JAEA-Research
2011-002

TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発
平成 21 年度報告

Research and Development for Treatment and Disposal Technologies of TRU Waste
JFY 2009 Annual Report

亀井 玄人　本田 明　三原 守弘　小田 治恵
市毛 悟　栗本 宜孝　星野 清一　赤木 洋介
佐藤 信之　村上 裕　増田 賢太　山口 耕平
高橋 邦明　目黒 義弘

Gento KAMEI, Akira HONDA, Morihiro MIHARA, Chie ODA
Satoru ICHIGE, Yoshitaka KURIMOTO, Seiichi HOSHINO, Yosuke AKAGI
Nobuyuki SATO, Hiroshi MURAKAMI, Kenta MASUDA, Kohei YAMAGUCHI
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

March 2011

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

JAEA-Research

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

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

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

© Japan Atomic Energy Agency, 2011

JAEA-Research 2011-002

TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発
平成 21 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，市毛　悟※1
栗本　宜孝※1，星野　清一※1，赤木　洋介※2，佐藤　信之※2，
村上　裕*2，増田　賢太*3，山口　耕平*4，
高橋　邦明+2，目黒　義弘+2

（2011 年 1 月 17 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 21 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
＊1　経済産業省資源エネルギー庁へ出向中
＊2　株式会社コベルコ科研
＊3　太平洋セメント株式会社
＊4　三菱マテリアル株式会社

JAEA-Research 2011-002

Research and Development for Treatment and Disposal Technologies of TRU Waste JFY 2009 Annual Report

Gento KAMEI, Akira HONDA, Morihiro MIHARA*1, Chie ODA+2, Satoru ICHIGE※1 ,
Yoshitaka KURIMOTO※1, Seiichi HOSHINO※1, Yosuke AKAGI※2, Nobuyuki SATO※2,
Hiroshi MURAKAMI*2, Kenta MASUDA*3, Kohei YAMAGUCHI*4,
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 January 17, 2011)

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 H21 (2009) 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
＊1 On loan to Agency of Natural Resources and Energy, Ministry of Economy, Trade and Industry.
＊2 Kobelco Research Institute, Inc.
＊3 Taiheiyo Cement Corporation
＊4 Mitsubishi Materials Corporation

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 緩衝材の力学定数の定式化 2
2.3 フィッティング解析結果を反映させた処分施設の力学挙動解析 7
2.4 まとめと今後の予定 11
参考文献 11
3.性能評価 13
3.1 核種移行データ取得・整備 13
3.2 セメントの長期変質挙動 18
3.3 高アルカリ性環境における緩衝材の長期化学挙動 32
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 47
3.5 硝酸塩影響 60
3.6 システム性能評価 68
参考文献 70
4.代替技術 74
4.1 硝酸塩分解技術 74
参考文献 80
5.おわりに 82
謝辞 82

Contents

1. Introduction 1
References 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 Analysis of mechanical behavior of TRU waste repository in which fitting result is reflected 7
2.4 Summary and future work 11
References 11
3. Performance assessment 13
3.1 Data acquisition for nuclide migration 13
3.2 Long-term alteration of cementitious materials 18
3.3 Long-term chemical behavior of bentonite buffer in hyperalkaline condition 32
3.4 Long-term chemical behavior of host rock in hyperalkaline condition 47
3.5 Impact of nitrate salt 60
3.6 System performance assessment 68
References 70
4. Alternative technology 74
4.1 Decomposing technology for nitrate salts 74
References 80
5. Afterword 82
Acknowledgment 82

図目次

図 2-1 EC モデルの降伏曲面 3
図 2-2 有効応力経路上で試験結果と解析結果の誤差を算出するフィッティング方法 4
図 2-3 Ca 型化, スメクタイト含有率及び当量イオン濃度と降伏曲面形状パラメータ n_E との関係 4
図 2-4 n_E が最大となる場合のフィッティング結果 5
図 2-5 n_E が最小となる場合のフィッティング結果 5
図 2-6 Ca 型化, スメクタイト含有率及び当量イオン濃度と降伏曲面形状パラメータ n_E との関係 6
図 2.3-1 処分施設の力学挙動解析に用いた解析メッシュ 7
図 2.3-2 掘削から膨潤圧載荷までの想定条件 7
図 2.3-3 EC モデルの降伏曲面形状 9
図 2.3-4 ケース１（緩衝材の変化が無いと想定したケース）における廃棄体定置部下部の下方への相対変位解析結果 10
図 2.3-5 ケース２（緩衝材の Ca 型への変質を想定したケース）における廃棄体定置部下部の下方への相対変位解析結果 10
図 2.3-6 ケース３（緩衝材のスメクタイトの 50%が非膨潤性の鉱物に変質することを想定したケース）における廃棄体定置部下部の下方への相対変位解析結果 11
図 3.1-1 高圧抽出法で採取した間隙水での Am の溶解度試験結果 15
図 3.1-2 Ox^{2-} と OH^- の各元素の $\log \beta$ の関係 16
図 3.2.2-1 塩化マグネシウム溶液を用いた浸漬法で合成した試料の X 線回折図 19
図 3.2.2-2 混合法で合成した試料の X 線回折図 20
図 3.2.2-3 アルカリ性溶液への浸漬によるフライアッシュの鉱物量の変化 21
図 3.2.2-4 浸漬溶液(アルカリ性溶液)の pH 及び Si，Al 濃度 23
図 3.2.2-5 浸漬溶液（アルカリ性溶液）の Si 濃度と Al 濃度の関係 23
図 3.2.2-6 イオン交換水を用いた HFSC 硬化体の通水実験における pH 及び透水係数の変化 23
図 3.2.2-7 イオン交換水を用いた HFSC 硬化体の通水実験における通水液の各元素濃度の変化 24
図 3.2.2-8 イオン交換水通水前後の HFSC 硬化体の X 線回折図（通水後試料の積算液固比は 500） 24
図 3.2.2-9 イオン交換水通水前後の HFSC 硬化体の空隙径分布（通水後試料の積算液固比は 500） 26
図 3.2.2-10 人工海水を用いた HFSC 硬化体の通水実験における pH 及び透水係数の変化 27
図 3.2.2-11 人工海水を通水した HFSC 硬化体の EPMA によるマッピング分析結果 27
図 3.2.2-12 人工海水を用いた HFSC 硬化体の通水実験における通水液の各元素濃度の変化 29
図 3.2.2-13 人工海水通水前後の HFSC 硬化体の空隙径分布（通水後試料の積算液固比は 180） 29
図 3.3-1 Searles lake の湖沼堆積物の深さ方向の鉱物分布 33
図 3.3-2 モデル化の対象としたシステムの概念図 34
図 3.3-3 堆積物中の流れと側面の水頭の境界条件に関する仮定の説明図 37
図 3.3-4 各セルの上面への流入量と側面からの流出量，及びセル 0 の底面からの流出量の時間変化 38
図 3.3-5 ドリルコアの観察結果を基に作成した湖沼堆積物の深さ方向の鉱物組成変化 44

図 3.3-6　活量補正モデルによる解析結果の比較 45
図 3.3-7　二次鉱物設定による解析結果の比較 46
図 3.4-1　干渉計計測システム 48
図 3.4-2　花崗岩試験試料例 49
図 3.4-3　通水型反応セルと送液系の概念図 50
図 3.4-4　Exp.A-Si1-40 の干渉計測定結果（クォーツ） 52
図 3.4-5　Exp.A-Si1-80 の干渉計測定結果（カリ長石） 52
図 3.4-6　試験後（Exp.A-Si1-150）のクォーツ表面の FESEM による二次電子像 53
図 3.4-7　試験後（Exp.A-Si1-150）のカリ長石表面の FESEM による二次電子像 53
図 3.4-8　試験後（Exp.A-Si1-150）のプラジオクレースおよびバイオタイトの FESEM による二次電子像 53
図 3.4-9　クォーツの溶解速度評価結果 55
図 3.4-10　プラジオクレースの溶解速度評価結果（An:アノーサイト，Ab：アルバイト） 56
図 3.4-11　カリ長石の溶解速度評価結果 56
図 3.4-12　バイオタイトの溶解速度評価結果 56
図 3.4-13　クォーツの溶解速度の温度依存性(a: pH12; b: pH13.7) 58
図 3.5.2-1　試験に用いた黄鉄鉱標準鉱物 61
図 3.5.2-2　黄鉄鉱と硝酸イオン反応試験でのアンプル試験体 61
図 3.5.3-1　生コンクリート工場排水ピットから採取，抽出した DNA の PCR-DGGE 電気泳動像 65
図 3.6-1　性能評価解析システムの構成 68
図 3.6-2　ASURA での解析結果の可視化処理の例（MACBECE） 69
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 76
図 4.1.3-1　反応条件と脱硝による生成物の生成割合の関係 78
図 4.1.3-2　X 線回折における触媒中の Pd のピークの半値幅と脱硝率の関係 78

表目次

表 2-1　力学定数の設定値 ... 3
表 2.3-1　力学定数の設定値一覧（10 万年後における変質の想定） ... 8
表 3-1　間隙水の pH および化学組成測定結果 ... 14
表 3-2　アクチノイド IV 価とシュウ酸との平衡定数 ... 16
表 3.2.2-1　M-S-H ゲルの合成方法 ... 19
表 3.2.2-2　塩化マグネシウム溶液を用いた浸漬法で合成した試料の化学組成 ... 19
表 3.2.2-3　塩化マグネシウム溶液を用いた浸漬法における浸漬溶液の化学成分分析結果 ... 20
表 3.2.2-4　混合法で合成した試料の化学組成分析結果 ... 20
表 3.2.2-5　試験に用いた粉砕後のフライアッシュの化学組成と BET 比表面積 ... 21
表 3.2.2-6　アルカリ性溶液浸漬前後のフライアッシュの化学組成及び BET 比表面積の分析結果 ... 22
表 3.2.2-7　アルカリ性溶液への浸漬によるフライアッシュの化学組成変化（TiO_2 で規格化） ... 22
表 3.2.2-8　イオン交換水通水前後の HFSC 硬化体の化学組成分析結果 ... 25
表 3.2.2-9　Fe_2O_3 で規格化したイオン交換水通水前後の HFSC 硬化体の化学組成 ... 25
表 3.2.2-10　人工海水を積算液固比 60 及び 180 まで通水した HFSC 硬化体の X 線回折による鉱物同定結果 ... 28
表 3.3-1　堆積物の最深部から順に位置する 4 つのセル ... 37
表 3.3-2　イライト及び石英の反応定数（60℃） ... 39
表 3.3-3　二次鉱物の生成速度に関わるデータ ... 40
表 3.3-4　溶存錯化学種及び鉱物の熱力学データの出典 ... 41
表 3.3-5　鉱物の熱力学データ（60℃）およびモル体積 ... 42
表 3.3-6　解析に使用した間隙水の組成（g/dm^3） ... 42
表 3.4-1　試験 A で用いた反応溶液の組成 ... 50
表 3.4-2　試験 A の条件 ... 50
表 3.4-3　試験 B の条件 ... 51
表 3.4-4　試験 C の条件 ... 51
表 3.4-5　グリムゼル花崗岩構成鉱物溶解反応の見かけの活性化エネルギー ... 57
表 3.5.2-1　黄鉄鉱標準鉱物の組成分析結果 ... 61
表 3.5.2-2　黄鉄鉱－硝酸イオン反応試験（アンプル試験）での気相，液相分析結果 ... 62
表 3.5.2-3　黄鉄鉱－硝酸イオン反応試験（アンプル試験）での窒素収支 ... 62
表 3.5.2-4　推定される黄鉄鉱と硝酸イオンの反応系で見積もられる硫酸イオン生成量 ... 63
表 3.5.3-1　生コンクリート工場排水ピット表層水試料から抽出された DNA より推定された菌群 ... 66
表 3.5.3-2　生コンクリート工場排水ピット底泥試料から抽出された DNA より推定された菌群 ... 66
表 3.5.3-3　1-d と相同性の高い塩基配列の由来（GenBank/DDBJ/EMBL） ... 67

This is a blank page.

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平成 20 年度版（資源エネルギー庁，日本原子力研究開発機構，2009）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）の第 1 期中期計画（平成 17 年度～21 年度）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（最終処分法）が改正され，地層処分相当の TRU 廃棄物（最終処分法では，「第二種特定放射性廃棄物」と呼ぶ）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（NUMO は「地層処分低レベル放射性廃棄物」と呼ぶ。原子力発電環境整備機構，2008）。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 21 年度の進捗について記述するものであるが，本書が NUMO 等関係機関への技術情報の伝達に役立てば幸いである。

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（平成 20 年度版）（2009）

原子力発電環境整備機構：地層処分を行う低レベル放射性廃棄物（TRU 廃棄物）について(2008)

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（**M**echanical **A**nalysis considering **C**hemical transition of **BE**ntonite and **CE**ment 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，；亀井ほか，2010；三原ほか，2010；Ohno et al.，2009）。この評価システムでは，TRU 廃棄物の処分施設内におけるセメント系材料の溶解・浸出や, 緩衝材である Na 型ベントナイトの Ca 型ベントナイトへの変化（以下,「Ca 型化」という），スメクタイトの溶解，周辺岩盤のクリープを考慮した上で，処分施設坑道の掘削から閉鎖後の一連の力学挙動を整合的に解析し，構造力学評価を実施することが可能である。

MACBECE には，ベントナイト系材料の構成モデルとして，緩衝材特有の膨潤特性を組み込んだ Sekiguchi and Ohta（1977）による弾粘塑性構成モデル（以下,「関口・太田モデル」と言う）及び関口・太田モデルを発展させ，修正カムクレイモデル（Roscoe, K.H. and Burland, J.B.，1968) の特徴を包括したより一般性の高い指数型コントラクタンシーモデル（Exponential Contractancy モデル，以下「EC モデル」という）（大野ほか，2006；大野，2006； Ohno et al.，2007）が組み込まれている。周辺岩盤の構成モデルには，大久保（1992）が提案する非線形粘弾性モデル（以下,「大久保モデル」という）が組み込まれている。

緩衝材の構成モデルとして平成 20 年度に導入した EC モデルには，関口・太田モデルの力学定数に加えて，新たに弾塑性領域を定義する降伏曲面形状パラメータ n_E が必要となる。そのため，圧縮成型ベントナイトに対する既往の非排水三軸圧縮試験結果（以下,「三軸 CU 試験」という）から，EC モデルの n_E を定式化する必要がある。なお，EC モデルの n_E の算定には，処分施設の長期的な変遷を考慮し，ベントナイトの Ca 型化（交換性ナトリウム率（exchangeable sodium proportion in bentonite：ESP）により評価），スメクタイト含有率（ただし，本検討では奥津ほか（2005）に倣い，スメクタイト含有率をケイ砂混合率に置換える），間隙水の当量イオン濃度を考慮する必要がある。

平成 21 年度は，前述した三軸 CU 試験を対象に EC モデルによるパラメータフィッティング解析を行った。さらに，その結果を踏まえて，岩盤掘削・人工バリアの設置から，処分施設閉鎖後のベントナイト系材料及び岩盤のクリープや人工バリアの長期に渡る変質までを考慮に入れた処分施設の総合的な力学挙動解析を実施した。

2.2 緩衝材の力学定数の定式化

MACBECE に導入している関口・太田モデルと，EC モデルの降伏曲面形状パラメータ n_E を図 2-1 に示す。n_E を 1 とすると EC モデルは，関口・太田モデルと等価となる。EC モデルの n_E を算定する圧縮成型ベントナイトの三軸 CU 試験として，笹倉ほか（2002；2003）から 18 件と JAEA の緩衝材基本特性データベース（http://bufferdb.jaea.go.jp/bmdb/）から 14 件を選択し，合計 32 件の既往の試験結果に対してフィッティングを行い，n_E を求めた。得られた n_E を ESP，ケイ砂混合率(%)，当量イオン濃度(eq/l)との関係で整理し，n_E の定式化を行った。

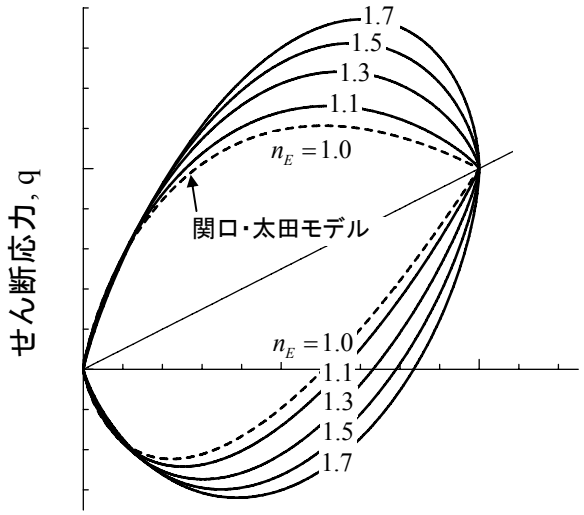


図 2-1　EC モデルの降伏曲面

2.2.1 EC モデルによる力学定数のフィッティング解析

三軸 CU 試験結果を対象に EC モデルの降伏曲面形状パラメータ n_E を調節することでフィッティング解析を実施した。n_E を 1.0～3.0 の間で 0.01 ずつ値を変化させ計算し（計 200 ケース），最も試験結果（有効応力経路）の再現性の高いケースを探索した。n_E 以外の力学定数については，表 2-1 に示す値を用いた。これらの値は平成 20 年度（亀井ほか，2010）の要素解析による検証計算において使用されたものである。

表 2-1　力学定数の設定値

力学定数	設定値	備考
ダイレイタンシー係数 D	0.10	$D = \lambda \Lambda / \{M(1+e_0)\}$※1
非可逆比 Λ	0.90	$\Lambda = 1 - \kappa / \lambda$※1
限界応力比 M	0.375 ～ 0.756	三軸 CU 試験結果
有効ポアソン比 ν'	0.42	奥津ほか(2005)
先行土被り圧 σ_{v0}'	$\sigma_{v0}'=\sigma_{vi}'$	正規圧密状態（試験条件）
正規圧密状態における静止土圧係数 K_0	1.0	等方状態（試験条件）
有効上載圧 σ_{vi}'	0.533 ～ 5.001	三軸 CU 試験結果
現在の静止土圧係数 K_i	1.0	等方状態（試験条件）
初期間隙比 e_0	0.69	想定仕様
初期膨潤指数 κ_0	0.0086	奥津ほか(2005)
二次圧密係数 α	0.002	※2
初期体積ひずみ速度 $\dot{v}_0$ (1/h)	1.1×10^{-8}	※2
降伏曲面形状パラメータ n_E	1.0 ～ 3.0	0.01 刻みで設定値を変化させる（計 200 ケース）

※1：λ は圧縮指数，κ は膨潤指数

※2：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（西村ほか，2006）のうち，長期圧密試験より二次圧密係数を設定した場合のパラメータを採用

フィッティングフローを図 2-2 に示す。限界応力比 M を四等分（M, 0.75M, 0.5M, 0.25M）した条件における実験結果と解析結果の差を算出し誤差を定義した。この誤差が最小となる n_E を得た。

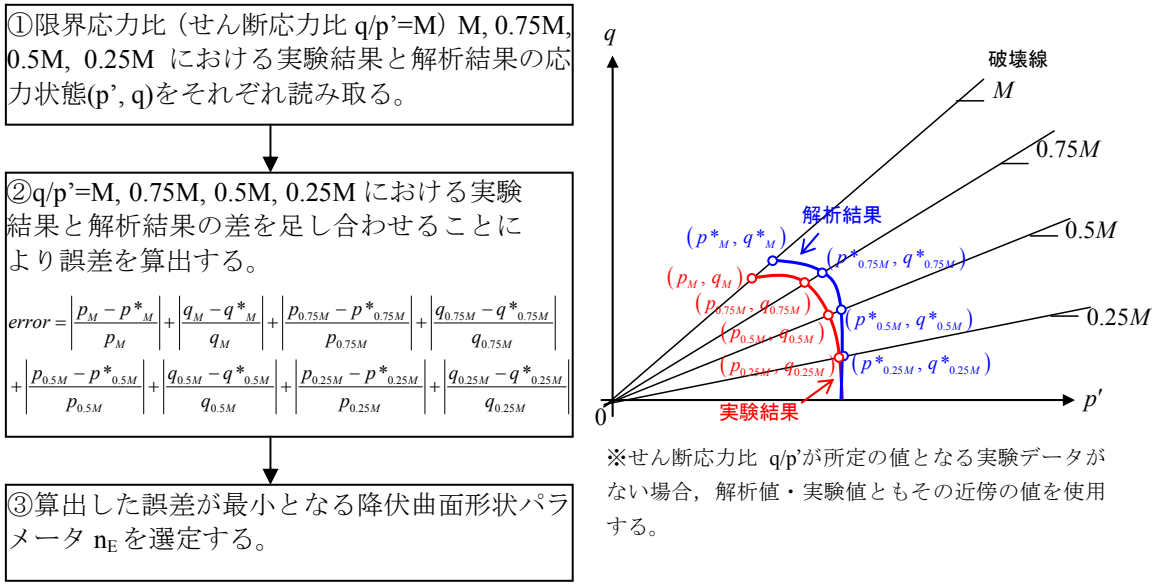


図 2-2　有効応力経路上で試験結果と解析結果の誤差を算出するフィッティング方法

2.2.2 フィッティング結果

ESP，ケイ砂混合率(%)，当量イオン濃度(eq/l)の異なる 32 件の既存の試験結果を対象としてフィッティング解析を行った結果，得られた降伏曲面形状パラメータ n_E を図 2-3 に示す。なお，これら 32 件の試験結果のうち 8 件については，現状の構成モデルでは表現不可能なせん断時の膨張挙動(正規圧密時)が起こっているため，除外した。

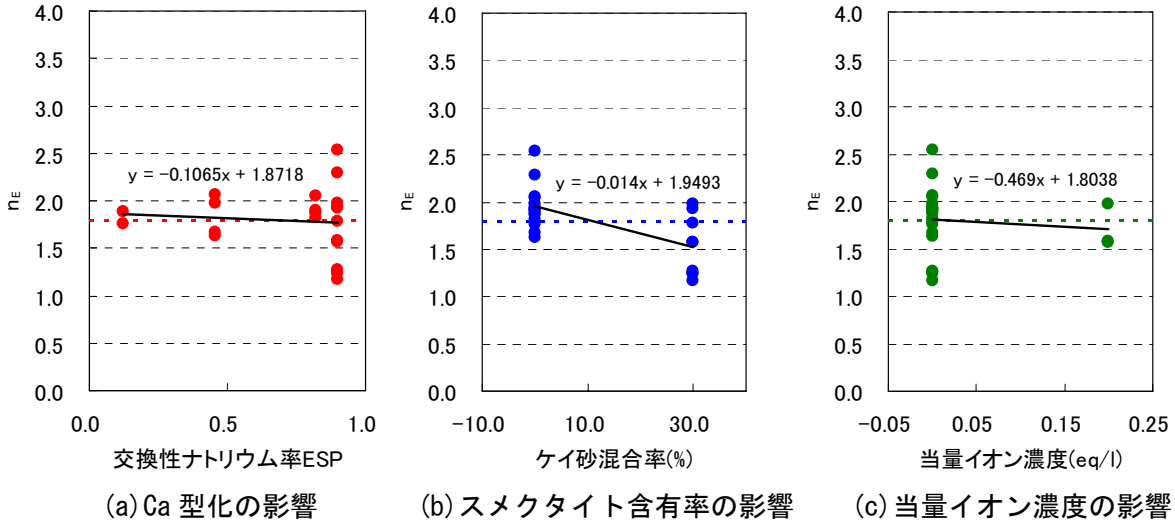
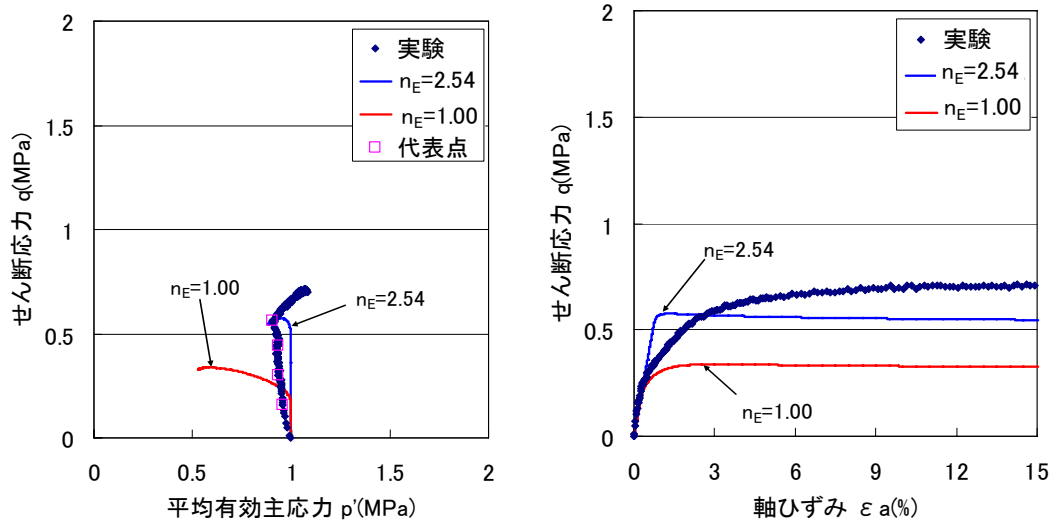


図 2-3　Ca 型化，スメクタイト含有率及び当量イオン濃度と降伏曲面形状パラメータ n_E との関係

n_E が最大（n_E =2.54）となる場合のフィッティング結果を図 2-4 に示す。有効応力経路は，せん断破壊付近において膨張（平均有効主応力 p’が増加）に転じる複雑な応力パスを示す。通常の弾粘塑性モデルでは，上述のような正規圧密状態における膨張挙動を表現できない。このため，膨張に転じる直前を限界状態と見立てフィッティングを実施したが、この結果を他のフィッティング結果と比較すると，応力パスの再現精度が低い結果となっており，決定した n_E 値の信頼性も低いと考えられる。

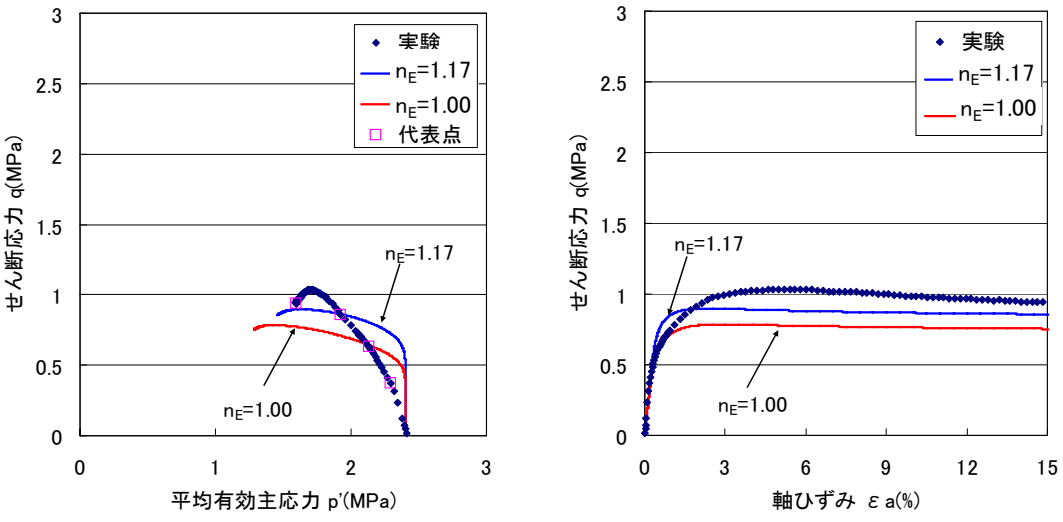
n_E が最小（n_E =1.17）となる場合のフィッティング結果を図 2-5 に示す。有効応力経路の結果から，試験で得られている残留強度よりもフィッティング結果の強度が小さく，保守側の評価となっている。

以上により，n_E の最小値（n_E =1.17）と最大値（n_E =2.54）は他のフィッティング結果よりも応力パスの再現精度が低い結果となっており信頼性は低いと考えられる。



(a) 有効応力経路　　(b) 応力ひずみ関係

図 2-4　n_E が最大となる場合のフィッティング結果



(a) 有効応力経路　　(b) 応力ひずみ関係

図 2-5　n_E が最小となる場合のフィッティング結果

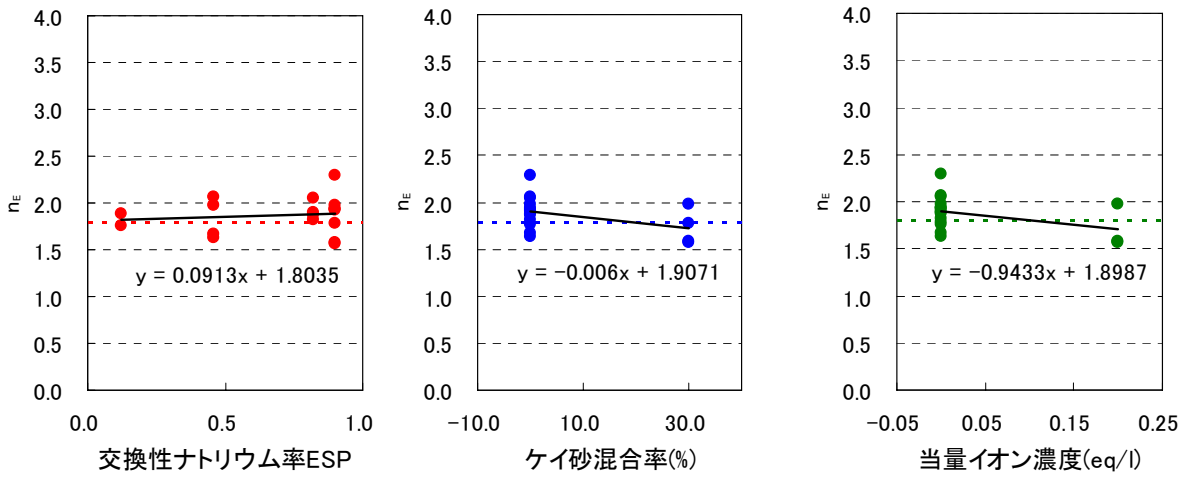
n_E が最小（n_E =1.17）と最大（n_E =2.54）となる信頼性の低いケースを除外し，n_E の算定結果を，（a）ベントナイトの Ca 型化，（b）スメクタイト含有率（ケイ砂混合率），（c）間隙水の当量イオン濃度の影響に着目して整理したものを図 2-6 に示す。n_E の最小値と最大値を除外した結果，図 2-3 の結果よりもバラツキが非常に小さくなり，n_E に対する ESP，ケイ砂混合率(%)，当量イオン濃度(eq/l)の依存性はみられなかったため，平均値である 1.79 を採用すればベントナイトの挙動を概ね再現できると考えられる。

ただし，今回のフィッティング解析では実験結果を完全に再現できているわけではなく，緩衝材の力学定数の定式化をより頑健性の高いものにしていくうえで，以下のような課題がある。

1) すべてのフィッティング解析において，せん断強度については概ねフィッティングできているものの，せん断途中の収縮挙動については若干小さく見積もる傾向となった。この原因は，弾粘塑性モデル自体のせん断速度依存性挙動（せん断速度が速いほど，収縮挙動が小さく応力パスが立ち上がる挙動）の表現精度にあると考えられる。

2) 応力-ひずみ関係については，初期の勾配が試験結果よりも解析結果の方が大きい場合が多い結果となった。これについては，n_E 値の設定よりも他の力学パラメータ（非可逆比 Λ，ダイレイタンシー係数 D，ポアソン比など）の影響が大きい。本検討では簡単のため，これらの力学パラメータを表 2-1 のように固定したが，応力-ひずみ関係の再現性を向上させるためには，設定値を全体的に見直すことが必要と考える。

3) n_E はせん断過程における土の体積収縮挙動（負のダイレイタンシー）を精緻に表現するためのパラメータであり，土の粒径分布や化学組成，塑性指数などと相関性があると考えられる。しかしながら，その相関関係を具体的に分析した例はない。今後，何らかの土の諸元と n_E の相関関係が示された段階で，今回の n_E の算定値を検証する必要がある。



(a) Ca 型化の影響　　(b) スメクタイト含有率の影響　　(c) 当量イオン濃度の影響

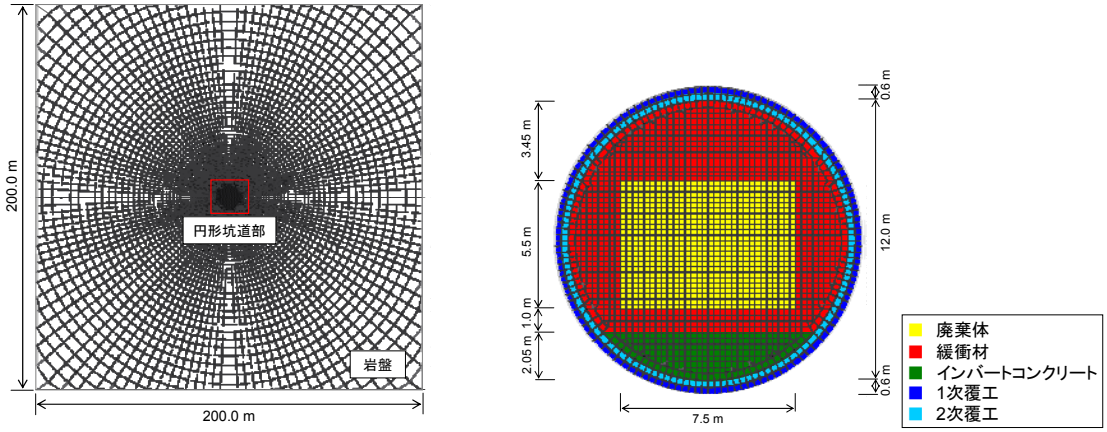
図 2-6　Ca 型化，スメクタイト含有率及び当量イオン濃度と降伏曲面形状パラメータ n_E との関係（n_E が最小（n_E =1.17）と最大（n_E =2.54）の信頼性が低いケースを除外）

2.3 フィッティング解析結果を反映させた処分施設の力学挙動解析

2.2 節におけるパラメータフィッティングの結果を用いて，TRU 廃棄物処分施設の力学挙動解析を行った。パラメータフィッティングの結果を反映させたベントナイト系材料の弾粘塑性挙動と，岩盤クリープや人工バリアの変質等が処分施設に及ぼす影響を確認するとともに，昨年度の検討結果と比較することにより解析結果の妥当性を検討した。

2.3.1 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 2.3-1 に示す。解析メッシュは，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）で検討されている廃棄体，緩衝材，インバート及び岩盤の 4 つの領域からなる処分施設形状を設定した。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-2 で検討された軟岩系岩盤に対する円形の処分坑道と同じ形状・寸法とし，人工バリアの構成もこれに合わせた。具体的には，0.6m のコンクリート支保工（吹付け及び覆工）を用いた内径 12m の処分坑道である。



(a) 解析メッシュ全体図　　(b) 円形坑道拡大図

図 2.3-1　処分施設の力学挙動解析に用いた解析メッシュ

解析では，処分施設の掘削建設過程の影響も含めた上での，長期の力学評価を実施するため，処分施設の坑道掘削，建設，操業から施設閉鎖するまでの解析プロセスを，10 万年までの人工バリアの変質を考慮する解析プロセスの前に設けた（図 2.3-2）。なお，人工バリアの変質の組み合わせのケースは亀井ほか（2010）で示したものと同様である。

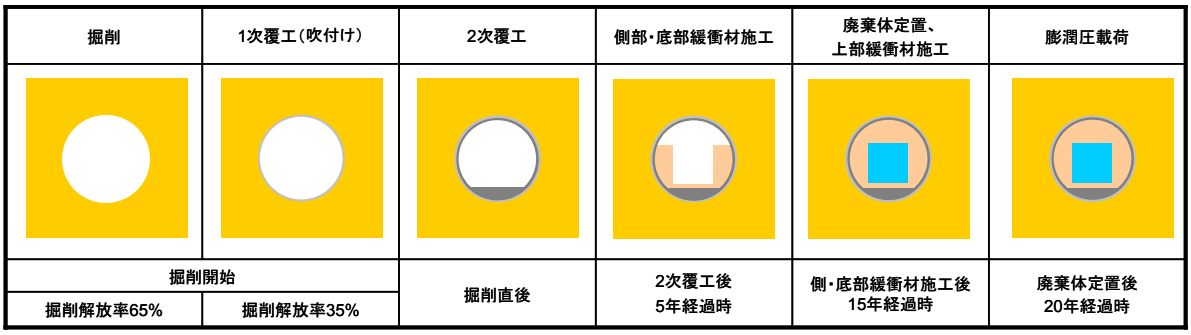


図 2.3-2　掘削から膨潤圧載荷までの想定条件

本解析での解析ケースを表 2.3-1 に示す。それぞれの構成モデルについて，緩衝材の変質による影響を考慮してケース 1～3 を設定した。さらに，これら 3 ケースの各々に対して n_E と限界応力比 M の異なる（1）～（3）の条件を設定した。以下にその詳細を記す。図 2.3-3 は本検討における EC モデルの降伏曲面の形状（等方圧密状態）を表している。

(1) n_E=1.79 及び M=0.45

n_E=1.79 は，フィッティング結果のベントナイトの力学挙動を概ね再現できると考えられる設定値である（全フィッティング結果の平均値)。また，M=0.45 は，奥津ほか（2005）がこれまで実施されたベントナイト三軸 CU 試験を分析することにより決定した値である。以上から，現実的なベントナイトの力学挙動を概ね再現できるケースと位置付けられる。

(2) n_E=1.17 及び M=0.45

n_E =1.17 は，フィッティング結果の最小値である。この n_E 値が得られたフィッティング解析では, 試験結果で得られている残留強度よりもフィッティング結果の強度が小さいため, 他のフィッティング結果と比較して過度に保守的な値であると考えられる。以上から，ベントナイトの変形を大きく見積る保守的なケースと位置付けられる。

(3) n_E=1.17 及び M=0.37

n_E=1.17 と設定し, M についてはフィッティング解析に使用した最小値である 0.37 とした。フィッティング解析では，各試験における応力パスの再現性を重視し，各試験に対して個別に M の値を設定した。通常は各試験結果のバラツキを考慮し，同一供試体での試験結果を平均的に表す M を採用するため, M=0.37 は過度に保守的な値と考えられる。以上から，(2) よりもさらにベントナイトの変形を大きく見積り, 保守的な評価を実施するための最も悲観的なケースと位置付けられる。

表 2.3-1　力学定数の設定値一覧（10 万年後における変質の想定）

<table>
<tr><td>部位</td><td>支保工</td><td colspan="2">緩衝材</td><td>廃棄体定置部</td><td>インバート</td></tr>
<tr><td rowspan="2">想定
材料</td><td rowspan="2">コンクリート
（W/C=45%）</td><td colspan="2">珪砂（30wt%）
ベントナイト（70wt%）</td><td rowspan="2">セメント
モルタル
（W/C=55%）</td><td rowspan="2">コンクリート
（W/C=45%）</td></tr>
<tr><td>変質</td><td>・構成則（EC モデル n_E）
・限界応力比　M</td></tr>
<tr><td>ケース 1</td><td rowspan="3">コンクリート中の Ca が 100%溶脱</td><td>変質なし</td><td rowspan="3">(1) n_E=1.79 (平均)，M=0.45
(2) n_E=1.17 (最小)，M=0.45
(3) n_E=1.17 (最小)，M=0.37</td><td rowspan="3">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</td><td rowspan="3">コンクリート中の Ca が 100%溶脱</td></tr>
<tr><td>ケース 2</td><td>Ca 型に変質</td></tr>
<tr><td>ケース 3</td><td>スメクタイトの 50%が非膨潤性の鉱物に変質</td></tr>
</table>

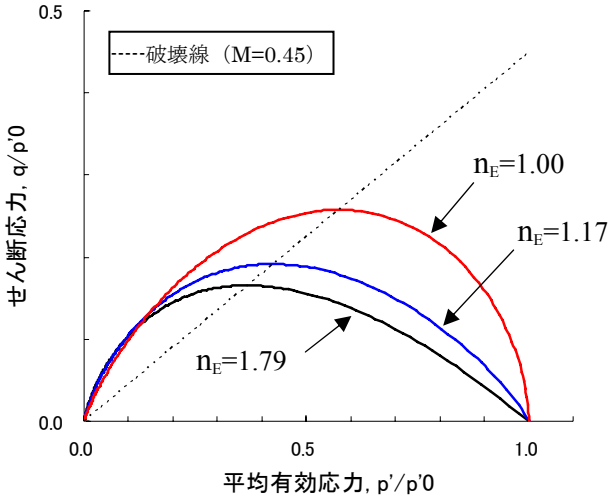


図 2.3-3　EC モデルの降伏曲面形状

2.3.2 解析に用いたパラメータ

解析に用いたパラメータには 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 1.1×10^{-8} h^{-1} とした（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%が溶脱するものと仮定した。岩盤については，軟岩系岩盤のうちやや軟らかい SR-C の岩盤を対象とした（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005）。周辺岩盤の構成モデルである大久保モデルの延性のパラメータ m は 5.0 とし，時間依存性のパラメータ n_0 は 20 とした（亀井ほか，2008）。

2.3.3 解析結果

各解析ケースにおける廃棄体下部緩衝材（図 2.3-1(b)参照）の相対変位の経時変化を図 2.3-4～2.3-6 に示す。すべての解析ケースにおいて緩衝材が圧縮傾向となる結果が得られた。この要因としては，ベントナイト自体のクリープによる圧縮に加えて，岩盤クリープによる処分坑道の全体的な圧縮が挙げられる。また，緩衝材の圧縮量は，緩衝材の変質の有無の影響が大きく，変質を考慮した中でも Ca 型化，非膨潤性の鉱物への変質の順に大きくなる傾向がある。

緩衝材の変質が無いと想定したケース 1（図 2.3-4）では，降伏曲面形状パラメータ n_E や限界応力比 M による影響は小さく，相対変位に大きな差異はなかった（10 万年後の最大値：3.8 cm）。緩衝材の Ca 型への変質を想定したケース 2（図 2.3-5）においても，変位に大きな差はなかった（10 万年後の最大値：3.9cm）。スメクタイトの 50%が非膨潤性の鉱物に変質することを想定したケース 3 の解析結果（図 2.3-6）では，降伏曲面形状パラメータ n_E の設定値の影響は小さく，変位量に大きな差はない（10 万年後の相対変位：5.2cm）が，限界応力比 M が小さい場合（M=0.37），10 万年後の相対変位は 4.5cm となり，M=0.45 での結果とは明確な違いがあった。M=0.37 の条件では，降伏曲面の特異点により解析が不安定になったことが原因であると考えられる。この結果は，M が小さいほど特異点の影響が大きくなるという竹山ほか（2006；2007）の理論とも整合している。

解析結果をまとめると以下のとおりである。

1）すべてのケースにおいて，ベントナイト系材料の中で破壊状態に達した要素は存在せず処分施設の長期的な成立性に問題はない結果となった。

2）n_E=1.17 の条件では，M＝0.37 の場合に限って特異点の影響による数値解析的な不安定性が見受けられたが，n_E=1.79 の条件では常に安定した解析結果を得ることができた。n_E=1.79 の設定値はベントナイトの挙動を概ね再現できることに加えて，数値解析的に安定した解を得る上でもメリットがある。

3）n_E=1.79 と n_E=1.17 における解析結果を比較すると，大きな差は見られなかった。このことから，n_E=1.79 と設定しても処分施設の保守的な評価をすることにはならないことがわかった。

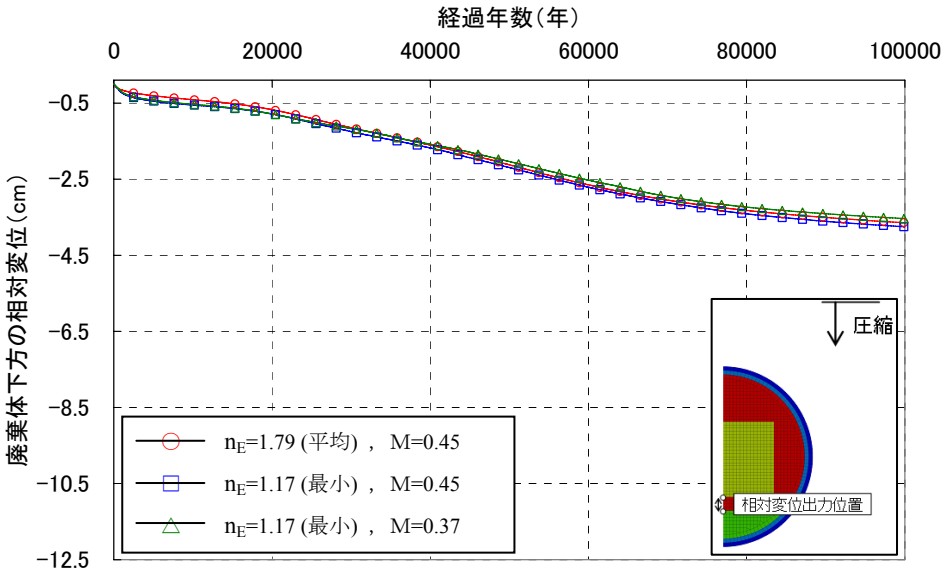


図 2.3-4　ケース１（緩衝材の変質が無いと想定したケース）における廃棄体定置部下部の下方への相対変位解析結果

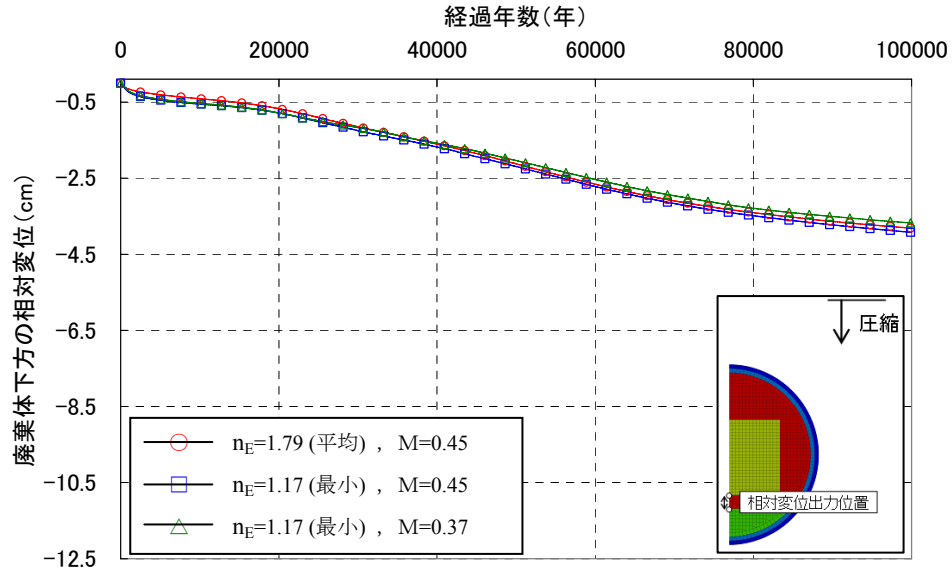


図 2.3-5　ケース２（緩衝材の Ca 型への変質を想定したケース）における廃棄体定置部下部の下方への相対変位解析結果

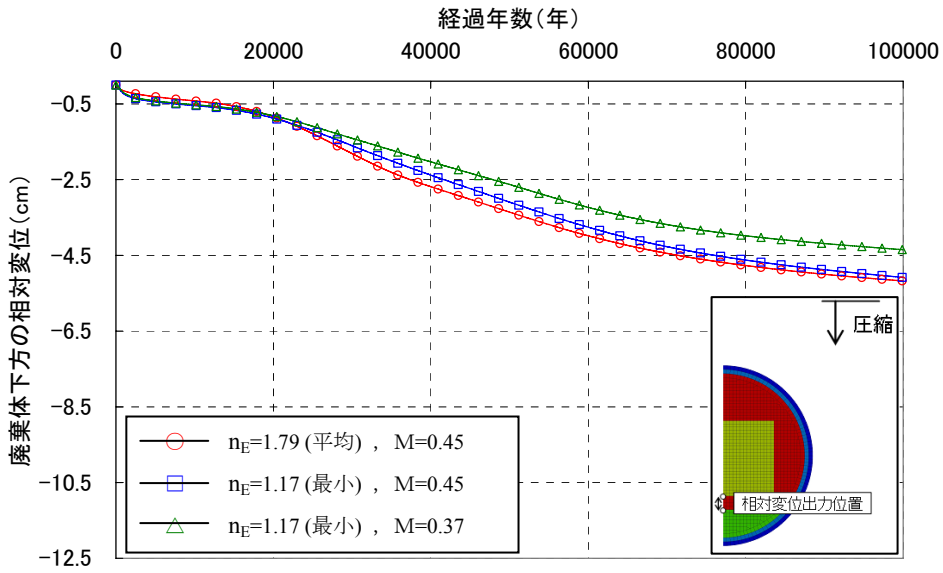


図 2.3-6　ケース３（緩衝材のスメクタイトの 50％が非膨潤性の鉱物に変質することを想定したケース）における廃棄体定置部下部の下方への相対変位解析結果

2.4 まとめと今後の予定

検討結果から，MACBECE におけるベントナイト系材料の解析用物性値として，EC モデルの降伏曲面形状パラメータ n_E を 1.79 とし，その他は表 2-1 に示す値としたパラメータセットを採用することが妥当と判断できる。ただし，2.2.2 節で示した通り，今回のフィッティング解析で得られた結果よりもベントナイト系材料の応力-ひずみ関係の再現性を向上させるためには，表 2-1 に示す設定値を全体的に見直す必要がある。

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　－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).

日本原子力研究開発機構：緩衝材基本特性データベース，http://bufferdb.jaea.go.jp/bmdb/

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).

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：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，JAEA-Research 2009-046(2010).

三原守弘，佐藤信之，大野進太郎，森川誠司：TRU 廃棄物地層処分施設の力学挙動解析コード（MACBECE）の開発，JAEA-Data/Code 2009-026(2010).

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).
大野進太郎：非線形コントラクタンシー表現関数に基づく地盤材料の弾塑性構成モデル，東京工業大学 博士学位論文，(2006.12).
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).
Ohno, S., Morikawa, S. and Mihara, M. : The rock creep evaluation in the analysis system for the long-term behavior of TRU waste disposal system, Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management (ICEM'09), Liverpool, UK, October 11-15, (2009).
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).
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).
Roscoe, K.H., Schofield, A.N. and Thurairajah, A. : Yielding of clays in states wetter than critical, Géotechnique, Vol.13, No.3, pp.250-255., (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 amd Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, Vol.33, Supplement 1, pp.531-537 (2008).
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)
笹倉剛，畔柳幹雄，岡本道孝，小林一三：ベントナイト変遷挙動のモデル化のデータ取得 II, JNC TJ8400 2003-048.(2003)
Sasakura，T.，Kobayashi，I.，Sahara，F.，Murakami，T.，Ohi，T.，Mihara，M. and Ito，H. : Studies on the mechanical behavior of bentonite for development of an elasto-plastic constitutive model, Proc. DisTec2004，Berlin，pp.498-507(2004).
Sekiguchi, H. and Ohta ，H. : Induced anisotropy and time dependency of clay， In Proc. Specialty Session 9 International Conference on Numerical Methods in Geomechanics. Vol.1，pp.475-484 (1977).
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，その進捗を示してきた（亀井ほか，2008；2010）。

本報では，平成 20 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 21 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，2008；中澤ほか，2008；三原ほか，2009；中澤ほか 2009）。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；2010）にゆずるものとする。

3.1.1 放射性元素の溶解度

放射性元素の溶解度に関わる研究として，平成 21 年度は上述した③の有機物の影響について研究を進めてきた。有機物の影響としては，前報（亀井ほか，2010）に引続き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きた。また，今後，有機物の放射性元素の溶解度に及ぼす影響や溶存種の検討を行うために，主要な有機物と放射性元素の熱力学データの整備を行った（三原, 2010）。これについては，原子力機構が開発を進めてきた JAEA-TDB(Kitamura et al., 2010)の一環として実施された。これらの研究の進捗について記載する。

(1) セメント添加有機物の影響

平成 20 年度は，セメント添加有機物を用いたセメント硬化体から間隙水を高圧抽出装置（日本コンクリート工学協会,1989）にて採取し，Am，Th 及び Pu の溶解度試験を実施した（亀井ほか，2010）。さらに，セメント硬化体浸出液で測定された値や化学平衡モデルによる溶解度計算値と比較した。この結果，何れの放射性元素に対しても分画分子量 10,000 でろ過した場合は，浸出液や化学平衡モデルとの計算結果と同程度の値であり，セメント添加有機物の溶解度への影響は確認されなかった。しかし，0.45 μ m のろ過では，Am では 3 桁程度，Th 及び Pu については 1 桁程度、溶解度が高く評価された（亀井ほか，2010）。このことは，高圧抽出装置より採取した間隙水では，放射性元素のコロイドが存在していたことを意味する。平成 21 年度は，セメント間隙水中にシリカなどのコロイドが存在しているか否かを調べるための化学分析を行うとともに，セメント添加有機物を用いないセメント硬化体から採取した間隙水を用いて Am 及び Th 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分析

既報と同様に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(亀井ほか，2008，2010)。セメント添加有機物として，市販のポリカルボン酸エーテル系のもの（BASF ポゾリス社製，商品名；ポゾリス SP8LS）を選定した。練混ぜ水には，セメントの粉体重量に対

して 1.0 wt.%の高性能減水剤を添加した。また，無添加のものも準備した。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。採取には，亀井ほか(2008，2010)で示したように高圧抽出装置（日本コンクリート工学協会,1989）を用いた。採取した間隙水にコロイドの存在の有無を調べるため，0.45 μm のろ過及び分画分子量 10,000 での限外ろ過を行い，両者の化学組成が異なるか否かを調べた。

表 3-1 に分析結果を示す。高性能減水剤無添加試料及び同 1.0 wt.%添加試料ともにろ過方法による各元素濃度の差異は見られなかった。このことから，Si や Al などのコロイドが間隙水中に存在していないことが明らかとなった。また，両間隙水ともに pH は 13.5 程度と非常に高く，Na 及び K の濃度が支配的である。全有機炭素濃度は，高性能減水剤 1.0 wt.%添加のものが，ろ過方法に関わらず約 1,000 ppm 程度であり，これは既報（亀井ほか，2010）とほぼ同程度であった。高性能減水剤由来の分子量 10,000 を超える有機成分が間隙水中にほとんど存在していない。また，同無添加試料においても 100 ppm 程度の低分子の有機物が存在しており，既報と整合的な結果である（亀井ほか，2008）。

表 3-1　間隙水の pH および化学組成測定結果

添加量	ろ過方法	濃度（mmol/dm^3）						濃度（ppm）		pH
		Ca	Si	Al	Na	K	S	TOC**	IC***	
無添加	0.45μm	2.0	0.17	0.03	130	160	0.40	100	14	13.47
	MWCO*10,000	2.0	0.19	0.04	140	170	0.45	140	9.4	－
1.0wt.%	0.45μm	1.9	0.26	0.03	130	170	0.77	930	9.5	13.49
	MWCO*10,000	1.8	0.27	0.03	140	170	0.76	1,000	9.9	－

*：MWCO 分画分子量，**：TOC 全有機炭素濃度，***：IC 無機炭素濃度

b. Am 及び Th の溶解度試験

上述の高性能減水剤無添加のセメント硬化体より採取した間隙水(0.45 μm のろ過後)を用いて，既報（亀井ほか，2010）と同様に Am (Am-231）及び Th (Th-232)の過飽和側からの溶解度試験を実施した。雰囲気グローブボックス（酸素濃度 10ppm 以下，室温）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 90 日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 μm のろ過及び分画分子量 10,000 の限外ろ過を行った。91 日後の Am の濃度の測定結果を図 3.1-1 に示す。なお，高性能減水剤を含む系での結果は亀井ほか（2010）を引用した。Am については，各々のろ過方法で，高性能減水剤の有無に関わらず，その濃度に差はほとんどない。これにより，高性能減水剤によるコロイド生成の可能性は小さいことが示唆された。間隙水の化学分析の結果と併せて考えると，コロイドは Am の真性コロイドの可能性が高い。一方，Th については高性能減水剤を含まない系が，Th の濃度が高くなり，時間の経過とともにその濃度が高くなっていた。今後，追加の試験を行って，Th の濃度上昇の原因を検討する。

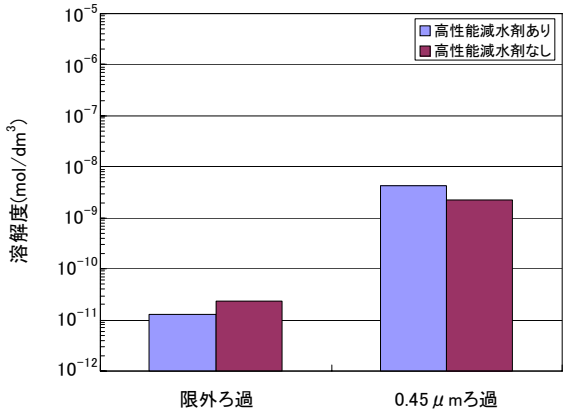


図 3.1-1　高圧抽出法で採取した間隙水での Am の溶解度試験結果

(2) 有機物と放射性元素との熱力学データの整備

高レベル放射性廃棄物の地層処分を対象に開発している放射性元素の熱力学データベース(JNC-TDB(Yui et al., 1999))を改定し，TRU 廃棄物処分対象元素も含めて熱力学データベース(JAEA-TDB)が開発された (Kitamura et al., 2010))。この JAEA-TDB 開発の一環として，TRU 廃棄物に由来する有機物として，シュウ酸，クエン酸，エチレンジアンミン四酢酸およびイソサッカリン酸を選定し，JAEA-TDB での整備の対象とした。これらの有機物に関連して整備した熱力学データの整備方針や整備結果の一例について記載する。

a.　整備の基本方針

経済協力開発機構原子力機関（OECD/NEA）にて，上述した有機物に関する熱力学データの整備が実施されている（Hummel et al., 2005）。基本方針として，OECD/NEA で選定された熱力学データを採用した。しかし，OECD/NEA の熱力学データには，存在が確実と考えられる溶存化学種についても，OECD/NEA のガイドラインを満たさなければ，値が選定されていないため，データの網羅性に欠けるといった問題があった。これを解決するために有機物のデータが豊富に収集されている Smith and Martell(1977;1989)が編纂した有機物と金属錯体の平衡定数データベースを引用した。さらに，OECD/NEA や Smith and Martell にて，熱力学データを選定することができない場合には，LFER(Liner free energy relationship)などの元素の化学的な類似性を考慮して値を設定した（三原，2010）。

b.　整備結果の一例

シュウ酸（Ox^{2-}）に対しての整備の一例を示す。OECD/NEA では，地層処分の評価において重要となるアクチノイド IV 価（Th^{4+}, Pu^{4+}, U^{4+}, Np^{4+}）の熱力学データが選定されていない。Th^{4+}については，Smith and Martell(1977) にて選定されており，これを引用した。他のアクチノイドについて，上述した LFER を用いて，Ox^{2-}との平衡定数を評価した。図 3.1-2 の LFER の例を示す。OECD/NEA で選定された各金属元素と OH^-の平衡定数（β_1）と Ox^{2-}が 1 つ及び 2 つ配位した平衡定数（β_1及び β_2）の関係をプロットした。図 3.1-2 に示すように両者の対数値には，良好な直線関係が見られたため，この関係より他のアクチノイド IV 価と Ox^{2-}との平衡定数を算定した。算定結果を表 3-2 に示す。これらの値については，評価値であるため JAEA-TDB では暫定値として取り扱った。今後，実験的な確認を行い評価値の信頼性を向上させる必要がある。

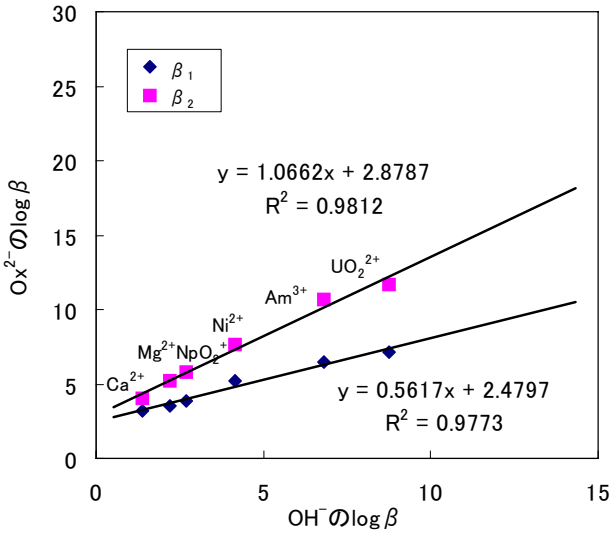


図 3.1-2　Ox^{2-}と OH^-の各元素の logβ の関係

表 3-2　アクチノイド IV 価とシュウ酸との平衡定数（暫定値）

溶存化学種	化学反応式	選定値 logK^0	出典*
$ThOx^{2+}$	$Th^{4+} + Ox^{2-} = ThOx^{2+}$	10.60	Smith and Martell（1977）
$ThOx_2$	$Th^{4+} + 2Ox^{2-} = ThOx_2$	20.20	Smith and Martell（1977）
$ThOx_3^{2+}$	$Th^{4+} + 3Ox^{2-} = ThOx_3^{2+}$	26.40	Smith and Martell（1977）
$PuOx^{2+}$	$Pu^{4+} + Ox^{2-} = PuOx^{2+}$	10.34	LFER
$PuOx_2$	$Pu^{4+} + 2Ox^{2-} = PuOx_2$	17.80	LFER
UOx^{2+}	$U^{4+} + Ox^{2-} = UOx^{2+}$	10.18	LFER
UOx_2	$U^{4+} + 2Ox^{2-} = UOx_2$	17.50	LFER
$NpOx^{2+}$	$Np^{4+} + Ox^{2-} = NpOx^{2+}$	10.29	LFER
$NpOx_2$	$Np^{4+} + 2Ox^{2-} = NpOx_2$	17.71	LFER

*: Smith and Martell（1977）については，イオン強度 0mol.kg^{-1} の値に補正して記載

3.1.2 セメント硬化体中の元素の拡散

セメント硬化体中の元素の拡散については，これまで Cl を対象として見かけの拡散係数を電子プローブ微小部分析装置（EPMA）の利用によって得ている（三原ほか，2007；三原・鳥居，2007；Mihara et al., 2008；三原・鳥居，2009）。さらに，透過型の拡散試験セルを用い，実効拡散係数の算定も試みている（三原ほか，2008）。JAEA では，地層処分安全評価のための核種・拡散データベースシステムの開発を実施し（舘ほか，2009），システムをウェブ公開し（http://migrationdb.jaea.go.jp/），セメント硬化体の元素の拡散係数もこのシステムに登録が可能なように整備を進めている。

3.1.3 まとめと今後の予定

平成 21 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 21 年度では，JAEA-TDB の整備も行われており，今後，これまで取得してきた溶解度データの信頼性向上のた

め，JAEA-TDB を用いた計算値との比較などを実施していく必要がある。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，TRU-2 以降，各研究機関との調整により決定した全体基本計画（資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構，2009）に基づき，JAEA 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ュームセメント（以下，HFSC という）に関する研究開発を担当し，多様な地下水成分及び廃棄体からの溶出成分との化学的相互作用と，これに伴う物質輸送特性の変化について検討してきた。以上の背景のもと，本年度は，以下の 4 項目について検討を行った。

a．OPC 系材料の海水系地下水影響に関する検討
b．HFSC 系材料の水和反応に関する検討
c．HFSC 系材料の降水系地下水影響に関する検討
d．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) OPC 系材料の海水系地下水影響に関する検討

これまで，OPC 系材料への海水系地下水の影響に関する検討では，海水系地下水環境下における OPC 系材料の化学的変質及びそれに伴う物質輸送特性の変化を評価する目的で，人工海水によるバッチ式浸漬試験や通水実験を実施してきた（亀井ほか，2008）。その結果，OPC 水和物と人工海水中の Mg が反応して，低結晶性のケイ酸マグネシウム化合物（以下，M-S-H ゲルと称す）やブルーサイトが生成することを確認した。これまでの検討では，セメント硬化体中に生成した M-S-H ゲルは，Mg/Si mol 比が 1.5 近傍であることなどを確認しているが，その一方，長期的な変質挙動については未知な部分も多く，今後セメント系材料の変質評価モデルの信頼性を向上させるためには，この M-S-H ゲルの変質現象を理解しておくことが望まれる。そこで，今後 M-S-H ゲルの浸漬実験による化学的挙動評価を実施していくことを見据え，本年度は，表 3.2.2-1 に示す 2 種類の方法により，浸漬実験に使用する M-S-H ゲルの合成を試みるとともに，得られた M-S-H ゲルの基本特性を調査することとした。

浸漬法は，あらかじめ合成した C-S-H を塩化マグネシウム溶液に浸漬させ，Ca と Mg の置換反応によって M-S-H ゲルを合成する方法であり，実際の OPC 硬化体中の C-S-H と人工海水との反応に近い合成方法であると考えられる。したがって，OPC 硬化体と人工海水との反応で生成する M-S-H ゲルと構造的に類似するものを合成できることが期待できる。しかし一方で，合成に長い時間を要することや，合成した M-S-H ゲルの Mg/Si 比が C-S-H の Ca/Si 比に左右されて制限を受ける可能性も考えられる。

混合法は，Na_2SiO_3 水溶液と $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 水溶液を混合することによって合成する方法であり，Mg 源と Si 源の混合割合を自由に変えることができるため，多様な Mg/Si 比の M-S-H ゲルを合成できる可能性が期待できる。また，水溶液を媒体とした合成方法であることから，浸漬法に比べて M-S-H ゲルを短時間で合成できる可能性が期待できる。しかし一方で，水溶液を媒体とした短時間での合成のため，人工海水とセメント硬化体との反応で生成する M-S-H ゲルとは構造などが異なる可能性も考えられる。

浸漬法で合成した試料の X 線回折図を図 3.2.2-1 に，化学組成の分析結果を表 3.2.2-2 に示す。また，浸漬溶液の化学成分の分析結果を表 3.2.2-3 に示す。浸漬法で合成した試料には，M-S-H ゲルによると見られる 2θ =25°及び 35°付近のハロー加えて，ブルーサイトのピークが確認された。別途，熱重量-示差熱分析によりブルーサイトの含有量を定量した結果，7.6 wt%であることが確

認された。本結果に基づいて，ブルーサイト以外の Mg はすべて M-S-H ゲルに由来ものと仮定して，ブルーサイトを構成している分の Mg を全 Mg 量から減じ，浸漬法で合成した M-S-H ゲルの Mg/Si 比を求めた。その結果 M-S-H ゲルの Mg/Si は，1.36 と算定された。

表 3.2.2-2 の結果では，浸漬後の試料 1g 当たりには Mg が 9.36×10^{-3} mol 含まれているが，これは表 3.2.2-3 に示す浸漬溶液中に溶出した Ca 量（9.73×10^{-3} mol）と近い値である。したがって，浸漬法の試料では，人工海水を HFSC 硬化体に通水したケース（例えば，本報 3.2.2(4)項）などと同様に，浸漬溶液中の Mg イオンが C-S-H 及びポルトランダイトの Ca イオンと置換して，M-S-H ゲル及びブルーサイトを生成したものと推定される。

表 3.2.2-1　M-S-H ゲルの合成方法

方法名	合成方法
浸漬法	C-S-H ゲル（Ca/Si mol 比=1.6)とポルトランダイトの混合物（2004 年度合成）*1 を塩化マグネシウム水溶液（0.6 mol/dm^3）に液固比 500 の条件で浸漬。50 ℃の恒温槽中に 6 ヶ月および 12 ヶ月静置した。静置中，溶液を均一に保つため，1 回/月の頻度で浸漬容器を手で振とうした。
混合法*2	0℃に冷却した Na_2SiO_3 水溶液(1 mol/dm^3)をポリエチレン製容器に入れ，氷水中で撹拌しながら，Mg/Si mol 比が 0.6，0.8，1.0，1.2，1.4，1.5 となるように，$Mg(NO_3)_2\cdot6H_2O$ 水溶液(1 mol/dm^3)を少量ずつ添加した。その後容器を密閉し，20℃の環境下で撹拌しながら 28 日間反応させて合成した。

*1：水酸化カルシウム（関東化学㈱ 特級）とフュームドシリカ AEROSIL 200V（日本エアロジル社）を Ca/Si 比が 1.6 となるように混合し，これを液固比 30 の条件でイオン交換水に浸漬。80℃で 12 時間撹拌して合成した。合成混合物中のポルトランダイトの含有率は 6.5 wt%であった。

*2：既往の文献（Brew et al., 2005)の合成方法を参考とした。

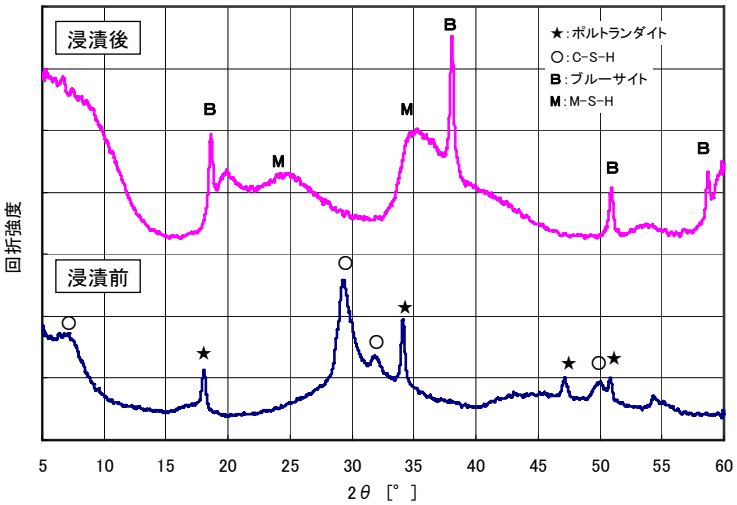


図 3.2.2-1　塩化マグネシウム溶液を用いた浸漬法で合成した試料の X 線回折図

表 3.2.2-2　塩化マグネシウム溶液を用いた浸漬法で合成した試料の化学組成

試料	化学組成 (上段：wt%，　下段（ ）内：　試料 1g 当たりの mol 量)					
	ig.loss	CaO	MgO	SiO_2	Na_2O	Cl
浸漬前	—	48.72 (8.68×10^{-3})	—	32.60 (5.43×10^{-3})	—	—
浸漬後	26.02	0.71 (1.27×10^{-4})	37.74 (9.36×10^{-3})	34.96 (5.82×10^{-3})	0.01 (1.61×10^{-6})	0.54 (1.52×10^{-4})

表 3.2.2-3　塩化マグネシウム溶液を用いた浸漬法における浸漬溶液の化学成分分析結果

溶液名	固相試料 1g 当たりの浸漬溶液中の元素量　(mol)		
	Ca	Mg	Cl
浸漬前	0.00	1.66×10^{-2}	3.32×10^{-2}
浸漬後	9.73×10^{-3}	7.59×10^{-3}	3.32×10^{-2}

混合法で合成した試料の X 線回折図を図 3.2.2-2 に示す。X 線回折の測定結果では，原料の Mg/Si 比に関わらず，合成した試料中には M-S-H ゲルが単独で生成していることが確認された。混合法で合成した試料の化学組成の分析結果を表 3.2.2-4 に示す。生成した M-S-H ゲルの Mg/Si 比は，原料の Mg/Si 比と比較するとその変化の幅は小さいものとなっており，0.84 から 1.07 の範囲で合成されていることが示された。

以上の検討より，混合法で合成した M-S-H ゲルの Mg/Si 比は 0.84～1.07 であり，実際のセメント硬化体中で生成した M-S-H ゲルの Mg/Si 比 1.5 と比較して一定の相違が認められた。一方，浸漬法で合成した M-S-H ゲルには，ブルーサイトが混在することが確認された。今後，M-S-H ゲルの化学的特性を評価していくにあたっては，外乱要因のない純粋な M-S-H ゲルを用いる方が好ましいものと考えられ，M-S-H ゲルを単独で生成可能な混合法を採用するのが適切なものと判断された。

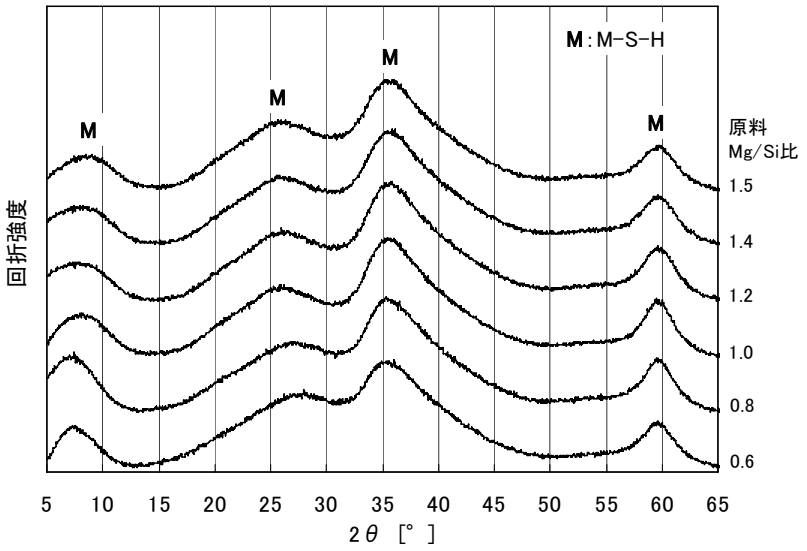


図 3.2.2-2　混合法で合成した試料の X 線回折図

表 3.2.2-4　混合法で合成した試料の化学組成分析結果

原料の Mg/Si モル比	化学組成 (wt%)					生成物の Mg/Si モル比
	ig.loss	MgO	SiO_2	Na_2O	Total	
0.6	23.87	26.47	47.11	2.72	100.17	0.84
0.8	23.96	28.92	45.72	2.02	100.62	0.94
1.0	31.69	29.18	40.21	0.04	101.12	1.08
1.2	30.30	29.17	40.81	0.02	100.30	1.07
1.4	26.17	30.82	43.10	0.11	100.20	1.07
1.5	25.92	30.96	43.36	＜0.01	100.24	1.06

(2) HFSC 系材料の水和反応に関する検討

処分環境の低アルカリ性を実現するために，HFSC には多量のポゾラン材料が配合されている。特に，このポゾラン材料のひとつであるフライアッシュは，OPC の水和反応に比べて非常に遅く，配合量の 10 %程度が反応すると，反応が停滞することが確認されている（亀井ほか，2007）。このため長期にわたり，アルカリ性環境下に未反応フライアッシュが存在することとなる。そこで，フライアッシュのアルカリ性環境下における反応挙動を調査するため，粉砕することで反応性を高めたフライアッシュをアルカリ性水溶液に浸漬する実験を実施した。

フライアッシュ（中部電力（株） 碧南火力発電所産， BET 比表面積：1.29 m^2/g）は，ディスク型振動ミル（川崎重工社製 T-100）を用いて 2 分間粉砕した。表 3.2.2-5 に粉砕後のフライアッシュの化学組成及び BET 比表面積を示す。この粉砕したフライアッシュを pH13.5 に調整した水酸化リチウム水溶液（以下，アルカリ性溶液）に液固比 100 の条件で浸漬し，その後同一の液固比で 1，3，7，14，28，56，84，112 日目に液交換を行い，フライアッシュの反応を進行させた。

表 3.2.2-5　試験に用いた粉砕後のフライアッシュの化学組成と BET 比表面積

化学組成 （wt%）										BET比表面積
ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	(m^2/g)
1.74	57.63	28.42	3.97	2.75	0.86	0.25	0.79	0.97	2.16	2.06

図 3.2.2-3 に X 線回折のピーク面積から求めたフライアッシュの鉱物定量結果を示す。X 線回折による分析では，採取した固相試料を対象に定量を行っていることから，実際に得られる定量結果は固相鉱物の合計量が 100 %となるものであり，溶解による減少分は加味されていない結果である。そこで，図 3.2.2-3 では鉱物の溶解分を含めた鉱物量として表記するため，実際に得られた定量結果に対し，後述の表 3.2.2-7 で得られた化学成分の Total 量を乗じることにより，溶解による減少分を加味した鉱物量として表記した。

ガラス相は，浸漬日数の経過に従って含有量が直線的に低下しており，アルカリ性溶液との反応により溶解が進行していることがわかる。一方，結晶鉱物であるクオーツ，ムライトは，浸漬開始後から含有量に変化は認められず，アルカリ性溶液による溶解はほとんど起こっていない。

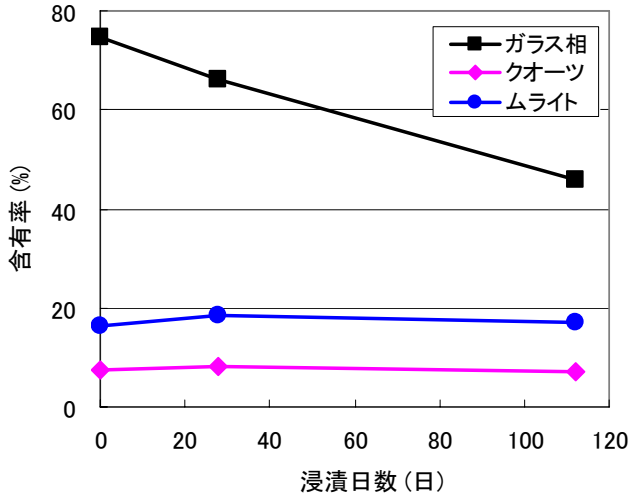


図 3.2.2-3　アルカリ性溶液への浸漬によるフライアッシュの鉱物量の変化

表 3.2.2-6 にアルカリ性溶液浸漬前後のフライアッシュの化学組成及び BET 比表面積の分析結果を示す。また，既往の報告（亀井ほか，2010）と同様の原理で，ほとんど溶解が起こっていないと想定される TiO_2 を基準に表 3.2.2-6 の結果を規格化し，溶解による化学成分の減少を加味した場合の化学組成を表 3.2.2-7 に示す。化学成分のうち SiO_2，Al_2O_3，Na_2O，K_2O，SO_3 については，浸漬日数の経過に従って減少する傾向が認められ，フライアッシュ中のこれら成分はアルカリ性溶液との反応により溶解することが示された。一方で，現状ではその原因を特定するには至っていないものの，Fe_2O_3，MgO については，浸漬前後で含有量に大きな変化は認められず，フライアッシュ中に残存することが示された。

表 3.2.2-6　アルカリ性溶液浸漬前後のフライアッシュの化学組成及び BET 比表面積の分析結果

液固比	化学組成 (wt%)										BET 比表面積 (m^2/g)
	ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	
浸漬前	1.74	57.63	28.42	3.97	2.75	0.86	0.25	0.79	0.97	2.06	2.06
浸漬 28d	2.16	57.94	27.88	4.15	2.47	0.92	0.01	0.71	0.90	2.16	4.82
浸漬 112d	4.48	53.42	27.44	5.12	3.11	1.15	0	0.52	0.66	2.17	23.03

表 3.2.2-7　アルカリ性溶液への浸漬によるフライアッシュの化学組成変化（TiO_2 で規格化）

液固比	化学組成 (wt%)									Total
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	
浸漬前	58.99	29.09	4.06	2.81	0.88	0.26	0.81	0.99	2.11	100.0
浸漬 28d	56.56	27.22	4.05	2.41	0.90	0.01	0.69	0.88	2.11	94.83
浸漬 112d	41.56	21.35	3.98	2.42	0.89	0.00	0.40	0.51	2.11	73.22

浸漬溶液（アルカリ性溶液）の pH 及び Si，Al 濃度の経時変化を図 3.2.2-4 に示す。Al 濃度，Si 濃度は，浸漬日数 60 日～80 日前後にかけて高くなり，その後は低下した。なお，112 日間浸漬した後の固相について XRD による鉱物の分析を行った限りでは，二次鉱物の生成は検出されていなかった。浸漬溶液中の Si 濃度と Al 濃度の関係を図 3.2.2-5 に示す。また，本図中には，図 3.2.2-3 で得られた鉱物の定量結果においてガラス相のみが溶解していたことを踏まえ，参考としてガラス相の Si と Al の量比を点線で示した。ガラス相の化学組成については，フライアッシュはガラス相，クオーツ，ムライトのみから構成されているもの（図 3.2.2-3 参照）と仮定し，フライアッシュの化学組成からクオーツ（SiO_2），ムライト（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）を構成している分の SiO_2，Al_2O_3 を差し引くことで算出した。浸漬日数に関わらず，浸漬溶液中の Si 濃度と Al 濃度はおおむね比例的な関係にあることが確認され，フライアッシュ中のこれら成分は一定の比率を保持したまま溶液中へ溶解していることがわかる。また，実験的に得られた液相中の Si 濃度と Al 濃度の比は，点線で示すフライアッシュ中ガラス相の Si と Al の量比と近いことがわかる。本結果は，図 3.2.2-3 の固相の分析結果から得られた，ガラス相のみが反応しているといった知見を支持しているとともに，ガラス相の主要成分である SiO_2 と Al_2O_3 は，アルカリ性溶液との反応により調和的に溶解することを示している。

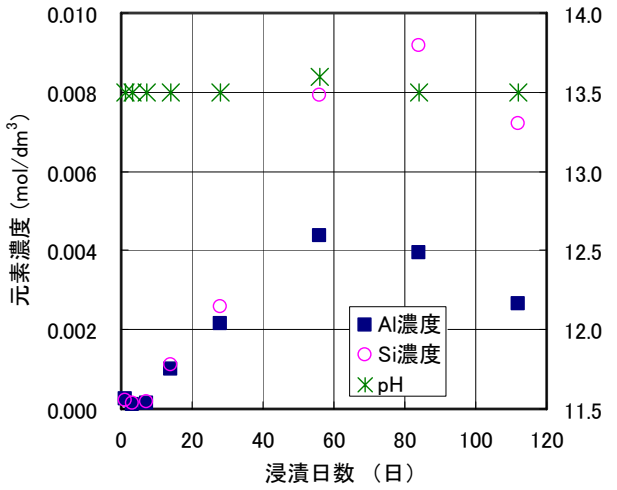


図 3.2.2-4　浸漬溶液(アルカリ性溶液)の pH 及び Si，Al 濃度

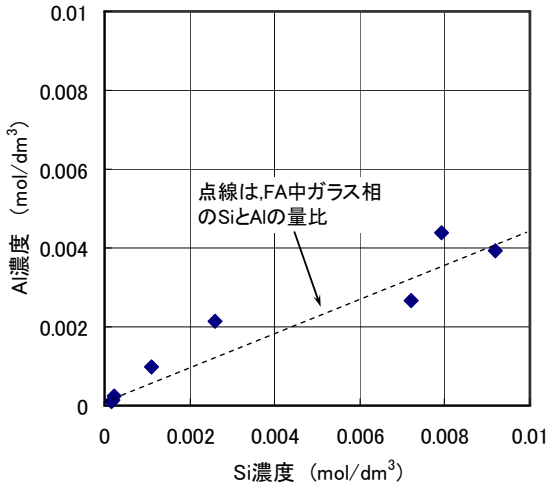


図 3.2.2-5　浸漬溶液（アルカリ性溶液）の Si 濃度と Al 濃度の関係

(3) HFSC 系材料の降水系地下水影響に関する検討

降水系地下水環境下における HFSC 系材料の化学的変質及びそれに伴う物質輸送特性変化を観察する目的で，イオン交換水を用いた HFSC424 硬化体（OPC：シリカフューム：フライアッシュ重量比＝4：2：4）の通水実験を実施した。実験には，通水を容易に行えるようにするため，水/結合材重量比（以下，水結合材比）を 1.2 と高い条件で作製した硬化体を用いた。通水実験装置には，既往の報告（亀井ほか，2008）に示す装置を用いた。通水実験は，昨年度，積算液固比 360 まで実施しており，本年度はこれを継続し積算液固比 360～500 の範囲について実施した。通水実験では，通水中における硬化体の透水係数ならびに通水液の pH 及び元素濃度を測定するとともに，通水後の積算液固比 500 において硬化体の分析を行った。硬化体の分析は，硬化体を通水上流部から 1/3（約 14 mm）の位置で二つに切断し，上流部と下流部（上部，下部と称す）のそれぞれについて行った。

図 3.2.2-6 にイオン交換水を用いた HFSC の通水実験における pH 及び透水係数の変化を示す。

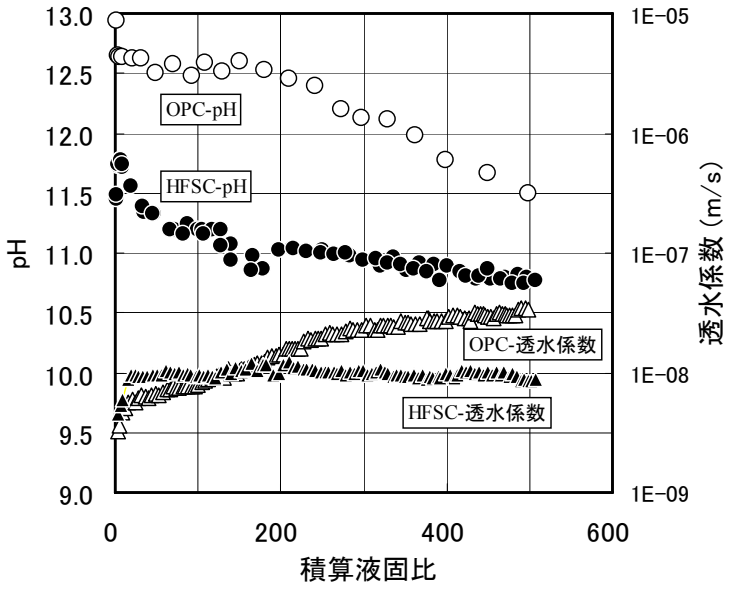


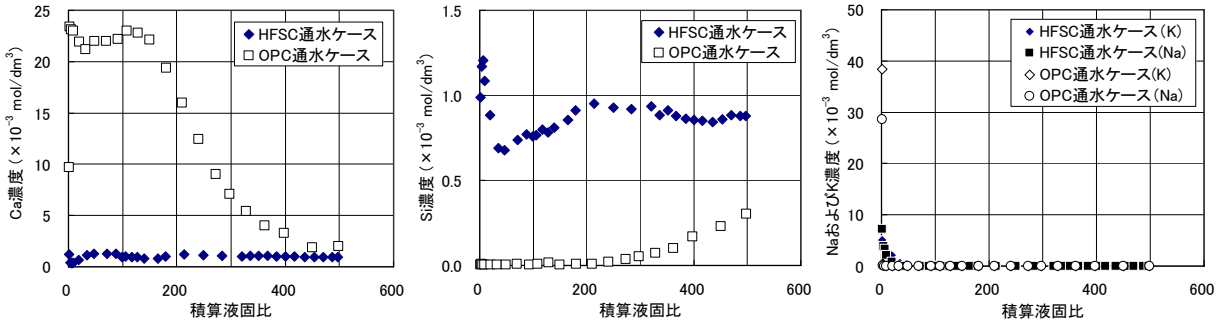
図 3.2.2-6　イオン交換水を用いた HFSC 硬化体の通水実験における pH 及び透水係数の変化

本図中には比較のため，OPC 硬化体にイオン交換水を通水したケースの結果（武井ほか，2003）についても併記した。pH の変化をみると，OPC 硬化体では，積算液固比が 150 まではポルトランダイトの溶解平衡時の pH に相当する 12.6 近傍で一定となり，それ以上の積算液固比では pH は低下した。一方，HFSC 硬化体の pH は，通水初期に 11.8 まで上昇し，その後積算液固比 150 にかけて 10.8 程度まで低下した後，それ以上の積算液固比ではほぼ一定となった。

透水係数については，OPC 硬化体では積算液固比の増加に従い増大する傾向が認められたが，HFSC 硬化体では，積算液固比 50 までの通水初期に 1.0×10^{-8} m/s 程度まで増大した後，それ以上の積算液固比ではほぼ一定の値を示した。

通水液の各元素濃度の変化を図 3.2.2-7 に示す。本図中には，OPC 硬化体を用いたイオン交換水の通水実験で得られた結果についても併せて記載した。また，図 3.2.2-8 に通水前後の HFSC 硬化体の X 線回折図を示す。

OPC 硬化体にイオン交換水を通水したケースでは，図 3.2.2-7(c)に示されるように，アルカリ成分（Na 及び K）が通水開始後速やかに通水溶液中に溶解する Region I の状態を示す。その後積算液固比が 150 付近までは，図(a)に示されるように，通水液中の Ca 濃度がポルトランダイトの飽和溶解度に依存する Region Ⅱ の状態となる。そして積算液固比が 150 以降は，ポルトランダイトが消失するため，C-S-H ゲルの非調和溶解反応が始まり，図(b)に示されるように，積算液固比の



(a) Ca 濃度　　(b) Si 濃度　　(c) Na 及び K 濃度

図 3.2.2-7　イオン交換水を用いた HFSC 硬化体の通水実験における通水液の各元素濃度の変化

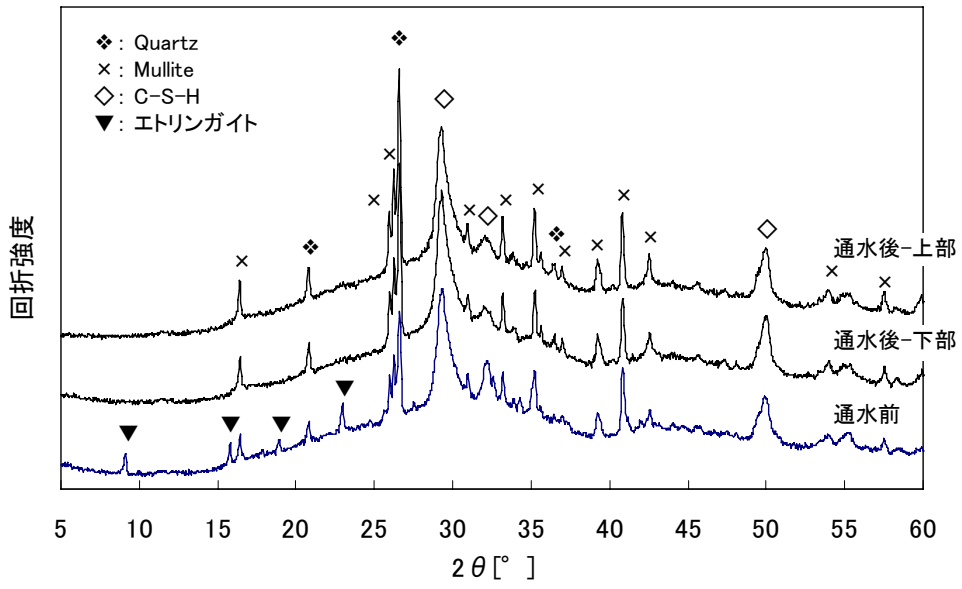


図 3.2.2-8　イオン交換水通水前後の HFSC 硬化体の X 線回折図（通水後試料の積算液固比は 500）

増加とともにSi濃度が増加する。これに対し，HFSC硬化体では，OPC硬化体と比較して，通水開始直後におけるNa，Kの溶出量は小さいが，長く続く挙動を示した。HFSC硬化体における通水液のCa濃度は，積算液固比の増加によらず1.2×10^{-3} mol/dm^{3}程度でほぼ一定の値を示し，ポルトランダイトの飽和溶解度から想定されるCa濃度に比べ低い値で推移した。これは，図3.2.2-8に示されるようにHFSC硬化体にはポルトランダイトが含有されないことから，通水液中のCa濃度がポルトランダイトの飽和溶解度に依存するいわゆるRegion IIの状態が存在しないことに因ると考えることができる。Si濃度は，積算液固比の増加によらず$0.7\sim1.2\times10^{-3}$ mol/dm^{3}の範囲で推移し，OPC硬化体と比較して高くなった。これは，HFSC硬化体にはポルトランダイトが存在しないため，通水後の早い段階からRegionⅢの状態であるC-S-Hの非調和溶解反応が起こり，その結果OPC硬化体と比較してSi濃度が高くなったものと考えられる。

表3.2.2-8にイオン交換水通水前後のHFSC硬化体の化学組成分析結果を示す。また表3.2.2-8に示す化学組成に対し，Fe_2O_3量で規格化（亀井ほか，2010）することにより，溶解による減少分を考慮したHFSC硬化体の化学組成を表3.2.2-9に示す。硬化体中のCaO，SiO_2，MgO，SO_3については，試料上部のほうが試料下部に比べて通水前からの減少が大きく，溶脱がより進行している結果を示した。なお，X線回折（図3.2.2-8参照）や走査型電子顕微鏡による観察では，試料上部と下部を構成する鉱物に差はみられていなかった。

図3.2.2-9にイオン交換水通水前後の硬化体の空隙径分布を示す。また本図中には，硬化体の空隙率及びかさ密度についても併せて記載した。下部試料のかさ密度及び空隙径分布は，通水前の試料からほとんど変化が見られていなかった。一方，上部試料では通水前の試料と比較して特に0.01 μmから0.5 μmの範囲の空隙において容積の増加が認められ，空隙率も64.2 %から68.6 %に増大した。また，かさ密度の減少も確認され，試料上部では溶脱が進行していることが示された。

表3.2.2-8　イオン交換水通水前後のHFSC硬化体の化学組成分析結果

液固比		化学組成 (wt%)									Total
		ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	
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
通水後試料*	上部	18.98	43.88	12.98	2.51	18.92	1.20	0.45	0.14	0.24	99.30
	下部	20.09	42.40	10.85	2.11	21.85	1.03	0.72	0.16	0.21	99.42

*：積算液固比＝500

表3.2.2-9　Fe_2O_3で規格化したイオン交換水通水前後のHFSC硬化体の化学組成

液固比		化学組成 (wt%)									Total
		ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	
通水前試料		－	53.31	13.17	2.48	27.74	1.26	0.94	0.31	0.79	100.0
通水後試料*	上部	－	43.30	12.80	2.48	18.67	1.18	0.44	0.14	0.23	79.24
	下部	－	49.85	12.76	2.48	25.69	1.22	0.84	0.19	0.24	93.27

*：積算液固比＝500

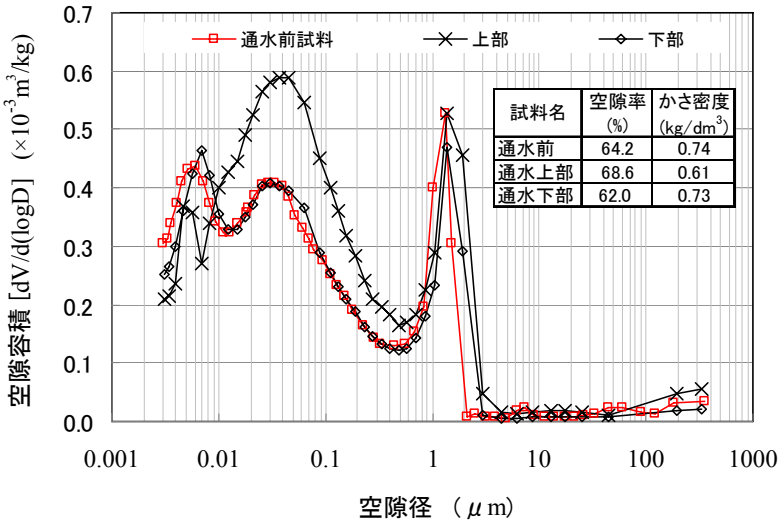


図 3.2.2-9　イオン交換水通水前後の HFSC 硬化体の空隙径分布

（通水後試料の積算液固比は 500）

(4) HFSC 系材料の海水系地下水影響に関する検討

海水系地下水環境下における HFSC 系材料の化学的変質及びそれに伴う物質輸送特性変化を観察する目的で，昨年度は人工海水（八洲薬品（株）製アクアマリン：金属腐食用）を用いた HFSC424 硬化体（水結合材比＝1.2）の通水実験を積算液固比 90 まで実施した。そこで本年度は，さらに変質が進んだケースの硬化体の化学組成変化及び物質輸送特性変化に関するデータを取得するため，積算液固比 90 から 180 までの人工海水による通水実験を実施した。通水実験では，通水中における硬化体の透水係数及び通水液の元素濃度を測定するとともに，通水後の積算液固比 180 において硬化体の分析を行った。硬化体の分析は，イオン交換水を用いた通水試験と同様に，硬化体を通水上流部から 1/3（約 14 mm）の位置で二つに切断し，試料の上部と下部のそれぞれについて行った。

図 3.2.2-10 に人工海水を用いた HFSC 硬化体の通水実験における通水液の pH 及び硬化体透水係数の変化を示す。また比較として，本図中には OPC 硬化体に人工海水を通水したケースの結果（武井ほか，2003）についても併記した。HFSC 硬化体における通水液の pH は，積算液固比 0 から 60 にかけて低下し，その後積算液固比 60 以上では人工海水とほぼ同じ pH である 8～9 で一定となった。また，OPC 硬化体の透水係数は，通水開始直後から積算液固比の増加に従って大きく低下したのに対し，HFSC 硬化体では積算液固比が増加しても 5×10^{-9} m/s 程度で一定となり，通水による透水係数の変化はほとんど認められなかった。

積算液固比 60 および 180 まで通水した HFSC 硬化体の EPMA によるマッピング分析結果として，CaO/SiO_2 mol 比，MgO/SiO_2 mol 比の分布を図 3.2.2-11 に示す。図の左に示す赤枠は，通水前の硬化体断面を観察したものである。また，積算液固比 60 については昨年度取得した結果であるが，比較のため併記した。積算液固比 60 の時点では通水方向下流側の端部に未変質部分が存在していたが，積算液固比 180 に到達するまでに，未変質部分の Ca が通水液から供給された Mg と置換し，CaO/SiO_2 比及び MgO/SiO_2 比は硬化体全体にわたって一様な分布になっていることが観察された。また，別途測定した他の成分についても同様に均一な分布となっていることが観察されており，積算液固比 180 までの間に，硬化体全体にわたって変質が進行したことが示された。

人工海水を積算液固比 60 及び 180 まで通水した HFSC 硬化体の X 線回折による鉱物同定結果を通水前の結果と併せて表 3.2.2-10 に示す。人工海水を通水すると，通水前の試料に見られた

C-S-H 及びエトリンガイトのピークが消失する一方で，カルサイトと M-S-H ゲルの生成が認められた。M-S-H ゲルについては，3.2.2(1)項での検討のごとく，主に C-S-H の Ca が人工海水から供給された Mg と置換されたことによって生成したものと考えられる。なお，通水前後においてブルーサイトは認められていなかった。人工海水を積算液固比 180 まで通水した試料の構成鉱物は，積算液固比 60 まで通水した試料と同一であり，積算液固比 60 以上において鉱物種に変化は認められなかった。

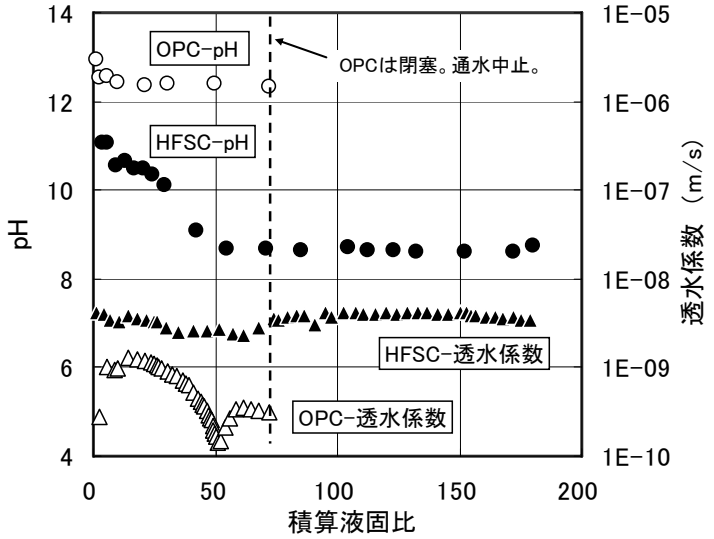
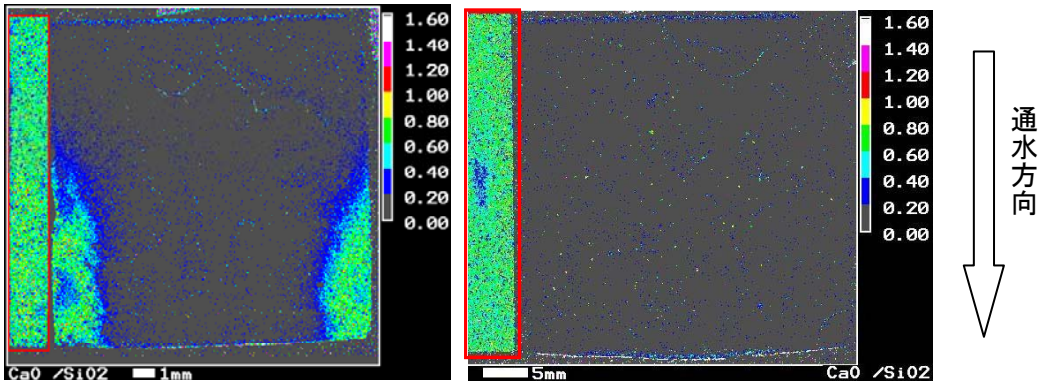
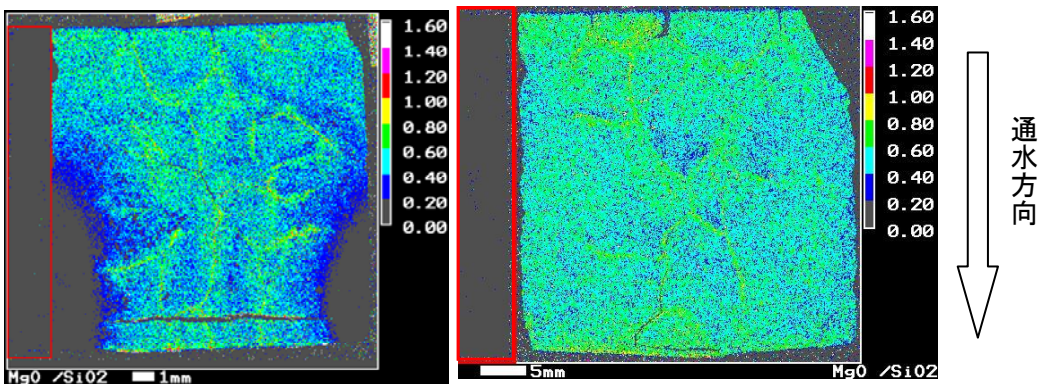


図 3.2.2-10　人工海水を用いた HFSC 硬化体の通水実験における pH 及び透水係数の変化



(a) CaO/SiO_2 分布（左：積算液固比 60，　右：積算液固比 180）



(b) MgO/SiO_2 分布（左：積算液固比 60，　右：積算液固比 180）

図 3.2.2-11　人工海水を通水した HFSC 硬化体の EPMA によるマッピング分析結果

表 3.2.2-10　人工海水を積算液固比 60 及び 180 まで通水した HFSC 硬化体の X 線回折による鉱物同定結果

試料		C-S-H	ｴﾄﾘﾝｶﾞｲﾄ	クオーツ	ムライト	カルサイト	M-S-H ゲル
通水前		○	○	○	○	×	×
積算液固比：60	上部	×	×	○	○	○	○
	下部	×	×	○	○	○	○
積算液固比：180	上部	×	×	○	○	○	○
	下部	×	×	○	○	○	○

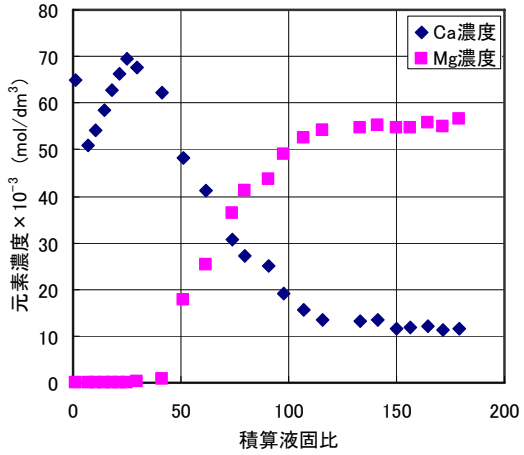
○：同定された鉱物，　×：同定されなかった鉱物

通水液（人工海水）の各元素濃度の変化を図 3.2.2-12 に示す。Ca 濃度は，通水開始から積算液固比 25 にかけて一旦上昇した後，積算液固比 120 にかけて減少した。その後，積算液固比 120 以上では，人工海水とほぼ同じ濃度である 11 mol/dm^3 で一定となった。また Mg 濃度は，Ca 濃度の変化とは逆に積算液固比 40 から 120 にかけて増大した後，それ以上の液固比では人工海水の Mg 濃度とほぼ同じ 54 mol/dm^3 で一定となった。積算液固比 25 から 120 までの Ca 濃度の低下は約 58 mol/dm^3，Mg 濃度の増大は約 55 mol/dm^3 であり，両者はほぼ同程度の増減を示した。これは，積算液固比 120 にかけて，主に，HFSC 硬化体中の Ca が人工海水から供給された Mg に置換される反応が起こっているためと考えられる。本結果は，C-S-H の Ca が人工海水からの Mg と置換し M-S-H ゲルを生成したとの固相の変化（表 3.2.2-10）と合致するものである。

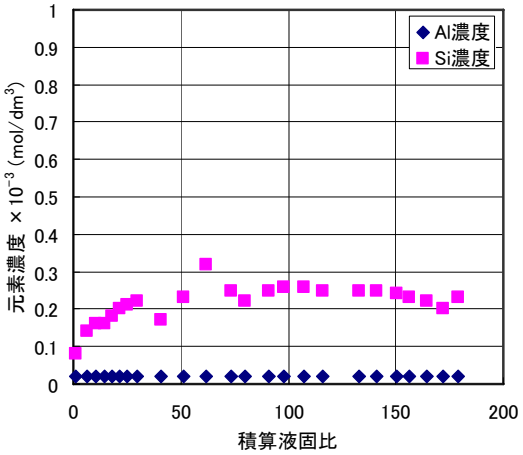
その他の元素は，おおむね積算液固比 60 までは濃度の変化がみられたものの，本年度データを取得した積算液固比 60 以上ではほとんど変化が認められず一定の値で推移した。これは，固相の分析結果でも示されたように，積算液固比 60 以上では，硬化体全体にわたって変質が進行しており，HFSC 硬化体と人工海水との反応が概ね終了，または緩慢になったためと考えられる。

通水前及び人工海水を積算液固比 180 まで通水した後の HFSC 硬化体の空隙径分布を図 3.2.2-13 に示す。通水後の空隙径分布は，試料の上部と下部においてほぼ同様の結果を示し，硬化体全体にわたって一様な分布となっていることが確認された。通水前後の空隙径分布を比較すると，通水前に見られた 1～2 μm の空隙は，通水後には 2 μm 以上の空隙へとシフトしているように見受けられる。また，0.05～0.3 μm の空隙が通水前に比べて通水後には減少した。空隙率は，通水前には 62.0 %であったが，通水後には試料上部及び下部のそれぞれにおいて 56.5 %，57.5 %へと低下した。空隙径分布の測定結果では，通水後に一定の変化が見られたが，前述の透水係数（図 3.2.2-10）には顕著な変化は認められておらず，本検討の範囲では空隙径分布と透水係数との間に明確な関係は見出されなかった。

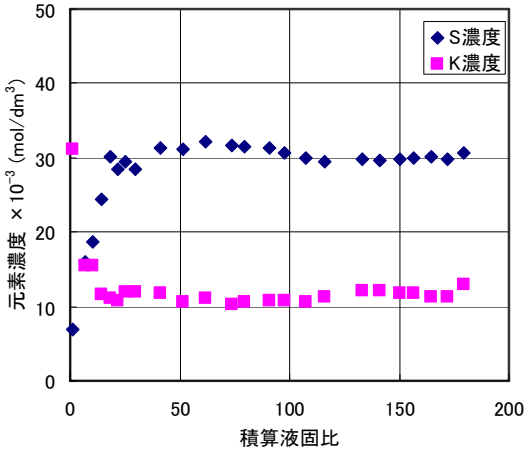
以上の検討では，人工海水の通水により，積算液固比 180 までの間に硬化体全体にわたって変質が進行したことが示された。ただし前述したように，HFSC 硬化体内部には未反応のポゾラン材料が残存していることから，通水を継続することで，その後も緩やかに水和反応と変質現象が進行する可能性も考えられる。今後 HFSC 硬化体の長期的な変質評価を進めていくためには，これら水和反応と変質現象を更に明らかにしていくような取り組みが必要と考えている。



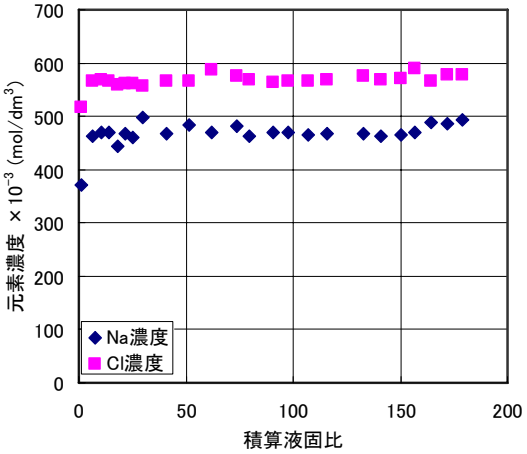
(a) Ca 濃度及び Mg 濃度



(b) Al 濃度及び Si 濃度



(c) S 濃度及び K 濃度



(d) Na 濃度及び Cl 濃度

図 3.2.2-12　人工海水を用いた HFSC 硬化体の通水実験における通水液の各元素濃度の変化

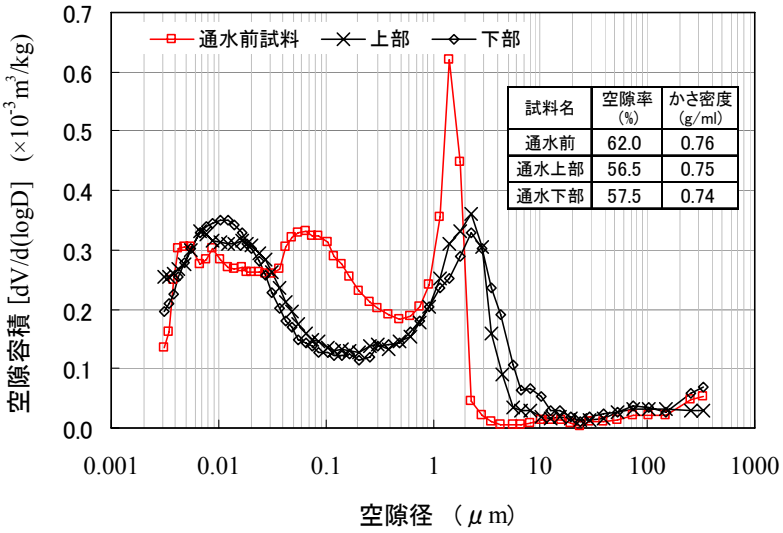


図 3.2.2-13　人工海水通水前後の HFSC 硬化体の空隙径分布
（通水後試料の積算液固比は 180）

3.2.3 研究成果のまとめ

(1) OPC 系材料の海水系地下水影響に関する検討

OPC 系材料の海水系地下水環境下での変質評価モデルの信頼性を向上させるためには, OPC と人工海水の反応で生成する M-S-H ゲルの化学的挙動に関する情報が必要となる可能性がある。そこで，今後 M-S-H ゲルの浸漬実験による変質評価を検討していくにあたり，その予備的調査として M-S-H ゲルの合成方法について検討を行った。その結果，ケイ酸ナトリウムと硝酸マグネシウムの水溶液を混合する「混合法」では，実際のセメント硬化体中で生成した M-S-H ゲルと比較して Mg/Si 比に一定の相違が認められたが，M-S-H ゲルを単独で合成できることが確認された。一方，C-S-H（混在物としてポルトランダイトを含有）を塩化マグネシウム水溶液に浸漬して合成する「浸漬法」では, M-S-H ゲルに加えてブルーサイトが混在することが確認された。今後, M-S-H ゲルの化学的特性を評価していくにあたっては, 外乱要因のない純粋な M-S-H ゲルを用いる方が好ましいものと考え，M-S-H ゲルを単独で生成可能な「混合法」を採用することとした。

(2) HFSC 系材料の水和反応に関する検討

未反応フライアッシュのアルカリ環境下における溶解挙動を調査するため，粉砕することで反応性を高めたフライアッシュを水酸化リチウムで調製したアルカリ性溶液に浸漬する実験を実施し，その反応性を検討した。その結果，今回浸漬を実施した 112 日までの期間では，フライアッシュの結晶鉱物相（クオーツ及びムライト）はほとんど溶解せず，主にガラス相のみが溶解していることが確認された。また，浸漬溶液中の Si 濃度と Al 濃度の比率は，フライアッシュ中に含まれるガラス相の Si と Al の量比と同様であった。本結果より，アルカリ性溶液の作用により，ガラス相の主要構成元素である Si と Al は，調和的に溶解が進行していることが示唆された。

(3) HFSC 系材料の降水系地下水影響に関する検討

降水系地下水環境下における HFSC 系材料の化学的変質及びそれに伴う物質輸送特性変化を観察する目的で，昨年度から引き続き，本年度は積算液固比 360～500 の範囲について，イオン交換水を用いた HFSC 硬化体の通水実験を行った。その結果，積算液固比の増大に関わらず，硬化体の透水係数に変化はみられないこと，通水液の pH は積算液固比の増大に従い低下することが示された。通水液の Ca 濃度及び Si 濃度の変化をみると，通水後の早い段階から，Ca 濃度はポルトランダイトの飽和溶解度（RegionⅡ）から想定される濃度に比べて低い値で推移した。また，Si 濃度は OPC 硬化体の RegionⅡにおける濃度と比較して高い値で推移した。本結果より，HFSC 硬化体ではポルトランダイトが存在しないため，通水後の早い段階から，C-S-H の非調和溶解反応（RegionⅢに相当する状態）が起こっているものと推察された。また，化学組成ならびに空隙径分布の分析結果から，通水した硬化体の上流部では，下流部よりも溶脱現象が進行していることが示された。

(4) HFSC 系材料の海水系地下水影響に関する検討

海水系地下水環境下における HFSC 系材料の化学的変質及びそれに伴う物質輸送特性変化を観察する目的で，昨年度から引き続き，本年度は積算液固比 90～180 の範囲について，人工海水を用いた HFSC 硬化体の通水実験を行った。その結果，積算液固比 100 以上では，硬化体の透水係数や通水液中の元素濃度はほぼ一定の値で推移した。また EPMA による硬化体の分析結果でも，積算液固比 60 の時点で見られた未変質部分が完全に消失したことが確認され，積算液固比 180 までに硬化体全体にわたって変質が進行したことが示された。

一方，本節(2)項で述べたように，HFSC 硬化体には未反応のポゾラン材料が残存していること

から，通水を継続することで，この未反応ポゾランがゆるやかに水和反応と変質現象を生じる可能性も考えられる。今後，HFSC 硬化体の長期的な変質評価を進めていくためには，これら水和反応と変質現象さらに明らかにしていくような取り組みが必要と考えられた。

3.2.4 今後の方向性

HFSC 系材料の化学的な変質を評価可能なものとするため，これまで実施した HFSC のバッチ式浸漬試験（亀井ほか，2010）のトレース解析を行うとともに，実験結果と解析結果を比較対照することにより，HFSC の化学変質モデルを構築していく。

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に作用し，それぞれ化学的に変化するものと考えられる。この化学的な変化は，緩衝材の可塑性や透水性などの物理特性や物質輸送特性に影響する。したがって，ベントナイトとセメント系材料からなる人工バリアシステム（以下，B-C システムとする）に対して，これら現象とその影響の伝播を考慮した長期挙動評価を行い，緩衝材の長期変質挙動についての情報を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，化学的変化の経路及び反応速度，並びに化学的変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，長期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，2009）では緩衝材の長期挙動評価に対する課題のうち，JAEA 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を分担することとなっている。

以上のような本課題の特徴と分担を踏まえ，平成 18 年度に研究計画を策定し，これに基づき①B-C システムで重要となる速度論的・熱力学的な基礎データ取得，②地球化学・物質輸送モデルの構築，評価シナリオの開発，④モデル・シナリオ開発における長期天然事例との整合性の確認，を研究項目とし取り組んでいる（亀井ほか，2007 ; 亀井ほか，2008 ; 亀井ほか，2010）。本年度は，④として実施した天然事例を対象とした地球化学・物質輸送解析について報告する。

3.3.1 成果の概要

緩衝材の長期変質挙動に関連する天然事例を対象として、長期的な化学的・鉱物学的変遷やそれと物質輸送との関係を調査し、その知見を B-C システム長期挙動評価における重要なモデルおよびパラメータ設定に関する証拠や根拠として利用することによって、長期挙動評価についての不確実性を減じ，信頼性を向上させることができる。緩衝材の透水性に着目すると，緩衝材の主要鉱物であるモンモリロナイトの変質とそれに伴う物質輸送特性変化とを評価することが重要である。

ここで取り上げた米国カリフォルニアのアルカリ塩湖である Searles lake では，その湖沼堆積物の続成作用において，砕屑性のモンモリロナイトがアルカリ性条件下で顕著に変質した様子が調べられている（Hay et al.,1991）。この事例を用いて，モンモリロナイトの変質に関する鉱物学的変遷シナリオ，地球化学反応モデルに必要となる鉱物の溶解・生成速度式，地球化学反応モデルと物質輸送モデルとの連成のさせ方，データベース等の妥当性を確認していくこととする。これまでに，この Searles lake の特徴についての文献調査，地球化学・物質輸送解析を行うための解析条件の設定，モデル・コード開発などを行ってきた（亀井ほか，2007 ; 亀井ほか，2008 など）。

本年度は，水文地質学的な変遷過程をより正確に表現するために，水理モデルの改良，化学反応の活量補正モデルの改良（Pitzer 活量補正の導入）および熱力学データベース整備を行い，これを用いて Searles lake の続成作用についてのシミュレーション解析を行った。

(1) Searles lake での続成作用

Searles lake における続成作用の特徴を亀井ほか（2007）などから抜粋する。

- カリフォルニア Death Valley 近くの乾燥した湖（湖盆）である。
- 3.18Ma にわたり堆積により形成され，それに続く続成作用を受けた層厚 693ｍの湖沼堆積

物（泥岩，蒸発岩，薄い凝灰岩層）が存在している。

- 平均堆積速度は約 0.22 m ka^{-1}，温度条件は 45～85℃であったと推定される。
- 泥岩の主な砕屑性粘土鉱物はモンモリロナイト，イライト及び石英である。
- 湖沼堆積物の鉱物分布は，地表からの深さ方向に 3 つのゾーンに分けられる（図 3.3-1）；

  Upper zone (0-291.1m)

  砕屑性のモンモリロナイトはほぼ失われ，自生鉱物として Fe-イライト（セラドナイト様），Mg-スメクタイト，K-長石，アナルサイムが粘土鉱物の 60-70%を占める，

  Middle zone (291.1-541.6m)

  変質していない砕屑性のモンモリロナイトが大部分残っており，Upper zone 同様の自生鉱物が粘土鉱物の 20-30%を占める，

  Lower zone (541.6-693.4m)

  変質は顕著ではない（モンモリロナイトが自生鉱物として認められる）。
- 湖沼堆積物が形成される間，湖水の水質は以下のように変化していたと考えられる；

  Upper zone の堆積期間　　pH 9～10，高アルカリ性のブライン，

  Middle zone の堆積期間　　pH > 9，　塩水～アルカリ性のブライン，

  Lower zone の堆積期間　　pH 7.5～8，塩水（塩分濃度 4～8%）。
- 水理については，湖の中央部の地下水位面は湖の端及びその周辺の地下水位面よりも約 9m 高く，地下水流動として下向き方向及び中央から湖の周囲へ流れていく方向が優勢であると推定されている。
- 詳細な鉱物組成分布や時系列，自生鉱物の粒径サイズなどが明らかにされている。

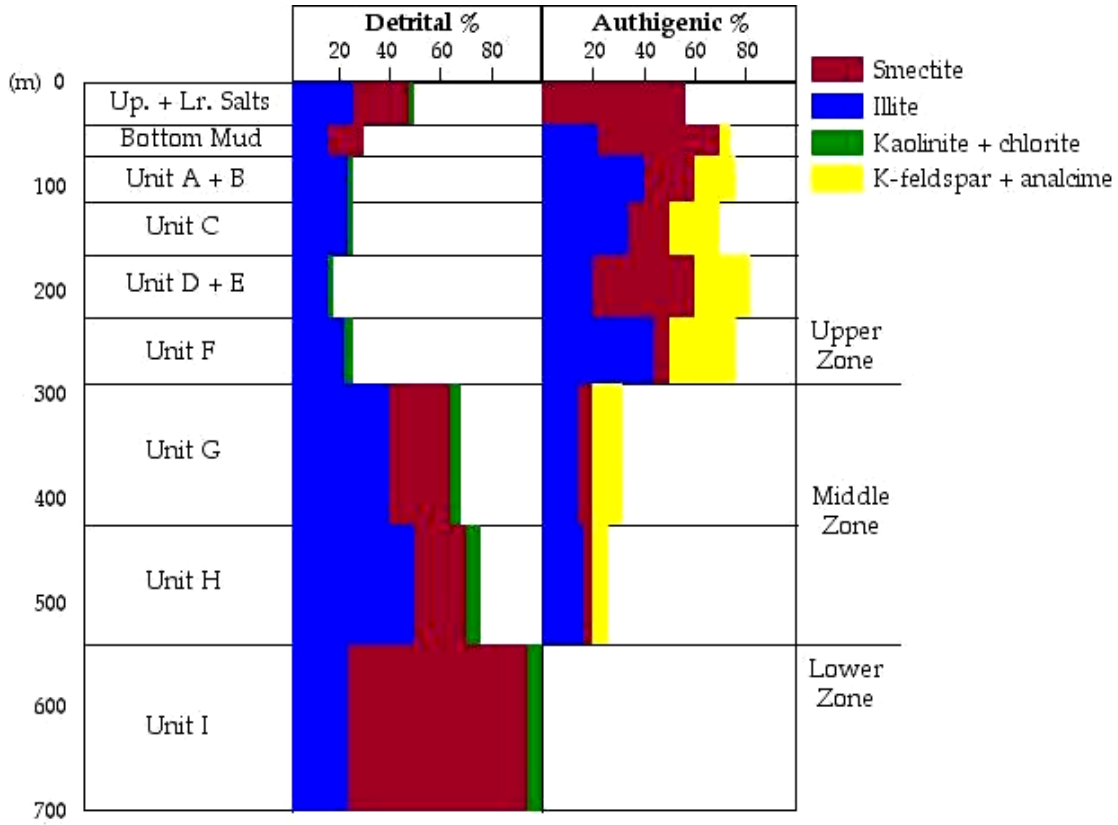


図 3.3-1　Searles lake の湖沼堆積物の深さ方向の鉱物分布（Hay et al., 1991）
縦軸は深さ(m)，左側が砕屑性の鉱物，右側が二次的な自生鉱物の鉱物組成を表す。

(2)　シミュレーション解析

これまでの報告（亀井ほか，2008；Savage et al.,2007）における解析では，同地域の水文地質学的文献の調査結果（Hardt et al.,1972; Friedman et al.,1972）や同地域の水理場解析結果（Gallardo ほか，2008）を参考とし，シミュレーション解析における水理条件を次のように設定していた。

- ドリルコアが採られた湖盆の中心部での地下水流動は下向きが優勢である。
- 圧密によって透水性が低くなる効果としては，水は堆積中のゾーンより下のゾーンへの流れは少なくなる（堆積中のゾーンの底部で中央より周囲へ流れる）と想定した。その結果として，ドリルコアの 3 つのゾーンのそれぞれについて，堆積中のゾーンでのみ垂直 1 次元の一定の流れを与え，また，堆積中のゾーンでのみ鉱物と地下水が反応し，隣接する上のゾーンの堆積が始まるとその下位にあたるゾーンでは全ての反応は停止するとした。
- 3 つのゾーンの堆積期間中に系内に流入する地下水を，古い順に pH7.5 の塩水，pH9 の塩水～アルカリ性のブライン，pH9-10 の高アルカリ性のブライン（Hay et al.，1991）とし，各ゾーンで堆積が開始すると同時に上流側境界条件をそれぞれの地下水組成に切り替えた。
- 化学反応の活量補正モデルには Davies の式（Davies, 1962）を用いた。

本年度は，圧密による堆積物の透水性の変化とそれに伴う流れの場の変化を連続的に，より現実的に表現するために水理モデルの改良を行い，そこから決定される系内の流れの場をシミュレーション解析における水理条件とした。また，高塩濃度における化学反応をより正確に表現するために Pitzer の活量補正モデル（例えば Pitzer, 1979）を用いた。

a. 水理モデルの改良

本水理モデルでは，堆積物の圧密に伴う透水性の変化とそれに伴う流れの場の変化を表す流体力学サブモデルを作成し，後述の境界条件とパラメータを用いて地下水流動解析を実施した。

(a) 流体力学サブモデル

モデル化の対象としたシステムの概念図を図 3.3-2 に示す。

z は鉛直上方を正とした時の垂直座標であり， ls(t)は湖面を z=0 とした場合(湖面は時間によらず一定とする)の時間 t (y)での堆積物表面（最上面）の z 方向の位置(m)，D はシステムの全深さ（堆積物の総厚さ）(m)，-R は系に流入する z 方向の地下水流速(m y^{-1})を表す。

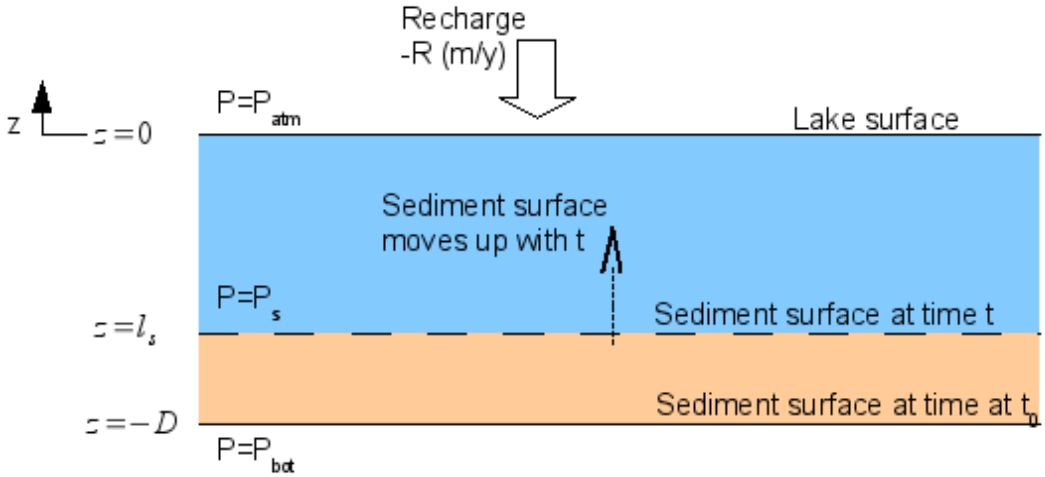


図 3. 3-2　モデル化の対象としたシステムの概念図

流体力学サブモデルの作成にあたって，以下の前提条件を考慮した。

- 流体（間隙水）の密度は一定であるとする。
- 堆積物の鉱物粒子の密度は一定であると仮定する。従って，化学反応による鉱物組成変化の影響は考慮しない。堆積物が圧密されることによって，堆積物中の鉱物粒子（密度一定）間の平均距離が減少し，故に空隙率が減少することとする。
- 同地域の水文地質学的文献の調査結果（Hardt et al.,1972; Friedman et al.,1972）が示すように，湖盆中心部の堆積物中では垂直流れが優勢であるが，圧密の進んだ領域では垂直流れが減少し，バランスをとるために湖盆より外への側方向流れが生じると仮定する。最も圧密された領域では垂直流れと側方向流れが 0 となることとする。
- 系は水平方向に閉じており，新たな堆積に伴う荷重として z 方向の垂直応力を考慮する。x 方向と y 方向には正味の応力を考慮しない。

飽和地下水流動の支配方程式は，単位体積内に流入する正味の流量と単位体積内に流体が蓄積される率との間に質量保存則とダルシー則を適用することによって一般に次のように表せる。

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(K\frac{\partial}{\partial z}h\right)-q=s_s\frac{\partial h}{\partial t} \qquad \text{3.3-1 式}$$

K は透水係数(m s^{-1})，h は水頭(m)，s_s は比貯留係数(m^{-1})，q は部分的な注入あるいは吸い込み(s^{-1})を表す。4.3-1 式の両辺は，流体密度一定，飽和度= 1 とした場合の間隙割合の時間変化に等しい。この場合，$S_s=\frac{\partial\theta}{\partial h}$ であり，右辺は水頭の時間変化に伴う間隙割合変化を表し，それによる排水/貯留を意味する。

ここで，新たな堆積による力学的な圧密によって生じる z 方向の垂直有効応力 σ_z(Pa)を導入し，また，部分的な注入や吸い込みはないとすると 3.3-1 式は以下となる。

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(K\frac{\partial}{\partial z}h\right)=s_s\frac{\partial h}{\partial t}-c_u\frac{\partial\sigma_z}{\partial t} \qquad \text{3.3-2 式}$$

垂直有効応力 σ_z は新たな外部荷重による全垂直応力から間隙水圧(正しくは，間隙水圧と多孔質媒弾性係数の積である（Ingebritsen et al.,2006）が，ここでは，軟い堆積岩に対する多孔質媒弾性係数=1 を仮定した)を差し引いたものを表す。c_u は z 方向の一軸圧縮率(Pa^{-1})である。ここで，$c_u=\frac{\partial\theta}{\partial\sigma_z}$ であり，3.3-2 式の右辺第 2 項は新たな堆積による応力の時間変化に伴う間隙割合変化を表し，それによる排水/貯留を意味する。

さらに，垂直有効応力の時間変化は，堆積物の密度の時間変化とは独立して扱えるものとすると，3.3-2 式は次式に書き換えることができる。

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(K\frac{\partial}{\partial z}h\right)=s_s\frac{\partial h}{\partial t}-c_L\frac{\partial l_s}{\partial t} \qquad \text{3.3-3 式}$$

C_L は一軸荷重係数(m^{-1})であり，鉱物粒子の密度 ρ_s (g m^{-3})，流体の密度 ρ_f (g m^{-3})，堆積物表面位置

での堆積物の間隙割合 $\theta(l_s(t))$ として次に表される。

$$C_L = C_u g(\rho_s - \rho_f)(1 - \theta(l_s(t))) \qquad \text{3.3-4 式}$$

すなわち，ここでは，堆積物表面位置の時間変化に伴う重量増分 $g(\rho_s - \rho_f)(1 - \theta(l_s(t)))$ を垂直有効応力の変化率として置き換えている。3.3-3 式における堆積物表面位置の時間変化の項は，堆積面の上昇速度(m y^{-1})と考えることができ，堆積速度（堆積率）(g y^{-1})と堆積物のバルク密度(g m^{-3})から求められる。

(b) 境界条件とパラメータ

地下水流動方程式 3.3-3 式に対する境界条件とパラメータを，次の仮定に基づき設定した。

- 湖盆中心部の堆積物中では垂直流れが優勢であり，圧密が進むにつれ垂直流れは減少し，湖盆より外への側方向流れが増加するとした。
- 堆積に伴い，深度方向に堆積物の間隙割合と透水係数が低くなるとした。
- 堆積物の間隙割合は，最大 0.6，最小で 0.3 の間で変化するものとし，堆積物の透水係数変化は，間隙割合 0.6 と 0.3 の間での間隙割合の線形の関数として求めた。ここで，間隙割合は任意の時間と位置の関数である。
- 間隙割合 0.3 まで圧密された堆積物での透水係数は，圧縮ベントナイトの透水係数 3.16×10^{-6} m y^{-1} とした。このとき，流量が 0 となるように設定した。最も圧密された流れのない領域では，拡散による物質輸送が支配的となるとした。
- 間隙割合 0.6 の圧密されていない堆積物の透水係数は 0.1 m y^{-1} と設定した。これは，水頭勾配=１（下記参照）を仮定し，堆積初期の圧密されていない堆積物中のダルシー流速が 0.1 m y^{-1} となるように求めた。
- 堆積物表面より上の位置では透水係数を仮想的に 1 m y^{-1} とした。これは，水頭勾配=1（下記参照）と地下水流速-R より求めた。
- 水頭 h の初期値は z に等しいものとした。従って，z = 0 では常に h = 0 であり， z = -D では h（t＝0）= -D とした。この場合，水頭勾配は 1 である。堆積が始まると，水頭が上昇することとした。
- 系に流入する地下水流速-R は 1 m y^{-1} とした。R の値は，堆積物の凝灰岩層部分に含まれるガラスの溶解挙動に関する感度解析から推測した。
- 解析の単位セルが堆積物表面を挟む場合には，単位セルに割り当てる透水係数は，堆積物部分の透水係数と開放領域の透水係数との間の調和平均として求めた。
- 側方向流れについては，側面に水頭の境界条件を与え，堆積物中および堆積物表面より上に位置する部分での水頭が堆積物の圧密とともに上昇し，側面の水頭境界条件を上回った場合に側方向流れが生じるものとした。堆積物が充分に圧密された場合に側方向流れが生じるように，ここでは水頭側面境界条件を h (t, z) = z, 側方向流れに対する透水係数を 10^{-2} m y^{-1} とした（図 3.3-3 参照）。
- 比貯留係数および一軸圧縮率は，Demenico and Mifflin (1965)が堆積物に対する代表的な値として示した 2.56×10^{-3} m^{-1} 及び 2.00×10^{-6} m^{-1} をそれぞれ与えた。
- 堆積物表面位置の時間変化率は，堆積面の平均的な上昇速度 m y^{-1} と考え，総厚さ 693.4 m を 3.16 Ma で除することで求め，2.2×10^{-4} m y^{-1} とした。
- ρ_s ，ρ_f はそれぞれ，1500 kg m^{-3} ，1000 kg m^{-3} とした。

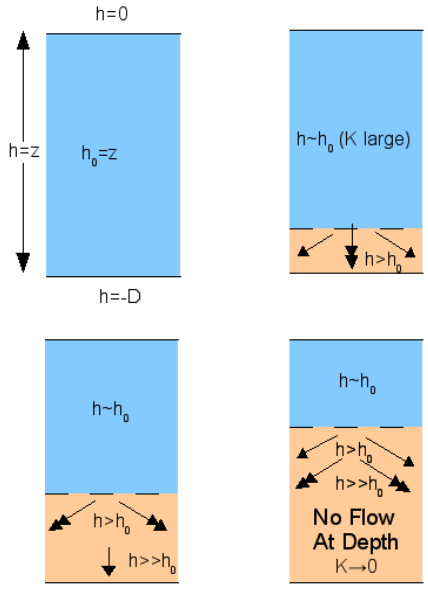


図 3.3-3　堆積物中の流れと側面の水頭の境界条件に関する仮定の説明図

左上→右上→左下→右下の順に時間経過を表す。

以上に基づき，地下水流動解析を行い，シミュレーション解析に与える系内の流れの場を決定した。ここで，地下水流動解析セルとして，総厚さ 693.4mの堆積物を 50m ずつ分割し，最深部から順にセル 0，1，2・・・13 とした。最深部より 4 つのセル（セル 0～3 ; 図 3.3-1 中の Lower zone に相当する）に対応する z 方向の堆積位置と，z = 0 での堆積開始時間を 0 とする堆積時間を表 3.3-1 に示す。また，図 3.3-4 は各セルの上面への流入量（実線）と側面からの流出量（破線），および最下セル底面からの流出量（水色）の時間変化を示す。これらは，それぞれ単位面積あたりの流量(m^3 y^{-1})とした。

表 3.3-1　堆積物の最深部から順に位置する 4 つのセル

Cell Number	z range (m)	time range (Ma)
0	-693.4 ~ -650.0	0.000~0.197
1	-650.0 ~ -600.0	0.197~0.425
2	-600.0 ~ -550.0	0.425~0.652
3	-550.0 ~ -541.6	0.652~0.690

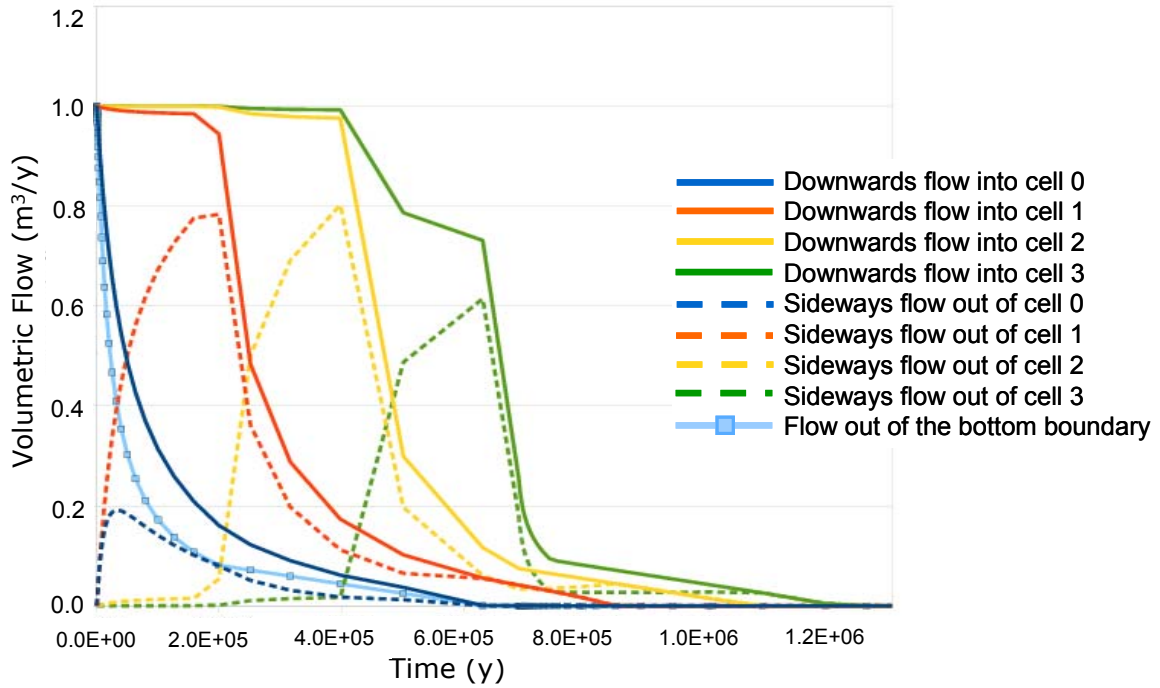


図 3.3-4　各セルの上面への流入量と側面からの流出量，及びセル 0 の底面からの流出量の時間変化

地下水流動解析セルとして堆積物（693.4m）を厚さ 50mずつに分割した。本図は，最深部より 4 つのセル 0～3 についての解析結果を示したものである。

最下位置のセル 0 では，堆積が生じ空隙率が低下するにつれ，セルの底面からの流出量は低下し始める（図 3.3-4 の水色線）。この流量低下分をバランスするようにセル 0 とその上のセル 1 の側面からの流出量が上昇し始める（図 3.3-4 の青色とオレンジ色の破線）。次いで，セル 0 での堆積が進むと，その上面への流量（t = 0 で 1 $m^3 y^{-1}$ ）も低下し始め（図 3.3-4 の青色実線），セル 1 の側方流が増大する。圧密が進むと、セル 0 の上面への流入，底面からの流出，側面からの流出はいずれも低下し，完全に圧密される（間隙割合 0.3）と流量ゼロとなる。セル 0 が完全に圧密されるまでには約 0.6～0.7 Ma を要し，セル内の堆積が終了する期間（セル 0 で約 0.2 Ma）よりも 3 倍程度長い。この時，セル 0 には厚さ 150 m の堆積物の荷重がかかっている。

b. 溶解・生成速度モデル

解析に用いる鉱物の溶解・生成速度モデルは，亀井ほか（2007）に記したものと同じとする。

Searles Lake に堆積する初期の鉱物組成は明確には分からない。しかし Hay et al.（1991）では Lower Zone では堆積物の変質が進んでいないと考察している。したがって，Lower Zone の鉱物組成（図 3.4-1）と間隙割合 0.3 より，初生鉱物の組成（体積率）を次のように設定した。ここでモンモリロナイトには Na 型を設定した。

モンモリロナイト：イライト：石英：間隙＝45.5：17.5：7：30

Na モンモリロナイトの溶解速度(Cama et al., 2000； ただし, O_{10} 単位に換算した)を 3.3-5 式に，その他の鉱物の溶解速度式及び各定数を 3.3-6 式と表 3.3-2 に記す。

$$Rate = 2\times(-8.1\times10^{-12})\times\left(1-\exp\left(-6\times10^{-10}\left(\frac{2\times\Delta G_r}{RT}\right)^6\right)\right) \qquad \text{3.3-5 式}$$

$$\text{rate} = k\left(a_{H^+}\right)^p A\left(\frac{Q}{K_{eq}}-1\right) \qquad \text{3.3-6 式}$$

ここで，*Rate* は溶解速度(mol m^{-2} s^{-1}), ΔGr は化学親和度(J mol^{-1}), *R* は気体定数(J mol^{-1} K^{-1}), *T* は絶対温度(K), *k* は速度定数 (mol m^{-2} s^{-1})， a_{H+}は溶存プロトンの活量，*p* は定数，*Q* は溶解反応に寄与するイオンの活量積，K_{eq} は溶解反応の平衡定数,A は反応比表面積 (m^2 g^{-1})を表す。

表 3.3-2　イライト及び石英の反応定数（60℃）

	Log *k*	*p*	A　(m^2 g^{-1})
Illite(1)	-14.1	-0.55	30
Quartz(2)	-13.8	-0.55	0.02

(1) Knauss and Wolery （1989）（ただしイライトの代替としてマスコバイトのデータを用いた。）
(2) Knauss and Wolery （1988）

二次鉱物には, セラドナイト(二次鉱物として確認されている Fe イライトの代替として設定)，Mg モンモリロナイト（二次鉱物として確認されている Mg を含む三八面体スメクタイトの代替として設定)，アナルサイム，カリ長石，オパール，フィリップサイト，クリノタイロライトを生成する可能性のある鉱物として考慮し，それぞれの鉱物の生成速度を 3.3-7 式（Steefel and Van Cappellen, 1990）に従うものとした。鉱物の生成速度において，A を決定するには，核生成速度や粒子径などを考慮する必要があるが，ここでは一定（1000 (m^2 kg^{-1})）とした。また，速度定数には，コアで観察された自生鉱物の粒径に関する情報（Hay et al., 1991）から 3.3-8 式（Wilkin and Barnes, 2000）に従って算出した値を参考とした（表 3.3-3)。初生鉱物である Na モンモリトナイトには，同じく 3.3-8 式，表 3.3-3 に従って再沈殿を許すものとした。全ての二次鉱物について，ここでは $m = n = 1$ とした。また，初生鉱物であるイライトと石英にも再沈殿を許し，その溶解速度式の可逆の反応式を生成速度式として与えた。

$$Rate = Ak\left(\Omega^m - 1\right)^n \qquad \text{3.3-7 式}$$

$$r = r^0 + ktV' \qquad \text{3.3-8 式}$$

ここで，*Rate* は溶解速度(mol m^{-2} s^{-1})，*k* は速度定数(mol m^{-2} s^{-1})，A は反応比表面積 （m^2 m^{-3})，*m*，*n* は定数，$\Omega = \frac{IAP}{K_{eq}}$，IAP はイオン活動度積，$K_{eq}$ は平衡定数, r は粒子径(m)，r_0 は時間 $t = 0$ における初期の粒子直径(m)，V'は鉱物のモル体積(m^3 mol^{-1})を表す。

表 3.3-3　二次鉱物の生成速度に関わるデータ

鉱物名	Log k　(mol m^{-2} s^{-1})	n	m
Opal	-8.5 (1)	1	1
K-feldspar	-17.0		
Mg-montmorillonite	-16.0		
Na-montmorillonite	-11.0		
Fe-illite (Celadnite)	-16.0		
Analcime	-17.0		
Phillipsite	-20.0(2)		
Clinoptilolite	-17.0		

(1) Rimstidt and Barnes（1981），ただし amorphous silica の値である。
(2) Phillipsite の log k は上記の方法より-14.0 と求まるが，予備解析から過度の生成を避けるためには-20.0 程度を設定することが妥当とした。

c. 活量補正モデル及び熱力学データ

熱力学データは溶存化学種および鉱物ともに data.ypf.R2(USDOE,2007)を用いた。また，活量係数は Pitzer の HMW モデル（Pitzer, 1979）を用いることとし，溶存化学種の Pitzer 係数データも data.ypf.R2 を用いた。data.ypf.R2 はユッカマウンテンプロジェクトの中で開発された EQ3/6 version 8 に含まれるデータベースの最新版であり，蒸発により高塩濃度のブラインとなる場をシミュレートする目的で作成されたものである。これにより一貫性のある熱力学データセットを用意することを意図した。ただし，一部 data.ypf.R2 にない熱力学データについては，thermo.com.V8.R6.230(Johnson et al., 2000) を用いた。熱力学データの出典を表 3.3-4 に，鉱物の熱力学データおよびモル体積を表 3.3-5 に記した。

(3) シミュレーション解析条件

シミュレーション解析には，地球化学-物質輸送解析コード QPAC-EBS（Quintessa，2008）を使用した。地球化学計算のための温度は 60℃とした。体系は，前述の 3 つのゾーン（Lower zone -693m ～ -541m，Middle zone -541m ～ -291m，Upper zone -291m ～ 0m）を想定し，各ゾーンの境界面近くでは 10m，その他の領域では 50m毎の要素に分割した。

表 3.3-6 に解析に使用した間隙水組成を示す。間隙水組成は，Hay et al.（1991），Gale（1915）で報告値や情報を用いて，3 つのゾーンに対応する 3 種類の間隙水組成を設定した。いずれも 60℃でカルサイトとドロマイトとの平衡を仮定（Hay and Guldman，1987）し，Cl 濃度でチャージバランスを合わせた。

水理モデル，鉱物の溶解・生成モデル，熱力学データは 3.3.1(2)a～c 項に従った。二次鉱物の設定では，緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオ（小田ほか，2005）の考え方を踏襲し，「安定ゼオライト，長石類及び粘土鉱物類を設定したケース」と，それに「準安定ゼオライト等を加えたケース」とを設定した。ここでは，(2)(b)で上げた二次鉱物のうち，オパール，クリノタイロライト，フィリップサイトを「準安定ゼオライト等を加えたケース」に分類し，それ以外は「安定ゼオライト，長石類および粘土鉱物類を設定したケース」に分類した。なお，セラドナイトは，二次鉱物として確認されている Fe イライトの代替として設定している。さらに，二次鉱物の生成速度を 3.3.1(2)b 項で整理した値の 1/10 としたケースを設定し，解析結果に対する二次鉱物の生成速度の影響を確認した。

また，活量補正モデルの改善の効果を確認するために，Davies の式（Davies, 1962）を使って活量補正したケースと比較した。

表 3.3-4　溶存錯化学種及び鉱物の熱力学データの出典

溶存化学種	出典
AlO_2^-	thermo.com.V8.R6.230 (since data0.ypf.R2 only has log K data at 25°C)
$Al(OH)_4^-$	thermo.com.V8.R6.230 (since data0.ypf.R2 only has log K data at 25°C)
$CO_{2(aq)}$	data0.ypf.R2 (although data is exactly the same as thermo.com.V8.R6.230)
CO_3^{2-}	data0.ypf.R2 (although data is exactly the same as thermo.com.V8.R6.230)
$HAlO_2$(aq)	thermo.com.V8.R6.230 (since data0.ypf.R2 only has log K data at 25°C
$HSiO_3^-$	data0.ypf.R2
$MgCO_3$(aq)	data0.ypf.R2
$MgHCO_3^+$	data0.ypf.R2
OH^-	data0.ypf.R2 (although data is exactly the same as thermo.com.V8.R6.230)
鉱物種	出典
Na-Montmorillonite	data0.ypf.R2
Illite	data0.ypf.R2
Quartz	data0.ypf.R2
Mg-Montmorillonite	data0.ypf.R2
Celadonite	data0.ypf.R2
Analcime	data0.ypf.R2
K-Feldspar	data0.ypf.R2
Opal	thermo.com.V8.R6.230 (not present in data0.ypf.R2) (data are those for amorphous silica)
Phillipsite	data0.ypf.R2
Clinoptilolite	thermo.com.V8.R6.230 (since data0.ypf.R2 has two potential clinoptilolite-Na species, but both have more complicated formula units involving unmodelled species)

表 3.3-5　鉱物の熱力学データ（60℃）およびモル体積

Solid	Reaction	Log K_{eq}	V (cm^3 $mole^{-1}$)
Na-Montmorillonite	Montmor-Na + $6H^+$ =0 .$33Na^+$ + $0.33Mg^{2+}$ + $1.67Al^{3+}$ + $4SiO_{2(aq)}$ + $4H_2O$	0.0686	134.27(1)
Illite	$K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{2.3}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2$ + $8H^+$ = $0.6K^+$ + $0.25Mg^{2+}$ + $2.3Al^{3+}$ + $3.5SiO_{2(aq)}$ + $5H_2O$	4.7199	156.0(2)
Quartz	SiO_2 = $SiO_{2(aq)}$	-3.3553	22.69
Mg-Montmorillonite	Montmor-Mg + $6H^+$ = $0.495Mg^{2+}$ + $1.67Al^{3+}$ + $4SiO_{2(aq)}$ + $4H_2O$	-0.2067	131.25(1)
Celadonite	$KMgAlSi_4O_{10}(OH)_2$ + $6H^+$ = K^+ + Mg^{2+} + Al^{3+} + $4SiO_{2(aq)}$ + $4H_2O$	5.7794	157.1
Analcime	$Na_{0.96}Al_{0.96}Si_{2.04}O_6$:$H_2O$ + $3.84H^+$ = $0.96Na^+$ + $0.96Al^{3+}$ + $2.04SiO_{2(aq)}$ + $2.92H_2O$	4.3207	97.1
K-feldspar	$KAlSi_3O_8$ + $4H^+$ = K^+ + Al^3 + $3SiO_{2(aq)}$ + $2H_2O$	-1.1255	108.9
Opal	SiO_2 = $SiO_{2(aq)}$	-2.4067	22.688
Phillipsite	$K_{0.7}Na_{0.7}Ca_{1.1}Al_{3.6}Si_{12.4}O_{32}$:$12.6H_2O$ + 14.4 H^+ = 1.1 Ca^{2+} + 3.6 Al^{3+}+ 0.7 K^+ + 12.4 SiO_2(aq) + 19.8 H_2O + $0.7Na^+$	-9.8737	609.20
Clinoptilolite	$Na_{1.1}Al_{1.1}Si_{4.9}O_{12}$:$3.5H_2O$ + 4.4 H^+ = 5.7 H_2O + 1.1 Na^+ + 4.9 SiO_2(aq) + $1.1Al^{3+}$	-2.1460	544.7

反応式，平衡定数，モル堆積の出典は下記を除き表 3.3-4 に示したものである。
(1)Johnson et. al. (1992)
(2)a tentative value

表 3.3-6　解析に使用した間隙水の組成（g/dm³）

	Upper Zone（高塩濃度，pH10）	Middle Zone（高塩濃度，pH9）	Lower Zone（中塩濃度，pH7.5）
pH	10.0	9.0	7.5
Na	90.0	79.52	10.0
K	18.0	20.0	2.0
Ca	3.5E-04	5.1E-04	6.15E-02
Mg	5.0E-06	1.0E-05	1.89E-03
Cl	118.5	120.0	13.1
SO_4	36.0	40.0	4.01
HCO_3	18.0	22.0	2.0
TDS （wt %）	28	28	3.1

(4)　シミュレーション解析結果及び考察

図 3.3-5 にドリルコアの観察結果を基に作成した湖沼堆積物の深さ方向の鉱物組成変化の様子を示す。図 3.3-6 は，「安定ゼオライト，長石類および粘土鉱物類を設定したケース」について適用する活量補正モデルによる解析結果を比較したものを示す。また，図 3.3-7 は設定二次鉱物を

換えたケースの解析結果を比較したものを示す。それぞれ，x 軸に底面からの距離(m)，y 軸に鉱物体積分率(%) を示した。図 3.3-6，3.3-7 では，二次鉱物の生成速度を 3.3.1(2)b 項の設定どおりとした場合（Factor=1）と，K を含む二次鉱物（カリ長石，イライト，セラドナイト，フィリップサイト）の生成速度を 3.3.1(2)b 項で設定した値の 1/10 とした場合（Factor=0.1）とを比較した。

まず，簡略な水理モデルを用いた平成 19 年度報告の解析結果（亀井ほか，2007）との違いを記す。平成 19 年度報告の解析では上記（２）解析モデルの冒頭で述べたように，堆積表面位置が 3 ゾーンのそれぞれを通過した時点で間隙水を切り替えると同時に下に位置するゾーンでは化学反応を全て停止させることによって圧密による流量低下の影響を模擬していた。その結果，本解析と同じ数のセルで分割しているにも拘わらず，算出された鉱物分布の様子は非常に粗いものであった。これに対して，本解析では圧密に伴う流量低下の様子を水理モデルに反映させており，化学反応は全期間を通して生起可能としている。水理もモデルの改善の結果，深さ方向により細かい鉱物分布が表れるようになった。

次に，「安定ゼオライト，長石類および粘土鉱物類を設定したケース」について，活量補正モデルの影響を考察する。図 3.3-6 の何れのケースにおいても Middle zone と Upper zone で初期のモンモリロナイトがほとんどなくなり，ほとんどの領域でカリ長石またはセラドナイトあるいはその両方が生成した。この様子は，ドリルコアの観察事実と異なる（ドリルコアでは Lower zone でモンモリロナイトがほぼ完全に残存し，Middle zone でもある程度残存している。また，Middle zone と Upper zone でカリ長石以外にアナルサイムや二次的なスメクタイトが生成している）。図中の左右の列（左が Davies 式（Davies, 1962）を用いた場合，右が Pitzer 式（Pitzer, 1979）を用いた場合を示す）を比較すると，占める鉱物の種類は同じであるが，Pitzer の活量補正式を用いた方がカリ長石の生成が抑えられ，その代わりにイライトの再沈殿が生じている。この様に，活量補正モデルによって K を含む二次鉱物の生成量に差を与えるものの，一方，モンモリロナイトの残存量や二次鉱物の種類などの点ではその影響は顕著には現れなかった。以上の傾向は，二次鉱物の生成速度にかける Factor=1, 0.1 の両ケースにおいて同じであった。ただし，この生成速度の一桁の差は，カリ長石などの生成量やイライトの最沈殿の量などに影響を与えることがわかった。

最後に，設定二次鉱物を換えたケースについて考察する。図 3.3-7 の左右の列（左が「安定ゼオライト，長石類および粘土鉱物類を設定したケース」，右が「準安定ゼオライト等を加えたケース」）を比較すると，準安定ゼオライトに分類されたフィリップサイトの生成量の違いが主であり，それ以外の鉱物組成に顕著な差は生じなかった。設定二次鉱物に拠らず，やはりモンモリロナイトの残存量やカリ長石以外の二次鉱物の生成の様子はドリルコアの観察事実と異なる結果となった。この傾向は，二次鉱物の生成速度にかける Factor=1, 0.1 の両ケースにおいて同じであった。

本解析では，水理モデルや活量補正モデルの改良，熱力学データの整備によって，シミュレーションをより現実的なものとなる様に改善した。その上でも，特にモンモリロナイトの残存量や二次鉱物の種類や割合という点について，本解析では天然事例をよく説明することができなかった。一方，二次鉱物の生成速度に対する設定が結果に影響することがわかった。また，別途実施した同類のシミュレーション解析から，モンモリロナイトの溶解速度が結果に影響を与えることがわかっている。以上のことから，本解析手法にまだ多くの不確実性があるものの，主に鉱物の溶解・生成速度の設定に改善を要するものと考えられる。また，Searles Lake では堆積層として本解析対象とした泥岩の他に，蒸発岩と薄い凝灰岩層を含んでいる。これらと間隙水との反応をシ

ミュレーションに考慮していくことも改善の一つとしてあげられる。さらに，本解析では生成する可能性のある二次鉱物として Mg スメクタイトを考慮し，計算には Mg モンモリロナイトの熱力学データを使用した。しかし，コアデータの観察事実からは，自生の Mg スメクタイトは 3 八面体であることが示唆されているので，サポナイトなどのデータを計算に取り入れることなどの検討も要する。

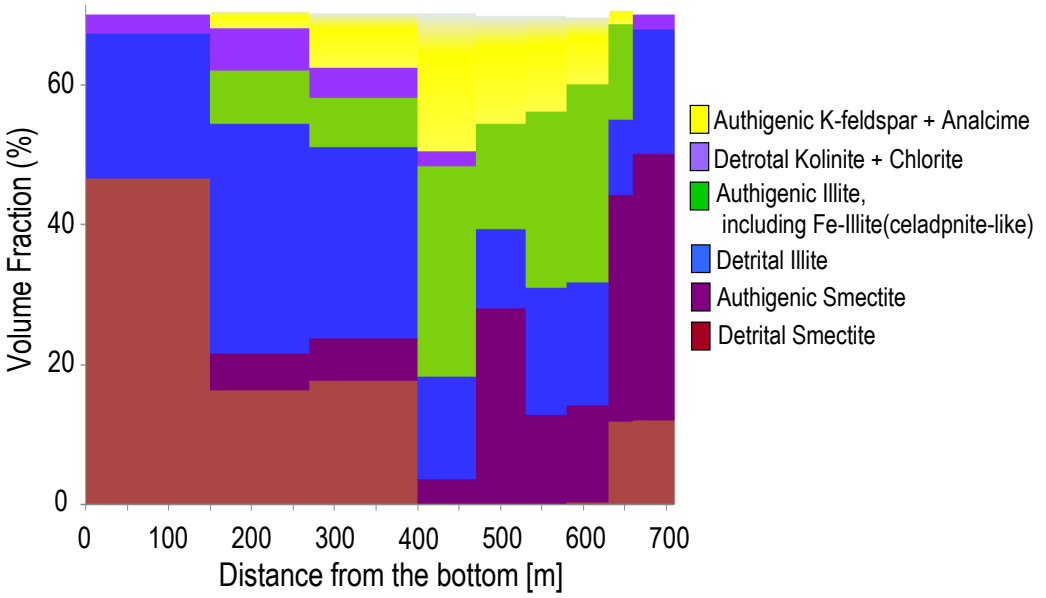


図 3. 3-5　ドリルコアの観察結果を基に作成した湖沼堆積物の深さ方向の鉱物組成変化

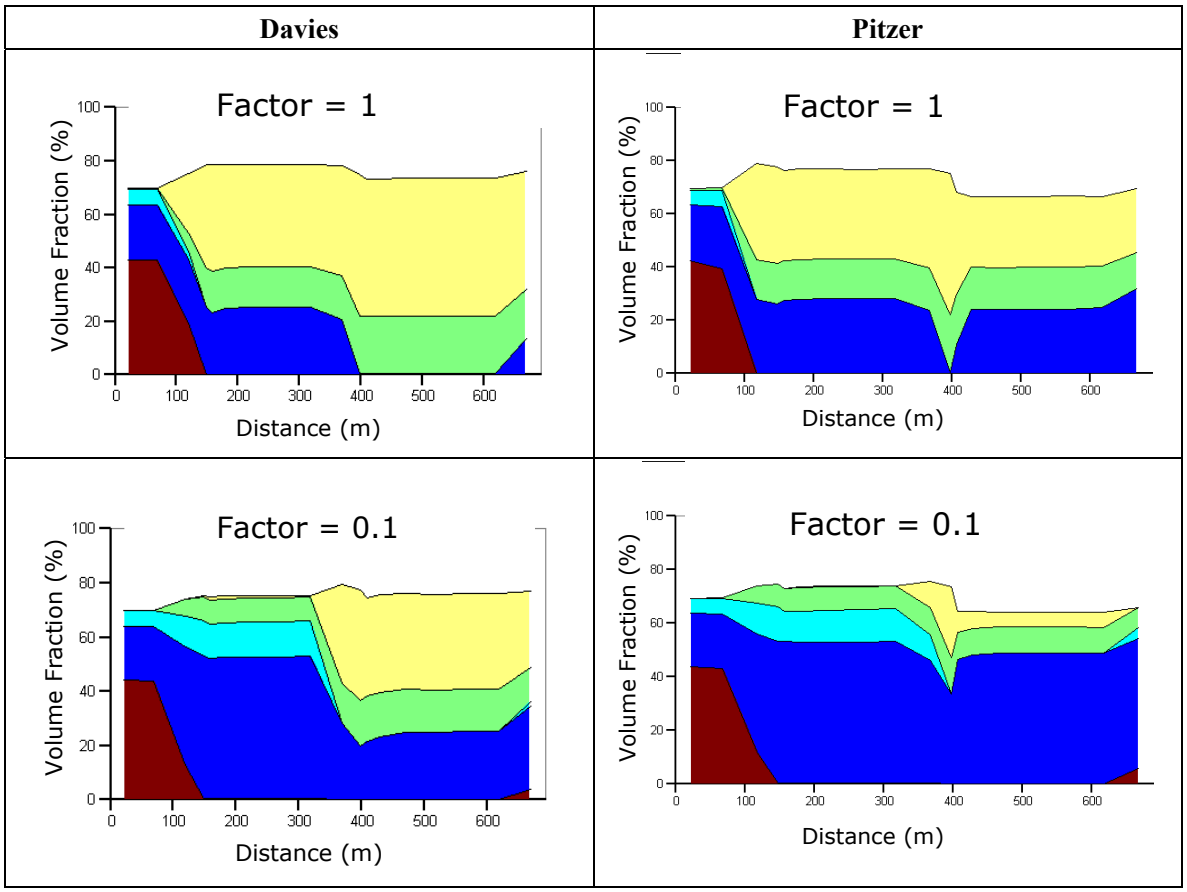


図 3.3-6　活量補正モデルによる解析結果の比較

図中，左側が Davies の活量補正式(Davies,1962)を用いたケース，右側が Pitzer の活量補正式(Pitzer, 1979)を用いたケース，Factor=1 は 3.3.1(2)b 項でまとめた二次鉱物の生成速度定数を用い，Factor=0.1 は K を含む二次鉱物の生成速度定数を 3.3.1(2)b 項でまとめた値の 1/10 としたものを用いたことを示す。凡例を以下に示す。

二次鉱物：　K-Feldspar　Analcime　Mg-Montmorillonite　Celadonite

初生鉱物：　Quartz　Illite　Na-Montmorillonite

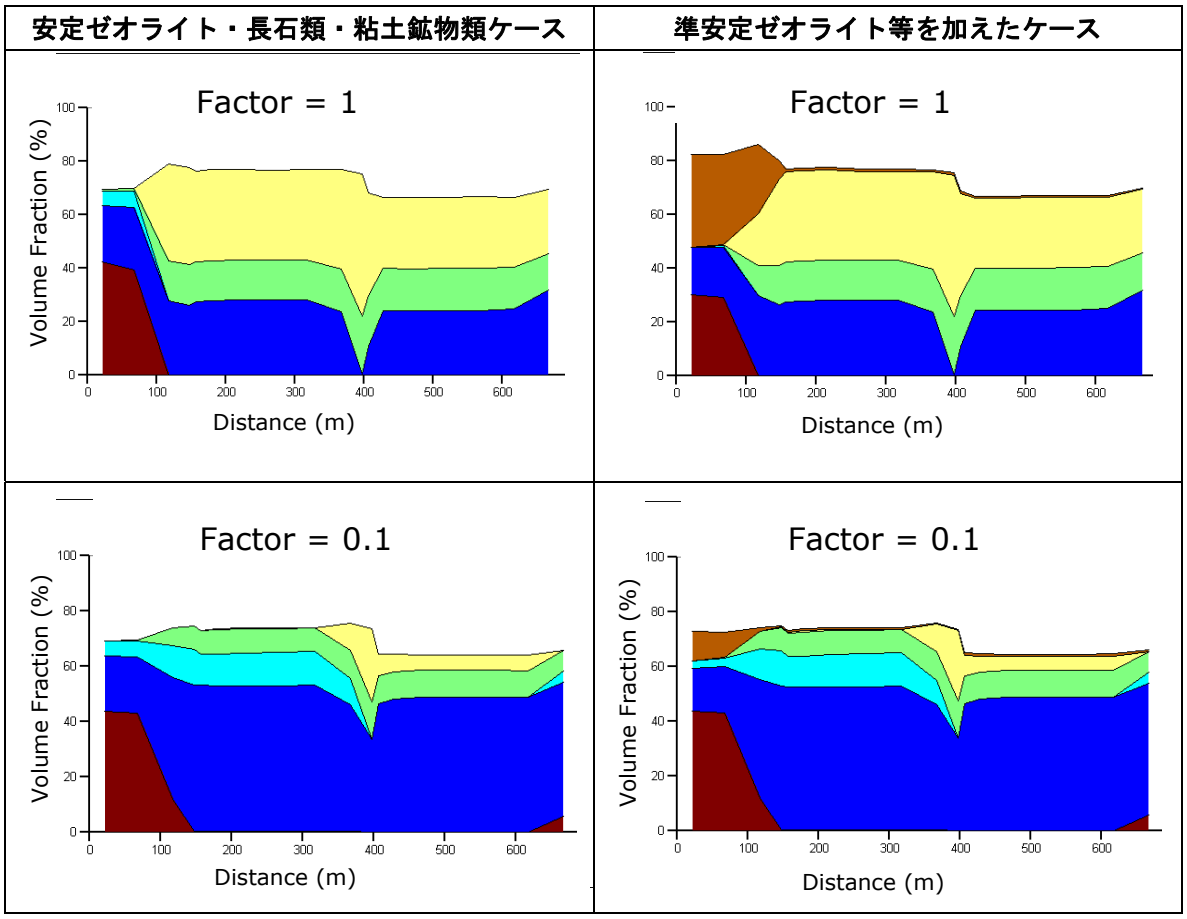


図 3.3-7　二次鉱物設定による解析結果の比較

図中，左側が安定ゼオライト・長石類・粘土鉱物類を二次鉱物として設定したケース，右側がそれに準安定ゼオライト等を加えたケース，Factor＝1 は 3.3.1(2)b 項でまとめた二次鉱物の生成速度定数を用い，Factor=0.1 は K を含む二次鉱物の生成速度定数を 3.3.1(2)b 項でまとめた値の 1/10 としたものを用いたことを示す。活量補正モデルには Pitzer の式(Pitzer, 1979)を用いた。凡例を以下に示す。

二次鉱物：　K-Feldspar　Analcime　Mg-Montmorillonite　Celadonite
Phillipsite　Clinoptilolite　Opal

初生鉱物：　Quartz　Illite　Na-Montmorillonite

3.3.2 まとめ

B-C システム長期挙動評価に必要となるモンモリロナイトの鉱物学的変遷シナリオ，鉱物の溶解・生成速度式，地球化学反応モデルと物質輸送連成モデルとの連成のさせ方，データベースやパラメータなどの妥当性を検討することを目的として，Searles lake の湖沼堆積物の続成作用の様子についてのシミュレーション解析を行った。解析で必要となる水理モデルを改良した結果，深さ方向により細かい鉱物分布を表すことができるようになった。また,高塩濃度条件に適用可能な活量補正モデルの導入と熱力学データの整備を行い，解析をより適切なものに改善した。シミュレーション解析結果と天然事例とを比較した結果，特にモンモリロナイトの残存量や二次鉱物の種類や割合という点についての不整合が見られた。これについては，鉱物の溶解・生成速度モデルの改善,蒸発岩や薄い凝灰岩層が存在することの影響に対する検討などが必要である。今後は，これら改善を行い，天然事例を対象としたシミュレーションを通じて得られる知見を B-C システム長期挙動評価に反映していく。

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

3.4.1 はじめに

TRU 廃棄物の地層処分においては坑道支保工，廃棄体充填材等の人工バリア材料としてセメント系材料が多用される。このセメント系材料と処分施設周辺の岩盤構成鉱物とは熱力学的には共存できないため，長期的な化学的相互作用が生じる。この化学的相互作用により岩盤の鉱物組成や物理的間隙構造が変化し，天然バリアである岩盤の透水係数，収着分配係数，マトリクス拡散係数等が変化し，放射性核種の移行挙動に影響を及ぼす可能性がある。このため，セメント-岩盤構成鉱物の化学的相互作用とそれに伴う岩盤の物質輸送特性変化の評価手法を構築していくことが重要となる。

以上のような本課題の特徴を踏まえ，平成 18 年度に研究計画を策定し（亀井ほか，2007），これに基づき長期岩盤変質に関する鉱物学的変遷シナリオ構築や化学反応-物質移行モデル開発等を実施してきた。本年度は，化学反応-物質移行モデル開発の一環として行った，花崗岩を対象とする初生鉱物の溶解速度測定結果について，文献調査結果と併せて報告する。

3.4.2 花崗岩初生鉱物の溶解速度測定

鉱物の溶解反応に関する経験的一般式として以下の式(Lasaga, 1998)が提案されている。

$$Rate = k_0 \cdot A_{\min} \cdot e^{-E_{app}/RT} \cdot a_{H^+}^{n_{H^+}} \cdot \prod_i a_i^{n_i} \cdot g(I) \cdot f(\Delta G_r) \qquad \text{3.4-1 式}$$

Rate は溶解速度[mol m^{-2} s^{-1}]，k_0 は速度定数[mol m^{-2} s^{-1}]，A_{min} は鉱物の反応表面積[m^2]，E_{app} は見かけの活性化エネルギー[J mol^{-1}]，R は気体定数[J mol^{-1} K^{-1}]，T は絶対温度[K]，$a_{H+}{}^{nH+}$ は pH 依存項，$\prod a^n$ は H^+及び OH^-を除く触媒・抑制作用を示す溶存種の活量の影響を表す項，$g(I)$はイオン強度の影響，$f(\triangle G_r)$は飽和度依存項を表す。

この式に含まれる温度及び pH，並びに飽和度依存性（Si 濃度で制御）の条件を複数設定して溶解速度を測定した。

(1) 花崗岩構成鉱物の溶解速度測定手法

花崗岩の代表的な初生鉱物としてクォーツ，プラジオクレース，カリ長石，バイオタイト等が挙げられる。これまで，これらの鉱物の溶解速度が測定されてきている（例えば Knauss and Wolery (1988)など）が，高アルカリ性条件でのデータは限られている。また，その多くは単一結晶の粉末を用いたものであり，バッチ式およびフロースルー式反応試験系における溶液化学組成変化から溶解速度を決定したものである。一方，花崗岩という多結晶体を対象とする場合，その溶解挙動を単一結晶の溶解速度を用いて説明できるかという点については検証が必要である。この場合，溶解速度測定に花崗岩そのものを用いることが考えられるが，溶液化学組成から推定する従来の手法では，溶質がどの鉱物の溶解に拠るものなのかを定めることができないため，個々の鉱物の溶解速度を求めることは困難である。そこで，本研究では，高アルカリ性条件での花崗岩溶解速度試験を行い，高アルカリ性溶液と反応した花崗岩試料の表面形態変化を直接観察することによって構成鉱物毎の溶解速度を測定することとした。そのための手法としては AFM（原子間力顕微鏡）や干渉計が挙げられる。これらの手法では、その場(*in-situ*)測定も取り出し(*ex-situ*)測定も可能である。干渉計を用いた鉱物溶解速度の測定例としては，Tsukamoto et al. (1992)による方解石溶解速度測定(*in-situ*）や Luttge et al. (1999)によるアノーサイト溶解速度測定(*ex-situ*)が挙げられる。後者の測定のように長時間を要する緩やかな反応の場合，反応容器から供試体を取り出して測定する *ex-situ* 測定が有効であるが，この場合は観測の都度同一視野を探し出す必要がある。また，

in-situ 測定，ex-situ 測定のいずれの場合においても，干渉計による測定では反応期間中表面形態変化を生じない基準面を設置する必要がある。本試験では干渉計を用いることとし，上述の問題を解決するために，金微結晶の{111}面を花崗岩試料表面にファンデルワールス力で付着させる手法を用いた。この手法により，供試体上に同一視野を探し出すのに有利となる特徴的なマークを確保でき，また，金微結晶は反応溶液中で安定であり，溶液から試料を保護する効果があるため，この金微結晶でマスクした未反応面を基準面として利用することができる。

(2) 位相シフト干渉計

顕微干渉計は標本への試験光路と参照ミラーへの参照光路との間の光の干渉を，高倍率で観測・利用するものである。この装置では，視野に広がる干渉縞画像情報を演算処理して位相情報へ変換した後に，波面画像へと位相接続して復元する。したがって，標本の屈折率や反射率の違いにより顕微画像を得る顕微鏡とは異なり，視野の中の物体の高さ分布を，光の波長の数百分の１という高精度で測定ができる。空気中測定を主とする本試験では，垂直走査型顕微干渉計（VSI, RSI 社製，MM5500, 図 3.4-1a）を用いた。このとき，235×176 μm^2 の視野を 640×480 $pixel^2$ で表現するため，水平方向の分解能は 367 nm $pixel^{-1}$ である。垂直分解能は 0.1 nm である。

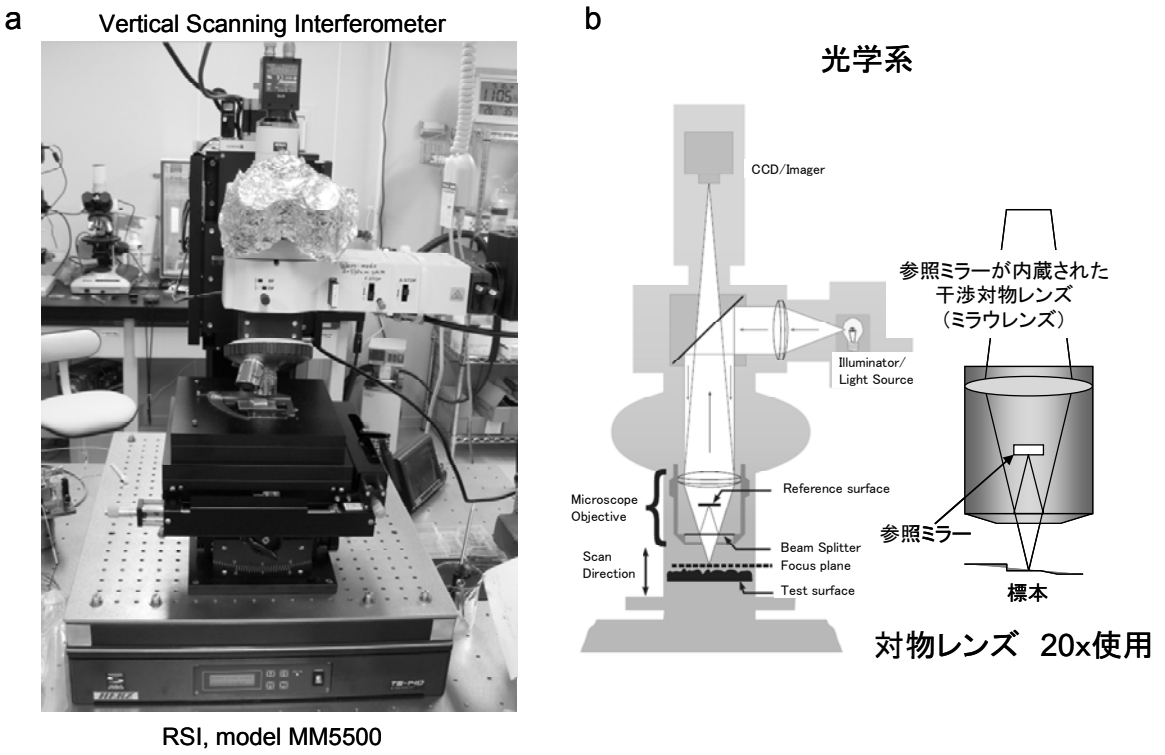


図 3.4-1　干渉計計測システム
（a：垂直走査型顕微干渉計 MM5500, b：光学系）

反応前後の岩石試料の表面形態の変化は，試料面における高さの変化として測定される。金の微結晶でマスクした未反応面を基準高さとし，鉱物ごとに溶解による面後退量⊿z (m)を測定する。この⊿z は反応時間⊿t (s)をもとに，後退速度 Vn (m s^{-1})に変換され，さらに各鉱物のモル体積 Vm (m^3 mol^{-1})（クォーツ(SiO_2)：2.29×10^{-5}，プラジオクレース($NaAlSi_3O_8$～$CaAl2Si_2O_8$)：1.01×10^{-4}，カリ長石($KAlSi_3O_8$)：1.08×10^{-4}，バイオタイト($K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$)：$1.50\times10^{-4}$）を用いてそれぞれの溶解速度 Rate(mol m^{-2} s^{-1})に変換する（3.4-2 式）。

$$V_n = \frac{\Delta z}{\Delta t} \quad , \quad Rate = \frac{V_n}{v_m} \qquad \text{3.4-2 式}$$

3.4.3 位相シフト干渉計による溶解速度測定結果

(1) 試験条件

花崗岩溶解速度試験における溶液組成等の試験条件を a.～c.に整理する。なお，用いた供試体はいずれもグリムゼルテストサイト花崗岩掘削コアから採取しており，粒径数百 μm 程度の複数の鉱物が共存している（亀井ほか，2007)。試料の片面はダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨を施して初期状態とした。図 3.4-2 に試料の例を示す。

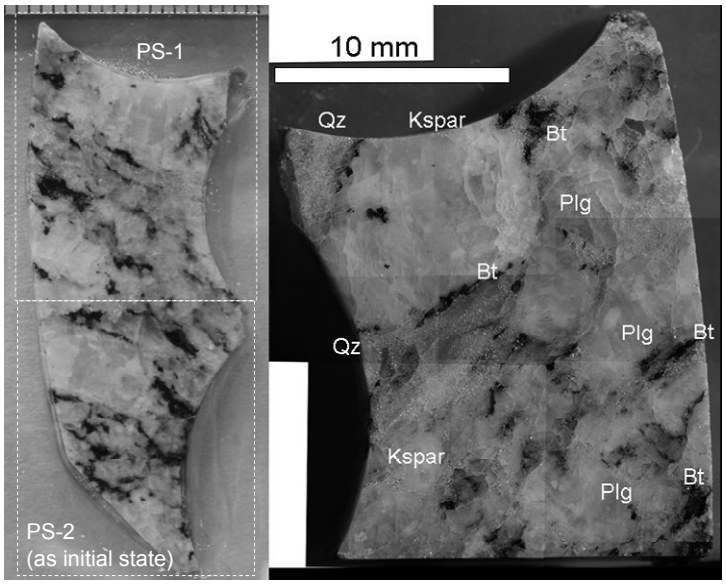


図 3.4-2　花崗岩試験試料例

（Qz：クォーツ，Plg：プラジオクレース，Kspar：カリ長石，Bt：バイオタイト）

試験には通水型反応セルを用いた。図 3.4-3 にその概要を示す。セル内へは HPLC ポンプで送液し，セルからはリリーフ弁を介して溶液サンプラーへと一定流速で排液させた。

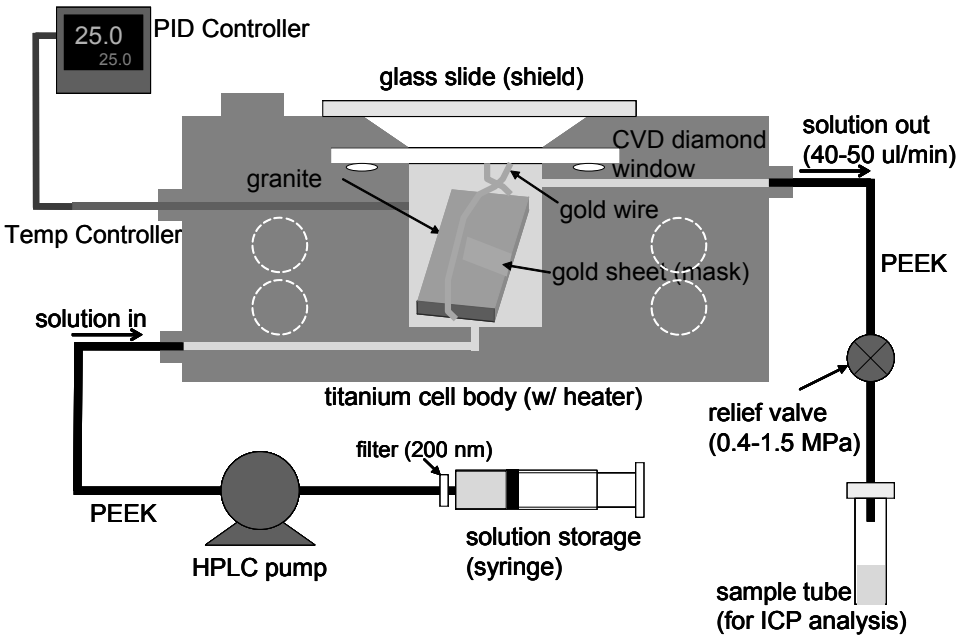


図 3.4-3　通水型反応セルと送液系の概念図

a. 温度及び Si 濃度をパラメータとした試験（試験 A）

本試験では反応温度を 40℃，80℃，150℃と変化させた。また，反応溶液の組成としてケイ酸塩鉱物の溶解速度に影響すると考えられる Si 濃度を 2 種類設定して溶解反応への影響を確認した。通水する反応溶液の組成は，セメントから初期に溶出する Na，K に富む pH13 以上の Region I を模擬し，0.2mol dm^{-3} の NaOH，0.3 mol dm^{-3} の KOH とし，Na_2SiO_3 溶液を用いて Si 濃度を調整した。表 3.4-1 に反応溶液の組成，表 3.4-2 に試験条件を示す。

表 3.4-1　試験 A で用いた反応溶液の組成

溶液 ID	NaOH(M)	KOH(M)	Na_2SiO_3(uM)	pH*
KNaSi1	0.2	0.3	5.0	13.6
KNaSi2	0.2	0.3	12.5	13.6

＊：室温に放冷後に測定

表 3.4-2　試験 A の条件

試験No.	溶液 ID	温度（℃）	流量（μl/min）	反応時間(h)
Exp.A-Si1-40	KNaSi1	40	40	12
Exp.A-Si1-80	KNaSi1	80	50	13
Exp.A-Si1-150	KNaSi1	150	40	15
Exp.A-Si2-40	KNaSi2	40	20	25
Exp.A-Si2-80	KNaSi2	80	40	19.5
Exp.A-Si2-150	KNaSi2	150	40	11.5

b. 表面の初期状態が異なる場合の影響観察試験（試験 B）

この試験は鏡面研磨を施して平滑面を作成した試料と天然の亀裂片面の試料（原位置における変質相が存在する）を用意し，表面の初期状態の相違による表面の粗さの違いや溶解・沈殿反応

への影響を測定したものである。反応溶液及び温度の条件は1条件で実施した。試験条件を表3.4-3に示す。

表 3.4-3　試験 B の条件

試験No.	Na(M)	K(M)	Ca(mM)	pH※	温度（℃）	流量(μl/min)
Exp.B-80	0.225	0.297	0.2198	13.44	80	20

※：室温に放冷後測定

c. 温度及び pH をパラメータとした試験（試験 C）

この試験では温度と pH を複数設定し, 後述する活性化エネルギーの pH 依存性を測定したものである。試験に用いた溶液は 0.2 mol dm^{-3} NaOH + 0.2 mol dm^{-3} KOH 溶液と 0.2 mol dm^{-3} NaCl + 0.3 mol dm^{-3} KCl 溶液を混合して pH12, pH13.7 に調整した。また，試験温度は 25℃，40℃，80℃とした。試験条件を表 3.4-4 に示す。

表 3.4-4　試験 C の条件

試験No.	pH※	温度（℃）	流量(μl/min)	Na(M)	K(M)	Cl(M)
Exp.C-12-25	12	25	40	0.235	0.252	0.474
Exp.C-12-40	12	40	40	0.235	0.252	0.474
Exp.C-12-80	12	80	40	0.235	0.252	0.474
Exp.C-13-25	13.7	25	40	0.225	0.23	
Exp.C-13-40	13.7	40	40	0.225	0.23	
Exp.C-13-80	13.7	80	40	0.225	0.23	

※：室温に放冷後測定

(2) 試験結果

a. 供試体の表面観察結果

位相シフト干渉計による測定結果の例として試験 A の観測結果を図 3.4-4，図 3.4-5 に示す。

図 3.4-4 は 40℃の条件で実施した試験（試験 No.：Exp.A-Si1-40）であり，視野にはクォーツが存在する。このとき面後退量は図に記したように⊿z = -32.99 nm であり，反応時間⊿t = 12 時間とモル体積 Vm (クォーツ：2.29×10^{-5} m^3 mol^{-1})より溶解速度は 3.34×10^{-8} mol m^{-2} s^{-1} と算定できた。

図 3.4-5 は 80℃の条件で実施した試験（試験 No.：Exp.A-Si1-80）の中でカリ長石（オーソクレース）の観測結果である。カリ長石ではその結晶内に離溶組織のアルバイトラメラが存在しており，このアルバイトラメラは母晶であるオーソクレースより高速に溶解する結果となった。

また試験終了後の固相については電界放出型走査電子顕微鏡（FESEM; JSM-6700F)を用いて微細な組織観察を行った。試料には炭素蒸着を施し, チャージアップを避けるために加速電圧 3 keV での観察を行った。図 3.4-6～図 3.4-8 にその二次電子像を示す（試験 No.: Exp.A-Si1-150)。図 3.4-6 は溶解したクォーツの二次電子像を示しており，a.では結晶面全体にエッチピットが形成され激しく溶解が進行した結果，エッチ成長丘(etch hillock)が表れている。また，b.はクォーツの表面に生成した尖底状のエッチピット(etch pit)を視野にとらえている。図 3.4-7 はカリ長石の二次電子像を示しており，a.ではカリ長石結晶中に薄層状にアルバイトラメラが発達し，パーサイト組織であることを示している。また，b.ではそのアルバイトラメラの位置にエッチピットが形成されている。一方，図 3.4-8 は中央にプラジオクレースの結晶，右端にバイオタイトの結晶が存在する二次電子像を示しており，クォーツや，カリ長石中のアルバイトラメラと比較すると，これらの結晶ではエッチピットの出現頻度が低い。

これらの二次電子像が示していることは，クォーツやカリ長石ではエッチピットの形成が溶解

反応の主な機構であることである。このことは，本報告の通水速度は十分に速く，溶液の条件が飽和から十分に離れている（Lasaga and Luttge，2001）ことを示唆している。

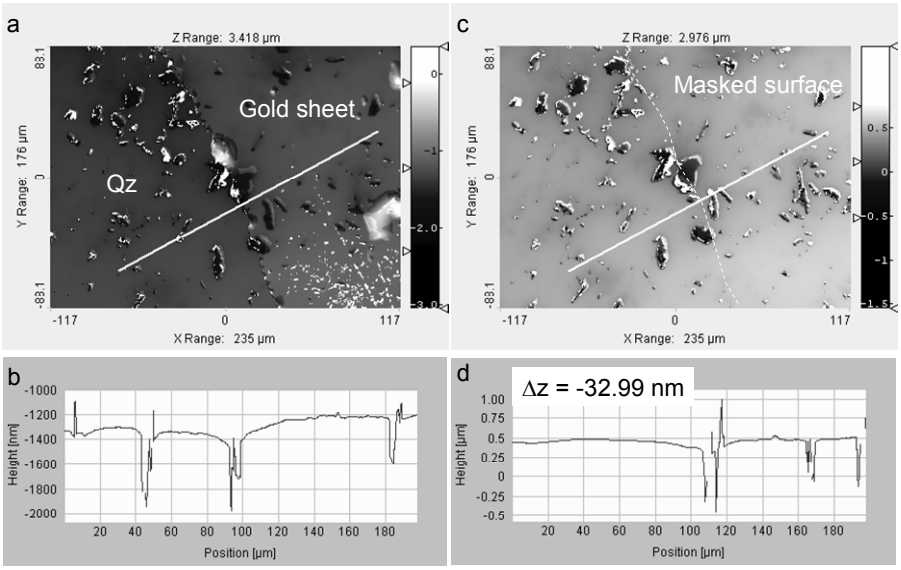


図 3.4-4　Exp.A-Si1-40 の干渉計測定結果（クォーツ）
（a：金シートマスクを施したクォーツ，b：白線の高さプロファイル，
c：マスク除去後の高さ像，d：マスク除去後の白線上の高さプロファイル）

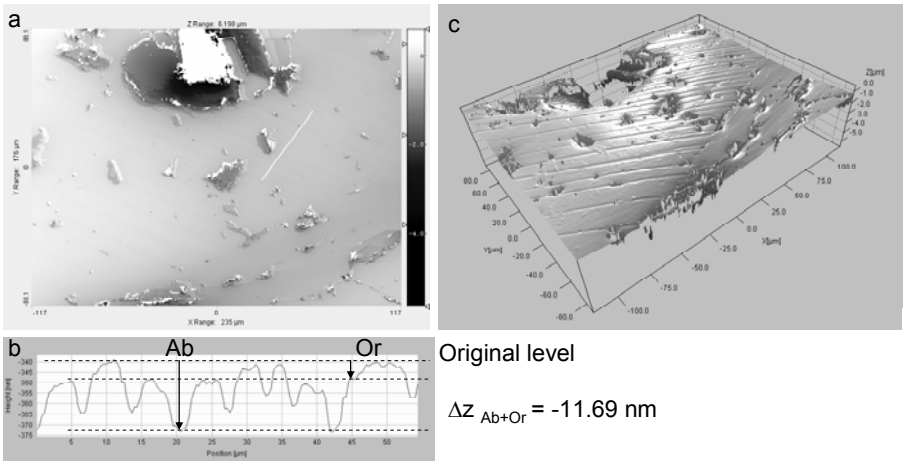


図 3.4-5　Exp.A-Si1-80 の干渉計測定結果（カリ長石）
（a：パーサイトを持つカリ長石の溶解表面の高さ像，b：白線部の高さプロファイル；
Ab：アルバイト；Or：オルソクレース，c：3D プロット）

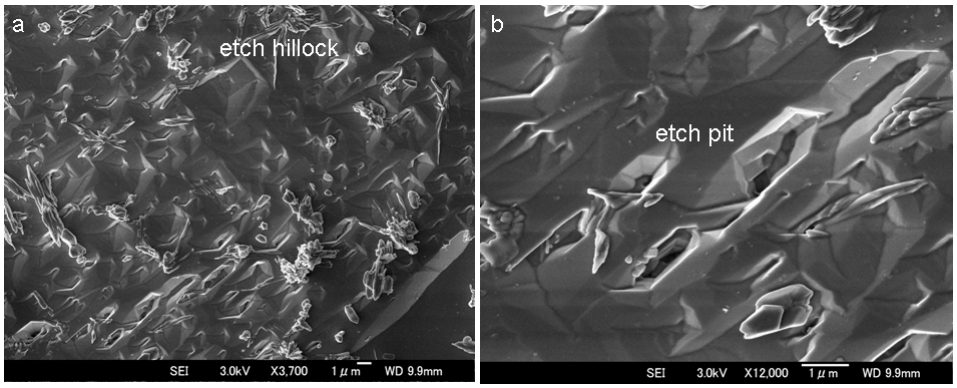


図 3.4-6　試験後（Exp.A-Si1-150）のクォーツ表面の FESEM による二次電子像
（a：クォーツのエッチ成長丘；b：クォーツのエッチピット）

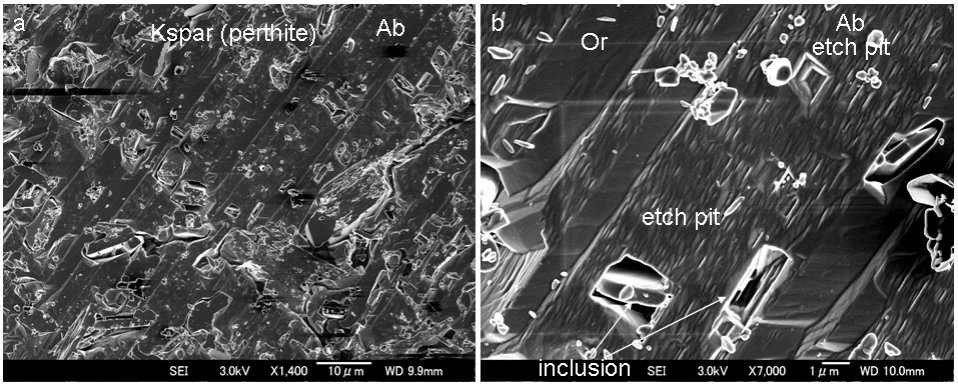


図 3.4-7　試験後（Exp.A-Si1-150）のカリ長石表面の FESEM による二次電子像
（a：カリ長石結晶中のアルバイトラメラ；b：アルバイトラメラに形成されたエッチピット）

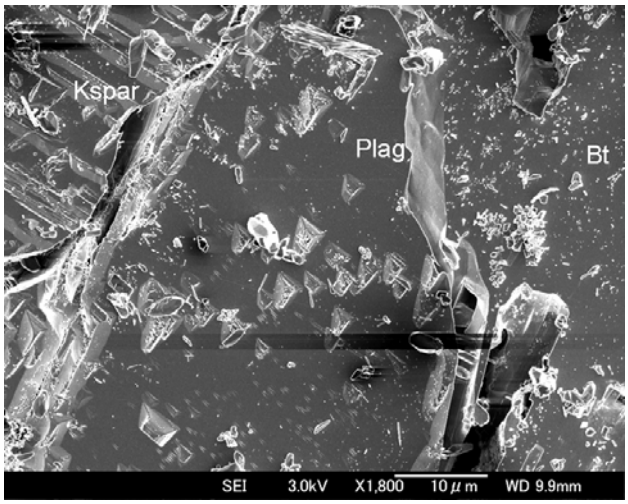


図 3.4-8　試験後（Exp.A-Si1-150）のプラジオクレースおよびバイオタイトの FESEM による二次電子像

b. 溶解速度測定結果の概要

試験 A では，温度の他に反応溶液の Si の初期濃度を 2 種類設定して溶解速度への飽和度の影響を評価することを試みたが，結果として溶解速度への Si 初期濃度依存性は認められなかった。これは試験系の液固比が小さく，花崗岩の表面積が溶液に対して大きいため，Si 濃度の差異は鉱物の溶解により緩衝された可能性が考えられる。

試験 B では鏡面研磨を施した試料と天然の亀裂片面の試料を用意し，初期表面状態の相違による影響を評価した。その結果，天然亀裂片面では，天然亀裂中に存在する変質相の溶解が卓越することが認められた。したがって，以下の考察では，他の試験と同じく鏡面研磨した供試体に対する溶解速度測定結果のみを用いる。

試験 C では温度 3 条件，pH2 条件で実施し，活性化エネルギーの pH 依存性を測定した。結果として，クォーツ，プラジオクレースの溶解速度には明瞭な温度依存性と活性化エネルギーの pH に対する正の依存性が認められた。

c. 溶解速度の pH 依存性

試験 A,B,C を通じて測定された溶解速度の pH 依存性を鉱物ごとに整理した結果を図 3.4-9～図 3.4-12 に示す。図中には既往の溶解速度の文献値も記した。

クォーツの溶解速度測定値は 1.0×10^{-6} (mol m^{-2} s^{-1})から 1.0×10^{-10} (mol m^{-2} s^{-1})のオーダーまで幅広く分布している。この幅に対しては温度の影響が強く表れており，25℃，40℃，80℃，150℃ではそれぞれ 1.0×10^{-10}，1.0×10^{-9}～1.0×10^{-8}，1.0×10^{-8}（試験 B のみ 1.0×10^{-9}），1.0×10^{-6} (mol m^{-2} s^{-1})のオーダーに分布する。40℃と 80℃の本測定結果には正の pH 依存性がみられた。一方，25℃の試験では pH13.7 の条件でやや遅い溶解速度となっており，pH 依存性は明瞭ではない。これは 25℃では反応性が低いため，試験時間が十分でなかった可能性がある。Knauss and Wolery (1988) の 70℃のデータ(pH : 7.8～11.8)を傾き 0.34 で外挿すると pH12～13 では 1.0×10^{-8} (mol m^{-2} s^{-1})のオーダーとなり，試験 B を除く 80℃の本測定結果は Knauss and Wolery (1988)に基づく外挿値と同じオーダーであった。80℃の試験結果の中で試験 B でのみ一桁低い値となる要因としては，試験 B の流速が小さいこと，加えて排出溶液の Si 濃度上昇が確認されたことから，飽和度の影響などが関係していた可能性がある。一方, Brady and Walther (1990)の 25℃でのデータは pH12 で 1.0×10^{-11} (mol m^{-2} s^{-1})のオーダーであり，25℃の条件における本測定値は文献値より一桁高い値まで測定されている。なお，Brady and Walther (1990)では溶液を NaOH-NaCl で調整しており，試験 C と同じ条件であるため，溶解速度の相違は測定手法ないしは試料の性状によると考えられる。

プラジオクレースの溶解速度は, クォーツと同様に 40℃と 80℃で正の pH 依存性がみられたが，同一の試験条件でも幅広い値となった。例えば試験 C の 25℃の条件では 1.0×10^{-11}～1.0×10^{-9} (mol m^{-2} s^{-1})の幅で測定された。その要因として，プラジオクレースはアルバイトとアノーサイトの固溶体であり，またアルバイトとアノーサイトとでは単一の鉱物としての溶解速度が異なるため，観察点によって固溶の比率が異なり，溶解挙動が異なっていた可能性が考えられる。そこで，図中にアルバイトとアノーサイトの単一結晶を対象とした文献値（アルバイト：Knauss and Wolery(1986)など，アノーサイト：Sato et al.(2007)）をプロットした。文献値によると，アノーサイトの 22℃での溶解速度が，同じ pH 条件での 25～70℃のアルバイトの溶解速度よりも高い。これらと比較すると，本測定値は，本試験で用いた花崗岩のプラジオクレースにおけるアルバイト／アノーサイト比率は不明であるものの，アルバイトとアノーサイトの溶解速度の幅の中に分布することがわかった。

カリ長石の溶解速度もプラジオクレースと同様に同一の試験条件においても幅広い溶解速度となり，25～80℃の条件で 5.0×10^{-11}～1.0×10^{-8} (mol m^{-2} s^{-1})の範囲で測定された。カリ長石の本測定値の pH 依存性は，40℃でやや正の依存性があるように見えるが，その他の条件では明確には表れなかった。なお，前述の様に，カリ長石では離溶組織であるアルバイトラメラの溶解が母晶よりも卓越していることが観察されているが，本溶解速度測定値はアルバイトラメラ，母晶の区別なく測られた値である。Knauss and Copenhaver(1995)の 70℃のデータ(pH : 7.2～9.5)を傾き 0.34 で pH12～13 まで外挿すると 1.0×10^{-10}～5.0×10^{-10} (mol m^{-2} s^{-1})となり，80℃の本測定結果は Knauss

and Copenhaver(1995)に基づく外挿値に対して pH12 では約 100 倍，pH13 では 1～100 倍程度の値となった。また，Schweda(1989)の 25℃のデータ(pH：10.8～12.6)を傾き 0.7 で外挿すると pH13.6 で 1.0×10^{-10} (mol m^{-2} s^{-1})となり，25℃の本測定結果は Schweda(1989)に基づく外挿値に対して pH12 では 100～1000 倍，pH13.7 では 1～10 倍の値となった。なお，これらの文献値は一定の割合でアルバイトを含有するオーソクレースを用いて測定されている（Schweda：$Ab_{20}Or_{80}$，Knauss and Copenhaver：$Ab_{5.98}Or_{93.90}An_{0.12}$，Ab：アルバイト，Or：オーソクレース，An：アノーサイト）。また，80℃での本測定値は，図 3.4-10 にプロットした単一結晶のアルバイトの 70℃での溶解速度（Knauss and Wolery(1986)など）やその外挿値よりも 2 桁高い。文献値のアルバイト（単一結晶）の 70℃での溶解速度（Knauss and Wolery(1986)など）とカリ長石（アルバイトを含有するオーソクレース）の 70℃での溶解速度（Knauss and Copenhaver，1995）は同等である。これらのことから，既往の文献値と比較して高い溶解速度となる要因としては，カリ長石結晶中の離溶組織のアルバイトラメラの溶解が，母晶としてのオーソクレース，単一結晶としてのアルバイト，オーソクレース-アルバイト混合体のカリ長石などより速いものであり，本測定結果がこの速い溶解の寄与を含んでいるためと考えられる。

バイオタイトの溶解速度は温度による影響が不明瞭であり，異なる温度で測定した溶解速度が重なる結果となった。一方，温度条件に関係なく pH 依存性だけをみると，本測定値は正の pH 依存性を示した。本測定値に対する活性化エネルギー算出値（次項で述べる）は他の鉱物より小さい値であり，バイオタイトの溶解反応の活性化エネルギーが小さいため温度による溶解速度の差異が試験のばらつきの範囲内であった可能性がある。温度依存性が小さいものと仮定して，25℃の文献値（Malmstom and Banwart, 1997)とあわせて全体的な pH 依存性をみると，中性条件から高アルカリ性の条件まで正の pH 依存性が認められた。

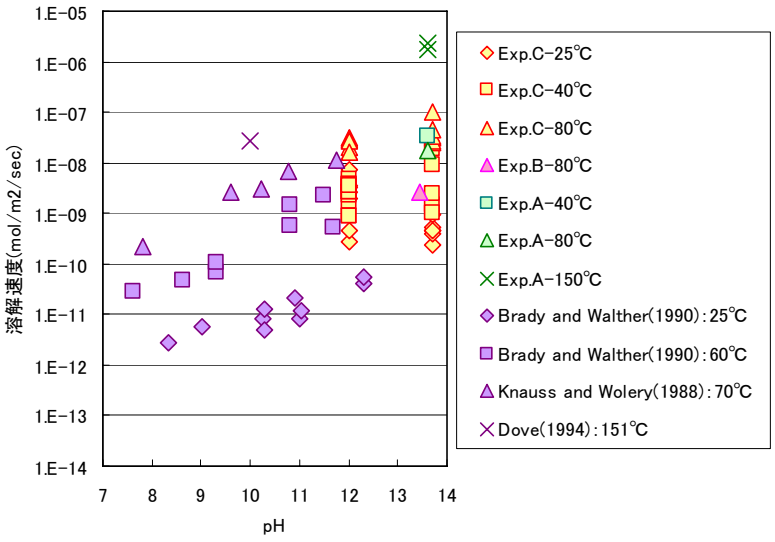


図 3.4-9　クォーツの溶解速度評価結果

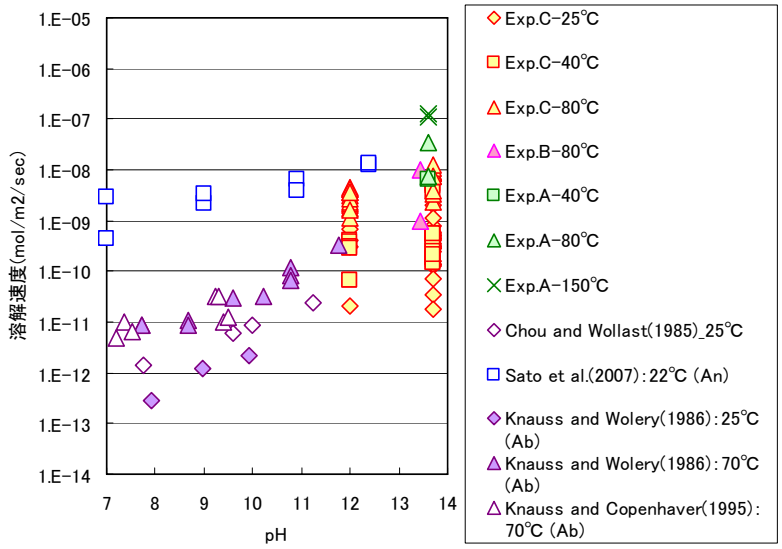


図 3.4-10　プラジオクレースの溶解速度評価結果（An:アノーサイト，Ab：アルバイト）

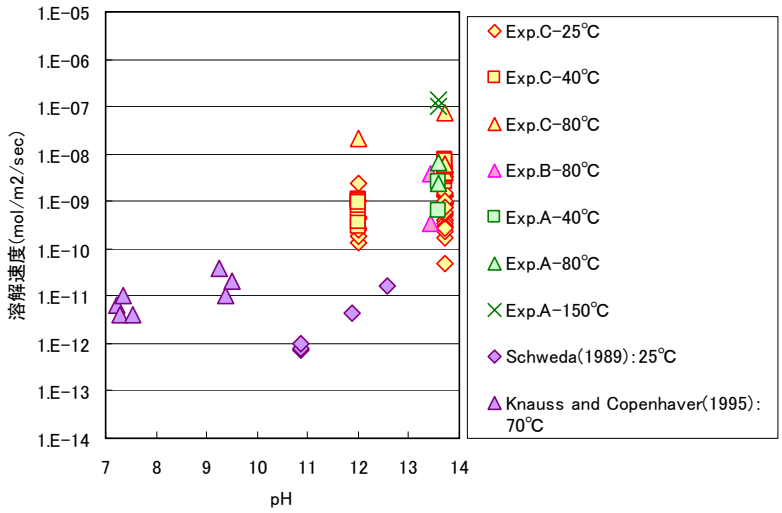


図 3.4-11　カリ長石の溶解速度評価結果

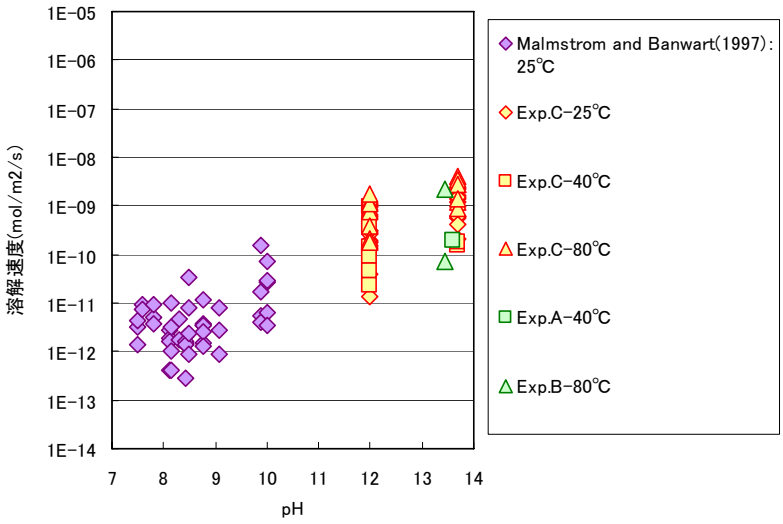


図 3.4-12　バイオタイトの溶解速度評価結果

以上のように，溶解速度の pH 依存性を既往の文献値とあわせて整理した。本測定では高アルカリ性条件において鉱物毎の溶解速度はクォーツ＞斜長石＝カリ長石＞バイオタイトの順となる結果が得られた。高アルカリ性の条件における溶解速度の測定事例は少なく，比較対象は限られるものの，中性領域から高アルカリ性領域にかけての溶解速度上昇の傾向は概ね一致し，いずれも正の pH 依存性を示した。高アルカリ性条件下における初生鉱物の溶解速度の大小関係は地下水組成，二次生成物の種類等に影響するため，既往の文献との試験条件，測定手法の相違に留意して溶解速度データを比較，整理していく。

鉱物ごとに整理すると，クォーツでは，既往の文献値あるいはその外挿値と一桁以内の差で，pH 依存性，温度依存性ともに概ね一致する測定結果が得られた。バイオタイトの溶解速度は，その温度依存性が小さいものと仮定すると，既往の文献値も本測定値もばらつきはあるものの同じ pH 依存性を示すという結果が得られた。また，プラジオクレースについては，本測定値のばらつきは大きいものの，固溶体の端成分であるアルバイトとアノーサイトの溶解速度に対する文献値の幅の中にあることがわかった。一方，カリ長石については，カリ長石や一方の端成分であるアルバイトの溶解速度に対する文献値よりも 1～3 桁高い測定結果となった。その要因として，本試験で対象とした花崗岩試料では,カリ長石の結晶内に存在するアルバイトラメラの溶解が卓越し，本測定値にその寄与が表れていたことが考えられる。また，本試験では同一条件の測定においても視野に捉えた箇所により 2 桁程度の幅で溶解速度が分布する結果となっている。この要因としても，直接観察を行う測定箇所によって母晶と離溶組織の溶解の寄与が異なっていた可能性がある。このように離溶組織の溶解が卓越する現象は，既往の研究（例えば,Fu et al.(2009)）においても，しばしば認められている。なお，既往の文献で対象としたカリ長石は単一結晶からなる試料であり，本試料のような離溶組織はなく，卓越した溶解はなかったと考えられる。さらに，本試験では花崗岩という多結晶体をそのまま供試体としていることにより，結晶粒界など溶解しやすい箇所が存在していると考えられ，また，供試体としたグリムゼルテストサイトの花崗岩は，アルプス造山運動による変形・変成を受けており，歪みの蓄積など溶解しやすい状態にあると考えられる。こうしたことが溶解速度に影響を与えていた可能性もある。

本試験と文献とでは，試料の産地や性状が異なるだけでなく，測定手法そのものが異なる。今後は，測定対象や測定点数を増やすことにより試料の産地や性状の違い，測定手法による違いを考察していく必要があると考えられる。

d. 溶解速度の見かけの活性化エネルギー

試験 C は 25℃，40℃，80℃と 3 つの条件を設定した。試験 C の結果をアレニウスプロット（1/T vs. ln rate）において直線近似し，その傾きから見かけの活性化エネルギーを算出した。図 3.4-13 にクォーツの結果を例として示す。図に示すようにクォーツの溶解速度は明瞭な温度依存性を示している。この結果から pH12 と pH13.7 における見かけの活性化エネルギーをそれぞれ 42.81(kJ mol^{-1})，68.10(kJ mol^{-1})と算出した。その他の鉱物について算出した見かけの活性化エネルギーとあわせて表 3.4-5 に示す。

表 3. 4-5　グリムゼル花崗岩構成鉱物溶解反応の見かけの活性化エネルギー

pH	Ea Qz (kJ/mol)	error	Ea Plag (kJ/mol)	error	Ea Kspar (kJ/mol)	error	Ea Bt (kJ/mol)	error
12	42.81	6.75	47.23	6.57	53.29	10.99	27.12	6.44
13.7	68.10	7.39	50.25	5.91	45.61	6.16	18.93	6.80

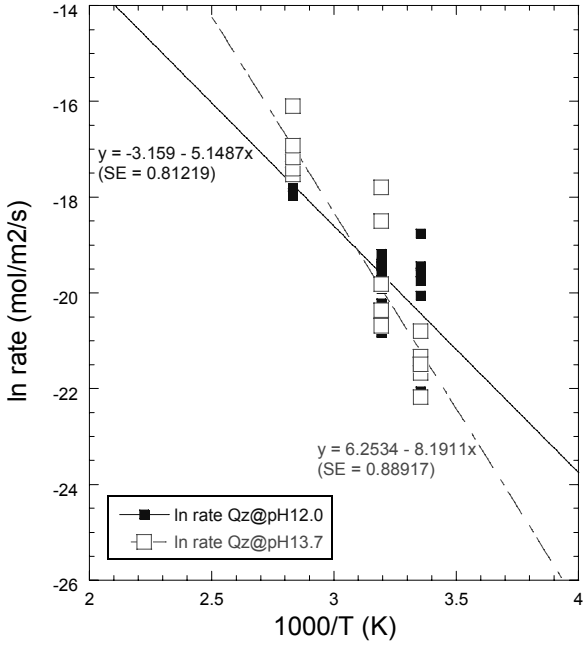


図 3.4-13　クォーツの溶解速度の温度依存性(a：pH12；b：pH13.7)

表 3.4-5 に示したように見かけの活性化エネルギーは pH の条件によって異なり，クォーツの溶解の見かけの活性化エネルギーは pH に正の依存性を示し，プラジオクレースはクォーツと比較すると緩やかな正の pH 依存性を示している。一方，カリ長石，バイオタイトでは穏やかな負の pH 依存性を示した。このような見かけの活性化エネルギーの pH 依存性については井上ら(2004)にスメクタイトを例としてまとめられている。井上ら(2004)では見かけの活性化エネルギーの最小値は pH7 で得られ，高・低 pH の条件で見かけの活性化エネルギーは増加するとしており，スメクタイトについて 3.4-3 式を報告している。

本測定結果から，クォーツ及び斜長石の活性化エネルギーと pH の関係は，それぞれ 3.4-4 式及び 3.4-5 式のように決定された。これらの式は，スメクタイトに関する 3.4-3 式と同様に pH に対する一次式で表すことができた。

$$Ea_{sme}(kJ/mol) = 6.7\,pH - 23.9\ ,\ (\mathrm{pH} > 7) \qquad \text{3.4-3 式}$$

$$Ea_{qz}(kJ/mol) = 14.88\,pH - 135.75 \qquad \text{3.4-4 式}$$

$$Ea_{plag}(kJ/mol) = 1.78\,pH + 25.891 \qquad \text{3.4-5 式}$$

なお，見かけの活性化エネルギーの pH 依存性についてはクォーツ，長石では測定例がなく，本試験結果はその端緒となる。カリ長石，バイオタイトに pH 依存性が確認されていない点も含めて，今後データの充実により，さらに精度よく依存性を確認する必要がある。

3.4.4 成果のまとめと今後の課題

セメント-岩盤構成鉱物の化学的相互作用とそれに伴う物質輸送特性変化に関する化学反応-物質移行モデル開発の一環として，花崗岩初生鉱物の溶解速度を，位相シフト干渉計を用いて pH，温度など複数の条件のもとで測定した。その結果，高アルカリ性条件の下で，溶解による面後退速度を高精度で測定することが可能となり，短時間の試験で溶解速度を測定できることを確認で

きた。また，供試体表面の形態変化を直接観察していることから，多結晶である花崗岩そのものを用いて，個々の構成鉱物の溶解速度を測定することができ，また，結晶面の中で溶解が促進されている部位について確認することができた。今後，本手法を適用して以下の課題に取り組み，花崗岩の溶解反応機構の解明，溶解反応のモデル化に反映していく。

今回の測定の結果，グリムゼルテストサイトの花崗岩では，例えばカリ長石などでは文献値と比較すると速い溶解速度が測定されている。このような速い溶解速度が測定された原因として，測定手法の違いと，単一結晶か多結晶か，パーサイトのような組織を含むかどうかといった試料の性状の違い，さらに変形・変成を受けた履歴といった産地の違いが挙げられた。性状や産地の相違が影響する場合には，そのような違いをどのようにモデルに反映するかという検討が必要となる。この原因を確認するためには，本手法を用いてより新鮮な未変性の花崗岩を対象とした試験や単一結晶の供試体を対象とした試験などを実施し，本測定結果や文献値と比較するといった手段が考えられる。

また，今回の試験では花崗岩の各構成鉱物について高アルカリ性の条件において正の pH 依存性を示すことが確認され，またクォーツ，プラジオクレースでは明瞭な温度依存性を示すことが確認された。今後は，このようなデータを充足させると共に，飽和度をコントロールした条件の試験を実施し飽和度依存性を測定することにより，各鉱物の溶解速度の経験的一般式の主な項を決定しつつ，各鉱物の溶解速度式についての様々な系での検証などを実施していくことが必要と考えられる。また，花崗岩は多結晶体であることから近傍の鉱物の溶解による局所的な溶液組成変化等の影響を受ける可能性もある。この影響についても，より詳細な観察を施すことや，モデル化においてスケールをどのように設定するかなどの検討を行っていくことも必要であろう。

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として平成 21 年度に実施した還元性鉱物（黄鉄鉱）による硝酸イオンの還元反応，高アルカリ環境で生育する微生物に関する研究成果を示す。

3.5.2 鉱物による硝酸塩の化学的変遷に関するデータ取得

(1) 目的

TRU 廃棄物処分施設周辺の母岩中には還元性鉱物の存在が予想され，硝酸イオンが処分施設外に浸出した場合に還元性鉱物と接触して分解する可能性がある。処分研究分野においては還元性鉱物と硝酸イオンとの反応についての知見は少なく, 還元性鉱物の代表鉱物として磁鉄鉱，黄鉄鉱，黄銅鉱との反応試験が試みられたが分解を確認できていない（日本原子力研究開発機構，2008；2009）。一方，地球化学的には地下水の硝酸塩汚染に関する研究が進められており，汚染地域周辺の地下水質データから脱窒に黄鉄鉱が寄与することが示されている（たとえば Postma et al.，1991）。ただし，黄鉄鉱による脱窒には数十年程度の時間スケールが必要と考えられており（Scwientek et al., 2008），実験的に直接の反応を確認できていない（Appelo and Postma, 1993；Schippers and Jørgensen，2001）。

これら既往の研究における硝酸イオンと黄鉄鉱の反応試験が室温から 323K までの温度条件で行われていたことから，本研究では高温条件（363K）で，この反応実験を行うことにより直接に硝酸イオンの還元反応の有無を確認するとともに，反応機構や反応速度に関する情報の取得を行うこととした。

(2) 試験方法及び条件

既報の試験方法（日本原子力研究開発機構，2008；2009）と同様に，黄鉄鉱粉砕材を硝酸塩溶液に浸漬して，所定温度で所定期間後の発生ガスと溶液成分を調べた。試験材料も同じNavajun（Spain）産の黄鉄鉱標準鉱物（ニチカ，京都）を粉砕して用いた。標準鉱物の外観を図 3.5.2-1, 組成分析結果を表 3.5.2-1 に示す。粉砕粒径は，0.032～0.063 mm（比表面積：0.54m^2/g）とした。また，標準鉱物に含まれる不純物や自然酸化生成物を除去するために酸洗処理を行った。酸洗は，アルゴンガス雰囲気の低酸素グローブボックス（酸素濃度<1vol-ppm，窒素濃度<100vol-ppm）内で 1×10^{-2} mol/dm^3-塩酸に浸漬して，超音波洗浄した。酸洗後の試験材は純水で洗浄したのち，メタノールに置換してグローブボックス内で自然乾燥させた。さらに吸着酸素及び窒素を除去するために，グローブボックス内で 7 日間のエージングを行って試験材料とした。

図 3.5.2-1　試験に用いた黄鉄鉱標準鉱物

表 3.5.2-1　黄鉄鉱標準鉱物の組成分析結果

主要元素組成	Fe: 46.3wt%，S：49.5 wt%
化合物組成	主成分 Pyrite：FeS_2 微量成分 Chloritoid：$FeAl_2SiO_5(OH)_2$ Cronstedtite：$Fe_3(Si,Fe)_2O_5(OH)_4$

この黄鉄鉱試験材と水酸化ナトリウムでpH8に調整した 4.0×10^{-2}mol/dm^3-硝酸ナトリウム溶液をガラスアンプルに溶封してアンプル試験体（図 3.5.2-2）とし，363 K に制御した恒温槽で加熱試験を行った。黄鉄鉱試験材の表面積と試験溶液の溶量比（SA/V）は $3.2\times10^2$$m^2$/$dm^3$ とした。試験期間は 90 日と長期（360 日以上）の 2 条件とした。長期の試験は平成 22 年度まで継続中である。

90 日の試験期間を経過したアンプル試験体は，真空容器中でアンプルを開封して，開封前後の圧力差から発生ガス量を算出し，この真空容器に直結したガスクロマトグラフ（GC-TCD）で窒素ガス量を定量した。次にアンプル開封により真空容器内に放出された発生ガスをアルゴンガスで 5%ホウ酸水溶液に送り出し，捕集されたアンモニアを吸光光度法（ネスラー法）で定量した。

気相分析後，真空容器からアンプルを取り出し，試験溶液の pH を測定して，硝酸濃度，亜硝酸，硫酸濃度をイオンクロマトグラフで，アンモニア濃度を吸光光度法（ネスラー法）で定量した。

図 3.5.2-2　黄鉄鉱と硝酸イオン反応試験でのアンプル試験体

(3) 試験結果

90 日経過後の気相部，液相部の分析結果を表 3.5.2-2 に示す。気相部では，窒素ガスの発

生が認められた。液相部では，溶液の pH が試験開始時の pH8 から pH4 への酸性シフトが確認された。硝酸イオン濃度は試験開始時の 4.0×10^{-2}mol/dm^3 から 2.6×10^{-2}mol/dm^3 への減少が認められ，これに応じてアンモニアが検出された。なお，硝酸イオンの還元生成物として生成が予想された亜硝酸イオンは検出されなかった。また，黄鉄鉱の酸化生成物として硫酸イオンが検出された。

表 3.5.2-2　黄鉄鉱－硝酸イオン反応試験（アンプル試験）での気相，液相分析結果

	項目，成分	試験開始時	90 日試験後
気相	窒素[mol]	$<5\times10^{-8}$	1.4×10^{-4}
	アンモニア[mol]	－	$<5\times10^{-7}$
液相	pH	8.0	4.1
	硝酸イオン[mol/dm^3]	4.0×10^{-2}	2.6×10^{-2}
	亜硝酸イオン[mol/dm^3]	－	$<2\times10^{-4}$
	アンモニア[mol/dm^3]	－	5.7×10^{-3}
	硫酸イオン[mol/dm^3]	－	1.1×10^{-2}

アンプル試験体の気相容積：0.01dm^3，液相容積：0.04dm^3

(4) 考察

a. 硝酸イオンと黄鉄鉱の酸化還元反応

363K で硝酸塩溶液に黄鉄鉱を浸漬した本試験で，硝酸イオン濃度の減少と硝酸イオンの還元反応で生成する窒素ガスとアンモニアが検出できたこと，及び黄鉄鉱の酸化反応で生成する硫酸イオンが検出できたことから，黄鉄鉱との酸化還元反応で硝酸イオンの分解が起こることを確認した。

本試験では硝酸イオンの分解生成物として，亜硝酸イオン，窒素，アンモニアの分析を行った。その他の窒素化合物（二酸化窒素，一酸化窒素，亜酸化窒素等）の分析は行っていないが，表 3.5.2-3 に示すように，試験後の硝酸性窒素量及び窒素ガス性窒素量，アンモニア性窒素量の総和は，試験前の全窒素量：1.6×10^{-3}mol に対して 1.5×10^{-3}mol であり，試験前の 95%に相当する。したがって，本試験条件における硝酸イオンの主要な分解生成物は，窒素ガスとアンモニアの 2 成分と考えられる。

表 3.5.2-3　黄鉄鉱－硝酸イオン反応試験（アンプル試験）での窒素収支

	成分	成分量[mol]	計[mol]
試験前	硝酸性窒素	1.6×10^{-3}	1.6×10^{-3}
試験後	硝酸性窒素	1.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}
	窒素ガス性窒素	2.8×10^{-4}	
	アンモニア性窒素	2.3×10^{-4}	
		窒素収支	95%

黄鉄鉱により硝酸イオンが窒素に還元される反応としては，黄鉄鉱の酸化生成物を硫酸イオンとして 3.5-1 式の反応が推定されている（Jørgensen et al.，2009）。

$$5FeS_2 + 14NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 5Fe^{2+} + 10SO_4^{2-} + 7N_2 + 2H_2O \qquad \text{3.5-1 式}$$

また硝酸イオンの還元生成物としてアンモニアが生成する反応は，3.5-1 式と同様に黄鉄鉱の酸化生成物を硫酸イオンのみと仮定すると 3.5-2 式と推定される。

$$4FeS_2 + 7NO_3^- + 11H_2O \rightarrow 4Fe^{2+} + 8SO_4^{2-} + 7NH_3 + H^+ \qquad 3.5\text{-}2\ 式$$

一方，鉄が 3 価まで酸化されると仮定すると，窒素への還元反応及びアンモニアへの還元反応は，それぞれ 3.5-3 式及び，3.5-4 式と推定される。

$$2FeS_2 + 6NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 4SO_4^{2-} + 3N_2 + 2H_2O \qquad 3.5\text{-}3\ 式$$

$$8FeS_2 + 15NO_3^- + 26H_2O \rightarrow 8Fe^{3+} + 16SO_4^{2-} + 15NH_3 + 7OH^- \qquad 3.5\text{-}4\ 式$$

この推定される二つの反応系（3.5-1 式と 3.5-2 式及び 3.5-3 式と 3.5-4 式）のうち，どちらの反応が起こっているかについては，継続中の長期試験で溶液中の鉄化合物の詳細分析を行うことにより確認する。

また， 3.5-1 式から 3.5-4 式の反応では，既往の知見に基づいて黄鉄鉱の酸化生成物を硫酸イオンと仮定したが，硫黄の酸化物は硫酸イオン以外にも亜硫酸イオン，チオ硫酸イオン等の多様な状態で存在する可能性がある。既往の研究では硫酸イオン以外の硫黄化合物の分析は行われていないので，硫黄化合物についても詳細な確認が必要である。ただし，本試験の分析結果で得られた硫酸イオン量：4.4×10^{-4}mol（表 3.5.2-2 における濃度分析値：1.1×10^{-2}mol/dm^3 と溶液量：0.04dm^3 の積）と，発生窒素量と発生アンモニア量から見積もられる硫酸イオン量（表 3.5.2-4）を比較すると，Fe^{2+}が安定な反応系（3.5-1 式と 3.5-2 式）で 4.6×10^{-4}mol，Fe^{3+}まで酸化される反応系（3.5-3 式と 3.5-4 式）で 4.4×10^{-4}mol と，いずれの反応系でも分析結果にほぼ一致することから，黄鉄鉱の酸化で生成する硫黄系酸化物は硫酸イオンのみである可能性が高い。

表 3.5.2-4　推定される黄鉄鉱と硝酸イオンの反応系で見積もられる硫酸イオン生成量

反応生成物		反応式	$[SO_4^{2-}]/[N_2]$または $[SO_4^{2-}]/[NH_3]$	各反応での生成 SO_4^{2-}量[mol]	各反応系での生成 SO_4^{2-}合計量[mol]
Fe^{2+}	N_2	3.5-1 式	10/7	2.0×10^{-4}	4.6×10^{-4}
Fe^{2+}	NH_3	3.5-2 式	8/7	2.6×10^{-4}	
Fe^{3+}	N_2	3.5-3 式	4/3	1.9×10^{-4}	4.4×10^{-4}
Fe^{3+}	NH_3	3.5-4 式	16/15	2.5×10^{-4}	

ここで$[N_2]= 1.4\times10^{-4}$mol（表 3.5.2-2），$[NH_3]= 2.3\times10^{-4}$mol（表 3.5.2-3）

b. 既往の研究との比較

硝酸塩で汚染された地下水の脱窒の主要なメカニズムの一つとして，黄鉄鉱による硝酸イオンの還元分解があげられている（Appelo and Postma，1993）。しかし地下環境を想定して室温から 323K で行われた実験で，この直接の反応を確認できたとする報告はないようである。一方，地下の堆積物中に存在する微生物を媒介させることで分解反応が確認されている（Jørgensen et al.，2009）ことから，既往の研究における反応の確認試験は速度論的に反応の

進行が検出できない温度条件であったと考えられる。本試験結果では 363K の試験温度で反応を確認できたことから，硝酸イオンの分解挙動を把握するためには 323K 以上で温度をパラメータとした評価が重要と考えられる。

また，地下水からの脱窒では硝酸イオンが分解されても亜硝酸イオンやアンモニアがほとんど検出されないことから，硝酸イオンの分解生成物を窒素としている（Postma et al., 1991）。本試験結果では窒素とともにアンモニアも検出された点が異なるため，温度や pH 等の環境条件に応じて窒素生成反応（3.5-1 式あるいは 3.5-3 式）とアンモニア生成反応（3.5-2 式あるいは 3.5-4 式）の寄与率が変化する可能性が考えられる。あるいは，地下水環境でアンモニアが生成しても硝化菌等の微生物活動によって窒素に酸化されて検出できなかった可能性も考えられる。

(5) まとめ

TRU 廃棄物処分施設外に硝酸イオンが浸出した場合に予想される，母岩中の還元性鉱物による硝酸イオンの分解の可能性について，還元性鉱物の代表鉱物である黄鉄鉱を硝酸塩溶液に浸漬して調べた結果，363K の温度条件で 90 日の試験期間後に硝酸イオンの分解が確認できた。

この試験系における硝酸イオンの分解生成物は窒素とアンモニアであった。

(6) 今後の課題と計画

本報では 90 日までの試験結果を報告したが，360 日以上の長期試験を継続中である。この長期試験の詳細分析を行って，硝酸イオンと黄鉄鉱の酸化還元反応の確認を行う。さらに温度，pH をパラメータとした試験を行うことにより，黄鉄鉱と硝酸イオンの反応挙動を把握し，反応速度を導出して硝酸塩の化学的変遷挙動評価モデルに反映させる。

3.5.3 高アルカリ環境で生育する微生物の調査

(1) 概要

TRU 廃棄物処分施設内はセメント系材料の影響で長期間，pH 12.5 以上の高いアルカリ性環境が保持されると考えられる（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005）。このような高アルカリ環境でどのような微生物が生育できるのかを把握するため，高アルカリ環境である生コンクリート工場の排水ピット水及び底泥（いずれも pH12 以上）中の微生物の存在を遺伝子解析手法で調査した。

(2) 方法

a. 試料の採取

生コンクリート工場の排水ピットから表層水と底泥を採取して，微生物の存在を調べる試料とした。

b. 細菌細胞の確認

採取した各試料を DNA に結合する蛍光色素である 4',6-ジアミジノ-2-フェニルインドール(DAPI)で染色処理して，蛍光顕微鏡観察で微生物の存在を調べた（須藤，1988 ; 吉永・前田，2000）。

c. 微生物群集の解析

各試料から DNA を RNA/DNA 抽出キット：MORA-EXTRACT（極東製薬，東京）を用い

て抽出し，PCR（ポリメラーゼ連鎖反応）法で増幅させた。PCR はプライマーとして GC-341f, 534r（200bp 増幅用）を用い，Touch-Down 法（Muyzer et al., 1993）に従って行った。

増幅した DNA を DGGE（変性剤濃度勾配ゲル電気泳動)にかけ，各試料に含まれる微生物群集を解析した。DGGE における変性剤の濃度勾配は 25%から 65%とし，DNA マーカーは DGGE Marker I （ニッポンジーン，東京）を用いた。

d. 塩基配列解析による細菌群の帰属分類

DGGE で分離した各 DNA バンドのシーケンス解析により部分塩基配列を決定し，国際塩基配列データベース (GenBank/DDBJ/EMBL)及びアポロン DB-BA5.0 (テクノスルガ・ラボ，静岡）との相同性検索及び簡易分子系統解析を行い，細菌群の帰属分類を行った。

さらに推定された細菌群がアルカリ環境中で生育可能かどうかという情報を得るために，各バンドの部分塩基配列と相同性の高い配列に由来する細菌の単離情報を国際塩基配列データベースから調べた。

(3) 結果及び考察

a. 試料の採取

採取したピット表層水の pH は 12.1，底泥は pH12.5 であり，いずれも高アルカリ環境であることを確認した。

b. 蛍光染色法による細菌細胞の確認

DAPI 染色した試料を蛍光顕微鏡で観察した結果，いずれの試料でも大きさなどから細菌と考えられる細胞が蛍光の青色あるいは黄色に染色されて観察された。この結果から，採取した各試料に細菌が存在すると考えられた。

c. 微生物群集の解析

各試料から DNA を 10ng 抽出し，PCR 増幅した産物の DGGE 結果を図 3.5.3-1 に示す。レーン番号 1 はピット表層水，レーン番号 2 は底泥，M は DGGE マーカーを示す。何れの試料にも複数の DNA バンドが検出され，複数の微生物が存在することが示唆された。

d. 塩基配列解析及び簡易系統解析

DGGE 解析によって得られた複数のバンドの中から，表層水（図 3.5.3-1 のレーン番号 1）における 1-a, 1-c, 1-d, 1-f，底泥（図 3.5.3-1 のレーン番号 2）における 2-a, 2-b, 2-c, 2-i の 8 つのバンドについて，16S rDNA（16S rRNA 遺伝子）部分塩基配列の簡易系統解析を行い，細菌群の帰属分類群を推定した結果を表 3.5.3-1 及び表 3.5.3-2 に示す。

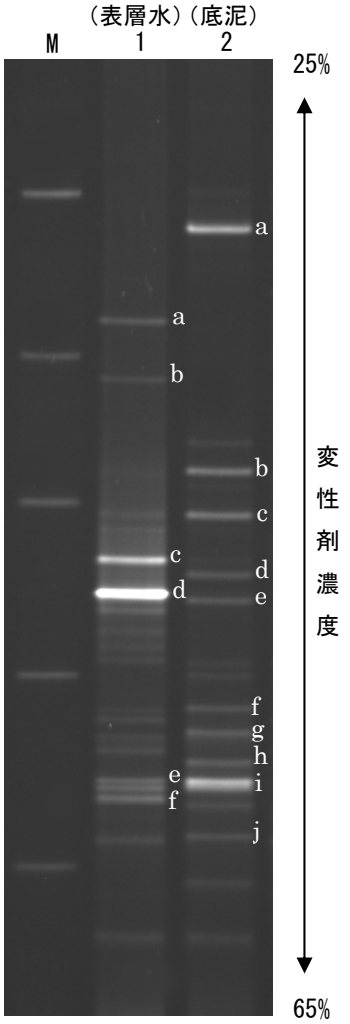


図 3.5.3-1　生コンクリート工場排水ピットから採取，抽出した DNA の PCR-DGGE 電気泳動像

表層水における 1-a は一般的な乳酸菌と推定される。1-c は *Betaproteobacteria* 網と推定される。1-d は *Comamonadaceae* 科と推定される。この科には硝酸還元能を有する菌群が報告されている（Willems et al., 1991）。1-f は *Clostridium* 目と推定される。この目に含まれている偏性嫌気性の桿菌の *Clostridium* 属は，一般に土壌中に存在しており空中窒素固定能を持つ菌がある（相田ほか，1984）。

底泥の 2-a は *Bacteroides* 目と推定される。この目には環境中に存在する菌が含まれる。2-b は *Bacillus* 科と推定された。2-c は *Bacillus* 属と推定され，この属の代表的な種である *Bacillus subtilis*（枯草菌）と見られる。*Bacillus* 属には好アルカリ性菌が多く報告されており（堀越・秋葉，1993），採取した生コンクリート工場の排水ピット底泥で生育していた菌に由来する可能性が考えられる。2-i は，1-f と同じ *Clostridium* 目と推定された。

表 3.5.3-1　生コンクリート工場排水ピット表層水試料から抽出された DNA より推定された菌群

	門	綱	目	科	属	備考
1-a	グラム陽性細菌 Firmicutes	バチルス Bacilli	ラクトバチルス Lactobacillales	ラクトバチルス Lactobacillaceae	ラクトバチルス Lactobacillus	俗に言う乳酸菌で，好酸性菌であるが、pH9程度までの耐アルカリ性が報告されている(Sawatari and Yokota, 2007)。
1-c	プロテオバクテリア Proteobacteria	ベータプロテオバクテリア Betaproteobacteria	-	-	-	
1-d	プロテオバクテリア Proteobacteria	ベータプロテオバクテリア Betaproteobacteria	バークホルデリア Burkholderiales	コマモナス Comamonadaceae	-	硝酸還元能のある菌群を含む(Willems et al., 1991)。
1-f	グラム陽性細菌 Firmicutes	クロストリディウム Clostridia	クロストリディウム Clostridiales	-	-	この綱の代表的な生物であるClostridium属には、空中窒素固定能を持つ菌がある(相田ほか, 1984)。

表 3.5.3-2　生コンクリート工場排水ピット底泥試料から抽出された DNA より推定された菌群

	門	綱	目	科	属	備考
2-a	バクテロイデス Bacteroides	バクテロイデス Bacteroides	バクテロイデス Bacteroidales	-	-	環境中に存在する菌を含む目である。
2-b	グラム陽性細菌 Firmicutes	バチルス Bacilli	バチルス Bacillales	バチルス Bacillaceae	-	
2-c	グラム陽性細菌	バチルス Bacilli	バチルス Bacillales	バチルス Bacillaceae	バチルス Bacillus	いわゆる枯草菌(Bacillus subtilis)で，環境中の常在菌と推定される。
2-i	グラム陽性細菌	クロストリディウム Clostridia	クロストリディウム Clostridiales	-	-	この綱の代表的な生物であるClostridium属には、空中窒素固定能を持つ菌がある(相田ほか, 1984)。

1-d の塩基配列については，表 3.5.3-3 に示すように相同性の高い塩基配列を持つ細菌がアルカリ環境から取得されていることから，採取した pH12 以上の環境に適応した細菌が生育していた可能性がある。

表 3.5.3-3　1-d と相同性の高い塩基配列の由来（GenBank/DDBJ/EMBL）

Accession No.	Title
FN401539	Phylogenetic diversity in an **alkaline** aquifer originated by serpentinization.
AM884739	Stimulation of microbially-mediated chromate reduction in **alkaline** soil-water systems
AM884737	
AM884734	
EU073801	Microbial diversity of subsurface coal beds and methanogenic coal enrichment cultures
AM778009	Phylogenetic diversity in a nonsaline **alkaline** environment. Influence of pore-size filters in the determination of the community structure
AM777999	
AM777994	
AM777993	
AM777991	
AM777990	
AM777988	
AM777986	
AM777979	
AM777959	
AM777949	

しかし，今回推定された細菌群の中には，1-a の乳酸菌のように pH12 のアルカリ環境で明らかに生育が不可能と思われる細菌が認められた。したがって今回検出された微生物は，サンプリング時に外環境より一時的に混入したものである可能性を否定できないが，pH12.5 以上の高アルカリ環境であっても，微生物が生育する可能性を示す結果と考えられる。

(4) まとめ

TRU 廃棄物処分施設内で想定される pH 12.5 以上の高アルカリ環境で微生物が生育できるのかを把握するため，生コンクリート工場の排水ピット水及び底泥（いずれも pH12 以上）中の細菌の存在を調査した。この結果，蛍光染色観察及び PCR-DGGE にて試料中に複数の細菌が存在していることを確認した。さらに，PCR-DGGE にて得られた代表的な DNA バンドの部分塩基配列を決定した。

(5) 今後の計画

現在，進められている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）では，硝酸イオンの化学的変遷に対する微生物影響として，地下環境中に存在する脱窒菌を用いて評価モデルの改良を行っている。今後，微生物に関する研究はこの枠組みの中で実施していく。

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ている。これらの評価は，想定される地質環境条件や廃棄体条件，さらには処分施設の設計条件を考慮して解析を実施し，結果として線量が得られる。一方，TRU-2 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単純に 1 次元の体系でモデル化して，核種移行解析を行い処分施設からの核種の移行率を得て，線量に換算している。評価の詳細化を行うためには，処分施設の断面形状を考慮し，核種移行解析を実施する必要がある。その手法の一つして，有限要素法を用いた数値解法が必要であることを示すとともに処分施設の長期的な挙動評価を反映し，地下水流動解析を行うための有限要素法による計算ツールの選定を行った（亀井ほか，2010）。

平成 21 年度は，性能評価解析システムの構築として，上述の有限要素解析コードによる解析を効率よく実施し，核種移行評価に反映するための解析支援プログラム（ASURA : Analysis SUpport program for Radionuclide migration in TRU waste disposal）を開発した。本報では，この開発の現状について報告する。

3.6.1 性能評価解析システムの構成

性能評価解析システムの構成を図 3.6-1 に示す。上述したように地質環境条件，廃棄体条件及び設計条件がこのシステムの入力情報となり，処分施設の力学挙動解析，地下水流動解析及び核種移行解析を実施し，線量が評価される。長期力学挙動解析コードとして，第 2 章で示している MACBECE（三原ほか, 2009）を, 地下水流動解析コードとして公開コードの Dtransu-2D・EL（Density dependent TRansport ANalysis Saturated- Unsaturated porous media – 2 Dimensional Eulerian Lagrangian method（西垣ほか, 2003））を, 核種移行解析コードとして原子力機構が開発してきた Tiger（Transport In a Geochemically Evolving Region（三原・大井，2004））を計算ツールとして用いることを想定した。MACBECE と Dtransu-2D・EL については，有限要素法による計算ツールのため，解析メッシュなどの入力データの作成は煩雑であり，多大な労力を要する。また，得られた解析結果の数値データは膨大であり，データのみだと解析結果を理解することが困難である。入力データの作成を支援し，解析結果を可視化する機能，上述の計算ツール及び入力データ作成に必要なデータベースを統合・管理する機能を有する解析支援プログラム（ASURA）から性能評価解析システムは構成される。このようなシステムを構築することにより，地層処分システムの安全評価を効率的に実施することが可能である。また，このシステムには，今後，処分施設の熱解析や化学環境解析などの個別の評価を組み込めることができるよう，柔軟にシステムを拡張できるようにする必要がある。

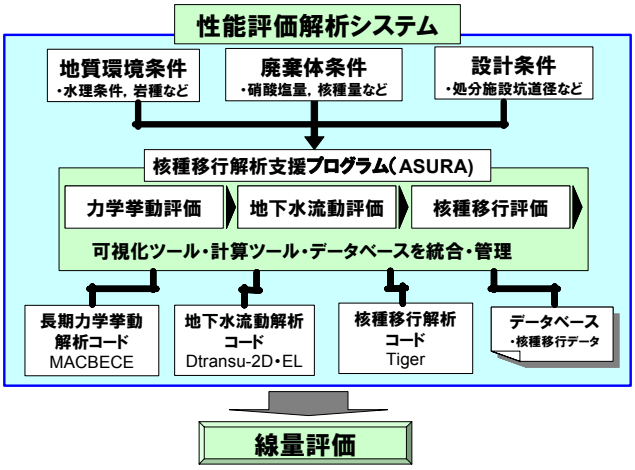


図 3.6-1　性能評価解析システムの構成

3.6.2 ASURA の概要

現段階の ASURA では，MACBECE コードと Dtransu-2D・EL コードの解析支援機能及び可視化機能が装備されている。ASURA は，処分施設の設計データ（CAD データ）を直接読み込み，有限要素法のメッシュデータに変換する機能を有している。このメッシュデータは，MACBECE コードと Dtransu-2D・EL コードに両方に使用可能である。ASURA に装備されたグラフィックインターフェイス（GUI）により，理解しやすく両解析コードの入力データが作成可能である。結果の可視化処理機能も有している。MACBECE により解析された結果の可視化処理結果を図 3.6-2 に示す。図中の丸い部分が岩盤に建設された処分坑道であり，その内部分は緩衝材と処分坑道底部のインバートで構成され，四角形の部分が廃棄体をモデル化している（処分坑道施設の詳細は，図 2.3-1 を参照）。なお，可視化処理の例は，10 万年後の処分坑道の変形を示したもので，岩盤クリープによって全体的に坑道が圧縮され，底部・上部・側部を問わず緩衝材（ベントナイト系材料）とインバート（セメント系材料）が圧縮傾向にあることを示している。

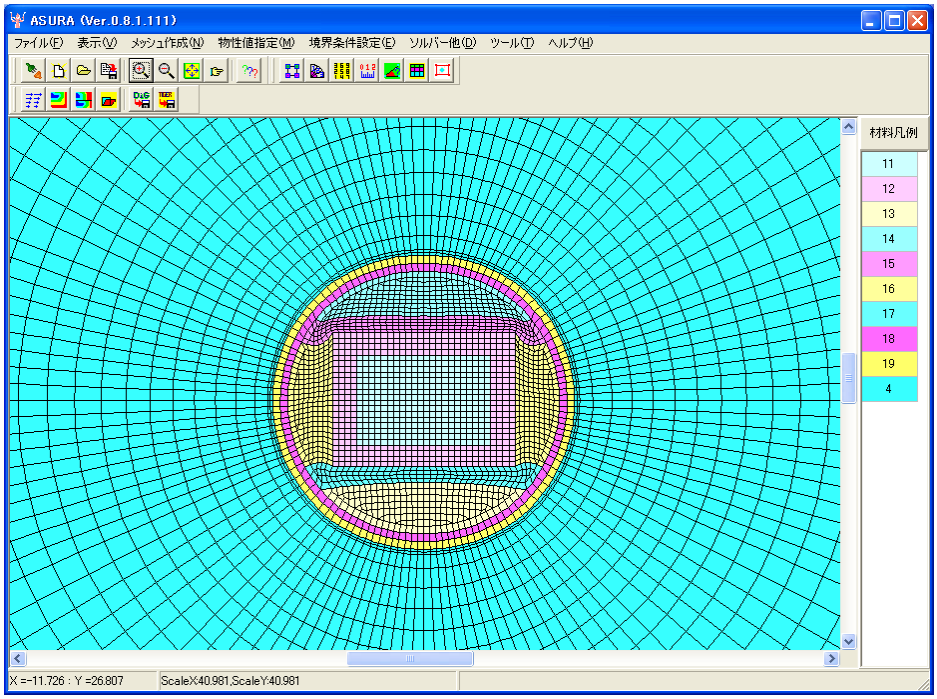


図 3.6-2　ASURA での解析結果の可視化処理の例（MACBECE）

3.6.3 まとめと今後の予定

性能評価解析システムの構築に向け，その構成要素である構造力学解析や地下水流動解析の入力を支援及び解析結果を可視化する機能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た。今後は，ASURA の Tiger コードの解析支援機能の装備さらには，地層処分システムの安全評価を柔軟に行えるよう計算ツール，可視化ツール及び関連するデータベースを統合・管理するプラットフォーム機能を加えていく予定である。

参考文献

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

Appelo, A.P.J. and Postma, D.: “Geochemistry, groundwater and pollution”, A.A. Balkema, Rotterdam, pp.271-279(1993).

Brady, P.V., and Walther, J.V. : Kinetics of quartz dissolution at low temperatures, Chemical Geology, Volume 82, pp.253-264 (1990)

Brew, D. R. M. and Glasser, F. P.: Synthesis and characterization of magnesium silicate hydrate gels, Cement and Concrete Research, Vol.35, No.1, pp.85-98 (2005)

Cama, J., Ganor, J., Ayora, C. and Lasaga, A.C.: Smectite dissolution kinetics at 80 ° C and pH 8.8. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64: pp.2701-2716（2000）.

Davies, C.W.: Ion Association, Washington, DC: Butterworth (1962).

Demenico, P.A. and Mifflin: Water from low permeability sediments and land subsidence. Water Resources Research, 1 (4), pp.563-576 (1965).

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

Friedman, I., Smith, G.I. and Matsuo, S.: Economic implications of the deuterium anomaly in the brine and salts in Searles Lake, California. Economic Geology 77, pp.694-702 (1972).

Fu, Q., Lu, P., Konishi, H., Dilmore, R., Xu, H., Seyfried, W.E., Zhu C. : Coupled alkali-feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch system: 1. New experiments at 200℃ and 300 bars, Chemical Geology Vol.258, pp.125-135 (2009)

Gale, H.S.: Salines in the Owens, Searles, and Panamint Basins, southeastern California.United States Geological Survey Bulletin, 580: 251-323（1915）.

Gallardo, A.，小田治恵，高瀬博康：緩衝材のアルカリ変質評価研究における天然事例の適用；カリフォルニア州 Searles Lake の事例：(1) 地下水流動解析，日本原子力学会 2008 春の年会（2008）.

Hardt, F.W., Moyle, W.R.J. and Dutcher, L.C.: Proposed water-resources study of Searles Lake, California. Open File Report, United States Geological Survey（1972）.

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

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

堀越弘毅，秋葉晄彦：“好アルカリ性微生物”，学会出版センター(1993).

井上厚行，河野元治，桑原義博，小崎完，小峯秀雄，佐藤努，月村勝宏：高レベル放射性廃棄物地層処分におけるベントナイト緩衝材変質現象に関する最近の研究と今後の研究展開，粘土科学 第 45 巻 pp.31-61（2004）

Johnson, J., Anderson, G. and Parkhurst, D.: Database ‘thermo.com.V8.R6.230,’ Rev. 1.11, Lawrence Livermore (2000).

Johnson, J.W., Oelkers,E.H. and Helgeson, H.C.: SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1,000℃, Computers & Geosciences Vol.18, No.7, pp.899-947 (1992).

Jørgensen, C.J., Jacobsen, O.S., Elbergling, B. and Aamand, J.: “Microbial oxidation of pyrite coupled to nitrate reduction in anoxic groundwater sediment”, Environ. Sci. Tech., 43, pp4851-4857(2009).

亀井玄人，本田明，三原守弘，小田治恵，村上裕，増田賢太，山口耕平，松田節郎，市毛悟，高

橋邦明，目黒義弘，山口大美，榊原哲朗，佐々木紀樹：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，松田節郎，市毛悟，高橋邦明，目黒義弘：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-，JAEA-Research 2009-046（2010）

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）

Kitamura, A., Fujiwara, K., Doi, K., Yoshida, Y., Mihara, M., Terashima, M. and Yui, M.:JAEA Thermodynamic Database for Performance Assessment of Geological Disposal of High-level Radioactive and TRU Wastes, JAEA-Data/Code 2009-024(2009).

Knauss K. G., and Wolery T. J.：Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25 ° C and 70 ° C., Geochimica et Cosmochimica Acta 50, pp.2481-2497 (1986)

Knauss, K.G. and Wolery, T.J.: Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70 ° C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53: pp.1493-1502 （1989）.

Knauss, K.G., and Copenhaver, S.A.：The effect malonate on the dissolution kinetics of albite, quartz, and microcline as a function of pH at 70℃, Applied Geochemistry, Vol.10, pp.17-33 (1995)

Knauss, K.G., and Wolery, T.J.：The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70° C, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 52, Issue 1, January, pp.43-53 (1988)

Lasaga, A.C., and Luttge, A.：Variation of Crystal Dissolution Rate Based on a Dissolution Stepwave Model, Science, Vol.291, pp.2400-2404 (2001)

Lasaga, A.C.：Kinetic Theory in the Earth Sciences, Princeton University Press, New Jersey. (1998)

Luttge, A., Bolton, E.W., and Lasaga, A.C.：An interferometric study of the dissolution kinetics of anorthite : the role of reactive surface area, American Journal of Science, 299,pp.652-678 (1999)

Malmstrom M. & Banwart S：Biotite dissolution at 25 ° C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. - Geochimica et Cosmochimica Acta 61, pp.2779-2799.(1997)

三原守弘：JAEA-TDB における有機物関連の熱力学データの整備，JAEA-Review 2009-060(2010).

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（2008）.

三原守弘, 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(３), 日本原子力学会 2009 年秋の大会予稿集(CD-ROM)，M44（2009）.

三原守弘，佐藤信之，大野進太郎，森川誠司：TRU 廃棄物地層処分施設の力学挙動解析コード（MACBECE）の開発，JAEA-Data/Code 2009-026(2010)

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）.

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，鳥居和之：フライアッシュ高含有シリカフュ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）.
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（2008）.
Muyzer, G., De Waal, E.C. and Uitterlinden, A.G.: “Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel electrophoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified genes coding for 16S rRNA”, Appl. Environ. Microbiol., 59, pp.695-700 (1993).
中澤俊之, 山田憲和, 三原守弘, 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(４), 日本原子力学会 2009 年秋の大会予稿集（CD-ROM），M45（2009）.
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）.
Natl. Lab., Livermore, Calif.Knauss, K.G. and Wolery, T.J.: The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70 ° C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52: pp.43-53 （1988）.
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）.
日本原子力研究開発機構：平成 21 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（2010）.
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）.
小田治恵，佐々木良一，Savage,D., Arthur, R.C.，本田明 : 緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオ, JNC TN8400 2005-020 (2005).
Pitzer, K.S.: Theory: Ion interaction approach, Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Vol.1, pp.157-208 (1979).
Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H. and Larsen, F. : “Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: Water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling”, Water. Resou.. Res., 27, pp.2027-2045(1991).
Quintessa: QPAC: Quintessa’s General-Purpose Modelling Code，QRS-3000B-8，Version 1.0（2008）
Rimstidt, J. D., and Barnes, H. L.: The kinetics of silica-water reactions: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 44, pp. 1683-1699（1981）.
Sato, T., Kuroda, M., Yokoyama, K. and Nakayama, S.: Effect of pH on smectite dissolution rates under alkaline conditions. Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinemenr, ANDRA (2002).
Satoh, H., Nishimura, Y., Tsukamoto, K., Ueda, A., Kato, K., Ueta, S. : In-situ measurement of dissolution of anorthite in Na-Cl-OH solutions at 22℃ using phase-shift interferometry, American Mineralogist, Vol.92, pp.503-509 (2007)
Savage, D., Benbow, S., Watson, C., Takase, H., Ono, K., Oda, C. and Honda, A.: Natural systems evidence for the alteration of clay under alkaline conditions: An example from Searles Lake, California, Applied Clay Science, 47, pp.72-81 (2010).
Sawatari, Y. and Yokota, A.: “Diversity and mechanisms of alkali tolerance in Lactobacilli”, Appl.

Environ. Microbiol., 73, pp.3909–3915 (2007).

Schippers, A. and Jørgensen, B.B.: “Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediments”, Geochimi. Cosmochi. Acta, 65, pp.915-922(2001).

Schweda P. : Kinetics of alkali feldspar dissolution at low temperature, Proceedings of the 6th International Symposium on Water-Rock Interaction － WRI6, 609-612. (1989)

Scwientek, M., Einsiedl, F., Stichler, W., Stögbauer, A., Strauss, H. and Maloszewski, P.: “Evidence for denitrification regulated by pyrite oxidation in a heterogeneous porous groundwater system”, Chem. Geo., 255, pp.60-67(2008).

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）.

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（2009）

Smith R. and Martell A.: Critical Stability Constants Volume 3: Other Organic Ligands, Plenum Press.(1977).

Smith R. and Martell A.: Critical Stability Constants Volume 6:Second Supplement, Plenum Press.(1989).

須藤隆一:“水の微生物実験法”, 須藤隆一編　環境微生物実験法, 講談社サイエンティフィック, pp.81-103(1988).

舘幸男; 栃木善克; 陶山忠宏; 齋藤好彦; Ochs, M.; 油井三和 : 地層処分安全評価のための核種の収着・拡散データベースシステムの開発，JAEA-Data/Code 2008-034(2009).

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（核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書）, JNC TJ8400 2003-046(2003)

Tsukamoto, K., Onuma, K., and Macinnis, I. : Application of real time phase shift interferometry to the slightly dissolved crystals in water, Proceeding of the Sixth Topical Meething on Crystal Growth Mechanism, pp.227-231 (1992)

USDOE.: In-Drift Precipitates/Salt Model (2007).

Wilkin, R.T. and Barnes, H.L.: Nucleation and growth kinetics of analcime from precursor Na-clinoptilolite. American Mineralogist, 85: pp.1329-1341（2000）.

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

Willems, A., Deley, J., Gillis, M. and Kersters, K.: “Comamonadaceae, a new family encompassing the acidovorans rRNA complex, including Variovorax paradoxus gen. nov., comb. nov. for Alcaligenes paradoxus (Davis 1969)”, Int. J. Syst. Bacteriol., 41, pp.445-450 (1991).

吉永郁生，前田俊道：”直接計数法“，石田祐三郎，杉田治男編　海洋環境アセスメントのための微生物実験法，恒星社厚生閣，pp.81-85 (2000).

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).

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 廃棄物に含まれ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，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。

既存の脱硝技術の調査を実施し，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。（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，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。現在は化学的還元分解法と膜分離法を中心に開発を進めている。化学的還元分解法の開発では，当面は得られた成果を再処理施設における廃液処理へ反映することを目標としている。また，膜分離法の開発は資源エネルギー庁からの受託研究として実施している。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ている。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が確かめられている。

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（門脇ほか，2009-1）。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，2009-2）。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も取り組んでいる。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

平成 18 年度から 20 年度まで，硝酸イオンの分解性能に及ぼす触媒中の金属組成や担体の影響，触媒を連続使用した場合の触媒の硝酸イオン分解性能の変化などを調べた（亀井ほか，2008；亀井ほか，2010）。

その中で，以下のことを明らかにした。

・Pd と Cu を活性炭に担持した触媒とヒドラジン一水和物を還元剤とする系において，5

mol/dm^3 硝酸ナトリウムイオン中の硝酸イオンを迅速に還元分解できる。

- 触媒中の金属の担持率が分解速度に影響し，わずかであるが，硝酸イオンの分解速度は担持率が高いほど遅くなる。
- Pd と Cu の担持比率が硝酸イオンの分解速度に大きく影響し，Cu 量が少ないと硝酸イオンの分解の途中で触媒の活性が失活する。
- 担体に活性炭，Ga_2O_3，CeO_2，TiO_2 を用いた場合，TiO_2 を除き，効率よく硝酸イオンを分解できるが，反応中間体である亜硝酸イオンの分解速度が担体に大きく依存する。
- 触媒への負荷を高くした条件において 0.7 mmol/g Pd-0.3 mmol/g Cu 触媒を用いて硝酸イオンの分解試験を繰り返し実施した場合，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する。
- Pd と Cu に加え，第三の金属として Fe や Ni を触媒に加えた場合や触媒を 200℃程度で焼成した場合，触媒の耐久性が向上する。

そこで本年度は，まだこれまで検討していない硝酸イオンの還元分解によって生成する副反応物である亜酸化窒素とアンモニアの生成量に及ぼす試験条件の検討，これまでの検討で明らかになった繰り返し使用による触媒の性能が低下する原因の解明と高耐久性触媒の開発，及び性能が低下した触媒の性能を復活させるための再生技術の開発を進めた。

(3) システム検討に関するこれまでの成果（亀井ほか，2008；亀井ほか，2010）。

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）。これまでの検討において，5 mol/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。

フロー方式による硝酸イオンの分解効率に及ぼす還元剤量，触媒量，温度，速度などの影響を調べ，触媒量の増加とともに硝酸イオンの分解率が増大すること，流速の増大とともに硝酸イオンの分解率が低下すること，検討した範囲では温度の影響はほとんどないことなどを明らかにした。また，検討した試験パラメータを最適化することによって，硝酸イオンの分解率を 96%，副生成物である亜酸化窒素とアンモニアの生成率の和を 3 %とすることができた。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，反応カラム内で触媒に対し十分な溶液が存在するため，カラム下部の硝酸イオンの還元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撹拌されている。このような構造では，カラム下部から導入された反応液（硝酸ナトリウム溶液とヒドラジン一水和物の混合液）の一部が，触媒表面で十分に反応する前にカラム上部の出口に達してしまい，未反応のまま系外に溶出される可能性がある。そこで本年度は，カラム内の触媒の撹拌を抑えることができるようにフロー方式の脱硝試験装置の改造を行い，分解率の向上を試みた。

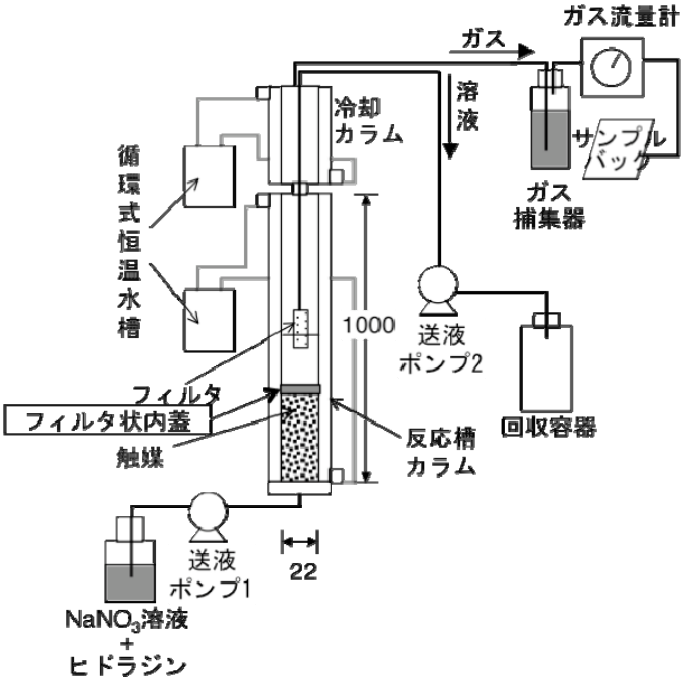


図 4.1.2-1　硝酸イオンの分解のためのフロー方式の化学的還元分解装置

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

触媒作製と分析

Pd と Cu 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）。触媒として 1 g の活性炭あたり 0.7 mmol の Pd と 0.3 mmol の Cu を担持したもの（0.7 Pd-0.3 Cu/AC），及び担持率を２倍，３倍としたもの（1.4 Pd-0.6 Cu/AC，2.1 Pd-0.9 Cu/AC）を調製した。担持率を増やした触媒の調製では，同じ量の活性炭と金属濃度を濃くした溶液との混合物に同じ速度で水素化ホウ素ナトリウムを添加することで，活性炭上に析出する金属の粒子を大きくし，比表面積（金属粒子表面積/金属粒子体積）の小さな触媒を調製した。長時間の使用によって性能が低下した触媒（劣化触媒）を模擬した触媒（模擬劣化触媒）を作製するため，無電解析出法によって作製した触媒を，水素と窒素の混合ガス（H_2:N_2=1:4）の雰囲気下で，333 K から 1000 K で加熱した。

活性炭に担持した触媒金属の量及び使用後に残存する触媒金属の量は，触媒を加熱した混酸（硝酸+過酸化水素）に溶解し，溶解液中の金属イオン濃度を ICP-AES を用いて定量することによって算出した。担体上の担持金属粒子の大きさは，走査型電子顕微鏡（SEM）画像を撮影し，画像を解析することによって評価した。触媒中の金属の結晶性を評価するため，X 線回折スペクトルを測定し，Pd のピークの半値幅を求めた。

選択性試験

硝酸イオンの分解によって生成する複数の生成物の生成割合（選択性）に及ぼす還元反応の条件の影響を明らかにするため，硝酸ナトリウム溶液とヒドラジンとの反応方法を変えて硝酸イオ

ンの分解試験を実施し，分解によって生成する亜酸化窒素，窒素，アンモニアを調べた。1) 反応場を酸化性雰囲気として硝酸イオンの分解を実施するために，6 mol/dm^3 の硝酸ナトリウム溶液 100 cm^3 と触媒の懸濁液を 80 ℃に保ち，これにヒドラジン一水和物を滴下した。2) 反応場を酸化還元的に中性に近い雰囲気として硝酸イオンの分解を実施するため，6 mol/dm^3 の硝酸ナトリウム溶液 100 cm^3 と当量のヒドラジン一水和物との混合液を，80 ℃に保った水に懸濁した触媒に滴下した。3) 反応場を還元性雰囲気として硝酸イオンの分解を実施するため，ヒドラジン一水和物の希釈液と触媒の懸濁液を 80℃に保ち，これに 6 mol/dm^3 の硝酸ナトリウム溶液 100 cm^3 を滴下した。触媒として 0.7 Pd-0.3Cu/AC を 10.7 g （金属量 0.1 g）用いた。

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/dm^3 硝酸ナトリウム水溶液 500 cm^3 を反応容器に採り，0.7 Pd-0.3Cu/AC 触媒を溶液中の Pd と Cu の総量が 1 あるいは 2 g/dm^3 となるように加え，80 ℃に保った。撹拌しながらこれにヒドラジン一水和物 197 cm^3 を 4 時間かけて滴下し，さらに 1 時間撹拌を継続した。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。反応溶液の温度を適宜測定した。また，金属担持率を変えた触媒（1.4 Pd-0.6 Cu/AC 及び 2.1 Pd-0.9 Cu/AC）を 1 g/dm^3 加えた試験も実施した。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。

再生試験

模擬劣化触媒を種々の組成の酸溶液（塩酸，硝酸，塩化ナトリウム，硝酸ナトリウム，過酸化水素など）に浸漬，加温することによって，担体上の Pd 及び Cu を溶出した。この Pd，Cu を含む溶液をアルカリ性とした後，還元剤（$NaBH_4$）を用いて担体上に Pd と Cu を再担持した。溶出液中の Pd と Cu を定量し，溶出率を求めた。また，再担持した触媒（再生触媒）の硝酸イオンの分解能を調べた。

(b) 結果

硝酸イオンの分解において生成する窒素生成物は，主生成物として窒素，副生成物として亜酸化窒素及びアンモニアである。亜酸化窒素やアンモニアの生成量が多いと，これらの処理工程の負荷が大きくなる。これら窒素化合物の生成選択性には，触媒の金属比率と反応溶液中の硝酸イオン濃度/ヒドラジン濃度比が強く影響することを見いだした。触媒の金属比率が Pd：Cu = 8：2 から 7：3 の場合，窒素ガス選択率が 90%を超え，副生成物の生成を抑制できた。脱硝の際の硝酸ナトリウム溶液とヒドラジン一水和物との反応方法を，(1)硝酸ナトリウム溶液にヒドラジン一水和物を添加する，(2)硝酸ナトリウム溶液とヒドラジン一水和物の混合溶液を用いる，(3)ヒドラジン一水和物に硝酸ナトリウム水溶液を添加するにわけ，脱硝試験を実施し，生成する窒素，亜酸化窒素，アンモニアの割合を求めた。結果を図 4.1.3-1 に示す。硝酸ナトリウム溶液にヒド

ラジンを添加する手法では，反応の終了間際まで反応溶液中の硝酸イオン濃度/ヒドラジン濃度比が高く，この場合，亜酸化窒素の生成割合が高かった。硝酸ナトリウム溶液とヒドラジンの当量混合溶液を反応させると，硝酸イオン濃度/ヒドラジン濃度比が 1 付近で反応が進み，この場合は窒素ガスの生成が多くなった。ヒドラジンに硝酸ナトリウム溶液を添加する場合，硝酸イオン濃度/ヒドラジン濃度比は小さく，アンモニアの生成割合が増した。これは，酸化剤である硝酸イオンと還元剤であるヒドラジンの割合によって，反応場の酸化還元雰囲気が変わり，酸化性雰囲気では低還元化合物である亜酸化窒素の生成割合が増え，還元性雰囲気では高還元化合物であるアンモニアの生成が増すことによる。副生成物の生成を抑えるためには，反応場の雰囲気が酸化性でも還元性でもない状態が適切であるといえる。

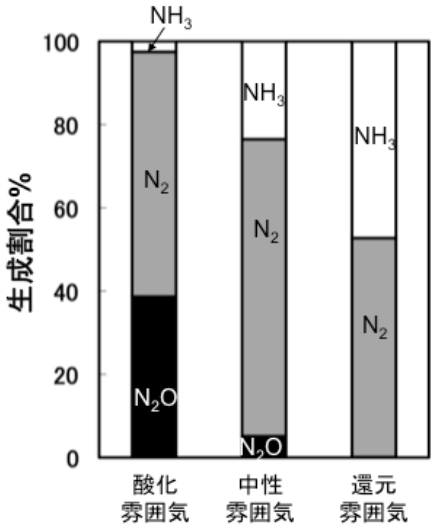


図 4.1.3-1　反応条件と脱硝による生成物の生成割合の関係

昨年度までの試験において，触媒を繰り返し硝酸イオンの分解に使用すると，硝酸イオンの分解能力が低下することが観察されている。触媒の性能が劣化する原因としては，担体からの金属の剥離，担体上での金属の凝集（比表面積の低下），担体上の金属の結晶性の増加等が考えられる。本試験のような液中の 100 ℃以下での反応の場合，アモルファス状態の金属は触媒として働くが，結晶性の金属上での触媒反応はきわめて遅いことが知られている（Sakamoto ほか，2006）。そこで，合成直後の触媒と，繰り返し（長期）使用によって性能が低下した触媒（劣化触媒）を分析し，担持金属量，担体上の金属粒子の大きさ，担持金属の結晶性を比較した。劣化触媒の金属量は触媒作製時と変わっておらず，触媒金属の剥離が劣化の原因でないことがわかった。SEM 観察及び X 線回折の結果，劣化触媒では，担体上の金属がわずかに凝集していること及びアモルファス性が低下していることがわかった。

そこで，まず担体に担持する金属量を増やすことで担体上の金属微粒子を大きくし，比表面積を低下させた触媒（試験方法参照）を用いて硝酸イオンの分解性能を調べところ，顕著な違いは観察されなかった。従って，凝集は劣化の原因ではない。次に，触媒を還元雰囲気で強熱（333 – 1,000 K）することによって，結晶性の異なる触媒を作製した。触媒を高温で加熱することによって Pd の X 線回折のピーク幅が小さくなる，すなわち触媒の結晶性が高い触媒を調製できた。これらの触媒を用いて脱硝を実施した。触媒の X 線回折から求めた Pd のピークの半値幅と脱硝率との関係を図 4.1.3-2 に示す。半値幅が小さくなる，すなわち触媒の結晶性が増大すると脱硝性能が低下した。この結果から，触媒の性能低下の主な原因が，触媒作製時にはアモルファス状態で担体上に存在する触媒金属微粒子が，硝酸イオンの還元の際の反応熱によって結晶化したためであると判断できる。

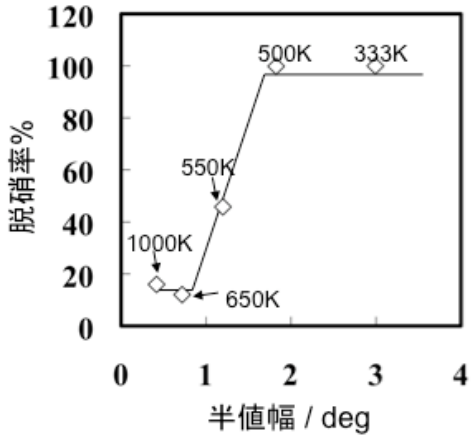


図 4.1.3-2　X 線回折における触媒中の Pd のピークの半値幅と脱硝率の関係

従って，触媒の長寿命化・耐久性向上のためには，触媒金属の結晶化速度を遅くする必要がある。そのための方法として，触媒金属にかか

る反応熱を制御する方法と，担体上での触媒の結晶化に必要な金属移動を抑制する方法が考えられる。まず，反応条件を変えることによって反応熱の制御を試みた。0.7 Pd-0.3 Cu/AC を用い，500 cm^3 の 6 mol/dm^3 硝酸ナトリウム溶液中の硝酸イオンの分解試験を繰り返し実施し，耐久回数を求めた。ここで，試験に用いる触媒量を変えることによって，単位触媒あたりの反応熱を制御した。触媒金属濃度を 1 g/dm^3 とした場合，触媒寿命が 4 回であるのに対し，2 g/dm^3 では 19 回を示し，単位触媒金属あたり寿命が 2.4 倍程度延びた。次に，活性炭上への金属の担持率を変えることによって，単位触媒あたりの反応熱を制御した。担持率を増やすに従って，触媒寿命が 2 回，4 回，2 回となった。これは，担持率を増すことによって単位金属あたり反応熱が減少して触媒寿命は延びるが，一方で触媒金属の比表面積が減少することによって硝酸イオンの分解の反応速度が減少し，触媒の劣化とともに所定時間内に硝酸イオンの分解が終了せず，見かけ上触媒寿命が減少したと考えられる(日本化学会編，2006)。このように，単位触媒金属あたりの硝酸イオンの還元分解量を減らす，すなわち発熱量を減らすことによって，触媒寿命を長くできることがわかった。また，触媒調製時に Pd 及び Cu の還元析出に用いる還元剤をホウ素系からリン系に変えたところ，触媒の寿命が約 2 倍延びた。ホウ素及びリンは Pd 及び Cu の析出時に一部が触媒内に取り込まれる（電気鍍金研究会編，1994）。非金属元素であるリンやホウ素の存在によって，触媒金属の移動が影響を受けたためと考えられる。金属微粒子を担体上に強く結合させる効果を持つ担体種を用いることにより，金属の結晶化の抑制を試みた。金属酸化物の添加が結晶化の抑制に寄与する報告がある（Nagai ほか，2006）。第 2 の担体として酸化マグネシウムを添加して触媒を作製したところ，触媒寿命が延びることを確認した。今後，添加量を最適化することによって，さらなる長寿命化が期待できる。

性能が劣化した触媒の再生についても検討した。触媒の性能が劣化する際に，担体上の金属が剥離しないことが確認できているため，金属構造を使用前の状態に再調製する，すなわち結晶化した金属をもとのアモルファス状態に戻すことにより触媒性能が復活すると期待される。酸を用いて担体から一旦金属を金属イオンとして溶出させ，その金属イオンを再度担体上に析出させることによって触媒の再生を試みた。触媒金属の溶出に塩酸を用いた場合，Cu は容易に溶出できるが，Pd の溶出は困難であった。塩酸の濃度を増加させるのではなく，溶液中に塩化ナトリウムを加えて溶液中の塩化物イオン濃度を増加させることによって，Pd の溶出が増大することを見いだした。1 mol/dm^3 塩酸と 4 mol/dm^3 塩化ナトリウムの混合溶液を溶解に用いたとき，Pd の溶出率が最大となった。この溶液条件で Pd と Cu を溶出した後，還元剤（$NaBH_4$）を用いて金属を担体上に再析出させて触媒を調製した。新規に触媒を作製する場合と比べ，再生触媒の作製時には金属溶出の際に用いた大量の塩が溶液中に存在している。金属の還元析出時に塩が大量に存在すると，再生した触媒の脱硝性能が低下することを見いだしている。現在，この現象の解明及び再生手法の最適化を進めている。

(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ジャケット付きの反応槽カラム（内径 22 mmφ，長さ 1,000 mm），ジャケット付き冷却カラム，二つのカラムのジャケット内に温水及び冷水を流すための 2 台の循環式恒温水槽，試料液送液のための送液ポンプ，反応した液をくみ上げるための送液ポンプ，触媒と溶液を分離するためのフィルタ，反応した液の回収容器，ガス中のアンモニアを捕集するガス捕集器，ガス流量計，発生したガスを捕集するサンプルバックなどからなる（図 4.1.2-1）。本年度は，反応槽カラム内にフィルタ状の内蓋を設置し，この内蓋を用いて触媒を内蓋とカラム底面の間に固定し，カラム内を移動する反応液が必ず触媒に接触するように改造した。

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 ℃に保ち，冷却カラムを 5 ℃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/dm^3）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。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ィーによっ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ィーによって求めた。

(b) 結果

5 mol/dm^3 硝酸ナトリウム溶液とヒドラジンの混合溶液を種々の比率（1.25（N_2H_4 と NO_3^-が当量），1.35，1.45）で調製し，触媒を詰めたカラム内に通液し，硝酸イオンの分解を行った。混合溶液中のヒドラジンと硝酸イオンの比率によらず，昨年度の装置による結果と比べ，新しい装置を用いた場合に硝酸イオンの分解効率が向上し，バッチ方式と同様にフロー方式においても99%以上の硝酸イオンの分解を達成することができた。この結果，フロー方式が高濃度硝酸ナトリウム溶液中の硝酸イオンの還元分解の方式として，技術的に成立することを確認することができた。今後はフロー方式の還元分解における触媒寿命評価及びカラム形状や反応条件等の最適化を行う。

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。しかし，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。本年度はまず，副反応生成物の生成割合に及ぼす試験条件を検討し，溶液中の酸化還元状態が副反応物の生成割合に大きく影響することを明らかにした。加えて，触媒の連続使用によって脱硝性能が低下する原因が，脱硝反応の際に発生する熱によってアモルファス状態であった触媒の金属が結晶状態に変化するためであることを見いだした。触媒金属に与えられる脱硝の際の反応熱の負荷を低減させることによって，触媒の耐久性が向上することがわかった。さらに，脱硝性能が低下した劣化触媒を再生する方法にも目処をつけることができた。フロー方式の分解法開発においても，装置を改造することによって硝酸イオンの分解効率を向上させることに成功した。今後も，この高性能触媒の開発とフロー方式の脱硝システムの構築を目指した研究開発を継続する。

参考文献

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，富岡修，目黒義弘，高橋邦明：Pd-Cu 担持触媒とヒドラジンを用いる硝酸イオンの分解反応における触媒活性に及ぼす Pd-Cu 組成及び担体の影響，第 102 回触媒討論会，(2008)

門脇春彦，加藤篤，富岡修，目黒義弘，高橋邦明：ヒドラジンおよび Pd-M(M = Cu, Ni)合金触媒

を用いる硝酸イオン還元反応生成物の解析，日本化学会第 89 春季年会，2M1-39 (2009)
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)
亀井玄人，本田明，三原守弘，小田治恵，村上裕，増田賢太，山口耕平，松田節郎，市毛悟，高橋邦明，目黒義弘，山口大美，榊原哲朗，佐々木紀樹：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，松田節郎，市毛悟，高橋邦明，目黒義弘：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，JAEA-Research 2009-046 (2010)
Sakamoto, Y., Kamiya, Y., Okuhara, T.: Selective hydrogenation of nitrate to nitrite in water over Cu-Pd bimetallic clusters supported on active carbon, J. Mol. Catal. A: Chem., 250(1-2), pp.80-86 (2006).
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)
電気鍍金研究会編：無電解めっき　基礎と応用，日刊工業新聞 (1994).
Nagai, Y., Hirabayashi, T., Dohmae, K., Takagi, N., Minai, T., Shinjoh, H., Matsumoto, S.: Sintering inhibition mechanism of platinum supported om ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction, J. Catal., 242, pp.103-109 (2006).
日本化学会編：第 5 版実験化学講座 25 触媒化学，電気化学，丸善 (2006).

5. おわりに

JAEA は平成 18 年度より，国の「TRU 廃棄物地層処分全体基本計画」に基づき，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。現在は，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るところであるが，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を進めていく予定である。

一方，JAEA の第 1 期中期計画に記された「自らの廃棄物についての合理的な処分方策の検討」の観点からも研究を進めてきており，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きている。このため, JAEA では処分研究を担当する地層処分研究開発部門と, 幅広い地質環境に対処でき，安全尤度の向上にも寄与する代替技術としての処理研究を担うバックエンド推進部門とが連携しつつ，研究開発に取り組んできた。

本報告書は平成 21 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。

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。

英国サーコアシュアランス株式会社，鹿島建設株式会社，株式会社クインテッサジャパン，株式会社神戸製鋼所，株式会社太平洋コンサルタント，株式会社テクノスルガ・ラボ，日揮株式会社，三菱マテリアル株式会社（五十音順)。

国際単位系（SI）

表１．SI 基本単位

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

表２．基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m^2
体積	立法メートル	m^3
速さ，速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s^2
波数	毎メートル	m^{-1}
密度，質量密度	キログラム毎立方メートル	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	キログラム毎立法メートル	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	1
比透磁率(b)	（数字の） 1	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	ジーメンス	S	A/V	$m^{-2}\ kg^{-1}\ s^3\ A^2$
磁束	ウエーバ	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	$m^2\ kg\ s^{-2}\ A^{-2}$
セルシウス温度	セルシウス度(e)	℃		K
光束	ルーメン	lm	cd sr(c)	cd
照度	ルクス	lx	lm/m^2	m^{-2} cd
放射性核種の放射能(f)	ベクレル(d)	Bq		s^{-1}
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	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つたえるために使われる。実際には、使用する時には記号radおよび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	$m^4\ m^{-2}\ kg\ s^{-3}=m^2\ kg\ s^{-3}$
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=60s
時	h	1h =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	$1ha=1hm^2=10^4m^2$
リットル	L, l	$1L=11=1dm^3=10^3cm^3=10^{-3}m^3$
トン	t	$1t=10^3$ 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	$1eV=1.602\ 176\ 53(14)\times10^{-19}J$
ダルトン	Da	$1Da=1.660\ 538\ 86(28)\times10^{-27}kg$
統一原子質量単位	u	1u=1 Da
天文単位	ua	$1ua=1.495\ 978\ 706\ 91(6)\times10^{11}m$

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=0.1MPa=100kPa=10^5Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10^{-10}m
海里	M	1 M=1852m
バーン	b	$1\ b=100fm^2=(10^{-12}cm)2=10^{-28}m^2$
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
ポアズ	P	$1\ P=1\ dyn\ s\ cm^{-2}=0.1Pa\ s$
ストークス	St	$1\ St=1cm^2\ s^{-1}=10^{-4}m^2\ s^{-1}$
スチルブ	sb	$1\ sb=1cd\ cm^{-2}=10^4cd\ m^{-2}$
フォト	ph	$1\ ph=1cd\ sr\ cm^{-2}\ 10^4lx$
ガル	Gal	$1\ Gal=1cm\ s^{-2}=10^{-2}ms^{-2}$
マクスウェル	Mx	$1\ Mx = 1G\ cm^2=10^{-8}Wb$
ガウス	G	$1\ G =1Mx\ cm^{-2} =10^{-4}T$
エルステッド(c)	Oe	1 Oe ≙ $(10^3/4\pi)$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	$1\ Ci=3.7\times10^{10}Bq$
レントゲン	R	$1\ R = 2.58\times10^{-4}C/kg$
ラド	rad	$1\ rad=1cGy=10^{-2}Gy$
レム	rem	$1\ rem=1\ cSv=10^{-2}Sv$
ガンマ	γ	$1\ \gamma=1\ nT=10\text{-}9T$
フェルミ		1フェルミ=1 fm=10-15m
メートル系カラット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10-4kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリー	cal	1cal=4.1858J（「15℃」カロリー），4.1868J（「IT」カロリー）4.184J（「熱化学」カロリー）
ミクロン	μ	$1\ \mu=1\mu m=10^{-6}m$

（第8版，2006年改訂）

この印刷物は再生紙を使用しています