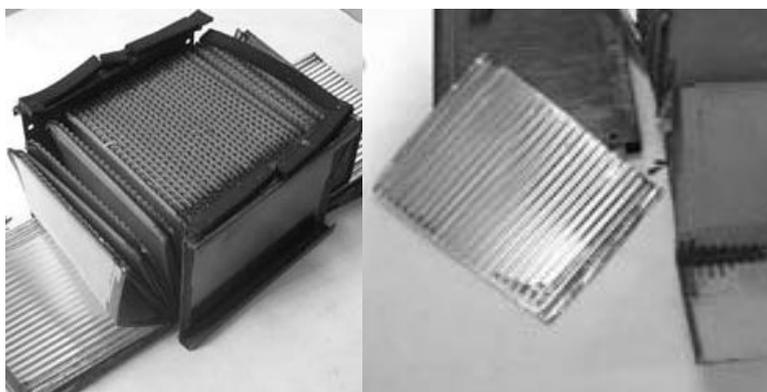


図 2.1.1-1 加熱処理後の金属枠 HEPA フィルタ（400℃、2 時間処理）

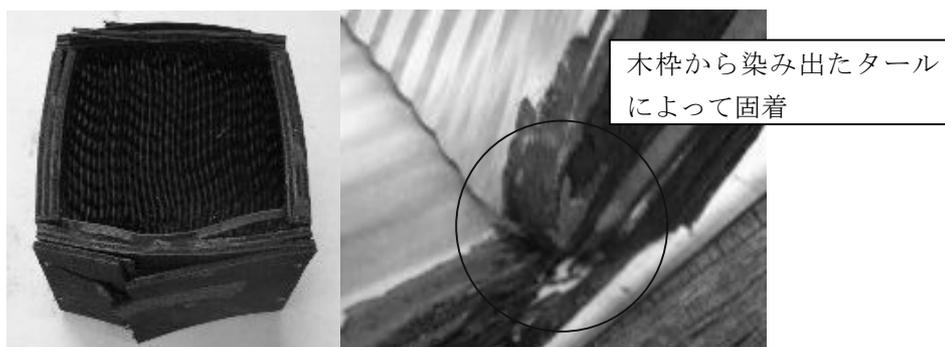


図 2.1.1-2 加熱処理後の木枠 HEPA フィルタ（400℃、2 時間処理）

(2) 亜鉛の除去

溶融処理を行う廃棄物の突沸を防ぐために除去しなければならない亜鉛については、前処理工程にか焼処理を導入するとした場合の亜鉛の除去性能を評価するための基礎データ取得のため、亜鉛めっき板を用いた処理試験を行い、亜鉛の融点（419.5℃）に近い 450～550℃では除去が困難であり、2 時間程度のか焼処理で亜鉛を除去するためには、亜鉛の蒸気圧が十分高くなる 650℃以上に加熱することが必要であることが明らかになった（表 2.1.1-2）。また、亜鉛めっき板の重な

り合った面からの亜鉛の除去は難しく（表 2.1.1-3）、処理中は揺動等により重なり合いを防ぐ必要があることが示された。

表 2.1.1-2 か焼処理による亜鉛めっき板からの亜鉛の除去率

処理時間	亜鉛の残存率／％				
	450℃	500℃	550℃	600℃	650℃
30 分	99.9	94.3	82.8	62.0	22.4
60 分	97.2	89.7	78.8	49.0	6.7
120 分	99.4	99.9	70.6	33.8	4.4

表 2.1.1-3 か焼処理による亜鉛めっき板からの亜鉛の除去率の充てん方法依存性

亜鉛めっき板の充てん方法	温度 ／℃	処理時間 ／h	亜鉛の 残存率／％
縦置き，2mm 間隔	650	2.0	19.3
縦置き，0mm 間隔	650	2.0	49.6
横置き，5mm 間隔	650	2.0	5.6
横置き，2mm 間隔	650	2.0	18.2
横置き，0mm 間隔	650	2.0	51.3

(3)不燃性廃棄物の前処理への適用

不燃性廃棄物の開梱及び低融点金属の分離を行う前処理設備としてのか焼処理設備の検討を行い、回転ケージと水冷壁から構成されるロータリーキルン及びアルミニウム磁選機（渦流選別）による開梱・分別システム、X線検査装置とX線CT装置の組み合わせによるスプレー缶等の加熱禁止廃棄物の検出・除去システム、スクレーパーによる排ガス系配管の塩化亜鉛による閉塞防止機構等から構成される処理システムを提案し、その経済性を評価するとともに、今後の実用化に向けた技術的課題の整理及びその解決方法の検討を行った。今回提案した処理システムと手選別との経済性の比較については、設備コスト、運転コストともに大きな差はない結果となった。技術課題のうちアルミニウムと鉛の分離・回収については、水冷壁ロータリーキルンとアルミニウム磁選機の採用により可能になると考えられるが、水冷壁ロータリーキルンは実機の運転実績がないことから、計算機シミュレーションによる炉内挙動の推定、実規模の装置によるモックアップ試験が必要となる。なお、排ガス系配管の閉塞防止については、一般廃棄物焼却炉で使用されているスクレーパー等を採用することとする。また、火災、爆発防止のためのスプレー缶等の検出については、X線CT装置では時間がかかることから、空港等で爆薬、プラスチック爆弾等の有機物の検出に使用されている後方散乱X線検査装置の適用が考えられる。

2.1.3 まとめ

平成19年度は、HEPA フィルタからのアルミニウムの分離、亜鉛の除去に関する試験を実施するとともに、これまでの試験で得られたデータを基に不燃性廃棄物の前処理への適用の検討を行い、経済性の評価、実用化に向けた技術的課題の整理等を行った。得られた試験データより、不燃性廃棄物の前処理システムへの適用が可能なシステムとして、ロータリーキルン及びアルミニウム磁選機による開梱・分別システム、X線検査装置とX線CT装置の組み合わせによるスプレー缶等の加熱禁止廃棄物の検出・除去システム、スクレーパーによる排ガス系配管の塩化亜鉛に

よる閉塞防止機構等から構成されるシステムの概念検討を行った。今回提案した処理システムと手選別との経済性の比較については、設備コスト、運転コストともに大きな差はない結果となった。実用化に向けた技術的課題に対しては、水冷壁ロータリーキルンの計算機シミュレーションによる炉内挙動の推定及び実規模の装置によるモックアップ試験や後方散乱X線装置による加熱禁止廃棄物の検出の適用性評価等を行う必要がある。

2.2 廃棄体の品質保証・検認手法

2.2.1 廃棄体放射能濃度決定方法の検討における計画の概要

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、発電所廃棄物向けの廃棄体放射能濃度決定方法については、日本原子力学会において標準化（AESJ-SC-F010:2007）され、ISO でも標準化（ISO 21238:2007）されているが、TRU 廃棄物向けの検討はまだ本格化していない。

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。放射能濃度決定方法の検討対象核種は、原子力安全委員会における方法に準拠し、相対重要度（D/C）評価によって選定した。図 2.2.1-1 に TRU 廃棄物における放射能濃度決定方法の検討対象核種の選定フローを示す。更に発電所廃棄物において確認対象となっている核種も加え、評価対象核種は H-3, C-14, Co-60, Ni-59/63, Sr-90, Zr-93, Nb-94, Tc-99, Sn-126, I-129, Cs-137, U-234/235/236/238, Np-237, Pu-238/239/240/241/242, Am-241/242m/243, Cm-242/244 とした。

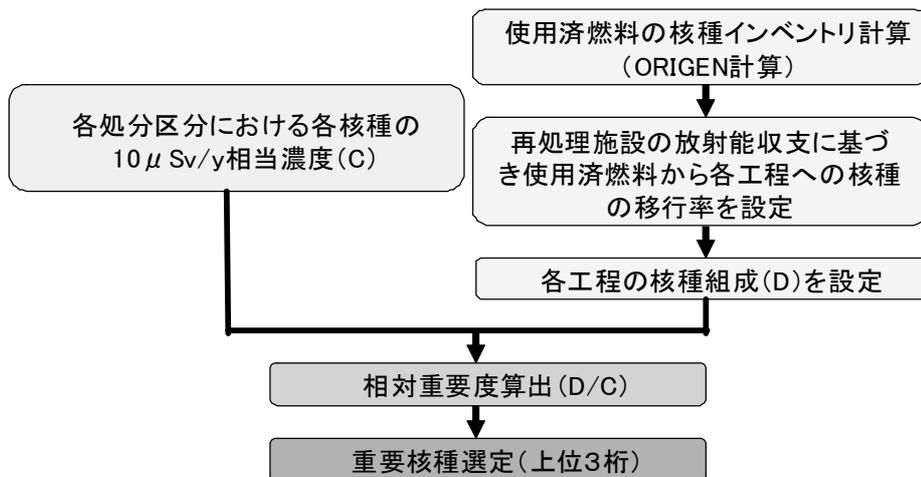


図 2.2.1-1 評価対象核種の選定フロー

図 2.2.1-2 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 2.2.1-2 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。

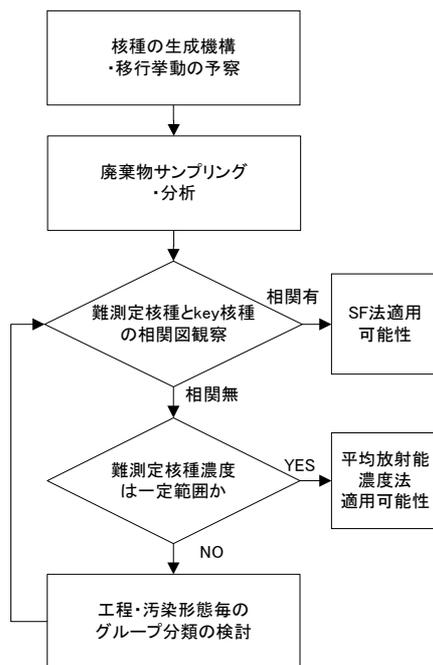


図 2.2.1-2 濃度決定法の検討フロー

図 2.2.1-2 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 2.2.1-3）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。

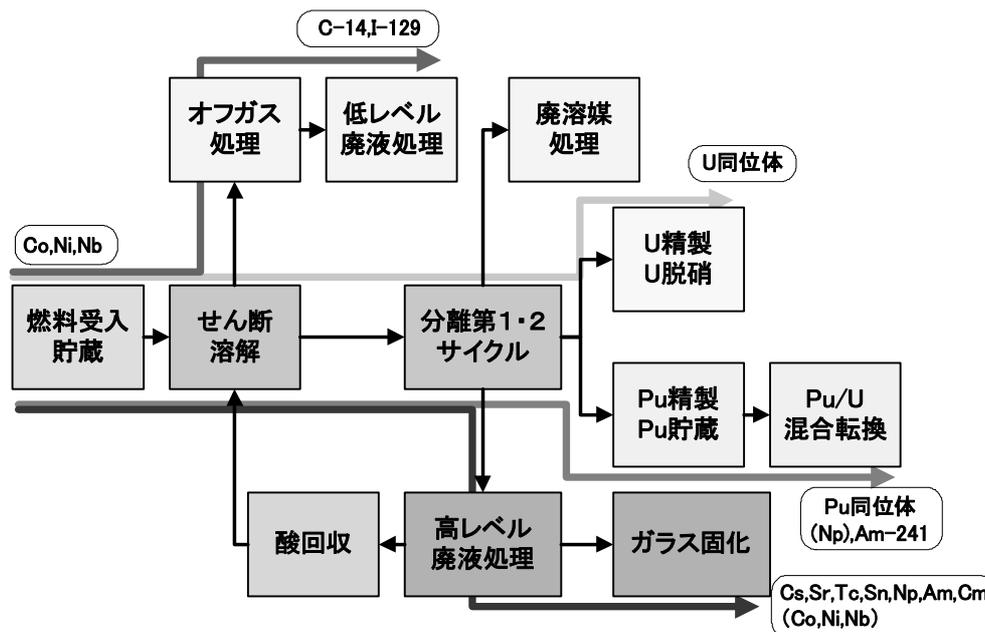


図 2.2.1-3 東海再処理施設内の核種移行フロー(例)

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、平成15年度から平成18年度までに49点のサンプリング・分析を実施した(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(木野ほか, 2005, 2006; 榊原ほか, 2005, 2006))。

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・評価したところでは、総じてkey核種に対して良好な相関性が得られており、表2.2.1-1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た。

表 2.2.1-1 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)

2.2.2 成果の概要

平成19年度には、これまで検出数が少なかったI-129の分析データ蓄積を主眼において、I-129の主要移行経路と考えられる東海再処理施設のオフガス処理及び低レベル廃液処理系統からの実廃棄物サンプル4点を採取し、放射化学分析を実施した。I-129の検出数が4サンプル中1サンプルであったため、I-129に関するデータの蓄積という観点からは課題が残った。

また、平成15～19年度に採取した53サンプルの表面線量率はγ線ですべて約0.5～約100μSv/hであった。分析結果の概要を表2.2.1-2に示す。検出率30%未満である核種の分析データを蓄積するためにはより線量率の高いサンプルを採取する必要がある。

表 2.2.1-2 東海再処理施設の実廃棄物サンプル分析結果の概要

検出率	核種
70%以上	H-3, Co-60, Sr-90, Zr-93, Tc-99, Cs-137, U-235/238, Pu-238/239+240/Pu-241, Am-241, Cm-244
30 以上 70%未満	C-14, Ni-63, Nb-94, Sn-126, U-234, Np-237
30%未満	Ni-59, I-129, U-236, Pu-242, Am-242m, Am-243, Cm-242

2.2.3 まとめ

今後は、分析データ蓄積のため、より線量率が高く核種が検出されやすいサンプル及び今までサンプルを採取していなかった MOX 燃料施設から発生するサンプルの採取・分析の具体化に向けた検討を進めると共に、既取得データの詳細評価等を実施して 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。

参考文献

- 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: 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, JAEA-Research 2007-067 (2007)
- 木野健一郎, 三枝守幸, 坂下章, 黒田一彦, 榊原哲朗, 小華和治, 坏茂, 小嶋裕: TRU 廃棄物の放射能評価方法の開発 (その 5) 放射化生成核種と Co-60 との相関関係(1), 日本原子力学会 2006 年秋の大会, A46 (2006)
- 木野健一郎, 三枝守幸, 坂下章, 黒田一彦, 榊原哲朗, 田辺務, 坏茂, 小嶋裕: TRU 廃棄物の放射能評価方法の開発 (その 3) (2)再処理固体廃棄物含有核種の分析, 日本原子力学会 2005 年秋の大会, L62 (2005)
- 榊原哲朗, 小華和治, 坏茂, 小嶋裕, 坂下章, 黒田一彦, 木野健一郎, 三枝守幸: TRU 廃棄物の放射能評価方法の開発 (その 4) 核分裂生成核種と Cs-137 との相関関係(1), 日本原子力学会 2006 年秋の大会, A45 (2006)
- 榊原哲朗, 田辺務, 坏茂, 小嶋裕, 坂下章, 黒田一彦, 三枝守幸, 木野健一郎: TRU 廃棄物の放射能評価方法の開発 (その 2) (1)再処理固体廃棄物のサンプリング・分析, 日本原子力学会 2005 年秋の大会, L62 (2005)

3. ニアフィールド構造力学評価

3.1 構造力学評価モデルの開発・整備

構造力学評価システムとして MACBECE (Mechanical Analysis considering Chemical transition of Bentonite and Cement materials) コードの開発を行ってきた (Sasakura et al., 2004; 奥津ほか, 2005; Sahara et al., 2007; 亀井ほか, 2007)。この評価システムでは, TRU 廃棄物処分の処分施設内におけるセメント系材料の溶解・浸出や緩衝材である Na 型ベントナイトの Ca 型ベントナイトへの変化 (以下, 「Ca 型化」という。) にともなう力学特性の変化を考慮した処分施設の長期的な変形の評価が可能である。また, TRU 廃棄物処分施設全体の力学的挙動の評価を行うためには, 岩盤の変形挙動 (クリープ挙動) も考慮する必要があり, TRU-2 では岩盤クリープによる変形を大久保モデル (大久保, 1992) で計算し, 得られた変位を人工バリア外側に与えて評価した。この評価は, 岩盤と処分施設内の相互の変形挙動に対して, 実現象を表現した形となっておらず, 処分施設内の変形が過度に評価されている可能性があった。これは, MACBECE に大久保モデルを組み込み, 処分施設と岩盤の変形を連成させることにより解決される。しかし, 大久保らが提案したモデルを数値解法で取扱う方法 (割線型) と, 人工バリアの変形モデルで取り扱われている方法とが異なっているため, 直接に組み込むことができなかった。一方, 人工バリアの変形モデル (関口・太田モデル (Sekiguchi and Ohta, 1977)) の数値解法は, 応力-ひずみ関係式を接線型で解法するように導入されており (Iizuka et al., 1987), 処分施設の掘削及び施工を考慮することが可能である。したがって, 処分施設の施工期間における岩盤の変形挙動を解析するためには接線型による数値解法を大久保モデルに適用することが必要である。宮野前ほか (2005) は, 岩盤構造物の施工過程を考慮できるように接線型の応力-ひずみ関係式を提案している。MACBECE においても宮野前ほか (2005) が提案する手法を新しく導入し, 岩盤と人工バリアの変形挙動を接線法により同時に解析できるように改良した。

3.2 大久保モデル (岩盤のクリープ挙動) の導入

ここでは, 宮野前ほか (2005) に従い, 大久保モデルの導入方法について述べる。大久保モデルは, 非線形の粘弾性構成モデルであり, 応力を受ける岩盤の各要素のコンプライアンス (弾性係数の逆数) が, 一軸圧縮試験などの結果から得られる物理パラメータ m, n に応じて, 時間の経過とともに増加すると仮定したモデルである。割線型の応力-ひずみ関係は, 式(3.1)で表わされる。

$$\sigma = \mathbf{C} : \varepsilon \quad (3.1)$$

ここで,

$$\mathbf{C} = K\mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + 2G\mathbf{A}, \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)}, \quad G = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad \mathbf{A} = \mathbf{I} - \frac{1}{3}\mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \quad (3.2)$$

$$E = E_0 + \Delta E, \quad \nu = \nu_0 + \Delta \nu \quad (3.3)$$

$$\Delta E = -a(\sigma^*)^n (E_0)^{m-1} (E)^{2-m} \Delta t, \quad \Delta \nu = -\frac{0.5-\nu_0}{E_0} \Delta E \quad (3.4)$$

である。

- $\boldsymbol{\sigma}$: 応力テンソル
- $\boldsymbol{\varepsilon}$: ひずみテンソル
- \mathbf{C} : 粘弾性剛性テンソル
- K : 体積弾性係数
- G : せん断弾性係数
- E : ヤング率
- ν : ポアソン比
- E_0 : ヤング率の初期値
- ν_0 : ポアソン比の初期値
- ΔE : ヤング率増分
- $\Delta \nu$: ポアソン比増分
- a : 強度を表すパラメータ
- σ^* : 破壊接近度
- n : 時間依存性の程度を表すパラメータ
- m : 延性の程度を表すパラメータ
- Δt : 時間増分
- \mathbf{I} : 4 階の単位テンソル
- $\mathbf{1}$: 2 階の単位テンソル

また、本文中の演算記号については、 $\mathbf{a}:\mathbf{b} = a_{ij}b_{ij}$ 、 $\mathbf{A}:\mathbf{b} = A_{ijkl}b_{kl}$ 、 $(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b})_{ijkl} = a_{ij}b_{kl}$ である。ただし、 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} は 2 階のテンソル、 \mathbf{A} は 4 階のテンソルとする。

さらに、上記の強度を表すパラメータ a は、

$$a = \frac{\left\{m/(n+1)\right\}^{m/(n-m+1)}}{t_0} \quad (3.5)$$

である。ここで、

t_0 : 定ひずみ速度試験時、ピーク強度に到達するまでの時間である。

宮野前ほか (2005) は、式(3.1)を微分することによって、式(3.1)の接線型の応力 - ひずみ関係式を導出し、剛性マトリクスを得ている。

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{C}:\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} + \dot{\mathbf{C}}:\boldsymbol{\varepsilon} \quad (3.6)$$

ただし、

$$\dot{\mathbf{C}} = \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial E} \dot{E} + \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \nu} \dot{\nu} \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial E} = \frac{1}{3(1-2\nu)} \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + \frac{1}{1+\nu} \mathbf{A}, \quad \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \nu} = \frac{2E}{3(1-2\nu)^2} \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + \frac{E}{(1+\nu)^2} \mathbf{A} \quad (3.8)$$

である。

式(36) を差分化すると以下の式となる。

$$\Delta\sigma = \mathbf{C} : \Delta\boldsymbol{\varepsilon} + \Delta\mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon} \quad (3.9)$$

ここで、

$$\Delta\mathbf{C} = \frac{\partial\mathbf{C}}{\partial E} \Delta E + \frac{\partial\mathbf{C}}{\partial\nu} \Delta\nu \quad (3.10)$$

である。

さらに、式(3.10)をマトリックス形式に書き直すと、

$$\begin{bmatrix} \Delta\sigma_x \\ \Delta\sigma_y \\ \Delta\sigma_{xy} \\ \Delta\sigma_z \end{bmatrix} = [\mathbf{C}] \begin{bmatrix} \Delta\varepsilon_x \\ \Delta\varepsilon_y \\ \Delta\varepsilon_{xy} \\ \Delta\varepsilon_z \end{bmatrix} + [\Delta\mathbf{C}] \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_z \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

$$[\mathbf{C}] = \frac{E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \begin{bmatrix} 1-\nu & \nu & 0 & \nu \\ \nu & 1-\nu & 0 & \nu \\ 0 & 0 & 0.5-\nu & 0 \\ \nu & \nu & 0 & 1-\nu \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

$$[\Delta\mathbf{C}] = \frac{\Delta E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \begin{bmatrix} 1-\nu & \nu & 0 & \nu \\ \nu & 1-\nu & 0 & \nu \\ 0 & 0 & 0.5-\nu & 0 \\ \nu & \nu & 0 & 1-\nu \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

$$+ \frac{E\Delta\nu}{(1-2\nu)^2(1+\nu)^2} \begin{bmatrix} 2\nu(2-\nu) & 1+2\nu^2 & 0 & 1+2\nu^2 \\ 1+2\nu^2 & 2\nu(2-\nu) & 0 & 1+2\nu^2 \\ 0 & 0 & -2(0.5-\nu)^2 & 0 \\ 1+2\nu^2 & 1+2\nu^2 & 0 & 2\nu(2-\nu) \end{bmatrix}$$

式(3.11)を MACBECE に組み込み、人工バリア及び岩盤の変形挙動が接線型にて解析できるようにした。

3.3 要素解析による検証計算

改良した MACBECE の計算が正しく行われているかを確認するために、図 3.3-1 に示す単純な一要素の体系において検証計算を行った。検証計算についても宮野前ほか (2005) が行った検証問題を採用した。代表的な検証計算として、鉛直圧縮解析の例を以下に示す。

鉛直ひずみ速度を $d\varepsilon_v/dt=3\times 10^{-5}$ /min とし、3通りの水平応力 σ_x (0.0, 1.0, 2.0 (MPa)) を設定するケースと、鉛直ひずみ速度を $d\varepsilon_v/dt=3\times 10^{-5}$ /min とし、水平応力を載荷せず、延性の程度を表すパラメータ m を 10.0, 20.0, 30.0 と設定したケースについて解析した。

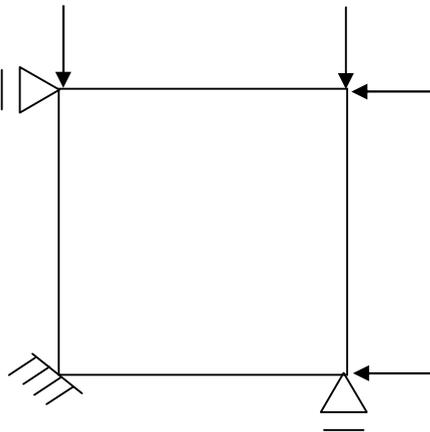


図 3.3-1 1要素解析モデル

表 3.3-1 入力パラメータ

$E_0(MPa)$	ν_0	$\sigma_f(MPa)$	$\sigma_c(MPa)$	n_0	t_0	M
1000.0	0.2	1.0	10.0	30.0	120.0	20.0

※宮野前ほか(2005)の入力パラメータと同様に設定した。ただし、 t_0 については記述が無かったため 120.0(min)と設定した。 n_0 は、一軸応力下での n である。

図 3.3-2(a)に 3 通りの水平応力 σ_x (0.0, 1.0, 2.0 (MPa)) を設定したケースの解析結果を示した。水平荷重が小さいほど、強度が小さく、剛性の低下が著しい結果となった。また、MACBECE による解析結果と割線型大久保モデルの解析結果を比較すると、良く一致していることがわかる。

図 3.3-2(b)は、延性の程度を表すパラメータ m を 10.0, 20.0, 30.0 と設定したケースの解析結果を表している。パラメータ m が大きいほど、強度は変わらないが剛性の低下が著しい結果となった。また、MACBECE による解析結果と割線型大久保モデルの解析結果を比較すると、パラメータ m を 30.0 と設定した場合、主応力差が小さい領域で若干の誤差が発生する結果となった。宮野前ほか (2005) の軸対称条件における 1 要素解析においても同様の傾向が見受けられるため、接線型モデルの特性であると考えられる。

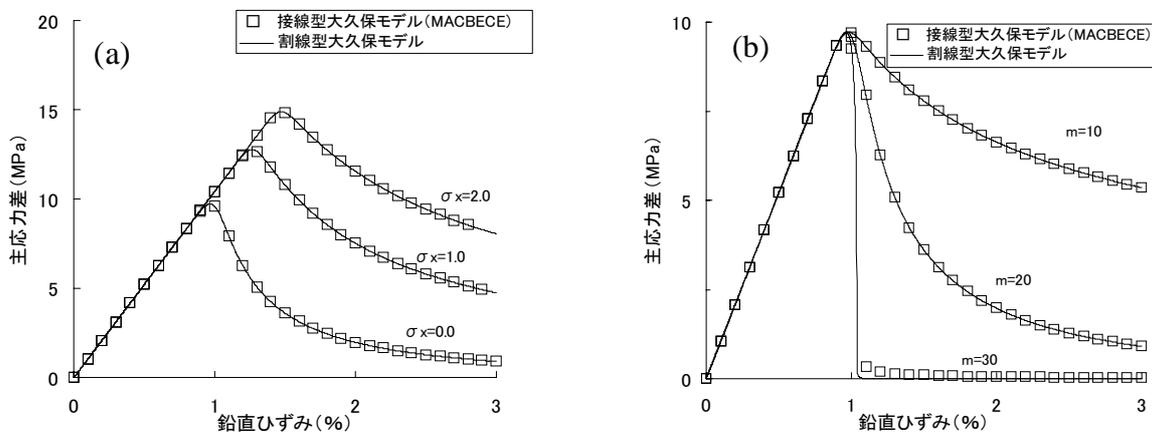


図 3.3-2 鉛直圧縮解析結果 (水平荷重の影響)

宮野前ほか（2005）の検証計算と同様に、鉛直荷重が一定のケース及び鉛直変位が一定のケースについても改良した MACBECE の検証計算を実施し、割線型大久保モデルとの解析結果と一致していることを確認した。以上より、大久保モデルを正しく組み込むことができているものと判断した。

3.4 TRU 廃棄物処分施設の長期的な変形挙動解析

改良した MACBECE を用いて、TRU 廃棄物処分施設の長期的な変形挙動の評価を行い、TRU-2 で用いられた処分施設周囲に強制変位を与えて解析する方法と処分施設内の廃棄体定置部下部の変位量を比較した。

3.4.1 解析メッシュ及び解析ケース

処分施設坑道の垂直断面に対して変形解析を行った。用いた有限要素法解析メッシュを図 3.4-1 に示す。周辺岩盤の領域は、処分坑道の変形が境界条件に影響を及ぼさないように、200m の領域を確保した。処分坑道の断面は左右対称であるため半断面の形状を解析対象とした。解析メッシュのうち、坑道部分は、TRU-2 で検討された軟岩系岩盤に対する円形の処分坑道と同じ形状・寸法とし、人工バリアの構成もこれに合わせた。具体的には、0.6m のコンクリート支保工（吹付け及び覆工）を用いた内径 12m の処分坑道である。

本評価での解析ケースを表 3.4-1 に示す。10 万年までの変形挙動を評価することとし、10 万年後における緩衝材の変質のパターンを、TRU-2 を参考に 3 ケース設定した。

3.4.2 解析に用いたパラメータ

解析に用いたパラメータは TRU-2 において設定された値を同じであるが、緩衝材の変形には関口-太田モデルの弾粘塑性変形モデルも考慮されている（亀井ほか，2007；Sahara, et al., 2007）。二次圧密係数及び初期体積ひずみ速度は、緩衝材の長期圧密試験より設定された値（西村ほか，2006）を用いた。値は各々 0.002 及び $1.1 \times 10^{-8} \text{ h}^{-1}$ である。3.4.1 の解析ケースで示した。処分施設内のコンクリート、セメントモルタル及び緩衝材の変質は、10 万年間で一定速度で進行するものとした。例えば、ケース 1 の支保工のコンクリートの場合は、5 万年において 50% の Ca が溶脱したものと仮定した。岩盤は、軟岩系岩盤の SR-C の値を想定した。大久保モデルの延性のパラメータ m は 5.0、時間依存性のパラメータ n_0 は、20 となる。

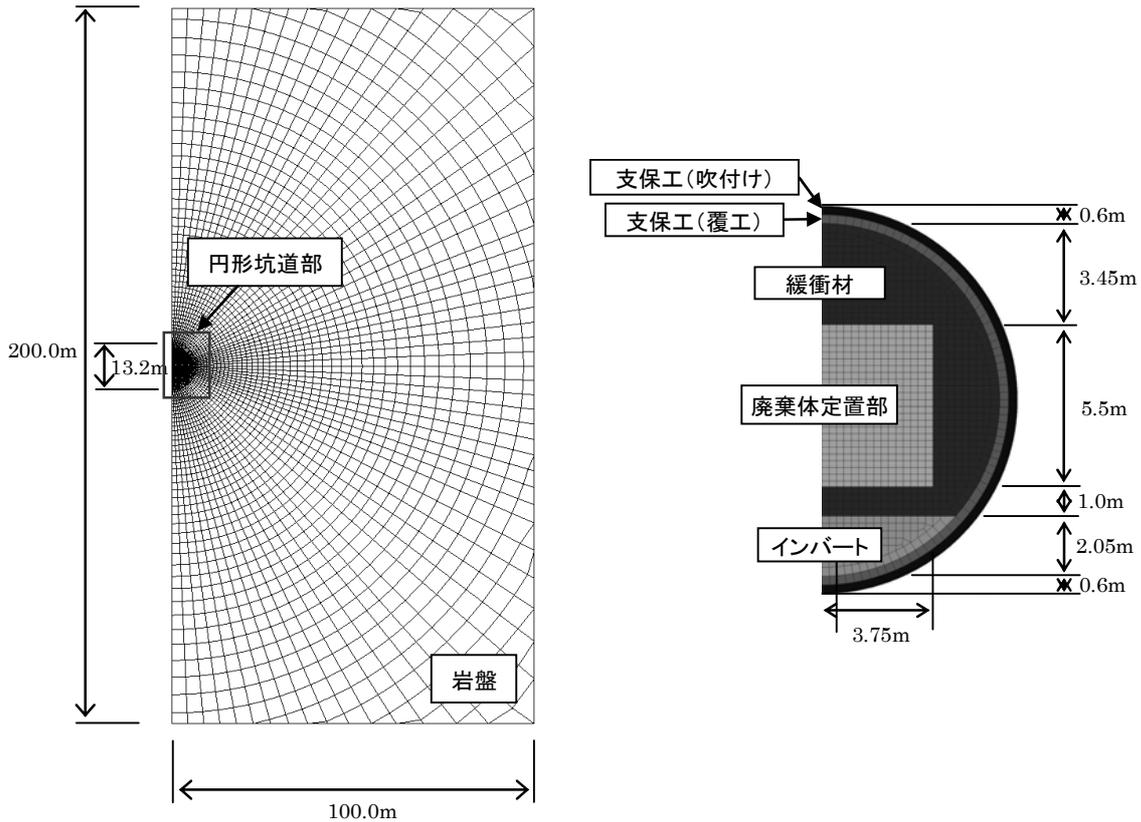


図 3.4-1 有限要素法解析メッシュ
 (左図：全体解析メッシュ全体図，右図：円形坑道部拡大図)

表 3.4-1 解析ケース (10 万年後における変質の想定)

部位	支保工	緩衝材	廃棄体定置部	インバート
想定材料	コンクリート	ケイ砂混合 ベントナイト	セメント モルタル	コンクリート
ケース 1	コンクリート 中の Ca が 100%溶脱	変化なし	廃棄体定置部外側 1m の領域において モルタル中の Ca が 25% 溶脱	コンクリート 中の Ca が 100%溶脱
ケース 2		カルシウム型に変化		
ケース 3		スメクタイトの 50% が非膨潤性の鉱物に 変化		

3.4.3 解析結果

図 3.4-1 右図で示した廃棄体定置部下部の下方への相対変位の経時変化を図 3.4-2 に示す。どのケースにおいても、廃棄体下方への変位は 2.5~3.0cm であった。また、岩盤のクリープを考慮せずに解析を実施したところ、廃棄体下方への変位量は 0.5cm 以内と、岩盤のクリープを考慮したケースの 5 分の 1 以下であった。緩衝材の変質によって、変位量はほとんど変わらないことから、岩盤のクリープによる変形が影響しているものと考えられた。TRU-2 で実施したように、処分上部に 16.2cm、側面に 11.8cm、下面に 15.6cm の強制変位を与え解析を行った結果を図 3.4-3 に示す。

これは、ケース2及び3の条件に対して実施したものである。強制変位は、時間に対応して線形に与えているため、緩衝材の廃棄体定置部下部の変位も時間に対してほぼ線形であり、緩衝材の変質の影響も明らかであった。両ケースの結果はともに、10万年後において8cm程度となり、同時に解析した結果の変位量の3倍程度となった。このことから、TRU-2で用いた強制変位を与える方法は、処分施設内の変形量を過度に大きく見積る方法であることが定量的に示された。

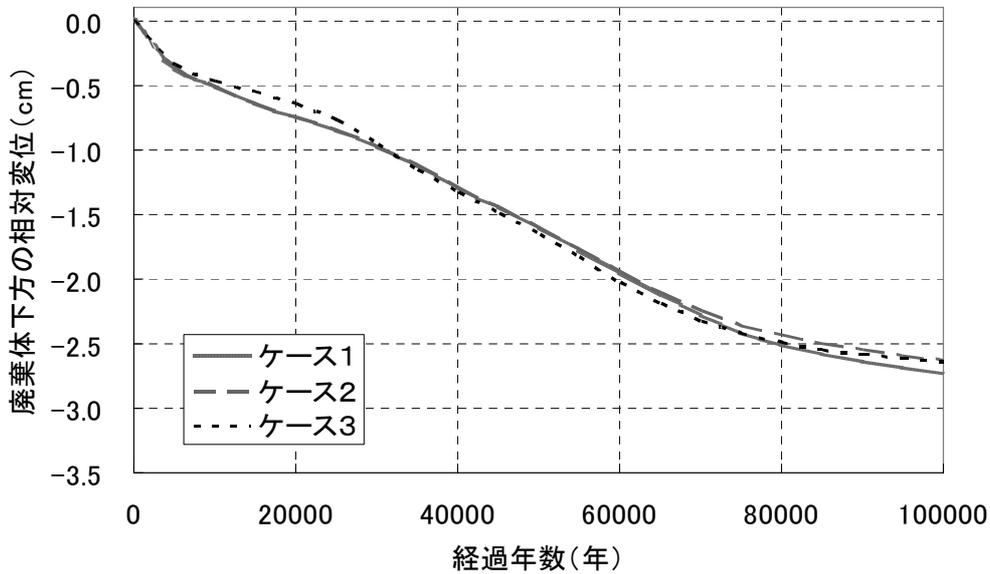


図 3.4-2 各ケースにおける廃棄体定置部下部の下方への相対変位解析結果
 ケース1：緩衝材未変質，ケース2：緩衝材はカルシウム型に変化，
 ケース3：緩衝材のス멕タイトの50%が非膨潤性の鉱物に変化

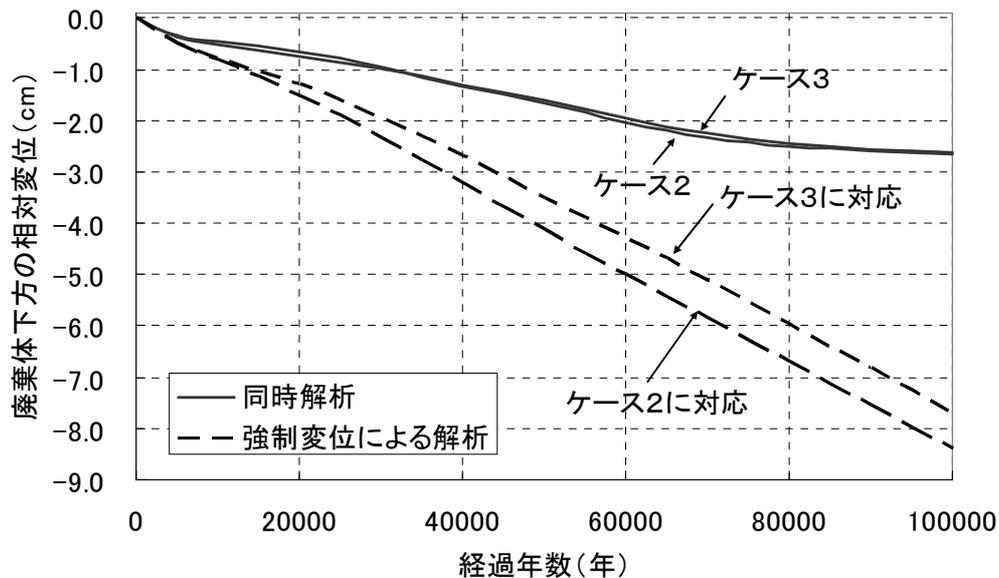


図 3.4-3 同時解析と強制変位による廃棄体定置部下部の下方への相対変位解析結果
 ケース1：緩衝材未変質，ケース2：緩衝材はカルシウム型に変化，
 ケース3：緩衝材のス멕タイトの50%が非膨潤性の鉱物に変化

3.5 まとめと今後の予定

MACBECE に岩盤のクリープモデルを導入した。これにより、軟岩などの地質環境条件において、より現実的に TRU 廃棄物処分施設全体の変形挙動を解析できるようになった。さらに、処分坑道掘削過程における岩盤クリープを考慮した解析も行うことができ、処分施設建設・操業期間における評価も可能となった。また、人工バリアの特性データとしてベントナイトの透水係数についてデータの取得と評価を実施しており、高イオン強度の地下水などの多様な地質環境での評価に対応できるように、透水試験に用いた溶液の当量イオン濃度と透水係数の関係でデータの整理を行っている（三原，小林，2007）。

MACBECE コードの改良及び評価に用いるデータの整備を行い、今後、多様なサイト条件を考慮して処分施設を評価し、開発した解析コードについては、今後公開し、より透明性の高いものとする方針である。

参考文献

- Iizuka, A and Ohta, H. : A determination procedure of input parameters in elasto-viscoplastic finite element analysis, 土質工学会論文報告集, Vol.27, No.3, pp.71-87 (1987)
- 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 : 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, JAEA-Research 2007-067 (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 NaNO_3 濃度の影響, 日本原子力学会「2007 年秋の大会」予稿集, J46, p.583 (2007)
- 宮野前俊一, 野本康介, 森田篤, 松井幹雄, 梨本裕, 大久保誠介 : 岩盤の時間依存性挙動と施工過程を考慮した掘削解析手法の提案, 土木学会, 土木学会論文集, No.791/VI-67, pp.97-109 (2005)
- 西村繭果, 棚井憲治, 高治一彦, 平井卓, 白武寿和 : 緩衝材長期力学挙動評価モデルのパラメータ設定に関する検討, JAEA-Research 2006-036 (2006)
- 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)
- 大久保誠介 : コンプライアンス可変型構成方程式の解析的検討, 資源・素材学会誌, 108, pp.601-606 (1992)
- Sahara, F., Murakami, T., Mihara, M. and Ohi, T. : Evaluation of the long-term mechanical behavior in the near-fields considering chemical transitions of barrier materials, Proceedings of 15th International Conference on Nuclear Engineering, ICONE15, Nagoya (2007)
- 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)
- 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, pp.475-484 (1977)

4. 性能評価

4.1 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。これを考慮して亀井ほか（2007）において、核種移行データ取得・整備の方針を示した。平成 19 年度は、この方針に従い核種の溶解度に対する(1)セメント系材料の影響、(2)硝酸塩の影響及び(3)有機物の影響を研究するとともにセメント硬化体中の元素の拡散に関わる研究を行った。以下にその内容を示す。なお、硝酸塩の影響については、高レベル放射性廃棄物（HLW）との併置処分の観点から、経済産業省資源エネルギー庁の受託事業として実施されており、詳細はその報告書（日本原子力研究開発機構、2008）にゆずるものとする。

4.1.1 放射性元素の溶解度

(1)セメント系材料の影響

ポルトランドセメントを使用したセメント系材料の浸出液は、pH12.5～13.5 の高アルカリ性を示す。TRU-2 においては、化学平衡モデルに基づき高レベル放射性廃棄物処分研究で整備されている熱力学データベース（JNC-TDB）（Yui et al., 1999）を用いて放射性元素の溶解度を算定し、その算定結果に基づき保守的に値を設定した（三原、2006）。TRU-2 以降は、その設定値の信頼性を向上させるとともに、海水系の地下水などの多様な環境での溶解度データを取得する計画である。亀井ほか（2007）では、実験的に取得した Ni, Nb, Am 及び Th の溶解度データを示し、TRU-2 の設定値と比較した。Am 及び Th は、アルカリ性条件において TRU-2 の溶解度の設定値と測定値は概ね一致した。しかし、Ni 及び Nb の設定値は測定値より高い値となり、より現実的な評価を行うためには溶解度を制限する固相の設定などのモデルの考え方や熱力学データの見直しが必要であることが示された。

平成 19 年度は、アルカリ土類金属として Sr を、遷移金属元素として Sn 及び Zr を対象にアルカリ性条件及び模擬海水条件の溶解度データを取得した。

Sr については、セメント系材料の浸出液を模擬した条件（水酸化カルシウム飽和溶液）を用いて溶解度試験を実施した。最長 1 ヶ月の試験において、Sr の濃度には大きな変化はなく 10^{-3} mol/dm^3 オーダとなった。また、ASTM 相当の海水も用いたが、これも 10^{-3} mol/dm^3 オーダであった。TRU-2 における Sr の溶解度のアルカリ領域での設定は $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ であり、実測値はこの設定値の上限に近い値であった。Berner（2003）は、セメント環境における Sr の溶解度を $10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ と評価しており、この試験結果と整合的であった。

Sn についても水酸化カルシウム飽和溶液及び普通ポルトランドセメント（以下、「OPC」という。）ペースト硬化体浸出液を用いて溶解度試験を実施した。28 日間の水酸化カルシウム飽和溶液を用いた試験では、 10^{-7} mol/dm^3 オーダの濃度が得られた。OPC 浸出液を用いた溶解度試験でも $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ オーダの濃度が得られた。セメントクリンカーに存在する Na 及び K を考慮した pH13 以上の高アルカリ性条件になると Sn の濃度は、上昇し 10^{-3} mol/m^3 以上となった。pH13 における Sn の溶解度試験の一部は、経済産業省資源エネルギー庁の公募事業として実施されており（原子力機構、2008）、このデータもあわせて高アルカリ性領域での Sn の溶解度試験結果を図 4.1.1-1 に示す。TRU-2 では、溶解度を制限する固相として $\text{SnO}_2(\text{am})$ を仮定しており、その結果、pH が 12 を超えるような高アルカリ性条件における Sn の溶解度は、 0.1 mol/dm^3 以上とほぼ可溶性となっている。しかし、溶液の Ca 濃度によっては、Ca を含む固相 ($\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$) により

Sn 濃度が低く支配されることが報告されている (Lothenbach et al., 2000)。Berner (2003) も、セメント環境における Sn の溶解度を $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ を溶解度制限固相として計算しており、pH12.55 で 10^{-7} mol/dm^3 、pH13.44 で $8 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ と評価している。pH12.55 の Berner (2003) の評価結果は、本溶解度試験と同程度の値である。pH13 を超える高アルカリ性条件になると水酸化カルシウムの溶解度が低下し、溶液の Ca 濃度も低下するため、Ca 濃度の設定によって Sn の溶解度が変化するものと考えられる。今後、現実的な評価のためには、Nb (亀井ほか, 2007) と同様に、Sn に対して Ca を含む固相の JNC-TDB への取り込みが必要である。

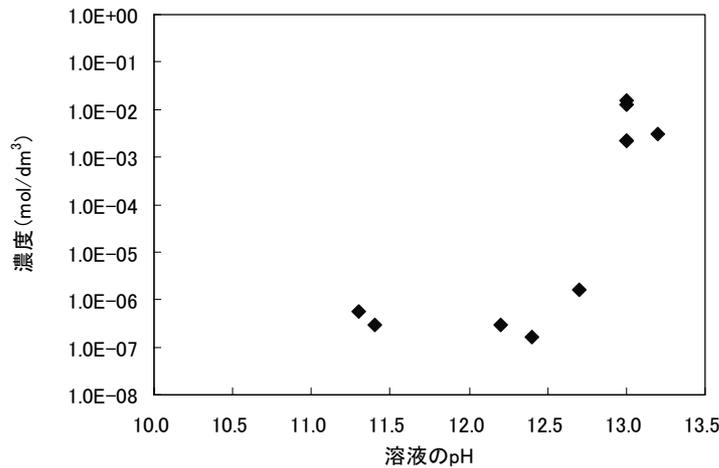


図 4.1.1-1 アルカリ性溶液における Sn の濃度の pH 依存性
(28 日後, 分画分子量 10,000 の限外ろ過)

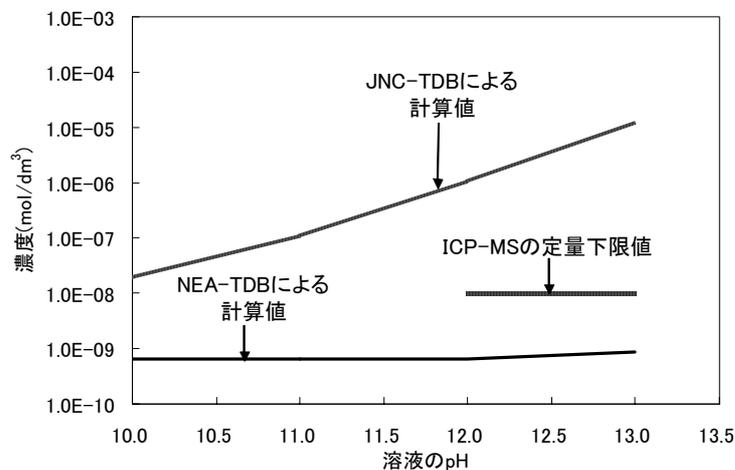


図 4.1.1-2 熱力学データベースを用いた ZrO_2 (am) の溶解度計算結果

Zr についても水酸化カルシウム飽和溶液及び OPC ペースト硬化体浸出液を用いて溶解度試験を実施した。TRU-2 でのアルカリ条件における設定値は、 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ オーダであるが、pH 約 12.5 の水酸化カルシウム飽和溶液やセメント硬化体浸出液での Zr の濃度は、誘導結合プラズマ結合質量分析法 (ICP-MS) の定量下限値 (10^{-8} mol/dm^3) 以下であった。Berner (2003) の評価でも、Zr の溶解度は ICP-MS の定量下限値より高く、 $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ とされている。 ZrO_2 (am) を溶解度制限固相とした JNC-TDB による評価では、pH の上昇とともに $\text{Zr}(\text{OH})_5$ が支配的な溶存化学種となっている。一方、OECD/NEA のプロジェクトにおいて、Zr の熱力学データの整備が行われており (Brown, 2005)、主要な地球化学コードで使えるように整備されている (吉田, 北村,

2007)。これを用いて計算した結果を図 4.1.1-2 に示す。この場合、pH が高くなっても Zr の濃度が大きく上昇することはなく、今回の試験結果と整合的である。JNC-TDB の Zr の熱力学データは、暫定的なものとして位置づけられており、今後、NEA プロジェクト成果の反映や熱力学データの精査が必要である。

(2)硝酸塩の影響

硝酸塩の影響については、高レベル放射性廃棄物 (HLW) との併置処分の観点から、経済産業省資源エネルギー庁の受託事業として、放射性元素の溶解度への影響を実験的に調査している (原子力機構, 2008)。硝酸塩の影響として、a. 硝酸塩による酸化性条件の影響、b. 硝酸イオンの配位による錯体形成の影響、c. アンモニアの配位による錯体形成の影響に着目して研究を進めている。

適宜、受託事業での成果 (原子力機構, 2008) を反映しながら、硝酸イオン (アンモニア含む) の放射性元素との錯体形成定数の整備を行い、JNC-TDB に反映していく。

(3)有機物の影響

有機物の影響として、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」という) に着目し、核種の溶解度に及ぼす影響について検討を実施している。セメント添加有機物として、高性能減水剤があり、コンクリート工学の分野においては、高強度、高流動などの高機能コンクリートの製造において不可欠なものとなっている (山田, 1998)。原子力機構において処分施設用として検討しているセメント系材料には、フライアッシュ高含有シリカフェームセメント (High-volume Fly ash Silica fume Cement: HFSC) があり (Mihara, et al., 2008)、このセメントにおいても高性能減水剤の使用が必要不可欠である。高性能減水剤として、主な有機形態は数種類あるが、我が国ではナフタレンスルホン酸系からポリカルボン酸系へと主たる減水剤の種類が移り変わってきており (山田, 1998)、HFSC についてもポリカルボン酸系の高性能減水剤を用いた検討が行われている。

既に亀井ほか (2007) において、高性能減水剤が放射性元素の溶解度を上昇させることを示した。さらに、セメントの硬化後において間隙水に存在する有機成分が添加前の高性能減水剤の形態と異なる可能性があることを示した (亀井ほか, 2007)。添加する高性能減水剤そのものが、どの程度放射性元素の溶解度に影響するかを調べることはもとより、硬化した後の間隙水中に存在する有機物成分を対象に研究を進めることが重要である。アクチノイド元素として原子価Ⅲ価の Am 及び原子価Ⅳ価の Th を用いて実験的な検討を実施するとともに、高性能減水剤を用いた OPC 及び HFSC ペースト硬化体における間隙水の全有機炭素濃度を測定した。

a.高性能減水剤原液共存での元素の溶解度

ポリカルボン酸系高性能減水剤を選定し、OPC ペースト硬化体浸出液に所定量添加して、上述した元素 (Am, Th) の溶解度データを取得した。高性能減水剤は液体状のもので、その原液の全有機炭素濃度 (TOC) は、79,000ppm と非常に高い。この原液を、OPC ペースト硬化体浸出液に所定の濃度となるように添加して、溶解度を取得した。亀井ほか (2007) で示した結果と同様に高性能減水剤の濃度にともない Am 及び Th 元素の濃度も上昇することが確認され、基本的な情報を得ることができた。

b.セメント硬化体から搾り出した間隙水の全有機炭素濃度

硬化後のセメントペースト間隙水における高性能減水剤の濃度を評価するために、間隙水の

TOC 濃度を測定した。

セメント硬化体からの間隙水の採取には図 4.1.1-3 に示す高圧抽出装置を用いた（日本コンクリート工学協会，1989）。直径 5cm，高さ 10cm の円柱のセメントペースト硬化体を耐圧性の容器に入れて，高圧をかけることにより，硬化体間隙に存在する液を抽出する方法である。28 日材齢の水セメント比 0.55 のセメントペースト硬化体に最大 70Mg の荷重をかけ，5～6cm³ の間隙水をシリンジで採取し，TOC 分析に供した。なお，セメントについては，OPC 及び HFSC（シリカフェーム含有率 20% 及びフライアッシュ含有率 40%）を使用した。TOC 濃度の分析結果を表 4.1.1-1 に示す。参考として高性能減水剤原液の TOC 濃度(79,000ppm)と練混ぜ水の TOC 濃度(1,400ppm)も併せて示す。また，高性能減水剤無添加のセメントペースト硬化体から採取した間隙水の TOC 濃度も各々のセメントに対して示す。OPC 及び HFSC とともに練混ぜ水の高性能減水剤濃度は同じである。採取した間隙水の TOC 濃度は，練混ぜ時に比べ低くなっており，高性能減水剤がセメント硬化体中に固定化されていることが分かる。特に OPC よりも HFSC の間隙水の TOC 濃度が低く，練混ぜ水に比べ 1 桁近く低くなっていた。また，高性能減水剤を添加しないセメント硬化体についても 100ppm 以上の TOC 濃度が得られた。セメントクリンカーの粉碎時に粉碎助剤としてジエチレングリコールなどが使用されていることが原因の一つとして考えられている（藤田ほか，2008）。

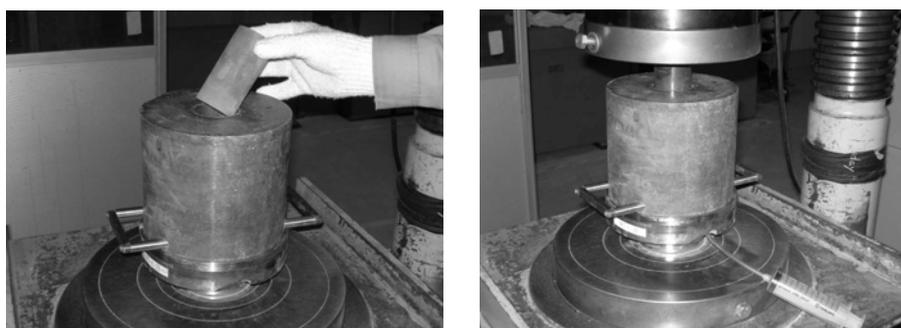


図 4.1.1-3 高圧抽出装置によるセメント硬化体からの間隙水の採取状況
（左図：硬化体のセッティング，右図：載荷及び間隙水の採取）

表 4.1.1-1 練混ぜ水及び採取した間隙水の TOC 濃度

溶液の種類	TOC 濃度 (ppm)
高性能減水剤原液	79,000
練混ぜ水	1,400
OPC 硬化体（高性能減水剤添加なし）	140～200
OPC 硬化体（高性能減水剤添加）	620～730
HFSC 硬化体（高性能減水剤添加なし）	71～120
HFSC 硬化体（高性能減水剤添加）	260～280

セメント硬化体間隙水に存在する有機成分は，添加した高性能減水剤と形態が異なること（藤田ほか，2008）から，今後，セメント硬化体間隙水に存在する有機成分の放射性元素の溶解度に及ぼす影響について調べる予定である。

4.1.2 セメント硬化体中の元素の拡散

セメント系材料中の物質移動を評価するために、Cl を対象に OPC セメントペースト硬化体中の拡散挙動についての検討を実施した。Cl は、TRU-2 の評価において、Cl-36 として線量評価における重要な放射性元素とされており、土木・建築の分野においてもコンクリート中の鉄筋腐食に影響を及ぼす元素として、研究対象とされている。水セメント比を 0.3~0.7 に変化させた OPC セメントペースト硬化体を作製し、間隙構造の分析及び Cl の見掛けの拡散係数の測定を実施した（三原ほか，2007）。セメント硬化体をスライスし、硬化体中の Cl 濃度分布を得る方法では（土木学会，2003）拡散係数を得るのに十分な濃度プロファイルデータが得られない可能性があったため、電子プローブ微小部分分析装置（EPMA）を用いて、見掛けの拡散係数を決定した。

28 日材齢のセメントペースト硬化体を 28 日間、NaCl 及び CaCl₂ 溶液に浸漬させた後、硬化体中の Cl の濃度プロファイルを EPMA により、特性 X 線強度の空間分布を測定することにより求めた。フィックの第 2 法則に基づく拡散方程式の解析解に特性エックス線強度プロファイルをフィッティングさせ、見掛けの拡散係数を算定した。水セメント比 0.3 及び 0.7 の EPMA による分析結果を図 4.1.2-1 に示す。浸漬面からの Cl の移動状況を確認することができ、水セメント比が高いものほど、Cl の移動量が大きいことが分かる。図 4.1.2-1 に示すセメント硬化体中央部の 10~15mm の範囲で特性 X 線のカウント数を平均し、そのプロファイルを用いて見掛けの拡散係数を算定した。見掛けの拡散係数を硬化体の水セメント比の関係として図 4.1.2-2 に示す。NaCl 及び CaCl₂ 溶液による Cl の見掛けの拡散係数の差異はみられなかった。見掛けの拡散係数の対数値は水セメント比と線形な関係にあることが示された。Cl の見掛けの拡散係数は、水セメント比 0.3 で $10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ オーダであり、圧縮成型ベントナイトに対して陰イオン種で取得された見掛けの拡散係数 ($10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$)（佐藤，1998）より低い値を示した。

さらに、同様な手法により、低アルカリ性セメント（HFSC）に対しても Cl、Cs 及び I の見掛けの拡散係数を算定した（三原ほか，2008a；三原ほか，2008b）。このとき、フライアッシュの混合率を 40%（HFSC424）、50%（HFSC325）及び 60%（HFSC226）と変化させた。この結果を OPC の結果と併せて図 4.1.2-3 に示す。どの元素に対しても、フライアッシュ混合率 40% の HFSC（HFSC424）に対する見掛けの拡散係数が最も小さくなった。このことから、フライアッシュ 40% の HFSC は OPC と比較して、緩衝材や周辺岩盤の長期的な変質の影響を低減できるだけでなく、放射性核種の移動も遅延できると考えられた。これらの HFSC 硬化体の間隙構造を、走査型電子顕微鏡及び水銀圧入法によって調査した結果、HFSC 硬化体はフライアッシュに起因する粗大な間隙（直径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上）が存在し、間隙率が大きくなるが、それらの粗大な間隙の多くはフライアッシュ自身の独立した間隙であり、物質移動に大きく影響しないものと考えられた（三原ほか，2008a）。

今後は、各元素のセメント硬化体に対する実効拡散係数を取得し、セメント硬化体に対する各元素の収着分配係数の評価を行い、セメント硬化体中の物質移動の遅延機能について検討を行う予定である。

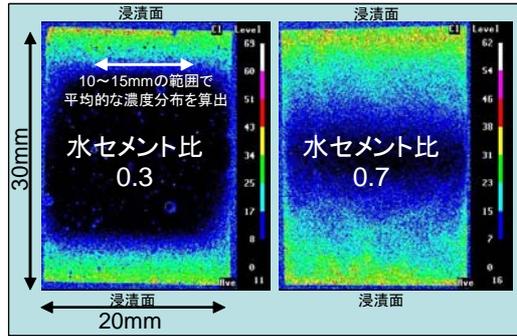


図 4. 1. 2-1 OPC セメントペースト硬化体の EPMA による Cl の分布状況（三原ほか，2007）
（青→緑→黄→赤の順で，Cl の濃度が増加）

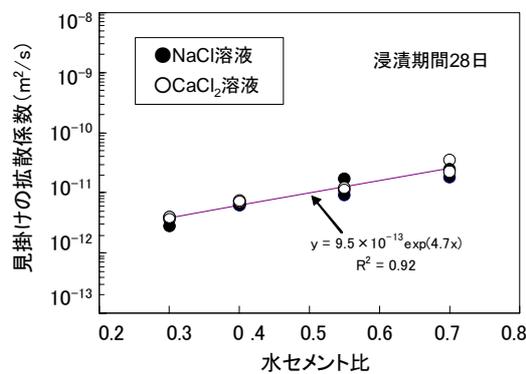


図 4. 1. 2-2 OPC セメントペースト硬化体中の Cl の見掛けの拡散係数の算定結果（三原ほか，2007）

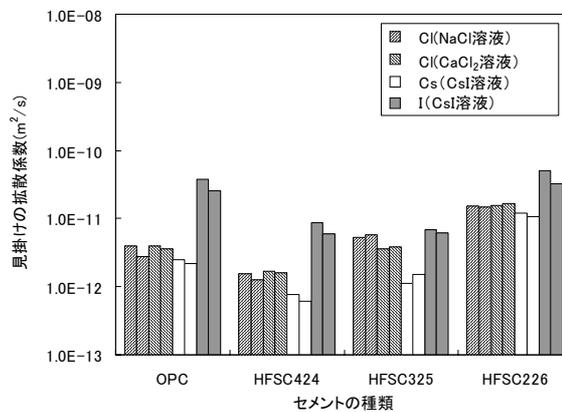


図 4. 1. 2-3 OPC 及び HFSC セメントペースト硬化体中の Cl, Cs 及び I の見掛けの拡散係数の算定結果
（三原ほか，2008a : 三原ほか，2008b）

4. 1. 3 まとめと今後の予定

平成 19 年度における核種移行データの取得・整備状況について示した。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。現状では、放射性元素の溶解度に着目して研究を行っているが、今後は収着に関わる研究についても実施していく予定である。

4.2 セメントの長期変質挙動

4.2.1 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、第2次 TRU レポート（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005）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、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させ、降水系地下水成分や廃棄体からの溶出成分との化学反応による OPC の化学的変遷及びこれに伴う物質輸送変化について評価してきた。また力学影響に関して、変質による構造的変化（例えば間隙率など）とそれに伴う物質輸送特性変化の評価手法を整備し、評価を実施した。しかし実際には、使用される部材の要求性能及び施工時の制約等から OPC 以外にも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、降水系地下水以外の多様な地下水組成についても検討が必要となる。

各研究機関との調整により決定した5カ年計画（資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構，2006）で、日本原子力研究開発機構は、従来から評価を実施してきた OPC に加えて、ポゾラン材料を大量に添加したフライアッシュ高含有シリカフェームセメント（以下、「HFSC」という。）について担当し、多様な地下水及び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、核種移行評価に必要な熱力学データベース（TDB）などの整理やセメント変質などの評価モデルの集約についても実施することになっている。そこで本年度は、上記分担に基づき、以下の3項目について検討を行った。

- a. OPC 硬化体の海水系地下水影響に関する検討
- b. HFSC 系材料の水和進行度の分析
- c. HFSC 硬化体の降水系地下水影響に関する検討

4.2.2 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

(a) フリーデル氏塩生成時の pH 上昇現象

これまで単一のセメント水和物を組み合わせ、海水相当の濃度（ 0.6mol/dm^3 ）の塩化ナトリウム水溶液（以下、「塩水」という。）に浸漬する実験及び解析を行い、ハイドロガーネットとポルトランドイトが反応してフリーデル氏塩を生成し、フリーデル氏塩生成時に Cl^- が固相として固定されるとともに OH^- が放出されることで、平衡時の液相の pH が上昇することを確認した。一方 OPC ペーストを塩水に90日間浸漬したケースでは、イオン交換水に浸漬したケースよりも液相 pH は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 ペーストにおいてもフリーデル氏塩の生成によって液相 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」（Parkhurst and Appelo, 1999）及び熱力学データベース「JNC-TDB.TRU」（Arthur et al., 2005）を用いた化学平衡計算結果と実測値を比較すると、実測値は化学平衡計算結果（ $\text{pH}=13.2$ ）よりも0.4程度低い結果を示した。この理由として、①浸漬溶液が平衡状態に達していないこと及び②化学平衡計算に使用したペーストの初期生成水和物モデルの設定が適切ではないことが考えられた。そこで本年度は、OPC ペーストと塩水の浸漬実験を昨年度から継続して実施し、液相 pH の経時的変化を確認するとともに、化学平衡計算における初期生成水和物モデルの設定について検討した。

図4.2.2-1に塩水による OPC ペースト浸漬実験（液固比=2.5）の液相 pH 変化について示す。この結果、360日浸漬時点までの液相 pH は昨年測定した浸漬90日から一定の値（12.8）で推移した。また浸漬期間が360日経過した試料に対して超音波分散処理による強制的な反応促進を行っても、液相 pH に変化は見られず、系内が平衡状態にあると考えられた。このため、化学平衡

計算結果と実測値が整合しない理由を、初期生成水和物モデルの設定が適切ではないことに求めた。Richardson et al. (1992) によれば、セメント水和物の主要組成物である C-S-H は、Ca/Si 比に応じて Al を一定量取り込むことを報告している。これまでのペーストの初期生成水和物モデルは、OPC の Al 分をエトリンサイトあるいはモノサルフェートに配分した後、残りの Al 分を全てハイドロガーネットに配分して設定した (亀井ほか, 2007)。このため C-S-H 中に取り込まれる Al 量を考慮していないことから、ハイドロガーネット量を多く見積もった可能性が高い。そこで C-S-H 中に取り込まれる Al 量を Richardson et al. (1992) の関係式から推定するとともに、EPMA の点分析により測定した。この EPMA の測定結果を Richardson et al. (1992) の結果と併せて、C-S-H の Si/Ca 比と Al/Ca 比との関係として、図 4.2.2-2 に示す。この図からわかるように、実測値は Richardson et al. (1992) が報告する関係と整合的であった。この測定値に基づき C-S-H への Al 取り込みを考慮して算定した初期生成水和物モデルを表 4.2.2-1 に示す。この設定を用いて化学平衡計算を行った。この結果、解析により算定した pH (12.9) は、実験的に求めた pH (12.8) とほぼ一致した。このことから C-S-H 中の Al 量を考慮し、初期生成水和物モデルのハイドロガーネット量を算出することで、OPC ペーストの塩水浸漬時のフリーデル氏塩生成による pH 上昇を化学平衡計算より推定できることが確認された。

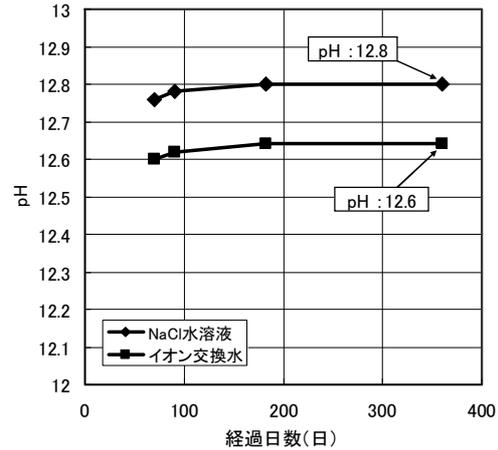


図 4.2.2-1 pH の経時変化

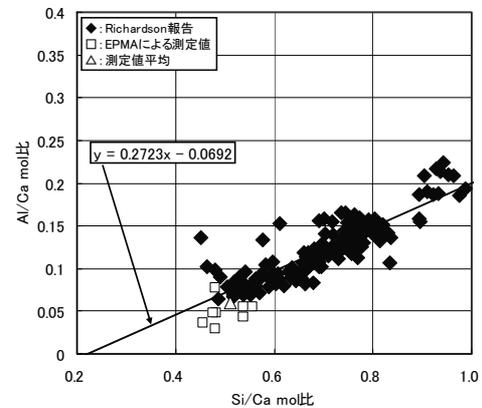


図 4.2.2-2 C-S-H に取り込まれる Al 量

表 4.2.2-1 平衡計算に用いた初期生成水和物モデル

初期生成水和物	mol/C-1g*	分子量	g/C-1g*	mol/m ³	二次生成水和物の設定
C ₃ AH ₆ (ハイドロガーネット)	2.362E-04	378.19	8.931E-02	2.728E+02	・初期生成水和物
C ₃ FH ₆	1.632E-04	435.92	7.116E-02	1.885E+02	・C-S-H
MH (ブルーサイト)	4.906E-04	58.30	2.860E-02	5.666E+02	(Ca/Si比=0.1~1.8)
C ₄ ASH ₁₂ (モノサルフェート)	0.000E+00	622.34	0.000E+00	0.000E+00	・モノサルフェート
KOH	1.200E-04	56.11	6.730E-03	1.385E+02	・フリーデル氏塩
NaOH	7.725E-05	40.00	3.090E-03	8.923E+01	・ハイドロタルサイト
C-S-H(1.8)	6.461E-03	108.33	6.999E-01	7.463E+03	・ゲーレンナイト
CH (ポルトランドイト)	3.559E-03	74.09	2.637E-01	4.111E+03	・セピオライト
Cl	3.144E-06	35.45	1.115E-04	3.632E+00	・SiO ₂ (非晶質)
C6AS3H32 (エトリンサイト)	8.185E-05	1254.65	1.027E-01	9.453E+01	

C:CaO, A:Al₂O₃, S:SiO₂, S̄:SO₃, F:Fe₂O₃, H:H₂O, M:MgO

※C-1gは、未水和セメント1gの略

(b) 模擬海水による OPC ペーストの化学的変質に関する検討

これまで海水系地下水によるセメント系材料の変遷を評価する目的で、模擬海水による OPC 硬化体の通水実験を行い、変質部の組成を分析した。その結果、変質部にはブルーサイト (Mg(OH)₂)、ハイドロタルサイト (Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆·4H₂O)、ビスコファイト (MgCl₂·6H₂O)、カルサイト

(CaCO₃) 及び Mg/Si 比=1.5 程度の組成を有する Mg-Si-(Al-Ca)系の低結晶相あるいは微結晶相が存在していることを確認した。本年度は化学的平衡に近い状態となるバッチ式浸漬実験を液固比=10, 100, 500 の条件で 6 ヶ月間実施するとともに、地球化学計算コード「PHREEQC」を用いた化学平衡計算による解析を実施し、海水と OPC ペースト硬化体との化学反応について検討した。なお、模擬海水には八州薬品社製アクアマリン®を使用し、化学平衡計算には熱力学データベースとして、「JNC-TDB.TRU」を用いた。

表 4.2.2-2 に OPC ペーストの初期生成水和物モデルを示す。前述したように模擬海水による通水試験を通じて、二次生成物として Mg/Si 比=1.5 程度の組成をもつ低結晶～微結晶物質が生成することが確認されているが、その生成物が何であるか特定するには至っていない。そこで本解析では、この低結晶～微結晶物質をセピオライトと暫定的に想定して、水和物モデルの設定を行った。

表 4.2.2-2 OPC ペーストの初期生成水和物モデル

初期生成水和物	mol/C-1g [※]	分子量	g/C-1g [※]	mol/m ³	二次生成物の設定
C ₃ AH ₆ (ハイドロガーネット)	2.825E-04	378.19	1.068E-01	3.262E+02	・初期生成水和物
C ₃ FH ₆	1.632E-04	435.92	7.116E-02	1.886E+02	・C-S-H
MH (ブルーサイト)	4.906E-04	58.30	2.860E-02	5.666E+02	(Ca/Si比=0.1~1.8)
C ₄ ASH ₁₂ (モノサルフェート)	2.455E-04	622.34	1.528E-01	2.836E+02	・二水石膏
KOH	1.200E-04	56.11	6.730E-03	1.385E+02	・モノサルフェート
NaOH	7.730E-05	40.00	3.090E-03	8.923E+01	・フリーデル氏塩
C-S-H(1.8)	6.461E-03	108.33	6.999E-01	7.463E+03	・ハイドロタルサイト
CH (ポルトランダイト)	2.930E-03	74.09	2.171E-01	3.384E+03	・ゲーレンナイト
Cl	3.100E-06	35.45	1.115E-04	3.632E+00	・カルサイト/アラゴナイト
C ₆ AS ₃ H ₃₂ (エトリンガイト)	0.000E+00	1254.65	0.000E+00	0.000E+00	・セピオライト

C:CaO, A:Al₂O₃, S:SiO₂, S:SO₃, F:Fe₂O₃, H:H₂O, M:MgO

※C-1gは、未水和セメント1gの略

表 4.2.2-3 に浸漬試料の構成水和物を、X線回折結果と化学平衡計算結果を対比して示す。今回の計算では、Mg-Si 系水和物をセピオライトと暫定的に想定した結果、全ての水準で二次生成物としてセピオライトが析出する結果となった。X線回折では Mg-Si 系水和物は確認されていないが、この物質は低結晶～微結晶質であるため X線回折では検出されにくい。このため、浸漬試料で生成している可能性は否定できない。また液固比 500 の条件で X線回折ではアラゴナイトが検出されているが、アラゴナイトは熱力学データベースに登録されていないので、化学平衡計算では出力されない。図 4.2.2-3 に液相 pH および各イオン濃度について、実験値と化学平衡計算結果を比較したものを示す。これらの液相分析結果や前述した固相同定結果から、今回の初期生成水和物モデルを用いた化学平衡計算では、ほぼ液相、固相ともに実験値を再現することができたと考えられる。

表 4.2.2-3 X線回折にもとづく 6 ヶ月浸漬試料の構成水和物

液固比	分析手法	エトリンガイト	ポルトランダイト	C-S-H	カルサイト	アラゴナイト	ブルーサイト	ハイドロタルサイト	フリーデル氏塩	二水石膏	Mg-Si化合物 ^{注3} (セピオライト)
10	X線回折	○	○	○	○	×	○	×	△ ^{注2}	×	△ ^{注3}
	平衡計算	○	○	○	○	×	○	×	○	×	×
100	X線回折	○	×	○	○	×	○	×	×	○	△ ^{注3}
	平衡計算	×	×	○	○	×	○	×	×	○	○
500	X線回折	×	×	×	○	○	○	○	×	×	△ ^{注3}
	平衡計算	×	×	×	○	×	○	○	×	×	○

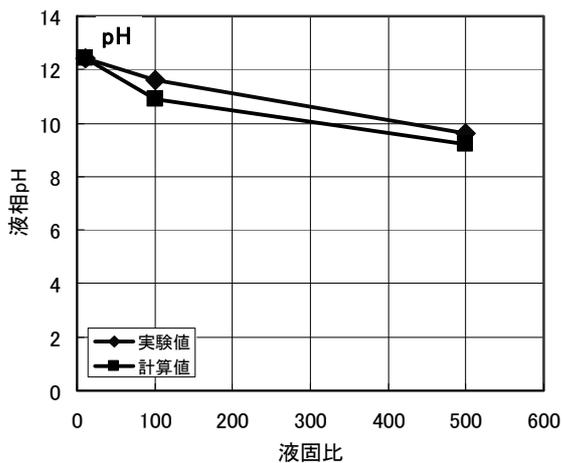
○: X線回折により検出 or 平衡計算結果より析出。△: X線回折は検出されないが、固相に生成している可能性がある。×: X線回折で検出されない及び平衡計算結果で析出しない。

注1) アラゴナイトは熱力学データベースに登録されていないので、平衡計算では解析結果に現れない。

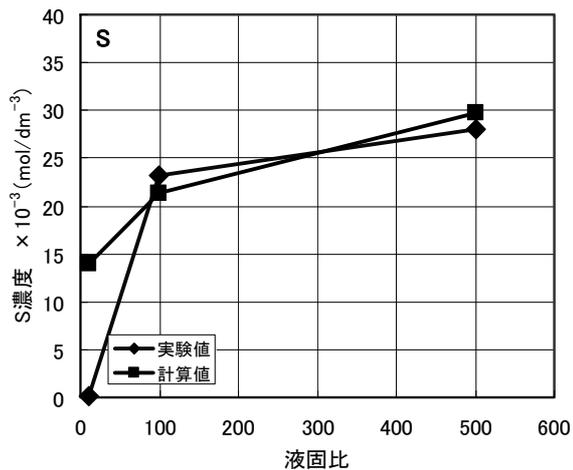
注2) 液相分析の結果、Clが固相に固定されると推定される。このことから、X線回折では検出できない量が生成している可能性がある。

注3) 通水試験結果よりX線回折では検出できない低結晶～微結晶質のMg-Si化合物が生成している可能性がある。

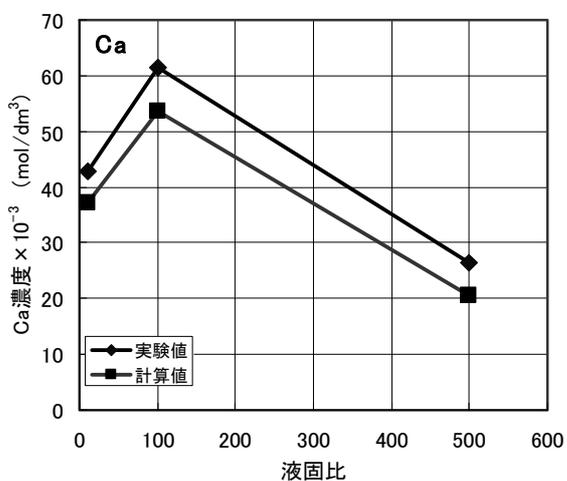
平衡計算ではMg-Si化合物をセピオライトと仮定して計算した。



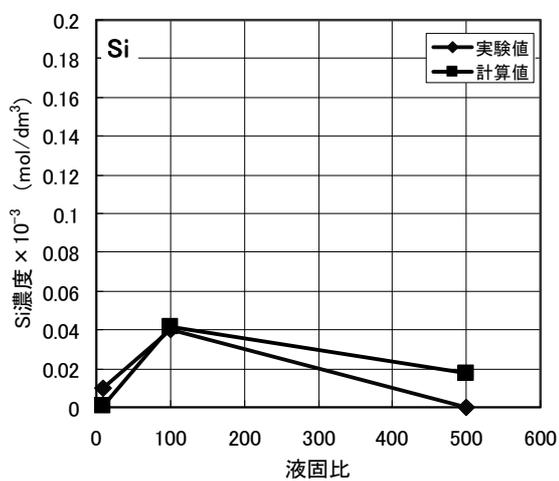
(a) pH



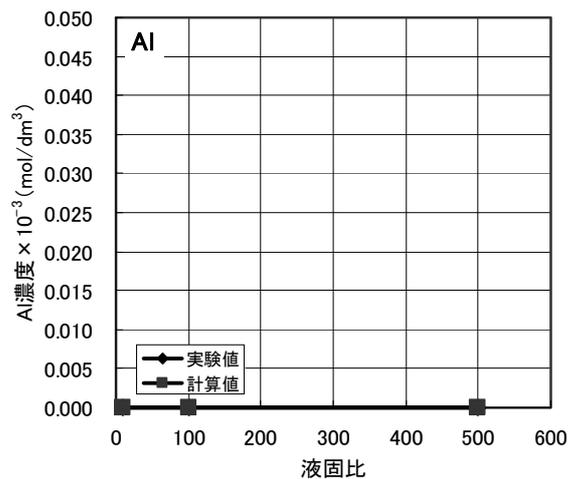
(b) S



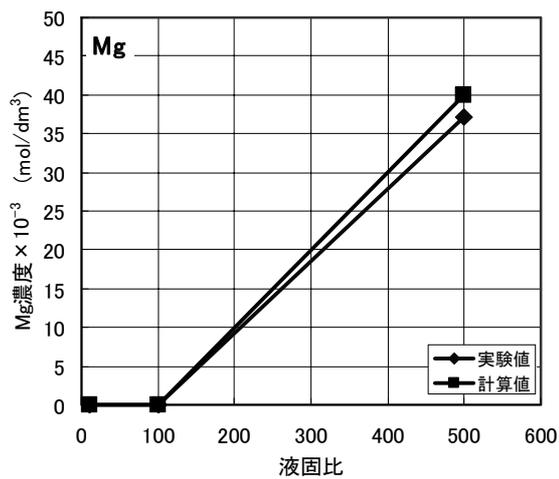
(c) Ca



(d) Si



(e) Al



(f) Mg

図 4. 2. 2-3 OPC 水和物の模擬海水へのバッチ式浸漬実験における液相分析結果と地球化学計算コードによる解析結果

(2)HFSC 系材料の水和進行度の分析

(a)HFSC の初期生成水和物の検討

HFSC は、低アルカリ性を実現するためにポゾラン物質が配合されている。このポゾラン物質の反応は、OPC に比べて非常に水和期間が長いこと、処分の環境においても HFSC の挙動や性能が水和とともに変化する可能性がある。このため HFSC の水和反応を加速して、水和物の振る舞いを調べる必要がある。HFSC のポゾラン反応は、フライアッシュ（以下、「FA」という。）とシリカフェウム（以下、「SF」という。）に起因するものである。昨年度 HFSC のポゾラン反応率を調査した結果では、養生 180 日時点で SF の反応率は約 97%、FA の反応率は約 10%であり、このことから HFSC の水和期間が長期にわたるのには、FA の反応が緩慢なためである。そこで FA の代わりに、HFSC の Al 源として FA より反応性の高い非晶質水酸化アルミニウムを配合するとともに、FA 中の Si 分を SF で置換して、模擬 HFSC424（OPC：SF：FA 重量比=4：2：4）を調合し、この模擬 HFSC の水和物を分析することで、HFSC の長期的な生成水和物を予測することを試みた。模擬 HFSC424 の調合条件を表 4.2.2-4 に示す。全てのケースは、W/C=1.2、雰囲気温度 30℃の条件でペーストを混練し成型した。養生については、ケース 1 は 20℃及び 80℃で 70 日間、ケース 2 及び 3 は 20℃の条件で 70 日間行った。

表 4.2.2-4 模擬 HFSC424 の調合条件

ケース	調合条件	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
ケース1	FA中の反応相量が100%反応したと仮定した条件	30.1wt%	49.8wt%	11.6wt%
ケース2	FA中の反応相量が60%反応したと仮定した条件	34.6wt%	48.3wt%	9.0wt%
ケース3	FA中の反応量が15%反応したと仮定した条件	40.4wt%	46.3wt%	5.3wt%

※FAのガラス化率を0.68と想定

表 4.2.2-5 に模擬 HFSC424 の初期生成水和物の同定結果を示す。C-S-H、ビーライトの他に、ケース 3 を除いてゲーレンナイト水和物（ストラトリンジヤイト： $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）が同定された。

Reccardo et al. (1969) によれば、反応系の Ca, Si, Al の濃度バランスによって生成する水和物が決まり、Si と Al の濃度が高いとゲーレンナイト水和物、Ca と Al の濃度が高いと hidrogeranetto が優先的に生成する。この考えを HFSC の反応に当てはめてモデル化したものを図 4.2.2-4 に示す。HFSC の水和反応初期は、OPC から生成したポルトランダイトが SF と優先的に反応して Ca/Si mol 比が 1.8 以下の C-S-H を生成すると考えられる。SF がポゾラン反応より消費されると、今度はポルトランダイトと FA との反応で、SF 同様 Ca/Si mol 比 < 1.8 の C-S-H と hidrogeranetto が生成すると思われる。そして反応が長期間に及ぶと、FA から Si と Al が溶出するのに対し、Ca はポルトランダイトからの供給が無くなり、C-S-H の非調和溶解による供給のみとなる。このため、系内の Si と Al の濃度が高い状態となり、実験で同定されたゲーレンナイト水和物等が生成されたと考えられる。したが

表 4.2.2-5 模擬 HFSC424 の初期生成水和物

初期生成水和物	ケース1		ケース2	ケース3
	20℃	80℃	20℃	20℃
2CaO・SiO ₂ (ビーライト)	○	○	○	○
3CaO・Al ₂ O ₃ ・0.5Ca(OH) ₂ ・CaCO ₃ ・11.5H ₂ O	○	×	○	○
C-S-H	○	○	○	○
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ ・8H ₂ O (ストラトリンジヤイト)	○	○	○	×
C ₃ A・3CaSO ₄ ・32H ₂ O (エトリンガイト)	×	×	×	○

低アルカリ性セメント (HFSC) は、普通ポルトランドセメント (OPC) とシリカフェウム (SF) とフライアッシュ (FA) から構成される。OPC から生成したポルトランダイト (Ca(OH)₂) が SF と優先的に反応して Ca/Si mol 比が 1.8 以下の C-S-H を生成する。SF が消費されると、今度はポルトランダイトと FA との反応で、SF 同様 Ca/Si mol 比 < 1.8 の C-S-H と hidrogeranetto が生成する。反応が長期間に及ぶと、FA から Si と Al が溶出するのに対し、Ca はポルトランダイトからの供給が無くなり、C-S-H の非調和溶解による供給のみとなる。このため、系内の Si と Al の濃度が高い状態となり、実験で同定されたゲーレンナイト水和物等が生成されたと考えられる。したが

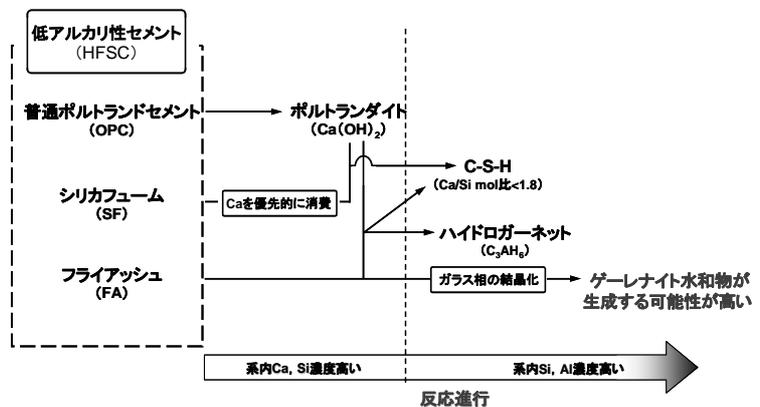


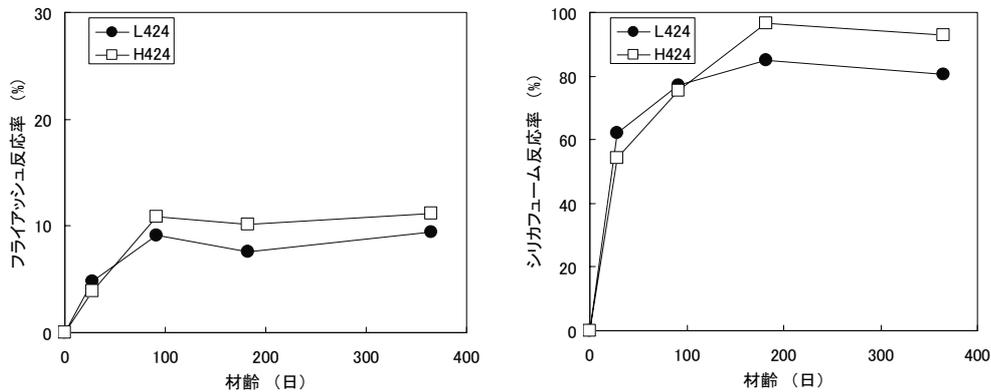
図 4.2.2-4 HFSC のポゾラン物質の反応進行モデル

って本実験から、HFSC の水和反応が長期にわたり進行した場合、生成する水和物を推定するためのデータが取得できたと考えられる。

(b)HFSC ペースト硬化体の水和率評価

平成 18 年度の HFSC の水和反応率の測定結果から、HFSC の水和反応は常温養生で 91 日以降緩慢となり、FA の反応はほとんど進行しないことが確認された。そこで 91 日以降の HFSC の水和過程を把握するため、HFSC424 (OPC : SF : FA 重量比=4 : 2 : 4) ペースト硬化体 (H424 : 水セメント比=1.2, L424 : 水セメント比=0.5) の常温-360 日養生試料の水和率の評価を実施した。

図 4.2.2-5 に FA 反応率及び SF 反応率の経時変化を示す。この図から、SF は 180 日以降、FA は 90 日以降、反応が停滞していることがわかる。また養生 180 日と 360 日のペースト試料を X 線回折により比較したが、水和物に差はみられなかった。



(a)フライアッシュ反応率の経時変化 (b)シリカフェーム反応率の経時変化
 図 4.2.2-5 フライアッシュ及びシリカフェーム反応率の経時変化

表 4.2.2-6 に各硬化体の養生期間ごとの累積空隙率を示す。養生 91 日までは累積空隙率は減少する傾向を示すが、91 日以降ほぼ一定となることが確認された。図 4.2.2-6 に H424 硬化体の空隙径分布を示す。91 日と 182 日では空隙径分布の変化は小さかったが、360 日経過すると $1\mu\text{m}$ 程度の空隙径の空隙量が減少した。また L424 についても養生期間の経過に伴い、大きな径の空隙量が減少し、小さな径の空隙量が増加する傾向が確認された。このことは、ポズラン物質の反応率では検出できないレベルで水和反応が継続し、それに伴い空隙構造が変化していることを示唆するものと考えられる。

表 4.2.2-6 養生期間ごとの累積空隙率

養生期間	累積空隙率 (%)	
	H424	L424
28日	66.0	40.3
91日	63.8	37.8
182日	63.4	35.6
360日	64.2	36.0

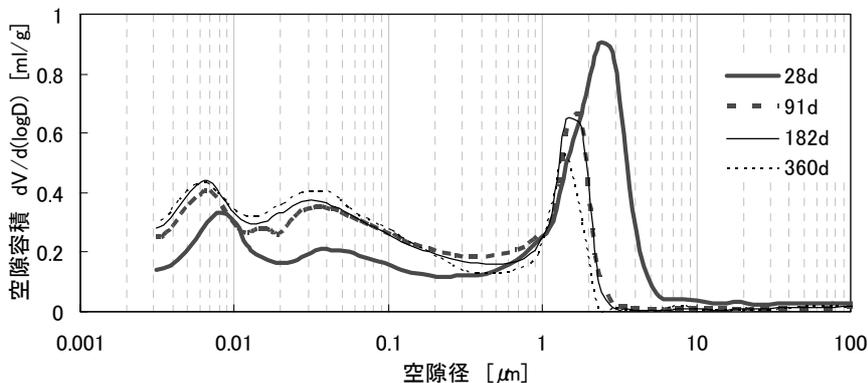


図 4.2.2-6 H424 硬化体の空隙径分布

(3)HFSC 硬化体の降水系地下水影響に関する検討

(a)バッチ式浸漬試験

降水系地下水環境下における HFSC 硬化体の化学的変質に関する基礎データを収集する目的で、イオン交換水によるバッチ式浸漬試験を実施した。表 4.2.2-7 に実験に使用した初期試料の作製条件を示す。HFSC は処分場で使用が想定される 2 配合 (OPC : SF : FA 重量比=4 : 2 : 4 (HFSC424), 2 : 2 : 6 (HFSC226)) を用いた。初期試料を液固比=10, 100, 500, 温度 : 20°C の条件で, 180 日間バッチ式にて浸漬した。

表 4.2.2-7 初期試料の作製条件

成型条件	20°Cにて、約1年間密封養生した水/セメント比=50%のHFSCペースト硬化体
HFSC424	構成鉱物 : ・エトリンガイト [3CaO・Al ₂ O ₃ ・3CaSO ₄ ・32H ₂ O] ・C-S-H ・ムライト [3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂] ・クォーツ [SiO ₂] ポゾラン反応率 : 33.2% フライアッシュ反応率=9.4% シリカフェーム反応率=80.7%
HFSC226	構成鉱物 : ・エトリンガイト [3CaO・Al ₂ O ₃ ・3CaSO ₄ ・32H ₂ O] ・C-S-H ・ムライト [3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂] ・クォーツ [SiO ₂] ポゾラン反応率 : 11.5% フライアッシュ反応率=6.1% シリカフェーム反応率=27.6%
試料調整	上記OPCペースト硬化体を粗砕後、7日間真空乾燥し、90μmアンダーに粉碎した。

表 4.2.2-8 に浸漬試験後の液相分析結果を示す。なお比較として、昨年取得したイオン交換水による OPC ペースト浸漬試験結果を併記する。HFSC ペーストを浸漬したケースは、HFSC424, 226 のいずれの場合も OPC ペーストを浸漬したケースが pH12.3~12.6 を示すのに対して、11.0~11.4 と低い値を示した。また OPC ペーストを浸漬したケースよりも液相 Ca 濃度は一桁小さく、Si 濃度は高い値を示した。HFSC424 及び 226 とともにポゾラン物質の反応に伴い、ポルトランダイトが消費されるため、初期試料にはポルトランダイトが存在しない。このため浸漬初期より、OPC の RegionIII のように C-S-H が溶解しているものと推察される。また Na, K, SO₃ 濃度は OPC ペーストを浸漬したケースよりも高い値を示した。OPC ペーストはアルカリ可溶成分の影響を除去するための洗浄処理を実施したが、今回浸漬試験に用いた HFSC ペーストについては実施していない。つまり HFSC ペースト中には OPC ペーストに比べて Na₂SO₄ や K₂SO₄ が多く含まれている。このことが、液中の Na, K, SO₃ 濃度を高くした原因と考えられる。

表 4.2.2-8 180 日間浸漬したバッチ式浸漬試験の液相分析結果

ペースト種	液固比	pH	元素濃度 (mmol/dm ³)					
			Ca	Si	Al	SO ₃	Na	K
HFSC424	10	11.4	2.11	0.89	0.02	3.76	3.06	3.44
	100	11.4	1.58	0.90	0.02	0.60	0.46	0.66
	500	11.3	1.21	0.81	0.02	0.14	0.10	0.18
HFSC226	10	11.2	1.60	1.45	0.07	2.11	2.24	1.89
	100	11.2	1.34	1.25	0.01	0.40	0.31	0.39
	500	11.0	0.89	0.83	0.01	0.11	0.04	0.11
OPC	10	12.6	24.68	N.D.	N.D.	N.D.	0.94	1.26
	100	12.6	23.26	N.D.	N.D.	0.01	0.10	0.18
	500	12.3	8.53	0.01	0.02	0.04	0.03	0.05

浸漬試料を X線回折より分析した。その結果、HFSC424 及び 226 共に、C-S-H, エトリンガイト, ムライト, クォーツが検出され、初期試料と浸漬試料の構成水和物には変化がないことがわ

かった。表 4.2.2-9 に固相の化学組成を示す。この結果、液固比の増加による固相の化学組成の変化は小さいことが確認された。

表 4. 2. 2-9 180 日間浸漬したバッチ式浸漬試料の固相の化学組成

試料名	条件	含有率 (wt%)							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
HFSC424	初期試料	43.7	11.0	2.1	23.5	1.1	0.8	0.3	0.7
	液固比10	44.2	11.4	2.2	23.5	1.1	0.6	0.2	0.5
	液固比100	44.8	11.7	2.3	23.4	1.2	0.4	0.2	0.4
	液固比500	45.4	12.3	2.4	22.4	1.2	0.3	0.1	0.3
HFSC226	初期試料	54.0	15.9	2.2	13.2	1.0	0.5	0.3	0.8
	液固比10	54.6	16.3	2.4	13.3	1.1	0.5	0.3	0.7
	液固比100	55.1	16.6	2.5	13.1	1.1	0.2	0.2	0.6
	液固比500	55.7	17.5	2.6	11.9	1.2	0.1	0.2	0.6

(b)通水試験

降水系地下水環境下における HFSC 系材料の化学的変遷及び物質輸送特性変化に関する基礎データを収集する目的で、図 4.2.2-7 に示す装置を用いてイオン交換水による通水試験を実施した。通水試料は、HFSC424 (OPC:SF:FA 重量比=4:2:4)、水セメント比=1.2、20℃で1年間養生したものを使用した。

図 4.2.2-8 に pH 及び透水係数の経時変化を示す。通水初期の pH は 11.8 程度を示したが、液固比が増加するにつれ、pH は徐々に低下し、液固比 120 の時点で pH は 11.2 となった。また透水係数は通水初期において、 4.3×10^{-9} m/s 程度であったが、液固比増加とともに徐々に増加し、 1.0×10^{-8} m/sec でほぼ一定となった。

図 4.2.2-9 に初期試料 (通水前) 及び積算液固比 90 時点における固相試料の元素濃度分布を示す。CaO 及び SiO₂ は上部から数 mm 程度の範囲で濃度が低下し溶脱していることが確認された。X 線回折では、上部、下部試料ともに、C-S-H、エトリンガイト、クォーツ、ムライトのピークが確認され、初期試料 (通水前) と同一水和物で構成されていることが確認された。また表 4.2.2-10 に上部及び下部試料における化学組成分析結果を示す。Si, Al, Fe 及び Ca は上部及び下部試料とも初期試料 (通水前) と比較して含有量が増加したのに対し、Na, K 等の含有量は上部、下部試料とも低下した。これは Na, K 等の可溶成分が溶脱した結果、Si, Al, Fe 及び Ca の含有量が相対的に大きくなった可能性が考えられる。これらのことから積算液固比 90 の通水条件では、硬化体の変質はほとんど進んでいないと考えられる。今後は試験を継続実施し、変質進行度合いを確認する。

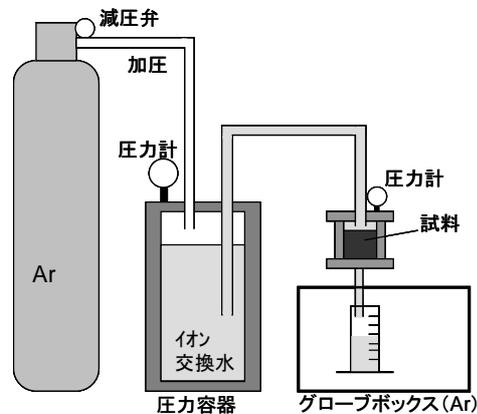


図 4. 2. 2-7 通水試験装置

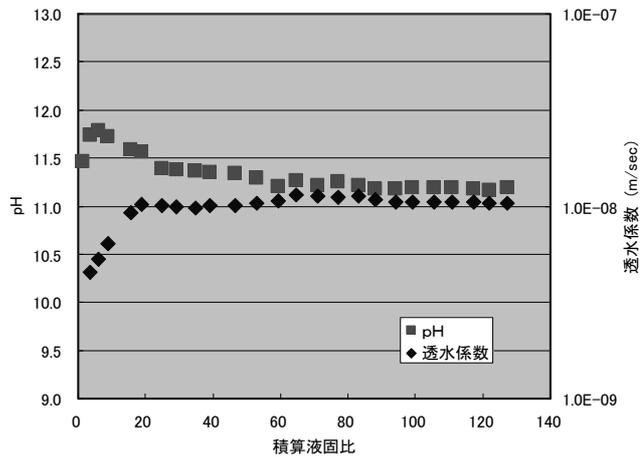
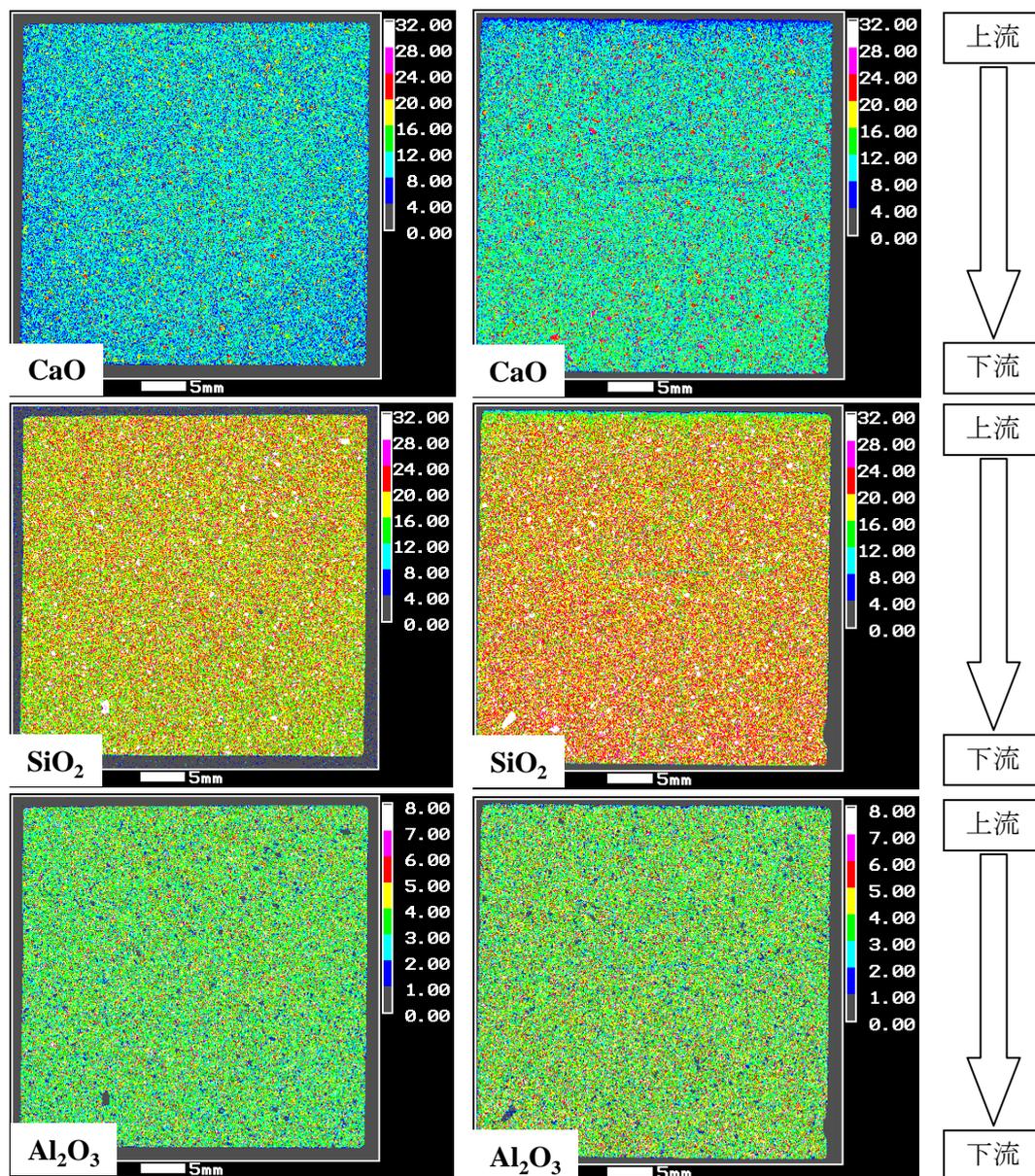


図 4. 2. 2-8 pH 及び透水係数の経時変化



初期試料(通水前) 通水試料(積算液固比=90)

図 4.2.2-9 初期試料(通水前)及び通水試料の CaO, SiO₂, Al₂O₃ の分布図

表 4.2.2-10 初期試料(通水前)及び通水試料(上部, 下部)の化学成分分析結果

試料名	条件	含有率 (wt%)							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
HFSC424	初期試料	42.6	10.5	2.0	22.2	1.0	0.8	0.3	0.6
	通水試料(上部)	44.2	11.8	2.2	22.2	1.1	0.7	0.1	0.3
	通水試料(下部)	43.8	11.3	2.2	23.0	1.1	0.7	0.1	0.3

4.2.3 研究成果のまとめ

(1)OPC 硬化体の海水系地下水影響に関する検討

(a)フリーデル氏塩生成時の pH 上昇現象

0.6mol/dm³ の塩化ナトリウム水溶液に OPC ペーストを浸漬したケースの液相 pH(12.8)は, 90

日以降一定で推移し、イオン交換水に浸漬したケース（12.6）よりも高いことを確認した。化学平衡計算に使用する初期生成水和物モデルについて、C-S-Hに取り込まれるAl量をEPMAの点分析を用いて実測し、その値から初期生成水和物モデルの hidroゲネット量を算出することで、OPCペーストを塩水に浸漬した際のpHを推定できることを示した。

(b) 模擬海水による OPC ペーストの化学的変質に関する検討

地球化学計算コード「PHREEQC」と熱力学データベース「JNC-TDB.TRU」を用いた化学平衡計算による解析は、二次生成水和物として析出したMg/Si mol比=1.5の低結晶～微結晶質物質をセピオライトと暫定的に想定し、初期生成水和物モデルに組み込むことで、模擬海水の浸漬実験をほぼ再現できることを示した。

(2) HFSC 系材料の水和進行度の分析

(a) HFSC の初期生成水和物の検討

水和反応が緩慢なFAの代わりに、HFSCのAl源として反応性の高い非晶質水酸化アルミニウムを配合するとともに、FA中のSi分をSFで置換して模擬HFSCを調合し、HFSCの長期的生成水和物を予測することを検討した。その結果ポルトランダイトが完全に消費され、系内のCa濃度が低くなり、さらに反応が長期にわたると、ゲーレンナイト水和物（ストラトリンジャイト）を生成する可能性があることがわかった。

(b) HFSC 硬化体の水和率評価

91日以上経過するとポゾラン反応率はほぼ一定値を示し、変化が見られなかった。しかし養生期間の経過に伴い、硬化体の間隙径分布は大きな径の間隙量が減少し、小さな径の間隙量が増加する傾向を示した。この結果からHFSCの水和反応は、ポゾラン反応率では検出できないレベルで緩やかに進行する可能性が示唆された。

(3) HFSC 硬化体の降水系地下水影響に関する検討

(a) バッチ式浸漬試験

HFSCペーストをイオン交換水に浸漬したケースの液相pH（11.3）は、OPCペーストの浸漬ケース（12.6）よりも低い値となった。また液相Ca濃度はOPCペーストの浸漬ケースよりも一桁小さく、Si濃度は高い値を示した。HFSCペーストの初期試料にはポゾラン物質の反応に伴い、ポルトランダイトが消費されて存在しない。このため浸漬初期より、OPCのRegionⅢのようにC-S-Hが溶解しているものと推察される。また浸漬試料と初期試料の構成水和物には変化がみられず、今回実施した試験条件では、HFSCペーストはほとんど変質しないことがわかった。

(b) 通水試験

イオン交換水による通水試験を実施した結果、通水液のpHは通水初期に11.8を示すが、通水量が積算液固比40に達する間に11.2まで下がり、それ以降安定であることがわかった。また透水係数は、通水量が積算液固比40に達する間に 1.0×10^{-8} m/secまで急激に上昇し、それ以降安定であることがわかった。固相は、積算液固比90の時点ではほとんど変質しないことが確認された。

4.2.4 今後の方向性

「OPC硬化体の海水系地下水影響に関する検討」については、化学平衡計算の精度向上を図るため、Mg-Si水和物の合理的な水和物設定が必要と考えられる。また「HFSC硬化体の降水系地下水影響に関する検討」については、長期的なバッチ式浸漬試験や通水試験を実施し、変質データの拡充を図ることが必要と考えられる。

4.3 高アルカリ性環境における緩衝材の長期化学挙動

TRU 廃棄物の地層処分では、ベントナイトを利用した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が構成される。ベントナイトとセメント系材料は、地下水との反応を介して相互作用し、それぞれに化学的变化を引き起こすと考えられる。これらの化学的变化は、材料の強度、可塑性や透水性などの物理特性や物質輸送特性に影響する。したがって、ベントナイトとセメント系材料からなる人工バリアシステム（以下、B-C システムとする）に対して、これら現象とその影響の伝播を考慮した長期挙動評価を行い、核種移行の場の設定に反映させることが重要である。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を内包するとともに、化学的变化の経路及び反応速度、並びに化学的变化と物質輸送パラメータとの定量的関係に知識や情報の不足に由来する不確実性がある。これら複雑さや不確実性は、システムの挙動評価に制約をもたらし、その評価をより困難なものとしている。

一方、全体基本計画（資源エネルギー庁、日本原子力研究開発機構、2006）では緩衝材の長期挙動評価に対する課題のうち、日本原子力研究開発機構の分担は、(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現象理解と評価手法の改良、(2)多様な環境条件に対応するためのデータ整備及び評価手法の高度化とされている。

以上のような本課題の特徴と分担を踏まえ、平成 18 年度に研究計画を策定し、これに基づき研究を実施してきた。以下に平成 19 年度の成果を示す。

4.3.1 計画の概要

平成 18 年度報告（亀井ほか、2007）の中では、当面 5 ヶ年程度の研究計画を次のようにまとめた。本研究では、上記の課題への対処方針として、B-C システムで重要となる速度論的なアプローチを取り入れつつ、以下の研究項目に重点的に取り組むことによって評価手法の改良等を行うこととした。

(1)基礎的な知見の蓄積

- ▶ 溶解・生成速度：モンモリロナイト、二次固相に対する溶解・生成速度のデータ取得、理論構築およびモデル化。また、これらの高アルカリ条件、高飽和度、高压密条件、多様な地質環境条件（共存イオン濃度、イオン強度）などへの適用性評価。
- ▶ 熱力学データ：高アルカリ条件での溶存化学種、ならびにアルミノ珪酸塩鉱物の熱力学データについての、推定モデル、実験データの信頼性評価、データ整備。
- ▶ シナリオ構築：上 2 項の基礎的知見や天然事例などから得られる情報に基づき、多様な環境での鉱物変遷シナリオの構築。

(2)B-C システムへの展開

- ▶ 個別モデル・データの連成、鉱物変遷シナリオに基づくシステム評価モデルの構築、システム評価モデルの妥当性の確認。

(3)長期挙動評価への適用性確認

- ▶ 自然界での長期事例を利用した個別モデル・データ、システム評価モデルの適用性確認。

この研究計画に基づき、平成 19 年度は以下の項目を実施した。

(1)基礎的な知見の蓄積

モンモリロナ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整理の結果（亀井ほか、2007）に基づき、モンモリロナイトの溶解速度に対する影響因子として Al 濃度に注目することとし、これをパラメータとした溶解速度データを取得した。あわせて、海水系地下水とセメント系材料とが反応して形成される間隙水を想定し、それを模擬した条件で

の溶解速度データを取得した。

また、B-C システムにおけるモンモリロナイトの変質挙動や、変質挙動と物質移動特性との関係を理解するために、平成 18 年度より開始したバッチ式変質実験、圧縮体を用いた通水式変質実験及び拡散式変質実験など長期実験を進めた。

関連する熱力学データベース (TDB) 整備としては、高アルカリ条件で重要となる Si, Al などの溶存化学種 (亀井ほか, 2007) についてのデータの収集・信頼性評価を進めるとともに、二次固相に対しても、網羅性と整合性を重視した TDB 開発のための手法検討を行い、一部データ導出と TDB に取り込むための必要な熱力学パラメータの整備を行った。

(2)長期挙動評価への適用性確認

(1)で構築する個別モデル・データ、システム評価モデルを、多様な地質環境条件における B-C システムの長期挙動評価に適用することの妥当性および信頼性を確認していくために、平成 19 年度は、緩衝材構成鉱物の化学的変遷に類似する天然事例を対象とした地球化学・物質移動連成解析を行い、モンモリロナイトの溶解と二次固相の生成に関する個別モデル、データ及び地球化学・物質移動連成システムの評価モデルの適用性について検討した。

4.3.2 成果の概要

(1)基礎的な知見の蓄積

a.モンモリロナイトの溶解速度

鉱物の溶解速度は、温度、反応溶液の pH, イオン強度、触媒・抑制効果、化学親和度などにより影響を受けることが知られている (例えば, Lasaga, 1998)。平成 18 年度報告 (亀井ほか, 2007) では、これらの影響に関する既存の報告について文献調査を行い、モンモリロナイトを含むスメクタイトの溶解速度への温度、pH, 化学親和度の影響に関するデータ、モデルの整理結果を記した。また、アルミノ珪酸塩鉱物の溶解反応過程について、溶解を促進あるいは抑制する影響因子の可逆吸着を考慮し、その吸着後に引き続いて生じる過程の一つである反応前駆体の分解を反応律速段階と仮定し、溶解速度をこの反応前駆体の濃度 (関係する影響因子の吸着等温式より求める) の 1 次式で表すというモデル^{*1} がいくつか提唱されていることなどをまとめた。これらはモンモリロナイトの溶解反応をモデル化する上で有用な知見である。しかしながら、アルカリ性条件下におけるモンモリロナイトの溶解反応については、pH 依存性のデータ (Sato et al., 2004), pH8.8 での Si 濃度をパラメータとしたデータ (Cama et al., 2000) を除いては、溶解反応メカニズムに関係する影響因子の効果や、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ことから、モンモリロナイトの溶解反応における影響因子の効果や化学親和度の影響などの知見は重要である。

本研究項目では、平成 18 年度より高アルカリ性条件で、Si あるいは Al 濃度をパラメータとしたモンモリロナイト溶解速度データ取得を開始した。平成 19 年度は、Al 濃度の影響に関するデータ拡充を行うとともに、海水系地下水とセメント系材料とが反応して形成される間隙水を想定し、それを模擬した条件での溶解速度データを取得した。ここでは、Al 濃度の影響について報告する。

^{*1} 律速段階にある素過程に対する全反応速度は、速度定数と反応前駆体の濃度 (モル分率) で表される溶解方向の反応速度と遷移状態理論に従った化学親和度依存性項の積によって表される (例えば, Lasaga, 1998)。

なお、平成 18 年度の実験結果（亀井ほか，2007）では、溶解反応前の溶液に Si を添加した系において、反応の後 Si 濃度が初期のそれよりも低くなる現象が見られた。これについて、平成 19 年度は固相を含まない条件で、平成 18 年度と同じ手順による実験（固相ブランク実験）を行い、溶液中の Si 濃度低下の原因を考察することとした。

本実験は、フロースルー式実験と反応後の固相の原子間力顕微鏡観察を組み合わせることによって溶解速度データを導出するものあり、実験手法や溶解速度算出方法の詳細は平成 18 年度報告（亀井ほか，2007）に従った。固相試料には、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）を用いた。溶液条件は 0.3mol/dm³-NaOH とし、固液比は 1 g l⁻¹，温度は 70°C とした。反応槽へのインプット溶液には Al 濃度を 0.1, 5, 10mmol/dm³，固相ブランク実験のそれには Si 濃度を 0.1, 1, 10mmol/dm³ に調整して用いた。なお、平成 18 年度には、Si 濃度を 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10mmol/dm³，Al 濃度を 0.1, 0.5, 1mmol/dm³ に調整したインプット溶液を用いた。

本実験により求められた溶解速度と、反応溶液濃度から算出した溶解反応の化学親和度^{*2}との関係を図 4.3-1 に示す。図には平成 18 年度に得られた Si, Al を添加したデータ（亀井ほか，2007；Sato et al., 2007）と併せて記した。

Al を添加した測定値（図中◆）は、化学親和度が 0 に近づくほど溶解が抑制され、Si 濃度をパラメータとした実験結果と同様の溶解速度と化学親和度との関係にあることがわかった。このことは、溶解速度に与える Al, Si 濃度の影響が、化学親和度に置き換えた場合には等価なものであることを示唆している。シート状アルミノ珪酸塩鉱物

であるカオリナイトの溶解の場合は、同じ化学親和度であっても Al と Si の濃度が異なる条件では溶解速度が顕著に異なり、Al 濃度が反応を抑制する影響因子であるとする溶解反応メカニズムが推定されている（Devidal et al., 1997）。本実験結果は、モンモリロナイトの溶解反応はカオリナイトのそれとは異なるメカニズムを有する可能性を示唆している。今後、反応律速段階に関する知見拡充や、重要と考えられる溶存化学種濃度の影響に関する溶解速度データ取得などにより、高アルカリ条件におけるスメクタイトの溶解反応速度モデルの開発を継続していく。

また、固相ブランク実験結果からは、インプット溶液とアウトプット溶液の Si 濃度に差は見られなかった。このことは、平成 18 年度の Si 添加系の実験（亀井ほか，2007）において観察されたインプットとアウトプットの間で生じた有意な Si 濃度の低下は、高アルカリ性条件下で生じる

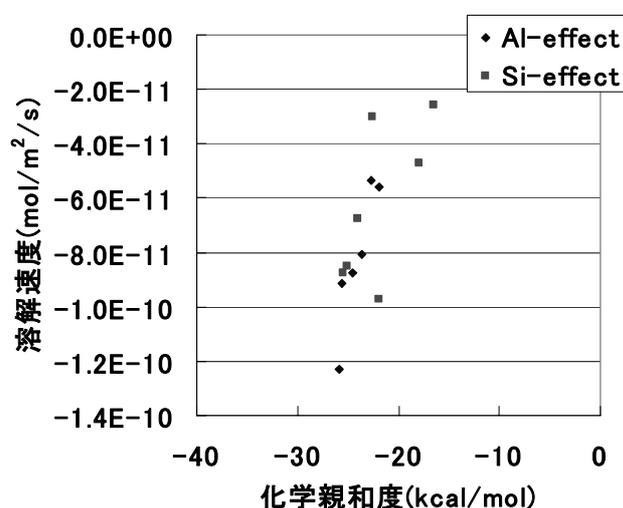


図 4.3-1 溶解速度の化学親和度依存性
 (◆Al-effect は Al を添加したデータ, ■Si-effect は Si を添加したデータ)

*2 次式を単位とする全反応に対する化学親和度とする：(例えば 9.8<pH<13 において)
 $Na_{0.33}(Mg_{0.33}Al_{1.67})Si_4O_{10}(OH)_2 = 0.33Na^+ + 0.33Mg^{2+} + 1.67Al(OH)_4^- + 4H_3SiO_4^- - 10.68H_2O + 4.68H^+$

可能性のある Si のポリマー化 (Felmy et al., 2001 ; Einkenberg, 1990) が原因ではないことを示している。したがって、この Si 濃度の低下は、Al との錯体形成 (Hummel et al., 2002) もしくは 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と考えられる。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. モンモロロナイトの変質挙動

緩衝材のような高固液比条件では、初生鉱物の溶解に伴い溶存化学種濃度が高くなり、やがて二次固相が生成すると考えられる。こうした鉱物学的変化の方向や程度は、初生鉱物の溶解速度と二次固相の種類やその生成速度、系内外の物質移動速度のバランスによって支配される。本研究では、このような速度のバランスとその変化を理解し、上記(1)(2)で検討されたモデル・データの適用性を確認することを目的とする。そこで、室温～90℃の範囲において、モンモロロナイトのバッチ式変質実験、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っている。さらに、バッチ式変質実験においては、多様な地質環境へのモデル適用性検討という観点から、降水系地下水～海水系地下水を想定した溶質濃度の異なる複数の系を対象とし進めている。本年度は、平成 18 年度より開始した 50, 70, 90℃におけるバッチ式変質実験の 360 日までのデータ取得、分析を行った。ここでは、70℃, 0.3mol/dm³-NaOH 水溶液を用いた 140 日までのデータについて取りまとめた結果 (小田ほか, 2007) を以下に報告する。

既存の実験では、100℃を超える高温での変質加速実験によって二次固相が短時間で生成し、初生鉱物に置き換わる過程を観察し、モンモロロナイトの溶解速度や二次固相の生成速度を pH と温度の関数として求めている (Sánchez et al., 2006 など)。このような経験式は知見の拡充という点で有用であるものの、温度や溶液条件など異なる環境条件に直接適用することができない。これは、より低温の系では準安定相の生成が安定固相より先んじて生じるというオストワルドの段階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ためである。一方、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となっていた。したがって、温度、溶液濃度、固液比などの実験条件を適切に選択し、また、初生鉱物や二次生成物の分析を工夫することによって、比較的低温の系における鉱物学的変遷過程を速度論的観点からモデル化することを重要な課題として設定した。

一方、図 4.3-2 に示したように、70℃でのモンモロロナイトの溶解速度は、溶解反応に対する化学親和度に依存する。この化学親和度依存性は、スメクタイト、シリカ、ギブサイト、曹長石などの溶解反応について求められている一般的経験式 (例えば, Cama et al., 2000 ; Metz et al., 2002 ; Bursh et al., 1993 など) で表すことができる。

$$Rate = 1.23 \times 10^{-10} \left[1 - \exp \left\{ m \times \left(\frac{\Delta Gr}{RT} \right)^n \right\} \right] \dots (1)$$

Rate は溶解速度 [mol m⁻² s⁻¹], ΔGr は化学親

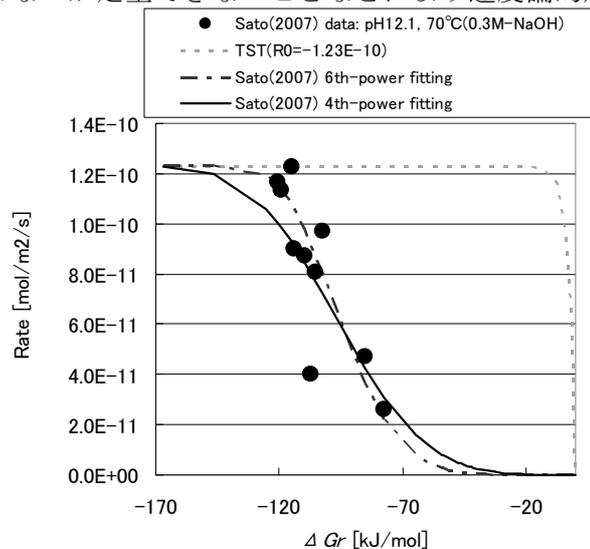


図 4.3-2 溶解速度の化学親和度依存性

(Sato et al., 2007 より修正: ●は Si または Al を添加した平成 18 年度までの溶解速度データを示す。直線は (1) 式の回帰式 (n=4), ダッシュライン は同回帰式 (n=8), 破線は n=m=1, すなわち全反応に対する TST 式を表す。)

和度 $[J \text{ mol}^{-1}]$, R は気体定数 $[J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$, T は絶対温度 $[K]$ を表す。 m, n は定数であり, 本溶解速度データの存在する範囲において, $n=3\sim 8$ などでフィッティングすることができる (図 4.3-2 ; Sato et al. (2007) に基づき作成)。右辺第 1 項 $1.23 \times 10^{-10} [\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$ は化学親和度が 0 から離れたところでの初期溶解速度を表す。一方, より化学親和度が 0 に近い状態での速度データは得られていない。これは, 溶液化学種濃度の上昇に伴い二次固相が生成し易くなるため, 溶解速度測定に用いるフロースルー式実験装置が目詰まり実験が継続できなくなることや, アウトプット溶液の濃度変化から溶解量を見積もることができなくなるためであった。また, 溶解量を見積もるために固相の反応前後での体積変化を原子間力顕微鏡などで直接観察する場合でも, 化学親和度が 0 に近づくことによって溶解が緩慢になり短期実験では検出が困難となるためであった。したがって, 課題とした比較的低温の系における鉱物学的変遷過程のモデル化においては, 化学親和度がより 0 に近い条件でも(1)式のような溶解速度モデルが適用できるかということを確認する必要がある。そこで本研究では, 二次固相が生じるような比較的固液比の高い条件かつ低温条件で長期バッチ式変質実験を行い, 液相の化学的条件の決定因子を検討するとともに, このような固液比条件への(1)式の適用性を評価することとした。

a) 実験手法

実験条件は, 溶解速度取得条件と同じ温度, 溶液濃度を選択し, また pH が所定の値を維持することと, 有意に二次固相が生じるように固液比を決定した。精製 Na 型モンモリロナイト (クニピア F®, クミニネ工業) と 0.3 mol/dm^3 -NaOH 水溶液 (pH13.3, 25°C) を $50 [\text{g/dm}^3]$ の割合でテフロン容器に封入し, Ar 雰囲気にて 70°C で反応させた。30 日, 90 日, 140 日の反応期間の後, 遠心分離 (20,000rpm) 後の溶液 ($0.2 \mu\text{m}$ フィルターろ過) の濃度分析 (ICP-AES, イオンクロマトグラフ分析, 原子吸光光度) と固相分析 (XRD, SEM-EDS, TEM-制限視野回折など) を行った。

b) 実験結果

- ◆ XRD 結果: モンモリロナイトは 140 日で 70wt%程度にまで減少し, アナルサイムが数~10wt%程度生成したと推定された。
- ◆ SEM, TEM の観察結果: 主に Na-Si-Al-O からなる組成比と形態の異なる二次固相が生成していることがわかった (図 4.3-3)。二次固相の EDS, 制限視野回折からは, アナルサイムのほか, ルーサイト, フィリップサイトなどの沸石類と一致する回折パターンが得られた。

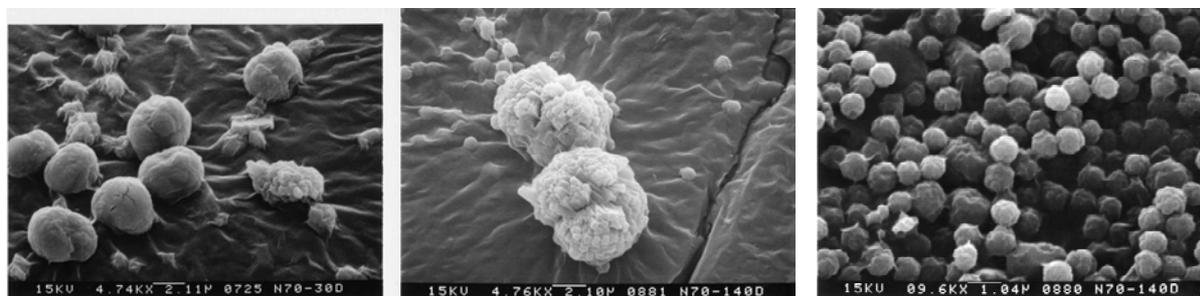


図4.3-3 試験後試料のSEMイメージ像

(左より : 30日, 140日(数 μm 粒子), 140日 ($1 \mu\text{m}$ 未満の粒子) の二次固相)

- ◆ 溶液濃度測定結果 : pH に顕著な経時変化はみられず, 溶液条件はモンモリロナイトに対して未飽和, アナルサイムに対しては平衡に近い状態であったと計算された。また, 時間とともに Si 濃度が上昇し, Al 濃度は初期に上昇した後, 時間とともに減少していた。このことは,

二次固相の組成が、溶解した初期固相（モンモリロナイトの理想構造式で $R=0.71$, $R=Si/(Si+Al)$ ）よりも Si に乏しく Al に富む組成であることを示唆している。

c) 解析結果

本実験系におけるモンモリロナイトの溶解反応に対する ΔGr は、Sato et al. (2007) による溶液速度測定の場合よりも高く、 $-25 \sim -42[\text{kJ mol}^{-1}]$ 程度であった。PHREEQC コードを用いた解析を行い、(1)式の溶解速度式の適用性を検討した。熱力学データベースには SPRON.JNC (Arthur et al., 1999) を用いた。

◆ 解析条件：モンモリロナイトが(1)式 ($n=2 \sim 8$) に従い溶解するものとし、また、既報で報告されている反応初期の速い溶解を加味するため、固相の 10wt% に 2 桁高い溶解速度 (Yokoyama et al., 2005) を付与した。二次固相については XRD で確認されたアナルサイムを選定し、本条件において溶液濃度は速やかにその平衡濃度に速やか保たれると仮定した。なお、アナルサイムは天然では $R=0.6 \sim 0.74$ の組成で産する。ここでは生成した二次固相の組成に幅があることを考慮し、 $R=0.67$ のアナルサイムの熱力学データ及び $R=0.6$ のアナルサイムの代用としてナトロライトの熱力学データを用いた。

◆ 解析結果：140 日までのモンモリロナイト含有量について、(1)式 ($n=3$) を適用した解析結果を図 4.3-4 に示す。固相中のモンモリロナイト存在量の経時変化について、計算値は、実験誤差の範囲（ここでは $\pm 10\text{wt}\%$ 程度）で実験値と一致した。アナルサイムの生成量は、解析では 140 日後には 13wt% 程度となった。これに対し、140 日の試験結果では、XRD よりアナルサイムと判断された固相が数 $\sim 10\text{wt}\%$ 程度生成していた。一方、実験では SEM/EDS より主に Na-Si-Al-O からなる組成比と形態の異なる二次固相や、制限視野回折よりいくつかの沸石類と推定される結晶構造をもつ二次固相が生成していることが観察された。今後、解析の信頼性向上のためには、多様な二次固相の定量化とモデルへの取り込みが有効と考えられるが、一方で、現状可能なデータ・モデルの適用範囲において本解析で仮定したように限られた二次固相で代表させた単純な解析の妥当性を確認し、その不確実性を含めて B-C システムの長期挙動評価に適用していくことも重要である。今後、より長期、あるいは異なる条件でのデータを利用し、解析手法の妥当性確認、不確実性評価を行う必要がある。

溶液中の pH 及び Si の経時変化については実験結果と概ね一致した。Al 濃度においては、計算値と実験値との定量的な一致は必ずしも充分ではないが、経時変化の傾向は説明することができた。Al 濃度が再現できない原因としては、Al 濃度に影響する二次固相の種類、その溶解度や生成速度に関するモデルが不十分であることが考えられる。

なお、以上の結果は、 $n=4$ とした場合でも顕著な差は生じなかったが、より高次の n を仮定した場合や、他条件下で得られた式 (Cama et al., 2000) を適用した場合には以上のような実験結果との一致はみられなかった。本実験結果と $n=3,4$ と仮定した解析から、本条件では ΔGr の効果により初期溶解速度よりも 2 桁低い溶解速度であったと推定された。

以上のように、溶解と沈殿が同時に進行する系において、モンモリロナイトの溶解挙動を調べた。本実験条件では、組成や形態の異なる二次固相が生成するものの、それらの生成反応によって溶液濃度はアナルサイムの溶解平衡濃度に概ね近い範囲に保たれることがわかった。また、モンモリロナイトの溶解速度は初期溶解速度よりも 2 桁低い速度に保たれ、この溶解反応が律速となって系全体の変化が進展していたことが示唆された。そして、二次固相が生成するような比較的高い固液比条件に対しても、Sato et al. (2007) の溶解速度式を適用できる可能性が示唆された。

本結論の信頼性を向上させるために、長期データを含めた解析、二次固相の生成速度に関する知見を得ることが必要である。

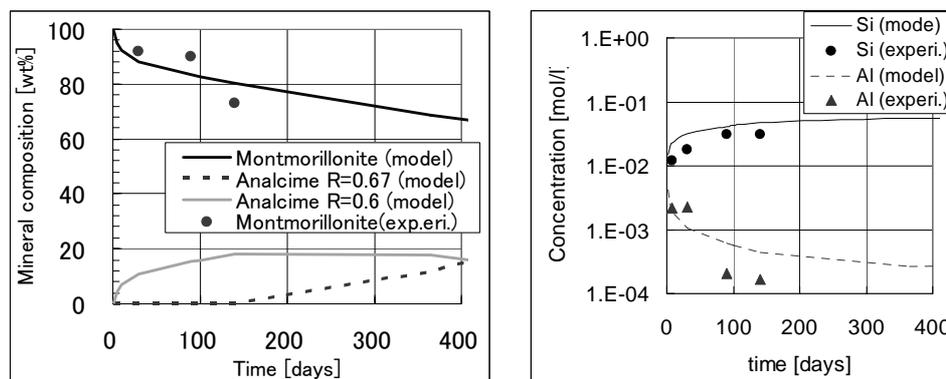


図4.3-4 実験結果と溶解速度モデルを用いた解析結果の比較

(左)高アルカリ溶液により溶解したモンモリロナイトと変質二次鉱物の存在量経時変化 ($R=Si/(Si+Al)$)、天然のアナルサイム $R=0.6\sim 0.74$)、(右)溶液中のSi, Al濃度の経時変化

c.熱力学データ

B-C システムで生じる相互作用において重要となる熱力学データとして、第2次 TRU レポートでは主にセメント鉱物と潜在的二次固相である沸石類などのギブス生成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 TDB に取り込んだ (JNC-TDB.TRU ; Arthur et al., 2005)。しかし、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が課題となっている。

B-C システムで重要となる高アルカリ条件での溶存化学種について、平成 18 年度に文献調査を行い、Al, Si の加水分解種, Al, Ca, Mg, Fe と Si の錯体, ポリマー化した Si および Na-Si 錯体あるいは強い相互作用にある Na-Si イオンペアなどが生成する可能性があること、これらに関する熱力学データが一部存在していることなどを示した。平成 19 年度は、この調査結果を参考とし、TDB に取り込むべき溶存化学種の同定、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 開発を進めた。

また、平成 19 年度からは重要な固相種の熱力学データに取り組むこととし、その一部として沸石類のギブス生成自由エネルギー及び生成エンタルピーの導出、並びに、これら導出されたデータに対する信頼性評価を行った。さらに、この結果に基づき、GWB, PHREEQC などのソフトウェアに組み込めるよう、鉱物の溶解反応の平衡定数など必要な熱力学パラメータを整備した。ギブス生成自由エネルギー、生成エンタルピーの導出過程では、JNC-TDB.TRU 作成時と同様に沸石類として分類される幅広い鉱物組成に対応できるようポリマーモデル (Mattigod and McGrail, 1999) を用いているが、ここでは改めてポリマーモデルによる熱力学データ算定の基礎となる酸化物、水酸化物のギブス生成自由エネルギーおよび生成エンタルピーについて、文献調査により最新の知見・データを取り込んだ上でモデルの改良を行い、データ拡充、モデル評価値の信頼性向上を図った。

ここで改良したポリマーモデルはセメント系材料構成鉱物、粘土鉱物にも適用することが可能であり、今後、TDB 全体の整合性とデータの充足性を重視しつつこれら鉱物の熱力学データ整備を行う予定である。

(2)長期挙動評価への適用性確認

人工バリアの長期挙動評価で対象とする時空間スケール（数 m, 数千～万年規模など）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確認することは不可能である。これに対しては、長期挙動解析における重要な反応過程、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。

平成 18 年度（亀井ほか, 2007）には、第 2 次 TRU レポートで行った解析例を用いて、人工バリアの時空間スケールを考慮しても、B-C システムの長期挙動がスメクタイトの溶解、二次固相生成と物質移動の速度論的なバランスに対して顕著な感度をもつ可能性があることを示した。したがって、自然界におけるモンモリロナイトの溶解と二次固相の生成、これらと物質移動との係り方を調査し、その知見を B-C システム長期挙動解析における重要な反応過程、モデル及びパラメータ設定の根拠、あるいは傍証として利用することによって解析の不確実性を減じ、評価の信頼性を向上させることができる。

米国カリフォルニアのアルカリ塩湖である Searles lake では、その湖沼堆積物の続成作用において、碎屑性のモンモリロナイトがアルカリ性条件下で顕著に変質した様子が調べられている（亀井ほか, 2007）。本研究では、Searles lake の事例について、モンモリロナイト溶解速度モデルの適用性や、二次固相の生成や物質移動と連成させたシステムとしてのモデルの妥当性を確認することとした。なお、B-C システムの長期挙動評価においては、緩衝材の止水性を決定づけるモンモリロナイト存在量が重要であるため、特にモンモリロナイトの存在量変化に着目した。以下に、長期挙動解析結果（小田ほか, 2008 ; Savage et al., 2007）の概要を記す。

a.解析条件

文献調査結果（亀井ほか, 2007）より、米国カリフォルニアのアルカリ塩湖である Searles lake の特徴を抜粋する。

- ・ カリフォルニア Death Valley 近くの乾燥した湖（湖盆）である。
- ・ ドリルコアに、3.18Ma の湖沼堆積と続成作用による 693m の湖沼堆積物（泥岩、蒸発岩、薄い凝灰岩層）が存在する。
- ・ 堆積速度は平均約 0.22 m/ka, 温度条件は 45～85℃であったと推定される。
- ・ 泥岩の主な碎屑性粘土鉱物はモンモリロナイト、イライトである。
- ・ 続成作用に伴い生じた鉱物分布は、深さ方向に次の 3 領域に分かれる：
 - Upper：碎屑性のモンモリロナイトはほぼ失われ、Fe-イライト（セラドナイト）、Mg-スメクタイト、カリ-長石、アナルサイムの自生鉱物が粘土鉱物の 60-70% を占める；
 - Middle：変質していない碎屑性のモンモリロナイトが大部分残っており、Upper zone 同様の自生鉱物が粘土鉱物の 20-30% を占める；
 - Lower：変質は顕著ではない（モンモリロナイトが自生鉱物として認められる）。
- ・ 堆積、続成作用の過程で、湖水・間隙水組成（Na-Ca-Cl-SO₄-HCO₃）は変化したと考えられる：
 - Upper: pH 10, 高塩分；
 - Middle - pH > 9, 高塩分；
 - Lower - pH 7.5-8, 低塩分（海水よりやや低い濃度）。
- ・ 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らか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。

Searles lake の鉍物分布に関する情報と、同地域の水理場条件（ガヤルドほか，2008）を解析の前提条件とした。図 4.3-5 に主な解析条件を示す。水理場条件としては、コアが採られた湖の中心部で地下水流動は下向きが優勢であること、コアを深さ方向に区分した3つの層のそれぞれについて、堆積期間中のみ鉍物と地下水が反応することなどを仮定した。また、3層の堆積期間中に系内に流入する地下水濃度を、古い順に pH7.5 の低塩濃度、pH9 の高塩濃度、pH10 の高塩濃度である（Hay et al., 1991）と仮定し、堆積厚さに応じた時間変動境界条件として与えた。堆積する鉍物組成(vol%)はモンモリロナイト：イライト：石英=65：25：10 とし、これらの溶解速度には一般的な鉍物溶解反応に対する既存の式（Lasaga,1998, (2)式）および表 4.3-1 に従うものとした。また、モンモリロナイトの溶解速度についてのみ、pH8.8, 80°Cでの溶解速度データに対する経験式(3), (4)式（いずれも, Cama et al., 2000）の速度組み合わせを設定した。したがって、モンモリロナイトに対しては3種類の溶解速度式が設定され、それぞれ pH-TST モデル ((2)式), Cama dG モデル ((3)式), Cama Si モデル ((4)式) と称することとする。

$$Rate = k(a_{H^+})^p A \left(\frac{Q}{K_{eq}} - 1 \right) \quad \dots(2)$$

$$Rate = 2 \times (-8.1 \times 10^{-12}) \times \left(1 - \exp \left(-6 \times 10^{-10} \left(\frac{2 \times \Delta G_r}{RT} \right)^6 \right) \right) \quad \dots(3)$$

$$Rate = 2 \times \frac{10^{-17.5}}{[Si]^{1.26}} \quad \dots(4)$$

表 4.3-1 (2)式の溶解速度式における各鉍物の定数

	Log k	P	Source
モンモリロナイト	-13.68	-0.25	Sato et al. (2004)
イライト	-14.1	-0.55	Knauss and Wolery (1989)
石英	-13.8	-0.55	Knauss and Wolery (1988)

Rate は溶解速度[mol m⁻² s⁻¹], a_{H+} は溶存プロトンの活量, p は定数, Q は溶解反応に寄与するイオンの活量積, K_{eq} は溶解反応の平衡定数, ΔGr は化学親和度[J mol⁻¹], R は気体定数[J mol⁻¹ K⁻¹], T は絶対温度[K], [Si]は溶存 Si 濃度[mol l⁻¹]を表す。

なお, (3)式と(4)式は, 同じ速度データを対象とし, (1)式と同様に化学親和度の非線形式として解釈した場合と, Si 濃度の関数として解釈した場合にそれぞれフィッティングされたものである。

二次固相には, セラドナイト, Mg-モンモリロナイト, アナルサイム, K-長石を潜在的二次鉍物として考慮し, それぞれの鉍物の生成速度を(5)式 (Steefel and Van Cappellen, 1990) に従うものとした。鉍物の生成速度において, A を決定するには, 核生成速度や粒子径などを考慮する必要があるが, ここでは一定 (1000 [m² kg⁻¹]) とした。また, 速度定数には, コアで観察された自生鉍物の粒径に関する情報から(6)式に従って推定し用いた。なお, モンモリロナイトの生成速度については, pH-TST モデルを用いた場合についてのみ, その溶解速度式の可逆の反応式として与えた。

$$Rate = Ak(\Omega^m - 1)^n \quad \dots(5)$$

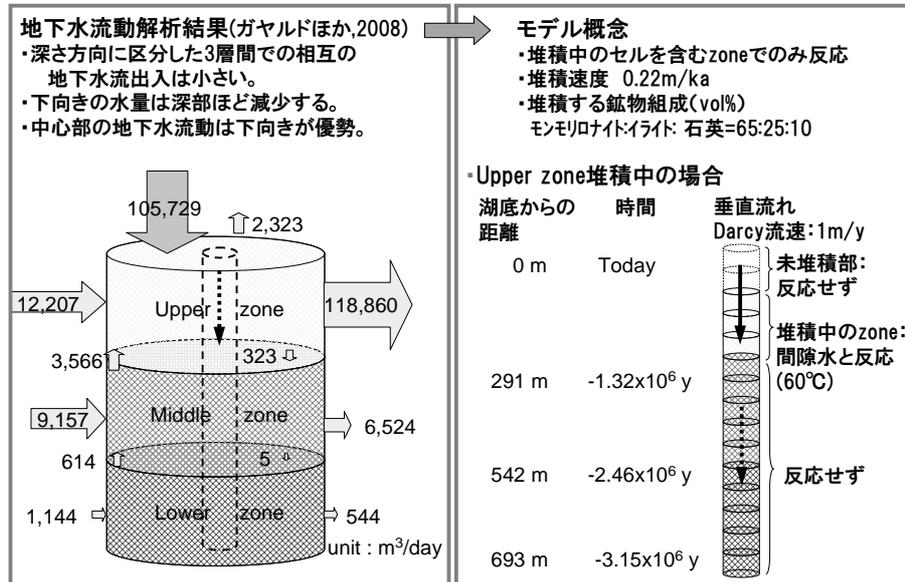
$$r = r^0 + ktV^1 \quad \dots(6)$$

ここで, Rate は溶解速度[mol s⁻¹], k は速度定数 [mol m⁻² s⁻¹], A は反応比表面積 [m² m⁻³], m, n は調整パラメータ (定数), Ω は Q/K_{eq}, r は粒子径, r⁰ は初期の粒子径, V¹ はモル体積[m³ mol⁻¹]を

表す。

以上の解析条件に従い、地球化学・物質移動連成解析(コード:Raident3,熱力学データ:EQ3/6 database)を行った。解析では、堆積厚さや地下水組成の変動を扱えるように時間変動境界条件を取り入れた。

●解析体系の概念図



●流入する地下水濃度[mol/l]

	堆積後期 (Upper zone)	堆積中期 (Middle zone)	堆積前期 (Lower zone)
	High salinity, high pH	High salinity, low pH	Low salinity
pH	10.0	9.0	7.5
Na	3.480E+00	3.459E+00	3.420E-01
K	5.115E-02	5.115E-02	5.115E-03
Ca	8.733E-06	1.273E-05	1.535E-03
Mg	2.057E-07	4.114E-07	7.776E-05
Cl	3.385E+00	3.385E+00	3.385E-01
SO4	4.164E-02	4.164E-02	4.164E-03
HCO3	3.606E-02	3.606E-02	3.606E-03
TDS(wt%)	21	21	2.1

図 4.3-5 時間変動境界条件を取り入れた長期挙動解析条件 (小田ほか, 2008)

b.解析結果

図 4.3-6 に鉱物分布 (x=地表からの深さ(m), y=鉱物体積分率(%)) に関するコアデータと解析結果の比較を示す。計算された鉱物組成パターンは、設定した速度モデル及び環境条件(間隙水組成の変化, 反応時間・深度)に応じてそれぞれ異なる分布をみせた。初生鉱物の存在量として、碎屑性堆積物であるモンモリロナイトやイライトの存在割合などに着目すると、モンモリロナイト溶解速度式に Cama dG モデルを適用した解析結果は、ある程度変質パターンを再現している。また、地下水組成の時間変動によって深度方向に異なる変質パターンが得られた。このことは、物質移動を伴う本システムにおいて、速度論的な地球化学反応プロセスと地下水の化学的条件が長期的な変質挙動において重要因子であることを示している。

Cama Si モデルを適用した場合には、他二つのモデルに比べモンモリロナイト存在量に明確な違いがみられ、Si 濃度の関数として表した溶解速度モデルではコアデータを再現できないことが示された。一方、pH-TST モデルと Cama dG モデルを用いた場合を比較すると、Cama Si モデルと比べてとき程の差は表れなかった。この二つのモデルについて、区分した3層のそれぞれの最

下部におけるモンモリロナイト存在量の経時変化を図 4.3-7 に比較した。これによると，Lower zone 最下部のモンモリロナイト存在量状態については 3.2 百万年後までモデルによる解析の差は表れないが，Upper zone 及び Middle zone 最下部でのモンモリロナイト存在量経時変化は両者で大きく異なる。このことは，速度モデルの違いは，時間や空間のスケール，地下水濃度などの環境条件によって，明示される場合とされない場合があるということを意味している。すなわち，着目したいモデル要素，プロセスに応じて，比較検討対象とするのに適切な時空間的スケール及び環境条件の範囲を選択することが重要であることを示唆するものである。

一方，この解析では二次的な鉱物生成の正確な量や分布を説明できていない。鉱物の生成速度などの不確実性を低減させることや，続成作用による圧密の影響を加味した検討を行い，より精緻に比較できるようにすることがこの研究の課題としてあげられる。

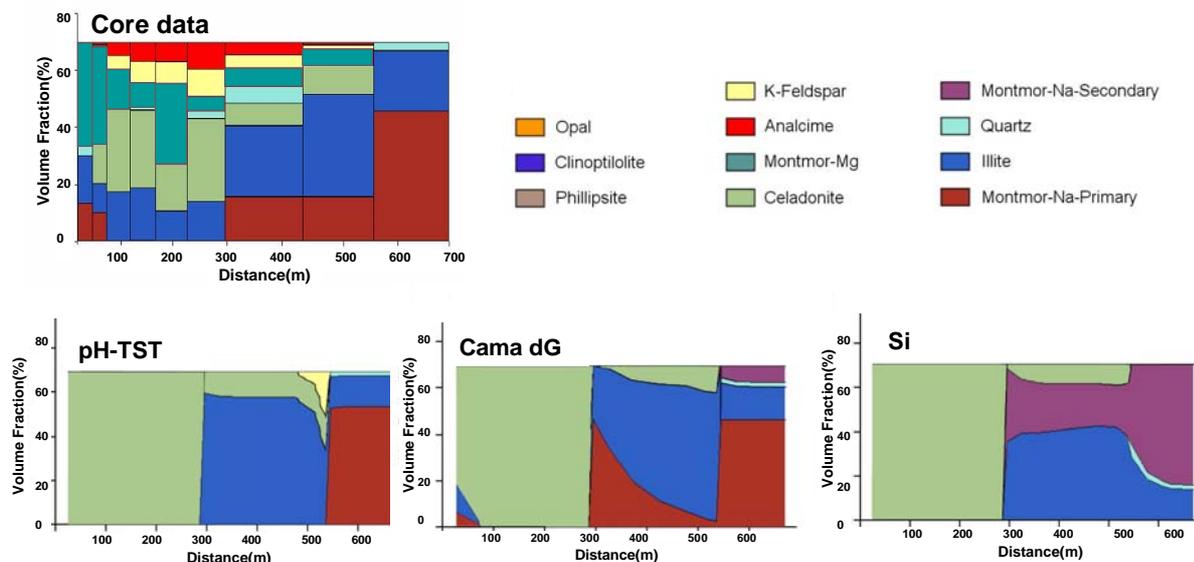


図 4.3-6 Searles lake コアデータと解析結果の比較

(x=地表からの深さ (m), y=鉱物体積分率 (%)) を示す。砕屑性堆積物としてのモンモリロナイト，イライト，石英をそれぞれ Montmor-Na-Primary (■), Illite (■), Quartz (■) として示し，その他の凡例は自生鉱物を示す。コアデータを”Core data”，モンモリロナイト溶解速度モデルに (2) 式を用いた場合を”pH-TST”，(3) 式を用いた場合を”Cama dG”，(4) 式を用いた場合を”Si” として示す。)

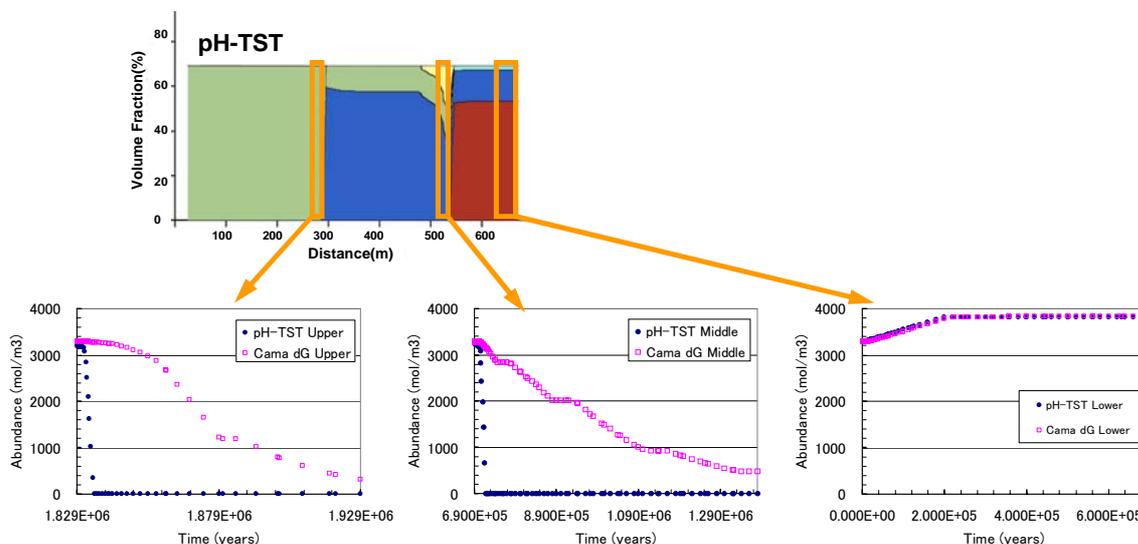


図 4.3-7 モンモリロナイト存在量の経時変化についてのモデルの比較

4.3.3 まとめ

本年度は、研究項目(1)基礎的な知見の蓄積として、モンモリロナイトの溶解速度に対して Al 濃度等の影響に関するデータ取得を行った。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、および沸石類に関し、一部熱力学データ導出、整備を行った。さらに、バッチ式モンモリロナイト変質実験を行い、化学親和度が比較的 0 に近く、二次固相が生成するような系においても、既存のモンモリロナイト溶解速度式が適用することの妥当性を示した。研究項目(2)長期挙動評価への適用性確認では、地球化学・物質移動連成システムに対する現状の評価モデルを鉱物学的変遷に関する長期天然事例に適用した解析を行い、解析結果とコアデータと比較した。その結果は、鉱物変遷、特にモンモリロナイト存在量のある程度再現することができており、本評価モデルの妥当性を支持するものであった。また、このようなシステムの長期挙動においては、速度論的な地球化学反応プロセスと地下水の化学的条件が重要因子であること、モンモリロナイトの溶解速度モデルとしては化学親和度依存性モデルを適用した場合の再現性がよいこと、二次鉱物の存在量、種類を再現するためには、鉱物の生成速度に関するデータ・モデルの充足が必要であることなどが示された。

4.4 高アルカリ性環境における岩盤の長期化学挙動

4.4.1 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て、放射性核種の移行速度に影響を及ぼすことにより、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。

現在、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に関しては、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、岩盤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て均質多孔質媒体で近似した体系で解析を行うことにより、高 pH プルームの広がり进行评估するに留まっている。したがって、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実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性を考慮して、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

以上のような検討項目間の連携を図 4.4.1-1 に示す。

平成 18 年度には、高アルカリ性環境での変質の対象となる花崗岩に含まれる鉱物種類を文献で調査した。その結果、花崗岩に含まれる鉱物種類は幅広く、初生鉱物のすべては既往の熱力学データベースに網羅されていなかった。また、亀裂性媒体の予察的シミュレーションでは、地下水流速が

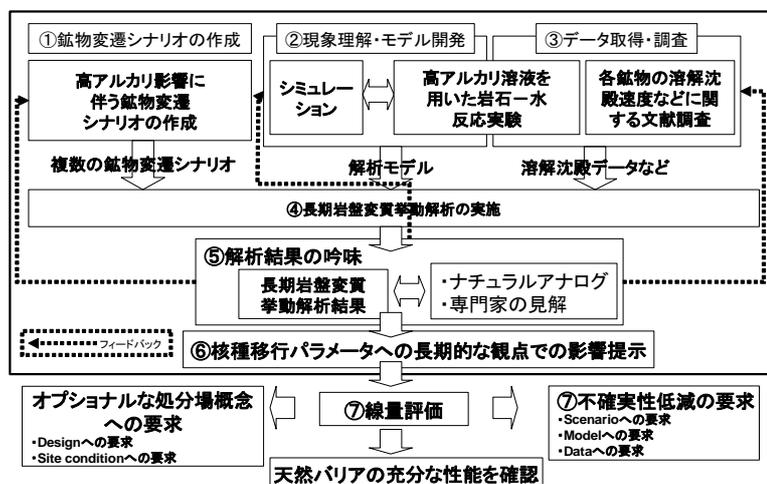


図 4.4.1-1 高アルカリ環境下における岩盤の長期化学挙動の研究の全体構成

一定及び二次鉱物が瞬時平衡という条件では、C-S-H ゲルの生成の位置が初生鉱物の溶解速度に依存することが分かった。

既往の熱力学データベースに対する新たな熱力学データの必要性を室内実験などの再現性から判断することと、初生鉱物の溶解速度式を含めた化学反応物質輸送モデルを作成し、その適用性を室内実験などで評価することが重要であることが分かった。

平成 19 年度には、グリムゼルテストサイトで採取した花崗岩を使用し、高アルカリ性溶液に対する化学反応の実験を実施した。今年度は、化学的变化を明瞭にするため、単位量の液相に対する岩盤の接触面積を大きく設定して、バッチ浸漬実験及びカラム通水実験を行った。

具体的には、初生鉱物の溶解速度を評価するために単一鉱物のバッチ浸漬実験を行い、この結果を地球化学計算コードで解析することにより、各鉱物の溶解速度を推定した。さらに、複数の鉱物が存在する場合に拡張し、グリムゼル花崗岩を使用した高アルカリ性環境のバッチ浸漬実験を行った。この実験結果を解析することによって、化学反応過程のモデル化を行った。次に、流れ場の中での化学的变化に対するモデルの適用性評価を目的としてカラム通水実験を行った。実験結果を、地球化学物質輸送コードに上記化学反応モデルを組み込み、解析した。実験結果と解析結果のカラム通過後の液相組成及びカラム内の沈殿物の組成を比較することによって、地球化学物質輸送モデルの適用性を評価した。

4.4.2 単一鉱物の溶解速度評価

検討の対象としている花崗岩の主要構成鉱物であるクォーツ、アルバイト、アノーサイト、カリ長石の溶解速度定数を設定するために、単一鉱物のバッチ浸漬実験と解析を実施した。

(1) 単一鉱物のバッチ浸漬実験

実験条件は、温度 90°C、液固比 10mm³/g とし、溶液組成は pH12.9 (室温)、Na 濃度 4.8×10⁻²mol/dm³、K 濃度 4.9×10⁻²mol/dm³、Ca 濃度 1.3×10⁻³mol/dm³ とした。鉱物試料には、メノウ乳鉢で粉碎し粒径 250 μm 以下にふるい分けを行い、さらに超音波洗浄器でイオン交換水中に分散させ、上澄みを廃棄する操作を 1 回行った後、60°C の恒温槽で乾燥させたものを準備した。実験に供したクォーツの比表面積は 0.40m²/g (BET 法)、アルバイトの比表面積は 0.84m²/g (BET 法) であった。クォーツに関しては、粉碎時における結晶破断面などの増加によって溶解の進展が速くなる可能性があるため、イオン交換水の洗浄に加えフッ化水素酸による表面溶解処理を実施した。

バッチ浸漬実験開始後、随時、マイクロピペッターで 5mm³ の液相を採取し、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した。液相中の元素の濃度は ICP 法により測定した。また、液相の pH はガラス電極法により測定した。

単一鉱物のバッチ浸漬実験結果を図 4.4.2-3 及び図 4.4.2-4 に示す。各鉱物に共通して、実験開始直後に Ca 濃度の低下と Si 濃度の上昇が発生した。

(2) 単一鉱物の溶解速度の評価

溶解速度式の溶解速度定数を変化させ、実験の液相組成の変化を比較的良く再現する溶解速度定数を求めた。解析には地球化学計算コード PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) を使用した。

鉱物の溶解速度式は一般的に以下のように書き表される (Lasaga, 1984)。

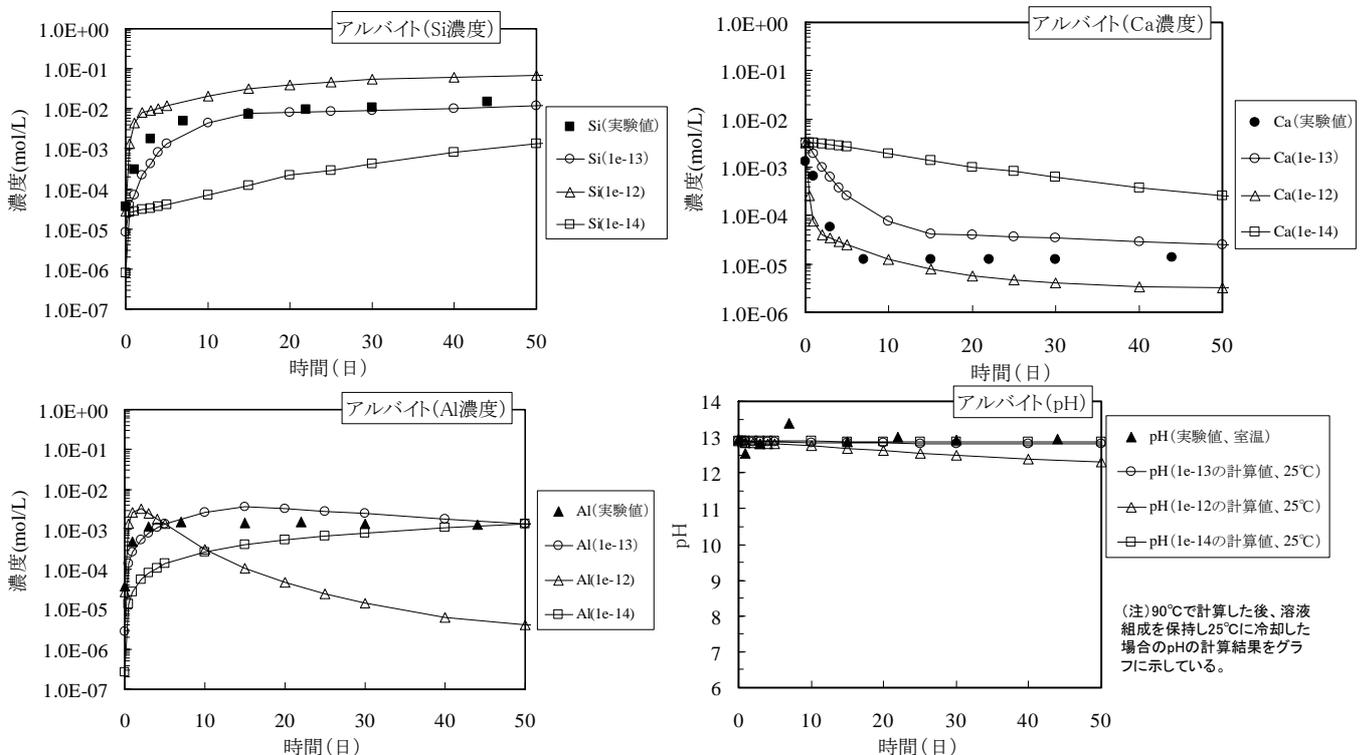
$$Rate = kA(a_{H^+})^n(1 - Q/K)$$

ここで、 k は溶解速度定数、 A は鉱物の比表面積、 n は定数、 Q はイオン活動度積、 K は溶解反応の平衡定数を表わす。溶解速度式の定数 n は NAGRA NTB05-01 の設定値を使用した (表 4.4.2-1)。

解析には、熱力学データベース 990900c1.tdb (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>) を使用した。また、90°C の C-S-H ゲルの平衡定数を以下のように計算し使用した。まず、Atkinson et al. (1991) で提案されている 25°C における式及びパラメータ値と、80°C における式とパラメータ値を使用し、25°C 及び 80°C の平衡定数を計算した。さらに 25°C 及び 80°C の平衡定数と van't Hoff の式を使用し、C-S-H ゲルの ΔH^0 (標準エンタルピー変化) を計算した。最後に計算で求めた ΔH^0 と van't Hoff の式を使用して、90°C の C-S-H ゲルの平衡定数を計算した。二次鉱物として、クォーツには C-S-H ゲルを、アルバイト、アノーサイト、カリ長石にはギブサイトを、C-S-H ゲル及びアナルサイムを設定した。二次鉱物と液相との反応は瞬時に平衡状態になると仮定した。

アルバイトを 1 例として溶解速度定数を変えた解析結果を図 4.4.2-2 に示す。Si 濃度は溶解速度定数を $1 \times 10^{-13} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ とした場合に液相濃度と良く一致している。Ca 濃度は $1 \times 10^{-13} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ あるいは $1 \times 10^{-12} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の溶解速度定数の解析結果が近く、Al 濃度及び pH は $1 \times 10^{-13} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ あるいは $1 \times 10^{-14} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の溶解速度定数のときに比較的近い値である。よって、アルバイトの溶解速度定数は $1 \times 10^{-13} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ とした。

他の鉱物についても同様な手順で溶解速度定数を決定した (表 4.4.2-1)。決定した溶解速度定数などを使用した解析結果を実験結果とともに図 4.4.2-3 及び図 4.4.2-4 に示す。



(注) 凡例における数値は溶解速度定数 ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) を示す。

図 4.4.2-2 溶解速度定数を変えた解析値と実験値の液相濃度及び pH の比較

表 4.4.2-1 単一鉱物バッチ浸漬実験における初生鉱物の溶解速度式の評価結果

鉱物	k (溶解速度定数) ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	A (鉱物比表面積) (m^2/g)	n (定数)
クォーツ (石英, SiO_2)	$10^{-12.0}$ at 90°C	0.40(*1)	-0.2
アルバイト (曹長石, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	$10^{-13.0}$ at 90°C	0.84(*1)	-0.2
アノーサイト (灰長石, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	$10^{-13.2}$ at 90°C	0.84(*1)	-0.2
カリ長石 (KAlSi_3O_8)	$10^{-13.0}$ at 90°C	0.84(*1)	-0.2

(*1)粉砕試料を BET 法で測定した値。アノーサイト及びカリ長石にはアルバイトの比表面積を使用した。

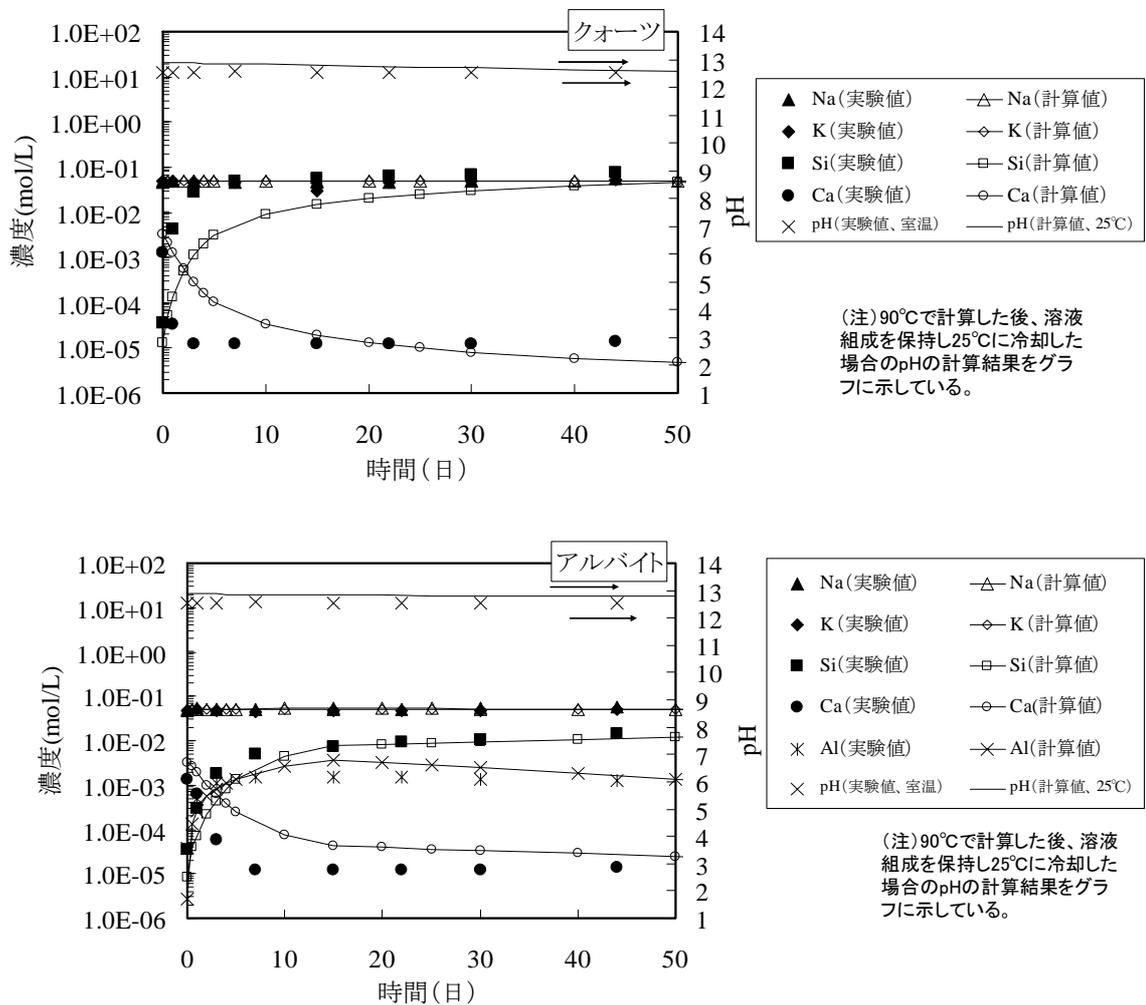


図 4.4.2-3 クォーツ及びアルバイトのバッチ浸漬実験の液相濃度と解析結果の比較

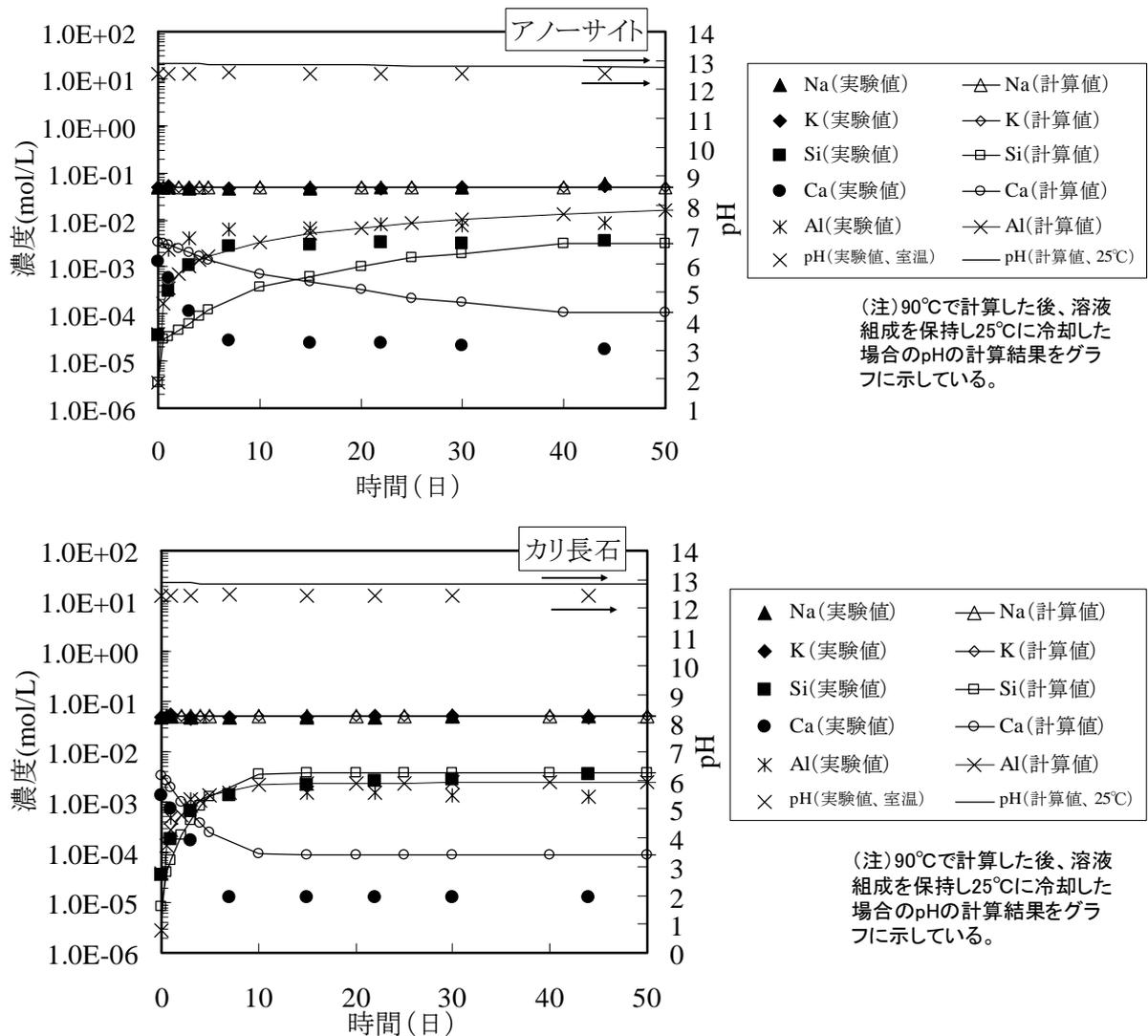


図 4.4.2-4 アノーサイト及びカリ長石のバッチ浸漬実験の液相濃度と地球化学計算コードの計算結果の比較

4.4.3 花崗岩を用いた高アルカリ性環境での岩盤化学的変質過程のモデル化

(1) バッチ浸漬実験

a. 実験方法

バッチ浸漬実験では、高アルカリ性溶液 (pH13.0 (室温), Na 濃度 $4.7 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, K 濃度 $4.8 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, Ca 濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) に花崗岩粉砕試料を 45 日間, 90°Cにて液固比 $10 \text{ mm}^3/\text{g}$ で浸漬した。花崗岩粉砕試料は 4.4.2 と同様な手順で粒径 $250 \mu\text{m}$ 以下に調整した。バッチ浸漬実験中に随時溶液を採取し ICP 発光分光法で元素濃度を分析した。

b. 実験結果

実験に供したグリムゼル花崗岩の組成はモード分析の結果, クォーツ (石英) 19.09vol%, プラジオクレス (斜長石) 29.52vol%, カリ長石 23.51vol%, バイオタイト (黒雲母) 15.19vol%, マスコバイト (白雲母) 5.35vol%, その他 7.33vol%, 合計 99.99vol%であった。

液相濃度の経時変化を図 4.4.3-6 に示す。Ca 濃度が急激に減少し, Si 濃度及び Al 濃度が時間の経過とともに上昇している。

(2)モデル化と解析

a.モデル検討

初生鉱物のうち、バイオタイトの溶解速度定数については、NAGRA NTB 05-01 で報告されている温度 13°Cでのバイオタイトの溶解速度定数及び活性化エネルギーを使用し、Arrhenius の式に基づいて、温度 90°Cでの溶解速度定数を計算した。マスコバイトの溶解速度定数は、USGS (2004) で報告されている 25°Cでの溶解速度定数及び活性化エネルギーを使用し、バイオタイトと同様の手順で90°Cの溶解速度定数を計算した。バイオタイトの定数 n には NAGRA NTB05-01 の設定値を使用し、マスコバイトについては活性化エネルギーを引用した USGS(2004)の n の値を使用した。

初生鉱物に含まれるプラジオクレスはアルバイトとアノーサイトとを端成分に持つ固溶体である。ここではプラジオクレスをアルバイトとアノーサイトの半分ずつに分けてモデル上の初生鉱物とした。

鉱物の比表面積には、カラム通水実験に使用する粉碎した花崗岩の比表面積を BET 法で測定した値 $0.70\text{m}^2/\text{g}$ を使用した。バッチ内に存在する粉碎した花崗岩の重量に、モード分析結果から計算した鉱物の重量割合及び $0.70\text{m}^2/\text{g}$ を乗じて、各初生鉱物の表面積とした。ここでは、モード分析で求めた体積割合を、各鉱物の比重（地学団体研究会（1981）及び国立天文台編(2008)）（クォーツ 2.65, アルバイト 2.63, アノーサイト 2.74~2.76, カリ長石 2.56（オルソクレス（正長石）の値を参照）、バイオタイト 2.7~3.3, マスコバイト 2.9）及び花崗岩の密度 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ （地学団体研究会（1981）を参照して平均した値）を使用し、重量割合に変換した。その他の設定については 4.4.2 で決定した設定値を使用する。表 4.4.3-2 に初生鉱物の溶解速度式における設定値をまとめる。

沈殿している二次鉱物を推測するために、バッチ浸漬実験の液相組成から各鉱物の飽和指数を地球化学計算コード PHREEQC で計算した。熱力学データベースとして 990900c1.tdb (JAEA) を使用した。また、90°Cの C-S-H ゲルの平衡定数は、4.4.2 と同様に計算し、使用した。バッチ浸漬実験の液相から計算した飽和指数を図 4.4.3-5 に示す。実験期間中（45 日間）に-1 を超えれば、沈殿生成する可能性がある鉱物とした。結果として、アナルサイム及び C-S-H ゲル（Ca/Si 比 0.4 から 1.8）が選択された。二次鉱物として選択した C-S-H ゲル及びアナルサイムについては沈殿する速度の知見が乏しいため、次項の解析では瞬時平衡を仮定した。

初生鉱物の 1 種類であるバイオタイトはフロゴパイト（金雲母）、イーストナイト、シデロフィライト、アナイトの 4 つの端成分よりなる固溶体である。ここではその組成及び熱力学データとしてフロゴパイト（金雲母）の値を用いた。

表 4.4.3-2 初生鉱物の溶解速度式における設定値

鉱物	k (溶解速度定数)	A (鉱物比表面積) (m^2/g)	n (定数)
クォーツ (石英, SiO_2)	$10^{-12.0}$ at 90°C	0.70(*1)	-0.2
アルバイト (曹長石, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	$10^{-13.0}$ at 90°C	0.70(*1)	-0.2
アノーサイト (灰長石, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	$10^{-13.2}$ at 90°C	0.70(*1)	-0.2
カリ長石 (KAISi_3O_8)	$10^{-13.0}$ at 90°C	0.70(*1)	-0.2
バイオタイト	$10^{-11.0}$ at 90°C	0.70(*1)	-0.2
マスコバイト (白雲母, $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{H}_2\text{O}_{12}$)	$10^{-13.9}$ at 90°C	0.70(*1)	-0.22

(*1)花崗岩粉碎試料を BET 法で測定した値

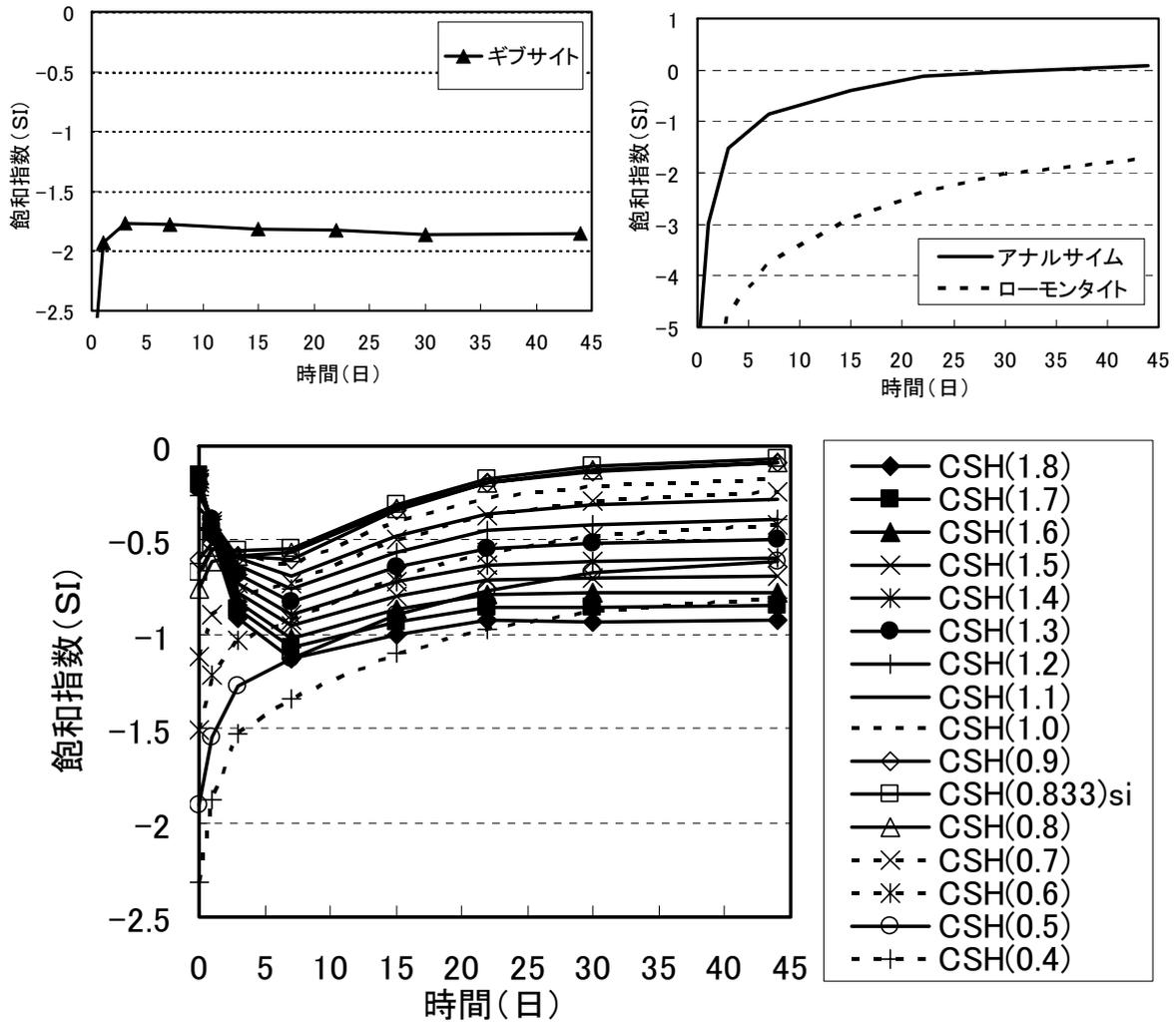


図 4.4.3-5 バッチ浸漬実験の液相から計算した飽和指数

b.解析結果

図 4.4.3-6 に液相濃度の解析結果を示す。解析結果では、Al 濃度は初生鉱物から液相中へ供給され、25 日目からアナルサイムが二次鉱物として沈殿することによって Al 濃度が減少している。図 4.4.3-6 に示すように、解析結果と実験結果を比較してみると、液相中の各元素の濃度はおおそ再現されている。

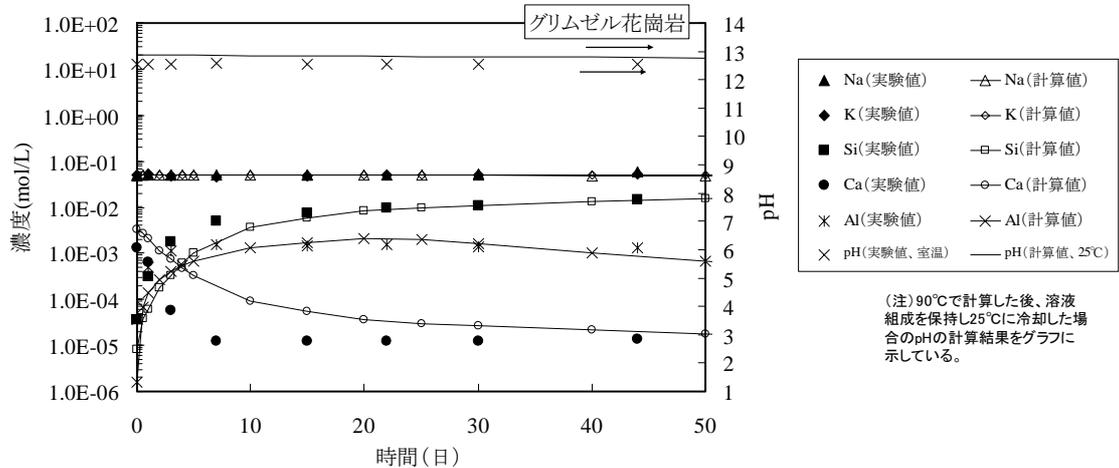


図 4.4.3-6 液相濃度に関するバッチ浸漬実験結果及び解析結果

4.4.4 花崗岩を用いたカラム通水実験と解析

(1)カラム通水実験

a.実験方法

カラム通水実験の体系を図 4.4.4-7 に示す。カラム内には、4.4.3 と同様に粉碎したグリムゼル花崗岩試料（粒径 $250\mu\text{m}$ 以下，比表面積 $0.70\text{m}^2/\text{g}$ ）を充填した。花崗岩粉碎試料は 4.4.2 に示す同様な手順で粒径 $250\mu\text{m}$ 以下に調整した。高アルカリ性溶液通水前に脱イオン水で通水を実施した。その後，表 4.4.4-3 に示す高アルカリ性溶液の通水を開始した。カラムは 90°C の恒温槽内に設置した。通水期間中，1 回/1 日程度の頻度で液相を回収し，液相組成を分析した。

通水完了後のカラム内の固相試料（未反応の花崗岩と二次鉱物）を回収し，この試料をピロリン酸ナトリウムで二次鉱物を溶解（児玉，1995）し，その溶液組成を測定することによって二次沈殿物の量を求めた。実験手順としては，まず，3 日目に目詰まりした 1 本目（上流側）のカラム内の粉碎試料 0.5g ずつを，カラム内の上流側から下流側まで 5 箇所から採取した。採取した粉碎試料を， $\text{pH}10$ のピロリン酸ナトリウム溶液 50mL に入れ回転振とうを 16 時間行った。その後， $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し，その溶液組成濃度を測定した。カラム通水実験に供さなかった花崗岩粉碎試料も同様の条件で溶解を実施し，その溶解量と比較し増加している分が二次的に沈殿した量とした。

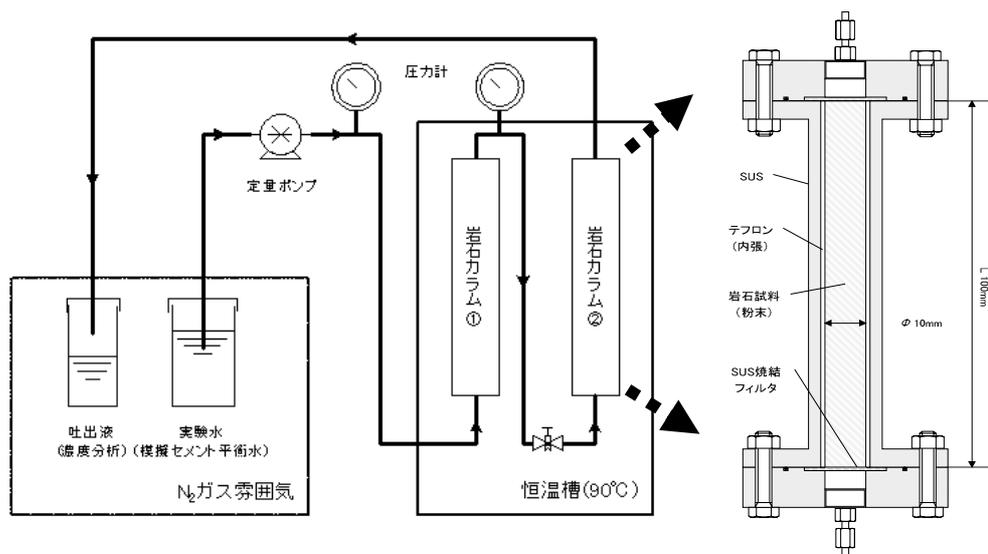


図 4.4.4-7 カラム通水実験の体系

表 4.4.4-3 カラム通水実験においてカラムに注入した液相組成

pH 及び元素	数値
pH	13.1 (室温 15.2°C)
Na	$2.3 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$
K	$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$
Ca	$1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

(注) 本表の数値は，カラム通水実験期間中（約 24 日）の通水用にストックしていた溶液及び室温を，1 回/1 営業日の測定頻度で測定した値の平均値である。

b.実験結果

3日間経過後に1本目のカラムが目詰まりし、通水しなくなった(図4.4.4-8)ため、3日目に1本目のカラムを外し、6日目以降は2本目のカラムのみに通水を実施した。カラム通過後の液相組成の分析結果を図4.4.4-9に示す。

Na濃度及びK濃度とも通水前のNa濃度 $2.3 \times 10^{-2} \text{mol/dm}^3$ 及びK濃度 $2.0 \times 10^{-2} \text{mol/dm}^3$ とほぼ一致している。Si濃度については、カラム内にて花崗岩が溶解し、液相中にSiが供給されるため、通水速度が小さくなると液相と固相の接触時間が長くなり、より多くのSiが液相中に供給されると考えられる。実験においても通水速度が小さい場合に液相中のSi濃度が上昇している傾向である。Ca濃度は、通水速度が小さい場合に減少する傾向が見られる。グリムゼル花崗岩のバッチ浸漬実験結果(図4.4.3-6)では固相と液相の接触時間が経過するにつれ、Ca濃度は徐々に減少している。この結果から類推すると、通水速度が小さい場合にはカラム内での固相と液相の接触時間が長くなり、Caの沈殿がカラム内で多く発生して、カラムから排出された液相中のCa濃度が低くなるものと推測される。Al濃度は通水速度が減少すると、カラムから排出される溶液中のAl濃度が減少する傾向にある。通水前の溶液中にはAlは存在せず、カラム内においてAlを含む初生鉱物の溶解によって液相中へAlが放出される。仮説として、通水速度が小さくなると、カラム内においてより多くのSi及びAlが液相中へ放出され、Si及びAlを含む沈殿物の飽和濃度に達して、AlはSiとともに沈殿し、結果として排出溶液のAl濃度が減少することが考えられる。

3日後に通水が停止したときに岩石カラム①を回収し、ピロリン酸ナトリウムによる溶解を実施した結果、溶解量が増加した成分はSi、Ca及びAlであった。3種類ともカラム内の上流側ほど沈殿量が多い傾向であった(図4.4.4-10の左図)。また、図4.4.4-10の右図では、Si及びCaの全量を使用してCa/Si比を算出しその傾向を確認した結果、カラム内の上流側ほどCa/Si比が高い傾向となった。

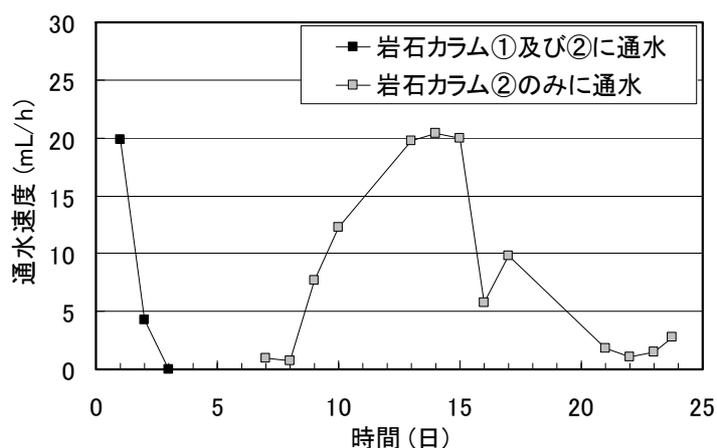


図4.4.4-8 カラムへの通水速度

(2)流れ場における化学反応モデルと適用性

a.モデル化

地球化学計算コード Phreeqc を使用し、1次元のメッシュモデルを作成した。初期の3日間は、2本のカラムを連結させた状態として、1本のカラムを20メッシュに分割し、合計40メッシュの1次元モデルを作成した。

解析においても実験と同様に、3日目までは2本のカラムに通水させ、3日時点の2本目のカラム内の二次鉱物の沈殿状態とカラム内の間隙中の溶液組成を6日目の初期の状態とし、6日目以降には2本目のカラムのみに高アルカリ性溶液を通水した。

解析には4.4.3のバッチ浸漬実験で適用性を確認した初生鉱物の溶解速度式及び二次鉱物種を使用する。また、実験温度90°C、カラムの通水量(図4.4.4-8)及びカラムに通水する溶液組成(表4.4.4-3)を解析の入力値とした。カラム内の間隙率は充填量及び花崗岩の密度(2.6g/cm^3 , 地学団体研究会(1981))から計算し、0.31とした。

b. 流れ場における化学反応モデルの適用性

通水による液相組成の解析結果を図 4.4.4-9 に示す。

解析では、カラム通過後の Na 濃度及び K 濃度の実験期間中の平均値はそれぞれ $2.3 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ 及び $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ であり、これらの値は通水前の溶液組成に一致している。Si 濃度については、通水速度が小さくなると、排出溶液中の濃度は上昇する傾向にあり、実験で観察された、カラム内での固相と液相の接触時間が長くなり Si 濃度が上昇する傾向を再現できた。また、Ca 濃度は通水速度が小さくなると、排出溶液中の濃度は減少する傾向にある。通水速度が減少すると前述のように、液相中の Si 濃度が上昇するため、液相からより多くの Ca が C-S-H ゲルとして沈殿しているためであり、例えば通水速度 $0.7 \text{ mm}^3/\text{hour}$ で 23 時間の通水時（8 日目から 9 日目）には通水する液相 1 mm^3 当たりカラム内に $4.7 \times 10^6 \text{ mol}$ の Ca が沈殿しており、通水速度が $20.3 \text{ mm}^3/\text{hour}$ の 23 時間の通水時（14 日目から 15 日目）には通水する液相 1 mm^3 当たり $3.1 \times 10^7 \text{ mol}$ の Ca が沈殿する計算結果となった。この傾向も実験結果と一致した。Al 濃度については、通水速度が小さい場合は、カラム内での液相と固相の接触時間がより長くなって、Al 濃度が上昇する計算結果となった。これは、通水する溶液には Al は含まれないので、カラム内の初生鉱物の溶解に伴って放出されたものである。例えば、通水速度 $0.7 \text{ mm}^3/\text{hour}$ の 23 時間の通水期間中（8 日目から 9 日目）に初生鉱物から放出された Al の量は通水する液相 1 mm^3 当たり $1.3 \times 10^8 \text{ mol}$ であり、また、通水速度が $20.3 \text{ mm}^3/\text{hour}$ の 23 時間の通水期間中（14 日目から 15 日目）では通水する液相 1 mL 当たり $3.0 \times 10^{-11} \text{ mol}$ という計算結果であった。通水速度が減少すると Al 濃度が増加するという傾向は、実験結果と一致しなかった。

3 日後に回収した岩石カラム①における各メッシュにおいては Ca/Si 比 0.9 から 1.2 の C-S-H ゲルが沈殿するという計算結果だった。実験と同じく、実験後の固相試料 0.5g 中に含まれる C-S-H ゲルの沈殿量に含まれる Ca 量及び Si 量をモル量として算出した。解析で沈殿した Ca 及び Si は、カラム内の上流側ほど多くの量が沈殿していた（図 4.4.4-10 の左図）。また、その Ca/Si 比を図 4.4.4-10 の右図に示す。上流側ほど高い Ca/Si 比という計算結果だった。

実験結果と解析結果のカラム通過後の液相組成を比較すると、おおよそ一致している。ただし、実験において、Al 濃度は、通水速度が小さいときに減少するが、解析では増加する。実験で減少する理由は、初生鉱物から液相中へ放出された Al が Si とともに再沈殿していると推測される。解析では Al を含む二次鉱物種類としてアナルサイムを設定しているが、沈殿の量が少なく、液相中の Al 濃度を減少させる効果が小さい点が再現性に劣る要因と思われる。

沈殿物の組成を比較すると、両者とも Ca 及び Si が沈殿しており、カラム内に広く沈殿している傾向は一致している（図 4.4.4-10 の左図）。しかし、実験ではカラム入口付近で沈殿物中に検出される Al が、解析では沈殿していない。また、実験のほうが、より上流側に Ca 及び Si が多く沈殿している傾向がある。今回用いた熱力学データベース（990900c1.tdb）では Al を含んだ CASH 系鉱物の熱力学データが乏しく、二次鉱物として CASH 系鉱物を考慮していない。今後は CASH 系鉱物を含めた熱力学データを新たに整備し、それらを本カラム通水実験に適用する検討が必要と思われる。また、実験及びシミュレーションともに上流側ほど Ca/Si 比が高い傾向があるが（図 4.4.4-10 の右図）、実験の Ca/Si 比のほうが小さい結果となった。実験の Ca/Si 比はすべての Ca 及び Si を使用しているのので、C-S-H ゲル以外として沈殿している Si あるいは Ca を合算してしまっている可能性がある。今後は沈殿物を同定する方法を検討する必要がある。

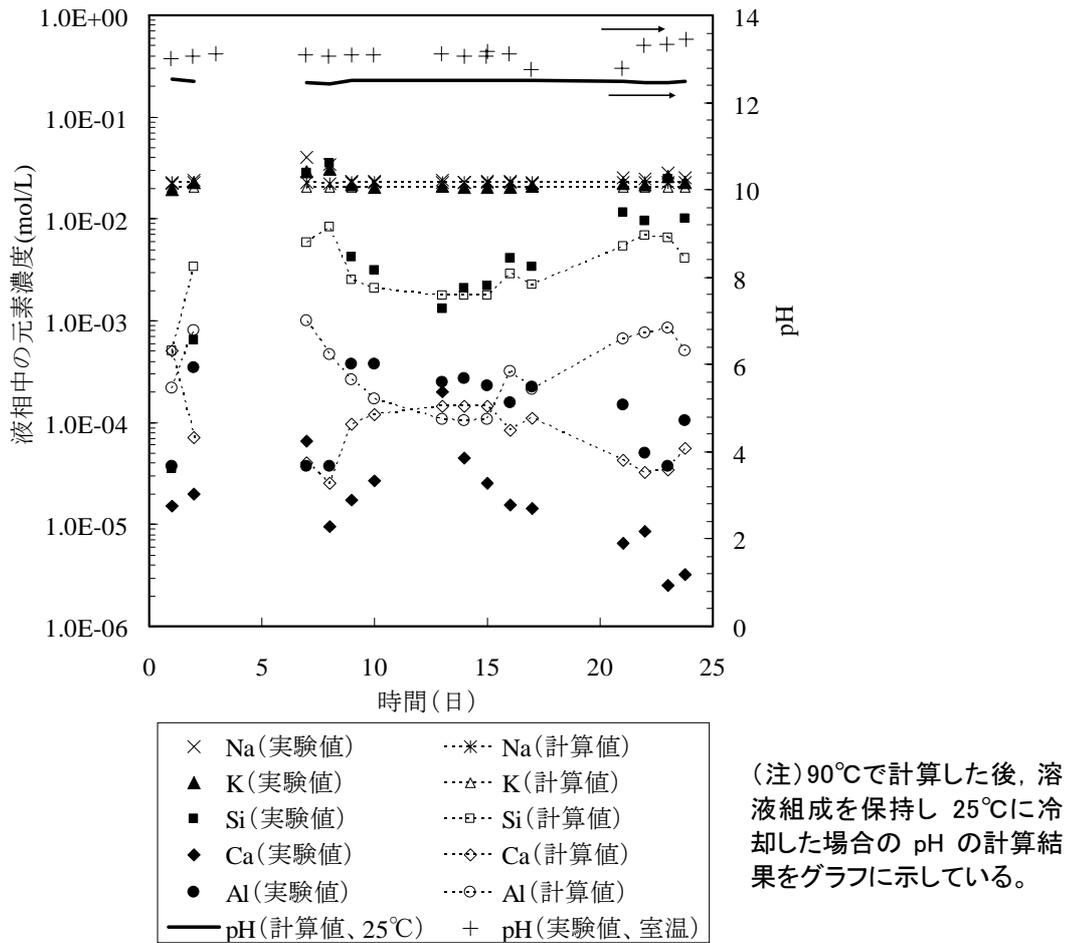


図 4.4.4-9 カラム通水後の液相組成の実験結果と解析結果

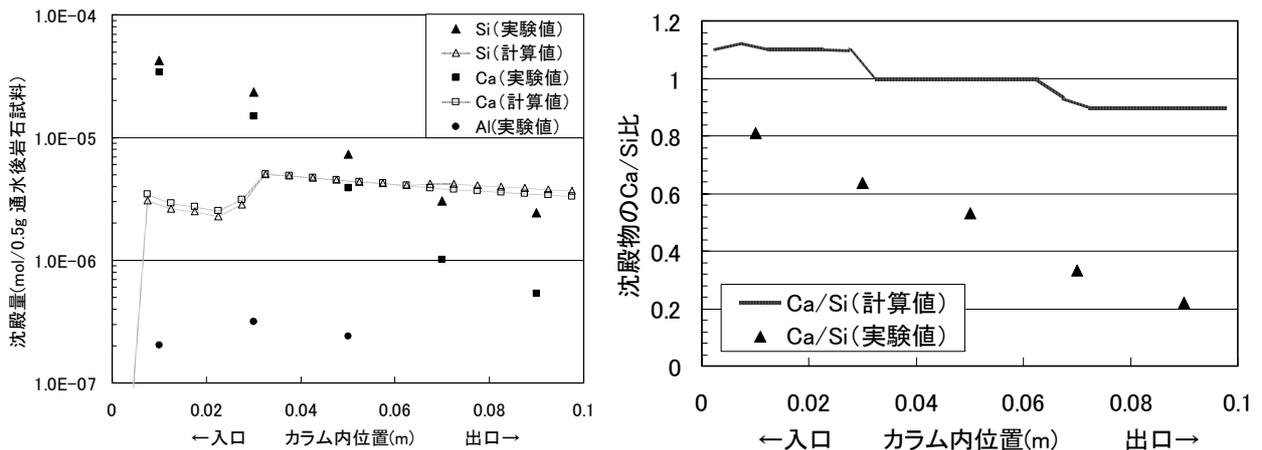


図 4.4.4-10 通水3日後のカラム内沈殿物の実験結果と解析結果

(左図：沈殿物に含まれる元素量の比較、

右図：沈殿物中のすべてのCa及びSiを考慮した場合のCa/Si比の比較)

4.4.5 まとめ及び今後の課題

花崗岩を構成する単一の鉱物を使用したバッチ浸漬実験を行い高アルカリ環境での鉱物毎の溶解速度式を決定し、さらに、複数の鉱物が共存するグリムゼル花崗岩を用いたバッチ浸漬実験により高アルカリ環境での化学反応モデルの適用性を評価した。その結果、グリムゼル花崗岩のバッチ浸漬実験の液相変化はおおよそ再現できた。さらに、流れをともなうカラム通水実験を行い、カラム通過後の液相組成及びカラム内の沈殿物の分布の2点で化学反応物質輸送モデルを評価した。その結果、液相組成についてはほぼ再現できたが、Al濃度と通水速度の関係については、再現することができなかった。さらに、二次的な沈殿物の空間的な分布については、Ca及びSiのカラム内の沈殿の発生は再現できたが、Ca及びSiがカラムの入口付近でより多く沈殿している傾向や二次沈殿物として確認されているAlの沈殿はシミュレーションでは再現できなかった。今後はAlを含んだ鉱物としてCASH系の鉱物の熱力学データを取り入れつつ、二次鉱物の組み合わせを検討することが必要と思われる。

上記に記したような化学反応モデルの精緻化とともに、化学反応に伴う物質輸送パラメータの変化のモデル化を行う必要がある。例えば、流れを伴う環境での室内実験を行い、そこで物質輸送パラメータの変化を含めた実験値の取得を行い、化学反応及び物質輸送パラメータの変化のモデル化に着手することが重要と考えられる。

また、長期の評価には、長期的に生成する可能性がある鉱物を選択し、その可能性がある組み合わせを複数のケースとして用意することが必要である。国内の岩種によって鉱物組成が異なり、地下水組成との組み合わせによっては、生成する鉱物組み合わせが異なる可能性が考えられる。そのために、まず、セメント系材料から浸出する高アルカリ性地下水の岩盤への影響を把握する観点から、国内の幅広い岩種及び地下水組成に概ね対応できるようなシナリオの体系を構築することが重要と思われる。

4.5 硝酸塩影響

4.5.1 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ための研究が、平成 19 年度から上記①～③の内容で資源エネルギー庁の公募事業 (事業名: TRU 廃棄物処分技術: 硝酸塩処理・処分技術高度化開発) として実施されている。その内容については別途報告されている (日本原子力研究開発機構, 2008) ことから、ここでは、これらの研究を支える基盤的な研究について示すこととする。具体的には平成 18 年度に取得した好アルカリ性硝酸還元菌の中で、簡易同定分析の結果 *Bacillus* 属の新種である可能性のあった No.3-2 株 (亀井ほか, 2007) について、その系統学的ならびに菌学的な評価を実施した結果、並びに電子供与体 (酢酸ナトリウム及びセメント混和剤) の資化性について検討した結果について示す。

4.5.2 研究内容

(1) 菌の同定

a. 目的

平成 18 年度に取得した好アルカリ性硝酸還元菌のうち、簡易同定分析の結果 *Bacillus* 属の新種である可能性のあった No.3-2 株について、さらに詳細な同定分析 (系統学的ならびに菌学的な評価) を実施し、菌の新規性を確認することを目的とする。

b. 方法

(a) 16S rDNA 配列分析および分子系統解析

a) 培養条件

表 4.5.2-1 に示す培地を用いて嫌気雰囲気下で 30°C, 5 日間培養を行った。

b) 16S rDNA 解析方法

抽出からサイクルシーケンスまでの操作は次のプロトコールに基づいて実施した。

- ① DNA 抽出 Insta Gene Matrix (BIO RAD)

- | | |
|------------------------|--|
| ② PCR | PrimeSTAR HS DNA Polymerase
(TAKARA BIO INC.) |
| ③ サイクルシーケンス | BigDye Terminator v3.1 Cycle Sequencing Kit
(Applied Biosystems) |
| ④ 使用プライマー (中川ほか, 2001) | 9F, 339F, 785F, 1099F, 536R, 802R, 1242R, 1510R |
| ⑤ シーケンス | ABI PRISM 3100 Genetic Analyzer System
(Applied Biosystems) |
| ⑥ 配列決定 | ChromasPro.1.4 (Technelysium Pty Ltd.) |
| ⑦ 相同性検索 | ソフトウェア アポロン 2.0
データベース アポロン DB-BA3.0
国際塩基配列データベース
(GenBank/DDBJ/EMBL) |
| ⑧ 分子系統解析 | CLUSTAL W (Thompson et al., 1994),
MEGA ver3.1 (Kulmar et al., 2004) |

(b)形態観察および生理・生化学的性状試験

a)培養条件

表 4.5.2-1 に示す培地を用いて嫌気雰囲気下で 30 °C, 48 時間培養を行った。

b)細菌第一段階試験

光学顕微鏡による形態観察及び Barrow et al. (1993) の方法に基づき, カタラーゼ反応, オキシダーゼ反応, グルコースからの酸/ガス産生, グルコースの酸化/発酵 (O/F) について試験を行った。

- ・グラム染色 フェイバーG 「ニッスイ」(日水製薬)
- ・顕微鏡 光学顕微鏡 BX50F4 (オリンパス)

c)細菌第二段階試験

以下のキットを使用した。また, 分類・同定の関連文献に従い, 追加試験を実施した。

- ・使用キット API50CHB (bioMérieux, Lyon, France)

(c)菌体脂肪酸分析

a)培養条件

表 4.5.2-1 に示す培地を用いて嫌気雰囲気下で 30°C, 3 日間培養を行った。

b)操作

脂肪酸抽出法, 測定法の基本的操作は Miller et al. (1982) の方法に準じた Sherlock Microbial Identification System (Version 5.0) (MIDI) の菌体脂肪酸組成分析操作マニュアル (Version 6) に従って実施した。

c)データベース

MIS Standard Libraries の TSBA40 を用いた。

(d)キノン類の分析

細胞膜に存在している, 呼吸鎖に係わる補酵素であるキノン類を同定し, 菌の同定の一助とする。

表 4.5.2-1 培地組成 (Nutrient Broth)

肉エキス	3g
ペプトン	10g
NaCl	5g
寒天	15g
蒸留水	1dm ³
pH10 (NaOH で調整)	

a)培養条件

表 4.5.2-1 に示す培地を用いて嫌気雰囲気下で 30 °C, 2 日間培養を行った。

b)キノンの抽出

Nishijima et al. (1997) の方法に従い、検体を凍結乾燥し、キノン類の抽出を行った。

c)キノン類の測定

ウォーターズ高速液体クロマトグラフ (HPLC system : Waters 600 series ; 日本ウォーターズ) を用いた。

d)混合標準試料

キノン分子種の帰属に用いる標準試料として、以下を用いた。

- ・混合標準試料 (ユビキノン, メナキノン混合標準試料)

Q-6, Q-7, Q-8, Q-9, Q-10 のユビキノン及び MK-6, MK-7, MK-8, MK-9, MK-10 のメナキノンを含む。

e)キノン分子種の帰属

山田・倉石 (1982) の方法に従ってキノン分子種の帰属を行った。

(e)DNA GC 含量分析

a)培養条件

表 4.5.2-1 に示す培地を用いて嫌気雰囲気下で 30°C, 5 日間培養を行った。

b)DNA 抽出・精製

培養菌体から、河村ほか (2000) の方法により DNA を抽出・精製した。

c)HPLC を用いた GC 含量の測定

測定の主な手法は、鈴木ほか (2001) に従った。また、高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いた測定法は Katayama-Fujimura et al. (1984) に基づき行った。HPLC は LC-10 (島津製作所) を使用した。ヌクレアーゼおよび標準ヌクレオチド混合物は DNA-GC Kit (ヤマサ醤油製, 生化学工業販売) を使用した。

c.結果

(a)16S rDNA 配列分析および分子系統解析

BLAST (Altschul et al., 1997) を用いた細菌基準株データベース (アポロン DB-BA3.0) に対する相同性検索の結果, No.3-2 株の 16S rDNA 塩基配列は *Bacillus* 属由来の 16S rDNA に対して高い相同性を示し, 相同率 97.5 % で *B. macyae* JMM-4 株 (Santini et al., 2004) の 16S rDNA に対して最も高い相同性を示した (表 4.5.2-2)。GenBank/DDBJ/EMBL データベースに対する相同性検索においても, No.3-2 株の 16S rDNA 塩基配列は *Bacillus* 属由来の 16S rDNA に対して高い相同性を示したこと (data not shown) より, No.3-2 株は *Bacillus* 属に含まれ, 既知種では *B. macyae* に最も近縁である可能性が示された。

次に *B. macyae* を中心とした *Bacillus* に属するより多くの種の基準株由来の 16S rDNA を用いて分子系統樹を作成した (図 4.5.2-1)。分子系統解析の結果, No.3-2 株の 16S rDNA は, *Bacillus* の 16S rDNA が形成するクラスター内に含まれ, *B. macyae* の 16S rDNA の 16S rDNA と系統枝を形成した。No.3-2 株の系統枝 (分岐) の信頼性を示すブートストラップ値 (Felsenstein et al., 1985) は 69 % と低いものの, その外側に系統枝を形成する *B. arsenicseleantis* の系統枝におけるブートストラップ値は 99 % と高い値を示した。

表 4.5.2-2. アポロン DB-BA BLAST 検索結果
No.3-2 株の塩基配列と上位 20 塩基配列との相同率

登録名	株名	Accession No.	相同率
<i>Bacillus macyae</i>	JMM-4	AY032601	1466/1503 (97.5 %)
<i>Bacillus hwajinpoensis</i>	SW-72	AF541966	1426/1495 (95.4 %)
<i>Bacillus algicola</i>	KMM 3737	AY228462	1437/1513 (95.0 %)
<i>Bacillus pseudofirmus</i>	DSM 8715	X76439	1265/1288 (98.2 %)
<i>Bacillus akibai</i>	1139	AB043858	1268/1294 (98.0 %)
<i>Bacillus hemicellulosilyticus</i>	C-11	AB043846	1262/1293 (97.6 %)
<i>Bacillus okhensis</i>	Kh10-101	DQ026060	1240/1264 (98.1 %)
<i>Bacillus wakoensis</i>	N-1	AB043851	1267/1296 (97.8 %)
<i>Bacillus arseniciselenatis</i>	E1H	AF064705	1458/1534 (95.0 %)
<i>Bacillus krulwichiae</i>	AM31D	AB086897	1266/1299 (97.5 %)
<i>Bacillus alcalophilus</i>	DSM 485	X76436	1255/1289 (97.4 %)
<i>Bacillus pseudocaliphilus</i>	DSM 8725	X76449	1260/1296 (97.2 %)
<i>Bacillus halodurans</i>	DSM 497	AJ302709	1252/1288 (97.2 %)
<i>Bacillus agaradhaerens</i>	DSM8721	X76445	1347/1423 (94.7 %)
<i>Bacillus decolorationis</i>	LMG19507	AJ315075	1245/1288 (96.7 %)
<i>Bacillus acidicola</i>	105-2	AF547209	1247/1290 (96.7 %)
<i>Bacillus Vedderi</i>	JaH	Z48306	1382/1479 (93.4 %)
<i>Bacillus okuhidensis</i>	GTC854	AB047684	1241/1284 (96.7 %)
<i>Bacillus taeanensis</i>	BH030017	AY603978	1211/1250 (96.9 %)
<i>Bacillus aquimaris</i>	TF-12	AF483625	1239/1288 (96.2 %)

(b)形態観察および生理・生化学的性状試験

形態観察の結果を図 4.5.2-2 および表 4.5.2-3 に、生理・生化学的性状試験結果を同じく表 4.5.2-3 に示す。No.3-2 株は運動性を有するグラム陰性桿菌で、嫌気及び高 pH 条件下で成育し、カタラーゼ反応は陽性、オキシダーゼ反応は陰性を示した。第二段階試験として実施した API 試験では、D-アラビノース、ズルシトール、N-アセチルグルコサミン及び 5-ケトグルコン酸を発酵し、その他の炭水化物を発酵しなかった。グルコースは発酵しなかったため、酸/ガス産生及び O/F テストは実施しなかった。また、生化学試験結果より、硝酸塩を還元することが確認された。

(c)菌体脂肪酸分析

分析結果を表 4.5.2-3 に示す。主要な脂肪酸として C16:0 (33.93%)、Sum In Feature 3 (27.18%)、C18:0 (8.36%) が認められた。MIDI データベースとの照合の結果、本組成と類似した脂肪酸組成を有する菌種は検索されなかった。

(d)キノン類の分析

混合標準試料と検体キノン試料のリテンションタイムの比較を行い、検体に含まれるキノン類を特定した。その結果、No.3-2 のキノン系はメナキノン MK-7 であると考えられた (表 4.5.2-3)。

(e)DNA GC 含量分析

合計 3 回の計測による検体と標準ヌクレオチド混合物の各ピーク面積及びその比率から算出した結果、No.3-2 株の GC 含量は 36.9% であった (表 4.5.2-3)。

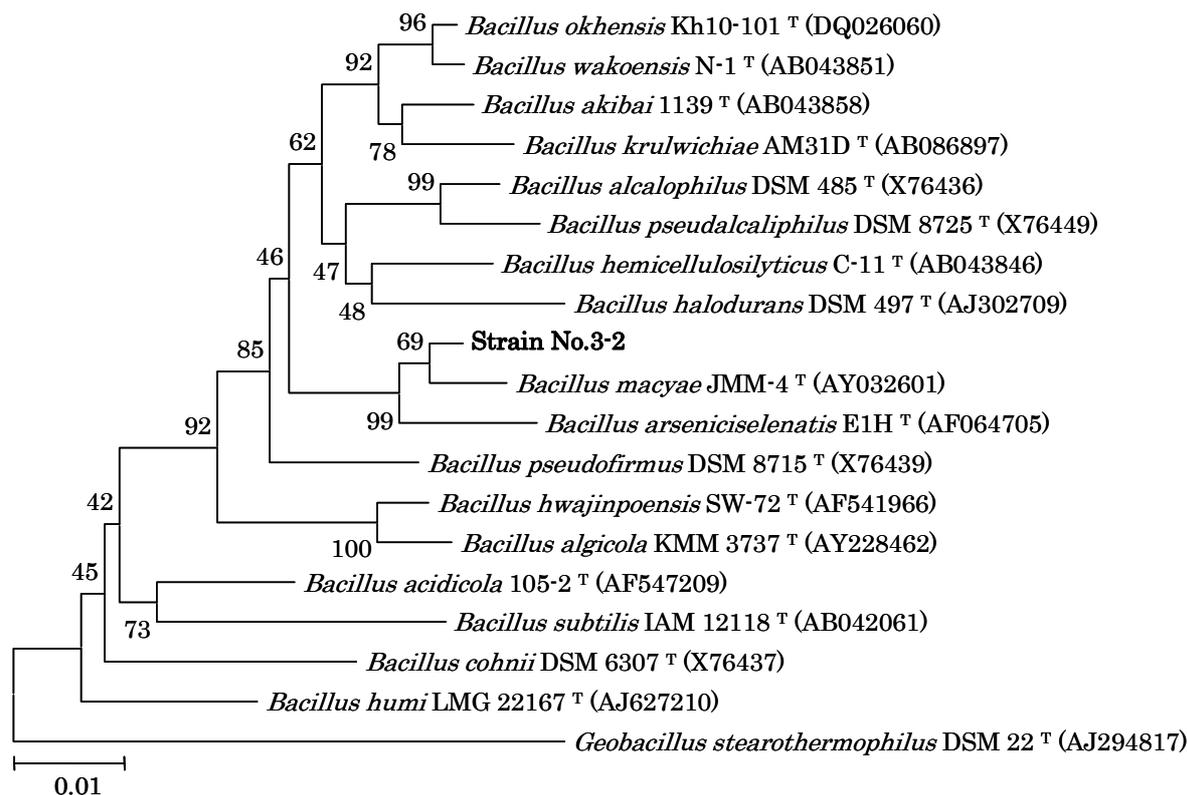


図4.5.2-1 16S rDNAをもちいた分子系統樹

枝の分岐付近の数字はブートストラップ値、左下の線はスケールバーを示す。
株名の末尾のTはその種の基準株 (Type strain) であることを示す。

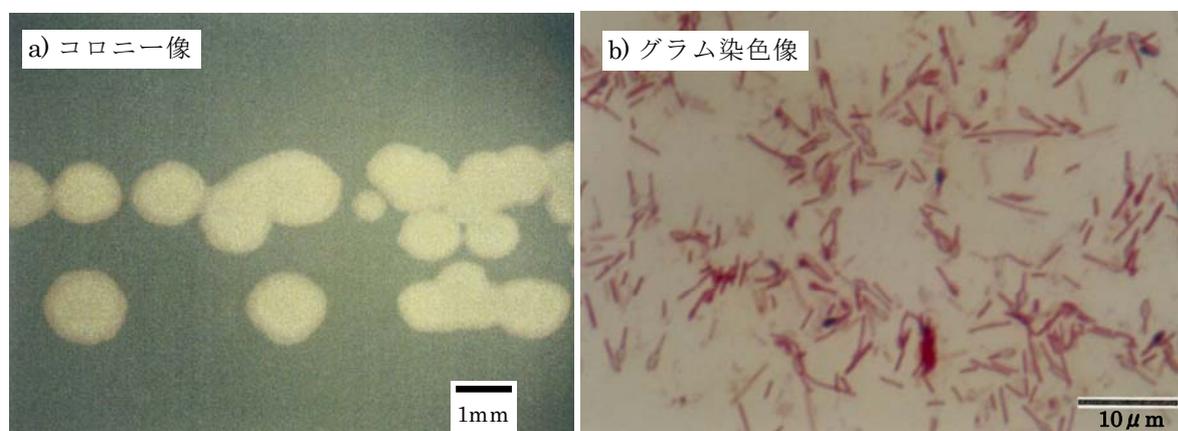


図 4.5.2-2 No.3-2 株の形態観察結果

d. 考察

16S rDNA 配列分析および分子系統解析の結果、No.3-2 株は既知種では *B. macyae* に最も近縁であり、次いで *B. arseniciselenatis* に近縁であると考えられた。しかし、No.3-2 株とこれらの2種の菌の16S rDNA は完全には一致しておらず、分子系統樹の系統枝からはNo.3-2 株がこれらの2種の菌のどちらかと同種である可能性は低いと推察された。

また、菌体脂肪酸分析の結果、*Bacillus* 属において菌体主要脂肪酸として C15:0 ISO 及び C15:0 ANTEISO を保持することが特徴とされている (Priest et al., 1988, Nielsen et al., 1995, Heyrman et

al., 2004, and 2005) が, No.3-2 株では C15:0 ISO 及び C15:0 ANTEISO の保持率はそれぞれ 5.25%, 8.11%と低く, *Bacillus* 属の典型的な脂肪酸組成の特徴とは一致しなかった (主要脂肪酸として C16:0 C16 (33.93%) 及び Sum In Feature 3 (27.18%) を保持している)。

細胞膜に存在している呼吸鎖に係わる補酵素であるキノンは, メナキノン系の MK-7 を有しているという結果が得られた。また, DNA の GC 含量は 36.9%であった。一般にグラム陰性菌の多くはユビキノンを, グラム陽性菌はメナキノンを有しているといわれている (堀越ほか, 1993) が, GC 含量が低い (50%以下) 属では, グラム陰性菌でもメナキノンを有している例があるとの報告もある (Collins et al., 1981)。したがって, No.3-2 がグラム陰性菌であるにも関わらず, メナキノン系の MK-7 を有しているという結果は特に既往の知見と矛盾しない。さらに好アルカリ性 *Bacillus* 属の細菌では, GC 含量が 40%程度で MK-7 を有しているとの報告 (堀越ほか, 1993) もあり, 今回の No.3-2 の同定結果は, これらの報告によく合致しているといえる。

以上の結果を総合すると, No.3-2 株は好アルカリ性 *Bacillus* 属の新種であると結論される。

表 4.5.2-3 No.3-2 株の形態観察及び生理・生化学的性状試験結果

培養温度	30 °C	
培養pH	10	
細胞形態	桿菌 (0.8-0.9×2.0-4.0 μm)	
グラム染色	-	
胞子	+	
運動性	+	
コロニー形態	培地: 標準寒天培地 培養時間: 48 hr 直径: 1.0-2.0 mm 色調: クリーム色 形: 円形 隆起状態: レンズ状 周縁: 全縁 表面の形状など: スムーズ 透明度: 不透明 粘調度: バター様	
培養温度	37 °C	+
	45 °C	-
カタラーゼ	+	
オキシダーゼ	-	
硝酸塩還元能	+	
発酵可能な糖質	D-アラビノース ズルントール N-アセチルグルコサミン 5-ケトグルコン酸	
酸/ガス産生 (グルコース)	NT	
O/Fテスト (グルコース)	NT	
主要脂肪酸 (括弧内は含有量)	Sum In Feature 3 (27.2 %) 16:0 (33.9 %) 18:0 (8.4 %)	
キノン	MK-7	
GC含量	36.9 %	

+ : 陽性
- : 陰性
NT : Not Tested

(2)電子供与体の利用可能性評価試験

a.目的

昨年度の検討では, No.3-2 株は, 電子供与体として酢酸ナトリウム (CH₃COONa · 3H₂O) の他にセメント混和剤も利用できる可能性があった (亀井ほか, 2007)。これらの資化性に関する詳細な調査を目的として以下の検討を実施した。

b.方法

(a)電子供与体濃度の影響

a)培養

表 4.5.2-4 に示す培地組成に電子供与体として酢酸ナトリウムを濃度を変えて添加し、嫌気条件下、30℃で所定日数培養した。

b)方法

所定日数後、培地中の亜硝酸濃度を下記の比色法で測定した。

c)亜硝酸生成の確認

培養液 $1 \times 10^4 \text{dm}^3$ に 1%スルファニル酸溶液 $2 \times 10^{-4} \text{dm}^3$ を加えてよく攪拌し、3分間放置した。その後、0.1%N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩水溶液 $2 \times 10^{-4} \text{dm}^3$ を加え 20分間放置した後に蒸留水 $2 \times 10^{-2} \text{dm}^3$ を加えてよく攪拌し、540nmの吸光度を測定した。別途作成した検量線より、亜硝酸濃度を計算で求めた。

表 4.5.2-4 電子供与体検討用培地組成

NaNO ₃ (100 mmol/dm ³)	8.5 g
K ₂ HPO ₄	1 g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	1 g
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.1 g
酵母エキス	0.1 g
ポリペプトン	1 g
電子供与体	所定量
Na ₂ CO ₃	10 g
蒸留水	1 dm ³
pH	約10

(b)セメント混和剤の影響

a)培養

表 4.5.2-4 に示す培地組成に電子供与体としてセメント混和剤を濃度を変えて添加し、嫌気条件下、30℃で所定日数培養した。

b)方法

所定日数後、培地中の亜硝酸濃度を上記の比色法で測定した。

c)セメント混和剤

マイティ 150 (花王株)、レオビルド SP8LS (BASF ポゾリス株) を等量混合して使用した。

c.結果

(a)電子供与体濃度の影響

結果を図 4.5.2-3 に示す。試験開始 1 週間後、硝酸の還元によって培地中に生じた亜硝酸濃度と酢酸ナトリウム濃度の間には明らかな相関は認められず、かつ、酢酸ナトリウムを添加しない条件においても硝酸の還元が認められた。このことは、No.3-2 株は酢酸ナトリウムを電子供与体として利用していない可能性を示唆している。従って、酢酸ナトリウム以外で培地中に添加している有機物である酵母エキスとポリペプトンの添加濃度を所定量の 1/10 として同様な実験を行った。その結果、図 4.5.2-3 に示すように、酢酸ナトリウムの有無に関わらず硝酸の還元は認められなくなった。

(b)セメント混和剤の影響

セメント混和剤は 2 種類を等重量ずつ混合したものを添加した。試験結果を図 4.5.2-4 に示す。試験開始 1 週間後、セメント混和剤を添加した試験系では、硝酸の還元は認められなかった。セメント混和剤を添加しない試験系では硝酸の還元が認められていることより、セメント混和剤の添加によってこの現象が起きたと推測される。有機物 (酵母エキスとポリペプトン) の添加濃度を 1/10 に低下させて行った同様な実験結果では、セメント混和剤の有無に関わらず、硝酸の還元

は認められていない (図 4.5.2-4)。これらの結果より、セメント混和剤は電子供与体として使用されていないだけでなく、むしろ硝酸イオン還元を阻害すると考えられる。

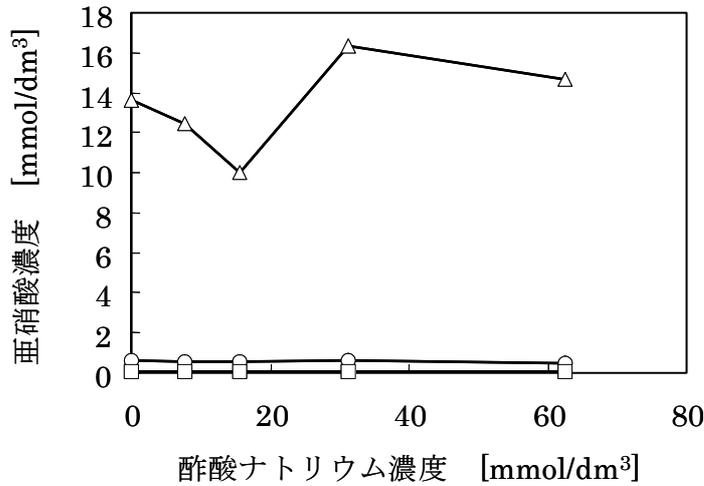


図 4.5.2-3 酢酸ナトリウムの濃度依存性確認試験結果

試験条件

pH10, 初発硝酸濃度 100mmol/dm³, 温度 25°C, アルゴン雰囲気 (O₂<1ppm)

シンボル △ 酵母エキス 0.1g/dm³, ポリペプトン 1.0g/dm³ (培養 7 日間)

○ 酵母エキス 0.01g/dm³, ポリペプトン 0.1g/dm³ (培養 7 日間)

□ 酵母エキス 0.01g/dm³, ポリペプトン 0.1g/dm³ (培養 14 日間)

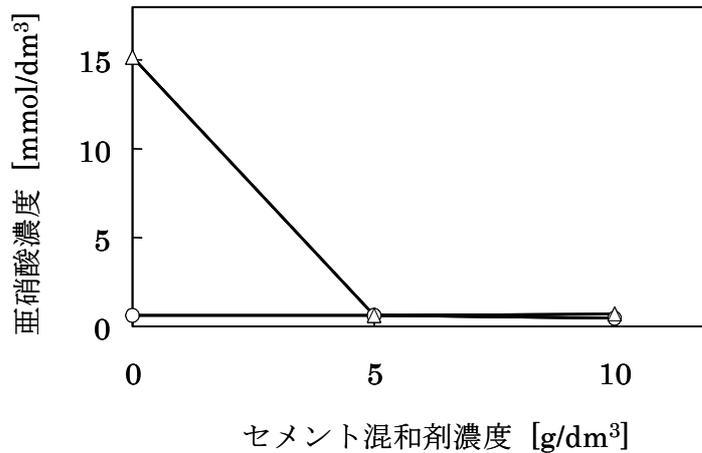


図 4.5.2-4 セメント混和剤利用性確認試験結果

試験条件

pH10, 初発硝酸濃度 100mmol/dm³, 温度 25°C, アルゴン雰囲気 (O₂<1ppm)

培養期間 7 日間, セメント混和剤マイティ 150 (花王株),

レオビルド 25 (BASF ポゾリス株) 2 種類を等量混合して添加した。

シンボル △ 酵母エキス 0.1g/dm³, ポリペプトン 1.0g/dm³

○ 酵母エキス 0.01g/dm³, ポリペプトン 0.1g/dm³

d. 考察

今回の試験より、No.3-2 株は、電子供与体として酢酸ナトリウムを利用しておらず、培地中に添加したその他の有機物 (酵母エキスおよびポリペプトン) を利用していることがわかった。また、セメント混和剤添加試験より、No.3-2 株にとっては、セメント混和剤はむしろ硝酸還元を阻害因子となっていることが明らかになった。

4.5.3 まとめと今後の課題

本研究の成果をまとめると以下の通りである。

(1)菌の同定

16S rDNA 配列分析および分子系統解析, 形態観察および生理・生化学的性状試験, 菌体脂肪酸分析, キノン類の分析, DNA の GC 含量分析を実施し, これらの結果を総合的に評価した結果, No.3-2 株は好アルカリ性 *Bacillus* 属の新種であると結論された。

(2)電子供与体の資化性評価試験

(a)電子供与体

No.3-2 株は, 電子供与体として酢酸ナトリウムを利用しておらず, 培地中に添加したその他の有機物 (酵母エキスおよびポリペプトン) を利用していることがわかった。

(b)セメント混和剤

No.3-2 株はセメント混和剤を電子供与体として利用できず, むしろ硝酸イオン還元 of 阻害因子となっていることがわかった。

今後の課題は, 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ならびに特性把握である。具体的には, 今回自然環境から分離した好アルカリ性硝酸塩還元菌あるいは, 新たに自然界より分離した菌を用いて, 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を行う。また, 得られたデータを評価モデルの改良に反映する。

4.6 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の評価を行うにあたっては、シナリオ解析、核種移行評価及び生物圏評価を実施し、不確実性を考慮して処分システムの総合的な安全評価解析を行う必要がある。

平成 19 年度においては、今後の我が国における評価の参考とするため、諸外国（フランス及びスイス）における上記各評価方法について調査・整理を行った。また、不確実性に対する処分システムの頑健性を確認するために TRU-2 で実施した代替ケースの解析を対象核種すべてに対して行い、TRU-2 の評価の信頼性を向上させた。

4.6.1 諸外国における性能評価事例の調査・整理

諸外国において原子力政策は異なるため、放射性廃棄物の分類や管理の方法は様々である。しかし、長寿命の放射性核種を含む放射性廃棄物の処分方法については、地層処分が検討されており、その評価の考え方には共通点も多く、わが国の地層処分研究の参考になる。地層処分を検討している国として、フランス (Andra, 2005a; 2005b)、スイス (Nagra, 2002a)、スウェーデン (Svensk Kärnbränslehantering AB, 2006)、アメリカ (U.S. Department of Energy, 2002) 及びフィンランド (Smith et al., 2007) などがあり、処分システムの性能評価報告書が出版されている。また、原子力環境整備促進・資金管理センターにおいても諸外国の状況が一部調査されている (原子力環境整備促進・資金管理センター, 2007; 2008)。今後のわが国における評価の参考にすることを目的として、TRU-2 の内容と対比させつつ、上記のうちフランス及びスイスにおける性能評価の特徴について調査・整理を行った。さらに、TRU-2 において線量を支配する I-129 の移行パラメータについて比較を行った。

(1) フランスの性能評価の特徴

フランスにおいては、Andra (Andra, 2005a; 2005b) が 2005 年に粘土及び花崗岩の母岩を想定した地層処分の性能評価を行っている。TRU-2 におけるレファレンスケースと容易に比較できるように、花崗岩 (Andra, 2005b) における評価の特徴を以下にまとめる。

性能評価のレファレンスシナリオ (SEN; Normal Evolution Scenario) では、廃棄体から浸出した核種はまずセメント系充填材中を移行し、処分坑道内に設けられたプラグ (粘土及びコンクリートの支保から成る) を拡散移動する。その後、核種は水平坑道内の埋め戻し材 (ベントナイト及び破碎された花崗岩) 中を移流・分散により移動し、掘削影響領域を通じて周辺岩盤へ侵入する。周辺岩盤は花崗岩の亀裂性媒体で、核種は亀裂中を主に移流によって移動する。また、マトリクス拡散も考慮される。周辺岩盤を移動した核種は、長さ数百 m～数 km の断層中を移行するものとされている。花崗岩の母岩を想定した性能評価では、生物圏評価は行われていない。

フランスで地層処分の対象となる廃棄物のうち、カテゴリ B に属する B5.2 廃棄物及び B2 廃棄物が、わが国の TRU 廃棄物におけるグループ 2 及びグループ 3 に相当する。B5.2 廃棄物は、加圧水型原子炉の使用済燃料の再処理によって発生する燃料集合体中のハル・エンドピースであり、B2 廃棄物は再処理過程の放射性廃液の化学処理により生じるスラッジ廃棄物を乾燥させた後にアスファルト固化したものである。これらの廃棄物の発熱性は高レベル放射性廃棄物と比較して小さいため、集積して処分することが検討されている。

処分システムの構成は我が国のものと類似しているが、B5.2 廃棄物であっても緩衝材の設置は考慮されていない。廃棄物からの核種浸出率は、B5.2 廃棄物の放射化生成物では金属の腐食速度と調和的であり、B2 廃棄物ではアスファルト固化体の劣化モデルが開発されており (Colonbo 3 モデル: Andra, 2005c)、このモデルに基づく核種の浸出率が設定されている。

花崗岩の処分サイトとしては3つのサイトモデル (M1, M2, M3) が提案されており、広域の地下水の水力条件については多孔質媒体 (Continuous Porous Media) を、処分場近傍の水力条件については亀裂ネットワークモデル (Discrete Fracture Network) を用いた評価が行われている。

I-129 の移行パラメータについて付言すると、B5.2 廃棄物では廃棄体パッケージのセメント系充填材に 10,000 年間 2×10^{-13} m/s の低透水性、 2×10^{-13} m²/s の低拡散性が考慮されている。また、B2 廃棄物については、アスファルトの放射線分解によってガスが発生するため、B5.2 廃棄物のように充填材の低透水性及び低拡散性を見込んでいないが、固化体からの核種の浸出モデルが考慮されていることが特徴的である。溶存化学種が陰イオンの放射性元素については、花崗岩においても陰イオン排除を考慮した間隙率及び拡散係数が考慮されており、わが国の評価 (TRU-2) の設定と異なっている。

(2) スイスの性能評価の特徴

スイスにおいては、Nagra が 2002 年に粘土 (Opalinus clay) の母岩を想定した地層処分の性能評価を行っている (Nagra, 2002a ; 2002b)。

性能評価のレファレンスシナリオとしては、廃棄体から浸出した核種がセメント系充填材中を移行し、掘削影響領域を通じてオパリナス粘土へ侵入する。オパリナス粘土層を拡散移動した核種は Malm 帯水層に入った後、生物圏へ瞬時に放出される。オパリナス粘土層と Malm 帯水層の間には、低透水性の地層 (confining unit) も存在するが、そのバリア性能は保守的に無視されている。

スイスで地層処分の対象となる廃棄物のうち、長寿命中レベル廃棄物 (ILW) が、我が国の TRU 廃棄物に相当する。ILW には、使用済燃料の再処理 (フランス及びイギリスに委託) によって発生するもの以外に、原子力発電所の解体や医療・産業・研究分野から発生するものも含まれる。

スイスでは、高レベル放射性廃棄物と ILW の併置処分が検討されている。TRU 廃棄物と同様、ILW はその内容物に応じて、異なる容器に収納される。特に、WA-COG-2 (フランスにて発生するアスファルト固化体の B2 廃棄物に対応) と称される廃棄物は、硝酸塩と種々のキレート剤を含んでいるため、他の廃棄物とは異なる処分坑道 (ILW-2) に定置される。母岩の候補としては、オパリナス粘土が有望である。オパリナス粘土の透水性は極めて低いため、核種の移行は拡散支配である。ILW の処分坑道 (ILW-1 と ILW-2 の 2 本) に、緩衝材は設置されない。

オパリナス粘土層の上下には、それぞれ帯水層が存在する。これらの帯水層間の水頭差によって、動水勾配が算出される。すなわち、オパリナス粘土中の地下水流れは、鉛直上向きである。また、オパリナス粘土の透水係数は $10^{-14} \sim 10^{-13}$ m/s の範囲をとる。

フランスと同様、陰イオン核種である I-129, Cl-36, Se-79 は、オパリナス粘土中を移行する際、陰イオン排除の影響を受ける。また、オパリナス粘土は均質な多孔質媒体として扱われている。生物圏の評価も行われており、線量評価の結果、ILW の支配核種は I-129, C-14 (有機)、Cl-36 となっている。また、最大線量は 4.3×10^{-6} mSv/y である。

I-129 の移行パラメータに着目すると、固化体からの核種の浸出は、瞬時として扱っているが、処分施設への地下水の再飽和、セメントやアスファルト固化体の核種の固定化機能などを考慮して、I-129 などの核種の浸出開始時期は 100 年と設定されている。上述したように母岩は粘土で、非常に低い透水係数 (TRU-2 における緩衝材の透水係数 (2×10^{-11} m/s) よりも小さい) であることが特徴的である。生物圏については、現在の生活様式を仮定し、野菜、穀物、果物及び乳製品などの摂取ならびに井戸水の飲用をレファレンスケースとして設定している。

(3)フランス及びスイスの性能評価における I-129 の移行パラメータ

上述した両国の性能評価に関して、I-129 の移行パラメータを整理し、TRU-2 のレファレンスケースにおける設定値と比較する。表 4.6-1 の t は、処分施設閉鎖後の経過時間 (y) を表す。また Gr は、TRU-2 における廃棄体グループを意味する。わが国では、再処理工場のオフガスの処理において、I-129 をフィルタで取り除くため、I-129 を多量に含む廃棄物 (Gr1: 廃ヨウ素吸着剤) が存在する。また、フランス及びスイスともに廃棄体やセメント系充填材に対し、一定期間の物理的な閉じ込め性能を考慮している。さらに、スイスについては、非常に低透水性の母岩を処分サイトの候補としており、これはフランスにおける粘土を母岩とした処分についても同様である。生物圏評価では、スイスは井戸水を利用したシナリオを想定しており、その線量換算係数は TRU-2 の河川水を利用したシナリオよりも 2 桁高い設定となっている。

表 4.6-1 フランス、スイス及び日本の性能評価における I-129 の移行パラメータの比較

領域	パラメータ	単位	フランス		スイス	日本 (TRU-2)
			B5.2 廃棄物	B2 廃棄物	ILW	TRU 廃棄物
廃棄体及び容器	インベントリ	Bq	4.8E+10	5.8E+10	ILW-1 坑道: 4.3E+10 ILW-2 坑道: 3.8E+09	Gr1:5.1E+13 Gr2:1.7E+11 Gr3:1.0E+12 Gr4:3.0E+10
	核種浸出モデル	—	腐食による調和溶解 (放射化生成物のみ)	浸出率モデル (Colombo 3)	瞬時放出	Gr1, Gr3, Gr4: 瞬時放出 Gr2: 腐食による調和溶解 (放射化生成物のみ)
	核種閉じ込め期間	y	0		100	0
セメント系充填材	透水係数	m/s	$t \leq 10^4$: 2.0E-13 $t > 10^4$: 1.0E-08	1.0E-08	記載なし	4.0E-06
	実効拡散係数	m ² /s	$t \leq 10^4$: 2.0E-13 $t > 10^4$: 6.0E-10	6.0E-10		8.0E-10
	間隙率	—	$t \leq 10^4$: 0.1 $t > 10^4$: 0.3	0.3	0.3	0.19
	収着分配係数	m ³ /kg	0.001			Gr1: 0.000125, Gr3: 0 Gr2, Gr4: 0.00125
	溶解度	mol/m ³	可溶性			
緩衝材	設置の有無	—	無			Gr1, Gr2: 有 Gr3, Gr4: 無
母岩	岩種	—	花崗岩		オパリナス粘土	花崗岩
	動水勾配	—	$10^{-3} \sim 10^{-2}$		1.0	0.01
	実効拡散係数	m ² /s	サイトモデル M1: 2.0E-14 サイトモデル M2: 1.0E-13		1.0E-12	3.0E-12
	間隙率	—	サイトモデル M1: 0.006 サイトモデル M2: 0.015		0.06	0.02
	収着分配係数	m ³ /kg	0			Gr1, Gr2, Gr4: 1.0E-04 Gr3: 0
	マトリクス拡散深さ	m	サイトモデル M1: 0.2 サイトモデル M2: 10		多孔質媒体モデルのため考慮せず	0.1
生物圏	線量換算係数	(Sv/y)/ (Bq/y)	生物圏の評価は行われていない		2.5E-13	3.2E-15

4.6.2 代替ケースの解析

TRU-2 では、地下水シナリオの不確実性や地下水シナリオのモデル/パラメータの不確実性を考慮し、レファレンスケース以外に 8 つの代替ケースが設定されている。これらのケースは、線量評価で重要性が認められた 7 核種 (I-129, C-14, Cs-137, Am-241, Np-237, U-233, Th-229) を対象としていた。TRU-2 の評価の信頼性を向上させるために、レファレンスケースで扱われた 40 核種すべてを対象とし、代替ケースの解析を実施した。TRU-2 と同様に線量評価の対象期間は、

処分施設閉鎖後から 10^7 年までとし、核種移行解析コードとして TIGER（三原・大井，2004）を使用した。

各ケースのパラメータの設定に関しては、TRU-2 で示された考え方を踏襲した。解析の結果、コロイド影響ケース（地質媒体にコロイドの存在を考慮）を除いて、線量は最大でも TRU-2 の約 2 倍の差異であり、全ケースに共通する支配核種はグループ 1 の I-129 であることが確認された。コロイド影響ケースの最大線量は TRU-2 の 6 倍程度であり、線量を支配する核種はグループ 4 の Sr-90（半減期 29 年）であった。Sr-90 を TRU-2 の代替ケースにおいて評価対象核種としていなかったためである。Sr-90 には、セメント系材料に対して $0.001 \text{ m}^3/\text{kg}$ 程度の収着が考慮されているが、コロイド影響を考慮することで母岩における核種の移行遅延機能が低下し、最大線量に影響を及ぼす結果となった。TRU-2 では処分施設閉鎖後において、セメント系充填材や廃棄体に対し、一定期間の物理的な閉じ込め性能を考慮していない。すなわち、評価シナリオ上は、グループ 2 を除けば、処分施設閉鎖後においてセメント系充填材領域全体に放射性核種が瞬時に溶解すると仮定している。処分施設閉鎖後におけるグループ 4 の廃棄体からの一定期間の放射性核種の浸出、セメント系充填材中の移動など、現在のレファレンスケースにおいて考慮されていない事象を核種移行評価で考慮することにより、短半減期核種の影響を低減でき、処分システムがより高い頑健性を有することを示す可能性がある。

4.6.3 まとめと今後の予定

フランス及びスイスにおいては、我が国で想定されているような再処理工場のオフガスを処理した使用済みフィルタの廃棄物（I-129 を多量に含む廃棄物）の処分は考えられていないが、I-129 は地層処分において線量を支配する重要な核種である。表 4.6-1 にまとめた通り、I-129 は可溶性で地質媒体への収着性も低い。また、フランス及びスイスの評価ともに、廃棄体やセメント系充填材に対し、一定期間の止水機能や閉じ込め性能が考慮されている。4.6.2 で示したコロイド影響ケースなどを想定すると、短半減期の核種が最大線量に影響してくるため、処分施設閉鎖後における放射性核種の浸出、セメント系充填材中の移動や廃棄体パッケージの寿命などに関わる事象の核種移行評価への取り込みが必要とされる可能性がある。

現在、スウェーデン及びアメリカの性能評価に関して、文献調査を行っている。諸外国の性能評価の概要については、原子力環境整備促進・資金管理センター（2007；2008）にまとめられているが、筆者らは本報で示したように TRU-2 の評価と比較し、研究課題の抽出を目的とした国際的趨勢調査を引き続き行っていく予定である（図 4.6-1 参照）。また、日本原子力研究開発機構（2008）は、地層処分技術に関する知識管理システムの構築を進めており、コンピュータに研究課題の探索を支援させる試みが成されている。今後は、このようなシステムを活用しつつ、効率的に課題抽出を行い、その課題を解決することにより、安全評価の網羅性を高める予定である。

特に 4.1～4.5 で示した各個別の研究項目において多様な地質環境条件（堆積岩や海水系の地下水など）や材料条件（低アルカリ性セメントの利用など）に対応できるように研究開発が進められている。これらの知見及びデータを反映し、シナリオ解析、核種移行評価及び生物圏評価を実施し、TRU 廃棄物処分システムの安全性を示す予定である。

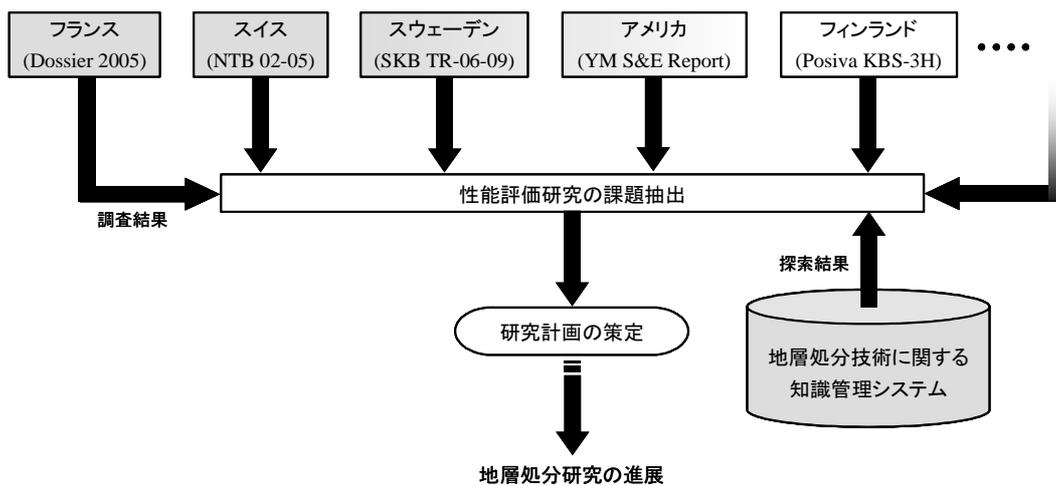


図 4.6-1 今後の国際的趨勢調査の流れ

参考文献

- Altschul, S.F., Madden, T.F., Schaffer, A.A., Zhang Z., Miller, W. and Lipman, D.J. : Gapped BLAST and PSI-BLAST : a new generation of protein database search programs., *Nucleic Acids Res.*, 25, pp.3389-3402 (1997)
- Andra: Dossier 2005 Argile Tome Safety evaluation of a geological repository (2005a)
- Andra: Dossier 2005 Granite Tome Safety analysis of a geological repository (2005b)
- Andra: Referentiel de comportement des colis de dechets a haute activite et a vie longue Rapport Andra n C.RP.ASCM.04-0017 (2005c)
- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Shibata, M., Yui, M. and Neyama, A. : Development of thermodynamic databases for geochemical calculations, JNC TN8400 99-079 (1999)
- 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)
- Atkinson A., Hearne J. A. and Knights C. F. : Aqueous Chemistry and Thermodynamic Modelling of CaO-SiO₂-H₂O Gels at 80 °C, HER Majesty's Inspectorate of Pollution Department of the Environment, DOE Report No: DoE/HMIP/RR/91/045 (1991)
- Barrow, G.I and Feltham, R.K.A. : Cowan and Steel's Manual for the Identification of Medical Bacteria. 3rd edition, Cambridge University Press (1993)
- Berner, U. : Project Opalinus Clay: Radionuclide Concentration Limits in the Cementitious Near-Field if an ILW Repository, PSI Bericht Nr. 02-26 (2003)
- Brown, P., L., Curite, E. and Grambow, B. : Chemical Thermodynamics of Zirconium, Vol.8, OECD/NEA (2005)
- Bursh, T.E., Nagy, K.L. and Lasaga, A.C. : Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH8.8, *Chemical Geology*, 105, pp.137-162 (1993)
- Cama, J., Ganor, J., Ayora, C. and Lasaga, A.C.: Smectite dissolution kinetics at 80 °C and pH 8.8. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, pp.2701-2716 (2000)
- Collins, M.D. and Jones, D. : Distribution of isoprenoid quinone structural types in bacteria and their taxonomic implication. *Microbiol Rev.*, 45, 2, pp.316-354 (1981)
- 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)
- 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 pH 2, 6.8, and 7.8. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, pp.5165-5186 (1997)
- 土木学会:浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法 (案) , JSCE-G 572-2003 (2003)
- 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).
- Felsenstein, J. :Confidence limits on phylogenies : an approach using the bootstrap., *Evolution*, 39, pp.783-791 (1985)
- 藤田英樹, 芳賀和子, 柴田真仁, 三原守弘 :セメントペースト硬化体の間隙水に残存する有機混和剤の溶存挙動の評価, セメント・コンクリート論文集, pp.64-70, No.61 (2008)
- Gallardo, A., 高瀬博康, 小田治恵 :緩衝材のアルカリ変質評価研究における天然事例の適用 ;カリフォルニア州 Searles Lake の事例:(1)地下水流動解析, 日本原子力学会 2008 年春の年会 (2008)

- 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 18 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書 (2007)
- 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 19 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書 (第 1 分冊) ヨウ素固定化処理技術開発 (2008)
- 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*, 39, pp.84-96 (1991).
- Heyrman J., Logan N.A., Rodriuez-Diaz M., Scheldeman P., Lebbe L., Swings J., Heyndrickx M. and De Vos P. : Study of mural painting isolates, leading to the transfer of 'Bacillus maroccanus' and 'Bacillus carotarum' to *Bacillus simplex*, emended description of *Bacillus simplex*, re-examination of the strains previously attributed to 'Bacillus macroides' and description of *Bacillus muralis* sp. nov., *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 55, pp.119-131. (2005)
- Heyrman J., Vanparys B., Logan N.A., Balcaen A., Rodriuez-Diaz M., Felske A. and De Vos P. : *Bacillus novalis* sp. nov., *Bacillus vireti* sp. nov., *Bacillus soli* sp. nov., *Bacillus bataviensis* sp. nov. and *Bacillus drentensis* sp. nov., from the Drentse A grasslands., *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 54, pp.47-57. (2004)
- 堀越弘毅, 秋葉暁彦：好アルカリ性微生物, 学会出版センター (1993)
- Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J. and Thoenen, T.: Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01 (2001)
- 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：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-, JAEA-Research 2007-067 (2007)
- 河村好章, 江崎孝行：細菌の系統分類と同定方法 第 18 回日本細菌学会技術講習会テキスト 日本細菌学会誌, 55, pp.545-584 (2000)
- Katayama-Fujimura, Y., Komatsu, Y., Kuraishi, H. and Kaneko, T. : Estimation of DNA base composition by high performance liquid chromatography of its nuclease P1 hydrolysate., *Agric. Biol. Chem.*, 48, pp.3169-3172 (1984)
- Knauss,K.G. and Wolery,T.J. :Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, pp.1493-1502 (1989).
- Knauss,K.G. and Wolery,T.J. :The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, pp.43-53 (1988).
- 児玉秀臣：土壌無機非晶質物質の分析—分別抽出法による同定と定量—, 地質ニュース 496 号, pp.26-35 (1995)
- 国立天文台編：理科年表平成 20 年 (机上版) (2008)
- Kulmar, S., Tamura, K. and Nei, M.: MEGA3 : Integrated Software for Molecular Evolutionary Genetics Analysis and Sequence Alignment., *Briefings in Bioinformatics*, 5, pp.150-163 (2004)
- Lasaga A.C.: Chemical kinetics of water-rock reactions, *Journal of Geophysical Research*, 89, pp.4009-4025 (1984)
- Lasaga, A.C. : *Kinetic Theory in Earth Sciences.*, Princeton Univ. Press (1998).
- Lothenbach, B., Ochs, M. and Hager, D. : Thermodynamic data for the solubility of tin(IV) in aqueous cementitious environments, *Radiochimica Acta*. Vol.88, pp.521-526 (2000).
- Mattigod,S.V. and McGrail,B.P. : Estimating the standard free energy of formation of zeolites using the polymer model, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, pp.41-47 (1999).

- Metz, M., Cama J. and Ganor, J. : Dependence of smectite dissolution rate on deviation from equilibrium., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66/S1, A509, (2002).
- Mihara, M. Iriya, K. and Torii, K. : Development of Low-alkaline Cement Using Pozzolans for Geological Disposal of Long-lived Radioactive Waste, *Doboku Gakkai Ronbunshuu Division F*, Vol.64, No.1, pp. 92-103 (2008)
- 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.28, No.1, pp.1023-1028 (2007)
- 三原守弘, 大井貴夫 : パラメータの時間的変化を考慮した核種移行解析コード (TIGER) の開発, *サイクル機構技報*, No. 22, pp. 27-38 (2004)
- 三原守弘, Osvaldo, C., 鳥居和之, 伊藤康文 : フライアッシュ高含有シリカフェームセメント硬化体におけるセシウム及びヨウ素の見掛けの拡散係数, 第 62 回セメント技術大会講演要旨, pp.30-31 (2008)
- 三原守弘, 鳥居和之 : フライアッシュ高含有シリカフェームセメント硬化体における塩化物イオン拡散係数の算定, *セメント・コンクリート論文集*, pp.331-337, No.61 (2008)
- Miller, L.T. : Single derivatization method for routine analysis of bacterial whole-cell fatty acid methyl esters, including hydroxy acids., *J. clin. Microbiol.*, 16, pp.584-586. (1982)
- Nagra : Grimsel Test Site Investigation Phase V HPF-Experiment: Modelling Report , Technical Report 05-01. (2006)
- Nagra : Nagra: Project Opalinus Clay Models, Codes and Data for Safety Assessment, Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste (Entsorgungsnachweis), NTB 02-06 (2002b)
- Nagra : Nagra: Project Opalinus Clay Safety Report, Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste (Entsorgungsnachweis), NTB 02-05 (2002a)
- 中川恭好, 川崎浩子 : 遺伝子解析法 16S rRNA 遺伝子の塩基配列決定法, *日本放線菌学会編 放射線の分類と同定*, 日本学会事務センター, pp.88-117. (2001)
- Nielsen P., Fritze D. and Priest F.G. : Phenetic Diversity of alkaliphilic Bacillus strains : proposal for nine new species., *Microbiology*, 141, pp.1745-1761. (1995)
- 日本原子力研究開発機構 : 平成 19 年度 地層処分技術調査等委託費 (高レベル放射性廃棄物処分関連 : 先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発), *経済産業省資源エネルギー庁委託事業報告書* (2008)
- 日本原子力研究開発機構 : 平成 19 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発, *経済産業省資源エネルギー庁委託事業報告書* (2008)
- Nishijima, M., Araki-Sakai, M. and Sano, H. : Identification of isoprenoid quinines by frit-FAB liquid chromatography-mass spectrometry for the chemotaxonomy of microorganisms., *J. Microbiol. Methods*, 28, pp.113-122. (1997)
- 小田治恵, 市毛悟, 佐藤努 : 高アルカリ条件でのスメクタイトの溶解速度と二次固相生成の関係, 第 51 回粘土科学討論会 (2007)
- 小田治恵, Savage, D., Benbow, B., Watson, C., 高瀬博康 : 緩衝材のアルカリ変質評価研究における天然事例の適用 ; カリフォルニア州 Searles Lake の事例 : (2)地球化学・物質移動連成モデル, *日本原子力学会 2008 春の年会* (2008)
- 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)
- Priest, F.G., Goodfellow, M. and Todd, C.: A numerical classification of the genus *Bacillus*., *J. Gen. Microbiol.*, 134, pp.1847-1882. (1988)
- Riccardo, S. and Paolo, G.O. : Hydrated Phases after Reaction of Lime with "Pozzolanic" Materials or with Blast Furnace Slags, *Proceedings of the fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*, Tokyo, Vol4, p.114 (1969)
- Richardson, I.G. and Goroves, G.W. : Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 27, pp.6204-6212 (1992)
- Sanchez, L., Cuevas, J., Ramirez, S., De Leon, D. R., Fernandez, R., Villa, R.V. D., and Leguey, S. : Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement-bentonite interface, *Applied Clay Science* 33, pp.125-141 (2006).
- Santini, J.M., Streimann, I.C.A. and Vanden Hoven R.N.: *Bacillus macyae* sp. nov., an arsenate-respiring bacterium isolated from an Australian gold mine , *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 54, pp.2241-2244. (2004)
- 佐藤治夫 : 放射性廃棄物地層処分における緩衝材および岩体中の核種移行に関する研究, PNC TN8410 97-202 (1998)
- Sato, T., Kuroda, M., Yokoyama, S., Tsutsui, M., Fukushi, K., Tanaka, T. and Nakayama, S.: Dissolution mechanism and kinetics of smectite under alkaline conditions, NUMO-TR-04-05, A3-38-41 (2004)
- Sato, T., Otani, Y., Takayama, H., Yokoyama, S., Oda, C., Honda, A. and Yoneda, T. : Effect of Deviation from Equilibrium on Dissolution Rate of Smectite under Hyperalkaline Condition, *Clay in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement*, 3rd International Meeting (2007)
- Savage, D., Benbow, S., Watson, C., Takase, H., Odam C. and Honda, A. : Natural Systems Evidence for the Alteration of Clay under Alkaline Conditions: an Example from Searles Lake, California, *Workshop on long term clay buffer performance in HLW repositories*, Lund (2007).
- 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)
- Smith, P., Neall, F., Snellman, M., Pastina, B., Nordman, H., Johnson, L. and Hjerpe, T.: Safety assessment for a KBS-3H spent nuclear fuel repository at Olkiluoto Summary report, POSIVA 2007-06 (2007)
- Steeffel, 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)
- 鈴木健一郎 : DNA 塩基配列組成, 鈴木健一郎, 平石 明, 横田 明編 *微生物の分類・同定実験法 分子遺伝学・分子生物学的手法を中心に*, シュプリンガー・フェアラーク東京, pp.28-33 (2001)
- Svensk Karnbranslehantering AB: Long-term safety for KBS-3 repositories at Forsmark and Laxemar a first evaluation, Main report of the SR-Can project, SKB TR-06-09 (2006)
- Thompson, J.D., Higgins, D.G. and Gibson, T.J. : CLUSTAL W: improving the sensitivity of progressive multiple sequence alignment through sequence weighting, positions-specific gap penalties and weight matrix choice. *Nucleic Acids Research*, 22, pp.4673-4680 (1994)
- 地学団体研究会 : 増補改訂地学事典, 地学事典編集委員会編集 (1981)
- U.S. Department of Energy : Yucca Mountain Science and Engineering Report Technical information supporting site recommendation consideration, DOE/RW-0539 Rev. 1 (2002)

U.S. Geological Survey : a Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling. (2004)

山田一夫 : Superplasticizer (高性能 AE 減水剤, 高性能減水剤) の国際的開発状況 (文献調査)。コンクリート工学, Vol.36, No.4, pp.20-24 (1998)

山田雄三, 倉石衍 : ユビキノンとメナキノン 駒形和男 (編) 微生物の化学分類実験法, 学会出版センター, pp.143-155 (1982)

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

吉田泰, 北村暁 : OECD/NEA で選定された熱力学データの利用環境の整備 (その 3) - Ni, Se, Zr および有機物配位子の熱力学データベースファイルの作成 -, JAEA-Data/Code 2007-009 (2007)

5. 代替技術

5.1 硝酸塩分解技術

5.1.1 目的及び計画

TRU 廃棄物と高レベル放射性廃棄物との併置処分において、TRU 廃棄物から漏洩する硝酸塩が高レベル放射性廃棄物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。一方で硝酸塩影響そのものを低減するために、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代替技術の開発が望まれている。そこで、平成 18 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、2 次廃棄物の発生量が少ないこと、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合理的であること、などの特色を有する技術の開発を目的とする。

平成 17 年度から 18 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次の 3 つの技術を選択した。すなわち(1)触媒と還元剤を用いる硝酸イオンの化学的還元分解法、(2)微生物を用いる硝酸イオンの生物学的還元分解法（微生物分解法）、及び(3)イオン交換膜を用いる硝酸塩の電気化学的分離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（膜分離法）である。(1)と(2)の方法に関して、昨年度に基礎試験を実施し、化学的還元分解法に絞って開発を進めている。化学的還元分解法の開発は、得られた成果を再処理施設の低放射性廃棄物処理技術開発施設（LWTF）へ反映することを目標としている。また、本年度、膜分離法の開発を資源エネルギー庁からの受託研究として実施した。膜分離技術開発に関する成果は、資源エネルギー庁において報告書がまとめられているので、そちらを参照されたい。

5.1.2 成果の概要

前年度に引き続き、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硝酸態窒素を溶液中から除去する技術、化学的還元分解法の開発を進めた。同法は、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、比較の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。

平成 18 年度までに、高濃度硝酸塩溶液の脱硝法への化学的還元分解法の適用性評価試験を実施した。Cu と Pd あるいは Pt を含む 4 種類の触媒と還元剤としてヒドラジンをを用いて、4 mol/dm³ 硝酸ナトリウム溶液中の硝酸イオンを分解した。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有用であることを確認できた。また、触媒量や還元剤量が硝酸イオンの分解効率に及ぼす影響を調べ、今回検討したそれぞれの触媒に対する触媒及び還元剤の必要量に関するデータを整備した。課題として、硝酸イオンの一部が高度に還元されて副生成物としてアンモニアが生じること、分解操作を繰り返すことによって触媒の性能が低下することなどがわかった。

本年度は、主に 2 つの技術開発を実施した。1 つは、フロー方式分解法の適用試験である。昨年度はバッチ方式、すなわち、反応槽に分解対象溶液（硝酸ナトリウム溶液）と触媒を予め採り、そこに還元剤であるヒドラジンを少量ずつ加えることによって硝酸イオンを徐々に分解する方式を採用し、化学的還元分解法の適用性を検討した。これに対しフロー方式は、触媒を準備したカラムに、硝酸ナトリウム溶液とヒドラジンの混合液を一定の流速で連続的に送り込むことによって硝酸イオンを分解する方式である（図 5.1.2-1）。この方式は、反応の制御が容易であること、試験装置の規模をコンパクトにできることなどが期待される。本年度は、試験装置を組み立て、

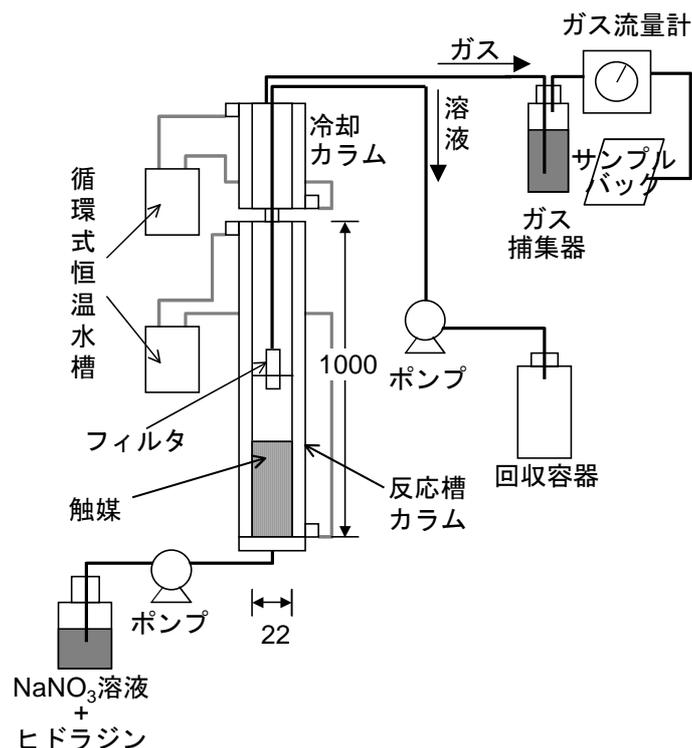


図 5.1.2-1 硝酸イオンの分解のためのフロー方式の化学的還元分解装置

フロー方式を用いても硝酸イオンを効率的に分解できることを確認し、さらに、試験に用いるヒドラジン量が硝酸イオンの分解効率や副生成物であるアンモニアの生成率に及ぼす影響を明らかにした。もう1つの技術開発は高性能触媒の開発である。硝酸イオンの分解効率が向上し、アンモニアの生成を抑制でき、さらに安定性(寿命)に優れた触媒の作製をめざす。本年度は、触媒中の金属(PdとCu)組成や担体(炭素、 TiO_2 、 CeO_2 、 Ga_2O_3)が異なる種々の触媒を作製し、金属組成や担体が硝酸イオンの分解性能に及ぼす影響を調べた。

5.1.3 研究内容

(1) フロー方式脱硝試験

(a) 試験方法

試験装置は、恒温のためのジャケット付きの反応槽カラム(内径 22 mm ϕ 、長さ 1,000 mm)、ジャケット付き冷却カラム、二つのカラムのジャケット内に温水及び冷水を流すための2台の循環式恒温水槽、試料液送液のための送液ポンプ、反応した液をくみ上げるための送液ポンプ、触媒と溶液を分離するためのフィルタ、反応した液の回収容器、ガス中のアンモニアを捕集するガス捕集器、ガス流量計、発生したガスを捕集するサンプル和物の混合溶液を、所定の流速で反応槽カラムの下部から導入した。適宜高さを調ルバックなどからなる(図 5.1.2-1)。冷却カラムは反応槽カラムで発生した水蒸気を、冷却凝結させ、反応槽カラムに戻すために用いた。反応槽カラムに所定量の触媒を採り、予め水でしめらせ、これを 80°C に保った。また、冷却カラムを 5°C に保った。硝酸ナトリウム(5 mol/dm³)とヒドラジン一水整理して位置を決めたフィルタから、ポンプを用いて反応槽カラムから溶液を連続的に抜き出し、回収容器に導いた。反応槽カラム内で発生したガスは、希硫酸が入ったガス捕集器内を透過させてガス中のアンモニアを回収した後、ガス流量計を経てサンプルバックに導いた。一定時間ごとに流出する液の一部を採取し、溶液中の硝酸イオン、亜硝酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ装置を用いて求めた。また、回収容器

及びガス捕集器の希硫酸溶液中のアンモニウムイオン濃度も同様に求めた。サンプルバック中のガス成分は、ガスクロマトグラフ装置を用いて求めた。

(b)結果

試料液として 5 mol/dm^3 硝酸ナトリウム 200 cm^3 とヒドラジン一水和物 65 cm^3 の混合液を調製し、触媒として 1.9%の Pd と 0.6%の Cu を担持した活性炭触媒を 10.63 g 用い、反応槽カラム温度を 80°C とした。反応槽カラムに導入する試料液の流速は $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ とした。この時のヒドラジンと硝酸イオンの濃度比 $[\text{N}_2\text{H}_4]/[\text{NO}_3^-]$ は 1.35 であり、この値は硝酸イオンを窒素に分解するために必要な量のヒドラジンをを用いた場合の濃度比 1.25 よりも大きい。すなわち、本試験は還元剤過剰の条件における分解試験である。フィルタをカラム底部から 50 cm の高さに保ち、フィルタから流出する試料溶液を回収した。試料を 2 時間連続して反応槽カラムに導入し、導入後、1, 1.5, 2 時間後に流出する溶液中の硝酸イオン濃度及び亜硝酸イオン濃度を測定した。亜硝酸イオンは、硝酸イオンが窒素まで還元分解される際の間生成物である。すなわち、これらは反応槽カラムを通過する間では分解されなかった硝酸根濃度である。初期の試料溶液中の硝酸イオン濃度を 100 とし、これに対する測定溶液中の硝酸イオン濃度及び亜硝酸イオン濃度の百分率を求めた。その結果を表 5.1.3-1 にまとめる。検討した時間内で、安定して硝酸イオンが分解され、平均して 94%の硝酸イオンを分解することが出来ており、フロー方式によっても従来のバッチ方式と同様に硝酸イオンを効率的に分解できることを確認できた。

表 5.1.3-1 フロー方式による硝酸イオンの分解試験の結果

イオン種 \ 時間	1 時間	1.5 時間	2 時間
硝酸イオン	4.9%	3.5%	6.8%
亜硝酸イオン	0.5%	0.4%	1.1%
合計	5.4%	3.9%	7.9%

硝酸ナトリウム溶液に混合するヒドラジン一水和物の量を $[\text{N}_2\text{H}_4]/[\text{NO}_3^-]$ が 1.25 及び 1.45 となる試料を作成し、上記試験と同様な条件で硝酸イオンの分解を行った。反応槽カラムから流出する溶液中の分析に加え、2 時間の試験後のガス捕集器の希硫酸容器中のアンモニウムイオンも定量した。結果を図 5.1.3-1 に示す。横軸に調製した試料溶液中のヒドラジンと硝酸イオンのモル比をとり、左側の縦軸が、初期硝酸イオン濃度に対する未分解硝酸根濃度の割合の平均値であり、右側の縦軸がガス捕集器に捕集されたアンモニウムイオンのモル数である。混合する還元剤量の増加とともに、残存する硝酸根濃度が減少し、硝酸イオンの分解が効率よく進むことがわかった。他方、還元剤量の増加とともに、アンモニアの生成量が増加した。アンモニアは硝酸イオンが窒素以上に還元されることによって生成するため、硝酸イオンの窒素への還元に必要な量よりも過剰に還元剤を加えると、硝酸イオンの還元がさらに進むことがわかった。

本年度のフロー方式による硝酸イオンの分解試験において得られた分解効率は、同法を実際の放射性廃液の処理に実用するためにはまだ不十分であり、99%以上の分解率を達成する必要がある。そこで、今後、さらに触媒量や流速、温度、カラム直径などの試験パラメータが硝酸イオンの分解効率及びアンモニアの生成率に及ぼす影響を詳細に検討して硝酸イオンの分解に最適な条件を決定するとともに、反応槽カラム内での試料溶液と触媒との接触方式などを改善することによって、さらなる分解効率の向上を目指す。

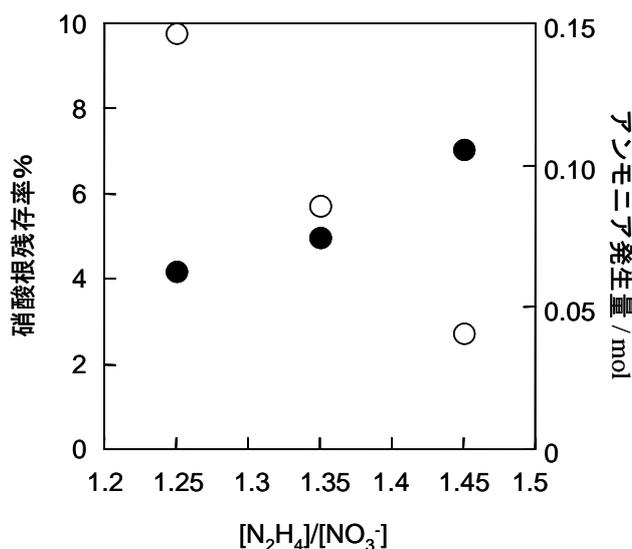


図 5.1.3-1 ヒドラジンの量と硝酸イオンの分解効率及びアンモニアの生成との関係

○硝酸根残存率, ●アンモニア発生量

(2)高性能触媒開発

(a)試験方法

a.触媒作成

触媒に担持する Pd と Cu の担持率及び Pd と Cu の組成比 (Pd/Cu 比) を変えた触媒, 及び Pd と Cu を担持する担体の種類を変えた触媒を作製した。担持率及び組成比を変えた触媒の作製には, 炭素粉末を担体として用いた。Pd/Cu 比を 2 に固定し, Pd の担持率を 1~6wt% の間で変えた触媒, 及び Pd の担持率を 5% に固定し, Pd/Cu 比を 1.6~10 の間で変えた触媒を作製した。炭素粉末以外の担体として酸化チタン, 酸化セリウム, 酸化ガリウムを用いた。この時の Pd と Cu の担持率はそれぞれ 5wt% と 2.5wt% とした。すべての触媒は, 無電解析出法を用いて作製した。PdCl₂ と CuCl₂ の混合溶液に担体の粉末を加え, これに還元剤である NaBH₄ を添加し, 金属イオンを担体上に還元析出させた。

b.性能試験

高濃度の硝酸ナトリウム溶液中の硝酸イオンをバッチ方式の分解法で分解した。5 mol/dm³ 硝酸ナトリウム水溶液 100 cm³ を反応容器に採り, 溶液中の Pd 量が 1 g/dm³ となるように触媒を加え, 60°C に保った。これにヒドラジン-水和水物(20 mol/dm³) 40 cm³ を約 30 分かけて滴下した。反応溶液の少量を適宜採取し, 溶液中の硝酸イオン及び亜硝酸イオンを定量した。

(b)結果

触媒中の Pd と Cu の組成比を Pd/Cu = 2 とし, Pd の担持率を 1~6wt% に変えた触媒を用いて, 5 mol/dm³ 硝酸ナトリウムイオン中の硝酸イオンを還元した。このとき, 触媒中の Pd 量が反応溶液に対し常に 1 g/dm³ となるように触媒を加えた。結果を図 5.1.3-2 に示す。ここで横軸はヒドラジンの滴下を開始してから時間であり, 縦軸は, 硝酸イオンの場合は初期存在量に対して溶液中に残存する硝酸イオンの割合を百分率で示し, 亜硝酸イオンの場合は初期硝酸イオン量のすべてが亜硝酸イオンに還元された場合を 100 とし, 溶液中に存在する亜硝酸イオンの割合を表し

た。どの触媒を用いても約1時間でほぼすべての硝酸イオンを還元できた。硝酸イオンの消滅速度は、わずかであるが、担持量が多いほど速度が遅く、3wt%以上で速度の依存性がほとんどなくなった。亜硝酸イオン濃度は、反応開始後、0.25時間までは増加し、硝酸イオンのほとんどがまず亜硝酸イオンに還元されることがわかった。亜硝酸イオンの還元速度は、検討した担持金属量の範囲では、金属量が多いほど遅く、金属量が3wt%以上において速度に及ぼす金属量の影響が小さくなった。反応に用いる触媒金属量が同じ場合、担体に担持する金属割合が少ない触媒ほど分解速度が速いという結果は、金属量が少ないことによって担体表面上に金属が効率よく分散しているためと考えられる。1wt%Pd + 0.5wt%Cu 担持の触媒を用いると約2時間で硝酸と亜硝酸のほぼすべてを還元できた。

Pd の担持率が 5wt%、Cu の担持率が 0.5～2.5wt% の触媒を用いて硝酸イオンを還元した。結果

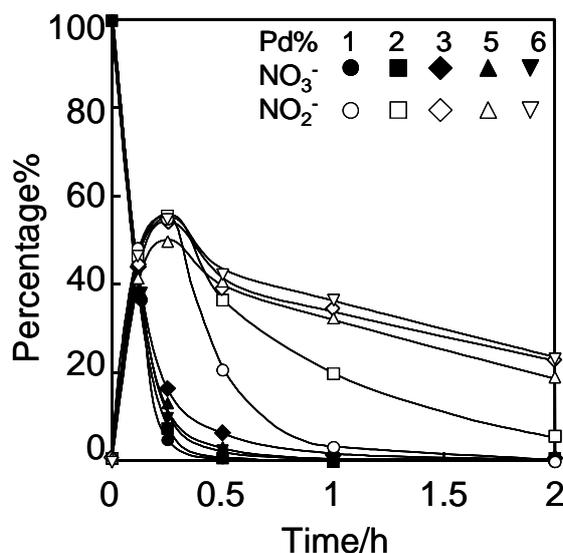


図 5.1.3-2 硝酸イオンの還元分解に及ぼす担体上の Pd 担持率の影響

を図 5.1.3-3 に示す。硝酸イオンの分解速度は Cu の担持率に大きく依存し、硝酸イオンを高効率で分解するためには Cu を 1.4wt% 以上担持させる必要があることがわかった。反応中間体である亜硝酸イオンの分解速度の比較は、硝酸イオンの分解速度が触媒の組成に大きく依存し、それにあわせて亜硝酸イオンの生成量が変わるために単純に比較できないが、Cu の存在比が大きくなるとともに亜硝酸イオンの還元速度が増大した。この結果は、Cu 触媒が硝酸イオンの還元のみならず亜硝酸イオンの還元速度の向上にも重要であることを示唆する。

担体を変えた触媒を用いて硝酸イオンを還元した。結果を図 5.1.3-4 に示す。酸化チタンを除き、どの触媒を用いても効率よく短時間でほぼすべての硝酸イオンが分解された。反応開始後 1 時間において、残存する硝酸イオンは 1% 以下であった。酸化チタンを担体とした触媒においても、7 時間後には 98% の硝酸イオンが分解され、反応速度は遅いが、触媒として高い性能を有していた。酸化チタン触媒を除いた触媒を用いた場合、反応開始 15 分後に反応中間体の亜硝酸イオン量が最大値を示し、その値はいずれの系も 40-50% であった。しかし、その後の亜硝酸イオン量の減少速度は、大きく担体の種類に依存した。酸化ガリウム触媒が最も分解速度が速く、次いで酸化セリウム、炭素の順であった。この結果から、触媒の作製には、触媒金属の選択のみでなく、担体の選択も重要であることがわかった。

今後、本年度の成果を基に、触媒上での硝酸イオンの分解メカニズムを解明していくとともに、

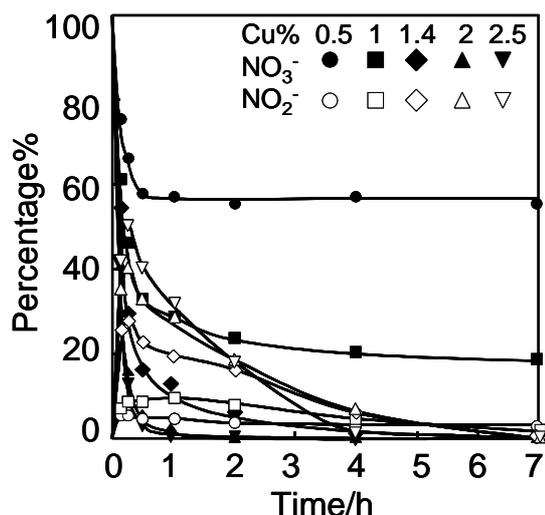


図 5.1.3-3 硝酸イオンの還元分解に及ぼす触媒中の Cu/Pd 比の影響

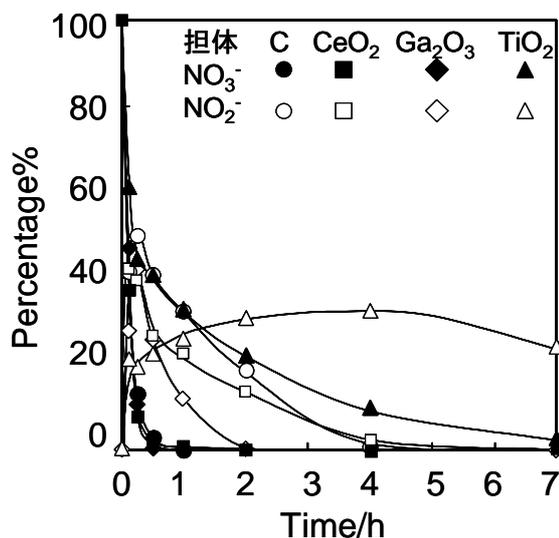


図 5.1.3-4 硝酸イオンの還元分解に及ぼす担体の影響

アンモニアの生成や触媒寿命に及ぼす触媒の条件，すなわち担持金属組成や担体の種類などの影響を明らかにする。

5.1.4 まとめ

昨年度来，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有用であることを実証してきたが，本方法を実際の放射性廃液中の硝酸イオンの除去に適用するためには，分解効率に優れ，副反応生成物の生成量を抑制でき，寿命が長い触媒の開発，及び経済性・安全性に優れたシステムの構築が不可欠である。本年度はこの二つの目標を目指し，新しいプロセスを開発するためのフロー方式の分解法開発のための基礎データ及び高性能触媒の開発のための基礎データを取得した。今後も，この二つの目標の実現を目指した研究開発を継続する必要がある。

6. おわりに

平成 18 年度より、「TRU 廃棄物地層処分全体基本計画」に基づき、JAEA から発生する地層処分相当の TRU 廃棄物について、具体的地質環境における合理的処分の実現性を示すための評価基盤を整備することを目的として研究開発を実施している。この合理的処分は、処分のための研究開発のみにより達成されるものではなく、統合的な処理及び処分の技術により構成される合理的な廃棄物管理システムの一部として達成される。この認識のもと、TRU 廃棄物の地層処分研究を担う地層処分研究開発部門と、処理及び検認に関する研究開発を担うバックエンド推進部門及び核燃料サイクル工学研究所環境技術管理部とが連携しつつ研究開発を進めている。本書は、この研究開発の平成 19 年度成果を示すものである。

平成 20 年 7 月現在、特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律が改正され、地層処分相当の TRU 廃棄物に関する処分事業の実施主体が、原子力発電環境整備機構(NUMO)に決定される等、この 1 年間で事業化・制度化が著しく進捗した。今後、原子力発電環境整備機構 (NUMO) の技術的支援や技術情報の提供などが重要となると考えられ、本書は、このような技術情報の伝達にも役立つと考えられる。

また、廃棄物管理には、廃棄物の発生量低減や発生形態の管理も含まれており、合理的な廃棄物管理システム構築には、発生元の参加が不可欠である。TRU 廃棄物の発生箇所である再処理施設や MOX 燃料施設の操業等に関わる各位の廃棄物管理に関する理解促進にも、本書は寄与できると考える。

本書が、上記のような用途を含め、広く利用されることを希望する次第である。

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，金沢大学 鳥居 和之教授，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，英国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）。

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		記号
	名称	記号	
面積	平方メートル	m ²	m ²
体積	立方メートル	m ³	m ³
速度	メートル毎秒	m/s	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹	m ⁻¹
密度 (質量密度)	キログラム毎立方メートル	kg/m ³	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	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m	A/m
(物質質量の)濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³	mol/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²	cd/m ²
屈折率	(数の) 1	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・m ⁻¹ =1 ^(b)
立体角	ステラジアン ^(a)	sr ^(c)		m ² ・m ⁻² =1 ^(b)
周波数	ヘルツ	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m・kg・s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ ・kg・s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N・m	m ² ・kg・s ⁻²
工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² ・kg・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 ・kg・s ⁻³ ・A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ⁻² ・kg ⁻¹ ・s ⁴ ・A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² ・kg ⁻¹ ・s ⁻³ ・A ⁻²
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V	m ⁻² ・kg ⁻¹ ・s ³ ・A ²
磁束	ウェーバ	Wb	V・s	m ² ・kg ⁻¹ ・s ⁻² ・A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg ⁻¹ ・s ⁻² ・A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² ・kg ⁻¹ ・s ⁻² ・A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(d)			K
光照射 (放射性核種の)放射能	ルーメン	lm	cd・sr ^(c)	m ² ・m ⁻² ・cd=cd
吸収線量, 質量エネルギー当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量, 組織線量当量	グレイ	Gy	lm/m ²	m ² ・m ⁻⁴ ・cd=m ⁻² ・cd
	シーベルト	Sv	J/kg	s ⁻¹
			J/kg	m ² ・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に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接頭語を併せて用いても良い。

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
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa・s	m ⁻¹ ・kg・s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N・m	m ² ・kg・s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg・s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m・m ⁻¹ ・s ⁻¹ =s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎平方秒	rad/s ²	m ² ・m ⁻¹ ・s ⁻² =s ⁻²
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg・s ⁻³
質量熱容量 (比熱容量), 質量エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² ・kg・s ⁻² ・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・K)	m ² ・s ⁻² ・K ⁻¹
熱伝導率	ジュール毎メートル毎ケルビン	J/(m・K)	m ² ・kg ⁻¹ ・s ⁻³ ・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 ・kg・s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m ² ・kg ⁻¹ ・s ⁻³ ・A ⁻¹
体積電荷	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ ・s・A
電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² ・s・A
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	m ⁻³ ・kg ⁻¹ ・s ⁴ ・A ²
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m ² ・kg ⁻¹ ・s ⁻² ・A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m ² ・kg ⁻¹ ・s ⁻² ・mol ⁻¹
モルエントロピー	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol・K)	m ² ・kg ⁻¹ ・s ⁻² ・K ⁻¹ ・mol ⁻¹
モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol・K)	m ² ・kg ⁻¹ ・s ⁻² ・K ⁻¹ ・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 ・s・A
吸収線量	グレイ毎秒	Gy/s	m ² ・s ⁻³
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ ・m ⁻² ・kg ⁻¹ ・s ⁻³ =m ² ・kg ⁻¹ ・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 ・sr)	m ² ・m ⁻² ・kg ⁻¹ ・s ⁻³ =kg ⁻¹ ・s ⁻³

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	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	1 °=(/180) rad
分	'	1'=(1/60) °=(/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(/648000) rad
リットル	l, L	1 l=1 dm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg
ネーパ	Np	1 Np=1
ベル	B	1 B=(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	1 eV=1.60217733(49) × 10 ⁻¹⁹ J
統一原子質量単位	u	1 u=1.6605402(10) × 10 ⁻²⁷ kg
天文単位	ua	1 ua=1.49597870691(30) × 10 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 ² m ²
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=1000hPa=10 ⁵ Pa
オングストローム		1 Å=0.1nm=10 ⁻¹⁰ m
バール	b	1 b=100fm ² =10 ⁻²⁸ m ²

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
ダイナ	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn・s/cm ² =0.1Pa・s
ストークス	St	1 St=1cm ² /s=10 ⁻⁴ m ² /s
ガウス	G	1 G ≙ 10 ⁴ T
エルステッド	Oe	1 Oe ≙ (1000/4π) A/m
マクスウェル	Mx	1 Mx ≙ 10 ⁻⁸ Wb
スチルブ	sb	1 sb=1cd/cm ² =10 ⁴ cd/m ²
ホト	ph	1 ph=10 ⁴ lx
ガリ	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 × 10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58 × 10 ⁻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	X unit	1 X unit=1.002 × 10 ⁻⁴ nm
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
ジャンスキー	Jy	1 Jy=10 ⁻²⁶ W・m ⁻² ・Hz ⁻¹
フェルミ	fm	1 fermi=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1 metric carat=200 mg=2 × 10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr=(101325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101325 Pa
カロリー	cal	1 cal=4.184 J
マイクロン	μ	1 μ=1 μm=10 ⁻⁶ m

