

TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発 平成 20 年度報告

Research and Development for Treatment and Disposal Technologies of TRU Waste
JFY 2008 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

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

地層処分研究開発部門
地層処分基盤研究開発ユニット

Geological Isolation Research Unit
Geological Isolation Research and Development Directorate

January 2010

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

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, 2009

TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発
平成 20 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⁺¹, 小田 治恵⁺¹,
村上 裕^{※1}, 増田 賢太^{※1}, 山口 耕平^{※2}, 松田 節郎^{※3}, 市毛 悟^{※1},
高橋 邦明⁺², 目黒 義弘⁺²

(2009 年 11 月 13 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 20 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)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）、(2)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(3)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

※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

※3 技術開発協力員(平成 20 年 9 月まで)

Research and Development for Treatment and Disposal Technologies of TRU Waste
JFY 2008 Annual Report

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

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

(Received November 13, 2009)

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 H20 (2008) Japanese fiscal year, which are

- (1) 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,
- (2) 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
- (3) 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

※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

※3 Collaborating Engineer (Until Sept., 2009)

目次

1.はじめに	1
参考文献	1
2.ニアフィールド構造力学評価	2
2.1 構造力学評価モデルの開発・整備	2
2.2 緩衝材の力学モデルの改良方針	2
2.3 EC モデルの導入	3
2.4 要素解析による検証計算	7
2.5 TRU 廃棄物処分施設を対象とした MACBECE コードの動作確認	11
2.6 まとめと今後の予定	14
参考文献	14
3.性能評価	16
3.1 核種移行データ取得・整備	16
3.2 セメントの長期変質挙動	23
3.3 高アルカリ性環境における緩衝材の長期化学挙動	35
3.4 高アルカリ性環境における岩盤の長期化学/物質輸送挙動	38
3.5 硝酸塩影響	45
3.6 システム性能評価	60
参考文献	67
4.代替技術	72
4.1 硝酸塩分解技術	72
参考文献	79
5.おわりに	80
謝辞	80

Contents

1. Introduction	1
Reference	1
2. Evaluation of long-term mechanical stability in the near-field	2
2.1 Development of the mechanical model	2
2.2 Improvement of mechanical model of buffer material	2
2.3 Importation of the EC model	3
2.4 Verifications of the EC model	7
2.5 Confirming the operation of MACBECE code intended for TRU waste repository	11
2.6 Summary and future work	14
Reference	14
3. Performance assessment	16
3.1 Data acquisition for nuclide migration	16
3.2 Long-term alteration of cementitious materials	23
3.3 Long-term chemical behavior of bentonite buffer in hyperalkaline condition	35
3.4 Long-term chemical behavior of host rock in hyperalkaline condition	38
3.5 Impact of nitrate salt	45
3.6 System performance assessment	60
Reference	67
4. Alternative technology	72
4.1 Decomposing technology for nitrate salts	72
Reference	79
5. Afterword	80
Acknowledgment	80

図目次

図 2.3-1	EC モデルの降伏曲面	4
図 2.4-1	解析モデル体系（1 要素）	7
図 2.4-2	非排水圧縮せん断解析結果（弾塑性モデル）	9
図 2.4-3	非排水圧縮せん断解析結果（弾粘塑性モデル）	10
図 2.4-4	非排水圧縮せん断解析結果（弾粘塑性モデル）	10
図 2.5-1	有限要素解析メッシュ	11
図 2.5-2	ケース 1 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 （緩衝材の変化が無いと想定したケース）	13
図 2.5-3	ケース 2 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 （緩衝材のカルシウム型への変化を想定したケース）	13
図 2.5-4	ケース 3 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 （緩衝材のス멕タイトの 50%が非膨潤性の鉱物に変化することを想定したケース）	14
図 3.1.1-1	高压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）	19
図 3.1.1-2	採取した間隙水及び高性能減水剤希釈水の GPC 分析結果	19
図 3.1.1-3	高压抽出法により取得された間隙水及び浸出液での溶解度試験結果（間隙水：高压抽出法で採取された間隙水を用いた溶解度試験，浸出液：セメント硬化体浸出液，計算値：JNC-TDB を用いた計算値）	20
図 3.1.2-1	透過型拡散試験セルのサンプリングセルにおける Cl 及び Na 濃度の経時変化の例 （OPC30:水セメント比 0.30 の普通セメント硬化体(28 日材齢)，NaCl 溶液を使用）	22
図 3.2.2-1	イオン交換水を用いた HFSC 水和物のバッチ式浸漬実験における積算液固比と浸漬液の pH の関係	24
図 3.2.2-2	イオン交換水を用いた HFSC 水和物のバッチ式浸漬実験の初期試料及び浸漬試料（液固比 3000）の DTA 曲線の比較（左：HFSC424 水和物，右：HFSC226 水和物）	24
図 3.2.2-3	イオン交換水を用いた HFSC 水和物のバッチ式浸漬実験における積算液固比と浸漬液の元素濃度の関係（左：HFSC424 水和物浸漬ケース，右：HFSC226 水和物浸漬ケース）	25
図 3.2.2-4	OPC 硬化体及び HFSC 硬化体のイオン交換水通水実験における積算液固比の増加に伴う pH 及び透水係数の変化（HFSC 硬化体作製条件：水結合材比=1.2）	26
図 3.2.2-5	イオン交換水を通水した HFSC 硬化体の試料断面マッピング像（Ⅰ） （Ca/Si mol 比の分布）	27
図 3.2.2-6	イオン交換水を通水した HFSC 硬化体の試料断面マッピング像（Ⅱ） （SO ₃ 濃度の分布）	27
図 3.2.2-7	イオン交換水を通水した HFSC 硬化体の試料断面マッピング像（Ⅲ） （Na ₂ O 濃度及び K ₂ O 濃度）	27
図 3.2.2-8	HFSC 水和物をイオン交換水及び人工海水に 4 ヶ月浸漬したケースの液相 pH	28
図 3.2.2-9	HFSC424 水和物をイオン交換水及び人工海水に 4 ヶ月浸漬したケースの X 線回折図 （液固比=100）	29
図 3.2.2-10	HFSC 硬化体及び OPC 硬化体の人工海水通水実験における積算液固比の増加に伴う pH 変化と透水係数変化（HFSC 硬化体作製条件：水結合材比=1.2）	30

図 3.2.2-11	HFSC424 硬化体に人工海水を積算液固比 60 まで通水した試料の CaO/SiO_2 mol 比, MgO/SiO_2 mol 比および SO_3 濃度に関する EPMA マッピング像	31
図 3.2.2-12	人工海水を積算液固比 60 まで通水した HFSC 硬化体断面網目状組織の EDS 定性分析結果 (上: CaO 溶脱部 (図 3.2.2-11 中部位 1), 下: CaO 残存部 (図 3.2.2-11 部位 2))	32
図 3.2.2-13	初期試料及び人工海水を積算液固比 60 まで通水した試料の X 線回折図 (部位 1: CaO 溶脱部, 部位 2: CaO 残存部)	32
図 3.3-1	フロースルー実験の概念図および写真	36
図 3.3-2	スメクタイトの溶解速度と ΔG_f の関係	37
図 3.4-1	二次鉱物変遷スキーム	40
図 3.4-2	人工の平行平板亀裂の実験体系	41
図 3.4-3	排出液の分析結果 (左) 及び流量の経時変化 (右)	42
図 3.4-4	上流側及び下流側の岩石試料表面の SEM 写真	42
図 3.4-5	花崗岩の通水実験後の EPMA による元素分析結果	43
図 3.4-6	高 pH 溶液の通水開始時点の流速ベクトル分布 (左) 及び通水開始後 29 日間平均の間隙充填率の変化速度の分布 (①の不均一な媒体ケースの解析結果)	44
図 3.5.2-1	ガス発生確認方法の概略図	46
図 3.5.2-2	16S rDNA をもちいた分子系統樹	52
図 3.5.2-3	最適生育 pH 検討結果	53
図 3.5.2-4	最適生育温度検討結果	53
図 3.5.2-5	酢酸ナトリウム濃度の生育に及ぼす影響	54
図 3.5.2-6	セメント混和剤の生育に及ぼす影響	54
図 3.5.3-1	Pitzer model により算定した水の活量と NaNO_3 の質量モル濃度との関係	56
図 3.5.3-2	Pitzer model により算定した水の活量と NaNO_3 のモル濃度との関係	56
図 3.5.3-3	Pitzer model により算定した Na^+ の活量と NaNO_3 の質量モル濃度との関係	56
図 3.5.3-4	Pitzer model により算定した Na^+ の活量と NaNO_3 のモル濃度との関係	56
図 3.5.3-5	Pitzer model により算定した NO_3^- の活量と NaNO_3 の質量モル濃度との関係	57
図 3.5.3-6	Pitzer model により算定した NO_3^- の活量と NaNO_3 のモル濃度との関係	57
図 3.5.3-7	水の活量の実測値, Pitzer model による計算値及び Davies の式による計算値と NaNO_3 のモル濃度との関係	58
図 3.5.3-8	Na^+ の活量の Pitzer model による計算値及び Davies の式による計算値と NaNO_3 の質量モル濃度との関係	59
図 3.5.3-9	NO_3^- の活量の Pitzer model による計算値及び Davies の式による計算値と NaNO_3 の質量モル濃度との関係	59
図 3.6-1	ユッカマウンテンにおける核種移行評価モデルの模式図	61
図 4.1.2-1	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	74
図 4.1.3-1	触媒の繰り返し使用試験における試験回数と溶液中成分の分解率	75
図 4.1.3-2	硝酸イオンの還元における硝酸イオンの分解率及び亜酸化窒素, アンモニアの生成率と触媒量の関係	77

表目次

表 2.4-1	入力パラメータ	8
表 2.5-1	解析ケース（10 万年後における変質の想定）	12
表 3.1.1-1	セメント硬化体浸出液での Zr 及び Mo の溶解度試験結果（約 1 ヶ月後）	17
表 3.1.1-2	採取した間隙水の化学組成	18
表 3.1.1-3	高性能減水剤原液及び採取した間隙水の TOC 濃度	19
表 3.1.2-1	実効拡散係数(De)と収着容量(α)	22
表 3.2.2-1	イオン交換水を用いた HFSC 水和物のバッチ式浸漬実験に使用した固相試料の作製条件	23
表 3.2.2-2	イオン交換水を用いた HFSC 水和物のバッチ式浸漬実験の固相の水和物構成	24
表 3.2.2-3	イオン交換水を用いた HFSC 水和物のバッチ式浸漬実験における初期試料及び浸漬試料の固相化学組成分析結果	25
表 3.2.2-4	イオン交換水を用いた HFSC 水和物のバッチ式浸漬実験における初期試料及び浸漬試料の固相化学組成分析の Fe_2O_3 規格化含有量（無水物換算）	26
表 3.2.2-5	イオン交換水を通水した HFSC 硬化体の化学組成分析結果	28
表 3.2.2-6	イオン交換水を用いた通水実験における HFSC 硬化体の固相化学分析の Fe_2O_3 規格化含有量（無水物換算）	28
表 3.2.2-7	イオン交換水及び人工海水に HFSC424 水和物を 4 ヶ月間浸漬したケースの固相の水和物構成	29
表 3.2.2-8	HFSC424 水和物をイオン交換水及び人工海水に 4 ヶ月浸漬した液相の化学分析結果	29
表 3.2.2-9	HFSC424 水和物を人工海水に液固比 500 の条件で 4 ヶ月浸漬した固相の化学組成分析結果	30
表 3.2.2-10	HFSC424 水和物を人工海水に液固比 500 の条件で 4 ヶ月浸漬した固相の化学組成分析の Fe_2O_3 規格化含有量（無水物換算）	30
表 3.2.2-11	初期試料及び人工海水を通水した HFSC 硬化体の化学組成分析結果（積算液固比=60）	33
表 3.2.2-12	人工海水を用いた通水実験における HFSC 硬化体の固相化学分析の Fe_2O_3 規格化含有量（無水物換算）	33
表 3.4-1	選択された二次鉱物群	39
表 3.4-2	二次鉱物変遷スキームへの二次鉱物群の割り振り	40
表 3.5.2-1	アルカリ性硝酸塩還元菌分離用培地	46
表 3.5.2-2	単離菌の形態観察結果	48
表 3.5.2-3	単離菌の簡易同定試験結果	49
表 3.5.2-4	No.3f-1 株の細菌第一段階試験結果	49
表 3.5.2-5	細菌第二段階試験結果	50
表 3.5.2-6	細菌第二段階試験（追加試験）	50
表 3.5.2-7	アポロン DB-BA BLAST 検索結果	51
表 3.5.3-1	NaNO_3 水溶液中の水、 NO_3^- 及び Na^+ の活量と NaNO_3 濃度との関係	57
表 3.5.3-2	グラフ挿入法による NaNO_3 水溶液の水の活量 (a_w) 計算結果	58

表 3.6-1	各国及び日本の性能評価における I-129 の移行パラメーター一覧	65
表 4.1.3-1	調製した触媒とその耐久回数	76
表 4.1.3-2(a)	硝酸イオンの還元における硝酸イオンの分解率及びアンモニアの生成率に及ぼす流速 の影響	78
表 4.1.3-2(b)	硝酸イオンの還元における硝酸イオンの分解率及びアンモニアの生成率に及ぼす液面 高さの影響	78

1. はじめに

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（資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構，2006）によれば，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，（１）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，（２）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（３）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，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。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，日本原子力研究開発機構（以下，「JAEA」と記す）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いる。以上から，TRU 廃棄物地層処分研究開発の目的は，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，評価基盤を整備していくことである。

このため，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上述の代替技術として位置づけられる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。

一方，2007 年 6 月，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（以下，「NUMO」と記す）に決定された。本報告書は，TRU 廃棄物地層処分に係る個別研究課題について，JAEA における平成 20 年度の進捗について記述するものであるが，NUMO 等関係機関への技術情報の伝達にも役立つものと考えている。

参考文献

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. ニアフィールド構造力学評価

2.1 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; Sahara et al., 2008; 亀井ほか, 2008)。

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, 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。) や スメクタイトの溶解, 周辺岩盤のクリープを考慮して, 構造力学評価を実施することが可能である (亀井ほか, 2008)。MACBECE には, 関口・太田が提案するモデル (以下, 「関口・太田モデル」と言う。) (Sekiguchi and Ohta, 1977) に緩衝材特有の膨潤特性を組み込んだ緩衝材の力学モデル, さらに大久保が提案する周辺岩盤の力学モデル (大久保, 1992) が組み込まれている。

関口・太田モデルには, 弾性領域と塑性領域を表す曲面 (降伏曲面) において数値解析上, 微分不可能な特異点が存在し, 応力条件がその領域に陥ると解析が不安定になることが指摘されている (竹山ほか, 2006; 2007)。MACBECE においても, 解析条件によっては, 解析が不安定な状態になる可能性があり, この現象を回避するための手法を検討する必要があった。また, MACBECE で, 処分施設建設から操業・閉鎖のプロセスを考慮して, 周辺岩盤の力学挙動評価を行う場合に, 処分坑道掘削時における岩盤の掘削解放率が 100% の場合しか評価できないという制約があった。

平成 20 年度は, 上述した問題点の改良及び機能の拡張を行い, 処分施設建設, 操業・閉鎖のプロセスを考慮した処分施設の長期的な構造力学評価解析を実施した。

2.2 緩衝材の力学モデルの改良方針

ここ数年の研究において, 前述した関口・太田モデルの降伏曲面における問題点の解決が図られてきている。竹山らは, 数値解析の不安定な原因は特異点の存在自体ではなく, 降伏曲面の法線方向の急変部にあることを明らかにしており, 特異近傍に応力状態が陥ると以下の状態になることを示している (竹山ほか, 2006; 2007)。

- 1) 関口・太田モデルのように降伏曲面の法線方向において急変部をもつ構成モデルでは, 側方変形を拘束した一次元的な圧縮条件 (K_0 圧密条件) に近いひずみ増分を与えると正確な応力増分を算出できず, K_0 線上をジグザグに進む応力パスとなる。
- 2) 上記のような解析に陥ると, 地盤の沈下量を正確な理論値よりも小さく評価する場合が多い。

上記の問題の対処法として, ①応力が特異点上にある場合, 応力が K_0 線上を進むと仮定し, 応力増分を求める方法, ②降伏曲面の特異点付近を滑らかな関数とする方法, が考えられる。竹山らは①の考え方にに基づき, 関口・太田モデルの降伏曲面を変えずにコイターの流れ則を用いて応力増分を求め特異点の問題を解決した (竹山ほか, 2006; 2007)。しかし, この方法を現状の MACBECE に導入するには複雑なプログラム修正が必要である。②の考え方にに基づく解決法としては, 関口・太田モデルを拡張し, 降伏曲面の特異点近傍をより滑らかな曲面に設定可能な Exponential Contractancy モデル (以下, 「EC モデル」と言う。) の適用が提案されている (大野ほか, 2006)。EC モデルの適用自体は, 降伏曲面中の法線方向の急変部に起因する問題点を回避する根本的な解決方法ではないが, EC モデルは, 関口・太田モデルを包含するとともに, パラメータの設定によっては, 修正 Cam-Clay モデル (Roscoe and Burland, 1968) に類似した降伏曲面の設定が可能である。この EC モデルの拡張性に優れる性質を利用して, 後述するモデルの係数を

1.1 以上とすることにより、実質的に降伏曲面の特異点問題を回避できることが報告されている (Ohno et al., 2007)。

以上のことを考慮して、モデルの拡張性に優れる後者の EC モデルを MACBECE に導入し、検証計算を実施することとした。

2.3 EC モデルの導入

弾塑性及び弾粘塑性の EC モデルの数学モデル (大野ほか, 2006) を MACBECE に導入した。

2.3.1 弾塑性 EC モデル

EC モデルの降伏曲面は、以下の式で表される。

$$f(\boldsymbol{\sigma}', \varepsilon_v^p) = MD \ln \frac{p'}{p'_0} + \frac{MD}{n_E} \left(\frac{\eta^*}{M} \right)^{n_E} - \varepsilon_v^p = 0 \quad (2-1)$$

ここで,

$$\eta^* = \sqrt{\frac{3}{2}} \|\boldsymbol{\eta} - \boldsymbol{\eta}_0\| \quad (2-2)$$

$$\boldsymbol{\eta} = \frac{\mathbf{s}}{p'}, \quad \mathbf{s} = \boldsymbol{\sigma}' - p' \mathbf{1}, \quad \boldsymbol{\eta}_0 = \frac{\mathbf{s}_0}{p'_0}, \quad \mathbf{s}_0 = \boldsymbol{\sigma}'_0 - p'_0 \mathbf{1} \quad (2-3)$$

$$p' = \frac{1}{3} \boldsymbol{\sigma}' : \mathbf{1}, \quad p'_0 = \frac{1}{3} \boldsymbol{\sigma}'_0 : \mathbf{1} \quad (2-4)$$

- $\boldsymbol{\sigma}'$: 有効応力テンソル
- $\boldsymbol{\sigma}'_0$: 先行時有効応力テンソル
- $\mathbf{s}$: 偏差応力テンソル
- $\mathbf{s}_0$: 先行時偏差応力テンソル
- $\boldsymbol{\eta}$: 偏差応力比テンソル
- $\boldsymbol{\eta}_0$: 先行時偏差応力比テンソル
- p' : 平均有効主応力
- p'_0 : 先行時平均有効主応力
- η^* : 関口・太田による応力比パラメータ
- ε_v^p : 塑性体積ひずみ
- M : 限界応力比
- D : ダイレイタンスー係数
- n_E : 降伏曲面の形状調節係数
- $\mathbf{1}$: 2 階の単位テンソル

である。太字の記号は、テンソルを表し、本文の演算記号は、 $\mathbf{a} : \mathbf{b} = a_{ij} b_{ij}$, $\mathbf{A} : \mathbf{b} = A_{ijkl} b_{kl}$, $(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b})_{ijkl} = a_{ij} b_{kl}$ 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。

EC モデルは、降伏曲面の形状調節係数 n_E を 1.0 と設定すると

$$f(\boldsymbol{\sigma}', \varepsilon_v^p) = MD \ln \frac{p'}{p'_0} + D \eta^* - \varepsilon_v^p = 0 \quad (2-5)$$

となり、関口・太田による弾塑性モデルと一致する。

図 2.3-1 は、形状調節係数を 1.0～1.7 に設定した場合の EC モデルの降伏曲面形状を表している。ただし、図 2.3-1 中の q 、 η_0 はそれぞれせん断応力、先行時せん断応力比であり、

$$q = \sqrt{\frac{3}{2} \mathbf{s} : \mathbf{s}}, \quad q_0 = \sqrt{\frac{3}{2} \mathbf{s}_0 : \mathbf{s}_0} \quad (2-6)$$

$$\eta = \frac{q}{p'}, \quad \eta_0 = \frac{q_0}{p'_0} \quad (2-7)$$

である。ここで、 q_0 は先行時せん断応力、 η はせん断応力比である。図 2.3-1 からパラメータ n_E を大きく設定するに従い、関口・太田モデルの特異点付近の曲面が徐々に滑らかになる。

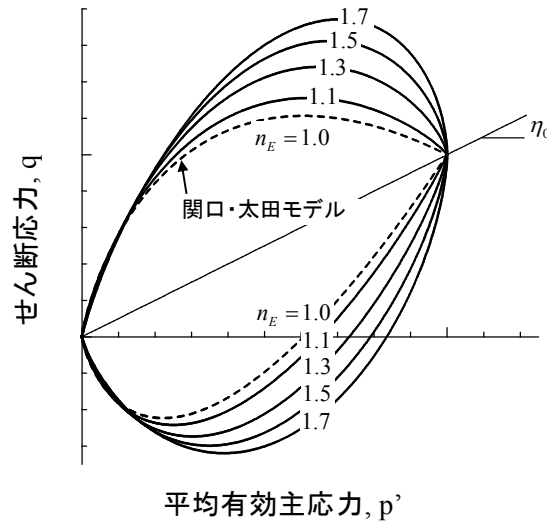


図 2.3-1 EC モデルの降伏曲面

2.3.2 弾粘塑性 EC モデル

関口・太田による弾粘塑性構成モデルの流動曲面式は、以下の式で表される (Sekiguchi and Ohta, 1977)。

$$F = \alpha \ln \left\{ 1 + \frac{\dot{\gamma}_0 t}{\alpha} \exp \left(\frac{f(\boldsymbol{\sigma}')}{\alpha} \right) \right\} - \varepsilon_v^{vp} = 0 \quad (2-8)$$

ただし、 t は塑性流動時間、 α は二次圧密係数、 $\dot{\gamma}_0$ は初期体積ひずみ速度、 ε_v^{vp} は粘塑性体積ひずみ、 f はスカラー関数である。関口・太田はスカラー関数 f を以下の式で定義している。

$$f(\boldsymbol{\sigma}') = MD \ln \frac{p'}{p'_0} + D\eta^* \quad (2-9)$$

ここで、式(2-8)を応力 $\boldsymbol{\sigma}'$ と硬化パラメータ h の関数、つまり降伏関数 $g(\boldsymbol{\sigma}', h)$ になるように変形すると、次式となる。

$$g(\boldsymbol{\sigma}', h) = f(\boldsymbol{\sigma}') - h = 0 \quad (2-10)$$

ただし硬化パラメータ h は,

$$h(\varepsilon_v^{vp}, t) = \alpha \ln \left\{ \frac{\alpha}{\dot{\nu}_0 t} \left[\exp \left(\frac{\varepsilon_v^{vp}}{\alpha} \right) - 1 \right] \right\} \quad (2-11)$$

である。

式(2-9), (2-10)から関口・太田による弾粘塑性構成モデルは、応力パラメータ η^* を導入したオリジナル Cam-Clay モデル (Roscoe et al., 1963) の降伏曲面であることが分かる。また、式(2-8)中のスカラー関数 f を変更することによって、異なる降伏曲面を持つ弾粘塑性構成モデルを導出することも可能である。EC モデルでは、応力パラメータ を導入した EC モデルの降伏曲面を使用するために、スカラー関数 f を以下の式で定義する (大野ほか, 2006)。

$$f(\boldsymbol{\sigma}') = MD \ln \frac{p'}{p'_0} + \frac{MD}{n_E} \left(\frac{\eta^*}{M} \right)^{n_E} \quad (2-12)$$

応力-ひずみ関係について記述すると、応力が常に流動曲面上にあると仮定すると、適応条件は次式となる。

$$\dot{F} = \frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} : \dot{\boldsymbol{\sigma}}' + \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_v^{vp}} \dot{\varepsilon}_v^{vp} + \frac{\partial F}{\partial t} = 0 \quad (2-13)$$

ここで、粘塑性ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}^{vp}$ の発生が、関連流動則：

$$\dot{\varepsilon}^{vp} = \gamma \frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} \quad (2-14)$$

によるとする。ただし、 γ ：塑性係数である。

式(2-14)を適応条件式(2-13)に代入し、塑性係数 γ について解くと

$$\gamma = - \frac{\frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} : \dot{\boldsymbol{\sigma}}' + \frac{\partial F}{\partial t}}{\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_v^{vp}} \frac{\partial F}{\partial p'}} \quad (2-15)$$

となる。ただし、

$$\dot{\varepsilon}_v^{vp} = \dot{\varepsilon}^{vp} : \mathbf{1} = \gamma \frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} : \mathbf{1} = \gamma \frac{\partial F}{\partial p'} \quad (2-16)$$

である。

ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}$ が、弾性成分 $\dot{\varepsilon}^e$ と粘塑性成分 $\dot{\varepsilon}^{vp}$ に分解されると考えると、

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}^e + \dot{\varepsilon}^{vp} \quad (2-17)$$

とかける。また、応力-弾性ひずみ関係は、

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}}' = \mathbf{C}^e : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^e \quad (2-18)$$

とする。ただし,

$$\mathbf{C}^e = K \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + 2G \mathbf{A} \quad (2-19)$$

$$K = \frac{1+e_0}{\kappa} p', \quad G = \frac{3(1-2\nu')}{2(1+\nu')} K, \quad \mathbf{A} = \mathbf{I} - \frac{1}{3} \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \quad (2-20)$$

であり,

- $\mathbf{C}^e$: 弾性剛性テンソル
- K : 体積弾性係数
- G : せん断弾性係数
- ν : ポアソン比
- e_0 : 先行時の間隙比
- κ : 膨潤指数
- $\mathbf{I}$: 4 階の単位テンソル

である。

式(2-14), (2-17)を非線形弾性構成式(2-19)に代入すると

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}}' = \mathbf{C}^e : \left(\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \gamma \frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} \right) \quad (2-21)$$

となる。さらに式(2-21)を式(2-15)に代入し, 塑性係数 γ について解くと

$$\gamma = \frac{\frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} : \mathbf{C}^e : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} + \frac{\partial F}{\partial t}}{\frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} : \mathbf{C}^e : \frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} - \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_v^p} \frac{\partial F}{\partial p'}} \quad (2-22)$$

式(2-22)を式(2-21)に代入すると, 最終的に応力-ひずみ関係は,

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}}' = \left(\mathbf{C}^e - \frac{\mathbf{C}^e : \frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} \otimes \frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} : \mathbf{C}^e}{\frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} : \mathbf{C}^e : \frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} - \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_v^p} \frac{\partial F}{\partial p'}} \right) : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \frac{\mathbf{C}^e : \frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} \frac{\partial F}{\partial t}}{\frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} : \mathbf{C}^e : \frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} - \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_v^p} \frac{\partial F}{\partial p'}} \quad (2-23)$$

と導かれる。この応力-ひずみ関係を MACBECE に導入した。

ここで,

$$\frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\sigma}'} = \left[1 - \exp \left(-\frac{\varepsilon_v^{vp}}{\alpha} \right) \right] \left\{ \frac{D}{3p'} \left[M - \frac{3}{2} \left(\frac{\eta^*}{M} \right)^{n_E-1} \frac{\boldsymbol{\eta} : (\boldsymbol{\eta} - \boldsymbol{\eta}_c)}{\eta^*} \right] \mathbf{1} + \frac{3}{2} \frac{D}{p'} \left(\frac{\eta^*}{M} \right)^{n_E-1} \frac{(\boldsymbol{\eta} - \boldsymbol{\eta}_c)}{\eta^*} \right\} \quad (2-24)$$

$$\frac{\partial F}{\partial p'} = \frac{D}{p'} \left[1 - \exp \left(-\frac{\varepsilon_v^{vp}}{\alpha} \right) \right] \left[M - \frac{3}{2} \left(\frac{\eta^*}{M} \right)^{n_E-1} \frac{\boldsymbol{\eta} : (\boldsymbol{\eta} - \boldsymbol{\eta}_c)}{\eta^*} \right] \quad (2-25)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(\frac{f(\boldsymbol{\sigma}') - \varepsilon_v^{vp}}{\alpha}\right) \quad (2-26)$$

である。

2.4 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、単純な一要素の体系にて検証計算を行った。

弾塑性モデルに対して理論解が得られるため、理論解との比較により検証を実施した。弾粘塑性モデルについては、理論解を得ることは困難である。EC モデルが関口・太田モデルと等価となるように降伏面の形状調節係数を設定し ($n_E=1$)、関口・太田モデルの解析結果と比較した。 n_E の有効応力経路及び応力-ひずみ関係への感度特性を調べるための解析も実施した。

2.4.1 検証計算のモデル体系及びパラメータ

緩衝材の候補材料の圧縮成型ベントナイトを非排水圧縮せん断することを想定し、図 2.4-1 に示す 1 要素の解析体系に強制変位を与えることで得られる有効応力経路及び応力-ひずみ関係を MACBECE にて求めた。弾塑性モデル及び弾粘塑性モデルともにおなじモデル体系で解析した。解析に用いたパラメータを表 2.4-1 にまとめる。EC モデルに必要な降伏曲面の形状調整パラメータについては、1.00, 1.25, 1.50 及び 1.75 と設定した。表 2.4-1 中に示した二次圧密係数及び初期体積ひずみ速度は、弾粘塑性モデルに必要となるパラメータである。

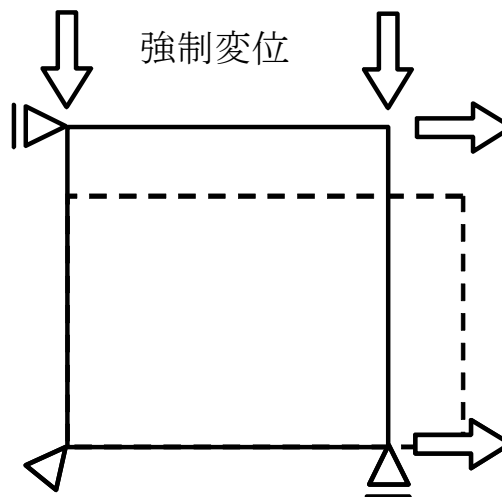


図 2.4-1 解析モデル体系（1要素）

表 2.4-1 入力パラメータ

入力パラメータ	入力値	備考
ダイレイタンス係数 D	0.10	
非可逆比 A	0.90	
限界状態パラメータ M	0.45	奥津ほか, 2005
有効ポアソン比 ν'	0.42	
降伏曲面の形状調節係数 n_E	1.00, 1.25, 1.50, 1.75	パラメータとして扱う
先行土被り圧 σ_{v0}' (MPa)	0.49	初期膨潤圧に相当
正規圧密状態における静止土圧係数 K_0	1.0	等方状態を想定
有効上載圧 σ_{vi}' (MPa)	0.49	初期膨潤圧に相当
現在の静止土圧係数 K_i	1.0	等方状態を想定
二次圧密係数 α	0.002	亀井ほか, 2008
初期体積ひずみ速度 $\dot{v}_0$ (1/h)	1.1×10^{-8}	亀井ほか, 2008

2.4.2 弾塑性 EC モデルの検証計算結果

図 2.4-2 に弾塑性 EC モデルを使用した非排水圧縮せん断解析における n_E をパラメータとして実施した MACBECE の計算結果及び理論解を示す。MACBECE の計算結果と理論解とは良く一致した。また、パラメータ n_E が大きいほどせん断時に発生する負のダイレイタンス応答が小さくなり、非排水強度を高く見積もることがわかる。なお、図 2.4-2 中の理論解は、以下の①～③のように式を導き算定した。

①弾塑性 EC モデルにおける弾性体積ひずみ ε_v^e 、塑性体積ひずみ ε_v^p は以下のように表される。

$$\varepsilon_v^e = \frac{\kappa}{1+e_0} \ln \frac{p'}{p'_0} \quad (2-29)$$

$$\varepsilon_v^p = \frac{\lambda - \kappa}{1+e_0} \ln \frac{p'}{p'_0} + \frac{MD}{n_E} \left(\frac{\eta^*}{M} \right)^{n_E} \quad (2-30)$$

ただし、 e_0 : 先行時の間隙比、 λ : 圧縮指数であり、

$$MD = \frac{\lambda - \kappa}{1+e_0} \quad (2-31)$$

である。

②式(2-29)、(2-30)の和をとり、体積ひずみ ε_v を求める。

$$\varepsilon_v = \frac{\lambda}{1+e_0} \ln \frac{p'}{p'_0} + \frac{MD}{n_E} \left(\frac{\eta^*}{M} \right)^{n_E} \quad (2-32)$$

③式(2-32)に非排水条件 $\varepsilon_v = 0$ を代入し、整理すると非排水せん断の有効応力経路の理論解が得られる。

$$p' = p'_0 \exp \left[-\frac{\Lambda}{n_E} \left(\frac{\eta^*}{M} \right)^{n_E} \right] \quad (2-32)$$

ここで、 $\Lambda = 1 - \kappa/\lambda$ である。

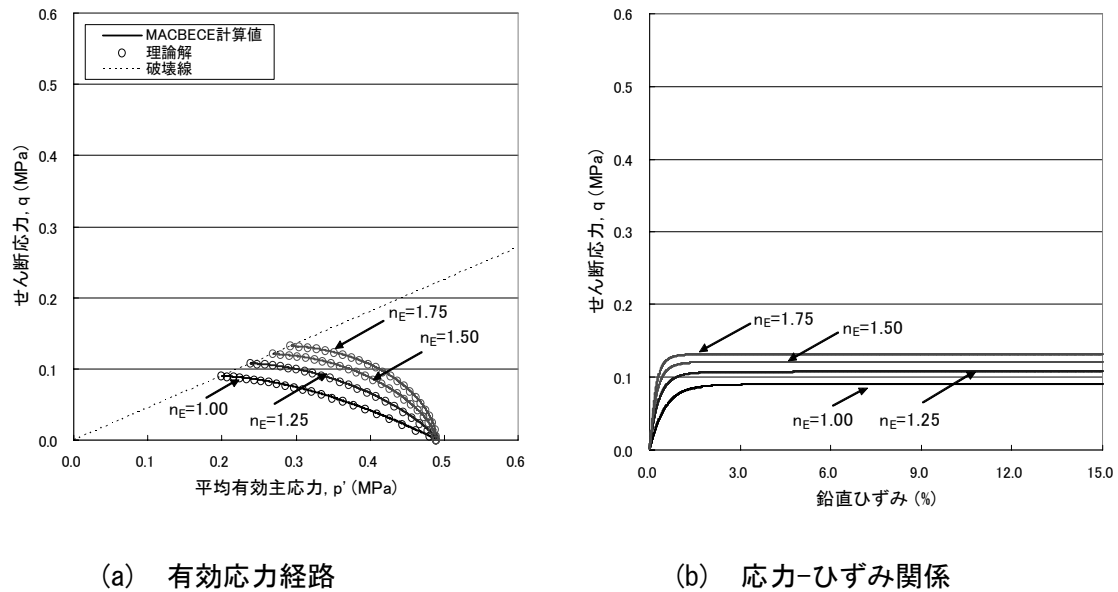


図 2.4-2 非排水圧縮せん断解析結果（弾塑性モデル）
（パラメータ n_E の影響検討，理論値との比較）

2.4.3 弾粘塑性 EC モデルの検証計算結果

EC モデルのパラメータを $n_E=1.0$ とし，3 通りのせん断速度（ $\dot{\epsilon}_v=0.001, 0.01, 0.1 \text{ \%}/\text{min}$ ）を設定した場合の解析結果を，同様の条件での関口・太田モデルの解析結果と併せて図 2.4-3 に示す。この図から EC モデルによる解析結果は，関口・太田モデルによる結果と良く一致していることがわかる。

図 2.4-4 に弾粘塑性 EC モデルを使用した非排水圧縮せん断解析におけるパラメータ n_E の影響を示す。弾塑性モデルの傾向と同様に，パラメータ n_E が大きいほどせん断時に発生する負のダイレイタンスー応答が小さくなり，非排水強度が大きくなることが分かる。高圧三軸 CU 試験におけるベントナイトの有効応力経路（笹倉ほか，2002）は， n_E を 1.75 として算定した有効応力経路と類似している。今後は，ベントナイトの試験結果から EC モデルの形状調節係数 n_E の決定を行う必要がある。

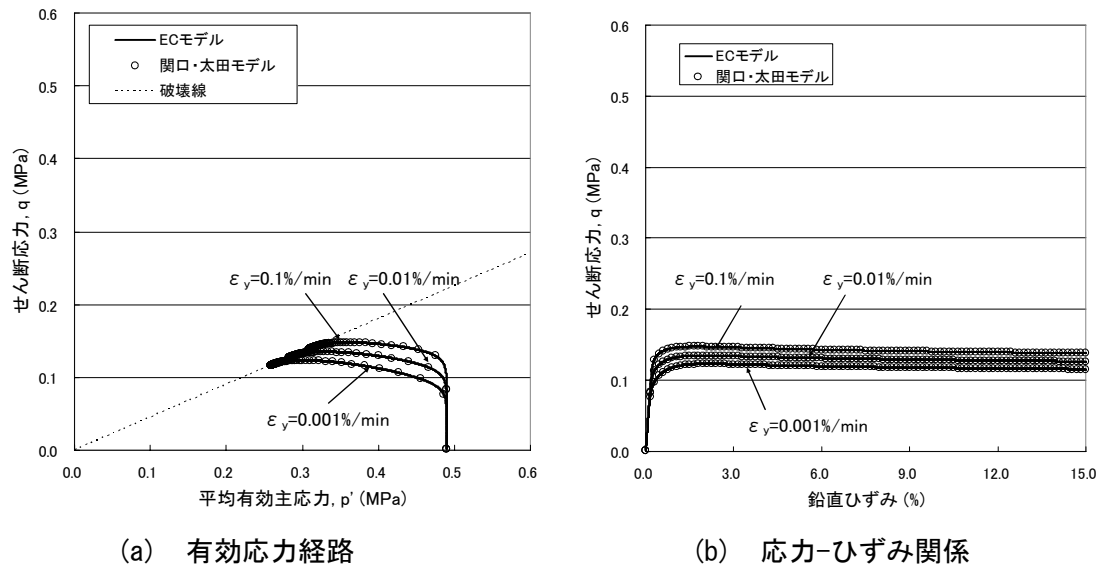


図 2.4-3 非排水圧縮せん断解析結果（弾粘塑性モデル）
（せん断速度の影響検討，EC モデル ($n_E=1.0$) と関口・太田モデルとの比較）

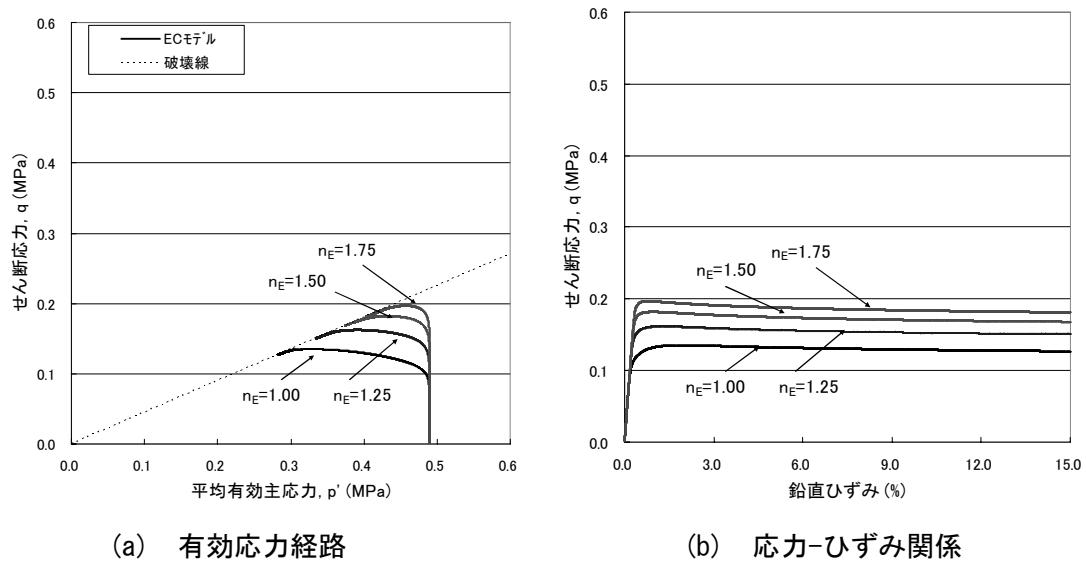


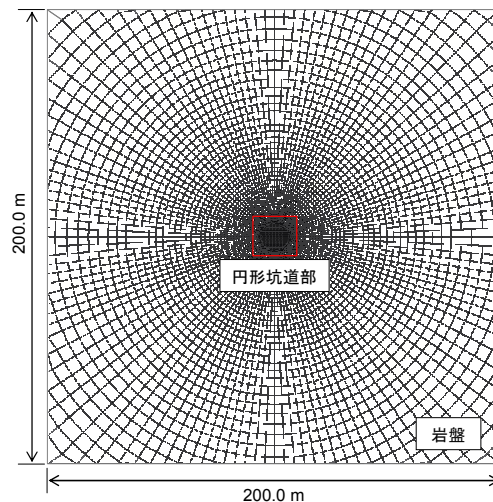
図 2.4-4 非排水圧縮せん断解析結果（弾粘塑性モデル）
（パラメータ n_E の影響検討）

2.5 TRU 廃棄物処分施設を対象とした MACBECE コードの動作確認

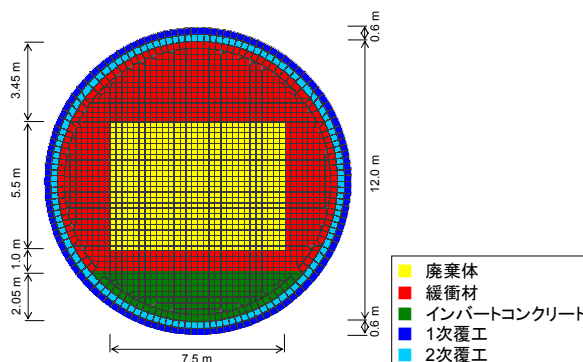
2.3 にて緩衝材の力学モデルを改良し、2.4 において構成式が正しく計算されていることを確認した。前述の改良に加えて MACBECE に 100% 以外の掘削解放率が設定できるように拡張を行った。この改良・拡張を行った解析コードの動作確認及び EC モデルの形状調節係数が緩衝材の厚さに及ぼす影響把握を目的として、以下の解析を行った。

2.5.1 解析メッシュ及び解析ケース

本検討で用いた解析メッシュを図 2.5-1 に示す。昨年度の半断面の解析メッシュ（亀井ほか，2008）から、水理解析に適用できる全断面解析メッシュに変更した。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。解析メッシュのうち、坑道部分は、TRU 廃棄物処分技術検討書（以下、「TRU-2」と略す。）（電気事業連合会，核燃料サイクル開発機構，2005）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。



(a) 解析メッシュ全体図



(b) 円形坑道拡大図

図 2.5-1 有限要素解析メッシュ

解析では、処分施設の掘削建設過程も含めて、長期の力学評価を実施するため、処分施設坑道を掘削し（5年間を想定）、処分施設を建設（15年間を想定）、操業（20年間を想定）した後、処分施設を閉鎖するという解析プロセスを、10万年までの人工バリアの変質を考慮した解析プロセスの前に設けた。人工バリアの変質の組み合わせのケースは亀井ら（2008）で示したものと同様である。表 2.5-1 に解析ケースの一覧を示す。これらのケースに対して緩衝材に用いられている EC モデルの降伏曲面の形状調節係数をパラメータ（1.0, 1.1 及び 1.5）として解析した。形状調節係数 1.0 は関口・太田モデルであり、形状調節係数 1.1 は関口・太田モデルに近い降伏曲面である。このケースの比較により特異点処理の緩衝材厚さへの影響を把握することができる。形状調節係数 1.5 は、修正 Cam-Clay モデルの降伏曲面に近い形であり、形状調節係数 1.0 や 1.1 のケースとの比較により、修正 Cam-Clay モデルの降伏曲面の形状の緩衝材厚さへの影響と関口・太田モデルの場合の影響を対比することが可能である。

表 2.5-1 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	珪砂混合 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		

注：各ケースに対して、形状調節係数を 1.0, 1.1 及び 1.5 と設定

2.5.2 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用いた。ただし、緩衝材の二次圧密係数及び初期体積ひずみ速度の値は、各々 0.002 及び $1.1 \times 10^{-8} \text{ h}^{-1}$ である（西村ほか，2006）。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 万年間で一定の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 Ca の 50% 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 とした（亀井ほか，2008）。

2.5.3 解析結果

図 2.5-1(b)円形坑道拡大部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各降伏曲面の形状調節係数に対してケース毎に図 2.5-2～2.5-4 に示す。

緩衝材の変化が無いと想定したケース（ケース 1）の解析結果（図 2.5-2）では、形状調節係数 1.0～1.5 の範囲において、変位量の経時変化には、大きな差異はみとめられず、10 万年間で最大でも 2 mm である。図 2.5-3 に示した緩衝材のカルシウム型への変化を想定したケースも、ケース 1 と同様であるが、10 万年間で変位量の差は最大で 4 mm となった。図 2.5-4 の緩衝材のスメクタイトの 50 %が非膨潤性の鉱物に変化することを想定したケースでは、形状調節係数の差異により、変位量の差がより明らかである。関口・太田モデルの応力比パラメータ η^* を廃棄体定置部下部の緩衝材の領域で調べてみると、形状調節係数 1.0 及び 1.1 のケースでは η^* が 0 と特異点付

近となっていることが確認されたが、形状調節係数1.5ケースでは η^* が0となることはなかった。形状調節係数1.0と1.1では、降伏曲面の形状に大きな差はないが（図2.3-1参照）、図2.5-4に示すように10万年間で変位量8mmの差が見られている。この差は、降伏曲面の特異点処理による影響によるものと考えられる。形状調節係数1.5になると、1.0の場合に比べ変位量の差は16mmとなっている。これは、降伏曲面の形状の影響による差異と考えられる。

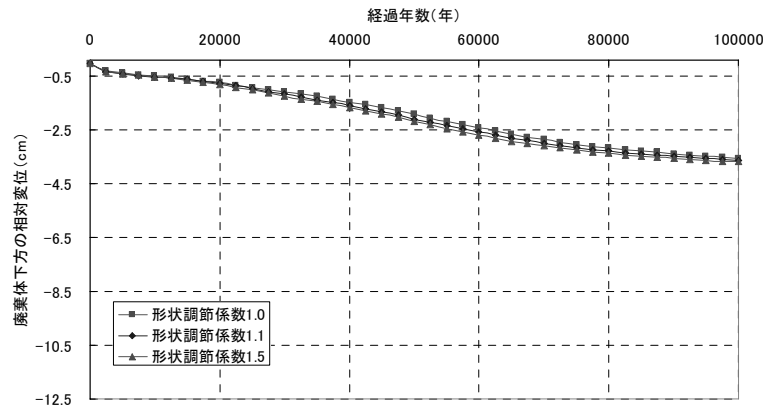


図 2.5-2 ケース 1 における廃棄体定置部下部の下方への相対変位解析結果
(緩衝材の変化が無いと想定したケース)

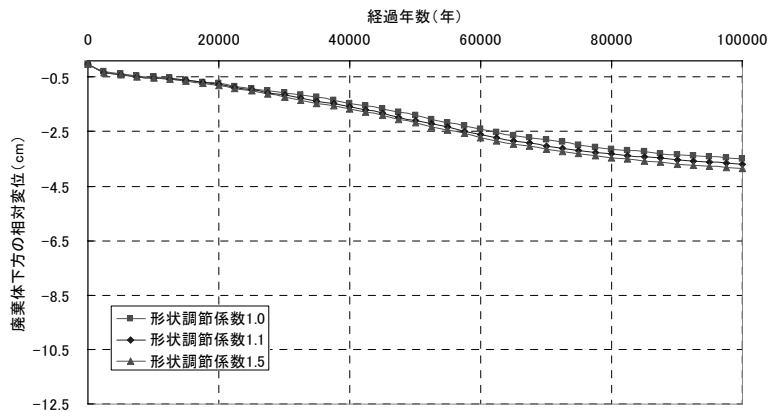


図 2.5-3 ケース 2 における廃棄体定置部下部の下方への相対変位解析結果
(緩衝材のカルシウム型への変化を想定したケース)

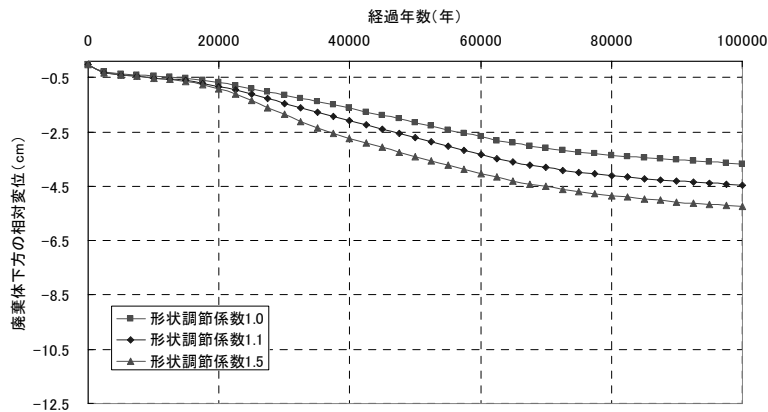


図 2.5-4 ケース 3 における廃棄体定置部下部の下方への相対変位解析結果
(緩衝材のスメクタイトの 50%が非膨潤性の鉱物に変化することを想定したケース)

2.6 まとめと今後の予定

MACBECE における緩衝材の力学モデルの改良を行い、これにより関口・太田モデルにおける特異点問題の影響を低減するとともに、より拡張性の高い力学モデルを導入することができた。また、処分施設坑道の掘削から閉鎖後の一連の解析を統合的に行うことも可能となった。

今後は、緩衝材などの物性を見直し、より信頼性の高い評価を実施する必要がある。

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 一第 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).
- 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).
- 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，榊原哲郎，佐々木紀樹：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，JAEA-Research 2008-082(2008).
- 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).
- 大野進太郎，飯塚敦，太田秀樹：非線形コントラクタンシー表現式を用いた土の弾塑性構成モデル，応用力学論文集，土木学会，Vol.9，pp.407-414(2006).
- Ohno, S., Takeyama, T., Pipatpongsa, T., Iizuka, A. and Ohta, H. : Analysis of embankment by nonlinear contractancy description, Proc. of the 13th Asian Regional Conference of Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, Kolkata, India, pp.1097-1100, December 10-14(2007).
- 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).
- Roscoe, K. H., Schofield, A. N. and Thurairajah, A. :Yielding of clays in states wetter than critical, Geotechnique, Vol.13,3,pp.020-255 (1963) .

- Roscoe, K. H. and Burland, J. B.: On the generalized stress-strain behavior of ‘wet’ clay, Engineering plasticity, ed. J. Heyman and F. A. Leckie, Cambridge University Press: Cambridge, pp.535-609 (1968).
- 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).
- Sahara, F., Murakami, T., Kobayashi, I., Mihara, M. and Ohi, T. : Modelling for the long-term mechanical and hydraulic behavior of bentonite- and cement-based materials considering chemical transitions, Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, Vol. 33, Supplement 1, pp.531-537(2008).
- Sakura, 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).
- 笹倉剛, 畔柳幹雄, 岡本道孝 : ベントナイト変遷挙動のモデル化のデータ取得及び調査, JNC TJ8400 2002-025(2002).
- 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)
- 竹山智英, 太田秀樹, 飯塚敦, ピパットポンサー・ティラポン, 大野進太郎 : 関口・太田モデルにおける特異点処理法, 第3回地盤工学会関東支部研究発表会(Geo-Kanto 2006)講演集, 横浜, pp.313-317(2006).
- 竹山智英, 大野進太郎, ピパットポンサー・ティラポン, 飯塚敦, 太田秀樹 : 弾塑性構成モデルの Metastability 特性とその定量化, 地盤工学会, 第42回地盤工学研究発表会講演集, 名古屋, pp.263-264(2007).

3. 性能評価

3.1 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、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。さらに、現段階では処分サイトが決まっていないため、地下水組成の多様性も検討する必要がある。これらの状況を考慮して、亀井ほか（2007）では、核種移行データ取得・整備の方針を示し、核種移行データとして溶解度を対象に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実施し、その進捗を示した。

本報では、平成 19 年度に引き続いて実施した核種移行データ取得・整備に関する平成 20 年度の研究成果をまとめる。なお、②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、成果の一部の発表も行われている（三原ほか、2008b；中澤ほか、2008）。この研究成果については、受託事業報告書（日本原子力研究開発機構、2008；2009）にゆずるものとする。

3.1.1 放射性元素の溶解度

(1)セメント系材料の影響

TRU 廃棄物処分技術検討書（電気事業連合会、核燃料サイクル開発機構、2005）（以下、「TRU-2」と略す。）では、TRU 廃棄物処分施設に地下水が浸透すると、セメント系材料の影響により、数千年以上にわたり施設内地下水が高アルカリ性になることが評価されている。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 でありこのアルカリ性条件を対象とした核種移行データの取得・整備が重要な研究課題として認識されている（資源エネルギー庁、日本原子力研究開発機構、20006）。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。さらに、亀井ほか（2008）において、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 を対象に高アルカリ性条件の溶解度データを取得してきた。しかし、Zr については、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/dm³）以下の濃度であり定量的な評価が困難であった。

平成 20 年度は、Zr について引き続き溶解度試験を行うとともに、遷移金属元素として Mo も対象として、アルカリ性条件における溶解度試験を実施した。

Zr の溶解度試験では、Zr の定量下限値の感度を高めるため、Zr-95（半減期 94.02 日）を用いた。ガンマ線スペクトロメトリの導入により、Zr の定量下限値は ICP-MS の 10^{-8} mol/dm³ オーダーから 10^{-12} mol/dm³ オーダーと 4 桁低くすることができる。普通ポルトランドセメント（OPC）を用いて作製したセメント硬化体を粉砕し、雰囲気を制御したグローブボックス内で、蒸留水及び模擬海水（八洲薬品株式会社製 アクアマリン金属腐食試験用）に粉砕試料を液固比 100:1 で 1 ヶ月間浸漬させ、溶解度試験用の溶液を準備した（各々、「蒸留水系溶液」、「海水系溶液」と言う。）。蒸留水系溶液の pH はほぼ 12.5 であった。海水系溶液については、蒸留水での試験溶液の pH と等しくなるように NaOH 溶液にて pH を 12.5 に調整した。各々の溶液に Zr を添加して、過飽和側からの溶解度試験を約 1 ヶ月間実施した。試験期間中、7 日および 14 日後についてもサンプリングを行い分析に供した。約 1 ヶ月後における試験結果を表 3.1.1-1 に示す。14 日から 30 日後の濃度の変化は緩やかであり、Zr の濃度がほぼ一定であることを確認した。蒸留水系溶液については、0.45 μm のろ過後、分画分子量 10,000 の限外ろ過後、Zr の濃度はいずれも 10^{-12} mol/dm³ オーダーであり、限外ろ過後の一部の試料について Zr が定量下限値以下となるものもあった。海水系

溶液については、蒸留水系のものより Zr 濃度は、1 桁程度高く 10^{-11} mol/dm³ となった。0.45 μm のろ過後の Zr 濃度と分画分子量 10,000 の限外ろ過後の Zr 濃度との差はほとんどなかった。JNC-TDB (Yui et al.,1999) を用いた計算 (亀井ほか, 2008) では高アルカリ性条件 (pH12 以上) において Zr の濃度が 10^{-6} mol/dm³ 以上になるが、本試験では Zr 濃度は非常に低い値となった。

Mo の溶解度試験は、安定同位体を用いて実施した。セメント硬化体の影響を受けた条件における Mo の溶解度についてデータは少ない (Kindness et al.,1994)。Zr の試験と同様の方法で準備した蒸留水及び模擬海水のセメント硬化体浸出液を用いて過飽和側からの溶解度試験を実施した。結果を表 3.1.1-1 に示す。これについても、14 日から 28 日後の Mo の濃度変化は緩やかであった。蒸留水系及び海水系ともに Mo の濃度は 10^{-4} mol/dm³ 程度となり、0.45 μm のろ過と分画分子量 10,000 の限外ろ過との差異は見られなかった。Kindness は、CaMoO₄ の溶解度を水酸化カルシウム飽和溶液 (pH12.5) にて測定しており、 $2\sim4\times10^{-4}$ mol/dm³ を報告している。今回測定した値は、Kindness et al. (1994) の結果と 1 桁以内であった。蒸留水系と海水系との Mo 濃度の相違は小さいことがわかった。

表 3.1.1-1 セメント硬化体浸出液での Zr 及び Mo の溶解度試験結果 (約 1 ヶ月後)

対象元素	溶液の種類	濃度 (mol/dm ³) *	
		0.45 μm ろ過	限外ろ過
Zr	蒸留水系	2×10^{-12}	$2\times10^{-12**}$
	海水系	1×10^{-11}	1×10^{-11}
Mo	蒸留水系	7×10^{-5}	7×10^{-5}
	海水系	9×10^{-5}	9×10^{-5}

*: 試験繰り返し数 3 の平均値

** : 1 ケースのみ定量下限値以下 (1.2×10^{-12} mol/dm³) であったため、2 ケースの平均値

(2)有機物の影響

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 (ここでは、高性能 AE 減水剤も含めて高性能減水剤と呼ぶ) があり、コンクリート工学の分野において、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)。原子力機構が開発している低アルカリ性セメント (フライアッシュ高含有シリカフェウムセメント (High-volume Fly ash Silica fume Cement; HFSC)) の練り混ぜにも、高性能減水剤の使用が必要不可欠である (Mihara et al., 2008c)。

亀井ほか (2007) では、高性能減水剤原液をセメント硬化体浸出液に添加し、アクチノイド元素として酸化状態が III 価の Am 及び IV 価の Th の溶解度試験を実施した。浸出液の高性能減水剤濃度が高くなるにともない、Am 及び Th の濃度が上昇することが示された。また、セメントが硬化した後、高圧をかけることにより採取した間隙水の全有機炭素 (TOC) 濃度は、練り混ぜ時の濃度より低下すること、間隙水に存在する有機成分は、添加前の高性能減水剤と分子量分布が異なることが分かっている (Fujita et al., 2008)。

平成 20 年度はセメント硬化体に高圧をかけることで間隙水を採取し、間隙水の化学組成や存在する有機成分の分子量分布を把握するとともに、Am 及び Th に加え、同じアクチノイドの Pu も対象として過飽和側からの溶解度試験を実施した。

a.セメント硬化体からの間隙水の採取とその化学組成

イオン交換水と普通ポルトランドセメントを水セメント比 0.55 で混練した。練混ぜ水には、セメント重量に対して 1wt.%の高性能減水剤を添加した。用いた高性能減水剤は、市販のポリカルボン酸エーテル系のものである。原子力機構の幌延深地層研究センターでのコンクリートに関する試験計画では、同様の高性能減水剤を使用することが検討されている（小林ほか，2007）。20℃で 28 日材齢まで養生したセメント硬化体の間隙水を採取した。採取の方法は、亀井ら(2008)で示したように高压抽出装置（日本コンクリート工学協会,1989）であり，最大 70,000kg の荷重をかけた。間隙水の採取状況を図 3.1.1-1 に示す。

大気の影響を受けないように採取した間隙水を速やかに雰囲気制御グローブボックス内に持ち込み，0.45 μm のろ過の後，pH 測定を行うとともに主要元素濃度測定の前処理を実施し，分析に供した。採取した間隙水の pH 及び化学分析結果を表 3.1.1-2 に，高性能減水剤原液及び採取した間隙水の TOC 濃度を表 3.1.1-3 に示す。また，原液の TOC 濃度から算定した練混ぜ水の TOC 濃度も併せて示す。間隙水の pH は，13.38 と高い値を示し，元素濃度分析から陽イオンとして，Na 濃度が支配的であった。また，間隙水の TOC 濃度は，セメントペースト練混ぜ水の値より低くなった。

採取した間隙水に存在する有機成分の分子量分布を把握するために，ゲルろ過クロマトグラフ（以下「GPC」と略す。分析装置はウォータズ社製 600 型高压ポンプ，使用カラムは SHODEX 社製 SB806HQ 及び SB802.5HQ，検出器は示差屈折率計（昭和電工製 SE-71））で分析を行った。分子量標準物質溶液（プルラン：分子量 380,000，23,700，2,040，マルトース：分子量 342，グルコース：分子量 180）について GPC 分析を実施し，得られたクロマトグラムの保持時間と分子量の検量線から間隙水中に存在する有機成分の分子量分布を得た。また，高性能減水剤原液を 100 倍に希釈した溶液（以下、「高性能減水剤希釈水」と言う。），使用した高性能減水剤のアルカリ性での分解の有無を調べるため，高性能減水剤を pH13.5 のアルカリ水溶液（NaOH にて調整）で 10 倍に希釈し，50℃に 30 日間保持した試料（以下，「高性能減水剤アルカリ希釈水」と言う。）についても GPC 分析を行った（試験後の pH は 13.46）。GPC 分析により得られた有機成分の累積重量割合で示した分子量分布を図 3.1.1-2 に示す。ここで，累積重量割合とは，全有機成分量に占める任意の分子量以上の有機成分量の割合である。GPC で分析できなかった分子量 1,500 以下の有機成分量を除いて，全有機成分量と定義している。図 3.1.1-2 より，高性能減水剤希釈水の有機成分量の約 9 割が分子量 10,000 以上の有機成分であることが分かる。これに対して，採取した間隙水については，分子量 10,000 以上の有機成分はほとんど存在していない。高性能減水剤アルカリ希釈水の分子量分布は，高性能減水剤希釈水のものと同一分布をしており，高性能減水剤の高分子成分は，アルカリ性条件において分解しにくいと考えられる。したがって，高性能減水剤の高分子の成分は，セメント水和物に固定あるいは，ろ過されセメント硬化体の外には出難いものと考えられる。

表 3.1.1-2 採取した間隙水の化学組成

pH	mmol/dm ³					
	Ca	Si	Al	Na	K	S
13.38	2.9	0.78	0.04	290	66	0.47

表 3. 1. 1-3 高性能減水剤原液及び採取した間隙水の TOC 濃度

溶 液 の 種 類	mg/dm ³	
	TOC 濃度	IC 濃度
高性能減水剤原液	91,000	500 以下
練混ぜ水	1,625*	—
採取した間隙水	940	14

*：練混ぜ水の TOC 濃度は，高性能減水剤原液を 56 倍希釈して計算した値



図 3. 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：载荷及び間隙水の採取)

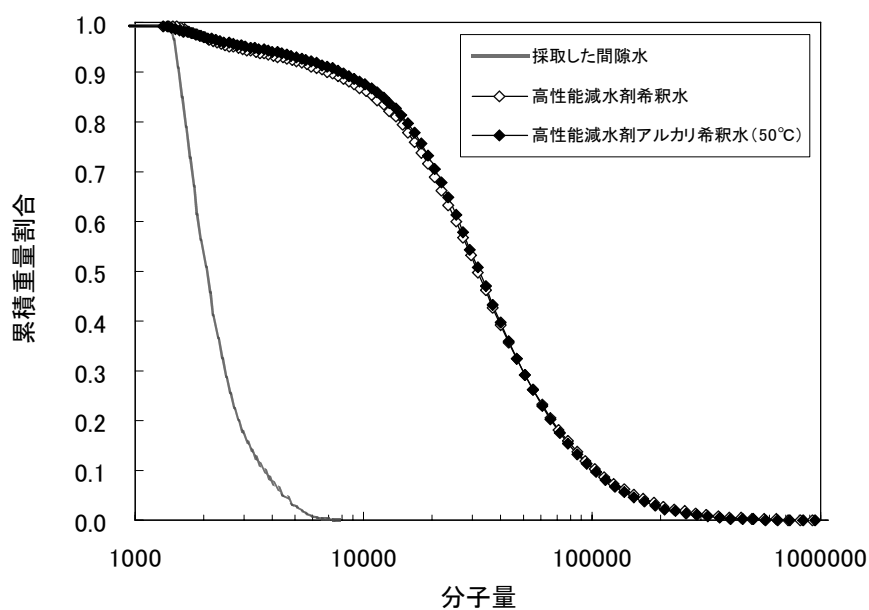


図 3. 1. 1-2 採取した間隙水及び高性能減水剤希釈水の GPC 分析結果

b. セメント硬化体間隙水を用いた溶解度試験

a. で採取した間隙水(0.45 μm のろ過後)を用いて Am (Am-231)，Th (Th-232)及び Pu (Pu-239)の過飽和側からの溶解度試験を実施した。放射性核種を用いることができる雰囲気グローブボックス内に間隙水を持ち込み，試験に供した。試験は，過飽和側から実施し，約 3 ヶ月まで溶液中の各

放射性核種濃度を測定した。測定に際しては、コロイド生成の有無を調べるため、 $0.45\ \mu\text{m}$ のろ過及び分画分子量 $10,000$ の限外ろ過を行った。図 3.1.1-3 に結果を示す。この結果と対比するため 3.1.1(1)と同様な手法で作製したセメント硬化体（高性能減水剤使用せず）浸出液を用いて実施した溶解度試験の結果（亀井ほか，2007）及び表 3.1.1-2 で示した化学組成の間隙水中における上記元素の平衡濃度を JNC-TDB（Yui et al., 1999）及び PHREEQC（Parkhurst and Applelo, 1999）を用いて算定した結果も併せて示す。Pu については、溶解度試験における pH 及び Eh 条件より、酸化状態 IV 価の水酸化物固相を仮定して溶解度を計算した。図 3.1.1-3 では、コロイドは固相とみなし、計算値の凡例は限外ろ過とした。

採取した間隙水における Am の限外ろ過後の濃度は、浸出液で測定した値と同程度であり、計算値も $10^{-11}\ \text{mol/dm}^3$ オーダーと整合的な結果となった。しかし、間隙水の $0.45\ \mu\text{m}$ ろ過後の濃度は、これらの値より 2 桁以上も大きな値を示した。Th についても、間隙水での限外ろ過後の測定値は、浸出液及び計算値と同オーダーであるが、間隙水の $0.45\ \mu\text{m}$ ろ過後の濃度は 1 桁程度大きな値を示した。この傾向については、Pu についても同様であり、間隙水の $0.45\ \mu\text{m}$ ろ過後の濃度が高くなっている。

高性能減水剤を用いて作製したセメント硬化体から採取した間隙水の Am、Th 及び Pu の限外ろ過後の濃度は、高性能減水剤が存在しない条件での濃度と 1 桁以上の大きな差は無いことが明らかとなった。しかし、 $0.45\ \mu\text{m}$ ろ過後の濃度は、限外ろ過の後の濃度よりも高くなっており、コロイドの存在が考えられた。GPC 分析によると分子量 $10,000$ 以上の有機成分がほとんど存在していないことが確認されている。GPC で検出されない濃度の高分子の有機成分の存在や溶解度試験中に有機成分が凝集した可能性を否定することができない。GPC 分析の信頼性を向上させるため、本試験で用いたものと異なる分子量標準物質溶液を用いて検量線の確認を行うとともに、この限外ろ過により濃度の相違が、高性能減水剤に起因するコロイド生成によるものか否かについて検討が必要である。

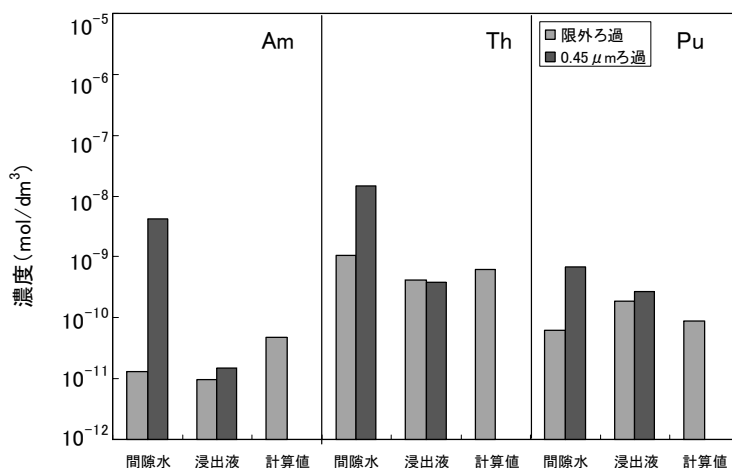


図 3.1.1-3 高圧抽出法により取得された間隙水及び浸出液での溶解度試験結果
 （間隙水：高圧抽出法で採取された間隙水を用いた溶解度試験，
 浸出液：セメント硬化体浸出液，計算値：JNC-TDB を用いた計算値）

3.1.2 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、OPC 硬化体や HFSC 硬化体中の Cl の拡散挙動について検討を実施しており、電子プローブ微小部分分析装置 (EPMA) を使用し、見かけの拡散係数を得ている (三原ほか, 2007; 三原・鳥居, 2007)。さらに各硬化体の間隙構造についても、走査型電子顕微鏡や水銀圧入法を用いて評価し、見かけの拡散係数との関連について検討を行っている (Mihara et al., 2008d; 三原・鳥居, 2009)。また、Cl 以外の Cs や I の見かけの拡散係数についてもデータが得られている (三原ほか, 2008e)。

平成 20 年度は、OPC 硬化体に対して透過型の拡散セルを用いて試験を実施し、Cl の実効拡散係数及び収着容量データを得るとともに、見かけの拡散係数から算出された収着分配係数とバッチ法で得られている収着分配係数との差異について検討を行った。

水セメント比 0.55 及び 0.30 の OPC 硬化体を作製し (硬化体の略号を OPC30 及び OPC55 とする)、透過型拡散セルを用いて試験を実施した (三原ほか, 2008a)。試験に用いた溶液は、見かけの拡散係数の試験と同様に、 0.5 mol/dm^3 の NaCl 溶液、 0.25 mol/dm^3 の CaCl_2 溶液であり、サンプリングセルの Cl 及び Na 濃度の経時変化をイオンアナライザーを用いて調べた。得られた Cl 濃度の経時変化に対して、式 (3.1-1) に示す Zhang et al.(2006)が提案する透過型拡散セル試験に対する理論解をフィッティングさせ実効拡散係数 (D_e) 及び収着容量 (α) を求めた。t は試験期間、x は、トレーサ溶液と硬化体接触面からの距離、 χ は硬化体の断面積、L は硬化体の厚さ、 V_t はトレーサセルの体積、 V_s はサンプリングセルの体積である。

$$C(x,t) = \frac{C_t}{\delta + \gamma + 1} - 2C_t \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{\delta \cos\left(\phi_m \frac{L-x}{L}\right) - \gamma \phi_m \sin\left(\phi_m \frac{L-x}{L}\right)}{[\gamma \phi_m^2 - \delta(\delta + \gamma + 1)] \cos(\phi_m) + [\delta \gamma + \delta + 2\gamma \phi_m] \sin(\phi_m)} \exp\left(-\frac{\phi_m^2 D_e}{L^2} t\right) \right] \quad (3.1-1)$$

ここで、

$$\delta = \alpha \frac{\chi L}{V_t}, \quad \gamma = \frac{V_s}{V_t}$$

で定義され、 ϕ_m は、 $m=0, 1, 2, \dots, \infty$ における以下の式の解である。

$$\tan \phi_m = \frac{\delta(\gamma + 1)\phi_m}{\gamma \phi_m^2 - \delta^2}$$

$$\pi(m - \frac{1}{2}) < \phi_m < \pi(m + \frac{1}{2})$$

本試験では、硬化体の厚さ (L) は 5 mm であり、 $x=5 \text{ mm}$ の濃度 C がサンプリングセル濃度となる。Na 濃度も Cl 濃度と同様な経時変化を示したため、Na についても式 (3.1-1) でフィッティングを行い実効拡散係数及び収着容量を求めた。サンプリングセルの Cl 及び Na 濃度変化ならびにフィッティングした曲線の一例を図 3.1.2-1 に示す。この図は NaCl 溶液における水セメント比 0.30 (OPC30)、28 日材齢のセメント硬化体に対する結果である。各試験条件で得た Cl 及び Na の実効拡散係数及び収着容量を表 3.1.2-1 にまとめる。得られた Cl の実効拡散係数は、 $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ オーダーであり、水セメント比が大きくなると実効拡散係数も大きくなった。また、 CaCl_2 溶液の実効拡散係数の方が NaCl 溶液の値より小さくなった。この理由の一つとして、 CaCl_2 溶液よりも NaCl 溶液の方がセメント水和物の水酸化カルシウムの溶解度が大きくなり、間隙構造が変化した

ためと考えられている（三原ほか，2008a）。

粉砕したセメント硬化体における Cl の収着分配係数 (K_d) の値は，データベース（加藤ほか，2002）から $0.8 \sim 83 \text{ mL/g}$ とされている。表 3.1.2-1 の α より得られる K_d 値は $0.3 \sim 8 \text{ mL/g}$ であり，ほぼ K_d データベースの範囲内である。水セメント比が大きい OPC55 の方の K_d が小さくなっていた。今後， K_d に水セメント比の影響があるのか否かの検討が必要である。さらに，表 3.1.2-1 の De 及び α から見かけの拡散係数を ($=De/\alpha$) を算定すると，OPC30 で $3 \sim 6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、OPC55 で $8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。浸漬試験（浸漬期間 28 日）によって得た見かけの拡散係数は，OPC30 で $4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度、OPC55 で $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度（三原ほか，2007）であり，両者は一桁の範囲内であった。

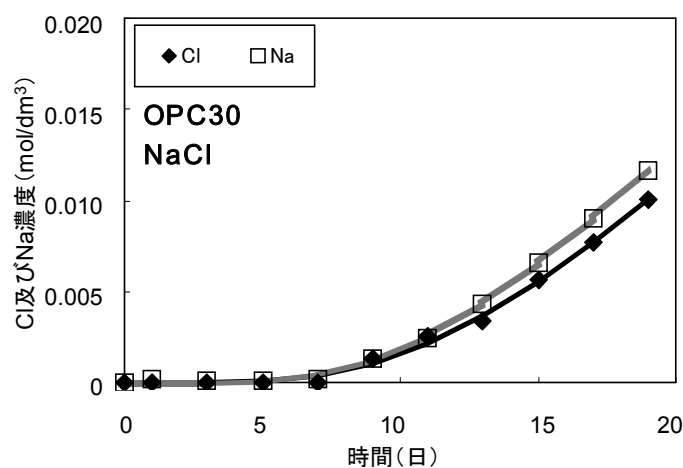


図 3.1.2-1 透過型拡散試験セルのサンプリングセルにおける Cl 及び Na 濃度の経時変化の例
(OPC30:水セメント比 0.30 の普通セメント硬化体(28 日材齢), NaCl 溶液を使用)

表 3.1.2-1 実効拡散係数 (De) と収着容量 (α)

溶液の種類		OPC30		OPC55	
		$De \text{ (m}^2/\text{s)}$	α	$De \text{ (m}^2/\text{s)}$	α
NaCl 溶液	Cl	4.2×10^{-11}	13.1	6.9×10^{-11}	0.83
	Na	5.0×10^{-11}	15.0	6.7×10^{-11}	0.33
CaCl ₂ 溶液	Cl	2.5×10^{-11}	4.2		

3.1.3 まとめと今後の予定

平成 20 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。平成 19 年度，平成 20 年度と主として放射性核種の溶解度に着目して，研究を行ってきており，Sr, Ni, Sn, Zr, Nb, Mo, Am, Th, Pu に対して溶解度データの取得を行ってきた。現在，原子力機構では，平成 21 年度を目処に熱力学データベースの整備・見直しを行っており，従来の高レベル放射性廃棄物の地層処分の評価対象元素に加え，TRU 廃棄物の処分において評価対象元素となっている Sr, Ni や Mo 等の熱力学データベースの整備を行っている。これまでの実測値と新しく整備された熱力学データベースでの計算値と比較を行いながら，セメント系材料の影響を受けた高アルカリ性条件における放射性核種の溶解度の信頼性を向上させる必要がある。また，今後，核種移行データとして溶解度以外に収着に関する研究についても実施していく予定である。

3.2 セメントの長期変質挙動

3.2.1 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、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，2005a）以降，各研究機関との調整により決定した当面5ヵ年分を目処とする全体基本計画（資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構，2006）に基づき，日本原子力研究開発機構は，普通ポルトランドセメント（以下，OPC という）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）に関する研究開発を担当し，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してきた。本年度は，以下の2項目について検討を行った。

- a. HFSC 系材料の降水系地下水影響に関する検討
- b. HFSC 系材料の海水系地下水影響に関する検討

3.2.2 成果の概要

(1) HFSC 系材料の降水系地下水影響に関する検討

(a)イオン交換水によるバッチ式浸漬実験

降水系地下水環境下における HFSC 水和物の化学的変質挙動を調査する目的で，昨年 は 処分場 で使用が想定される2配合（OPC：シリカフェーム：フライアッシュ重量比＝4：2：4（HFSC424），2：2：6（HFSC226））の水和物について，液固比（液/固重量比，以下同様とする。）10～500 の条件で浸漬実験を実施した（亀井ほか，2008）。その結果，①同条件で OPC 水和物を浸漬したケースに比べ，両配合とも浸漬液の pH は低い値を示し，液固比の増加による pH の変化も小さかった，②同条件で OPC 水和物を浸漬したケースに比べ，両配合とも浸漬液の Ca 濃度が一桁小さく Si 濃度は高い値を示し，液固比の増加によるそれぞれの濃度変化は小さかった，③浸漬前の初期試料と浸漬試料の構成水和物に変化がなかったことが確認された。そこで本年度は，昨年よりも液固比が大きい条件（昨年よりも変質が進んだ状態を想定）で浸漬実験を実施し，化学変質挙動の観察を行った。表 3.2.2-1 に実験に使用した初期試料の作製条件を示す。浸漬実験は液交換法により積算液固比が 3000 になるまで実施した。具体的には，液固比 500/バッチ，温度 20℃の条件で，固相試料を約1ヶ月浸漬した後，遠心分離機による固液分離を行って液相分を取り除き，取り除いた量と同量の浸漬液を新たに追加した。上記の浸漬及び液更新の操作を5回繰り返して浸漬実験を行った。

表 3.2.2-1 イオン交換水を用いた HFSC 水和物のバッチ式浸漬実験に使用した
固相試料の作製条件

成型条件	20℃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 $[3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}]$ ・C-S-H ・ムライト $[3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2]$ ・クオーツ $[\text{SiO}_2]$ 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 $[3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}]$ ・C-S-H ・ムライト $[3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2]$ ・クオーツ $[\text{SiO}_2]$ 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HFSC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。

図 3.2.2-1 に積算液固比と浸漬液の pH の関係を示す。また昨年度取得したデータ（亀井ほか，

2008)も併記する。図 3.2.2-1 に示すように、浸漬液の pH は、HFSC424 水和物及び HFSC226 水和物を浸漬したケースとともに積算液固比の増加に伴い低下する傾向を示し、積算液固比が 2500 以上となると、HFSC424 水和物のケースは 10.7, HFSC226 水和物のケースは 10.4 でそれぞれ一定となることが確認された。表 3.2.2-2 に X 線回折により同定された積算液固比 3000 の浸漬試料の水和物構成を示す。浸漬試料は浸漬前の試料（以下、初期試料）で検出されたエトリンガイトのピークが消失していること、また C-S-H のピークは検出されたが、初期試料に比べて小さくなっていることが確認された。

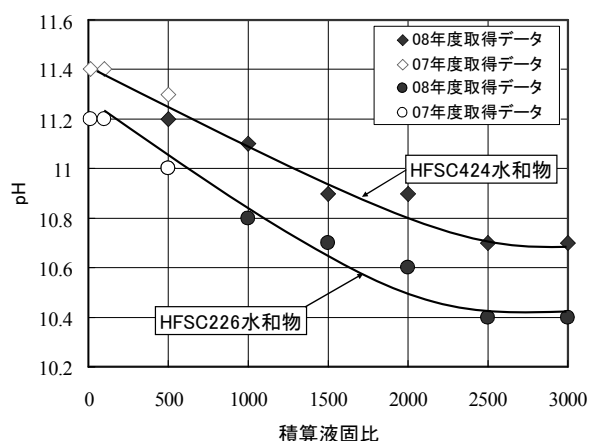


図 3.2.2-1 イオン交換水を用いた HFSC 水和物のバッチ式浸漬実験における積算液固比と浸漬液の pH の関係

表 3.2.2-2 イオン交換水を用いた HFSC 水和物のバッチ式浸漬実験の固相の水和物構成

	HFSC424		HFSC226	
	初期試料	浸漬試料※	初期試料	浸漬試料※
ムライト	○	○	○	○
クォーツ	○	○	○	○
C-S-H	○	○	○	○
エトリンガイト	○	×	○	×

※浸漬試料: 積算液固比3000まで浸漬した固相

図 3.2.2-2 に HFSC424 水和物及び HFSC226 水和物の初期試料及び浸漬試料（積算液固比 3000）の 400 °C 以上の高温領域の示差熱分析（DTA）曲線を比較した結果を示す。C-S-H は、 β -ウォラストナイトに転移することによる発熱ピークを 800 °C から 900 °C 付近で示すとされ、C-S-H の Ca/Si mol 比が小さくなると、そのピークは不明瞭なブロードとなり、ピーク位置が高温側にシフトするといわれている（鈴木ほか, 1988）。HFSC424 水和物を浸漬したケースでは、初期試料、浸漬試料それぞれに 800 °C ~ 900 °C 付近に発熱ピークが検出され、浸漬試料のピークはブロードとなり高温側にシフトする結果を示した。表 3.2.2-2 からわかるように初期試料および浸漬試料の固相には C-S-H が含まれることから、これらのピークは C-S-H のウォラストナイトへの転移による発熱ピークと考えられる。従って浸漬試料の C-S-H の Ca/Si mol 比は、初期試料に比べて低下した可能性が高い。また HFSC226 水和物についても、初期試料および浸漬試料に C-S-H が含まれていることから、HFSC424 水和物のケース同様、C-S-H の Ca/Si mol 比が初期試料に比べて低下し、初期試料で検出された 860 °C 付近のピークが不明瞭となり検出されなかったと考えられる。

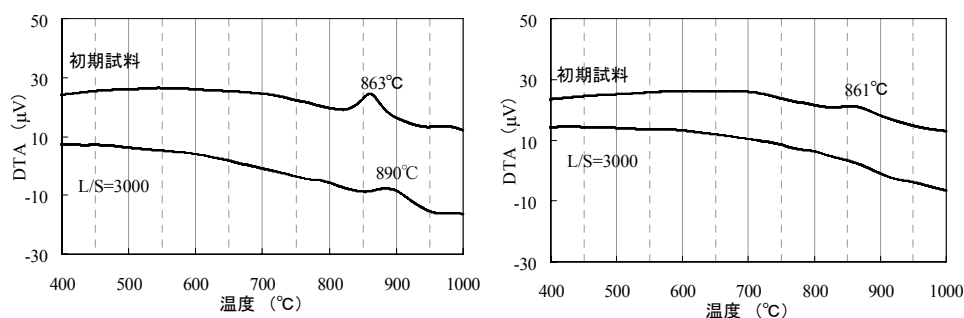


図 3.2.2-2 イオン交換水を用いた HFSC 水和物のバッチ式浸漬実験の初期試料及び浸漬試料（液固比 3000）の DTA 曲線の比較（左：HFSC424 水和物、右：HFSC226 水和物）

図 3.2.2-3 に積算液固比と浸漬液の元素濃度の関係を示す。また、表 3.2.2-3 に固相の化学組成分析結果を示す。図 3.2.2-3 から、浸漬試料は HFSC424 水和物及び HFSC226 水和物ともに、積算液固比の増加とともに溶質成分の濃度が低下する傾向を示した。

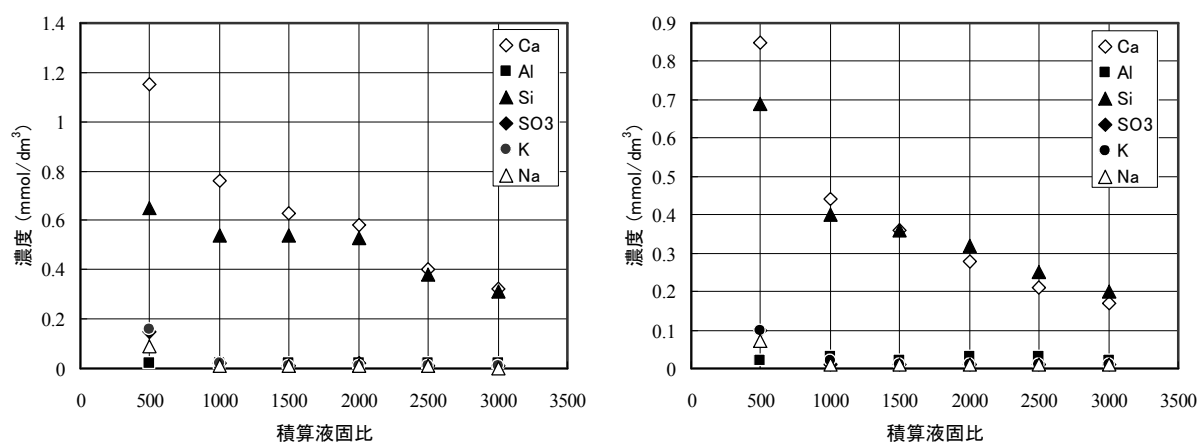


図 3.2.2-3 イオン交換水を用いた HFSC 水和物のバッチ式浸漬実験における積算液固比と浸漬液の元素濃度の関係（左：HFSC424 水和物浸漬ケース，右：HFSC226 水和物浸漬ケース）

表 3.2.2-3 イオン交換水を用いた HFSC 水和物のバッチ式浸漬実験における初期試料及び浸漬試料の固相化学組成分析結果

試料名		化学組成 (wt%)									合計
		lg.loss ^{*2}	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	17.51	43.32	11.18	2.15	22.23	1.06	0.75	0.27	0.66	99.13
	L/S=3000 [*]	14.80	47.62	14.80	2.91	17.65	1.38	0.03	0.19	0.34	99.72
HFSC226	初期試料	10.95	53.84	16.00	2.31	13.17	0.99	0.52	0.32	0.82	98.92
	L/S=3000 [*]	9.06	57.14	20.44	2.76	9.12	1.14	0.05	0.30	0.61	100.62

*1:L/Sは液固比

*2:lg.lossは、975±25℃で恒量になるまで強熱したときの減量

表 3.2.2-3 の固相側の分析結果は、単に分析試料中に占める各元素の無水物換算の含有率を示しているにすぎない。このため、表 3.2.2-3 の初期試料と浸漬試料の化学成分結果を単純に比較することができない。そこで、液相中にほとんど溶出しないと予測される Fe₂O₃ で規格化した初期試料及び浸漬試料の化学組成を算定し、水和物の溶出挙動を検討した。

表 3.2.2-4 に Fe₂O₃ 含有量で規格化した固相の化学組成を示す。規格化は、表 3.2.2-3 の初期試料における各成分の無水物換算値の総和を 100 % として算定した初期試料中の Fe₂O₃ 含有量 I_{Fe} を用いて、(1)式より浸漬試料の Fe₂O₃ 以外の化学成分の規格化含有量（無水物換算）を算出した。

$$N_i = \frac{I_{Fe}}{S_{Fe}} \times S_i \quad (1)$$

N_i : 成分*i*の規格化した含有量 % (無水物換算)
 S_{Fe} : 浸漬試料の Fe₂O₃ 含有量 % (無水物換算)
 S_i : 浸漬試料の成分*i*の含有量 % (無水物換算)

表 3.2.2-4 より CaO, SiO₂ 及び SO₃ は、HFSC424 水和物及び HFSC226 水和物の両ケースとも初期試料より浸漬試料のほうが減少した。特に SO₃ は 0.1 % 以下を示し、ほとんど固相から溶出している結果となった。先に示した X 線回折及び熱分析 (DTA 曲線) の結果から、これらの化学成分の減少はエトリンガイト、C-S-H の溶解によるものと考えられる。浸漬試料中の Na₂O 及び K₂O の含有量は、両ケースとも初期試料よりも減少しているが、SO₃ のようにほとんど溶出しているわけではなく、固相に残存していることが確認された。HFSC に含まれる Na₂O 及び K₂O は、OPC に含まれるもの（一部が硫酸アルカリ塩として存在し、その他はクリンカー鉱物中に固溶している（荒井，1984））とポゾラン材（フライアッシュ及びシリカフューム）に微量成分として含まれ

るものから構成されている。表 3.2.2-4 から Na_2O 及び K_2O の溶出量を算出すると、HFSC424 のケースの場合、 Na_2O は 0.16 %、 K_2O は 0.50 % となり、OPC 由来のものと水和したポゾラン材由来の微量成分の和 (Na_2O : 0.16 %, K_2O : 0.41 %) に近い値となることがわかった。また HFSC226 のケースについても、HFSC424 のケースと同様の結果を示した。未水和のフライアッシュ中の Na_2O 及び K_2O (以下、アルカリ成分) は、ポゾラン反応が進行してもフライアッシュ中に留まることが観察されている (山本・廣永, 2007)。このことから、フライアッシュと同様にガラス相が主体であるシリカフェームにおいても、シリカフェームに含有するアルカリ成分は、ポゾラン反応が進行しても未水和のシリカフェームに残存する可能性が高い。また前述したように、OPC 由来のものと水和したポゾラン材由来の微量成分の和に近い値となることは、固相の残存アルカリ成分の量が、未水和のポゾラン材由来の微量成分量と近い値となることを示している。したがって固相に残存したアルカリ成分は、未水和のポゾラン材に含まれる微量成分由来のものである可能性が高い。一方、セメント水和物の主要生成物である C-S-H はアルカリ成分を収着し、Ca/Si mol 比が小さくなるにつれ、その収着能が高くなるといわれている (Hong and Glasser, 1999)。フライアッシュなどのポゾラン材を混合したセメントの水和反応では、生成する C-S-H の Ca/Si mol 比は、OPC の水和で生成する C-S-H よりも小さくなるといわれている (社団法人セメント協会, 2001)。これらのことから、残存したアルカリ成分が C-S-H に収着した形で残存したとも考えられる。

表 3.2.2-4 イオン交換水を用いた HFSC 水和物のバッチ式浸漬実験における初期試料及び浸漬試料の固相化学組成分析の Fe_2O_3 規格化含有量 (無水物換算)

試料名		化学組成 (wt%)								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	合計
HFSC424	初期試料	53.08	13.70	2.63	27.24	1.30	0.92	0.33	0.81	100.00
	L/S=3000*	43.11	13.40	2.63	15.98	1.25	0.03	0.17	0.31	76.87
HFSC226	初期試料	61.20	18.19	2.63	14.97	1.13	0.59	0.36	0.93	100.00
	L/S=3000*	54.36	19.45	2.63	8.68	1.08	0.05	0.29	0.58	87.11

*1:L/Sは液固比

(b)イオン交換水を用いた通水実験

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それに伴う物質輸送特性変化を観察するため、イオン交換水を用いた HFSC424 硬化体の通水実験を実施した。なお、実験に使用した硬化体は、通水のために水/結合材重量比 (水結合材比、以下同様とする。) が高い条件 (水結合材比=1.2) で作製した。この硬化体は、昨年度に積算液固比 90 まで通水してデータを採取したものをそのまま使用して通水を継続した。

図 3.2.2-4 に昨年までのデータ (亀井ほか, 2008) を併記した積算液固比に対する pH 及び透水係数の変化を示す。HFSC424 硬化体に通水した液の pH は、OPC 硬化体

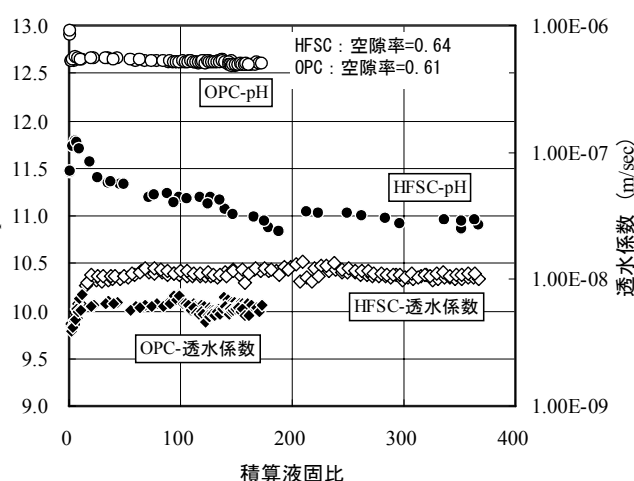


図 3.2.2-4 OPC 硬化体及び HFSC 硬化体のイオン交換水通水実験における積算液固比の増加に伴う pH 及び透水係数の変化 (HFSC 硬化体作製条件: 水結合材比=1.2)

に透水したケースと異なり、積算液固比の増加とともに低下する傾向を示し、積算液固比 200 以降 11 付近で一定となった。また HFSC424 硬化体に透水したケースの透水係数の経時変化は、OPC 硬化体に透水したケースと同じ傾向を示し、透水初期（積算液固比 20 程度まで）に大きくなり、積算液固比 20 以降は、約 1×10^{-8} m/sec で一定となった。なお、比較した OPC 硬化体の透水係数は、HFSC 硬化体に透水したケースよりも小さい値を示すが、これは混練条件の違いから、硬化体の空隙率が異なることに起因すると考えられる。

図 3.2.2-5 に透水前試料（以下、初期試料）、昨年の積算液固比 90 透水時点の試料（亀井ほか，2008）及び積算液固比 360 透水時点の試料の Ca/Si mol 比の分布図を示す。また図 3.2.2-6 に初期試料及び積算液固比 360 透水時点の試料の SO_3 濃度の分布図を示す。これらの図は、試料断面の S 濃度を EPMA を用いて測定し酸化物換算した SO_3 濃度のマッピング像であり、図の上から下方向に透水したものである。これらの図から、積算液固比 90 までの透水試料で確認された数 mm 程度の変質領域(Ca 及び SO_3 の溶脱部位)が、積算液固比 360 まで透水すると約 5 mm まで拡大しており、積算液固比の増加により上流側から変質が進んでいることが確認された。

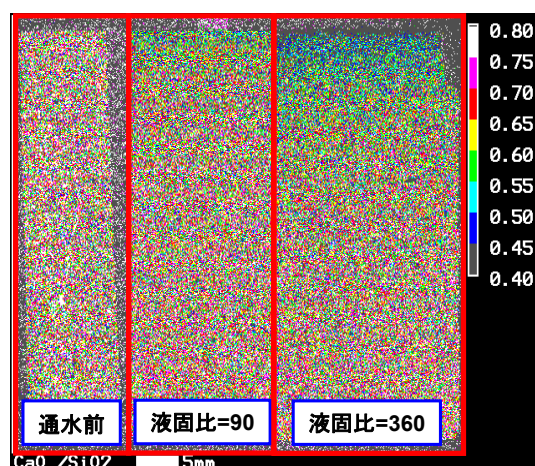


図 3.2.2-5 イオン交換水を透水した HFSC 硬化体の試料断面マッピング像（Ⅰ）
（Ca/Si mol 比の分布）
※カラーバーは Ca/Si mol 比の値

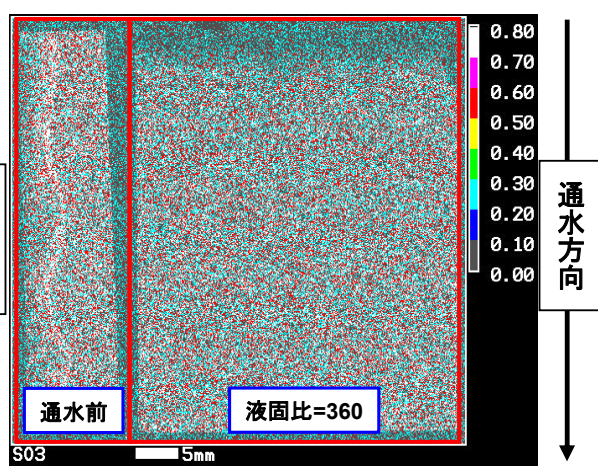


図 3.2.2-6 イオン交換水を透水した HFSC 硬化体の試料断面マッピング像（Ⅱ）
（ SO_3 濃度の分布）
※カラーバーは SO_3 濃度 (wt%)

また、図 3.2.2-7 に初期試料（透水前）及び積算液固比 360 透水時点の試料断面の Na 濃度および K 濃度を酸化物換算して示した Na_2O 濃度分布及び K_2O 濃度分布を示す。これらの図から、 Na_2O 及び K_2O とともに、試料全域にほぼ均一に残存していることが確認された。

表 3.2.2-5 に透水試料を上部から 1/3（約 14 mm）の位置で二つに切断し、それぞれについて化学分析を実施した結果を示す。また前述した(1)式を使い、 Fe_2O_3 で規格化した結果を表 3.2.2-6 に示す。表 3.2.2-6 より、透水

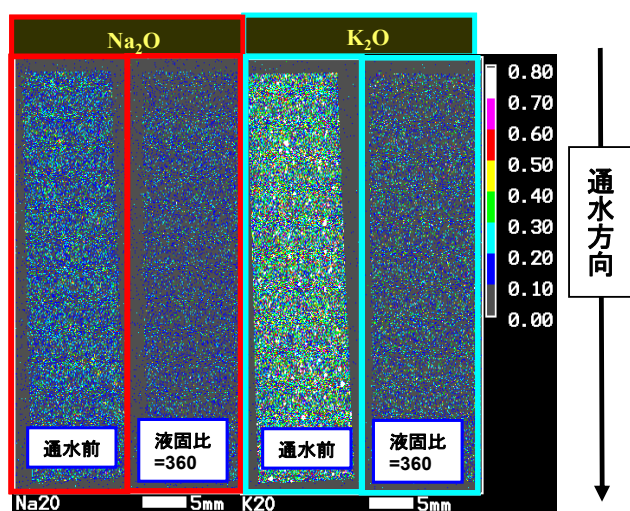


図 3.2.2-7 イオン交換水を透水した HFSC 硬化体の試料断面マッピング像（Ⅲ）（ Na_2O 濃度及び K_2O 濃度）
※カラーバーは各元素濃度 (wt%)

試料の上部及び下部ともに、CaO、SiO₂及びSO₃の含有量は、通水前の初期試料よりも減少していることが確認された。また通水試料の上部と下部でCaO、SiO₂及びSO₃の含有量を比較すると、上部のほうが下部よりも小さい結果を示した。これはEPMAのマッピング分析からわかるように、上部は顕著に変質が進行した部分を含むためである。また表 3.2.2-6 から、Al₂O₃についても同様に、通水試料の含有量は初期試料よりも減少し、さらに上部は下部より減少量が多い。JIS R5202の化学組成分析における分析値の許容差からAl₂O₃の規格化含有量の許容差は±0.2%となる。このため、初期試料と通水試料上部および下部のAl₂O₃減少量の差は有意差があると判断した。このことからAl₂O₃についても上部のほうが下部に比べて溶脱現象が進んでいると考えられる。アルカリ可溶成分については、通水試料の上部、下部とも同じ値を示すとともに、初期試料より減少する結果となり、図 3.2.2-7 に示すEPMAのマッピング分析結果と整合した。このようにこれらのアルカリ成分が固相中に均一に分布していることから、アルカリ成分が、C-S-H への収着ではなく、未反応ポズラン材の微量成分として残存する可能性を示唆している。

表 3.2.2-5 イオン交換水を通水した HFSC 硬化体の化学組成分析結果

試料名	化学組成 (wt%)									
	Ig.loss*2	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	合計
通水前試料	19.42	42.62	10.53	1.98	22.18	1.01	0.75	0.25	0.63	99.37
通水試料 (L/S ^{*1} =360)	上部	17.84	44.65	11.23	2.47	20.53	1.21	0.65	0.14	98.95
	下部	17.80	43.86	11.03	2.32	22.52	1.14	0.80	0.13	99.80

*1:L/Sは液固比

*2:Ig.lossは、975±25℃で恒量になるまで強熱したときの減量

表 3.2.2-6 イオン交換水を用いた通水実験における HFSC 硬化体の固相化学分析の Fe₂O₃ 規格化含有量（無水物換算）

試料名	化学組成 (wt%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	合計
通水前試料	53.31	13.17	2.48	27.74	1.26	0.94	0.31	0.79	100.00
通水試料 (L/S ^{*1} =360)	上部	44.77	11.26	2.48	20.58	1.21	0.65	0.14	81.33
	下部	46.82	11.77	2.48	24.04	1.22	0.85	0.14	87.53

*1:L/Sは液固比

(2) HFSC 系材料の海水系地下水影響に関する検討

(a)人工海水によるバッチ式浸漬実験

海水系地下水環境下における HFSC 水和物の化学的変質挙動を観察する目的で、HFSC424 水和物について、液固比 100 及び 500 の条件で、人工海水（八洲薬品（株）製アクアマリン：金属腐食用）による浸漬実験を実施した。

図 3.2.2-8 に HFSC 水和物をイオン交換水及び人工海水に 4 ヶ月浸漬した実験の液相 pH を示す。HFSC 水和物はアルカリ可溶成分を洗浄・除去しないものを実験に使用した。HFSC424 水和物を人工海水に浸漬したケースの液相 pH は、イオン交換水に浸漬したケースよりも低い値を示し、液固比の増加に伴い、人工海水の pH(8.2) に近づく結果となった。表 3.2.2-7 及び図 3.2.2-9

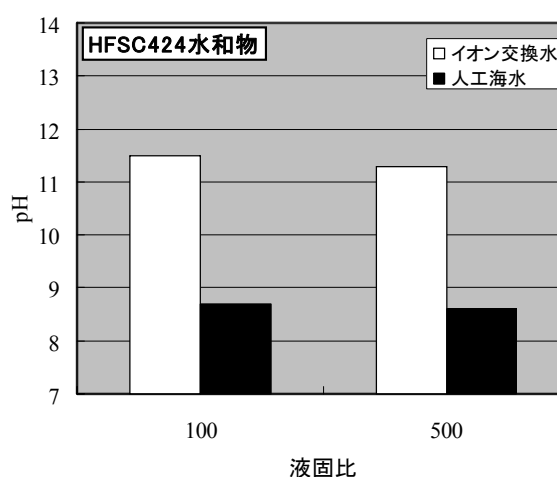


図 3.2.2-8 HFSC 水和物をイオン交換水及び人工海水に 4 ヶ月浸漬したケースの液相 pH

に、それぞれイオン交換水と人工海水に HFSC424 水和物を 4 ヶ月浸漬したケースの固相の水和物構成及び液固比 100 の条件で浸漬したケースの X 線回折図を示す。人工海水に浸漬したケースで

は、HFSC 水和物の主要水和物である C-S-H やエトリンガイトのピークが消失するとともに、ムライトやクォーツのピークが明瞭になり、さらに初期試料には見られないカルサイトやモノカーボネートのピークや $2\theta = 35^\circ$ 付近に非晶質相の生成によるものと見られるハローが検出された。

表 3.2.2-7 イオン交換水及び人工海水に HFSC424 水和物を
4 ヶ月間浸漬したケースの固相の水和物構成

試料名		C-S-H	エトリンガイト	ムライト	クォーツ	カルサイト	モノカーボネート	非晶質相 ($2\theta = 35^\circ$ 付近のハロー)
初期試料	(浸漬前)	○	○	○	○	×	×	×
イオン交換水	L/S=100*1	○	○	○	○	×	×	×
	L/S=500*1	○	○	○	○	×	×	×
人工海水	L/S=100*1	×	×	○	○	○	○	○
	L/S=500*1	×	×	○	○	○	×	○

*1: L/Sは液固比

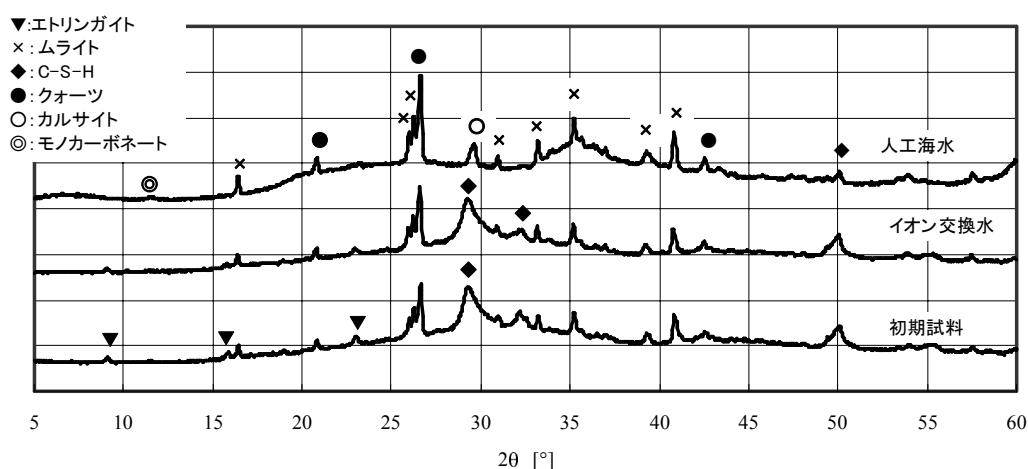


図 3.2.2-9 HFSC424 水和物をイオン交換水及び人工海水に
4 ヶ月浸漬したケースのX線回折図 (液固比=100)

表 3.2.2-8 に HFSC424 水和物をイオン交換水及び人工海水に 4 ヶ月浸漬した液相の化学分析結果を示す。イオン交換水の場合と人工海水の場合を比較すると、人工海水の場合に、Ca 濃度上昇が大きいことがわかる。Ca の濃度上昇は、初期の人工海水と比較すると、液固比 100 の場合は、 31.0 mol/m^3 、液固比 500 の場合は約 6.3 mol/m^3 であった。また、Ca と同じアルカリ土類元素である Mg の濃度は、初期の人工海水と比較すると、液固比 100 の場合は約 33.1 mol/m^3 、液固比 500 の場合は約 8.02 mol/m^3 となり初期人工海水より低下した。これらのことから、各条件の Ca 濃度上昇と Mg 濃度低下は、概ね近い値となっていることがわかる。

表 3.2.2-8 HFSC424 水和物をイオン交換水及び人工海水に 4 ヶ月浸漬した液相の化学分析結果

ケース	液固比	濃度 (mol/m^3)							
		Al	Ca	Si	S	K	Na	Mg	Cl
イオン交換水	500	0.02	1.15	0.65	0.15	0.16	0.09	—*2	—*2
人工海水		<0.02*1	17.28	0.18	28.03	11.73	467.1	46.77	561.90
イオン交換水	100	0.02	1.39	0.98	0.27	0.48	0.04	—*2	—*2
人工海水		<0.007*1	41.92	0.14	25.35	11.07	452.37	21.68	547.25
人工海水	初期(ブランク)	<0.02*1	10.96	<0.02*1	28.73	10.82	474.40	54.79	555.30

*1:「<」は検出限界の意味

*2:「—」は測定していないの意味

表 3.2.2-9 に HFSC424 水和物を液固比 500 の条件で人工海水に 4 ヶ月浸漬した固相の化学組成

分析結果を示す。また、表 3.2.2-10 に前述した(1)式を用いて Fe_2O_3 で規格化した各ケースの固相の化学組成を示す。人工海水に浸漬したケースの固相では、表 3.2.2-10 に示すように初期試料よりも CaO 量が減少し、 MgO 量が増加する結果となった。それぞれの増減分を mol 換算で比較すると、 CaO 減少量が 0.38 mol に対し、 MgO 増加分が 0.40 mol となりほぼ同量となる。人工海水に OPC 水和物を浸漬すると C-S-H の Ca が Mg と置換し非晶質～低結晶性の珪酸マグネシウム化合物が生成する可能性があることが報告されている（武井ほか，2004）。表 3.2.2-7 や図 3.2.2-10 に示す X 線回折結果から、人工海水に浸漬したケースの固相では、C-S-H のピーク消失と非晶質相の生成を示唆するハローが確認されている。前述の液相分析結果及びこれらのことから、HFSC424 水和物を人工海水に浸漬したケースでは、OPC 水和物のように C-S-H の Ca が Mg と置換して非晶質～低結晶性の珪酸マグネシウム化合物が生成した可能性が高い。また人工海水に浸漬したケースの固相中の Al_2O_3 、 SO_3 量は、初期試料よりも小さい結果を示した。表 3.2.2-7 より浸漬した固相には初期試料に検出されたエトリンガイトのピークが消失していることから、 SO_3 および Al_2O_3 の減少はエトリンガイトの溶解に起因するものと考ええる。なお、後述する通水試験の EPMA による濃度分析では Al_2O_3 の分布は均一な結果を示した。HFSC 硬化体には Al_2O_3 を主成分としたムライトを含んだ未反応フライアッシュが均一に分布しているため、その影響から Al_2O_3 の減少を EPMA の濃度分析では顕著に検出されなかったと思われる。

表 3.2.2-9 HFSC424 水和物を人工海水に液固比 500 の条件で
4 ヶ月浸漬した固相の化学組成分析結果

試料名	化学組成 (wt%)										
	Ig.loss*2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Cl	合計
初期試料(浸漬前)	16.76	42.68	11.08	2.51	23.48	1.03	0.64	0.31	0.53	0.01	99.03
浸漬試料(L/S*1=500)	20.28	43.39	11.36	2.67	6.50	15.18	0.21	0.41	0.27	0.02	100.29

*1:L/Sは液固比

*2:Ig.lossは、975±25℃で恒量になるまで強熱したときの減量

表 3.2.2-10 HFSC424 水和物を人工海水に液固比 500 の条件で 4 ヶ月浸漬した
固相の化学組成分析の Fe_2O_3 規格化含有量（無水物換算）

試料名	化学組成 (wt%)									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Cl	合計
初期試料(浸漬前)	51.88	13.47	3.05	28.54	1.25	0.78	0.38	0.64	0.01	100.00
浸漬試料(L/S=500)	49.58	12.98	3.05	7.43	17.35	0.24	0.47	0.31	0.02	91.42

*1:L/Sは液固比

(b)人工海水による通水実験

海水系地下水環境下における HFSC 系材料の化学的変遷及びそれに伴う物質輸送特性変化を観察する目的で人工海水による通水実験を実施した。実験に使用した硬化体は、通水のために水結合材比が高い条件（水結合材比=1.2）で作製したものをを用いた。実験は、この硬化体を通水装置（亀井ほか，2008）に設置して人工海水（八洲薬品（株）製アクアマリン：金属腐食用）を通水した。図 3.2.2-10 に積算液固比に対する pH の変化及び透水係数の変化を示す。比較として OPC 水和物に人工海水を通水した実験結果の一例（武井ほか，

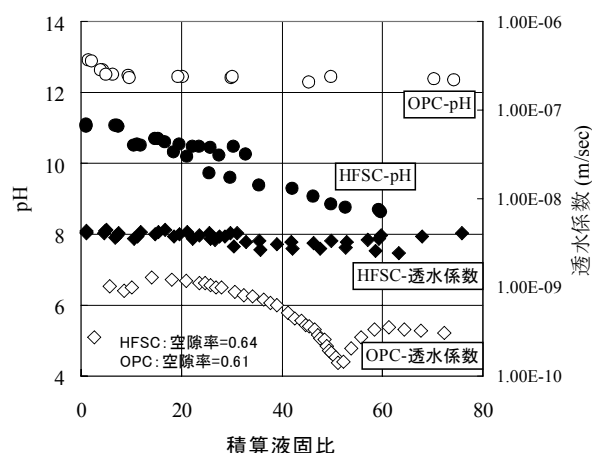


図 3.2.2-10 HFSC 硬化体及び OPC 硬化体の人工海水通水実験における積算液固比の増加に伴う pH 変化と透水係数変化
(HFSC 硬化体作製条件：水結合材比=1.2)

2004)を併記した。この図から HFSC424 硬化体に通水したケースの pH は、積算液固比の増加に伴い低下する傾向を示し、積算液固比 60 で人工海水とほぼ同じ pH となり、OPC 硬化体のケースと異なる挙動を示した。また液固比の増加に伴い、OPC 硬化体の透水係数は徐々に低下し閉そく傾向にあるのに対し、HFSC424 硬化体のケースは液固比が増加しても一定値 ($3\sim4\times10^{-9}\text{ m/sec}$)を示し、閉そくは認められなかった。

図 3.2.2-11 に HFSC424 硬化体に人工海水を積算液固比 60 まで通水した試料の CaO/SiO_2 mol 比、 MgO/SiO_2 mol 比及び SO_3 濃度に関する EPMA マッピング分析結果を示す。これらの図は、上から下方向に通水したものであり、左赤枠は通水前試料（以下、初期試料）の分析結果を示している。 CaO/SiO_2 mol 比の分布図から、初期試料は CaO/SiO_2 mol 比が 0.6～0.8 の範囲で均一に分布しているのに対し、通水試料は試料下方端部以外の部位は著しく低下し、Si と比較して Ca が選択的に溶脱していた。一方、 MgO/SiO_2 mol 比の分布図では、通水試料には Ca の溶脱部と対応するように MgO 濃度の高い部位が存在することが確認された。この部位の MgO/SiO_2 mol 比は 0.6～0.8 の範囲であり、初期試料の CaO/SiO_2 mol 比とほぼ一致する。従ってこの部位では、Ca と Mg の置換が生じていると思われる。 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 及び Cl の濃度分布は硬化体全体で均一であったが、 SO_3 の濃度分布は図 3.2.2-11 に示す通り CaO/SiO_2 mol 比が高い試料下方端部に濃集し、それ以外の部位は溶脱していた。

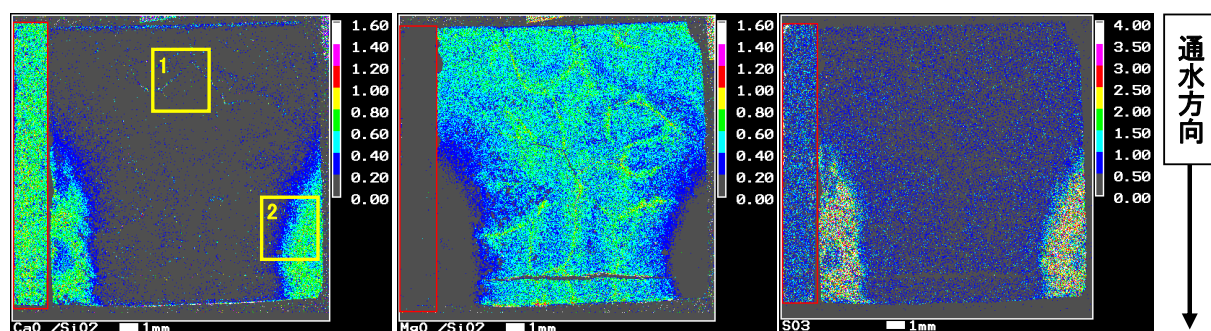


図 3.2.2-11 HFSC424 硬化体に人工海水を積算液固比 60 まで通水した試料の CaO/SiO_2 mol 比、 MgO/SiO_2 mol 比および SO_3 濃度に関する EPMA マッピング像

そこで、図 3.2.2-11 に示す CaO の溶脱部（部位 1）と CaO の残存部（部位 2）についてエネルギー分散型 X 線分光分析（EDS）と X 線回折による定性分析を実施した。その結果をそれぞれ図 3.2.2-12 及び図 3.2.2-13 に示す。部位 1 では、図 3.2.2-12 に示すように Mg, Si を主成分とした C-S-H に類似した網目状～箔状の $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の組織が観察された。X 線回折による分析の結果では、初期試料に見られたエトリンガイトのピークが消失し、 $2\theta=35^\circ$ 付近に非晶質相と思われるハローが確認された。このことから CaO の溶脱部では、エトリンガイトの溶解に伴う CaO 及び SO_3 の溶脱現象と C-S-H の Ca と Mg の置換に伴う CaO の溶脱現象が生じていると考えられる。一方、部位 2 については、針状に近い網目状の $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の組織と針状結晶が観察された。EDS の定性分析結果から、網目状組織は Ca, Si が主成分であることが確認されたため、この組織は C-S-H であると考えられる。また図 3.2.2-13 に示すように、部位 2 ではエトリンガイトのピークが検出されていることから、この針状結晶はエトリンガイトと思われ、反応性がないと考えられるムライトのピーク高さ ($2\theta=26.2^\circ$) を基準として、初期試料と部位 2 のエトリンガイトのピーク ($2\theta=9.0^\circ$) 高さを比較すると、初期試料よりも部位 2 のほうが、エトリンガイトを高い割合で含んでいると考えられる。OPC ペースト硬化体にイオン交換水を通水すると、健全部と劣化部の境界面で、 SO_3 の濃集と SO_3 濃集部と同じ場所に Al_2O_3 の濃集が観察され、カルシウムアルミネー

ト化合物の析出を示唆する結果が報告されている（武井ほか，2003）。前述したように HFSC のケースでは Al_2O_3 が硬化体全体に均一に分散している様子が観察されたが，HFSC には Al_2O_3 を含むポゾラン材が多量に配合されているため SN 比が低下し，その影響によって SO_3 濃集部と同じ部位に Al_2O_3 の濃集が検出されなかったと考えられる。したがって，これらのことから人工海水中及び硬化体上部で溶脱した SO_3 の一部が，下方端部でエトリンサイトとして析出しているものと考えられる。なお，本測定は下方端部の分析結果であり局所的な分析であることから，後述する試料下部の化学分析結果には顕著に現れなかったと考えられる。

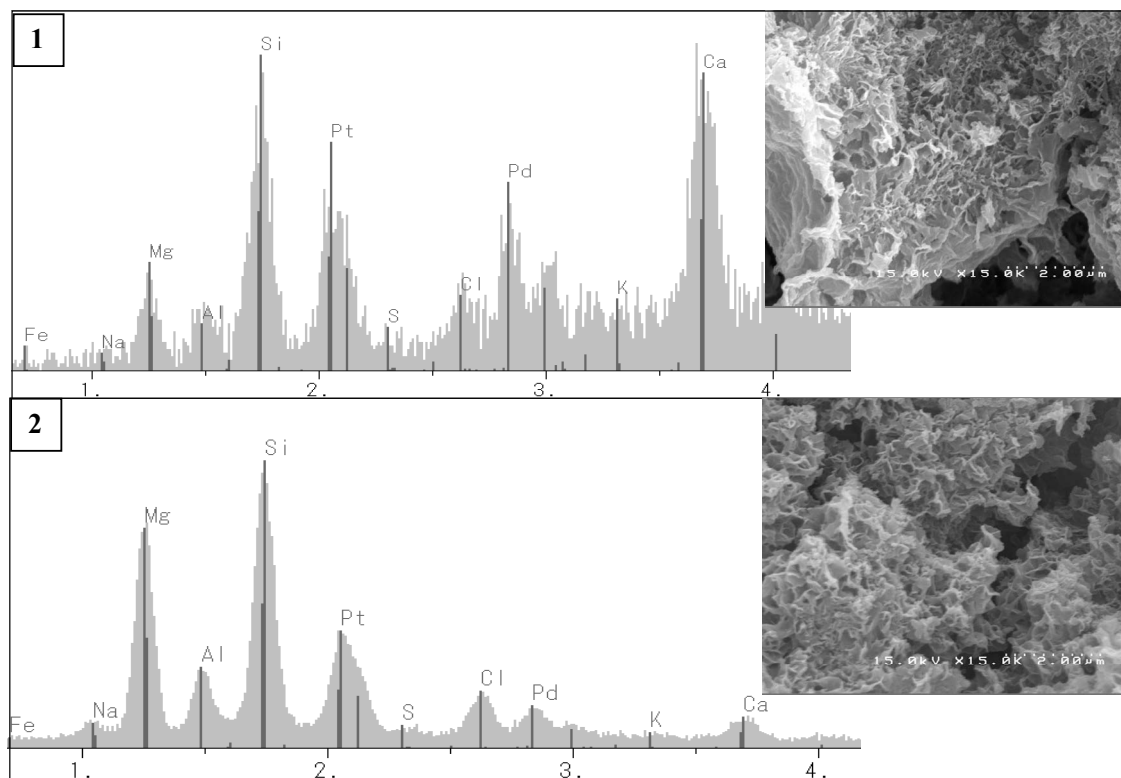


図 3.2.2-12 人工海水を積算液固比 60 まで通水した HFSC 硬化体断面網目状組織の EDS 定性分析結果（上：CaO 溶脱部（図 3.2.2-11 中部位 1），下：CaO 残存部（図 3.2.2-11 部位 2））

通水試料を通水方向に沿って上部から 1/3 の位置で上部と下部に 2 分割し，それぞれの化学組成分析を実施した。その結果を表 3.2.2-11 に示す。また初期試料並びに通水試料の上部及び下部を比較するため，前述した(1)式を用いて Fe_2O_3 で規格化して算定した化学組成を表 3.2.2-12 に示す。表 3.2.2-12 からわかるように，上部及び下部とも CaO 量は，初期試料に対して減少したのに対し，MgO 量は増加した。上部試料の CaO 減少量と MgO 増加量を mol 換算で比較すると，CaO 減少量が 0.39 mol に対し，MgO 増加量が 0.40 mol となりほぼ同量となった。EPMA のマッピング分

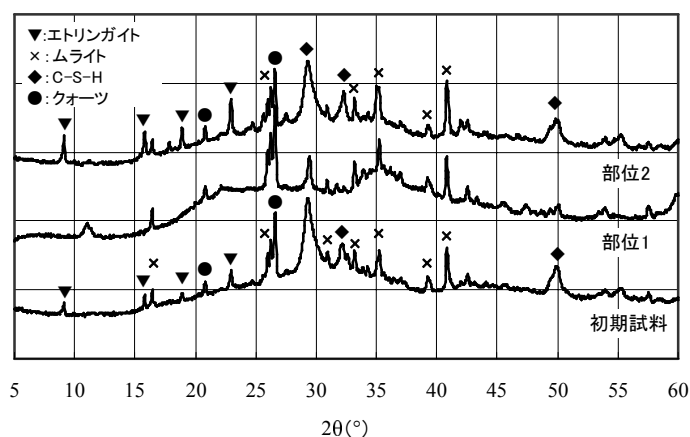


図 3.2.2-13 初期試料及び人工海水を積算液固比 60 まで通水した試料の X 線回折図（部位 1：CaO 溶脱部，部位 2：CaO 残存部）

析結果でも観察されたように、Ca と Mg の置換が生じていると考えられる。SO₃ 含有量は通水試料上部では初期試料よりも少ないが、下部は初期試料よりも高い結果を示した。これは図 3.2.2-11 に示した EPMA のマッピング分析結果における下端部の SO₃ 濃集現象が認められていることと整合する。また Na₂O 及び Cl は上部、下部とも初期試料よりも高い値を示した。Na₂O 及び Cl 含有量を mol 数に換算すると、Na は 0.07 mol、Cl は 0.06 mol とほぼ同等の値となる。本試験では人工海水通水後、イオン交換水を通水して通水試料内の人工海水を洗浄したが、洗浄による変質影響を考慮して、その通水量は少量（液固比 1 程度）とした。このため人工海水が残存し、NaCl として固相に析出した可能性が考えられる。

表 3. 2. 2-11 初期試料及び人工海水を通水した HFSC 硬化体の化学組成分析結果（積算液固比=60）

試料名		化学組成 (wt%)										
		Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	合計
初期試料(通水前)		15.72	43.30	11.93	2.27	23.03	0.99	0.85	0.20	0.55	0.01	98.85
(L/S ^{*1} =60)	上部	17.00	45.21	12.16	2.37	4.62	14.90	0.57	2.17	0.44	1.87	101.31
	下部	18.32	42.70	11.31	2.24	14.23	7.42	2.09	1.94	0.40	1.60	102.25

*1:L/Sは液固比

表 3. 2. 2-12 人工海水を用いた通水実験における HFSC 硬化体の
固相化学分析の Fe₂O₃ 規格化含有量（無水物換算）

試料名		化学組成 (wt%)									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	合計
初期試料(通水前)		52.09	14.35	2.73	27.71	1.19	1.02	0.24	0.66	0.01	100.00
通水 (L/S ^{*1} =60)	上部	52.09	14.01	2.73	5.32	17.17	0.66	2.50	0.51	2.15	97.14
	下部	52.05	13.79	2.73	17.35	9.05	2.55	2.36	0.49	1.95	102.32

*1:L/Sは液固比

3. 2. 3 研究成果のまとめ

(1) HFSC 系材料の降水系地下水影響に関する検討

(a)イオン交換水によるバッチ式浸漬実験

降水系地下水環境下における HFSC 水和物の化学的変質挙動を調査する目的で、積算液固比 3000 まで液交換法（液固比 500/バッチ）により浸漬実験を実施し、昨年（液固比 500）よりも変質が進んだ状態の化学変質挙動を観察した。浸漬液の pH は液固比の増加に伴い低下する傾向を示し、液固比 2500 以上になると HFSC424 のケースは 10.7、HFSC226 のケースは 10.4 で一定となった。液固比の増加に伴い、固相中のエトリンガイトの溶解及び C-S-H の Ca/Si mol 比の低下が確認された。また OPC 水和物と異なり、浸漬試料の固相には、Na₂O 及び K₂O が多量に残存することが確認された。これらのアルカリ可溶成分は、C-S-H への収着、あるいは未反応ポゾラン材に含有される微量成分として固相に残存した可能性が考えられる。しかし今回の試験結果では、そのフラクションを明らかにすることはできなかった。

(b)イオン交換水を用いた通水実験

昨年度に積算液固比 90 まで通水した硬化体を用いて、イオン交換水による通水実験を実施し、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それに伴う物質輸送特性変化を観察した。通水液の pH は、OPC 硬化体に通水したケースと異なり、積算液固比の増加とともに低下する傾向を示し、積算液固比 200 以降 11 付近で推移した。また硬化体の透水係数は、通水初期から徐々に大きくなり、積算液固比 20 以降は約 1×10^{-8} m/sec で一定となった。積算液固比 360 時点の通水試料の断面観察から、通水上流側で昨年より（積算液固比 90 時点）変質領域が 5 mm ま

で拡大していることが確認された。なお変質領域では、 CaO 、 SiO_2 、 SO_3 濃度の減少が見られた。また試料全域にほぼ均一に Na_2O 及び K_2O が分布していることが確認された。 Na_2O 及び K_2O は、C-S-H への収着や未反応ポゾラン材由来の微量成分として、固相に残存する可能性が考えられるが、上記のように通水上流側から下流側にかけて濃度勾配がないことから、これらのアルカリ可溶成分は、C-S-H への収着よりも未反応ポゾラン材由来の微量成分として残存した割合が高いと考えられる。

(2) HFSC 系材料の海水系地下水影響に関する検討

(a)人工海水によるバッチ式浸漬実験

海水系地下水環境下における HFSC 水和物の化学的変質挙動を観察する目的で、人工海水を用いた浸漬実験を実施した。人工海水に浸漬したケースの pH は、液固比の増加とともに、人工海水の pH(8.2)に近づく結果となった。人工海水に 4 ヶ月浸漬した固相分析結果から、エトリンガイトの溶解及び C-S-H の Ca と Mg の置換によって生成したと考えられる新たな非晶質相の生成が認められた。

(b)人工海水による通水実験

海水系地下水環境下における HFSC 系材料の化学的変遷及びそれに伴う物質輸送特性変化を観察する目的で人工海水による通水実験を実施した。HFSC 硬化体に通水したケースでは、積算液固比の増加に伴い pH が低下する傾向を示し、OPC 硬化体の通水ケースと異なる挙動を示した。また液固比の増加に伴い、OPC 硬化体の透水係数は徐々に低下して閉そくするのに対し、HFSC 硬化体のケースは一定値 ($3 \sim 4 \times 10^{-9} \text{ m/sec}$) を示し、閉そく傾向は認められなかった。積算液固比 60 まで通水した固相では、試料全域にわたって Ca の溶脱が認められた。Ca の溶脱部では、Ca と Mg の置換反応で生じたと思われる非晶質物質が確認された。通水方向に対して試料下端部では CaO の残存と SO_3 の濃集によるエトリンガイトの析出が認められた。

3.2.4 今後の方向性

化学平衡計算の精度向上を図るために、OPC 水和物及び HFSC 水和物と人工海水の反応で生成する非晶質の Mg-Si 水和物の基礎データの取得が必要である。また地下水の多様化を考慮した HFSC 系材料の化学的変質を評価するために、長期的な浸漬実験や通水実験を実施し、変質データの拡充を図ることが必要である。

3.3 高アルカリ性環境における緩衝材の長期化学挙動

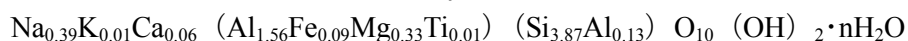
TRU 廃棄物の地層処分では、ベントナイトを利用した緩衝材と多量のセメント系材料からなる人工バリアシステムが構成される。ベントナイトとセメント系材料は、地下水との反応を介して相互作用し、それぞれ化学的に変化すると考えられる。これらの化学的な変化は、材料の強度、可塑性や透水性などの物理特性や物質輸送特性に影響する。したがって、ベントナイトとセメント系材料からなる人工バリアシステム（以下、B-C システムという）に対して、これら現象とその影響の伝播を考慮した長期挙動評価を行い、核種移行の場の設定に反映させることが重要である。しかしながら、B-C システムは化学・力学・物質輸送に跨る複雑な連成現象を内包するとともに、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（亀井ほか、2007）、これに基づき研究を実施してきた（例えば、亀井ほか、2008）。今年度は、研究計画（亀井ほか、2007）のうち、スメクタイトの溶解に関する基礎的な知見の蓄積として、スメクタイトのフロースルー溶解実験を実施し、溶解反応速度に対する溶存 Si 濃度及び溶存 Al 濃度の影響を評価した。その結果を報告する。

3.3.1 試料と実験方法

実験に用いた試料は、山形県月布産ベントナイト（商品名：クニゲル V 1）から精製抽出した粉末状のスメクタイト（クニピアール P : Kp）である。蛍光 X 線分析によって求められた出発試料の化学構造式は次のようである（Yokoyama et al., 2005）。



フロースルー溶解実験では、流速、固液比、添加溶液のイオン強度などを制御することにより、一定の条件における溶解速度を測定することができる。図 3.3-1 に本研究に用いた攪拌反応容器と実験の概念図を示す。溶解実験は一定温度に保ったウォーターバスに浸した攪拌反応容器（体積 120 mL）を用いて行った。攪拌反応容器の入口及び出口には ADVANTEC(株)PTFE メンブレンフィルター H020A047A を設置した。流速はペリスタリックポンプによって制御した。攪拌反応容器内の固液比は 1:1000、温度は 70℃とした。添加溶液は、0.3 mol/dm³ の NaOH 水溶液（pH13.3、25℃）をブランク試験の条件とし、この温度及び pH の条件を維持したまま、Si または Al を所定の濃度になるように溶解させて試験に供した。Si は Na₂SiO₃ として添加し、溶存 Si 濃度が 0.05 mmol/dm³ から 10 mmol/dm³ の範囲の所定濃度となるように調整した。Al は AlCl₃・6H₂O として添加し、溶存 Al 濃度が 0.1 mmol/dm³ から 15 mmol/dm³ の範囲の所定濃度となるように調整した。排出される溶液は一定時間おきに回収し、実験は最大 480 時間まで行った。空気中の二酸化炭素との反応による pH の低下を防ぐため、試験後の分析を除き、実験は全て高純度窒素ガスを用いて窒素雰囲気下に保たれたグローブボックス内にて行った。回収した溶液については、分光光度計（日本分光製 V-550）を用いてモリブデンブルー法により Si 濃度を、ICP-AES により Al 濃度を、それぞれ定量した。溶解実験後の固相試料は遠心分離機を用いて回収した。回収した固相については、原子間力顕微鏡（AFM）で観察し、スメクタイト粒子の反応表面積測定及び溶解反応前後での体

積減少量を算出した。AFM 観察は以下のような手順で行った。まず、遠心分離後の固相試料に脱イオン水を加えて懸濁液とし、結晶粒の大きさが測定できるように、その液を 30 分間超音波洗浄器により分散させた。その後、白雲母板（8 mm×8 mm）上に 40 μ L を滴下し、20 分後に余分な懸濁液をろ紙で吸い取り室温で風乾させた。作製した試料はカンチレバーを用いて DFM モードで観察した。観察は、各々の実験条件の試料に対してそれぞれ 100 粒子程度行い、各粒子の底面積の平均値を求めた。各々の試料の底面積の平均値を、実験前の試料の底面積の平均値と比較し底面積の減少量の平均値を求めた。さらに、モンモリロナイト単層の高さ（0.955 nm）（Tournassat et al., 2003）を使用し体積の減少量を求めた。最後に、密度を 2.7 g/cm³ として、化学構造式（Yokoyama et al., 2005）を使用し減少したモル量を求め、実験時間で除して溶解速度とした。

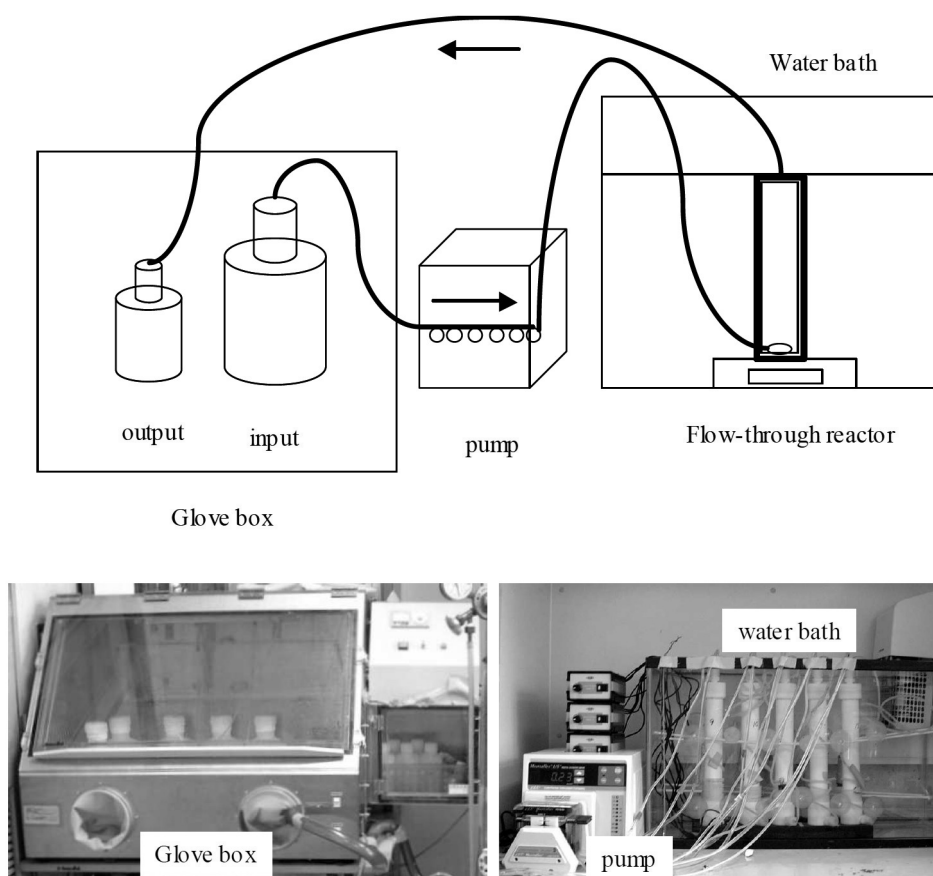
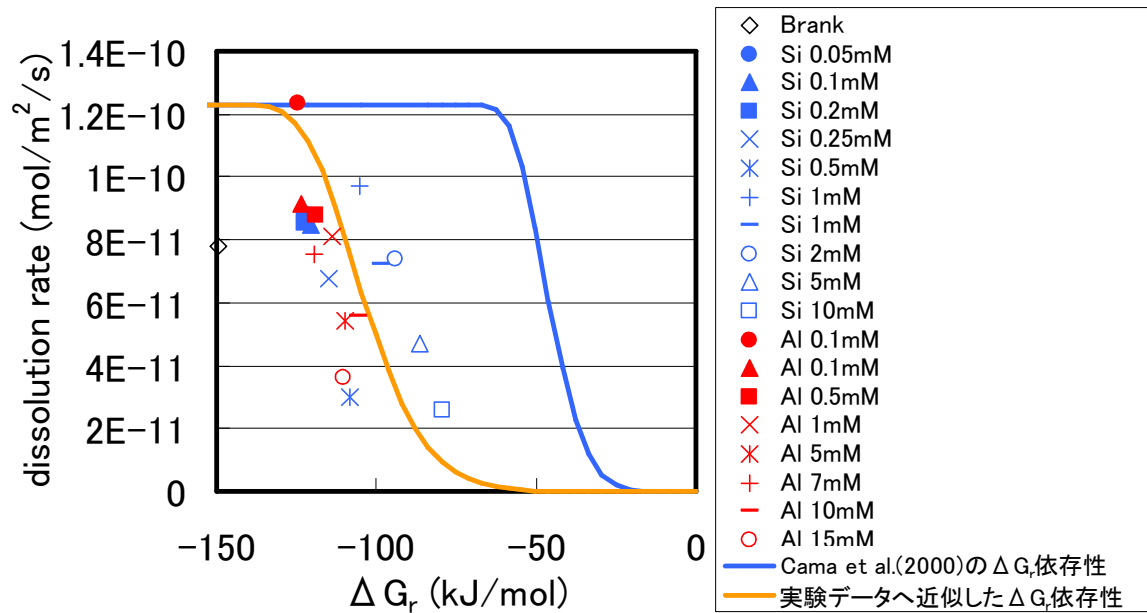


図 3.3-1 フロースルー実験の概念図および写真

3.3.2 結果と考察

図 3.3-2 に実験で求めた溶解速度と、排出溶液中の溶存成分から計算によって求めたスメクタイト溶解反応の化学親和力（ ΔG_r ）との関係を示した。今回の強アルカリ性条件では，Cama et al. (2000) が弱アルカリ性条件（pH8.8）で求めた ΔG_r と溶解速度の関係と比較して，より小さい ΔG_r （より不飽和な環境）で溶解速度が小さくなっていることが分かる。

また，溶存 Si，溶存 Al 添加系のどちらにおいても，添加量が多くなると溶解速度は小さくなった。ただし，pH2 でのカオリナイトの溶解において報告されているような ΔG_r の変化では説明できない溶存 Al による溶解の抑制（Devidal et al., 1997）は観察されず，今回の条件では， ΔG_r の変化に対する溶解速度の変化は，溶存 Si と溶存 Al とを区別することなく同一の曲線で近似できるため， ΔG_r の影響として整理できると考えられる。

図 3.3-2 スメクタイトの溶解速度と ΔG_r の関係

3.3.3 まとめ

添加溶液中の溶存 Si や溶存 Al 濃度をパラメータとした、スメクタイトのフロースルー溶解実験を行い、溶解反応速度に対する溶存 Si 濃度及び溶存 Al 濃度の影響を評価した。その結果、以下のことが分かった。

1. 強アルカリ性条件では、Cama et al. (2000) が弱アルカリ条件で求めた溶解速度の ΔG_r 依存性よりも、より小さい ΔG_r (より不飽和な環境) で溶解速度が小さくなる。
2. 強アルカリ性条件では、例えば Al 添加による、溶解を抑制する効果はわずかであり、Al 添加及び Si 添加とも ΔG_r の影響として整理できると考えられる。

3.4 高アルカリ性環境における岩盤の長期化学/物質輸送挙動

亀井ほか(2008)において高アルカリ性環境における岩盤の長期化学/物質輸送挙動に関する研究項目を整理した。そのうち、今年度は、鉱物変遷シナリオの作成、人工の平行平板亀裂を使用した実験、及び、既往の通水実験のシミュレーションを実施した。以下に結果を報告する。

3.4.1 鉱物変遷シナリオの作成

岩石の構成鉱物には、セメント系材料と地下水が反応して形成されるアルカリ性の条件では熱力学的に安定に存在することができないものがある。したがって、放射性廃棄物の地層処分施設にセメント系材料を使用した場合には、セメントとの反応により高アルカリ性となった地下水が、母岩中に流入し、初生鉱物を溶解させるとともに、高アルカリ性条件で、より安定な二次鉱物を沈殿させることとなる。この岩石の変質現象に伴い、流入したアルカリ性地下水の化学的条件(組成や Eh/pH)は変化する。また、ある場所での“溶解した初生鉱物の体積”と“沈殿した二次鉱物の体積”とは相違するため、間隙率の空間的分布も変化し、岩盤の物質輸送特性も変化すると考えられる。

このような高アルカリ性地下水と岩石との反応により、地下水流動条件、地下水の化学的条件、核種の収着媒体、岩石マトリックス部の拡散係数等が変化しその結果、岩盤中の放射性核種の移行特性が変化する。したがって放射性廃棄物の地層処分の放射線学的安全性を評価するためには、高アルカリ性地下水と岩石との反応による変化を評価することが必要となる。

高アルカリ性地下水と岩石との反応による場の化学的・物理的変化の評価は、化学反応/物質輸送連成解析によりなされる。この解析を実施するためには、化学反応スキームを決定することが必要条件となる。しかし、Ostwald 段階則 (Stumm and Morgan, 1995) などの影響で、地質学的時間スケールの中であっても熱力学的安定状態が達成されるわけではなく、準安定状態から安定状態に向けて鉱物の変遷が生じるといわれている (Dibble and Tiller, 1981; 小田ほか, 2005)。このことは、たとえ高アルカリ性地下水の組成と岩石の組成とが決定されたとしても、準安定状態の設定の仕方に複数の選択肢が存在するため、化学反応スキームをひとつに決定することはできないことを意味している。しかも、準安定状態を許容した場合には、高アルカリ性地下水と岩石(初生鉱物群)との組み合わせをひと通りに限定したとしても、物質収支の観点のみでは、生成し得る二次鉱物の組み合わせは無数に存在することとなる。しかし、実際には無数の鉱物変遷パターンがあるわけではなく、種々の室内実験や自然のシステムの観察事実に基づき、いくつかのパターンに類型化することができると考えられる (小田ほか, 2005)。

これらの認識に基づき、花崗岩が高アルカリ性地下水と反応することにより起こり得る鉱物変遷の状況を、種々の室内実験や自然のシステムの観察事実に基づき鉱物変遷シナリオにまとめた。なお、パターンの異なる複数のシナリオを準備することにより、鉱物変遷に関する不確実性に対処することとした。

(1)実施内容

a.初生鉱物とアルカリ性地下水

花崗岩の主要な初生鉱物としてカリ長石、アルバイト、アノーサイト、石英及びフログバイトを選定し、シナリオを検討した。バイオタイトは、含有量が多いがアルカリ性条件での反応性が乏しいため、主要初生鉱物からは除いた。高アルカリ性地下水は降水系モデル地下水 (FRHP) が普通ポルトランドセメント水和物と反応して形成される水質を検討対象とした。

b. 二次鉱物の選定

長石類（カリ長石，アルバイト及びアノーサイト）は，アルカリ元素（Na 及び K）及びアルカリ土類元素（Ca 及び Mg）のアルミノ珪酸塩と見なすことができる。石英は酸化ケイ素，フロゴバイトは Mg のアルミノ珪酸塩である。したがって初生鉱物と高アルカリ性地下水が反応して形成される水溶液は，K-Na-Ca-Mg-Al-Si-H₂O 系と見なすことができ，この K-Na-Ca-Mg-Al-Si-H₂O 系の水溶液から二次鉱物が析出すると考えられる。この状況は，緩衝材の高アルカリ変質に類似するため，緩衝材のアルカリ変質の鉱物変遷シナリオ（小田ほか，2005）を参考に，二次鉱物を主要なアルカリ・アルカリ土類（K, Na, Ca, Mg）の珪酸塩（SiO₂ 含む），アルミン酸塩及びアルミノ珪酸塩という組み合わせ並びにアルカリ土類（Ca, Mg）の水酸化物，炭酸塩及び硫酸塩に分類し，検討を行った。酸性環境及び 100℃以上の温度条件でのみ生成する鉱物は除外した。さらに熱力学データベース JNC-TDB.TRU（Arthur et al., 2005）を用いて，高アルカリ性地下水と花崗岩とを平衡させたとき，飽和指数が 0 未満のもの（飽和に達しないもの）を除外した。また実験・天然事例の観察結果で頻度高く観察されるものを代表として選択した。上記の検討により選択された二次鉱物群を表 3.4-1 に示す。

表 3.4-1 選択された二次鉱物群（下田ほか，2009）

二次鉱物の組成による分類		二次鉱物の特性による分類	
①	K-(Na,Mg,Ca-)Al-Si-H ₂ O系 (カリウム珪酸塩鉱物)	(A)	PHILLI _a
		(C)	MONT-K, SAPON-K
		(D)	K-FELDSP
		(E)	MUSCOVIT, ILLITE
②	Na-(K,Ca-)Al-Si-H ₂ O系 (ナトリウム珪酸塩鉱物)	(A)	PHILLI _d , MORDENIT, CLINOP _a
		(B)	ANALCIM1
		(C)	MONT-NA, SAPON-NA
③	Ca-(Na,K-)Al-Si-H ₂ O系 (カルシウム珪酸塩鉱物)	(A)	HEULANDI, CLINOP _d , STILBITE
		(B)	LAUMONTI
		(C)	MONT-CA, SAPON-CA
④	Ca-(Al-)Si-H ₂ O系 (C(A)SH系鉱物)	(G)	CSH(1.8~0.4), C3ASH4
		(H)	JENNITE, TOBERMOR, AFWILLIT
⑤	Ca-Al-(SO ₄ Cl-)-H ₂ O系 (硫酸塩・塩化鉱物)	(Z)	ETTRINGI, MONOSULF
⑥	Al-Si-H ₂ O系 (アルミノ珪酸塩鉱物)	風化作用で見られるpHが低下した環境で観察される鉱物であり、本検討で対象としている高pH環境では生成し難いとした	
⑦	Mg-(Al-)Si-H ₂ O系 (マグネシウム珪酸塩鉱物)	(C)	MONT-MG, SAPON-MG, HYDROTAL, SEPIOLIT
⑧	(Ca,Mg,Al-)OH系 (水酸化鉱物)	(Z)	BRUCITE, GIBBSITE, PORTLAN
⑨	Ca,(Mg,Na-)CO ₃ 系 (炭酸塩鉱物)	(Z)	CALCITE, DOLOMITE
⑩	SiO ₂ (珪酸塩鉱物)	(Z)	CHALCEDO

(A) 準安定ゼオライト (B) 安定ゼオライト (C) 粘土鉱物 (D) 長石
(E) イライト，雲母鉱物 (G) C(A)SH(ゲル状) (H) C(A)SH(結晶性)
(Z) その他(硫酸塩・塩化鉱物，水酸化鉱物，炭酸塩鉱物，珪酸塩鉱物)

c. 二次鉱物変遷シーケンス

Ostwald 段階則を念頭に，実験・天然事例の観察結果に基づき図 3.4-1 のような二次鉱物変遷スキームを考えた。さらに，この変遷スキーム中の鉱物タイプを示すそれぞれのボックスに，上記で選択された二次鉱物群（表 3.4-1 参照）を割り振った。その結果を表 3.4-2 に示す。この図 3.4-1 及び表 3.4-2 により示される鉱物の変遷状況が，花崗岩と高アルカリ性地下水との反応による鉱物変遷シナリオである。

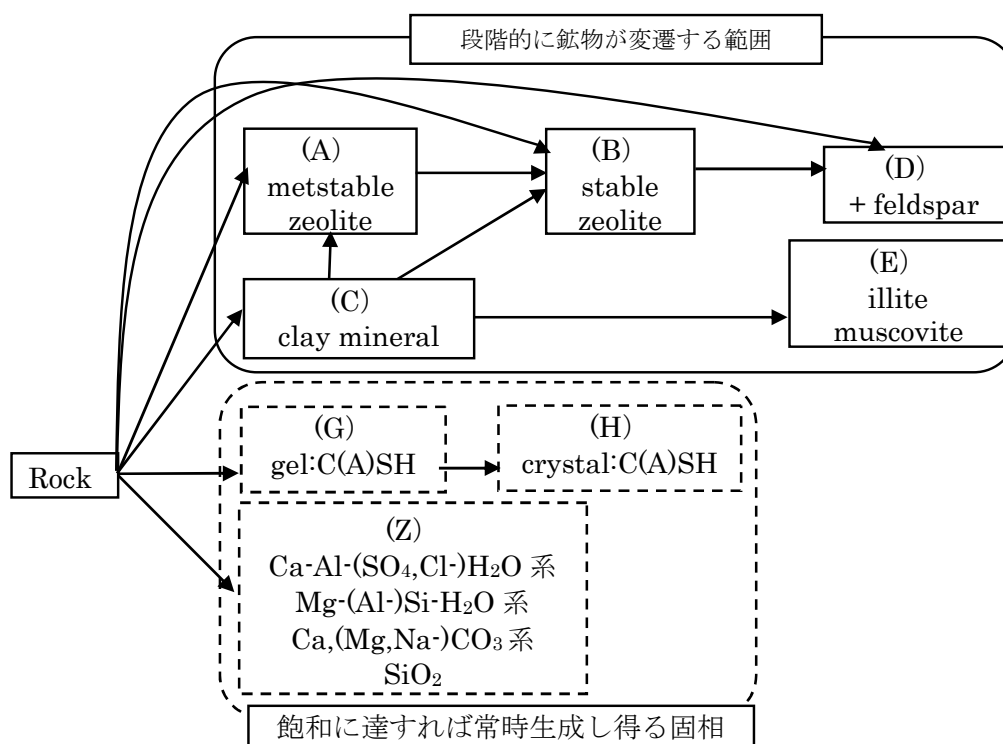


図 3.4-1 二次鉱物変遷スキーム

表 3.4-2 二次鉱物変遷スキームへの二次鉱物群の割り振り

鉱物グループ		鉱物名
(A)	準安定ゼオライト	フィリップサイト, クリノタイロライト, ヒューランダイト, モルデナイト, スティルバイト
(B)	安定ゼオライト	アナルサイム, ローモンタイト
(C)	粘土鉱物	モンモリロナイト, サボナイト, ハイドロタルサイト, セピオライト
(D)	長石	カリ長石
(E)	イライト, 雲母鉱物	イライト, マスコバイト
(G)	C(A)SH (ゲル状)	CSH (1.8) ~ CSH (0.4), C3ASH4
(H)	C(A)SH (結晶性)	トバモライト, ジェナイト, アフィライト
(Z)	その他 硫酸塩・塩化鉱物, 水酸化鉱物, 炭酸塩鉱物, 珪酸塩鉱物	エトリンガイト, モノサルフェート, ポルトランダイト, ブルーサイト, ギブサイト, カルサイト, ドロマイト カルセドニ

(2) 鉱物変遷シナリオの作成のまとめ

降水系地下水がセメント系材料と反応して形成される高アルカリ性地下水と花崗岩とが、反応して起こる鉱物変遷の様子を鉱物変遷シナリオとしてまとめた。この際、種々の室内実験や自然のシステムの観察結果に基づき、鉱物変遷の状況設定及び二次鉱物の選定を行った。今後、このシナリオに基づき、岩盤に期待する長期的安全機能に着目しながら、化学反応/物質移動連成解析における評価ケース群を設定し、評価を行なう。

また以上のような検討から得られる方法論を、花崗岩以外の岩種や降水系地下水以外の地下水

以外にも適用していく考えである。

3.4.2 人工の平行平板亀裂を使用した実験

グリムゼルテストサイトの花崗岩を用いて人工の平行平板亀裂を作製し、亀裂中に高アルカリ性水溶液を通水させることにより、亀裂中での初生鉱物の溶解及び二次鉱物の沈殿に伴う流量の経時変化などを観察した。

(1)実験方法

グリムゼルテストサイトの花崗岩から直径 30～40 mm の円柱状試料をコアピッカーでくり貫き、ダイヤモンドカッターで厚さ 5～10 mm 程度の円板状に加工した。表面を耐水研磨紙で平滑になるよう研磨して供試体とした。円板状の供試体を図 3.4-2 に示すような実験体系に組み上げた。供試体とアクリル板との間に厚さ 10 μm のスペーサを挟み込み、幅 14 mm×長さ 36 mm×高さ 10 μm の空間を確保した。流入する反応溶液は、セメントペースト構成鉱物の溶解の初期に溶出する Na, K に富む pH13 以上の Region I を模擬し、0.2 mol/dm³ の NaOH, 0.3 mol/dm³ の KOH, 10 ppm の Ca (CaCl₂ 添加, 0.235 mmol/dm³)、pH13.44 とした。流入する反応溶液及び排出される反応溶液は大気と触れないよう密閉し、密閉空間内は窒素ガスで充填した。温度は室温 (約 23℃) とした。

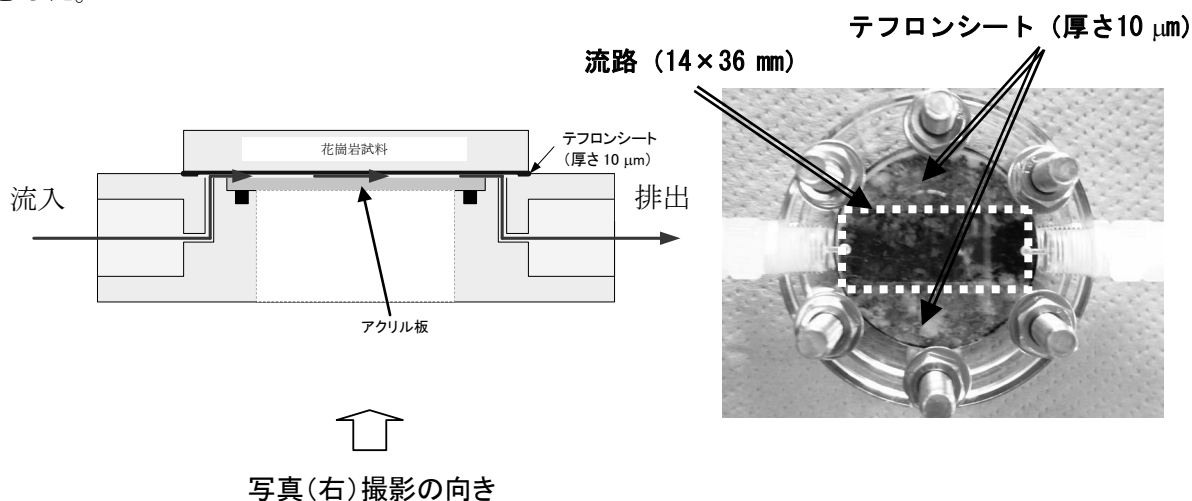


図 3.4-2 人工の平行平板亀裂の実験体系

(2)実験結果

排出された反応溶液の元素濃度の経時変化を図 3.4-3 に示す。Na, K 及び Ca 濃度に顕著な経時変化は見られていない。ただし、32 日後の Ca 濃度は流入した水溶液の濃度に対して 1 桁以上低い値となっている。流入した水溶液には含まれていない Si 及び Al は低濃度の溶出があった。

通水開始から約 1 ヶ月後に通水液の流量の低下及び通水液入口における圧力上昇が認められ (図 3.4-3)、その時点で通水を終了した。

通水終了後の花崗岩表面をエタノールで洗浄し、60℃で乾燥した後、花崗岩表面の SEM 観察を実施した (図 3.4-4)。通水の上流側には多くの沈殿物が存在し、下流側には少ない。これらの上流側の沈殿物が流量低下の要因と思われる。

試料の表面に対して EPMA による元素マッピングを行なった (図 3.4-5)。Ca は通水液入口付近から通水方向に沿って広がっている様子が認められた。SEM 観察結果 (図 3.4-4) と合わせて、Ca を主成分とした沈殿物が入口付近で生成し、流量が低下していると思われる。今後、これらの

沈殿物の組成等をより詳しく分析し、沈殿物の同定を行うことが有益である。

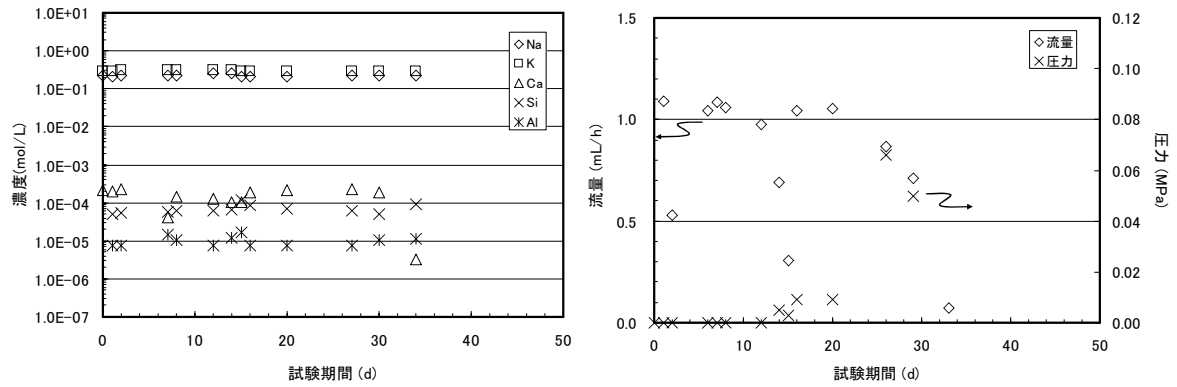


図 3.4-3 排出液の分析結果（左）及び流量の経時変化（右）

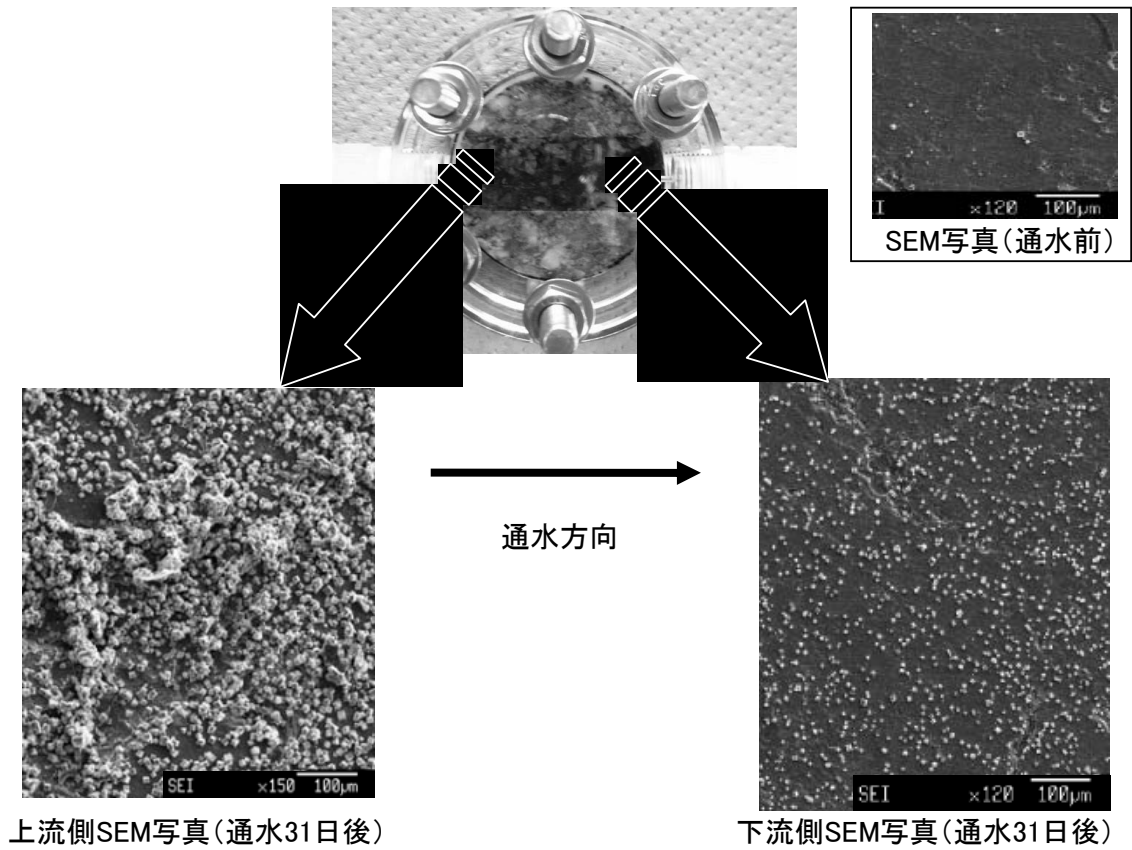


図 3.4-4 上流側及び下流側の岩石試料表面の SEM 写真

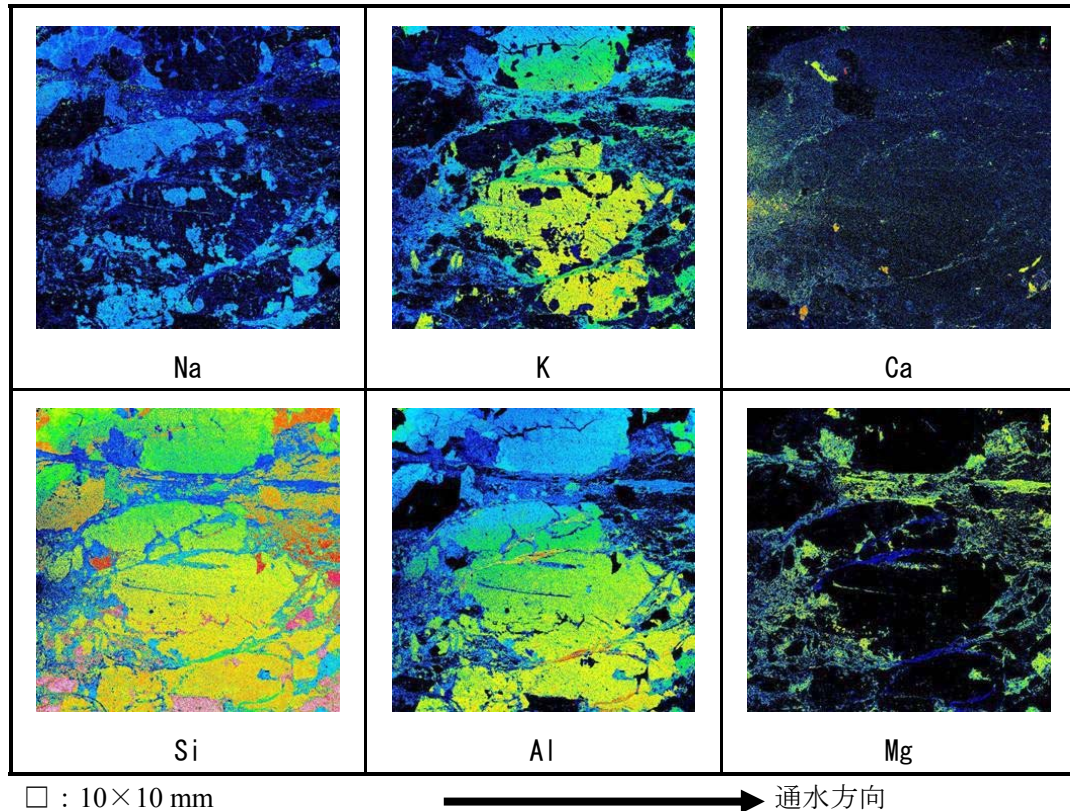


図 3.4-5 花崗岩の通水実験後の EPMA による元素分析結果

3.4.3 既往の通水実験のシミュレーション

高アルカリ性地下水と岩石との反応による場の化学的・物理的変化の評価は、化学反応/物質輸送連成解析によりなされる。そのため、物質輸送・化学反応連成モデルの開発が不可欠である。ここでは既往の通水実験を模擬した解析を実施し、モデルの解析条件や使用するパラメータの影響を確認した。

(1) 既往の実験

既往の実験 (Mäder et al, 2006) ではグリムゼルテストサイトの花崗岩の天然亀裂 (Fault gouge で充填されている) に一定の動水勾配下で高 pH 溶液 (pH13.4 (15°C), Ca 80-100 mg/L, K 5080 mg/L, Na 1490 mg/L) を 270 日間通水し、流量の経時変化及び亀裂を通過後の液相組成の経時変化を測定している。

(2) 解析方法

物質輸送・化学反応連成解析コード PHREEQC-TRANS (電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005b) を用いて、実験 (Mäder et al, 2006) を模擬した解析を種々の条件で実施した。解析結果を①媒体の空隙分布の均一性、②Fault gouge の比表面積、③溶解速度のデータセット、の観点で整理し考察を行った。

(3) 結果及び考察

今回検討したすべての解析ケースで閉塞傾向が認められた。解析条件や使用するパラメータの影響は以下の通りである。①媒体の空隙分布の均一性については、不均一な媒体の流量が均一な

媒体より早く減少した。この理由は以下のように考えられる。まず不均一な媒体では高 pH 溶液が亀裂中の限定された水みちを卓越して流れる (図 3.4-6 左)。そのため Ca の供給はその水みちに集中し、また初生鉱物からの Si の供給も、高 pH 溶液が多く流れ込む水みちで卓越するため、図 3.4-6 右のように二次鉱物 (CSH 等) による間隙充填が主要な水みちの上流側に集中することとなり、不均一な媒体でより早く流量が減少する。②Fault gouge の比表面積については、比表面積が大きな場合に流量が早く減少した。比表面積が大きいほど初生鉱物からの溶質供給速度が大きくなり、二次鉱物の沈殿量が増えたためと考えられる。③溶解速度のデータセットについては、JAEA の溶解速度データセットを使用した場合のほうが Nagra のデータセット (Soler et al., 2006) の場合よりも流量が早く減少した。これは、主たる Si の供給源である石英の溶解速度の値が JAEA の方が大きいいため、二次鉱物による間隙充填が早く表れたためと考えられる。

また、①から③の解析を通じて、二次鉱物の沈殿反応を瞬時平衡として扱っている。そのためメッシュが細かいほど上流側の狭い範囲に二次鉱物生成が集中し、上流側でボトルネックを形成しやすい。これにより、メッシュが細かいほどより著しい流量の低下が認められ、このメッシュサイズにはある程度解析者の恣意性があるため、今後二次鉱物の沈殿反応を速度論的に扱うこと等により、恣意性を取り除くことが重要と考える。

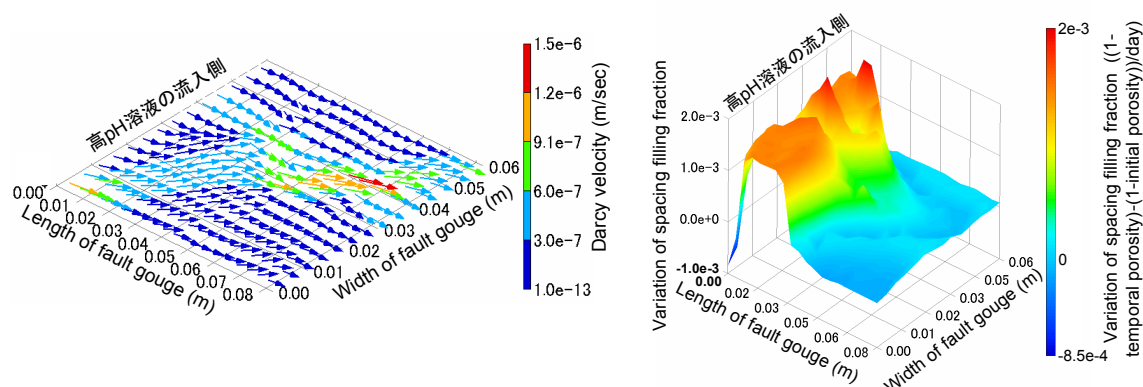


図 3.4-6 高 pH 溶液の通水開始時点の流速ベクトル分布 (左) 及び通水開始後 29 日間平均の間隙充填率の変化速度の分布 (①の不均一な媒体ケースの解析結果) (山口ほか, 2009)

3.4.4 まとめ

亀井ほか (2008) にて整理された研究項目のうち、今年度は、鉱物変遷シナリオの作成、亀裂への通水実験、及び、既往の通水実験のシミュレーションを実施した。

今後、鉱物変遷シナリオの作成では、作成したシナリオに基づき、解析ケースのための鉱物組み合わせを決定し、解析コードを用いた解析を実施していく予定である。また、今年度、シナリオ作成の対象とした花崗岩及び降水系地下水以外への岩種あるいは地下水組成を新しくシナリオ作成の対象の場とする予定である。人工の平行平板亀裂を使用した実験では、流量の低下が確認された。今後は、流量低下の要因と思われる沈殿物の同定を進めつつ、天然の亀裂を使用した通水実験を行い、より地下環境に近い環境で通水実験を実施していく予定である。既往の通水実験のシミュレーションでは、既往の通水実験で確認された流量低下をおおよそ再現することができた。今後は、瞬時平衡として取り扱っていた二次鉱物の沈殿速度を取り入れた解析を行うことが重要と思われる。

3.5 硝酸塩影響

3.5.1 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及び、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，2008，2009）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。平成 20 年度は、硝酸塩影響における微生物の寄与に関する研究及び硝酸ナトリウム($NaNO_3$)の溶解によってもたらされる高イオン強度条件における水、 Na^+ 及び NO_3^- の活量に関する検討を行った。

3.5.2 硝酸塩影響における微生物の寄与に関する研究

平成 20 年度に新たにアルカリ環境で生育する脱窒菌及び硝酸還元菌の取得を試み、pH 10 で生育する硝酸還元能を有する 10 検体の簡易同定分析を行った。また、簡易同定分析の結果 *Bacillus* 属の新種である可能性のある 1 株については、その系統学的及び菌学的な評価を実施した。

(1)自然界からの菌の単離と同定

a.目的

アルカリ環境で生育する脱窒菌（あるいは硝酸還元菌）を新たに取得することを目的とする。

b.方法

(a)試験条件

脱窒菌分離源：茨城県東海村 JAEA 地層処分基盤研究施設周辺土壌

培地：NR-I 及び NR-II（組成を表 3.5.2-1 に示す）

培養温度：25℃

培養雰囲気：嫌気（アルゴンガス中；酸素濃度 1 ppm 以下）

(b)アルカリ環境で生育する硝酸塩還元菌の集積培養

a)集積培養法

下記の方法で目的菌の集積を行った。

- ①滅菌済みの NR- I あるいは NR- II 培地を 10 cm³ 入れた試験管に脱窒菌分離源の土壌を約 0.1 g を加えた。
- ②試験管にアルミキャップ栓をし、25 °C の恒温器内にて嫌気雰囲気下で 5～10 日間、静置培養を行った。
- ③培養終了後、菌増殖の確認（目視確認）及び硝酸塩還元活性（ガス発生及び亜硝酸イオン生成）の確認を行い、菌の増殖及び硝酸塩還元活性が認められたものをアルカリ性硝酸塩還元菌とした。

表 3.5.2-1 アルカリ性硝酸塩還元菌分離用培地

	NR- I 培地	NR- II 培地
NaNO ₃ (20 mol/m ³)	1.7 g	1.7 g
K ₂ HPO ₄	1.0 g	1.0 g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	1.0 g	1.0 g
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.1 g	0.1 g
NaCl	5.0 g	5.0 g
酵母エキス	0.1 g	0.1 g
ポリペプトン	1.0 g	1.0 g
CH ₃ COONa · 3H ₂ O	10 g	10 g
Na ₂ CO ₃	10 g	
Ca(OH) ₂		10 g
蒸留水	1.0 dm ³	1.0 dm ³
pH	約10.0	約12.5

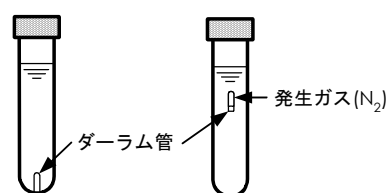
b)硝酸塩還元活性測定

①ガス発生

図 3.5.2-1 に示したように試験管内に入れたダーラム管への経時的なガス蓄積の有無により確認した。

②亜硝酸生成の確認

培養液 0.1 cm³ に 1% スルファニル酸溶液 0.2 cm³ と 0.1% N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩水溶液 0.2 cm³ を加え、赤変すれば亜硝酸生成ありとした。



ガス(N₂)発生無 ガス(N₂)発生有

図3.5.2-1 ガス発生確認方法の概略図

上記の操作でアルカリ性硝酸塩還元菌の増殖が確認された培養液中には、まだアルカリ性硝酸塩還元菌以外の微生物が、分離試料から持ち込まれる栄養源を利用し増殖している可能性がある。このため、硝酸塩還元活性が確認された培養液については、その培養液 0.1 cm³ を新たな液体培地 10 cm³ に接種し、再度上記分離操作を行った。この一連の操作を 2～3 回繰り返すことで、アルカリ性硝酸塩還元菌の集積を行った。最終的には、表 3.5.2-1 に示す培地に寒天を添加 (15 g/dm³) した寒天培地上でコロニーを形成させて、純粋な菌として単離した。

(c)分離菌の簡易同定試験

a)培養条件

表 3.5.2-1 に示す液体培地を用いて嫌気雰囲気下で 30 °C、7 日間培養を行った。

b)簡易形態観察

以下のキットあるいは装置を用いて簡易形態観察を行った。

- ① グラム染色 フェイバーG「ニッスイ」（日水製薬，東京）
- ② 光学顕微鏡 BX50F4 （オリンパス，東京）

③ 実体顕微鏡 SZH10 (オリンパス, 東京)

c)16S rDNA-500 分子系統解析

抽出からサイクルシーケンスまでの手順と装置・キット等を以下に示す。解析操作は各装置・キット毎に定められたプロトコールに従って実施した。

- | | |
|-----------------------|--|
| ① DNA 抽出 | InstaGene Matrix (BIO RAD, CA, USA) |
| ② PCR | MicroSeq 500 16S rDNA Bacterial Identification PCR Kit
(Applied Biosystems, CA, USA) |
| ③ サイクルシーケンス | MicroSeq 500 16S rDNA Bacterial Identification Sequencing Kit
(Applied Biosystems, CA, USA) |
| ④ シーケンス | ABI PRISM 3130 xl Genetic Analyzer System
(Applied Biosystems, CA, USA) |
| ⑤ 配列決定 | ChromasPro 1.4 (Technelysium Pty Ltd., Tewantin, AUS) |
| ⑥ 相同性検索及び
簡易分子系統解析 | ソフトウェア：アポロン 2.0 (テクノスルガ・ラボ, 静岡)
国際塩基配列データベース (GenBank/DDBJ/EMBL) |

(d)分離菌の詳細同定試験

a)培養条件

pH 9 に調製した Nutrient agar (Oxoid, Hampshire, England)を用いて、嫌気条件下で 30 °C, 24 時間培養を行った。

b)細菌第一段階試験

以下のキットあるいは装置を用いた形態観察及び, Barrow and Feltham (1993)の方法に基づき, カタラーゼ反応, オキシダーゼ反応, ブドウ糖からの酸/ガス産生, ブドウ糖の酸化/発酵(O/F)について試験を行った。

- ① グラム染色 フェイバーG「ニッスイ」(日水製薬, 東京)
- ② 光学顕微鏡 BX50F4 (オリンパス, 東京)
- ③ 実体顕微鏡 SZH10 (オリンパス, 東京)

c)細菌第二段階試験

以下のキットを用いて各種糖の発酵性試験を行った。また, 近縁種の文献 (Olivera et al., 2005) 情報に従い, 各種糖, 脂質等の資化性試験を行った。

- ①使用キット API50CHB (bioMérieux, Lyon, France)

d)16S rDNA-Full 分子系統解析

抽出からサイクルシーケンスまでの手順と装置・キット等を以下に示す。解析操作は各装置・キット毎に定められたプロトコールに従って実施した。

- | | |
|-------------------------|--|
| ① DNA 抽出 | InstaGene Matrix (BIO RAD, CA, USA) |
| ② PCR | PrimeSTAR HS DNA Polymerase
(タカラバイオ, 滋賀) |
| ③ サイクルシーケンス | BigDye Terminator v3.1 Cycle Sequencing Kit
(Applied Biosystems, CA, USA) |
| ④ 使用プライマー (中川・川崎, 2001) | 9F, 339F, 785F, 1099F, 536R, 802R, 1242R, 1510R |

- ⑤ シークエンス ABI PRISM 3130 xl Genetic Analyzer System
(Applied Biosystems, CA, USA)
- ⑥ 配列決定 ChromasPro.1.4
(Technelysium Pty Ltd., Tewantin, AUS)
- ⑦ 相同性検索 ソフトウェア アポロン 2.0
(テクノスルガ・ラボ, 静岡)
データベース アポロン DB-BA4.0
(テクノスルガ・ラボ, 静岡)
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)

c. 結果及び考察

(a) アルカリ性硝酸塩還元菌の単離

日本原子力研究開発機構 地層処分基盤研究施設の周辺土壌より採取した土壌より、pH 10 で生育する硝酸還元菌 10 株を分離した。しかしながら、pH 12.5 で生育する菌は見出すことができなかった。この pH 10 で取得した菌株の簡易形態観察結果を表 3.5.2-2 に示す。これらはいずれも表 3.5.2-1 に示した NR- I 培地に寒天を添加 (15 g/dm³) した寒天培地上でコロニーを形成し、硝酸を亜硝酸に還元する能力を有していた。また、今回は硝酸を窒素ガスにまで還元する脱窒菌は得ることができなかった。

表 3.5.2-2 単離菌の形態観察結果

Strain No.	細胞形態	サイズ	グラム染色	コロニー色調	芽胞形成
No.3a-1	桿菌	(1.0 × 1.5-2.5 μm)	—	黄色	有
No.3b-1	桿菌	(0.8-0.9 × 1.5-2.0 μm)	+	クリーム色	有
No.3b-2	桿菌	(0.7-0.8 × 1.5-3.0 μm)	+	クリーム色	有
No.3c-1	桿菌	(0.7-0.8 × 1.5-2.0 μm)	—	黄色	有
No.3c-2	桿菌	(0.8-1.0 × 2.0-4.0 μm)	不定	クリーム色	有
No.3c-3	球菌	(φ0.8-0.9 μm)	+	黄色	無
No.3d-1	桿菌	(0.8-0.9 × 1.5-2.0 μm)	+	黄色	有
No.3e-1	桿菌	(0.8-0.9 × 1.5-2.0 μm)	不定	黄色	有
No.3f-1	桿菌	(0.8-0.9 × 1.5-2.0 μm)	+	黄色	有
No.3g-1	桿菌	(0.7-0.8 × 1.5-2.0 μm)	+	黄色	有

培養条件 : 30℃, 嫌気雰囲気 で 1 週間培養

No.3e-1 のみ Nutrient agar 培地で培養, その他は表 3.5.2-1 に示す組成の培地で培養

(b) 16S rDNA-500 分子系統解析による分離菌の簡易同定試験結果

簡易同定試験結果を表 3.5.2-3 に示す。No.3a-1, No.3c-1, No.3d-1, No.3e-1 の 4 株が *Bacillus lehensis* (Ghosh et al., 2007) と同定された。また, No.3b-1, No.3g-1 の 2 株が *Bacillus pseudofirmus* (Gordon et al., 1982) と同定された。No.3c-2 は *Bacillus cohnii* (Spanka and Fritze, 1993) と同定された。その他, No.3c-3 は *Cellulosimicrobium funkei* (Brown et al., 2006) と同定された。No.3b-2 は最も相同性の高い菌として *Bacillus clausii* (Gordon et al., 1982) が, No.3f-1 は *Bacillus patagoniensis* (Olivera et al.,

2005) が検索されたが、この相同率はそれぞれ 97.7%, 94.2%であり、他の 98.7~99.8 に比べて低い値であった。

表 3.5.2-3 単離菌の簡易同定試験結果

Strain No.	Closest strain	相同率*	文献情報	
			脱窒能	硝酸還元能
No.3a-1	<i>Bacillus lehensis</i> MLB2 ^T (Ghosh, A. et al., 2007)	527/534 (98.7 %)	無	有
No.3b-1	<i>Bacillus pseudofirmus</i> DMS8715 ^T (Gordon, R.E. et al., 1982)	514/515 (99.8 %)	無	無
No.3b-2	<i>Bacillus clausii</i> DSM8716 ^T (Gordon, R.E. et al., 1982)	504/516 (97.7 %)	無	有
No.3c-1	<i>Bacillus lehensis</i> MLB2 ^T (Ghosh, A. et al., 2007)	530/533 (99.4 %)	無	有
No.3c-2	<i>Bacillus cohnii</i> DSM6307 ^T (Spanka, R. et al., 1993)	509/513 (99.2 %)	無	有
No.3c-3	<i>Cellulosimicrobium funkei</i> ATCC_BAA-886 ^T (Brown, J.M. et al., 2006)	481/482 (99.8 %)	無	無
No.3d-1	<i>Bacillus lehensis</i> MLB2 ^T (Ghosh, A. et al., 2007)	530/533 (99.4 %)	無	有
No.3e-1	<i>Bacillus lehensis</i> MLB2 ^T (Ghosh, A. et al., 2007)	530/533 (99.4 %)	無	有
No.3f-1	<i>Bacillus patagoniensis</i> PAT05 ^T (Olivera, N. et al., 2005)	486/516 (94.2 %)	無	無
No.3g-1	<i>Bacillus pseudofirmus</i> DMS8715 ^T (Gordon, R.E. et al., 1982)	513/515 (99.6 %)	無	無

* アポロンDB-BA BLAST 検索結果

一般には相同率 98.7%以上で同種の菌であると判断されるため (Stackebrandt and Ebers, 2006), No.3b-2 及び No.3f-1 は, *Bacillus* 属の新種である可能性が考えられた。なお、今回の簡易同定試験にて同定された菌 6 類のうち *C. funkei* 以外の 5 種類は、好アルカリ性あるいは耐アルカリ性微生物として報告されている菌であった。また、*B. lehensis*, *B. clausii*, *B. cohnii* の 3 種類に関しては、硝酸還元能を有しているとも報告されていた(表 3.5.2-3)。

(c)分離菌の詳細同定試験

簡易同定試験結果を受けて、新種の可能性が考えられる 2 株の内、より新種の可能性が高い No.3f-1 について、さらに詳細に同定試験を行った。

a)細菌第一段階試験

表 3.5.2-4 に細菌第一段階試験結果を示す。No.3f-1 株は、グラム染色陽性 (一部不定あり) で、嫌気条件下、アルカリ条件下で生育する、運動性を有する芽胞性桿菌であった。コロニーはオレンジ色を呈した。

表 3.5.2-4 No. 3f-1 株の細菌第一段階試験結果

培養温度 °C	30	
細胞形態	桿菌 (0.9-1.0×2.0-4.0 μm)	
グラム染色	+ (不定あり)	
胞子	+	
運動性	+	
コロニー形態	培地: Nutrient Agar (pH9) 培養時間: 24 hr 直径: 1.0 mm 色調: オレンジ色 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 粘稠度: 粘稠性あり	
培養温度 °C	25	+
	37	—
カタラーゼ	+	
オキシダーゼ	+	
酸/ガス産生 (グルコース)	NT	
O/Fテスト (グルコース)	NT	

+ : 陽性
— : 陰性

b)細菌第二段階試験

表 3.5.2-5 に細菌第二段階試験結果を示す。No.3f-1 株は、グルコース、マンノース、マンニトール、 α -メチル-D-グルコシド、アルブチン、ラクトース、サッカロース、トレハロース及びゲンチオビオースを発酵したが、その他の糖は発酵しなかった。また、簡易同定解析にて 16S rDNA

表 3.5.2-5 細菌第二段階試験結果

基質成分	判定	基質成分	判定	基質成分	判定
コントロール	—	α -メチル-D-グルコシド	+	D-タガトース	—
グリセロール	—	N-アセチルグルコサミン	—	D-フコース	—
エリスリトール	—	アミグダリン	—	L-フコース	—
D-アラビノース	—	アルブチン	+	D-アラビトール	—
L-アラビノース	—	エスクリン	—	L-アラビトール	—
リボース	—	サリシン	—	グルコネート	—
D-キシロース	—	セロビオース	—	2-ケトグルコン酸	—
L-キシロース	—	マルトース	—	5-ケトグルコン酸	+
アドニトール	—	ラクトース	+	生化学試験	判定
β -メチル-D-キシロシド	—	メリビオース	—	β -ガラクトシダーゼ	—
ガラクトース	—	サッカロース	+	アルギニンジヒドロラーゼ	—
グルコース	+	トレハロース	+	リシンデカルボキシラーゼ	—
フラクトース	—	イヌリン	—	オルニチンデカルボキシラーゼ	—
マンノース	+	メレチトース	—	クエン酸の利用性	—
ソルボース	—	ラフィノース	—	H ₂ S生産性	—
ラムノース	—	澱粉	—	ウレアーゼ	—
ズルシトール	—	グリコーゲン	—	トリプトファンデアミナーゼ	—
イノシトール	—	キシリトール	—	インドール産生	—
マンニトール	+	ゲンチオビオース	+	アセトイン産生 (VP)	—
ソルビトール	—	D-ツラノース	—	ゼラチナーゼ	+
α -メチル-D-マンノシド	—	D-リキソース	—	硝酸塩還元	+

＋：陽性 ー：陰性

配列の相同性が最も高かった *B. patagoniensis* の文献 (Olivera et al., 2005) を参考に行った追加試験の結果、No.3f-1 株は表 3.5.2-6 に示すように 10% NaCl 下では生育せず、でんぷんを加水分解し、リパーゼ活性 (Tween40 及び Tween60) は示さず、D-リボース、D-キシロースなどを資化しなかった。この結果は、*B. patagoniensis* の性状とは一致しておらず、No.3f-1 株と *B. patagoniensis* は異なる種類である可能性が伺われた。

c) 16S rDNA-Full 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-BA4.0) に対する相同性検索の結果、No.3f-1 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、*B. lehensis* MLB2 株 (Ghosh et al., 2007) 及び *B. patagoniensis* PAT05 株 (Olivera et al., 2005) の 16S rDNA に対して最も高い相同性 (相同率 97.5 %) を示した (表 3.5.2-7)。GenBank/DDBJ/EMBL データベースに

表 3.5.2-6 細菌第二段階試験 (追加試験)

	1	2
10% NaCl	—	+
でんぷんの加水分解	+	+
Tween 40	—	+
Tween 60	—	+
D-リボース	+	+
D-マンノース	—	+
L-ラムノース	—	+
D-ソルビトール	—	—
α -メチル-D-グルコシド	—	—
アミグダリン	—	—
サリシン	—	+
D-ラクトース	—	—
D-メリビオース	—	—
D-メレチトース	+	—
D-ラフィノース	—	+
スターチ	—	—
グリコーゲン	—	—
ゲンチオビオース	—	+

1 : No.3f-1 2 : *B. patagoniensis* PAT05^T

＋：陽性、 ー：陰性

対する相同性検索においても No.3f-1 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より、No.3f-1 株は *Bacillus* 属に含まれ、既知種では *B. lehensis* あるいは *B. patagoniensis* に最も近縁である可能性が示された。前述のように、一般には相同率 98.7% 以上で同種の菌であると判断されるため (Stackebrandt and Ebers, 2006), No.3f-1 は、*Bacillus* 属の新種であると考えられる。

次に Ghosh et al. (2007) を参考に *Bacillus* 属の基準株由来の 16S rDNA を用いて分子系統樹を作成した (図 3.5.2-2)。近隣結合法 (Saitou and Nei, 1987) を用いた、No.3f-1 の 16S rDNA に基づく分子系統解析の結果、No.3f-1 株の 16S rDNA は *Bacillus* 属の 16S rDNA で形成される系統群に含まれ、*B. patagoniensis* と系統枝 (分岐) を形成した。その外側に系統枝を形成する *B. lehensis* 及び *B. oshimensis* と No.3f-1 株及び *B. patagoniensis* との間で形成される系統枝の分岐の信頼性を示すブートストラップ値 (Felsenstein, 1985) は 98 % と高い値を示した。これより、No.3f-1 株は *B. lehensis* 及び *B. oshimensis* とは異なる種類であることが示唆される。一方、No.3f-1 株と *B. patagoniensis* との分岐の信頼性を示すブートストラップ値は 57% と低い値であったが、表 3.5.2-6 及び表 3.5.2-7 に示す結果を考え合わせると No.3f-1 株と *B. patagoniensis* は同じ種類であるとは言えず、No.3f-1 は *Bacillus* 属の新種であると考えられた。

表 3.5.2-7 アポロン DB-BA BLAST 検索結果
No. 3f-1 株の塩基配列と上位 10 塩基配列との相同率

登録名	株名	Accession No.	相同率
<i>Bacillus lehensis</i>	MLB2	AY793550	1473/1510 (97.5 %)
<i>Bacillus oshimensis</i>	K11	AB188090	1404/1450 (96.8 %)
<i>Bacillus patagoniensis</i>	PAT05	AY258614	1367/1402 (97.5 %)
<i>Bacillus pseudofirmus</i>	DSM8715	X76439	1407/1494 (94.2 %)
<i>Bacillus halodurans</i>	DSM497	AJ302709	1407/1500 (93.8 %)
<i>Bacillus foraminis</i>	CV53	AJ717382	1391/1508 (92.2 %)
<i>Bacillus halmapalus</i>	DSM8723	X76447	1378/1493 (92.3 %)
<i>Bacillus acidicer</i>	CBD 119	DQ374637	1381/1498 (92.2 %)
<i>Bacillus luciferensis</i>	LMG18422	AJ419629	1376/1493 (92.2 %)
<i>Bacillus jeotgali</i>	YKJ-10	AF221061	1376/1493 (92.2 %)

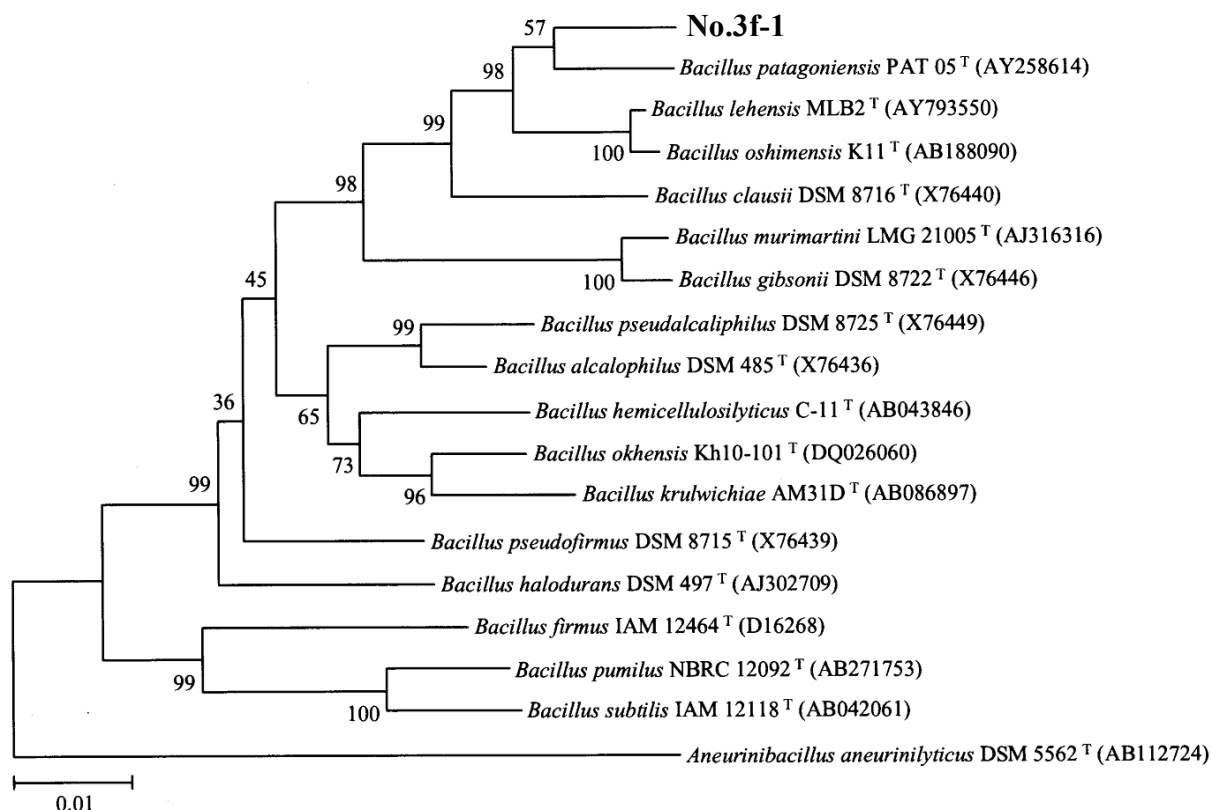


図3.5.2-2 16S rDNAをもちいた分子系統樹

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。

(2)新規取得菌の生育特性評価試験

a. 目的

今年度単離した菌の内の No.3f-1 に関して、生育 pH、生育温度、電子供与体濃度、セメント混和剤利用性などの諸特性を調べることを目的として以下の検討を実施した。

b. 方法

(a) 培養

a) 生育 pH 評価

表 3.5.2-1 に示す組成の培地で、その pH が 7~12 (1 刻み) となるように調製した。この培地を用いて嫌気条件下、30℃で4日間、培養を行った。

b) 生育温度

NR- I 培地にて、嫌気条件下で 20~50℃ (5℃刻み) で4日間、培養を行った。

c) 電子供与体の利用性

NR- I 培地において電子供与体として添加している $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (酢酸ナトリウム三水合物) の添加濃度を変えて、あるいは酢酸ナトリウムの代わりにセメント混和剤を濃度を変えて添加し、嫌気条件下、30℃で4日間培養を行った。セメント混和剤としてはマイティ 150 (花王㈱、

東京), レオビルド SP8LS (BASF ポゾリス(株), 東京) を等量混合して使用した。

(b)菌数測定

以下に示す装置及び試薬を用いて ATP 量を測定し, 別途作成した検量線に従って菌数を求めた。

装置 ルミテスターC-100 (キッコーマン(株), 千葉)

試薬 ルシフェール 250 プラス (キッコーマン(株), 千葉)

(c)亜硝酸生成の確認

培養液 0.1 cm^3 に 1 %スルファニル酸溶液 0.2 cm^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 0.2 cm^3 を加え 20 分間放置した後に蒸留水 10 cm^3 を加えてよく攪拌し, 540 nm の吸光度を測定した。別途作成した検量線より, 亜硝酸イオン濃度を算定した。

c.結果と考察

(a)最適生育 pH

図 3.5.2-3 に生育速度と pH の関係を示す。No.3f-1 株は, pH 10 以下で生育可能であり, 最適生育 pH は pH 8.7 であった。pH 9~10 に最適生育 pH を有する菌が好アルカリ性微生物であるので (堀越・秋葉, 1993), No.3f-1 株は, 好アルカリ性ではなく, 耐アルカリ性微生物であることがわかった。

(b)最適生育温度

図 3.5.2-4 に生育速度と温度の関係を示す。No.3f-1 株は, $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の幅広い温度域で生育可能であることがわかった。最適生育温度は 25°C であった。

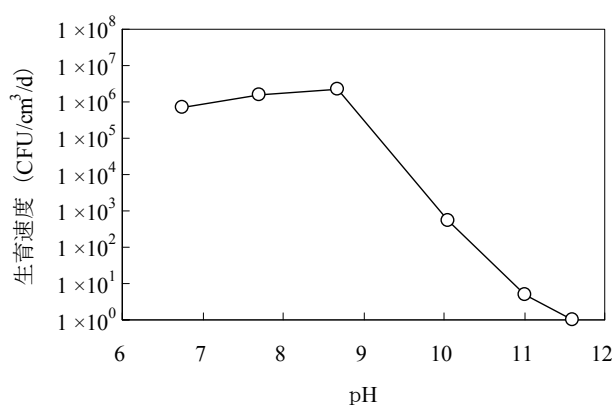


図 3.5.2-3 最適生育 pH 検討結果

生育温度: 30°C , アルゴン雰囲気
培養日数: 4 日間

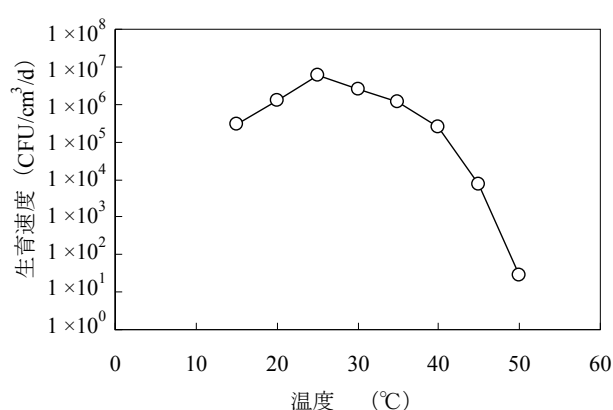


図 3.5.2-4 最適生育温度検討結果

生育 pH: 9, アルゴン雰囲気
培養日数: 4 日間

(c)電子供与体の利用性

生育速度と酢酸ナトリウムの濃度の関係を図 3.5.2-5 に示す。No.3f-1 株は硝酸ナトリウム濃度に関係なく生育が認められた。NR- I 培地中の有機物（ポリペプトン及び酵母エキス）濃度を基準の 1/10 に下げて培養を行うと生育はほとんど認められなくなった。よって、No.3f-1 株は、電子供与体として酢酸ナトリウムを利用していないことが推察された。また、セメント混和剤添加試験の結果、図 3.5.2-6 に示すように 1 g/dm³ 添加では、無添加に比べ生育速度が上昇し、3f-1 株はセメント混和剤を有機物として利用する可能性が示唆された。しかし添加濃度がより高くなると生育速度は無添加の場合より低下し、高濃度側では生育を阻害することがわかった。

(3)まとめ

a.自然界からの菌の単離と同定

アルカリ環境で生育する硝酸還元菌及び脱窒菌の取得を試み、pH 10 で生育する硝酸還元菌 10 株を得た。これらの株の簡易同定を行った結果、6 種類に分類され、その内の 5 種類は好アルカリ（あるいは耐アルカリ）性 *Bacillus* 属の菌であることがわかった。この 5 種類のうち、No.3f-1 株について、さらに詳細な同定試験を行った結果、*Bacillus* 属の新種と考えられた。なお、pH 12.5 で生育する菌及び硝酸イオンを窒素にまで還元する脱窒菌は取得できなかった。

b.新規取得菌（No.3f-1 株）の生育特性評価試験

(a)最適生育 pH

本菌は pH 10 までの環境で生育はするものの最適生育 pH は 8.7 と pH 9 以下であることから、好アルカリ性ではなく耐アルカリ性微生物であることがわかった。

(b)最適生育温度

本菌の最適生育温度は 25 °C であった。ただし、生育自体は 15～45 °C の広い範囲で確認された。

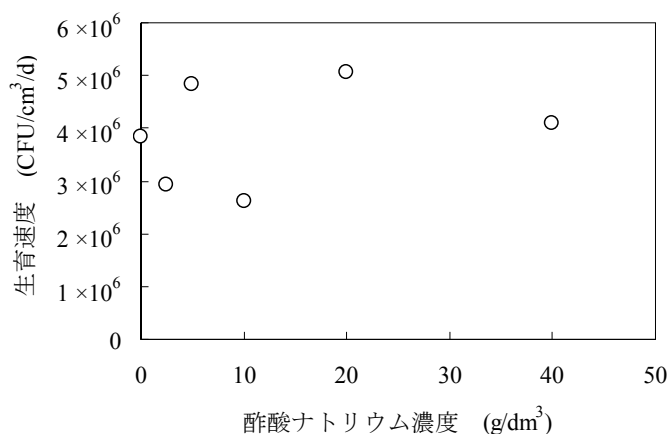


図 3.5.2-5 酢酸ナトリウム濃度の生育に及ぼす影響

生育 pH : 10, 生育温度 : 30°C,
アルゴン雰囲気, 培養日数 : 4 日間

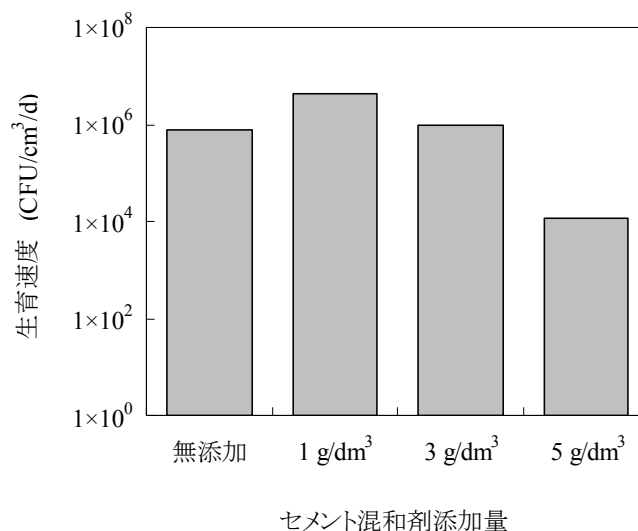


図 3.5.2-6 セメント混和剤の生育に及ぼす影響

生育 pH : 10, 生育温度 : 30°C,
アルゴン雰囲気, 培養日数 : 4 日間

(c)電子供与体

本菌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（酵母エキス及びポリペプトン）を利用している可能性がある。

(d)セメント混和剤

本菌はセメント混和剤を電子供与体として利用できることを示唆する結果が得られた。ただし、添加濃度をより高くすると生育速度は無添加の場合よりも低下し、生育阻害作用が認められた。

(4)今後の課題と計画

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の脱窒菌（あるいは硝酸塩還元菌）の取得ならびに特性把握が課題である。これまでも天然界からの当該菌の取得を試みたが（亀井ほか，2007; 2008），今年度の結果も含め，pH 10 までの条件で生育する硝酸還元菌は取得できた。しかし，pH10 より高い条件で生育する硝酸塩還元菌，あるいは pH 10 以上の条件で生育する脱窒菌は取得できていない。今後は自然界のアルカリ環境下で存在する菌についての調査を行い，高アルカリ性条件下で生育する脱窒菌（あるいは硝酸還元菌）の存在の確認ならびに取得を試みる。その上で取得菌によるセメント系材料によるアルカリ性条件及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。

3.5.3 硝酸ナトリウム (NaNO_3) の溶解によってもたらされる高イオン強度条件における水, Na^+ 及び NO_3^- の活量に関する検討

使用済原子燃料の再処理過程から発生する TRU 廃棄物には，300 m 以深の地層中にセメント系材料を使用して建設された地下施設に処分されるものがあり，その一部には硝酸イオン(以下 NO_3^-)が易溶性の塩として含まれている(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005a)。この硝酸ナトリウム(以下 NaNO_3)は溶解度が極めて高く，廃棄体内部や処分施設内外に溶出すると局部的にイオン強度の高い場が過渡的ではあるが形成されることとなる。このような場が NaNO_3 を含有するアスファルト固化体内部に形成されると，周囲との溶質濃度差に起因する浸透圧により膨潤圧力を発生するといわれている (Valcke and Gens, 2007)。また，このような場では，溶媒である水や溶質の活量係数算定に通常使用される Extended Debye-Hückel Limiting Law や，それに経験的補正項を加えた Davies の式 (Stumm and Morgan, 1995) の適用限界を超えたイオン強度条件となる場合もあり，種々の化学的な検討の信頼性に制約を与える。

そこで，前述の活量係数算定式より，イオン強度条件に関して適用範囲の広い Pitzer model (Pitzer, 1975) を適用して NaNO_3 水溶液中の水， NO_3^- 及びナトリウムイオン(以下 Na^+)の活量と NaNO_3 濃度との関係性を評価し，今後の検討における基礎資料として整理した。また，Pitzer model による評価の妥当性を確認するため， NaNO_3 水溶液中の水の活量を実測し，上記計算結果と比較した。なお，今後の利便性のため， NaNO_3 水溶液中の水と Na^+ または NO_3^- の活量と NaNO_3 濃度との関係を， NaNO_3 のモル濃度及び質量モル濃度それぞれについて評価した。ちなみに， NaNO_3 水溶液のモル濃度 $A(\text{mol/dm}^3)$ と質量モル濃度 $B(\text{mol/kg})$ との関係は，下式 (3.5-1) のようである。

$$A = -0.023B^2 + 0.97B + 0.0097 \quad (3.5-1)$$

(1) NaNO_3 水溶液中の水, NO_3^- 及び Na^+ の活量と NaNO_3 濃度との関係の Pitzer model による算定

地球化学計算コードである E3/6 (Wolery, 1992) を用いて, NaNO_3 水溶液中の水, Na^+ 及び NO_3^- の活量を NaNO_3 の質量モル濃度を変えながら算定した。熱力学データ及び Pitzer parameter は吉田ほか (2004) の値を用いた。水の活量と NaNO_3 の質量モル濃度との関係及び水の活量と NaNO_3 のモル濃度との関係を, それぞれ図 3.5.3-1 及び図 3.5.3-2 に示す。

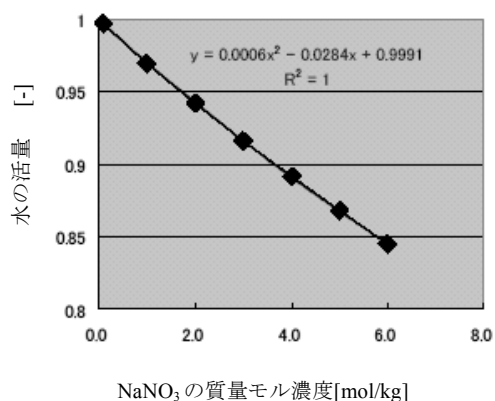


図 3.5.3-1 Pitzer model により算定した水の活量と NaNO_3 の質量モル濃度との関係

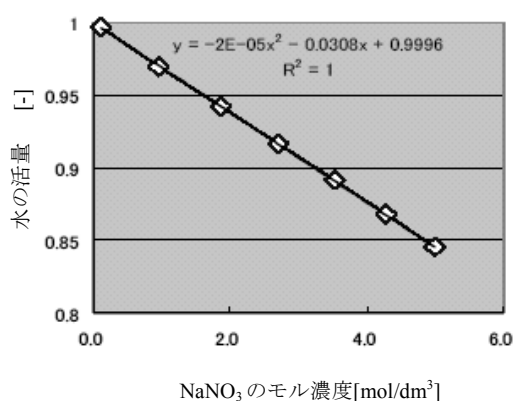


図 3.5.3-2 Pitzer model により算定した水の活量と NaNO_3 のモル濃度との関係

Na^+ の活量と NaNO_3 の質量モル濃度との関係及び Na^+ の活量と NaNO_3 のモル濃度との関係を, それぞれ図 3.5.3-3 及び図 3.5.3-4 に示す

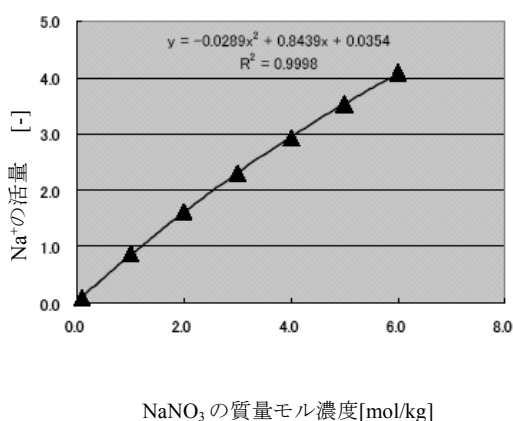


図 3.5.3-3 Pitzer model により算定した Na^+ の活量と NaNO_3 の質量モル濃度との関係

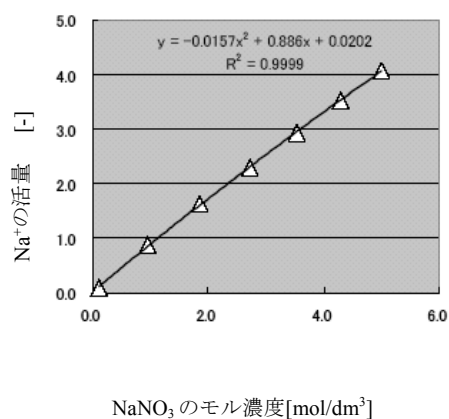


図 3.5.3-4 Pitzer model により算定した Na^+ の活量と NaNO_3 のモル濃度との関係

NO_3^- の活量と NaNO_3 の質量モル濃度との関係及び NO_3^- の活量と NaNO_3 のモル濃度との関係を, それぞれ図 3.5.3-5 及び図 3.5.3-6 に示す。

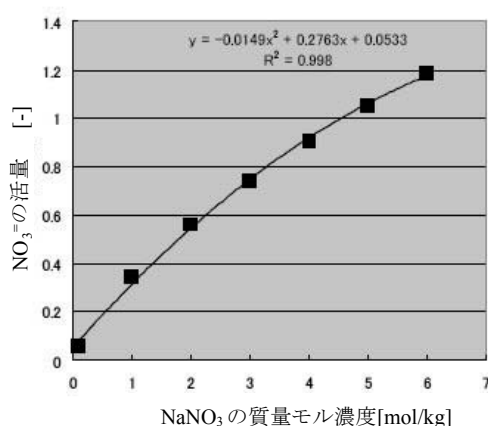


図 3.5.3-5 Pitzer model により算定した NO_3^- の活量と NaNO_3 の質量モル濃度との関係

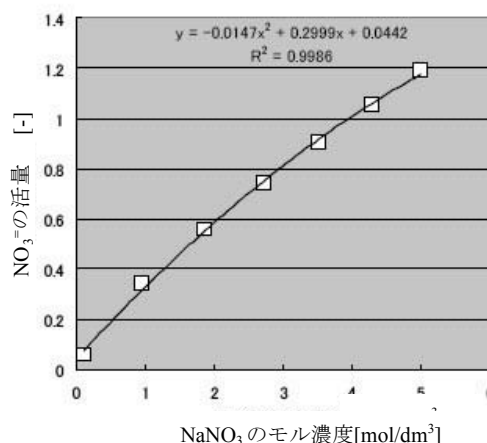


図 3.5.3-6 Pitzer model により算定した NO_3^- の活量と NaNO_3 のモル濃度との関係

表3.5.3-1に、 NaNO_3 水溶液中の水、 NO_3^- 及び Na^+ の活量と NaNO_3 濃度との関係を2次方程式で近似した式を示す。いずれの式も決定係数 $R^2 > 0.99$ (図3.5.3-1～図3.5.3-6 参照) であり、良い近似となっている。

表3.5.3-1 NaNO_3 水溶液中の水、 NO_3^- 及び Na^+ の活量と NaNO_3 濃度との関係

Items	質量モル濃度 x [mol/kg] の関数	モル濃度 x [mol/dm ³] の関数
水の活量 a_w	$a = 6.0 \times 10^{-4} x^2 - 2.84 \times 10^{-2} x + 0.9991$	$a = -2.0 \times 10^{-5} x - 3.08 \times 10^{-2} x + 0.9996$
Na^+ の活量 a_{Na^+}	$a_{\text{Na}^+} = -2.89 \times 10^{-2} x^2 + 8.439 \times 10^{-1} x + 0.0354$	$a_{\text{Na}^+} = -1.57 \times 10^{-2} x + 8.86 \times 10^{-1} x + 0.0202$
NO_3^- の活量 a_{NO_3}	$a_{\text{NO}_3} = -1.49 \times 10^{-2} x^2 + 2.7363 \times 10^{-1} x + 0.0533$	$a_{\text{NO}_3} = -1.47 \times 10^{-2} x^2 + 2.999 \times 10^{-1} x + 0.0442$

(2) グラフ挿入法による25℃の NaNO_3 水溶液中の水の活量測定

a. 測定方法

食品分野における水分活性(水の活量)の一般的な方法のひとつとして、グラフ挿入法とよばれる方法がある(Troller and Christian, 1978)。この方法では、恒温(通常25℃)に保った容器内に水の活量の既知の水溶液と測定対象物を共存させて平衡に達したあと(通常2 時間程度経過後)の測定対象物の重量変化を測定する。水の活量の異なる2 種類の基準物質でこの重量変化を測定し、重量変化のない点を内挿(あるいは外挿)し、測定対象物の水の活量を求める。この方法により、25℃での 1 mol/dm^3 、 3 mol/dm^3 及び 5 mol/dm^3 NaNO_3 水溶液の水の活量を測定した。試薬は、 LiCl (鹿 特級 >99%) 以外は、JIS 試薬特級のグレードを用いた。

b. 測定結果

表3.5.3-2 に測定結果と水の活量の計算結果を示す。 1 mol/dm^3 、 3 mol/dm^3 及び 5 mol/dm^3 の25℃における水の活量はそれぞれ、0.987、0.927 及び0.864 と求められた。

表 3.5.3-2 グラフ挿入法による NaNO_3 水溶液の水の活量 (a_w) 計算結果

サンプル	$1 \text{ mol/dm}^3\text{-NaNO}_3$			
基準物質	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	純水	計算	
基準値	0.980	1.000	直線傾き	a_w
Δw (g)	-0.0024	0.0053	0.385	0.986
Δw (g)	-0.0038	0.0064	0.510	0.987
			平均値	0.987

サンプル	$3 \text{ mol/dm}^3\text{-NaNO}_3$			
基準物質	KNO_3	K_2SO_4	計算	
基準値	0.924	0.969	直線傾き	a_w
Δw (g)	-0.0010	0.0186	0.436	0.926
Δw (g)	-0.0011	0.0218	0.509	0.926
Δw (g)	-0.0016	0.0179	0.433	0.928
			平均値	0.927

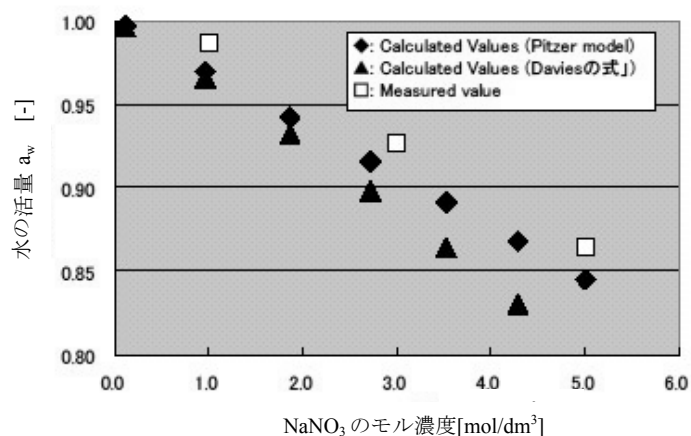
サンプル	$5 \text{ mol/dm}^3\text{-NaNO}_3$			
基準物質	KCl	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	計算	
基準値	0.842	0.901	直線傾き	a_w
Δw (g)	-0.0057	0.0119	0.298	0.861
Δw (g)	-0.0060	0.0090	0.254	0.866
Δw (g)	-0.0061	0.0103	0.278	0.864
			平均値	0.864

 Δw : 対象サンプルの重量変化 a_w : 対象サンプルの水の活量計算値

(4) 考察

図3.5.3-7, 図3.5.3-8 及び図3.5.3-9 に, それぞれPitzer modelにより算定した水, Na^+ 及び NO_3^- の活量と NaNO_3 の濃度の関係を示す。参考のため, Davies の式(PHREEQC ver.2 (Parkhurst and Appelo, 1999)を使用)により算定した値も図中に併記した。また図3.5.3-7には実験的に計測した水の活量も併せてプロットした。図3.5.3-7は濃度の単位を実験と合わせるため, NaNO_3 の濃度をモル濃度で示した。図3.5.3-7

からわかるように, Pitzer model による計算値は, Davies の式による計算値に比べ, 良好に実験的に測定された水の活量の変化を再現している。また, 図3.5.3-7, 図3.5.3-8 及び図3.5.3-9からわかるように, 水及び Na^+ の活量は, それぞれ NaNO_3 のモル濃度が 1.0 mol/dm^3 及び NaNO_3 の質量モ

図 3.5.3-7 水の活量の実測値, Pitzer model による計算値及び Davies の式による計算値と NaNO_3 のモル濃度との関係

ル濃度が1.0 mol/kg 程度までは、Pitzer model による計算値とDavies の式による計算値との乖離は小さいが、 NO_3^- の活量は、 NaNO_3 の質量モル濃度が1.0 mol/kg 程度であっても、すでにPitzer model による計算値とDaviesの式による計算値との乖離は大きい。さらに水及び Na^+ と比較して、 NO_3^- の場合は、 NaNO_3 の濃度の上昇とともに急激に活量係数が小さくなることがわかる。

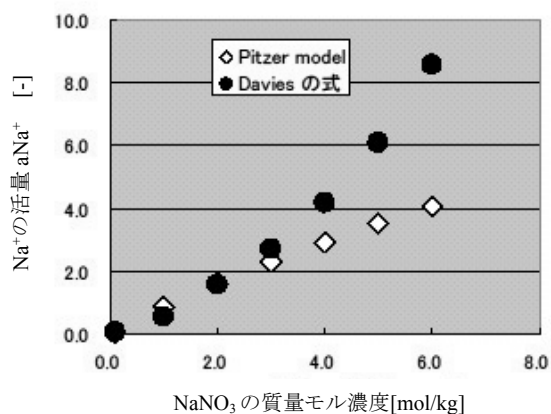


図 3.5.3-8 Na^+ の活量の Pitzer model による計算値及び Davies の式による計算値と NaNO_3 の質量モル濃度との関係

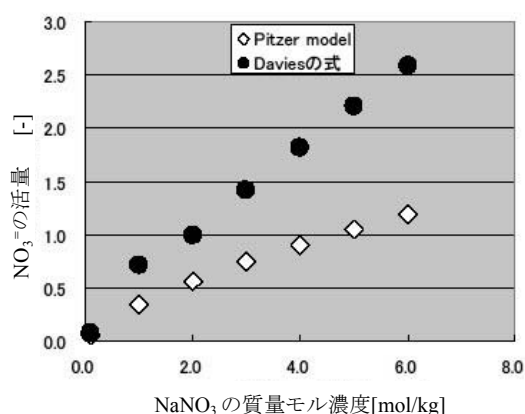


図 3.5.3-9 NO_3^- の活量の Pitzer model による計算値及び Davies の式による計算値と NaNO_3 の質量モル濃度との関係

(5)まとめ

イオン強度条件に関して適用範囲の広いPitzer model を適用して NaNO_3 水溶液中の水、 NO_3^- 及び Na^+ の活量と NaNO_3 濃度(質量モル濃度及びモル濃度)との関係进行评估し、2次方程式でカーブフィットを行なった。その結果、いずれの場合も決定係数 $R^2 > 0.99$ 以上の良好な経験式を得た。また、Pitzer model による評価の妥当性を確認するため、 NaNO_3 水溶液中の水の活量を実測し、上記計算結果と比較した。その結果、実験結果を良好に表現しており、Daviesの式よりも良い一致を示した。また、水及び Na^+ と比較して、 NO_3^- の場合は、 NaNO_3 の濃度の上昇とともに急激に活量係数が小さくなることがわかった。

(6)今後の課題と計画

硝酸塩化学変遷モデルに、上記の高イオン強度条件における活量の変化を反映させていく必要がある。特に NO_3^- は、 NaNO_3 の濃度の上昇とともに急激に活量係数が小さくなるため重要である。今後は、高イオン強度条件における活量変化を硝酸塩化学変遷モデルに反映させるための検討を実施する。

3.6 システム性能評価

TRU 廃棄物の地層処分システムの安全評価は、シナリオ解析、核種移行評価及び生物圏評価から構成され、それぞれの評価において不確実性を考慮する必要がある。

今後の我が国における評価の参考とするため、諸外国での上記各評価手法について調査を行った。平成 19 年度に引き続き平成 20 年度は、米国、スウェーデン及びフィンランドにおける性能評価手法（安全評価手法）について調査・整理した。さらに、我々の性能評価解析システムの構築の現状についても記載する。

3.6.1 諸外国における性能評価事例の調査・整理

諸外国の原子力政策は国によって異なるため、放射性廃棄物の分類や管理の方法は多様である。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としては、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, 2002)、スウェーデン (Svensk Kärnbränslehantering AB, 2006)、米国 (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。亀井ほか (2008) では、フランス及びスイスについて調査を行った。本報では、米国、スウェーデン及びフィンランドについて、性能評価の特徴について整理し、TRU 廃棄物処分技術検討書（以下、「TRU-2」と略す。）（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構、2005）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。

なお、米国では、1999 年より米国西部、ニューメキシコ州南部の WIPP(Waste Isolation Pilot Plant) にて、国防活動から発生する TRU 廃棄物の処分の操業が開始されている。処分サイトは、地下水が存在しない岩塩層（深度約 655m）である。地下水による核種移行のシナリオを想定した各国における処分の安全評価とは異なると想定されるため、本報では調査対象から除外した (http://www.wipp.energy.gov/fctshts/Why_WIPP.pdf)。

(1)米国の性能評価の概要

米国では、商業用使用済燃料、プルトニウム処理廃棄物、ホウケイ酸ガラスで固化された高レベル放射性廃棄物及び DOE 使用済燃料（米国エネルギー省 (U.S. Department of Energy, DOE) などの研究開発で発生した使用済み燃料）の地層処분을 DOE が検討している (U.S. Department of Energy, 2002)。これらのうち、商業用使用済燃料や DOE 使用済燃料には I-129 が含まれている。

処分サイトの候補として、米国西部、ネバダ州南部ユッカマウンテンの凝灰岩層が検討されており*、フランスやスイス(亀井ほか (2008) で報告)とは異なり地下水の不飽和帯（深度 200～500 m）に処分坑道が建設される。処分坑道断面は直径 5.5 m の円形であり、ステンレス鋼 (Type 316NG) の外側にニッケル基合金 (Alloy22) を配したパッケージに封入された廃棄物を定置し、チタン製のシールドをパッケージ周囲に設置する。処分坑道の埋め戻しは想定されていない。検討されているシナリオは、処分坑道上部から滴下した地下水が、シールド及び廃棄体パッケージに接触し、パッケージを腐食・破損させ、放射性核種が廃棄物から漏洩するという地下水シナリオである。廃棄体パッケージの放射性核種の閉じ込め期間は 10,000 年である。漏洩した放射性核種は、地下水とともに処分坑道下部から凝灰岩層に浸透し、処分坑道下部（深度約 300 m）の地下水層に移

*:2009 年 3 月、DOE 長官は原子力発電所から発生する放射性廃棄物処分に関わる包括的な計画を 2009 年中に策定するための特別委員会(Blue Ribbon Panel)を設置し、ユッカマウンテンの地層処分計画を中止している。 (<http://uk.reuters.com/article/idUKTRE52A63T20090311>)

動した後、水平方向の地下水の移流・分散により数 km 離れた沖積層に流れ込む。凝灰岩層は亀裂性の媒体、沖積層は多孔質の媒体としてモデル化されている。核種の移行モデルには、核種のコロイドとしての移行も考慮されている。沖積層における地下水を井戸などで地表に汲み上げ、利用することを想定し、線量評価を行っている。ユッカマウンテンにおける核種移行評価モデルの模式図を図 3.6-1 に示す。線量評価では、モデル及びデータの不確実性を考慮した確率論的解析が実施されている。線量は 2 万年から 10^{-8} Sv/y を超え、Tc-99、I-129 が線量を支配する。5 万年以降になると Np-237 が線量を支配する放射性核種となる。Tc-99 は、地下水に対して可溶性であり、岩石に対する収着性が考慮されていない（TRU-2 では岩石に対する Tc-99 の収着分配係数は $1 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、酸化性条件では $0 \text{ m}^3/\text{kg}$ ある（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005））。また、岩石へのマトリックス拡散係数は陰イオン種の値として与えられており、Tc-99 の酸化状態は VII 価と想定されている。Np-237 の岩石に対する収着分配係数も平均値設定で $3 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ （TRU-2 では岩石に対する Np-237 の収着分配係数は $1 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、酸化性条件では $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ である（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005））と非常に小さい。これらのことから酸化性条件を想定し、放射性核種の地質媒体中の移行を評価していると考えられる。

I-129 の移行パラメータについては、地下水に対して可溶性（解析上は $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ）、岩石に対して収着分配係数 $0 \text{ m}^3/\text{kg}$ と統計的な分布を与えず、固定値として扱っている。地質媒体へのマトリックス実効拡散係数は $3.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ である。生物圏評価では、上述した井戸の利用を考慮して、 $9.6 \times 10^{-8} (\text{Sv}/\text{y})/(\text{Bq}/\text{m}^3)^*$ と評価している。

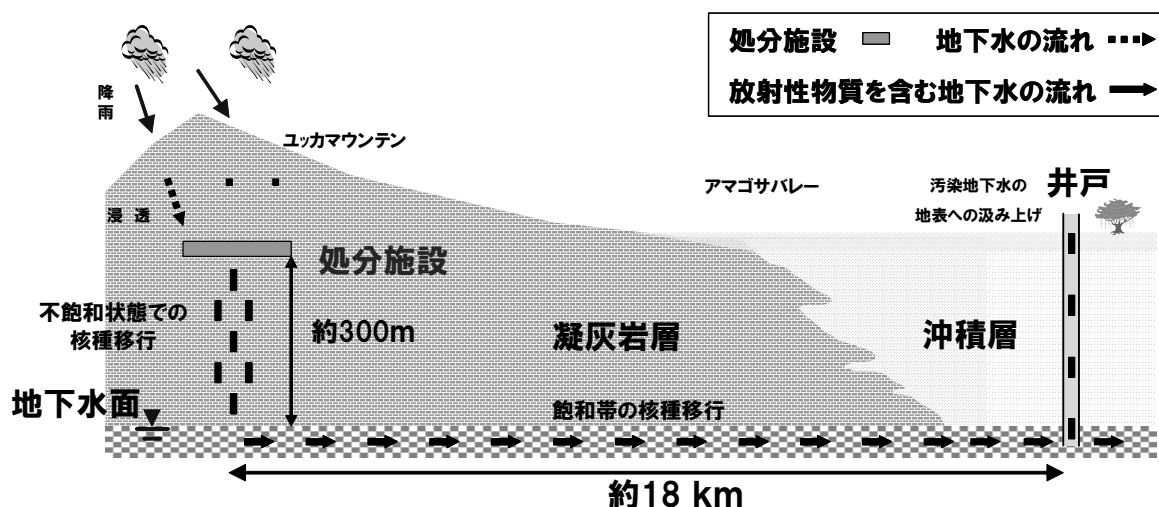


図 3.6-1 ユッカマウンテンにおける核種移行評価モデルの模式図
(U. S. Department of Energy (2002) を参照して作成)

(2) スウェーデンの性能評価の概要

スウェーデンでは、スウェーデン核燃料・廃棄物管理会社（Svensk Kärnbränslehantering AB，略称「SKB 社」）が使用済燃料の地層処分の検討を行っている（Svensk Kärnbränslehantering AB，

*:放射能濃度に対する線量換算値として記載されている。TRU-2 では、生物圏に年間に流入する放射性核種 $1 \text{ Bq}/\text{y}$ の線量への換算値であることを示すために、実効線量係数と区別し、単位を $(\text{Sv}/\text{y})/(\text{Bq}/\text{y})$ と標記している。

2006)。スウェーデンの首都ストックホルムから北約 170 km のフォルスマルク（エストハンマル自治体）及びストックホルムから南 300 km のラクスマル（オスカーシャム自治体）について、地層処分の安全評価が実施されている(SR-Can プロジェクトと呼ばれる)。2009 年の 6 月に、地層処分候補サイトがフォルスマルクサイトに決定されている (SKB 社 website ; http://www.skb.se/Templates/Standard_6400.aspx)。

スウェーデンでは、キャニスターで封入された使用済燃料を処分孔に縦置きする KBS-3 と呼ばれる処分システムが考案されている。この代替概念として横置き概念 (KBS-3H) も考えられている。SR-Can では、原子力発電所の 40 年の稼動を想定し、使用済燃料 9,000 トンの発生、キャニスターにすると約 4,500 本を仮定している。将来の不確実性を考慮して、12,000 トンの使用済燃料の発生、6,000 本のキャニスターの処分のケースを想定している (Svensk Kärnbränslehantering AB, 2006)。

使用済燃料は、内側が鉄の銅製キャニスター（銅の厚さは 5 cm）で封入され、その周囲にベントナイトブロックを設置し、処分孔に定置される。ベントナイトは、ナトリウム型とカルシウム型の 2 種類が検討されている。メインシナリオでは、キャニスターの破損は生じないとしているが、不確実性を考慮して、静荷重及び地下水の移流に伴う腐食による破損が検討されている。キャニスターの破損として、初期欠陥として存在するピンホールが成長（ピンホール成長損傷）することやせん断力が生じて破損することも評価されている。

キャニスターの破損により使用済燃料から漏洩した放射性核種は、①処分孔に存在する亀裂、②処分施設坑道周辺に存在する緩み領域、③処分坑道埋戻領域の 3 種類の移行経路を通過することが考えられている。ファーフールドでは、放射性核種は岩盤中の亀裂内を移流・分散により岩盤マトリックスへ収着・拡散しながら移動する。生物圏に流入した放射性核種に対して、地形を考慮した線量換算係数 $((\text{Sv/y})/(\text{Bq/y}))$ が求められており、線量への換算が行われる。核種の移行解析は、決定論的手法及び確率論的手法により実施されている。後者の確率論的解析では、核種移行パラメータの分布を三角形と仮定している。

代表的な線量評価ケースとして、ピンホール成長破損の評価ケースについて記載する。ピンホールの欠陥を有するキャニスターは 1 本であり、ピンホールの半径は 2 mm である。処分後 1,000 年で放射性核種の漏洩が開始し、10,000 年間でキャニスターの放射性核種の移行抑制機能は完全に失われる。使用済燃料からの放射性核種の溶出モードは、燃料（酸化ウラン）内部、燃料結晶粒界、被覆管と燃料との隙間、被覆管内部、により異なる。ニアフィールドからの放射性核種の移行は、前述①の処分孔に存在する亀裂によるものが支配的であり、処分施設坑道緩み領域や埋戻材領域からの移行率より、1～3 桁高い値となっている。フォルスマルク及びラクスマルともに線量を支配する核種は数万年までは I-129 であるが、それ以降は Ra-226 が線量を支配する核種であり、ラクスマルの方が高い線量を与えている。

I-129 の移行パラメータについては、インベントリの瞬時放出割合は 1%（三角形分布における最頻値）として与えられており、可溶性である。残り 99%の I-129 については 10^7 年間で燃料から全量浸出する。また、緩衝材、埋戻材、岩盤とも非収着性 ($0 \text{ m}^3/\text{kg}$) として扱われている。緩衝材の間隙率は、陰イオン及び陽イオンで異なる値を与えており、I-129 は陰イオンとして 0.17 という値を与えられている。一方、陽イオンは 0.43 である。母岩のマトリックス間隙水中の拡散係数は $8.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、マトリックス拡散深さは 10 m ($0.01 \sim 10 \text{ m}$ の幅で与えられており、最頻値と最大値が 10 m である。) と設定されている。生物圏での線量換算係数は、フォルスマルクで $5.5 \times 10^{-12} (\text{Sv/y})/(\text{Bq/y})$ 、ラクスマルで $1.6 \times 10^{-11} (\text{Sv/y})/(\text{Bq/y})$ であり、ラクスマルの方が大きな値を与えられている。

(3)フィンランドの性能評価の特徴

フィンランドは、ポシヴァ社（Posiva）が使用済燃料の地層処分の検討を行っている。地層処分候補地として、原子力発電所があるオルキオルトサイト（首都ヘルシンキより北西約 200 km）を選定し、2001 年にフィンランド議会の承認が得られている。Posiva 社は、SKB 社と共同で研究を行っており、処分概念も類似している。最新の地層処分安全評価に関する報告書（Smith et al., 2007）では、処分候補地を対象にして、KBS-3H の処分概念が KBS-3 の処分の代替案として成立するか否かを示すことを目的としている。

使用済燃料の発生量を 5,500 トンとし、キャニスターの本数は 3,000 本と想定している。SKB 社と同様に内側が鉄の銅製キャニスター（銅の厚さは 5 cm）で封入される。ここで、記載する処分概念は、KBS-3H であり、銅製キャニスターの周囲をベントナイト緩衝材で覆い、銅製の廃棄体パッケージ（「スーパーコンテナ」と呼ばれる。）に封入された後、地下約 400 m の深度の処分孔に横置きされるものである（Smith et al., 2007）。処分孔内に横置きに配置された複数のスーパーコンテナ間は、5.5 m のベントナイトブロックが設置され、処分孔への地下水の流入が抑制されている。低アルカリ性コンクリートのプラグや処分孔周辺に低アルカリ性材料を用いたグラウトが検討されている。安全評価におけるメインシナリオでは、SKB 社と同じようにキャニスターの破損は生じないとしているが、線量評価の基本シナリオでは、初期欠陥として存在するピンホールが成長することを仮定している。

ピンホール欠陥を有するキャニスターは 1 本であり、ピンホールの直径は 1 mm である。この値は非破壊検査での検出限界よりもわずかに小さいサイズである。ピンホールを通過し、漏洩した放射性核種が最短で処分孔壁に達することを想定し、ピンホール中心軸に沿った鉛直方向の亀裂（1 本）の存在を仮定している。母岩亀裂の透水量係数は $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ である。母岩亀裂より流入した地下水は、使用済燃料、被覆管のジルカロイ、その他の金属部分と接触すると仮定した。キャニスターの内外を結ぶ核種移行経路を形成するまでに 1,000 年を要するとし、キャニスターの核種移行抑制機能は 10,000 年で喪失すると仮定した。放射性元素の濃度限度は、キャニスターの内側、緩衝材・母岩の界面に対して適用されている。緩衝材中の陰イオンの拡散に関して、陰イオン排除を想定して、間隙率と実効拡散係数を小さく設定している。ニアフィールド及びファーフールドの核種移行モデルやパラメータの設定は、前述した SR-Can 及び TILA-99 (Vieno and Nordman, 1999) を踏襲している。生物圏については、井戸水の摂取を想定している。線量の評価結果では、評価期間（1,000 年～100 万年）を I-129 が線量を支配し、次いで、C-14、Cl-36 の線量が高い。10 万年以降で C-14 及び Cl-36 に代わり Cs-135 が高い線量を与えている。キャニスターの核種移行抑制機能が完全に喪失する 10,000 年を経過すると線量は急激に立ち上がり、最大線量は $8 \times 10^{-9} \text{ Sv/y}$ となっている。以上の評価に基づき KBS-3 の概念と同様に KBS-3H の概念もオルキオルトサイトに成立するとしているが、複数の損傷キャニスターを想定した評価が必要であることを課題として示している（Smith et al., 2007）。

I-129 の移行パラメータについて、瞬時放出は 5%、燃料内の I-129 は、SR-Can と同様に 10^7 年で溶出するとされている（Nykyri et al., 2008）。緩衝材、母岩ともに収着分配係数は $0 \text{ m}^3/\text{kg}$ としている。緩衝材の間隙率と実効拡散係数は 0.17 、 $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ と設定している。これに対し、陽イオンは 0.43 、 $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ としている。母岩のマトリックス拡散深さは 10 cm、深さ方向に対して母岩の間隙率及び実効拡散係数を変化させている。深さ 1 cm までは、間隙率 1×10^{-3} 、実効拡散係数 $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 、1 cm～10 cm までは、 2×10^{-4} 、 $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ としている。生物圏での線量への換算係数は井戸の利用を想定して、 $5.5 \times 10^{-13} (\text{Sv/y})/(\text{Bq/y})$ (WELL-2007) としている（Nykyri et al., 2008）。

(4)諸外国の安全評価における I-129 の移行パラメータ

上述した安全評価に関して、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した。亀井ら（2008）は、フランス及びスイスについてまとめており、これに米国、スウェーデン及びフィンランドの評価で用いられている I-129 のパラメータを加え、表 3.6-1 にまとめた。米国は、井戸の利用を想定した上で、放射能濃度に対しての線量換算係数を与えているため、年間の井戸水の排出量 ($2 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{y}$, 鈴木ほか, 2006) を乗じることにより, (Sv/y)/(Bq/y) の単位とした。スウェーデンの評価では、パラメータの設定において三角形分布を仮定しているが、表には最頻値を記載した。スウェーデンやフィンランドのように使用済燃料の直接処分を検討している国では、I-129 は線量評価における重要な放射性核種である。母岩に対する収着分配係数は $0 \text{ m}^3/\text{kg}$ であり、収着による移行遅延は考慮されていない。母岩のマトリクス拡散についても、陰イオン排除を考慮した間隙率及び実効拡散係数となっている。生物圏の評価では、井戸水の利用を想定しているため、線量換算係数は TRU-2 より大きな値となっている。

評価手法については、決定論的解析の他にパラメータの分布を考慮した確率論的解析も各国の評価で実施されている。TRU-2 において、評価パラメータの不確実性を考慮した評価を行っているが、一様分布を与えているため、今後の評価においては、パラメータの統計的な分布を検討した上で、一様分布以外の分布を考慮した解析が必要である。

表 3.6-1 各国及び日本の性能評価における I-129 の移行パラメータ一覧

領域	パラメータ	単位	米国	スウェーデン*	フィンランド**	フランス***	スイス	日本****
廃棄物及び容器	インベントリ	Bq	1.2×10 ¹⁰ (1.8g/キースター 7,860本のキースター を想定)	1.6×10 ¹⁰ (12,000tU を想定)	6.3×10 ¹² (5,500tUを想定)	4.8×10 ¹⁰	ILW-1 坑道: 4.3×10 ¹⁰ ILW-2 坑道: 3.8×10 ⁹	Gr1:5.1×10 ¹³ Gr2:1.7×10 ¹¹ Gr3:1.0×10 ¹² Gr4:3.0×10 ¹⁰
	核種浸出モデル	—	4.2%瞬時放出 モデル	1%瞬時放出 モデル 99%浸出率 モデル	5%瞬時放出 95%浸出率モデル	瞬時放出 モデル	瞬時放出 モデル	瞬時放出 モデル
	核種閉じ込め期間	y	10,000	1,000 (ベシホル欠陥)	—	0	100	0
	透水係数	m/s	無	無	無	$t \leq 10^4$: 2×10 ⁻¹³ $10^4 < t$: 1×10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	4×10 ⁻⁶
セメント系充填材	実効拡散係数	m ² /s				$t \leq 10^4$: 2×10 ⁻¹³ $10^4 < t$: 6×10 ⁻¹⁰	記載なし	8×10 ⁻¹⁰
系充填材	間隙率	—				$t \leq 10^4$: 0.1 $10^4 < t$: 0.3	0.3	0.19
	収着分配係数	m ³ /kg				10 ⁻³	10 ⁻³	Gr1: 1.25×10 ⁻⁴ Gr3: 0 Gr2, Gr4: 1.25×10 ⁻³
	溶解度	mol/m ³						可溶性
緩衝材	設置の有無	—	無	有	有	無	無	Gr1, Gr2: 有 Gr3, Gr4: 無
母岩	岩種	—	凝灰岩	花崗岩	片麻岩	花崗岩	オパリナス粘土	花崗岩
	動水勾配	—	—	—	—	10 ⁻³ ~10 ⁻²	1.0	0.01
	実効拡散係数	m ² /s	3.2×10 ⁻¹¹	F: 5.6×10 ⁻¹² L: 4.2×10 ⁻¹²	0~0.01m: 1×10 ⁻¹⁴ 0.01~0.1m: 1×10 ⁻¹⁵	サイトモデル M1: 2×10 ⁻¹⁴ サイトモデル M2: 10 ⁻¹³	10 ⁻¹²	3×10 ⁻¹²
	間隙率	—	—	F: 9.33×10 ⁻⁴ L: 1.45×10 ⁻³	0~0.01m: 1×10 ⁻³ 0.0~0.1m: 2×10 ⁻⁴	サイトモデル M1: 6×10 ⁻³ サイトモデル M2: 1.5×10 ⁻²	6×10 ⁻²	2×10 ⁻²
	収着分配係数	m ³ /kg	0	0	0	0	—	Gr1, Gr2, Gr4: 10 ⁻⁴ Gr3: 0
	マトリクス拡散深さ	m	—	10	0.1	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)	4.8×10 ⁻¹⁴	F: 5.5×10 ⁻¹² L: 1.6×10 ⁻¹¹	5.5×10 ⁻¹³	生物圏の評価は行われていない	2.5×10 ⁻¹³	3.2×10 ⁻¹⁵

*: スウェーデンの評価では、パラメータの分布を考慮した評価であるため最頻値を記載した。但し、マトリクス拡散深さは、最頻値と最大値と同じ値として設定している。

F: フォルスマルク、L: ラクスマルでの値である。

**：母岩の核種移行については、マトリクス拡散係数及び間隙率を設定している。

***: セメント系充填材の透水係数、実効拡散係数及び間隙率を経時変化させている。

****: TRU-2(電気事業連合会、核燃料サイクル開発機構, 2005)におけるレファレンスケースの値を示している。

3.6.2 性能評価解析システムの構築

TRU-2 の性能評価における核種移行評価では、2 次元の処分施設断面形状を 1 次元の体系でモデル化し、核種移行解析を行っている。処分施設近傍の水理場の評価では、処分施設形状を多重円筒形状に近似し、理論解にて地下水流動の解析を実施した。一方、第 2 章のニアフィールド構造力学評価 2.5.1 で示したように、処分施設下部には、コンクリート製のインバートの設置が検討されている。処分施設からの放射性核種の移行率を詳細に評価するには、インバートの存在やインバート自体の変質などの影響を検討しておく必要がある。有限要素法を用いた構造力学解析では、水理解析にもメッシュデータが適用できるように解析対象断面を半断面から全断面として解析を実施している。2 次元の地下水流動解析及び物質移動解析コードとして、種々の解析コードが開発されている（社団法人土木学会, 2008）。解析コード及びソースプログラムが公開されており、計算過程の追跡が可能であること、地下水の水理解析結果を受けて物質（核種）の移行解析を行うことができることから、Dtransu-2D・EL（Density dependent TRansport ANalysis Saturated-Unsaturated porous media – 2Dminensional Eulerian Lagrangian method）（西垣ほか, 2003）を地下水流動解析コードとして選定した。Dtransu-2D・EL に 2.5.1 で示した構造力学解析用の有限要素メッシュデータを使用し、地下水流動解析を実施して、概ねこのメッシュデータが Dtransu-2D・EL に適用可能であることを確認している。

今後は、構造力学解析コード MACBECE の解析結果を受けて、Dtansu2D・EL により地下水流動解析や物質移行解析を効率的に行えるように解析を支援するシステムの開発、2 次元の水理解析の結果を 1 次元の核種移行解析コード TIGER（三原・大井, 2004）に反映し、効率的に性能評価解析を行えるようにシステムを構築していく。

3.6.3 まとめと今後の予定

平成 19 年度及び平成 20 年度において、今後の我が国の安全評価の参考とするため、諸外国における評価の概要についてまとめた。平成 20 年度の調査では、使用済燃料の地層処分を評価した例について調査した。しかし、地下水シナリオにおける線量の評価方法やパラメータの設定については、今後の我が国の性能評価に反映できるものと考えられる。また、性能評価解析システムの構築については、構造力学解析や地下水流動解析を支援するツールの整備や核種移行解析との連携を考慮して開発を進める予定である。

参考文献

- Altschul, S.F., Madden, T.F., Schäffer, 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).
- 荒井康夫 : セメントの材料化学, p.100 (1984).
- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Oda, C., Honda, A., Shibata, M., Yoshida, Y. and Yui, M. : Development of thermodynamic database for hyperalkaline, argillaceous systems, Japan Nuclear Cycle Development Institute, JNC TN8400 2005-010 (2005).
- 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).
- Brown, J.M., Steigerwalt, A.G., Morey, R.E., Daneshvar, M.I., Romero, L.J. and McNeilt M.M. : Characterization of clinical isolates previously identified as *Oerskovia turbata*: proposal of *Cellulosimicrobium funkei* sp. nov. and emended description of the genus *Cellulosimicrobium*. *Int J Syst Evol Microbiol* 56, pp.801–804 (2006).
- Cama, J., Ganor, J., Ayora, C. and Lasaga, A.C. : Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 64, pp. 2701-2717, (2000).
- 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 ー第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめー, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02 (2005a).
- 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 ー第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめー 根拠資料集 分冊 2 地層処分の安全性の検討, JNC TY1450 2005-001(2), FEPC TRU-TR2-2005-04 (2005b).
- 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, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 61, pp. 5165-5186, (1997).
- Dibble, W.E. and Tiller, W.A. : Kinetic model of zeolite paragenesis in tuffaceous sediments, *Clays and Clay Minerals*, Vol.29, No.5, pp.323-330 (1981).
- Felsenstein J. : Confidence limits on phylogenies: an approach using the bootstrap. *Evolution*, 39:783-791 (1985).
- Fujita, H, Haga, K., Shibata, M. and Mihara, M. : Concentration and Molecular Weight of Super-plasticizer in Pore Water from Hardened Cement Pastes, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.6, No.3, pp.389-395 (2008).
- Ghosh, A., Bhardwaj, M., Satyanarayana, T., Khurana, M., Mayilraj, S. and Jain, R.K. : *Bacillus lehensis* sp. nov., an alkalitolerant bacterium isolated from soil. *Int J Syst Evol Microbiol* 57, 238–242, (2007).
- Gordon, R.E. and Hyde, J.L. : The *Bacillus firmus*-*Bacillus lentus* Complex and pH 7.0 Variants of Some Alkalophilic Stains. *J Gen. Microbiol.* 128, pp.1109-1116 (1982).
- 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).
- 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, 榊原哲郎, 佐々木紀樹 : 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, JAEA-Research 2008-082 (2008).
- 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).
- 加藤大生, 嶺達也, 三原守弘, 大井貴夫, 本田明: セメント系材料に対する核種の収着データベースの整備, JNC TN8400 2001-029 (2002).
- Kindness, A., Lachowski, E., Minocha, K. and Glasser, P.: Immobilisation and fixation molybdenum(VI) by Portland cement, *Waste Management*, Vol.14, No.2, pp.97-102(1994).
- 小林保之, 山田勉, 中山雅, 松井裕哉, 松田武, 小西一寛, 入矢桂史郎, 納多勝: 低アルカリ性セメントを用いたコンクリートに関する原位置試験計画案, JAEA-Review 2007-007(2007).
- 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).
- Mäder, U. K., Fierz, T., Frieg, B., Eikenberg, J., Ruthi, M., Albinsson, Y., Mori, A., Ekberg, S. and Stille, P. : Interaction of hyperalkaline fluid with fractured rock: Field and laboratory experiments of the HPF project (Grimsel Test Site, Switzerland). *Journal of Geochemical Exploration*, 90, pp.68-94 (2006).
- 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 (2008c).
- Mihara, M., Osvaldo, A and Torii, K. : Pore Structure and Diffusivity of Chloride in HFSC Pastes, 2nd International Workshop Mechanisms and modelling of waste/cement interactions, CEMENT08 Abstract, p.73 (2008d).
- 三原守弘, アンドラードオスバルド, 鳥居和之: 透過型拡散セル試験によるセメント硬化体中の Cl⁻ の拡散係数の評価, セメント・コンクリート論文集, No.62, pp. 365-371 (2008a).
- 三原守弘, 本田明, 亀井玄人, 中澤俊之, 山田憲和: 硝酸塩の影響を考慮した放射性元素の溶解度の評価(1), 日本原子力学会 2008 年秋の大会予稿集(CD-ROM), L03 (2008b).
- 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 (2008e).
- 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, No.61, pp.331-337 (2007).
- 三原守弘, 鳥居和之: 低アルカリ性セメント硬化体の間隙構造と塩化物イオンの見掛けの拡散係数に関する研究, JAEA-Research 2008-109 (2009).
- 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 (2002).
- 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 88-117 日本学会事務センター (2001).
- 中澤俊之, 山田憲和, 三原守弘, 本田明, 亀井玄人: 硝酸塩の影響を考慮した放射性元素の溶解度の評価(2), 日本原子力学会 2008 年秋の大会予稿集 (CD-ROM), L04 (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).

- 日本原子力研究開発機構：平成 20 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（2009）.
- 日本コンクリート工学協会：耐久性診断に関する技術の現状，耐久性診断研究委員会報告書，pp.37-53(1989).
- 日本工業規格：ポルトランドセメントの化学分析方法，JIS R 5202（1999）.
- 西垣誠、三菱マテリアル株式会社、株式会社ダイヤコンサルタント：オイラリアン・ラグランジアンの飽和・不飽和 浸透流－移流・分散解析プログラムデータ入力マニュアル（Ver.1.11）（2003）.
- Nykri, M., Nordman, H. Marcos, N., Löfman, J. Poteri, A. and Hautajärvi, A. : Radionuclide Release and Transport -RNT-2008, Posiva 2008-06 (2008).
- 小田治恵, 佐々木良一, D. Savage, R.C. Arthur, 本田明：緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオ，JNC TN8400 2005-020（2005）.
- Olivera, N., Sñeriz, F. and Breccia, D. : *Bacillus patagoniensis* sp. nov., a novel alkalitolerant bacterium from the rhizosphere of *Atriplex lampa* in Patagonia, Argentina. *Int J Syst Evol Microbiol* 55, pp.443-447 (2005).
- 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).
- Pharkhurst, D. L. and Appelo, C.A.J : User's Guide to PHREEQC (Version 2) - A Compute Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimentional Transport, and Inverse Geochemical Calculation, Water-Resources Investigations Report 99-4259 (1999).
- Pitzer, K.S. : thermodynamics of electrolytes V: Effect of higher order electrostatic terms, *Journal of Solution Chemistry*, Vol.4, pp.249-265 (1975).
- Saitou, N. and Nei, M. : The neighbor-joining method: a new method for reconstructing phylogenetic trees. *Mol. Biol. Evol.*, 4, pp.406-425 (1987).
- 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）.
- 下田紗音子，齋藤宏則，高瀬敏郎，山口耕平，小田治恵，本田明：高アルカリ性地下水による花崗岩の鉱物変遷シナリオの構築，第 25 回「バックエンド」夏期セミナー（2009）.
- 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).
- Soler, J. M., Pfingsten, W., Paris, B., Mader, U. K., Frieg, B., Neall, F., Kallvenius, G., Yui, M., Yoshida, Y., Shi, P., Rochelle, C. A. and Noy, D. J. : Grimsel test site investigation Phase V HPF-Experiment: Modeling report. NAGRA Technical Report 05-01 (2006).
- Spanka, R. and Fritze, D. : *Bacillus cohnii* sp. nov., a New, Obligately Alkaliphilic, Oval-Spore-Forming *Bacillus* Species with Ornithine and Aspartic Acid Instead of Diaminopimelic Acid in the Cell Wall. *Int J Syst Bacteriol*, 43, pp.150-156 (1993).
- Stackebrandt, E. and Ebers, J. : Taxonomic parameters revisited: tarnished gold standards. *Microbiol Today*, 33, pp.152-155 (2006).
- Stumm, W. and Morgan, J.J. : *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, third edition, JOHN WILEY & SONS, INC., New York (1995).
- Sung-Yoon Hong ,F.P.Glasser : Alkali binding in cement pastes Part I. The C-S-H phase, *Cement and Concrete Research* 29, pp.1893-1903. (1999).

- 鈴木一孝, 西川直宏, 林知延: 低カルシウム C-S-H のキャラクタリゼーション, セメント技術年報, 42, pp.36-39. (1988).
- 鈴木祐二, 加藤智子, 牧野仁史, 大井貴夫: TRU 廃棄物処分に特有な放射性核種を考慮した生物圏評価データセットの整備と線量への換算係数の算出, JAEA-Data/Code 2006-011(2006).
- 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).
- 社団法人土木学会 低レベル放射性廃棄物の余裕深度処分に関する研究小委員会: 余裕深度処分の安全評価における地下水シナリオに用いる核種パラメータ設定の考え方 (2008).
- 社団法人セメント協会: セメント硬化体研究委員会報告書 (2001).
- 武井明彦, 藤田英樹, 原澤修一: セメント系材料の水理・力学特性の変遷に関する研究 (Ⅲ), JNC TJ8400 2004-024. (2004).
- 武井明彦, 大和田仁, 藤田英樹, 根岸久美, 日比谷啓介, 横関康祐, 渡邊賢三, 安田和弘: セメント系材料の水理・力学特性の変遷に関する研究 (Ⅱ), JNC TJ8400 2003-046. (2003)
- 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).
- Tournassat, C., Neaman, A., Villieras, F., Bosbach, D. and Charlet, L.: Nanomorphology of montmorillonite particles: "Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations.", Am. Miner., Vol. 88, pp.1989-1995, (2003).
- Troller, J.A. and Christian, J.H.B.: Water Activity and Food, New York: Academic Press (1978).: 平田孝, 林徹訳, 食品と水分活性, 学会出版センター (1981).
- U.S. Department of Energy: Yucca Mountain Science and Engineering Report Technical information supporting site recommendation consideration, DOE/RW-0539 Rev.1 (2002).
- Valcke, E. and Gens, R.: ICEM'07 Conference, Bruges, Belgium, (September 2-6 (2007) www.icemconf.com).
- Vieno, T., and Nordman, H.: Safety assessment of spent fuel disposal in Hästholmen, Kivetty, Olkiluoto and Romuvaara TILA-99, Posiva 99-07 (1999).
- Wolery, T.J.: EQ3/6, A Software Package for Geological Modeling of Aqueous System: Package Overview and Installation Guide (version 7.0), Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-MA-110662PT1 (1992).
- 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).
- 山口耕平, 本田明, 稲垣学, 油井三和, 齋藤宏則: 天然亀裂への高 pH 溶液の通水実験結果に対するベンチマーク解析, 日本原子力学会「2009 年秋の大会」(2009).
- 山本武志, 廣永道彦: フライアッシュのアルカリシリカ反応抑制メカニズムに関する実験的検討, 電力中央研究所報告, 研究報告 N7016 (2007).
- Yokoyama, S., Kuroda, M. and Sato, T.: Atomic force microscopy study of montmorillonite dissolution under highly alkaline condition., Clays and Clay Minerals, Vol.53, No.2, pp.147-154 (2005).
- 吉田泰, 笹本広, 神徳敬: 高イオン強度条件下における活量係数補正パラメータの整備, JNC TN8400 2003-043 (2004).
- Yui, M., Azuma, J. and Shibata, M.: JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-level Radioactive Waste Disposal System, JNC TN8400 99-070 (1999).
- Zhang, M., Takeda, M and Nakajima: Determining the Transport Properties of Rock Specimens Using an

Improved laboratory Through-Diffusion Technique, Mat.Res. Symp. proc., Vol.932, pp.135-142 (2006).

4. 代替技術

4.1 硝酸塩分解技術

4.1.1 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併置処分の安全性の評価に与える影響を低減するために、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 年度より放射性廃液中の硝酸イオンを除去する技術の開発に着手した。ここでは、硝酸イオンを高度に（99%以上）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、放射性廃液中の硝酸態窒素の除去法として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、平成 18 年度に基礎試験を実施し、平成 19 年度以降は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では、得られた成果を再処理施設へ反映することを目標としている。また、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平成 19 年度から実施している。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。

4.1.2 成果の概要

(1) 研究開発の概要

化学的還元分解法は、貴金属触媒と還元剤を用いて硝酸イオンを窒素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である。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（鈴木ほか、2006；高野ほか、2007）、早期の実用化が期待され、Pd と Cu の合金微粒子を担体に担持させた触媒と還元剤としてヒドラジンを用いるバッチ方式の化学的還元分解法によって、高濃度硝酸塩溶液中の硝酸イオンを効率よく分解できることを確かめている。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課題である。

これまでに、硝酸イオンを窒素に還元する反応において、亜酸化窒素やアンモニアが副生成物として生成すること、触媒を連続的に使用することによってその性能が劣化することなどを見いだしている。これを受け、要素技術の開発として、硝酸イオンを効率よく分解する性能（高効率）を保持し、アンモニアなどの生成を抑え（高選択性）、長時間性能を維持できる（高耐久性）高性能触媒の開発に取り組んでいる（門脇ほか、2009）。他方、バッチ方式にかわるシステムの検討として、フロー方式の硝酸イオン分解法の開発に取り組んでいる。この方式は、反応の制御を容易にすることによって安全性を高め、試験装置の規模をコンパクトにすることによって経済性を高めることなどが期待できる（門脇ほか、2008）。

(2) 要素技術開発に関するこれまでの成果

昨年度は、触媒中の金属（Pd と Cu）組成や担体（炭素、TiO₂、CeO₂、Ga₂O₃）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。Pd と Cu を炭

素粉末に担持した触媒中の金属組成比 ($\text{Pd}/\text{Cu}=2$) と反応に用いる金属総量 ($1 \text{ g}/\text{dm}^3$) を固定し、金属の担持率を変えた触媒 ($1\sim6 \text{ wt}\%$) を用いて、 $5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ 硝酸ナトリウムイオン中の硝酸イオンを還元した。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。わずかなのであるが、硝酸イオンの分解速度は担持率が高いほど遅く、 $3 \text{ wt}\%$ 以上で速度の依存性がほとんどなくなった。このような、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、担持率が小さ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。また、Pd の担持率を固定し ($5 \text{ wt}\%$)、Cu の担持率を変えた触媒 ($0.5\sim2.5 \text{ wt}\%$) を用いて硝酸イオンを還元すると、硝酸イオンの分解速度は Cu の担持率に大きく依存し、Cu 量が少なくなると硝酸イオンの分解の途中で触媒の活性が失活した。この結果から、硝酸イオンを高効率で分解するためには Cu を $1.3 \text{ wt}\%$ 以上担持させる必要があることがわかった。

担体に Ga_2O_3 、 CeO_2 、 TiO_2 を用いた触媒を調製し、硝酸イオンを還元した。 TiO_2 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。しかし、反応中間体である亜硝酸イオンの分解速度は担体に依存し、硝酸態窒素をすべて除去するために要する時間が担体によって異なった。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。

また、市販の硝酸イオン分解用の触媒を用いた高濃度硝酸イオンの還元分解試験において、一回の試験では十分に高い分解性能が得られているが、実用に向けた連続還元分解試験において、徐々に触媒の分解性能が低下する現象が見いだされている。そこで本年度は、作製法や金属組成が異なる種々の触媒を調整し、それぞれの触媒の連続使用による性能劣化を調べ、耐久性の高い触媒の開発に必要なデータを取得した。本年度の試験で検討する触媒の基本組成を以下のように決定した。先に述べたように、担体表面に金属を効率よく分散させることによって硝酸イオンの分解速度が速くなるため、担体として比表面積が大きな活性炭を用いた。Cu は $1.3 \text{ wt}\%$ 以上担持させる必要があるため、Cu の担持率を $2 \text{ wt}\%$ とした。Cu/Pd 比を増加すると副生成物であるアンモニアの生成が増大するため、Cu/Pd 比を低く抑えることとし、Pd の担持率を $7.5 \text{ wt}\%$ とした。

(3) システム検討に関するこれまでの成果

従来からのバッチ方式の分解法は、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である。一方、フロー方式は、触媒を充填したカラムに、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 4.1.2-1）。平成 19 年度は試験装置を組み立て、その装置を用いて硝酸ナトリウム溶液中の硝酸イオンの分解試験を実施した。 $5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ 硝酸ナトリウムとヒドラジン・一水和物の混合液を、Pd と Cu を担持した活性炭触媒を充填した反応槽カラムに連続的に流したところ、90% 以上の硝酸イオンが分解された溶液を得ることができ、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。しかし、得られた硝酸イオンの分解率は、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、分解率をバッチ方式と同等の 99% 以上まで向上させるため、触媒量や流速、温度、カラム直径などの試験パラメータの最適化などが必要であることがわかった。本年度は、試験パラメータが硝酸イオンの分解率や発生するガスの生成率に及ぼす影響を調べた。

4.1.3 研究内容

(1) 要素技術開発 - 高性能触媒開発

(a) 試験方法

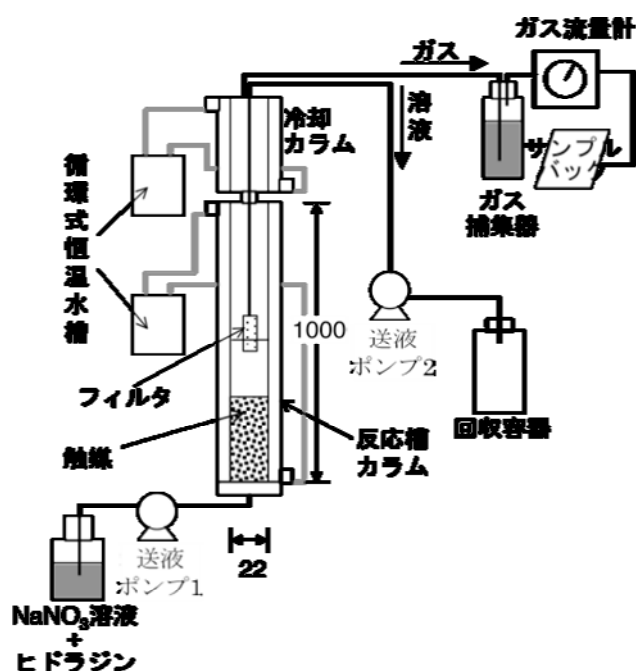


図 4. 1. 2-1 硝酸イオンの分解のためのフロー方式の化学的還元分解装置

触媒作製

数種類の触媒金属の塩化物を含む水溶液に活性炭粉末を加え、これに還元剤である水素化ホウ素ナトリウムを添加して金属イオンを活性炭上に還元析出させて触媒を調製した（無電解析出法）。触媒に担持する Pd と Cu の組成比（Pd/Cu 比）を変えた触媒、及び Pd と Cu 以外に第 3 の金属を加えた触媒を作製した。また、無電解析出法にて調製した触媒を、窒素雰囲気下で 200 °C で加熱（焼成）した触媒も作製した。

寿命試験

触媒の耐久性を明らかにするために、同じ触媒を連続して用いてバッチ方式による硝酸イオンの分解試験を繰り返し実施した。ここで、一回の分解試験における硝酸イオンの分解率が 90% 以下になるまで同じ触媒を繰り返し使用した。また、99% 以上硝酸イオンを分解できた試験回数を“耐久回数”と定義し、触媒の耐久性の指標とした。一回のバッチ方式の試験は以下のように行った。6 mol/dm³ 硝酸ナトリウム水溶液 500 cm³ を反応容器に採り、溶液中の Pd と Cu の総量が 1 g/dm³ となるように触媒を加え、80 °C に保った。攪拌しながらこれにヒドラジン・一水和物（20 mol/dm³）197 cm³ を 4 時間かけて滴下し、さらに 1 時間攪拌を継続した。反応により発生したガスは、塩酸水溶液を蓄えたガス捕集器とガス流量計を経た後、全量を捕集した。また、反応溶液の温度を適宜測定した。試験後、反応溶液中の硝酸イオン、亜硝酸イオン、アンモニア、ヒドラジン、ガス捕集器中の溶液のアンモニア、及び捕集ガス中の亜酸化窒素と窒素を、イオンクロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィーによって定量した。触媒と溶液を分離し、触媒はそのまま次の試験に用いた。本試験で採用した条件は、現在低レベル放射性廃液の脱硝において検討されている条件と比べ、1 回の試験で触媒が還元する硝酸イオンの量を 6 倍に増加した加

速条件である。

(b)結果

先に述べたように、基準とする触媒を 7.5 wt%Pd-2 wt%Cu 担持活性炭触媒とした。まずこれを用いて 6 mol/dm^3 硝酸ナトリウム水溶液中の硝酸イオンを還元し、これを複数回繰り返した。結果を図 4.1.3-1 に示す。図には一回の試験後において還元分解された硝酸イオン及び反応中間体である亜硝酸イオンの分解率と還元剤であるヒドラジンの分解率を、試験回数に対してプロットした。縦軸の硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの分解率は $(1 - \text{残存 mol 数} / \text{反応前の硝酸イオン mol 数}) \times 100$ 、ヒドラジンの分解率は $(1 - \text{残存 mol 数} / \text{反応前のヒドラジン mol 数}) \times 100$ と定義した。硝酸イオンの分解率は試験 2 回目までは 99%以上となり、その後試験を繰り返すごとに減少し、7 回目では 67%となった。すなわち、触媒を繰り返し使用することによって、触媒の硝酸イオンを還元分解する活性が低下していくことが確認できた。亜硝酸イオン転換率はいずれの試験回数においても 99%以上を示し、亜硝酸イオンを還元分解する活性は低下しなかった。ヒドラジンの分解率は試験 1 回目の 86%から 3-5 回目の 92%に増加したが、5 回目以降急激に減少し 7 回目で 71%となった。触媒の繰り返し利用における脱硝率の低下は、触媒の硝酸イオン分解能力の低下が主要因であるといえる。試験 5 回目以降におけるヒドラジン分解率の減少は、触媒の性能の低下によって硝酸イオンが分解されなくなり、その結果ヒドラジンが消費されなかったためと考えられる。ここで(a)で定義した耐久回数で本触媒の耐久性を表すと、“2 回”となる。

触媒の耐久性を向上させて触媒の長期使用による性能低下を防ぐため、金属の種類、担持率、調製法などを変えて種々の触媒を合成し、それらの耐久性を調べた。作製した触媒を表 4.1.3-1 にまとめた。長時間の使用による触媒の性能の劣化の原因は、還元反応時の反応熱によって Pd と Cu の合金の構造が変化するためと予想している。そこで、比較的融点 (m.p.) の高い金属を第三の金属として加えた触媒を調製した。Pd (m.p. 1515°C) と Cu (1084°C) の担持率をそれぞれ 7.5 wt%Pd-2 wt%Cu に固定し、これに第 3 の金属として Cu よりも融点の高い、Ni (1455°C)、Co (1495°C)、Fe (1535°C) を 3wt%担持させた。加えて、Pd と Cu の組成比を変化させた触媒 (8.5 wt%Pd-1.3 wt%Cu)、基準触媒を 200°C で焼成した触媒も調製した。これらの触媒を用いて、硝酸イオンの還元分解を繰り返し実施し、触媒の耐久回数を求めた。結果を表 4.1.3-1 にまとめ

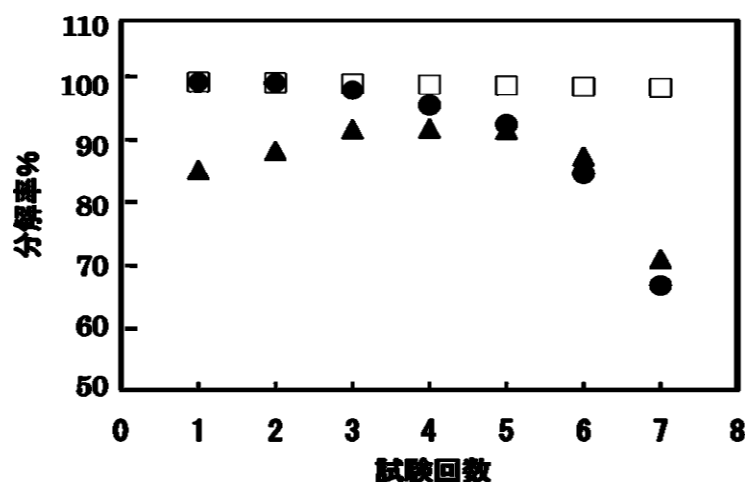


図 4.1.3-1 触媒の繰り返し使用試験における試験回数と溶液中成分の分解率

●：硝酸イオン分解率，□：亜硝酸イオン分解率，▲：ヒドラジン分解率

る。Ni, Fe を添加した触媒の耐久回数が 7, 4 回となり、添加していない触媒（2 回）と比較して、2〜3 倍耐久性が向上した。しかし、Co を添加した触媒は、耐久性が向上しなかった。Co 添加触媒は、還元反応中に Co が触媒から溶出してしまい、これによって性能が低下した。Ni の添加量を変えた触媒を用いた試験の結果（表 4.1.3-1）、添加量に最適値があることがわかった。Pd の担持率を増し、Cu の担持率を減らした触媒では、耐久性の向上は観察されなかった。Cu の担持率を増やすと、硝酸イオンの分解生成物の中でアンモニアの生成割合が増す。硝酸イオンのアンモニアへの還元は、窒素へのそれと比べより多くのヒドラジンを必要とする。このため、基準となる触媒以上に Cu の担持率を増大させた触媒の耐久性は検討しなかった。

表 4.1.3-1 調製した触媒とその耐久回数

触媒	Pd 担持量 wt%	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	8.5	7.5
	Cu 担持量 wt%	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.5	1.5
	第 3 金属	-	Ni	Co	Fe	Ni	Ni	Ni	-	-
	担持量 wt%	-	3	3	3	1.2	1.8	6	-	-
	特殊処理	-	-	-	-	-	-	-	-	焼成
耐久回数		2	7	1	4	5	3	2	1	6

無電解析出によって活性炭表面上に Pd 及び Cu を吸着させた後に焼成することによって、触媒の耐久性が 3 倍向上した。触媒をより強固に担体上に結合させることによって、触媒の耐久性を向上できることが示唆された。

このように、第 3 の金属の種類や添加量、触媒の調製法によって耐久性が大きく変化することがわかった。現在、さらなる第 3 の金属の検討及び最適な組み合わせの検討などを実施している。加えて、調製直後の触媒と性能が低下した触媒を分析し、これらを比較することによって触媒の性能劣化の原因を追求している。

(2) システム検討 - フロー方式脱硝試験

(a) 試験方法

試験装置は、反応温度を恒温にするため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 1、反応した液をくみ上げるための送液ポンプ 2、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バックなどからなる（図 4.1.2-1）。冷却カラムは反応槽カラムで発生した水蒸気を、冷却凝縮させ、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 に保ち、冷却カラムを 5 °C に保った。ここで、触媒として市販の触媒（1.9 wt%Pd+0.6 wt%Cu 担持活性炭触媒）（鈴木ほか，2006）を用いた。硝酸ナトリウム（5 mol/dm³）とヒドラジン・一水和物の混合溶液を、所定の流速で反応槽カラムの下部から導入した。高さを調整して位置を決めたフィルタから、ポンプを用いて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、希塩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。一定時間ごとに抜き出した液の一部を採取し、イオンクロマトグラフ装置を用いて溶液中の硝酸イオン、亜硝酸イオン濃度を求めた。また、回収容器及びガス捕集器の希塩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/dm³ 硝酸ナトリウム溶液 200 cm³ と還元剤 ヒドラジン・一水和物 (60, 65 cm³) の混合液を調製し、カラムに触媒を 5.3～21 g (Pd 量として 0.1～0.4 g) 詰めて温度を一定に保った (60, 80 °C)。カラムに種々の導入速度 (0.5, 1, 2, 3 cm³/min) で混合液を通液し、硝酸イオンを分解した。この時、カラム底面からフィルタまでの距離 (15, 30, 50, 80 cm) の影響も調べた。カラムからフィルタを介して流出する溶液中の硝酸イオン、反応中間体である亜硝酸イオン、副生成物であるアンモニアの濃度、ガス捕集液中のアンモニア濃度、捕集ガス中の窒素濃度、亜酸化窒素濃度を求めた。

結果の一例として、触媒量の変化が硝酸イオンの分解に及ぼす影響を図 4.1.3-2 に示す。この時、還元剤量 65 cm³、流速 2 cm³/min、フィルタ位置 50 cm、温度 80 °Cとした。65 cm³ の還元剤量は、硝酸イオンを窒素に分解するために必要な量の約 1.1 倍に相当する。図中の棒グラフは、流出液中に残存する硝酸イオンと亜硝酸イオン濃度の和と初期硝酸イオン濃度から求めた硝酸イオンの分解率(1)、生成物である亜酸化窒素、窒素、アンモニアのうち亜酸化窒素の生成率(2)とアンモニアの生成率(3)である。触媒量が 5.3 g のとき、硝酸イオンの分解率は 90%であった。生成物としては、アンモニアが多く、窒素の生成率は低かった。使用する触媒量の増加とともに、硝酸イオンの分解率が増大し、またアンモニアの生成率は、触媒量を 5.3 g から 10.6 g に増やすと大きく減少したが、それ以上増やしても顕著なアンモニア及び亜酸化窒素の生成率の変化はなかった。

流速を 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 cm³/min と変化させ、フロー試験を実施した。各流速のフロー試験の際の硝酸イオンの分解率とアンモニアの生成率を表 4.1.3-2(a)にまとめる。流速の増大とともに硝酸イオンの分解率が低下するとともに、分解生成物中のアンモニアの割合が増大した。カラム内のフィルタの位置を変えてカラム内の液面の高さを変えてフロー試験を実施した。結果を表 4.1.3-2(b)にまとめる。硝酸イオンの分解率に液面の高さ、すなわちカラム内に保持する液量はほとんど影響しなかったが、アンモニアの生成率は、カラム内の液量が増すと増大した。反応溶液

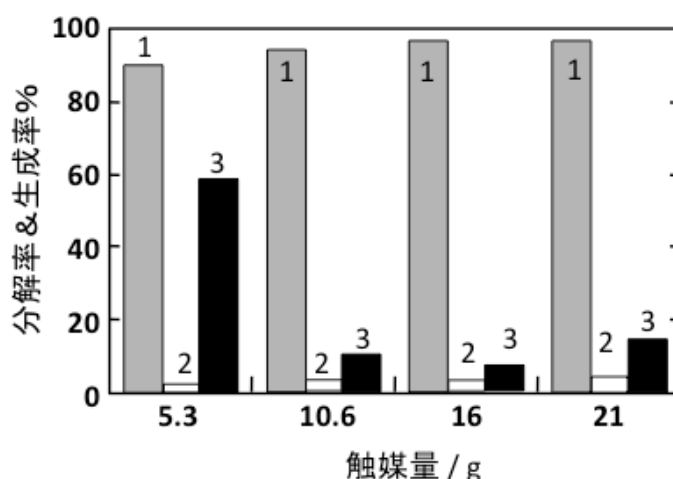


図 4.1.3-2 硝酸イオンの還元における硝酸イオンの分解率及び亜酸化窒素、アンモニアの生成率と触媒量の関係。

1: 硝酸イオン分解率, 2: 亜酸化窒素生成率, 3: アンモニア生成率。

還元剤量 65 cm³, 流速 2 cm³/min, フィルタ位置 50 cm, 温度 80°C。

の温度の影響について 60 °C と 80 °C で比較したところ、この温度範囲では硝酸イオンの分解率、亜酸化窒素及びアンモニアの生成率もほとんど差が見られなかった。最後にこれまでの試験の結果をもとに、今回検討した試験パラメータの検討範囲において、硝酸イオンの分解率が高く、アンモニアの生成率が低い条件、すなわち触媒量 21 g、流速 0.5 cm³/min、液面高さ 15 cm、温度 80 °C の条件でフロー試験を実施した。但し混合溶液中の還元剤量は硝酸イオンを窒素に分解するために必要な当量 (60 cm³) とした。この結果、硝酸イオンの分解率が 96% と大きく、また、副生成物である亜酸化窒素とアンモニアの生成率の和が 3% と小さくなった。このように条件を最適化することで高い硝酸イオン分解率と高い窒素生成率を得ることに成功した。しかし、目標とする分解率は 99% であり、まだこの値には達していない。現在の装置では、カラム下部の反応によって生じた窒素によって、カラム内の溶液は激しく攪拌されている。このため、カラム底部から導入された硝酸イオンの一部が導入速度から予想されるカラム上部への達成時間よりも短時間でカラム上部に達し、分解される前にフィルタから流出してしまう。このことにより、分解率が 96% に留まっていると考えられることから、カラム内の液の流れを制御することで、分解効率をさらに向上できると予測している。

表 4.1.3-2(a) 硝酸イオンの還元における硝酸イオンの分解率
及びアンモニアの生成率に及ぼす流速の影響

流速 cm ³ /min	0.5	1	2	3
硝酸イオン分解率%	97.8	96.1	95.9	94.7
アンモニア生成率%	4.5	5.2	10.4	21.6

還元剤量 65 cm³, 触媒量 10.6 g, 液面高さ 50 cm, 温度 80 °C

表 4.1.3-2(b) 硝酸イオンの還元における硝酸イオンの分解率
及びアンモニアの生成率に及ぼす液面高さの影響

液面高さ cm	15	30	50	80
硝酸イオン分解率%	95.7	95.6	95.9	95.8
アンモニア生成率%	8.9	9.1	10.4	16.7

還元剤量 65 cm³, 触媒量 10.6 g, 流速 2 cm³/min, 温度 80 °C

4.1.4 まとめ

平成 18 年度以降、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イオン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、硝酸イオンの分解率に優れ、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。本年度は耐久性に優れた触媒の開発を進め、従来のものよりも耐久性を向上させるための触媒作製手法を見いだすことに成功した。また、フロー方式の分解法開発においても、高い硝酸イオンの分解率を得るための条件を明らかにするとともに、副反応生成物の生成を低く抑えることにも成功した。今後も、この 2 つの目標の実現を目指した研究開発を継続する。

参考文献

- 鈴木泰博，三原茂，小島秀蔵，加藤敬，高野雅人，若山良典，伊香修二：硝酸廃液の分解試験，日本原子力学会 2006 年秋の大会，A24(2006)
- 高野雅人，田中憲治，小林健太郎，塚本亮介：東海再処理施設における低放射性廃液の処理技術開発；(2) 硝酸根分解技術の適用検討，日本原子力学会 2007 年秋の大会，N37(2007)
- 門脇春彦，加藤篤，富岡修，目黒義弘，高橋邦明，榊原哲朗，山口大美：貴金属触媒を用いる硝酸イオンの還元分解；(4) フロー方式分解法による高濃度硝酸イオンの分解，日本原子力学会 2008 年秋の大会，O28(2008)
- 門脇春彦，加藤篤，目黒義弘，高橋邦明，間宮圭司，高野雅人，山下利之：貴金属触媒を用いる硝酸イオンの還元分解；(5) 触媒の寿命に及ぼす触媒金属組成の影響，日本原子力学会 2009 年春の年会，E32(2009)

5. おわりに

JAEA は平成 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。この合理的処分の達成には、処分システムの長期挙動や核種移行評価といった狭義の処分研究の成果だけでなく、廃棄物の処理と処分の分野とが技術情報を共有する一貫した廃棄物管理が不可欠であると考え。この廃棄物管理システムは、品質管理された廃棄物データの整備を行いつつ、処分後の不確実性をできる限り小さくするための処理・処分研究を情報共有しつつ行うことによって構築され、それが合理的処分の基盤となり、処分の実現性を科学的根拠をもって提示できるようになると考える。

この認識のもとに JAEA では、平成 18 年度以降、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、処理に関する研究開発を担うバックエンド推進部門が連携しつつ研究開発を進めている。

本報告書は平成 20 年度のこれらの研究開発の成果を取りまとめたものであるが、TRU 廃棄物に関係のあるすべての部署や、NUMO をはじめとする関係機関にとって、有益な情報提供となることを期待する次第である。

謝 辞

本年報に記載した研究開発の実施にあたっては、日本原子力研究開発機構 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 処分技術課関係者の協力を得るとともに外部機関として、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、株式会社コベルコ科研、株式会社テクノスルガ・ラボ、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
物質モル	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表 2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

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

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。

(b) これらは無次元量あるいは次元 1 をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の 1 は通常は表記しない。

表 3. 固有の名称と記号で表される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 ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	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
仕事率, 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 s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス度 ^(e)	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光強度	ルーメン	lm		cd sr ^(c)
放射線量の放射能 ^(f)	ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd
吸収線量, ビエネルギー当分, カーマ	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酸素活性	カタール	kat		s ⁻¹ mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。

(b) ラジアンとステラジアンは数字の 1 に対する単位の特別な名称で、量についての情報を付たえるために使われる。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である数字の 1 は明示されない。

(c) 測光学ではステラジアンという名称と記号 sr を単位の表し方の中に、そのまま維持している。

(d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。

(e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。

(f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で "radioactivity" と記される。

(g) 単位シーベルト (PV,2002,70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表 4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
力のモーメント	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
角加速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² =s ⁻²
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg 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 kg s ⁻³ A ⁻¹
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ sA
表面電荷	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² sA
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² sA
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 kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg 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 sA
吸収線量率	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 ² m ⁻² kg s ⁻³ =m ² kg 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 s ⁻³ =kg s ⁻³
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ³ s ⁻¹ mol

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 6. SI に属さないが、SI と併用される単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60 s
時	h	1 h =60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	′	1′=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	″	1″=(1/60)′=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 l=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg

表 7. SI に属さないが、SI と併用される単位で、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 単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表 8. SI に属さないが、SI と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1 MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322 Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1 nm=100 pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852 m
バイン	b	1 b=100 fm ² =(10 ⁻¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600) m/s
ネーパ	Np	SI 単位との数値的な関係は、対数量の定義に依存。
ベベル	B	
デジベル	dB	

表 9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ボアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1 cd cm ⁻² =10 ⁻⁴ cd m ⁻²
フォトル	ph	1 ph=1 cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx
ガール	Gal	1 Gal=1 cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe ≐ (10 ³ /4π) A m ⁻¹

(c) 3 元系の CGS 単位系と SI では直接比較できないため、等号「 ≐ 」は対応関係を示すものである。

表 10. SI に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位で表される数値
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=1 cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フエルミ	f	1 フエルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858 J (「15°C」カロリー), 4.1868 J (「IT」カロリー) 4.184 J (「熱化学」カロリー)
ミクロン	μ	1 μ =1 μm=10 ⁻⁶ m

