

平成 26 年度

地層処分技術調査等事業

セメント材料影響評価技術高度化開発

-4 力年研究成果の取りまとめ-

報告書

平成 27 年 3 月

独立行政法人日本原子力研究開発機構

本報告書は、経済産業省資源エネルギー庁からの委託事業として、独立行政法人日本原子力研究開発機構が実施した平成23～26年度地層処分技術調査等事業「セメント材料影響評価技術高度化開発」の成果を取りまとめたものである。

目次

第1章 緒言

| | | |
|-------|---------------|-----|
| 1.1 | 研究目的 | 1-1 |
| 1.2 | 全体概要 | 1-1 |
| 1.2.1 | セメント影響評価技術の概念 | 1-1 |
| 1.2.2 | 実施工程 | 1-2 |
| 1.2.3 | 実施内容 | 1-3 |
| 1.3 | 本報告書の構成 | 1-5 |

第2章 個別要素評価モデル開発／基盤データ整備

| | | |
|-------|---------------------------------------|------|
| 2.1 | セメント変質評価モデルの開発 | 2-1 |
| 2.1.1 | 目的 | 2-1 |
| 2.1.2 | セメント系材料の化学反応モデルの開発 | 2-2 |
| 2.1.3 | セメント系材料の物質輸送特性評価モデルの開発 | 2-15 |
| 2.1.4 | 化学反応-物質輸送連成解析への個別モデルの反映 | 2-18 |
| 2.1.5 | まとめ | 2-22 |
| 2.2 | 緩衝材／岩石変質挙動評価モデル開発 | 2-24 |
| 2.2.1 | 目的 | 2-24 |
| 2.2.2 | 緩衝材の化学反応-物質輸送連成モデルの開発 | 2-24 |
| 2.2.3 | 岩石の化学反応-物質輸送連成モデルの開発 | 2-31 |
| 2.2.4 | まとめ | 2-47 |
| 2.3 | バリア材料の変質に伴う力学評価モデル開発 | 2-49 |
| 2.3.1 | 目的 | 2-49 |
| 2.3.2 | セメントのひび割れを考慮できる長期力学評価モデルの開発 | 2-49 |
| 2.3.3 | セメント系材料を対象とした破壊解析モデルの開発 | 2-61 |
| 2.3.4 | まとめ | 2-70 |
| 2.4 | 地球化学元素に関するアルカリ条件での熱力学／速度論データの整備 | 2-71 |
| 2.4.1 | 目的 | 2-71 |
| 2.4.2 | 地球化学計算のための熱力学データの整備 | 2-71 |
| 2.4.3 | 鉱物の溶解・生成反応速度データの整備 | 2-76 |
| 2.4.4 | 熱力学データベース/速度論的データセットの妥当性検討 | 2-84 |
| 2.4.5 | まとめ | 2-93 |
| 2.5 | 放射性同位元素に関するアルカリ性条件での核種移行データの取得及びモデル整備 | 2-94 |
| 2.5.1 | 目的 | 2-94 |

| | | |
|------------------|---|-------|
| 2.5.2 | 既往文献の調査に基づく課題設定..... | 2-94 |
| 2.5.3 | 高アルカリ水溶液中カルシウム共存下における4価金属イオンの溶解度測定 | 2-99 |
| 2.5.4 | セメント影響を考慮した核種移行パラメータの提案..... | 2-120 |
| 2.5.5 | まとめ..... | 2-125 |
| 参考文献 (第2章) | | 2-127 |

第3章 複合現象評価手法の開発

| | | |
|------------------|------------------------------------|------|
| 3.1 | 目的..... | 3-1 |
| 3.2 | 複合現象評価フレームワークの構築..... | 3-1 |
| 3.2.1 | 連成解析技術の特徴..... | 3-1 |
| 3.2.2 | 連成解析システムに求められる要件..... | 3-2 |
| 3.3 | 連成解析システムの基本設計..... | 3-3 |
| 3.4 | 連成解析システムの作成..... | 3-4 |
| 3.4.1 | 連携ルールの構築..... | 3-4 |
| 3.4.2 | ミドルウェア及びプラグインの開発..... | 3-10 |
| 3.4.3 | プロトタイプシステムを用いた連成解析の試行..... | 3-12 |
| 3.4.4 | DEMを利用した力学解析結果の化学-物質輸送解析への反映..... | 3-15 |
| 3.5 | 汎用性の高い次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールの開発..... | 3-19 |
| 3.5.1 | 次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールの基本方針..... | 3-19 |
| 3.5.2 | 次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールプロトタイプの作成..... | 3-19 |
| 3.5.3 | 簡単な系における化学-物質輸送連成問題についての試解析..... | 3-22 |
| 3.6 | まとめ..... | 2-26 |
| 参考文献 (第3章) | | 3-28 |

第4章 性能評価モデル開発

| | | |
|------------------|---|-----|
| 4.1 | 目的..... | 4-1 |
| 4.2 | セメント系材料に由来するニアフィールド環境の変遷を考慮できる 核種移行評価モデルの概念..... | 4-1 |
| 4.3 | ニアフィールドの状態変遷を考慮した核種移行解析の手法の検討..... | 4-3 |
| 4.3.1 | 保存性核種を対象とする3次元核種移行解析..... | 4-4 |
| 4.3.2 | 1次元核種移行モデルへの3次元核種移行解析結果の取り込み..... | 4-5 |
| 4.3.3 | マルチチャンネルモデルによる核種移行解析と線量評価..... | 4-6 |
| 4.4 | まとめ..... | 4-6 |
| 参考文献 (第4章) | | 4-7 |

第5章 本事業で開発した技術を用いた性能評価の例示

| | | |
|-------|----------------------------------|------|
| 5.1 | 概要 | 5-1 |
| 5.2 | セメント影響を反映した核種移行経路の場の状態設定 | 5-4 |
| 5.2.1 | 状態変遷予測のための現象解析 | 5-4 |
| 5.2.2 | 核種移行経路の場の状態設定 | 5-8 |
| 5.3 | ニアフィールドの状態変遷を考慮した核種移行解析の実施 | 5-9 |
| 5.3.1 | 解析シナリオの設定 | 5-9 |
| 5.3.2 | ニアフィールドの状態変遷を考慮した3次元水理・核種移行解析 | 5-11 |
| 5.3.3 | ニアフィールドの状態変遷を考慮した1次元核種移行解析と線量評価 | 5-23 |
| 5.3.4 | セメント系材料でのひび割れに由来する透水性の空間的不均一性の影響 | 5-37 |
| 5.4 | まとめ | 5-40 |
| | 参考文献(第5章) | 5-41 |

第6章 結言

| | | |
|-------|----------------------|-----|
| 6.1 | 本事業における主な成果 | 6-1 |
| 6.1.1 | 個別要素評価モデル開発／基盤的データ整備 | 6-1 |
| 6.1.2 | 複合現象評価手法開発 | 6-4 |
| 6.1.3 | 性能評価モデル開発 | 6-5 |
| 6.2 | おわりにー事業成果の取りまとめに向けてー | 6-5 |

付録

| | | |
|-----|---------------------------|-----|
| 付録1 | セメント水和物溶解沈澱モデルの構築での詳細説明 | 付-1 |
| 付録2 | 地球化学計算のための熱力学データベース | 付-2 |
| 付録3 | QPACとMACBECEの連成解析における方程式群 | 付-3 |

目次

| | | |
|-------------|-----------------------------------|------|
| 図1. 2. 1-1 | セメント影響を反映した性能評価の構造 | 1-2 |
| 図2. 1. 2-1 | OPC硬化体-イオン交換水浸漬実験の液相pH | 2-5 |
| 図2. 1. 2-2 | HFSC硬化体-イオン交換水浸漬実験の液相pH | 2-5 |
| 図2. 1. 2-3 | OPC硬化体-人工海水浸漬実験の液相pH | 2-6 |
| 図2. 1. 2-4 | HFSC硬化体-人工海水浸漬実験の液相pH | 2-6 |
| 図2. 1. 2-5 | M-S-H合成実験での液相分析結果 | 2-7 |
| 図2. 1. 2-6 | M-S-H合成実験での固相のX線回折図 | 2-8 |
| 図2. 1. 2-7 | M-S-H合成実験における液相pH | 2-9 |
| 図2. 1. 2-8 | HFSC硬化体-人工海水浸漬実験での液相pH | 2-10 |
| 図2. 1. 2-9 | HFSC硬化体-人工海水浸漬実験での鉍物量 | 2-10 |
| 図2. 1. 2-10 | HFSC水和反応モデルでのフライアッシュ及びシリカフェームの反応率 | 2-14 |
| 図2. 1. 2-11 | HFSC水和反応モデルでの鉍物量 | 2-15 |
| 図2. 1. 3-1 | 通水実験装置の略図 | 2-17 |
| 図2. 1. 3-2 | HFSC硬化体及びOPC硬化体における透水係数と間隙率との関係 | 2-18 |
| 図2. 1. 4-1 | 通水液元素濃度の推移 | 2-21 |
| 図2. 1. 4-2 | 通水液pHの推移 | 2-21 |
| 図2. 1. 4-3 | 透水係数と間隙率の推移 | 2-21 |
| 図2. 1. 4-4 | 硬化体中の鉍物分布の解析結果 | 2-22 |
| 図2. 1. 4-5 | 通水実験でのEPMAによるCa/Si比の測定結果 | 2-22 |
| 図2. 2. 2-1 | 透水係数とスメクタイト部分間隙比 (e_s) との関係 | 2-26 |
| 図2. 2. 2-2 | 解析体系 | 2-30 |
| 図2. 2. 2-3 | 解析結果 (15年後の鉍物組成) | 2-30 |
| 図2. 2. 3-1 | 流量測定値の時間変化 | 2-32 |
| 図2. 2. 3-2 | 通水前後における花崗岩試料の開口幅分布 | 2-33 |
| 図2. 2. 3-3 | 透水量係数の時間変化 (実験値と解析結果の比較) | 2-35 |
| 図2. 2. 3-4 | 処分坑道とその周辺における地下水流れの概念図 | 2-37 |
| 図2. 2. 3-5 | 拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系におけるロジックツリー | 2-38 |
| 図2. 2. 3-6 | 移流場におけるコンクリート/岩盤共存系におけるロジックツリー | 2-38 |
| 図2. 2. 3-7 | 現象解析で対象とする事象のイメージ | 2-40 |
| 図2. 2. 3-8 | 解析体系 (亀裂開口幅240 μ m) | 2-41 |
| 図2. 2. 3-9 | 解析ケース0.01-240の解析結果 (鉍物組成) | 2-44 |
| 図2. 3. 2-1 | 回転ひび割れモデルにおけるひび割れ面の概念図 | 2-51 |
| 図2. 3. 2-2 | 緩衝材を想定するケースの解析メッシュ | 2-53 |
| 図2. 3. 2-3 | 変形図 (倍率4倍) | 2-59 |

| | | |
|-----------|--|-------|
| 図2.3.2-4 | セメント系材料の要素状態図 | 2-60 |
| 図2.3.2-5 | ひび割れ幅コンター | 2-60 |
| 図2.3.3-1 | DEM解析の対象要素 | 2-61 |
| 図2.3.3-2 | MACBECEの解析モデルの一要素に対するDEMモデルの作成手順 | 2-62 |
| 図2.3.3-3 | MACBECEで得られた強制変位をDEMモデルの境界条件に反映する手法 の概念 | 2-63 |
| 図2.3.3-4 | DEMの応力解析結果とMACBECEの結果との比較 | 2-64 |
| 図2.3.3-5 | ひび割れの発生挙動の例 | 2-64 |
| 図2.3.3-6 | DEM解析の対象としたMACBECEによる長期力学解析のメッシュ | 2-65 |
| 図2.3.3-7 | DEMとMACBECEのひび割れの進展状況の比較 | 2-67 |
| 図2.3.3-8 | 連続亀裂の導入による亀裂の連続性の評価の概念 | 2-68 |
| 図2.3.3-9 | 連続亀裂による開口幅の評価例 | 2-68 |
| 図2.3.3-10 | 連続亀裂のMACBECE要素上への割り付けの結果 | 2-69 |
| 図2.3.3-11 | MACBECE要素上での開口幅の評価結果 | 2-70 |
| 図2.4.2-1 | TDBの開発手順 | 2-73 |
| 図2.4.4-1 | 異なるSiO ₂ (s)の飽和度条件における鉱物の安定領域図 | 2-87 |
| 図2.4.4-2 | 液相組成についての解析結果と実験値の比較 | 2-92 |
| 図2.5.2-1 | セメントと接触する地下水のpH変化 | 2-94 |
| 図2.5.2-2 | 本レビューによってデータの信頼性の観点から特に見直しが必要で あると思われた元素と被ばく線量評価から見たデータ取得の優先度 との関係 | 2-97 |
| 図2.5.3-1 | ジルコニウム-カルシウム共存系における溶存カルシウム濃度（12週 間後） | 2-101 |
| 図2.5.3-2 | カルシウム溶解度の熱力学計算結果 | 2-102 |
| 図2.5.3-3 | ジルコニウム-カルシウム共存系における溶存ジルコニウム濃度（12 週間後） | 2-104 |
| 図2.5.3-4 | ジルコニウム-カルシウム共存系における溶存ジルコニウム濃度のフ ィルター孔径による差異（16週間後） | 2-104 |
| 図2.5.3-5 | 水酸化カルシウム(Ca(OH) ₂ (s)のTG/DTA曲線 | 2-105 |
| 図2.5.3-6 | 水酸化ジルコニウム(Zr(OH) ₄ (s)のTG/DTA曲線 | 2-105 |
| 図2.5.3-7 | ジルコニウム-カルシウム沈殿固相のTG/DTA曲線 | 2-106 |
| 図2.5.3-8 | ジルコニウム溶解度の熱力学計算結果（Sasaki et al. (2006, 2008) による熱力学データに基づく） | 2-110 |
| 図2.5.3-9 | ジルコニウム溶解度の熱力学計算結果（Altmaier et al. (2008)に よる熱力学データに基づく） | 2-111 |
| 図2.5.3-10 | 0.45 μm フィルターろ過後ジルコニウム溶解度と熱力学計算の比較.. | 2-113 |

| | | |
|------------|---|-------|
| 図 2.5.3-11 | カルシウム溶解度の熱力学計算結果 (I = 0.1) | 2-115 |
| 図 2.5.3-12 | トリウム-カルシウム共存系におけるトリウム溶解度 (10 kDa ろ過) | 2-116 |
| 図 2.5.3-13 | トリウム-カルシウム共存系におけるトリウム溶解度の孔径依存性 (14 週間後) | 2-117 |
| 図 2.5.3-14 | トリウム溶解度の熱力学計算結果 (I = 0.1) | 2-119 |
| 図 2.5.3-15 | 初期カルシウム濃度 2 M のトリウム溶解度の熱力学計算結果 (I = 1.0) | 2-120 |
| 図 3.2.1-1 | セメント影響のマルチフィジックス性の例 | 3-2 |
| 図 3.2.1-2 | セメント影響のマルチスケール性概念図 | 3-2 |
| 図 3.3-1 | 化学-輸送-力学連成システム概念図 | 3-4 |
| 図 3.4.1-1 | 試解析の対象とする処分システムの概念 | 3-5 |
| 図 3.4.1-2 | 着目する局所スケールでの化学-物質輸送問題 | 3-6 |
| 図 3.4.1-3 | Gr1/2 についての連携ルール | 3-8 |
| 図 3.4.1-4 | Gr3/4 についての連携ルール | 3-9 |
| 図 3.4.2-1 | 処分坑道断面における放射状のモニタラインの生成及び領域区分の 概念 | 3-11 |
| 図 3.4.2-2 | 割れ目に対応する 1 次元連続体モデルの生成 | 3-12 |
| 図 3.4.2-3 | 割れ目に対応する準 2 次元の二重空隙媒体モデルの生成 | 3-12 |
| 図 3.4.3-1 | Gr1/2 に対する試解析結果 (Na 型スメクタイトの割合) | 3-13 |
| 図 3.4.3-2 | Gr1/2 に対する試解析結果 (スメクタイト部分密度) | 3-14 |
| 図 3.4.3-3 | 二次鉱物の沈殿を考慮した連成解析結果 (8000 年後) | 3-16 |
| 図 3.4.3-4 | 二次鉱物の沈殿を考慮しない連成解析結果 (8000 年後) | 3-17 |
| 図 3.4.4-1 | MACBECE の各要素上における物質 - 化学輸送解析の結果 (8000 年) .. | 3-18 |
| 図 3.5.3-1 | 試解析のジオメトリと水の流れ方向 | 3-22 |
| 図 3.5.3-2 | 初期の粗いグリッド | 3-23 |
| 図 3.5.3-3 | 401 年時の解析結果 | 3-25 |
| 図 4.2-1 | ニアフィールド環境変遷を考慮した核種移行解析モデルの概念 | 4-3 |
| 図 4.3-1 | ニアフィールドの状態変遷を考慮した核種移行解析の全体フロー | 4-4 |
| 図 4.3.1-1 | 3 次元解析体系の例 | 4-5 |
| 図 4.3.2-1 | セメント影響を考慮したマルチチャンネルモデルの例 | 4-6 |
| 図 5.1-1 | セメント影響を考慮した状態変遷解析と核種移行解析のフロー | 5-2 |
| 図 5.2.1-1 | バリアシステムの化学-物質輸送-力学連成挙動解析 (Gr1/2) | 5-5 |
| 図 5.2.1-2 | バリアシステムの化学-物質輸送-力学連成挙動解析 (Gr3/4) | 5-6 |
| 図 5.2.1-3 | 移流場におけるコンクリート/岩盤共存系におけるロジックツリー | 5-7 |
| 図 5.2.2-1 | 対象とする坑道の構造 | 5-9 |

| | | |
|-----------|--|------|
| 図 5.3.1-1 | シナリオ②の概念図 | 5-11 |
| 図 5.3.1-2 | シナリオ④と⑤における亀裂の状態設定の概念図 | 5-11 |
| 図 5.3.2-1 | Gr1/2 のダルシー流速ベクトルの分布 | 5-17 |
| 図 5.3.2-2 | Gr4 のダルシー流速ベクトルの分布 | 5-18 |
| 図 5.3.2-3 | Gr1/2 シナリオ①の 3次元核種移行解析結果 | 5-22 |
| 図 5.3.2-4 | Gr1/2 シナリオ③の 3次元核種移行解析結果 | 5-23 |
| 図 5.3.2-5 | Gr4 シナリオ①の 3次元核種移行解析結果 | 5-23 |
| 図 5.3.2-6 | Gr4 シナリオ②の 3次元核種移行解析結果 | 5-23 |
| 図 5.3.3-1 | 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合の ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率 (シナリオ①、Gr1) ... | 5-31 |
| 図 5.3.3-2 | 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合の ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率 (シナリオ①、Gr2) ... | 5-32 |
| 図 5.3.3-3 | 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合の ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率 (シナリオ①、Gr4) ... | 5-32 |
| 図 5.3.3-4 | 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮する場合のミ キシングセルから周辺母岩への核種移行率 (Gr1) | 5-33 |
| 図 5.3.3-5 | 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮する場合のミ キシングセルから周辺母岩への核種移行率 (Gr2) | 5-34 |
| 図 5.3.3-6 | 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮する場合のミ キシングセルから周辺母岩への核種移行率 (Gr4) (シナリオ②) | 5-34 |
| 図 5.3.3-7 | 周辺岩盤の亀裂マトリクスの透水性が増加する場合のミキシングセ ルから周辺母岩への核種移行率 | 5-35 |
| 図 5.3.3-8 | 母岩の透水性が変化する場合の母岩出口での核種移行率 | 5-35 |
| 図 5.3.3-9 | シナリオごとの最大線量 | 5-37 |
| 図 5.3.4-1 | コンクリート埋め戻し材でひび割れが発生することを想定した核種 移行解析の概念 | 5-38 |
| 図 5.3.4-2 | 定常水理解析により求められたダルシー流速分布の例 | 5-39 |
| 図 5.3.4-3 | セメント材料でのひび割れを想定した核種移行解析の結果の例 | 5-40 |

表目次

| | | |
|-----------|--|------|
| 表1.2.2-1 | セメント材料影響評価技術高度化開発の全体工程 | 1-3 |
| 表2.1.2-1 | 浸漬実験に用いた硬化体 | 2-2 |
| 表2.1.2-2 | 浸漬実験の水準 | 2-3 |
| 表2.1.2-3 | 二次鉱物の設定 | 2-4 |
| 表2.1.2-4 | Na及びKの吸着平衡定数の設定 | 2-4 |
| 表2.1.2-5 | M-S-H系鉱物の解離式及び平衡定数 | 2-8 |
| 表2.1.2-6 | M-S-Hの設定 | 2-9 |
| 表2.1.2-7 | 式2.1.2-9の変数一覧 | 2-11 |
| 表2.1.2-8 | 初期状態として与えたHFSCの鉱物組成 | 2-13 |
| 表2.1.2-9 | フライアッシュ及びシリカフェームの水和反応モデルにおけるパラ メータの設定 | 2-14 |
| 表2.1.4-1 | 化学反応-物質輸送連成解析における初期水和物量の設定 | 2-20 |
| 表2.2.2-1 | トルネミア粘土質岩とコンクリートの接触事例でみられた鉱物変化 .. | 2-31 |
| 表2.2.3-1 | セメント反応地下水組成及びモデル地下水組成 | 2-42 |
| 表2.2.3-2 | 解析ケース | 2-43 |
| 表2.3.3-3 | 亀裂部の閉塞に関する解析結果のまとめ(再開口を考慮しない解析ケ ース) | 2-45 |
| 表2.2.3-4 | 再開口を考慮した解析結果のまとめ | 2-45 |
| 表2.3.2-1 | 解析ステップ番号と人工バリアのモデル化の対応関係 | 2-54 |
| 表2.3.2-2 | 化学的変遷指標 | 2-55 |
| 表2.3.2-3 | ベントナイト系材料の仕様 | 2-55 |
| 表2.3.2-4 | セメント系材料の仕様 | 2-55 |
| 表2.3.2-5 | 緩衝材の解析用物性値(弾性体) | 2-56 |
| 表2.3.2-6 | 緩衝材の解析用物性値(弾粘塑性体) | 2-56 |
| 表2.3.2-7 | セメント系材料の解析用物性値(非線形弾性体、ひび割れ考慮) | 2-56 |
| 表2.3.2-8 | セメント系材料の解析用物性値(非線形弾性体、ひび割れ及びCa溶出考慮) | 2-57 |
| 表2.3.2-9 | 金属部材(腐食膨張要素)の腐食速度、ヤング率、ポアソン比、最大体 積ひずみ | 2-57 |
| 表2.3.2-10 | 岩盤の解析用物性値(非線形粘弾性体) | 2-58 |
| 表2.3.3-1 | 大規模解析の対象としたMACBECEによる長期力学解析の解析ステップ .. | 2-66 |
| 表2.3.3-2 | DEM大規模解析における粒子半径と各解析ステップにおける粒子数 .. | 2-66 |
| 表2.4.4-1 | マカーリンにおける地下水測定値の概要 | 2-86 |
| 表2.4.4-2 | 解析対象とした実験の概要 | 2-88 |

| | | |
|--------------|--|-------|
| 表 2. 4. 4-3 | 各ケースの初期溶液組成 | 2-89 |
| 表 2. 4. 4-4 | 解析で用いられた鉱物の比表面積 | 2-89 |
| 表 2. 5. 2-1 | 三原 (2006) の溶解度設定値に対する懸念事項と対処方法案 | 2-96 |
| 表 2. 5. 2-2 | 三原 (2006) の収着分配係数設定値に対する懸念事項と対処方法案 .. | 2-97 |
| 表 2. 5. 2-3 | Ca-M(III/IV)-OH 錯体の平衡定数の報告値 | 2-98 |
| 表 2. 5. 2-4 | Ca-M(III/IV)-OH 錯体の寄与を調べるためのジルコニウム、トリウム およびアメリカシウムの予備的熱力学計算結果 (Region II FRHP 地下 水; pH = 12.5) | 2-99 |
| 表 2. 5. 3-1 | ジルコニウムの加水分解および錯生成反応の熱力学データ (I = 0, 25°C) | 2-109 |
| 表 2. 5. 3-2 | トリウムの加水分解および錯生成反応の熱力学データ | 2-119 |
| 表 2. 5. 4-1 | 溶解度計算における pH 範囲と各領域の組成および平衡鉱物一覧 | 2-121 |
| 表 2. 5. 4-2 | セメント影響を考慮した環境における溶解度設定値 (案) | 2-123 |
| 表 2. 5. 4-3 | セメント影響を考慮した収着分配係数の設定値 (案) | 2-124 |
| 表 2. 5. 4-4 | 第 2 次 TRU レポートにおける実効拡散係数の設定値 | 2-125 |
| 表 2. 5. 4-5 | 第 2 次 TRU レポートにおけるセメント材料中の実効拡散係数の設定値 | 2-125 |
| 表 3. 5. 3-1 | 本試解析において仮定したセメントの鉱物組成 | 3-23 |
| 表 3. 5. 3-2 | 仮定したセメント鉱物の熱力学データ | 3-23 |
| 表 3. 5. 3-3 | 仮定した鉱物に対する反応速度関連のパラメータ | 3-24 |
| 表 3. 5. 3-4 | 液相化学種および熱力学データ | 3-24 |
| 表 3. 5. 3-5 | 仮定した地下水の組成 | 3-25 |
| 表 5. 2. 2-1 | ニアフィールドの状態設定 | 5-9 |
| 表 5. 3. 1-1 | 核種移行解析で考慮されたシナリオ | 5-10 |
| 表 5. 3. 2-1 | 解析対象とするシナリオと対応する廃棄体グループ | 5-12 |
| 表 5. 3. 2-2 | 境界条件と動水勾配の設定値 | 5-13 |
| 表 5. 3. 2-3 | Gr1/2 におけるシナリオ毎の透水係数データ | 5-15 |
| 表 5. 3. 2-4 | Gr4 におけるシナリオ毎の透水係数データ | 5-15 |
| 表 5. 3. 2-5 | 母岩の水理解析パラメータ | 5-16 |
| 表 5. 3. 2-6 | 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr1/2) : 各シナリオに共通な設定 値 | 5-20 |
| 表 5. 3. 2-7 | 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr1/2) : シナリオ毎の設定値 | 5-20 |
| 表 5. 3. 2-8 | 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr4) : 各シナリオに共通な設定値 . | 5-21 |
| 表 5. 3. 2-9 | 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr4) : シナリオ毎の設定値 | 5-21 |
| 表 5. 3. 3-1a | 1次元核種移行解析のセメント影響を考慮しない場合とシナリオ①～ ③に対する解析ケース | 5-26 |

| | | |
|------------|--|------|
| 表 5.3.3-1b | 1次元核種移行解析のシナリオ④⑤に対する解析ケース..... | 5-27 |
| 表 5.3.3-2 | セメント充填材領域における元素の溶解度の設定値..... | 5-28 |
| 表 5.3.3-3 | 充填材・埋め戻し材の収着分配係数(Kd)..... | 5-29 |
| 表 5.3.3-4 | 緩衝材の収着分配係数(Kd)..... | 5-29 |
| 表 5.3.3-5 | 母岩・断層の岩石基質マトリクス of 収着分配係数(Kd)..... | 5-30 |
| 表 5.3.3-6 | Gr1/2 シナリオ①と②における緩衝材の実効拡散係数..... | 5-30 |
| 表 5.3.3-7 | ニアフィールドにおける核種移行経路の状態変化が核種移行評価に 及ぼす影響..... | 5-36 |

第1章 緒言

1.1 研究目的

主に再処理工場及び MOX 燃料加工工場から発生する超ウラン元素を含む放射性廃棄物（以下「TRU 廃棄物」という。）は、その放射能濃度が広い範囲に分布するため、放射能濃度に応じて浅地中、余裕深度及び深地層に処分される。深地層に処分される TRU 廃棄物は、同じく深地層に処分される高レベル放射性廃棄物に比して、廃棄物量は格段に多く、崩壊熱の発生速度は格段に小さい。このためこれらの廃棄物を処分する場合に、大空洞に集積配置することが合理的とされている。そのような大空洞を深部地下に建設し、効率的に集積配置するためには、地圧を支持し、廃棄体の定置・空隙充填を行うために支保・構造躯体が必要とされ、その材料としてセメント系材料が考えられている。またセメント系材料は TRU 廃棄物の固化マトリクスや廃棄体の空隙充填材として一般的材料である。このセメント系材料は、TRU 廃棄物地層処分において線量を支配する可溶性・貧吸着性の放射性核種(I-129、C-14 等)の移行抑制のために設置されるベントナイト緩衝材や天然バリアである周辺岩盤とは熱力学的に安定に共存することはできない。このことは、地層処分システム内に化学親和力が導入され、この化学親和力を駆動力として新たな化学的安定状態に向かって地層処分システムが変化していくことを意味している。具体的には、セメント系材料と深部地下環境由来のバリア材料（緩衝材及び岩石）とが反応し、これらのバリア材料が変化していくことにより、その性能も変化することとなる。

このような背景のもと、本事業は、TRU 廃棄物の地層処分において用いられる可能性のあるセメント系材料を想定し、それらの長期的な影響によるニアフィールドのバリア性能の経時的変化を反映させながら核種移行解析を実施する技術の開発を目的とする。

1.2 全体概要

1.2.1 セメント影響評価技術の概念

本事業では、セメント系材料が TRU 廃棄物の地層処分におけるニアフィールドのバリア性能に与える影響を評価し、その性能変化を反映した核種移行解析ができるシステムの開発を行う。このような一連の性能評価は図 1.2.1-1 に示すようなヒエラルキー構造を持つと考えられる。ヒエラルキーの底辺を成すのは個別現象の評価であり、それぞれの現象に応じた個別現象評価モデルが準備され、評価に用いられる。しかし地層処分システムへのセメント影響現象には複数のバリア材料に跨るマルチフィジックス性のフィードバックループが内在しており、このフィードバックループが顕在化する場合には、バリアシステムは、バリア材同士及び個別現象同士が互いに影響を与え合いながら変化していく非線形のシステムとなる。このような場合には、個別のバリアの個別現象評価の結果を集めてもシステム全体の挙動を知ることはできない。このような状況に対処するためには、フィードバックループを適切に表現できるように個別現象モデル群を連成させ、評価を行う必要が

ある。このような評価は、図 1.2.1-1 に示すヒエラルキーピラミッドの中層を構成するものであり、複合現象評価と呼ぶ。フィードバックループが内在するシステムの挙動を記述した方程式は非線形となるため、通常、解析的に解くことはできない。このため複合現象評価においては複数の個別現象モデルを連成させた非線型方程式群を数値解析により求解することになる。この複合現象評価により得られる情報は、核種移行の場の時空間的变化である。この情報を元に時空間的に変化する場での核種移行解析を行い TRU 廃棄物の地層処分システムの性能を評価することになる。しかし、複合現象評価の結果与えられる核種移行の場の時空間的变化の情報を適切に反映して核種移行評価を行うためには、従来の様式化された 1 次元の核種移行解析コードのみでは不十分であり、より時空間的分解能を高めた核種移行解析コードの利用が必要となる。また、これらの解析を実施するためには、図 1.2.1-1 の左側に記載したような、それぞれの階層の評価に用いられるデータ・パラメータ群が必要とされる。

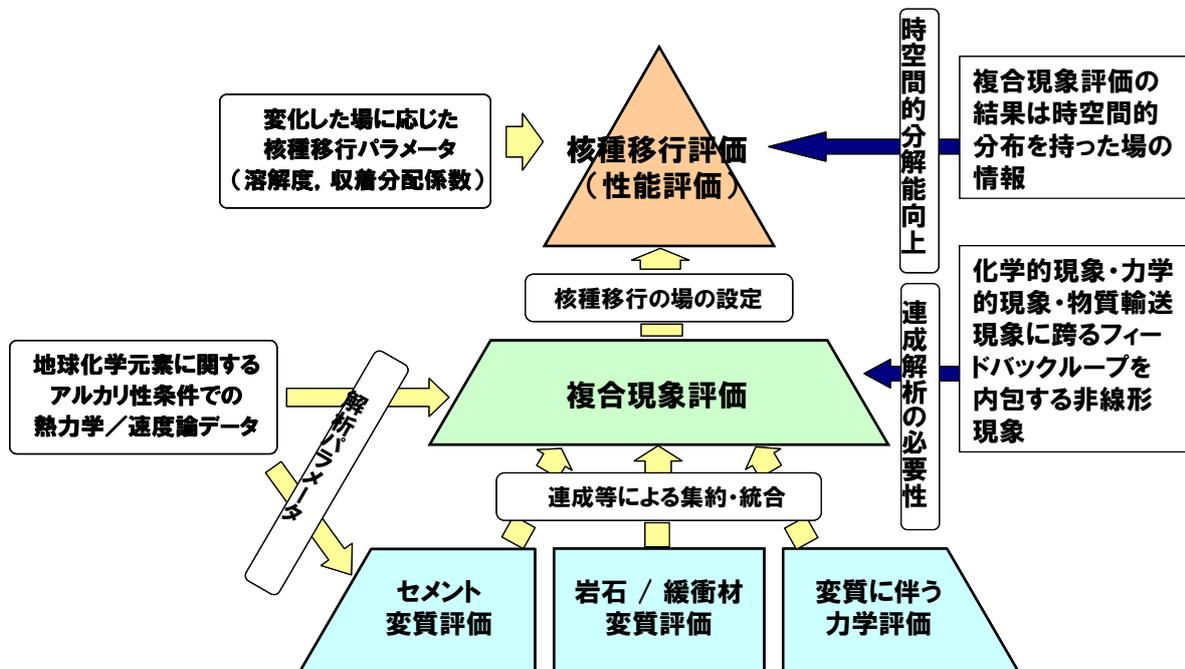


図 1.2.1-1 セメント影響を反映した性能評価の構造

1.2.2 実施工程

本研究は、上記の評価に必要なとされる評価技術(評価手法及び評価システム(評価モデル及びデータベース))の確立を目指し、平成 23 年度から 4 年間の計画で実施した。その全体工程を表 1.2.2-1 に示す。

表 1.2.2-1 セメント材料影響評価技術高度化開発の全体工程

| 事業項目 | 平成23年度 | 平成24年度 | 平成25年度 | 平成26年度 | 備考 |
|--------------------------------------|---|--------------------------------|-----------|--------------------------|----------------|
| 1. 個別要素評価モデル開発/基盤的データ整備 | 個別モデル開発基盤的データ整備 | | | 補完的モデル改良・データ取得 | |
| ①評価モデル・データの体系化手法の開発 | 調査・計画策定 | | 進捗に応じて見直し | | |
| ②セメント変質評価モデルの開発 | | | | 補完的なモデル改良・データ取得及びデータベース化 | |
| ③緩衝材/岩石変質挙動評価モデル開発 | データ取得・現象理解・モデル開発 | | | | |
| ④バリア材料の変質に伴う力学評価モデル開発 | | | | | |
| ⑤地球化学元素に関するアルカリ条件での熱力学/速度論データの整備 | 溶存化学種及び鉱物に関する熱力学データの整備/鉱物の溶解・沈殿反応速度データの整備 | | | | |
| ⑥放射性同位元素に関するアルカリ条件での核種移行データ取得及びモデル整備 | 放射性核種の移行現象に関するモデル・データ整備/錯体形成・溶解沈殿・吸着・マトリクス拡散の整備 | | | | |
| 2. 複合現象評価手法開発 | 評価フレーム・ツール・パラメータ整備 | | | 達成・補完的モデル改良 | |
| ①達成解析ツール開発 | 計算ツール開発(高速化)・現象のパラメータの定式化・フレーム構築 | 現象の因果関係に基づく個別モデル実装 | | 達成・補完的モデル改良・プロトタイプ完成 | |
| 3. 性能評価モデル開発 | 評価システムのフレーム構築 | | | 評価システムのプロトタイプ作成 | |
| ①性能評価システム構築 | | 評価システムのフレーム構築・複合現象評価を反映した予察的解析 | | 試解析・システム改良・プロトタイプ完成 | |
| 4. 情報収集及び委員会設置・運営 | 委員会 | 委員会 | 委員会 | 委員会 | 適宜関連機関と情報交換を実施 |

NUMO、原環センター、JAEA合同ワークショップによるレビュー

国際共同研究参加者によるレビュー

表 1.2.2-1 に示すように、「1. 個別要素評価モデル開発/基盤的データ整備」に含まれる事業項目については、「⑥放射性同位元素に関するアルカリ性条件での核種移行特性データ取得及びモデル整備」を除き、主に平成 23 年度から平成 25 年度までの 3 ヶ年で実施し、平成 26 年度では、補完的なモデル改良・データ取得等を行った。⑥については平成 25 年度から平成 26 年度までの 2 ヶ年で実施した。「2. 複合現象評価手法開発」及び「3. 性能評価モデル開発」については、「1. 個別現象評価モデル開発/基盤的データ整備」の成果を踏まえつつ、相互に連携させて実施する必要があるため、後半の平成 25 年度から平成 26 年度の 2 ヶ年で実施した。

1.2.3 実施内容

本事業では、種々のセメント材料によるニアフィールドのバリア性能に対する影響を反映させながら核種移行解析を実施するための評価技術の高度化開発を実施した。はじめに、セメント自体の長期挙動及びセメントが処分環境に与える影響に関する個別現象について現象理解とそれに基づくモデルの検討を行い、これらの個別のモデルを集約・統合することにより、経時的に変化する核種移行の場を評価する複合現象評価技術を開発した。さらに評価された場を核種移行経路として表現し、核種移行解析を行う技術の開発を行った。また、これらの評価に必要なパラメータ・データの整備を行う。具体的な実施内容を以下に示す。

(1) 個別要素評価モデル開発／基盤的データ整備

①評価モデル・データの体系化手法の開発

解析対象とする現象群とそれらの相関及び性能評価との関係に関する知識基盤に基づき、地層処分研究並びに数学モデル及びこれらを用いた連成解析の特徴を踏まえて解析システムの要件(課題)を抽出し、この要件を満足するように解析システムの開発方針を決定した。この方針に沿って、以下に記す事項を実施した。

②セメント変質評価モデルの開発

セメント系材料の長期的な変質や間隙水組成の変化を評価するために、個別要素技術として「水和物溶解沈殿モデル」、「水和反応モデル」、「間隙構造と透水係数の関係評価モデル」を開発し、その成果を組み込んだ化学反応－物質輸送連成解析を実施した。

③緩衝材／岩石変質挙動評価モデル開発

緩衝材及び岩石を対象に変質挙動評価モデルを構築する基礎情報として、化学的変質及びこれに伴う物質輸送特性変化との関係を理解するための実験的検討を行った。この実験結果に基づき、化学的変質を考慮することのできる物質輸送特性評価式の検討、化学的変質についての地球化学モデルの構築を行い、これらを反映させた緩衝材／岩石の化学-物質輸送連成モデルを開発した。本モデルを適用することにより、緩衝材/岩石の化学的変質とバリアシステムの物質輸送特性の変化を評価し、複合現象評価や核種移行解析へ反映する手法を開発した。

④バリア材料の変質に伴う力学評価モデル開発

処分施設の長期力学挙動とそれに伴う物質輸送特性の変化を評価するために、人工バリア材料及び岩盤について、化学的変質に伴う力学特性の変化や長期クリープ挙動を反映した力学挙動解析が実施できる評価モデルの構築を行った。具体的には、廃棄体の充填材、構造躯体及び支保工に使用されるセメント系材料について、Ca 溶出や、鉄筋腐食によるひび割れがもたらす剛性・強度低下などの化学的変質を考慮に入れた力学評価モデルを構築した。さらに、上記モデルの構築により評価可能となる力学的挙動の帰結として形成される物質輸送特性の変化に着目し、TRU 廃棄物処分坑道を対象とする力学影響解析技術(解析手法及び解析ツール(モデル、コード及びパラメータ群))の開発を行った。

⑤地球化学元素に関するアルカリ条件での熱力学／速度論データの整備

ニアフィールドの長期変質挙動に係る地球化学反応を、その温度依存性を含めて信頼性高く評価するために必要となる熱力学データ及び鉱物の溶解・生成反応の速度論データの整備として、造岩鉱物、人工バリア構成鉱物(セメント鉱物、ベントナイト含有鉱物)、ア

ルカリ変質に関する二次鉱物（粘土鉱物類、沸石類等）等に関する熱力学データベースの開発及び鉱物の溶解・生成反応速度データセットの作成を行った。

⑥放射性元素に関するアルカリ条件での核種移行データ取得及びモデル整備

セメントが放射性核種の移行挙動に与える影響因子とその対応状況について文献調査を行い、課題を抽出する。抽出された課題のうち重要度の高い内容について、溶解度等のデータ取得を実施した。また、取得したデータや文献情報を活用し、セメント影響下での地層処分システムの性能を評価するための核種移行パラメータの設定値を提案した。

(2) 複合現象評価手法開発

TRU 廃棄物処分施設の長期的状態変遷を評価するために、複数のバリア材料で構成されるバリアシステムに内在する、化学-物質輸送-力学現象に跨るフィードバックループを適切に反映し、セメント、ベントナイト系材料、及び施設周辺岩盤の化学-物質輸送-力学連成変遷挙動を評価できる連成解析システムの開発を行った。個別要素評価モデル開発で構築した化学-物質輸送連成解析コードと長期力学挙動解析ツールを連成させるプラグイン及びミドルウェアの基本設計を行い、連成解析システムのプロトタイプを作成し、これを用いてバリアシステムを対象とした化学-物質輸送-力学連成挙動解析を行った。併せて、汎用性の高い次世代型化学-物質輸送解析モジュールを開発するために、可変グリッド手法を取り込んだ化学-物質輸送解析モジュールのプロトタイプを開発した。

(3) 性能評価モデル開発

(2)の複合現象評価技術等を用いた現象解析により評価されるニアフィールドにおける場の状態変遷を考慮できる核種移行評価モデルの概念を構築した。さらに、ニアフィールドにおける場の状態変遷を考慮した解析を行うための具体的な解析手順を検討すると共に、第2次 TRU レポートと同様の廃棄体グループ・核種を対象とする核種移行評価の試解析を行った。これらの作業を通じて、複合現象評価の結果に基づき核種移行評価を行う性能評価システムのプロトタイプを開発した。

1.3 本報告書の構成

本報告書は6章から構成される。第2章では、上記(1)の個別要素評価モデル開発/基盤的データ整備の成果を示した。第3章では、これら個別現象評価モデル群を連成させ、バリアシステム全体の長期状態変遷挙動を解析するための連成解析システムの開発の成果を取りまとめた。第4章においては、第3章で示された連成解析システムにより求められる核種移行場の時空間的变化を反映して核種移行評価を行う技術開発の成果を示した。さらに、本事業で開発されたセメント影響評価技術（第2章から第4章に記載）を用いた性能評価を第5章に例示した。この第5章では、本事業で開発した技術の利用方法をより良く

読者に理解して頂けるように、連成解析システムを用いたニアフィールド環境の変遷挙動評価から核種移行評価の解析までの一連の解析・評価を実施して、その過程と結果を示した。第6章では、本事業によって得られた成果を総括した。

第2章 個別要素評価モデル開発／基盤的データ整備

2.1 セメント変質評価モデルの開発

2.1.1 目的

再処理工場や MOX 燃料加工工場から発生する TRU 廃棄物の地層処分施設には、充填材や構造材などにセメント系材料が使用されることが想定される。この処分施設に用いられるセメント系材料は、長期的にセメント水和物が地下水に溶解するとともに、二次鉱物が沈殿することによって変質する。また、セメント系材料から溶出したアルカリ成分が、周辺の緩衝材・岩石の鉱物組成や間隙水組成に影響を及ぼす可能性がある。こうしたセメント系材料の影響により放射性核種の移行の場が変化し、核種の移行挙動に影響を及ぼす可能性があることから、TRU 廃棄物の地層処分における核種移行評価の信頼性を向上させるためには、セメント系材料自体の長期的な変質や間隙水組成の変化を評価するための技術開発が必要である。

これまで、セメント系材料自体の変質や間隙水組成の変化に関する長期的な評価については、主に、汎用的なセメントである普通ポルトランドセメント（以下、OPC 又は普通セメントと略記）を中心に検討が行われてきた。OPC については、例えば TRU 廃棄物処分技術検討書-第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ-（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005a。以下、「第2次 TRU レポート」と称す。）では化学反応-物質輸送連成解析による評価に必要な鉱物の化学平衡モデル（本報での水和物溶解沈殿モデル）や、拡散係数評価式、透水係数評価式などの物質輸送特性評価モデルが示されている。

一方、実際の TRU 廃棄物の地層処分施設では、セメント系材料の高 pH 間隙水による周辺環境（緩衝材や周辺岩盤など）への影響を低減する目的で、低アルカリ性セメントの一種であるフライアッシュ高含有シリカフェームセメント（HFSC）が用いられることも想定される。しかしこれまで、HFSC については pH 低下挙動を評価するための実験的な検討が中心に行われ、セメントの変質評価に必要な上記のモデルについては十分に整備されていないのが現状である。したがって、OPC のみならず HFSC についても変質評価に必要なモデルを構築することが必要である。

HFSC の変質評価を可能とするためには、以下の4つの個別要素モデルが必要となる。すなわち、「①水和物溶解沈殿モデル」として、初期のセメント系材料の組成である「初期水和物組成」の設定を含め、鉱物の溶解・生成による鉱物組成の変化や間隙水組成の変化を化学平衡計算で求めるモデルである。また、「②水和反応モデル」として、HFSC の長期的な水和の進行に伴う水和物組成の変化を反映させるモデルである。さらに、「③間隙構造と透水係数の関係評価モデル」および「④間隙構造と拡散係数の関係評価モデル」として、鉱物変化や間隙率変化に伴う物質の移行速度の変化を解析に反映させるモデルである。これら①～④の個別要素モデルを組み込んだ化学-物質輸送連成解析モデルにより、処分場を想定した長期のセメント変質挙動の予測が可能となる。

上記個別モデルのうち④については、既往の研究（三原ほか, 2008）にて検討がなされており、間隙率と見かけの拡散係数についての関係評価式が示されている。したがって、本節では主に HFSC を対象として、上記個別現象モデルのうち①～③について、その構築に必要な実験データの取得や現象の理解を行うとともに、それらの結果を活用し個別モデルを構築した。また、構築した個別モデルを組み込んだ化学反応-物質輸送連成解析モデルにより、HFSC の通水に伴う変質挙動の再現計算を行った。

2.1.2 セメント系材料の化学反応モデルの開発

(1) セメント系材料の水和物溶解沈澱モデルの開発

セメント系材料の化学反応-物質輸送連成解析では、初期水和物組成を設定し、水和物の溶解沈澱反応についての化学平衡計算を行うための水和物溶解沈澱モデルが必要となる。この水和物溶解沈澱モデルには、HFSC 硬化体が低アルカリ性を示す現象について、その発現機構をモデル化して反映させる必要がある。本項では、HFSC 硬化体の低アルカリ性発現機構のモデル化を行うとともに、HFSC 硬化体-人工海水系のバッチ式浸漬実験で同定され、これまでに知見の乏しいマグネシウム-シリケート水和物について、合成実験からその解離式及び平衡定数の導出を試み、これらを反映させた水和物溶解沈澱反応モデルを構築した。また、モデル構築に必要な基礎データ取得として HFSC 硬化体、OPC 硬化体のイオン交換水及び人工海水へのバッチ式浸漬実験を実施した。

1) バッチ式浸漬実験の概略

HFSC 硬化体及び OPC 硬化体のイオン交換水及び人工海水へのバッチ式浸漬実験の概略を以下に示す。

硬化体の作製には、OPC（セメント協会製研究用普通ポルトランドセメント）、シリカフューム（エルケム社製マイクロシリカ 940-U）、フライアッシュ（中部電力(株)碧南火力発電所産）を用いた（それぞれの化学組成は付録表 1-1 参照）。

浸漬実験に用いた硬化体を表 2.1.2-1 に示す。硬化体には、水セメント質量比（W/C）＝0.5 の OPC 硬化体、及び OPC、シリカフューム、フライアッシュの質量混合割合を 4:2:4 とし W/C を 0.5 とした HFSC424 硬化体を用いた。OPC 硬化体、HFSC 硬化体は、いずれも 20℃ で 6 ヶ月間封かん養生して作製した。

表 2.1.2-1 浸漬実験に用いた硬化体

| 硬化体名 | OPC : SF : FA 質量混合割合 | Ca(OH) ₂ 量 | ポゾラン反応率 |
|---------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| HFSC硬化体 | 4 : 2 : 4 | 0% | SF : 76.4%、FA : 10.4% |
| OPC硬化体 | 1 : 0 : 0 | 21.1% | - |

バッチ式浸漬実験の水準を表 2.1.2-2 に示す。浸漬実験には、鋼鉢と乳鉢を用いて目開き 90 μm のふるいを全通するように粉碎した硬化体を用いた。その硬化体を、それぞれ液固比=2、5、10、30、100、300、1000 L/kg の条件でイオン交換水及び人工海水（八洲薬品(株)社製アクアマリン）に 4 週間浸漬した。浸漬期間中は、できるだけ浸漬溶液が均一になるように、1~5 日に 1 回の頻度で容器を手で振とうした。浸漬は、浸漬溶液と大気との接触を防ぐためアルゴンガス雰囲気調整したグローブボックス内で行った。浸漬温度は 20°C とした。

浸漬後の試料は、pH の測定を行った後、0.45 μm のメンブランフィルターを用いて吸引ろ過し、液相を採取した。その後、得られた液相について、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）により Ca、Si、Al、Mg、Na、K 濃度の測定を行った。固相については粉末 X 線回折により鉱物の同定を行った。

表 2.1.2-2 浸漬実験の水準

| No. | 硬化体 | 浸漬溶液 | 浸漬条件 | | |
|-----|----------|--------|---------------------------------|--------------------------|------|
| | | | 液固比 (L/kg) | 期間 | 温度 |
| 1 | HFSC 硬化体 | イオン交換水 | 2, 5, 10, 30, 100, 300, 1000 | 4 週間 (化学平衡に 達するまで) | 20°C |
| 2 | | 人工海水 | | | |
| 3 | OPC 硬化体 | イオン交換水 | | | |
| 4 | | 人工海水 | | | |

2) 水和物溶解沈澱モデルの概要

(a) 解析に用いた熱力学データベース

水和物溶解沈澱モデルの構築では、化学平衡計算に要する熱力学データベースとして、2.4 節にて後述する最新の熱力学データベース「JAEA_TDB_PHREEQC15.dat」を用いた。JAEA_TDB_PHREEQC15.dat では、最新の C-S-H ゲル溶解モデル（2.4 節参照）を反映している。C-S-H 溶解モデルについては、第 2 次 TRU レポートで用いられた Atkinson et al. (1987) により提案されたモデル（以後、「Atkinson モデル」と呼ぶ）に基づいた検討を併せて行い、2.4 節で開発した最新の C-S-H ゲル溶解モデル（以後、「H26CSH モデル」と呼ぶ）に基づく検討結果と比較した。

また、電荷をもつ液相化学種の活量補正には B-dot 方程式 (Helgeson, 1969) を用いた。B-dot 方程式の適用範囲は、化学種の電荷によって異なるが概ね 0.3~1mol/kg 以下とされている（たとえば、Bethke, 1996）。人工海水系浸漬実験における液相のイオン強度は 0.7mol/kg 以下で推移したことから、B-dot 方程式の適用範囲内であったと判断した。

(b) 初期水和物量の設定

硬化体の初期水和物量は、C-S-H ゲル、エトリンガイト、カトアイト、ハイドロタルサ

イトを想定し、硬化体構成材料の化学組成をもとに化学量論的に求めた。HFSC の場合は、シリカフェームの反応率を 80%、フライアッシュの反応率を 10%と仮定した。初期水和物組成の算定方法および計算結果については付録 1 に示す。

(c) 二次鉱物の設定

二次鉱物の設定を表 2.1.2-3 に示す。

表 2.1.2-3 二次鉱物の設定

| | Atkinson モデル | H26CSH モデル |
|-------------|--|---------------------------------|
| C-S-H ゲル(*) | CSH(0.1)、CSH(0.2)・・・CSH(1.7) | CSH(0.55)、CSH(0.65)・・・CSH(1.65) |
| C-S-H ゲル以外 | SiO2(am)、Galcite、Monocarbonate-Al、Hemicarbonate-Al、Gypsum、Monosulfate-Al、Ettringite-Al、Katoite-Al、C4AH13、C4AH19、Stratlingite-Al、Katoite-ALSiO80、Hydrotalcite-Al、Brucite、Laumontite-Ca、Analcime-I、Kaolinite、Pyrophyllite、Friedel_Salt、Sepiolite | |

*C-S-H ゲルの「・・・」は、0.1 刻みで増加することを示す。

(d) アルカリ成分の吸着の設定

アルカリ成分の吸着は、セメント硬化体中の主要水和物であり、比表面積も他の鉱物に比べて大きいと考えられる C-S-H に対して設定した。既往の文献 (Terrisse et al., 2001 ; 細川ほか, 2006) を参考として、C-S-H の結晶端のシラノール基 ($\equiv\text{SiOH}$) をアルカリ成分の吸着サイトとした表面錯体モデルとして、シラノール基の酸解離反応式、アルカリ成分との吸着反応式を式 (2.1.2-1) ~ (2.1.2-4) の通り与えた。このうち式 (2.1.2-1)、(2.1.2-2) に示す反応は、Terrisse らが設定した反応式及び吸着平衡定数を原典 (Terrisse et al., 2001) 通りに用いた。また式 (2.1.2-3)、式 (2.1.2-4) の反応の平衡定数対数値 $\log K_{\text{Na}}$ 、 $\log K_{\text{K}}$ については、本報告での実験結果をフィッティングすることによって表 2.1.2-4 に示す一次関数式を決定し、各 Ca/Si 比の C-S-H の吸着平衡定数の対数値を与えた。



表 2.1.2-4 Na 及び K の吸着平衡定数の設定

| | Atkinson モデル | H26CSH モデル |
|----------------------|--|---|
| $\log K_{\text{Na}}$ | $\log K_{\text{Na}} = -1.286 \cdot [\text{Ca/Si 比}] + 2.386$ | $\log K_{\text{Na}} = -1.63 \cdot [\text{Ca/Si 比}] + 2.715$ |
| $\log K_{\text{K}}$ | $\log K_{\text{K}} = -1.857 \cdot [\text{Ca/Si 比}] + 3.757$ | $\log K_{\text{K}} = -2.3 \cdot [\text{Ca/Si 比}] + 3.815$ |

C-S-Hのシラノール基のサイト密度とCa/Si比との関係については、Dolado et al. (2008)によって示された関係を元に、これを直線近似することによって関係式を作成した（式(2.1.2-5)参照）。

$$A = -0.3102 \cdot [\text{C-S-HのCa/Si比}] + 0.6866 \quad (2.1.2-5)$$

ここで、A：吸着サイト密度 [Si-OH/Si] (mol/mol)

また、C-S-Hの比表面積とCa/Si比との関係については、佐々木ほか(2007)が中村ほか(1999)やBeaudoim et al. (1990)の結果も参照して示した関係を元に、これを直線近似することによって関係式を作成した（式(2.1.2-6)参照）。

$$S = -66.758 \cdot [\text{C-S-HのCa/Si比}] + 132.58 \quad (2.1.2-6)$$

ここで、S：比表面積 (m²/g)

3) 水和物溶解沈澱モデルによる浸漬実験の解析

上記の水和物溶解沈澱モデルを用いて、地球化学計算コード「PHREEQC」(Parkhurst et al., 1999)により、2.1.2(1)1)a)項に示したHFSC/OPC硬化体のイオン交換水/人工海水系バッチ式浸漬実験の解析を行った。

イオン交換水系のバッチ式浸漬実験における液相のpHについて、実験結果と解析結果とを比較した結果を、OPC硬化体について図2.1.2-1に、HFSC硬化体について図2.1.2-2にそれぞれ示す。なお、HFSC硬化体-イオン交換水系の実験結果のうち、供試液量が少ないためにpH値の信頼性に欠ける可能性のあった液固比2及び5については再測定を実施し、得られた値も併せてプロットした。

イオン交換水系のバッチ式浸漬実験については、C-S-H溶解モデルとしてAtkinsonモデル及びH26CSHモデルを用いた双方の場合において、実験値を概ね再現できていることがわかる。ただし、Atkinsonモデル、H26CSHモデルの双方とも、C-S-H溶解実験の再現計算では、吸着反応式の導入によりCa濃度が5%程度減少するものと計算された。同様の影響がイオン交換水系のバッチ式浸漬実験、及び、後述の人工海水系のバッチ式浸漬実験に及んでいる可能性があることに留意する必要がある。

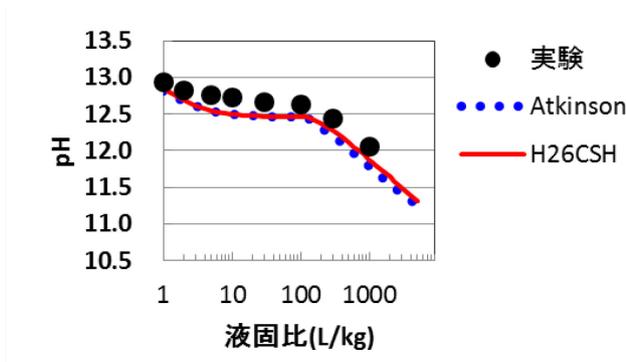


図 2.1.2-1 OPC 硬化体-イオン交換水浸漬実験の液相 pH

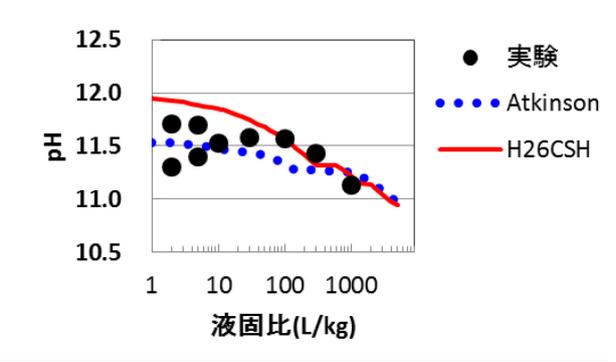


図 2.1.2-2 HFSC 硬化体-イオン交換水浸漬実験の液相 pH

人工海水に対するバッチ式浸漬実験における液相の pH について、実験結果と解析結果とを比較した結果を、OPC 硬化体について図 2.1.2-3 に、HFSC 硬化体について図 2.1.2-4 にそれぞれ示す。

実験結果に対する再現性は、Atkinson モデル及び H26CSH モデルを用いた双方の場合において同程度であった。すなわち、OPC-人工海水系の浸漬実験に対しては、概ね実験値を再現していたが、HFSC 硬化体-人工海水系の浸漬実験では、Atkinson モデル及び H26CSH モデルの双方で実験値とは乖離していた。このように、HFSC 硬化体-人工海水系における実験値との乖離がみられたため、次項 2.1.2(1)4)においてモデルの見直しを行った。

なお、液相の元素濃度について実験結果と解析結果とを比較した結果については付録 1 に記した。

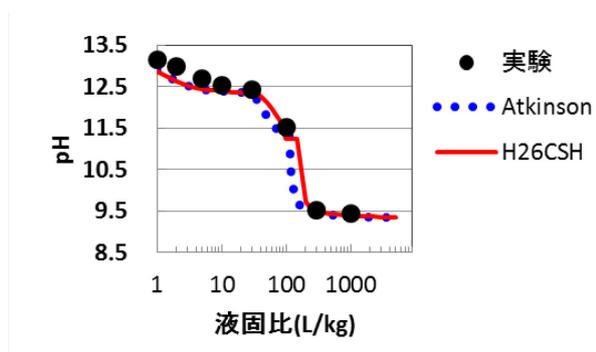


図 2.1.2-3 OPC 硬化体-人工海水浸漬実験の液相 pH

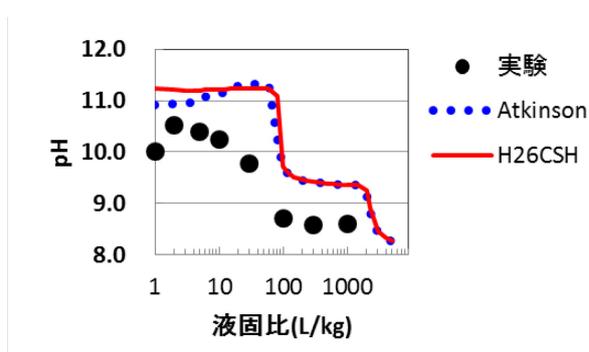


図 2.1.2-4 HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験の液相 pH

4) マグネシウムシリケート水和物の熱力学データの検討

2.1.2(1)3)項で記載したように、これまでに構築した溶解沈澱モデルでは、イオン交換水系に対しては再現性が高いものの、HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験の計算結果は実験と乖離した。原因のひとつとして、固相中に沈澱するセピオライト ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$) が Si を消費するために、C-S-H の Ca/Si 比が高くなることが考えられた。予察的にセピオライトの溶解沈澱反応の平衡定数を変えて HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験の計算を実施した結果、pH の推移に対する影響が大きいことが判明した。これまでの HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験において、セピオライトに類似した化学組成を有する固相が検出されているものの、現状ではその熱力学特性に関する知見が乏しい。そこで本項では、マグネシウムシリケート水和物 ($(\text{MgO})_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$)、以下、「M-S-H」と呼ぶ) を合成し、M-S-H の溶解沈澱反応の解離式及び平衡定数を推定した。

(a) M-S-H 合成実験

a) 実験方法

M-S-Hの平衡液相組成を得るために、M-S-Hの合成過程において平衡に達した状態での液相組成を分析することとした。M-S-Hを合成するために、アルゴン雰囲気グローブボックス

ス内において、Mg源としての酸化マグネシウム（あらかじめ800°Cで3時間仮焼した特級試薬）と、Si源としてのフェームドシリカ（日本アエロジル社製、AEROSIL200）とを、250mLポリエチレン製容器を用い、液固比15、温度約25°Cの条件でイオン交換水に浸漬した。Mg/Si比は5水準（0.4、0.7、0.85、1.0、1.4）とした。

浸漬期間中は、浸漬液が均一となるよう、1週間に2回の頻度で容器を手で振とうした。また、各水準につき2本の懸濁液に対して定期的にpHを測定し、その変動が0.1以内に収束した時点で平衡に到達したものと判断して固液分離を実施した。

固液分離では、5000rpm、30分間の条件での遠心分離によって固相と液相に分離した後に、上澄み液を孔径0.2 μmのPTFE製メンブランフィルターを通過させて液相を採取した。ろ過操作は、炭酸化の影響を防ぐために不活性ガス雰囲気グローブボックス内で実施した。

分離した液相に対しては、pH7、9、12.5の標準液で校正した複合ガラス電極を用いてpHを測定し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)によりMg、Si濃度を測定した。分離した固相に対しては、真空ポンプにより真空到達度10⁴Paとしたデシケータ内で1日以上乾燥した後、固相の分析を行った。熱重量-示差熱分析装置(TG-DTA)を用いて室温から1000°Cまでの熱重量曲線の測定を行うことで結合水量を評価し、Mg(OH)₂については450°C付近の重量減少からその含有量を算出した。JIS-M8850に準じて化学組成の測定（Mg、Si、ig. loss）を、粉末X線解析(XRD)により鉱物の同定を、赤外分光分析(FT-IR)により官能基の同定を行った。

b) 実験結果

液相分析結果について、本報告での合成実験と同様の方法（酸化マグネシウムとアエロジルをイオン交換水に約1年浸漬）での平衡液相組成を評価した Lothenbach et al. (2014) の結果とあわせて、図 2.1.2-5 に示す。全体的に本実験結果と Lothenbach et al. (2014) の実験結果は同様の傾向を示し、浸漬開始時の Mg/Si 比が高くなるほど、pH が上昇し、Si 濃度が低下、Mg 濃度がわずかに低下した。

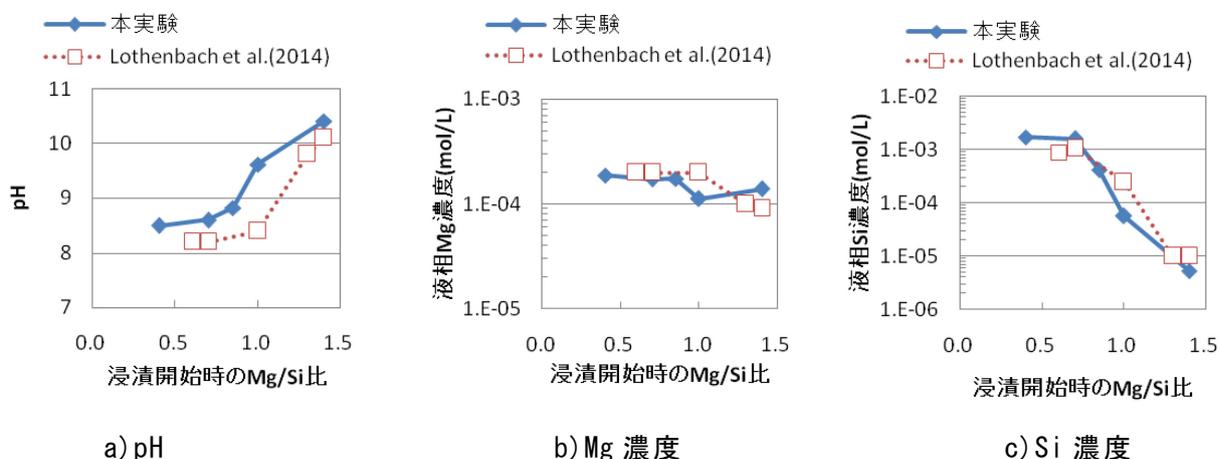


図2.1.2-5 M-S-H合成実験での液相分析結果

固相試料の X 線回折図を図 2.1.2-6 に示す。本浸漬実験において、いずれの Mg/Si 比の試料においても M-S-H が生成し、Mg/Si 比 0.4 では SiO₂(am) が共存し、Mg/Si 比 1.4 の M-S-H では brucite (図中では Mg(OH)₂ と表記) が共存するものと判断された。

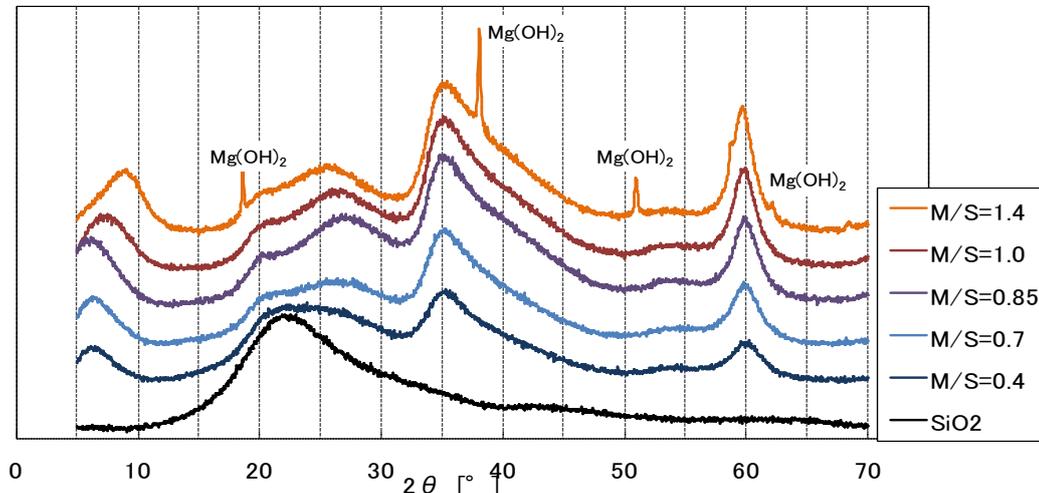


図 2.1.2-6 M-S-H 合成実験での固相の X 線回折図

(b) M-S-H の解離式及び平衡定数の検討

本項では、セメント系材料の主要構成物である C-S-H ゲルの溶解沈澱モデルを参考として M-S-H の解離式及び平衡定数を設定し、実験結果の再現計算により適用性を検討した。

a) M-S-H の解離式及び平衡定数の設定

M-S-H の解離式を式(2.1.2-7)に示すように設定した。この解離式に対する平衡定数は式(2.1.2-8)で表わされる。



$$\log K = x \log(a_{Mg^{2+}}) + \log(a_{H_4SiO_4}) - 2x \log(a_{H^+}) \quad (2.1.2-8)$$

本報告では、2.1.2(1)4(a)項で示した M-S-H 合成実験結果に基づき、SiO₂(am)及び brucite が検出されなかった 3 水準(Mg/Si=0.7、0.85、1.0) に対する M-S-H ゲルの溶解反応とその平衡定数を表 2.1.2-5 のように求めた。

表 2.1.2-5 M-S-H 系鉱物の解離式及び平衡定数

| 鉱物 | 解離式 | logK |
|-----------|--|-------|
| MSH(0.7) | $(MgO)_{0.7}-(SiO_2)-(H_2O) + 1.4 H^+ \rightleftharpoons 0.7 Mg^{2+} + H_4SiO_4 - 0.3 H_2O$ | 6.55 |
| MSH(0.85) | $(MgO)_{0.85}-(SiO_2)-(H_2O) + 1.7 H^+ \rightleftharpoons 0.85 Mg^{2+} + H_4SiO_4 - 0.15 H_2O$ | 8.35 |
| MSH(1.0) | $(MgO)-(SiO_2)-(H_2O) + 2 H^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + H_4SiO_4$ | 10.78 |

b) M-S-H 合成実験の再現計算

二次鉱物としての M-S-H を設定するため、まずは 2.1.2(1)4 (a)項で示した M-S-H 合成実験に対して再現計算を実施した。再現計算における設定鉱物は、原料である $\text{SiO}_2(\text{am})$ 及び periclase に加え、brucite 及び表 2.1.2-6 に示す 9 通りの組み合わせの M-S-H 鉱物とした。

M-S-H 合成実験での液相 pH の再現計算結果について、実験結果とともに図 2.1.2-7 に示す。ここでは、表 2.1.2-6 に示した組み合わせのうち、M-S-H 合成実験の再現計算における再現性が高かった 3 ケース (case5、case6、case7) の結果を、従来の設定である case1 (sepiolite のみ設定) と併せて示す。液相及び固相の再現計算と実験結果を比較した結果、二次鉱物として MSH(0.7) 及び MSH(1.0) の 2 相を設定した場合(case7)に、実験結果に対する再現性が最も高いものと判断された。

表 2.1.2-6 M-S-H の設定

| | case0 | case1 | case2 | case3 | case4 | case5 | case6 | case7 | case8 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| sepiolite | | 有 | | | | | | | |
| MSH(0.7) | | | 有 | | | 有 | | 有 | 有 |
| MSH(0.85) | | | | 有 | | 有 | 有 | | 有 |
| MSH(1.0) | | | | | 有 | | 有 | 有 | 有 |

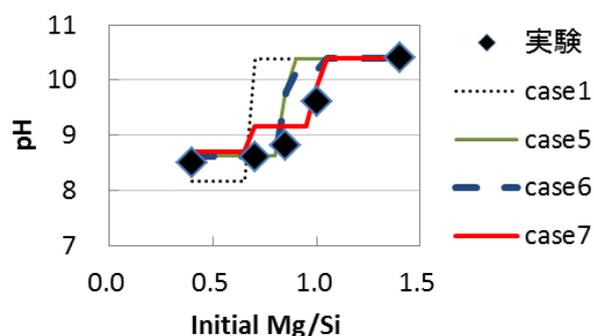


図 2.1.2-7 M-S-H 合成実験における液相 pH

c) HFSC-人工海水浸漬実験の再現計算

二次鉱物としての M-S-H を設定するため、前項に引き続き、2.1.2(1)1 (a)項で示した HFSC 硬化体-人工海水のバッチ式浸漬実験に対する解析を実施した。解析では、2.1.2(1)1 (b)項で示した条件に対して、M-S-H 設定の部分のみ変更し、表 2.1.2-6 に示した 9 ケースに対して実施した。M-S-H 合成実験と同様、4 ケース (case1、case5、case6、case7) の結果について以下に示す。

液相 pH の再現計算結果を図 2.1.2-8 に示す。液固比 200 までの計算結果については、ケース間には差が殆ど認められなかったが、液固比約 300 以上での pH の再現性は、case1 < case5 < case6 < case7 の順に向上した。

case7 における固相の計算結果を図 2.1.2-9 に示す。C-S-H の溶解沈澱挙動については、実験結果の再現性が良好であった。M-S-H 及びヒドロタルサイトについては、実験では液固比 100 以上でそのハローが同定されているのに対して、解析ではほぼ全ての液固比域で生成する結果であった。また、brucite 及び gypsum については、実験では検出されなかった。解析では生成するものと見積られるこれらの鉱物が検出されない原因として、実際に存在していない可能性の他に、存在量が少ないか結晶性が低いために XRD では検出さ

れなかった可能性も考えられる。Mg の他の存在状態としては、Na 及び K と同様、C-S-H 等の表面に吸着している可能性が挙げられる。

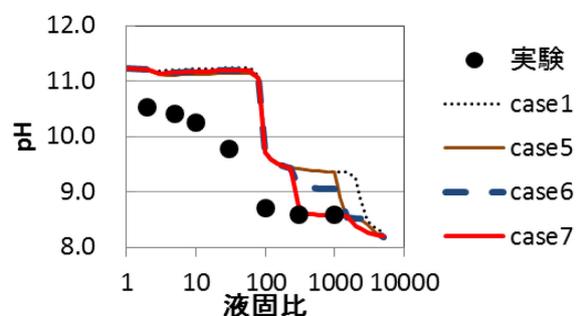


図 2.1.2-8 HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験での液相 pH

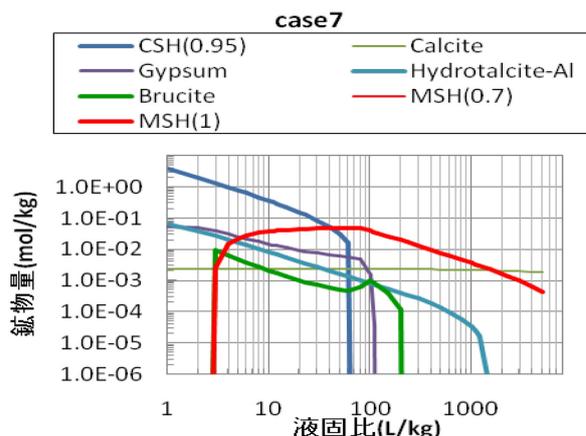


図 2.1.2-9 HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験での鉍物量 (case7)

以上のように、M-S-H 鉍物として、従来設定している sepiolite に替えて MSH(0.7) 及び MSH(1.0) の 2 相を設定することにより、M-S-H 合成実験及び HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験の双方において、計算結果の再現性が向上するものと判断された。

(2) 低アルカリ性セメントの水和反応モデルの開発

HFSC は、フライアッシュやシリカフェームなどのポゾラン材料を多量に混合することにより、間隙水や接触液の pH を低くしたセメントである。HFSC 硬化体では、少なくとも数年程度の時間スケールでは、未水和のフライアッシュが残存するが、放射性廃棄物処分場の安全評価が対象とするような長期の時間スケールでは、これが次第に反応していく可能性も考えられる。したがって、化学反応-物質輸送連成解析における HFSC 硬化体の長期的な変質評価や影響評価に際しては、フライアッシュの長期的な反応をモデルとして反映させる必要がある。

本項では、HFSC に含まれるフライアッシュやシリカフェームの水和反応の速度を定式化し、経時的な反応に伴ってこれらのポゾラン材料から溶出する成分と、HFSC 硬化体中の水和物との化学平衡に基づく HFSC 水和反応モデルを構築した。

1) HFSC 水和反応モデルの構築に用いた実験データ

計算結果の比較の対象には 20°C で養生した材齢 5 年までの W/C=0.5 の HFSC424 の水和実験（日本原子力研究開発機構, 2012）、及び、20°C で養生した材齢 18 か月までの W/C=0.5 の HFSC424 の水和実験（平成 26 年度報告書（日本原子力研究開発機構, 2015）、付録-1）における、シリカフェーム及びフライアッシュの反応率を用いた。本報告において、前者の結果を「実験 H18」、後者の結果を「実験 H25」と表記する。

2) HFSC の水和反応モデルの構築

(a) フライアッシュの水和反応モデル

本報告では、友澤(1974)が提案したセメントの水和反応モデルとしての Shrinking Core モデルに基づき、式(2.1.2-9)に示す式をフライアッシュの水和反応モデルとして用いた。友澤(1974)のモデルでは、 k_r (反応粒子界面における反応面単位面積あたりの反応速度係数)を含む項には、水和反応の進行に伴って変動するようなパラメータは含まれておらず、温度を固定すると k_r は一定値となる。一方、平成 26 年度に実施したフライアッシュ溶解速度の pH 依存性に関する実験的検討 (日本原子力研究開発機構, 2015; 詳細は付録-2 に示す) では、フライアッシュの溶解速度は pH に対する依存性を持ち、溶液の pH が低くなるほど溶解速度は低下することが示されていた。そこで、ここではフライアッシュやシリカフェームの水和の進行による間隙水 pH の低下により、フライアッシュの反応速度は低下するものと考え、この現象をモデルへ反映させることとした。具体的には、間隙水 pH の変化によるフライアッシュ反応速度の変化を反映させるため、 k_r に対して、間隙液中の水酸化物イオンの活量の影響を受けるものとし、フライアッシュの反応率を式(2.1.2-9)の通り与えることとした。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_c r_0^2} \left(\frac{1}{\frac{1}{k_d r_0} + \frac{(1-\alpha)^{-1/3} - (1+\alpha)^{-1/3}}{De} + \frac{1}{x(a_{OH^-})^y \cdot k_r r_0 (1-\alpha)^{2/3}}} \right) \quad (2.1.2-9)$$

表 2.1.2-7 式 2.1.2-9 の変数一覧

| 記号 | 変数 | 記号 | 変数 |
|---------------|--|------------|-----------------------------|
| α | 反応率(-) | t | 時間 (hour) |
| $C_{w\infty}$ | 水の存在濃度 (=1.0) | ν | 水とセメントの反応の化学量論比 |
| ρ_c | 未反応セメントの比重 | r_0 | 反応開始前のセメントの粒子半径 (cm) |
| De | 水和生成物相中の水の有効拡散係数 (cm ² /hour) | k_r | 反応面単位面積あたりの反応速度係数 (cm/hour) |
| k_d | 物質移動係数 (cm/hour) | a_{OH^-} | 水酸化物イオンの活量 |
| x, y | 本報告で導入したパラメータ | | |

また、式(2.1.2-9)中の k_d 、 De については反応率 α の関数として次のように与えた。

$$k_d = \frac{B_d}{\alpha} + C_d \alpha^2 \quad (2.1.2-10)$$

$$De = D_E \left(\ln \frac{1}{\alpha} \right)^2 \quad (2.1.2-11)$$

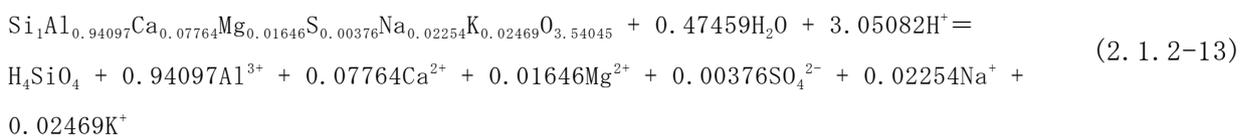
ここで、 k_d 、 De は温度 θ の影響を反映させたものとし、式(2.1.2-10)、式(2.1.2-11)の各係数については、式(2.1.2-12)の通り与えた。下式の係数において、20の添え字があるものは、温度 20°Cにおけるそれぞれの値である。

$$\left. \begin{aligned} B_d &= B_{d20} \sqrt{\theta/293} \\ C_d &= C_{d20} \cdot \exp\{-\beta_1(1/\theta - 1/293)\} \\ k_r &= k_{r20} \cdot \exp\{-\beta_2(1/\theta - 1/293)\} \\ D_E &= D_{E20} \cdot \exp\{-\beta_3(1/\theta - 1/293)\} \end{aligned} \right\} \quad (2.1.2-12)$$

ρ_c には本報で用いたフライアッシュの分析結果に基づき 2.19 を、 R_0 には 0.0005 (cm)を用いた。水とフライアッシュの化学量論比である ν には、Narmluk et al. (2011)が用いている 0.1 を与えた。その他のパラメータについては、実験結果とのフィッティングから得られた値を与えた。

また、フライアッシュの化学組成に基づいて、Si のモル量を 1 とした組成式を $\text{Si}_1\text{Al}_{0.94097}\text{Ca}_{0.07764}\text{Mg}_{0.01646}\text{S}_{0.00376}\text{Na}_{0.02254}\text{K}_{0.02469}\text{O}_{3.54045}$ と設定し、対応する水和反応式を式(2.1.2-13)のように設定した。実際のフライアッシュ中には Fe の含有も認められるが、現状の水和物溶解沈殿モデルでは、Fe の溶解析出反応は考慮しないものとしていることから、組成式には Fe は含まれないものとして与えた。なお、フライアッシュについては、実際には単一の組成を持つ鉱物からではなく、ガラス相、クォーツ、ムライトなどの鉱物から成っているが、ここではフライアッシュを単一相とみなすこととした。

フライアッシュの反応式

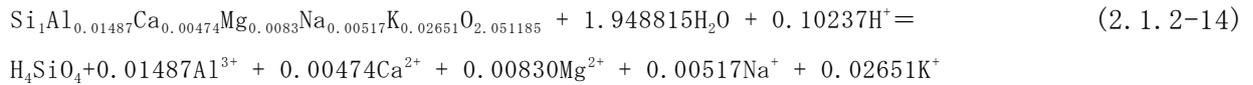


(b) シリカフェームの水和反応モデル

シリカフェームの反応率についても、フライアッシュと同様に前項の式(2.1.2-9)に示される反応速度の関数を適用した。 ρ_c には本報で用いたシリカフェームの分析結果に基づき 2.22 を、 R_0 には 0.00001 (cm)を用いた。その他のパラメータについては、実験結果との整合から得られた値を与えた。水とシリカフェームの化学量論比である ν には、後述の反応式(2.1.2-14)から算出した値として 0.56 を与えた。

また、シリカフェームの化学組成に基づいて、Si のモル量を 1 とした組成式を $\text{Si}_1\text{Al}_{0.01487}\text{Ca}_{0.00474}\text{Mg}_{0.0083}\text{Na}_{0.00517}\text{K}_{0.02651}\text{O}_{2.051185}$ と設定し、対応する水和反応式を式(2.1.2-14)のように設定した。フライアッシュの場合と同様、組成式には Fe は含まれないものとして与えた。

シリカフェームの反応式



(c) HFSC の水和反応モデル

以上で求めたシリカフェームおよびフライアッシュの水和反応モデルを、2.1.2(1)1) (b) 項に示した水和物溶解沈殿モデルに組み込むことにより HFSC の水和反応モデルを構築した。また、構築したモデルを用いて、HFSC の経時的な水和反応挙動の解析を行った。HFSC 水和反応モデルの概要を以下に示す。

はじめに、HFSC の初期鉱物の設定方法を以下に示す。HFSC 中の OPC については、水和反応の開始段階（材齢 0 日）で既に水和が完了した状態にあるものと仮定し、OPC の水和に起因する成分を水和物として与えた。この OPC 起源の水和物の組成は、付録 1 に示した OPC 硬化体の初期水和物量の算定方法と同様に化学量論的に求めた。そのようにして得られた初期設定を表 2.1.2-8 に示す。

フライアッシュとシリカフェームの水和反応モデルにおけるパラメータの設定値を表 2.1.2-9 に示す。それぞれが反応して間隙に溶出した成分と水和物とが新たな平衡に到達する際の固相及び液相の計算には、2.1.2(1)2) 項の検討結果に基づき、2.1.2(1)1) (b) 項に示す水和物溶解沈殿モデルを用いた。なお、平衡計算のプログラムの都合上、設定を要するフライアッシュ及びシリカフェームの化学反応式（式 2.1.2-13、式 2.1.2-14）の平衡定数には、便宜的に十分に大きな値（logK=100）を設定した。

表 2.1.2-8 初期状態として与えた HFSC の鉱物組成

| | | 鉱物名 | 初期状態として与えた HFSC の水和物量 (mol/kg-硬化体) |
|----------|---|--------------------------------|------------------------------------|
| 初期 鉱物 | O | Ca(OH) ₂ | 2.12E+0 |
| | P | C-S-H(1.65) | 2.82E+0 |
| | C | エトリンサイト | 3.87E-2 |
| | 起 | C ₃ AH ₆ | 1.62E-2 |
| | 源 | ハイドロタルサイト | 5.77E-2 |
| | 水 | NaOH | 4.00E-2 |
| | 和 | KOH | 4.66E-2 |
| | 物 | シリカフェーム | 3.79E+0 |
| | | フライアッシュ | 4.13E+0 |

表 2.1.2-9 フライアッシュ及びシリカフェームの水和反応モデルにおけるパラメータの設定

| 定数 | シリカ フェーム | フライ アッシュ | 定数 | シリカ フェーム | フライ アッシュ |
|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $C_{w\infty}$ (-) | 1.0 | 1.0 | B_{d20} (cm/hour) | 0.7×10^{-8} | 0.7×10^{-8} |
| ν (-) | 0.56 | 0.10 | C_{d20} (cm/hour) | 1.0×10^{-2} | 1.0×10^{-2} |
| ρ_c (-) | 2.22 | 2.19 | D_{E20} (cm ² /hour) | 0.18×10^{-9} | 0.18×10^{-9} |
| r_0 (cm) | 0.00001 | 0.0005 | β_1 (-) | 1 | 1 |
| k_{r20} (cm/hour) | 0.8×10^{-5} | 0.8×10^{-5} | β_2 (-) | 1 | 1 |
| x (-) | 1.2×10^{-3} | 1.0×10^{-3} | β_3 (-) | 1 | 1 |
| y (-) | 3.5 | 3.5 | | | |

2) 水和反応モデルによる HFSC の水和反応評価結果

水和反応モデルによる HFSC 中フライアッシュ及びシリカフェームの反応率の評価結果を図 2.1.2-10 に示す。材齢約 3 日から材齢約 7 日にかけて反応率が大きく増加した後、徐々に反応率が増加し、材齢 4 年・5 年での反応率は実験結果と同程度の計算結果となった。

水和反応モデルによる水和物相の計算結果を図 2.1.2-11 に示す。本計算では、シリカフェーム及びフライアッシュの反応に対応し、材齢 2 日前後でポルトランダイトが消失し、C-S-H ゲルは増加し続けた。この間、C-S-H ゲルの Ca/Si 比は初期の 1.65 から低下して材齢 5 年では Ca/Si 比が約 0.95 に到達した。実験結果でも、ポルトランダイトが経時的に減少することが確認されていた。しかし、実験では、ポルトランダイトが材齢 28 日までは存在しているのに対して、計算では 3 日までに消失するという相違もみられた。

このように、本水和反応モデルは材齢初期から約 5 年までの全体的な推移の傾向を再現する計算結果が得られたものの、材齢 1 年の範囲では実験結果を忠実に再現できていない。実際の現象は、セメント鉱物(C₃S、C₂S 等)とフライアッシュとシリカフェームはそれぞれが経時的に反応するのに対して、本調査では、フライアッシュとシリカフェームにのみ、反応速度を設定し、セメント鉱物は初めから水和が完了していると仮定したことが原因の一つと考えられる。

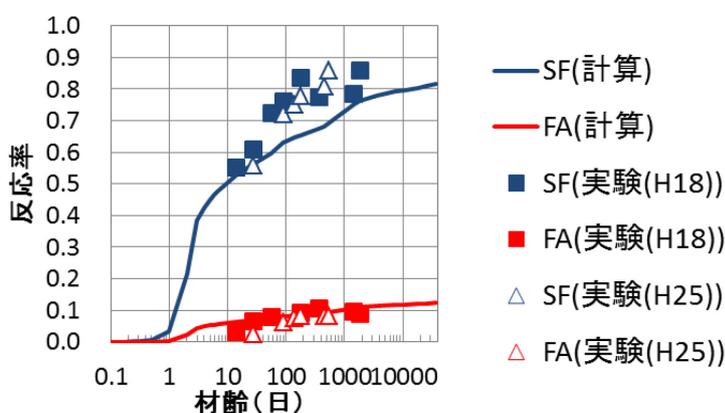


図 2.1.2-10 HFSC 水和反応モデルでのフライアッシュ及びシリカフェームの反応率

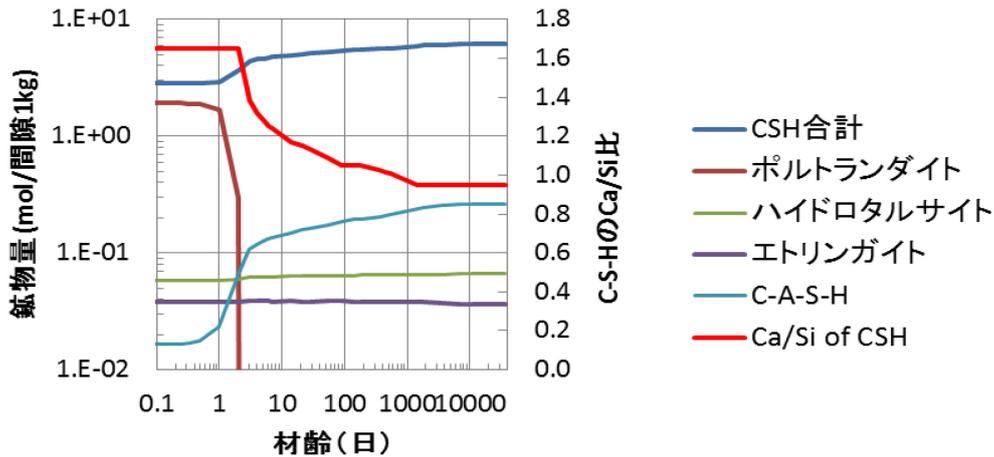


図 2.1.2-11 HFSC 水和反応モデルでの鉱物量

以上のように、本調査においては、Shrinking Core モデルに基づきフライアッシュ及びシリカフェームの水和反応の速度を定式化した。その経時的な反応に伴い間隙に溶出する成分と、既存の水和物との平衡反応に基づく HFSC の水和反応モデルを構築した。また、本モデルを用いて HFSC の水和挙動を解析したところ、材齢 5 年までのフライアッシュとシリカフェームのポゾラン反応に伴う水和物組成の経時的な変化を概ね再現することができた。

2.1.3 セメント系材料の物質輸送特性評価モデルの開発

化学反応-物質輸送連成解析では、変質に伴う物質の移行特性の変化をタイムステップ毎に解析へと反映させる必要があるため、間隙構造などに基づいた透水係数の評価式が必要になる。これまで、OPC 硬化体については、たとえば三原ほか (2003) はモルタルやセメントペーストの透水係数評価式を間隙率の関数として提示している。本報告では、HFSC 硬化体について間隙率を変えた供試体を作製してその透水係数を測定し、透水係数を間隙率の関数として定式化した。

(1) 透水係数取得実験

1) HFSC 硬化体の作製

HFSC 硬化体の作製には、OPC、シリカフェーム、フライアッシュの質量混合割合を 4:2:4 として混合した HFSC を用いた。通水実験に供した HFSC 硬化体は、HFSC と所定量の水を混合し、所定期間養生したセメントペーストである。セメントペーストの練り混ぜでは、一定の時間が経過した後、再度練り返しを行う操作を必要に応じて繰り返す、材料が分離しない程度の養生になった時点でポリプロピレン製の養生容器に流し込んだ。その後、密封して 24 時間水和させた後、供試体が乾燥するのを防止するため、表面を少量のイオン交換水で覆い、再度密封して所定期間 20°C で養生した。作製した供試体は、通水実験及び分析に応じた大きさに切断した後、7 日間真空乾燥を行い、各種分析及び通水実験に供した。

2) 通水前後の固相の分析

固相試料に対しては、鉱物を同定し、間隙率を測定した。通水後の試料に対しては、3日間デシケータ内で真空乾燥した試料を測定に供した。測定には、パナリティカル社製 X' Pert PRO MPD_pを用い、ターゲット：Cu、管電圧：45 kV、管電流：40 mA、走査範囲：5～60° の条件で測定を行った。間隙径分布の測定には、3～5 mm角程度に切断し、これを1日間真空乾燥させた後、7日間D-Dry (-79°Cの氷の飽和水蒸気圧下で乾燥)を行った試料を用いた。測定では、水銀圧入式ポロシメータ(マイクロメリティクス社製 オートポア IV9500)を用い、約3 nm～300 μmの範囲の間隙径分布を測定した。

3) 通水実験

通水実験装置の概略を図 2.1.3-1 に示す。通水実験には、直径 2.85cm×厚さ 1cm に切断した硬化体を用いた。4.56kgf/cm²の圧力で加圧したイオン交換水を硬化体上部から下部に通過させて得た通水液は、炭酸化を防ぐためにアルゴンガス雰囲気グローブボックス内に設置したボトルに定期的に採取して、重量を測定した後に後述の液相分析に供した。この質量より単位時間あたりの通水液の流出量を求め、硬化体内の動水勾配を一定と仮定し、透水係数を式(2.1.3-1)より算出した。

$$k = \frac{q \times L}{A \times h} \quad (2.1.3-1)$$

k：透水係数 (m/s)

q：単位時間あたりの液相の流出量〔通水速度〕 (m³/s)

L：硬化体長さ (m)

A：硬化体の断面積 (m²)

h：圧力水頭 (m) (h=通水圧力(kgf/m²)／水の単位体積重量(kgf/m³))

4) 通水液の分析

通水液に対しては、複合ガラス電極によりpHを測定し、孔径0.45 μmのメンブレンフィルターでろ過後、これを硝酸で酸性に調製するとともに適宜希釈し、ICP-AESにより、液相のCa、Si、Al、S、Na、K濃度を測定した。

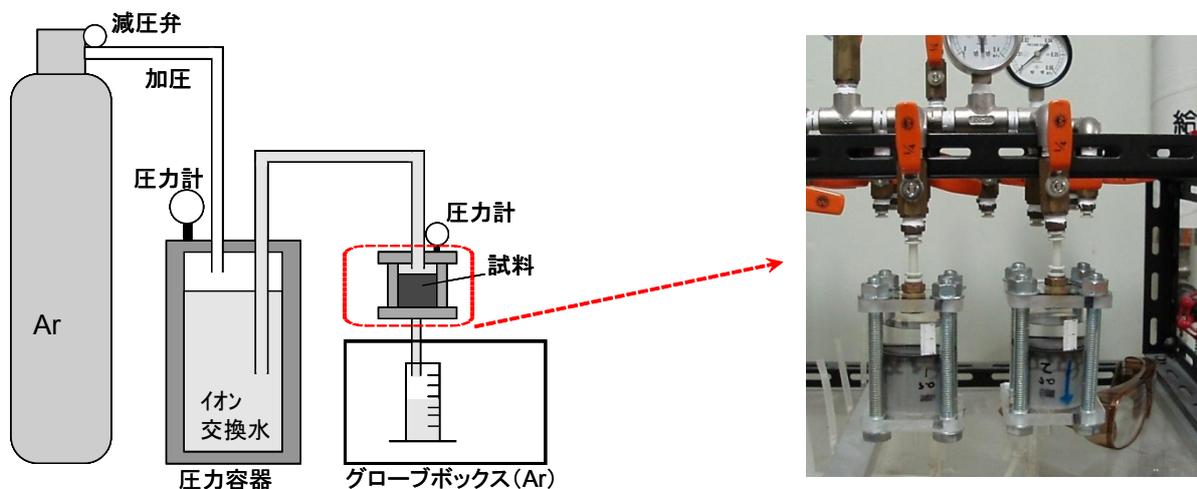


図 2.1.3-1 通水実験装置の略図

(2) 間隙率による透水係数の定式化

以上の結果および既往の報告（亀井ほか, 2010）に示される実験結果から、HFSC 硬化体の間隙率と透水係数の関係性を評価した。HFSC 硬化体の間隙率と透水係数の関係を図 2.1.3-2 に示す。また、本図には第 2 次 TRU レポートに示される OPC 硬化体の関係についてもあわせて示す。

HFSC 硬化体では、間隙率が約 0.5 以下の範囲では、同一間隙率における透水係数が OPC に比べて 2 桁程度低くなった。また、間隙率が約 0.5 から約 0.6 の範囲にかけては、間隙率の増大に従って透水係数は大きく増大し、間隙率が約 0.6 以上では、同一間隙率における透水係数は OPC 硬化体の場合とほぼ同程度となった。間隙径分布を詳細に比較した結果、間隙率が約 0.5 以下の場合には、同一間隙率を持つ HFSC 硬化体の間隙構造は OPC 硬化体の間隙構造に比較して間隙径が狭いほうにシフトしていた。一方で、間隙率が約 0.6 以上の場合には、同一の間隙率を持つ HFSC 硬化体の間隙構造は OPC 硬化体の間隙構造と同程度であった。以上の検討を踏まえ、図 2.1.3-2 に示す実験結果に基づき HFSC 硬化体の透水係数評価式（式 2.1.3-2）を提示した。

$$k = 1.30 \times 10^{-11} \cdot 10^{2.52 \cdot \left(\frac{1}{1 + \exp(-54.4 \cdot (\theta - 0.571))} \right)} \cdot \theta^3 \cdot (1 - \theta)^{-2} \quad (2.1.3-2)$$

ここで、 k : 透水係数(m/s)、 θ : 間隙率

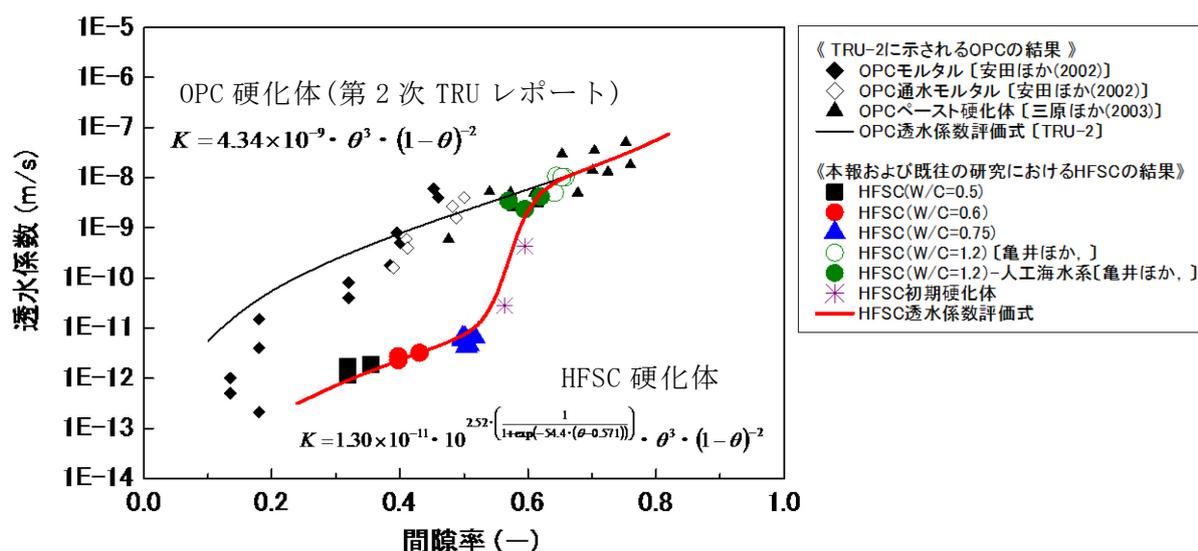


図 2.1.3-2 HFSC 硬化体及び OPC 硬化体における透水係数と間隙率との関係

2.1.4 化学反応—物質輸送連成解析への個別モデルの反映

処分施設におけるセメント系材料の長期的な変質や間隙水組成の変化を評価するためには、化学反応に伴う物質輸送特性を逐次反映させて行う化学反応-物質輸送連成解析技術が必要となる。本項では、本事業で開発した各個別モデル（「水和物溶解沈殿モデル」や「透水係数評価式」）を化学反応—物質輸送連成解析モデルに組み込み、イオン交換水を用いた HFSC の通水実験の解析を行った。

(1) 解析の対象とした実験データ

解析は、既往の報告（亀井ほか, 2011）に示されるイオン交換水を用いた HFSC 硬化体の通水実験を対象に行った。本通水実験では、硬化体には十分に水和した W/C=1.2 の HFSC424 硬化体を直径 4 cm×厚さ 4 cm に成形したセメントペースト硬化体を用いられた。通水実験の結果としては、通水過程における透水係数および通水後の実験溶液（以後、通水液とする）の液相元素濃度の連続的な変化と、所定の液固比における固相の分析結果（EPMA による元素濃度のマッピング結果など）が得られている。

(2) 解析方法

解析には、平成 24 年度に本事業で開発した化学反応-物質輸送連成コード（日本原子力研究開発機構, 2013）を用いた。本解析では、物質輸送を 1 次元の移流と拡散で与え、また、解析体系はセメント硬化体の高さ 4cm を通水方向に均等に分割した解析セルで表現した。実験溶液には、イオン交換水として pH=7 の純水を設定した。通水圧は、実験では積算液固比 48 dm³/kg までは 0.03~0.02 MPa、その後 48 dm³/kg~500 dm³/kg の期間では 0.01 MPa

としているが、解析では、これら通水圧のうち多くの期間に用いた 0.01 MPa を全期間に対して与えた。通水の最下流部におけるセルについては、拘束条件を与えず自由端とした。また、ここで用いた解析コードは、解析を実施する期間や物質の輸送状態を考慮して最適なタイムステップを自動で決定しながら解析を行う機能を有しており、本解析でもその機能を用い、タイムステップの設定は自動とした。また解析は、実験の積算液固比を目安に、積算液固比=600 dm³/kg 程度まで行った。

解析に用いた初期水和物量の設定を表 2.1.4-1 に示す。HFSC 中のシリカフェーム、フライアッシュについては、その反応率に応じて水和物を生成するものとしているが、それ以外の硬化体中に残存したシリカフェームおよびフライアッシュについては、その後の通水解析では反応しない鉱物として扱った。

解析における熱力学データベースには、平成 25 年度に開発した「JAEA-TDB_2014-β」を、C-S-H 溶解モデルには Atkinson モデルを用いた。C-S-H ゲルに対するアルカリ吸着モデルは以下のように適用した。すなわち、シラノール基のサイト密度は式(2.1.3-8)に、C-S-H の比表面積は式(2.1.3-9)に従うものとし、アルカリ吸着式は式(2.1.4-1)～式(2.1.4-3)に従うものとした。



HFSC 硬化体中の物質の有効拡散係数については、三原ほか(2008)をもとに式(2.1.4-4)を用いた。また、透水係数についても間隙率の関数として与えることとし、その評価式には 2.1.3 項の検討にて得た式(2.1.4-5)に示す HFSC 硬化体の透水係数評価式を適用した。

$$De = 2.272 \times 10^{-9} \cdot \theta^{5.84} \quad (2.1.4-4)$$

ここで、De：物質の有効拡散係数 (m²/s)、θ：間隙率 (-)

$$k = 1.22 \times 10^{-11} \cdot 10^{2.55 \cdot \left(\frac{1}{1 + \exp(-53.4 \cdot (\theta - 0.570))} \right)} \cdot \theta^3 \cdot (1 - \theta)^{-2} \quad (2.1.4-5)$$

ここで、k：透水係数 (m/s)、θ：間隙率 (-)

以上の条件のもと、イオン交換水による HFSC 硬化体の通水実験について、化学反応-物質輸送連成解析を行った。

表 2.1.4-1 化学反応－物質輸送連成解析における初期水和物量の設定

| 鉱物名 | 熱力学データベースでの鉱物名 | 硬化体単位体積あたりの水和物量 (mol/L-硬化体) |
|------------|-----------------|-----------------------------|
| C-S-H(1.1) | — | 1.277 |
| C-S-H(1.0) | — | 2.041 |
| エトリンサイト | Ettringite-Al | 0.021 |
| ハイドロタルサイト | Hydrotalcite-Al | 0.037 |
| NaOH | — | 0.051 (※) |
| KOH | — | 0.081 (※) |

(※) 固相中の含有量に相当する量を液相成分として設定。

(3) 解析結果

積算液固比の増加に伴う通水液元素濃度の推移について、解析結果を実験結果とともに図 2.1.4-1 に示す。Na 及び K 濃度については、実験では積算液固比の増加にしたがって濃度が徐々に低下したのに対して、アルカリ吸着現象を考慮したことで、Na 及び K 濃度が徐々に低下することとなり、液固比約 20 までの計算結果は実験結果を概ね再現するものであった。しかし、実験結果では液固比 100 以上の領域においても低濃度での Na 及び K 溶出が継続する現象を計算では再現することはできなかった。この原因として、通水後期にはフライアッシュに含まれるアルカリ成分が硬化体の劣化とともに徐々に溶出してくる可能性が考えられる一方で、そのような現象は本モデルに考慮していないためであると考えられる。

積算液固比の増加に伴う通水液 pH の推移について、解析結果を実験結果とともに図 2.1.4-2 に示す。pH については、実験では通水開始直後（積算液固比 0 付近）に 11.5 を示した後、いったん 11.8 まで上昇し、その後積算液固比 100L/kg 程度にかけて 11.2 まで低下し、その後も積算液固比 500 まで穏やかに低下した。一方解析では、通水開始直後の pH は約 11.5 となり実験結果と概ね一致するものの、その後の積算液固比 30 以降の範囲では実験結果に比較して pH が高く計算された。

積算液固比の変化による透水係数の推移について、解析結果を実験結果とともに図 2.1.4-3 に示す。本図では、参考として間隙率の解析結果も合わせて示す。実験では、通水開始直後に透水係数が僅かに上昇した後、その後大きな変化はなく通水液固比の増大によっても透水係数は 1×10^{-8} m/s でほぼ一定なものとなっていた。ただし、実験で通水開始直後に見られた透水係数の上昇は、通水開始後から通水の状態が安定するまでに要した期間とも考えられ、この点を踏まえると透水係数は全積算液固比の範囲にわたって、ほぼ一定の値で推移していると解釈できる。これに対し、解析結果は実験でみられた透水係数の挙動をオーダーレベルでは再現できていることが示された。

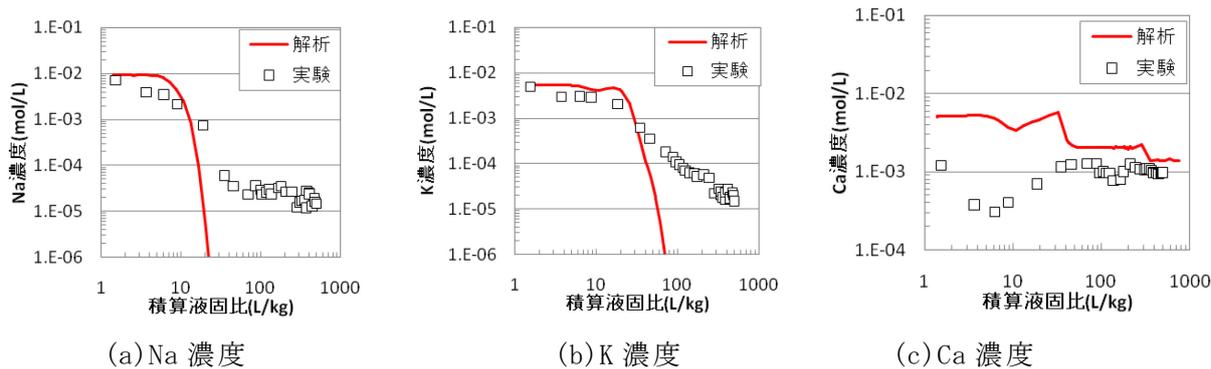


図 2.1.4-1 通水液元素濃度の推移

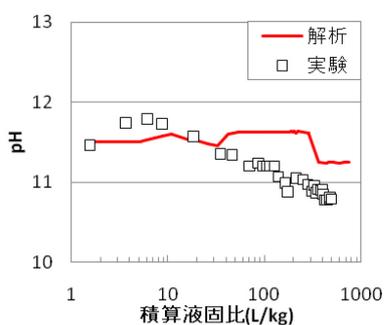


図 2.1.4-2 通水液 pH の推移

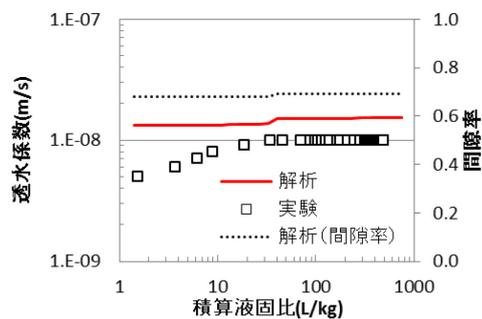


図 2.1.4-3 透水係数と間隙率の推移

鉱物組成の解析結果について、積算液固比約 40 の計算結果を図 2.1.4-4(a)に、積算液固比約 465 の計算結果を図 2.1.4-4(b)にそれぞれ示す。積算液固比約 40 において、最上流側の約 2mm の C-S-H の Ca/Si=0.9 の組成に変化し、上流からの距離が約 2mm～約 8mm の範囲の C-S-H の Ca/Si 比は 1.0 の組成に変化し、上流からの距離が約 8mm 以上の範囲の C-S-H の変化はほとんどみられない計算結果が得られた。積算液固比約 465 では、上流部分の変質が進行する計算結果が得られた。このように、積算液固比の増加とともに、上流側から変質が進行し、C-S-H の Ca/Si 比が減少する傾向がみられた。

以上の解析結果について実験結果との比較を行った。通水実験での積算液固比 500 dm^3/kg における EPMA による分析結果を図 2.1.4-5 に示す。実験では硬化体上流部の表層から約 0.6 cm の範囲にかけて Ca/Si 比が減少したのに対し、解析では全体的に Ca/Si 比が減少した。ただし、上流側の C-S-H から順次低 Ca/Si 比側に変化する現象は再現されたものと判断される。

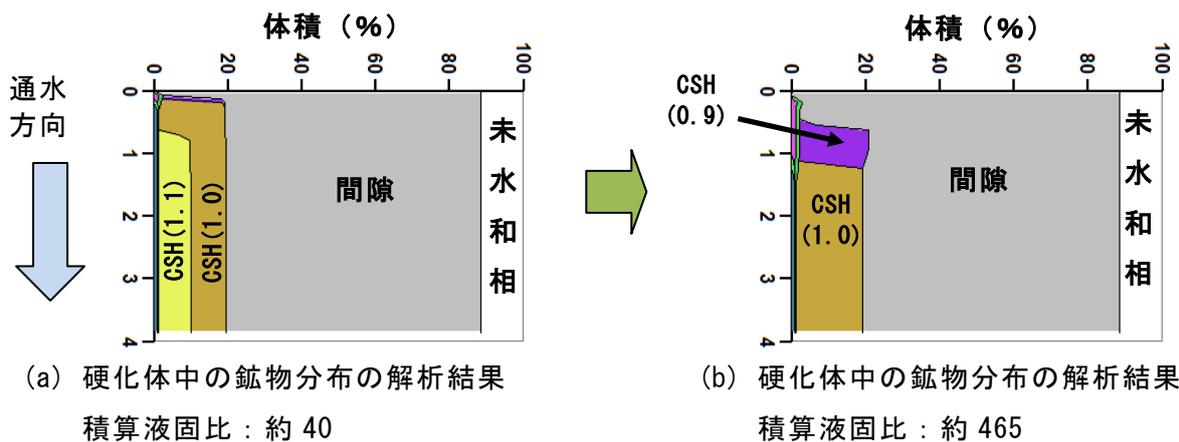


図 2.1.4-4 硬化体中の鉱物分布の解析結果

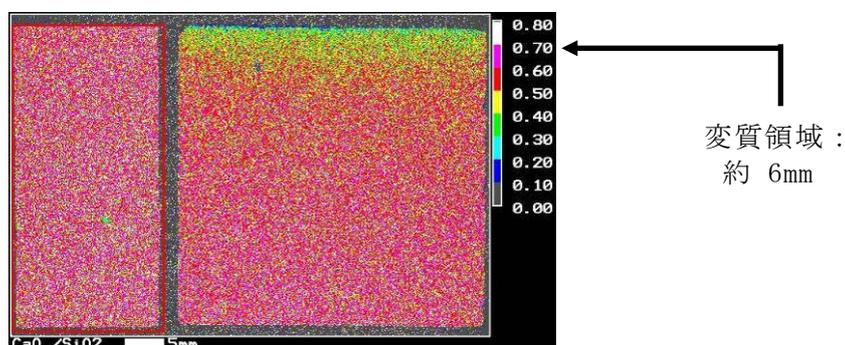


図 2.1.4-5 通水実験での EPMA による Ca/Si 比の測定結果 (積算液固比=500 dm^3/kg)

以上、本項では、これまで本事業で開発した HFSC の水和物溶解沈殿モデルや透水係数評価式などの個別モデルを組み込んだ化学反応 - 物質輸送連成解析により、イオン交換水を用いた HFSC 硬化体の通水実験の解析を行った。その結果、供試体の上流部分から溶解が進行し、Na 及び K の溶出現象については、アルカリ吸着現象を導入することで Na 及び K が低い濃度になるまでは再現性が高い計算結果が得られるなど、全体的な変質現象の推移の傾向を再現する計算結果が得られた。

2.1.5 まとめ

本節では、化学反応 - 物質輸送連成解析により HFSC の変質評価を可能とするために必要となる、個別現象のモデル構築を試みた。具体的には、初期のセメント系材料の組成である「初期水和物組成」の設定を含め、鉱物の溶解・生成による鉱物組成の変化や間隙水組成の変化を化学平衡計算で求めるための「①水和物溶解沈殿モデル」、HFSC の長期的な水和の進行に伴う水和物組成の変化を反映させるための「②水和反応モデル」、鉱物変化や間隙率変化に伴う物質の移行速度の変化を解析に反映させるために必要な「③間隙構造と透水係数の関係評価モデル」である。

「①水和物溶解沈殿モデル」では、C-S-H ゲルに対するアルカリ吸着現象を取り入れ、

本事業で構築した熱力学データベースを反映した水和物溶解沈殿モデルを構築した。また、海水系での HFSC 硬化体の水和物溶解沈殿モデルの改良のため、M-S-H（マグネシウム－シリケート水和物）を合成し、その過程での平衡液相化学組成に基づき、その解離式及び平衡定数を設定した。構築したモデルを用いて再現計算を実施した結果、イオン交換水系浸漬実験に対しては概ね実験結果を再現する計算結果が得られた。人工海水系浸漬実験に対しては、M-S-H の導入により、高液固比での再現性が向上する計算結果が得られた。「②水和反応モデル」については、Shrinking Core モデルに基づきフライアッシュ及びシリカフェームの水和反応の速度を定式化した。その経時的な反応に伴い間隙に溶出する成分と、既存の水和物との平衡反応に基づく HFSC の水和反応モデルを構築した。本モデルを用いて HFSC の水和反応を解析したところ、材齢 5 年までのフライアッシュとシリカフェームのポゾラン反応に伴う水和物組成の経時的な変化を概ね再現することができた。「③間隙構造と透水係数の関係評価モデル」については、間隙率を変えて作製した HFSC 硬化体の透水係数を測定するとともに、硬化体の間隙構造が透水性に及ぼす影響を考察した。これらの知見を踏まえて HFSC 硬化体の透水係数を間隙率の関数として表現した。

以上の個別現象を表現するモデルを化学反応－物質輸送連成解析に組み込み、イオン交換水を用いた HFSC 硬化体の通水実験の解析を行った。その結果、全体的な変質現象の推移の傾向を再現する計算結果が得られた。

2.2 緩衝材／岩石変質挙動評価モデル開発

2.2.1 目的

TRU廃棄物の地層処分では易溶性でかつ附着性に乏しいI-129、C-14等の放射性核種が最大線量を支配する（電気事業連合・核燃料サイクル開発機構，2005；以下「第2次TRUレポート」と称する）。このため、人工バリアと周辺岩盤からなるニアフィールドのバリアシステムにおいては移流・分散及び拡散による物質輸送を抑制する機能（以下、物質輸送抑制機能とする）が重要となる。一方、セメント系材料由来の高pH条件では人工バリアを構成する緩衝材や周辺岩盤の鉱物組成や間隙水組成等に変化が生じ（以下、「化学的変質」という）、これによってバリアシステムの物質輸送抑制機能が影響を受けると考えられる。したがって、TRU廃棄物地層処分では、緩衝材／周辺岩盤の化学的変質とこれに伴うバリアシステムの物質輸送抑制機能の変化を評価し、その結果を性能評価に反映させることが重要な課題となっている。

以上の背景に基づき、平成23年度から平成26年度にわたり、上記で示したような緩衝材／周辺岩盤の化学的変質とバリアシステムの物質輸送特性変化を評価するための化学-物質輸送連成モデルを開発した。

2.2.2 緩衝材の化学-物質輸送連成モデルの開発

ベントナイト系緩衝材は低透水性を有し、これによって比較的地下水流動の大きい条件においても緩衝材内側での地下水の流れを制限して人工バリア内の核種移行の場を拡散場とすることが期待される。このため、緩衝材の化学的変質とこれに伴うバリアシステムの物質輸送特性変化の評価では、セメント反応水による緩衝材の透水性変化を評価する技術が重要となる。緩衝材が低透水性を有するのは膨潤性粘土鉱物であるNa型スメクタイトを高い濃度で含むためであり、化学的変質によってNa型スメクタイトを高濃度で含有するという状態が維持できなくなるために低透水性が損なわれると考えられる。本事業（日本原子力研究開発機構，2012；2013；2014；2015）では、セメント反応水による緩衝材の化学的変質と透水性変化との関係についての実験的検討を実施し、この結果に基づき化学的変質の影響を考慮することのできる透水係数評価式を決定した。また、化学的変質についての地球化学モデルを構築し、これを反映させた化学反応-物質輸送連成モデルを開発すると共に、本モデルを実装した化学反応-物質輸送連成解析ツールを作成して試解析を行った。本項ではその概要を記す。

(1) 緩衝材の化学的変質とこれに伴う透水性変化についての実験的検討

セメント影響を受けた緩衝材の化学的変質と透水性変化の関係を概略的に把握することを目的とし、圧縮ベントナイト供試体（Na型ベントナイトであるクニゲルV1を試料とした）と模擬セメント反応水（ $\text{KOH} : 0.3 \text{ mol/dm}^3$ ， $\text{NaOH} : 0.2 \text{ mol/dm}^3$ ， $\text{Ca}(\text{OH})_2$:飽和）とを反応させた加速変質実験（温度条件を 160°C とした）と、変質後の供試体の透水係数測定を行

った（日本原子力研究開発機構，2012）。透水係数測定は脱イオン水条件とした。この結果、透水係数が変質前より一桁上昇し、鉱物学的な変化としてはベントナイトに含まれるスメクタイト含有量の低下、Na型スメクタイトのK型化及びイライト化、カリ長石の生成が認められた。本実験で見られた透水係数上昇と鉱物学的変化との関係を定量的に検討した結果、既往の知見（伊藤・三原，2005）だけでは説明できないことが示された。伊藤・三原（2005）では、ベントナイトの透水係数が、スメクタイト部分間隙比（間隙とスメクタイトの体積比）、スメクタイトの交換性ナトリウムイオン含有割合（以下、ESPという）及び浸潤する溶液中に含まれる陽イオンの当量濃度（電解質濃度と同じ意味であり、以下、電界質濃度とする）に依存することを示し、これら3つの因子が及ぼす透水係数への影響を定式化し、透水係数評価式（(2.2.2-1)式）として提案している。

$$K = 10^{1.30 \cdot C_i} \cdot e_{sme}^{3.48 \cdot C_i} \cdot K_0 \quad (2.2.2-1)$$

ただし、 $C_i \leq 10^{1.49 \cdot ESP - 1.0}$ 、 $K \leq 10^{1.63 \cdot e_{sme} - 0.24} K_0$ かつ $K \leq 10^{-5}$

$$K_0 \begin{cases} (0.91 - 1.57 \cdot ESP + 2.00 \cdot ESP^2) \times 10^{-13} \times e_{sme}^{7.44 - 5.69 \cdot ESP} & e_{sme} \leq 7.0 \\ (0.91 - 1.57 \cdot ESP + 2.00 \cdot ESP^2) \times 10^{-13} \times 7.0^{7.44 - 5.69 \cdot ESP} \left(\frac{e_{sme}}{7.00} \right)^{11.4} & 7.0 < e_{sme} \end{cases}$$

ただし、 $K_0|_{ESP=1} \leq K_0 \leq 10^{-5}$

ここで、 K は透水係数[m/s]、 C_i は間隙水中の電解質濃度[eq/dm³]、 e_{sme} はスメクタイト部分間隙比[-]、 K_0 は蒸留水を実験溶液とした場合の透水係数[m/s]、ESPはスメクタイト中の交換性ナトリウムイオンの割合[-]である。

これに従えば、実験で見られたスメクタイトの溶解に伴う含有量低下、スメクタイトのK型化、イライトやカリ長石等の二次的な非膨潤性鉱物の生成といった現象は、スメクタイト部分間隙比及びESPの変化として表される。しかし、伊藤・三原（2005）の透水係数評価式に実験結果から推定されたスメクタイト部分間隙比及びESPを代入して算出される透水係数評価値に比べて、実験で得られた透水係数測定値は数～数十倍高いものであった。透水係数評価値と測定値が一致しない理由として、伊藤・三原（2005）が示したベントナイトの化学的狀態と透水係数との関係は、主にNa型ベントナイト及びCa型ベントナイトと蒸留水、人工海水及びCaCl₂水溶液等の組み合わせによる実験データを対象にして導かれたものであり、セメントに含まれるKOHによるスメクタイトのK型化等の影響が考慮されていないためと考えられた。

そこで、K型化した場合のスメクタイトの膨潤性や透水性に関わる基本データを取得した（日本原子力研究開発機構，2013；2014；2015）。この結果、K型スメクタイトの膨潤力はNa型より低く、Ca型と同等か少し高い程度であった。一方、K型スメクタイトの透水

性については実験方法によって結果が異なることがわかった。図 2.2.2-1 は、予め K 型に処理したスメクタイト（以下、精製 K 型スメクタイトとする）を用いた場合の透水係数測定値（図 2.2.2-1(a)及び(b)中のプロット (○)）、及び、Na 型スメクタイト（クニピア F）を出発試料として 0.3 mol/dm^3 -KCl 水溶液を通水することによって徐々に K 型化させた場合の透水係数測定値（図 2.2.2-1 (b) ; 「KCl 通水実験（実測値）」として表記）とスメクタイト間隙比の関係をプロットしたものである。いずれも室温条件である。また、実線及び破線は、伊藤・三原（2005）の透水係数評価式に基づく Na 型及び Ca 型スメクタイトの透水係数評価値を表している。精製 K 型スメクタイトの場合、脱イオン水条件あるいは 0.3 mol/dm^3 -KCl 水溶液条件での K 型スメクタイトの透水係数実測値は、乾燥密度 $0.7 \sim 1.3 \text{ Mg/m}^3$ の範囲において Na 型及び Ca 型スメクタイトに比べて大幅に高い値を示した。これに対して、Na 型スメクタイトを出発試料として KCl 水溶液通水によって徐々に K 型化させた場合の透水係数は、K 型化率が 90%以上（ESP が 0.1 以下）に変化したと考えられる状態であっても、Na 型スメクタイトよりは数倍高くなるものの Ca 型スメクタイトと比べて大きく変わらないものであった。このように、実験方法によって K 型スメクタイトの透水係数測定値に数桁のかい離がみられたが、その主な原因を特定することはできなかった。

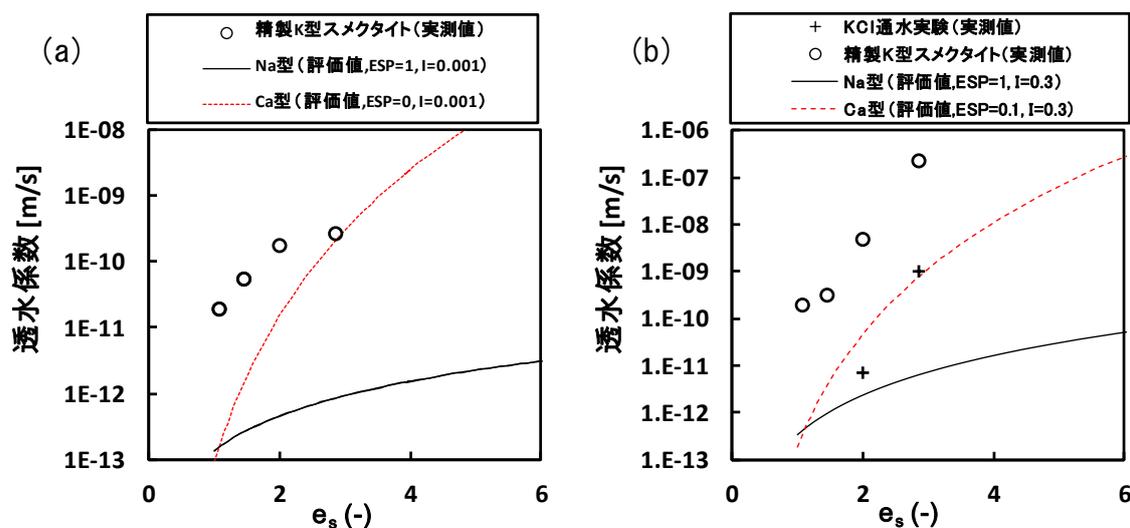


図 2.2.2-1 透水係数とスメクタイト部分間隙比 (e_s) との関係
 (a) 脱イオン水条件、(b) 0.3 mol/dm^3 -KCl 水溶液条件

(2) 緩衝材の透水係数評価式の検討

1) 既往の知見を利用した検討結果

上記の実験的検討によって、緩衝材中のスメクタイトや非膨潤性鉱物の含有量の変化、スメクタイトのイオン型変化、及び間隙水組成変化が生ずると、緩衝材の透水性へ影響を及ぼすことが示唆された。こうした影響を考慮することのできる評価技術として、上記で

述べた伊藤・三原(2005)の透水係数評価式と、多孔質媒体の飽和透水係数評価式として広く用いられている Kozeny-Carman 式の適用性を検討した(日本原子力研究開発機構, 2014; 2015)。

この結果、伊藤・三原(2005)の透水係数評価式を適用する場合には、160℃条件で模擬セメント反応水と反応させることにより加速的に変質させた圧縮ベントナイト供試体の透水係数測定値や、精製K型スメクタイト供試体の透水係数測定値を再現するためにはK型化の影響を考慮できるように改良する必要があった。すなわち、K型スメクタイトを疑似的な非膨潤性鉱物とみなし、スメクタイト間隙比の計算においてK型スメクタイトの体積分をスメクタイト以外の固相の体積に含めるといった改良によって、高温で変質させたベントナイトや精製K型スメクタイトの透水係数測定値を再現できることがわかった。一方、Na型スメクタイトを出発試料として室温条件で0.3M-KCl水溶液を通水することによって徐々にK型化させた圧縮スメクタイト供試体の透水係数測定値は、上で述べた高温で変質させたベントナイトや精製K型スメクタイトと異なり、Ca型スメクタイトの特性と大きく変わらないため、この場合には改良前の伊藤・三原(2005)の評価式をそのまま適用できることが示された。実験方法によって透水係数測定値が異なることの理由については現時点では明らかになっていないが、常温で徐々にK型化させた実験は、高温での変質実験や予めK型化させ105℃で乾燥させた試料を用いた実験に比べて、同じ加速条件ではあるものの処分環境により近い条件であるといえる。よって、常温で徐々にK型化させた実験によって得られた透水係数測定結果に基づき、緩衝材の化学的変質に伴う透水性変化の評価には伊藤・三原(2005)の評価式をそのまま適用できると考えられた。

また、Kozeny-Carman式については、スメクタイトのイオン型、電解質濃度及びスメクタイト部分間隙比の3つの因子と圧縮ベントナイト中の間隙構造との関係を文献調査等に基づいて評価し、これをモデル化してKozeny-Carman式の間隙構造に係るパラメータに反映させることによって、Na型ベントナイト、Ca型ベントナイト及びK型スメクタイトの透水係数に関する単純な系における既往の実験結果を再現できることを示した。一方、スメクタイトの複数のイオン型が混在し、様々な電解質濃度条件であるような、より複雑な系にKozeny-Carman式を適用する上では今後さらに多くの知見が必要であると考えられた。これに対して、伊藤・三原(2005)の評価式は、ベントナイトの飽和透水係数と上で述べた3つの因子との関係を経験的に表しており、幅広い条件に適用可能である。以上のことから、伊藤・三原(2005)の評価式を緩衝材変質評価に用いることが妥当と考えられた。

2) 緩衝材変質評価に用いる上での透水係数評価式の課題

上記のように、セメント反応水による緩衝材の透水性変化の評価には伊藤・三原(2005)による透水係数評価式が適用できると考えられた。一方、本透水係数評価式には以下のような課題も抽出された。90℃の温度条件下での圧縮Na型スメクタイト供試体(精製Na型スメクタイトを試料とした)への0.3 mol/dm³-NaOH水溶液の通水実験結果(日本原子力研究

開発機構, 2012) では、スメクタイトの溶解と1~数 μm 級の微細な非膨潤性鉱物(方解石と同定された)の生成に伴い透水係数が初期の3倍程度に上昇した。このときのスメクタイト間隙比は初期に比べて4~5倍近く高い値に変化していた。伊藤・三原(2005)に従えば、このようなスメクタイト間隙比の増加は透水係数を二桁上昇させる評価結果となるが、実験で見られた透水係数の上昇は3倍程度であり、本評価結果よりも抑制されたものであった。このかい離の理由としては、実験では高い温度条件下での長期におよぶスメクタイトの溶解とこれに伴う μm 級の二次鉱物の生成によって粒子の微細化が生じ、透水性がその影響を受けたことが考えられる。一般的に、土の透水係数が粒子径に関係することは知られており、Kozeny-Carman式においても、球形粒子を仮定すれば透水係数は粒子径の2乗に比例することとなる。こうした粒子の微細化による透水係数低下の効果によって、スメクタイト間隙比増加による透水係数上昇を抑制していた可能性がある。現状の透水係数評価式には上記で示したような溶解に伴う粒子の微細化の影響が考慮されていないため、緩衝材の化学的変質に伴う透水性変化を現実よりも悲観的に評価する可能性がある。

(3) 緩衝材の化学反応-物質輸送連成モデルの構築

1) 地球化学モデル

緩衝材の化学的変質では緩衝材に含まれるスメクタイト等主要鉱物の溶解、スメクタイトのイオン交換、及び二次鉱物の沈殿が生ずるため、これらの反応を考慮した地球化学モデルを構築した。

スメクタイトを含めた鉱物の溶解・生成反応については、2.4章で整備した鉱物の溶解・生成速度データセット(日本原子力研究開発機構, 2014)を用いて速度論的に扱うこととした。ここで、スメクタイトの溶解速度については、本データセットに含まれた溶解速度(小田ほか, 2011)がNa-OH水溶液系で取得された実験データ(Yokoyama et al., 2005; Oda et al., 2014)に基づいたものであり、セメント影響として考えられるCaが豊富な系への適用性が不明であったため、Caの影響について実験的検討を行った(日本原子力研究開発機構, 2013; 木嶋ほか, 2012)。その結果、Ca-Cl-OH水溶液系においても、Na-OH水溶液系と同様にスメクタイトの溶解速度が飽和度依存性を示すことが確認され、Caが豊富な系に対しても小田ほか(2011)によるスメクタイトの溶解速度を適用することができると考えられた。

また、生成する可能性のある二次鉱物の種類と組み合わせについては既往の知見(小田ほか, 2005; Savage et al., 2007)を利用して複数の鉱物変遷スキームを考慮することとし、二次鉱物設定の不確実性に対処することとした。この中で、スメクタイトのイライト化について、その生起条件を把握することを目的とした実験的検討を行った。具体的には、セメント間隙水に高濃度で含まれるKOHによるイライト化への影響を明らかにするため、KOHと反応させたスメクタイト試料のXRD分析、原子間力顕微鏡(AFM)観察、アルキルアンモニウム法による層電荷の見積もり、Greene-Kellyテストによる同形置換位置の見積も

りを実施した（日本原子力研究開発機構，2013；2014；上田ほか，2013）。この結果、高 K 濃度・高 pH 条件では、35℃あるいは 60℃という比較的低い温度条件下であってもイライト・スメクタイト混合層が形成され、イライト成分の割合は KOH 濃度と温度の上昇に伴い増加することが示された。これより、イライト化は緩衝材の化学的変質における重要なスキームの一つであると考えられた。

さらに、スメクタイトのイオン交換反応については既往のモデル（小田・柴田，1999）を利用することとした。

この他モデル構築に必要となる緩衝材やセメント系材料の初期構成鉱物組成及び初期間隙水組成、並びに、上記の鉱物溶解・生成反応に関わる反応表面積等の情報について、平成 26 年度報告書（日本原子力研究開発機構，2015）の付録にまとめて記したものをを用いた。

2) 物質輸送モデル

物質輸送には移流と拡散を考慮することとした。透水係数については上記で述べたように既往の透水係数評価式（伊藤・三原，2005）を適用した。実効拡散係数については、圧縮ベントナイト中のトリチウムの実効拡散係数測定結果に基づき、間隙割合 ε [-] とスメクタイトの含有割合 f_s [-] の関数として求められた経験式（Mihara and Sasaki, 2005；

(2.2.2-2) 式) を用いて、鉱物の溶解・生成に伴う ε 及び f_s の変化を実効拡散係数に反映させることとした。

$$\begin{aligned} De &= 2.27 \times 10^{-9} \varepsilon^n \\ n &= 2.02 f_b^{0.13} + 1 \\ n &= 2.22 f_s^{0.13} + 1 \end{aligned} \quad (2.2.2-2)$$

ここで、 De は実効拡散係数 [m^2/s]、 ε は間隙率 [-]、 f_s はスメクタイト混合割合 [-] である。

3) 緩衝材の化学反応-物質輸送連成解析モデルの作成と試解析

以上の化学的変質に関する地球化学モデルと物質輸送特性変化の評価式を解析コードに組み込むことにより、化学反応-物質輸送連成解析モデルを作成した。解析コードには、平成 24 年度に本事業で開発した化学反応-物質輸送連成解析コード（日本原子力研究開発機構，2013）を用いた。また、本モデルを用いて緩衝材の変質に関する類似事例を対象とした試解析を実施した（日本原子力研究開発機構，2014）。以下に試解析の概要を述べる。

緩衝材の変質に関する類似事例として、フランスのマッシュフサントラル山地南部にあるトルネミアサイトにおいて、トルネミア粘土質岩と、調査ボアホールの埋め戻しに用いられたコンクリートが約 15 年間にわたって反応した事例を対象とし、化学反応-物質輸送連成モデルを本対象に合わせて改良した上で、化学反応-物質輸送連成解析を実施した。トルネミア粘土質岩の主要な構成鉱物は、イライト・スメクタイト混合層鉱物（このうちスメクタイトは Ca 型モンモリロナイトと考えられている）やカオリナイトなどの粘土鉱物類、及

び雲母類などであり、アルミノ珪酸塩鉱物とセメント系材料との相互作用に関するインダストリアルアナログと見なすことができる。

解析体系を図2.2.2-2に、解析で得られた鉱物組成の計算結果を図2.2.2-3に示す。

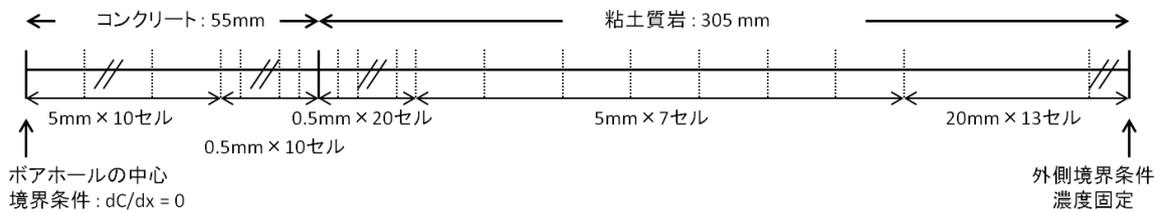


図 2.2.2-2 解析体系

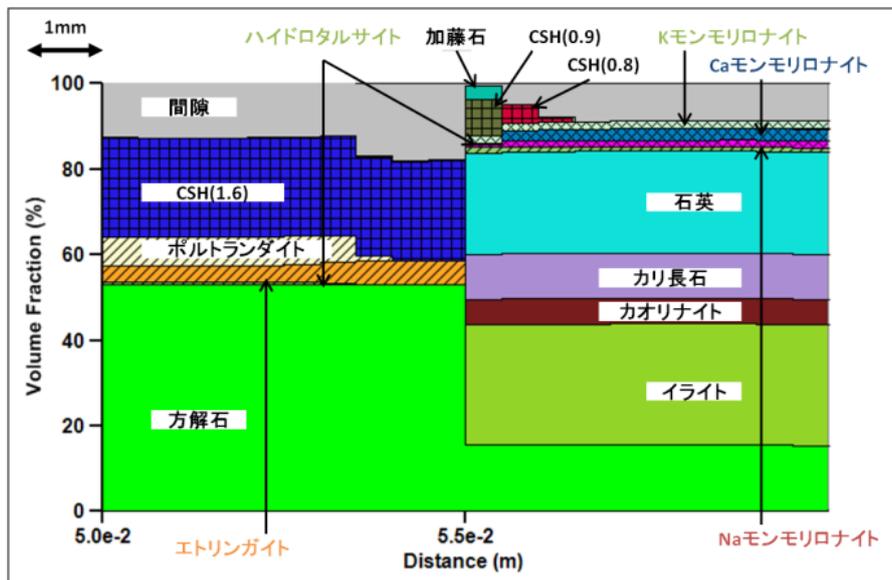


図 2.2.2-3 解析結果 (15年後の鉱物組成)

本解析結果では、粘土質岩側で、主にモンモリロナイト等粘土鉱物類の溶解、C-S-Hゲル、エトリンガイト及びCASH系鉱物の生成、並びにこれらに伴う間隙率低下が見られ、15年までに境界面近傍0.5mmの領域が間隙閉塞に至った。一方、コンクリート側では、主にボルトランタイトの溶解及びエトリンガイトの生成、並びにこれらに伴う間隙率の上昇がみられた。

以上の解析結果を、表2.2.2-1にまとめた観察結果と比較したところ、粘土質岩側については、観察で見られた粘土鉱物（ここではモンモリロナイト）の溶解とC-S-H、C-A-S-H系鉱物、エトリンガイトの生成を解析で再現することができており、C-S-H、C-A-S-H系鉱物、エトリンガイトの生成が境界面から1.5mm程度の領域で集中して生じることについても観察結果と解析結果との一致がみられた。また、同じトルネミアサイトにおいてモルタルと粘土質岩が接触している部分についての詳細な間隙率測定結果 (Gaboreau et al.,

2011) によると、モルタルに接触した粘土質岩の間隙率は、境界面から 0.2~0.3 mm あるいは 0.5 mm の領域で 0 となっており、解析結果でみられた境界面近傍での間隙閉塞と整合的であった。コンクリート側についても、ポルトランダイトの溶解とエトリンタイトの生成、これらに伴う間隙率の増加が観察されており、解析と一致した。

以上のように、粘土質岩とコンクリートの接触事例を対象とした化学反応-物質輸送連成解析結果は、主要な鉱物反応及びそれに伴う間隙率変化についての観察結果を全体的によく再現することができており、本事業で構築した化学反応-物質輸送連成モデルの妥当性を示すことができたといえる。二次鉱物の生成については、完全には再現できていないものの、これらの生起については報告によっても異なっており（表 2.2.2-1）、本モデルを否定するものではないと考える。

表 2.2.2-1 トルネミア粘土質岩とコンクリートの接触事例でみられた鉱物変化

| 領域 界面からの距離 | 観察結果 |
|--------------------------------------|---|
| コンクリート -5 - -10 mm | ポルトランダイトの溶解、C-S-HのC/S比の低下、間隙率の上昇 (Gaboreau et al., 2011) カルサイトの生成、間隙率の増加 (Tinseau et al., 2008) |
| 境界面 0 ± 1.5 mm (界面に 位置する3 mm分) | アラゴナイト/カルサイト、C-S-H, エトリンタイトの生成 (De Windt et al., 2008) 粘土鉱物とクオーツの含有量低下 (De Windt et al., 2008) ; 後年の研究では見られていない。 ジプサムの生成 (Tinseau et al., 2008) |
| 粘土質岩 1.5 - 4.5 mm (或いは~6 mm) | バライト、粘土鉱物 (鉱物名は特定されていない)、カルサイトの生成 (De Windt et al., 2008) 微小亀裂中でセレスタイトの生成 (Techer et al., 2012) イライトの生成 (Bartier et al., 2013) |
| 粘土質岩 4.5 - 7.5 mm (或いは~11 mm) | カルサイトの生成 (De Windt et al., 2008) 0~10mm ; C-S-H, C-A-S-H, エトリンタイト、ジプサム、カルサイトの生成 (Tinseau et al., 2008) 0~10mm ; 間隙率の低下 (Tinseau et al., 2008) |
| 粘土質岩 10 mm - 30 mm | カルサイトの生成、K長石の成長 (Tinseau et al., 2008) Na-ゼオライトの生成 (Tinseau et al., 2006) ; 後年の研究では見られていない。 |

2.2.3 岩石の化学反応-物質輸送連成モデルの開発

周辺岩盤の物質輸送特性変化の検討 (日本原子力研究開発機構, 2012; 2013; 2014; 2015) では、結晶質岩系岩盤を対象とし、化学的変質に伴う岩盤の亀裂性状 (形状及び材質) 変化と透水係数変化の関係についての実験的検討と、この結果に基づく化学-物質輸送連成モデルの構築を行った。また、ここで構築したモデルを利用して、岩石変質に関してニアフィールド岩盤中の核種移行解析上考慮すべき影響を抽出して、4章及び5章における核種移行解析の場の設定に反映させた。本項ではその概要を記す。

(1) 岩石の化学的変質とそれに伴う物質輸送測定変化についての実験的検討

結晶質岩では亀裂が選択的な物質輸送経路であり、透水性はこの亀裂性状の影響を受けると考えられる。既往の実験結果 (Mäder et al., 2006) から、花崗岩の天然亀裂へ模擬セメント反応水を通水させると亀裂の透水性が低下することが示されているが、この機構は明らかにされていなかった。本事業では、この花崗岩亀裂の透水性低下の要因を調べるため、花崗岩の人工亀裂への模擬セメント反応水の通水実験等を実施し、通水に伴う亀裂性状変化や亀裂表面の材質変化と透水性との関係を考察した (日本原子力研究開発機構, 2012 ; 2013 ; 2014 ; 2015)。以下に人工亀裂の開口幅を $25\mu\text{m}$ とした実験について記す。

花崗岩の人工亀裂への模擬セメント反応水の通水実験では、研磨して平滑にした2枚の花崗岩試料 (スイスグリムゼルテストサイトの花崗岩) の間に厚さ $25\mu\text{m}$ のテフロンシートのスパーサーを挟み込むことにより、開口幅 $25\mu\text{m}$ の平行平板様の人工亀裂を構成した。通水実験は 80°C の温度条件とし、流量一定条件または差圧一定条件でそれぞれ1カ月程度実施した。この結果、どちらの実験条件でも、高pHの模擬セメント反応水を通水することによって亀裂内に沈殿物が生成し、亀裂の透水性が低下することが示された。図2.2.3-1には、差圧一定条件の通水実験で得られた流量測定値の時間変化を例示した。この結果から、全体的に流量が時間とともに低下しているが、約12,300分から約14,000分 (10日) にかけて急激に低下して、約14,000分を過ぎた後、流量は一度回復し、その後は増減を繰り返していることがわかった。これより、14,000分 (約10日) 以降は、沈殿物の物理的な移動等が生じていた可能性があると考えられた。

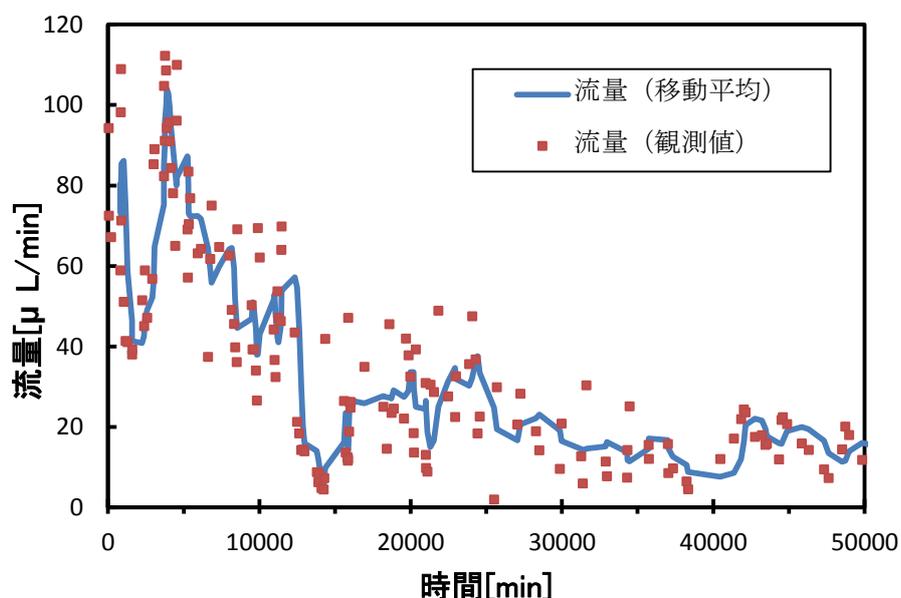


図 2.2.3-1 流量測定値の時間変化

上記の流量変化の原因について、亀裂形状（亀裂面の表面形状や亀裂の3次元的形状）変化の観点から調べることにし、通水後の亀裂部を対象としたX線-コンピュータ断層測定（X線CT測定）と通水前後における亀裂面の表面形状測定を実施した。亀裂面の表面形状測定には、白色光の光干渉法を採用した垂直走査干渉計と自動ステージとを併用した全表面測定を実施した。この結果、実験終了時の人工亀裂内には流路全体にわたって何らかの沈殿物が存在しており、これによって平均的な開口幅は通水前の1/4程度に減少し、亀裂表面の粗度は通水前よりも2倍程度大きくなったことがわかった。また、表面形状測定結果に基づき通水前後での亀裂部の開口幅分布（図2.2.3-2）を求めた結果、通水前は流路全体が25 μm 前後の開口幅であるのに対し、通水後には大半の領域で開口幅が0に近い状態となったことがわかった。また、通水後では開口幅が0より高いことを示す明るい色の部分が流路全体に、不均質に分布することもわかった。これより、少なくとも実験終了時点では流路の大半の領域が塞がっていたものの、一部には開口した部分が存在し、亀裂形状に不均質性があったといえる。

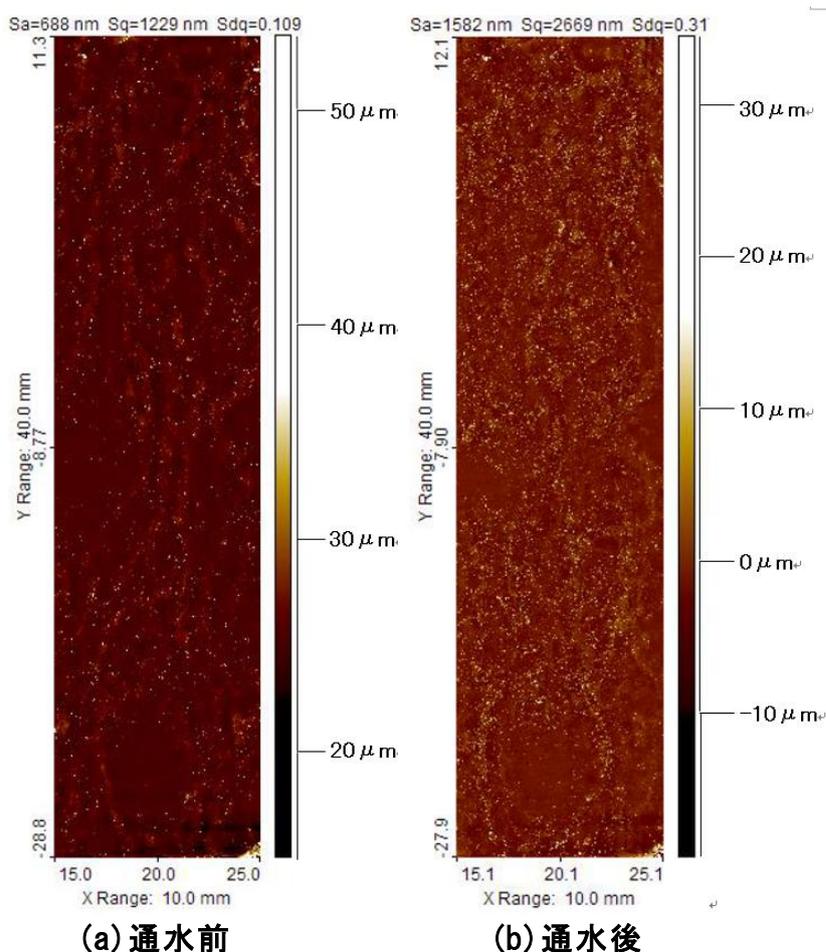


図 2. 2. 3-2 通水前後における花崗岩試料の開口幅分布

(2) 亀裂の透水量係数評価式の検討

以上の実験結果に基づき、模擬セメント反応水の通水によって生じた花崗岩の亀裂形状変化と透水性低下との関係を考察した結果、本実験体系では、亀裂表面の粗さの影響を考慮することのできる Witherspoon et al. (1980) の修正 3 乗則 ((2.2.3-1)式) が適用できると考えられた (日本原子力研究開発機構, 2015)。

$$Q = \frac{1}{f} \cdot \frac{d^3 W}{12} \cdot \frac{\rho g \Delta h}{\mu L} \quad (2.2.3-1)$$

$$\text{ただし、} f = 1 + 6.0 \left(\frac{\epsilon}{d}\right)^{1.5}, \left(\frac{\epsilon}{d} > 0.065\right)$$

ここで、 Q は流量 [m³/s]、 f は補正係数 [-]、 L は流路長さ [m]、 W は流路幅 (奥行き) [m]、 d は開口幅 [m]、 μ は流体の粘性係数 [g/m/s]、 ρ は流体の密度 [g/cm³]、 g は重力加速度 [m/s²]、 Δh は全水頭差 [m]、 ϵ は表面の粗さを表す粗度 [m] である。

このとき、透水量係数 T [m²/s] は以下の (2.2.3-2) 式となる。

$$T = \frac{d^3 \rho g}{12 \mu f} \quad (2.2.3-2)$$

(2.2.3-2)式は、(2.2.3-1)式における補正係数 f の定義から、粗度が増大すると補正係数が 1 以上となり透水量係数が低下することを表している。また、(2.2.3-1)式における補正係数の定義式の第 2 項の係数 6.0 は、文献によって異なり、17.0 (Lomize, 1951)、8.8 (Louis, 1969) といった報告もある。このような補正係数の不確実性の影響を含めて、本実験体系に対して修正 3 乗則の適用性を検討した結果については、後段の化学-物質輸送連成モデルの構築の中で述べる。

(3) 岩石の化学反応-物質輸送連成モデルの構築

上記の差圧一定条件下における花崗岩人工亀裂への模擬セメント反応水通水実験 (日本原子力研究開発機構, 2015) 及び流量一定条件での同様の通水実験 (日本原子力研究開発機構, 2012) を対象とし、化学反応過程及び物質輸送過程の定式化を行い、これを解析コードに実装して連成解析モデルを作成した。解析コードには、平成24年度に本事業で開発した化学反応-物質輸送連成解析コード (日本原子力研究開発機構, 2013) を用いた。モデル構築の手順としては、最初に情報量の少ない流量一定条件の通水実験に対して、岩石の化学的変質に関する地球化学モデルを構築し、修正3乗則と組み合わせることにより化学反応-物質輸送連成モデルを構築した。この中で、地球化学モデルには二次鉱物の生成速度の不確実性があるため、生成速度をパラメータとした解析を実施し、実験で得られた透水量係数変化を良好に説明し得る基本モデルを選定した。また、解析セルサイズの妥当性につ

いても検討を行った。次に、選定された基本モデル及び解析セルサイズを用いて、差圧一定条件の通水実験の解析を実施し、モデルの妥当性を確認するという方法を採用した。なお、差圧一定条件の通水実験では、上記で述べたように14,000分（約10日）以降は沈殿物の物理的な移動等が生じていた可能性や、実験終了時点までに亀裂形状が不均質となり選択的流路が形成されていた可能性があることから、こうした可能性を考慮して14,000分（約10日）までの通水実験をモデル化の対象とすることとした。この結果、亀裂部と岩石マトリクス部からなる2次元の二重空隙モデルを開発した。

図2.2.3-3に、差圧一定条件の通水実験に対する解析結果の一例として、透水量係数の時間変化を示す。図2.2.3-3(a)は二次鉱物（ここではC-S-Hゲル¹）の生成速度定数(k)をパラメータとした解析結果、図2.2.3-3(b)は(2.2.3-2)式における補正係数 f の実験中の変化を考慮しない場合（凡例では「ケース1（ f 固定）」と表示）と考慮した場合（「ケース2（ f 変化）」）についての解析結果を表している。補正係数の実験中の変化には、解析の対象とした約14,000分（10日）時点までの粗度は不明であるため、通水実験終了時点で得られた粗度係数を14,000分時点での粗度として仮想的に与え、14,000分までの間の変化の仕方については間隙率の二乗に比例するものとした。

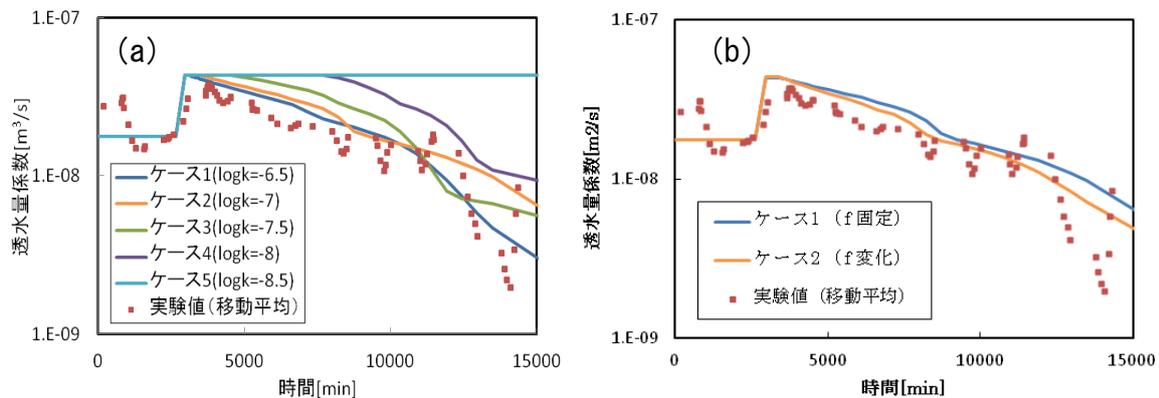


図 2.2.3-3 透水量係数の時間変化（実験値と解析結果の比較）
解析パラメータ；(a) 速度定数；(b) 補正係数

実験では 25°C で予備通水をした後、温度条件を 80°C に変化させた時点で一旦透水量係数が上昇するが、その直後（2970 分）から低下が始まっている。その様子を最もよく再現できているのは図 2.2.3-3(a)では、速度定数の対数值 $\log k$ を -6.5 あるいは -7 と与えた解析ケースであった。この結果は流量一定条件の通水実験を対象とした解析でも同様であっ

¹ 解析では、二次鉱物として、溶解反応の平衡定数を 2.5 桁下げた仮想的な C-S-H ゲルを設定することとし、JAEA-TDB_2014β に収録されている C/S 比 = 0.5 の C-S-H ゲルの組成を与えた。これは、Ca 濃度が 30 μmol/dm³ と低い本実験条件では、花崗岩がある程度溶解した場合の液相が、花崗岩の鉱物変遷シナリオ（日本原子力研究開発機構、2013）で想定される二次鉱物の全てに対して未飽和状態となることからわかったことによる。

た。また、補正係数の変化については、図 2.2.3-3(b)に示すように解析結果に大きな影響を与えないことがわかった。一方、液相組成変化の再現性については、本モデルでは Si 濃度と Al 濃度を過大に、Ca 濃度を過小に評価することが示された。この理由としては、二次鉱物に設定した C-S-H ゲルの組成が実際の沈殿物と合致していないことによるものと考えられた。

以上のように、修正 3 乗則を反映させた岩石変質の化学-物質輸送連成モデルは、液相組成変化の再現性については課題が残るものの、これまでの通水実験結果の透水性変化をある程度再現できることがわかった。岩盤の亀裂の挙動を透水性変化という観点から評価する上で、本モデルを利用することができる。

(4) 岩石変質に関して核種移行解析上考慮すべき影響の抽出

高 pH 条件における岩石変質に関してニアフィールド岩盤中の核種移行解析上考慮すべき影響を抽出した（日本原子力研究開発機構，2015）。具体的にはロジックツリーを用いた影響モードの分析と、ロジックツリー上の分岐の条件と各影響モードの状態設定のための現象解析を実施した。

1) ロジックツリーによる影響モードの分析

(a) 想定する処分システム

対象とする地質環境は第 2 次 TRU レポートにおけるレファレンスケースと同じとした。すなわち、母岩は結晶質岩系岩盤、地下水は降水系地下水とした。図 2.2.3-4 に想定した処分坑道とその周辺における地下水流れの概念図を示す。処分システムの状態としては、支保工（Gr3/4 の場合は支保工及び坑道埋め戻し材）に用いられたコンクリートには部分的なひび割れ等が生じ、処分坑道近傍の岩盤には開口亀裂が存在すると仮定した。コンクリートの健全部や岩石マトリクス部の透水性は低いため、主な地下水流れはコンクリートのひび割れ部や岩盤の開口亀裂部で生ずると考えた。また、地下水の主な流動方向は坑道軸方向に直交するものであるが、局所的には軸方向に沿った流れも生じているとした。こうした地下水流れがニアフィールド中の支配的な核種移行経路であると仮定した。

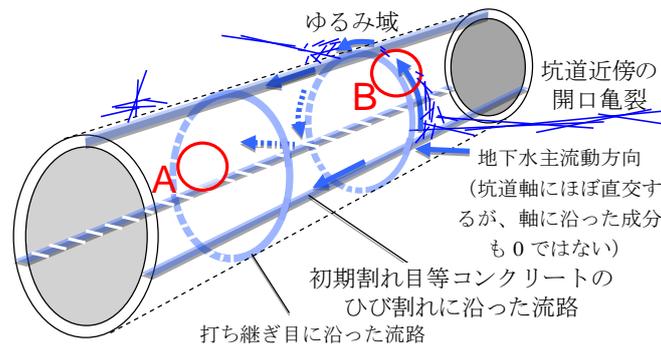
以上の想定の下では、ニアフィールド岩盤中の核種移行上重要となる因子は、岩盤の亀裂部における透水性、収着性、及び、岩石マトリクス部へのマトリクス拡散である。よって、本検討では、高 pH 条件における岩石変質及び地下水の化学的条件変化に伴う岩盤の亀裂の透水性、収着性、及び、岩石マトリクス部のマトリクス拡散の変化に着目することとし、特にここでは、アルカリ・アルカリ土類及び水酸化物イオン（以下、アルカリ等とする）のソースとなるコンクリートの状態変化にも着目することとした。

また、高 pH 条件での岩石変質及び地下水の化学的条件変化と、これに伴う岩盤の亀裂の透水性等の変化は、コンクリートから岩盤へのアルカリ等の供給速度の影響を受けると考えられる。このアルカリ等の供給速度はコンクリート/岩盤の間の物質移動の場の状態によ

って決まるため、以下の3種類の場合を想定することとした。

- A 拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系 (図 2.2.3-4 の A)

着目する部分において岩盤の亀裂幅が小さいあるいは開口亀裂が少ない場合で、局部的に岩盤の透水性が低いためにコンクリートの状態に係らず卓越した地下水流れが生じない。このため、コンクリートと岩盤の間における溶質（アルカリ等に加えて、岩盤側から供給されるケイ酸イオン等を含む）の移動は主として拡散によるものとなる。コンクリートと岩盤のそれぞれの領域における溶質の濃度変化が領域間の境界近傍で生ずる。



- A 拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系
- B 移流場におけるコンクリート/岩盤共存系

Bのイメージ

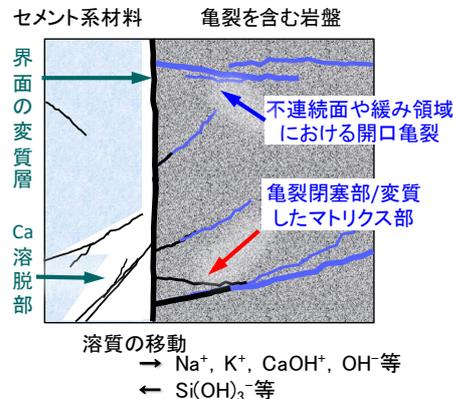


図2.2.3-4 処分坑道とその周辺における地下水流れの概念図

- B 移流場におけるコンクリート/岩盤共存系 (図 2.2.3-4 の B)

着目する部分において岩盤の亀裂幅が大きいあるいは開口亀裂が多く、局部的に岩盤の透水性が高い場合を想定する。コンクリートに連続するひび割れが生じず、健全な状態である場合（こうした場を B-1 とする）、コンクリートと岩盤の間における溶質の移動は A と同様に拡散によるものとなる。岩盤領域では地下水流れがあるため、周辺地下水の影響が大きく、コンクリートによる溶質濃度変化は抑制される。

一方、コンクリートに連続するひび割れが生じ、コンクリート内にも地下水流れが

生ずる場合（こうした場を B-2 とする）、コンクリートと岩盤の間における溶質の移動は主として移流によるものとなる。また、B-2 において、コンクリート/岩盤間の相互作用によってコンクリートにひび割れが生じたり岩盤の亀裂が閉塞したりする場合には、地下水流れが抑制され、局所的に拡散場となる可能性がある。どちらかの領域で閉塞が生じるまでは、領域間における溶質の移動は比較的速く、それぞれの領域における溶質の濃度変化は広範囲に及ぶ。

(b) ロジックツリーの作成

上で述べた処分システムと場の想定に基づき、高pH条件における岩石変質及び地下水の化学的条件変化に伴う岩盤の亀裂部の透水性及び収着性の変化、並びに、亀裂近傍の岩石マトリクス部におけるマトリクス拡散の変化に関するロジックツリーを作成した。拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系の想定（想定A）を出発点としたロジックツリーを図2.2.3-5に、移流場におけるコンクリート/岩盤共存系の想定（想定B-2）を出発点としたロジックツリーを図2.2.3-6に示す。

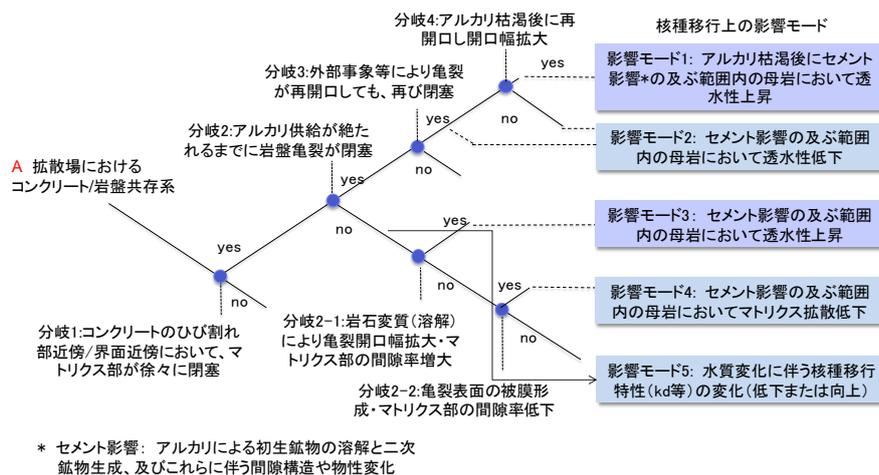


図2.2.3-5 拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系におけるロジックツリー

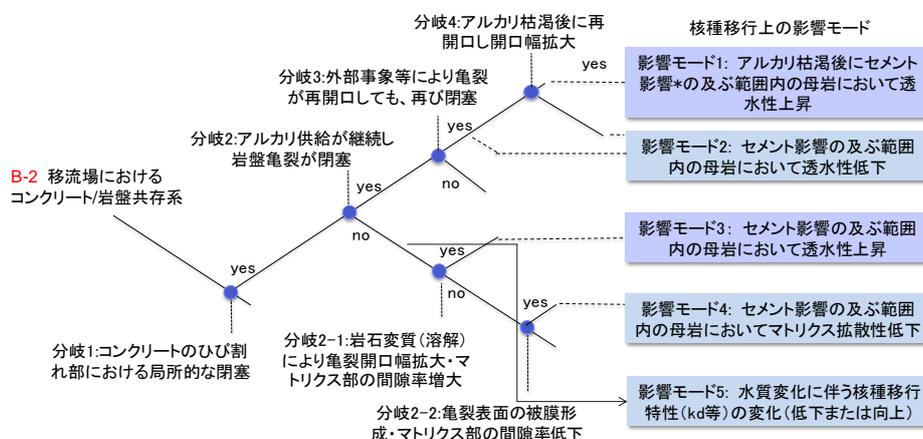


図2.2.3-6 移流場におけるコンクリート/岩盤共存系におけるロジックツリー

- 拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系（図2.2.3-5）では、最初の分岐点を、アルカリ等のソースとなるコンクリート領域の状態として、「分岐1：ひび割れ部近傍もしくは岩盤や地下水との界面近傍において、コンクリートマトリクス部が徐々に閉塞する」とした。このコンクリートマトリクス部の閉塞が徐々に進む場合、次の分岐点を「分岐2：アルカリ供給が絶たれるまでに岩盤の亀裂が閉塞する」とした。以降、閉塞した岩盤の亀裂の外部事象等による再開口（分岐3）、ソースのアルカリ等が枯渇した後の再開口（分岐4）等の分岐を考慮した。また、分岐2において岩盤亀裂が閉塞しない場合は、造岩鉱物の溶解による亀裂開口幅の増大と岩石マトリクス部の間隙率増加（分岐2-1）や、亀裂表面での二次鉱物による皮膜形成と岩石マトリクス部の間隙率低下（分岐2-2）等を後続の分岐点とした。
- 移流場におけるコンクリート/岩盤共存系でコンクリートにひび割れが生ずる場合（図2.2.3-6）では、最初の分岐点を「分岐1：コンクリートのひび割れ部における局所的な閉塞」とした。ここで、ひび割れ部の閉塞が局所的であってひび割れ部の大部分が開口しているという場合、次の分岐点として「分岐2：アルカリ供給が絶たれるまでに岩盤亀裂が閉塞」を想定し、以降の分岐については図2.2.3-5と同じとした。
- 想定B-1の移流場におけるコンクリート/岩盤共存系でコンクリートが健全である場合については、拡散によるアルカリ等の供給という点で想定Aと同じであるため、想定Aと同じロジックツリーが利用できると考えた。

このようにして想定されたツリー上の末端の事象に対して、核種移行解析上考慮すべき影響モードを以下のように設定した。

- 分岐4に関わる影響モード： アルカリ等の枯渇後に岩盤の亀裂が再開口した場合は、それまでの閉塞・再開口の過程において高pH条件で熱力学的に不安定な岩石マトリクス部の初生鉱物（石英等）が溶解しており、またアルカリ等の枯渇後には、それまで亀裂部やマトリクス部の間隙中で生成した二次鉱物（C-S-Hゲル等）が化学的条件変化に伴い熱力学的に不安定となって溶解する。この結果として、再開口時の開口部は初期よりも拡がることとなり、アルカリ等による岩石変質の及ぶ範囲において岩盤の透水性が上昇する。これを影響モード1とした。一方、アルカリ等の枯渇後に岩盤の亀裂が再開口しない場合は、支配的な核種移行経路である亀裂部が閉塞しているため、岩盤の透水性は初期よりも低下する。これを影響モード2とした。
- 分岐2、3以降の影響モード： 亀裂が閉塞する場合は直接、影響モード2に対応づけられる。亀裂が閉塞しない場合、分岐2-1と分岐2-2に関わる影響モードを設定することとなる。亀裂の閉塞が生じず、岩石マトリクス部の初生鉱物の溶解により亀裂の開口幅の拡大と岩石マトリクス部の間隙率増大が生ずる場合は、影響モード1と同様に、アルカリ等による岩石変質の及ぶ範囲において岩盤の透水性が上昇する（影響モード3）。

一方、亀裂の閉塞が生じず、二次鉱物生成によって亀裂表面の被覆が生じたり岩石マトリクス部の間隙率が低下したりする場合には、岩石マトリクス部のマトリクス拡散性が低下する（影響モード4）。また、亀裂が閉塞しない場合には、亀裂部の地下水流れによってアルカリ等が拡がるため、地下水の化学的条件が変化する。この結果として、核種の収着性等が変化する（影響モード5）。影響モード5は、影響モード3及び4と同時に生ずる。

2) 現象解析

作成したロジックツリー上の分岐の条件と各影響モードの状態設定についての現象解析を実施した。図2.2.3-7に、現象解析で対象とする事象のイメージを示す。高pH条件での岩石変質は、反応系にあるアルカリ等溶質の移動、岩石マトリクス部の鉱物の溶解反応、岩石マトリクス部や亀裂中での二次鉱物の沈殿生成反応のバランスによって規定されると考えられる。ここでは、2.2.3 (3) で構築した化学反応-物質輸送連成解析モデルを用いた数値計算を行い、その結果に基づいてロジックツリー上の分岐の条件を分析すると共に、各影響モードの状態設定に反映させることとした。

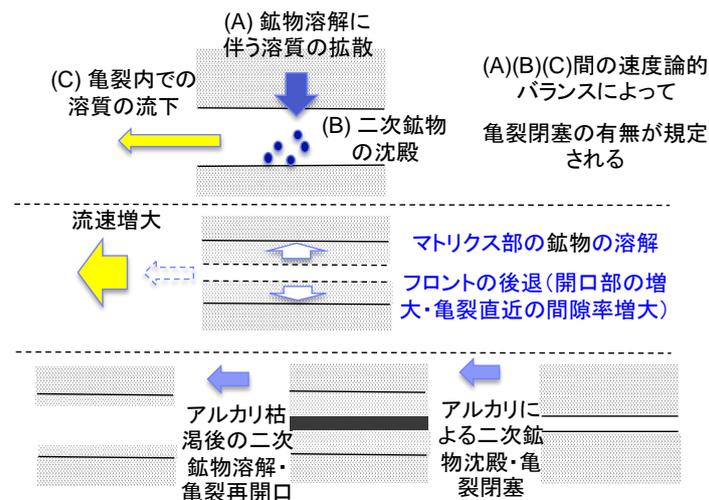


図2.2.3-7 現象解析で対象とする事象のイメージ

(a) 解析の概要

解析には、平成24年度に本事業で開発した化学反応-物質輸送連成解析コード（日本原子力研究開発機構，2013）を用いた。現実の天然亀裂は、凸凹、傾き、上下面のかみ合わせや接触が存在するため、不均質な開口幅分布、チャネリングの形成、屈曲、粗度といった複雑な3次元的形状を有すると考えられる。しかし現時点では、これらすべてを考慮して亀裂モデルを作成し、化学反応-物質輸送連成解析モデルに反映して解析することは困難である。そこで、天然亀裂の透水性には複雑な亀裂形状内に存在する選択的流路の特徴が現れていて、その選択的流路のボトルネックとなる部分が閉塞することにより、亀裂全体の透

水性が低下する（日本原子力研究開発機構，2015）と考えることとした。加えて、このボトルネックとなる局所部分については修正三乗則が成り立つと仮定した。こうして、選択的流路の局所部分を平行平板としてモデル化し、閉塞の条件等を計算で求めることとした。こうして得られた計算結果を、現象の分岐を判断する上での情報として利用することとした。

a) 解析体系

解析体系を図 2.2.3-8 に示す。岩盤の亀裂部と岩石マトリクス部からなるシステムが上下対称であると仮定し、亀裂の中央より片側のみを解析対象とした。

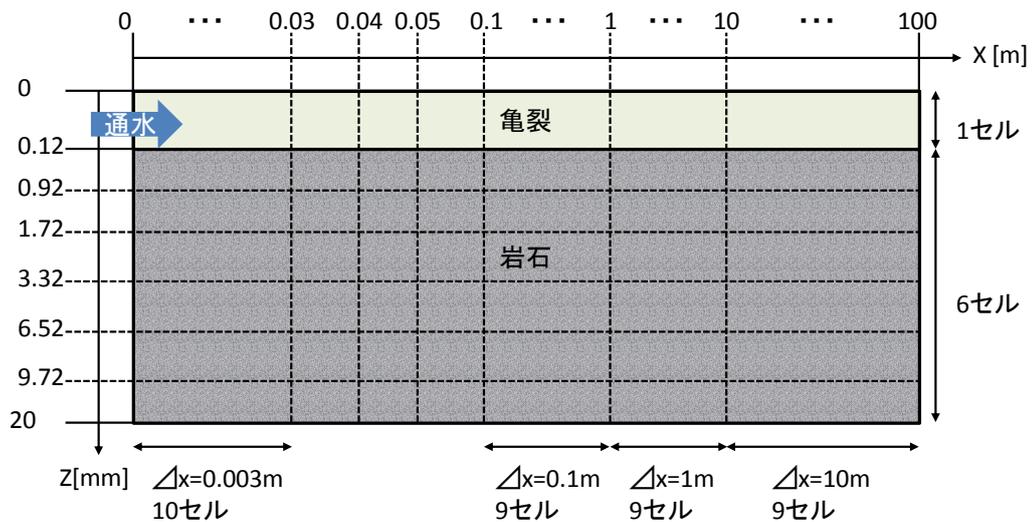


図2.2.3-8 解析体系（亀裂開口幅240 μ m）

初期の亀裂の開口幅は、わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ（核燃料サイクル開発機構，1999；以降、「HLW第2次取りまとめ」と呼称）のレファレンスケースで示された水理学的開口幅分布を参考にしつつ大きめの値を与えることとし、240 μ m、800 μ m、2,400 μ mを設定した。流路方向（x軸方向とする）の全長は100mとした。境界条件の設定については、システムが上下対称であると仮定しているため、亀裂の上面を濃度勾配ゼロとした。亀裂の上流側境界条件には以下の4種類を設定した。

- pH>13のセメント反応地下水組成（以下、Region I条件とする）で濃度一定
- pH \approx 12.5のセメント反応地下水組成（以下、Region II条件とする）で濃度一定
- 上流側にコンクリート領域を設定
- セメント影響を受けていない地下水組成（以下、FRHP条件とする）で濃度一定

亀裂の下流側境界と、岩石マトリクス部の亀裂に接していない上流・下流側の境界は濃度勾配ゼロ条件とした。また、動水勾配はそれぞれ0.01、0.1とした。

b) 化学反応-物質輸送モデル

亀裂部の透水量係数は修正3乗則に従うこととし、亀裂内の実効拡散係数はアーキーの法則 (Archie, 1942) より (2.2.3-3) 式で表した。また、岩石マトリクス部内の実効拡散係数には、HLW第2次とりまとめに記載された経験式 ((2.2.3-4) 式) を用いた。

$$D_e = D_0 \cdot \varepsilon^3 \quad (2.2.3-3)$$

$$D_e = 2.78 \cdot D_0 \cdot \varepsilon^2 \quad (2.2.3-4)$$

ここで、 D_e は実効拡散係数 [m^2/s]、 D_0 は自由水中での実効拡散係数 [m^2/s]、 ε は間隙割合 [-]である。

岩石は花崗岩とし、初期の鉱物組成はグリムゼル産花崗岩の鉱物組成 (日本原子力研究開発機構, 2012) とした。岩石マトリクス部の初期間隙水組成は、岩石初期鉱物組成と降水系地下水を想定したモデル地下水 (HLW第2次取りまとめ) との平衡を仮定し、計算によって求めた (ただし、雲母類を反応系から除いた)。

コンクリートはOPCとし、コンクリート初期間隙水組成は、コンクリート初期鉱物組成とモデル地下水との平衡を仮定して計算によって求めた。境界条件として与えたRegion I条件のセメント反応地下水組成は、コンクリート初期間隙水組成と同じとした。Region II条件のセメント反応地下水組成は、コンクリート初期鉱物組成からNaOHとKOHを除外し、モデル地下水と平衡を仮定することによって計算で求めた。以上のRegion I条件とRegion II条件のセメント反応地下水組成、モデル地下水の組成を表2.2.3-1に示す。

表2.2.3-1 セメント反応地下水組成及びモデル地下水組成

単位: [mol/kg]

| | Region I 条件 | Region II 条件 | モデル地下水 |
|----|-------------|--------------|------------|
| pH | 13.344 | 12.468 | 8.503 |
| Al | 1.612e-006 | 1.822e-007 | 2.453e-006 |
| Ca | 1.175e-003 | 1.888e-002 | 1.020e-004 |
| Cl | 1.468e-005 | 1.456e-005 | 1.460e-005 |
| Si | 7.921e-005 | 1.364e-006 | 1.102e-004 |
| C | 1.396e-004 | 8.065e-006 | 3.534e-003 |
| K | 2.231e-001 | 6.135e-005 | 2.202e-006 |
| Mg | 6.374e-009 | 4.737e-008 | 5.001e-005 |
| Na | 1.952e-001 | 3.541e-003 | 3.612e-003 |
| S | 4.114e-002 | 2.668e-004 | 1.110e-004 |

鉱物の溶解・生成反応については、温度条件を除き、2.2.3(3)と同じ仮定を与えた。温

度条件は25℃とし、鉱物の溶解・生成反応に関する熱力学データベースにはJAEA-TDB_2014-β（日本原子力研究開発機構，2014）を用いた。

c) 再開口を想定した解析方法

再開口を想定した解析では、初期の亀裂開口幅を 240 μm とした解析結果を利用して、閉塞後の状態から亀裂を上下に広げるといった想定を与えた。具体的には、閉塞後の亀裂部に 240 μm の新たな開口部を設定した。この時、亀裂部及びマトリクス部に存在する固相の組成及び量、並びに液相組成は閉塞時と同じ設定とした。再開口の解析において、上流側境界条件を Region I 条件のセメント反応地下水、Region II 条件のセメント反応地下水、モデル地下水と変えることで、コンクリートの化学的変質やアルカリ枯渇の影響を考察することとした。

d) 解析ケース

以上に基づき、解析ケースを表 2.2.3-2 のように設定した。解析期間は 100 年～1,000 年とした。

表 2.2.3-2 解析ケース

| ケース名 | 動水勾配 | 上流側境界条件 | 亀裂開口幅 | 備考 |
|--------------|------|----------------------------------|-----------------------|-----------------|
| 0.01-240 | 0.01 | Region I 条件 | 240 μm | |
| 0.01-800 | 0.01 | Region I 条件 | 800 μm | |
| 0.01-2400 | 0.01 | Region I 条件 | 2,400 μm | |
| 0.01-240-0PC | - | コンクリート領域 | 240 μm | 拡散場として設定 |
| 再開口-RI | 0.01 | Region I 条件 再開口後 Region I 条件 | 240 μm 再開口後 480 μm | |
| 再開口-RII | 0.01 | Region I 条件 再開口後 Region II 条件 | 240 μm 再開口後 480 μm | コンクリートの化学的変質を想定 |
| 再開口-FRHP | 0.01 | Region I 条件 再開口後モデル地下水 | 240 μm 再開口後 480 μm | アルカリ枯渇後の再開口を想定 |
| 0.1-240 | 0.1 | Region I 条件 | 240 μm | |
| 0.1-800 | 0.1 | Region I 条件 | 800 μm | |
| 0.1-2400 | 0.1 | Region I 条件 | 2,400 μm | |

(b) 解析結果

a) 上流側境界条件を Region I 条件とした再開口を考慮しない解析ケース

解析ケース 0.01-240 の結果として、亀裂部及び岩石マトリクス部の鉱物組成を図 2.2.3-9 に示す。本図において X 軸は 100m までを対数表示で示している。亀裂部では、1

年以内に上流側約 10cm の領域が二次鉱物によってほぼ閉塞した。例えば、上流側 1cm の領域における間隙率は、1年で 1.3~1.9%にまで低下していた。二次鉱物はC/S比の高いC-S-Hゲルであった。岩石マトリクス部では、亀裂近傍の 1cm 以下の領域において間隙率の増大が認められた。間隙率の増大は、最大で 20%程度であり、溶解した鉱物は主として石英であった。

亀裂部での液相の pH 変化については、亀裂部の閉塞が生じるまでの間に速やかにアルカリが拡がり、上流側から約 10m に及ぶ領域で pH は 13 程度に、それより下流側の全領域で pH は 12 程度に変化した。閉塞が生じた後は、閉塞部よりも下流側の全領域で pH は 12 程度となった。岩石マトリクス部での液相の pH は、閉塞が生じるまでは亀裂部と同様の変化を示し、閉塞が生じた後は全領域で pH は 12 程度となった。

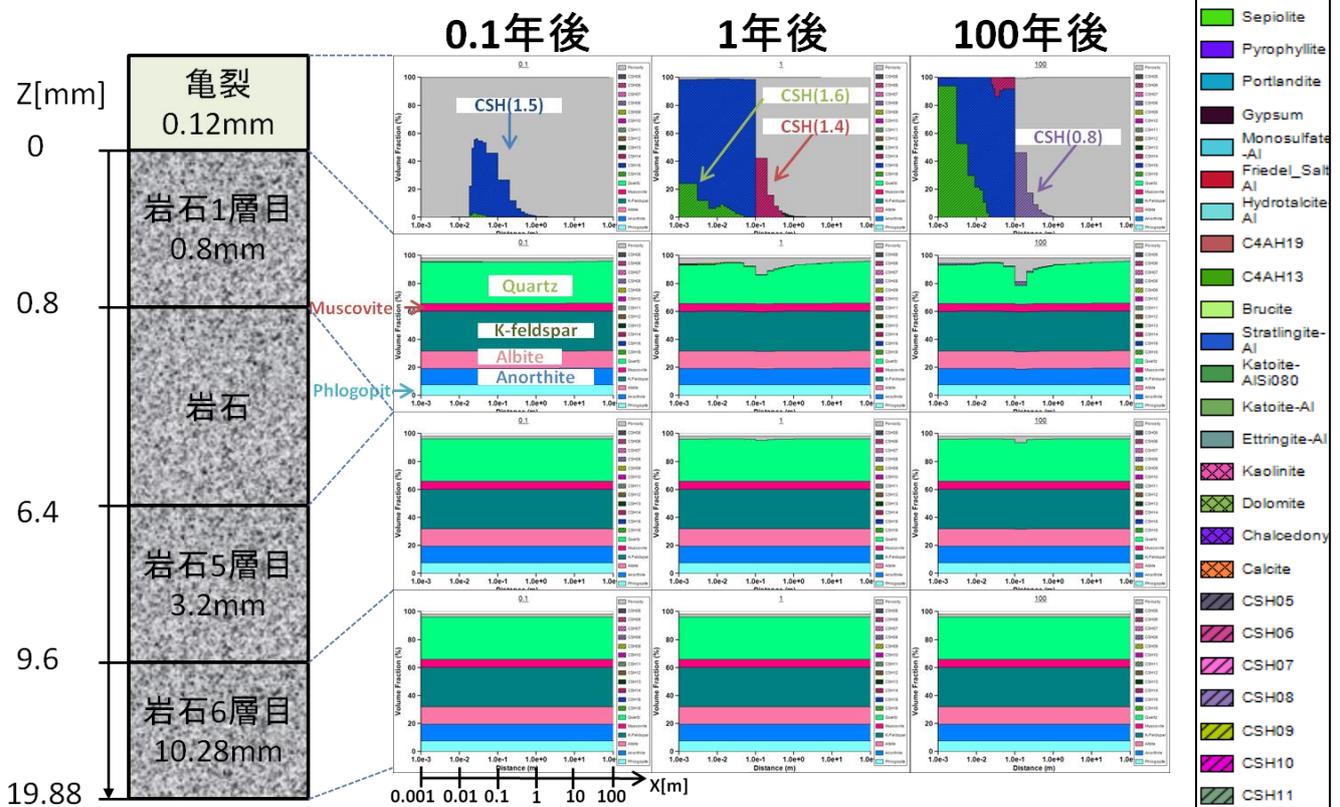


図2.2.3-9 解析ケース0.01-240の解析結果（鉱物組成）

上流側境界条件を Region I 条件とした再開口を考慮しない全解析ケースについて、亀裂部の閉塞の範囲と閉塞までの時間を表 2.2.3-3 にまとめた。閉塞の判断は、岩石マトリクス部の初期状態である 2%を目安とした。

動水勾配によらず、開口幅 (2d) 240 μm の条件では約 1 年以内に、開口幅 800 μm、2.4mm の条件でも 10 年以内に亀裂の閉塞が見られた。亀裂中での二次鉱物生成の開始位置は条件によって異なるものの、最終的には亀裂の上流側が二次鉱物で充填されるという結果になった。二次鉱物の充填によりほぼ閉塞に至った領域は解析条件により異なり、開口幅が大

大きく、動水勾配が大きい程、閉塞領域はより下流側まで広がった。また、岩石マトリクス部については、主に亀裂閉塞の生じた部分のやや下流側において最大 40%までの間隙率上昇がみられた。こうした岩石マトリクス部の変質は、亀裂近傍の 1cm 程度以内に限られていた。これより、本解析条件では亀裂部が閉塞する可能性が高いと考えられる。

表 2.2.3-3 亀裂部の閉塞に関する解析結果のまとめ（再開口を考慮しない解析ケース）

| 解析条件 | | 閉塞領域 | 時間 |
|--------------|-----------------|----------------------------|------|
| 動水勾配 0.01 | 開口幅 240 μ m | 上流側約 10cm (x=1m で間隙率 100%) | 1 年 |
| | 開口幅 800 μ m | 上流側約 2m (x=10m で間隙率 99%) | 10 年 |
| | 開口幅 2.4mm | 上流側約 10m (x=100m で間隙率 67%) | 2 年 |
| 動水勾配 0.1 | 開口幅 240 μ m | 上流側 50cm (x=1m で間隙率 64%) | 1 年 |
| | 開口幅 800 μ m | 上流側 6m (x=10m で間隙率 24%) | 1 年 |
| | 開口幅 2.4mm | 上流側 30m (x=100m で間隙率 24%) | 3 年 |

b) 上流側境界条件をコンクリート領域とした解析ケース

上流側境界条件をコンクリート領域とした解析ケース 0.01-240-0PC では、コンクリートと岩石亀裂部の境界近傍において C/S 比の低い C-S-H ゲルが生成し、亀裂部の間隙率が低下していく様子が見られたが、1,000 年後でも亀裂部の閉塞は生じなかった。コンクリート領域では、数千年程度で閉塞が生ずると考えられる（第 3 章において後述）。

c) 再開口を考慮した解析ケース

再開口を考慮した解析結果の特徴を表 2.2.3-4 にまとめた。

表 2.2.3-4 再開口を考慮した解析結果のまとめ

| 解析条件 | 閉塞領域 | 時間 |
|-------------------|---|------------|
| 再開口後：Region I 条件 | 亀裂：上流側 20cm (x=1m で間隙率 94%) マトリクス部：閉塞しない | 1 年 - |
| 再開口後：Region II 条件 | 亀裂：閉塞しない マトリクス部：最上部の全域 | - 1 年 |
| 再開口後：モデル地下水 | 亀裂：閉塞しない マトリクス部：最上部の下流側 99m* | - 100 年 |

* 再開口-FRHP ケースの岩石マトリクス部では葉ろう石（パイロフィライト）の沈殿が生じた。この葉ろう石の沈殿はセメント影響と関係するものではなく、モデル地下水組成が葉ろう石に対して過飽和条件になりやすい組成であったためと考えられる。

解析ケース再開口-RI では、解析ケース 0.01-240 と同様に、1 年で亀裂の閉塞がみられ

た。一方、再開口-RII ケースでは、再開口時に亀裂内に存在していた C-S-H ゲルが徐々に溶解していく様子がみられ、岩石マトリクス部の最上部において速やかに二次鉱物による閉塞が生じていた。この岩石マトリクス部の閉塞により岩石マトリクス部から亀裂部への Si の供給が絶たれるため、亀裂部では C-S-H ゲルに対して未飽和な化学的条件となり、C-S-H ゲルが溶解したものと考えられた。解析ケース再開口-FRHP では、再開口直後に亀裂中の C-S-H ゲルはほぼ全量が溶解し、替わって方解石が沈殿した。この方解石は、時間と共に沈殿領域を下流側に移動させながら全体としては徐々に溶解していった。以上のように、再開口後の境界条件が Region I 条件の場合は、亀裂部は速やかに閉塞するが、Region II やモデル地下水の条件では閉塞しないという結果が得られた。

(c) 現象解析結果に基づく影響モードの分析

以上の現象解析結果に基づいてロジックツリー上の分岐の条件と、各影響モードの状態設定について検討した。

拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系の想定を出発点としたロジックツリー（図 2.2.3-5）の分岐1「ひび割れ部近傍もしくは岩盤や地下水との界面近傍において、コンクリートマトリクス部が徐々に閉塞する」については、数千年程度で閉塞すると考えられる（第3章の解析結果より）。この場合の次の分岐点、「分岐2：アルカリ供給が絶たれるまでに岩盤の亀裂が閉塞する」については、解析ケース0.01-240-0PCで示されたように、亀裂の閉塞は生じにくいと考えられる。これ以降については、亀裂部の開口幅増大や岩石マトリクス部の間隙率増加（分岐2-1）、亀裂表面での二次鉱物による皮膜形成と岩石マトリクス部の間隙率低下（分岐2-2）といった現象はコンクリートからのアルカリ供給が抑制されるため顕著に生じるとは考えにくい。しかし、アルカリ供給が断たれるまでの数千年間に限定してある程度は生ずる可能性がある。したがって、影響モード3と5、及び4と5の双方の組み合わせを考慮しておく必要がある。

移流場におけるコンクリート/岩盤共存系でコンクリートにひび割れが生ずる場合のロジックツリー（図2.2.3-6）の「分岐1：コンクリートのひび割れ部における局所的な閉塞」では、割れ目の上流側で速やかに局所的な閉塞が生ずると考えられる。この場合、ひび割れ部は局所的に閉塞するが、その他の大部分は開口していると考えられる（第3章において後述）。その開口している割れ目内は高pHの間隙水で満たされており、また、コンクリートマトリクス部は数千年程度閉塞することなく高pHの間隙水を保持すると考えられる。こうした高pHのセメント反応水が岩盤側に移動する可能性がある。次の分岐点「分岐2：アルカリ供給が絶たれるまでに岩盤の亀裂が閉塞する」では、表2.2.3-4にまとめたように、岩盤の亀裂は上流側で数年内に閉塞すると考えられる。閉塞に要する時間、閉塞部の広がりについては亀裂の開口幅と動水勾配に依存する。低い頻度で生ずる大きな開口幅の亀裂については、閉塞に向かうものの、条件によっては閉塞前にアルカリ供給が断たれる可能性もある。また、閉塞した亀裂が外部事象等の影響により再開口する分岐3については、セメン

ト反応水がRegion Iの条件であれば閉塞するが、Region IIの条件や本来の地下水に近い条件に変化した場合には閉塞しないと考えられる。Region IIの条件では、岩石マトリクス部の閉塞が特徴的に生ずると考えられる。よって、Region Iの条件では分岐3から影響モード2へ、Region IIの条件に変化した場合では分岐3から分岐2-2を経て影響モード4と5へ、本来の地下水に近い条件の場合には、分岐4を経て影響モード1へ進むこととなる。よって、ニアフィールドでの化学的条件が時空間的に変化する可能性を考慮して、影響モード1、2、4と5を考慮しておく必要がある。

2.2.4 まとめ

本事業（日本原子力研究開発機構，2012；2013；2014；2015）では、緩衝材／周辺岩盤の化学的変質とこれに伴うバリアシステムの物質輸送抑制機能の変化を評価するための化学-物質輸送連成モデルを開発した。

緩衝材の化学-物質輸送連成モデルの開発では、セメント反応水に高濃度で含まれるKOHの影響に着目し、セメント反応水による緩衝材の化学的変質と透水性変化との関係についての実験的検討を実施した。この結果、緩衝材中のスメクタイトや非膨潤性鉱物の含有量の変化、スメクタイトのイオン型変化、及び間隙水組成変化が生ずると、緩衝材の透水性へ影響を及ぼすことが示された。また、加速条件ではあるものの処分環境により近い条件となるように徐々にK型化させた場合、K型化したスメクタイトの透水係数はCa型の特性と大きく変わらないという異なる結果が得られた。こうした影響を考慮することのできる評価技術として、ベントナイトの透水係数評価式（伊藤・三原，2005）が適用できることが示された。また、スメクタイト等主要鉱物の溶解反応、スメクタイトのイオン交換反応、及び二次鉱物の沈殿反応を考慮した地球化学モデルと、上で述べた透水係数評価式を反映させた化学反応-物質輸送連成モデルを構築した。本モデルを用いて、セメントとベントナイトとが15年間接触した事例を対象とした解析を実施した結果、観察事実を良好に再現することができた。これより、本モデルの緩衝材の変質挙動評価への適用性を示すことができた。

岩石の化学-物質輸送連成モデルの開発では、結晶質岩系岩盤を対象とし、化学的変質に伴う岩盤の亀裂性状変化と透水係数変化の関係についての実験的検討と、この結果に基づく化学-物質輸送連成モデルの構築を行った。80℃の温度条件で実施した花崗岩の人工亀裂への模擬セメント反応水の通水実験結果から、高pH条件の模擬セメント反応水を通水することによって亀裂の透水性が低下することが示された。また、実験終了時の人工亀裂内には流路全体にわたって沈殿物が存在しており、これに伴い流路面の粗度が増加するとともに亀裂の開口幅が小さくなったことが確認された。以上の実験結果に基づき、地球化学モデルと修正三乗則に基づく透水量係数評価式を組み込んだ化学-物質輸送連成モデルを構築した。本モデルを用いて上で述べた実験のシミュレーションを行ったところ、液相組成変化の再現性については課題が残るものの、通水実験結果の透水性変化を再現できること

がわかった。以上より、岩盤の亀裂の挙動を透水性変化という観点から評価する上で、本モデルを利用することができると考えられた。

また、ここで構築したモデルを利用して、岩石変質に関してニアフィールド岩盤中の核種移行解析上考慮すべき影響を抽出するための現象解析を実施した。この結果、移流場を想定した場合には、坑道周辺の岩盤において、亀裂の速やかな閉塞及び岩石マトリクス部の変質（間隙率上昇）が起り得ることが示された。また、外部事象等の影響で閉塞した亀裂が再開口する場合を想定した解析からは、セメントからのアルカリ等の供給に係る化学的条件変化によっては、再度の閉塞は生じず、亀裂直近の岩石マトリクスの閉塞によりマトリクス拡散性が低下する可能性があることが示された。さらに、拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系では、コンクリートマトリクス部が徐々に閉塞するため、岩盤側の亀裂は閉塞しない可能性があること等が示された。以上の現象解析結果に基づき、岩石変質に関して核種移行解析上考慮すべき影響を抽出した。

2.3 バリア材料の変質に伴う力学評価モデル開発

2.3.1 目的

TRU 廃棄物の地層処分において、処分施設の構成材料（緩衝材・セメント系材料）や処分坑道周辺の岩石が変質すると、これらの剛性や強度などの力学的特性も変化し、処分施設の長期力学的挙動に影響を与える可能性がある。TRU 廃棄物処分技術検討書-第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ-（電気事業連合・核燃料サイクル開発機構，2005a；以下「第2次 TRU レポート」という）では、セメント系材料からの Ca 溶出による剛性・強度の低下、及び緩衝材の Ca 型化による膨潤性能の変化等、バリア材料の化学的変質挙動を考慮に入れて、ニアフィールドの長期力学的挙動が評価されている。

しかしながら、第2次 TRU レポートでは、化学的変質解析結果のスナップショットを一方通行的に力学解析に反映させた評価が行われており、化学的現象、物質輸送現象及び力学的現象に跨るフィードバックループを含む非線形挙動は考慮されていない。したがって、仮に力学を介した正のフィードバックループが働き、バリア構成要素の変質が促進される場合には、その影響を評価することはできない。例えば、セメント系材料にひび割れが生じ、そこを流路として地下水が流れることによってひび割れ面からの Ca 溶出が起り、セメントの化学的変質が促進された結果、さらにひび割れの発生が助長されるような現象が生じたとしても、第2次 TRU レポートにおけるニアフィールドの長期力学的安定性の評価手法では考慮することができない。また、TRU 廃棄物の地層処分を対象とする安全評価において線量を支配する放射性核種が I-129 や C-14 等の可溶性で岩石等に対して収着性の低い核種であることから、ニアフィールドの水理学的条件の把握が極めて重要である。しかし、第2次 TRU レポートにおける核種移行評価では、セメント系材料のひび割れを選択的な流路として地下水が流れるとした評価は行われておらず、処分施設閉鎖直後からセメント系材料全体にひび割れが生じ砂並みの透水係数になると仮定して評価が行われている。第4章で後述するように、従来の保守的に単純化・様式化された評価に加え、より現実に近い評価も必要になると考えられ、上記の化学的現象、物質輸送現象及び力学的現象に跨るフィードバックループを含む非線形挙動を核種移行評価に反映するための技術開発が必要とされる。

こうした観点から、平成23年度から平成26年度にわたり、上記で示したような現実的評価を実施できる力学影響解析技術（解析手法及び解析ツール（モデル、コード及びパラメータ群））の開発を行った（日本原子力研究開発機構；2012，2013，2014，2015）。本節ではこの検討の成果を示す。

2.3.2 セメントのひび割れを考慮できる長期力学評価モデルの開発

(1) 長期力学評価ツール MACBECE の改良

1) MACBECE 改良の概要

TRU 廃棄物の地層処分施設建設時における、坑道掘削により生じる周辺岩盤の応力状態

を解析すると共に、閉鎖後、長期にわたる処分施設および周辺岩盤の力学挙動を評価することを目的として評価ツール MACBECE (Mechanical Analysis considering Chemical transition of BEntonite and CEment materials) が開発されている (Sasakura et al., 2004; 奥津ほか, 2005; Sahara et al., 2007; 亀井ほか, 2007; 三原ほか, 2010)。MACBECE では、TRU 廃棄物処分施設を構成するセメント系材料、ベントナイト系材料、および岩盤の各材料に対して組み込まれている力学モデルで有限要素法 (FEM) による数値解析を行うことにより、岩盤や処分施設内の応力状態及び変位を求めることが可能である。力学モデルとして、セメント系材料には本島ほか (1981) が提案する非線形弾性モデルを援用している。ベントナイト系材料には関口・太田モデル (Sekiguchi et al., 1977) や、これを改良した EC モデル (大野ほか, 2006; 大野, 2006; Ohno et al., 2007) にベントナイト特有の膨潤特性を考慮した弾粘塑性モデル (奥津ほか, 2002; 奥津ほか, 2003) が用いられている。岩盤には大久保らが開発した粘弾性モデル (大久保モデル (大久保ほか, 1987; 大久保ほか, 1992; 趙ほか, 1995; 宮野前ほか, 2005)) が用いられている。このうち、セメント系材料に対しては、長期的な地下水への Ca 溶出による剛性・強度の低下が引き起こす変形挙動を、ひずみ軟化挙動に類似した挙動として評価する。

他方、既往の TRU 廃棄物処分施設の力学的事象のストーリーボード分析の結果から、掘削解放力、岩盤クリープ、及び金属材料の腐食膨張等によるセメントのひび割れの発生は、力学モデル構築に関して特に考慮すべき事象とされており (亀井ほか, 2012)、2.3.1 項で示した通り、核種移行・物質輸送特性に対する影響が大きいと考えられる。こうした観点から、セメント系材料にひび割れが生じた場合の坑道断面の変形、及び坑道内部の透水性の変化を FEM で評価できるモデルを MACBECE に導入した。具体的には、①セメント系材料のひび割れを考慮した構成モデル、②セメント系材料のひび割れを考慮した透水係数の算出機能、③金属の腐食膨張要素、の 3 つの機能を MACBECE に実装した。

2) セメント系材料のひび割れを考慮した構成モデルの導入

ひび割れを含む要素内の挙動を連続体として扱うモデルである分布ひび割れモデルの一つである回転ひび割れモデル (例えば、田辺ほか, 2004) を MACBECE に導入した。図 2.3.2-1 に回転ひび割れモデルにおけるひび割れ面の概念図を示す。回転ひび割れモデルの主応力軸方向における応力-ひずみ関係は、2.3.2-1 式で表わされる。

$$\begin{Bmatrix} d\sigma_n \\ d\sigma_t \\ d\tau_{nt} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} E_n & 0 & 0 \\ 0 & E_t & 0 \\ 0 & 0 & G_{nt} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} d\varepsilon_n \\ d\varepsilon_t \\ d\gamma_{nt} \end{Bmatrix}, \quad G_{nt} = \frac{\sigma_n - \sigma_t}{2(\varepsilon_n - \varepsilon_t)} \quad 2.3.2-1$$

ここで、 σ_n , ε_n : ひび割れ直交方向の応力、ひずみ (圧縮を正とした場合の最小主応力、最小主ひずみ)、 σ_t , ε_t : ひび割れ方向の応力、ひずみ (圧縮を正とした場合の最大主応力、

最大主ひずみ)、 τ_m, γ_m : 主応力軸方向のせん断応力、せん断ひずみ、 E_n : ひび割れ直交方向のヤング率 (基質部のヤング率に低減率を乗じたもの)、 E_t : ひび割れ方向のヤング率 (基質部のヤング率と同等とする) である。基質部のヤング率に対しては、Ca 溶出による剛性低下を考慮した。

セメント系材料でひび割れが発生する条件については、セメント系材料要素の最小主応力が引張強度に達した場合にひび割れが発生するものとした。ただし、回転ひび割れモデルにおいては、一旦ひび割れが発生した後は、ひび割れ面が主応力方向とともに回転するという制約があるので、モデルの複雑化を避けるために、一つの要素には一方向のみにひび割れが入るものとした。

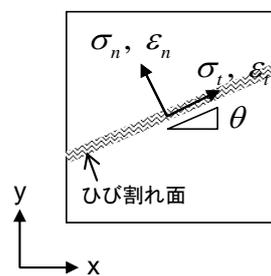


図 2.3.2-1 回転ひび割れモデルにおけるひび割れ面の概念図

2.3.2-1 式を全体座標系に回転した応力-ひずみ関係は、次式で表わされる。

$$\begin{Bmatrix} d\sigma_x \\ d\sigma_y \\ d\tau_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & 0 \\ D_{12} & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} d\epsilon_x \\ d\epsilon_y \\ d\gamma_{xy} \end{Bmatrix} \quad 2.3.2-2$$

ここで

$$\begin{aligned} D_{11} &= E_n \cos^4 \theta + E_t \sin^4 \theta + 4G_m \sin^2 \theta \cos^2 \theta \\ D_{22} &= E_n \sin^4 \theta + E_t \cos^4 \theta + 4G_m \sin^2 \theta \cos^2 \theta \\ D_{12} &= E_n \sin^2 \theta \cos^2 \theta + E_t \sin^2 \theta \cos^2 \theta - 4G_m \sin^2 \theta \cos^2 \theta \\ D_{33} &= E_n \sin^2 \theta \cos^2 \theta + E_t \sin^2 \theta \cos^2 \theta - 2G_m \sin^2 \theta \cos^2 \theta + G_m \sin^4 \theta + G_m \cos^4 \theta \end{aligned} \quad 2.3.2-3$$

であり、 θ : ひび割れ面と全体座標のなす角である。

3) セメント系材料のひび割れを考慮した透水係数の算出手法の導入

本検討で使用する透水係数算出式を以下に示す通り整備した。

$$\begin{bmatrix} K_x & K_{xy} \\ K_{xy} & K_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K^{matrix} & 0 \\ 0 & K^{matrix} \end{bmatrix} + \frac{gb^3}{12avD} \begin{bmatrix} 1 - \sin^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & 1 - \cos^2 \theta \end{bmatrix} \quad 2.3.2-4$$

ここで、 K_x, K_y, K_{xy} : 各方向の透水係数[m/s]、 K^{matrix} : セメント系材料の基質部の透

水係数[m/s]、 g ：重力加速度[m/s²]、 ν ：水の動粘性係数[m²/s]、 a ：ひび割れの曲がりや表面の粗さを表す係数 ($a=1\sim 25$)、 θ ：ひび割れ直交方向と全体座標のなす角、 b ：ひび割れ幅[m]、 D ：ひび割れ間隔[m]である。 K^{matrix} には、間隙率と透水係数の関係式を導入した(戸井田ほか, 2005; 伊藤ほか, 2005)。2.3.2-4式右辺の第2項は、透水係数テンソルを示しており、snowのモデル(地盤工学会・岩の力学委員会, 1995)に対して、ひび割れの曲がりや表面粗さが考慮できるように拡張されている(土木学会エネルギー委員会, 2008)。

なお、前項で記載した通り、本検討では、回転ひび割れモデルの理論上の制約により、複数方向のひび割れを考慮することができないため、2.3.2-4式により透水係数を求める場合においても、ひび割れはFEM解析における要素に対して一方向にのみに入るものとした。また、透水係数の導出で必要となるひび割れの開口幅 b とひび割れ間隔 D については次式で算出するものとした。

$$\left. \begin{aligned} b &= -\frac{h \times \varepsilon_n}{n} && \text{when } \varepsilon_n < 0.0 \\ b &= 0.0 && \text{when } \varepsilon_n > 0.0 \end{aligned} \right\} \quad 2.3.2-5$$

$$D = \frac{h}{n} \quad 2.3.2-6$$

ここで、 h ：要素幅、 n ：ひび割れ本数、 ε_n ：ひび割れ直交方向のひずみ(最小主ひずみ)である(ε_n は圧縮方向を正とし、正の場合にはひび割れ幅をゼロとする)。一つの要素に発生するひび割れ本数 n については、保守性を考慮して $n=1$ とした。

4) 金属の腐食膨張要素の導入

処分施設内における廃棄体パッケージ等の金属の腐食膨張をFEMで扱う方法としては、解析メッシュの中にあらかじめ金属部分を設け、その周りのセメント系材料の要素を、ひび割れを考慮できる構成モデルによってモデル化し、金属部材とセメント系材料の境界部分に強制変位、分布荷重、膨張応力などを載荷する解析手法が一般的である(車谷, 2007)。ここでは、金属部材の腐食膨張率と剛性から膨張応力を算出し、金属部材とセメント系材料の境界面に膨張応力と等価な節点荷重を載荷する手法で金属の腐食膨張挙動をモデル化した。

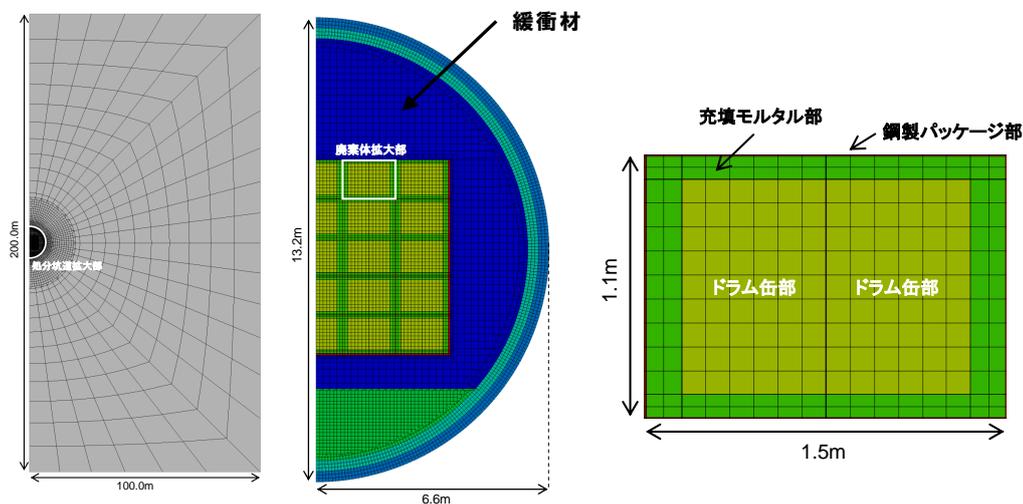
(2) TRU廃棄物処分施設を対象とした長期力学挙動解析

前項で示したモデルを実装したMACBECEを用いて、TRU廃棄物処分施設を対象とした長期力学解析を実施した。解析モデルについては、第2次TRUレポートのレファレンスケー

スの設計条件を対象として構築し、人工バリアに緩衝材を設ける Gr1、Gr2（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005a）と、緩衝材を設けない Gr3、Gr4（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005a）を想定して解析を実施した。

1) 解析体系の設定

緩衝材の使用を想定するケースの解析メッシュを図 2.3.2-2 に示す。第 2 次 TRU レポートの設計を参考に、50mm 厚の鋼製構造躯体の中に廃棄体が定置されることとし、構造躯体と廃棄体パッケージの炭素鋼製の容器（厚さ 5mm）とドラム缶容器（厚さ 1.6mm）を腐食膨張要素としてモデル化した。緩衝材を想定しないケースについては、構造躯体と緩衝材の部分がコンクリート材料であるものとし、坑道の形状は緩衝材を想定するケースと共通とした。



※節点数：10005、要素数：10142

(a) 全体図 (b) 処分坑道拡大図 (c) 廃棄体拡大図

図 2.3.2-2 緩衝材を想定するケースの解析メッシュ

(1) 解析ステップの設定

本検討で着目しているバリア材料の変質を伴う力学的特性の変化は、主に、坑道を閉鎖した後に、超長期にわたり進展していくものである。しかしながら、各種バリア材料の力学的性質には強い非線形性があるため、坑道閉鎖までの応力や変形の履歴が、閉鎖後の長期力学的安定性に影響を及ぼすことが考えられる。ここでは、第 2 次 TRU レポートにおける処分坑道の設計の考え方を参考に、既往の MACBECE による長期力学挙動の解析の事例（三原ら，2010）と同様に、操業開始から、閉鎖後に坑道内部が再冠水して緩衝材に膨潤圧が発生するまでの期間を考慮に入れて、表 2.3.2-1 に示す 12 段階から成る解析ステップを設定した。

表 2.3.2-1 解析ステップ番号と人工バリアのモデル化の対応関係

| ステップ 番号 | 内容 | 人工バリアのモデル化 | | |
|------------|--|--|-------------------------------|--------------------|
| | | 緩衝材/埋め戻し 材 | セメント系材料 | 金属部材 |
| 1 | 初期状態（均質異方応力状態） | - | | |
| 2-21 | 岩盤掘削、掘削解放力（65%） 載荷 | - | | |
| 22-41 | 1 次覆工の自重載荷 | - | 非線形弾性体 （若材齢物性、ひび割れ考慮） | - |
| 42-61 | 掘削解放力（残り 35%） 載荷 | - | 非線形弾性体 （若材齢物性、ひび割れ考慮） | - |
| 62-71 | 2 次覆工、インバートの自重載荷 | - | 非線形弾性体 （ひび割れ考慮） | - |
| 72-201 | 5 年放置 | - | 非線形弾性体 （ひび割れ考慮） | - |
| 202 | 側部・底部緩衝材の自重載荷 | 弾性体 | 非線形弾性体 （ひび割れ考慮） | - |
| 203-344 | 15 年放置 | 弾性体 | 非線形弾性体 （ひび割れ考慮） | - |
| 345 | 上部緩衝材・鋼製構造躯体・廃棄体の自重載荷、鋼製構造躯体・廃棄体パッケージの腐食 | 弾性体 | 非線形弾性体 （ひび割れ考慮） | 腐食膨張 （構造躯体、廃棄体） |
| 346-489 | 20 年放置 | 弾性体 | 非線形弾性体 （ひび割れ考慮） | 腐食膨張 （構造躯体、廃棄体） |
| 490 | 緩衝材の膨潤圧載荷 | 弾性体 | 非線形弾性体 （ひび割れ考慮） | 腐食膨張 （構造躯体、廃棄体） |
| 491 | 変位のクリア | 弾性体 | 非線形弾性体 （ひび割れ考慮） | 腐食膨張 （構造躯体、廃棄体） |
| 492 | 初期の化学的変遷指標の設定 | 弾粘塑性体 非線形弾性体 （ひび割れ及び Ca 溶出考慮） | 非線形弾性体 （ひび割れ及び Ca 溶出考慮） | 腐食膨張 （構造躯体、廃棄体） |
| 493-1292 | 初期から 5 万年までの化学的変遷、緩衝材・岩盤クリープによる変形の計算 | | | |
| 1293-2092 | 5 万年から 10 万年までの化学的変遷、緩衝材・岩盤クリープによる変形の計算 | | | |

2) 人工バリアと岩盤の物性値の設定

(a) 化学的変遷指標

MACBECE では、セメント系材料の化学的変質に伴う剛性・強度の変化については、Ca 溶出率に対する一軸圧縮強度の関係式によってモデル化されている。但し、Mohr-Coulomb の破壊基準を規定する内部摩擦角を 0 度とし、せん断強度は一軸圧縮強度の 1/2 とされている（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005b）。ヤング率については一軸圧縮強度との関係式（日本建築学会，1999；戸井田ほか，2005；奥津ほか，2005）によりモデル化されている。また、ベントナイト系材料の化学的変質に伴う剛性・強度の変化については、スメクタイト密度、間隙率、当量イオン濃度、および交換性 Na 率に対する膨潤指数と膨潤圧の関係式によってモデル化されている（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，

2005b)。圧縮指数と限界状態パラメータについては化学変質によらず一定とされている。

ここでは、セメントのCa溶出とベントナイトのCa型化に伴い、Ca溶出率、間隙率、交換性Na率が10万年後に至るまで時間に対して線形に変化すると仮定して、材料の化学的変質により材料の剛性と強度が変化することを考慮に入れた長期力学解析を行った。設定した化学変遷指標を表2.3.2-2に示す。

表 2.3.2-2 化学的変遷指標（表中の数値は左から初期、中間、最終状態での値を指す）

| 部位 | Ca 溶出率 | 間隙率 | スメクタイト密度 (Mg/m ³) スメクタイト間隙比 | 交換性 Na 率 |
|-------------------------|----------------|-----------------|--|---------------|
| 支保工・ インバート・ 埋め戻し材 | 0.0→0.5→1.0 | 0.13→0.23→0.33 | — | — |
| 緩衝材 | — | 0.4→0.4→0.4 | 0.92→0.92→0.92 1.94→1.94→1.94 | 0.85→0.5→0.15 |
| 廃 充填モルタル | 0.0→0.125→0.25 | 0.19→0.215→0.24 | — | — |
| 棄 ドラム缶 体 内部 | 0.0→0.0→0.0 | 0.19→0.19→0.19 | — | — |

(b) 人工バリアの仕様と入力物性値

ベントナイト系材料とセメント系材料の仕様をそれぞれ表2.3.2-3と表2.3.2-4に示す。これらの仕様に基づく入力パラメータを表2.3.2-5～表2.3.2-10に示す通り設定した。ベントナイトの構成モデルとしては、ECモデルを使用した（大野ほか，2006；大野，2006；Ohno et al., 2007）。降伏曲面形状パラメータ n_E については1.79とした（亀井ほか，2011）。セメント系材料については、Ca溶出率が100%であるときの強度低下率を1/10とした。岩盤については、第2次TRUレポートにおける軟岩（SR-C）の物性値を使用した。岩盤の構成モデルは、大久保モデル（非線形粘弾性体）である（大久保ほか，1987；大久保，1992）。

表 2.3.2-3 ベントナイト系材料の仕様

| 部位 | 配合 | 乾燥密度 | 初期間隙比 |
|-----|------------------------|----------------------|-------|
| 緩衝材 | ベントナイト 70wt%，ケイ砂 30wt% | 1.6Mg/m ³ | 0.688 |

表 2.3.2-4 セメント系材料の仕様

| 部位 | 設定材料 | 骨材率 | 間隙率 | 真密度 (g/cm ³) | 圧縮強度 ^{※1} (MPa) |
|-----------------------|---------------------|--------|-----|--------------------------|--------------------------|
| 支保工 インバート 埋め戻し材 | コンクリート (W/C=45%) | 67vol% | 13% | 2.62 | 43 |
| 廃棄体定置部 ^{※2} | モルタル (W/C=55%) | 54vol% | 19% | 2.58 | 35 |

※1：解析の初期値であり、閉鎖後の値を想定して設定した。

※2：廃棄体定置部の物性は、充填材として用いられるモルタルの値とした。

表 2.3.2-5 緩衝材の解析用物性値（弾性体）

（日本原子力研究開発機構（2014）より抜粋）

| | |
|--|---------|
| 単位体積重量 γ_t (kN/m ³) | 18.0 |
| ヤング率 E (MPa) | 39.0 |
| ポアソン比 ν | 0.42 |
| 有効上載圧 σ_{vi}' | 自重計算による |
| 現在の静止土圧係数 K_i | 自重計算による |
| せん断弾性係数 G (MPa) | 自動計算による |
| 初期膨潤圧 P_{bal} (MPa) | 0.49 |

表 2.3.2-6 緩衝材の解析用物性値（弾粘塑性体）

（日本原子力研究開発機構（2014）より抜粋）

| | |
|---|-------------------------------|
| ダイレイタンスー係数 D | 0.10 |
| 非可逆比 Λ | 0.90 |
| 限界状態パラメータ M | 0.45 |
| 有効ポアソン比 ν' | 0.42 |
| 先行土被り圧 σ_{v0}' | $\sigma_{v0}' = \sigma_{vi}'$ |
| 正規圧密状態における静止土圧係数 K_0 | $K_0 = K_i$ |
| 有効上載圧 σ_{vi}' | 自重計算による |
| 現在の静止土圧係数 K_i | 自重計算による |
| 初期間隙比 e_0 | 0.69 |
| 初期膨潤指数 κ_0 | 0.0086 |
| 二次圧密係数 α | 0.002 |
| 初期体積ひずみ速度 \dot{v}_0 (1/h) | 1.1×10^{-8} |
| 初期ケイ砂混合割合 C_{s0} | 0.3 |
| 初期乾燥密度 ρ_{d0} (Mg/m ³) | 1.6 |
| 透水係数の補正係数 α_{perm} | 1.0 |
| スメクタイトの比重 G_{sme} | 2.7 |
| 随伴鉱物の比重 G_x | 2.7 |
| ケイ砂の比重 G_{ss} | 2.7 |

表 2.3.2-7 セメント系材料の解析用物性値（非線形弾性体、ひび割れ考慮）

（日本原子力研究開発機構（2014）より抜粋したものを一部修正）

| | 支保工 インバート 埋め戻し材 | 廃棄体定置部 |
|--|---|----------------------|
| 単位体積重量 γ_t (kN/m ³) | 24.1 | 38.5 |
| ヤング率 E (MPa) | 4.80×10 ³ : 若材齢値 3.04×10 ⁴ : 通常値 | 1.75×10 ⁴ |
| ポアソン比 ν | 0.2 | 0.2 |
| 有効上載圧 σ_{vi}' | 自重計算による | |
| 現在の静止土圧係数 K_i | 自重計算による | |
| せん断弾性係数 G (MPa) | 自動計算 | |
| 初期膨潤圧 P_{bal} (MPa) | — | — |
| 引張強度 (MPa) | 4.3 : 若材齢時 4.3 : 通常時 | 未考慮 |
| ひび割れ後の剛性低下率 | 1/100 | 未考慮 |

表 2.3.2-8 セメント系材料の解析用物性値（非線形弾性体、ひび割れ及び Ca 溶出考慮）
 （日本原子力研究開発機構（2014）より抜粋したものを一部修正）

| | 支保工 インバート 埋め戻し材 | 廃棄体定置部 |
|--|-----------------------|--------------------|
| 初期ヤング率 E_0 (MPa) | 3.04×10^4 | 1.75×10^4 |
| ポアソン比 ν [降伏前] | 0.20 | 0.20 |
| [降伏後] | 0.45 | 0.45 |
| 有効上載圧 σ_{vi}' | 自重計算による | |
| 現在の静止土圧係数 K_i | 自重計算による | |
| 初期せん断弾性係数 G_0 (MPa) | 自動計算 | |
| 初期粘着力 c_0 (MPa) | 21.5 | 17.5 |
| 初期内部摩擦角 ϕ (deg) | 0 | 0 |
| 初期圧縮強度 σ_{c0} (MPa) | 43 | 35 |
| 最小圧縮強度 σ_{cmin} (MPa) | 4.3 | 3.5 |
| 水セメント比 W/C (%) | 45 | 55 |
| 骨材容積割合 V_c (%) | 67 | 54 |
| 気乾単位容積重量 γ (kN/m ³) | 22.8 | — |
| 引張強度 (MPa) | 4.3 | 3.5 |
| ひび割れ後の剛性低下率 | 1/100 | 1/100 |
| 水の動粘性係数 (m ² /s) | 1.0×10^6 | 1.0×10^6 |
| 要素幅 (1要素当り, m) | 0.10 | 0.10 |
| ひび割れ本数 (1要素当り) | 1.0 | 1.0 |
| 透水係数の補正係数 α_{perm} | 1.0 | 1.0 |
| 圧縮強度の補正係数 $\alpha_{strength}$ | 1.0 | 1.0 |
| ヤング率の補正係数 $\alpha_{elasticity}$ | 1.0 | 1.0 |

表 2.3.2-9 金属部材（腐食膨張要素）の腐食速度、ヤング率、ポアソン比、最大体積ひずみ
 （日本原子力研究開発機構（2014）より抜粋）

| | | |
|----------------------|-----------|-------------------|
| 腐食速度 (μ m/y) | 緩衝材を想定する | 1.0 |
| | 緩衝材を想定しない | 0.02 |
| 腐食要素のヤング率 (MPa) | | 2.5×10^2 |
| 腐食要素のポアソン比 | | 0.333 |
| 最大体積ひずみ (%) | | 157.8 |

※廃棄体パッケージとドラム缶の鋼製容器の腐食は、容器外側への腐食のみを考慮。

表 2.3.2-10 岩盤の解析用物性値（非線形粘弾性体）

（日本原子力研究開発機構（2014）より抜粋）

| | 岩盤 軟岩（SR-C） |
|--|---------------------|
| 単位体積重量 γ_t (kN/m ³) | 22.0 |
| 一軸圧縮強度 q_u (MPa) | 15.0 |
| 引張強度 σ_t (MPa) | 2.1 |
| 初期ヤング率 E_0 (MPa) | 3.50×10^3 |
| 初期ポアソン比 ν_0 | 0.30 |
| 延性のパラメータ m | 5.0 |
| 時間依存性のパラメータ n_0 | 20.0 |
| ピーク強度到達時間 t_0 (s) | 120.0 |
| 初期上載圧 σ_{vi} (MPa) | 11.0 ^{※1} |
| 側圧係数 K_1 | 1.066 ^{※2} |

※1：深度 500m を想定し、単位体積重量から算出した。

※2：側圧係数は、深度 500m を想定し、高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発第 2 次取りまとめ（H12）（核燃料サイクル開発機構、1999）と同様の算出式を用いて決定した。

(3) 解析結果

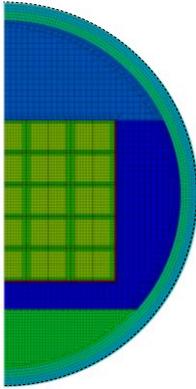
緩衝材の使用を想定したケースと、緩衝材を使用せずにコンクリートの埋め戻し材を想定したケースについて、処分坑道の変形挙動の解析結果を以下に示す。後者の解析では、処分後 1 万年程度が経過した時点で局所的に過大な変形が生じ、数値計算が発散したため、発散するまでの解析結果について記載する。

結果の一例として、坑道断面の変形図、セメント系材料の要素状態図、及び、ひび割れ幅コンターをそれぞれ図 2.3.2-3、図 2.3.2-4、図 2.3.2-5 に示す。緩衝材を想定するケースの方が、腐食速度の設定値が緩衝材を想定しないケースに比べて大きく、構造躯体や廃棄体容器の腐食による膨張が顕著に生ずるものの、岩盤クリープによる圧縮の方が優勢となり、10 万年後の処分坑道の鉛直内空変位と水平内空変位は、初期状態に比べてそれぞれ 5.0cm、2.7cm の圧縮を示した。これに対して、緩衝材を使用しないケースでは、10 万年後の処分坑道の鉛直内空変位と水平内空変位は、初期状態に比べてそれぞれ 1.7cm、2.5cm の膨張を示した。

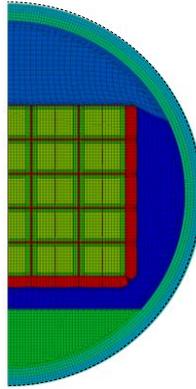
緩衝材を使用しないケースにおいては、埋め戻し材、支保、及び、インバートという広範囲にわたってひび割れの発生が判定された。とくに、廃棄体の隅角部（処分施設の 2 時及び 4 時の方向）に対応する部分の埋め戻し材や支保に局所的に変形が生じ、開口幅の大きなひび割れが発生する傾向が得られた。

※破線円は坑道の初期形状を表す

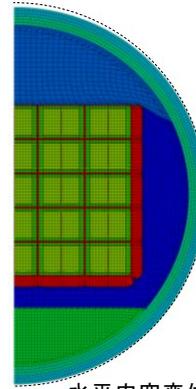
緩衝材飽和時（閉鎖時）



閉鎖後 5 万年経過時

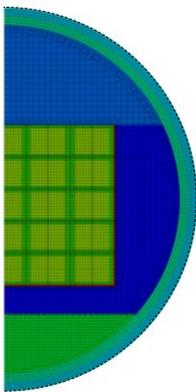


閉鎖後 10 万年経過時

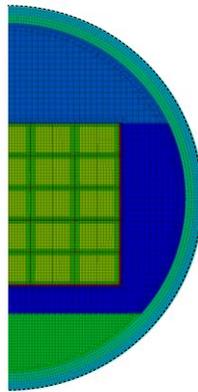


水平内空変位：-2.7cm
鉛直内空変位：-5.0cm

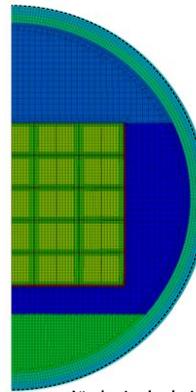
閉鎖時



閉鎖後 10000 年経過時



閉鎖後 14875 年経過時



鉛直内空変位：1.7cm
水平内空変位：2.5cm

図 2.3.2-3 変形図（倍率 4 倍）

（上：緩衝材を使用、下：緩衝材を使用せず）

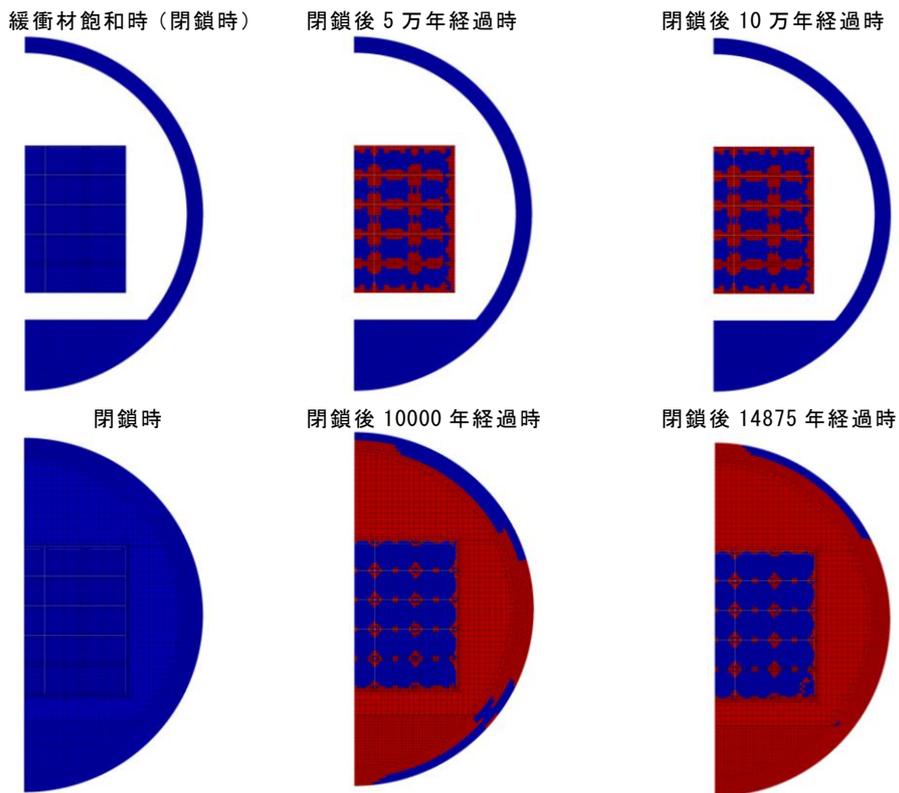


図 2.3.2-4 セメント系材料の要素状態図（上：緩衝材を使用、下：緩衝材を使用せず）
（青：ひび割れ判定されていない領域、赤：ひび割れ判定された領域）

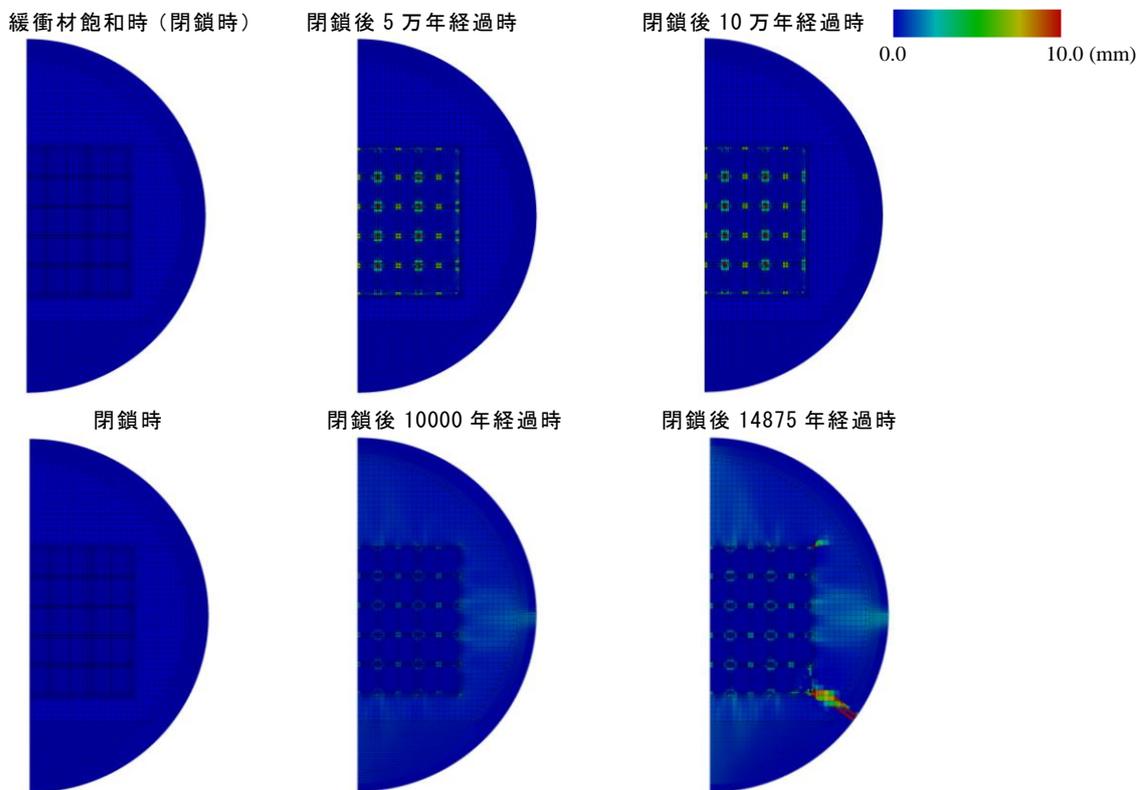


図 2.3.2-5 ひび割れ幅コンター（上：緩衝材を使用、下：緩衝材を使用せず）

2.3.3 セメント系材料を対象とした破壊解析モデルの開発

前項では、セメント系材料にひび割れが生じる場合の坑道断面の変形、及び坑道内部の透水性の変化を FEM で評価できるモデルを力学解析ツール MACBECE に導入すると共に、改良された MACBECE による TRU 廃棄物処分坑道断面を対象とする長期力学解析の結果を示した。改良された MACBECE においては、化学反応－物質輸送解析から一方通行的にデータを受け取って力学解析を行うことが想定されている。これを発展させ、化学反応－物質輸送－力学挙動間のフィードバックループを反映した連成解析を行うための課題の一つとして、力学的変形によるひび割れなどの局所的な流路形成を化学反応・物質輸送に反映するための方法を具体化することが挙げられる。ここでは、ミクロスケールの破壊解析を粒状体個別要素法 (Distinct Element Method: 以下、DEM と記す (Cundall et al., 1979)) で行い、マクロスケールの構造力学－化学反応－物質輸送連成解析を補完する手法の検討を行った。

(1) TRU 廃棄物処分施設を対象とした DEM による力学挙動評価

1) MACBECE 解析の一要素に対する DEM 解析

TRU 廃棄物処分坑道断面を対象とする長期力学解析を MACBECE により実施し、ひび割れが発生したと判定された要素に対して、MACBECE の変位情報を DEM の境界条件として反映して解析を行った。DEM 解析の対象要素を図 2.3.3-1 に示す。解析ケースについては、粒子数と粒子半径のばらつきによる影響を把握するために、粒子数が約 26,000 個 (平均粒子半径 0.287mm)、約 14,000 個 (同 0.400mm)、約 7,000 個 (同 0.570mm) の 3 ケースについて実施した。

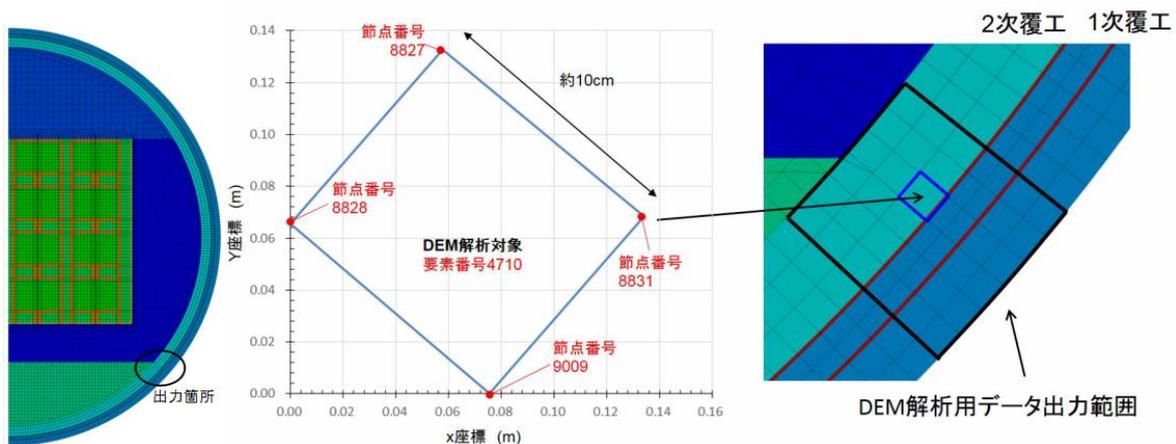


図 2.3.3-1 DEM 解析の対象要素

(a) 解析モデルの作成

MACBECE の解析モデルの一要素を対象として、以下に示す手順により DEM 解析のモデルを作成した。初めに、対象となる MACBECE の一要素よりも大きな範囲に粒子を配置するこ

とにより初期コンクリートモデルを作成した（図 2.3.3-2 左上）。次に、このモデルの四辺を剛体壁で囲み、図 2.3.3-2 右上に示すように、剛体壁を移動させることでモデルを強制的に変形させ、MACBECE で計算された所定の応力状態を再現した。さらに、MACBECE の要素に対応する範囲に含まれる全ての粒子の応力値の平均値が、目標値となる MACBECE の解析で求められた値に対して誤差約 0.1%以内になるまで計算を行った。続けて、上記の手順で求められる応力状態を保持したまま、解析対象の MACBECE の要素の形状に応じてモデルを切り抜いた。対象範囲外の DEM 解析の粒子は消去されるが、DEM では粒子同士の接触量により応力が計算されるため、残った粒子の粒子間距離を変化させない限り応力状態は切り抜く前のまま保存されることになる。このとき、図 2.3.3-2 右下に示すように、MACBECE 要素境界上に相当する粒子を、強制変位を与える粒子として選択した。この状態を DEM 解析の初期状態とした。さらに、上記の手順で選択された粒子に強制変位を与えることでひび割れのシミュレーションを行った。要素境界上でひび割れが集中して発生することを避けるために、粒子に作用する力に応じて、MACBECE の要素境界に平行する変位を許可する手法をとるものとした。境界条件設定手法の概念図を図 2.3.3-3 に示す。

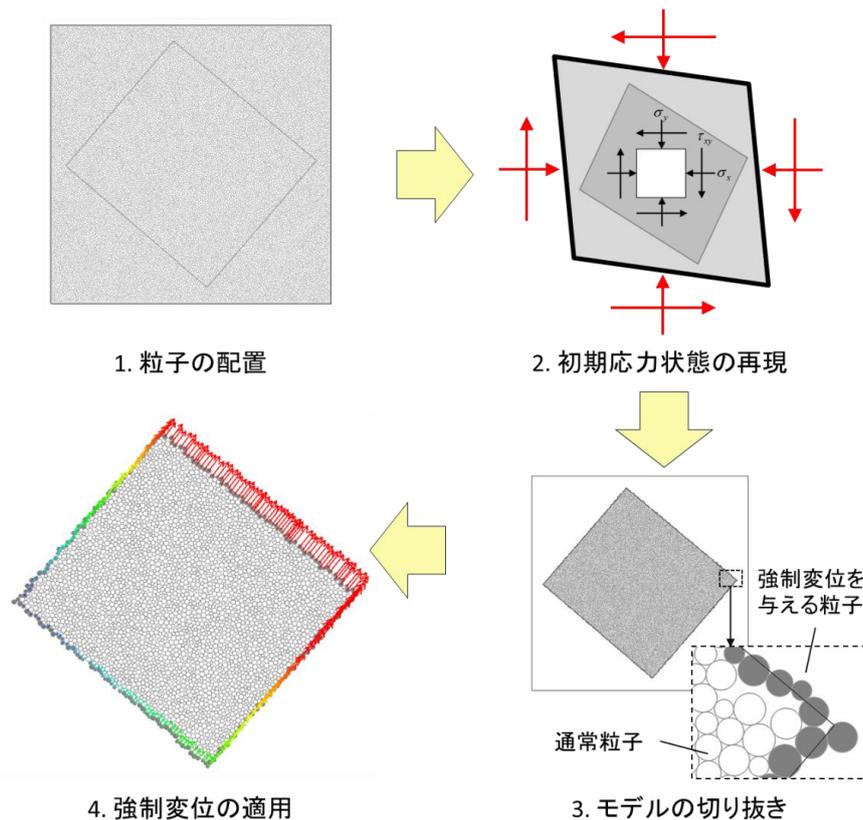


図 2.3.3-2 MACBECE の解析モデルの一要素に対する DEM モデルの作成手順

（図中の矢印の方向は各選択粒子に与えられる強制変位の方向を表し、矢印の大きさは変位量を表す）

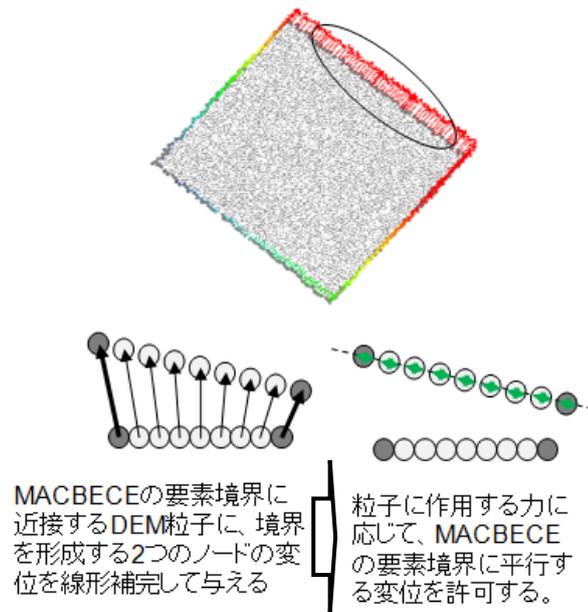


図 2.3.3-3 MACBECE で得られた強制変位を DEM モデルの境界条件に反映する手法の概念

(b) キャリブレーションによる入力パラメータの決定

コンクリート供試体に対して実施された一軸圧縮試験と一軸引張試験のシミュレーションを繰り返し行うことにより、DEM の解析における圧縮強度と引張強度に関する入力パラメータを決定した。このキャリブレーションの目標値であるコンクリートの物性値（一軸圧縮強度、一軸引張強度、ヤング率、ポアソン比）としては、MACBECE の解析における支保工とインバートに対する初期ヤング率、降伏前のポアソン比、初期圧縮強度、および、引張強度の値を採用した。粒子の数については、既往の検討（Koyama and Jing, 2007; 清水ほか, 2010）を参考に、解析結果にばらつきが生じないように設定した。なお、ヤング率とポアソン比については、ひび割れの発生による非弾性的挙動の影響があると考えられたことから、弾性論の理論との比較によるキャリブレーションにより得られた入力パラメータを使用した。

(c) 結果の概要

一例として、粒子数が約 26,000（最大粒子半径 0.5mm、最小粒子半径 0.125mm、平均粒子半径 0.287mm）のケースにおける、DEM と MACEBECE の応力の経時変化を図 2.3.3-4 に示す。DEM については、粒子配置の異なる 4 つのモデルで解析を行った結果を示す（DEM_modelA1～A4）。これらの結果から、粒子数や粒子配置に関わらず、せん断応力も含めて、全てのケースにおいて、要素が破壊するまでの応力状態が DEM と MACBECE で良好に一致していることが確認できた。

ひび割れの発生挙動の例を図 2.3.3-5 に示す。粒子数・粒子半径の異なるケース間で結

果を比較したところ、粒子の配置によってひび割れの発生位置はそれぞれ異なるものの、いずれのモデルでもモデルの左上から右下へと貫通する一本ないし二本のひび割れが発生する結果が得られた。

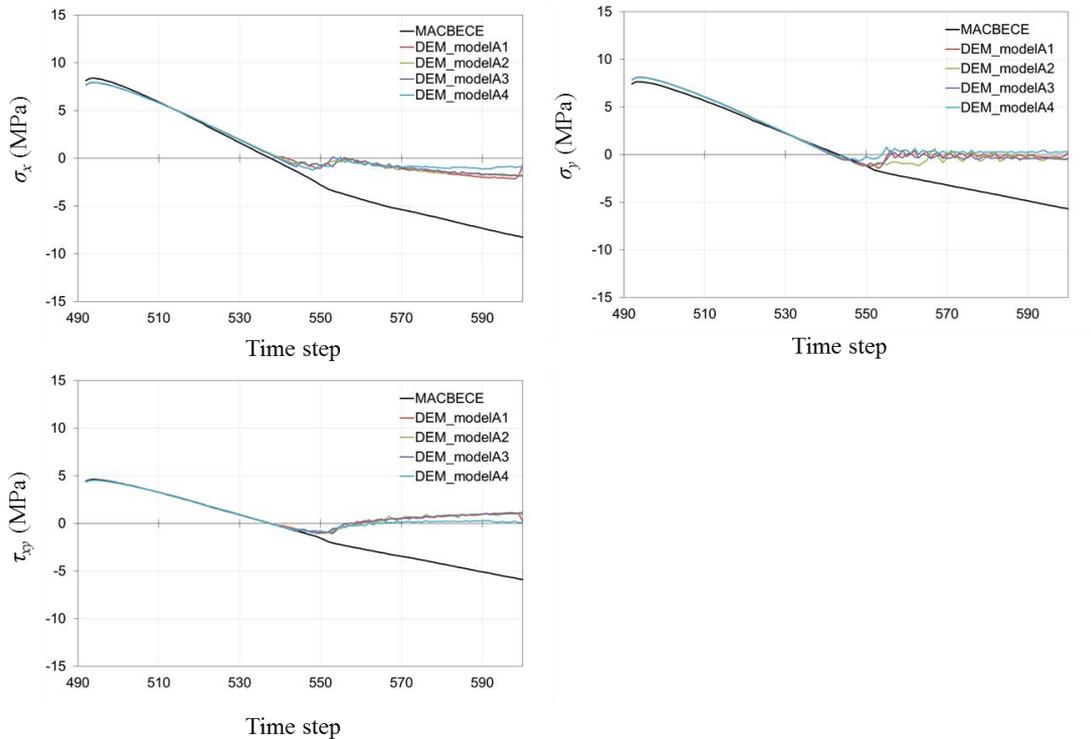


図 2.3.3-4 DEM の応力解析結果と MACBECE の結果との比較

(粒子数 A1 : 26,408、A2 : 26,346、A3 : 26,473、A4 : 26,381 のモデルに対応する。)

最大粒子半径、最小粒子半径、平均粒子半径はそれぞれ 0.5mm、0.125mm、0.287mm で共通)

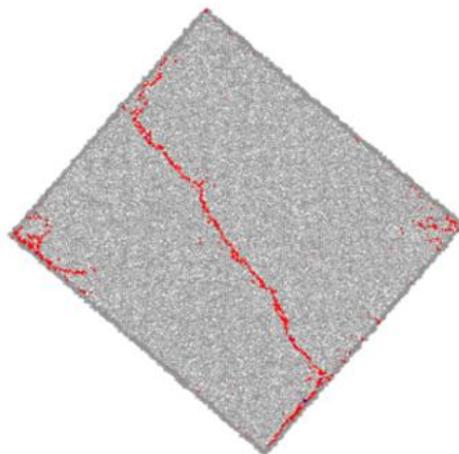


図 2.3.3-5 ひび割れの発生挙動の例

(粒子数 : 約 26,381、最大粒子半径 0.5mm、最小粒子半径 0.125mm、平均粒子半径 0.287mm)

2) DEMによるTRU廃棄物処分施設断面形状を対象とした解析

MACBECEによるTRU廃棄物処分施設の断面形状を対象とした長期力学解析により求められた節点変位を境界条件とし、処分施設を対象とした解析をDEMで行うことにより、セメント系充填材におけるひび割れの発生挙動を確認した。キャリブレーションの手法と境界条件の反映方法については、1)の一要素に対するDEM解析で示した手法と同様とした。

(a) MACBECEによる長期力学解析の結果を反映したDEM解析の概要

第2次TRUレポートのレファレンスケースの設計条件を対象として、緩衝材を設けないGr3/4を想定してMACBECEによる解析を実施した。解析メッシュと解析ステップを図2.3.3-6と表2.3.3-1にそれぞれ示す。なお、1~492stepにおいては、処分場作業時における岩盤掘削から埋め戻しまでの応力载荷状態を想定して解析を行った。さらに、図2.3.3-6(b)で示される、セメント系材料で構成される覆工、埋め戻し材、インバート、全体外側躯体から成る領域を対象としてDEMによる大規模解析を行った。この解析では、MACBECEの解析により求められる変位をDEMの解析対象領域の境界に与えることにより、初期状態を作成した。DEMの大規模解析に用いられた粒子半径と各解析ステップにおける粒子数を表2.3.3-2に示す。MACBECEの解析用の物性値については、表2.3.2-5~表2.3.2-10に示されるものと同様とした。表2.3.3-1に示した492stepまでの初期応力状態について、DEMとMACBECEの結果を比較したところ、よく一致することが確認できた。

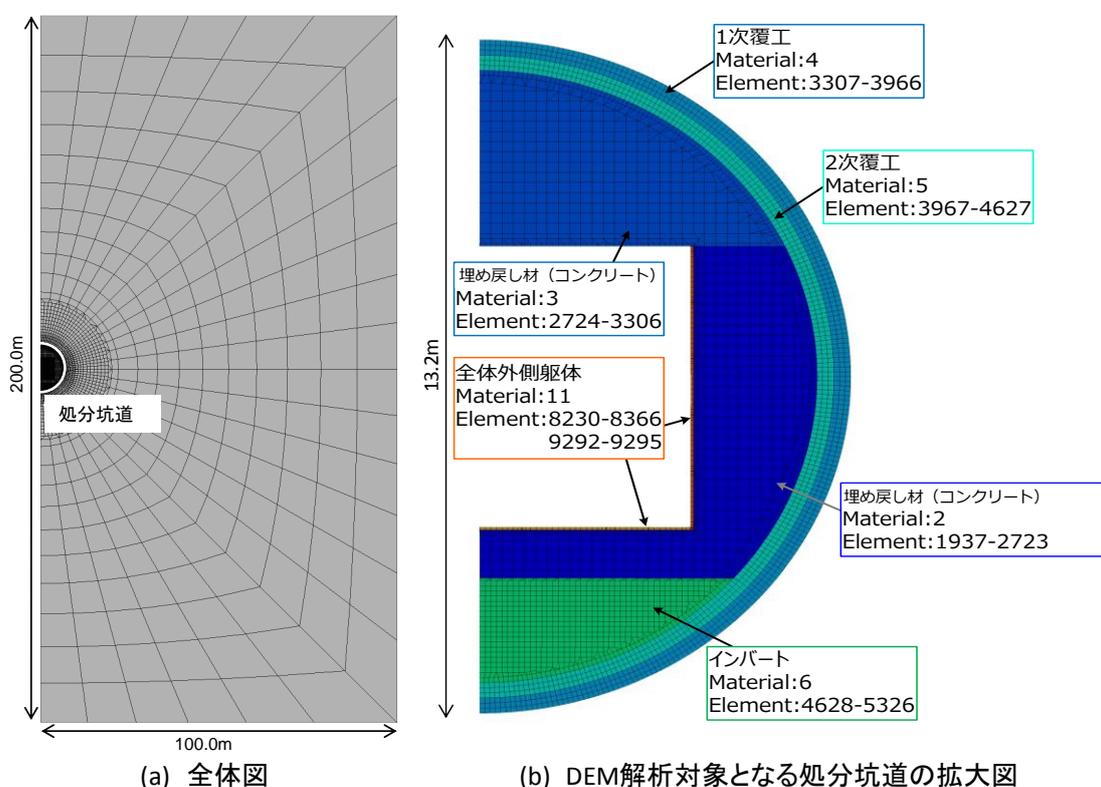


図 2.3.3-6 DEM 解析の対象とした MACBECE による長期力学解析のメッシュ

表 2.3.3-1 大規模解析の対象とした MACBECE による長期力学解析の解析ステップ

| Step | 内容 |
|----------|--|
| 1 | 初期状態（均質異方応力状態） |
| 2-21 | 岩盤掘削、掘削解放応力（65%） 載荷 |
| 22-41 | 1 次覆工の自重載荷 |
| 42-61 | 掘削解放応力（残り 35%） 載荷 |
| 62-71 | 2 次覆工、インバートの自重載荷 |
| 72-201 | 5 年放置 |
| 202 | 側部・底部緩衝材の自重載荷 |
| 203-344 | 15 年放置 |
| 345 | 上部緩衝材、全体外側躯体、鋼製構造躯体、廃棄体の自重載荷 鋼製構造躯体、廃棄体パッケージの腐食 |
| 346-489 | 20 年放置 |
| 490 | 緩衝材の膨潤圧載荷 |
| 491 | 変位のクリア |
| 492 | 初期の化学的変遷指標の設定 |
| 493-1292 | 初期から 5 万年までの化学的変遷、緩衝材・岩盤クリープによる 変形の計算（実際には 731step で発散して計算終了） |

表 2.3.3-2 DEM 大規模解析における粒子半径と各解析ステップにおける粒子数

| 大規模解析モデルの粒子半径 | | 各解析ステップにおける粒子数 | |
|---------------|---------|----------------|---------|
| 最大粒子半径: | 10.0 mm | 22-61 step | 65,722 |
| 最小粒子半径: | 2.5 mm | 62-201 step | 195,906 |
| 最大/最小粒子半径比: | 4.0 | 202-344 step | 360,806 |
| | | 345-492 step | 508,229 |
| | | 493-730 step | 508,229 |

(b) 解析結果

DEM の解析で求められたひび割れの分布と、MACBECE の解析で求められたひび割れが発生したと判定された領域（以下、「ひび割れ状態領域」）を重ねて表示した図を図 2.3.3-7 に示す。Step520 における結果から、DEM と MACBECE の両方に共通して、廃棄体設置部分の角からひび割れの伸展が始まっていることがわかる。このとき、DEM によるひび割れの長さ と MACBECE の解析におけるひび割れ状態領域の長さはほぼ一致している。また、ひび割れ状態が覆工部分に到達したところで停止している点も共通している。しかしながら、MACBECE の解析ではひび割れの伸展方向と直行する向きにひび割れ状態領域が大きく広がり、DEM の解析とは異なる結果が得られた。MACBECE の解析では、ひび割れ発生後において

も当該要素に応力が载荷される状態が維持されることが原因と考えられる。

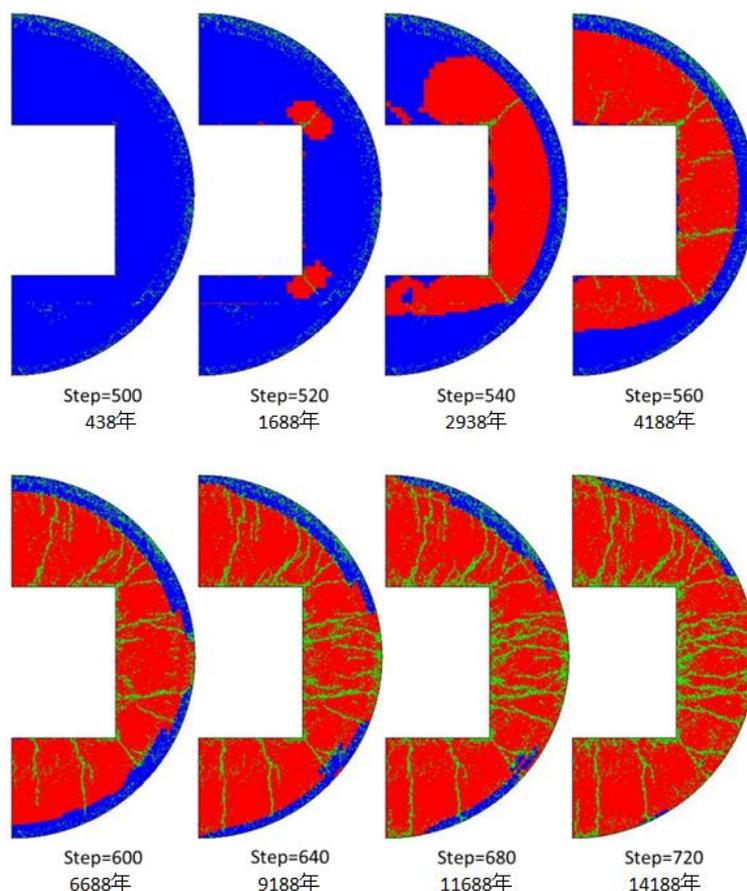


図 2.3.3-7 DEM と MACBECE のひび割れの進展状況の比較

(青 : MACBECE の解析でひび割れ判定されていない領域、赤 : 同ひび割れ判定された領域、
緑 : DEM 解析において発生したひび割れの位置)

(2) DEM で MACBECE の結果を補完して化学-物質輸送解析に受け渡す連携ルールの検討

(1) 2) で得られた DEM による大規模解析の結果を踏まえて、セメント系材料におけるひび割れの発生を考慮した MACBECE による解析結果を、DEM による解析結果で補完した上で、化学-物質輸送解析に反映する。このためには、受け渡す情報の種類や、元データから必要な情報を抽出する手法等に関する連携ルールを定めることが必要である。ここでは、このような連携ルールの構築に必要な技術的検討を実施した。この検討結果を踏まえた化学-物質輸送解析の結果の詳細については、第 3 章において後述する。

1) 連続亀裂の概念の導入

DEM における亀裂とは、個々の粒子間の結合が破断した結果生じる「微小亀裂」を指すが、化学-物質輸送解析において材料全体の透水性を評価する上では、材料を貫通する亀裂に着目した評価を行うことが必要となる。そこで、DEM における微小亀裂同士の連結状態

を把握することを目的として、図 2.3.3-8 に示す「連続亀裂」の概念を導入した。結合状態にある粒子の中心間を線分で結ぶことにより、モデル内部は多数の閉鎖された多角形領域に分割することができ、DEM における個々の粒子間結合が破断した結果生じる「微小亀裂 (Crack)」に対して、連続した微小亀裂を含む領域を「連続亀裂 (Fracture)」として定義した。

連続亀裂の開口幅を示す指標として、当該連続亀裂が内包する微小亀裂の開口幅の最大値、平均値、最小値をあらわす、「最大開口幅」、「平均開口幅」、「最小開口幅」の三つの指標を導入した。各連続亀裂の最大開口幅、平均開口幅、最小開口幅の分布状態を図 2.3.3-9 (a)、(b)、(c) にそれぞれ示す。最大開口幅と平均開口幅では、大きな連続亀裂が強調される一方で、最小開口幅の分布では亀裂の発生状況が不鮮明であった。

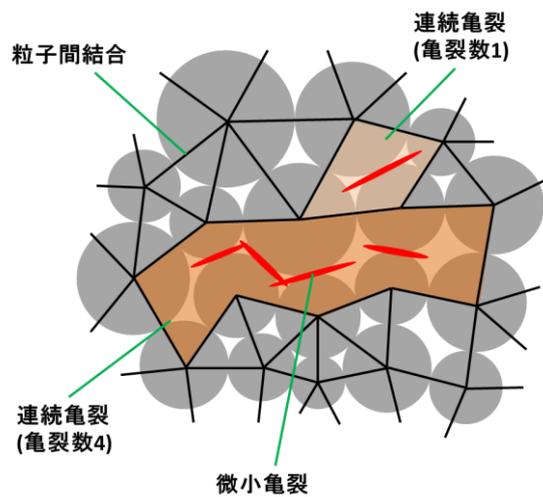


図 2.3.3-8 連続亀裂の導入による亀裂の連続性の評価の概念

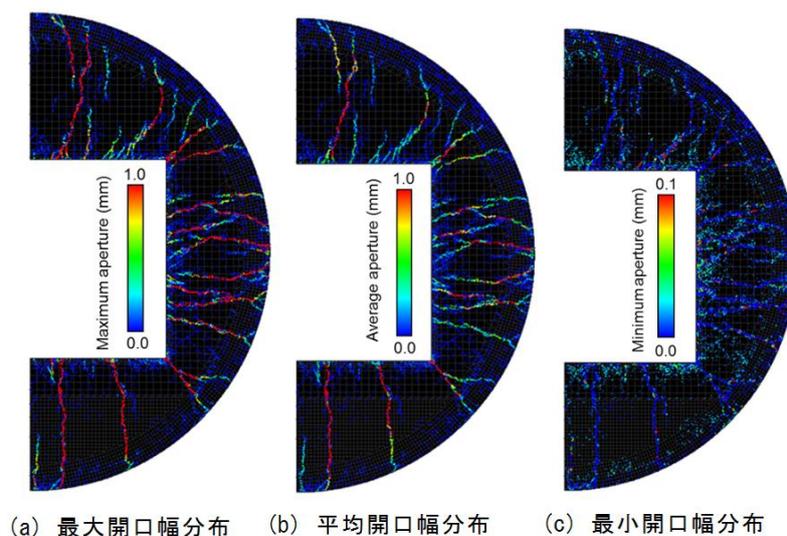


図 2.3.3-9 連続亀裂による開口幅の評価例

2) 化学-物質輸送解析のためのデータ抽出

1)で示した連続亀裂の概念を用いて、以下の手順で、化学-物質輸送解析に受け渡すための亀裂情報を出力した。

はじめに、物質移行挙動に強く影響すると考えられる大きな連続亀裂を抽出し、連続していない微小亀裂を排除した。次に、抽出した連続亀裂に内包される各微小亀裂を MACBECE の要素上に割り付けた。各要素が内包する、連続亀裂として抽出された微小亀裂の数を図 2.3.3-10 に示す。

さらに、亀裂の開口幅を示す指標として、「最大開口幅」、「平均開口幅」、「最小開口幅」の三つの指標を導入した。1)では、ひとつの連続亀裂に内包される微小亀裂のうち最大の開口幅を持つものをその連続亀裂の最大開口幅としたが、ここでは MACBECE の各要素に所属する微小亀裂のうち最大の開口幅を持つものをその要素の最大開口幅とした。平均開口幅、最小開口幅についても同様に要素ごとに計算した。MACBECE の要素ごとの最大開口幅、平均開口幅、最小開口幅分布を図 2.3.3-11 にそれぞれ示す。これらは、MACBECE による解析結果と同じフォーマットで出力することが可能であり、化学-物質輸送解析との連成解析においても直接利用することが可能である。この手法による化学-物質輸送解析の結果については、第3章で後述する。

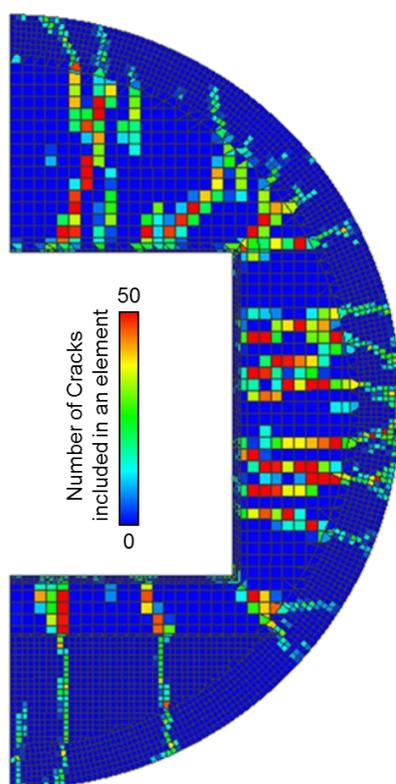


図 2.3.3-10 連続亀裂の MACBECE 要素上への割り付けの結果
(連続亀裂として抽出された微小亀裂の数を示す)

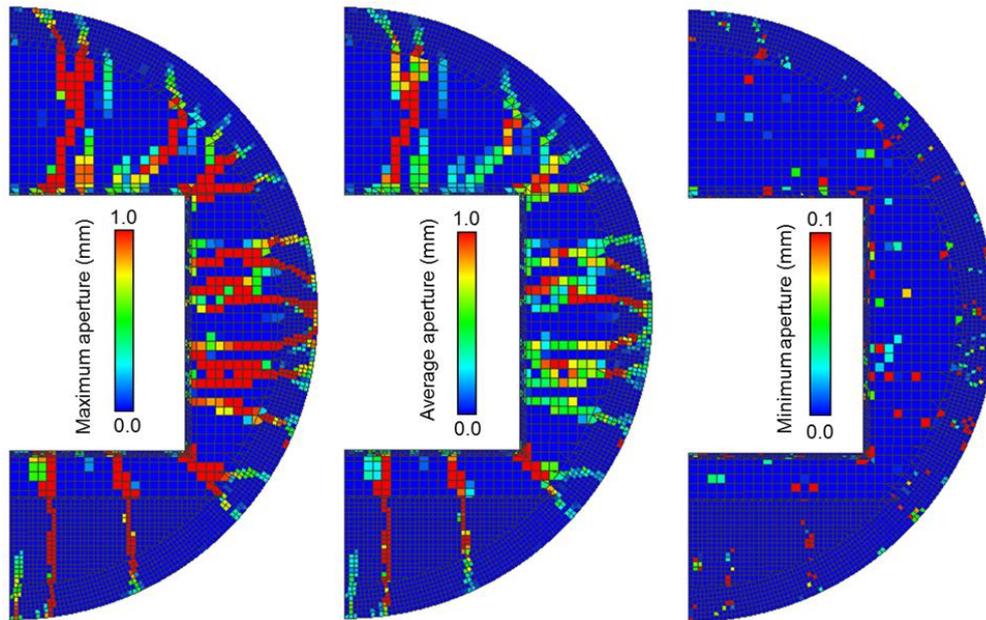


図 2.3.3-11 MACBECE 要素上での開口幅の評価結果
(左から順に、要素ごとの最大開口幅、平均開口幅、最小開口幅を示す)

2.3.4 まとめ

平成 23 年度から平成 26 年度にわたり、現実的評価を行うための力学影響解析技術(解析手法及び解析ツール(モデル、コード及びパラメータ群))の開発の一環として、セメント系材料にひび割れが生じた場合の坑道断面の変形、及び坑道内部の透水性を有限要素法で評価できるモデルを力学評価ツール MACBECE に導入した。具体的には、①セメント系材料のひび割れを考慮した構成モデル、②セメント系材料のひび割れを考慮した透水係数の算出機能、③金属の腐食膨張要素、の 3 つの機能を実装した。

また、力学的変形で生じるひび割れによる局所的な流路の形成を化学-物質輸送評価に反映する手法の検討の一環として、ミクروسケールの破壊現象を粒状体個別要素法 (DEM) で解析し、その結果でマクروسケールの構造力学-化学反応-物質輸送連成解析を補完する手法の検討を行った。MACBECE の 1 要素を対象とする DEM 解析の試行等を通じて、MACBECE による力学解析結果を DEM のモデルに反映する手法を構築すると共に、構築された手法により、TRU 廃棄物の処分坑道断面を対象とする大規模解析を実施した。これらの結果を踏まえて、MACBECE の結果を DEM で補完して化学-物質輸送解析と連成させるための連携ルールを構築することにより、DEM の解析により求められる、セメント材料におけるひび割れの分布を化学-物質輸送解析で直接利用することが可能となった。

2.4 地球化学元素に関するアルカリ条件での熱力学／速度論データの整備

2.4.1 目的

緩衝材や周辺岩盤の構成鉱物の多くが高pHのセメント反応水とは非平衡状態にあるため、緩衝材や周辺岩盤にセメント反応水が浸入した場合には、初生鉱物の溶解反応・二次鉱物の生成反応が進行し熱力学的安定状態に向かって変化していくと考えられる。このため、緩衝材や処分施設周辺岩盤の変質挙動評価では、高pH条件での鉱物の溶解・生成反応に関する地球化学計算が必要となる。そこで、平成23年度から平成26年度にわたって、高pH条件における鉱物の溶解・生成反応に関する地球化学計算に用いるための、鉱物や液相種の熱力学データ及び反応速度データの整備を行った（日本原子力研究開発機構, 2012 ; 2013 ; 2014 ; 2015）。

2.4.2 地球化学計算のための熱力学データの整備

ニアフィールドの長期変質挙動に係る地球化学反応を、その温度依存性を含めて信頼性高く評価するために必要となる熱力学データベース（以下、TDBとする）の開発を目的とし、岩石構成鉱物、人工バリア構成鉱物（セメント水和物及びベントナイト構成鉱物）、アルカリ性条件で生成する二次鉱物（粘土鉱物類、沸石類、長石類等）及びアルカリ性条件における液相種の熱力学データ整備を行った（日本原子力研究開発機構, 2013 ; 2014 ; 2015）。この結果を基に、地球化学計算コードとして広く使われているSUPCRT 92 (Johnson et al., 1992)、GWB (Bethke, 1994)、及びPHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999 ; 2013) のそれぞれで利用可能な形式とした3種類の熱力学データベースを作成した（日本原子力研究開発機構, 2015）。

(1) 熱力学データベース開発の進め方

TDBの開発では、関連する全ての鉱物、液相種及び気体の基本的な熱力学特性データを収集し、そのデータを評価し、必要に応じて補正、再計算、推定することが必要となる。ここでは、以下の方針に沿って開発を進めた。

- 鉱物、液相種、気体の熱力学特性の主要な情報源として、既に十分な見直しや検証を受けたTDBであるJNC-TDB_990900 (Arthur et al., 1999)を用いることとし、TDB開発の継続性を維持する。
- JNC-TDB_990900公開以降の新規かつ矛盾しない熱力学データを用いて、関連するすべてのセメント系鉱物類、粘土鉱物類、沸石類の熱力学特性を更新する。
- 鉱物の溶解・生成反応、液相種の加水分解反応及び錯形成反応、並びに気体の分解反応について、全ての平衡定数に温度依存性を含める。
- 熱力学特性及び算出手段は熱力学の法則に矛盾しない事を保証する。
- 全ての鉱物、液相種、気体を表現するのに必要な元素(Al, C, Ca, Cl, Fe, H, K, Mg,

Na, O, S及びSi)と、海水で見られる主要な元素(B, F, I, N, P及びSr)を含める。

- 酸化還元反応を起こしやすい液相種については、とり得る酸化状態(C(-4, +4), Fe(+2, +3), H(0, +1), I(-1, -0.33, +1, +5, +7), N(-3, 0, +3, +5), O(0, -2)およびS(-2, +2, +3, +4, +5, +6, +7, +8))を全て含める。
- 3種類の地球化学計算コードの形式に沿って作られた3種類のTDB間において、データ(液相種の活量補正等を含む)、鉱物名、反応の記述の全てを同一とする。親化学種(basis species)は、 Al^{3+} 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 F^- 、 e^- 、 Fe^{2+} 、 H^+ 、 I^- 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 $NH_{3(aq)}$ 、 Na^+ 、 H_2O 、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $H_4SiO_{4(aq)}$ 及び Sr^{2+} とする。なお、PHREEQCに対応させたTDBにおいてのみ、親化学種に e^- が加わる。

(2) 熱力学データベースの作成

1) TDBの開発手順

TDB開発の手順を図2.4.2-1に示した。上で述べた方針に沿って、JNC-TDB_990900に含められた主な鉱物、液相種及び気体の熱力学特性を基礎とし、後述するセメント系鉱物類、粘土鉱物類、沸石類の熱力学特性を更新した。収集・更新された熱力学特性(生成自由エネルギー $\Delta_f G^0$ 、生成エンタルピー $\Delta_f H^0$ 、絶対エントロピー S^0 、定圧熱容量 C_p 、モル体積(ただし、鉱物のみ)、Maier-Kelley係数)を基に、地球化学計算コードSUPCRT 92を用いて、鉱物の溶解反応、並びに液相種及び気体種の生成反応に対する平衡定数(Keq)を温度の関数として算出した。以上の情報を用いて、最終的には241種の鉱物、125種の液相種(PHREEQC形式は、 e^- を加えているため126種)、及び10種の気体を含めたSUPCRT 92、GWB及びPHREEQC形式の3種類のTDB(JAEA TDB SUPCRT15.dat, JAEA TDB GWB15.dat, JAEA TDB PHREEQC15.dat)を作成した。

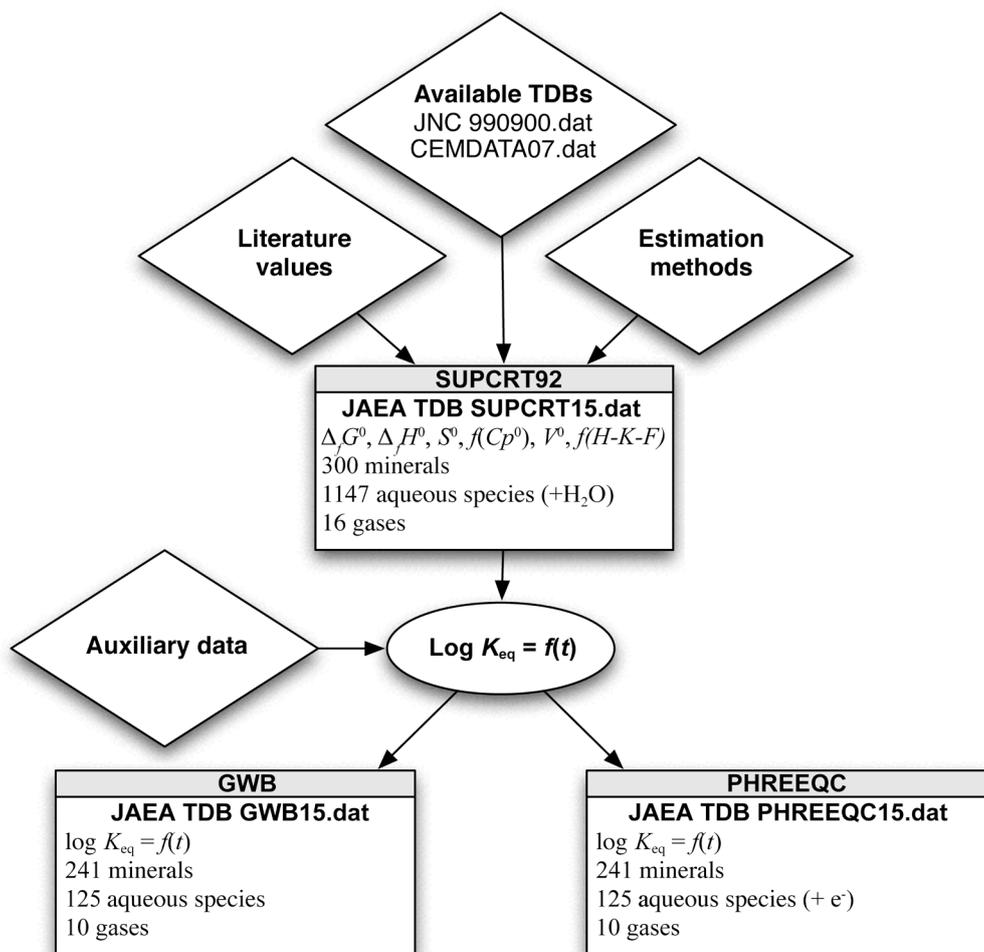


図 2.4.2-1 TDB の開発手順

(JAEA TDB SUPCRT15.dat、JAEA TDB GWB15.dat、JAEA TDB PHREEQC15.dat はそれぞれ SUPCRT 92、GWB 及び PHREEQC 形式の TDB を表す (本文参照))

2) 熱力学特性

(a) 液相種

液相種については、19種の親化学種、17種類の酸化還元対、その他83種の液相種を収録した。液相種の熱力学特性は、一部を除き、JNC-TDB_990900に既に取り込まれていたものを全てそのまま用いた。 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 、 H_3SiO_4^- 、 CaHSiO_3^+ 、 MgHSiO_3^+ の $\Delta_f G^0$ 及び $\Delta_f H^0$ 、並びに FeO_2^- の $\Delta_f H^0$ の値については、データベースの内部整合性の観点から求め直して更新した。また、新たに取り込んだ CaH_2SiO_4 及び MgH_2SiO_4 については、平衡定数の文献値(Santschi and Schindler, 1974)を基にSIT(Brönsted, 1922; Grenthe et al., 1992; Scatchard, 1936)によるイオン強度補正を行い、等クーロン反応に対する温度補正式 (Gu et al., 1994) を用いて各温度条件での平衡定数を求め、これをデータベースに反映させた。

また、電荷をもつ液相種の活量補正については、B-dot拡張Debye-Hückel式 (Helgeson and Kirkham, 1974a)が適用されるようにパラメータを与えた。なお、中性の液相種の活量補正は、それぞれの地球化学計算コードの定義に従って自動的に計算される。

液相種の熱力学特性の一覧を付録表2.4-1及び付録表2.4-2に示す。

(b) 固相

a) セメントおよびセメント関連鉱物

セメントおよび関連鉱物については、未水和のセメントクリンカー鉱物、C-S-Hゲルを除くセメント水和鉱物、セメント混合物の構成物及びセメントの変質による生成物の87種を収録した。熱力学特性は、主にセメント系鉱物の熱力学データベースCEMATA07v2の整備に用いられた文献(Babushkin et al., 1985; Hummel et al., 2002; Lothenbach et al., 2008; Lothenbach and Winnefeld, 2006; Matschei et al., 2007; Möschner et al., 2008; Möschner et al., 2009; Thoenen and Kulik, 2003)から抽出した。また、CEMATA07v2の公開以降に更新された情報やCEMATA07v2の整備では用いられなかった情報(Balonis and Glasser, 2011; Balonis et al., 2010; Birnin-Yauri and Glasser, 1998; Bothe and Brown, 2004; Dilnesa, 2011; Dilnesa et al., 2014; Glasser et al., 1999; Helgeson et al., 1978; Hobbs, 2001; Honda et al., 2009; Lothenbach et al., 2012; Ma and Li, 2010; Pokrovskii and Helgeson, 1995; Robie and Hemingway, 1995; Robie et al., 1978; Zhang et al., 1980)を反映させた。以上の文献で不足していた鉱物のモル体積については、公開されている密度もしくは単位格子のデータを基に、Balonis and Glasser (2009)の方法を用いて計算した。

C-S-Hゲルについては、Ca/Si比を0.55から1.65まで0.1刻みで表した固相として表し、それぞれの溶解反応に対する平衡定数を、本事業で開発した非理想固溶体理論に基づくC-S-H溶解モデル(日本原子力研究開発機構、2015)を用いて計算した。また、C-S-Hゲルのモル体積は、水和したC₃Sペーストに含まれているC-S-Hゲルや合成されたC-S-Hゲルの水和数やモル体積/密度に関する報告値(Allen et al., 2007; Beaudoin et al., 1990; Brouwers, 2004; Brunauer and Greenberg, 1960; Brunauer et al., 1958; Cong and Kirkpatrick, 1996; Daimon et al., 1977; Diamond et al., 1963; Feldman and Ramachandran, 1974; Francis Young and Hansen, 1986; Fujii and Kondo, 1981; Garbev et al., 2008a; Garbev et al., 2008b; Howison and Taylor, 1957; Muller et al., 2013; Odler, 2000; Sasaki and Saeki, 2007; Taylor, 1953; Taylor and Howison, 1956; Thomas et al., 2010)より決定した。

セメント関連鉱物の熱力学特性を付録表2.4-3に、C-S-Hゲルのlog Keqとモル体積を付録表2.4-4に記す。

b) 粘土鉱物 (スメクタイト)

粘土鉱物類としては、スメクタイトグループに属する3-八面体であるサポナイト、2-八面体であるバイデライト、モンモリロナイト及びノントリロナイトの30種類を収録した。いずれの鉱物にも4つの端成分を表す理想的な化学組成式と、天然でみられる平均的な化学組成式 (Arthur et al., 2012) を与えた。モンモリロナイトには、実験試料として広く普及しているクニピア®-FやMX-80も含めた。3-八面体サポナイトの熱力学特性はWolery (1978) から採用し、その他すべての2-八面体スメクタイトの熱力学特性はArthur et al. (2012) の手法を用いて計算した。Arthur et al. (2012) の手法では、 $\Delta_f G^0$ の計算に、粘土鉱物を水酸化物成分が凝縮された共重合体であると考えたポリマーモデル (Mattigod and Sposito, 1978) が用いられている。

スメクタイトグループに属する30種類の粘土鉱物類の熱力学特性を付録表2.4-5に示す。なお、他の粘土鉱物グループ (カオリナイト、クロライトおよびイライト) は造岩鉱物として付録表2.4-7に記載した。

c) 沸石類

天然に産する沸石類の種類は多様であり、同じ種類の沸石でも生成環境により様々な組成を取り得る。本TDBでは、JNC-TDB_TRU (Arthur et al., 2005) に取り込まれていたアルカリ湖や堆積岩の続成作用の環境で生成した沸石類の種類及び組成式及び理想的化学組成式を選定し、その結果として26種の沸石類を収録した。理想的組成式の濁沸石の熱力学的特性は、Helgeson et al. (1978) から採用した。その他の沸石類の $\Delta_f G^0$ 及び $\Delta_f H^0$ は、改良ポリマーモデル (Arthur et al., 2011) を用いて算出した。エントロピーは $\Delta_f G^0$ 及び $\Delta_f H^0$ を基にギブス-ヘルムホルツ式より求めた。改良ポリマーモデルは、粘土鉱物類の熱力学的特性の計算に用いたポリマーモデルと同じ概念及び手法であり、経験的に導出される補正係数のみ沸石類特有の値に変更したものである。沸石類鉱物のモル体積は、Helgeson et al. (1978) 及びChiperá and Apps (2001) から抽出し、不足するものについては、Armbruster and Gunter (Armbruster and Gunter, 2001) のデータを基に、Balonis and Glasser (2009) の方法を用いて計算した。

沸石類の熱力学的特性を付録表2.4-6に示す。

d) 造岩鉱物

造岩鉱物は92種 (主にケイ酸塩鉱物、炭酸塩鉱物、酸化物及び水酸化物) である。これらの熱力学特性の出典は、Helgeson et al. (1978)、Pokrovskii and Helgeson (1995)、Sverjensky et al. (1991)、Wolery (1978)、Robie et al. (1978) 及びHemingway (1990) であり、JNC-TDB_990900に既に取り込まれていたものをそのまま使用した。これらに、2種類の鉄水酸化物 ($\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$) 及び針鉄鉱とFe-Mg-緑泥石 (リピドライト-7Å) を加えた。

造岩鉱物の熱力学特性を付録表2. 4-7及び付録表2. 4-8に示す。

(c) 気体

気体については、本TDBに含まれる鉱物や液相種の元素成分で構成され、298.15 K、1.013 barsで自然に存在しているもしくは安定である10種である。これら気体の熱力学特性の出典はWagman et al. (1982)及びKelley (1960)であり、液相種と同様、全てJNC-TDB_990900に既に取り込まれていたものをそのまま用いた。

気体の熱力学特性を付録表2. 4-9に示す。

2.4.3 鉱物の溶解・生成反応速度データの整備

ニアフィールドの長期変質挙動に係る地球化学反応を、その温度依存性を含めて信頼性高く評価するために必要となる鉱物の溶解・生成反応速度データの整備を目的とし、岩石構成鉱物、人工バリア構成鉱物（セメント水和物及びベントナイト構成鉱物）、及びアルカリ性条件下で生成する二次鉱物（粘土鉱物、沸石類、長石類等）を対象とした溶解・生成反応速度データの調査を行った（日本原子力研究開発機構，2012；2014）。この結果を基に、緩衝材/岩石変質評価における地球化学計算に用いる反応速度データセットを作成した（日本原子力研究開発機構，2014）。

(1) 溶解・生成反応速度データ整備の手順

鉱物の反応速度データセットは以下の手順で作成した。

- ✓ アルカリ性地下水と岩石との化学反応モデリングに関する主要な海外レポートの引用文献、鉱物の溶解反応速度に関する GEOLIS 及び INIS 等で検索した文献、鉱物の溶解反応速度に関するレビュー文献（Palandri & Kharaka, 2004；Brantley, 2008；Bandstra & Brantley, 2008）及びそれらの引用文献等を調査し、緩衝材/岩石変質評価に用いる鉱物の溶解・生成反応速度データを抽出した。
- ✓ この結果に基づき、反応速度の pH、温度依存性について定式化した。
- ✓ 溶解反応速度については、連続式反応容器を用いて溶液濃度をコントロールし、定常状態を確認した実験（以下、連続式実験という）によって得られた速度データを優先して選択することとした。
- ✓ 反応表面積について、実測値を用いて得られた速度データを優先した。
- ✓ 100°C未満の温度条件（以下、低温条件という）における速度データを優先した。
- ✓ 単位反応表面積当りの溶解・生成反応速度の単位には、元素のモル数ではなく、鉱物のモル数で表した。
- ✓ pH、温度以外の影響因子についての知見をまとめ、本データセットを地球化学計算に用いる上での補助情報として提示した。

(2) 溶解反応速度データの pH、温度依存性

文献調査では、ベントナイトと花崗岩の主要構成鉱物であり、多孔質岩盤である粘土質岩等にも多く含まれるフィロアルミノケイ酸塩鉱物（スメクタイト、イライト、カオリナイト、雲母類）、炭酸塩鉱物（方解石、苦灰石）、ケイ酸塩鉱物（玉髄、石英）、テクトアルミノケイ酸塩鉱物である長石類について、溶解速度反応速度の pH 依存性及び温度依存性について調べた。溶解反応速度の定式化には、一般的な鉱物の反応速度式（(2.4.3-1)式）を適用した。

$$r = \sum K_{0i} \cdot \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) \cdot (a_{H^+})^{ni} = \sum K_{298.15Ki} \cdot \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \cdot (a_{H^+})^{ni} \quad (2.4.3-1)$$

ここで、 r は溶解速度 [$\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$]、 K は速度定数 [$\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$]、 E_a はみかけの活性化エネルギー [J/mol]、 (a_{H^+}) は溶液中のプロトンの活量、 n は定数である。(2.4.3-1)式は、酸性/中性/アルカリ性条件において支配的となるそれぞれの反応過程における速度を表す項を含むものであり、 i はそれぞれの反応過程を表す。

1) 石英

アルカリ性条件、25°C及び70°Cの条件における石英の溶解速度について、既往の報告を対象として、実験値の信頼性、実験における試料の前処理方法、溶解速度算出時における比表面積の与え方、溶解速度式導出時の pH・温度依存性の与え方等について評価した。その結果、Wollast & Chou (1988) のデータ(ただし、比表面積の補正を行った)と、Brady & Walther (1990) データを選択することとし、これらデータに対してアルカリ性条件における K (25°C) 及び n を線形回帰によって求め、25°Cにおける溶解速度式を決定した。決定された25°Cにおける溶解速度式と Palandri & Kharaka (2004)による70°Cでの溶解速度式を用いて、(2.4.3-1)式における E_a を pH の線形関数として求めた。以上より、石英の溶解速度式を(2.4.3-2)式のように決定した。

$$r = 4.34 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \cdot (a_{H^+})^{0.3} + 7.20 \cdot 10^{-15} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \cdot (a_{H^+})^{-0.3}$$
$$E_a = 1000(8.66 \cdot \text{pH} + 16.17) \quad (2.4.3-2)$$

ただし、70°C、pH \geq 10 の条件における溶解速度 (Bickmore et al., 2006)は、(2.4.3-2)式より計算される溶解速度よりも低くなることを示しており、この問題についてはE_aに上限(100 kJ/mol 程度)を与えることで対処することができると考えられた。

2) 斜長石

アルカリ性条件、25°C及び70°Cの条件における曹長石、亜灰長石、灰長石の溶解速度についての既往の報告をレビューした結果、Knauss & Wolery (1986)による速度式が比較的良好に実験値を再現できることがわかった。よって、アルカリ性条件、低温条件に適用する曹長石の溶解速度式として、Knauss & Wolery (1986)による速度式((2.4.3-3)式)が適用可能と考えられた。

$$r = 3.98 \cdot 10^{-13} \exp\left(\frac{-E_{a_neutral}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) + 5.248 \cdot 10^{-17} \exp\left(\frac{-E_{a_base}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \cdot (a_{H^+})^{-0.5}$$

(2.4.3-3)

ここでE_{a_neutral}は56.63 kJ/mol、E_{a_base}は34.82 kJ/molである。モル数はO₈単位とする。

また、アルカリ性条件における灰長石の溶解速度については、データが少ないために定式化されていない。連続式実験により求められたアルカリ性条件におけるの亜灰長石の30°C及び70°Cの溶解速度(日本原子力研究開発機構, 2009)が曹長石の25°C及び70°Cの溶解速度と同等であることから、少なくとも斜長石の曹長石成分については、アルカリ性条件における溶解速度は曹長石と同等と考えることができると判断した。

以上より、曹長石の溶解速度式(2.4.3-3式)を斜長石の溶解速度式として用いることとした。

3) カリ長石

アルカリ性条件、低温条件におけるカリ長石の溶解速度についての知見は少ない。Palandri & Kharaka (2004)の溶解速度式を用いた計算値は25°C及び70°Cの条件におけるカリ長石の溶解速度の実験値と一桁以内で一致することから、Palandri & Kharaka (2004)の速度式(2.4.3-4式)をカリ長石の溶解速度式とした。

$$r = 3.89 \cdot 10^{-13} \exp\left(\frac{-E_{a_neutral}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) + 6.31 \cdot 10^{-22} \exp\left(\frac{-E_{a_base}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \cdot (a_{H^+})^{-0.823}$$

(2. 4. 3-4)

ここで $E_{a_neutral}$ は 38.0 kJ/mol、 E_{a_base} は 94.1 kJ/mol である。モル数は 0_8 単位とする。

4) 黒雲母

アルカリ性条件、低温条件（25℃もしくは22～25℃）における黒雲母の溶解速度の実験値は、pH 依存性が不明瞭であり、 $10^{-14} \sim 10^{-10}$ mol/m²/s (0_{10} 単位)の範囲でばらついていた。また、Palandri & Kharaka (2004)の溶解速度式は、上で述べた実験値に比べて溶解速度を過小評価する傾向があった。ここでは、上で述べた実験値に対して速度定数 K (25℃)、 n 及び E_a を求めることにより得た(2. 4. 4-5)式を黒雲母の溶解速度式とした。

$$r = 2.0 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \cdot (a_{H^+})^{0.011}$$

(2. 4. 3-5)

ここで E_a は 28.7 kJ/mol である。モル数は 0_{10} 単位とする。

5) 金雲母

アルカリ性条件、低温条件における金雲母の溶解速度についての情報は得られなかった。酸性領域での金雲母の溶解速度は、黒雲母とほぼ同等か若干低いことが示されていた (kalinowski & Schweda, 1996)。ここでは、黒雲母の溶解速度式 (2. 4. 3-5 式) を金雲母の溶解速度式として代用することとした。

6) 白雲母

アルカリ性条件、低温条件での白雲母の溶解速度についての知見は少なく、25℃及び70℃における白雲母の溶解速度については酸性条件を含めて既往の報告を評価した。この結果、Palandri & Kharaka (2004)の溶解速度式が比較的良好に実験値を再現できることがわかった。以上より、P&K04 の速度式 (2. 4. 3-6 式) を斜長石の溶解速度式とした。

$$r = 2.82 \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) + 2.82 \cdot 10^{-15} \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \cdot (a_{H^+})^{-0.22}$$

(2. 4. 3-6)

ここで E_a は 22.0 kJ/mol である。モル数は 0_{20} 単位とする。

7) スメクタイト・イライト・カオリナイト

スメクタイトの溶解速度については、既往の知見のレビューと連続式実験による最新の実験結果に基づき決定された、低温条件、アルカリ性条件に適用可能な溶解速度式が提案されている（小田ほか, 2013）。小田ほか（2013）は、スメクタイトの溶解速度データからは、溶解速度の pH 依存性と、溶解速度に及ぼす化学親和度の影響との分離が困難であるとし、双方の影響を化学親和度の影響として見なすことで溶解速度式を（2.4.3-7）式のように表した。

$$r = k_0 e^{-\frac{E_{app}}{RT}} \left(1 - \exp \left[m \left\{ \frac{\Delta G_r}{RT} \right\}^p \right] \right)$$

$$\log(-k_0) = 0.2122\text{pH} - 6.3996$$

$$E_{app} = 38.731 \times 10^3 \quad (2.4.3-7)$$

$$\log(m) = 4.7519 \log(T) - 0.2711\text{pH} - 13.385$$

$$p = 3$$

（2.4.3-7）式は、25-80°C、pH7-13 の条件範囲における既往の実験値をほぼ説明できていることから、これをスメクタイトの溶解速度式として用いることとした。

一方、低温条件、アルカリ性条件におけるイライト及びカオリナイトの溶解速度についての知見は少なく、存在するイライトとカオリナイトの溶解速度実験値はバッチ式実験によって得られたデータであり、化学親和度の影響があったと考えられる（Köhler et al., 2003）。しかし、他に利用可能なデータが存在しないことから、ここではこれらの実験値に基づき決定された（2.4.3-8）式（Köhler et al., 2003）及び（2.4.3-9）式（Palandri & Kharaka, 2004）を用いることとした。

$$r = \left(10^{-11.72} \exp \left(\frac{-46000}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right) a_{H^+}^{0.6} + 10^{-15.05} \exp \left(\frac{-14000}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right) + 10^{-12.31} \exp \left(\frac{-67000}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right) a_{OH^-}^{0.6} \right)$$

(2.4.3-8)

$$r = \left(10^{-11.31} \exp \left(\frac{-65900}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right) a_{H^+}^{0.777} + 10^{-13.18} \exp \left(\frac{-22200}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right) + 10^{-17.05} \exp \left(\frac{-17900}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right) a_{H^+}^{-0.472} \right)$$

(2.4.3-9)

8) 玉髄

玉髓の溶解速度については、利用できる唯一のアルカリ性条件におけるアモルファスシリカの溶解速度実験値 (Plettick et al., 1994) に基づき決定された (2.4.3-10) 式

(Plettick et al., 1994) を用いることとした。ただし、実験データは 25°C の条件に限られているため、温度依存性についての知見はない。

$$r = 10^{-10.73} a_{H^+}^{0.74} + 10^{-14.51} a_{H^+}^{-0.52} \quad (2.4.3-10)$$

9) 方解石・苦灰石

方解石及び苦灰石の溶解速度についての文献は豊富にあり、これらのレビューによって決定され、また地球化学分野で頻繁に用いられてきた Palandri & Kharaka (2004) の溶解速度式 (方解石 ; (2.4.3-11) 式、苦灰石 ; (2.4.3-12) 式) を用いることが適切と考えられた。

$$Rate = \left(10^{-5.81} \exp\left(\frac{-23500}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) + 10^{-3.48} p_{CO_2} 1.0 \exp\left(\frac{-35400}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \right) \quad (2.4.3-11)$$

$$Rate = \left(10^{-7.53} \exp\left(\frac{-52200}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) + 10^{-5.11} p_{CO_2}^{0.5} \exp\left(\frac{-34800}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \right) \quad (2.4.3-12)$$

ここで、 P_{CO_2} は炭酸分圧である。

(3) 生成反応速度データの pH、温度依存性

1) 沸石類

セメント反応水と緩衝材あるいは岩石と反応過程で生ずる可能性のある沸石の種類は多種多様である (例えば、小田ほか, 2005) が、沸石類の溶解・生成反応速度に関する知見は少ない。その中で、方沸石については 2 件の報告 (Savage et al., 2001; Wilkin & Barnes, 2000) があった。Savage et al. (2001) は 70°C、pH 10 の条件で連続式成長実験及びバッチ式成長実験を実施しているが、有意な溶液濃度変化が見られなかったため、溶液濃度測定の実験精度を基に成長速度を最大値として評価した。Wilkin & Barnes (2000) では、125°C ~ 225°C、pH 9.2-10.7 の条件での連続式成長実験を行い、固相のサイズ変化から成長速度を求めている。同じ条件 (70°C、pH 10) で比較すると、成長速度評価値 (Savage et al., 2001) は Wilkin & Barnes (2000) の成長速度式を用いた計算値よりも一桁低かった。これは、Savage et al. (2001) において溶液濃度変化から見積もられた成長速度が、核生成速度や成長

に伴う比表面積変化の影響を考慮されていないことに関係すると考えられた。ここでは、Wilkin & Barnes (2000)の成長速度式 ((2.4.3-13)式) を方沸石の生成反応速度とした。

$$r = 3.91 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \quad (2.4.3-13)$$

ここで E_a は 77.1 kJ/mol である。モル数は 0_6 単位とする。適用可能範囲は pH 9~12 程度のアルカリ性条件とする。

ただし、本成長速度を地球化学計算に用いる上では、成長に伴う比表面積変化の与え方に留意する必要がある。一つの方法として、Wilkin & Barnes (2000)が提示した核生成速度、成長速度及びモル体積を併せて用いることが考えられる。しかし、Wilkin & Barnes (2000)の提示する核生成速度は、70°C、pH 12 の条件における核生成速度を過小評価する可能性があることが示唆されており (Oda et al., 2014)、高アルカリ性条件における鉱物の生成反応のモデル化は将来の課題である。

2) セメント系鉱物

セメント鉱物の生成反応速度についてのほぼ唯一の論文 (Baur et. al., 2004) によると、化学平衡に近い条件におけるエトリンガイト、モノサルフェート、C-S-H ゲル (C/S=1.0) の溶解・生成反応速度は、それぞれ(2.4.3-14)~(2.4.3-16)式で表される。

$$r = 10^{-11.5} \sim 10^{-12.3} \quad (2.4.3-14)$$

$$r = 10^{-11.1} \sim 10^{-11.3} \quad (2.4.3-15)$$

$$r = 10^{-11.5} \sim 10^{-11.6} \quad (2.4.3-16)$$

なお、上記速度データが取得された pH 条件は、エトリンガイト、モノサルフェート、CSH ゲルについてそれぞれ 11.02、11.69、11.76、速度式の算出に用いられた比表面積は 9.8、5.7、41.0 m^2/g である。

(4) 溶解反応速度データの pH、温度以外の影響因子依存性

上記で決定した各鉱物に対する溶解反応速度式を地球化学計算に用いる上での補助情報として、pH、温度以外の因子による溶解反応速度への影響についてまとめた。

一般的な鉱物の溶解反応速度式は(2.4.3-17)式で表される。

$$r = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{app}}{RT}} \cdot \prod_i a_i^{n_i} \cdot f(\Delta G_r) \quad (2.4.3-17)$$

ここで、 k_0 は単位表面積当たりの速度定数 ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$)、 a_i は反応を促進あるいは抑制する溶存化学種 i の活量、 n_i は溶存化学種 i の反応次数である。また、 $f(\Delta G_r)$ は化学親和度の影響を表す因数であり、反応のギブス自由エネルギー ΔG_r (J mol^{-1}) ((2.4.3-18)式) の関数として表される。

$$\Delta G_r = RT \ln\left(\frac{IAP}{K}\right) \quad (2.4.3-18)$$

ここで、 IAP は反応の化学量論に応じた溶存化学種の活量積(-)、 K は反応平衡定数(-)である。未飽和の系において ΔG_r は負の値である。

素反応の場合であれば $f(\Delta G_r)$ は遷移状態理論 (以下、TST という) に基づき (2.4.3-19) 式で表される。

$$f(\Delta G_r) = \left(1 - \exp\left[\frac{\Delta G_r}{\sigma RT}\right]\right) \quad (2.4.3-19)$$

ここで、 σ は定数である。(2.4.3-19)式に基づくと、 $\Delta G_r \rightarrow 0$ の条件では $f(\Delta G_r)$ が 0 に近づき、 $|\Delta G_r|$ が大きくなると 1 に近似される。すなわち、平衡に近い条件では溶解速度は ΔG_r に依存し、平衡から離れた条件では依存しないこととなる。

アルカリ性条件における石英の溶解・生成反応速度は (2.4.3-19) 式で説明される (Rimstidt and Barnes, 1980; Shiraki and Brantley, 1995)。一方、近年の研究 (Dove et al., 2005; Davis et al., 2011) からは、平衡に近い条件では TST に従わなくなることが示唆されている。また、石英の溶解速度は、NaCl 濃度が 0.01M から 0.05M に上昇すると、平衡から離れた条件における石英の溶解速度は 1.5 桁上昇する (Davis et al., 2011)。さらに、Bickmore et al. (2006) は、アルカリ性条件における石英の溶解速度への $\text{Al}(\text{OH})^-$ 濃度の影響について、(2.4.3-20) 式のように定式化している。

$$\begin{aligned} \log r &= \log r_0 + \log (1 - \theta_{\text{Al}}) \\ 1/\theta_{\text{Al}} &= 1/(b C_{\text{Al}(\text{OH})^-} - \theta_{\text{maz}}) + 1/\theta_{\text{maz}} \\ b &= -3000 \text{ pH} + 39700 \quad (2.4.3-20) \\ \theta_{\text{maz}} &= -0.196 \text{ pH} + 2.94 \end{aligned}$$

ここで、 r_0 は Al 濃度の影響がない場合の溶解速度 ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$)、 $C_{\text{Al(OH)}^-}$ は水溶液中の Al(OH)^- 濃度である。 $C_{\text{Al(OH)}^-}$ の単位は記載されていなかった。

以上のように、石英の溶解速度については TST に従うと考えられうものの、イオン強度や Al 濃度の影響を考慮する必要がある。

アルカリ性条件におけるスメクタイトの溶解速度は、pH や温度に加えて、Si 濃度や Al 濃度、あるいは ΔG_r に依存することが知られている (Cama et al., 2000; Marty et al., 2011; Oda et al., 2014)。よって、スメクタイトの溶解速度を (2.4.4-17) 式のように表すためには、pH、温度、Si や Al による抑制効果及び ΔG_r の影響を正しく理解する必要がある。また、アルカリ性条件における長石類や雲母類の溶解速度も、Al 濃度、あるいは Al 濃度と Si 濃度の影響を受けることが知られている (Oelkers et al., 1994; Gautier et al., 1994; Oelkers et al., 2008)。一方、スメクタイトの溶解速度を経験的速度式として (2.4.4-7) 式のように表すと、pH、温度、Si 濃度、Al 濃度、 ΔG_r の異なる種々の条件で取得された速度データをおよそ説明できることが示されている。また、 150°C 或いは 80°C 、pH9 前後の条件における曹長石の溶解速度についても、 ΔG_r の関数として (2.4.3-21) 式あるいは (2.4.3-22) 式で表すことができる (Burch et al., 1993; Hellmann & Tisserand, 2006)。

$$r = k_1 \left(1 - \exp \left[-m \left\{ \frac{|\Delta G_r|}{RT} \right\}^{n_1} \right] \right) + k_2 \left(1 - \exp \left[-\frac{|\Delta G_r|}{RT} \right] \right)^{n_2} \quad (2.4.3-21)$$

$$r = k \cdot \left(1 - \exp \left[-m \cdot \left\{ \frac{|\Delta G_r|}{RT} \right\}^n \right] \right) \quad (2.4.3-22)$$

ここで、 m 、 n 、 n_1 、 n_2 は経験的パラメータである。

なお、(2.4.3-22) 式は、(2.4.3-7) 式において pH を及び温度を一定とした場合と同じである。以上のように、スメクタイト、長石類、雲母類の溶解速度については、Al や Si 等の影響、または ΔG_r の影響を考慮する必要がある。

2.4.4 熱力学データベース/速度論的データセットの妥当性検討

(1) 熱力学データベースの妥当性検討

2.4.2項で作成した JAEA TDB_GWB15.dat を用いて、実験事例や天然事例を対象とした解析を実施し、TDB の妥当性を検討した (日本原子力研究開発機構, 2014)。本項ではマカーリン

の天然事例を対象として、鉱物の熱力学的安定性について本TDBを用いた地球化学計算を実施し、観察事実との整合性を確認した。

ヨルダンのマカーリンに天然セメントと母岩および地下水との反応事例がある (Alexander & Smellie, 1998)。この事例は、スメクタイトが発生物質ではないが、pHが12を超えるアルカリ性水溶液とアルミノ珪酸塩鉱物 (イライト, イライト・スメクタイト混合層鉱物, カオリナイトなどを含む) との相互作用に関する数少ないナチュラルアナログである。天然セメントと地下水によって作り出された高 pH プルームの組成は、母岩や亀裂充填鉱物との反応によって変化し、それらは二次鉱物の生成に直接影響する。マカーリンの事例では、非常に複雑な二次鉱物の生成状況が観察されているが、Alexander & Smellie (1998) によれば、セメントゾーンの近く、あるいは、プルームに対する母岩の化学的緩衝性が劣化したような場所では、主に C-S-H 系の鉱物やゲルが生成し、母岩のアルミノ珪酸塩との反応によって Al 濃度が上昇すると C-A-S-H 系の鉱物やゲルが生成している。母岩の化学的緩衝性によって pH が低下したプルームの先端には沸石様のゲルや沸石がみられる。マカーリンで観察された沸石の種類としては、Ca を含むモルデン沸石, ダキアルディ沸石および菱沸石、Ca を主要な陽イオン型とするワイラケ沸石, 剥沸石, 湯河原沸石および濁沸石である。また、これらの多くは石英の溶解度に対して過飽和条件あるいは飽和条件にある溶液中で生じることが知られている (Smellie, 1998)。ここでは、JAEA TDB_GWB15.dat (図 2.4.2-1) を用いて、ポルトランダイト平衡にある化学的条件における鉱物の安定領域図を作成した。解析ツールには GWB (v 8.0.12) (Bethke, 1994) を用いた。pH は 12.5 に固定し、Al 濃度は Ca モルデン沸石の飽和溶解度で決定されとした。Si 濃度については、マカーリンの高 pH の地下水 (表 2.4.4-1) と母岩との反応によって変化することを想定し、アモルファスシリカ ($\text{SiO}_{2(\text{am})}$) あるいは石英の飽和溶解度で決定される場合と、石英の飽和溶解度より未飽和な状態である場合を与えた。未飽和状態では、飽和指数を -1 あるいは -4.84 とした。-4.84 はマカーリンの地下水組成 (表 2.4.4-1) より求めた値である。得られた 7 種類の安定領域図を図 2.4.4-1 に示す。各図 (a) ~ (g) は、それぞれ Si 濃度、あるいは/及び、反応系から除外した鉱物種が異なる。長石類については、全ての図において反応系から除外した。また、図にはマカーリンのサンプリングサイト M1~6 (Milodowski et al., 1998) で測定された地下水組成 (表 2.4.4-1) を合わせて記した。

図 2.4.4-1 (a) ~ (c) は $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ 平衡条件における鉱物の安定領域図であり、マカーリンの地下水組成に対して熱力学的に安定な鉱物は、順に、ダキアルディ沸石、モルデン沸石、Ca 斜プチロル沸石であることを表している。本計算結果は、これらの沸石が石英の溶解度に対して過飽和条件で生成し (Smellie, 1998)、またマカーリンで生成したという観察結果と一致していた。ただし、石英の溶解度に対して過飽和条件で生成し、マカーリンでもみられた湯河原沸石は安定領域図に現れず、観察結果とは異なっていた。図 2.4.4-1 (d) ~ (e) は石英平

平衡条件における安定領域図であり、マカーリンの地下水組成に対して濁沸石や剥沸石が安定であることを表している。濁沸石や剥沸石は石英と平衡な地下水で生成する典型的な沸石であり (Smellie, 1998)、マカーリンでも観察されている。マカーリンで観察され、石英の溶解度に未飽和な条件で生ずる菱沸石 (Smellie, 1998) も、図 2.4.4-1(f) に安定な鉱物として表されている。Si 濃度をさらに低く設定した図 2.4.4-4(g) では、沸石に替って C-A-S-H 系鉱物 (ここでは加藤石で代表させた) が安定な鉱物となっており、マカーリンでの観察結果と整合的であった。

以上より、本事業で開発した TDB を用いた鉱物の安定性についての計算結果は、観測結果とよく一致しており、本 TDB を高 pH 条件の水溶液とアルミノ珪酸塩鉱物との反応系に適用することの妥当性を示すことができた。

表 2.4.4-1 マカーリンにおける地下水測定値の概要 (Milodowski et al., 1998)

| | 単位 | M1 | M2 | M3 | M4 | M5 | M6 |
|---|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| pH | pH | 12.74 | 12.42 | 12.66 | 7.84 | 12.92 | 7.22 |
| Ca | ppm | 674 | 427 | 804 | 78.2 | 1120 | 75.3 |
| Mg | ppm | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 4.1 | 0.01 | 5.43 |
| Na | ppm | 47.2 | 51.2 | 46.6 | 43.2 | 136 | 12.4 |
| K | ppm | 9.88 | 14.6 | 19.8 | 12.1 | 526 | 3.6 |
| C | ppm | 37.5 | 22.5 | 29.5 | 129.5 | 37.5 | 217.1 |
| S | ppm | 305 | 273 | 289 | 85.5 | 1580 | 9.82 |
| Cl | ppm | 52.4 | 67.9 | 72.3 | 67 | 46.6 | 20.9 |
| Si | ppm | 0.02 | 0.41 | 0.09 | 28.4 | 0.07 | 13.3 |
| Al | ppm | 0.14 | 0.18 | 0.15 | 0.03 | 0.14 | 0.02 |
| SI Quartz | (-) | -5.59 | -3.87 | -4.84 | 1 | -5.35 | 0.68 |
| Ca ²⁺ | activity | 4.31E-03 | 3.72E-03 | 5.57E-03 | 1.22E-03 | 4.87E-03 | 1.30E-03 |
| K ⁺ | activity | 1.97E-04 | 3.05E-04 | 3.96E-04 | 2.80E-04 | 9.63E-03 | 8.45E-05 |
| Na ⁺ | activity | 1.60E-03 | 1.83E-03 | 1.59E-03 | 1.70E-03 | 4.28E-03 | 4.94E-04 |
| log [(K ⁺) ² /(Ca ²⁺)] | activity ratio | -5.05 | -4.60 | -4.55 | -4.19 | -1.72 | -5.26 |
| log [(Na ⁺) ² /Ca ²⁺] | activity ratio | -3.23 | -3.05 | -3.34 | -2.63 | -2.42 | -3.72 |

石英の飽和指数 SI・液相化学種の活量・(K⁺)²/(Ca²⁺) 及び (Na⁺)²/(Ca²⁺) の活量比は JAEA TDB_GWB15.dat と GWB を用いて算出した。

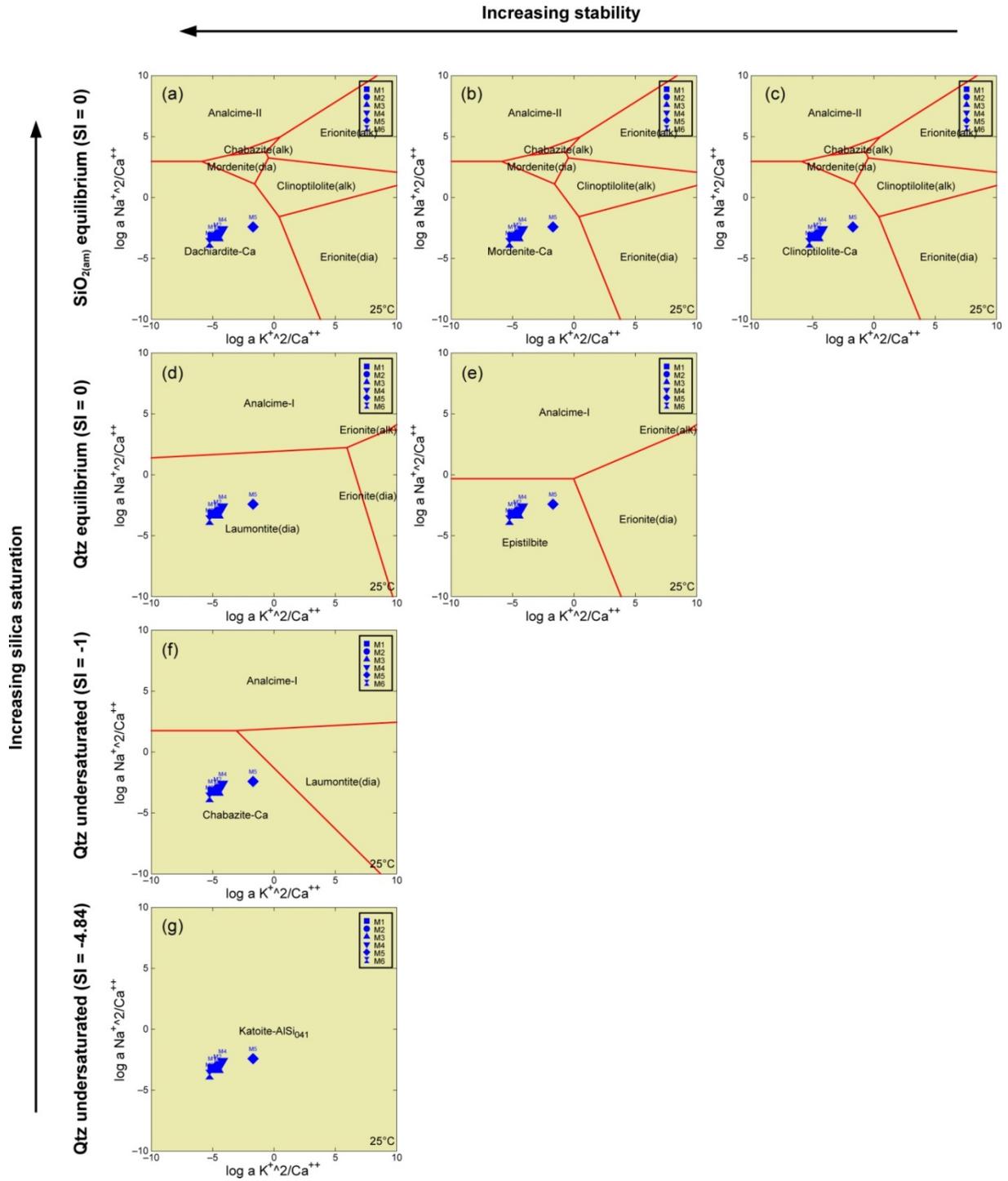


図 2.4.4-1 異なる $\text{SiO}_2(\text{s})$ の飽和度条件における鉱物の安定領域図

x 軸は $(\text{K}^+)^2/(\text{Ca}^{2+})$ 活量比の対数値、y 軸は $(\text{Na}^+)^2/(\text{Ca}^{2+})$ 活量比の対数値を表す。 $\text{SiO}_2(\text{s})$ の飽和度条件は (a) ~ (c) $\text{SiO}_2(\text{am})$ 平衡条件、(d) ~ (e) 石英平衡条件、(f) 石英未飽和条件 (飽和度指数=-1)、(g) 石英未飽和条件 (飽和度指数=-4.84)。青いプロットは M1~6 の地下水組成 (表 2.4.4-1) を表す。

(2) 鉱物の溶解・生成反応速度データセットの妥当性検討

本事業で整備したTDB(2.4.2項)及び反応速度データセット(2.4.3項)を用いて、実験事例の解析を実施し、データセットの妥当性検討を行った(日本原子力研究開発機構, 2014)。解析の対象は、日本原子力研究開発機構で平成18年度及び平成19年度に実施した鉱物のバッチ式溶解実験とした。本実験結果はそれまで未公開であった。

1) 実験概要

鉱物のバッチ式溶解実験は、80℃及び40℃の条件で行われた。実験に用いた試料は、市販の単体鉱物である石英、石英、曹長石、灰長石及び黒雲母、並びにスイスグリムゼルサイトより入手した花崗岩試料である。実験の方法はバッチ式反応実験であった。各実験条件と実験後の固相の観察結果を表2.4.4-2にまとめた。

2) 解析条件

初期溶液組成は、実験で用いられた実験溶液を模倣し、表2.4.4-3のように設定した。

表 2.4.4-2 解析対象とした実験の概要

| | |
|------------|--|
| 試料 | 単体鉱物：石英、曹長石、黒雲母 実岩試料：花崗岩のマトリックス部(グリムゼルテストサイトより入手) |
| 試料調整方法 | 各鉱物：450 μ mに粉碎、脱イオン水中に分散させ、上澄み液を破棄 花崗岩：1.0~4.7mm未満に粉碎、洗浄方法は同上 |
| 実験溶液 | ・Region1相当の模擬セメント水 降水系地下水(FRHP)に対するセメント系材料の間隙水組成を想定し、主要元素(Na-K-Ca-OH)で調整。また、CaCl ₂ を添加し、初期液性を保持。 |
| 液固比 | 10ml/g(黒雲母のみ16.7ml/g) |
| 実験温度 | 80℃、40℃ |
| 実験雰囲気 | 不活性ガス密閉 |
| 実験期間 | 85日(花崗岩でのみ70日) |
| 液相分析の前処理方法 | 室温程度放冷後、孔径0.45 μ mのメンブランフィルタでろ過し、酸調整。 |
| 実験後固相の処理方法 | エタノール洗浄後、N ₂ ガスで置換したデシゲータ内で乾燥 |
| SEM観察 | 石英：40℃と80℃では一部に糸屑状の二次鉱物が見られる 曹長石：40℃では特徴的な形状の二次鉱物は見られない ：80℃では短冊状や繊維状の二次鉱物が見られる 黒雲母：特徴的な二次鉱物の生成は見られない 花崗岩：粒子表面に繊維状の二次鉱物が生成 |
| EDS測定 | 石英：二次鉱物はSiO ₂ が主成分であり、一部にNaやKも含まれる 曹長石：二次鉱物はSiO ₂ が主成分であり、Na、K、Caも含まれる 花崗岩：二次鉱物はSiO ₂ が65%、Al ₂ O ₃ が10%、K ₂ OやCaOが5~10% |
| XRD分析 | 何れの実験においても、結晶性二次鉱物の生成は見られない |

表 2.4.4-3 各ケースの初期溶液組成

(単位; [mol/kg])

| | ケース 2 (80°C) | ケース 3 (40°C) | 参考 (定量下限値) |
|----|--------------|--------------|------------|
| pH | 12.093 | 13.049 | - |
| Na | 0.199 | 0.199 | 4.35E-4 |
| K | 0.305 | 0.305 | 2.56E-4 |
| Ca | 0.00025 | 0.00025 | 1.25E-4 |
| Cl | 0.0005 | 0.0005 | - |
| Al | - | - | 3.71E-5 |
| Si | - | - | 3.56E-5 |
| Mg | - | - | 2.06E-6 |

初期の鉱物組成は、単体鉱物の実験ではそれぞれの単体鉱物そのものを与えた。花崗岩の実験では花崗岩の組成分析結果（日本原子力研究開発機構，2012）に基づき、各単一鉱物の混合系として表現した。各鉱物の溶解反応速度には、2.4.3項で整備した速度データセットを用いた。また、石英の溶解速度には、2.4.3(2)で述べたように(2.4.3-2)式におけるEaの値の上限を100 kJ/molとし、また2.4.3(4)で述べたようにAlの抑制効果を考慮することとして(2.4.3-20)式を与えた。さらに、長石類には化学親和度の影響を考慮することとし、2.4.3(4)で述べたように(2.4.3-7)式の ΔGr の非線形関数を与えることとした。初生鉱物の比表面積については測定値に基づき表2.4.4-4のように設定した。

二次鉱物には、高pH条件で熱力学的に安定なC-S-Hゲル(C/S=1.6-0.5)と方沸石を設定した。C-S-Hゲルの生成反応速度については、2.4.3項で述べたように情報が限られていたため、ここでは瞬時平衡を仮定した。沸石の生成速度には(2.4.3-13)式を与えた。二次鉱物の比表面積には、CSHゲルには10 m²/gを、方沸石は0.02 m²/gを仮想的に与えた。

熱力学データには2.4.2項で作成したJAEA TDB_GWB15.datを用い、解析コードには平成24年度に本事業で開発した化学反応-物質輸送連成解析コード（日本原子力研究開発機構，2013）を用いた。

表 2.4.4-4 解析で用いられた鉱物の比表面積

(単位[m²/g])

| | 80°C実験 | 40°C実験 |
|------|--------|--------|
| 石英 | 0.222 | 0.222 |
| 曹長石 | 0.47 | 0.47 |
| 金雲母* | 1.16 | 1.16 |
| 花崗岩 | 0.037 | 0.037 |

*解析では黒雲母の代替として金雲母の熱力学データを用いた。

3) 解析結果及び考察

解析結果を実験値と合わせて図 2.4.4-2 にまとめて示す。

80°Cでの石英の溶解実験では、反応開始後に速やかな溶液中の Si 濃度の上昇と Ca 濃度の減少が見られ、その後数十日のうちに Si 濃度はほぼ定常となり、Ca 濃度は定量下限値以下となった。Ca 濃度の定量下限値は 1.25×10^{-4} mol/kg であり、図中では定量下限値であったデータを 1.25×10^{-4} mol/kg として示してある。Na、K 濃度に顕著な変化はみられなかった。また、本実験では Si を主成分とする二次固相の生成がみられていた。二次固相の同定はできていないが、Si 濃度の上昇に伴い Ca 濃度が低下したことから、C-S-H ゲルが生成していた可能性があると考えられた。これに対して解析は、溶液組成の時間変化について実験結果と同様の傾向を再現できていた。しかし、Si 濃度計算値は数日で石英の飽和溶解度に達しており、濃度の上昇率が実験でみられたよりも速かった。二次鉱物については、解析では C/S 比の低い C-S-H ゲルが生成しており、上で述べた実験結果と整合的であった。

80°Cでの曹長石の溶解実験では、石英の反応系と同様に時間とともに溶液中の Si 濃度と Al 濃度が上昇し、Ca 濃度が低下したが、これらの時間変化は石英の反応系に比べて穏やかであった。また、曹長石の場合は、反応開始後速やかに溶液中の Al 濃度が上昇し、しばらく定常となった後、60 日頃から穏やかに Al 濃度の低下が見られた。二次鉱物としては Si を主成分とする二次固相の生成がみられていた。これに対して解析結果では、溶液組成変化について Si、Ca 濃度の時間変化の傾向を再現しているが、Si 濃度を低く、Ca 濃度を高く評価する傾向も見られた。Al 濃度については、反応開始後の上昇やその後の定常の様子などについて非常によく再現できていたが、60 日以降の低下を再現することはできなかった。また、解析では二次固相として C-S-H ゲルが生成し、上で述べた実験結果と整合的であった。Al 濃度の低下を再現できなかった理由としては、解析で二次鉱物に設定した C-S-H ゲルの組成が実際の沈殿物と合致していないことによる可能性がある。

80°Cでの黒雲母の溶解実験では、Si 濃度及び Al 濃度の 10^{-3} mol/kg 程度までの上昇、並びに Ca 濃度の低下が見られた。黒雲母に含まれる Mg については最初のサンプリングである反応開始 3 日後に 10^{-5} mol/kg と測定されたが、それ以降は定量下限値 (2.06×10^{-6} mol/kg) 以下であった。図中では定量下限値であったデータを 2.06×10^{-6} mol/kg として示してある。解析では、初期の数時間で溶液は黒雲母の代替として与えた金雲母に対して飽和状態となり、それ以降は溶解しなかった。このときの Si 濃度は 10^{-7} mol/kg であり、実験結果とは異なっていた。

80°Cでの花崗岩の溶解実験における Si、Al、Ca 濃度の時間変化は曹長石の反応系とほぼ同じであった。ただし、60 日以降に曹長石の反応系で見られたような Al 濃度の低下は生じていなかった。Mg 濃度については、黒雲母の反応系と同じであった。二次鉱物としては、Si を主成分とする二次固相の生成が見られていた。解析では、これら実験変化を非常によく再現できていた。

一方、40°Cの条件では、石英の溶解実験で見られた Si、Ca 濃度、花崗岩の溶解実験で見られた Si、Al、Ca、Mg 濃度、及び曹長石の溶解実験で見られた Si、Ca 濃度の時間変化は、80°Cの実験と比べて上昇、低下の傾向は同じであるが、大分穏やかであった。曹長石の溶解実験における Al 濃度については 10^{-4} mol/kg の範囲内で少しずつ上昇し、80°Cの実験で見られた 60 日頃からの濃度低下は生じていなかった。40°Cの実験に対する解析結果は、石英の反応系では、80°Cの条件と同様に Si 濃度の上昇率及び Ca 濃度の低下率を実験より速く見積もる傾向が見られた。曹長石及び花崗岩の反応系における溶液組成変化については非常によく再現できていた。黒雲母の反応系については 80°Cの条件と同様に、代替として与えた金雲母の溶解が殆ど進行せず、実験結果と異なっていた。

以上より、2.4.3 項で決定した各鉱物の溶解速度データセットは、石英の溶解挙動を過大評価する傾向があるものの、実岩試料である花崗岩の溶解挙動を非常に良く再現することができた。花崗岩に対する解析では、Si 濃度の上昇率は最も速い石英の溶解によって決定されると考えられる。この場合、上で述べたように石英の溶解速度は溶解に伴う Si 濃度上昇率を過大評価する傾向があることから、花崗岩についても Si 濃度上昇率も過大に評価すると予想されたが、解析結果は Si 濃度についても忠実に再現できていた。この理由としては、花崗岩の反応系では溶液中への Al の供給があるため、石英の溶解速度に与えた Al の抑制効果が機能したものと考えられる。結論として、2.4.3 項で決定された鉱物の溶解速度、石英の溶解挙動に対する Al 抑制効果、及び長石類の溶解挙動に対する化学親和度の影響、C-S-H ゲルの生成に瞬時平衡を仮定することについてのモデル化はおおむね妥当であると考えられる。

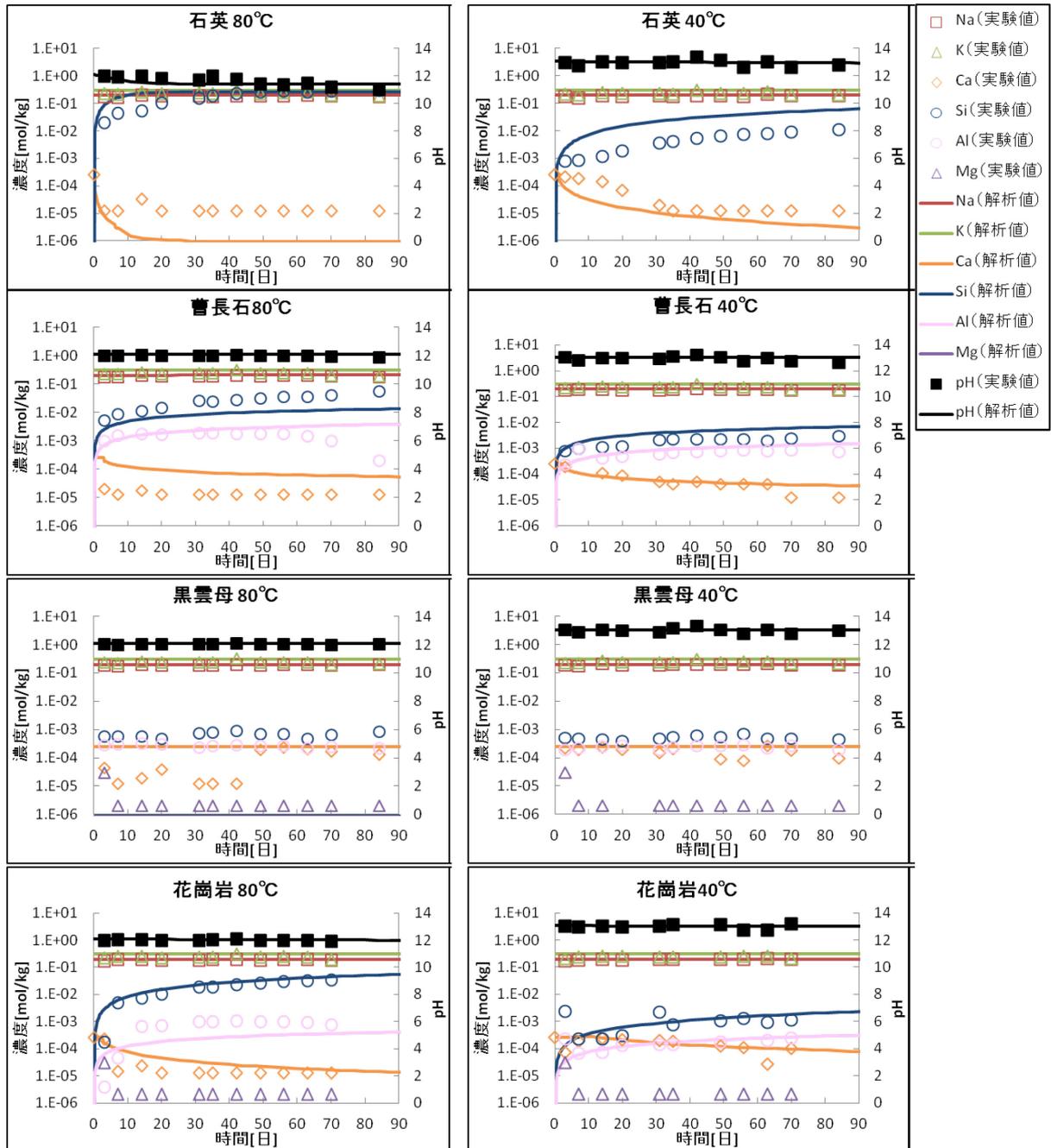


図 2.4.4-2 液相組成についての解析結果と実験値の比較

(左列；80°Cの実験、右列；40°Cの実験、上から；石英、曹長石、黒雲母、花崗岩)

2.4.5 まとめ

ニアフィールドの長期変質挙動評価で必要となる地球化学計算に用いるための、アルカリ性条件における鉱物の溶解・生成反応に関する鉱物及び液相種の熱力学データ並びに鉱物の溶解・生成反応速度データの整備を行った（日本原子力研究開発機構，2012；2013；2014；2015）。

熱力学データベース開発では、ニアフィールドの長期変質挙動に係る地球化学反応を、その温度依存性を含めて信頼性高く評価するために必要となる TDB の開発を目的として、鉱物種（241 種；岩石構成鉱物、人工バリア構成鉱物としてセメント水和物及びベントナイト構成鉱物、アルカリ性条件で生成する二次鉱物として沸石類等）、液相種（125 種）及び気体（10 種）の熱力学データ整備を行った。また、C-S-H ゲルについては、非理想固溶体理論に基づく C-S-H 溶解モデルを構築し、Ca/Si 比を 0.55 から 1.65 まで 0.1 刻みで表した固相として表した。整備された熱力学データは、地球化学計算コードとして広く使用されている SUPCRT92 (Johnson et al., 1992)、GWB (Bethke, 1994)、及び PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) のそれぞれで利用可能なように、各計算コードに対応した形式の 3 種類の熱力学データベース (JAEA TDB_SUPCRT15.dat, JAEA TDB_GWB15.dat, JAEA TDB_PHREEQC15.dat) としてとりまとめた。

鉱物の溶解・生成反応速度データの整備では、岩石構成鉱物、人工バリア構成鉱物の溶解・生成反応速度に関する文献調査を実施し、反応速度の温度依存性と pH 依存性をまとめ、データセットとして整備した。また、化学親和力依存性等の温度・pH 以外の環境因子と反応速度との関係を整理し、本データセットを地球化学計算に用いる上での補助情報としてまとめた。

上記の熱力学データベース及び反応速度データセットを用いて、実験事例等を対象として地球化学計算を実施し、本データベース/データセットの妥当性確認を行った。熱力学データベースの妥当性確認では、高 pH 条件の水溶液とアルミノ珪酸塩鉱物との相互作用に関するナチュラルアナログであるヨルダン、マカーリンの事例を対象とし、本データベースを用いて高 pH 条件における鉱物の安定性について検討を行った。その結果、マカーリンで生成した沸石類や C-A-S-H 系の鉱物が高アルカリ性条件で熱力学的に安定であることを、鉱物の安定領域図を用いて示すことができた。これにより、本熱力学データベースは、高アルカリ性溶液とアルミノ珪酸塩鉱物との反応系に適用可能と考えられた。また、反応速度データセットの妥当性確認では、高 pH 条件の水溶液と花崗岩あるいは花崗岩構成鉱物の反応実験の解析を行った。解析結果は溶液組成の時間変化等を比較的よく再現することができた。

2.5 放射性同位元素に関するアルカリ性条件での核種移行データの取得及びモデル整備

2.5.1 目的

セメントが放射性核種の移行挙動に与える影響因子として、高濃度の水酸化カルシウムが存在することによる高 pH 条件、高カルシウム濃度、あるいは高 pH 条件での鉱物の溶解による高シリコン濃度が考えられる。これらの影響因子は、元素によっては放射性核種の溶解度及び溶存化学種の変化をもたらす可能性があり、セメントによる影響を考慮しない場合に比べて安全評価上の影響が大きくなる可能性が生じる。したがって、既往の文献を基に、安全評価上の重要元素の溶解度や収着分配係数に及ぼすセメント影響の調査状況を把握するとともに、調査結果から抽出された課題の一部について実験データの取得を行うこととした。さらに、取得した実験データなどを基に、セメント影響を考慮した核種移行パラメータ（溶解度、収着分配係数及び実効拡散係数）を提案することとした。

2.5.2 既往文献の調査に基づく課題設定

(1) 第2次 TRU レポートにおける核種移行パラメータ設定値のレビュー

セメント系材料は、地下水との接触によりその可溶性成分が溶脱し、水和物組成が変化するとともに地下水の組成や pH を変化させる。第2次 TRU レポート（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005）では、図 2.5.2-1 に示したセメントペースト硬化体の浸出試験結果（三原ら，1997）や、Bradbury and Sarott（1995）による収着分配係数データセット整備の考え方にに基づき、地下水の pH 変化を Regions I～IV の4つの領域に分割し、各領域における核種移行パラメータを設定した（三原，2006）。

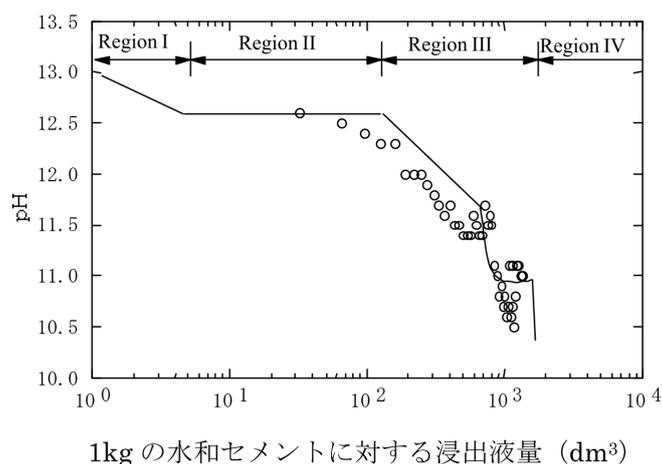


図 2.5.2-1 セメントと接触する地下水の pH 変化
(データについては三原ら（1997）に基づく)

三原（2006）は、高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発第2次取りまとめ（H12）（核

燃料サイクル開発機構，1999) のモデル地下水である、降水系還元性高 pH 型 (FRHP) 及び海水系還元性高 pH 型 (SRHP) の地下水について、熱力学計算により各領域の地下水組成を導出した上で、溶解度、圧縮ベントナイト等に対する実効拡散係数、及び、圧縮ベントナイトやセメントモルタル、地質媒体に対する収着分配係数を設定している。三原 (2006) において、溶解度については、核燃料サイクル開発機構熱力学データベース (JNC-TDB) (Yui et al., 1999) を用いた熱力学計算結果を中心に設定されているものの、JNC-TDB で整備されていない元素については実験値や化学的類似性を基に設定されている。また、収着分配係数については、緩衝材 (圧縮ベントナイト) や地質媒体に対する値を H12 の設定値から、セメントモルタルに対する値を実測値から設定している。

本調査では、三原 (2006) の設定値についてレビューを実施し、懸念事項を抽出した。高 pH 条件 (Regions I~III) における溶解度設定値の懸念事項を表 2.5.2-1 に示す。設定値が概ね妥当であると思われる元素が多い一方で、特に Regions I および II といった高 pH 条件において溶解度制限固相や溶存化学種が変化する場合に対応していない設定値も見受けられる。溶解度の場合は過大評価が安全評価上保守側となるので、安全評価に影響を及ぼさなければ過大評価を是正する必要はない。逆に、過小評価は安全評価上問題となり得るので、対処が必要である。表 2.5.2-1 に示した溶解度設定値に対する懸念事項の中で、過小評価のおそれがあるのは、Sm, Ac, Am および Cm において $M(OH)_3(aq)$ (M: Sm, Ac, Am, Cm) の寄与が考慮されていないことと、Zr, Sm およびアクチニド (III/IV) における $Ca-M(III/IV)-OH$ (M: Zr, Sm, Ac, Th, U, Np, Pu, Am, Cm) 錯体の寄与が考慮されていないことである。このうち、 $M(OH)_3(aq)$ の寄与については、熱力学計算で考慮すればよいので容易に解決可能である。その一方で、 $Ca-M(III/IV)-OH$ 錯体の寄与については、単一の研究グループによる報告であること、 $pH \geq 12$ における実験値が報告されていないことから、セメント影響の有無を詳細に確認する必要があると考えられる。

また、収着分配係数設定値の懸念事項を表 2.5.2-2 に示す。収着分配係数については、被ばく線量に応じてデータ取得の優先度が示されており (加藤ほか, 2002)、この優先度に基づき、セメントモルタルや圧縮ベントナイトに対する収着分配係数が取得されている。取得された収着分配係数については、一部の实測値の信頼性に疑問が残るものの、概ね設定値は妥当であると考えられる。また、地質媒体に対する収着分配係数についても、概ね妥当であると考えられる。ただし、元素間の化学的類似性や系統性について詳細な検討を行うことで、設定値の信頼性がより高くなることが期待される。

表 2.5.2-1 三原（2006）の溶解度設定値に対する懸念事項と対処方法案

| 元素 (雰囲気) | 懸念事項 | 対処方法案 |
|------------------------------------|--|---|
| Sm, Ac, Am および Cm | 高 pH 条件では $M(OH)_3(aq)$ (M: Sm, Ac, Am, Cm) の寄与が高くなると思われるが、設定値には $M(OH)_3(aq)$ の寄与が含まれていないと推定される。これは、JNC-TDB における $M(OH)_3(aq)$ の熱力学データが上限値であるためと考えられるが、安全評価上は過小評価と考えられる。 | $M(OH)_3(aq)$ (M: Sm, Ac, Am, Cm) の寄与を含めて熱力学計算を実施する。 |
| Zr, Sm および アクチニド (III/IV) | 近年、Zr やアクチニド (III/IV) に Ca^{2+} と水酸化物イオン (OH^-) の両方が配位する錯体種 (たとえば $Ca[Zr(OH)_6]^{2+}$) の寄与が報告されている (Altmaier et al., 2008; Rabung et al., 2008; Neck et al., 2009; Fellhauer et al., 2010) が、JNC-TDB (Yui et al., 1999) で熱力学データが選定されていないため、このような錯体種の寄与が含まれていない。Ca-M(III/IV)-OH 錯体は高 pH 側で顕著な寄与を示すことから、溶解度設定値が過小評価となっているおそれがある。特に、実測値が報告されていない $pH \geq 12$ での実測データによる確認が必要と考えられる。 | Regions I および II に相当する $pH \geq 12$ での溶解度データを取得する。また、Zr とアクチニド (IV) の間の錯体種の系統性について調査する。 |
| Pd | 設定値が「可溶性」となっている。溶解度制限固相を $PdO(cr)$ としたときに熱力学計算が収束しなかったためとのことであるが、実測値 (Wood, 1991; Oda et al., 1996) と一致しておらず、過大評価の可能性はある。 | JAEA-TDB (Kitamura et al., 2014) で選定されている $Pd(OH)_2(s)$ を溶解度制限固相として熱力学計算を実施する。 |
| Sn | Rai et al. (2011) によれば、 $pH > 11.7$ において溶解度が一定となることが報告されている。しかしながら、三原 (2006) の熱力学計算では高 pH (> 11.7) 条件でも溶解度制限固相を $SnO_2(am)$ 、溶存化学種を $Sn(OH)_6^{2-}$ としており、pH の増大とともに溶解度も増大していく。したがって、過大評価となっている可能性がある。 | Rai et al. (2011) に基づき、 $pH > 11.7$ では溶解度制限固相を $Na_2Sn(OH)_6(s)$ に、溶存化学種を $Na_2Sn(OH)_6(aq)$ に設定する。ただし、JAEA-TDB (Kitamura et al., 2014) ではこの溶解度制限固相および溶存化学種を取り扱うことができないため、実測値を基に設定する。 |
| Nb | JAEA-TDB (Kitamura et al., 2014) では溶存化学種が $Nb(OH)_5(aq)$ と $Nb(OH)_6^-$ しか設定されていない。一方、Andra が採用している “Thermochimie” (Duro et al., 2012) では、 $Nb(OH)_n^{(5-n)+}$ ($n: 3, 4, 7$) が選定されている。したがって、設定値が過小評価となっているおそれがある。その一方で、セメント環境では $CaNb_4O_{11} \cdot 8H_2O$ (hochelagaite) が溶解度を制限し、JAEA-TDB や “Thermochimie” による熱力学計算値が過大評価となる可能性も指摘されている (Talerico et al., 2004)。 | 詳細なデータ取得を実施する。 |
| U (酸化) | Yamamura et al. (1998) によれば、高 pH 条件 ($pH \geq 12$) では U(VI) の溶解度制限固相が $Na_2U_2O_7 \cdot xH_2O(s)$ になると報告されている。しかしながら、三原 (2006) の熱力学計算では高 pH 条件でも $UO_3 \cdot 2H_2O(cr)$ の溶解度制限固相を設定しているもようで、過大評価となっている可能性がある。 | Yamamura et al. (1998) に基づき、高 pH 条件では $Na_2U_2O_7 \cdot xH_2O(s)$ を溶解度制限固相に設定して溶解度計算を行う。 |

表 2.5.2-2 三原（2006）の収着分配係数設定値に対する懸念事項と対処方法案

| 元素 (雰囲気) | 懸念事項 | 対処方法案 |
|-------------|---|--------------------------------|
| Cs, Sr | Cs より Sr の K_d が高く設定されている条件があるものの、経験的には考えにくい。Sr の過大評価か Cs の過小評価のおそれがある。 | 実測値に基づくだけでなく、収着の系統性についても検討を行う。 |
| Mo | Mo の K_d を Se と同じものに設定している。Se が SeO_4^{2-} (or SeO_3^{2-}) なら理解できるものの、還元条件では HSe^- と思われ、 MoO_4^{2-} の K_d を過大評価しているおそれがある。 | Mo の収着データの取得を検討する。 |
| Nb | 三原（2006）でセメントモルタルに対する K_d が報告されているものの、値のばらつきが大きく信頼性が低い。 | データ取得を実施したいものの、困難が予想される。 |
| Pa | Th の K_d と同じ値を設定しているが、根拠が弱い。 | データ取得を実施したいものの、困難が予想される。 |

以上のレビューによってデータの信頼性の観点から特に見直しが必要であると思われる元素と、被ばく線量に応じたデータ取得の優先度の組み合わせを、図 2.5.2-2 に示す。この図より、最重要課題がネプツニウムおよびプルトニウムの溶解度に及ぼす Ca-M(IV)-OH 錯体の影響であることがわかる。しかしながら、ネプツニウムもプルトニウムも酸化還元に鋭敏な元素であるため実験で酸化状態を 4 価に維持するのが容易ではないこと、放射性同位元素および核燃料物質であることから使用可能量や実施場所の制約が大きいことなどから、より取り扱いが容易で化学的性質が類似している元素を用いて実測データの取得を行うのがよいと考えられる。候補となる元素としては、アクチニド元素の中で唯一 4 価のみが安定であるトリウムが最有力であるが、アクチニド元素ではないものの 4 価のみが安定である金属イオンとしてジルコニウムも挙げられる。

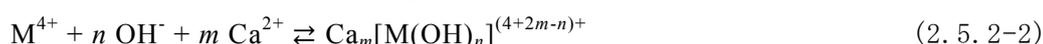
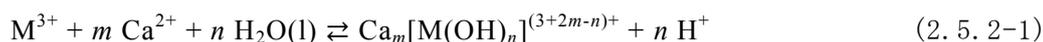
以上より、最優先課題がアクチニド (III/IV) における Ca-M(III/IV)-OH (M: Zr, Sm, Ac, Th, U, Np, Pu, Am, Cm) 錯体の熱力学データ取得であると結論づけた。



図 2.5.2-2 本レビューによってデータの信頼性の観点から特に見直しが必要であると思われる元素と被ばく線量評価から見たデータ取得の優先度との関係

(2) 既往の文献値を用いた予備的な熱力学計算と課題設定の具体化

高 pH 条件における Ca-M(III/IV)-OH (M: Zr, Sm, Ac, Th, U, Np, Pu, Am, Cm) 錯体による溶解度の影響を詳細に調べるため、既往の文献値を用いて予備的な熱力学計算を実施した。文献では、3 価金属イオン (Nd および Cm) に対しては(2.5.2-1)式、4 価金属イオン (Zr, Th, U, Np および Pu) に対しては(2.5.2-2)式の平衡定数として、表 2.5.2-3 の値が報告されている。



これらの平衡定数を JAEA-TDB (Kitamura et al., 2014) に追加 (一部はすでに選定済) して熱力学計算を実施した。計算ツールには、米国地質調査所 (USGS) が公開している汎用地球化学計算コード PHREEQC (Ver. 3) (Parkhurst and Appelo, 2013) を使用した。水溶液は、FRHP 地下水についてセメント影響を考慮し、Regions I~IV の組成を PHREEQC で算定した組成のものとした。アクチニド (III) についてはアメリカシウムのみ計算を行い、その平衡定数は表 2.5.2-3 に示したネオジウムおよびキュリウムと同じであると仮定した。溶解度制限固相は、暫定的にアメリカシウムに対しては $AmCO_3OH(am)$ (am は非晶質であることを示す) を、4 価金属イオンに対しては $MO_2(am)$ (M: Zr, Th, U, Np, Pu) を設定した。

表 2.5.2-3 Ca-M(III/IV)-OH 錯体の平衡定数の報告値

| 元素 | 錯体種 | $\log K^\circ$ | 文献 |
|--------------------------|-----------------------|------------------|----------------------------|
| M(III) (Nd, Cm) | $Ca[M(OH)_3]^{2+}$ | -26.3 ± 0.5 | Rabung et al. (2008) (Cm), |
| | $Ca_2[M(OH)_4]^{3+}$ | -37.2 ± 0.6 | Neck et al. (2009) (Nd) |
| | $Ca_3[M(OH)_6]^{3+}$ | -60.7 ± 0.5 | |
| Zr(IV) | $Ca[Zr(OH)_6](aq)$ | $59.4 \pm 0.3^*$ | Altmaier et al. (2008) |
| | $Ca_2[Zr(OH)_6]^{2+}$ | 61.4 ± 0.3 | |
| | $Ca_3[Zr(OH)_6]^{4+}$ | 60.8 ± 0.3 | |
| M(IV) (Th, U, Np, Pu) | $Ca_4[Th(OH)_8]^{4+}$ | 48.5 ± 1.0 | Fellhauer et al. (2010) |
| | $Ca_4[U(OH)_8]^{4+}$ | $52.5 \pm 1.0^*$ | |
| | $Ca_4[Np(OH)_8]^{4+}$ | 55.1 ± 0.6 | |
| | $Ca_4[Pu(OH)_8]^{4+}$ | 55.0 ± 0.4 | |

*文献にて推定値として報告されている。

結果の例として、FRHP 地下水 (Region II; pH = 12.5, $[Ca^{2+}] = 1.9 \times 10^{-2}$ mol/kg) におけるジルコニウム、トリウムおよびアメリシウムの溶解度および溶存化学種の寄与を表 2.5.2-4 に示す。トリウムとアメリシウムについては、Ca-M(III/IV)-OH 錯体の寄与が全濃度に対して 1%未満であることから、その影響が顕著ではないことがわかる。その一方で、ジルコニウムについては、高 pH 条件で Ca-Zr(IV)-OH 錯体の寄与が全濃度に対して 10%以上になっていることから、その影響が無視できないことがわかる。さらに、表 2.5.2-4 に示した溶存化学種のうち、 $Zr_4(OH)_{16}(aq)$ および $Zr(OH)_4(aq)$ については、溶解度の実測値 (Sasaki et al., 2006) と一致しないことから、その信頼性が疑われている。したがって、Ca-Zr(IV)-OH 錯体が支配的な溶存化学種となる可能性がある。

表 2.5.2-4 Ca-M(III/IV)-OH 錯体の寄与を調べるためのジルコニウム、トリウムおよびアメリシウムの予備的熱力学計算結果 (Region II FRHP 地下水; pH = 12.5)

| Zr | | Th | | Am | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Zr (total) | 1.34×10^{-4} | Th (total) | 7.91×10^{-9} | Am (total) | 5.32×10^{-10} |
| $Zr_4(OH)_{16}(aq)$ | 2.66×10^{-5} | $Th(OH)_4(aq)$ | 7.90×10^{-9} | $Am(OH)_3(aq)$ | 4.95×10^{-10} |
| $Ca_2[Zr(OH)_6]^{2+}$ | 1.40×10^{-5} | $Ca_4[Th(OH)_8]^{4+}$ | 3.06×10^{-12} | $Am(OH)_2^+$ | 2.51×10^{-11} |
| $Ca[Zr(OH)_6](aq)$ | 9.19×10^{-6} | $ThCO_3(OH)_4^{2+}$ | 5.65×10^{-13} | $Ca[Am(OH)_3]^{2+}$ | 6.11×10^{-12} |
| $Zr(OH)_4(aq)$ | 3.67×10^{-6} | $Th(OH)_3(H_3SiO_4)_3^{2-}$ | 1.85×10^{-17} | $Ca_2[Am(OH)_4]^{3+}$ | 4.43×10^{-12} |
| $Ca_3[Zr(OH)_6]^{4+}$ | 2.70×10^{-7} | | | $Ca_3[Am(OH)_6]^{3+}$ | 9.05×10^{-13} |
| $Zr(OH)_6^{2-}$ | 1.21×10^{-7} | | | | |

また、ジルコニウムとアクチニド (IV) の類似性について、詳細な検討が必要であると考えられる。表 2.5.2-3 に示した錯体種は実験値の pH および Ca 濃度等の依存性から推定されたものに過ぎないことから、アクチニド (IV) に対しても実測データを取得しておくことが、安全評価上重要であると考えられる。

以上より、核種移行パラメータ設定におけるセメント影響の喫緊の課題として、高アルカリ水溶液中における 4 価金属イオンの溶解度に及ぼすカルシウムの影響が挙げられた。

2.5.3 高アルカリ水溶液中カルシウム共存下における 4 価金属イオンの溶解度測定

(1) はじめに

前項で述べたとおり、核種移行パラメータ設定に及ぼすセメント影響の最重要課題は、高アルカリ水溶液中における 4 価金属イオンの溶解度に及ぼすカルシウムの影響と考えられる。対象とする 4 価金属イオンとしてはジルコニウムおよびアクチニド (IV) が有力であることから、ジルコニウムおよびトリウムについて実験データの取得を行うこととした。

表 2.5.2-3 に示したとおり、ジルコニウムの溶解度に及ぼすカルシウムの影響については Altmaier et al. (2008) が報告しており、熱力学データも導出している。しかしながら、水素イオン濃度指数 (pH_m) が 12 を超えるとカルシウム濃度が飽和に達し水酸化カルシウムの沈殿が生成するため、 pH_m を 12 以上に設定することはできなかったとのことである。しかしながら、本調査では pH が 12 を超える条件 (たとえば 13.2 (Region I)、12.5 (Region II)) においても溶解度を設定する必要がある。したがって、これらの pH 領域を包含するよう実験条件を設定し、この pH 領域でジルコニウム溶解度のカルシウム濃度依存性などの実験データを取得することとした。

(2) ジルコニウムの溶解度測定

1) 実験

溶解度実験は、塩化ジルコニウム ($\text{ZrCl}_4(\text{cr})$) (cr は結晶質固相であることを示す) および塩化カルシウム ($\text{CaCl}_2(\text{cr})$) を二段蒸留水に溶解させた母液を出発物質としたバッチ式の過飽和法で実施した。試料中の目標 pH は水酸化ナトリウムを用いて 11~13.5 に、初期カルシウム濃度は 0.3~200 mM、初期ジルコニウム濃度は 10^{-3} M、イオン強度 (I) は過塩素酸ナトリウムを用いて 0.6 (M) に調整した。pH 電極は、pH 電極校正液 (pH 4 および 7) を用いて校正を行い、NaOH 標準液 (0.01 M および 0.1 M NaOH 溶液, WAKO Pure Chem.) の pH を測定し、測定 pH を水素イオン濃度 (pH_c) に補正した。試料は適宜手で振とうを行い、所定の期間が経過した後に水溶液の pH 測定と溶存カルシウムおよびジルコニウム濃度の定量を行った。溶存濃度の定量前の固液分離には、孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターおよび分画分子量 10^4 (10 kDa) の限外ろ過フィルターの 2 種類を用い、コロイド生成の有無を確認した。一部の試料に対しては、さらに孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ および分画分子量 10^5 (100 kDa) のフィルターも使用した。ジルコニウム濃度は ICP-MS (ELAN DRC, Perkin Elmer) により、カルシウム濃度は ICP-AES (iCAP 6200, Thermo Scientific) により定量した。検出限界はジルコニウムの場合、およそ 1×10^{-8} M、カルシウムの場合、およそ 1×10^{-6} M であった。試料への炭酸ガス等の混入を防ぐため、ジルコニウムおよびカルシウム濃度測定以外の作業はすべてアルゴン雰囲気グローブボックス中で実施した。

実験後の沈殿物の分析について、上澄み液を除去し沈殿を乾燥させたのち、熱分析装置 (DTG-60, 島津製作所社製) により熱重量分析および示差熱分析を行った。比較のため、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$) (s は結晶質か非晶質かが不明な固相であることを示す) および水酸化ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{s})$) についても同様の分析を行った。また、カルシウム初期濃度 200 mM の試料については、遠心分離により固液分離を行った後、固相を乾燥させ、粉末 X 線回折 (XRD; Smartlab, Rigaku) により分析した。

2) 結果と考察

① カルシウムの溶解度

実験期間 12 週間におけるカルシウム濃度を図 2.5.3-1 に示す。6 週間および一部 16 週間との時間変化を調べた結果、溶解度の値に大きな違いは見られなかったことから、6 週間には平衡に達していたと考えられる。カルシウムの初期濃度は 0.3~200 mM であり、10 kDa フィルターろ過後の値を色塗り、0.45 μm フィルターろ過後の値を白抜きのプロットで表す。図に見られるように、6~16 週後で pH 12 までの pH 領域では、溶存カルシウム濃度は初期濃度に等しく、pH 12 以上の pH 領域では、およそ傾き 2 で pH の増加とともに溶存カルシウム濃度の対数値は低下した。これは、pH 12 以上の pH 領域において水酸化カルシウム沈殿が生成したためと考えられる。また、図 2.5.3-1 に示されるように、10 kDa フィルターろ過後および 0.45 μm フィルターろ過後の溶存濃度の間に違いはほとんど見られず、カルシウムのナノメートルサイズのコロイド種の存在は無視しうると考えられる。カルシウム初期濃度 0.3 mM の場合のみ、pH 11 付近から溶存カルシウム濃度が緩やかに低下する傾向が見られた。ジルコニウム初期濃度は 1 mM であることから、カルシウム初期濃度 0.3 mM では、水酸化ジルコニウム固相との共沈などの影響があった可能性が考えられる。

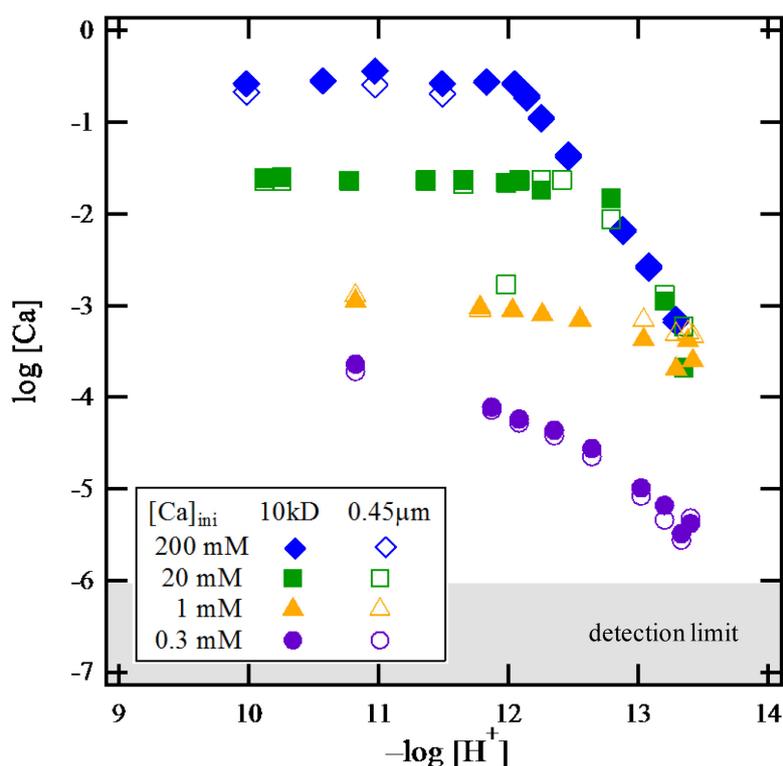
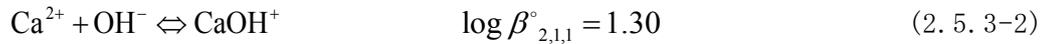


図 2.5.3-1 ジルコニウム-カルシウム共存系における溶存カルシウム濃度 (12 週間後)

高 pH 条件では、(2.5.3-1) ~ (2.5.3-3) 式で示したようにカルシウム水酸化物 ($\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$) 固相および加水分解種 (CaOH^+) が生成、溶存カルシウム濃度 ($[\text{Ca}]_{\text{tot}}$) は

pH の増加とともに低下する。



$$[\text{Ca}]_{\text{tot}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] = \frac{K_{sp}^\circ}{[\text{OH}^-]^2} (1 + \beta_{2,1,1}^\circ) \quad (2.5.3-3)$$

ここでは、カルシウム水酸化物固相および加水分解種 (CaOH⁺) の生成を仮定した熱力学計算と溶存カルシウム濃度の実測値の結果を比較する。ここで Ca(OH)₂(s) の溶解度積および CaOH⁺ の加水分解定数は、それぞれ既報文献値 (Smith, 1988) を用いた。また、溶解度試験では、溶液のイオン強度を $I = 0.6$ に調整しており、熱力学計算では SIT 活量補正モデルにより $I = 0.6$ に補正した。このとき、イオン相互作用係数は $\epsilon(\text{Ca}^{2+}, \text{ClO}_4^-) = 0.27$ および $\epsilon(\text{OH}^-, \text{Na}^+) = 0.04$ (Guillaumont et al., 2003) を用い、 $\epsilon(\text{CaOH}^+, \text{ClO}_4^-) = 0.14$ は $\epsilon(\text{U}(\text{OH})_3^+, \text{ClO}_4^-)$ の値 (Fujiwara et al., 2003) を用いた。カルシウム初期濃度 200 mM および 20 mM の場合の溶存カルシウム濃度を計算した結果を図 2.5.3-2 に示す。図に示すように、カルシウム溶解度の熱力学計算値は、実測値を良く再現する結果となった。

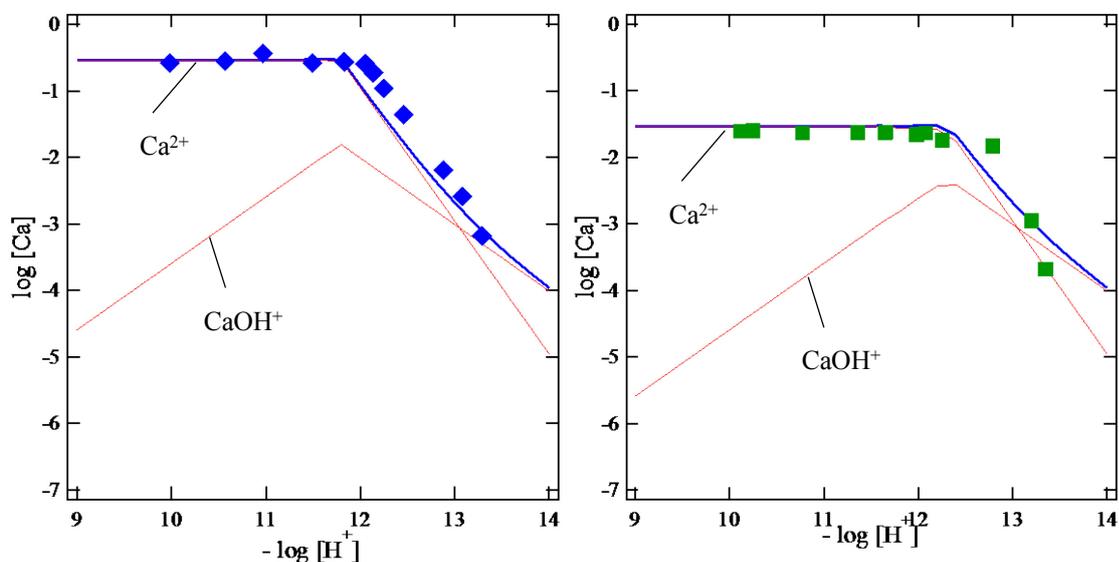


図 2.5.3-2 カルシウム溶解度の熱力学計算結果

($[\text{Ca}]_{\text{ini}} = 200 \text{ mM}$ (左図) および 20 mM (右図), $I = 0.6$, 12 週間後, 10 kDa ろ過)

② ジルコニウムの溶解度

実験期間 12 週間における溶存ジルコニウム濃度を図 2.5.3-3 及び図 2.5.3-4 に示す。カルシウムの初期濃度は 0.3~200 mM であり、10 kDa フィルターろ過後の値を色塗り、0.45

μm フィルターろ過後の値を白抜きのプロットで表す。カルシウム初期濃度が 200 mM および 20 mM の場合、ICP-MS によりジルコニウム濃度を定量する際、測定溶液中のカルシウム濃度を低減するため、測定に先立ち、試料溶液を 10 倍または 100 倍に希釈をした。このため、ICP-MS 測定によるジルコニウム濃度の検出限界（図中の灰色領域）はおよそ 1×10^{-8} M であるが、カルシウム初期濃度が 200 mM および 20 mM の一部には、検出限界が見かけ上高くなった試料が存在する。上限値と思われる測定結果については、図中においてプロットに下矢印を付けた。

6 週間以降の時間変化を調べた結果、溶存濃度の値に大きな違いは見られなかったことから、6 週間には平衡に到達したと考えられる。カルシウム初期濃度が 200 mM の pH 12 以下の試料については、本研究と同様、Altmaier et al. (2008) が 10 kDa フィルターろ過後の溶存濃度を報告しており、pH 12 以下の両者の値は良く一致することが分かった。一方、pH 12 以上では、溶存ジルコニウム濃度は pH とともに低下し、pH 13 付近で 10^{-8} M となった後、pH とともに再び上昇した。カルシウム初期濃度が 20 mM 以下の条件の場合、10 kDa フィルターでろ過した溶存濃度の測定値は pH 13 以下では検出限界に近い値となり、pH 13 以上では pH とともに増加した。

次に、0.45 μm フィルターでろ過した場合、カルシウム初期濃度 200 mM の試料溶液では、pH 11~13 において 10 kDa フィルターでろ過した溶存ジルコニウム濃度より 2 桁程度高い値を示すことが分かった。一方、pH 13 以上では、溶存ジルコニウム濃度の値にばらつきは見られるものの pH 11~13 で見られたほど顕著な溶存濃度の孔径依存性は表れていない。溶存濃度の孔径依存性についてより詳細に検討するため、本研究では、カルシウム初期濃度 200 mM の試料溶液を 16 週経過後に 10 kDa (孔径約 3 nm)、100 kDa (孔径約 7 nm)、0.2 μm および 0.45 μm の 4 種類のフィルターを用いてろ過を行い、溶存ジルコニウム濃度を測定した (図 2.5.3-4)。10 kDa および 100 kDa フィルターろ過後の溶存ジルコニウム濃度は非常に近い値を示し、また、0.2 μm および 0.45 μm フィルターろ過後の溶存濃度も近い値を示す結果となった。pH 11~13 は、カルシウム-ジルコニウム錯体 ($\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{4+}$ など) が支配的な溶存種と考えられる pH 領域であるが、これまで報告されているカルシウム-ジルコニウム錯体以外に孔径 7 nm~0.2 μm の範囲に入る化学種が存在し、溶存濃度に大きく寄与している可能性が示唆された。

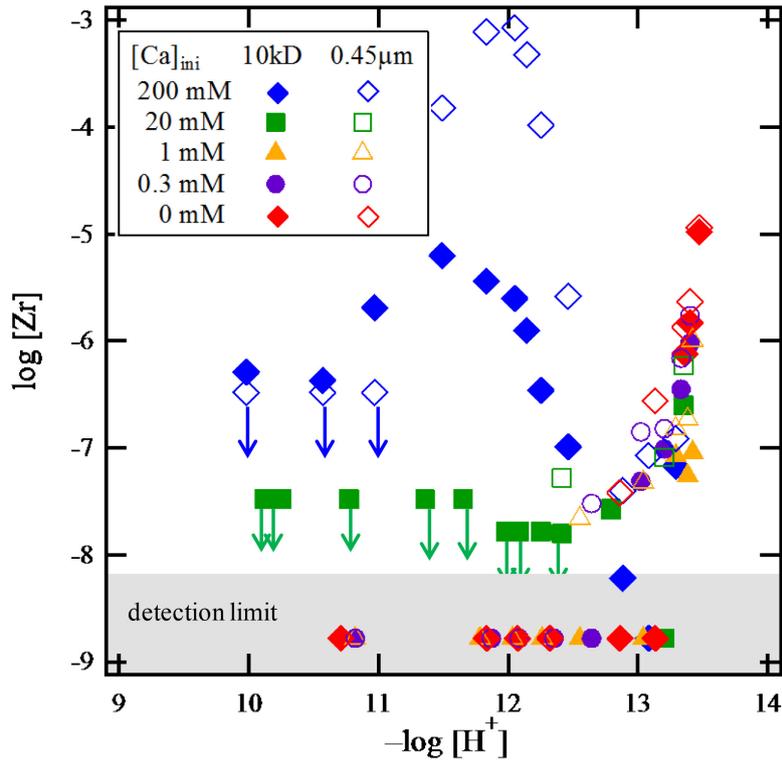


図 2.5.3-3 ジルコニウム-カルシウム共存系における溶存ジルコニウム濃度（12 週間後）

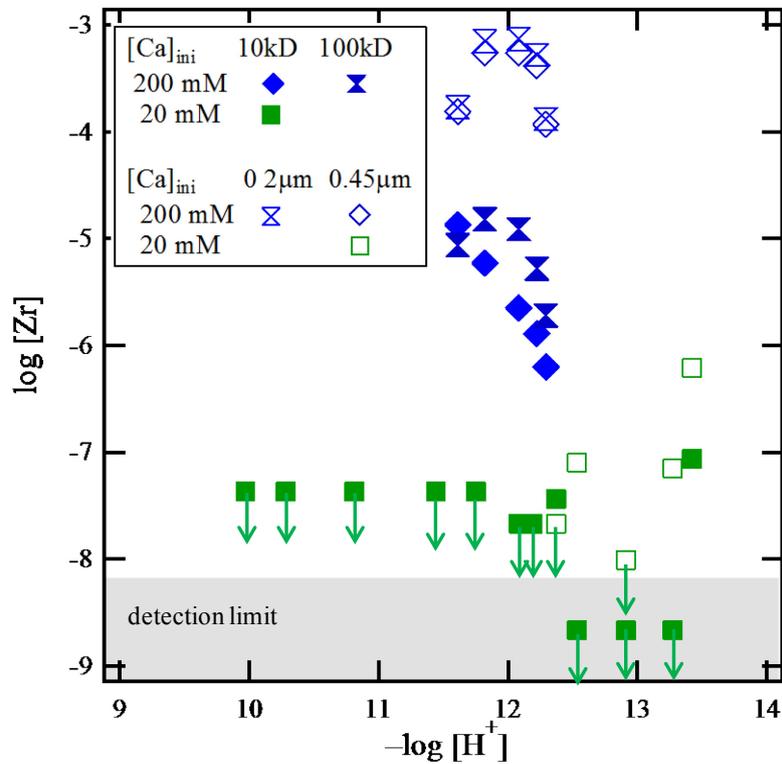


図 2.5.3-4 ジルコニウム-カルシウム共存系における溶存ジルコニウム濃度のフィルター孔径による差異（16 週間後）

③ 固相の分析

水酸化カルシウム ($\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$) および水酸化ジルコニウム ($\text{Zr(OH)}_4(\text{s})$) の試薬の熱重量および示差熱分析 (TG/DTA) の結果を、それぞれ図 2.5.3-5 および図 2.5.3-6 に示す。水酸化カルシウムの場合、440 °C 付近において急激な重量減少および吸熱反応のピークが見られ、 $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$ が脱水反応により酸化物 ($\text{CaO}(\text{s})$) に変化したものと考えられた。一方、水酸化ジルコニウムの場合、常温から 200 °C 付近までの範囲において、脱水反応によると思われる連続的な重量減少およびブロードな吸熱反応のピークが見られ、420 °C 付近において鋭い発熱のピークが見られた。ジルコニウム水酸化物の熱分析を行った既往文献 (George and Seena, 2012., Sato, 2002) においても 400~450 °C の間において発熱ピークが報告されており、XRD による観察などから、これはアモルファス状の水酸化物から正方晶の酸化ジルコニウムへの結晶化によるものと考えられている。

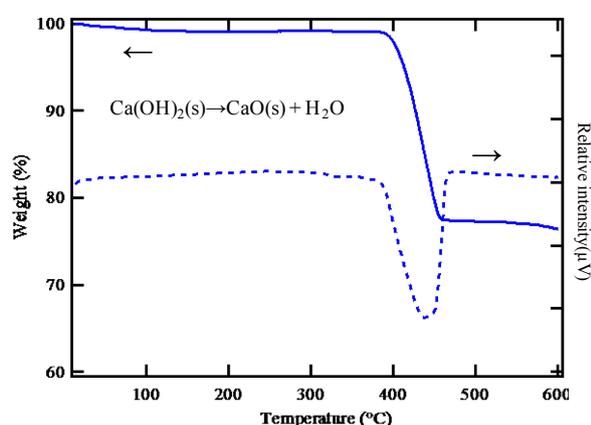


図 2.5.3-5 水酸化カルシウム ($\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$) の TG/DTA 曲線

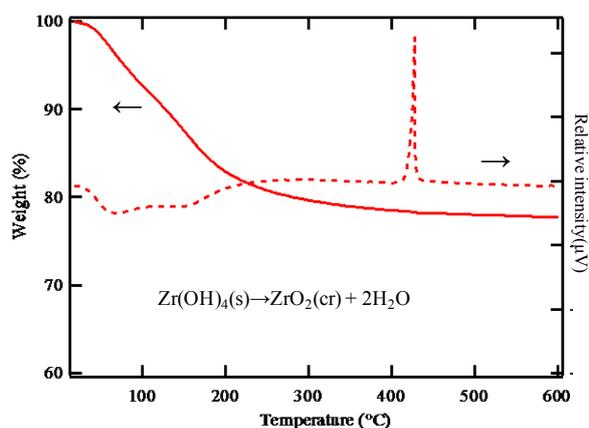


図 2.5.3-6 水酸化ジルコニウム ($\text{Zr(OH)}_4(\text{s})$) の TG/DTA 曲線

初期カルシウム濃度を 1 mM、20 mM および 200 mM、pH を 13 に調製した試料溶液の固相の TG/DTA 曲線を図 2.5.3-7 に示す。初期カルシウム濃度が 200 mM (0.2 M) の場合、常温から 400 °C 付近までは重量変化および吸熱・発熱のピークが見られず、400 °C から 450 °C にかけて吸熱ピークを伴う急激な重量減少が見られた。初期ジルコニウム濃度 1 mM に対して、初期カルシウム濃度は 200 mM とカルシウムが大過剰に存在しており、生成した沈殿はほぼ水酸化カルシウム ($\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$) であると考えられた。一方、初期カルシウム濃度が 20 mM の場合、100 °C 付近において 5 wt% 程度の重量減少を伴う吸熱ピークが表れた後、400 °C から 450 °C にかけて重量減少および吸熱ピークが表れた。また、初期カルシウム濃度が 1 mM の場合は、100 °C 付近における重量減少と吸熱ピークがより顕著になる一方、400 °C 付近での重量減少は小さく、吸熱ピークはほとんど見られない。400 °C 付近での反応は、水酸化カルシウムの脱水反応によるものと考えられ、初期カルシウム濃度の低

下とともに固相に含まれる水酸化カルシウムの割合が低下し、TG/DTA 曲線に及ぼす寄与が小さくなったと思われる。一方、100 °C付近での反応は、水酸化ジルコニウムの脱水反応によるものと考えられ、固相中の水酸化ジルコニウムの割合が相対的に増加することでTG/DTA 曲線により顕著に表れている。しかし、初期カルシウム濃度 1~200 mM のいずれの場合においても、440 °C付近で見られた水酸化ジルコニウムの酸化物への結晶化による発熱ピークは観察されなかった。水酸化ジルコニウムの水熱結晶化反応では、pH や温度などの条件により生成する酸化ジルコニウムの結晶構造が異なることが報告されており (Keramidas and White, 1974, Stefanic et al., 1997)、共存する水酸化カルシウムの存在により、水酸化物のみの場合と比較して、結晶化の過程が異なる可能性が考えられる。

ただし、上述のように、DTA 曲線では水酸化カルシウムおよび水酸化ジルコニウムの脱水反応によるもの以外のピークが見えておらず、カルシウム共存下でのジルコニウム沈殿は、Ca-Zr(IV)-OH の 3 元固相のような水酸化物とは別の化学形を持つものは含まれていないと考えられる。

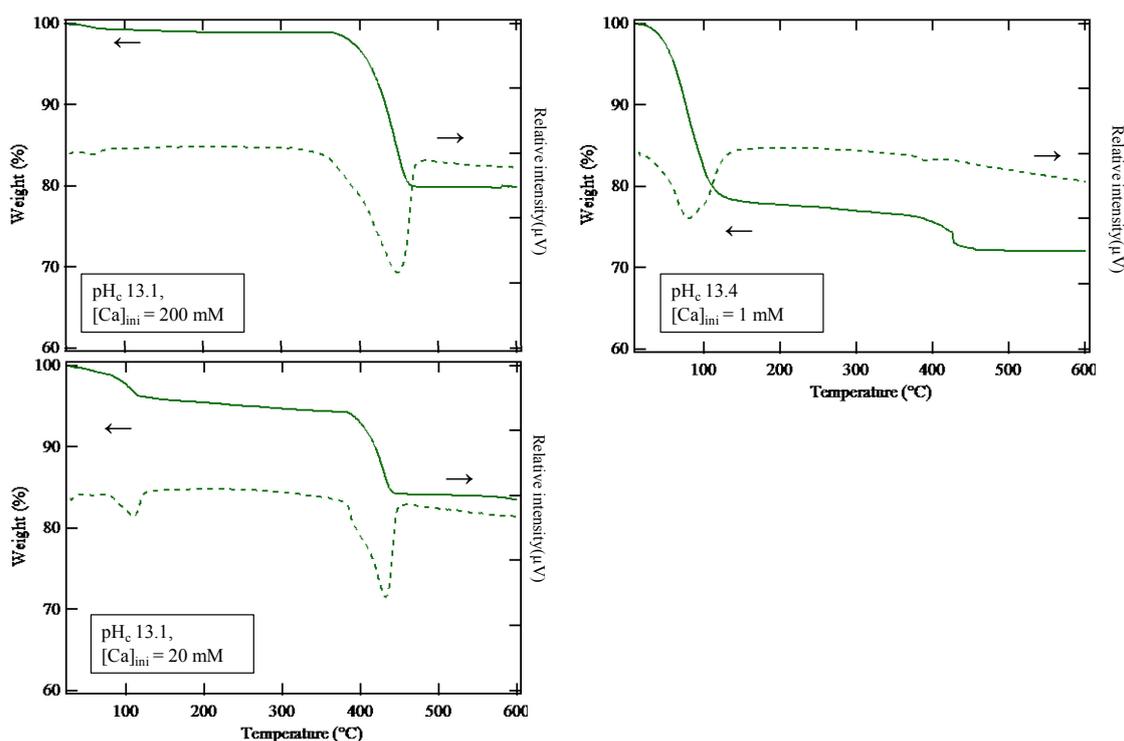


図 2.5.3-7 ジルコニウム-カルシウム沈殿固相の TG/DTA 曲線

以上のカルシウム共存下 ($[Ca]_{ini} = 0 \sim 0.2 \text{ M}$) でのジルコニウム溶解度測定および固相分析の結果から、ジルコニウムの溶存化学種は加水分解種および Ca-Zr(IV)-OH 錯体であり、ジルコニウムの溶解度制限固相は水酸化物であると考えられる。

また、カルシウム初期濃度 200 mM の試料の固相を取り出して乾燥させた後、XRD スペク

トルを測定した。観察された XRD スペクトルのピークは、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$) のピークと一致する結果となった。上述の熱分析と同様に、ジルコニウム - カルシウム共存系では Ca-Zr-OH のような 3 元固相の存在は確認できず、カルシウム溶解度は水酸化カルシウムにより、ジルコニウム溶解度は水酸化ジルコニウムにより支配されていると考えられた。

④ 熱力学計算との比較

カルシウム共存下のジルコニウム溶解度については、関連する熱力学データである加水分解定数、溶解度積およびカルシウム - ジルコニウム錯体の錯生成定数の値が報告されている。しかし、ジルコニウムの熱力学データに関しては既往文献値のばらつきや溶解度データとの不整合などが見られており、信頼性の高い熱力学データベースとして確立されているとは言い難いのが現状である。そこで、幅広いカルシウム濃度条件において、Sasaki et al. (2006, 2008) または Altmaier et al. (2008) による熱力学データに基づく溶解度計算値と実測値の比較、検討を行うこととした。

カルシウム初期濃度が 200 mM の場合、同じカルシウム濃度条件の pH 7~12 で行われた溶解度実験の報告値 (10 kDa フィルターろ過) (Altmaier et al., 2008) とも良く一致している。一方、0.45 μm フィルターろ過後のジルコニウム溶解度は、カルシウム-ジルコニウム錯体が支配的溶存種となっていると考えられる pH 11~13 において、10 kDa フィルターろ過後の値と比較して、2 桁以上高い値を示すことが分かった。以下では、10 kDa フィルターろ過後と 0.45 μm フィルターろ過後の溶解度それぞれについて熱力学計算に基づく考察を行う。

a. 10 kDa フィルターろ過後のジルコニウム溶解度

まず、10 kDa フィルターろ過後のジルコニウム溶解度に対して、既存の熱力学データからの熱力学計算による溶解度の値との比較検討を行った。Altmaier et al. (2008) は、pH 12 までの塩化カルシウム/水酸化カルシウム溶液 ($\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$) 下でのジルコニウム水酸化物の溶解度試験を行い、溶解度解析や EXAFS による構造解析などからカルシウム-ジルコニウム錯体として、 $\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{4+}$ および $\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{OH})_6^{2+}$ を提案した。さらに、 $\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{4+}$ および $\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{OH})_6^{2+}$ の錯生成定数の系統性から $\text{CaZr}(\text{OH})_6(\text{aq})$ の存在を仮定するとともにその錯生成定数の値を推定した。これらカルシウム-ジルコニウム錯体の寄与を含めたジルコニウム溶解度 ($[\text{Zr}]_{\text{tot}}$) は以下の式で表される。

$$\begin{aligned}
[\text{Zr}]_{\text{tot}} &= [\text{Zr}^{4+}] + \sum_{m,n} [\text{Zr}_m(\text{OH})_n^{4m-n}] + \sum_p [\text{Ca}_p\text{Zr}(\text{OH})_6^{4+2p-6}] \\
&= [\text{Zr}^{4+}] + \sum_{m,n} \beta_{m,n} [\text{Zr}^{4+}]^m [\text{OH}^-]^n + \sum_p \beta_{p,1,6} [\text{Ca}^{2+}]^p [\text{Zr}^{4+}] [\text{OH}^-]^6 \\
&= \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]^4} + \sum_{m,n} \beta_{m,n} \left(\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]^4} \right)^m [\text{OH}^-]^n + \sum_p \beta_{p,1,6} [\text{Ca}^{2+}]^p K_{\text{sp}} [\text{OH}^-]^2
\end{aligned} \tag{2.5.3-4}$$

ここで、 K_{sp} 、 $\beta_{m,n}$ 、 $\beta_{p,1,6}$ はそれぞれジルコニウム水酸化物 ($\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am})$) の溶解度積、ジルコニウム加水分解定数およびカルシウム-ジルコニウム錯体 ($\text{Ca}_p\text{Zr}(\text{OH})_6^{(4+2p-6)+}$; $p = 1 \sim 3$) の錯生成定数を表し、それぞれ以下の式で定義される。

$$K_{\text{sp}} = [\text{Zr}^{4+}] [\text{OH}^-]^4 \tag{2.5.3-5}$$

$$\beta_{m,n} = \frac{[\text{Zr}_m(\text{OH})_n^{4m-n}]}{[\text{Zr}^{4+}]^m [\text{OH}^-]^n} \tag{2.5.3-6}$$

$$\beta_{p,1,6} = \frac{[\text{Ca}_p\text{Zr}(\text{OH})_6^{4+2p-6}]}{[\text{Ca}^{2+}]^p [\text{Zr}^{4+}] [\text{OH}^-]^6} \tag{2.5.3-7}$$

また、カルシウム濃度 ($[\text{Ca}^{2+}]$) として、(2.5.3-3)式により初期カルシウム濃度 ($[\text{Ca}]_{\text{ini}}$) から計算される値を用いることで、高 pH 領域での水酸化カルシウム沈殿生成による溶存カルシウム濃度の低下を考慮する。さらに、SIT を用いてイオン強度の補正 ($I = 0.6$) を行った。

初期カルシウム濃度 200、20、1、0.3 mM およびカルシウムを含まない場合のジルコニウム溶解度を計算した結果について、表 2.5.3-1 に示す Sasaki et al. (2006, 2008) による熱力学データを用いた場合を図 2.5.3-8 に、Altmaier et al. (2008) による熱力学データを用いた場合を図 2.5.3-9 に、それぞれ溶解度実測値とともに示す。なお、カルシウム-ジルコニウム錯体 ($\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{4+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{OH})_6^{2+}$ および $\text{CaZr}(\text{OH})_6(\text{aq})$) の錯生成定数の値は、Altmaier et al. (2008) が報告している値のみであることから、図 2.5.3-8 では Sasaki et al. (2006, 2008) の溶解度積、加水分解定数の値に加えて、Altmaier et al. (2008) のカルシウム-ジルコニウム錯体の錯生成定数値を用いて計算している。初期カルシウム濃度が 200 mM の場合、pH 12 付近までの溶解度の実測値は、いずれの熱力学データを用いても熱力学計算により良く再現されることが分かった。一方、pH 13 以上では Sasaki et al. (2006, 2008) または Altmaier et al. (2008) いずれの熱力学データに基づいた計算値も、ジルコニウム溶解度の実測値と比較して過大評価となるような傾向が表れた。特に、Sasaki et al. (2006, 2008) の値による場合は $\text{CaZr}(\text{OH})_6(\text{aq})$ の寄与が、Altmaier et al. (2008) の値による場合は $\text{CaZr}(\text{OH})_6(\text{aq})$ および $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$ の寄与が、熱力学計算による溶解度を過大に評価する原因となっている。さらに、初期カルシウム濃度が 20 mM の場合は、熱力学計算による溶解度が実測値を上回る傾向が pH 12 付近から表れている。この場合、 $\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{OH})_6^{2+}$

および $\text{CaZr}(\text{OH})_6(\text{aq})$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$ が溶解度の過大評価に大きく寄与していることが示唆された。初期カルシウム濃度が 1 mM および 0.3 mM の場合においても同様の傾向が見られている。 $\text{CaZr}(\text{OH})_6(\text{aq})$ の錯生成定数として報告されている値は、 $\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{OH})_6^{2+}$ および $\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{4+}$ の錯生成定数から推定された値 (Altmaier et al., 2008) であり、過大評価である可能性が考えられる。

表 2.5.3-1 ジルコニウムの加水分解および錯生成反応の熱力学データ ($I = 0$, 25°C)

| Species | | Values | Reference |
|---|-----------------------|-----------------|------------------------|
| $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am})$ | $\log K_{\text{sp}}$ | -56.94 | Sasaki et al. (2006) |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ | $\log K_{\text{sp}}$ | -5.29 | Smith (1988) |
| ZrOH^{3+} | $\log \beta_{1,1}$ | 14.29 | Sasaki et al. (2008) |
| $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ | $\log \beta_{1,2}$ | 26.66 | Sasaki et al. (2008) |
| $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$ | $\log \beta_{1,3}$ | 35.85 | Sasaki et al. (2008) |
| $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{aq})$ | $\log \beta_{1,4}$ | 43.12 | Sasaki et al. (2008) |
| $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ | $\log \beta_{1,5}$ | 46.52 | Sasaki et al. (2008) |
| $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$ | $\log \beta_{1,6}$ | 48 | Sasaki et al. (2008) |
| $\text{CaZr}(\text{OH})_6$ | $\log \beta_{1,1,6}$ | 56.04 | Altmaier et al. (2008) |
| $\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{OH})_6^{2+}$ | $\log \beta_{2,1,6}$ | 58.04 | Altmaier et al. (2008) |
| $\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{4+}$ | $\log \beta_{3,1,6}$ | 57.44 | Altmaier et al. (2008) |
| $\text{Ca}_6\text{Zr}_2(\text{OH})_{12}^{8+}$ | $\log \beta_{6,2,12}$ | 116.2 ± 0.3 | This study |

カルシウムを含まない場合のジルコニウム溶解度は、pH 13 付近まで検出限界付近の値を示しているが、pH 13 以上では pH の増加とともにジルコニウム溶解度が急激に上昇している。この傾向は、共存カルシウムを含む場合でも pH 13 以上の領域で見られており、溶解度の値にカルシウム濃度依存性がほとんど見られないことから、カルシウム-ジルコニウム錯体ではなく、ジルコニウム加水分解種の寄与によるものと考えられる。熱力学計算の結果と比較すると、Sasaki et al. (2006, 2008) による値は溶解度の実測値を 3~4 桁程度下回っているのに対して、Altmaier et al. (2008) による値は実測値と比較的近い値を示している。しかし、 $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$ 濃度の計算値の対数値は pH に対して傾き 2 で上昇するのに対して、溶解度実測値の対数値の pH に対する傾きは 2 より大きい。このことから、4 価のジルコニウムイオンに配位している水酸化物イオンの数が従来考えられてきた 6 個 (すなわち $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$) より多い可能性も考えられる。高アルカリ性 pH 領域でのジルコニウム

の支配的溶存化学種については、溶解度対数値の傾きから解析するなど既存の手法による錯生成定数の取得のみならず、その構造に着目し、明らかにしていくことが今後の課題であると考えられる。

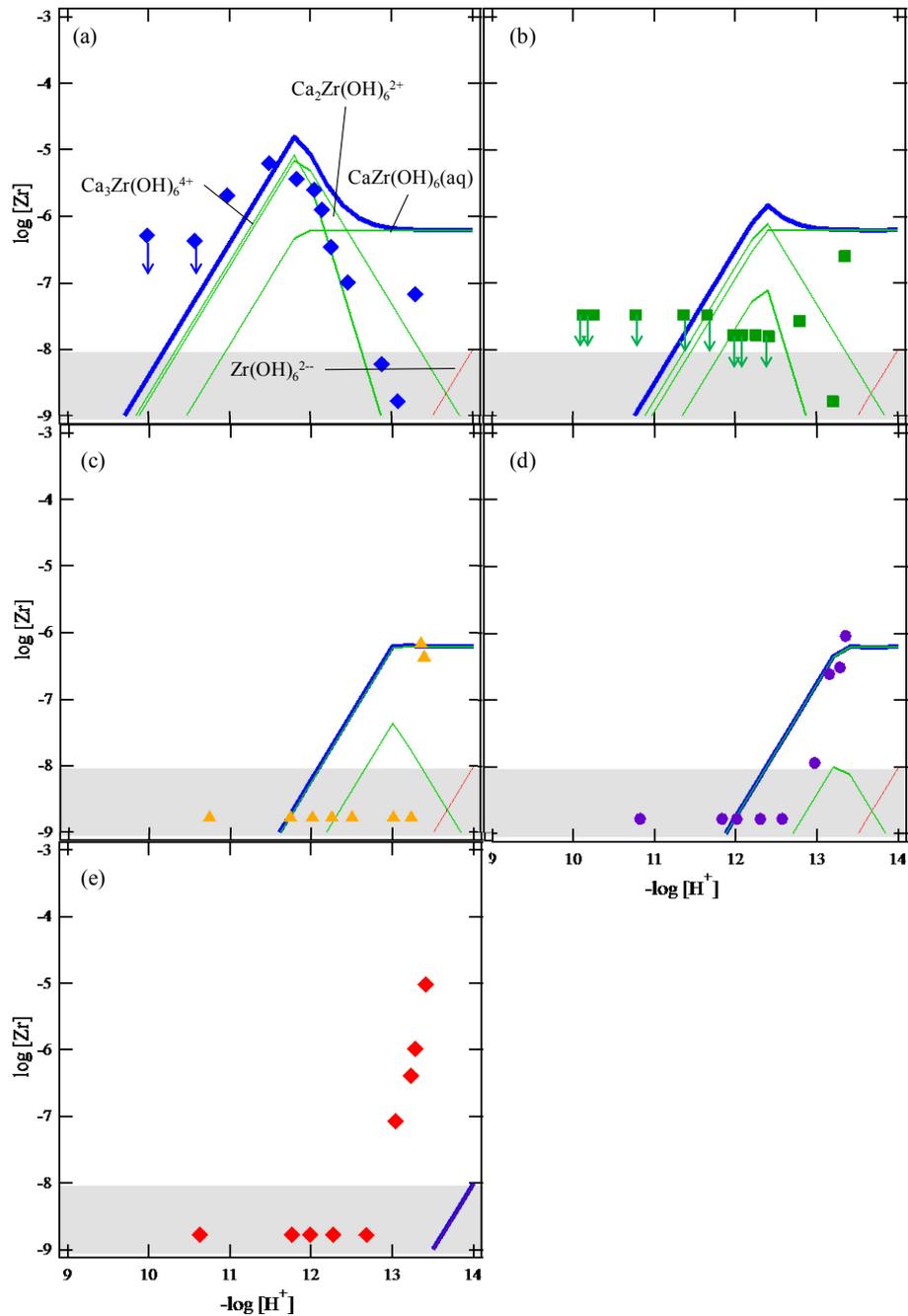


図 2.5.3-8 ジルコニウム溶解度の熱力学計算結果

(Sasaki et al. (2006, 2008) による熱力学データに基づく)

($[Ca]_{ini}$ = (a) 200 mM, (b) 20 mM, (c) 1 mM, (d) 0.3 mM, (e) 0 mM, $I = 0.6$, 10 kDa ろ過)

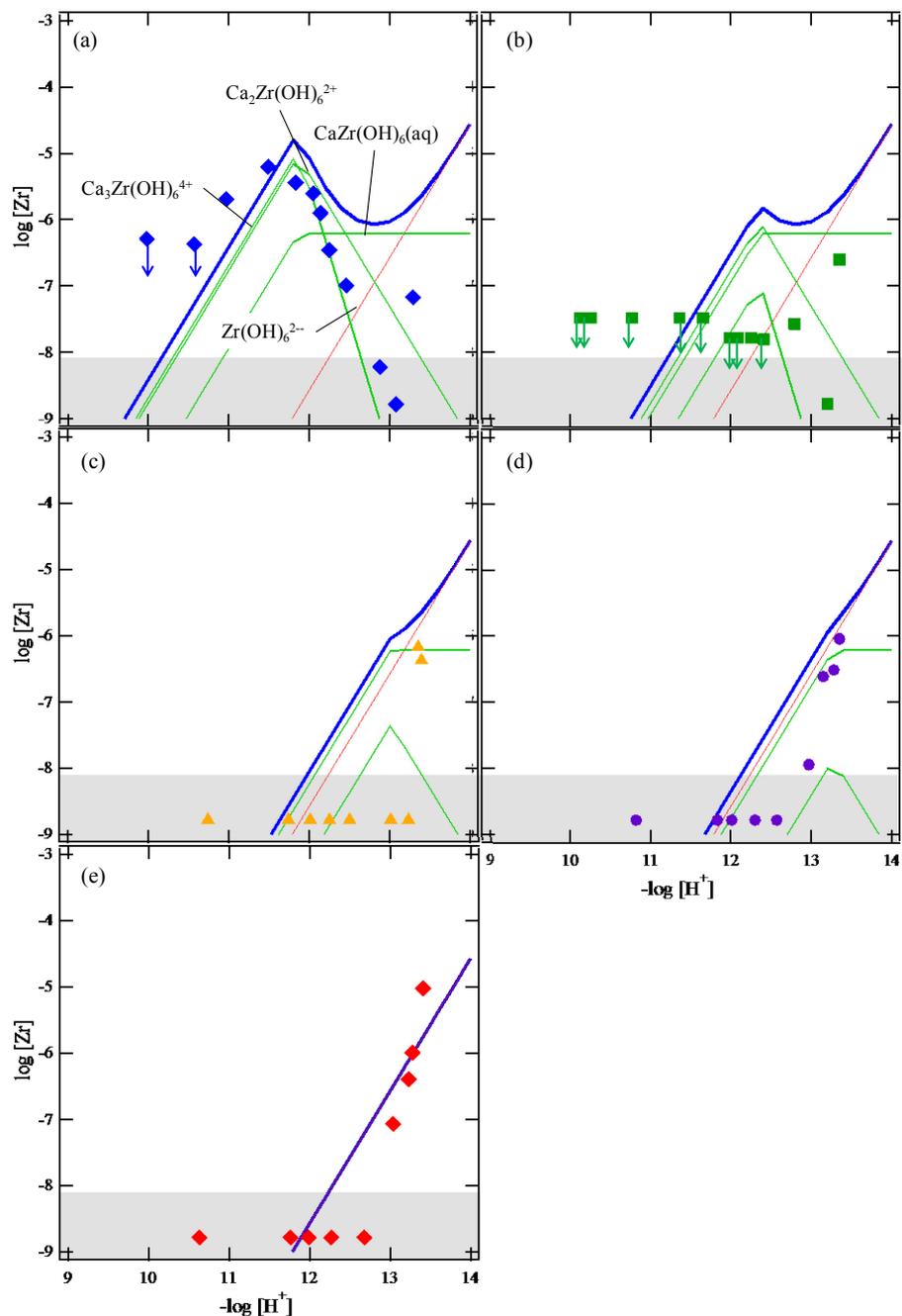


図 2.5.3-9 ジルコニウム溶解度の熱力学計算結果

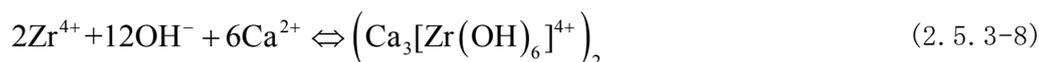
(Altmaier et al. (2008) による熱力学データに基づく)

([Ca]_{ini} = (a) 200 mM, (b) 20 mM, (c) 1 mM, (d) 0.3 mM, (e) 0 mM, *I* = 0.6 , 10 kDa
ろ過)

b. 0.45 μm フィルターろ過後のジルコニウム溶解度

初期カルシウム濃度が 200 mM の場合、0.45 μm フィルターろ過後のジルコニウム溶解度は pH 11~13 において、10 kDa フィルター (孔径約 3 nm) ろ過後の溶解度より 2 桁以上

大きな値を示したことから、3 nm より大きな化学種が溶存している可能性がある。同 pH 領域での 10 kDa フィルターろ過後の溶解度は、熱力学計算からは、 $\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{8+}$ が支配的溶存種であると考えられる。一方、0.45 μm フィルターろ過後の溶解度上昇は、pH 11~13 においてのみ見られており、また、明確な pH 依存性を示している。このことから、本研究では、溶存化学種として $\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{8+}$ の二量体（ダイマー）である $\text{Ca}_6\text{Zr}_2(\text{OH})_{12}^{8+}$ の生成を仮定し、熱力学計算による解釈を試みた。



$$\beta_{6,2,12} = \frac{[(\text{Ca}_3[\text{Zr}(\text{OH})_6]^{4+})_2]}{[\text{Ca}^{2+}]^6 [\text{Zr}^{4+}]^2 [\text{OH}^-]^{12}} \quad (2.5.3-9)$$

(2.5.3-4) 式で表されるジルコニウム溶解度に、(2.5.3-8) 式で示す $\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{8+}$ の二量体の寄与を加え、0.45 μm フィルターろ過後のジルコニウム溶解度を、最小 2 乗法を用いて解析することにより、二量体 ($\text{Ca}_6\text{Zr}_2(\text{OH})_{12}^{8+}$) の錯生成定数の値を決定した。ただし、SIT によるイオン強度補正において、二量体 ($\text{Ca}_6\text{Zr}_2(\text{OH})_{12}^{8+}$) のイオン相互作用係数は $\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{8+}$ と同じ値 (0.84) を仮定した。得られた値および熱力学計算に用いたデータを表 2.5.3-1 に示す。

図 2.5.3-10 に、初期カルシウム濃度 200 mM において、二量体 ($\text{Ca}_6\text{Zr}_2(\text{OH})_{12}^{8+}$) を含めたジルコニウム溶解度の熱力学計算結果を示す。プロットは溶解度の実測値を表す。なお、初期カルシウム濃度 20 mM におけるジルコニウム溶解度を計算したものを表す。二量体 ($\text{Ca}_6\text{Zr}_2(\text{OH})_{12}^{8+}$) の濃度はカルシウム濃度の 6 乗に比例するので、初期カルシウム濃度 200 mM の場合に表れた二量体 ($\text{Ca}_6\text{Zr}_2(\text{OH})_{12}^{8+}$) の寄与は、初期カルシウム濃度 20 mM の場合では、ほとんど表れないことが示唆されている。

以上のように、本研究の解析では 0.45 μm フィルターろ過後のジルコニウム溶解度を熱力学的に解釈するため、新たに $\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{8+}$ の二量体 ($\text{Ca}_6\text{Zr}_2(\text{OH})_{12}^{8+}$) の生成を仮定した。これまで報告されている $\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{OH})_6^{8+}$ などの錯体はジルコニウム加水分解種の外側にカルシウムイオンが配位するような構造をとると考えられている (Brendebach et al., 2007)。外側のカルシウムイオンがジルコニウム加水分解種を架橋するような形で $\text{Ca}_6\text{Zr}_2(\text{OH})_{12}^{8+}$ のような錯体が形成される可能性はあるが、このような錯体が実際に存在するかについては、溶存化学種の構造などを今後調べていく必要がある。

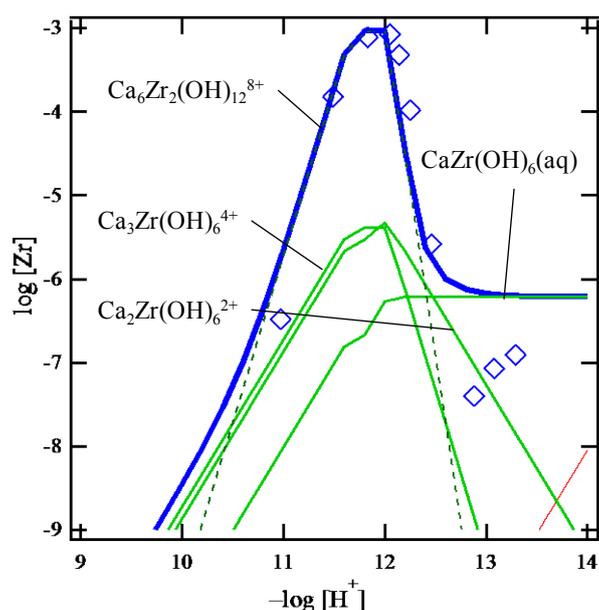


図 2.5.3-10 0.45 μm フィルターろ過後ジルコニウム溶解度と熱力学計算の比較
 ($[\text{Ca}]_{\text{ini}} = 200 \text{ mM}$, $I = 0.6$)

(2) トリウムの溶解度測定

1) 実験

試料溶液の調製はジルコニウムと同様、過飽和法により行った。硝酸トリウム 5 水和物 ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を超純水に溶かした後、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を加え、トリウム水酸化物 ($\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$) (am は非晶質固相であることを示す) を沈殿させた。得られた沈殿を超純水で洗浄し、過塩素酸 (HClO_4) 溶液に溶解することで、トリウム過塩素酸母溶液 ($[\text{Zr}] = 0.1 \text{ M}$, $\text{pH} \approx 2$) を得た。また、塩化カルシウム 2 水和物 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, WAKO Pure Chem., 99%) を超純水に溶解し、塩化カルシウム母溶液とした。Ar 雰囲気グローブボックス内にて、所定量のトリウム母溶液およびカルシウム母溶液を混合させた初期溶液を調製した。このとき、トリウム初期濃度は $6 \times 10^{-3} \text{ M}$ 、カルシウム初期濃度は、0.05、0.5 および 2.0 M の 3 種類となるように調整した。トリウムおよびカルシウムを含む初期溶液 ($\text{pH} \approx 2$) を攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、所定の pH (12~13.5) において、10 ml ずつポリプロピレン製チューブに分取し、試料溶液とした。なお、本実験では、塩の添加によるイオン強度 (I) の調整は行わず、試料溶液のイオン強度は、pH および加えた塩濃度から計算される値とした。

試料溶液は真空デシケーター内に保管し、所定の期間後、Ar 雰囲気グローブボックス内に再び持ち込み、pH を測定した。pH 電極は、pH 電極校正液 (pH 4 および 7) を用いて校正を行い、NaOH 標準液 (0.01 M および 0.1 M NaOH 溶液, WAKO Pure Chem.) の pH を測定し、測定 pH を水素イオン濃度 (pHc) に補正した。

試料溶液の pH を測定した後、グローブボックス内において各試料の上澄み液を 500 μ l ずつ採取し、限外ろ過フィルター（10 kDa, 孔径約 3nm, マイクロコン、ミリポア）を用いて、限外ろ過した。回収後のろ液 200 μ l を採取、0.1 M HNO₃ を用いて希釈し、トリウム濃度は ICP-MS (HP4500, Hewlett Packard) により、カルシウム濃度は ICP-AES (iCAP 6200, Thermo Scientific) により定量した。検出限界はトリウムの場合、およそ 1×10^{-9} M、カルシウムの場合、およそ 1×10^{-6} M であった。また、試料溶液中に存在し得るコロイド種の影響を調べるため、一部の試料溶液の上澄み液を 0.45 μ m フィルター（25HP045AN：親水性 PTFE、アドバンテック）でろ過し、ろ液中の Th 濃度および Ca 濃度を定量した。

2) 結果と考察

① カルシウムの溶解度

カルシウム - トリウム共存系で得られたカルシウム溶解度については、ばらつきが大きいものの、ジルコニウムの場合と同様、pH 12 まではカルシウム溶解度はそれぞれの初期濃度と等しく、pH 12 以上では pH の増加とともに溶存カルシウム濃度が低下した。pH 12 以上の高アルカリ性 pH 条件では、水酸化カルシウム (Ca(OH)₂(s)) が沈殿し、溶解度制限固相としてカルシウム溶解度を支配するためであると考えられる。カルシウム溶解度に有意なフィルター孔径依存性は見られず、ナノメートルサイズのカルシウムのコロイド種は生成していないと考えられた。本実験では、試料溶液調製後の静置期間中において月 2 回程度の攪拌を行っているが、ジルコニウムの場合（週 2 回程度）と比較して攪拌の頻度が低く、これがトリウム系におけるカルシウム溶解度のばらつきが大きい原因の一つである可能性が考えられる。

式(2.5.3-1)～(2.5.3-3)および関連する熱力学データを用いて計算したカルシウム溶解度と実測値を比較した結果を図 2.5.3-11 に示す。ここで、トリウム-カルシウム系における溶解度実験では、イオン強度の調整を行っていないため、イオン強度は溶存カルシウム濃度に応じて変化する。pH 12 以上では、初期カルシウム濃度が高い場合もカルシウム水酸化物沈殿の生成により溶存カルシウム濃度が急激に低下することから、熱力学計算ではイオン強度を $I = 0.1$ と仮定した。

溶解度の実測値と熱力学計算の結果の傾向は概ね一致しているが、特に、初期カルシウム濃度が低いような条件では、溶解度の実測値が熱力学計算の値をやや上回るような結果となった。過塩素酸ナトリウム (NaClO₄) によりイオン強度を揃える ($I = 0.6$) とともに試料をよく攪拌したジルコニウム-カルシウム系では、熱力学計算 ($I = 0.6$) は実測値と良く一致したことから、トリウム-カルシウム系では、試料の攪拌不足による溶解平衡到達までの時間や試料毎のイオン強度のばらつきなどが、実測値と熱力学計算の差異の原因の一つである可能性が考えられる。

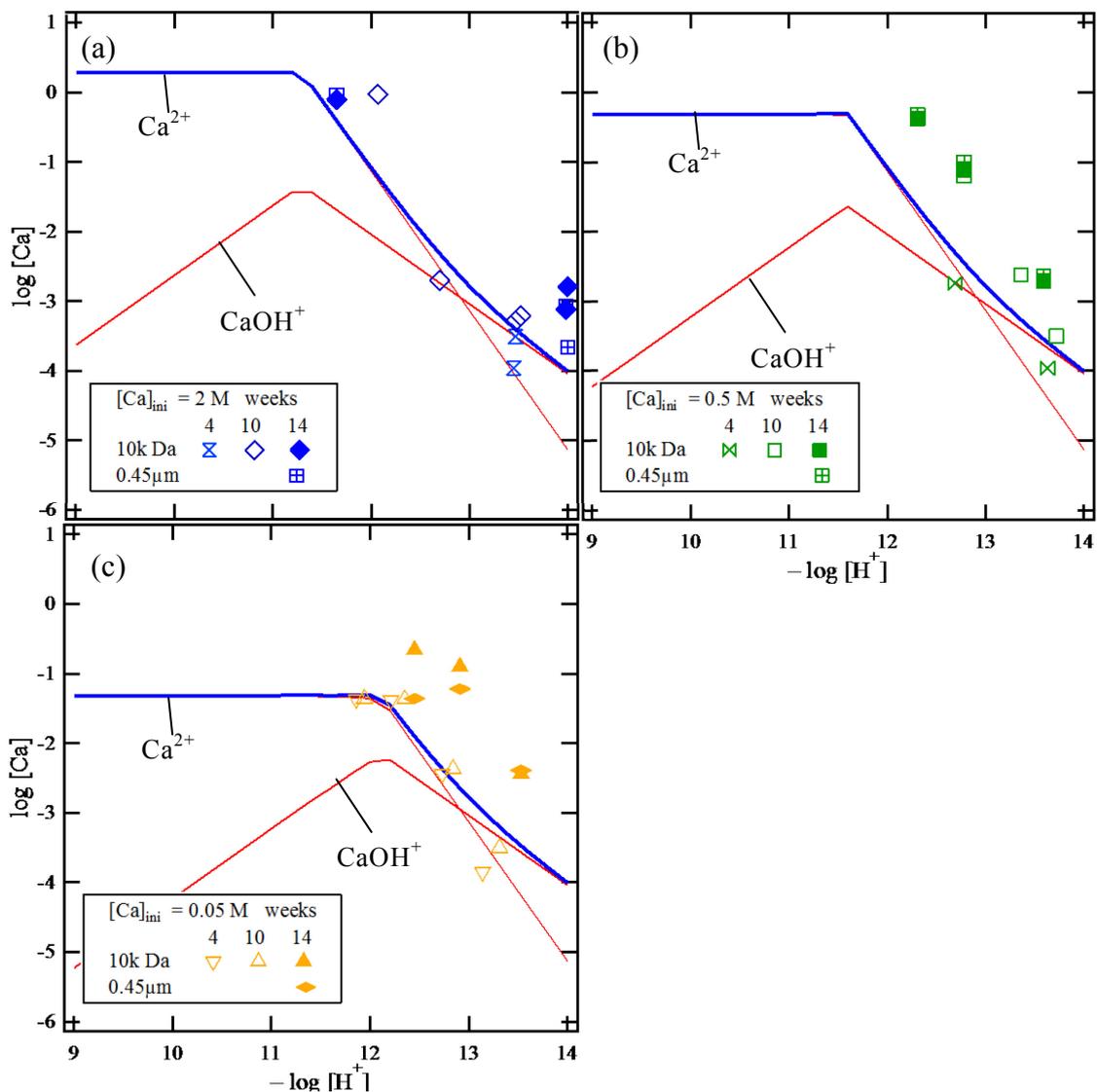


図 2.5.3-11 カルシウム溶解度の熱力学計算結果 ($I = 0.1$)
 ((a) $[\text{Ca}]_{\text{ini}} = 2 \text{ M}$ 、(b) $[\text{Ca}]_{\text{ini}} = 0.5 \text{ M}$ 、(c) $[\text{Ca}]_{\text{ini}} = 0.05 \text{ M}$)

② トリウムの溶解度

実験期間 4~14 週間におけるトリウム溶解度の pH 依存性を図 2.5.3-12 に表す。カルシウム溶解度の結果で見られたように、異なる静置期間後の pH およびトリウム溶解度のばらつきは、特にジルコニウムの場合と比較すると大きい。前述のように、トリウム-カルシウム系の場合、試料溶液の攪拌頻度が少なかったことが影響している可能性もある。カルシウム初期濃度 2 M の場合、トリウム溶解度は pH 11.5 付近において水酸化物のみの溶解度と比較して、1~2 桁程度高い値を示す結果となった。この値は、同じくカルシウム濃度 2 M (2 M $\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液) の条件下で行われた Altmaier et al. (2008) の溶解度と良く一致することが分かった。本研究では、濃水酸化ナトリウム水溶液を加えることで、新た

に pH 12 以降の高アルカリ性 pH 領域での溶解度データを取得した。pH 12 以降では、pH の増加とともにトリウム溶解度は低下し、pH 13~14 では、ICP-MS の検出限界に近い値が得られることが分かった。トリウムの場合、ジルコニウムと異なり、高アルカリ性 pH 領域における加水分解種 ($\text{Th}(\text{OH})_5^-$ など) の生成定数は報告されておらず、本研究においてもアニオン種の生成による溶解度の上昇は確認されなかった。

図 2.5.3-13 は、14 週後において、10 kDa フィルターろ過および $0.45 \mu\text{m}$ フィルターろ過後のトリウム溶解度を比較した結果である。図に見られるように、pH 13 付近の高アルカリ性 pH では両者の溶解度にほとんど差異は見られないが、pH 11.5 (初期カルシウム濃度 2 M) および pH 12 (初期カルシウム濃度 0.5 M) では、 $0.45 \mu\text{m}$ フィルターろ過後の溶解度は、10 kDa フィルターろ過後の値に対して 1~2 桁程度高い値を示すことが分かった。この pH 領域では、トリウム-カルシウム錯体である $\text{Ca}_4\text{Th}(\text{OH})_8^{4+}$ が支配的な溶存種であるが、二量体やポリマーのような比較的大きな溶存種が存在している可能性が考えられる。

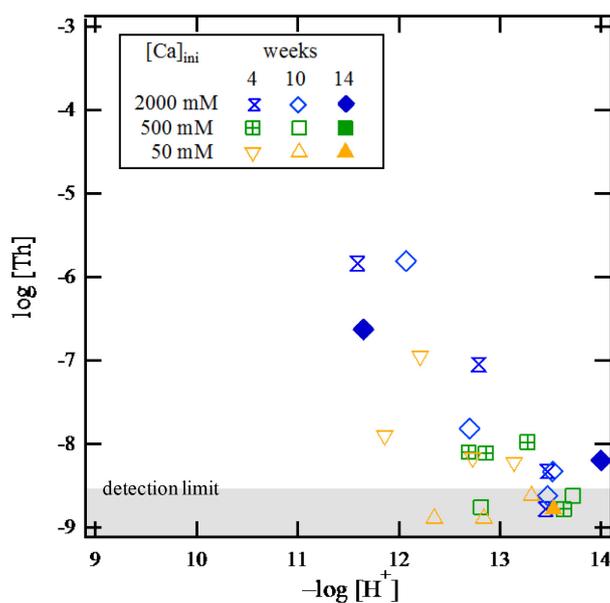


図 2.5.3-12 トリウム-カルシウム共存系におけるトリウム溶解度 (10 kDa ろ過)

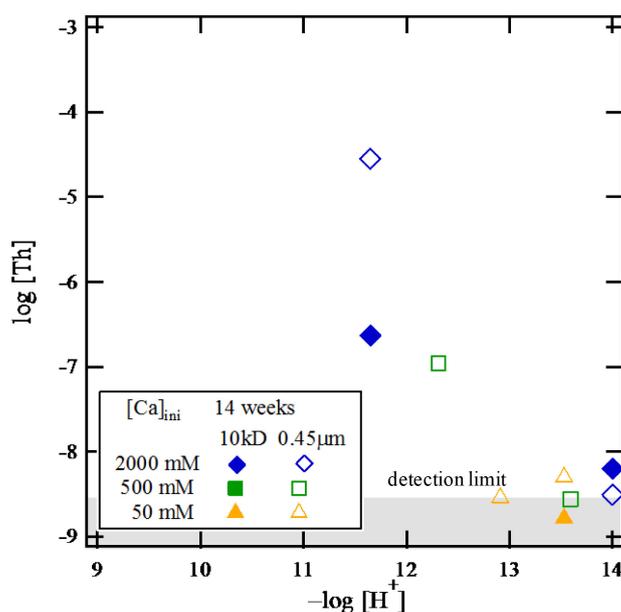
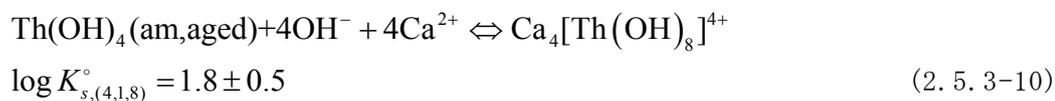


図 2.5.3-13 トリウム-カルシウム共存系におけるトリウム溶解度の孔径依存性 (14 週間後)

③ 熱力学計算との比較

カルシウム共存下でのトリウム溶解度の熱力学計算に必要な溶解度積、加水分解定数および錯生成定数については表 2.5.3-2 にまとめられている。トリウムのアモルファス水酸化物固相の溶解度積や加水分解定数の値については、文献により若干の差異が見られるが、概ね一致した値が得られている。ここでは、本研究と同じ過飽和法により試料溶液を調製した Kobayashi et al. (2009) の溶解度積 ($\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$) および加水分解定数 (Sasaki et al., 2006) を用いることとした。また、トリウム-カルシウム錯体 ($\text{Ca}_4\text{Th}(\text{OH})_8^{4+}$) の錯生成定数は Altmaier et al. (2008) による下記の値のみ報告されている。



上式で求められた錯生成定数を表 2.5.3-2 における反応式での値に換算し、トリウム-カルシウム錯体 ($\text{Ca}_4\text{Th}(\text{OH})_8^{4+}$) の濃度を計算する。トリウム溶解度 ($[\text{Th}]_{\text{tot}}$) は下式で表される。

$$\begin{aligned}
[\text{Th}]_{\text{tot}} &= [\text{Th}^{4+}] + \sum_{m,n} [\text{Th}_m(\text{OH})_n^{4m-n}] + [\text{Ca}_4\text{Th}(\text{OH})_8^{4+}] \\
&= [\text{Th}^{4+}] + \sum_{m,n} \beta_{m,n} [\text{Th}^{4+}]^m [\text{OH}^-]^n + \beta_{4,1,8} [\text{Ca}^{2+}]^4 [\text{Th}^{4+}] [\text{OH}^-]^8 \quad (2.5.3-11) \\
&= \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]^4} + \sum_{m,n} \beta_{m,n} \left(\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]^4} \right)^m [\text{OH}^-]^n + \beta_{4,1,8} [\text{Ca}^{2+}]^4 K_{\text{sp}} [\text{OH}^-]^4
\end{aligned}$$

ここで、 K_{sp} 、 $\beta_{m,n}$ 、 $\beta_{4,1,8}$ はそれぞれトリウム水酸化物 ($\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$) の溶解度積、トリウム加水分解定数およびトリウム-カルシウム錯体 ($\text{Ca}_4\text{Th}(\text{OH})_8^{4+}$) の錯生成定数を表し、それぞれ以下の式で定義される。

$$K_{\text{sp}} = [\text{Th}^{4+}] [\text{OH}^-]^4 \quad (2.5.3-12)$$

$$\beta_{m,n} = \frac{[\text{Th}_m(\text{OH})_n^{4m-n}]}{[\text{Th}^{4+}]^m [\text{OH}^-]^n} \quad (2.5.3-13)$$

$$\beta_{4,1,8} = \frac{[\text{Ca}_4\text{Th}(\text{OH})_8^{4+}]}{[\text{Ca}^{2+}]^4 [\text{Th}^{4+}] [\text{OH}^-]^8} \quad (2.5.3-14)$$

なお、ここで $[\text{Ca}^{2+}]$ は (2.5.3-3) 式で表される溶存カルシウム濃度を表す。

(2.5.3-11) 式を用いて、初期カルシウム濃度 2、0.5 および 0.05 M の場合におけるトリウム溶解度を計算した結果 ($I = 0.1$) を図 2.5.3-14 に示す。図中のプロットは 4~14 週後における溶解度の実測値 (10 kDa フィルターろ過) を表す。熱力学計算によれば、初期カルシウム濃度が 0.5 M 以下では、トリウム-カルシウム錯体 ($\text{Ca}_4\text{Th}(\text{OH})_8^{4+}$) の生成による溶解度の上昇はほとんど見られない一方、初期カルシウム濃度 2 M では、pH 11.5 付近でトリウム溶解度がわずかに増加することが示された。計算結果に対して、実測値は 0.5~1 桁程度大きな値となっている原因として、熱力学計算におけるイオン強度の影響が考えられる。

図 2.5.3-14 では $I = 0.1$ として計算したが、pH 12 付近はカルシウムが溶存イオンとして高い濃度で溶液中に残っており、実際のイオン強度は 0.1 より高いと推察される。図 2.5.3-15 は、 $I = 1.0$ としたときの熱力学計算の結果である。イオン強度を高い値に設定すると、計算値が実測値に近づくことがわかる。トリウム-カルシウム錯体 ($\text{Ca}_4\text{Th}(\text{OH})_8^{4+}$) の濃度は、イオン強度とともに大きくなるため、イオン強度の設定がより正確な検証に重要である。

表 2.5.3-2 トリウムの加水分解および錯生成反応の熱力学データ
($I = 0, 25^\circ\text{C}$)

| Reaction | JAEA-TDB | $\log_{10} K^\circ$ | |
|---|-----------------|------------------------|-------------------------|
| | | Altmaier et al. (2008) | Kobayashi et al. (2009) |
| $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am}) \rightleftharpoons \text{Th}^{4+} + 4 \text{OH}^-$ | - | - | -48.0 ± 0.1 |
| $\text{ThO}_2(\text{am, fresh}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}^{4+} + 4 \text{OH}^-$ | -46.7 ± 0.9 | - | - |
| $\text{ThO}_2(\text{am, aged}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}^{4+} + 4 \text{OH}^-$ | -47.5 ± 0.9 | -47.5 ± 0.9 | - |
| $\text{Th}^{4+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ThOH}^{3+}$ | 11.5 ± 0.5 | - | 12.2 |
| $\text{Th}^{4+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ | 21.8 ± 0.5 | - | 23.0 |
| $\text{Th}^{4+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_3^+$ | - | - | 32.7 |
| $\text{Th}^{4+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$ | 38.6 ± 0.7 | - | 39.1 |
| $4 \text{Ca}^{2+} + \text{Th}^{4+} + 8 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ca}_4\text{Th}(\text{OH})_8^{4+}$ | 49.3 ± 0.9 | 49.3 ± 1.0 | - |

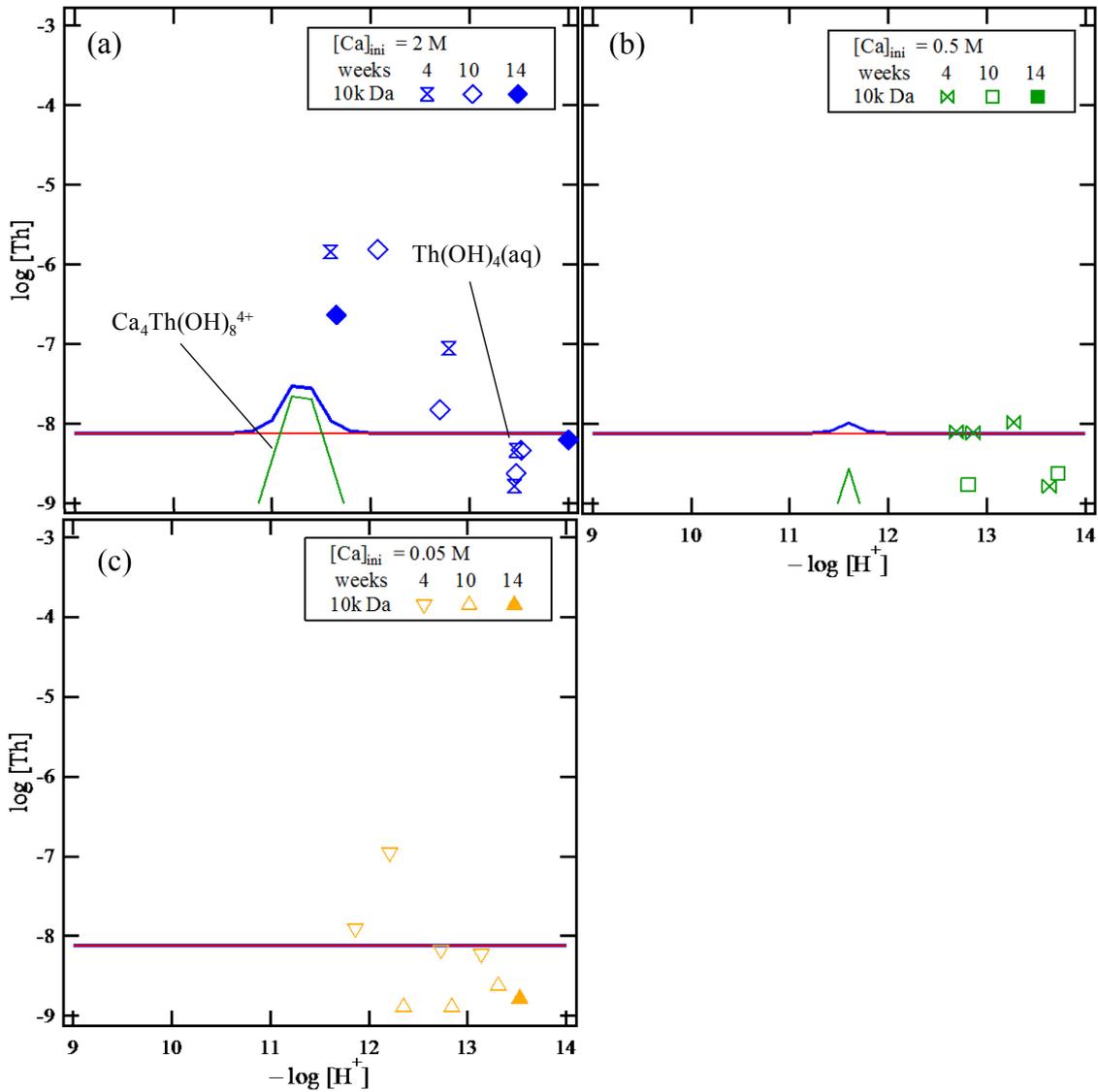


図 2.5.3-14 トリウム溶解度の熱力学計算結果 ($I = 0.1$)
((a) $[\text{Ca}]_{\text{ini}} = 2 \text{ M}$ 、(b) $[\text{Ca}]_{\text{ini}} = 0.5 \text{ M}$ 、(c) $[\text{Ca}]_{\text{ini}} = 0.05 \text{ M}$)

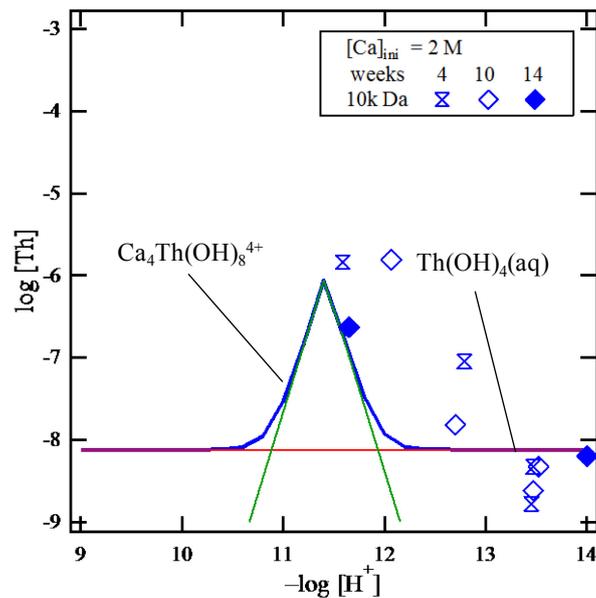


図 2.5.3-15 初期カルシウム濃度 2 M のトリウム溶解度の熱力学計算結果 ($I = 1.0$)

2.5.4 セメント影響を考慮した核種移行パラメータの提案

(1) はじめに

セメント影響を考慮した核種移行解析を行うにあたっては、適切な核種移行パラメータを設定することが必要である。本プロジェクトでは、以下を前提とした核種移行パラメータの設定値を提案することとした。

- ・ 設定するパラメータ：溶解度、収着分配係数、実効拡散係数。
- ・ 対象元素：第 2 次 TRU レポートの性能評価対象元素すべて；
C(inorg/org), Co, Ca, Ni, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Tc, Pd, Sn, Cs, Sm, Pb, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm。
- ・ ベースとなる地下水組成：降水系還元性高 pH 型 (FRHP) 地下水をセメント系材料と接触させたもの (表 2.5.4-1)。
 - 場に応じた pH に対するパラメータを設定できるようにするため、Regions I - IV の設定値だけでなく、pH 8~14 の範囲でパラメータが設定できるようにする。
 - ◇ 酸化還元電位 (pe) は pH に応じて成り行きで収束した値を用いる。
- ・ 収着分配係数、実効拡散係数を設定する固相：緩衝材 (ベントナイト)、花崗岩、セメント材料の 3 種。

表 2.5.4-1 溶解度計算における pH 範囲と各領域の組成および平衡鉱物一覧

| Region | I | II | III | IV |
|--------------------------|---|--|---|-------------------------------------|
| pH* | 12.5 13.0 (13.2) 13.5 14.0 | (12.5) | 11.0 (11.4) 12.0 12.5 | 8.0 (8.5) 9.0 10.0 11.0 |
| モデル セメント 水和物 固相 | C-S-H gel Ca(OH) ₂ (Ca/Si =2.61) CaCO ₃ (calcite) Ettringite ([Na ⁺] & [K ⁺] = 0.1 M) | C-S-H gel Ca(OH) ₂ (Ca/Si =2.61) CaCO ₃ (calcite) Ettringite | C-S-H gel (Ca/Si = 0.833) CaCO ₃ (calcite) | CaCO ₃ (calcite) |

*pH 欄の括弧内 (太字) はオリジナルの pH 値を示す。

(2) 地下水組成の設定案

第2次 TRU レポートでは、処分施設における地下水の pH 変化を4つの領域に分け、各領域において想定されるセメント水和物との平衡反応から代表的な地下水組成を設定している(図 2.5.2-1 および表 2.5.4-1)。しかしながら、今後はより詳細な地下水組成の変遷を考慮した核種移行解析を行う可能性があることから、対象とする pH 範囲を網羅する形で核種移行パラメータを設定することが必要となる。このことから、本研究では pH 範囲を 8~14 と広く設定し、この条件における4価金属イオン等の核種移行パラメータ設定方法を検討することとした。

第2次 TRU レポートでは、表 2.5.4-1 に示すセメント水和物固相との平衡状態における地下水組成を導出していることから、pH だけを変化させるというのは熱力学的には正しいものではない。しかしながら、核種移行パラメータの設定にあたって大きく影響する成分が水素イオン濃度(すなわち pH)、炭酸イオン濃度および塩濃度の3項目であると考えられることから、暫定的に pH だけを変化させることとした。なお、降水系地下水の場合はもともと塩濃度が低いため、pH が高くなると塩濃度も高くなるのが容易に推察される。また、全炭酸濃度が一定であったとしても、pH が変化すれば炭酸イオン(CO₃²⁻)と炭酸水素イオン(HCO₃⁻)との分配は変化する。これらのような pH 変化に伴う変化については考慮することとした。

また、図 2.5.2-1 を踏まえ、Region I 組成の pH の変動幅を 12.5 から 14.0 に、Region II 組成を pH = 12.5 のみに、Region III 組成の pH の変動幅を pH 11.0~12.5 に、Region IV 組成の pH の変動幅を pH 8.0~11.0 に設定した。

(3) 溶解度の設定案

溶存化学種の同定および溶解度の設定には、熱力学計算を用いた。計算に用いた熱力学データベースは、日本原子力研究開発機構熱力学データベース（JAEA-TDB）の最新版（Kitamura et al., 2014）である。ただし、ジルコニウムの熱力学データについては、前項の実験結果を踏まえて下記のとおり修正した。

- ・ 実測値と大きくかけ離れた計算値を導出する $Zr_4(OH)_{16}(aq)$ の $\log K^\circ$ を除外。
- ・ 溶存ジルコニウム濃度の検出下限値と $Zr(OH)_4(aq)$ の寄与を合わせるため、 $Zr(OH)_4(aq)$ の $\log K^\circ$ を $(\leq)-3.7$ に変更。
- ・ 溶解度制限固相の平衡定数を Altmaier et al. (2008) における $Zr(OH)_4(am, aged)$ の値に合わせるため、 $Zr(OH)_4(am, fresh)$ の $\log K^\circ$ を -4.3 に変更。

溶解度の設定手法については、概ね第2次 TRU レポートに準拠した。ただし、核種移行解析の複雑さを避けるために、pH を1つ（すなわち水素イオン濃度が約1桁）ずつの範囲で表現し、その範囲内で最も保守的な値を選定することとした。また、本熱力学計算では、大まかな傾向を把握することを目的として、暫定的に表に示す pH 条件のみで実施することとした。さらに、保守性を加味するため、溶解度の計算値を1.6倍（対数で0.2の増分に相当）したうえで、2桁目の数値を繰り上げて有効数字を1桁としたものを最終的な設定値とすることとした。また、計算値が1 mol/kg 以上となる場合には「可溶性」と判断した。

保守性を加味した最終的な溶解度の設定値案を表 2.5.4-2 に示す。

(4) 収着分配係数の設定案

高 pH 条件を考慮した収着分配係数の設定については、原子力発電環境整備機構（NUMO）と原子力機構の間で進めている共同研究の中で手法の検討と設定の試行が実施されている（柴田ほか，2015）。その手法の要点は下記のとおりである。

- ・ 日本原子力研究開発機構が整備している収着データベース（JAEA-SDB）（陶山・館，2012）を用いて $pH \geq 6$ のデータを抽出。
 - 信頼度が“unreliable”と判定されているデータを除外。
 - さらに、初期収着元素濃度が 10^{-5} M 以下であるデータを絞り込み。
 - 降水系と海水系を区別するために、塩濃度 0.1 M で区分。
- ・ 変質層として analcime および C-S-H を仮定し、SDB でデータ収集。
- ・ 以上のデータ群に対して、地下水タイプ（降水系 FRHP，海水系 SRHP）と緩衝材の性状（レファレンス条件、 $pH \geq 11$ の高 pH 条件、変質ベントナイトとしての C-S-H、analcime）のそれぞれの条件での分配係数と不確実性範囲を、それぞれ対数平均値と標準偏差から導出。

表 2.5.4-2 セメント影響を考慮した環境における溶解度設定値（案）

| pH | 8 - 9 | 9 - 10 | 10 - 11 | 11 - 12 | 12 - 13 | 13 - 14 |
|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Ionic strength | 5×10^{-3} | 7×10^{-3} | 1×10^{-2} | 1×10^{-2} | 1×10^{-1} | 1×10^0 |
| C(inorg) | 6×10^{-3} | 6×10^{-3} | 6×10^{-3} | 6×10^{-3} | 1×10^{-4} | 2×10^{-3} |
| C(org) | | | | 可溶性 | | |
| Cl | | | | 可溶性 | | |
| Co | 9×10^{-4} | 3×10^{-5} | 6×10^{-6} | 5×10^{-6} | 7×10^{-6} | 3×10^{-5} |
| Ni | 3×10^{-5} | 9×10^{-7} | 3×10^{-7} | 1×10^{-6} | 2×10^{-5} | 2×10^{-4} |
| Se | 2×10^{-8} | 3×10^{-8} | 8×10^{-8} | 4×10^{-7} | 7×10^{-6} | 2×10^{-4} |
| Sr | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} | 4×10^{-3} | 1×10^{-2} |
| Zr | 2×10^{-8} | 2×10^{-8} | 2×10^{-8} | 2×10^{-8} | 3×10^{-6} | 8×10^{-5} |
| Nb | 7×10^{-6} | 7×10^{-5} | 7×10^{-4} | 7×10^{-3} | 8×10^{-2} | 1×10^0 |
| Mo | 2×10^{-4} | 2×10^{-4} | 2×10^{-4} | 2×10^{-4} | 3×10^{-4} | 2×10^{-3} |
| Tc | 7×10^{-9} | 8×10^{-9} | 2×10^{-8} | 1×10^{-7} | 1×10^{-6} | 1×10^{-5} |
| Pd | 1×10^{-7} | 1×10^{-7} | 2×10^{-7} | 3×10^{-7} | 2×10^{-6} | 4×10^{-5} |
| Sn | 3×10^{-6} | 3×10^{-5} | 4×10^{-4} | 4×10^{-2} | 可溶性 | 可溶性 |
| I | | | | 可溶性 | | |
| Cs | | | | 可溶性 | | |
| Pb | 3×10^{-6} | 6×10^{-6} | 1×10^{-3} | 2×10^{-1} | 可溶性 | 可溶性 |
| Ra | 4×10^{-4} | 5×10^{-5} | 1×10^{-4} | 1×10^{-4} | 4×10^{-4} | 2×10^{-3} |
| Ac | 4×10^{-6} | 2×10^{-6} | 1×10^{-6} | 4×10^{-7} | 1×10^{-9} | 9×10^{-10} |
| Th | 1×10^{-8} | 1×10^{-8} | 7×10^{-9} | 3×10^{-9} | 3×10^{-9} | 3×10^{-9} |
| Pa | | | | 2×10^{-9} | | |
| U | | | | 6×10^{-9} | | |
| Np | 7×10^{-9} | 7×10^{-9} | 4×10^{-9} | 2×10^{-9} | 2×10^{-9} | 2×10^{-9} |
| Pu | 7×10^{-9} | 4×10^{-9} | 1×10^{-9} | 9×10^{-11} | 3×10^{-11} | 3×10^{-11} |
| Am-Sm-Cm | 2×10^{-8} | 1×10^{-8} | 7×10^{-9} | 3×10^{-9} | 5×10^{-11} | 5×10^{-11} |

本プロジェクトでは、柴田ほか（2015）の手法を踏襲することとした。ただし、対象とする元素および固相の組み合わせによってはデータ数が少ないことから、設定値とその不確実性をそれぞれ対数平均値と標準偏差から導出するのではなく、収着分配係数の分布と既往の安全評価報告書の設定値を比較検討しながら専門家判断により保守的な値を設定するという手法を採用することとした。

各元素において柴田ほか（2015）の手法に基づいたデータ抽出結果から、表 2.5.4-3 に示す収着分配係数の設定値を提案した。

表 2.5.4-3 セメント影響を考慮した収着分配係数の設定値（案）（ m^3/kg ）

| | ベントナイト | 花崗岩 | セメント材料 |
|----------------|--|---|--------------------|
| C(inorg) | 0 | 0 | 0 |
| C(org) | 0 | 0 | 0 |
| Cl | 0 | 0 | 0 |
| Co, Ni, Pd, Pb | 1×10^0 (pH < 11) 1×10^{-1} (pH \geq 11) | 2×10^{-3} (pH < 11) 2×10^{-4} (pH \geq 11) | 1×10^{-3} |
| Se | 5×10^{-4} | 2×10^{-4} | 1×10^{-2} |
| Sr, Ra | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} |
| Zr | 1×10^0 | 3×10^{-2} | 1×10^{-1} |
| Nb | 1×10^0 (pH < 11) 1×10^{-1} (pH \geq 11) | 3×10^{-3} | 2×10^{-2} |
| Mo | 0 | 0 | 1×10^{-3} |
| Tc | 1×10^{-1} | 1×10^0 | 1×10^{-1} |
| Sn, Pa | 1×10^0 | 1×10^{-1} | 1×10^{-1} |
| I | 0 | 0 | 1×10^{-4} |
| Cs | 1×10^{-1} | 5×10^{-3} | 2×10^{-4} |
| Ac, Am, Cm, Sm | 1×10^0 (pH < 11) 1×10^1 (pH \geq 11) | 1×10^{-1} (pH < 11) 1×10^0 (pH \geq 11) | 2×10^{-1} |
| Th, Np, U, Pu | 5×10^0 | 1×10^{-1} | 2×10^{-1} |

(5) 実効拡散係数の設定案

第2次 TRU レポートでは、緩衝材、母岩およびセメントモルタルに対する実効拡散係数を設定している（三原，2006）。第2次 TRU レポート以降のわが国における安全評価報告書として挙げられるのは、SF-1（日本原子力研究開発機構，2015）のみであり、その選定値と第2次 TRU レポートの選定値を比較することで、本プロジェクトにおける設定値を提案することとした。

緩衝材中の実効拡散係数の設定値を比較すると、第2次 TRU レポート（表 2.5.3-4）と SF-1 で大差のないことがわかった。また、カルシウム型化させたベントナイト中での実効拡散係数がナトリウム型と同様であることが示されている（三原，1999）ことから、すべての条件において表 2.5.4-4 に示す第2次 TRU レポートの設定値を本プロジェクトでも提

案する。

表 2.5.4-4 第 2 次 TRU レポートにおける実効拡散係数の設定値

| | FRHP | | | SRHP | | |
|----|---|---|---|---|-------------|-------------|
| | 中性 | 典型的 陽イオン | 典型的 陰イオン | 中性 | 典型的 陽イオン | 典型的 陰イオン |
| De | $3 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ | $4 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ | $4 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ | $3 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ | | |

花崗岩中の実効拡散係数については、第 2 次 TRU レポートでは地層処分研究開発第 2 次取りまとめ（核燃料サイクル開発機構，1999）と同じ値（ $3 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ ）を設定している。本プロジェクトにおいて他の値を採用する理由が見当たらないことから、本プロジェクトでも $3 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ を提案する。

セメントモルタル中の実効拡散係数については、第 2 次 TRU レポート以外に適切な設定値が見当たらないことから、表 2.5.4-5 に示す第 2 次 TRU レポートの設定値をそのまま採用することを提案する。

表 2.5.4-5 第 2 次 TRU レポートにおけるセメント材料中の実効拡散係数の設定値

| | ひび割れのない セメントモルタル | ひび割れのある セメントモルタル |
|----|---|---|
| De | $3 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ | $8 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ |

2.5.5 まとめ

核種移行パラメータ設定に及ぼすセメントの影響（高アルカリ、高カルシウム濃度、等）や、関連する実測値の充足度およびデータベースの整備状況について調査を行った。その結果、最も実測値の取得が重要な項目として、高アルカリ水溶液中における 4 価金属イオンの溶解度に及ぼすカルシウムの影響が挙げられた。

高アルカリ性水溶液中、カルシウム共存下におけるジルコニウムおよびトリウムの溶解度測定を実施した。ジルコニウムの溶解度の水素イオン濃度指数およびカルシウムイオン濃度の依存性については、限外ろ過フィルター通過成分の結果については、既往の熱力学データをうまく組み合わせることで解釈できることがわかった。また、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ フィルター通過成分の結果から、新たな Ca-Zr-OH 錯体として $\text{Ca}_6\text{Zr}_2(\text{OH})_{12}^{8+}$ を提案し、その錯生成定数を導出した。トリウムについては、高カルシウム濃度条件で $\text{Ca}_4\text{Th}(\text{OH})_8^{4+}$ の寄与が見られるものの、その影響は大きくないことがわかった。

セメント影響を考慮した核種移行パラメータを提案した。地下水組成については、第2次 TRU レポートにおける4種の組成から pH だけを変化させて、pH 8~14 を網羅するように設定することを提案した。溶解度および溶存化学種の評価は日本原子力研究開発機構熱力学データベース (JAEA-TDB) を用いた熱力学計算を行うことで実施し、熱力学データの保守性を加味した上で、pH の間隔 1 ごとに最も保守的な値を導出した。収着分配係数については、日本原子力研究開発機構収着データベース (SDB) 登録値による pH および塩濃度依存性の傾向を把握するとともに、第2次 TRU レポートを含め既往の安全評価報告書の設定値を参考にしながら、専門家判断により設定することを提案した。実効拡散係数については、第2次 TRU レポートが現在でも最も信頼できるものであることを確認し、第2次 TRU レポートの設定値をそのまま選定することを提案した。

参考文献 (第 2 章)

参考文献 (第 2.1 節)

- Atkinson, A., Hearne, J.A., and Knights, C.F. (1987): Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels. UKAEA - Harwell Report, AERE R 12548, 35.
- Bethke, C.M., (1996): Geochemical Reaction Modeling, 111.
- Beaudoin, J.J., Ramachandran, V.S., and Feldman, R.F. (1990): Interaction of chloride and C-S-H. Cement and Concrete Research, Vol. 20, No. 6, 875-883.
- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構 (2005a) : TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02.
- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構 (2005b) : TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－ 根拠資料集 分冊 1 地層処分の工学技術, 廃棄物処分の合理化, TRU 廃棄物処分の代替技術, JNC TY1450 2005-001(1), FEPC TRU-TR2-2005-03.
- Dolado, J. S., Griebel, M. and Hamaekers, J. (2007): A Molecular dynamics study of cementitious calcium silicate hydrate (C-S-H) gels, Institute for Numerical.
- Helgeson, H. C. (1969) : Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperature and pressures, American Journal of Science, 267, 729-804
- Honda, A., Masuda, K., Nakanishi, H., Fujita, H. and Negishi K. (2009): Modeling of pH elevation due to the reaction of saline groundwater with hydrated ordinary portland cement paste, Material Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1124, Q10-12.
- 細川佳史, 山田一夫 (2006) : 複合劣化に起因した化学反応によるセメント硬化体の組成変化の熱力学的モデルによる再現, コンクリート工学年次論文集, Vol. 28, No. 1, 977-982.
- 亀井玄人, 本田明, 三原守弘, 小田治恵, 村上裕, 増田賢太, 山口耕平, 松田節郎, 市毛悟, 高橋邦明, 目黒義弘 (2010) : TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発-平成 20 年度報告-, JAEA-Research 2008-082.
- 亀井玄人, 本田明, 三原守弘, 小田治恵, 市毛悟, 栗本宜孝, 星野清一, 赤木洋介, 佐藤信之, 村上裕, 増田賢太, 山口耕平, 高橋邦明, 目黒義弘 (2011) : TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発-平成 21 年度報告-, JAEA-Research 2011-002.
- Lothenbach, B., Nied, D., L'Hopital, E., Achiedo, G., Dauzères, A. (2014) : Calcium and magnesium silicate hydrates, 2nd International Symposium On cement-based

materials for Nuclear Waste

- 三原守弘, 大澤勉, 大井貴夫, 藤田英樹, 根岸久美, 横関康祐, 渡邊賢三 (2003) : TRU 廃棄物処分における N.F. 水理場の変遷に関する研究(6)ーセメント系材料の変遷と水理・力学特性の変化ー, 日本原子力学会, 2003 年秋の年会予稿集 (第Ⅲ分冊), 580.
- 三原守弘, 鳥居和之 (2008) : 低アルカリ性セメント硬化体の間隙構造と塩化物イオンの見掛けの拡散係数に関する研究, JAEA-Research 2008-109.
- Narmluk, M., Nawa, T., (2011) : Effect of fly ash on the kinetics of Portland cement hydration at different curing temperatures, Cement and Concrete Research, 41, 579-589
- 中村明則, 坂井悦郎, 西澤賢一, 大場陽子, 大門正機 (1999) : ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン, 硫酸イオンおよびリン酸イオンの収着, 日本化学会誌, Vol.6, 415-420.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C. A. J. (1999) : Users guide to PHREEQC (Version 2) : A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, 312, United States Geological Survey, Denver, CO.
- 佐々木謙二, 佐伯竜彦 (2007) : C-S-H の組成がコンクリートの耐久性に及ぼす影響, 材料, Vol.56, No.8, 699-706.
- Terrisse, H. V., Nonat, A. and Petit, J. C. (2001) : Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 244, 58-65.
- 友澤史紀 (1974) : セメントの水和反応モデル, セメント技術年報, No.28, 53-57.

参考文献 (第 2.2 節)

- Archie, G.E. (1942) : The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers 146, 54-62
- Bartier, D., Techer, I., Dauzères, A., Boulvais, P., Blanc Valleron, M.-M. & Cabrera, J. (2013) : In situ investigations and reactive transport modelling of cement paste/argillite interactions in a saturated context and outside an excavated disturbed zone. Applied Geochemistry, Vol.31, 94-108.
- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構 (2005a) : TRU 廃棄物処分技術検討書ー第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめー, JNC TY1400 2005-013, FEPC

TRU-TR2-2005-02.

De Windt, L., Marsal, F., Tinseau, E. & Pellegrini, D. (2008): Reactive transport modeling of geochemical interactions at a concrete/argillite interface,

Tournemire site (France). *Physics and Chemistry of the Earth* 33, S295-S305.

Gaboreau, S., Prêt, D., Tinseau, E., Claret, F., Pellegrini, D. & Stammose, D.

(2011): 15 years of in situ cement-argillite interaction from Tournemire URL:

Characterisation of the multi-scale spatial heterogeneities of pore space

evaluation. *Applied Geochemistry* 26, 2159-2171.

伊藤弘之, 三原守弘 (2005): ベントナイト系材料の飽和透水係数の変遷評価式. JNC

TN8400 2005-029.

核燃料サイクル開発機構 (1999): わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術

的信頼性 - 地層処分研究開発第2次取りまとめ - 分冊3 地層処分システムの安

全評価. JNC TN1400 99-023.

木嶋達也, 中林亮, Elakneswaran Yogarajah, 小田治恵, 大竹翼, 佐藤努, 米田哲朗

(2012): Ca(OH)₂ 溶液におけるモンモリロナイトの溶解速度 - pH および C-S-H 生

成の影響 -, 日本原子力学会 2012 年秋の大会.

Lomize, G.M. (1951): *Flow in Fractured Rocks*. Gosenergoizdat, Moscow, 127pp.

Louis, C. (1969): A study of groundwater flow in jointed rock and its influence

on the stability of rock masses. *Rock Mech. Res. Rep.*, 10, 90pp.

Mäder, U. K., Fierz, T., Frieg, B., Eikenberg, J., Ruthi, M., Albinsson, Y., Mori,

A., Ekberg, S. and Stille, P. (2006): Interaction of hyperalkaline fluid with

fractured rock: Field and laboratory experiments of the HPF project (Grimsel

Test Site, Switzerland), *Journal of Geochemical Exploration*, 90, pp.68-94.

Mihara, M. and Sasaki, R. (2005): RAMDA; Radio-nuclides Migration Database (RAMDA)

on cement, bentonite and rock for TRU waste repository in Japan, JNC TN8400

2005-027.

日本原子力研究開発機構 (2012): 平成 23 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処

分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書, 2012. 3.

日本原子力研究開発機構 (2013): 平成 24 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処

分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書, 2013. 3.

日本原子力研究開発機構 (2014): 平成 25 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処

分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書, 2014. 3.

日本原子力研究開発機構 (2015): 平成 26 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処

分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書, 2015. 3.

小田治恵, 柴田雅博 (1999): ベントナイト-水相互作用の実験とモデル化, JNC TN8400

99-032.

- 小田治恵, 本田明, 高瀬博康, 小曾根健嗣, 佐々木良一, 山口耕平, 佐藤努 (2011): セメント系材料由来のアルカリ性条件における緩衝材の鉱物学的変遷シナリオに基づく化学反応-物質移動連成解析, 粘土科学, 第 51 巻, 第 2 号, p. 34-49.
- Oda, C., Walker, C., Chino, D., Ichige, S., Honda, A., Sato, T. and Yoneda, T. (2014): Na-montmorillonite dissolution rate determined by varying the Gibbs free energy of reaction in a dispersed system and its application to a coagulated system in 0.3 M NaOH solution at 70 °C, Applied clay science, Vol. 93-94, p. 62-71.
- Savage, D., Walker, C., Arthur, R., Rochelle, C., Oda, C., and Takase, H. : (2007) Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals. Physics and Chemistry of the Earth, 32, 287-297.
- Techer, I., Bartier, D., Boulvais, Ph., Tinseau, E., Suchorski, K., Cabrera, J. and Dauzères, A. (2012): Tracing interactions between natural argillites and hyper-alkaline fluids from engineered cement paste and concrete: Chemical and isotopic monitoring of a 15-years old deep-disposal analogue. Applied Geochemistry, 27, 1384-1402.
- Tinseau, E., Bartier, D., Hassouta, L., Devol-Brown, I. & Stammose, D. (2006): Mineralogical characterization of the Tournemire argillite after in situ interaction with concretes. Waste Management 26, 789-800.
- 上田麻衣, 中林亮, 木嶋達也, 佐藤努, 米田哲朗, 大竹翼, 小田治恵 (2013) : 35°Cおよび60°Cにおける水酸化カリウム水溶液によるモンモリロナイトの変質, 第 57 回粘土科学討論会.
- Witherspoon, P. A., Wang, J. S. Y., Iwai, K. and Gale, J. E. (1980): Validity of Cubic Law for Fluid Flow in a Deformable Rock Fracture, Water resources research, Vol. 16, No. 6, 1016-1024.
- Yokoyama, S., Kuroda, M. and Sato, T. (2005): Atomic force microscopy study of montmorillonite dissolution under highly alkaline conditions. Clays and Clay Minerals, Vol. 53, No. 2, 147-154.

参考文献 (第 2.3 節)

- Cundall, P. A. and Strack, O. D. L. (1979): A discrete numerical model for granular assemblies, Geotechnique, 29, 1, 47-65.
- 趙頭, 大久保誠介, 福井勝則 (1995): 強度のばらつきを考慮した一軸引張試験の計算機シミュレーション, 資源と素材, Vol. 111, pp. 907-912.
- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構 (2005a) : TRU 廃棄物処分技術検討書ー第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめー, JNC TY1400 2005-013, FEPC

TRU-TR2-2005-02.

電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構 (2005b) : TRU 廃棄物処分技術検討書ー第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめー 根拠資料集 分冊 1 地層処分の工学技術, 廃棄物処分の合理化, TRU 廃棄物処分の代替技術, JNC TY1450 2005-001(1), FEPC TRU-TR2-2005-03.

土木学会、エネルギー委員会 (2008) : 余裕深度処分の安全評価における地下水シナリオに用いる核種移行評価パラメータ設定の考え方、低レベル放射性廃棄物の余裕深度処分に関する研究小委員会.

伊藤弘之, 三原守弘 (2005) : ベントナイト系材料の飽和透水係数の変遷評価式, JNC TN8400 2005-029.

地盤工学会, 岩の力学委員会 (1995) : 不連続性岩盤と構造物に関する研究報告書 (付 : シンポジウム発表論文集) .

核燃料サイクル開発機構 (1999) : わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 ー地層処分研究開発第 2 次取りまとめー 分冊 2 地層処分の工学技術. JNC TN1400 99-022.

亀井玄人, 本田明, 三原守弘, 小田治恵, 村上裕, 増田賢太, 山口耕平, 中西博, 佐々木良一, 市毛悟, 高橋邦明, 目黒義弘, 山口大美, 青山佳男, 小華和治 (2007) : TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発-平成 18 年度報告-, JAEA-Research 2007-067.

亀井玄人, 本田明, 三原守弘, 小田治恵, 市毛悟, 栗本宜孝, 星野清一, 赤木洋介, 佐藤信之, 村上裕, 増田賢太, 山口耕平, 高橋邦明, 目黒義弘 (2011) : TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発-平成 21 年度報告-, JAEA-Research 2011-002.

亀井玄人, 本田明, 三原守弘, 小田治恵, 平野史生, 市毛悟, 栗本宜孝, 星野清一, 赤木洋介, 佐藤信之, 高橋邦明, 目黒義弘 (2012) : TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発-平成 22 年度報告-, JAEA-Research 2012-010.

車谷麻緒, 寺田賢二郎, 久田真 (2007) : 鉄筋の腐食膨張のモデル化とコンクリートのひび割れ挙動の数値解析, 土木学会論文集 A, Vol. 63 No. 1, pp167-178.

Koyama, T. and Jing, L. (2007) : Effects of model scale and particle size on micro-mechanical properties and failure processes of rocks - A particle mechanics approach. Engineering Analysis with Boundary Elements, 31, 5, pp.458-472.

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

宮野前俊一, 野本康介, 森田篤, 松井幹雄, 梨本裕, 大久保誠介 (2005) : 岩盤の時間依存性挙動と施工過程を考慮した掘削解析手法の提案, 土木学会, 土木学会論文集, No. 791/VI-67, pp. 97-109.

本島睦, 北原義浩, 伊藤洋 (1981) : 残留強度・ひずみ軟化特性を考慮した地盤の耐荷力の評価手法の開発, 電力中央研究所報告 380036.

- 日本原子力研究開発機構 (2012) : 平成 23 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 日本原子力研究開発機構 (2013) : 平成 24 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 日本原子力研究開発機構 (2014) : 平成 25 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 日本原子力研究開発機構 (2015) : 平成 26 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 日本建築学会 (1999) : 鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説－許容応力度設計法－.
- 大野進太郎, 飯塚敦, 太田秀樹 (2006) : 非線形コントラクタンシー表現式を用いた土の弾塑性構成モデル, 応用力学論文集, 土木学会, Vol. 9, pp. 407-414.
- 大野進太郎 (2006) : 非線形コントラクタンシー表現関数に基づく地盤材料の弾塑性構成モデル, 東京工業大学 博士学位論文.
- Ohno, S., Takeyama, T., Pipatpongsa, T., Iizuka, A. and Ohta, H. (2007): Analysis of embankment by nonlinear contractancy description, Proc. of the 13th Asian Regional Conference of Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, Kolkata, India, pp. 1097-1100.
- 大久保誠介, 何昌栄, 西松裕一 (1987) : 一軸圧縮応力下における時間依存性挙動, 日本鉱業会誌, 103, pp. 177-181.
- 大久保誠介 (1992) : コンプライアンス可変型構成方程式の解析的検討, 資源・素材学会誌, 108, pp. 601-606.
- 奥津一夫, 森川誠司, 高村尚, 羽根幸司, 田部井和人, 青柳孝義, 村上武志, 松中亮治, 高瀬博康, DavidSavage, 稲垣学, 野口俊英 (2002) : ニアフィールド水理場の長期的変遷評価システム構築に関する研究 (核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書) JNC TJ8400 2002-031.
- 奥津一夫, 森川誠司, 高村尚, 羽根幸司, 田部井和人, 佐原史浩, 村上武志, 江崎太一, 高瀬博康, 青山裕司, 野口俊英, 稲垣学, リチャードメトカーフ, 河野健二 (2003) : ニアフィールド水理場の長期的変遷評価システム構築に関する研究 II (核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書) JNC TJ8400 2003-049.
- 奥津一夫, 森川誠司, 広中良和, 前田宗宏, 新保弘, 畔柳幹雄, 田部井和人, 佐原史浩, 村上武志, 青山裕司 (2005) : ニアフィールド水理場の長期的変遷評価システム構築に関する研究 IV, JNC TJ8400 2005-012.
- Sasakura, T., Kobayashi, I., Sahara, F., Murakami, T., Ohi, T., Mihara, M. and Ito, H. (2004): Studies on the mechanical behavior of bentonite for development of an elasto-plastic constitutive model, Proc. DisTec2004, Berlin, pp.498-507.
- Sahara, F., Murakami, T., Mihara, M. and Ohi, T. (2007): Evaluation of the long-term mechanical behavior in the near-fields considering chemical transitions of barrier

- materials, Proceedings of 15th International Conference on Nuclear Engineering, ICONE15, Nagoya.
- Sekiguchi, H. and Ohta, H. (1977): Induced anisotropy and time dependency of clay, In Proc. Specialty Session 9 International Conference on Numerical Methods in Geomechanics, Vol. 1, pp. 229-239.
- 清水浩之, 村田澄彦, 石田毅 (2010): 粒状体個別要素法における岩石力学物性の設定に及ぼす粒子数および粒度分布の影響, 材料, 59, 3, pp. 219-226.
- 田邊忠顕編著 (2004): 初期応力を考慮した RC 構造物の非線形解析法とプログラム, 技報堂出版.
- 戸井田克, 笹倉剛, 横関康祐, 小林一三, 渡邊賢三, 芦澤良一 (2005): 人工バリア材料の力学的物性取得試験, (核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書) JNC TJ8400 2004-036.

参考文献 (第 2.4 節)

- Alexander, W.R. and Smellie, J.A. (1998): Maqarin natural analogue project, ANDRA, CEA, NAGRA, NIREX and SKB Synthesis Report on Phase I, II and III. Nagra Project Report 98-09.
- Allen, A.J., Thomas, J.J., and Jennings, H.M. (2007) Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement. *Nature Materials*, Vol. 6, No. 4, 311-316.
- Armbruster, T., and Gunter, M.E., (2001): Crystal structures of natural zeolites. In D.L. Bish, and D.W. Ming, Eds. *Natural zeolites: Occurrence, properties, applications*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 45, p. 1-67. The Mineralogical Society of America, Washington, DC, USA.
- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Shibata, M., Yui, M., and Neyama, A. (1999): Development of thermodynamic databases for geochemical calculations. Japan Nuclear Cycle Research Report, JNC TN8400 99-079, 287.
- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Oda, C., Honda, A., Shibata, M., Yoshida, Y. and Yui, M. (2005): Development of thermodynamic database for hyperalkaline, argillaceous systems, JNC-TN8400 2005-010.
- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Walker, C., and Yui, M. (2011) Polymer model of zeolite thermochemical stability. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 59, No. 6, 626-639.
- Babushkin, V.I., Matveyev, G.M., and Mchedlov-Petrosyan, O.P. (1985) *Thermodynamics of silicates*. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Balonis, M., and Glasser, F.P. (2009): The density of cement phases, *Cement and*

- Concrete Research, Vol.39, No.9, 733-739.
- Balonis, M., Lothenbach, B., Le Saout, G., and Glasser, F.P. (2010): Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. Cement and Concrete Research, Vol.40, No.7, 1009-1022.
- Bandstra, J.Z. and Brantley, S.L. (2008): Data fitting techniques with applications to mineral dissolution kinetics. Chapter 6. In Kinetics of Water-Rock Interaction (ed. Brantley S.L., Kubicke, J.D., White, A.F.). Springer Science-Business Media.
- Baur, I., Keller, P., Mavrocordatos, D., Wehrli, B. & Johnson, C.A. (2004): Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research Vol.34, 341-348.
- Beaudoin, J.J., Ramachandran, V.S., and Feldman, R.F. (1990) Interaction of chloride and C-S-H. Cement and Concrete Research, Vol.20, No.6, 875-883.
- Bethke, C. (1994) The Geochemist's Workbench, version 2, A users guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gtplot. Hydrogeology Program, University of Illinois.
- Bickmore, B.R., Nagy, K.L, Gray, A.K., Brinkerhoff, A.R. (2006): The effect of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ on the dissolution rate of quartz. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.70, 290-305.
- Birnin-Yauri, U.A., and Glasser, F.P. (1998) Friedel's Salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})_0_6:5\text{H}_2\text{O}$: Its Solid Solutions and Their Role in Chloride Binding. Cement and Concrete Research, Vol.28, No.12, 1713-1724.
- Bothe, J.V., and Brown, P.W. (2004) Phreeqc modeling of Friedel's salt equilibria at 23 +/- 1°C. Cement and Concrete Research, 34(6), 1057-1063.
- Brønsted, J.N. (1922): Studies on solubility. IV. The principle of the specific interaction of ions. Journal of the American Chemical Society, 44(5), 877-898.
- Brady P. V. and Walther J. V. (1990): Kinetics of quartz dissolution at low temperature. Chem. Geol. Vol.82, 253-264.
- Brantley, S.L. (2008): Kinetics of mineral dissolution. Chapter 5. In Kinetics of Water-Rock Interaction (ed. Brantley S.L., Kubicke, J.D., White, A.F.). Springer Science-Business Media.
- Brouwers, H.J.H. (2004) The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1. Cement and Concrete Research, Vol.34, No.9, 1697-1716.
- Brunauer, S., and Greenberg, S.A. (1960) Chemistry of hydration of cement compounds. The hydration of tricalcium silicate and β -dicalcium silicate at room temperature. Proc. 4th Int. Symp. Chem. Cem. National Bureau of Standards,

- Washington, DC, USA.
- Brunauer, S., Kantro, D.L., and Copeland, L.E. (1958) The stoichiometry of the hydration of β -dicalcium silicate and tricalcium silicate at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, Vol.80, No.4, 761-767.
- Burch, T.E., Nagy, K.L., Lasaga, A.C. (1993): Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Chem. Geol.* 105, 137-162.
- Cama, J., Ganor, J., Ayora, C., Lasaga, A.C. (2000): Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 64, 2701-2717.
- Chipera, S.J., and Apps, J.A. (2001): Geochemical stability of natural zeolites. In D.L. Bish, and D.W. Ming, Eds. *Natural zeolites: Occurrence, properties, applications*, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 45, 117-161, The Mineralogical Society of America, Washington, DC, USA.
- Cong, X., and Kirkpatrick, R.J. (1996) ^{29}Si MAS NMR of the structure of calcium silicate hydrate. *Advanced Cement Based Materials*, 3, 144-156.
- Daimon, M., Abo-El-Enein, S.A., Hosaka, G., Goto, S., and Kondo, R. (1977) Pore structure of calcium silicate hydrate in hydrated tricalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.60, No.3-4, 110-114.
- Davis, M.C., Wesolowski, D.J., Rosenqvist, J., Brantley, S.L. and Mueller, K.T. (2011): Solubility and near-equilibrium dissolution rates of quartz in dilute NaCl solutions at 398-473 K under alkaline conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.75, 401-415.
- Diamond, S., Dolch, W.L., and White, J.L. (1963) Studies on tobermorite-like calcium silicate hydrates. *Joint Highway Research Project*, C-36-47I, 1-45.
- Dilnesa, B.Z. (2011): Fe-containing hydrates and their fate during cement hydration: thermodynamic data and experimental study. *Laboratoire des matériaux de construction*, Ph.D., p. 208. *École Polytechnique Fédérale de Lausanne*, Lausanne.
- Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Renaudin, G., Wichser, A., and Kulik, D.A. (2014) Synthesis and characterization of hydrogarnet $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$. *Cement and Concrete Research*, 59(May), 96-111.
- Dove P. M., Han N. and De Yoreo J. J. (2005): Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102, 15357-15362.
- Feldman, R.F., and Ramachandran, V.S. (1974) A study of the state of water and stoichiometry of bottle-hydrated Ca_3SiO_5 . *Cement and Concrete Research*,

Vol. 4, No. 2, 155-166.

- Francis Young, J., and Hansen, W. (1986) Volume relationships for C-S-H formation based on hydration stoichiometries. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 85(M).
- Fujii, K., and Kondo, W. (1981) Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30° C. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2, 645-651.
- Garbev, K., Beuchle, G., Bornefeld, M., Black, L., and Stemmermann, P. (2008a) Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 1: Synchrotron-based X-Ray diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 91, No. 9, 3005-3014.
- Garbev, K., Bornefeld, M., Beuchle, G., and Stemmermann, P. (2008b) Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 2: X-Ray and thermogravimetry study. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 91, No. 9, 3015-3023.
- Gautier, J.M., Oelkers, E.H., Schott, J. (1994): Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150°C and pH 9. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 58, 4549-4560.
- Glasser, F.P., Tyrer, M., Quillin, K., Ross, D., Pedersen, J., Goldthorpe, K., Bennett, D., and Atkins, M. (1999) The chemistry of blended cement and backfills intended for use in radioactive waste disposal. 333 p. Environment Agency, Bristol, UK.
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., and Forest, I. (1992): Chemical thermodynamics of Uranium. 715 p. North Holland Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands.
- Gu, Y., Gammons, C.H., and Bloom, M.S. (1994): A one-term extrapolation method for estimating equilibrium constants of aqueous reactions at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(17), 3545-3560.
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W., and Bird, D.K. (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *American Journal of Science*, 278a, 1-229.
- Helgeson, H.C., and Kirkham, D.H. (1974a) Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures, II: Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. *American Journal of Science*, 274(10),

1199-1261.

- Hellmann, R. and Tisserand, D. (2006): Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 70, pp. 364-383
- Hemingway, B.S. (1990): Thermodynamic properties for bunsenite, NiO, magnetite, Fe₃O₄, and hematite, Fe₂O₃, with comments on selected oxygen buffer reactions. *American Mineralogist*, Vol. 75, 781-790.
- Hobbs, M.Y. (2001) Solubilities and ion exchange properties of solid solutions between the OH, Cl and CO₃ end members of the monocalcium aluminate hydrates. Earth Sciences, Ph.D., p. 206. University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.
- Honda, A., Masuda, K., Nakanishi, H., Fujita, H., and Negishi, K. (2009) Modeling of pH elevation due to the reaction of saline groundwater with hydrated ordinary Portland cement phases. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1124(Q10-12).
- Howison, J.W., and Taylor, H.F.W. (1957) A method for the calculation of the specific gravities of calcium silicates from their refractive indices. *Magazine of Concrete Research*, 9(25), 13-16.
- Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., and Thoenen, T. (2002): Nagra / PSI Chemical Thermodynamic Database 01/01. 589 p. Universal Publishers, Florida, USA.
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., and Helgeson, H.C. (1992): SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 deg C. *Computers and Geosciences*, 18, 899-947.
- Kalinowski, B.E. and Schweda, P. (1996): Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, pp. 367-385.
- Kelley, K.K. (1960): Contributions to the data in theoretical metallurgy XIII: High temperature heat content, heat capacities and entropy data for the elements and inorganic compounds. *United States Bureau of Mines Bulletin*, Vol. 584, 1-232.
- Knauss, K.G. and Wolery, T.J. (1986): Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25°C and 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 50, pp. 2481-2497.
- Köhler, S.J., Dufaud, F., Oelkers, E.H. (2003): An experimental study of illite

- dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, pp. 3583-3594.
- Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G., and Glasser, F.P. (2008): Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 38(1), 1-18.
- Lothenbach, B., Pelletier-Chaignat, L., and Winnefeld, F. (2012): Stability in the system CaO-Al₂O₃-H₂O. *Cement and Concrete Research*, 42(12), 1621-1634.
- Lothenbach, B., and Winnefeld, F. (2006): Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36(2), 209-226.
- Ma, J., and Li, Z. (2010) Chemical equilibrium modeling and experimental measurement of solubility for Friedel's salt in the Na-OH-Cl-NO₃-H₂O systems up to 200 °C. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol.49, 8949-8958.
- Marty, N.C.M., Cama, J., Sato, T., Chino, D., Villiéras, F., Razafitianamaharavo, A., Brendlé, J., Giffaut, E., Soler, J.M., Gaucher, E.C., Tournassat, C. (2011): Dissolution kinetics of synthetic Na-smectite. An integrated experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 75, 5849-5864.
- Matschei, T., Lothenbach, B., and Glasser, F.P. (2007): Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O. *Cement and Concrete Research*, Vol.37, No.10, 1379-1410.
- Mattigod, S.V., and Sposito, G. (1978) Improved method for estimating the standard free energies of formation ($\Delta G^{0f, 298.15}$) of smectites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.42, No.12, 1753-1762.
- Milodowski, A.E., Hyslop, E.K., Khoury, H.N., and Salameh, E. (1998): 3. Site description and field sampling programme. In Smellie, J.A.T. (Ed.) MAQARIN natural analogue study: Phase III. SKB Technical Report TR-98-04, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- Möschner, G., Lothenbach, B., Rose, J., Ulrich, A., Figi, R., and Kretzschmar, R. (2008): Solubility of Fe-ettringite (Ca₆[Fe(OH)₆]₂(SO₄)₃·26H₂O). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.72, No.1, 1-18.
- Möschner, G., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Ulrich, A., Figi, R., and Kretzschmar, R. (2009): Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite (Ca[Al_{1-x}Fe_x(OH)₆]₂(SO₄)₃·26H₂O. *Cement and Concrete Research*, 39(6), 482-489.
- Muller, A.C.A., Scrivener, K.L., Gajewicz, A.M., and McDonald, P.J. (2013) Densification of C-S-H measured by ¹H NMR relaxometry. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.117, No.1, 403-412.
- 日本原子力研究開発機構 (2009) : 平成 20 年度 地層処分技術調査等委託費 高レベル

- 放射性廃棄物処分関連 地下坑道施工技術高度化開発 報告書.
- 日本原子力研究開発機構 (2012) : 平成 23 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 日本原子力研究開発機構 (2013) : 平成 24 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 日本原子力研究開発機構 (2014) : 平成 25 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 日本原子力研究開発機構 (2015) : 平成 26 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 小田治恵, 佐々木良一, Savage, D. , Arthur, R.C. , 本田明 (2005) : 緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオ. JNC TN8400 2005-020.
- 小田治恵, 本田明, 高瀬博康, 小曾根健嗣, 佐々木良一, 山口耕平, 佐藤努 (2013) : セメント系材料由来のアルカリ性条件における緩衝材の鉱物学的変遷シナリオに基づく化学反応・物質移動連成解析, 粘土科学, 第51巻第2号, 34-49.
- Oda, C., Walker, C., Chino, D., Ichige, S., Honda, A., Sato, T. and Yoneda, T. (2014) : Na-montmorillonite dissolution rate determined by varying the Gibbs free energy of reaction in a dispersed system and its application to a coagulated system in 0.3 M NaOH solution at 70 °C, Applied clay science, Vol. 93-94, p.62-71.
- Odler, I. (2000) Discussion of the paper "A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement pastes" by H. M. Jennings. Cement and Concrete Research, Vol.30, No. 8, 1337-1338.
- Oelkers, E.H., Schott, J., Gautier, J.M. and Herrero-Roncal, T. (2008) : An experimental study of the dissolution mechanism and rates of muscovite. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 72, pp. 4948-4961.
- Oelkers, E.H., Shott, J., Devidal, J.L. (1994) : The effect of alumilum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 58, pp. 2011-2024.
- Palandri, J. L. & Kharaka, Y. K. (2004) : A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling. U.S. Geological Survey, Open File Report 2004-1068.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J. (1999) Users guide to PHREEQC (Version 2) : A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water Resources Investigations Report p. 312. United States Geological Survey, Denver, CO.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J. (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3 - A computer program for speciation, batch-reaction,

- one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. 497 p, Denver, CO.
- Plettinck, S., Chou, L. and Wollast, R. (1994): Kinetics and mechanisms of dissolution of silica at room temperature and pressure. *Min. Mag.*, 58A, 728-729.
- Pokrovskii, V.A., and Helgeson, H.C. (1995) Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures: The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-NaCl}$. *American Journal of Science*, 295, 1255-1342.
- Rimstidt J. D. and Barnes H. L. (1980): The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 44, 1683-1699.
- Robie, R.A., and Hemingway, B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *United States Geological Survey Bulletin*, 2131, 461.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S., and Fisher, J.R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *United States Geological Survey Bulletin*, 1452, 456.
- Santschi, P.H., and Schindler, P.W. (1974) Complex formation in the ternary systems $\text{CaII-H}_4\text{SiO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{MgII-H}_4\text{SiO}_4\text{-H}_2\text{O}$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(2), 181-184.
- Sasaki, K., and Saeki, T. (2007) Effect of chemical composition of C-S-H on concrete durability. *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol. 56, No. 8, 699-706.
- Savage, D. (1996): Zeolite Occurrence, Stability and Behavior: A contribution to Phase III of the Jordan Natural Analogue Project. DOE/HMIP/RR/95.020.
- Savage, D., Rochelle, C.A., Moore, Y., Milodowski, A., Bateman, K., Bailey, D. & Mihara, M. (2001): Analcime reactions at 25-90°C in hyperalkaline fluids. *Mineralogical Magazine*, Vol. 65, 571-587.
- Scatchard, G. (1936): Concentrated solutions of strong electrolytes. *Chemical Reviews*, 19(3), 309-327.
- Shiraki R. and Brantley S. L. (1995): Kinetics of near-equilibrium calcite precipitation at 100°C: an evaluation of elementary reaction-based and affinity-based rate laws. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vpl. 59, 1457-1471.
- Smellie, J.A.T. (1998): MAQARIN natural analogue study: Phase III. SKB Technical Report TR-98-04, Svensk KKensk K natural ana AB, Stockholm, Sweden.
- Sverjensky, D.A., Hemley, J.J., and D' Angelo, W.M. (1991): Thermodynamic assessment of hydrothermal alkali feldspar-mica-aluminosilicate equilibria.

- Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.55, No.4, 989-1004.
- Taylor, H.F.W. (1953) Hydrated calcium silicates. Part V. The water content of calcium silicate hydrate. Journal of the Chemical Society, 163-171.
- Taylor, H.F.W., and Howison, J.W. (1956) Relationships between calcium silicates and clay minerals. Clay Minerals, Vol.3 No.16, 98-111.
- Thoenen, T., and Kulik, D.A. (2003): Nagra/PSI chemical thermodynamic database 01/01 for the GEM-Selektor (V.2-PSI) geochemical modeling code. Paul Scherrer Institut (PSI) report, TM-44-03-04, 43.
- Thomas, J.J., Jennings, H.M., and Allen, A.J. (2010) Relationships between composition and density of tobermorite, jennite and nanoscale CaO-SiO₂-H₂O. Journal of Physical Chemistry C, Vol.114, No.17, 7594-7601.
- Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L., and Nuttall, R.L. (1982): The NBS tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and c1 and c2 organic substances in SI units. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol.11, No.2, 1-392.
- Wilkin, R.T. and Barnes, H.L. (2000): Nucleation and growth kinetics of analcime from precursor Na-clinohalite. American Mineralogist, Vol.85, 1329-1341.
- Wolery, T.J. (1978) Some chemical aspects of hydrothermal processes at mid-oceanic ridges - A theoretical study. I. Basalt-sea water reaction and chemical cycling between the oceanic crust and the oceans. II. Calculation of chemical equilibrium between aqueous solutions and minerals, PhD, p. 236. Northwestern University, Evanston, IL, USA.
- Wollast, R. and Chou, L. (1988): Rate control of weathering of silicate minerals at room temperature and pressure. In Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles (ed. Lerman, A. and Maybeck, M.), Amsterdam, Kluwer Academic, pp.11-32
- Zhang, F., Zhou, Z., and Lou, Z. (1980) Solubility product and stability of ettringite. Proceedings of the 7th International Symposium on the Chemistry of Cement, II, 88-93.

参考文献 (2.5 節)

- Altmaier, M., Neck, V. and Fanghänel, Th. (2008): Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in CaCl₂ solutions and the formation of ternary Ca-M(IV)-OH complexes, Radiochim. Acta 96, 541-550.

- Bradbury, M. H. and Sarott, F. (1995): Sorption databases for the cementitious near-field of a L/ILW repository for performance assessment, PSI Bericht 95-06.
- Brendebach, B., Altmaier, M., Rothe, J., Neck, V., Denecke, M.A. (2007): EXAFS Study of Aqueous Zr^{IV} and Th^{IV} Complexes in Alkaline $CaCl_2$ Solutions: $Ca_3[Zr(OH)_6]^{4+}$ and $Ca_4[Th(OH)_8]^{4+}$, *Inorg. Chem.*, 46, 6804-6810.
- 電気事業連合会, 核燃料サイクル開発機構 (2005): TRU 廃棄物処分技術検討書—第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ—, JNC TY1400 2005-013 / FEPC TRU-TR2-2005-02.
- Duro, L., Grivé, M. and Giffaut, E. (2012): ThermoChimie, the ANDRA thermodynamic database, *Mat. Soc. Symp. Proc.*, 1475, imrc11-1475-nw35-o51.
- Fellhauer, D., Neck, V., Altmaier, M., Lützenkirchen, J. and Fanghänel, Th. (2010): Solubility of tetravalent actinides in alkaline $CaCl_2$ solutions and formation of $Ca_4[An(OH)_8]^{4+}$ complexes: A study of Np(IV) and Pu(IV) under reducing conditions and the systematic trend in the An(IV) series, *Radiochim. Acta*, 98, 541-548.
- Fujiwara, K., Yamana, H., Fujii, T. and Moriyama, H. (2003): Determination of uranium(IV) hydrolysis constants and solubility product of $UO_2 \cdot xH_2O$, *Radiochim. Acta*, 91, 345-350 (2003).
- George, A. and Seena, P. T. (2012): Thermal studies on Zirconium hydroxide gel formed by aqueous gelation, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 110, 1037.
- Guillaumont, R., Fanghänel, Th., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D., Rand, M. (2003): Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, In: *Chemical Thermodynamics* (Eds.: F. J. Mompean et al.) Vol. 5. Elsevier, North-Holland, Amsterdam.
- 核燃料サイクル開発機構 (1999) : わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 -地層処分研究開発第2次取りまとめ- 分冊3 地層処分システムの安全評価, JNC TN1400 99-023.
- 加藤大生, 三原守弘, 本田明, 大井貴夫 (2002) : TRU 廃棄物処分におけるセメント系材料に対する収着データベースの整備, *サイクル機構技報*, 14, 171-180.
- Keramidas, V., White, W. (1974): Raman scattering study of the crystallization and phase transformations of ZrO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 22.
- Kitamura, A., Doi, R. and Yoshida, Y. (2014): Update of JAEA-TDB: Update of Thermodynamic Data for Palladium and Tin, Refinement of Thermodynamic Data for Protactinium, and Preparation of PHREEQC Database for Use of the Brønsted-Guggenheim-Scatchard Model, *JAEA-Data/Code* 2014-009.
- Kobayashi, T., Sasaki, T., Takagi, I., Moriyama, H. (2009): Solubility of Thorium(IV) in the Presence of Oxalic and Malonic Acids. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 46, 1085-1090.
- 三原守弘 (2006): TRU 廃棄物処分システムの安全評価における核種移行データセット—RAMDA:

- Radio-nuclide Migration Datasets-, JAEA-Review 2006-011.
- 三原守弘, 入矢桂史郎, 根山敦, 伊藤勝 (1997) : シリカフェーム混合したセメントペーストの浸出試験とモデル化, 放射性廃棄物研究, Vo. 3, No. 2, pp. 71-79.
- 三原守弘, 伊藤勝, 加藤博康, 上田真三 (1999) : カルシウム型ベントナイトのトリチウム, セシウム, ヨウ素及び炭素の実効拡散係数の取得, JNC TN8430 99-011.
- Neck V., Altmaier, M., Rabung, Th., Lützenkirchen, J. and Fanghänel, Th. (2009) : Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl₂, and CaCl₂ solutions: Solubility, hydrolysis, and ternary Ca-M(III)-OH complexes, Pure Appl. Chem., 81(9), 1555-1568.
- Oda, C., Yoshikawa, H. and Yui, M. (1996) : Effects of aging on the solubility of palladium, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 412, 881-887.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (2013) : Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., available only at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>.
- Rabung, Th., Altmaier, M., Neck, V. and Fanghänel, Th. (2008) : A TRLFS study of Cm(III) hydroxide complexes in alkaline CaCl₂ solutions, Radiochim. Acta, 96, 551-559.
- Rai, D., Yui, M., Schaef, T. and A. Kitamura (2011) : Thermodynamic Model for SnO₂(cr) and SnO₂(am) Solubility in the Aqueous Na⁺-H⁺-OH⁻-Cl⁻-H₂O System, J. Solution Chem., 40, 1155-1172.
- Sasaki, T., Kobayashi, T., Takagi, I. and Moriyama, H. (2006) : Solubility measurement of zirconium(IV) hydrous oxide, Radiochim. Acta, 94, 489-494.
- Sasaki, T., Kobayashi, T., Takagi, I. and Moriyama, H. (2008) : Hydrolysis Constant and Coordination Geometry of Zirconium(IV), J. Nucl. Sci. Technol., 45, 735.
- Sato, T. (2002) : The Thermal Decomposition of Zirconium Oxyhydroxide, J. Therm. Anal. Calorim., 69, 255.
- 柴田雅博, 澤田淳, 舘幸男, 牧野仁史, 若杉圭一郎, 三ツ井誠一郎, 北村暁, 吉川英樹, 小田治恵, 石寺孝充, 陶山忠宏, 畑中耕一郎, 仙波毅, 瀬尾俊弘, 亀井玄人, 黒澤進, 後藤淳一, 澁谷早苗, 後藤考裕, 窪田茂, 稲垣学, 守屋俊文, 鈴木覚, 石田圭輔, 西尾光, 牧内秋恵, 藤原 啓司 (2015) : 概要調査段階における設計・性能評価手法の高度化 (その3) - NUMO-JAEA 共同研究報告書 (2013年度) - (共同研究), JAEA-Research 2014-030 (印刷中) .
- Smith, R. M. (1988) : *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database Version 5.0*, National Institute of Standards & Technology, U.S. Secretary of Commerce, Gaithersburg.
- Stefanic, G., Popovic, S., Music, S. (1997) : Influence of pH on the hydrothermal

- crystallization kinetics and crystal structure of ZrO_2 , *Thermochim. Acta*, 303, 31.
- 陶山忠宏, 舘幸男 (2012) : 収着データベース (JAEA-SDB) の開発 : 土壌系及びセメント系を含む収着データの拡充, JAEA-Data/Code 2011-022.
- Talerico, C., Ochs, M. and Giffaut, E. (2004): Solubility of Niobium(V) under Cementitious Conditions: Importance of Ca-niobate, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 824, CC8.31.1-CC8.31.6.
- Yamamura, T., Kitamura, A., Fukui, A., Nishikawa, S., Yamamoto, T. and Moriyama, H. (1998): Solubility of U(VI) in highly basic solutions, *Radiochim. Acta*, 83, 139-146.
- Yui, M., Azuma, J. and Shibata, M. (1999): JNC thermodynamic database for performance assessment of high-level radioactive waste disposal system, JNC TN8400 99-070.
- Wood, S. A. (1991): Experimental determination of the hydrolysis constants of Pt^{2+} and Pd^{2+} at 25 °C from the solubility of Pt and Pd in aqueous hydroxide solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1759-1767.

第3章 複合現象評価手法の開発

3.1 目的

TRU 廃棄物処分施設においては、極めて長い時間スケールにおいて生ずるセメントの溶解及びベントナイト系材料の変質といった化学的変質が原因となり、施設の変形や割れが進展するとともに、徐々に核種移行に対する安全機能が低下する可能性がある。ここで、人工バリア材料の超長期にわたる挙動の予測には不確実性が含まれることから、セメントやベントナイト系材料の化学的変質・力学的特性変化のメカニズムや安全機能への影響についての最新の知見に基づき、長期にわたる処分施設の状態変遷について蓋然性の高い評価を行うことが必要である。

以上の背景に基づき、平成 25 年度から平成 26 年度にかけて、最新の科学・技術的知見に基づき、複数のバリア材料で構成されるバリアシステムに内在する、化学-物質輸送-力学現象間に跨るマルチフィジックス性のフィードバックループを適切に反映し、上記の TRU 廃棄物処分施設の長期的状態変遷の原因となるセメント及びベントナイト系材料並びに施設周辺岩盤（以下、バリアシステムとする）の化学-物質輸送-力学連成挙動を合理的に評価するための連成解析システムの開発を行った（日本原子力研究開発機構，2014；2015）。

3.2 複合現象評価フレームワークの構築

3.2.1 連成解析技術の特徴

TRU 廃棄物処分施設の長期的変遷挙動評価では、現象のマルチフィジックス性に対処する必要がある。セメント影響に関するマルチフィジックス問題の例を図 3.2.1-1 に示す。コンクリート材料に割れ目が生ずると、割れ目内で地下水流動が生じ、割れに沿った選択的溶脱（化学的状态変化）が起こる。これにより力学的特性が変化してコンクリートの割れが進展すると、地下水流動と化学的状态に影響してさらなる力学的構造変化をもたらすこととなる。このように、化学-物質輸送と力学変形など、複数の異なる現象が相互に影響しつつシステム全体としての変遷をもたらすことになると考えられるが、これらを個別の現象に分解すると、増減のような連成現象に固有の特徴を表現することは困難である。このため、化学-物質輸送-力学連成挙動を合理的に評価するための連成解析技術が必要となる。

加えて、こうした連成解析技術では、図 3.2.1-2 に例示するようなマルチスケール性を考慮する必要がある。施設の変形挙動やニアフィールド全体としての地下水流動といった巨視的スケールで捉えるべき現象に対しては、系全体（施設全体）を対象とした解析を行う必要がある。一方、コンクリート割れ目や異種材料の境界面の近傍では、非線形な相互作用による選択的な変質の促進あるいは二次鉱物による間隙閉塞に伴う変質の抑制といった特異的な挙動が生じ、また、ここでの局所的な振る舞いが施設全体の長期的変遷に重要

な影響を及ぼすこととなる。このため、コンクリート割れ目や異種材料の境界面近傍で生ずる局所的な振る舞いについては、これを考慮しない場合には現象の本質的特徴が表現不能であり、高い解像度でモデル化して解析に反映することが重要となる。

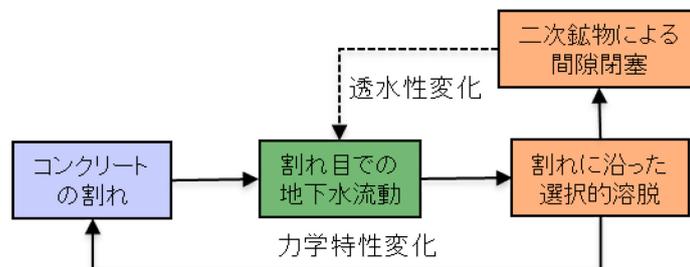


図 3. 2. 1-1 セメント影響のマルチフィジックス性の例

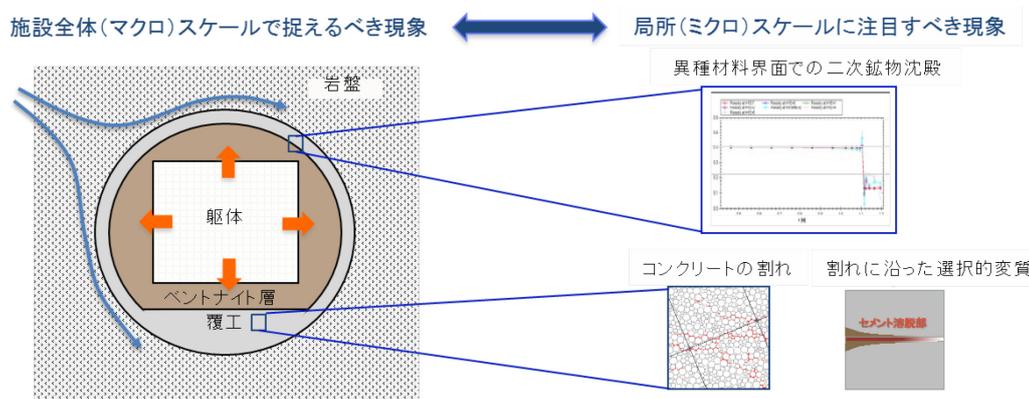


図 3. 2. 1-2 セメント影響のマルチスケール性概念図

3. 2. 2 連成解析システムに求められる要件

3. 2. 1 で述べたように、連成解析技術では、TRU 廃棄物処分施設の長期的変遷の全体像を理解するためには、マルチフィジックス（力学＋水理＋化学）×マルチスケール（全体＋局所）の複合問題に対処する必要がある。よって、そのような複合問題に含まれる多様な解析タスクの全体を、現実的な計算時間で実行可能なシステムを構築する必要がある。これを実現するためにシステムに求められる要件としては、次の 3 つが挙げられる。

（要件 1）個別現象モデルを柔軟に組み合わせられること

個別現象についてそれぞれの研究領域で開発されてきた適用実績のある既往の解析コードを用い、ミドルウェアを介して連携する。プラグインを用いることにより、今後開発される新たなモデルやバージョンに更新可能とする。プラグインとは、ここではミドルウェアと個別の解析コードを接続するインタフェース機能を有するプログラムを意味する。個別の解析コード間の連成解析を行う際に解析コードそのものを修正する必要性を最小化

することを目的とし、解析コードとミドルウェアを直接接続せず、プラグインを介して接続するものとする。

(要件 2) 対象やスケールの異なる解析間で必要なデータを必要なタイミングで共有できること

連続的かつ緩慢に進展する化学的変質に対して、力学的な応答は速いことから準定常的なものとして取り扱うことが可能であると考えられ、ミドルウェアを介した情報の授受の頻度は必ずしも高くない(タイムステップ毎ではない)。局所スケールの解析結果を全体スケールに反映するタイミングは、システム全体の振る舞いに顕著な差異を及ぼすイベント(全体スケールモデルの離散化要素内に亀裂が生じた時点、亀裂が貫通した時点等)が生じた時点に特化することが必要となる。

(要件 3) 全体領域に顕著な影響を及ぼしうる局所的な現象については、十分に高い解像度を保証できること

計算機資源の制限の観点から、局所スケール解析の適用範囲を複数の代表的な部分領域に限定するのが現実的である。このため、解析結果をそのままフィードバックするのではなく、後述する空間的な内挿・補完等により「ルール化した情報」(以下、連携ルールという)を、ミドルウェアを介して全体スケール解析に提供することが必要となる。

3.3 連成解析システムの基本設計

前節で述べた複合現象評価フレームワークを実現するために、プラグインを介してそれぞれの解析コード間の情報の授受を管理することの可能なミドルウェアを中核とした連成解析システムを設計した。この基本設計では、以下にあげる技術要件を満足するものとした。

- 離散的な時間点で実施する力学解析結果を読み込んで化学-物質輸送解析に反映する際のステップ的な特性変化に伴うスパイク等の特異的な挙動を低減可能なデータ授受及び補正のアルゴリズムを実装すること。
- 化学-物質輸送解析コード及び力学挙動解析コードそれぞれの異なる空間離散化の間で相互に必要な情報を適切に授受することができるように連携ルールの処理を行うこと。

空間離散化の問題に対する連携ルールとしては、処分施設の化学的変質は各構成要素を結ぶ複数の代表的モニタラインに沿ってシミュレートすることとし、これらの代表的モニタラインに対する局所スケールでの化学-物質輸送解析結果に基づき、空間的内挿・補完によってそれ以外の位置も含めた施設全体領域の変質挙動を予測することとした。

また、ここでは、本事業で開発してきた化学-物質輸送連成解析コード(QPAC)と、2.3

節で示した巨視的連続体モデルを適用した力学挙動解析コード (MACBECE) との連成を想定して基本設計を進めた。一方、化学-物質輸送解析のために必要な力学関連の情報のうち巨視的連続体モデルでは取り扱うことの困難なもの (割れ目の特徴等) について、2.3 節で示した粒状体個別要素法 (DEM) 等の局所的モデルによって補完する手法についても考慮することとした。

以上の基本設計に基づく化学-輸送-力学連成システムの概念図を図 3.3-1 に示す。

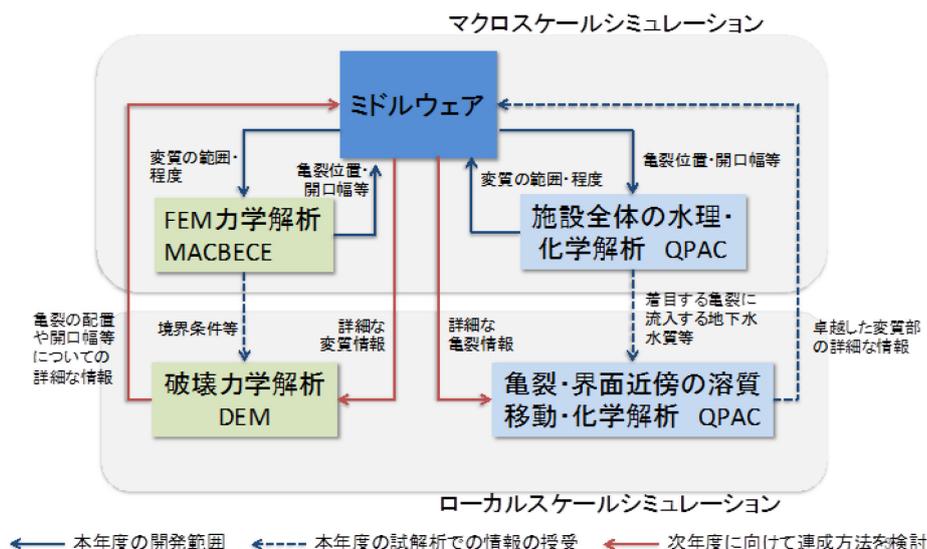


図 3.3-1 化学-輸送-力学連成システム概念図

3.4 連成解析システムの作成

3.4.1 連携ルールの構築

連携ルールの構築では、初めに着目すべき局所スケールでの化学-物質輸送問題についてのケーススタディを行うことにより、施設全体に生ずる現象の本質的特徴を表現する上で必要不可欠な情報となる局所的な特徴を抽出した。これらの特徴を踏まえ、バリアシステムの化学-物質輸送-力学連成現象を表現する上で必要となるマルチスケールシミュレーションに関する連携ルールを構築した。

(1) 対象とする処分システムと着目すべき化学-物質輸送問題

本検討で対象とする処分システムを概念を図 3.4.1-1 に示す。処分システムは TRU 廃棄物処分技術検討書-第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ (電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005; 以下、「第 2 次 TRU レポート」と称す) を参考にした。坑道は円形断面であり、下部にコンクリート製インバートが設置されている。廃棄体容器は 5 段に積み重ねて構造躯体内に設置され、その周囲をベントナイト緩衝材 (第 2 次 TRU レポートにおける廃棄体区分グループ 1 及びグループ 2、以下 (Gr1/2 とする) の場合) あるいは

はコンクリート埋め戻し材（廃棄体区分グループ 3 及びグループ 4(以下、Gr3/4 とする) の場合) によって埋め戻される。また、坑壁には一次及び二次覆工コンクリートが施される。

図 3.4.1-2 には、想定した処分システムの状態を示す。施工時に坑道支保を貫通する割れ目が生じ、そこから地下水が供給され緩衝材間隙が地下水で飽和されていると仮定した。この時の地下水は坑道支保コンクリートとの反応の影響を受けていないと仮定した。また、緩衝材間隙等に残留していた酸素は鉄との反応および拡散によって消費・散逸していると仮定した。さらに、処分坑道周辺では大局的には主に坑道軸方向に直交する方向に地下水は流れるが、流れは必ずしも一様ではなく部分的には軸方向に沿った流れも生じていると仮定した。加えて、セメント系材料を充填材に用いる Gr3/4 の処分概念では、充填部や支保工に後天的にひび割れが生じ、こうしたひび割れが坑道壁面を貫通する場合には、そこから割れ目内へ軸方向の地下水流れが生じ得ると仮定した。その結果、局所スケールでの化学-物質輸送問題は、①図 3.4.1-2 中の A で示したベントナイトとコンクリートが共存する部位、②図 3.4.1-2 中の B で示した移流場におかれたコンクリートでひび割れを含む部位、③図 3.4.1-2 中の C で示した移流場におかれたコンクリートでひび割れを含まない部位の 3 種類に大別された。



図 3.4.1-1 試解析の対象とする処分システムの概念

(2) 基礎的な連携ルール

1) ベントナイトとコンクリートの共存系 (Gr1/2)

上記で述べた化学-物質輸送問題のケーススタディの解析結果から、ベントナイトとコンクリートの共存する拡散場では、約 10,000 年以内にこれらの材料間の境界面において生成する二次鉱物によってコンクリート側の間隙が閉塞し、材料間の溶質の移動が抑制されるという状況が生じると考えられた。そして、このような変化によって異種材料間の化学的相互作用が事実上停止するまでの期間に、

- コンクリート側の溶脱及び二次鉱物生成による鉱物組成の変化及びこれと対応する間隙水質の変化
- ベントナイト側の初期鉱物（モンモリロナイト、石英、及びカルセドニ等）の溶解、モンモリロナイトのイオン交換、二次鉱物（CSH 系の鉱物や各種のゼオライト等）の生成及びこれらの変化に対応する間隙水質の変化

が生ずると考えられた。

そこで、Gr1/2 を対象とした連成解析においては、各種材料間の界面に着目して、処分施設の内部構造の形状を適切に表現した複数の代表的モニタラインを設定することとした。これら各モニタラインについて化学-物質輸送解析を行い、その結果を、逐次ミドルウェアに移送し、そこで空間的な内挿補間を行った上で MACBECE の各有限要素における

- 異なるイオン型のモンモリロナイトの割合
- 残存するモンモリロナイトの有効密度
- 間隙率

といった入力情報を書き換えて解析を進めるという連携ルールを構築した。

また、力学との連成解析においては変形に伴う固相の移動を適切に取り扱うことが必要となる。そこで、モニタラインの化学-物質輸送解析では、初期状態において化学-物質輸送解析上のメッシュと MACBECE の有限要素(有限要素の番号)との対応付けを行い、MACBECE の要素が変形した後もその対応関係を維持させつつ解析を行うこととした。

以上のように、ベントナイトとコンクリートが共存する Gr1/2 を対象とした連成解析では、MACBECE による力学解析結果を反映して変形する有限要素に対して反応-物質輸送解析用のメッシュを写像することによってのみ、変形に関する連携ルールを定義することとした。本連携ルールの概要を図 3.4.1-3 に示す。

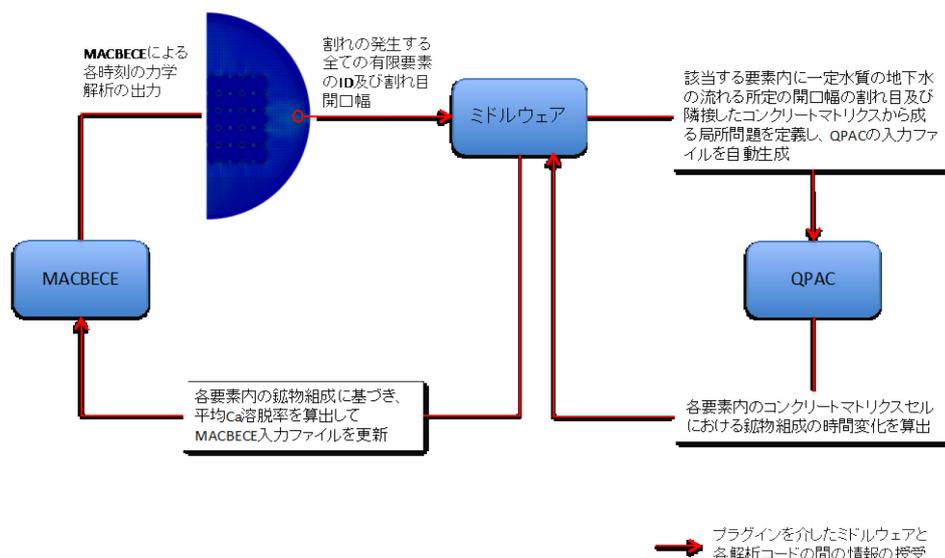


図 3.4.1-4 Gr3/4 についての連携ルール

3) 連成解析におけるデータ授受

以上の連携ルールに基づき、化学-物質輸送連成解析コード（QPAC）と力学挙動解析コード（MACBECE）との連成において必要となる情報として、MACBECE 側からは力学的現象に伴い変化することとなる各要素の位置情報、各要素の間隙率、及び、セメント系材料の場合は各要素におけるひび割れ発生時間とその割れ幅を、QPAC 側からは化学的変質現象に伴い変化する間隙率、セメント系材料の場合の Ca 成分溶出率、緩衝材の場合の交換性 Na 率、当量イオン濃度、スメクタイト部分密度を定めた。これら情報の入出力は、各解析コードにおいて種々の物理・化学・水理に関する法則に従って定められた支配方程式群によって処理された後、ミドルウェアを介して相互に授受を行うようシステムを構成した。各解析コードに組み込まれているこれら情報に関わる支配方程式群については付録 2 に記す。

4) データ授受のタイミング

前述のデータ授受のタイミングは以下のように設定した。

平成 25 年度に開発した連成解析プロトタイプシステムにおいては、Gr 3/4 の解析において以下のような方法でデータの授受を行った。

1. MACBECE において、セメントの化学変性に関する主なパラメータ入力は、間隙率 θ と、溶脱率 α である。そこで MACBECE では、最初にデフォルトの化学変性ファイルを用いて、計算が破綻する 14,875 年までの計算を行う。

2. 1. の計算から、各要素の割れ幅 (BB) と、その割れ発生からの経過時間 (τ) がデータセットとして得られる。これらのパラメータ (BB、 τ) を持つ割れ目に対応した QPAC 計算を行う。

3. QPAC の計算から求められた間隙率 θ と、溶脱率 α のパラメータ (θ 、 α) を MACBECE の新しい入力パラメータとして採用し、2 巡目の計算を行う。

4. 2.、3. の手順を繰り返し、これらパラメーターセット、(BB、 τ)、(θ 、 α) が変化しなくなるまでの収斂計算を行う。

これに対して、平成 26 年度には、システムにリスタート機能を追加することにより、可能な限り短いタイムスケールで上記の収斂計算を行い、リスタート機能を用いて収斂計算の結果を次のタイムステップの計算に受渡していくという方法を実現させた。この方法を採用することにより、QPAC の解析条件に可能な限り MACBECE の情報を適切に反映することができるようになり、また、計算効率を向上することができた。

3.4.2 ミドルウェア及びプラグインの開発

本システムの重要な要件である汎用性と柔軟性は、①連携する個々の解析コードへの対応、②解析対象とする現象や体系への対応、という二つの側面のいずれに対しても求められるものである。これらの観点から、ミドルウェアと各解析ツール間のデータのやりとりは、それぞれのデータ構造に適したプラグインを介して行う構成とした。また、問題毎に連携ルールを一からプログラミングするのではなく、代表的モニタライン等のある程度一般性のある局所問題の定義を自動的に行う機能や複数の局所問題の結果を自動的に内挿・補間する機能等を持たせることとした。さらに、これらの機能をモジュール化して開発することにより、今後、このような一般化された連携ルールの実装のための多様な機能を拡充することを可能とする構成とした。以下にモニタライン自動生成モジュールについて述べる。

(1) 放射状モニタラインの定義及び対応する局所反応-物質輸送モデルの自動生成

TRU 廃棄物処分坑道に対応して、図 3.4.2-1 に示すように放射状のモニタラインを生成し、それぞれのモニタラインに沿って廃棄体定置領域、緩衝材 (Gr1/2 の場合)、インバート (モニタラインが通過する場合としない場合を自動判定)、及び覆工という異種材料に対応する領域を自動的に区分するモジュールを作成した。このモジュールでは、 0° (鉛直上方)、 90° (水平)、及び 180° (鉛直下方) のモニタラインに加えて、廃棄体定置領域の二つの隅角部とインバートの端部を通過するモニタラインがデフォルトで定義され、さらに、ユーザーがモニタラインを手動で追加することも可能とした。

(2) コンクリートの割れ目に対応するモニタラインの定義

上記の放射状モニタラインは、処分坑道の幾何形状に基づき、解析に先立って定義することが可能であるが、これに加えて、力学解析において割れ目が生じた有限要素について、その内部を割れ目とコンクリートマトリクス部に分割して、対応する 1 次元連続体モデル

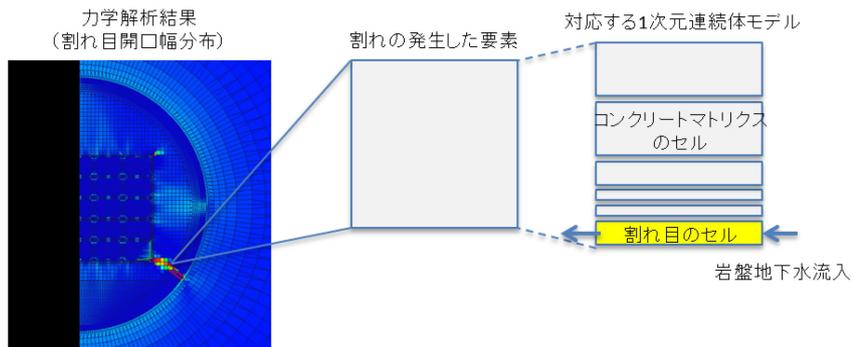


図 3.4.2-2 割れ目に対応する 1 次元連続体モデルの生成

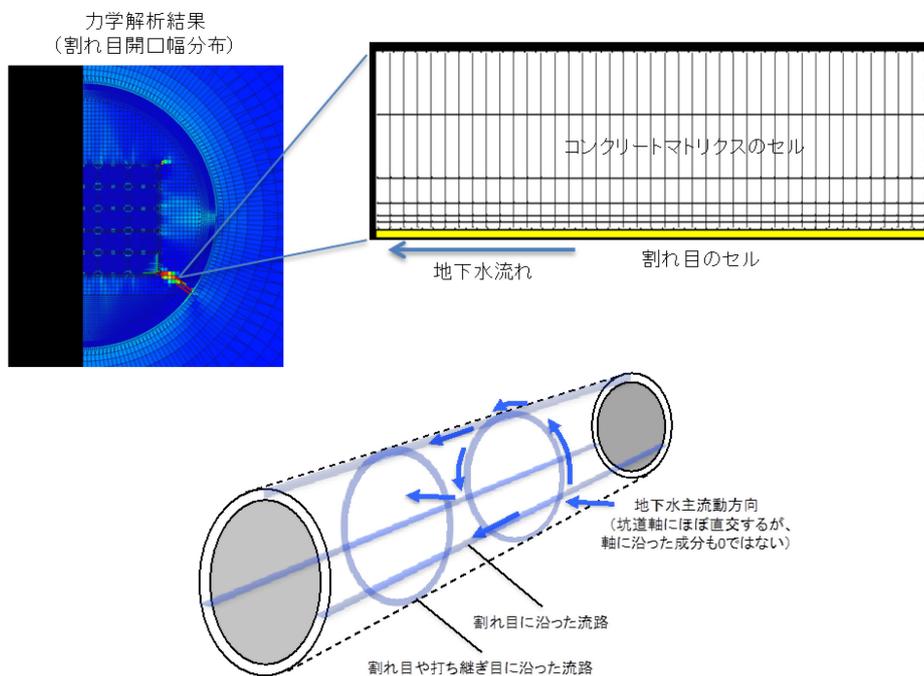


図 3.4.2-3 割れ目に対応する準 2 次元の二重空隙媒体モデルの生成

3.4.3 プロトタイプシステムを用いた連成解析の試行

(1) 緩衝材を用いた人工バリアシステム (Gr 1/2)

Gr 1/2 を対象として、前述した連成解析プロトタイプシステムを用いた試解析を実施した。対象とする Gr 1/2 の坑道断面および各部材の仕様や寸法等については、図 3.4.1-1 に示した通りとした。解析では、鋼製構造躯体の上部で 5,000 年に、下部および側部では 25,000 年に鉄要素の腐食膨脹によって破壊されるまでの期間は廃棄体領域の間隙水組成の交換は起こらないとした。また鉄要素の腐食により供給される鉄イオンの影響は考慮しないものとした。地下水条件は降水系地下水とし、わが国における高レベル放射性廃棄物

地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ(核燃料サイクル開発機構, 1999; これ以降、「HLW 第2次取りまとめ」と呼称)におけるモデル地下水を用いた。この他、コンクリート及びベントナイトの化学変質に関する解析条件については、平成26年度報告書(日本原子力研究開発機構, 2015)の付録-3にまとめて記したものをを用いた。

解析結果の例として、TRU 廃棄物処分施設坑道断面に対する Na 型スメクタイトの割合とスメクタイト部分密度の時間変化をそれぞれ図 3.4.3-1 と図 3.4.3-2 に示す。これらの図から、代表的モニタラインにおける 1 次元連続体モデルの解析結果と同様に、緩衝材の厚みの薄い坑道下部ではスメクタイトの Ca 型化や部分密度の低下等が顕著に認められるものの、その他の多くの領域において 10 万年まで大きな変化は生じていないことがわかる。

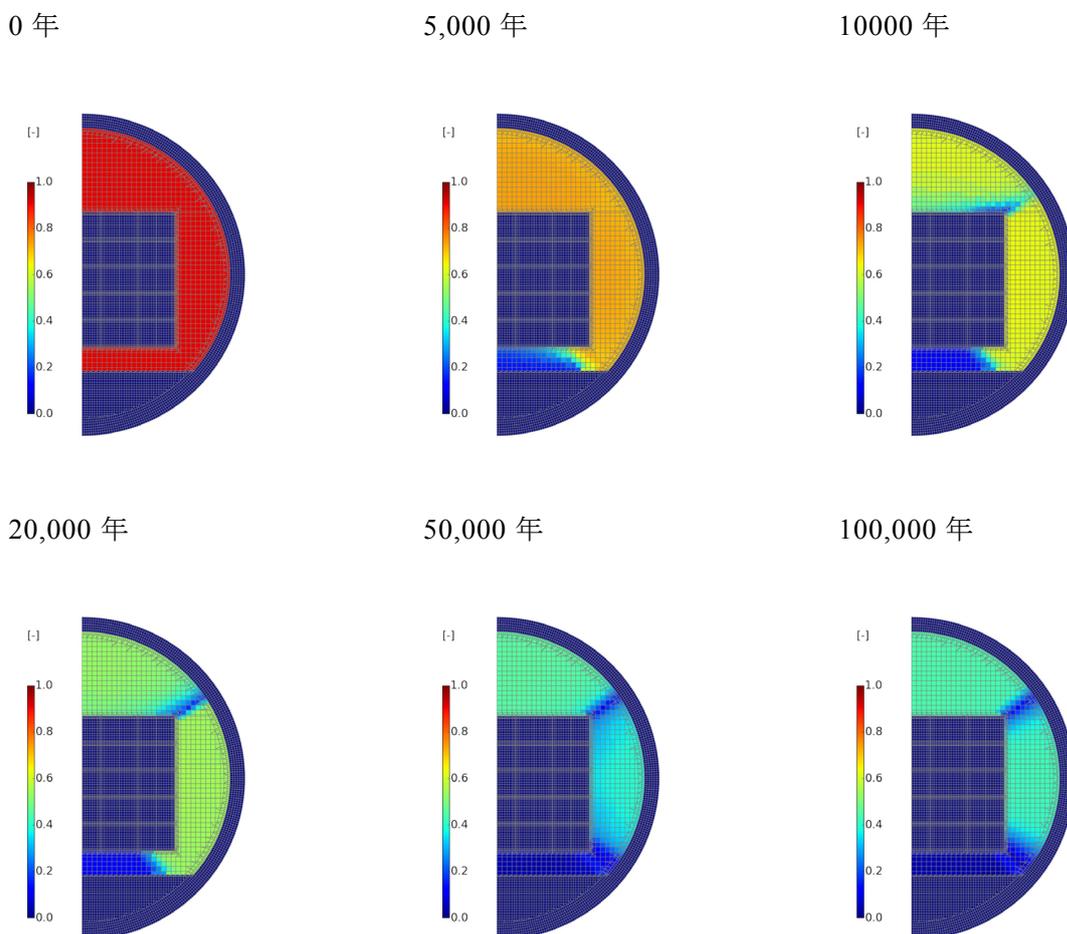


図 3.4.3-1 Gr1/2 に対する試解析結果 (Na 型スメクタイトの割合)

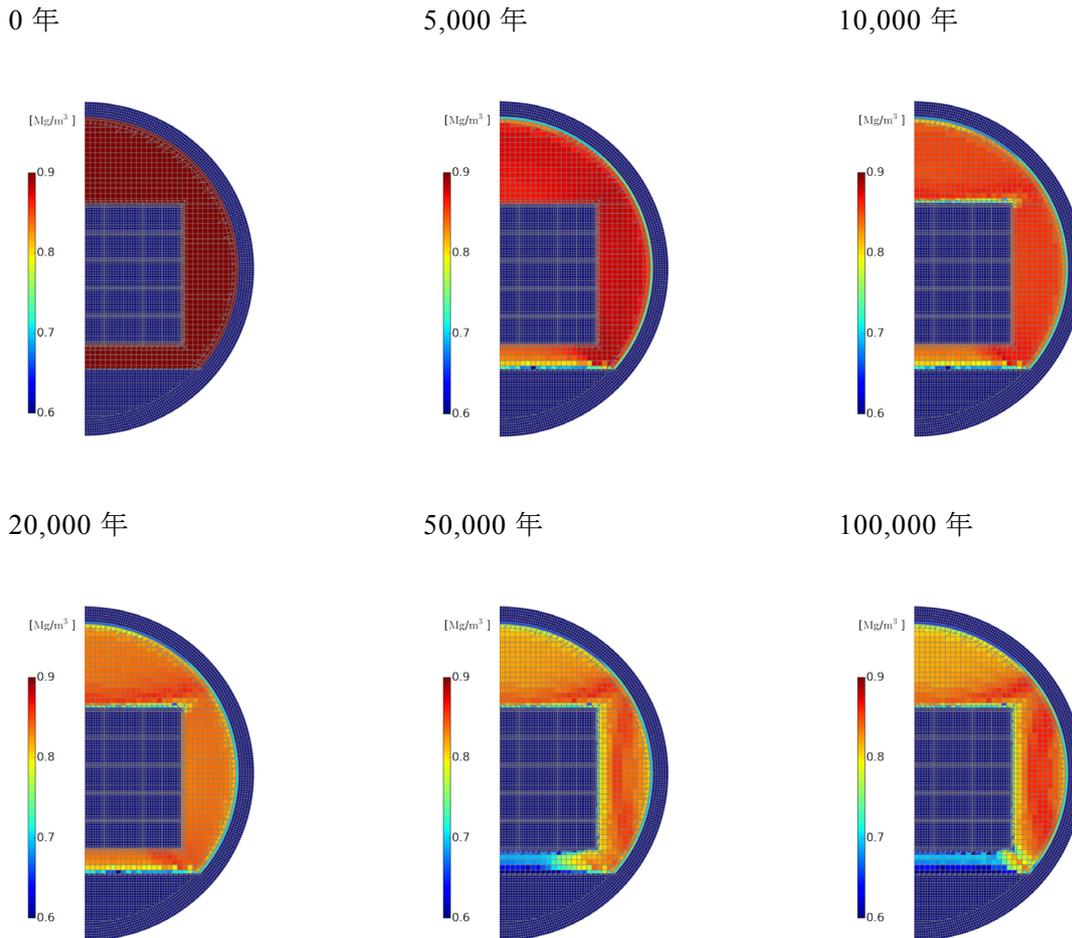


図 3.4.3-2 Gr1/2 に対する試解析結果（スメクタイト部分密度）

(2) 緩衝材を用いない人工バリアシステム（Gr 3/4）

TRU 廃棄物処分施設（Gr3/4）を対象とした化学-物質輸送-力学連成現象の試解析を行った。この中で、コンクリート割れ目内の二次鉱物沈殿を考慮した場合と考慮しない場合の解析を実施し、割れ目内の二次鉱物沈殿による処分施設の状態変遷への影響を評価した。対象とする Gr3/4 の坑道形状、各部材の仕様や寸法等については、図 3.3.1-1 に示す通りとした。本解析では、コンクリートの割れ目に対して、坑道軸に沿った地下水流れが生じ、本来の水質を保った地下水の流入する割れ目の上流側に着目して連成解析を行うこととした。コンクリートの化学反応-物質輸送に関する解析条件は、平成 26 年度報告書（日本原子力研究開発機構，2015）の付録-3 にまとめて記した。

解析結果の例として、割れ目内の二次鉱物生成を考慮した解析結果（8,000 年経過時）を図 3.4.3-3 に、また、二次鉱物生成を考慮しない解析結果（8,000 年経過時）を図 3.4.3-4 に示す。これらの解析ではリスタート機能を用いておらず、20 回の収斂計算を行った結果を示している。これらの結果を比べると、同じ 8,000 年経過時において、割れ目内の二次鉱物沈殿が生じないとした場合には、2 時、3 時、4 時の方向により大きな開口幅の割れ目

が卓越し、その付近で Ca 溶脱が進み、割れ目内の pH も顕著に低下しているのに対し、二次鉱物沈殿が生ずる場合にはそれらの一切が抑制されていることが明確にわかる。これは、二次鉱物沈殿が生じない場合と生ずる場合とでは、化学-物質輸送-力学現象間の非線形性が逡増と逡減という対照的な効果となって表れたということができる。

3.4.4 DEM を利用した力学解析結果の化学-物質輸送解析への反映

コンクリートのひび割れの発生の仕方は、割れ目中の地下水流れや割れ目近傍のコンクリートの Ca 溶脱等の化学-物質輸送現象に直接的に関わることから、化学-物質輸送-力学連成解析上重要な情報となる。2.3 節では MACBECE によるセメント系材料のひび割れについての解析結果を DEM による大規模解析結果で補完した上で、化学-物質輸送解析に反映させる方法を提案した。本項では、2.3 節で提案された方法を反映できるように上記で述べた化学-物質輸送-力学連成プロトタイプシステムを改良し、改良後のシステムを用いて TRU 廃棄物処分施設を対象とした化学-物質輸送-力学連成現象の試解析を行った。

(1) ひび割れの発生に関する連携ルールと連成システムの改良

2.3 節で提案された方法は、DEM 解析の大規模解析結果で得られた離散的なひび割れの情報から、連続亀裂の概念を用いて流体流動に強く影響すると考えられる大きな連続ひび割れを抽出し、連続していない微小ひび割れを排除した後、抽出した連続ひび割れに内包される各微小ひび割れを MACBECE の要素上に割り付けるというものであった。そこで、この方法で得られた MACBECE の各要素における補正後の割れ目開口幅の分布の情報を、ミドルウェアを介してマクロスケール QPAC の各要素に割り当て、さらに割れ目に対応する二重空隙媒体モデルを用いて QPAC による局所スケールでの化学-物質輸送解析を行い、その結果を空間的に内挿・補完してマクロスケールでの TRU 廃棄物処分施設の化学的変質挙動を表すという連携ルールを定めた。この連携ルールに沿って連成システムを改良し、TRU 廃棄物処分施設の化学反応-物質輸送連成解析を行った。なお、開口幅分布としては最大開口幅分布を用いることとした。

(2) 化学-物質輸送解析との連成解析

化学-物質輸送解析の解析条件は基本的に 3.4.3 で示した TRU Gr3/4 の連成解析に用いた条件と同様とした。なお、本解析では、仮定する割れ目の最大開口幅は 1.0 mm とした。それより広い開口幅の割れ目に対応する化学的特性情報 (Ca 溶脱率及び間隙率) は、1.0 mm までの結果を基に外挿して算出した。

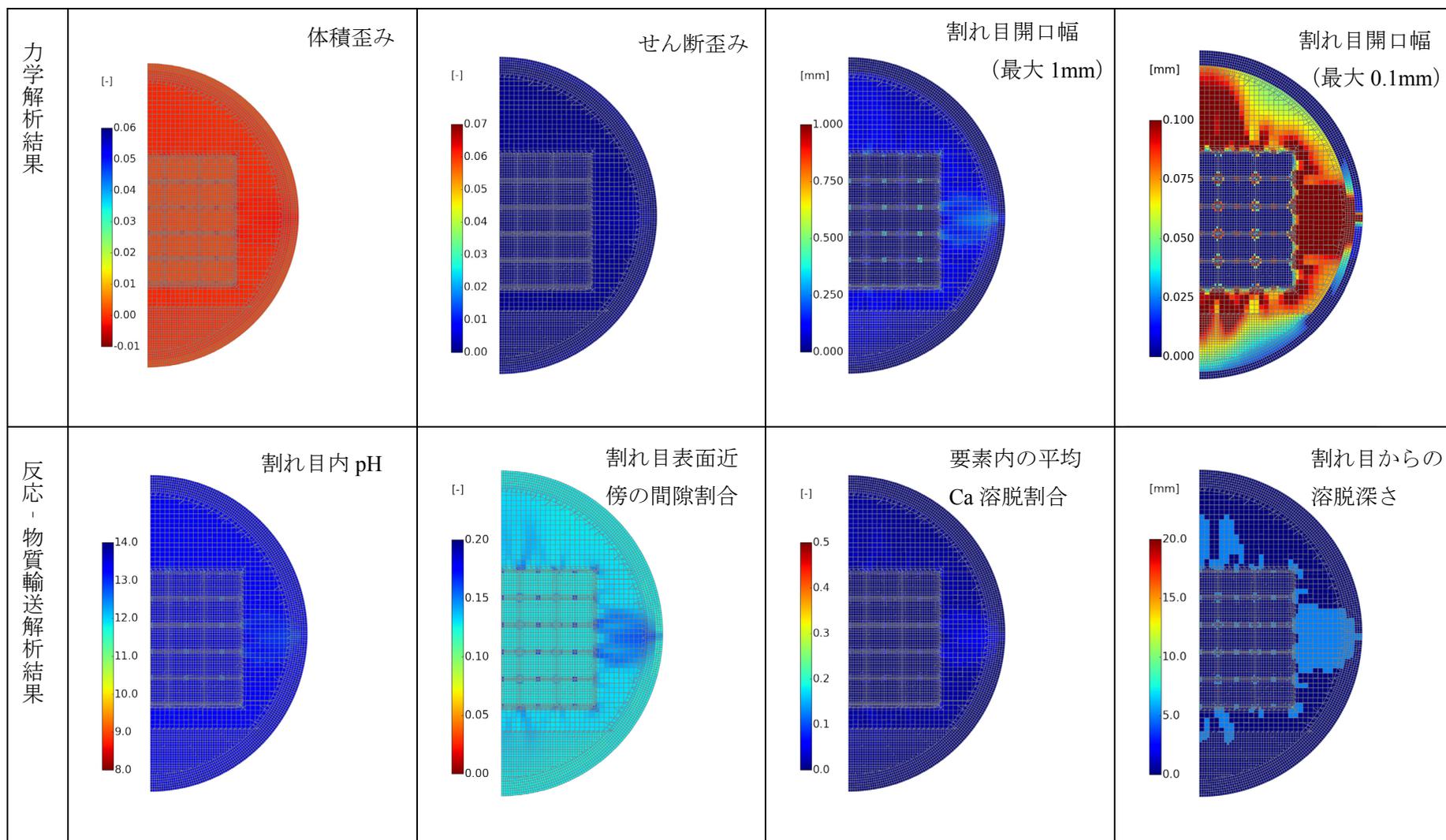


図 3. 4. 3-3 二次鉱物の沈殿を考慮した連成解析結果 (8000 年後)

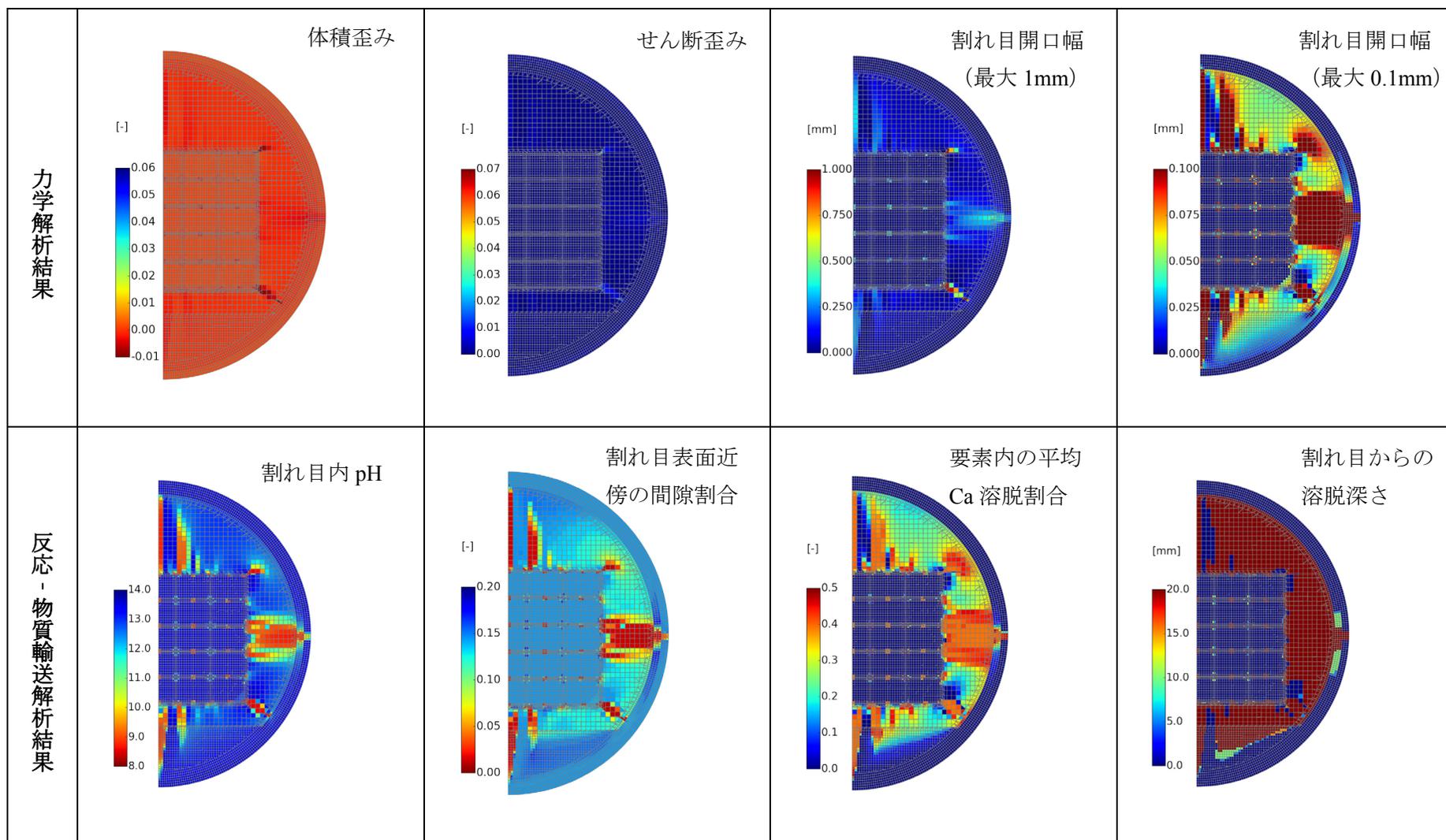


図 3. 4. 3-4 二次鉱物の沈殿を考慮しない連成解析結果 (8000 年後)

図 3.4.4-1 に 8,000 年経過時の化学-物質輸送解析結果を示す。図 3.4.3-3 に示した MACBEC 単独との連成解析の結果に比べて、図 3.4.4-1 では DEM の解析結果を利用したひび割れの情報を反映することにより、放射状に進展した開口幅の大きな割れ目が発生していること、また、その他の部分で微小な割れ目が見られないことがわかる。化学的特性については、放射状の割れ目に沿って Ca 溶脱が進行し、マトリクス部の間隙率が増加していることがわかる。特に、割れ目の全域にわたって Ca 溶脱深さが 10 mm を超え、割れ目周辺の平均 Ca 溶脱率も 10% を超えており、さらに、割れ目内の pH も 12 程度に低下していた。一方、割れ目部分を除く大部分では初期から殆ど変化していない。このように、放射状に進展する割れ目部分とそれ以外の部分とで化学的変質のコントラストが明瞭に表れる結果となった。こうした特徴は、MACBECE のみとの連成解析において、廃棄体の隅角部近傍と坑道支保の一部においてのみ顕著な変質がみられるものの、その他では 2 時、3 時、6 時の方角にわずかな変質が平面的に進行したという結果と大きく異なるものであった。

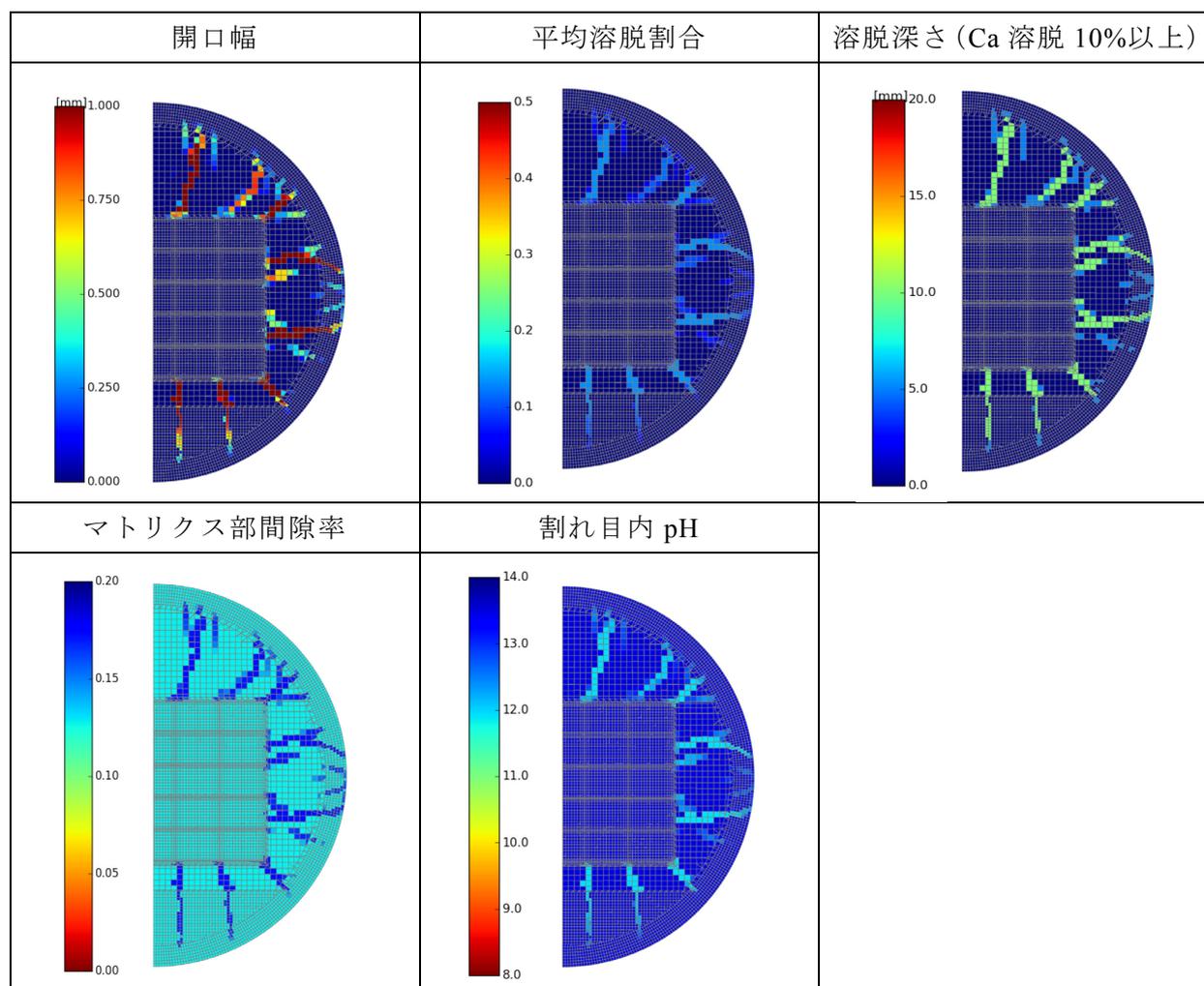


図 3.4.4-1 MACBECE の各要素上における物質 - 化学輸送解析の結果 (8000 年)

以上のように、MACBECE によるセメント系材料のひび割れについての解析結果を DEM に

よる大規模解析結果で補完した上で、化学-物質輸送解析に反映させる方法を取り入れることにより、より現実的なひび割れの発生の仕方を考慮してコンクリートの化学的変質挙動を評価することができるようになった。

3.5 汎用性の高い次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールの開発

前節までに構築した TRU 廃棄物処分場体系に特化した連成解析プロトタイプシステムは、ユーザーの判断に基づき、代表的とみなせる複数の部分領域に詳細な解像度を適用した局所スケールの問題と、処分施設全体スケールの粗い解像度の問題とを並行して計算し、内挿・補間を適宜行うことによってマルチフィジックス・マルチスケールの複合現象の全体像を予測するものである。しかし、このような手法は、ユーザーの知識や経験に強く依存するとともに、個別の問題に対して都度モデル構築及び情報の授受を特定する必要があるという意味で汎用性の高いものではない。

以上を勘案し、より汎用性の高い次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールの開発を行った。

3.5.1 次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールの基本方針

汎用型複合現象評価システムを構成する要素のうち、可変グリッド (Adaptive gridding) の手法によって化学勾配の大きい部分領域をソルバーが自動的に細かくメッシュ分割するスキームを取り入れることにより、ユーザーの判断によらず、各時点の計算結果に応じて詳細な解像度を適用すべき部分とむしろ粗いメッシュの使用が許容される領域とを区分できる前処理系を開発することとした。この前処理系によって、局所スケールのモデルが全体スケールのモデルに組み込まれたマルチスケールのシミュレーションが可能となる。また、この前処理系の機能を活用して、局所スケールのモデル (速度論的反応及び瞬時平衡) を全体スケールのモデル (拡散-移流問題) に組み込んで連成させたマルチスケールシミュレーションを可能とするためには、大規模な微分-代数方程式系 (DAE) を解く必要がある。このような負荷の高い計算を行うためソルバーを高度化し、計算効率を向上させることとした。

3.5.2 次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールプロトタイプの作成

(1) 可変グリッドに対応する前処理系の開発

TRU 廃棄物処分施設の形状 (円筒と矩形を組み合わせた体系における複合的な構成要素) を適切に表現するためには、不規則的、あるいは変形したグリッドを適用することが想定され、このような問題に対しては有限要素法 (FEM) を用いることが一般的である。有限体積法や有限差分法といった方法もこのような問題に対応可能ではあるが、一般的にはあまり用いられない。従ってこの前処理系においては有限要素法を用いることとし、実績のある有限要素法ライブラリの中から本モジュールの目的に適合するライブラリを選択し、そ

れをベースに前処理系を開発した。

以上の目的に適合するライブラリとして、dealii.org の提供する Deal. II というライブラリ (<https://www.dealii.org/>) を選択した。選択の理由は以下のようなものである。

- ・ 現在も活発に開発が続けられており、最新のライブラリである。
- ・ 将来的に様々な問題に有限要素法を適用することが企図されている。
- ・ マルチスレッドの並列処理に対応しており、効率的な解析を行うことが可能になる。
- ・ オープンライセンスである。

この Deal. II をベースにして可変グリッドに対応する前処理系を開発した。この前処理系については、後述する化学-物質輸送モデルのソルバーと組み合わせ、マルチスケール連成問題の試解析を行うことにより動作確認をした。試解析の結果については 3.5.3 に記載する。

(2) 化学-物質輸送解析モデルのソルバーの高度化

複数のソルバーについて調査を行った結果、Sundials (ローレンス・リバモア国立研究所) という非線形問題および微分方程式・代数方程式のソルバーを含むライブラリ群を利用することとした。Sundials については、ここで対象としているマルチスケールシミュレーションに対して要求される計算精度が確保できる可能性が高く、また、並列化による計算効率の向上が期待できる点でも有利である。また、反応移動問題で重要な要件となる局所物質収支を担保するための数値解法 (混合有限要素法等) のモジュールが使用可能である。これらの理由から、Sandials をベースに化学 - 物質輸送解析用ソルバーを高度化させることとした。

(3) 可変グリッド前処理系とソルバーの連携

基礎化学種 (例えば Ca^{2+} や CO_3^{2-})、複合化学種 (例えば CaOH^+ 、 HCO_3^-) 及び鉱物種 (例えばカルサイト、 CaCO_3) で構成される離散化した系に対する反応輸送方程式は (3.4-1) 式のように記述される。

$$\begin{bmatrix} M(U_B, U_C, \dot{U}_B, \dot{U}_C) \\ \dot{U}_M \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F(U_B, U_C) - R(U_B, U_C, U_M) \\ R(U_B, U_C, U_M) \\ G(U_B, U_C) \end{bmatrix} \quad (3.4-1)$$

ここで、 U_B, U_C, U_M はあるノード上での未知数を表すベクトル、 U_B は基礎化学種の濃度、 U_C は複合化学種の濃度、 U_M は鉱物の濃度である。 \dot{U}_j ($j = B, C, M$) は時間微分を表し、 MQ はあるノードにおける質量ベクトルである。 FQ は基礎化学種濃度のフラックスを表すベクトル、 RQ は反応率を表す。従って、(3.4-1) 式の最初の行は基礎化学種に対する化学反応 - 輸送方程式、2 番目の行は鉱物の反応を表していることになる。 GQ は各々のバーテックスノードにおける複合化学種の平衡に対する質量作用方程式の残差を表すものであり、従って 3

番目の行は代数的な制約を表していることになる。また、代数的な制約という点ではノード間の連続性に関する制約も付している。

(3.4-1)式の各行の大きさはそれぞれ $N_B n_V$, $N_M n_C$, $N_C n_V + (N_B + N_C) n_H$ である。ここで、 N_B はシミュレーションで想定している基礎化学種の数、 N_C は複合化学種の数、 N_M は鉱物の数、 n_V と n_C はそれぞれバーテックスノードとセル中心のノードの数、 n_H はハンギングノードの数である。これより、グリッドリファインメントを行う度に(3.4-1)式の大きさが変化することとなる。本モジュールでは、前述した Deal. II ライブラリを(3.4-1)式の系を記述するために使用し、これらを解くために Sundials に含まれる“IDA”という DAE ソルバーを使用することとした。

また、(3.4-1)式を解くためには、初期状態を計算するため、(3.4-2)式を解く必要がある。

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G(U_B(0), U_C(0)) \\ H(U_B(0), U_C(0)) \end{bmatrix} \quad (3.4-2)$$

ここに $H(Q)$ は長さ N_B のベクトルであり、初期状態の制約条件を解いて基礎化学種の濃度、pHなどを導くためのものである。この方程式はすべてのノード上で解く必要があり、さらに一般的に言えば、初期の温度条件を変えて（すなわち質量作用方程式中の平衡定数を変えて）計算するべきものである。

(3.4-2)式はIDAソルバー内のNewtonソルバーという部分を用いて解くことが可能である。しかし、すべてのノードにおいて同時に解くことは不可能であり、各々のノードにおいて(3.4-2)式を個別に解き、それを再結合して $U_B(0)$ および $U_C(0)$ を得るという作業が必要である。また、グリッドリファインメントが起こった際には、その時点での解を、補間した上で新しいグリッド上にマッピングし直す必要がある。そこで、以下のような方策を適用した。

1. グリッドリファインメントを行う
2. 古いグリッド上での基礎化学種の解を用いて補間を行い、新しいグリッド上にマッピングする。この際には Deal. II の自動補間ルーチンを用いる。
3. すべてのバーテックスノードに対して(3.4-2)式を満たす（小さな）非線形の系を構築し、質量作用方程式と既知の（補間後の）基礎化学種濃度をあてはめる。その系を解くことで、リファイン後のグリッドにおける複合化学種の濃度を矛盾がなくなるように解く。

以上の前処理系と DAE ソルバーを用いて次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールプロトタイプを構成した。

3.5.3 簡単な系における化学-物質輸送連成問題についての試解析

次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールプロトタイプを用いた試解析は3段階に分けて行うこととした。最初は、動作確認を目的として、非常に単純な系を対象とした2つの解析を行った。これによって、グリッドリファインメントの機能が想定通りに動作していること、質量作用方程式を満たしつつ化学-物質輸送連成問題が解けていたことなどを確認した。続いて、より複雑な系への適用性を確認することを目的として、実際のセメント水和物を含めた反応系を対象とした解析を行った。本項ではセメント水和物を含めた反応系を対象とした解析について記す。

(1) 解析条件

セメントの変質と溶解を想定したケースを設定して試解析を行った。解析では、以下のような非常に単純化した化学-物質輸送問題を設定した。

- ・ 初期状態のジオメトリ（図 3.5.3-1(a)）として、1 m 四方の正方形の領域内に固相と切欠きの領域を設けた
- ・ 水の流れは切欠きのみを通過して領域に対して垂直に流れるものとした
- ・ 固相の領域では水の流れはなく、溶存化学種の拡散のみが生ずるとした

以上に加えて、図 3.5.3-1(b)のように、400年で領域内に透水性の亀裂が生じることを仮定した。亀裂の発生するタイミングと場所は、本試解析においてはソフトウェア側から人為的に指定することとしたが、本来は力学解析の結果として後天的に与えられるべきものであり、将来的には MACBECE 等の力学解析ルーチンとミドルウェアを介して組み合わせる方法でこれを実現することができると考える。

初期状態として与えたグリッドとその大きさを図 3.5.3-2 に示す。可変グリッドの性能をテストするため、初期状態のグリッドは非常に粗いものとした。

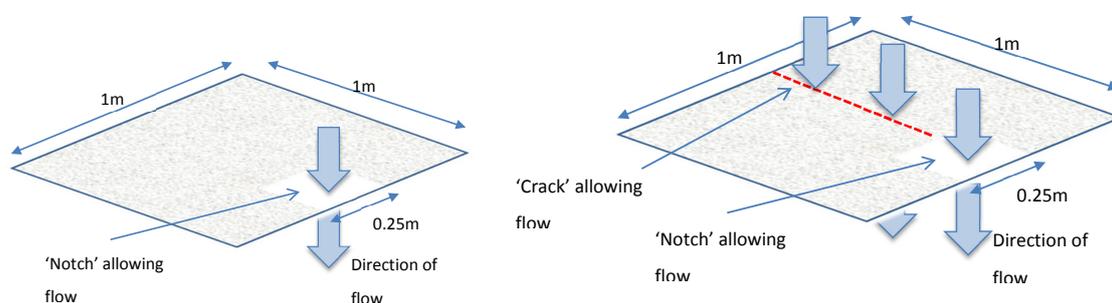


図 3.5.3-1 試解析のジオメトリと水の流れ方向
(a) 初期のジオメトリ、(b) 亀裂が生じた後のジオメトリ

初期の固相の鉱物組成を表 3.5.3-1 のように、また、各鉱物の溶解・生成反応について

の熱力学データを表 3.5.3-2 のように設定した。実際のセメントにはポルトランドイトの他に、カルシウムシリケート水和物やカルシウムアルミネート水和物、混和材、骨材等が含まれると考えられるが、ここではポルトランドイトとカルシウムシリケート水和物の代替としてジェナイトとトバモライトを仮定した。また、骨材として石灰石骨材を想定し、その代替としてカルサイトを仮定した。不活性鉱物は想定しないものとし、空隙率は 55% と仮定した。

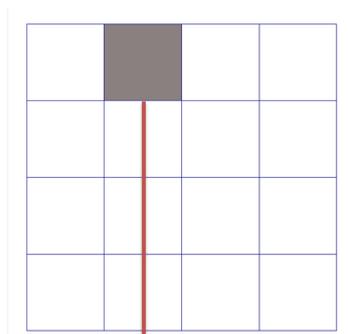


図 3.5.3-2 初期の粗いグリッド

表 3.5.3-1 本試解析において仮定したセメントの鉱物組成

| Mineral | Mol Vol (cc/mol) | Vol % | Concentration (mol/m ³) |
|-------------|---------------------|-------|--|
| Portlandite | 33.06 | 13.85 | 4,189.35 |
| Jennite | 78.4 | 10.4 | 1,326.53 |
| Tobermorite | 58.7 | 1.1 | 187.39 |
| Calvite | 36.934 | 19.65 | 5,320.3 |
| Porosity | - | 55.0 | - |

表 3.5.3-2 仮定したセメント鉱物の熱力学データ

| Mineral | Hydrolysis reaction | Log K |
|-------------|--|--------|
| Portlandite | $\text{Portlandite} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 22.80 |
| Jennite | $(\text{CaO})_{1.6666}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{2.1} + 3.3332\text{H}^+$ $= 1.6666 \text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_{2(\text{aq})}$ $+ 3.7666\text{H}_2\text{O}$ | 29.301 |
| Tobermorite | $(\text{CaO})_{0.8333}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{1.3333} + 1.6666\text{H}^+$ $= 0.8333 \text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_{2(\text{aq})}$ $+ 2.1666\text{H}_2\text{O}$ | 11.137 |
| Calcite | $\text{Calcite} + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ | 1.8487 |

鉱物の溶解・生成反応速度には (3.5.3-1) 式を用いた。

$$R_j = k_j A_j \left(\frac{Q_j}{a_j K_j} - 1 \right) \quad (3.5.3-1)$$

ここで、 R_j (mol/y)は鉱物 j の反応速度、 k_j (mol/m²/y)は反応速度定数、 A_j (m²)は反応表面積の大きさである。また、 Q_j (-)は鉱物 j のイオン活量積(IAP)、 K_j (-)は溶解度積 a_j (-)は活動度である。固溶体は理想的なものとして扱っているため、 a_j は固溶体中における鉱物 j のモル分率として与えられている。

また、解析で用いた反応速度に関わる諸パラメータを表 3.5.3-3 に、液相中の複合化学種および熱力学データを表 3.5.3-4 にまとめて示した。本解析における基礎化学種は、H₂O、H⁺、Ca²⁺、HCO₃⁻、SiO₂(aq)、H₂O である。

さらに、切欠きと割れ目の中のみを流れる外部水には降水型地下水組成を参考として表 3.5.3-5 のように設定した。

表 3.5.3-3 仮定した鉱物に対する反応速度関連のパラメータ

| Mineral | Mol. Wt (g/mol) | Specific Surface Area (m ² /g) | Reaction rate (mol/m ² /s) |
|-------------|--------------------|--|--|
| Portlandite | 74.093 | 0.22 | 1.0 × 10 ⁻⁶ |
| Jennite | 191.375 | 0.22 | 1.0 × 10 ^{-9.5} |
| Tobermorite | 130.833 | 0.22 | 1.0 × 10 ^{-9.5} |
| Calcite | 100.087 | 0.22 | 3.3 × 10 ⁻⁴ |

表 3.5.3-4 液相化学種および熱力学データ

| Complex Species | Reaction | Log K |
|---------------------------------|--|---------|
| OH ⁻ | OH ⁻ + H ⁺ = H ₂ O | 13.9951 |
| CO ₂ (aq) | CO ₂ (aq) + H ₂ O = H ⁺ + HCO ₃ ⁻ | -6.3447 |
| CO ₃ ²⁻ | CO ₃ ²⁻ + H ⁺ = HCO ₃ ⁻ | 10.3288 |
| CaCO ₃ (aq) | CaCO ₃ (aq) + H ⁺ = Ca ²⁺ + HCO ₃ ⁻ | 7.0017 |
| CaHCO ₃ ⁺ | CaHCO ₃ ⁺ = Ca ²⁺ + HCO ₃ ⁻ | -1.0467 |
| CaOH ⁺ | CaOH ⁺ + H ⁺ = Ca ²⁺ + HCO ₃ ⁻ | 12.8500 |
| HSiO ₃ ⁻ | HSiO ₃ ⁻ + H ⁺ = SiO ₂ (aq) + H ₂ O | 9.9525 |

表 3.5.3-5 仮定した地下水の組成

| Species | Concentration in external water composition (mol/kg) |
|-----------------|--|
| pH | 8.5 |
| Ca | 1.09×10^{-4} |
| CO ₃ | 3.54×10^{-3} |
| Si | 3.39×10^{-4} |

(2) 解析結果

セメントを対象とした本解析では、400年後に想定した亀裂発生時のグリッドリファインメントに伴い400年以降の解析時間が長期化することとなり、401年時までの計算結果しか得られなかった。領域内のpH分布、間隙率分布、各鉱物の濃度分布をグリッドに重ねて表したものを、401年経過時の解析結果を例にとって図3.5.3-3に示す。

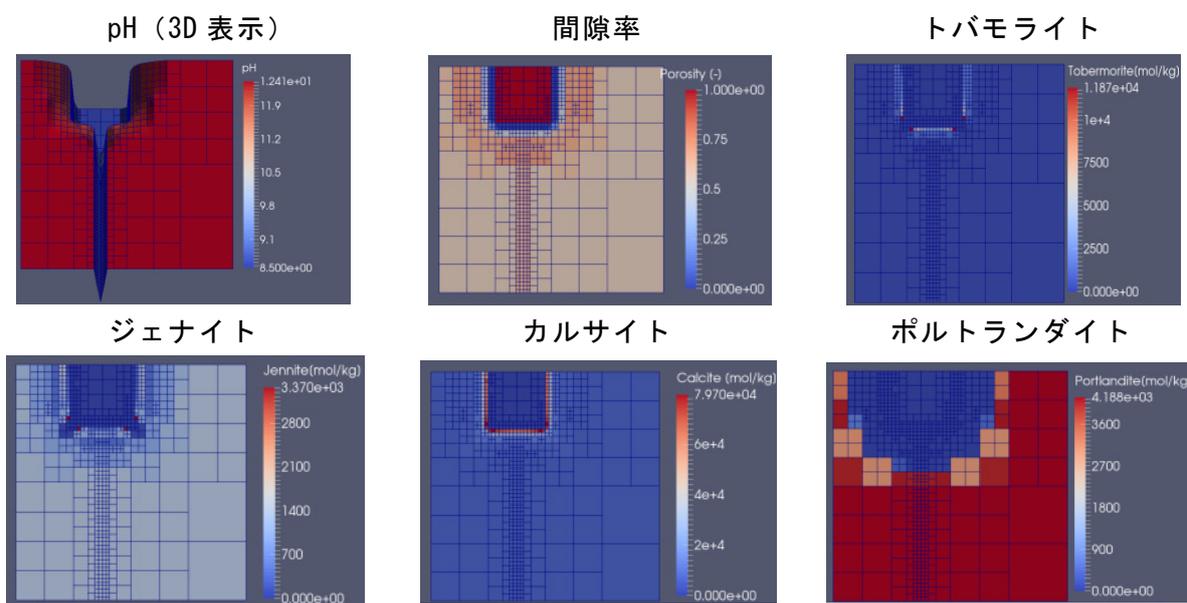


図 3.5.3-3 401年時の解析結果

図3.5.3-4を見ると、液相組成の濃度勾配の大きい切り欠き部周辺及び400年時に発生させた亀裂周辺でグリッドのリファインメントが行われていることが見て取れる。また、ポルトランダイトが切欠き周辺から徐々に溶解し、カルサイトが切り欠き周辺の限られた領域で生成することがわかる。トバモライトやジェナイトの濃度変化は小さい。さらに、液相組成については、固相の大半の領域でポルトランダイトの溶解反応によってpHが12.5

となるが、切り欠き部周辺ではポルトランダイトの濃度低下に伴い pH も低下している。以上の化学的変遷は、設定した化学反応式、平衡定数、反応速度定数等の条件から予想され得るものであり、セメントを対象とした解析条件において適切に化学-物質輸送連成問題が解けていたと考えられた。

なお、本試解析で用いた解析条件は非常に単純化したものであるにも係らず 400 年時までの解析で約 2 日の時間を要し、大幅なグリッドリファインメントが行われた 400 年以降の解析には非常に長い時間を要した。今後、より現実的なセメントの化学的変質を対象とした解析を行うためには、計算効率を改善していく必要があり、その対処方法として演算子分解法やヤコビアン更新法等を取り入れソルバーの高速化を図ること等が考えられる。

3.6 まとめ

複合現象評価手法開発では、複数のバリア材料で構成されるバリアシステムに内在する、化学-物質輸送-力学現象間に跨るマルチフィジックス性のフィードバックループを適切に反映し、TRU 廃棄物処分施設の長期的状態変遷の原因となるバリアシステムの化学-物質輸送-力学連成挙動を合理的に評価するための連成解析プロトタイプシステムの開発を行った（日本原子力研究開発機構，2014；2015）。TRU 廃棄物処分施設の長期的変遷の全体像を理解するためには、マルチフィジックス（力学+水理+化学）×マルチスケール（全体+局所）の複合問題に対処する必要がある。このような複合問題に含まれる多様な解析タスクの全体を、現実的な計算時間で実行可能なシステム構築を実現するため、個別現象モデルを柔軟に組み合わせられること、対象やスケールの異なる解析間で必要なデータを必要なタイミングで共有できること、全体領域に顕著な影響を及ぼしうる局所的な現象については、十分に高い解像度を保証できることを要件とし、システムの基本設計を行った。具体的には、個別現象についてそれぞれの研究領域で開発されてきた適用実績のある既往の解析コードを用い、ミドルウェアを介して連携することとし、プラグインを用いることにより今後開発される新たなモデルやバージョンに更新可能とする柔軟性を確保することとした。また、マルチスケールの問題については、局所スケールでの解析結果を全体スケールへ空間的に内挿・補完するための連携ルールを構築し、ルール化した情報をミドルウェアを介して全体スケール解析に提供するという手法を構築した。この方針に沿って、化学-物質輸送連成解析コード QPAC と力学挙動解析コード MACBECE を連成させるプラグイン及びミドルウェアの基本設計を行い、連成解析システムプロトタイプを作成した。その結果、高解像度の局所スケールと全体スケールの問題を並行して定義することで、異種材料間の境界や割れ目近傍等における変質挙動の詳細（特に間隙閉塞等の大局的挙動に影響を及ぼす細部）と全体としての挙動を評価することが可能となった。

また、2.3 節で提案された、MACBECE によるセメント系材料のひび割れについての解析結果を DEM による大規模解析結果で補完した上で、化学-物質輸送解析に反映させる方法を取り込めるよう、連成解析プロトタイプシステムの改良を行った。

さらに、開発した連成解析プロトタイプシステムを用いて、緩衝材としてベントナイトを使用する廃棄体グループ (Gr1/2) のバリアシステム及び緩衝材を使用しない廃棄体グループ (Gr4) のバリアシステムを対象とした化学-物質輸送-力学連成挙動解析を行った。地下水条件には、降水系地下水組成 (HLW 第2次取りまとめ) を用いた。この結果から、Gr1/2 のバリアシステムでは、緩衝材の大半の領域において十万年後も低い透水性が保たれ、セメント系材料と緩衝材の境界部においては間隙閉塞によって物質輸送が限定的となり得ることが示された。同時に、坑道下部等の一部の領域では顕著な変質に伴い透水性が上昇する可能性があることもわかった。緩衝材中の間隙水水質については、全体的に pH の上昇が見られるものの、概ね 9~11 程度に維持されることが示された。また、Gr4 のバリアシステムでは、セメント系充填材や覆工コンクリートにひび割れが生じるが、割れ目内の二次鉱物沈殿を想定した場合には、ひび割れは地下水が浸入する上流側で 10 年以内に閉塞し、地下水浸入により一旦低下した pH も速やかに回復することが示された。これに対して、割れ目内の二次鉱物沈殿を想定しない場合では、ひび割れが生じた箇所ではコンクリート成分の溶脱が促進されて強度が低下することとなり、さらにひび割れが進展するといった効果が見られた。これに伴い、ひび割れ内の pH 低下が顕著となった。このように、セメント系材料に生じたひび割れは、ひび割れ内での二次鉱物沈殿が生じない場合にはひび割れの進展挙動に関して、化学-物質輸送現象と力学現象間に正のフィードバック (遁増) が生じるが、ひび割れ内で二次鉱物沈殿が生じる場合には、そのような遁増の効果は見られないことが示された。一方、割れ目内で二次鉱物沈殿が生ずる場合でも、閉塞は地下水が浸入する上流側に限定され、それより下流部の割れ目では二次鉱物沈殿や閉塞は生じないことも同時に示されており、いずれの場合も一度生じたひび割れの多くは閉塞することなく存在している可能性があると考えられた。また、どちらの解析結果においても、ひび割れ直近のセメント充填材等のマトリクス部や、岩盤との境界近傍の覆工コンクリートのマトリクス部では、千年から 1 万年までに間隙率が 1%以下となり、概ね閉塞されることが示された。

以上のように、連成解析プロトタイプシステムを用いた化学-物質輸送-力学連成挙動解析によってバリアシステムの状態変遷を評価し、この結果を 4 章及び 5 章の核種移行解析における場の設定に反映させた。

併せて、より汎用性の高い次世代型化学-物質輸送連成解析モジュール開発に取り組んだ。具体的には、可変グリッドの手法によって化学勾配の大きい部分領域をプログラムが自動的に細かくメッシュ分割するようなスキームを取り入れることにより、ユーザーの判断によらず、各時点の計算結果に応じて詳細な解像度を適用すべき部分とむしろ粗いメッシュの使用が許容される領域とを区分できる前処理系を開発した。これにより、化学-物質輸送現象について、局所スケールのモデルが全体スケールのモデルに組み込まれたマルチスケールのシミュレーションを可能となった。また、この前処理系の機能を活用して負荷の高い大規模な微分-代数方程式系 (DAE) を解くためソルバーを高度化し、計算効率を向

上させた。これら前処理系と DAE ソルバーを用いることにより、次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールプロトタイプを構築した。

参考文献（第 3 章）

独立行政法人日本原子力研究開発機構（2014）：平成 25 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書。

独立行政法人日本原子力研究開発機構（2015）：平成 26 年度地層処分技術調査等事業 T R U 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書。

第4章 性能評価モデル開発

4.1 目的

第3章では、複数のバリア材料から構成されるバリアシステムに内在する化学-力学-物質輸送現象にまたがるマルチフィジックス性のフィードバックループを適切に反映できるように、これら個別現象評価モデル群を連成させ、バリアシステム全体の長期変遷挙動解析を実施するための連成解析システムの開発の成果を提示した。このシステムにより計算されるバリアシステムの長期挙動解析結果に基づき、時空間的に変化する核種移行の場を評価し、これを反映して核種移行解析を行うと共に、核種が地表に到達したことを想定した線量評価を行うことにより、セメント系材料に由来するニアフィールドの状態変遷が処分システムの性能に及ぼす影響を評価することが可能となる。

TRU 廃棄物処分技術検討書-第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ-（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005。以下、「第2次 TRU レポート」と称す）では、レフアレンスケースにおける地質環境条件として結晶質岩を想定し、処分施設の深度を 1000m と仮定して、人工バリア・母岩・断層における 1次元核種移行解析を行うことにより安全評価を実施している。こうした従来の安全評価における核種移行解析では、セメントに由来するバリア材料の変質による影響について、化学-力学-物質輸送現象の連成解析の結果から得られる場の情報を、直接、核種移行解析上の経路表現に反映させるのではなく、保守的に単純化された解析モデルによる評価が行われている。しかしながら、今後、候補地選定や処分施設の設計において、現状では保守的に単純化されているプロセスを、より詳細に評価するための技術的な基盤を整備しておくことが、事業の推進のために必要となる可能性がある。

こうした背景から、第3章で示された複合現象評価で得られる核種移行場の時空間的変化を反映して性能評価を行うための手法の検討を平成25年度から平成26年度にわたり実施した（日本原子力研究開発機構，2014；日本原子力研究開発機構，2015）。本章ではこの成果について示す。

4.2 セメント系材料に由来するニアフィールド環境の変遷を考慮できる核種移行評価モデルの概念

複合現象評価で得られる核種移行場の時空間的な変遷挙動を反映して、時間的-空間的分解能の向上を図り、現実性のある性能評価を行うための核種移行評価モデルに求められる要件として以下の2点が挙げられる。

- 化学及び力学連成現象による人工バリア特性の変化（特に、緩衝材や覆工等の透水性及び分配係数やこれら異種材料の境界面における間隙率・実効拡散係数の変化）に対応して水理及び核種移行特性の時間的・空間的変化を考慮できること。

- 坑道周辺の亀裂分布や掘削影響領域等の母岩中の水理及び核種移行特性の空間的な不均質性を適切な解像度で表現できること。

前節で示した従来の性能評価で用いられる1次元核種移行評価ツールとして、汎用解析ソフトウェアであるGoldSim (GoldSim Technology Group LLC, 2009)、QPAC (Quintessa's General-Purpose Modelling Software (Benbow et al., 2007))、原子力機構が所有する核種移行評価ツールであるTIGER (Transport In a Geochemically Evolving Region(三原・大井, 2004))などがある。このような解析ツールでは、上記の要件に示されるパラメータの時間的変遷を考慮することは可能だが、空間的な解像度には制限がある。また、空間的な解像度の高いモデルを作成して核種移行解析を行うツールとして、ランダムウォーク法による3次元核種移行解析ツールであるPartridge (Particle tracking in deep geological environment(野口ほか, 2008))等が知られている。このような解析ツールを用いて、ニアフィールドにおける水理及び核種移行特性の時空間的な不均質性を適切な解像度で表現することは可能であるが、計算負荷が高いため、多くの核種について多数ケースの解析を必要とする性能評価の解析をこのような手法に限定して行うことは合理的ではないと考えられる。

他方、セメント系材料に由来する個別現象が線量評価の結果にどのように影響するかについて、既往の1次元核種移行評価モデルの解析結果と比較しつつ分析を行うためには、高次元・高解像度化のみを念頭に核種移行評価モデルの構築を進めるよりも、既往の1次元核種移行評価モデルをベースとし、それを発展させる方針で上記の要件を満たすモデルの開発を進めることが有効であると考えられる。

こうした観点から、これら二種類の核種移行解析の手法を以下のように組み合わせることによって、上述の要件を達成することの可能な核種移行解析の概念を構築した。ニアフィールド環境変遷を考慮した核種移行評価モデルの概念を図4.2-1に示す。

- 第3章で示した連成解析システムによって予測される人工バリア特性(緩衝材や覆工等の透水性及び分配係数やこれら異種材料の境界面における間隙率・実効拡散係数など)の長期的変化の中で代表的な時間断面を複数抽出し、抽出された時間断面毎に不均質なニアフィールド母岩の中に人工バリアシステムを配置した3次元モデル(スナップショット)を作成し、詳細な水理及び核種移行解析を行う。核種移行解析においては、後述するようなコンパートメント間の核種移行率を導出する上で適切な初期条件(例えば、ニアフィールド内の特定の領域に一様な初期密度でトレーサを配置する等)を定義し、その後の濃度分布の時間変化を記録する。
- ニアフィールドをコンパートメントに分割し、各スナップショットに対応する上記の空間的解像度の高いモデルによる解析で算出された濃度分布から、当該時点でのコンパートメント間の核種移行率を導出して(必要に応じて時間的に内挿した連続関数と

して)、時間に依存した場の特性変化を考慮した1次元核種移行解析を行う。

上記の構造を持つモデルによる核種移行評価においては、第3章で示した通り、施設全体スケールでの化学的変質と力学的変形・破壊及び水理・物質移動特性とこれらのプロセス間の相互作用のみならず、コンクリートに発生する亀裂や異種材料の境界面の近傍における選択的な変質促進あるいは間隙閉塞に伴う物質移行・変質の抑制といった、局所スケールでの現象が無視できない影響を及ぼす可能性があることも考慮に入れる必要がある。ここでは、上記のような構造を持つ核種移行評価モデルを用いて、このような局所スケールでの現象にも着目して、図4.2-1に示すようなマルチチャンネルを含むコンパートメントモデルで核種移行解析を行うものとした。なお、第2次TRUレポート等の従来の核種移行評価モデルによる評価と同様に、放射性核種の溶解/沈殿を瞬時/可逆とし、収着を瞬時/線形/可逆として取り扱うものとした。

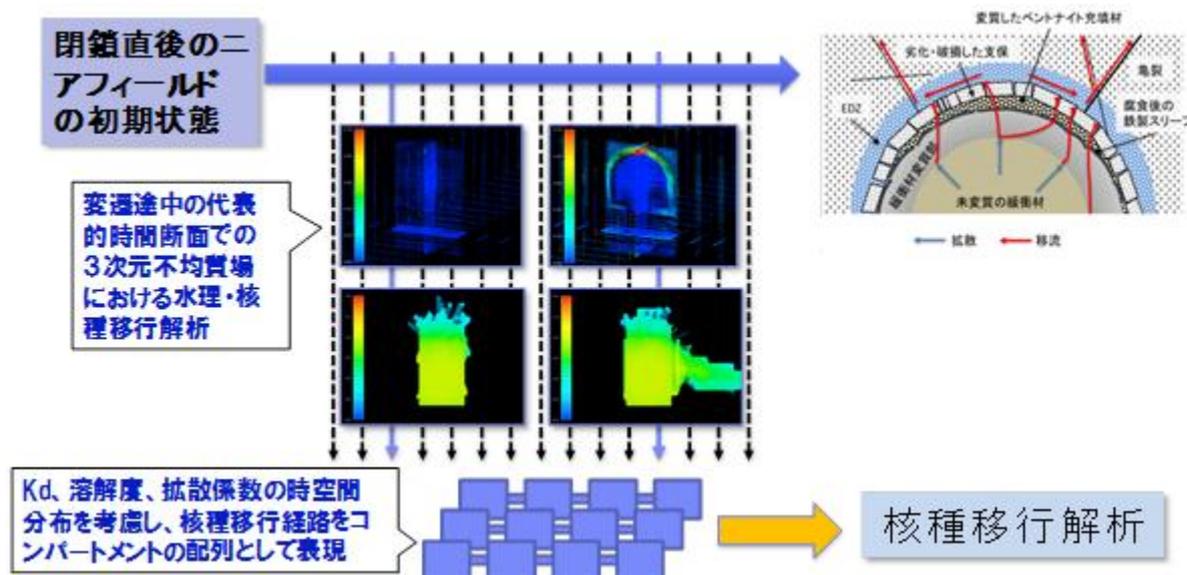


図 4.2-1 ニアフィールド環境変遷を考慮した核種移行解析モデルの概念

4.3 ニアフィールドの状態変遷を考慮した核種移行解析手法の検討

前節で示した、3次元核種移行解析と従来の1次元核種移行解析を組み合わせる核種移行評価の概念に基づき、既往の検討例（原子力発電環境整備機構，2011）を参考に、核種移行経路の場の状態変遷を考慮した解析を行うための解析手順を検討した。ニアフィールドの状態変遷を考慮した核種移行解析の全体フローを図4.3-1に示す。空間的解像度の高い3次元核種移行評価を行うための解析ツールとしては、前節で示したPartridgeを利用し、1次元核種移行評価用の解析ツールとしては、上記に示した汎用解析ソフトウェアQPACにより構築された1次元核種移行モデルを利用した（以降、核種移行解析用QPACと呼ぶ）。

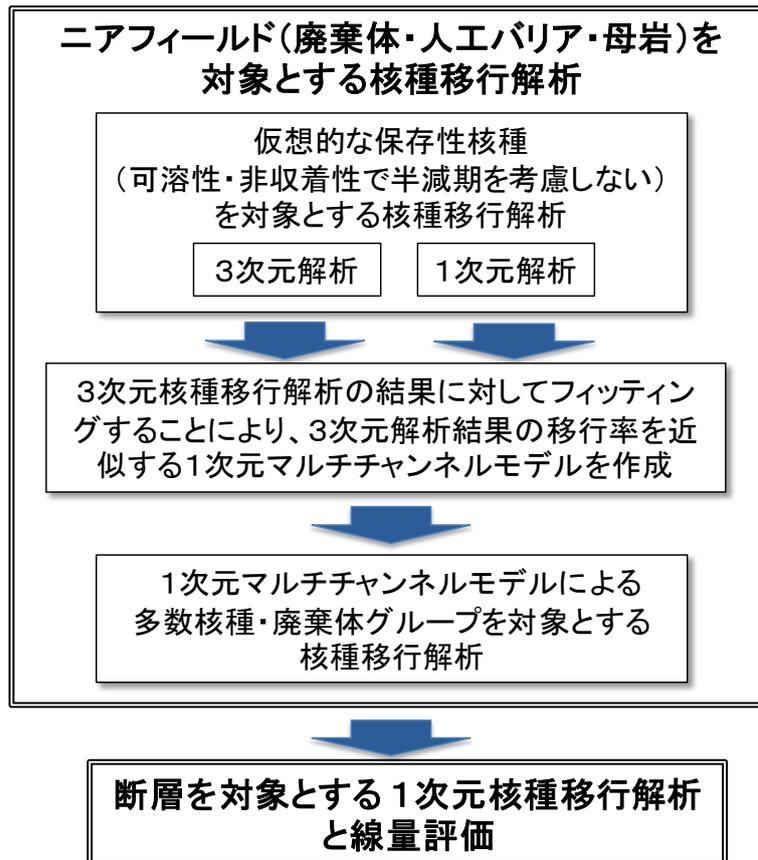


図 4.3-1 ニアフィールドの状態変遷を考慮した核種移行解析の全体フロー

4.3.1 保存性核種を対象とする3次元核種移行解析

はじめに、化学及び力学連成現象による人工バリア特性の変化に対応した水理/核種移行特性の時間的・空間的变化と、坑道周辺の亀裂分布や掘削影響領域等の母岩中の水理/核種移行特性の空間的な不均質性が核種移行挙動へ及ぼす影響を把握することを目的として、解析条件にこれらの特性が反映された3次元核種移行解析を行うものとした。3次元核種移行解析は計算負荷が大きいことから、地下水に対して可溶性で人工バリア材料や岩盤などに対して非収着性であり、放射性崩壊が生じない仮想的な核種(以下、「保存性核種」とする)のみについて解析を行うものとした。3次元核種移行解析の解析体系の例を図4.3.1-1に示す。坑道内部の人工バリアと周辺のセメント影響領域(4.3.2項で後述)を多孔質媒体としてモデル化し、周辺岩盤については、亀裂ネットワークでモデル化することにより不均質性を表現するものとした。

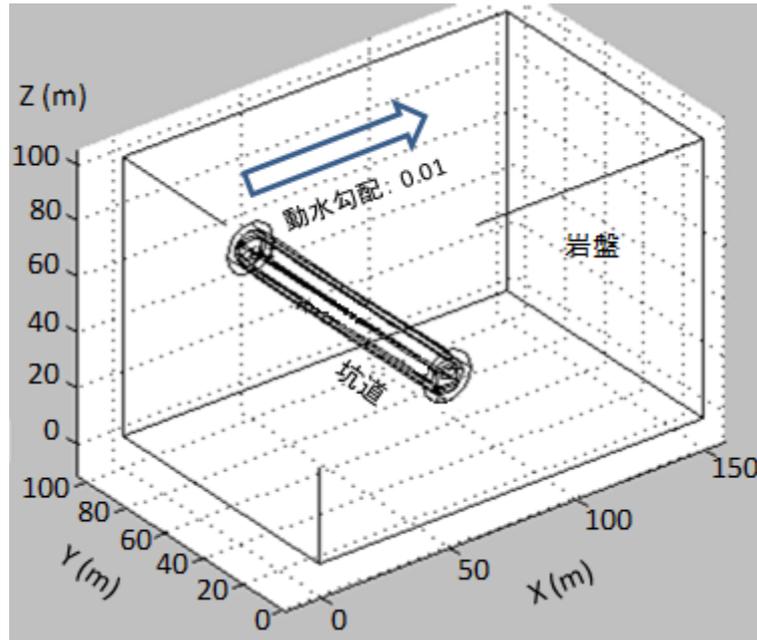


図 4.3.1-1 3次元解析体系の例

4.3.2 1次元核種移行モデルへの3次元核種移行解析結果の取り込み

4.3.1項で示した、人工バリア特性の変遷と周辺母岩の空間的不均質性を考慮した3次元核種移行解析により求められる、ある空間断面における核種移行率（単位：粒子数/年。これ以降、核種移行率の基本解と呼ぶ）に対して、流量がそれぞれ異なる複数の1次元モデルの解析で求められる核種移行率でフィッティングを行い、チャンネル毎の重み係数を求めるものとした。この作業により構築されるマルチチャンネルモデルの例を図4.3.2-1に示す。

廃棄物から溶出した核種が瞬時混合される領域としてセメント系材料の充填材・埋め戻し材を想定し、緩衝材・セメント影響領域・ミキシングセルを4チャンネルでモデル化するものとした。母岩については32チャンネルでモデル化するものとした。ここで、セメント影響領域とは、セメント系材料の影響により生成した二次鉱物により、周辺岩盤において亀裂が閉塞する領域を示す。第5章で後述するように、このような領域は、掘削影響領域と同程度の坑道直近数m程度に限定されると仮定した。また、第2次TRUレポートにおける1次元核種移行モデルでは、掘削影響領域がミキシングセルとしてモデル化されているが、本解析モデルでは、セメント影響領域の外側において核種が瞬時に均質に混合する領域を想定し、ミキシングセルとしてモデル化するものとした。

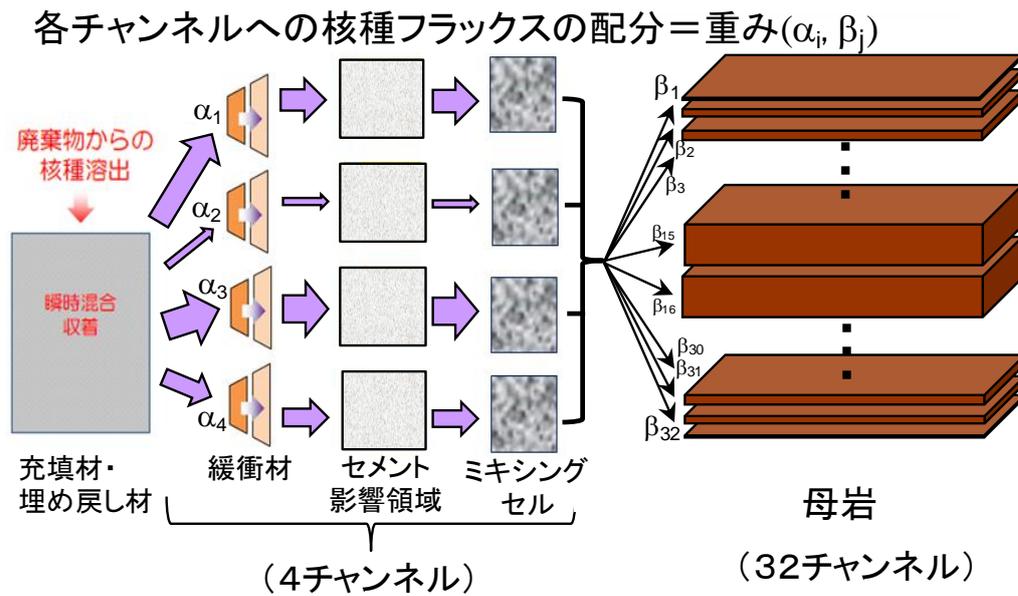


図 4.3.2-1 セメント影響を考慮したマルチチャンネルモデルの例

4.3.3 マルチチャンネルモデルによる核種移行解析と線量評価

4.3.2 で構築されるマルチチャンネルモデルを用いて、第 2 次 TRU レポートの基本シナリオにおけるレファレンスケースで取り扱った廃棄体と物量を前提条件とする核種移行解析を行うものとした。断層部分の核種移行モデルについては、第 2 次 TRU レポート等の従来の評価モデルと同様とし、断層出口の核種移行率に線量換算係数を乗じることにより、生活圏における線量を評価することとした。

4.4 まとめ

第 3 章で示された複合現象評価等で得られる詳細な核種移行場の時空間的な変遷挙動を反映して、保守的に単純化された評価のみならず、時間的-空間的分解能の向上等、現実性のある性能評価を行うための手法を開発することを目的とし、人工バリアや岩盤の割れ・形状変形・物性変化と、これらに伴う水理・物質輸送特性の変化、及び化学的変質に伴う核種移行特性（収着性・溶解度）への影響等を考慮できる核種移行評価モデルの概念を構築した。さらに、3次元核種移行解析と従来の1次元核種移行解析を組み合わせる核種移行評価の概念に基づき、核種移行経路の場の状態変遷を考慮した解析を行うための具体的な解析手順を検討した。これにより、第 2 次 TRU レポートと同様の廃棄体グループ・核種を対象として、核種移行評価の試解析を行った結果については、第 5 章で後述する。

参考文献（第4章）

- Benbow, S., Robinson, P (2007): QPAC 1.0 User guide, Quintessa Limited.
- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構（2005）：TRU 廃棄物処分技術検討書－第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02.
- 原子力発電環境整備機構（2011）：地層処分事業のための安全評価技術の開発（Ⅱ）-核種移行解析モデルの高度化－, NUMO-TR-10-10.
- GoldSim Technology Group LLC (2009): GoldSim Contaminant Transport Module User's Guide, GoldSim Technology Group LLC.
- 三原守弘, 大井貴夫（2004）：パラメータの時間的変化を考慮した核種移行解析コード（TIGER）の開発, サイクル機構技報, No. 22, pp. 27-38.
- 日本原子力研究開発機構（2014）：平成25年度地層処分技術調査等事業TRU廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 日本原子力研究開発機構（2015）：平成26年度地層処分技術調査等事業TRU廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 野口俊英, 高瀬博康（2008）：処分場の設計オプションの違いを考慮した性能評価手法の開発(1)－ランダムウォーク法を用いた3次元核種移行解析コード PARTRIDGE の開発－, 日本原子力学会 2008 春の大会.

第5章 本事業で開発した技術を用いた性能評価の例示

5.1 概要

本事業では、セメント系材料がニアフィールドのバリア性能に与える影響を評価し、その性能変化を反映した核種移行解析ができるシステムの開発を行った。本事業で開発された状態変遷解析と核種移行解析から成る性能評価技術の解析フローを図 5.1-1 に示す。まず、第2章で示した、セメント変質評価、岩石/緩衝材変質評価、および、力学評価に係る個別の現象モデル群の妥当性を確認し、それらのモデルを組み込んだ解析ツールと、第3章で示した連成解析システムにより、セメント影響による処分システムの長期状態変遷の予測が行われる。続いて、それらの結果に基づき、長期状態変遷に即した処分システムの核種移行評価が行われる。具体的には、連成解析システムによる処分施設全体の変質及び変形挙動の予測結果に基づき、核種移行解析の対象となるシナリオの設定と核種移行する場の設定を行う。それらのシナリオ及び設定された場を対象として、第4章で示した、3次元核種移行解析と従来の1次元核種移行解析を組み合わせる手法により、核種移行評価が行なわれる。本章では、本事業で開発したセメント影響評価技術を用いて、TRU 廃棄物の地層処分を対象とする性能評価の試解析を行った結果を示す。但し、図 5.1-1b に示される、DEM によるセメント系材料でのひび割れの発生に伴う透水性の空間的不均質性については、前述の手順とは別に、DEM で評価された複数のひび割れをマルチチャンネルで直接表現する補完的な検討を別途行った（5.3.4 項参照）。

なお、廃棄体の仕様、分類等については、TRU 廃棄物処分技術検討書－第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構，2005。以下、「第2次 TRU レポート」と称す）に基づき設定した。但し、同レポートでは、廃銀吸着材を含む Gr1、発熱性のハル・エンドピースが主要な廃棄物となる Gr2、硝酸塩を含む Gr3、および、その他雑廃棄物から成る Gr4 の4グループに区分され、性能評価が行われている。このうち、Gr3 については、硝酸塩を多量に含む廃棄物であり、セメントと硝酸塩の重畳効果を考慮することが必要となるため、今回の検討対象からは除外し、Gr1、Gr2 及び Gr4 の3グループを検討の対象とした。

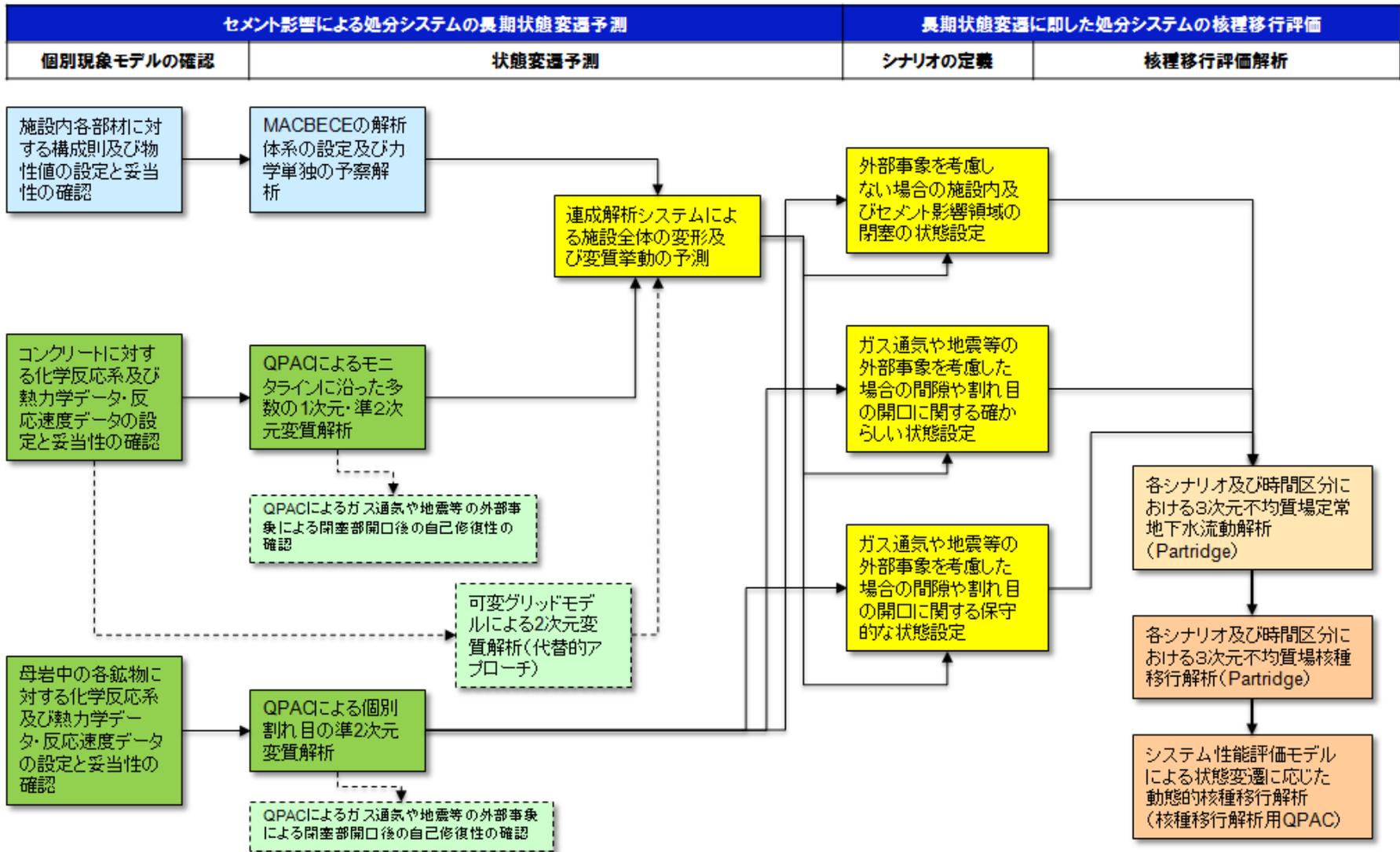


図 5.1-1a セメント影響を考慮した状態変遷解析と核種移行解析のフロー (Gr1/2)

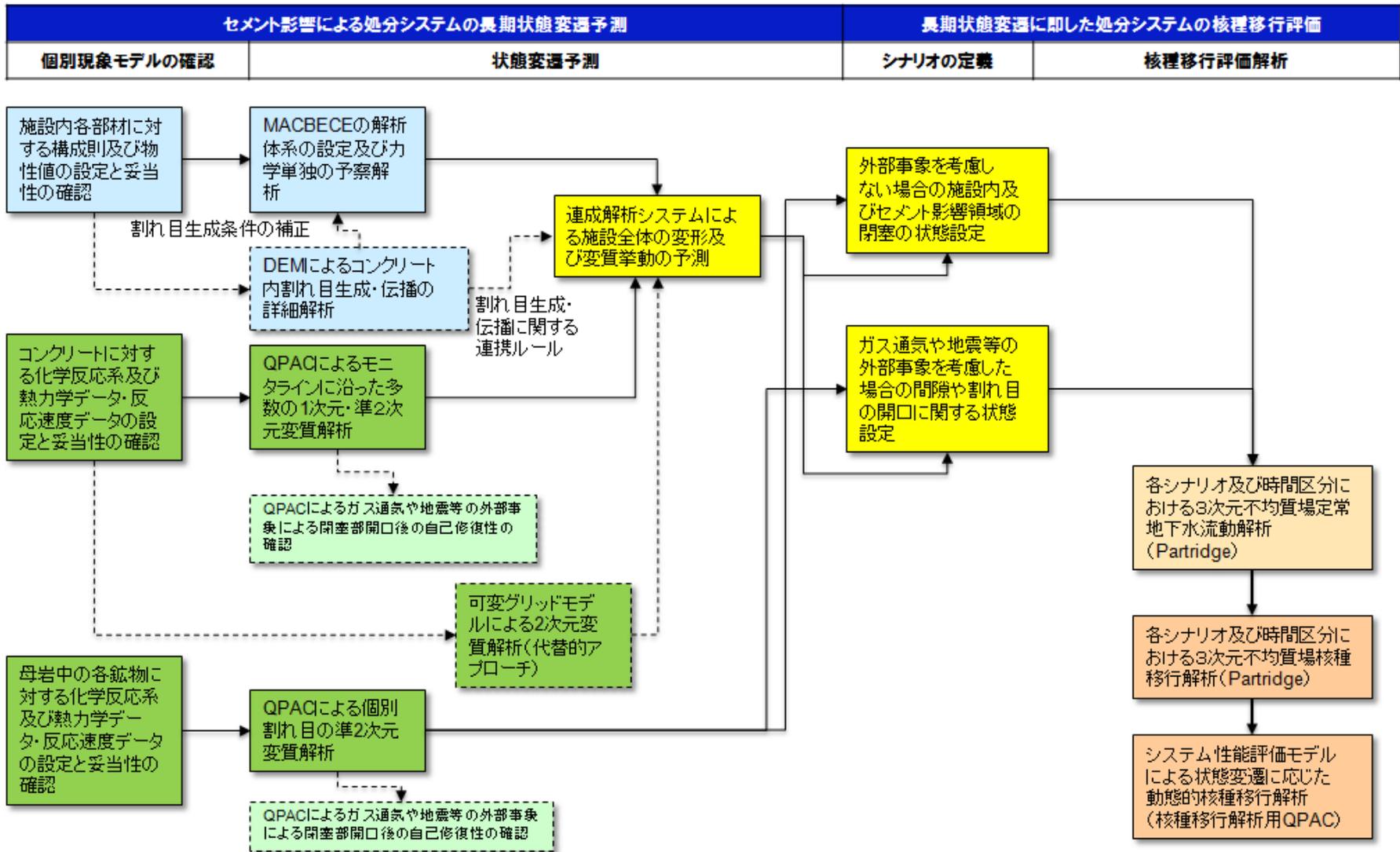


図 5.1-1b セメント影響を考慮した状態変遷解析と核種移行解析のフロー (Gr4)

5.2 セメント影響を反映した核種移行経路の場の状態設定

力学-化学-物質輸送連成過程によって生ずるニアフィールド環境の変遷を考慮した核種移行解析のシナリオを設定した。はじめに、第3章の複合現象評価と、2.2節の岩石変質挙動評価モデル開発で示した解析手法・モデル等により、対象とする各部位ごとの化学(液相及び固相の化学的/鉱物学的条件)－水理－物質移動特性に係る現象解析を実施した。

5.2.1 状態変遷予測のための現象解析

第3章の複合現象評価では、本事業で構築した連成解析システムのプロトタイプを用いて、緩衝材としてベントナイトを使用する廃棄体グループ(Gr1/2)のバリアシステム及び緩衝材を使用しない廃棄体グループ(Gr4)のバリアシステムを対象とした化学－物質輸送－力学連成挙動解析を行った。地下水条件は、第2次TRUレポートのレファレンスケースで用いられた降水系地下水とした。

Gr1/2のバリアシステムでは、緩衝材の化学的変質とこれに伴う水理場の変化を評価することが重要となる。このため、緩衝材の透水係数に影響を及ぼす緩衝材のイオン型、スメクタイト部分密度及び間隙水組成の時空間変化に着目し、解析を実施した。解析結果の一例として、1万年経過時の緩衝材中のNa型スメクタイトの割合及びスメクタイト部分密度の分布を図5.2.1-1に示す。図5.2.1-1のように、坑道下部及び2時の方向の緩衝材が薄い領域、並びにセメント材料(コンクリート構造躯体もしくは覆工コンクリート)との境界近傍領域(最大20cm程度)において、1万年までに緩衝材のCa型化、スメクタイト部分密度の低下が見られた。その他の領域では、変質の傾向は見られるものの、十万年後も初期の状態から大きくは変化せず、緩衝材のイオン型もNa型が支配的であり、スメクタイト部分密度の低下も軽微なものであることが示された。緩衝材中の間隙水水質については、全体的にpHの上昇が見られるものの、概ね9～11程度に維持されることが示された。セメント材料については、緩衝材との境界近傍領域において、間隙率が千年から1万年までに1%以下となり、概ね閉塞されることが示された。

以上より、緩衝材の大半の領域において処分施設閉鎖から十万年後も低い透水性が保たれ、セメント系材料と緩衝材の境界部においては間隙の閉塞によって物質輸送が限定的となり得ることが示された。同時に、坑道下部等の一部の領域では顕著な変質に伴い透水性が上昇する可能性があることがわかった。

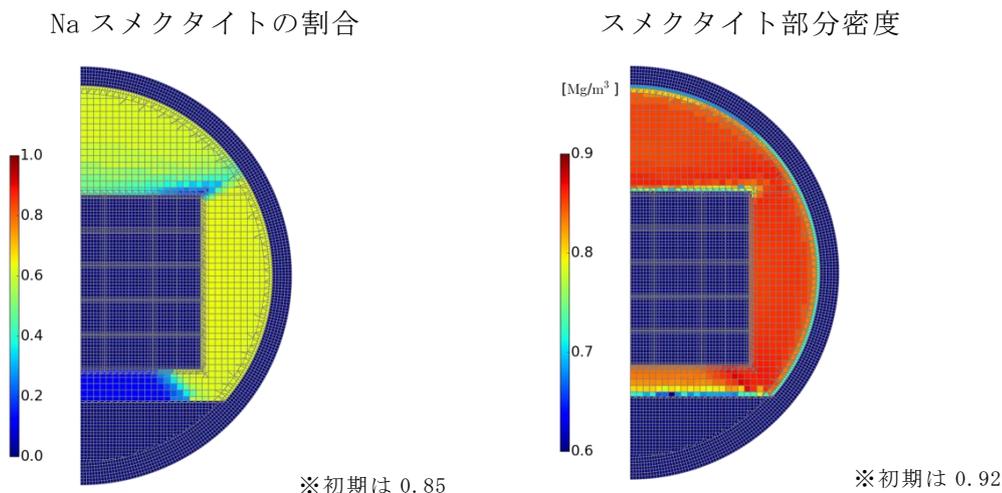


図 5.2.1-1 バリアシステムの化学-物質輸送-力学連成挙動解析 (Gr1/2)

Gr4 のバリアシステムを対象とした力学挙動解析（日本原子力研究開発機構，2013；日本原子力研究開発機構，2014）では、金属材料の腐食膨張等に伴う引張応力が加わることにより、セメント充填材等においてひび割れが生じる可能性があることが示された。このため、複合現象評価ではこうしたひび割れに地下水が浸入することを想定して化学-物質輸送-力学連成解析を実施した。連成解析では、ひび割れ内において二次鉱物が沈殿する場合と、沈殿しない場合の二通りの解析条件を設定した。これは、二次鉱物の沈殿挙動に対する地球化学モデルの不確実性に対処するためである。

セメント充填材等に生じたひび割れの開口幅、ひび割れ内の pH、及び要素内の平均 Ca 溶脱率について、8,000 年経過時の解析結果を図 5.2.2-1 に示す。図では、上段に割れ目内での二次鉱物沈殿を想定した場合の解析結果を、下段に二次鉱物沈殿を想定しなかった場合の解析結果を示している。解析の結果、割れ目内での二次鉱物沈殿を想定した場合には、ひび割れは地下水が浸入する上流側で 10 年以内に閉塞し、地下水浸入により一旦低下した pH も速やかに回復すること、および、下流側の溶脱は生じないことが示された。これに対して、割れ目内の二次鉱物沈殿を想定しない場合では、ひび割れが生じた箇所ではコンクリート成分の溶脱が促進されて強度が低下することとなり、さらにひび割れが進展するといった効果が見られた。これに伴い、ひび割れ内の pH 低下が顕著となった。このように、セメント系材料に生じたひび割れは、ひび割れ内での二次鉱物沈殿が生じない場合にはひび割れの進展挙動に関して、化学-物質輸送現象と力学現象間に正のフィードバック（通増）が生じるが、ひび割れ内で二次鉱物沈殿が生じる場合には、そのような通増の効果は見られないことが示された。一方、割れ目内で二次鉱物沈殿が生ずる場合でも、閉塞は地下水が浸入する上流側に限定され、それより下流部の割れ目では二次鉱物沈殿や閉塞は生じないことも同時に示されている。いずれの場合も一度生じたひび割れの多くは閉塞

することなく存在している可能性があると考えられた。

また、どちらの解析結果においても、ひび割れ直近のセメント充填材等のマトリクス部や、岩盤との境界近傍の覆工コンクリートのマトリクス部では、千年から1万年までに間隙率が1%以下となり、概ね閉塞されることが示された。

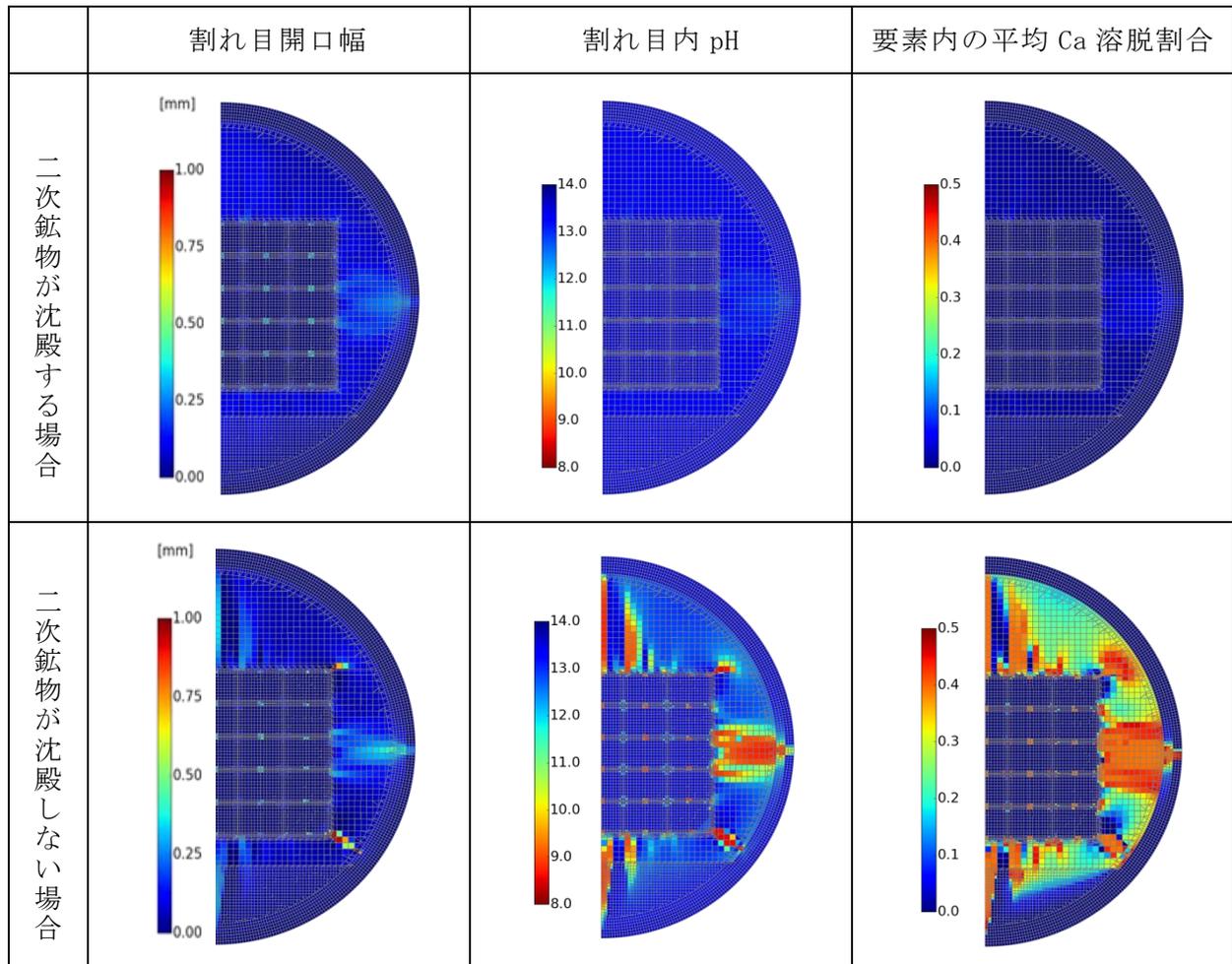


図 5.2.1-2 バリアシステムの化学-物質輸送-力学連成挙動解析 (Gr3/4)

2.2.5 項の岩石変質評価では、岩石変質に関してニアフィールド岩盤中の核種移行解析上考慮すべき影響について、ロジックツリーを用いた影響モードの分析と、ロジックツリー上の分岐の条件と各影響モードの状態設定についての現象解析を実施した。対象とする地質環境は第2次 TRU レポートにおけるレファレンスケースであり、母岩は結晶質岩系岩盤、地下水は降水系地下水とした。アルカリによる岩石変質及び地下水の化学的条件変化とこれに伴う岩盤の亀裂の透水性等の変化は、コンクリートから岩盤へのアルカリの供給速度の影響を受けると考えられる。このアルカリの供給速度はコンクリート/岩盤の間の物

質が移動する場の状態によって決まるため、移流場におかれたコンクリート/岩盤共存系、拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系の2種類の場合を想定した。さらに前者についてはコンクリートに連続するひび割れが生じた場合としない場合とに分けた。

以上のような場を想定して、岩盤亀裂の透水性変化に着目して実施した現象解析の結果から、移流場を想定した場合には、坑道周辺の岩盤において、亀裂の速やかな閉塞及び岩石マトリクス部の変質（間隙率の増加）が起こり得ることが示された。亀裂が閉塞する領域および閉塞する時間は、亀裂の開口幅と動水勾配に依存するものの、10年程度以内で上流側数cm～数十mの領域であった。また、外部事象等の影響で閉塞した亀裂が再開口する場合を想定した解析からは、セメントからのアルカリ供給に係る化学的条件変化によっては、再度の閉塞は生じず、亀裂直近の岩石マトリクスの閉塞によりマトリクス拡散性が低下する可能性があることが示された。また、拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系では、コンクリートのマトリクス部が徐々に閉塞するため、岩盤側の亀裂は閉塞しない可能性があること等が示された。

以上のような現象解析結果に基づき、岩石変質に関して核種移行解析上考慮すべき影響についてロジックツリーを用いて分析した結果（図 5.2.1-3 に例示）、移流場におけるコンクリート/岩盤共存系では、化学的条件変化に応じて異なる影響モードを考慮する必要があると考えられた。また、拡散場におけるコンクリート/岩盤共存系では、亀裂は閉塞しないものの、コンクリートからのアルカリ供給が絶たれる数千年間に限っては亀裂部の開口幅増大や岩石マトリクス部の間隙率増加、もしくは亀裂表面での二次鉱物による皮膜形成と岩石マトリクス部の間隙率低下といった現象を考慮する必要があると考えられた。

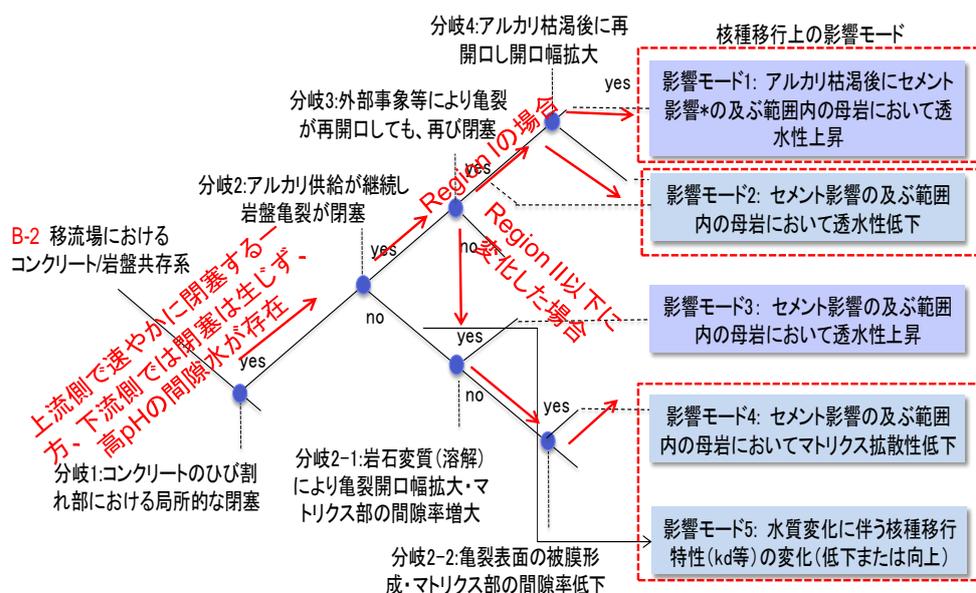


図 5.2.1-3 移流場におけるコンクリート/岩盤共存系におけるロジックツリー

5.2.2 核種移行経路の場の状態設定

シナリオ設定の基本として、5.2.1の解析結果及び現状の知見に基づき妥当と思われるニアフィールドの状態設定を行った。Gr1/2とGr4の坑道の構造を図5.2.2-1に、ニアフィールドの状態設定を表5.2.2-1に示す。

廃棄体については、液相は普通ポルトランドセメント（以下、OPC）との平衡状態が長期にわたって継続し、また固相の変質は無視できるほど小さいとした。水理-物質移動に関しては、地下水流動を無視し得る拡散場とした。実効拡散係数の設定では、ひび割れの閉塞部が入口近傍に限定され、大部分の領域においては、開口した状態が継続することとした（5.3.1にて後述）。

ベントナイト緩衝材（Gr1/2のみ）については、液相はごく初期を除いてpH9~11で概ね一様に分布するものとした。固相については、複合現象評価の結果では、坑道下部の領域など、一部でCa型化することが示されているが、透水係数が保守的な設定となるように、全域でイオン交換が生じてCa型化すると想定した。

覆工およびコンクリート埋め戻し材（Gr4のみ）については、地下水流れの坑道軸方向成分を考慮すると、固相に存在するひび割れは、上流側で閉塞するため、下流側の変質は将来にわたって小さく、液相も100年以内のひび割れ閉塞後はOPCとの平衡状態が長期にわたって継続するものとした。物質移動に関しては、廃棄体と同様に、実効拡散係数の設定では、ひび割れが開口していることを考慮した（5.3.2項にて後述）。

岩盤においては、亀裂が閉塞する領域および閉塞する時間は、亀裂の開口幅と動水勾配に依存するものの、わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ（核燃料サイクル開発機構，1999。これ以降、「HLW第2次取りまとめ」と呼称）で示された岩盤中の亀裂の水理学的開口幅分布では、240 μ m以下の開口幅が97.7%を占めることから、亀裂が二次鉱物により閉塞する領域は、掘削影響領域と同程度の坑道直近数m程度に限定されると仮定した（以降、この領域を「セメント影響領域」と呼ぶ）。動水勾配については、第2次TRUレポートの基本シナリオにおけるレファレンスケースと同じ0.01とした。セメント影響領域については、固相の亀裂は二次鉱物によって閉塞し、亀裂直近での初生鉱物の溶解が若干生ずる程度であるものとした。液相は二次鉱物（C-S-H）と平衡に近い状態が継続し、pHは11以下に維持されるものとした。地下水流動は無視できるほど小さいと仮定した。

岩盤において、坑道から数m以上離れた領域については、液相は本来の地下水水質であり、固相、水理、物質移動も変化は生じないものとした。

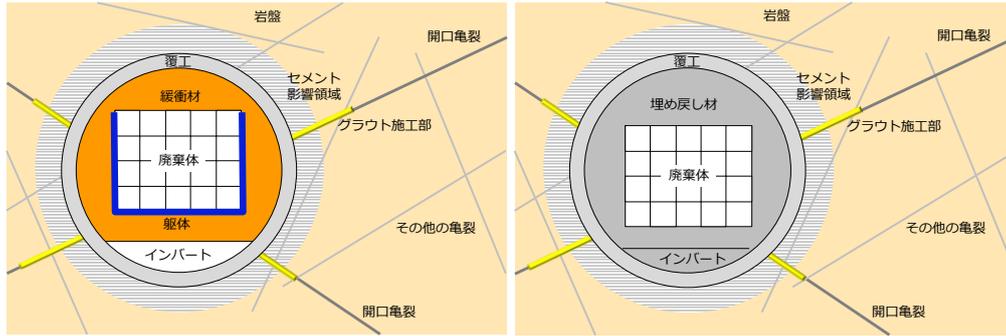


図 5.2.2-1 対象とする坑道の構造 (左 : Gr1/2、右 : Gr4)

表 5.2.2-1 ニアフィールドの状態設定 (上 : Gr1/2、下 : Gr4)

| | | 化学 | | 水理 | 物質移動 |
|-----------|-----------------------|---|-------------------------------------|--------------|--|
| | | 液相 | 固相 | | |
| 廃棄体 | | OPC との平衡状態が長期にわたって継続 | 変質は無視できるほど小さい | 地下水はほとんど動かない | 拡散場。実効拡散係数の設定では、閉塞部がひび割れの入口近傍に限定されることを考慮 |
| ベントナイト緩衝材 | | pH9~11 程度で一様に分布 | 全域でイオン交換が生じて Ca 型化すると想定 | | 拡散場。 |
| 覆工 | | 割れ目閉塞 (100 年以内) 後は OPC との平衡状態が長期にわたって継続 | 割れ目上流側での閉塞による下流側の変質は将来にわたって小さい | | 拡散場。実効拡散係数の設定では、閉塞部がひび割れの入口近傍に限定されることを考慮 |
| 岩盤 | セメント影響領域 (坑道近傍数 m 以内) | 二次鉱物 (CSH) との平衡状態 (Region II) が継続 | 割れ目は二次鉱物によって閉塞し、亀裂直近での初生鉱物の溶解が若干生じる | | 初期状態からの変化なし (マルチチャンネル) |
| | 坑道から数 m 以上離れた領域 | 本来の地下水水質 (~中性) | 初期状態からの変化なし | | |

| | | 化学 | | 水理 | 物質移動 |
|-----------------------|--|---|-------------------------------------|--------------|--|
| | | 液相 | 固相 | | |
| 廃棄体 | | OPC との平衡状態が長期にわたって継続 | 変質は無視できるほど小さい | 地下水はほとんど動かない | 拡散場。実効拡散係数の設定では、閉塞部がひび割れの入口近傍に限定されることを考慮 |
| コンクリート埋め戻し材・覆工・インバート | | 割れ目閉塞 (100 年以内) 後は OPC との平衡状態が長期にわたって継続 | 割れ目上流側での閉塞による下流側の変質は将来にわたって小さい | | 拡散場。実効拡散係数の設定では、閉塞部がひび割れの入口近傍に限定されることを考慮 |
| セメント影響領域 (坑道近傍数 m 以内) | | 二次鉱物 (CSH) との平衡状態 (Region II) が継続 | 割れ目は二次鉱物によって閉塞し、亀裂直近での初生鉱物の溶解が若干生じる | | |
| 坑道から数 m 以上離れた領域 | | 本来の地下水水質 (~中性) | 初期状態からの変化なし | | |

5.3 ニアフィールドの状態変遷を考慮した核種移行解析の実施

5.3.1 解析シナリオの設定

前節で示した妥当と思われる状態設定及びその状態からの逸脱を考慮して、核種移行解析の対象とするシナリオを検討した。前節の状態設定においては、ひび割れ等の内部に二次鉱物が沈殿して閉塞することにより、全体として透水性が極めて低い場の状態が維持さ

れるものとして整理した。しかしながら、実際には、地震等の外部事象や、廃棄体と地下水との化学反応により発生するガス圧の影響等により、二次鉱物により閉塞したひび割れ等が再開口する可能性も考えられる。本項では、このような現象にも着目して、以下に示す通り、核種移行解析の対象とするシナリオを設定した。設定されたシナリオを表 5.3.1-1 に、シナリオ②の概念図を一例として図 5.3.1-1 にそれぞれ示す。

シナリオ①では、地震動等の外部事象やガス発生によって、セメント系材料のひび割れと坑道周辺岩盤（セメント影響領域）の亀裂が再開口することが考慮されておらず、ニアフィールドの状態設定がそのまま反映されている。シナリオ②では、地震動やガス発生により、セメント系材料のひび割れと坑道周辺岩盤（セメント影響領域）の亀裂が開口すると仮定した。ただし、ベントナイト緩衝材はこれらの摂動が生じても止水性が保持されるものとし、図 4.3.2-1 の赤い領域の透水性が上昇すると仮定した。シナリオ③においては、5.2.1 項の複合現象解析の結果から、緩衝材のコンクリートとの境界近傍（最大 20cm 程度）においてスメクタイトの溶解等の変質が起こることが示されたことから、セメント系材料と岩盤中のセメント影響領域に加えて、ベントナイトも変質劣化すると想定し、保守的に処分坑道内全域の透水性が上昇するものとした。シナリオ④においては、2.2.5 項のロジックツリーの分析結果から、岩石変質により、マトリクス部の間隙率の増加と亀裂開口幅拡大が起こり得ることから、セメント影響領域に存在する亀裂の直近のマトリクスが変質して鉱物溶解により間隙率が增大することによって、当該部分が移流場となる状況を想定した。シナリオ⑤においては、2.2.5 項のロジックツリーの分析結果から、岩盤の亀裂表面の被膜形成およびマトリクス部の間隙率低下が起こり得るとして、坑道周辺のみならず、岩盤中の核種移行経路の全域において、亀裂の表面が閉塞することによりマトリクス拡散及び核種収着性が低下するものとした。シナリオ④と⑤における亀裂の状態設定の概念を図 5.3.1-2 に示す。

表 5.3.1-1 核種移行解析で考慮されたシナリオ

| No. | シナリオの概要 |
|-----|---|
| ① | 地震動等の外部事象やガス発生による、セメント系材料のひび割れと岩盤中のセメント影響領域の亀裂の再開口が生じない。 |
| ② | 地震動等の外部事象やガス発生によって、セメント系材料のひび割れと岩盤中のセメント影響領域の亀裂が再開口する。 |
| ③ | シナリオ②において、緩衝材が劣化する。 |
| ④ | シナリオ③（Gr1/2）及びシナリオ②（Gr4）において、岩盤中のセメント影響領域に生じた亀裂の直近マトリクスが変質して間隙率が増大し、移流場となる。 |
| ⑤ | シナリオ③（Gr1/2）及びシナリオ②（Gr4）において、岩盤中の亀裂の表面付近が閉塞することによりマトリクス拡散及び核種収着性が低下する。 |

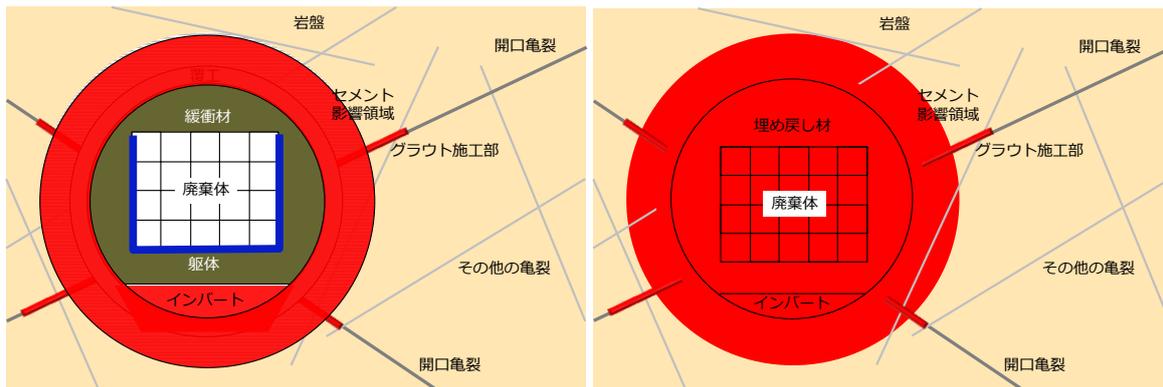


図 5.3.1-1 シナリオ②の概念図（左：Gr1/2、右：Gr4）

※赤い領域は移流場と想定する領域を示す。

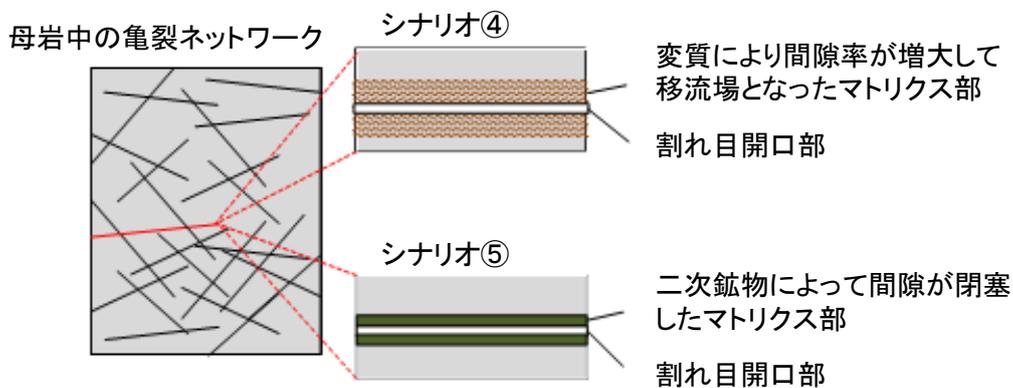


図 5.3.1-2 シナリオ④と⑤における亀裂の状態設定の概念図

5.3.2 ニアフィールドの状態変遷を考慮した 3 次元水理・核種移行解析

(1) 解析手法の概要

第 4 章で示した手法に従い、3 次元核種移行解析においては、地下水に対して可溶性で人工バリア材料や岩盤等に対して非附着性であり、放射性崩壊が生じない仮想的な核種（以下、「保存性核種」）のみを対象とし、核種が廃棄体から瞬時に放出するものとして、廃棄体と人工バリア領域で均質に分布した状態を初期状態として解析を行った（坑道内部の地下水流速が極めて小さいシナリオ①のみ、廃棄体領域に均質に分布した状態を初期状態とした）。

解析の対象とする廃棄体グループについては、人工バリア材料として緩衝材を用いる Gr1/2 と、緩衝材を用いない Gr4 の 2 ケースとし、廃棄体グループ間の物量・坑道寸法の違いは考慮しなかった。解析ツールとしては、Partridge (Particle tracking in deep geological environment (野口ほか, 2008)) を用いた。3 次元核種移行解析においては、

表 5.3.1-1 で示したシナリオのうち①～④のシナリオを対象とした。シナリオ⑤の母岩における核種のマトリクス拡散及び収着性の低下については、後述の 1 次元平行平板モデルで考慮するものとし、Partridge により算定される、ある空間断面での核種移行率（核種移行率の基本解）は、Gr1/2 についてはシナリオ③と、Gr4 についてはシナリオ②で求められるものと同じとした。

表 5.3.2-1 解析対象とするシナリオと対応する廃棄体グループ

| シナリオ No. | シナリオの概要 | 廃棄体グループ |
|----------|---|-------------|
| ① | 地震動等の外部事象やガス発生による、セメント系材料や岩盤中のセメント影響領域における亀裂の再開口が生じない。 | Gr1/2 と Gr4 |
| ② | 地震動等の外部事象やガス発生によって、セメント系材料や岩盤中のセメント影響領域において亀裂が再開口する。 | Gr1/2 と Gr4 |
| ③ | シナリオ②において、緩衝材劣化により人工バリア内部が移流場になる。 | Gr1/2 のみ |
| ④ | シナリオ③（Gr1/2）及びシナリオ②（Gr4）において、岩盤中のセメント影響領域に生じた亀裂の直近マトリクスが変質して間隙率が增大し、移流場となる。 | Gr1/2 と Gr4 |

※シナリオ⑤については、核種移行率の基本解は、Gr1/2 ではシナリオ③と、Gr4 ではシナリオ②と同じとしたため、ここでは対象外とした。

(2) 3次元水理・核種移行解析の解析モデルの構築

単独坑道を対象に解析するものとして 3 次元の解析体系を構築した。周辺岩盤としては硬岩系岩盤を想定した。解析体系は図 4.3.1-1 に示したものをを用いた。この解析領域は、坑道中心から水平方向下流側に 100m、上流側に 50m、垂直方向上下それぞれ 50m、坑道軸方向に 100m とした。また、動水勾配は 0.01 とし、方向は x 軸方向（水平方向）とした。セメント影響領域の厚みは 3m とした。有限要素数が大きくなりすぎないように厚み 0.1m の支保コンクリートは、セメント影響領域に含めるものとし、セメント影響領域の外径を保存するために、解析モデル上はセメント影響領域の厚みは 3.1m とした。

(3) TRU 廃棄物処分坑道を対象とする 3次元定常水理解析

第 4 章で示した核種移行評価の手順に基づき、はじめに、水理条件としての不均質場および境界条件を設定して、3次元定常水理解析を行った（日本原子力研究開発機構, 2014）。坑道内部およびセメント影響領域については多孔質媒体としてモデル化した。セメント影響領域より外側の母岩中の不均質場の設定においては、母岩中の亀裂を再現するために、既往の検討を参考に（原子力発電環境整備機構, 2011）、個々の亀裂の位置、方向、大きさ、透水量係数を設定し、3次元の亀裂ネットワークモデルを作成した。さらにそれらの設定に基づき、構造物の形状情報を含んだ四面体要素から成る 3次元有限要素メッシュデータを作成した。

次に、亀裂ネットワークデータと3次元有限要素メッシュデータを読み込み、亀裂方向に依存する異方性を表現するために、クラックテンソル法（小田ほか，1984）により透水係数テンソル場を作成した。さらに解析領域に対して水頭やダルシー流速に関する境界条件を設定し、上記の透水係数テンソル場を用いた3次元地下水流動解析を実施し、圧力分布、及び、ダルシー流速分布を導出すると共に、3次元核種移行解析のインプットとなる実流速分布を算出した。

境界条件としては、解析体系の上流側と下流側のモデル端面を圧力固定境界とし、その他の4面は不透水境界とした。人工バリアの透水係数は第2次TRUレポートを参考に設定した（5.3.2(3)1）にて後述）。

境界条件と動水勾配の設定値を表5.3.2-2に示す。

表 5.3.2-2 境界条件と動水勾配の設定値

| 項目 | 設定値 |
|--------------------|------|
| 動水勾配(x軸方向) | 0.01 |
| 上流端(x=0m)での水頭(m) | 1.5 |
| 下流端(x=150m)での水頭(m) | 0 |

1) 水理解析用パラメータの設定

多孔質媒体でモデル化した坑道内部の領域とセメント影響領域の透水係数を以下のよう

に設定した。
 廃棄体の透水係数については、Gr1/2でベントナイトの健全性が保たれているシナリオ①と②、および、Gr4のシナリオ①に対しては、ひび割れのない状態を想定したセメントモルタルの値を第2次TRUレポートから引用した。Gr1/2のシナリオ③と④およびGr4のシナリオ②と④については、ひび割れのある状態を想定したセメントモルタルの値を第2次TRUレポートから引用した。

インバートとGr4のコンクリート埋め戻し材の透水係数については、シナリオ①については、ひび割れのない状態を想定したセメントモルタルの値を、シナリオ②～④については、ひび割れのある状態を想定したセメントモルタルの値を第2次TRUレポートから引用した。

Gr1/2のベントナイトについては、シナリオ①と②においては、5.2.1で示した通り、透水係数が保守的な設定となるようにCa型ベントナイトの値で代表した。シナリオ③、④については、スメクタイトが溶解すると想定した値を第2次TRUレポートから引用して設定した。

セメント影響領域の透水係数については、シナリオ①については亀裂が完全に閉塞し拡散場であるものとして、ごく小さな値として 10^{-15} m/sとし、シナリオ②と③については、

外部事象等による亀裂の再開口を想定することから、第2次 TRU レポートの核種移行解析における掘削影響領域の透水係数を引用した。また、岩盤の亀裂直近のマトリクスにおいて鉱物が溶解して間隙率が増大するシナリオ④については、亀裂マトリクスの拡散深さに相当する領域が、図 5.3.1-2 で示したように変質するものと仮定して設定した。具体的には、変質後のマトリクスの透水係数を砂並みの 10^{-5} m/s と仮定し、亀裂の3次元密度とマトリクス拡散深さの値より求められる変質部の体積割合から、未変質状態での透水係数を掘削影響領域と同じ 2.0×10^{-8} m/s と仮定することにより、セメント影響領域の平均透水係数を 1.6×10^{-6} m/s に設定した。

以上より整理された、解析に用いた人工バリアおよびセメント影響領域の透水係数の設定値を表 5.3.2-3 及び表 5.3.2-4 に示す。

亀裂ネットワークとしてモデル化した母岩の亀裂パラメータについては、HLW 第2次取りまとめを参考に設定した。母岩の亀裂パラメータの設定値を表 5.3.2-5 に示す。

表 5.3.2-3 Gr1/2 におけるシナリオ毎の透水係数データ

| 項目 | | シナリオ① (外部事象なし) | シナリオ② | シナリオ③ | シナリオ④ |
|----------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 人工バリアの 透水係数 (m/s) | 廃棄体 | 5.0×10^{-11} | 5.0×10^{-11} | 1.0×10^{-5} | 1.0×10^{-5} |
| | インバート | 5.0×10^{-11} | 1.0×10^{-5} | 1.0×10^{-5} | 1.0×10^{-5} |
| | ベントナイト 緩衝材 | 2.0×10^{-11} | 2.0×10^{-11} | 1.0×10^{-5} | 1.0×10^{-5} |
| セメント影響領域の透水係数 (m/s) | | 1.0×10^{-15} | 2.0×10^{-8} | 2.0×10^{-8} | 1.6×10^{-6} |

表 5.3.2-4 Gr4 におけるシナリオ毎の透水係数データ

| 項目 | | シナリオ① (外部事象なし) | シナリオ② | シナリオ④ |
|----------------------|----------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 人工バリアの 透水係数 (m/s) | 廃棄体及び 埋め戻し材 | 5.0×10^{-11} | 1.0×10^{-5} | 1.0×10^{-5} |
| | インバート | 5.0×10^{-11} | 1.0×10^{-5} | 1.0×10^{-5} |
| セメント影響領域の透水係数 (m/s) | | 1.0×10^{-15} | 2.0×10^{-8} | 1.6×10^{-6} |

表 5.3.2-5 母岩の水理解析パラメータ

| 項目 | 設定値 |
|----------------------------|--------------------------------------|
| 3次元亀裂密度 (m^2/m^3) | 0.8 |
| 透水量係数 (m^2/s) 分布の対数平均 | -9.99 |
| 透水量係数分布の対数標準偏差 | 1.07 |
| 亀裂の半径分布 | べき乗分布 |
| べき指数 | 3.0 |
| べき乗分布における最小亀裂半径 (m) | 1.0 |
| モデル化する亀裂の最小半径 (m) | 7.0 |
| モデル化する亀裂の最大半径 (m) | 300.0 |
| 亀裂の方向性 | 直交2組の鉛直亀裂群 Fisher 分布 ($\kappa=10$) |
| 母岩マトリクス未変質部の透水係数 (m/s) | 無視できるほど小さい |

2) 解析結果

シナリオ①と②の結果を、図 5.3.2-1 と図 5.3.2-2 に示す。各断面図は処分坑道を通る断面であり、坑道周辺の拡大図も併せて示した。Gr1/2 では、シナリオ①においては、セメント影響領域の亀裂が二次鉱物で閉塞するものと想定して、無視できるほど小さい透水係数の値として $1 \times 10^{-15} m/s$ を設定したことから、坑道内部のダルシー流速は極めて小さく、 $10^{-15} m/s$ のオーダーとなることが確認された。一方、シナリオ②においては、地震動などの外部影響やガス発生の影響を考慮して、セメント影響領域の亀裂とインバートのひび割れが再開口すると想定して、砂並みの透水係数を設定して解析を行った結果、坑道内部のダルシー流速は全体的に増加し、特にインバートでは $10^{-10} m/s$ 程度まで増加した。ベントナイトが配置された領域においては、健全性が保たれると想定したため、 $10^{-13} m/s$ 程度であった。Gr4 については、シナリオ①では、坑道内部においてひび割れの閉塞を考慮して無視できるほど小さい透水係数を与えたため、ダルシー流速が極めて小さくなり、Gr1/2 と同様の結果が得られた。シナリオ②では、Gr1/2 のインバートと同様に、ひび割れの開口を想定して砂並みの透水係数を与えたことから、ダルシー流速が $10^{-10} m/s$ 程度まで増加した。

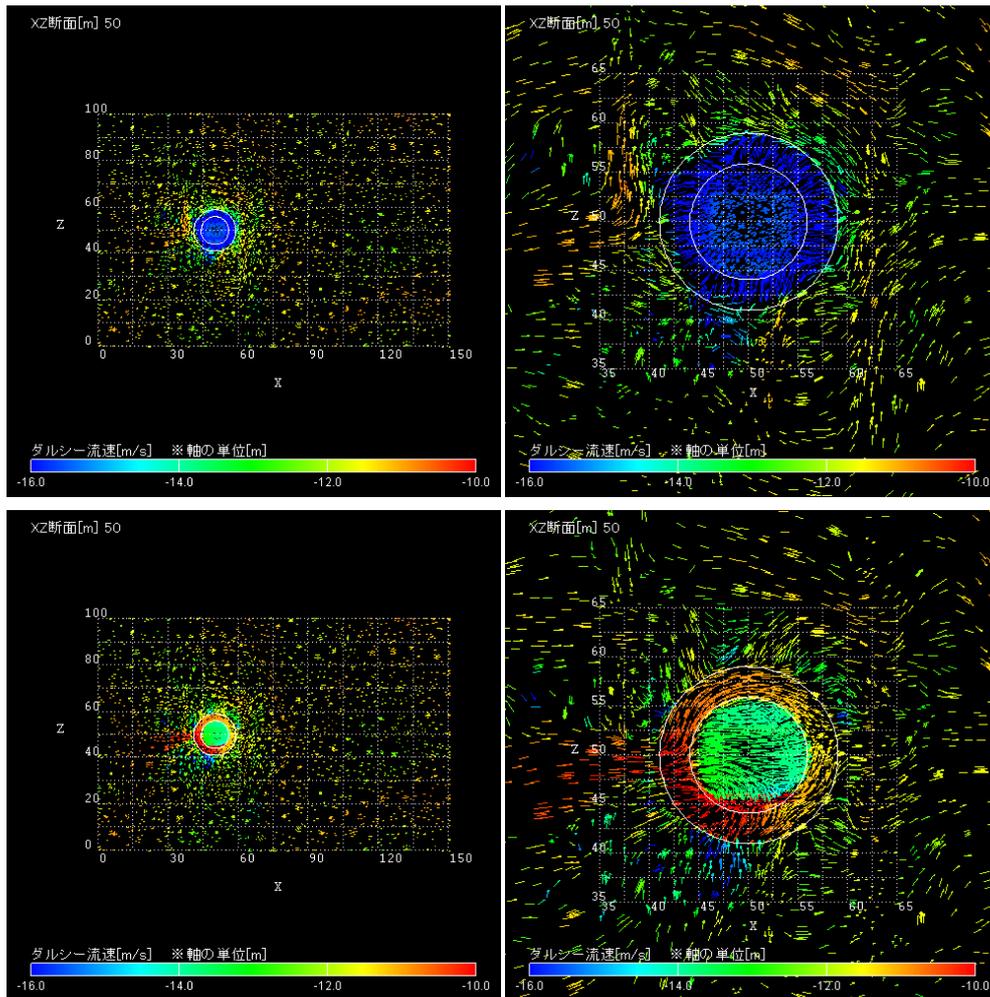


図 5.3.2-1 Gr1/2 のダルシー流速ベクトルの分布：（上：シナリオ①、下：シナリオ②）

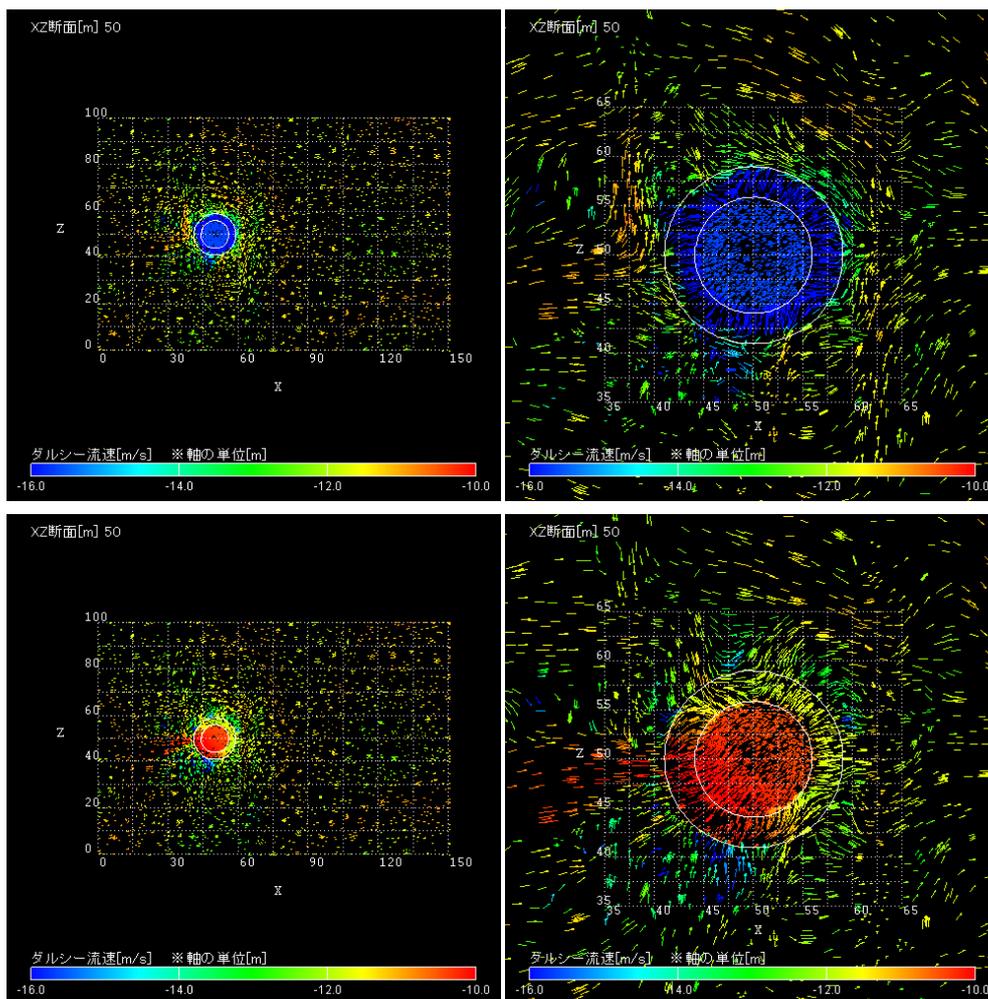


図 5.3.2-2 Gr4 のダルシー流速ベクトルの分布：(上：シナリオ①、下：シナリオ②)

(4) TRU 廃棄物処分坑道を対象とする 3次元核種移行解析の実施

1) 核種移行解析パラメータの設定

5.3.2(1)で示したように、保存性核種を対象とし、3次元核種移行解析のパラメータを設定した。

(a) 廃棄体、インバート、Gr4 のコンクリート埋め戻し材

廃棄体とコンクリート埋め戻し材の間隙率については、Gr1/2 のシナリオ①および②と Gr4 のシナリオ①に対しては、初期状態の値を第2次 TRU レポートから引用して設定した。シナリオ③および④については、Ca が 100% 溶脱した場合の間隙率を第2次 TRU レポートから引用して設定した。核種の実効拡散係数については、5.3.1 項で示した通り、ひび割れ等の閉塞は、入口近傍に限定され、大部分の領域では、開口したままであると想定されるため、いずれのシナリオにおいても、第2次 TRU レポートのひび割れが生じているセメント系材料の実効拡散係数の導出の考え方と同様に、評価対象の放射性元素の中で最も値

が大きな C_s の自由水中の拡散係数に間隙率を乗じた値として設定した。但し、インバートについては、シナリオ②においても亀裂が開口しているものとして間隙率および実効拡散係数を設定した。材料全体の真密度については、第 2 次 TRU レポートから引用した。

(b) ベントナイト

間隙率と真密度については、全てのシナリオについて第 2 次 TRU レポートから初期状態の値を引用して設定した。核種の実効拡散係数については、シナリオ①と②については、陰イオン核種の値として第 2 次 TRU レポートで示されている値を引用して設定した。シナリオ③および④については、スメクタイト含有率が保守的に 0 であるとして、廃棄体と同様に C_s の自由水中の拡散係数に間隙率を乗じた値として設定した。

なお、第 2 次 TRU レポートでは、ベントナイト中の核種の実効拡散係数については、地下水における核種の溶存形態に応じ中性核種、陽イオン核種、陰イオン核種について、それぞれ異なる値が設定されており、ベントナイトの健全性が保たれていると想定したシナリオ①と②においては、これらの違いを反映させる必要がある。しかしながら、3次元物質移行解析においては、4.4.1(1)で示した通り、仮想的な保存性核種を対象としているため、代表値として陰イオン核種の実効拡散係数を設定することとし、核種による実効拡散係数の違いについては、後述する 1次元核種移行解析にて考慮した。

(c) 母岩（セメント影響領域を含む）

間隙率、真密度、実効拡散係数のいずれのパラメータについても、第 2 次 TRU レポートにおける初期状態の値を設定した。

以上により、設定された 3次元核種移行解析に用いられるパラメータを表 5.3.2-6～表 5.3.2-9 にまとめて示す。

表 5.3.2-6 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr1/2) : 各シナリオに共通な設定値

| | セメント系材料 | | 緩衝材 | セメント影響領域 | 母岩 |
|---------------------------|---------|-------|------|----------|-----|
| | 廃棄体 | インバート | | | |
| 真密度 (kg/ m ³) | 2580 | 2630 | 2680 | 2700 | |
| マトリクス拡散深さ(m) | 考慮せず | | | | 0.1 |
| マトリクス拡散寄与面積率 (-) | 考慮せず | | | | 0.5 |

表 5.3.2-7 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr1/2) : シナリオ毎の設定値

| 項目 | | シナリオ① (外部事象なし) | シナリオ② | シナリオ③ | シナリオ④ |
|-------------------------------|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 間隙率 | 廃棄体 | 0.19 | 0.19 | 0.46 | 0.46 |
| | インバート | 0.13 | 0.46 | 0.46 | 0.46 |
| | ベントナイト緩衝材 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| | セメント影響領域 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | 母岩 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 実効拡散係数 (m ² /s) | 廃棄体 | 8×10 ⁻¹⁰ | 8×10 ⁻¹⁰ | 2×10 ⁻⁹ | 2×10 ⁻⁹ |
| | インバート | 5×10 ⁻¹⁰ | 2×10 ⁻⁹ | 2×10 ⁻⁹ | 2×10 ⁻⁹ |
| | ベントナイト緩衝材 | 4×10 ⁻¹¹ | 4×10 ⁻¹¹ | 2×10 ⁻⁹ | 2×10 ⁻⁹ |
| | セメント影響領域 | 3×10 ⁻¹² | 3×10 ⁻¹² | 3×10 ⁻¹² | 3×10 ⁻¹² |
| | 母岩 | 3×10 ⁻¹² | 3×10 ⁻¹² | 3×10 ⁻¹² | 3×10 ⁻¹² |

表 5.3.2-8 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr4) : 各シナリオに共通な設定値

| | セメント系材料 | | セメント影響領域 | 母岩 |
|---------------------------|------------------|-------|----------|-----|
| | 廃棄体及びコンクリート埋め戻し材 | インバート | | |
| 真密度 (kg/ m ³) | 2580 | 2630 | 2700 | |
| マトリクス拡散深さ (m) | 考慮せず | | | 0.1 |
| マトリクス拡散寄与面積率 (-) | 考慮せず | | | 0.5 |

表 5.3.2-9 核種移行解析に用いるパラメータ (Gr4) : シナリオ毎の設定値

| 項目 | | シナリオ① (外部事象なし) | シナリオ② | シナリオ④ |
|-------------------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 間隙率 | 廃棄体及びコンクリート埋め戻し材 | 0.19 | 0.46 | 0.46 |
| | インバート | 0.13 | 0.46 | 0.46 |
| | セメント影響領域 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | 母岩 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 実効拡散係数 (m ² /s) | 廃棄体及びコンクリート埋め戻し材 | 8×10^{-10} | 2×10^{-9} | 2×10^{-9} |
| | インバート | 5×10^{-10} | 2×10^{-9} | 2×10^{-9} |
| | セメント影響領域 | 3×10^{-12} | 3×10^{-12} | 3×10^{-12} |
| | 母岩 | 3×10^{-12} | 3×10^{-12} | 3×10^{-12} |

2) 解析結果

緩衝材を使用する Gr1/2 と、緩衝材を使用しない Gr4 について、セメント系材料で発生したひび割れが二次鉱物によって閉塞すると共に、母岩に存在する亀裂についても、坑道から数 m の範囲（セメント影響領域）においては閉塞していることを想定したシナリオ①と、外部事象やガス発生等によりこれらのひび割れや亀裂が初期から開口していると想定したシナリオ（Gr1/2：シナリオ③、Gr4：シナリオ②）に対する 3次元核種移行解析の結果を、図 5.3.2-3～図 5.3.2-6 に示す。セメント影響領域の亀裂が閉塞して、セメント影響領域を含む人工バリア全域が概ね拡散場であるとみなせるシナリオ①では、1,000 年後までは母岩への累積移行率は、緩衝材を用いる Gr1/2 においては、ほぼ 0 となった。緩衝材を用いない Gr4 でも母岩への累積移行率は約 2.6% であり、緩衝材の有無に関わらず、極めて高いバリア性能が維持される結果が得られた。

一方、地震動等の外部事象やガス発生等により、セメント系材料のひび割れと、セメント影響領域の亀裂が初期から開口しており、人工バリア内部まで移流場であると想定するシナリオ（Gr1/2：シナリオ③、Gr4：シナリオ②）においては、1,000 年経過後の時点で、既に母岩への累積移行率は 60% 以上となり、人工バリアにおける止水性が著しく低下していることが確認された。

なお、図 5.3.2-4 右図では廃棄体から緩衝材への累積移行率の最大値が 0.5 程度となっているが、これは、Gr1/2 のシナリオ③では緩衝材が劣化していると想定されており、5.3.2(1) で示した通り、3次元核種移行解析では、廃棄体と緩衝材の領域に核種が均一に分布している状態を初期状態としているためである。これにより、廃棄体と緩衝材の境界を通過しない核種が存在することになる。図 5.3.2-6 で示される Gr3/4 のシナリオ②に対しても、同様の理由により、廃棄体からコンクリート埋め戻し材を通過する累積移行率の最大値は 0.5 程度となる。

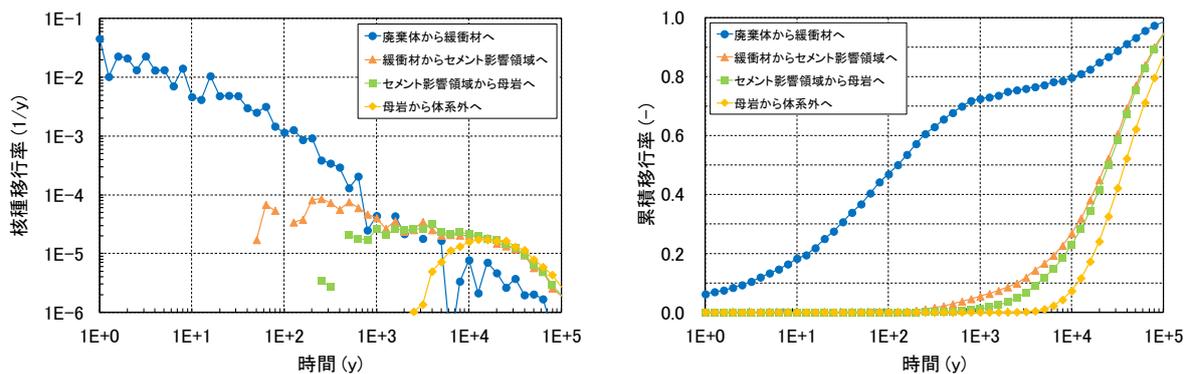


図 5.3.2-3 Gr1/2 シナリオ①の 3次元核種移行解析の結果
(左：核種移行率、右：累積移行率(粒子数 n=5000))

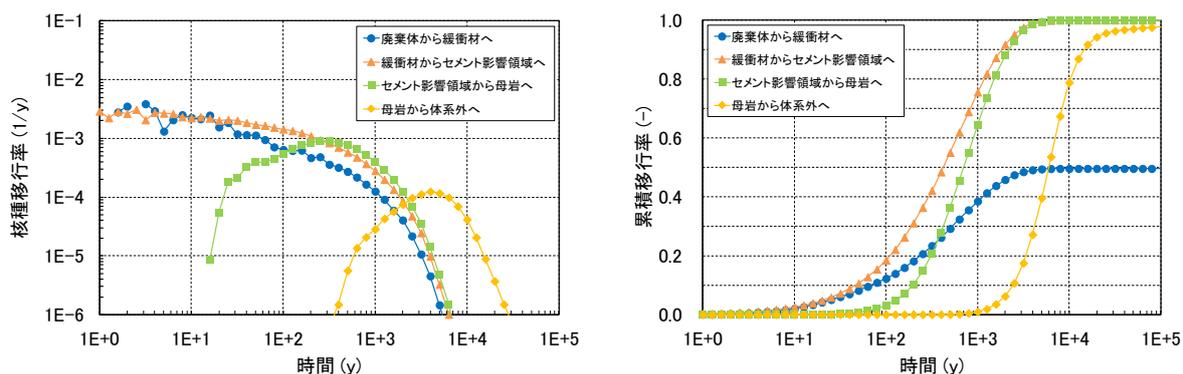


図 5.3.2-4 Gr1/2 シナリオ③の 3次元核種移行解析の結果
(左：核種移行率、右：累積移行率(粒子数 n=95,000))

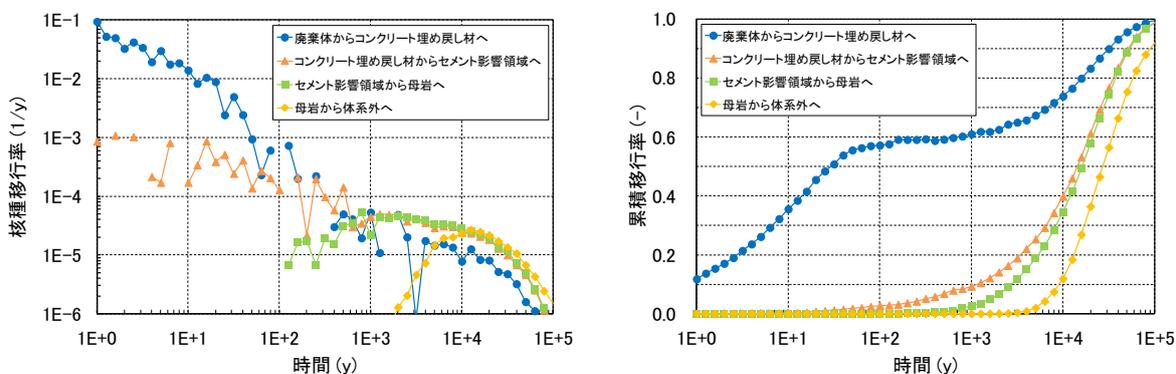


図 5.3.2-5 Gr4 シナリオ①の 3次元核種移行解析の結果
(左：核種移行率、右：累積移行率(粒子数 n=5,020))

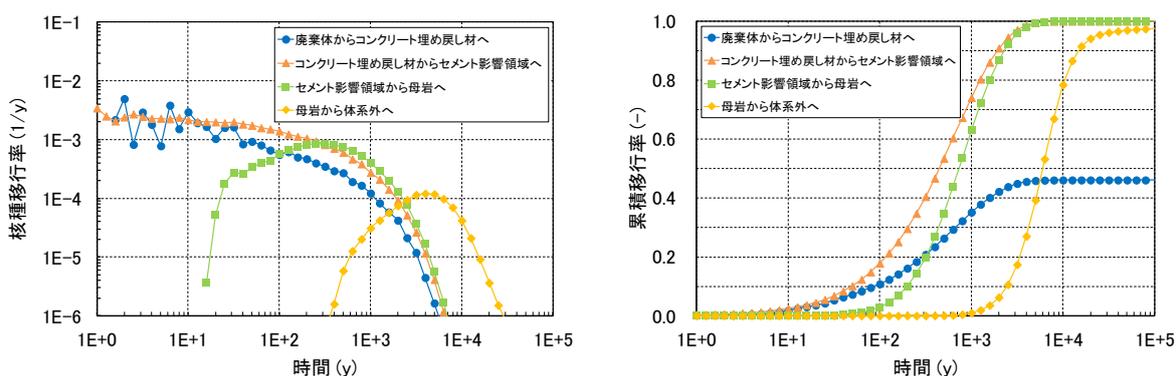


図 5.3.2-6 Gr4 シナリオ②の 3次元核種移行解析の結果
(左：核種移行率、右：累積移行率(粒子数 n=75,000))

5.3.3 ニアフィールドの状態変遷を考慮した 1次元核種移行解析と線量評価

(1) 概要

4.3節で示した、3次元核種移行解析により求められた核種移行率をマルチチャンネルモデルに反映する手法により、第2次 TRU レポートで示されている TRU 廃棄物処分システムを対象とする核種移行評価の試解析を行った。核種移行パラメータについては、核種移行経路における地下水の pH の分布を考慮して、2.5節で整備した核種移行パラメータのデータセットから適切な値を設定した。解析ツールとしては、第4章で示した核種移行解析用 QPAC を用いた。

さらに、上記の解析で求められる母岩領域からの核種移行率をインプットとして、断層を対象とする1次元平行平板モデルによる核種移行解析を実施した。解析ツールとしては、第2次 TRU レポートの核種移行解析で用いられた TIGER (Transport In a Geochemically Evolving Region (三原ほか, 2004)) を使用した。断層においては、セメントの影響を考慮せず、岩石基質マトリクスにおける Kd については、本検討で用いたデータセットの値を使用し、全ての核種について pH<11 の値を適用した。その他の条件については第2次 TRU レポートの基本シナリオにおけるレファレンスケースの条件と同様とした(移行距離 800m)。最後に、第2次 TRU レポートの基本シナリオにおけるレファレンスケースと同様の線量換算係数(農作業従事者グループの値)を用いて、断層からの核種移行率を線量に換算した。

(2) 解析対象および解析ケースの設定

1) 処分施設

解析対象とする TRU 廃棄物の処分施設の緒元については第2次 TRU レポートと同様とした。

2) 対象核種

対象とする核種は、第2次 TRU レポートの解析対象である以下の核種とした。

C-14, Cl-36, Co-60, Ni-59, Ni-63, Se-79, Sr-90, Zr-93
Nb-94 (Nb-93m), Mo-93, Tc-99, Pd-107, Sn-126, I-129, Cs-135, Cs-137
Cm-244→Pu-240→U-236→Th-232→Ra-228→Th-228
Cm-245→Pu-241→Am-241→Np-237→U-233→Th-229
Cm-246→Pu-242→U-238→U-234→Th-230→Ra-226→Pb-210 (Po-210)
Am-243→Pu-239→U-235→Pa-231→Ac-227

() 内の核種は、親核種と放射性平衡であるとして評価。核種移行解析では、対象としない。

3) 解析ケース

廃棄体グループの Gr1, Gr2, Gr4 のそれぞれに対して、表 5.3.3-1 に示した①～⑤の各シナリオに対応する解析ケースを設定した。また、比較のために、セメントによる影響を考慮しないケース(セメント系材料および周辺母岩において、二次鉱物によるひび割れ等の閉塞および収着分配係数(Kd)や溶解度に対する高アルカリ地下水の影響を考慮しないケース)についても解析を行った。このうち、セメントと地下水との反応により生成した二次鉱物でセメントのひび割れや岩盤中の亀裂が閉塞した後に、地震動などの外部事象やガス発生による影響でこれらが再開口すると共に、緩衝材も劣化して坑道内部が移流場になるシナリオ(シナリオ③)に対応するケース

においては、ひび割れ面直近のセメントマトリクスでの間隙の閉塞の有無により、ベントナイト緩衝材と周辺母岩の変質挙動が変化する可能性がある。こうした観点から、外部事象やガス発生によりセメントのひび割れや周辺岩盤の亀裂の内部の閉塞が再開口して坑道内部が移流場になるシナリオ（Gr1/2のシナリオ③④⑤及びGr4のシナリオ②④⑤）については、セメントのひび割れ面直近マトリクスでの間隙閉塞により、緩衝材と周辺岩盤の間隙水が高アルカリ性に変化しないケースと、それらの閉塞が断続的に破られ、長期に渡って高アルカリ性となるケースの2ケースずつを考慮するものとした。これらの解析ケースの一覧を表5.3.3-1に示す。

なお、シナリオ⑤については、母岩（平行平板モデルに該当する領域）のマトリクス拡散寄与面積比を0に設定することで解析するものとした。

表 5.3.3-1a 1次元核種移行解析のセメント影響を考慮しない場合とシナリオ①～③に対する解析ケース

| シナリオ | グループ | 充填材における溶解度制限の考慮 ^{*1} | 緩衝材と母岩の Kd の設定の考え方 ^{*2} |
|---|-----------|-------------------------------|---|
| セメント影響を考慮せず | Gr1, 2 | する | 全域で pH<11 として設定 |
| | Gr4 | しない | |
| ①. 地震動等の外部事象やガス発生による、セメント系材料のひび割れや岩盤中のセメント影響領域における亀裂の再開口が生じない | Gr1, 2, 4 | する | 全域で pH<11 として設定 |
| ②. 地震動等の外部事象やガス発生によって、セメント系材料のひび割れや岩盤中のセメント影響領域において亀裂が再開口する | Gr1, 2 | する | 全域で pH<11 として設定 |
| | Gr4 | しない | セメント割れ目表面付近での間隙閉塞により地下水流動への高アルカリ影響は無視できるほど小さいと想定して全域で pH<11 として設定 セメント割れ目表面付近での間隙閉塞が断続的に破られ、高アルカリ影響が全域に渡って長期に継続することを想定して、pH>11 として設定 |
| ③. シナリオ②において、緩衝材が劣化する。 | Gr1, 2 | しない | セメント割れ目表面付近での間隙閉塞により地下水流動への高アルカリ影響は無視できるほど小さいと想定して全域で pH<11 として設定 |
| | | | セメント割れ目表面付近での間隙閉塞が断続的に破られ、高アルカリ影響が全域に渡って長期に継続することを想定して、pH>11 として設定 |

表 5.3.3-1b 1次元核種移行解析のシナリオ④⑤に対する解析ケース

| シナリオ | グループ | 充填材における溶解度制限の考慮 ^{※1} | 緩衝材と母岩の Kd の設定の考え方 ^{※2} |
|--|-----------|-------------------------------|--|
| ④. シナリオ③ (Gr1/2) 及びシナリオ② (Gr4) において、岩盤中のセメント影響領域に生じた亀裂の直近マトリクスが変質して間隙率が增大し、移流場となる。 | Gr1, 2, 4 | しない | セメント割れ目表面付近での間隙閉塞により地下水流動への高アルカリ影響は無視できるほど小さいと想定して全域で pH<11 として設定 |
| ⑤. シナリオ③ (Gr1/2) 及びシナリオ② (Gr4) において、岩盤中の亀裂の表面付近が閉塞することによりマトリクス拡散及び核種収着性が低下する。 | | | セメント割れ目表面付近での間隙閉塞が断続的に破られ、高アルカリ影響が全域に渡って長期に継続することを想定して、pH>11 として設定 |

※1 溶解度制限を想定するシナリオに対する解析ケースでは、廃棄体部分が OPC との平衡状態にあるとして pH12~13 の数値を採用。

※2 セメント材料の Kd は pH による依存性は無い。

(3) 核種移行解析パラメータの設定

1) 溶解度

廃棄体領域の流量が極めて低い Gr1/2 シナリオ①、②、及び Gr4 シナリオ①に対して、セメント充填材領域での元素の溶解度を 2.5 節で設定された溶解度のデータセットから決定した。セメント充填材領域における元素の溶解度の設定値を表 5.3.3-2 に示す。これらのシナリオにおいて廃棄体領域は長期にわたってポルトランドイト平衡になると考えられるため、全元素に対して pH12~13 の場合の溶解度を採用した。それ以外のシナリオにおいては、廃棄体領域の流量が高く、保守的に全ての核種は沈殿しないものと仮定して溶解度制限を考慮しなかった。

表 5.3.3-2 セメント充填材領域における元素の溶解度の設定値

| 元素 | 溶解度 (mol/dm ³) | 元素 | 溶解度 (mol/dm ³) |
|-------|----------------------------|----|----------------------------|
| C(無機) | 1×10^{-4} | I | 可溶性 |
| C(有機) | 可溶性 | Cs | 可溶性 |
| Cl | 可溶性 | Pb | 可溶性 |
| Co | 7×10^{-6} | Ra | 4×10^{-4} |
| Ni | 2×10^{-5} | Ac | 1×10^{-9} |
| Se | 7×10^{-6} | Th | 3×10^{-9} |
| Sr | 4×10^{-3} | Pa | 2×10^{-9} |
| Zr | 3×10^{-6} | U | 6×10^{-9} |
| Nb | 8×10^{-2} | Np | 2×10^{-9} |
| Mo | 3×10^{-4} | Pu | 3×10^{-11} |
| Tc | 1×10^{-6} | Am | 5×10^{-11} |
| Pd | 2×10^{-6} | Cm | 5×10^{-11} |
| Sn | 可溶性 | | |

2) 収着分配係数 (Kd)

2.5 節で示した通り、ベントナイト緩衝材及び周辺母岩において、間隙水の pH の値が 11 より大きい小さいかで Kd が異なる元素がある。一方、セメント材料に関しては pH の値による依存性はない。前項(2)の 3)で示した通り、セメント材料中の割れ目の閉塞した Gr1/2 シナリオ①、②、及び Gr4 シナリオ①においては、緩衝材及び母岩へのセメント影響は無視できるほど小さいと考えられるため、pH<11 と設定した。一方、Gr1/2 シナリオ③~⑤、及び Gr4 シナリオ②、④、⑤に対しては、以下の 2 ケースを考慮した。

- セメント割れ目表面付近での間隙閉塞により地下水流動への高アルカリ影響は無視できるほど小さいと想定して、全域で pH<11 とする。
- セメント割れ目表面付近での間隙閉塞が断続的に破られ、高アルカリ影響が全域にわたって長期に継続することを想定して、全域で pH>11 とする。

各シナリオの元素毎の Kd の設定値を表 5.3.3-3～表 5.3.3-5 に示す。

表 5.3.3-3 充填材・埋め戻し材の収着分配係数(Kd) (単位 : m³/kg)

| 元素 | 設定値 | 元素 | 設定値 |
|----------------|--------------------|---------------|--------------------|
| C(無機) | 0 | Mo | 1×10 ⁻³ |
| C(有機) | 0 | Tc | 1×10 ⁻¹ |
| Cl | 0 | Sn, Pa | 1×10 ⁻¹ |
| Co, Ni, Pd, Pb | 1×10 ⁻³ | I | 1×10 ⁻⁴ |
| Se | 1×10 ⁻² | Cs | 2×10 ⁻⁴ |
| Sr, Ra | 1×10 ⁻³ | Ac, Am, Cm | 2×10 ⁻¹ |
| Zr | 1×10 ⁻¹ | Th, Np, U, Pu | 2×10 ⁻¹ |
| Nb | 2×10 ⁻² | | |

表 5.3.3-4 緩衝材の収着分配係数(Kd) (単位 : m³/kg) (Gr1/2 のみ)

| 元素 | シナリオ①と② | シナリオ③～⑤ で緩衝材の pH<11 の場合 | シナリオ③～⑤ で緩衝材の pH>11 の場合 |
|----------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| C(無機) | 0 | 0 | 0 |
| C(有機) | 0 | 0 | 0 |
| Cl | 0 | 0 | 0 |
| Co, Ni, Pd, Pb | 1×10 ⁰ | 1×10 ⁻¹ | 1×10 ⁻¹ |
| Se | 5×10 ⁻⁴ | 5×10 ⁻⁴ | 5×10 ⁻⁴ |
| Sr, Ra | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ |
| Zr | 1×10 ⁰ | 1×10 ⁰ | 1×10 ⁰ |
| Nb | 1×10 ⁰ | 1×10 ⁻¹ | 1×10 ⁻¹ |
| Mo | 0 | 0 | 0 |
| Tc | 1×10 ⁻¹ | 1×10 ⁻¹ | 1×10 ⁻¹ |
| Sn, Pa | 1×10 ⁰ | 1×10 ⁰ | 1×10 ⁰ |
| I | 0 | 0 | 0 |
| Cs | 1×10 ⁻¹ | 1×10 ⁻¹ | 1×10 ⁻¹ |
| Ac, Am, Cm | 1×10 ⁰ | 1×10 ¹ | 1×10 ¹ |
| Th, Np, U, Pu | 5×10 ⁰ | 5×10 ⁰ | 5×10 ⁰ |

表 5.3.3-5 母岩・断層の岩石基質マトリクスの収着分配係数(Kd) (単位 : m³/kg)

| 元素 | 母岩 | | 断層 |
|----------------|------------------------------------|---|--------------------|
| | シナリオ① とシナリオ ② (Gr1/2 の み) | シナリオ② (Gr4 の み) とシナリオ③ (Gr1/2 のみ) および シナリオ④⑤で母岩 の pH<11 の場合 | |
| C(無機) | 0 | 0 | 0 |
| C(有機) | 0 | 0 | 0 |
| Cl | 0 | 0 | 0 |
| Co, Ni, Pd, Pb | 2×10^{-3} | 2×10^{-4} | 2×10^{-3} |
| Se | 2×10^{-4} | 2×10^{-4} | 2×10^{-4} |
| Sr, Ra | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} |
| Zr | 3×10^{-2} | 3×10^{-2} | 3×10^{-2} |
| Nb | 3×10^{-3} | 3×10^{-3} | 3×10^{-3} |
| Mo | 0 | 0 | 0 |
| Tc | 1×10^0 | 1×10^0 | 1×10^0 |
| Sn, Pa | 1×10^{-1} | 1×10^{-1} | 1×10^{-1} |
| I | 0 | 0 | 0 |
| Cs | 5×10^{-3} | 5×10^{-3} | 5×10^{-3} |
| Ac, Am, Cm | 1×10^{-1} | 1×10^0 | 1×10^{-1} |
| Th, Np, U, Pu | 1×10^{-1} | 1×10^{-1} | 1×10^{-1} |

3) 実効拡散係数

緩衝材を除くバリア材料の実効拡散係数及びシナリオとの対応は表 5.3.2-7 と表 5.3.2-9 に示す通りである。但し、Gr1/2 のシナリオ①, ② (緩衝材が劣化していないケース) の緩衝材については、第 2 次 TRU レポートと同様に、中性核種、陽イオン核種、陰イオン核種でそれぞれ異なる値を設定した。これらの実効拡散係数の設定値を表 5.3.3-6 に示す。

表 5.3.3-6 Gr1/2 シナリオ①と②における緩衝材の実効拡散係数 (単位 : m²/s)

| 中性核種 | 陽イオン核種 | 陰イオン核種 |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| 3×10^{-10} | 4×10^{-10} | 4×10^{-11} |

4) 核種の浸出期間

第 2 次 TRU レポートと同様に、Gr2 については、放射化生成物については放射化金属の母材からの調和溶解と酸化被膜からの瞬時放出を、放射化生成物以外の核種については瞬時放出を仮定して設定し、Gr1 と Gr4 については、全ての核種を瞬時放出とした。

(4) 解析結果

1) 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合（シナリオ①）

4.3.1 項で示されたニアフィールドの状態設定の結果がそのまま反映されているシナリオ①について、セメントによる影響を考慮しないケース（二次鉱物によるセメント系材料や周辺母岩でのひび割れ等の閉塞および間隙水の高アルカリ化による溶解度・Kdの変化を考慮しない）との比較を行った。

Gr1、Gr2 および Gr4 について、外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合（シナリオ①）の坑道近傍（ミキシングセル）から周辺母岩への核種移行率の経時変化を図 5.3.3-1～図 5.3.3-3 に示す。比較のためセメントの影響を考慮しないケースの解析結果も示す。いずれの廃棄体グループでも、セメント影響を考慮しないケースと比較して、ミキシングセルにおける核種移行率の立ち上がりが遅れ、最大値も減少した。Gr1 では、セメント影響を考慮しないケースと比較して、最大値が 1/5 程度に減少した。Gr2 では、セメント影響を考慮しない場合において移行率の支配核種であった Sr-90 の寄与が大幅に減少し、最大値が 2 桁低下した。Gr4 においては、特にその傾向が顕著であり、移行率の最大値が 5 桁以上低下した。

シナリオ①では、セメントと異種材料との境界部の閉塞によって、セメント由来の高アルカリ水がセメント領域内に限定され、緩衝材および周辺母岩の間隙水について、 $\text{pH} < 11$ であると想定したため、各バリア材料の Kd の設定値は、セメント影響を考慮しない場合と共通である。したがって、いずれの廃棄体グループにおいても、セメントの影響を考慮しないケースと比較してミキシングセルにおける核種移行率の立ち上がりが遅れ、最大値が減少した原因として、セメントや周辺岩盤のひび割れ等が閉塞して透水性が著しく減少したこと、および、Gr4 については、坑道内部が拡散場となり、溶解度制限を考慮したことによる影響が大きいと考えられる。

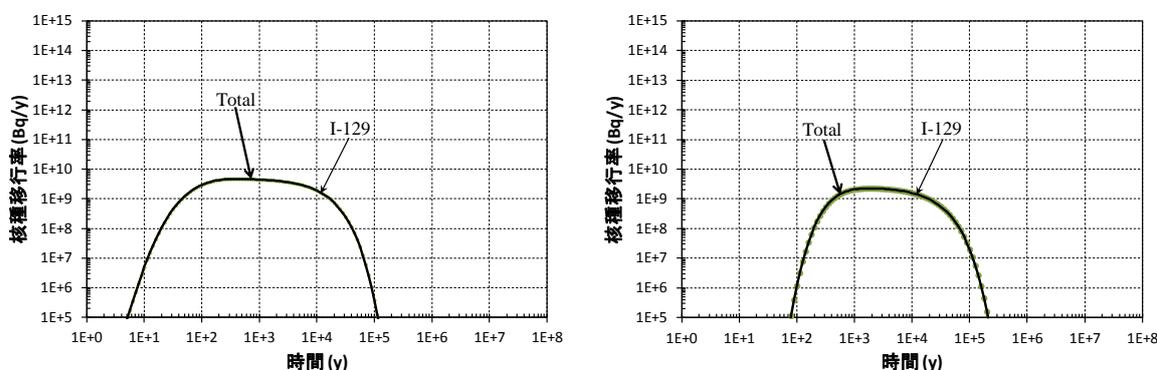


図 5.3.3-1 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合のミキシングセルから周辺母岩への核種移行率（シナリオ①、Gr1）

（左：セメント影響を考慮しない場合の解析結果）

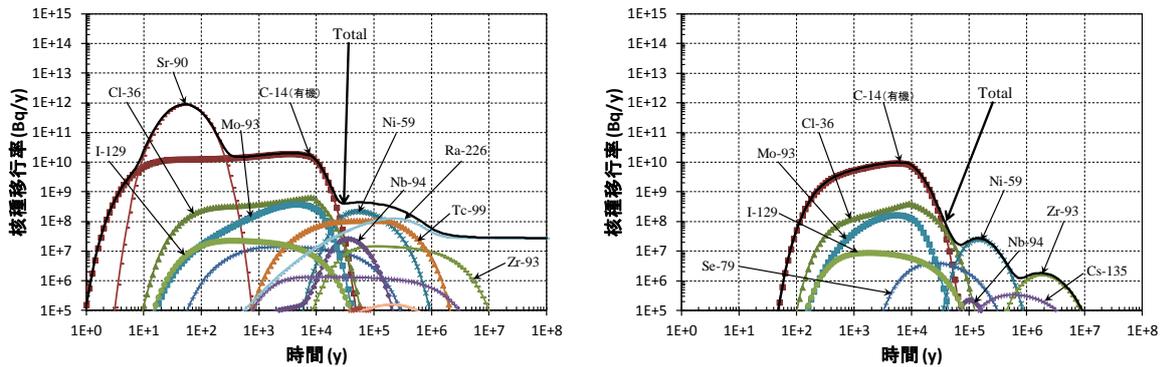


図 5.3.3-2 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合の
 ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率（シナリオ①、Gr2）
 （左：セメント影響を考慮しない場合の解析結果）

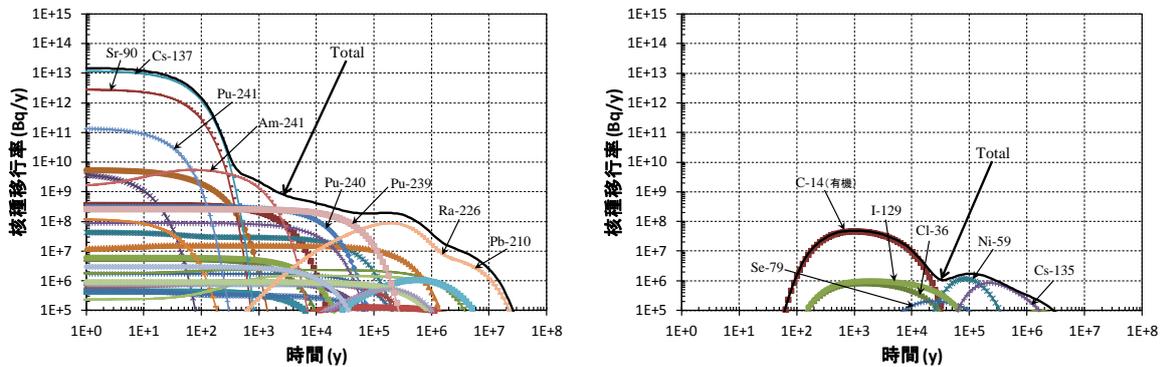


図 5.3.3-3 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮しない場合の
 ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率（シナリオ①、Gr4）
 （左：セメント影響を考慮しない場合の解析結果）

2) 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口および緩衝材の劣化を考慮する場合
 （シナリオ②、③）

5.2.2 項で示された、地震動等の外部事象やガス発生により、セメント系材料のひび割れや周辺岩盤の亀裂の閉塞が破られ流速が増加するケース（シナリオ②、シナリオ③（Gr1、Gr2のみ））について、シナリオ①との比較を行った。

Gr1 に対するミキシングセルから周辺母岩への核種移行率の経時変化を図 5.3.3-4 に示す。図 5.3.3-1 に示した、坑道内部および周辺のセメント影響領域が概ね拡散場であるとしたシナリオ①の結果と比較して、シナリオ②においては、主にセメント影響領域の流量が増加したことにより移行率の立ち上がりが早くなり、最大値も増加する傾向が見られた。緩衝材の劣化を想定したシナリオ③では、坑道内部における流量も増加することにより、シナリオ②と比べてこうした傾向がさらに顕著に表れる結果となった。

Gr2 に対するミキシングセルから周辺母岩への核種移行率の経時変化を図 5.3.3-5 に示す。シナリオ②では、表 4.4.2-1a で示したように、緩衝材と周辺岩盤では全域で pH<11 と想定したため、溶解度と Kd の設定値はシナリオ①と変わらないが、セメント系材料のひび割れとセメント影響領域における亀裂が再開口し、流量が増加したことにより、核種移行率の立ち上がりが早まり、最大値も 1 桁程度増加した。また、シナリオ③の場合は、シナリオ②と比較して、複数の核種について、移行率が最大値に達するまでの期間が短縮する傾向が見られた。表 5.3.3-1a で示したシナリオ③の解析ケースのうち、セメント系材料におけるひび割れ直近のマトリックスの間隙閉塞が断続的に破られ、高アルカリ性の地下水が下流側に広がることにより、緩衝材と母岩において、pH が上昇することを想定したケースにおいては、緩衝材・母岩における Kd が 1 桁小さくなることにより、Ni-59、Ni-63、Nb-94、Pd-107 などの移行率の最大値が上昇した。

Gr4 に対するミキシングセルから周辺母岩への核種移行率の経時変化を図 5.3.3-6 に示す。シナリオ②では、図 5.3.3-3 に示したシナリオ①の結果と比較して、坑道内部および周辺母岩の流量が増加したこと、および、全核種が可溶性であると想定して溶解度制限を考慮しなかったことにより、移行率の立ち上がりが早くなり、最大値も 1 桁以上高い値を示した。また、表 5.3.3-1b で示したシナリオ②の解析ケースのうち、セメント系材料におけるひび割れ直近のマトリックスにおける間隙の閉塞が断続的に破られ、周辺母岩において、pH が上昇することを想定したケースにおいては、周辺母岩における Kd が 1 桁小さくなることにより、Ni-59、Ni-63、Pd-107 の移行率の最大値が上昇した。

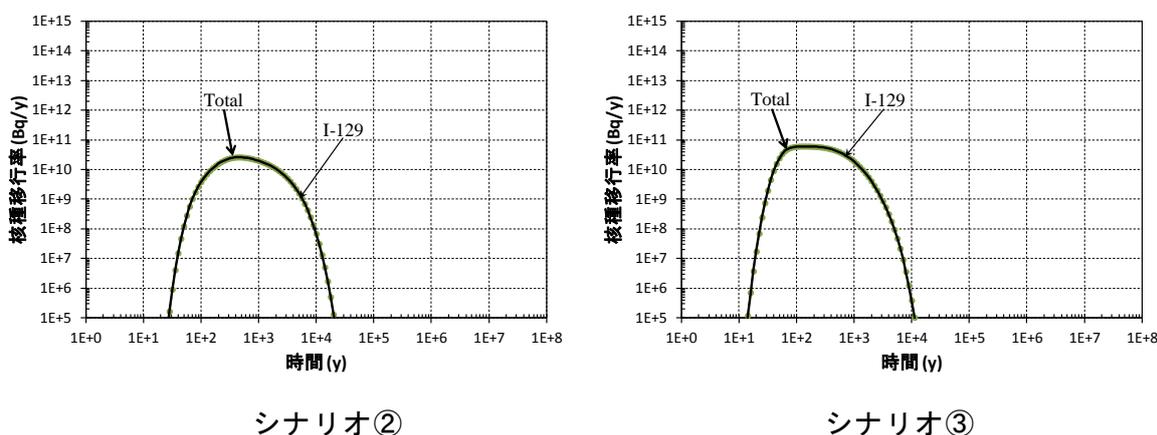
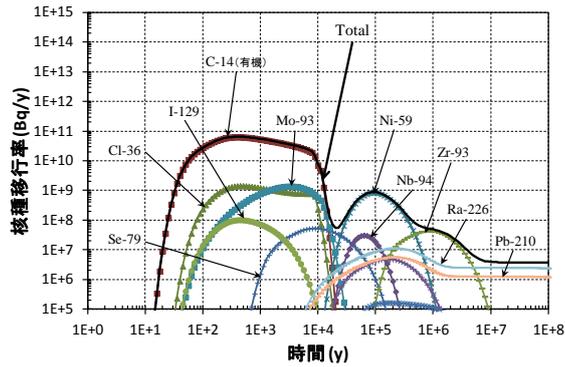
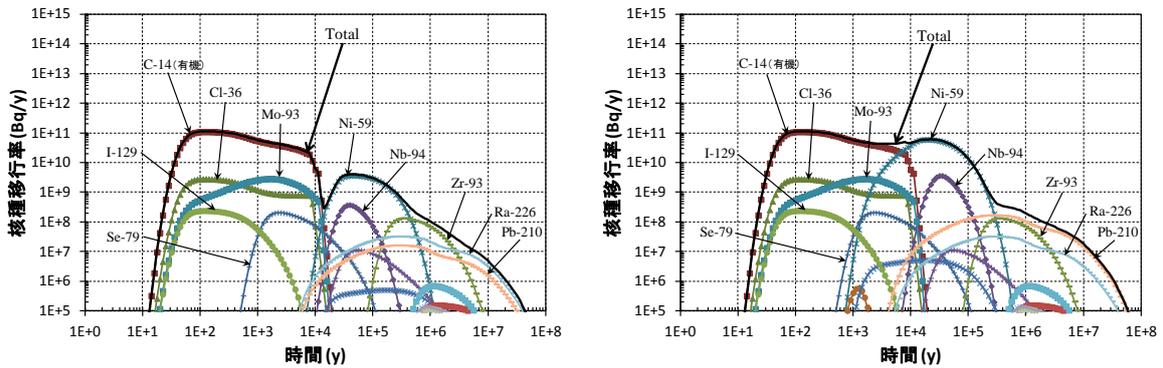


図 5.3.3-4 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮する場合のミキシングセルから周辺母岩への核種移行率 (Gr1)
(シナリオ③ : 緩衝材と周辺母岩の pH<11 と想定)



シナリオ②（緩衝材の劣化を想定せず）



シナリオ③（緩衝材の劣化を想定）

（左：緩衝材と周辺母岩の pH<11 と想定、右：pH>11 と想定）

図 5.3.3-5 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮する場合の
ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率（Gr2）

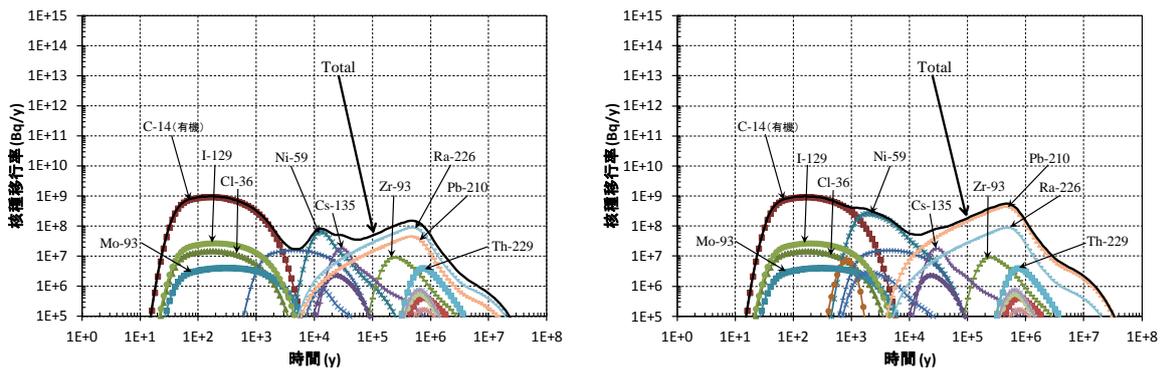


図 5.3.3-6 外部事象やガス発生によるひび割れ等の再開口を考慮する場合の
ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率（Gr4）（シナリオ②）

（左：緩衝材と周辺母岩の pH<11 と想定、右：pH>11 と想定）

- 3) 母岩マトリクス of 透水性の上昇を考慮する場合（シナリオ④）および母岩のマトリクス拡散と吸着による遅延効果を見捨てる場合（シナリオ⑤）

4.4.1項で示された、セメント影響領域における母岩マトリクス透水性の上昇を考慮する場合（シナリオ④）の解析結果を以下に示す。一例として、Gr1のシナリオ④と、坑道内部の水理場の状態が共通であるシナリオ③について、ミキシングセルから周辺母岩への核種移行率を図5.3.3-7に示す。シナリオ④では、セメント影響領域における透水係数をシナリオ③に比べて2桁程度高い値としているが、これによる核種移行率への影響はわずかであった。次に、シナリオ⑤と、坑道内部の水理場の状態が共通であるシナリオ③について、母岩出口での核種移行率を図5.3.3-8に示す。シナリオ⑤では、母岩におけるマトリクス拡散と核種吸着性の寄与をゼロと見なすことにより、母岩出口における移行率のピークが最大で1桁程度増加する結果が得られた。シナリオ④とシナリオ⑤に関するこのような傾向は、Gr2およびGr4に対しても概ね同様であった。

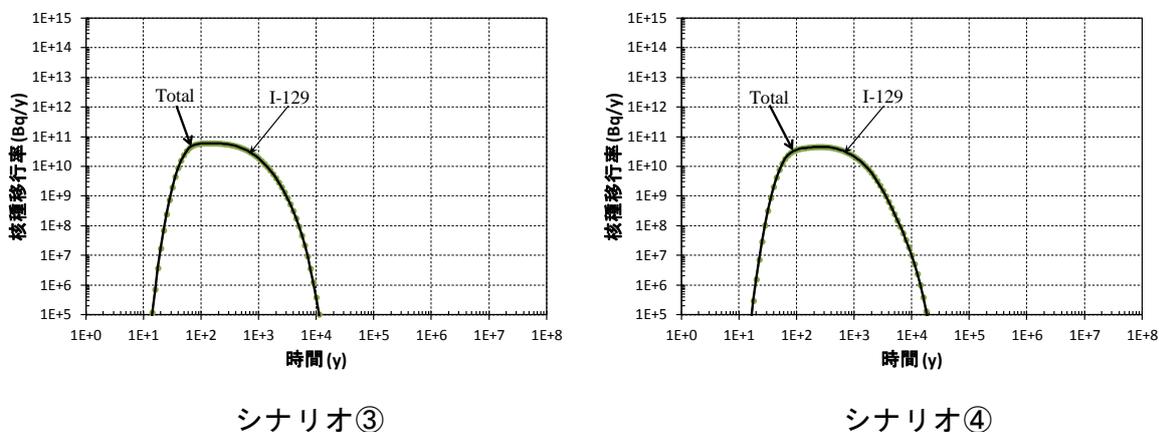


図 5.3.3-7 周辺岩盤の亀裂マトリクスの透水性が増加する場合のミキシングセルから周辺母岩への核種移行率（Gr1、緩衝材と周辺母岩の pH<11 と想定）

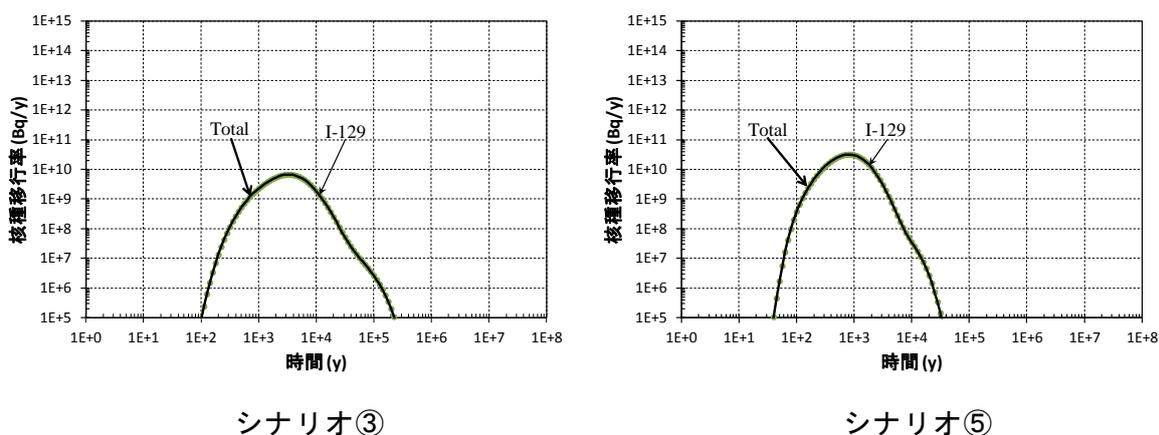


図 5.3.3-8 母岩の透水性が変化する場合の母岩出口での核種移行率（Gr1、緩衝材と周辺母岩の pH<11 と想定）

以上の検討によりまとめられたニアフィールドにおける核種移行経路の状態変化が核種移行評価に及ぼす影響を表 5.3.3-7 にまとめて示す。

表 5.3.3-7 ニアフィールドにおける核種移行経路の状態変化が核種移行評価に及ぼす影響

| ニアフィールドにおける核種移行経路の状態変化 | | 核種移行評価への影響 |
|------------------------|--|--|
| 人工バリア材料の変質等による影響 | セメント系材料や周辺母岩のひび割れ等が閉塞して拡散場になることによる影響 (シナリオ①) | <ul style="list-style-type: none"> ✓ いずれの廃棄体グループでも、セメント影響を考慮しない場合と比較して、坑道近傍(ミキシングセル)における核種移行率の立ち上がりが遅れ、最大値も減少した。Gr4においては、特にその傾向が顕著となった(4桁以上の低下)。 ✓ セメントと異種材料との境界部の閉塞によって、セメント由来の高アルカリ水がセメント領域内に限定され、緩衝材および周辺母岩の間隙水のpH<11であると想定したため、Kdの設定値は、セメント影響を考慮しない場合と共通であることから、セメントや周辺岩盤のひび割れ等が閉塞して透水性が著しく減少したこと、および、Gr4については、坑道内部が拡散場となり、溶解度制限を考慮したことによる影響が大きいと考えられる。 |
| | 外部事象やガス発生により閉塞したひび割れ等が開口して移流場になることによる影響 (シナリオ②) | ひび割れ等が閉塞して拡散場となる場合と比較して、坑道近傍(ミキシングセル)の核種移行率の最大値が1桁以上増加した。 |
| | 外部事象やガス発生により閉塞したひび割れ等が開口して移流場になる場合の緩衝材の劣化の影響 (シナリオ③) | <ul style="list-style-type: none"> ✓ いずれの廃棄体グループでも、複数の核種において核種移行率の立ち上がりが早まる傾向が見られた。 ✓ 緩衝材のpH>11以上とするとKdの低下によりNi、Nb、Pd等の核種の移行率が増加したが、最大値への影響はわずかであった。 ✓ 移行率の最大値はシナリオ②と比較して2倍程度であった。 |
| 母岩の変質等による影響 | セメント影響領域の亀裂の直近マトリクスが変質して間隙率が増大することによる影響 (シナリオ④) | <ul style="list-style-type: none"> ✓ 核種移行率への影響はほとんど見られなかった。 ✓ 母岩のpH>11以上とするとKdの低下によりNi、Pd等の核種の移行率が増加したが、最大値への影響はわずかであった。 |
| | 母岩のマトリクス拡散・収着性の劣化による影響 (シナリオ⑤) | <ul style="list-style-type: none"> ✓ 母岩におけるマトリクス拡散と核種収着性の寄与をゼロと仮定することにより、母岩出口における移行率のピークが最大で1桁程度増加した。 ✓ 母岩のpH>11以上とするとKdの低下によりNi、Pd等の核種の移行率が増加したが、最大値への影響はわずかであった。 |

4) 断層の核種移行解析と線量評価

母岩出口の核種移行率から、断層を対象とする核種移行解析を行い、さらに、線量に換算した。最大線量の値を図 5.3.3-9 に示す。比較のためセメントの影響を考慮しないケースも示す。いずれのシナリオにおいても、第2次 TRU レポートと同様に、Gr1 の値が Gr2 と Gr4 の値を上回る結果となった。Gr1 の最大線量の比較では、セメント系材料やセメント影響領域におけるひび割れ等が閉塞して拡散場になると想定したシナリオ①の値は、セメント影響なしのケースの 1/2 程度に減少した。この結果は、第2次 TRU レポートの基本シナリオのレファレンスケースの結果とほぼ同程度である。一方、母岩における核種のマトリクス拡散と収着による遅延効果を見逃したシナリオ⑤については、最大線量が 100 μ Sv/y 程度まで上昇した。

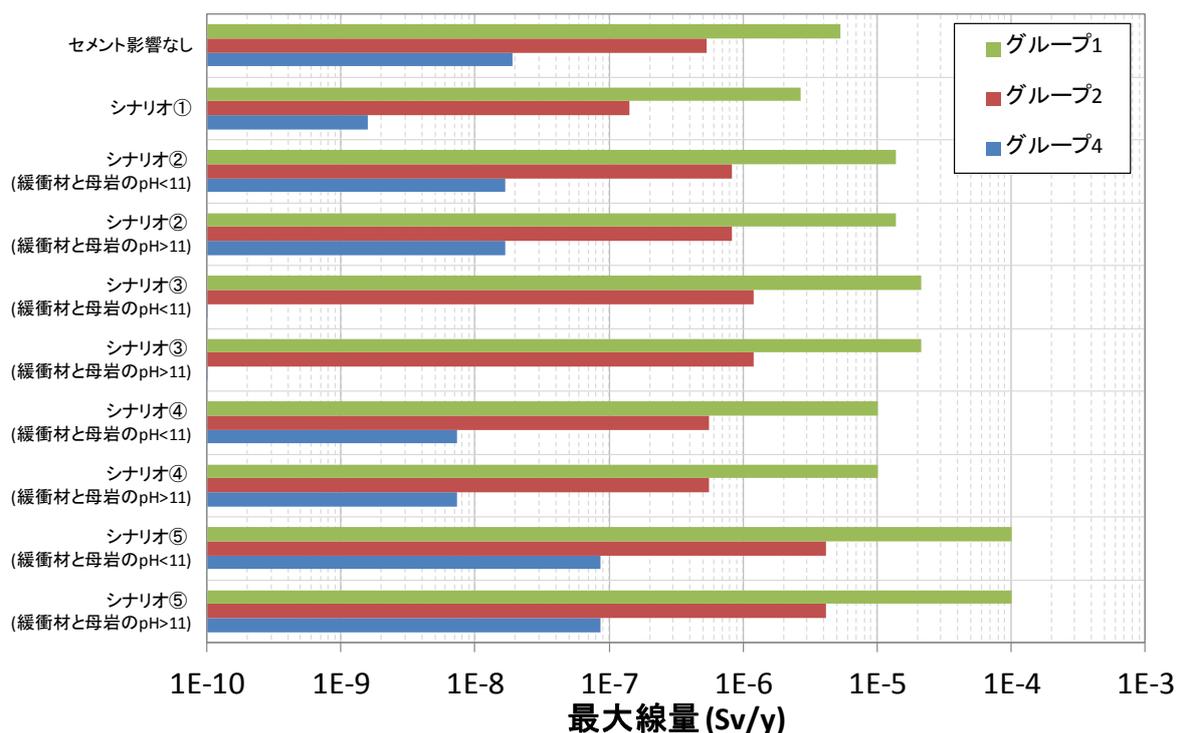


図 5.3.3-9 シナリオごとの最大線量

(シナリオ②については、緩衝材と母岩の間隙水 pH でケース分けをしているのは Gr4 のみ)

5.3.4 セメント系材料でのひび割れに由来する透水性の空間的不均一性の影響

5.3 節で設定した解析シナリオでは、地震動等の外部事象やガス発生により、セメント系材料において閉塞したひび割れが再開口するシナリオが含まれている(シナリオ②～⑤)。これらのシナリオを対象とする核種移行解析では、2.3 節で示された粒状体個別要素法 (DEM) により求められたセメント系材料におけるひび割れの発生と、これに基づく透水性の空間的不均一性を考慮せずに、セメント系材料を均質な多孔質媒体としてモデル化している。ここでは、前節までに示したニアフィールドにおける状態変遷を考慮した一連の核種移行評価の結果を補完する情報を示すことを目的として、セメント系材料におけるひび割れに由来する透水性の空間的不均一性の影響を評価するための 1 次元核種移行解析を行った。その結果を以下に示す。

廃棄体 Gr4 のコンクリート埋め戻し材でひび割れが発生することを想定した核種移行解析の概念を図 5.3.4-1 に示す。DEM による TRU 廃棄物処分坑道断面を対象とする大規模解析で求められたコンクリート埋め戻し材における連続亀裂の最大開口幅の分布から、主たる 8 本の連続亀裂を抽出し、それらを複数の 1 次元平行平板モデルで表現する解析モデルを構築した。1 次元平行平板モデルにおいては、ひび割れ内部での移流・分散による核種移行と、ひび割れ面から健全な領域への拡散 (マトリクス拡散) および収着を考慮するも

のとした。廃棄体領域においては、初期状態で核種が均質に分布しているものとした。対象とする核種については、可溶性で貧吸着性の I-129 のみとし、ひび割れが生じていない健全な領域での Kd の値については、表 4.4.2-3 の値と同様とした。核種移行解析ツールとしては GoldSim(GoldSim Technology Group LLC, 2009)を使用した。各チャンネルの地下水流量については、DEM により求められたひび割れの開口幅分布の情報に基づく 2 次元定常水理解析により求められた値を使用した。解析コードとしては、2 次元飽和不飽和移流分散解析プログラム Dtransu2D・EL (西垣ほか, 1995) を利用した。これ以降、このようにして構成されたモデルをひび割れチャンネルモデルと呼ぶ。

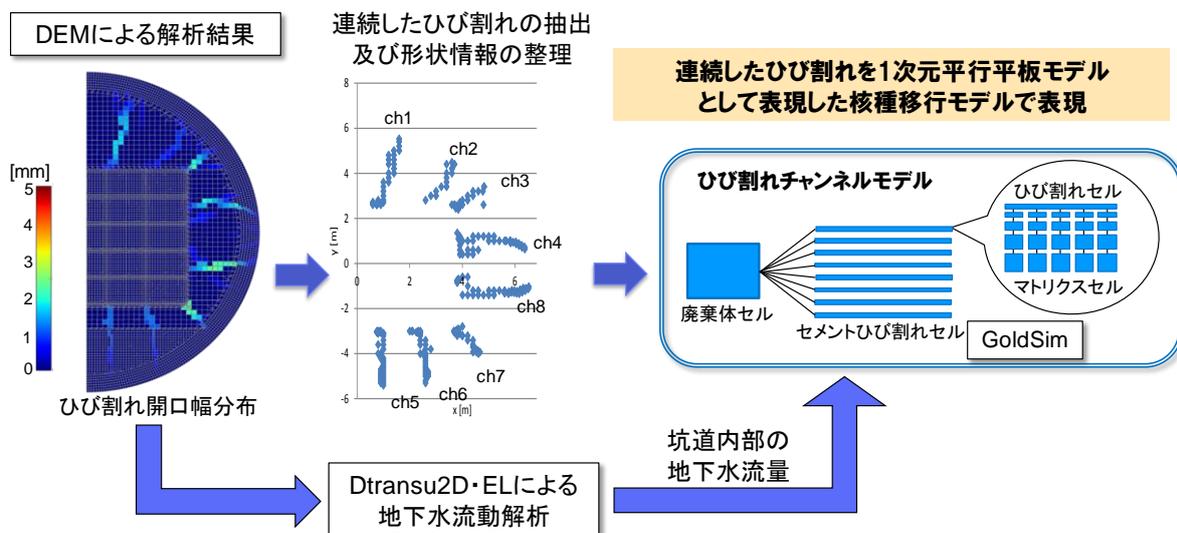


図 5.3.4-1 コンクリート埋め戻し材でひび割れが発生することを想定した核種移行解析の概念

Dtransu2D・EL による 2 次元定常水理解析により求められたダルシー流速分布の例を図 5.3.4-2 に示す。セメントのひび割れ内部では、ひび割れが生じていない健全な領域と比較して高い流速で地下水が流れる挙動が確認できた。この結果を図 5.3.4-1 に示したチャンネルの流量として反映し、1 次元核種移行解析を行った。その結果として、坑道出口における核種移行率を図 5.3.4-3 に示す。比較のため、図 5.3.4-1 で示したひび割れチャンネルモデルで表現した部分を均質な多孔質媒体モデルとして解析を行った結果も示す。セメントのひび割れをひび割れチャンネルモデルで表現した解析では、多孔質媒体モデルによる解析結果と比較して、移行率の最大値には顕著な違いは見られなかったものの、坑道外部への放出が時間的に分散される傾向が見られた。この理由として、開口幅の小さいひび割れを貫通する場合は、坑道外部へ放出されるまでの移行時間が長くなること等が考えられる。今後、このような人工バリア材料のひび割れ等に由来する透水性の空間的不均質性を詳細にモデル化した核種移行評価が必要となる可能性があると考えられる。

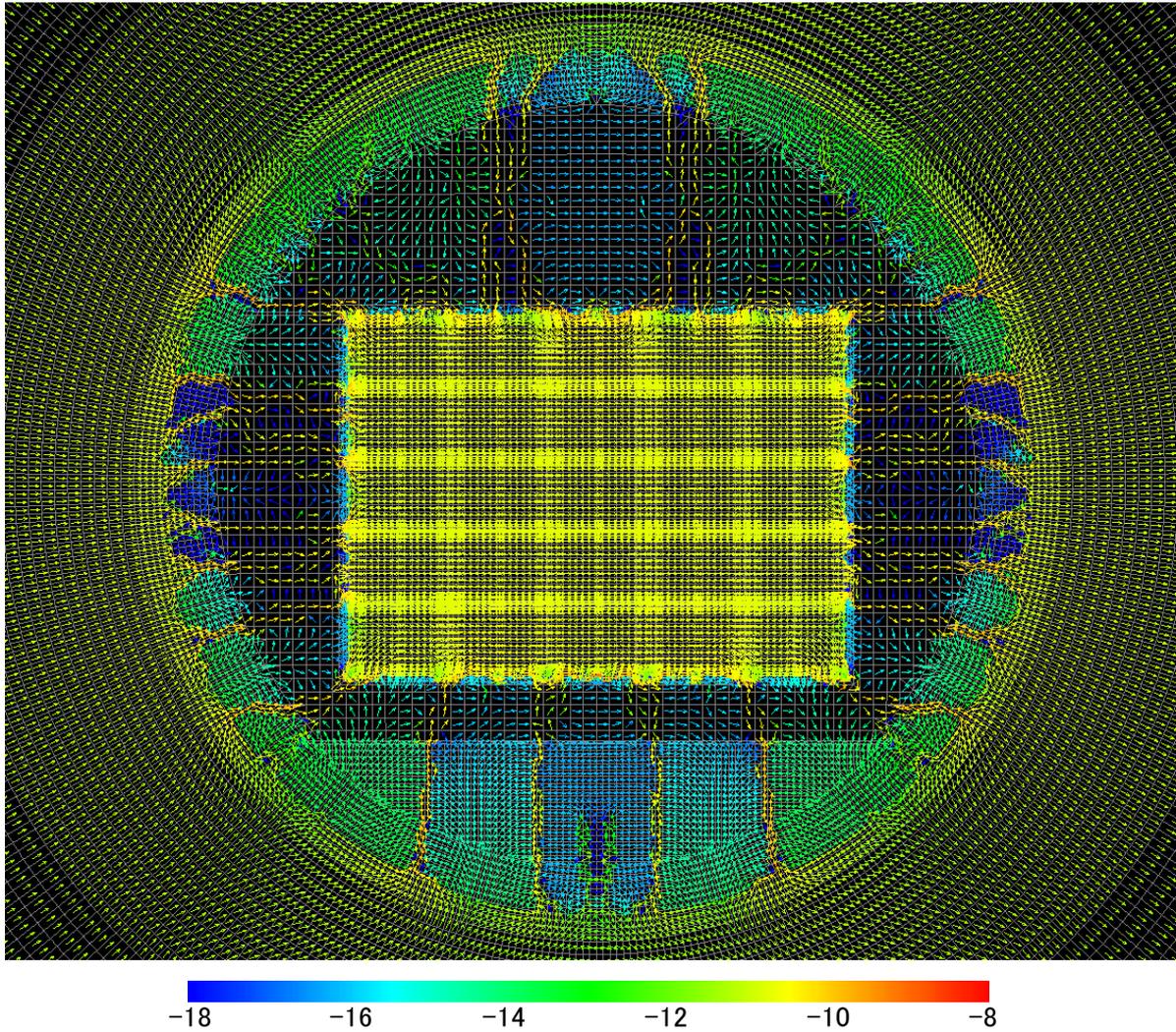


図 5.3.4-2 定常水理解析により求められたダルシー流速分布の例
(矢印の色は流速 (単位 : m/s) の対数を示す)

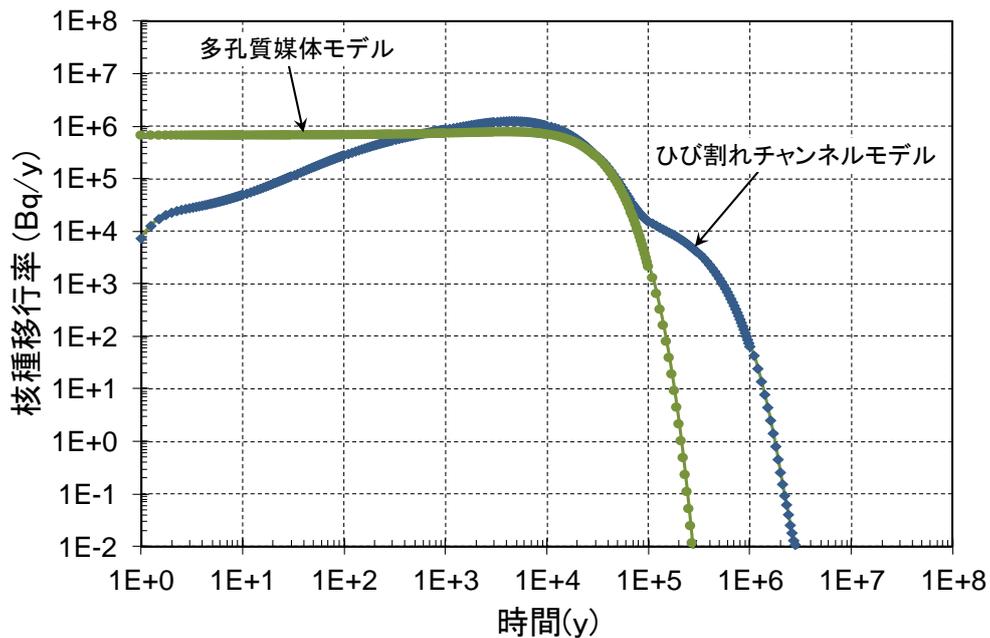


図 5.3.4-3 セメント材料でのひび割れを想定した核種移行解析の結果の例

5.4 まとめ

本事業で開発した技術を用いた性能評価手法を例示することを目的として、第4章で示した性能評価の概念に基づき、第2次TRUレポートにおける廃棄体グループを対象として、力学-化学・物質輸送連成過程によって生じるニアフィールド環境の変遷を考慮した核種移行解析を実施した。はじめに、第3章の複合現象評価と、2.2節の岩石変質挙動評価モデル開発で示した解析手法・モデル等により、対象とする各部位ごとの化学-水理-物質移動特性に係る現象解析を実施した。この結果を踏まえて、セメント影響を考慮した場合の性能評価を行うための、核種移行経路の場の状態設定を行った。状態設定の結果が直接反映された、セメント材料や周辺岩盤でのひび割れ等が閉塞して坑道内部が拡散場になるシナリオと、地震などの外部事象により閉塞したひび割れ等が再開口するシナリオおよび周辺母岩の透水性や母岩マトリクスへの拡散・収着性が劣化するシナリオを設定した。さらに、3次元核種移行解析の結果を1次元核種移行解析のモデルに反映させる手法に基づき、上記のセメントによる影響（バリア材料の透水性、物質移行特性）を考慮したシナリオを対象とする核種移行評価の試解析を実施した。これらの試解析を通じて、ひび割れ等が閉塞して坑道内部と周辺岩盤が拡散場になることによる核種移行評価への影響、および、ひび割れ等の閉塞が破られた場合の緩衝材の劣化ならびに母岩マトリクスの透水性と拡散・収着性の劣化の影響等が確認された。

上記したように、本事業で開発したセメント材料の影響によって生じるTRU廃棄物処分におけるニアフィールド環境の変遷を考慮した核種移行解析を行うことで、処分システム評価への適用性を確認することができた。

参考文献（第5章）

- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構（2005）：TRU 廃棄物処分技術検討書－第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－，JNC TY1400 2005-013，FEPC TRU-TR2-2005-02.
- 核燃料サイクル開発機構（1999）：わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性－地層処分研究開発第2次取りまとめ－，JNC TN1400 99-020
- 原子力発電環境整備機構（2011）：地層処分事業のための安全評価技術の開発（Ⅱ）－核種移行解析モデルの高度化－，NUMO-TR-10-10.
- GoldSim Technology Group LLC（2009）：GoldSim Contaminant Transport Module User's Guide，GoldSim Technology Group LLC.
- 三原守弘，大井貴夫（2004）：パラメータの時間的変化を考慮した核種移行解析コード（TIGER）の開発，サイクル機構技報，No. 22，pp. 27-38.
- 日本原子力研究開発機構（2013）：地層処分技術調査等事業TRU廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 日本原子力研究開発機構（2014）：地層処分技術調査等事業TRU廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 西垣誠，菱谷智幸，橋本学，河野伊一郎（1995）：飽和・不飽和領域における物質移動を伴う密度依存地下水流の数値解析的手法に関する研究，土木学会論文集，No. 511/Ⅲ-30，pp. 135-144.
- 野口俊英，高瀬博康（2008）：処分場の設計オプションの違いを考慮した性能評価手法の開発(1)－ランダムウォーク法を用いた3次元核種移行解析コードPARTRIDGEの開発－，日本原子力学会 2008 春の大会.
- 小田匡寛，前浜卓郎，数納慎悟，羽出山吉裕（1984）：クラックテンソルによる岩盤透水係数の評価，岩の力学国内シンポジウム講演論文集.

第 6 章 結言

6.1 本事業における主な成果

TRU 廃棄物の地層処分における主たる特有の課題は、放射性核種の移行挙動に及ぼすセメント影響及び硝酸塩の影響である。セメント系材料と硝酸塩は熱力学的観点から地下本来の環境から遠く離れた物質であり、これが地下に持ち込まれることにより大きな化学親和力が発生し、この化学親和力を駆動力として種々の変化が起こることとなる。TRU 廃棄物の地層処分の安全性は、この変化を反映させて評価されなければならない。本事業は、このうち、セメント系材料の影響による場の変化を評価し、その場の変化を反映させて核種移行評価を行う技術の開発を目的とし、これに必要とされる個別要素評価モデル開発/基礎的データ整備、複合現象評価技術及び性能評価モデル開発を実施した。以下に、個別課題毎にその要点をまとめる。

6.1.1 個別要素評価モデル開発/基盤的データ整備

(1) セメント変質評価モデルの開発

a. 個別要素モデルの開発

セメント系材料の水和物溶解沈殿モデルの開発では、低アルカリ性セメント (HFSC) について C-S-H ゲルに対するアルカリ吸着現象を取り入れ、本事業で構築した熱力学データベースを反映した水和物溶解沈殿モデルを構築した。また、海水系での HFSC 硬化体の水和物溶解沈殿モデルの改良のため、マグネシウム - シリケート水和物を合成し、その過程での液相組成に基づき、その解離式及び平衡定数を設定した。構築したモデルにより、OPC 硬化体-イオン交換水系浸漬試験、HFSC 硬化体-イオン交換水系浸漬試験、OPC 硬化体-人工海水系浸漬試験、HFSC 硬化体 - 人工海水系浸漬試験のうち高液固比領域に対しては、概ね実験結果を再現する計算結果が得られた。

低アルカリ性セメントの水和反応モデルの開発では、Shrinking Core モデルに基づきフライアッシュ及びシリカフェームの水和反応の速度を定式化して HFSC の水和反応モデルを構築した。構築したモデルにより、材齢 5 年までの HFSC の水和反応について、その経時的な変化を概ね再現する計算結果が得られた。

セメント系材料の物質輸送特性評価モデルの開発では、間隙率を変えて作製した HFSC 硬化体の透水係数を測定するとともに、硬化体の間隙構造が透水性に及ぼす影響を考察した。これらの知見を踏まえて HFSC 硬化体の透水係数を間隙率の関数として示した。

b. 化学反応-物質輸送連成解析への個別要素モデルの反映

HFSC 硬化体へのイオン交換水の通水実験を対象として、平成 25 年度までに本事業で構築した水和物溶解沈殿モデル、セメント硬化体の変質に伴う物質輸送特性モデルを組み込んだ化学反応-物質輸送連成解析モデルを構築した。構築したモデルにより、全体的な変質現象の推移の傾向を再現する計算結果が得られた。

(2) 緩衝材／岩石変質挙動評価モデル開発

a. 緩衝材の化学-物質輸送連成モデルの開発

セメント反応水に高濃度で含まれるKOHの影響に着目し、セメント反応水による緩衝材の化学的変質と透水性変化との関係についての実験的検討を実施した。この結果、緩衝材中のスメクタイトや非膨潤性鉱物の含有量の変化、スメクタイトのイオン型変化、及び間隙水組成変化が生ずると、緩衝材の透水性へ影響を及ぼすことが示された。こうした影響を考慮することのできる評価技術として、ベントナイトの透水係数をスメクタイトのイオン型、電解質濃度及びスメクタイト部分間隙比の3つの因子の関係式として表した評価式（伊藤・三原，2005）が適用できると考えられた。また、緩衝材の化学的変質について、スメクタイト等主要鉱物の溶解反応、スメクタイトのイオン交換反応、及び二次鉱物の沈殿反応を考慮した地球化学モデルを構築した。さらに、地球化学モデルと透水係数評価式を反映させた化学反応-物質輸送連成モデルを構築し、本モデルを用いてセメントとベントナイトとが15年間接触した事例を対象とした解析を実施した。この結果、本モデルによって観察事実を良好に再現することができ、本モデルの緩衝材の変質挙動評価への適用性を示すことができた。

b. 岩石の変質挙動評価モデルの開発

岩石の化学-物質輸送連成モデルの開発では、結晶質岩系岩盤を対象とし、化学的変質に伴う岩盤の亀裂性状変化と透水係数変化の関係についての実験的検討と、この結果に基づく化学-物質輸送連成モデルの構築を行った。80°Cの温度条件で実施した花崗岩の人工亀裂への模擬セメント反応水の通水実験結果から、高 pH 条件の模擬セメント反応水を通水することによって亀裂の透水性が低下することが示された。通水後の亀裂部を対象とした X 線-コンピュータ断層測定と通水前後における亀裂面の表面形状測定を実施したところ、実験終了時の人工亀裂内には流路全体にわたって沈殿物が存在しており、これに伴い流路面の粗度が増加するとともに亀裂の開口幅が小さくなったことが確認された。このことが透水性低下の原因と考えられた。また、本実験を対象とし、地球化学モデルと修正三乗則に基づく透水量係数評価式を組み込んだ化学-物質輸送連成モデルを構築し、実験のシミュレーションを行った。この結果、本モデルは、液相組成変化の再現性については課題が残るものの、通水実験結果の透水性変化を再現できることがわかった。さらに、ここで構築したモデルを利用して、岩石変質に関してニアフィールド岩盤中の核種移行解析上考慮すべき影響を抽出するための現象解析を実施した。この結果、坑道周辺の岩盤亀裂の速やかな閉塞及び岩石マトリクス部の変質（間隙率上昇）が起こり得る一方、セメントからのアルカリ等の供給に係る化学的条件変化等によっては、亀裂の閉塞は生じず、亀裂直近の岩石マトリクスの閉塞によりマトリクス拡散性が低下する可能性があることが示された。以上の現象解析結果に基づき、岩石変質に関して核種移行解析上考慮すべき影響を抽出した。

(3) バリア材料の変質に伴う力学評価モデル開発

セメント系材料にひび割れが生じた場合の坑道断面の変形、及び坑道内部の透水性を有限要素法で評価できるモデルを力学評価ツール MACBECE に導入した。具体的には、①セメント系材料のひび割れを考慮した構成モデル、②セメント系材料のひび割れを考慮した透水係数の算出機能、③金属の腐食膨張要素、の3つの機能を実装した。また、力学的変形で生じるひび割れによる局所的な流路の形成を化学-物質輸送評価に反映する手法の検討の一環として、ミクروسケールの破壊現象を粒状体個別要素法 (DEM) で解析し、その結果でマクروسケールの構造力学-化学反応-物質輸送連成解析を補完する手法の検討を行った。MACBECE による力学解析結果を DEM のモデルに反映する手法を構築すると共に、構築された手法により、TRU 廃棄物の処分坑道断面を対象とする解析を実施した。これらの結果を踏まえて、MACBECE の結果を DEM で補完して化学-物質輸送解析と連成させるための連携ルールを構築することにより、DEM の解析により求められる、セメント材料におけるひび割れの分布を化学-物質輸送解析で直接利用することが可能となった。

(4) 地球化学元素に関するアルカリ条件での熱力学/速度論データの整備

ニアフィールドの長期変質挙動評価で必要となる地球化学計算に用いるための、アルカリ性条件における鉱物の溶解・生成反応に関する鉱物及び液相種の熱力学データ並びに鉱物の溶解・生成反応速度データの整備を行った。熱力学データベース開発では、岩石構成鉱物、人工バリア構成鉱物 (セメント水和物及びベントナイト構成鉱物)、アルカリ性条件で生成する二次鉱物 (粘土鉱物、沸石類、長石類等) 及びアルカリ性条件における液相種等の熱力学データ整備を行った。また、C-S-H ゲルについては、非理想固溶体理論に基づく C-S-H 溶解モデルを構築し、Ca/Si 比を 0.55 から 1.65 まで 0.1 刻みで表した固相として表し、それぞれの溶解反応に対する平衡定数を求めた。整備された熱力学データは、地球化学計算コードとして広く使用されている SUPCRT92、GWB、及び PHREEQC のそれぞれで利用可能なように、3種類の熱力学データベースとしてとりまとめた。また、高 pH 条件の水溶液とアルミノ珪酸塩鉱物との相互作用に関するナチュラルアナログであるヨルダン、マカーリンの事例を対象とし、本熱力学データベースを用いて高 pH 条件における鉱物の安定性について地球化学計算を行った。その結果、マカーリンで生成した沸石類や C-A-S-H 系の鉱物が高アルカリ性条件で熱力学的に安定であることを、鉱物の安定領域図を用いて示すことができた。

鉱物の溶解・生成反応速度データの整備では、岩石構成鉱物、人工バリア構成鉱物の溶解・生成反応速度に関する文献調査を実施し、反応速度の温度依存性と pH 依存性をまとめ、データセットとして整備した。また、化学親和力依存性等の温度・pH 以外の環境因子と反応速度との関係を整理し、本データセットを地球化学計算に用いる上での補助情報としてまとめた。さらに、本データセットを用いて、高 pH 条件の水溶液と花崗岩あるいは花崗岩構成鉱物の反応実験の解析を行った。解析結果は溶液組成の時間変化等を比較的よく再現

することができた。

(5) 放射性元素に関するアルカリ条件での核種移行データ取得及びモデル整備

核種移行パラメータ設定に及ぼすセメントの影響（高アルカリ、高カルシウム濃度、等）や、関連する実測値の充足度およびデータベースの整備状況について調査を行った。

高アルカリ性水溶液中、カルシウム共存下におけるジルコニウムおよびトリウムの溶解度測定を実施した。限外ろ過フィルター通過成分の結果については、既往の熱力学データをうまく組み合わせることで解釈できることがわかった。また、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ フィルター通過成分の結果から、新たな Ca-Zr-OH 錯体 $\text{Ca}_6\text{Zr}_2(\text{OH})_{12}^{8+}$ の錯生成定数を導出した。トリウムについては、Ca-Th-OH 系錯体の影響が顕著ではないことがわかった。

セメント影響を考慮した核種移行パラメータを提案した。地下水組成については、第2次 TRU レポートにおける4種の組成を基に、pH 8~14 における組成を提案した。溶解度および溶存化学種の評価は熱力学計算を行うことで実施し、熱力学データの保守性を加味した値を導出した。収着分配係数については、既往の報告値及び種々の安全評価報告書の設定値を参考にしながら、専門家判断により設定することを提案した。実効拡散係数については、第2次 TRU レポートの設定値をそのまま選定することを提案した。

6.1.2 複合現象評価手法開発

複合現象評価手法開発では、複数のバリア材料で構成されるバリアシステムに内在する、化学-物質輸送-力学現象間に跨るマルチフィジックス性のフィードバックループを適切に反映し、TRU 廃棄物処分施設の長期的状態変遷の原因となるバリアシステムの化学-物質輸送-力学連成挙動を合理的に評価するための連成解析プロトタイプシステムの開発を行った。システムの開発では、個別現象についてそれぞれの研究領域で開発されてきた適用実績のある既往の解析コードを用い、ミドルウェアを介して連携することとし、今後開発される新たなモデルやバージョンに更新可能とする柔軟性を確保することとした。また、複合現象評価の特徴であるマルチスケールの問題については、局所スケールでの解析結果を空間的に内挿・補完するための連携ルールを構築し、ルール化した情報をミドルウェアを介して全体スケール解析に提供するという手法を構築した。この方針に沿って、化学-物質輸送連成解析コードQPACと力学挙動解析コードMACBECEを連成させるプラグイン及びミドルウェアの基本設計を行い、連成解析システムプロトタイプを作成した。その結果、高解像度の局所スケールと全体スケールの問題を並行して定義することで、異種材料間の境界や割れ目近傍等における変質挙動の詳細と全体としての挙動を評価することが可能となった。

また、2.3 節で提案された、MACBECE によるセメント系材料のひび割れについての解析結果を DEM による大規模解析結果で補完した上で、化学-物質輸送解析に反映させる方法を取り込めるよう、連成解析プロトタイプシステムの改良を行った。

さらに、開発した連成解析プロトタイプシステムを用いた化学-物質輸送-力学連成挙動解析によってバリアシステムの状態変遷を評価し、この結果を4章及び5章の核種移行解析における場の設定に反映させた。

併せて、より汎用性の高い次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールの開発に取り組んだ。可変グリッドの手法によってユーザーの判断によらず、各時点の計算結果に応じて詳細な解像度を適用すべき部分とむしろ粗いメッシュの使用が許容される領域とを区分できる前処理系を開発した。また、この前処理系の機能を活用して負荷の高い大規模な微分-代数方程式系 (DAE) を解くためソルバーを高度化し、計算効率を向上させた。これら前処理系と DAE ソルバーを用いることにより、化学-物質輸送現象について、局所スケールのモデルが全体スケールのモデルに組み込まれたマルチスケールのシミュレーションを可能とする次世代型化学-物質輸送連成解析モジュールのプロトタイプを構築した。

6.1.3 性能評価モデル開発

第3章で示された複合現象評価等で得られる詳細な核種移行場の時空間的な変遷挙動を反映して、保守的に単純化・様式化された評価のみならず、時間的-空間的分解能の向上等、現実性のある性能評価を行うための手法を開発することを目的とし、人工バリアや岩盤の割れ・形状変形・物性変化と、これらに伴う水理・物質輸送特性の変化、及び化学的変質に伴う核種移行特性 (収着性・溶解度) への影響等を考慮できる核種移行評価モデルの概念を構築した。さらに、この概念に基づき、核種移行経路の場の状態変遷を考慮した解析を行うための具体的な解析手順を検討すると共に、本事業で開発した技術を用いた性能評価の例示を目的として、第2次 TRU レポートと同様の廃棄体グループ・核種を対象とする核種移行評価の試解析を行った。

複合現象評価等の現象解析の結果により核種移行経路の場の状態設定を行うと共に、核種移行評価の対象となるシナリオを設定した。3次元核種移行解析により求められた基本解をマルチチャンネルモデルに反映する手法により、上記のシナリオを対象として、セメントによる人工バリアの核種移行特性の変化と周辺母岩の不均質性を考慮した解析を行うことを通じて、ひび割れ等が閉塞して坑道内部と周辺岩盤が拡散場になることによる核種移行評価への影響、および、ひび割れ等の閉塞が破られた場合の緩衝材の劣化ならびに母岩マトリクスの透水性と拡散・収着性の劣化の影響等が確認された。

6.2 おわりに-事業成果の取りまとめに向けて-

本事業は、平成23年度以降、TRU 廃棄物の地層処分において特徴的に多用されるセメント系材料の影響を反映した性能評価手法の構築を目指して実施したものである。この目標を達成するため、まずセメント系材料、ベントナイト緩衝材、及び岩盤における重要な化学的挙動、物質輸送特性の変化及び、力学的挙動のモデル化研究を実施し、個別現象評価モデルの開発/高度化を行った。これらの個別現象評価モデルを、実現象において想定され

る重要なフィードバックループを反映するよう連成させ、複合現象評価モデルを開発した。この複合現象評価モデルにより、セメント系材料の影響を反映した核種移行の場を設定することができる。さらに、複合現象評価モデルにより評価・設定された時空間的な変化を伴う核種移行の場の情報を反映した性能評価シナリオを設定し、3次元の粒子追跡法と1次元の核種移行解析法を組み合わせた核種移行解析法による性能評価解析を行うことにより、本事業で開発した技術を用いた性能評価を例示した。これらの研究開発により所期の目標である、セメント系材料の影響を反映した性能評価手法の構築を実施することができたと考えている。

今後、この研究成果が、地層処分における時空間的な変化を伴うプロセスの評価技術の高度化等に活用されることを期待している。

付録1 セメント水和物溶解沈澱モデルの構築での詳細説明

(1) 水和物溶解沈澱モデルの検証実験に用いた初期硬化体組成の計算

硬化体の作製には、OPC（セメント協会製研究用普通ポルトランドセメント）、シリカフューム（エルケム社製マイクロシリカ 940-U）、フライアッシュ（中部電力(株)碧南火力発電所産）を用いた。これらの化学組成を付録表 1-1 に示す。

付録表 1-1 HFSC 硬化体および OPC 硬化体の作製に用いた材料の化学組成（単位：wt%）

| | ig. loss | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O |
|---------|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|
| OPC | 0.73 | 21.57 | 5.30 | 2.76 | 64.30 | 1.95 | 1.95 | 0.26 | 0.46 |
| シリカフューム | 2.31 | 92.80 | 0.69 | 1.43 | 0.44 | 0.77 | <0.01 | 0.24 | 1.23 |
| フライアッシュ | 3.00 | 55.9 | 26.3 | 4.75 | 4.34 | 0.92 | 0.21 | 0.63 | 0.69 |

OPC 硬化体の初期水和物量の算出方法を以下に示す。

[OPC の初期水和物組成の算定方法]

- ① 初期水和物としては、C-S-H、エトリンガイト、C₃AH₆、ヒドロタルサイト、NaOH、KOH を想定する。
- ② SO₃ の全量をエトリンガイトとして配分する。
- ③ MgO の全量を、ヒドロタルサイトとして配分する。
- ④ SiO₂ 量の全量を、Ca/Si 比 1.7 の C-S-H として配分する。
- ⑤ C-S-H に取り込まれる Al₂O₃ 量を式(付録式 1-1) (Honda et al., 2009) に従って算出する。OPC 硬化体の反応に寄与する Al₂O₃ 量から、エトリンガイトおよびヒドロタルサイトとして消費された Al₂O₃ 量、及び、C-S-H に取り込まれる Al₂O₃ 量を差し引いた Al₂O₃ 量を、C₃AH₆ として配分する。
- ⑥ OPC 硬化体の反応に寄与する CaO 量から、C-S-H、エトリンガイト、C₃AH₆ として消費された CaO 量を差し引いた CaO 量を、ポルトランダイトとして配分する。
- ⑦ Na₂O、K₂O は、それぞれ NaOH、KOH として配分する。

C-S-H に取り込まれる Al 量の算定式 (Honda et al., 2009) :

$$[Al/Ca \text{ モル比}] = 0.2723 \times [Si/Ca \text{ モル比}] - 0.0692 \quad (\text{付録式 1-1})$$

以上のように算出した OPC 硬化体の初期水和物組成を付録表 1-2 に示す。

付録表 1-2 OPC 硬化体の初期水和物組成 (単位 : mol/kg)

| | Atkinson | H26CSH |
|-----------------|----------|----------|
| Portlandite | 2.41E+00 | 2.59E+00 |
| CSH(1.65) | 3.48E+00 | 3.46E+00 |
| Ettringite-Al | 4.62E-02 | 4.75E-02 |
| Katoite-Al | 2.28E-02 | 1.98E-02 |
| Hydrotalcite-Al | 6.89E-02 | 7.07E-02 |
| NaOH | 4.78E-02 | 4.90E-02 |
| KOH | 5.56E-02 | 5.71E-02 |

HFSC 硬化体の初期水和物量は、OPC、フライアッシュ、シリカフェームの化学組成をもとにして化学量論的に算出した。概要を以下に示す。

HFSC 硬化体中のシリカフェーム及びフライアッシュの反応率については、既往の報告(亀井ほか, 2008)における実際の測定結果をもとに、それぞれ 80%、10%と設定した。未反応のシリカフェーム及びフライアッシュについては、HFSC 硬化体にそのまま残存するものとし、後の化学平衡計算においては反応しない鉱物として扱うこととした。HFSC 硬化体の反応に寄与する化学成分の算出では、材料の化学成分にそれぞれの配合割合を乗じるとともに、シリカフェームとフライアッシュについては更に反応率を乗じ、それらを加算することにより、反応に寄与する化学成分を算出した。その結果得られた、反応に寄与する化学成分を付録表 1-3 に示す。なお、既往の報告では、セメント硬化体中のフライアッシュは、ガラス層が反応する一方で、結晶性の鉱物である石英やムライトなどは反応せずに残存するとの報告もみられるが、すべての鉱物が一樣に反応するものと仮定し、フライアッシュの化学成分も反応率に応じて一律に反応に寄与する成分として作用するものとした。

付録表 1-3 HFSC の初期水和物量を求める際に用いた反応に寄与する化学成分(単位:wt%)

| ig. loss | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Total |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|-------|
| 0.78 | 25.71 | 3.28 | 1.52 | 25.96 | 0.94 | 0.79 | 0.17 | 0.41 | 59.56 |

HFSC 初期水和物組成は、付録表 1-3 に示す化学組成を用いて、以下の通りに算出した。

[HFSC の初期水和物組成の算定方法]

- ① 初期水和物としては、C-S-H、エトリンサイト、ヒドロタルサイト、NaOH、KOH を想定する。Ca(OH)₂は、実際の硬化体の分析結果に基づき生成しないものとする。
- ② SO₃の全量をエトリンサイトとして配分する。
- ③ MgOの全量を、ヒドロタルサイトとして配分する。
- ④ HFSC 硬化体の反応に寄与する CaO 量及び Al₂O₃ 量から、エトリンサイトおよびヒドロタルサイトとして消費された CaO 量及び Al₂O₃ 量を差し引く。

⑤ SiO₂ 量及び残りの CaO 量に対し、これら両成分が完全に消費されるような 2 種類の連続した Ca/Si 比を持つ C-S-H を設定する。なお、今回解析を行った HFSC 硬化体では、Ca/Si 比 1.1 及び 1.0 の C-S-H が生成するものと算定された。

⑤ ④にて得られた残りの Al₂O₃ 量から C-S-H に取り込まれる Al₂O₃ 量を式 (2.1.3-1) (Honda et al., 2009) に従って差し引く。その後、Al₂O₃ が更に余剰するようであれば、残りの Al₂O₃ を Al(OH)₃ (ギブサイト) として配分する。

Al₂O₃ をエトリンサイトおよびハイドロタルサイトとして配分した後、式 (2.1.3-1) から求まる C-S-H に取り込まれる Al₂O₃ 量が残りの Al₂O₃ 量より多く見積もられる場合には、残りの Al₂O₃ の全量が C-S-H に取り込まれる量となり、Al₂O₃ はこの過程で完全に消費されるものとする。その際、Al(OH)₃ は生成しないものとし、また平衡計算上も Al(OH)₃ は鉱物として設定しないこととする。なお、今回解析を行った HFSC 硬化体では、Al(OH)₃ の設定は必要ないものと算定された。

⑥ Na₂O、K₂O は、それぞれ NaOH、KOH として配分する。

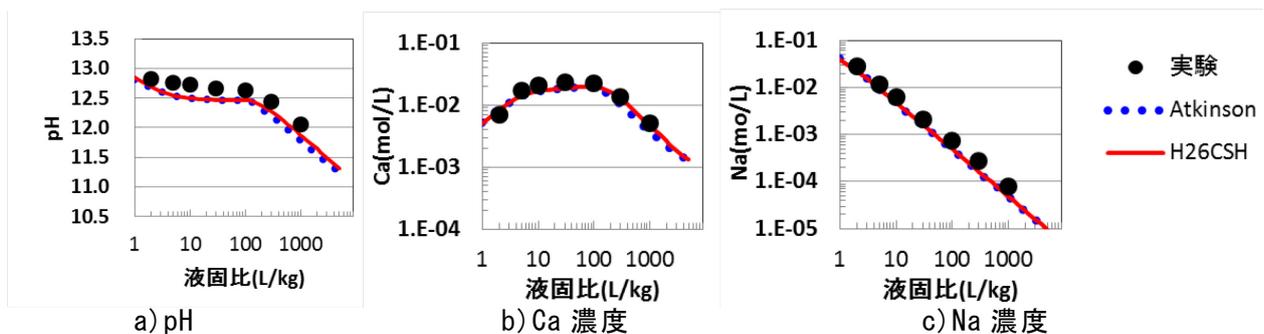
以上のように算出した HFSC 硬化体の初期水和物組成を付録表 1-4 に示す。

付録表 1-4 HFSC 硬化体の初期水和物組成 (単位: mol/kg)

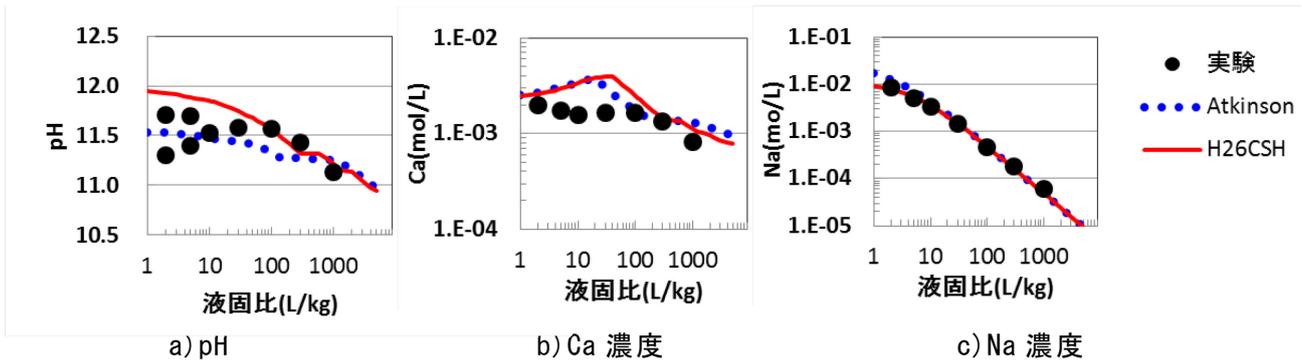
| | Atkinson | H26CSH |
|-----------------|----------|----------|
| CSH(1.05) | 1.51E+00 | 3.45E+00 |
| CSH(0.95) | 2.45E+00 | 5.10E-01 |
| Ettringite-Al | 2.93E-02 | 2.94E-02 |
| Hydrotalcite-Al | 5.21E-02 | 5.21E-02 |
| NaOH | 4.83E-02 | 4.84E-02 |
| KOH | 7.75E-02 | 7.75E-02 |

(2) 水和物溶解沈澱モデルによる OPC/HFSC-イオン交換水系バッチ式浸漬実験への適用性評価結果

OPC 硬化体-イオン交換水浸漬実験における液相の pH および各元素濃度について、実験結果と解析結果とを比較した結果を付録図 1-1 に、HFSC 硬化体-イオン交換水浸漬実験における結果を図 1-2 にそれぞれ示す。なお、HFSC 硬化体-イオン交換水浸漬実験のうち、供試液量が少ないために pH 値の信頼性に欠ける可能性のあった液固比 2 及び 5 については再測定を実施し、得られた値も併せてプロットした。



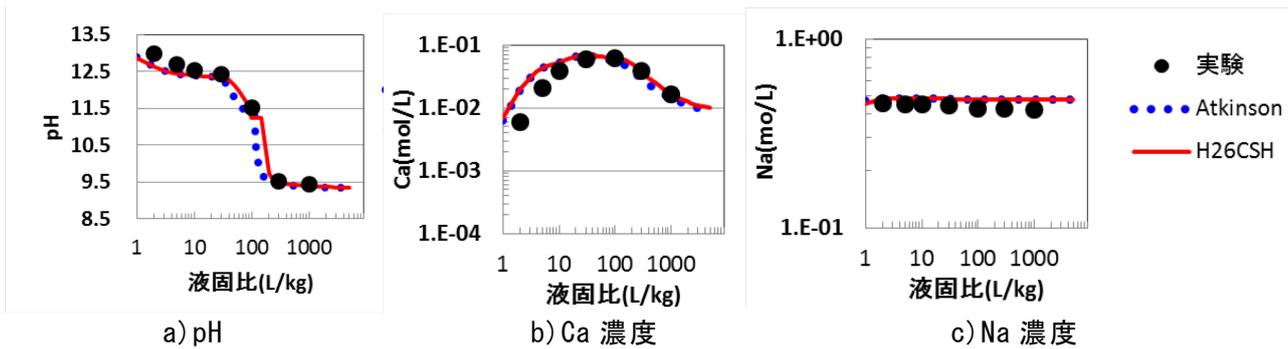
付録図 1-1 OPC 硬化体-イオン交換水浸漬実験における液相の pH 及び元素濃度



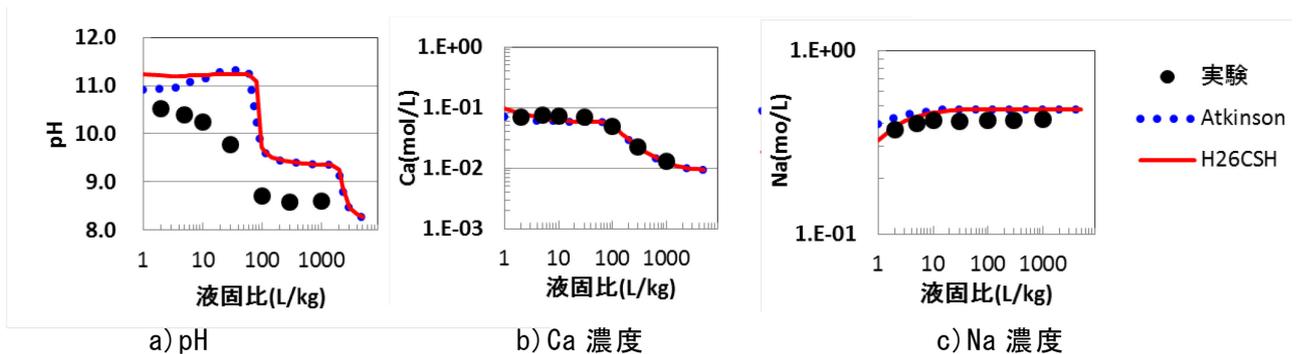
付録図 1-2 HFSC 硬化体-イオン交換水浸漬実験における液相の pH 及び元素濃度

(3) 水和物溶解沈澱モデルによる OPC/HFSC-人工海水系バッチ式浸漬実験への適用性評価結果

OPC 硬化体-人工海水浸漬実験における液相の pH および各元素濃度について、実験結果と解析結果とを比較した結果を付録図 1-3 に、HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験における結果を付録図 1-4 にそれぞれ示す。



付録図 1-3 OPC 硬化体-人工海水浸漬実験における液相の pH 及び元素濃度



付録図 1-4 HFSC 硬化体-人工海水浸漬実験における液相の pH 及び元素濃度

付録2 地球化学計算のための熱力学データベース

本付録には、2.4節で整備した鉱物、液相種、期待の熱力学データについて記す。本データは、地球化学計算コードSUPCRT 92、GWB及びPHREEQCで利用可能な形式とした3種類の熱力学データベース（JAEA TDB SUPCRT15.dat; JAEA TDB GWB15.dat; JAEA TDB PHREEQC15.dat）に収録されたものである。

付録表 2. 4-1 JNC TDB_SUPCRT15. dat/GWB15. dat/PREEQC15dat に収録された液相種の熱力学特性 ($\Delta_f G^0$, $\Delta_f H^0$, S^0), 改良 Helgeson-Kirkham and Flowers (H-K-F) 状態方程式係数 (a_{1-4} , c_{1-2} , ω)、及び価数 (z)

| # | 親化学種 (H ₂ O) | $\Delta_f G^0$ (kJ/mol) | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | V^0 (cm ³ /mol) | C_p^0 (J/mol/K) | z | Ref. | | | | | |
|----|--|----------------------------|----------------------------|--------------------|--|---------------------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----|------|
| 1 | H ₂ O | -237.183 | -285.838 | 69.923 | 18.068 | 75.312 | 0 | 1 | | | | | |
| # | 親化学種(A-Z) ⁱ | $\Delta_f G^0$ (kJ/mol) | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | Revised H-K-F equation-of-state coefficients | | | | | | | z | Ref. |
| | | | | | $a_1 \times 10$ (J/mol/bar) | $a_2 \times 10^{-2}$ (J/mol) | a_3 (JK/mol/bar) | $a_4 \times 10^{-4}$ (JK/mol) | c_1 (J/mol/K) | $c_2 \times 10^{-4}$ (JK/mol) | $\omega \times 10^{-5}$ (J/mol) | | |
| 2 | Al ³⁺ | -487.616 | -538.401 | -338.067 | -13.976 | -71.592 | 62.725 | -8.668 | 44.769 | -33.723 | 12.013 | +3 | 2 |
| 3 | B(OH) _{3, aq} | -968.763 | -1074.535 | 162.297 | 33.472 | 31.380 | 62.760 | -26.945 | 167.360 | -28.660 | 0.188 | 0 | 2 |
| 4 | Ca ²⁺ | -552.790 | -543.083 | -56.484 | -0.815 | -30.342 | 22.161 | -10.373 | 37.656 | -10.552 | 5.174 | +2 | 3 |
| 5 | Cl ⁻ | -131.290 | -167.080 | 56.735 | 16.870 | 20.087 | 23.276 | -11.912 | -18.410 | -23.907 | 6.092 | -1 | 3 |
| 6 | F ⁻ | -281.751 | -335.348 | -13.180 | 2.874 | 5.685 | 31.812 | -11.862 | 18.661 | -31.330 | 7.477 | -1 | 3 |
| 7 | Fe ²⁺ | -91.504 | -92.257 | -105.855 | -3.292 | -40.572 | 39.948 | -9.950 | 61.865 | -19.429 | 6.017 | +2 | 4 |
| 8 | H ⁺ ⁱⁱ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | +1 | 3 |
| 9 | SiO _{2, aq} (+ 2 H ₂ O = H ₄ SiO ₄) | -833.411 | -877.699 | 75.312 | 7.950 | 7.113 | 83.680 | -11.297 | 121.754 | -214.221 | 0.540 | 0 | 5 |
| 10 | HCO ₃ ⁻ | -586.940 | -689.933 | 98.450 | 31.640 | 4.814 | 5.166 | -11.826 | 54.139 | -19.907 | 5.327 | -1 | 3 |
| 11 | HPO ₄ ²⁻ | -1089.137 | -1292.082 | -33.472 | 15.194 | 4.543 | 22.273 | -11.815 | 11.446 | -62.385 | 13.959 | -2 | 3 |
| 12 | I ⁻ | -51.923 | -56.902 | 106.692 | 32.477 | 34.628 | 6.112 | -13.059 | -26.234 | -20.686 | 5.412 | -1 | 3 |
| 13 | K ⁺ | -282.462 | -252.170 | 101.044 | 14.891 | -6.163 | 22.740 | -11.347 | 30.962 | -7.494 | 0.806 | +1 | 3 |
| 14 | Mg ²⁺ | -453.985 | -465.960 | -138.072 | -3.438 | -35.978 | 35.104 | -10.000 | 87.027 | -24.652 | 6.432 | +2 | 3 |
| 15 | Na ⁺ | -261.881 | -240.300 | 58.409 | 7.694 | -9.560 | 13.623 | -11.406 | 76.065 | -12.473 | 1.383 | +1 | 2 |
| 16 | NH _{3, aq} | -26.706 | -81.337 | 107.822 | 21.301 | 11.703 | 36.086 | -12.111 | 84.935 | -4.895 | -0.209 | 0 | 5 |
| 17 | O _{2, aq} | 16.544 | -12.134 | 108.951 | 24.221 | 26.583 | 13.610 | -12.726 | 147.917 | 35.031 | -1.650 | 0 | 5 |
| 18 | SO ₄ ²⁻ | -744.459 | -909.602 | 18.828 | 34.733 | -8.304 | -25.992 | -11.284 | 6.862 | -75.304 | 13.164 | -2 | 3 |
| 19 | Sr ²⁺ | -563.836 | -550.907 | -31.506 | 2.959 | -42.471 | 29.299 | -9.872 | 44.958 | -21.262 | 4.754 | +2 | 3 |
| # | 酸化還元対 (A-Z) | $d_f G^0$ (kJ/mol) | $d_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | Revised H-K-F equation-of-state coefficients | | | | | | | z | Ref. |
| | | | | | $a_1 \times 10$ (J/mol/bar) | $a_2 \times 10^{-2}$ (J/mol) | a_3 (JK/mol/bar) | $a_4 \times 10^{-4}$ (JK/mol) | c_1 (J/mol/K) | $c_2 \times 10^{-4}$ (JK/mol) | $\omega \times 10^{-5}$ (J/mol) | | |
| 20 | CH _{4, aq} (C[-IV]) | -34.451 | -87.906 | 87.822 | 28.291 | 36.518 | 9.712 | -13.137 | 176.122 | 43.809 | -1.330 | 0 | 6 |
| 21 | Fe ³⁺ (Fe[III]) | -17.238 | -49.580 | -277.399 | -10.149 | -57.304 | 46.501 | -9.258 | 79.688 | -28.549 | 10.800 | +3 | 4 |

付録表 2. 4-1 (続き)

| # | 酸化還元対(A-Z) | $d_f G^0$ (kJ/mol) | $d_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | Revised H-K-F equation-of-state coefficients | | | | | | | z | Ref. |
|----|---|-----------------------|-----------------------|--------------------|--|---------------------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|------------------------------------|----|------|
| | | | | | $a_1 \times 10$ (J/mol/bar) | $a_2 \times 10^{-2}$ (J/mol) | a_3 (JK/mol/bar) | $a_4 \times 10^{-4}$ (JK/mol) | c_1 (J/mol/K) | $c_2 \times 10^{-4}$ (JK/mol) | $\omega \times 10^{-5}$ (J/mol) | | |
| 22 | H ₂ (H[0]) | 17.723 | -4.184 | 57.739 | 21.517 | 19.982 | 16.204 | -12.453 | 115.583 | 21.309 | -0.874 | 0 | 5 |
| 23 | HS ⁻ (S[-II]) | 11.966 | -16.108 | 68.199 | 20.970 | 20.836 | 14.546 | -12.489 | 14.309 | -26.234 | 6.029 | -1 | 3 |
| 24 | HSO ₅ ⁻ (S[VIII]) | -637.516 | -775.630 | 212.129 | 37.401 | 58.756 | 0.983 | -14.056 | 149.475 | 18.752 | 3.603 | -1 | 4 |
| 25 | I ₃ ⁻ (I[-0.33]) | -51.463 | -51.463 | 239.325 | 41.212 | 68.072 | -2.697 | -14.441 | 87.325 | -1.532 | 3.192 | -1 | 3 |
| 26 | IO ⁻ (I[II]) | -38.493 | -107.529 | -5.858 | 2.565 | -26.258 | 34.302 | -10.542 | 4.674 | -42.185 | 6.916 | -1 | 4 |
| 27 | IO ₃ ⁻ (I[V]) | -128.030 | -221.334 | 118.407 | 23.911 | 25.826 | 13.908 | -12.695 | 32.339 | -26.504 | 5.022 | -1 | 3 |
| 28 | IO ₄ ⁻ (I[VII]) | -58.576 | -151.461 | 221.752 | 38.840 | 62.269 | -0.390 | -14.201 | 52.752 | -14.401 | 3.458 | -1 | 4 |
| 29 | N _{2, aq} (N[0]) | 18.188 | -10.439 | 95.814 | 25.960 | 30.830 | 11.941 | -12.902 | 149.750 | 35.031 | -1.451 | 0 | 5 |
| 30 | NO ₂ ⁻ (N[III]) | -32.217 | -104.600 | 123.010 | 23.373 | 24.514 | 14.423 | -12.641 | 14.334 | -32.555 | 4.957 | -1 | 3 |
| 31 | NO ₃ ⁻ (N[IV]) | -110.905 | -206.811 | 146.942 | 30.611 | 28.378 | -19.597 | -12.801 | 32.217 | -28.137 | 4.593 | -1 | 3 |
| 32 | S ₂ O ₃ ²⁻ (S[II]) | -522.582 | -648.520 | 66.944 | 27.901 | 52.279 | -32.334 | -13.788 | -0.241 | -61.532 | 12.424 | -2 | 3 |
| 33 | S ₂ O ₄ ²⁻ (S[III]) | -600.404 | -753.538 | 92.048 | 27.942 | 35.681 | 10.007 | -13.102 | 13.855 | -55.396 | 12.038 | -2 | 4 |
| 34 | S ₂ O ₆ ²⁻ (S[V]) | -966.504 | -1173.194 | 125.520 | 34.416 | 51.486 | 3.802 | -13.755 | 21.058 | -51.305 | 11.542 | -2 | 4 |
| 35 | S ₂ O ₈ ²⁻ (S[VII]) | -1115.036 | -1344.738 | 244.346 | 55.907 | 103.953 | -16.800 | -15.925 | 54.238 | -34.004 | 9.741 | -2 | 3 |
| 36 | SO ₃ ²⁻ (S[IV]) | -486.599 | -635.550 | -29.288 | 10.306 | -7.402 | 26.984 | -11.321 | -11.701 | -70.226 | 13.895 | -2 | 4 |
| # | 錯体種/会合種 (A-Z) ⁱ | $d_f G^0$ (kJ/mol) | $d_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | Revised H-K-F equation-of-state coefficients | | | | | | | z | Ref. |
| | | | | | $a_1 \times 10$ (J/mol/bar) | $a_2 \times 10^{-2}$ (J/mol) | a_3 (JK/mol/bar) | $a_4 \times 10^{-4}$ (JK/mol) | c_1 (J/mol/K) | $c_2 \times 10^{-4}$ (JK/mol) | $\omega \times 10^{-5}$ (J/mol) | | |
| 37 | AlOH ²⁺ | -696.502 | -774.442 | -195.895 | 1.079 | -40.570 | 40.166 | -10.781 | 158.992 | -10.878 | 7.391 | +2 | 2 |
| 38 | Al(OH) ₂ ⁺ | -901.506 | -1011.796 | -71.128 | 14.644 | -10.293 | 26.359 | -11.757 | 195.393 | -6.276 | 3.384 | +1 | 2 |
| 39 | HAIO _{2, aq} (+ H ₂ O = Al(OH) ₃) | -868.180 | -965.374 | -27.196 | 15.400 | 5.045 | 22.075 | -11.836 | 163.176 | 10.460 | 1.255 | 0 | 2 |
| 40 | AlO ₂ ⁻ (+ 2H ₂ O = Al(OH) ₄ ⁻) | -831.361 | -929.179 | -29.288 | 15.598 | 16.652 | -6.347 | -12.316 | 79.914 | -25.941 | 7.362 | -1 | 2 |
| 41 | BF ₄ ⁻ | -1486.994 | -1574.858 | 179.912 | 33.387 | 48.964 | 4.813 | -13.652 | 49.765 | -17.469 | 4.092 | -1 | 3 |
| 42 | B(OH) ₄ ⁻ | -1153.152 | -1344.026 | 102.508 | 23.096 | 26.485 | 15.899 | -13.598 | 188.280 | -80.877 | 3.766 | -1 | 2 |
| 43 | CaCl ⁺ | -682.410 | -705.452 | 18.828 | 11.359 | -4.810 | 25.919 | -11.428 | 87.378 | 2.193 | 2.034 | +1 | 7 |
| 44 | CaCl _{2, aq} | -811.696 | -883.075 | 25.104 | 26.019 | 30.986 | 11.850 | -12.908 | 100.253 | 13.690 | -0.159 | 0 | 7 |

付録表 2. 4-1 (続き)

| # | 錯体種/会合種(A-Z) ⁱ | $d_f G^0$ (kJ/mol) | $d_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | Revised H-K-F equation-of-state coefficients | | | | | | | z | Ref. |
|----|---|-----------------------|-----------------------|--------------------|--|---------------------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|------------------------------------|----|------|
| | | | | | $a_1 \times 10$ (J/mol/bar) | $a_2 \times 10^{-2}$ (J/mol) | a_3 (JK/mol/bar) | $a_4 \times 10^{-4}$ (JK/mol) | c_1 (J/mol/K) | $c_2 \times 10^{-4}$ (JK/mol) | $\omega \times 10^{-5}$ (J/mol) | | |
| 45 | CaCO _{3, aq} | -1099.764 | -1202.440 | 10.460 | -1.635 | -36.537 | 38.389 | -10.116 | -48.245 | -37.924 | -0.159 | 0 | 7 |
| 46 | CaF ⁺ | -838.432 | -872.782 | -37.656 | 0.656 | -30.944 | 36.191 | -10.348 | 126.249 | 12.957 | 2.892 | +1 | 7 |
| 47 | CaHCO ₃ ⁺ | -1145.705 | -1231.560 | 66.944 | 13.352 | 0.044 | 24.041 | -11.629 | 177.211 | 35.798 | 1.290 | +1 | 7 |
| 48 | CaHSiO ₃ ⁺ (+ H ₂ O = CaH ₃ SiO ₄ ⁺) | -1574.435 | -1686.608 | -8.326 | 4.455 | -21.668 | 32.545 | -10.732 | 128.887 | 15.321 | 2.440 | +1 | 8 |
| 49 | CaOH ⁺ | -716.719 | -751.446 | 28.033 | 11.398 | -4.729 | 25.923 | -11.432 | 46.562 | -11.503 | 1.881 | +1 | 7 |
| 50 | CaSO _{4, aq} | -1309.299 | -1447.246 | 20.920 | 10.075 | -7.946 | 27.152 | -11.298 | -35.540 | -34.004 | -0.004 | 0 | 4 |
| 51 | CN ⁻ | 172.381 | 150.624 | 94.140 | 22.892 | 23.352 | 14.852 | -12.592 | 32.122 | -27.782 | 5.397 | -1 | 7 |
| 52 | CO _{2, aq} | -385.974 | -413.798 | 117.570 | 26.136 | 31.259 | 11.772 | -12.920 | 167.496 | 36.821 | -0.084 | 0 | 6 |
| 53 | CO ₃ ²⁻ | -527.983 | -675.235 | -49.999 | 11.934 | -16.671 | 26.837 | -10.938 | -13.893 | -71.930 | 14.190 | -2 | 5 |
| 54 | FeCl ⁺ | -221.878 | -256.312 | -42.091 | 8.982 | -10.614 | 28.201 | -11.188 | 103.308 | 4.861 | 2.930 | +1 | 3 |
| 55 | FeCl ²⁺ | -156.975 | -212.631 | -178.824 | -2.997 | -39.864 | 39.697 | -9.979 | 99.642 | -9.825 | 7.118 | +2 | 7 |
| 56 | FeCl _{2, aq} | -307.440 | -328.402 | 179.912 | 23.036 | 23.702 | 14.713 | -12.607 | 95.937 | 12.190 | -0.159 | 0 | 7 |
| 57 | FeF ⁺ | -381.401 | -424.475 | -87.529 | -1.772 | -36.871 | 38.521 | -10.103 | 110.368 | 5.063 | 3.633 | +1 | 7 |
| 58 | FeF ²⁺ | -333.235 | -364.598 | -107.529 | -14.349 | -67.580 | 50.591 | -8.833 | 100.334 | -6.187 | 6.057 | +2 | 7 |
| 59 | FeOH ⁺ | -275.516 | -326.687 | -41.840 | -1.072 | -35.162 | 37.847 | -10.173 | 89.577 | 0.087 | 2.930 | +1 | 4 |
| 60 | FeOH ²⁺ | -241.835 | -292.880 | -106.274 | -4.838 | -44.354 | 41.454 | -9.793 | 61.129 | -19.685 | 6.017 | +2 | 4 |
| 61 | FeO _{aq} (+ H ₂ O = Fe(OH) ₂) | -212.212 | -263.383 | -41.840 | -2.104 | -37.678 | 38.824 | -10.069 | 24.644 | -12.696 | -0.126 | 0 | 7 |
| 62 | FeO ⁺ (+ H ₂ O = Fe(OH) ₂ ⁺) | -222.170 | -255.224 | -46.442 | -15.530 | -70.462 | 51.712 | -8.714 | -64.426 | -53.691 | 3.009 | +1 | 4 |
| 63 | HFeO _{2, aq} (+ H ₂ O = Fe(OH) ₃) | -423.002 | -503.335 | 92.885 | 11.465 | -4.563 | 25.847 | -11.438 | -158.281 | -76.276 | -0.126 | 0 | 4 |
| 64 | HFeO ₂ ⁻ (+ H ₂ O = Fe(OH) ₃ ⁻) | -399.154 | -525.929 | -62.760 | 2.624 | -26.125 | 34.269 | -10.547 | 151.303 | 6.053 | 7.767 | -1 | 4 |
| 65 | FeO ₂ ⁻ (+ 2H ₂ O = Fe(OH) ₄ ⁻) ⁱⁱⁱ | -368.192 | -443.751 | 44.350 | 9.973 | -8.201 | 27.272 | -11.288 | -55.734 | -60.680 | 6.135 | -1 | 4 |
| 66 | H ₂ PO ₄ ⁻ | -1130.266 | -1296.287 | 90.374 | 27.144 | 33.721 | 10.804 | -13.021 | 58.758 | -18.663 | 5.440 | -1 | 4 |
| 67 | H ₂ S _{aq} | -27.920 | -37.660 | 125.520 | 27.237 | 28.336 | 24.956 | -12.799 | 135.143 | 19.790 | -0.418 | 0 | 3 |
| 68 | H ₂ S ₂ O _{3, aq} | -535.552 | -629.274 | 188.280 | 31.063 | 43.301 | 7.013 | -13.417 | 80.070 | 10.741 | -1.429 | 0 | 5 |
| 69 | H ₂ S ₂ O _{4, aq} | -616.722 | -733.455 | 213.384 | 36.202 | 55.841 | 2.102 | -13.935 | 100.844 | 19.179 | -1.809 | 0 | 4 |
| 70 | H ₃ PO _{4, aq} | -1142.650 | -1288.337 | 158.992 | 34.613 | 51.958 | 3.636 | -13.775 | 75.190 | 7.417 | -0.920 | 0 | 4 |

付録表 2. 4-1(続き)

| # | 錯体種/会合種(A-Z) ⁱ | $d_f G^0$ (kJ/mol) | $d_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | Revised H-K-F equation-of-state coefficients | | | | | | | z | Ref. |
|----|---|-----------------------|-----------------------|--------------------|--|---------------------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|------------------------------------|----|------|
| | | | | | $a_1 \times 10$ (J/mol/bar) | $a_2 \times 10^{-2}$ (J/mol) | a_3 (JK/mol/bar) | $a_4 \times 10^{-4}$ (JK/mol) | c_1 (J/mol/K) | $c_2 \times 10^{-4}$ (JK/mol) | $\omega \times 10^{-5}$ (J/mol) | | |
| 71 | HCl _{aq} | -127.240 | -126.712 | 1.761 | 67.602 | -47.828 | -193.245 | -9.638 | 194.437 | -22.096 | 0.000 | 0 | 9 |
| 72 | HF _{aq} | -299.834 | -321.478 | 94.140 | 14.541 | 2.946 | 22.900 | -11.749 | 60.102 | -0.765 | -0.003 | 0 | 5 |
| 73 | HF ₂ ⁻ | -578.061 | -649.943 | 92.466 | 21.867 | 20.835 | 15.869 | -12.489 | -5.753 | -40.992 | 5.412 | -1 | 3 |
| 74 | HIO _{aq} | -99.161 | -138.072 | 95.395 | 16.309 | 7.261 | 21.210 | -11.927 | 3.038 | -20.537 | -0.022 | 0 | 4 |
| 75 | HIO ₃ | -132.633 | -211.292 | 166.942 | 28.596 | 37.259 | 9.427 | -13.167 | 62.205 | 3.497 | -1.105 | 0 | 4 |
| 76 | HNO ₂ | -50.626 | -119.244 | 135.562 | 24.749 | 27.861 | 13.129 | -12.779 | 36.422 | -6.986 | -0.631 | 0 | 4 |
| 77 | HNO ₃ | -103.470 | -189.995 | 178.657 | 29.967 | 40.611 | 8.103 | -13.306 | 58.119 | 2.644 | -1.283 | 0 | 4 |
| 78 | HS ₂ O ₃ ⁻ | -532.205 | -643.918 | 127.612 | 25.926 | 30.757 | 11.945 | -12.898 | 79.389 | -9.714 | 4.885 | -1 | 4 |
| 79 | HS ₂ O ₄ ⁻ | -614.630 | -749.354 | 152.716 | 31.865 | 45.247 | 6.278 | -13.498 | 100.134 | -1.276 | 4.502 | -1 | 4 |
| 80 | HSO ₃ ⁻ | -527.728 | -626.219 | 139.746 | 28.039 | 35.905 | 9.946 | -13.112 | 65.667 | -13.890 | 4.700 | -1 | 3 |
| 81 | HSO ₄ ⁻ | -755.756 | -889.100 | 125.520 | 29.199 | 38.740 | 8.832 | -13.229 | 84.082 | -8.180 | 4.915 | -1 | 3 |
| 82 | KAlO ₂ (+ 2H ₂ O = KAl(OH) ₄) | -1106.170 | -1150.525 | 149.369 | 25.133 | 28.810 | 12.734 | -12.819 | 5.832 | 5.071 | -0.209 | 0 | 10 |
| 83 | KCl _{aq} | -403.756 | -407.522 | 163.594 | 30.286 | 41.391 | 7.789 | -13.339 | -6.000 | 25.234 | -0.126 | 0 | 11 |
| 84 | KHSO _{4, aq} | -1018.386 | -1118.802 | 230.120 | 38.169 | 60.653 | 0.190 | -14.134 | 167.297 | 36.497 | -0.004 | 0 | 7 |
| 85 | KI _{aq} | -325.264 | -300.533 | 205.853 | 41.158 | 67.951 | -2.679 | -14.436 | 11.386 | -17.640 | -0.021 | 0 | 7 |
| 86 | KOH _{aq} | -434.621 | -469.043 | 117.152 | 15.400 | 5.045 | 22.075 | -11.836 | -2.042 | 2.728 | -0.209 | 0 | 10 |
| 87 | KSO ₄ ⁻ | -1031.942 | -1158.884 | 146.440 | 24.856 | 28.147 | 12.966 | -12.791 | 41.459 | -21.987 | 4.601 | -1 | 7 |
| 88 | MgCl ⁺ | -584.505 | -631.504 | -79.496 | 9.301 | -9.834 | 27.894 | -11.221 | 119.669 | 8.611 | 3.535 | +1 | 7 |
| 89 | MgCO _{3, aq} | -998.972 | -1132.065 | -100.416 | -3.077 | -40.060 | 39.774 | -9.971 | -42.851 | -36.049 | -0.159 | 0 | 7 |
| 90 | MgF ⁺ | -743.455 | -798.935 | -117.445 | -1.245 | -35.585 | 38.015 | -10.156 | 159.092 | 20.628 | 4.061 | +1 | 7 |
| 91 | MgHCO ₃ ⁺ | -1046.837 | -1153.738 | -12.552 | 11.368 | -4.799 | 25.944 | -11.429 | 205.043 | 41.585 | 2.504 | +1 | 8 |
| 92 | MgHSiO ₃ ⁺ (+ H ₂ O = MgH ₃ SiO ₄ ⁺) | -1477.057 | -1613.769 | -99.496 | 2.631 | -26.120 | 34.295 | -10.547 | 153.922 | 19.540 | 3.840 | +1 | 7 |
| 93 | MgOH ⁺ | -624.483 | -639.964 | -79.914 | 9.667 | -8.939 | 27.542 | -11.257 | 133.891 | 13.554 | 3.535 | +1 | 4 |
| 94 | NaAlO _{2, aq} (+ 2H ₂ O = NaAl(OH) ₄) | -1088.999 | -1160.052 | 46.442 | 19.933 | 2.029 | 53.007 | -20.491 | 135.687 | 15.899 | -0.418 | 0 | 2 |
| 95 | NaB(OH) _{4, aq} | -1416.619 | -1584.941 | 164.013 | 26.192 | 31.422 | 11.715 | -12.929 | 307.524 | -79.078 | 0.000 | 0 | 2 |
| 96 | NaCl _{aq} | -388.735 | -402.333 | 117.152 | 21.072 | 19.818 | 14.290 | -12.447 | 45.187 | -5.439 | -0.159 | 0 | 2 |

付録表 2. 4-1(続き)

| # | 錯体種/会合種(A-Z) ⁱ | $d_f G^0$ (kJ/mol) | $d_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | Revised H-K-F equation-of-state coefficients | | | | | | | z | Ref. |
|-----|---|-----------------------|-----------------------|--------------------|--|---------------------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|------------------------------------|----|------|
| | | | | | $a_1 \times 10$ (J/mol/bar) | $a_2 \times 10^{-2}$ (J/mol) | a_3 (JK/mol/bar) | $a_4 \times 10^{-4}$ (JK/mol) | c_1 (J/mol/K) | $c_2 \times 10^{-4}$ (JK/mol) | $\omega \times 10^{-5}$ (J/mol) | | |
| 97 | NaF _{aq} | -537.937 | -568.438 | 50.208 | 10.601 | -6.662 | 26.647 | -11.352 | 51.800 | -3.151 | -0.159 | 0 | 7 |
| 98 | NaHSiO _{3, aq} (+ H ₂ O = NaH ₃ SiO ₄) | -1288.212 | -1397.012 | 41.840 | 14.614 | 3.138 | 22.796 | -11.757 | 84.682 | 8.278 | -0.159 | 0 | 7 |
| 99 | NaI _{aq} | -305.014 | -289.119 | 157.737 | 32.003 | 45.597 | 6.107 | -13.512 | 50.627 | -4.054 | -0.004 | 0 | 7 |
| 100 | NaOH _{aq} | -414.613 | -472.487 | 25.104 | 6.140 | -17.565 | 30.962 | -10.901 | 92.048 | 12.552 | -3.012 | 0 | 2 |
| 101 | NaSO ₄ ⁻ | -1011.608 | -1152.608 | 85.521 | 19.874 | 16.025 | 17.782 | -11.422 | 88.073 | -8.452 | 5.481 | -1 | 2 |
| 102 | NH ₄ ⁺ | -79.454 | -133.260 | 111.169 | 16.218 | 9.811 | 35.817 | -12.033 | 73.011 | -0.088 | 0.628 | +1 | 3 |
| 103 | OH ⁻ | -157.297 | -230.024 | -10.711 | 5.241 | 0.309 | 7.708 | -11.640 | 17.364 | -43.288 | 7.216 | -1 | 3 |
| 104 | PO ₄ ³⁻ | -1018.804 | -1277.375 | -221.752 | -2.200 | -37.897 | 38.881 | -10.060 | -63.429 | -118.890 | 23.478 | -3 | 4 |
| 105 | S ₂ ²⁻ | 79.496 | 30.125 | 28.451 | 23.345 | 24.445 | 14.450 | -12.638 | -14.015 | -68.180 | 13.005 | -2 | 3 |
| 106 | S ₂ O ₅ ²⁻ | -790.776 | -970.688 | 104.600 | 30.802 | 42.654 | 7.286 | -13.390 | 16.617 | -53.861 | 11.859 | -2 | 4 |
| 107 | S ₃ ²⁻ | 73.638 | 25.941 | 66.107 | 28.309 | 36.566 | 9.686 | -13.139 | -1.504 | -62.044 | 12.447 | -2 | 3 |
| 108 | S ₃ O ₆ ²⁻ | -958.136 | -1167.336 | 138.072 | 35.210 | 53.426 | 3.041 | -13.836 | 23.716 | -49.770 | 11.352 | -2 | 4 |
| 109 | S ₄ ²⁻ | 69.036 | 23.012 | 103.345 | 33.213 | 48.539 | 4.980 | -13.634 | 10.912 | -55.907 | 11.878 | -2 | 3 |
| 110 | S ₄ O ₆ ²⁻ | -1040.561 | -1224.238 | 257.316 | 42.958 | 72.342 | -4.394 | -14.618 | 48.970 | -35.197 | 9.542 | -2 | 7 |
| 111 | S ₅ ²⁻ | 65.689 | 21.338 | 140.582 | 38.119 | 60.519 | 0.272 | -14.129 | 23.163 | -49.856 | 11.318 | -2 | 3 |
| 112 | S ₅ O ₆ ²⁻ | -958.136 | -1175.704 | 167.360 | 37.123 | 58.076 | 1.249 | -14.028 | 29.947 | -46.191 | 10.910 | -2 | 4 |
| 113 | SCN ⁻ | 92.717 | 76.442 | 144.348 | 29.390 | 39.199 | 8.664 | -13.247 | 44.942 | -20.878 | 4.633 | -1 | 4 |
| 114 | SiF ₆ ²⁻ | -2199.529 | -2389.064 | 122.173 | 35.694 | 54.598 | 2.599 | -13.885 | 17.142 | -52.839 | 11.596 | -2 | 3 |
| 115 | SO _{2, aq} | -301.164 | -322.980 | 161.921 | 29.080 | 38.447 | 8.947 | -13.217 | 130.583 | 27.019 | -1.030 | 0 | 5 |
| 116 | SrCl ⁺ | -693.707 | -710.401 | 46.024 | 11.598 | -4.228 | 25.691 | -11.452 | 69.623 | -2.605 | 1.605 | +1 | 7 |
| 117 | SrCO _{3, aq} | -1108.174 | -1207.586 | 35.564 | -1.394 | -35.950 | 38.158 | -10.141 | -54.376 | -40.055 | -0.159 | 0 | 7 |
| 118 | SrF ⁺ | -846.381 | -881.443 | -25.941 | 0.977 | -30.159 | 35.882 | -10.381 | 90.251 | 1.034 | 2.708 | +1 | 7 |
| 119 | SrOH ⁺ | -725.087 | -753.120 | 61.086 | 11.975 | -3.315 | 25.349 | -11.490 | 19.906 | -19.174 | 1.383 | +1 | 7 |

付録表 2. 4-1(続き)

ⁱ 括弧内で記した加水分解反応は、GWB15.dat and PHREEQC15.dat における加水分解種の表記に対応させており、この反応の平衡定数は全温度条件で $\log K_{eq} = 0$ である。ⁱⁱ 慣例により H^+ の全ての熱力学特性は 0 とした。ⁱⁱⁱ FeO_2^- の d_fH^0 の値は Gibbs-Helmholtz 式を満たすように -463.169 kJ/mol ($-110,700 \text{ cal/mol}$; Shock et al., 1997) から -443.751 kJ/mol に変更した。Z = 価数。

出典 (参考文献リストを末尾に記載) : 1 (Haar et al., 1984; Helgeson and Kirkham, 1974b; Johnson and Norton, 1991; Levelt-Sengers et al., 1983; Pitzer, 1983; Uematsu and Franck, 1980) 2 (Pokrovskii and Helgeson, 1995), 3 (Shock and Helgeson, 1988), 4 (Shock et al., 1997), 5 (Shock et al., 1989), 6 (Shock and Helgeson, 1990), 7 (Sverjensky et al., 1997), 8 (Sverjensky, 1990b), 9 (Tagirov et al., 1997), 10 (Pokrovskii and Helgeson, 1997b), 11 (Pokrovskii and Helgeson, 1997a).

付録表 2. 4-2 JNC TDB_GWB15.dat/PHREEQC15.dat に収録された液相種の付属データ (化学量論と各温度条件での平衡定数 $\log K_{eq}$)

| # | 錯体種/会合種(A-Z) ⁱ | Log K_{eq} ⁱ | | | | | | | | T_{max} (°C) | z | Ref. |
|-----|--|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------------------|----|------|
| | | (0.01°C) | (25°C) | (60°C) | (100°C) | (150°C) | (200°C) | (250°C) | (300°C) | | | |
| 120 | CaH ₂ SiO ₄ | -19.72 | -18.60 | -17.09 | -15.61 | -14.11 | -12.91 | -11.91 | -11.05 | 300 | 0 | 14 |
| 121 | H ₃ SiO ₄ ⁻ⁱⁱ | -10.15 | -9.81 | -9.42 | -9.07 | -8.72 | --- | --- | --- | 150 | -1 | 12 |
| 122 | H ₂ SiO ₄ ²⁻ | -23.91 | -23.17 | -22.32 | -21.55 | -20.78 | -20.18 | --- | --- | 200 | -2 | 13 |
| 123 | MgH ₂ SiO ₄ | -18.63 | -17.60 | -16.19 | -14.81 | -13.40 | -12.28 | -11.34 | -10.53 | 300 | 0 | 14 |
| 124 | NaCO ₃ ⁻ | 9.8150 | 9.8144 | 10.0745 | 10.6485 | 11.5684 | 12.6320 | 13.7927 | 14.9187 | NR | -1 | 15 |
| 125 | NaHCO ₃ | -0.3734 | -0.1541 | 0.1098 | 0.4108 | 0.7926 | 1.2130 | --- | --- | 200 | 0 | 15 |
| 126 | e ⁻ⁱⁱ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | --- | -1 | --- |

ⁱ Log K_{eq} は、各液相種の会合反応を親化学種 H₂O, e⁻, H⁺, Na⁺, H⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, H₄SiO_{4(aq)} で記載した場合の各温度条件における平衡定数の対数値。ⁱⁱ H₃SiO₄⁻ の $\Delta_f G^0 = -1251.782 \text{ kJ/mol}$ 及び $\Delta_f H^0 = -1428.241 \text{ kJ/mol}$ は、HSiO₃⁻ の $\Delta_f G^0 = -1014.599 \text{ kJ/mol}$ 及び $\Delta_f H^0 = -1142.403 \text{ kJ/mol}$ より導出。出典: 12 (Aveston, 1965; Bilinski and Ingri, 1967; Busey and Mesmer, 1977; Flint and Wells, 1934; Greenberg, 1958; Greenberg and Price, 1957; Ingri, 1959; Lagerström, 1959; Roller and Ervin, 1940; Santschi and Schindler, 1974; Schwarz and Müller, 1958; Sjöberg et al., 1983; Sjöberg et al., 1981)、13 (Aveston, 1965; Ingri, 1959; Lagerström, 1959; Sjöberg et al., 1983; Sjöberg et al., 1981)、14 (Santschi and Schindler, 1974)、15 (Wagman et al., 1982)。ⁱⁱ e⁻ は JNC TDB_PHREEQC15.dat でのみ親化学種として定義。

付録表 2. 4-3 JNC TDB_SUPCRT15. dat/GWB15. dat/PHREEQC12. dat に収録されたセメント関連鉱物の化学量論及び熱力学特性

| # | 鉱物名 (A-Z) | 化学量論 | $\log K_{\text{eq}}^{\text{i}}$ (-) | $\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol) | S° (J/mol/K) | V° (cm ³ /mol) | Maier-Kelley Coefficients ⁱⁱ | | | C_p $T_{\text{max}}^{\text{iii}}$ (°C) | Ref. |
|----|----------------|---|--|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|-------------------------------------|---|--|--------------------------------|--|------|
| | | | | | | | | a (J/mol/K) | $b \times 10^3$ (J/mol/K ²) | $c \times 10^{-5}$ (JK/mol) | | |
| 1 | Afwillite | Ca ₃ Si ₂ O ₄ (OH) ₆ | 60.045 | -4405.543 | -4783.149 | 312.126 | 129.567 | 341.163 | 188.698 | -61.379 | NR | 16 |
| 2 | Al(OH)3(am) | Al(OH) ₃ | 9.128 | -1147.059 | -1284.527 | 70.986 | 31.956 | 36.192 | 190.790 | 0 | 152 | 17 |
| 3 | Al(OH)3(mic) | Al(OH) ₃ | 8.218 | -1152.254 | -1268.893 | 140.846 | 32.000 | 36.200 | 191.000 | 0 | 60 | 18 |
| 4 | Anhydrite | CaSO ₄ | -4.358 | -1322.122 | -1434.520 | 106.968 | 45.940 | 70.207 | 98.742 | 0 | 1180 | 17 |
| 5 | Aragonite | CaCO ₃ | 1.993 | -1128.354 | -1207.214 | 90.207 | 34.150 | 84.224 | 42.844 | -13.975 | 327 | 19 |
| 6 | Brucite | Mg(OH) ₂ | 16.830 | -832.282 | -923.332 | 63.124 | 24.630 | 101.031 | 16.788 | -25.564 | 627 | 17 |
| 7 | C2AH75 | Ca ₂ Al ₂ (OH) ₁₀ (H ₂ O) _{2.5} | 59.962 | -4703.318 | -5284.874 | 451.567 | 180.000 | 322.600 | 728.000 | -3.264 | 50 | 18 |
| 8 | C2AH8 | Ca ₂ Al ₂ (OH) ₁₀ (H ₂ O) ₃ | 60.195 | -4820.579 | -5439.802 | 441.860 | 183.860 | 346.177 | 739.394 | -7.424 | 50 | 17 |
| 9 | C2FH8 | Ca ₂ Fe ₂ (OH) ₁₀ (H ₂ O) ₃ | 36.649 | -3917.301 | -4525.513 | 476.750 | 193.590 | 329.439 | 805.416 | 12.784 | 50 | 17 |
| 10 | C2S-beta | Ca ₂ SiO ₄ | 38.553 | -2193.295 | -2306.275 | 133.361 | 51.790 | 151.670 | 36.945 | -30.292 | 927 | 17 |
| 11 | C3A | Ca ₃ Al ₂ O ₆ | 116.761 | -3390.220 | -3567.901 | 200.886 | 89.217 | 260.580 | 19.163 | -50.585 | 1527 | 17 |
| 12 | C3S | Ca ₃ SiO ₅ | 73.381 | -2784.465 | -2928.440 | 173.577 | 73.180 | 208.572 | 36.066 | -42.468 | 1527 | 17 |
| 13 | C4AF | Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀ | 122.902 | -4794.238 | -5087.415 | 319.967 | 130.202 | 374.426 | 72.802 | 0 | 1060 | 17 |
| 14 | C4AH13 | Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₄ (H ₂ O) ₆ | 104.729 | -7332.228 | -8307.563 | 702.092 | 274.000 | 619.998 | 1096.859 | -14.848 | 50 | 18 |
| 15 | C4AH19 | Ca ₄ Al ₂ O ₇ (H ₂ O) ₁₉ | 104.289 | -8757.828 | -10025.364 | 1121.605 | 371.000 | 1072.098 | 1096.859 | -14.848 | 50 | 18 |
| 16 | C4FH13 | Ca ₄ Fe ₂ (OH) ₁₄ (H ₂ O) ₆ | 79.592 | -6438.033 | -7431.019 | 640.847 | 286.000 | 603.298 | 1163.259 | 5.351 | 50 | 20 |
| 17 | CAH10 | CaAl ₂ (OH) ₈ (H ₂ O) ₆ | 38.157 | -4630.763 | -5295.431 | 611.793 | 193.000 | 332.003 | 1013.282 | 29.697 | 50 | 18 |
| 18 | Calcite | CaCO ₃ | 1.849 | -1129.178 | -1207.302 | 92.676 | 36.934 | 104.516 | 21.924 | -25.941 | 850 | 19 |
| 19 | Ettringite-Al | Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆ | 56.838 | -15213.809 | -17542.086 | 1903.929 | 707.030 | 1939.120 | 789.000 | 0 | 60 | 17 |
| 20 | Ettringite-CO3 | Ca ₆ Al ₂ (CO ₃) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆ | 86.225 | -14573.514 | -16799.318 | 1860.951 | 650.400 | 2042.050 | 558.500 | -77.822 | 60 | 17 |
| 21 | Ettringite-Fe | Ca ₆ Fe ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆ | 38.233 | -14282.333 | -16599.627 | 1938.723 | 717.560 | 1922.380 | 855.000 | 20.209 | 60 | 17 |
| 22 | Fe(OH)3(am) | Fe(OH) ₃ | -3.465 | -700.100 | -832.076 | 88.387 | 34.306 | 27.824 | 52.091 | 0 | 150 | 17 |
| 23 | Fe(OH)3(mic) | Fe(OH) ₃ | -4.973 | -708.706 | -840.921 | 87.584 | 34.000 | 28.000 | 52.000 | 0 | 50 | 20 |

付録表 2. 4-3 (続き)

| # | 鉱物種 (A-Z) | 化学量論 | log K_{eq} ⁱ (-) | $\Delta_f G^0$ (kJ/mol) | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | V^0 (cm ³ /mol) | Maier-Kelley Coefficients ⁱⁱ | | | C_p ⁱⁱⁱ T_{max} (°C) | Ref. |
|----|------------------|--|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------------------|---|--|--------------------------------|---|------|
| | | | | | | | | a (J/mol/K) | $b \times 10^3$ (J/mol/K ²) | $c \times 10^{-5}$ (JK/mol) | | |
| 24 | Foshagite | Ca ₄ Si ₃ O ₉ (OH) ₂ (H ₂ O) _{0.5} | 65.921 | -5639.614 | -6024.542 | 330.327 | 154.100 | 367.983 | 16.527 | -56.400 | NR | 16 |
| 25 | Friedel_Salt | Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ Cl ₂ (H ₂ O) ₄ | 70.100 | -6843.759 | NR | NR | 265.530 | NR | NR | NR | NR | 21 |
| 26 | Friedel_Salt-Al | Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ Cl ₂ (H ₂ O) ₄ | 74.210 | -6820.299 | -7637.325 | 651.660 | 265.530 | 575.528 | 854.522 | 1.075 | 90 | 22 |
| 27 | Friedel_Salt-Fe | Ca ₄ Fe ₂ (OH) ₁₂ Cl ₂ (H ₂ O) ₄ | 53.630 | -5900.077 | -6527.926 | 1286.136 | 277.853 | 566.203 | 914.264 | 13.787 | 50 | 20 |
| 28 | Gibbsite | Al(OH) ₃ | 7.756 | -1154.889 | -1293.128 | 68.450 | 31.956 | 54.697 | 170.272 | -12.217 | 327 | 2 |
| 29 | Gypsum | CaSO ₄ (H ₂ O) ₂ | -4.581 | -1797.763 | -2023.280 | 194.083 | 74.690 | 91.379 | 318.000 | 0 | 200 | 17 |
| 30 | Gyrolite | Ca ₂ Si ₃ O ₇ (OH) ₂ (H ₂ O) _{1.5} | 22.910 | -4542.360 | -4919.756 | 267.776 | 137.340 | 332.502 | 151.879 | -73.429 | NR | 16 |
| 31 | Hemicarbonate-Al | Ca ₄ Al ₂ (CO ₃) _{0.5} (OH) ₁₃ (H ₂ O) _{5.5} | 91.774 | -7343.874 | -8277.309 | 714.807 | 284.515 | 618.938 | 1039.379 | -20.424 | 100 | 17 |
| 32 | Hemicarbonate-Fe | Ca ₄ Fe ₂ (CO ₃) _{0.5} (OH) ₁₃ (H ₂ O) _{3.5} | 70.563 | -5952.906 | -6580.965 | 1270.480 | 273.000 | 489.403 | 1101.682 | 20.617 | 80 | 20 |
| 33 | Hemihydrate | CaSO ₄ (H ₂ O) _{0.5} | -3.592 | -1436.341 | -1575.194 | 134.867 | 61.730 | 124.100 | 0.000 | 0 | 150 | 17 |
| 34 | Hillebrandite | Ca ₂ SiO ₃ (OH) ₂ (H ₂ O) _{0.17} | 36.819 | -2480.694 | -2665.836 | 160.666 | 70.469 | 173.218 | 93.722 | -30.962 | NR | 16 |
| 35 | Hydrotalcite-Al | Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₄ (H ₂ O) ₃ | 73.715 | -6402.488 | -7203.666 | 550.752 | 220.200 | 337.267 | 1362.789 | -82.966 | 100 | 17 |
| 36 | Hydrotalcite-CO3 | Mg ₄ Al ₂ CO ₃ O ₆ (H ₂ O) ₉ | 60.933 | -6588.024 | -7381.720 | 553.480 | 220.400 | 318.790 | 1398.489 | -77.268 | 30 | 17 |
| 37 | Hydrotalcite-Fe | Mg ₄ Fe ₂ (OH) ₁₄ (H ₂ O) ₃ | 50.229 | -5498.872 | -6289.066 | 585.551 | 232.400 | 320.532 | 1428.888 | -62.758 | 100 | 17 |
| 38 | Jennite(gel) | Ca _{1.6667} SiO _{3.6667} (H ₂ O) _{2.1} | 29.266 | -2481.085 | -2721.266 | 148.565 | 78.400 | 209.531 | 120.069 | -30.690 | 100 | 17 |
| 39 | K2O | K ₂ O | 84.122 | -321.937 | -363.349 | 93.040 | 40.380 | 74.500 | 39.650 | -2.346 | 2000 | 23 |
| 40 | K2SO4 | K ₂ SO ₄ | -1.857 | -1319.983 | -1438.141 | 175.418 | 65.500 | 120.370 | 99.580 | -17.820 | 856 | 23 |
| 41 | Katoite-Al | Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂ | 81.238 | -5016.074 | -5544.618 | 423.647 | 150.000 | 290.000 | 644.000 | -32.480 | 120 | 18 |
| 42 | Katoite-AlSi041 | Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0.41} (OH) _{10.36} | 74.672 | -5200.763 | -5705.478 | 404.123 | 146.000 | 299.854 | 591.215 | -38.591 | 100 | 24 |
| 43 | Katoite-AlSi080 | Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0.8} (OH) _{8.8} | 68.527 | -5375.863 | -5860.483 | 376.920 | 143.348 | 254.171 | 550.959 | 4.277 | 90 | 17 |
| 44 | Katoite-AlSi084 | Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0.84} (OH) _{8.64} | 71.536 | -5373.053 | -5852.893 | 383.254 | 142.000 | 311.446 | 515.628 | -45.029 | 100 | 24 |
| 45 | Katoite-Fe | Ca ₃ Fe ₂ (OH) ₁₂ | 57.083 | -4116.273 | -4639.577 | 439.178 | 155.287 | 275.354 | 627.024 | 20.209 | 150 | 20 |
| 46 | Katoite-FeSi084 | Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) _{0.84} (OH) _{8.64} | 46.224 | -4479.857 | -4820.949 | 846.576 | 149.000 | 370.973 | 478.044 | -70.288 | 60 | 24 |
| 47 | Katoite-FeSi134 | Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) _{1.34} (OH) _{6.64} | 42.428 | -4681.045 | -4990.803 | 830.392 | 145.000 | 395.000 | 383.000 | -83.900 | 60 | 24 |

付録表 2. 4-3 (続き)

| # | 鉱物名 (A-Z) | 化学量論 | $\log K_{\text{eq}}^{\text{i}}$ (-) | $\Delta_{\text{f}}G^{\circ}$ (kJ/mol) | $\Delta_{\text{f}}H^{\circ}$ (kJ/mol) | S° (J/mol/K) | V° (cm ³ /mol) | Maier-Kelley Coefficients ⁱⁱ | | | $C_{\text{p}}^{\text{iii}}$ T_{max} (°C) | Ref. |
|----|------------------|---|--|--|--|--------------------------|---------------------------------------|---|--|--------------------------------|---|------|
| | | | | | | | | a (J/mol/K) | $b \times 10^3$ (J/mol/K ²) | $c \times 10^{-5}$ (JK/mol) | | |
| 48 | Kuzel_Salt | Ca ₄ Al ₂ (SO ₄) _{0.5} Cl(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₆ | 73.231 | -7541.173 | -8594.254 | 438.157 | 287.734 | 599.602 | 1116.582 | -3.126 | 85 | 25 |
| 49 | Lime | CaO | 32.566 | -604.082 | -635.132 | 40.024 | 16.764 | 48.827 | 4.519 | -6.527 | 1727 | 17 |
| 50 | Magnesite | MgCO ₃ | 2.041 | -1029.276 | -1112.845 | 65.848 | 28.020 | 82.554 | 52.463 | -19.866 | 727 | 17 |
| 51 | Monocarbonate-Al | Ca ₄ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₅ | 80.603 | -7345.334 | -8257.257 | 659.147 | 261.958 | 617.903 | 981.553 | -25.941 | 80 | 17 |
| 52 | Monocarbonate-Fe | Ca ₄ Fe ₂ (CO ₃)(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₆ | 57.978 | -6673.979 | -7484.913 | 1229.083 | 292.000 | 612.000 | 1160.000 | -5.730 | 50 | 20 |
| 53 | Mononitrite-Al | Ca ₄ Al ₂ (NO ₂) ₂ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₄ | -18.446 | -6616.002 | -7548.359 | 643.450 | 274.734 | 604.869 | 968.085 | -15.873 | 110 | 26 |
| 54 | Mononitrate-Al | Ca ₄ Al ₂ (NO ₃) ₂ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₄ | -50.160 | -6780.481 | -7771.305 | 652.398 | 296.685 | 625.236 | 1004.311 | -17.140 | 110 | 26 |
| 55 | Monosulfate-Al | Ca ₄ Al ₂ (SO ₄)(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₆ | 72.484 | -7786.378 | -8757.238 | 823.625 | 309.030 | 594.180 | 1168.000 | 0 | 80 | 17 |
| 56 | Monosulfate-Fe | Ca ₄ Fe ₂ (SO ₄)(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₆ | 50.677 | -6873.178 | -7662.494 | 1430.484 | 321.000 | 577.000 | 1234.000 | 20.200 | 80 | 20 |
| 57 | Mullite | Al ₆ Si ₂ O ₁₃ | 52.069 | -6429.940 | -6797.895 | 306.800 | 134.600 | 480.252 | 43.277 | -152.371 | 1800 | 23 |
| 58 | Na2O | Na ₂ O | 67.321 | -376.675 | -414.809 | 77.274 | 25.880 | 67.863 | 32.831 | -7.548 | 1000 | 23 |
| 59 | Na2SO4 | Na ₂ SO ₄ | -0.24 | -1269.590 | -1388.131 | 147.377 | 53.330 | 57.580 | 214.099 | 5.294 | 450 | 27 |
| 60 | Okenite | CaSi ₂ O ₄ (OH) ₂ (H ₂ O) | 10.382 | -2871.898 | -3139.255 | 171.126 | 92.214 | 187.485 | 78.241 | -43.304 | NR | 16 |
| 61 | Periclase | MgO | 21.613 | -567.799 | -600.570 | 25.313 | 11.250 | 45.360 | 7.749 | -9.233 | 2500 | 17 |
| 62 | Portlandite | Ca(OH) ₂ | 22.79 | -897.068 | -984.719 | 83.446 | 33.056 | 95.998 | 27.949 | -14.849 | 427 | 17 |
| 63 | Pyrite | FeS ₂ | 215.083 | -173.451 | -184.795 | 53.342 | 23.940 | 74.810 | 5.523 | -12.761 | 727 | 17 |
| 64 | Siderite | FeCO ₃ | -0.54 | -681.524 | -751.771 | 105.069 | 29.370 | 48.660 | 112.131 | 0 | 612 | 17 |
| 65 | SiO2(am) | SiO ₂ | -2.714 | -848.903 | -893.190 | 75.425 | 29.000 | 46.945 | 34.309 | -11.297 | 349 | 17 |
| 66 | Stratlingite-Al | Ca ₂ Al ₂ SiO ₂ (OH) ₁₀ (H ₂ O) ₃ | 49.867 | -5712.942 | -6364.985 | 555.752 | 216.110 | 393.122 | 773.703 | -18.721 | 100 | 17 |
| 67 | Stratlingite-Fe | Ca ₂ Fe ₂ SiO ₂ (OH) ₁₀ (H ₂ O) ₃ | 26.363 | -4809.424 | -5450.480 | 590.551 | 227.000 | 376.387 | 839.725 | 1.488 | 80 | 17 |
| 68 | Sulfur | S | 84.524 | 0 | 0 | 32.054 | 15.511 | 14.979 | 26.108 | 0 | 96 | 17 |
| 69 | Syngenite | K ₂ Ca(SO ₄) ₂ (H ₂ O) | -7.2 | -2884.913 | -3171.919 | 326.310 | 127.540 | 201.163 | 307.951 | -17.820 | 100 | 17 |
| 70 | Thaumasite | Ca ₆ Si ₂ O ₆ (SO ₄) ₂ (CO ₃) ₂ (H ₂ O) ₃₀ | 18.858 | -15128.520 | -17368.056 | 1900.649 | 663.428 | 1950.232 | 653.347 | -24.565 | 30 | 17 |
| 71 | Tobermorite-11A | Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂ (H ₂ O) _{4.5} | 65.612 | -9880.307 | -10695.559 | 611.492 | 300.804 | 462.750 | 790.776 | 0 | NR | 16 |

付録表 2. 4-3 (続き)

| # | 鉱物名 (A-Z) | 化学量論 | log K_{eq} ⁱ (-) | $\Delta_f G^0$ (kJ/mol) | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | V^0 (cm ³ /mol) | Maier-Kelley Coefficients ⁱⁱ | | | C_p ⁱⁱⁱ T_{max} (°C) | Ref. |
|----|---------------------|---|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------------------|---|--|--------------------------------|---|------|
| | | | | | | | | a (J/mol/K) | $b \times 10^3$ (J/mol/K ²) | $c \times 10^{-5}$ (JK/mol) | | |
| 72 | Tobermorite-14A | Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂ (H ₂ O) _{9.5} | 63.845 | -11076.303 | -12180.670 | 808.140 | 372.555 | 553.125 | 1129.680 | -61.379 | NR | 16 |
| 73 | Tobermorite-9A | Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂ | 69.08 | -9267.560 | -9937.000 | 513.168 | 242.901 | 600.613 | 312.545 | -87.111 | NR | 16 |
| 74 | Tobermorite-I(gel) | Ca ₂ Si _{2.4} O _{6.8} (H ₂ O) _{3.2} | 26.735 | -4186.506 | -4592.547 | 210.409 | 140.800 | 203.175 | 384.090 | 0 | 90 | 17 |
| 75 | Tobermorite-II(gel) | Ca _{0.8333} SiO _{2.8333} (H ₂ O) _{1.3333} | 10.96 | -1745.367 | -1916.701 | 80.333 | 58.700 | 84.656 | 160.038 | 0 | 90 | 17 |
| 76 | Xonotlite | Ca ₆ Si ₆ O ₁₇ (OH) ₂ | 11.184 | -1744.088 | -1913.226 | 87.705 | 58.700 | 84.656 | 160.038 | 0 | 90 | 17 |

ⁱ Log K_{eq} は各鉱物の溶解反応を親化学種 H₂O, Al³⁺, Ca²⁺, Cl⁻, Fe²⁺, H⁺, HCO₃⁻, K⁺, Mg²⁺, Na⁺, NH_{3(aq)}, O_{2(aq)}, SO₄²⁻, H₄SiO_{4(aq)} で記載した場合の平衡定数 (25°C条件) の対数値。 ⁱⁱ 定圧熱容量は $C_p = a + bT + cT^2$ として求まる; ここで T は絶対温度; 適用温度範囲は 0.01°Cから各鉱物の安定性の上限を表す C_p T_{max} (°C)である。略記: (am) = amorphous、(mic) = microcrystalline、A = Å (angstrom)。出典: 2 (Pokrovskii and Helgeson, 1995)、16 (Babushkin et al., 1985)、17 (Babushkin et al., 1985; Hummel et al., 2002; Lothenbach et al., 2008; Lothenbach and Winnefeld, 2006; Matschei et al., 2007; Möschner et al., 2008; Möschner et al., 2009; Thoenen and Kulik, 2003)、18 (Lothenbach et al., 2012)、19 (Helgeson et al., 1978)、20 (Dilnesa, 2011)、21 (Zhang et al., 1980)、22 (Balonis et al., 2010; Birnin-Yauri and Glasser, 1998; Bothe and Brown, 2004; Glasser et al., 1999; Hobbs, 2001; Honda et al., 2009; Ma and Li, 2010)、23 (Robie and Hemingway, 1995)、24 (Dilnesa et al., 2014)、25 (Balonis et al., 2010)、26 (Balonis and Glasser, 2011)、27 (Robie et al., 1978)。NR: Not reported.

付録表 2.4-4 JNC TDB_GWB15.dat/PHREEQC12.dat に収録された C-S-H ゲルの化学量論、平衡定数 (25°C) 及びモル体積
 本表には、本事業で開発した非理想固溶体理論に基づいた C-S-H ゲル溶解モデル (the discrete solid phase (DSP) 型) を用いて、3 種類の固相活量補正
 によって算出した値を記す。この内、JNC TDB_GWB15.dat/PHREEQC12.dat では Guggenheim 混合モデルによる固相活量補正を行った値を収録している。

| No. | 鉱物名 | 化学量論 | Regular/DQF ⁱ | | DQF | | Guggenheim ⁱⁱⁱ | |
|-----|-----------------------|---|----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| | | | log K_{eq} ⁱⁱ | V^0 (cm ³ /mol) | log K_{eq} ⁱⁱ | V^0 (cm ³ /mol) | log K_{eq} ⁱⁱ | V^0 (cm ³ /mol) |
| 62 | Portlandite | Ca(OH) ₂ | 22.7904 | 33.056 | 22.7904 | 33.056 | 22.7904 | 33.056 |
| 77 | CSH165 | (CaO) _{1.65} (SiO ₂)(H ₂ O) _{2.1167} | 28.7845 | 77.244 | 28.7845 | 77.244 | 28.8988 | 77.406 |
| 78 | CSH155 | (CaO) _{1.55} (SiO ₂)(H ₂ O) _{2.0167} | 26.5127 | 74.718 | 26.5127 | 74.718 | 26.6229 | 74.746 |
| 79 | CSH145 | (CaO) _{1.45} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.9167} | 24.2573 | 72.192 | 24.2573 | 72.192 | 24.3552 | 72.135 |
| 80 | CSH135 | (CaO) _{1.35} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.8167} | 22.0222 | 69.667 | 22.0222 | 69.667 | 22.0999 | 69.573 |
| 81 | CSH125 | (CaO) _{1.25} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.7167} | 19.8123 | 67.142 | 19.8123 | 67.142 | 19.8631 | 67.059 |
| 82 | CSH115 | (CaO) _{1.15} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.6167} | 17.6347 | 64.616 | 17.6347 | 64.616 | 17.6544 | 64.585 |
| 83 | CSH105 | (CaO) _{1.05} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.5167} | 15.4997 | 62.092 | 15.4997 | 62.092 | 15.4899 | 62.131 |
| 84 | CSH095 | (CaO) _{0.95} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.4167} | 13.4241 | 59.567 | 13.4241 | 59.567 | 13.3975 | 59.657 |
| 85 | CSH085 | (CaO) _{0.85} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.3167} | 11.4458 | 57.043 | 11.4458 | 57.043 | 11.4369 | 57.074 |
| --- | --- ^{iv} | (CaO) _{0.8333} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.3} | 11.1381 | 56.623 | 11.1381 | 56.623 | 11.1381 | 56.623 |
| 86 | CSH075 | (CaO) _{0.75} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.17} | 9.6824 | 53.862 | 9.6815 | 53.862 | 9.6824 | 53.862 |
| 87 | CSH065 | (CaO) _{0.65} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.014} | 7.9958 | 50.547 | 8.0016 | 50.547 | 8.0062 | 50.547 |
| 88 | CSH055 | (CaO) _{0.55} (SiO ₂)(H ₂ O) _{0.858} | 6.3248 | 47.232 | 6.3458 | 47.232 | 6.3520 | 47.232 |
| 65 | SiO ₂ (am) | SiO ₂ | -2.7177 ^v | 29.000 | -2.7177 ^v | 29.000 | -2.7177 ^v | 29.000 |

ⁱ Atkinson et al. (1987) で用いられた方法。 ⁱⁱ Log K_{eq} は、各 C-S-H ゲルの溶解反応を親化学種 H₂O, Ca²⁺, H⁺, H₄SiO_{4(aq)} で表した場合の平衡定数 (25°C) の対数值。 Log K_{eq} の値は丸めによるエラーを避けるために少数点以下 4 桁まで表示した。 ⁱⁱⁱ JNC TDB_GWB15.dat/PHREEQC12.dat に収録した値。 ^{iv} Ca/Si モル比 = 0.8333 の C-S-H ゲルは、非理想固溶体モデルにおける端成分であるが、DSP 型 C-S-H ゲル溶解モデルでは Ca/Si モル比を 0.5 刻みとしたため定義されない。 ^v 本表における SiO_{2(am)} の平衡定数 log K_{eq} = -2.7177 が付表 2.4-3 における平衡定数 log K_{eq} = -2.714 と異なっているのは、ここでの値が PHREEQC における平衡定数温度補正の多項式 log K_{eq} = $A + B \cdot T + C/T + D \cdot \log(T) + E/T^2$ (Parkhurst and Appelo, 1999; Parkhurst and Appelo, 2013) ($A \sim E$ は定数) を用いて算出されたためである。

付録表 2. 4-5 JNC TDB_SUPCR15. dat/GWB15. dat/PHREEQC12. dat に収録された粘土鉱物の化学量論と熱力学特性

| No. | 鉱物名 (A-Z) | 化学量論 | log K_{eq} ⁱ (-) | $\Delta_f G^0$ (kJ/mol) | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | V^0 (cm ³ /mol) | Maier-Kelley Coefficients ⁱⁱ | | | C_p T_{max} (°C) | Ref. |
|-----|--------------------|---|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------------------|---|--|--------------------------------|----------------------------|------|
| | | | | | | | | a (J/mol/K) | $b \times 10^3$ (J/mol/K ²) | $c \times 10^{-5}$ (JK/mol) | | |
| 1 | Beidellite-Ca | Ca _{0.165} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂ | 2.46 | -5377.197 | -5746.912 | 263.412 | 129.530 | 310.825 | 285.550 | -76.253 | 227 | 28 |
| 2 | Beidellite-Ca(avg) | Ca _{0.23} Fe _{0.02} Al _{2.48} Si _{3.51} O ₁₀ (OH) ₂ | 4.405 | -5417.096 | -5787.953 | 264.077 | 129.530 | 316.674 | 281.650 | -78.785 | 227 | 28 |
| 3 | Beidellite-K | K _{0.33} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂ | 1.988 | -5381.896 | -5753.255 | 272.387 | 133.700 | 315.549 | 290.775 | -75.785 | 227 | 28 |
| 4 | Beidellite-K(avg) | K _{0.46} Fe _{0.02} Al _{2.48} Si _{3.51} O ₁₀ (OH) ₂ | 3.755 | -5423.598 | -5796.735 | 276.588 | 133.700 | 323.256 | 288.934 | -78.132 | 227 | 28 |
| 5 | Beidellite-Mg | Mg _{0.165} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂ | 2.197 | -5362.394 | -5732.302 | 261.299 | 123.190 | 309.796 | 286.006 | -76.199 | 227 | 28 |
| 6 | Beidellite-Mg(avg) | Mg _{0.23} Fe _{0.02} Al _{2.48} Si _{3.51} O ₁₀ (OH) ₂ | 4.05 | -5396.398 | -5767.514 | 261.132 | 123.190 | 315.239 | 282.286 | -78.709 | 227 | 28 |
| 7 | Beidellite-Na | Na _{0.33} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂ | 2.76 | -5370.695 | -5741.686 | 269.199 | 130.540 | 315.331 | 288.169 | -77.166 | 227 | 28 |
| 8 | Beidellite-Na(avg) | Na _{0.46} Fe _{0.02} Al _{2.48} Si _{3.51} O ₁₀ (OH) ₂ | 4.83 | -5407.996 | -5780.614 | 272.194 | 130.540 | 323.005 | 285.315 | -80.065 | 227 | 28 |
| 9 | Montmor-Ca | Ca _{0.165} Mg _{0.33} Al _{1.67} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ | 1.737 | -5327.797 | -5695.294 | 269.161 | 133.264 | 299.913 | 297.001 | -65.450 | 227 | 28 |
| 10 | Montmor-Ca(avg) | Ca _{0.135} Mg _{0.32} Fe _{0.16} Al _{1.63} Si _{3.9325} O ₁₀ (OH) ₂ | 0.997 | -5263.393 | -5630.446 | 271.052 | 133.264 | 300.256 | 300.261 | -64.567 | 227 | 28 |
| 11 | Montmor-K | K _{0.33} Mg _{0.33} Al _{1.67} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ | 1.265 | -5332.495 | -5701.641 | 278.119 | 137.432 | 304.612 | 302.223 | -64.978 | 227 | 28 |
| 12 | Montmor-K(avg) | K _{0.27} Mg _{0.32} Fe _{0.16} Al _{1.63} Si _{3.9325} O ₁₀ (OH) ₂ | 0.617 | -5267.196 | -5635.593 | 278.395 | 137.432 | 304.118 | 304.537 | -64.183 | 227 | 28 |
| 13 | Montmor-Kunipia | Na _{0.49} Mg _{0.34} Fe _{0.09} Al _{1.72} Si _{3.85} O ₁₀ (OH) ₂ | 3.396 | -5327.696 | -5697.746 | 280.253 | 138.186 | 311.415 | 299.867 | -67.626 | 227 | 28 |
| 14 | Montmor-Mg | Mg _{0.495} Al _{1.67} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ | 1.475 | -5312.994 | -5680.688 | 267.031 | 131.247 | 298.863 | 297.453 | -65.392 | 227 | 28 |
| 15 | Montmor-Mg(avg) | Mg _{0.135} Mg _{0.32} Fe _{0.16} Al _{1.63} Si _{3.9325} O ₁₀ (OH) ₂ | 0.797 | -5251.192 | -5618.397 | 269.320 | 131.247 | 299.415 | 300.633 | -64.521 | 227 | 28 |
| 16 | Montmor-MX80 | K _{0.026} Na _{0.435} Ca _{0.01} Mg _{0.228} Fe _{0.222} Al _{1.981} Si _{3.623} O ₁₀ (OH) ₂ | 4.416 | -5315.797 | -5686.487 | 280.566 | 140.211 | 318.114 | 295.851 | -71.505 | 227 | 28 |
| 17 | Montmor-Na | Na _{0.33} Mg _{0.33} Al _{1.67} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ | 2.037 | -5321.295 | -5690.064 | 274.964 | 134.271 | 304.432 | 299.629 | -66.367 | 227 | 28 |
| 18 | Montmor-Na(avg) | Na _{0.27} Mg _{0.32} Fe _{0.16} Al _{1.63} Si _{3.9325} O ₁₀ (OH) ₂ | 1.256 | -5257.995 | -5626.083 | 275.813 | 134.271 | 303.972 | 302.411 | -65.316 | 227 | 28 |
| 19 | Nontronite-Ca | Ca _{0.165} Fe ₂ Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂ | -18.731 | -4460.479 | -4818.646 | 300.106 | 131.100 | 286.428 | 356.473 | -40.870 | 227 | 28 |
| 20 | Nontronite-Ca(avg) | Ca _{0.13} Mg _{0.39} Fe _{1.06} Al _{0.62} Si _{3.98} O ₁₀ (OH) ₂ | -8.576 | -4842.285 | -5203.896 | 288.244 | 131.100 | 287.483 | 334.214 | -46.861 | 227 | 28 |
| 21 | Nontronite-K | K _{0.33} Fe ₂ Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂ | -19.204 | -4465.182 | -4824.989 | 309.080 | 135.270 | 291.152 | 361.698 | -40.400 | 227 | 28 |
| 22 | Nontronite-K(avg) | K _{0.26} Mg _{0.39} Fe _{1.06} Al _{0.62} Si _{3.98} O ₁₀ (OH) ₂ | -8.949 | -4845.988 | -5208.888 | 295.315 | 135.270 | 291.202 | 338.331 | -46.493 | 227 | 28 |
| 23 | Nontronite-Mg | Mg _{0.165} Fe ₂ Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂ | -18.977 | -4445.579 | -4803.939 | 297.993 | 129.760 | 285.399 | 356.929 | -40.815 | 227 | 28 |

付録表 2. 4-5 (続き)

| No. | 鉱物名 (A-Z) | 化学量論 | $\log K_{\text{eq}}^{\text{i}}$ (-) | $\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol) | S° (J/mol/K) | V° (cm ³ /mol) | Maier-Kelley Coefficients ⁱⁱ | | | C_p T_{max} (°C) | Ref. |
|-----|--------------------|--|--|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|-------------------------------------|---|--|--------------------------------|-----------------------------------|------|
| | | | | | | | | a (J/mol/K) | $b \times 10^3$ (J/mol/K ²) | $c \times 10^{-5}$ (JK/mol) | | |
| 24 | Nontronite-Mg(avg) | $\text{Mg}_{0.52}\text{Fe}_{1.06}\text{Al}_{0.62}\text{Si}_{3.98}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | -8.777 | -4830.587 | -5192.344 | 286.579 | 129.760 | 286.671 | 334.574 | -46.819 | 227 | 28 |
| 25 | Nontronite-Na | $\text{Na}_{0.33}\text{Fe}_2\text{Al}_{0.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | -18.414 | -4453.881 | -4813.311 | 305.930 | 132.110 | 290.972 | 359.104 | -41.788 | 227 | 28 |
| 26 | Nontronite-Na(avg) | $\text{Na}_{0.26}\text{Mg}_{0.39}\text{Fe}_{1.06}\text{Al}_{0.62}\text{Si}_{3.98}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | -8.326 | -4837.085 | -5199.691 | 292.830 | 132.110 | 291.060 | 336.285 | -47.585 | 227 | 28 |
| 27 | Saponite-Ca | $\text{Ca}_{0.165}\text{Mg}_3\text{Al}_{0.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | 26.290 | -5627.898 | -6010.128 | 262.086 | 135.680 | 356.648 | 165.477 | -58.953 | 227 | 29 |
| 28 | Saponite-K | $\text{K}_{0.33}\text{Mg}_3\text{Al}_{0.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | 26.007 | -5631.513 | -6015.312 | 271.332 | 139.850 | 362.498 | 170.749 | -58.534 | 227 | 29 |
| 29 | Saponite-Mg | $\text{Mg}_{3.165}\text{Al}_{0.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | 26.252 | -5611.811 | -5994.551 | 258.906 | 133.660 | 355.640 | 165.937 | -58.911 | 227 | 29 |
| 30 | Saponite-Na | $\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_3\text{Al}_{0.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | 26.346 | -5622.790 | -6006.375 | 267.567 | 136.690 | 361.192 | 170.749 | -59.873 | 227 | 29 |

ⁱ $\log K_{\text{eq}}$ は各鉱物種の溶解反応を親化学種 H_2O , Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , H^+ , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , $\text{O}_{2(\text{aq})}$, $\text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})}$ で記載した場合の平衡定数 (25°C) の対数値。 ⁱⁱ 定圧熱容量は $C_p = a + bT + cT^2$ として求まる; ここで T は絶対温度; 適用温度範囲は 0.01°C から各鉱物の安定性の上限を表す $C_p T_{\text{max}}$ (°C) である。略記: (avg) = averaged。出典: 28 (Arthur et al., 2012)、29 (Wolery, 1978)。

付録表 2. 4-6 JNC TDB_SUPCR15. dat/GWB15. dat/PHREEQC12. dat に収録された沸石の化学量論と熱力学特性

| No. | 鉱物名 (A-Z) | 化学量論 | $\log K_{\text{eq}}^i$ (-) | $\Delta_f G^0$ (kJ/mol) | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | V^0 (cm ³ /mol) | Maier-Kelley Coefficients ⁱⁱ | | | C_p T_{max} (°C) | Ref. |
|-----|---------------------|--|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------------------|---|--|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| | | | | | | | | a (J/mol/K) | $b \times 10^3$ (J/mol/K ²) | $c \times 10^{-5}$ (JK/mol) | | |
| 1 | Analcime-I | NaAlSi ₂ O ₆ (H ₂ O) | 5.526 | -3096.323 | -3311.955 | 242.207 | 97.100 | 157.479 | 239.731 | -18.395 | 227 | 30 |
| 2 | Analcime-II | Na _{10.2} Al _{10.2} Si _{25.8} O ₇₂ (H ₂ O) ₁₂ | 40.394 | -36601.016 | -39181.528 | 2820.796 | 1168.100 | 1776.379 | 3128.882 | -236.938 | 227 | 30 |
| 3 | Analcime-SiR06 | Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (H ₂ O) ₂ | 14.010 | -5342.351 | -5719.267 | 442.847 | 167.721 | 291.457 | 374.961 | -27.790 | 227 | 31 |
| 4 | Chabazite(alk) | K _{0.9} Na _{4.9} Ca _{0.8} Al _{7.4} Si _{28.6} O ₇₂ (H ₂ O) ₃₆ | -3.501 | -41492.437 | -45239.914 | 4294.020 | 1498.000 | 2153.890 | 5200.626 | -271.984 | 227 | 30 |
| 5 | Chabazite(dia) | Na _{3.7} K ₂ Ca _{1.20} Al _{8.1} Si _{27.9} O ₇₂ (H ₂ O) ₃₆ | 3.222 | -41761.630 | -45510.096 | 4323.568 | 1498.000 | 2171.384 | 5243.619 | -265.904 | 227 | 30 |
| 6 | Chabazite-Ca | Ca ₆ Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂ (H ₂ O) ₃₆ | 55.792 | -43082.487 | -46986.000 | 3721.010 | 1491.797 | 2461.086 | 4126.278 | -232.643 | 227 | 30 ⁱⁱⁱ |
| 7 | Clinoptilolite(alk) | Na _{1.7} K _{2.3} Ca _{1.4} Al _{6.8} Si _{29.2} O ₇₂ (H ₂ O) ₂₆ | -16.573 | -39007.187 | -42265.751 | 3548.570 | 1264.100 | 1842.198 | 4796.042 | -273.753 | 227 | 30 |
| 8 | Clinoptilolite(dia) | Na _{0.4} K _{0.8} Ca _{2.8} Al _{6.8} Si _{29.2} O ₇₂ (H ₂ O) ₂₆ | -15.407 | -39010.298 | -42319.313 | 3273.870 | 1264.100 | 1876.958 | 4492.967 | -274.241 | 227 | 30 |
| 9 | Clinoptilolite-Ca | Ca _{0.55} (Si _{4.9} Al _{1.1})O ₁₂ (H ₂ O) _{3.9} | -2.873 | -6387.333 | -6921.090 | 495.264 | 209.66 | 303.449 | 700.169 | -45.862 | 227 | 30 ⁱⁱⁱ |
| 10 | Clinoptilolite-K | K _{1.1} (Si _{4.9} Al _{1.1})O ₁₂ (H ₂ O) _{3.9} | -4.565 | -6403.661 | -6912.192 | 628.144 | 209.66 | 277.590 | 895.289 | -45.697 | 227 | 30 |
| 11 | Clinoptilolite-Na | Na _{1.1} (Si _{4.9} Al _{1.1})O ₁₂ (H ₂ O) _{3.9} | -1.909 | -6365.863 | -6886.035 | 574.380 | 209.66 | 303.874 | 731.480 | -45.640 | 227 | 30 |
| 12 | Dachiardite-Ca | Ca ₂ Al ₄ Si ₂₀ O ₄₈ (H ₂ O) ₁₈ | -16.897 | -25987.462 | -28232.750 | 2158.544 | 824.550 | 1246.356 | 3027.196 | -187.916 | 227 | 30 ⁱⁱⁱ |
| 13 | Epistilbite | CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ (H ₂ O) ₅ | 3.383 | -8643.821 | -9354.448 | 633.402 | 273.090 | 433.182 | 830.418 | -56.379 | 227 | 30 |
| 14 | Erionite(alk) | K _{2.8} Na _{3.4} Ca _{0.8} Al _{7.8} Si _{28.2} O ₇₂ (H ₂ O) ₃₀ | -2.328 | -40257.932 | -43694.939 | 3986.523 | 1344.000 | 1989.689 | 5029.774 | -266.115 | 227 | 30 |
| 15 | Erionite(dia) | K ₃ Na _{1.2} Ca ₂ Al _{8.2} Si _{27.8} O ₇₂ (H ₂ O) ₃₀ | 0.844 | -40434.952 | -43901.053 | 3842.724 | 1344.000 | 2009.176 | 4935.218 | -263.012 | 227 | 30 |
| 16 | Gismondine | Ca ₄ Al ₈ Si ₈ O ₃₂ (H ₂ O) ₁₆ | 60.858 | -20021.839 | -21800.147 | 1588.933 | 629.977 | 1260.732 | 1384.492 | -79.937 | 227 | 30 ⁱⁱⁱ |
| 17 | Heulandite | K _{0.4} NaCa _{3.3} Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂ (H ₂ O) ₂₆ | 1.962 | -39385.979 | -42716.293 | 3239.523 | 1266.100 | 1961.705 | 4236.859 | -263.622 | 227 | 30 |
| 18 | Laumontite | CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ (H ₂ O) ₄ | 13.667 | -6681.107 | -7232.730 | 485.762 | 207.550 | 515.469 | 186.062 | -68.743 | 727 | 19 |
| 19 | Laumontite(dia) | K _{0.6} Na _{0.6} Ca _{5.4} Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂ (H ₂ O) ₂₄ | 55.396 | -40233.490 | -43531.966 | 2997.839 | 1219.200 | 2159.225 | 3454.245 | -227.694 | 227 | 30 |
| 20 | Mordenite | K _{0.9} Na _{2.1} Ca _{1.5} Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂ (H ₂ O) ₂₂ | -24.888 | -37767.649 | -40845.731 | 3148.074 | 1273.500 | 1729.192 | 4428.737 | -279.340 | 227 | 30 |
| 21 | Mordenite-Ca | Ca ₄ Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆ (H ₂ O) ₂₈ | -33.795 | -50077.464 | -54178.794 | 3757.886 | 1678.004 | 2300.720 | 5524.032 | -372.674 | 227 | 30 ⁱⁱⁱ |
| 22 | Phillipsite(alk) | Na _{3.2} K _{2.8} Ca _{0.8} Al _{7.6} Si _{24.4} O ₆₄ (H ₂ O) ₂₄ | 6.623 | -35372.006 | -38298.898 | 3391.332 | 1218.200 | 1739.099 | 4242.016 | -229.546 | 227 | 30 |
| 23 | Phillipsite(dia) | Na _{1.4} K _{1.2} Ca _{2.4} Al _{7.4} Si _{24.6} O ₆₄ (H ₂ O) ₂₄ | 4.800 | -35317.836 | -38300.392 | 3073.454 | 1218.200 | 1763.499 | 3940.677 | -231.910 | 227 | 30 |
| 24 | Phillipsite-Ca | CaAl ₂ Si ₅ O ₁₄ (H ₂ O) ₅ | 6.339 | -7793.527 | -8449.805 | 591.835 | 265.000 | 409.682 | 725.918 | -47.379 | 227 | 30 ⁱⁱⁱ |

付録表 2. 4-6 (続き)

| No. | 鉱物名 (A-Z) | 化学量 | $\log K_{\text{eq}}^{\text{i}}$ (-) | $\Delta_f G^0$ (kJ/mol) | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | V^0 (cm ³ /mol) | Maier-Kelley Coefficients ⁱⁱ | | | C_p T_{max} (°C) | Ref. |
|-----|----------------|--|--|----------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------------------|---|--|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| | | | | | | | | a (J/mol/K) | $b \times 10^3$ (J/mol/K ²) | $c \times 10^{-5}$ (JK/mol) | | |
| 25 | Phillipsite-K | $\text{K}_2(\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14})(\text{H}_2\text{O})_5$ | 3.264 | -7823.21 | -8433.63 | 833.4319 | 265.000 | 362.666 | 1080.681 | -47.079 | 227 | 30 ⁱⁱⁱ |
| 26 | Phillipsite-Na | $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14})(\text{H}_2\text{O})_5$ | 8.092 | -7754.49 | -8386.07 | 735.6811 | 265.000 | 410.454 | 782.846 | -46.974 | 227 | 30 ⁱⁱⁱ |
| 27 | Scolecite | $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_3$ | 12.257 | -5618.572 | -6068.842 | 368.900 | 172.265 | 314.684 | 384.328 | -28.589 | 227 | 30 |
| 28 | Stilbite | $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}(\text{H}_2\text{O})_{14}$ | 15.250 | -20245.219 | -21973.724 | 1677.145 | 665.500 | 1072.340 | 1994.952 | -123.337 | 227 | 30 |
| 29 | Wairakite | $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$ | 9.299 | -6231.684 | -6687.647 | 340.567 | 186.870 | 314.185 | 422.533 | -37.195 | 227 | 30 |
| 30 | Yugawaralite | $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ | 3.383 | -8406.639 | -9068.610 | 563.502 | 265.850 | 409.183 | 764.123 | -55.984 | 227 | 30 |
| 31 | ZeoliteP-Ca | $\text{CaAl}_2\text{Si}_{2.66}\text{O}_{9.32}(\text{H}_2\text{O})_4$ | 13.261 | -5566.654 | -6047.101 | 424.668 | 196.000 | 330.693 | 415.093 | -25.924 | 227 | 30 ⁱⁱⁱ |

ⁱ $\log K_{\text{eq}}$ は各鉱物種の溶解反応を親化学種 H_2O 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 H^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ で記載した場合の平衡定数 (25°C) の対数值。 ⁱⁱ 定圧熱容量は $C_p = a + bT + cT^2$ として求まる (ここで T は絶対温度) ; 適用温度範囲は 0.01°C から各鉱物の安定性の上限を表す $C_p T_{\text{max}}$ (°C) である。 ⁱⁱⁱ Arthur et al., (2011) の手法を用いて本検討で算出した値。略記: (alk) = formed in an alkaline lake environment、(dia) = formed in a diagenetic environment、-Ca = idealized Ca end-member、-K = idealized K end-member、-Na = idealized Na end-member。出典: 19 (Helgeson et al., 1978)、30 (Arthur et al., 2011)、31 (Oda et al., 2014)。

付録表 2. 4-7 JNC TDB_SUPCR15. dat/GWB15. dat/PHREEQC12. dat に収録された岩石鉱物の化学量論と熱力学特性

| No. | 鉱物名 (A-Z) | 化学量論 | $\log K_{eq}^i$ (-) | $\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol) | S° (J/mol/K) | V° (cm ³ /mol) | Maier-Kelley Coefficients ⁱⁱ | | | C_p T_{max} (°C) | Ref. |
|-----|-----------------|---|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|-------------------------------------|---|--|----------------------------------|----------------------------|------|
| | | | | | | | | a (J/mol/K) | b × 10 ³ (J/mol/K ²) | c × 10 ⁻⁵ (JK/mol) | | |
| 1 | Akermanite | Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ | 45.319 | -3679.251 | -3876.463 | 209.326 | 92.810 | 251.417 | 47.698 | -47.698 | 1427 | 19 |
| 2 | Albite | NaAlSi ₃ O ₈ | 2.764 | -3708.313 | -3931.621 | 207.150 | 100.250 | 258.153 | 58.158 | -62.802 | 927 | 19 |
| 3 | Albite-high | NaAlSi ₃ O ₈ | 4.083 | -3700.786 | -3920.617 | 218.823 | 100.430 | 258.153 | 58.158 | -62.802 | 1127 | 19 |
| 4 | Albite-low | NaAlSi ₃ O ₈ | 2.764 | -3708.313 | -3931.621 | 207.150 | 100.070 | 258.153 | 58.158 | -62.802 | 1127 | 19 |
| 5 | Alunite | KAl ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂ | -0.348 | -4659.302 | -5169.750 | 328.026 | 293.600 | 642.035 | 0 | -229.911 | 377 | 19 |
| 6 | Analcime(dehyd) | NaAlSi ₂ O ₆ | 11.655 | -2824.154 | -2990.213 | 175.310 | 89.100 | 176.105 | 101.002 | -37.154 | 727 | 19 |
| 7 | Andalusite | Al ₂ SiO ₅ | 15.944 | -2429.176 | -2576.783 | 92.885 | 51.530 | 172.845 | 26.328 | -51.848 | 770 | 19 |
| 8 | Andradite | Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂ | 16.355 | -5425.891 | -5775.363 | 293.424 | 131.850 | 475.018 | 65.421 | -129.240 | 827 | 19 |
| 9 | Annite | KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ | 29.469 | -4799.701 | -5155.504 | 398.317 | 154.320 | 445.303 | 124.558 | -80.793 | 727 | 19 |
| 10 | Anorthite | CaAl ₂ Si ₂ O ₈ | 26.578 | -3991.862 | -4215.598 | 205.434 | 100.790 | 264.893 | 61.898 | -64.601 | 1427 | 19 |
| 11 | Anthophyllite | Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ | 66.797 | -11361.359 | -12086.526 | 538.062 | 264.400 | 755.973 | 253.442 | -160.925 | 1527 | 19 |
| 12 | Antigorite | Mg ₄₈ Si ₃₄ O ₈₅ (OH) ₆₂ | 477.194 | -66140.756 | -71424.608 | 3603.930 | 1749.130 | 5139.835 | 2149.572 | -1199.469 | 727 | 19 |
| 13 | Artinite | Mg ₂ (OH) ₂ (CO ₃)(H ₂ O) ₃ | 19.656 | -2568.620 | -2920.612 | 232.923 | 96.900 | 296.520 | 115.729 | -31.087 | 727 | 19 |
| 14 | Boehmite | AlO ₂ H | 7.564 | -918.802 | -996.796 | 37.196 | 19.535 | 53.982 | 51.969 | -13.506 | 627 | 2 |
| 15 | Celadonite | K(MgAl)Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ | 7.458 | -5463.865 | -5836.257 | 313.382 | 157.100 | 335.766 | 105.855 | -77.571 | 727 | 29 |
| 16 | Celestite | SrSO ₄ | -5.677 | -1340.700 | -1453.103 | 117.152 | 46.250 | 91.211 | 55.647 | 0 | 1227 | 19 |
| 17 | Chalcedony | SiO ₂ | -3.728 | -854.691 | -909.108 | 41.338 | 22.688 | 46.944 | 34.309 | -11.297 | 575 | 19 |
| 18 | Chamosite-7A | Fe ₂ AlAlSiO ₅ (OH) ₄ | 32.842 | -3464.461 | -3775.654 | 270.705 | 106.200 | 355.263 | 106.274 | -78.534 | 727 | 29 |
| 19 | Chrysotile | Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ | 31.125 | -4037.020 | -4364.427 | 221.334 | 108.500 | 317.231 | 132.214 | -73.555 | 727 | 19 |
| 20 | Clinochlore-14A | Mg ₅ Al(AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₈ | 67.239 | -8207.765 | -8857.377 | 465.261 | 207.110 | 696.636 | 176.146 | -156.774 | 627 | 19 |
| 21 | Clinochlore-7A | Mg ₅ Al(AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₈ | 70.612 | -8188.511 | -8841.616 | 445.596 | 211.500 | 681.239 | 211.794 | -171.042 | 627 | 19 |
| 22 | Clinozoisite | Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH) | 43.257 | -6482.020 | -6877.580 | 295.558 | 136.200 | 443.998 | 105.495 | -113.575 | 427 | 19 |
| 23 | Coesite | SiO ₂ | -3.189 | -851.616 | -906.313 | 40.376 | 20.641 | 46.024 | 34.309 | -11.297 | 1727 | 19 |

付録表 2. 4-7 (続き)

| No. | 鉱物名 (A-Z) | 化学量論 | $\log K_{\text{eq}}^i$ (-) | $\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol) | S° (J/mol/K) | V° (cm ³ /mol) | Maier-Kelley Coefficients ⁱⁱ | | | C_p T_{max} (°C) | Ref. |
|-----|--------------------|--|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|-------------------------------------|---|---|---------------------------------|-----------------------------------|------|
| | | | | | | | | a (J/mol/K) | b x10 ³ (J/mol/K ²) | c x10 ⁻⁵ (JK/mol) | | |
| 24 | Cordierite | Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ | 52.304 | -8624.391 | -9134.505 | 407.229 | 233.220 | 601.785 | 107.947 | -161.502 | 1427 | 19 |
| 25 | Cordierite(hyd) | Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (H ₂ O) | 49.824 | -8875.728 | -9437.748 | 466.223 | 241.220 | 649.482 | 107.947 | -161.502 | 1427 | 19 |
| 26 | Corundum | Al ₂ O ₃ | 18.312 | -1582.251 | -1675.692 | 50.919 | 25.575 | 122.679 | 6.878 | -50.237 | 927 | 2 |
| 27 | Cristobalite-alpha | SiO ₂ | -3.449 | -853.097 | -906.903 | 43.396 | 25.740 | 58.492 | 13.975 | -15.941 | 727 | 19 |
| 28 | Cristobalite-beta | SiO ₂ | -3.005 | -850.565 | -902.384 | 50.053 | 27.380 | 72.760 | 1.297 | -41.380 | 1727 | 19 |
| 29 | Daphnite-14A | Fe ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈ | 50.365 | -6491.677 | -7098.537 | 596.220 | 213.420 | 737.263 | 183.092 | -141.503 | 727 | 29 |
| 30 | Daphnite-7A | Fe ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈ | 55.655 | -6461.481 | -7068.885 | 581.158 | 221.200 | 721.866 | 218.740 | -155.770 | 727 | 29 |
| 31 | Diaspore | AlO(OH) | 7.16 | -921.108 | -999.658 | 35.338 | 17.760 | 51.350 | 54.685 | -12.146 | 627 | 2 |
| 32 | Diopside | CaMg(SiO ₃) ₂ | 20.964 | -3028.296 | -3202.342 | 143.093 | 66.090 | 221.208 | 32.803 | -65.856 | 1327 | 19 |
| 33 | Dolomite | CaMg(CO ₃) ₂ | 2.513 | -2166.308 | -2328.944 | 155.185 | 64.365 | 173.874 | 100.215 | -41.355 | 727 | 19 |
| 34 | Dolomite(dis) | CaMg(CO ₃) ₂ | 4.058 | -2157.492 | -2316.698 | 166.691 | 64.390 | 187.071 | 74.387 | -45.806 | 727 | 19 |
| 35 | Dolomite(ord) | CaMg(CO ₃) ₂ | 2.513 | -2166.308 | -2328.944 | 155.185 | 64.340 | 187.071 | 74.387 | -45.806 | 727 | 19 |
| 36 | Enstatite | MgSiO ₃ | 11.327 | -1459.923 | -1546.766 | 67.781 | 31.276 | 102.717 | 19.832 | -26.276 | 1527 | 19 |
| 37 | Epidote | Ca ₂ FeAl ₂ Si ₃ O ₁₂ (OH) | 24.44 | -6070.591 | -6460.063 | 314.972 | 139.200 | 492.130 | 53.622 | -133.319 | 827 | 19 |
| 38 | Epidote(ord) | Ca ₂ FeAl ₂ Si ₃ O ₁₂ (OH) | 24.44 | -6070.591 | -6460.163 | 314.637 | 139.200 | 476.056 | 61.463 | -121.001 | 827 | 19 |
| 39 | Fayalite | Fe ₂ SiO ₄ | 19.111 | -1381.695 | -1481.634 | 148.323 | 46.390 | 152.758 | 39.162 | -28.033 | 1217 | 19 |
| 40 | FeO | FeO | 13.532 | -251.446 | -272.044 | 60.752 | 12.000 | 50.718 | 8.669 | -3.138 | 1327 | 19 |
| 41 | Ferrosilite | FeSiO ₃ | 7.447 | -1119.588 | -1195.193 | 90.500 | 32.952 | 110.834 | 21.213 | -23.221 | 1127 | 19 |
| 42 | Fluorite | CaF ₂ | -10.037 | -1173.583 | -1225.912 | 68.576 | 24.542 | 59.831 | 30.460 | 1.966 | 1151 | 19 |
| 43 | Forsterite | Mg ₂ SiO ₄ | 27.863 | -2056.704 | -2175.680 | 95.186 | 43.790 | 149.829 | 27.363 | -35.648 | 1527 | 19 |
| 44 | Gehlenite | Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ | 56.3 | -3778.771 | -3979.925 | 201.250 | 90.240 | 266.688 | 33.472 | -63.262 | 1527 | 19 |
| 45 | Graphite | C | 64.173 | 0 | 0 | 5.740 | 5.298 | 16.862 | 4.770 | -8.535 | 2227 | 19 |
| 46 | Greenalite | Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ | 22.67 | -2997.840 | -3296.046 | 303.758 | 115.000 | 341.624 | 136.398 | -64.392 | 727 | 29 |
| 47 | Grossular | Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ | 51.923 | -6260.548 | -6622.172 | 254.680 | 125.300 | 435.207 | 71.182 | -114.299 | 727 | 19 |

付録表 2. 4-7 (続き)

| No. | 鉱物名 (A-Z) | 化学量論 | $\log K_{eq}^i$ (-) | $\Delta_f G^0$ (kJ/mol) | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | V^0 (cm ³ /mol) | Maier-Kelley Coefficients ⁱⁱ | | | C_p T_{max} (°C) | Ref. |
|-----|--------------------|---|------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------------------|---|--|----------------------------------|----------------------------|------|
| | | | | | | | | a (J/mol/K) | b × 10 ³ (J/mol/K ²) | c × 10 ⁻⁵ (JK/mol) | | |
| 48 | Halite | NaCl | 1.585 | -384.120 | -411.120 | 72.132 | 27.015 | 45.940 | 16.318 | 0 | 800 | 19 |
| 49 | Halloysite | Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ | 8.266 | -3780.780 | -4101.553 | 203.008 | 99.300 | 304.470 | 122.173 | -90.040 | 727 | 27 |
| 50 | Hedenbergite | CaFe(SiO ₃) ₂ | 19.606 | -2673.568 | -2837.907 | 170.289 | 68.270 | 229.325 | 34.183 | -62.802 | 1327 | 19 |
| 51 | Hematite | Fe ₂ O ₃ | -16.871 | -745.401 | -827.260 | 87.613 | 30.274 | 98.282 | 77.822 | -14.853 | 1527 | 19 |
| 52 | Huntite | CaMg ₃ (CO ₃) ₄ | 10.301 | -4203.707 | -4529.598 | 299.533 | 122.900 | 352.167 | 179.326 | -85.521 | 727 | 19 |
| 53 | Hydromagnesite | Mg ₅ (OH) ₂ (CO ₃) ₄ (H ₂ O) ₄ | 30.854 | -5864.658 | -6514.865 | 541.326 | 208.800 | 591.869 | 273.132 | -90.667 | 727 | 19 |
| 54 | Illite | K _{0.6} Mg _{0.25} Al _{2.3} Si _{3.5} O ₁₀ (OH) ₂ | 9.026 | -5455.815 | -5835.462 | 266.061 | 138.940 | 360.008 | 161.377 | -74.559 | 327 | 29 |
| 55 | Iron | Fe | 59.032 | 0 | 0 | 27.280 | 7.092 | 12.719 | 31.715 | 2.510 | 1539 | 27 |
| 56 | Jadeite | NaAl(SiO ₃) ₂ | 8.389 | -2842.798 | -3021.333 | 133.470 | 60.400 | 201.501 | 47.781 | -49.664 | 1127 | 19 |
| 57 | Kalsilite | KAlSiO ₄ | 10.899 | -2015.642 | -2131.363 | 133.260 | 59.890 | 123.135 | 72.634 | -22.259 | 1527 | 19 |
| 58 | Kaolinite | Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ | 7.013 | -3789.089 | -4109.613 | 203.050 | 99.520 | 304.470 | 122.173 | -90.040 | 727 | 19 |
| 59 | K-Feldspar | KAlSi ₃ O ₈ | -0.448 | -3747.232 | -3972.390 | 213.928 | 108.870 | 320.566 | 18.037 | -125.290 | 1127 | 19 |
| 60 | Kyanite | Al ₂ SiO ₅ | 15.674 | -2430.720 | -2581.097 | 83.680 | 44.090 | 173.189 | 28.520 | -53.899 | 193 | 19 |
| 61 | Lawsonite | CaAl ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ (H ₂ O) | 22.213 | -4491.139 | -4845.507 | 233.467 | 101.320 | 342.251 | 97.738 | -68.032 | 727 | 19 |
| 62 | Leucite | KAlSi ₂ O ₆ | 6.188 | -2875.939 | -3038.705 | 200.204 | 88.390 | 148.369 | 134.306 | -21.577 | 682 | 27 |
| 63 | Magnetite | Fe ₃ O ₄ | -6.508 | -1014.930 | -1118.174 | 145.729 | 44.524 | 91.546 | 201.669 | 0 | 1527 | 32 |
| 64 | Margarite | CaAl ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂ | 41.066 | -5833.124 | -6216.600 | 266.939 | 129.400 | 428.860 | 68.408 | -117.361 | 727 | 19 |
| 65 | Maximum_Microcline | KAlSi ₃ O ₈ | -0.448 | -3747.232 | -3972.390 | 213.928 | 108.741 | 267.065 | 53.974 | -71.337 | 1127 | 19 |
| 66 | Merwinite | Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ | 68.514 | -4336.825 | -4563.890 | 253.132 | 104.400 | 305.306 | 50.041 | -60.417 | 1427 | 19 |
| 67 | Minnesotaite | Fe ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ | 13.981 | -4477.081 | -4825.683 | 349.364 | 147.860 | 369.489 | 178.280 | -46.652 | 527 | 29 |
| 68 | Monticellite | CaMgSiO ₄ | 29.585 | -2145.677 | -2262.707 | 110.458 | 51.470 | 154.055 | 22.343 | -33.472 | 1127 | 19 |
| 69 | Muscovite | KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ | 14.05 | -5588.431 | -5973.262 | 292.880 | 140.710 | 408.191 | 110.374 | -106.441 | 727 | 33 |
| 70 | Nepheline | NaAlSiO ₄ | 13.801 | -1978.496 | -2093.008 | 124.348 | 54.160 | 150.239 | 27.020 | -30.660 | 1227 | 19 |
| 71 | Nesquehonite | MgCO ₃ (H ₂ O) ₃ | 4.996 | -1723.954 | -1977.258 | 195.644 | 74.790 | -6588.980 | 16314.140 | -1746.088 | 67 | 19 |

付録表 2. 4-7 (続き)

| No. | 鉱物名 (A-Z) | 化学量論 | log K_{eq}^i (-) | $\Delta_f G^0$ (kJ/mol) | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol/K) | V^0 (cm ³ /mol) | Maier-Kelley Coefficients ⁱⁱ | | | C_p T_{max} (°C) | Ref. |
|-----|---------------|---|-----------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------------------|---|--|--------------------------------|----------------------------|------|
| | | | | | | | | a (J/mol/K) | $b \times 10^3$ (J/mol/K ²) | $c \times 10^{-5}$ (JK/mol) | | |
| 72 | Paragonite | NaAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ | 17.522 | -5548.034 | -5928.573 | 277.818 | 132.530 | 407.647 | 102.508 | -110.625 | 727 | 19 |
| 73 | Pargasite | NaCa ₂ Mg ₄ Al ₃ Si ₆ O ₂₂ (OH) ₂ | 101.994 | -11910.710 | -12621.555 | 669.440 | 273.500 | 861.067 | 174.305 | -210.079 | 727 | 19 |
| 74 | Phlogopite | KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ | 37.267 | -5842.634 | -6227.060 | 318.402 | 149.660 | 420.952 | 120.416 | -89.956 | 727 | 33 |
| 75 | Prehnite | Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ | 32.931 | -5816.166 | -6199.219 | 271.960 | 140.330 | 383.254 | 158.239 | -82.006 | 727 | 19 |
| 76 | Pyrophyllite | Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ | 0.44 | -5255.091 | -5628.790 | 239.325 | 126.600 | 332.343 | 164.071 | -72.308 | 527 | 19 |
| 77 | Pyroxene-CaAl | CaAl ₂ SiO ₆ | 35.976 | -3104.808 | -3279.390 | 146.440 | 63.500 | 226.480 | 26.861 | -62.342 | 1127 | 19 |
| 78 | Pyrrhotite | FeS | 134.598 | -100.767 | -100.416 | 60.291 | 18.200 | 21.715 | 110.458 | 0 | 1195 | 19 |
| 79 | Quartz | SiO ₂ | -3.999 | -856.239 | -910.648 | 41.338 | 22.688 | 46.944 | 34.309 | -11.297 | 1727 | 19 |
| 80 | Sanidine-high | KAlSi ₃ O ₈ | 0.751 | -3740.387 | -3961.302 | 228.154 | 109.008 | 267.065 | 53.974 | -71.337 | 1127 | 33 |
| 81 | Sepiolite | Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ (H ₂ O) ₆ | 30.444 | -9251.627 | -10116.912 | 613.374 | 285.600 | 660.737 | 436.391 | -78.157 | 527 | 19 |
| 82 | Sillimanite | Al ₂ SiO ₅ | 16.308 | -2427.101 | -2573.574 | 96.776 | 49.900 | 167.460 | 30.922 | -48.844 | 927 | 19 |
| 83 | Spinel | MgAl ₂ O ₄ | 37.63 | -2163.153 | -2288.008 | 80.626 | 39.710 | 153.857 | 26.842 | -40.622 | 1727 | 19 |
| 84 | Strontianite | SrCO ₃ | -0.314 | -1152.566 | -1232.606 | 97.069 | 39.010 | 98.408 | 26.443 | -21.255 | 924 | 19 |
| 85 | Sylvite | KCl | 0.846 | -408.923 | -436.684 | 82.550 | 37.524 | 41.380 | 21.757 | 3.222 | 770 | 19 |
| 86 | Talc | Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ | 21.138 | -5523.667 | -5903.289 | 260.831 | 136.250 | 345.105 | 174.113 | -55.823 | 527 | 19 |
| 87 | Tremolite | Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ | 61.237 | -11590.705 | -12317.855 | 548.899 | 272.920 | 787.521 | 239.718 | -187.535 | 527 | 19 |
| 88 | Wollastonite | CaSiO ₃ | 13.761 | -1544.837 | -1630.045 | 82.006 | 39.930 | 111.462 | 15.062 | -27.280 | 1127 | 19 |
| 89 | Zoisite | Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH) | 43.302 | -6481.765 | -6877.203 | 295.976 | 135.900 | 443.998 | 105.495 | -113.575 | 427 | 19 |

ⁱ Log K_{eq} は各鉱物種の溶解反応を親化学種 H₂O、Al³⁺、Ca²⁺、Cl⁻、F⁻、Fe²⁺、H⁺、HCO₃⁻、K⁺、Mg²⁺、Na⁺、O_{2(aq)}、SO₄²⁻、H₄SiO_{4(aq)}、Sr²⁺ で記載した場合の平衡定数 (25°C) の対数値。 ⁱⁱ 定圧熱容量は $C_p = a + bT + cT^2$ として求まる (ここで T は絶対温度) ; 適用温度範囲は 0.01°C から各鉱物の安定性の上限を表す $C_p T_{max}$ (°C) である。略記: (dehyd) = dehydrated、(hyd) = hydrous、(dis) = disordered、(ord) = ordered。出典: 2 (Pokrovskii and Helgeson, 1995)、19 (Helgeson et al., 1978)、27 (Robie et al., 1978)、29 (Wolery, 1978)、32 (Hemingway, 1990)、33 (Sverjensky et al., 1991)。

付録表 2.4-8 JNC TDB_GWB15.dat/PHREEQC15.dat に収録された岩石鉱物の付属データ（化学量論、各温度条件での平衡定数 $\log K_{eq}$ 及びモル体積）

| No. | 鉱物名 | 化学量論 | Log K_{eq} (-) ⁱ | | | | | | | V^0 (cm ³ /mol) | T_{max} (°C) | Ref. | |
|-----|---------------|---|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------------------------------|-------------------|------|---------|
| | | | (0.01°C) | (25°C) | (60°C) | (100°C) | (150°C) | (200°C) | (250°C) | | | | (300°C) |
| 90 | Fe(OH)2(cr) | Fe(OH) ₂ | 15.4363 | 13.9045 | 12.1560 | 10.5781 | 9.0375 | 7.8144 | 6.7914 | 5.8837 | 26.430 | NR | 15 |
| 91 | Goethite | FeO ₂ H | -9.1885 | -8.5789 | -7.8439 | -7.1345 | -6.4034 | -5.8162 | No data | No data | 20.820 | 200 | 34 |
| 92 | Ripidolite-7A | Mg ₃ Fe ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈ | 73.4185 | 64.3371 | 53.3326 | 43.1102 | 32.9604 | 24.7746 | 17.7889 | 11.4271 | 215.380 | NR | 29 |

ⁱ Log K_{eq} は各鉱物種の溶解反応を親化学種 H₂O、H⁺、Al³⁺、Fe²⁺、O_{2(aq)}、Mg²⁺、H₄SiO_{4(aq)} で記載した場合の各温度条件における平衡定数の対数值。
出典：15 (Wagman et al., 1982)、29 (Wolery, 1978)、34 (Diakonov et al., 1994)。

付録表 2.4-9 JNC TDB_SUPCR15.dat/GWB15.dat/PHREEQC12.dat に収録された気体の化学量論と熱力学特性

| No. | 気体 (A-Z) | $\Delta_f G^0$ (kJ/mol) | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) | S^0 (J/mol) | V^0 (cm ³ /mol) | Maier-Kelley Coefficients ⁱ | | | C_p^0 T_{max} (K) | Ref. |
|-----|------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|---------------------------------|--|--|--------------------------------|-----------------------------|-------|
| | | | | | | a (J/mol/K) | $b \times 10^3$ (J/mol/K ²) | $c \times 10^{-5}$ (JK/mol) | | |
| 1 | CH ₄ | -50.720 | -74.810 | 186.263 | 0 | 23.640 | 47.865 | -1.925 | 1227 | 15,35 |
| 2 | CO ₂ | -394.359 | -393.509 | 213.740 | 0 | 44.225 | 8.786 | -8.619 | 2227 | 15,35 |
| 3 | H ₂ O | -228.132 | -242.400 | 187.288 | 0 | 52.989 | -43.531 | 0.055 | 2250 | 15,35 |
| 4 | H ₂ | 0.000 | 0.000 | 130.683 | 0 | 27.280 | 3.264 | 0.502 | 2727 | 15,35 |
| 5 | H ₂ S | -33.560 | -20.631 | 205.790 | 0 | 32.677 | 12.385 | -1.925 | 2027 | 15,35 |
| 6 | N ₂ | 0.000 | 0.000 | 191.610 | 0 | 28.577 | 3.766 | -0.502 | 2727 | 15,35 |
| 7 | NH ₃ | -16.451 | -46.112 | 192.464 | 0 | 29.748 | 25.104 | -1.548 | 1527 | 15,35 |
| 8 | O ₂ | 0.000 | 0.000 | 205.137 | 0 | 29.957 | 4.184 | -1.674 | 2727 | 15,35 |
| 9 | S ₂ | 79.299 | 128.369 | 228.195 | 0 | 36.484 | 0.669 | -3.766 | 2727 | 15,35 |
| 10 | SO ₂ | -300.194 | -296.830 | 248.237 | 0 | 46.191 | 7.866 | -7.699 | 1727 | 15,35 |

ⁱ 定圧熱容量は $C_p = a + bT + cT^2$ として求まる（ここで T は絶対温度）；適用温度範囲は 0.01°C から各鉱物の安定性の上限を表す $C_p T_{max}$ (°C) である。出典：15 (Wagman et al., 1982)、35 (Kelley, 1960)。

参考文献

- Allard, B., Banwart, S.A., Bruno, J., Ephraim, J.H., Grauer, R., Grenthe, I., Hadermann, J., Hummel, W., Jakob, A., Kaeapiperis, T., Plyasunov, A.V., Puigdomènech, I., Rard, J.A., Saxena, S., and Spahiu, K. (1997) Modelling in aquatic chemistry. 724 p. OECD Nuclear Energy Agency, Paris.
- Allen, A.J., Thomas, J.J., and Jennings, H.M. (2007) Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement. *Nature Materials*, 6(4), 311-316.
- Anderson, G.M., and Crerar, D.A. (1993) Thermodynamics in geochemistry: The equilibrium model. 588 p. Oxford University Press, New York, NY, USA.
- Armbruster, T., and Gunter, M.E. (2001) Crystal structures of natural zeolites. In D.L. Bish, and D.W. Ming, Eds. *Natural zeolites: Occurrence, properties, applications*, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, p. 1-67. The Mineralogical Society of America, Washington, DC, USA.
- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Shibata, M., Yui, M., and Neyama, A. (1999) Development of thermodynamic databases for geochemical calculations. Japan Nuclear Cycle Research Report, JNC TN8400 99-079, 287.
- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Walker, C., and Yui, M. (2011) Polymer model of zeolite thermochemical stability. *Clays and Clay Minerals*, 59(6), 626-639.
- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Walker, C.S., and Yui, M. (2012) Development of a consistent set of standard thermodynamic properties for clay minerals, zeolites and Portland cement hydrates. 5th International Meeting on Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Containment. October 22nd-25th 2012, Montpellier, France.
- Atkins, M., Glasser, F.P., and Kindness, A. (1992) Cement hydrate phases: solubility at 25°C. *Cement and Concrete Research*, 22(2-3), 241-246.
- Atkins, M., Glasser, F.P., Moroni, L.P., and Jack, J.J. (1994) Thermodynamic modelling of blended cements at elevated temperature (50-90°C). Department of the Environment (UK) HMIP report, DoE/HMIP/RR/94.011, 1-193.
- Atkinson, A., Hearne, J.A., and Knights, C.F. (1987) Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels. UKAEA - Harwell Report, AERE R 12548, 35.
- Aveston, J. (1965) 821. Hydrolysis of sodium silicate: Ultracentrifugation in chloride solutions. *Journal of the Chemical Society*, 4444-4448.
- Babushkin, V.I., Matveyev, G.M., and Mchedlov-Petrosyan, O.P. (1985) Thermodynamics of silicates. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Balonis, M., and Glasser, F.P. (2009) The density of cement phases. *Cement and Concrete Research*, 39(9), 733-739.
- Balonis, M., and Glasser, F.P. (2011) Calcium nitrite corrosion inhibitor in Portland cement: Influence of nitrite on chloride binding and mineralogy. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(7), 2230-2241.
- Balonis, M., Lothenbach, B., Le Saout, G., and Glasser, F.P. (2010) Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. *Cement and Concrete Research*, 40(7), 1009-1022.
- Barbarulo, R. (2002) Comportement des matériaux cimentaires: Actions des sulfates et de la température. Département de génie civil, Ph.D., p. 272. Université Laval, Québec, Canada.

- Beaudoin, J.J., Ramachandran, V.S., and Feldman, R.F. (1990) Interaction of chloride and C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 20(6), 875-883.
- Benning, L.G., Wilkin, R.T., and Barnes, H.L. (2000) Solubility and stability of zeolites in aqueous solution: II. Calcic clioptilolite and mordenite. *American Mineralogist*, 85, 495-508.
- Berner, U.R. (1988) Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals. *Radiochimica Acta*, 44/45, 387-393.
- Bethke, C. (1994) *The Geochemist's Workbench, version 2, A users guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gtplot*. Hydrogeology Program, University of Illinois.
- Bilinski, H., and Ingri, N. (1967) A determination of the formation constant of $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$. *Acta Chemica Scandinavica*, 21, 2503-2510.
- Birnin-Yauri, U.A., and Glasser, F.P. (1998) Friedel's Salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Its Solid Solutions and Their Role in Chloride Binding. *Cement and Concrete Research*, 28(12), 1713-1724.
- Black, L., Garbev, K., Beuchle, G., Stemmermann, P., and Schild, D. (2006) X-ray photoelectron spectroscopic investigation of nanocrystalline calcium silicate hydrated synthesised by reactive milling. *Cement and Concrete Research*, 36(6), 1023-1031.
- Blanc, P., Bourbon, X., and Lassin, A.G., E.C. (2010) Chemical model for cement-based materials: Thermodynamic data assessment for phases other than C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 40(9), 1360-1374.
- Blanc, P., and Lassin, A. (2006) Considérations sur les contraintes liées à la gestion des données thermodynamiques en vue de la création de la base de données THERMOTDEM, p. 119. BRGM, Orléans, France.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., and Kampf, A.R. (2005) The Crystal Structure of Tobermorite 14 Å (Plombierite), a C-S-H Phase. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(3), 505-512.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., and Taylor, H.F.W. (2004) The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1481-1488.
- Bothe, J.V., and Brown, P.W. (2004) Phreeqc modeling of Friedel's salt equilibria at 23 +/- 1°C. *Cement and Concrete Research*, 34(6), 1057-1063.
- Brønsted, J.N. (1922) Studies on solubility. IV. The principle of the specific interaction of ions. *Journal of the American Chemical Society*, 44(5), 877-898.
- Brouwers, H.J.H. (2004) The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1697-1716.
- Brunauer, S., and Greenberg, S.A. (1960) Chemistry of hydration of cement compounds. The hydration of tricalcium silicate and β -dicalcium silicate at room temperature. Proc. 4th Int. Symp. Chem. Cem. National Bureau of Standards, Washington, DC, USA.
- Brunauer, S., Kantro, D.L., and Copeland, L.E. (1958) The stoichiometry of the hydration of β -dicalcium silicate and tricalcium silicate at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 80(4), 761-767.
- Bruno, J., Duro, L., and Grive, M. (2002) The applicability and limitations of geochemical models to simulate trace element behaviour in natural waters. Lessons learned from natural analogue studies. *Chemical Geology*, 190, 371-393.

- Busey, R.H., and Mesmer, R.E. (1977) Ionization equilibria of silicic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solutions to 300°C. *Inorganic Chemistry*, 16(10), 2444-2450.
- Chambers, A.V., Heath, T.G., Hunter, F.M.I., Manning, M.C., and Williams, S.J. (2005) The effect of sodium chloride on the dissolution of calcium silicate hydrate gels. Serco Assurance, UK, Report SA/ENV-0623, p. 38.
- Chen, J.J., Thomas, J.J., Taylor, H.F.W., and Jennings, H.M. (2004) Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1499-1519.
- Chipera, S.J., and Apps, J.A. (2001) Geochemical stability of natural zeolites. In D.L. Bish, and D.W. Ming, Eds. *Natural zeolites: Occurrence, properties, applications*, 45, p. 117-161. The Mineralogical Society of America, Washington, DC, USA.
- Cong, X., and Kirkpatrick, R.J. (1996) ²⁹Si MAS NMR of the structure of calcium silicate hydrate. *Advanced Cement Based Materials*, 3, 144-156.
- Courault, A.-C. (2000) Simulation expérimentale des C-S-H dans les bétons modernes: Etude de la composition et des propriétés à l'équilibre dans des milieux complexes. Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Ph.D., p. 212. Université de Bourgogne, Dijon, France.
- Cox, J.D., Wagman, D.D., and Medvedev, V.A. (1989) CODATA Key values for thermodynamics. Hemisphere Publishing Corporation, New York, NY, USA.
- Daimon, M., Abo-El-Enein, S.A., Hosaka, G., Goto, S., and Kondo, R. (1977) Pore structure of calcium silicate hydrate in hydrated tricalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 60(3-4), 110-114.
- Darken, L.S. (1967) Thermodynamics of binary metallic solutions. *Metallurgical Society of AIME Transactions*, 239, 80-89.
- Diakonov, I., Khodaovsky, I., Schott, J., and Sergeeva, E. (1994) Thermodynamic properties of iron oxide and hydroxides. *European Journal of Mineralogy*, 6, 967-983.
- Diamond, S., Dolch, W.L., and White, J.L. (1963) Studies on tobermorite-like calcium silicate hydrates. Joint Highway Research Project, C-36-47I, 1-45.
- Dilnesa, B.Z. (2011) Fe-containing hydrates and their fate during cement hydration: thermodynamic data and experimental study. Laboratoire des matériaux de construction, Ph.D., p. 208. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne.
- Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Renaudin, G., Wichser, A., and Kulik, D.A. (2014) Synthesis and characterization of hydrogarnet $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$. *Cement and Concrete Research*, 59(May), 96-111.
- Drummond, S.E. (1981) Boiling and mixing of hydrothermal fluids - Chemical effects on mineral precipitation, Ph.D., p. 760. Pennsylvania State University, University Park, PA.
- Feldman, R.F., and Ramachandran, V.S. (1974) A study of the state of water and stoichiometry of bottle-hydrated Ca3SiO5. *Cement and Concrete Research*, 4(2), 155-166.
- Flint, E.P., and Wells, L.S. (1934) Study of the system CaO-SiO₂-H₂O at 30° C and of the reaction of water on anhydrous calcium silicates. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 12, 751-783.

- Francis Young, J., and Hansen, W. (1986) Volume relationships for C-S-H formation based on hydration stoichiometries. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 85(M).
- Fujii, K., and Kondo, W. (1981) Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30° C. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2, 645-651.
- Gailhanou, H., van Miltenburg, J.C., Rogez, J., Olives, J., Amouric, M., Gaucher, E.C., and Blanc, P. (2007) Thermodynamic properties of anhydrous MX-80, Illite IMt2 and mixed layer illite-smectite ISCz-1 as determined by calorimetric methods, Part 1: Heat capacities, heat contents and entropies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 5463-5473.
- Garbev, K., Beuchle, G., Bornefeld, M., Black, L., and Stemmermann, P. (2008a) Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 1: Synchrotron-based X-Ray diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(9), 3005-3014.
- Garbev, K., Bornefeld, M., Beuchle, G., and Stemmermann, P. (2008b) Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 2: X-Ray and thermogravimetry study. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(9), 3015-3023.
- Glasser, F.P., Angus, M.J., McCulloch, C.E., Macphee, D.E., and Rahman, A.A. (1985) The chemical environments in cements. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 44, 849-858.
- Glasser, F.P., Tyrer, M., Quillin, K., Ross, D., Pedersen, J., Goldthorpe, K., Bennett, D., and Atkins, M. (1999) The chemistry of blended cement and backfills intended for use in radioactive waste disposal. 333 p. Environment Agency, Bristol, UK.
- Greenberg, S.A. (1958) The nature of the silicate species in sodium silicate solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 6508-6511.
- Greenberg, S.A., and Chang, T.N. (1965) Investigation of the colloidal hydrated calcium silicates. II. Solubility relationships in the calcium-silica-water system at 25° C. *Journal of Physical Chemistry*, 69(1), 182-188.
- Greenberg, S.A., and Price, E.W. (1957) The solubility of silica in solution of electrolytes. *Journal of Physical Chemistry*, 61, 1539-1541.
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., and Forest, I. (1992) Chemical thermodynamics of Uranium. 715 p. North Holland Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands.
- Grutzeck, M., Benesi, A., and Fanning, B. (1989) Silicon-29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrates. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(4), 665-668.
- Gu, Y., Gammons, C.H., and Bloom, M.S. (1994) A one-term extrapolation method for estimating equilibrium constants of aqueous reactions at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(17), 3545-3560.
- Guggenheim, E.A. (1937) Theoretical basis of Raoult's law. *Transactions of the Faraday Society*, 33(1), 151-159.
- Guggenheim, E.A. (1952) *Mixtures: The theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures, solutions and alloys*. 270 p. Oxford University Press, London, UK.

- Haar, L., Gallagher, J.S., and Kell, G.S. (1984) NBS/NRC Steam tables. Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units. 320 p. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, DC, USA.
- Haas, J. (2012) Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système CaO-SiO₂-(Al₂O₃)-H₂O, Ph.D., p. 183. Université de Bourgogne, Dijon, France.
- Harris, A.W., Manning, M.C., Tearle, W.M., and Tweed, C.J. (2002) Testing of models of the dissolution of cements - leaching of synthetic CSH gels. Cement and Concrete Research, 32(5), 731-746.
- He, Y., Lu, L., Struble, L.J., Rapp, J.L., Mondal, P., and Hu, S. (2014) Effect of calcium-silicon ratio in microstructure and nanostructure of calcium silicate hydrate synthesized by reaction of fumed silica and calcium oxide at room temperature. Materials and Structures, 47(1-2), 311-332.
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W., and Bird, D.K. (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. American Journal of Science, 278a, 1-229.
- Helgeson, H.C., and Kirkham, D.H. (1974a) Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures, II: Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. American Journal of Science, 274(10), 1199-1261.
- Helgeson, H.C., and Kirkham, D.H. (1974b) Theoretical predictions of the thermodynamic properties of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. American Journal of Science, 274(10), 1089-1198.
- Hemingway, B.S. (1990) Thermodynamic properties for bunsenite, NiO, magnetite, Fe₃O₄, and hematite, Fe₂O₃, with comments on selected oxygen buffer reactions. American Mineralogist, 75, 781-790.
- Henocq, P. (2005) Modélisation des interactions ioniques à la surface des silicates de calcium hydratés, Ph.D., p. 204. L'Université Laval, Québec, Canada.
- Hobbs, M.Y. (2001) Solubilities and ion exchange properties of solid solutions between the OH, Cl and CO₃ end members of the monocalcium aluminate hydrates. Earth Sciences, Ph.D., p. 206. University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.
- Honda, A., Masuda, K., Nakanishi, H., Fujita, H., and Negishi, K. (2009) Modeling of pH elevation due to the reaction of saline groundwater with hydrated ordinary Portland cement phases. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1124(Q10-12).
- Howison, J.W., and Taylor, H.F.W. (1957) A method for the calculation of the specific gravities of calcium silicates from their refractive indices. Magazine of Concrete Research, 9(25), 13-16.
- Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., and Thoenen, T. (2002) Nagra / PSI Chemical Thermodynamic Database 01/01. 589 p. Universal Publishers, Florida, USA.
- Ingri, N. (1959) Equilibrium studies of polyanions IV. Silicate ions in NaCl medium. Acta Chemica Scandinavica, 13, 758-775.

- JAEA, and FEPC. (2007) Second progress report on research and development for TRU waste disposal in Japan - Repository design, safety assessment and means of implementation in the generic phase. JAEA Review 2007-010, p. 565.
- JNC. (2000) H12: Project to establish the scientific and technical basis for HLW disposal in Japan. JNC Technical Report, JNC TN1410 2000.
- Johnson, G.K., Tasker, I.R., Flotow, H.E., O'Hare, P.A.G., and Wise, W.S. (1992a) Thermodynamic studies of mordenite, dehydrated mordenite, and gibbsite. *American Mineralogist*, 77, 85-93.
- Johnson, J.W., and Norton, D. (1991) Critical phenomena in hydrothermal systems: State, thermodynamic, electrostatic and transport properties of H₂O in the critical region. *American Journal of Science*, 291(6), 541-648.
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., and Helgeson, H.C. (1992b) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 deg C. *Computers and Geosciences*, 18, 899-947.
- Kalousek, G. (1952) Application of differential thermal analysis in a study of the system lime-silica-water. Third international symposium on the chemistry of cement, p. 296-311. Cement and Concrete Association, London, UK.
- Kato, H., and Honda, A. (2004) An estimation of applicable thermodynamic data for C-S-H gel to PHREEQC [in Japanese]. Japanese Nuclear Cycle Research Report, JNC TN8400 2004-015.
- Kelley, K.K. (1960) Contributions to the data in theoretical metallurgy XIII: High temperature heat content, heat capacities and entropy data for the elements and inorganic compounds. United States Bureau of Mines Bulletin, 584, 1-232.
- Lagerström, G. (1959) Equilibrium studies of polyanions III. Silicate ions in NaClO₄ medium. *Acta Chemica Scandinavica*, 13, 722-736.
- Langmuir, D. (1997) Aqueous environmental geochemistry. 600 p. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA.
- Levelt-Sengers, J.M.H., Kamgar-Parsi, B., Balfour, F.W., and Sengers, J.V. (1983) Thermodynamic properties of steam in the critical region. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12(1), 1-28.
- Linklater, C.M., Albinsson, Y., Alexander, W.R., Casas, I., McKinley, I.G., and Sellin, P. (1996) A natural analogue of high-pH cement pore waters from the Maqarin area of northern Jordan: Comparison of predicted and observed trace-element chemistry of uranium and selenium. *Journal of Contaminant Hydrology*, 21(1/4), 59-70.
- Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G., and Glasser, F.P. (2008) Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 38(1), 1-18.
- Lothenbach, B., Pelletier-Chaignat, L., and Winnefeld, F. (2012) Stability in the system CaO-Al₂O₃-H₂O. *Cement and Concrete Research*, 42(12), 1621-1634.
- Lothenbach, B., and Wieland, E. (2006) A thermodynamic approach to the hydration of sulphate-resisting Portland cement. *Waste Management*, 26, 706-719.
- Lothenbach, B., and Winnefeld, F. (2006) Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36(2), 209-226.
- Ma, J., and Li, Z. (2010) Chemical equilibrium modeling and experimental measurement of solubility for Friedel's salt in the Na-OH-Cl-NO₃-H₂O systems up to 200 °C. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 8949-8958.

- Maier, C.G., and Kelly, K.K. (1932) An equation for the representation of high temperature heat content data. *Journal of the American Chemical Society*, 54(8), 3243-3246.
- Matschei, T., Lothenbach, B., and Glasser, F.P. (2007) Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O. *Cement and Concrete Research*, 37(10), 1379-1410.
- Mattigod, S.V., and Sposito, G. (1978) Improved method for estimating the standard free energies of formation ($\Delta G^{of, 298.15}$) of smectites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(12), 1753-1762.
- Milodowski, A.E., Cave, M.R., Reeder, S., Smith, B., Chenery, S.R.N., and Cook, J.M. (1998a) 4. Aqueous geochemistry at Maqarin. In C.M. Linklater, Ed. A natural analogue study of cement-buffered hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock: Phase II, Nirex Science Report S/98/003.
- Milodowski, A.E., Hyslop, E.K., Pearce, J.M., Wetton, P.D., Kemp, S.J., Longworth, G., Hodginson, E., and Hughes, C.R. (1998b) 5. Mineralogy, petrology and geochemistry. In J.A.T. Smellie, Ed. MAQARIN natural analogue study: Phase III, SKB Technical Report TR-98-04. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- Möschner, G., Lothenbach, B., Rose, J., Ulrich, A., Figi, R., and Kretzschmar, R. (2008) Solubility of Fe-ettringite (Ca₆[Fe(OH)₆]₂(SO₄)₃·26H₂O). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(1), 1-18.
- Möschner, G., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Ulrich, A., Figi, R., and Kretzschmar, R. (2009) Solid solution between Al-ettringite and Al-ettringite (Ca[Al_{1-x}Fe_x(OH)₆]₂(SO₄)₃·26H₂O). *Cement and Concrete Research*, 39(6), 482-489.
- Muller, A.C.A., Scrivener, K.L., Gajewicz, A.M., and McDonald, P.J. (2013) Densification of C-S-H measured by ¹H NMR relaxometry. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(1), 403-412.
- Oda, C., Honda, A., and Savage, D. (2004) An analysis of cement-bentonite interaction and evolution of pore water chemistry. In R. Metcalfe, and C. Walker, Eds. Proceedings of the international workshop on bentonite-cement interaction in repository environments, NUMO-TR-04-05, p. A3-74-79. Nuclear Waste Management Organization of Japan (NUMO), Tokyo, Japan.
- Oda, C., Walker, C.S., Chino, D., Honda, A., Sato, T., and Yoneda, T. (2014) Na-montmorillonite dissolution rate determined by varying the Gibbs free energy of reaction in a dispersed system and its application to a coagulated system in 0.3 M NaOH solution at 70 °C. *Applied Clay Science*, 93-94, 62-71.
- Odler, I. (2000) Discussion of the paper "A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement pastes" by H. M. Jennings. *Cement and Concrete Research*, 30(8), 1337-1338.
- Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., Shock, E.L., Sverjensky, D.A., Johnson, J.W., and Pokrovskii, V.A. (1995) Summary of the apparent standard partial molal gibbs free energies of formation of aqueous species, minerals, and gases at pressures 1 to 5000 bars and temperatures 25 to 1000°C. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 24(4), 1401-1560.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J. (1999) Users guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport,

- and inverse geochemical calculations. Water Resources Investigations Report p. 312. United States Geological Survey, Denver, CO.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J. (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3 - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. 497 p, Denver, CO.
- Piantone, P., Nowak, C., Lassin, A., Blanc, P., and Burnol, A. (2006) Thermodem: THERmodynamique et MODélisation de la Dégradation DEchets Minéraux, p. 51. BRGM, Orléans, France.
- Pitzer, K.S. (1983) Dielectric constant of water at very high temperature and pressure. Proceedings of the National Academy of Sciences USA, 80(14), 4575-4576.
- Pointeau, I. (2000) Etude mecanistique et modelisation de la retention de radionucleides par les silicates de calcium hydrates (CSH) des ciments. Chimie, Ph.D., p. 198. L'Universite de Reims Champagne-Ardenne, Reims, France.
- Pokrovskii, V.A., and Helgeson, H.C. (1995) Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures: The system $Al_2O_3-H_2O-NaCl$. American Journal of Science, 295, 1255-1342.
- Pokrovskii, V.A., and Helgeson, H.C. (1997a) Calculation of the standard partial molal thermodynamic properties of KCl^0 and activity coefficients of aqueous KCl at temperatures and pressures to 1000 °C and 5 kbar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(11), 2175-2183.
- Pokrovskii, V.A., and Helgeson, H.C. (1997b) Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures: the system $Al_2O_3-H_2O-KOH$. Chemical Geology, 137(3-4), 221-242.
- Richardson, I.G. (2000) The nature of the hydration products in hardened cement pastes. Cement and Concrete Composites, 22(2), 97-113.
- Richardson, I.G. (2014) Model structures for C-(A)-S-H(I). Acta Crystallographica B.
- Robie, R.A., and Hemingway, B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. United States Geological Survey Bulletin, 2131, 461.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S., and Fisher, J.R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. United States Geological Survey Bulletin, 1452, 456.
- Roller, P.S., and Ervin, G., Jr. (1940) The system calcium-silica-water at 30° . The association of silicate ion in dilute alkaline solution. Journal of the American Chemical Society, 62(3), 461-471.
- Santschi, P.H., and Schindler, P.W. (1974) Complex formation in the ternary systems $CaII-H_4SiO_4-H_2O$ and $MgII-H_4SiO_4-H_2O$. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions(2), 181-184.
- Sasaki, K., and Saeki, T. (2007) Effect of chemical composition of C-S-H on concrete durability. Journal of the Society of Materials Science, Japan, 56(8), 699-706.

- Savage, D. (1998) Zeolite occurrence, stability and behaviour. In J.A.T. Smellie, Ed. MAQARIN natural analogue study: Phase III. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- Savage, D., Walker, C.S., Arthur, R.C., Rochelle, C.A., Oda, C., and Takase, H. (2007) Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 287-297.
- Scatchard, G. (1936) Concentrated solutions of strong electrolytes. *Chemical Reviews*, 19(3), 309-327.
- Schwarz, R., and Müller, W.D. (1958) Zur Kenntnis der Kieselsäuren. XIV. Die wasserlösliche Monokieselsäure. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 296(1-6), 273-279.
- Seward, T.M. (1974) Determination of the first ionization constant of silicic acid from quartz solubility in borate buffer solutions to 350°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(11), 1651-1664.
- Shock, E.L., and Helgeson, H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 degC. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2009-2036.
- Shock, E.L., and Helgeson, H.C. (1990) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of organic species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 915-945.
- Shock, E.L., Helgeson, H.C., and Sverjensky, D.A. (1989) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 2157-2183.
- Shock, E.L., Sassani, D.C., Willis, M., and Sverjensky, D.A. (1997) Inorganic species in geological fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(5), 907-950.
- Sjöberg, S., Hägglund, Y., Nordin, A., and Ingri, N. (1983) Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution. V. Acidity constants of silicic acid and the ionic product of water in the medium range 0.05-2.0 M NaCl at 25°C. *Marine Chemistry*, 13.
- Sjöberg, S., Nordin, A., and Ingri, N. (1981) Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution II. Formation constants for the monosilicate ions $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ and $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$. A precision study at 25°C in a simplified seawater medium. *Marine Chemistry*, 10, 521-532.
- Smellie, J.A.T. (1998). MAQARIN natural analogue study: Phase III, SKB Technical Report TR-98-04. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- Soler, J.M., Watson, C., Wilson, J.C., Wakiya, A., Oda, C., Akagi, Y., Walker, C., Savage, D., Ruedi, J., and Giroud, N. (2014) LCS: NA modelling report - Tournemire. Nagra Technical Report, NAB 13-91.
- Stronach, S.A., and Glasser, F.P. (1997) Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 25°C: Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- and CO_3^{2-} . *Advances in Cement Research*, 9(36), 167-181.

- Sugiyama, D. (2008) Chemical alteration of calcium silicate hydrate (C-S-H) in sodium chloride solution. *Cement and Concrete Research*, 38(12), 1270-1275.
- Sugiyama, D., and Fujita, T. (2006) A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 36(2), 227-237.
- Sverjensky, D.A. (1990a) Thermodynamic properties of aqueous inorganic metal complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, in preparation, (ref. 5 in SPRONS92.dat).
- Sverjensky, D.A. (1990b) Thermodynamic properties of aqueous inorganic metal complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (in prep.).
- Sverjensky, D.A., Hemley, J.J., and D'Angelo, W.M. (1991) Thermodynamic assessment of hydrothermal alkali feldspar-mica-aluminosilicate equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(4), 989-1004.
- Sverjensky, D.A., Shock, E.L., and Helgeson, H.C. (1997) Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 C and 5 kb. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(7), 1359-1412.
- Swanton, S.W., Fairbrother, H.J., and Turner, N.A. (2005) The effect of sodium chloride on the dissolution of calcium silicate hydrate gels. II. Effect of temperature and cation type. Serco Assurance, UK, Report SA/ENV-0725, p.32.
- Tagirov, B.R., Zotov, A.V., and Akinfiev, N.N. (1997) Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500 °C from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl(aq). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(20), 4267-4280.
- Tardy, Y., and Garrels, R.M. (1974) A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(7), 1101-1116.
- Taylor, H.F.W. (1950) Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperature. *Journal of the Chemical Society*, 726, 3682-3690.
- Taylor, H.F.W. (1953) Hydrated calcium silicates. Part V. The water content of calcium silicate hydrate. *Journal of the Chemical Society*, 163-171.
- Taylor, H.F.W. (1997) *Cement Chemistry*. 459 p. Academic Press, London, UK.
- Taylor, H.F.W., and Howison, J.W. (1956) Relationships between calcium silicates and clay minerals. *Clay Minerals*, 3(16), 98-111.
- Thoenen, T., and Kulik, D.A. (2003) Nagra/PSI chemical thermodynamic database 01/01 for the GEM-Selektor (V.2-PSI) geochemical modeling code. Paul Scherrer Institut (PSI) report, TM-44-03-04, 43.
- Thomas, J.J., Jennings, H.M., and Allen, A.J. (2010) Relationships between composition and density of tobermorite, jennite and nanoscale CaO-SiO₂-H₂O. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 7594-7601.
- Trapote-Barriera, A., Cama, J., and Soler, J.M. (2014) Dissolution kinetics of C-S-H gel: Flow through experiments. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 70-71, 17-31.
- Uematsu, M., and Franck, E.U. (1980) Static dielectric constant of water and steam. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 9(4), 1291-1304.
- Van Lier, J.A., de Bruyn, P.L., and Overbeek, J.T.G. (1960) The solubility of quartz. *Journal of Physical Chemistry*, 64(11), 1675-1682.
- Vieillard, P. (2010) A predictive model for the entropies and heat capacities of zeolites. *European Journal of Mineralogy*, 22, 823-836.

- Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L., and Nuttall, R.L. (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and c1 and c2 organic substances in SI units. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 11(2), 1-392.
- Walker, C.S. (2003) Characterisation and solubility modelling of synthetic calcium silicate hydrate. Department of Earth Sciences, PhD, p. 193. University of Bristol, Bristol, UK.
- Walker, C.S., Savage, D., Tyrer, M., and Ragnarsdottir, K.V. (2007) Non-ideal solid solution aqueous solution modeling of synthetic calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 37(4), 502-511.
- Walker, C.S., Suto, S., Oda, C., Mihara, M., and Honda, A. (2015) Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel solubility model based on two binary non-ideal solid solutions in aqueous solution at 25°C and a compilation of relevant data. Submitted to *Cement and Concrete Research*.
- Wolery, T.J. (1978) Some chemical aspects of hydrothermal processes at mid-oceanic ridges - A theoretical study. I. Basalt-sea water reaction and chemical cycling between the oceanic crust and the oceans. II. Calculation of chemical equilibrium between aqueous solutions and minerals, PhD, p. 236. Northwestern University, Evanston, IL, USA.
- Wolery, T.J., and Jove-Colon, C.F. (2004) Qualification of thermodynamic data for geochemical modeling of mineral-water interactions in dilute systems. Bechtel Saic Company LLC, Las Vegas, NV, USA.
- Yu, P., Kirkpatrick, R.J., Poe, B., McMillan, P.F., and Cong, X. (1999) Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3), 742-748.
- Zhang, F., Zhou, Z., and Lou, Z. (1980) Solubility product and stability of ettringite. *Proceedings of the 7th International Symposium on the Chemistry of Cement*, II, 88-93.

付録3 QPAC と MABECE の連成解析における方程式群

第3章および第5章の現象解析で示された、MACBECE による力学解析と QPAC による化学-化学物質輸送解析の連成解析で用いられた方程式と、連成モジュールにて扱われるパラメータを付録表 3-1 と付録表 3-2 にそれぞれ示す。また、連成解析の構造とこれらの方程式・パラメータ群との関係を付録図 3-1 に示す。



付録図 3-1 連成解析における方程式とパラメータ群の構造

付録表 3-1 MACBECE の力学解析と QPAC の化学-物質輸送解析で用いられる方程式

| | | |
|---------------------|----------------|---|
| 力学解析 (MACBECE) | ①釣合い式 | $\frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial x_j} + \rho b_i = 0$ |
| | ②変位-ひずみ関係式 | $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{微小変形})$ |
| | ③応力-ひずみ関係式 | $\sigma_{ij} = D_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad ※$ |
| 化学-物質輸送解析 (QPAC) | ④化学種反応・物質移動方程式 | $\frac{\partial}{\partial t} \left(\theta \left(b_i + \sum_{j \in I_C} v_{ij} c_j \right) \right) = \nabla \left(D \nabla \left(b_i + \sum_{j \in I_C} v_{ij} c_j \right) - K \nabla h \left(b_i + \sum_{j \in I_C} v_{ij} c_j \right) \right) - \sum_{k \in I_M} \frac{\mu_{ik}}{F_M \theta} \frac{\partial m_k}{\partial t} - \sum_{l \in I_Z} \frac{\lambda_{il}}{F_Z} \frac{\partial z_l}{\partial t}$ |
| | | ダルシー流速： $S_s \frac{\partial h}{\partial t} - K \nabla h = 0$ |
| | | 透水係数： $k = \frac{\rho g}{12\mu} \times (2b)^2$ |
| | | 拡散係数： $De = D^* \times \varepsilon^n$ |
| | | 鉱物の反応速度： $Rate = k_o \cdot A_{\min} \cdot e^{-E_{app}/RT} \cdot a_{H^+}^{n_{H^+}} \cdot \prod_i a_i^{n_i} \cdot g(I) \cdot f(\Delta G_r)$ |
| | | イオン交換反応： $K_{GT} = \frac{n^m}{m^n CEC^{(m-n)}} \frac{(BR_n)^m (A^{m+})^n}{(AR_m)^n (B^{n+})^m}$ |

※構成部位の材料（セメント系材料、ベントナイト系材料、岩盤）ごとにモデル化されている（後述の第1項参照）。

付録表 3-2 連成モジュールにて扱われるパラメータ

| | |
|--------------|--|
| ⑤ ひび割れ開口幅 | $b = \frac{h \times \varepsilon}{n} \quad (\varepsilon > 0.0), \quad b = 0.0 \quad (\varepsilon < 0.0),$ $D = \frac{h}{n}$ |
| ⑥ 間隙率 | $\frac{\partial}{\partial t}(\theta) = - \sum_{j \in I_M} V_j R_j$ |
| ⑦ 交換性 Na 率 | $ESP = \frac{m_{Na}}{m_{Na} + m_{Ca} + m_K + m_{Mg}}$ |
| ⑧ Ca 成分溶出率 | $R_{Ca} = 1 - \frac{m_{Ca}(t)}{m_{Ca}(t_0)}$ |
| ⑨ 当量イオン濃度 | $C_i = \sum_{i \in \text{cations}} c_i z_i$ |
| ⑩ スメクタイト部分密度 | $\rho_{ds} = \frac{W_{sme}}{V_{sme} + 10^6 \theta}$ |

1. MACBECE の力学解析で用いられる支配方程式

本項の内容については、TRU 廃棄物地層処分施設の力学挙動解析コード (MACBECE) の開発 (三原ほか, 2009) を参考に記載した。

MACBECE ではベントナイト系材料やセメント系材料を連続体として取り扱う。連続体とは質量や変位、エネルギー等の物理量が連続的に分布している物体のことを指す。連続体の力学に関する支配方程式は、つり合い式、変位-ひずみ関係式、応力-ひずみ関係式であり、以下にそれぞれの式を示す。

$$\frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial x_j} + \rho b_i = 0 \quad (\text{付録 3-1-1})$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{付録 3-1-2})$$

$$\sigma_{ij} = D_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{付録 3-1-3})$$

ここで、 D_{ijkl} は要素剛性マトリクスである。また、(付録 3-1-1) 式の左辺の第二項は、重力による自重を表している。

MACBECE では、本文図 2.3.2-3 で示した処分施設断面形状に対して、施設建設・作業時に生じる力学事象の評価が可能である。さらに、処分施設を埋戻し、閉鎖した後は地下水の再冠水により、支保工の構成成分の地下水への溶出による強度低下や緩衝材の膨潤などが生じる。処分施設閉鎖後について、MACBECE は以下の事象を考慮できる。

- ・ 岩盤のクリープ
- ・ 支保工構成成分の溶出（カルシウムの溶出を考慮した強度の時間変化を考慮）
- ・ 緩衝材の圧密（カルシウム型化、スメクタイト量の時間変化を考慮）
- ・ 緩衝材の膨潤（カルシウム型化、スメクタイト量の時間変化を考慮）
- ・ 緩衝材の二次圧密（カルシウム型化、スメクタイト量の時間変化を考慮）
- ・ 構造躯体・充填材・廃棄体構成成分の溶出（カルシウムの溶出を考慮した強度の時間変化を考慮）

上述した事象について、支保工、構造躯体や充填材の候補材料のセメント系材料の溶出に起因する材料の物性変化が考慮されている。以下、セメントとベントナイト緩衝材に対して採用されている応力-ひずみ関係式（構成則）と、材料の力学パラメータと化学変遷を扱うパラメータとの関係を示す。なお、岩盤には大久保らが開発した粘弾性モデル（大久保ほか，1987；大久保，1992；趙頭ほか，1995；宮野前ほか，2005）が採用されているが、後述の化学-物質輸送解析との直接的な連成は行われていない。

セメント系材料については、ひずみ軟化挙動に類似した挙動を表現する構成式として、本島らが提案する非線形弾性モデル（本島ほか，1981）が援用されている。想定する変形挙動については、①自重と再冠水による膨潤圧の増加による変形、②剛性低下による変形、③強度と剛性低下による変形の3段階に区分し、定式化されている。③の段階において破壊条件はMohr-Coulombの破壊基準を用い、化学変質に伴う強度低下によるひずみ軟化挙動には応力再配分法（奥津ほか，2005）が用いられている。また、セメント系材料のひび割れ挙動については、回転ひび割れモデルでモデル化されている（日本原子力研究開発機構，2012）。ひび割れ判定がされていない健全なセメント部分に対する一軸圧縮強度の変化は次式で表される（日本原子力機構研究開発機構，2014）。

$$\begin{aligned} \sigma_c &= \sigma_{c0} \cdot R_{Sc} = \sigma_{c0} \cdot \alpha_{Sc} \cdot R_{Sp} \\ R_{Sp} &= \exp(-7.91 \cdot \exp(-1.35 \cdot W/C) \cdot LC) \\ \alpha_{Sc} &= 1 - LC \cdot \left(1 - \frac{R_{Sc_fin}}{R_{Sp_fin}}\right) \\ R_{Sc_fin} &= \frac{\sigma_{c\min}}{\sigma_{c0}} \end{aligned} \quad (\text{付録 3-1-4})$$

ここで、 R_{Sp} はセメントペーストの強度残存率、 α_{Sc} は強度下限値を補正するための係数、 R_{Sc_fin} は $LC=1$ におけるコンクリートの強度残存率、 R_{Sp_fin} は $LC=1$ におけるセメン

トペーストの強度残存率、 W/C はコンクリートの水セメント比(-)、 LC はコンクリートのペースト部分に含まれるカルシウムの溶出割合(-) ($0 \leq LC \leq 1$)、 σ_{c0} はコンクリートの初期強度、 σ_{cmin} は $LC=1$ におけるコンクリートの強度を示す。

なお、弾性係数は健全な供試体で認められる一軸圧縮強度との関係を保持するとして、式(付録 3-1)及び式(付録 3-2)を適用する (戸井田ほか, 2005 ; 奥津ほか, 2005)。

$$\text{コンクリート} : E = 21000 \times (\gamma/23)^{1.5} \times (\sigma_c/20)^{0.5} \quad (\text{付録 3-1-5})$$

$$\text{モルタル} : E = 1.999 \times 10^3 \times \sigma_c^{0.610} \quad (\text{付録 3-1-6})$$

ここで、 E は弾性係数(MPa)、 σ_c は一軸圧縮強度(MPa)、 γ は気乾単位容積重量(kN/m³)である。

ベントナイト緩衝材については、ECモデル(大野ほか, 2006 ; 大野, 2006 ; Ohno et al., 2007) およびベントナイト特有の膨潤挙動が導入された弾粘塑性 EC モデルが採用されている。また、膨潤挙動が弾性域での挙動であることに着目して、体積弾性係数をベントナイトの膨潤挙動に応じて置換することによって拡張したモデルが適用されている。圧縮指数及び限界状態パラメータは化学変質によらず一定とし、膨潤指数に対して、化学的変遷指標に応じて変化する以下の経験式が適用されている (日本原子力機構研究開発機構, 2014)。

$$\kappa = \kappa_0 + \xi \cdot OCR \cdot \exp\{\xi(OCR - 1)\} \quad (1 < OCR < OCR_b) \quad (\text{付録 3-1-7})$$

$$\kappa = \kappa_0 + \xi \cdot OCR_b \cdot \exp\{\xi(OCR_b - 1)\} \quad (OCR > OCR_b) \quad (\text{付録 3-1-8})$$

ここで、 κ は膨潤指数、 κ_0 は初期膨潤指数、 OCR は過圧密比である。 ξ は浸透膨潤パラメータであり式(付録 3-6)による。 OCR_b は式(付録 3-7)による。

$$\xi = 0.0198 - 0.0272C_{sand} - (0.0297C_{sand} + 0.0039)C_i \quad (\text{付録 3-1-9})$$

ただし、 $\xi < 0$ のとき $\xi = 0$ である。

$$OCR_b = 1.51 + 8.16ESP + (5.20 - 15.30ESP)C_{sand} + (0.74 - 2.76ESP)C_i$$

$$C_{sand} = 1 - \frac{1}{C_{sme} \cdot (1 + C_{sx})}$$

$$C_{sx} = \frac{G_{sme} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{d0} \cdot C_{sand0}}{G_s} - \frac{G_{sme} \cdot \theta}{G_{sme} - \rho_{sme}} \right) + \rho_{d0} \cdot C_{sand0}}{G_{sme} \cdot \frac{\rho_{sme} \cdot \theta}{G_{sme} - \rho_{sme}}} \quad (\text{付録 3-1-10})$$

ここで、 C_{sand} はケイ砂混合率 [-]、 C_{sx} は非膨潤性鉱物と膨潤性鉱物（スメクタイト）の比 [-]、 C_{sme} は実験に使用しているベントナイトのスメクタイト含有比 [-]、 $C_{sme} = W_{sme} / (W_{sme} + W_x)$ 、 G_{sme} はスメクタイトの比重、（スメクタイト以外のベントナイト鉱物の比重も G_{sme} と仮定）、 G_s はケイ砂の比重、 ρ_{sme} はスメクタイト部分乾燥密度 [Mg/m³]、 θ は間隙率 [-]、 C_s は緩衝材の（初期）ケイ砂混合率 [-]、 ρ_d は緩衝材の（初期）乾燥密度 [Mg/m³]、 C_i は地下水の当量イオン濃度である。

また、膨潤圧に対しても化学的変遷指標に応じて変化する以下の経験式が適用されている（日本原子力機構研究開発機構，2014）。

$$\begin{aligned} P_{bal} &= g(ESP, \rho_{sme}) \cdot h(C_i) \cdot f(\rho_{sme}) \quad [\text{MPa}] \\ f &= 0.00126 \times \exp(6.0573 \rho_{sme}) \\ g &= L(ESP) \cdot \{J(\rho_{sme}) - 1\} + 1 \\ L &= 2.985ESP - 0.364 \\ J &= 2.1272 \rho_{sme}^2 - 6.126 \rho_{sme} + 5.3114 \\ h &= -1.698C_i + 1 \end{aligned} \quad (\text{付録 3-1-11})$$

ただし、 $L > 1$ のとき $L = 1$ 、 $L < 0$ のとき $L = 0$ である。また、 $h < 0$ のとき $h = 0$ である。 C_i は地下水の当量イオン濃度である。

2. QPAC の化学-物質輸送解析で用いられる支配方程式

化学種の時間変化は、移流・拡散による、移動鉱物の溶解沈殿反応、陽イオン交換反応から成り立ち、以下の式で表される。

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\theta \left(b_i + \sum_{j \in I_C} v_{ij} c_j \right) \right)$$

$$= \nabla \left(D \nabla \left(b_i + \sum_{j \in I_C} v_{ij} c_j \right) - K \nabla h \left(b_i + \sum_{j \in I_C} v_{ij} c_j \right) \right) - \sum_{k \in I_M} \frac{\mu_{ik}}{F_M \theta} \frac{\partial m_k}{\partial t} - \sum_{l \in I_Z} \frac{\lambda_{il}}{F_Z} \frac{\partial z_l}{\partial t}, i \in I_A$$

(付録 3-2-1)

ここで、 θ は間隙率、 b_i は basis (基本化学種) の濃度 [mol/m³]、 c_j は基本化学種の complex (錯体) 濃度 [mol/m³]、 D は拡散係数 [m²/s]、 K は透水係数 [m/s]、 h は水頭 [m]、 ρ は密度 [g/m³]、 m_k は鉱物量 [mol/m³]、 z_l は交換性陽イオンの占有割合 [%]、 v_{ij} は complex のストイキオメトリー、 μ_{ik} は鉱物のストイキオメトリー、 λ_{il} はイオン交換におけるストイキオメトリー、 I_A は解析対象となるすべての basis、 I_C は解析対象となるすべての complex、 I_M は解析対象となるすべての鉱物、 I_Z は解析対象となるすべての交換性陽イオン、 F_M は鉱物の単位から基本化学種の単位へ補正するための定数、 F_Z は陽イオン交換占有率の単位から基本化学種の単位へ補正するための定数を表す。

また、complex の反応を瞬時と仮定するため、以下の質量作用式を満たす。

$$\prod_{i \in I_A} \frac{[b_i]^{v_{ij}}}{K_j} = 1, j \in I_C \quad (\text{付録 3-2-2})$$

ここで、 K_j は complex に対する平衡定数、 $[b_i]$ は basis の活量を表す。

次に、間隙水の移動に関する非定常ダルシー流体についての支配方程式は次の通りである。

$$S_s \frac{\partial h}{\partial t} - K \nabla h = 0 \quad (\text{付録 3-2-3})$$

ここで、 S_s は比貯留係数を表す。

透水係数については、セメント材料のひび割れ部のみ移流を考慮しており、3乗則により以下の式で表される (Snow, 1965)。

$$k = \frac{\rho g}{12\mu} \times (2b)^2 \quad (\text{付録 3-2-4})$$

ここで、 g は重力加速度 [m/s²]、 ρ は水の密度 [g/m³]、 μ は水の動粘性係数 [m²/s]、 $2b$ はひび割れ幅 (m) である。

緩衝材とセメント系材料ともに実効拡散係数 De は以下の形で表される。

$$De = D^* \times \varepsilon^n \quad (\text{付録 3-2-5})$$

ここで、 D^* は自由水中の拡散係数 [m²/s]、 ε は間隙率 [-]、 n は変数とする。

緩衝材の変質について、実効拡散係数に及ぼす影響という観点からは、スメクタイト含

有率の低下と間隙率の変化（二次鉱物の生成が卓越する場合には間隙率が減少し、初期鉱物の溶失が卓越する場合には間隙率が増加する）を指標として変質の程度を代表することが適切と考えられる。既往の研究において測定された圧密ベントナイト（クニゲル V1 あるいはケイ砂とクニゲル V1 を混合した試料）中のトリチウムの実効拡散係数測定結果を用いて、実効拡散係数 De [m^2/s] は間隙率 ϵ [-] 及びベントナイト混合割合 fb のあるいはスメクタイト含有割合 fs （クニゲル V1 に対して $fs = 0.48fb$ とする）関数として以下の経験式で表される（Mihara and Sasaki, 2005）。

$$De = 2.27 \times 10^{-9} \epsilon^n$$

$$n = 2.02fb^{0.13} + 1 \quad (\text{付録 3-2-6})$$

$$n = 2.22fs^{0.13} + 1$$

コンクリート系材料は鉱物の割合には寄らず、 $n=3.05$ として以下の式（Mihara and Sasaki, 2005）で表される。

$$De = 2.27 \times 10^{-9} \times \epsilon^{3.05} \quad (\text{付録 3-2-7})$$

鉱物の溶解・沈殿反応は物質移動に比べて十分に速いとは限らない。ここでは、鉱物の変化量を basis 濃度や反応表面積等の関数 $Rate$ によって表す。

$$\frac{\partial}{\partial t}(m_i) = Rate$$

なお、Lasaga (1998) は鉱物の溶解反応が不均一鉱物表面反応であるとして、以下のよう一般式を提案している。

$$Rate = k_0 \cdot A_{min} \cdot e^{-E_{app}/RT} \cdot a_{H^+}^{n_{H^+}} \cdot \prod_i a_i^{n_i} \cdot g(I) \cdot f(\Delta G_r) \quad (\text{付録 3-12-1})$$

ここで、 k_0 [$mol/m^3/s$] は定数、 A_{min} [m^2/m^3] は鉱物の反応表面積、 E_{app} は見かけの活性化エネルギー [J/mol]、 R は気体定数 [$J/mol/K$]、 T は絶対温度 [K]、 a_i 、 a_{H^+} は種の活量および n_i 、 n_{H^+} は反応次数、 $g(I)$ はイオン強度 (I) の関数、 $f(\Delta G_r)$ はギブスの自由エネルギーの関数である。この式の各項、 $e^{-E_{app}/RT}$ は温度の影響、 $a_{H^+}^{n_{H^+}}$ は pH の影響、 $\prod a_i^{n_i}$ は H^+ 、 OH^- 以外の触媒・抑制作用を示す溶存種の活量の影響、 $g(I)$ は反応溶液のイオン強度の影響、 $f(\Delta G_r)$ は系の自由エネルギー変化 ΔG_r [J/mol] を表している。

また、自由エネルギー変化 ΔG_r は、イオン活量積 Q と鉱物の平衡定数 K_{eq} を用いて以下で表される。

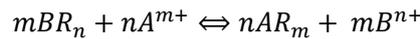
$$\Delta G_r = RT \ln \left(\frac{Q}{K_{eq}} \right) \quad (\text{付録 3-12-2})$$

イオン交換反応は速い反応であり、特に、拡散によって物質移動が支配されるベントナイト系材料中では、物質移動の進展に比してイオン交換に要する時間は無視し得るほど短

いため、局所瞬時平衡（任意の位置及び時刻において、常に、イオン交換反応が全て平衡状態にあること）を仮定することができる。したがって、イオン活量積 Q_j は以下で表される。

$$Q_j = \prod_{l \in I_Z} Z_l^{\lambda_{il}} \prod_{i \in I_A} [b_i]^{v_{ij}}$$

また、競合する複数の陽イオン間のイオン交換反応については、一般に次のようにイオン交換選択係数を用いたモデルで表現することができる。



ここでは、Gaines-Thomas 式を用いるためイオン交換係数 K_{GT} は固相種 A と B の当量分率 N_A と N_B を用いて以下の式に従う。

$$K_{GT} = \frac{N_B^m (A^{m+})^n}{N_A^n (B^{n+})^m} = \frac{n^m}{m^n CEC^{(m-n)}} \frac{(BR_n)^m (A^{m+})^n}{(AR_m)^n (B^{n+})^m} \quad (\text{付録 3-13-1})$$

$$N_A = \frac{m(AR_m)}{CEC} \quad (\text{付録 3-13-2})$$

$$N_B = \frac{n(BR_n)}{CEC} \quad (\text{付録 3-13-3})$$

ここで、 (AR_m) と (BR_n) は固相中の A^{m+} と B^{n+} の濃度 [mol/kg]、 (A^{m+}) と (B^{n+}) は液相中の A^{m+} と B^{n+} の濃度 [mol/kg]、 CEC は、陽イオン交換容量 [eq/kg]、 m と n はイオン A^{m+} と B^{n+} の価数を表す。

3. 連成モジュールにて扱われるパラメータ

(1) セメントのひび割れ幅（開口幅）

ひび割れ幅 b 及びひび割れ間隔 D の推定には、以下の算定式を用いている。

$$b = \frac{h \times \varepsilon}{n} \quad (\varepsilon > 0.0), \quad b = 0.0 \quad (\varepsilon < 0.0) \quad (\text{付録 3-3-1})$$

$$D = \frac{h}{n} \quad (\text{付録 3-3-2})$$

ここで、 h ：要素幅、 n ：ひび割れ本数、 ε ：MACBECEの解析により求められるひび割れ直交方向のひずみ（最小主ひずみ）である（ ε は圧縮方向を正とする）。 ε が負の場合（引張ひずみが発生、ひび割れが開口状態）には、そのひずみ量に応じてひび割れ幅が算出されるのに対し、 ε_n が正の場合（圧縮ひずみが発生、ひび割れが閉口状態）には、ひび割れ幅はゼロとなる。

(2) 間隙率

媒体空隙率の変化が、圧縮や膨張といった力学的な現象によらず化学反応に伴う鉱物学

的な変化のみによるものであるとすると、間隙率の変化は以下の式で表される。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta) = - \sum_{j \in I_M} V_j R_j \quad (\text{付録 3-3-3})$$

ここで V_j は鉱物 j のモル体積 [m^3/mol] を、 R_j は溶解・生成速度 [$\text{mol}/\text{m}^3/\text{s}$] を表す。

(3) 交換性 Na 率

イオン型変化は交換性陽イオンの総量に占める交換性 Na イオンの割合 (ESP (足立・岩田編, 2003)) で表すため、以下の式を用いる。

$$ESP = \frac{m_{Na}}{m_{Na} + m_{Ca} + m_K + m_{Mg}} \quad (\text{付録 3-3-4})$$

ここで、 m_{Na} 、 m_{Ca} 、 m_K 、 m_{Mg} はそれぞれイオン交換サイト中の Na、Ca、K、Mg モンモリロナイト [mol/m^3] を表す。

(4) Ca 成分溶出率

セメント系材料における Ca 成分の溶出率 R_{Ca} [-] は、セメント水和物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や C-S-H ゲルとして存在するカルシウム量の溶出割合として、以下の式で表される。

$$R_{Ca} = 1 - \frac{m_{Ca}(t)}{m_{Ca}(t_0)} \quad (\text{付録 3-3-5})$$

ここで、 $m_{Ca}(t_0)$ は初期 (時刻 0 [s]) における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や C-S-H ゲル中の Ca 量 [mol/m^3]、 $m_{Ca}(t)$ は時刻 t [s] における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や C-S-H ゲル中の Ca 量 [mol/m^3] を表す。

(5) 当量イオン濃度

地下水の当量イオン濃度 C_i [eq/l] は以下の式で表される。

$$C_i = \sum_{i \in \text{cations}} c_i z_i \quad (\text{付録 3-3-6})$$

ここで、 c_i は陽イオン濃度 [mol/kg]、 z_i は陽イオンの価数 [-] を表す。なお、ここでは水の密度は 1 [kg/l] とする。

(6) スメクタイト部分密度

スメクタイト部分（乾燥）密度 ρ_{ds} [Mg/m³]は以下の式で表される。

$$\rho_{ds} = \frac{W_{sme}}{V_{sme} + 10^6 \theta} \quad (\text{付録 3-3-7})$$

ここで、 W_{sme} はモンモリロナイトの質量[g/m³]、 V_{sme} はモンモリロナイトの体積[cc/m³]、 θ は間隙率[-]である。

参考文献

- 足立泰久, 岩田進午編 (2003): 土のコロイド現象, 学会出版センター.
- 趙顕、大久保誠介、福井勝則 (1995): 強度のばらつきを考慮した一軸引張試験の計算機シミュレーション、資源と素材、Vol.111、pp.907-912.
- Lasaga, A. C. (1998): Kinetic theory in the earth science, Princenton university press.
- 大野進太郎, 飯塚敦, 太田秀樹(2006): 非線形コントラクタンシー表現式を用いた土の弾塑性構成モデル, 応用力学論文集, 土木学会, Vol.9, pp.407-414.
- 大野進太郎(2006): 非線形コントラクタンシー表現関数に基づく地盤材料の弾塑性構成モデル, 東京工業大学 博士学位論文.
- Ohno, S., Takeyama, T., Pipatpongsa, T., Iizuka, A. and Ohta, H. (2007): Analysis of embankment by nonlinear contractancy description, Proc. of the 13th Asian Regional Conference of Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, Kolkata, India, pp.1097-1100.
- 大久保誠介、何昌榮、西松裕一 (1987): 一軸圧縮応力下における時間依存性挙動、日本鉱業会誌、103、pp.177-181.
- 大久保誠介 (1992): コンプライアンス可変型構成方程式の解析的検討、資源・素材学会誌、108、pp.601-606.
- 奥津一夫, 森川誠司, 広中良和, 前田宗宏, 新保弘, 畔柳幹雄, 田部井和人, 佐原史浩, 村上武志, 青山裕司(2005): ニアフィールド水理場の長期的変遷評価システム構築に関する研究IV, (核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書) JNC TJ8400 2005-012.
- 日本原子力研究開発機構(2012):平成23年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 日本原子力研究開発機構(2014):平成24年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術セメント材料影響評価技術高度化開発報告書.
- 三原守弘, 佐藤信之, 大野進太郎, 森川誠司(2009): TRU 廃棄物処分施設の力学挙動解析コード (MACBECE) の開発, JAEA-Data/Code 2009-026.
- Mihara, M. and Sasaki, R. (2005): RAMDA;Radio-nuclides Migration Datasets(RAMDA) on cement, bentonite and rock for TRU waste repository in JAPAN, JNC TN8400 2005-027.
- 宮野前俊一、野本康介、森田篤、松井幹雄、梨本裕、大久保誠介 (2005): 岩盤の時間依存性挙動と施工過程を考慮した掘削解析手法の提案、土木学会、土木学会論文集、No.791/VI-67、pp.97-109.
- 本島睦, 北原義浩, 伊藤洋(1981): 残留強度・ひずみ軟化特性を考慮した地盤の耐荷力の評価手法の開発, 電力中央研究所報告 380036.

Snow, D. T., (1965): A parallel plate model of fractured permeable media. Ph. D. Thesis,
University of Calif., Berkley, Calif.

戸井田克、笹倉剛、横関康祐、小林一三、渡邊賢三、芦澤良一 (2005) : 人工バリア材料の力学的
物性取得試験、(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書) JNC TJ8400 2004-036.