

TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発 平成 22 年度報告

Research and Development for Treatment and Disposal Technologies of TRU Waste
JFY 2010 Annual Report

亀井 玄人 本田 明 小田 治恵 平野 史生
市毛 悟 栗本 宜孝 星野 清一 赤木 洋介
佐藤 信之 高橋 邦明 目黒 義弘

Gento KAMEI, Akira HONDA, Chie ODA, Fumio HIRANO
Satoru ICHIGE, Yoshitaka KURIMOTO, Seiichi HOSHINO, Yosuke AKAGI
Nobuyuki SATO, 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

June 2012

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

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

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

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

TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発
平成 22 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, 小田 治恵⁺¹, 平野 史生, 市毛 悟^{※1}
栗本 宜孝^{※2}, 星野 清一^{※2}, 赤木 洋介^{※3}, 佐藤 信之^{※3},
高橋 邦明⁺², 目黒 義弘⁺²

(2012 年 3 月 23 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中の分担課題に取り組んでいる。本年報は平成 22 年度のそれらの進捗と、平成 18 年度以降過去 5 ヶ年の成果の要点を記すもので、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（現特定課題推進員）：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）

※3 技術開発協力員

Research and Development for Treatment and Disposal Technologies of TRU Waste
JFY 2010 Annual Report

Gento KAMEI, Akira HONDA, Chie ODA⁺¹, Fumio HIRANO,
Satoru ICHIGE^{※1}, Yoshitaka KURIMOTO^{※2}, Seiichi HOSHINO^{※2}, Yosuke AKAGI^{※3},
Nobuyuki SATO^{※3}, 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 March 23, 2012)

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 H22 (2010) Japanese fiscal year and their products during the last 5 years. These include

- (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 (Currently Special Topic Researcher): Waste Isolation Technology Section, Waste Management Department, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, Tokai Research and Development Center (Additional post)
- ※3 Collaborating Engineer

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 セメント系材料の力学モデル調査.....	2
2.3 MACBECE の高速化.....	7
2.4 まとめ.....	9
参考文献.....	12
3.性能評価.....	14
3.1 セメントの長期変質挙動.....	14
3.2 高アルカリ性環境における緩衝材の長期化学挙動.....	30
3.3 高アルカリ性環境における岩盤の長期化学／物質輸送挙動.....	38
3.4 硝酸塩影響.....	51
3.5 システム性能評価.....	61
参考文献.....	65
4.代替技術.....	69
4.1 硝酸塩分解技術.....	69
参考文献.....	79
5.おわりに.....	80
謝辞.....	80

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 Investigation of mechanical model of cementitious materials	2
2.3 Upgrade the speed of the MACBECE code	7
2.4 Summary	9
References	12
3. Performance assessment	14
3.1 Long-term alteration of cementitious materials	14
3.2 Long-term chemical behavior of bentonite buffer in hyperalkaline condition	30
3.3 Long-term chemical behavior of host rock in hyperalkaline condition	38
3.4 Impact of nitrate salt	51
3.5 System performance assessment	61
References	65
4. Alternative technology	69
4.1 Decomposing technology for nitrate salts	69
References	79
5. Conclusion	80
Acknowledgment	80

図目次

図 2.2.1-1	ストーリーボード分析で対象とした処分施設の概念図	3
図 2.2.1-2	グループ 3 処分坑道の力学的現象のストーリーボード	4
図 2.2.2-1	ひび割れモデルの概念図	5
図 2.2.2-2	鉄筋の腐食膨張のモデル化と鉄筋の腐食膨張解析の一例	6
図 2.2.3-1	ひび割れを有する材料の透水モデル	7
図 2.3.2-1	高速化した MACBECE の動作検証に用いた解析メッシュ	8
図 2.3.2-2	緩衝材厚さの変遷（バントマトリクス法とダイレクトスパース法の比較）	9
図 3.1.2-1	HFSC-イオン交換水系バッチ式浸漬試験における液相の実験結果と計算結果の整合性	17
図 3.1.2-2	Ca/Si モル比の変化による鉱物相の変化（液固比＝1）	19
図 3.1.2-3	系内の Ca/Si モル比の変化による液相元素濃度の変化（液固比＝1）	20
図 3.1.3-1	X 線回折による L424 硬化体の鉱物同定結果	21
図 3.1.3-2	HFSC 硬化体の結合水量の経時変化	22
図 3.1.3-3	HFSC 硬化体中シリカフェーム及びフライアッシュの反応率の経時変化	23
図 3.1.5-1	C-S-H に取り込まれる Al 量	26
図 3.1.5-2	OPC-人工海水系バッチ式浸漬試験における液相の実験結果と解析結果	26
図 3.1.5-3	HFSC 硬化体の通水試験における pH 及び透水係数の変化	28
図 3.2.1-1	アウトプット溶液の Si 濃度(a), Al 濃度(b), pH(c), 透水係数(d)の時間変化	32
図 3.2.1-2	実験試料の X 線-CT 画像及びトリミング画像	33
図 3.3.2-1	二次鉱物の生成順序を考慮した鉱物変遷シナリオ	40
図 3.3.2-2	花崗岩中の間隙及び鉱物の体積割合空間分布の解析結果	42
図 3.3.2-3	1,000 年経過後の岩盤部分の平均間隙率及び初生鉱物残存率	43
図 3.3.2-4	規格化した初生鉱物及び二次鉱物の体積	43
図 3.3.4-1	液相の元素濃度に関するバッチ浸漬試験結果と解析結果の比較	46
図 3.3.4-2	カラム通水試験の体系	47
図 3.3.4-3	通水 3 日後のカラム内沈殿物の試験結果と解析結果	48
図 3.3.4-4	高 pH 溶液の通水開始時点の流速ベクトル分布（左）及び通水開始後 29 日間平均の間隙充填率の変化速度の分布（①の不均一な媒体ケースの解析結果）	49
図 3.3.4-5	クォーツの溶解速度評価結果	50
図 3.4.2-1	黄鉄鉱による NO_3^- 反応試験の試験体概略	52
図 3.4.2-2	黄鉄鉱による NO_3^- 反応試験における浸漬試料の X 線回折測定結果	55
図 3.4.3-1	NO_3^- 濃度と微生物増殖倍率及びガス発生量	57
図 3.4.3-2	NaNO_3 濃度と水の活量計算結果の比較及び実測結果	60
図 3.4.3-3	NaNO_3 濃度と Na^+ の活量計算結果の比較	60
図 3.4.3-4	NaNO_3 濃度と NO_3^- の活量計算結果の比較	60
図 3.5.2-1	TIGER における廃棄体及び人工バリアの離散化の概念図	62
図 3.5.2-2	掘削影響領域における地下水の流れの概念図	62
図 3.5.4-1	TRU 廃棄物処分における性能評価解析システムの構成	64
図 4.1.2-1	触媒寿命試験におけるバッチ試験数と分解率の関係	71
図 4.1.2-2	触媒寿命試験における触媒添加量と硝酸イオン分解総量の関係	71
図 4.1.3-1	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	72

図 4.1.3-2	触媒寿命試験における通液量と分解率の関係	73
図 4.1.3-3	フロー方式の脱硝における触媒寿命試験における流速と硝酸イオン分解総量の関係	73
図 4.1.4-1	硝酸イオンの還元分解に及ぼす担体の影響	75
図 4.1.4-2	硝酸イオンの還元分解に及ぼす触媒中の Cu/Pd 比の影響	76
図 4.1.4-3	触媒の繰り返し使用試験における試験回数と溶液中成分の分解率	76
図 4.1.4-4	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	77

表目次

表 2.3.2-1	高速化した MACBECE の動作検証に用いたワークステーションの仕様	8
表 2.4.2-1	平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 ヶ年の取り組み（ニアフィールド構造力学評価）	10
表 3.1.2-1	バッチ式浸漬試験に用いた各材料の化学組成	15
表 3.1.2-2	HFSC424 及び HFSC226 の反応に寄与する化学成分	15
表 3.1.2-3	計算に使用した鉱物の設定	16
表 3.1.5-1	平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 ヶ年の取り組み（セメントの長期変質挙動）	25
表 3.2.2-1	平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 ヶ年の取り組み（高アルカリ性環境における緩衝材の長期挙動）	35
表 3.3.2-1	鉱物変遷シナリオで考慮する二次鉱物の分類	39
表 3.3.2-2	複数の変遷シナリオを考慮した二次鉱物組み合わせ	41
表 3.3.2-3	花崗岩初生鉱物組成及び溶解速度パラメータ	42
表 3.3.4-1	平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 ヶ年の岩盤変質に関する取り組み（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）	45
表 3.3.4-2	初生鉱物のモード分析結果	46
表 3.3.4-3	カラム通水試験においてカラムに注入した液相組成	47
表 3.4.2-1	黄鉄鉱による NO_3^- 反応試験の試験条件一覧	52
表 3.4.2-2	黄鉄鉱による NO_3^- 反応試験での溶液分析成分と方法	53
表 3.4.2-3	黄鉄鉱による NO_3^- 反応試験における気相分析結果	53
表 3.4.2-4	黄鉄鉱による NO_3^- 反応試験における溶液成分分析結果	54
表 3.4.3-1	平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 ヶ年の取り組み（硝酸塩影響）	56
表 3.4.3-2	Pitzer モデルによる高濃度 NaNO_3 水溶液中での NaNO_3 濃度と水、 NO_3^- 及び Na^+ の活量との関係	60
表 3.5.4-1	平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 ヶ年の取り組み（システム性能評価）	63

This is a blank page.

1. はじめに

わが国の地層処分基盤研究開発に関する全体計画(資源エネルギー庁, 日本原子力研究開発機構, 2010)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を進めることとされ, これに引き続く第2期中期計画では, TRU 廃棄物地層処分については, 多様な条件に対応できるよう評価基盤技術の拡充や高度化及び適用性確認を行うとされている。

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, これを踏まえて NUMO は2011年に処分場の概要を示す説明資料としての「地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性」を公表した(NUMO は地層処分相当の TRU 廃棄物を「地層処分低レベル放射性廃棄物」と呼ぶ)。本報告書は, このような内外の状況を把握しつつ TRU 廃棄物地層処分に係る個々の基盤研究開発課題につき, JAEA における平成22年度の進捗を記述するとともに, 平成18年度から数えて5年目の節目にあたることから過去5ヵ年の成果を個別課題ごとに記述した。

参考文献

- 資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構: 高レベル放射性廃棄物及び TRU 廃棄物の地層処分基盤研究開発に関する全体計画(平成21年度版)(2010)
- 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)
- 原子力発電環境整備機構: 地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性「処分場の概要」の説明資料 NUMO-TR-10-03, 04 (2011)

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

TRU 廃棄物処分施設における構造力学評価システムとして MACBECE (Mechanical Analysis considering Chemical transition of BEntonite and CEment materials) コードの開発を行ってきた (Sasakura et al., 2004 ; 奥津ほか, 2005 ; 三原ほか, 2010 ; 亀井ほか, 2011)。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及び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まで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 に取り込まれているベントナイト系材料の構成モデルに対しては, 平成 20 年度, 21 年度にかけて, 緩衝材特有の膨潤特性を組み込んだ関口・太田モデル (Sekiguchi et al., 1977 ; 奥津ほか, 2002 ; 奥津ほか, 2003) に加えて, 最新知見に基づいて, 関口・太田モデルを拡張した Exponential Contractancy モデル (以下, 「EC モデル」と略す) を追加した (亀井ほか, 2011)。一方で, セメント系材料の構成モデルは, 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) において使用されたモデルと変わらず, 地盤のひずみ軟化挙動を表現するために本島ほか(1981)が提案した構成モデルが援用されている。化学的変遷挙動の指標としてカルシウムの溶脱率を採用し, 時間の経過に伴う溶脱率の変化を弾性係数及び一軸圧縮強度へ反映させた構造解析を行うシステムとなっている (戸井田ほか, 2005)。しかしながら, TRU 廃棄物の処分システムではセメント系材料が多量に使用されるため, 今後, セメント系材料の溶解・浸出・二次鉱物の生成に伴う間隙構造の変化などの影響を考慮し, 化学変遷評価ツールと連成した解析を行うことを視野に入れて, モデルの信頼性を向上させることが必要である。

平成 22 年度では, MACBECE に組み込まれているセメント系材料の力学評価モデルの高度化に向けた最新の知見の調査を実施し, 今後の力学モデル改良の方針を整理した。また, MACBECE では, 全体剛性マトリクスの解法にバンドマトリックス法が用いられているが, マトリクスが大規模になると計算処理に長時間を要するという課題があったため, 連立方程式の解法を再検討し計算速度の高速化を図った。

2.2 セメント系材料の力学モデル調査

2.2.1 TRU 廃棄物処分施設のストーリーボードの分析に基づく調査項目の整理

TRU 廃棄物処分施設の性能評価において考慮すべき力学的事象を網羅的に整理するために, TRU-2 における FEP を基に, グループ 2 とグループ 3 の処分坑道での廃棄体定置前から定置・閉鎖後数万年にわたる THMC の変遷・挙動を整理し, それを基にセメント系材料の力学モデル構築に関して特に考慮すべき事象のストーリーボードを作成した。検討に用いたグループ 2, 3 の処分施設の概念を図 2.2.1-1 に, グループ 3 の場合のストーリーボードを一例として図 2.2.1-2 に示す。

ストーリーボードの分析の結果, セメント系材料の力学モデルに関して特に考慮すべき事象は, ひび割れの発生, 支保工や廃棄体パッケージに含まれる鉄筋の腐食膨張, セメント成分の溶脱, 廃棄体の発熱による剛性・強度の低下となった。このうち廃棄体の発熱による影響については, グループ 2 において考慮すべき項目だが, 現行の MACBECE に熱解析との連成機能が装備されていない等の理由から, ここでの調査項目からは除外した。

一方, 現行の MACBECE のセメント系材料の力学モデルの特徴を整理すると以下となる。

- ・ 岩盤のひずみ軟化モデルを援用した非線形弾性モデルが組み込まれている。応力再配分法により軟化計算を行う。
- ・ Mohr-Coulomb の降伏基準を採用している（降伏後の弾性係数：1/100，ポアソン比：0.45）
- ・ セメント成分の溶脱挙動については，カルシウムが溶脱する場合の剛性と強度の低下に関する戸井田ほか（2005）の提案式を採用している。
- ・ 廃棄体パッケージ内部及び支保工の鉄筋の腐食膨張等に伴い発生するひび割れの影響については考慮していない。

こうした現行の MACBECE の特徴及び前述のストーリーボードの分析結果を踏まえ，次節以降では以下の項目について検討する。

- 1) 掘削解放力やクリープ，鉄筋の腐食膨張など力学的要因により発生するひび割れを考慮したモデルの構築
- 2) 鉄筋の腐食膨張挙動の力学解析への反映方法
- 3) セメント成分の溶脱による剛性・強度の低下を考慮した力学モデルの改良

なお，ひび割れが発生・進展するメカニズムとしては，支保工，充填材，あるいは廃棄体パッケージの内部に地下水が浸入して，上記 1) で示した力学的な作用により発生したひび割れ面からのセメント成分の溶脱に伴い，ひび割れ幅がさらに拡大していくことも考えられるが，現行の MACBECE には浸透流解析との連成機能が導入されていない等の理由から，本年度の検討項目からは除外した。

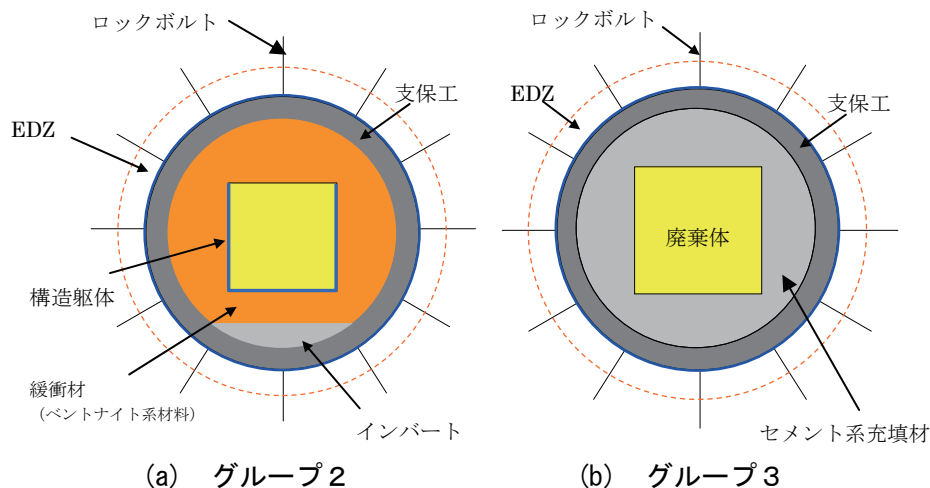


図 2.2.1-1 ストーリーボード分析で対象とした処分施設の概念図

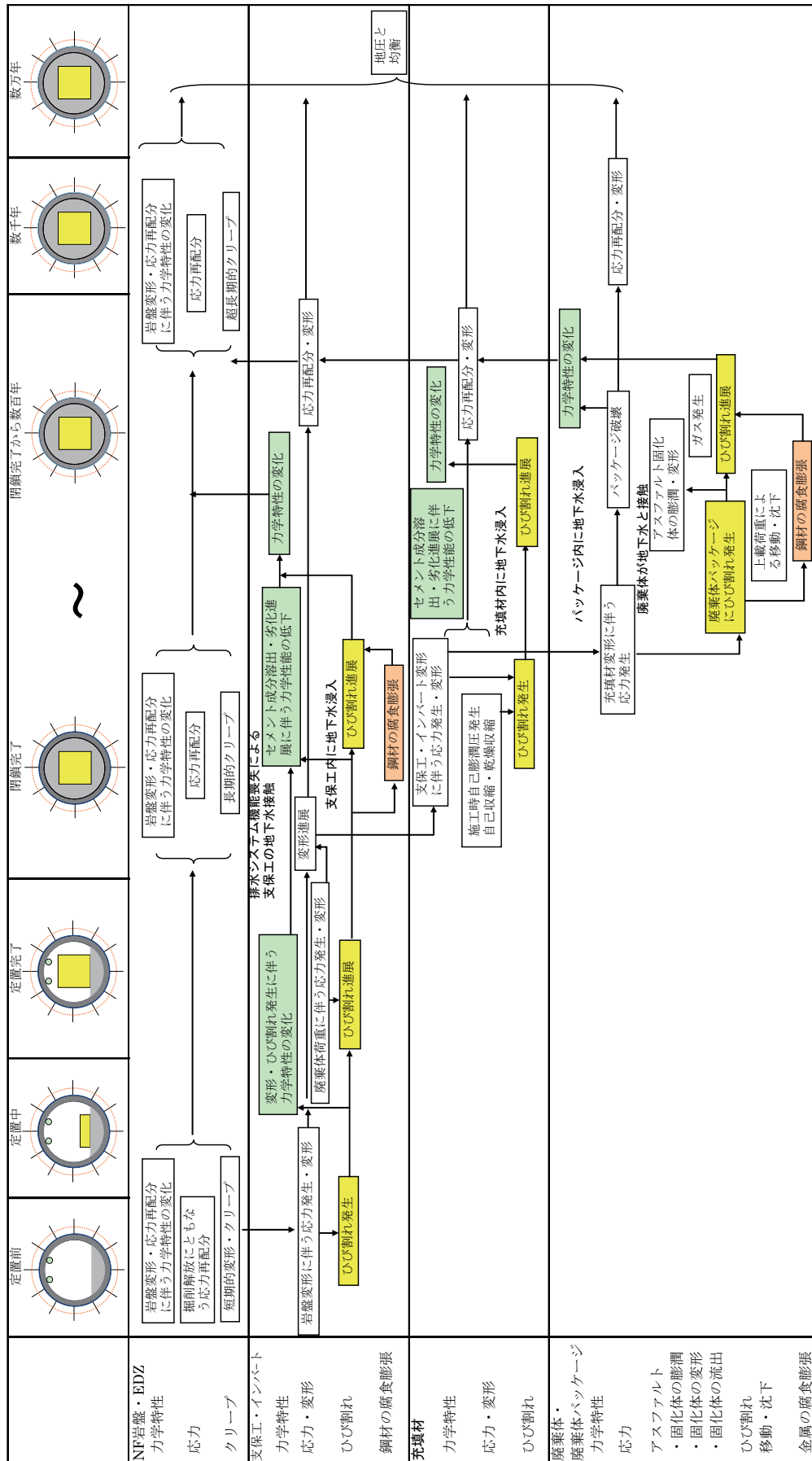


図 2.2.1-2 グループ 3 処分坑道の力学的現象のストーリーボード

2.2.2 MACBECE へ導入するセメント系材料の力学モデルの調査

(1) 力学的要因によるひび割れを考慮したモデル

力学的要因（掘削解放力，クリープ，鉄筋の腐食膨張など）によるひび割れを FEM で扱う方法として，分布ひび割れモデル（Smeared Crack Model）と離散ひび割れモデル（Discrete Crack Model）が知られている。これらのモデルの概念図を図 2.2.2-1 に示す（三橋，1991；田邊，2004；岡村，2010）。

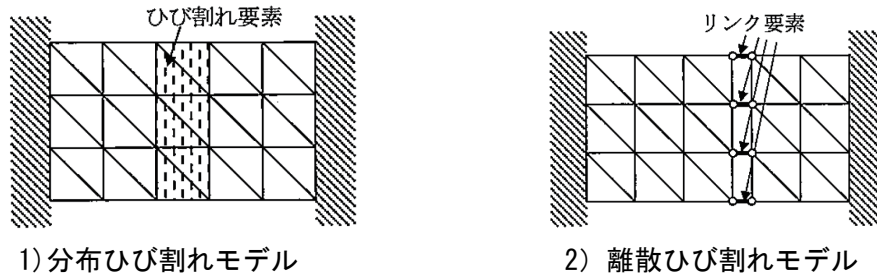


図 2.2.2-1 ひび割れモデルの概念図

分布ひび割れモデルは，個々のひび割れそのものを扱うものではなく，ひび割れを含む要素内の挙動を連続体として扱うモデルである（図 2.2.2-1 左図）。ひび割れたコンクリートは，ひび割れに垂直な方向の剛性がゼロ，あるいは非常に小さい値を持つ直交異方性体として表現され，ひび割れが発生する構成モデル全体の挙動を容易に扱うことができる。

これに対して，離散ひび割れモデルは，有限要素にはひび割れを発生させず，ひび割れが予想される位置にあらかじめ配置したバネ，あるいはリンク要素（結合要素やジョイント要素とも呼ばれる）を用いて，要素間のひび割れ挙動を表現する不連続体モデル（図 2.2.2-1 右図）である。個々のひび割れそのものを取り扱うため，ひび割れ先端面の進展位置やひび割れ幅などを直接求めることができる利点がある一方，事前にひび割れ位置を把握している必要があること，多数のひび割れが発生する場合にはモデルが複雑になる等の欠点があるため，多数のひび割れをモデル化し，構造物の終局に至る全体挙動を解析する場合には，汎用的な手法ではない。

MACBECE では，ベントナイト系材料，セメント系材料及び岩盤における力学的相互作用を考慮した全体挙動を解析することを目的としているため，解析モデル作成が困難となる「離散ひび割れモデル」ではなく，「分布ひび割れモデル」を導入することが妥当であると考えられる。なお，セメント系材料を「分布ひび割れモデル」でモデル化する解析は，すでに山本ほか（2008）による実績がある。分布ひび割れモデルを，MACBECE に導入する場合，新たに追加されるインプット（入力パラメータ）及びアウトプットは以下のとおりである。

- 1) インプット：ひび割れ面における弾性パラメータ，引張強度などのひび割れの発生条件に関するパラメータ
- 2) アウトプット：各要素におけるひび割れ幅，ひび割れ間隔の比率，ひび割れ方向（ひび割れ面の法線ベクトル）

(2) 鉄筋の腐食膨張のモデル化

鉄筋の腐食膨張を FEM で扱う一般的な方法として，解析メッシュの中にあらかじめ鉄筋部分を設け，その周りのコンクリート要素のひび割れを考慮した力学モデル（分布ひび割れモデルまたは離散ひび割れモデル）によりモデル化し，鉄筋部分に強制変位や分布荷重，膨張応力などを載荷することにより，鉄筋の腐食膨張を再現する方法がある（車谷ほか，2007）。

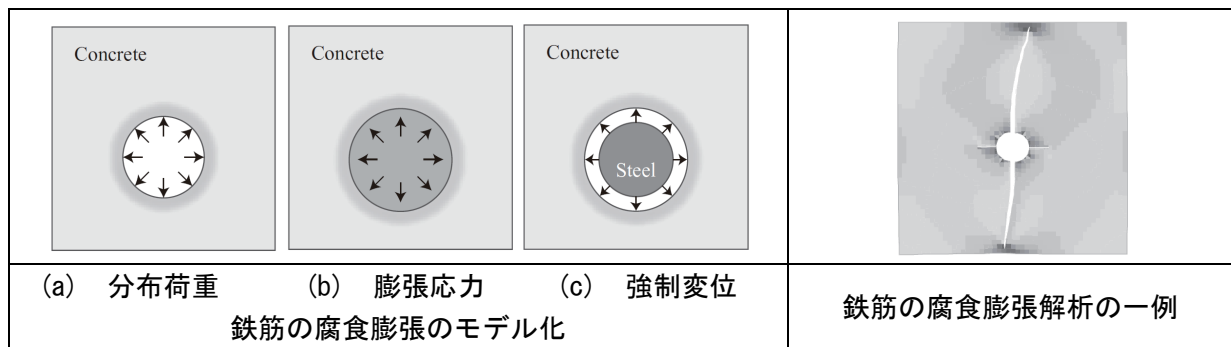


図 2.2.2-2 鉄筋の腐食膨張のモデル化と鉄筋の腐食膨張解析の一例（車谷ほか, 2007）

図 2.2.2-2（左図）に示す鉄筋の腐食膨張のモデル化手法については、いずれも MACBECE への取り込みが可能だが、数値解析上で最も取り扱いやすいのは、(b)の膨張応力によるモデルである。事前に支保や廃棄体部分の幾何学的条件を詳細に設定すれば、セメント系材料を「分布ひび割れモデル」でモデル化し、鉄筋部分の膨張を考慮することにより、鉄筋腐食膨張に伴う力学解析を MACBECE で実施できる。この場合、新たに追加されるインプット（入力パラメータ）及びアウトプットは以下の通りとなる。

- 1) インプット：鉄筋の弾性パラメータ，腐食速度（例えば，0.02 m/y），体積膨張量の上限值（例えば，健全状態の 3 倍（山本ほか，2008））
- 2) アウトプット：鉄筋の膨張圧及び膨張量

(3) セメント成分の溶脱による剛性・強度の低下を考慮した力学解析

セメント成分の溶脱については、その劣化速度が非常に遅いことから、これまで問題にされることが少なく、力学的な解析手法を検討した事例は極めて限られているため、当面は現行の MACBECE に導入されている戸井田ほか（2005）の研究成果に基づく力学モデルを使用することとし、今後、導入すべきセメント系材料の力学モデルの検討からは除外した。

2.2.3 MACBECE におけるひび割れの影響を考慮した透水係数導出に関する検討

MACBECE には、構造力学解析の結果を処分施設における地下水流動解析に反映させることを想定し、構造力学解析により得られた結果を用いて処分施設内における各要素の透水係数を出力する機能が備えられている。現行の MACBECE では、ベントナイト系材料に対しては、体積ひずみ・変質（Ca 型化，スメクタイト成分の非膨潤化）・地下水組成の影響が考慮されており、セメント系材料に対しては、体積ひずみ・変質（Ca 溶出）の影響が考慮されている。ここでは、セメント系材料においてひび割れが発生する場合に透水係数を導出する手法について、基本的な定式化法と MACBECE への導入の可能性について検討した。

ひび割れを有する材料の透水モデルとして、等価連続体モデルと不連続体モデルが挙げられるが（図 2.2.3-1），前節における力学モデルの検討と同様に、透水係数の導出においても，MACBECE においては、個々のひび割れを直接水みちとしてモデル化する不連続体モデルより等価連続体モデルを用いることが望ましいと考えられる。等価連続体モデルにおけるひび割れと透水係数の関係は以下の式で表現できる。

$$K_{ij} = \frac{gb^3}{12\nu Dn_i} (\delta_{ij} - n_i n_j) \quad (2.2.3-1)$$

ただし、 K_{ij} ：ひび割れの透水係数テンソル、 n_i ：ひび割れ面の法線ベクトルの i 方向成分、 δ_{ij} ：クロネッカーのデルタ、 v ：流速、 g ：重力加速度、 ν ：動粘性係数、 b ：ひび割れ幅、 D ：ひび割れ間隔である。2.2.3-1 式は、Snow のモデルと呼ばれる（日本材料学会，2002）。

ひび割れの曲がりや表面の粗さを考慮できるように拡張する（土木学会，2008）と、

$$K_{ij} = \frac{gb^3}{12a \cdot \nu D} (\delta_{ij} - n_i n_j) \quad (2.2.3-2)$$

となる。ただし、 a ：ひび割れの部材内部での曲がりやひび割れの表面粗さの影響を考慮する係数（=1～25）である。

セメント系材料の基質部の透水係数 K_{ij}^{matrix} を考慮すると、ひび割れを含むセメント系材料のマクロな透水係数 K_{ij}^{total} は、

$$K_{ij}^{total} = K_{ij} + K_{ij}^{matrix} \quad (2.2.3-3)$$

となる。

セメント系材料でのひび割れの発生を考慮した透水係数を MACBECE で導出するには、2.2.3-3 式に 2.2.3-1 式または 2.2.3-2 式を代入した等価連続体モデルを取り入れることが有望である。この場合、2.2.3-1 式、または 2.2.3-2 式中のひび割れ幅 b ・ひび割れ間隔 D ・ひび割れ面の法線ベクトル n_i については、前節で検討したひび割れを考慮できる力学モデルを組込んだ上で、その解析結果として得られる値を使用することとなる。2.2.3-3 式中のセメント系材料の基質部の透水係数 K_{ij}^{matrix} については、現行の MACBECE に既に組込まれているカルシウム溶出を考慮した透水係数の算出式を用いて導出することができる。

本年度は、ひび割れが発生したセメント系材料の透水係数導出のスキームを整理したが、実際の処分環境下では、地圧によりセメント系材料が圧縮して体積が減少する場合に、空隙が連結して透水係数が増加するような現象が起こることも考えられ、本年度の検討、及び現行の MACBECE における透水係数導出のモデルでは網羅されていない透水係数導出のメカニズムがある可能性も否定できない。こうした点について引き続き検討を行っていくこととする。

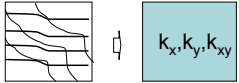
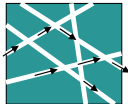
モデル名	概要	概念図
等価連続体モデル	ひび割れを有する材料をそれと通過流量が等価な異方性多孔質媒体としてモデル化する方法	
不連続体モデル	一つ一つのひび割れを直接水みちとしてモデル化し、ひび割れが多く存在する場合はひび割れのネットワークとしてモデル化する方法	

図 2.2.3-1 ひび割れを有する材料の透水モデル

2.3 MACBECE の高速化

2.3.1 MACBECE への高速解法の導入

MACBECE の計算速度の向上を図るため、連立方程式の高速化解法を検討した。強非線形問題への適用性を重視し、現行の MACBECE に導入されているバンドマトリックス法に加え、直接法に基づく解法の一つであるダイレクトスパース法を組み込むこととした。ダイレクトスパース法を用いる外部関数実行ファイルとして、EU の共同プロジェクト PARSOL（1996-1999）で開発さ

れたフリーソフトである MUMPS (P. R. Amestoy et al., 2001 ; 2006) を導入することとした。但し、MUMPS を使用する場合には、疎行列を縮小するフリーソフトである METIS (G. Karypis, 1999) を併用する必要がある。

2.3.2 高速化した MACBECE の動作検証

TRU 廃棄物処分施設の長期力学解析の内、最も変形が大きいと予想されるケース (岩種:SRD, 深度:500m, 間隙水として蒸留水を想定, 緩衝材の変質:スメクタイトの50%が非膨潤化) を対象として, 図 2.3.2-1 に示す解析メッシュを用いてバンドマトリックス法とダイレクトスパース法 (MUMPS) を使用した解析を実施し, 高速化した MACBECE の動作検証を行った。検証解析に用いたワークステーションの仕様を表 2.3.2-1 に, 結果の一例を図 2.3.2-2 に示す。バンドマトリックス法とダイレクトスパース法の出力結果は, 精度良く一致することが確認できた。解析に要する時間は, 1/20 程度に短縮された。

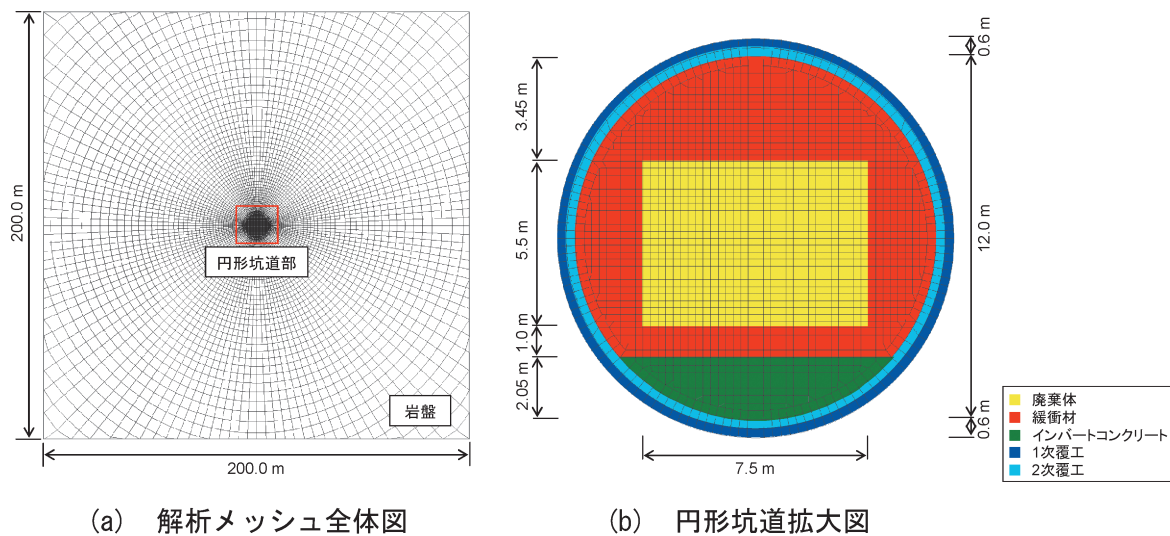
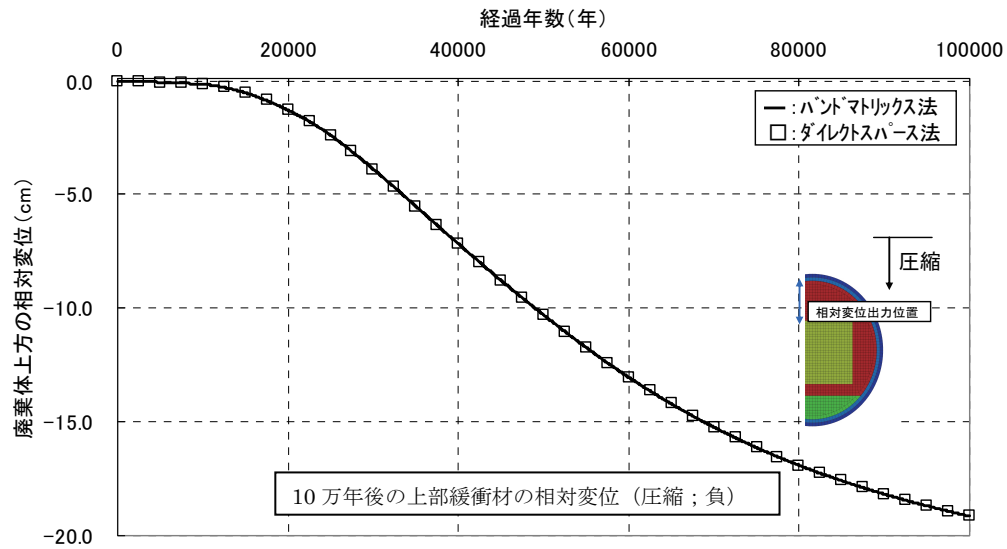


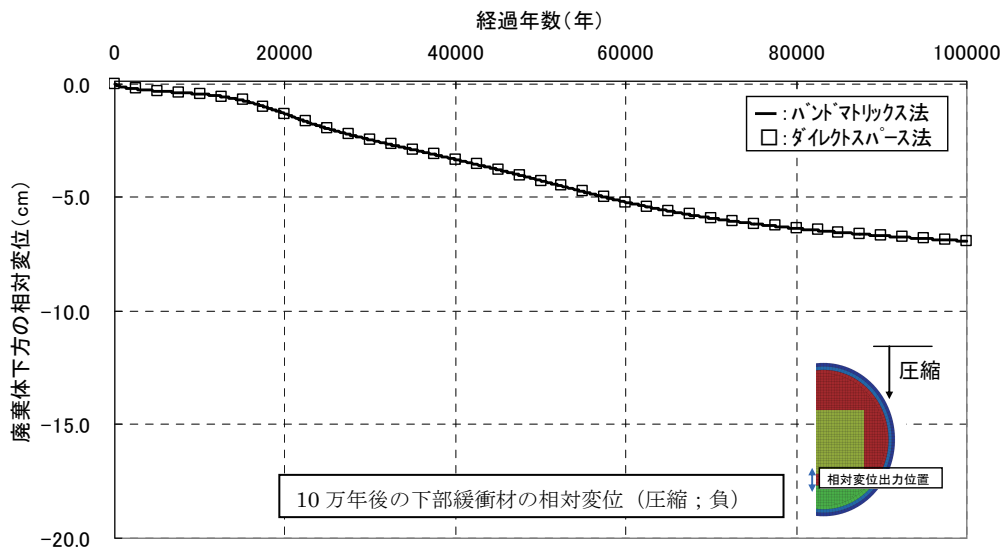
図 2.3.2-1 高速化した MACBECE の動作検証に用いた解析メッシュ

表 2.3.2-1 高速化した MACBECE の動作検証に用いたワークステーションの仕様

製品名	Dell Precision T5400
CPU	Intel Xeon E5430 @ 2.66GHz
RAM	4.00GB
OS	Microsoft Windows XP Professional SP3 (32bit)
Compiler	Intel Visual Fortran Compiler for Windows Ver. 11.0.066



(a) 上部緩衝材厚さの変遷



(b) 下部緩衝材厚さの変遷

図 2.3.2-2 緩衝材厚さの変遷 (バンドマトリクス法とダイレクトスパース法の比較)

2.4 まとめ

2.4.1 今年度の研究成果のまとめ

MACBECEに取り込まれているセメント系材料の力学評価モデルの高度化に向けた最新の知見の調査を実施し、モデルの導入方針を整理した。その結果、力学的要因によるひび割れを考慮した力学モデル及び鉄筋の腐食膨張のモデルを MACBECE へ導入できる見通しを得た。さらに、連立方程式の解法を再検討し、計算速度を高速化した。今後、本年度の検討結果を元に、MACBECE に導入されているセメント系材料の力学モデルの改良を実施する予定である。

2.4.2 平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年の成果のまとめ

TRU-2 以降、「TRU 廃棄物の地層処分基盤研究開発に関する全体基本計画」（資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構，2009）に基づき，JAEA では，長期力学評価モデルの高度化に関する研究開発を進めてきた。この計画に基づいて，平成 18 年度から 22 年度までの 5 カ年においては，TRU-2 において人工バリアの長期変形挙動評価に用いられた解析コード MACBECE の改良を行った。コードの改良においては，装備されている力学評価モデル及び力学変化に伴う物質移動特性変化の評価モデルの最新の知見に基づいた高度化を行うと共に，TRU 廃棄物処分施設を対象とした長期力学挙動解析を実施し，モデルの高度化による影響を確認した。平成 18 年度から平成 22 年度までの 5 カ年の取り組みを表 2.4.2-1 に示す。

表 2.4.2-1 平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年の取り組み
(ニアフィールド構造力学評価)

	～H17 年度 (TRU-2 以前)	H18	H19	H20	H21	H22
1.MACBECE の改良						
(1)緩衝材の力学モデルの高度化	関口・大田拡張モデル	粘性変形モデル導入		EC モデルの導入		
(2)セメント系材料の力学モデルの高度化	本島等の非線形弾性モデル				・ ひび割れモデル調査 ・ 腐食膨張挙動の反映手法の調査	
(3)岩盤のクリープモデルの導入			大久保モデル導入			・ 計算速度の高速化
2.TRU 廃棄物処分施設の長期力学挙動解析	岩盤クリープ，人工バリア変形挙動評価		改良した力学モデルの検証解析 (人工バリアと岩盤の連成解析)			

緩衝材の力学モデルの高度化については，まず H18 年度において粘性変形モデルを導入した。TRU-2 では関口・太田による弾塑性構成式を拡張したモデルが組みこまれた MACBECE を用いて膨潤挙動を評価していたが，粘性変形モデルの導入により，ベントナイトの粘性（二次圧密）を考慮した力学解析が可能となった。

一方，関口・太田モデルには，弾性領域と塑性領域の境界を表す曲面（降伏曲面）において，数値解析上，微分不可能な特異点が存在し，応力条件がその領域に陥ると解析が不安定になることが指摘されていた（竹山ほか，2006；2007）。MACBECE においても同様の問題が生じる恐れがあったため，H20 年度から H21 年度において，降伏局面の特異点をより滑らかな曲面に設定できる EC モデルの導入を実施した。これにより，特異点の問題を低減することができた。解析解との比較や，他の力学解析ツールとの解析結果との比較により動作検証を行い，これらモデルの

改良が問題無く実施できたことが確認できた。

TRU-2 では、岩盤クリープによる変形を非線形の非弾性構成モデルである大久保モデルで計算し、人工バリアの変形については、MACBECE を用いて関口・太田モデルの改良モデルで評価を行っていた。大久保モデルを用いた計算で得られた岩盤の変位を強制変位として人工バリア外側に与えることによって処分施設の長期変形を評価していたために、処分施設内の変形が過度に評価されている可能性があった。この点を改善するために、H19 年度において、MACBECE に大久保モデルを導入し、処分施設と岩盤の変形の連成解析を行うことができるように改良を施した。ここで、関口・太田モデルは、応力-ひずみ関係式を接線型で解法するように導入されているが、大久保モデルは割線型の数値解法が適用されており関口・太田モデルとは数値解法が異なっていたため、直接、MACBECE に大久保モデルを導入することはできなかった。そこで、宮野前ほか（2005）の提案する手法を用いて接線型による数値解法を大久保モデルに適用した上で MACBECE へ導入した。これにより、軟岩などの地質環境条件において、坑道周辺の岩盤も含めて TRU 廃棄物処分施設全体の力学解析をより現実的に行うことができるようになった。さらに、H20 年度において、処分坑道掘削時における岩盤クリープを考慮した解析も行うことができ、処分施設建設・操業期間における評価も可能となるように改良を行った。これらの改良を施した MACBECE を用いて、TRU 廃棄物処分施設の長期的な変形挙動の評価を行った結果、TRU-2 における、岩盤クリープ変形による強制変位を与えて評価する方法は、処分施設内の変形量を過度に大きく見積もる方法であったことが確認できた。

セメント系材料の力学モデルについては、TRU-2 では、地盤のひずみ軟化挙動を表現するために本島ほか（1981）が提案した構成モデルを援用していた。また、化学的変遷挙動の指標としてカルシウムの溶脱率を採用し、時間の経過に伴う溶脱率の変化を弾性係数及び一軸圧縮強度へ反映させた構造解析を行っていた（戸井田ほか，2005）。本年度において、TRU 廃棄物処分施設のストーリーボードの分析の結果から性能評価において考慮すべき力学事象を抽出すると共に、セメント系材料の力学モデルの最新の知見を調査し、MACBECE のセメント系材料のモデルに力学的要因によるひび割れの効果を取り入れる見通しを示すことができた。

その他、MACBECE で用いられている連立方程式の解法であるバンドマトリックス法には、解くべき全体剛性方程式が大規模であると計算処理に長時間を要するという課題があったため、計算速度を高速化するための改良を実施した。直接法に基づく解法の一つであるダイレクトスパーズ法を導入した結果、動作検証を行ったケースにおいて計算に要する時間が概ね 1/20 程度に短縮されたとの結果が得られた。

以上、H18 年度から H22 年度にかけて MACBECE の力学モデルの高度化に取り組み、緩衝材、セメント系材料、岩盤についてそれぞれモデルの改良等を実施してきた。今後は、本年度に調査したセメント系材料のひび割れモデル等を MACBECE へ導入すると共に、セメントの溶解・浸出、緩衝材の変質などバリア材の化学的変質との連成解析を行うことを見据えた高度化を図っていく予定である。

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 TY 1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02 (2005).
- 土木学会, エネルギー委員会, 低レベル放射性廃棄物の余裕深度処分に関する研究小委員会: 余裕深度処分の安全評価における地下水シナリオに用いる核種移行評価パラメータ設定の考え方 (2008.6).
- G. Karypis and V. Kumar, : A Fast and Highly Quality Multilevel Scheme for Partitioning Irregular Graphs, SIAM Journal on Scientific Computing, Vol.20, No.1, pp.359-392 (1999).
- 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, 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, JAEA-Research 2011-002 (2011).
- 車谷麻緒, 寺田賢二郎, 久田真: 鉄筋の腐食膨張のモデル化とコンクリートのひび割れ挙動の数値解析, 土木学会論文集 A, Vol.63 No.1, pp167-178 (2007).
- 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).
- 三橋博三, 六郷恵哲, 国枝稔: コンクリートのひび割れと破壊の力学ー現象のモデル化と制御ー, 技報堂出版 (2010).
- 宮野前俊一, 野本康介, 森田篤, 松井幹雄, 梨本裕, 大久保誠介: 岩盤の時間依存性挙動と施工過程を考慮した掘削解析手法の提案, 土木学会, 土木学会論文集, No.791/VI-67, pp.97-109 (2005).
- 本島睦, 北原義浩, 伊藤洋: 残留強度・ひずみ軟化特性を考慮した地盤の耐荷力の評価手法の開発, 電力中央研究所報告 380036 (1981).
- 日本材料学会編: ロックメカニクス, 技報堂出版 (2002).
- 岡村甫, 前川宏一: 鉄筋コンクリートの非線形解析と構成則, 技報堂出版 (1991).
- 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変遷評価システム構築に関する研究IV, JNC TJ8400 2005-012 (2005).
- 奥津一夫, 森川誠司, 高村尚, 羽根幸司, 田部井和人, 佐原史浩, 村上武志, 江崎太一, 高瀬博康, 青山裕司, 野口俊英, 稲垣学, リチャードメトカーフ, 河野健二: 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II (核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書), JNC TJ8400 2003-049 (2003).
- 奥津一夫, 森川誠司, 高村尚, 羽根幸司, 田部井和人, 青柳孝義, 村上武志, 松中亮治, 高瀬博康, DavidSavage, 稲垣学, 野口俊英: 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 (核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書), JNC TJ8400 2002-031 (2002).
- P. R. Amestoy, A. Guermouche, J. Y. L'Excellent and S. Pralet : Hybrid scheduling for the parallel solution of linear systems, Parallel Computing, Vol.32, No.2, pp.136-156 (2006).
- P. R. Amestoy, I. S. Duff, J. Y. L'Excellent and J. Koster : A fully asynchronous multifrontal solver using distributed dynamic scheduling, SIAM Journal of Matrix Analysis and Applications, Vol.23, No.1, pp.15-41 (2001).
- Sasakura, T., Kobayashi, I., Sahara, F., Murakami, T., Ohi, T., Mihara, M., 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.229-239 (1977).
- 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).
- 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).
- 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).
- 田邊忠顕: 初期応力を考慮した RC 構造物の非線形解析法とプログラム, 技報堂出版 (2004).
- 戸井田克, 笹倉剛, 横関康祐, 小林一三, 渡邊賢三, 芦澤良一: 人工バリア材料の力学的物性取得試験, JNC TJ8400 2004-036 (2005).
- 山本修一, 佐藤伸, 武内邦文, 佐々木規行: トンネル型処分施設における人工バリアの長期力学挙動解析, 土木学会第 63 回年次学術講演会概要集, pp.261-262 (2008).

3. 性能評価

3.1 セメントの長期変質挙動

3.1.1 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(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005)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 では, 普通ポルトランドセメント(以下,「OPC」という)に加えて, ポゾラン材料を大量に添加したフライアッシュ高含有シリカフェュームセメント(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2項目について検討を行った。

- a. HFSC 系材料の降水系地下水影響に関する検討
- b. HFSC 系材料の水和反応に関する検討

3.1.2 HFSC 系材料の降水系地下水影響に関する検討

これまでセメント系材料の化学的変質挙動に関する実験的検討として, OPC を対象に, 粉碎したセメントペースト硬化体をイオン交換水及び人工海水に浸漬するバッチ式浸漬試験を実施してきた。また, OPC 硬化体と地下水の化学反応を解析する際に必要となる「化学反応モデル」の提案を行うとともに, 本モデルを用いてバッチ式浸漬試験のトレース解析を行った。その結果, 同モデルを用いた解析結果は実験的に得られた固相や液相の変化を良好に再現し, 提案したモデルは一定の適切性を有するものであることを示した(亀井ほか, 2008)。

一方, HFSC 系材料に関しては, これまで降水系地下水との化学反応による鉱物変化や接触溶液の化学成分変化を明らかにすること, また化学反応モデルの検証用データを得ることを目的に, HFSC ペースト硬化体をイオン交換水, 人工海水に浸漬する「バッチ式浸漬試験」を実施してきた(亀井ほか, 2008)。以上の背景を踏まえ, 本年度は HFSC のイオン交換水系における化学反応モデルの構築を目的に, 地球化学計算コードでの反応解析における鉱物の設定を検討するとともに, バッチ式浸漬試験の結果と解析結果の整合性を評価することで, その適切性を検討することとした。

(1) HFSC—降水系地下水系の化学反応モデルの検討

a) バッチ式浸漬試験データ

モデルによる解析の対象となる実験データには, 既報で実施した HFSC-イオン交換水系のバッチ式浸漬試験の結果(亀井ほか, 2008)を用いた。すなわち, 実験では, OPC, シリカフェューム, フライアッシュの混合割合を 40:20:40 (HFSC424 と称す)及び 20:20:60 (HFSC226 と称す), 水セメント質量比を 0.5 とし, 20℃で約1年間養生して作製した HFSC ペースト硬化体を用いた。HFSC 硬化体中の含有鉱物は, X 線回折にて分析した結果, HFSC424, HFSC226 とともに, セメント水和物である C-S-H, エトリンガイト, 及びフライアッシュの含有鉱物であるクォーツ, ムライトであった。

HFSC 硬化体は, 粒径 90 μm 以下に粉碎し, 浸漬試験に供した。粉碎した HFSC 硬化体は, イオン交換水に液固比 10, 100, 500 の条件で 6 ヶ月間浸漬した。浸漬終了後, 浸漬試料を 0.45 μm のメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過し, 固相と液相に分離した。分離後の液相について, ガラス電極により pH を計測し, ICP-AES (Varian 社製 VISTA AXCCD Simultaneous) により化学成分濃度の分析値を得た。

b) 地球化学計算コード (PHREEQC) による解析

HFSC 硬化体の初期水和物量は、材料である OPC, シリカフューム及びフライアッシュの化学組成の実測値 (表 3.1.2-1) をもとに、化学量論的に算定する手法 (増田ほか, 2009) により求めた。

水和物量の算定にあたっては、HFSC 硬化体中のシリカフューム及びフライアッシュの反応率は、既報 (亀井ほか, 2010) の分析結果を反映し、HFSC424 では近似的にそれぞれ 80wt%及び 10wt%, HFSC226 ではそれぞれ 30wt%及び 10wt%として設定した。未水和のシリカフューム及びフライアッシュについては、HFSC 硬化体中にそのまま残存するものとし、後の化学平衡計算においては反応しない鉱物として扱うこととした。

表 3.1.2-1 で得られた OPC, シリカフューム, フライアッシュの化学組成にそれぞれの混合率を乗じるとともに、シリカフュームとフライアッシュについては更に反応率を乗じ、それらを加算することで反応に寄与する化学成分 (表 3.1.2-2) を求めた。フライアッシュについては、アルカリ性溶液との水和反応によって主にガラス相のみが反応するとの結果も得ているが (亀井ほか, 2011) ここではフライアッシュのすべての化学成分がフライアッシュの反応率に応じて一律に反応に寄与する成分として作用するものとした。

HFSC424 及び HFSC226 硬化体の初期水和物量は、表 3.1.2-2 に示す反応に寄与する化学成分を用い、初期水和物を C-S-H(1.0), C-S-H(0.9), モノサルフェート, ブルーサイト, NaOH, KOH と設定し、既往の報告 (増田ほか, 2009) と同様に化学成分を各水和物に化学量論的に割り振ることで算定した。この算定結果に基づき、地球化学計算コードによる解析では、表 3.1.2-3 に示す初期水和物量を設定した。

表 3.1.2-1 バッチ式浸漬試験に用いた各材料の化学組成 (単位: wt%)

	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
OPC	0.73	21.57	5.30	2.76	64.30	1.95	1.95	0.26	0.46	0.26	0.22	0.08
シリカフューム	2.31	92.80	0.69	1.43	0.44	0.77	<0.01	0.24	1.23	0.01	0.06	0.02
フライアッシュ	2.23	60.68	27.69	2.98	1.96	0.94	0.29	0.40	0.89	1.56	0.32	0.03

表 3.1.2-2 HFSC424 及び HFSC226 の反応に寄与する化学成分 (単位: wt%)

	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Total
HFSC424 (反応に寄与する成分)	0.78	25.71	3.28	1.52	25.96	0.94	0.79	0.17	0.41	59.6
HFSC226 (反応に寄与する成分)	0.46	13.24	2.68	0.92	13.15	0.49	0.40	0.10	0.21	31.7

前項に示す HFSC-イオン交換水系のバッチ式浸漬試験の再現計算を地球化学計算コード「PHREEQC」(Parkhurst et al., 1999) により行った。計算における熱力学データベースには「JNC-TDB.TRU」(Arthur et al., 2005) を用い、また C-S-H の熱力学データについては、Atkinsonらのモデル (Atkinson et al., 1987) を用いた。

計算に使用した鉱物の設定を表 3.1.2-3 に示す。二次鉱物については、TRU-2 に示される「セメ

ント系材料の化学モデルで考慮した初期水和物及び二次鉱物」をすべて網羅するとともに、HFSC硬化体において生成する可能性のある鉱物として、新たに二水セッコウを(Gypsum)を追加した。

表 3.1.2-3 計算に使用した鉱物の設定

初期水和物	初期水和物量(mol/kg-硬化体)		二次鉱物		
	HFSC424	HFSC226			
C-S-H(1.0) ^{*1}	3.397	1.529	・ 初期水和物 ・ C-S-H ゲル (Ca/Si モル比=0.1～1.8) ・ Ca(OH)₂ (ポルトランドイト) ・ エトリンガイト ・ C₃AH₆ (ハイドロガーネット) ・ C₄AH₁₃ ・ C₄AH₁₉		
C-S-H(0.9) ^{*1}	3.412×10 ⁻¹	5.094×10 ⁻¹			
モノサルフェート	8.690×10 ⁻²	4.781×10 ⁻²			
ブルーサイト	2.059×10 ⁻¹	1.159×10 ⁻¹			
NaOH	4.773×10 ⁻²	3.197×10 ⁻²			
KOH	7.653×10 ⁻²	4.183×10 ⁻²			
					・ フリーデル氏塩 ・ C₂ASH₈ (ゲーレンナイト水和物) ・ C₃ASH₄ ・ ローモンタイト ・ カオリナイト ・ パイロフィライト ・ セピオライト ・ ハイドロタルサイト ・ カルサイト ・ 二水セッコウ (TRU-2 から新規に追加) ・ アナルサイム

*1: () は、C-S-H の Ca/Si モル比

c) 実験結果と解析結果の整合性評価結果

HFSC424 及び HFSC226 について、浸漬試験における液相の pH、Ca 濃度及び Si 濃度の液固比依存性を図 3.1.2-1 に示す。pH の実験結果は、いずれの液固比においても、HFSC424 では 11.3～11.4、HFSC226 では 11.0～11.2 となり、液固比の変化による pH の変化はほとんど認められなかった。一般に、OPC 硬化体では、初期の接触液固比が低い条件では Na や K の溶出が卓越して液相の pH は 13 以上に達し (Region I)、その後は Ca(OH)₂ との平衡に相当する 12.5 程度に保持される (Region II)。そして Ca(OH)₂ が溶脱しきった後には、pH はそれより低下する (Region III) ことが知られている (電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005)。本結果に示される HFSC424 及び HFSC226 硬化体では、OPC 硬化体でみられる Region I, Region II に相当する状態が観察されず、すべての液固比において一様に pH は 11.5 以下の低い値を示すことが示された。本結果については、次項の「(2) HFSC の低アルカリ性発現機構の検討」において、その理由を検討する。pH の計算結果は、HFSC424、HFSC226 とともに、液固比 1 から 1000 の範囲において 11.0 から 11.5 の値を示しており、実験結果をほぼ再現していることがわかる。

Ca 濃度の実験結果は、HFSC424、HFSC226 のいずれにおいても $1 \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の範囲にあり、また Si 濃度の実験結果についてもその範囲は $0.8 \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ と、液固比の変化に対するこれら濃度の変化は小さいものであった。本実験結果に対し、これら Ca、Si 濃度の解析結果はいずれも 1 桁以内の乖離の範囲にあり、解析結果は実験結果を良好に再現していることがわかる。本検討の範囲では、今回解析に採用した初期水和物量の設定ならびに鉱物種の設定は、一定の適

切性を有するものであることが確認された。なお、固相ならびにその他の液相化学成分については、今後検証を実施するとともに、後節で実施する HFSC の低アルカリ性発現機構の検討結果なども踏まえた上で、今回提案した鉱物設定（化学反応モデル）の適切性について最終的な見解を与える予定である。

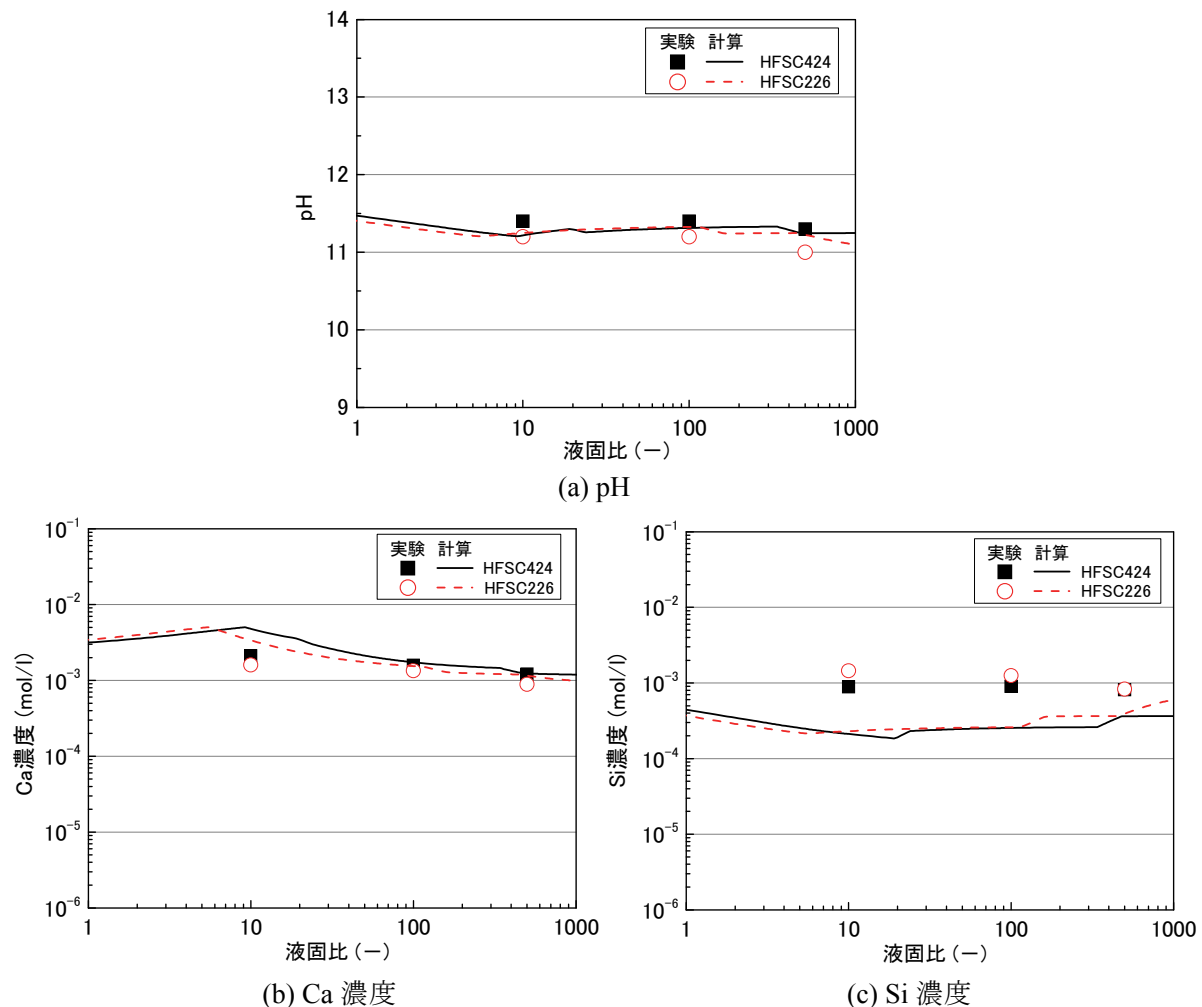


図 3.1.2-1 HFSC-イオン交換水系バッチ式浸漬試験における液相の実験結果と計算結果の整合性

(2) HFSC の低アルカリ性発現機構の検討

前項 3.1.2(1)の検討では、HFSC 硬化体の浸漬溶液の pH は、液固比 10 から 500 のいずれの液固比においても 11.0～11.5 と OPC に比べて低く維持されることが示された。一方、既往の HFSC に関する研究では、HFSC との接触溶液の pH は OPC と比較して低くなることが既に明らかにされている（例えば、核燃料サイクル開発機構，2005）。またその理由については、OPC とは異なり硬化体中に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在しないためとして説明されている（吉田ほか，2005）。しかしながら、前節の検討で示した通り、HFSC の接触液の pH は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の平衡によって支配される Region II の領域のみならず、それより接触液固比が低くアルカリ成分（Na 及び K）の溶解が支配的となる Region I の領域においても、低く維持されることが示された。従って、HFSC の低アルカリ性の発現機構については、既往の報告にて言及されているような $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみに帰着させた説明だけでは

十分ではない。

そこで、ここでは、これまで検討がなされていない液固比が低く OPC での Region I に相当する領域を中心に、HFSC の低アルカリ性発現機構について更に明らかにすべく、検討を実施した。検討は、PHREEQC を用いた解析により行った。

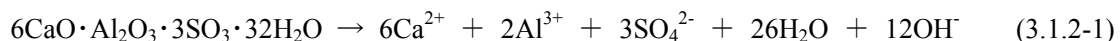
a) 計算方法

HFSC の低アルカリ性の発現機構について考察を行うため、3.1.2(1)項で実施した HFSC424-イオン交換水系の計算について、系内の Ca/Si モル比（以下、Ca/Si 比と略記）を OPC 相当の 3.16 から HFSC 中のポゾランが完全に水和した状態に相当する 0.555 まで変化させた計算を行った。なお、3.1.2(1)項で設定したポゾランの反応率を考慮した HFSC424 の鉱物組成における Ca/Si 比は 1.08 であった（表 3.1.2-2 参考）。計算は、特にアルカリ成分が液相の pH に影響を与えやすい低い液固比として、液固比 1 を代表として行った。系内の Ca/Si 比は、3.1.2(1) b)項の計算で用いた HFSC424 の設定に対し、液相（PHREEQC の設定における SOLUTION）に Ca または Si を加えることにより変化させた。

b) HFSC の低アルカリ性発現機構に関する検討

系内の Ca/Si 比の変化による固相鉱物相及び液相元素濃度の変化を図 3.1.2-2, 図 3.1.2-3 に示す。Ca/Si 比が OPC 相当の 3.26 では、固相として C-S-H(1.8), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, エトリンガイト, ハイドロタルサイトの生成が認められた。

一方、そこから系内の Ca/Si 比が低下するに従って、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量は減少し、Ca/Si 比が 1.8 以下になると $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は生成しなくなることがわかる。次いで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消失する Ca/Si 比 1.8 以下の領域になると、過剰な Ca が存在しなくなることから、C-S-H が低 Ca/Si 比化すると同時に、エトリンガイト ($6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) の生成量が低下することがわかる。その際エトリンガイトから Al や S などの成分が放出されることとなるが (3.1.2-1 式)、エトリンガイトの溶解に伴ってハイドロガーネット ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の生成量が増加していることを踏まえると、これら成分のうち Al についてはハイドロガーネットの生成に消費されているものと考えられた。



一方、この Ca/Si 比が 1.8 から 1.08 の間の液相を見ると、Ca/Si 比の低下に従って pH は低下し、S 濃度が増加していることがわかる。この S 濃度の増加については、エトリンガイトの生成量の減少に伴って、余剰した SO_4^{2-} が固相として析出することなく液相中に溶解したままとなることに起因していると考えられる。

そして、前項 3.1.2(1)における解析で採用したポゾラン反応率を考慮した HFSC の組成（表 3.1.2-2）である Ca/Si 比 1.08 では、生成鉱物相は C-S-H(1.1), C-S-H(1.0), エトリンガイト, ハイドロタルサイト, ローモンタイトとなる。なお、ローモンタイトについては、3.1.2(1) a)項にて記述の通り実際の HFSC 硬化体中にはその生成が認められていない。従ってこのローモンタイトについては、計算上、他の C-A-S-H 系鉱物や Al が固溶した C-S-H などの Al, Ca, Si に対する sink としての作用を代替している可能性が高い。このときの鉱物相を OPC 相当の Ca/Si 比における鉱物相と比較すると、エトリンガイトの生成量が少なく、またその他 S を含む鉱物の生成は見られないものとなっている。S については、液相の計算結果において HFSC の S 濃度が OPC と比較して高くなっていることを踏まえると、HFSC では液相に溶解した状態として存在していることがわかる。また、液相の計算結果では、Ca/Si 比の低下に従い S 濃度が増加し、これに対応して pH

が低下していることがわかる。

以上の解析結果に基づいて、HFSC の低アルカリ性発現機構を考察すると以下のように考えることができる。

すなわち、HFSC と比較して Ca が多く存在する OPC では、Al は Ca や S とともにエトリンガイトやモノサルフェートなどのカルシウムサルフォアルミネート水和物を生成する。これに対し相対的に Ca が少ない HFSC では、Al の多くは、カルシウムサルフォアルミネート水和物に比べてより Ca/Al 比の低い鉱物（計算上はローモンタイト： $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）の生成に消費されるほうが安定なものと考えられる。従って、HFSC では OPC に比べてカルシウムサルフォアルミネート水和物の生成量が少なく、余剰した S は他の鉱物を生成することなく SO_4^{2-} などの形で液相に溶解する。この液相中に溶解した SO_4^{2-} が主に Na^+ や K^+ 、 Ca^{2+} などの陽イオンのカウンターイオンとして作用することとなり、溶液中の OH^- 濃度は低くなる。その結果、HFSC では Na や K の溶解に伴って放出された OH^- の影響を直接的には受けず、OPC での Region I に相当する領域においても pH は低く維持される可能性がある。

また、HFSC では上記の機構に加えて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の含有もないことから OPC での Region II に相当する領域も存在せず、すべての液固比（接触液量）において、pH は 11.5 以下と低く維持されている可能性がある。

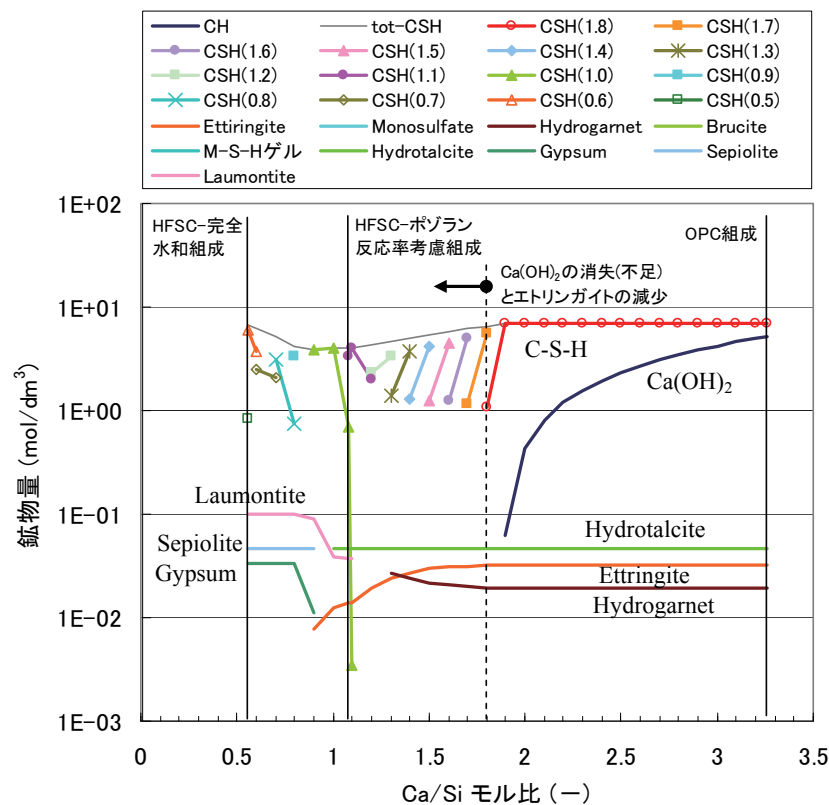


図 3.1.2-2 Ca/Si モル比の変化による鉱物相の変化（液固比=1）

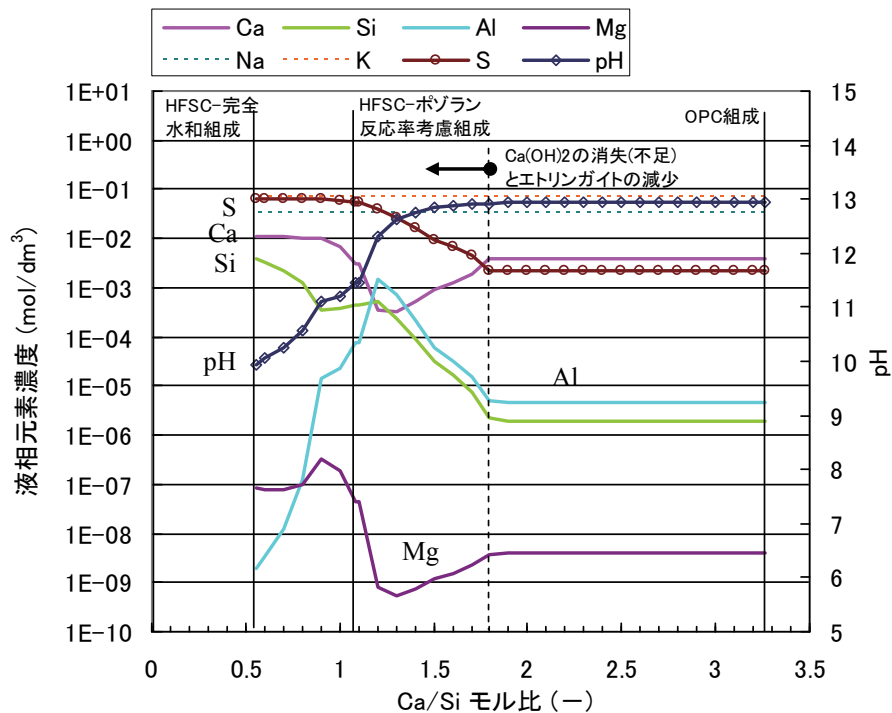


図 3.1.2-3 系内の Ca/Si モル比の変化による液相元素濃度の変化（液固比=1）

ただし、C-S-H は Ca/Si 比が低下するほど、アルカリ金属をより多く吸着すること（例えば、Taylor, 1987）が知られており、Na 及び K が C-S-H に吸着され液相濃度が低下すること等も、上記の仮説とは別の HFSC の pH 低下機構となる可能性も考えられる。このため、今後、実験的検討による確認が重要である。

3.1.3 HFSC 系材料の水和反応に関する検討

化学反応-物質輸送連成解析コードによって、HFSC 系材料の長期的な変質評価を可能としていくためには、変質反応と併進する形で長期に亘り継続する可能性のある HFSC の水和反応を理解し、それを適切にモデルに反映させていくことが必要である。その際、HFSC の構成材料であるフライアッシュやシリカフェームの水和反応の進行挙動を理解し、定式化することが必要となる。

これまで、セメント硬化体中におけるフライアッシュの反応の進行についてモデルの検討を行っている例はいくつか見られる（黄ほか, 1999、新沼ほか, 2003.）。これら報告では、材齢 180 日以内の比較的短期間の実験結果から、フライアッシュの反応の進行を近似する形でモデル化がなされている。また、これらモデルでは、その後材齢 91 日～1 年程度以降における反応の進行はほとんどなく、反応率はほぼ一定のまま推移するようなモデルとなっている。一方、放射性廃棄物の地層処分施設の性能評価では、長期に亘る評価が必要とされるため、セメント系材料の変質評価も長期の評価が必要とされる。このため、長期の実験結果に基づき HFSC やフライアッシュの反応をモデル化または定式化することが望ましい。

これまで本検討では、材齢 1 年までの HFSC について、フライアッシュやシリカフェームの反応の進行など、水和反応に関するデータを取得してきた（亀井ほか, 2008）。そこで本項では、その後材齢 4 年が経過した時点における HFSC の水和反応に関するデータを取得するとともに、これまで得られた結果からフライアッシュやシリカフェームの水和の進行について検討を行なった。

(1) 実験

HFSC 硬化体には既報（亀井ほか，2008）にて作製したものを用い，本年度は材齢 4 年における硬化体の各種分析を実施した。分析は，既報（亀井ほか，2008）と同様に行った。すなわち，水和反応の分析には，OPC（太平洋セメント(株)社製，混合材無添加）及び 3.1.2(1) a)項と同一のシリカフューム，フライアッシュを用い，これら材料の混合比率を 40 : 20 : 40 及び 20 : 20 : 60，水セメント比（W/C）を 0.5 とした HFSC 硬化体（それぞれ L424，L226 と略記する）を用いた。この硬化体を温度 293K で 4 年間封かん養生した時点において，X 線回折による鉱物の同定，熱重量-示差熱分析（TG-DTA）による結合水量の分析，シリカフューム及びフライアッシュの反応率の評価を行った。シリカフューム及びフライアッシュの反応率は，酸溶解処理を用いた方法（亀井ほか，2008）により評価した。本報では，これまで得られた材齢 1 年までの結果とあわせて，今回得られた材齢 4 年の結果を示す。

(2) 材齢 4 年における HFSC 硬化体の水和反応評価

材齢 28 日から 4 年の HFSC424 硬化体について，X 線回折による鉱物の同定結果を図 3.1.3-1 に示す。なお，本結果では $2\theta = 15^\circ$ 以下の範囲において，材齢 4 年の硬化体とそれ以外の硬化体の間に若干のプロファイルの違いが見られるが，これは測定に用いた装置が異なることによる。

材齢 28 日から 4 年のすべての材齢において，C-S-H，エトリンガイトの生成，及びフライアッシュ起源の未水和鉱物であるクォーツ，ムライトの残存が認められた。また，材齢 28 日，91 日の水和後の早い段階では未水和のセメント鉱物であるビーライトの残存が認められていたが，材齢 182 日以降にはそのほとんどが水和して消失していることが確認された。エトリンガイトについては，例えば $2\theta = 9.08^\circ$ のピークを見ると，材齢 28 日におけるピーク強度はごく微小なものであったが，その後材齢 182 日にかけて時間の経過とともに大きくなっており，この間エトリンガイトの生成が進行していることが示唆された。その後，材齢 182 日以降は，含有鉱物に大きな変化は認められなくなり，材齢 182 日から 4 年における構成鉱物は，C-S-H，エトリンガイト，クォーツ，ムライトとなった。またこれら鉱物の含有量の指標となるピーク強度にも顕著な変化は認められなくなった。

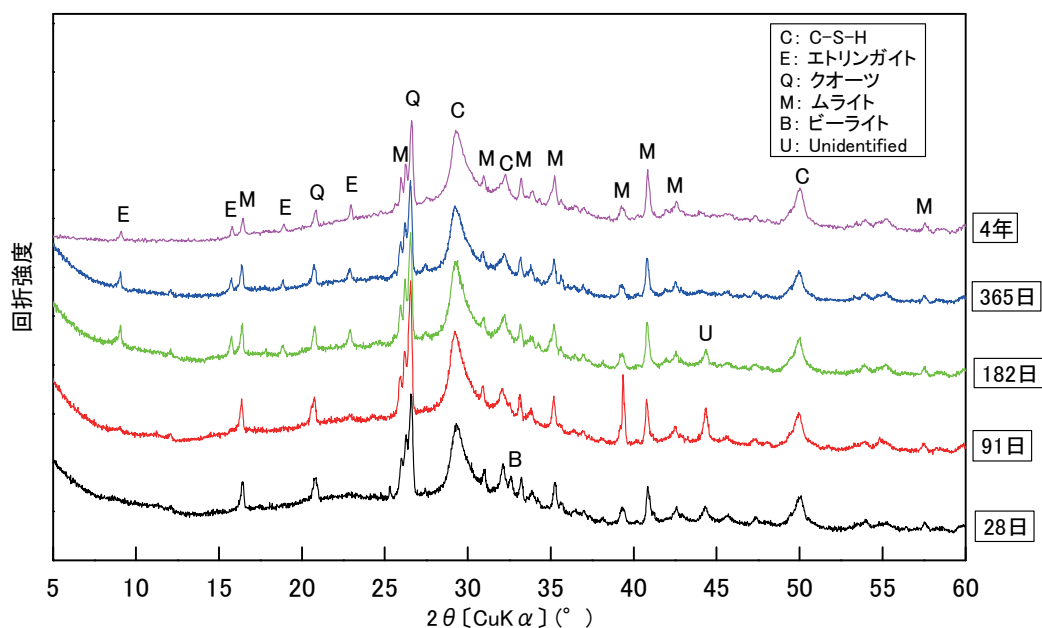


図 3.1.3-1 X 線回折による L424 硬化体の鉱物同定結果

HFSC 硬化体の水和反応の指標として、TG-DTA により求めた結合水量（373K～1,273K の質量減少量）の経時変化を図 3.1.3-2 に示す。結合水量は、水和開始直後から材齢 182 日程度にかけて大きく増加した後、それ以降の材齢ではほとんど変化が認められなくなった。すなわち、HFSC 硬化体の水和反応も X 線回折の結果と同様に、材齢 182 日程度までは大きく進行し、その後は非常に緩慢なものになっていることが示唆された。

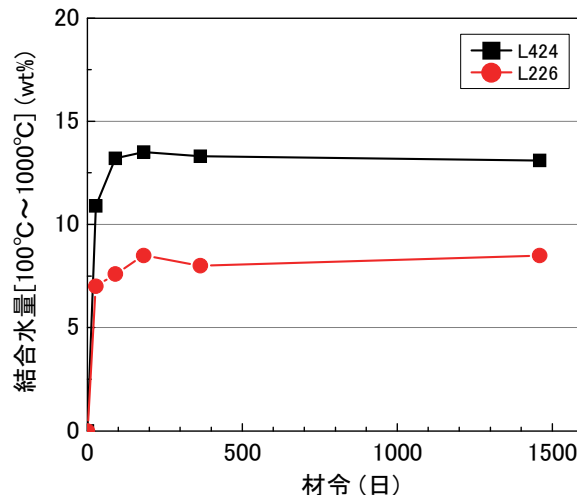


図 3.1.3-2 HFSC 硬化体の結合水量の経時変化

HFSC 硬化体中フライアッシュ及びシリカフェームの反応率の経時変化を図 3.1.3-3 に示す。L226 のフライアッシュ及びシリカフェームの反応率に関しては、材齢 182 日以前のデータは今後取得予定としており、ここでは現時点で得られている結果のみを示した。

L424 については、フライアッシュの反応率は、水和開始直後から材齢 91 または 182 日前後にかけて約 10% まで経時的に増大した後、それ以降の材齢では 10% 程度でほぼ一定となった。また、シリカフェームの反応率についてもフライアッシュと同様に、水和開始後から材齢 182 日程度にかけて約 80% まで増大した後、それ以降の材齢では約 80% のまま大きな変化は認められなくなった。このフライアッシュ及びシリカフェームの反応の進行は、図 3.1.3-2 に示した結合水量の経時変化とも類似した傾向を示しており、L424 の反応は材齢 182 日程度かけて大きく進行した後、その後の材齢では非常に緩慢になるとの結果と整合したものであった。

次に、これらフライアッシュとシリカフェームの反応の進行について既往の反応速度式によりフィッティングを行い、フライアッシュ及びシリカフェームの反応に対する既往の反応速度式の適用性について検討することとした。

セメントやセメント鉱物の水和の進行については、固相の反応速度論を適用した基本的な式として、Jander 式 (3.1.3-1 式) やその改良形により表現されることも多い (荒井, 2009 ; 日本コンクリート工学協会, 1996)。フライアッシュやシリカフェームの水和反応も、セメントと同様に、粒子表面に水和物が生成し、この水和物中のイオンの拡散が律速となって反応が進行すると考えられることから、セメントの水和速度と同様に固相反応の速度式を適用できる可能性が考えられる。そこで本年度は、水和反応の速度式として、セメント分野で広く知られている、Jander 式を適用し、HFSC424 硬化体中のフライアッシュ及びシリカフェームの反応の定式化が可能か否かを検討した。

$$\left[1 - \left(1 - \frac{\alpha}{100}\right)^{1/3}\right]^2 = kt \quad (3.1.3-1)$$

ここで、 α : 反応率 (%), k : 定数, t : 時間

HFSC中のフライアッシュ、シリカフュームの反応の進行をJander式によりフィッティングした結果を図3.1.3-3中に実線として示す。なお、Jander式によるフィッティングでは、3.1.3-1式に対応した形で実験結果をプロットし、これを原点を通る直線で近似することにより定数 k の値を求めた。また、本図における時間 t の単位は“日”とし、反応率 α の単位は“%”として表示した。

フライアッシュについては、Jander式による近似曲線は材齢1,000日以前の初期において実験結果よりも低く、その後は大きく見積もる傾向が認められた。また、現時点までに得られている結果の範囲で推定すれば、実験結果における反応率は、材齢365日以降はさほど変化していないのに対し、Jander式による近似曲線はその後も増大を続け、特に材齢1,000日以降では長期的に乖離が大きくなっていく可能性も伺える。

また、シリカフュームについてもフライアッシュとほぼ同様の傾向にあり、材齢1,000日以前では、Jander式による近似は実験結果より低く、それ以降の材齢では長期的に過大に見積もる可能性が伺えた。

すなわち、Jander式を用いた近似では、フライアッシュ、シリカフュームともに、実際の反応との乖離が大きく、このままの形では適用できないことを示している。これは前述の通り、Jander式は粒子表面に生成した水和物中のイオンの拡散が律速となる反応を想定したものであるのに対し、実際にはこのような律速過程が支配する条件で終始反応が進行している訳ではないことがひとつの原因として考えられる。現時点では、これらポゾランの反応の進行挙動については特定するには至っていないが、材齢180日前後までは反応率が増大し、その後ほとんど変化が認められなくなることを踏まえると、例えば何らかの理由により、材齢180日程度を境にして反応の機構が変化している可能性などが考えられる。

今後は、これらフライアッシュやシリカフュームの反応の進行を更に検討し、長期的な反応の進行挙動を表記するための反応速度式やモデルを検討していく予定である。

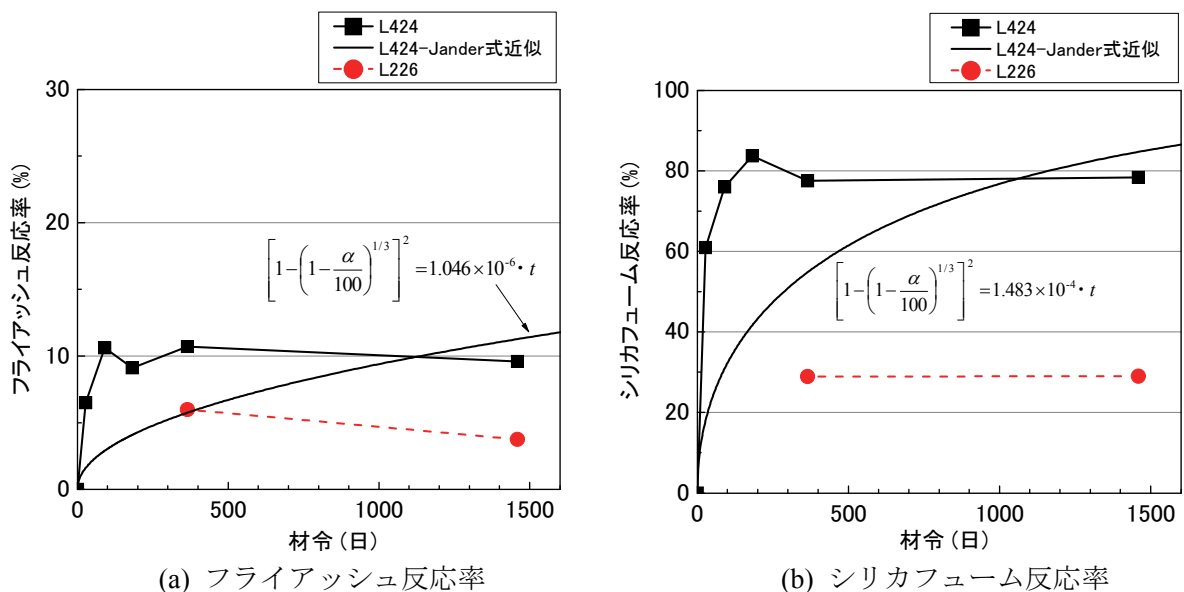


図 3.1.3-3 HFSC 硬化体中シリカフューム及びフライアッシュの反応率の経時変化

3.1.4 今年度の研究成果のまとめ

(1) HFSC-降水系地下水系の化学反応モデルに関する検討

- ① HFSC の降水系地下水系における化学反応モデルの構築を目的に、地球化学計算コード (PHREEQC) での反応解析における鉱物の設定を検討した。これまで実施した HFSC-イオン交換水系のバッチ式浸漬試験を再現した解析を行い、主に液相の観点から実験結果と解析結果の整合性を評価することで今回用いた鉱物設定の妥当性を検討した。その結果、液相の pH, Ca 濃度, Si 濃度の解析結果は実験結果を良好に再現し、少なくともこれら液相成分の観点からは、一定の適切性を有する鉱物の設定となっていることが示された。
- ② HFSC では、アルカリ成分の溶解が pH に対して支配的となる低液固比 (Region I) においても、pH は 11.5 以下と低く維持される現象に対し、その機構を、PHREEQC を用いて解析的に検討した。その結果、OPC に比べて Ca/Al 比の低い HFSC では、Al はカルシウムサルフォアルミネート水和物に比べてより Ca/Al 比の低い鉱物の生成に消費される。その際、余剰した SO_4^{2-} は他の鉱物を生成することなく液相中に溶解する。この液相中に溶解した SO_4^{2-} が陽イオンのカウンターイオンとして作用することにより、液相中の OH 濃度は低くなる。その結果、HFSC では、Na や K の溶解に伴って放出された OH の影響を直接的には受けず、OPC での Region I に相当する領域においても pH は低く維持される可能性がある。

(2) HFSC の水和反応に関する検討

HFSC 中のフライアッシュ及びシリカフェームの長期的な水和の進行に関するデータを取得する目的で、材齢 4 年が経過した時点における HFSC424 の水和物の分析を行った。その結果、結合水量や X 線回折、ポゾラン反応率の測定結果から HFSC424 硬化体及び HFSC424 硬化体中のフライアッシュ、シリカフェームの水和反応は、材齢 182 日程度にかけて大きく進行した後、その後材齢 4 年にかけてはほとんど進行していないことが示された。フライアッシュ及びシリカフェームの反応の進行を Jander 式により近似した結果、実験結果との乖離が大きく、そのままの形では適用できないこと、これらポゾランの反応評価には、新たなモデルを検討していく必要があることが示唆された。

3.1.5 平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年の成果のまとめ

TRU-2 以降、各研究機関との調整により決定した「TRU 廃棄物の地層処分基盤研究開発に関する全体基本計画」（資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構，2009）において，JAEA では，従来の OPC 系材料に加えて，新たに HFSC の化学的変質に関する研究開発を進めることとしてきた。この計画に基づいて，平成 18 年度から 22 年度までの 5 カ年においては，HFSC を中心に，必要に応じて OPC も検討の対象に加える形でこれらの化学的変質に関わる研究開発を進めてきた。また本検討では，実際の処分サイトが確定していない現状を鑑み，多様な地下水環境に対応しうる研究が必要なものとの考えから，組成の大きく異なる地下水として，降水系地下水及び海水系地下水を検討の対象として位置付けた。

これら大枠のもと，平成 18 年度から 22 年度までの 5 カ年においては，将来的に多様な地下水組成に対応した HFSC の変質評価モデルを構築していくことを見据え，主に，それに必要な実験データの取得や変質挙動に関する現象の理解を実施した。平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年の取り組みを表 3.1.5-1 に示す。

表 3.1.5-1 平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年の取り組み（セメントの長期変質挙動）

	～H17 年度 (TRU-2 以前)	H18	H19	H20	H21	H22
1. OPC 降水系及び海水系 地下水	→ 変質評価手法 提示	→ ・ C-S-H の AI 取り込みに着目した 初期水和物量の算定法改善			→ ・ MSH ゲルの 合成方法検討	
2. HFSC (1) 降水系地下水 ・ 化学反応評価 ・ 物質輸送特性評価				→ ・ バッチ式浸漬試験 (化学反応モデル検討用データ取得)	→ ・ 化学反応モデル検討 ・ 低アルカリ性発現機構	
(2) 海水系地下水 ・ 化学反応評価 ・ 物質輸送特性評価			→ ・ 通水試験 (物質輸送特性データ取得)			
				→ ・ バッチ式浸漬試験 (化学反応モデル検討用データ取得)	→ ・ 通水試験 (物質輸送特性データ取得)	
(3) 水和反応評価		初期材齢評価	材齢 1 年の評価			→ 材齢 4 年の評価
			→ ・ ポゾラン反応進行度のデータ取得と評価 ・ ポゾラン反応率分析法検討		→ ・ フライアッシュの 水和反応挙動の検討	

OPCに関する取り組みでは、TRU-2 から更に改善が必要と考えられた事項として、計算上、海水系地下水との反応で高 pH 間隙水が生成するといった問題が挙げられた。この問題を解決するために、「C-S-H の Al 取り込みに着目した初期水和物量の算定法改善」を実施した。本検討は、OPC のみならず HFSC にも共通の課題ではあるが、ここでは OPC を代表として検討を行った。

ここでは、まず OPC-人工海水系でのバッチ式浸漬試験を行うとともに、PHREEQC によりそのトレース解析を行った。その結果、従来の初期水和物量を用いた解析では、特に pH の計算結果が実験結果と比較して高く見積もられるといった乖離が認められた。この乖離について、カルシウムアルミネート水和物と人工海水との反応に着目し、実験的及び解析的な見地から、その原因究明のための検討を実施した。その結果、人工海水系では液相中の Cl^- と初期硬化体中に存在するハイドロガーネット ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) が反応しフリーデル氏塩 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) を生成するが、その際液相中の Cl^- はフリーデル氏塩の生成に消費される一方で、これに変わって陰イオンとして OH^- が放出され、液相の pH は上昇することとなる。この現象を踏まえると、人工海水系の計算で実際より pH が高く見積もられるのは、初期硬化体中のハイドロガーネット量、ひいてはそれを算定する際に元となる Al 量を、計算では実際より多く見積もっていることに原因があると推定した。更にこの Al 量を実際より多く見積もっている理由については、硬化体中に含まれる Al の一部は C-S-H 中に取り込まれ、その結果ハイドロガーネット生成に寄与する実際の Al 量はセメント硬化体の初期水和物量の算定に用いる量に比べて少なくなっていることに因るとの推定を与えた。

本推察を踏まえ、C-S-H に取り込まれる Al 量を実験的に調査した (図 3.1.5-1)。その結果、既往の報告値なども踏まえた上で、C-S-H の Ca/Si 比と C-S-H に取り込まれる Al 量との関係を 3.1.5-1 式 (Honda et al., 2009、亀井ほか, 2008) のごとく提示した。

$$(\text{Al}/\text{Ca}) = 0.2723 \cdot (\text{Si}/\text{Ca}) - 0.0692 \quad (3.1.5-1)$$

Al/Ca : C-S-H の Al/Ca モル比, Si/Ca : C-S-H の Si/Ca モル比

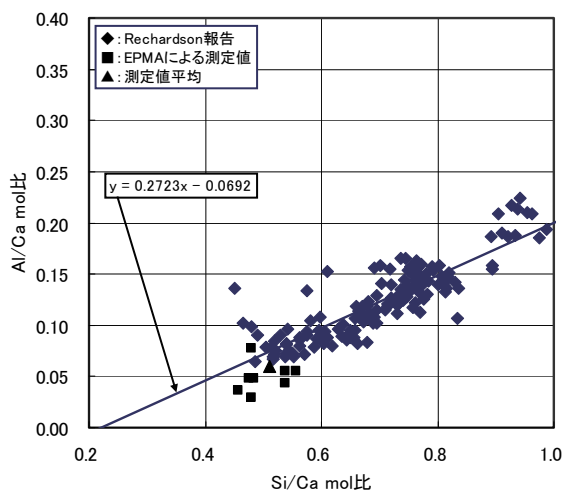


図 3.1.5-1 C-S-H に取り込まれる Al 量

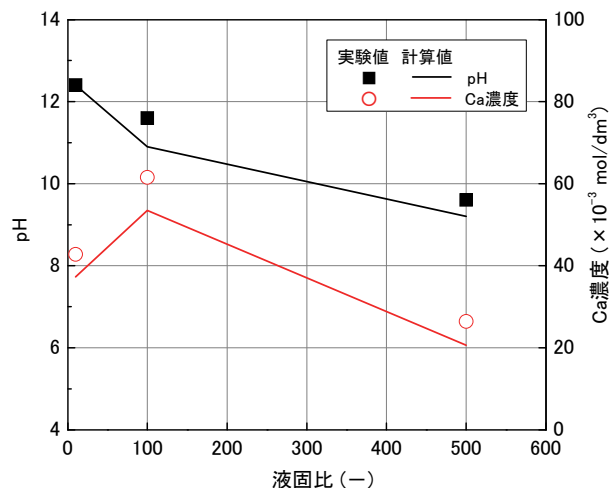


図 3.1.5-2 OPC-人工海水系バッチ式浸漬試験における液相の実験結果と解析結果
(既報の結果を編集して表記)

本結果に基づいて、初期水和物の生成に寄与する Al 量を、3.1.5-1 式を用いて算定し、その化学組成を元に硬化体の初期水和物を算定した。本方法による初期水和物量を用い、OPC-人工海水系バッチ式浸漬試験の再現計算を再度実施した（図 3.1.5-2）。その結果、従来の初期水和物量を用いた解析では pH に一定の乖離が認められていたのに対し、改善した算定法による初期水和物量を用いた場合には、pH をはじめとする液相の化学成分などに良好な一致がみられた。本結果より、新たに提示した初期水和物量の算定法は、海水系地下水に適用しても一定の適切性を有するものであることを示した。以上の検討を通じ、従来の化学反応モデルにおける初期水和物量の設定方法を、より適切性のあるものへと改善した。

HFSC に関する検討では、地下水環境の想定を降水系地下水、海水系地下水に大別して検討を行った。また、それぞれの想定地下水に対し、化学反応評価及び物質輸送特性評価に関する検討を行った。これら検討では、今後、HFSC の化学反応モデルや物質輸送特性モデルの開発に着手していくことを見据え、モデルの構築や検証に必要な実験データを取得することに主眼を置いた取り組みを実施した。

HFSC の降水系地下水を対象とした化学反応評価に関する検討では、化学反応モデルの検証用データを取得する目的で、まず H20 年度に、粉碎した HFSC 硬化体をイオン交換水に浸漬する「バッチ式浸漬試験」を実施した。また H22 年度には、このバッチ式浸漬試験の結果などをもとに、HFSC の化学反応モデルについて検討を行った。ここでは、同モデルにおける鉱物等の設定を提案するとともに、この鉱物設定を用い、PHREEQC によりバッチ式浸漬試験のトレース解析を実施した。その結果、液相の pH や Ca, Si 濃度の解析結果は、バッチ式浸漬試験で得られた結果を概ね再現し、これら検討の範囲内では一定の適切性を有するモデルとなっていることを示した。

また、本検討の中で、HFSC との接触液の pH は、アルカリ成分（Na, K）の溶解が pH に対して支配的となる Region I（低液固比）の領域においても、pH は低く維持されていることが示された。既往の報告（例えば、吉田ほか、2005）では、HFSC の低アルカリ性の発現機構については、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在しないことのみに帰着させた説明がなされており、この現象や機構を説明すべく HFSC の低アルカリ性発現機構についても併せて検討を行った。その結果、PHREEQC を用いた解析的な検討から、HFSC の低アルカリ性の発現機構について以下の見解を与えた。なお、詳細は本報 3.1.2 項に記載の通りである。

すなわち、OPC に比べて Ca/Al 比の低い HFSC では、Al はカルシウムサルフォアルミネート水和物に比べてより Ca/Al 比の低い S を含まない鉱物の生成に消費される。その際、余剰した S は他の鉱物を生成することなく液相中に溶解する。この液相中に溶解した S (SO_4^{2-}) が陽イオンのカウンターイオンとして作用することにより、液相中の OH^- 濃度は低くなる。その結果、HFSC では、Na や K の溶解に伴って放出された OH^- の影響を直接的には受けず、OPC での Region I に相当する領域においても pH は低く維持される可能性があることが分かった。今後は、本解析的考察に対し実験的な確認を実施していくことが一つの課題として挙げられた。

海水系地下水を対象とした化学反応評価に関する検討では、今後の化学反応モデルの開発に必要な現象の理解及び検証用データの取得を目的に、粉碎した HFSC 硬化体を人工海水に浸漬するバッチ式浸漬試験を実施した。本検討では、液固比 10～500 の範囲において、HFSC と人工海水が平衡状態に達した際の液相の pH や各化学成分濃度、及び固相鉱物相に関するデータを取得し、今後の化学反応モデルの構築に必要な実験データとして蓄積した。

H18 年度から H20 年度にかけては、降水系地下水及び海水系地下水を対象に HFSC の物質輸送特性評価に関わる検討を実施した。本検討では、HFSC 硬化体の化学的変質挙動や物質輸送特性変化に関する現象の理解、ならびに今後の変質評価モデルの開発における検証用データの取得を主な目的に、両地下水を対象とした HFSC 硬化体の通水試験を実施した。

降水系地下水を対象とした物質輸送特性評価に関する検討では、積算液固比 500 までのイオン交換水を用いた通水試験を実施した（図 3.1.5-3(a)）。その結果、HFSC の通水液の pH は、通水開始後から積算液固比 150 にかけて 11.5 から 10.8 程度まで低下した後、それ以上の積算液固比では緩やかに低下する。透水係数は、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 10 以上において $1 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ 程度でほぼ一定のまま推移することを示した。また、EPMA を用いた通水試料の分析などを行い、通水による硬化体中の各イオン濃度の分布や変質深さの経時的な変化など、現象の理解や HFSC の変質評価モデルの開発を進める際の検証用データとして、一連の実験データを取得した。

海水系地下水を対象とした物質輸送特性評価に関する検討では、積算液固比 180 までの通水試験を実施した。その結果、EPMA などを用いた分析より、HFSC 硬化体中の C-S-H は人工海水から供給される Mg と反応し、経時的に硬化体表面から内部に向かって M-S-H ゲルへと転移していくことを示した。また、この M-S-H ゲル生成の経時的な深さ方向への進行を定量的なデータとして示した。透水係数（図 3.1.5-3(b)）は、OPC 硬化体では通水直後から大きく低下し、積算液固比 75 程度で空隙の閉塞によって通水が困難となったのに対し、HFSC 硬化体では透水係数に大きな変化は認められず $5 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ 程度で一定のまま推移する。HFSC 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 8.5～9 に維持されることを示した。

以上の検討から、降水系、海水系のいずれの地下水に対しても、通水による HFSC の透水係数の変化は非常に小さいものであることなどが明らかになった。

これら結果は、今後 HFSC の変質評価モデルの構築を進めていく際の検証用データや現象理解のためのデータとして利用できる。

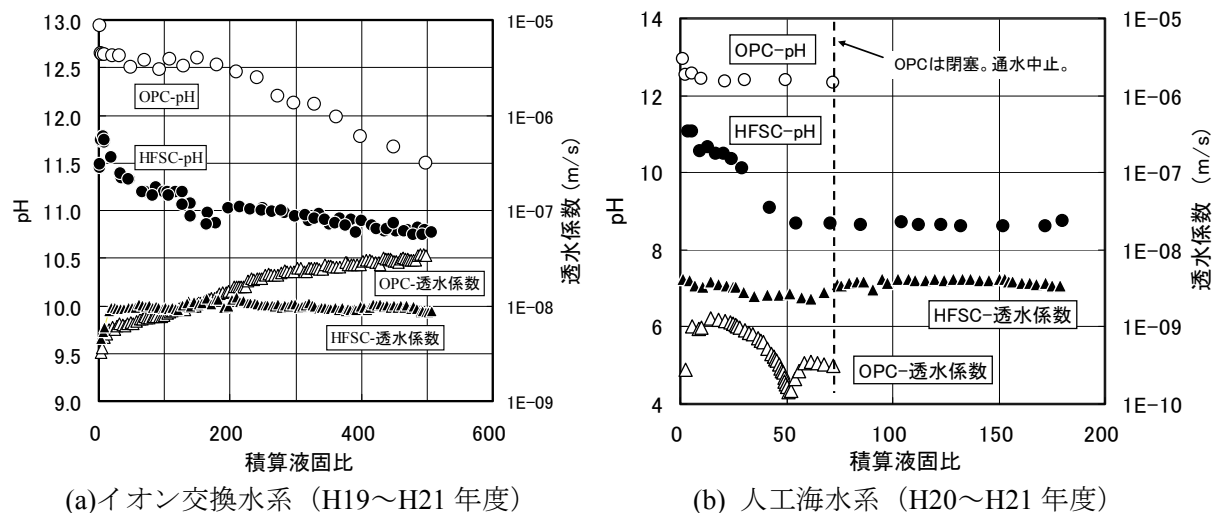


図 3.1.5-3 HFSC 硬化体の通水試験における pH 及び透水係数の変化

(OPC : W/C=1.2 のペースト硬化体。HFSC : W/C=1.2 の HFSC424 ペースト硬化体。)

その他、H21 年度には、人工海水系の化学反応モデルを構築していく上で熱力学データを取得しておくことが好ましいと考えられる M-S-H ゲルについて、その熱力学データの取得を見据え、「M-S-H ゲルの合成方法の検討」を行った。本検討では、珪酸ナトリウム水溶液と硝酸ナトリウム水溶液を混合する方法により M-S-H ゲルを単独で合成できることを確認した。一方で、合成し

た M-S-H ゲルには、Na 等の主要成分以外の成分も同時に含まれることから、熱力学データの取得にあたっては、更なる合成方法の検討や熱力学データの取得方法を検討していく必要があることも示された。

H18 年度から H22 年度にかけては、今後 HFSC の水和反応モデルを検討していく上で必要な実験データを取得することを目的に、HFSC の水和反応評価として、「ポゾラン反応進行度のデータ取得と評価」を実施した。本検討では、HFSC 中のフライアッシュやシリカフェームを中心に、HFSC の水和反応について材齢 4 年までの分析、評価を継続して実施した。その結果、HFSC 及び HFSC 中のフライアッシュ、シリカフェームの水和反応は、材齢 182 日程度にかけて進行した後、それ以降材齢 4 年にかけてはほとんど進行がみられないか、または非常に緩慢になっていることを示した。フライアッシュ及びシリカフェームの反応の進行を Jander 式 (3.1.3(2)項参照) により近似した結果、実験結果との乖離が大きく、Jander 式をそのままの形では適用できないこと、これらポゾランの反応評価には、今後新たな推定式やモデルを検討していく必要があることが示された。

また、H21 年度には、フライアッシュを水酸化リチウム水溶液に浸漬することで、フライアッシュのアルカリ性溶液に対する溶解反応挙動を検討した「フライアッシュの水和反応挙動の検討」を実施した。本検討では、アルカリ性溶液との反応により、主にフライアッシュ中のガラス相のみが溶解すること、ガラス相の主要構成成分である Si と Al は概ね調和的に溶解が進行していることなどを示した。本検討では、今後 HFSC の水和反応モデルを検討していく上で必要なアルカリ性条件でのフライアッシュの溶解反応挙動に関する知見を得た。

以上、セメントの長期変質挙動に関わる H18 年度から H22 年度の取り組みでは、今後 HFSC の変質評価モデルを構築していく上で必要な、現象理解のためのデータや検証用データの取得を実施した。また併せて、TRU-2 以降更に改善が望まれた、モデル計算において海水系地下水でのセメント間隙水が過剰に高 pH 化する問題について、OPC を例示的に用い、初期水和物量の算定法を改善することにより解決した。今後は、これら成果を活用し、化学反応-物質輸送連成解析により HFSC の長期的な変質評価を可能とするための各種モデルの構築を図っていく。

3.2 高アルカリ性環境における緩衝材の長期化学挙動

ベントナイトを用いた緩衝材には、低透水性による止水機能、コロイドのろ過機能、低拡散性による放射性核種の移行抑制機能等が期待されている。環境条件によって緩衝材の鉱物組成や間隙水組成等の化学的状態に変化が生じると、緩衝材の透水性や拡散性などの物質輸送特性が変化し、これら機能に影響を与える可能性がある。TRU 廃棄物の地層処分では、廃棄体領域の充填材や構造躯体として多量のセメント系材料が使われるため、セメント系材料による高アルカリ性環境を考慮すると、緩衝材の化学的状態変化やこれに伴う物質輸送特性変化が生じる可能性がある。したがって、緩衝材の長期挙動評価では、高アルカリ性環境における緩衝材の化学的状態変化及び物質輸送特性の変化を考慮する必要がある。この長期挙動評価に関わる研究開発として、JAEA では、全体基本計画（資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構、2006、2009）に基づき、鉱物の溶解・生成反応の速度論的知見及び熱力学的知見の拡充、地球化学・物質輸送連成モデルの開発、評価シナリオの開発等を実施してきた。本年度は、ベントナイトの間隙水組成と初生鉱物の溶解及び二次鉱物の生成との関係を理解し、これらのベントナイトの透水係数への影響を把握するために、比較的高い固液比条件での Na 型ベントナイトの通水式変質実験を行った。この際、ベントナイト試料の鉱物組成変化をその場観察するために、X 線コンピュータ断層撮影（以下、「X 線-CT」と略す。）法を用いた非破壊観察手法開発も行った。

3.2.1 Na 型ベントナイトの通水式変質実験

セメント系材料と地下水とが反応することによって、高アルカリ性の反応水（以下、高アルカリ性地下水とする）が生じる（例えば、Atkinson et al., 1985）。高アルカリ性地下水は、ベントナイトの主要鉱物であるモンモリロナイトとの熱力学的平衡状態から大きく乖離した状態であるため、高アルカリ性地下水中ではモンモリロナイトが溶解し、モンモリロナイトに替わって、その環境でより熱力学的に安定な二次鉱物が沈殿していくと考えられる。緩衝材の止水機能は、このモンモリロナイトの寄与によるものであるため、高アルカリ性地下水中でのモンモリロナイトの溶解挙動を理解することは、緩衝材の長期挙動評価上重要な課題となっている。モンモリロナイトの溶解挙動については、平成 18 年度より低固液比条件（ $1.0\text{g}/\text{dm}^3$ ）での溶解実験を実施し、溶解速度と液相組成との関係を調べてきた（Sato et al., 2007）。その結果、高アルカリ性条件におけるモンモリロナイトの溶解速度には、その構成成分である Si や Al の溶存化学種濃度（以下、濃度とする）が、影響することがわかってきた。この Si や Al の濃度は、緩衝材のように固液比条件の高い系では、モンモリロナイト等の初生鉱物の溶解に伴い上昇しやすいと考えられる。一方、Si や Al の濃度が上昇すれば過飽和となった二次固相が沈殿する場合がある。高アルカリ性条件では、Si や Al などを構成成分とする C(A)SH や沸石類などが熱力学的に安定なために生成しやすい。このため、これらが生成し、液相中の Si 及び Al が除去されることで、初生鉱物の溶解による Si 及び Al の濃度上昇が妨げられる可能性がある。このように、緩衝材中でのモンモリロナイトの溶解挙動を理解するためには、モンモリロナイトの溶解速度に対する間隙水組成（Si 濃度や Al 濃度）の影響を把握することに加えて、間隙水組成、モンモリロナイト以外の随伴鉱物も含む初生鉱物の溶解及び二次固相の生成の関係を明らかにすることが重要となる。そこで、本年度は、高アルカリ性条件におけるベントナイトの間隙水組成と鉱物の溶解・生成との関係を理解し、これらのベントナイトの透水係数への影響を把握するために、実験的検討に着手することとした。具体的には、従来の溶解実験よりも高い固液比条件（ $337.9\text{g}/\text{dm}^3$ ）での Na 型ベントナイトの通水式変質実験を行った。本実験では、ベントナイト試料に対する X 線-CT を用いた非破壊観察手法を開発し、通水途中のベントナイト試料のその場観察への適用性を検討した（中林ほか、2010）。

(1) Na 型ベントナイトの通水変質実験方法の概要

本通水変質実験では、Na 型ベントナイトにはクニゲル V1（クニミネ工業株式会社）を使用した。試験溶液は 0.3mol/dm^3 の NaOH 水溶液とし、反応温度は 353K とした。試験期間は最大 180 日である。Na 型ベントナイトを試料ホルダー（アクリル樹脂製、試料の直径 20mm 、長さ 30mm ）に充填し、供試体を作製した。供試体の乾燥密度は 0.3Mg/m^3 である。試料ホルダーの通水出入口には 100 メッシュのステンレス鋼製フィルター及びメンブレンフィルターを付して、ベントナイトの試料ホルダー外への移行を抑制した。恒温槽内に固定した供試体に試験溶液を加圧して通水し、供試体を通じた試験溶液（以下、アウトプット溶液）をポリプロピレン製容器に回収した。通水圧は、選択的流路が発生しない程度の圧力として 0.03MPa とした。アウトプット溶液は 10 日間ごとに回収し、通水量、pH ($298\pm 4\text{ K}$ の条件で測定)、Si 濃度（モリブデンブルー法）、Al 濃度及び Mg 濃度（ICP-AES）の測定を行った。また、通水量から透水係数を算定した。

X 線-CT 装置（東芝 IT コントロールシステム株式会社製、TOSCANER 3300mC3）を用いて、実験中（10 日毎）の供試体の撮影（管電圧 70kV 、管電流 $60\mu\text{A}$ 、画像サイズ 1024×1024 ピクセル、ピクセルサイズ $4\times 4\mu\text{m}^2$ 、設定スライス $20\mu\text{m}$ ）を行った。撮影の面分解能は $4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$ 、深さ方向の分解能は $20\mu\text{m}$ であり、通水入口側から $12\sim 15\text{mm}$ に位置する高さ 3mm 、直径 5mm の円柱状の部分について X 線-CT 画像を取得した。X 線-CT 画像の微小構造解析には、専用プログラム Itrimming.nb（Nakashima et al., 2007）を用いた。微小構造解析では、トリミングした X 線-CT 画像に対して、別途定めたモンモリロナイトと他の鉱物との輝度の閾値を基準とした二値化を行い、これによってモンモリロナイトと他の鉱物の面積を決定した。モンモリロナイトについては、膨潤した状態でのモンモリロナイト（以下、モンモリロナイト-水複合体とする）の嵩密度が画像の輝度に反映されるため、輝度の変化からモンモリロナイト-水複合体の嵩密度の変化を推定した。

実験終了後、供試体を通水方向に 7 分割し、分割した試料の X 線回折（XRD）分析を行い、鉱物の同定を行った。

(2) 実験結果

a. アウトプット溶液の Si 濃度、Al 濃度、pH 及び透水係数

アウトプット溶液の Si 濃度測定値（図 3.2.1-1 (a)）は、70 日までは時間と共に上昇し、70 日までに $2.7\times 10^{-1}\text{mol/dm}^3$ となったが、その後 100 日まで急激に、100 日以降は徐々に低下した。150 日以降は $9.0\times 10^{-3}\sim 2.4\times 10^{-2}\text{mol/dm}^3$ であった。また、Al 濃度（図 3.2.1-1 (b)）は、100 日までは $1.0\times 10^{-5}\text{mol/dm}^3$ のオーダーであり、120 日以降に上昇し、170 日では $1.5\times 10^{-3}\text{mol/dm}^3$ となった。Mg 濃度は検出限界値未満（ $< 4.1\times 10^{-6}\text{mol/dm}^3$ ）であった。

アウトプット溶液の pH 測定値（図 3.2.1-1(c)）は、時間とともに上昇し 10 日で 9～10 程度、20 日で 11 程度、30 日以降は 11～12 程度、100 日以降は 13.0～13.2 の範囲で一定となった。

アウトプット溶液の通水量から計算した透水係数（図 3.2.1-1 (d)）は 10^{-10}m/s のオーダーであり、時間とともにわずかに上昇する傾向がみられた。また、流速は平均 $2.6\times 10^{-8}\text{m/s}$ であり、試験溶液の試料ホルダー内での滞留時間は 13.4 日であった。

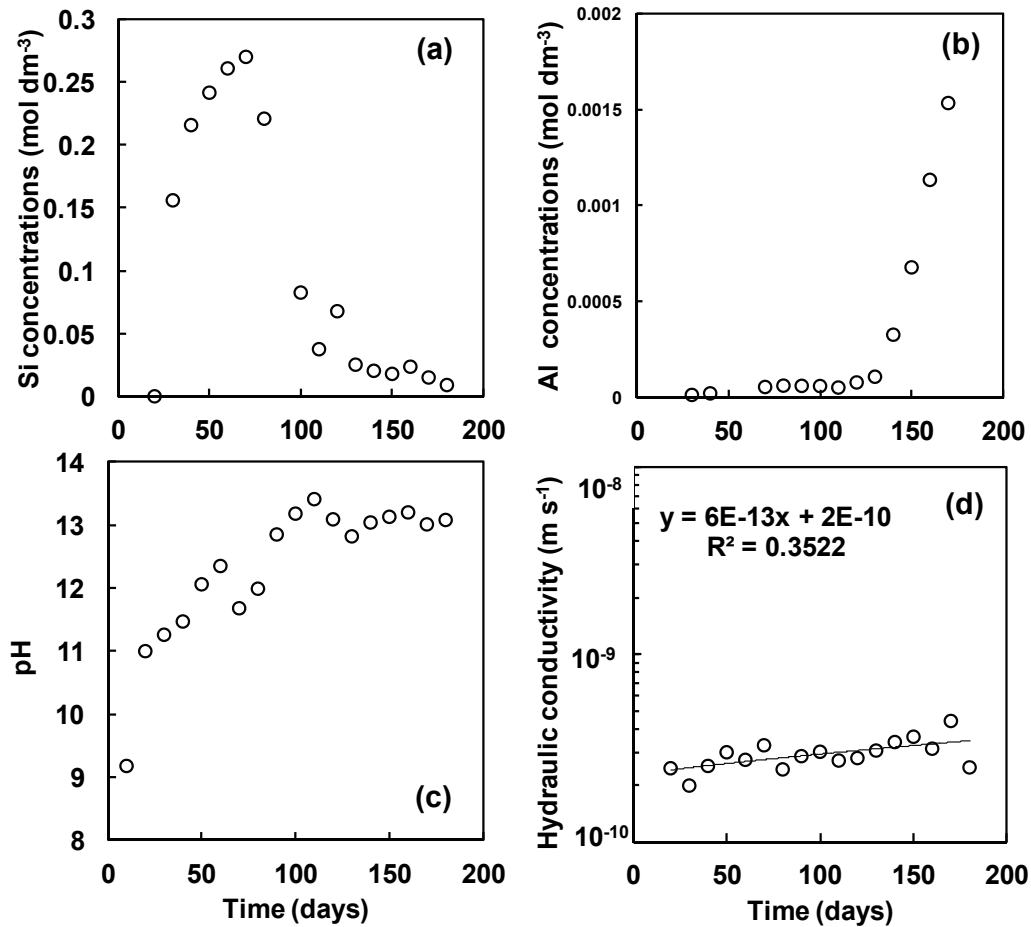


図 3.2.1-1 アウトプット溶液の Si 濃度(a), Al 濃度(b), pH(c), 透水係数(d)の時間変化
(d)には線形近似した場合の直線と近似式を記した。)

b. X 線-CT 観察

X 線-CT 画像では、密度が高いものほど明るい輝度で撮影される。10 日後及び 180 日後の X 線-CT 画像（図 3.2.1-2(a)及び(c)）には、灰色の面と白い粒状の部分とが撮影された。モンモリロナイト（比重約 2.7）は水を含んで膨潤するため、モンモリロナイト-水複合体としての密度は低いと考えられる。そこで、モンモリロナイト-水複合体としての見かけの密度（以下、「 ρ_{m+w} [Mg/m³]」とする。）を 3.2.1-1 式のように定義し、本実験条件での ρ_{m+w} を求めた。

$$\rho_{m+w} = \frac{(M_m + M_w)}{(V_m + V_w)} \quad (3.2.1-1)$$

ここで、 M_m , M_w は供試体の単位体積中に存在するモンモリロナイト及び水（間隙水）の質量[Mg], V_m , V_w は供試体の単位体積中に占めるモンモリロナイト及び水の体積[m³]である。

実験開始時の ρ_{m+w} は 1.097Mg/m³ であり、Na 型ベントナイトの随伴鉱物類の密度（石英の比重 2.65, 玉髄の比重 2.55~2.63, 斜長石の比重 2.62~2.72 等, 地学団体研究会, 1970）よりも明らかに低い。このため、モンモリロナイト-水複合体部分は暗い輝度の灰色の面として撮影され、随伴鉱物類は明るい輝度の白い粒状の部分として撮影されたと考えられる。モンモリロナイト-水複合体部分については輝度の時間変化は認められなかった。全体としては、実験開始時に存在していた随伴鉱物と推定される白い部分の大きさと数は時間と共に減少したが、局所的に輝度の

高い点が増加する部分があった（図 3.2.1-2, (b)及び(d)）。この輝度の高い増加する部分は、経時的に増加していることから、二次固相と考えられる。

c. XRD 分析

実験終了後に分割した試料の XRD 分析からは、分割した場所に依らず、実験前と変わらないモンモリロナイトの回折ピークが認められた。随伴鉱物である石英の回折ピークは分割した試料の全てにおいて、実験前よりも小さくなっていたが、完全に消失してはいなかった。二次固相としては分割した試料の全てに方沸石の回折ピークが認められ、通水入口側から 0～6mm での方沸石のピーク強度がそれ以遠でのピーク強度よりも小さかった。他に新たに生成した回折ピークは確認されなかった。

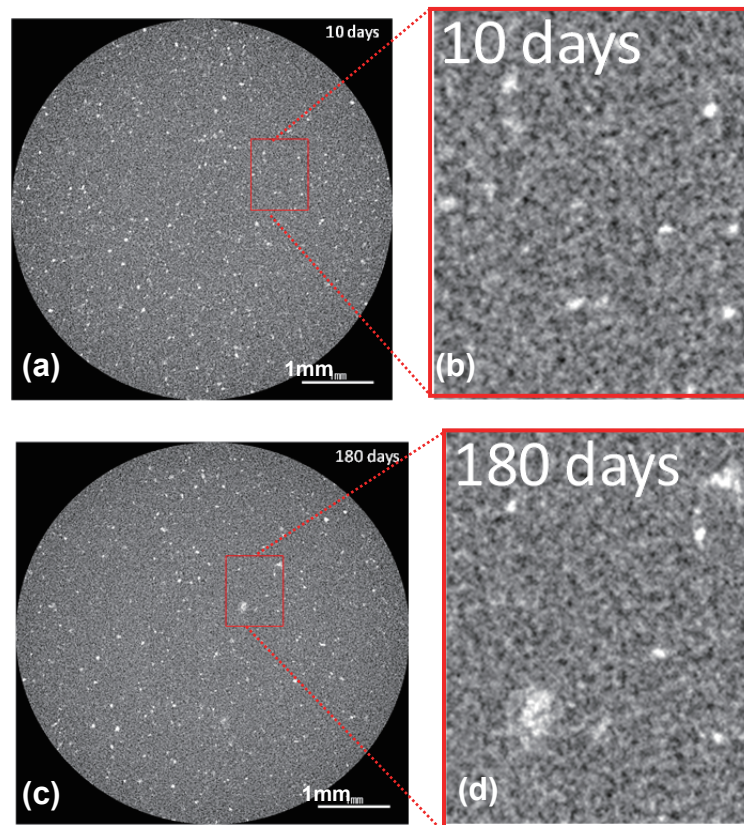


図 3.2.1-2 実験試料の X 線-CT 画像及びトリミング画像

((a) (b) 通水 10 日 ; (c) (d) 通水 180 日 ; (a) (c) X 線-CT 画像 ; (b) (d) 赤枠部分のトリミング画像)

(3) 考察

a. 鉱物の溶解・生成

試料とした Na 型ベントナイト（クニゲル V1）に 46～49wt%（伊藤ほか，1993）含まれるモンモリロナイトについては、モンモリロナイト-水複合体として見かけの密度に X 線-CT 観察で検出できる程の変化は確認されなかった。また、XRD からモンモリロナイトの回折ピークに顕著な変化は見られなかった。このように、本実験条件では、モンモリロナイトの溶解量に関する情報を得ることはできなかった。今後、モンモリロナイトの溶解速度の定量的評価に X 線-CT 観察結

果を利用するためには、モンモリロナイト-水複合体の見かけの密度変化を検出するための検討が必要と考えられる。

また、伊藤ほか（1993）によると、クニゲル V1 には 36.6～38.2wt%の玉髄（粒径 10 μ m 以下～22 μ m 以上）と 0.5～0.7wt%の石英（粒径 22 μ m 以上）が含まれており、玉髄と石英とで随伴鉱物の約 8 割を占めている。XRD では石英の回折ピークが減少したことが確認されており、石英もある程度溶解したと考えることができる。また、玉髄は石英よりも溶解性が高いため、石英が溶解する条件では玉髄も溶解すると考えられる。X 線-CT 観察からは随伴鉱物と考えられる多数の粒子の数と大きさが時間とともに減少していく様子が観察されていることから、随伴鉱物として含有量の最も多い玉髄が溶解した可能性がある。さらに、XRD では玉髄の回折ピークを確認することはできないが、このことから玉髄が溶解したことが推定される。一方、X 線-CT 観察からは、部分的に二次固相が生成したことが推定された。この二次固相は、モンモリロナイト-水複合体よりも高い密度であったことと、XRD パターンでは方沸石のピークしか認められなかったことから、方沸石（比重 2.24～2.29）であったと推定される。

b. アウトプット溶液の組成変化

アウトプット溶液中の Si 濃度は、初期に供試体を満たしていた蒸留水が排出される期間（約 13 日）以降に急激に上昇し、70 日までに玉髄の溶解度程度の濃度に達し、その後また急激に低下した。アウトプット溶液中の Si 濃度変化（図 3.2.1-1(a)）のデータを用いて、試験期間に供試体から溶出した全 Si 量を見積もると 1.23×10^{-2} mol であり、実験開始時の玉髄と石英の含有量に相当する Si 量 1.8×10^{-2} mol の 67.6%であった。この溶出した Si が玉髄及び石英の溶解によるものと仮定すると、供試体中の半分以上の玉髄及び石英が溶解したことになる。この場合、溶解に伴い玉髄及び石英の反応表面積が低下し、液相への Si の供給速度が低下したため、アウトプット溶液中の Si 濃度が時間とともに低下したと考えることができる。また、液相への Si の供給量が低下するということは、Si の加水分解に伴う pH 低下の効果も弱くなるということであり、このことがアウトプット溶液の pH 上昇に関係していたと推定される。

(4) 本年度の研究成果のまとめ

高アルカリ性条件におけるベントナイトの間隙水組成と鉱物の溶解・生成との関係を理解し、これらのベントナイトの透水係数への影響を把握するために、従来の溶解実験よりも高い固液比条件（337.9g/dm³）での Na 型ベントナイトの通水式変質実験を行った。本年度は、特に、ベントナイト試料に対する X 線-CT を用いた非破壊観察手法を開発し、通水途中のベントナイト試料のその観察への適用性の検討を行った。これにより、X 線-CT を用いた非破壊観察及び画像解析によってベントナイト試料中の随伴鉱物の溶解の様子と、二次固相生成の時間変化を観察することができた。また、実験期間中、Na 型モンモリロナイト水複合体としての見かけの密度に変化がないことについても確認された。

3.2.2 平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年の成果のまとめ

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、2006、2009）に基づき、JAEA は、緩衝材の長期挙動評価をより現実的なものとし、多様な環境条件に対処するためのデータ・モデルなど基盤整備及び評価手法高度化を担当することとなっている。このため、平成 18 年度から 22 年度までの 5 カ年においては、緩衝材の性能を阻害する最も重要な要因はセメント系材料による高アルカリ性環境による影響であると位置付け、高アルカリ性環境における緩衝材の化学的条件変化及び物質輸送特性変化についての現

象理解と、これを考慮した緩衝材の長期挙動評価手法開発に取り組んできた。平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年の取り組みを表 3.2.2-1 に示す。

表 3.2.2-1 平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年の取り組み
(高アルカリ性環境における緩衝材の長期挙動)

	～H17 年度 (TRU-2 以前)	H18	H19	H20	H21	H22
1. 鉍物の溶解・生成反応の速度論的知見及び熱力学的の拡充	→ 文献値等を用いた長期挙動評価と不確実性の検討	→ 鉍物の熱力学データ及び溶解・生成速度に関するデータ・モデルの最新知見の調査の調査 Na 型モンモリロナイトの溶解速度データ取得 (低固液比系条件) ・ Si 濃度依存性 ・ Al 濃度依存性			→ 高固液比条件での Na 型ベントナイトの通水変質実験及び非破壊観察手法の開発	→
2. 地球化学・物質輸送モデル開発及び評価シナリオ開発		→ ベントナイト変質実験による地球化学モデル検証のためのデータ取得 (バッチ系実験)		→		→
		→ ベントナイト変質実験による地球化学・物質移動モデル検証のためのデータ取得 (通水系実験・装置改良)				→
3. 長期天然事例を用いた長期挙動評価手法の検証	→ 天然事例等の知見を利用したシナリオ開発	→ モデル・シナリオ検証の対象とするための天然事例研究例の調査			→	
			→ モデル・シナリオの長期天然事例との整合性確認 (ベントナイト変質シナリオ及び地球化学・物質輸送モデルを応用した天然長期事例のシミュレーション解析)			

鉍物の溶解・生成反応の速度論的知見及び熱力学的知見の拡充（表 3.2.1-1）では、モンモリロナイトの溶解速度及び二次固相の生成速度に関する知見拡充が必要であった。これに対する取り組みとして、モンモリロナイトの溶解速度については、平成 18 年度に速度データ、理論的背景に関する現状の知見の整理を行った。この結果、モンモリロナイトの溶解速度は pH や温度が高い程大きいということはよく知られていたが、抑制因子の効果や化学親和力の影響によって溶解速度が小さくなる可能性もあることがわかった。しかしながら、高アルカリ性条件でのモンモリロナイトの溶解速度についてはデータが少なく、これらの可能性について検討することができなかった。そこで、平成 18 年度から平成 21 年度にわたって、低い固液比条件での通水型の溶解実験を行い、高アルカリ性条件における Na 型モンモリロナイトの溶解速度に対する液相中の Si 濃度及び Al 濃度の影響について調べた (Sato et al., 2007)。この際、高アルカリ性条件では二次固相の

生成が生じる場合が多く、このような場合には液相濃度変化から溶解速度を見積もる事ができない。そこで、固相そのものの形状変化を原子間力顕微鏡（AFM）によって観察し、AFM の画像を統計的に処理することで溶解速度を算出した。この結果、高アルカリ性条件では、溶解速度が液相中の Si 濃度及び Al 濃度の影響を受けることが示された。これを化学親和力の影響として捉え、溶解速度を化学親和力の非線形関数として表すことで経験的な溶解速度式を得た。また、pH 12 (343K) での溶解速度は、pH 9 (353K) でのそれに比べて、より平衡から離れた状態であっても化学親和力の影響を受けるということがわかった。

二次固相の生成速度については、まず鉱物の生成速度に関する一般的な概念、理論、モデルの調査を行った。この結果、地質学的スケールで生じる鉱物変遷では、鉱物の生成がオストワルド段階則に沿って進行することが知られており、この鉱物の生成は不均質核生成、結晶成長・溶解、カリバニズム、及びオストワルド熟成という過程を取り扱った速度モデル (Steefel and Cappellen, 1990) で再現することができるということがわかった。そこで、緩衝材の長期挙動評価に適用できるかどうかを調べるために、この速度モデルを既存のマルチフィジクスコンパートメントモデルツール、QPAC (Benbow and Robinson, 2006) に組み込み試解析を行った (亀井ほか, 2007)。試解析では、緩衝材の変質に伴い二次鉱物として生じる可能性の高いアナルサイムを対象とし、既往のアナルサイムの核生成・結晶成長の観察結果 (Wilkin and Barnes, 1998) をシミュレーションすることとした。この結果、解析に必要な多くのパラメータは不足しているものの、アナルサイムの生成量や粒子サイズ分布の時間変化をおおよそ再現することができた。一方、粒子数が再現できないことや、物質輸送を組み合わせた解析を行うためには膨大な時間を有することなどが課題として挙げられた。

地球化学・物質輸送モデルの構築及び評価シナリオの開発、並びに長期天然事例を用いた長期挙動評価手法の検証 (表 3.2.1-1) に関しては、TRU-2 で挙げられた主な課題として、①鉱物の溶解速度及び生成速度に着目した地球化学モデルの信頼性向上、②地球化学モデルと物質輸送モデルの連成、③連成モデルの検証が必要であった。これに対する取り組みとして、平成 19 年度から平成 21 年度に、バッチ系での高アルカリ性水溶液と Na 型モンモリロナイトとの反応実験及びモデル化を行った。この結果、高アルカリ性条件で取得した Na 型モンモリロナイトの溶解速度測定値 (Sato et al., 2007) を用いてその溶解速度式を化学親和力の非線形関数として表し、地球化学モデルに適用することにより高アルカリ性条件での Na 型モンモリロナイトの溶解とこれに伴う二次固相の生成を再現できた (小田ほか, 2007)。しかし、これまでのバッチ系での反応実験や、溶解速度を取得してきた通水型の溶解実験では固液比条件が低いため、このような系で得られてきた知見に基づき構築した地球化学モデルがより高い固液比条件に適用できるかどうかを確認することが必要となる。このために 3.2.1 項に記した比較的高い固液比条件における Na 型ベントナイトの通水型変質実験及び非破壊観察手法開発を進める。

地球化学・物質輸送連成モデルの検証については、検証に用いるためのデータ取得を目的として、平成 19 年度から圧縮ベントナイトを用いた通水型変質実験を開始した。これまでに 298K 及び 363K、 $0.3\text{mol/dm}^3\text{-NaOH}$ を試験溶液とした条件で最大 1 年までのデータを取得した。透水係数は、298K では変化がなく、363K では一桁上昇することがわかった。

また、平成 18 年度には、地球化学・物質輸送連成モデルの検討材料となり得る天然事例研究の調査を行った。これは、室内実験では大きな時空間的スケールでの挙動については調べることができないため、天然事例を対象とした解析的検討を行い、長期挙動評価への適用性という観点からモデルの課題を抽出することが重要と考えたためである。この調査結果から、米国カリフォルニア州のアルカリ塩湖である Searles lake に続成作用を受けた湖沼堆積物が存在しており、その堆

積物のアルカリ性条件での変質を調べた研究例 (Hay et al., 1991) があることがわかった。その研究では、Searles lake の湖沼堆積物には碎屑性の Na 型モンモリロナイトが含まれており、それがアルカリの影響によって溶解し、二次鉱物としてゼオライト等が生成したことが報告されている。そのような鉱物変遷にアルカリ性条件での緩衝材の鉱物学的変化が類似する可能性があると考え、この天然事例を用いて地球化学・物質輸送連成モデルの妥当性を確認することとした。平成 19 年度から、Searles lake の特徴についての詳細な文献調査、地球化学・物質輸送連成解析を行うための解析条件の設定、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)、速度データ及び熱力学データの整備を行い、これらを用いて Seales lake の続成作用についてのシミュレーションを行った (Savage et al., 2010 ; 小田ほか, 2008)。シミュレーション結果とフィールド調査結果とを比較すると、これまでに開発した地球化学・物質輸送連成モデル及び解析手法は、多くの不確実性があるものの Na 型モンモリロナイトの深さ方向の分布を良好に再現することができることがわかった。この際、Na 型モンモリロナイトの溶解速度の影響を調べており、化学親和力の非線形関数として表した速度モデル (Cama et al., 2000) を適用した場合に、最もよくフィールド調査結果を再現できることがわかった。この結果は、緩衝材を対象とした地球化学・物質輸送連成モデルに化学親和力の非線形関数として表した速度式を適用することの妥当性を示す根拠の一つになると考えられる。しかしながら、二次鉱物の種類や割合などには不整合が見られた。これについては、鉱物の溶解及び生成に関する速度モデルの改善、Searles lake の湖沼堆積物に存在する蒸発岩や薄い凝灰岩層などの影響に対する検討等が必要である。

以上、緩衝材の長期挙動に関わる H18 年度から H22 年度の取り組みを通して挙げられた課題としては、理論的なモンモリロナイト溶解速度式の導出、地球化学モデルにおいて不十分な知見 (特に二次固相の生成速度) の蓄積、場の変化に対応した物質輸送評価式の高度化、地球化学-物質輸送連成モデルの検証等が挙げられる。

3.3 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

3.3.1 はじめに

TRU 廃棄物の地層処分においては坑道支保工、廃棄体充填材等にセメント系材料が多用される見通しである。このセメント系材料由来の高アルカリ性地下水が周辺岩盤（天然バリア）に浸入すると、岩盤を構成する初生鉱物の溶解と二次鉱物の沈殿、それに伴う岩盤の間隙構造の変化などが生じると考えられる。これにより天然バリアにおける透水係数、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、高アルカリ性地下水-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。

このため、JAEA では、全体計画（資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構、2006、2009）に基づき、岩盤変質に関する鉱物学的変遷シナリオ構築、岩盤構成鉱物の溶解速度に関する知見の拡充、岩盤の長期挙動評価モデル開発を実施してきた。本年度は、平成 20 年度報告（亀井ほか、2009）で記した鉱物変遷シナリオに基づき、解析対象として取り上げる二次鉱物の組み合わせを変えて地球化学-物質輸送連成解析を実施し、間隙率変化における、二次鉱物組み合わせの影響を評価した。

3.3.2 鉱物変遷シナリオにおける代表鉱物選定の影響

(1) 鉱物変遷シナリオの概要

高アルカリ性地下水と岩盤との反応による場の化学的・物理的变化の評価は、地球化学-物質輸送連成解析によって評価される。この解析のためには、高アルカリ性地下水との反応による岩盤の鉱物組成変化（以下、鉱物変遷という）に関する解析条件の設定が必要となる。しかし、長期に及ぶ岩盤の変質過程における鉱物変遷には熱力学安定状態が達成される以前の準安定状態の継続や地下水組成の時間的な変遷など多様な不確実性が存在し、鉱物変遷経路を一つに定めることは困難である。このような鉱物変遷に関する不確実性に対処するために、これまで JAEA は高アルカリ性地下水と緩衝材との反応に関する鉱物変遷シナリオ（小田ほか、2005）を構築し、この考え方を岩盤にまで敷衍して、岩盤と高アルカリ性地下水との反応に関する鉱物変遷シナリオを構築した（下田ほか、2010）。このシナリオは、高アルカリ性地下水によって岩盤の初生鉱物が溶解し、変化した溶液組成において過飽和となった二次鉱物が沈殿することで鉱物組成が変化していく状況を記述したものである。なお、本検討では周辺岩盤として花崗岩、セメント系材料と反応する前の地下水として降水系地下水（FRHP）を対象としている。

まず、花崗岩の初生鉱物としてクォーツ、アルバイト、マイクロクリン、アノーサイト、フロゴパイトを選定し、これらの初生鉱物と高アルカリ性地下水との反応に関わる元素を含む鉱物を、生成しうる二次鉱物として網羅的に選定した。次いで、選定した二次鉱物に対して、処分環境条件（353K 以下、還元環境など）を考慮した場合の生成可能性を、熱力学的安定性、生成速度の遅速、及び鉱物生成に関する天然観測事例との整合性から検討し、鉱物変遷で考慮する二次鉱物として絞り込んだ。検討の結果選定された鉱物を(A)準安定ゼオライト、(B)安定ゼオライト・長石類、(C)粘土鉱物、(D)イライト・雲母鉱物、(G)C(A)SH（ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ）ゲル、(H)結晶性 C(A)SH、(Z)その他（硫酸塩・塩化鉱物・水酸化鉱物・炭酸塩鉱物・珪酸塩鉱物）の 7 グループに分類した（表 3.3.2-1）。なお、この鉱物変遷シナリオにおいては、(C)粘土鉱物はスメクタイト（モンモリロナイト、サポナイト）を対象としている。また、イライトはマスコパイト（白雲母）と類似することから、(D)イライト・雲母鉱物として同一グループに分類した。

次に、高アルカリ性地下水と花崗岩との反応による長期的な環境条件の変化と、それに対するそれぞれの鉱物の熱力学的安定性、Ostwald 段階則（Stumm and Morgan, 1995）に基づく生成順

序などを考慮して鉱物変遷に関するシナリオを設定した（図 3.3.2-1）。

表 3.3.2-1 鉱物変遷シナリオで考慮する二次鉱物の分類

鉱物変遷シナリオでの分類	鉱物名（熱力学データベースでの鉱物名）
(A) 準安定ゼオライト	フィリップサイト(PHILLI_a, PHILLI_d), クリノタイロライト(CLINOP_a, CLINOP_d), ヒューランダイト(HEULANDI), モルデナイト(MORDENIT), スティルバイト(STILBITE)
(B) 安定ゼオライト・長石類	アナルサイム(ANALCIM1), カリ長石(K-FELDSP), ローモンタイト(LAUMONTI)
(C) 粘土鉱物	Na 型モンモリロナイト(MONT-NA), K 型モンモリロナイト(MONT-K), Ca 型モンモリロナイト(MONT-CA), Mg 型モンモリロナイト(MONT-MG) Na 型サポナイト(SAPON-NA), K 型サポナイト(SAPON-K), Ca 型サポナイト(SAPON-CA), Mg 型サポナイト(SAPON-MG) ハイドロタルサイト(HYDROTAL), セピオライト(SEPIOLIT)
(D) イライト・雲母鉱物	イライト(ILLITE), モスコバイト(MUSCOVIT)
(G) C(A)SH ゲル	CSH(1.8)～CSH(0.4), C3ASH4
(H) 結晶性 C(A)SH ゲル	ジェナイト(JENNITE), トバモライト(TOBERMOR), アフイライト(AFWILLIT)
(Z) 水酸化物, 炭酸塩など	エトリンガイト(ETTRINGI), モノサルフェイト(MONOSULF), カルサイト(CALCITE), ドロマイト(DOLOMITE), ブルーサイト(BRUCITE), ギブサイト(GIBBSITE), ポルトランダイト(PORTLAN), カルセドニ(CHALCEDO)

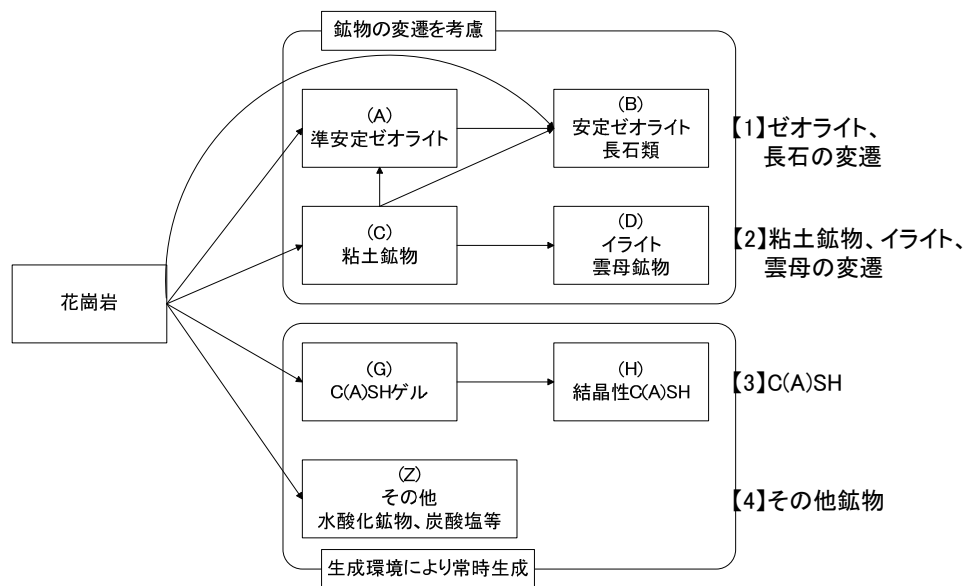


図 3.3.2-1 二次鉱物の生成順序を考慮した鉱物変遷シナリオ（下田ほか，2010）

鉱物変遷シナリオに基づいて長期鉱物変遷シミュレーションを実施する際の解析ケース（鉱物組み合わせ）は以下のように設定した。鉱物変遷解析ではいずれの二次鉱物生成反応も瞬時化学平衡が達成されると仮定している。そのため、準安定相・安定相が生成するか否かは、液相組成に対する飽和度で決定され、必ずしも準安定相が生成してから安定相が生成するという順序が反映されるわけではない。そのため、初生鉱物から準安定相への変遷（花崗岩→準安定ゼオライト及び花崗岩→粘土鉱物）及び準安定相から安定相への変遷（準安定ゼオライト→安定ゼオライト及び粘土鉱物→イライト・雲母鉱物）への変遷について、準安定相及び安定相の生成速度に着目して場合分けを行い、場合分けに応じて解析上設定する二次鉱物を決定した。二次鉱物の決定では、例えば、Ostwald の段階則に従い、まず準安定ゼオライト A が生成し、次に安定ゼオライト B が生成するという鉱物変遷状況に対して、B の生成速度が評価期間に対して十分に速く A の生成速度が遅い場合には、直接 B が生成すると考えられ、A の生成を仮定する合理性は無い。このような場合は、二次鉱物として B のみを設定した。また、逆に B の生成速度が評価期間に対して十分に遅く、A の生成速度が速い場合には、B の生成を無視し、A の生成のみを設定した。A 及び B いずれの生成速度も速い場合には、両者の生成を設定し、いずれの生成速度も評価期間に対して遅い場合には、A 及び B いずれの生成も設定しなかった。すなわち図 3.3.2-1 中に矢印で連結された鉱物グループとして示された鉱物変遷経路について、その経路上にある鉱物グループのうち生成が速いと考えた鉱物グループのみを解析上設定することとした。図 3.3.2-1 中に示された花崗岩 → (C) → (A) → (B) の 3 ステップからなる鉱物変遷経路の二次鉱物設定も、この原則にしたがって実施した。このようにして、定性的な準安定相と安定相の生成速度の遅速の組み合わせによる場合分けを準安定／安定ゼオライト及び粘土鉱物／イライトに適用することにより、二次鉱物生成反応に瞬時化学平衡を仮定した評価に、鉱物変遷経路を反映した。一方、C(A)SH ゲル、炭酸塩、水酸化物等は容易に生成すると考え、飽和に達すれば常に生成すると仮定した。また、一部、C(A)SH 結晶化ケースも検討に加えた。

(2) 鉱物変遷シナリオにおける代表鉱物選定の影響

岩盤の長期挙動評価の際に実施する地球化学-物質輸送連成解析の解析条件を、花崗岩の鉱物変遷シナリオに基づいて設定した（表 3.3.2-2）。この設定に基づき、二次鉱物の組み合わせを変えて地球化学-物質輸送連成解析を実施した。TRU 廃棄物の地層処分安全評価において線量を支配する放射性核種が I-129 及び C-14 等の貧収着性核種であり、最大線量は固相への収着分配の影響が小さく地下水流動に支配されることから、本検討では岩盤の透水性を決定する間隙率に着目し、鉱物の溶解・沈殿の結果として生じる間隙率の変化と二次鉱物組み合わせとの関係に重点を置いて検討した。

表 3.3.2-2 複数の変遷シナリオを考慮した二次鉱物組み合わせ

No.	シナリオ	【1】ゼオライト、長石の変遷	【2】粘土鉱物、イライト・雲母の変遷	【3】C(A)SH	【4】その他鉱物	解析で設定する二次鉱物 （表 3.4-1 参照）	
1	準安定ゼオライト生成シナリオ	準安定ゼオライト	粘土鉱物	C(A)SH ゲル	水酸化物、炭酸塩等	(A),(C),(G),(Z)	
2	準安定ゼオライト・安定ゼオライト生成シナリオ	準安定ゼオライト→安定ゼオライト・長石類				(A),(B),(C),(G),(Z)	
3	安定ゼオライト生成シナリオ	安定ゼオライト・長石類				(B),(C),(G),(Z)	
4	ゼオライト未生成シナリオ	－				(C),(G),(Z)	
5	イライト化シナリオ	準安定ゼオライト	粘土 鉱物 → イ ラ イ ト ・ 雲 母 鉱 物				(A),(C),(D),(G),(Z)
6		準安定ゼオライト→安定ゼオライト・長石類					(A),(B),(C),(D),(G),(Z)
7		安定ゼオライト・長石類					(B),(C),(D),(G),(Z)
8		－					(C),(D),(G),(Z)
9	粘土鉱物未生成シナリオ	準安定ゼオライト	－			(A),(G),(Z)	
10		準安定ゼオライト→安定ゼオライト・長石類				(A),(B),(G),(Z)	
11		安定ゼオライト・長石類				(B),(G),(Z)	
12		－				(G),(Z)	
13	C(A)SH 結晶化シナリオ	安定ゼオライト・長石類	粘土鉱物	結 晶 性 C(A)SH		(B),(C),(H),(Z)	
14		安定ゼオライト・長石類	－			(B),(H),(Z)	
15		－	粘土鉱物			(C),(H),(Z)	

a. 解析条件

地球化学-物質輸送連成解析では解析コード及び熱力学データとして PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) 及び JNC-TDB.TRU (Arthur et al., 2005) を、それぞれ使用した。

解析体系は、セメント系材料の変遷と溶出するアルカリ成分による岩盤の変質とを同時に扱うためにセメント系材料と岩盤とが接触している状況を単純化した 1 次元モデルとした。物質輸送は天然バリアの透水性が十分に低い状態を想定して、拡散のみによると仮定した。セメント系材料の領域長さは、廃棄体グループ 4 の処分坑道断面積と等価な正方形が 1 辺 10m となることから、その下流側半分を考慮することとして 5m と設定した。岩盤の領域長さは、セメント系材料と同じ長さとした。

セメント系材料は TRU-2 で用いた普通ポルトランドセメントを用いたモルタルを設定した（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005）。岩盤は花崗岩とし、初生鉱物は上記のシナリオ作成で選定したクォーツ、アルバイト、マイクロクリン、アノーサイト、フロゴパイトを設定した。これらの花崗岩を構成する初生鉱物は固有の溶解速度定数及び pH 依存項を含む溶解速度式 (3.3.2-1 式) に従い溶解することとした。表 3.3.2-3 に花崗岩初生鉱物組成と鉱物毎の溶解速度パラメータを示す。解析における二次鉱物の沈殿反応には瞬時化学平衡を仮定した。解析ケース毎に設定された具体的な二次鉱物は、表 3.3.2-1 及び表 3.3.2-2 を対照することにより知れる。

$$Rate = kA(a_{H^+})^n(1 - Q/K) \quad (3.3.2-1)$$

ここで、 k は溶解速度定数 (mol/m²/s)、 A は鉱物の比表面積 (m²)、 n は定数 (-)、 Q はイオン

活動度積, K は溶解反応の平衡定数を表す。

表 3.3.2-3 花崗岩初生鉱物組成及び溶解速度パラメータ

	存在比(wt%)	溶解速度定数(k)	pH 依存項のべき数(n)
クォーツ	30	$10^{-14.03}$	-0.29
アルバイト	30	$10^{-15.8}$	-0.462
アノーサイト	10	$10^{-15.8}$	-0.462
マイクロクリン	20	$10^{-20.09}$	-0.739
フロゴパイト	10	$10^{-11.56}$	0.011

b. 解析結果

今回設定した二次鉱物組み合わせの条件では、全てのケースで間隙率が低下する結果となった。一例としてスティルバイト、フィリップサイトを二次鉱物として設定したケース(No.1)の花崗岩岩盤中での間隙及び鉱物の体積割合空間分布の変化を図 3.3.2-2 に示す。このケースではセメントと接する点（各グラフの左端）近傍においてクォーツ、アルバイト、マイクロクリンが溶解し、二次鉱物としてフィリップサイトが多く生成した。これらの溶解・沈殿反応の結果として間隙率は全体的に低下した。

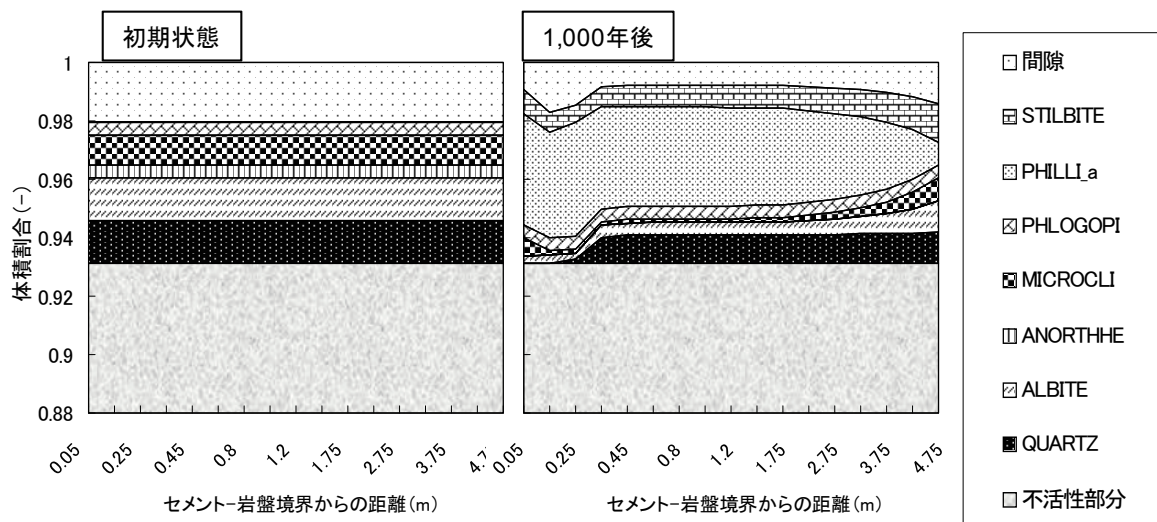


図 3.3.2-2 花崗岩中の間隙及び鉱物の体積割合空間分布の解析結果（山口ほか，2010）

初生鉱物溶解、二次鉱物沈殿の結果として低下した間隙率に着目すると、設定した解析ケースは間隙率減少幅の類似性の点で 4 つのグループに区分することができた（図 3.3.2-3(左)の A~D、図中の No. は表 3.3.2-2 の解析ケースを表す）。準安定ゼオライトなどを二次鉱物として設定したケース群 (A) は間隙率の減少が最も大きく、続いて、準安定ゼオライト、安定ゼオライト・長石類などを二次鉱物としたケース群 (B)、安定ゼオライト・長石類を二次鉱物としたケース群 (C) の順であった。ゼオライトが生成しないとしたケース群 (D) は間隙率の間隙率減少幅は小さい。

初生鉱物の溶解量（図 3.3.2-3(右)）に着目すると、群 D は、アノーサイトを除く初生鉱物がほぼ残存するため、群 A、B、C に比して初生鉱物の溶解量は小さい。これは溶質のシンクとなる低溶解度の二次鉱物が設定されていないことによる。もし、初生鉱物が溶解し、より“かさ”の大きな二次鉱物に変化することで間隙率の低下が起こっているのであれば、初生鉱物残存率の序

列と、間隙率に着目したグループ区分とが対応しても良いように思えるが、結果は必ずしもそのようにはなっていない。この理由を検討するため、初生鉱物及び二次鉱物のモル体積を Al, Si を基準元素として規格化し整理した（図 3.3.2-4）。その結果、準安定ゼオライト、安定ゼオライト・長石類、粘土鉱物の順に Al 基準のモル体積が大きく、間隙率減少と同様の傾向にあることが分かった。このことは、一定量の初生鉱物の溶解により形成される二次鉱物の体積の相違が、間隙率の減少に関係していることを示唆している。

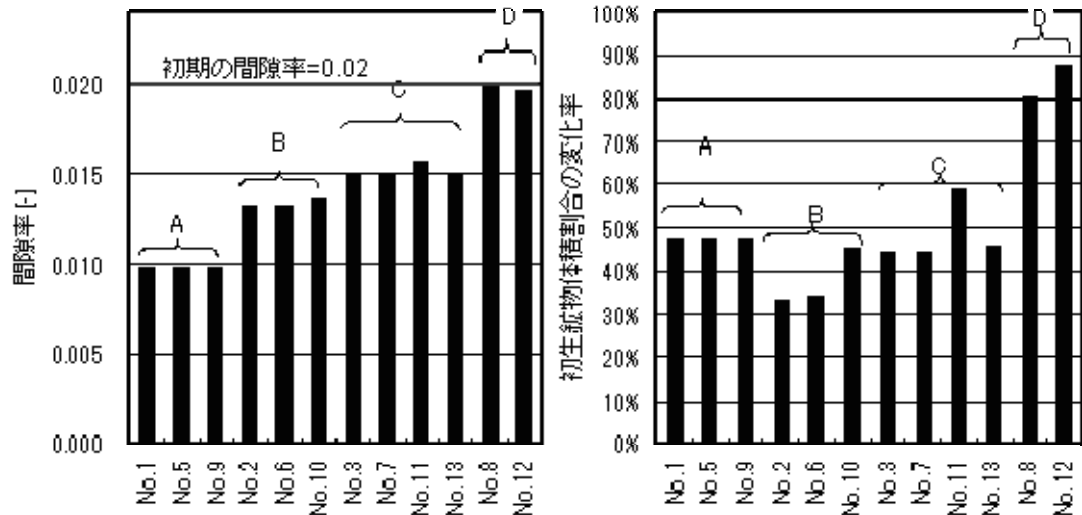


図 3.3.2-3 1,000 年経過後の岩盤部分の平均間隙率及び初生鉱物残存率（山口ほか，2010）
 （No.1～13：表 3.3.2-2 に示した解析ケース，A～D：間隙率変化の観点で区分した解析ケースのグループ）

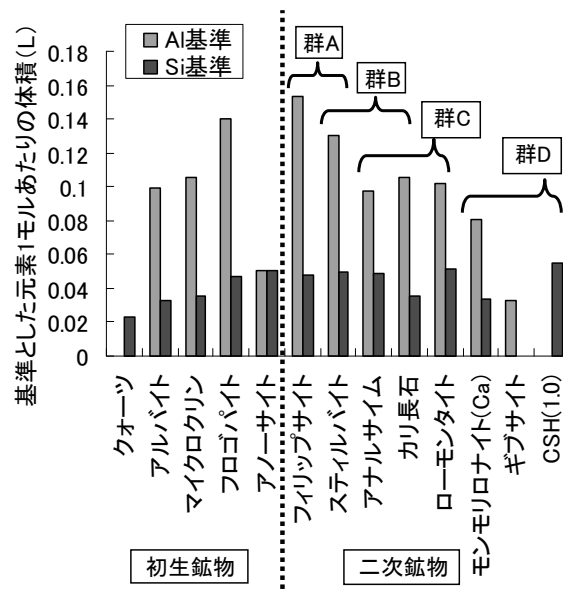


図 3.3.2-4 規格化した初生鉱物及び二次鉱物の体積（山口ほか，2010）

今後、核種移行経路における化学的・物理的条件を設定するために、様々な条件を考慮した地球化学-物質輸送解析を実施していくこととなるが、上述の傾向を踏まえ目的に応じた解析条件を設定していくことが重要である。

3.3.3 今年度の研究成果のまとめ

セメント-岩盤構成鉱物の化学的相互作用とそれに伴う物質輸送特性変化に関する岩盤の長期挙動評価モデル開発の一環として、鉱物変遷シナリオに基づき、二次鉱物の組み合わせの場合分けを行い、地球化学-物質輸送解析を実施して、二次鉱物の組み合わせの影響を検討した。特に、TRU 廃棄物の地層処分における最大線量に大きな影響を及ぼす岩の透水性を決定する間隙率の変化に着目した。その結果、間隙率減少の傾向は、単位 Al 量あたりの二次鉱物のモル体積（準安定ゼオライト、安定ゼオライト・長石類、粘土鉱物の順に体積が大きい）の傾向と一致し、生成する二次鉱物のモル体積が間隙率変化に影響を及ぼしていることを示唆した。今後実施する長期影響評価解析では、この検討結果を踏まえ、解析の目的に応じた二次鉱物組み合わせの設定を実施していく。

3.3.4 平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年の成果のまとめ

「TRU 廃棄物地層処分にに関する研究開発全体基本計画」（資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構，2006）において，JAEA ではアルカリ環境下での岩盤変質評価に関する研究開発を進めることとされ，これを受け，“地質媒体の不均質性（亀裂等）を考慮した長期岩盤変質挙動の評価手法の開発”という課題を設定し，これに注力することとなった。この課題に対し，平成 18 年度から平成 22 年度までの 5 カ年においては，鉱物変遷シナリオ作成，現象理解・評価モデル開発，溶解速度データ取得・調査にテーマを区分して研究開発を進めた。また本検討では評価手法開発の段階であることから，研究対象岩種を花崗岩に絞った。

これらの方針のもと，長期岩盤変質挙動解析モデル構築のため，鉱物変遷経路・溶解速度等の情報収集，試験による鉱物変質の現象理解，地球化学・物質輸送シミュレーション手法開発を実施した。平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年の取り組みを表 3.3.4-1 に示す。

表 3.3.4-1 平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年の岩盤変質に関する取り組み
（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）

	～H17 年度 (TRU-2 以前)	H18	H19	H20	H21	H22
1. 鉱物変遷シナリオ作成		→ 初生鉱物，二次 鉱物の情報整理	→ 岩種・地下水・流路の類型化 花崗岩の鉱物変遷シナリオ作成	→ 解析ケース，二次鉱物の提示 鉱物選定の影響把握		
2. 現象理解・評価 モデル開発 (1) 岩石-水反応試験 (2) 通水試験 (3) 解析手法開発	→ 仮想的な設定に よる予察的検討	→ 岩の初期状態観 察，組成分析	→ バッチ浸漬試験 溶解速度算定 → 粉碎試料のカラ ム通水試験 → カラム通水試験 のトレース解析	→ 人工の平行平板 亀裂通水試験 → 国際共同研究での解析モ デルベンチマーク（通水試 験のシミュレーション）		→ 天然事例のトレ ース解析
3. 溶解速度データ 取得・調査		→ 鉱物の溶解速度文献調査	→ 位相シフト干渉計による鉱物 表面観察，溶解速度測定			

(1) 鉱物変遷シナリオ

鉱物変遷シナリオ作成に関する取り組みでは、H18年度より生成しうる二次鉱物の情報収集を開始し、H20年度に鉱物変遷シナリオとして整理した。H22年度には鉱物変遷シナリオに基づき解析ケースを設定し、上記3.3.2(2)に示す解析を実施した。

(2) 現象理解・評価モデル開発

現象理解・評価モデル開発では岩石-水反応試験、通水試験、解析手法開発を実施した。

岩石-水反応試験では、まず、H18年度にその後の試験で用いる花崗岩試料（スイス、グリムゼル地下研究施設の坑道において採取）の鉱物組成の観察を実施した。初生鉱物組成の把握は、顕微鏡観察、モード分析、X線回折、全岩化学組成分析の手法を用いた。観察の結果、試験に供する花崗岩の主成分は、プラジオクレス（アルバイト/アノーサイト）、カリ長石、クォーツ、バイオタイトであることがわかった。モード分析により評価した鉱物の量比を表3.3.4-2に示す。

バッチ浸漬試験では花崗岩の主要構成鉱物であるクォーツ、アルバイト、アノーサイト、カリ長石を対象として、これら構成鉱物毎の溶解速度を評価するために単一鉱物の浸漬試験を実施した。各鉱物の溶解速度は、溶液中の元素濃度の経時変化から推定した。さらにグリムゼル産花崗岩の浸漬試験を実施し、推定した各鉱物の溶解速度とモード分析結果を用いて、この試験結果のトレース解析を実施した。

このトレース解析の結果は、バッチ浸漬試験の液相中の各元素の濃度変化を、おおよそ再現することができた（図3.3.4-1）。

表 3.3.4-2 初生鉱物のモード分析結果

試料	マトリクス部	
測定部位	健全部	
岩石名	黒雲母花崗岩	
	Count	Vol(%)
クォーツ	289	19.09
プラジオクレス	447	29.52
カリ長石	356	23.51
バイオタイト	230	15.19
マスコバイト	81	5.35
クロライト	1	0.07
ゆうれん石	23	1.52
斜ゆうれん石	48	3.17
エピドート	23	1.52
カルサイト	—	—
アパタイト	2	0.13
モナザイト	0	0.00
ゼノタイム	4	0.26
ジルコン	0	0.00
白チタン石	10	0.66
マグネタイト	0	0.00
チタン磁鉄鉱	—	—
イルメナイト	0	0.00
パイライト	0	0.00
合計	1,514	100.0

「0」は分布するが、カウントされなかったことを示す。「—」は分布が認められないことを示す。

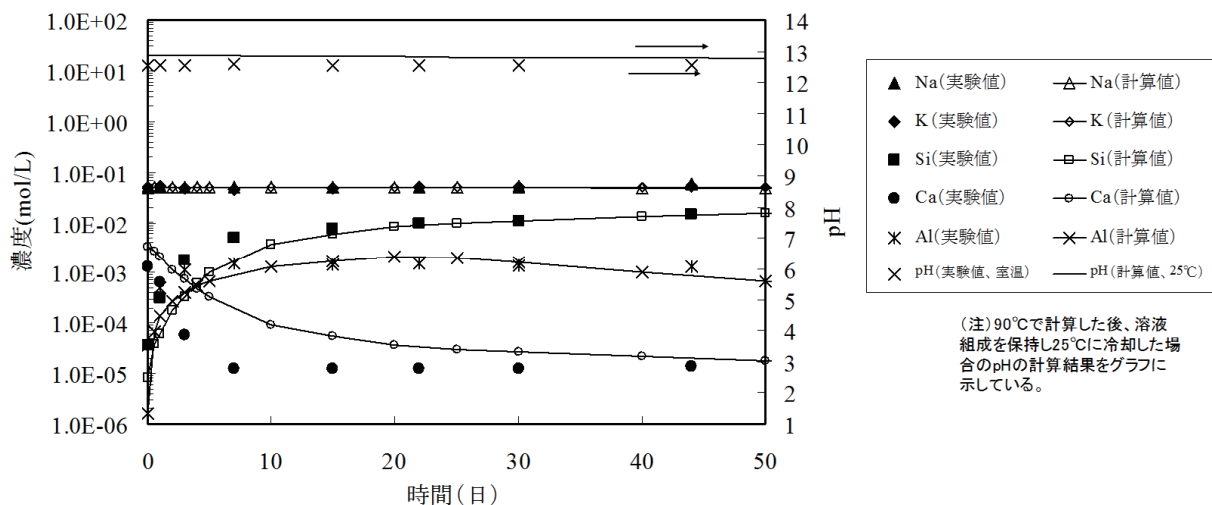


図 3.3.4-1 液相の元素濃度に関するバッチ浸漬試験結果と解析結果の比較

移流場の中での岩石と高アルカリ性地下水との化学反応と、これに伴う物質輸送場の変化を評価するため、通水試験を実施した。移流を伴う高アルカリ性地下水と岩石の反応過程では、反応により溶液組成が、時空間的に変化するため、生じる溶解沈殿挙動も時空間的分布を持つこととなる。また鉱物の溶解・沈殿の結果、通水経路の間隙構造が変化し透水性にも影響する。これらのことを検討するために移流を伴う通水試験を実施した。

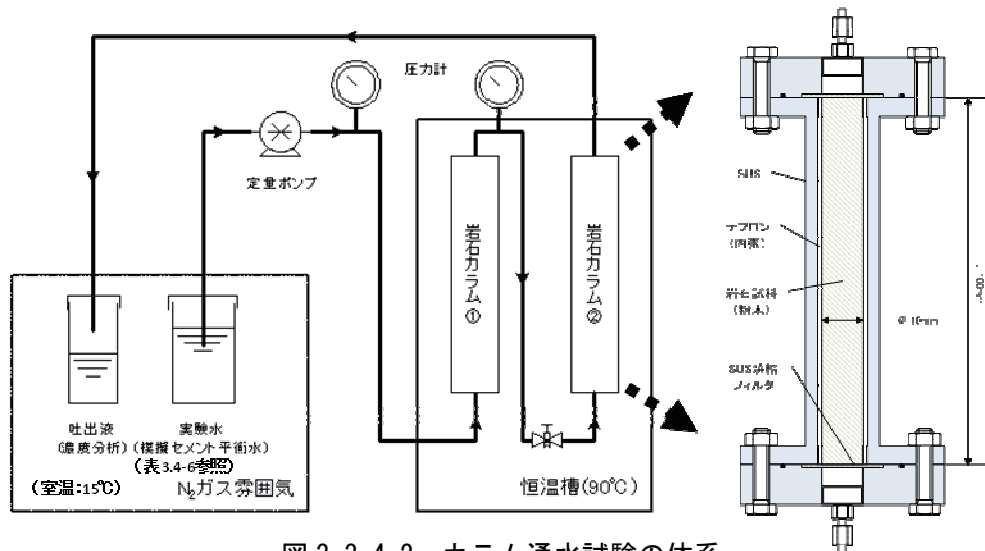


図 3.3.4-2 カラム通水試験の体系

カラム通水試験の体系を図 3.3.4-2 に示す。グリムゼル産花崗岩試料には、メノウ乳鉢で粉碎し粒径 250 μm 以下にふるい分けを行い、さらに超音波洗浄器でイオン交換水中に分散させ、上澄みを廃棄する操作を 1 回行った後、333K の恒温槽で乾燥させたものを準備した。カラム通水試験では、グリムゼル産花崗岩試料を充填した 2 本のカラム（長さ 100mm）を接続し、363K の恒温槽内に設置した。高アルカリ性溶液通水前に脱イオン水で通水を実施した。その後、表 3.3.4-3 に示す高アルカリ性溶液の通水を開始した。

表 3.3.4-3 カラム通水試験においてカラムに注入した液相組成

pH 及び元素	数値
pH	13.1（室温 288.2K）
Na	$2.3 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$
K	$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$
Ca	$1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$
（注）本表の数値は、カラム通水実験期間中（約 24 日）の通水用にストックしていた溶液及び室温を、1 回／1 営業日の測定頻度で測定した値の平均値である。	

試験の結果、上流側のカラムは 3 日間経過後に目詰まりし、通水しなくなったため取り外し、その後は下流側にのみ通水を実施した。下流側のカラムも徐々に差圧が上昇し、一定時間経過後に透水性が低下する傾向を示した。

この試験では、通水速度が小さくなると Si 濃度が上昇し、Ca、Al 濃度は低下した。このことから、通水速度が小さく、高アルカリ性溶液と岩石の接触時間が長くなると、より多くの Si、Al が溶出し、Ca、Si、Al を含む沈殿物の飽和濃度に達し、排出液の Ca、Al 濃度が低下することが

示唆された。一方、Si については溶解する鉱物の Si/Al 元素比と沈殿物の Si/Al 元素比の相違により、Si 濃度が上昇したと考えられる。

通水が停止した上流側のカラムの沈殿物分析した結果、カラム内の上流側ほど沈殿量が多く、また上流側ほど Ca/Si 比が高い傾向となった（図 3.3.4-3 後述する解析結果も掲載）。このことは流入する Ca を含む沈殿物の生成速度が十分に早く、流入すると速やかに沈殿していると考えられた。

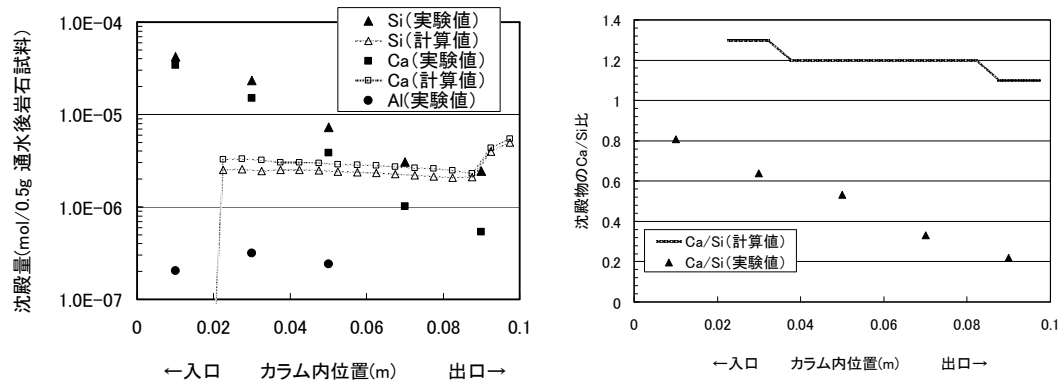


図 3.3.4-3 通水 3 日後のカラム内沈殿物の試験結果と解析結果

（左図：沈殿物に含まれる元素量の比較、右図：沈殿物中のすべての Ca 及び Si を考慮した場合の Ca/Si 比の比較）

これらの通水試験結果のトレース解析を実施した。この解析では PHREEQC を使用し、1 次元多孔質媒体モデルを設定した。初生鉱物の溶解速度式及び二次鉱物の設定では、先に記した単一鉱物のバッチ浸漬試験の結果に基づき決定した溶解速度を使用した。

解析の結果、Si 濃度及び Ca 濃度については、通水速度が大きくなると、Si 濃度が減少しかつ Ca 濃度が増加するという傾向は再現できた。Al 濃度については、試験値の Al 濃度減少に対し、解析では増加しており、Al の沈殿挙動を再現することはできなかった。トレース解析では Al を含む二次鉱物としてアナルサイムを設定しているが、沈殿量が少なく液相中の Al 濃度低下効果が小さいと考えられる。本検討から、化学反応モデル構築のためには Al を含んだ鉱物としてアナルサイム以外の Al 含有鉱物(e.g., CASH 系の鉱物)の検討が必要であることがわかった(図 3.3.4-3)。

上記のような粉碎試料を充填したカラム通水試験では 1 次元多孔質媒体モデルを用いることが可能であるが、実際の花崗岩のような亀裂が卓越する場では均質多孔質媒体モデルを適用することはできない。そのため、亀裂を対象とした場の設定手法の検討を実施した。

グリムゼルテストサイトの花崗岩の天然亀裂に対する通水試験が実施された (Mäder et al, 2006)。この通水試験では、天然亀裂 (Fault gouge で充填) に一定の動水勾配を与え、高 pH 溶液 (pH13.4 (288K), Ca 80-100mg/dm³, K 5080mg/dm³, Na 1490mg/dm³) を 270 日間通水し、その間の流量と排出液の液相組成の時間的変化が測定されている。

この試験結果のトレース解析を実施した。この解析を実施するために、モデルの考え方や亀裂の状況に応じて、不均一な場も含めて物質輸送場の設定がフレキシブルに行える評価方法が必要とされた。このため、汎用技術計算ソフトウェア Mathematica (Wolfram, 1999) を用いて種々の物質輸送場を発生させ、その場を対象として、2 次元化学/物質輸送連成解析コード PHREEQC-TRANS (電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005b) により解析を行うことにより、多様な場の設定に対応して高アルカリ性間隙水による岩盤の変質とそれに伴う物質輸送特性変化を評価する方法を考案した (本田ほか, 2010)。

解析結果を①媒体の均一性、②Fault gouge の比表面積、③溶解速度のデータセット、④メッシュの粗密の観点で整理し考察を行った。解析の結果、今回検討したすべての解析ケースで閉塞傾向が認められた。解析条件や使用するパラメータの影響は以下の通りである。①媒体の均一性については、不均一な媒体の流量が均一な媒体より早く減少した。この理由は以下のように考えられる。まず不均一な媒体では高 pH 溶液が亀裂中の限定された流路（以下、選択的流路）を卓越して流れる（図 3.3.4-4 左）。そのため Ca の供給はその選択的流路に集中し、また初生鉱物からの Si の供給も、高 pH 溶液が多く流れ込む選択的流路で卓越するため、図 3.3.4-4 右のように二次鉱物（CSH 等）による間隙充填が選択的流路の上流側に集中することによる。②Fault gouge 比表面積については、比表面積が大きな場合に流量が早く減少した。比表面積が大きいほど初生鉱物からの溶質供給速度が大きくなり、二次鉱物の沈殿量が増えたためと考えられる。③溶解速度のデータセットについては、JAEA の溶解速度データセットを使用した場合のほうが Nagra のデータセット（Soler et al., 2006）の場合よりも流量が早く減少した。これは、主たる Si の供給源であるクォーツの溶解速度の値が JAEA の方が大きいいため、二次鉱物による間隙充填が早く表れたためと考えられる。④メッシュの粗密では、より細かいメッシュでモデル化するほうが流量の減少は早く表れた。これは二次鉱物の沈殿反応には瞬時化学平衡を仮定したため、メッシュが細かいほど上流側の狭い範囲に二次鉱物生成が集中し、上流側でボトルネックを形成したためと考えられる。今後は、高 pH 領域での初生鉱物の溶解速度データを実験的に増やすこと及び二次鉱物の沈殿速度を既往の知見に基づき設定することが物質輸送・化学反応連成モデルの開発に重要と思われる。

なお、この評価は国際共同研究における解析手法のベンチマーク（Savage et al., 2011）の一部をなすものである。

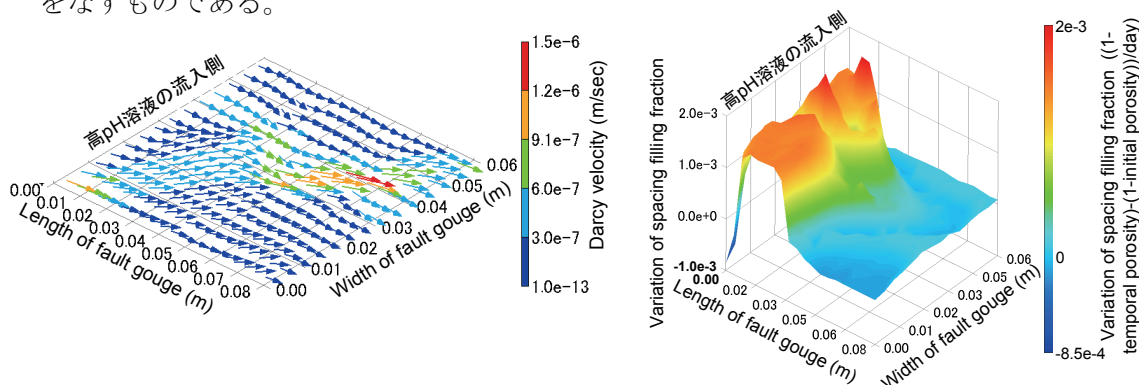


図 3.3.4-4 高 pH 溶液の通水開始時点の流速ベクトル分布（左）及び通水開始後 29 日間平均の間隙充填率の変化速度の分布（①の不均一な媒体ケースの解析結果）（山口ほか，2009）

(3) 溶解速度データ取得・調査

データ取得・調査の取り組みとしては主として鉱物の溶解速度について文献調査及び試験による測定を実施した。花崗岩の代表的な初生鉱物であるクォーツ、プラジオクレス、カリ長石、バイオタイト等に対しては溶解速度測定の先行事例がある（例えば Knauss and Wolery(1988)）が、高アルカリ性条件でのデータは少ない。まず、これらの先行事例での溶解速度測定結果を収集し、3.3.4(2)で評価した速度データとあわせて、pH、温度の溶解速度への影響を整理した（図 3.3.4-5）。

調査した溶解速度測定の先行事例の多くは単結晶を用いたものであり、複数種の造岩鉱物からなる花崗岩を対象とする場合、その溶解挙動を単結晶の溶解速度を用いて説明可能か否かについては検証が必要である。そのため、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した。

鉱物の表面観察には位相シフト干渉計を用いた。高アルカリ性溶液との反応による岩石の溶解は、試料面の高さの変化として測定され、面の後退速度と鉱物のモル体積から溶解速度を算定した。位相シフト干渉計は、nm スケールの微小な試料面の高さの変化を測定できるため、短期間に多様な条件で測定することが可能である。この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溶解速度を測定し、文献調査結果とあわせて整理した。その結果、測定結果は、既往の文献値あるいはその外挿値と一桁以内の差であり、pH 依存性、温度依存性ともに概ね一致した。一例として、クォーツの溶解速度の測定結果を既往の文献値とともに図 3.3.4-5 に示す。今後は、このようなデータを充足させると共に、イオン強度や飽和度をコントロールした条件の試験を実施し、これらの環境因子に対する依存性を評価し、各鉱物の溶解速度に反映させていくことが必要と考えられる。

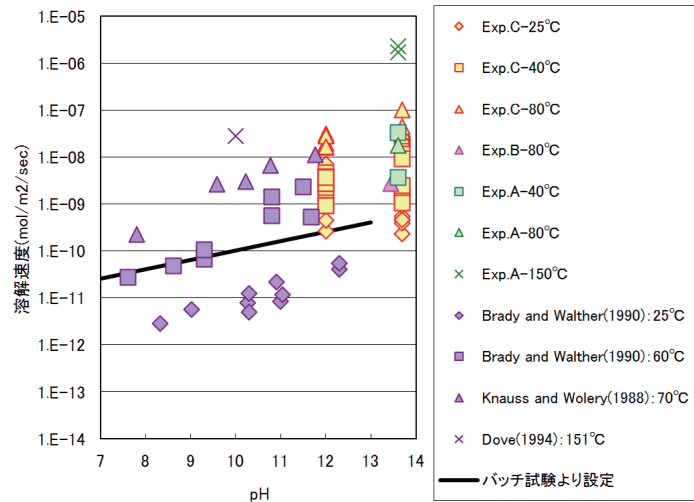


図 3.3.4-5 クォーツの溶解速度評価結果

H18 年度から H22 年度にわたり、以上のような地質媒体の不均質性（亀裂等）を考慮した長期岩盤変質挙動の評価手法の開発に関する研究開発を実施した。今後は、鉱物の溶解沈殿反応と、その結果として生じる場の物質輸送特性変化について、機構解明を行い、その結果を評価モデル構築に反映することにより、岩盤の長期挙動評価手法の信頼性向上を図ることが重要である。

3.4 硝酸塩影響

3.4.1 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 ; 2010 ; 2011) 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 22 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に関する研究成果を示すとともに、平成 18 年度からこれまでの 5 年間の成果をまとめる。

3.4.2 鉱物による硝酸塩の化学的変遷に関するデータ取得

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、酸化性物質である NO_3^- が処分施設外に浸出した場合に還元性鉱物と接触して反応する可能性がある。 NO_3^- と還元性鉱物との反応についての知見は少なく、平成 20 年度までに室温から 323K までの反応実験を実施したが、還元性鉱物 (磁鉄鉱, 黄鉄鉱及び黄銅鉱) と NO_3^- との反応は確認できなかった (亀井ら, 2007 ; 日本原子力研究開発機構, 2008 ; 2009)。一方、環境化学的には硝酸塩汚染されている地下水の脱窒に黄鉄鉱が寄与すると考えられている (たとえば Postma et al., 1991)。ただし、その反応時間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)、室内実験では直接の反応が確認されているわけではない (たとえば Appelo and Postma, 1993 ; Schippers and Jørgensen, 2001)。このため、363K まで温度を高めた反応実験を平成 21 年度に実施し、 NO_3^- が黄鉄鉱と反応するという結果が得られた (亀井ら, 2010)。この試験結果からは NO_3^- が N_2 と NH_3 とに還元される二つの反応が並行して進行していると推定されたため、これらの反応機構を明らかにすることを目的として pH、温度をパラメータとした NO_3^- と黄鉄鉱の反応実験を行った。

(1) 試験方法

前年度に実施したアンプル試験法 (本田ら, 1999) をもとにして、市販の耐圧ガラス容器 (Ace Glass 社製 No.8648-96) にガス採取用のバルブを取り付け、黄鉄鉱と硝酸塩溶液を密封して浸漬試験を実施した。この試験体の概略を図 3.4.2-1 に示す。

試料はスペインのナバフン産黄鉄鉱（ニチカ，京都）を粉砕して $38\text{--}63\mu\text{m}$ に粒度調整し，アルゴンガスグローブボックス内にて 0.01mol/dm^3 塩酸（HCl）による酸洗処理とイオン交換水洗浄処理及びアセトンによる洗浄・乾燥処理したのち，さらにグローブボックス中に7日間静置して試験に供した。浸漬溶液は 40mmol/dm^3 の硝酸ナトリウム（ NaNO_3 ）溶液とし，その pH を HCl 及び水酸化ナトリウム（NaOH）にて 6, 8, 10 の3水準に調整した。この NaNO_3 溶液と黄鉄鉱粉砕物とを固液比を 500g/dm^3 の条件で，アルゴンガスグローブボックス中で試験容器に密封した。その後，試験容器を，353, 363 及び 373K に設定した，大気雰囲気下の恒温槽中に90日間保持した。試験条件を表 3.4.2-1 に示す。

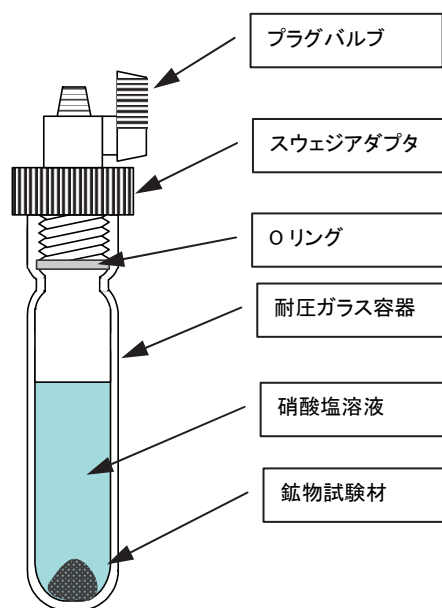


図 3.4.2-1 黄鉄鉱による NO_3^- 反応試験の試験体概略

表 3.4.2-1 黄鉄鉱による NO_3^- 反応試験の試験条件一覧

Run No.	NO_3^- [mmol/dm^3]	pH	反応時間 [日]	試験温度 [K]	評価目的
BL	0	8	90	363	ブランク試験
1	40	8	90	363	H23 年度結果との比較試験
2	40	8	90	353	温度依存性評価
3	40	8	90	373	
4	40	6	90	363	pH 依存性評価
5	40	10	90	363	

試験終了後，試験容器内部のガスを採取して発生ガスを分析したあと，アルゴンガスグローブボックス内で固液分離して溶液成分と鉱物組成の分析を行った。発生ガスの採取方法は，高純度アルゴンガスをキャリアガスとして試験容器内のガスをガスバッグに採取し， N_2 と亜酸化窒素（ N_2O ）をガスクロマトグラフィ（GC-TCD）で，一酸化窒素（NO）及び二酸化窒素（ NO_2 ）を窒素酸化物分離定量用検知管（株式会社ガステック製 No.10）で測定した。溶液の分析対象成分は表 3.4.2-2 に示すように， NO_3^- とその還元生成物及び黄鉄鉱の酸化生成物，溶解成分とした。

浸漬試験前後の固相試料の化合物組成の変化は，X 線回折法で調べた。

表 3.4.2-2 黄鉄鉱による NO_3^- 反応試験での溶液分析成分と方法

分析成分		分析方法
窒素系成分	硝酸イオン： NO_3^-	吸光光度法(カドミウム還元法 ⁺⁾
	亜硝酸イオン： NO_2^-	吸光光度法（硫酸鉄法 ⁺ ）
	アンモニア性窒素： $\text{NH}_3\text{-N}$	吸光光度法（ネスラー法 ⁺ ）
硫黄系成分	全硫黄：T-S	ICP 発光分析法
	硫酸イオン： SO_4^{2-}	濁度法（SulfaVer4 [®] 法 ⁺ ）
	亜硫酸イオン： SO_3^{2-}	濁度法（酸化-硫酸バリウム比濁法*）
	硫化物イオン： S^{2-}	吸光光度法（メチンブルー法 ⁺ ）
	チオ硫酸イオン： $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	イオンクロマトグラフィ
鉄系成分	全鉄：T-Fe	吸光光度法（FerroVer [®] 法 ⁺ ）
	鉄(II)イオン： Fe^{2+}	吸光光度法（1,10 フェントリン法 ⁺ ）

+） セントラル科学株式会社測定マニュアル，*） 株式会社共立理化学研究所測定マニュアル

(2) 結果

a. 気相分析結果

NO_3^- と黄鉄鉱反応試験における発生ガス分析結果を表 3.4.2-3 に示す。なお、この表中ではガス成分の量を試験容器内の体積で表示したが、その体積は分析条件（295K, 0.1atm）での値である。ここで N_2 量はガス採取操作に混入する操作ブランク値（ $1.9 \times 10^{-3} \text{dm}^3$ ）を差し引いた値である。 NO_3^- を添加しない条件（Run No.BL）でも N_2 が検出されているが、これは同時に酸素（ O_2 ）も検出されていたことから、浸漬試験中や分析操作中に容器内に空気が混入したためと考えられる。したがって表 3.4.2-3 に示された結果を定量的検討に用いることはできない。しかし、試験容器内の N_2 量は、 NO_3^- を添加しないブランク試験と添加した試験とを比較すると、 NO_3^- 添加系のほうが多く検出されており、 NO_3^- の N_2 への還元反応が起こっていたと推察される。 NO_3^- の還元反応の中間生成物である窒素酸化物としては、 NO 、 NO_2 は検知管法の検出下限以下であったが、ガスクロマトグラフィで測定した N_2O は RunNo.2-5 のケースで 10^{-6}dm^3 オーダーの微量が検出された。

表 3.4.2-3 黄鉄鉱による NO_3^- 反応試験における気相分析結果（単位： 10^{-3}dm^3 ）

Run No.	N_2	N_2O	NO	NO_2
BL	23.8	$<1 \times 10^{-3}$	<1	<1
1	45.0	$<1 \times 10^{-3}$	<1	<1
2	32.4	5×10^{-3}	<1	<1
3	34.7	6×10^{-3}	<1	<1
4	36.2	1×10^{-3}	<1	<1
5	36.6	2×10^{-3}	<1	<1

b. 液相分析結果

液相分析結果を表 3.4.2-4 にまとめた。pH は 6, 8, 10 の 3 条件で試験を開始したが、90 日経過後にはいずれの条件でも pH4 に低下した。 NO_3^- は RunNo.2 のケースで 19%, RunNo.1 のケースで 9%の減少が認められたが、その他のケースではほとんど有意な減少は認められなかった。硫

黄鉄鉱成分としてはいずれのケースでも SO_4^{2-} 濃度が全硫黄濃度 (T-S) とほぼ一致した。 SO_3^{2-} も検出されたが、本試験で用いた SO_3^{2-} 濃度の分析方法が SO_3^{2-} をいったん SO_4^{2-} に酸化して測定した SO_4^{2-} 濃度から、別に測定した SO_4^{2-} 濃度を差し引く方法であることを考慮すると、この値は測定誤差程度と見積もられて有意な値と判断しがたい。したがって信頼できる SO_3^{2-} 濃度測定には、化学種を特定して定量できるイオンクロマトグラフでの分析が必要である。鉄系成分としては、全鉄 (T-Fe) 濃度と Fe^{2+} 濃度がほぼ一致した。

表 3.4.2-4 黄鉄鉱による NO_3^- 反応試験における溶液成分分析結果

試験 条件	設定 pH	8.0					6.0		10.0	
	温度[K]	—	363	363	353	373	—	363	—	363
RunNo.		—	BL	1	2	3	—	4	—	5
pH		8.0	3.9	3.4	4.0	3.9	6.0	3.7	10.0	4.2
窒素系 成分	NO_3^-	42	0	38	35	43	41	42	40	41
	NO_2^-	—	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	—	<0.04	—	<0.04
	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$	—	0	7	6	8	—	8	—	6
硫黄系 成分	Total-S	—	10	11	10	11	—	10	—	10
	SO_4^{2-}	—	10	12	9	12	—	12	—	10
	SO_3^{2-}	—	2	2	1	1	—	1	—	1
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	—	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	—	<0.02	—	<0.02
	S^{2-}	—	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	—	<0.02	—	<0.02
鉄系 成分	Total-Fe	—	8.1	4.9	6.9	5.4	—	5.4	—	6.5
	Fe^{2+}	—	7.7	4.7	6.6	5.2	—	5.2	—	6.1

(pH 以外の単位 : mmol/dm^3)

c. 固相分析結果

浸漬試験前後の試験材の X 線回折測定結果を図 3.4.2-2 に比較した。浸漬前の試験材には黄鉄鉱のほか、少量成分としてクロリトイド : $\text{FeAl}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_2$ 、微量成分として白雲母 : $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 、クロンスティダ石 : $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Si}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ が含まれていると考えられる。

浸漬後にはほぼ黄鉄鉱、クロリトイドのみが検出され、白雲母、クロンスティダ石は溶出したと考えられる。この白雲母、クロンスティダ石の溶解成分は、化学種的及び量的に黄鉄鉱と NO_3^- の反応に大きな影響を及ぼさないと推定される。本試験では、溶液分析結果で T-Fe, SO_4^{2-} が有意に検出されたことから黄鉄鉱は溶解しているが、黄鉄鉱が溶解しても結晶性二次鉱物の生成は確認できなかった。

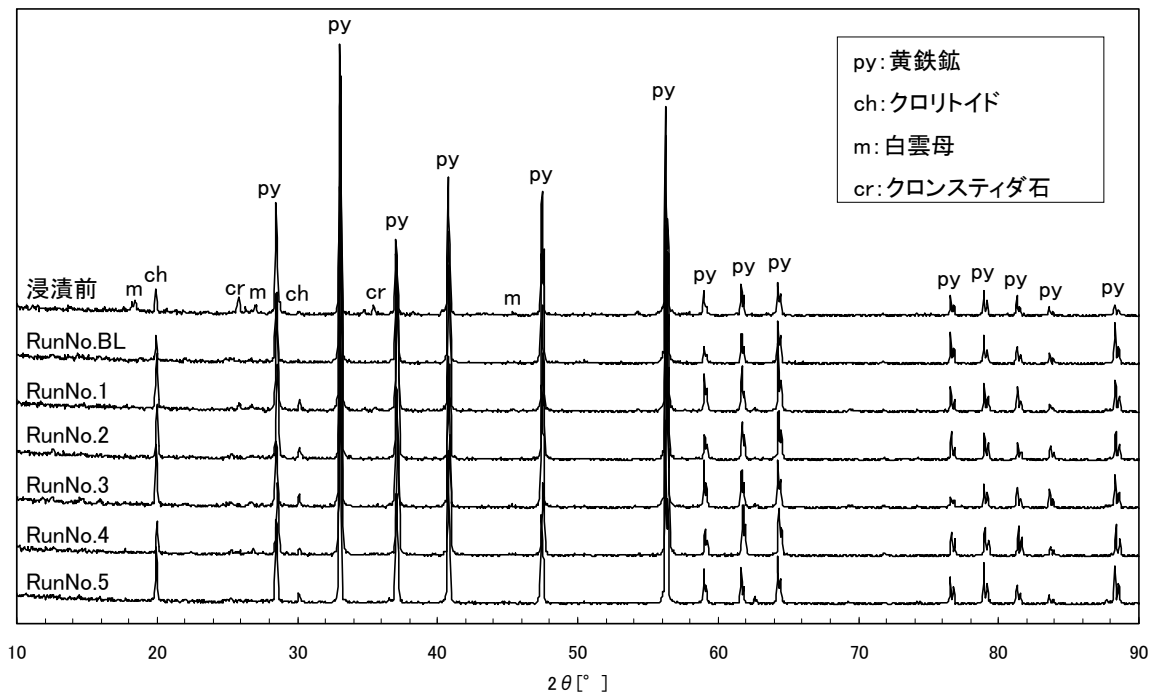


図 3.4.2-2 黄鉄鉱による NO_3^- 反応試験における浸漬試料の X 線回折測定結果

(3) 考察

前年度に実施した 363K で実施したアンプル試験では、90 日後に 35%の NO_3^- が減少する結果が得られたが、本試験では最も反応したケース (RunNo.2) においても 19%程度で予想よりも反応が進まない結果であった。この原因としては、 NO_3^- を添加しなかったブランク試験 (RunNo.BL) でも気相分析で N_2 が検出され同時に O_2 も検出されたことから、試験中に密封容器内に N_2 、 O_2 が混入したことにより、黄鉄鉱による NO_3^- の還元反応が O_2 の還元反応と競合した可能性が考えられる。密封容器へのガス採取バルブの取り付けにテフロン製プラグを用いたことから、このプラグの接合部やテフロン材質を通して大気中の N_2 、 O_2 が侵入したと考えられる。Bonnissel-Gissinger ら (1998) は低酸素雰囲気中で密封したテフロン容器を用いて黄鉄鉱の溶解試験を行っており、黄鉄鉱の酸化剤は pH 調整に用いた硝酸やイオン強度調整に用いた NO_3^- ではなく容器から拡散透過した O_2 と結論している。なお、この試験では本試験と同様に溶液 pH をパラメータとしており、pH4-11.5 の条件で開始しても 300 時間程度で pH4 に収束した。

以上に述べた試験容器、試験方法については改良が必要とされることがわかった。当面は、化学成分の収支を調べる試験では、アンプル法を採用する。

3.4.3 今年度の研究成果のまとめ

黄鉄鉱による NO_3^- 還元反応が 363K で確認された前年度の結果を受けて、反応挙動を詳細に調べるため pH、温度をパラメータとした反応実験を行った。 NO_3^- 濃度の減少と NH_3 の生成により、還元反応を確認することはできたが、どのような反応が起こっているかを定量的に評価するためには試験容器材質と N_2 ガス発生量の定量方法についての改善が必要である。

3.4.4 平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年の成果のまとめ

TRU-2 における硝酸塩影響評価で課題とされた NO_3^- の化学変遷について、化学変遷挙動評価モデルの開発及びその入力データの取得のため、周辺岩盤中の還元性鉱物による還元挙動及び想定される処分環境での硝酸還元活性をもつ微生物による還元挙動についての基礎的な知見の収集及び高濃度硝酸塩溶液での活量の検討を行った。5 年間の取り組みを表 3.4.3-1 にまとめる。

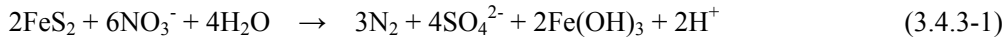
表 3.4.3-1 平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年の取り組み（硝酸塩影響）

	H18	H19	H20	H21	H22
1.還元性鉱物による還元作用	黄鉄鉱，磁鉄鉱の 323K 試験 ←→			黄鉄鉱の 363K 試験 ←→	
2.微生物反応による還元作用	水分活性の検討 ←→ 中性環境での硝酸還元挙動評価 ←→ 好アルカリ性硝酸還元菌の取得 ←→			高アルカリ環境で生育する微生物の調査 ←→	
3.高濃度硝酸塩溶液での活量検討			←→		

以下に各検討結果をまとめる。

(1) 母岩中の還元性鉱物（二価鉄鉱物，硫化鉱物等）による還元作用

硝酸塩化学変遷評価のために開発された NEON（Model for Nitrate Evolution due to Microbial Activities and Metal CorrosiON；本田ら，2005；加藤ら，2005）では，TRU 廃棄物の地層処分施設内部における金属及び微生物活動による NO_3^- の化学変遷を対象としているが， NO_3^- が施設外に浸出した場合を想定して周辺岩盤中の還元性鉱物による化学変遷も評価に加える必要がある。そのため，地中に普遍的に存在している還元性鉱物として磁鉄鉱と黄鉄鉱を選定し，これらによる NO_3^- の還元挙動をアンブル試験で調べた。試験には，ナバフン産黄鉄鉱及びブラジル産磁鉄鉱（ともにニチカ，京都）を用い，0.125～0.25mm に粉碎・粒度調整して 40mmol/dm³ の NaNO_3 溶液に浸漬した。pH は 10 と 12.5 に調整した。液固比を 400g/dm³ とした。試験雰囲気はアルゴンガス（ O_2 濃度 1ppm 以下）で，所定の期間にわたって 323K に保持した。この結果では，いずれの浸漬条件でも有意な NO_3^- 濃度の減少， NO_3^- 関連成分（ N_2 ， NO_2^- ， NH_3 ）及び黄鉄鉱関連成分（二価鉄イオン及び三価鉄イオン， SO_4^{2-} ）は検出できなかった。そこで粒径範囲を 38-63 μm ，試験温度を 363K とした加速条件で 90 日間，黄鉄鉱の反応試験を行ったところ，35%の NO_3^- 濃度の減少と， N_2 と NH_3 及び SO_4^{2-} の生成と，試験溶液の pH8.0 から 4.1 への酸性シフトを確認した。この N_2 と NH_3 がそれぞれ最終的な NO_3^- の還元生成物で，黄鉄鉱の硫黄と鉄がそれぞれ SO_4^{2-} ， Fe^{3+} に酸化され，さらに Fe^{3+} が水酸化物として沈殿すると仮定する（3.4.3-1 式，-2 式参照）と，pH4 への酸性シフトが説明できた。



(2) 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

TRU-2 における微生物影響評価まででは、代表的な硝酸還元菌による中性条件で取得された硝酸還元速度や、文献値で各種パラメータを設定した。したがって、想定される処分環境条件下でのパラメータの取得や検証を行って解析結果の信頼性を高める必要がある。その一環として、想定される高硝酸塩濃度環境での微生物の活性、微生物による NO_3^- 変遷挙動の確認、有機物の資化性、好アルカリ硝酸還元菌の取得等の検討を行った。

a. 脱窒反応が起こる水分活性の検討

微生物活動は生育環境の水分活性に影響を受け、高塩分濃度のような水分活性が低い環境では活動が抑制される。一般的には微生物は水分活性が 0.96 以下で活性を失うとされる (Stroes-Gascoyne et al, 1996) ため、NEON では 0.94 にしきい値を設定している (増田ら, 2005)。水分活性 0.94 は NaNO_3 濃度で 2mol/dm^3 に相当し、このような高濃度環境で硝酸還元活性を示すかどうかを確認するため、 NaNO_3 濃度をパラメータとして硝酸還元菌の生育挙動、硝酸還元活性を調べた。硝酸還元菌は一般の下水処理場から採取した活性汚泥 (硝化脱窒菌群) を用い、 NO_3^- 濃度を 20, 100, 500, 800, 5,500 mmol/dm^3 として 10 日後の増殖倍率、ガス発生量を調べた。結果を図 3.4.3-1 に示したように、100 mmol/dm^3 付近 (水分活性で 0.995) で増殖と発生ガス量のピークが認められ、800 mmol/dm^3 以上 (水分活性で 0.97 以下) では増殖できないと考えられる結果であった。したがって、微生物の活性が抑制される水分活性として報告されている 0.96 の値は妥当であると確認できた。

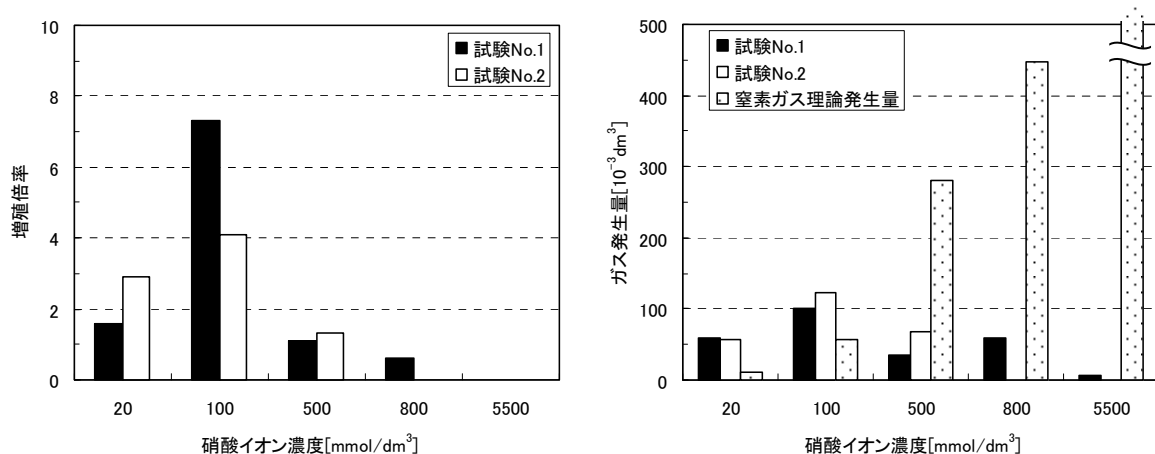


図 3.4.3-1 NO_3^- 濃度と微生物増殖倍率及びガス発生量
(アルゴン雰囲気下 308K, 10 日間培養)

b. 微生物による硝酸塩変遷挙動評価試験

NEON では微生物による NO_3^- 還元スキームを $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$ として、 NH_3 の生成は考慮していない。しかし NH_3 は、放射性の金属元素とアンミン錯体を形成して溶解度や収着分配係数を変える可能性があるため、評価上、重要な化学種である。そのため、実際に微生物による硝酸還元反応で NH_3 が発生するかどうかを確認することとした。あわせて処分環境中に存在すると考えられる有機物

を電子供与体として利用されるかどうか（資化性）、微生物濃度の影響を調べた。

試験はアンブル試験法に準拠してアンブル容器に硝酸塩と有機物（アスファルト及びセメント混和剤）を添加した培地と活性汚泥を密封し、 NO_3^- とその関連成分の収支を調べた。この結果、 NO_3^- は主として N_2 に還元されたが、 NH_3 の生成も確認された。ただし、 NH_3 の発生源としては死滅した菌体の分解生成物の可能性もあった。有機物種の違いとしては、アスファルトよりもセメント混和剤を添加した場合に脱窒反応が速く進む結果が得られた。微生物量の影響としては、微生物量と硝酸還元速度及び N_2 発生速度とに正の相関が認められた。

c. 処分環境で想定される好アルカリ性硝酸還元菌の取得

NEON では、代表的な硝酸還元菌を用いて最適条件で取得した NO_3^- 還元速度を用い、かつアスファルトを有機物と仮定した。しかし、処分施設内の環境を想定した評価を行うためには、pH12.5程度の高 pH 環境で、アスファルトやセメント混和剤を利用した場合の硝酸還元速度が必要である。そのため、高アルカリ環境で硝酸還元活性を持つ微生物（好アルカリ性硝酸還元菌）を取得して、硝酸還元挙動を調べることとした。好アルカリ性硝酸還元菌の取得方法としては、中性で硝酸還元活性をもつ活性汚泥を高アルカリ環境で培養を繰り返し行って耐性を持たせる馴化と、自然界（土壌）からの分離を検討した。

(a) 中性硝酸還元菌の馴化

pH10 に調整した培地で活性汚泥の培養を繰り返した結果、耐性を持つ菌として *Halomonas sp.* と *Bacillus sp.* の 2 種の菌が得られた。これらの菌について、有機物を馴化時のグルコースからアスファルトやセメント混和剤に変えて培養を行ったところ、菌数が減少して硝酸還元活性も失われた。したがって、これらの菌にとってアスファルトやセメント混和剤は電子供与体として利用し難い有機物であると考えられた。

(b) 自然界からの好アルカリ性硝酸還元菌の分離

JAEA の地層処分基盤研究施設（茨城県東海村）周辺の土壌から、集積培養法により pH10 で生育できる硝酸還元菌を合計 14 株分離した。しかし、pH12.5 の条件では生育可能な菌は取得できなかった。

pH10 で硝酸還元活性を示した 14 株の簡易同定の結果、12 株が *Bacillaceae* 科で、その他に *Cellulosimicrobium funkei*, *Enterococcus sp.* に同定された。*Bacillaceae* 科の 12 株のうち 2 株（No.3-2 株と No.3f-1 株）について系統学的及び菌学的な詳細評価を行った結果、ともに新種の可能性が考えられた。この 2 株について生育条件及び硝酸還元活性を調べたところ、No.3-2 株は pH10.1 で最も高い硝酸還元活性を示したことから好アルカリ硝酸還元菌と位置づけられた。しかし、pH11 以上では活性は認められなかった。生育温度は 293～313K で、298～308K で高い活性を示したが、323K 以上では活性を示さなかった。硝酸塩濃度に対しては 320mmol/dm³ 以下（水分活性で 0.99 以下）で活性を示した。有機物としては培地成分として添加した酵母エキスやポリペプトンを利用するが、酢酸ナトリウムは利用せず、セメント混和剤を添加した場合には活性が抑制された。No.3f-1 株は pH 10 以下で生育可能で、最適生育 pH が 8.7 であったため耐アルカリ硝酸還元菌に位置づけられた。生育温度範囲は 288～318K で、最適生育温度は 298K であった。有機物としては No.3-2 株と同様に酵母エキスやポリペプトンを利用して酢酸ナトリウムは利用しなかったが、低濃度（<5mg/dm³）であればセメント混和剤を利用した。

(c) 高アルカリ環境で生育する微生物の探索

以上のように本研究範囲では処分環境として推定される pH12.5 の条件で培養できる微生物が取得できなかったため、実際の pH12 の環境でどのような微生物が生育しているかを遺伝子解析手法で調べた。天然では pH12 に達する環境が限定されるため生コンクリート工場の排水ピットを調査対象として、排水ピット表層水 (pH12.1) 及び底泥試料 (pH12.5) から DNA を抽出した。抽出した DNA をポリメラーゼ連鎖反応法で増幅し、変性剤濃度勾配ゲル電気泳動法で分離した DNA バンドについて塩基配列解析及び簡易系統解析を行った。この結果、表層水では *Lactbacillus* 属や *Betaproteobacteria* 綱, *Comamonadaceae* 科, *Clostridium* 目の微生物の存在が推定された。底泥には *Bacteroidales* 目, *Bacillus* 属を含む *Bacillaceae* 科, *Clostridiales* 目の微生物の存在が推定された。このうち *Bacillus* 属には好アルカリ性菌が多く報告されている (堀越・秋葉, 1993)。また, *Comamonadaceae* 科と考えられる菌の部分塩基配列と相同性の高い部分塩基配列を持つ菌がアルカリ環境から取得されていることが国際塩基配列データベース (GenBank/DBJ/EMBL) に登録されていることから、これらの微生物が排水ピット中で生育している可能性が考えられた。また *Bacillus* 属, *Comamonadaceae* 科 (Willems et al., 1991) とともに、硝酸還元能を持つ菌が含まれる。ただし、同時に検出された乳酸菌として知られる *Lactbacillus* 属の微生物は高 pH 環境では生育が難しいと考えられるため、試料の採取時に外部環境から菌が混入した可能性も考慮しておく必要がある。

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

NaNO_3 は溶解度が極めて高く、廃棄体内部や処分施設内外に溶出すると過渡的ではあるが局所的にイオン強度の高い場が形成されることとなる。このような場では、溶媒である水や溶質の活量係数算定に通常使用される Extended Debye-Hückel Limiting Law や、それに経験的補正項を加えた Davies の式 (Stumm and Morgan, 1995) の適用限界を超える場合もあり、種々の化学的な検討の信頼性に制約を与える。このような高イオン強度条件では Pitzer モデル (Pitzer, 1975) の適用が考えられる (吉田ら 2004) ため、Pitzer モデルによる高濃度 NaNO_3 水溶液中の水、ナトリウムイオン (Na^+) 及び NO_3^- の活量補正の検討を行った。

Pitzer モデルによる活量は、地球化学計算コードである E3/6 (Wolery, 1992) を用いて NaNO_3 の質量モル濃度を変えながら計算した。ここで、熱力学データ及び Pitzer パラメータは吉田ら (2004) の値を用いた。Davies モデルによる計算は、地球化学計算コード: PHREEQC ver.2 (Parkhurst and Appelo, 1999) を用いて計算した。これらの結果を図 3.4.3-2, 図 3.4.3-3 及び図 3.4.3-4 に比較したように、水の場合 (図 3.4.3-2) で NaNO_3 濃度が 1.0 mol/dm^3 以下、 Na^+ の場合 (図 3.4.3-3) で 1.0 mol/kg 以下ではほとんど同等の活量を示すが、 NO_3^- の場合 (図 3.4.3-4) では NaNO_3 濃度が 1.0 mol/kg 以下から乖離が認められ、Pitzer モデルでは NaNO_3 の濃度の上昇とともに急激に NO_3^- の活量が小さくなる傾向を示した。これらの活量計算結果の検証のため、 NaNO_3 濃度が 1, 3, 5 mol/dm^3 における水の活量をグラフ挿入法 (Troller and Christian, 1978) で求めた。図 3.4.3-2 に結果をプロットしたように、少なくとも 5 mol/dm^3 程度までは、実測値を Pitzer モデルにより予測できることがわかる。Pitzer モデルで計算した各 NaNO_3 濃度での水、 NO_3^- 及び Na^+ の活量を二次関数で近似した結果を表 3.4.3-2 に示す。いずれの場合も決定係数 $R^2 > 0.99$ 以上の良好な近似結果が得られ、高イオン強度条件における各化学種の活量の大きな推定に用いることが可能と考えられる。

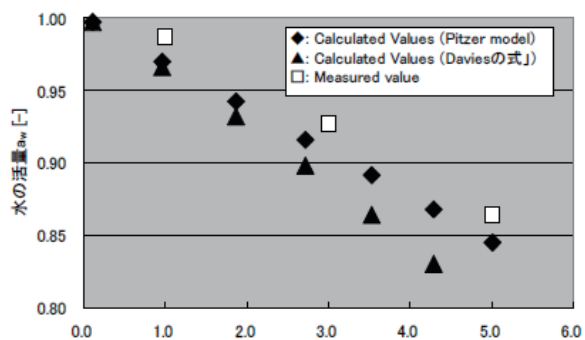


図 3. 4. 3-2 NaNO_3 濃度と水の活量計算結果の比較及び実測結果

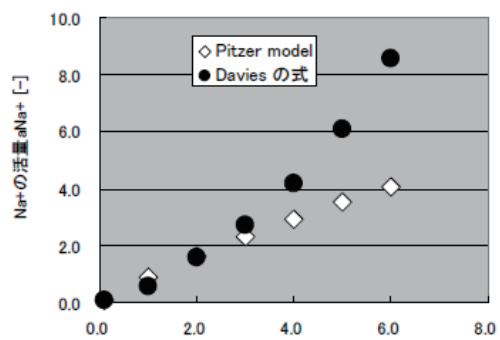


図 3. 4. 3-3 NaNO_3 濃度と Na^+ の活量計算結果の比較

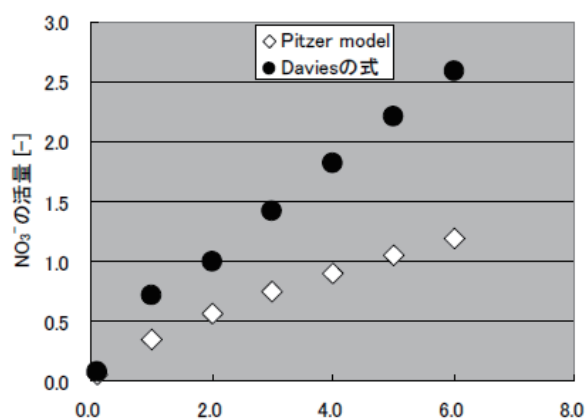


図 3. 4. 3-4 NaNO_3 濃度と NO_3^- の活量計算結果の比較

表 3. 4. 3-2 Pitzer モデルによる高濃度 NaNO_3 水溶液中での NaNO_3 濃度と水, NO_3^- 及び Na^+ の活量との関係

	質量モル濃度 $x[\text{mol/kg}]$ の関数	モル濃度 $y[\text{mol/dm}^3]$ の関数
水の活量 : a_w	$6.0 \times 10^{-4}x^2 - 2.84 \times 10^{-2}x + 0.9991$	$-2.0 \times 10^{-5}x^2 - 3.08 \times 10^{-2}x + 0.9996$
Na^+ の活量 : a_{Na^+}	$-2.89 \times 10^{-2}x^2 + 8.439 \times 10^{-1}x + 0.0354$	$-1.57 \times 10^{-2}x^2 + 8.86 \times 10^{-1}x + 0.0202$
NO_3^- の活量 : $a_{\text{NO}_3^-}$	$-1.49 \times 10^{-2}x^2 + 2.763 \times 10^{-1}x + 0.0533$	$-1.47 \times 10^{-2}x^2 + 2.999 \times 10^{-1}x + 0.0442$

3.5 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、さらには処分施設的设计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 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。その手法の一つとして、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 22 年度は、平成 20 年度から開発が進められてきた性能評価支援ツールをベースとして、化学的場の変遷を考慮した核種移行評価を行うための性能評価支援ツールの開発に着手すると共に、本評価ツールにおいて利用が想定されている核種移行解析コード TIGER（Transport In a Geochemically Evolving Region, 三原ほか、2004）の改良を実施した。

3.5.1 性能評価システムの構築

TRU 廃棄物と高レベル放射性廃棄物の併置処分を想定し、硝酸イオン及びその化学的変遷物が TRU 廃棄物処分施設から高レベル放射性廃棄物処分施設へ移行する場合における性能評価を行うためのシステムのフレーム構築を行った。平成 21 年度に開発した ASURA（Analysis Support program for RADionuclide migration in TRU waste disposal）の機能を一部取り入れ、力学挙動評価コード MACBECE（三原ほか、2009）、地下水流動解析コード Dtransu-2D・EL（西垣ほか、2003）、化学反応物質移行連成解析コード PHAST（Parkhurst et al., 2010）及び TIGER による解析を支援するプラットフォーム ASRAN（Analysis Support program for RADionuclide migration in Nitrate affected system）を開発した。詳細については、「平成 22 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」の報告書に記載しているため、ここでは割愛する（日本原子力研究開発機構、2011）。

3.5.2 核種移行解析コード TIGER の改良

TIGER は、廃棄体、人工バリア及び天然バリア中の核種移行を評価するものであり、これまで主に地層処分相当の TRU 廃棄物処分の安全評価に用いられてきた。平成 22 年度において、現行の TIGER1.6.5 の改良を実施し TIGER1.7 の開発を行った。

(1) 廃棄体領域の離散化機能の追加

TRU 廃棄物は比較的発熱量が小さいため、廃棄体パッケージを大断面坑道に集積処分することが想定されているが、この場合、廃棄体領域に対して常に均一濃度を仮定することは、必ずしも妥当ではないため、TIGER1.7 では、廃棄体領域における核種移行が考慮できるように、廃棄体領域を離散化する機能を追加した。廃棄体領域の離散化の概念を図 3.5.2-1 に示す。セメント充填材への核種の浸出率により設定される廃棄体インベントリは、廃棄体領域のセルに均等に振り分けられるものとした。

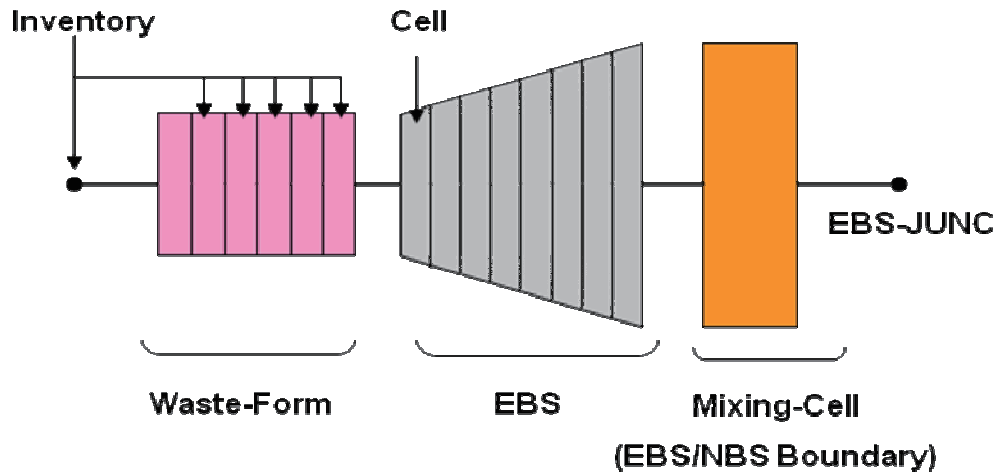


図 3.5.2-1 TIGER における廃棄体及び人工バリアの離散化の概念図

(2) 掘削影響領域における地下水流量の設定機能の拡張

図 3.5.2-2 に掘削影響領域（以下、EDZ という）における地下水の流れの概念図を示す。従来の TIGER では、EDZ を流れる地下水の総量（ Q_2 ）と人工バリア領域から流れ込む流量（ Q_1 ）の差を、EDZ を流れる地下水流量として設定する方法が取られていた（常に $Q_2 \geq Q_1$ ）。一方で、前述の性能評価システムにおける核種移行評価においては、EDZ を通過する地下水流量としては、Dtransu-2D・EL による 2 次元の地下水流動解析により、 Q_2 に相当する値が求められることから、システムにおけるデータの流れの複雑化を避けるために、EDZ 流量として Q_2 を直接入力できる機能を TIGER に追加した。

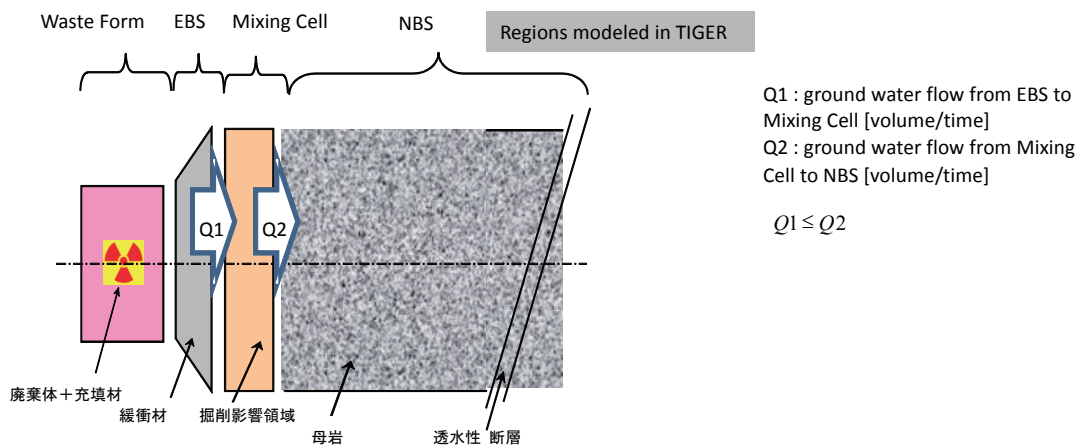


図 3.5.2-2 掘削影響領域における地下水の流れの概念図

(3) 出力オプション機能の拡張

TRU 廃棄物や HLW の線量評価においては、線量の最大値が特に要求される値であることから、線量や核種フラックスの最大値及び最大値に達する時刻を直接出力する機能を追加すると共に、フラックスの累積値を出力する機能を追加した。

(4) 計算速度の高速化

現行の TIGER では、変数が極めて多い計算を実行する場合には、メモリーの使用量が増大し計

算速度が遅くなるという課題があったため、LU 分解ソルバー（連立一次方程式の直接解法）のアルゴリズムを改良し、部分的に LU 分解を行うオプションを追加することにより計算速度を向上させた。

3.5.3 本年度の研究成果のまとめ

平成 20 年度から開発が進められてきた性能評価支援ツールをベースとして、化学的場の変遷を考慮した核種移行評価を行うための性能評価支援ツールの開発に着手すると共に、本評価ツールにおいて利用が想定されている核種移行解析コード TIGER の改良を実施した。

3.5.4 平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年の成果のまとめ

TRU-2 以降、「TRU 廃棄物の地層処分基盤研究開発に関する全体基本計画」（資源エネルギー庁・日本原子力研究開発機構、2009）に基づき、JAEA では、地層処分の性能評価システムにおいて国際的に共通する部分とわが国固有の部分の整理を踏まえたアプローチを検討すると共に、処分施設閉鎖後の過渡的条件や人工バリアの長期挙動に対応した核種移行評価手法の高度化を実施することとしてきた。この計画に基づいて、平成 18 年度から 22 年度までの 5 カ年においては、諸外国における性能評価事例の調査・整理を行い、TRU-2 における性能評価との比較を行うと共に、処分場閉鎖後の水理、力学解析により得られる場の長期的な挙動を核種移行解析に反映して評価を行うための支援ツールの開発を実施した。平成 18 年度から平成 22 年度までの 5 カ年の取り組みを表 3.5.4-1 に示す。

表 3.5.4-1 平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年の取り組み
(システム性能評価)

	～H17 年度 (TRU-2 以前)	H18	H19	H20	H21	H22
1.諸外国における 性能評価事例の 調査・整理 (1)性能評価システムの特徴の整理 (2)I-129 移行パラメータの整理			フランス・スイスの 性能評価事例の調査・整理		米国・スウェーデン・フィンランドの 性能評価事例の調査・整理	
2.性能評価解析 システムの構築	HLW2 次レポートの 方法論をベースにした 性能評価解析	TRU 廃棄物処分システムの 性能評価の現状整理			性能評価支援ツール開発	TIGER の改良

諸外国における性能評価事例の調査・整理においては、地層処分を検討している国のうち、フランス、スイス、米国、スウェーデン、フィンランドの5カ国について、TRU-2の内容と対比させ

つつ、特にI-129の移行パラメータについて調査・整理を行った。フランス及びスイスでは、わが国のTRU廃棄物に相当する廃棄物の処分が検討されている。わが国で想定されているような再処理工場のオフガスを処理した使用済みフィルタの廃棄物の処分は考えられていないが、I-129は、地層処分において線量を支配する重要な核種である。セメント系充填材や岩盤について、実効拡散係数や収着分配係数等の移行パラメータや生物圏における線量換算係数の比較を行い整理した。一方、米国、スウェーデン、フィンランドでは使用済燃料の直接処分が計画されている。わが国とは対象とする廃棄体も処分方式も異なるが、I-129が線量支配核種であることは共通しており、今後のわが国の性能評価に反映できると考えられる。

なお、フランス及びスイスの評価においては、廃棄体やセメント系充填材に対し、一定期間の止水機能や閉じ込め性能が考慮されているが、わが国においても、コロイド影響ケースなどを想定すると、短半減期の核種が最大線量に影響してくるため（亀井ほか，2008），処分施設閉鎖後における放射性核種の浸出、セメント系充填材中の移動や廃棄体パッケージの寿命などに関わる事象の核種移行評価への取り込みが必要とされる可能性がある。

性能評価解析システムの構築においては、処分場閉鎖後の水理、力学解析により得られる場の長期的な挙動を核種移行解析に反映して評価を行うための支援ツールASURAを開発した。ASURAを中心とした性能評価解析システムの構成を図3.5.4-1に示す。長期力学コードとして第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（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（三原・大井，2004）を計算ツールとして用いることを想定した。さらに、平成22年度は、廃棄体領域の離散化機能の追加など、TIGERに対して核種移行評価の高度化に向けた改良を行った。

今後は、幅広い地質環境を考慮したジェネリックな観点からサイトスペシフィックな段階への移行を念頭に、処分場閉鎖後の水理、力学、及び化学変遷解析により得られる場の長期的な挙動を反映した性能評価に向けたシステムの高度化を行っていく予定である。

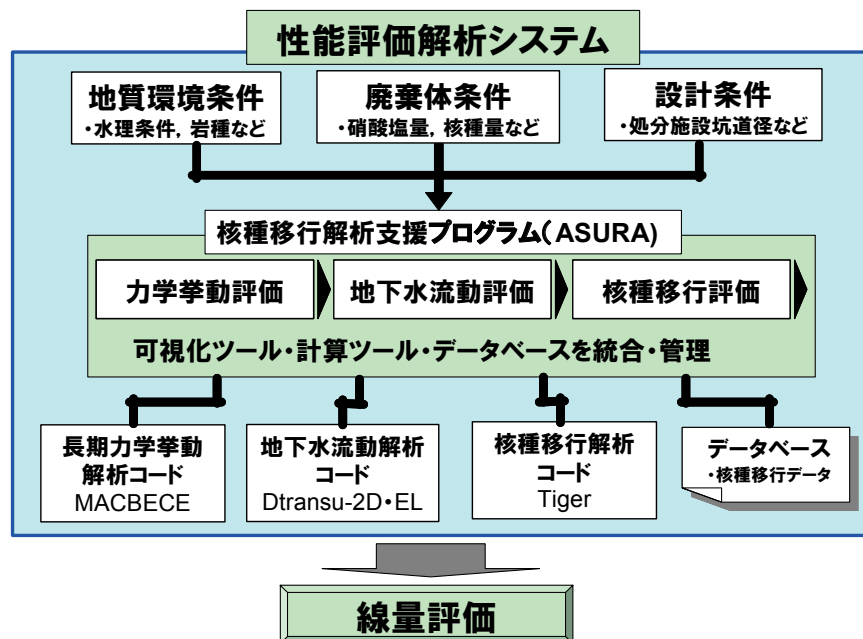


図 3.5. 4-1 TRU 廃棄物処分における性能評価解析システムの構成

参考文献

- Appelo, A. P. J. and Postma, D. : Geochemistry, groundwater and pollution, A.A. Balkema, Rotterdam, pp.271-279 (1993).
- 荒井康夫：セメントの材料化学（改訂 2 版），大日本図書，pp.62-67 (1984).
- Arthur, R. C., Sasamoto, H., Oda, C., Honda, A., Shibata, M., Yoshida, Y. and Yui, M. : Development of thermodynamic database for hyperalkaline, argillaceous systems, JNC-TN8400 2005-010 (2005).
- Atkinson, A. : The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal. AERE R11777, UKAEA (1985).
- Atkinson, A., Everitt, N. M., Guppy, R. M. : Evolution of pH in a radwaste repository: Experimental simulation of cement leaching, AERE R12594 (1987).
- Benbow, S. and Robinson, P. : QPAC v0.2 Quick Start Guide (edition 3), Quintessa Limited (2006).
- Bonnisel-Gissinger, P., Alnot, M., Ehrhardt, J. J. and Behra, P. : Surface Oxidation of Pyrite as a Function of pH, Environ. Sci. Technol., vol.32, pp.2839-2845 (1998).
- Cama, J., Ganor, J., Ayora, C. and Lasaga, A. C. : Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH8.8., Geochimica et Cosmochimica Acta, 64, pp.2701-2716 (2000).
- セントラル科学株式会社：HACH DR/2010 多項目迅速水質分析計 測定マニュアル（第三版）.
- 地学団体研究会：新版地学辞典（1996）.
- 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).
- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構：TRU 廃棄物処分技術検討書-第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ-根拠資料集，JNC TY1450 2005-001 (2005b).
- 平田孝，林徹訳，食品と水分活性，学会出版センター（1981）.
- Honda, A., Masuda, K., Nakanishi, H., Fujita, H. and Negishi, K. : Modeling of pH Elevation Due to the Reaction of Saline Groundwater with Hydrated Ordinary Portland Cement Paste, Material Research Society Symposium Proceedings, Vol.1124, p.1124-Q10-12 (2009).
- 本田明，増田薫，建石剛，今北毅，西村務，加藤修：炭素鋼の腐食に伴う硝酸イオンの化学的変遷のモデル化，JNC TN8400 2005-023 (2005).
- 本田明，西村務，和田隆太郎，田邊誠：日本国特許庁 特許番号第 2912365 号 (1999).
- 本田明，山口耕平，稲垣学，小田治恵：亀裂性岩石の物質輸送特性に対する高アルカリ性間隙水の影響解析方法-1 -単一亀裂-，JAEA-Research 2010-024 (2010).
- 堀越弘毅，秋葉暁彦：好アルカリ性微生物，学会出版センター（1993）.
- 黄光律，小早川真，羽原俊祐，野口貴文，友澤史紀：フライアッシュのポゾラン反応率の算定式の一提案，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp.313-314 (1999.9).
- 伊藤雅和，岡本真由美，柴田雅博，佐々木康雄，壇原徹，鈴木啓三，渡辺隆：ベントナイトの鉱物組成分析，PNC TN8430 93-003 (1993).
- 株式会社共立理化学研究所，Λ 8000 シリーズ用水質測定パック使用法.
- 核燃料サイクル開発機構：高レベル放射性廃棄物の地層処分技術に関する知識基盤の構築-平成 17 年取りまとめ-，分冊 2 工学技術の開発，JNC TN1400 2005-015，pp.4-16-4-26 (2005).
- 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：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-，JAEA-Research 2011-002 (2011).
- 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, 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, 中西博, 佐々木良一, 市毛悟, 高橋邦明, 目黒義弘, 山口大美, 青山佳男, 小華和治: TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発-平成 18 年度報告-, JAEA-Research 2007-067 (2007).
- 加藤卓, 中西博, 稲垣学, 本田明, 塚本政樹: TRU 廃棄物処分システムに与える微生物影響について, JNC TN8400 2005-022 (2005).
- 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).
- Mäder, U. K., Fierz, T., Frieg, B., Eikenberg, J., Ruthi, M., Albinsson, Y., Mori, A., Ekberg, S. and Stille, P. : Interaction of hyperalkaline fluid with fractured rock : Field and laboratory experiments of the HPF project (Grimsel Test Site, Switzerland). *Journal of Geochemical Exploration*, 90, pp.68-94 (2006).
- 増田薫, 加藤卓, 本田明: 硝酸イオンの金属腐食反応及び微生物反応による化学的変遷挙動の評価, JNC TN8400 2005-021 (2005).
- 増田賢太, 小田治恵, 中西博, 佐々木良一, 高瀬敏郎, 赤木洋介, 藤田英樹, 根岸久美, 本田明: 普通ポルトランドセメント水和物と海水系地下水との反応による pH 上昇現象の評価手法, JAEA-Research 2008-104 (2009).
- 三原守弘, 大井貴夫: パラメータの時間的変化を考慮した核種移行解析コード(TIGER)の開発, サイクル機構技報, No.22, pp.27-38 (2004).
- 三原守弘, 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).
- 日本コンクリート工学協会: 反応モデル解析研究委員会報告書(I), p6 (1996).
- 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).
- 日本原子力研究開発機構: 平成 22 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 (2011).
- 新沼大史, 呉富栄, 石川晋平, 榊田佳寛, 中村成春, 小西敏正, 金子和人: フライアッシュを使用したコンクリートの強度発現に及ぼす湿潤環境の影響 その 2 フライアッシュのポゾラン反応モデル, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.737-738 (2003.9).
- 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, 市毛悟, 佐藤努: 高アルカリ条件でのス멕タイトの溶解速度と二次固相生成の関係, 第 51 回粘土科学討論会 (2007).
- 小田治恵, 佐々木良一, D. Savage, R.C. Arthur, 本田明: 緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオ, JNC TN8400 2005-020 (2005).

- Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J. : User's guide to PHREEQC (version 2) A computer program for speciation batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259 (1999).
- Parkhurst, D. L., Kipp, K. L. and Charlton, S. R. : PHAST Version 2-A Program for 2-182 Simulating Groundwater Flow, Solute Transport, and Multicomponent Geochemical Reactions, U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A35, 235p (2010).
- Pitzer, K. S. : Thermodynamics of electrolytes V: Effect of higher order electrostatic terms, *Journal of Solution Chemistry*, Vol.4, pp.249-265 (1975).
- 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).
- Sato, T., Otani, Y., Takayama, H., Yokoyama, S., Oda, C., Honda, A. and Yoneda, T. : Effect of deviation from equilibrium on dissolution rate of smectite under hyperalkaline condition, *Clay in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement*, 3rd International Meeting (2007).
- Savage, D., Benbow, S., Watson, C., Takase, T., 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).
- Savage, D., Soler, J. M., Yamaguchi, K., Colin, W., Honda, A., Inagaki, M., Watson, C., Wilson, J., Benbow, S., Gaus, I., Rueedi, J. : A comparative study of the modelling of cement hydration and cement-rock laboratory experiments, *Applied Geochemistry*, 26, pp.1138-1152 (2011).
- Schippers, A. and Jørgensen, B. B. : Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, pp.915-922 (2001).
- 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).
- 下田紗音子, 山口耕平, 赤木洋介, 小田治恵, 本田明 : 天然バリアへのセメント影響評価における鉱物変遷シナリオの開発 (1) 鉱物変遷シナリオの構築, 日本原子力学会「2010 年秋の大会」 (2010).
- 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).
- Soler, J. M., Pfingsten, W., Paris, B., Mader, U. K., Frieg, B., Neall, F., Kallvenius, G., Yui, M., Yoshida, Y., Shi, P., Rochelle, C. A. and Noy, D. J. : Grimsel test site investigation Phase V HPF-Experiment: Modeling report. NAGRA Technical Report 05-01 (2006).
- Steefel, C. I. and Van Cappellen, P. : A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: the role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. , *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, pp.2657-2677 (1990).
- Stroes-Gascoyne, S., Pedersen, K., Daumas, S., Hamon, C. J., Heveman, S. A., Delaney, T. L., Ekendahl, S., Jahromi, N., Arlinger, J., Hallbeck, L. and Dekeyser, K. : Microbial analysis of the buffer/container experiment at AECL's Underground Research Laboratory, SKB Technical Report, TR96-02 (1996).
- Stumm, W. and Morgan, J. J. : *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, third

- edition, JOHN WILEY & SONS, INC., New York, p.103 (1995).
- Taylor, H. F. W. : A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions, *Advances in Cement Research*, Vol.1, No.1, pp.5-16 (1987).
- Troller, J. A. and Christian, J. H. B. : *Water Activity and Food*, New York : Academic Press (1978).
- USGS : A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling, U.S. GEOLOGICAL SURVEY OPEN FILE REPORT 2004-1068 (2004).
- 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).
- Wolery, T. J. : EQ3/6, A Software Package for Geological Modeling of Aqueous System: Package Overview and Installation Guide (version 7.0), Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-MA-110662PT1 (1992).
- Wolfram, S. : THE MATHEMATICA BOOK, 4th edition, WOLFRAM MEDIA, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS (1999).
- 山口耕平, 本田明, 稲垣学, 油井三和, 齋藤宏則 : 天然亀裂への高 pH 溶液の通水試験結果に対するベンチマーク解析, 日本原子力学会「2009 年秋の大会」 (2009).
- 山口耕平, 下田紗音子, 赤木洋介, 小田治恵, 本田明 : 天然バリアへのセメント影響評価における鉱物変遷シナリオの開発 (2) 鉱物変遷シナリオにおける代表鉱物選定の影響, 日本原子力学会「2010 年秋の大会」 (2010).
- 吉田泰, 三原守弘 : 低アルカリ性セメント (HFSC) 硬化体の浸出液の pH 低下挙動に関する研究—HFSC のボゾラン反応を考慮したモデル化—, 核燃料サイクル開発機構研究報告, JNC TN8400 2005-13 (2005).
- 吉田泰, 笹本広, 神徳敬 : 高イオン強度条件下における活量係数補正パラメータの整備, JNC TN8400 2003-043 (2004).

4. 代替技術

4.1 硝酸塩分解技術

4.1.1 はじめに

TRU-2（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005）では，“アスファルト固化体の硝酸塩の含有に伴う深部地質環境における硝酸イオン等の挙動やアスファルト固化体が潜在的に持つ化学的活性の不確実性等については，抜本的な解決方策として廃棄体自体をリ・コンディショニングし，分離された硝酸塩の分解やアスファルト成分の燃焼処理を図るなどの代替技術について，工学的実現性，二次廃棄物発生量や性状及び経済性の観点から検討することも適切であると考えられる，”と記載されている。また，“このような代替技術は，今後発生する低レベル濃縮廃液に対する処理方法としての適用についても考慮することが重要と考えられる，”とも記載されている。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（脱硝技術）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。

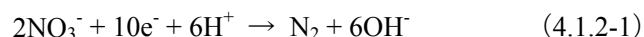
既存の脱硝技術の調査を実施し，その結果をもとに，放射性廃液中の硝酸態窒素の除去法として実現性が高いと予想される次の 3 つの技術を選択した。（1）触媒と還元剤を用いる硝酸イオンの化学的還元分解法，（2）微生物を用いる硝酸イオンの生物学的還元分解法，及び（3）イオン交換膜を用いる硝酸塩の電気化学的分離法と生物学的分解法を組み合わせた新規な除去法（膜分離法）である。現在は化学的還元分解法と膜分離法を中心に開発を進めている。化学的還元分解法の開発では，当面は得られた成果を再処理施設における低レベル濃縮廃液処理へ反映することを目標としている。また，膜分離法の開発は資源エネルギー庁からの受託研究として実施している。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。

化学的還元分解法では，①バッチ方式における要素技術開発と②フロー方式技術の開発を進めてきた。要素技術開発では，高性能でありまたその性能を長期間にわたって維持できる触媒の開発及び触媒の使用条件の最適化を進めている。フロー方式の開発では，コンパクトな装置にすることが可能なフロー方式において，性能を維持しつつ長期間にわたって触媒を使用するための装置構造の検討や触媒の使用条件の最適化を進めてきた。本年度は，要素技術開発については，触媒を連続使用した際に起きる触媒性能の劣化を抑制するため，触媒の使用条件の最適化にかかるデータ取得を進めた。フロー方式の開発においても触媒の寿命試験を実施した。

4.1.2 要素技術開発 - 脱硝条件と触媒寿命の相関

(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技術である（4.1.2-1 式）。



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。ここでは，触媒として担体に担持させた Pd と Cu の合金微粒子と還元剤としてヒドラジンが用いられている。

これまでに，高濃度の硝酸イオンを高効率で素早く還元分解する（高効率），分解生成物とし

てアンモニアや亜酸化窒素ではなく窒素を生成する選択性に優れる（高選択率）触媒の開発を進め、無電解還元法によって活性炭粉末上に Pd と Cu の微粒子合金をモル比 7 : 3 で 1mmol/g の濃度で担持させた触媒が両性能に優れていることを見いだした（門脇ほか，2009-1；門脇ほか，2009-2）。一方で、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を見いだしている。昨年度、この触媒性能の劣化が、触媒上で起きる硝酸イオンの還元反応の際の発熱（反応熱）による触媒金属の構造変化によることを突き止め、触媒金属への反応熱負荷を低減させることによって触媒寿命を長くすることができるめどを得た。この触媒寿命に関する試験では、触媒が単位時間に硝酸イオンを分解する量を、実際のプラント規模で想定される条件よりも過剰とする加速条件で実施した。

そこで本年度は、より実用に近い触媒への負荷条件で、硝酸イオンの分解を繰り返す試験（寿命試験）を実施し、将来の工学試験の実施に向け、触媒が性能を維持できる期間と硝酸イオン分解試験条件のひとつである触媒使用量の関係を調べた。

(2) 試験内容

触媒作製

従来と同様な方法で触媒を作製した（亀井ほか，2008）。その概要を簡潔に記す。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次亜リン酸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た（無電解析出法）。触媒として 1g の活性炭あたり 0.7mmol の Pd と 0.3mmol の Cu を担持したもの（0.7Pd-0.3Cu/AC）を調製した。

寿命試験

触媒の耐久性を明らかにするために、同じ触媒を連続して用いてバッチ方式による硝酸イオンの分解試験を繰り返し実施した。一回のバッチ方式の試験は以下のように行った。4.7mol/dm³ 硝酸ナトリウム水溶液 400cm³ を反応容器（1,000cm³）に採り、所定の量の 0.7Pd-0.3Cu/AC 触媒を加え、353K に保った。攪拌しながらこれにヒドラジン－水和物 116cm³ を 16 時間かけて滴下した。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、ヒドラジン等をイオン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。

(3) 結果と考察

硝酸ナトリウム溶液（4.7mol/dm³，400cm³）に 0.7 Pd-0.3Cu/AC 触媒を 1.9，2.8，4.7，9.4g 添加し、これを 353K に保った。これにヒドラジン－水和物 116cm³ を 7.25cm³/h の流速で滴下した。反応終了後、触媒と溶液を分離し、触媒を次の試験にそのまま再利用した。この硝酸イオン分解試験を 1 バッチ試験とし、各バッチ試験における硝酸イオンの分解率を、バッチ試験前後の溶液中の硝酸イオン濃度から算出した。触媒の性能維持の目安として、硝酸イオンを 90% 以上分解できることとした。他の硝酸イオン分解条件を変更せずに触媒の添加量のみを増大させれば、1 バッチ試験において単位触媒上で分解される硝酸イオンの量は減少し、硝酸イオンの分解反応熱が触媒に及ぼす影響も減少すると予想される。結果を図 4.1.2-1 に示す。触媒を 1.9g 添加した試験では 4 バッチ試験まで脱硝率を 90% 以上に維持した。2.8g 添加試験では 7 バッチ試験、4.7g 添加試験では 14 バッチ試験、9.4g 添加試験では 48 バッチ試験まで 90% 以上に維持しており、添加触媒の量が増えるごとに触媒の性能を維持したまま触媒を使用できる試験回数が増加している。ただし、1 回のバッチ試験における硝酸イオンの分解量、すなわち発生する発熱量は、分解

率が高い場合は、すべての試験でほぼ同じであるので、反応熱の触媒への影響が触媒の使用量に依存しないとしても、触媒の使用量を増やせば触媒の使用できる回数が増大する。従って、このグラフからだけでは触媒使用量が寿命に及ぼす影響を定量的に判断することは困難である。そこで、図 4.1.2-1 の結果から、各試験において触媒が硝酸イオンの分解率を 90%以上に維持している間に分解した硝酸イオンの

総量を求め、これを試験に用いた触媒量で除することによって、単位触媒金属 (g) が性能が劣化するまでの間で分解できる硝酸イオンの量 (mol) を算出した。この値が大きいほど触媒寿命が長いといえる。この値と添加触媒量との関係を図 4.1.2-2 に示す。添加触媒量を増やすとともに、触媒性能が劣化するまでに単位触媒金属が分解できる硝酸イオンの量は増大した。すなわち、触媒添加量を増やすことで触媒に掛かる硝酸イオン分解反応熱の負荷が低減され、触媒の劣化速度が遅くなり、触媒寿命が延びること

を確認できた。本年度の結果からだけでは、触媒添加量を増やすと触媒寿命は伸び続けるように見える。しかし、触媒金属の構造を変化させるには一定以上の温度が必要であり、その温度に達成させる熱量 (しきい値) があると考えられ、触媒の添加量を増すことによって硝酸イオンの分解反応熱が単位触媒金属に与える熱量が低下してしきい値を下回ると、触媒の添加量を増しても、触媒の寿命が延びなくなると予想される。他方、触媒の劣化原因は、反応熱による触媒金属構造の変化だけではない。触媒の寿命が延び、長時間同じ触媒を使用し続けることによって、担体からの金属剥離や反応溶液中の成分の付着による触媒金属表面の被毒などによる触媒性能の低下が観察されてくることも考えられる。また、工学的な使用を考えた場合、触媒の寿命を延

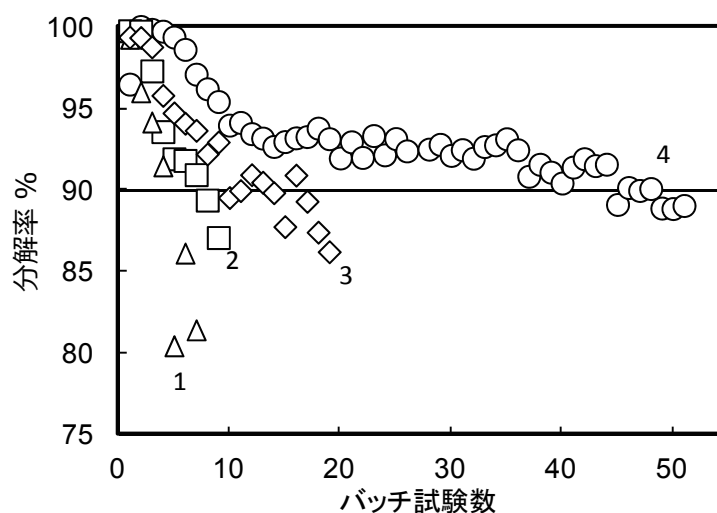


図4.1.2-1 触媒寿命試験におけるバッチ試験数と分解率の関係
触媒使用量 1(Δ):1.9 g, 2($\square$):2.8 g, 3($\diamond$):4.7 g, 4($\circ$):9.4 g
触媒:0.7Pd-0.3Cu/AC
反応溶液:4.7 mol/dm³ NaNO₃水溶液 400 cm³,
還元剤:N₂H₄・H₂O 116 cm³, 滴下速度:7.25 cm³/h, 温度:80°C

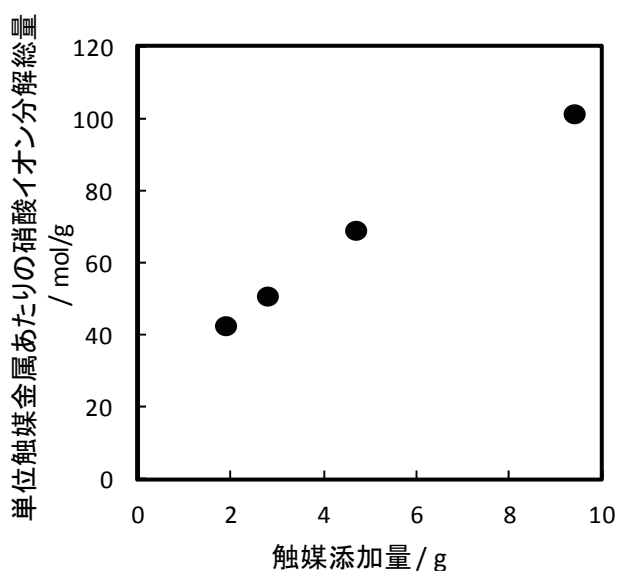


図4.1.2-2 触媒寿命試験における触媒添加量と硝酸イオン分解総量の関係
触媒:0.7Pd-0.3Cu/AC
反応溶液:4.7 mol/dm³ NaNO₃水溶液 400 cm³,
還元剤:N₂H₄・H₂O 116 cm³, 滴下速度:7.25 cm³/h, 温度:80°C

ばすために大量の触媒を添加することによって反応溶液中での触媒の攪拌が効果的に行えなくなり、硝酸イオンの分解が効率的に進まなくなることや、硝酸イオンの反応熱が触媒の一部に偏在して加わることによる劣化の促進なども考えられる。従って、実用に際しては、このような観点からも添加する触媒の最大量を決める必要がある。今後触媒添加量の最適化を図るためには、さらなる寿命試験が必要であるとともに、実用的な触媒添加量を決定するためには、工学規模での試験の実施が不可欠である。

4.1.3 システム検討 - フロー方式脱硝試験

(1) 研究開発の概要

バッチ方式にかわるシステムの開発として、フロー方式の硝酸イオン分解法の開発にも取り組んできた。この方式は、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）。

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 4.1.3-1）。これまでの検討において、 5mol/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。カラム内に触媒を疎に詰め、カラム内の溶液中を触媒が動くことが可能な方法と、カラム内の触媒を密に充填し、触媒の隙間を溶液が流れる方法の二つの方法を比較した。その結果、触媒を疎に充填したカラムを用いた場合の硝酸イオンの分解率は 96%であったのに対し、密に充填したカラムを用いた場合、分解率は 99%以上となった。

そこで本年度は、触媒を密に充填したカラムを用いて、長時間フロー試験を実施し、触媒の寿命を調べるとともに、フロー方式による硝酸イオン分解の試験条件のひとつであるカラムへの溶液の導入速度（流速）が寿命に及ぼす影響を調べた。

(2) 試験内容

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 40mm φ，長さ 100mm，両端フィルタ付き）、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、反応した液の

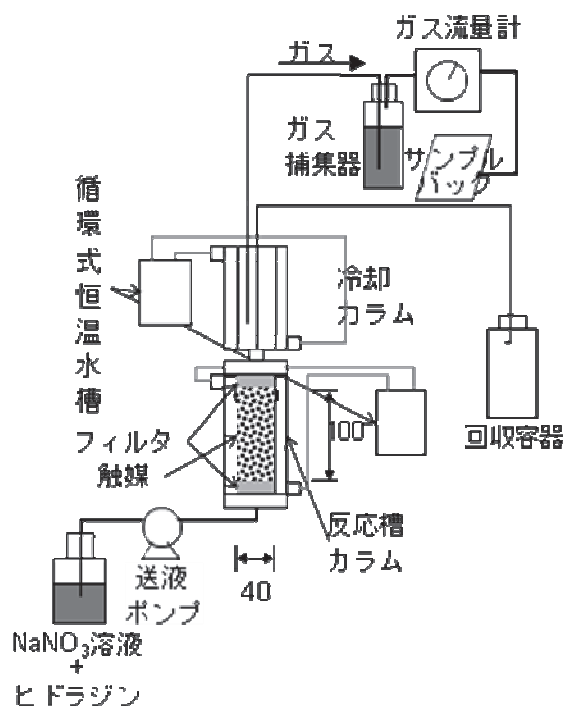


図 4.1.3-1 硝酸イオンの分解のためのフロー方式の化学的還元分解装置

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 4.1.3-1）。

反応槽カラムに 48g の 0.7Pd-0.3Cu/AC 触媒を採り，予め水でしめらせ，これを 353K に保ち，冷却カラムを 278K に保った。硝酸ナトリウム（ 4.7mol/dm^3 ）とヒドラジン・一水和物の混合溶液（容積比 1 : 0.29）を， $2.8\sim 11.4\text{cm}^3/\text{min}$ の流速で反応槽カラムの下部から導入し，カラムから流出する溶液を回収容器に導いた。一定時間ごとに溶出液の一部を採取し，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。

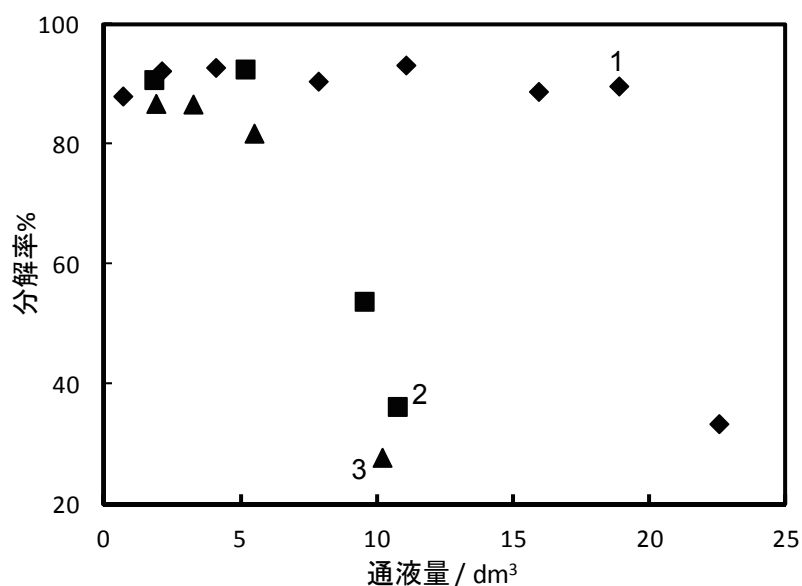


図4.1.3-2 触媒寿命試験における通流量と分解率の関係

流速 1(◆): $2.8\text{ cm}^3/\text{min}$, 2(■): $5.2\text{ cm}^3/\text{min}$, 3(▲): $11.4\text{ cm}^3/\text{min}$

触媒: 0.7Pd-0.3Cu/AC

反応溶液: $4.7\text{ mol/dm}^3\text{ NaNO}_3$ 水溶液 + $20.2\text{ mol/dm}^3\text{ N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$,
vol/vol 1:0.29

温度: 80°C

(3) 結果と考察

触媒を詰め，353K に保った反応槽カラムに，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通液し，硝酸イオンの分解を実施した。カラムへの導入前の溶液中と流出液中の硝酸イオン濃度から脱硝率を算出した。カラムに導入した溶液の量と硝酸イオンの脱硝率の関係を求め，結果を図 4.1.3-2 に示す。カラムへの導入流速が早いほど，少ない通流量で脱硝率が大きく低下した。流速が早い，すなわち単位金属が単位時間に分解する硝酸イオン量が多いと，触媒が受ける反応熱負荷が大きくなり，触媒の劣化が早く進むことが分かった。図 4.1.3-2 の結果から，各試験において触媒が硝酸イオンの分解率を 80% 以上に維持している間に分解した硝酸イオンの総量を求め，単位触媒金属が分解できる硝酸イオンの量を算出した。この値と流

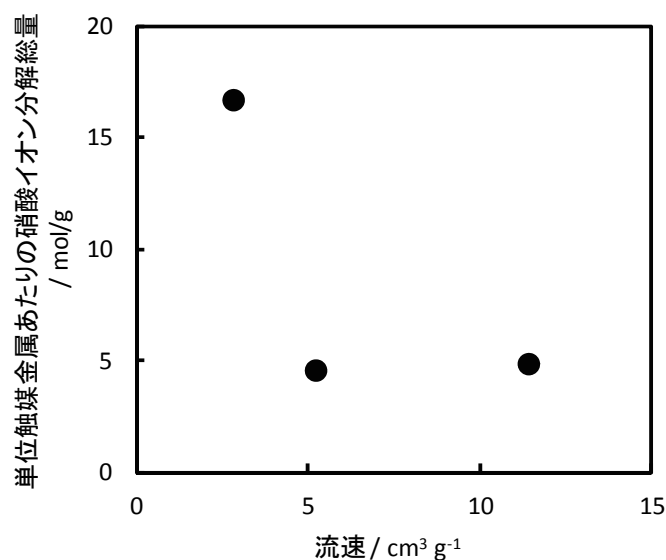


図4.1.3-3 フロー方式の脱硝における触媒寿命試験における流速と硝酸イオン分解総量の関係

触媒: 0.7Pd-0.3Cu/AC

反応溶液: $4.7\text{ mol/dm}^3\text{ NaNO}_3$ 水溶液 + $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合液 (1:0.29)

流速: 0.5, 2.8, $5.2\text{ cm}^3/\text{min}$,

温度: 80°C

速との関係を図 4.1.3-3 に示す。流速が $5\text{cm}^3/\text{min}$ 以上であると単位触媒金属が分解できる硝酸イオンの総量に大きな差はない、すなわち触媒寿命に大きな差が観察されなかった。流速を遅くすると、触媒寿命が顕著に長くなった。東日本大震災の影響で試験が途中で終了となってしまったが、さらに流速 ($0.5\text{cm}^3/\text{min}$) を遅くすると、硝酸イオンの分解総量は 30mol/g を超えることも確認できている。

4.1.2 の要素技術開発において求めたバッチ方式による脱硝における触媒の寿命とフロー方式による脱硝におけるそれを比較した。二つの方式を比較するために、試験条件によって決まる硝酸イオンの分解速度（脱硝率 100%として単位触媒金属 (g) が単位時間 (min) に分解する硝酸イオンの量 (mol)）を求めると、 9.4g の触媒を用いたバッチ方式試験は 0.0024mol/g min 、流速 $2.8\text{cm}^3/\text{min}$ で実施したフロー方式試験は 0.0025mol/g min とほぼ同程度である。しかしこれらの条件で触媒が実際に分解した硝酸イオンの総量は、バッチ方式で約 100mol/g 、フロー方式で約 17mol/g であり、5 倍以上の差が生じている。これは、先に算出したフロー方式における硝酸イオンの分解速度をカラム内の触媒すべてが同等に分解に寄与しているとして算出しているのに対し、実際は、カラム内に触媒が固定されているため、溶液のカラム導入部近傍の触媒のみが分解に寄与しており、実際の分解速度は算出した値よりも大きいことによるためと予想される。

4.1.4 本年度の成果のまとめ

バッチ方式における要素技術開発では、高性能でありまたその性能を長期間にわたって維持できる触媒の開発及び触媒の使用条件の最適化を進めている。本年度は、触媒を連続使用した際に起きる触媒性能の劣化を抑制するため、触媒の使用条件の最適化にかかるデータ取得を進めた。触媒を繰り返し用いた硝酸イオンの分解試験（寿命試験）において、試験に用いる触媒の量を増やすことによって、触媒の寿命を長くできることが分かった。これは、触媒添加量を増やすことで触媒に掛かる硝酸イオン分解反応熱の負荷が低減されることによる。

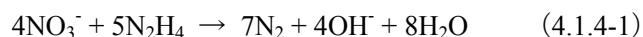
フロー方式の開発では、性能を維持しつつ長期間にわたって触媒を使用するための装置構造の検討や触媒の使用条件の最適化を進めてきた。本年度は、触媒の寿命試験を実施した。カラムへの試料溶液の導入流速が早いほど、触媒が受ける反応熱負荷が大きくなり、触媒が早く劣化することを見出した。硝酸イオンの分解速度がほぼ同じ条件において、バッチ方式における触媒の寿命とフロー方式におけるそれを比較すると、バッチ方式の方が 5 倍以上寿命が長かった。

4.1.5 平成 18 年度から 22 年度までの過去 5 カ年のまとめ

(1) 研究開発の概要

4.1.1 で述べたように、TRU-2 では、アスファルト固化体から硝酸塩を分離し、その分解を図るなどの代替技術の検討の必要性和、低レベル濃縮廃液の処理へのその技術の適用の重要性が謳われている。そこで平成 18 年度より高濃度の硝酸ナトリウム溶液中の硝酸イオンを、触媒と還元剤を用いて化学的に還元分解することによって除去する技術の検討を開始した。

濃度が低い溶液中の硝酸イオンは、貴金属触媒と水素によって分解除去できることが知られている (Vorlop ら, 1989)。しかし濃度の高い溶液中の硝酸イオンの分解に関しては、実用に向けての触媒寿命などに関するデータがまだ十分ではない。高濃度の硝酸イオンの分解には、触媒として担体に担持した Pd と Cu の合金と、還元剤としてヒドラジンが必要である。Pd-Cu 触媒とヒドラジンによる硝酸イオンの分解反応は、4.1.4-1 式で表せる。



この式において生成する窒素化合物は窒素ガスであるが、これ以外にも亜酸化窒素とアンモニアが生成する。

そこで、平成 18 年度から 22 年度まで、二つのテーマを立て、技術検討を進めた。一つ目は、バッチ方式における要素技術開発と称し、硝酸イオンを高効率で分解でき（高性能）、硝酸イオンを窒素に優先的に還元でき（高選択性）、長期間性能を維持できる（高耐久性）の触媒の開発を目指し、触媒の作製条件とこれら性能の関係を調べるとともに、これら性能を発現させるための硝酸イオンの分解反応条件の検討を実施した。これらの検討においては、一定の容積の恒温機能付きの反応容器内に、硝酸ナトリウム水溶液と触媒を採り、その懸濁液を一定温度に保った状態で攪拌しながらヒドラジンを加えるバッチ方式の試験を実施した。二つ目のテーマは、バッチ方式の代替として、フロー方式による硝酸イオンの分解法を開発した。フロー方式は実際の装置において装置規模のコンパクト化が期待できる。フロー方式は、定温に保った触媒が詰まった反応カラムに硝酸ナトリウム水溶液とヒドラジンとの混合液を連続的に通液することによって硝酸イオンを還元分解する方法である。

(2) 要素技術開発

a) 高性能触媒の開発

高性能、高選択性、高耐久性を有する触媒の開発において、担体の種類、Pd-Cu の担持率、Pd/Cu の担持比率、触媒の作製方法等がこれら性能に及ぼす影響を検討した（亀井ほか，2007；亀井ほか，2008；亀井ほか，2009；亀井ほか，2011）。

担体の検討

担体として C, Ga_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 の粉体を用いた Pd-Cu 触媒を作製し、これらを用いて硝酸イオンを還元分解した（亀井ほか，2008）。反応溶液中の硝酸イオンと反応中間体である亜硝酸イオンの濃度の時間変化を調べ、結果を図 4.1.4-1 に示す。 TiO_2 を除き、どの触媒を用いても効率よく短時間でほぼすべての硝酸イオンが分解された。反応開始後 1 時間において、残存する硝酸イオンは 1% 以下であった。 TiO_2 を担体とした触媒においても、7 時間後には 98% の硝酸イオンが分解された。 TiO_2 触媒を除いた触媒を用いた場合、反応開始 15 分後に反応中間体の亜硝酸イオン量が最大値を示し、その値はいずれの系も 40-50% であった。しかし、その後の亜硝酸イオン量の減少速度は、大きく担体の種類に依存した。 Ga_2O_3 触媒が最も分解速度が速く、次いで CeO_2 , C の順であった。C, Ga_2O_3 , CeO_2 では硝酸イオンの分解効率に大きな差を生じないこと、実用では長期間触媒を使用するため、より化学的に安定な担体が望ましいことなどから、担体として炭素が優れていると判断し、さらに、担体の比表面積の向上の観点から活性炭を担体として選択した。

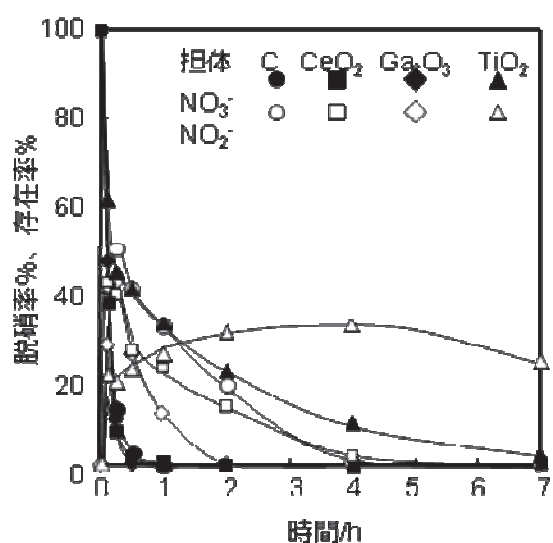


図 4.1.4-1 硝酸イオンの還元分解に及ぼす担体の影響

触媒金属の Pd/Cu 担持比率の検討

Pd の担持率が 5wt%, Cu の担持率が 0.5～2.5wt% の触媒を用いて硝酸イオンを還元した（亀井ほか，2008）。結果を図 4.1.4-2 に示す。硝酸イオンの分解速度は Cu の担持率に大きく依存し，硝酸イオンを高効率で分解するためには Cu を 1.4wt% 以上担持させる必要があることがわかった。反応中間体である亜硝酸イオンの分解速度の比較は，硝酸イオンの分解速度が触媒の組成に大きく依存し，それにあわせて亜硝酸イオンの生成量が変わるために単純に比較できないが，Cu の存在比が大きくなるとともに亜硝酸イオンの還元速度が増大した。この結果は，Cu 触媒が硝酸イオンの還元のみならず亜硝酸イオンの還元速度の向上にも重要であることを示唆する。

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出した。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。

Cu は 1.4wt% 以上担持させる必要があること，及びアンモニアの生成抑制のために Pd : Cu = 8 : 2 から 7 : 3 とすべきことから，Cu の担持率を 2wt% (0.3mmolCu/g-AC)，Pd の担持率を 7.5wt% (0.7mmol/g-AC) とした。今後この触媒を 0.7Pd-0.3Cu/AC と表記する。

触媒の耐久性の検討

0.7Pd-0.3Cu/AC 触媒を用いて 6mol/dm³ 硝酸ナトリウム水溶液中の硝酸イオンを還元し，これを複数回繰り返した（亀井ほか，2009）。結果を図 4.1.4-3 に示す。図には一回の試験後において還元分解された硝酸イオン及び反応中間体である亜硝酸イオンの分解率と還元剤であるヒドラジンの分解率を，試験回数に対してプロットした。硝酸イオンの分解率は試験 2 回目までは 99% 以上となり，その後試験を繰り返すごとに減少し，7 回目では 67% となった。すなわち，触媒を繰り返し使用することによって，触媒の硝酸イオンを還元分解する活性が低下していくこ

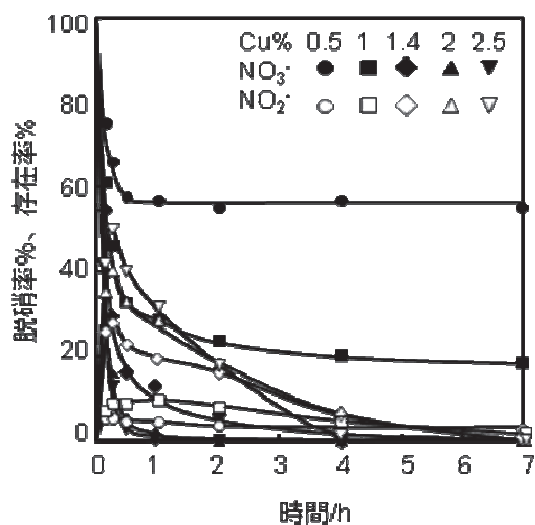


図 4.1.4-2 硝酸イオンの還元分解に及ぼす触媒中の Cu/Pd 比の影響

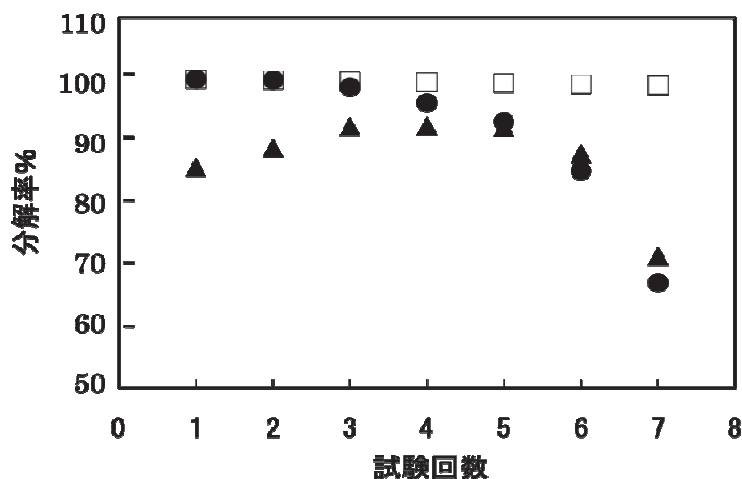


図 4.1.4-3 触媒の繰り返し使用試験における試験回数と溶液中成分の分解率

● : 硝酸イオン分解率, □ : 亜硝酸イオン分解率,
▲ : ヒドラジン分解率

とが確認できた。亜硝酸イオン分解率はいずれの試験回数においても 99%以上を示し、亜硝酸イオンを還元分解する活性は低下しなかった。触媒の繰り返し利用における脱硝率の低下は、触媒の硝酸イオン分解能力の低下が主要因であるといえる。試験 5 回目以降におけるヒドラジン分解率の減少は、触媒の性能の低下によって硝酸イオンが分解されなくなり、その結果ヒドラジンが消費されなかったためと考えられる。

図 4.1.4-3 で明らかになった触媒の性能劣化現象の原因として、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。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

析した（亀井ほか，2011）。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することで凝集を模擬し、試験に使用する金属量は等しくして硝酸イオンの分解性能を調べたところ、硝酸イオンの分解率はすべて 99%以上であり、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、触媒を還元雰囲気中で強熱（333 – 1,000K）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 4.1.4-4 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。

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、触媒の結晶化における金属移動を抑制する方法が考えられる。ここでは、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。0.7Pd-0.3Cu/AC を用い、500cm³ の 6mol/dm³ 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。触媒金属濃度を 1 g/dm³ とした場合、触媒寿命が 4 バッチであるのに対し、2g/dm³ では 19 バッチを示し、単位触媒金属あたり寿命が 2.4 倍程度延びた。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。

これらの結果を受け、4.1.2 で述べたように、本年度、硝酸イオンの分解性能と選択性から組成を最適化した 0.7Pd-0.3Cu/AC を用い、より実用に近い条件で硝酸イオンの分解における寿命試験を実施し、触媒の添加量を増すことで、触媒の寿命を長くすることに成功した。これまでの基礎試験の結果をもとに、これを実際の低レベル濃縮廃液中の硝酸イオンの分解に適用することを想定した場合、触媒コストの目標をクリアできるめどを得ることができた。硝酸イオンの化学的分解技術をより現実的な技術へと進めていくためには、今後工学試験を実施し、データを取得していく必要がある。

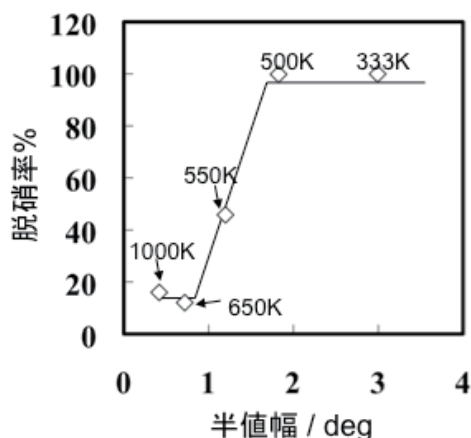


図 4.1.4-4 X 線回折における触媒中の Pd のピークの半値幅と脱硝率の関係

(2) システム検討 - フロー方式脱硝試験

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。フロー方式の検討においては、バッチ方式と同等の硝酸イオン分解能力、及び触媒寿命を有することが要求される。本技術開発では、①カラム内に触媒を疎に詰め、カラム内を満たした溶液内で触媒が移動、混ざり合うことが可能な方法（疎充填法）と②カラム内に密に触媒を詰め、カラム内の触媒の隙間に溶液を流通させる方法（密充填法）を検討した。

疎充填法

直径 22mm、長さ 1,000mm のカラムを用い、試料液として 5mol/dm^3 硝酸ナトリウム 200cm^3 とヒドラジン－水和物 65cm^3 の混合液を調製し、触媒として 1.9%の Pd と 0.6%の Cu を担持した活性炭触媒を 10.63g（カラム底部から約 7cm まで充填）用い、反応槽カラム温度を 353K とした（亀井ほか，2009）。この時点では触媒の開発が進んでおらず、ここでは市販の触媒（鈴木ほか，2006）を使用した。カラム内の液位をカラム底部から 50cm の高さに保ちつつ、流速を $2\text{cm}^3/\text{min}$ としてカラムに試料液を導入した。2 時間試料液を流通した場合、カラムからの流出液中の硝酸根（硝酸イオン+亜硝酸イオン）の割合は初期硝酸イオン濃度の 8%，すなわち脱硝率は 92%であった。フロー方式によっても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した。

フロー方式による硝酸イオンの分解効率に及ぼす触媒量、温度、速度などの影響を調べた。触媒量を 5.3～21g 範囲で変化させると、触媒量の増加とともに硝酸イオンの分解率が增大すること、カラムへの試料溶液の導入速度を $0.5\sim 3\text{cm}^3/\text{min}$ の範囲で変化させると、速度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（333K、353K）及びカラム底部から液位（15、30、50、80cm）の硝酸イオンの分解率への影響はほとんどないことなどを明らかにした。試験パラメータの検討結果から、触媒量 21g、流速 $0.5\text{cm}^3/\text{min}$ 、液面高さ 15cm、温度 353K の条件を選択すると、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。同一の条件においてバッチ方式で硝酸イオンを分解した場合、脱硝率は 99%以上となる。これは、このフロー方式の装置では、反応カラム内で触媒が比較的自由に移動することができる構造となっているため、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攪拌されている。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－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。

密充填法

カラム内に位置を可変できるフィルタを設置し、これを用いてカラム内に触媒を密に充填した。 5mol/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、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（亀井ほか，2011）。疎充填法と比べ、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。

これらの結果を受け、4.1.3 で述べたように、平成 22 年度は密充填法における触媒の寿命試験を実施し、カラムへの溶液の導入速度が寿命に及ぼす影響を調べた。溶液の導入速度を遅くする

ことによって触媒寿命を長くできることが分かった。しかし、フロー方式における触媒の寿命はバッチ方式におけるそれよりも数分の1程度と短く、フロー方式を実用した場合、触媒費用が増大することが懸念される。今後はフロー方式とバッチ方式における触媒寿命の差の原因を調べ、フロー装置の改良や、硝酸イオン分解条件の最適化などによって、触媒寿命を改善する検討を行う必要がある。

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).
- 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：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, 市毛悟, 栗本宣考, 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：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, JAEA-Research 2011-002 (2011).
- 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 (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, 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).
- 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).
- Vorlop, K.-D., Tacke, T. : Erste Schritte auf dem Weg zur edelmetall-katalysierten Nitrat- und Nitrit-Entfernung aus Trinkwasser, *Chem.-Ing.-Tech.*, 61, pp836-837 (1989).

5. おわりに

JAEA は平成 18 年度より、国の地層処分基盤研究開発に関する全体計画に基づき、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、筆者らは 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」、これに引き続く第 2 期中期計画に記された「TRU 廃棄物地層処分については、多様な条件に対応できるよう評価基盤技術の拡充や高度化及び適用性確認を行う」と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 22 年度のこれらの研究開発の成果を取りまとめるとともに、平成 18 年度以降過去 5 ヶ年の個別課題ごとの成果についても要点を記したものである。本書が 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。

鹿島建設株式会社、株式会社クインテッサジャパン、株式会社太平洋コンサルタント、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	立方メートル	m ³
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	数メートル	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
電界の強さ	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
比誘電率 ^(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	ジーメンズ	S	A/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束密度	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
光照射度	ルーメン	lm		K
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq	cd sr ^(c)	m ² cd 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及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。
(c)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
(d)ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
(e)セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
(f)放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
(g)単位シーベルト (PV,2002,70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘着力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² =s ⁻²
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
熱伝導率	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
体積エネルギー	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
電界の強さ	ジュール毎平方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電荷密度	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
表面電位	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	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 ⁻¹ 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	1 h =60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	′	1′=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	″	1″=(1/60)′=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1ha=1hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1L=1l=1dm ³ =10 ³ cm 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)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻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)×10 ¹¹ m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 ⁵ Pa
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
バイン	b	1 b=100fm ² =(10 ⁻¹² cm ²)2=10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的な関係は、 対数量の定義に依存。
ベベル	B	
デジベル	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
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 ⁻⁴ cd m ⁻²
フォトリ	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx
ガリ	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 ⁷ /4π)A m ⁻¹

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

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R = 2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ =1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1フェルミ≐1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリー	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 μ =1μm=10 ⁻⁶ m

