

核燃料サイクル公募型研究に関する
平成11年度研究概要報告

2000年7月

核燃料サイクル開発機構

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松449

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184

Japan

©核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

核燃料サイクル公募型研究に関する平成11年度研究概要報告

報 告 者 テーマ一覧参照
編 集 技術展開部 技術協力課

要 旨

機構は、大学及び研究機関（以下「大学等」という。）との研究協力の推進を図るため、平成11年度から核燃料サイクル公募型研究推進制度を発足させた。

同制度は、機構が取り組む核燃料サイクル分野の研究開発において、大学等の研究者から、広く先見的、独創的でかつ原則として機構の施設及び設備を利用する基礎・基盤的研究テーマを公募する。応募者には研究に主体的に取り組んで頂き、機構の研究者と外部の研究者との交流、情報交換、成果の公表等により、機構の研究環境の活性化を図り、もって基礎・基盤的研究開発を効率的に推進することを目的とする。

大学等の研究者から提案して頂いた研究テーマは、外部の専門家を中心とする選考委員会で選考している。

本報告書は、平成11年度に実施した高速増殖炉関係、核燃料サイクル関係及び環境技術関係の核燃料サイクル公募型研究に関する11件の研究テーマの実施結果についてその概要をまとめたものである。

一 目 次

I 核燃料サイクル公募型研究に関する平成11年度研究テーマ一覧-----	i
II 核燃料サイクル公募型研究に関する平成11年度研究概要報告	
1. 高速増殖炉関係	
(1) 電磁超音波による非接触型流体速度・温度計測の高度化-----	1
(2) 高速増殖炉の照射環境計測のための温度履歴記憶素子の開発研究-----	7
2. 核燃料サイクル関係	
(1) 酸素プラズマによる塩廃棄物の直接ガラス固化-----	21
(2) 超臨界流体を利用する金属酸化物の溶解抽出法の研究-----	28
(3) 計算化学の援用による高度分離材料の創製-----	35
一高レベル放射性廃棄物の高度処理を目指して一	
(4) 乾式再処理工程溶媒中での放射性核種の化学状態分析に関わる研究-----	46
(5) TRU廃棄物からのアクチナイト分離回収法の開発-----	54
3. 環境技術関係	
(1) 固体-水相互作用の下での金属含水酸化物の沈殿・結晶化の速度機構-----	63
(2) 地下空洞変位計測用デジタル写真測量技術の開発-----	71
(3) 沿岸部帶水層内の古海水の地球化学的分析とその挙動に関する調査研究-----	75
(4) 亀裂性岩盤の不飽和領域における水の流動とそれに伴う微生物バイオフィルムの形成及び物質の移動に関する研究-----	89

平成11年度核燃料サイクル公募型研究テーマ一覧

No.	研究テーマ	提案者 所属機関・氏名	機構側 研究担当者	研究 協力形態
【 高速増殖炉関係 】				
1	電磁超音波による非接触型流体速度・温度計測の高度化	大阪大学 大学院工学研究科 電子情報工学科 工学専攻 教授 西川 雅弘	敦賀本部 国際技術センター プラント制御工学Gr 玉山 清志 【協力者】 大洗・安工部 炉工Gr	共同研究 平成11年度より
2	高速増殖炉の照射環境計測のための温度履歴記憶素子の開発研究	東北大学 大学院工学研究科 教授 阿部 勝憲	大洗工学センター 照射センター 照射管理課 染谷 博之	共同研究 平成11年度より
【 核燃料サイクル関係 】				
3	酸素プラズマによる塩廃棄物の直接ガラス固化	東京工業大学 理工学研究科 教授 鈴木 正昭	東海事業所 環境センター 環境保全部 技術開発Gr 小林 洋昭	共同研究 平成11年度より
4	超臨界流体を利用する金属酸化物の溶解抽出法の研究	名古屋大学 大学院工学研究科 原子核工学専攻 助教授 榎田洋一	東海事業所 環境センター 先進部 先進再処理Gr 宮原 幸子	共同研究 平成11年度より
5	計算化学の援用による高度分離材料の創製 —高レベル放射性廃棄物の高度処理を目指して—	九州大学 工学研究科 助教授 後藤雅宏	東海事業所 環境センター 先進部 先進再処理Gr 小田 好博	共同研究 平成11年度より
6	乾式再処理工程溶媒中での放射性核種の化学状態分析に関する研究	京都大学 原子炉実験所 助教授 山名 元	東海事業所 環境センター 先進部 乾式プロセスGr 北谷 文人	共同研究 平成11年度より
7	T R U 廃棄物からのアクチナイド分離回収法の開発	東北大学 金属材料研究所 教授 塩川 佳伸	東海事業所 環境センター 先進部 先進再処理Gr 佐野 雄一	共同研究 平成11年度より
【 環境技術関係 】				
8	固体-水相互作用の下での金属含水酸化物の沈殿・結晶化の速度機構	東北大学 大学院工学研究科 量子工学科 助教授 栄山 修	東海事業所 環境センター 処分研究部 処分バリアGr 油井 三和	共同研究 平成11年度より
9	地下空洞変位計測用デジタル写真測量技術の開発	京都大学 大学院工学研究科 土木システム工学専攻 教授 大西 有三	東濃地科学センター 地層科学研究Gr 松井 裕哉	共同研究 平成11年度より
10	沿岸部帶水層内の古海水の地球化学的分析とその挙動に関する調査研究	九州大学 大学院工学研究科 醸造システム科学センター 教授 神野 健二	東海事業所 環境センター 処分研究部 システム解析Gr 畠中 耕一郎 【協力者】東濃・地層科学研究所Gr	共同研究 平成11年度より
11	亀裂性岩盤の不飽和領域における水の流動とそれに伴う微生物バイオフィルムの形成及び物質の移動に関する研究	広島大学 生物生産学部 助教授 長沼 賢	東濃地科学センター 地層科学研究Gr 松井 裕哉	共同研究 平成11年度より

Ⅱ 核燃料サイクル公募型研究に関する平成11年度研究概要報告

1. 高速増殖炉関係

核燃料サイクル公募型研究に関する平成11年度研究概要報告書

研究テーマ	電磁超音波による非接触型流体速度・温度計測の高度化		
研究者所属、氏名			
大学側	大阪大学 大学院工学研究科 教授 西川 雅弘, 助手 磯部 優郎, 助手 大塚 裕介		
機構側	敦賀本部 国際技術センター プラント制御工学 Gr 玉山 清志, 森下 善嗣 大洗工学センター 安工部 炉工 Gr 荒 邦章		
研究実施場所	大阪大学 大学院工学研究科 機構 敦賀本部 国際技術センター		
通算研究期間 (予定)	平成11年10月 ~ 平成14年3月	当該年度 研究期間	平成12年2月 ~ 平成12年3月
研究協力形態	<input checked="" type="checkbox"/> 共同研究 <input type="checkbox"/> 委託研究 <input type="checkbox"/> その他()		
<p>【研究目的】</p> <p>配管外から流体の速度や温度を測定は多くの産業から要請されている。このような状況の中で、電磁超音波の発生/検出による計測システムを非接触型で開発する。超音波による計測法は数多くあるが中間媒体が必須であり、長期の測定環境や高温等等の厳しい環境下では安定計測できないという欠点があった。非接触型の優位性は中間媒体を必要としないドライな環境の中で計測できる点にあり、従来型の超音波計測の問題点を解消できる可能性を有している。</p>			
<p>【研究内容(概要)】</p> <p>非接触型の電磁超音波を使い、流体システムの重要なパラメータである温度や流速を管外から安全に計測できるシステムを確立していく。そのために、以下の内容について研究を進めていく。</p> <ul style="list-style-type: none"> (1) 非接触型電磁超音波の送信器、受信器を設計開発する。 縦波を発生する送信器は流体が流れる管径に対応したタイプで構成する(直下型、斜入射型)。受信器は、測定精度の向上のため、マイクロセンサーをアレイにする。 (2) 非接触型電磁超音波送受信器の動作実証と基本特性を調べる。 超音波の検出原理を明らかにし、センサーのギャップや送受信器の形状を改良する。 (3) 試験ループで、マイクロセンサーアレイを使った温度測定や流速測定を行う。 受信波の周波数に対する測定感度や分解能を調べる。 測定結果から温度や流速の測定精度の関係を明らかにし計測システムの最適化を行う。 			
<p>【使用主要施設】</p> <p>機構・流動試験装置・川崎重工 使用温度 600°CMax、圧力 8kgf/cm²、流量 1200 liter/min</p> <p>大阪大学・位置決めシステムポジショナー XY平面(水平面)の位置分解能 100mm、PCによる外部制御が可能</p>			

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 11 年度は、非接触型の電磁超音波送信・受信素子の開発を行った。そして、これらの素子を圧電素子と組み合わせて送受信を行い、製作した素子が縦波の送受信素子として使用できることを確認した。

【研究成果（当該年度）】

送信器は電磁的に縦波を発生させるため磁石とコイルで構成されている(図 1)。送信器の外寸は $8 \times 10 \times 30 \text{mm}^3$ である。コイルは磁石間に挟んだ非磁性材料の縁に沿って巻き付けるが、コイルに厚みがあると試験片との間にリフトオフが生じてしまい送信出力の低下につながってしまう。リフトオフを低減するために断面形状が長方形の線材で、耐熱性にも優れたポリアミド被覆線($35\mu\text{m} \times 1\text{mm}$)を使用した。磁力線は N 極から試験片中を通り S 極に入る。電流は磁力線に対して垂直に流しそれによって試験片中に渦電流が生じる。この渦電流と磁力線によって力が試験片に対して垂直に生じ、縦波が発生・伝播することになる。

非接触型の受信器であるマイクロプローブは、透磁率が高いフェライトコアとコイルから構成されており、極めて簡単な構造となっている(図 2)。縦波を受信するセンサー部分の外寸は $10.5 \times 9 \times 0.4 \text{mm}^3$ となっておりジンバルバネに取り付けられている。ジンバルバネは枠に対して 2 点で支持されていることから、試験片に配置する際多少の傾いていても微調できる機能を持ち合わせている。これによってセンサー部分が試験片に密着できるようになっている。センサー部分には最大で 5 個のヘッドを $200\mu\text{m}$ の間隔で配置することができる。試作したマイクロプローブはヘッドが 1 個のみとなっている。ヘッドにはコイルが巻いてありその巻数は 15 ターンである。ヘッドは 1 力所にギャップがある形をしており、理論的な空間分解能はギャップの長さによって決まる。

鍛造鋼を試験片として縦波発生用送信器と圧電素子を向き合うように配置し、縦波発生の確認、及び縦波の伝播特性について調べた。受信波形を図 3 に示す。 $0 \sim 4\mu\text{s}$ に現れている波形は送信波に起因するものである。どの波形とも $20\mu\text{s}$ 以降にノイズとは明らかに異なる波形が検出されており、試作した送信器で発生した縦波を圧電素子で受信したものと考えられる。また、直接伝播した第 1 波目以降、1.5 往復した第 2 波目、第 3 波目も受信できており、 500mm 程度の送受信間距離でも縦波が伝播していることが確認できた。送受信間距離と縦波到達時間は比例関係にあり、そこから縦波の音速を求める $V_s = 5800\text{m/s}$ となった。一般的に、金属中の音波の速度は 6000m/s 程度と言われており、その値と得られた音速はほぼ等しい値となっている。以上の結果から、今回試作を行った送信器は縦波を発生させる非接触型素子として使用できることを確認した。

超音波を受信する際、測定分解能を高めるためには送信周波数を高くすればよい。その一方、周波数を高くすると送信波の出力が減少するため最適な条件を選ぶ必要がある。そこで、試作した送信器の送信出力と周波数の関係を 0.5MHz から 2MHz まで

変化させて調べた。その結果を図 4 に示す。第 1 波目の到達時間はどの周波数に対しても同じであった。それに対して受信波形は、周波数が低いときは送信波と同じの波形が受信できているが、送信周波数 2MHz の場合では、何らかの信号は受信しているが送信周波数を確認することはできなかった。現状では 1.5MHz までが受信可能である。

試験片に铸造鋼を使用し圧電素子を送信器にマイクロプローブを受信器として向き合うように配置した(図 5)。マイクロプローブは原理的にはヘッドに外部から磁場を励磁しなければ受信できない構成であり、磁束がマイクロプローブと鎖交するように磁石を配置した。図 6 は、マイクロプローブの横に磁石を配置したときとしなかったときの受信波形を示している。5ms 迄の受信波形は送信波によるものであり、外部磁場がある場合は 13ms から受信波が検出できている。第 1 波目の到達時間は音速を 5800m/s とすると妥当な値である。この結果から、試作したマイクロプローブは伝播してきた縦波を非接触で検出する素子として使用できることが確認できた。外部磁場がない場合は、第 1 波目が到達する時間になんでもノイズしか受信できていないが、20ms から 30ms にかけて若干ながら縦波を受信した。使用した試験片が铸造鋼であり、また初めに外部磁場がある場合の実験を行ったことから、試験片に残留磁場が残り縦波を受信したものと考えられる。縦波の受信強度は外部磁場の有無によって大きく違うことから外部励磁が必要なのは明らかであり、外部磁場を強くすると受信強度をさらに大きくすると予想される。

これまでの実験結果から、縦波用 EMAT とマイクロプローブは非接触型の超音波送受信素子として利用できることがわかった。次に縦波用送信器とマイクロプローブを使って縦波の送受信を試みた。しかしながら、縦波を受信することができなかつた。縦波用超音波素子は圧電素子に比べると送信出力が低いためマイクロプローブでは検出できていないと考えられる。今後は、送信用の出力を大きくするため電流増幅器の増強と送信器の多段化等により縦波の発生・受信が行われるよう改良を加えていく。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成 12 年度は、非接触型電磁超音波送信器・受信器の基本動作特性を調べ、センサーギャップや送受信器の形状を改良していく。また細い管径に対応した斜入射素子の製作を実施する予定である。

平成 13 年度は、試験ループで超音波の送受信を行い、マイクロセンサーでの受信波形や受信するまでの到達時間を測定する。その結果より流体の温度や流速についての測定精度を明らかにするとともに、測定精度が高くなるよう計測システムの最適化を実施する予定である。

【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

記載事項なし

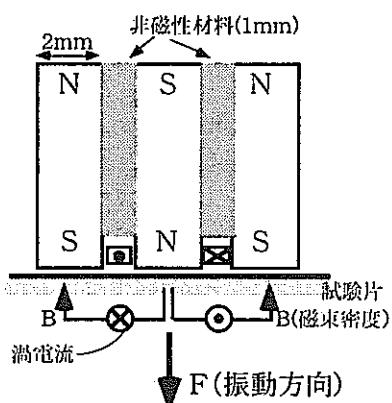


図1 縦波用送信器

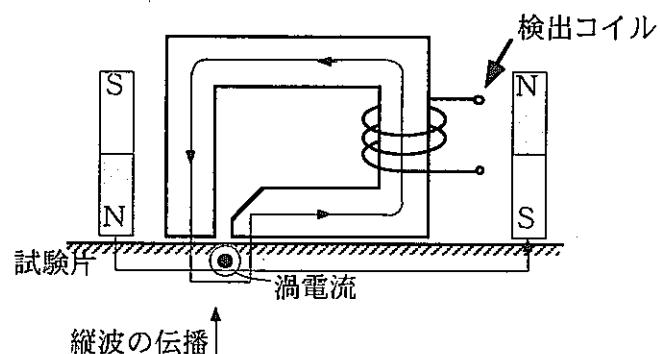


図2 マイクロプローブ（受信器）

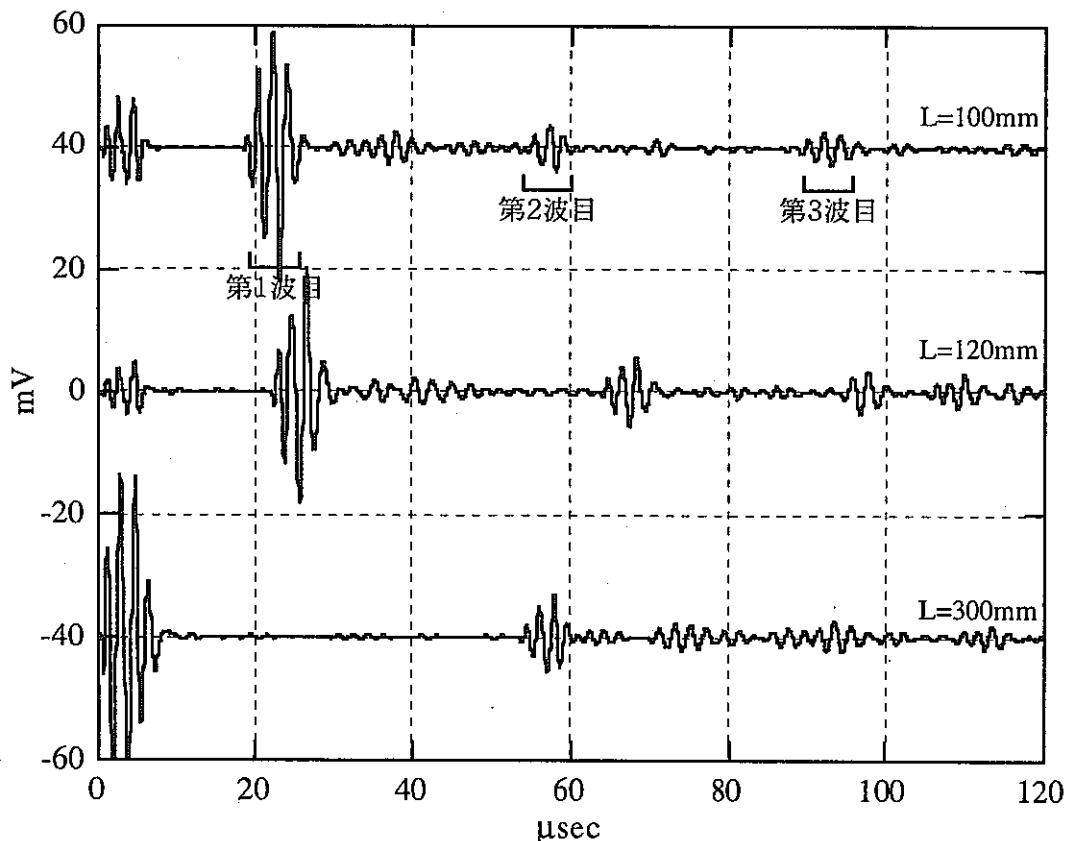


図3 試験片に鍛造鋼を使用したときの受信波形。送信周波数を0.5MHzである。

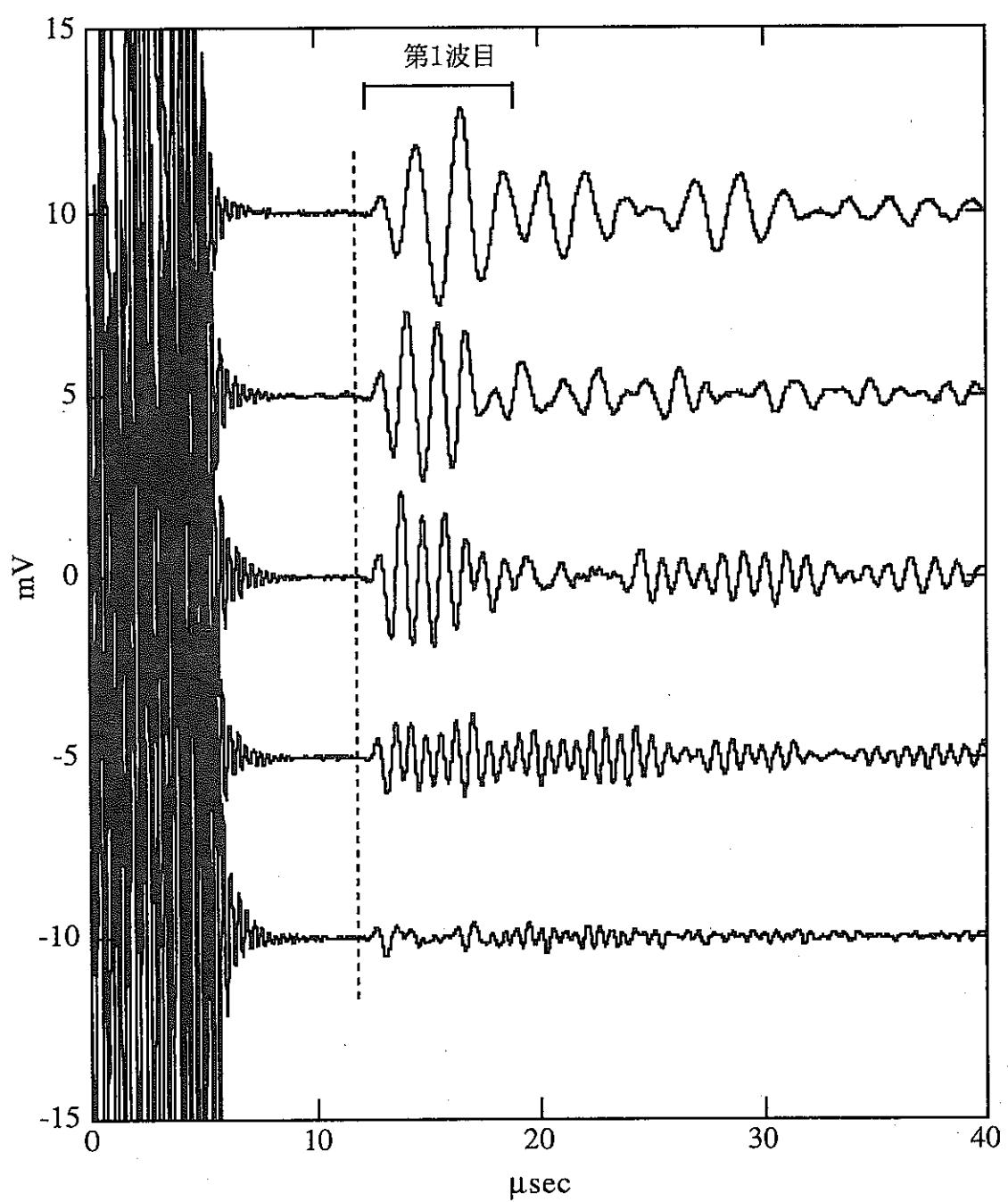


図4 送信周波数を0.5MHzから2MHzへ変化させたときの受信波形。周波数が高くなると受信強度が弱くなっていく。第1波目の到達時間は変化しない。

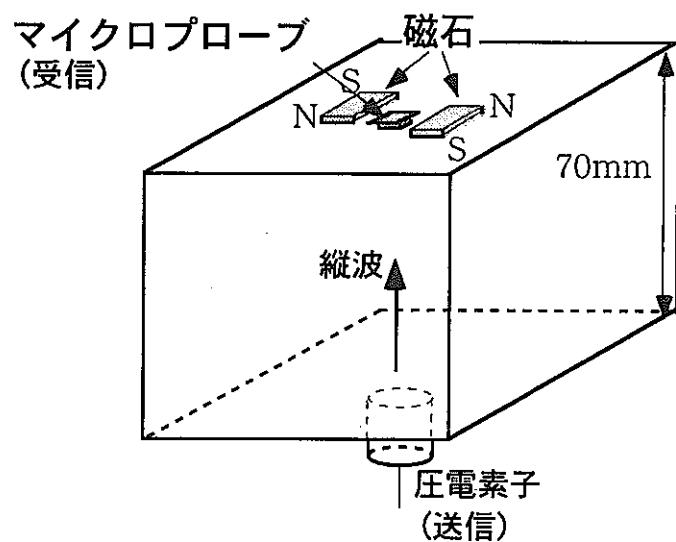


図5 圧電素子(送信)とマイクロプローブ(受信)の位置関係

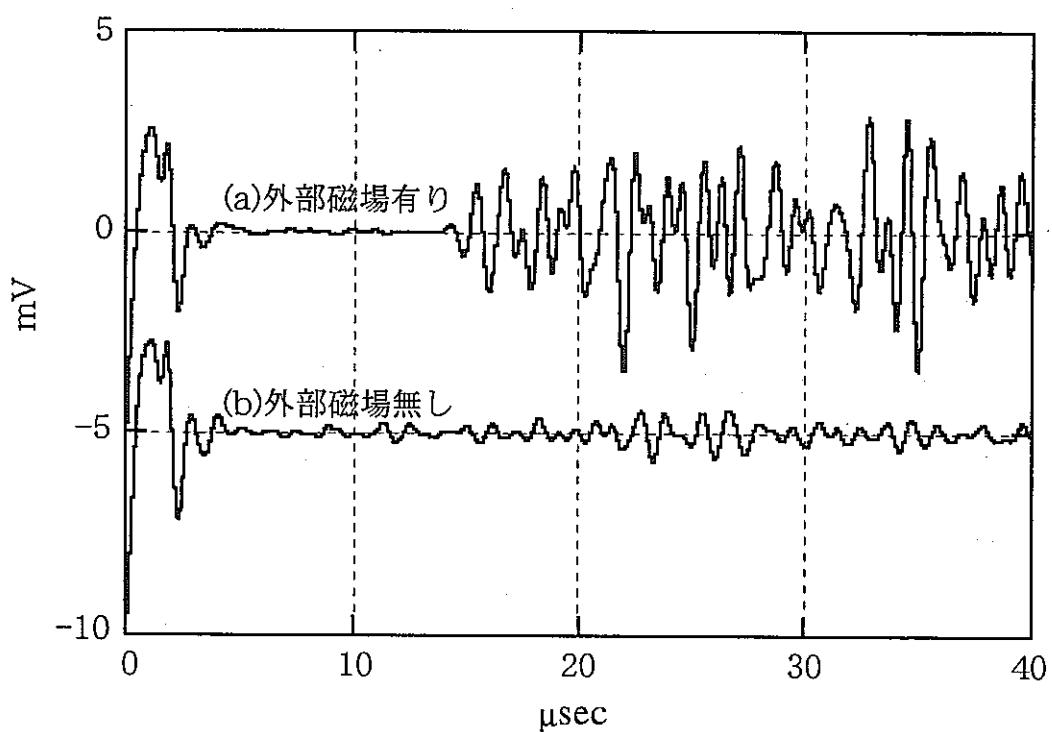


図6 送信器に圧電素子、受信器にマイクロプローブを用いたときの受信波形。外部磁場の有無によって受信波形は大きく異なる。

核燃料サイクル公募型研究に関する平成 11 年度研究概要報告書

研究テーマ	高速増殖炉の照射環境計測のための温度履歴記憶素子の開発研究		
研究者所属、氏名			
大学側	東北大学 工学研究科 教授 阿部 勝憲, 助教授 長谷川 晃, 助手 佐藤 学		
機構側	大洗工学センター 照射施設運転管理センター 照射管理課 飛田 公一, 染谷 博之		
研究実施場所	東北大学 工学研究科 阿部研究室および 高速中性子実験室 (ダイナミトロン加速器)		
通算研究期間 (予定)	平成 11 年 10 月 ~ 平成 14 年 3 月	当該年度 研究期間	平成 12 年 1 月 ~ 平成 12 年 3 月
研究協力形態	<input checked="" type="checkbox"/> 共同研究 <input type="checkbox"/> 委託研究 <input type="checkbox"/> その他 ()		
<p>【研究目的】</p> <p>炉内構造材料の健全性をモニタしプラントの長寿命化を推進することは高速増殖炉の開発や核燃料サイクルの実現のためにも重要である。中性子照射下でのミクロ組織は原子空孔や格子間原子の生成消滅により発達するといえるが材料中に生じるこれら照射欠陥の挙動は照射温度に依存している。したがって照射中の温度変動によって一定温度条件の場合と異なったミクロ組織の発達が予想される。最近の材料照射研究における温度変動の影響に関する研究の成果より、平均温度条件だけではなく温度履歴がミクロ組織発達を決める重要な因子のひとつとなっていることが明らかになりつつある。材料の健全性はミクロ組織と相関があるので材料挙動を予測あるいは把握するためには温度変動による材料応答についての定量的な研究が必要であり高速増殖炉の開発を進める上でも重要である。燃材料の照射中の温度履歴を知るために同時計測照射を行う必要があり試験片キャップセル内の温度や試験片の温度分布などすべての部材についての温度履歴の情報を得ることは従来不可能であった。本研究では照射後に素子の寸法変化を解析することにより該当部材の温度履歴に関する情報を得ようとする温度履歴記憶素子を開発しようとするものである。原子炉内の照射環境下で使用可能な温度履歴記憶素子の開発を行うために本研究では以下の3点についての基礎的研究を行うことを目的とする。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. イオンビームを用いた新しい表面微細加工技術による素子製作 2. 負荷応力、ベース素材、注入ガス種、2次元アスペクト比、注入深さを考慮した素子の形状変化の定量化 3. 温度履歴推算方法の開発と高度化 			

【研究内容（概要）】

原子炉内極限環境下での温度履歴計測を行うための温度履歴記憶素子の開発を行う。従来 β SiC の寸法変化の温度依存性を用いる平均温度モニタが原子炉照射キャプセルの温度計測に用いられているが本研究では寸法変化の応力依存性をもうひとつの因子として用いるモニタを開発する。温度履歴に関する情報を得るための素子の作製にはイオンビームを用いる新しい微細加工技術を行い、温度履歴推算方法の高度化と組み合わせ、複数の圧力負荷条件を单一の素子で実現できるよう最適化された素子の開発研究を行う。

【使用主要施設】

東北大学 工学研究科 高速中性子実験室
ダイナミトロン加速器および材料照射チャンバー

基本性能 : 加速電圧 : 0.75~4.5MV
加速粒子 : 水素、ヘリウム

照射チャンバー : 真空内照射
照射温度 室温~800°C

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 11 年度は、加速器によりヘリウムイオンを炭化珪素 (SiC) の試料に照射し、その表面に微細なマスクパターンに対応した隆起パターンを作製し、その形状評価を実施した。この隆起パターンの大きさを 100 ミクロン四方から 10 ミクロン四方の大きさまで正確にマスクパターンを使って転写することが可能であることを示した。さらにパターンの隆起量に及ぼすヘリウムイオンのエネルギーと照射量依存性を求めた。

【研究成果（当該年度）】

1. 実験方法

1.1 試料

表面を加工するベースの材料として、本研究においてはバルク材の中性子照射特性のデータの豊富な SiC を選んだ。SiC としては化学気相堆積法 (Chemical Vapor Deposition : CVD) により作製された、三井造船株式会社製の多結晶 β -SiC を用いた。購入時の厚さは $500 \mu\text{m}$ であり、表面は鏡面状に研磨されたものである。試料中の β -SiC 結晶粒は、ダイアモンド構造を有し、試料表面に垂直な方向に(111)面が強く配向している。結晶粒の形状は柱状であり、短径が約 $2 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ 、長さが $500 \mu\text{m}$ である。試料中の不純物はいずれも ppb レベルであり、極めて高純度な材料である。

この試料を、スラリードリルにより直径 3mm の円盤状に切り出し、照射用試料とした。試料表面はダイアモンドペーストを用いて機械的に研磨した。研磨後の面粗さを走査型プローブ顕微鏡 (SPM) により測定したところ約 3~5nm であった。

素子機能付与のための表面形状加工にはビームマスクを用いた。マスクとして、 $25 \mu\text{m}$ 格子の銅製メッシュ (厚さ $10 \mu\text{m}$)、 $50 \mu\text{m}$ 格子の銅製メッシュ (厚さ $10 \mu\text{m}$)、 $100 \mu\text{m}$ 格子の銅製メッシュ (厚さ $10 \mu\text{m}$) および $40 \mu\text{m}$ 格子のオーステナイトステンレス鋼製メッシュ (厚さ $20 \mu\text{m}$) を用いた。図 1-1 に本研究でマスクとして用いたマイクロメッシュの光学顕微鏡写真を示す。

1.2 ダイナミトロン加速器を用いた He^+ イオン照射実験

表面形状加工のための照射には、東北大学・工学部・ダイナミトロン加速器の He^+ イオンビームを用いた。照射には 45 度材料照射用ポートを用いた。照射温度をなるべく低く保つため、本照射実験では水冷式照射ステージを用いた。イオンビームにより試料内に蓄積された熱は、比較的高い熱伝導率を有する銅でできた試料接着面からステージ裏側へと伝わり、水冷却により除去される仕組みとなっており、室温照射を実現している。さらに、インジウムとのぬれ性の良い金を試料裏面にコーティングし、インジウム半田を用いて試料ステージへ固定することにより、試料の冷却効率をより高めた。

図 1-2 に本実験における照射系の模式図を示す。イオンビーム電流の測定はチャンバー全体をファラデーカップとすることにより行った。チャンバーの真空排気はロータリーポンプとターボ分子ポンプを用いて行い、照射は約 2×10^{-6} ~ 8×10^{-6} Torr. の真空中において行った。

照射には均一なビームを得るためにスポットコリメータを用い、ビーム径を 10mm~15mm にしてから、チャンバーの上流側にある 2mm のビームをコリメータに通し、直径 2mm の円形に成形して試料に照射した。

本研究では、低加速エネルギーのイオンビームを得るために、 $2.3 \mu\text{m}$ 厚さの銅箔をエネルギーデグレーダ箔 (Energy degrader foil) を用いた。また、照射領域を微細

化するためのマイクロメッシュも試料表面に固定した。図 1-3 に示すように、マイクロメッシュとエネルギー・デグレーダ箔は、それらを試料表面に載せ、その上からワッシャおよびビスで機械的にステージに固定した。

イオン種としては、希ガスイオンである He⁺イオンを用いた。イオンの加速エネルギーは、1.5MeV、2.0MeV および 3.1MeV を用い、銅箔通過後の He イオンの照射エネルギーは、それぞれ 140keV、570keV、1.9MeV であった。各加速エネルギーの He⁺イオン照射による SiC 中での He イオン濃度と弾きだし損傷量の深さ方向分布を TRIM コードを用いて計算した。図 1-4 に、フルエンスが 1×10^{21} ions/m² の場合の計算結果を示す。弾き出ししきいエネルギーを 45eV として計算した。この計算では照射材のモデルとして第 1 層に $2.3 \mu\text{m}$ 厚さの銅箔、第 2 層に SiC を設定して計算した。SiC 中の He イオンの飛程 / 飛程幅 の組合せは照射エネルギーの小さい方から順に $0.54 \mu\text{m} / 0.18 \mu\text{m}$ 、 $1.4 \mu\text{m} / 0.16 \mu\text{m}$ および $4.3 \mu\text{m} / 0.18 \mu\text{m}$ であった。飛程近傍における He 濃度と弾きだし損傷量の比は約 1.7×10^4 appm/dpa であった。

すべての照射においてビームフラックスは $1.2 \sim 6.6 \times 10^{18}$ ions/m²/s の範囲で行った。照射中のエネルギー・ディグレーダーの銅箔の温度測定を赤外線放射温度計により行ったところ、およそ 30~130°C であった。これより試料の温度は銅箔よりも低いと考えられることから、試料の照射温度は室温~130°C の範囲であったと考えられる。

2. 実験結果

2.1 He⁺イオン照射後の SiC の表面形状変化

図 2-1 および図 2-2 は、1.9MeV He⁺イオンをそれぞれフルエンスが 2.3×10^{21} ions/m² および 2.3×10^{22} ions/m² まで照射した試料表面の光学顕微鏡観察結果である。試料表面にマスク模様を反映した $40 \mu\text{m}$ 径の隆起が規則的に配列しており、マスクパターンがほぼ正確に転写されていることがわかる。フルエンスが増加するほど端部での隆起の促進が著しくなり、フルエンスが 2.3×10^{22} ions/m² の試料（以後、高フルエンス材と呼ぶ）では隆起の形状が端部で高く中央部で低い凹状になっていることが光学顕微鏡観察により明確に確認できる。

図 2-3 は隆起領域近傍のレーザー顕微鏡（11 年度購入物品）観察結果である。レーザー顕微鏡により、表面隆起高さを定量的に評価した。それによるとフルエンスが 2.3×10^{22} ions/m² の試料（以後、中フルエンス材と呼ぶ）および高フルエンス材での隆起量はそれぞれ $0.4 \mu\text{m}$ および $1.0 \sim 1.6 \mu\text{m}$ である。高フルエンス材において端部での隆起の促進が明確に観察され、中フルエンス材においても若干の促進が観察された。

中フルエンス材におけるピーク He 濃度およびピーク弾きだし損傷量は、TRIM コード計算によるとそれぞれ約 4×10^4 appm および約 3dpa であり、高フルエンス材では約 30×10^4 appm と約 30dpa である。本実験における照射温度は約 30~130°C であり、この照射温度では約 $0.1 \sim 1 \text{dpa}$ の損傷量で非晶質化が生じることがこれまで報告されていることから、中フルエンス材と高フルエンス材では非晶質化が生じていることが予想される。SiC は非晶質化により 15~30% のスエリングが生じることが知られていることから、本実験における表面隆起には非晶質化によるスエリングが寄与していると考えられる。1.9MeV の He の飛程は TRIM コード計算によると $4.3 \mu\text{m}$ であり、表面から飛程近傍までの弾きだし損傷の導入領域全域で非晶質化による 20% のスエリングが生じたと仮定すると、隆起量は $0.9 \mu\text{m}$ となる。この値は、高フルエンス材での隆起量よりも小さいことから、本研究で見られた表面隆起には非晶質化以外の因子も寄与していると考えられる。

He は材料中に固溶せず、材料に照射されると微細バブルを形成することによりスエリングを促進したり、高濃度照射された場合は微細バブルが横方向に結合し平面状の

バブル（レンズ型バブル）を形成し、そのガス圧により表面を隆起、剥離させる。高フルエンス材ではピーク He 濃度が 30×10^4 appm と非常に高いことから、このような He バブルの隆起への寄与が生じていることが考えられる。

図 2-4 は 570keV He⁺イオンをフルエンス 1.8×10^{22} ions/m² まで照射した試料表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察結果である。SiC 中の 570keV He⁺イオンの飛程は $1.4 \mu\text{m}$ である。この試料では(a)に示すような平滑な面の隆起が生じた領域と、(b)に示すような平滑な面の隆起の上にドーム状の隆起が生じた領域が観察された。平滑な面の隆起では照射エネルギーが 1.9MeV の試料と同様に端部での隆起が促進されていることが観察された。TRIM コード計算結果をもとに高フルエンス材でのピーク He 濃度を概算すると約 30×10^4 appm となることから、図 2-4 (b)で観察される不規則な形状の隆起は He バブルの横方向の結合およびガス圧の負荷により生じた隆起、すなわちブリスターであると考えられる。He⁺イオンの飛程が浅くなると、ブリスターリングの前駆段階で形成されるレンズ型バブル周辺の応力分布は高くなり、ブリスター形成の臨界フルエンスは減少することから、570keV He⁺イオン照射の場合には、1.9MeV He⁺イオン照射の場合とは異なり、注入深さが浅かったために不規則な形状の隆起が観察されたと考えられる。また、570keV He⁺イオン照射の場合に表面形状変化挙動の異なる領域が観察された理由としては、照射中における試料内の温度分布が不均一であったこと、および高純度の材料中での不純物はその周辺にひずみ場を形成しキャビティの核形成場所となることが考えられることから、不純物が不均一に分布していたためであることが考えられる。

図 2-5 は隆起領域近傍のレーザー顕微鏡観察結果である。平滑な面の隆起の高さは約 $0.8 \mu\text{m}$ であり、端部において隆起が促進されていることがこの試料においても観察される。不規則な形状の隆起は、高さ約 $1 \mu\text{m}$ 程度の平滑な隆起の上に、高さ $2.3 \mu\text{m}$ のブリスターリングによると考えられるドーム状の隆起が生じている形となっている。このことから、ブリスターリングによる表面変形が生じることにより、照射欠陥の形成や微細バブルの形成によるスエリングに比べて高い隆起が生じることがわかる。

ステップハイト法での実験で従来報告してきた表面隆起量は数 10nm から 100 nm 程度であるのに対して、本実験で生じた表面隆起量はそれらに比べて 1~2 衍大きい。表面の隆起は表面から飛程近傍の照射欠陥の導入領域のスエリングにより生じると考えられるので、本実験において比較的高い照射エネルギーを用いたことにより飛程が従来の実験におけるものよりも大きくなり、表面隆起に寄与する深さが大きかったこと、および He⁺イオンを照射イオンとして用いたので He バブルの形成により隆起が促進されたことが、その理由として考えられる。

また、本実験での照射条件において、レーザー顕微鏡により十分認識可能な表面隆起が生ずることが確認された。

2.2 He⁺イオン照射による SiC 表面の隆起量の各照射パラメータ依存性

図 2-6 は、He⁺イオン照射によって生じた隆起の高さのフルエンス依存性を示している。フルエンスとともに隆起高さが増加し、本実験条件では最大 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度の隆起が生じることがわかった。これより、フルエンスを制御することにより、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ までの隆起高さを制御して加工することが可能であると考えられる。また、隆起高さのフルエンス依存性の傾きはフルエンスのとともに増加しており、低フルエンスの場合と高フルエンスの場合で表面隆起の機構が異なっていることを示唆していると考えられる。

図 2-7 は隆起高さの照射エネルギー依存性を示している。照射エネルギーの增加により隆起高さは若干増加している傾向が見られるが、顕著な照射エネルギー依存性は

観察されない。一般に照射エネルギーが増加すると飛程幅と損傷ピークの幅は増加する。本実験における表面隆起に非晶質化が寄与していると考えると、損傷ピークの幅が増加すると非晶質層の厚さが増加することにより表面隆起量は増加すると考えられる。しかしながら、本実験においては 140keV から 1.9MeV までの広い範囲の照射エネルギー依存性を検討しているにも関わらず、隆起高さの照射エネルギー依存性が明確には観察されなかった。この理由として、本実験ではエネルギーデグレーダを用いて照射イオンのエネルギーを減衰させて低エネルギービームを得たため、飛程幅の照射エネルギー依存性が小さかったためであると考えられる。実際、TRIM コード計算結果によると、銅箔で減衰させて得た 1.9MeV, 570keV と 140keV の He⁺イオンの SiC 中での飛程幅はそれぞれ、0.36 μm, 0.32 μm および 0.32 μm でありほぼ同じ値である。

2.3 素子パターン転写のための表面形状制御の精度

マスク模様の転写の巨視的な精度を評価することを目的として、マスクのメッシュ寸法 (x) と隆起の幅 (y) の対応度を調べた。図 2-8 はフルエンスが 1.5×10^{21} から 2.3×10^{22} ions/m²、照射エネルギーが 140keV から 1.9MeV の場合におけるマスクのメッシュ寸法 (x) と隆起領域の幅 (y) の対応を示している。マスクのメッシュ寸法 (x) と隆起領域の幅 (y) は図 2-9 に示すように光学顕微鏡像から求めた。10 μm から 100 μm のメッシュ寸法で精度良く、マスク模様が転写されていることがわかる。

マスクパターンの転写の精度が悪化した試料に装着していたマスクの SEM 写真を図 2-10 に示す。高フルエンス材に装着した銅メッシュは中央部で湾曲しており、試料とマスクとの密着性が悪化したことが精度の悪化の原因であることが推察される。メッシュの断面を拡大して観察すると、1~5 μm 程度の寸法の空洞がメッシュ内に形成されていることが観察され、高濃度の He イオン照射によるスエーリングによりメッシュが湾曲したと考えられる。これより、マスクの耐照射損傷特性は加工の精度を支配する重要な因子であると考えられ、マスクの材質として耐スエーリング特性に優れた材料を用いることや、もっと厚く、剛性のある単孔メッシュを押さえに使うなど、密着性を高めることが転写パターンの精度の向上には重要であると考えられる。

3. 表面隆起部の微細構造とミクロ組織

図 3-1 は 1.9MeV He⁺イオンをフルエンスが 2.3×10^{20} , 2.3×10^{21} および 2.3×10^{22} ions/m² まで照射した SiC の断面光学顕微鏡観察結果である。すべての試料で照射領域に光学特性の変化が観察された。低フルエンス材 (2.3×10^{20} ions/m²) では領域 A (深さ約 4.3 μm の領域) に明るいコントラストの領域が観察される。TRIM コード計算によると 1.9MeV He の SiC 中での飛程は 4.3 μm であり、明るいコントラストの領域は弾きだし損傷ピークにおいて格子欠陥が蓄積されることにより可視光の反射率が増加したため生じたと考えられる。低フルエンス材でのピーク損傷量は約 0.1dpa であることから、SiC における光学特性変化は約 0.1dpa 程度の損傷量から生じると考えられる。

中フルエンス材 (2.3×10^{21} ions/m²) では照射領域全体に明るいコントラストが観察される。領域 C (深さ約 2~4 μm の領域) では表面近傍よりもコントラストが明るくなっている。TRIM コード計算によると、この照射量では損傷ピークでの損傷量は約 2dpa、He⁺イオンの通過領域では約 0.2dpa であり、損傷ピーク近傍では非晶質化が生じていると考えられることから、コントラストの明るい領域 C は非晶質化層を示していると考えられる。

高フルエンス材 (2.3×10^{22} ions/m²) では約 2 μm の照射面の隆起が明確に観察される。隆起領域の端部では弾性変形限界を超えていると考えられる大きな変形が生じている。飛程領域であると考えられる深さ約 4.3 μm 近傍の領域 E に暗いコントラス

トが観察される。領域 E の幅と照射面の隆起量が一致していることから、主に領域 E のスエリングにより表面隆起が生じていると考えられる。飛程領域には約 30×10^4 appm の He が注入されていることから、飛程近傍には高濃度の He バブルが形成され、スエリングを起こしていることが考えられる。非晶質化や点欠陥の形成によるスエリングは 20% 程度であり、照射面を $2 \mu\text{m}$ 隆起させる程大きなスエリングは生じないことから、領域 E におけるスエリングは主に He バブルの形成により生じていると考えられる。領域 D では領域 C と同じ明るさのコントラストを持った領域が観察される。この領域では約 1dpa の弾きだし損傷が生じており、領域 C と同様に非晶質化が生じていると考えられる。領域 F はマスクの陰になっており He⁺イオンは照射されていないと考えられるにもかかわらず、非晶質層を示すと考えられる明るいコントラストが観察される。ビームの横方向のストラグリングは $0.37 \mu\text{m}$ であり、これより広く広がっている。シリコンなどの共有結合性結晶にピッカース圧子を打ち込むと、高い応力場の形成される圧痕の先端近傍に非晶質層が形成されることが報告されている。領域 F の非晶質層は表面変形に伴う高い応力場により生じたと考えられる。

平成 11 年度の研究により、He イオン照射によって形状パラメータを変えた様々な大きさの照射領域を SiC 表面に作ることが可能であることがわかった。また、これらの形状変化がレーザー顕微鏡を用いて容易に定量化することも可能であることが確かめられた。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成 12 年度は、これらの表面隆起領域の形状の定量化を行うとともに、その後の温度変化履歴に対してどのような挙動を示すのかを明らかにするための加熱実験とその場観察を実施する。

平成 13 年度は、温度履歴推算のための形状変化データベースの作成と、それに及ぼす照射効果に関する検討を実施する。

【レポート、学会誌、国際会議への発表論文等】

平成 11 年度はない。

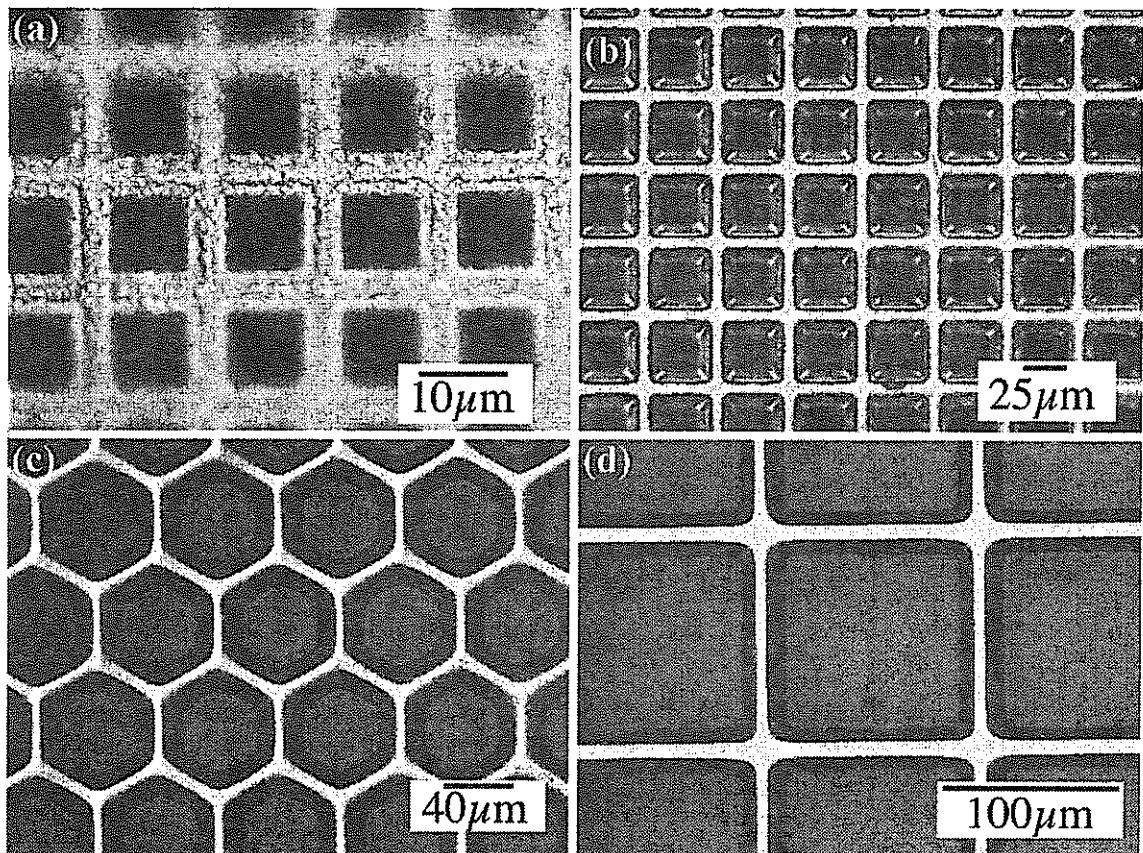


図 1-1 本実験で用いたマスクの光学顕微鏡写真、(a) 10μm 格子メッシュ(銅製)、(b) 25μm 格子メッシュ(銅製)、(c) 40μm 格子メッシュ(オーステナイトステンレス鋼製)、(d) 100μm 格子メッシュ(銅製)

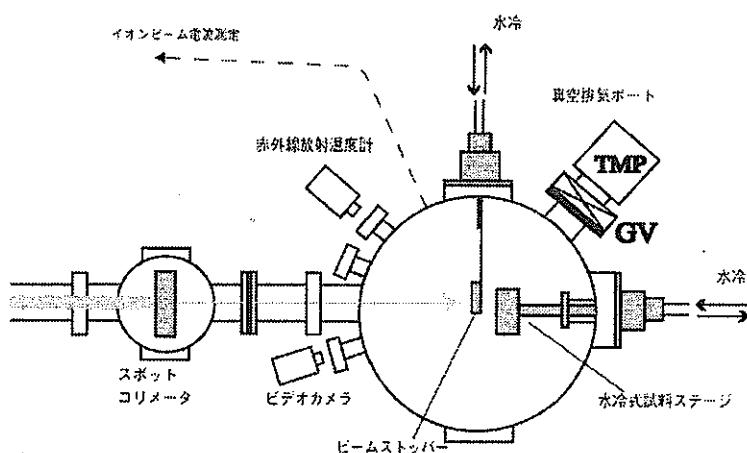


図 1-2 45 度ポート材料照射チャンバーにおける照射系の模式図

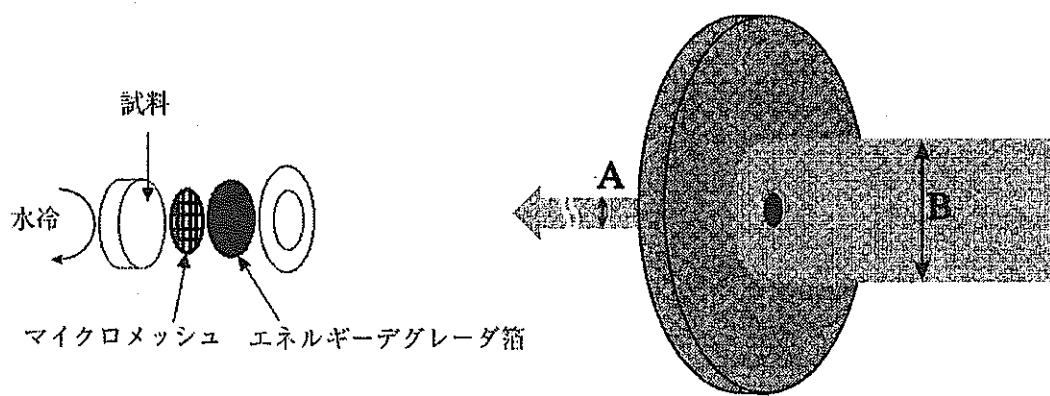


図 1-3 He イオン照射体系の模式図

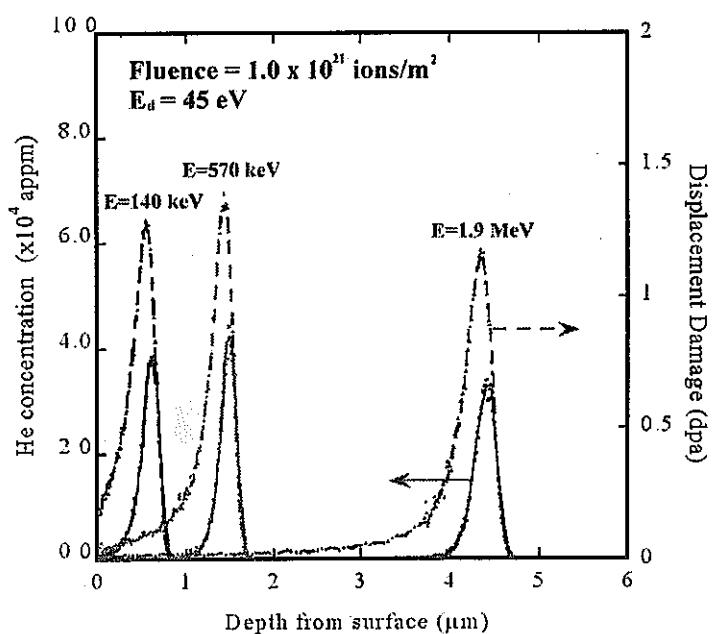


図 1-4 TRIM コード計算により求めた照射量が 1.0×10^{21} ions/m² の場合の SiC 中における He イオン濃度とはじき出し損傷量の深さ方向分布

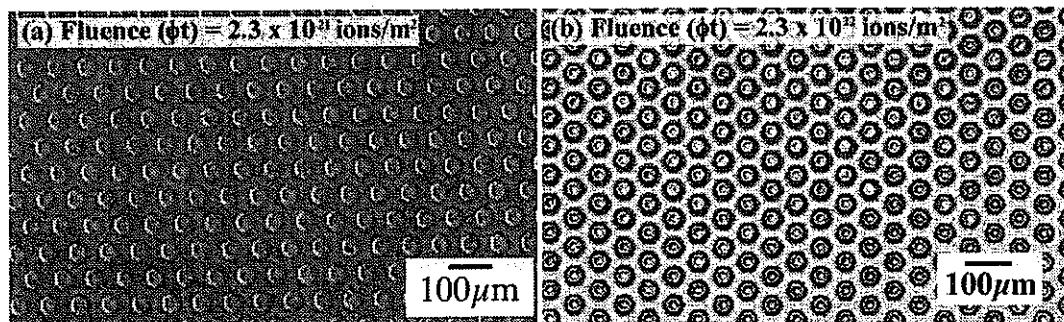


図 2-1 各フルエンスにおける He イオン照射後の SiC 表面の光学顕微鏡写真 (イオンビームの加速エネルギー: 1.9 MeV, 飛程: 4.3 μm)

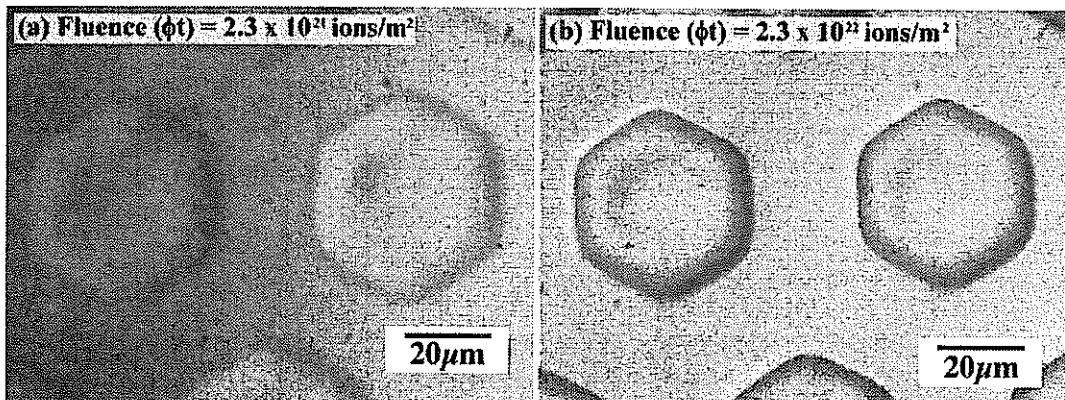


図 2-2 各フルエンスにおける He イオン照射後の SiC 表面の高倍率の光学顕微鏡写真 (イオンビームの加速エネルギー: 1.9 MeV, 飛程: 4.3 μm)

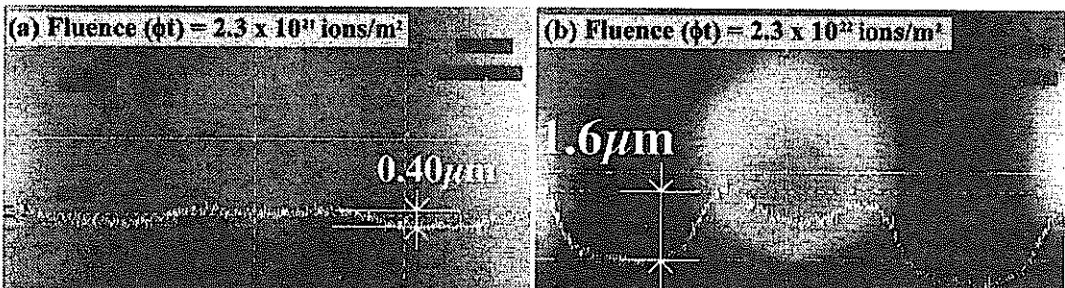


図 2-3 各フルエンスにおける He イオン照射後の SiC 表面隆起領域近傍のレーザー顕微鏡写真 (イオンビームの加速エネルギー: 570 keV, 飛程: 4.3 μm)

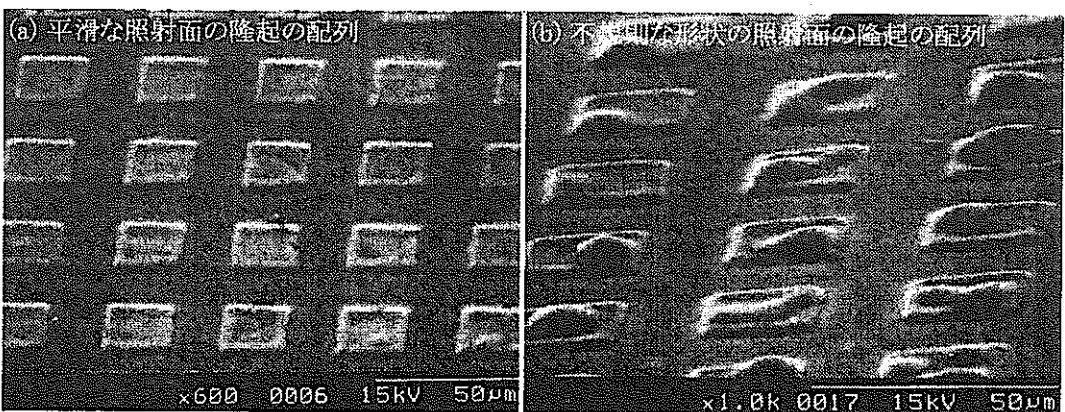


図 2-4 He イオン照射後の SiC 表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真
(フルエンス: 1.0×10^{21} ions/m², イオンビームの加速エネルギー: 570 keV, 飛程: 1.4 μm)

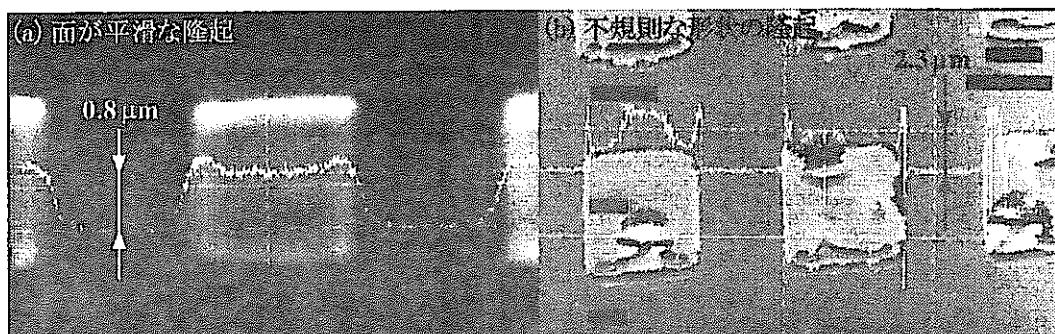


図 2-5 He イオン照射後の SiC 表面隆起領域近傍のレーザー顕微鏡写真
(フルエンス: 2.0×10^{22} ions/m², イオンビームの加速エネルギー: 570 keV, 飛程: 1.4 μm)

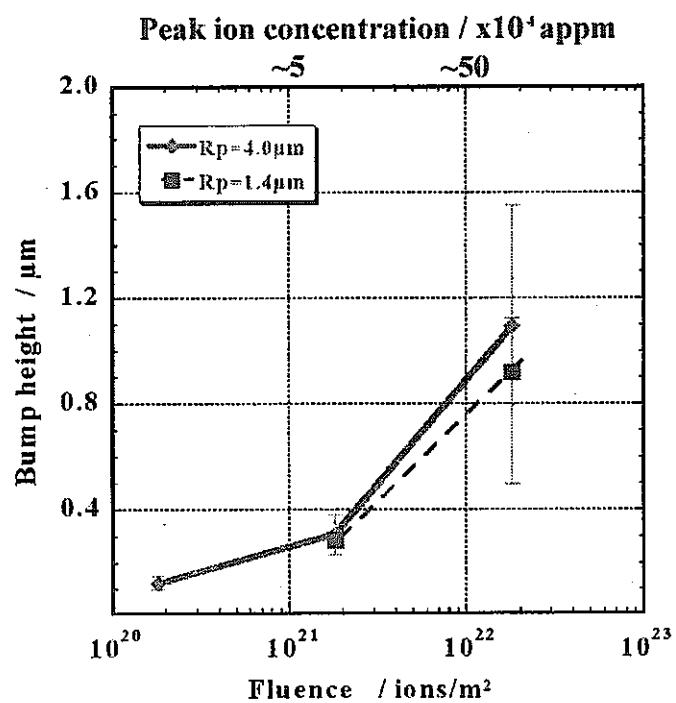


図 2-6 He イオン照射による隆起高さのフルエンス依存性

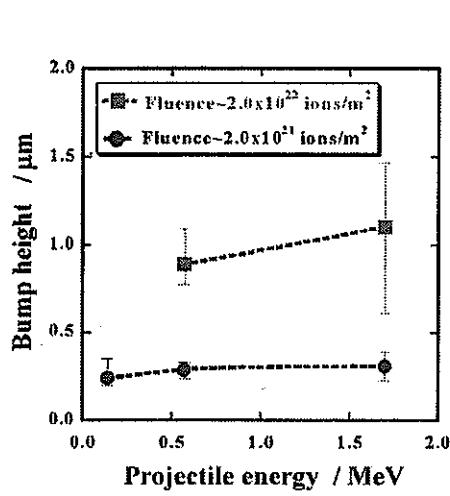


図 2-7 He イオン照射による隆起高さの照射エネルギー依存性

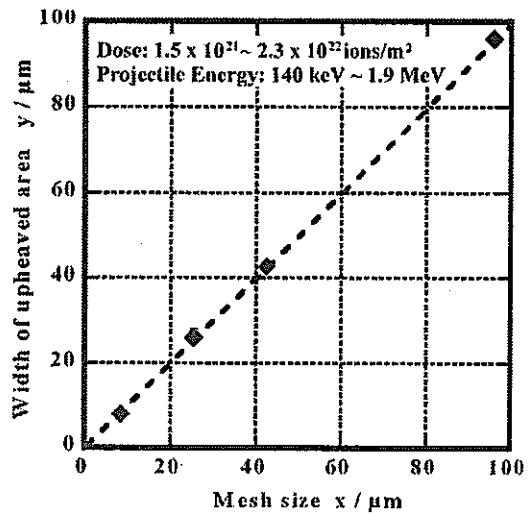


図 2-8 SiC への He イオン照射の場合におけるメッシュ寸法と隆起領域の幅の対応

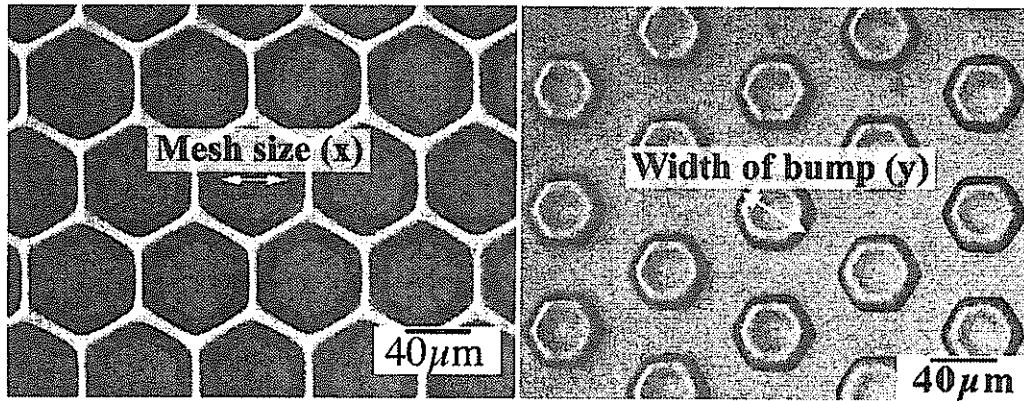


図 2-9 メッシュ寸法 (x) と隆起領域の幅 (y) の定義

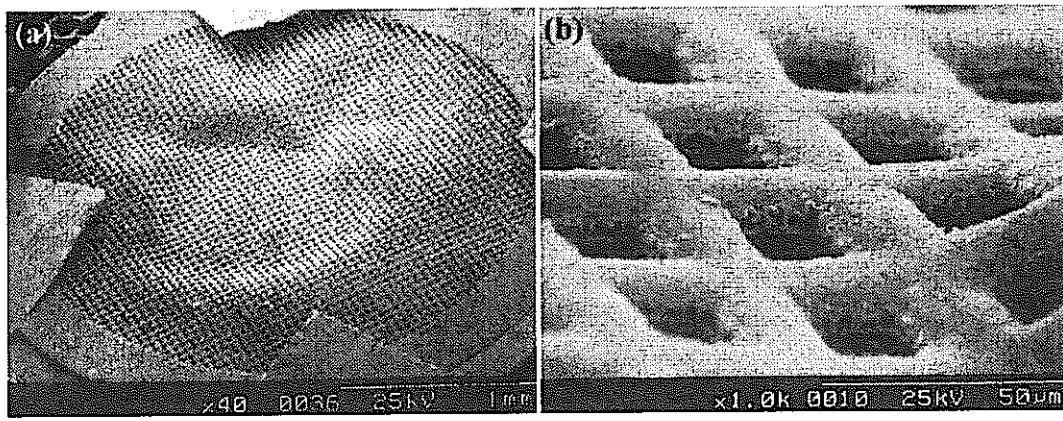


図 2-10 1.5×10^{22} ions/m²まで He イオンを照射した 25 μm 格子の銅製メッシュの SEM 写真

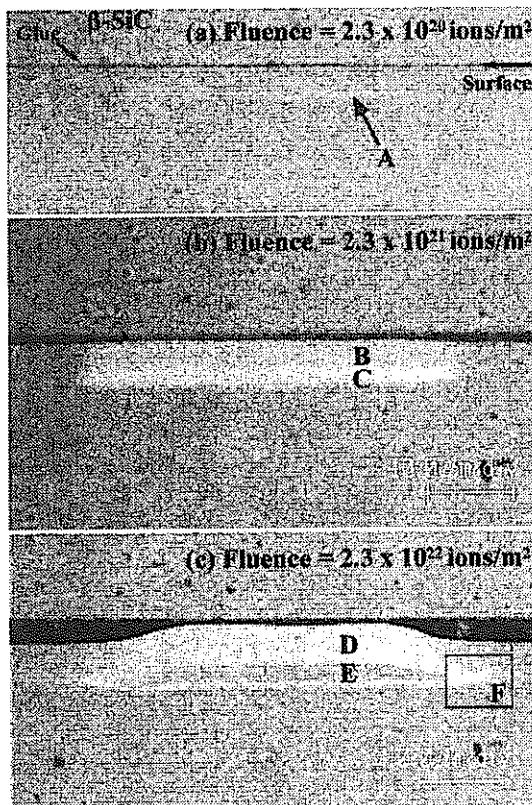


図 3-1 He イオン照射後の SiC 断面の光学顕微鏡観察結果（イオンビームの加速エネルギー: 1.9 MeV, 飛程: 4.3 μm）

II 核燃料サイクル公募型研究に関する平成11年度研究概要報告

2. 核燃料サイクル関係

核燃料サイクル公募型研究に関する平成11年度研究概要報告書

研究テーマ	酸素プラズマによる塩廃棄物の直接ガラス固化		
研究者所属、氏名			
大学側	東京工業大学 大学院理工学研究科、*原子炉工学研究所 教授 鈴木正昭、助教授 関口秀俊、*助教授 赤塚洋、助手 後藤孝宣		
機構側	東海事業所 環境保全・研究開発センター 環境保全部 技術開発 Group 小林洋昭		
研究実施場所	東京工業大学		
通算研究期間 (予定)	平成11年10月～ 平成14年3月	当該年度 研究期間	平成12年2月～ 平成12年3月
研究協力形態	<input checked="" type="checkbox"/> 共同研究 <input type="checkbox"/> 委託研究 <input type="checkbox"/> その他()		
<p>【研究目的】</p> <p>乾式再処理法は、将来の再処理技術として注目されており、基礎的な研究評価が進められている。関連して発生する高レベル廃棄物は、核分裂生成物の混合塩化物であり、適切な処理技術の検討を行う必要がある。我々は塩廃棄物とガラス材を酸素プラズマを用いて直接溶融・固化する方法を提案し基礎実験を行ってきた。本研究では、我々の基礎的研究成果をもとに、本方法を実用化するにあたっての問題点を抽出し、解決するために、実験室規模の小型溶融炉を作製し、ガラス固化体の特性を調べるとともに、スケールアップに必要なデータベースの作製を行うことを目的とする。</p>			
<p>【研究内容（概要）】</p> <p>上述の課題に対し、コールド実験によって、プラズマによる酸化実験、固化体製造実験、全体プロセスの概念検討を実施し、直接ガラス固化技術としての適用性評価を行う。具体的には以下の課題について検討する。</p> <ul style="list-style-type: none"> ①実験室規模の小型溶融炉を製作する。 ②小型溶融炉による固化体試作を行い、固化体性能を明らかにする。 ③プラズマ特性が処理能力に及ぼす影響などの運転特性を明らかにする。 ④スケールアップに必要なデータベースを作製する。 ⑤フィージビリティを調べるとともに、実用化にあたっての問題点、研究課題を得る。 			
<p>【使用主要施設】</p>			

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成11年度に開始した本共同研究において、初年度は以下の課題について検討した。

(1).ガラス溶融炉の設計・制作

100g程度のガラス固化体が作成できるガラス溶融炉を設計・制作した。
現在、酸素雰囲気での炉特性を試験中である。

(2).プラズマ発生装置の設計・制作

上述の溶融炉に適したプラズマ発生装置を設計・制作した。現在はノズル形状を変えて試験を継続中である。

(3).マイクロ波プラズマプロセスの利点の確認

従来用いてきた小型溶融実験装置を用いて基礎的な実験を行った。また、熱力学平衡計算を実施した。これらの基礎的成果を基に全体プロセスの概念について検討を行っている。

【研究成果（当該年度）】

平成11年度に開始した本共同研究において、初年度は以下の課題について検討し、以下の成果を得た。

(1). ガラス溶融炉の設計・制作

共同研究以前に行われた少量のガラス固化基礎実験で得られた結果の、再現性、精度向上、スケールアップにおける課題の摘出を目的として、100g程度のガラス固化体が作成できるガラス溶融炉を設計・制作した。基本的には、炭化珪素発熱体で加熱する坩堝炉であり、この上部にプラズマ発生装置が取り付けられる構造となっている。これにより、プラズマによるガラス体の加熱は極力減らすことができ、加熱は主に発熱体により成される。実験により操作温度とプラズマ中のラジカル密度を独立に制御できることが確認され、今までの実験装置の欠点を克服することができた。詳細を以下に述べる。

小型溶融炉（図1）は、発熱体に炭化珪素を使用した高温るつぼ炉である。発熱体を6本使用し、出力は2.5kW、最高使用温度1400°Cである。電気炉寸法はW540×D540×H525mm、炉内容量はφ100×H100mmであり、周囲を150mm程度の断熱材で囲まれている。本実験では、ガラスを溶融後、速やかにプラズマの照射を行える構造となっている。るつぼ炉は熱の有効利用の観点から、上部の断熱層を厚くする必要があり、この部分にプラズマトーチを挿入する構造とした。本実験では、プラズマトーチがマイクロ波の導波管により、その位置を固定されているため、電気炉を固定してトーチを移動させることができない。そのため、30kg程度の小型溶融炉をジャッキで持ち上げて位置を調節し、実験を行う構造とした。このため、長い距離を移動させることは、非効率的であるが、小型溶融炉の上部に工夫を加え、プラズマトーチの位置を様々に変え、ガラス材料も適切に導入できるよう設計した。本実験では、1000°C前後の温度領域で酸素プラズマを使用するため、構造材等に与える酸化の影響を極力抑える設計とした。特に、炭化珪素発熱体は、酸化により抵抗値が増すことが劣化の主原因となることを考慮し、プラズマの酸素が直接発熱体にふれないよう、炉内にセラミック管を挿入し、隙間をアルミニナセメントシールすることでこの問題を回避した。

(2). プラズマ発生装置の設計・制作

上述の溶融炉に適したプラズマ発生装置を設計した。以前の実験と比較してプラズマの空間が広くなることを考慮し、プラズマ噴出部のノズル形状を改良した。これにより、溶融炉中におかれた高純度アルミナ坩堝の上部より、十分な密度の酸素原子が供給されることがわかった。

プラズマトーチ概略を図2に示す。大きさは縦が約410mm、横が260mmである。材質はステンレススチール(SUS304)で一部に銅およびモリブデンチップが使用されている。トーチの構造は水冷される内導体(外径16~18mm)と外導体(内径39mm)の間をマイクロ波が伝わる同軸型空洞共振器になっている。プラズマ生成ガスは1/4インチ銅パイプによりガス導入口から装置内に導入する。空気などの外部からの不純物がプラズマに影響を与えるのを避けるためにテフロン製の円盤とバイトン製のOリングなどによりシールをして気密を保ち、プラズマトーチ先端部から反応器内をプラズマ生成ガスによって予め置換しておく。マイクロ波はプローブ変換式の導入管一同軸カップリングにより導入し、後述するようにトーチ内にある短絡スライドと導波管終端にあるバリアブルショートを調節することによってトーチ内で共振させる。短絡スライドの機能はバリアブルショートとほぼ同じである。内導体を支持する方法として本装置では誘導体板(テフロン製)と広域Tスタブ(短絡スライドをかねている)が用いている。トーチ先端部はノズルによってやや絞られており、マイクロ波による電場強度が強められている。この部分がプラズマ生成のキーであり、本研究では小型溶融炉中に最適なプラズマを供給できるノズル形状を

試作した。放電はスターによってノズル内の内導体先端部付近でスパークを起こすことによって開始させる。放電はプラズマ生成ガスの流量にもよるがプラズマトーチ先端部からチャンバー内に向かって保持される。以下は電源部の詳細である。

マイクロ波発振器は、発振周波数 2.45GHz、発振出力 0.5~4.9kW の汎用出力可変形のもので、アイソレータを内蔵している。導波管はマイクロ波発振器の背面から E ベント、H ベントを経てプラズマトーチと接続される。また、マイクロ波をプラズマトーチに無駄なく送るために、パワーメータ、整合器、バリアブルショートが導波管に接続され、導波管全体を構成している。マイクロ波発振器内にあるマグネットロンにより発生したマイクロ波は、導波管を通り、プラズマトーチ内に導入されたプラズマ生成の電力になる。プラズマは反応容器（チャンバー）内のトーチ先端部で生成される。導波管に接続されている装置はそれぞれ次のような役割を果たしている。マイクロ波発振器と加熱部の間に使用し加熱部から反射してきたマイクロ波はアイソレータにより吸収して発振器を安定動作させる。マイクロ波発振器から加熱部に伝送される入射電力、加熱部から入ってくる反射電力をパワーモニタにより測定氏、正味の電力量を測定する。マイクロ波発振器で発生したマイクロ波エネルギーを加熱部内の物質に効率よく吸収させるために整合器により反射電力を最小にする。マイクロ波発振器から伝送されてきたマイクロ波のエネルギーを効率よくプラズマトーチに伝達できるように導波管の終端でバリアブルショートによりマッチングをとる。

(3).マイクロ波プラズマプロセスの利点の確認

従来用いてきた小型溶融実験装置を用いて基礎的な実験を行った。ガラス材料と塩化セシウムを坩堝に入れて、上部よりプラズマ加熱をした方が、電気炉で雰囲気加熱するよりも、セシウムの残存率が大きいことがわかった。これはプラズマ加熱面の溶融ガラスがセシウムの揮発を妨げる効果があるためと考えられる。

また、熱力学的平衡計算によって、酸素ラジカルがガラス中の塩素の除去に有効に働いている可能性があることがわかった。これらの基礎的知見が全体プロセスの概念設計に反映されるであろう。

平衡計算は、 $\text{SiO}_2 : \text{NaOH} : \text{金属塩化物} = 60 : 30 : 10$ (重量比) として、種々の金属塩化物に対して行った。ここで、気体として過剰な酸素が存在しない場合と、酸素が過剰に存在する場合についてそれぞれ計算を行った。この両者の場合に対して塩素原子を含む気体分子、 Cl 、 Cl_2 、 NaCl 、 HCl 、 HClO 、 ClO の生成に着目すると、過剰な酸素がない場合にはこれらの生成が、1000K から 1200K よりに顕著になるが、過剰酸素が存在する場合には、約 200K 程度低い温度域からこれら気体成分の生成が顕著になる。これは、過剰酸素がより低温で固体中に安定酸化物を生成するために、塩素原子が気体として放出されることを示している。

一般にプラズマ反応においては、必ずしも平衡条件は満たされずむしろ非平衡状態が期待され、それが有効に働いていると考えられている。換言すれば、プラズマとガラス溶融層との間に急激な温度勾配を持つ境界層が形成され、この内部では拡散が支配する非平衡状態、すなわち温度で一義的に決まる濃度の酸素原子以上の濃度が存在し、これに相当する酸素原子フラックスがガラス溶融層に到達し反応を促進することを意味している。

このような非平衡の状況を計算によって把握することは出来ないが、平衡計算は非平衡状態に起るであろう状況を定性的に把握することが可能である。本研究で得られた結果が示すとおり、過剰酸素はより低温で塩素原子の除去に効果があることを示したが、プラズマ境界層の存在により現れる非平衡層の存在のためにガラス溶融層には、より大量の酸素原子が到達し、表面での化学反応を促進する、あるいは溶融層中に溶解することができる。よって、平衡計算から示される過剰酸素の役割は重要であり、さらにプラズマを使っていることによりこの効果が促進されることがわかった。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成12年度は、11年度に作成したバッチ式小型溶融炉の特性評価、それを用いたガラス固化体制作実験、プラズマ測定とそれによる影響の評価、スケールアップのための基礎データの取得とモデル計算を実施する予定である。

平成13年度は、12年度に引き続き、ガラス固化体の性能評価をおこなうとともに、揮発成分の処理、2次廃棄物の発生を評価し、全体プロセスの概念を設計していく予定である。

【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

M. Suzuki et. al. : Oxygenation and Halogenation Processes by Atmospheric Pressure Microwave Plasma, Proc. 14th Intl. Symp. on Plasma Chemistry, Prague, vol.3, 2557~2562(1999)

実験装置図

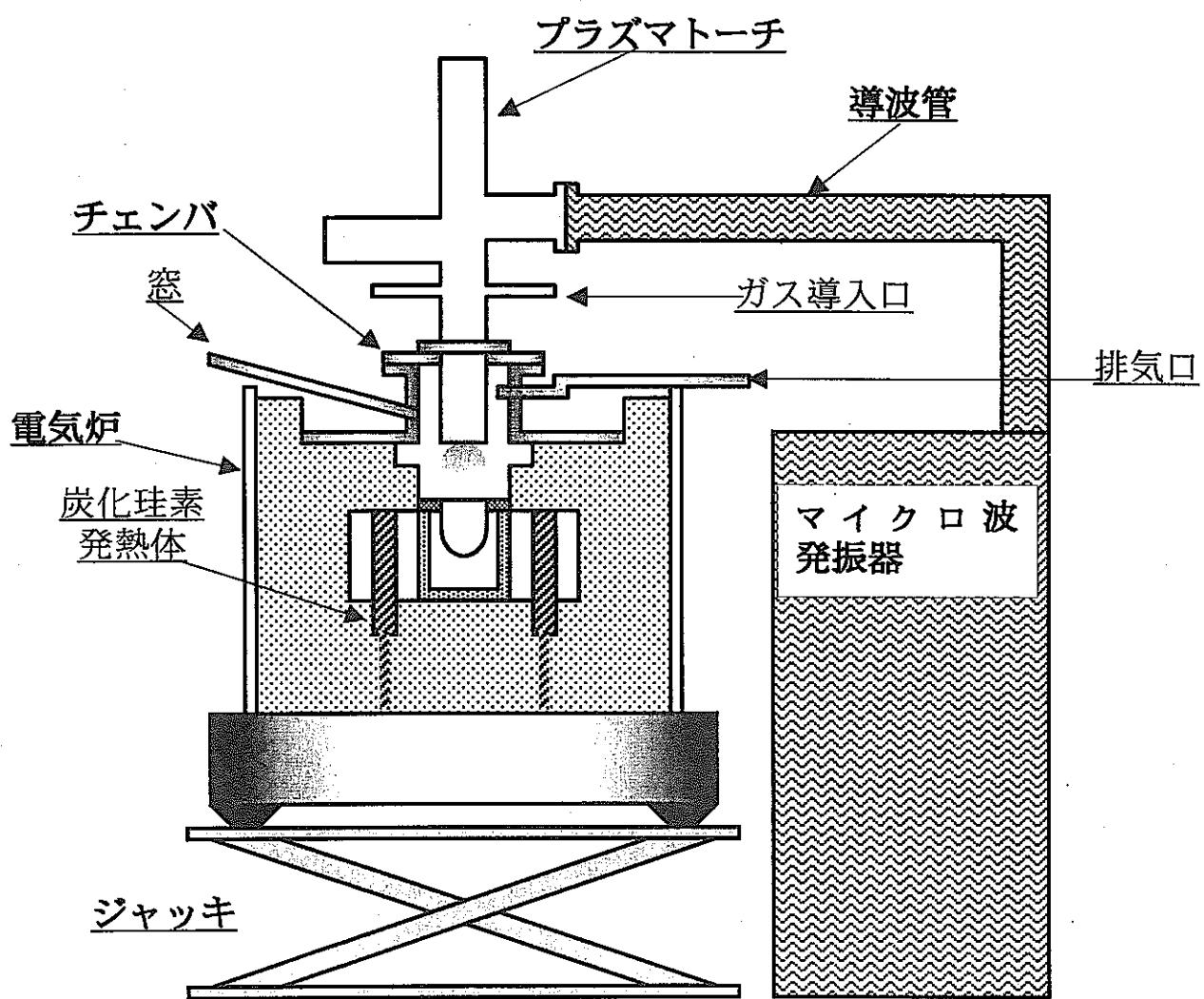


図 1 小型溶融炉

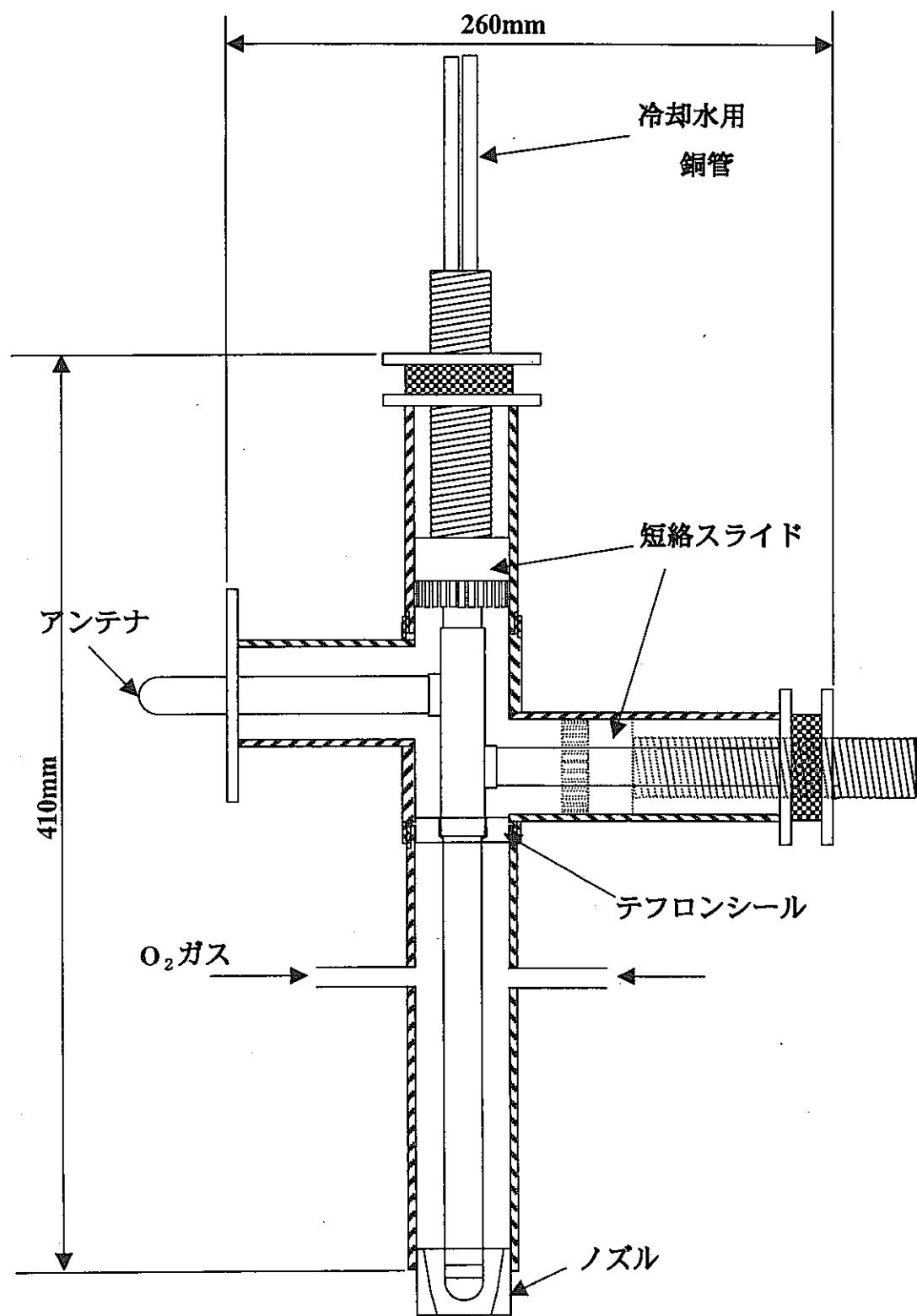


図2 プラズマトーチ

核燃料サイクル公募型研究に関する平成11年度研究概要報告書

研究テーマ	超臨界流体を利用する金属酸化物の溶解抽出法の研究					
研究者所属、氏名						
大学側	名古屋大学大学院工学研究科原子核工学専攻 助教授 榎田 洋一, 教授 山本 一良, 助手 小林 登, 大学院生 富岡 修					
機構側	東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進部 再処理Gr 宮原 幸子, 船坂 英之					
研究実施場所	名古屋大学 工学部8号館 核燃料サイクル工学研究室 機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター	当該年度 研究期間	平成12年1月～ 平成12年3月			
通算研究期間 (予定)	平成11年10月～ 平成14年3月					
研究協力形態	<input checked="" type="checkbox"/> 共同研究 <input type="checkbox"/> 委託研究 <input type="checkbox"/> その他()					
【研究目的】						
核燃料再処理や放射性廃棄物の除染への将来における適用を想定し, トリプチルリン酸の硝酸錯体を超臨界二酸化炭素に溶解して用いることにより, ランタニド酸化物と他の金属酸化物の混合物からランタニドだけを選択的に, また, 二次廃棄物発生量を最小化し, かつ, 大きな処理速度で回収することが可能であることを示すことを目的とする.						
【研究内容(概要)】						
<p>Nd_2O_3 等のランタニド酸化物(平成11～12年度は粉末試料を, 平成13年度はバルク試料を使用する)とTBP硝酸錯体を <i>n</i>-ドデカンで希釀した有機流体と反応させ, ランタニド酸化物の溶解抽出速度を明らかにする. また, ランタニド酸化物に金属酸化物または金属単体を混合した試料に対しても同様の実験を行い, ランタニド酸化物の選択的な溶解抽出が可能であるかどうか, また, その反応機構を検討する. さらに, 同様の試料を超臨界二酸化炭素中でTBP硝酸錯体と反応させ, 超臨界二酸化炭素中のランタニド酸化物の溶解抽出速度を明らかにするとともに, ランタニド酸化物の選択的な溶解抽出が可能であるかどうか, また, 反応条件の最適化について検討する.</p> <p>さらに, 得られた基礎データを平衡データと速度データに分類して整理し, 見かけの平衡定数や速度係数を算出するとともに, 溶解抽出過程を解析するための化学工学モデルに基づく計算機コードを作成する.</p>						
【使用主要施設】						
超臨界二酸化炭素反応抽出装置(最大使用圧力 20 MPa), 原子質量制御機能材料創成システム(高分解能誘導結合プラズマ質量分析計)						

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 11 年度は下記の研究を実施した。

① 単一ランタニド酸化物等に対する常圧回収に関する検討

Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , CeO_2 等のうちの 1 種類の元素を含むランタニド酸化物と TBP 硝酸錯体を n -ドデカンで希釈した有機流体と反応させ、ランタニド酸化物の溶解抽出速度を明らかにする。

② 単一ランタニド酸化物等に対する超臨界流体による回収に関する検討

①と同様の実験を TBP 硝酸錯体を超臨界二酸化炭素に溶解した流体を用いて実施することにより、超臨界流体による溶解抽出速度を明らかにする。

③ 二元系混合試料に対する常圧回収に関する検討

Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , CeO_2 等のうちの 1 種類の元素を含むランタニド酸化物と他の金属酸化物 (Sr , Zr , Mo , Ru 等の酸化物) 等のうちの 1 種類の金属酸化物または Pd 等の金属を混合した二元系試料を用いて、①と同様の実験検討を行う。

④ 二元系混合試料に対する超臨界流体による回収に関する検討

③と同様の実験を②と同様に実施し、超臨界流体中で元素が共存する条件での溶解抽出挙動に関する基礎データを得る。

【研究成果（当該年度）】

ランタニド酸化物と他の金属酸化物の混合物からランタニドだけを選択的に、かつ、大きな処理速度で回収するための系統的な知見を得るために実験研究を行い、ランタニドの選択的回収が可能であることを明らかにした。

① 単一ランタニド酸化物等に対する常圧回収に関する検討

Nd_2O_3 (粉末試料を使用した) と TBP 硝酸錯体を n -ドデカンで希釈した有機流体とを 40°C で反応させることにより、 Nd を TBP 錯体として回収できることを確認し、この際の Nd 酸化物の溶解抽出速度を測定した。TBP 硝酸錯体の濃度が 30% の有機流体を用いると、反応時間 10 分で 0.01mol の約 60% を抽出溶解できることがわかった (図 1)。他の金属酸化物 (Sr , Zr , Mo , Ru の酸化物) および Pd 金属についても同様の実験検討を行い、ほとんど溶解抽出されないことがわかった (図 2)。これらの実験結果から、 Nd 等ランタニド金属の酸化物と Sr , Zr , Mo , Ru の酸化物または Pd との混合物に TBP 硝酸錯体を n -ドデカンで希釈した有機流体を作用させることにより、ランタニド金属を選択的に回収できる可能性があることを明らかにした。

② 単一ランタニド酸化物等に対する超臨界流体による回収に関する検討

①と同様の実験を TBP 硝酸錯体を超臨界二酸化炭素に溶解した流体を用いて実施することにより、超臨界流体による溶解抽出速度を測定した。使用した実験装置を図 3 に示す。この結果、120 分で $\text{Nd}0.01\text{mol}$ の 60% を回収できることがわかった (図 4)。また、他の金属酸化物または金属はほとんど回収されないことがわかった (図 5)。

③ 二元系混合試料に対する常圧回収に関する検討

Nd_2O_3 と Sr, Zr, Mo, Ru の酸化物または Pd を混合した二元系試料を用いて、①と同様の実験検討を行った。これにより、共存条件での溶解抽出挙動（抽出速度と除染係数）に関する基礎データを得ることができ、①で予想されたとおり、Nd を他の金属酸化物または金属との混合物から選択的に回収できることを確認した。すべての元素について実験結果をまとめたものを図 6 に示す。

④ 二元系混合試料に対する超臨界流体による回収に関する検討

③と同様の実験を②と同様に実施し、超臨界流体中で元素が共存する条件での溶解抽出挙動に関する基礎データを得ることができ、超臨界二酸化炭素中でも Nd を他の金属酸化物または金属との混合物から選択的に回収できることを確認した。主要な実験結果を図 7 に示す。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成 12 年度は、

- ① 単一ランタニド酸化物と多元系金属酸化物混合試料に対する常圧回収に関する検討
 - ② 単一ランタニド酸化物と多元系金属酸化物混合試料に対する超臨界流体による回収に関する検討
 - ③ ランタニド酸化物・金属酸化物多元系試料に対する常圧回収に関する検討、
 - ④ ランタニド酸化物・金属酸化物多元系試料に対する超臨界流体による回収に関する検討
 - ⑤ 溶解抽出過程の化学工学モデルに関する検討
- を実施する予定である。

平成 13 年度は、

- ① バルク試料に対する溶解抽出速度に関する検討
 - ② TBP 硝酸錯体および金属抽出物の超臨界二酸化炭素への溶解度の分子シミュレーションによる予測に関する検討
 - ③ 溶解抽出過程の化学工学モデルの計算コード化に関する検討
- を実施する予定である。

【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

- ・ 船坂英之、宮原幸子、榎田洋一、山本一良他，“超臨界流体を用いた再処理技術（直接抽出法）の開発(3)。”原子力学会 2000 年春の年会要旨集, J16, p. 994 (2000).
- ・ Tomioka, Y. Enokida, I. Yamamoto et al., “Cleaning of Materials Contaminated with Metal Oxides through Supercritical Fluid Extraction with CO_2 Containing TBP,” Progress in Nuclear Energy (in press).
- ・ Y. Enokida et al., “Lanthanides Extraction from Their Oxides with Supercritical Carbon Dioxide Containing Tri-*n*-butylphosphate Nitric Acid Complex,” Proceedings of Spectrum 2000, Sep. 24-28, 2000, Chattanooga USA (in press).

(別添資料)

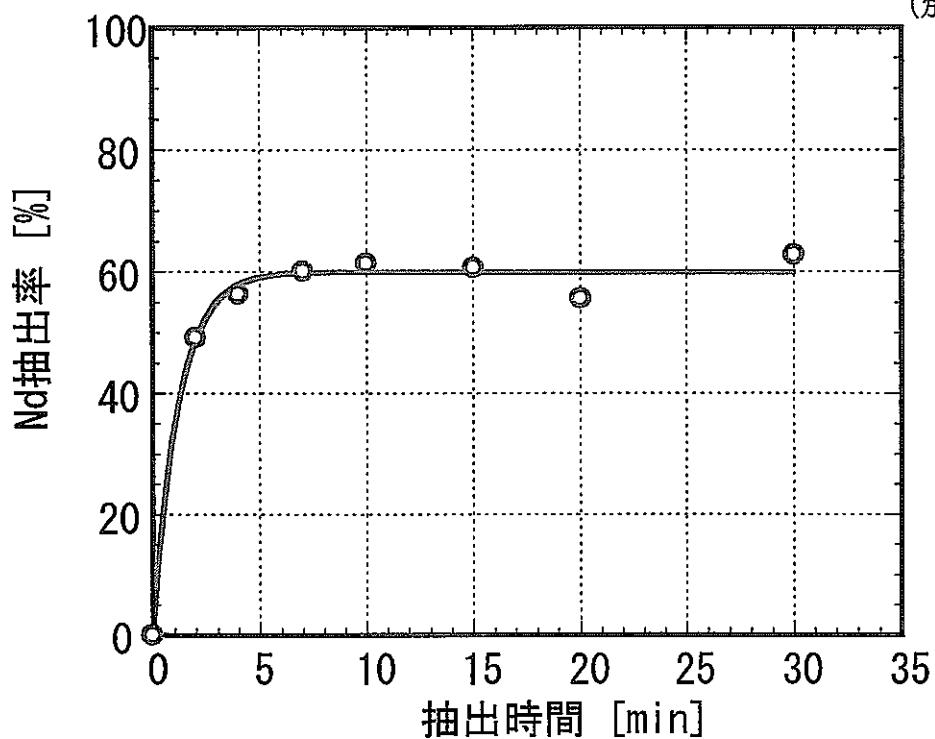


図 1 常圧における Nd_2O_3 からの Nd の抽出率

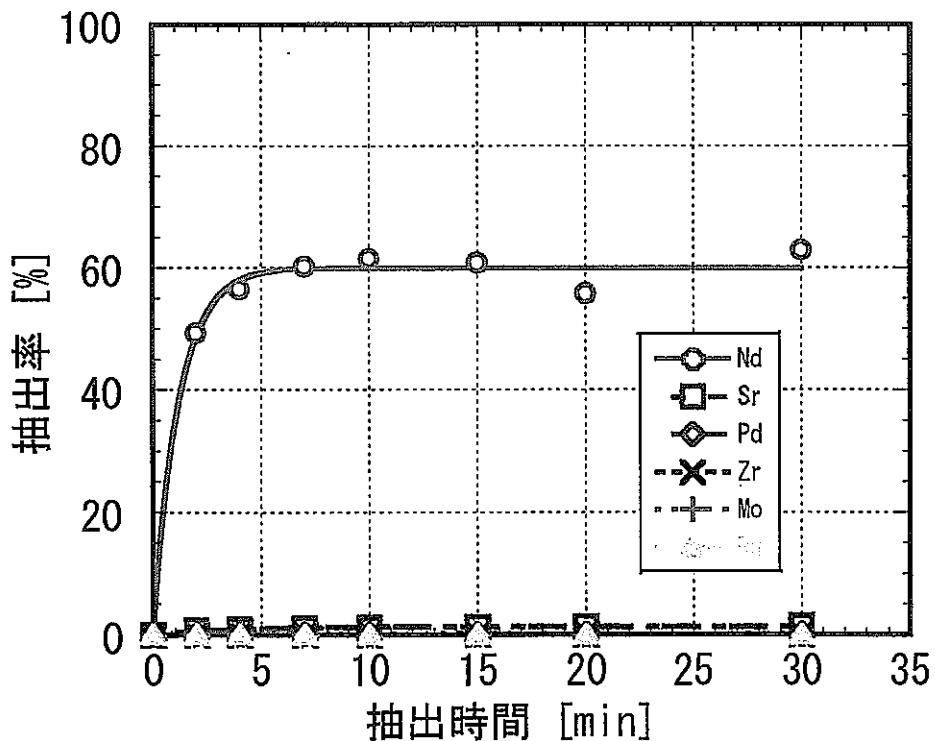


図 2 常圧における単一ランタニド酸化物等からの各元素の抽出率

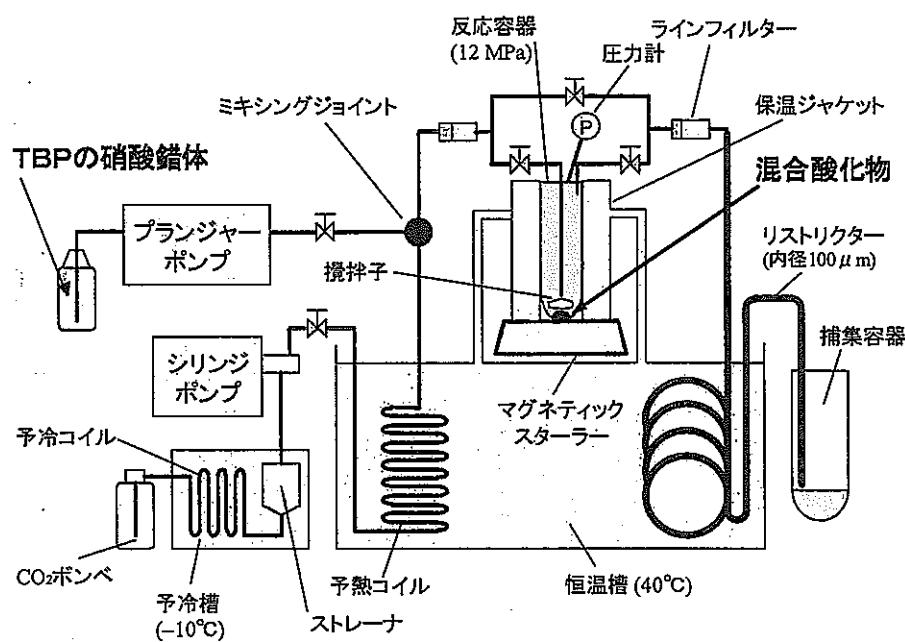


図3 超臨界流体抽出実験装置

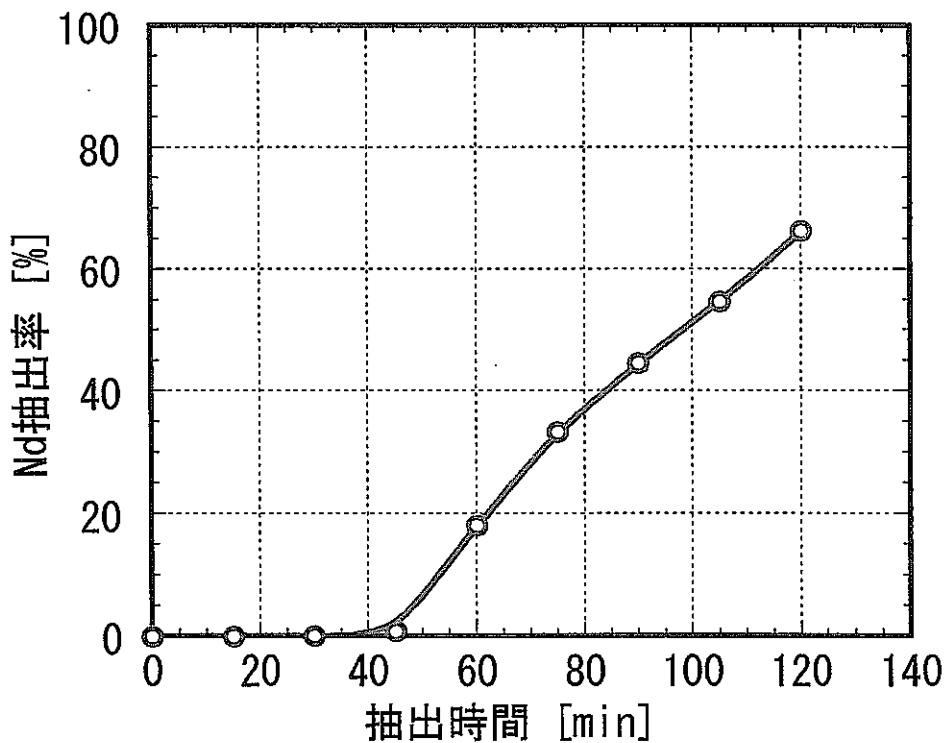


図4 超臨界流体による Nd₂O₃からの Nd の抽出率

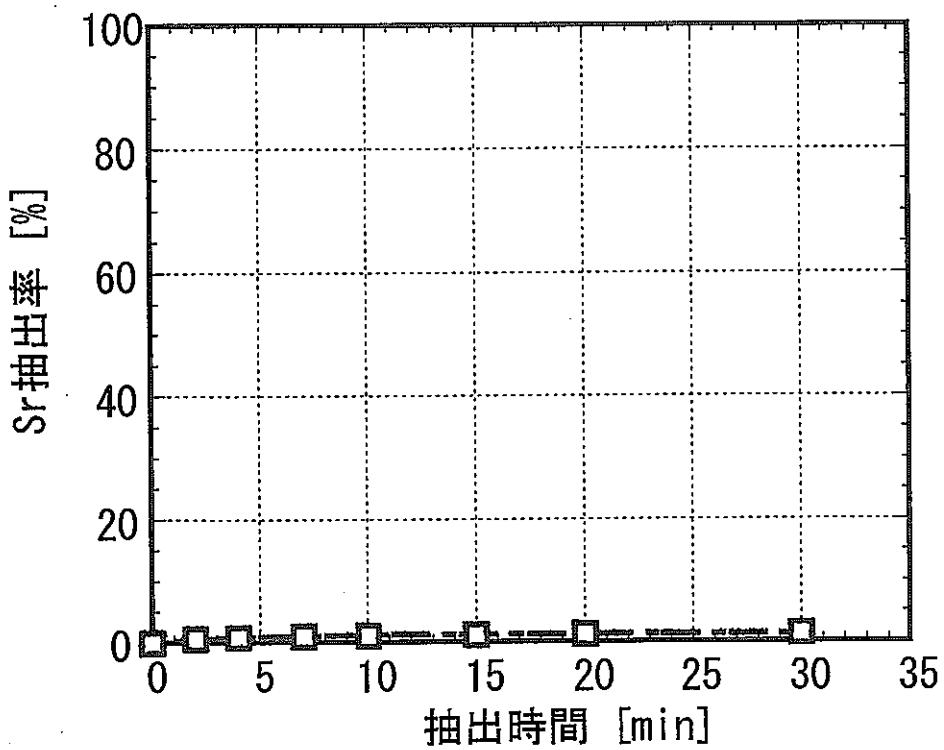


図 5 常圧における SrO からの Sr の抽出率

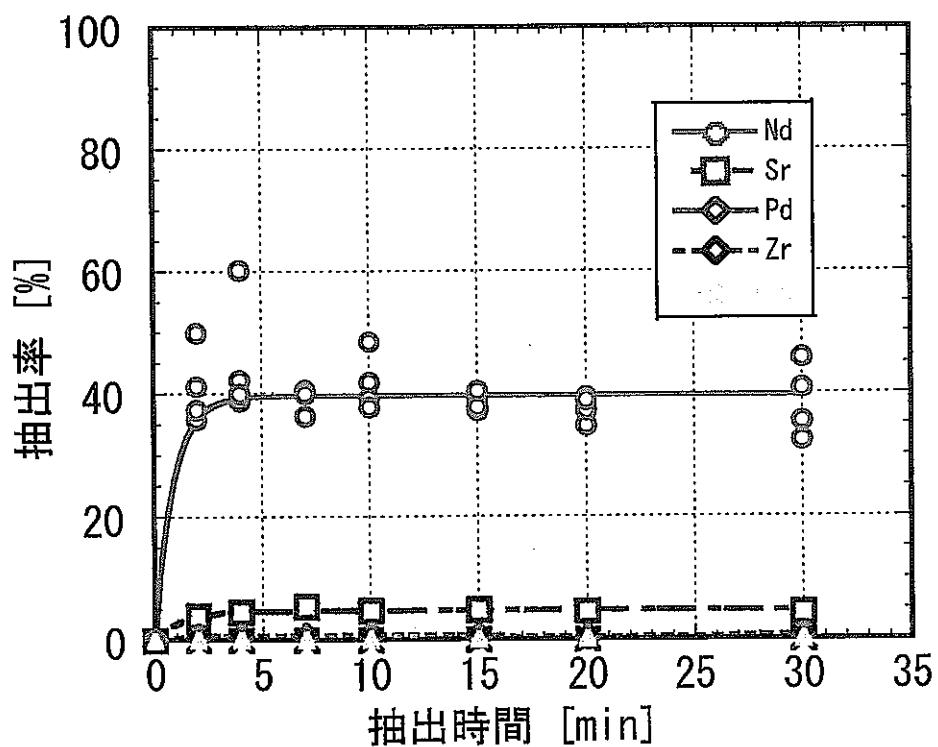


図 6 常圧における二元系酸化物等からの各元素の抽出率

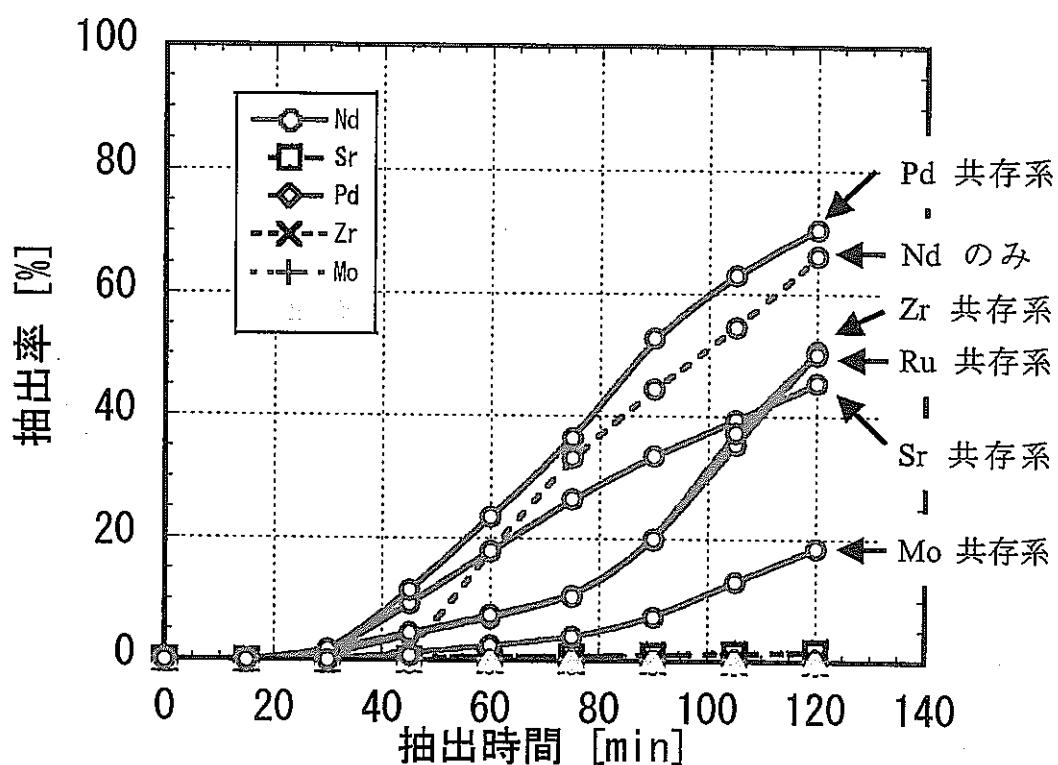


図7 超臨界流体による二元系酸化物等からの各元素の抽出率

核燃料サイクル公募型研究に関する平成11年度研究概要報告書

研究テーマ	計算化学の援用による高度分離材料の創製 —高レベル放射性廃棄物の高度処理を目指して—					
研究者所属、氏名						
大学側	九州大学 大学院工学研究院 化学システム専攻 助教授 後藤 雅宏, 助手 上江洲 一也					
機構側	東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進部 再処理Gr 小田 好博					
研究実施場所	九州大学 大学院工学研究院 化学システム専攻	機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター	先進部			
通算研究期間 (予定)	平成11年 10月 ~ 平成14年 3月	当該年度 研究期間	平成12年 2月 ~ 平成12年 3月			
研究協力形態	<input checked="" type="checkbox"/> 共同研究 <input type="checkbox"/> 委託研究 <input type="checkbox"/> その他()					
<p>【研究目的】 本研究の目的は、計算化学の手法を駆使した新しい分離材料（抽出剤および吸着剤）の創製を、抽出法ならびに吸着法といった核燃料リサイクルで中核をなす分離操作を例として実証するものである。具体的には、計算化学の手法を駆使して、ランタニドとアクチニドを高選択的に分離する新規の抽出試薬を開発する。さらに、吸着剤の表面に、ランタニドイオンの大きさや形状を精密に記憶させた高選択性の吸着樹脂（金属錫型樹脂）を開発することにある。</p>						
<p>【研究内容（概要）】 本研究の内容は、大きくわけて二つある。一つは、計算化学の手法を活用して、アクチニドおよびランタニド元素を高選択的に分離できるような抽出試薬を分子設計し、それに基づき新しいタイプの抽出試薬を合成する。 我々は、計算化学を利用した新しい金属抽出試薬の開発研究を行ってきた。そこで、これまで培った計算化学の手法を利用して、ランタニドとアクチニドイオンに対して高い選択性を有する新しいタイプの抽出試薬を開発する。本研究では、従来の抽出試薬の概念とは異なる新規抽出剤を計算化学の手法に基づき分子設計し、核廃液中に存在する目的元素に対して高い選択性を発揮する新しい抽出試薬を創製することを具体的な内容とする。2つめの研究では、吸着剤の表面に、ランタニドイオンの大きさと配位形態を精密に記憶させた高選択性の吸着樹脂を開発することである。この場合は、油水界面におけるランタニド錯体の分子配向が、選択性の発現に極めて重要となる。吸着剤の開発においては、我々が開発した界面分子 Imprint 法（分子刷り込み法）を利用する。Imprint 法によって樹脂表面にランタニド元素の最適配位空間を記憶させ（錯体形状を表面に刷り込んで）、高選択性なイオン交換樹脂を創製する。</p>						
<p>【使用主要施設】 九州大学分析センター高周波誘導結合型質量分析装置 (ICP-MS)、 分子設計用ワークステーション、FT-IR 測定装置、レーザー光散乱粒径測定装置</p>						

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成11年度の成果は、大きくわけて二つある。一つは、従来の抽出試薬の概念とは異なる二座配位型の新規抽出剤を分子設計し、希土類元素に対する抽出分離特性を計算化学によって考察した。その結果、抽出特性には、抽出剤の電子的な因子よりも立体的な因子が重要であることを明らかにした。さらに、分離性能の度合が、錯体構造の生成エネルギーの差によって予測できることが示唆された。つまり、分離性能の良い抽出剤は、計算上隣接ランタニド間のエネルギー差が大きいことが示された。この知見は、今後の抽出試薬の分子設計に大きな意義をもたらすものと期待できる。

2つめの成果は、吸着剤の表面に、Ndイオンの大きさと配位形態を精密に記憶させた鋳型樹脂を調製できた点にある。油水界面におけるNdの錯体形成反応を利用して、樹脂表面にランタニド元素の最適配位空間を記憶（錯体形状を表面に刷り込んで）させることに成功した。今後、希土類元素をモデルとして、調製した鋳型樹脂の分離性能を検討する。

【研究成果（当該年度）】

本年度（平成11年度）は、1) 計算化学的手法を利用した溶媒抽出法のための新しい抽出剤の開発ならびに2) 界面分子 Imprint 法を利用し、希土類金属イオンの錯体構造を樹脂表面に記憶させた新規界面鋳型樹脂の開発に関する研究を行ったので、その成果をここに報告する。

1. 計算化学的手法を利用した新しい抽出剤の設計

原子力発電において、未利用の有効な元素を回収し再び燃料とする「再処理」は、資源の有効利用及び環境負荷の低減等の観点からも非常に重要な技術である。この再処理技術の主要プロセスは溶媒抽出法からなり、超ウラン元素を効率よく抽出分離するような抽出剤の開発が強く求められている。これは、抽出プロセスの効率が、用いる抽出剤の性能に大きく依存するためである。

本研究では、これまでにない新しいタイプの抽出剤として一分子内に二つのリン酸基を有する「ジリン酸型抽出剤」を新たに分子設計し合成した。新たに合成した抽出剤を用いて、超ウラン元素と性質の類似した希土類金属について抽出分離実験を行い、抽出剤の分子構造がおよび影響について、抽出能力と分離性能の観点から詳細な検討を行った。

ジリン酸型抽出剤は、二つのリン酸基をスペーサーによって連結したこれまでにならぬ全く新しい有機リン酸系抽出剤である。本抽出剤は、キレート効果による抽出能力の向上、およびスペーサーの立体的制約による金属イオン選択性の向上を目的として設計した抽出剤である。本年度はさらに、このジリン酸型抽出剤と各種希土類錯体の分子モデリングによって、抽出挙動の予測を行い、今後、計算化学的手法で高性能の抽出剤を開発するための重要な知見を得た。

1. 1 抽出実験

アクチニド金属と抽出挙動が類似する9種類の希土類金属の抽出平衡実験を、通常の液-液分配に基づく定法に従い行った。希釈剤としては、トルエンを使用した。また、金属濃度はICP発光分析法により定量した。新しく合成した抽出剤の分子構造と略号を図1に示した。

図1 新しく開発された抽出剤の分子構造と略号

1. 2 分子モデリング

ジリン酸型抽出剤－ランタニド錯体の分子モデリングは、分子力学法に基づく「MOMEC97」を用いて行った。MOMEC97 はドイツ・ハイデルベルク大学 Comba 教授が開発した計算化学プログラムであり、現在巨大なランタニド元素錯体を計算できる唯一のプログラムである。分子に働く力場は、結合伸縮エネルギー、変角エネルギー、ねじれエネルギー及び非結合相互作用（ファンデルワールス）エネルギーの和で表される。今回は、面外変角、静電相互作用および水素結合のエネルギーは無視している。

1. 3 新規抽出剤ジリン酸の抽出性能

まず、各種抽出剤の抽出能力を比較するために、合成した4種類の抽出剤を用いてランタニド元素の抽出実験を行った結果の一例をイットリウムイオンの抽出を例に図2に示す。同図には、市販抽出剤で非常に抽出能力の高いジー2－エチルヘキシリリン酸 (D2EHPA) の結果も合わせて示している。この図から明らかなように、リン酸基を分子内に複数導入することによって、抽出能力が、大幅に増大することがわかる。この結果は、ジリン酸抽出剤の抽出能力に対する有用性を示している。

図2 各種抽出剤の抽出能力の比較

さらにジリン酸型抽出剤で特色のある点は、二つのリン酸基を連結するスペーサーの分子構造が、抽出特性に大きな影響を及ぼすことが示された。特に、o-typeとp-typeの二つの抽出剤は分子式が同一（構造異性体の関係にある）だが、抽出特性が大きく異なるという非常に興味深い結果が得られた。これまでの抽出化学の研究において、異性体の関係にある二つの抽出剤が、このように大きく異なる抽出能力を示すことはまったく報告されておらず、今後の分子設計において重要な知見を与えるものと考えられる。

次に新しく合成した抽出剤の分離性能を検討した。図3に、9種類のランタニドイオンの分離におよぼすリン酸基を連結する分子構造の影響について示した。縦軸のpH0.5は、抽出率が50%に達するpH値を表わしている。各抽出剤の分離性能は、希土類金属間のpH0.5の差で議論できる。つまり、隣接金属間の値が離れているほど大きな分離性能を有すると言える。この結果から明らかなように、他の二つのジリン酸と比較してp-typeの分離性能が、非常に大きいことがわかる。そこで、この大きな分離性能の要因を明らかにするために、錯体の分子モデリングによる検討を行った。

図3 各種抽出剤の分離性能の比較

錯体モデルは、抽出平衡実験の結果に基づいて錯体組成を決定した。その結果、ランタニド元素：抽出剤=1:4 (EG3PA, o-type) あるいは1:6 (p-type) の9配位構造として計算を行った。

モデリングにおける構造安定性は、3種類のジリン酸型抽出剤および6種類の希土類金属について、図4に示すように総歪みエネルギー（=結合伸縮の歪み+結合角の歪み+2面角の歪み+非結合相互作用）をそれぞれの錯体によって計算し比較することで行った。

図4 計算化学による抽出剤の設計における主要因子

分子モデリングの結果より、異性体の関係にある二つのP体およびO体も含めてジリン酸型の抽出剤の電子密度環境は、ほぼ同一であることが示された。このことより、抽出剤の電子的な因子よりも立体的な因子が分離性能の向上に支配的であると推察された。さらに、各金属とのエネルギー差と分離性能の関係を図5に、また計算によって求まった希土類錯体の最安定化構造の一例を図6に示す。これより明らかなように、上記の関係において良好な相関が見られ、抽出剤の分離性能の度合が、錯体構造の内部エネルギーの差によって予測できることが明らかとなった。

図5 錯体の生成エネルギー差と分離性能の関係

図6 ランタン-*o*-type錯体の最安定化構造

1.4 本年度のまとめ

計算化学的手法を用いることによって、新規なジリン酸型抽出剤によるf-元素の抽出分離特性が予測できることが示された。今後、この知見を新たな抽出剤の分子設計に役立てたい。

1.5 今後検討すべき課題

本年度、図6に示すようにジリン酸型抽出剤-ランタニド錯体の配位形態を9配位と仮定して分子モデリングを行い、実験結果と計算結果とで良好な相関を得た。しかし、分子力学法に基づいた金属錯体の分子モデリングでは金属-抽出剤間の結合をつくった後に最適化計算をするので、配位形態を明らかにした上で計算することが非常に重要である。そこで、今後以下の3つの方法でランタニド錯体の配位形態を正確に決定し、その結果に基づき再計算を行う予定である。

- 1) 錯体の結晶作成およびX線構造解析
- 2) NMRによる錯体の構造決定
- 3) EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) による金属近傍の構造決定

2. 界面分子Imprint法による高効率希土類金属分離材料の創製

分子刷り込み法の最大のメリットは、緻密な分子設計と多段階の合成を必要とせず、極めて簡便にターゲット金属に対する認識部位を樹脂マトリックス中に構築できる点にある。我々が開発した界面Imprintの手法を用いると、エマルションの油水界面を利用することによって、金属イオンに相補的な認識部位を樹脂表面に配置・固定化することが可能となる(図7)。

図7 界面分子Imprint法の模式図

本研究では、認識対象としてその相互分離が極めて困難といわれる希土類元素群を選択し、種々のホスホン酸型機能性分子を用いて界面鋳型樹脂を調製した。その結果、記憶させた希土類金属イオンに大きな選択性が得られる界面鋳型樹脂が調製できた。

2.1 実験

鋳型樹脂は、本研究で開発したW/O型エマルションを用いた界面鋳型重合法により図7に示す手順で調製した。樹脂形成モノマーは、ジビニルベンゼンを用いた。

希土類イオンとして、Nd(III)、La(III)を選択した。吸着実験はバッチ法により行った。各Nd(III)-鋳型樹脂0.1gを10ml共栓付き試験管に精秤し、所定pHに設定し

た各 $0.1 \text{ mol}/\text{m}^3$ の Nd(III)、La(III)混合水溶液 5 ml を加えて、メカニカルシェーカーにより 200 spm の速度で振盪し平衡に達せしめた。その後、ディスポートザルフィルター(孔径 $0.2 \mu\text{m}$)を用いて樹脂を濾過した後、濾液中の残留金属濃度を ICP 発光光度計で測定した。また、有効イオン交換容量と吸着平衡定数の評価は以下のように行った。

各 Nd(III)-铸型樹脂を 0.5 g 精秤し、これを Nd イオン濃度 $0.3 \sim 20 \text{ mM}$ の pH5 に調整した酢酸緩衝液 5 ml に加えた。これらをメカニカルシェーカーを用いて、200 spm の速度で振盪し平衡に達せしめた。その後、ディスポートザルフィルター(孔径 $0.2 \mu\text{m}$)を用いて樹脂を濾過して、濾液中の残留 Nd イオン濃度を ICP 発光光度計で測定した。

吸着実験の結果より、平衡 Nd イオン濃度(mol/m^3)と Nd(III)-铸型樹脂単位重量当たりに吸着した Nd イオンの物質量(mmol/g)の関係を求めた。これらの関係より、各 Nd(III)-铸型樹脂が液相-固相において Langmuir 型の吸着に従うものとして吸着定数(有効イオン交換容量・吸着平衡定数)を算出した。

2. 2 結果および考察

機能性分子とターゲットイオンとの間のアフィニティは、界面铸型樹脂調製の際に重要な点の一つである。そこで、認識対象となる Nd イオンと機能性分子との結合能力を溶媒抽出法を利用して評価した。合成抽出剤 n-DDP と市販抽出剤 PC-88A(図 8)を希土類抽出試薬として用いた Nd および La イオンの溶媒抽出挙動を図 9、10 にそれぞれ示す。この溶媒抽出実験で、n-DDP は Nd、La イオンに対して高い抽出能力を示したが、これら二金属を効果的に分離することはできなかった。一方、PC-88A は Nd イオンに対して比較的高い選択性を示した。以上の結果から、今回使用した二種類のホスホン酸型機能性分子は、選択性の差はあるもののターゲットとなる Nd イオンに対して十分な抽出能力をもつことが明らかになった。

図 8 希土類認識抽出剤の分子構造

図 9 n-DDP の La、Nd イオンに対する抽出挙動

図 10 PC-88A の La、Nd イオンに対する抽出挙動

n-DDP、PC-88A をそれぞれ機能性分子として用いた Nd(III)-铸型樹脂における Nd、La イオンの吸着挙動を図 11、12 にそれぞれに示す。図より、n-DDP を用いた Nd(III)-铸型樹脂は、幅広い pH 領域においてターゲットである Nd イオンに対して選択性を示すことがわかった。一方、PC-88A を機能性分子として調製した Nd(III)-铸型樹脂は、PC-88A が溶媒抽出において希土類金属イオンに対して高い抽出能力を示したにもかかわらず、Nd、La イオンに対して十分な吸着能力、分離性能を示さなかつた。

図 11 n-DDP 鎔型樹脂による La、Nd イオンに対する吸着挙動

図 12 PC-88A 鎔型樹脂による La、Nd イオンに対する吸着挙動

n-DDP、PC-88A を用いた各 Nd(III)-铸型樹脂の有効イオン交換容量と吸着平衡定数を実験データに基づき計算した。その結果、n-DDP を用いた Nd(III)-铸型樹脂では、 $1.4 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$ となり PC-88A (0.0036) の場合と比較して約 4 倍の有効イオン交換容量、そして約 100 倍の吸着平衡定数 $210 \text{ m}^3/\text{mol}$ が得られた。これらの結果から、n-DDP を機能性分子として利用することによって、より効果的に Nd イオンに対する認識部位を樹脂表面に構築できることが示された。

ここで得られた吸着挙動の違いは、各機能性分子の界面配向能力の差に起因するものと推察される。つまり、PC-88A(界面吸着定数 $3.3 \text{ m}^3/\text{mol}$)と比較して n-DDP(同 $61 \text{ m}^3/\text{mol}$)は界面配向能力が極めて高いことから、高分子マトリックスの表面近傍に結合サイトを効率よく配置・固定化できたと考えられる。一方、PC-88A を機能性分子とした場合、その界面配向性は低いため、結合サイトは高分子マトリックス中に埋もれてしまい、その結果、希土類金属イオンに対する吸着能力が大幅に減少したと考察できる。

2. 3 まとめと今後の課題

ホスホン酸誘導体 n-DDP を機能性分子として利用することにより、ターゲットとする希土類金属に分離能力を備えた界面鑄型樹脂の調製が可能となった。また、溶媒抽出で高性能の抽出試薬は、鑄型樹脂で必ずしも良好な結果を示さない。このことは、界面分子インプリント用の認識試薬を新たに開発する必要があることを示している。希土類鑄型樹脂において、機能性分子の界面配向能力は鑄型効果を得るために重要な要素であることも明らかとなった。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成 12 年度は、ランタニド錯体構造の特定を、以下の 3 つ方法によって実施する予定である。

1. 錯体の結晶作成および X 線構造解析
2. NMR による錯体の構造決定
3. EXAFS による金属近傍の構造決定

一方、希土類鑄型樹脂の開発においては、今後この手法的一般性を確立するために、様々な希土類金属イオンまで拡張して、界面鑄型樹脂を作成し、その分離性能を検討する。

平成 13 年度は、実験的に特定したランタニド錯体構造を基に、再度分子モデリングを実施する予定である。とくに、エネルギーの中で、分離に重要な因子を解明し、分子設計の精度を高めることを目指す。

界面 Imprint 法を用いた鑄型樹脂の調製においても、認識分子の分子設計が計算化学でどこまで可能かを検討する。この場合、油一水界面における分子の配向状態の分子モデリングが新たに必要になる。

【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

計算化学的手法による希土類分離のための新規抽出剤の分子設計

後藤雅宏、上江洲一也、吉崎新太郎

日本吸着学会・日本溶媒抽出学会連合年会、1999 年 10 月

分子 Imprint 法による希土類金属の高効率分離材料の開発

荒木康祐、上江洲一也、後藤雅宏、吉崎新太郎

化学工学会第 65 年次大会、2000 年 3 月

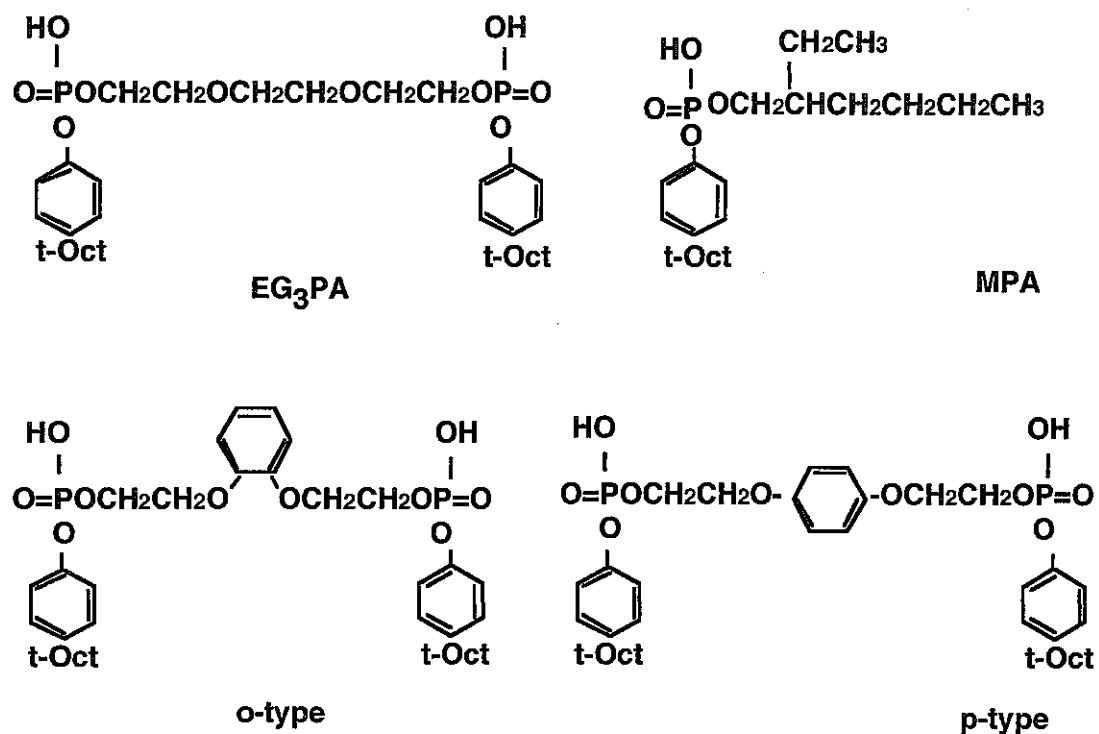


図1 新しく開発された抽出剤の分子構造と略号

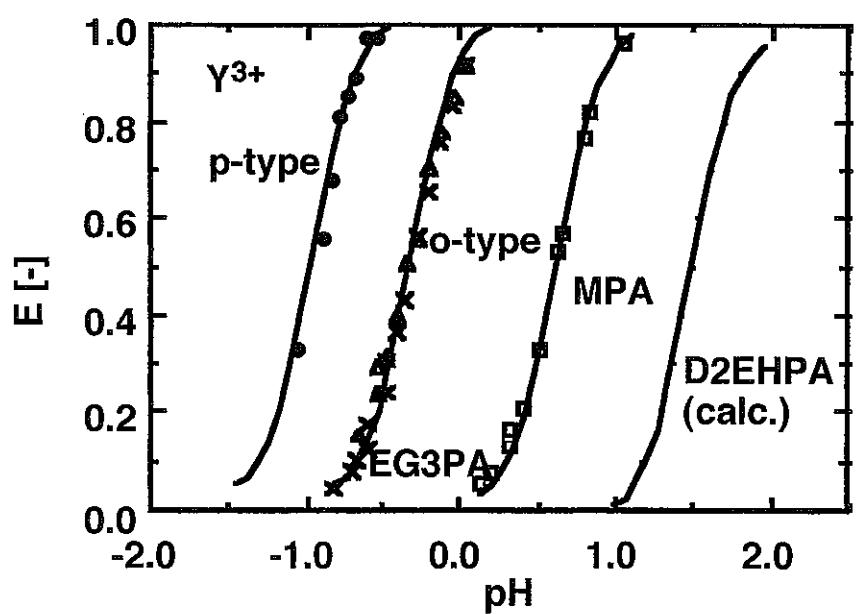


図2 各種抽出剤の抽出能力の比較

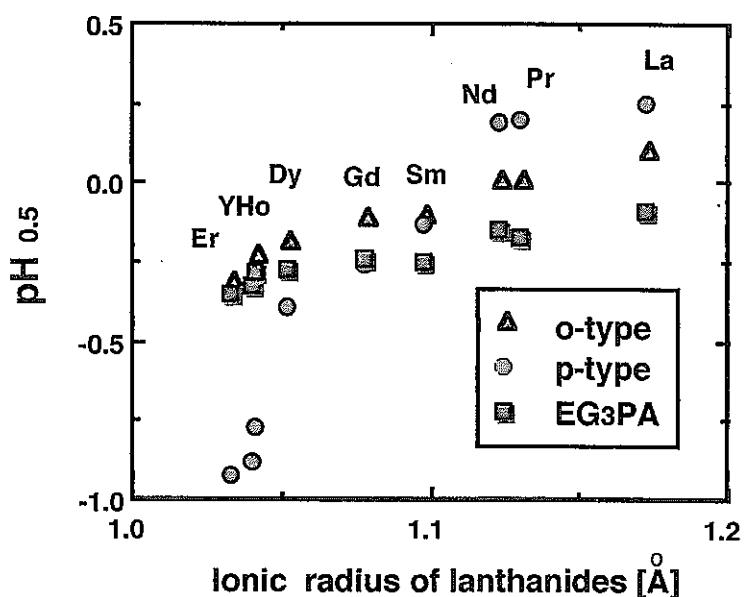


図3 各種抽出剤の分離性能の比較

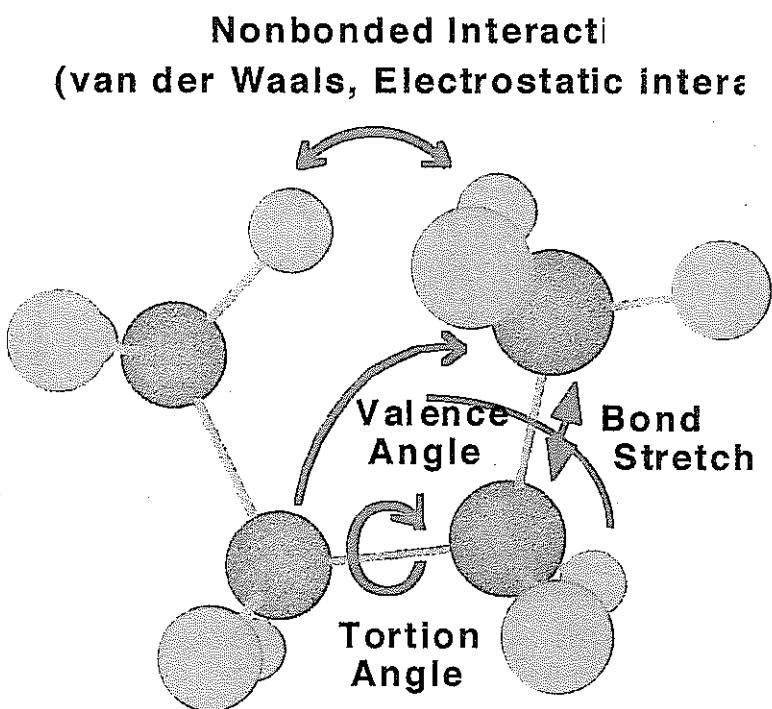


図4 計算化学による抽出剤の設計における主要因子

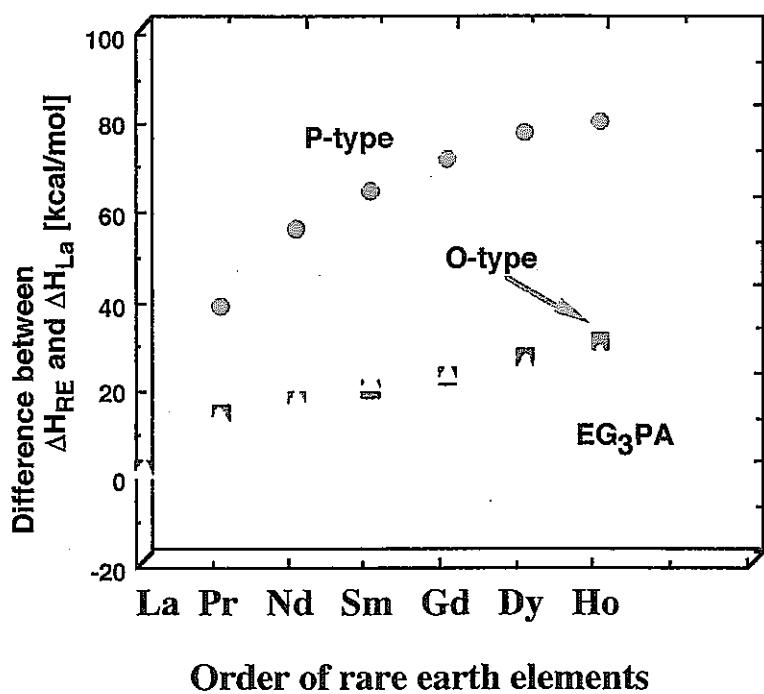


図 5 錯体の生成エネルギー差と分離性能の関係

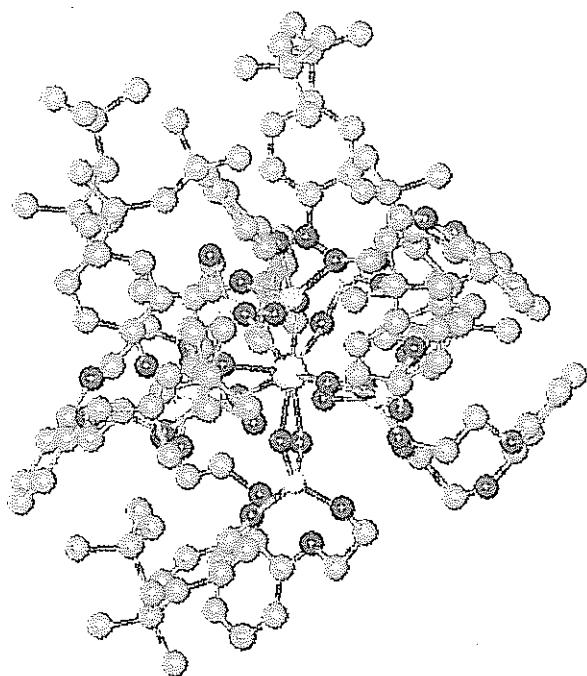


図 6 ランタンー o-type 錯体の最安定化構造

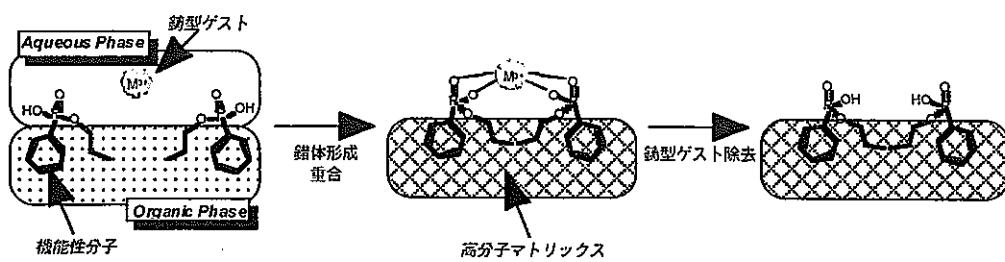


図7 界面分子インプリント法の模式図

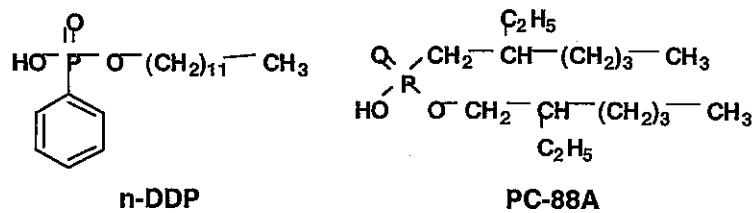


図8 希土類認識抽出剤の分子構造

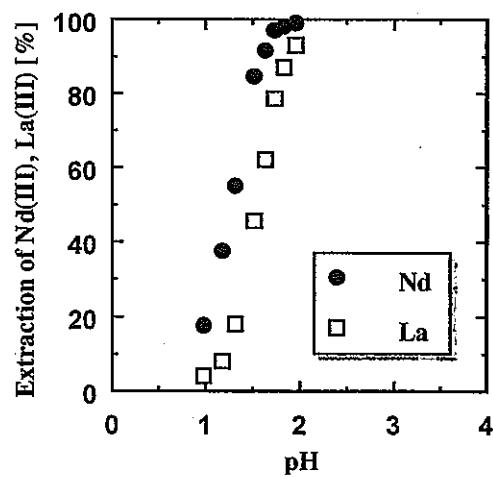


図9 n-DDP の La, Nd イオンに対する抽出挙動

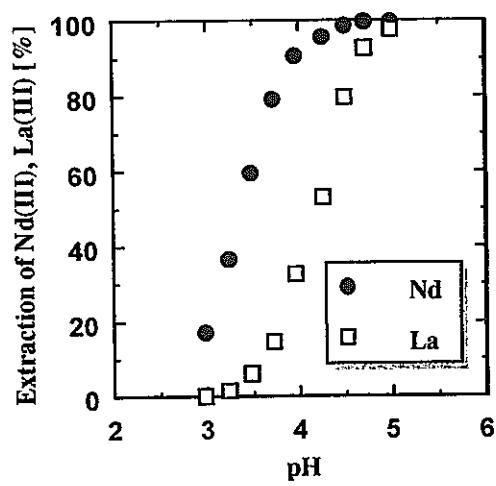


図 10 PC-88A の La, Nd イオンに対する抽出挙動

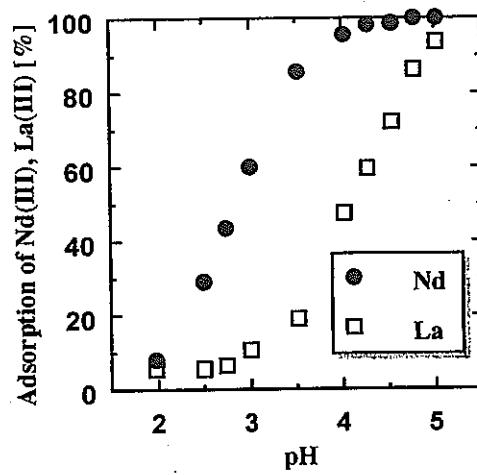


図 11 n-DDP 鑄型樹脂による La, Nd イオンに対する吸着挙動

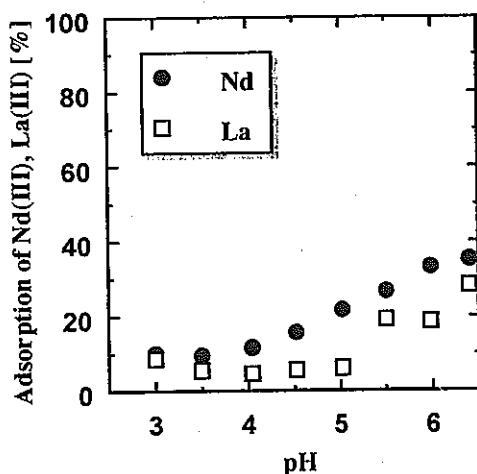


図 12 PC-88A 鑄型樹脂によるの La, Nd イオンに対する吸着挙動

核燃料サイクル公募型研究に関する平成11年度研究概要報告書

研究テーマ	乾式再処理工程溶媒中での放射性核種の化学状態分析に関する研究		
研究者所属、氏名			
大学側	京都大学 原子炉実験所 助教授 山名 元, 教授 森山 裕丈, 非常勤研究員 Jiawei Sheng 東北大学 素材工学研究所 助手 山田 耕太		
	機構側 東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進サイクル部 乾式 Gr 野村 茂雄, 明珍 宗孝, 北谷 文人		
研究実施場所	京都大学 原子炉実験所		
通算研究期間 (予定)	平成 11年 10月 ~ 平成 14年 3月	当該年度 研究期間	平成 12年 2月 ~ 平成 12年 3月
研究協力形態	<input checked="" type="checkbox"/> 共同研究 <input type="checkbox"/> 委託研究 <input type="checkbox"/> その他()		
<p>【研究目的】</p> <p>アクチニド元素および一部の重要なFP元素に関して、溶融塩および液体金属中におけるそれらの溶存状態（原子価状態や溶媒との相互作用の状態：化学的状態）を適切な分析手法を用いて分析し、乾式再処理のための定量的な基礎データとして明確化し集約してゆく。本研究では、溶質元素（アクチニド元素および一部の重要なFP元素）に対して、分光的な測定、電気化学的な測定、分配平衡の測定等を行い、これらに基づいて溶存状態を詳細に分析することによって溶存種を同定した上で、関連する熱力学的諸量や反応の定数の測定を行う。これらの情報から、溶媒と溶質の相互作用について理論的に考察すると共に、それらを、乾式溶媒中でのアクチニド元素および一部の重要なFP元素化学的な特性に関する基礎データベースとして構築してゆくことを目的とする。</p> <p>こうして得られた基礎的な溶存化学状態に関する情報を、乾式再処理工程での主反応制御および工程設計のための基礎データとして利用すると共に、乾式再処理工程における計量管理や工程管理のための分析技術を確立するための基礎データとして利用してゆく。</p>			

【研究内容（概要）】

溶融塩および液体金属中でのアクチニド元素および一部のFP元素の溶存状態（化学状態）を、分配平衡の測定、電気化学的測定、分光的測定によって調べ、それらの化学状態に関わる熱力学的な諸量や反応に関わる定数を決定し、分析の基礎となる諸基礎データとして収集する。更に、これらのデータから、溶媒と溶質元素の相互作用についての考察を行い、系統性や化学的メカニズムについての考察を行う。具体的な研究実施内容は以下の通りである。

- ①アクチニド元素および一部のFP元素の溶融塩中での溶存種に対する、分光的な測定技術および電気化学的な測定技術の手法的な確立
- ②上記の実験的手法を利用して、酸素非共存および共存条件下での溶融塩中でのアクチニド元素および一部のFP元素の、紫外可視近赤外吸収スペクトルの測定
- ③同様に、アクチニド元素および一部のFP元素の、酸素非共存および酸素共存条件下での溶融塩中における電気化学的な基礎データ（酸化還元式量電位、電極反応に関わる定数（電極反応速度定数、非可逆性など）の測定
- ④上記結果を解析しての、アクチニド元素および一部のFP元素の、酸素非共存および酸素共存条件下の溶融塩中での溶存状態（原子価、錯イオン構成）の同定
- ⑤溶融塩/液体金属2相間でのアクチニド元素および一部FP元素の分配挙動の測定
- ⑥溶融塩と液体金属中でのアクチニド元素および一部のFP元素の活量係数の測定
- ⑦乾式再処理体系に関する、アクチニド元素および一部のFP元素の化学種に関する熱力学諸量（標準生成自由エネルギー変化、標準生成エンタルピー変化、標準生成エントロピー変化）の測定あるいは推定
- ⑧上記のデータの考察（化学的メカニズム同定、系統性評価など）
- ⑨溶融塩中でのレーザー誘起による発光や蛍光分析の可能性を実験的に検討する

着目する溶存種の化学形態としては、酸化還元雰囲気に依存した溶質イオンの溶融塩中での原子価状態、溶融塩中での溶質イオンの錯形成と塩との相互作用、酸素共存系溶融塩中でのオキソイオン形成と原子価状態、液体金属中でのクラスター形成、などである。

【使用主要施設】

京都大学原子炉実験所 原子炉棟ホットラボ

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成11年度は、京大炉の乾式実験グローブボックスの電気炉（試料室）部分を、分光分析が可能なように改造を行い、分光分析用の集光機構（吸光分析用の光導入系）の制作を完了した。溶融塩中でのボルタンメトリを実施できるように、電気化学測定装置（北斗電工HZ-3000）を購入し、グローブボックス内試料室上部分の改良を行った。以上により、平成12年度から、塩化物溶融塩中での分光分析および電気化学分析の実験を開始するための装置的な準備はほぼ終了した。乾式再処理の評価において重要な熱力学情報の一つである、液体金属中でのアクチニド金属の安定性を知るために、いくつかのランタニド元素について、塩化物溶融塩-液体ビスマスの二相系での起電力測定を行い、それぞれの活量係数（過剰自由エネルギーに相当）を実測した。

【研究成果（当該年度）】

1. 溶融塩分光分析装置の制作

京大炉の乾式実験用グローブボックスにおいて、溶融塩試料に対して紫外可視吸光分析を行えるように電気炉および試料室部分の改造を行った。不活性雰囲気において正確な温度制御を行いつつ溶質の紫外可視吸光分析を行えるような装置の設計および制作を行った。最高 900°Cに達する試料室から吸光測定系への熱の影響を緩和するために、一端を石英ガラス窓とした導管を電気炉を貫通して設置し、これと独立した光ファイバおよびレンズからなる集光系とを組み合わせる設計を選択した。この設計によって、高温状態においても試料室の変形による光軸への影響がないことを確認した。光導管は吸光分析用に 180 度方向 2 本と、蛍光発光分析用に 90 度方向に 1 本設置した。入射光は 3m の光ファイバー経由で、レンズ系に導入され、4mm 径の平行光束として 10mm 角の石英試料セルを貫通して、反対側の光導出管から出て、再びレンズ系によって集光され、ファイバーによりスペクトロメータに戻る。高温時の光軸の調整が最も大きな課題となるが、電気炉および炉室から機械的に独立した光学系に 5 自由度の調整系を持たせることにより、微調整を可能とした。

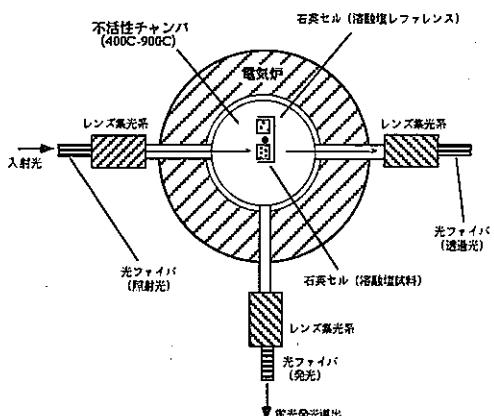


Fig. 1 電気炉炉室部の構造



Fig. 2 集光装置の外観

試料室は、従来のグローブボックスの電気炉炉室の上部に回転機構を設け、試料用石英セルと参照用石英セルの二本を同じ条件で測定できるように設計した。これは種々の溶融塩組成でのバックグラウンド除去を念頭においていたものである。蛍光発光を取り出す光導出管の設置により、溶融塩中でのアクチニドやランタニドの溶存種類についての情報を得ることができると期待される。吸光分析としては、紫外可視域（近赤外は 1500nm 程度まで可能）での測定が可能である。

この装置の運転を、5 月以降に、塩化物溶融塩と希土類を用いて進めてゆく予定であり、吸光データの採取だけでなく、分析装置設計の最適化としても利用する予定である。

2. 液体金属中 f-元素の活量係数の測定

液体金属を用いた乾式再処理法について評価するためには、液体金属(Bi)中のアクチニドやFP元素の活量係数、および塩化物溶融塩中のそれらの活量係数を知る必要がある。乾式再処理でのTRUの抽出回収に有望な液体Bi中のアクチニドやランタニドの活量係数については、起電力測定法によって測定された例が報告されているが、この正確な測定を独自に実施して信頼性の高い基礎データを得ておくことは重要である。更に、アクチニド金属がBiなどの液体金属との親和性についての系統性の評価を行っておくことが今後の乾式再処理の検討において有用であると考えられた。このため、まず希土類元素に関して、液体Bi中の過剰自由エネルギー(活量係数)の測定を実験的に実施し、この結果を利用して、ランタニドおよびアクチニドの液体Biとの親和性についての系統性評価を行った。

① 実験手法

液体Bi中の希土類金属の過剰自由エネルギーを起電力測定法により、La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Erについて測定した。不活性グローブボックス内で、塩化物溶融塩と液体Biを装荷したアルミナ坩堝による次のセルを構成し、ランタニド純金属とランタニド-Bi液体合金間の起電力を測定した。液体Bi相中のランタニド金属の濃度は、ICP-AESにより分析した。測定を行った温度は、約500, 600, 700, 800°Cである。

液体Bi中のランタニド金属のモル分率は金属の添加あるいは電解析出によって調整した。ランタニド金属は3Nのものを用いた。

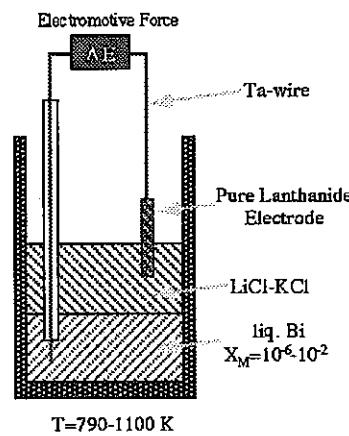
M(solid) / MCl_3 in LiCl+KCl / M(in Bi) M : ランタニド金属

② 热力学的な背景

$\text{M}(\text{solid})$ と $\text{M}(\text{in Bi})$ の間の起電力(ΔE)は、モル分率($\ln x$)の関数として、式(1)により与えられる。ここで、 $\mu_{\text{M}(\text{in Bi})}^{\text{ex}}$ は溶質金属Mの溶媒金属B中の活量係数である。 $\Delta \mu_M^{\text{fusion}}$ は溶質金属の溶融に際しての化学ポテンシャル変化であり、溶融の自由エネルギー変化である $\Delta G_M^{\text{fusion}}$ に等しい。

$$\Delta E = \frac{1}{nF} \Delta \mu_M^{\text{fusion}} - \frac{RT}{nF} \ln x_{\text{M}(\text{in Bi})} - \frac{1}{nF} \mu_{\text{M}(\text{in Bi})}^{\text{ex}} \quad (1)$$

$\mu_{\text{M}(\text{in Bi})}^{\text{ex}}$ は金属MのB中における過剰化学ポテンシャルであり、過剰自由エネルギー



M(Solid) | LiCl-KCl, MCl_3 | M(in Bi)

Fig. 3 起電力測定実験

一に等しい ($\Delta G^{\text{ex}}[\text{M in B}]$)。結果的に、式(2)(3)によって過剰自由エネルギーと活量係数($\ln f_{\text{M(in B)}}$)を知ることができる。

$$\Delta G^{\alpha} [\text{M in B}] = -nF\Delta E - \Delta G^{\text{fusion}}_{\text{M}} - RT \ln x_{\text{M(in B)}} \quad (2)$$

$$\Delta G^{\alpha} [\text{M in B}] = RT \ln f_{\text{M(in B)}} \quad (3)$$

③結果と考察

起電力測定の結果、各温度条件下での過剰自由エネルギー ($\Delta G^{\text{ex}}[\text{M in B}]$)、液体金属合金の標準生成自由エネルギー変化 ($\Delta G_f^0[\text{M in Bi}]$)、およびこれらに相当する活量係数($\log f$)を得た。各元素の液体 Bi 中での活量係数が、ランタニドのモル分率に依存することを見いだした。実際的な濃度領域における活量係数の平均値が、温度の関数として、次式の形で表されることを確認した。実測された温度依存の各係数は以下の通りである。

$$\log f = a + b/T \quad (4)$$

Table 1 Determined coefficients for the temperature dependence of $\log f$

	a	-b	f at 873K
La	0.94	11158	1.44×10^{-12}
Ce	2.03	11400	9.37×10^{-12}
Pr	1.6	11290	4.61×10^{-12}
Nd	1.9	11074	1.64×10^{-11}
Gd	1.58	9933	1.59×10^{-10}
Tb	1.72	9870	2.51×10^{-10}
Dy	2.03	10219	2.11×10^{-10}
Ho	1.96	9686	7.42×10^{-10}
Er	1.23	8593	2.44×10^{-9}

実測された過剰自由エネルギー ($\Delta G^{\text{ex}}[\text{M in B}]$)、液体金属合金の標準生成自由エネルギー変化 ($\Delta G_f^0[\text{M in Bi}]$) を、各元素の金属モル体積の $2/3$ 乗の関数として、Fig.4 に示した。液体 Bi 中でのランタニドの過剰自由エネルギーは、ランタニド金属のモル体積の $2/3$ 乗に対して、近似的に直線関係を示すことが分かった。これは、二つの金属が混合する際のエンタルピー変化を経験的に表した Miedema のモデルの傾向によく一致する。液体金属の混合による過剰自由エネルギーがモル体積の $2/3$ 乗に単調に比例するという傾向は、ランタニド金属のそれぞれに固有の金属結合の影響が少ないことを示唆しており、4f 電子が金属結合にほとんど関与していないことを伺わせる結果として解釈できる。

液体 Bi への溶解に際しての過剰自由エネルギーの実測値を、塩化物溶融塩と液体 Bi 間でのアクチニドおよびランタニドの液—液分配での分配比に適用することで、塩化物溶融塩中でのランタニドイオンの過剰自由エネルギーを推定することができる。Fig.5 に、この手法による塩化物溶融塩中でのランタニドイオンの過剰自由工

エネルギー ($\Delta G^{\text{ex}}[\text{MCl}_3 \text{ in S}]$) 推定の結果を示した。

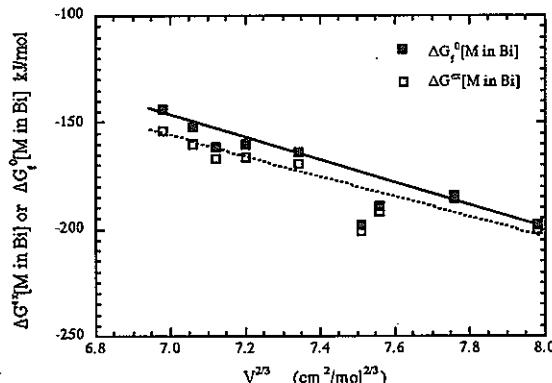


Fig. 4 Dependence of $\Delta G^{\text{ex}}[\text{M in Bi}]$ and $\Delta G_f^0[\text{M in Bi}]$ on $V^{2/3}$

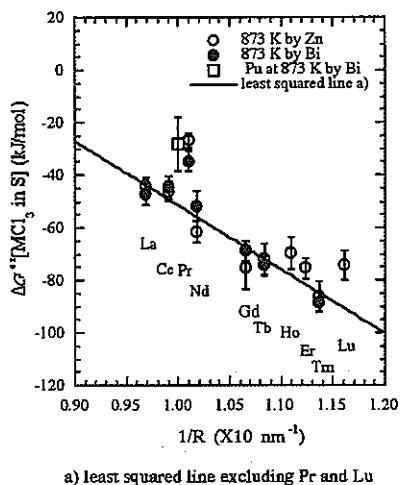


Fig. 5 Estimated $\Delta G^{\text{ex}}[\text{MCl}_3 \text{ in S}]$ of lanthanide and actinide in LiCl-KCl

分配比の実測値から推定された溶融塩中での 3 値ランタニドイオンの過剰自由エネルギーが、イオン半径の逆数に比例する傾向があることを確認した。この事実は、溶融塩中での安定化が静電的な相互作用によっていることを示唆するものである。アクチニドの 3 値イオンについても、イオン半径に依存した同じような安定化が生ずる可能性を指摘できる。溶融塩中でのアクチニド 3 値の過剰自由エネルギーが、ランタニドと同じイオン半径依存性を有すると仮定して、分配比の実測値から、液体 Bi 中でのアクチニド金属の過剰自由エネルギーを推定した。この結果を Fig. 6 に示した。Fig. 6 の結果は、Bi と液体合金を形成する際に、アクチニド金属がランタニド金属よりも過大な安定化を受けている事を示すものとして着目される。

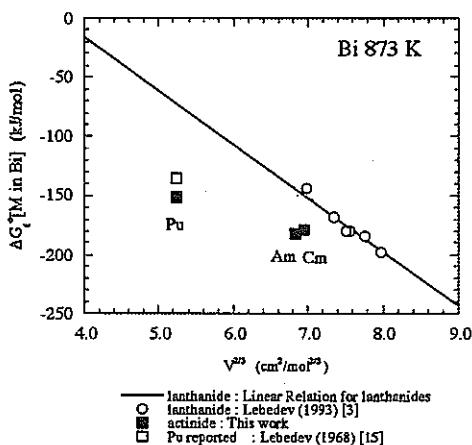


Fig. 6 Sstematics of the $\Delta G_f^{\text{std}}[\text{M in Bi}]$ of actinide and lanhanide

④まとめ

ランタニド金属の Bi 中での活量係数および過剰自由エネルギーを起電力測定によって実測し、ランタニドが金属モル体積の 2/3 乗に比例した安定性を示すことを見いだした。また、この結果を利用して、塩化物溶融塩中でのランタニドの過剰自由エネルギーを推定した。アクチニドとランタニドの液体 Bi との合金形成に差があることを見いだした。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成 12 年度は、11 年度に制作した溶融塩分光分析装置を稼働させて乾式再処理用の分析装置としての改良を進めるとともに、これを用いた、溶融塩中でのランタニドおよびウランの溶存種状態の分析を開始する。また、電気化学分析装置を用いて溶融塩中でのランタニドおよびウランのポルタンメトリを行い、主に酸化還元式量電位の測定により、溶存種の分析や電気化学反応のメカニズムの同定を行うと共に、工学的に利用可能な電解データの取得を行う。

平成 13 年度は、溶融塩分光分析装置および電気化学分析装置を同様に用いて、アクチニドおよびランタニドについての分析を進めるとともに、一部の主要な、核分裂生成物についてのデータ取得を行う。これらの実測データに基づいて、溶融塩中での放射性核種の相互作用や溶存種状態に関わる解析を行う。

【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

J. Sheng, H. Yamana, and H. Moriyama, "Electromotive force (ENF) study of lanthanides in Bi system", Proceedings of the China-Japan Work-shop on Nuclear Waste Management and Reprocessing, April 5-7, 2000, Beijin, China

Hajimu Yamana, Norihira Wakayama, Naohiko Souda and Hirotake Moriyama (2000), "Systematics of the thermodynamic properties of trivalent f-elements in a pyrometallurgical bi-phase extraction system", J. Nucl. Mater. 278, pp37-47

核燃料サイクル公募型研究に関する平成 11 年度研究概要報告書

研究テーマ	TRU 廃棄物からのアクチナイト分離回収法の開発		
研究者所属、氏名			
大学側	東北大学 金属材料研究所 教授 塩川 佳伸, 助手 山村 朝雄 東北大学 大学院工学研究科 大学院生 長谷川 一樹, 大学院生 梅北 哲史		
機構側	東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進部 再処理 Gr 船坂 英之, 佐野 雄一		
研究実施場所	東北大学 金属材料研究所		
通算研究期間 (予定)	平成 11 年 10 月 ~ 平成 14 年 3 月	当該年度 研究期間	平成 12 年 1 月 ~ 平成 12 年 3 月
研究協力形態	<input checked="" type="checkbox"/> 共同研究 <input type="checkbox"/> 委託研究 <input type="checkbox"/> その他 ()		
【研究目的】	<p>本研究は、高レベル廃棄物に準じる扱いとされている TRU 廃棄物の処理法として、水溶液の電位窓外部領域でアクチナイトを水銀陰極にアマルガムとして析出させ、分離回収する電気化学的方法を開発することを目的とする。</p>		
【研究内容（概要）】	<p>高レベル放射性廃棄物に含まれる元素を熱力学的還元電位 で整理すると陰側から、アルカリ・アルカリ土類金属、ランタナイト、アクチナイト、貴金属類等 (Mo, Zr 等を含む) という 4 つの元素群に分類される。乾式再処理ではこれらの元素群を溶融塩溶媒を用いた電気化学的な手法によって分離が行われている。これは、溶融塩溶媒が陰側に広い電位窓を持つことに因る。</p> <p>水溶液の電位窓は溶融塩溶媒と比較してかなり陽側であり、これまでランタナイト、アクチナイトの電解析出は出来ないと考えられてきたが、これまでの当グループの研究で、ランタナイト、アクチナイト金属の調製が可能であることが判明している。この研究結果を基礎として、本研究では取り扱いの容易な水溶液の電位窓外部領域を利用した水銀陰極電解法により、主として還元電位の接近したランタナイトとアクチナイトの群分離を検討する。</p>		
【使用主要施設】	東北大学 金属材料研究所 アルファ放射体実験室		

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 11 年度は、アメリシウム及びセリウムについて定電位電解におけるアマルガム化速度と規制電位との相関を調べた。

【研究成果（当該年度）】

定電位電解による ^{144}Ce , Ce 及び ^{241}Am の各アマルガム化速度（バルク濃度の時間変化）を Fig.1, 2, 3 に示す。トレーサー量の物質を扱う場合、ラジオコロイドの生成、吸着現象又は沈殿などを伴うことが懸念される。しかし、Fig.1, 2 に示したトレーサー量及びマクロ量のセリウムの電解結果で両者のアマルガム化速度は必ずしも一致しないが、ほぼ同一の還元速度及び電位依存性を示す。この結果からトレーサー量での電解においてそのような特異な現象は生じていないと考えられる。従って、Fig.3 に示したトレーサー量のアメリシウムの電解結果から、セリウムとアメリシウムのアマルガム化速度の比較が行えると判断した。

アメリシウムとセリウムの還元速度差は明らかに異なり、規制電位 E を負側にするに従い速くなる。また、これらの濃度変化のログプロットはほぼ直線を示す。これは電極面積 A 、溶液体積 V 、電極反応速度定数 k 及び物質移動係数 m で記述できる、一次反応のバルク電解の濃度変化を示す次式 $C(t)=C(0)\exp[-Akmt/V(k+m)]$ の特徴と一致する。規制電位 E とアマルガム化の平衡電位 E_a [M³⁺/M(Hg)] の差を過電圧 η と呼ぶが、この値は E が負側になるに従い大きくなりアマルガム形成反応の速度定数 k を増加させる。つまり反応速度の増加によるアマルガム化速度の電位依存性が生じることに相当する。

Butler-Volmer の式を用いて、過電圧に対して反応電流 i をログプロットしたものはターフェルプロットとして知られ、電極反応に関する速度論的パラメーターの算出に有効である。その一例を Fig.4 に示す。曲線の傾きは反応に関する電子数 n 、移行係数 α 、気体定数 R 、温度 T 及びファラデー定数 F で決まる。そして反応速度に比例する交換電流密度 i_0 の大小により反応電流値は図中に示したように変化する。一方、水溶液電位窓の外部領域での電解では、水素発生に伴う反応電流が生じる。しかし、セリウム、アメリシウムの定電位電解における濃度変化が一次指數減少関数に従うことから、水素イオン還元による電流値を除いたアメリシウムやセリウムの還元電流を計算することができる。従って、ここでは電解開始時のセリウムの濃度が $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ の場合で、電流-電位曲線を調べてみた。また定電位電解において還元速度が濃度に依存しない結果が得られているので、アメリシウムについてもその濃度が $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ と仮定して反応電流を算出した。またセリウム、アメリシウムのアマルガム化電位 E_a は報告されてないので、ここでは規制電位に対する $\log i$ 値を検討した。

Figure5 にセリウム、アメリシウムの電流一電位曲線を示す。図中に描いた点線は、移行係数 α が 0.1 に相当する傾きをもつ。この両者の曲線の傾き、反応電流の立ち上がる電位はほぼ同じであることから、それぞれの金属イオンのアマルガム化反応における α や E_a は同程度の値であることが推察される。しかし、反応電流値は同一電位で異なる大きさを示す。上述した例と比較すれば、Fig.5 で示される曲線はアマルガム化反応における交換電流密度 i_0 が異なる、つまり速度定数 k がセリウムよりもアメリシウムの方が大きい結果に相当すると考えられる。このことから定電位電解においてアマルガム化速度がセリウムとアメリシウムで大きく異なっていたのは、アマルガム化反応において異なる速度定数をもつことを反映していると推察される。しかし、本手法では大きな電流密度を伴い、また発生する水素による参照電極と陰極間の電位降下の影響も考慮しなくてはならず、現段階で定量的な議論は困難である。

セリウムのアメリシウムに対する分離係数 SF(Ce)は、水相及び水銀相中での両者の濃度を使用した次式で定義できる。

$$SF(Ce) \frac{C_{sol}(Ce)}{C_{Hg}(Ce)} / \frac{C_{sol}(Am)}{C_{Hg}(Am)}$$

Figure 6 には Am に対する Ce の分離係数を示した。横軸が規制電位、縦軸が SF(Ce) を示し、Am が 99.9, 99, 90% 水銀中に還元された時点での各々の濃度比から算出した。この計算に使用した濃度は上述した一次減少指數関数から求めた。規制電位 -1.8V vs. SSE の定電位電解により、Am が 99.9% アマルガム化した時の SF(Ce) は約 7.0×10^2 を示し、この値は液体金属を用いた溶融塩中の還元抽出法に比較しても遜色ない結果が得られている。セリウムとアメリシウムの相互分離の可能性は十分に認められた。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成 12 年度は、昨年度度取得したウラン、ランタン、セリウム、ストロンチウムの電解挙動のデータの整理・追加実験を行い、更に、水溶液電位窓外部領域における電気化学的挙動への理解を深めるためプラセオジム、サマリウム、ネプツニウム (^{239}Np) について平成 11 年度と同様な実験を実施しする予定である。

平成 13 年度は、これまでの実験結果をより理解することを目的として、それまでの手法に加えて、有機溶媒中即ち電位窓内部でつり下げ水銀滴電極を用いたサイクリック・ボルタノメトリーによって、アマルガム化電位を評価することを実施する予定である。

【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

ドイツ（ドレスデン）で 2000 年 5 月 4,5,6 日に開催される 30^{ièmes} Journées des Actinidesにおいて本研究課題を発表予定。

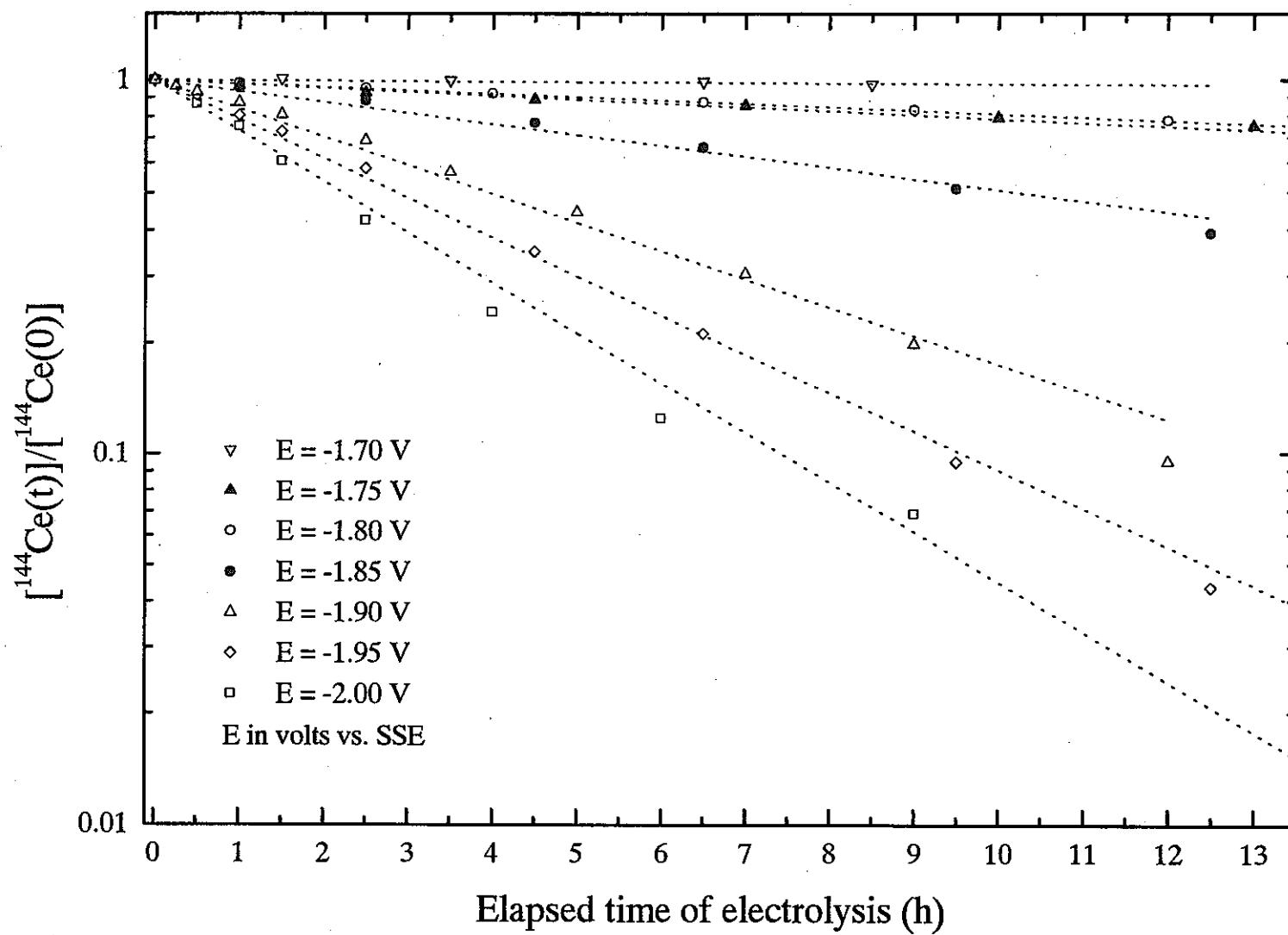


Fig. 1 Amalgamation behavior of Ce^{3+} in the controlled potential electrolysis.
 $[^{144}\text{Ce}] = 1.3 \times 10^{-10} \text{M}$, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.0 \text{M}$, $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.3 \text{M}$, $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{M}$.

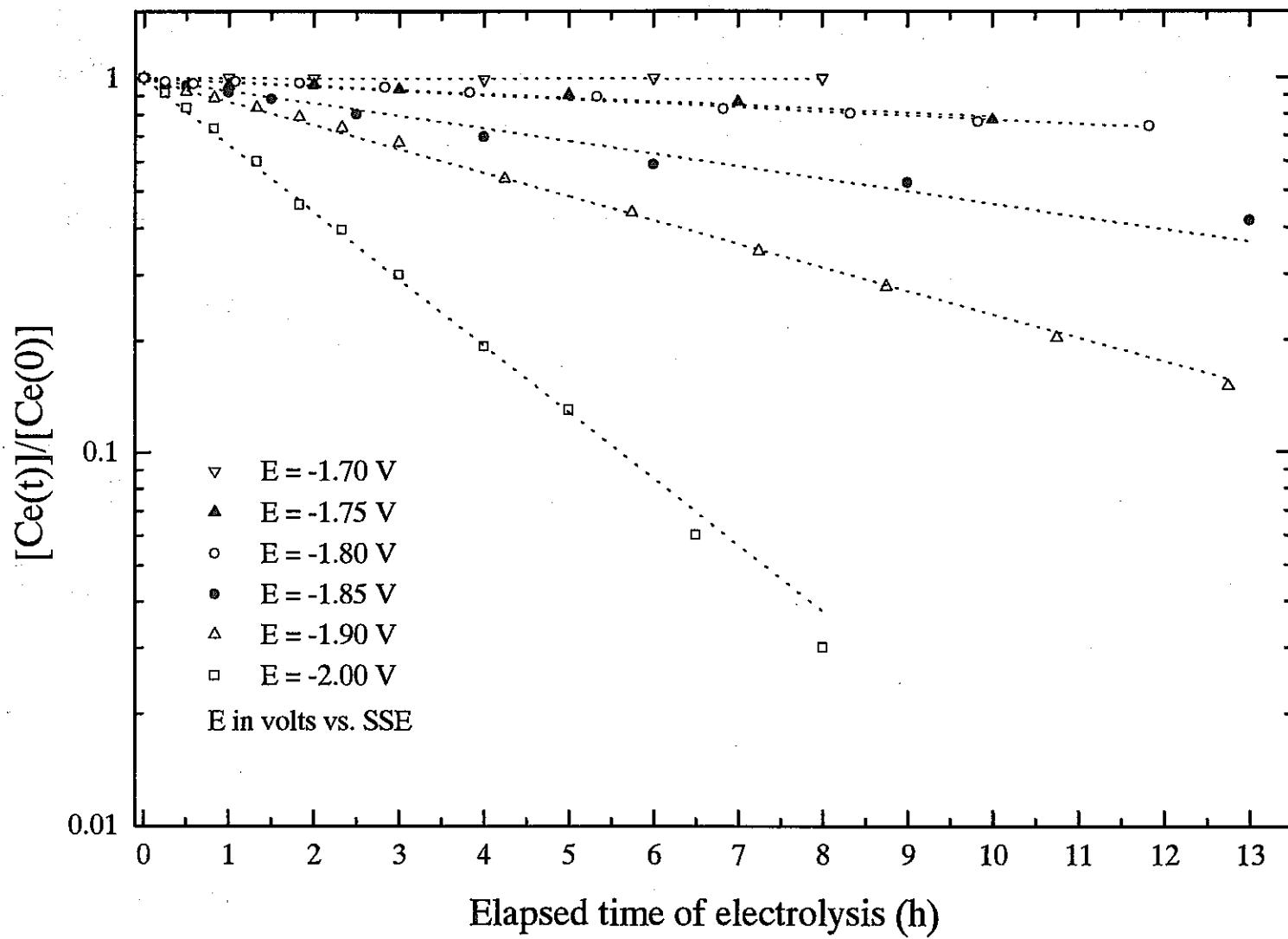


Fig. 2 Amalgamation behavior of Ce^{3+} in the controlled potential electrolysis.
 $[Ce]=5.0\times 10^{-3}\text{M}$, $[CH_3COOH]=1.0\text{M}$, $[CH_3COONa]=0.3\text{M}$, $[NaCl]=0.5\text{M}$.

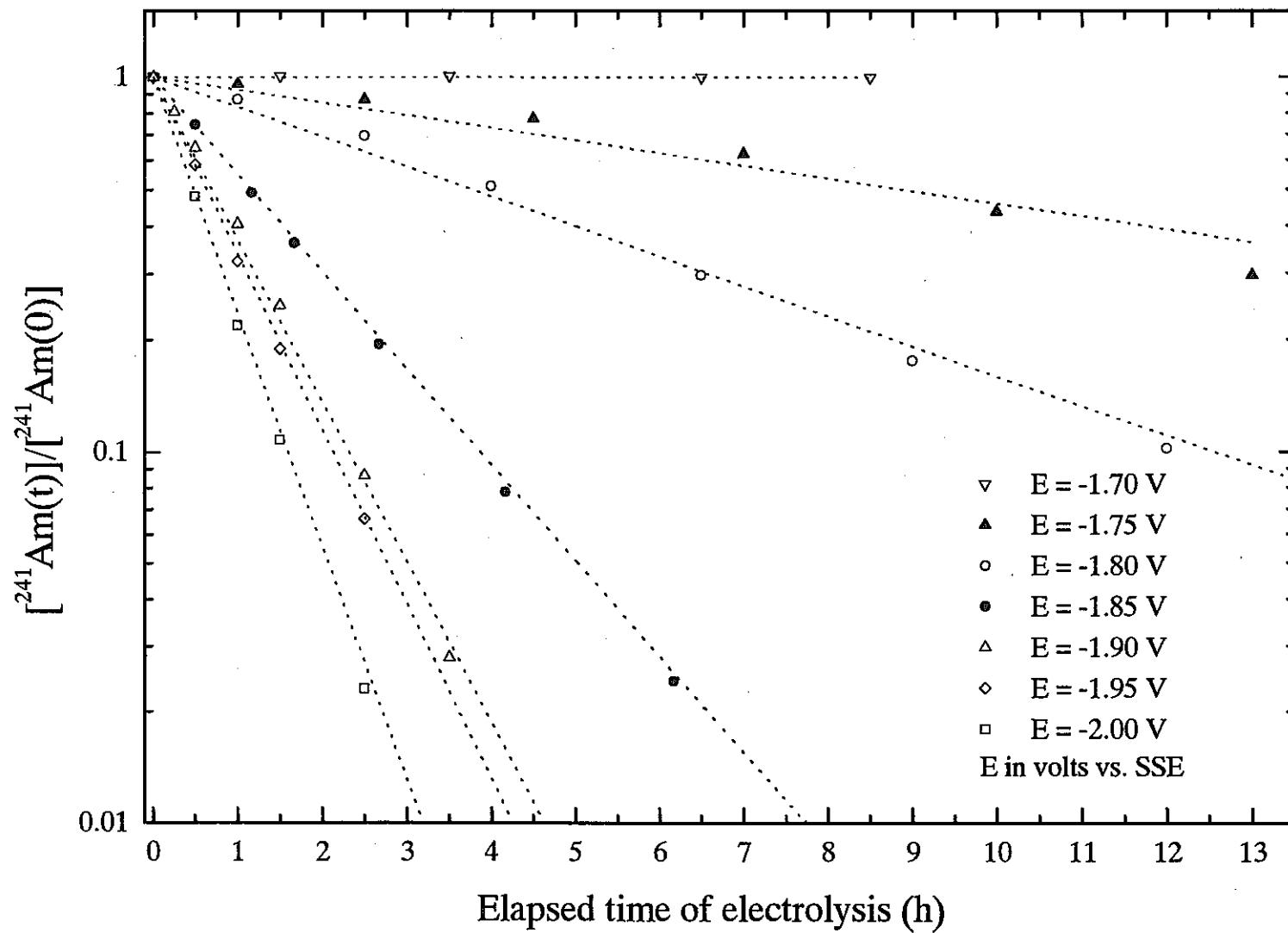


Fig. 3 Amalgamation behavior of Am^{3+} in the controlled potential electrolysis.
 $[^{241}\text{Am}] = 2.9 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.0 \text{ M}$, $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.3 \text{ M}$, $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ M}$.

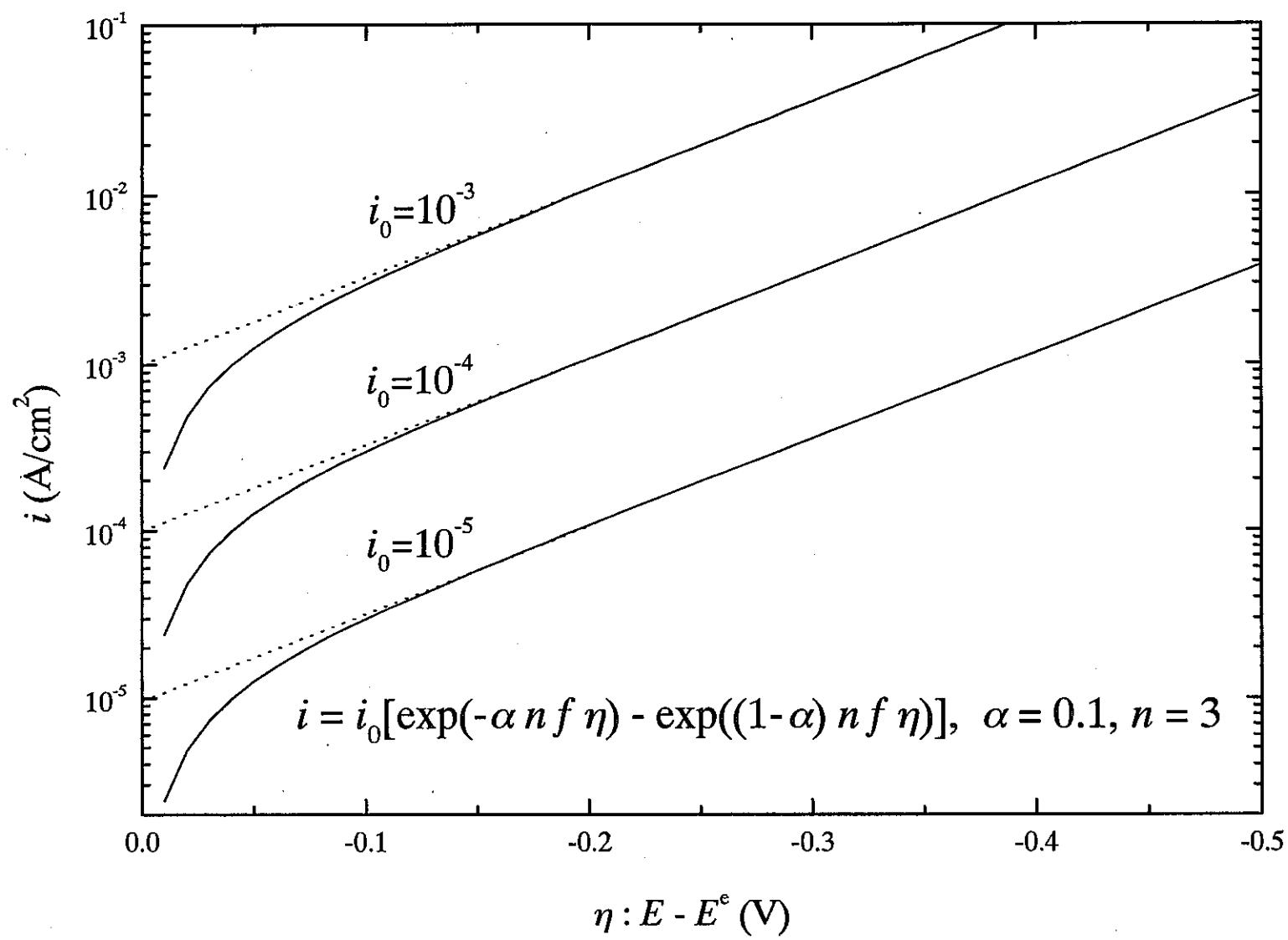


Fig. 4 Tafel plots for negative overpotential.

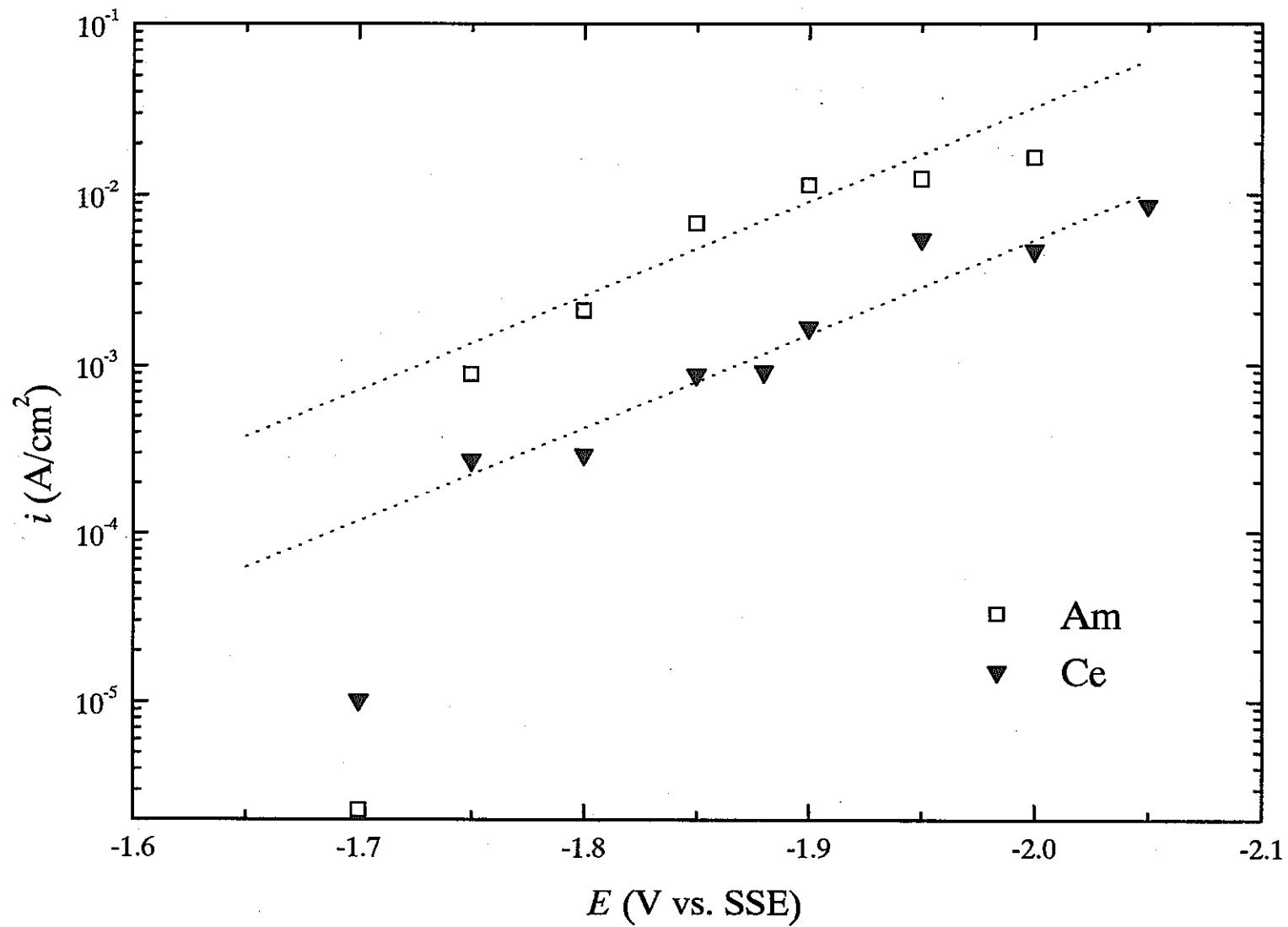


Fig. 5 Tafel plots for the amalgamation of Am^{3+} and Ce^{3+} .
The dashed lines correspond to $\alpha=0.1$.

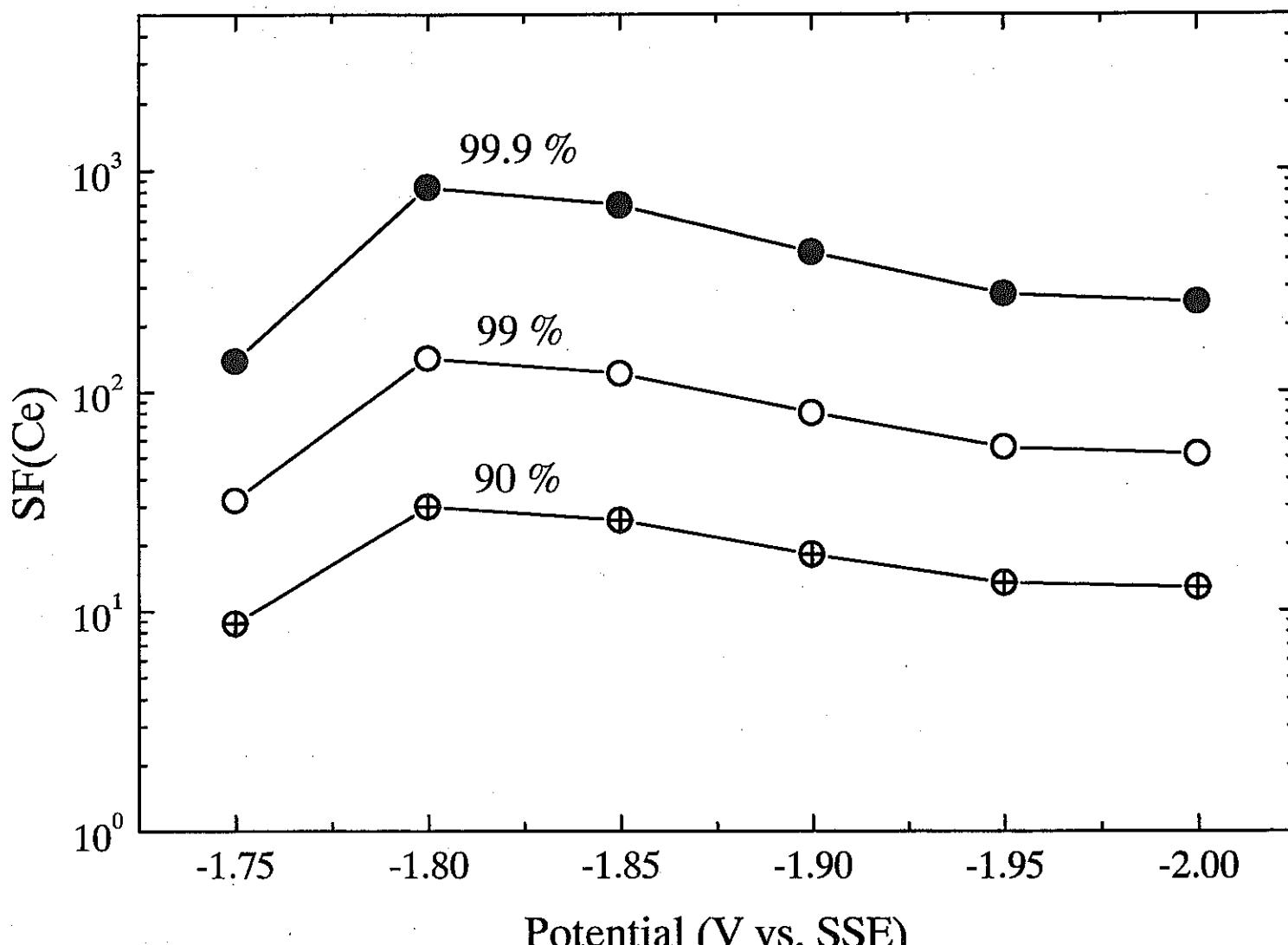


Fig. 6 Separation factor of Ce with respect to Am.

Ⅲ 核燃料サイクル公募型研究に関する平成11年度研究概要報告

3. 環境技術関係

核燃料サイクル公募型研究に関する平成 11 年度研究概要報告書

研究テーマ	固体一水相互作用の下での金属含水酸化物の沈殿・結晶化の速度機構					
研究者所属、氏名						
大学側	東北大学 大学院工学研究科 量子エネルギー工学専攻 柄山 修（助教授）、新堀 雄一（助教授）、田中 紘一（助手）、 守屋 由介（学生）					
機構側	東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分バリア Gr 油井 三和（GL）、柴田 雅博（TL）、笹本 広（副主任研究員）、 小田 治恵（副主任研究員）					
研究実施場所	東北大学 大学院工学研究科 機構 東海事業所 地層処分基盤研究施設（ENTRY）	当該年度 研究期間	平成 12 年 1 月～ 平成 12 年 3 月			
通算研究期間 (予定)	平成 11 年 10 月～ 平成 14 年 3 月					
研究協力形態	<input checked="" type="checkbox"/> 共同研究 <input type="checkbox"/> 委託研究 <input type="checkbox"/> その他（ ）					
【研究目的】 放射性廃棄物の地層処分において、放射性核種の溶出を支配するのは、その元素の酸化物あるいは水酸化物の溶解度である。また、核種の移行において収着遅延が期待される岩石表面でも、岩石構成元素の酸化物や水酸化物がしばしば観測される。これらの酸化物／水酸化物の沈殿は、多くの場合、はじめに非晶質の含水酸化物を形成し、これが時間と共に徐々に結晶性の酸化物／オキシ水酸化物に変わっていくことが知られており、その非晶質から結晶質に到る過渡的状態ではその溶解度や他元素に対する収着能力が大きな違いが生じると考えられる。本研究では、いくつかの金属イオンの沈殿および結晶化速度を、溶液条件と温度を変えて検討して、非晶質含水酸化物の安定性とその結晶性の酸化物への変化速度に関する系統的理解を得る。						
【研究内容（概要）】 金属イオンの沈殿形成では、溶液から固相への変化に伴う安定化と微粒子表面形成に関わる不安定化のエネルギーのバランスにより、生成される固相の化学形が左右される。このため一般的に、溶解度のより高い非晶質水酸化物がまず生成し、これが徐々に溶解度のより低い結晶性のオキシ水酸化物や酸化物へと変化する。本研究では、電荷や共有結合性に関して代表的な金属イオンを選び、それについて以下の項目を検討する。(1) 沈殿生成時の溶液条件(pH、過飽和度)に対する生成固相の化学形。(2) 各条件の水溶液(pH、Eh等)との接触下で最終的に安定となる固相の化学形。(3) 固相のキャラクタリゼーション(基本構造、結晶化の程度、粒度分布、表面状態)。(4) 非晶質固相から結晶性固相への変化の速度。これらの結果より、金属イオンの含水酸化物沈殿の化学形と熟成速度が、その電荷密度や共有結合性(あるいはイオンの水和エネルギーや水和水の交換速度)とどのように関連しているかを調べ、系統的理解が可能かどうかを検討する。						
【使用主要施設】 機構：電子顕微鏡(SEM,TEM)、赤外分光光度計、レーザーラマン分光光度計 東北大学：X線回折装置、熱重量・示差熱分析装置、表面積測定装置						

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 11 年度は、Fe(III)の含水酸化物についての実験を実施し、金属含水酸化物の非晶質から結晶への熟成、結晶化の速度機構の解明について基礎的な知見を得るとともに速度論的な解析を進めるために、微分熱重量曲線を用いて結晶化度（固相全体に占めるゲータイトの分率）を求める手法を検討した。

【研究成果（当該年度）】

当該年度では、金属含水酸化物の非晶質から結晶への熟成、結晶化の速度機構を解明するために、Fe(III)の含水酸化物について、以下に示す実験を行い、それぞれに述べるような知見を得た。

(1) Fe(III)の含水酸化物の沈殿生成

溶液条件（pH, イオン強度）を変えて含水酸化物を調製し、非晶質水酸化物（ $\text{Fe(OH)}_3(\text{am})$ ）またはゲータイト（ $\alpha\text{-FeOOH}$ ）の生成する溶液条件を把握した。大略としては、 NH_4OH 溶液から沈殿を得る場合には非晶質水酸化鉄が生成し、 NaOH 溶液より沈殿を得る場合にはゲータイトが生成する。この結果は、沈殿の形態が、沈殿生成時の過飽和度と沈殿微粒子の界面過剰エネルギーのバランスによって決まっていると考えることによってうまく説明できる。

(2) 固相のキャラクタリゼーション

調製した含水酸化物を X 線回折、熱重量・示差熱分析を用いて同定した。図 1 および図 2 はそれぞれ、 NH_4OH 溶液より得た非晶質水酸化鉄およびこれを 0.1 M NaOH 溶液中で 240 時間熟成して得たゲータイトの熱重量・示差熱曲線である。両者とも最終的にはほぼ Fe_3O_4 の組成にまで脱水による質量減少が起こっているが、その減少の仕方は、出発時の構造を反映して大きく異なっている。非晶質水酸化鉄では 200°C 付近まで脱水が完了しているのに対し、ゲータイトでは 110°C 付近の少量の付着水の脱水と 250°C 付近の構造水の脱水が段階的に起こっている。

この非晶質水酸化鉄とゲータイトの熱重量曲線(TG)の違いに着目し、微分熱重量曲線を用いて結晶化度（固相全体に占めるゲータイトの分率）を求める手法を検討した。結果の一例を図 3 に示す。これは NaOH により pH13 に調整した溶液中で 25°C において 1 時間から 72 時間の範囲で熟成時間を設定した試料の各々の TG 曲線である。熟成時間が長くなるにつれて 200°C 付近の盛り上がりが増していることがわかる。また、最終的な質量減少率は小さくなっている。すなわち TG 曲線は、熟成時間に応じて図 1 に示す非晶質水酸化物の TG 曲線から図 2 に示すゲータイトの TG 曲線へと変化している。図 4 は図 3 に示した TG 曲線の微分値(DTG)である。本研究では、図 4 に示される二つのピークに挟まれた領域において DTG の値が極小になる点 (TG 曲線の変曲点、以下 A 点と呼称する) に着目し、その時点までの質量減少は非晶質水酸化鉄からの付着水の放出に起因し、これ以後の質量減少はゲータイトからの構造水の放出に起因すると仮定した。但し、TG 曲線では 400°C を超えても僅かに質量が減少するので、DTG における二つ目のピーク後に、DTG の値が 0.1 %/min となる点を質量減少の終了点とした (B 点)。これにより、試料中のゲータイトのモル分率は次式により定めることができる。

$$r_{\alpha} = \frac{d}{100 - (c + d)} \frac{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

ここで、 c は A 点までの TG の減少率、 d は A 点から B 点までの TG の減少率、そして M は分子量である。 r_{α} は沈殿、熟成により生成した非晶質含水酸化鉄およびゲータイ

ト混合物中のゲータイトのモル分率であり、熟成時間により非晶質からゲータイトへの転位した度合いを示す（以下、 r_{cr} を結晶化度と呼称する）。この手法の妥当性については、調製した非晶質水酸化鉄とゲータイトを適当な比で混合した試料を用いて、求めた r_{cr} がその比を正しく反映しているかどうかを確認する予定である。

(3) Fe(III)の含水酸化物の熟成と結晶化

pH9 のアンモニア溶液から得た非晶質含水酸化鉄を pH13 の溶液中で熟成して、そのゲータイトへの転移速度を、(2)のように定義した結晶化度を尺度として、温度を変えて測定した。図5に結晶化速度の温度依存性を示す。ここで r_{am} は $r_{am} = 1 - r_{cr}$ であり、固相における非晶質含水酸化鉄のモル分率である。図5から分かるように転移速度は r_{am} の1次に比例し、温度の上昇と共に大きくなる。この結晶化の速度機構としては、含水酸化鉄の溶解過程や溶解した鉄イオンの析出過程などが律速段階として可能性が高いが、これを明らかにするには更に詳しい検討が必要である。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成12年度

平成12年度では、機構側との情報交換、試料のやりとりなどを含め、11年度の実験をさらに進めるとともに次の項目を実施する予定である。

(1) 含水酸化物の沈殿生成

Fe(III)、Si(IV)、Sn(IV)等、電荷や共有結合性について代表的なイオンの水酸化物を、溶液条件（pH、過飽和度等）を変えて調製する。この際、沈殿形成時の溶液条件の制御は困難で再現性に欠けることが多く、溶液の局所的条件が影響する可能性があるので特に注意を要する。

(2) 固相のキャラクタリゼーション

調製した含水酸化物を、X線回折、熱重量・示差熱分析、FT-IR表面分析、電子顕微鏡観察等により調べ、基本構造、結晶化の程度、転移温度、表面状態等の情報を得る。また必要に応じて、表面積、粒度分布等も求める。

(3) 含水酸化物の熟成と結晶化

上記の含水酸化物を種々の温度、溶液条件で熟成して、固相の変化速度を調べる。固相のキャラクタリゼーションは上と同じ。

平成13年度

平成13年度では、11、12年度の結果を基に、平成12年度(3)ならびに固相変化速度の解析を実施する予定である。すなわち、固相の変化速度を、溶液条件や温度に対して整理し、速度機構を考察する。また、固相の骨格再編成に要するエネルギーに関する情報を熱分析の結果等から推定し、イオンの水和エネルギーに関する情報と合わせて、速度機構が妥当かどうか、系統的理解が可能かどうかを検討する予定である。

【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

現在のところなし。

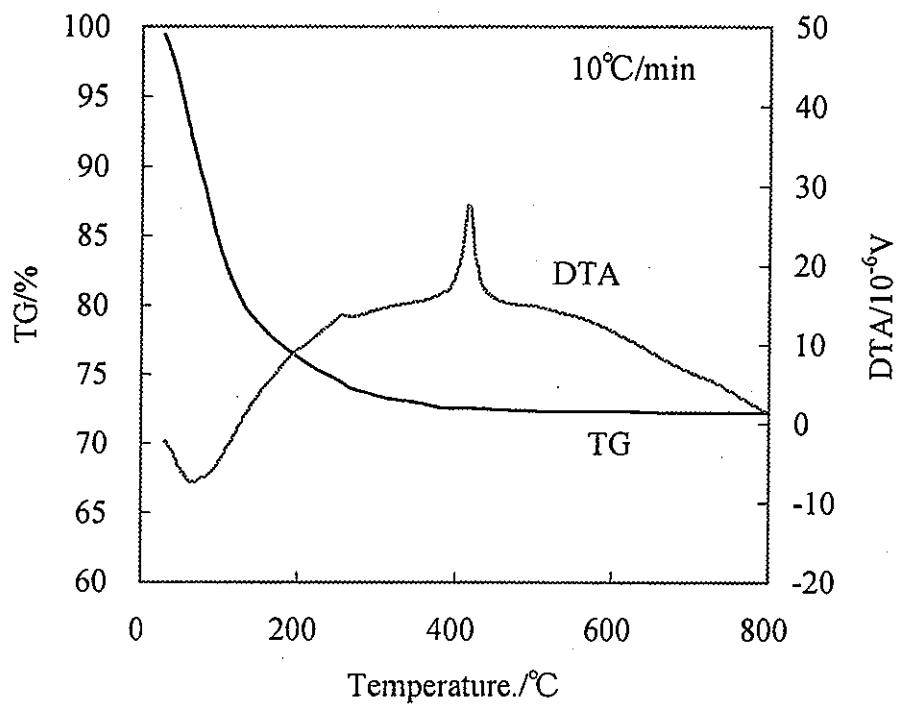


図1 非晶質水酸化鉄の熱重量・示差熱曲線

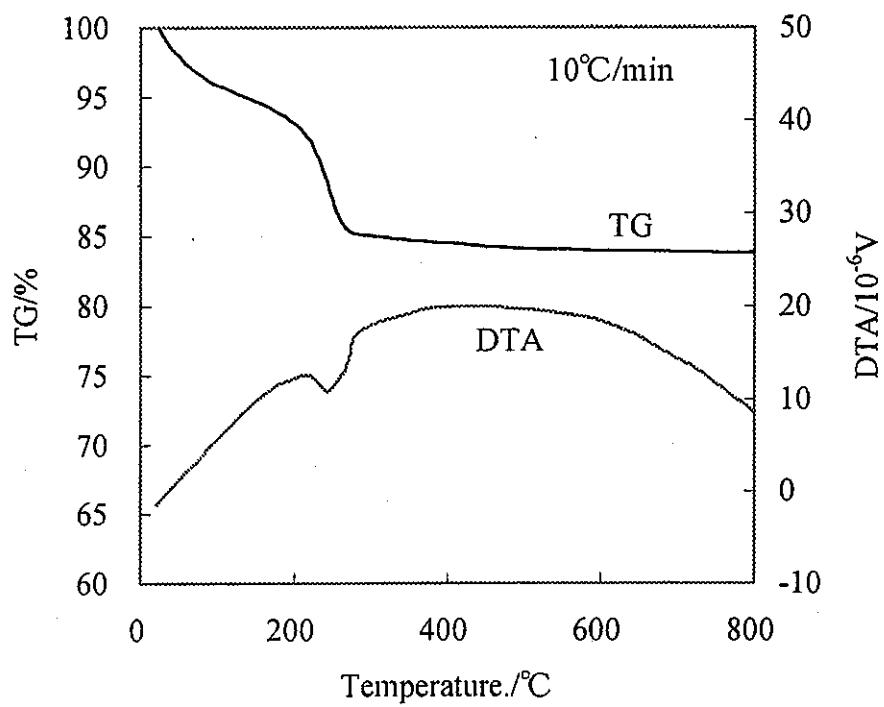


図2 ゲータイトの熱重量・示差熱曲線

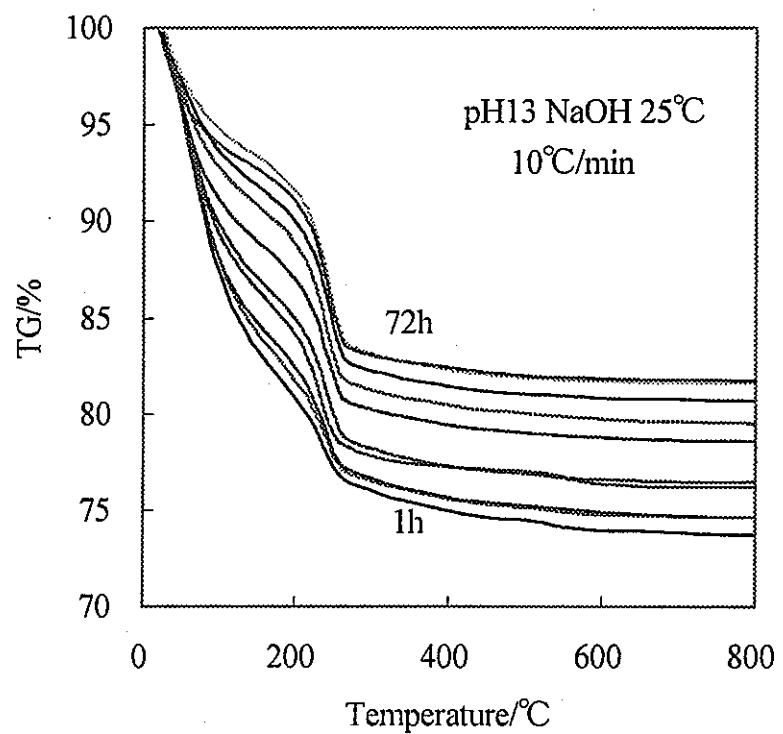


図3 TG曲線の時間依存性

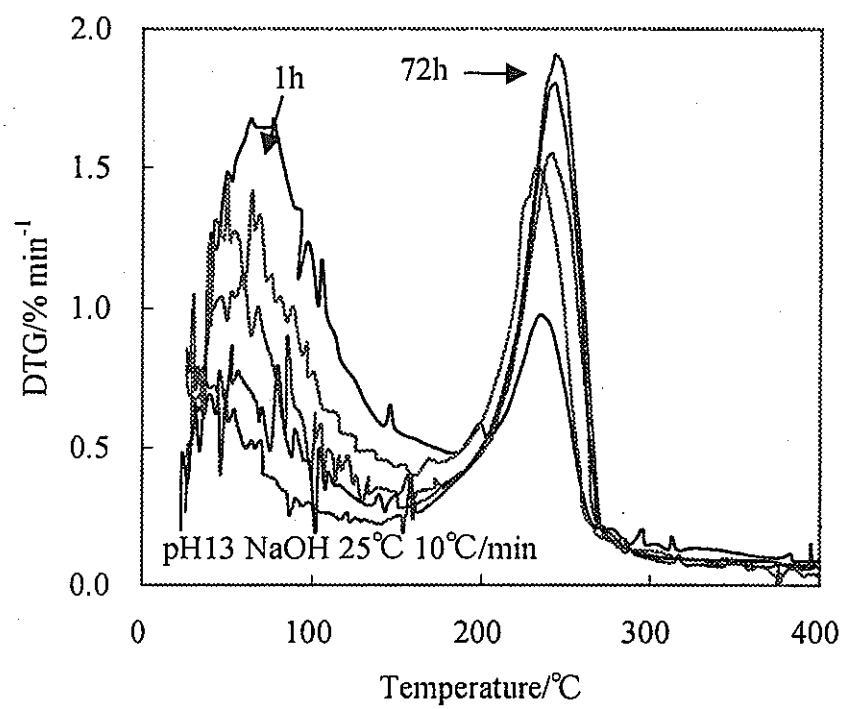


図 4 DTG 曲線の熟成時間による違い

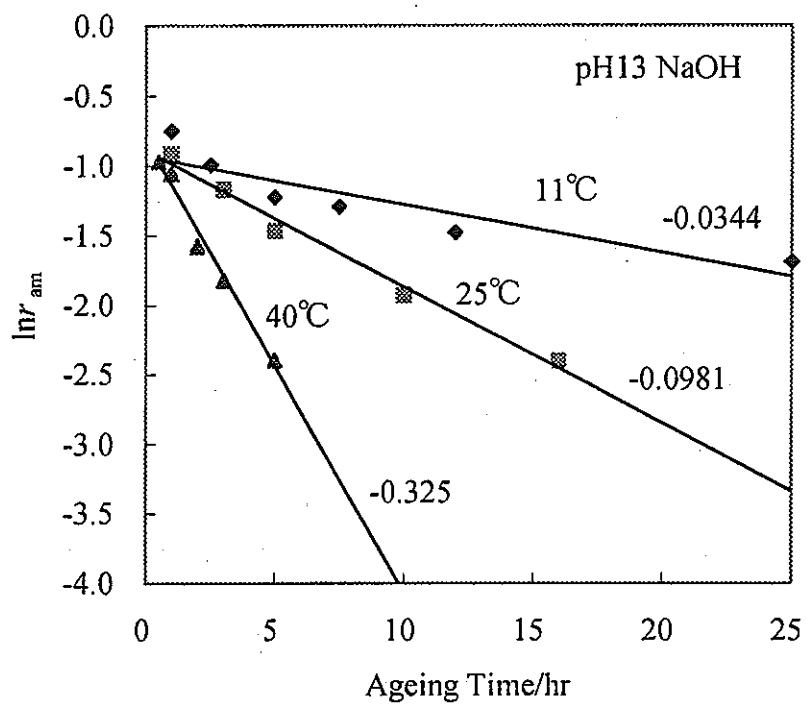


図 5 結晶化の速度とその温度依存性

核燃料サイクル公募型研究に関する平成11年度研究概要報告書

研究テーマ	地下空洞変位計測用デジタル写真測量技術の開発		
研究者所属、氏名			
大学側	京都大学 大学院工学研究科 土木システム工学専攻 教授 大西 有三, 助教授 大津 宏康, 講師 陳 光齊, 助手 田中 誠 京都大学 大学院工学研究科 環境地球工学専攻 助手 小野 徹		
機構側	東濃地科学センター 地層科学研究Gr 松井 裕哉		
研究実施場所	京都大学 大学院工学研究科 土木システム工学専攻 機構 東濃地科学センター 東濃鉱山		
通算研究期間 (予定)	平成11年10月 ~ 平成14年 3月	当該年度 研究期間	平成12年 1月 ~ 平成12年 3月
研究協力形態	<input checked="" type="checkbox"/> 共同研究 <input type="checkbox"/> 委託研究 <input type="checkbox"/> その他()		
<p>【研究目的】</p> <p>高レベル放射性廃棄物の処分技術においては、それを地下深部の地層中に処分し、将来にわたって人類の生活環境から安全に隔離するという、いわゆる地層処分が検討されている。この地層処分の研究開発においては、天然と人工バリアの組み合わせによって放射性廃棄物を長期的に安全に隔離できるよう、地層処分場と考えられる深さ数100mから地表に至るまでの地質環境の諸特性や、そこでの諸現象を長期間にわたって精度よく予測、観察する技術の開発が求められる。特に坑道の掘削や地下深部の処分場建設に当たって、建設した空洞自身の変位・変形の計測や、その掘削・開削に伴う周辺岩盤の変形挙動を計測することは、空洞の力学的安定性を評価する上で重要な役割を担うと考えられる。</p> <p>この岩盤の変形挙動をモニタリングする技術としては、従来からトンネル建設時に使用されてきた変位計測技術の適用が考えられる。例えばコンバージェンスマーターや、セオドライトのような高精度測量用機器、または埋め込み式の変位計などの利用である。しかし、それらは習熟技術と多大な手間を要し、また高い設置コストや計測費用も要求される。また、立坑などでは計測手法が制限されたり、空洞を支える支保構造物などの変位計測には適用が困難となる欠点もある。地層処分において、建設された地下空間等を維持・管理する際の変位・変形を高精度に計測する技術の開発が必要であり、それらは簡便に計測できるシステムのものが望ましいが、現状ではまだ未開発である。</p> <p>本研究テーマは上記実状を鑑み、地下空洞建設時及びその維持・管理に有用な変位・変形モニタリングシステムを提案するものである。具体的には、地下坑道壁、空洞壁および支保構造物に標点を設置し、CCDカメラ（本研究では市販のデジタルカメラを利用する）にて被写体を複数枚の写真に撮影し、航空写真測量などで利用されているステレオ投影の原理等を利用して、当標点の3次元座標をリアルタイムで高精度に算出するものである。本研究が実用化されれば、取り扱いが容易な計測が実現されることになり、計測システムとそれを利用した計測自体のコストの低減も可能である。このように本研究は、地層処分場建設及びその維持管理に関して、技術的・経済的に有用な技術を提供することを目的とするものである。</p>			

【研究内容（概要）】

まず、本提案による変位計測法を、計測手順に従って説明する。

① 変位を計測したい個所に標点を設置する

：標点は光を反射するガラスビーズで作られている物（以下反射ターゲットと称す）で製作し、フラッシュ光を用いた写真撮影によって、当標点を写真上で容易に認識できるようにする。なお、被写体上に縮尺計算用のスケールも設置し、変位算出時の縮尺の基準とする。

② デジタルカメラを用いて free-hand で被写体を撮影する

：カメラの位置を厳密に固定することなく写真撮影する。但し、被写体を複数の写真（3枚以上）に撮影する必要がある。

③ パソコンにデジタル写真を取り込み、写真上で標点を認識していく (標点の番号付けを行う)

：撮影した写真はデジタル画像なので、即時にパソコンに取り込むことができる。そして、パソコン画面上で標点を認識しながら番号付けを行い、解析プログラム用の入力データを作成する。

④ 各標点の3次元座標を算出する

：ステレオ投影の原理を応用して、各標点の3次元座標を算出する。

研究開発の内容を各開発要素ごとに記述すると次の通りになる。

① 標点とする反射ターゲットに関して

・地下深部での高温高湿環境下でも、長期間にわたってフラッシュ光を安定に反射する反射ターゲットの開発

② 写真撮影技術に関して

・最適な写真撮影の枚数と撮影位置およびカメラの撮影角度をあらかじめ撮影者に示唆するシュミレーターの開発

③ 標点の認識に関して

・バーコード付き反射ターゲット等を使用することによる、標点の自動認識のためのプログラムの開発

・反射ターゲットに欠損が生じたり、環境の影響によってフラッシュ光を充分に反射しなくなったりの場合に画像処理技術を利用して当該反射ターゲットを画面上で修復し、計測精度を劣化させないようにするプログラムを開発する。

④ 3次元座標算出に関して

・カメラからパソコンへの画像取り込みと計測結果の出力までを一括で処理するプログラムの開発。

・精度検証試験の実施：室内および現場での到達目標確認のための精度検証実験の試行

【使用主要施設】

機構 東濃地科学センター 東濃鉱山

【進捗状況（当該年度までの概要）】

- ・耐湿度及び汚れ対策用樹脂コート反射ターゲットを試作。
- ・写真測量に習熟していない技術者でも容易に扱える撮影シミュレーターを作成。
- ・標点の重心位置を約 1/10pixel 程度の精度で読みとれる技術を開発。
- ・3 次元座標解析部分のプログラム作成をほぼ完了。
- ・撮影シミュレーターでの予想精度と実際の計測精度を比較する室内実験を試行。

【研究成果（当該年度）】

①長期安定性を有する反射ターゲットの開発

- ・市販されている反射剤を基にして、撮影角度に依存しない光反射特性を有する反射ターゲットを試作。今年度は反射特性の評価を主眼にしたので、反射ターゲットの試作品は作成しやすい紙を用いて作成し、これをセラミック製の基板に貼付したものを使って各種特性を評価した。
- ・さらにこの試作品に樹脂コートを施し、耐久性を向上させた反射ターゲットとして現場にて試行。耐湿および耐汚れ対策に有効であることを確認。当該樹脂コート付き反射ターゲットにて当面の現場実験への対応を可能にした。
- ・また、セラミック基材へ直接反射剤を形成させたターゲットの試作にも着手。当該ターゲットの製造工程を考察し、基準標尺への製作に当工夫が適用できることを確認。来年度に長期安定性反射ターゲットの完成を目指す。

②撮影シミュレーターの開発

- ・写真測量に習熟していない技術者でも現場にて写真測量を行うことができるようになる撮影シミュレーター（要求精度を得るために必要な写真枚数と、その撮影位置やカメラの撮影角度をあらかじめ出力するもの）の開発に着手。当該シミュレーターは3次元座標解析部の一部を改良することにより作成を試みた。また、入力部および結果表示部を工夫し、容易な操作法で最適撮影条件が把握できるプログラムの作成を行い、要求精度に応じた撮影条件を出力するシミュレーターは完成。
- ・現在、過去の計測ノウハウをデータベースとして取り込ませ、最適撮影条件の選択をさらに高度化させるプログラム開発を続行中。

③標点認識技術の開発

- ・画像認識技術を利用して、画像上で反射ターゲットを周囲の構造物と区別して抽出させるプログラムを作成。現在はまだ作業者が画面上で標点の認識をしなければいけないが、要求精度に応じて、1pixel および 1/10pixel の高精度にて反射ターゲットの重心位置を読み取る技術を完成。
- ・今年度は真円形の反射ターゲットに対応した標点認識プログラムの開発が完了。来年度はこれを発展させてバーコード付きターゲットに対応できる工夫を行う。

④画像取り込み～解析・出力の自動化

- ・計測システムとして、デジタル画像の取り込みから結果の出力までを一連の作業で行えるようにするのが最終目標であるが、今年度は当プログラムの中で3次元座標解析部分の作成に着手。基準点が有る場合と無い場合の両方を想定し、一般逆行列を用いた inversion の手法を取り入れた解析プログラムを完成。さらにパソコンでの処理速度を向上させる工夫も行い、一部結果の Visual 化にも着手し完成させた。

⑤精度検証実験

- ・開発した解析プログラムの計測精度を検証するための室内実験を試行。
撮影シミュレーターで予想された3次元座標計測精度と実際の3次元座標計測の比較を行い、両者がよく一致していることを確認した。また、それらの結果をセオドライトを用いた測量による計測結果との比較し、同じく当セオドライトによる計測結果の結果と良好に一致していることを確認。
これにより、今年度開発を行った計測システムの有効性の検証を実証した。
- ・また、写真測量を行う際、高精度を確保するための写真撮影技術のいくつかを検証。
撮影角度および位置と、対象物上の反射ターゲットの配置方法（撮影ネットワークと称する）と計測精度の相関を求める実験を行い、計測における幾つかのノウハウを得。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

- ・平成12年度の予定
 - ① セラミック基材製高耐久性反射ターゲットの製作
 - ② 撮影シミュレーターの結果表示のCAD化等高性能化
 - ③ 標点自動認識プログラムの完成
 - ④ 計測全自動化のための画像取り込み部分～標点認識部分の制作
 - ⑤ 現場における計測精度検証実験の実施
- ・平成13年度の予定
 - ① セラミック基材製高耐久性バーコード付き反射ターゲットの製作
 - ② 撮影ノウハウを取り込んだ撮影シミュレーターの高性能化の完成
 - ③ バーコード付きターゲット対応の標点自動認識プログラムの完成
 - ④ 基準点無し全自動計測プログラムの完成
 - ⑤ 現場における計測精度検証実験の蓄積による実用化計測システムの完成

【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

1. Ohnishi,Y., Zhang,C., Nishiyama,S., Hayashi,K. and Okamoto,A. "Precise Close Range Photogrammetry System in Rock Displacement Measurement", '99 Japan-Korea Joint Symposium on Rock Engineering, Fukuoka, Japan. pp.239-246
2. Ohnishi,Y., Zhang,C., Nishiyama,S., Hayashi,K. and Nakai T. "Application of Photogrammetry on Rock Displacement Measurement", The 8th International Underground Space Conference, Xi'an. pp.420-428
3. Zhang,C., Ohnishi,Y., Nishiyama,S., and Hayashi,K. "Rock Displacement measurement by Precise Close Range Photogrammetric system", The 5th International Symposium on Field Measurements in Geomechanics, Singapore

核燃料サイクル公募型研究に関する平成11年度研究概要報告書

研究テーマ	沿岸部帶水層内古海水の地球化学的分析とその挙動に関する調査研究					
研究者所属、氏名						
大学側	九州大学 大学院工学研究科 教授 神野 健二					
	九州大学 生物環境調節センター 教授 筑紫 二郎					
	九州大学 大学院農学研究科 助教授 和田 信一郎					
	九州大学 大学院理学研究科 助教授 横山 拓史					
	九州大学 大学院工学研究科 助教授 糸井 龍一					
	九州産業大学 工学部 教授 細川 土佐男					
	鹿児島大学 農学部 助教授 粉井 和朗					
	大分大学 教育福祉科学部 講師 佐伯 和利					
	九州大学 大学院工学研究科 助手 広城 吉成					
	九州大学 大学院農学研究院 助手 中川 啓					
機構側	九州大学 大学院工学研究科 大学院学生 森田 守					
	九州大学 大学院工学研究科 大学院学生 吉本 拓磨					
研究実施場所	東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分パリア Gr GL 油井三和, 柴田雅弘					
	システム解析 Gr GL 石黒勝彦, 研究主幹 内田雅大, 畑中耕一郎					
	東濃地科学センター 地層科学研究 Gr 濱 克宏					
	九州大学 大学院工学研究院附属環境システム科学研究中心 機構 東海事業所 処分研究部					
通算研究期間 (予定)	平成11年10月～ 平成14年3月	当該年度 研究期間	平成12年2月～ 平成12年3月			
研究協力形態	<input checked="" type="checkbox"/> 共同研究 <input type="checkbox"/> 委託研究 <input type="checkbox"/> その他()					
【研究目的】						
<p>高レベル放射性廃棄物の地層処分の実施に向けて、その処分方法に対する検討が様々になされており、その一つに塩水環境下にある地層中への処分がある。地球上で廃棄物処分を考える際の重要な点は、廃棄物中に含まれる放射性物質が地下水とともに移動し、人間をはじめとする生物の生態圈に到達した場合、生態への影響が無視できるほど小さいことを科学的に証明しなければならない。処分場を建設する地層として塩水環境下にある地層を想定した場合、そこでの地下水流动は塩分濃度の影響を受けるであろうし、またその環境下では淡水環境下に比べて地下水の移流速度が小さく、拡散が卓越する場になることが考えられる。このような場では、淡水と塩水の境界面領域もしくは塩水のみの領域における地下水流动および地球化学的な視点からの環境評価が必要となってくる。</p>						

沿岸部地域では、井戸の過剰揚水あるいは、大規模な土地造成による地下への水涵養量の減少に伴う地下水位の低下、地盤掘削工事に伴う地下水汲み上げなどにより、地下水の塩水化が生じることがある。特に、島嶼部では水資源確保の観点から地下水の塩水化問題は深刻であり、地下水取水に伴う淡水および塩水の挙動を把握することは、水資源の開発可能量の評価を行う上でも重要となる。さらに地下水の塩水化問題を取り上げる際には、上述のような物理的な側面からの調査解析のみならず、塩水化が生じた地下水の深度別地球化学的特性の評価を加える必要がある。一般に、深層部地下水における水循環速度は浅層部のそれより遅く、深度によって塩水そのものと帶水層構成母材との接触時間に大きな違いが生ずることが予想される。そこで、より詳細な塩水化の水質形成過程を明らかにするためには、塩水化が生じた地下水の深度別地球化学的特性の評価が重要となる。総合的な環境評価を行うためには、塩水化に伴う多成分化学種の地球化学的変動特性およびその輸送特性の2面を解明することが必要である。

従来、地下水塩水化問題についての研究は、電気伝導度もしくは塩化物イオン濃度変動を基準にした物理的な輸送方程式により解析が行われ、淡・塩水界面の変動が評価されていた。一方、環境化学の分野では、水質変化の化学反応的解析に視点をおき、飲料水水質としての適・不適に主眼がおかれてきた。これらの検討はそれぞれ単一分野の研究領域であり、塩水化に関する総合的な環境評価を行うには不十分であった。本研究の特色は、上記の研究知見に加え、より詳細な工学的、地球化学的視点から、それぞれの研究領域を有機的・複合的に結びつけた総合的な環境評価システムを提案することである。さらに、上述の研究成果から、塩水環境下にある地層中に放射性廃棄物処理場が検討される際の、移流速度よりも拡散が卓越する場における遮蔽機能についての検討にも新たな知見を与え、遮蔽システムの考え方に対する新たな概念が生まれる可能性がある。

また、この種の研究は次のような問題にも対応できると考える。すなわち、水資源の乏しい地域で検討される海水淡水化プラントでの海水取水に関し、漁業権問題が生じにくい海底下において、設置する取水管まわりの地球化学的海水水質特性の検討にも応用できると考える。本研究は、地下水の塩水化問題のみならず、海水と淡水の相互作用に関わる広範囲な環境問題に有用な知見を与えることができると考えられ、この種の研究は、放射性廃棄物の地層処分方法の検討のほかに、今後ますます必要性を増す研究領域と思われる。

【研究内容（概要）】

本研究では、まず塩水化が確認されている九州大学移転予定地をフィールドとし、塩水化が生じている地下水を地球化学的に解析し、塩水と帯水層構成母材間の化学的相互作用による水質形成機構を解明する。また、酸化還元状況下における陽イオン交換特性および微生物媒介による代謝生成物の挙動を組み合わせたモデル構築、深層部における還元性地下水の形成機構に関する実験およびそのモデル化、海洋海水中に含まれる微量元素と深層塩水（古海水）中のそれとの定性定量的な比較検討などを行う。これらの検討から得られる知見は、環境評価する際の重要な環境判定要因になるであろうし、海底下での塩水、低流速の拡散場における放射性物質の遮蔽に関する効果を検討する新しい知見が得られるであろう。次に、現地の水理地質構造を考慮し、淡塩混合に関する分散長については、空間的に変動しないと仮定して地下水中の物質輸送の移流分散方程式による解析を行い、現地の混合幅を再現できるモデルを作成する。その後、地表面への降水フラックス、大気への蒸発散フラックスを考慮した塩水楔の侵入による淡水・塩水界面の変動を断面二次元モデルで評価する。最後に、粒径によるおおよそ推定可能な分散長を場所的に変化させたシミュレーションを行い、そのモデルの妥当性、適合性を実測データで検証し、開発したモデルの信頼性を確認する。総括としてモデルシミュレーションによる塩水化変動の将来予測と地球化学的な考察で得られた知見とを組み合わせ、沿岸部帯水層地下水における総合的な環境評価システムおよび沿岸部海底下に処分場を検討する際の地球化学的環境条件の安定性および水理学的安定性に関する新たな知見を提案する。

【使用主要施設】

機構 東海事業所 地層処分基礎研究施設（ENTRY）のグローブボックス。

機構 東海事業所 地層処分基盤研究施設（ENTRY）のGEOFONT 装置。

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 11 年度は、塩水化が生じている地下水を地球化学的に解析し、塩水と帯水層構成母材間の化学的相互作用による水質形成機構を解明するために、現在までに、九州大学移転予定地、千葉県長生村、福岡県津屋崎町、韓国の済州島において塩水化地下水の採水を行っており、現在は化学種濃度の測定準備状況にある。

酸化還元状況下における陽イオン交換特性および微生物媒介による代謝生成物の動態を明らかにするために、現地の水田作土を用いた室内カラム実験を行い、酸化還元状況下における多成分化学種の輸送特性を明らかにした。次に、酸化還元状況下における多成分化学種の輸送を再現するモデルについて提案し、概ね良好な結果を得たが、詳細な輸送特性の解明にはさらなる物理化学的知見が必要であることが判った。

降雨量、地下水位の変動、電気伝導度の変化等を考慮した塩水楔の侵入による淡水・塩水界面の変動を再現する断面二次元モデルを概ね構築した。

【研究成果（当該年度）】

以下に平成 11 年度に遂行した研究成果【(1) ~ (3)】について要約する。なお、研究成果（2）および（3）については別に示す。

(1) 塩水化が生じている地下水を地球化学的に解析し、塩水と帶水層構成母材間の化学的相互作用による水質形成機構を解明するために、現在までに、韓国の済州島（1999年12月17日）、千葉県長生村（2000年1月19日）、福岡県津屋崎町（2000年2月1日）、九州大学移転予定地（2000年2月18日）において塩水化地下水の採水を行った。

現地測定データを以下に示す。

地 点	水温 (°C)	pH	EC(mS/cm)	ORP(mV)	DO(mg/l)
大韓民国・済州島 済州島(D200-62m)	-	7.2	0.6	-	-
済州島(D28-40m)	-	7.7	1.02	-	-
済州島(D124-50m)	-	7.4	2.3	-	-
済州島(D282-60m)	-	8.0	0.156	-	-
済州島(D152-60m)	-	7.7	1.42	-	-
千葉県・長生村 No.3-3m	-	7.9	19.9 (超過)	-	-
No.3-5m	-	-	-	-	-
No.4-4m	16.8	8.1	3.7	-47	-
No.4-8m	16.8	7.7	19.9 (超過)	-28	-
No.5-3m	13.5	8.0	19.0	-37	-
No.5-9m	14.6	8.2	19.9 (超過)	-48	-
福岡県・津屋崎町 深層海水(1500m)	43.0	7.6	50.0 (超過)	-1	-
福岡市・元岡地区 B7-1-10m	15.8	7.6	1.61	223	3.54
B7-1-30m	15.6	7.4	22.2	52	3.48
B7-2-10m	15.5	7.3	7.8	126	4.23
B7-2-30m	15.6	6.5	24.9	128	3.40
B7-3-10m	16.4	6.9	5.1	139	3.58
B7-3-30m	14.8	7.3	20.1	138	4.04
B7-5-10m	15.0	7.3	10.0	120	3.34
B7-5-50m	14.9	7.4	14.6	135	3.88

(2) 酸化還元状況下における陽イオン交換特性および微生物媒介による代謝生成物の動態を明らかにするために、現地の水田作土を用いた室内カラム実験を行い、酸化還元状況下における多成分化学種の輸送特性を明らかにした。次に、酸化還元状況下における多成分化学種の輸送を再現するモデルについて提案し、概ね良好な結果を得たが、詳細な輸送特性の解明にはさらなる物理化学的知見が必要であることが判

った。

以上は研究成果（2）に詳しい。

(3) 降雨量、地下水位の変動、電気伝導度の変化等を考慮した塩水楔の侵入による淡水・塩水界面の変動を再現する断面二次元モデルを概ね構築した。

以上は研究成果（3）に示したが、今後は九州大学移転予定地を対象とするために条件を変更する必要がある。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成12年度は、以下の1)～6)を実施する予定である。

1) 塩水化が生じている地下水を地球化学的に解析し、塩水と帶水層構成母材間の化学的相互作用による水質形成機構を解明するために、平成11年度に採水した塩水化地下水の化学分析を行い解析の実施。2) 帯水層における水質形成や汚染物質の移行を議論する際には、その環境下で存在すると考えられる Fe^{2+} イオンの関与する交換平衡の実測データが必要となるため、いくつかの粘土鉱物における Fe^{2+} - Ca^{2+} イオン交換選択性をサイクル機構東海事業所地層処分基礎研究施設(ENTRY)のArガスもしくはN₂ガスで密閉されたグローブボックス内部で測定を実施する。3) 還元状況下における陽イオン交換反応を考慮したモデルを構築するために、ENTRYのGEOFONT装置を利用した実験を行い、還元性地下水の形成機構に関するモデル化を検討を実施する。4) 海洋海水中に含まれる微量元素と深層帶水層塩水(古海水)中のそれとの定性定量的な比較検討を行い、古海水の地球化学的水質特性を解明し、塩水化の発生した時期なども推定できる知見を得る。九州大学移転予定地における塩水化地下水の発生時期の推定にあたっては、現地ボーリングコアサンプルと採水したサンプルを用いてサイクル機構東濃地科学センターにおいて¹⁴Cによる年代測定を実施する。5) 九州大学移転予定地の観測井における電気伝導度データによると、淡塩界面の季節的な変動よりも、場所的に大きくその鉛直分布の様子が異なっており、混合幅も大きいことから、断面二次元的解析により混合の度合いを検討する必要があると思われる。従って、現地の水理地質構造を考慮し、淡塩混合に關係する分散長については、空間的に変動しないと仮定して地下水の移流分散方程式による解析を行い、現地の混合幅を再現できるモデルを作成する。その後、地表面への降水フラックス、大気への蒸発散フラックスを考慮した塩水楔の侵入による淡水・塩水界面の変動を断面二次元モデルで評価する。最後に、粒径によるおおよそ推定可能な分散長を場所的に変化させたシミュレーションを行い、そのモデルの妥当性、適合性を実測データで検証し、開発したモデルの信頼性を確認する。6) 断面二次元モデルシミュレーションによる塩水化変動の将来予測と生物地球化学的な考察で得られた知見とを組み合わせ、沿岸部帶水層地下水における総合的な環境評価システムを提案する。また、沿岸部海底下に放射性廃棄物処分場を検討する際の地球化学的環境条件の安定性および水理学的安定性に関する検討を実施する。

平成13年度は、現地の水理地質構造を考慮し、淡塩混合に關係する分散長については、空間的に変動しないと仮定して地下水の移流分散方程式による解析を行い、現地の混合幅を再現できるモデルを作成する。その後、地表面への降水フラックス、大気への蒸発散フラックスを考慮した塩水楔の侵入による淡水・塩水界面の変動を断面二次元モデルで評価する。最後に、粒径によるおおよそ推定可能な分散長を場所的に変化させたシミュレーションを行い、そのモデルの妥当性、適合性を実測データで検証し、開発したモデルの信頼性を確認する。

断面二次元モデルシミュレーションによる塩水化変動の将来予測と生物地球化学的な考察で得られた知見とを組み合わせ、沿岸部帶水層地下水における総合的な環境評

価システムを提案し、沿岸部海底下に放射性廃棄物処分場を検討する際の地球化学的環境条件の安定性および水理学的安定性に関する検討を実施する予定である。

【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

Behavior of chemical species under reducing condition in a subaqueous soils column

Lowland Technology International, Vol.1, No.1, pp.59~66, June.1999 (平成 11 年 6 月) .

International Association of Lowland Technology (IALT), ISSN 1344-9656

Yoshinari HIROSHIRO, Kenji JINNO, Takushi YOKOYAMA, and Shin-Ichiro WADA

酸化還元状況下における主要陽イオンの動態

水環境学会誌, 第 22 卷, 第 12 号, pp.1005~1009, 1999 年 12 月 (平成 11 年 12 月) .

広城吉成, 神野健二, 和田信一郎, 徳永隆司, 森田 守

Multicomponent solute transport model with cation exchange in a redox subsurface environment

Proc. of Model CARE99, International Association of Hydrological Sciences Publ. No. , pp. ~ , Sept.1999 (平成 11 年 9 月) .

Yoshinari HIROSHIRO, Kenji JINNO, Takushi YOKOYAMA, S.-I. WADA, and M. KUBOTA
(in press)

陽イオン交換容量の空間分布を考慮した不搅乱土壤中の陽イオン輸送解析

「天然バリア K_d」専門研究会報告書 KURRI-KR-44, 京都大学原子炉実験所, pp.50~67, 2000 年 2 月.

広城吉成, 神野健二, 粕井和朗, 横山拓史, 和田信一郎

下水処理水を湛水させた土壤カラム中の多成分化学種の動態

土木学会西部支部研究発表会講演概要集, pp.162~163, 2000 年 3 月.

吉本拓磨, 広城吉成, 森田 守, 神野健二

酸化還元状況下における主要陽イオンの動態

1. 目的

酸化還元反応プロセスは自然の地下水系における O_2 , Fe^{2+} , H_2S , CH_4 といった化学種の分布に対して大きな影響を与え、酸化還元状況下における物質の動態を明らかにすることは、地下水の水質変換機構を考える上で重要となる。

本研究では、水田のような湛水土壌で生ずる酸化還元状況下における主要陽イオンの物質輸送特性を把握するため、還元・酸化層を考慮した室内カラム実験を行った。さらに種々の化学反応を考慮した水理化学的物質輸送モデルによる数値計算を行い、実験結果と提案したモデルの適合性について検討した。

2. 内容2.1 飽和-不飽和浸透流の基礎式

1次元飽和-不飽和浸透領域での圧力水頭に関する基礎式は、鉛直下向きに z 軸をとり、土壌中の水が非圧縮性で密度一定の流体と仮定して、土壌中の溶質の密度効果を無視すれば、次式で表される。

$$(Cw + \alpha_0 S_s) \frac{\partial h}{\partial t} = - \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (1)$$

$$v_z = -k(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} - 1 \right) \quad (2)$$

ここに、 Cw : 比水分容量 ($Cw = d\theta_l / dh$)、 θ_l : 体積含水率、 h : 圧力水頭[cm]、 v_z : 鉛直方向の Darcy 流速[cm·sec⁻¹]、 k : 透水係数[cm·sec⁻¹]、 S_s : 比貯留係数。なお、 α_0 は不飽和浸透領域では圧力水頭の変化による空隙率の変化が生じないものと仮定して次式の値をとるダミー変数である。

$$\alpha_0 = \begin{cases} 0 & : \text{不飽和領域} \\ 1 & : \text{飽和領域} \end{cases} \quad (3)$$

土壌の不飽和浸透特性については、van Genuchten が提案した式を適用した。

2.2 土壌中の物質輸送の基礎式

鉛直下向きに z 軸をとると液相中での化学種の輸送に対する 1 次元移流分散方程式は式(4)で与えられる。

$$\frac{\partial(\theta_l C_l)}{\partial t} + L\{\theta_l [C_l]\} = S \quad (4)$$

$$L\{\theta_l [C_l]\} = \frac{\nu}{R_l} \frac{\partial(\theta_l [C_l])}{\partial z} - \frac{1}{R_l} \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \theta_l \cdot D_l \cdot \frac{\partial [C_l]}{\partial z} \right\} \quad (5)$$

ここに、添え字の l は液相を表している。 C : 化学種濃度[mmol·t⁻¹]、 t : 時間、 S : source/sink 項である。

式の表記を簡単にするために、(5)式に示す演算子記号を用いている。ここに、 ν : 実流速、 D : 縦方向分散定数 α_L と実流速 ν との積で与えられる流速依存型分散係数、 R : 遅れ係数である。また、土壌間隙の捻れ率(屈曲度)は D の中に含まれている。

気相中においては、土壌ガスの全圧勾配や密度効果によるガスの移流はないと仮定すると、化学種の輸送に対する 1 次元移流分散方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial(\theta_g [P_g])}{\partial t} + L\{\theta_g [P_g]\} = S \quad (6)$$

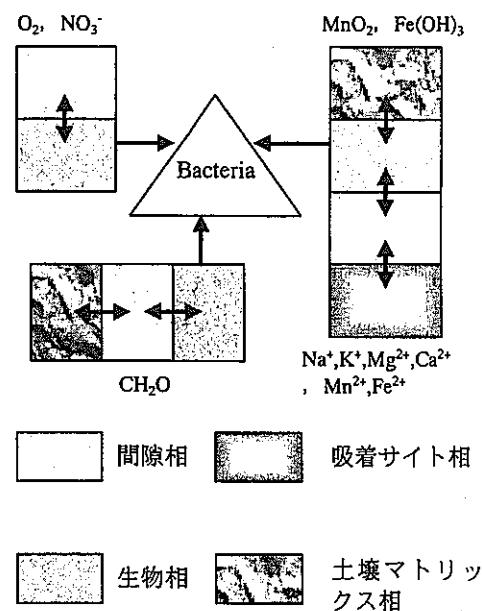


図-1 還元層での生物化学的反応モデルの概念

$$L\{\theta_g [P_g]\} = -\frac{1}{R_g} \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \theta_g \cdot D_g \cdot \frac{\partial [P_g]}{\partial z} \right\} \quad (7)$$

ここに、添え字の g は気相を表している。また、 P : 土壌ガスの分圧[atm], θ_g : 気相率である。

2.3 数値計算

数値計算を行うためには、式(1), (4), (6)を連立させて解くことになる。式(1)については定常状態を仮定し、 $\partial h / \partial t = 0$ として圧力水頭 h および体積含水率 θ の鉛直分布を求めることができる。一方、式(4)および(6)によって各化学種濃度を数値的に求めるためには、それぞれの化学種について source/sink 項 S を求めることが必要となる。source/sink 項 S はそれぞれの化学種が関与する反応によって異なるため、本モデルでは還元層および酸化層を考え、化学種が存在する場所によって決定した。

2.4 還元層における物質輸送特性

還元層における生物化学的反応モデルの概念および、モデルで取り扱う化学種を図-1 および表-2 に示す。還元層でのモデルについての詳しい説明についてはここでは省略する。

2.5 酸化層における物質輸送特性

酸化層におけるモデルの概念および、モデルで取り扱う化学種を図-2 および表-3 に示す。本モデルでは、酸化層において酸素についての液相一気相間の溶解過程と、Fe の酸化沈殿過程を考慮している。液相、気相でそれぞれの化学種に対して、式(4), (6)が成り立つ。source/sink 項 S には表-3 の条件により与えている。表中の記号は、 S_A : 酸素の液相一気相の溶解に関する source/sink 項、 S_B : Fe の酸化に関する化学反応項、 S_C : Fe の沈殿に関する化学反応項である。

2.5.1 酸素の溶解過程

酸化層で取り扱う化学種のうち、酸素については、液相および気相中での輸送を考える 2 相流動型となる。気相から液相への酸素の溶解を考慮する S_A については両相間の交換速度がある時点でのガス濃度と、ヘンリーの法則に従った気液平衡ガス濃度との差に比例するとして次のように与えた。

$$\text{液相 } S_{Al} = \frac{\theta_g \lambda_H (P_{O_2 g} / (R_{gas} T) - H \cdot [O_{2l}])}{R_l} \quad (8)$$

$$\text{気相 } S_{Ag} = \frac{\theta_g \lambda_H (R_{gas} \cdot T \cdot H \cdot [O_{2l}] - [P_{O_2 g}])}{R_g} \quad (9)$$

λ_H : 質量輸送係数 (ガス発生速度) [sec⁻¹], H : ヘンリイ定数 [無次元], T : 温度[K], R_{gas} : 気体定数 [atm · l · mmol⁻¹ · K⁻¹].

表-2 生物化学的反応モデルで取り扱う化学種と反応

反応	Na ⁺	Mn ²⁺	O ₂	X1	CH ₂ O
	K ⁺	Fe ²⁺	NO ₃ ⁻	X2	MnO ₂
	Mg ²⁺	CH ₂ O	X3		Fe(OH) ₃
陽イオン 交換反応	○	○	×	×	×
還元反応	×	○	○	○	○

表-3 酸化層において取り扱う化学種と反応項

	O ₂	液相	Fe ³⁺	気相	F _{ext} (相)
反応					
溶解 S _A	○	×	×	○	×
酸化 S _B	○	○	○	×	×
沈殿 S _C	×	×	○	×	○

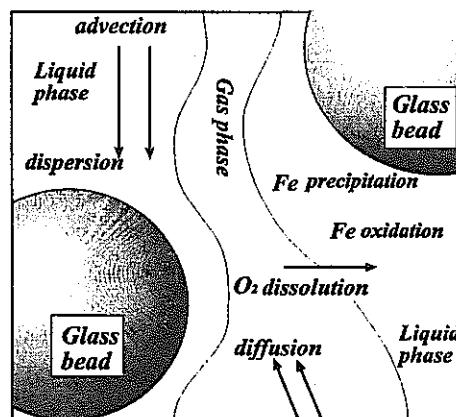


図-2 酸化層でのモデルの概念

2.5.2 鉄の酸化沈殿過程

Fe^{2+} の酸化反応式および Fe(OH)_3 の沈殿反応式を表-4 に示す。 Fe^{2+} の酸化に関する化学反応項 S_B は酸化速度式から、式(10)によって表される。反応式より、 Fe^{3+} 、 O_2 についても、式(11)、(12)のようになる。

$$S_B \text{Fe}^{2+} = -\frac{\partial [\text{Fe(II)}]}{\partial t} = k_{Fe} [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^p P_{O_2} \quad (10)$$

$$S_B O_2 = \frac{1}{4} S_B \text{Fe}^{2+} \quad (12)$$

Fe(OH)_3 の沈殿反応が平衡に達したとき、 Fe^{3+} 、 OH^- 両化学種の活動度は(13)式に示す溶解度積により規定される。 Fe(OH)_3 の沈殿に関する反応項 S_C については瞬間平衡を仮定し、式(14)のように与えた。

$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^p = K_{sp} \quad (13)$$

$$S_C \text{Fe}^{3+} = d [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{OH}^-]^p} - [\text{Fe}^{3+}] \quad (14)$$

2.6 室内カラム実験

図-3 に実験装置の概略を示す。カラム内土壌には図に示すそれぞれのものを用いた。

分析・測定の対象項目は Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、pH、電気伝導度 (EC)、酸化還元電位 (ORP) とし、1998 年 11 月中旬から 1999 年 1 月中旬の約 2 ヶ月間、カラムを水道水で湛水状態に保ち室内で行った。実験終了後、カラムを解体したところ、図-7 に示すように、深さ 45cm 付近に Fe 酸化物の集積層が形成されていることが確認され、石英砂、ガラスピーブズに付着した Fe の沈殿物を測定した。

2.7 計算結果

液相についての計算対象領域は、カラム全長の 0~60cm とした。飽和-不飽和浸透計算による還元層中の気相率が微少であったため、気相 (式(6)) についての計算対象領域は、30~60cm とした。

図-4 は還元層中の深さ 5cm と深さ 25cm におけるカラム実験結果と計算結果の各化学種濃度の経時変化を示す。実測 ORP 値は実験開始後急激に低下しており、この傾向は酸素に関する計算で再現できている。 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 濃度変化の計算値は、概ね実験値を再現しているといえる。

図-5 は酸化層における液相および気相中の酸素量の鉛直分布 (計算値) を示している。還元層での生物化学的還元反応により溶存酸素濃度が低下した土壤間隙水が酸化層である石英砂層に達し、気相から液相への酸素の溶解のため、石英砂層での酸素分圧が低下する現象がこの図からわかる。一方、ガラスピーブズ層では酸素の溶解率が大きいため、酸素量の低下がみられない。

図-6 に酸化層における Fe 酸化物の沈殿量の鉛直分布を示す。カラム解体後、45cm 付近での Fe 酸化物の集積層を確認したが、数値計算によりこの傾向を再現できた。石英砂層全体においても Fe 酸化物は沈殿しているが、45cm 付近の沈殿量と比べると微量である。これは、石英砂層での酸素の溶解率が非常に小さく、また、30 日以降は気相中の酸素分圧がほぼ 0 となるため、石英砂層での液相中の酸素濃度が上昇せず、Fe の酸化反応が生じないためである。

表-5 は酸化層での Fe 酸化物沈殿量の計算値と実験値の比較を示している。計算値は実測値によく合っているといえる。

表-4 酸化および沈殿反応式

酸化反応	$\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4} \text{O}_{2(aq)} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
沈殿反応	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_{3(s)} + 3\text{H}^+$

$$S_B \text{Fe}^{3+} = \frac{\partial [\text{Fe(II)}]}{\partial t} = S_B \text{Fe}^{2+} \quad (11)$$

ここに、 k_{Fe} ：速度定数 [$\text{min}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$]

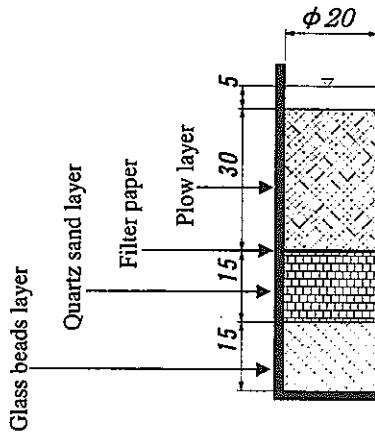


図-3 実験装置の概略図

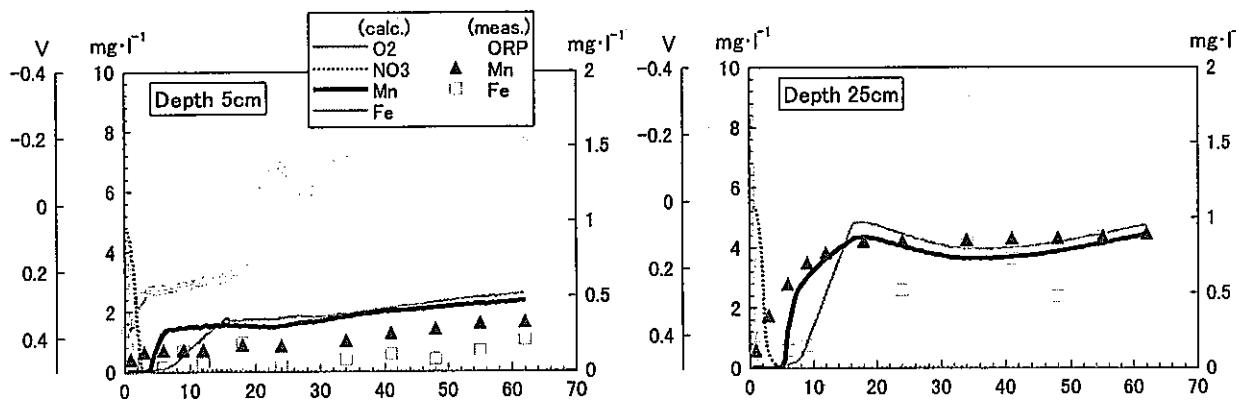


図-4 深さ 5cm および 25cm における各化学種濃度の経時変化
ただし、横軸は時間 (day), 縦軸は左から順に ORP 値, Mn^{2+} ・ Fe^{2+} 濃度, NO_3^- 濃度

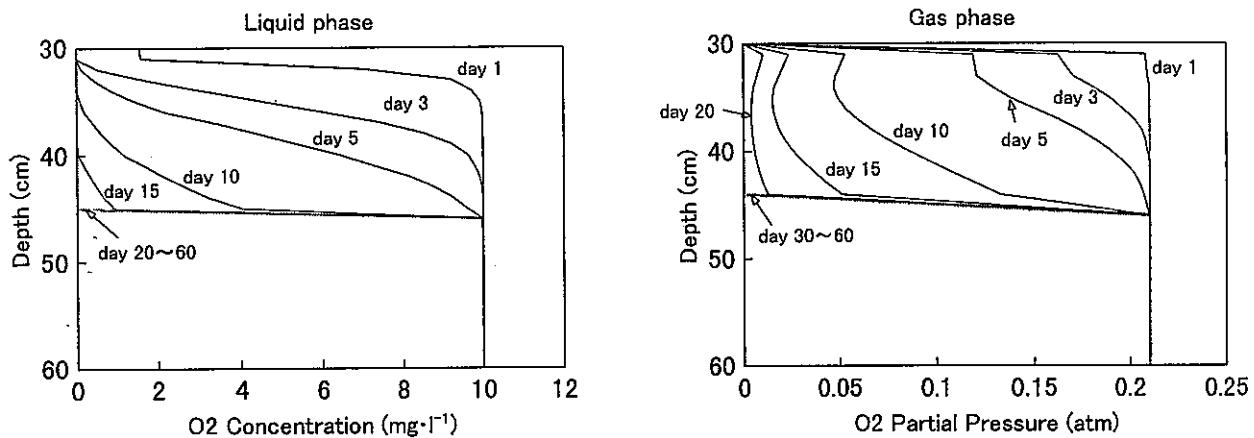


図-5 液相および気相中の酸素濃度・分圧の鉛直分布

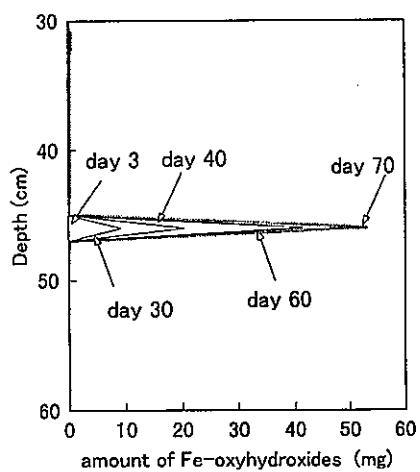


図-6 Fe 酸化物沈殿量の鉛直分布



図-7 カラム解体後にみられた Fe 酸化物の集積層

表-5 70 日間での Fe 酸化物の総沈殿量 (mg)

Calculation	Measured
59.2	76.9

3. 結論

本研究では、湛水状況下で生ずる酸化還元反応を考慮した物質輸送モデルを構築し、複数の化学種について数値計算を行った。以下にその結果を述べる。

- 1) 還元層における生物化学的還元を考慮したモデルによって、 O_2 , NO_3^- , Mn^{2+} , Fe^{2+} の濃度経時変化を再現することができ、モデルの妥当性が確認された。
- 2) 酸化層におけるガス拡散および Fe の酸化沈殿を考慮したモデルにより、Fe 酸化物の沈殿する場所および沈殿量を再現することができた。

BMS工法における地下水取水に伴う不飽和層形成と淡塩二相流の混合解析

1. 目的

現在、日本の至る所で海岸侵食が進み大きな問題となっている。そのため、これまでに海岸侵食に対するさまざまな対策が講じられてきたが、最近では海岸環境の保全や親水性といった新たな課題に対する必要が生じてきている。そこで、すべての施設を地下に埋設し、取水管により地下水を取水して養浜を行なう自然共生型の新しい海浜安定化工法として、BMS(Beach Management System)工法の開発が行われている。しかし、BMS工法についての水理模型実験や断面2次元的な数値計算による検討はあまり行われていないようである。

そこで本研究では、BMS工法を実海域で計画・設計する際の基礎的資料を得ることを目的として、現地断面を想定した断面2次元モデルによる数値計算を行い、地下水の取水に伴う地下水位の変化による不飽和層の形成及び淡塩二相流の挙動についての検討を行う。

2. 内容2. 1 BMS工法と解析対象地の概要

BMS工法は、図-1に示すように汀線下部に水平に埋設した取水管に浸透した海水をポンプで汲み出すことにより、地下水位を下げ、汀線下部の不飽和層を拡大して海水の吸収を良くし、砂の堆積を促進するシステムである。このシステムでは、取水管を汀線下部に埋設して地中の水圧を下げるため、波の週上域の海浜下にくぼみ状の不飽和層が形成され、ここに打ち寄せた波の海水が積極的に吸収される。したがって、引き波による戻り流れのエネルギーが減少し、海浜表面上のブリージング現象(砂流出)も減少する事から、波による浸食作用の軽減および砂浜の安定性の向上が図れることになる。

また、BMS工法の特徴としては以下のようない点が挙げられる。①海岸の景観：施設のすべてを地下に埋設する事から、自然景観が損なわれない。②周囲の自然環境：自然な状態で海水を集水し、砂をつけるので生態系に影響を与えない。③集水した海水の利用：システムで集水した海水はクリーンで、水族館、海水プール、海水淡水化事業等で利用できる。

解析対象地としている千葉県長生村一松海岸は、太平洋に面した延長約60kmの九十九里海岸の南部に位置して海岸侵食が著しいため、BMS工法の試験を行っている。図-2に解析を行った現地の断面を示す。取水位置には左からそれぞれI, II, III, IVと番号を付している。

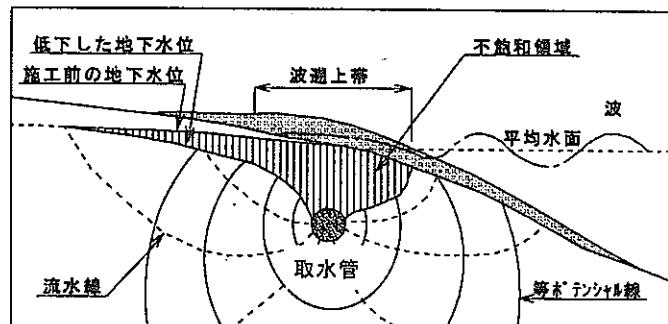


図-1 BMS工法の概念図

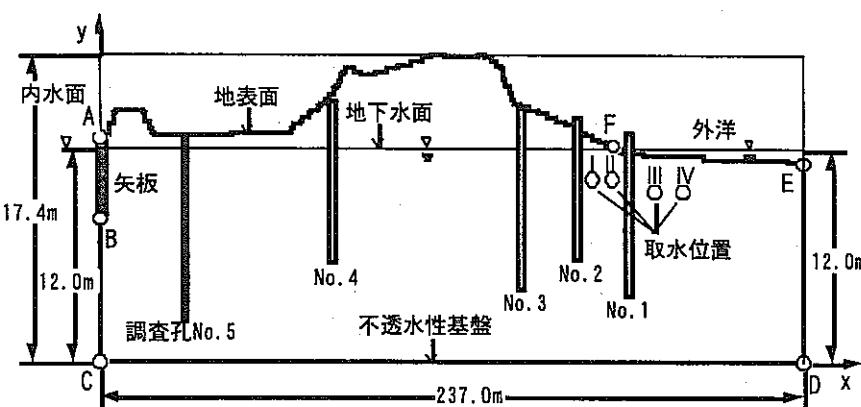


図-2 解析対象地の断面図

2. 2 数値計算

2. 2. 1 基礎式

今回の解析には以下の式を用いた。

$$\text{①地下水流れの基礎式} \quad (C_w + \alpha_0 S) \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial u}{\partial X} - \frac{\partial v}{\partial Y}, \quad u = -k \frac{\partial h}{\partial X}, \quad v = -k \left(\frac{\partial h}{\partial Y} + \frac{\rho_f}{\rho} \right)$$

②塩分濃度に関する基礎式 (移流分散方程式)

$$\frac{\partial(\bar{e}C)}{\partial t} + \frac{\partial(u'\bar{e}C)}{\partial x} + \frac{\partial(v'\bar{e}C)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{e}D_{xx} \frac{\partial C}{\partial x} + \bar{e}D_{xy} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\bar{e}D_{yy} \frac{\partial C}{\partial y} + \bar{e}D_{yx} \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

ここに, t : 時間, h : 圧力水頭, k : 透水係数, u , v : x , y 方向の Darcy 流速, \bar{n} : 流体密度, \bar{n}_f : 淡水密度である。 \bar{n}/\bar{n}_f は、不飽和・飽和領域における塩水の密度効果を表している。比水分容量 C_w は、体積含水率を θ とすると、 $C_w = d\theta/dh$ の関係にあり、飽和領域では、 $C_w=0$ となる。 S は比貯留係数である。 α_0 : 不飽和領域では 0、飽和領域では 1 とする。 $\theta \cdot C$ は単位体積の砂の中にある土中水の塩分濃度を表す。また、 u' , v' は x 方向および y 方向の実質流速であり、Darcy 流速との間には、 $u' = u/\theta$, $v' = v/\theta$ の関係がある。 D_{xx} , D_{xy} , D_{yx} , D_{yy} は流速依存型の分散係数である。

2. 2. 2 計算条件と境界条件

表-1 に計算条件を示す。透水係数は現地砂を用いて室内透水実験により求められた平均値を用いる。また、不飽和パラメーターは粒度分布に基づき、Mualem の土質カタログと比較し類似した粒度分布(No.4118)についての h と θ との関係を現地基盤データと考えた。このデータに van Genuchten が提案した理論式を用いて得られる不飽和特性を用いた。 x 方向差分格子間隔は 100cm, y 方向差分格子間隔は 20cm とした。

境界条件は、左側矢板部分(図-2.2 で AB)では不透水性境界、左側矢板下部(BC)では塩水化している内水面があることから塩水圧境界、基盤(CD)では不透水性境界、右側(DE および EF)では塩水圧境界、地表面(AF)では涵養量を一定流量フラックスとして与える境界とした。

2. 2. 3 計算の方法

まず、取水を考慮せずに現状調査孔により測定された塩分濃度の分布が、計算により求めた塩分濃度の分布とおおむね一致して、濃度分布や流速の変動がなく安定して、淡水レンズが形成されていると考えられる状態を計算により求め、これを初期状態とした。その状態から取水位置 I ~ IV より同時に取水を開始し、取水過程を再現を行ない、不飽和層の形成および淡塩水の挙動について検討を行なった。

涵養量は、現地の実際の降雨量・蒸発量を考慮し年間の平均値として 2mm/day を一定値として与えている。また取水管内の圧力水頭は、数値計算による取水量が現地試験の取水量と等しくなるように I : 0.2m, II : 0.2m, III : 1.2m, IV : 1.2m の値に設定した。

2. 3 結果と考察

図-3 には、取水を始める前の初期状態を示している。図中の矢印は流速の方向である。また、図中の数字は塩分濃度の等值線であり、1%, 2%, 3%を示している。左側境界は矢板があるため

表-1 計算条件

透水係数	k (cm/s)	3.7E-02
縦方向分散係数	α_L (cm)	0.36
横方向分散係数	α_T (cm)	0.036
不飽和特性	θ_s	0.342
	θ_r	0.075
	α	0.0491
	n	7.138

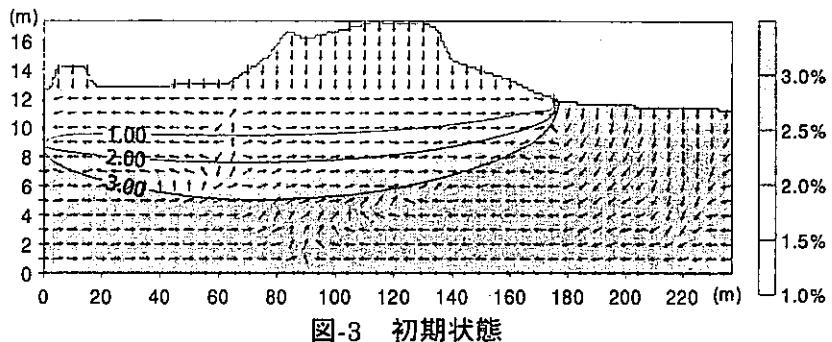


図-3 初期状態

に淡水により境界面が押し下げられ、通常の淡水レンズとは異なった形状になっている。

図-4は、図-3の矢板付近を拡大したものである。矢板部分は不透水境界を与えているので、右から水平に流れてきた地下水は矢板付近で下向きに方向を変え、矢板下部から流出している様子がわかる。また、またその時の流速も大きくなっている。

図-5は、図-3の取水管付近の状態を拡大している。右側から流入してきた地下水が淡水レンズの下方に向かって進入しており、また淡水レンズ中の地下水は汀線より流出しているのがわかる。

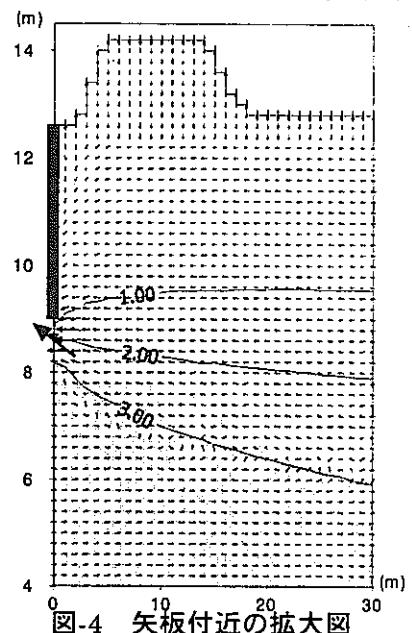


図-4 矢板付近の拡大図

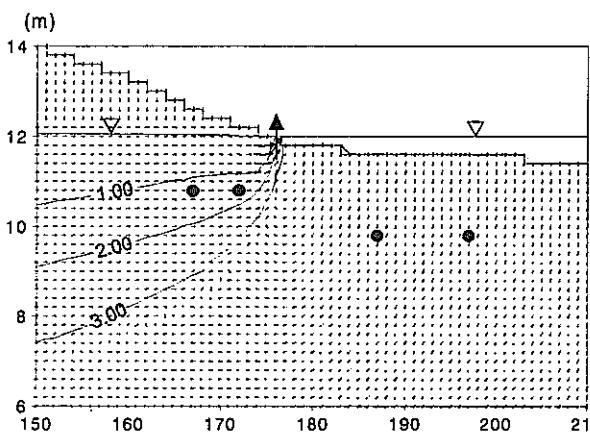


図-5 取水孔付近の初期状態

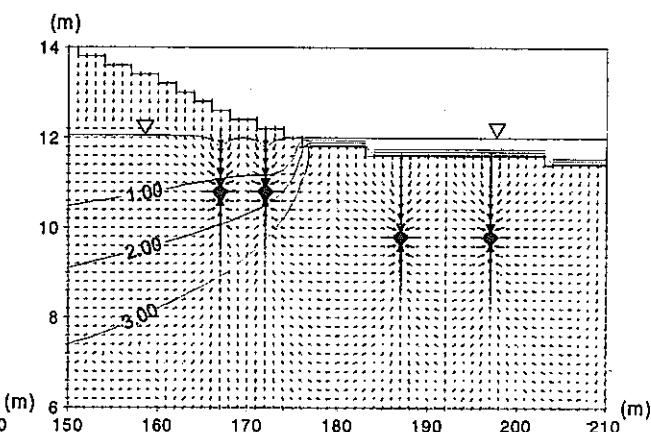


図-6 取水開始後 1 分

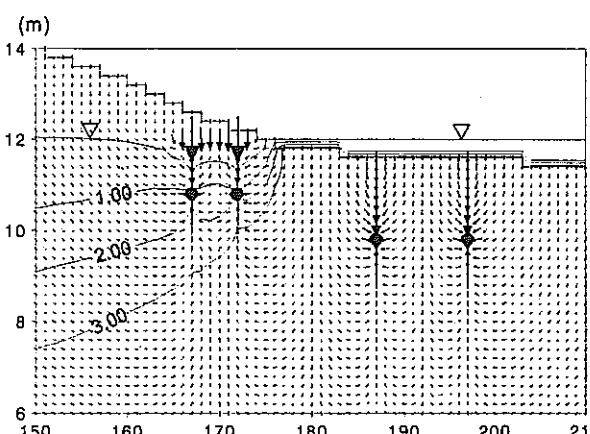


図-7 取水開始後 1 時間

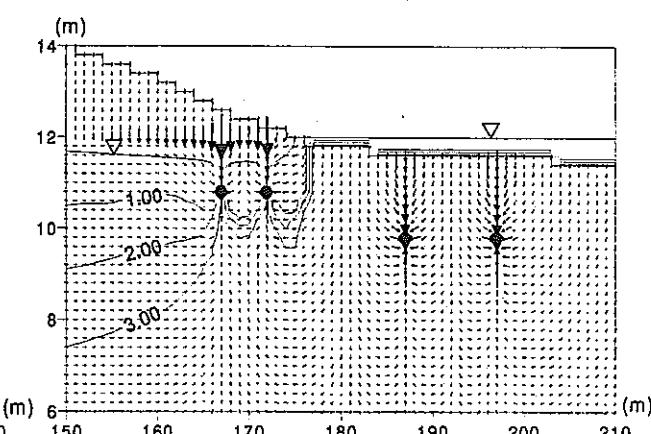


図-8 取水開始後 24 時間

図-6には、取水を開始してから1分後の状態を示している。初期状態に比べ流速ベクトルが上下左右から取水管に向かっている。それに伴い、取水管上方の地下水位が下がり始めている様子がわかる。塩分濃度の等値線には大きな変化は見られない。

図-7には、取水を開始してから1時間後の状態を示している。図-6に比べ、地下水位が低下し不飽和

領域が拡大している。また、図-6 では取水管付近が最も流速ベクトルが大きかったのに対し、取水管上方の海面付近の流速が大きくなっている。等值線を見てみると、取水のために取水管に向かって、1%, 2%の線が向かってきているのがわかる。

図-8 には、取水を開始してから 24 時間後の状態を示している。地下水水面がさらに低下し不飽和層が拡大している。濃度の等値線は 3%の線が取水管まで引っ張られている。

図-9 には、取水位置 I, II 付近の取水に伴う地下水水面の 1 分、10 分、30 分、1 時間、4 時間、24 時間経過時点での位置を示している。24 時間以降は地下水水面の変化はほとんどなく、一定である。この図を見ると、時間の経過に伴い地下水水面が下がり、不飽和層が形成され、拡大している様子がうかがえる。不飽和層は取水管上方で変化がもっとも大きく形成されており、左側に向かって離れるにつれ徐々に小さくなる。また、取水孔付近の地下水水面は 1 時間までに大きく低下し、それ以降の変化は比較的小さい。

図-10 には、取水量の変化を示す。取水開始直後は I ~ IV とも約 $250 \text{m}^3/\text{hr}$ と大きな値を示しているが、1 時間後までに大きく低下し、4 時間以降は I は $145 \text{m}^3/\text{hr}$, II は $150 \text{m}^3/\text{hr}$, III は $220 \text{m}^3/\text{hr}$, IV は $230 \text{m}^3/\text{hr}$ 程度で安定している。I ~ IVまでの総取水量は、現地試験では $600 \sim 900 \text{m}^3/\text{hr}$ とされているが、計算では約 $745 \text{m}^3/\text{hr}$ となっており、取水管内の圧力水頭の与え方は妥当であったといえる。

図-11 には、取水液の濃度の変化を示している。I より II の方が高い値を示しているが、これは II の方が取水位置が海面に近いことから、濃度の高い地下水が取水されているためと思われる。また、時間の経過とともに取水液の濃度は徐々に高くなり 24 時間後では 3%程度で安定している。III, IV は取水位置が海面下にあるため、常時塩分濃度 3.5% の塩水が取水されており、時間による変化はない。

3. 結論

本研究で得られた知見を以下に述べる。

- (1) 今回用いたモデルにより、取水時の淡塩水の挙動を再現でき、BMS 工法に対するモデルの妥当性が示された。
- (2) 取水に伴う地下水水面の変化により、不飽和層が形成されるプロセスが明らかになった。

今回の計算では、涵養量・海面ともに一定値を与えて計算を行ったが、今後は、実測の潮位変動や涵養量を与えることによって、より現地の状態の再現性が高められると思われる。

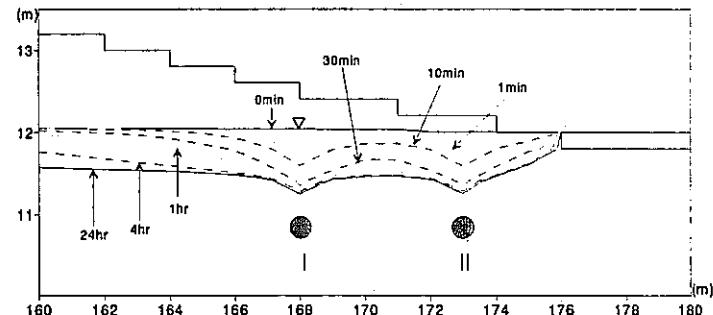


図-9 取水に伴う地下水水面の変化

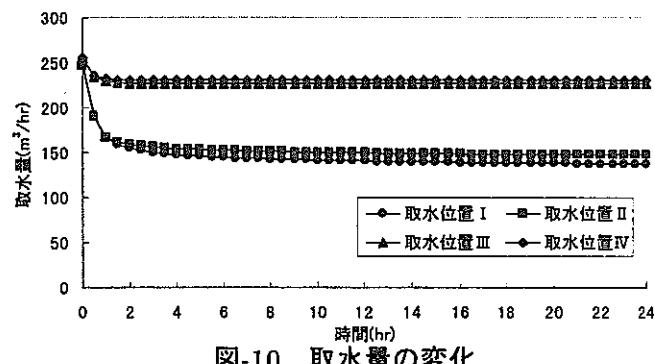


図-10 取水量の変化

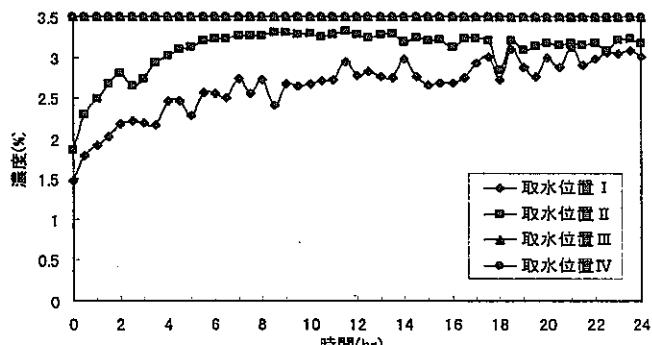


図-11 取水液の濃度変化

核燃料サイクル公募型研究に関する平成 11 年度研究概要報告書

研究テーマ	亀裂性岩盤の不飽和領域における水の流動とそれにともなう微生物バイオフィルムの形成および物質の移動に関する研究		
研究者所属、氏名			
大学側	広島大学生物生産学部（大学院生物圏科学研究科） 助教授 長沼 肇（理学博士） 広島大学 大学院博士課程 大学院生 村上由記（農学修士）		
機構側	東濃地科学センター 地層科学研究 Gr 松井 裕哉		
研究実施場所	広島大学 生物圏科学研究科 機構 東濃地科学センター 地層科学研究 Gr		
通算研究期間 (予定)	平成 11 年 10 月 ~ 平成 14 年 3 月	当該年度 研究期間	平成 11 年 12 月 ~ 平成 12 年 3 月
研究協力形態	<input checked="" type="checkbox"/> 共同研究 <input type="checkbox"/> 委託研究 <input type="checkbox"/> その他 ()		
<p>【研究目的】</p> <p>亀裂性岩盤の不飽和領域では地下水移動特性が複雑で、高解像度のデータ収集・解析が必要である。また、不飽和帯が存在することで酸化還元環境および微生物相（存在量・種多様性など）が不均質化（モザイク化）し、地質環境での物質移動（溶解・沈殿）に大きな影響を及ぼすと考えられる。本研究では、岩盤内の水分移動の予測に向けての高精度計測と岩盤亀裂内の微生物相の観察について、(1) 水分移動特性、(2) バイオフィルムの形成、(3) 物質移動（沈殿・溶解）特性等に関する知見を得ることを目的とする。</p>			
<p>【研究内容（概要）】</p> <p>本研究では亀裂～マトリックス相互作用を含めた不飽和岩盤の水分移動特性、バイオフィルム形成過程、および物質移行特性を把握するため、単一亀裂を含む供試体を用いた室内実験を十分に実施する。また、水分移動に関しては必要に応じて簡易な亀裂ネットワークを含む岩石試料を用い、2次元的な供試体中における水分移動に関するデータを取得する。これらにより岩盤中の亀裂～マトリックスの相互作用とそれに関連した微生物バイオフィルムの形成と物質移動（沈殿・溶解）を理解することができる。本提案の目的に沿った主要課題を多尺度相互評価の観点から整理すると以下のようになる：</p> <ul style="list-style-type: none"> (1) $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m (nm) : 不飽和亀裂表面と水分の相互作用モデル考察等 (2) $10^{-6} \sim 10^{-4}$ m (μm) : バイオフィルムの表面構造の観察等 (3) $10^{-3} \sim 10^{-2}$ m (mm) : バイオフィルムの形成過程および物質移動の評価等 (4) $10^{-2} \sim 10^{-1}$ m (cm) : 不飽和領域での水分移動における亀裂～マトリックス相互作用の定量的評価バイオフィルムの形成が不飽和流動に与える影響の評価等 (5) $10^{-1} \sim 10^0$ m (m) : 室内実験における亀裂性岩盤中の不飽和流動の特性評価等 (6) $10^1 \sim 10^2$ m (m) : 現場（東濃鉱山）での不飽和流動の原位置計測等 			
<p>【使用主要施設】</p> <p>広島大学、東濃鉱山</p>			

【進捗状況（当該年度までの概要）】（当該年度は初年度）

不飽和亀裂性岩盤中における物質の移動時間を予測するために、水分移動および物質移行のプロセスを把握することは重要である。平成 11 年度は以下を実施した。

（1）水分移動

誘電法を用いた単一亀裂実験に先駆け、単一亀裂予備吸水実験を実施した。これにより、亀裂～マトリックスの吸水現象に対する Philip の式に基づいた実験手法の検証をすることができた。

単一亀裂予備吸水実験：米国東部産の石灰岩ブロックを用いた。有効空隙率は 14.1%、各ブロックの寸法は 16.8cm (W) × 26.8cm (H) × 5.3cm (D) であった。本予備実験により、亀裂～マトリックスの吸水現象が Philip の式を用いて表現できる可能性が示唆され、“sorptivity” というパラメータを用いることで吸水現象が時間^{1/2}に線形的に依存する現象として定量的に評価できることが分かった。

（2）バイオフィルム

岩盤亀裂表面に形成されるバイオフィルム（地下微生物由来）表層の親水性・疎水性は、岩盤亀裂内の水分移動・物質移動に多大な影響を及ぼす。平成 11 年度は、地下微生物の分離・培養と細胞表層疎水性の測定を行った。その結果、十数種類の地下微生物を分離し、細胞表層がかなり疎水的あるいは親水的な菌が見出された。それらの菌の生育条件と亀裂条件の相関を調べることで、不飽和亀裂性岩盤中の物質移動速度を予測に資する知見が得られる。

【研究成果（当該年度）】

不飽和亀裂性岩盤中における物質の移動時間を予測するために、水分移動および物質移行のプロセスを把握することは重要である。本研究では、亀裂～マトリックス相互作用、バイオフィルムの形成、そしてそれが水分や物質の移動特性に与える影響を調べるための種々の実験を計画した。

1. 水分移動

■誘電法を用いた単一亀裂実験に先駆け、単一亀裂予備吸水実験を実施した。同実験の目的は、亀裂～マトリックスの吸水現象に対する Philip の式の妥当性を確認すること、そして基本的な実験手法の検証することである。

■Philip の式とマトリックスの吸水性：毛管力による吸水が卓越した 1 次元の不飽和流は次の非線形拡散方程式で表現される。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \quad (1)$$

この式は Richards の式として知られている。θ：含水量、D(θ)：水の拡散係数である。同式を解析的に解くと、単位面積あたりのマトリックスによる吸水量 F(t) と湿潤前線の進行は時間の平方根と線形的な関係があることがわかる。つまり、

$$F(t) = S \cdot t^{1/2} \quad (2)$$

ここで、S : sorptivity, [Philip, 1955] である。吸水量の時間変化（吸水速度）は、F(t) の時間微分となり、次式で表される。

$$f(t) = \frac{1}{2} S \cdot t^{-1/2} \quad (3)$$

式 (2)、(3) は、Philip の式と呼ばれる。

本研究テーマである岩盤亀裂における水分移動特性の解明にはこの Philip の式が適用できることが、平成 11 年度の以下の実験により明らかにされた。

■ 単一亀裂予備吸水実験：

同実験にはアメリカ合衆国東部産の石灰岩のブロックを用いた。有効空隙率は 14.1% で、各ブロックの寸法は 16.8cm (W) × 26.8cm (H) × 5.3cm (D) で、ダイアモンドカッターにより切断されたものである。

ブロックはまず 24 時間 104°C にて炉乾燥し、完全な乾燥状態とした。2 個のブロックをあわせて中心部に人工的な亀裂を作り、これが鉛直になるように金属製フレームに設置した。亀裂を作る切削面は平坦で滑らかで、ここに厚さ 0.15mm フィルムをスペーサとして挿入し開口幅を一定に保持した。実験中は、写真撮影時を除いて供試体をラップで包んだ。供試体とラップの間隔は約 5mm に保ち、供試体中の空気の移動を許しながら、供試体表面からの不必要な蒸発を防いだ。亀裂上端部には流量一定の境界条件 ($6.25\text{cm}^3/\text{min}$)、下端部は圧力一定の境界条件(大気圧)とした。

本実験では、亀裂上端からの流入量、流入境界における水頭、亀裂下端からの流出量、そして供試体湿润領域の幅を計測した。湿润領域幅は供試体の表 3箇所、裏 3箇所の計 6箇所にて計測し平均した。湿润前線において含水量は急激に変化し (Green-Ampt assumption)、前線が通過した部分ではマトリックスは飽和しているものと仮定し、マトリックスに吸収された水の体積 = 空隙率 × 湿潤領域幅 × 亀裂総面積 (亀裂の両側) として計算した。吸水速度は上記の時間微分により求めた。

図 1 に $F(t) - t^{1/2}$ の関係を示す。図より両者の間にはほぼ完全な線形性がみられ、亀裂中の流れがマトリックスに吸水される量は、時間 $t^{1/2}$ に依存することが分かる。図中の勾配より、sorptivity (S) を計算すると、 $S = 0.322\text{cm}/\text{min}^{1/2}$ であった。図 2 には吸水速度を示す。吸水速度はマトリックスが乾燥している初期段階に最大値をとり、時間とともに低下する。図 1 および図 2 では、前述の S と Philip の式を用いた計算値を実線にて示した。図 3 (添付カラー写真) には、供試体の湿润状況を示す写真を時系列的に示す。中央の鉛直亀裂よりほぼ水平に水分が吸収されていく状況が分かる。実験を始めて約 60 時間後に湿润前線が供試体の両端部に到達し、供試体全体が飽和した。これらの結果より、亀裂～マトリックスにおける吸水現象は Philip の式にて妥当に表現できる可能性があることが検証された。

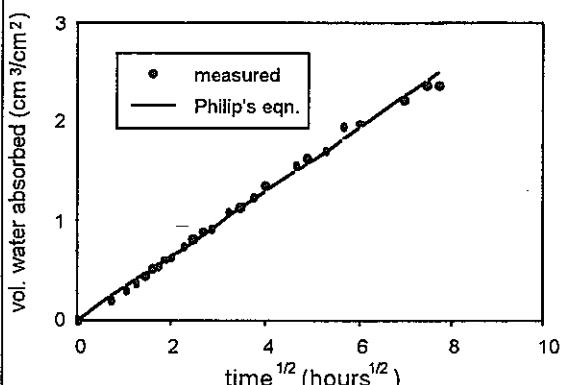


図 1. $F(t) - t^{1/2}$ の関係

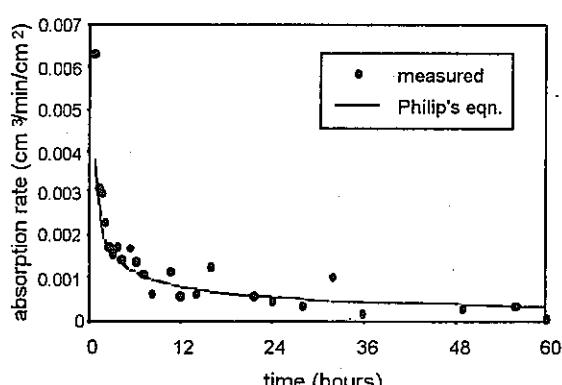


図 2. $f(t) - t$ の関係

■ 今回実施した吸水予備実験により、亀裂～マトリックスの吸水現象が Philip の式にて表現できる可能性があることが示唆された。そのメリットは、“sorptivity” という一つのパラメータを用いることによってマトリックスにより吸水現象が時間 $t^{1/2}$ に線形的に依存する現象として定量的に評価できることである。このような知見は不飽和亀裂性岩盤中の物質移動速度を予測する上で重要となる。更なる知見を得るために、同様な実験を排水過程にて実施する必要が挙げられる。また、現時点では、誘電特性計測用供試体と誘電法を用いた単一亀裂実験用供試体の準備が近々終了予定である。平成 12 年度には、今回の実験で明らかになった実験装置の若干の改良点などを踏まえながら、単一亀裂吸水／排水実験を実施していく予定である。

2. バイオフィルム、物質移動

岩盤亀裂表面に形成されるバイオフィルム（地下微生物由来）表層の親水性・疎水性は、岩盤亀裂内の水分移動・物質移動に多大な影響を及ぼすと考えられる。平成11年度は、東濃地科学センター試錐孔から地下水を採取し、十数種類の地下微生物を分離した。分離した地下微生物について培養と細胞表層疎水性の測定を行ったところ、細胞表層がかなり疎水的あるいは親水的な菌が見出された。岩盤亀裂にそれらの微生物が不均一に分布してバイオフィルムを形成した場合、同じマトリックス・同じ aperture (幅) の亀裂でも水分移動特性が変わってくることが想定され、特に不飽和領域において大きな影響が現れると考えられる。したがって、それらの高親水性あるいは高疎水性の微生物の生育条件と亀裂条件の相関を調べることで、不飽和亀裂性岩盤中の水分移動速度の予測に資する知見が得られると思われる。

また、分離した地下微生物の代謝、つまり、物質変換の特性についても調べたところ、分離した微生物のあるものは、地下の無酸素あるいは低酸素環境で種々の物質（たとえば鉄化合物）の酸化・還元とともに沈殿・溶解に関与することが分かった。物質の沈殿・溶解は、物質移動の重要な要素である。したがって、地下微生物の代謝特性が地下における物質移動に影響することが想定され、今後はできるだけ地下環境に近い条件での地下微生物代謝特性試験が必要であるという課題を抽出することができた。

地下における物質移動は、物質の変換（酸化・還元とともに沈殿・溶解）と地下水の移動（水分移動）の複合結果である。平成11年度は、地下微生物が物質変換と水分移動の双方に影響を及ぼし得ることが示唆された。亀裂性岩盤中の物質移動解析において地下微生物の存在・活性などを組み込むため、調査項目の選定や調査方法・数量化・モデル化などの検討が今後の急務となるであろうことを結論的に指摘することができる。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成12年度は、平成11年度の結果を踏まえて以下の研究を行う予定である。

水分移動：

- 実験装置の改変・改良（石灰岩以外の岩体使用、亀裂条件の諸設定など）
- 単一亀裂予備排水実験（平成11年度は単一亀裂予備‘吸水’実験を行った）
- 単一亀裂吸水・排水実験（吸水と排水の同時測定）
- 誘電特性把握実験

TDRセンサーを用いた誘電率測定による含水率計測を確立するための基盤的実験

バイオフィルム、物質移動：

- 亀裂表面にバイオフィルムを形成する地下微生物の分離・培養
- 亀裂内の飽和・不飽和に関連した嫌気・好気性微生物の培養法の確立
- バイオフィルム形成菌の細胞表層疎水性の測定
- 従来法の適用範囲の確認、新規法の開発と確立に関する基礎実験
- バイオフィルム形成菌による物質の沈殿・溶解の観察
- 特に鉄（二価鉄・三価鉄・鉄コロイド・鉄錯体など）の挙動・動態について

【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

村上由記・岩月輝希・長沼 肇 (1999) 深部地下環境における微生物生態系. 海洋, 号外 19: 108-115.

Murakami Y, Iwatuski T and Naganuma T (1999) Abundance of subsurface microbial communities in the Tono area, central Japan. - The 4th International Symposium on Subsurface Microbiology, August 22-27, Vail, Colorado, USA. Abstracts, p.61-62.

JNC 公募型研究 平成 11 年度概要報告
【広島大学】添付カラー写真（図 3）

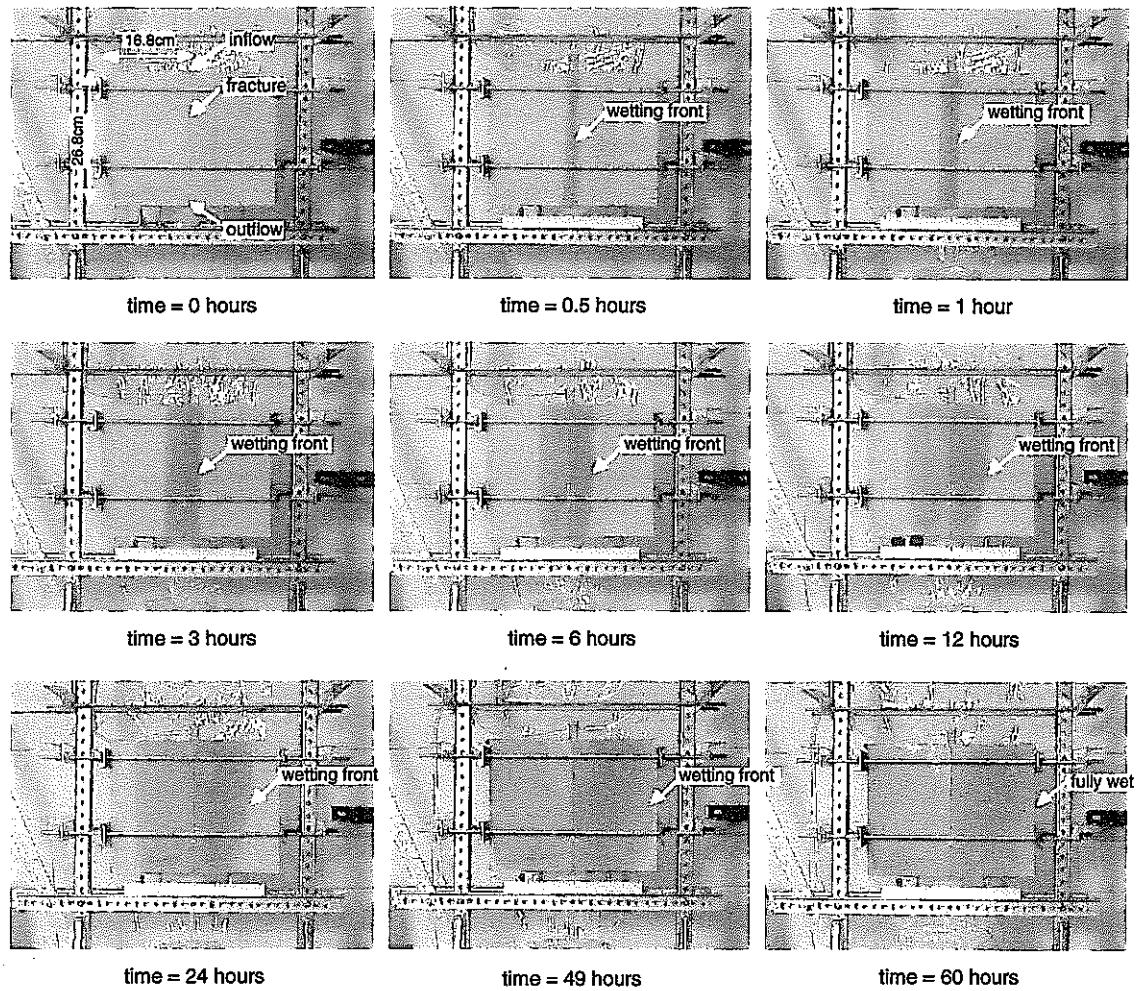


図 3. 濡潤前線の経時進行状況