平成 29 年度

高レベル放射性廃棄物等の地層処分 に関する技術開発事業

処分システム評価確証技術開発

報告書

平成 30 年 3 月

国立研究開発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、国立 研究開発法人 日本原子力研究開発機構が実施した平成 29 年度高レベル 放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業「処分システム評価確証 技術開発」の事業報告書である。

第1章 緒言
1.1 本事業の背景と目的 1-1
1.2 確証性の高い地層処分システムとは 1-1
1.3 全体フレーム 1-4
1.4 本年度の実施内容 1-6
1.4.1 ニアフィールドのシステム変遷と核種移行を評価するための先端的技術の開発 1-6
1.4.2 多様な廃棄物の共処分におけるニアフィールドの影響評価技術開発 1-9
1.4.3 過酷事象の地層処分システムへの影響に関する評価確証技術開発 1-9
1.4.4 可逆性と回収可能性などを考慮した地層処分システム概念の提示 1-10
1.4.5 処分事業に資するための地層処分システム評価確証技術の統合化 1-11
参考文献1-12
第2章 ニアフィールドのシステム変遷と核種移行を評価するための先端的技術の開発
2.1 目的と5ヵ年の計画 2-1
2.1.1 目的 2-1
2.1.2 5ヵ年の計画 2-2
2.2 システムの過渡的変化評価技術開発 2-5
2.2.1 システムの過渡的状態評価技術の開発 2-5
2.2.2 過渡的状態における人工バリアの挙動評価技術の開発 2-17
2.3 人工バリア中のシステム変遷/核種移行評価技術開発 2-59
2.3.1 人工バリア中のシステム変遷と核種移行評価に係る課題と研究開発アプローチ 2-59
2.3.2 緩衝材中の核種移行に関する現象理解のための実験研究 2-61
2.3.3 圧縮ベントナイト中の核種移行に関する精緻化モデルの開発 2-75
2.3.4 システム変遷と核種移行評価のためのデータ・モデルの整備 2-106
2.4 天然バリア中のシステム変遷/核種移行評価技術開発 2-167
2.4.1 天然バリア中のシステム変遷と核種移行評価に係る課題と研究開発アプローチ 2-167
2.4.2 岩石マトリクス/割れ目中の核種移行評価技術の開発 2-169
2.4.3 有機物・微生物等の影響評価手法の開発 2-209
2.4.4 セメント系材料によるニアフィールド岩盤への影響評価技術の開発 2-246
2.5 ニアフィールド複合現象/核種移行の体系的評価に向けた技術開発 2-253
2.5.1 目的とアプローチ 2-253
2.5.2 ニアフィールド総合評価システムの開発 2-254
2.6 まとめ 2-302
2.6.1 システムの過渡的変化評価技術開発 2-302
2.6.2 人工バリア中のシステム変遷/核種移行評価技術開発 2-303
2.6.3 天然バリア中のシステム変遷/核種移行評価技術開発 2-305
2.6.4 ニアフィールド複合現象/核種移行の体系的評価に向けた技術開発 2-307

	0 000
	2-308
	<u> </u>

第3章 多様な廃棄物の共処分におけるニアフィールドの影響評価技術開発
3.1 目的と5ヵ年の計画 3-1
3.1.1 目的 3-1
3.1.2 5ヵ年の計画 3-2
3.2 廃棄物の特性を踏まえた共処分への影響評価技術開発 3-3
3.2.1 種々の廃棄物の特性評価と廃棄物由来の影響因子の影響調査 3-3
3.2.2 廃棄物由来の影響因子の化学環境影響評価 3-21
3.2.3 廃棄物由来の影響因子のバリア候補材料への影響評価 3-43
3.2.4 廃棄物由来の影響因子の放射性核種への影響評価 3-55
3.2.5 廃棄物由来の影響因子の成果の取りまとめ 3-64
3.3 多様な廃棄物の影響を考慮した共処分概念の構築 3-65
3.3.1 硝酸イオン及び I-129 の移行解析 3-66
3.3.2 共処分における処分パネルの離間距離に関する検討 3-67
3.4 まとめ 3-68
3.4.1 廃棄物の特性を踏まえた共処分への影響評価技術開発 3-68
3.4.2 多様な廃棄物の影響を考慮した共処分概念の構築 3-69
参考文献

第4章 過酷事象の地層処分システムへの影響に関する評価確証技術開発

4.1 ⊧	的と5ヵ年の計画
4.1.1	目的
4.1.2	5ヵ年の計画
4.2 封	b層処分システムにおける過酷事象の概念構築 4-3
4.2.1	過酷事象の検討フローの改良・詳細化 4-4
4.2.2	評価フローに基づく試行 4-13
4.2.3	過酷事象評価の表現方法に関する検討 4-73
4.2.4	まとめと今後の課題 4-81
4.3 E	巨大地震・断層活動を事例とした評価技術開発 4-83
4.3.1	巨大地震・断層活動を対象とした評価手法の開発 4-83
4.3.2	巨大地震・断層活動に関連した個別現象の調査・評価 4-84
4.3.3	巨大地震・断層活動を対象とした影響評価の試行 4-187
4.4 I	ミとめ
4.4.1	地層処分システムにおける過酷事象の概念構築 4-196
4.4.2	巨大地震・断層活動を事例とした評価技術開発 4-196
参考文	献

第5章 可逆性と回収可能性などを考慮した地層処分システム概念の提示

5.1	目的と実施概要	5 - 1
5.2	研究開発のアプローチ	5-2
5.3	各アプローチに沿った検討	5-3
5.3.1	1 レジリエンス的視点に基づく地層処分システムのロバスト性概念の検討	5-3
5.3.2	2 公正性に根ざした合意形成型の処分概念構築手法の開発	5-5
5.3.3	3 合意形成の促進に資するモニタリング技術等の開発 ?	5-11
5.4	模擬ステークホルダによる概念構築の試行	5-15
5.4.1	1 概要	5-15
5.4.2	2 処分場概念構築ワークショップでの議論 ?	5-17
5.5	まとめ	5-19
参考	文献	5-21

第6章 処分事業に資するための地層処分システム評価確証技術の統合化

6.1 目的と実施概要	. 6-1
6.2 処分システム評価確証技術の統合化に向けた全体的な枠組み	. 6-2
6.2.1 評価確証技術統合化に向けた統合プラットフォームのプロトタイプ構築	. 6-3
6.2.2 統合化に向けたポータルサイトのコンテンツの検討	. 6-4
6.3 用途に応じた評価確証技術の知識共有手法の検討調査	. 6-9
6.3.1 わかりやすい情報コンテンツ作成のための方法論の調査	. 6-9
6.3.2 技術情報に関する知識共有を図るための双方向コミュニケーションの調査	6-11
6.3.3 双方向型コミュニケーション手法の重要性	6-15
6.4 評価確証技術の認知の拡大に関する試行	6-16
6.4.1 処分システム評価確証技術のブランディング	6-16
6.4.2 コミュニケーションワークショップ	6-17
6.5 まとめ	6-22
参考文献	6-24

第7章 結言

7.1	平成 29 年度における主な成果	7 - 1
7.2	おわりに	7-7

付録

付録1	化学物質輸送解析に用いるパラメータ
付録 2	JAEA-TDB (v1.08)の PHREEQC フォーマット
付録 3	断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析結果

図目次

第1章 緒言

図 1.2-1	確証性の高い地層処分システムが具備すべき属性とその構造 ・・・・・	1-3
図 1.3-1	本プロジェクトの全体構成 ・・・・・	1-5
第2章 ニア	マフィールドのシステム変遷と核種移行を評価するための先端的技術の開発	
図 2.1.1-1	ニアフィールドのシステム変遷と核種移行評価に係る課題例	
	(核種移行関連を中心とした課題例)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-1
図 2.1.2-1	本課題の5つのサブタスクの関係 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-3
図 2.1.2-2	5ヵ年の年度展開・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-4
図 2.2.1-1	緩衝材の密度変化を考慮した THM 連成モデル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-6
⊠ 2.2.1-2	人工バリア性能確認試験の解析評価に用いた解析メッシュモデル ・・・・・・	2-7
⊠ 2.2.1-3	緩衝材および埋戻し材への加圧注水条件 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-7
図 2.2.1-4	オーバーパック表面の温度条件 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-7
図 2.2.1-5	浸潤試験に基づく緩衝材の比透水係数の同定結果 ・・・・・・・・・・・・・	2-10
図 2.2.1-6	人工バリア性能確認試験における計測結果と熱ー水ー応力連成解析結果の	
	比較 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2-12
図 2.2.1-7	緩衝材上面における鉛直方向の変位に関する解析結果	2-13
図 2.2.1-8	ニアフィールドの長期挙動評価の解析条件 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-14
図 2.2.1-9	ニアフィールド長期挙動解析結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-16
図 2.2.1-10	緩衝材の密度分布に関する解析結果	2-16
図 2.2.1-11	膨潤変形試験結果 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2-17
図 2.2.2-1	腐食モニタリングセンサーの模式図	2-19
⊠ 2.2.2-2	幌延 URL におけるオーバーパック腐食試験の設置状況 ・・・・・・・・・・・	2-20
図 2.2.2-3	交流インピーダンス測定結果の代表例(Bode 線図)・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-21
図 2.2.2-4	6 段目の腐食センサーの測定結果から求められた液抵抗と分極抵抗の	
	経時変化 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2-21
図 2.2.2-5	6 段目の腐食センサーの測定結果から求められた CPE 定数の経時変化	2-22
図 2.2.2-6	6 段目の腐食センサーの測定結果から求められた CPE 指数の経時変化	2-23
図 2.2.2-7	試験カラムの模式図・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-25
図 2.2.2-8	試験後試験片の外観・・・・・・	2-27
図 2.2.2-9	低酸素濃度下における炭素鋼の腐食進展に及ぼす温度の影響	2-27
⊠ 2.2.2-10	水素抽出曲線の一例(30℃浸漬試験片) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-28
図 2.2.2-11	酸性腐食試験後の試験片の外観・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-30
⊠ 2.2.2-12	試験溶液の pH と炭素鋼の平均腐食速度の関係 ・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-32
⊠ 2.2.2-13	試験片の模式図 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-33
⊠ 2.2.2-14	試験装置の模式図 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-33
⊠ 2.2.2-15	応力-ひずみ線図の一例 (0.5M, 50℃) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-36

⊠ 2.2.2-16	最大応力比の電位依存性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-36
⊠ 2.2.2-17	破断ひずみ比の電位依存性	2-37
⊠ 2.2.2-18	試験片の外観写真例(濃度 0.5M 温度 50℃) ······	2-38
⊠ 2.2.2-19	試験片の外観写真例(濃度 0.5M 温度 50℃) ······	2-39
⊠ 2.2.2-20	絞り比の電位依存性 ······	2-40
⊠ 2.2.2-21	SCC 破面率の電位依存性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-41
⊠ 2.2.2-22	膨潤圧試験/透水試験フロー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-43
⊠ 2.2.2-23	高塩化物イオン濃度対応型 膨潤圧/透水試験装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-43
⊠ 2.2.2-24	イオン強度と平衡膨潤圧の関係 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-46
⊠ 2.2.2-25	イオン強度と透水係数の関係 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-46
⊠ 2.2.2-26	酸性水・膨潤圧/透水試験フロー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-47
⊠ 2.2.2-27	酸性水対応型 膨潤圧/透水試験装置	2-47
⊠ 2.2.2-28	pH と平衡膨潤圧の関係・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-49
⊠ 2.2.2-29	pH と透水係数の関係・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-50
⊠ 2.2.2-30	緩衝材膨出センサーの構成 ・・・・・	2-51
⊠ 2.2.2-31	緩衝材膨出センサーの設置イメージ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-51
⊠ 2.2.2-32	緩衝材膨出センサーによる鉛直方向の変位の経時変化 ・・・・・・・・・・	2-52
⊠ 2.2.2-33	緩衝材膨出量の経時変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-53
⊠ 2.2.2-34	膨潤圧の経時変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-56
⊠ 2.2.2-35	膨潤圧-有効モンモリロナイト密度関係 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-57
⊠ 2.2.2-36	透水係数-有効モンモリロナイト密度関係 ・・・・・・・・・・・・・・・・	2-57
図 2.3.1-1	人工バリア中核種移行に関する現象理解とモデル精緻化のためのアプローチ・	2-60
⊠ 2.3.2-1	拡張型透過拡散/トレーサー減衰法の概要 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-62
⊠ 2.3.2-2	温度制御下での HTO 拡散データ (a) と多様なイオンの実効拡散係数の	
	温度依存性(b) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2-63
⊠ 2.3.2-3	Cs⁺の収着分配係数 K _d (a)と HTO、Cs⁺、I⁻の実効拡散係数 D₀(b)の	
	イオン強度依存性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-64
⊠ 2.3.2-4	Se(-II)のモンモリロナイトに対する Kaの固液比依存性及び	
	固液比と平衡時の溶液中 Se(-II)濃度([Se] _{eq})の関係.	
	pH 10.5, イオン強度 0.01 M NaCl, <i>E</i> _h < -370 mV ······	2-65
⊠ 2.3.2-5	Na 型および Ca 型ベントナイトを用いた試験により得られた破過曲線の比較	
	(左図:イオン強度 0.5M, 右図:イオン強度 0.05M) ・・・・・・・・・・・・・	2-67
図 2.3.2-6	圧縮ベントナイトの間隙構造と層間/エッジの収着機構に関連する分析技術・	2-68
⊠ 2.3.2-7	Ca 型及び Na 型モンモリロナイトの緩和時間と粘土/水比の関係(a),	
	緩和率(b)及び水和状態と緩和時間の関係(c) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-70
図 2.3.2-8	乾燥密度の異なる Ca 型モンモリロナイトをイオン交換水で飽和させた	
	条件での緩和時間分布(a),水和状態分布(b)及び XRD パターン(c)	2-71
図 2.3.2-9	塩濃度の異なる CaCl ₂ 溶液で飽和させた Ca 型モンモリロナイトの緩和時間分布	Ħ
	(乾燥密度 0.8g/cm ³ (a)及び 1.4g/cm ³ (b))及び水和状態分布(c) ・・・・・・・・	2-71

⊠ 2.3.2-10	モンモリロナイトの積層状態の異なるモデル構造での構造最適化結果:	
	(a)cell-a, (b)cell-bのparallel stacking,	
	(c)cell-bのalternated stacking	2-74
図 2.3.2-11	Cs 置換率の異なるモンモリロナイトの脱水状態での ¹³³ CsNMR スペクトルの	
	帰属(a),定量評価結果(b),支配的な収着形態の変化(c)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-75
図 2.3.3-1	統合収着・拡散モデル(ISD モデル)の基本概念・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-76
図 2.3.3-2	実測データ取得・整備/計算科学手法/モデル開発の位置づけ ・・・・・	2-77
図 2.3.3-3	乾燥密度 800 kg/m ³ のモンモリロナイト中の実効拡散係数:	
	(a)Ca 型モデル、(b)Na 型モデル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-78
⊠ 2.3.3-4	乾燥密度 800 kg/m³のモンモリロナイト間隙の体積分率:	
	(a)Ca 型モデル、(b)Na 型モデル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-78
⊠ 2.3.3-5	乾燥密度 1400 kg/m³のモンモリロナイト中の実効拡散係数:	
	(a)Ca 型モデル、(b)Na 型モデル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-79
⊠ 2.3.3-6	乾燥密度 1400 kg/m³のモンモリロナイト間隙の体積分率:	
	(a)Ca 型モデル、(b)Na 型モデル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-79
⊠ 2.3.3-7	計算科学手法によって検証すべき課題とアプローチの概念図 ・・・・・・・・	2-80
⊠ 2.3.3-8	層電荷 z=0.5の Na 型モンモリロナイトの膨潤挙動:混合過剰エンタルピー	
	と底面間隔との関係(a)、及び層間水の密度との関係(b)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-81
⊠ 2.3.3-9	層電荷 0.5 のモンモリロナイト層間における対イオン及び水分子の拡散挙動:	
	Na型(a)、K型(b)、Cs型(c)、Ca型(d)	2-83
⊠ 2.3.3-10	Na 型モンモリロナイトの層間における対イオン及び水分子の拡散挙動:	
	層電荷 0.33(a)、層電荷 0.67(b) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-84
⊠ 2.3.3-11	層電荷 0.5 のモンモリロナイト層間における対イオン及び水分子の	
	拡散係数の漸近挙動:Na 型(a)、Ca 型(b) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-84
⊠ 2.3.3-12	NaCl バルク溶液中の水分子の拡散係数(a)及び粘性係数(b) ・・・・・・・・・・	2-85
図 2.3.3-13	モンモリロナイト層間水の相対粘性係数:	
	イオン型による違い(a)、及び層電荷依存性(b) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-86
図 2.3.3-14	Na 型モンモリロナイト層間水の相対粘性係数:MD 計算と実測データの	
	比較(a)、及び ISD モデル ($f = 1.02 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$) と実測データの比較(b)・	2-87
図 2.3.3-15	Na 型モンモリロナイト層間水の相対粘性係数の ISD モデルによる	
	改良版($f = 0.5 imes 10^{-15} \text{ m}^2/ ext{V}^2$)と実測データとの比較(a)、	
	及び MD シミュレーションによる層間の比誘電率(b) ・・・・・・・・・・・・	2-87
図 2.3.3-16	CO ₃ ²⁻ 非共存下におけるモンモリロナイト層間・粒子間間隙混合系での	
	拡散履歴(298.15 K、1.2 ns):	
	スナップショット(a)、Na ⁺ (b)、Cl ⁻ (c)、及びUO2 ²⁺ (d)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-89
図 2.3.3-17	CO ₃ ²⁻ 共存下におけるモンモリロナイト層間・粒子間間隙混合系での	
	拡散履歴(298.15 K、1.2 ns):	
	スナップショット(a)、Na ⁺ (b)、CO ₃ ²⁻ (c)、及びUO ₂ ²⁺ (d)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-90

- クニゲル[®]V1を想定したモデル(a)、クニピア[®]Fを想定したモデル(b)・・・・・・ 2-96 図 2.3.3-23 ベントナイトを構成する 2 種類のユニット:
- モンモリロナイト鉱物ユニット(a)、粒子間間隙ユニット(b) ······ 2-97 図 2.3.3-24 2種類の構成ユニットを 3 次元配置した例(乾燥密度=1000 kg/m³のクニ
- 図 2.3.3-26 異なる乾燥密度の粘土の組織構造数値モデル: 密度 1.4 g/cm³(図(a))の組織構造モデルを等方圧縮することで作成 ・・・・ 2-100
- 図 2.3.3-27 水平方向に一軸圧縮したときの圧縮ひずみと水平方向直応力の関係 …… 2-101
- 図 2.3.3-28 2つの円盤粒子を含む粘土含水系の圧縮シミュレーションの結果例 …… 2-102
- 図 2.3.3-29 PHREEQC と ISDCalc を連携した不確実性評価ツールの処理流れ ······ 2-103
- 図 2.3.3-30 Sr 元素の実効拡散係数に対する主要パラメータの感度解析:
 - 均質間隙モデル・CEC 変動ケース(a)、
 - 均質間隙モデル・乾燥密度変動ケース(b)、
 - 多重間隙モデル・CEC 変動ケース(c)、

多重間隙モデル・乾燥密度変動ケース(d) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2-106

- 図 2.3.4-2 FeCl₂溶液及び脱イオン水 (DIW) 中で変質させたガラスの XRD 分析結果・・・・ 2-108
- 図 2.3.4-3 FeCl₂溶液中で 56 日間変質させたガラスの TEM/ED/EDX 分析結果·····・ 2-109
- 図 2.3.4-4 Fe ケイ酸塩鉱物と Mg ケイ酸塩鉱物の安定領域の違い・・・・・ 2-109
- 図 2.3.4-5 規格化浸出量 (Na)の経時変化 ······ 2-110
- 図 2.3.4-6 各条件における析出物の XRD パターン ····· 2-112
- 図 2.3.4-7 Fe-Si 反応試験生成固相の SEM/EDX (Si/Fe モル比 0.5, pH11) ····· 2-112
- 図 2.3.4-8 Fe-Si 反応試験生成固相の TEM/ED 分析結果(Si/Fe モル比 0.5, pH11) ···· 2-112
- 図 2.3.4-9 炭素鋼との接触面近傍のベントナイト試料中のモンモリロナイト量測定結果
 - (a:XRD 測定結果のリートベルト解析により算出、b:AFM 分析により算出)・2-116

⊠ 2.3.4-10	SEM-EDS 観察により取得した炭素鋼との接触面近傍のベントナイト試料中の	
	鉱物粒子の定量分析結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-117
⊠ 2.3.4-11	Fe ²⁺ 共存下、非共存下での Na 型モンモリロナイトに対する	
	Eu の収着分配係数······	2-120
⊠ 2.3.4-12	C-S-H ゲルの吸着サイト数・・・・・	2-133
⊠ 2.3.4-13	C-S-H ゲルの BET 比表面積・・・・・	2-133
⊠ 2.3.4-14	M-S-H ゲル固相中の Mg/Si 比に対する H ₂ 0/Si 比 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-136
⊠ 2.3.4-15	密度から計算された M-S-H ゲルのモル体積と	
	余剰沸石水により補正された値 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-137
⊠ 2.3.4-16	密度から計算された M-S-H ゲルのモル体積と	
	余剰沸石水により補正された値 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-138
⊠ 2.3.4-17	OPC のイオン交換水(IEW)中の水和(L/S = 0.5)・変質(L/S < 10000)試験	
	における間隙水組成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-144
⊠ 2.3.4-18	0PC のイオン交換水中の水和(L/S=0.5)、人工海水中の変質(L/S<10000)試験	
	における間隙水組成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-145
⊠ 2.3.4-19	HFSC のイオン交換水(IEW)中の水和(L/S = 0.5)・変質(L/S < 10000)試験	
	における間隙水組成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-146
⊠ 2.3.4-20	HFSC のイオン交換水中の水和(L/S=0.5)、人工海水中の変質(L/S<10000)試験	I
	における間隙水組成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-147
⊠ 2.3.4-21	液固比の変化に伴う HFSC の水和物組成の変遷 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-148
⊠ 2.3.4-22	初期圧縮強度 σ_{c0} と Ca 溶出率 100%での圧縮強度 $\sigma_{c(\min)}$ の比に対応した	
	压縮強度変化 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2-151
⊠ 2.3.4-23	TRU 廃棄物処分施設を対象とする長期力学解析の解析メッシュ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-155
⊠ 2.3.4-24	セメント系材料のひび割れの開口幅分布 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-158
⊠ 2.3.4-25	セメント系材料のひび割れの要素状態 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-159
⊠ 2.3.4-26	鉛直内空変位 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2-159
⊠ 2.3.4-27	ナトリウム型ベントナイトに対するニオブの収着分配係数の pH 依存性	
	(0.2 mol/dm ³ NaC1、8週間経過後) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-161
⊠ 2.3.4-28	カルシウム型ベントナイトに対するニオブの収着分配係数の pH 依存性	
	(2×10 ⁻⁴ mol/dm ³ CaCl ₂ 、 8 週間経過後) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-162
⊠ 2.3.4-29	カルシウム型ベントナイトに対するニオブの収着分配係数の pH 依存性	
	(2×10 ⁻³ 及び2×10 ⁻² mol/dm ³ CaCl ₂ 、 8週間経過後) ・・・・・・・・・・・	2-162
⊠ 2.3.4-30	緩衝材に対するスズ及びプロトアクチニウムの収着分配係数の報告値及び	
	既往の安全評価報告書の設定値に本プロジェクトの結果を追加したもの	2-164
⊠ 2.3.4-31	緩衝材に対するジルコニウムの収着分配係数の報告値及び	
	既往の安全評価報告書の設定値に本プロジェクトの結果を追加したもの	2-164
⊠ 2.3.4-32	カルシウム型ベントナイトに対するモリブデンの収着分配係数の経時変化	
	((a) $0.002 \text{ mol/dm}^3 \text{ CaCl}_2$, (b) $0.02 \text{ mol/dm}^3 \text{ CaCl}_2$)	2-165

⊠ 2.3.4-33	緩衝材に対するニオブの収着分配係数の報告値及び既往の安全評価報告書の	
	設定値に本プロジェクトの結果を追加したもの ・・・・・・・・・・・・・	2-165
図 2.4.1-1	天然バリア中の核種移行評価における課題解決のアプローチ ・・・・・	2-168
図 2.4.2-1	室内から原位置へのアップスケーリングを含む岩石系の研究アプローチ・・・・	2-169
⊠ 2.4.2-2	グリムゼル花崗岩のマトリクス試料の室内収着・拡散試験結果のまとめ:	
	(a)実効拡散係数(陽イオン加速、陰イオン排除効果)、	
	(b) 収着分配係数の比較 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2-171
⊠ 2.4.2-3	グリムゼル花崗岩マトリクス部の X 線 CT 分析による黒雲母の空間分布の	
	評価例:(a)1回目の原位置 LTD 試験試料(LTD-I 試料)、	
	(b)2回目の原位置 LTD 試験試料(LTD-II 試料) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-172
図 2.4.2-4	グリムゼル花崗岩マトリクスの不均質性を考慮したモデル解析体系 ・・・・・・	2-174
図 2.4.2-5	不均質場拡散解析に及ぼす黒雲母のサイズ及び配向性の影響:	
	(a,b)拡散フラックスの比較、(c,d)実効拡散係数の比較 ・・・・・・・・・・	2-175
図 2.4.2-6	エスポ岩及びオンカロ岩の鉱物分布分析結果:	
	(a)-(c)エスポ岩の EPMA 及び X 線 CT 分析結果、	
	(d)-(f)オンカロ岩の X 線 CT 分析結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-176
図 2.4.2-7	エスポにおける原位置トレーサー試験 LTDE-SD の試験体系(a)、	
	モデル概念(b)及び GoldSim による解析体系(c) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-178
⊠ 2.4.2-8	エスポ原位置長期収着・拡散試験(LTDE-SD)の間隙率評価解析結果:	
	(a) C1, (b) Na ·····	2-179
⊠ 2.4.2-9	(a)C1、(b)Na ····································	2-179
⊠ 2.4.2-9	(a) C1、(b) Na ······ エスポ LTDE-SD 試験の収着分配係数の設定手法と最適化結果 (Case 3-C を最適と評価) ·····	2-179 2-179
図 2. 4. 2−9図 2. 4. 2−10	(a) C1、(b) Na ······ エスポ LTDE-SD 試験の収着分配係数の設定手法と最適化結果 (Case 3-C を最適と評価) エスポ LTDE-SD 試験の解析結果の例:	2-179 2-179
⊠ 2. 4. 2-9 ⊠ 2. 4. 2-10	 (a) C1、(b) Na ······ エスポ LTDE-SD 試験の収着分配係数の設定手法と最適化結果 (Case 3-C を最適と評価) ····· エスポ LTDE-SD 試験の解析結果の例: Na, Cs, Ra, Ni のトレーサー減衰曲線、 	2-179 2-179
⊠ 2. 4. 2-9 ⊠ 2. 4. 2-10	 (a) C1、(b) Na ······ エスポ LTDE-SD 試験の収着分配係数の設定手法と最適化結果 (Case 3-C を最適と評価) ····· エスポ LTDE-SD 試験の解析結果の例: Na, Cs, Ra, Ni のトレーサー減衰曲線、 マトリクス及び割れ目部の濃度プロファイル ···· 	2-179 2-179 2-180
 図 2. 4. 2−9 図 2. 4. 2−10 図 2. 4. 2−11 	 (a) C1、(b) Na ······ エスポ LTDE-SD 試験の収着分配係数の設定手法と最適化結果 (Case 3-C を最適と評価) ····· エスポ LTDE-SD 試験の解析結果の例: Na, Cs, Ra, Ni のトレーサー減衰曲線、 マトリクス及び割れ目部の濃度プロファイル ····· オンカロ原位置トレーサー試験(WPDE 試験)の試験及び解析の体系 ····· 	2-179 2-179 2-180 2-181
 図 2. 4. 2−9 図 2. 4. 2−10 図 2. 4. 2−11 図 2. 4. 2−12 	 (a) C1、(b) Na ······ エスポ LTDE-SD 試験の収着分配係数の設定手法と最適化結果 (Case 3-C を最適と評価) ····· エスポ LTDE-SD 試験の解析結果の例: Na, Cs, Ra, Ni のトレーサー減衰曲線、 マトリクス及び割れ目部の濃度プロファイル ····· オンカロ原位置トレーサー試験(WPDE 試験)の試験及び解析の体系 ·····・ オンカロ原位置トレーサー試験(WPDE-2)の解析結果: 	2-179 2-179 2-180 2-181
 ⋈ 2. 4. 2-9 ⋈ 2. 4. 2-10 ⋈ 2. 4. 2-11 ⋈ 2. 4. 2-12 	 (a) C1、(b) Na ······ エスポ LTDE-SD 試験の収着分配係数の設定手法と最適化結果 (Case 3-C を最適と評価) ····· エスポ LTDE-SD 試験の解析結果の例: Na, Cs, Ra, Ni のトレーサー減衰曲線、 マトリクス及び割れ目部の濃度プロファイル ····· オンカロ原位置トレーサー試験(WPDE 試験)の試験及び解析の体系 ····· オンカロ原位置トレーサー試験(WPDE-2)の解析結果: (a) 均質な流れ、(b) 不均質な流れを仮定したモデル ····· 	2-179 2-179 2-180 2-181 2-182
 図 2. 4. 2−9 図 2. 4. 2−10 図 2. 4. 2−11 図 2. 4. 2−12 図 2. 4. 2−13 	 (a) C1、(b) Na ······ エスポ LTDE-SD 試験の収着分配係数の設定手法と最適化結果 (Case 3-C を最適と評価) ····· エスポ LTDE-SD 試験の解析結果の例: Na, Cs, Ra, Ni のトレーサー減衰曲線、 マトリクス及び割れ目部の濃度プロファイル ····· オンカロ原位置トレーサー試験(WPDE 試験)の試験及び解析の体系 ····· オンカロ原位置トレーサー試験(WPDE-2)の解析結果: (a) 均質な流れ、(b) 不均質な流れを仮定したモデル ····· 結晶質岩割れ目中の核種移行モデル: 	2-179 2-179 2-180 2-181 2-182
 図 2. 4. 2−9 図 2. 4. 2−10 図 2. 4. 2−11 図 2. 4. 2−12 図 2. 4. 2−13 	 (a) C1、(b) Na ······ エスポ LTDE-SD 試験の収着分配係数の設定手法と最適化結果 (Case 3-C を最適と評価) ····· エスポ LTDE-SD 試験の解析結果の例: Na, Cs, Ra, Ni のトレーサー減衰曲線、 マトリクス及び割れ目部の濃度プロファイル ····· オンカロ原位置トレーサー試験(WPDE 試験)の試験及び解析の体系 ····· オンカロ原位置トレーサー試験(WPDE-2)の解析結果: (a) 均質な流れ、(b) 不均質な流れを仮定したモデル ····· 結晶質岩割れ目中の核種移行モデル: (a)割れ目中核種移行プロセス、(b) 従来の平行平板モデル、 	2-179 2-179 2-180 2-181 2-182
 図 2. 4. 2-9 図 2. 4. 2-10 図 2. 4. 2-11 図 2. 4. 2-12 図 2. 4. 2-13 	 (a) C1、(b) Na	2-179 2-179 2-180 2-181 2-182
 図 2. 4. 2-9 図 2. 4. 2-10 図 2. 4. 2-11 図 2. 4. 2-12 図 2. 4. 2-13 	 (a) C1、(b) Na ···································	2-179 2-179 2-180 2-181 2-182 2-182
 図 2. 4. 2-9 図 2. 4. 2-10 図 2. 4. 2-11 図 2. 4. 2-12 図 2. 4. 2-13 図 2. 4. 2-13 	 (a) C1、(b) Na ···································	2-179 2-179 2-180 2-181 2-182 2-182
 図 2. 4. 2-9 図 2. 4. 2-10 図 2. 4. 2-11 図 2. 4. 2-12 図 2. 4. 2-13 図 2. 4. 2-13 図 2. 4. 2-14 	 (a) C1、(b) Na ···································	2-179 2-179 2-180 2-181 2-182 2-183 2-183
 ⋈ 2. 4. 2-9 ⋈ 2. 4. 2-10 ⋈ 2. 4. 2-11 ⋈ 2. 4. 2-12 ⋈ 2. 4. 2-13 ⋈ 2. 4. 2-14 ⋈ 2. 4. 2-15 	 (a) C1、(b) Na ···································	2-179 2-179 2-180 2-181 2-182 2-183 2-183
 図 2. 4. 2-9 図 2. 4. 2-10 図 2. 4. 2-11 図 2. 4. 2-12 図 2. 4. 2-13 図 2. 4. 2-13 図 2. 4. 2-14 図 2. 4. 2-15 	 (a) C1、(b) Na ···································	2-179 2-179 2-180 2-181 2-182 2-182 2-183 2-185
 図 2. 4. 2-9 図 2. 4. 2-10 図 2. 4. 2-11 図 2. 4. 2-12 図 2. 4. 2-13 図 2. 4. 2-13 図 2. 4. 2-14 図 2. 4. 2-15 	 (a) C1、(b) Na ···································	2-179 2-179 2-180 2-181 2-182 2-182 2-183 2-185

⊠ 2.4.2-16	隆起・侵食シナリオの核種移行評価で考慮する地質環境変遷モデル:	
	(a)深度による領域分けと核種移行経路の概念図、	
	(b)領域毎の割れ目や地下水等特性の設定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-187
図 2.4.2-17	隆起・侵食シナリオで考慮する割れ目・マトリクス中の核種移行モデルの	
	概念(a)及び核種移行パラメータ(b-d)	2-188
図 2.4.2-18	隆起・侵食に伴う地質環境変遷の影響を考慮した核種移行解析結果:	
	(a) ケース 1, (b) ケース 2, (c) ケース 3, (d) ケース 4 ·····	2-189
図 2.4.2-19	グリムゼル、エスポ、オンカロ及び瑞浪の4つの岩石のマトリクス部の	
	特徴と核種移行モデルの適用性(a),4つの岩石の実効拡散係数及び	
	形状因子の比較(b-c)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-190
図 2.4.2-20	グリムゼル、エスポ、オンカロ及び瑞浪の4つの岩石の割れ目表面部の	
	特徴と核種移行モデルの適用性(a),瑞浪URLの花崗岩の割れ目分類(b),	
	及び瑞浪の割れ目分類毎の拡散データから評価される形状因子の比較(c)・・・	2-191
図 2.4.2-21	幌延 350 m 調査坑道における原位置トレーサー試験と	
	連携した評価確証アプローチ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-192
⊠ 2.4.2-22	健岩部 D05 孔の原位置トレーサー試験の試験体系(a)、	
	オーバーコア試料の分析状況(b)及び	
	1 次元と円筒系での解析結果の比較(c) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2-193
⊠ 2.4.2-23	健岩部 D05 孔の原位置トレーサー試験の解析における	
	バックグラウンド濃度の影響評価(Cs と Sr の例):	
	(a) 解析法、(b)トレーサー減衰曲線、(c)岩石中濃度プロファイル	2-194
⊠ 2.4.2-24	幌延の泥岩マトリクス中の原位置及び室内拡散試験で得られた	
	各トレーサーの実効拡散係数と収着分配係数の比較 ・・・・・・・・・・・	2-195
⊠ 2.4.2-25	幌延泥岩の割れ目を対象とした原位置トレーサー試験装置の概略図	2-196
⊠ 2.4.2-26	割れ目中の原位置トレーサー試験で得られた揚水孔のトレーサー濃度変化:	
	(a)ポイントソース試験、(b)コンスタントソース試験 ・・・・・・・・・・・	2-197
⊠ 2.4.2-27	オーバーコア試料の(a)写真、(b)CT 画像、(c)CT 画像の断面図 ・・・・・・・・	2-197
⊠ 2.4.2-28	原位置トレーサー試験後のコア採取位置(a)、	
	及び注水孔及び揚水孔近傍の割れ目表面のトレーサー濃度分析結果(b)・・・・	2-198
⊠ 2.4.2-29	割れ目中の核種移行評価の平行平板モデル概念図および支配方程式 ・・・・・・	2-199
⊠ 2.4.2-30	割れ目中トレーサー試験のポイントソース条件の解析結果:	
	(a) ウラニン、(b) Cs ・・・・・	2-199
⊠ 2.4.2-31	割れ目中トレーサー試験のコンスタントソース条件の解析結果:	
	(a)全トレーサー, (b)Csの解析結果に及ぼす収着分配係数の影響	2-200
図 2.4.2-32	地下水中の Cl ⁻ を対象にした解析結果(HDB-3 孔) ·····	2-202
図 2.4.2-33	地下水中のδ ¹⁸ 0・δDを対象にした移流・拡散解析結果(HDB-3孔)	2-203
図 2.4.2-34	移流・拡散を考慮した解析結果(Case 1 : HDB-3 孔) · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2-204
⊠ 2.4.2-35	移流・拡散を考慮した解析結果(Case 2:HDB-3 孔) ·····	2-205

⊠ 2.4.2-36	地下研究施設周辺ボーリング孔の Cl ⁻ の深度プロファイル	
	(HDB−2 孔を除く)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-207
図 2.4.3-1	有機物・微生物等の影響評価研究の流れ	2-209
図 2.4.3-2	有機物影響評価ダイアグラム ・・・・・	2-209
図 2.4.3-3	腐植物質に対する Eu のローディングレベル(log(C _{Eu} /C _R α)) と	
	Euの腐植物質への分配係数(logKDOC_Eu)との関係.	
	幌延の地下研究施設の深度-250mの地下水から分離・精製したフミン酸と	
	フルボ酸との比較 (a),及び,NICA-Donna モデルの適用結果 (b) ・・・・・・	2-213
図 2.4.3-4	Aldrich 社製フミン酸(AHA)・ポリアクリル酸(PAA)のプロトン化反応・	
	銅(II)イオンとの錯生成反応の熱力学量の比較 ・・・・・・・・・・・・・・・	2-215
図 2.4.3-5	FFF-ICPMS のシステム構成図・・・・・	2-215
図 2.4.3-6	pH 8及びpH 5における HHA/EDTA(a,d)、Zr ⁴⁺ /EDTA(b,e)、	
	Zr ⁴⁺ /HHA/EDTA(c,f)のUV-VisおよびZr/In比フラクトグラム.	
	$C_{\text{T, Zr}} = 0.11 \ \mu \text{mol} \text{dm}^{-3}$, NaClO ₄ = 5 mmol dm ⁻³ ·····	2-216
図 2.4.3-7	FFF-ICPMS 法を用いて得られた HHA への	
	Zr ⁴⁺ の結合量データへの NICA-Donnan モデルのフィッティング結果 ・・・・・・	2-218
図 2.4.3-8	幌延の地下研究施設の深度-250m 地下水の溶存有機物の組成分析の結果・・・・	2-219
図 2.4.3-9	Eu(III)と溶存腐植物質(a)および溶存有機物(b)との錯生成データ	2-220
図 2.4.3-10	Eu と DOM との錯生成データへの NICA-Donnan モデルの適用結果(a)と	
	DOM へ結合した金属イオンの存在割合(b) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-222
図 2.4.3-11	有機物影響を考慮した性能評価解析の結果	
	(a) 平成 26 年度の解析結果、(b) 本調査による解析結果 ・・・・・・・・・	2-226
図 2.4.3-12	有機物・微生物影響評価ダイアグラム	2-228
図 2.4.3-13	メタゲノム解析に供する地下水試料を採取した	
	地下施設内ボーリング孔(08-E140-C01)のレイアウト図 ・・・・・・	2-229
図 2.4.3-14((1) リボソーマルプロテイン(rpS3)のカバレッジに基づいた	
	各地下水試料中の微生物群集構成割合・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-230
図 2.4.3-14((2) リボソーマルプロテイン(rpS3)のカバレッジに基づいた	
	各地下水試料中の微生物群集構成割合 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-231
図 2.4.3-15	微生物コロイドの核種移行影響評価手法フロー図 ・・・・・・・・・・・・・・	2-233
図 2.4.3-16	殺菌処理前後の地下水中のコロイド及び微生物の	
	SEM 像(a, b, c, e, f, g)と蛍光顕微鏡像(d, h)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-234
図 2.4.3-17	殺菌処理前後の地下水中のコロイド粒子への希土類元素の収着分配係数(a)	
	と地下水中の微生物への希土類元素の分配係数(b) ・・・・・・・・・・・	2-235
送 2.4.3-18	希土類元素の有無による微生物群集組成の経時変化 ・・・・・・・・・・・	2-236
図 2.4.3-19	希土類元素の添加に伴い刺激を受けた微生物種について、	
	ゲノム解析に基づく代謝機能や運動性に関する推定 ・・・・・・・・・・・・	2-237
送 2.4.3-20	バイオフィルムの核種移行影響評価手法フロー図 ・・・・・・・・・・・・・・	2-239

⊠ 2.4.3-21	原位置における堆積岩表面に形成されたバイオフィルムとその地下水の	
	群集組成解析結果 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2-240
⊠ 2.4.3-22	バイオフィルム中の優占種を対象としたメタゲノム解析による	
	微生物代謝機能の推定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-240
⊠ 2.4.3-23	天然地下環境の堆積岩に形成されたバイオフィルム ・・・・・・	2-241
⊠ 2.4.3-24	亀裂性媒体におけるコロイド及びバイオフィルム影響を考慮した	
	一次元平行平板モデルの概念図 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-243
⊠ 2.4.3-25	全コロイド、微生物コロイド、バイオフィルム影響を考慮した	
	核種移行解析結果 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2-245
⊠ 2.4.3-26	各解析ケースの総線量の比較図 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-245
図 2.4.4-1	深度 300m 研究アクセス坑道におけるグラウチング充填割れ目の位置と状況・	2-246
⊠ 2.4.4-2	グラウト材注入孔からの湧水量の変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-247
⊠ 2.4.4-3	グラウト材注入孔周辺の透水性の変化 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-247
図 2.4.4-4	グラウト材注入孔における地下水中 Cl⁻濃度と Ca 濃度の関係 ・・・・・・・・・	2-247
図 2.4.4-5	グラウト材注入孔における地下水中 Ca 濃度増加分及び pH の推移 ・・・・・・	2-248
図 2.4.4-6	グラウト材注入孔における地下水 HC0₃¯濃度の推移・・・・・・・・・・・・・・・	2-248
図 2.4.4-7	セメント供試体、3年試料、7年試料の岩石薄片観察結果(クロスニコル)・・・	2-249
図 2.4.4-8	セメント供試体、3年試料、7年試料の SEM 観察結果 ・・・・・・・・・・・	2-249
図 2.4.4-9	セメント供試体、3年試料、7年試料の XRD 分析結果 ・・・・・・・・・・	2-250
図 2.4.4-10	通水試験のイメージ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-250
図 2.4.4-11	各試料の薄片写真(2週間通水(上)および4週間通水(下))	2-251
⊠ 2.4.4-12	通水後の水質変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-251
図 2.4.4-13	グラウト材/岩盤相互作用メカニズムの変遷に係る概念モデル(案) ・・・・・	2-252
図 2.5.1-1	ニアフィールド総合評価の概念 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-253
⊠ 2.5.2-1	ニアフィールド総合評価システムの全体構想 ・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-254
⊠ 2.5.2-2	TRU 地層処分施設を対象とした連成解析の概念・・・・・・・・・・・・・・・	2-256
⊠ 2.5.2-3	マルチスケール連成解析の解析フロー ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-258
図 2.5.2-4	"request-reply" メカニズムを用いた連成例 ・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-260
図 2.5.2-5	解析体系	2-262
図 2.5.2-6	間隙率分布(GARFIELD-CHEM) ·····	2-263
図 2.5.2-7	Calcite 濃度分布(GARFIELD-CHEM) ·····	2-264
図 2.5.2-8	Portlandite 濃度分布(GARFIELD-CHEM) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2-264
図 2.5.2-9	CSH165 濃度分布(GARFIELD-CHEM) ·····	2-264
図 2.5.2-10	pH 分布(GARFIELD-CHEM) ·····	2-265
図 2.5.2-11	ひび割れ判定情報(MACBECE)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-266
⊠ 2.5.2-12	ひび割れ開口幅および応力成分の分布(MACBECE) ・・・・・・・・・・・・	2-266
図 2.5.2-13	DEAFRAP の解析体系・・・・・・	2-267
図 2.5.2-14	ひび割れモード分布・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-268
⊠ 2.5.2-15	ひび割れ開口幅・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-268

図 2.5.2-16	応力の分布(1万年)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-269
⊠ 2.5.2-17	MACBECE と DEAFRAP のひび割れ開口幅分布の比較・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-270
⊠ 2.5.2-18	選択した貫通ひび割れグループ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-271
⊠ 2.5.2-19	ひび割れ開口幅累積度数分布 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-271
⊠ 2.5.2-20	FEMWATER の 3 次元メッシュ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-272
⊠ 2.5.2-21	ひび割れ情報入力後の GARFIELD-CHEM のグリッドとひび割れの位置 ・・・・・・	2-273
⊠ 2.5.2-22	1.2 万年時の間隙率、鉱物濃度および pH の分布 (GARFIELD-CHEM) ······	2-275
⊠ 2.5.2-23	 万年以降のひび割れ開口幅の変遷(MACBECE) 	2-275
⊠ 2.5.2-24	坑道内の複数の貫通ひび割れを考慮した核種移行解析の手法の例 ・・・・・・	2-276
⊠ 2.5.2-25	3 核種の溶解度の pH 依存性・・・・・	2-278
⊠ 2.5.2-26	核種の分布(1.2万年)・・・・・	2-279
⊠ 2.5.2-27	中心から 6.45m の位置での核種濃度の比較(1.2万年)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-281
⊠ 2.5.2-28	ニアフィールド総合評価知識ポータル KNOSSOS の全体構成 ・・・・・・・・・・	2-282
⊠ 2.5.2-29	ニアフィールドの主要な状態変数の変遷 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-285
⊠ 2.5.2-30	ロジックツリーの作成例・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-286

第3章 多様な廃棄物の共処分におけるニアフィールドの影響評価技術開発

図 3.1.1-1	HLW と TRU 廃棄物との共処分概念	3-2
⊠ 3.1.2-1	5ヵ年の計画・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-3
図 3.2.1-1	測定フロー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-4
⊠ 3.2.1-2	熱量測定結果 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	3-8
⊠ 3.2.1-3	全微生物数の経時変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-8
⊠ 3.2.1-4	液相及び気相成分の経時変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-9
⊠ 3.2.1-5	アスファルトと塩の反応の概念図 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-10
図 3.2.1-6	熱量測定データの測定値と平成 28 年度に構築した発熱速度式による	
	計算値の比較・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-12
⊠ 3.2.1-7	式(3.2.1-5)における活性化エネルギーの LL 遷移温度依存性 ・・・・・・・・・	3-13
⊠ 3.2.1-8	熱量測定データの測定値と平成 29 年度に改良した発熱速度式による	
	計算値の比較 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-13
⊠ 3.2.1-9	熱収支解析体系 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	3-15
⊠ 3.2.1-10	アスファルト固化体のみ高温の場合(内部からの熱を想定) ・・・・・・・・・・	3-17
⊠ 3.2.1-11	体系全体が温度一定の場合(外部からの熱を想定)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-17
⊠ 3.2.1-12	硝酸イオンと黄鉄鉱の反応を想定した熱収支解析の概要 ・・・・・・・・・・	3-20
⊠ 3.2.1-13	硝酸イオンと黄鉄鉱の反応を想定した熱収支解析による評価点温度の	
	経時変化	3-20
⊠ 3.2.2-1	硝酸イオン化学的変遷挙動評価モデル(NEON)の概念 ・・・・・・・・・・・・・・	3-23
⊠ 3.2.2-2	アンプル試験フロー図・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-26
⊠ 3.2.2-3	アンプル試験前後における各黄鉄鉱表面の観察結果	
	(左:未浸漬黄鉄鉱、右:浸漬済黄鉄鉱)	3-28

図 3.2.2-4	アンプル試験結果と NEON を用いた解析の結果との比較 (pH4)	
	(左:硝酸イオン濃度 右:アンモニウムイオン濃度) ・・・・・・・・・・	3-29
図 3.2.2-5	アンプル試験結果と NEON を用いた解析の結果との比較(60℃)	
	(左:硝酸イオン濃度 右:アンモニウムイオン濃度) ・・・・・・・・・・	3-29
図 3.2.2-6	Run No.T-1の熱量測定結果・・・・・	3-31
図 3.2.2-7	硝酸イオン還元反応熱量と NH4+生成量の関係・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-32
図 3.2.2-8	試験条件 pH4 のアンプル試験における温度条件と反応速度定数との関係・・・・・	3-35
図 3.2.2-9	温度条件 60℃のアンプル試験における pH と反応速度定数との関係・・・・・・・	3-36
図 3.2.2-10	pH4-60℃-固液比 0.5kg/dm ³ を試験条件としたアンプル試験の結果・・・・・・・・	3-37
図 3.2.2-11	アンプル試験結果と速度式を見直した NEON を用いた解析の結果との比較 (pH4)	
	(左:硝酸イオン濃度 右:アンモニウムイオン濃度) ・・・・・・・・・・	3-40
図 3.2.2-12	アンプル試験結果と速度式を見直した NEON を用いた解析の結果との比較(60℃	2)
	(左:硝酸イオン濃度 右:アンモニウムイオン濃度) ・・・・・・・・・・	3-40
図 3.2.2-13	地層処分施設周辺を対象とした硝酸塩化学的変遷挙動解析体系図 ・・・・・	3-41
⊠ 3.2.2-14	地層処分施設周辺を対象とした硝酸塩化学的変遷挙動解析結果 ・・・・・	3-43
図 3.2.3-1	第2次 TRU レポートにおけるセメント―ベントナイト変質評価の解析体系・・・	3-45
図 3.2.3-2	人工バリア解析における 10 万年経過後の鉱物組成	
	((a)外部溶液①と接触、(b)外部溶液②と接触) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-46
図 3.2.3-3	人工バリア解析における[NH4 ⁺]/[NH3(aq)]比の変遷	
	((a)外部溶液①と接触、(b)外部溶液②と接触) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-47
図 3.2.3-4(a	a) K型モンモリロナイト(K-MMT)の変質前後の XRD パターン ・・・・・・・・・	3-50
図 3.2.3-4(b	o) NH4型モンモリロナイト(NH4-MMT)の変質前後の XRD パターン ・・・・・・・・	3-50
図 3.2.3-5	アンモニウムイオンの N 原子と H 原子間の動径分布関数 ・・・・・・・・・・	3-54
図 3.2.3-6	動径分布関数(左:底面酸素とアンモニウムイオンの水素原子、	
	右:底面酸素とアンモニウムイオンの窒素原子)・・・・・・・・・・・・・	3-54
図 3.2.3-7	NH4型および K 型モンモリロナイトにおける層電荷が膨潤性に与える	
	影響評価結果 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	3-55
図 3.2.4-1	(a) イソサッカリン酸及び(b)グルコン酸の構造式 ・・・・・・・・・・・	3-56
図 3.2.4-2	ISA を含まない系における溶存 U(VI) 濃度の pHc 依存性(18 週間経過後) ・・・	3-57
図 3.2.4-3	ISA を含まない系における U(VI) 沈殿固相の XRD スペクトル ・・・・・・・・・・	3-57
図 3.2.4-4	ISA 共存下における溶存ウラン(VI)濃度の pHc 依存性と最小二乗適合の結果	
	((a) [ISA] _{tot} = $10^{-2.4}$ mo1/dm ³ , (b) [ISA] _{tot} = $10^{-1.5}$ mo1/dm ³) ······	3-58
図 3.2.4-5	ISA 共存下における溶存ウラン(VI)濃度の pHc 依存性	
	(左:pHc = 8、右:pHc = 10) ·····	3-58
図 3.2.4-6	試料溶液の pH および Eh 測定結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-61
⊠ 3.2.4-7	ISA 共存下での溶存ウラン(IV)濃度の例と最小二乗適合の結果	
	$([ISA]_{tot} = 10^{-1.5} \text{ mol/dm}^3)$	3-61
⊠ 3.2.4-8	溶存ウラン(IV)濃度の ISA 濃度依存性(10kDa 通過成分)	
	((a) pHc: 10~11.5, (b) pHc: 12.5~13)	3-61

⊠ 3.2.4-9	ISA 共存下でのジルコニウム及びウランの溶解度試算結果・・・・・・・・・・	3-63
図 3.2.4-10	ISA 共存下でのプルトニウムの溶解度試算結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-63
図 3.3.1-1	解析体系(左:全体図(計算領域)、右:処分坑道の領域の拡大図) ・・・・・・	3-66
⊠ 3.3.1-2	廃棄体 Gr. 3 から廃棄体 Gr. 4 方向への硝酸イオンの拡がり ・・・・・・・・・・	3-67
図 3.3.1-3	各外部境界面における I-129 のフラックス ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-67
⊠ 3.3.2-1	共処分のレイアウト例(離間距離 400m)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-68

笛4音	過酷事象の地層処分システムへの影響に関する評価確証技術開発	
<i>∧</i> , <u>,</u> <u>+</u>		

図 4.1.2-1	本事業の5ヵ年計画 ······	4-2
⊠ 4.2.1-1	地層処分システムにおける過酷事象の検討フロー ・・・・・・・・・・・・・・	4-5
⊠ 4.2.1-2	地層処分システムにおける過酷事象の検討フロー(改良版)	4-6
⊠ 4.2.2-1	経口摂取により100 mSv となる放射能量	4-17
⊠ 4.2.2-2	1年間の水の摂取によって100 mSv となる放射能濃度・・・・・・・・・・・・	4-18
⊠ 4.2.2-3	1 年間の水の摂取によって 100 mSv となる放射能濃度	
	(ガラス固化体重量換算) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-19
⊠ 4.2.2-4	水源に水の入れ換えがある場合に、1 年間の水の摂取によって	
	100 mSv となる初期の水源中放射能濃度(ガラス固化体重量換算) ・・・・・・	4-20
⊠ 4.2.2-5	水源に水の入れ換えがある場合(r=100 /年)に、1 年間の水の摂取によって	
	100 mSv となるガラス固化体本数とそれを希釈する水量の関係・・・・・・・・・	4-21
⊠ 4.2.2-6	吸入摂取により 100 mSv となる放射能量	4-23
⊠ 4.2.2-7	1 時間の吸入により 100 mSv となる放射能濃度 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	4-24
⊠ 4.2.2-8	1時間の吸入により100 mSv となる放射能濃度(ガラス固化体重量換算) ···	4-24
⊠ 4.2.2-9	1 時間の吸入被ばくによって 100 mSv となるガラス固化体の本数と	
	それが拡散し希釈する大気の量の関係 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-25
⊠ 4.2.2-10	被ばく時間1年で100 mSv となる放射能濃度(地表面密度) ・・・・・・・・・	4-27
⊠ 4.2.2-11	被ばく時間1年で100 mSv となる放射能濃度	
	(ガラス固化体重量換算の地表面密度) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-28
⊠ 4.2.2-12	1 年で 100 mSv となる被ばくに寄与するガラス固化体本数と	
	それが拡散する地表面積 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-29
⊠ 4.2.2-13	ガラス固化体1本を体積線源とする場合の100 mSv となる被ばく時間と	
	ガラス固化体表面からの距離 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-30
⊠ 4.2.2-14	安全機能の劣化の組み合わせ解析で用いた核種移行モデルの概要 ・・・・・・	4-31
⊠ 4.2.2-15	過酷事象候補の探索フロー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-46
⊠ 4.2.2-16	100 mSv となるガラス固化体本数と水量の関係において考慮される領域・・・・・	4-49
⊠ 4.2.2-17	100 mSv となるガラス固化体本数と大気量の関係において考慮される領域・・・	4-53
⊠ 4.2.2-18	廃棄体の露呈した壁面からの外部被ばく	4-59
図 4.2.2-19	100mSv に達するか否かのバウンダリ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-62
⊠ 4.2.3-1	非専門家への資料(例)その1・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-77
⊠ 4.2.3-2	非専門家への資料(例)その2	4-77

図 4.2.3-3	非専門家への資料(例)その3	4-78
⊠ 4.2.3-4	非専門家への資料(例)その4	4-78
図 4.2.3-5	非専門家への資料(例)その5	4-79
図 4.2.3-6	非専門家への資料(例)その6	4-79
図 4.2.3-7	非専門家への資料(例)その7・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-80
図 4.2.3-8	非専門家への資料(例)その8	4-80
図 4.2.3-9	非専門家への資料(例)の構造 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-81
図 4.3.1-1	安全機能に着目した影響評価の手順	4-84
図 4.3.2-1	断層の影響範囲概念図・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-86
図 4.3.2-2	活動セグメント分布・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-87
図 4.3.2-3	1923 年以降に観測された M6.5 以上の内陸地震の分布	4-91
図 4.3.2-4	内陸地震発生過程モデル・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-95
図 4.3.2-5	断層の連結・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-96
図 4.3.2-6	活断層の進化モデル概念図 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-96
図 4.3.2-7	断層連結部の形状・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-97
図 4.3.2-8	活動セグメントが存在しないグリッドから存在するグリッドまでの	
	最短距離の分布・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-101
図 4.3.2-9	10×10km ² あたりに存在する河川の総長の分布 ・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-102
図 4.3.2-10	低角度断層によるワーストケース ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-103
図 4.3.2-11	高角度断層によるワーストケース ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-104
図 4.3.2-12	断層模擬試験設備(BORE-SHEAR) ·····	4-108
図 4.3.2-13	試験体の概要図・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-109
図 4.3.2-14	飽和膨潤過程終了後の膨潤圧と膨潤圧試験結果との比較	4-110
⊠ 4.3.2-15	緩衝材飽和過程の膨潤圧の経時変化例(Case7) ・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-110
図 4.3.2-16	せん断過程における試験体挙動の概念図 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-111
図 4.3.2-17	試験体の状況 (Case7) ·····	4-112
図 4.3.2-18	せん断後の試験体の X 線画像 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-114
図 4.3.2-19	せん断変位量とせん断荷重の関係 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-116
図 4.3.2-20	せん断変位量と土圧の変化量の関係 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-116
図 4.3.2-21	衝突後のせん断荷重の簡易計算結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-118
図 4.3.2-22	せん断に伴う土圧変化の考え方 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-120
図 4.3.2-23	断層模擬せん断衝突実験の再現解析モデル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-124
図 4.3.2-24	実寸法人工バリアの解析モデル(硬岩系岩盤の場合)	4-125
図 4.3.2-25	実寸法人工バリアの解析モデル(軟岩系岩盤の場合) ・・・・・・・・・・・	4-126
図 4.3.2-26	鉛直変位コンタ	
	(断層模擬せん断衝突実験の再現解析、	

充実型模擬オーバーパック(アルミニウム合金)、軟岩系岩盤(POM 樹脂)、せん断速度 100mm/sec、せん断変位 50mm、単位:mm) ····· 4-139

図 4.3.2-27 模擬オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ (断層模擬せん断衝突実験の再現解析、 充実型模擬オーバーパック(アルミニウム合金)、軟岩系岩盤(POM 樹脂)、 せん断速度 100mm/sec、せん断変位 50mm、単位: MPa) ····· 4-139 図4.3.2-28 模擬オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ (断層模擬せん断衝突実験の再現解析、 充実型模擬オーバーパック(アルミニウム合金)、軟岩系岩盤(POM 樹脂)、 図 4.3.2-29 鉛直変位コンタ (実寸法人工バリア、ケース 1A、硬岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.1m、単位:mm) ····· 4-142 図 4.3.2-30 鉛直変位コンタ (実寸法人工バリア、ケース 1A、硬岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.8m、単位:mm) ······ 4-143 図 4.3.2-31 鉛直変位コンタ (実寸法人工バリア、ケース 1A、硬岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 4.1m、単位:mm) ····· 4-143 図 4.3.2-32 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ (実寸法人工バリア、ケース1A、硬岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.1m、単位:MPa) ····· 4-144 図 4.3.2-33 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ (実寸法人工バリア、ケース 1A、硬岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 2.8m、単位:MPa) ····· 4-144 図 4.3.2-34 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ (実寸法人工バリア、ケース 1A、硬岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 4.1m、単位:MPa) ······ 4-145 図 4.3.2-35 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ (実寸法人工バリア、ケース1A、硬岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.1m、単位:--) ・・・・・・・ 4-145 図 4.3.2-36 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ (実寸法人工バリア、ケース 1A、硬岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.8m、単位:--) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4-146 図 4.3.2-37 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ (実寸法人工バリア、ケース 1A、硬岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位4.1m、単位:--) ・・・・・・・・・ 4-146 図 4.3.2-38 岩盤の最大主応力差コンタ (実寸法人工バリア、ケース 1A、硬岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 2.1m、σ₁-σ₃、単位:MPa) ····· 4-147

図 4.3.2-39 岩盤の最大主応力差コンタ

(実寸法人工バリア、ケース 1A、硬岩系岩盤、

M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.8m、σ₁-σ₃、単位:MPa) ····· 4-147 図 4.3.2-40 岩盤の最大主応力差コンタ

(実寸法人工バリア、ケース 1A、硬岩系岩盤、

M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 4.1m、σ₁-σ₃、単位:MPa) ····· 4-148
 図 4.3.2-41 鉛直変位コンタ

(実寸法人工バリア、ケース 1B、軟岩系岩盤、

- M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 2.2m、単位:mm) ・・・・・・・・ 4-150

 図 4.3.2-42
 鉛直変位コンタ
 - (実寸法人工バリア、ケース 1B、軟岩系岩盤、
- M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位3.0m、単位:mm) ・・・・・ 4-151
- 図 4.3.2-43 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ (実寸法人工バリア、ケース 1B、軟岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 2.2m、単位:MPa) ・・・・・・ 4-151
- 図 4.3.2-44 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ (実寸法人工バリア、ケース 1B、軟岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 3.0m、単位:MPa) ・・・・・ 4-152
- 図 4.3.2-45 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ (実寸法人工バリア、ケース 1B、軟岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 4.1m、単位:MPa) ・・・・・・・ 4-152
- 図 4.3.2-46 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ (実寸法人工バリア、ケース 1B、軟岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 2.2m、単位:-) ・・・・・・・・ 4-153
- 図 4.3.2-47 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ (実寸法人工バリア、ケース 1B、軟岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 3.0m、単位:--) ・・・・・・ 4-153
- 図 4.3.2-48 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ (実寸法人工バリア、ケース 1B、軟岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 4.1m、単位:-) ・・・・・・・ 4-154
- 図 4.3.2-49 岩盤及び覆工コンクリートの最大主応力差コンタ
 - (実寸法人工バリア、ケース 1B、軟岩系岩盤、
- M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、σ₁-σ₃、単位:MPa) ····· 4-154 図 4.3.2-50 岩盤のみの最大主応力差コンタ
 - (実寸法人工バリア、ケース 1B、軟岩系岩盤、

M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、σ₁-σ₃、単位:MPa) ····· 4-155

図 4.3.2-51 岩盤及び覆工コンクリートの最大主応力差コンタ

(実寸法人工バリア、ケース 1B、軟岩系岩盤、

M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 3.0m、σ₁-σ₃、単位:MPa) ····· 4-155

図 4.3.2-52 岩盤のみの最大主応力差コンタ

(実寸法人工バリア、ケース1B、軟岩系岩盤、

M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 3.0m、σ₁-σ₃、単位:MPa) ····· 4-156 図 4.3.2-53 鉛直変位コンタ

(実寸法人工バリア、ケース 4A、硬岩系岩盤、

M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、単位:mm) ・・・・・ 4-157 図4.3.2-54 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ

(実寸法人工バリア、ケース 4A、硬岩系岩盤、

M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、単位:MPa) ・・・・・ 4-158 図 4.3.2-55 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ

(実寸法人工バリア、ケース 4A、硬岩系岩盤、

- M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、単位:一) ・・・・・・・・・ 4-158
- 図 4.3.2-56 岩盤の最大主応力差コンタ (実寸法人工バリア、ケース 4A、硬岩系岩盤、
- M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 1.6m、σ₁-σ₃、単位:MPa) ····· 4-159 図 4.3.2-57 鉛直変位コンタ

(実寸法人工バリア、ケース 4B、軟岩系岩盤、

- M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、単位:mm) ・・・・・ 4-160
- 図 4.3.2-58 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ (実寸法人工バリア、ケース 4B、軟岩系岩盤、 M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 1.6m、単位:MPa) ・・・・・・ 4-161
- 図 4.3.2-59 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ

(実寸法人工バリア、ケース4B、軟岩系岩盤、

- M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、単位:--) ・・・・・・・・ 4-161 図4.3.2-60 岩盤及び覆エコンクリートの最大主応力差コンタ
 - (実寸法人工バリア、ケース 4B、軟岩系岩盤、
 - M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、σ₁-σ₃、単位:MPa) ····· 4-162
- 図 4.3.2-61 岩盤のみの最大主応力差コンタ

(実寸法人工バリア、ケース 4B、軟岩系岩盤、

	M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 1.6m、σ ₁ -σ ₃ 、単位:MPa) ·····	4-162
⊠ 4.3.2-62	評価に用いた地震動(引き戻し波(2E),水平動) ・・・・・・・・・・・・	4-167
⊠ 4.3.2-63	検討用立坑仕様 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	4-168
⊠ 4.3.2-64	解析モデル概要図 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-168
⊠ 4.3.2-65	解析モデル(50m以浅)(1/2)(左:モデル全体、右:立坑周辺拡大)	4-169
⊠ 4.3.2-66	解析モデル(50m以深)(2/2)(左:モデル全体、右:立坑周辺拡大)・・・・・	4-169
⊠ 4.3.2-67	覆工コンクリートの経年劣化に伴う弾性係数の低下 ・・・・・・・・・・・・	4-169
⊠ 4.3.2-68	初期応力状態算出手順 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	4-171
⊠ 4.3.2-69	初期応力解析による軸差応力分布図 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-172
図 4.3.2-70	初期応力解析による平均応力分布図 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-173

図 4.3.2-71	初期応力解析による局所安全率分布図(せん断破壊)	4-174
⊠ 4.3.2-72	初期応力解析による局所安全率分布図(引張破壊) ・・・・・・・・・・・	4-175
図 4.3.2-73	初期応力解析による局所安全率分布図 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-176
⊠ 4.3.2-74	地震影響解析時の拘束条件と荷重条件	4-177
⊠ 4.3.2-75	立坑周辺岩盤における塑性化範囲 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-178
⊠ 4.3.2-76	支保工周辺における隙間の形成状況(変形図:地震載荷時)	4-180
⊠ 4.3.2-77	支保工周辺における隙間の形成状況 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-181
⊠ 4.3.2-78	埋戻し土の局所安全率の比較 ・・・・・	4-182
図 4.3.2-79	塑性領域の進展状況(せん断破壊が生じた履歴のある要素数,載荷時)	4-184
図 4.3.2-80	塑性領域の進展状況(除荷時) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-184
図 4.3.2-81	立坑周辺岩盤におけるせん断ひずみ及び平均主応力	
	(左:覆工背面から離隔 1.25mの要素,右:同 近接要素) ・・・・・・・・	4-184
図 4.3.2-82	地震力の繰り返し載荷による隙間分布状況(載荷時)	4-185
図 4.3.2-83	岩盤と覆工コンクリートの変位とその間に形成される隙間	4-185
図 4.3.2-84	岩盤強度低下による立坑周辺岩盤の塑性化範囲(除荷時) ・・・・・	4-186
図 4.3.2-85	立坑近接要素 (No.533) におけるせん断ひずみの変化	4-186
図 4.3.3-1	地震・断層活動に係る影響分析の観点(a)とそれらのバリエーション(b)・・・・	4-189
⊠ 4.3.3-2	期待する安全機能の時間的変遷 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-190
⊠ 4.3.3-3	地震・断層活動で発生する状況(a)と	
	安全機能の劣化・喪失の組み合わせ(b)	4-191
⊠ 4.3.3-4	安全機能の劣化・喪失を考慮した感度解析結果	4-194
図 4.3.3-5	起こりにくさの分析 ・・・・・	4-195

第5章	可逆性と回収可	「能性などを	考慮した地	也層処分シス	、テム概念の提示
-----	---------	--------	-------	--------	----------

レジリエンス的考え方に基づく合意しやすい新たな処分概念の
オプション構築・・・・・ 5-4
伝統的信頼モデル(左)と主要価値類似性モデル(右) ・・・・・・・・・ 5-6
SSM に基づく処分概念構築の合意形成プロセスと必要な支援手法の提示 5-7
発明的問題解決理論の工学的矛盾マトリクス ・・・・・・・・・・・・・・・・ 5-10
品質機能展開に用いる品質表マトリクスの事例 ・・・・・・・・・・・・・・ 5-11
処分事業の諸段階及び対応する意思決定の例 5-12
Active モニタリングのための処分実証施設の概念例・・・・・・・・・・・ 5-14
多様なステークホルダ間の合意形成に向けた協働の試行 ・・・・・・・・・ 5-15
CARE 型の地層処分概念・・・・・ 5-17
レジン(樹脂)と昆虫類を内包した虫入り琥珀 ・・・・・・・・・・・・・ 5-18
処分場の見える化技術を取り入れた CARE 型処分概念の事例 ・・・・・・ 5-19

第6章	地層処分事業に資するための地層処分システム評価確証技術の統合化
図 6.1-1	処分システム評価確証技術の統合化 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 6-2

図 6.2.1-1	統合プラットフォームのプロトタイプの要件と具体的な機能の事例 ・・・・・ 6-3
⊠ 6.2.1-2	FRAM 法ツールを組み込んだモデルベースシステムの統合プラットフォームの
	画面
図 6.2.2-1	成果統合の手順
図 6.4.1-1	ナチュラルアナログ研究 ポスター案
図 6.4.2-1	ワークショップで用いた GPIO サイクル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 6-18
図 6.4.2-2	地上保管施設を対象とした集団の侵入 6-21
⊠ 6.4.2-3	地層処分施設を対象とした集団の侵入 6-22

表目次

第2章 ニア	フィールドのシステム変遷と核種移行を評価するための先端的技術の開発
表 2.2.1-1	人工バリア性能確認試験の解析評価に用いた物性値 ・・・・・・・・・・・ 2-8
表 2.2.1-2	熱物性の含水比および密度依存性に係るパラメータ ・・・・・・・・・・・ 2-9
表 2.2.1-3	不飽和水理特性における van Genuchten モデルのパラメータ ····· 2-9
表 2.2.1-4	幌延人工バリア性能確認試験を対象とした THM 連成解析ケース ・・・・・ 2-10
表 2.2.2-1	浸漬試験条件 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
表 2.2.2-2	腐食試験前後の試験片の重量減量から算出した平均腐食量および
	平均腐食速度 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
表 2.2.2-3	拡散性水素の測定結果 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
表 2.2.2-4	浸漬試験条件 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
表 2.2.2-5	腐食試験前後の試験片の重量減量から算出した腐食量及び腐食速度 ・・・・・ 2-31
表 2.2.2-6	試験溶液及び緩衝材の pH 濃度測定結果 ····· 2-32
表 2.2.2-7	SSRT 試験条件······ 2-34
表 2.2.2-8	試験条件(高塩化物イオン溶液) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
表 2.2.2-9	試験結果(高塩化物イオン溶液) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
表 2.2.2-10	試験条件(酸性水) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
表 2.2.2-11	試験結果(高塩化物イオン溶液) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
表 2.2.2-12	試験に用いた供試体 ····· 2-55
表 2.2.2-13	試験結果 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
表 2.3.2-1	試験条件
表 2.3.2-2	透過の有無および実効拡散係数 De····· 2-67
表 2.3.2-3	Na 型及び Ca 型モンモリロナイト中の間隙水分布の評価結果:
	NMR 縦緩和時間, NMR 温度依存性及び X 線回折による評価結果の比較 ······ 2-72
表 2.3.3-1	層電荷=0.5の層間水和状態に対する交換性陽イオン種の影響・・・・・ 2-82
表 2.3.3-2	Na 型モンモリロナイトの層間水和状態に対する層電荷の影響・・・・・ 2-82
表 2.3.3-3	RW シミュレーションの計算条件と解析結果・・・・・ 2-98
表 2.3.3-4	不確実性を考慮するモデルパラメータ (Sr のケース) 2-104
表 2.3.3-5	パラメータの代表値を用いた解析結果 (Sr のケース) ····· 2-105
表 2.3.4-1	試験条件
表 2.3.4-2	試験条件
表 2.3.4-3	解析条件 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
表 2.3.4-4	炭素鋼-ベントナイト変質試験条件
表 2.3.4-5	各サイトの選択定数 ····· 2-120
表 2.3.4-6	OPC、シリカフューム(SF)、フライアッシュ(FA)の組成 ・・・・・ 2-122
表 2.3.4-7	人工海水(アクアマリン)の化学組成 2-123
表 2.3.4-8	OPC 及び HFSC424 の水和・浸漬試験条件・・・・・ 2-123
表 2.3.4-9	OPC、SF、FA の未水和鉱物組成・・・・・ 2-125

表 2.3.4-10	0PC、HFSC424 の未水和鉱物組成・・・・・	2-126
表 2.3.4-11	イオン交換水中の OPC、HFSC424 の水和反応で沈殿を許容する鉱物一覧・・・・・	2-127
表 2.3.4-12	OPC の初期水和物組成(mol)及び初期間隙水組成(mmol/dm³)	
	(L/S=0.5, 20°C)	2-127
表 2.3.4-13	HFSC の初期水和物組成(mol)及び初期間隙水組成(mmol/dm³)	
	(L/S=0.5, 20°C) ·····	2-128
表 2.3.4-14	イオン交換水及び人工海水中における 0PC 及び HFSC424 の変質で	
	沈殿を許容する鉱物の一覧 ・・・・・	2-131
表 2.3.4-15	C-S-H ゲルの表面特性のまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-134
表 2.3.4-16	C-S-H ゲルの吸着反応のまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-134
表 2.3.4-17	M-S-H ゲル溶解度モデルの開発において考慮した実験の一覧・・・・・	2-135
表 2.3.4-18	OPC と HFSC の変質モデルにおいて使用した M-S-H ゲル相 (Mg/Si=0.6-1.5)の	
	溶解反応式と 20℃における log <i>K</i> _{eq} · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2-139
表 2.3.4-19	OPC、HFSC424の水和、変質に関する今後の研究課題・・・・・・・・・・・	2-149
表 2.3.4-20	M-S-Hゲルに関する今後の研究課題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-149
表 2.3.4-21	セメント系材料の化学変遷指標 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-155
表 2.3.4-22	長期力学解析におけるセメント系材料の物性値(処分施設閉鎖前) ・・・・・・	2-156
表 2.3.4-23	長期力学解析におけるセメント系材料の物性値(処分施設閉鎖後)	2-156
表 2.3.4-24	長期力学解析における鉄(腐食膨張要素)の物性値 ・・・・・・・・・・・	2-156
表 2.3.4-25	長期力学解析における岩盤の物性値 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-156
表 2.4.2-1	岩盤中核種移行に係る不確実性要因と課題の整理 ・・・・・・・・・・・	2-170
表 2.4.2-2	諸外国における花崗岩を対象とした原位置トレーサー試験の調査結果 ・・・・・	2-177
表 2.4.2-3	不均質場モデルの解析ケースとパラメータの設定 ・・・・・・・・・・・・	2-184
表 2.4.2-4	解析で考慮したパラメータおよび設定値(幅) ・・・・・・・・・・・・	2-201
表 2.4.3-1	Eu(III)の熱力学データベース (TDB) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-212
表 2.4.3-2	解析に用いた NICA-Donnan モデルパラメータ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-213
表 2.4.3-3	再設定された地下水フルボ酸への Eu 結合に対する	
	NICA-Donnan モデルパラメータ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-214
表 2.4.3-4	HHA への Zr ⁴⁺ 結合反応の条件付き平衡定数・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-217
表 2.4.3-5	Zr ⁴⁺ の HHA への結合について最適化された	
	NICA-Donnan モデルパラメータ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-218
表 2.4.3-6	幌延の地下研究施設の地下水に溶存するフミン酸の	
	NICA-Donnan モデルパラメータ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-221
表 2.4.3-7	解析に用いた地下水条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-223
表 2.4.3-8	地下水中共存陽イオンと評価対象核種に対する	
	Aldrich 社製フミン酸(AHA)の NICA-Donnan モデルパラメータ	2-224
表 2.4.3-9	本調査において設定された評価対象核種の有機物への分配係数(Kd_DOM) ・・・	2-225
表 2.4.3-10	既存の核種移行モデルに追加したパラメータと解析ケース ・・・・・	2-244
表 2.5.2-1	連成解析に組み込む個別解析コード一覧	2-257

表 2.5.2-2	マルチスケール連成解析における交換パラメータ ・・・・・・・・・・・・・・	2-259
表 2.5.2-3	FEMWATER の入力パラメータ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-272
表 2.5.2-4	核種移行解析の対象核種・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-277
表 2.5.2-5	核種移行解析における Kd の設定値 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-278
表 2.5.2-6	KNOSSOS のページ構成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-283
表 2.5.2-7	ロジックツリー中の分岐の論拠や留意事項 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-287
表 2.5.2-8	ニアフィールドでの複雑な諸現象に関する課題の抽出・整理(1/4) ・・・・・	2-289
	ニアフィールドでの複雑な諸現象に関する課題の抽出・整理(2/4)	2-290
	ニアフィールドでの複雑な諸現象に関する課題の抽出・整理(3/4)	2-291
	ニアフィールドでの複雑な諸現象に関する課題の抽出・整理(4/4) ・・・・・	2-292
表 2.5.2-9	ニアフィールドの複雑な諸現象に関する課題と本サブプロジェクト	
	における取り組み (1/2) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-293
	ニアフィールドの複雑な諸現象に関する課題と本サブプロジェクト	
	における取り組み (2/2) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-294
表 2.5.2-10	成果の表の記載内容・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-295
表 2.5.2-11	成果の表(例 1) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-296
表 2.5.2-12	成果の表(例 2)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-297
表 2.5.2-13	成果の表(例 3)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-298
表 2.5.2-14	成果の表(例 4)(1/2)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-299
	成果の表(例 4) (2/2) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-300

第3章 多様な廃棄物の共処分におけるニアフィールドの影響評価技術開発

表 3.2.1-1	微生物源の採取場所・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-5
表 3.2.1-2	集積培養に用いた培地の組成 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	3-5
表 3.2.1-3	測定試料の初期条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-6
表 3.2.1-4	測定条件及び測定装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-7
表 3.2.1-5	平成 28 年度に算定した発熱速度式の設定値 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-11
表 3.2.1-6	LL 遷移温度と算定された式(3.2.1-5)における活性化エネルギー・・・・・	3-13
表 3.2.1-7	熱収支解析における構成要素の物性に関する設定値 ・・・・・・・・・・・・・	3-16
表 3.2.1-8	境界条件及び初期温度分布・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-16
表 3.2.1-9	硝酸イオンと黄鉄鉱の反応における設定値 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-20
表 3.2.1-10	エネルギー供給要因および熱反応暴走を誘起する可能性の評価結果 ・・・・・・	3-21
表 3.2.2-1	アンプル試験条件一覧・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-25
表 3.2.2-2	アンプル試験気相分析結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-27
表 3.2.2-3	アンプル試験液相分析結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-28
表 3.2.2-4	熱量測定試験条件 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	3-30
表 3.2.2-5	熱量測定におけるリファレンス試料調製条件 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-31
表 3.2.2-6	熱量測定結果及び測定後試料溶液中の各化学種の濃度 ・・・・・・・・・・・・	3-32
表 3.2.2-7	鉱物反応の反応速度式の見直しに用いたアンプル試験結果一覧 ・・・・・	3-34

反応速度式見直し前後の各解析結果とアンプル試験結果との比較	
(NO ₃ -濃度) ·····	3-38
反応速度式見直し前後の各解析結果とアンプル試験結果との比較	
(NH ₄ +濃度) ······	3-39
硝酸塩化学的変遷挙動解析の化学環境条件	3-42
硝酸塩化学的変遷挙動解析の物質移行条件	3-42
人工バリア変質解析におけるコンクリートの外側溶液組成	3-45
本解析と第2次 TRU レポートにおける解析コード、条件等	3-46
NH4型、K型クニピア F®を対象としたバッチ式高温変質試験条件・・・・・	3-49
採用したアンモニウムイオンの窒素原子パラメータ	3-52
実測値に基づくスメクタイト構造モデルにおける層電荷量と位置	3-53
水素結合の強さと結合距離・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-54
本報告で使用もしくは導出したウラン(VI)-OH-ISA 系の反応の平衡定数	3-59
ウラン(IV)の加水分解種およびイソサッカリン酸錯体の熱力学データ ・・・・・	3-62
4 価金属イオンのイソサッカリン酸錯体の熱力学データのまとめ(I=0) ··	3-62
TRU 廃棄物に由来するニアフィールド性能に対する影響因子	3-64
ニアフィールド性能への影響のまとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-65
	反応速度式見直し前後の各解析結果とアンプル試験結果との比較 (N0 ₃ ⁻ 濃度)

∽ / 音	過酷事免の地層加分システムへの影響に関する評価確証技術開発	
77 T T	题的事家。》·范信定历了,并不可愿者(C因),可时间唯щ以附所无	

表 4.2.1-1	重要度評価を行うための評価指標 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-11
表 4.2.1-2	これまでに得られている対策案メニュー例 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-13
表 4.2.2-1	放射性核種の経口摂取量から実効線量に換算するモデルを構成する	
	パラメータ (1/2) ・・・・・	4-15
	放射性核種の経口摂取量から実効線量に換算するモデルを構成する	
	パラメータ (2/2) ・・・・・	4-16
表 4.2.2-2	放射性核種の吸入摂取量から実効線量に換算するモデルを構成する	
	パラメータ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-22
表 4.2.2-3	放射性核種の面線源による実効線量に換算するモデルを構成する	
	パラメータ ・・・・・	4-26
表 4.2.2-4	各バリアと安全機能の対応・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-30
表 4.2.2-5	地下水の飲用から実効線量率に換算するモデルを構成するパラメータ	4-31
表 4.2.2-6	断層出口での核種濃度を算出するパラメータ ・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-32
表 4.2.2-7	安全機能の劣化の組み合わせと被ばく線量	4-33
表 4.2.2-8	安全機能の劣化の組み合わせと被ばく線量評価結果 ・・・・・・・・・・・・	4-35
表 4.2.2-9	一般公衆が抱く不安や懸念の整理結果(1/2) ・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-38
	一般公衆が抱く不安や懸念の整理結果(2/2) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-39
表 4.2.2-10	一般公衆が抱く不安や懸念に基づく発端事象の抽出結果(1/2) ・・・・・	4-40
	一般公衆が抱く不安や懸念に基づく発端事象の抽出結果(2/2)	4-41

表 4.2.2-11	不安や懸念を起点とした自然事象の連鎖と安全機能の関係(1/2)	4-43
	不安や懸念を起点とした自然事象の連鎖と安全機能の関係(2/2)	4-44
表 4.2.2-12	不安や懸念を起点とした人為事象と安全機能の関係	4-45
表 4.2.2-13	安全機能の分類 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-46
表 4.2.2-14	1 年間の水の摂取で100 mSv となる水の入れ換えがある場合(r=100 /年)の	
	水中の放射能濃度及びガラス固化体重量濃度 ・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-48
表 4.2.2-15	破壊されたガラス固化体が地表に達し接触した水による	
	経口摂取が生じる得る事象・・・・・	4-48
表 4.2.2-16	事象プロセス連鎖の一連のモデル(経口摂取による内部被ばく)	4-50
表 4.2.2-17	過酷事象シナリオの候補(内部被ばく(経口摂取))	4-51
表 4. 2. 2-18	過酷事象シナリオの例(内部被ばく(経口摂取))	4-52
表 4.2.2-19	1年間の吸入により100 mSv となる大気中の放射能濃度及び	
	ガラス固化体重量濃度 ・・・・・	4-52
表 4. 2. 2-20	粉体となったガラス固化体が地表に放出され大気による	
	経口摂取が生じ得る事象・・・・・・	4-53
表 4.2.2-21	事象プロセス連鎖の一連のモデル(吸入摂取による内部被ばく)	4-54
表 4.2.2-22	過酷事象シナリオの候補(内部被ばく(吸入摂取)) ・・・・・・・・・	4-55
表 4.2.2-23	過酷事象シナリオの例(内部被ばく(吸入摂取))	4-56
表 4.2.2-24	ガラス固化体1本の体積線源で100 mSv となる被ばく時間[h]	4-56
表 4.2.2-25	廃棄体が破壊されずに地表に露出し、ヒトが接近して	
	外部被ばくが生じ得る事象	4-56
表 4.2.2-26	事象プロセス連鎖の一連のモデル(外部被ばく) ・・・・・	4-57
表 4.2.2-27	過酷事象シナリオの候補(外部被ばく)	4-58
表 4.2.2-28	過酷事象シナリオの例(外部被ばく)	4-59
表 4.2.2-29	人工バリアの劣化及び母岩・断層中の地下水流速の変化に係る事象	4-60
表 4.2.2-30	100mSv に達するか否かに係るパラメータのバウンダリ分析結果・・・・・	4-61
表 4.2.2-31	100mSv に達するか否かのバウンダリ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-61
表 4.2.2-32	過酷事象シナリオの例(地下水移行) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-63
表 4. 2. 2-33	重要度評価に用いた過酷事象シナリオ(吸入摂取による内部被ばく)	4-64
表 4. 2. 2-34	蓋然性評価に必要な情報整理 ・・・・・	4-65
表 4. 2. 2-35	影響範囲評価に必要な情報整理 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-66
表 4.2.2-36	不確実さ評価に必要な情報整理・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-67
表 4. 2. 2-37	重要度評価に用いた過酷事象シナリオ(地下水移行)	4-68
表 4. 2. 2-38	蓋然性評価に必要な情報整理・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-69
表 4.2.2-39	影響範囲評価に必要な情報整理 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-70
表 4.2.2-40	不確実さ評価に必要な情報整理・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-71
表 4.3.2-1	地震規模と断層の形状・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-86
表 4.3.2-2	断層の透水性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-86
表 4.3.2-3	内陸地震発生回数 ·····	4-88
表 4. 2. 2-39 表 4. 2. 2-40 表 4. 3. 2-1 表 4. 3. 2-2 表 4. 3. 2-3	影響範囲評価に必要な情報整理 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2

表 4.3.2-4	活断層との関連または活動セグメントの変位が確認されている	
	歴史地震一覧	· 4-88
表 4.3.2-5	1923 年以降に発生した内陸地震一覧(1/3)	· 4-89
	1923 年以降に発生した内陸地震一覧(2/3)	· 4-90
	1923 年以降に発生した内陸地震一覧(3/3)	· 4-91
表 4.3.2-6	マグニチュード 8.0 規模の地震一覧 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· 4-92
表 4.3.2-7	震央から10kmの範囲に活断層が存在しない地震の一覧 ・・・・・	· 4-93
表 4.3.2-8	断層による天然バリアへの影響 ・・・・・	· 4-99
表 4.3.2-9	断層による人工バリア設置環境への影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· 4-99
表 4.3.2-10	断層による人工バリアの安全機能の変化 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-100
表 4.3.2-11	M8.0 規模の断層によるワーストケース・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-103
表 4.3.2-12	2000 年鳥取県西部地震の概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-105
表 4.3.2-13	既往の実験ケース(縮尺 1/20) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-107
表 4.3.2-14	平成 26 年度~平成 29 年度の実験ケース(縮尺 1/40) ・・・・・・	4-107
表 4.3.2-15	緩衝材の仕様・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-108
表 4.3.2-16	Case7 実験結果概要・・・・・	4-111
表 4.3.2-17	全実験結果の概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-113
表 4.3.2-18	せん断荷重ピーク値・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-115
表 4.3.2-19	実寸法人工バリアの解析モデルの寸法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-123
表 4.3.2-20	断層模擬せん断衝突実験解析の模擬岩盤の物性値 ・・・・・・・・・・・・	4-128
表 4.3.2-21	断層模擬せん断衝突実験解析の模擬オーバーパックの物性値 ・・・・・	4-128
表 4.3.2-22	緩衝材の物性値・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-128
表 4.3.2-23	硬岩系岩盤の物性値・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-129
表 4.3.2-24	軟岩系岩盤(岩種区分 SR-C)の物性値・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-129
表 4.3.2-25	処分坑道覆エコンクリートセグメント(軟岩系岩盤の場合)の物性値 ・・・・	4-130
表 4.3.2-26	廃棄体・オーバーパックの物性値	4-131
表 4.3.2-27	M8.0の主断層ずれによる最大断層すべり速度の設定用パラメータ一覧	4-134
表 4.3.2-28	断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析の	
	解析ケース一覧・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-137
表 4.3.2-29	断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析から得られた	
	知見(1/3)	4-164
	断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析から得られた	
	知見(1/3)	4-165
	断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析から得られた	
	知見(1/3)	4-166
表 4.3.2-30	耐震影響評価対象断面 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	4-168
表 4.3.2-31	岩盤の物性値・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-169
表 4.3.2-32	覆工コンクリートの物性値・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-169
表 4.3.2-33	埋戻し土の物性値(ベントナイト含有率:15%) ・・・・・・・・・・・・	4-170

表 4.3.2-34	インターフェースの物性値・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-170
表 4.3.2-35	構成側	4-170
表 4.3.2-36	地震影響解析で載荷するせん断応力 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4-176
表 4.3.3-1	感度解析における安全機能の劣化・喪失の取り扱い ・・・・・・・・・・・	4-192

第5章	可逆性と回収す	可能性など	を考慮	した地層	処分シス	テム概念の提示
-----	---------	-------	-----	------	------	---------

表 5.2-1	成果の取りまとめに向けたアプローチ	5-2
表 5.3.1-1	新たな概念オプションそれぞれの方策についての考え方 ・・・・・・・・・・	5-5
表 5.3.3-1	Active モニタリングに関する開発が必要な技術・・・・・・・・・・・・・・・・	5-15
表 5.4.1-1	要求品質に応える処分概念の提案例	5-16

第6章 地層処分事業に資するための地層処分システム評価確証技術の統合化

表 6.2.2-1	知識ベースの枠組みと成果の要件 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	6-7
表 6.2.2-2	知識ベースの枠組みと各 SP 成果の統合整理 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	6-8
表 6.3.1-1	ブランディングにおいて用いられる戦略 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	6-9
表 6.3.1-2	Web サイトにおける情報アーキテクチャに課せられた課題と役割 ・・・・・・	6-10
表 6.3.1-3	旅行代理店のカスタマージャーニーマップの仕様例 ・・・・・・・・・・・・・	6-11
表 6.3.2-1	参加型コミュニケーション手法の分類 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	6-13

1. 緒言

1.1 本事業の背景と目的

本事業は、平成29年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業(処分システム評価確証技術開発)として、経済産業省資源エネルギー庁(以下、資源エネルギー庁)から国立研究開発 法人日本原子力研究開発機構(以下、原子力機構)が受託したものである。本事業の背景と目的を以下 に記す。

我が国においては、現在、原子力発電所などで保管されている約18,000トンの使用済燃料を今後再 処理すると、すでに再処理された分も合わせ、ガラス固化体の総数は約25,000本となる(原子力発電 環境整備機構,2017)。廃棄物を発生させた現世代の責任として将来世代に負担を先送りしないよう に、放射性廃棄物の地層処分対策を着実に進める必要がある。そのために、これまで地層処分の長期 的な安全性に関する信頼性を高めることを目標に、安全評価上の保守性を重視したロバストな地層処 分システム概念の構築と評価手法の開発が進められてきており、地層処分事業の実施主体において

は、さらに実用的かつ経済的合理性のあるものにするための技術開発が行われている。地層処分が安 全で信頼に足るものとして社会に受け入れられるものとするためには、システムとしての評価に関す る技術の確証が十分に行われる必要がある。システム評価においては、ロバスト性の概念を、安全評 価の保守性だけではなく、システムが有するレジリアンス性なども含めた拡張ロバスト性概念として 再定義し、より包括的な視点を与えることが重要である。こうした視点に立って評価技術の確証を行 うためには、計算科学等における先端科学技術の知見が最大限適用されていることを保証するととも に、特に東北地方太平洋沖地震を踏まえた過酷事象対策も念頭に置いたシステム概念と評価技術の開 発が不可欠である。さらに、システム評価技術の科学技術的な先端化と併せて、社会的意思決定プロ セスのなかに、システム評価に関する確証性を高めていくための仕組みを考慮したシステム概念を提 示していくことが必要である。

これらの背景を踏まえ、本研究開発では、先端科学技術を駆使した解析評価技術を開発するととも に、こうした評価技術と関連させ、地層処分にかかわる意思決定プロセスにおけるシステム評価の確 証性を高めていくための仕組みを備えた地層処分システム開発の方法論を構築することを目的とす る。このために、拡張ロバスト性概念の構築を行い、これに基づいて処分場閉鎖前から閉鎖後の長期 にわたる処分場近傍(ニアフィールド)を中心としたシステム変遷と核種移行を評価するための先端 的評価技術、高レベル放射性廃棄物や多様な長半減期低発熱放射性廃棄物(TRU廃棄物)の共処分に よるニアフィールドの影響評価技術、及び断層発生等が過酷事象に至る可能性を探索するための評価 確証技術の開発を行うとともに、これらを用いた評価に基づき、可逆性と回収可能性、モニタリング システム等を考慮した確証性の高いシステム概念の具体的な提示を行う。

これらを通じ、処分実施主体が行う処分場設計や性能評価の科学技術的基盤を与え、安全裕度の定 量化等に資すると同時に、安全規制策定に対しても科学技術的基盤を提供し、地層処分技術の社会的 受容性向上に貢献する。また、本研究開発の成果をこうした目的に円滑に反映できるよう、地層処分 システム評価確証技術として統合化する。

1.2 確証性の高い地層処分システムとは

1.1章において本プロジェクトの開発目標として設定した「確証性の高い地層処分システム」について示す。確証という言葉は、科学・工学の分野では、主に"Validation"の訳語として、「製品や

サービスが意図する機能を満足する性能を持つことを確認すること」程度の意味(たとえば, IAEA, 2007)で使用されている。地層処分システムに期待されるのは、それが「社会に受け入れられて、事業として実施され、その結果、超長期にあたり安全性が維持されること」であり、提案されたシステムがこの期待に応えていることを、ステークホルダー各層が、より良く確認できるものであるという意味で、ここでは「確証性の高い地層処分システム」と呼ぶこととした。「ステークホルダー各層が、その意思決定過程において、地層処分システムが意図する機能を満足する性能を持つことをより良く確認できる」ということは、「ステークホルダー各層にとって、納得のいく地層処分システム (Convincing Geological Disposal System)」と言い換えることができる。意思決定過程にあるステークホルダーにとって納得のいくものであるか否かは、それが確信のもてるもの(Confident)であるかということと、公平(Fair)なものであるかということに強く関連している(OECD/NEA, 2012)。図1.2-1に、ステークホルダーにとって地層処分がConvincingであるために、すなわちConfidentであり、かつFairであるために、地層処分システムが具備すべき属性を構造化して示した。図1.2-1に示した具備すべき属性及びその構造も、検討の進捗とともに変化するものであるが、上記の具備すべき属性の向上に、如何に貢献するかということを確認しつつ引き続き本事業の研究開発を進めることにより、地層処分システムが、よりConvincingなものとなるよう努めることが重要である。



図1.2-1 確証性の高い地層処分システムが具備すべき属性とその構造

1 - 3

1.3 全体フレーム

地層処分の特徴として、処分場のサイト選定からサイト調査、掘削、操業、閉鎖等の100年に及ぶ 過程で、度々、セーフティケースの提示が求められ、利害関係者の意見調整及び意思決定に用いられ る。この間、地層処分システムの評価技術が陳腐化しないように、科学技術の進歩を反映することに より、高度化していくことが必要である。このためには先端的な分析技術を活用した処分システムの 長期変遷に係る様々な現象の解明、及び高度な計算科学的手法を利用した現象モデルの精緻化、並び にこれらを反映したシステム性能評価モデルの高度化がなされる必要がある。1.1で安全で信頼に足 る地層処分システムの要件として挙げたように、これらの高度化された評価技術は、地下研究施設や 室内での実験結果あるいは天然類似事象の調査結果等により確証される必要がある。

また、1.1では、安全評価の保守性のみに着目した従来の評価のロバスト性にも、システムが有す るレジリアンス性を含めて、ロバスト性の概念を再定義し、より包括的な視点を与えることの重要性 を指摘した。このレジリアンス性は、近年、社会的関心が高まり、さまざまな分野で新たなパラダイ ムとして導入され、その文脈に沿って様々なことが議論されている。例えば、平成24年12月に発足し た安倍内閣では、平成25年1月に国土強靱化(ナショナル・レジリエンス)(内閣官房、2014)を掲げ ており、レジリエンス工学という学問分野も確立されつつあり、平成25年4月に東京大学にレジリエ ンス工学研究センターが設立されている(東京大学,2014)。しかし、下記のように研究者の考え方及 び分野の特徴を反映した様々な概念として使用されており、レジリエンスである対象も、組織やシス テムなど幅広いものとなっている。

- ◆ 【辞書的な意味】弾力性、復元性、心理的な立ち直り能力
- ◆【Longstaff, P. H., 2010】 Resistance (システムが擾乱に対してその機能を維持すること) & Recovery (システムが機能の一部を失ったときにその障害から回復する能力)の組み合わせ。
- ◆ 【Westrem, R., 2006】何か悪いことが起こることを事前に防ぐ能力、悪いことがさら に悪くなることを防ぐ能力、悪いことが起こってしまった場合そこから回復する能 力
- ◆ 【Hollnagel, E., 2012】レジリエンスとは想定内、想定外のいずれの事象に対して も、必要な動作を維持することができる能力。擾乱に対する回復力ではなく、想定 外の範囲を含む環境下でも、機能を持続できる能力である。
- ◆ 【アメリカ規格協会/アメリカ企業セキュリティ協会(2009)】複雑かつ変化していく 環境に対する組織の適応能力
- ◆ 【米商務省・国家標準技術院(NIST)(2011)】レジリエンスとは、リスクマネジメント、不測事態対応計画及び継続計画の全体論的な導入により、環境へのあらゆる 既知又は未知の変更に対して、迅速に適応かつ回復する能力をいう。

上記、Hollnagel (2012)の定義は、従来、地層処分分野で用いられてきたロバスト性の概念に近い ものであるが、受動的状態である閉鎖後の地層処分システムでは、長期的にはシステムの可観測性/ 可制御性に基づくレジリエンスの維持は保証されない。

以上のことから、従来、他分野で構築されたレジリエンスの概念を、そのまま地層処分システムに 反映するのではなく、地層処分システムの特徴を踏まえて、地層処分システムに関するレジリアンス の概念を構築する必要がある。

Hollnagel (2011)によれば、システムのレジリエンス性の実現過程は、4つの要素(予期 (anticipate)、監視(monitoring)、対応(responsiveness)、及び学習(learning))から構成される。 これらは主に人の関与が前提となる能動的システムについて検討されたものである。 このため、能 動的関与が可能な処分場閉鎖前や意思決定の可逆性及び放射性廃棄物の回収可能性の維持期間とは親 和性が高いが、閉鎖後の受動的安全系に移行した後の期間においては、可観測性/可制御性が保証で きないという特徴を有する。地層処分システムのレジリアンス性の概念構築とともにそのレジリエン ス性を実装する対象(e.g. 地層処分システムを開発・運用する組織、研究・設計・評価等の行為、地 層処分システム自体)や方法論についての検討も必要となる。

以上のことを含め、確証性の高い地層処分システム(Convincing Geological Disposal System)の 構築を目指して、図1.3-1に示す全体構成に基づきプロジェクトを実施する。



図1.3-1 本プロジェクトの全体構成

上記図1.3-1に示した(1)は、非線形マルチスケール/マルチフィジックスのシステム挙動を呈する ニアフィールドシステムの評価を行う場合に、その複雑性ゆえに評価を難しくしている事象について の評価技術を開発するものである。(2)は、TRU廃棄物に含まれる多様な物質の影響を評価する技術を 開発するものである。これら(1)及び(2)は地層処分システムの評価技術の高度化であり、地層処分シ ステムの広義の可観測性を向上させることによりレジリエンス性を含むシステムのロバスト性をより 明確に示せるようにするものである。(3)は、地層処分システムの安全性に重大な影響を与える可能 性のある過酷事象の概念を確立し、その評価・対処技術を確立するものである。(4)は、可逆性と回 収可能性などを考慮した地層処分システム概念の検討に係るものである。(3)及び(4)は、不測の事態 に対応する技術を開発することにより、地層処分における安全性のロバスト性を、よりレジリエント なものにしようというものである。(5)は、処分事業に資するため(1)~(4)の成果を、利用しやすい 知識体系として統合化するものである。これらのプロジェクトを以下の事項に留意して実施する。

最先端の計算科学的手法(マルチフィジックス、分子動力学等)や分析技術の適用による現

象理解の深化を図るとともに、これらを用いて開発する先端的モデルによるシミュレーショ ンに必要なデータベースを構築する。

- 原子力機構の地層処分基盤研究施設/放射化学研究施設、深地層の研究施設等を活用して、各 種現象に応じた確証試験あるいはナチュラルアナログ研究等を通じ、評価確証技術を提示す る。
- H26年度までに原子力機構が実施した経済産業省資源エネルギー庁関連事業「処分システム化 学影響評価高度化開発(日本原子力研究開発機構, 2008a, 2009a, 2010a, 2011a, 2012a, 2013a, 2013b)((1)ニアフィールドのシステム変遷と核種移行を評価するための先端的技術の 開発に反映)、「セメント材料影響評価技術高度化開発」(日本原子力研究開発機構, 2012d, 2013e, 2014c, 2015c)((1)ニアフィールドのシステム変遷と核種移行を評価するた めの先端的技術の開発に反映)、「先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発(日本原 子力研究開発機構, 2008b, 2009b, 2010b, 2011b, 2012b, 2013c, 2013d)((1)ニアフィールドの システム変遷と核種移行を評価するための先端的技術の開発、及び(3)過酷事象の地層処分シ ステムへの影響に関する評価確証技術開発に反映)、「硝酸塩処理・処分技術高度化開発 (日本原子力研究開発機構, 2008c, 2009c, 2010c, 2011c, 2012c, 2013d, 2013e)((2)多様な廃棄 物の共処分におけるニアフィールドの影響評価技術開発に反映)の成果を活用する。
- 現在、実施されている経済産業省資源エネルギー庁関連事業、「使用済燃料直接処分技術開発」(日本原子力研究開発機構, 2014a, 2015a, 2016a, 2017a, 2018a)と「地質環境長期安定性評価確証技術開発」(日本原子力研究開発機構, 2014b, 2015b, 2016b, 2017b, 2018b)における研究開発との連携を図る。

1.4 本年度の実施内容

1.4.1 ニアフィールドのシステム変遷と核種移行を評価するための先端的技術の開発

処分場閉鎖後の長期にわたるニアフィールドのシステム変遷と核種移行を評価するための技術を、 様々な不確実性要因を考慮した複合現象としての取り扱い、先端的な計算科学・分析技術の活用、地 下研究施設等での確証等の視点に重点をおいて開発する。

(1)システムの過渡的変化評価技術開発

処分場閉鎖前の状態を反映して、ニアフィールド初期状態変遷を評価する熱-水-応力-化学連成解 析コードを高度化するとともに、環境条件の変遷やその不確実性を考慮した評価のための人工バリア 材の基礎データを拡充し、ニアフィールドシステムの過渡的変化に関する、より現象に忠実な評価手 法の構築と確証を行う。

平成28年度までに、処分場閉鎖後の各時期及び各領域でのニアフィールドシステムにおいて考慮す べき様々な現象の特徴及び現状での現象理解の状況を併せて整理し、本事業において取り組むべき課 題と対応を取りまとめた。また、より複雑な現象の精緻な取り扱いや大規模領域における解析に対応 可能な連成解析コードの改良を行うとともに、緩衝材の膨潤挙動に関するより詳細な現象理解のため の室内試験を実施した。さらに、高温環境や酸性環境等における人工バリア材料の挙動評価のための データ取得を継続するとともに、測定技術に関しては、開発したセンサーによる室内試験データや原 位置試験で得られた測定データを活用することによって、測定手法の妥当性確認を行った。

平成29年度は、緩衝材の膨潤挙動に関する室内補完試験を実施し、これまでに得られた一連の試験
結果に基づき解析コードの検証を行う。また、人工バリア材料の挙動評価に必要なデータを拡充する とともに、広範な環境条件に対する人工バリア材の適用性や閉鎖後の挙動を評価し、その結果を課題 とともに取りまとめる。測定技術については、緩衝材中の環境条件及び炭素鋼の腐食挙動等を計測す るためのセンサーについて、より長期の計測データを取得し、広範な環境条件に対するセンサーの適 用性を評価するとともに、その結果を今後の課題とあわせて取りまとめる。

(2) 人工バリア中のシステム変遷/核種移行評価技術開発

人工バリア中のシステム変遷と核種移行を評価するため、最新の科学的知見に基づく現象理解を反 映しつつ、バリア材共存を含むシステム変遷やそれに係る不確実性要因を考慮した核種移行評価を可 能とするモデルとデータベースを開発する。

平成28年度までに、緩衝材中の間隙特性及び核種の収着・拡散現象等の核種移行評価上の重要な場の特性や現象を対象として、システム変遷の影響に着目した不確実性要因の抽出、その解決に向けた研究アプローチの設定を行った。そのうえで、緩衝材中の間隙構造や核種移行に関する基礎データの取得、先端的分析・計算科学技術による核種移行メカニズムの理解及びそれらに基づくモデルの精緻化を進めた。また、システム変遷影響として、オーバーパックの食生成物の共存による緩衝材の変質に係る基礎データを取得するとともに、オーバーパックの共存が緩衝材中の核種の収着・拡散及びガラス溶解に及ぼす影響に関する基礎データを取得した。さらに、セメント系材料の共存影響について、セメントの長期挙動を評価するための化学・力学モデルに係る基礎データの拡充と解析手法の改良及びセメント影響を考慮した核種の収着分配係数設定のためのデータ取得を行った。

平成29年度は、先端的な分析技術の適用を含む各種室内試験によって、緩衝材中の間隙構造、核種 の収着・拡散挙動、コロイド透過挙動に関する基礎データを取得するとともに、分子動力学計算、量 子化学計算及びそれらのアップスケーリング解析等の先端的計算科学手法を適用した評価事例を拡充 する。これら一連のメカニズム理解を反映して、多様な環境条件とその変遷を考慮した評価を可能と するための精緻化モデルとデータベースを構築し、その適用性の評価結果を今後の課題とともに取り まとめる。また、オーバーパック共存がガラス溶解、及び緩衝材の変質や収着・拡散現象に及ぼす影 響について、室内試験により基礎データを拡充し、それらのデータ及びメカニズム理解を反映したモ デルによる定量的な影響評価結果を提示する。セメント系材料の共存影響について、地下水成分とセ メントとの相互作用に関する室内試験データを拡充しつつ、これまでの成果を取りまとめて低アルカ リ性セメントの化学的変質評価モデルを提示する。また、ひび割れの発生・進展挙動を考慮可能な長 期力学解析手法について、化学、物質輸送及び力学の連成挙動を取り扱う複合現象解析技術へ反映す るための改良を行う。加えて、セメント影響を考慮した核種の緩衝材への収着データを拡充し、セメ

(3) 天然バリア中のシステム変遷/核種移行評価技術開発

ニアフィールド岩盤の変遷やそれに係る不確実性要因を考慮し、割れ目等の不均質性や有機物・微 生物等が核種移行に及ぼす影響評価手法を、室内試験及び地下研究施設等での原位置試験等を通じて 構築・確証する。

平成28年度までに、割れ目等の不均質性を考慮した岩石中の核種移行評価手法については、結晶質 岩と堆積岩を対象として、岩石マトリクスや割れ目部の鉱物・間隙の不均質性や核種の収着・拡散に 関わる基礎データを取得するとともに、それら不均質性等を考慮した核種移行モデルの高度化や、原 位置トレーサー試験やナチュラルトレーサー評価によるモデルの適用性評価を実施した。有機物・微 生物等の核種移行への影響評価手法については、室内及び原位置において収着・錯形成等の影響に係 る基礎データを取得し、核種移行への有機物・微生物等の影響評価モデルの構築とその適用性評価を 実施した。さらに、セメント系材料による周辺岩盤への影響評価のため、地下研究所におけるグラウ ト施工後約3年を経過したグラウト材料接触部岩盤の変質状況の観察・分析を行った。

平成29年度は、結晶質岩と堆積岩の岩石マトリクス及び割れ目部の鉱物・間隙分布や拡散データの 拡充と解析手法の改良、原位置トレーサー試験を補完するための室内試験、これまでに開発してきた 核種移行評価手法の原位置データに対する適用性評価、ナチュラルトレーサーに関する解析評価を実 施し、それら一連の成果をもとに室内から原位置へのアップスケーリング手法を含む評価技術として 取りまとめる。また、有機物・微生物等の核種移行への影響評価手法については、室内及び原位置に おいて基礎データを拡充し、原位置条件へ適用可能な影響評価モデルを提示するとともに、これを用 いた有機物・微生物影響の定量的評価を実施する。この評価結果に基づき、性能評価における有機 物・微生物等の取扱いと課題について取りまとめる。さらに、セメント系材料により岩盤影響につい ては、地下研究所におけるグラウト材接触部岩盤の変質状況に関するデータを拡充するとともに、経 時変化や推定される変質メカニズムを整理し、評価手法や課題とともに取りまとめる。

(4) ニアフィールド複合現象/核種移行の体系的評価に向けた技術開発

上記(1)~(3)での検討結果や成果を統合することによって、ニアフィールドの環境変遷とその不確 実性を考慮して核種移行評価を実施できる評価技術を開発する。

平成28年度までに、複合現象解析技術として、局部スケールに対して高い解像度で表現可能な個別 要素法力学解析モデルと可変グリッド型化学反応-物質輸送解析モデル間のマルチフィジックス連成 を行うための手法を開発した。また、ニアフィールドのシステム変遷に伴い変化する核種移行場の情 報を反映して核種移行解析を行うための手法を構築した。さらに、上記の複合現象解析技術及び核種 移行解析手法を用いて、ニアフィールドの一部を対象とした小規模の例題についてニアフィールドシ ステム変遷に関する現象解析及びこの結果を踏まえた核種移行解析という一連の総合評価を試行し た。

平成29年度は、個別要素法力学解析モデル及び可変グリッド型反応輸送解析モデルと、処分坑道全体を解析対象とすることの可能な有限要素法力学解析モデルとを合わせた三種類の解析モデル間のマルチスケール・マルチフィジックス連成を行うための手法を開発し、複合現象解析技術に反映する。また、この複合現象解析技術を用いたマルチスケールでのニアフィールドシステム変遷の評価結果に基づいて核種移行場の時空間的変遷を推定し、その推定結果を反映して核種移行解析を行う手法を開発する。さらに、これらのマルチスケールでのニアフィールドシステム変遷に関する複合現象解析技術及び核種移行解析手法を、国際的標準であるモデル連成環境上に構築することにより、多くのユーザが利用可能なニアフィールド総合評価システムのプロトタイプとして作成する。そして、このシステムを用いて坑道全体スケールのニアフィールドシステム変遷に関する現象解析及びこの結果を踏まえた核種移行解析という一連の試行を行う。加えて、本試行結果を含め、(1)項における先端的技術開発により平成29年度までに得られた知見を、現象理解から性能評価にいたる各階層に属する知識間の構造及び相互関係を明示して取りまとめる。その際、様々な分野の研究者が着目する視点に応じ、

また、検討や作業の用途にあわせて活用できることに留意する。

1.4.2 多様な廃棄物の共処分におけるニアフィールドの影響評価技術開発

高レベル放射性廃棄物や再処理施設等から発生する多様なTRU廃棄物との共処分におけるニアフィールドの影響評価技術の開発及び確証を行うことにより、多様な廃棄物の特徴を考慮した適切な共処分概念の提示に反映する。

(1) 廃棄物の特性を踏まえた共処分影響評価技術開発

平成28年度は、硝酸塩含有模擬固化体について、低温領域における発熱量測定を行い、発熱速度を 定式化し、地層処分における熱反応暴走の評価を行った。硝酸塩の化学的変遷モデルについては、長 期のアンプル試験や熱量測定による硝酸イオン変遷データを取得するとともに、自然界における硝酸 性窒素の汚染事例に対するモデルの適用性について成果の取りまとめを行った。バリア候補材料への 影響については、硝酸塩に由来するアンモニアによる緩衝材への影響として、セメント固化体等から のアルカリ成分影響の重畳を考慮しつつ、モンモリロナイトの膨脹性と安定性についての実験的調査 を進めるとともに、分子動力学シミュレーションの精度向上を図った。放射性核種への影響について は、セルロースの分解生成物の影響による放射性核種の溶解度の上昇について、実験的な調査を継続 し、データの蓄積を図った。

平成29年度は、硝酸塩含有廃棄物の低温領域から高温領域における包括的な発熱速度モデルを構築 するとともに、様々なシナリオを考慮し、地層処分環境で熱反応暴走が発生する可能性について評価 を行う。硝酸塩の変遷モデルについては、長期試験結果や硝酸イオン変遷の熱量測定データに基づく モデルの改良を行い、改良されたモデルを用いて地層処分環境における硝酸塩の変遷について評価を 行う。バリア候補材料の影響については、実験的な検討を実施し、これまで開発してきた分子動力学 シミュレーション技術を組み合わせアンモニアがベントナイトの長期安定性に及ぼす影響について評 価を行う。放射性核種の影響については、セルロース分解生成物と核種の溶解度の上昇について、実 験的な調査結果から熱力学データを算出し、熱力学データベースとして取りまとめる。

上記の影響評価技術開発の取りまとめにあたっては、経済産業省が委託事業として実施する「平成 29年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業(TRU廃棄物処理・処分技術高度 化開発)」との情報共有及び連携を図りながら進める。

(2)多様な廃棄物の影響を考慮した共処分概念の構築

平成28年度は、平成27年度に提示した処分レイアウト例に基づき核種移行計算の予備検討及び感度 解析を行った。平成29年度は、これまで実施してきた調査及び解析結果を取りまとめる。

1.4.3 過酷事象の地層処分システムへの影響に関する評価確証技術開発

閉鎖後の地層処分システムにおける過酷事象の概念構築を行うとともに、東北地方太平洋沖地震を 踏まえ、特に巨大地震・断層活動の発端を事例にした、地層処分システムへの影響に関する評価確証 技術の開発を行う。

(1) 地層処分システムにおける過酷事象の概念構築

平成28年度までに、地層処分システムの過酷事象の定義やフローを構築するとともに、人への甚大 な影響を起点としてシナリオを探索する手順を整備した。さらには、想定外を最小化する観点から一 般公衆の不安や懸念を起点として、懸念事項リストを整備し、事象・プロセスの連鎖を記述する手順 を整備するとともに、一部のシナリオに対する影響評価を試行した。

平成29年度は、昨年度に試作した懸念事項リストの内容を関係機関と連携しつつ拡充するととも に、そのリストに基づく事象・プロセスの連鎖の記述を実施する。一方、人への甚大な影響を起点と してシナリオを探索する手順については、人への甚大な影響(例えば、100mSv/年を超える状況) と、事象・プロセスの連鎖とを対応付けるための手順を具体化する。さらには、具体化されたシナリ オに対しては、重要度評価ならびに対策技術の検討を試行する。なお、これらの検討を通じ、地層処 分システムにおける過酷事象の評価技術として体系化するとともに、一連の成果をわかりやすく説明 するための方法を取りまとめ、提示する。

(2) 巨大地震・断層活動を事例とした評価技術開発

東北地方太平洋沖地震を踏まえ、特に多くの人々が不安に思う事象であると考えられる地震・断層 活動に着目し、閉鎖後の地層処分システムにおける巨大地震・断層活動を事例とした検討を実施し、 その成果を取りまとめる。

平成28年度までに、地震・断層活動に関する最新の知見(情報共有シート)の分析、および情報共 有シートを活用した安全機能の劣化・喪失の分析を行った。

平成29年度は、巨大地震・断層活動に関する試験・解析を通じて知見の拡充を図るとともに、これ らの成果を反映した影響評価を行い、巨大地震・断層活動に関する評価手法の体系化を図る。具体的 には、断層模擬せん断衝突実験を実施するとともに、その結果を踏まえ、実寸法の廃棄体を含む人工 バリアの断層のずれによる非線形大変形せん断衝突解析を行い、断層のずれによるせん断変形の影響 評価結果について取りまとめる。また、巨大地震動による地下施設(立坑)近傍における掘削影響領 域の拡大とその水理学的影響について評価を行う。その上で、上記内容を地震・断層活動に関する知 見(情報共有シート)として集約し、これに基づき安全機能への影響を分析する。さらに、上記を踏 まえ、地震・断層活動に起因する透水性の変化に留意しながら、地震・断層活動シナリオに関する影 響評価を実施するとともに、シナリオの発生の可能性等も含めた重要度について評価する。以上を取 りまとめ、巨大地震・断層活動を事例とした過酷事象を評価するための体系化した手法を提示する。

1.4.4 可逆性と回収可能性などを考慮した地層処分システム概念の提示

処分計画の意思決定に関与する多様なステークホルダが地層処分の実施について確信を持つことが できる地層処分システム概念を構築するためには、意思決定プロセスの公平性に根ざした合意形成型 の処分概念構築技術が不可欠な要素となる。本検討は、計画の可逆性や回収可能性などを考慮した適 切な判断材料を創出し、多様なステークホルダが地層処分の実施について確信を持つことができる地 層処分システム概念を提示することを目的とする。

平成28年度までには、受動的安全系としての多重バリアシステムのロバスト性及び設計・建設・施 工・閉鎖・監視といった受動的安全系に移行するまでの一連の工学的取り組みのレジリアンス性の概 念を整理するとともに、処分場内の状態のモニタリングや可視化に関する工学技術あるいは長期の監 視及び廃棄物の回収可能性を担保することのできる具体的な処分概念の検討を行った。また、多様な ステークホルダの合意形成という観点から、公平かつ柔軟な地層処分事業計画や市民参加及びコミュ ニケーションのあり方についての調査を行うとともに、非専門家の意見やコメントを収集・分析して 「市場の声」として整理した上で品質機能展開などの手法を援用し、それぞれ処分概念の科学的社会 的因子(たとえば人工バリア特性や市民参加の処分場計画)と対応づけることを試行した。さらに、 この試行を通じて、多様なステークホルダそれぞれの視点や価値観からの要求に答え得るような具体 的な地層処分システム概念の例を示した。

平成29年度は、これまでの成果を取りまとめ整理し、意思決定への市民参加や可逆性を許容した段 階的な事業計画という社会的システムとしての特性と「人間の管理に依存しない受動的安全系」とい う最終段階へ移行するまでのモニタリング、可逆性と回収可能性といった技術的システムとしての特 性を共に備えた地層処分システムの具体的な概念の事例を提示するとともに、このような新たな概念 が非専門家を含む多様なステークホルダの合意を形成する上で有用なものとなり得るかについて評価 を行うために必要なツールや知識を整理する。

1.4.5 処分事業に資するための地層処分システム評価確証技術の統合化

本検討では、1.4.1~1.4.4で開発・整備するシステム変遷、多様な廃棄物の共処分、過酷事象の影響に関する評価確証及び可逆性や回収可能性を考慮した処分システム概念開発等に係る要素技術の開発成果に基づき、それらの関連性を踏まえて有機的に統合することで、先端的技術を反映した処分システム評価確証技術体系を提示する。

平成29年度は、これまでの開発の相互の関連性を踏まえ、処分事業のための技術基盤整備および地 層処分技術の社会的受容性向上に資することができるよう、各評価確証技術の体系化とその過程で得 られる多種多様な知識の体系化を行う。 参考文献

- アメリカ規格協会/アメリカ企業セキュリティ協会(2009): ASIS SPEC. 1-2009, Organizational Resilience: Security, Preparedness and Continuity Management System-Requirements with Guidance for Use, March 12, 2009, American National Standards Institute, Inc., (http://www.asisonline.org/guidelines/ASIS _SPC.1-2009_Item_No._1842.pdf).
- 米商務省・国家標準技術院 (NIST) (2011): NIST IR 7298, Glossary of Key Information Security Terms, rev.1.

原子力発電環境整備機構(2017):2017年2月・3月地層処分セミナー 説明用参考資料 (http://www.chisou-sympo.jp/seminar/doc/pdf_2017_001.pdf).

- Hollnagel, E. (2012): 日本語版に寄せて, E. Hollnagel, D. Woods and N. Leveson (編著), 北村 正晴(監訳), レジリエンスエンジニアリング: 概念と指針,日科技連.
- Hollnagel, E. (2011): Epilogue: RAG-The Resilience Analysis Grid., In E. Hollnagel, J. Paries, D. Woods and J. Wreathall (eds), Resilience Engineering in Practice. Franham, UK: Ashgate Publishing.
- IAEA(2007): IAEA Safety Glossary, Terminology Used in Nuclear Safety and Radiation Protection 2007 Edition.
- Longstaff, P.H. et al. (2010): Building Resilient Communities: A Preliminary Framework for Assessment, Homeland Security Affairs, vol. 6, no. 3.

内閣官房(2014): http://www.cas.go.jp/jp/seisaku/kokudo_kyoujinka /index.html, 2014, 3, 24.

日本原子力研究開発機構(2008a):平成19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 処分システム化学影響評価高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/docs/library /rprt4/19fy6.pdf).

日本原子力研究開発機構(2008b):平成19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 先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/docs/library /rprt4/19fy5.pdf).

日本原子力研究開発機構(2008c):平成19年度 地層処分技術調査等委託費 TRU廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/docs/library /rprt4/19fy11.pdf).

日本原子力研究開発機構(2009a):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 処分システム化学影響評価高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/docs/library /rprt4/20fy6-1.pdf,

http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/docs/library/r prt4/20fy6-2.pdf).

日本原子力研究開発機構(2009b):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 先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発 報告書 (http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/docs/library /rprt4/20fy5.pdf).

日本原子力研究開発機構(2009c):平成20年度 地層処分技術調査等委託費 TRU廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/docs/library /rprt4/20fy11.pdf).

日本原子力研究開発機構(2010a):平成21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 処分システム化学影響評価高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/21-06/21fy6.pdf).

日本原子力研究開発機構(2010b):平成21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 先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/21-05/21fy5.pdf).

日本原子力研究開発機構(2010c):平成21年度 地層処分技術調査等委託費 TRU廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/21-11/21fy11.pdf).

日本原子力研究開発機構(2011a):平成22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 処分システム化学影響評価高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/docs/library /rprt4/22-6-1.pdf,

http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/docs/library/r prt4/22-6-2.pdf).

日本原子力研究開発機構(2011b):平成22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 先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/docs/library /rprt4/22-5.pdf).

日本原子力研究開発機構(2011c):平成22年度 地層処分技術調査等委託費 TRU廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/docs/library /rprt4/22-11.pdf).

日本原子力研究開発機構(2012a):平成23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 処分システム化学影響評価高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2011 /23-7-1.pdf,

http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2011/2
3-7-2.pdf,

http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2011/2

3-7-3.pdf).

日本原子力研究開発機構(2012b):平成23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 先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2011 /23-6.pdf).

日本原子力研究開発機構(2012c):平成23年度 地層処分技術調査等委託費 TRU廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2011/23-14.pdf).

日本原子力研究開発機構(2012d):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

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2011 /23-12.pdf) .

日本原子力研究開発機構(2013a):平成24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 処分システム化学影響評価高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2012 /24-7-1.pdf).

日本原子力研究開発機構(2013b):平成24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 処分システム化学影響評価高度化開発 — 6ヶ年研究成果の取りまとめー (http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2012

/24-7-2.pdf).

日本原子力研究開発機構(2013c):平成24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 先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2012 /24-6-1.pdf).

- 日本原子力研究開発機構(2013d):平成24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 先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発 6カ年とりまとめ報告書 (http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2012 /24-6-20.pdf).
- 日本原子力研究開発機構(2013e):平成24年度 地層処分技術調査等委託費 TRU廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2012 /24-14-1.pdf).

日本原子力研究開発機構(2013f):平成24年度 地層処分技術調査等委託費 TRU廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発 -6 カ年研究成果の取りまとめ-報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2012 /24-14-2.pdf).

日本原子力研究開発機構(2013g):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 (http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2012 /24-12-1.pdf) .

日本原子力研究開発機構(2014a):平成25年度 地層処分技術調査等委託費 使用済燃料直接処分技 術開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2013
/25-11-1.pdf) .

日本原子力研究開発機構(2014b):平成25年度 地層処分技術調査等委託費 地質環境長期安定性評 価確証技術開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2013
/25-3-1.pdf) .

日本原子力研究開発機構(2014c):平成25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 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2013 /25-13-1.pdf) .

日本原子力研究開発機構(2015a):平成26年度 地層処分技術調査等委託費 使用済燃料直接処分技 術開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2014/ 26fy_sf.pdf).

日本原子力研究開発機構(2015b):平成26年度 地層処分技術調査等委託費 地質環境長期安定性評 価確証技術開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2014/ 26fy_tyoukianteisei-1.pdf).

日本原子力研究開発機構(2015c):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 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2014/ 26fy_cement.pdf) .

日本原子力研究開発機構(2016a):平成27年度 地層処分技術調査等委託費 直接処分等代替処分技 術開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2014/ 26fy_tyoukianteisei-1.pdf).

日本原子力研究開発機構(2016b):平成27年度 地層処分技術調査等委託費 地質環境長期安定性評 価確証技術開発 報告書

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2015/ 27fy_tyoukianteisei-1.pdf).

日本原子力研究開発機構(2017a):平成28年度 地層処分技術調査等委託費 直接処分等代替処分技術開発 報告書.

((http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2016
/28fy_tyoukianteisei-1.pdf)

日本原子力研究開発機構(2017b):平成28年度 地層処分技術調査等委託費 地質環境長期安定性評

価確証技術開発 報告書.

(http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/library/2016/ 28fy_tyoukianteisei-1.pdf)

- 日本原子力研究開発機構(2018a):平成29年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開 発事業 直接処分等代替処分技術開発 報告書.
- 日本原子力研究開発機構(2018b):平成29年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開 発事業 地質環境長期安定性評価確証技術開発 報告書.
- OECA/NEA(2012): Geological Disposal of Radioactive Waste: National Commitment, Local and Regional Involvement, A Collective Statement of the OECD Nuclear Energy Agency Radioactive Waste Management Committee Adopted March 2012.

東京大学(2014):http://rerc.t.u-tokyo.ac.jp, 2018, 3, 20.

Westrum, R. (2006), Section 5: A Typology of Resilience Situations., In E. Hollnagel, D. Woods and N. Leveson (eds), Resilience Engineering: Concepts and Precepts. Aldershot, UK: Ashgate Publishing.

2. ニアフィールドのシステム変遷と核種移行を評価するための先端的技術の開発

2.1 目的と5ヵ年の計画

2.1.1 目的

本課題では、処分場の閉鎖前から閉鎖後の長期にわたって人工バリアとその周辺岩盤(ニアフ ィールド)において発生することが考えられる様々な擾乱を含む複雑な現象について、現象の詳 細なメカニズムや現象間の相互作用を理解することで、システムの変遷を適切にモデル化し評価 するとともに、そのようなシステムの変遷や、地質環境が本来的に有している不均質性等を考慮 して、核種移行を評価するための技術の開発を進める。

地層処分は長期にわたる事業であるために、処分場を最終的に閉鎖するまで常に最新の科学的 知見に照らして、システムの安全評価を行い、過去に実施された評価の確認や見直しが行われる ことが、社会的受容性の観点からも重要である。このため、最先端の科学的知見や手法を駆使し て、処分システムにおいて発生することが想定される諸現象について、科学的な現象の理解を進 め、より現象に忠実なモデルを開発し、それらに基づいて、処分システムの評価の妥当性を示す ことを目標とする。この際、計算科学的な手法、室内試験、原位置試験あるいは天然類似事象の 調査等のそれぞれのアプローチの特徴を踏まえ、それらを適切に組み合わせることで、モデルの 確証性を高めていく。

さらに、対象とする処分システムの時間的変遷や、着目する現象の複雑さ、場の不均質性など を考慮して、不確実性要因とその影響を把握し、それらを適切にモデルに反映することが重要で ある。このような観点から、図2.1.1-1に示すようなニアフィールドで想定される様々な現象やプ ロセスの相互作用にも着目するとともに、それらを適切に取り扱う手法について検討を進めるこ ととする。



図 2.1.1-1 ニアフィールドのシステム変遷と核種移行評価に係る課題例 (核種移行関連を中心とした課題例)

2.1.2 5ヵ年の計画

上記の目的を達成するために、本課題では、以下の(1)~(4)のサブタスクを設定し、相互の密 接な連携のもと研究を進めることとしている。

(1) システムの過渡的変化評価技術開発

(2) 人工バリア中のシステム変遷/核種移行評価技術開発

(3) 天然バリア中のシステム変遷/核種移行評価技術開発

(4) ニアフィールド複合現象/核種移行の体系的評価に向けた技術開発

なお、平成27年度から、それまで別途受託事業として実施してきた「セメント系材料影響評価 技術高度化開発」(日本原子力研究開発機構、2015c)の成果を継承し、セメント関連の課題をそ れぞれのサブタスクに取り込みつつ実施してきた。

これらの4つのサブタスクの関係を図2.1.2-1に示す。サブタスク(1)~(3)については、時間と 空間の軸に対して、各タスクが対象とする領域を示している。

(1)については、処分場の建設・操業から閉鎖に続き、周辺岩盤及び緩衝材の地下水による飽和、 オーバーパックの破損に至る、核種移行開始までの過渡的期間に特に着目する。処分場閉鎖前の 状態を反映して、ニアフィールドの過渡期状態変遷を評価する熱-水-応力-化学連成解析コードを 高度化するとともに、環境条件の変遷やその不確実性を考慮した評価のための人工バリア材の基 礎データを拡充し、ニアフィールドシステムの過渡的変化に関する、より現象に忠実な評価手法 の構築と確証を行う。これによって、安全評価において期待している核種移行の初期状態の設定 が妥当であるか、あるいはどのような条件下において、所期の状態には至らない可能性があるの か等を評価するための技術を整備する。

(2)については、核種移行の開始以降に着目し、最新の科学的知見や先端的な分析・計算科学手 法を活用して、複数のバリア材が共存する影響を含む人工バリアのシステム変遷やそれに係る不 確実性要因を考慮した核種移行評価を可能とするモデルとデータベースの開発を進める。このた めに、緩衝材中の間隙構造、核種の収着・拡散挙動等に関する現象理解と、それを反映した核種 移行評価に係る精緻化モデルとデータベースを整備する。また、オーバーパック(鉄)の腐食生 成物の共存がガラスの溶解、及び緩衝材の変質や収着・拡散特性に及ぼす影響について、室内試 験等による基礎データ取得や現象理解を進めるとともに、それらを反映した評価モデルを構築す る。さらに、セメント系材料が、ニアフィールド性能へ及ぼす影響を評価するため、セメント系 材料の化学的・力学的な視点に重点をおいた長期挙動評価、地下水の化学的条件変化による核種 移行挙動への影響評価技術を整備する。

(3)については、最新の科学的知見や先端的な分析・計算科学手法を活用して、天然バリア(ニ アフィールド岩盤)中でのシステム変遷やそれに係る不確実性要因を考慮した核種移行評価を可 能とするモデルとデータベースの開発を進める。ニアフィールド岩盤中の割れ目等の不均質性、 有機物・微生物等の天然環境中の共存物質、セメント材料の共存等の不確実性要因が、岩盤中の 核種移行に及ぼす影響等について、室内試験や原位置試験に加え天然事例の評価等を通じて科学 的な現象理解を深め、様々な不確実性要因を考慮したニアフィールド環境の変遷と核種移行を評 価するための技術を整備する。

2-2



図 2.1.2-1 本課題の5つのサブタスクの関係

(4)については、(1)~(3)の成果として得られる、ニアフィールドのシステム変遷や核種移行挙 動に関する個別の現象理解やモデル開発の進展を踏まえ、着目する様々な現象やプロセス相互の 非線形性やマルチスケール/マルチフィジックス性を考慮して、複合現象として取り扱うべきプロ セスを抽出し、その評価手法を構築するとともに、それらを反映した核種移行評価(性能評価) までを体系的に評価するための技術として開発する。

本課題における技術開発を進めることにより、従来の保守的で簡易な評価では十分に把握でき なかったシステム挙動の把握が可能となるとともに、システムの変遷等による不確実性の要因と その影響を示すことよって、従来の評価の保守性の確認を含め、評価の信頼性の向上につながる ものである。また、これらの成果は、処分システムの設計等へのフィードバックも期待され、処 分システムのロバスト性の向上に資するものとなる。

本課題の5カ年の年度展開を図2.1.2-2に示す。本事業の初年度であった平成25年度には、先行 する関連事業の成果や国内外の最新研究動向等を踏まえながら、それぞれのサブタスクにおける 研究開発課題とアプローチの設定を進めるとともに、先行的に試験研究や解析評価技術の開発に 着手した。平成26年度には、それぞれのサブタスクの技術開発を本格化させるとともに、別途実 施されている国内外の地下研究施設における原位置試験等との連携による各種試験技術や評価モ デル等の確証に関する取り組みを進めた。平成27年度は、全体計画の中間年度にあたることから、 個々のサブタスクの技術開発をさらに進めたうえで、中間的な成果をそれぞれの目標や反映先と も対応付けて提示するとともに、それを踏まえて今後の残された課題を抽出した。平成28年度か らは、中間成果の段階で検討した最終目標・反映先及びそれに向けた課題を踏まえ、個別タスク についてはモデルの高度化、複合系や原位置での確証を進めるとともに、サブタスク(4)において は、サブタスク(1)~(3)の成果を反映しつつ、ニアフィールド複合現象/核種移行の体系的評価 技術の提示に向けた取り組みを進めた。



図 2.1.2-2 5ヵ年の年度展開

2.2 システムの過渡的変化評価技術開発

本節では、2.1.2で掲げた実施項目のうち、1つ目のサブタスクである「システムの過渡的変化 評価技術開発」について述べる。2.1.2で述べたように、本タスクでは、ニアフィールドのシステ ムの過渡的な変遷における様々な不確実性を考慮して、安全評価において期待している核種移行 の初期状態の設定が妥当であるか、あるいは、どのような条件下において所期の状態には至らな いのか等を評価する技術の整備を行う。

実施項目は、「2.2.1システムの過渡的状態評価技術の開発」及び「2.2.2過渡的状態における 人工バリアの挙動評価技術の開発」である。

2.2.1 システムの過渡的状態評価技術の開発

(1)技術開発の背景と目的

本事業では、安全評価における核種移行の初期状態の設定や、オーバーパックの寿命評価に必 要となるニアフィールド環境条件に関する情報を安全評価側へ提供することを目的として、人工 バリアを設置した時点から緩衝材が飽和に至るまでの過渡的な期間を対象として、ニアフィール ドで生じる熱的作用(熱輸送、熱膨張)、水理的作用(地下水浸透、温度勾配による水分の移動)、 力学的作用(応力変形、膨潤圧の発生)及び化学的作用(物質移行、ガスの発生と消費、間隙水の 濃縮希釈、鉱物の溶解沈澱等)が相互に影響を及ぼし合いながら形成される場の状態を評価する ための熱-水-応力-化学(THMC)連成解析コードCouplysの開発を行なってきている(日本原子力) 研究開発機構, 2014a; 2015a)。平成27年度および28年度は、これまでに開発してきたCouplysを 用いてニアフィールドの長期挙動解析を実施し、ガラス固化体の放熱と人工バリア内への地下水 の浸潤に伴うニアフィールドの化学的な環境の変化について定量的な評価が可能であることを示 した。しかしながら、このTHMCモデルは、例えば、膨潤変形による緩衝材の密度変化が伝熱熱や 水理挙動に与える影響など、力学的な挙動の帰結として熱特性や水理特性へ与えられる影響につ いて反映できていないことや、地下水組成や温度変化が及ぼす緩衝材の剛性や発生する膨潤圧へ の影響、また、応力変形による屈曲度や分散長などの物質移行に関わる物性の変化など、力学と 化学および物質移行との間の相互作用を考慮するまでに至っておらず、熱、水、応力および化学 間で考慮すべき連成挙動が扱われていないことが課題として挙げられている。これらの課題に対 して、Couplysを構成している熱-水-応力間の三連成を扱う解析コード(THAMES)において、平成 27年度には、緩衝材の膨潤変形にともなう密度低下による剛性の低下を考慮できるよう力学モデ ルを拡張し、緩衝材の膨潤挙動の評価の再現性が向上することを確認した(日本原子力研究開発 機構,2016)。さらに、平成28年度には、応力変形によって生じる緩衝材の密度変化にともなう 熱特性、水理特性および力学特性への影響を考慮できるようにモデルを高度化した(日本原子力 研究開発機構,2017)。このように、力学解析側から熱解析及び水理解析側へ解析結果を提供す るスキームを追加した熱-水-応力連成モデルの概念を図2.2.1-1に示す。本モデルによって、緩衝 材が膨潤して埋戻し材側へ膨出することによる密度の低下や、それにともなう熱物性、水理特性 および力学特性の変化などを考慮した、より現実的なニアフィールド環境の評価が可能となる。 そして、将来的には、この熱-水-応力連成モデルをCouplysに反映し、力学と化学および物質移行 との間の相互作用のモデル開発を進めることによってTHMCモデルの高度化を図ることが可能とな る。

2-5



図2.2.1-1 緩衝材の密度変化を考慮したTHM連成モデル (下線付きが本事業で追加したスキーム)

(2) 幌延深地層研究計画における人工バリア性能確認試験に基づく熱-水-応力連成解析モデルの 信頼性確認

1)解析の概要

平成29年度は、図2.2.1-1に示した力学解析側から熱解析及び水理解析側へ解析結果を提供する スキームを追加した熱-水-応力連成解析モデル(THAMES)の信頼性確認および緩衝材が膨潤し密 度変化が生じた場合の熱特性や水理特性へ与えられる影響を把握することを目的に、日本原子力 研究開発機構が幌延深地層研究計画において実施している人工バリア性能確認試験を対象とした THM連成挙動の再現解析を実施し、計測されている温度、緩衝材中の水分量、応力および変形に関 するデータとの比較を行うことで、THM連成解析モデルの妥当性を確認した。

2)解析条件

幌延深地層研究計画における人工バリア性能確認試験を構成するガラス固化体を模擬したヒー ター、オーバーパック、緩衝材、緩衝材と岩盤の隙間に充填した砂層、埋戻し材、支保コンクリ ート、路盤、コンクリートプラグ及び岩盤について、33,480節点、29,808要素でモデル化した(図 2.2.1-2)。モデル化の範囲は、温度に対して境界の影響が生じないように、ガラス固化体を模擬 したヒーターから25m以上を確保した。熱的な境界条件として、モデル上下両端面及び背面は、初 期温度での固定境界、モデル前面及び左右両端面は断熱境界とした。水理的境界条件は、モデル 上下両端面及び背面は、初期圧力水頭での固定境界、モデル前面及び左右両端面は不透水境界と した。力学的境界条件は、岩盤、支保、路盤およびコンクリートプラグの節点変位を固定とし、 それ以外の節点について、モデル前面はy方向変位固定境界、モデル左右両端面は、y及び2方向 に対してスライド境界とした。地下水位は、原位置での計測結果に基づき全水頭22mH20とした。ま た、試験条件に合わせて、緩衝材底面および埋戻し材中に設置した注水管からの加圧注水を考慮 した(図2.2.1-3)。初期温度は全領域で23℃とし、オーバーパック表面の温度は、一週間で90℃ に段階的に上昇させ、その後は、90℃で一定とした(図2.2.1-4)。解析評価期間は、10年後まで とした。



図2.2.1-2 人工バリア性能確認試験の解析評価に用いた解析メッシュモデル



図2.2.1-3 緩衝材および埋戻し材への加圧注水条件



図2.2.1-4 オーバーパック表面の温度条件

解析に用いた岩盤、支保、路盤、埋戻し材、緩衝材、オーバーパックの諸物性を表2.2.1-1に示 す。オーバーパック内部は、廃棄体を模擬したヒーターの熱を伝えるために充填されているオイ ルの物性値を与えた。緩衝材と岩盤の隙間に充填した砂の物性は、真密度2.51Mg/m³、乾燥密度1.4 Mg/m³、初期飽和度1.00、間隙率0.442、固有透過度1.00×10⁻¹³m²、熱伝導率2.04W/mK、比熱1,277.J/kgK とし、力学的な物性値は岩盤と同一の設定とした。埋戻し材は、下側半分が原位置での転圧によ る締固め施工(乾燥密度1.2Mg/m³)、上側半分が金型を用いて圧縮成形した埋戻し材のブロック (乾燥密度1.4Mg/m³)を積み重ねる方法で施工されており、それぞれの密度に応じた物性値を与え た。これらの物性値は、国際共同研究DECOVALEXにおいて、本試験を対象としたベンチマーク解析 で用いられた値に準じた(Sugita et al., 2016)。緩衝材については、膨潤変形にともなう密度 変化が生じることが予想されることから、熱物性、透水特性、弾性係数、膨潤応力については、 実測データの密度依存性の実験式に基づく評価を実施した。

パラメータ	単位	岩盤	支保 路盤 プラグ	埋戻し材 (下側)	埋戻し材 (上側)	緩衝材	オーハ゛ーハ゜ック	伝熱用 オイル
真密度	kg/m ³	2454	2620	2593	2593	2680	7800	870
乾燥密度	kg/m ³	1354	2280	1200	1400	1600	-	-
空隙率	-	0.448	0.130	0.538	0.460	0.403	-	-
弾性係数	Pa	1.82 × 10 ⁹	2.94 × 10 ¹⁰	1.00 × 10 ⁵	3.00×10^{6}	式2.2.1-8	2.00 × 10 ¹¹	8.20 × 10 ¹⁰
ポアソン比	-	0.21	0.20	0.40	0.40*	0.30	0.30	0.30
線膨張係数	-	1.33 × 10⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁶	1.00 × 10 ^{-6*}	1.00 × 10 ⁻⁶	1.64 × 10 ⁻⁶	1.00 × 10 ⁻⁶
初期飽和度	-	1.00	1.00	0.91	0.91	0.50	-	-
熱伝導率	W/mK	式2.2.1-1	2.56 × 10 ⁰	式2.2.1-1	式2.2.1-1	式2.2.1-2	5.30 × 10 ¹	1.20 × 10 ⁰
比熱	kJ/kgK	式2.2.1-3	1.05 × 10 ⁰	式2.2.1-3	式2.2.1-3	式2.2.1-3	4.60 × 10 ^{−1}	9.60 × 10⁻¹
固有透過度	m²	1.33 × 10 ⁻¹⁵	9.10 × 10 ⁻¹⁸	3.00 × 10 ⁻¹⁸	1.76 × 10 ⁻¹⁹	式2.2.1-4	-	-
水分特性曲線	-	式2.2.1-5	式2.2.1-5	式2.2.1-5	式2.2.1-5	式2.2.1-5	-	-
比透水係数	-	式2.2.1-6	式2.2.1-6	式2.2.1-6	式2.2.1-6	式2.2.1-7	-	-
温度勾配水分 移動係数	m²/sK	_	_	-	-	1.00 × 10 ⁻¹¹	_	_
飽和膨潤応力	MPa		-	0.1	1.0	式2.2.1-9	-	-

表2.2.1-1 人工バリア性能確認試験の解析評価に用いた物性値

岩盤および埋戻し材の熱伝導率 λ (W/mK)については、測定結果に基づき含水比 ω (%)の関数として式2.2.1-1を用いた。また、緩衝材の熱伝導率については、含水比および乾燥密度 p_d (Mg/m³)の関数として式2.2.1-2を用いた(日本原子力研究開発機構, 2017)。比熱c(kJ/kgK)については、密度依存性が小さいとする検討結果から(日本原子力研究開発機構, 2017)、式2.2.1-3を適用した。 式2.2.1-1~式2.2.1-3中におけるパラメータ $p_1 \sim p_6$ は、下表の通りである。

$\lambda = p_1 + p_2\omega + p_3\omega^2 + p_4\omega^4$	(2.2.1-1)
$\lambda = p_1 + p_2\omega + p_3\omega^2 + p_4\rho_d$	(2.2.1-2)
$c = \frac{p_5 + p_6 \omega}{100 + \omega}$	(2. 2. 1-3)

	p 1	<i>p</i> ₂	p ₃	p4	p_5	p_{6}	引用文献
岩盤	5.79 × 10⁻¹	1.97 × 10 ⁻²	0.00	0.00	6.26 × 10 ¹	3.20 × 10 ⁰	木村ほか, 2010
緩衝材	$-2.01 \times 10^{\circ}$	7.56 × 10⁻²	-7.00 × 10 ⁻⁴	1.56 × 10 ⁰	6.73 × 10 ¹	4.18 × 10 ⁰	日本原子力研究開発機構, 2017
埋戻し材	3.39 × 10⁻¹	2.97 × 10 ^{−2}	0.00	0.00	4.00 × 10 ¹	4.18 × 10 ⁰	日本原子力研究開発機構, 2016

表2.2.1-2 熱物性の含水比および密度依存性に係るパラメータ

緩衝材の固有透過度 κ (m²)については、密度依存性を考慮し、有効粘土密度 ρ_b (Mg/m³)との関係として次式で与えた(松本ほか, 1997)。

$$\kappa = \exp(-42.10 + 1.14\rho_b - 2.12\rho_b^2) \tag{2.2.1-4}$$

不飽和水理特性は、工学規模の人工バリア試験や、幌延深地層研究計画における人工バリア性能 確認試験の評価に基づいた検討がなされており、岩盤、支保、緩衝材および埋戻し材に対して次 式のvan Genuchtenモデル (van Genuchten, 1980)により設定した。

$$S_{e} = \frac{\theta - \theta_{r}}{\theta_{s} - \theta} = [1 + |\alpha \Psi|^{n}]^{-m} \quad m = 1 - \frac{1}{n}$$

$$k = \frac{k_{r}}{k_{s}} = \sqrt{S_{e}} \left[1 - \left(1 - S_{e}^{1/n}\right)^{n} \right]^{2}$$

$$k_{r} = S_{r}^{-3}$$

$$(2. 2. 1-5)$$

$$(2. 2. 1-6)$$

$$(2. 2. 1-7)$$

ここで、 S_e :有効水分飽和度、 Ψ : 圧力水頭(mH₂0)、 θ :体積含水率(-)、 θ_s : 飽和体積含水率 (-)、 θ_r :最小体積含水率(-)、 α (m⁻¹) ϵ n(-)はフィッティングパラメータ、k:比透水係数 (-)、 k_s : 飽和透水係数(m/s)、 k_r : 不飽和透水係数(m/s) であり、これらを整理したものを 表2.2.1-3に示す。このうち、緩衝材の比透水係数については、浸潤試験結果に基づいた飽和-不 飽和浸透流解析によって求めた。試験は、ケイ砂30wt%混合ベントナイト、乾燥密度1.60Mg/m³、初 期含水比15.3%、直径50mm、高さ100mmの供試体に対して、3.0wt%のNaC1濃度の溶液を供試体下部 より浸潤させ、その浸潤量を計測している(日本原子力研究開発機構, 2012)。解析物性値として、 水分特性曲線については式2.2.1-5を用いた。固有透過度については4.00×10⁻²⁰m²を用いた(核燃 料サイクル開発機構, 1999b)。その結果、図2.2.1-5に示すように、実験結果を再現する比透水係 数は式2.2.1-7となった。ここで、 S_r は水分飽和度(-)である。

表2.2.1-3 不飽和水理特性におけるvan Genuchtenモデルのパラメータ

	θ_r	θ_s	α	n	引用文献	
岩盤		0.386	9.93 × 10⁻³	2.01	木村ほか, 2010	
支保及び路盤		0.130	3.80 × 10⁻¹	1.11	藤崎ほか, 2008	
緩衝材	0.00	0.403	1.20 × 10 ⁻²	1.40		
埋戻し材(下側)		0.538				
埋戻し材(上側)		0.460	3.80 × 10 ⁻³	1.30	日本原子力研究開発機構, 2016	



図2.2.1-5 浸潤試験に基づく緩衝材の比透水係数の同定結果

緩衝材の弾性係数は、一軸圧縮試験の結果に基づき、水分飽和度および乾燥密度の関数として次 式を用いた(日本原子力研究開発機構、2017)。

 $E_{50} = -6.00 \times 10^{-5} exp^{6.64\rho_d} (S_r - 100) + 7.58\rho_d - 6.84 \quad (2. 2. 1-8)$

ここで、 E_{50} は弾性係数(MPa)、 S_r は水分飽和度(%)、 ρ_d は乾燥密度(Mg/m³)である。

緩衝材の飽和状態における膨潤応力σ(MPa)は、乾燥密度(Mg/m³)の関数として次式で与えた(日本原子力研究開発機構、2017)。そして、初期飽和度における膨潤応力を0とし、飽和度の上昇にともない膨潤応力が直線的に上昇し、飽和時において最大膨潤が発生するものと仮定した。

$$\sigma = 4.20 \times 10^{-3} exp^{3.14\rho_d} \tag{2. 2. 1-9}$$

以上、緩衝材の熱伝導率、固有透過度、弾性係数および膨潤応力の密度依存性を考慮した熱-水 -応力連成解析を実施し、これをケース1とした。また、解析結果に及ぼす緩衝材物性値の密度依 存性の影響を把握するために、密度依存性を考慮しない条件として、緩衝材の乾燥密度を 1.60Mg/m³で固定した場合の解析をケース2として実施した。さらに、ケース1およびケース2の解 析結果は、後述するように、幌延深地層研究計画の人工バリア性能確認試験において、緩衝材中 に設置された変位計による計測値と乖離が見られていることから、変位量に関する計測値と一致 させるような弾性係数として、式2.2.1-8の値の2/3とした場合の解析をケース3として実施し、こ れらの解析結果を計測値とともに比較した。ケース3の設定根拠については後述する。各解析ケー スとその条件を整理して表2.2.1-4に示す。

	緩衝材物性値の密度依存性	緩衝材の弾性係数の設定
ケース1	考慮する	式2. 2. 1-8
ケース2	考慮しない	式2.2.1-8の乾燥密度を1.6Mg/m ³ で固定
ケース3	考慮する	式2.2.1-8の2/3の値

表2.2.1-4 幌延人工バリア性能確認試験を対象としたTHM連成解析ケース

3)解析結果

人工バリア性能確認試験において計測されている、緩衝材中の温度、水分飽和度、応力および鉛 直方向の変位の時間変化について、解析結果と比較して図2.2.1-7に示す。比較対象とする計測値 は、温度については熱電対(センサー番号TE007)、水分飽和度についてはサイクロメータ(セン サー番号PS003)、応力については土圧計(センサー番号TP011)、鉛直変位については変位計(セ ンサー番号DS001-1)によって得られた値である(中山ほか,2016)。比較期間は、廃棄体を模擬 したヒーターによる熱負荷を開始した平成27年1月15日から平成28年4月1日までの約440日間であ る。このうち、サイクロメータによって計測されるサクション値は、式2.2.1-5を用いて水分飽和 度に変換している。温度に関しては、緩衝材の密度依存性を考慮したケース1およびケース3の解 析結果は、密度依存性を考慮していないケース2の解析結果に比べて高くなっており、試験開始か ら440日後には両者の温度差は約5℃となっている(図2.2.1-6(a)参照)。温度が高く計算された 要因については、緩衝材が埋戻し材側へ膨出し、緩衝材の密度が低下することによって、緩衝材 の熱伝導性が低下するためと考えられる。また、図中の温度の計測結果がスパイク上に変化して いるのは、試験装置や条件設定変更に起因したものである。緩衝材の浸潤挙動については、計測 値と解析結果は概ね一致している。そして、緩衝材の物性値の密度依存性を考慮した場合、考慮 しない場合に比べて水分の上昇はわずかながら速くなっている(図2.2.1-6(b)参照)。これは、 膨出による緩衝材の密度低下と、温度が高くなることの二つの要因によって、緩衝材の透水係数 が大きくなるためと考えられる。緩衝材中で生じる応力については、地下水の浸潤にともなう水 分飽和度の上昇によって発生する膨潤応力によるものであり、水分の上昇が速い解析ケース1の応 力が最も大きく、水分上昇が遅い解析ケース2の応力が最も小さくなる結果となっている(図 2.2.1-6(c)参照)。緩衝材中の鉛直方向の変位については、式2.2.1-8で示した弾性係数を用いた ケース1およびケース2の解析結果については、計測結果の1/10程度と大きく乖離する結果となっ ている(図2.2.1-6(d)参照)。緩衝材の弾性係数は、温度が高いほど小さくなり、30℃と80℃と では倍以上の差があるとの報告例もある(原子力環境整備促進・資金管理センター, 2017)。人工 バリア性能確認試験における緩衝材の温度条件は室温以上と考えられ、室温の条件下で実施した 一軸圧縮試験に基づき設定された式2.2.1-8の弾性係数を用いることが適切でない可能性があり、 このことが計測値との乖離の原因の一つと考えられる。そこで、緩衝材の弾性係数をパラメータ とした感度解析を実施したところ、式2.2.1-8で与えられる弾性係数よりも小さく設定することで 計測値と一致する傾向にあることを確認し、ケース3の解析結果は、式2.2.1-8で与えられる弾性 係数の2/3の値を与えた場合のものである。これは、前述したように、弾性係数の温度依存性に関 する報告例と整合するものである。このようなことから、熱-水-応力連成解析の精度を向上さ せるためには、緩衝材の弾性係数については、密度依存性と合わせて温度依存性も考慮する必要 があることが分かった。図2.2.1-7は、ケース3における緩衝材上面の鉛直方向の変位に関する解 析結果である。緩衝材は、10年後に埋戻し材側に55mm程度膨出する結果となっている。人工バリ ア性能確認試験における緩衝材の膨出に関する計測については、緩衝材上面に設置された薄板状 の基板に光ファイバーひずみゲージを配置したセンサーによる計測結果から膨出量を算出するた めの作業を実施中であり、解析結果との比較検討については2.2.2(2)章にて後述する。

4)まとめ

緩衝材の膨潤変形によって生じる密度変化と、これにともなう熱特性、水理特性および力学特 性への影響を考慮できるように高度化した熱-水-応力連成解析モデルを用いて、幌延深地層研 究計画における人工バリア性能確認試験を対象とした熱-水-応力連成解析を実施し、計測デー タとの比較を通じて解析モデルの妥当性の確認を行った。その結果、緩衝材中の温度および浸潤 挙動については、計測結果との整合性を確認した。一方、緩衝材の膨潤変形挙動を再現するため には、緩衝材の弾性係数の温度依存性を考慮する必要があり、これによって、連成解析の精度を 向上させることが可能となることが分かった。そして、緩衝材の膨潤変形による密度変化が、緩 衝材中の温度や浸潤挙動および応力変形挙動に対して影響を及ぼすことが明らかとなった。

以上、堆積岩環境にて実施した原位置試験を通して緩衝材の膨潤によって生じる密度変化にと もなう熱特性、水理特性および力学特性への影響を考慮できるように高度化した熱-水-応力連 成解析モデルの妥当性を確認し、これらの適用により現実的なニアフィールド環境の評価が可能 となった。今後は、力学特性に与える熱的影響や地下水水質の影響等を考慮できるように力学モ デルを高度化していくことが必要である。また、将来的にはこの熱-水-応力連成モデルをCouplys に反映し、力学と化学および物質移行との間の相互作用のモデル開発を進めることによってTHMC モデルの高度化を図ることが可能となると考える。





1.0

0.9

0.8

0.7

水分飽和度(-)

2015/1/1 2015/3/18 2015/6/2 2015/8/17 2015/11/1 2016/1/16 2016/4/1

出力ポイン

■ 計測値(センサー番号PS003)
 ■ 解析ケース1

・ 解析ケース2

館析ケ





2-12



図2.2.1-7 緩衝材上面における鉛直方向の変位に関する解析結果

(3)熱-水-応力連成解析モデルによるニアフィールドの長期挙動評価

1)解析条件

緩衝材の密度変化にともなう熱特性、水理特性および力学特性への影響を考慮できるように高 度化された熱-水-応力連成解析モデルを用いて、緩衝材の密度変化に着目したニアフィールド の長期挙動に関する事例解析を実施した。本解析で対象とした処分システムは、第2次取りまとめ に示されている廃棄体の竪置き定置方式であり、軟岩系岩盤、深度500mとした(核燃料サイクル 開発機構,1999b)。解析領域は、処分深度の±100mをモデルに含め、ガラス固化体を中心として、 ガラス固化体定置ピッチと坑道離間距離の1/2を水平方向に想定した1/4領域で形成する三次元モ デルとし、8,692節点、7,148要素でモデル化した(図2.2.1-8)。ガラス固化体定置ピッチは、第 2次取りまとめに示された処分孔径の3倍の6.66mとし、坑道離間距離については、処分坑道の空洞 安定性から生じる制限により処分坑道径の2.6倍の13mとした(核燃料サイクル開発機構,1999b)。 熱的境界条件として、モデル上下両面は初期温度での固定境界、モデル四側面は断熱境界とした。 水理的境界条件は、モデル上下両面が所定の水頭での固定境界、モデル四側面は不透水境界とし た。変位境界条件としては、スライド境界とした。地質環境は、幌延深地層研究計画における調 査研究結果に基づき、設定深度の500mに該当する岩盤の値とし、真密度2.481Mg/m³、乾燥密度 1.523Mg/m³、間隙率0.386、固有透過度4.68×10⁻¹⁶m²、弾性係数1.71×10⁹Pa、ポアソン比0.17、線 膨張係数1.34×10⁻⁵とした。熱物性については、式2.2.1-1、式2.2.1-3を用い、p_F-7.38×10⁻¹、 *p₂*=2.57×10⁻²、*p₂*=0.00、*p₂*=0.00、*p₅*=5.32×10¹、*p₅*=2.8、不飽和透水係数については、式2.2.1-5、 式2.2.1-6を用い、a=4.96×10⁻³、r=2.01×10⁻¹とした(木村ほか,2010)。地温勾配は、地表面 から4.7℃/100mで線形勾配とし、地表面は年間の平均的な気温として15℃を仮定した(藤田ほか, 2007)。ガラス固化体については、第2次取りまとめにおける処分場の温度の解析評価と同様に、 再処理までの冷却期間を4年、中間貯蔵期間を50年とした発熱量の時間変化を考慮した(核燃料サ イクル開発機構,1999b)。ガラス固化体の物性については、第2次取りまとめに準じた設定とし た(核燃料サイクル開発機構, 1999b)。埋め戻し材については、幌延深地層研究計画の人工バリ ア性能確認試験において、原位置で締固められた乾燥密度1.20Mg/m³の埋め戻し材の仕様とし、物 性値は表2.2.1-1の通りである。緩衝材についても、表2.2.1-1で示した物性値に準ずるが、力学 特性については、前節で示したように、人工バリア性能確認試験における緩衝材の鉛直方向の変



図2.2.1-8 ニアフィールドの長期挙動評価の解析条件

2)解析結果

人工バリア設置から1000年後までのオーバーパック表面の温度、オーバーパックと接触してい る緩衝材および埋戻し材中心部の水分飽和度、緩衝材上面の中央部における鉛直方向の変位の時 間変化を図2.2.1-9に示す。これより、オーバーパック表面の温度は(図2.2.1-8中の出力点A)、 13年後に最高温度の78℃程度に達し、その後、温度は低下して1000年後には44℃になっている。 オーバーパックと接触している緩衝材の水分飽和度は(出力点A)、廃棄体の放熱によって一時的 に0.1程度まで低下する。その後、廃棄体の温度の低下にともない地下水の浸潤が進み、約50年で 飽和している。また、同出力点における応力は、水分飽和度の変化に呼応した挙動を示しており、 緩衝材が飽和した時の値は、乾燥密度1.6Mg/m³の膨潤応力に相当する0.5MPa程度となっている。緩 衝材中への地下水の浸潤が進むにつれて緩衝材は膨潤し、緩衝材の上面中央部分は(出力点B)、 埋戻し材側に110mm程度膨出する結果となっている。1000年後の緩衝材の密度分布を図2.2.1-10に 示す。緩衝材の上部は埋戻し材側へ膨出することによって初期密度の1.60Mg/m³から1.45Mg/m³程度 に、オーバーパック周辺では1.525~1.550 Mg/m³程度に低下している。これによって、最も密度が 低下した緩衝材上部の固有透過度は、式2.2.1-4に基づけば初期に比べて2倍程度大きくなる結果 となっている。

一方、平成27年度、平成28年度に引き続き実施した緩衝材の膨潤変形試験結果を図2.2.1-11に示 す。平成27年度、平成28年度は初期乾燥密度が1.6Mg/m³の供試体を用いて、載荷圧に応じた膨潤変 形後の乾燥密度を取得したが、今年度は初期乾燥密度が1.8Mg/m³の供試体について実施した。その 結果、飽和後の乾燥密度は初期乾燥密度および載荷圧に依存し、試験結果を最小二乗法によりフ ィッティングした結果、それぞれ以下の式で表された。

2 - 14

初期乾燥密度1.8Mg/m³の場合: $\rho_d = 0.0769 \ln(\sigma) + 1.74$ (2.2.1-10)

初期乾燥密度1.6Mg/m³の場合: $\rho_d = 0.0784 \ln(\sigma) + 1.64$ (2.2.1-11)

ここで、*σ*:載荷圧 (MPa)である。本検討で実施したニアフィールド長期挙動解析における緩衝 材は、埋め戻し材の膨潤圧が載荷されている状態と考えることができ、本解析では埋め戻し材の 膨潤圧を0.1MPaと設定している。埋め戻し材の膨潤圧0.1MPaを式(2.2.1-11)に代入すると、室 内試験結果から推測される緩衝材の乾燥密度は初期の1.6 Mg/m³から1.456 Mg/m³まで低下するこ ととなる。図2.2.1-10に示した緩衝材の乾燥密度は、初期の1.60Mg/m³から1.45~1.5Mg/m³程度に 低下しており、膨潤変形試験の結果とも整合的であることがわかる。一方、上述の膨潤変形試験 結果を用いれば、簡易的に緩衝材の膨出による密度低下を予測することも可能となると考えられ るため、今後より広範囲の載荷圧や多様な地下水水質に対するデータの拡充を実施していく必要 がある。

3)まとめ

緩衝材の膨潤変形によって生じる密度変化と、これにともなう熱特性、水理特性および力学特性 への影響を考慮できるように高度化した熱-水-応力連成解析モデルを用いて、緩衝材の密度変 化に着目したニアフィールドの長期挙動に関する事例解析を実施した。緩衝材の密度は、その品 質を規定する重要なパラメータであり、人工バリア設置時に確保すべき密度を適切に設定するた めには、長期的な緩衝材の密度変化の予測が必要となる。また、膨出によって形成される緩衝材 の密度分布は、緩衝材の透水係数や拡散係数等の物質移行特性等に反映されるものであり、安全 評価における核種移行の初期状態の設定に必要な情報となるものである。ベントナイトを主成分 とする緩衝材および埋戻し材は、水の浸潤にともない膨潤し、密度の高い部分と低い部分が存在 する場合には、全体として均質化する方向に変化すると考えられる。本解析における密度の均質 化に向けた動きとしては、密度の高い緩衝材が、密度の低い埋戻し材側へ膨出しており、これに よって緩衝材の密度が低下している。したがって、緩衝材の透水性は施工時よりも上昇している と考えられる。緩衝材の膨出は、水分飽和度の上昇によって生じており、緩衝材が飽和した時点 で膨出も停止する結果となっている。このような緩衝材の密度変化については、緩衝材が飽和す ることでほぼ終了するものの、その後も均質化へ向けて僅かながら動くとする検討結果もある(山 下ほか、2010)。緩衝材が飽和した後の緩慢な変形については、現状の熱-水-応力連成解析コ ードでは考慮できておらず、現象理解とそれに基づくモデル化が今後の課題となる。

地層処分システムの過渡的状態の評価技術開発の一環として、熱-水-応力-化学(THMC)連成解 析モデル(Couplys)を構成している熱-水-応力間の三連成を扱う解析コード(THAMES)において、 緩衝材の密度変化と、それにともなう熱特性、水理特性および力学特性への影響を考慮できるよ うにモデルを高度化した。そして、幌延深地層研究計画における人工バリア性能確認試験を対象 として解析コードの妥当性確認を行うとともに、ニアフィールドの長期挙動に関する事例解析を 実施した。今後、力学特性に与える熱的影響や地下水水質の影響、長期的な粘性挙動等を評価で きるように力学モデルを高度化していくことが必要である。また、将来的にはこの三連成モデル をCouplysに反映し、力学と化学および物質移行との間の相互作用のモデル開発を行うことで、 THMCモデルの高度化を図ることが可能となると考える。

2 - 15







(b) オーバーパックと接する緩衝材の水分飽和度



(c) オーバーパックと接する緩衝材の応力 (d)緩衝材上面中央部の鉛直方向の変位 図2.2.1-9 ニアフィールド長期挙動解析結果



図2.2.1-10 緩衝材の密度分布に関する解析結果(変形量は5倍で表示している)



図2.2.1-11 膨潤変形試験結果

2.2.2 過渡的状態における人工バリアの挙動評価技術の開発

本項では、過渡的状態における人工バリアの挙動を評価するために、平成25年度に開発した過渡 的条件下での腐食モニタリングセンサーを用いたオーバーパックの腐食試験を継続した。また、 平成25年度に策定した研究アプローチに従って、従来の想定範囲(核燃料サイクル開発機構, 1999b)を超える条件下でのオーバーパックの腐食挙動及び緩衝材の膨潤性や透水性に関するデー タを蓄積した。緩衝材の膨潤性については、セメンテーションの影響を念頭に、ベントナイト原 鉱石の分析に着手した。さらに、pH計測センサーの開発を継続するとともに、オーバーパックと 緩衝材の相互作用に関するデータの拡充を行った。

(1) オーバーパックの腐食挙動に関する調査

オーバーパック埋設後初期において、オーバーパック周囲の環境は、緩衝材中に残存する酸素 によって比較的酸化性の環境が継続すると想定される(核燃料サイクル開発機構, 1999b)。緩衝 材が再冠水し、飽和に達した後は、溶存酸素が残存していたとしても、緩衝材中での溶存酸素の 移行が制限されるため、オーバーパックの腐食への影響は無視できるほど小さいことが確認され ている(Honda et al., 1995)。一方、飽和に至るまでの過渡的な状態では、溶存酸素による腐 食が進展し、腐食速度や腐食の不均一化の程度は飽和した条件や還元性雰囲気と比較して大きい と考えられる。また、ガラス固化体からの発熱によって、緩衝材間隙水中成分の濃縮など水質の 変化による影響を受ける可能性がある。

従来、酸化性環境における炭素鋼オーバーパックの腐食挙動については、溶存酸素を含む水溶 液やスラリー状のベントナイトを用いた室内試験により腐食の不均一性について検討され、最大 腐食深さが評価されているものの(石川ほか,1992; Taniguchi et al., 2011)、環境条件の変遷 を伴う過渡状態での腐食挙動の経時的な変化については、測定手法を含めほとんど検討されてい ない。また、間隙水中の成分については、5種類の地下水モデルを想定して腐食に影響を及ぼす成 分の濃度範囲を設定して腐食挙動の検討が行われているが(核燃料サイクル開発機構,1999b)、 この濃度範囲を超えた条件での挙動については、高炭酸塩環境での応力腐食割れ挙動(Mitsui et al., 2008)など一部の腐食現象を除き、ほとんど検討が行われていない。

以上のことから、平成25年度に埋設後初期における再冠水過程での炭素鋼オーバーパックの腐 食挙動を把握することを目的として、不飽和緩衝材中における炭素鋼の腐食モニタリングを行う ための電極の構造を検討して交流インピーダンス法による腐食モニタリングのためのセンサーを 試作するとともに、平成27年度まで室内試験により適用性を確認した。また、平成26年度より本 センサーを幌延深地層研究センターの地下施設(以下「幌延URL」)での原位置における試験(日 本原子力研究開発機構, 2015a)に適用し、腐食モニタリングを継続して実施している。

従来の想定範囲を超える地下水水質での腐食挙動については、平成28年度までに高塩濃度環境、 酸性環境等での実験的検討を行い、データを取得した。

平成29年度は、幌延URLでの原位置試験に適用されたセンサーについて計測を継続した。従来の 想定範囲を超える地下水水質での腐食挙動については、高炭酸塩環境での応力腐食割れ感受性に 関するデータ取得を実施した。

1)腐食センサーによる腐食モニタリング

①モニタリング用センサーの構成

平成25年度に開発したセンサーの構造、寸法を図2.2.2-1に示す。全体寸法は、原位置試験で緩 衝材中に埋め込む予定の他のセンサー類に比較して著しく大きくならないよう、試料極、参照極、 対極を φ 25x30mm程度の大きさ内に集約した構造となっている(日本原子力研究開発機構, 2014a)。

センサーには1個当たり2枚の炭素鋼電極が配置されており、一方を自然電位測定用、もう一方 を交流インピーダンス測定用とすることによって両者の同時計測が可能である。この場合、交流 インピーダンスは中央のカーボン電極を参照電極、チタン管を対極として3電極法にて実施する。 また、本センサーでは2枚の炭素鋼電極を用いることによって、2電極法での測定も可能である。 更に、一方の炭素鋼電極に不具合が生じ、測定不能となった場合でも、もう一方の電極で自然電 位、交流インピーダンス両方を測定するなど、バックアップが可能となる。炭素鋼電極の材料と して、不飽和緩衝材中での腐食モニタリングには、従来使用しているJIS G 3106 SM400B (C:0.14, Si: 0.22, Mn: 1.12, P: 0.016, S: 0.004mass%)をセンサーの検討用の材料として用いた。幌延 URLでの原位置試験に適用する際は、実際に試験に用いるオーバーパックと同一材質のJIS G 3202 SFVC 1 (C:0.25, Si: 0.23, Mn: 0.95, P: 0.014, S: 0.004mass%)を用いている。

参照電極(グラッシーカーボン)は、対称性を考慮して2枚の電極間の中央に配置されている。 また、原位置試験では種々のセンサーが配置され、計測が行われることを想定し、ノイズによる 影響低減を考慮して各電極にはシールド付リード線が接続されている。

2 - 18



図2.2.2-1 腐食モニタリングセンサーの模式図

②幌延での炭素鋼の腐食モニタリング

a. 試験方法

平成25年度に開発された腐食センサーは、幌延URLにおける人工バリア性能確認試験とオーバー パック腐食試験に適用されている。このうち、オーバーパック腐食試験で設置された腐食センサ ーを用いて交流インピーダンス測定を行った。オーバーパック腐食試験装置の設置状況を、図 2.2.2-2aに示す。直径100mm、高さ1,200mmの模擬オーバーパック周囲に外径300mmのドーナツ状の 緩衝材が設置されており、試験が行われる350m試験坑道から採取された地下水を、緩衝材外側か ら低アルカリ性コンクリート製支保工を通して注水する構造となっている。緩衝材にはあらかじ めセンサーの形状寸法を考慮した切り欠き加工がなされており、この部分に腐食センサーが埋め 込まれている。腐食センサーは図2.2.2-2bに示すように、緩衝材の上段、中段、下段にそれぞれ4 個(真北の方角に対して45,135,225,315°)、計12個設置されている。センサー中の電極の構 成は②で示したものと同様である。ただし、炭素鋼電極については、オーバーパック腐食試験で 用いられている模擬オーバーパックの製作過程で出る、余長部から切り出した試料を所定の形状・ 寸法に加工して用いた。材質はJIS G 3202 SFVC1 (C:0.25, Si: 0.23, Mn: 0.95, P: 0.014, S: 0.004mass%) である。交流インピーダンス測定は、中段のセンサー4個に対してグラッシーカーボ ンを参照電極とし、チタン管を対極として3電極法により行った。自然電位から振幅10mV、周波数 範囲100kHz~1mHzにて測定した。なお、平成27年度に報告したとおり(日本原子力研究開発機構, 2016a)、腐食生成物による擬似容量によって低周波数においても位相差が生じるため(西村ほか, 2000)、フィッティングによって分極抵抗Rpを求める(位相のずれがほぼゼロになる周波数での インピーダンスとして推定)ことが困難となったことから、400日以降、100kHz~0.1mHzとより低 い周波数領域まで測定を行った。



a. 緩衝材中への腐食センサー設置状況と試験孔への試験体の設置状況



b. オーバーパック腐食試験の概念図

図2.2.2-2 幌延URLにおけるオーバーパック腐食試験の設置状況

b. 試験結果

交流インピーダンス測定結果の代表例を、図2.2.2-3に示す。平成28年度までの測定では、イン ピーダンス特性は容量成分と抵抗成分からなっており、炭素鋼電極界面について分極抵抗(R_p)と 定相要素(CPE:Constant Phase Element)の並列回路に液抵抗R_sが直列に結合した等価回路を仮定 すると、全インピーダンスZは以下の式で表される。

$$Z = R_{S} + \frac{R_{P}}{1 + (j\omega R_{p}T)^{P}}$$
(2.2.2-1)
R_s: 液抵抗
R_p: 分極抵抗
T: CPE定数(定相要素)
ω:角周波数 (=2 π f)
j²=-1

ここで、p(0<p≤1)は、CPE指数と呼ばれており、p=1の場合に、定相要素は理想的なコンデン サーと等価となる。pは時定数分布の状態を表すパラメータに相当し、pが小さいほど分布の広が りが大きくなる(西方, 1993;興戸・沖, 1993)。この式に基づいて実測データに対してフィッ ティングを行い、各パラメータを推定した。



図2.2.2-3 交流インピーダンス測定結果の代表例(Bode線図)

フィッティングにより得られたR_sとR_pの経時変化を、図2.2.2-4に示す。R_sは10~20Ωcm²の値を 示しており、センサーの場所による違いや経時的な変化は小さい。R_pは、いずれのセンサーでも、 約250~300日までは概ね時間とともに上昇する傾向を示したが、それ以降は概ね一定となった。



図2.2.2-4 6段目の腐食センサーの測定結果から求められた液抵抗と分極抵抗の経時変化

ここで、分極抵抗から腐食速度への換算係数を20mVと仮定すると(西方ほか,1994)、80日後の値である約4~40k Ω cm²は約6~60 μ m/yに相当し、約250日以降のR_pの値である約50~300k Ω cm²は約0.8~5 μ m/yに相当する。この腐食速度の大きさや経時的な低下の傾向は、既往の室内試験結果(日本原子力研究開発機構,2015a)と同様であり、後者については、センサー近傍の酸素濃度の低下や腐食生成物の皮膜形成によって腐食が抑制されているとして説明できる可能性がある。上記の検討結果から、本センサーによって概ね妥当な腐食モニタリングがなされているものと考えられる。

次に、T とp の経時変化を図2.2.2-5および図2.2.2-6にそれぞれ示す。Tは前述のとおりpが1の ときに理想的なコンデンサー容量と等価となり、pは表面の不均一状態に起因する時定数分布の状 態を表すパラメータとされている(西方,1993)。図2.2.2-5より、Tは約300日までは経時的に増 加する傾向を示し、その値は一般的な電気2重層容量(数10 μ F/cm²) (Nishikata et al., 1995) よりもはるかに大きいことから、腐食生成物層による擬似容量を反映している可能性がある。約 300日以降は概ね一定であるが、増加傾向(6段目45°)のものと低下傾向のもの(6段目135°) もあった。pは図2.2.2-6よりほぼ一定となっており、表面の不均一状態の時間的な変化は小さい と解釈できるが、一部のセンサーでは(6段目135°) やや低い値を示しており、不均一化が大き くなっている可能性も示唆される。

以上の結果より、緩衝材中の炭素鋼表面は数ヶ月程度で水が浸潤して腐食環境や表面状態が一 定になるとともに、約300日程度まで腐食生成物層の成長とともに腐食進展が抑制される傾向にな っていると推察される。約300日以降は腐食速度に大きな変化はないものの、腐食生成物の性状や 界面の不均一性に変化の兆候も示唆されている。



図2.2.2-5 6段目の腐食センサーの測定結果から求められたCPE定数の経時変化



図2.2.2-6 6段目の腐食センサーの測定結果から求められたCPE指数の経時変化

2) 従来の想定範囲を超える地下水水質での腐食挙動の検討

想定された環境条件の範囲を超えた条件での腐食挙動については、関連事業「先進的地層処分 概念・性能評価技術高度化開発」(日本原子力研究開発機構,2013b)において、地震活動による 地下水水質の変動を想定して、サイト選定で除外される因子と考えられる高温水、酸性水なども 含めて、幅広くわが国の地下水の条件の整理が行われた。それに基づき、検討すべき条件として、 以下が挙げられた。

- ・高塩化物環境(海水レベル以上の濃度)
- ・高硫酸塩環境(硫酸酸性を含む)
- ・高温水
- ・酸性水 (pH<5)
- ・炭酸ガス、硫化水素ガス環境(酸性を含む)

上記のうち、平成28年度までに高塩化物環境、高硫酸塩環境、高温水環境および炭酸ガス環境 を含む酸性水環境において低酸素濃度条件での腐食速度に関するデータが取得された(日本原子 力研究開発機構,2016a)。

平成 29 年度は、高温水環境における浸漬3年間の試験の取り出しを実施し、長期データを拡充 し。また、応力腐食割れに着目し、炭素鋼に応力腐食割れを生じる代表的な環境である炭酸塩環 境において 100℃を超える高温条件を含めて応力腐食割れ感受性に及ぼす温度の影響を調査した。 ①高温水環境における腐食試験

a. 試験方法の概要

図2.2.2-7に示すように、チタン製のカラム内に炭素鋼試験片と緩衝材(ケイ砂混合ベントナイト)を入れ、緩衝材が所定の密度になるように圧縮成形した。テフロン容器に試験溶液とチタンカラムを浸漬し、所定の温度の恒温槽で腐食試験を実施した。

b. 試験片

試験片は既往の条件に準じ、以下のとおりとした。

- ・炭素鋼材質:SM400B (C:0.13, Si:0.20, Mn:1.04, P:0.017, S:0.006 mass%)
- 試験片形状:30×30×t2mm
- ・表面仕上げ:#800研磨
- c. 試験溶液

試験溶液には、既往の全面腐食挙動評価に用いられてきた人工海水(ASTM D1141-98に準拠)を 用いた。

d. 緩衝材

第2次取りまとめにおけるレファレンスの緩衝材(核燃料サイクル開発機構, 1999b)に準じ、 以下の仕様とした。

- ・ 組成:70%ベントナイト(クニゲルV1)+30%ケイ砂
- ・充填密度:1.6g cm⁻³
- e. 温度条件

従来、30~160℃までの腐食進展挙動に関する長期試験が実施されており、80℃および、120℃ の条件については3年間までのデータが取得されている(谷口ほか,2012)。今回、これよりも低 い温度および高い温度条件として30,40,50,160℃での3年間の試験データを取得した。また、 水素吸収量については、これまで30~160℃の幅広い温度条件に対して最長1年間までのデータが 報告されている(日本原子力研究開発機構,2015a)。高温下におけるより長期の水素吸収量のデ ータを取得するため、30~160℃の範囲で3年間浸漬させた試料を用いて、水素濃度の分析を行っ た。試験条件を表2.2.2-1に示す。

表 2.2.2-1 浸漬試験条件

溶液	温度(℃)	浸漬期間	評価項目
人工海水	30	3年	腐食量,水素濃度
人工海水	40	3年	腐食量,水素濃度
人工海水	50	3年	腐食量,水素濃度
人工海水	80	3年	水素濃度
人工海水	人工海水 120		水素濃度
人工海水 160		3年	腐食量,水素濃度

f. 試験手順

既報の方法(日本原子力研究開発機構,2013b)に準じ、試験片を、緩衝材とともに図2.2.2-7 に示すチタン製のカラムに充填し、これを脱気した試験溶液とともに気密容器に入れた。この容 器を恒温槽に所定の期間静置した。腐食量評価の試験では、浸漬試験後の試験片(3枚)を脱錆 処理した後に重量測定し、重量減少量から平均腐食量および平均腐食速度を算出した。

水素吸収量評価の試験については、試料表面の腐食生成物を除去するため表面をエメリー#800 にて乾式研磨を行った。次にアセトン洗浄、乾燥を行った後に水素抽出曲線の測定を行った。水 素抽出曲線の測定条件は以下のとおり。

- ・温度範囲:室温~600℃
- ・昇温速度:12℃/min
- ・雰囲気:アルゴンガス(1L/min)

得られた水素抽出曲線より、室温~250℃程度の温度で抽出された水素を拡散性水素とみなし、 吸収水素量を評価した。



図2.2.2-7 試験カラムの模式図

g. 腐食試験結果

腐食試験後の試験片の外観を図2.2.2-8に示す。30~50℃では表面がグレーに着色している程度 であるが、160℃では黒色の皮膜が形成されていた。また、表面はいずれもほぼ均一な全面腐食で あり、孔食状の腐食や腐食の局在化は認められなかった。

腐食試験前後の試験片の重量減量から算出した腐食速度を表2.2.2-2に示す。また、腐食深さの 経時変化について、人工海水中における既存のデータ(160℃以下)(谷口ほか,2012;Kobayashi et al.,2011)と併せて図2.2.2-9に示す。腐食量は概ね温度が高いほど大きな値となったが、両 対数グラフ上での腐食深さの勾配は30~50℃と160℃ではほぼ同様で、80および120℃ではこれら よりも小さくなった。この勾配が皮膜の保護性に対応(勾配が大きいほど保護性が小さい)して いると仮定すると(谷口ほか,2012)、80~120℃で最も保護性の高い皮膜が形成していると考え られる。 次に、水素抽出曲線の一例を図2.2.2-10に示す。約20℃で低温側の水素の放出がほぼゼロとなった。ここでは250℃程度までの累積水素量を水素脆化に寄与する拡散性水素として算出した。その結果を表2.2.2-3に示す。いずれも脆化の生じる濃度(ppmオーダー)(0kada, 1977)よりも十分小さく、腐食に伴う水素吸収による脆化は問題にならないと考えられる。

	温度	試験期間	平均腐食量	平均腐食速度	
俗攸	(°C)	(y)	(mm)	$(mm y^{-1})$	
			4. 49×10^{-3}	1.50×10^{-3}	
人工海水	30	3	4. 28×10^{-3}	1. 43×10^{-3}	
			4. 44×10^{-3}	1. 48×10^{-3}	
			6. 52×10^{-3}	2. 17×10^{-3}	
人工海水	40	3	6.56 $\times 10^{-3}$	2. 19×10^{-3}	
			6. 41×10^{-3}	2. 14×10^{-3}	
人工海水		3	$1.16 imes 10^{-2}$	3. 86×10^{-3}	
	50		$1.16 imes 10^{-2}$	3. 87×10^{-3}	
			1.18×10^{-2}	3. 94×10^{-3}	
			5. 37×10^{-2}	1.79×10^{-2}	
人工海水	160	3	6. 51×10^{-2}	2. 17×10^{-2}	
			5.75 $\times 10^{-2}$	1.92×10^{-2}	

表 2.2.2-2 腐食試験前後の試験片の重量減量から算出した平均腐食量および平均腐食速度
温度(℃)	期間 (y)	試験片の外観(試験片寸法:30x30mm)
30	3	
40	3	
50	3	
160	3	

図2.2.2-8 試験後試験片の外観



図2.2.2-9 低酸素濃度下における炭素鋼の腐食進展に及ぼす温度の影響



図2.2.2-10 水素抽出曲線の一例(30℃浸漬試験片)

沮由 (℃)	廿日月月 ()	拡散性水素濃度		
値及(し)	为同()	(ppm)		
		0.020		
30	3	0.021		
		0.029		
		0.016		
40	3	0.016		
		0.018		
		0.016		
50	3	0.027		
		0.014		
		0.011		
80	3	0.015		
		0.016		
		0.024		
120	3	0.016		
		0.034		
		0.027		
160	3	0.025		
		0.011		

表 2.2.2-3 拡散性水素の測定結果

2酸性環境での腐食試験

a. 試験方法の概要

①に示した高温水環境での腐食試験と同様に、図2.2.2-7に示すように、チタン製のカラム内に 炭素鋼試験片と緩衝材(ケイ砂混合ベントナイト)を入れ、緩衝材が所定の密度になるように圧 縮成形した。テフロン容器に試験溶液とチタンカラムを浸漬し、80℃における浸漬試験を実施し た。

b. 試験片

試験片は、①-b.に示した高温水環境での腐食試験と同様である。

c. 試験条件

酸性環境での試験溶液には、塩酸酸性の地下水を想定し、0.56M NaCl溶液に塩酸を加えてpH濃度を調整した試験溶液(pH1, 2, 3)を用いた。試験条件を表2.2.2-4に示す。

d. 緩衝材

緩衝材は、①-d.に示した高温水環境での腐食試験と同様である。

試験溶液	温度 (℃)	浸漬期間(days)
0.56M NaCl + HCl (pH1)	80	365
0.56M NaCl + HCl (pH1)	80	365
0.56M NaCl + HCl (pH2)	80	365
0.56M NaCl + HCl (pH2)	80	365
0.56M NaCl + HCl (pH3)	80	365
0.56M NaCl + HCl (pH3)	80	365

表2.2.2-4 浸漬試験条件

e. 試験手順

試験片を、緩衝材とともに図2.2.2-7に示すチタン製のカラムに充填し、これを脱気した試験溶 液とともに気密容器に入れた。この容器を恒温槽に所定の期間静置した。試験期間は、365日間と した。浸漬試験後の試験片(3枚)を脱錆処理した後に重量測定し、重量減少量から平均腐食量及 び平均腐食速度を算出した。

f.酸性環境での浸漬試験結果

腐食試験後の試験片の外観を、図2.2.2-11に示す。試験片表面には、灰色〜黒色の皮膜が形成 していた。外観で一部茶褐色状に見えるものは、取り出し〜撮影時に一部大気中で酸化したもの と考えられる。また、脱スケール後の外観から、表面はほぼ均一な全面腐食であり、孔食状の腐 食や腐食の局在化は認められなかった。

腐食試験前後の試験片の重量減量から算出した平均腐食量と平均腐食速度を、表2.2.2-5に示す。 表中には既報の30日および90日の試験結果も示した。平均腐食速度は、平均腐食量を試験期間で 除した値である。pHと平均腐食速度の関係を、図2.2.2-12に示す。図中には、炭酸ガス環境での 値(日本原子力研究開発機構, 2017a)と、人工海水での値(谷口ほか, 2012)、NaCl(0.56M)水 溶液での値(日本原子力研究開発機構, 2014a)も示した。pH1の条件では比較的大きいものの、 90日後の値からさらに小さな腐食速度が得られており、pH2以上ではNaC1水溶液や人工海水で観察 される値の範囲内となり、試験溶液のpHによる腐食速度への影響は顕著ではないことがわかる。 酸性溶液において、炭素鋼は激しく腐食することが知られており、その腐食速度は数mm/y以上と

(腐食防食協会, 1993)、実用上の耐食性はほとんどない。一方、今回の試験で観察された腐食 速度はこれよりもはるかに小さく、中性〜弱アルカリ性溶液を用いた場合と概ね同程度である。 この理由のひとつとして、緩衝材の共存が考えられる。緩衝材の化学的緩衝作用により、炭素鋼 と接触する間隙水のpHは、中性側に緩衝されると考えられる(小田ほか, 1999)。そこで、緩衝 材間隙水のpHをpH試験紙により測定した。測定は、谷口ほか(2001)に準じて行った。その結果 を表2.2.2-6に示す。表には90日での結果も示した。pH1の条件については90日では測定下限値の 4.5以下であり、値を得ることが出来なかったが、365日では5.0~6.0の値となった。pH2と3の条 件では間隙水のpHは90日ではpH2のほうがやや低いものの、365日では同等の値となった。また、 pH2の条件では365日後には試験溶液のpHが弱アルカリ性に変化していた。pH3の条件でも90日後の 時点で試験溶液のpHが大きく変化していた。これらの条件では試験期間中、酸性条件を維持でき ていない可能性があるものの、pH1の条件では365日後も試験溶液のpHが2以下であったことに対し て間隙水のpHは中性側に変化していたことから、緩衝材によって酸性の溶液が中性側に緩衝され ていたと考えられる。人工海水中における間隙水pHの実測値は約6~7の範囲であり(谷口ほか, 2003)、酸性条件であってもこれに近い値となった。このように、緩衝材によるpH緩衝作用によ って、一般的な酸性溶液中で観察される腐食速度よりもはるかに小さな値が得られ、かつpH依存 性も小さくなった可能性が考えられる。

以上より、一般的な地下水よりも低いpHの酸性地下水が到達した場合であっても、オーバーパックが緩衝材に覆われた状態で緩衝材の化学的緩衝作用が期待できる期間は、顕著な腐食促進は 生じないと考えられる。

試験溶液	温度 (℃)	期日 (days)	試験後試験片の外観 (試験片寸法:30×30×2mm)			
0.56M NaCl + HCl(pH1)	80	365	A5			
0.56M NaCl + HCl(pH2)	80	365				
0.56M NaCl + HCl (pH3)	80	365				

図2.2.2-11 酸性腐食試験後の試験片の外観

試験溶液	温度 (℃)	試験期間 (days)	腐食量 (mm)	腐食速度 (mm v ⁻¹)
	(0)	(adjb)	5.09×10^{-3}	6. 20×10 ⁻²
		30	4.35 $\times 10^{-3}$	5. 29×10^{-2}
			5.95 $\times 10^{-3}$	7.24×10^{-2}
			1.51×10^{-2}	6. 13×10^{-2}
0.56M NaCl + HCl(pH1)	80	90	8.98 $\times 10^{-3}$	3.64×10^{-2}
			1.39×10^{-2}	5.62 $\times 10^{-2}$
			4. 31×10^{-3}	1.75×10^{-2}
		365	5.98 $\times 10^{-3}$	2. 42×10^{-2}
			8.07 $\times 10^{-3}$	3.27×10^{-2}
			3.23×10^{-3}	3.93×10^{-2}
		30	3. 57×10^{-3}	4.35 $\times 10^{-2}$
	80		3. 36×10^{-3}	4.08 $\times 10^{-2}$
		90	6. 22×10^{-3}	2.52×10^{-2}
0.56M NaCl + HCl (pH2)			6. 40×10^{-3}	2.59 $\times 10^{-2}$
			6. 02×10^{-3}	2. 44×10^{-2}
		365	2.83 $\times 10^{-3}$	1.15×10^{-2}
			3.04×10^{-3}	1.23×10^{-2}
			2.82 $\times 10^{-3}$	1.14×10^{-2}
			2.76×10 ⁻³	3. 36×10^{-2}
		30	3. 10×10^{-3}	3. 77×10^{-2}
			2.86 $\times 10^{-3}$	3. 49×10^{-2}
			5.89 $\times 10^{-3}$	2. 39×10^{-2}
0.56M NaCl + HCl (pH3)	80	90	5.63 $\times 10^{-3}$	2. 28×10^{-2}
			5. 70×10^{-3}	2. 31×10^{-2}
			3.12×10^{-3}	1.27×10^{-2}
		365	2.96 $\times 10^{-3}$	1.20×10^{-2}
			3. 00×10^{-3}	1.22×10^{-2}

表2.2.2-5 腐食試験前後の試験片の重量減量から算出した腐食量及び腐食速度



図2.2.2-12 試験溶液のpHと炭素鋼の平均腐食速度の関係

試験溶液	試験期間 (days)	試験前pH (試験溶液)	試験後pH (試験溶液)	試験後pH (緩衝材間隙水)
0.56M NaC1 + HC1(pH1)	90	$1.05(22.4^{\circ}C)$	1.59−1.64(21.9°C)	4.5以下
0.56M NaC1 + HC1(pH2)	90	2.05(22.4°C)	3.54−5.48(24.5°C)	5.5-6.0
0.56M NaC1 + HC1(pH3)	90	2.98(22.4°C)	8.92−8.94(24.2°C)	6.0-6.5
0.56M NaC1 + HC1(pH1)	365	1.04(22.2°C)	1.79−1.82(20.6°C)	5.0-6.0
0.56M NaC1 + HC1(pH2)	365	1.98(22.4℃)	8.93−9.27(20.6°C)	6.0-6.5
0.56M NaC1 + HC1(pH3)	365	2.83(22.5℃)	9.31−9.39(20.6°C)	6.0-6.5

表 2.2.2-6 試験溶液及び緩衝材の pH 濃度測定結果

③応力腐食割れ試験

a. 試験方法の概要

応力腐食割れ感受性は低歪み速度法 (Slow Strain Rate Technique, SSRT) により評価した。図 2.2.2-13に示すゲージ部直径4mmゲージ長25mmの丸棒引張試験片を用いた。これを東伸工業株式会 社製SSRT装置 (MINI-1000T) に図2.2.2-14に示すように耐熱温度150℃のチタン製オートクレーブ (容量0.70) に設置し、SSRT試験を実施した。



図2.2.2-13 試験片の模式図



図2.2.2-14 試験装置の模式図

b. 試験片

試験片は、以下のとおりとした。

- ・炭素鋼材質:JIS G 3106 SM400B (C:0.12, Si:0.22, Mn:1.08, P:0.019, S:0.007mass%)
- ・表面仕上げ:#800研磨

c. 試験条件と試験手順

わが国における天然の地下水中の炭酸塩濃度は0.1M未満とされている(小田ほか, 1999)。ま

た、既往の研究により、80℃の条件では炭酸塩濃度0.5Mを超えると明らかに応力腐食割れ感受性 を示すことが報告されている(Yokoyama et al., 2009)。よって、想定を超える炭酸塩濃度条件 として、0.1~0.5Mの炭酸塩濃度の範囲で応力腐食割れ感受性とそれに及ぼす温度の影響を調べる こととし、試験溶液には、0.1M、0.2M、0.5MのNaHCO₃水溶液をそれぞれ用いた。温度は30、50、80、 120℃とした。

SSRT試験実施に先立ち、試験電位を決定するための予備試験としてアノード分極曲線測定を行った。炭酸塩環境の炭素鋼は、活性態から不動態の遷移領域でSCC感受性が高くなるといわれており、SSRT試験片と同一の材料を切り出し樹脂に埋め込んだもの(試験部 約φ10mm)を試験片として動電位アノード分極曲線を行い、決定した。SSRT試験条件を表2.2.2-7に示す。なお、比較のため、不活性環境での試験として、シリコーンオイル中での試験も実施した。

溶液	温度 (℃)	電位(mV vs. Ag/AgCl)				
0.1M NaHCO ₃	30	-575, -600, -625, -650				
	50	-600, -625, -650, -675				
	80	-600, -625, -650, -675, -700				
	120	-750, -775, -800, -825				
0.2M NaHCO ₃	30	-550, -575, -600, -625, -650				
	50	-500, -550, -600, -625, -650, -675				
	80	-650, -675, -700, -725, -750				
	120	-650, -750, -775, -800, -825, -850				
0.5M NaHCO $_3$	30	-500, -525, -550, -575, -600, -625, -650				
	50	-500, -575, -600, -625, -650, -675				
	80	-650, -675, -700, -725, -750				
	120	-700, -725, -750, -775, -800, -825, -850				

表2.2.2-7 SSRT試験条件

d. 試験結果と考察

SSRT試験により得られた応力-ひずみ線図の一例を図2.2.2-15に示す。この図より最大応力(σ sol)と破断ひずみ(ϵ sol)を求め、シリコーンオイル中での値(σ oil, ϵ oil)の比(σ sol/ σ oil, ϵ sol/ ϵ oil)として求めた。その電位依存性を図2.2.2-16、図2.2.2-17に示す。最大応力比は電位によらず 1に近く、ほとんどシリコーンオイル中の値との違いはないことがわかった。破断ひずみ比はい ずれも電位依存性が明瞭ではない。また、シリコーンオイル中での値を上回っている場合もある ことから、材料自体のばらつき等の影響を含むと考えられる。このように、今回の試験条件では 最大応力や破断ひずみの値から応力腐食割れ感受性を評価することは困難と考えられる。

次に試験片の外観例(0.5M NaHCO3,50℃)を図2.2.2-18に示す。この条件では-600~-650mV vs.Ag/AgC1の範囲で外観上亀裂が観察された。また、同じ条件でのSEM観察結果を図2.2.2-19に示す。外観観察結果と同様に-600~-650mV vs.Ag/AgC1の条件で側面に亀裂が観察され、破面では外 周部にディンプルとは異なる応力腐食割れの破面が観察された。ここで、これらの観察結果から 絞りR.A. solと応力腐食割れ破面率(SCC破面率, Iscc)を以下の式により算出した。

R.A. sol =
$$1-S_1/S_0$$
 (2.2.2-2)
I_{SCC} = Sscc/S₁ (2.2.2-3)
S₁: 試験後の破面の面積
S₀: 試験前の平行部断面積
Sscc: SCC破面の面積

絞りについては、試験溶液シリコーンオイル中での絞り(R.A. oil)との比として求めた。その電位 依存性を図2.2.2-20に示す。前述の破断ひずみと同様に、シリコーンオイル中での値を上回って いる場合もあり、材料のばらつきの影響を含むと考えられ、感受性の評価は困難であるが、0.5M NaHCO₃溶液で比較的小さな値となっている50℃の-600~625mV vs.Ag/AgC1や80℃の-675mV vs. Ag/AgC1は試験片にも応力腐食割れの破面や亀裂が観察されており、絞りの低下にも反映され ている可能性がある。次に、SCC破面率の電位依存性を図2.2.2-21に示す。0.5Mの条件では50℃で 最も大きなSCC破面率が観察され、割れが生じる電位領域も広いことがわかる。30℃でも比較的大 きなSCC破面率と広い電位領域での割れが確認された。80℃では最大のSCC破面率は30℃と同等で あるが、特定の電位条件のみで割れが観察された。120℃ではいくつかの条件で割れが観察された ものの、SCC破面率は最も低くなった。0.2Mと0.1Mの条件では30℃と50℃の条件で割れが観察され、 0.1MのほうがSCC破面率は小さく、割れが発生する電位領域も小さくなった。また、0.2M、0.1Mと もに80℃以上では割れは観察されなかった。0.2Mの条件では最大のSCC破面率は30℃と50℃で大き な違いはなかったが、0.1Mでは30℃のほうが大きくなった。以上のように、SCC破面率の尺度で比 較すると温度30~120℃の範囲では、30~50℃で最も割れ感受性が高くなることが確認された。既 往の炭酸塩環境での炭素鋼の応力腐食割れに関する検討例では高温ほど感受性が高いとする報告 (Sutcliffe et al., 1972; 笠原・佐藤, 1983) があり、今回の評価結果とは異なっていること から、評価方法による違いや材質の違いによる影響などを含めて、今後温度による応力腐食割れ 感受性への影響とメカニズムについて更に検討が必要と考えられる。





図2.2.2-17 破断ひずみ比の電位依存性



	破面	破断部
-500mV	SEE 194V x3 Imm 0000	
-575mV	ELL 15×V x23 tem 2000	
-600mV	SEI 15-V J La	
-625mV	SEE 194V	
-650mV	5EI 15-V 23 Imm 6000	
-675mV	SEL 15-2 x2 Im 000	9EI 66

図2.2.2-19 試験片の外観写真例(濃度0.5M 温度50℃)







3)まとめ

幌延URLでのオーバーパック腐食試験に適用されている腐食センサーを用いて交流インピーダンス法により腐食モニタリングを継続して実施し、3年間程度までのデータを取得した。約300日以降は腐食速度に大きな変化はないものの、腐食生成物の性状や界面の不均一性に変化の兆候も示唆された。

従来の想定範囲を超える地下水水質での腐食挙動の検討として、低酸素濃度下の人工海水系に おける炭素鋼の腐食におよぼす温度の影響、pHの影響と炭酸塩環境での応力腐食割れにおよぼす 温度の影響について調査を行った。低酸素濃度下での腐食量は概ね温度が高いほど大きな値とな ったが、80~120℃で最も保護性の高い皮膜が形成され、長期的には腐食が抑制されると推察され た。pHの影響については、酸性条件であっても中性から弱アルカリ性の腐食速度と概ね同程度の 腐食速度が得られた。炭酸塩環境での応力腐食割れ感受性については、SCC破面率の尺度で評価すると、30~50℃で最も感受性が高くなった。

(2) 緩衝材の挙動に関する調査

本項では、過渡的状態における人工バリアの挙動評価に際しては、様々な環境条件において人 エバリアが所期の安全機能を維持でき得るかを把握しておく必要があり、ここでは緩衝材に関す る諸特性の調査を行った。具体的には、第2次取りまとめにおける想定範囲を超える地下水水質の 流入を想定した緩衝材の膨潤性・透水性に関する調査、及び緩衝材のセメンテーションによる特 性変化について検討から、過渡的状態における緩衝材の安全機能の変化に関するデータの拡充を 行った。また、処分坑道埋め戻し後に、処分孔内の緩衝材が埋め戻し材側へ膨出することを想定 した緩衝材膨出センサーの開発を行った。

1) 従来の想定範囲を超える地下水水質での緩衝材の挙動の検討

①これまでの経緯

想定される範囲を超えた環境条件での緩衝材の挙動については、資源エネルギー庁受託事業と して別途実施してきた「先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発」(日本原子力研究開発 機構, 2013b)において、地震・断層活動による地下水水質の変動を想定して、将来のサイト選定 の過程で除外されると考えられる環境条件を含めて幅広くわが国の地下水条件の整理が行われた。 それに基づき、緩衝材に対して検討すべき条件として、以下の項目が挙げられた。

・高塩化物イオン水の影響(海水レベル以上の濃度)

- ・酸性水の影響(pH<5)
- ・高温水の影響(100℃以上)

上記のうち、平成26年度において、本調査に供する材料の物理・化学特性の取得、高塩化物イ オン水の影響に対し、イオン強度4.0mol/dm³に調整した塩化ナトリウム水溶液を用いた膨潤圧試 験および透水試験の実施、また超長期にわたる広域的で緩慢な事象が地層処分システムに及ぼす 影響として、隆起・侵食に伴い地表近傍に到達した緩衝材が風化により酸性白土化することを想 定し、ベントナイト系材料にH型化クニゲル[®]V1 (クニミネ工業株式会社) を使用した緩衝材の 膨潤圧試験および透水試験を実施した(日本原子力研究開発機構, 2015a)。

平成28年度は、飽和濃度の塩化ナトリウム水溶液(イオン強度6.0mol/dm³)を用いた膨潤圧試 験および透水試験を実施し、高塩化物イオン水の影響に関するデータの拡充を行った。酸性水の 影響に関しては、酸性水を試験溶液とする膨潤圧試験および透水試験の手法および試験装置を構 築した(日本原子力研究開発機構, 2017a)。

平成29年度は、飽和濃度の塩化ナトリウム水溶液(イオン強度6.0mol/dm³)を用いた膨潤圧試 験および透水試験を25℃、40℃、60℃の異なる温度条件下で実施した。酸性水の影響に関しては、 塩酸(0.1mol/dm³; pH=1.0)を試験溶液とする膨潤圧試験および透水試験を実施し、それぞれの影響 に関するデータの拡充を行った。 ②高塩化物イオン濃度の影響を考慮した膨潤圧/透水試験

a. 試験方法の概要

高塩化物イオン濃度の影響を考慮した緩衝材の膨潤圧/透水試験は、日本原子力研究開発機構 (2017a)と同様に、図2.2.2-22に示す試験フローに従い、膨潤圧試験を実施した後、同じ供試体を 用いて透水試験を、異なる温度条件の下で実施した。図2.2.2-23に同一供試体による膨潤圧試験 および透水試験を可能とする試験装置の概略を示す。温度条件は試験装置を設置した恒温槽を使 用し設定を行った。設定した温度条件は25℃、40℃、60℃である。



図 2.2.2-22 膨潤圧試験/透水試験フロー



試験装置概略図



恒温槽内に設置した試験装置の外観

図2.2.2-23 高塩化物イオン濃度対応型 膨潤圧/透水試験装置

b. 試験条件

高塩化物イオン濃度の影響を考慮した緩衝材の膨潤圧/透水試験の条件を表2.2.2-8に示す。 ベントナイト系材料には、クニゲル[®]V1(クニミネ工業株式会社)を用いた。供試体寸法は、直径 50mm、高さ10mmとし、所定の密度になるようにプレス機を用いて一次元的に圧縮成型した。試験 は、所定の温度に設定した恒温槽内で実施した。試験溶液には、イオン強度6.0mo1/dm³に調整した 塩化ナトリウム水溶液を用いた。

供試体の材料	ベントナイト(クニゲル ®V1(Na-KV1))		
乾燥密度[Mg/m ³]	1.40		
ケイ砂混合率[wt%]	0		
有効粘土密度[Mg/m ³]	1.40		
初期含水比[%]	8.0		
供試体寸法[mm]	直径50×高さ10		
試験温度[℃]*	25, 40, 60(±1℃程度)		
試験溶液	NaCl		
イオン強度[mol/dm ³]	6.0		
同一条件繰り返し数	3		

表2.2.2-8 試験条件(高塩化物イオン溶液)

※恒温槽にて管理

c. 試験結果

試験結果の概要を表2.2.2-9に示す。平衡膨潤圧は0.18~0.25MPaの範囲であり、温度が高くなると膨潤圧が低くなる傾向が見られた。透水係数は、約3~8×10⁻¹⁰m/sの範囲であり、温度が高くなると透水係数も高くなる傾向がみられた。

上記の結果と、平成26年度(日本原子力研究開発機構,2015a)、平成28年度(日本原子力研究開 発機構,2017a)に実施した膨潤圧試験と透水試験の結果および緩衝材基本特性データベース (BMDB;https://bufferdb.jaea.go.jp/bmdb/) (日本原子力研究開発機構,2017b)に登録され ている塩化物イオン濃度の影響を考慮した膨潤圧および透水係数のデータとの比較を行った。緩 衝材基本特性データベースの登録データから、イオン強度と平衡膨潤圧の関係、イオン強度と透 水係数の関係はともに、イオン強度2.0mo1/dm³以上になるとイオン強度の影響があまりみられな いことがわかっている。図2.2.2-24はイオン強度と平衡膨潤圧の関係、図2.2.2-25にイオン強度 と透水係数の関係を示した図である。ただし、今回の試験条件と同一条件での成果が緩衝材基本 特性データベースには登録されていないため、本試験条件と有効粘土密度が近いデータ (1.37Mg/m³~1.41 Mg/m³)と比較した。

図2.2.2-24より、平衡膨潤圧はイオン強度が0~1mol/dm³の範囲では0.3~0.55の範囲にあり、 2.0mol/dm³程度で0.3MPa程度となり、6mol/dm³では、0.18~0.25MPaとなっている。温度条件の違いに着目すると、イオン強度が0mol/dm³においては、温度条件が室温(22℃程度)では0.4~0.55MPa の範囲にあり、90℃条件では0.3~0.35MPaと低くなっている。今回の試験結果(表2.2.2-9参照)も 同様に温度が高くなるにつれて、平衡膨潤圧が低くなっていおり、同じイオン強度であれば、温 度が高くなると膨潤圧が低くなる傾向にあることが確認された。ただし、0~1mol/dm³の範囲では 温度影響よりイオン強度の影響の方が大きいことがわかった。

図2.2.2-25より、透水係数はイオン強度が0~2mol/dm³の範囲では、10⁻¹²~10⁻¹⁰ m/sの範囲でイオン強度と比例して高くなり、2mol/dm³から10⁻¹⁰ m/sオーダーとなり、それ以上のイオン強度では 横ばいになることが確認された。透水係数の温度影響も同じイオン強度であれば温度が高くなる と透水係数も高くなる傾向があるが、0~2mol/dm³の範囲では温度影響よりもイオン強度の影響の 方が大きいことが確認された。

以上より、今回の試験結果も、平成26年度、平成28年度の試験結果と同様に緩衝材基本特性デ ータベース登録データと整合する結果であることが確認され、これまでの知見と整合的であった。 なお、乾燥密度が1.5 Mg/m³と0.1 Mg/m³ほど大きくなっているが、これは緩衝材中に残留したNaCl の影響と考える。

温度 [℃]	試験NO.	乾燥密度 [Mg/m ³]	試験後 含水比 [%]	飽和度 [%]	有効粘土密度 [Mg/m ³]	平衡膨潤圧 [MPa]	透水係数 [m/s]
	No. 1	1. 51	30. 9	104. 2	1.51	0. 25	4. 55 × 10 ^{−10}
25	No. 2	1. 51	30.6	103. 4	1.51	0. 25	3. 64 × 10 ^{−10}
	No. 3	1. 51	30.6	103. 4	1.51	0. 22	3. 26 × 10 ^{−10}
40	No. 1	1. 51	30. 9	104. 2	1.51	0. 24	6. 49 × 10⁻¹⁰
	No. 2	1.51	30.6	103. 4	1.51	0. 24	5. 29 × 10 ⁻¹⁰
	No. 3	1. 51	30.6	103. 4	1.51	0. 22	4. 65 × 10 ^{−10}
60	No. 1	1. 51	30. 9	104. 2	1.51	0. 22	8. 18 × 10 ⁻¹⁰
	No. 2	1. 51	30.6	103. 4	1.51	0. 20	6. 77 × 10 ^{−10}
	No. 3	1. 51	30.6	103.4	1.51	0. 18	※ 1

表2.2.2-9 試験結果(高塩化物イオン溶液)

※1:閉塞により計測不可



図2.2.2-24 イオン強度と平衡膨潤圧の関係

(H28、H29年度は全て6.0mol/dm³の試験。視認のため幅を持たせてプロットしている) ※緩衝材基本特性データベース(日本原子力研究開発機構, 2017b)より



図2.2.2-25 イオン強度と透水係数の関係

(H28、H29年度は全て6.0mo1/dm³の試験。視認のため幅を持たせてプロットしている)
 ※緩衝材基本特性データベース(日本原子力研究開発機構, 2017b)より

③酸性水の影響を考慮した緩衝材の膨潤圧/透水試験

a. 試験方法の概要

酸性水の影響を考慮した緩衝材の膨潤圧/透水試験は、日本原子力研究開発機構(2017a)において整備した図2.2.2-26の試験フローに従い、図2.2.2-27に示す試験装置、表2.2.2-10に示す試験 条件で実施した。



図2.2.2-26 酸性水・膨潤圧/透水試験フロー



試験装置概略図



試験装置外観 図2.2.2-27 酸性水対応型 膨潤圧/透水試験装置

b. 試験条件

酸性地下水の影響を考慮した緩衝材の膨潤圧および透水試験の試験条件を表2.2.2-7に示す。 供試体は、Na型ベントナイト系材料であるクニゲル®V1に、ケイ砂(粒径3号:5号=質量比1:1) を加えた混合材料を使用し、所定の密度および寸法(直径20mm、高さ10mm)になるように、プレ ス機を用い、一次圧縮により成型した。試験温度は室温(22℃程度)とした。試験溶液は表に示 すように、蒸留水と酸性水を切り替えて使用する。蒸留水と酸性水の切り替えは、蒸留水での透 水試験終了後とする。切り替え後の透過溶液のpHと供給溶液のpHが同じになった時点を、供試体 中の蒸留水が酸性水に入れ替わった時点とみなし、酸性水での透水試験を開始する。なお、透過 溶液のpHはpHメーターを使用して確認を行う。

供試体の材料	ベントナイト(クニゲル®V1(Na-KV1)) および3号ケイ砂・5号ケイ砂					
乾燥密度[Mg/m ³]	1.	60				
ケイ砂混合率[wt%]	3	30				
供試体寸法[mm]	直径20×高さ10					
試験温度[℃]	室温(22±1°C)					
同一条件繰り返し数	各3試料					
試験溶液	蒸留水 (試験溶液切替前)	希塩酸(0.1mol/dm ³) (試験溶液切替後)				
рН	5.6~6.0	1.0				

表2.2.2-10 試験条件(酸性水)

c. 試験結果

試験結果の概要を表2.2.2-11に示す。図2.2.2-28及び図2.2.2-29は、それぞれpHと平衡膨潤圧の関係、pHと透水係数の関係を示したグラフである。蒸留水を試験溶液とした場合の平衡膨潤圧は0.55MPa程度となった。平衡膨潤圧評価後に行った透水試験の結果は、概ね約6×10⁻¹³m/sの透水係数となった。蒸留水に関する膨潤圧、透水係数は、既往の平衡膨潤圧データ(図2.2.2-24のイオン強度0mo1/dm³参照)及び透水試験データ(図2.2.2-25のイオン強度0mo1/dm³参照)と整合する結果であった。

試験溶液を希塩酸に切り替えて約1000時間経過後の平衡膨潤圧は0.52MPa、透水係数は、6.7×10⁻¹³m/sとなり、蒸留水と比較すると平衡膨潤圧は0.03MPa程度低く、透水係数は0.7×10⁻¹³m/s程度高くなっているが、大きな違いはないと判断する。

ただし、希塩酸とカルサイト等の化学反応により発生したと考えられるガス(CO₂)が排水側の チューブで確認された。試験溶液切り替え後2000時間経過した時点においても、ガスの発生、及 び透過溶液のpHが9.0であったことから、化学的に非平衡状態での緩衝材の特性を示していると考 えられる。

溶液	試験NO.	乾燥密度 [Mg/m ³]	試験後 含水比 [%]	飽和度 [%]	有効粘土密度 [Mg/m ³]	平衡膨潤圧 [MPa]	透水係数 [m/s]
	No. 1	1. 57	33. 2	122. 5	1.34	0. 55	6. 42 × 10 ⁻¹³
蒸留水	No. 2	1.57	33.6	124. 0	1.34	0. 53	6. 27 × 10 ⁻¹³
	No. 3	1.57	33.5	123. 5	1.34	0. 55	5. 40 × 10 ⁻¹³
-	No. 1	1.57	33. 2	122. 5	1.34	0. 53	7. 02 × 10 ⁻¹³
酸性水 pH=1.0	No. 2	1. 57	33.6	124. 0	1. 34	0. 51	6. 84 × 10 ⁻¹³
	No. 3	1. 57	33.5	123. 5	1.34	0. 53	6. 14 × 10 ⁻¹³

表2.2.2-11 試験結果(高塩化物イオン溶液)



図2.2.2-28 pHと平衡膨潤圧の関係

※緩衝材基本特性データベース(日本原子力研究開発機構, 2017b)より



図2.2.2-29 pHと透水係数の関係

※緩衝材基本特性データベース(日本原子力研究開発機構, 2017b)より

④まとめ

a. 高塩化物イオン濃度の地下水が緩衝材に与える影響

高塩化物イオン濃度の地下水については、資源エネルギー庁受託事業として別途実施してきた 「先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発」(日本原子力研究開発機構, 2013b)において、 将来のサイト選定の過程で除外されると考えられる環境条件を含めて幅広くわが国の地下水条件 の整理されており、国内での観測事例、海外の塩湖の事例があげられている。国内の観測事例で は最大Cl⁻:1.0mol/dm³程度(北海道浦臼町)、海外では最大Cl⁻:6mol/dm³(南極ラングポプデ地 区)程度のイオン強度の事例が挙げられている。今回飽和濃度に近い6mol/dm³のイオン強度の試験 溶液による緩衝材の膨潤圧及び透水係数を測定し、既往の試験結果とあわせて高塩化物イオン濃 度の地下水が緩衝材に与える影響を評価した。その結果、平衡膨潤圧は、蒸留水に対し最大で 0.3MPaほど低下することがわかった。透水係数は3オーダーほど上昇することが確認された。なお、 0~2mol/dm³の範囲で、平衡膨潤圧はイオン強度に反比例して減少、透水係数はイオン強度に比例 して上昇し、2mol/dm³以上になると値はほぼ横ばいとなり、膨潤圧0.25MPa程度、透水係数10⁻¹⁰m/s 程度になることが確認された。

b.酸性水が緩衝材に与える影響

酸性水については、前述の「先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発」(日本原子力研 究開発機構, 2013b)において、サイト選定で除外されると考えられる環境条件を含めて幅広くわ が国の地下水条件の整理されており、国内での観測事例でpH=2.0以下の地下水が確認されている。 今回、pH=1.0の希塩酸(0.1mol/dm³)を試験溶液による緩衝材の膨潤圧及び透水係数を測定し、酸性 の地下水が緩衝材に与える影響を評価した。蒸留水・室温22℃の試験結果と比較すると、平衡膨 潤圧、透水係数ともに大きな違いが現れないことがわかった。

2-50

2) 緩衝材膨出センサーの開発

処分孔竪置き定置方式では、処分坑道埋め戻し後に処分孔内の緩衝材が埋め戻し材側へ膨出す ることで、乾燥密度の低下を生じ、緩衝材の透水性の増加など性能の低下が懸念されることから、 2 次取りまとめでは、膨出量について解析的な評価が行われている(核燃料サイクル開発機構, 1999b)。日本原子力研究開発機構では、幌延深地層研究センターにおいて、実環境における人工 バリア定置後の再冠水までの過渡期における熱-水-応力-化学連成挙動に関するデータ取得を実 施している(花室, 2017)。本事業において、緩衝材の膨出挙動の把握を目的として、緩衝材膨出 センサーを開発・製作し、人工バリア性能確認試験において、その適用性の確認を行った(日本 原子力研究開発機構, 2016a;中山ほか, 2016)。

緩衝材膨出センサーは、緩衝材と埋め戻し材の境界部に設置され、2枚の薄板上の基盤に取り付けられた光ファイバーひずみゲージの位置およびひずみの値から、膨出量を算出するものである。 緩衝材膨出センサーの構成を図 2.2.2-30 に、設置のイメージ図を図 2.2.2-31 に示す。センサーは当初岩盤に固定する計画であったが、試験孔周辺の岩盤では適切に固定できなかったため、図 2.2.2-31 に示す位置(緩衝材ブロック上)で固定している。



図2.2.2-30 緩衝材膨出センサーの構成



図2.2.2-31 緩衝材膨出センサーの設置イメージ

緩衝材膨出センサーによる鉛直方向の変位の経時変化を図 2.2.2-32 に示す。図 2.2.2-31 に示 したセンサー固定位置より外側の計測データ(CH6,7,13,14)については省略した。横軸はヒータ ーによる加熱の開始(平成 27 年 1 月 15 日)からの経過日数であり、図 2.2.2-31 に示したセンサ ー固定位置を不動と仮定して変位を算出した。2枚の膨出センサーで CH1~CH5 の方が CH8~CH12 よりも大きな変位量を示す傾向が見られた。2枚のセンサーともに試験孔中心部ほど変位量が大 きく、外周部に向かうにつれて変位量が小さくなる傾向を示した。変位量が負の値を示す原因と しては、人工バリア性能確認試験では、試験孔底から注水した地下水が、緩衝材と岩盤の隙間に 設置したケイ砂層を通じて緩衝材外周部から供給されるため、緩衝材は外周部から徐々に膨潤を していることが考えられる。今後、人工バリア性能確認試験で得られている各種データに基づく 再現解析との比較や、解体調査における実地調査を通じた原因究明が必要である。

比較的大きな変位を示した CH1~CH5 のデータを用いて、膨出量の時間変化を図 2.2.2-33 に示 す。図の横軸は試験孔中心からの距離であり、赤点線は緩衝材ブロックの境界を示している。図 図 2.2.2-33 から、時間の経過とともに緩衝材が膨出し、およそ 300 日以降は変位が収束している 傾向が見られた。前述の THM 連成解析の鉛直方向の変位に関する解析結果(図 2.2.1-7)と比較す ると、最大の変位量が解析では 20~30mm (2~4 年後)に対し、膨出センサー(985 日後)では 100 (CH8) ~300mm (CH1)と大きく異なっている。一方、人工バリア性能確認試験で設置している多 段式の変位計からは、鉛直方向に数 10mm の変位が示唆されている(中山ほか, 2016)。解析およ び変位計と膨出センサーとの変位量の絶対値の乖離は、上述のように膨出センサーの固定位置が 実際には緩衝材の膨潤により移動していることなどが原因として考えられるが、最終的には、解 体調査による実際の膨出形状および膨出量の確認が必要である。



図 2.2.2-32 緩衝材膨出センサーによる鉛直方向の変位の経時変化 (センサー固定位置を不動と仮定している)



図 2.2.2-33 緩衝材膨出量の経時変化

(赤点線は緩衝材ブロックの境界を示す)

3) セメンテーションによる緩衝材の特性変化に関する検討 ①背景と目的

高レベル放射性廃棄物および一部のTRU廃棄物の処分施設において使用される緩衝材(ベント ナイト)については、モンモリロナイトの鉱物学的変質が起こらない場合でも、スメクタイトあ るいは随伴鉱物の溶解に伴うアモルファスシリカ等の二次鉱物の間隙への沈殿や、発熱廃棄体の 周囲近傍での間隙水の蒸発・凝縮の対流で生じる溶質の析出によって、土粒子同士が固着するこ と(セメンテーション)で膨潤特性や応力緩衝性などの緩衝材に要求される性能が低下すること が懸念される。第2次取りまとめ(核燃料サイクル開発機構, 1999b)では、このような現象によ る緩衝材の安全機能の劣化については、緩衝材の最高温度が100℃以下に制限されるように処分場 を設計することで回避し得るとされている。また、処分場(施設)の構成材料としてセメント系 材料を使用する場合の高アルカリ条件下や高温度下におけるセメンテーションの影響については、 160℃でアルカリ溶液に長期間浸漬したベントナイトを対象として、鉱物組成等の分析や膨潤量の 測定が行われ、モンモリロナイトの残留割合が70%程度以上である場合には膨潤性は失われないと いう結果が得られている(市毛・本田, 2005)。セメントによる高アルカリ条件下におけるベン トナイトの変質を考慮した化学-物質輸送連成解析の結果において、緩衝材の変質はセメントとの 境界部分に限定されており、緩衝材全域に渡ってモンモリロナイト残留割合が70%以下に低下し て膨潤性が喪失する可能性は低く、透水性に与える影響も低いとされている(電気事業連合会・ 核燃料サイクル開発機構, 2005)。しかしながらこのようなセメンテーションによる膨潤性等に 対する影響評価については不確実性が伴うことが指摘されており(電気事業連合会・核燃料サイ クル開発機構,2005)、セメンテーションによる緩衝材の特性変化に関する検討を継続していく ことが重要である。他方、ベントナイト鉱山の原鉱石は、セメンテーションを含む続成作用によ り、粒子同士が固着した岩石の状態で存在しており、セメンテーションによる諸特性の変化を把 握する上で、このような原鉱石の特性を評価することが重要となる可能性がある。そこで本検討

では、クニゲル[®]V1 (クニミネ工業株式会社)の原鉱石 (山形県大江町月布のベントナイト鉱床から 採取)を対象として、粉状ベントナイトを圧縮成形して作製した供試体 (圧縮ベントナイト) に 対して実施されてきた既往の膨潤圧試験/透水試験と同様の方法を用いて原鉱石の膨潤圧・透水係 数を調べた。

②対象とした原鉱石試料

月布のベントナイト鉱床は、新第三紀中新世後期(10Ma程度)の硬質頁岩中に互層状に夾在す る火山ガラス質の凝灰岩が続成的に変質したものであるとされ、30数層のベントナイト層が確認 されている(小林・伊藤, 1992)。ここでは、モンモリロナイト含有率が異なる種々の原鉱石を対 象とするものとし、クニゲルV1の原料として使用される29番層から採取した原鉱石と、クニゲル V1よりモンモリロナイト含有率が小さいとされる1番層から採取した原鉱石を試料として使用し た。

③膨潤圧・透水試験用試料の加工方法

原鉱石の採取については、試料採取後から試験までの期間における原鉱石内部の土粒子構造の 変化をできるだけ抑えられるように、坑道壁面から数十センチ程度の比較的大きなブロックとし て採取し、試験開始直前に供試体サイズに加工することとした。採取したブロックからダイヤモ ンドビットを用いて直径50mmおよび20mmの円柱状にコア抜きし、ハンドソーを用いて10mm程度の 高さになるように切断した。最後に供試体表面を研磨することで供試体を作製した。試験に使用 した供試体の概要を表2.2.2-12にまとめる。試験前・試験後の供試体の直径を比較すると違いは ほとんどないことから、供試体側面と試験セルとの間には隙間はほとんどないものと考えられる。 なお、本研究では、同一の試料および試験機を用いて、膨潤圧試験終了後、透水試験を連続的に 行った。

供試体No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
番層	1	1	1	1	29	29	29	29	29
試験前 直径(mm)	49.01	49.80	48.93	19.62	49.73	49.73	49.75	19.32	19.47
試験後 直径(mm)	50.1	50.5	49.92	19.94	50.17	50.22	50.25	20.03	20.04
試験前 高さ(mm)	14.48	10.00	13.50	10. 52	10.04	10.03	9.97	10.04	9. 98
試験後 高さ(mm)	14.86	10.04	14.92	10.74	10.94	10.57	10.64	10.20	10.27
乾燥密度(Mg/m ³)	1.73	1.83	1.61	1.74	1.553	1.606	1.596	1.634	1.590
MB吸着量(mmol/100g)	49	46	50	50	66	68	67	69	67
土粒子密度(Mg/m³)	2.501	2.501	2.501	2.501	2. 522	2.522	2.522	2.522	2.522
方向					層 に水平				
写真	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
備考	 ・乾燥密度は試験終了後に試料を110℃で乾燥させ計測した値である。 ・MB吸着量は試験終了後の試料に対して計測した値である。 								

表2.2.2-12 試験に用いた供試体

④膨潤圧·透水試験結果

膨潤圧の経時変化を図2.2.2-34に示す。膨潤圧は試験開始後100時間程度で大きく上昇し、その後はなだらかに変化し、1000時間経過時には数百kPa程度となった。膨潤圧が若干変動しているのは室温変動による影響と考えられる。表2.2.2-13に膨潤圧・透水試験結果をまとめる。



供試体No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
番層	1	1	1	1	29	29	29	29	29
膨潤圧(MPa)	0.654	0.131	0.956	0.727	0.637	0.871	0.691	0.905	1.008
透水係数(m/s)	2.07E-13	1.09E-13	7.27E-13	5.63E-13	3.08E-13	2.12E-13	3.08E-13	3.05E-13	4.76E-13

表2.2.2-13 試験結果

図2.2.2-35に1番層、29番層の膨潤圧試験結果を有効モンモリロナイト密度で整理した結果を示 す。図中には、圧縮ベントナイトの膨潤圧試験結果をもとに提案されている経験式(菊池ほか, 2005;電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構,2005)も示した。No.2以外の供試体は、圧縮 ベントナイトと同等の膨潤圧を示した。しかしながらNo.2の供試体については、関係式の膨潤 圧よりも1/10程度であった。既往の研究(伊藤ほか,2017)においても、原鉱石の膨潤圧は、粉末 ベントナイトを締め固めた材料よりも1オーダー程度小さくなることが報告されている。このこと から、セメンテーションの影響により、膨潤圧が低くなる可能性があり、今後更なるデータ拡充 が必要である。図2.2.2-36に1番層、29番層の原鉱石の透水係数を有効モンモリロナイト密度で整 理した結果を示す。図中には、圧縮ベントナイトの透水試験結果をもとに提案されている経験式 (菊池ほか,2005;長谷川,2004)も示している。今回使用した原鉱石の透水係数は、圧縮ベント ナイトと同等の透水係数を示していることがわかった。



図2.2.2-35 膨潤圧-有効モンモリロナイト密度関係



図2.2.2-36 透水係数-有効モンモリロナイト密度関係

④まとめと今後の課題

緩衝材の基本特性に対するセメンテーションによる影響を評価する取り組みの一環として、圧 縮ベントナイトに対して実施されてきた既往の膨潤圧試験/透水試験手法を用いて、山形県月布の ベントナイト鉱床の1番層、29番層の原鉱石の膨潤圧と透水係数を調べた。その結果、膨潤圧につ いては、ほとんどの場合において圧縮ベントナイトと同等の膨潤圧を示すものの、圧縮ベントナ イトよりも小さくなるケースも見られた。このことから、セメンテーションの影響により膨潤圧 が低くなる可能性も示唆された。1番層と29番層の原鉱石は、圧縮ベントナイトと同等の透水係数 を示すことがわかった。このような、セメンテーションによる各特性に対する影響については、 セメンテーションがどの程度進展しているかを把握するための指標を設定し、それに対して定量 的に影響を評価して結果を整理することが望ましいと考えられるが、このような指標については、 明確に定められていないのが現状であり、今後の課題である。また、今後は他の番層や他の鉱床 の原鉱石を用いた透水係数・膨潤圧に関する試験データを拡充して行くとともに、セメンテーシ ョンによる微視的な間隙構造の違いと膨潤等の特性変化との関係の理解が必要である。さらに、 ベントナイトの剛性等の力学特性に与えるセメンテーションの影響を把握していく必要がある。

2.3 人工バリア中のシステム変遷/核種移行評価技術開発

2.3.1 人工バリア中のシステム変遷と核種移行評価に係る課題と研究開発アプローチ

(1) 調査研究の背景と目的

人工バリア(ベントナイト)中のシステム変遷と核種移行を評価するうえでは、図2.1.1-1に示 したように、ガラス固化体、オーバーパック、ベントナイト緩衝材、セメント系材料の複数のバ リア材や処分施設構成材の相互作用を含むシステムの状態変遷、それらの影響を考慮したガラス 固化体からの放射性核種の浸出、核種の溶解・沈殿、収着・拡散といった現象を考慮する必要が ある。従来の性能評価においては、このような人工バリア環境の長期的な変遷の可能性やその核 種移行に対する影響に関して、そのメカニズムや定性的な影響を理解した上で、これらの影響を 考慮しつつ簡略かつ保守的に評価することを重視したモデルとパラメータが採用されてきた。第2 次取りまとめ(核燃料サイクル開発機構,1999c)において実施されたような、オーバーパックや セメント材との共存系における緩衝材の安全機能の長期間の維持、平衡論モデルに基づく時間 的・空間的に変化しない間隙水組成、溶解速度を一定とした保守的なガラス溶解速度の設定、瞬 時平衡・可逆反応を仮定した収着分配係数の取り扱い等がその例である。地層処分の安全評価の 信頼性を高め、信頼に足るものとして社会に受け入れられるためには、最新の科学技術を活用し て得られた成果を反映して、人工バリアシステムの長期変遷とその核種移行への影響に係る現象 の理解を深化させるとともに、安全評価手法の精緻化を進め、それらが安全評価技術として有効 であることを確証していくことが重要である。

本タスクでは、人工バリア中のシステム長期変遷と核種移行を対象として、上記のような個々 のバリア材挙動や核種移行現象に加えて、複数のバリア材の間で生じる相互作用やその核種移行 への影響プロセスに係る現象理解を進め、それらを踏まえたシステム変遷と核種移行をより精緻 に評価するための技術を開発することを目的とする。この目的の達成に向けて、平成28年度まで に、人工バリア中のシステム長期変遷とその核種移行への影響に係る不確実性要因を抽出し、そ の解決に向けたアプローチを提示した上で、基礎データの取得、先端的分析・計算科学技術によ るメカニズムの理解、及びそれらに基づくモデルの改良を進めてきた(日本原子力研究開発機構, 2014a, 2015a, 2016a, 2017a)。平成29年度は、それぞれの個別課題ごとに設定した目標を達成 するためのデータの拡充やモデルの改良等を進めるとともに、これまでの一連の成果に基づき、 多様な環境条件とその変遷を考慮した評価を可能とするためのモデルを構築し、その適用性の評 価結果を今後の課題とともに取りまとめることを目標に進めた。

(2) 研究アプローチ

本タスクでは、人工バリア中のシステム長期変遷と核種移行を対象として、バリア間の相互作 用やその核種移行への影響プロセスに係る現象理解、およびそれらを踏まえた評価技術を構築す るため、以下の2つのタスクを設定し、相互に連携させつつ、また、その他のサブタスクとも連携 しながら研究開発を進めた。

1) 緩衝材中の核種移行に関する現象理解と精緻化モデルの開発

ベントナイト緩衝材中の核種移行現象については、本事業に先行して実施された資源エネルギ ー庁受託事業「処分システム化学影響評価高度化開発」(日本原子力研究開発機構, 2013c)にお いて、信頼性の高いデータ取得手法の構築、各種分析技術を適用した収着・拡散メカニズムの理 解、それらを踏まえた現象論的モデル/データベースの開発を進めてきた。ここで開発した統合収 着拡散(ISD: Integrated Sorption and Diffusion)モデルは、圧縮ベントナイト中の間隙水化学、 収着及び拡散現象を整合的に評価することを目指したものであり、これまでに多様な核種や環境 条件に対してモデルの適用性と課題を示してきた(日本原子力研究開発機構, 2013a; Tachi et al., 2014a, 2014b)。圧縮ベントナイト中の核種移行モデルの精緻化については、この先行研究のア プローチと課題を継承しつつ、図2.3.1-1に示すアプローチで検討を進めた。

圧縮ベントナイト中の核種移行モデルの精緻化の視点としては、間隙構造や間隙水特性の不均 質性の影響、対象核種が複数の溶存化学種として共存することによる影響等を含む収着・拡散メ カニズム理解の反映、さらにはバリア間の相互作用を含むシステムの時間的・空間的変遷の考慮 等が挙げられる。このような視点での現象理解とモデル精緻化を実現するため、多様な環境条件 での基礎データ取得を進めるとともに、先端的な分析技術の適用によりメカニズム解明のための 研究を実施した。これらの成果に基づき、これまでに開発してきた核種移行モデル/データベース の精緻化を、計算科学手法を適用した評価も取り入れつつ進めた。最終的には、既存の収着・拡 散実測値データベース(例えば、舘ほか,2009)とも組み合わせて、信頼性の高い性能評価パラ メータとその不確実性を設定するための手法構築へ反映することを目標として進めた。なお、2.4 の天然バリア中の核種移行に係る課題においても、核種移行モデルの開発については、基本的に 共通のアプローチをとる。



図2.3.1-1 人工バリア中核種移行に関する現象理解とモデル精緻化のためのアプローチ

2) システム変遷と核種移行評価のためのデータ・モデルの整備

システム変遷と核種移行の評価技術開発は、ガラス固化体、オーバーパック、ベントナイト緩 衝材、セメント系材料が共存する複合系に着目し、システムの変遷と核種移行への影響の双方の 視点で、それらの評価のために重要となる基礎データ取得とモデル整備に取り組んだ。

オーバーパックの共存影響については、本事業の当初の課題設定において、バリア複合影響に 関する重要課題として抽出された、オーバーパック鉄共存がガラスの溶解挙動、緩衝材の基本特 性や収着・拡散挙動に及ぼす影響に着目して調査検討を進めることとした(日本原子力研究開発 機構,2014a)。ガラス溶解への影響評価については、処分環境で想定される中性からアルカリ性 の条件において、どのような鉄ケイ酸塩鉱物が生成し、その結果ガラス溶解がどのような影響を 受けるかを、Fe²⁺イオンと溶存ケイ酸の反応試験、及びFe²⁺イオン共存下でのガラスの溶解試験に よって評価した。緩衝材への影響評価については、原位置試験の調査結果や変質挙動理解に必要 な基礎的試験により、評価モデルの検証に必要なデータの拡充や、新たに評価モデルに取り込む 必要のある現象の抽出、モデル評価に必要なパラメータ値の整備を進めた。さらに、共存するFe²⁺ イオンが緩衝材中の核種移行に及ぼす影響を評価するため、Fe²⁺と核種の競合収着挙動を実験的に 明らかにし、競合収着の影響を定量的に評価することが可能なモデルの構築に取り組んだ。

セメント材の共存影響については、平成26年度までに実施された資源エネルギー庁受託事業「セ メント系材料影響評価技術高度化開発」(日本原子力研究開発機構,2015c)のアプローチと成果 を継承し、セメント系材料の長期挙動評価で必要となる化学モデル及び力学挙動評価モデルの開 発、セメント系材料の影響下における核種移行挙動の理解を進めた。セメント系材料の化学モデ ル開発では、セメント水和物溶解沈澱モデルの構築とセメント水和反応モデルの構築、力学挙動 評価モデル開発では、セメントのひび割れ発生の挙動等を考慮した長期力学解析手法の開発を実 施した。また、セメント系材料の影響下における核種移行挙動の把握では、アルカリ性条件にお ける緩衝材に対する核種の収着分配係数設定のためのデータ整備を行った。

2.3.2 緩衝材中の核種移行に関する現象理解のための実験研究

(1) ベントナイト中の核種移行メカニズム把握のためのデータ取得・評価

ベントナイト中の収着・拡散現象の理解とモデルの精緻化に資するため、本課題では、平成28 年度までの成果を踏まえ、また、後述するメカニズム解明のための分析研究とも連携しつつ、1) 多様な環境条件とシステム変遷に着目したデータ拡充、2)酸化還元に鋭敏な重要核種であるSeの データ取得、3)システム変遷影響も考慮したコロイドのろ過機能に係るデータ取得に取り組んだ。 1) 多様な環境条件下における圧縮ベントナイト中の収着・拡散データの整備

圧縮ベントナイト中の核種移行に関して、現象理解に則した精緻化モデルを検討していくうえ で、その基礎となる信頼性の高いデータの整備が不可欠である。本事業では、先行する受託事業 「処分システム化学影響評価高度化開発」で開発してきた「拡張型透過拡散 (TD:Through-Diffusion)/トレーサー減衰(RD:Reservoir-Depletion)法」(図2.3.2-1;日本原子 力研究開発機構, 2013a; Tachi and Yotsuji, 2014)を適用し、システム変遷も考慮した多様な 環境条件(層間イオン種、密度、塩濃度、温度等)を対象にデータ拡充を進めてきた。平成29年 度は、①Na型ベントナイト中の収着・拡散挙動の温度依存性に関するデータ、②システム変遷影 響に係る課題でもあるCa型ベントナイト中の収着・拡散データの拡充を継続して実施した。



図2.3.2-1 拡張型透過拡散/トレーサー減衰法の概要

① Na型ベントナイト中のイオンの収着・拡散データの温度依存性の取得

Na型ベントナイト中の収着・拡散データについては、これまでに多様なイオンを対象に、ベントナイトの乾燥密度、間隙水の塩濃度等の条件をパラメータにデータ取得を進めてきた(日本原子力研究開発機構,2013a)。本事業では、性能評価において考慮すべき圧縮ベントナイト中の収着・拡散挙動の温度影響を把握するとともに、粘土層間と粒子間間隙からなる不均質な間隙中の拡散メカニズムの理解に資することを目的として、温度条件をパラメータにNa型モンモリロナイト中の収着・拡散データを取得してきた。温度制御下の試験は、上図の拡張型透過拡散試験法に対し、上流と下流側のリザーバーと循環ポンプを室温環境下におき、拡散セルと十分な長さの循環チューブを恒温槽内に設置する方法で実施した。平成26年度及び28年度の当該事業報告書(日本原子力研究開発機構,2015a,2017a)において、Cs及びSrの温度依存性データを報告した。今年度は、イオンの電荷と支配的な拡散経路との関係を把握するため、陽イオンのCsとSrに加えて、中性のトリチウム水(HT0)、陰イオンのIを対象として温度依存性データの取得を進めた。試験条件は、CsやSrの場合と同様に、乾燥密度0.8と1.8Mg/m³の圧縮モンモリロナイト(クニピア[®]F)を0.1M NaCl溶液で飽和させた試料を対象に、10、25、40、60℃の4種類の温度条件で実施した。

ここでは、今年度に取得・評価したHT0とIの温度条件10℃及び40℃の条件における結果を報告 する。乾燥密度0.8Mg/m³において10℃及び40℃の温度条件で得られたHT0のトレーサー減衰曲線 (C_{inlet})、破過曲線(C_{outlet})のデータと解析結果を図2.3.2-2(a)に示す。図2.3.2-1に示す拡散方程 式の解析解の適用により良好なフィッティング結果を得ることができ、実効拡散係数を導出した。 取得したHT0とIの実効拡散係数の温度依存性を、Cs及びSrのデータとあわせて、図2.3.2-2(b)に 示す。実効拡散係数(D_e)は、陽イオンのCsとSr、中性のHT0、陰イオンのIと電荷に応じて、陽イ

2 - 62
オン加速と陰イオン排除の傾向が明瞭に確認された。温度依存性については、いずれのイオンで も共通して温度の増加とともに実効拡散係数が増加する傾向が確認されたほか、低密度0.8Mg/m³ の条件の方が、また、陽イオンに対して中性や陰イオンの方が、温度依存性がより大きくなる傾 向が確認された。この傾向は、より自由水に近い粒子間間隙が支配的な拡散経路となる条件の方 が、温度依存性が大きくなることを示唆する結果である。今後、Cs,Sr,HTO,Iの拡散・収着デ ータの温度依存性について、後述する核磁気共鳴(NMR)分析による間隙水特性評価、分子動力学計 算による層間中の間隙水特性やイオンの拡散挙動の評価から得られる知見などもあわせて、温度 が収着・拡散挙動に及ぼす影響を解明していくことが重要である。



図2.3.2-2 温度制御下でのHTO拡散データ(a)と多様なイオンの実効拡散係数の温度依存性(b) (図中の08,18はそれぞれ乾燥密度0.8, 1.8Mg/m³, T10, T40はそれぞれ温度10, 40℃を表す)

② Ca型ベントナイト中のイオンの収着・拡散データ取得

初期にNa型ベントナイトであった緩衝材が、セメント系材料やオーバーパックとの長期間の共存影響によってCa型化やFe型化することが想定される。この際、モンモリロナイトの層間イオン が1価イオンのNa⁺から2価のCa²⁺に変化することに伴って間隙構造や間隙中の静電場が変化し、核 種の収着・拡散挙動に影響を与えることが想定されることから、Ca型モンモリロナイト中のイオ ンの収着・拡散挙動を評価することは重要である。このような観点から、ここでは圧縮Ca型モン モリロナイト中の収着・拡散データの拡充を進めてきた。昨年度までに、乾燥密度0.8 g/cm³の圧 縮Ca型モンモリロナイトを0.01 M、0.5 M CaCl₂溶液で飽和させた条件で、HTO(またはHDO)、Cs⁺、 I⁻の収着・拡散データを取得してきた。平成29年度は、圧縮Ca型モンモリロナイトの乾燥密度が 1.4g/cm³の条件や、0.1MのCaCl₂溶液で飽和させた条件で、HTO、I、Csの透過拡散試験を実施する とともに、Srの拡散データをあわせて取得した。

得られた圧縮Ca型モンモリロナイトに対するCs⁺の収着分配係数Kaと、HTO、Cs⁺、I⁻の実効拡散 係数Lの間隙水塩濃度に対する依存性を、Na型に対するデータ(Tachi and Yotsuji, 2012, 2014) とあわせて図2.3.2-3に示す。Kaのイオン強度依存性の傾向について、低イオン強度においてCa型 モンモリロナイトに対するCs⁺のKaはNa型より小さく、Ca型ではイオン交換によるCs⁺の収着が生じ にくいことが分かった。この結果から、層間イオンが2価のCa型の場合、Na型と比較し、モンモリ

ロナイトの負の表面電荷により形成される電気二重層(EDL)の影響が小さいことが示唆される。 一方、及のイオン強度依存性の傾向について、Na型同様、Ca型においても、EDLによるCs⁺の陽イオ ン加速及びI⁻の陰イオン排除の効果が見られた。しかし、Ca型モンモリロナイトの場合、Na型の Cs⁺とI⁻の及と比較すると、低イオン強度においても陽イオン加速及び陰イオン排除の効果は小さ いことが分かった。また、Ca型モンモリロナイトのHTOの及は、Na型のおよそ5倍高い値を示した。 この結果は、Ca型モンモリロナイトの粒子間の間隙幅が比較的広いことによるNa型とCa型モンモ リロナイトの間隙構造の違いに起因すると考えられる。さらに、間隙幅が広いことに加え、低イ オン強度においてCa型はEDLの影響が非常に弱くなるため、陽イオン加速及び陰イオン排除の効果 がわずかしか見られなかったと考えられる。これらの収着・拡散データに対し、核磁気共鳴分光 法(NMR)を用いたNa型及びCa型モンモリロナイトの間隙構造の評価、均質・不均質系の間隙モデ ルの適用性について、2.3.2 (2) 及び2.3.3 (2) で詳細に議論する。



図2.3.2-3 Cs⁺の収着分配係数K₄(a)とHTO、Cs⁺、I⁻の実効拡散係数L₆(b)のイオン強度依存性

2) 酸化還元に鋭敏な重要核種であるSeのデータ取得

⁷⁹Seは、半減期が2.95×10⁵年の長寿命核種であり、また、酸化還元条件に鋭敏で-IIからVIまで の酸化数をとるものの、溶存化学種はいずれも陰イオンであるため、収着による遅延を大きく期 待できないことから、地層処分の安全評価上重要な核種の一つとなっている。処分環境の酸化還 元条件では、Seは-II価のHSe⁻の化学種で存在すると考えられている(核燃料サイクル開発機構, 1999c; Iida et al., 2011; Iida et al., 2014)ことから、これまでに本研究では、支配的な溶 存化学種がHSe⁻であることをUV-Vis(可視・紫外分光法)測定により確認した上で、バッチ収着試 験により KaのpH及びイオン強度依存性の評価を行ってきた(日本原子力研究開発機構, 2015a, 2016a)。その結果、Se(-II)のモンモリロナイトへの収着挙動には、明瞭なpH及びイオン強度依存 性は確認されなかった。このことは、Se(-II)のモンモリロナイトへの収着が、モンモリロナイト 中の表面錯体サイトとの錯形成反応等とは異なる反応機構により支配されている可能性を示唆し ていると考えられた。

このようなバッチ収着試験の結果を考慮して、平成28年度は、バッチ収着試験によりSe(-II) を収着させたモンモリロナイト固相を回収し、XAFS(X線吸収微細構造分析)測定によりSeの化学 形態を調べた(日本原子力研究開発機構,2017a)。その結果、固相が存在しない条件では-II価と

して溶存していた Se が、固相が存在する条件では0価に酸化されていることが確認された。これは、測定した Se(-II)の K_d が pH 及びイオン強度依存性を示さなかったことの要因であると考えられた。

平成 29 年度は、Se(-II)のモンモリロナイトに対する収着機構が表面錯体形成反応ではない可能性が示唆されたことから、その確認を行うためにバッチ収着試験により K_d と固液比の関係を調べた。Se(-II)の収着挙動がイオン交換反応または錯体形成反応である場合には、収着サイトが飽和していなければ K_d は固液比に依存せず一定であり、溶液中の Se(-II)濃度は固液比の増加とともに低下することが予想される。図 2.3.2-4 に pH 10.5、イオン強度 0.01 M NaCl、 E_d <-370 mVの液性条件において実施したバッチ収着試験結果の固液比 (S/L) と K_d の関係、及び固液比と収着平衡時の溶液中 Se(-II)濃度の関係を示す。図 2.3.2-4 より、 K_d は固液比の増加とともに減少し、一方で、平衡時の溶液中 Se(-II)濃度は、固液比に対して明瞭な傾向は見られなかった。この結果からも、Se(-II)のモンモリロナイトに対する収着が、表面錯体形成以外の反応が支配的であることが推察された。



図2.3.2-4 Se(-II)のモンモリロナイトに対するKaの固液比依存性及び固液比と平衡時の溶液中 Se(-II)濃度([Se]_{eq})の関係.pH 10.5, イオン強度0.01 M NaCl, Ka < -370 mV

これまでの本研究の結果より、モンモリロナイト固相の存在により、溶液中で Se(-II)が0 価 に酸化されていることが XAFS 測定により確認され、この酸化反応が、Se(-II)のモンモリロナイ トへの収着挙動に、明瞭な pH 及びイオン強度依存性が確認されない要因となっている可能性が考 えられた。このことは、Se(-II)のモンモリロナイトへの収着分配係数を評価する上では、モン モリロナイト表面での Se(-II)の酸化反応を適切に考慮する必要があることを示している。しか しながら、現状においては、Se(-II)がモンモリロナイトとの相互作用により酸化されるメカニ ズムが明らかではなく、実処分環境においてもこのような酸化反応が収着挙動に寄与するかどう か明確ではない。そのため、Se(-II)の収着分配係数の適切な評価に向け、このような酸化反応 が起こる条件を明らかにし、モンモリロナイト表面と Se(-II)の相互作用メカニズムを明確にし ていくことが今後の課題としてあげられる。 3) システム変遷影響も考慮したコロイドのろ過機能に係るデータ取得

緩衝材として用いられる圧縮ベントナイトは、コロイド粒子を物理的にろ過するコロイドフィ ルトレーション機能により、緩衝材内部での核種移行に及ぼすコロイドの影響を排除することが 期待されている(核燃料サイクル開発機構,1999c)。これまでに報告されている圧縮ベントナイ ト中のコロイドの透過試験においては、試験溶液の塩濃度や圧縮ベントナイトの乾燥密度等の条 件によっては、サイズの小さいコロイドがベントナイト中を移行することが確認されている(黒 澤,2005; Holmboe et al., 2010; Wold et al., 2007; Iijima et al., 2009)。しかしながら、 既存の研究で検討された条件は限られており、緩衝材の化学的な環境の変遷等も考慮した多様な 条件でデータを拡充し、圧縮ベントナイトがコロイドフィルトレーション機能を発揮する条件を 明確化することが必要である。

本調査では、コロイドフィルトレーション機能に影響を及ぼすと推測される溶液の塩濃度、層 間イオン種等をパラメータとし、粒径の異なるコロイドを用いた拡散試験を実施することで、フ ィルトレーション機能が働く条件と透過する条件との境界を明らかにすることを目的として試験 を実施してきた。平成28年度までの調査において、一定の粒径を持った樹状高分子であるデンドリ マーを使用して圧縮ベントナイト中での透過拡散試験を実施し、NaCl濃度0.5、0.05 mol/Lの条件 で、粒径5.7nmのデンドリマーが乾燥密度0.8 Mg/m³のNa型クニピア[®]Fを透過することが確認され た。平成29年度は、Ca型ベントナイトを用いた拡散試験を実施してNa型ベントナイトを用いた試 験結果と比較し、ベントナイトの層間イオン種の違いによる影響を調査した。

拡散試験は、図2.3.2-1に示す拡張型透過拡散法/トレーサー減衰法と同じ試験装置の構成とし、 試験条件は表2.3.2-1に示す通りとし、一つの試験条件に対し2試料(試料1、試料2)作製した。 試験前には、所定の塩濃度の溶液を試験試料に循環させ、ベントナイトから溶出する有機物の濃 度が1週間で1ppm以下となることを確認した後に拡散試験を開始した。デンドリマーはShigma-Aldrich製PAMAMデンドリマーGeneration 4.5 (分子量26,252、粒径5.7 nm)を使用した。本デン ドリマーは、アニオン性の官能基であるカルボキシル基を表面に有しており、128個のカルボキシ ル基が表面に存在している。高濃度側溶液(上流リザーバ)中のデンドリマー濃度は1000 mg/L に設定した。試験開始後、高濃度側溶液は2週に1回程度、低濃度側溶液(下流リザーバ)は週に1 回程度サンプリングを行い、T0C計(島津製作所 T0C-Lcph)を用いてデンドリマー濃度を測定した。

	ベントナイト		デンドリマー	诙汯	濃度[mol dm ⁻³]	
種類·寸法	乾燥密度	イオン型	粒径[nm]	伯攸	(イオン強度)	
クニピアF®	-3	0 - T I	E 7	0-0	0.0167 (0.05)	
φ 10mm × 10mm	U.8Mg m	Ca空	5.7		0.167 (0.5)	

表2.3.2-1 試験条件

本調査により得られたデンドリマーの透過の有無と実効拡散係数*D*eを表2.3.2-2に、Na型とCa 型ベントナイトに対するイオン強度ごとの破過曲線の比較を図2.3.2-5に示す。NaC1溶液を用いた 試験の結果は、平成28年度までに実施した試験により得られたものである。図2.3.2-5に示すよう に、同じイオン強度0.5及び0.05の試料で比較すると、Ca型はNa型に比べて破過曲線の傾きが大き

く、圧縮ベントナイト中でデンドリマーの実効拡散係数が大きいことが確認された。この結果は、 ベントナイトの層間イオン種の違いによる膨潤性の違いや、間隙構造の変化等が影響したと考え られる。

液性	<u> 粒径[nm]</u>		透過	<u>実効拡散係数<i>De</i></u>
	1.9	試料1	-	9.28E-13
	1.9	試料2	-	4.67E-14
Naci 0.00510	5.7	試料1	0	4.86E-12
	5.7	試料2	0	4.46E-12
	5.7		0	4.78E-12
NaCI 0.05M	7.2	試料1	0	3.59E-12
	7.2	試料2	0	3.41E-12
	5.7	試料1	0	1.32E-11
Naci 0.5M	5.7	試料2	0	7.12E-12
0-01-0167M	5.7	試料1	0	1.89E-11
GaG12 0.10/10	5.7	試料2	0	2.53E-11
0-01 00167M	5.7	試料1	0	1.53E-11
	5.7	試料2	0	1.38E-11

表2.3.2-2 透過の有無および実効拡散係数De





本研究において実施した拡散試験の結果、デンドリマーはイオン強度が高い場合に圧縮ベント ナイトを透過するものの、低イオン強度では、粒径の小さいデンドリマーでも透過が確認されな かった。また、同じイオン強度で比較すると、Na型に比べてCa型ベントナイトの方が大きな実効 拡散係数が得られており、Ca型ベントナイトはコロイドフィルトレーション機能が低いことが示 唆される結果となった。これらの研究により、コロイドフィルトレーション機能が働く塩濃度条 件やコロイドフィルトレーション機能に影響を及ぼす層間イオン種について傾向を把握すること ができた。今後、クニゲル®V1等の粗製ベントナイトを用いた試験を実施するとともに、モンモリ ロナイト部分密度とコロイドフィルトレーション機能との関係等について明確にし、実環境を想 定した条件でのデータの拡充が必要であると考えられる。

(2) 収着・拡散メカニズムの解明

1) ベントナイト中の収着・拡散メカニズム解明に関する課題とアプローチ

圧縮ベントナイト中の収着・拡散現象の理解と、それを反映したより精緻なモデル開発を進め るうえで、分析技術により得られるメカニズムに関する知見は、モデルにおいて表現されている 収着・拡散メカニズムが妥当であるかどうかを示す重要な根拠となる情報であり、近年国際的に も先端的な分析技術の開発と適用が進められている(NEA, 2012, 2013)。ここでは、本事業で重 点的に取り組む圧縮ベントナイト中の収着・拡散モデルの前提となる圧縮ベントナイトの間隙構 造や間隙水特性、及び核種の収着メカニズムに焦点を当てて、先端的な分析技術を適用した研究 に取り組んだ。

圧縮ベントナイトの間隙構造に係る分析技術(図2.3.2-6)としては、これまでに透過型電子顕 微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)による粒子間間隙と層間の共存状態の直接観察(Pusch et al., 1990; Holzer et al., 2010)、X線ナノCT法による間隙構造の把握(日本原子力研究開発機 構, 2013a)、X線回折法(XRD)によるナノスケールの層間距離の把握(Kozaki et al., 1998; Holmboe et al., 2012)等が実施されている。一方、核種の収着メカニズムの理解とモデル開発 に関し、代表的な分析手法としては、X線吸収微細構造分光法(XAFS)、時間分解型レーザー誘起 蛍光分光法(TRLFS)、全反射赤外吸収分光法(ATR-FTIR)、NMR等を挙げることができる。ここ では、核磁気共鳴法(NMR)に着目し、間隙構造の不均質性の定量評価手法及び収着メカニズムの 評価を検討した。



図2.3.2-6 圧縮ベントナイトの間隙構造と層間/エッジの収着機構に関連する分析技術 (■は本事業及び先行事業において検討してきた分析技術を示す)

2) NMR法による圧縮ベントナイトの間隙構造評価

圧縮ベントナイトの間隙構造を定量的に評価する手法として、従来のXRDプロファイルのシミュ レーション(例えば、Warr and Berger, 2007)やX線小角散乱法との組み合わせによる評価(例 えば、Muurinen et al., 2013)が検討されているが、層間外間隙を定量的に評価することが難しい こと、ケイ砂等の粘土以外の鉱物を多量に含む系への適用が難しいことが課題であった。このよ うな課題に対して、本事業では、圧縮ベントナイト間隙水のプロトン核磁気共鳴(¹H NMR)測定か ら得られる縦緩和時間(T1)を利用した、間隙構造評価手法(Ohkubo et al., 2008)の適用性を検 討してきた。平成26年度までに、塩濃度の異なる溶液で飽和したNa型モンモリロナイトを対象に 'H NMR測定を行い、'H NMR信号から得られるT1分布及びその温度依存性のデータを解析することに よって、層間間隙及び層間外間隙の割合の塩濃度及び密度依存性の評価を行った(日本原子力研 究開発機構, 2015a; Ohkubo et al., 2016)。平成27年度以降は、システム長期変遷に伴いNa型 モンモリロナイトがCa型へと変化することを考慮し、Ca型モンモリロナイトを対象に評価を進め た(日本原子力研究開発機構, 2017a; 2018a)。平成29年度は、Ca型モンモリロナイトを対象に NMR測定による間隙構造評価の基本データとなる緩和率の測定を行ったうえで、多様な密度や塩濃 度条件でT1分布データを解析し、X線回折(XRD)との比較を含めた評価の妥当性を確認するとと もに、先行して評価を行ったNa型モンモリロナイトとの比較評価を行った。

実験・分析方法

Ca型モンモリロナイトは、クニミネ工業社製のクニピア®F(月布産Na型モンモリロナイト)を用 い、1 M CaCl₂水溶液を固液比100g/Lで3回繰り返し接触させ、層間陽イオンをCaに置換すること により調製した。調製したCa型モンモリロナイトは、過剰のイオンを取り除くためにエタノール で洗浄した。その後、乾燥密度が0.8~1.6g/cm³となるようにCa型モンモリロナイトを直径10mm、 高さ28mmの円柱状に圧縮成形し、NMR及びXRD測定用の円筒状セルに充填した。充填後は、フィル ターで両端を挟んで溶液に浸漬することで飽和圧密ベントナイトを調製した。調製に用いた溶液 はCaCl2濃度(mol/L)=0.0(イオン交換水),0.001,0.10,1.0の3種類とした。試料が完全に溶液で 飽和した後、両端のネジ付き蓋により密閉状態を維持してNMR測定を行った。^H NMR測定は、Oxford 社製Maran Ultra(静磁場強度0.55T)を用いて行った。反転回復法による縦緩和時間(T_i)分布測 定は、90度パルス幅7.9μs、積算繰り返し時間100msとし、回復時間(τ)を1から500msの間を指数 関数的な間隔で100ポイントに分割して設定した。さらに、片側の蓋をカプトンフィルムにより封 じてXRD測定用の治具に装着し、含水した水を蒸発させることなくXRD測定を行い、[001]面の間隔 を測定することで層間の水和状態を評価した。XRD測定は、マック・サイエンス社製のM03xrfを用 いて封入管式X線源(Cu管球)を使用して行った。なお、測定対象条件は、圧密ベントナイトの乾燥 密度は0.8 g/cm³と1.4 g/cm³の2種類、CaCl₂濃度(mol/L)=0.0(イオン交換水), 0.001, 0.10, 1.0 の4種類の組合せとし、イオン交換水で飽和させた条件のみ1.0, 1.2および1.6 g/cm³の乾燥密度 でも測定を行った。

② Ca型モンモリロナイトの緩和率の測定

Ca型モンモリロナイトの緩和率を計算するために、CaCl₂水溶液と混合した粘土/水比の異なる 粘土ゲルを調製し、緩和時間測定を行った。プラスチック製容器に所定の粘土と水を入れて混合 し、均質な試料を調製してNMR測定を行った。正確な粘土/水重量比を求めるために、NMR測定後、 150℃で24時間以上の脱水処理による重量減少をもとに水の重量を求め、粘土/水比(clay/water) を算出した。反転回復法により得られた回復曲線を1成分の緩和時間として解析し、縦緩和時間を 得た。得られた緩和時間は、緩和時間の逆数と粘土/水比の関係で整理した(図2.3.2-7(a))。同 図中にはCa型のデータへの回帰直線と、比較のため、Na型モンモリロナイトで得られた関係式 (0hkubo et al., 2008) も示す。Ca型モンモリロナイトの粘土/水比と1/*T*iの関係は、粘土/水比

が0から1.5の範囲で直線関係となり、傾きは0.161であった。重量あたりの粘土の比表面積と水の 密度から、粘土質量を表面積(S)に変換し水の体積(V)よりS/Vを求め緩和率を算出した。Na型モン モリロナイトの結果と合わせて図2.3.2-7(b)に緩和率の評価結果を示す。Ca型モンモリロナイト の緩和率は、Na型モンモリロナイトと比較して、大きい値となった。この結果は、Caイオンは、 Naと比較してより安定な水和エネルギーをもつことから、Caと水和した水分子は、Naと水和した 場合と比較して運動が制限され緩和が促進するためと考えられる。水和状態と層間距離の関係は、 Ca型とNa型モンモリロナイトでほぼ同じである。よって、Na型モンモリロナイトで得られた含水 率と水和状態の関係に基づいて、緩和時間の閾値を計算した。Na型モンモリロナイトで評価され ている1層,2層,3層の含水率(clay/(clay + water))は、16wt%,27wt%および36wt%である。この 含水率に基づいて粘土/水比(clay/water)を計算し、図(a)から得られる傾きをかけることで、1 層,2層,3層を識別する緩和時間を計算した(図2.3.2-7(c))。



図2.3.2-7 Ca型及びNa型モンモリロナイトの緩和時間と粘土/水比の関係(a),緩和率(b)及び水 和状態と緩和時間の関係(c)。Na型のデータはOhkubo et al. (2008)より。

③ Ca型モンモリロナイトの緩和時間分布に基づく間隙構造評価とXRD測定との比較

イオン交換水で飽和させた乾燥密度0.8~1.4g/cm³のCa型モンモリロナイトに対するT₁分布について、上記②で評価した水和状態を識別する閾値とあわせて図2.3.2-8(a)に示す。また、閾値を用いた解析より得られた水和状態分布を図2.3.2-8(b)に示す。低密度の状態では、Na型と比較して緩和時間分布がブロードになっており、間隙構造の分布が広がっていると考えられる。もっとも低密度である0.8 g/cm³の試料は、飽和処理後に固液が分離しており、液部分を取り除いて測定を行っている。よって、調製した試料は自由膨潤の状態であり、多様な間隙構造を形成していると考えられる。3層水和までの水を層間水とすれば、層間外水は、乾燥密度1.4および1.6 g/cm³の 試料では1%以下である。乾燥密度1.0と1.2 g/cm³の試料の層間外水の割合は47.8%と1.8%であり、Na型モンモリロナイトを同じ乾燥密度で調製した場合と比較して大きい。Na型と比較して、Ca型モンモリロナイトは膨潤しにくく低い水和状態で積層構造が安定化するため、層間外水の割合が増加すると考えられる。同図(c)には、イオン交換水で飽和処理を行ったNa型およびCa型モンモリロナイトのXRDパターンを示す。XRDパターンは、飽和用の治具からセルを取り出し、数ミリ程度、飽和粘土を押し出してスライスした表面の測定から得た。密度が1.4 g/cm³の試料を圧力開放後に、連続して測定したところ、膨潤圧によって粘土層間が広がり、XRDパターンが変化する傾向を確認した。得られたXRDパターンのピークは、密度が増加するにしたがって、高角度側にシフトしてお

り層間距離が小さくなっていることに対応する。ピーク強度と緩和時間から求めた水和状態の評価結果はほぼ対応しており、緩和時間を利用した評価の妥当性を確認した。



図2.3.2-8 乾燥密度の異なるCa型モンモリロナイトをイオン交換水で飽和させた条件での緩 和時間分布(a),水和状態分布(b)及びXRDパターン(c)

乾燥密度0.8および1.4 g/cm³のCa型モンモリロナイトを異なる塩濃度のCaCl₂水溶液で飽和させた試料の緩和時間分布を、図2.3.2-9(a)及び(b)に示す。これらの緩和時間分布に対し、上記②で示した閾値を用いて評価した水和状態の割合を同図(c)に示す。Na型モンモリロナイトの場合(Ohkubo et al., 2016)と比較して、塩濃度の変化に伴う間隙構造の変化も小さく、乾燥密度0.8 g/cm³の条件では、3層水和で安定化し、残りの間隙は粒子間間隙が占めるの対し、乾燥密度1.4 g/cm³の条件では、2層水和と3層水和状態が混在することが確認された。



図2.3.2-9 塩濃度の異なるCaCl₂溶液で飽和させたCa型モンモリロナイトの緩和時間分布(乾燥 密度0.8g/cm³(a)及び1.4g/cm³(b))及び水和状態分布(c)

④ Ca型及びNa型モンモリロナイトの間隙構造評価結果の比較

Na 型及び Ca 型モンモリロナイトを対象に、密度及び塩濃度条件をパラメータとして、これま でに取得してきた NMR の緩和時間分布解析に基づく間隙構造評価の結果を、NMR の低温までの温 度依存性による評価、X線回折による評価結果とあわせて、表 2.3.2-3にまとめる。Na型とCa 型のいずれにおいても、密度4条件で、3つの手法によって間隙構造を評価するとともに、密度2 条件(0.8 及び1.4 g/cm³)において、3 つの塩濃度条件での間隙構造の変化を取得した。全体的 な傾向として、高密度の条件ほど、外部間隙の存在が制限され、層間間隙が支配的になることが 確認された。層間間隙については、Na型では、密度や塩濃度条件に応じて、4層(4HL)、3層(3HL)、 2層(2HL)と層間間隙の存在割合が変化するのに対し、Ca型では、高密度、高塩濃度の一部条件で 2層(2HL)が支配的になるものの全体的には3層状態(3HL)で存在していることが確認できた。こ の層間間隙の変化は、X線回折の結果とも定性的には整合する結果であった。一方、外部間隙に ついては、低密度条件では Ca 型の方がその存在割合が高く、密度とともにその存在割合は低下し、 高密度条件では Na 型と Ca 型のいずれの条件でもゼロに近い値となった。NMR の低温までの温度 依存性から評価された外部間隙の割合も、密度とともに低減する傾向が明瞭に確認できたものの、 定量的には緩和時間からの評価結果と差異が確認された。この点については、例えば、Na型の低 密度条件下で、4層水和以上の層間間隙と外部間隙の境界領域を評価できていない点や、温度依 存性から外部間隙を導出する条件等の設定などについて、今後さらに検討していく必要があり、 また、X線CT法や小角散乱法などの他の分析手法と組合わせた評価も有効であると考えられる。

層間イ	乾燥密度	塩濃度	NMR緩和時間 [%]					NMR低温 [%]	XRD	
オン型	$[g/cm^3]$	[M]	1HL	2HL	3HL	4HL	Outer	Outer		
Na型	0.8	0.0	0.6	0.0	5.4	38.6	55.4	46	3HL, (4HL)	
		0.1	0.5	0.0	7.5	40.5	51.5	-	_	
		1.0	0.3	12.9	32.8	17.7	36.2	-	_	
	1.0	0.0	1.0	4.3	48.4	32.1	14.2	53	3HL, (4HL)	
	1.2	0.0	0.7	43.5	54.4	0.6	0.8	40	3HL	
	1.4	0.0	4.6	88.4	6.2	0.0	0.9	12	2HL, 3HL	
		0.1	2.5	95.4	1.7	0.0	0.4	-	_	
		1.0	8.2	91.5	0.0	0.0	0.2	_	_	
Ca型	0.8	0.0	0.9	0.0	14.3	Ι	84.1	66	3HL	
		0.1	2.7	0.0	21.8	-	75.8	-	_	
		1.0	2.7	0.0	25.9	-	71.4	_	_	
	1.0	0.0	0.8	0.0	51.4	-	47.8	26	3HL	
	1.2	0.0	1.4	12.9	83.9	I	1.8	21	3HL	
	1.4	0.0	1.4	49.1	49.2	-	0.3	19	2HL, 3HL	
		0.1	0.9	48.5	50.4	-	0.2	_	_	
		1.0	1.0	65.0	33.7	_	0.2	_	_	

表2.3.2-3 Na型及びCa型モンモリロナイト中の間隙水分布の評価結果:NMR縦緩和時間,NMR温 度依存性及びX線回折による評価結果の比較

3) NMR法による粘土鉱物へのCsの吸着機構の解明

粘土鉱物へのCsの吸着メカニズムの解明のため、平成28年度までにモンモリロナイトへCsを吸着させた試料の¹³³Cs NMR分析と構造解析を実施してきた。平成29年度は、これまでに取得してきたCs吸着量の異なるモンモリロナイトに対する¹³³Cs NMRスペクトルと、第一原理計算によって評価した¹³³Cs NMRパラメータとの比較によってCs吸着構造の同定を試みた。

① 第一原理計算によるNMRパラメータの推定

¹³³Cs NMRスペクトル解析は、高い分解能でCsサイトを識別できる分析手法の1つであるが、観測 されるピークとCs吸着サイトの関係は不明な点が多く、近年、第一原理計算に基づいてNMRパラメ ータを理論計算することによってピーク帰属を行う取り組みが検討されつつある。ここでは、モ ンモリロナイトを対象に層の積層構造や底面間隔を変化させた複数の構造を対象とした第一原理 計算を行い、Csの吸着構造および¹³³Cs NMRパラメータ(ケミカルシフト)の理論計算を行った。 第一原理計算には、平面波基底で波動関数を展開するquantum espresso 5.02(Giannozzi et al., 2009)を、擬ポテンシャルとしてPAW法(projector augmented wave)を採用するPS1ibrary 0.3.1 (Dal Corso, 2014)を用いた。第一原理計算のための構造は、中性子回折実験より報告されてい

る単斜晶のモンモリロナイト構造に基づいて2x3x1(cell-a)および2x1x2(cell-b)のスーパーセル を対象とした。月布産モンモリロナイトの組成に基づいて八面体層のA1および四面体層のSiをMg およびSiにそれぞれ置換した。cell-aとcell-bの組成は以下のとおりである。

cell-a: Cs₆(Al₁₉Mg₅) (Si₄₇Al₁)O₁₂₀(OH)₂₄

cell-b: Cs₅(Al₁₂Mg₄) (Si₃₁Al₁)O₈₀(OH)₁₆

初期構造から、底面間隔(格子定数)および原子座標の構造最適化を行った。最適化されたcell-b の構造に基づいて、層の積層構造の異なる2つの構造を作成した。底面酸素で形成される六員環が 層間を挟んで平行に積層した構造(parallel)と交互に積層した構造(alternated)を作成し、底面 間隔および原子座標の構造最適化を行った。また、構造最適化で得られた底面間隔から-0.15、0.15、 0.5および1.5 Å変化させた構造を作成し、原子座標の構造最適化を行った。得られたすべての構 造について、Gauge including projected augmented wave (GIPAW)法により¹³³Csのケミカルシフ トを計算した。なお、¹³³Csのケミカルシフトは、実験値と比較するためにCsC1, CsF, およびCs₂SO4 のケミカルシフトをGIPAW法により計算し、リファレンスとした。

第一原理計算から得られたcell-aの最適化構造を図2.3.2-10(a)に示す。底面間隔は11.75 Åで あり、Csはすべて底面酸素で形成される下および上側の六員環空隙の中央に位置していた。四面 体層で置換しているA1(IV)を含む3つの六員環は、すべてCsが吸着(Cs1、Cs2およびCs3)している。 この結果は、負に帯電しているA1(IV)近傍にCsが吸着することで安定な構造になるためと考えら れる。¹³³Csのケミカルシフトに着目すると、A1(IV)近傍に吸着しているCsとA1(IV)から離れたCs で明確な傾向を確認することができた。Cs1、Cs2およびCs3は、Cs4、Cs5およびCs6と比較して-30 ppm程度低磁場シフトしており、A1(IV)との静電相互作用によって電子密度が減少していると考え られる。このようなA1(IV)近傍のCs吸着サイトは、NMRスペクトルにより十分に識別することがで きると考えられる。最適化して得られたCell-bのparallelおよびalternation構造を、同図(b)及 び(c)に示す。構造最適化で得られたparallelおよびalternationの底面間隔は11.15および11.35 Åで、Cell-aの場合よりもやや小さくなった。ただし、parallelおよびalternationのエネルギー

は、Cell-aの構造から0.1 Ry程度しか増加していなかった。この結果は、積層構造の違いで構造 の安定性は大きく変化せず、様々な積層状態でモンモリロナイトが存在できることを示唆してい る。Csの吸着サイトは、cell-aと同様に六員環空隙の中央であった。また、¹³³Csのケミカルシフ トは、cell-aと同様、A1(IV)近傍のCsで30 ppm程度の低磁場シフトを示した。層間距離を広げて 得られた構造は、わずかなエネルギーの増加を示した(底面間隔を0.15 Å大きくした場合で0.1 Ry程度)。また、底面間隔が増加するにしたがって、¹³³Csのケミカルシフトは、急激に高磁場シフ トした。底面間隔を0.15 Å大きくした場合、最大で-150 ppm程度のシフトを示しており、¹³³Csの ケミカルシフトは底面間隔に対して敏感に変動する。この要因は、底面間隔が変化することで底 面酸素との相互作用が急激に変化するためと考えられる。



図2.3.2-10 モンモリロナイトの積層状態の異なるモデル構造での構造最適化結果: (a)cell-a, (b)cell-bのparallel stacking, (c)cell-bのalternated stacking (青:Si, 水色:A1, 橙色Mg, 赤:0)

② NMRスペクトル解析によるCs吸着形態評価

昨年までに取得したCs置換量および含水状態の異なるモンモリロナイトに対する¹³³Cs 固体NMR スペクトルを対象に、上記①の第一原理計算結果と合わせて解析することでCs吸着サイトの同定 および定量を試みた。ここでは、図2.3.2-11(a)に示す異なるCs置換率で調製した脱水状態のモン モリロナイトの¹³³Cs固体NMRスペクトルを例に評価結果を示す。250および-200ppm近傍のピークは、 スピニングサイドバンドである(図中の*)。Cs36-mont(Cs置換率36%のモンモリロナイト)およ びCs16-montは、20 ppm に比較的対称な線形をもつピーク(peak-A)を示した。Cs置換率が59%以上 に増加すると-100ppm近傍に複数のCsサイトに由来するピーク(peak-C)の出現を確認することが できた。また、peak-Aとpeak-Cのピークは既報の¹³³Cs 固体NMR研究から報告されているが、高磁 場下で測定を行うことでpeak-Bを新たに観測することができた。既報の研究では、peak-Aとpeak-C の帰属としてモンモリロナイトの積層構造が規則正しく積み重なって形成する2つの六員環に挟 まれた12配位構造と、一方の層の六員環空孔中心で9配位する2つのCsサイトが提案されている。 しかし、¹³³Cs NMRケミカルシフトの理論計算より、9配位と12配位構造のケミカルシフトは5 ppm 程度の差であることから、別の帰属を考える必要がある。¹³³Cs NMRケミカルシフトの理論計算に よれば、底面間隔の増加で強い遮蔽が生じて-150 ppm付近まで高磁場シフトすることから、peak-C

の帰属は、積層構造のミスマッチや欠陥構造等で生じる層間より広い空隙に吸着したCs(site-C) に帰属されると考えられる。四面体層でSiと置換したAl近傍に吸着したCsのケミカルシフトは、 30 ppm程度の低磁場シフトを示すことが理論計算よりわかっている。この結果より、peak-Aと peak-Bの帰属は、Al置換サイトのある六員環に吸着したCs(site-A)と、それとは異なる場所に吸 着したCs(site-B)に帰属できる。このような帰属に基づいて、Cs置換量の増加に伴うCs吸着サイ トの割合の変化は同図(b)のように定量化でき、同図(c)に示すようにCs置換量が少ない場合、選 択的にsite-Aに吸着し、site-Aが飽和した後にsite-Bへ吸着することがわかった。



図2.3.2-11 Cs置換率の異なるモンモリロナイトの脱水状態での¹³³CsNMRスペクトルの帰属(a), 定量評価結果(b),支配的な収着形態の変化(c)

2.3.3 圧縮ベントナイト中の核種移行に関する精緻化モデルの開発

(1) 圧縮ベントナイト中の統合収着・拡散モデル/データベース開発の現状と課題

圧縮ベントナイト中の収着・拡散現象については、これまでの受託事業「処分システム化学影響評価高度化開発」(日本原子力研究開発機構, 2013c)の成果を踏まえ、信頼性の高いデータ取得及び分析的手法によるメカニズムの理解に基づいて、現象論的モデル/データベースの開発を進めてきた。統合収着拡散(Integrated Sorption and Diffusion, ISD)モデル/データベースは、図2.3.3-1に示すように、核種の熱力学データや粘土鉱物の特性等をベースに、圧縮ベントナイト中における地下水組成等の間隙水化学、収着分配係数や拡散係数を、整合性のある考え方のもとにモデル化するアプローチである。

ISD収着モデルの開発では、圧縮ベントナイトの表面化学/間隙水化学と核種収着を整合的に記述するため、双方で比較的単純なモデルとパラメータを共通して用いることとし、静電補正を考慮しない1サイトの表面錯体モデルと1サイトのイオン交換モデルを組合せた収着モデルを選定した(Tachi et al., 2014a)。一方、ISD拡散モデルの基本概念は、均質な間隙構造を仮定した帯電

平行平板と点電荷イオンとの静電的相互作用に電気二重層理論を適用してモデル化するものであ る。この拡散モデルにより、比較的単純な構造の陽イオン・陰イオン・中性化学種に対する実効 拡散係数(*D*_e)を幅広く再現できた。そこで、より複雑な化学種へ適用するため、点電荷イオン・ 均質間隙構造の単純なモデルを拡張し、①均質間隙系での溶質/溶媒/鉱物固相の分子論的構造 の考慮、②間隙の不均質構造/多重間隙の考慮、の2つの方向でモデル改良を検討した。①の検討 の結果、鉱物間隙中の分子論的な詳細情報は、モデルによる解析の結果に本質的な影響を与えず、 鉱物表面とイオンとの静電的相互作用が、拡散係数等のマクロな核種移行パラメータに大きく影 響を及ぼすことが確認された(日本原子力研究開発機構, 2013c)。②については本受託事業にお いて検討を進め、NMR測定により得られたベントナイト層間/粒子間間隙の体積分率を重みとして 考慮した拡散係数の平均化手法を構築した。このモデル化により、特に陰イオンに対する電解質 濃度依存性のモデル評価が改善されることがわかった(日本原子力研究開発機構, 2016a)。



図2.3.3-1 統合収着・拡散モデル(ISDモデル)の基本概念

このようなISDモデルの高度化開発の現状と課題を踏まえ、2.3.2(1)で検討している様々な条件 下での核種移行に関する信頼性の高いデータ取得や、2.3.2(2)に示した先端的な分析により得ら れる知見等も活用して、より精緻なモデル開発を進めてきた(図2.3.3-2)。多様な化学種への適 用に向けたモデル高度化では、昨年度に引き続き2価陽イオンの影響について、特にCa型化したべ ントナイト中の核種移行への影響評価を目的に、ISDモデルによる評価と実測データとの比較検討 を実施した。その際、NMR分析データの最新知見を考慮して、モデルによる再評価を試みた。さら に、ベントナイト密度を変えて評価解析を実施し、モデルの適用性を検証した(2.3.3(2))。ま た、ISDモデルのベースであるPoisson-Boltzmann方程式の解析に基づいた平均場理論による評価 に対し、この理論に基づく拡散モデルの妥当性の検証とモデルの精緻化を目的として、古典分子 動力学 (Molecular Dynamics, MD) シミュレーションを用いた計算科学的手法による評価解析を 引き続き進めた(2.3.3(3))。一方、ISDモデルとは異なるアプローチで、ナノスケールの構造・ 物性からマクロスケールの核種移行パラメータを評価するアップスケーリング手法の開発に着手 した。その手法としては、分子シミュレーションによる間隙構造の設計、MD計算による局所的拡 散係数の評価、ランダムウォーク (RW) 法による粒子透過フラックスの評価などが含まれる (2.3.3(4))。また、モデル開発の最終的な目標が、信頼性の高い性能評価基盤の構築であるこ とから、間隙水化学モデルに現れる種々のパラメータの不確実性を考慮した解析コードの開発を

継続し、収着分配係数等へのパラメータ感度解析を実施した。その際、モンモリロナイトのエッジ表面を対象とした量子化学計算を行い、反応性の高い収着サイトを評価するとともに、酸解離 定数などの反応定数の第一原理的定量化についても検討した(2.3.3(3)、2.3.3(5))。



図2.3.3-2 実測データ取得・整備/計算科学手法/モデル開発の位置づけ

(2) 多様な条件へのISD拡散モデルの適用評価

地層処分施設の人工バリアシステムにおいては、セメント系材料や鉄製オーバーパックの共存 に伴い、ベントナイト緩衝材中のモンモリロナイトがCa型化やFe型化することなどによる、緩衝 材のバリア機能の低下の可能性が指摘されている(核燃料サイクル開発機構, 1999c)。これまで のISDモデルによる解析では、主にベントナイト密度依存性や塩濃度依存性に関する影響評価を実 施してきており、モンモリロナイトの層間陽イオンとしてNa⁺のみを考慮していた。また、液性に ついては1:1型のNaClが支配的な溶液を想定しており、電解質の種類による評価・比較が十分では なかった。そこで本年度は、CaCl₂水溶液で飽和したCa型モンモリロナイトを対象に、NMR緩和時 間分析(2.3.2(2))を用いて間隙構造に関する最新の知見を取り入れたISD多重間隙モデルによる 評価を実施した。

モデル計算では、最もシンプルなPoisson-Boltzmann方程式に基づくISDモデルを適用した。ま た計算対象は、Ca型化した乾燥密度= 800 kg/m³のクニピア[®]F(モンモリロナイト含有率99%、 真密度= 2880 kg/m³)に、CaCl₂電解質溶液が接した系とした。ベントナイトの陽イオン交換容 量= 1.042×10^5 C/kg、モンモリロナイト比表面積= 8.1×10^5 m²/kg、水の電粘性係数は 1.02×10^{-15} V²/m²(Lyklema and Overbeek, 1961)を用いた。なお、幾何学因子の計算には、トリチ ウム水(HTO)の実効拡散係数の実測データに基づき、電粘性を考慮して評価した。図2.3.3-3(a) に、Ca型に処理したクニピア[®]F - CaCl₂電解質系における実効拡散係数の電解質濃度依存性のモデ ル計算結果を示した。比較のため、Na型クニピア[®]F - NaCl電解質系の計算結果を図2.3.3-3(b)に 示した。図中にプロットした実測データは、Ca型は本受託事業で得られた透過拡散データ(日本 原子力研究開発機構,2016a)、Na型はTachi and Yotsuji (2012,2014)から引用した。さらに 図中には、従来のISD均質間隙モデルとともに、モンモリナイト層間間隙と粒子間間隙を考慮した 多重間隙モデルの評価結果を合わせて示した。Ca型モンモリロナイト間隙構造の体積分率に関す る情報は、本報告書2.3.2(2)で得られたNMR緩和時間分析の結果を用いた(図2.3.3-4(a))。一方、 Na型に対してはOhkubo et al. (2016)のNMR分析データを用いた(図2.3.3-4(b))。ISDモデルに よる解析結果と実測データを比較すると、Na型及びCa型とも1価陽イオン及び陰イオンに対するモ デルによる再現性はおおむね良好である。Na型及びCa型のモデルによる評価を比較すると、鉱物 層電荷の対イオンが2価であるCa型は電気二重層の影響がNa型に比べて小さくなるため、電解質濃 度の依存性も低くなる。得られている実測データはこの理論的考察と整合的であり、このことは 電気二重層理論に基づいたISDモデルの正当性を裏付けるものであると考えられる。また、多重間 隙モデルの解析結果では、均質間隙モデルの結果と比較して、Na型・Ca型ともに電解質濃度の依 存性が低くなる傾向が現れている。これは、媒体中の間隙総量が同じでも、多重間隙モデルでは 間隙幅が広い粒子間間隙の存在を考慮し、かつ粒子間間隙の存在割合が高いため電気二重層の影 響が弱められることに起因している。その結果、粒子間間隙が主要な拡散経路となっていると思 われる陰イオン種では、モデルによる再現性が改善されている。







図2.3.3-4 乾燥密度800 kg/m³のモンモリロナイト間隙の体積分率:
(a)Ca型モデル、(b)Na型モデル

次に、ベントナイト密度の影響を評価するため、乾燥密度= 1400 kg/m³のクニピア[®]Fを対象に、 その他の条件は同じにして、ISDモデルによる評価と実測データを比較した。Ca型及びNa型に処理 したクニピア[®]Fにおける実効拡散係数の実測データとISDモデルによる解析結果を、図2.3.3-5に 示す。また、NMR分析データから得られた間隙構造の体積分率を、図2.3.3-6に示す。図2.3.3-6 を見ると、乾燥密度= 1400 kg/m³の条件では粒子間間隙が強く圧縮されて層間間隙と同程度の間 隙幅になり、Ca型では2層及び3層水和状態が支配的に、一方、Na型では2層水和状態が支配的にな っている。その結果、いずれの場合も間隙構造は均質化され、均質間隙モデルと多重間隙モデル にほとんど差異が現れなかったものと考えられる。また、乾燥密度= 800 kg/m³の系と 1400 kg/m³の系を比較すると、1400 kg/m³の系の方は平均的に間隙幅が狭くなるため電気二重 層の効果が強く発現し、800 kg/m³の系に比べて電解質濃度の依存性が大きくなると考えられる。

上記解析の結果、Na型モンモリロナイトのCa型化は評価上大きな影響を及ぼすと考えられ、特に陰イオン種であるヨウ素の場合、イオン強度の条件によってはNa型に比べて実効拡散係数が一 桁以上上昇する。ISDモデルによるこの解析結果は、実測データとも整合的である。



図2.3.3-5 乾燥密度1400 kg/m³のモンモリロナイト中の実効拡散係数: (a)Ca型モデル、(b)Na型モデル.実線は均質間隙モデル、点線は多重間隙モデル



図2.3.3-6 乾燥密度1400 kg/m³のモンモリロナイト間隙の体積分率: (a)Ca型モデル、(b)Na型モデル

(3) 計算科学的手法による収着・拡散モデルの高度化検討

物質科学の研究においては、マクロなスケールで起こる物理現象や物性値を理解する際、より ミクロなスケールでの構造・物性、現象やダイナミクスからスケールアップしていく要素還元的 手法が広く用いられている。多様な時間・空間スケールを取り扱う地層処分の安全評価において も、現在の分析試験レベルで認識可能な電子/原子レベルから、第一原理的にマクロスケールの 物性を評価して現象を理解することは、処分システムの評価確証において重要な課題であると考 えられる。その際、実際には量子論的扱いが必要な原子・分子レベルの挙動においても、古典力 学で十分近似可能な静的/動的過程に対しては、古典統計力学を用いてマクロ物性を評価するこ とが、計算資源/負荷の上からも合理的である。地層処分研究においては、イオンの拡散挙動な どの動的過程が重要な評価対象の一つであるため、古典分子動力学(MD)計算が主に用いられて きた。一方で、鉱物表面へのイオンの吸着などの電子の授受を伴う化学反応を対象とする場合に は、電子に対する量子力学的計算と、断熱近似に基づいた原子核に対する古典力学的計算を組み 合わせた第一原理分子動力学法を用いる必要がある。また、系の静的に安定な状態を速やかに特 定する際には、動力学を伴わない量子化学計算が適用されている。

本調査項目では、圧縮ベントナイト中の間隙水特性、溶存核種の存在形態、核種の収着・拡散 挙動、さらに圧縮ベントナイトの間隙構造に影響を与える粘土鉱物の膨潤挙動等に着目し、分子 モデルによるナノスケールでの評価、メカニズムの理解を目的として、計算科学的手法(量子化 学、分子動力学計算等)を適用した評価解析を実施した。ここで実施した評価解析における課題 とアプローチの概念を図2.3.3-7に示す。古典MD計算を用いた解析では、粘土鉱物の膨潤挙動、ま た、ベーサル表面/層間での水の特性、Na⁺, Ca²⁺等の交換性陽イオン及びアクチニド核種の収着・ 拡散メカニズムを理解するため、層電荷・層間間隙幅等をパラメータとして、収着・拡散挙動の 変化を定量的に評価し、その適用性について検討した。また、量子化学計算・第一原理MD計算を 用いた解析では、粘土鉱物(モンモリロナイト)のエッジ表面における反応サイトの状態や核種 収着形態を理解するため、エッジ表面の安定性を評価し、酸解離定数の定量的評価の検討に着手 した。



図2.3.3-7 計算科学手法によって検証すべき課題とアプローチの概念図

1) 古典分子動力学(MD) 計算によるモンモリロナイト層間水の物性値評価

圧縮ベントナイトの主要成分であるモンモリロナイトは、粘土粒子の単位構造が積層した構造 を持ち、層間間隙を有する。特にNa型モンモリロナイトは膨潤特性が卓越しており、それにより 止水性が担保されること、また、電気二重層が支配する層間間隙は、陽イオンの主要な拡散経路 の一つであることなどにより、地層処分研究においてモンモリロナイト層間の特性評価は重要な 課題の一つである。特に層間の水和状態の安定性を評価するとともに、層間水の物性を理解し定 量的な評価手法を確立することは極めて重要である。そこで本研究では、層間における物性情報 を取得するため、膨潤挙動、層間水及び交換性陽イオンの拡散挙動、層間水の粘性・誘電率など の物理化学的特性について古典MD計算を用いて評価した。その際、交換性陽イオン(対イオン) の種類や層電荷(陽イオン交換容量)の変化に対する影響評価の観点で解析を行った。

モンモリロナイトの含水率(水重量/固相重量)に対する膨潤挙動の評価については、昨年度 の報告書において詳細を示した(日本原子力研究開発機構, 2017a)。以下の解析では、特に断ら ない限り、25℃(298.15 K)・1気圧(0.1 MPa)の条件で解析した。解析結果の一例として、層 電荷0.5のNa型に対する膨潤挙動を図2.3.3-8(a)に示す。横軸nは層間内の水分子数であり、層電 荷z = 0.5のNa型の場合、Naイオン0.5個に対して水分子がn個存在する系を表す。左側の縦軸は「底 面間隔」を表し、黒線で示したものが「膨潤曲線」である。解析結果は、XRDによる実測データ(日 本原子力研究開発機構,2017a)と整合的であった。XRD測定では、蒸留水中に分散させたNa型モ ンモリロナイトをガラス板上に沈降・乾燥させた後、湿度0%から100%に上昇させた際の試料のX 線回折ピークから底面間隔を算出した。一方で水蒸気吸着試験を実施して、各相対湿度に対する 含水率を計測することにより、含水率と底面間隔の対応関係を得た。相対湿度が90%を超えると、 底面間隔は約1.5 nmに達してほぼ一定となる。なお、MD計算では仮想的な含水系でシミュレーシ ョンしているため、相対湿度との直接的な関係はない。ただし、水蒸気吸着試験の結果を援用す ると、相対湿度と含水率の一対一対応が可能な領域においては、結晶膨潤の範囲内で相対湿度と 底面間隔を関係付けることが可能である。図中の赤線は「系の混合過剰エンタルピー」を表す。 混合過剰エンタルピーが右下がりの領域はエンタルピー的に安定な水和状態に対応し、右上がり の領域は膨潤状態に対応している。図2.3.3-8(b)では、層間水分子数に対する「層間水密度」を 黒線で示した。混合過剰エンタルピーとの高い相関が確認できる。シミュレーションにおいては ベーサル面に対する水平方向の伸縮が誤差の範囲で無視できるため、層間水密度は膨潤曲線の傾 きを反映した物理量であると考えられる。従って、層間水密度は層間における水和状態の安定性 を評価するための一つの指標となりうる。図2.3.3-8(b)で得られた混合過剰エンタルピーの極小 位置、あるいは層間水密度の極大位置から、1層水和・2層水和・3層水和およびわずかに確認でき る4層水和状態までを特定した。



図2.3.3-8 層電荷z=0.5のNa型モンモリロナイトの膨潤挙動: 混合過剰エンタルピーと底面間隔との関係(a)、及び層間水の密度との関係(b)

このようにして得られた、安定な水和状態における水和水分子数n、底面間隔及び層間幅を表 2.3.3-1及び表2.3.3-2に示す。表2.3.3-1では、交換性陽イオンの種類を変化させて、その影響を 評価した。層間幅を比べると、水和層数が少ないほどイオン種の影響が顕著に現れている。特に1 層水和状態の層間幅と、バルク溶液におけるイオンの水和Gibbs自由エネルギー(化学便覧, 2004) とを比較すると、強い相関関係が確認できる。このことから、同じ1層水和状態でも水和力の強い イオンは、より多くの水分子を吸着して安定化しているものと考えられる。一方、表2.3.3-2では、 Na型モンモリロナイトの層電荷を変化させて、その影響を評価した。いずれの水和層数に対する 層間幅も、層電荷が大きくなるにしたがって層間幅は狭くなっていくことが分かる。これは、層 電荷の増大とともに層間中の対イオンとベーサル面との静電引力が強くなるためであると理解で きる。

	水和層数 水分子数: n 底面間隔 [nm] 層間幅 [nm]			水和層数	水分子数:n	底面間隔 [nm]		
	1	2.75	1.314	0.360		1	2.00	1.302
Na型 層雷荷=0.5	2	5.00	1.585	0.630	Cs型 層雷荷=0.5	2	4.75	1.658
	3	7.75	1.936	0.982		3	7.50	2.010
	4	10.00	2.225	1.271		4	10.00	2.330
	水和層数	水分子数:n	底面間隔 [nm]	層間幅 [nm]		水和層数	水分子数:n	底面間隔 [nm]
	1	2.50	1.311	0.315	Ca型 層雷荷=0.5	1	2.75	1.370
K型 層電荷=0.5	2	5.00	1.627	0.631		2	5.50	1.639
	3	7.50	1.943	0.948		3	8.00	1.956
	4	10.25	2.295	1.299		4	10.50	2.274
	水和層数	水分子数:n	底面間隔 [nm]	層間幅 [nm]				
	1	3.00	1.386	0.408				
Sr型 層雷荷=0.5	2	5.50	1.649	0.670				
12.211 0.0	3	7.75	1.934	0.956				
	4	10.00	2.221	1.242				

表2.3.3-1 層電荷=0.5の層間水和状態に対する交換性陽イオン種の影響

層間幅 [nm]

0.197

0.552

0.905

1.225

層間幅 [nm]

0.404

0.672

0.990

1.308

表2.3.3-2 Na型モンモリロナイトの層間水和状態に対する層電荷の影響

	水和層数	水分子数:n	底面間隔 [nm]	層間幅 [nm]		水和層数	水分子数:n	底面間隔 [nm]	層間幅 [nm]
	1	_	_	_		1	2.50	1.351	0.435
層電荷=0 (パイロフィライト)」	2	5.00	1.727	0.828	Na型 層電荷=0.2	2	5.25	1.739	0.823
	3	7.50	2.074	1.175		3	7.50	2.035	1.119
	4	10.00	2.400	1.500		4	10.00	2.349	1.433
	水和層数	水分子数:n	底面間隔 [nm]	層間幅 [nm]		水和層数	水分子数:n	底面間隔 [nm]	層間幅 [nm]
	1	2.75	1.355	0.409	Na型 屠電荷=0.67	1	3.00	1.320	0.354
Na型 層電荷=0.33	2	5.25	1.690	0.744		2	5.00	1.530	0.564
	3	7.75	2.008	1.063		3	7.75	1.886	0.920
	4	10.25	2.328	1.383		4	10.00	2.173	1.207
	水和層数	水分子数:n	底面間隔 [nm]	層間幅 [nm]					
	1	3.00	1.309	0.344					
Na型 層雷荷=0.75	2	5.00	1.520	0.555					
	3	8.00	1.909	0.944					
-	4	10.00	2.163	1.198					

次に、安定な水和状態における層間内での対イオンと水分子の拡散係数のMD計算事例を、図 2.3.3-9に示す。横軸は水和層数を表し、縦軸は各水和状態における層間内での対イオンと水分子 の拡散係数D_{IL}を表す。ただし拡散係数は、同じくMD計算で得られたバルク溶液中の拡散係数D_wで 規格化した値である(以下、相対拡散係数と呼ぶ)。いずれのケースでも、より層間幅が狭い閉 じ込められた領域では相対拡散係数が小さくなる。Csイオンの相対拡散係数は、同じ1価の陽イオ ンであるNa⁺やK⁺に比べて水和層数に対する相対拡散係数の上昇率が低い。これはCsイオンが層間 内で内圏錯体的に分布し、ベーサル面との相互作用が強いためであると考えられる。一方、Caイ オンの場合は、2価陽イオンのためベーサル面との相互作用が強く、Naイオン等に比べ相対拡散係 数の上昇率が低くなったと思われる(日本原子力研究開発機構, 2016a)。



図2.3.3-9 層電荷0.5のモンモリロナイト層間における対イオン及び水分子の拡散挙動: Na型(a)、K型(b)、Cs型(c)、Ca型(d)

図2.3.3-10は、Na型モンモリロナイトで層電荷を変化させた場合の相対拡散係数への影響を示 したものである。層電荷が大きくなるとNaイオンとベーサル面との相互作用が強くなり、明らか に相対拡散係数が低い値になっている。中性の水分子の相対拡散係数も低いのは、Naイオンに水 和した水分子がNaイオンと同じ拡散挙動を示すためと考えられる。

4層水和状態以上の間隙幅における拡散挙動を見るため、層電荷0.5のNa型及びCa型モンモリロ ナイトを対象に、層間幅に対する相対拡散係数の漸近挙動を調べた結果を図2.3.3-11に示す。水 分子の漸近挙動を見ると、層間幅が10 nm程度になるとほぼバルク溶液の拡散係数に達している ことが分かる。一方、対イオンについては、両イオンとも層間幅を広げても拡散係数は低い値で 推移しているようである。これは、対イオンがベーサル面近傍の電気二重層の影響を受ける限ら れた領域に分布しており、層間幅を広げてもこの領域にはほとんど影響しないためであると考え られる。



図2.3.3-10 Na型モンモリロナイトの層間における対イオン及び水分子の拡散挙動: 層電荷0.33(a)、層電荷0.67(b)



図2.3.3-11 層電荷0.5のモンモリロナイト層間における対イオン及び水分子の 拡散係数の漸近挙動: Na型(a)、Ca型(b)

次に、モンモリロナイト層間水の粘性係数を評価することを目的に、MD計算の適用性を検討す る。一般に、ベントナイト中の間隙水に対する粘性係数は、閉じ込められた領域という構造的な 影響とともに、粘土鉱物の層電荷による静電的な影響により、バルク溶液に比べてその評価には 困難が伴う。ISD拡散モデルの高度化においても、電粘性の影響をより現実的に考慮するためには、 モンモリロナイト層間における間隙水の粘性挙動を理解することが重要である。MDシミュレーシ ョンによる輸送係数の計算は、一般に線形応答理論を用いて評価する(神山・佐藤, 1997)。拡 散係数の場合は、ある粒子単体に着目すれば求まる輸送係数であるため、層間のような限られた 領域でも比較的精度よく算出することができる。ところが粘性係数の場合は、応力テンソルを用 いて算出するが、応力自体の計算において時間ステップごとに大きな揺らぎをともなうため、層 間領域での粘性係数を精度よく求めることは非常に困難である。そこで本研究では、バルク溶液 中での水の粘性係数を精度よく求めることは非常に困難である。そこで本研究では、バルク溶液



図2.3.3-12 NaClバルク溶液中の水分子の拡散係数(a)及び粘性係数(b)

まず、NaC1電解質溶液を対象に、MDシミュレーションによりバルク溶液中の水分子の拡散係数 と粘性係数を評価した。図2.3.3-12(a)は、電解質濃度をパラメータとした水分子の拡散係数であ り、フィッティング曲線を赤の実線で示した。無限希釈系の水分子の拡散係数は、電解質濃度ゼ ロにおけるフィッティング曲線の値として評価し、 $D_w = 1.605 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ の値を得た。なお、 25℃における実測値は、 $2.299 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ である(化学便覧,2004)。図2.3.3-12(b)は、バル ク溶液の粘性係数の電解質濃度依存性である。青の実線は、実測で得られているJones-Doleの式 をプロットしたものであり、赤い実線は、拡散係数と同じくMDデータに対するフィッティング曲 線である。なお、NaC1電解質溶液に対するJones-Doleの式は、*c*を電解質濃度(mol/L)として次 式で与えられる(化学便覧,2004)。

$\eta(c) = \eta_{\rm w} (1 + 0.0062\sqrt{c} + 0.0793c + 0.008c^2)$ (2. 3. 3-1)

MD計算によるバルク溶液における無限希釈系の粘性係数は $\eta_w = 1.132 \times 10^{-3}$ Pa·sであり、した がって拡散係数と粘性係数の積は $D_w \cdot \eta_w = 1.816 \times 10^{-12}$ Nとなる。なお、25℃における実測値 は、2.047×10⁻¹² Nである(化学便覧, 2004)。現状のMDコードで用いている原子間相互作用ポ テンシャルは、結晶構造定数などの静的な物性値を再現するように決められたモデルであるため、 拡散係数等の動的な物理量の定量的評価に際してはこの程度の誤差を考慮する必要がある。

バルク溶液における拡散係数と粘性係数の積 $D_w \cdot \eta_w$ が層間においても等しいと仮定して、層間 中の粘性係数 η_{IL} を評価した結果を図2.3.3-13に示す。図2.3.3-13(a)では、同じ層電荷のNa型、 Cs型及びCa型に対し水和層数をパラメータとして変化を見た。縦軸は、バルク溶液の粘性係数 η_w で 規格化した値(以下、相対粘性係数と呼ぶ)を示している。拡散係数の結果を反映して、対イオ ンの価数の違い、また、層間内での内圏あるいは外圏錯体的イオン分布の違いにより差異が現れ る。図2.3.3-13(b)は、Na型モンモリロナイトで水和状態ごとに層電荷による依存性を示したもの である。電気二重層の影響が強く反映すると考えられる1層あるいは2層水和状態では層電荷の依 存性が強く現れ、それらに比べると、層間幅が広くなる3層・4層水和状態では層電荷の依存性が 弱められる。何れの水和状態にしても、相対粘性係数には、閉じ込められた領域の構造的な影響 とともに、粘土鉱物の層電荷にともなう電粘性の影響が存在することがMDシミュレーションによ り示された。そこで、現状のISD拡散モデルにおいて重要なパラメータである電粘性係数を、MD 計算の結果を援用しつつ評価することを検討する。



図2.3.3-14(a)は、層間幅をパラメータとして、Na型モンモリロナイト層間における相対粘性係 数をMD計算で算出したものである。図中の実測データは、Low (1976)及びHunter and Leyendekkers (1978)から引用した。Low (1976)の文献にあるように、試料として用いられたモンモリロナイト がUpton montmorilloniteであるとすると、その層電荷は0.41と推定される(Gates et al., 1996)。 ここで示したMD計算のデータは層電荷が0.5及び0.33のものであるが、層間幅が1 nm程度までは実 測データを良く再現しているのに対し、層間幅がそれ以上になると明らかに実測データとのズレ が現れる。層電荷が0.5と0.33の結果から考えて、層電荷0.41のMD計算を実施しても同程度のズレ が予想される。先にも記したように、現状のMDコードで輸送係数を計算する場合、この程度の誤 差はやむを得ないものと考えられる。一方、図2.3.3-14(b)は、同じ実測データに対して、現状の ISD拡散モデルで計算し比較したものである。すなわち、層電荷に起因した静電場の影響による層 間内の平均化された粘性係数η_{IL}を、Low (1976)に従って次式で評価する。

$$\frac{1}{-\eta_{\rm H}} = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta \frac{\mathrm{d}x}{\eta_{\rm w} [1 + f(\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x)^2]}$$
(2.3.3-2)

ここで δ は層間幅、 η_w はバルク溶液の粘性係数、 ψ は静電ポテンシャル、fは電粘性係数 (viscoelectric coefficient)である。Lyklema and Overbeek (1961)は、有機溶媒系の実測デ ータおよび誘電体理論による考察に基づき、水の電粘性係数を $f = 1.02 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ と評価し た。本研究では、いくつかの先行研究 (高橋, 1989; Kato et al., 1995; Lehikoinen et al., 1998) も踏まえて、終始この値を用いてきた。図2.3.3-14(b)の赤色実線は、バルク溶液に対する層間の 粘性変化が電粘性だけの影響によるものと仮定し、電粘性係数 $f = 1.02 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ を使って 計算した結果である。ただしISDモデルの計算に際しては、実測データに合わせて層電荷=0.41 とし、また、モンモリロナイトの比表面積は7.5 × 10⁵ m²/kgと設定した (Low, 1976)。一方で、 層間の粘性には、閉じ込められた領域という構造的な影響も考慮すべきであり、その一つとして イオン濃度の影響が考えられる (Low, 1976)。すなわち、層間には層電荷に対応する一定量の対 イオンが存在し、層間幅の減少にしたがって対イオン濃度が上昇するため、濃度効果により粘性 も上昇する。この濃度効果に対する評価式として、NaC1電解質のJones-Dole式 (式2.3.3-1)が適 用できるものと仮定すると、電粘性効果と濃度効果の相乗効果により図2.3.3-14(b)の青色実線が 得られる。Hunter and Leyendekkers(1978)では、電気二重層理論の解析解を用いて実測データと のフィッティングにより、電粘性係数を(0.5~1.0)×10⁻¹⁵ m²/V²と評価した。そこで、仮に電粘 性係数を 0.5×10^{-15} m²/V²として、ISDモデルにより濃度効果も含めて計算した結果を示したも のが図2.3.3-15(a)の赤色実線である。層間幅が0.8 nm程度より広い領域では、実測データの再 現性が 1.02×10^{-15} m²/V²の場合(図2.3.3-14(b)の青色実線)に比べて改善されている。層間幅 がおおむね1 nmより狭い領域において、ISDモデルでは実測データを再現できなくなる原因とし ては、現状のISDモデルが点電荷のPoisson-Boltzmann方程式に基づいて評価するものであり、粒 子サイズの影響が顕著になる領域では破綻をきたすためであると考えられる。実際、MDシミュレ ーションの結果(図2.3.3-14(a))を見ると、1 nmより狭い領域では実測データの再現性が非常 によい。したがって、ISDモデルを用いて高密度ベントナイト系や多重間隙モデルで1層・2層水和 状態などにおける拡散挙動を評価する際には、適用限界を考慮する必要がある。



図2.3.3-14 Na型モンモリロナイト層間水の相対粘性係数:MD計算と実測データの比較(a)、
及びISDモデル(f = 1.02×10⁻¹⁵ m²/V²)と実測データの比較(b)



図2.3.3-15 Na型モンモリロナイト層間水の相対粘性係数のISDモデルによる改良版 (*f* = 0.5×10⁻¹⁵ m²/V²) と実測データとの比較 (a)、及びMDシミュレーションによる層間の比誘電率 (b)

電場の添加により粘性係数が上昇する要因としては、粘性流動の活性化エネルギーが電場のエ ネルギー分だけ上昇するためと考えられる(Andrade and Dodd, 1946; Lyklema and Overbeek, 1961)。すなわち、バルクでの粘性流動の活性化エネルギーをαとして $\eta_w \propto \exp(\alpha/k_B T)$ と表すと (k_B はBoltzmann定数、Tは絶対温度)、電場のエネルギー密度が $\epsilon E^2/2$ なので(ϵ は誘電率、Eは 電場の強さ)、 $d\eta/\eta_w = f E^2$ となる。したがって、電粘性係数fは誘電率 ϵ に比例する量である。 Lyklema and Overbeek (1961)における水の電粘性係数の評価ではバルク水を想定しているため、 バルク水の誘電率(25℃の比誘電率は78.36)に基づいたƒの値である。そのためモンモリロナイ ト層間における電粘性係数は、層間内の誘電率に基づいて変化すべき量である。粘土鉱物間隙水 の誘電率は一般に知られておらず、MDシミュレーションによるグラファイト層間の計算例(Itoh and Sakuma, 2015) などがある程度である。そこで本研究の一環として、MDシミュレーションの データに基づき、モンモリロナイト層間水の比誘電率を計算した。層電荷0.33及び0.5のNa型モン モリロナイトを対象に、層間水の比誘電率の層間幅依存性を計算した結果が、図2.3.3-15(b)の赤 色及び青色実線である。層電荷0.41のデータはないが、図より同程度の結果になるものと予測で きる。そこで、MD計算で得られた層間幅に対する比誘電率の傾向性と、鉱物表面近傍(層間幅ゼ ロに対応)の比誘電率が約6 (Bockris, 1963) であること、及びバルク水 (層間幅無限大に対応) の比誘電率が78.36(化学便覧, 2004)であることから、比誘電率の推定曲線を図2.3.3-15(b)の 黒色実線で示した。この推定曲線に基づいて層間幅ごとに電粘性係数を設定し、さらに電場の添 加による誘電飽和効果(Malsch, 1928; Booth, 1951)を考慮して計算したISDモデルの結果を、 図2.3.3-15(a)の青色実線として示した。なお、層間幅ごとの電粘性係数は、層間幅が無限大、す なわちバルク水のとき $f = 0.5 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ となるように設定した。電粘性係数を変動させる効 果のみを考慮した場合はモデル曲線が実測データから大きく下側にずれ(図中の青色破線)、一 方、誘電飽和効果のみを考慮した場合はモデル曲線が大きく上側にずれる(図中の青色点線)。 すなわち、これら2つの効果がキャンセルされたため、電粘性係数一定かつ誘電飽和効果を無視し た簡易モデルの結果(赤色実線)とよく一致した。

本年度は、ISDモデルの高度化・検証の観点から、MD計算を用いてモンモリロナイト層間水の粘 性係数の評価を試みた。輸送係数の計算に対するMDシミュレーション自体の精度の問題があるた め、電粘性係数などのパラメータをMD計算の結果から直接決めることは今のところ困難であるが、 層間水の誘電率などMD計算で得られた情報を活用することにより、層間水の粘性挙動の理解を深 めることができた。また、電粘性係数をパラメータとしたISDモデルの粘性係数評価と実測データ とを直接比較することにより、現状のISDモデルで設定している電粘性係数の値は下方修正すべき であることが示唆された。この下方修正による、これまでに得られたISDモデルの解析結果への影 響評価については今後の課題である。また、電粘性係数一定かつ誘電飽和効果を無視した簡易モ デルがどの程度普遍的に有効であるかの検討、さらに層間幅が狭い条件で粒子サイズの影響が顕 著になる場合の対処法の検討なども今後の課題である。

2) ベントナイト層間/粒子間間隙が共存する系での古典MD計算による拡散挙動評価

圧縮ベントナイトにおける核種の収着・拡散挙動を解明するため、特にモンモリロナイトー水 溶液系を対象に、古典MD計算を用いてアクチニド核種の収着・拡散挙動を定量的に評価すること は重要な課題である。昨年度は、層間間隙における対イオンの変化がもたらすモンモリロナイト 層間への影響評価の一環として、アクチニド核種の一つであるウラニルイオン(U02²⁺)が対イオ ンとして完全に置換した系における拡散係数を計算した(日本原子力研究開発機構, 2017a)。本 年度は、アクチニド核種としてネプツニルイオン(Np02⁺)を対象に、自由水中およびモンモリロ ナイト層間における拡散挙動の評価とともに、炭酸イオン(C03²⁻)の影響を評価するため、C03²⁻ を含む系でのシミュレーションを実施して、炭酸錯体の形成、その収着・拡散に及ぼす影響等に

ついて定量的に評価した。さらに、より現実的な間隙構造における核種の挙動を評価するため、 層間間隙および粒子間間隙が共存するスーパーセルを作成し、水分子の分配に伴う層間の膨潤挙 動、さらに各種イオンの層間への侵入挙動について評価を試みた。

以下では、古典MD計算を用いて、モンモリロナイト層間間隙(層間水)と粒子間間隙(間隙水)の混合系スーパーセルを対象に、炭酸イオン共存/非共存下のもとでU0₂²⁺及びNp0₂+の移行挙動を 系統的に計算した結果を示す。計算対象は、以下のように設定した。

・層電荷0.33のNa型モンモリロナイト、2層水和状態: Na_{0.33} · (Al_{1.67}Mg_{0.33})Si₄O₁₀(OH)₂ · 5H₂O

- ・エッジ表面は(010)面 (Rotenberg et al., 2007)
- ・エッジ表面に現れるSi⁴⁺にはOH-基を計算初期に付加
- ・エッジ表面に現れるA1³⁺にはOH-基とH₂0を計算初期に付加
- ・エッジ表面に現れるMg²⁺にはH₂0を計算初期に付加
- ・系全体の総電荷はエッジに付加したOH-基の電荷を調整することによりゼロにする



図2.3.3-16 CO3²⁻非共存下におけるモンモリロナイト層間・粒子間間隙混合系での拡散履歴
(298.15 K、1.2 ns) : スナップショット(a)、Na⁺(b)、C1⁻(c)、及びUO2²⁺(d)

MDシミュレーションの状況を示す解析事例として、初期状態の粒子間間隙にはNaイオンが存在 せず(対イオンとして層間間隙にのみ存在)、炭酸イオンが共存しない系(陰イオンはすべてCl⁻ のみ、図2.3.3-16)及び炭酸イオンが共存する系(陰イオンはすべてCO₃²⁻のみ、図2.3.3-17)で のスナップショットと各イオンの拡散履歴を図示した。炭酸イオンが共存しない場合の図 2.3.3-16(b),(d)より、Naイオンとウラニルイオンの交換が起こり、ウラニルイオンの層間間隙へ の侵入が確認できる。これは、2層水和層間の間隙幅(およそ0.74 nm)に対するウラニルイオン の直径(0.58 nm、Marcus, 1997)から考えて矛盾しない。一方、炭酸イオンが共存する場合の 図2.3.3-17(b),(d)を見ると、ウラニルイオンの層間間隙への侵入がいくぶん減少しているように 見える。これはウラニルイオンが炭酸イオンと錯イオンを形成し、イオンサイズの増大が起因し て侵入を妨げるためであると推測することができる。また、2種類の陰イオンC1⁻及びC0₃²⁻はどち らも層間間隙にはほとんど侵入しておらず、「陰イオン排除」の現象を確認することができる。 ウラニルイオンをネプツニルイオンに置き換えたシミュレーションでも、ほぼ同様な結果が得ら れた。



図2.3.3-17 CO₃²⁻共存下におけるモンモリロナイト層間・粒子間間隙混合系での拡散履歴(298.15 K、1.2 ns) : スナップショット(a)、Na⁺(b)、CO₃²⁻(c)、及びUO₂²⁺(d)

次に、水分子と溶存イオンの拡散係数を、層間間隙内および粒子間間隙内に分けて評価した。 図2.3.3-18は、初期状態として層間内に水分子と対イオンのNa⁺のみ、また、粒子間間隙内は水分 子とNa⁺・C1⁻の電解質系(ケース(a),(b))、及びNa⁺・C1⁻・U0₂²⁺の電解質系(ケース(c),(d)) の場合である。一方、図2.3.3-19は、陰イオンのC1⁻をすべてC0₃²⁻に置き換えたケースである。す べてのケースにおいて、層間内と粒子間間隙内でそれぞれ独立に電気的中性が保たれている。陰 イオンは基本的に層間内には入っていかず(陰イオン排除)、C1⁻及びC0₃²⁻の拡散係数に関する有 意なデータは得られていない。層間内は陰イオンの影響を受けていないので、図2.3.3-18(a)と図 2.3.3-19(a)、及び図2.3.3-18(c)と図2.3.3-19(c)はほぼ同じ結果である。また粒子間間隙中の陰 イオンの拡散係数は、バルク溶液中での拡散係数の大小関係:C0₃²⁻ < Cl⁻(Marcus, 1997)が直 接反映しているものと考えられる。ウラニルイオンU0₂²⁺の拡散係数についても、粒子間間隙中よ りも層間内の方が低い値になることが予想されるが、統計上の問題があるため、定量的に明らか な差は現れていないようである。また、今回実施したMD計算の結果に関する限り、炭酸イオンが ウラニルイオンに与える影響についても、ほとんど現れていないようである。ウラニルイオンを ネプツニルイオンNp0²⁺に置き換えたケースも、ほぼ同等の結果が得られた。



図2.3.3-18 モンモリロナイト層間及び粒子間間隙での拡散係数(陰イオンはすべてCl⁻): 層間内・U0₂²⁺なし(a)、粒子間中・U0₂²⁺なし(b)、層間内・U0₂²⁺あり(c)、粒子間中・U0₂²⁺あり(d)



図2.3.3-19 モンモリロナイト層間及び粒子間間隙での拡散係数(陰イオンはすべてCO₃²⁻): 層間内・UO₂²⁺なし(a)、粒子間中・UO₂²⁺なし(b)、層間内・UO₂²⁺あり(c)、粒子間中・UO₂²⁺あり(d)

今回の古典MD計算により、モンモリロナイト層間間隙と粒子間間隙が共存する系におけるアク チニド核種の拡散挙動のシミュレーションに着手し、層間領域へのアクセス性に関する知見を得 ることができた。アクチニド核種に関する実測データは、鉱物間隙のみならずバルク溶液中にお いてもほとんど得られておらず、今回の結果は計算科学的手法の有効性を示す重要な結果といえ る。今回のシミュレーションでは、層間間隙が2層水和状態の場合のみを仮定して実施したが、1 層水和および3層水和状態も考慮してシミュレーションを実施することにより、アクチニド系イオ ンのアクセス性に関する情報、特に錯イオン形成の影響についてさらなる情報が得られるものと 考えられる。

3) 第一原理電子状態計算によるモンモリロナイト・エッジ表面の酸解離定数評価の検討

昨年度までの研究において、粘土鉱物のエッジ表面構造と放射性核種の収着形態に関する知見 を得るため、モンモリロナイトのエッジ表面を対象に表面構造のバリエーションと層電荷の影響 を考慮してモデル化し、量子化学計算によりその安定性を評価した(日本原子力研究開発機構, 2017a)。本年度はこれまでの研究を踏まえ、第一原理電子状態計算を用いてモンモリロナイト・ エッジ表面の酸解離定数を評価する方法について検討する。これまでの検討では、第一原理分子 動力学(MD)計算で原子間の平衡距離を導出し、経験的なBond Valenceモデルから酸解離定数の 導出を試みたが、この手法の欠点として、

(i) 強酸性の水酸基ではMD計算中にプロトンが脱離するため、原子間距離の評価が困難

(ii) 経験的な手法であるため、結果の信頼性の評価が困難

などが挙げられる。本年度は経験的なモデルを経ずに第一原理計算から酸解離定数を直接求める 手法を確立することを目指した。酸解離定数を導出するにあたり、まず以下のプロトン移動平衡 を考える。

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$
 (2. 3. 3-3)

このとき、希薄溶液に限ることにすると水の活量は1に近いので、平衡状態の酸解離定数K_aは次 式で与えられる。

$$K_{\rm a} = \frac{[{\rm H}_3 {\rm O}^+][{\rm A}^-]}{[{\rm H}{\rm A}]} \tag{2. 3. 3-4}$$

ここで[…]はモル濃度を表すが、厳密には活量を用いる。また、酸解離指数p K_a は、プロトン移動 反応の標準ギブスエネルギー ΔG^0 と以下の関係にある。

$$pK_{a} = -\log_{10}(K_{a}) = \exp\left(-\frac{\Delta G^{0}}{RT}\right)$$
(2. 3. 3-5)

したがって、プロトン移動反応の自由エネルギー変化が分かれば、酸解離定数を求めることができる。

分子シミュレーションから自由エネルギーを求める方法については、いくつか提案されているが、本研究では直感的に理解しやすい熱力学積分法に基づいた、Blue Moonアンサンブル法 (Carter et al., 1989; Ciccotti et al., 2005)を採用することとした。この手法により、ある原子の周りのプロトン配位数を拘束条件として、自由エネルギーの変化を求めることができる。本研究では、プロトンの配位数 $n_{\rm H}$ を次式で定義する (Sprik, 2000)。

$$n_{\rm H} = \sum_{i=1}^{N_{\rm H}} S(|\vec{r}_{\rm H_i} - \vec{r}_{\rm O}|)$$
(2.3.3-6)

ここで、 $N_{\rm H}$ はセル内のプロトンの数、 \hat{r} は該当する粒子の位置ベクトルを表す。またS(r)は重み関数であり、Fermi型の関数形を用いて次式で定義する。

$$S(r) = \frac{1}{\exp[\kappa(r - r_c)]}$$
(2.3.3-7)

ここで κ と r_c はパラメータであり、動径分布関数の形から、該当する原子間結合と水素結合の中間 くらいに設定する。また $\kappa^{-1} \ll r_c$ とする。反応による自由エネルギーの差をWとすると、Wは熱 力学積分法を用いて反応座標 ξ の関数として以下のように計算できる。

$$W = \int_{\xi_0}^{\xi_1} \frac{\partial W}{\partial \xi'} d\xi'$$
(2.3.3-8)

ここで ξ_0 は反応前の座標、 ξ_1 は反応後の座標である。本研究では、反応座標 ξ としてプロトンの配 位数 $n_{\rm H}$ を使う。式2.3.3-8の被積分関数は、反応座標に沿った力の大きさを表しており、拘束条件:

$$n_{\rm H}\left(\vec{r}_{\rm H_1}, \vec{r}_{\rm H_2}, \cdots, \vec{r}_{\rm H_{N_{\rm H}}}, \vec{r}_{\rm O}\right) - n_{\rm H}' = 0 \tag{2.3.3-9}$$

を伴うMD計算から次式で求めることができる。

$$\frac{\partial W}{\partial \xi'} = \frac{\langle Z^{-1/2}[-\lambda + k_{\rm B}TG]\rangle_{\xi'}}{\langle Z^{-1/2}\rangle_{\xi'}}$$
(2. 3. 3-10)

ここで λ は拘束条件に関するLagrangeの未定乗数、 k_B はBoltzmann定数、Tは絶対温度、 $\langle \cdots \rangle$ はアンサンブル平均、 $Z \geq G$ は次式で定義された補正因子である。

$$Z = \sum_{i}^{N} \frac{1}{m_{i}} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \vec{r}_{i}}\right)^{2} , \qquad G = \frac{1}{Z^{2}} \sum_{i,j}^{N} \frac{1}{m_{i}m_{j}} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \vec{r}_{i}} \cdot \frac{\partial^{2} \xi}{\partial \vec{r}_{i} \partial \vec{r}_{j}} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial \vec{r}_{j}}\right)$$
(2. 3. 3-11)

ここでm_iは原始iの質量、Nは拘束に影響される原子の数である。

次に、Blue Moonアンサンブル法の妥当性を検証するため、結果がよく知られているH₂Oのプロトン解離の評価に適用した。第一原理MD計算は、Born-Oppenheimer MD (BOMD)法を採用し、計算プログラムQuantum ESPRESSOで実施した。配位数の拘束条件として $n_{\rm H} = 1.9$ に設定した解析例を、図2.3.3-20に示す。左の図はMD計算のスナップショットであり、水色で囲った部分が拘束条件の対象となる分子である。一方右の図は、注目している酸素原子と周囲のプロトンとの二体相関関数 (pcf、左縦軸)及び積算配位数 (rcn、右縦軸)である。拘束条件付きMD計算により、配位数が正しく制御されていることが確認できる。





拘束条件として課した配位数 $n_{\rm H}$ の変化に対し、注目している酸素原子に近接した3つのプロトンの距離の変化を示したのが、図2.3.3-21(a)である。設定した配位数の変化に伴って、第2近接プロトンが徐々に酸素原子に接近する様子が現れ、シミュレーションが正しく実施されていることを示している。一方図2.3.3-21(b)は、各配位数に対応するプロトン位置での系の自由エネルギー(図中の青線)とその微分値(図中の赤線)である。配位数を1個の状態から徐々に増大させ、第2近接プロトンが酸素原子に接近するにしたがって、系の自由エネルギーは安定化していくことが分かる。配位数が $n_{\rm H}$ = 1.9~2.0の区間で微分値がゼロ点を取り、系の自由エネルギーは極小にな

る。すなわち、水分子は酸素イオンの周りに2個のプロトンが配位した構造が最も安定であるというよく知られた結果と整合的である。配位数が1から2へと変化した際の自由エネルギーの変化は $\Delta G^0 = 93.09 \text{ kJ/mol}$ であり、式2.3.3-5から酸解離指数はp $K_a = 12.2$ となる。今回実施した第一原理MDシミュレーションの設定温度は400 Kであるため、25℃での酸解離指数である14よりは小さな値となり、おおむね整合的な結果が得られた。

今後の課題としては、もう少し複雑な酸に対してBlue Moonアンサンブル法を適用し、この評価 手法の適用性を検証するとともに、モンモリロナイトのエッジ表面を対象として官能基ごとの酸 解離指数を算出することが挙げられる。



図2.3.3-21 拘束条件の変化に対する3つの近接プロトンの距離(a)、 および拘束条件の変化に対する自由エネルギーの微分値と自由エネルギーの変化(b)

(4) アップスケーリング手法の検討

1) アップスケーリング手法の文献調査

最先端の分析データやMD計算などの分子モデルに基づくナノスケールの情報から、メソスケールおよびマクロスケールの物性値(マクロ拡散係数等)を評価するアップスケーリング手法の確立を目的として、電場が存在する多孔質媒体中での荷電粒子のランダムウォーク・シミュレーションに関する文献調査を行った。

ここでは、ミクロスコピックな系で静電相互作用を考慮して、イオンの拡散挙動を数値計算で 求めた解析事例を紹介する(Li et al., 1998)。この文献は、イオンチャネル(細胞の生体膜に ある膜貫通タンパク質の一種。受動的にイオンを透過させるタンパク質の総称)のトーラス構造 がイオンの輸送挙動に及ぼす影響を確認するために、静電相互作用を考慮して様々な条件のもと でイオンのブラウン運動をシミュレーションしている。解析体系は、イオンのリザーバーとして 細胞の内側と外側を模擬した上下2つの円柱(それぞれ、直径60Å・高さ90Å)と、それら2つの 円柱が接する境界面上でイオンチャンネルを担うたんぱく質を模擬したトーラス体から構成され る。イオンがチャンネルを通過できるのは、境界面の中心付近にある直径8Åの領域のみである。 上下2つのリザーバーにはNa⁺とCl⁻が、それぞれ25個ずつ初期配置されており、したがって電解質 濃度=0.15 mol/Lの状態にある。体系内のイオンは、次式で与えられるように、静電相互作用を 考慮したLangevin方程式にしたがってブラウン運動するものとする。

$$m_i \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\nu}_i}{\mathrm{d}t} = -m_i \gamma_i \boldsymbol{\nu}_i + \boldsymbol{F}_{\mathrm{R}}(t) + q_i \boldsymbol{E}_i$$

(2.3.3-12)

ここで m_i はイオンiの質量、 q_i はイオンの電荷、 v_i はイオンのドリフト速度である。すなわち右辺 第1項は、周囲の溶媒分子から受ける粘性抵抗を表し、 $m_i\gamma_i$ はその摩擦係数である。右辺第2項は、 溶媒分子の衝突によるゆらぎの効果であり、アンサンブル平均がゼロのランダム力を表す。また 右辺第3項目の E_i は、イオンiの位置におけるあらゆる電場の合計を表し、その中には1)他のすべ てのイオンから生じる電場、2)タンパク質内の固定電荷から生じる電場、3)膜電位(細胞の内外 に存在する電位の差)から生じる電場、4)タンパク質表面に誘起された鏡像電荷から生じる電場、 を含む。電場 E_i は、これらの電荷を考慮してPoisson方程式を解くことにより得られる。式2.3.3-12 のLangevin方程式系を解くためのアルゴリズムは、van Gunsteren and Berendsen (1982)による 手法を用いた。時間間隔 Δt で離散化した各イオンの位置と速度は、以下の手順で計算される。

- 1) Poisson方程式を解いて得られた静電ポテンシャルを用いて、時刻 t_n にイオンiに作用する静 電力: $F(t_n) = q_i E_i$ 及びその微分: $[F(t_n) - F(t_n - \Delta t)]/\Delta t$ を計算する
- 2)時間間隔 Δt の間にイオンに作用している正味のランダム力(stochastic force)は、サンプリングされた $F_{R}(t)$ の値から計算する
- 3) Langevin方程式の差分解に、上で求めた $F(t_n)$ とその微分及び $F_R(t)$ を代入して、時刻($t_n + \Delta t$) におけるイオンの位置と、時刻 t_n におけるイオンの速度を計算する
- この手続きを、系に含まれるすべてのイオンに対して、設定したステップ数だけ繰り返す。
- このようにして実行されたブラウン運動のシミュレーション事例として、次の4ケースを設定する。
 - ケース1:イオンチャネルから5 Åだけ離れた位置にNa⁺あるいはCl⁻を置いて、その後の位置変 化を追跡。
 - ケース2:トレーサーイオンはケース1と同じ設定とするが、イオンチャネルの近傍(界面から2 Å の位置)のタンパク質内に4個の電気双極子を対称な位置に固定する。何れの双極子も、負の電荷が間隙水とタンパク質の界面側に固定されているものとする。
 - ケース3:イオンチャネルの内外に100 mVの電位差をかけて、z = −20 Åの位置にNa⁺を置いて 追跡。このケースでは、電気双極子は置かない。
 - ケース4:ケース3の設定に加えて、ケース2と同様に4個の電気双極子を固定する。

何れのケースも時間間隔Δtを50 fsとして、50000ステップ(2.5 ns)に亘ってシミュレーションした。ケース1では、間隙水とタンパク質の誘電率の差に起因した鏡像電荷(間隙水の誘電率がタンパク質の誘電率より十分大きいため、間隙水中のイオンと同符号でほぼ等しい大きさの電荷)が、 界面を挟んでイオンと対象な位置(タンパク質内部)に誘起されるため、イオンと鏡像電荷の間 に斥力が生じて、どちらのイオンも急速にチャネルから遠ざかって行く。一方ケース2では、Cl⁻ については鏡像電荷による斥力と電気双極子による斥力のためチャネルから急速に遠ざかるが、 Na⁺については鏡像電荷による斥力と電気双極子の負電荷に起因した引力がバランスして、チャネ ル近傍で揺らぐ。またケース3のNa⁺は、鏡像電荷による斥力とともに、膜電位によりチャネル方 向に静電力が働くため、おおむね出発点近傍に留まっている。さらにケース4の場合、Na⁺は電気 双極子との引力効果によりチャネル近傍のポテンシャルバリアを乗り越えてイオンチャネルを通 過することが可能となる。

当該論文で用いられているシミュレーション手法は、数Å~数nmスケールの拡散挙動に適用さ れたものであり、電気二重層が支配する鉱物層間/粒子間間隙を対象とした拡散シミュレーショ ンにも適用可能であると考えられる。当該論文では静電場を求める際、簡単のためにPoisson方程 式の解析解が構成できるような特殊な幾何形状を持つ構造を対象としてシミュレーションを実施 しているが、より一般的で複雑な構造モデルに適用する際にはPoisson方程式に対する数値解法を 組み合わせる必要がある。ISD拡散モデルにおける静電場評価手法の適用性などを検討するととも に、鉱物間隙の支配的な構造特性を抽出したモデル化の検討などが課題となる。

2) ランダムウォーク法を用いたアップスケーリング手法の検討

ベントナイト緩衝材を対象としたアップスケーリング手法の確立を目的として、ランダムウォ ーク(RW)シミュレーションを用いた解析コードの開発を進めている。評価に用いる解析コード としては、花崗岩中の拡散メカニズムを理解するために黒雲母の層状構造を考慮した仮想的な解 析体系に適用してその有効性が示されているPARTRIDGEコードを用いた(日本原子力研究開発機構, 2016a)。

佐藤(2002)では、圧縮ベントナイト中の拡散移行経路の異方性について議論するため、圧縮ベ ントナイトの構造を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察するとともに、透過拡散試験によりHTO の実効拡散係数*D*eを圧縮成型方向に対して同軸方向及び直角方向に対して測定した。ベントナイ ト中の拡散移行経路に関するモデル概念図を、図2.3.3-22に示す(佐藤(2002)より引用)。図(a) はクニゲル®V1を想定したモデルであり、スメクタイト積層体の他に随伴鉱物や不純物を含む。一 方、図(b)はクニピア®Fを想定したモデルであり、スメクタイト含有率はほぼ100%である。 PARTRIDGEコードを用いた本解析では、佐藤(2002)で用いられた試料を想定して間隙構造を構成 し、分子シミュレーションによる再現性を検討した。



試計算としてモンモリロナイト含有率100%の系をモデル化し、設定する乾燥密度に応じて間隙 率を調整する。図2.3.3-23はベントナイトを構成する2種類のユニットであり、それぞれ7nm× 7nm×7nmの立方体構造とする。図(a)はモンモリロナイト粒子をモデル化した"鉱物ユニット" であり、厚さ1 nmの層状体(モンモリロナイト積層体の固相部分、間隙率=0)3層と、厚さ2 nm の層間間隙(間隙率=1)2層から構成される。一方、図(b)は粒子間間隙をモデル化した"間隙ユ ニット"であり、間隙率は任意に設定できる。2種類の構成ユニットを3次元に配置した計算体系 の例を、図2.3.3-24に示す。縦・横・高さそれぞれ28ユニットずつ(28)³ = 21,952個のユニットか ら構成され、一辺の長さが約0.2 µmの立方体試料に相当する。佐藤(2002)の試料条件に合わせて、 乾燥密度=1000 kg/m³のクニピア[®]Fの場合は全体の間隙率を0.653とし、層間間隙と粒子間間隙 の間隙割合が1:1になるように設定した。図2.3.3-24では、鉱物ユニットの積層方向が粒子の拡散 方向に対してすべて垂直方向になるケースを示している。初期条件として図2.3.3-24(b)に示す赤 色の端面に拡散粒子(ランダムウォーカー)を配置し、反対側の端面から体系外に移行する際の 移行率を算出する。佐藤(2002)では、乾燥密度を変えた条件として乾燥密度=1500 kg/m³のケ ースも実施しているが、この場合は全体の間隙率を0.479とし、層間間隙と粒子間間隙の間隙割合 が9:1になるように設定した。なお、本解析では、試計算のため拡散粒子として中性粒子のHTOを 想定し、層間間隙及び粒子間間隙における局所的な拡散係数には電粘性を考慮したISD拡散モデル による計算値(自由水中拡散係数に電粘性を考慮した電気的収れん度を乗じた値)を設定した。



図2.3.3-23 ベントナイトを構成する2種類のユニット: モンモリロナイト鉱物ユニット(a)、粒子間間隙ユニット(b)

HT0の実効拡散係数は、下流側端面における粒子移行率(flux)の経時変化をプロットし、1次 元拡散方程式の解析解とのフィッティングにより評価した。本解析の計算条件と解析結果の一覧 を、表2.3.3-3に示す。表中の「局所拡散係数」は、ISD拡散モデルで計算した層間及び粒子間間 隙における局所的拡散係数である。「HT0実効拡散係数」が、今回実施したシミュレーションによ る解析結果である。また右端の列には、各解析ケースに対応する条件での実測データを示した(佐 藤,2002)。本解析は極めて簡略化した構造モデルのシミュレーションではあるが、実測データ と同じオーダーの実効拡散係数が得られた。また乾燥密度=1000 kg/m³のケースでは、「平行ケ ース」と「垂直ケース」の実効拡散係数の比を見ると、シミュレーション結果の7.93/3.20 ≅ 2.5に 対し実測データは2.7/1.2 ≅ 2.3 であり、比較的近い値が得られている。一方、乾燥密度= 1500 kg/m³の場合は実測データとの解離が見られ、層間/粒子間の間隙割合などの条件設定に対 する検討が必要と思われる。



図2.3.3-24 2種類の構成ユニットを3次元配置した例(乾燥密度=1000 kg/m³のクニピア[®]F). 鉱物ユニット積層方向が拡散方向に対しすべて垂直となるケース:鳥瞰図(a)、2次元断面図(b)

解析ケース	乾燥密度 [kg/m ³]	間隙率 [-]	鉱物ユニットの配向	局所拡散係数 [m ² /s]	HTO 実効拡散係数 [m ² /s]	実測データ [m ² /s] (佐藤, 2002)
密度1.0平行ケース	1000	0.653	拡散方向に平行	層間:8.48E-10	7.93E-10	2.7E-10
密度1.0垂直ケース	1000	(層間:粒子間 = 1:1)	拡散方向に垂直	粒子間:1.93E-9	3.20E-10	1.2E-10
密度1.5平行ケース	1500	0.479	拡散方向に平行	層間:7.07E-10	3.08E-10	1.3E-10
密度1.5垂直ケース	1500 密度1.5垂直ケース	(層間:粒子間 = 9:1)	拡散方向に垂直	粒子間:9.60E-10	1.83E-11	3.3E-11

表2.3.3-3 RWシミュレーションの計算条件と解析結果

今回のシミュレーションでは、層間及び粒子間間隙における局所的拡散係数としてISD拡散モデ ルによる計算値を用いたが、昨年度の文献調査: Churakov et al. (2011)のように古典MD計算の 結果を援用する手法も考えられる。しかしながら、粘土鉱物間隙中でのイオンなど荷電粒子の拡 散挙動に対しては、陽イオン濃集・陰イオン排除に起因した濃度勾配による加速/減速効果が本 質的であり、現状のMD計算ではこれらの効果を取り入れた評価が困難である(例えば、層間領域 とエッジ表面領域を含むような大規模なシミュレーション、あるいは非平衡系のシミュレーショ ンが必要と思われる)。この観点から、当面はISD拡散モデルによる局所拡散係数の評価が妥当と 考えられる。また、今後の検討課題としては、より現実的な鉱物配置パターンの検討、イオンな どの荷電粒子に対するシミュレーション、あるいは先の文献調査で見たように、静電場が局所的 に与えられた場合の荷電粒子のランダムウォーク法の検討などが挙げられる。

3) メソスケールに着目した間隙構造のモデル化とマクロパラメータ算出の方法論の検討

本項では、ミクロスケール、メソスケールおよびマクロスケール(実測値等)のマルチスケー ルでの連携の具体化に着目し、その基盤技術となる多孔質媒体の間隙構造のメソスケールに着目 したモデル化手法と、その結果に基づく実測値と比較可能なマクロ物性値(拡散係数、弾性係数 等)の算出方法の整備を目的として、間隙構造のモデル化とマクロパラメータ算出のための方法 論を検討した。さらに、計算効率の向上に向けてのGPGPU (General Purpose computing on Graphics Processing Unit)の活用についても検討を行った。

本研究では、平成25年度に、ランダムウォークによる3次元非定常拡散解析をGPGPU上で並列計
算することで、複雑形状領域における拡散問題に対しても著しい計算効率の向上が達成できるこ とを示した(日本原子力研究開発機構, 2014a)。平成26年度には、粘土含水系の多孔質媒体の幾 何形状や間隙構造を、粘土シートの堆積に着目した2次元の粗視化分子動力学(MD)シミュレーシ ョンにより生成する堆積構造モデルで表現する研究に着手し、基本プログラムの作成を行った(日 本原子力研究開発機構, 2015a)。粗視化MDシミュレーションでは、複数の粗視化粒子(水和粘土 分子の単位構造を、仮想的な一つの粒子によって表現したものである)を連結することで一つの 粘土分子(シート)を表現し、これらの粗視化粒子の運動を追跡することで、粘土シートの変形、 運動、相互作用を表現する。このプログラムでは、粘土シートは大きく弾性変形しうるとの仮定 のもと、水和した粘土シートを仮想的な重力場のもとで堆積させることで、2次元的な積層構造を 持つ多孔質体媒体を生成することが可能となった。平成27年度には、堆積構造のモデル化につい て、特に体積拘束により粘土含水系を圧縮する機能を導入することで、より多様かつ現実的な堆 積構造モデルの作成が可能となった(日本原子力研究開発機構, 2016a)。また、その結果を加工 し拡散解析ソルバーに引き渡すことで、微視的な間隙構造の特性を反映した拡散解析とマクロ拡 散係数の算出までを実行することが可能となった。これらの進展により、顕微鏡等による直接観 測が非常に困難な粘土含水系の堆積構造のモデルを作成し、それに基づきナノスケールレベルの 微視的な間隙構造(拡散経路として見たときの間隙の屈曲状況等)の特性と観測可能なマクロ物 性値とを計算科学の手法により結びつけることが可能となってきた。さらに、平成28年度は、粘 土含水系の微視的多孔質構造を考慮した変形挙動の解析を、ひずみ及び応力制御下において実施 することを目的とした、平成27年度までに開発した2次元の粗視化MDシミュレーションプログラム の拡張を行い、解析の試行、並びにナノからマイクロメートルオーダーのメソスケール領域にお ける粘土含水系の応力とひずみの関係を調べる手法の提案を行った。

このようなアプローチはこれまでほとんど行われておらず、性能評価解析技術の高度化という 工学的意義のみならず、粘土含水系の物理化学的性質を解明するための科学的に有用なツールと しての意義も有すると期待される。

以上を踏まえ、本年度は以下を目的とした研究を進めた。

- ・粘土含水系の微視的多孔質構造を考慮した変形挙動の解析を、ひずみ及び応力制御下において実施することを目的とした2次元の粗視化MDシミュレーションプログラムについて、平成28年度までに開発した機能に、一定の温度下における応力とひずみ増分の関係を調べることで対象とする系の弾性係数を求めることを可能とする機能の追加、および解析の試行
- ・平成29年度までに開発・整備したメソスケールに着目したモデル化手法、プログラム、解析 事例等の解析要素技術を踏まえての、当該技術の実用化に向けての課題の提案

はじめに、粘土含水系の微視的多孔質構造を考慮した変形挙動の解析を、ひずみ及び応力制御 下において実施することを目的とした2次元の粗視化MDシミュレーションプログラムについて、平 成28年度までに開発した機能に、一定の温度下における応力とひずみ増分の関係を調べることで 対象とする系の弾性係数を求めることを可能とする機能の追加を行い、解析を試行した(図 2.3.3-25~27)。図2.3.3-25は、所定の密度を有する粘土の組織構造数値モデルを得るために用 いた、初期モデルを示したものである。このモデルでは、ユニットセル内に20~90 nmの粘土分子 が40個含まれ、粗視化粒子数は2041個のものである。ユニットセルは、水平方向、鉛直方向とも 周期構造を成すと仮定して計算を行い、これによりセル境界の影響を除去する。粗視化MD計算で

2 - 99

は、ユニットセルサイズを一定の速度で縮小し、乾燥密度が1.4 g/cm³の組織構造モデルを作成す る。以上の方法で得られた組織構造モデルを、300 Kの定温条件で水平方向に一軸圧縮し、応力と ひずみが線形関係を保つ範囲で応力増分-ひずみ増分関係を調べ、弾性係数(ヤング率)を推定す る。ここでは、乾燥密度の変化による弾性係数の違いを見るために、図2.3.3-26に示すように、 密度1.4 g/cm³(図2.3.3-26(a))の組織構造モデルを更に等方圧縮することで、乾燥密度1.5、1.55 および1.6 g/cm³のモデル(図2.3.3-26(b)~(d))を作成し、それぞれに対して水平方向のヤン グ率を推定した。図2.3.3-27に、水平方向へ圧縮をした際の、圧縮ひずみ増分[%]と水平方向の 直応力[MPa]の計算結果を示す。このグラフには、乾燥密度が1.5~1.6 g/cm³までの3つのモデル に対する結果を示している。有限個の粒子系による計算結果のため、応力値にはゆらぎが見られ るものの、ひずみと応力増分との間には、概ね直線関係が見られることが分かる。図2.3.3-27で 白の実線で示す回帰直線の傾きから、それぞれのモデルについてヤング率[GPa]を算出すると、密 度の小さな順に、3.05、5.33、8.48となった。これらの値を縦波の弾性波速度[km/s]に換算する と、順に、1.25、1.63、2.06となる。このような音速値のデータを用いれば、例えば、超音波計 測によって得た弾性波速度と比較することで、今後、組織構造モデルの妥当性検証に利用するこ とができると考えられる。







図2.3.3-26 異なる乾燥密度の粘土の組織構造数値モデル: 密度1.4 g/cm³(図(a))の組織構造モデルを等方圧縮することで作成



図2.3.3-27 水平方向に一軸圧縮したときの圧縮ひずみと水平方向直応力の関係:ひずみと応力 の値は、圧縮開始時からの増分を表す。なお、密度1.4g/cm³については、応力とひずみのゆらぎ が大きく線形関係を示す範囲が明確でないため図に結果を示していない。

また、ベントナイト緩衝材は、モンモリロナイトとケイ砂を混合して作製される。そのため、 緩衝材の微視構造モデルについても、微細かつ板状の粘土鉱物ばかりでなく、マイクロメートル スケール大のケイ砂粒子の混合を考慮したモデルを準備し、ケイ砂混合が緩衝材のマクロ物性に 与える影響も調べることができるようにしておく必要があると考えられる。そこで、前述の粗視 化MD法について、球状(2次元解析のため実際には円盤状)の粗粒介在物を含む粘土含水系に適用 できるようにするためのプログラムの拡張を行った。図2.3.3-28は、機能拡張を行ったプログラ ムを用いて行った、2つの円盤粒子(直径30及び15 nm)を含む粘土含水系の等方的な圧縮につい てのシミュレーションを行った結果であり、時間の推移、すなわち圧縮の進行順に図(a)~(f)と して示している。これらの計算では、円盤粒子の直径は、粗視化粒子径より20倍以上大きなもの を用いているが、いずれのケースでも時間ステップの進行に対して安定に計算を進めることがで き、分子同士の侵入やすり抜けといった不具合も起きていないことが分かる。なお、このシミュ レーションでは、円盤粒子と粘土鉱物は互いに侵入し合うことがないよう、接近した際には、反 発力が生じるように設定されている。一方、分子間の相対位置によらず、引力は働かないものと しており、その結果、粘土鉱物が混合される過程で、粘土鉱物同士がはじめに凝集し、ユニット セルの圧縮が進行するにつれ、凝集した分子集団が円盤粒子の間隙を埋めるように配置される傾 向が見られる。このようにして得られたモデルは、今後、粘土とケイ砂の混合系における拡散や 変形メカニズムの理解に利用できると考えられる。なお、どのような相互作用モデルが妥当であ るかについては今後検討を行っていく必要があるが、円盤粒子と粘土分子の間に引力が作用する ように設定することは容易であり、また、円盤粒子以外(例えば、だ円板)の粒子を考慮するこ とも異方的な相互作用力ポテンシャルを用いることで可能になると考えられる。

以上のように、多孔質媒体の間隙構造のメソスケールに着目したモデル化手法および実測値と 比較可能なマクロ物性値の算出方法の整備に向けて、5か年で数値解析のための要素技術を開発・ 整備してきた。今後さらに、これらの評価技術を処分システムの性能評価解析あるいは設計にお ける基礎情報として活用できるようにしていくためには、3次元粗視化MDによる粘土含水系の組織 構造モデル作成、モンモリロナイト鉱物の分子形状、粒径分布、組織構造、力学物性の実験的評 価、マクロ-ミクロ場(拡散場、力学場等)の非定常連成解析などが課題となる。



図2.3.3-28 2つの円盤粒子を含む粘土含水系の圧縮シミュレーションの結果例

(5) 核種移行評価の不確実性に係る課題と評価手法に関する調査

圧縮ベントナイト中の間隙水化学は、核種の溶解度と支配化学種、収着や拡散パラメータの設 定のための重要な前提条件である。従来、圧縮ベントナイト中の間隙水化学は、ベントナイトの 主成分であるNa型モンモリロナイトの層間でのイオン交換、エッジでの酸塩基解離反応、随伴鉱 物の溶解・沈殿等を考慮した平衡論モデルによって、不確実性も含めて評価されてきている(例 えば、核燃料サイクル開発機構,1999c)。また収着と拡散のモデル及びパラメータについては、 統合収着・拡散(ISD)モデルの開発において、不確実性に関する検討を行ってきた(日本原子力 研究開発機構, 2013c)。このようなモデルによる核種移行パラメータやその不確実性の評価につ いては、特に重要なパラメータである収着分配係数及び実効拡散係数を中心として、国内外で多 くの検討がなされてきている。これまで、圧縮ベントナイトの間隙水化学及び核種の収着を地球 化学計算コードPHREEQC (Parkhurst et al., 1995) によって評価し、電気二重層理論に基づく実 効拡散係数評価コードISDCalc(ISD拡散コード)を組み合わせて、間隙水化学・収着・拡散を整 合的に評価する手法(統合収着・拡散評価手法)が構築されている(日本原子力研究開発機構, 2013b)。さらに本事業において、平成26年度には、PHREEQCによる間隙水化学の評価とISDCalc コードを連携した不確実性評価コードUPhreegcISDCalc(ISD不確実性評価コード)の開発を進め てきた。その際、同一元素の複数の化学種が共存するような複雑な系にも適用可能にするため、 PHREEQCの解析で得られた間隙水に共存する同一元素化学種に対し、ISD拡散コードによりそれぞ れの実効拡散係数を評価するとともに、それら化学種の存在割合を考慮して平均化処理すること により、元素としての実効拡散係数を評価する機能を整備した(日本原子力研究開発機構, 2015a)。 一方、ISD拡散コードに関するこれまでの開発では、間隙構造に対する均質間隙モデルを用いた評 価とともに、不均質構造を考慮した多重間隙モデル(間隙幅が異なる複数の間隙を想定して、各 間隙の体積割合を考慮した平均化処理を行うモデル)への適用性評価を実施してきた(日本原子 力研究開発機構, 2016a)。

そこで本年度は、人工バリア(ベントナイト)中の収着・拡散パラメータを不確実性も含めて 定量的に評価するため、拡散モデルの多重間隙構造を考慮した高度化を反映して、これまで開発 してきたISD不確実性評価コードの改良を行った。具体的には、ISD不確実性評価コードに間隙構 造の不均質性を考慮した拡張を実施し、それぞれの間隙において複数化学種の平均化処理を行う とともに多重間隙構造に関する平均化を実施して、これら二重の平均化処理を行うことにより、 同一元素ごとの多重間隙構造を考慮した実効拡散係数を評価するための不確実性評価コードを整 備した。また、複数化学種共存系における化学種ごとの実効拡散係数に対する多重間隙平均化処 理を実施して、上記の二重平均化処理の結果との整合性を確認するとともに、評価コードの機能 を整備した。

1) 不確実性評価コードシステム開発の概要

原子力機構では、これまで開発してきたモデル評価手法との整合性も考慮しつつ、地球化学計 算コードPHREEQCを用いた不確実性評価ツールの開発/評価解析を進めてきた。本コードシステム では、パラメータセット生成コードにおいて、変動パラメータの確率密度関数の情報を入力する ことにより、LHS(ラテン超方格サンプリング)法に基づいて必要なサンプル数のデータセットを 生成することが可能である。地球化学計算コードとしては、これまでの間隙水化学や収着モデル 計算に用いてきたPHREEQCを採用する。統計解析コードとしてSPOP(統計ポストプロセッサー)コ ードを使用し、PHREEQCにより算出された収着分配係数等の出力値のヒストグラムや累積分布関数 を作成するとともに、確率密度関数を設定した変動パラメータの重要度に関する情報(変動パラ メータ値と収着分配係数等の出力値との偏順位相関係数など)を得ることができる。

PHREEQCによる間隙水化学の評価とISDCalcコードを連携した不確実性評価コード UPhreeqcISDCalcコードの処理流れを、図2.3.3-29に示す。コードの主要計算部分は2つのパート、 すなわちPHREEQCコードを用いて間隙水化学特性/収着分配係数を計算するパートと、ISDCalcコ ードを用いて実効拡散係数を計算するパートから成る。ISDCalcコードで実効拡散係数を計算する 際、必要となる入力パラメータのうち陽イオン交換容量は、間隙水化学特性を計算する際の入力 パラメータと整合的にサンプリングし、また、イオン強度はPHREEQCコードによる計算結果を入力 パラメータとして用いる。



図2.3.3-29 PHREEQCとISDCalcを連携した不確実性評価ツールの処理流れ

2) 不確実性評価コードの検証とパラメータ感度解析の評価事例

拡張されたUPhreeqcISDCalcコードの動作確認をおもな目的として、純粋なクニゲル®V1(真密 度=2700 kg/m³、陽イオン交換容量=60.1 meq/100g)を対象に、初期間隙水を純水とした場合 の解析を実施した。不確実性を考慮するパラメータの一覧を、Srを例として表2.3.3-4に示す。本 解析では、パラメータの分布幅に対する感度解析機能を評価するため、分布形状はすべて「一様 分布」を仮定し、また、これまでに整備してきた間隙水化学および収着モデルのパラメータ値 (Tachi et al., 2014a)を基準として一桁の変動幅を設定した。なお、パラメータセットのサンプ リング数は1000とした。

まず、複数化学種混合の影響及び間隙モデルの影響を評価するため、モデルパラメータの代表 値を用いて実効拡散係数の比較を行った。解析結果を、表2.3.3-5に示す。乾燥密度= 1400 kg/m³ より、全体の間隙率は0.48である。PHREEQCによる間隙水化学計算から、平衡後のイオン強度は 0.155 mol/Lであった。また、平衡後のSrの溶存化学種は表中の3種類であるが、その間隙中濃度 からSrOH*はほとんど無視できる。幾何学的因子GはHT0の実効拡散係数から電粘性を考慮して算出 し、均質間隙モデルではG = 0.314、多重間隙モデルではG = 0.364となる。本解析での多重間隙 モデルは、粒子間間隙(層間幅= 0.004 nm)の他に層間間隙として1層水和状態(層間幅= 0.704 nm)、2層水和状態(層間幅= 1.02 nm)、3層水和状態(層間幅= 1.34 nm)から成る間 隙モデルである。何れの間隙モデルも複数化学種に関する平均値は濃度比を重みとする平均化で あり、主要な化学種はSr²⁺となるため妥当な結果である。多重間隙モデルで陽イオンの拡散係数が 高いのは、試計算のため体積分率の評価式が実測データと整合していないことが原因と考えられ る。Sr元素に対する実効拡散係数の実測値として参考になるデータは、乾燥密度= 800 kg/m³の クニピア[®]Fのものになるが、イオン強度= 0.155 mol/Lにおける推定値で $D_e(Sr)$ = 4.19× 10⁻¹⁰ m²/sがある(日本原子力研究開発機構, 2013c)。この実測データと直接比較はできない が、均質間隙モデルの計算値とはおおむね整合している。

イオン交換の反応定数(log_k)	代表値	分布形状	最小値	最大値
$X^{-} + K^{+} = XK$	20.42	一様分布	19.92	20.92
$2X^{-} + Mg^{2+} = X_2Mg$	40.67	一様分布	40.17	41.17
$2X^{-} + Ca^{2+} = X_2Ca$	40.69	一様分布	40.19	41.19
$X^{-} + H^{+} = XH$	20.1	一様分布	19.6	20.6
$2X^{-} + Sr^{2+} = X_2Sr$	40.69	一様分布	40.19	41.19
ベントナイト乾燥密度 [g/cm ³]				
Dry Density	1.4	一様分布	0.4	2.0
CECに対する比表面積 [m ² /kg]				
S	8.100E+05	一様分布	4.050E+05	1.215E+06
エッジ表面の酸・塩基解離定数(log_k)				
$sOH + H^+ = sOH_2^+$	5.75	一様分布	5.25	6.25
sOH - H ⁺ = sO ⁻	-8.304	一様分布	-8.804	-7.804
初期の交換性陽イオン組成 [mol/L]				
XNa	1.496E+00	一様分布	7.480E-01	2.244E+00
ХК	1.669E-02	一様分布	8.345E-03	2.504E-02
X ₂ Mg	9.655E-03	一様分布	4.828E-03	1.448E-02
X₂Ca	1.078E-01	一様分布	5.390E-02	1.617E-01
エッジ表面サイト密度 [mol/L]				
sOH	6.015E-02	一様分布	3.008E-02	9.023E-02
可溶性塩含有量 [mol/L]				
CaSO4	5.205E-02	対数一様分布	5.205E-03	5.205E-01
CaCl ₂	1.785E-03	対数一様分布	1.785E-04	1.785E-02
炭酸ガス分圧(log)				
CO ₂ (g)	-3.5	一様分布	-4.5	-2.5

表2.3.3-4 不確実性を考慮するモデルパラメータ(Srのケース)

Srの化学種	均質間隙モデルの 実効拡散係数 [m²/s]	多重間隙モデルの 実効拡散係数 [m²/s]	間隙中濃度 [mol/L]	濃度比 [-]
Sr ²⁺	1.300E-09	8.220E-09	9.513E-09	75.7%
SrSO ₄	1.742E-10	1.743E-10	3.049E-09	24.3%
$SrOH^{+}$	5.316E-10	1.396E-09	3.583E-14	ほぼゼロ
平均值	7.342E-10	2.967E-09	_	_

表2.3.3-5 パラメータの代表値を用いた解析結果(Srのケース)

次に、不確実性解析の解析事例として、Sr元素の実効拡散係数に対して感度が高いパラメータ (上位5つ)の偏順位相関係数を、図2.3.3-30に示す。図(a)は均質間隙モデルで「ベントナイト 乾燥密度」は変動させずに「陽イオン交換容量(CEC)」を変動させたケース、図(b)は均質間隙 モデルで「陽イオン交換容量」は変動させずに「ベントナイト乾燥密度」を変動させたケース、 図(c)は上記の多重間隙モデルで「ベントナイト乾燥密度」は変動させずに「陽イオン交換容量」 を変動させたケース、図(d)は多重間隙モデルで「陽イオン交換容量」は変動させずに「ベントナ イト乾燥密度」を変動させたケースである。1000回に亘るサンプリングの結果、平衡後のSr化学 種の間隙水中濃度は、濃度比でSr²⁺が75%を中心とする正規分布に、またSrSO₄が25%を中心とする 正規分布になった。したがって、ほとんどのサンプリングケースでSr²⁺が支配化学種であり、平均 化処理をしたSr元素もおおむねSr²⁺の挙動に従う。そのため、「イオン強度」はどのケースでも比 較的高い負の相関をもつ。また、表面電荷密度はCECに比例するので、図(a),(c)から分かるよう に実効拡散係数は「陽イオン交換容量」と正の相関をもつ。一方、ベントナイトの乾燥密度は間 隙率と負の相関をもつので、図(b),(d)から分かるように実効拡散係数は「ベントナイト乾燥密度」 と負の相関をもつ。なお均質間隙モデルの場合、ベントナイトの乾燥密度は間隙幅を通して実効 拡散係数と正の相関をもつが、間隙率からの影響の方が高いと考えられる。各解析ケースとも注 目すべきは、「CECに対する比表面積」に対する高い相関である。しかも、均質間隙モデルでは正 の相関をもつのに対して、多重間隙モデルでは逆に負の相関をもつ。これは、均質間隙モデルの 場合、比表面積が間隙幅と負の相関をもち、したがって実効拡散係数とは正の相関をもつためで ある。均質間隙モデルの場合は、表面電荷密度を通して比表面積と負の相関をもつが、間隙幅か らの影響の方が高いと考えられる。一方、多重間隙モデルの場合は、間隙幅の決定に比表面積は 関与せず、もっぱら表面電荷密度を通して実効拡散係数に影響する。そのため、比表面積と実効 拡散係数は負の高い相関をもっていると考えられる。均質間隙モデルと多重間隙モデルのこの違 いは、モデルの構造上の問題であり、実測データをサンプリングして比表面積と実効拡散係数の 相関を調べることにより、モデルの妥当性を検証することができるものと思われる。

本解析コードにより、複数の溶存化学種を有する元素に対して、様々な間隙構造を考慮したベ ントナイト中での実効拡散係数や収着分配係数等の核種移行パラメータを評価することができ、 さらに間隙水化学特性を支配する種々のパラメータに対する核種移行パラメータの感度解析が実 施可能となった。





2.3.4 システム変遷と核種移行評価のためのデータ・モデルの整備

(1) 鉄共存下での人工バリアの変遷と核種移行への影響評価

1) 鉄共存下でのガラス溶解評価

オーバーパックは、少なくとも放射能や発熱が高い期間、地下水がガラス固化体に接すること を防ぐ安全機能が期待されており、この機能が発揮されるよう設計される(核燃料サイクル開発 機構,1999a)。この期間を超える長期的な腐食の進展に伴い、やがてはオーバーパックの厚さが 減少し、構造的な強度が周囲からの応力を支持しえなくなった段階で、オーバーパックは機械的 に破損すると考えられる。オーバーパックが破損した後、オーバーパック内部に浸入した地下水 とガラス固化体が接触することで、ガラスの溶解及び変質が始まる。同時に、オーバーパックを 構成する鉄の腐食は継続する。この条件において、ガラス固化体の溶解・変質がどのように進行 するのかを評価する必要がある。

平成25年度は、鉄共存下でのガラス溶解評価に係る課題として、現象理解とモデル整備に向け たパラメータ設定の必要性を示した。平成26年度及び27年度は、Fe²⁺と溶存ケイ素の反応によるFe ケイ酸塩鉱物の析出についての現象理解の参考とするため、Fe²⁺と近いイオン半径を持つMg²⁺を含 む人工海水中で変質させた既存の模擬廃棄物ガラス試料の表面分析を行うとともに、MgCl₂溶液条 件で、7~90日間の模擬廃棄物ガラスの浸出試験を実施した。平成28年度は、MgCl₂溶液条件で180 日間の模擬廃棄物ガラスの浸出試験を実施し、より長期のデータを取得した。平成29年度には、 Fe²⁺イオン含有するFeCl₂溶液条件で、7~56日間の模擬廃棄物ガラスの浸出試験を窒素雰囲気にお いて実施した。また、平成28年度及び29年度には、処分環境で想定される中性からアルカリ性の 条件において、どのようなFeケイ酸塩鉱物が生成し得るか確認するため、Si/Feモル比及びpHをパ ラメータとしたFe²⁺イオンと溶存ケイ素の反応試験を行った。

① FeCl₂溶液条件での模擬廃棄物ガラスの浸出試験

a. 試験方法

10 mm × 10 mm × 1 mmに成型して表面を鏡面研磨したクーポン状模擬廃棄物ガラス (P0797) を試料とした。試験方法概略図を図2.3.4-1、試験条件を表2.3.4-1に示す。



試験液(24 cm³)と重量を測定した試験片(1枚)をテフロン製の試験容器に入れて密封し、試 験容器を含む総重量を測定した後、90℃に調整した恒温器内で所定の期間静置した。所定の期間 ごとに恒温槽から取り出した試験容器を密封したまま室温まで自然放冷後、試験容器を含む総重 量を測定して、浸出液の漏れや蒸発による有意な重量減がないこと(初期総重量の10%以内)を確 認した。その後、試験容器の蓋を開け、浸出液のpHを、pHメータを用いて測定した。試験片は、 無水エタノールで試験片の両面を洗浄し、乾燥させた後、プラスチック製シャーレに入れてデシ ケータ内で保管した。なお、本浸出試験は窒素雰囲気(酸素濃度<1 ppm)の雰囲気制御グローブ ボックス内で実施した。

2010	
試験片	P0797
計驗法,0種,204,3	脱イオン水 (DIW)
武映攸:2裡、谷24 ℃m°	FeCl ₂ 溶液 0.01 M
試験容器	30 cm ³ テフロン容器
對 聆泪 庄	試料調製時は室温
武颜值度	静置期間中は恒温槽内90°C
試験期間(日)	3, 7, 14, 28, 56
SA/V (m ⁻¹)	10
N数	3
固相分析	X線回折分析,透過型電子顕微鏡分析等

表2.3.4-1 試験条件

b. 試験結果と考察

試験後の試験溶液はICP-AES及びICP-MSにて元素分析を行った。試験後の試験片は、エックス線回折分析(XRD)、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分光法(SEM/EDX)分析及び透過型電

子顕微鏡/電子線回折/エネルギー分散型X線分光法(TEM/ED/EDX)分析に供した。

c. 分析結果·考察

FeCl₂溶液及び脱イオン水中で変質させたガラスのXRD分析結果を図2.3.4-2、FeCl₂溶液中で56 日間変質させたガラスのTEM/ED/EDX分析結果を図2.3.4-3にそれぞれ示す。XRD分析では、FeClo溶 液条件について、変質期間が14日以上のガラス試料表面においてFeケイ酸塩鉱物であるグリーナ ライト (Fe₃Si₂0₅(OH)₄) 又はクロンステッダイト ((Fe²⁺, Fe³⁺)₃(Si, Fe³⁺)₂0₅(OH)₄) が検出された。 TEM/ED/EDX分析では、A1含有量の異なる2種類のFeケイ酸塩鉱物を確認し、うち1つの電子線回 折パターンはXRD分析で検出されたグリーナライト又はクロンステッダイトと一致した。これらの Feケイ酸塩鉱物は、Dillmannら(2016)が実施した鉄ホイル共存条件での模擬廃棄物ガラスSON68 の浸出試験、及び後述するFe-Si反応試験でも検出されており整合的であった。 グリーナライトと クロンステッダイトはいずれも蛇紋石-カオリナイト族(1:1型粘土鉱物)のFeケイ酸塩鉱物であ る。平成28年度までに実施したMgCl2溶液中での模擬廃棄物ガラスの浸出試験で検出されたタルク (Mg₃Si₄O₁₀(0H)₂) はタルクーパイロフィライト族(2:1型粘土鉱物)のMgケイ酸塩鉱物であり、鉱 物のタイプに違いがある。図2.3.4-4はFeケイ酸塩鉱物とMgケイ酸塩鉱物の安定領域を示したもの であり、赤丸でそれぞれの浸出試験におけるpH、溶存ケイ素濃度データをプロットした。この図 からはFeケイ酸塩鉱物とMgケイ酸塩鉱物の安定領域の差異が、鉱物のタイプの違いに関係してい ることが示唆される。一方、脱イオン水条件については、明瞭なピークは検出されなかった。2 θが12°付近及び34°付近の位置に微弱なブロードピークが認められるが、これらの位置はカオ リナイト (A1₂Si₂O₅(OH)₄) に対応する。



図2.3.4-2 FeCl₂溶液及び脱イオン水(DIW)中で変質させたガラスのXRD分析結果



図2.3.4-3 FeCl2溶液中で56日間変質させたガラスのTEM/ED/EDX分析結果



(赤丸は浸出試験の液相分析のデータをプロットしたものである。)

図2.3.4-5には、FeCl₂溶液及び脱イオン水中のナトリウム濃度から求めた規格化浸出量(NL_{Na})の経時変化を示す。図中に示した数値は、試験期間28日から56日の間の規格化浸出量の変化から 求めた平均溶解速度であり、FeCl₂溶液及び脱イオン水条件で大きな違いは認められない。Arena ら(2017)は、本研究と同様にFeCl₂溶液を用いた浸出試験を実施し、FeCl₂溶液及び脱イオン水条 件の1ヶ月程度の短期の溶解挙動には大きな差異がないことを示している。Arenaらの研究では、 Feケイ酸塩鉱物の生成に伴いFeCl₂溶液中の溶存ケイ素濃度は脱イオン水の溶存ケイ素濃度と比 べて低く維持されており、このことがガラスの溶解反応を促進する要因の一つとなっている。本 研究の試験期間56日における溶存ケイ素濃度はFeCl₂溶液が約17 mg/L、脱イオン水が約18 mg/Lで あり、ほとんど差はない。本研究の試験条件では、少なくとも56日間まではFeケイ酸塩鉱物の生 成に伴う溶存ケイ素の消費が顕著ではなかったため、溶解速度への影響がなかったものと考える。



図2.3.4-5 規格化浸出量(Na)の経時変化 (グラフ内の数値は28日から56日の間の平均溶解速度)

② Fe-Si反応試験

ガラス固化体近傍の溶存ケイ素濃度は、Fe²⁺と溶存ケイ素の反応によって析出するFeケイ酸塩鉱 物等に支配される可能性がある。鉄を共存させた条件で鉄とケイ酸からなる析出物が認められる 場合があるが、その多くは結晶性が悪く、Feケイ酸塩鉱物の同定に至った例は少ない。Dillmann ら(2016)は、平板状の模擬廃棄物ガラスSON68試験片で厚さ8µmの鉄ホイルを挟んだ状態で合成 COx(カルボ・オクスフォード)粘土層平衡水を用いた浸出試験を行い、透過型電子顕微鏡を用い た電子線回折分析により、ガラス変質層内にFe²⁺含有ケイ酸塩鉱物としてグリーナライト

(Fe₃Si₂O₅(OH)₄)を検出している。しかしながら、どのような固相が析出するかは、溶液のSi/Fe モル比やpHに依存すると考えられる。今年度は、昨年度に引き続き処分環境で想定される中性か らアルカリ性の条件でどのような固相が生成し得るかを確認するため、Si/Feモル比とpHをパラメ ータとしてFe²⁺と溶存ケイ素の反応試験を行った。

a. 試験方法

窒素雰囲気にて脱気水中にオルトケイ酸テトラエチル(TEOS: Si(OC₂H₅)₄)を溶解させてケイ酸 溶液(初期溶存ケイ素濃度は0.01 M)を調製した後、同じく脱気水中にモール塩

((NH₄)₂Fe²⁺(SO₄)₂ 6H₂O)を溶解させてFe²⁺含有溶液を調製し、所定濃度になるようケイ酸溶液に添加した。次に、1.0 M水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを7、9、11に調整した溶液を試料として、120℃に設定した恒温器内で1週間加熱した後、フェナントロリン吸光光度法及びICP-AESを用いてFe²⁺濃度及び溶存ケイ素濃度をそれぞれ測定した。Fe-Si反応によって生成した析出物は、孔径0.45

µmのメンブレンフィルターを用いて溶液から分離し、XRD、SEM/EDX分析、TEM/ED/EDX分析、FT-IR 分析、XAFS分析に供した。試験条件を表2.3.4-2に示す。

Si/Fe	Si (mol/L)	Fe (mol/L)	pH (25°C)
0.5	0.005	0.01	
1	0.01	0.01	~11
2	0.02	0.01	
0.5	0.005	0.01	
1	0.01	0.01	~9
2	0.02	0.01	
0.5	0.005	0.01	
1	0.01	0.01	~7
2	0.02	0.01	

表2.3.4-2 試験条件

b. 試験結果と考察

図2.3.4-6は各Si/Feモル比(図表中ではSi/Feと示す。)、pH条件で得られた析出物のXRD分析 結果である。Si/Feモル比が2.0の条件については、1週間の試料では明瞭なピークが得られなかっ たため、加熱期間を4週間とした。各pH条件共通の傾向として、Si/Feモル比の増加に伴い析出物 の結晶性の低下が認められ、Si/Feモル比が0.5の条件の析出物のピークが最も明瞭である。Feケ イ酸塩鉱物の種類に関しては、Si/Feモル比が0.5及び1.0、pHが9及び11の条件の析出物について、 FeCl2溶液条件での模擬廃棄物ガラスの浸出試験と同様に、蛇紋石-カオリナイト族であるグリー ナライト(Fe₃Si₂O₅(OH)₄)又はクロンステッダイト((Fe²⁺, Fe³⁺)₃(Si, Fe³⁺)₂O₅(OH)₄)が検出された が、pH7の条件の析出物についてはFeケイ酸塩鉱物のピークは確認できなかった。一方、Si/Feモ ル比が2.0の条件においては、いずれのpHの析出物についてもミネソタイト(Fe₃Si₄O₁₀(OH)₂)が検 出された。ミネソタイトはタルクーパイロフィライト族(2:1型粘土鉱物)のFeケイ酸塩鉱物であ る。この結果は、Feケイ酸塩鉱物のタイプが溶液中のSi/Feモル比に応じて異なることを意味し、 図2.3.4-4とも矛盾しない

図2.3.4-7及び図2.3.4-8には、Si/Feモル比が0.5、pHが11の条件の析出物の、SEM/EDX分析結果、 TEM/ED分析結果をそれぞれ示す。SEM分析では八面体結晶(a)、板状結晶(b)、フランボイダル 結晶(c)の3種類が認められた。EDX分析の結果、八面体結晶については主に鉄を含有することか ら磁鉄鉱、残りの2種については鉄とケイ素を含有することからFeケイ酸塩鉱物(グリーナライト 又はクロンステッダイト)と推定された。TEM/ED分析においても、八面体結晶(a)と板状結晶(b) が認められ、それぞれの電子線回折パターンは磁鉄鉱及びFeケイ酸塩鉱物(グリーナライト又は クロンステッダイト)に対応し、SEM分析に基づく推定と一致した。なお、SEM分析で観察された フランボイダル結晶は観察されなかった。

前項で示したFeCl₂溶液条件での模擬廃棄物ガラスの浸出試験では、試験期間56日の浸出液の溶 存ケイ素濃度は6.0×10⁻⁴ M、Fe濃度は0.01 Mであったことから、溶液のSi/Feモル比は0.06となる。 この浸出試験では蛇紋石-カオリナイト族のFeケイ酸塩鉱物が検出されているが、高SA/V比(ガラ ス表面積/溶液量比)の試験条件では溶液中のケイ素濃度が短期間で上昇しやすく、溶液のSi/Fe モル比が増加し、タルク-パイロフィライト族のミネソタイトが析出する可能性はある。

2-111



図2.3.4-6 各条件における析出物のXRDパターン



図2.3.4-7 Fe-Si反応試験生成固相のSEM/EDX (Si/Feモル比0.5, pH11)



図2.3.4-8 Fe-Si反応試験生成固相のTEM/ED分析結果(Si/Feモル比0.5, pH11)

③ Feケイ酸塩鉱物生成による影響の評価

①及び②項の結果、溶液のSi/Feモル比に応じて、蛇紋石-カオリナイト族のFeケイ酸塩鉱物(グ リーナライト又はクロンステッダイト)とタルク-パイロフィライト族のFeケイ酸塩鉱物(ミネソ タイト)の生成が確認された。これらのFeケイ酸塩鉱物の生成による影響を評価するため、単純 なモデルを用いてガラス固化体の溶解寿命(ガラス固化体が溶けきるのに要する期間)を試算し た。解析条件を表2.3.4-3に示す。

項目	値	単位	備考
オーバーパック密度 (ρop)	7.87	g/cm ³	
オーバーパック内側表面積(Sop)	2.17	m^2	内側表面積は一定と仮定
オーバーパック腐食速度 (Rop)	1.00	µm/y	
鉄の原子量 (M _{Fe})	55.8	g/mol	
	0.67	-	グリーナライト (Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄) の場合
$Fe au au$ 酸塩鉱物中Si/Feモル比 (η)	1.33	-	ミネソタイト (Fe ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂) の場合
ガラス固化体1本当たりの初期Si量(m _{Si})	3200	mol/can	JNFL仕様のガラス固化体(SiO ₂ :48.5%)400kgを想定

表2.3.4-3 解析条件

オーバーパック腐食速度に応じてオーバーパック内側表面から放出されるFe²⁺の全量がFeケイ 酸塩鉱物の生成によって消費され、磁鉄鉱等のケイ素を含まない腐食生成物の生成はないと仮定 すると、年間のFe²⁺放出量W_{Fe}(mol/y)は以下の式によって求めることができる。

$$W_{Fe} = \frac{\rho_{OP} \times S_{OP} \times R_{OP}}{M_{Fe}} \tag{2.3.4-1}$$

年間の Fe^{2+} 放出量 W_{Fe} にFeケイ酸塩鉱物中のSi/Feモル比(η)を乗ずることで年間のSi消費量(mol/y)に換算できるので、ガラス固化体の溶解寿命 T_{1ife} (y)は次式で求めることができる。

$$T_{life} = \frac{m_{Si}}{W_{Fe} \times \eta} \tag{2.3.4-2}$$

上式を用いて、蛇紋石-カオリナイト族のFeケイ酸塩鉱物(グリーナライト又はクロンステッダ イト)とタルク-パイロフィライト族のFeケイ酸塩鉱物の場合でガラス固化体の溶解寿命を求める と、それぞれ約16,000年、約8,000年となる。今回試算した溶解寿命は、第2次取りまとめ(核燃 料サイクル開発機構,1999c)で示された溶解寿命(約7万年)と較べて短い。より現実的な条件 で鉄影響を評価するには、オーバーパック内側の腐食速度、磁鉄鉱等のケイ素を含まない腐食生 成物の生成割合、ガラス変質層による溶解/変質抑制効果等の把握が必要である。また、Feケイ酸 塩鉱物の種類はガラス固化体近傍の地下水のSi/Feモル比によって変化する可能性があることか ら、これに影響しうる処分環境におけるSA/V比(ガラス表面積/溶液量比)についても、合理的な 値を設定する必要がある。

2) 鉄-ベントナイトの相互作用評価に関する調査

①鉄ーベントナイトの相互作用研究の現状・課題とアプローチ

ガラス固化体、オーバーパック、緩衝材からなる人工バリア構成においては、オーバーパック 材として用いられる炭素鋼と緩衝材である圧縮ベントナイトが直接接触し、鉄との相互作用によ りベントナイト中の鉱物が変質する可能性が指摘されている(例えば、Lantenois et al., 2005)。 ベントナイトの変質は、放射性核種の収着拡散特性やベントナイトの持つ自己シール性等の安全 機能を低下させる可能性がある重要な現象の一つである。 鉄との相互作用によるベントナイトの変質挙動については、ベントナイトの主要構成鉱物であ るスメクタイトの変質が顕著となる条件や、生成するスメクタイトの変質鉱物等の実験的研究に より得られた知見、変質鉱物の生成に関する熱力学データ等に基づいて、圧縮ベントナイトの長 期的な変質挙動を定量的に評価するためのモデルが提案されてきている(例えば、日本原子力研 究開発機構,2013a)。変質挙動評価モデルの信頼性向上のためには、圧縮ベントナイトの変質メ カニズムの理解を深め、モデルにおいて考慮する変質プロセスをより精緻にするとともに、モデ ルに必要なパラメータの不確実性の評価を元に、モデル解析結果の不確実性を評価しておくこと が必要である。また、原位置試験等におけるベントナイト変質の調査結果とモデルによる解析結 果を比較検討し、評価モデルの信頼性を検証していく必要がある。

このような状況を踏まえ、本調査では、原位置試験や基礎的な室内試験試料の分析等により、 評価モデルに取り込む必要のある現象の抽出を行うと共に、モデル評価に必要なパラメータ値の 整備を進めてきている。平成 27 年度までに、SKB(スウェーデン核燃料廃棄物管理会社)による 国際共同研究 ABM (Alternative Buffer Material) プロジェクト (Eng et al., 2007) において 行われた長期変質試験後の試料の調査を実施し、サポナイト、緑泥石、バーチェリンと推定され る鉱物が鉄製ヒーターとの接触界面にモンモリロナイトの変質鉱物として生成していることが推 定された。しかしながら、確認されたモンモリロナイト変質鉱物は微量であることから、生成量 を定量することができなかった。モンモリロナイトの変質量は、モンモリロナイトの変質速度を 定量的に評価し、安全評価において重要となる長期的な変質量を推測する上で重要な知見となる。 そのため、平成 28 年度の調査では、室内試験の AFM(Atomic Force Microscope:原子間力顕微鏡) 分析によりモンモリロナイトの変質量について評価を行ったものの、一部の条件において定量精 度に課題が残る結果となった。定量精度が十分に得られなかった要因として、試験期間が短くモ ンモリロナイトの溶解量が少なかったこと等が考えられたため、本年度の試験においては、定量 精度を向上させるためにより長期の試験試料を用いると同時に、複数の分析手法を用いてモンモ リロナイトの変質挙動をより詳細に観察し、モンモリロナイトの溶解量等を評価した。また、実 際の処分事業において使用が想定されている粗製ベントナイトのクニゲル®V1 を用いた試験を実 施し、より実環境に近い条件でのモンモリロナイト変質挙動について評価を行った。

②鉄-ベントナイトの相互作用評価試験

試験では、内部の直径 20mm、長さ 20mm のスペースに圧縮ベントナイトを設置し、圧縮ベント ナイトの片方の端面に直径 25mm、厚さ 4mm の炭素鋼試料を設置することが可能な構造の試験カラ ムを使用した(日本原子力研究開発機構, 2017a)。炭素鋼と反対側の圧縮ベントナイト端面は、 フィルターを介して試験溶液に接触しており、試験溶液の液性を変化させることにより、圧縮ベ ントナイト間隙水の組成等を制御することが可能である。

試験条件を表 2.3.4-4 に示す。ベントナイト試料としてクニミネ工業製クニピア[®]F 及びクニゲル[®]V1 使用した。クニピア[®]F は、pH を 5 に調整した酢酸ナトリウム溶液に浸漬して含有するカルサイトをあらかじめ溶解させて除去した後、NaC1 溶液に浸漬することにより Na 型に調製した。 試験溶液は、0.01 mo1/dm³の NaC1 溶液とした。試験においては、試験期間をパラメータとし、炭 素鋼とベントナイトの接触時間に対するモンモリロナイト溶解量の依存性を観察した。また、試 料No.9,10の試料については、試験溶液のpHを11及び12に調整してベントナイト試料を浸漬し、 試験溶液との接触面におけるモンモリロナイト溶解量を評価した。

試料 No.	固相	乾燥密度	試験溶液	pН	温度	試験期間
1			0.01 mol/l NaCl	- 8付近	80°C	60 日
2	カー ビマRE					60 日
3	1 D L D P					98 日
4						98 日
5		$0.9 \mathrm{Me}/\mathrm{m}^3$				61 日
6	クニゲル [®] V1 クニピア [®] F	0.8 Mg/m ³				61 日
7		0.01 mol/l NaCl	0.01 mol/l			99 日
8			NaCl			99 日
9			11		100 日	
10		2-c)°r			12	100 日

表 2.3.4-4 炭素鋼 – ベントナイト変質試験条件

モンモリロナイト溶解量の評価は、炭素鋼との接触面からベントナイト試料をスライスし、そのスライス片を分析することにより行った。スライス片の分析は、XRD 測定、AFM 観察、SEM-EDS 観察により行った。XRD 測定においては、リートベルト解析によるスライス片中のモンモリロナ イト量の定量、AFM 測定では、モンモリロナイト粒子の形状観察による表面積の測定を実施し、 モンモリロナイトの溶解量を評価した。SEM-EDS 観察においては、スライス片中の鉱物の産状と 化学組成の分析を実施し、ベントナイトの変質状況を把握した。

図 2.3.4-9(a)に、スライス片の XRD 測定結果のリートベルト解析により求めたスライス片中の モンモリロナイト量を示す。図中の直線は、クニピア
「計料の測定値に対する最小二乗法による 回帰直線を示す。図に示すモンモリロナイト量は、厚さ約0.3mmのスライス片中の平均値として 表した。XRD 分析は、セルロース系接着剤とスライス片粉末を混練することにより作製した完全 不定方位試料に対して行った。測定は、XRD 装置 Bruker 社製 D2 Phaser により行い、Bruker TOPAS 解析ソフトウェアによってリートベルト解析を行って、各鉱物の含有率を算出した。図 2.3.4-9(a) 中の炭素鋼との接触時間が0日のプロットは、変質試験に使用していないクニピア®F 試料の測定値である。クニピア®F のモンモリロナイト含有量が 60%程度であるのは、モンモリロ ナイトの一部が解析上別の鉱物に割り当てられているためである。図 2.3.4-9(a)より、測定結果 にばらつきはあるものの、炭素鋼との接触期間が長い試料ほど、試料中のモンモリロナイト量が 低下する傾向が概ね見られている。また、pH を 11 及び 12 に調整した試験溶液に接触させた試料 の結果と比較すると、モンモリロナイト量がこれらの試料と同等かそれ以下となっている。これ までの研究により、鉄との相互作用によるベントナイトの変質は、炭素鋼の腐食により圧縮ベン トナイト間隙水が高 pH となり、それによりモンモリロナイトが溶解することが想定されている (日本原子力研究開発機構, 2013a)。図 2.3.4-9(a)に示す結果は、炭素鋼との接触界面が pH12 以上であり、それによりモンモリロナイトの溶解が進んだことが示唆される結果となった。

図 2.3.4-9(b)に、スライス片中のモンモリロナイト粒子を AFM によって分析することにより算 出したモンモリロナイト量を示す。図中の直線は、クニピア®F 試料の測定値に対する最小二乗法

による回帰直線を示す。AFM 分析には、スライス片を純水に浸漬して分散させ、白雲母基板上に 滴下して 30℃で乾燥させた試料を用いた。AFM 装置は、Bruker 社製 Dimension 3100 を使用し、 コンタクトモード測定で視野 4×4 μm² (512×512 pixel)において、モンモリロナイト単分子粒 子の観察を行った。AFM 分析により取得した画像を元に、モンモリロナイト単位結晶または積層 体粒子の表面積の測定を画像処理によって実施した。モンモリロナイト量の解析は昨年度と同じ 手法を用いた。図 2.3.4-9(b)に示すモンモリロナイト量は、エッジ表面積により規格化した値と して示した。図 2.3.4-9(b)に示すように、AFM 測定により算出したモンモリロナイト量について も、炭素鋼との接触時間が長いほど試料中のモンモリロナイト含有量が低下する傾向が見られて いる。試験期間約 100 日の試料より求めたモンモリロナイト溶解速度は 7.8×10⁻¹² mo1/m²/s であ った。また、試験期間約100日の試料間で比較すると、pH11及びpH12の試験溶液に接触させた 試料中のモンモリロナイト溶解量と比較して、炭素鋼との接触界面のベントナイト中のモンモリ ロナイトの溶解量が大きいことがわかる。このことは、図 2.3.4-9(a) に示す XRD 測定結果のリー トベルト解析により求めたモンモリロナイト量の変化と同様に、炭素鋼との接触界面では pH12 以上の高 pH 環境であり、それによりモンモリロナイトの溶解が進行したことを示すものと推測さ れる。また、クニピア®Fとクニゲル®V1の間でのモンモリロナイト溶解速度の違いは概ね見られ ず、クニゲル®V1 中の随伴鉱物がモンモリロナイトの溶解速度に及ぼす影響は少ないことが示唆 された。



図 2.3.4-9 炭素鋼との接触面近傍のベントナイト試料中のモンモリロナイト量測定結果 (a:XRD 測定結果のリートベルト解析により算出、b:AFM 分析により算出)

図 2.3.4-10 に、SEM-EDS 観察により取得した鉱物粒子に対する酸化物 ZAF 補正法による簡易定 量分析結果を Si-Al-(Fe+Mg) 三成分プロットに示す。SEM-EDS 装置は、日本電子株式会社製 JAM-6700F を使用し、観察試料は、スライス片を純水に浸漬して分散させた後、HOPG (highky oriented pyrolytic graphite) 基板上に滴下、乾燥させて作製した。EDS 分析は、観察された鉱 物粒子の特定領域またはスポットに対して実施した。図 2.3.4-10 より、ベントナイト試料として クニピア[®]F を使用した試験では、炭素鋼との接触界面において、Fe サポナイト (Fe₃Si₄0₁₀ (OH)₂: 図中 Fe-Sap)、フェロシライト (FeSi0₃: 図中 Fs)、グリーナライト (Fe₃Si₂0₅ (OH)₄: 図中 Grn)、 ファイヤライト (Fe₂Si0₄: 図中 Fa) に近い組成を示す鉱物の存在が確認される。一方で、pH11 及び pH12 の NaCl 溶液に接触させて変質させたクニピア[®]F 試料については、モンモリロナイトに 近い位置にプロットが集約されていることから、これらの鉱物の生成が顕著ではないことがわか る。クニゲル®V1 試料についても、モンモリロナイト(図中 Mont)に近い位置に比較的多くのプ ロットが集まっており、これらの鉱物の生成が少ないことが示唆される。このことは、クニゲル ®V1 においては、モンモリロナイトが比較的単純な溶解挙動を示しているのに対し、クニピア®F においては、モンモリロナイトの溶解挙動に上記の鉱物の生成が強く関わっている可能性がある ことを示唆している。



図 2.3.4-10 SEM-EDS 観察により取得した炭素鋼との接触面近傍のベントナイト試料中の 鉱物粒子の定量分析結果

③鉄ーベントナイトの相互作用研究に関するまとめと課題

鉄との相互作用によるベントナイトの変質挙動については、圧縮ベントナイトの長期的な変質 挙動を定量的に評価するためのモデルが提案されてきている(例えば、日本原子力研究開発機構, 2013a)。そのため、本調査においては、原位置試験等におけるベントナイト変質の調査結果等に 基づく評価モデルの信頼性の検証や、圧縮ベントナイトの変質メカニズムの理解を深めることに よる、モデルにおいて考慮する変質プロセスの精緻化等に取り組んできた。

評価モデルの信頼性検証の観点からは、まず、平成27年度までに国際共同研究ABMプロジェクトにより得られた原位置での長期変質試験試料の調査を実施した。その結果、モンモリロナイトの変質鉱物として、サポナイト、緑泥石、バーチェリンが検出された。これらの鉱物は、Fe共存下で生成しうる熱力学的に安定な鉱物種であり、熱力学データに基づいた評価モデルの信頼性が確認された。一方で、これらの鉱物は熱力学的に安定なFe及びSiの活量等の条件が異なっており、試験試料中の変質環境の違い等の可能性が考えられるとともに、これらの変質鉱物の生成量が微量であったことから、モンモリロナイト変質量の定量的評価の観点で課題が残った。このような課題に対応するため、平成28年度以降は、試験系や間隙水組成等のモンモリロナイトの変質環境を制御した条件での室内試験を実施し、モンモリロナイト変質量の定量的評価等に取り組んだ。その結果、AFMを用いた測定手法等により微量のモンモリロナイト溶解量を定量する手法を確立し、モデルの検証に向けて必要なデータの取得を可能するとともに、溶解速度に関するデータを取得した。

モデルにおいて考慮する変質プロセスの精緻化の観点では、原位置試験試料の分析により、鉄 製ヒーターの加熱に伴い発生した塩濃縮挙動が原因とみられる硫酸カルシウムの析出やベントナ イト中のカルサイトの溶解等の現象の存在を見出した。ただし、これらの現象はいずれも可溶性 塩の溶解、沈殿挙動であることから、緩衝材性能へ及ぼす影響は少ないと考えられた。

これまでの取り組みにより、ベントナイトの変質挙動を評価する上で最重要なモデルパラメー タであるものの、溶解量が微量であるため定量が困難であったモンモリロナイト溶解速度の定量 手法を概ね確立し、比較的短期の試験結果に基づく評価モデルの検証が可能になったと考えられ る。しかしながら、原位置または室内試験で実現不可能な超長期の変質挙動については、評価モ デルの信頼性検証手法や変質プロセスの精緻化が依然として課題のままである。このような長期 の変質挙動に評価に向けては、ナチュラルアナログを活用した長期の変質事例の調査等を実施し、 長期に渡る変質挙動のメカニズムに関する知見の拡充が必要である。また、現状においては、モ ンモリロナイト溶解速度の定量は可能となったものの、モンモリロナイトの溶解に伴って生成す る変質鉱物やその生成メカニズムに関する知見は十分ではない。生成する変質鉱物は、モンモリ ロナイトの変質が起こった場合に、その後の緩衝材性能を評価する上で必要不可欠な知見である とともに、モンモリロナイトの溶解挙動自体にも影響を及ぼす可能性のある重要な知見である。 今後、その生成メカニズムやモンモリロナイトの溶解速度への影響等を明確にすることが必要で あると考えられる。

3) 鉄共存下での核種移行評価

①鉄共存下での核種移行研究の現状・課題とアプローチ

わが国の高レベル放射性廃棄物の地層処分概念においては、炭素鋼製オーバーパックの腐食に 伴って生成する鉄腐食生成物が圧縮ベントナイト中に移行するため、鉄腐食生成物の溶解により 圧縮ベントナイト間隙水中のFe²⁺濃度が上昇する。Fe²⁺濃度の上昇に伴い、ベントナイトに収着す るFe²⁺が増加することから、放射性核種とFe²⁺との収着が競合し、核種の収着量が低下する可能性 が考えられる。これまで、Fe²⁺と核種の収着競合については、Fe²⁺の存在下での核種の移行挙動の 解析や (Pfingsten et al, 2011)、Fe²⁺とZn²⁺の競合収着に関する実験的研究 (Soltermann et al., 2013)等が報告されているものの、報告例は限られており、競合収着の定量的な評価に向けて、 より詳細な検討が必要である。

圧縮ベントナイト中において、核種及びFe²⁺は、主にベントナイトの主成分であるモンモリロナ イトに収着する。モンモリロナイト中に存在する収着サイトは、1種類のイオン交換サイトと複数 種の表面錯体サイトに分類されることが知られている(例えば、Bradbury and Baeyens, 2005)。 そのため、核種とFe²⁺との競合収着を検討する上では、各収着サイトに対するFe²⁺の収着挙動を調 査し、Fe²⁺と核種との収着競合が顕著になる条件を、各収着サイトに対して把握する必要がある。 また、Fe²⁺との収着競合による核種の収着挙動の変化を評価するためには、Fe²⁺と核種の交換挙動 を、それぞれの収着サイトに対して把握する必要がある。

このような背景を踏まえ、本調査では、Fe²⁺と核種の競合収着挙動を実験的に明らかにし、Fe²⁺ が収着したベントナイトに対して核種の選択定数を整備して、競合収着の影響を定量的に評価す ることが可能なモデルを確立することを目的とする。平成28年度までの調査において、Fe²⁺のモン モリロナイトへの収着挙動は、1種類のイオン交換サイトと2種類の表面錯体サイトを考慮するこ

2 - 118

とにより評価可能であることを明らかにするとともに、Fe²⁺の収着挙動の定量的評価を可能するた め、各表面錯体サイトに対するFe²⁺とH⁺の選択定数、イオン交換サイトに対するFe²⁺とNa⁺の選択定 数を整備した。また、Fe²⁺と核種の競合収着に関して、Fe²⁺共存下でのモンモリロナイトに対する Cs, Niの収着試験を実施し、イオン交換サイトへのFe²⁺とCsの選択定数と、表面錯体サイトに対す るFe²⁺とNiの選択定数を整備した。しかしながら、Fe²⁺とEuの競合収着を評価するための試験を実 施した結果、試験容器へのEuの収着と推測されるEu濃度の大幅な低下が観察された。容器収着が 顕著である場合、モンモリロナイトへのEuの収着分配係数が過大に評価される可能性があること から、収着分配係数の評価手法に課題が残る結果となった。そのため、本年度の試験においては、 容器収着の影響をできる限り低減できる試験手法を検討し、Fe²⁺共存下でのEuの収着分配係数の評 価を行うことにより、Fe²⁺とEuの収着競合の可能性について評価した。

②鉄共存による核種移行への影響評価

a. Fe²⁺共存下でのモンモリロナイトに対するEu収着挙動

 Fe^{2+} とのEuの収着競合について検討するため、 Fe^{2+} 共存下でのNa型モンモリロナイトに対するEu の収着分配係数を、バッチ収着試験法により評価した。試験は、Feを2価に維持するため、平成28 年度に検討した試験容器内の水素分圧を上昇させ、試験溶液の酸化還元電位を低下させる手法を 用いた。Na型モンモリロナイトとしてクニミネ工業製クニピア[®]Fを使用し、共存Fe²⁺濃度は、これ までの調査により明らかとなったFe²⁺が収着する2種類の表面錯体サイトのうち、1種類の表面錯体 サイトが飽和する条件であるFe²⁺濃度1.0×10⁻⁴ mol dm⁻³の条件で実施した。試験溶液は0.05 mol/L と0.5 mol/Lの2種類のNaCl溶液とし、初期pHを8に調整した。試験は、Fe²⁺非共存下でも同様の条 件で実施した。

通常のバッチ法収着試験では、試験容器に添加した核種量より算出した溶液中の核種の初期濃 度と、サンプリングした溶液の固液分離を行って収着平衡時の液相中の核種濃度を測定した結果 より、初期と収着平衡時の濃度差から固相への収着量を算出する。しかしながら、容器収着が顕 著である場合、この手法を用いて固相への収着量を算出するためには、容器への収着量を正確に 把握する必要がある。容器への収着量の定量は、試験終了後の容器から酸洗浄等により核種を脱 離させ、脱離量を測定することにより算出が可能であるものの、容器収着量が非常に大きい場合 には、脱離量の定量誤差により収着分配係数を精度よく算出することが難しい。そこで本試験で は、サンプリング時に試験容器を振とうしてベントナイト固相を分散させ、固相とともに採取し た溶液中の核種濃度を測定し、固相への収着量を含んだ核種量を定量した後、遠心分離により固 液分離を行って液相中の核種濃度を測定した。これらの濃度差より固相中の濃度を算出し、容器 収着の影響を無視できる形で収着分配係数を算出した。

図2.3.4-11に、試験により得られたEuの収着分配係数を示す。本試験により得られた収着分配係数の値は、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ のFe²⁺共存下とFe²⁺非共存下でほぼ同程度の値であった。このことは、Euのモンモリロナイトへの収着は、Fe²⁺の収着とは競合しないことが示唆される結果である。



図2.3.4-11 Fe²⁺共存下、非共存下でのNa型モンモリロナイトに対するEuの収着分配係数

b. Fe²⁺と核種の競合収着挙動に関するデータのまとめと課題

これまでの調査において、Na型モンモリロナイトに対するFe²⁺収着試験により、Fe²⁺が収着する1 種類のイオン交換サイトに対するFe²⁺とNa⁺の選択定数と、2種類の表面錯体サイトに対するFe²⁺と H⁺の選択定数を整備した。また、イオン交換サイトを含む全ての収着サイトをFe²⁺に交換したFe型 モンモリロナイトに対するCs⁺の収着試験を実施し、イオン交換サイトへのFe²⁺とCs⁺の選択定数を 取得した。さらに、共存Fe²⁺濃度を調整し、表面錯体サイトのみがFe²⁺により飽和した条件でのNa 型モンモリロナイトに対するNi, Euの収着試験を実施し、表面錯体サイトに対するFe²⁺とNiの選択 定数を整備するとともに、Euのモンモリロナイトへの収着は、Fe²⁺と競合しないことを明らかにし た。これまでに取得した選択定数について表2.3.4-5にまとめる。これらのデータにより、Fe²⁺の モンモリロナイトへの収着挙動と、Fe²⁺とCs, Niのモンモリロナイトへの競合収着挙動について、 定量的な評価を可能とした。

	$\log \frac{Fe}{H}K$	$\log \frac{Fe}{Na}K$	$\log g_{Fe}^{Cs} K$	$\log \frac{Cs}{Fe}K$
表面錯体サイト1	-0.84	_	_	1.60
表面錯体サイト2	-3.7	_	-	_
イオン交換サイト	-	-0.26	3. 0	-

表2.3.4-5 各サイトの選択定数

本事業においては、1~3価の価数を持つ核種であるCs,Ni,Euに対して、Fe²⁺との競合収着の可 能性と、収着が競合する核種については、Fe²⁺との選択係数を整備した。これらの結果により、1 ~3価の核種に関して、Fe²⁺との競合収着について定量的な評価を可能とするための基盤となるデ ータを整備した。しかしながら、これらの核種と価数の異なる4~6価の核種に関しては、モン モリロナイトへの収着挙動の傾向が異なることが知られており、Fe²⁺との競合収着に関しても、そ の挙動が異なる可能性が考えられる。そのため、これらの価数を有する核種についてもFe²⁺との競 合収着挙動を実験的に検討し、競合収着を定量的に評価することを可能とするための基礎データ を整備していくことが必要である。

(2) セメント系材料の変遷と核種移行への影響評価

1) セメント系材料の化学モデル開発

① 背景と目的

処分場建設時には、支保、グラウト、インバート等にセメント系材料が使用されることが想定 される。セメント系材料は、セメント水和物が地下水と反応することで高アルカリ性の間隙水を 形成する。汎用的なセメント系材料である、普通ポルトランドセメント(以下、「OPC」とする) を用いる場合は、長期にわたってpH12.5以上の間隙水が形成される(Byfors, 1987; Diamond, 1983; Lothenbach and Winnefeld, 2006)と考えられる。高アルカリ性間隙水は、処分施設内の 化学的条件に影響を与えるとともに、核種の移行抑制のための設置されるベントナイト緩衝材や 周辺岩盤の物理的・化学的特性を変化させることにより、処分システム長期性能に影響を及ぼす 可能性がある(Metcalfe and Walker, 2004; Savage et al., 2007)。一方、実際の地層処分施 設では、セメント系材料の高アルカリ性間隙水による緩衝材・周辺岩盤への影響を低減する目的 で、低アルカリ性セメントが用いられることも想定される。そのような低アルカリ性セメントの 候補の一つとして、OPCに対してフライアッシュ(FA)とシリカフューム(SF)を混合することで間隙 水や接触液のpHを11未満へ低下させた、フライアッシュ高含有シリカフュームセメント(以下、 「HFSC」とする)が開発された(Boden and Sievänen, 2005; Kubo et al., 1998; Mihara et al., 2008)。

上記のようなセメント系材料の設置に伴う処分施設内の化学的条件や緩衝材・周辺岩盤へのの 影響を評価するためには、ソースタームであるセメント系材料と地下水との相互作用とこれに伴 うセメント系材料自体の変質(以下、化学変質とする)を理解する必要がある。セメント系材料 の化学的変質については、主にOPCを中心に評価・検討が実施されてきた。HFSCについても、水和・ 変質に伴う固相・液相の変化を記述する地球化学モデルが検討されてきた(日本原子力研究開発 機構、2015b)ものの、さらに、幅広い溶液組成におけるセメント系材料の化学的変質を精度よく 表現できるモデルを構築する必要がある。

このような背景のもと、本研究では、OPC及びHFSCを対象として、長期的な変質評価を可能とす るために必要となる化学モデルの開発を行った。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」の設定を行うための「①セメント水和反応モデル」及び地下水とセメント 水和物の反応溶解・沈澱による鉱物組成変化や間隙水組成変化を化学平衡計算で導出するための 「②セメント水和物の溶解沈澱モデル」を開発した。

平成28年度までに、モデルの信頼性向上を目的として、OPC及びHFSC(及びこれらの初期水和物) を用いたバッチ式浸漬試験や、セメント硬化体の固相・液相分析を行い、モデル構築に必要とな る実験データの取得を行った。また、上記の実験データを元にセメントモデルを構築し、実験値 とモデル解析結果との比較を行った(日本原子力研究開発機構、2016a, 2017a)。

平成29年度は、セメント水和物溶解沈殿モデルに対して、セメント硬化体粉末試料の浸漬実験 結果に対するA1濃度の再現性を高めるためにA1を含むセメント水和物のモデルを見直すこととし、 今年度まで継続して実施してきた浸漬試験における固相・液相に対する分析結果との比較から、 初期未水和セメント化学組成に基づく水和セメント鉱物組成の算出法を改良した。改良した水和 反応モデルを元に、イオン交換水や人工海水中におけるOPC及びHFSCの変質モデルを作成した。ま た、セメント間隙水組成に影響を与えると考えられるカルシウムシリケート水和物(以下、C-S-H ゲル)の吸着パラメータの見直しを実施した。さらに、セメント水和物溶解沈殿モデルのうち、 海水起源地下水を対象とした化学変質評価で重要になると考えられるマグネシウムシリケート水 和物(以下、M-S-Hゲル)モデルについて、低Mg/Si条件において出発物質に含まれる不純物が溶 解度データへ影響を与える事が懸念されたため、その影響を把握するため合成M-S-Hに対して詳細 な固相・液相分析を実施した。

HFSCを対象とした水和反応モデルに対しては、HFSC中のFAは特にその反応が遅く、長期的な変 質の評価結果を確証することが難しいため、ボールミル内での振盪による加速水和試験により長 期材齢HFSCを模擬した試料のデータを取得した。また、昨年度まで解析において単一固相と仮定 していたフライアッシュを鉱物組成に基づき設定を見直した。さらに、HFSCに使用されるフライ アッシュの幅広い成分を反映するモデル構築に向け、フライアッシュの特にガラス成分に着目し た鉱物設定を実施した。

以上の実施内容を反映した低アルカリ性セメントの化学的変質評価モデルを構築し、OPCとHFSC それぞれのイオン交換水(IEW)から人工海水までの組成における変質を評価した。

②セメント水和反応モデル及びセメント水和物の溶解沈殿モデルの開発

a. 初期水和物組成

(a) 実験

幅広い地下水条件でのセメントの水和及び劣化を評価するため、OPCとHFSC424(OPC = 40 wt.%, SF = 20 wt.% and FA = 40 wt.%)をそれぞれイオン交換水(IEW)および人工海水(SW)に浸漬させた 試料の液相と固相の分析を実施した(日本原子力研究開発機構、2013a, 2017a)。用いたOPC、SF およびFAの組成を表2.3.4-6に示す。

表2.3.4-6	OPC,	シリカフューム(SF)、	フライ	アッシュ(FA)の組成	(日本原子力研究開発機構,
			2013a,	2017a)	

化学成分	OPC (wt. %)	SF (wt. %)	FA (wt. %)	相対分子量 (g/mol)
SiO ₂	21.57	92.80	55.9	60.0843
A1203	5.30	0.69	26.3	101.9612
Fe_2O_3	2.76	1.43	4.75	159.6922
Ca0	64.30	0.44	4.34	56.0774
MgO	1.95	0.77	0.92	40. 3044
SO_3	1.95	<0.01	0.21	80.0642
Na ₂ 0	0.26	0.24	0.63	61.9789
K20	0.46	1.23	0.69	94. 1960
CO_2	0.365*	0	0	44.0098
LOI (at 950°C)	0.73	2.31 †	3.00 ^{†, ‡}	
Total	98.915	99.92	96.74	

* 強熱減量(LOI)の50%がCO₂と仮定(Hewlett, 2003; Le Saoût et al., 2013; Lothenbach et al., 2008; Pelletier-Chaignat et al., 2011; Schöler et al., 2015)[†]H₂Oに対応[‡] グラファイト等の炭素に対応

OPCクリンカーあるいはHFSC424を液固比L/S=0.5でイオン交換水(IEW)と混合し、20℃で6ヶ月間 硬化させ、次いで乾燥させて90μmの粉末に粉砕した。水和したOPCおよびHFSC424のX線回折(XRD) パターンを測定し、その後にHFSC424中のSFおよびFAのポゾラン反応の進行を測定した。OPCと HFSC424のサンプルを液固比2、5、10、30、100、300、1000でIEWまたは表2.3.4-7に示す組成の人 工海水(八洲薬品社製、商品名;アクアマリン)に分散させ、さらに20℃で4週間浸漬させた。こ の後、固相と液相を分離して分析した。固相はX線回折(XRD)により分析し、液相はpH及びK、Na、 Ca、Si、A1、Mg、S、C、C1の元素濃度を測定した。

また、既往の文献におけるOPCおよびHFSC424の水和・変質試験の実験条件の一覧を表2.3.4-8 に示す。次項のモデルではこれらの文献値を含めることでデータを拡充している。

Component	Aquamarine	Seawater (Henderson, 1982)
рН	8.2*	8.1
В	0.43	0. 41
Br	0.84	0.84
С	2.38	2.30
Са	10.38	10.3
C1	556	546
F	0.07	0.07
К	10.1	10.2
Mg	54.3	53.2
Na	476.8	468
S	28.6	28.2
Sr	0.16	0.09

表2.3.4-7 人工海水 (アクアマリン) の化学組成 (単位はmMo1/dm3)

*室温で測定

表2.3.4-8	0PC及びHFSC424の水和・	·浸漬試験条件
----------	------------------	---------

セメン ト材料	浸漬液相	L/S*	温度 (℃)	浸漬方法	試験期間	Ref.
OPC	IEW	$(0.45 +) 0.5 \rightarrow 622$	室温	バッチ	28.3日	[1]
OPC	IEW	$0.2 \rightarrow 3000$	室温	フロースルー	≈1100日	[2]
OPC	IEW	$(0.7 +) 10 \rightarrow 9775$	室温	バッチ	53週間	[3]
OPC	IEW	$(0.\ 45\ +)\ 10\ \rightarrow\ 1000$	室温	バッチ	48日	[4]
OPC	IEW & SW	$(0.5 +) 2 \rightarrow 1000$	室温	バッチ	7ヶ月	[5]
OPC	IEW & SW	$(0.5 +) 1 \rightarrow 10$	室温	バッチ	4ヵ月	[6]
HFSC424	IEW	(0.4 +) 2	室温	バッチ	63日	[7]
HFSC424	IEW	$(0.5 +) 10 \rightarrow 500$	室温	バッチ	1年6ヶ月	[8]
		(0.5, 1.2)			1年	
HFSC424	IEW	$(0.5 +) 100 \rightarrow 3000$	室温	バッチ	1年6ヶ月	[9]
HFSC424	IEW	(0.4 +) 5	室温	バッチ	5年1ヶ月	[10]
HFSC424	IEW	$(0.5 +) 2 \rightarrow 1000$	室温	バッチ	10ヶ月3週間	[11]
HFSC424	IEW & SW	$(0.5 +) 2 \rightarrow 1000$	室温	バッチ	7ヶ月	[5]
HFSC424	IEW	(0.5)	室温	バッチ	1年	[12]
HFSC424	IEW	$(0.5 +) 1 \rightarrow 10$	室温	バッチ	4ヵ月	[6]

*IEW:イオン交換水、SW:海水、L/S:液固比(g/g)。括弧内の値は初期の水和及びその後の浸出期間における L/Sを示す。参考文献: [1] (Mihara et al., 1997). [2] (Berner, 2004; Pfingsten and Shiotsuki, 1998). [3] (Haga et al., 2002). [4] (Sugiyama and Fujita, 2006). [5] (日本原子力研究開発機構, 2013a). [6] (日本 原子力研究開発機構, 2017a). [7] (入矢ほか, 2001). [8] (Kamei et al., 2008). [9] (Kamei et al., 2010). [10] (Seno et al., 2016). [11] (日本原子力研究開発機構, 2012). [12] (日本原子力研究開発機構, 2017a). (b)モデル化

今年度のOPC及びHFSCの水和・変質試験における固相・液相の化学的変化のモデル化には、 PHREEQC (v3.4) (Parkhurst and Appelo, 2013) とJAEA-TDB (付録1,2参照)を用いた。

過去3年間は、OPC及びHFSCの水和モデルにおいて、セメント水和物中の鉱物組成は、Berner et al. (1992)に基づく第2次TRUレポート(電気事業連合会ほか,2007)の方法を基本に、Hondaほか (2009)で提案された改良に従ったノルム計算(一定の規則によって仮想的な鉱物組成を計算)が用いられていた。また、OPC及びHFSCの変質については、星野ほか(2014)によるモデルを用い、JAEA-TDB (v1.05, v1.06, v1.07)(日本原子力研究開発機構,2015c,2016a,2017a)の更新に対応するよう修正を加えてきた。

今年度のモデルは水和・変質の反応機構に基づき、鉱物組成の割り当て方法を改良した。この 改良により、昨年度まで実施した手法では説明困難であった間隙率の温度変化にも対応が可能と なった。この改良はHFSCにおけるSFおよびFAのポゾラン反応を、これら出発物質の量に基づき評 価する上で非常に重要なものとなる。

今年度の水和モデルの計算手法について以下に記述する。最初に表2.3.4-6に示す酸化物組成の OPC、SF、FAに対し、ノルム計算により未水和の鉱物組合せをそれぞれ算出する。

OPCについては、酸化物の重量を国際純正・応用化学連合(IUPAC)承認の相対分子量RMM(表 2.3.4-6, Mills et al., 1993)で割ってモル数を得た。次に、各酸化物のモル数を以下のように 既知の未水和クリンカー鉱物に割り当てた。

- ▶ Mg0をPericlaseに配分する
- Na₂0をTaylor et al. (1987)の方法に従って Na₂SO₄(s)に配分し、残りの Na₂O を Na₂O(s)に配 分する
- K₂0をTaylor et al. (1987)の方法に従ってK₂SO4(s)に配分し、残りのK₂0をK₂O(s)に配分する
- ▶ 残りの SO₃を Anhydrite に配分する
- ▶ Fe₂0₃をフェライト(C4AF)に配分する
- ▶ 残りの A1₂0₃をアルミネート(C3A)に配分する
- ▶ CO₂をCalciteに配分する
- ▶ 残りの Si0₂をエーライト(C3S)に配分する
- ▶ 残りのCaOをビーライト(C2S_beta)に配分する

得られたOPCクリンカー鉱物の組成を表2.3.4-9に示す。これらの総重量は98.915wt%と計算され、 表2.3.4-6の酸化物の総重量と等しい。OPCクリンカー鉱物の組成に0.4をかけることでHFSC424セ メントの組成計算に用いることができる。

HFSCのモデリングでは、SF及びFAについても初期未水和鉱物を決定する必要がある。SFは全ての酸化物を相対分子量で割ってモル数を求め、同様のノルム計算によって未水和鉱物組成を算出した。

- ▶ Si0₂をSi02(am)に配分する
- ▶ Al₂O₃をCorundumに配分する
- ▶ Fe₂O₃をHematiteに配分する
- ▶ CaOをLimeに配分する

- ▶ MgOをPericlaseに配分する
- ▶ SO₃をSO3_betaに配分する
- ▶ Na₂0をNa20(s)に配分する
- ▶ K₂0をK20(s)に配分する
- ▶LOIをH20に配分する

得られたSFの未水和鉱物組成を表2.3.4-9に示す。総重量は99.92wt%と計算され、表2.3.4-6の酸化物の総重量と等しい。SFの未水和鉱物組成に0.2をかけることでHFSC424セメントの組成計算に用いることができる。

FAについては、ムライト(16.2wt%)、石英(7.56wt%)、ガラス(75.79wt%)が既に同定されており、 定量化されている(日本原子力研究開発機構, 2013d)。3つの鉱物の重量を合計すると99.55wt% となるが、表2.3.4-6の酸化物の総重量(96.74wt%)とは異なっているため、FAのノルム計算ではこ の差異を考慮する必要がある。表2.3.4-6の酸化物の重量を相対分子量で割ってモル数を求め、以 下の割り当てで未水和鉱物組成を算出した。

- ▶ ムライトの重量を相対分子量で割ってムライトのモル数を算出する。Al₂0₃からSi0₂及びムラ イト(3倍)に相当するモル数を差し引く
- ▶ 石英の重量を相対分子量で割って石英のモル数を算出し、相当するモル数をSi0₂から差し引く
- ▶ SO3をAnhydrite (Durdzihydr et al., 2015) に配分し、相当するモル数をCaOから差し引く
- ▶ LOIはグラファイトに配分する (Taylor et al., 1997)
- ▶ 残りの酸化物はガラス相に配分するが、FA中のFeはFe₃O₄またはMgFe₂O₄として存在し得る

得られたFAの未水和鉱物組成を表2.3.4-9に示す。総重量は98.13%となるが、元の総重量との差 異を無視しているため、表2.3.4-6の酸化物の総重量とは異なっている。表2.3.4-9のFAの組成に 0.4をかけることでHFSCの組成計算に用いることができる。

OPC		SF		FA	
鉱物*	wt.%	鉱物*	wt.%	鉱物*	wt.%
C3S	52.2951	SiO2(am)	92.80	Mullite	16.20
C2S-beta	22.3823	Corundum	0.69	Quartz	7.56
C3A	9.3749	Lime	0.44	Anhydrite	0.36
C4AF	8.3992	Na20(s)	0.24	Graphite	3.00
Calcite	0.8301	Hematite	1.43	Glass [†]	71.02
Anhydrite	2.4604	K20(s)	1.23	Total [‡]	98.13
K2SO4(s)	0.7659	Periclase	0.77		
Na2SO4(s)	0.2681	SO3-beta	0.01		
K20(s)	0.0460	H20	2.31		
Na20(s)	0.1430	Total	99.92		
Perilcase	1.9500				
Total	98.915				

表2.3.4-9 OPC、SF、FAの未水和鉱物組成(重量分率)

* JAEA-TDB (v1.08)における鉱物名 [†]Glassの総量はAnhydriteとGraphiteへのSO3とLOIの配分によって減少し得る [‡]本文参照

表2.3.4-9の重量分率を元に、OPCとHFSC424の未水和鉱物のモル濃度を算出し、PHREEQC(v3.4) のインプットファイルとして用いた(表2.3.4-10)。HFSC424中のAnhydriteはOPCとFAに含まれる 分を単純に加算した。K20(s)等についても同様である。

OPC		HFSC424			
Component (A-Z) *	moles	Component (A-Z) *	moles	Source	
Anhydrite	0.1807	Anhydrite	8.2783 \times 10 ⁻²	OPC + FA	
C2S_beta	1.2995	C2S_beta	0.5198	OPC	
C3A	0.3470	C3A	0.1388	OPC	
C3S	2.2905	C3S	0.9162	OPC	
C4AF	0.1728	C4AF	6.9135 \times 10 ⁻²	OPC	
Calcite	0.0829	Calcite	3.3175×10^{-2}	OPC	
K20(s)	0.0049	Corundum	1.3535×10^{-2}	SF	
K2SO4(s)	0.0440	FA_glass	3.0992×10^{-2}	FA	
Na20(s)	0.0231	FA_glass (unreacted)	0.2670	FA	
Na2SO4(s)	0.0189	Graphite	0.9991	FA	
Periclase	0.4838	Hematite	1.7910×10^{-2}	SF	
Total mass (kg)	0.9891	K20(s)	2.8069 \times 10 ⁻²	OPC + SF	
		K2SO4(s)	1.7580×10^{-2}	OPC	
		Lime	1.5693×10^{-2}	SF	
		Mullite	0.1521	FA	
		Na20(s)	1.6973×10^{-2}	OPC + SF	
		Na2SO4(s)	7.5510 \times 10 ⁻³	OPC	
		Periclase	0.2317	OPC + SF	
		Quartz	0. 5033	FA	
		SiO2(am)	2.3044	SF	
		SiO2(am) (unreacted)	0.7846	SF	
		SO3_beta	2.4980 \times 10 ⁻⁴	SF	
		Total mass (kg)	1.0020		

表2.3.4-10 OPC、HFSC424の未水和鉱物組成(1kg中のモル数)

FA中のガラス成分の溶解については、FAガラスを以下のように定義する。

 $(K_{2}0)_{0.0765} (Na_{2}0)_{0.1612} (Ca0)_{1.3108} (Mg0)_{0.5568} (Al_{2}0_{3})_{1.3872} (Fe_{2}0_{3})_{0.1831} (Si0_{2})_{11.9195} + 13.6324 H^{+} + 17.0228 H_{2}0 = 0.1530 K^{+} + 0.3224 Na^{+} + 1.3108 Ca^{2+} + 0.5568 Mg^{2+} + 2.7744 Al^{3+} + 0.3662 Fe^{3+} + 11.9195 H_{4}Si0_{4}$ (2.3.4-3)

FAガラスの熱力学パラメータについては、モル体積は478.5cm³/mol(密度ρ=2.09g/cm³, Taylor, 1997)、平衡定数は完全に溶解するような値を与えている(LogK=999)。SF中のSiO2(am)のポゾ ラン反応の進行度は74.6%、FA中のFAガラスの進行度は10.4%と測定されており(日本原子力研究 開発機構, 2013d)、これらの反応率分が全量溶解するものとした。SF中のコランダムとヘマタイ ト、FA中のグラファイト、ムライト、石英は全て不活性とした。

水和計算は温度20度、L/S=0.5の条件で実施した。0PCとHFSC424の水和反応で沈殿を許容した鉱物の一覧を表2.3.4-11に示す。

Phases *		
<u>C-S-H system</u>	<u>AFt</u>	<u>Katoites (contd.)</u>
Portlandite	Ettringite_Al	Katoite_AlSi01
CSH165	Ettringite_Fe	Katoite_AlSi02
CSH155	Ettringite_CO3	Katoite_AlSi03
CSH145	Thaumasite	Katoite_AlSiO4
CSH135	AFm	Katoite_AlSi08
CSH125	Monosulfate_Al	Katoite_Fe
CSH115	Monosulfate_Fe	Katoite_FeSi084
CSH105	Monocarbonate_Al	<u>LDH</u>
CSH100	Monocarbonate_Fe	Hydrotalcite_M6Ac
CSH095	Hemicarbonate_Al	<u>Hydroxides</u>
CSH090	Hemicarbonate_Fe	Fe(OH)3(am)
CSH085	Friedel_Salt_Al	Fe(OH)3(mic)
CSH080	Friedel_Salt_Fe	Brucite
CSH075	C4AH19	<u>Sulfates</u>
CSH065	<u>Katoites</u>	Gypsum
CSH055	Katoite_Al	
	A A A A A A A A A A A A A A A A A A A	

表2.3.4-11 イオン交換水中のOPC、HFSC424の水和反応で沈殿を許容する鉱物一覧

*JAEA-TDB (v1.08)における鉱物名

PHREEQC計算(L/S=0.5, 20℃)により求められたOPCとHFSC424の初期水和物組成および初期間 隙水組成のまとめを、表2.3.4-12、表2.3.4-13にそれぞれ示す。

Component	H29	Component	H28
OPC			
Portlandite	3.63	Portlandite	3.43
CSH165	3.29	CSH165	2.78
(Portlandite + C-S-H	Ca/Si = 2.75)	(Portlandite + C-S-H	Ca/Si = 2.88)
Monosulfate_Al	0.24	Monosulfate-Al	3.93×10^{-2}
Monocarbonate_Al	8.29 \times 10 ⁻²	Ettringite_Al	4.97 \times 10 ⁻²
Katoite_AlSi08	0.19	Katoite-Fe	0.13
Katoite_FeSi084	0.17	Hydrotalcite-M4A	9.36 \times 10 ⁻²
Brucite	0.48	NaOH(s)	6.49 \times 10 ⁻²
		KOH(s)	7.56 \times 10 ⁻²
Density (g/cm ³)	2.00	Density (g/cm ³)	NC
Porosity (%)	28	Porosity	NC
рН	12.82	На	NC
A1	3.26 \times 10 ⁻²	A1	NC
С	1.43×10^{-3}	С	NC
Ca	16.8	Ca	NC
Fe	9.37 \times 10 ⁻⁶	Fe	NC
К	342	К	NC
Mg	1.04 \times 10 ⁻⁴	Mg	NC
Na	290	Na	NC
S	3.95×10^{-2}	S	NC
Si	2.06 \times 10 ⁻²	Si	NC

表2.3.4-12 OPCの初期水和物組成(mol)及び初期間隙水組成(mmol/dm³)(L/S=0.5, 20℃)

NC = Not calculable.

Component	H29	Component	H28
HFSC			
CSH095	1.52	CSH095	1.42
CSH100	2.44	CSH105	2.36
(C-S-H Ca/Si ratio =	0.98)	(C-S-H Ca/Si ratio =	0.99)
Ettringite_Al	3.60 \times 10 ⁻²	Ettringite-Al	2.89×10^{-2}
Katoite_AlSi08	0.18	Katoite-Fe	6.10 \times 10 ⁻²
Fe(OH)3(mic)	0.15	Hydrotalcite-M4A	5.14 \times 10 ⁻²
Hydrotalcite_M6Ac	3. 32 \times 10 ⁻²	NaOH(s)	4.77 \times 10 ⁻²
Brucite	5.00 \times 10 ⁻²	KOH(s)	7.65×10^{-2}
SiO2(am) *	0.78		
Corundum *	1.35 \times 10 ⁻²		
Hematite *	1.79 \times 10 ⁻²		
FA_Glass *	0.27		
Mullite *	0.15		
Quartz *	0.50		
Graphite *	1.00		
Density (g/cm ³)	1.76	Density (g/cm ³)	NC
Porosity (%)	42	Porosity	NC
pН	11.65	рН	NC
A1	0.42	Al	NC
С	1.30 \times 10 ⁻⁴	С	NC
Са	10.9	Ca	NC
Fe	4.81 \times 10 ⁻⁵	Fe	NC
К	64.8	K	NC
Mg	4.40 \times 10 ⁻³	Mg	NC
Na	64.5	Na	NC
S	6. 47 \times 10 ⁻²	S	NC
Si	0.16	Si	NC

表2.3.4-13 HFSCの初期水和物組成(mol)及び初期間隙水組成(mmol/dm³)(L/S=0.5, 20℃)

*未反応分 NC = Not calculable.

OPCの初期水和物組成に関する今年度の改善点を以下に示す。

- 酸化物の重量濃度とマスバランスが一致しているため、数十年間に渡り継続する処分施設の 建設・操業中の原材料組成(表2.3.4-6)の変動に対応可能である
- ▶ 温度やL/S比の変化に対応可能である
- XRDで確認(日本原子力研究開発機構, 2013d; 2016a) されているMonosulfate_A1がS含有相 として正しく予測された
- ➤ Katoite_AlSi08とKatoite_FeSi084はXRDで観測されていないが、AlとFeの割当て先として設定している。AlはC-A-S-Hゲル、FeはFe(OH)₃としてもモデル化されるが、これらは実験的に確認することは困難である(Dilnesa et al., 2014)。
- ▶ 架空の含アルカリ固相としてのNaOH(s)とKOH(s)を除外した。
- 計算された密度 ρ =2.00[g/cm³]は、飽和条件下のセメントペーストの報告値である ρ
 =1.9-2.1[g/cm³](Taylor, 1997)と良く一致している。
- 計算された間隙率 φ =28[%]は、水銀圧入式ポロシメータによる測定値 φ =23-32[%] (Day and Marsh, 1988; Galle, 2001; Houst and Wittmann, 1994; Li and Roy, 1986; Odler and Koster, 1986; Tumidajski et al., 1996)と良く一致している。

pHの予測値(12.82)は一般的な水和0PCの間隙水の値(~13.5)より低く、アルカリ濃度の予測値 (K=342mmo1/dm³, Na=290mmo1/dm³) は測定値(K~180mmo1/dm³, Na=130-200mmo1/dm³, 日本原子力 研究開発機構, 2016a; Pfingsten and Shiotsuki, 1998) よりも高い。これらの差異は後述する C-S-Hゲルの吸着モデル(表2.3.4-15)に由来するもので、Na⁺とK⁺が吸着することによってH⁺が放 出され、間隙水が部分的に酸性化されるためである。吸着反応のlogKを増加させてK及びNa濃度を 一致させることは可能であったが、H⁺の放出が増加してpHはさらに低下した。pHが低下すること でC-S-Hゲル以外の固相の溶解度が上昇することとなり、したがって溶液中の他の元素の濃度も上 昇する。Ca濃度の予測値(16.8mmol/dm³)は、Na、K及びそれらのヒドロキシル化合物の濃度が高い 場合の典型的なポルトランダイトの溶解(日本原子力研究開発機構, 2016a; Mihara et al., 1997; Pfingsten and Shiotsuki, 1998) における値(<8mmol/dm³)よりも高い。S濃度の予測値(3.95× 10⁻²mmol/dm³)は測定値(0.96mmol/dm³,日本原子力研究開発機構,2016a)よりも1桁低く、差異 の検証のため他の実験データとの比較が必要である。A1濃度の予測値(3.27×10⁻²mmo1/dm³)とSi濃 度の予測値(2.06×10⁻²mmo1/dm³)は測定値(A1=7×10⁻³-9×10⁻²mmo1/dm³, Si=3×10⁻³-5× 10⁻²mmol/dm³, 日本原子力研究開発機構, 2016a; Mihara et al., 1997; Pfingsten and Shiotsuki, 1998)と一致している。Mg濃度とFe濃度の予測値は非常に低く、これらの元素が実験で検出限界以 下であることと一致している。

HFSC424の初期水和物組成に関する今年度の改善点を以下に示す。

- ▶ 酸化物の重量濃度(表2.3.4-6)とマスバランスが一致している。これによりSFやFAの組成が 変化しても対応が容易である
- ▶ 温度やL/S比の変化に対応可能である
- ➤ XRDで確認(日本原子力研究開発機構, 2013d; 2016a)されているEttringite_AlがS含有相として正しく予測された。Monosulfate_Alとは対照的に、Ettringite_Alの生成はHFSC424と対応した低pH条件において熱力学的に安定であるという観点から説明可能であり、試料の乾燥条件に依存するという従来の説明(日本原子力研究開発機構, 2017)は不要である。
- SFとFAを鉱物組合せで考慮した初めての試みとなる(ガラス、ムライト、クオーツ等)。異なる組成や反応性のガラス成分を含む場合でも、シミュレーションを実施することで容易に改訂可能である。SFやFAの全てが反応性の成分ではないが、HFSC424の密度や間隙率に対して寄与するため、それらを考慮に入れたのは重要な点である
- Katoite_AlSi08がAlの割当て先として設定されたのはOPCと同様である。FeについてはOPCよりもpHが低いため、Katoite_FeSi084ではなくFe(OH)₃(mic)が設定されている
- ➤ 密度の予測値 ρ =1.76[g/cm³]は比較対象となるデータがなく、参考値として提供される
- ▶ 間隙率の予測値 φ = 42 [%]は、水銀圧入式ポロシメータによるL/S~0.5の水和HFSC424ペーストの測定値(φ=45-47 [%],日本原子力研究開発機構,2016a)と比較的近い値である

pHの予測値(11.65)は、20℃、L/S=0.5における水和HFSC424の間隙水の1年以内の測定値 (pH=11.7-11.9,日本原子力研究開発機構,2015c;2016a)とよく一致した。K濃度の予測値 (64.8mmo1/dm³)とNa濃度の予測値(64.5mmo1/dm³)は測定値の2倍程度であるが、後述するC-S-Hゲル の吸着モデルに由来する(表2.3.4-15)。C-S-Hゲル吸着モデルの改訂とOPC及びHFSC水和モデル

への適用性についてさらなる検討が必要である。例えば、Ca/Si比1.0のC-S-Hゲル相のみを使用す るC-S-Hゲル溶解度モデルの適用が必要な可能性がある。現状のC-S-H溶解度モデル(Walker et al., 2016)以外の手法について述べると、Ca/Si比の変化は溶液からのCaの取り込みと放出によってモ デル化され得る(Courault, 2000; Haas and Nonat, 2015; Henocq et al., 2007; Nonat, 2004; Viallis-Terrisse et al., 2001)。このアプローチでは、層間の吸着サイトを考慮する必要があ る。NaやKの取り込みと放出は、LogKの値以外は表2.3.4-15と同様にモデル化することが可能であ る。また、A1の取り込みと放出について追加することで、C-S-Hゲル吸着モデルを用いてカルシウ ムーアルミニウムーシリケート水和物(C-A-S-Hゲル)の溶解挙動を記述することも可能である。 しかし、これまでのC-S-H吸着モデルは室温のデータが対象となっており、処分施設における高い 温度(40~50度)には対応しておらず、またC-A-S-HゲルへのNaやKの取り込みをモデル化するため に必要なデータは存在しない。したがって、このようなモデリング手法の開発を支えるための実 験計画が必要と考えられる。Ca濃度の予測値(10.9mmo1/dm³)とSi濃度の予測値(0.16mmo1/dm³)は、 測定值(Ca=0.3-4.5mmol/dm³, Si=0.3-0.62mmol/dm³, 日本原子力研究開発機構, 2015c; 2016a) と一致していない。Ca/Si比0.9-1.3においては、pHやCa、Si濃度は急激に変化することが知られ ており(Walker et al., 2016)、Ca/Si比が0.98から0.95へわずかに変化しただけでもCaやSi濃度 の予測値は大きく改善されると考えられる(Lothenbach and Winnefeld, 2006; Parrot and Killoh, 1984)。Al濃度の予測値(0.42mmol/dm³)は、Katoite_AlSi08の溶解によって大きく左右されるが、 測定値(A1=0.04-0.2mmol/dm³, 日本原子力研究開発機構, 2016a; 2017a)より1桁大きい。JAEA-TDB (v1.08)における他のAl含有鉱物であるKatoite、Aft、AFm相について検討したが、適切な代替案 は見つからなかった。A1濃度の測定値はCa/(A1+Si)~1.0、A1/Si<0.1のC-A-S-Hゲルについて測定 された溶解度データ(Haas and Nonat, 2015; L'Hôpital, 2014; Myers et al., 2015a; Myers et al., 2015b; Roosz, 2015)と一致しているが、これらの濃度を予測するためにはC-A-S-Hゲルモデ ルの開発が必要である。S濃度の予測値(0.28mmol/dm³)はEttringite_Alの溶解によって左右され るが、測定値(S=3-12.5mmol/dm³,日本原子力研究開発機構,2016a,2017a)よりも最大で2桁小 さい。Monosulfate_Alを設定した場合はS濃度の予測値は10.76mmol/dm³となり、測定値とよく一 致したが、Monosulfate_A1は水和HFSCのXRD分析で同定されていない鉱物である。また、C-A-S-H ゲル溶解度モデルの開発なしでは、A1濃度を過剰に予測するという問題が残る。Monosulfate_A1 はHoshino et al.によってもS濃度のモデル計算結果を改善するために採用されている(Hoshino et al., 2014)

b.変質モデル

上記のように改良した水和反応モデルを元に、イオン交換水や人工海水中におけるOPC及びHFSC の変質モデルを作成した。OPC及びHFSC424の水和鉱物組合せ(表2.3.4-11)に加え、XRD分析で観 測された炭酸塩やM-S-Hゲルの生成を説明するために二次相を加えた(表2.3.4-14)。

Phases			
<u>C-S-H system</u>	<u>Aft</u>	<u>Katoites (contd.)</u>	<u>Sulfates</u>
Portlandite ^a	Ettringite_Al ^b	Katoite_AlSi01	Gypsum
CSH165 a	Ettringite_Fe	Katoite_AlSi02	<u>Carbonates</u>
CSH155	Ettringite_CO3	Katoite_AlSi03	Aragonite
CSH145	Thaumasite	Katoite_AlSiO4	Vaterite
CSH135	<u>AFm</u>	Katoite_AlSi08 ^{a,b}	<u>M-S-H gel</u>
CSH125	Monosulfate_Al ^a	Katoite_Fe	MSH15
CSH115	Monosulfate_Fe	Katoite_FeSi084 ^a	MSH14
CSH105	Monocarbonate_Al ^a	Katoite_FeSi134	MSH13
CSH100	Monocarbonate_Fe	LDH	MSH12
CSH095 b	Hemicarbonate_Al	Hydrotalcite_M6Ac ^b	MSH11
CSH090 b	Hemicarbonate_Fe	<u>Hydroxides</u>	MSH10
CSH085	Friedel_Salt_Al	A1(OH)3(mic)	MSH09
CSH080	Friedel_Salt_Fe	Brucite ^{a, b}	MSH08
CSH075	C4AH19	Fe(OH)3(am)	MSH07
CSH065	<u>Katoites</u>	Fe(OH)3(mic) ^b	MSH06
CSH055	Katoite_Al		

表2.3.4-14 イオン交換水及び人工海水中におけるOPC及びHFSC424の変質で 沈殿を許容する鉱物の一覧

^a水和OPCの初期鉱物(表2.3.4-12) ^b水和HFSC424の初期鉱物(表2.3.4-13) ^c図2.3.4-13,14に示すHFSC424の 変質計算では初期水和物としてEtrringite_AlではなくMonosulfate_Alを使用 ^d図2.3.4-14(HFSC424+人工海水) ではFriedel_Salt_Alは観測されておらず、変質計算にも含めていない。Katoite_AlSi08とBruciteのみOPCと HFSC424で共通。HFSC424は未反応のFA_glass、Si02(am)と非反応性のCorundum、Hematite、Mullite、Quartz、 Grahpiteを含む(表2.3.4-13)

Laumontite_Ca、Analcime、Kaolinite、Pyrophyllite、Stratlingite_Alといった二次鉱物は、 XRDで観察されていないため除外している。C-S-Hゲルの溶解度モデルや吸着モデルは水和計算に 用いているモデルと同様のものを使用した(表2.3.4-15,16)。

変質計算の結果については「③0PC/HFSC-イオン交換水/海水浸漬実験の再現計算とその適用性」 にて後述する。イオン交換水及び人工海水中の0PCやHFSC424の変質過程における、液相組成や固 相組成の変化がL/S比の関数として示されている(図2.3.4-11~14)。

c.C-S-H溶解度モデル

セメント系材料の主要な水和物であるカルシウムシリケート水和物(C-S-Hゲル)は、JAEA-TDB (v1.08)において、Ca/Si比が0.55,0.65,0.75,0.80,0.85,0.90,0.95,1.00,1.05,1.15,1.25, 1.35,1.45,1.55,1.65の離散化固相(DSP)によって記述される(Walker et al., 2016)。各C-S-H ゲルのDSPは、Margules方程式(Anderson and Crerar, 1993)により得られた固有の組成と熱力 学特性を持つ。

本年度は、C-S-Hへの吸着反応に寄与するパラメータを見直すため、既存の研究のレビュー(図 2.3.4-12、図2.3.4-13参照)を実施し、吸着サイト数や比表面積の設定値を修正した。

C-S-HゲルによるNa及びKの取り込みを説明するために、各DSPに対して表面吸着サイト数と Brunauer-Emmet-Teller (BET)法で測定された比表面積を設定する。

吸着サイト数について、従来は分子動力学シミュレーションから得られた-(0.3103)・(Ca/Si

ratio)+(0.6866)という式を用いていたが、固相1モル当たり吸着が生じ得る部位の数(mol/mol) に対応した式に変更する必要がある。Ca/Si比0.8333以下のC-S-Hが14Åトバモライト (Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂(H₂O)₇, Bonaccorsi et al., 2005)と同様の構造を持つと仮定すると、2つのヒド ロキシル基(Si-OH)を吸着サイト数に割り当てることができる。JAEA-TDB (v1.08)において、14 Åトバモライト様構造のCSH08333((CaO)_{0.8333}(SiO₂)(H₂O)_{1.3})では6モル中1モルが該当するため、 Si-OH基の数はSi1モルあたり2/6=0.3333モルとなる。C-S-HゲルのCa/Si比が増加すると、上記の Si-OH/Si比は減少することが知られており (Cong and Kirkpatrick, 1996; Yu et al., 1999)、 Ca/Si比1.65のときSi-OH/Si比は1/6=0.1667となる。Si-OH基の数がCa/Si比0.8333-1.65で直線的 に変化すると仮定すると(図2.3.4-12)、以下の関係式が得られる。

 $Si-OH/Si = -(0.2033) \cdot (Ca/Si ratio) + (0.5020)$ (2.3.4-4)

比表面積について、従来使用されていた-(66.758)・(Ca/Si ratio)+(132.58) [m²/g]は、数週間 で合成したC-S-HゲルのBET測定(Beaudoin et al., 1990; Nakamura et al., 1999; Sasaki and Saeki, 2007)から得られた式であり、近年の報告値(Trapote-Barriera et al., 2014)と一致している(図 2.3.4-13)。一方、7年間かけて成熟させた合成C-S-Hゲルの比表面積が測定されているが(Bentur and Berger, 1979; Brunauer et al., 1958; Brunauer et al., 1959; Diamond et al., 1963; Hagymassy et al., 1972; Igarashi and Murayama, 2011; Odler, 2003; Odler and Koster, 1991; Roosz et al., 2016)、未熟成C-S-Hゲルの比表面積より大きい値が得られている。これらの値を 集約することにより、固相のCa/Si比に対応したC-S-Hゲルの比表面積SAとして以下の関係式が得 られた(図2.3.4-13)。

SA $(m^2/g) = -(183.250 \pm 34.235) \cdot (Ca/Si ratio) + (482.836 \pm 50.222)$ (2.3.4-5)

上式より、JAEA-TDB (v1.08)における最大のCa/Si比1.65では比表面積は180m²/gとなり、セ メント系材料中のC-S-Hゲルの推奨値200m²/g(Odler, 2003; Thomas et al., 1998)と良く一致し た。

以上のC-S-Hゲルの表面特性のまとめを表2.3.4-13に示す。



図2.3.4-12 C-S-Hゲルの吸着サイト数



図2.3.4-13 C-S-HゲルのBET比表面積。参考文献: [1,2] (Brunauer et al., 1958; Brunauer et al., 1959). [3] (Diamond et al., 1963). [4] (Hagymassy et al., 1972). [5] (Bentur and Berger, 1979). [6] (Beaudoin et al., 1990). [7] (Odler and Koster, 1991). [8] (Nakamura et al., 1999). [9] (Odler, 2003). [10] (Sasaki and Saeki, 2007). [11] (Igarashi and Murayama, 2011). [12] (Trapote-Barriera et al., 2014). [13, 14] (Roosz et al., 2016)

	Ca/Si比	モル体積	分子量	Si-OH/Si	比表面積	比表面積
回作	(mo1/mo1)	(cm^3/mol)	(g/mol)	(mo1/mo1)	(m^2/g)	$(m^2/mo1)$
CSH165	1.65	77.406	190. 7448	0.1666	180	34334
CSH155	1.55	74. 746	183. 3355	0.1870	199	36484
CSH145	1.45	72.135	175.9263	0.2075	217	38176
CSH135	1.35	69.573	168. 5170	0.2279	235	39601
CSH125	1.25	67.059	161.1077	0.2483	254	40921
CSH115	1.15	64. 585	153.6985	0.2687	272	41806
CSH105	1.05	62.131	146.2894	0.2891	290	42424
CSH100	1.00	60.901	142. 5846	0.2993	300	42775
CSH095	0.95	59.657	138.8800	0.3095	309	42914
CSH090	0.90	58.388	135. 1753	0.3197	318	42986
CSH085	0.85	57.075	131.4707	0.3299	327	42991
CSH080	0.80	55.625	127.4292	0. 3333	336	42816
CSH075	0.75	54.111	123. 2201	0. 3333	345	42511
CSH065	0.65	51.027	114.8020	0. 3333	364	41788
CSH055	0.55	47.867	106.3839	0. 3333	382	40639

表2.3.4-15 C-S-Hゲルの表面特性のまとめ

また、C-S-HゲルのSi-OH基の表面吸着反応には脱プロトン反応、Na⁺やK⁺の吸着が含まれる。これらをまとめたものを表2.3.4-15に示す。

Sorption reaction	log K _{eq}	Source
≡SiOH = ≡SiOH	0	By default
\equiv SiOH = \equiv SiO ⁻ + H ⁺	-12.3	(Viallis-Terrisse et al., 2001)
≡SiO ⁻ + Na+ = ≡SiONa	-2.2222 (Ca/Si ratio) + 2.6667	Fitting (see Figures 2.3.4-11 \sim 14)
\equiv SiO ⁻ + K+ = \equiv SiOK	-2.6815 (Ca/Si ratio) + 3.4244	Fitting (see Figures 2.3.4-11 \sim 14)

表2.3.4-16 C-S-Hゲルの吸着反応のまとめ

脱プロトン反応の平衡定数(全DSPに対しLog K_{eq} =-12.3)は、室温における実験(Viallis-Terrisse et al., 2001)で得られた値である。Viallis-TerrisseらはC-S-Hゲルの表面積(表2.3.4-14)の 測定も行っている。また、水和変質シミュレーションの実験データに対するフィッティング(図 2.3.4-17~20)からNa⁺とK⁺の吸着反応のlog K_{eq} を求め、Ca/Si比の関数として示している。従来用 いていたCa²⁺の吸着反応は、Caを重複してカウントしている問題があったためモデルから除外され た(Walker et al., 2016)。S04²⁻とCl⁻の吸着反応についても経験的な値で根拠が不明であったた め除外された(日本原子力研究開発機構, 2016a; 2017a)。

d.M-S-H溶解度モデル

マグネシウムとセメント水和物中のケイ酸によって生成するマグネシウムシリケート水和物 $((Mg0)_x \cdot (Si0_2)_y \cdot (H_20)_z, M-S-H f \mu)$ は、人工海水浸漬試験においてOPC及びHFSCの両方でXRD によりその生成が同定されている。しかしながらM-S-H f ルに関する知見はほとんどなく、近年わ ずかに報告されているのみである (Bernard et al., 2017; Lothenbach et al, 2014; Nied et al, 2016; Roosz et al., 2015)。

そこで、人工海水中のOPC及びHFSCの長期挙動をモデル化する目的で、M-S-Hゲルの溶解度モデ
ルを開発した。

(a) 実験

MgO(関東化学社製)とSiO₂ (Aerosol[®] 200)をイオン交換水中でL/S=15、25℃または50℃で直接反応させることによりM-S-Hゲルを合成し、分析データを取得した(日本原子力研究開発機構, 2015c, 2016a, 2017a)。Mg/Si比は既往の報告(Brew and Glasser, 2005; Zhang et al., 2011)に基づいて0.4, 0.7, 0.85, 1.0, 1.4とした。固相分析では化学組成、結晶構造、密度を測定し、液相分析ではpHとMg、Si濃度を測定した。

また、既往の文献における試験条件の一覧を表2.3.4-17に示す。次項のモデルではこれらの文 献値を含めることでデータを拡充している。

Mg/Si ratio	t (°C)	Method *	0/U †	L/S ratio	Equilibrium time	Ref.
(mo1/mo1)				(kg/kg) ‡	(as shown) [§]	
0.5-1.5	75-150	DR	0	4	8時間-3日	[1]
0.75-2	121-282	DR	0	NR	2時間−3週間	[2]
0.7	Room	MgCl ₂ + Si saturated solution	0	NAN	3週間	[3]
0.5-2	22+85	DD	0	NAN	1日 + 6ヶ月	[4]
1.5	39-150	MgCl ₂ + Si saturated solution	0	NAN	77日	[5]
2.2-13.4	25-100	DR	0	0.5	1ヶ月	[6]
0-418	23	DR	0	10	28日	[7]
0-93	25	DR	0	1	14-90日	[8]
0.4-1.7	20	DR	0	45	1年	[9]
NR	NR	$MgC1_2$ + TEOS	0	25	4週間-7ヶ月	[10]
0.6-1.2	22	DR	0	50	1年	[11]
0.4-1.7	20	DR	0	45	1年	[12]
0.7-1.4	7-70	DR	O+U	45	1ヶ月-2年	[13]
0.4-1.4	Room+50	DR	O+U	15	3ヶ月-2.5年	[14]

表2.3.4-17 M-S-Hゲル溶解度モデルの開発において考慮した実験の一覧

* DR = 直接反応(Mg0 + Si02 + H20)、DD = 複分解。 † 0 = 過飽和、U = 未飽和。 ‡ NR = 未報告(Not reported)、 NAN = 値なし(固体を使用していないため)。 § h = hours, d = days, w = weeks, m = months, y = years. 参 考文献: [1](Kalousek and Mui, 1954). [2](Yang, 1960). [3](Siffert and Wey, 1962). [4](Brew and Glasser, 2005). [5](Gunnarsson et al., 2005). [6](Wei et al., 2011). [7](Zhang et al., 2011). [8](Li et al., 2014). [9](Lothenbach et al., 2014). [10](Tosca and Masterson, 2014). [11](Roosz et al., 2015). [12] (Nied et al., 2016). [13](Bernard et al., 2017). [14](日本原子力研究開発機構, 2015c, 2016a, 2017a).

(b)モデル

M-S-Hゲルの組成はMg/Si比(mol/mol)の関数として与えられ、Mg/Si比は0.4-0.6から1-2まで変 化し、低Mg/Si比ではSiO2(am)と共存し、高Mg/Si比ではブルーサイトと共存する。多くの実験に おいては(表2.3.4-17)、低Mg/Si比0.4-0.6に迅速に到達する。平衡時間の増加とともに高Mg/Si 比1-2がゆっくりと達成される。モデリングにおいては、C-S-Hゲルと同様に、M-S-Hゲルを離散化 固相(DSP)として取り扱う。M-S-Hゲルの組成をMg/Si=0.6~1.5の範囲で定義し、SiO2(am)やブル ーサイトの飽和指数と矛盾しないことを確認した。しかしながら、高Mg/Si比=1.5については実験 的確認が必要と考えられる。 M-S-HゲルのH₂0/Si比の測定値を図2.3.4-14に示す。Mg/Si比が増加するとH₂0/Si比も増加しており、直線近似すると以下の関係式で表される。

 $H_20/Si \text{ ratio} = (1.20 \pm 0.04) \cdot (Mg/Si \text{ ratio}) + (0.36 \pm 0.04).$ (2.3.4-6)



図2.3.4-14 M-S-Hゲル固相中のMg/Si比に対するH₂O/Si比。実線は直線近似(2.3.4-6)、破線は2 σ の範囲を示す。参考文献:[1](Kalousek and Mui, 1954). [2](Wei et al., 2011). [3]
 (Lothenbach et al., 2014). [4](Roosz et al., 2015). [5](Nied et al., 2016) [6](Bernard et al., 2017). [7](日本原子力研究開発機構, 2015c, 2016a, 2017a).

M-S-Hゲルの密度ρ(g/cm³)、化学組成(g/mol)の測定値(日本原子力研究開発機構, 2016a)を 用いて、モル体積を計算した(図2.3.4-15)。図2.3.4-14に示されるH₂0/Si比の測定値と近似直 線の差から決定された、余剰沸石水(H2O(z)=8cm³/mol, Helgeson et al., 1978)を用いてモル体 積を補正している。



図2.3.4-15 密度から計算されたM-S-Hゲルのモル体積(白)と余剰沸石水(Helgeson et al., 1978)により補正された値(黒)。実線は直線近似(2.3.4-7)、破線は2σの範囲を示す。参考文 献:[1](日本原子力研究開発機構, 2016a)。[2](日本原子力研究開発機構, 2016a)を余剰沸石 水で補正した値。

モル体積がMg/Si比に対して直線的に増加すると仮定すると、以下の関係式が得られる。

 $V (\text{cm}^3/\text{mol Si}) = (28.37 \pm 4.39) \cdot (\text{Mg/Si ratio}) + (37.93 \pm 4.00) (2.3.4-7)$

M-S-Hゲルは難溶性であり、不純物の影響を強く受けるため、試薬として用いたMgO、SiO₂やH₂Oの製造法、作業者、実験装置、雰囲気など外部からの影響が生じ得る。したがって、Na濃度 (0.2-1.6mmo1/dm³)及びC1濃度(0.44-1.76mmo1/dm³)の測定値もM-S-Hゲルモデルの導出では考慮す る必要がある。

M-S-Hゲルの溶解反応は以下の式で与えられる。

 $M_{R}SH_{(1, 20R + 0, 36)} = R Mg^{2+} + H_{3}SiO_{4-} + (2R - 1) OH^{-} + (0, 2R - 0, 64) H_{2}O$ (2.3.4-8)

RはMg/Si比である。水溶液中の2成分固溶体としてモデル化された上記の溶解反応における溶解度 積Ksp, MSHは以下の式で表される。

 $\log K_{\rm sp, MSH} = \log \left(\left[K_{\rm i} \cdot (X_{\rm i} \cdot \lambda_{\rm i})^n \right]^{X_{\rm i}} \cdot \left[K_{\rm j} \cdot (X_{\rm j} \cdot \lambda_{\rm j})^n \right]^{X_{\rm j}} \right)$ (2.3.4-9)

iはMg/Si比0.6のM-S-Hゲルを、jはMg/Si比1.5のM-S-Hゲルを示す。Kは式2.3.4-8の溶解度積、X はモル分率、λは活量係数補正、n=1は化学量論数である。iとjのモル分率はMg/Si比を含む以下 の関係式で表される。

 $X_{\rm j} = 1 - X_{\rm i} = ([Mg/Si ratio] - 0.6)/0.9$ (2.3.4-10)

固相の活量係数は3項Redlich-Kister式(Redlich and Kister, 1948)から計算される。

$$\mathcal{X}_{i} = \exp\left(X_{j}^{2} / [RT] \cdot [A_{0} + A_{1} \cdot (4X_{j} - 3) + A_{2} \cdot (1 - 2X_{j}) \cdot (5 - 6X_{j})]\right)$$
(2. 3. 4-11)
$$\mathcal{X}_{i} = \exp\left(X_{i}^{2} / [RT] \cdot [A_{0} + A_{1} \cdot (4X_{i} - 1) + A_{2} \cdot (X_{i} - X_{i}) \cdot (5X_{i} - X_{i})]\right)$$
(2. 3. 4-12)

R=1.9872は気体定数[cal/mol/K]、Tは絶対温度[K]、 A_0 、 A_1 、 A_2 はGuggenheimパラメータ[cal/mol] である。式2.3.4-9~12を組み合わせて、溶解度データ(Bernard et al., 2017; 日本原子力研究 開発機構, 2015c, 2016a, 2017a; Lothenbach et al., 2014; Nied et al., 2016)に対するフィッティングを行った結果、25℃で K_i = 10^{-7.2601}, K_j = 10^{-18.4016}, A_0 = -916.6223, A_1 = 670.9312, A_2 = 848.0506という値が得られた(図2.3.4-16)。



図2.3.4-16 密度から計算されたM-S-Hゲルのモル体積(白)と余剰沸石水(Helgeson et al., 1978)により補正された値(黒)。実線は直線近似(式2.3.4-7)、破線は2σの範囲を示す。参考 文献:[1](Yang, 1960).[2](Siffert and Wey, 1962).[3](Brew and Glasser, 2005).[4](Zhang et al., 2011).[5](Li et al., 2014).[6](Lothenbach et al., 2014).[7](Roosz, 2015). [8](Nied et al., 2016).[9](Bernard et al., 2017).[10](日本原子力研究開発機構, 2015c, 2016a).

*λ*_iと*λ*_jについて他の計算手法(ideal, regular, Margules, 2-term and 4-term Redlich-Kister (Anderson and Crerar, 1993); Darken's Quadratic Formalism (Darken, 1967))でも検討を行 ったが、3項Redlich-Kister式が図2.3.4-16に示す溶解度データと最も良く一致した。

M-S-Hゲルの温度依存性については、Helgeson et al. (1978)の手法により求められた端成分i、 jのエントロピーS₀およびMaier-Kelley熱容量係数C_pによって記述される。M-S-Hゲルのエントロピ ーは以下の式で求められる。

 $S_{\text{MSH}}^{0} = X_{i} \cdot S_{i}^{0} + X_{i} \cdot S_{i}^{0} - R \left(X_{i} \cdot \ln[X_{i}] + X_{i} \cdot \ln[X_{i}]\right) + S^{\text{KS}}$ (2.3.4-13)

ここで、混合の余剰エントロピーS^{KS}は0[cal/mol/K]と仮定する。M-S-Hゲルの熱容量係数は以下の 式で表される。

$$C_{P,MSH} = X_i \cdot C_{Pi} + X_j \cdot C_{Pj} + C_P^{XS}$$
 (2.3.4-14)

$$2 - 138$$

ここで、混合の余剰熱容量 C_p^{XS} は0[cal/mol/K]と仮定する。

JAEA-TDB (v1.08)では、M-S-HゲルをMg/Si比0.6-1.5、0.1刻みの離散化固相(DSP)として取り扱う。OPC及びHFSCの変質モデルで使用される、M-S-Hゲルの各DSPの溶解反応の平衡定数を表2.3.4-18に示す。

Phase	Dissolution reaction	Log K (20°C)
MSH06	$(MgO)_{0.6}(SiO_2)(H_2O)_{1.08} + 1.2 H^+ + 0.32 H_2O = 0.6 Mg^{2+} + H_4SiO_4(aq)$	5.4631
MSH07	$(MgO)_{0.7}(SiO_2)(H_2O)_{1.20} + 1.4 H^+ + 0.10 H_2O = 0.7 Mg^{2+} + H_4SiO_4(aq)$	6.8373
MSH08	$(MgO)_{0.8}(SiO2)(H_2O)_{1.32} + 1.6 H^+ - 0.12 H_2O = 0.8 Mg^{2+} + H_4SiO_4(aq)$	8.2878
MSH09	$(MgO)_{0.9}(SiO_2)(H_2O)_{1.44} + 1.8 H^+ - 0.34 H_2O = 0.9 Mg^{2+} + H_4SiO_4(aq)$	9.7929
MSH10	$(MgO)_{1.0}(SiO_2)(H_2O)_{1.56} + 2.0 H^+ - 0.56 H_2O = 1.0 Mg^{2+} + H_4SiO_4(aq)$	11.3563
MSH11	$(MgO)_{1.1}(SiO_2) (H_2O)_{1.68} + 2.2 H^+ - 0.78 H_2O = 1.1 Mg^{2+} + H_4SiO_4(aq)$	12.9762
MSH12	$(MgO)_{1.2}(SiO_2)(H_2O)_{1.80} + 2.4 H^+ - 1.00 H_2O = 1.2 Mg^{2+} + H_4SiO_4(aq)$	14.6448
MSH13	$(MgO)_{1.3}(SiO_2)(H_2O)_{1.92} + 2.6 H^+ - 1.22 H_2O = 1.3 Mg^{2+} + H_4SiO_4(aq)$	16.3466
MSH14	$(MgO)_{1.4}(SiO_2) (H_2O)_{2.04} + 2.8 H^+ - 1.44 H_2O = 1.4 Mg^{2+} + H_4SiO_4(aq)$	18.0635
MSH15	$(MgO)_{1.5}(SiO_2) (H_2O)_{2.16} + 3.0 H^+ - 1.66 H_2O = 1.5 Mg^{2+} + H_4SiO_{4(aq)}$	19.7992

表2.3.4-18 OPCとHFSCの変質モデルにおいて使用したM-S-Hゲル相(Mg/Si=0.6-1.5)の溶解反 応式と20℃における1og*K*_{eq}

③OPC/HFSC-イオン交換水/海水浸漬実験の再現計算とその適用性

これまで各項目で設定したパラメータを用いて、昨年度まで構築してきた地球化学モデルによる再現計算を実施した。

(a) 0PC+イオン交換水

0PCをイオン交換水に浸漬させた試験結果と対応するモデル解析の結果を図2.3.4-17に示す。解 析結果は実験的に測定されたpHや元素濃度と概ね一致している。Si濃度については一部の実験デ ータ(日本原子力研究開発機構, 2013d)が極端に高いが例外的である。Al濃度はPfingsten(1998) の測定値が低く、Monosulfate_AlではなくEttringite_Alによって支配されている可能性があるが、 S濃度についてはモデルや他の実験データとの差異が少ない。

L/S<10におけるpHやK、Na、Ca濃度の不一致は、前述のようにC-S-Hゲル吸着モデルによって生 じていると考えられる。L/S>10になると希釈に伴ってK濃度やNa濃度が減少し、C-S-Hゲル吸着モ デルの影響はほとんどなくなる。したがって、C-S-Hゲル吸着モデルは、OPCのRegionI(アルカリ 成分Na,Kの溶解がpHに対して支配的となる低液固比領域)においてのみ重要と考えられる。

RegionII(ポルトランダイトの溶解がpHに対して支配的となる液固比10-200の領域)において は、pHは実験と計算で一致している。Ca濃度は計算値の方が低くなる傾向があるが、温度や結晶 サイズの影響の可能性が高い(Hedin, 1955)。高pH条件における鉱物溶解は温度のわずかな変化に 対して非常に敏感であるため、高pH下の溶解実験では温度を厳密に制御する必要がある。Si濃度 はCSH165とKatoite_AlSi08の溶解、Al濃度はMonosulfate_AlとKatoite_AlSi08の溶解、S濃度は Monosulfate_Alの溶解によって支配され、RegionIIにおいて実験と計算で一致している。L/S>200 ではポルトランダイトが消失してRegionIIが終了する。

RegionIII (C-S-Hゲルの溶解が支配的となる液固比領域)の開始時に、C-S-Hゲル中のCa/Si比 の減少に伴ってpH及びCa濃度の減少とSi濃度の上昇が生じるが、これらは原子力機構のC-S-Hゲル 溶解度モデルによって正確に記述できる(Walker et al., 2016)。実験的に観察されたRegionIII 開始時のA1濃度及びS濃度の増加もモデルによって予測されている。A1濃度やS濃度は、 Katoite_AlSi08 溶解量の増加、Monosulfate_AlからEttringite_Alへの変換、その後の Ettringite_A1溶解と関連していると考えられる。Monocarbonate_A1溶解量の増加により、C濃度 が増加することが予想される。KatoiteはL/S=300におけるXRD分析で観測されているが(日本原子 力研究開発機構, 2013d) 、モル体積の計算値(~159.3cm³/mol)は既知のセメント性カトアイト相 の値より大きい。RegionIIIにおいてpHやC-S-HゲルのCa/Si比が減少すると、Monocarbonate_Al、 Brucite、Katoite_AlSi08、Katoite_FeSi084が溶解し、L/S=1350-2200ではCalcite、 Hydrotalcite_M6Ac、Fe(OH)3(mic)が沈殿する。L/S=5400(kg/kg)ではC-S-HゲルはCa/Si比0.9で調 和溶解する。調和溶解のCa/Si比0.9は、純水中のC-S-HゲルのCa/Si比0.8-0.9(Harris et al., 2002; Swanton et al., 2016; Trapote-Barriera et al., 2014; Walker et al., 2016)と一致し ているが、L/S=5400は全ての実験条件の範囲を超えてしまっている。したがって、モデルの検証 には高L/S比における実験が必要である。L/S=9850ではC-S-Hゲルが消失し、Hydrotalcite_M6Ac とFe(OH)3(mic)のみが残るが、これらの検証についても高L/S比の実験データが必要である。

(b) 0PC+人工海水

0PCを人工海水に浸漬させた試験結果(日本原子力研究開発機構,2013d,2017a)と対応するモデル解析の結果を図2.3.4-18に示す。解析結果は実験的に測定されたpHや元素濃度と良く一致している。Na濃度は実験データ間での不一致が見られるが原因は不明である。

人工海水はOPCの初期水和物であるKatoite_AlSi08と直ちに反応してFriedel_Salt_Alを形成し、 それに伴いpHは上昇し(Honda et al., 2009)、Al濃度は上昇すると予想される。一般的なRegionI よりも高いpHが生じているが、C-S-Hゲル吸着モデルやL/S<2.0におけるK濃度、Na濃度の測定デー タが不十分なため、高pHの原因は不明である。人工海水中ではK濃度の減少とNa濃度の上昇が急激 に生じるが、KやNaはイオン強度への影響を除いて人工海水中におけるOPCの分解に対してほとん ど影響しないことを示唆している。人工海水中ではAl濃度は全L/S比において検出限界を下回って いるが原因は不明である。OPCと人工海水の反応が進むと、Monosulfate_Alの急激な溶解と Ettringite_Alの沈殿、Monocarbonate_Alの溶解とCalciteの沈殿が生じる。Katoite_AlSi08、 Monosulfate_Al、Monocarbonate_Alの溶解と、Friedel_Salt_Al、Ettringite_Alの沈殿は、L/S=2.0 で完了している。これらの急速な鉱物変化はXRD分析の結果(日本原子力研究開発機構, 2013d) と一致している。Monosulfate_Alの溶解とEttringite_Alの沈殿はOPCと人工海水が反応した結果 生じたものであり、以前に示唆された試料の乾燥条件(日本原子力研究開発機構, 2017a)とはほ とんど関係ないと考えられる。

OPCと人工海水の反応がさらに進むと、Portlanditeの溶解とBrucite、Ettringite_Alの沈殿が 生じる。Portlanditeの溶解はBrucite共存下で強く促進され、イオン交換機構(Calleja, 1980) あるいは共通イオン効果によるものと推測され、Ca濃度は60mmol/dm³まで到達している。これら のメカニズムについて実験的な検証が必要である。イオン交換水中ではL/S=220であったのに対し、

人工海水中でL/S=40になるとPortlanditeが消失してRegionIIが終了するが、XRD分析の結果(日本原子力研究開発機構, 2013d)と完全に一致している。Ettringite_Alの沈殿は、Fridel_Salt_Al の再溶解によって液相に放出されるAlの影響を受ける。Fridel_Salt_AlはL/S=45で系内から消失すると予測される。L/S=40でPortlanditeが消失後、Ca濃度は60mmol/dm³付近で維持されているが、pHとC-S-HゲルのCa/Si比は急激に低下する。L/S=97でFe(OH)3(mic)の沈殿に伴ってKatoite_FeSi084が消失すると予測される。GypsumはXRD分析においてはL/S=100の測定で観測されているが(日本原子力研究開発機構, 2017a)、解析では飽和指数-0.3と未飽和であり沈殿しなかった。25℃におけるGypsumの熱力学データ($\log K_{ep}$ =-(4.47±0.8))は比較的大きな不確実性を有するため、JAEA-TDBの将来のバージョンで改訂が必要となる可能性がある。C-S-HゲルはCa/Si=1.0、L/S=164の時点で系から消失し(イオン交換水ではCa/Si=0.9、L/S=950)、RegionIIIからRegionIVに移行している。L/S=164でのC-S-Hゲル消失はXRDの測定結果(日本原子力研究開発機構, 2013d)と一致した。

RegionIVの初期には、pHの急速な低下、Ca濃度の低下、M-S-HゲルやCalciteの沈殿が生じている(図2.3.4-18)。初期の水和OPCでPortlanditeとC-S-Hゲル(Ca/Si=1.65)が共存するのと同様に、BruciteとM-S-Hゲル(Mg/Si=1.5)が共存している。M-S-Hゲルの沈殿によりSi濃度が3×10⁻³mmol/dm³まで減少する。人工海水をさらに加えるとHydrotalcite_M6Acが析出し、Ettringite_A1(L/S=200で消失)から液相にA1が放出されることによって溶けにくくなる。これらの二次鉱物の変遷予測はXRD分析の結果(日本原子力研究開発機構, 2013d)と一致する。計算ではAragoniteの沈殿は予測できなかったが(飽和指数-0.14)、CalciteとAragoniteの溶解挙動は非常に似ているため、この差異による影響はわずかと考えられる。人工海水をさらに添加すると、二次鉱物の多くは溶解したが、Calciteは沈殿し続けた。BruciteはL/S=2558で系から消失し、M-S-Hゲル中のMg/Si比が減少し始める。Hydrotalcite_M6AcはL/S=7869で系から消失する。L/S=10000における最終的な鉱物組成は、Calcite、M-S-Hゲル(Mg/Si=0.8)、Fe(OH)3(mic)が主となっている。

(c)HFSC+イオン交換水

HFSCをイオン交換水に浸漬させた試験結果と対応するモデル解析の結果を図2.3.4-19に示す。 解析結果は実験的に測定されたpHや元素濃度と概ね一致しているが、A1濃度については開きがあ る。実験とモデルのA1濃度の差異については、C-A-S-Hゲルの溶解度データ(Ca/(A1+Si)比とA1/Si 比の関数として変化)においても指摘されている(Haas and Nonat, 2015; L'Hôpital, 2014; Myers et al., 2015a; Myers et al., 2015b; Roosz, 2015)。これらの結果は、様々なHFSC424の実験間 で異なる組成のC-A-S-Hゲルが生成されている可能性を示唆している。C-A-S-Hゲルの組成を決定 する要因は現状知られておらず、実験的、解析的な検討が必要である。

図2.3.4-19における実験データのシンボルの配色は最短28日(赤)から最長1978日(紫)までの実験時間に対応し、HFSC424中のSFとFAのポゾラン反応進行の効果が示される。最も大きな効果はpHの低下であり、L/S=3-5ではpH=11.8(91日後)からpH=11.1(1879日後)まで低下する。元素 濃度の差異については91日後のデータでは見られなかった。ポゾラン反応の進行に伴ってC-A-S-H ゲル中のCa/(A1+Si)比が減少するため、Ca濃度の減少あるいはA1、Si濃度の増加が予想される。 L/S比が増加するとポゾラン反応の進行度も増加するが、L/S>100においてCa濃度に影響するのみ で、他の元素濃度の変化については希釈や鉱物組成の変化の結果生じたものである可能性が高い。

XRD分析の結果(日本原子力研究開発機構, 2013d)と変質モデルによる鉱物組成の予測は良く 一致しているが、pHについては0.3程度過大評価されており、元素濃度についても一部のデータで 開きが見られる(図2.3.4-19)。pHやL/S<10におけるK、Na、Ca濃度の差異は、C-S-Hゲル吸着モ デルによって生じたと考えられる。K、Na濃度は希釈によって急激に減少するため、C-S-Hゲル吸 着モデルはL/S>10の計算結果にはほとんど影響を与えなかった。

C-A-S-Hゲルの溶解度モデルが含まれない場合、pHやCa、Si濃度の予測値はC-S-Hゲル溶解度モ デルによって支配される(Walker et al., 2016)。pHは0.3程度低く、Ca濃度はL/S>5でのみ一致し、 Si濃度はL/S<1500において1桁過小評価されている(図2.3.4-19)。このことは、初期水和物中の C-S-HゲルのCa/Si比0.98が高すぎる可能性を示唆しており、特に試料の粉砕(<90μm)やL/S比の増 加によってSFとFAのポゾラン反応が促進されている可能性がある。したがって、ポゾラン反応進 行度は変質実験の完了後に測定し、モデルに反映させるべきである。例えば、SFの反応割合が74.6% から80%に増加すると、pHは低下しSi濃度は増加するため、予測値が改善される方向に作用する。

A1濃度については全L/S比において2桁過大評価されている。A1濃度の予測値はL/S<300では Katoite_AlSi08の溶解によって支配され、L/S<550ではEttringite_A1、それ以降は希釈によって 支配される。HFSC424では、A1濃度はC-A-S-Hゲルの溶解度によって支配されると考えられるが、 JAEA-TDB (v1.08)にはC-A-S-Hゲルのデータが含まれていない。従って、セメントの水和変質モデ リングのためには、JAEA-TDBの将来のバージョンでC-A-S-Hゲル溶解度モデルが必要となる。

S濃度は実験と計算で良く一致しており、log-logスケールで直線的に減少していることから、 特定の鉱物の影響ではなく希釈の影響で減少していると考えられる。XRD分析ではEttringite_Al が全L/S比で観測されているが(日本原子力研究開発機構, 2013d)、Ettringite_Alを初期水和物 として設定すると、L/S<550以下ではS濃度が測定値より2桁低く算出されてしまう。一方、表 2.3.4-14に示すように、Monosulfate_Alを初期水和物として用いることでS濃度の実験値と計算値 は良く一致する(図2.3.4-19)。ただし、これはあくまで経験的なものである(Hoshino et al., 2014)。

L/S=2450ではCa/Si比=0.85のC-S-Hゲルが調和溶解し、L/S=5400で系から消失する。これはOPC 中のC-S-Hゲルの寿命(L/S=9850)の55%である。これらのL/S比は、既存の実験におけるL/S比を大 きく超えており、モデル計算を検証するためには高L/S比の実験が必要となる。最終的に残った鉱 物にはHydrotalcite_M6Ac、Fe(OH)3(mic)、未反応のSF成分(SiO2(am), Corundum, Hematite)、未 反応のFA成分(Mullite, Quartz, FA_glass)が含まれる。

(d) HFSC+人工海水

HFSC424を人工海水に浸漬させた試験結果(日本原子力研究開発機構, 2013d; Kamei et al., 2010)と対応するモデル解析の結果を図2.3.4-20に示す。解析結果は実験的に測定されたpHや元素濃度と良く一致している。人工海水中のHFSC424の変質が、試料や実験方法の違いに依存せず同 ーあるいは類似の反応経路に従って生じることを確認するためには、さらなる実験データが必要 である。213日(日本原子力研究開発機構, 2013d)と545日(Kamei et al., 2010)の測定で元素濃度が異なる点についてポゾラン反応の観点から説明できるかは不明だが、L/S<80におけるpH低下 にはポゾラン反応が寄与していると考えられる。変質後の鉱物組成はXRD分析の結果と良く一致し

ている。L/S<100でpHが過大評価されているが、元素濃度(K, Na, Ca, Si, Mg, S)は良く一致して いる。

L/S<1ではpH、K濃度、Ca濃度が実験と計算で一致しておらず、C-S-Hゲル吸着モデルによるもの と考えられる。しかし、K濃度減少とNa濃度上昇は急速に生じてすぐに人工海水中の濃度に達する ため、イオン強度以外への影響はほとんどないと考えられる。

L/S<100におけるpHの過大評価は、Katoite_AlSi08の溶解、Monosulfate_Alの溶解沈殿、C-S-H ゲルの溶解が関連していると考えられる。C-A-S-Hゲルモデルを考慮しない場合、Katoite_AlSi08 がAlの割当て先として使用され、Monosulfate_AlによってS濃度が決定される。正確なポゾラン反 応進行度が不明なため、C-S-Hゲルの初期Ca/Si比=0.98が高すぎる可能性がある。Katoite_AlSi08 とMonosulfate_Alを除外し、C-S-HゲルのCa/Si比を低下させることで、pHを実験値に近づけるこ とは可能だが、その場合はAl濃度やS濃度の予測値が悪化する。

Ca濃度の急激な増加は、Katoite_A1、Monosulfate_A1、C-S-Hゲルの急速な溶解によって引き起こされる。Katoite_A1Si08とMonosulfate_A1を計算から除外することでCa濃度の予測値は改善されたが、A1濃度やS濃度の予測値は悪化した。

Katoite_AlSi08とMonosulfate_Alの溶解によってAl濃度は0.1-0.3mMol/kgに達すると予測され たが、実験では全てのL/S比でAlは検出限界以下であった。モデル上でAl濃度を検出限界以下に下 げるためにはC-A-S-Hゲル溶解度モデルを必要とする可能性があるが、人工海水中のC-A-S-Hゲル の溶解度データが測定された例はない。C-S-Hゲルについては多数の溶解度データが報告されてい るが(Chambers et al., 2005; Glasser et al., 2005; Henocq et al., 2007)、原子力機構のC-S-H ゲル溶解度モデルは人工海水ではまだ検証されていない。また、人工海水中におけるカトアイト、 AFt相、AFm相(表2.3.4-14)の溶解挙動も不明である。Katoite_AlSi08とMonosulfate_Alが消失 した後は、Al濃度はAl(OH)3(mic)の溶解沈殿によって支配される。Al(OH)3(mic)はXRDでは観測さ れていないが、Alの割当て先として経験的に用いている。

Si濃度はL/S<80ではC-S-Hゲルの溶解沈殿により正しく予測されている。L/S=8.0以降はC-S-H ゲルは調和溶解する(Ca/Si=0.9)。C-S-Hゲルが溶解するとM-S-Hゲルが沈殿する。初期Mg/Si比は 1.4であるが、L/S比が増加するとMg/Si比は減少する。Hydrotalcite_M6Acの沈殿により、Brucite とMg/Si比1.5のM-S-Hゲルの沈殿が阻害される。

L/S=80でC-S-Hゲルが系内から消失し、その後の鉱物組成は、M-S-Hゲル、Hydrotalcite_M6Ac、 Fe (OH) 3 (am)、A1 (OH) 3 (am)、Gypsum、Calcite、並びにSFとFAの未反応成分で占められる(図 2.3.4-20)。L/S>80では、pHが9.8から8.7まで急速に低下する。これは、Mg/Si比1.0のM-S-Hゲル 溶解がpH=9.1を生ずるというシミュレーション結果と一致する。Ca濃度とMg濃度は、人工海水の 濃度に急速に戻る。M-S-Hゲル中のMg/Si比が減少すると、pHは減少、Si濃度は増加する。C-S-H ゲル消失直後のL/S=84でGypsumが消失すると予測され、Ca、S濃度にはほとんど影響を与えていな い。M-S-HゲルはL/S=5600で系内から消失すると予測され、残りの固相はA1 (OH) 3 (mic)、 Fe (OH) 3 (mic)、Calcite、並びにSFとFAの未反応成分となった。pHとSi濃度は希釈によって減少し、 A1、Fe、C濃度はA1 (OH) 3 (mic)、Fe (OH) 3 (mic)、Calciteによってそれぞれ支配されている。その 他の元素濃度は人工海水の値と同様である。

また、HFSCと人工海水の浸漬試験におけるXRD固相分析とモデル解析の比較を図2.3.4-21に示す。 モデル計算は鉱物組成の変遷を十分に評価できた。



図2.3.4-17 OPCのイオン交換水(IEW)中の水和(L/S = 0.5)・変質(L/S < 10000)試験における
間隙水組成。液固比L/S(g/g)の関数として図示。[a] pH, [b] K, [c] Na, [d] Ca, [e] Mg(検出限
界以下), [f] A1, [g] Fe(未測定), [h] Si, [i] S, [j] C(未測定), and [k] C1(未測定)。プロ
ットは実験値。PHREEQC(v3.4) (Parkhurst and Appelo, 2013)とJAEA TDB (v1.08)によるモデル計算
結果は[a-k]実線、[1]鉱物組合せで表記。 P: Portlandite, Ms: Monosulfate, Mc: Monocarbonate, Kt:
Katoite-(Al, Fe, Si), B: Brucite, C-S-H: C-S-Hゲル, E: Ettringite-Al, Ht: Hydrotalcite, Fh:
Ferrihydrite。参考文献: [1] (Mihara et al., 1997). [2] (Pfingsten and Shiotsuki, 1998). [3]
(Haga et al., 2002). [4] (Sugiyama and Fujita, 2006). [5] (日本原子力研究開発機構, 2013d). [6]



図2.3.4-18 OPCのイオン交換水中の水和(L/S=0.5)、人工海水中の変質(L/S<10000)試験におけ る間隙水組成。液固比L/S(g/g)の関数として図示。[a] pH, [b] K, [c] Na, [d] Ca, [e] Mg, [f] A1 (未測定), [g] Fe (未測定), [h] Si, [i] S, [j] C, [k] C1。プロットは実験値。PHREEQC (v3.4) (Parkhurst and Appelo, 2013)とJAEA TDB (v1.08)によるモデル計算結果は[a-k]実線、[1]鉱物組合 せで表記。GypsumはL/S=213で沈殿したが少量のため図に反映されていない。P: Portlandite, Ms: Monosulfate, Mc: Monocarbonate, Kt: Katoite-(Al, Fe, Si), B: Brucite, C-S-H: C-S-Hゲル, FS: Friedel's Salt, E: Ettringite-Al, Ht: Hydrotalcite, Fh: Ferrihydrite, M-S-H: M-S-Hゲル, Cc: Calcite。参考文献: [1] (日本原子力研究開発機構, 2013d). [2] (日本原子力研究開発機構, 2017a)。



図2.3.4-19 HFSCのイオン交換水(IEW)中の水和(L/S = 0.5)・変質(L/S < 10000)試験における 間隙水組成。液固比L/S(g/g)の関数として図示。[a] pH, [b] K, [c] Na, [d] Ca, [e] Mg, [f] A1, [g] Fe (未測定), [h] Si, [i] S, [j] C, [k] C1。プロットは実験値(ポゾラン反応の日数により色 分け)。PHREEQC (v3.4) (Parkhurst and Appelo, 2013)とJAEA TDB (v1.08)によるモデル計算結果は [a-k]実線、[1]鉱物組合せで表記。BruciteはL/S<2000において存在しているが少量のため図に反映さ れていない。M1: Mullite, Qt: Quartz, Gr: Graphite, SF: Silica fume, Ms: Monosulfate, Mc: Monocarbonate, Kt: Katoite-(Al, Fe, Si), C-S-H: C-S-Hゲル, Ht: Hydrotalcite, Fh: Ferrihydrite, M-S-H: M-S-Hゲル。参考文献: [1,3] (日本原子力研究開発機構, 2016a). [2] (入矢ほか, 2001). [4] (日本原子力研究開発機構, 2013d). [5] (日本原子力研究開発機構, 2012). [6] (日本原子力研究開 発機構, 2017a). [7] (Kamei et al., 2008). [8] (Kamei et al., 2010). [9,10] (Seno et al., 2016)。



図2.3.4-20 HFSCのイオン交換水中の水和(L/S=0.5)、人工海水中の変質(L/S<10000)試験におけ る間隙水組成。液固比L/S(g/g)の関数として図示。[a] pH, [b] K, [c] Na, [d] Ca, [e] Mg (検出 限界以下), [f] A1 (未測定), [g] Fe (未測定), [h] Si, [i] S, [j] C (未測定), [k] C1。プロッ トは実験値 (ポゾラン反応の日数により色分け)。PHREEQC (v3.4) (Parkhurst and Appelo, 2013)と JAEA TDB (v1.08)によるモデル計算結果は[a-k]実線、[1]鉱物組合せで表記。M1: Mullite, Qt: Quartz, Gr: Graphite, SF: Silica fume *including traces of Corundum and Hematite too small to plot on the scale used, Ms: Monosulfate, Kt: Katoite-(Al, Fe, Si), C-S-H: C-S-Hゲル, Ht: Hydrotalcite, Fh: Ferrihydrite, M-S-H: M-S-Hゲル。参考文献: [1] (日本原子力研究開発機構, 2013d). [2] (Kamei et al., 2010)。



図2.3.4-21 液固比の変化に伴うHFSCの水和物組成の変遷(日本原子力研究開発機構、2017a)

[a] XRD回折パターン、[b] PHREEQC (v3. 4) (Parkurst and Apello, 2013) 及びJAEA-TDB (v1. 08) を 用いてモデル化した鉱物組成。M:ムライト、Q:クォーツ、Gr:グラファイト、SF:シリカフュ ーム、E: エトリンガイト Ms: モノサルフェート、Kt:カトアイト(-Al, Fe, Si), C:C-S-Hゲル、 HT:ハイドロタルサイト、Fh:フェリハイドライト、M-S-H:M-S-Hゲル、Gyp:ジプサム、Ah: Al (OH) 3 (mic), Cc:カルサイト

④まとめ

本年度実施した初期鉱物設定方法、C-S-H吸着パラメータ、M-S-Hゲルモデルの構築を反映した 地球化学モデルにより、幅広い地下水条件を模擬した浸漬条件におけるOPCおよびHFSCの変質試験 結果を精度良く表現できるようになった。特に、HFSCの海水浸漬条件による解析結果は大幅にそ の精度が向上した。

今後は、セメントの練り混ぜから(建設期間)、操業期間、処分場閉鎖にともなう地下水の再 冠水を考慮できるモデルを構築するため、①セメント水和反応モデルと②セメント水和物の溶解 沈殿モデルを統合していく必要がある。

そのためには、供試体を経由せずセメントクリンカーを使用した浸漬変質試験やHFSCの長期的 な変質試験によるデータ取得が必要となる。FAのガラス成分の違いやSFとの相互作用が溶解速度 に与える影響を定量化することは、幅広い組成の成分条件のセメント系材料の変質に対応可能な モデル構築へつながり、幅広い分野で使用されるフライアッシュセメントの評価にも適用可能で ある。処分場で相対される条件によっては、温度依存性や塩濃度依存性のデータ取得とモデルの 確証も信頼性向上に有効となる。

今後の研究課題についてまとめたものを表2.3.4-19、表2.3.4-20に示す。

<u> </u>	表2.3.4-19	0PC、HFSC424の水和、	変質に関する今後の研究課題
----------	-----------	-----------------	---------------

項目	備考
_ 実験	
溶液組成	CとC1を含む全ての元素の測定が必要
溶解度の温度依存性(t≤100℃)、イオン強	溶解度及び熱力学的安定性の温度依存性、塩濃度依存性のデータセットが
度依存性(<i>I</i> m ≤ 1M)	不十分。室温より高い温度における高pH条件のデータが必要
鉱物組合せの簡略化(e.g. Portlandite +	反応機構、熱力学的安定性、相互作用の同定
$SiO_{2(am)} + FA$).	
OPC/HFSCの水和/変質の温度依存性、塩濃	処分場環境条件におけるセメント系材料の水和/変質の検証
度依存性	
乾燥/粉砕を省略した実験手順の開発	乾燥/粉砕によってセメントの性質が変化し、処分場環境条件と異なって
	しまう可能性がある
低液固比、高液固比のデータ取得	液固比が極端に低い(高い)条件のデータが不十分である
C-A-S-Hゲルの溶解度	人工海水中のC-A-S-Hゲルの溶解度データ、C-A-S-Hゲルに対するNa、Kの
	吸着データ等が不足している
FAガラスの分析方法の改良	ガラス相の組成や溶解挙動における不均質性/均質性の同定
ポゾラン反応の性質	・時間依存性、液固比依存性データの拡充
	・ポゾラン反応速度の定式化
	・シリカフュームとフライアッシュの相互作用
Caを多く含むフライアッシュの反応性	石炭灰から生成されたCaを多く含むフライアッシュの反応性の調査。国内
	製のものが望ましい
モデル	
ボトムアップアプローチ	単純な系から開始して徐々に複雑な系への適応を試みることでモデルの
	信頼性の検証を行う
網羅性	全ての固相/液相データについて信頼できる予測が必要
C-A-S-Hゲル溶解度モデル	HFSCの解析に必要となるC-A-S-Hゲルモデルの開発。今回の計算条件では
	OPC変質において重要ではなかった
C-S-Hゲル吸着モデル	既知の知見を満足するようにC-S-Hゲル吸着モデルを改良する

表2.3.4-20 M-S-Hゲルに関する今後の研究課題

項目	備考
コンタミネーション1:試薬の組成	・固相、液相の全ての元素を分析する
	・不純物が存在する場合は固相分析により同定する必要がある
コンタミネーション2:超高純度試薬	超高純度試薬を用いてM-S-Hゲルの溶解度実験を実施する必要がある。 純
	度を分析で確認し、必要に応じて試薬の精製を行う
Mg/Si比の上限値	M-S-HゲルのMg/Si比の上限値の確認。現在はMg/Si=1.5と推定されている
人工海水中におけるM-S-Hゲルの溶解挙動	現状はイオン交換水中の実験に基づいているため、人工海水中の挙動の確
	認が必要である
モデル	
実験データの更新に伴うモデルの更新	上記のコンタミネーション、Mg/Si上限値に関する実験データに基づいて
	モデルを更新する

2) セメント系材料の力学挙動評価モデル開発

①背景と目的

TRU廃棄物の処分施設にセメント系材料を用いることでセメント系材料を含むバリア材料に 長期的に化学的変質が生じると、これに伴い剛性や強度などの力学的特性も変化し、処分施設の 長期力学挙動に影響を与える可能性がある。長期的な変質によるセメント系材料の強度・剛性の 変化や、ひび割れの発生等により長期的に処分施設の力学場が変化すると、核種移行評価におけ る場の状態が変化することになるため、このような力学挙動を評価できる技術開発が必要である。 このような課題について、第2次TRUレポート(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構、2005) 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、及びベントナイト緩衝材の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 学挙動評価を行った。この評価では、化学-物質輸送解析との連成解析を行わず、化学的変質解析 の結果に基づき、力学特性を設定して解析を行っているのみであるため、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。このよ うなバリア材料の非線形的な変質・変形挙動を示す現象の一つとして、廃棄体パッケージの鉄製 材料や構造躯体等に使用される金属材料の腐食膨張によって、周囲のセメント系材料において引 張応力が作用することにより、ひび割れが発生する現象が挙げられる。個々のひび割れが連結し て施設全体を貫通すると、ひび割れ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の溶出が起こると考えられる。これにより、剛性と強度が低下して新たなひび割れが発生する と、流入する地下水の量が増加し、さらにCa溶出が促進される可能性がある。

こうした観点から、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技術 開発の一環として、セメント系材料におけるCa溶出による剛性・強度の低下と、金属の腐食膨張 等によりセメント系材料に割れが発生する現象を考慮できる力学挙動解析技術の開発を行った (日本原子力研究開発機構、2012b; 2013d; 2014b; 2015b; 2015c; 2016a; 2017a)。TRU廃棄物処 分施設を対象とする長期力学解析を行うために開発された有限要素解析コードである MACBECE2014 (Mechanical Analysis considering Chemical transition of BEntonite and CEment materials (2014)) は、Ca溶出によるコンクリートの剛性・強度の低下を考慮できる非線形弾性 体モデルが組み込まれた公開コードであるMACBECE(三原ほか、2010)をベースとして開発されて おり、Ca溶出による剛性・強度の低下と、せん断・圧縮破壊後の応力再配分及び引張ひび割れに よる剛性低減を考慮した力学解析が可能である(平野ほか、2016)。さらに、MACBECE2014に対し て、セメント系材料に対してひび割れ判定された要素に解放力を与える機能を追加することによ り、セメント系材料における局在化した割れの発生を表現するための技術開発を行った(日本原 子力研究開発機構、2016a)。また、鉄が腐食する以前の剛性と腐食生成物の剛性を想定した要素 を直列に結合する手法により、腐食の進行の程度に応じた等価な弾性係数を算出して腐食膨張解 析を行う機能を追加すると共に、Ca溶出率の依存性が考慮された引張強度をひび割れ発生の判定 基準とできるようにMACBECE2014に対して更なる改良を加えた(日本原子力研究開発機構、2017a)。 しかしながら、MACBECE2014に適用されているCa溶出によるコンクリートの剛性・強度の低下を考 慮できる非線形弾性体モデルは、パラメータの設定によっては、図2.3.4-22(a)に示すように、 Ca溶出にともない、強度・剛性が低下せずに増加する場合があることが課題として考えられる。 なお、図2.3.4-22は水セメント比が45%、初期圧縮強度が43MPaを想定した場合である。



図2.3.4-22 初期圧縮強度 σ_{a0} とCa溶出率100%での圧縮強度 $\sigma_{a(min)}$ の比に対応した圧縮強度変化

一方、平成28年度に実施したニアフィールド複合現象解析においては、坑道外縁部において、 地下水との反応によりカルサイトが生成し、コンクリートの間隙率が低下している解析結果が得 られている(日本原子力研究開発機構、2017a)。このような二次鉱物の生成による間隙率の低下 は、コンクリートの力学特性や透水性の変化に寄与すると考えられる。また、変形により間隙率 が変化した場合においても、力学特性は変化すると考えれれる。既往のセメント系材料の力学モ デルにおいては、力学特性はCa溶出率の関数として設定されており、前述のような二次鉱物生成 や変形に伴う間隙率変化による力学特性変化を考慮することができていない。このことは、本項 の冒頭で示した、化学的現象および物質輸送現象に跨る非線形挙動を対象とする場合に特に重要 な課題であると考えられた。こうした観点から、平成29年度においては、Ca溶出率と強度・剛性の 関係式を見直すとともに、間隙率の強度・剛性の関係式を新たに設定し、これらの機能を MACBECE2014に追加した。本項では、この検討の成果を示す。

② セメント系材料のCa溶出による強度・剛性低下モデルの改良

上述のように、MACBECE2014に適用されているCa溶出によるコンクリートの剛性・強度の低下を 考慮できる非線形弾性体モデルは、パラメータの設定によっては、Ca溶出にともない、強度・剛 性が低下せずに増加する場合がある。このモデルでは、以下に示すように通水および浸漬試験か ら得られているデータを基に設定されている圧縮強度残存率*Rsp*に対して補正関数*asp*を掛け合わ せることで圧縮強度とCa溶出率の関係式を導出している。

$$\sigma_{c} = \sigma_{c0} \times \alpha_{sc} \times R_{sp}$$
(2. 3. 4-15)
$$\alpha_{sc} = 1 - (Lc/100) \times (1 - R_{sc(Lc=100)} / R_{sp(Lc=100)})$$
(2. 3. 4-16)

$$R_{sc(Lc=100)} = \sigma_{c(\min)} / \sigma_{c0}$$
(2.3.4-17)

 $R_{sn} = \exp(-0.0762 \times a \times Lc)$

(2.3.4 - 18)

 $a = 1.038 \exp(-0.0135 \times (W/C))$ (2. 3. 4-19)

ここで、 σ_c : 圧縮強度[MPa]、 σ_{c0} : 初期圧縮強度[MPa] (Ca溶出率が0%の時の圧縮強度)、 L_c : Ca溶出率[%]、 $\sigma_{c(\min)}$: 最小圧縮強度[MPa] (Ca溶出率が100%の時の圧縮強度)、W/C: 水セメント 比[%]である。

この補正関数については、Ca溶出率100%における圧縮強度が任意の値になるように、Ca溶出率 の増加に対して線形に変化する関数を仮定している。ここで、Ca溶出率100%における圧縮強度に ついては、戸井田ほか(2005)や横関(2003)によれば、初期の1/10程度になる可能性があるが、 奥津ほか(2005)においては、このCa溶出率100%における値については不確実性が高いため、保 守性を考慮し、初期の1/100として設定されている。1/100と設定した場合、Ca溶出にともない図 2.3.4-22(a) に示すように単調に圧縮強度が減少することとなるが、1/10と設定した場合、Ca 溶出にともない圧縮強度が増加する。これは、Ca溶出率100%における圧縮強度の設定において、 補正関数 a spを使用せずに圧縮強度残存率Rspのみから求めたCa溶出率100%における圧縮強度よ りも大きな値を設定した場合に、補正関数 a soは線形的に増加するのに対して圧縮強度残存率Rso は指数関数的に減少していくため、これらの掛け合せで求められる圧縮強度は、図2.3.4-22(a) に示すように増加する場合がある。戸井田ほか(2005)や横関(2003)における研究から、Ca溶 出率100%における値が初期の1/10程度と設定する場合も想定されるため、このような場合にも適 応可能なように関係式を見直す必要がある。本検討では、Ca溶出率100%における強度の値を任意 に設定できるとともに、 Ca溶出率の増加に対して強度が単調に減少する関数を新たに設定した。 既往の室内試験結果においては、いくつかの水/セメント比に対するCa溶出率と強度の関係が取得 され、関係式が提案されているが(戸井田ほか,2005)、いずれの水/セメント比においても、Ca 溶出による強度低下曲線は指数関数で表現されている。本検討では、このような実験結果に基づ き、Ca溶出による強度低下曲線を指数関数で表現した。このモデルにおける関係式(圧縮強度お よび引張強度、弾性係数)を以下に示す。

圧縮強度(コンクリートおよびモルタルで共通):

 $\sigma_c = \sigma_{c0} \times R'_{sp} \tag{2.3.4-20}$

$$R'_{sp} = \exp\left(Lc / 100 \times \ln\left(\sigma_{c(\min)} / \sigma_{c0}\right)\right)$$
(2. 3. 4-21)

引張強度(コンクリートおよびモルタルで共通):

$$\sigma_t = \sigma_{t0} \times R'_{st} \tag{2.3.4-22}$$

$$R'_{st} = \exp\left(Lc / 100 \times \ln\left(\sigma_{t(\min)} / \sigma_{t0}\right)\right)$$
(2. 3. 4-23)

弾性係数:

モルタルの場合:
$$E = 1999 \times \sigma_c^{0.61}$$
 (2.3.4-24)

コンクリートの場合:
$$E = 21000 \times (\gamma/2.3)^{1.5} \times (\sigma_c/20)^{0.5}$$
 (2.3.4-25)

ここで、 σ_t :引張強度[MPa]、 $\sigma_{t\theta}$:初期引張強度[MPa](Ca溶出率が0%の時の引張強度)、 $\sigma_{t(min)}$: 最小引張強度[MPa] (Ca溶出率が100%の時の引張強度)、E:弾性係数[MPa]、 γ :単位容積重量 [Mg/m³]である。図2.3.4-22(b)に改良後のCa溶出率と圧縮強度の関係を示す。Ca溶出率が100% の時の圧縮強度の設定値によらず、単調に減少していることが確認できる。また、1/100と設定し た場合においては、改良前と改良後でほとんど違いはないことが確認できる。

改良したモデルを用いて、単純な1要素を対象とする検証解析を行った結果、解析結果が理論 値と一致することが確認できた。

③ セメント系材料の間隙率と力学特性の関係式の構築

ここでは、以下に示すCa溶出率と間隙率の関係式(戸井田ほか、2005)を用いて、MACBECE2014 に適用されている圧縮強度・引張強度-Ca溶出率の関係式を圧縮強度・引張強度-間隙率の関係式 に改良した。

$$Lc = \left(\theta'_p - b\right) / a \tag{2.3.4-26}$$

$$a = 1.038 \exp(-0.0135 \times (W/C))$$
(2.3.4-27)

 $b = 36.41 \ln(W/C) - 114.72 \tag{2.3.4-28}$

ここで、θ'_p: セメント系材料を構成するセメントペースト部分の間隙率[%]である。

さらに、セメントペースト部分の間隙率の算出において、二次鉱物生成等の化学的作用に起因 する間隙率変化と、変形に伴う間隙率変化を同時に考慮できるようにモデル化を実施し、 MACBECE2014に導入した。このモデルにおける関係式(圧縮強度および引張強度)を以下に示す。

圧縮強度(コンクリートおよびモルタルで共通):

$$\sigma_c = \sigma_{c0} \times R'_{sp} \qquad (2.3.4-29)$$

$$R'_{sp} = \exp\left(\left(\frac{\theta'_p - b}{a} / 100\right) \times \ln\left(\sigma_{c(\min)} / \sigma_{c0}\right)\right) \qquad (2.3.4-30)$$

引張強度(コンクリートおよびモルタルで共通):

$$\boldsymbol{\sigma}_{t} = \boldsymbol{\sigma}_{t0} \times \boldsymbol{R}_{st} \tag{2.3.4-31}$$

$$R'_{st} = \exp\left(\left(\frac{\theta'_p - b}{a} / 100\right) \times \ln\left(\sigma_{t(\min)} / \sigma_{t0}\right)\right)$$
(2. 3. 4-32)

セメント系材料を構成するセメントペースト部分の間隙率θ', [%]:

$$\theta'_{p} = (\theta_{c} - \varepsilon_{v}) / (1.0 - V_{c} / 100 - \varepsilon_{v}) \cdot 100$$
(2. 3. 4-33)

ここで、 θ_c : 化学的変遷による変化量を含むコンクリートの間隙率[-]、 V_c : コンクリート中の 細・粗骨材の占める体積割合[-]、 ε_v : 体積ひずみ(圧縮を正)[-]である。なお、弾性係数につ いては、圧縮強度を用いて、式(2.3.4-24)および式(2.3.4-25)により算出する。

改良したMACBECE2014においては、各計算ステップにおいて得られるε,および、化学解析結果からのインプットデータであるθ。から、圧縮強度および引張強度が算出される。改良したモデルを用いて、単純な1要素を対象とする検証解析を行った結果、解析結果が理論値と一致することが確認できた。なお、新たに設定した関係式は、通水および浸漬試験から得られているデータを基に設定しており、初期状態より間隙率が減少する領域(Ca溶出率が0%以下の領域)においては、外挿していることに注意が必要である。

④ TRU廃棄物の処分施設の長期力学解析

②、③で示した解析コードにより、地層処分対象となる廃棄物の処分施設を対象とする長期力 学解析を実施し、処分場スケールを対象とした時に、上述のモデルの違いが処分場の力学挙動に 与える違いを確認した。解析は、セメント系材料が多く用いられる、TRU廃棄物処分施設の緩衝材 を用いない処分概念を対象とした。昨年度の検討を参考に、セメント系材料のCa溶出率および間 隙率が処分後10万年後まで時間に対して線形に変化するものと仮定して、Ca溶出および間隙率増 加が進み、剛性および圧縮強度が低下することによってひずみが増加する挙動と、鉄腐食膨張に よる引張応力でセメント系材料にひび割れが発生する挙動を同時に考慮する解析を行った。

a. 解析モデル・解析条件の設定

解析メッシュについては、第2次TRUレポートにおける坑道の設計を基本とした。解析メッシュ を図2.3.4-23に示す。坑道の中央に廃棄体パッケージを25個積み重ね、その周囲をコンクリート で埋め戻す体系とし、対称性を考慮して半断面でモデル化した。廃棄体充填材をセメントモルタ ル(W/C=55%と想定)とし、支保工、覆工、坑道埋戻し材およびインバートをコンクリート(W/C=45% と想定)として、平成28年度の検討と同様に、ひび割れ後に解放応力を載荷する手法で計算を行 った。コンクリートおよびモルタルの仕様については、第2次TRUレポートと同様とした。



図2.3.4-23 TRU廃棄物処分施設を対象とする長期力学解析の解析メッシュ

解析ケースについては、3ケース実施した。ケース0として、式(1)で示した改良前のモデルを用いた場合、ケース1として②で示した改良後のモデルを使用した場合、ケース2として③で示した間隙率を使用した場合の3ケース実施した。解析に使用した*L_a、θ_a*については、表2.3.4-21に示すように、処分後10万年後まで時間に対して線形に増加すると仮定し、これにより剛性・圧縮強度が低下してひずみが増加する挙動を評価するものとした。表2.3.4-21に示した*θ_a*の初期値および10万年後の値は、それぞれ、Ca溶出率が0%および100%に相当する値であり、式(2.3.4-26)および式(2.3.4-33)から算出した。従って、ケース1とケース2では、同様の条件設定となっている。

部位		L_{c} [%]	$oldsymbol{ heta}_{c}$ [%]
支保工、覆工		0. 0→100	7.9 →26.5
インバート、埋戻し材		0. 0→100	7.9 →26.5
廃棄体	充填モルタル	0. 0→25	14. 3→20
	ドラム缶内	0. 0→0. 0	14. 3→14. 3

表2.3.4-21 セメント系材料の化学変遷指標

廃棄体パッケージの鉄とドラム缶の鉄の容器については、厚さをそれぞれ5mmと1.6mmとし、こ れらの鉄材料の腐食が処分後に進展することを想定して、前項で示した鉄腐食膨張モデルによる 腐食膨張解析を行った。周辺岩盤としては堆積岩(SR-C)を想定し、昨年度の検討と同様に大久 保モデルで岩盤クリープを考慮するものとした。なお、処分施設閉鎖後の応力状態は、処分施設 の建設・操業段階での、坑道掘削時の地山からの解放応力、人工バリア材料の自重載荷等の影響 を受けて定まることから、ここでは、昨年度の検討を参考に、処分施設の建設操業に伴う応力場 の変化を考慮に入れて長期力学解析の初期状態を設定した。セメント系材料と腐食膨張要素およ び岩盤に対する物性値については、昨年度の検討を参考に設定した。これらの物性値を表2.3.4-22、 表2.3.4-23、表2.3.4-24および表2.3.4-25にそれぞれ示す。*σ*_{c(min})および*σ*_{t(min})については、初期 の強度の1/10とした。従って、ケース0では、Ca溶出初期においては、強度が増加する計算となる。

	支保工	覆工 /インバート	埋戻し材	廃棄体充填材
単位体積重量(kN/m ³)	24.1	24.1	24.1	38.5
ヤング率(MPa)	4.80×10 ³ :若材齢値 3.04×10 ⁴ :通常値	3.04×10^4	3. 04×10^4	1.75×10^{4}
ポアソン比	0.2	0.2	0.2	0.2
引張強度(MPa)	4.3	4.3	4.3	3.5
ひび割れ後の剛性低下率	1/100	1/100	1/100	1/100

表2.3.4-22 長期力学解析におけるセメント系材料の物性値(処分施設閉鎖前)

表2.3.4-23 長期力学解析におけるセメント系材料の物性値(処分施設閉鎖後)

	支保工 / 覆工 / インバート / 埋戻し材	廃棄体充填材
初期ヤング率(MPa)	3.04×10^4	1.75×10^{4}
ポアソン比 [降伏前]	0. 20	0.20
[降伏後]	0. 45	0.45
初期粘着力(MPa)	21. 5	17.5
初期内部摩擦角(deg.)	0	0
初期圧縮強度(MPa)	43	35
初期間隙率(%)	7.9	14.3
最小圧縮強度(MPa)	4. 3	3.5
骨材容積割合(%)	67	54
気乾単位容積重量(kN/m³)	22.8	20.9
初期引張強度(MPa)	4. 3	3.5
最小引張強度(MPa)	0. 43	0.35
ひび割れ後の剛性低下率	1/100	1/100
水の動粘性係数 (m²/s)	$1.0 imes 10^{-6}$	1.0×10^{-6}
ひび割れ本数(1要素当り)	1.0	1.0

表2.3.4-24 長期力学解析における鉄(腐食膨張要素)の物性値

	廃棄体パッケージ容器/ドラム缶
腐食速度 (µm/y)	0.02
腐食膨張率	3.2
鉄要素の弾性係数(MPa)	2. 1×10^5
腐食要素の弾性係数(MPa)	2.5×10^2
	0. 333

表2.3.4-25 長期力学解析における岩盤の物性値

	軟岩 (SR-C)
単位体積重量(kN/m ³)	22.0
一軸圧縮強度(MPa)	15.0
引張強度(MPa)	2.1
初期ヤング率(MPa)	3. 50×10^3
初期ポアソン比(-)	0.30
延性のパラメータ(−)	5.0
	20.0
ビーク強度到達時間(sec.)	120. 0
初期上載圧(MPa)	11.0
	1.066

b. 解析結果

長期力学解析の解析結果の一例として、セメント系材料のひび割れの開口幅分布および要素状 熊図を図2.3.4-24、図2.3.4-25に示す。いずれのケースにおいても、処分後2千年時点で、廃棄体 領域の角部において施設外部まで貫通するひび割れが複数本発生し、2.5万年経過後においては、 更に開口幅の大きい貫通性のひび割れが坑道全体に発生する結果となったが、それ以降は、いず れのひび割れも閉塞に向かう傾向を示した。これは、比較的板厚が薄いドラム缶の腐食膨張が終 了して廃棄体パッケージの容器のみが腐食膨張に寄与すること等により、岩盤クリープによる変 形量が優勢となるためであると考えられる。ケース1とケース2では、セメント系材料の化学変遷 は同様の条件設定となっているため、ケース1、ケース2ともに、ひび割れの傾向はほぼ一致して いる。両ケースにおいて若干の違いがあるが、これはケース2のCa溶出率と間隙率の関係式では変 形の影響を考慮していることによるものや、計算過程における丸め誤差等によるものと考えられ る。また、ケース0とケース1を比較した場合、全体的なひび割れの傾向にほとんど違いはないこ とがわかる。図2.3.4-26にケース0およびケース1の鉛直内空変位を示す。Ca溶出過程において、 ケース0に比べてケース1の方が強度・剛性が小さくなるため、金属材料の腐食膨張による坑道を 押し広げようとする力を緩衝し、ケース0に比べてケース1の方が鉛直内空変位は小さくなってい ることがわかる。しかしながら、その差は最大でも1 c m程度である。また、最終的な鉛直内空変 位は近い値となっているが、これはCa溶出率100%における強度・剛性は同じとなるためと考えら れる。以上、本研究において構築したセメント系材料の力学モデルの違いが処分場の力学挙動に 与える影響を検討し、モデルの違いが処分場の力学挙動に与える影響は大きくないことを確認し た。



図2.3.4-24 セメント系材料のひび割れの開口幅分布



図2.3.4-25 セメント系材料のひび割れの要素状態



3) セメント系材料による影響下での核種移行挙動の把握

①背景と目的

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、水酸化カルシウムが存在すること による高 pH 条件(11以上)や高カルシウム濃度(最大で0.04 mol/dm³程度)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、核種の溶解度の増大や収着分配係数の 低下など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の現状を把握するととも 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、特に溶解度及び 収着分配係数を提案することとしている。

これまでの文献調査の結果、最優先で充実させるべきデータは、高pH条件における、またカル シウム型ベントナイトに対する遷移金属元素の収着分配係数であると結論づけた(日本原子力研 究開発機構、2016a)。対象とする遷移金属元素としては、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、 スズなどが考えられた。したがって、ベントナイト(ナトリウム型及びカルシウム型)に対する これらの元素の収着分配係数を実験的に取得するとともに、セメント影響を考慮した収着分配係 数の提案値を更新することとし、平成28年度までに上記元素の実測データを取得した。しかしな がら、ニオブについては、特にカルシウム共存系において固相を含まないブランク試料中の溶存 濃度が大幅に低下し、有意な収着分配係数が得られなかったことから、今年度は試験条件を見直 した上で再度データ取得を行った。

あわせて、平成27~29年度に取得した収着分配係数の実測データを基に、セメント影響下にお ける収着パラメータの提案値を再検討した。

②実験手順

収着分配係数はバッチ法で取得した。固相には、クニミネ工業(株)製の高純度ナトリウム型 モンモリロナイトであるクニピア[®]F及び、クニピア[®]Fから調製したカルシウム型ベントナイトを 使用した。カルシウム型ベントナイトの調製は、三原ほか(1999)の手法に基づいて実施した。 カルシウム型ベントナイトを用いた実験では塩化カルシウム水溶液、比較のために実施したナト リウム型ベントナイトを用いた実験では塩化ナトリウム液を使用し、水溶液のpHは8.4~12.5に、 塩濃度は2×10⁻⁴~2×10⁻² mol/dm³に調整した。さらに、上記すべての条件に対して、固相を含ま ないブランク試料を用意し、収着実験と同様の作業を行った。平成28年度のニオブの収着試験(日 本原子力研究開発機構,2017)からの変更点は、2×10⁻⁴ mol/dm³ CaCl₂および0.2 mol/dm³ NaCl水 溶液中での実験を実施し、塩濃度依存性の有無を調べたこと、液固比を500 cm³/gに設定し(平成 28年度は100 cm³/g)、収着分配係数が高い場合にでも定量できるような試験条件としたことであ る。

所定期間経過後、孔径0.45 μmのメンブレンフィルターおよび分画分子量10⁴ (10 kDa) の限外ろ 過フィルターで固液分離を行い、ろ液中の溶存ニオブを誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) で定量した。一部の試料については、遠心分離(6,000 rpmで90分間)後の上澄み液についても溶 存ニオブ濃度の定量を行った。溶存ニオブ濃度の定量以外の作業は、すべてアルゴン雰囲気のグ

ローブボックス中で実施した。実験結果の再現性を確認するため、すべての条件において3つずつ 収着実験試料を作製した。

③結果と考察

(a) 液固比500 cm³/g

試験開始から8週間経過後時点でのナトリウム型及びカルシウム型ベントナイトに対するニオ ブの収着分配係数(Kd)のpH及び塩濃度依存性を図2.3.4-27~29に示す。ナトリウム系(0.2 mol/dm³ NaCl) については、図2.3.4-27に示すとおり、pHが12.5以外の試料では、10⁻¹~1 m³/kgの有意な 値が得られた。また、pHの増加とともに収着分配係数が高くなる傾向があることも確認された。 平成28年度に取得した塩濃度0.02 mol/dm³塩化ナトリウム水溶液の結果(日本原子力研究開発機 構, 2017)と比較すると、本調査で得られた収着分配係数が若干高くなっているものの、一般的 には収着分配係数は塩濃度が高くなると低下する傾向にあるので、その差は有意ではないと考え られる。

カルシウム系については、図2.3.4-28~29に示すとおり、10⁰~10² m³/kgの有意な値が得られた。 全体的にナトリウム系より高い収着分配係数が得られたことから、ナトリウム系とは異なるメカ ニズムで収着していると考えられる。

今年度のカルシウム系の調査では液固比を高く設定したことから、多くの試料で10¹~10² m³/kg の有意な値が得られた。また、0.45 μmと10 kDaのフィルター孔径の差異による溶存ニオブ濃度の 差異は見られなかった。

(b) 液固比100 cm³/g



図2.3.4-27 ナトリウム型ベントナイトに対するニオブの収着分配係数のpH依存性
 (0.2 mol/dm³ NaC1、8週間経過後)

凡例のMBは孔径0.45 µm、UFは10 kDaフィルター通過成分を表す。



図2.3.4-28 カルシウム型ベントナイトに対するニオブの収着分配係数のpH依存性 (2×10⁻⁴ mol/dm³ CaCl₂、 8週間経過後)

凡例のMBは孔径0.45 μm、UFは10 kDaフィルター通過成分を表す。



④セメント影響を考慮した収着分配係数の提案値の更新

セメント影響を考慮した核種移行パラメータについては、平成26年度に別途受託事業として実施してきた「セメント材料影響評価技術高度化開発」(日本原子力研究開発機構, 2015c)(以下、 平成26年度報告書とする)で提案している。このときはTRU廃棄物処分の性能評価の対象となった 全26元素について、セメント影響を考慮した地下水中の溶解度、バリア材や岩石(結晶質岩)に 対する収着分配係数、バリア材や岩石中の実効拡散係数を提案した。平成27~29年度に実施した 本プロジェクトでは、対象を緩衝材に対するスズ、ジルコニウム、モリブデン及びニオブの収着 分配係数に絞って実施したことから、今年度はこれらの収着分配係数の更新の必要性について検 討した。

a. スズ

スズについて、平成26年度報告書における提案値設定の根拠としたデータ集(グラフ)に本プ ロジェクトの結果(日本原子力研究開発機構,2016a)をプロットしたものを図2.3.4-30に示す。 平成26年度報告書では、pH 8~14において1 m³/kgの収着分配係数を提案した。本プロジェクト

で実測した値(日本原子力研究開発機構,2016a)は、系によって実測値にばらつきが見られるものの、概ね1 m³/kg程度の収着分配係数が得られていることがわかる。

したがって、本プロジェクトにおける結果は1 m³/kgの収着分配係数の提案値を支持するもので あり、見直す必要はないと考えられる。

b. ジルコニウム

ジルコニウムについて、平成26年度報告書における提案値設定の根拠としたデータ集(グラフ) に本プロジェクトの結果(日本原子力研究開発機構, 2016a)をプロットしたものを図2.3.4-31 に示す。

平成26年度報告書ではpH 8~14において1 m³/kgの収着分配係数を提案している。本プロジェクトで得られた実測値は少ないものの、ほぼ1 m³/kgを上回っていることから、1 m³/kgの収着分配係数の提案値を多少なりとも支持するものであり、見直す必要はないと考えられる。

c. モリブデン

平成28年度の本プロジェクトで得られたカルシウム型ベントナイトに対する収着分配係数(日本原子力研究開発機構,2017a)を図2.3.4-32に示す。ナトリウム系における収着分配係数は、すべての試料で定量限界未満(<3×10⁻⁴ m³/kg)であった(日本原子力研究開発機構,2017a)。

モリブデンは地層処分環境中ではモリブデン酸イオン(MoO4²⁻)であると予想されており(天野 ほか,2015;日本原子力研究開発機構,2015c)、陰イオン種であるが故にベントナイトやセメン ト系材料等に収着しないとされ、平成26年度報告書を含め、安全評価では収着分配係数を0m³/kg に設定することも多い(たとえばWieland, 2014; Ochs et al., 2016)。ナトリウム系について は、本プロジェクトにおいても有意な収着分配係数を取得できなかったことから、従前どおり収 着分配係数を0m³/kgに設定することを提案する。

一方、溶存カルシウム濃度が0.002 mo1/dm³以上である場合には、図2.3.4-32を根拠に10⁻² m³/kg を提案する。ただし、収着メカニズムの理解が今後の課題である。

d. ニオブ

ニオブについて、平成26年度報告書における提案値設定の根拠としたデータ集(グラフ)に本 プロジェクトの結果をプロットしたものを図2.3.4-33に示す。

ナトリウム系については、平成26年度報告書ではpH > 11においてpH \leq 11よりも1桁低い収着分配係数を提案したが、本プロジェクトの結果(図2.3.4-27)では、逆にpH \leq 11では1 m³/kgを僅かに下回る実測値が得られた一方、pH > 11における収着分配係数は高くなる傾向を示した。このことから、平成26年度報告書の提案値を見直し、pH \leq 11では0.1 m³/kg、pH > 11では1 m³/kgを提案する。

カルシウム系については、図2.3.4-29に示した実測値のうち、pH ≤ 11では1 m³/kg以上、pH > 11 では10 m³/kg以上になっていることから、これらの値を提案する。なお、カルシウム共存下での ニオブの溶解度に関する熱力学データについては、JAEA-TDB(Kitamura et al., 2014)のみなら ず諸外国の熱力学データベースでも選定されていないため、今後現象理解と熱力学データ選定が 必要である。



図2.3.4-30 緩衝材に対するスズ及びプロトアクチニウムの収着分配係数の報告値及び 既往の安全評価報告書の設定値(日本原子力研究開発機構、2015c)に 本プロジェクトの結果(日本原子力研究開発機構,2016a)を追加したもの



図2.3.4-31 緩衝材に対するジルコニウムの収着分配係数の報告値及び既往の安全評価 報告書の設定値(日本原子力研究開発機構、2015c)に本プロジェクトの結果 (日本原子力研究開発機構,2016a)を追加したもの



図2.3.4-32 カルシウム型ベントナイトに対するモリブデンの収着分配係数の経時変化
 ((a) 0.002 mol/dm³ CaCl₂, (b) 0.02 mol/dm³ CaCl₂)
 (日本原子力研究開発機構, 2017a)



図2.3.4-33 緩衝材に対するニオブの収着分配係数の報告値及び既往の安全評価報告書の 設定値(日本原子力研究開発機構、2015c)に本プロジェクトの結果を追加したもの

⑤まとめ

ナトリウム型及びカルシウム型ベントナイトに対するニオブの収着分配係数を、平成28年度に 続き高pH条件で取得した。ナトリウム系では異なる塩濃度条件におけるニオブの収着分配係数デ ータの拡充を図った一方、カルシウム系では液固比や初期ニオブ濃度を見直すことにより有意な 収着分配係数を取得した。また、セメント系材料共存下におけるスズ、ジルコニウム、ニオブ及 びモリブデンの収着分配係数の設定値を更新した。このことにより、セメント系材料共存下にお ける核種の収着挙動の信頼性が向上した

2.4 天然バリア中のシステム変遷/核種移行評価技術開発

2.4.1 天然バリア中のシステム変遷と核種移行評価に係る課題と研究開発アプローチ

(1) 調査研究の背景と目的

天然バリア中のシステム変遷と核種移行を評価するうえでは、岩石中の割れ目やマトリクス部 の鉱物や間隙の特性、地下水の地球化学的特性、そこでの核種の収着・拡散特性といった岩石自 体の特性評価に係る課題に加えて、有機物、微生物、コロイド等の地質環境条件に起因する不確 実性要因を考慮する必要がある。さらに、隆起・侵食や海水準変動による地質環境変化の影響、 セメント等の人工バリア材に起因する岩石の変質など、システムの長期的変遷やその核種移行へ の影響等についても考慮する必要がある。これらの天然バリア中のシステム変遷と核種移行評価 について、従来の地質環境を特定しないジェネリックな評価段階においては、簡略かつ保守的に 評価することを重視したモデルやパラメータが採用されてきた(核燃料サイクル開発機構、 1999c)。しかし、地層処分の長期安全性の信頼性を高めるためには、最新の科学技術の成果を反 映した現象理解の深化や評価手法の精緻化等を通じ、性能評価のシナリオ、モデル、パラメータ 等の設定手法の高度化と確証を図っていく必要がある。また、天然バリアにおいては、シナリオ、 モデル、パラメータ等の設定に際し、実際の地質環境条件をいかに考慮するか、あるいは、実際 の地質環境での原位置試験等によっていかにそれらを確証していくか、その方法論を検討してお くことが重要な課題である。

本タスクでは、天然バリア中のシステム変遷と核種移行に係る重要な課題のうち、①岩石マト リクス/割れ目中の不均質性等を考慮した核種移行評価技術、②有機物・微生物等による地下水環 境や核種移行への影響評価手法、及び③セメント系材料によるニアフィールド岩盤への影響評価 技術について、室内試験、原位置試験及び天然事例評価等を通じて高度化や確証を行うことを目 的とする。この目的の達成に向けて、平成28年度までに、それぞれの課題に対するシステム変遷 と核種移行影響に着目した不確実性要因の抽出、その解決に向けたアプローチを提示した上で、 室内試験や原位置試験等によるデータ取得、それらに基づくモデルの改良を進めてきた(日本原 子力研究開発機構,2014a,2015a,2016a,2017a)。平成29年度は、それぞれの課題ごとに設定 した目標を達成するためのデータの拡充やモデルの改良等を進め、これまでの一連の成果を反映 しつつ、評価モデルの高度化や適用性評価の結果を今後の課題とともに取りまとめることを目標 に進めた。

(2) 研究アプローチ

天然バリアのシステム変遷と核種移行に関する上述の3つの課題について、それぞれの評価技術 を構築するための具体的なアプローチは、それぞれ次節以降で詳述するが、ここでは、これらに 共通する研究アプローチ及びそれぞれの課題の実施内容を概観する。

共通的な研究アプローチは、図2.4.1-1に示すように、最初のステップとして、主にプロジェクトの1年目に、国内外の性能評価プロジェクトや原位置試験等の最新情報の調査をもとに、不確実性要因と課題の抽出を行った。課題の抽出は、現状の評価モデルやパラメータの整備状況を踏ま えたシナリオの検討や核種移行解析等を実施し、性能評価結果への影響度をもとに行った。抽出 された課題に対しては、主に2年目以降に、最新の分析・解析技術及び地下研究施設で得られた原 位置情報等を活用しつつ、室内試験による現象理解とそれを反映した評価モデルの高度化に取り 組んできた。平成28年度からの後半2年間では、地下研究施設での原位置試験との連携等を通じ、 これまで室内試験等で構築してきた評価モデルを実際の地質環境条件の評価に適用し、それらを 確証することに焦点を当てた。また、地質環境条件の長期変遷の影響を含めて、地層処分の長期 にわたる時間スケールに対するデータやモデルの確証も重要な課題であり、そのための検討とし て、天然事例を対象とした調査・評価を進めた。最終的には、得られた成果によって、安全評価 手法の精緻化や信頼性向上、不確実性の低減にどう貢献できるかといった観点での取りまとめを 行った。なお、3つ目の課題であるセメント系材料によるニアフィールド岩盤への影響評価技術に ついては、資源エネルギー庁受託事業「地下坑道施工技術高度化開発」(日本原子力研究開発機 構,2013e)の成果を踏まえ、平成27年度から着手した。



図 2.4.1-1 天然バリア中の核種移行評価における課題解決のアプローチ

このような全体に共通した目標とアプローチに沿った3つの課題の最終年度における研究アプ ローチと取りまとめを含む実施概要は下記の通りである。

(1) 岩石マトリクス/割れ目中の核種移行評価技術の開発

結晶質岩と堆積岩のマトリクス部及び割れ目部における鉱物・間隙特性や拡散・収着データの 室内試験による取得、不均質性等を考慮した評価モデルの開発、原位置トレーサー試験の結果を 活用したモデル等の適用性評価、ナチュラルトレーサーに係る事例評価による長期時間スケール でのモデル等の妥当性評価等を実施し、それら一連の成果をもとに実際の地質環境の特性を反映 した核種移行評価技術として課題とともに取りまとめる。

(2) 有機物・微生物等の影響評価手法の開発

有機物・微生物等の核種移行への影響評価手法については、室内及び原位置において有機物・ 微生物等の特性や核種との相互作用に係る基礎データを取得し、原位置条件へ適用可能な影響評 価モデルを開発するとともに、これを用いた有機物・微生物影響の定量的評価とその性能評価上 の取扱いや課題を取りまとめる。

(3) セメント系材料によるニアフィールド岩盤への影響評価技術の開発

セメント系材料がニアフィールド岩盤に及ぼす影響評価については、地下研究所におけるグラ ウト材と長期間接触した岩盤の変質状況に関するデータを取得するとともに、地下水特性やグラ ウト及び岩盤特性の経時変化や推定される変質メカニズムを検討し、それらをもとにセメント材 による岩盤への影響評価手法や課題を取りまとめる。

2.4.2 岩石マトリクス/割れ目中の核種移行評価技術の開発

(1) 岩石マトリクス/割れ目中の核種移行評価に係る課題・アプローチと実施概要

岩石中の核種移行評価については、結晶質岩系では花崗岩、堆積岩系では粘土質岩を主たる対 象として、国内外で研究が実施されてきており、本研究でも、これら2種類の岩石を対象に研究を 進めてきた。平成26年度までに、海外の関連最新動向を、主に地下研究施設等で行われた原位置 試験、室内試験との関連付けや性能評価モデルへの反映といった点までを含めた確証アプローチ 等に着目して調査し、表2.4.2-1に示すような、結晶質岩系と堆積岩系(主に粘土質岩)における 重要な不確実性要因と課題を整理した(日本原子力研究開発機構, 2015a)。結晶質岩では、割れ 目とマトリクス部から成る二重間隙モデル体系に関連した割れ目の特性(開口状態や充填鉱物等) やマトリクス拡散深さ等の評価に加え、選択的に核種を収着する黒雲母等の分布の不均質性や試 料粉砕時の表面積の増大等の影響の評価が重要な課題となっている。一方、堆積岩では、透水性 が極めて低いために物質移動は拡散によって支配され、マトリクス部の拡散・収着メカニズムの 理解とモデル化、間隙水の抽出・評価、天然同位体プロファイルによる長期拡散特性の立証等が 中心的な課題となっている。また、割れ目に沿った選択的な地下水流動経路を考慮する必要があ る場合には、結晶質岩と同様に割れ目近傍の岩石変質状況や核種移行特性の把握が重要となる。

本プロジェクトでは、これらの結晶質岩と堆積岩のそれぞれの特徴と課題を踏まえつつ、先行 し実施してきた受託事業「処分システム化学影響評価高度化開発」において構築されたアプロー チ(日本原子力研究開発機構, 2013c)を発展させる形で、グリムゼルの花崗岩(結晶質岩)及び 幌延の泥岩(堆積岩)を主たる対象に研究を展開してきた。上記の先行受託事業では、いずれの 岩石についても、主にマトリクス部を対象として室内試験による多様な核種の拡散・収着データ の取得やモデルの構築を進めてきた。本プロジェクトでは、これらの岩石マトリクス部の核種移 行メカニズムの理解をさらに深めつつ、より複雑な割れ目部までを対象とし、図2.4.2-1に示すよ うに、室内試験データの系統的な取得とモデルの構築、原位置試験データを活用したモデルの適 用性評価、室内から原位置へのアップスケーリング手法の構築等に力点をおいて進めた。また、 地質環境条件の長期変遷の影響を含めた長期時間スケールの観点でのモデルの確証を目指し、ナ チュラルアナログ的なアプローチの適用可能性についても調査・検討を進めた。



図 2.4.2-1 室内から原位置へのアップスケーリングを含む岩石系の研究アプローチ

表 2.4.2-1 岩盤中核種移行に係る不確実性要因と課題の整理

(日本原子力研究開発機構, 2015a)

分類	結晶質岩系(スウェーデンÄspö,フィンランド	堆積岩系(スイスMont Terri, フランスBure, ベ
	ONKALO, スイスGrimselなど)	ルギーMolなど)
母岩 割 れ 目 特性	 ・核種の移行経路となる割れ目近傍の間隙構造と変 質状態、被覆層や充填鉱物の種類等の把握 ・割れ目/充填物の多様性や不均質性の把握と、核種 移行評価上の重要な特性と代表性の評価 ・割れ目及びマトリクスにおける間隙の分布と連続 性の評価 ・収着を支配する鉱物(CECや比表面積の大きい雲 母鉱物等)の特定、その粒子サイズや分布の把握 	 ・母岩の低透水性と拡散支配となることの同位体プロファイル等に基づく確認 ・低頻度ではあっても、卓越した核種移行経路となるような割れ目等の存在及びその近傍の岩石の変質状態等の把握 ・収着特性を規定するような鉱物種の特定、及び当該鉱物含有量の把握
地下水化学	 ・透水性の高い亀裂ネットワークに沿った異種の水 塊の流入によって、将来の処分場領域の地下水水 質が種々に変化する可能性 ・特に、沿岸域における海退時の海水系地下水の淡 水による置換、あるいは海進時の降水系地下水の 塩水による置換等 ・このような地下水化学の長期変遷を考慮して核種 移行データセットを作成するための、周囲に存在 する異種の地下水端成分の把握 	 ・地下水/間隙水の抽出及び擾乱を与えることなく 水質分析を行うための手法(間隙水の抽出時の脱 ガスや酸化の擾乱影響を含んだ測定結果に対する 地球化学解析モデルを用いた補正方法を含む) ・将来の地下水・間隙水の水質変化が緩慢であるこ とを立証するための証拠となる情報(深度方向の 同位体プロファイル等)の取得・評価 ・地球化学モデリングによる間隙水化学の解釈と収 着等の核種移行を支配する水質特性の把握
拡散 ・ 収 特性	 ・割れ目とマトリクスから成る二重間隙モデルの体系に対応した亀裂充填物の収着・拡散特性、マトリクス拡散深さ、flow-wetted-surface areaの評価 ・選択的に核種を収着する黒雲母等の分布の不均質性や試料粉砕の影響も考慮した室内データから原位置へのアップスケーリング手法(間隙率や比表面積の補正) ・亀裂ネットワーク内の鉱物組成の空間的ばらつきを考慮した、その全体スケールに対して代表性を持つような核種移行特性の取得・設定 ・地下水化学の長期変遷に対応した核種移行特性(特に分配係数)の設定と不確実性の推定 ・陽イオン加速や陰イオン排除効果等、表面錯体等を考慮した拡散・収着モデル等の適用性 	 ・原位置での拡散・収着データの取得と室内試験デ ータとの整合性の確認(地圧や異方性の影響、表 面積補正が不要であることの確認等) ・粘土質岩で影響が顕著な陽イオン加速や陰イオン 排除効果の定量的把握 ・粘土を主体とした収着モデル(イオン交換、表面 錯体)の適用性評価 ・天然同位体プロファイル等の分析評価に基づく長 期拡散特性の立証 ・割れ目に沿った選択的な地下水流動経路を考慮す る必要がある場合、割れ目中の核種移行特性の取 得評価 ・コンクリート支保等による高アルカリ影響を考慮 した核種移行特性の評価

結晶質岩については、従来より国際共同研究として進めてきたスイスのグリムゼル地下研究所 における原位置長期拡散(LTD)プロジェクトとの連携によって、グリムゼル花崗岩のマトリクス 部及び割れ目中の不均質性を考慮した核種移行評価モデルの開発を進めてきた。さらに、平成28 年度からは、スウェーデンのエスポ及びフィンランドのオンカロの地下研究施設での原位置トレ ーサー試験の成果を活用し、多様な特性を有する結晶質岩に対してモデル等の適用性を検討して きた。最終的には、これらの海外の結晶質岩への特徴やそれぞれに対するモデルの適用性等を評 価するとともに、日本の花崗岩の特徴との比較分析を通じ、わが国の花崗岩に対する評価手法の 適用可能性と課題、並びに性能評価への反映手法について検討を実施した。

堆積岩系(粘土質岩)については、幌延の泥岩(以下、幌延泥岩)を対象とし、幌延深地層研 究センターで実施中のマトリクス及び割れ目部の双方を対象とした原位置トレーサー試験との連 携を通じ、原位置試験をサポートする室内データを取得するとともに、これまでに蓄積してきた データやモデルの適用性を確認しつつ評価技術としての確証を進めた。さらに、粘土質岩系で国 際的にも精力的に進められているナチュラルトレーサーを活用した長期時間スケールでの物質移 行モデルの確証評価についても、幌延の既存の知見を活用して検討を進めた。
(2) 結晶質岩系の評価技術の開発

- 1) 花崗岩マトリクス/割れ目中の核種移行データ取得と不均質性を考慮したモデル構築
- i) グリムゼル花崗岩のマトリクス部の収着・拡散特性の評価

花崗岩のマトリクス部を対象とした不均質性等の影響を含む核種移行メカニズムの理解とモデ ルの開発については、グルムゼルのLTDプロジェクトと関連付け、先行事業「処分システム化学影 響評価高度化開発」(日本原子力研究開発機構, 2013c)の成果を継承しつつ進めてきた。本事業 の最初の2年間では、LTDプロジェクトの2回目の原位置試験と連携して、原位置試験場所から採取 した岩石マトリクス試料を対象に、多様なトレーサー核種を用いて、室内試験による収着・拡散 データの取得を進めてきた。これまでに取得した試験データを図2.4.2-2に示すが、花崗岩試料の 鉱物と間隙の不均質性、及び室内試験のための加工により生じる岩石試料の擾乱影響の重要性を 示唆する結果が得られた。具体的には、同図(a)に示した実効拡散係数から、ベントナイトや粘土 質岩と同様の狭隘間隙中での静電的相互作用に起因した陽イオン加速と陰イオン排除の傾向が確 認された。ただし、ベントナイトや粘土質岩の場合には、陽イオン加速と陰イオン排除の程度が 同程度である(Tachi et al., 2011; Tachi and Yotsuji, 2014)のに対し、花崗岩の場合には陽 イオンの加速の方が顕著であり、これは花崗岩中の鉱物や間隙の分布の不均質性に起因するもの と推定された。一方で、拡散試験終了後に取得した岩石中の核種の濃度プロファイルは典型的な 二重プロファイルを示し、このプロファイルから評価した分配係数、及び粒径サイズの異なる試 料を用いたバッチ試験の分配係数との比較(同図(b))から、試料表面の擾乱を受けた部分と未擾 乱の花崗岩の分配係数、それらと粉砕試料を用いたバッチ法で得られた分配係数との関連性を理 解することができた(日本原子力研究開発機構, 2016a)。



図 2.4.2-2 グリムゼル花崗岩のマトリクス試料の室内収着・拡散試験結果のまとめ: (a) 実効拡 散係数(陽イオン加速、陰イオン排除効果)、(b) 収着分配係数の比較

上記したグリムゼル花崗岩で観察された拡散挙動に及ぼす不均質性の影響を理解するためには、 特に黒雲母の分布によるイオンの拡散係数や拡散の異方性への影響を評価することが重要である と考えられた。この点を明らかにするため、グリムゼル花崗岩試料の鉱物・間隙の不均質性の定 量化と、不均質性を考慮した拡散挙動の解析手法の開発を進めてきた。具体的には、グリムゼル 花崗岩のマトリクス試料(1回目の原位置LTD試験試料:LTD-I試料)に対して、X線CTと電子線マ イクロアナライザー(EPMA)を適用することにより、花崗岩中の黒雲母の含有率や配向性(葉理 構造)等の不均質分布、鉱物毎の粒子内間隙率等に関する定量的情報を取得した。さらに、この 分析情報に基づき、黒雲母の層状構造とその不均質な分布を反映した不均質場モデルを構築し、 ランダムウォーク法に基づく粒子拡散解析をPARTRIDGEコード(野ロ・高瀬, 2008)を用いて検討 してきた(日本原子力研究開発機構, 2016a, 2017a)。今年度は、これまでに取得してきたグリ ムゼル岩試料(LTD-I試料)を対象に、黒雲母鉱物の連続性や配向性の詳細分析を試み、それら情 報を反映した不均質場モデル解析を実施した。さらに実測データとの整合性も検討しつつ、様々 な不均質性要因が核種移行挙動に及ぼす影響を評価した。また、鉱物分布等の特性が異なる岩石 へのモデルの適用性の検討に資するため、2回目の原位置LTD試験試料(LTD-II試料)を対象に、 これまでと同様のX線CT等の分析手法の適用により鉱物等の不均質性を把握した。

グリムゼル岩(LTD-I及びLTD-II試料)を対象として、花崗岩の不均質場モデルを構築するうえ で重要となる黒雲母分布の抽出とその定量評価手法について検討を行った。ナノフォーカスX線CT 装置(UNi-HiTE System, XVA-160a)により、加速電圧90 kV、電流値70 mAで測定を行った。測定 は360回転で0.5°で1ショットの合計720枚の透過像を撮影し、取得した画像を再構成して断層画 像を得た(図2.4.2-3)。X線CTによる画像データはすべて、Image-JおよびSPIP(Image Metrology 社)の画像解析ソフトウェアを用いて定量化し、SPIPのプラグインであるMica Extractorツールを 用いて黒雲母に対応した輝度領域を抽出し、その連続性や配向性などの分布特性を定量的に評価 した。同図(a-1)に示すように、LTD-II試料には入り口から約45°の角度で配向した大小合わせて5 ~6本の黒雲母層が確認でき、複数の断面像から黒雲母の粒子は0.5-1.0 mm×1.0-2.5 mm 程度と 評価された。さらに、黒雲母積算画像を作成すると、同図(a-2)に示すように、Z方向の黒雲母の 分布の不均質を可視化でき、黒雲母領域の輝度分布が細く明るいほど視野方向への配向は強いこ とが確認できる。さらに、黒雲母の粒子毎に色分けすることによって(同図(a-3))、粒子サイズ や連結性を評価することが可能である。同図(b-1)~(b-3)に示すように、LTD-II試料については、 黒雲母含有率が若干低いものの、配向性については、LTD-II試料と類似した結果が得られた。



図2.4.2-3 グリムゼル花崗岩マトリクス部のX線CT分析による黒雲母の空間分布の評価例:(a)1
回目の原位置LTD試験試料(LTD-II試料)、(b)2回目の原位置LTD試験試料(LTD-II試料)

花崗岩中の核種移行に及ぼす鉱物・間隙の不均質性、特に黒雲母の形状や分布がイオンの拡散 係数や拡散の異方性に及ぼす影響を評価するため、昨年度まで検討してきたランダムウォーク法 に基づくPARTRIDGEコードを用いた粒子拡散解析を実施した。これまでも黒雲母の層状構造に由来 すると考えられる拡散の異方性、及びイオン形態による拡散挙動の差異について、その原因を理 解するための解析を実施してきたが(日本原子力研究開発機構,2016a,2017a)、今年度は、上 記で示したグリムゼル花崗岩(LTD-II及びLTD-II試料)の鉱物や間隙の実際の分布状況をより具 体的に反映した不均質場モデルに基づく解析を実施するとともに、実測された拡散データの傾向 性との比較評価を検討した。

PARTRIDGEコードによるランダムウォーク法解析では、直方体の構造格子から構成される解析体 系で、構造格子の一つ一つのセルに対してそれぞれ物性値を設定することで、不均質場における 拡散挙動を表現することができる。今回の解析は、平成28年度の解析と同様に、各格子セルは立 方体とし、全体のセル数は195×195×195=7,414,875セルとした。全体の解析体系サイズは、一つ のセルサイズが0.033 mmであるため、6.345×6.435×6.435 mm³である。図2.4.2-4(a)に示すよう に、黒雲母鉱物ユニットを3層で構成し、外側は粒子の入り込まない間隙率0の層を配置し、層間 の拡散を表現するための内部の層を設けた。ユニットのサイズは0.1 mm(001面)×1 mm×1 mmを仮 定し、分析結果に基づいて黒雲母鉱物ユニット全体の間隙率は2.5%と設定した。一方、黒雲母以 外の鉱物ユニットは、0.5 mm角のサイズとして15×15×15=3,375セルを用いて表現し、外側の1 セル分の表面領域を粒界とみなし、粒界間隙が0.7%となるように設定を行った。全体の解析モデ ルは、まず黒雲母以外の鉱物ユニットをxyz方向に13ユニットずつ敷き詰め、195×195×195セル の解析体系を作成した。その後、黒雲母ユニットが所定の体積割合を占めるまで埋め込んでいく 形で配置を行った。黒雲母ユニットの位置についてはモンテカルロ法によりランダムに設定し、 黒雲母ユニット同士が重複しないように配置した。

昨年度までの解析において、黒雲母の配向性、黒雲母層間における陽イオン加速及び陰イオン 排除の効果などを考慮したが、今年度の検討においては、黒雲母の連結した分布、粒界間隙の不 連続性といった鉱物及び間隙分布の不均質性をより現実的に考慮した解析を、実測された拡散デ ータ(Tachi et al., 2015)と対比しつつ実施した。具体的には、図2.4.2-4(b)に示すように、 黒雲母以外の鉱物の粒界間隙が一部不連続であることを仮定したモデルで、ここでは黒雲母層間 間隙の静電的相互作用がないトリチウム水の実測データとの比較から1/3が連続していると仮定 したモデルを設定した。さらに、黒雲母が連続して分布していることによる影響をみるために、 黒雲母ユニットが1枚、4枚、8枚と連続した系で解析を行うとともに(同図(b-2))、黒雲母ユニ ットが4枚連続した系でその配向性(拡散方向に対して水平、垂直、45°)(同図(b-3))の条件 で解析を行った。拡散解析ではx=0面から粒子を放出し、x=6.435mm面を評価面として移行率を算 出した。なお、間隙中での拡散係数は、中性粒子はトリチウム水(HTO)、陽イオンはCs、陰イオ ンはIの自由水中の拡散係数(D₀)を与え、黒雲母の層間間隙では静電的な相互作用による陽イオ ンの加速(D₀の10倍)、陰イオンの排除(D₀の1/10倍)を考慮した。移行率については、同一解析 モデルにおけるイオン種別の比較や、同イオン種での解析モデル間の比較が評価できるように解 析を行った。得られた解析結果に対し、無限遠で濃度が0となる1次元拡散方程式の解析解を用い たフィッティングによって拡散係数を求め、拡散係数を指標として不均質場が拡散係数に及ぼす 影響の比較を行った。

2 - 173



図2.4.2-4 グリムゼル花崗岩マトリクスの不均質性を考慮したモデル解析体系

ここでは黒雲母のサイズ(連続性)と配向性に着目して解析結果を示す。黒雲母の連結枚数が1 枚、4枚、8枚の条件で得られたフラックスについて、粒子種毎(陽イオン、中性粒子、陰イオン) に描画したものを図2.4.2-5(a)に示す。また、これらのフラックスから評価された実効拡散係数 を同図(c)に、グリムゼル岩(LTD-I試料)の実測データとともに示す。黒雲母のサイズが大きく なるほど陽イオンの実効拡散係数は大きくなり、黒雲母層間が陽イオンの拡散係数の増加に大き く寄与することがわかる。中性粒子でも実効拡散係数は黒雲母サイズとともに大きくなっている が、その影響は陽イオンよりも小さい。一方、陰イオンでは黒雲母層間で移行が遅くなるため、 黒雲母サイズに応じた実効拡散係数の変化は非常に小さい。次に、黒雲母の配向が拡散方向に対 して平行(0°),45°,垂直(90°)の場合の各フラックスについて粒子種毎に描画したものを 図2.4.2-5(b)に、評価された実効拡散係数を同図(d)に示す。配向が90°に近づくにつれて、いず れの粒子種でも黒雲母が粒子の移行を妨げる構造になるため実効拡散係数の絶対値は小さくなり、 黒雲母層間の加速効果が大きい陽イオンではその影響が最も大きくなる傾向が確認できる。実測 データとの比較からは、黒雲母が4枚連続し、拡散方向に対し平行に配向することを仮定した場合 に、実測された中性化学種の拡散係数、陽イオン加速とイオン排除の効果を全体的に比較的良く 再現できることが確認された。今後、雲母の連結性や粒界間隙の不連続性、雲母間隙中の陽イオ ン加速と陰イオン排除効果などのモデルで仮定した条件を裏付ける根拠の提示や、他の花崗岩へ の適用性評価を検討する必要がある。



図2.4.2-5 不均質場拡散解析に及ぼす黒雲母のサイズ及び配向性の影響: (a, b) 拡散フラックスの比較、(c, d) 実効拡散係数の比較

ii) エスポ及びオンカロの岩石マトリクス部の核種移行モデルの評価

グリムゼル岩を対象に進めてきた花崗岩マトリクス部の核種移行現象の理解と不均質性を考慮 した核種移行評価モデルの適用性を確認する観点に加え、後述する原位置トレーサー試験の解釈 に資する観点から、エスポ及びオンカロのそれぞれの原位置トレーサー試験場所から採取された 岩石マトリクス試料を用いて、X線CTやEPMAによる鉱物の不均質性に関する情報を取得した。

エスポの花崗閃緑岩のEPMA分析例を図2.4.2-6(a)に示す。元素マッピング等に基づく鉱物分析 の結果、黒雲母の存在は確認されず、もともと存在していたであろう黒雲母は、熱水変質によっ て緑泥石化しているものと推定された。緑泥石の分布は、同図(b)に示すMgのマッピングから確認 できるが、緑泥石の粒子はもとの黒雲母に由来するものであるため、ある程度の連結性をもって 分布していることがわかった。このように黒雲母が認められないことから、X線CT測定データに対 し、緑泥石に対応する輝度を抽出して、緑泥石の分布の評価を試みた。上記でグリムゼル岩に適 用した手法(図2.4.2-3)を適用し、この画像をZ軸方向に積算してコア内部の緑泥石の空間分布 を評価した。同図(c)に示すように、その存在量は非常に少なく、その分布は島状に点在しており、 それらはある配列をもっているようにも見える。次に、オンカロの片麻岩のX線CT測定で得られた 輝度分布を同図(d)に示す。片麻岩であるため、黒雲母を主成分とした葉理組織が発達しており、 中央にケイ長質の粒子が存在しているが、その周囲にコアの伸張方向に平行なマフィック鉱物の 葉理組織が認められる。上記のグリムゼル岩で適用した手法を用いて、この輝度分布から黒雲母 の抽出画像を取得し、さらにZ軸方向に積算した画像を同図(e)に示す。積算画像には中央部を除 くと白い無数のラインが見られ、この試料のZ方向に黒雲母が配向していることが確認できる。



 図2.4.2-6 エスポ岩及びオンカロ岩の鉱物分布分析結果: (a)-(c)エスポ岩のEPMA及びX線CT分 析結果、(d)-(f)オンカロ岩のX線CT分析結果

2) 原位置試験への適用性評価に関する調査・解析

結晶質岩については、上記のように、マトリクス部と割れ目部を対象に、鉱物や間隙の不均質 性の影響等も考慮して、室内試験に基づき構築した評価モデルを、最終的に原位置条件において 適用し、その妥当性を確認することが重要である。このような課題に対応するため、諸外国でも 様々な視点での原位置トレーサー試験が、室内試験と合わせて進められている。花崗岩マトリク ス部と割れ目部の核種移行評価手法の確証に資するため、平成27年度に、本プロジェクトで主た る対象としてきたスイスのグリムゼルに加え、スウェーデンのエスポ、フィンランドのオンカロ における原位置トレーサー試験を調査・分析し、それぞれの岩石や原位置試験の特徴を比較する ことによって、評価確証の視点を表2.4.2-2に示すように整理した(日本原子力研究開発機構, 2016a)。ここでは、エスポとオンカロの地下研究施設における代表的な原位置トレーサー試験の 情報を活用することによって、室内から原位置へのアップスケーリング手法を含めた核種移行評 価技術の適用性を評価した結果について報告する。

表2.4.2-2 諸外国における花崗岩を対象とした原位置トレーサー試験の調査結果

プロジークト	百位異トレーサー封殿の株衡の河田体江の相占
ノロンエクト	原世世ドビーリー武沢の特徴で計測確証の祝品
クリムセル	試験(概要: 化岡岩マトリクス中の原位直ぐの長期払飲試験によって、原位直条件での信頼性
(スイス)	の高い拡散係数及びマトリクス拡散深さなどのテータ取得を目的とする。LTD-1では単れの
原位置長期拡散	拡散試験として実施され、現在LTD-IIとして孔間試験で対象核種も拡充して実施中である。
試験 (LTD) プロ	<u>岩石の特徴:</u> グリムゼル花崗閃緑岩を対象としており、黒雲母の含有率が10~20%程度、ま
ジェクト	た、フォリエーション(葉理構造)をもつことを特徴としている。
[Soler et al., 2015;	<u>評価確証の視点と課題:</u> 原位置条件での多様な核種(LTD-IIでは、HTO, Cl, Se, Na, Cs, Baを
Tachi et al., 2015]	対象)のマトリクス拡散係数や拡散深さに関する信頼性の高いデータ取得に加え、室内デー
	タに基づく間隙構造や拡散・収着メカニズムの理解、不均質性を考慮したモデル化手法の検
	討、室内データと原位置の関連付けとアップスケール法の検討などを進めている。
	関連プロジェクト:これまでに割れ目及び破砕帯に着目した原位置トレーサー試験も進めら
	れており、より複雑な系での移行モデルの確証に資する情報として有益である。これら試験
	で得られたマトリクス拡散に係る情報は、LTD成果の妥当性を確認する上でも重要である。
エスポ	試験概要・Aspo試験場のマトリクス部と割れ目部の双方を対象とした原位置長期拡散・収着
(スウェーデン)	<u>これの成果</u> Apple (Marson Pyry Apple Child Physics) と対象とりに次任国メリカには、(Apple Child Physics) プロジェクトである。
● 原位置長期抗	約200日間にわたって割れ日表面及びマトリクス中の試錐引内に10種を超える放射性核種を
赤 回差試驗プロ	今ねらレーサー茨波を循環させ、さらにオーバーコア就料由の核麺濃度分布が詳細に取得さ
以上なるの人	日日「レージ」 福祉を留衆させ、こうにオージー ニア 転行 100 (電振及力市が評価に取得さ わた ITDE SD 試験についてけ 2006 年から約2 年をかけて実施されたもので その結果の
(I TDE SD)	40000 EIDESDEN 訳に $5000 + 50000 + 50000 + 5000 + 5000 + 5000 + 5000 + 5000 + 5000 + 5000 + 5000 + 5000 $
(LIDE-SD)	「叶神は後数の \mathbf{MD} レル」「に取りよこの 540 (いる。 当ての特徴・マトリカフ当けてフザガ島明緑当でなり、一古、割れ日についてけ、古敏工名
$\begin{bmatrix} w \text{ ldestrand et al.}, \\ 2010a & 2010b \end{bmatrix}$	<u>右口の付限・</u> マトリクス右は二へ小化両内縁右てのり、一刀、割化日については、刀件石で 短辺云れじの割れ日本植始版なて物価に並要した海礁れ防御な左右て
2010a, 2010b]	緑化石などの割40日元呉弘初を个均貝に恢復した後稚な竹鍬を有する。 萩原確訂の損占し細語・巴デマトリカスの触激の含いた加えて、割40日かどマトリカスにか。
	計Ⅲ確証の悦思と課題:石石マトリクスの特徴の遅いに加えて、割40日からマトリクスにか
	りしの多様な核種のアータを取得している品が特徴であり、クリムセル右の割れ目を対象に
	構築したモアルの週用性、多様な核種へのモアルの週用性等を評価することかり能である。
	<u>関連プロジェクト</u> : Aspo試験場では、特に割れ目の複雑さやスケールの遅いに看目した原位
	置トレーサー試験(TRUEプロジェクト)を実施してきており、これらの試験や解析結果と
	の比較評価も有効となる可能性がある。
オンカロ	<u>試験概要:</u> ONKALO試験場の岩石マトリクスを対象とした移流拡散試験(WPDE)と長期透
(フィンランド)	過拡散試験(TDE)の2つの原位置試験を実施中。WPDE試験は、試錐孔の円筒形状の外周
REPROプロジェ	部に低流量でトレーサー溶液 (HTO, Na, Cl, Sr, Ba)を通液し、破過曲線を取得するものであ
クト	り、既に試験を終了している。TDE試験は、離間距離10cm程度の試錐孔3つのうちの1つにト
[Voutilainen et al.,	レーサー溶液を循環・拡散させ、残りの2つの試錐孔中のトレーサー濃度変化を計測するこ
2014]	とにより、異方性を有する岩石の拡散特性を把握するものである。TDE試験については、現
	在トレーサー試験を実施中である。
	岩石の特徴:REPRO試験サイトの岩石の特徴としては片麻岩(Veined gneiss)が約9割、花
	く、また、強いフォリエーション(葉理構造)をもつことを特徴としている。
	評価確証の視点と課題:岩石マトリクスを対象としており、使用しているトレーサー元素も
	含めて、グリムゼルのLTDに類似した試験コンセプトであるが、黒雲母の高含有率. 強い葉
	理構浩、その不均質性といった岩石の特徴が大きく異なり、LTDで構築したモデル化手法や
	アップスケール法の多様な岩石への適用性を確認することが可能である。
	ノフノハフ アロシングなな石石、シン画用主と唯能することが可能でのる。

i) エスポにおける原位置トレーサー試験(LTDE-SD) への適用性評価

エスポ原位置試験場で実施された原位置長期拡散・収着試験(LTDE-SD)プロジェクトは、マト リクス部と割れ目部の原位置条件での収着・拡散データを取得することを目的に実施されたもの である(Widestrand et al., 2010a, 2010b; Nilsson et al., 2010)。マトリクス部と割れ目部 のデータを同時に取得するために、図2.4.2-7(a)に示すように、天然の割れ目面(Stub section) 及びマトリクス部(Slim hole section)に、10種を超える放射性核種を含むトレーサー溶液を約 200日間にわたって循環させ、トレーサー溶液中の核種濃度の減衰データを取得するとともに、試 験終了後のオーバーコアリング・分析によって割れ目部とマトリクス部のトレーサー濃度プロフ ァイルが取得された。エスポ岩のマトリクス部は花崗閃緑岩であり、割れ目近傍には変質したマ イロナイト層、割れ目表面には方解石や緑泥石等の割れ目充填鉱物を不均質に被覆した特徴を有 する。このような特徴を有する岩石中の多様な核種の原位置移行データに対して、これまでグリ ムゼル岩を対象に構築してきた室内データから原位置条件へのスケーリング手法を含めた核種移 行評価手法の適用を試みた。昨年度の報告書(日本原子力研究開発機構,2017a)において、原位 置試験の方法やデータ、岩石特性等の情報を整理し、それらに基づく概念モデルやパラメータの 設定及び予察的な解析結果を報告した。今年度は、不確実性の高いパラメータである収着分配係 数を対象に、パラメータ調整と最適化の手法を検討し、最終的な解析結果を導出するとともに、 パラメータ設定に付随する不確実性の評価を試みた。

モデル化の概念としては、LTDE-SD試験の対象割れ目の分析データ、原位置試験で取得された濃 度プロファイルデータ等をもとに、グリムゼル岩を対象に検討してきた表層近傍の擾乱影響を考 慮した2層モデルを、エスポ岩のマトリクス部及び割れ目部の表層に対して適用した。具体的には、 図2.4.2-7(b)に示すように、マトリクス部と割れ目部の表層領域(5 mmまで)において、間隙率 と拡散係数、分配係数が徐々に低下していくこと、一方、5 mmより深いマトリクス部では一定の 特性を有することを仮定した。このモデル概念に基づき、マトリクスと割れ目部の表層領域、マ トリクス領域の核種移行パラメータを設定し、トレーサー溶液中の核種の減衰曲線、マトリクス 部(Slim hole)及び割れ目部(Stub)における核種濃度プロファイルをGoldSimコードによって 解析した(図2.4.2-7(c))。





核種移行パラメータの設定には、LTDS-SDプロジェクトで実施された室内試験データをもとに、 これまでグリムゼル岩で構築してきた室内データから原位置パラメータを推定評価する手法(間 隙率と実効拡散係数、粒径と収着分配係数の関係性等)を適用した。間隙率と実効拡散係数の設 定については、室内で取得されたエスポ岩中の拡散データがあるものの、試料採取の際の擾乱と 圧力解放によって、室内試料の間隙率と拡散データは高めの値をとると考えられる(Tachi et al., 2015)。このため、図2.4.2-8に示すように、原位置で数10 mmまでの濃度プロファイルが取得さ れているC1及びNaのデータをもとに間隙率と実効拡散係数を評価した。これらの結果から、エス ポ岩においても、グリムゼル岩で確認されているような陽イオン加速あるいは陰イオン排除の傾 向が確認された。ここでは、Naに対して推定された間隙率と拡散係数を基本として、他の核種の 拡散係数はNaとの自由水中の拡散係数の差異により補正して適用することとし、表層の擾乱を受けた領域の間隙率の変化とそれに伴う拡散係数の変化については、エスポ岩に対して導出された Archie則(0hlsson, 2000)に基づき補正した。



図2.4.2-8 エスポ原位置長期収着・拡散試験(LTDE-SD)の間隙率評価解析結果:(a)C1、(b)Na



図2.4.2-9 エスポLTDE-SD試験の収着分配係数の設定手法と最適化結果(Case 3-Cを最適と評価)

一方、収着分配係数については、LTDE-SDプロジェクトの一環として取得された室内バッチ収着 試験からの推定を試みた。収着分配係数は、粉砕試料を用いた室内バッチ収着試験データから、 いかに原位置の未擾乱岩石あるいは表層の擾乱部に対応する分配係数を推定するかが重要となる。 ここでは、図2.4.2-9(a)に示すCs, Raの例のように、エスポ岩に対して取得された各核種の分配 係数の粒径依存性をもとに、擾乱の程度と粒径サイズを関連付けて調整するアプローチを採用し た。割れ目とマトリクスの表面部及び未擾乱のマトリクス部については、マトリクス試料の粒径 依存性に対し、粒径を調整する方法を適用した。一方で、割れ目表面の充填物に対する分配係数 については粒径依存性が認められず、ここでは割れ目表面における充填物の被覆率(100,75,50%) による調整を検討した。図2.4.2-9(b)に示すようなケース設定を対象として、モデル解析を実施 し、図2.4.2-10に示すようなCs, Ra, Niのトレーサー減衰データ、マトリクス部(Slimhole)及 び割れ目部(Stub)の濃度プロファイルを対象として、実測データと解析結果との最小二乗法に よる最適化を行い、最適なパラメータを推定した(図2.4.2-9(c))。このようなパラメータの設 定と調整により得られた解析結果と実測データとの比較を、図2.4.2-10にNa, Cs, Ra, Niを例に 示す。それぞれトレーサー溶液中の核種濃度減衰曲線、マトリクス部(Slimhole)と割れ目部(Stub) の濃度プロファイルである。



リクス及び割れ目部の濃度プロファイル

全核種で共通の考え方やパラメータ調整を行っているが、各核種の傾向性を概ね表現できている。Csを例にみると、トレーサー減衰データ等で過大あるいは過少評価となっている部分も確認できるが、図中に点線で示した間隙率、拡散係数、分配係数のパラメータ設定に付随する不確実性を考慮した解析結果の範囲に収まることが確認された。なお、Cd, Gd, Npといった複雑な化学

種ではモデルによる計算結果と実測との乖離がより大きく、室内試験条件と原位置条件との差異 も不確実性要因として考慮した解析評価を検討していく必要性が確認された。このようなモデル 概念とパラメータ推定手法によって多様な核種の傾向性を概ね再現でき、割れ目やマトリクスの 核種移行評価モデルや室内試験データから原位置パラメータを推定評価する手法の有効性が確認 できた。

ii) オンカロにおける原位置トレーサー試験(WPDE) への適用性評価

フィンランドのオンカロ地下施設で実施された原位置トレーサー試験(Water Phase Diffusion Experiment: WPDE)は、片麻岩を主体とする岩石マトリクス中の人工割れ目中での移流拡散挙動 に着目した試験である。試験体系は図2.4.2-11(a)に示すように、試錐孔中に円筒形状のダミー管 を設置し、その外周部(1.25 mmの隙間)に一定流量でトレーサー溶液を通液し、周辺岩石へのマ トリクス拡散及び収着の効果を含む破過曲線を取得したものである。同じ場所で2回のトレーサー 試験が実施され、1回目のWPDE-1では、流量が20.1 μL/min、トレーサーがHTO, Na-22, C1-36及び I-125、2回目のWPDE-2では、流量が10.0 μL/min、トレーサーがHTO, Na-22, C1-36及びBa-133 の条件で実施された。このようなオンカロ岩中の原位置トレーサー試験を対象に、これまでグリ ムゼル岩を対象に構築してきた室内データから原位置条件へのスケーリング手法を含めた核種移 行評価手法の適用を試みた。

解析は図2.4.2-11(b)に示すモデル体系を設定し、GoldSimコードを用いて実施した。オンカロ の対象試験区間の岩石は、片麻岩と花崗岩が混在しているものの、片麻岩が9割以上を占めている ため、ここでは均質な片麻岩を仮定した。また、グリムゼル岩で明らかとなった試錐孔掘削時に 生じる孔内表面の擾乱領域(Borehole disturbed zone: BDZ)を設定した。リング状の人工割れ 目における移流・分散に加え、BDZを含むマトリクス部への拡散・収着を図2.4.2-11(c)に示す支 配方程式に基づき解析を行った。ここで、人工割れ目中の移流については、同図(c-1)に示すよう に、均質な流れと不均質な流れの二通りのケースを設定した。



図2.4.2-11 オンカロ原位置トレーサー試験(WPDE試験)の試験及び解析の体系

マトリクス部の拡散及び収着パラメータについては、オンカロの片麻岩に対して取得された室 内試験データ(例えば、Voutilainen et al., 2017)を参照するとともに、多様な核種に対する パラメータはグリムゼルやエスポ等の岩石の室内試験データの傾向性をもとに設定した。室内試 験から原位置パラメータの推定については、グリムゼル岩を対象に構築した手法を適用し、拡散 係数は表層の擾乱を受けた領域の間隙率の変化の影響をArchie則(0hlsson, 2000)に基づき補正 し、収着分配係数は表層の擾乱の程度を表面積や粒径サイズと関連付けて補正する手法を適用し た。ここでは、WPDE-2の解析結果を、原位置試験データとともに図2.4.2-12に例示する。均質な 流れを仮定したモデルでの解析結果(同図(a))は、割れ目中の移流によって支配されるピークと、 マトリクス拡散及び収着の遅延効果によるテールの部分によって構成され、類似したトレーサー 試験(例えば, Heer, 1997)と同様の典型的な破過曲線の形状を示した。非収着性であるHT0とC1 の遅延効果が最小となり、Na, Sr, Baとそのマトリクス拡散・収着の程度に応じて、ピークとテ ール部の形状が変化することが確認された。これらの核種間の遅延効果の傾向性は、実測データ とも概ね整合するものであるが、定量性の面では乖離が確認された。一方、不均質な流れを考慮 したモデルでの解析結果(同図(b))においては、最初の移流によるピーク形状にその効果が明瞭 に確認され、実測データからも不均質な流れを考慮する必要性が示唆された。ここで検討した解 析では、不均質な流れの設定、マトリクス拡散及ぶ収着パラメータの設定は、オンカロ岩での限 られた室内試験データに加え、その他の岩石の実測データを補完的に活用しながら概括的な推定 等に基づく予察解析として実施したものである。現在、オンカロ岩を用いた室内試験データの拡 充が進められており、今後それらのデータを活用して、より精度の高い解析評価とモデルの適用 性を実施していく計画である。



3) 核種移行モデルの性能評価への反映に関する検討

本プロジェクトにおいて、マトリクス部や割れ目部における不均質性の影響が大きい結晶質岩 を対象に、スイスのグリムゼル地下研究所における原位置長期拡散(LTD)プロジェクトとの連携 によって、不均質性を考慮した核種移行評価モデルの開発を進めてきた。さらに、スウェーデン のエスポ及びフィンランドのオンカロの地下研究施設での原位置トレーサー試験の成果を活用し、 多様な特性を有する結晶質岩に対してモデル等の適用性を検討してきた。これらの成果の取りま とめの一環として、ここでは、これまで得られた成果の性能評価への反映方策を検討するととも に、海外と日本の花崗岩の特徴との比較分析を通じ、ここで構築してきた評価手法のわが国の花 崗岩に対する適用可能性について検討した。

i) 不均質性を考慮した核種移行評価手法の構築と不均質性の影響評価

ニアフィールド岩盤のうち、花崗岩等の結晶質岩/亀裂性媒体中の核種移行評価においては、図 2.4.2-13(a)に示すように、割れ目の開口や連続性、割れ目表面の充填物や変質層などの不均質性 を考慮することが重要となる。このような割れ目中の移流・分散と割れ目からマトリクスへの拡 散・収着を考慮したモデル化については、同図(b)に示すように、割れ目を平行平板とし、マトリ クス部を均質とした単純化された体系での核種移行解析が一般的に採用されており、第2次取りま とめでも、そのような想定での核種移行解析が実施された(核燃料サイクル開発機構,1999c)。 本プロジェクトでは、同図(c)に示すように、グリムゼル花崗岩を主たる対象として、マトリクス 部の不均質性(図中①)、割れ目からマトリクスにかけての不均質性(図中②)の核種移行への 影響を把握し、その定量評価モデルを構築してきた。さらに、割れ目の開口や連続性の不均質性 (図中③)についても、グリムゼルの割れ目岩を用いた室内試験ではその影響を考慮できなかっ たものの、上記のオンカロ岩を用いた原位置トレーサー試験や、幌延の泥岩の割れ目を対象とし た室内試験でも、その不均質性の影響評価手法を検討してきた。



図2.4.2-13 結晶質岩割れ目中の核種移行モデル: (a)割れ目中核種移行プロセス、(b)従来の平 行平板モデル、(c)割れ目系で考慮すべき不均質性の視点、及び(d)それらの視点を反映した不均 質場の核種移行モデル

ここでは、図2.4.2-13(b)に示した割れ目からマトリクスにかけての不均質性(図中②)及び割 れ目の開口や連続性の不均質性(図中③)に着目して、それらを反映した核種移行解析手法を検 討するとともに、それらの不均質性が核種移行解析に及ぼす影響を評価した。解析は、同図(b) に示す均質場の核種移行モデルをレファレンスとし、同図(d)に示すような不均質場の核種移行モ デルを設定した。具体的には、(1)グリムゼル岩の割れ目評価結果に基づく、割れ目からマトリク スにかけての3層モデル、(2)割れ目開口部の不均質性(チャンネル構造)に起因するFlow領域と Stagnant領域を組合せた流れの不均質場モデル、(3)両者を組合せたモデルを設定した。

このような均質場及び複数の不均質場での核種移行解析を、GoldSimコードを用いて行った。 図 2.4.2-13(b)及び(d)に示したモデル体系の割れ目からマトリクスへの半分の領域を、メッシュ数 10×10×10のセルモデルとして構成した。解析ケース設定と解析に用いたパラメータセットを表 2.4.2-3に示す。割れ目からマトリクス部の3層モデルにおいては、それぞれの割れ目部、2種類の 変質領域(粘土層及び雲母層)に1セルを割り当てた。また、Flow領域とStagnant領域から構成さ れるモデルについては、割れ目部の10セル分のラインのそれぞれをFlow領域またはStagnant領域 として設定し、Stagnant領域においても割れ目中の拡散を経て、マトリクス部への拡散・収着が 生じるように設定した。モデルサイズやパラメータは、これまでに検討を進めてきたグリムゼル の割れ目を対象とした室内試験体系をベースとして設定した。上図(d)の体系で、流路の長さを80 mm、幅を30 mm、割れ目の開口幅を1 mm、マトリクス部を表層の不均質な領域も含めて25 mmとし た。上図(b)に示した平行平板モデルをレファレンスとし、割れ目からマトリクスへの不均質性は、 グリムゼル室内試験をもとに構築したモデルを踏襲し、最表層のバーミキュライト層(厚さ0.2mm、 間隙率20%)、配向した黒雲母層(厚さ0.6 mm、間隙率1%)を含む3層モデルとして設定した。一 方で、割れ目開口部の不均質性(チャンネル構造)に起因するFlow領域とStagnant領域について は、割れ目の流域のうち、中心部の2/5、1/5をFlow領域とした条件を設定した。割れ目内の地下 水流速は、3.7×10⁻⁶ m/sに加え、流速が1桁小さいケース(3.7×10⁻⁶ m/s)を設定し、よりマト リクス拡散の影響が大きい場合の挙動を確認することとした。なお、Flow領域とStagnant領域を 設定する解析ケースにおいては、割れ目内地下水の流量が同じ条件になるよう、Flow領域の流速 を設定した。ここでは、非収着性のトリチウム水(HTO)、収着性のCsとNiを対象に、表2.4.2-3 に示した拡散・収着パラメータを用いて解析を行った。

ケーフロレーエデル		亀裂部メッシュの番号									割れ目内流速 [m/s]		
7-XID	モナル	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Fast	Slow
case1a(=ref)	(全面,1層)	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	3.7E-06	3.7E-07
case2a	(2/5, 1層)	s	s	s	f	f	f	f	s	s	s	9.3E-06	9.3E-07
case3a	(1/5,1層)	s	s	s	s	f	f	s	s	s	s	1.9E-05	1.9E-06
case1b	(全面,3層)	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	3.7E-06	3.7E-07
case2b	(2/5, 3層)	s	s	s	f	f	f	f	s	s	s	9.3E-06	9.3E-07
case3b	(1/5,3層)	s	s	s	s	f	f	s	s	s	s	1.9E-05	1.9E-06
f: flow, s: stagnant													

表2.4.2-3 不均質場モデルの解析ケースとパラメータの設定

Tracers	Layer1:バー	ミキュライト層	Layer2:	雲母層	Layer3:マトリクス健全部		
	De[m2/s]	Kd[m3/kg]	De[m2/s]	Kd[m3/kg]	De[m2/s]	Kd[m3/kg]	
нто	4.09E-11	-	4.08E-13	-	2.05E-12	-	
Cs	1.49E-10	6.20E-02	8.96E-13	6.20E-02	7.45E-12	1.04E-03	
Ni	1.22E-11	2.03E+00	1.22E-13	2.03E+00	6.12E-13	1.02E-01	

割れ目内の地下水流速が3.7×10⁻⁶ m/sの条件(Fast flow)での各モデルによる解析で得られた

HTO, Cs, Niのフラックスをそれぞれ図2.4.2-14(a)~(c)に示す。いずれのトレーサーにおいても flow領域が狭く割れ目内流速が大きいほどフラックスが大きくなる傾向(case1→2→3)が確認で きる。非収着性のHTO(図(a))では、1層と3層モデルで表層領域の実効拡散係数に違いがあるも のの、その影響はほとんど認められず、マトリクス拡散の影響をほとんど受けていないと考えら れる。一方で、収着性のCsおよびNiでは1層モデルに対して3層モデルで、フラックスの立ち上が りに大幅な遅れが認められ、特にNiでその影響が大きく、これらは特に3層モデルの表層の収着分 配係数の効果によるものと考えられる。割れ目内の地下水流速が3.7×10⁻⁷ m/sと1桁遅い条件 (Slow flow) での各モデルによる解析で得られたHTO, Cs, Niのフラックスをそれぞれ図 2.4.2-14(d)~(f)に示す。この地下水流速が遅い条件では、非収着性のHTOにおいても、3層モデ ルによる表層領域のマトリクス拡散の効果が明瞭に認められるほか、収着性のCsとNiにおいては、 マトリクス拡散と収着の効果がより大きくフラックスに影響していることが確認できる。このよ うに、地下水流速などの条件によってその影響の程度は変わってくるものの、割れ目からマトリ クスにかけての3層モデル、割れ目開口部の不均質性に起因するFlow領域とStagnant領域を組合せ た流れの不均質場モデルのいずれも割れ目中の核種移行評価に大きく影響を及ぼすことが確認さ れた。ここでの評価は、室内試験の試料サイズや時間スケールをベースとして小規模・短期間を 対象としたものであるが、今後、さらなるアップスケーリング、性能評価の時間スケールまでの 影響評価を検討していく必要がある。



図2.4.2-14 流速の異なる条件での割れ目出口からの核種のフラックスのモデル間の比較

ii)地質環境の長期変遷を考慮した核種移行評価手法の構築と影響評価

上記 i) で検討した割れ目等の実際の不均質性の影響を考慮することに加えて、地質環境の長期変遷を考慮することが、岩盤中の核種移行評価における重要な課題である。ここでは、わが国

における地層処分システムの長期変遷評価における課題の一つである隆起・侵食シナリオを対象 に調査・解析を行った。具体的には、1)隆起・侵食に伴う地質環境変遷とその核種移行・遅延プ ロセスを考慮して隆起・侵食シナリオを検討したうえで、2)その核種移行影響を評価するための より現実的な核種移行概念モデルとパラメータセットを設定し、3)核種移行解析によって隆起・ 侵食プロセスが核種移行挙動に及ぼす影響の定量的評価と課題抽出を行った。

最初に、わが国および各国の関連研究事例(例えば, Milodowski et al., 1998; Mazurek, 2000: Yoshida et al., 2005; Yamazaki and Sasaki, 2009; Iwatsuki et al., 2010)を調査し、結 晶質岩の隆起・侵食に付随する地質環境変遷の基本的なプロセスについて整理した。例えば、地 下水流動については、不均質な隆起速度による動水勾配の増加、低透水性の被覆岩層の侵食、圧 力低減による割れ目の開口などが想定される。また、地下水化学条件については、酸化性の降水 系地下水の地下深部への浸透や深部地下水との混合などに伴う時間・空間的に不均質な地下水水 質 (pHや酸化還元電位を含む)の分布・変遷が想定される。さらに、核種の移行・遅延に最も関 係が深い割れ目中の充填鉱物等の変遷については、酸化性の地下水との反応による溶解、粘土鉱 物や水酸化鉄等の鉱物の生成などが生じる。このような隆起・侵食に伴う地質環境変遷とその核 種移行・遅延プロセスへの影響を考慮して隆起・侵食シナリオを検討した(図2.4.2-15)。隆起・ 侵食の速度や処分深度の設定によって、その時間展開は異なるが、同図(a)に示すような隆起の影 響が比較的少ない条件から、隆起が進展して処分場の地下水環境が酸化性地下水になる状態(同 図(b))へ変化し、最終的には処分場が地表に露出する状態までが想定される。このような処分場 の環境変遷に対応して、同図(a)に示したような核種移行に影響を及ぼす様々なプロセスを考慮す る必要が生じる。





このような隆起・侵食シナリオに対し、その核種移行影響を評価するためのより現実的な核種 移行概念モデルとパラメータセットを検討した。日本の隆起速度の分布を考慮した場合、隆起・ 侵食の条件によっては図2.4.2-15(c)に示した処分場の地表への露出もありうるが、そのような場 所はサイト選定で避けることが想定される。ここでは、隆起速度0.8 mm/y、処分場の初期深度1000 mで、100万年後に処分場が深度200 mに達するという仮想的な条件を設定し、それに伴う地質環境 の変遷を考慮した核種移行概念モデルとパラメータを検討することとした。具体的には、隆起・ 侵食に伴う地質環境や核種移行に関わるパラメータの変化を、図2.4.2-16に示すように4つの領域 に分けて表現した。隆起・侵食による処分場深度の低減に伴い、核種移行の経路長が領域4に処分 場が位置する初期状態の5000mから、最終的に領域1の状態で1000 mまで減少すると仮定した。岩 石マトリクスと割れ目中の鉱物の酸化や溶解が生じる領域は、深さ400 mまでと仮定した。地下水 化学については、表層部に降水系の酸化性地下水が存在し、一方で、深部(領域4)には海水系地 下水が存在し、中間領域において降水系地下水と海水系地下水の混合地下水の存在を仮定した。 割れ目の頻度、割れ目の接続性、および割れ目開口幅を決める要因となるものは、上層の岩石か らの荷重と割れ目中鉱物の溶解反応である。上層岩石の荷重は深度が増すにつれて増加するため、 深度200 mを超えると、割れ目の頻度、接続性、開口幅が低下することを考慮した。



図2.4.2-16 隆起・侵食シナリオの核種移行評価で考慮する地質環境変遷モデル:(a)深度による 領域分けと核種移行経路の概念図、(b)領域毎の割れ目や地下水等特性の設定

上記で検討した隆起・侵食による処分場深度の低減に伴う地質環境特性(割れ目特性や地下水 化学等)の変遷モデルに対し、さらにその変遷を考慮した核種移行解析は AMBERコード(v6.2; Quitessa Ltd.が開発)を用いて実施した。AMBERコードはコンパートメントモデルに基づく解析 ツールで、処分システム全体のスケールで、安全評価に関連するプロセスを考慮したモデル解析 が可能である。ここでは、上記で設定した深度に応じた地質環境の特性と対応づけた核種移行解 析を行うための各種パラメータと解析ケースを設定した。

評価対象核種としては、可溶性であるCs-135,及び酸化還元条件によって溶解度や分配係数が 大きく影響を受けるU-235,非収着性のトレーサーを対象とした。ガラス固化体からの核種放出の フラックスは、第2次取りまとめで設定されたガラス固化体のインベントリや溶解速度をもとに設 定し、オーバーパックの閉じ込めや緩衝材中の核種移行は考慮せず、ガラス固化体から放出核種 が直接岩盤中へ移行する評価とした。岩盤中のダルシー速度は深度0~200 mの範囲で3×10⁻⁹ m/s, 深度200 mより深い領域では1桁低い値とし、割れ目の間隔は1 m,割れ目の開口幅は1 mmとした。 マトリクス中の拡散・収着特性については、グリムゼル岩等を対象とした本プロジェクトでの成 果を踏まえて、モデルやパラメータのバリエーションの影響を検討することとした。基本となる モデルとしては、均質なマトリクス中でのマトリクス拡散と瞬時平衡・線形収着を仮定した分配 係数モデルである。さらに、図2.4.2-17(a)に示すような割れ目近傍の変質領域(5 cm)を考慮し た2層モデルを考慮するとともに、収着に関して不可逆収着の効果を考慮することとした。マトリ クス拡散に関する間隙率及び実効拡散係数を同図(b)に、収着分配係数を同図(c)に、溶解度を同 図(d)のように設定した。なお、マトリクス拡散は割れ目間隔1 mの条件で制限を設定しなかった。

2 - 187



図2.4.2-17 隆起・侵食シナリオで考慮する割れ目・マトリクス中の核種移行モデルの概念(a) 及び核種移行パラメータ(b-d)

解析ケースは、隆起・侵食の影響の考慮の有無、上記の割れ目系岩盤の核種移行モデルにおけ る不均質性の取り扱いのパターンの組合せによって、以下の4ケースを設定した。

ケース1(レファレンスケース):隆起・侵食を考慮せず、地質環境条件は変動しない

ケース2:隆起・侵食を考慮し、均質なマトリクスでの拡散と収着分配係数を考慮する

ケース3:隆起・侵食を考慮し、2層のマトリクスのうち変質領域のみで拡散と収着が生じる

ケース4:隆起・侵食を考慮し、2層のマトリクスの全域で拡散と収着が生じる

なお、Csの収着は、ケース1及び2では、分配係数(Kd)アプローチを用いて表され、ケース 3及び4では、隆起中に割れ目表面の変質層が溶解するまで不可逆収着の効果を考慮した。一方、 Uについては、酸化条件と還元条件下で異なる溶解度に制限されることを考慮した。

4つのケースの解析結果を図2.4.2-18に示す。同図(a)の隆起・侵食を考慮しないレファレンス ケースについては、隆起・侵食による地下水流動変化も考慮しないため、非収着性トレーサーの フラックスにも変化が生じず、また、十分な岩盤のバリア機能によって、Csのフラックスの上昇 も認められない。同図(b)のケース2では隆起・侵食を考慮しており、処分場深度が200m未満に到 達したとき(約75万年後)に非収着性トレーサーのフラックスの上昇が確認できる。また、隆起 に伴うパラメータの変動によって、CsやUのフラックスにも変動が確認できる。同図(c)に示すケ ース3では、マトリクス拡散領域が制限されるために、非収着性トレーサーの破過がケース2より も早くなっている。Csのより高いピークは、不可逆収着されたCsが隆起による割れ目変質部の溶 解に伴って放出されることに起因している。同図(d)に示すケース4については、マトリクス拡散 の制限がないため、非収着性トレーサーの挙動はケース2と同様の結果となる。Csについては、マ トリクス拡散と収着の寄与が大きくフラックスの上昇は、ケース3に比べて大幅に遅延される。

結晶質岩の環境において、隆起・侵食シナリオを考慮した地質環境に長期変遷をより現実的に 評価する手法を構築し、その際に考慮すべき重要な地質環境変遷や核種移行プロセスについて検 討を行った。隆起・侵食に伴う核種移行解析結果は、マトリクス部の拡散・収着の取り扱いによ って大きく変化することが確認された。例えば、核種が割れ目近傍の岩石に保持される場合は、 時間が経ったときの岩石からのフラックスは、処分場が地表に近い程大きくなる。よって、割れ 目近傍の収着特性を低くする、あるいはゼロと設定することは、必ずしも保守的とは言えない結 果となる。さらに、核種によって重要な遅延機構が異なるために、核種が異なれば保守的な仮定

2 - 188

も異なる可能性がある。このようなことを踏まえれば、地質環境の長期変遷のシナリオ、モデル、 パラメータをできる限り現実的に設定した核種移行解析を行うことと、主要なプロセスの影響を 確認することが重要となる。



図2.4.2-18 隆起・侵食に伴う地質環境変遷の影響を考慮した核種移行解析結果:(a)ケース1, (b)ケース2,(c)ケース3,(d)ケース4

iii) 花崗岩の特徴に応じた核種移行モデルの比較とわが国の花崗岩に対する適用可能性の検討

本プロジェクトでは、結晶質岩を対象とした核種移行評価モデルの高度化と原位置までを含む 条件での適用性評価を目指して、スイスのグリムゼル岩(花崗閃緑岩)を主たる対象にモデルや 評価手法の開発を進めた。さらに、スウェーデンのエスポ岩(花崗閃緑岩)やフィンランドのオ ンカロ岩(片麻岩)を対象にその適用性を確認してきた。ここでは、本プロジェクトで取り組ん できたマトリクス部と割れ目部の不均質性等を考慮した評価手法の適当性評価の観点から、これ らの海外の3つ岩石の特徴や適用性評価の結果を整理・比較した。さらに、わが国の結晶質岩の代 表例として瑞浪の花崗岩の特徴を上記海外の岩石の特徴と対比させつつ、ここで開発してきた評 価技術のわが国の結晶質岩に対する適用可能性を検討した。

上記4つの岩石のマトリクス部の特徴と、本プロジェクト等で検討してきた核種移行モデルの特 徴や適用性の要点を図2.4.2-19(a)に整理する。本プロジェクトで主たる対象としたグリムゼル岩 においては、陽イオン加速や陰イオン排除効果を確認するとともに、それらが黒雲母の含有率や その配向性等に影響されることを明らかにし、その定量評価モデルを構築した。さらに、同様の 考え方がエスポ岩やオンカロ岩への適用できる可能性について検討し、特に、エスポ岩について は、多様な核種の原位置拡散データをもとに評価モデルの適用性を確認した。図2.4.2-19(b)及び (c)に、既往の報告データを含めて、4つの岩石に対する中性化学種、陰イオン、陽イオンの実効 拡散係数データ、及びそれより評価される形状因子(フォーメーションファクター:間隙率及び 幾何学因子の積)を比較する。ここで、瑞浪のマトリクス岩(花崗岩)のデータについては、國 丸ほか(2012)による報告値である。同図(b)からは、いずれの岩石においても、陽イオン加速と 陰イオン排除の傾向性が明瞭に確認できる。また、陽イオン加速と陰イオン排除の効果を定量的 に比較した同図(c)からは、陽イオン加速が黒雲母や緑泥石の含有率や配向性によって影響されて いる可能性が確認できる。瑞浪の花崗岩の場合には、黒雲母や緑泥石の含有率が相対的に低いた めに、陽イオン加速の効果も小さいものと考えられる。一方、陰イオン排除効果は、全体的に陽 イオン加速の効果に比較してその影響は小さいが、オンカロの片麻岩のように、黒雲母含有率が 高く、かつそれらが拡散方向に対して垂直に配向しているような条件では、陰イオン排除の効果 が大きく変化するものと推定される。このように黒雲母や緑泥石などの層状ケイ酸塩鉱物の含有 率や配向性の理解が、花崗岩等マトリクス中の核種移行モデルの構築において重要となることを 確認できた。



図2.4.2-19 グリムゼル、エスポ、オンカロ及び瑞浪の4つの岩石のマトリクス部の特徴と核種移 行モデルの適用性(a),4つの岩石の実効拡散係数及び形状因子の比較(b-c)

4つの岩石の割れ目表面部(充填物や変質層)の特徴と、本プロジェクト等で検討してきた核種 移行モデルの特徴や適用性の要点を図2.4.2-20(a)に整理する。本プロジェクトで主たる対象とし たグリムゼル岩において、割れ目表面に存在する不均質な鉱物分布層(配向した黒雲母層、風化 した高間隙率のバーミキュライト層)の存在を把握し、それらの層の収着・拡散特性を考慮した3 層モデルを構築し、その適用性を確認した。さらに、エスポ岩についても、その特徴は異なるも のの割れ目最表面の充填鉱物(緑泥石や方解石等)及び変質層を考慮したモデルの適用性を、原 位置トレーサー試験(LTDE-SDプロジェクト)の解釈を通じて確認した。瑞浪の花崗岩の割れ目の 特徴は、國丸ほか(2011)によって図2.4.2-20(b)のように整理されており、やはり充填鉱物や変 質層の存在や特徴によって分類されている。このように分類された割れ目表面を含む試料及び割 れ目表面から離れた部分から採取されたマトリクス試料を対象に、陽イオン(Cs)と陰イオン(I) の実効拡散係数が報告されており(國丸ほか、2012)、ここではそれらのデータに基づき評価さ れる形状因子を比較した(図2.4.2-20(c))。同図中に示す数字は、それぞれの試料の陽イオンと 陰イオンの形状因子の比をとったものであるが、I割れ目タイプは値自体が他と比べて大きいもの の、マトリクス部の比は1~2の範囲の値を示すのに対し、割れ目表面部ではいずれの割れ目タイ プでもその値が上昇している。このことは、割れ目充填物や変質層に存在する緑泥石などの層状 ケイ酸塩鉱物が特に陽イオンの加速に寄与している可能性を示唆するものである。本事業でグリ ムゼル岩やエスポ岩で実施したような鉱物や間隙の分析技術を適用することによって、このよう なメカニズムの解明や定量評価モデルの構築が実現できると考えられる。このような取り組みを 通じて、割れ目近傍の充填物や変質層の不均質性の影響を考慮した核種移行モデルのわが国の岩 石への適用性を確認していくことが重要である。



図2.4.2-20 グリムゼル、エスポ、オンカロ及び瑞浪の4つの岩石の割れ目表面部の特徴と核種移 行モデルの適用性(a),瑞浪URLの花崗岩の割れ目分類(b),及び瑞浪の割れ目分類毎の拡散データ から評価される形状因子の比較(c)

(3) 堆積岩系の評価技術の開発

1) 幌延の原位置トレーサー試験を活用した原位置への適用性評価

i)原位置トレーサー試験と連携した室内試験と適用性評価のアプローチ

これまでに幌延深地層研究センターの泥岩(以下、幌延泥岩)を対象として、マトリクス部に ついては、主にHDB-6孔の深度500-600 mの稚内層から採取した珪質泥岩試料を用いて、多様な核 種の収着・拡散データを室内試験により取得するとともに、粘土成分を主体としたモデル化手法

を構築してきた(Tachi et al., 2011, 2016;日本原子力研究開発機構, 2015a)。さらに、幌延 泥岩に特徴的な割れ目試料を対象に、体系的な室内試験及び分析評価をもとに、割れ目中の不均 質性を考慮したモデル化手法を構築してきた(日本原子力研究開発機構, 2016a)。平成27年度か らは、幌延深地層研究センターで実施中の原位置トレーサー試験と連携することによって、これ までに室内試験で構築してきたマトリクス部から割れ目部までの核種移行評価手法を、実際の原 位置トレーサー試験に対して適用・確証することを目指した取り組みに着手した。具体的には、 幌延深地層研究センターの350m調査坑道において進められている、マトリクス部及び割れ目部を 対象とした原位置トレーサー試験との連携により、原位置試験をサポートする室内データ(原位 置トレーサー試験後の試料分析、コア試料を用いた室内試験)を取得しつつ、室内と原位置との データの整合性評価や、これまでに整備してきたモデルの適用性評価等を進めた。わが国におい ては、原位置試験において放射性トレーサーを利用できない状況も考慮して、原位置条件でいか に信頼性の高いデータを取得し、処分条件に適用可能な核種移行モデルとして確証していくかと いった視点が重要な課題であり、これらの視点を重視して取り組みを進めた。割れ目部とマトリ クス部を対象とした試験において、本事業で取り組む室内試験や評価確証の視点を図2.4.2-21に まとめる。平成28年度までに、マトリクス部を対象とした原位置試験と室内試験によって良好な データセットが得られており、今年度はそれらデータの最終評価と原位置でのデータ取得手法と しての評価を行った。さらに、割れ目部を対象とした原位置試験に関連した室内補完試験、及び 原位置試験結果の解析評価を実施した。なお、原位置試験そのものは、本事業外の成果であり、 オーバーコア試料の分析や室内試験及び解析評価が、本事業として実施した成果である。



図 2.4.2-21 幌延 350 m 調査坑道における原位置トレーサー試験と連携した評価確証アプローチ

ii)マトリクス部を対象とした原位置試験の室内サポート試験と解析評価

マトリクス部を対象としたトレーサー試験は、平成27年度報告書(日本原子力研究開発機構, 2016a)に記載したように、350 m調査坑道の開削した3本の試験孔(D05孔-孔径76 mm 緩衝材設置 無し、D03孔-孔径150 mm 緩衝材設置無し、D02孔-孔径76 mm 緩衝材設置有り)のうち、本プロジ ェクトでは、D05孔を対象に、オーバーコア試料中の内部プロファイルの取得、及び室内拡散試験 を行った(日本原子力研究開発機構, 2017a)。ここでは、D05孔の原位置試験で得られた原位置 での濃度減衰データ及び濃度プロファイルの解析評価を行い、室内試験で得られたデータとの比 較分析に基づく、原位置試験でのデータ取得手法の妥当性等について評価した。

マトリクス部の原位置トレーサー試験は、幌延350 m調査坑道の試験孔(D05孔-孔径76 mm)を対 象とし、図2.4.2-22(a)に示すような体系で、HDO(重水), I, Mo, Cs, Sr, Co, Eu等の安定同位 体トレーサーを含む模擬地下水を循環させ、トレーサー濃度の減衰データを約11カ月間取得した うえで、オーバーコア試料中のトレーサー分布を取得した(同図(b))。同図(c-2)及び(c-3)に、 D05孔内のトレーサー減衰データと岩石中のトレーサー濃度プロファイルは、CsとSrの結果を例に 示す。各トレーサーの減衰データ及び濃度プロファイルを対象として、1次元の境界条件が変動す る体系での拡散方程式の厳密解(同図(c-1))を同時フィッティングすることによって、実効拡散 係数(D_e)及び収着分配係数(K_d)を導出した。さらに、実際の原位置試験の体系は円筒系であること から、円筒系での拡散方程式(同図(c-1))の解析をGoldSimコードによって実施し、1次元の結果 との比較を行った。同図(c-2)及び(c-3)で比較するように、この1次元と円筒系の解析体系の影響 はわずかであり、1次元の解析でも妥当な評価が可能であることを確認した。



図 2.4.2-22 健岩部 D05 孔の原位置トレーサー試験の試験体系(a)、オーバーコア試料の分析状況(b)及び1 次元と円筒系での解析結果の比較(c)

さらに、上記i)に記載した通り、原位置試験において放射性トレーサーを利用せず、安定同位 体を用いたトレーサー試験の妥当性を示すうえで、もともと地下水や岩石中にバックグラウンド として含まれる対象元素濃度とその物質移行評価への影響を考慮する必要がある。特に、今回対 象としたトレーサー元素の選定において、Sr, I, Coは比較的バックグラウンド濃度が高く、試験 において添加されたトレーサー濃度とバックグラウンド濃度との差異が十分とは言えない条件と なっている。この点を確認するため、図4.2.4-23(a)に示すように円筒系の解析体系において、バ ックグラウンド濃度が初期に存在する条件での解析をGoldSimコードによって実施した。同図 (c-2)及び(c-3)にCsとSrの結果を例に示すが、添加トレーサー濃度とバックグランド濃度と差異 が最も小さく、バックグランド濃度の影響が最大となるSrの場合においても、その影響はそれほ ど大きくないことが確認された。



図 2.4.2-23 健岩部 D05 孔の原位置トレーサー試験の解析におけるバックグラウンド濃度の影響評価(Cs と Sr の例): (a) 解析法、(b)トレーサー減衰曲線、(c)岩石中濃度プロファイル

上記の原位置トレーサー試験の解析によって得られた幌延泥岩マトリクス中の多様な元素の実 効拡散係数及び収着分配係数データについて、昨年度報告したD05試料を用いた室内拡散試験結果 (日本原子力研究開発機構, 2017a)、及び既往の報告事例(HDB-6孔,深度500 m付近の試料を対 象)との比較を図2.4.2-24に示す。図中の左側及び中央に示すグラフが、今回のD05孔における原 位置トレーサー試験及び室内拡散試験によって得られたデータセットである。これに対して、同 図右側のグラフは、HDB-6孔の深度500 m付近の泥岩コアを対象に、主に放射性トレーサーを用い て取得されたデータである(Tachi et al., 2011; Tachi et al., 2016)。これらの3つのデータ セットを比較するうえでは、間隙率や模擬地下水のイオン強度の若干の差異に加え、特に原位置 と室内試験での地下水のpH条件の差異に留意する必要がある。まず、比較的単純なイオンを比較 すると、まず、陰イオン種(I, Mo, Se)は電荷に応じた陰イオン排除の効果が整合的に確認でき る。一方、陽イオンであるCsについては、拡散係数の陽イオン加速の効果に加え、分配係数の値 についても、3つの試験で概ね整合する結果が得られた。ここで、CsとIの拡散係数を原位置と室 内試験とで比較すると、いずれも原位置の方が若干低くなっており、原位置での拡散が岩圧によ る影響を受けている可能性が示唆される。一方で、Ni(Co)やAm(Eu)については、その関係性は複 雑であり、原位置と室内試験におけるpHの差異に起因する支配化学種及びその電荷の差異が、拡 散係数と分配係数の変動に影響を及ぼしていると考えられる。このような原位置と室内試験のデ ータセットの比較を通じて、今回原位置で取得した拡散・収着データの妥当性を確認すると同時 に、原位置におけるトレーサー濃度設定等に起因する課題、原位置と室内試験での条件の差異に 起因する課題等も考慮した取得データの妥当性評価やパラメータ設定の必要性を確認した。



図 2.4.2-24 幌延の泥岩マトリクス中の原位置及び室内拡散試験で得られた各トレーサーの実 効拡散係数(青色バー)と収着分配係数(緑色バー)の比較(上部の条件比較におけるεは間隙 率、Iはイオン強度)

iii)割れ目部を対象とした原位置試験の室内サポート試験と解析評価

① 割れ目部を対象とした原位置トレーサー試験の概要

天然の割れ目を対象とした原位置トレーサー試験は、幌延深地層研究センターの深度350mの 調査坑道において、図2.4.2-25に示すような複数の割れ目が存在する割れ目帯領域を対象に、2 本の試錐孔を利用した孔間方式で実施された(武田ほか,2017)。注水孔及び揚水孔は孔径約10cm、 約1mの離間距離であり、坑道壁面から約2~3m付近にパッカーを設置して試験区間を形成し(試 験区間:注水孔 30cm、揚水孔 60cm)、注入孔から揚水孔に一定流量(30mL/min)で多様な トレーサー(Cs, Co, Mo, I, 重水, ウラニン)を含んだ(模擬)地下水が通液された。最初にト レーサー答液を注水孔に10分間のみ投入し、割れ目及び岩盤中を移行して揚水孔に達したトレー サーの濃度変化を計測した(ポイントソース試験)。次に、高収着性のトレーサーについて揚水孔 での破過データを取得するため、同様の試験体系において、注水孔のトレーサー濃度が常に一定 の条件でトレーサー溶液を投入し続けるトレーサー試験を実施した(コンスタントソース試験。 トレーサーとしては Mo, Cs, Co, Eu)。この試験終了後に、注水孔付近の割れ目の状態の観察及 び孔間の割れ目中でのトレーサーの移行経路を把握するため、注水孔側部周辺及び孔間からコア 試料を採取した。本事業では、採取されたコア試料中に含まれる割れ目の特性をX線CTで測定す るとともに、割れ目表面のトレーサー元素の分布を測定した。



図 2.4.2-25 幌延泥岩の割れ目を対象とした原位置トレーサー試験装置の概略図

ポイントソース試験で得られた揚水孔のトレーサー濃度の経時変化を図 2.4.2-26(a)に示す (日本原子力研究開発機構, 2018)。非~低収着性のウラニン、重水(HDO)、Mo、Iは注水孔から のトレーサー投入に対応した濃度ピークが観測されたが、高収着性の Cs 及び Co はほとんど観測 されなかった。これは、高収着性のトレーサーである Cs、Co は、上記 ii)に示したマトリクス部 のトレーサー試験結果から予想されるように幌延泥岩に対する収着分配係数が高いため、揚水孔 でほとんど観測されなかったと考えられる。コンスタントソースの場合における揚水孔のトレー サー濃度の経時変化(図 2.4.2-26(b))では、非収着性の Moやウラニンに加え、Cs、Coのような 高収着性のトレーサーについても濃度の増加が確認された。Mo とウラニンについては、投入した 初期濃度に対して8割及び6割程度であるが、濃度変化がほぼ一定になっており、完全に破過し ていることが推定される。Cs については、徐々に濃度が上昇する傾向が確認され、岩石中に含ま れるバックグラウンド濃度も低いため、信頼性の高い破過データが得られたものと考えられる。 一方、Co については徐々に濃度が上昇しているが、Co が高収着性であることを考慮し、この破過 挙動を注意深く分析する必要がある。なお、Eu について、その収着分配係数は Cs と比較しても 非常に高いため、コンスタントソースでも揚水孔で検出されなかったと考えられる。以上の結果 から、Euを除く高収着性及び非収着性のトレーサーは、注水孔から揚水孔に割れ目を通じて移行 した可能性が高いと考えられる。しかし、割れ目を対象とした核種移行をより詳細に評価・解析 するためには、割れ目の状態をより詳細に分析する必要がある。②項において、X線CT測定によ る割れ目の状態観察及び割れ目断面の表面分析を行うとともに、③項において、これらの結果を 踏まえたモデル解析による核種移行評価を実施する。



図 4.2.4-26 割れ目中の原位置トレーサー試験で得られた揚水孔のトレーサー濃度変化:(a)ポ イントソース試験、(b)コンスタントソース試験(日本原子力研究開発機構, 2018)

② オーバーコア試料の X線 CT 解析及び表面分析の評価

注水孔付近の割れ目の状態の観察及びトレーサーの移行経路を把握するため、注水孔側部から 採取されたコア試料を対象に X線 CT 及びトレーサー分布測定を実施した。コア採取の方法は、注 水孔の試験区間に樹脂(エバーボンド SS#1)を圧入し、その後、コアリング時にコア試料が崩れ ないように注水孔をモルタル充填・硬化させたうえで、直径約 100 mm のコア試料を採取した。採 取されたコア試料を対象に、X線 CT 装置(東芝製, Alexion)を用いて、管電圧 120 kV、スキャ ン幅 1 mm の条件で、割れ目付近の試料の CT 画像を取得した。図 2.4.2-27 に示すようにコア試料 の実際の寸法と画像の座標値を比較し、割れ目に充填された樹脂の X線に対する透過度の違いに より、割れ目位置を同定した。CT 画像より、注水孔付近の岩盤にはいくつかの割れ目が複雑に存 在していることが確認できた。これらの CT 画像からは割れ目の開口幅は 1 mm 程度であると推定 されるが、今後、より詳細な解析評価を検討する必要がある。



図 2.4.2-27 オーバーコア試料の(a)写真、(b)CT 画像、(c)CT 画像の断面図. (c)の z 値は試料 上方の先端を0 cm 位置とした場合の画像取得時の位置

割れ目中のトレーサーの移行経路を調査するため、図 2.4.2-28(a)に示すように、試験終了後 に注水孔と揚水孔の周辺から採取した複数のコア試料を対象に、そこに含まれる割れ目面からの

試料採取とトレーサー濃度分析を行った。ここでは、実際のトレーサーが検出された注水孔付近 (SW-46)と揚水孔付近(SW-33)の分析結果を示す。SW-46のコアは、上記で X 線 CT 分析を行ったト レーサー注水孔の表面部を含んだコアであり、注水孔に充填されているモルタル及び樹脂を分離 したうえで、注水孔表面及び割れ目断面のトレーサー濃度分析を行った(同図(b-1))。注水孔表 面及び割れ目表面の表層1 cm²四方を1 mm 深さ程度削り出し、採取した粉末試料を1 M 硝酸にお よそ2週間浸漬した後、ICP-MSを用いて各試料片に含まれるトレーサー濃度を測定した。注水孔 表面及び割れ目表面8箇所のトレーサー濃度分布を同図(b-1)の下部に示す。注水孔表面からおよ そ 15 mm 位置の割れ目表面上の Cs, Co 濃度(C-15, C-17, C-19)は注水孔表面上の濃度とほぼ同 じ値を示したのに対し、注水孔表面から40 mm 位置における(C-16, C-18, C-20)割れ目表面で は、15 mm 位置と比較し、その濃度が低くなる傾向性が見られた。一方、Eu は注水孔表面ではバ ックグラウンド濃度に対し有意な値が検出されたものの、割れ目断面ではほとんど検出されなか った。一方で、揚水孔近傍の SW-33 の割れ目表面の分析結果を同図(b-2)に示す。割れ目表面の4 箇所のトレーサー濃度を測定した結果、そのうち 2 箇所(9–37,9–38)で有意な Cs,Co 濃度が確 認された。Cs 濃度については、SW-46 で確認された濃度に対して 1~2 桁低い値であり、図 2.4.2-26(b)に示したコンスタントソースの破過曲線でCsの揚水側濃度が注水側濃度の5%程度ま で上昇していることと整合的である。一方で、Co 濃度は、SW-46 で検出された濃度と同程度の値 が得られた。図 2.4.2-24 に示したように、幌延のマトリクス岩への Co の収着分配係数は Cs より 大きいと考えられるものの、図 2.4.2-26 の破過曲線に示したように、Co は Cs より大幅に早期に 破過し、また、その破過曲線はポイントソース及びコンスタントソースのいずれの条件でもウラ ニンと同様の形状を示している。このことから Co については、ウラニンと錯体を形成して移行し ている可能性が考えられる。



図 2.4.2-28 原位置トレーサー試験後のコア採取位置(a)、及び注水孔及び揚水孔近傍の割れ目 表面のトレーサー濃度分析結果(b)

③ 原位置トレーサー試験結果のモデル解析

今回の孔間トレーサー試験は、複数の割れ目が存在する割れ目帯領域を対象に実施された試験 である。上記②で示したように、注水孔側の割れ目の分布状況や開口幅、注水孔及び揚水孔近傍 の割れ目表面のトレーサー分布状況が確認されたものの、移行経路となる割れ目や連続性などの トレーサーの移行経路に関する情報は限られている。ここでは、まず単純な平行平板モデルと均 質な流れ場を仮定したモデル解析を検討した。図2.4.2-29に示すモデル概念、支配方程式と初期・ 境界条件をもとに、GoldSimコードのPipePathwayオブジェクトを用いた解析を行い、ポイントソ ース及びコンスタントソースの実測の破過データとの比較を行った。ここで割れ目については、 実際の孔間距離を考慮して流路長を150 cm、流路幅(割れ目幅)を10 cm、開口幅を1 mmに設定し、 その流路面積を変動させた。一方、マトリクス拡散と収着に関する実効拡散係数や収着分配係数 のパラメータはこれまでに幌延のマトリクス岩を対象に取得されたデータをもとに設定を行った。



図2.4.2-29 割れ目中の核種移行評価の平行平板モデル概念図および支配方程式

初期設定の流路条件(流路長:150 cm、流路幅:10 cm、開口幅:1 mm)での解析結果を図2.4.2-30 のCase1(Ref)として示すが、ウラニンとCsのいずれにおいても解析結果は実測データと大きく乖 離した。ここでは、流路長と割れ目幅の変化を流路面積としてとらえ、初期設定のCase1に対して、 Case2で2倍、Case3で4倍、Case4で8倍、Case5で16倍と設定して解析を行った。それらの解析結果 を図中に示すが、流路面積を大きく変更することで各トレーサーは遅延し、ピーク形状は異なる ものの、Case 5の解析結果がウラニンの実測値と近い傾向を示す結果となった。なお、Case 5で は、Csはポイントソース条件で破過は認められず、解析結果と整合している。



図2.4.2-30 割れ目中トレーサー試験のポイントソース条件の解析結果: (a) ウラニン、(b) Cs

ポイントソースにおける解析結果をもとに、Case5の条件設定において、コンスタントソース試験の解析を行い、実測値との比較を試みた(図2.4.2-31)。ウラニンの結果をみると破過挙動を

過大評価しており、これはポイントソースでの解析と実測のずれと整合的である。一方で、非収 着性のMoについての解析結果は、陰イオン排除効果によるマトリクス拡散の効果が小さいことを 反映して、ウラニンより高い破過曲線を示した。このMoの傾向は実測値とも整合的であり、解析 結果がやや過大評価になっている点もウラニンと同様である。一方で、Csについては実測データ で認められるような立ち上がりが確認できない。ここで、マトリクス拡散や収着分配係数は、こ れまでに幌延のマトリクス岩に対する拡散・収着試験で取得されたデータをもとに設定したが、 特に、Csの収着分配係数についてはCs濃度依存性を考慮する必要がある(例えば、Tachi et al., 2011)。このCs収着の濃度依存性を考慮して、収着分配係数を1/2及び1/10に設定した解析を実施 したところ、1/10の条件で実測データと同程度の破過が得られる結果となった(図2.4.2-31(b))。

本解析においては、単純な平行平板モデルと均質な流れ場を仮定し、流路面積を変動させた解 析を実施した。その結果、流路面積が2.4 m²(初期設定150 cm×10 cmの16倍)の条件において、 ポイントソース及びコンスタントソース試験で得られたウラニン,Mo,Csの破過曲線の傾向性を 概ね表現できる可能性を確認した。今後、コア情報等に基づく割れ目の空間分布、それらの連続 性、流れの不均質性等を考慮した、より現実的な解析モデルについて検討するとともに、上記の 割れ目表面のトレーサー分析データ等をもとに、モデルの妥当性を確認していく必要がある。



図2.4.2-31 割れ目中トレーサー試験のコンスタントソース条件の解析結果:(a)全トレーサー, (b)Csの解析結果に及ぼす収着分配係数の影響

2) 幌延のナチュラルトレーサー評価に関する検討

粘土質堆積岩は、透水性が極めて低い拡散バリアとしての性能が期待されており、諸外国でも これら岩石における長期にわたる拡散バリア性能の立証が中心的な課題となっている。本検討で は、幌延の堆積岩を一例に、地下水(間隙水)中に含まれる非収着性(弱収着性)の元素濃度プ ロファイル(ナチュラルトレーサープロファイル;以下「NTプロファイル」と略す)をもとに、 NTプロファイルの形成過程の解釈を試み、主要な物質移行プロセスを推定することを目標とした。

検討にあたっては、諸外国における類似検討例(CLAYTRACプロジェクト; Mazurek et al., 2009) でのアプローチを参考とし、初期/境界条件の変化に影響を与える(a)天然事象(隆起・侵食)に 関わる既往情報や(b)古水理地質学的情報の整理、(c)幌延の地下施設周辺における複数のボーリ ング孔を対象にした深度方向でのNTデータの整理と各ボーリング孔におけるNTプロファイルの明 確化、(d)NTプロファイル解釈のための概念モデルの構築、(e)拡散または移流・拡散モデルによ る解析結果と実測値の比較に基づく主要な物質移行プロセスの推定、の順に評価を進めた。

平成26年度は、幌延の堆積岩を対象とした検討を進めるにあたり、関連する既往の研究例とし て、岩石コア中の間隙水の安定同位体比に着目した研究(寺本ほか、2006)や地下水年代測定に 着目した研究(中田・長谷川、2010)のレビューを行いつつ、既往の知見やデータの整理を行っ た(日本原子力研究開発機構、2015a)。平成27年度は、NTプロファイルの形成過程の解釈を進め るためのアプローチを具体化すると共に、モデル化に関わる予察的な検討を行った(日本原子力 研究開発機構、2016a)。平成28年度は、平成27年度の予察検討結果を踏まえつつ、具体的な評価 例として、幌延深地層研究計画における地上からの調査研究段階(第1段階)で掘削されたボーリ ング孔の1つであるHDB-1孔を対象に隆起・侵食の影響も考慮しつつ、NTプロファイルの評価を行 った(日本原子力研究開発機構、2017)。平成29年度は、HDB-1孔とはNTプロファイルの形状が異 なるHDB-3孔を対象にした評価を進めると共に、幌延の堆積岩を一例とした検討の結果として、長 期(~百万年)・数百メートルといった時空間スケールでの主要な物質移行プロセスの推定に関 わる現状をまとめ、今後の課題を整理した。

① HDB-3孔を対象にした物質移行解析

平成29年度の検討において、HDB-3孔を対象に拡散および移流・拡散を考慮した物質移行解析を 行うにあたり考慮したパラメータおよび各パラメータの設定値(幅)を表2.4.2-4に示す。解析コ ードは、平成28年度の検討と同様にGeochemist's Workbench: GWB (Bethke, 2008)のX1tモジュ ールを用いた。平成28年度にHDB-1孔を対象に実施した物質移行解析の結果から、評価における不 確実性の大きいパラメータとして天水の浸透開始時期(拡散/移流・拡散期間に関係)および地 層の透水性(地表からの天水の移流速度に関係)が挙げられた(日本原子力研究開発機構、2017)。 このため、HDB-3孔を対象にした解析においても、拡散/移流・拡散期間および移流速度を主なパ ラメータとし、NTプロファイルの変動幅や変動の傾向を把握しつつ、HDB-3孔で認められたNTプロ ファイルとの整合性が相対的に良いパラメータの組み合わせについて検討した。なお、GWBによる 解析では隆起・侵食に伴う地層の層厚変化の影響は考慮していない。

パラメータ	設定値(幅)	設定(仮定)にあたり参 考とした文献等
CI-濃度 (ppm)	HDB-1孔を対象にした平成28年度の解析結果を踏まえ、 HDB-3孔の深部における現在のCI-濃度(約12000 mg/L) を設定。	國丸ほか(2007) 日本原子力研究開発機 構(2017)
δD•δ ¹⁸ O (‰)	地表側(上側)境界の値としては、現在の地表水の値を設定。岩盤側(下側)境界の値としては、HDB-3孔深部の現在の地下水の値を設定。	國丸ほか(2007)
拡散係数 (m²/s)	Cl: 稚内層中でのl·の実効拡散係数(De)と声問層の空隙 率(0.6)をもとに、声問層のDeを仮定(1.67×10 ⁻¹⁰)。また、 陰イオン拡散間隙としては、0.3と仮定。 δD・δ ¹⁸ O:CLAYTRACプロジェクトでの設定例等を参考に 仮定(1.67×10 ⁻¹⁰)。拡散間隙は、空隙率と同様と仮定。	Tachi et al. (2011) Mazurek et al. (2009)
移流速度 (m/s)	下方向への涵養速度として、3×10 ⁻¹² (約0.1 mm/y)~ 3×10 ⁻¹⁰ (約10 mm/y)を設定(仮定)。	日本原子力研究開発機 構(2017) 松本ほか(2008)
期間(時間)	幌延の地下施設周辺における古水理地質学的変遷に関わる情報を参考に、物質移行プロセスが生じた期間の最大値として、1Ma程度を仮定。	新里ほか(2007) 岩月ほか(2009)

表 2.4.2-4 解析で考慮したパラメータおよび設定値(幅)

図2.4.2-32に地下水中のCl⁻を対象にした場合の各パラメータの組み合わせに基づく解析結果 を示す。



図2.4.2-32 地下水中のCl⁻を対象にした解析結果(HDB-3孔)

物質移行プロセスとして拡散のみを考慮した場合、拡散期間が長いケース(例えば、0.8 Ma) では、浅層(地表から100~200 m付近)のプロファイルとの乖離が顕著になるものの、深層(200 m以深)では比較的整合性が良いように見える。一方、拡散期間が短いケース(0.1~0.2 Ma)で は、浅層のプロファイルとの整合性は良くなるものの、地表から200~300 m付近でのプロファイ ルとの乖離が目立つようになる。HDB-3孔のNTプロファイルは、HDB-1孔の場合(図2.4.2-36参照) と比べると、地表面近傍でのプロファイルの勾配が急であることに加え、地表から100~300 m付 近ではプロファイルに凹凸があり、単純に一様な変化のプロファイルとして解釈するのは難しい。 このようなプロファイルの一様性に変化を与え得る要因として、例えば、部分的な地下水流動の 違い(割れ目等に起因する透水性の違いや水平方向での地下水流動の影響程度の違い)による影 響が考えられる。このような場合、本検討で適用している鉛直方向/一次元での解析手法では、 NTプロファイルの解釈において限界があるため、本検討では、地表から100~300 m付近に認めら れるプロファイルが凹凸の部分については、他の深度のプロファイルとの一様的な変化を前提に 解釈を行うことにした。この前提に基づく場合、拡散のみを考慮した場合では、拡散期間として 0.1~0.2 Ma程度の場合に実測値のプロファイルに類似した形状を示すように見える。

また、物質移行プロセスとして移流・拡散を考慮した場合の解析では、平成28年度にHDB-1孔を 対象に実施した解析結果により推定された地下水の涵養速度(移流速度:3×10⁻¹² m/s)を参考と し、それよりも1桁および2桁大きい移流速度を想定した場合の解析も行った。なお、大きめの移 流速度の想定に関しては、松本ら(2008)による評価例での移流速度の設定例を参考にした。ま ず、移流速度=3×10⁻¹² m/sとしたケースでは、移流・拡散期間を0.1 Ma程度と想定した場合、実 測値のプロファイルに比較的類似した形状になった。一方、より長い移流・拡散期間を想定した 場合、地表面近傍における急なプロファイルを再現するのが難しくなった。同様な傾向は、移流 速度を1桁および2桁大きくしたケースでも認められた。なお、移流速度を1桁大きくしたケースで は、移流・拡散期間を概ね1桁程度短く想定(0.02 Ma)した場合に、移流速度を2桁大きくしたケ ースでは、移流・拡散期間を概ね2桁程度短く想定(2 k)した場合に、各々、実測値のプロファ イルに比較的類似した形状になった。 地下水中の酸素・水素安定同位体比(δ^{18} 0・ δ D)のプロファイルについても、平成28年度に実施したHDB-1孔での事例と同様、C1⁻を対象とした場合と同様な結果となった。図2.4.2-33に δ^{18} 0・ δ Dを対象とした場合の解析結果を示す。実測値のプロファイルに比較的類似した解析結果となる のは、移流速度が相対的に遅い条件($3 \times 10^{-12} \text{ m/s}$)では、移流・拡散期間を長くした場合(0.1 Ma 程度)、移流速度が相対的に速い条件($3 \times 10^{-11} \text{ m/s}$)では、移流・拡散期間を短くした場合(0.02 Ma程度)である。



図2.4.2-33 地下水中のδ¹⁸0・δDを対象にした移流・拡散解析結果(HDB-3孔)

HDB-3孔の場合、HDB-1孔に比べると、NTプロファイルが不明瞭な(一様な変化として捉え難い) 部分があり、解釈においても曖昧な部分があることは否めないが、今回の検討に基づけば、実測 値のプロファイルに比較的類似した形状を示す組み合わせとしては、概ね以下のようにまとめら れる。

・物質移行プロセスとして拡散のみを想定した場合:拡散期間として0.1~0.2 Ma程度

・物質移行プロセスとして移流・拡散を想定した場合:移流速度と移流・拡散期間の組み合わせ により、移流速度=3×10⁻¹²~3×10⁻¹⁰ m/s、移流・拡散期間=0.1 Ma~2 K程度

なお、HDB-3孔の場合、想定する期間(例えば、0.1 Ma程度)や地層の透水性の仮定によっては、 拡散のみの場合と移流・拡散の場合とでNTプロファイルの形状に顕著な差は認められず、HDB-1 孔の場合と比べると移流の影響は小さいことが示唆された。

上述したように、NTプロファイルの解釈において不確実性の大きいパラメータをもとに、実測 値のプロファイルとの整合性が良い条件を解析的に検討し、概ね適当と考えられるパラメータの 幅を推定した。

② HDB-3孔を対象にした隆起・侵食による影響を考慮した物質移行解析

①で述べた解析では、隆起・侵食に伴う地層の層厚変化の影響は考慮していない。一方、幌延の地下研究施設周辺では、1.5~1 Ma頃から隆起に転じ、現在まで隆起・侵食が継続していると推定されている(太田ほか、2007)。このため、物質移行プロセスを想定する期間が長期になる場合、地表側(上側)の境界条件が隆起・侵食により経時的に変化することによるNTプロファイルへの影響を考慮することが必要になる。なお、平成28年度に検討したHDB-1孔周辺における侵食速度は、太田ほか(2007)を参考に約0.6 m/kyと仮定しており、平成29年度に検討するHDB-3孔周辺

での侵食速度としては、同様に太田ほか(2007)参考とし、約0.4 m/kyと仮定した。ここで、隆 起・侵食の開始時期としては、平成28年度のHDB-1孔の例と同様に、約1 Ma前から開始し、現在ま で一様に継続していると想定した。

①における検討では、隆起・侵食に伴う影響を考慮せず、移流速度を遅く設定した場合(10⁻¹² m/s 程度)でも、移流・拡散期間を1Ma程度とすると、地表からの地下水の浸透深さが深くなり、実 測値のプロファイルと著しく乖離した。このため、移流・拡散期間としては0.1Ma程度が適切と 考えられた。そこで、隆起・侵食に伴う影響を考慮した解析に行うにあたり、天水の浸透開始時 期を0.1Maと仮定し、それ以降の侵食に伴う地層の削剥による層厚変化を考慮した解析を行った。 侵食に伴う地層の削剥による層厚変化を考慮した解析には、平成28年度と同様にFLOTRAN

(Lichtner, 2004)を用いた。HDB-3 孔の NT プロファイルは、HDB-1 孔の場合と比べると、地表 面近傍でのプロファイルの勾配が急である。平成28年度に実施したFLOTRANを用いた解析により、 侵食速度と移流速度の関係として、侵食速度>移流速度の場合、解析結果において地表面近傍で の拡散勾配が急な形状を示すことが示された(日本原子力研究開発機構、2017)。このため、HDB-3 孔を対象にした解析では、侵食速度(約0.4 mm/y)>移流速度(約0.3 mm/y:10⁻¹² m/s オーダー) の条件で行った。解析結果を図 2.4.2-34 に示す。C1⁻・ δ ¹⁸0・ δ D のいずれのトレーサーについ ても、実測値のプロファイルと比較的良い整合を示す結果となった。また、侵食の影響を考慮す る期間が 0.1 Ma 程度と、それほど長くないため、解析結果のトレンドも①における検討結果とほ ぼ同様であった。

一方、より速い移流速度(10⁻¹¹~10⁻¹⁰ m/s程度)を想定した場合、侵食速度<移流速度の関係 となり、解析結果のプロファイルは、平成28年度に実施したHDB-1孔の例のように拡散勾配が緩や かな形状になり(地表からの地下水の浸透深さが深くなり)、実測値のプロファイルとは整合し ない。①における検討では、移流速度としては、10⁻¹²~10⁻¹⁰ m/s程度の幅として評価したが、隆 起・侵食に伴う影響を考慮することで、移流速度に対する不確実性の幅が狭まり、10⁻¹² m/s程度 の想定がより適切な仮定であると考えられた。



図2.4.2-34 移流・拡散を考慮した解析結果(Case 1:HDB-3孔)

なお、移流・拡散期間については、0.1 Ma程度がより適切な仮定とは結論付けられなかった。 例えば、移流速度= 3×10^{-12} m/sで、移流・拡散期間=1 Maの場合の解析結果を図2.4.2-35に示す。



図2.4.2-35 移流・拡散を考慮した解析結果(Case 2:HDB-3孔)

移流・拡散期間を1Maと仮定した場合でも、Cl⁻・δ¹⁸0・δDのいずれのトレーサーについても、 実測値のプロファイルと比較的良い整合を示す結果となった。①における検討では、移流・拡散 期間が1 Ma程度の長期になると、地表からの地下水の浸透深さが深くなり、実測値のプロファイ ルと整合しなかったが、侵食の影響を考慮した場合、移流・拡散期間が長期(1 Ma程度)であっ ても地表面近傍での拡散勾配が急な形状が維持された。このため、移流・拡散期間については、 0.1~1 Ma程度の不確実性の幅がある結果となった。

③ NTプロファイルの解析事例を踏まえた物質移行プロセスに関わる考察

本検討では、鉛直方向/一次元での解析手法に基づき長期(~百万年)・数百メートルといった 時空間スケールを対象に主要な物質移行プロセスを評価した。評価において不確実性の大きいパ ラメータとしては、天水の浸透開始時期(拡散/移流・拡散期間に関係)および地層の透水性(地 表からの天水の移流速度に関係)が挙げられた(日本原子力研究開発機構、2017)。これらを主 なパラメータとした感度解析的な評価により、実測値のプロファイルに比較的類似した形状を示 すパラメータの組み合わせを検討し、各パラメータについて概ね適当と考えられる幅を推定した。 さらに、これらパラメータの組み合わせや幅を参考に、隆起・侵食といった地殻変動に伴う地層 の層厚変化の影響を考慮したNTプロファイルの評価を行った結果、地表からの地下水の涵養速度 (移流速度)としては、10⁻¹² m/s程度の想定がより適切な仮定である一方、移流・拡散期間につ いては、0.1~1 Ma程度の不確実性の幅があることが推察された。

地層の透水性については、例えば、Kurikami et al (2008) は割れ目の無いインタクトな岩石 で<10 cmのスケールでは、声問層で10⁻¹⁰~10⁻¹¹ m/sオーダー、稚内層で10⁻¹¹~10⁻¹³ m/sオーダー としている。HDB-1孔およびHDB-3孔のNTプロファイル評価では、主に声問層を対象としており、 対象とするスケールが大きくなると、割れ目や不均質性の影響により、透水性に2桁程度の幅が想 定され得るものの、比較的均質な多孔質媒体として扱える可能性があることも示唆されている (Kurikami et al., 2008)。本検討では、室内や原位置試験で得られた透水係数の報告値等を参 考に10⁻¹²~10⁻¹⁰ m/s程度の幅で評価を行ったが、結果的には最も透水性の低い10⁻¹² m/s程度の想定

がより適切な仮定と推測された。このような仮定の確からしさについては、別途、地層(フォー

メーション)スケールを対象にした透水性に関わる議論と併せた検討が必要であると考えられる。

また、中田・長谷川(2010)によれば、⁴Heや³⁶C1年代により、稚内層深部には地下水年代とし て1 Ma以上の古い年代値が算出されており、HDB-1孔やHDB-3孔の深部においても同様な古い年代 の地下水が存在している可能性もある。その場合、地表から浸透した天水と地下深部の古い地下 水との混合によりNTプロファイルが形成されたと解釈され、天水の開始時期は現在認められるプ ロファイルの形成までに要した期間と直接関係する。天水の開始時期については、古水理地質学 的情報に基づけば、地下研究施設周辺が隆起に転じた1 Ma頃が最も古い時期と想定される一方、 大曲断層の活動終焉(0.2~0.3 Ma頃:岩月ほか、2009)以降や氷期・間氷期における海水準変動 に伴う動水勾配の変化(日本原子力研究開発機構、2016b)に起因する比較的新しい時期から開始 された可能性も想定される。本検討による結果でも、移流・拡散期間については、0.1~1 Ma程度 の不確実性の幅が示唆されているものの、天水の開始時期に関わる不確実性の幅が大きい。この 不確実性を低減するためには、NTプロファイルが認められるボーリング孔において、異なる深度 の地下水を対象に地下水年代を算出し、解析結果と比較することにより、おおよその涵養時期を 推定する方法が有効であると考えられる。

本検討で試みたHDB-1孔およびHDB-3孔を対象にした解析事例では、主要な物質移行プロセスと しては、基本的に移流・拡散であると推定された。一方、両孔でのプロファイル形状や侵食量の 違いから、HDB-3孔の方がHDB-1孔に比べて移流の影響が小さいことも示唆された。

なお、本検討では、地下研究施設周辺に存在する地上からのボーリング孔(HDB-11~HDB-11 孔)のうち、NTプロファイルが相対的に明瞭で単純であること、大曲断層や褶曲軸から比較的離 れた場所に位置していること(水理地質構造が相対的に単純と想定されること)、埋没・続成作 用の過程におけるシリカ鉱物の相変化と脱水で概ね解釈が可能であること、NTプロファイルの形 状が相互に異なることを条件に対象とするボーリング孔(HDB-1孔およびHDB-3孔)を選定した(日 本原子力研究開発機構、2016a)。一方、地下研究施設周辺には、図2.4.2-36に示すように、多様 なプロファイルを有するボーリング孔が複数存在する。例えば、大曲断層や褶曲軸に比較的隣接 する場所に位置するHDB-4孔、HDB-5孔およびHDB-8孔では、現在の地表面から200~300m程度の深 さまで、完全に天水に入れ替わったプロファイルを示す。これらのボーリング孔は、断層や褶曲 の周辺に位置するため、相対的に地層の透水性も高いと想定され、HDB-1孔やHDB-3孔で仮定した ような低い透水性では解釈が困難と予想される。また、HDB-11孔では、現在の地表面から200~500 m付近にかけて、NTプロファイルに顕著な凹凸が認められ(HDB-3孔よりも顕著)、一様な変化で は無く複雑な形状を示す。声問層と稚内層の地層境界付近(地表面から400 m程度)では、Cl-濃 度が低下しているようにも見えることから、相対的に透水性が高い可能性のある地層境界付近に おける水平方向での地下水流動の影響の可能性も考えられる。いずれにしても、これらのボーリ ング孔も含め、地下研究施設周辺のボーリング孔に認められるNTプロファイルの解釈を総合的に 進めるには、本検討で適用した鉛直方向/一次元での解析手法では困難である。NTは非収着性(弱 収着性)であり、水の動きとほぼ同等であることから、地下研究施設周辺を対象とした3次元水理 解析結果等も参照しつつ、結果の解釈について再考することも重要であると考えられる。


図2.4.2-36 地下研究施設周辺ボーリング孔のCl⁻の深度プロファイル(HDB-2孔を除く)

④ まとめと今後の課題

本検討では、幌延の堆積岩を一例に、長期(~百万年)・数百メートルといった時空間スケー ルでの主要な物質移行プロセスを推定するための試行として、NTプロファイルの形状が異なる HDB-1孔およびHDB-3孔を対象にした解析・評価を行った。平成28年度に検討したHDB-1孔の例では、 物質移行プロセスとして拡散のみを想定した場合では、NTプロファイルの形状の解釈が難しく、 移流・拡散が支配的であることが推察された(日本原子力研究開発機構、2018)。一方、本年度

(平成29年度)に検討したHDB-3孔の例では、想定する期間や地層の透水性の仮定によっては、拡散のみの場合と移流・拡散の場合とでNTプロファイルの形状に顕著な差は認められず、HDB-1孔の例に比べると移流の影響は小さいことが示唆されたものの、基本的な物質移行プロセスとしては、移流・拡散であると考えられた。また、評価対象となる期間が長期に亘る場合、物質移行プロセスの評価における隆起・侵食の影響を把握することの重要性も確認された。

CLAYTRACプロジェクトのような諸外国における粘土質堆積岩を対象にした類似検討例では、地 層(フォーメーション)スケールでのNTプロファイルの形成過程の解釈にあたり、室内や原位置 試験といったより小さいスケールでの拡散を基本とした評価をアップスケールすることで、比較 的単純に評価可能であることが示されていた(Mazurek et al., 2009)。このような考え方をベ ースに、本検討でも、幌延の堆積岩を対象にNTプロファイルの形成過程の解釈を室内や原位置試 験で得られたパラメータ(透水係数、拡散係数)をもとに試行し、実測値のプロファイルに比較 的類似した形状を示すパラメータの組み合わせを検討し、各パラメータについて概ね適当と考え られる幅を推定した。現状の評価では、フォーメーションスケールでの透水性の確からしさや、 天水の浸透開始時期に関する不確実性が大きいといった課題はあるものの、諸外国での先行事例 と同様な評価が可能な解析技術を整備することができた。本検討で試みた室内や原位置試験で対 象となる数cm~数mスケールでの評価を、地層処分の性能評価における天然バリアで対象となるよ うな数百mのフォーメーションスケールでの評価に反映することを念頭にした取り組みは、時空間 スケールを考慮した物質移行プロセスの評価を確証する上で不可欠である。わが国においては、 このような試みは少ないが、地層中における非収着性(弱収着性)元素の長期的な移行挙動に関 わるナチュラルアナログの観点でも重要である。

なお、本検討では、室内や原位置試験で得られたパラメータをもとに、フォーメーションスケ ールでの物質移行プロセスの検討を行ったが、用いるパラメータのスケール効果による影響に関 わる評価については、検討が不十分である。また、本事業における評価では、各ボーリング孔に おける鉛直方向での流れ(物質移行)しか考慮していないが、幌延の地下施設を含む比較的広域 な領域を対象にした場合、大局的には、東側から西側への地下水流動が支配的であることが推察 されている(太田ほか、2007)。さらに、地質環境の長期変動性を考慮する場合、氷期・間氷期 における動水勾配の違いによる陸域部分での地下水流動への影響も示唆される(日本原子力研究 開発機構、2016b)。今後、幌延におけるナチュラルトレーサー評価の信頼度を高める上では、現 実的な水理場の評価結果も踏まえた検討も必要になる。

2.4.3 有機物・微生物等の影響評価手法の開発

安全評価の信頼性を向上させるには、天然バリア中の核種移行評価において、地下環境に広く 分布する有機物や微生物等の影響を考慮する必要がある。しかし、多様な地下環境を対象に、こ れらの影響評価を可能にする一般的な手法は、現在なお整備されていない。本研究は、安全評価 における不確実性低減化の観点から、天然バリア内の核種移行に対する有機物・微生物等の影響

評価手法を開発する。影響評価手法の開発に当たっ ては、効果的に研究開発を進めるため、①性能評価 における課題(不確実性)の抽出、②不確実性低減 化に向けた研究開発の実施、③その成果の性能評価 へのフィードバックの枠組みを設け、課題に取り組 むこととした(図2.4.3-1)。また、研究開発では、 抽出された課題だけでなく、これまでに指摘されて いる課題についても考慮するとともに、室内試験と 原位置試験の双方から取り組むことで、より信頼性 の高い影響評価手法の開発を進めることとした。



価研究の流れ

(1) 有機物影響評価技術の開発

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性に影響を及ぼす可能性のある有機物には、セメント 混和剤等の人工有機物と地下水などに存在する天然有機物がある。人工有機物については、3.2.4 項で取り扱っており、本項では、天然有機物を検討の対象とする。

地下水に溶存する天然有機物には、カルボキシル基や水酸基等の酸性官能基を有するものがあ り、金属イオンと安定な錯体を生成することが出来るものが存在する(Thurman, 1985)。地層処 分システムにおいて、核種がそのような有機物と錯生成すると、地下水に対する核種の溶解度が 上昇するとともに、母岩への核種の収着・拡散が抑制され、核種移行が促進される可能性がある。 これら核種移行の促進に対する有機物の影響は、コロイドの影響評価と同様に、Millerら(2000) のダイアグラム(図2.4.3-2)に従って概括的に評価することができる。平成26年度までに、日本 原子力研究開発機構(2014a, 2015a)は、このダイアグラムに従って天然有機物による核種移行

への影響を概括的に評価し、処分シス テムにおいて有機物による影響が顕 在化する可能性を指摘した。この結果 を踏まえ、より現実的な影響評価を実 施するため、既存の錯生成に係る知見 や技術をもとに評価対象核種の有機 物への分配係数を整備し、これらの値 を用いた性能評価解析を保守的な条 件で試行した。その結果、より現実的 な影響評価においても天然有機物に よる影響が顕在化する可能性が示さ



図 2.4.3-2 有機物影響評価ダイアグラム

れた(日本原子力研究開発機構, 2015a)。しかし、解析に用いた分配係数には不確実性がある他、 過度に保守的な条件を設定して解析を行っている場合があるなど、用いた定量評価手法には課題 があることも指摘されている。このため、評価の信頼性を高めるには、前述の評価手法の高度化 が必要であり、以下のモデル/パラメータデータベースの開発に取り組む必要がある。

a. 信頼性の高い核種と有機物との錯生成評価手法の開発

- ・III価・IV価核種に対するモデル/パラメータの信頼性の向上
- ・錯生成モデルパラメータデータベースの拡充 (Zr(IV), Nb(V), Pd(II), Sn(IV)等)
- ・天然有機配位子としての腐植物質の代表性の確認
- ・核種-有機物錯生成における瞬時/可逆性の把握
- b. 核種-有機物-母岩三元系における収着・拡散モデルの開発
 - ・母岩に対する有機物の収脱着挙動の把握(有機物種類、核種の種類、母岩の種類)
 - ・フィルトレーション効果の把握

平成28年度までに、日本原子力研究開発機構(2014a, 2015a, 2016a, 2017a)は、上記に示す 課題のうち、「a. 信頼性の高い核種と有機物との錯生成評価手法の開発」の一環として、「III・ IV価核種に対するモデル/パラメータの信頼性の向上」、「錯生成モデルパラメータデータベース の拡充」、「天然有機配位子としての腐植物質の代表性の確認」に取り組んできた。具体的には、 モデル/パラメータの信頼性向上に向けて、低濃度のEu(III)と幌延の地下研究施設の深部地下水 から分離・精製した腐植物質(フミン酸)との錯生成データの取得と、多様な水質条件での腐植 物質の錯生成評価が可能なNICA-Donnanモデルの適用性評価から、Eu(III)と地下水中のフミン酸 との錯生成におけるより現実的なモデルパラメータを整備した。また、熱量滴定法を用いた酸解 離反応熱のデータ取得から、深部地下水中の溶存腐植物質の酸性官能基の特性を評価した。モデ ルパラメータデータベースの拡充については、流動場分画(FFF)-ICPMS法を用いたZr(IV)と腐植 物質との錯生成データの取得手法を新たに開発し、Zr(IV)と深部地下水中の腐植物質との錯生成 パラメータを取得した。一方、天然有機配位子としての腐植物質の代表性に係る調査では、深部 地下水中の溶存腐植物質の定量評価の実施とともに、溶存有機物の一括濃縮・精製手法としての イオン交換-逆浸透(R0)膜法の高塩濃度地下水への適用性を明らかにした。

平成29年度は、核種と地下水中の溶存有機物との錯生成評価手法の高度化に向けて、低濃度 Eu(III)と深部地下水中の腐植物質(フルボ酸)との錯生成データの拡充、NICA-Donnanモデルの 適用性確認、及びより現実的なモデルパラメータの整備を進めた。また、熱量滴定法を用いた錯 生成反応熱のデータ取得から、深部地下水中の溶存腐植物質の錯生成特性を調査した。さらに、 平成28年度、開発したFFF-ICPMS法を用いて、Zr(IV)と深部地下水中の腐植物質との錯生成データ を取得し、そのデータを用いてNICA-Donnanモデルパラメータを拡充した。腐植物質の代表性に係 る調査では、深部地下水中のフミン酸とフルボ酸との分別定量法を開発するとともに、地下水中 の未分画有機物の錯生成評価へのNICA-Donnanモデルの適用性を調査した。最後に、本調査で得た 成果を踏まえた性能評価解析を通して、既存の有機物影響評価手法の高度化について総括した。 1) III価・IV価核種に対するモデル/パラメータの信頼性の向上

有機物影響を考慮した性能評価の実施に当たっては、多様な地下水条件での核種と腐植物質と の錯生成を高い信頼性をもって評価する必要がある。NICA-Donnanモデル(式2.4.3-1)は、金属 イオンと腐植物質との相互作用に特徴的な錯生成反応の不均一性(非線形性)と静電相互作用を 考慮することで、熱力学モデルに類似した評価が可能であり(Kinniburgh et al., 1996; Benedetti et al., 1996; Koopal et al., 2005)、これまでに日本原子力研究開発機構(2013c)は、多様 な地下水条件での錯生成評価に用いるモデルとして、このNICA-Donnanモデルを暫定的に選定して きた。しかし、NICA-Donnanモデルは、錯生成試験から取得したデータセットへのモデルの当ては め(フィッティング)によってモデルパラメータを設定していることから、フィッティングに用 いたデータセットから外れる条件(例えば、異なる腐植物質、高pH条件、低い核種濃度など)で の錯生成評価に対しては、評価の信頼性を十分担保できないという課題がある。本調査では、 NICA-Donnanモデルを対象に、深部地下水から分離・精製した腐植物質等へのIII・IV価核種の錯 生成データへのモデルの適用性を調査し、この結果を踏まえ、モデルの高度化、モデルパラメー タの整備を進めた。

$$Q_{i} = \frac{n_{i1}}{n_{H1}} \cdot Q_{\max 1,H} \cdot \frac{\left(\tilde{K}_{i1}C_{i}\right)^{n_{i1}}}{\sum_{i} \left(\tilde{K}_{i1}C_{i}\right)^{n_{i1}}} \cdot \frac{\left[\sum_{i} \left(\tilde{K}_{i1}C_{i}\right)^{n_{i1}}\right]^{p_{1}}}{1 + \left[\sum_{i} \left(\tilde{K}_{i1}C_{i}\right)^{n_{i1}}\right]^{p_{1}}} + \frac{n_{i2}}{n_{H2}} \cdot Q_{\max 2,H} \cdot \frac{\left(\tilde{K}_{i2}C_{i}\right)^{n_{i2}}}{\sum_{i} \left(\tilde{K}_{i2}C_{i}\right)^{n_{i2}}} \cdot \frac{\left[\sum_{i} \left(\tilde{K}_{i2}C_{i}\right)^{n_{i2}}\right]^{p_{2}}}{1 + \left[\sum_{i} \left(\tilde{K}_{i1}C_{i}\right)^{n_{i1}}\right]^{p_{1}}}$$
(2. 4. 3-1)

Q_i	: 有機物に結合した金属イオン <i>i</i> の濃度 [mol g ⁻¹]
C_{i}	: 遊離体の金属イオン濃度 [mol dm ⁻³]
$Q_{\mathrm{max1, H}}$: 結合サイト1の濃度 [meq g ⁻¹]
Qmax2, H	: 結合サイト2の濃度 [meq g ⁻¹]
$\log K_{i1}$: 金属イオンiの結合サイト1に対する親和定数(結合定数)
$\log K_{i2}$: 金属イオンiの結合サイト2に対する親和定数(結合定数)
D_{H1}	: H+結合サイト1の不均一パラメータ
<i>I</i> _{H2}	: H+結合サイト2の不均一パラメータ
n _{i1}	: 金属イオンiに対する結合サイト1の不均一パラメータ
n _{i2}	: 金属イオンiに対する結合サイト2の不均一パラメータ
p_1	: 結合サイト1の親和性分布幅
p_2	: 結合サイト2の親和性分布幅

① 低濃度 Eu(III) と腐植物質との錯生成データの取得と NICA-Donnan モデルの適用

性能評価では、溶解度以下の低濃度核種を評価の対象とするのに対し、既存の錯生成モデルパ ラメータは、溶解度以上の濃度領域での核種との錯生成データへのフィッティングから整備され ている。平成28年度までに、日本原子力研究開発機構(2015a, 2016a, 2017a)では、溶解度以下 の低濃度領域のEuと腐植物質との錯生成データに対するNICA-Donnanモデルの適用性を様々なpH とイオン強度条件下で調査し、実験値と計算値とが大きく乖離する可能性を指摘するとともに、 低濃度領域のEuとの錯生成データを考慮したモデルフィッティングによって、より現実的なパラ メータ整備が可能となることを示した。しかし、整備したパラメータは、腐植物質の1分画である フミン酸に限定されていることから、錯生成特性の異なるフルボ酸の評価に対しても適用できる とは限らない。そこで、平成29年度は、低濃度領域でのEuとの錯生成データをフルボ酸について も取得し、そのデータセットへのNICA-Donnanモデルの適用性を調査した。

Euと腐植物質との錯形成データの取得については、TTA (4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl) -1,3-butanedione)とTBP (Tributyl phosphate)をキシレンに溶解させた溶媒を用いて、溶媒抽 出法 (Kubota et al., 2002)により行った。Euトレーサーには、¹⁵²Euを使用した。フルボ酸は、 幌延の地下研究施設の深度-250mの地下水から分離・精製したフルボ酸(HFA)を用いた。試験溶 液の条件は、pH 5.5 (MES+Tris混合溶液)、イオン強度 0.1 (NaClO₄)、Eu初期濃度 10⁻⁶ ~ 10⁻⁸ mol dm⁻³、フルボ酸酸濃度 10 mg dm⁻³を設定した。なお、試験は、雰囲気制御条件で実施した。 溶媒抽出法を用いて取得した水相と有機相に分布したEuの分配比データ (A:フルボ酸が存在し ない時の分配比、*D*:フルボ酸が存在する時の分配比)、フルボ酸のカルボキシル基の解離度(α)、 フルボ酸の全カルボキシル基濃度 (G)、Euの全濃度 (G)から、Euの条件付き安定度定数 (β app)を算出した(式2.4.3-2)。また、モデルの適用にあたっては、核種移行評価への利用を想定 し、 β appを分配係数(K_{DOC_Eu}, m³ kg⁻¹ of C)へ変換して行った。

$$\beta_{app} = \frac{(D_0 / D - 1)}{\alpha (C_R - 3C_{Eu} (1 - D / D_0))}$$
(2.4.3-2)

Euとの錯生成データへのNICA-Donnanモデルの適用では、Visual MINTEQ Ver3.1 (Gustafsson, 2016)を用いた。解析に用いたEuの熱力学データベース (TDB)は、NAGRA/PSI TDB (Hummel et al., 2002)を使用し(表2.4.3-1)、その他は、Visual MINTEQ の初期TDBであるNIST TDBを用いた。 幌延の深部地下水(深度250 m)から分離精製したフルボ酸のEuに対するNICA-Donnanモデルのパ ラメータについては、時間分解レーザー蛍光分光法 (TRLFS)を用いて評価した、日本原子力研究 開発機構 (2013c)の報告値を用いた(表2.4.3-2)。

表2.4.3-1 Eu(III)の熱力学データベース(TDB) (Hummel et al., 2002)

Reaction	Equilibrium constant
$\begin{split} & Eu(OH)_3(cr) + 3H^+ \stackrel{\diamond}{\approx} Eu^{3+} + 3H_2O \\ & Eu(OH)_3(am) + 3H^+ \stackrel{\diamond}{\approx} Eu^{3+} + 3H_2O \\ & Eu_2(CO_3)_3(cr) \stackrel{\diamond}{\approx} 2Eu^{3+} + 3CO_3^{2-} \\ & EuOHCO_3(cr) \stackrel{\diamond}{\approx} Eu^{3+} + OH^+ + CO_3^{2-} \\ & EuF_3(cr) \stackrel{\diamond}{\approx} Eu^{3+} + 3F \end{split}$	$\begin{split} \log &K_{s,0}^{\circ} = 14.9 \pm 0.3 \\ \log &K_{s,0}^{\circ} = 17.6 \pm 0.8 \\ \log &K_{s,0}^{\circ} = -35.0 \pm 0.3 \\ \log &K_{s,0}^{\circ} = -21.7 \pm 0.1 \\ \log &K_{s,0}^{\circ} = -17.4 \pm 0.5 \end{split}$
$\begin{split} &Eu^{3+} + H_2O \rightleftharpoons EuOH^{2+} + H^+ \\ &Eu^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Eu(OH)_2^+ + 2H^+ \\ &Eu^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Eu(OH)_3 + 3H^+ \\ &Eu^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Eu(OH)_4^- + 4H^+ \end{split}$	$\begin{split} \log \beta_{1,1}{}^{o} &= -7.64 \pm 0.04 \\ \log \beta_{1,2}{}^{o} &= -15.1 \pm 0.2 \\ \log \beta_{1,3}{}^{o} &= -23.7 \pm 0.1 \\ \log \beta_{1,4}{}^{o} &= -36.2 \pm 0.5 \end{split}$
$Eu^{3+} + CO_3^{2-} \approx Eu(CO_3)^+$ $Eu^{3+} + 2CO_3^{2-} \approx Eu(CO_3)_2^-$	$\begin{split} log\beta^{o}{}_{1} &= 8.1 \pm 0.2 \\ log\beta^{o}{}_{2} &= 12.1 \pm 0.3 \end{split}$
$\begin{split} &Eu^{3+}+SO_4{}^{2-} \stackrel{\diamond}{\approx} EuSO_4{}^+ \\ &Eu^{3+}+2SO_4{}^{2-} \stackrel{\diamond}{\approx} Eu(SO_4)_2{}^- \end{split}$	$log\beta^{o}{}_{1} = 3.95 \pm 0.08 \\ log\beta^{o}{}_{2} = 5.7 \pm 0.2$
$\begin{split} &Eu^{3+}+F^{*} \stackrel{\approx}{\approx} EuF^{2+} \\ &Eu^{3+}+2F^{*} \stackrel{\approx}{\approx} EuF_{2}^{+} \end{split}$	$\begin{array}{l} log\beta^o{}_1=3.8\pm0.2\\ log\beta^o{}_2=6.5\pm0.5 \end{array}$
$Eu^{3+} + Cl^{2+} = EuCl^{2+}$ $Eu^{3+} + 2Cl^{2+} = EuCl^{2+}$	$log\beta^{o}_{1} = 1.1 \pm 0.2 log\beta^{o}_{2} = 1.5 \pm 0.5$

Parameters	Horonobe HA	Horonobe FA	Aldrich HA	Generic HA*	Generic FA*
$q^0 ({\rm eq}{\rm kg}^{-1})$	-0.64	-0.53		_	_
b	0.81	0.87	0.63	0.49	0.57
$Q_{\text{max1,H}}$ (eq kg ⁻¹)	4.38	5.64	2.99	3.15	5.88
p_1	1	1	0.89	0.62	0.59
$Q_{\text{max2,H}}$ (eq kg ⁻¹)	4.44	4.09	2.66	2.55	1.86
p_2	0.36	0.27	0.38	0.41	0.70
$\log K_{1,\mathrm{H}}$	3.74	3.63	3.53	2.93	2.34
$n_{1,\mathrm{H}}$	0.82	1	0.66	0.81	0.66
$\log K_{2,\mathrm{H}}$	10.62	10.48	7.95	8.00	8.60
<i>n</i> _{2,H}	1	1	0.66	0.63	0.76
$\log K_{1,\mathrm{Eu}}$	1.26	-4.17	2.73	1.92	-1.92
$n_{1,\mathrm{Eu}}$	1	1	0.62	0.57	0.47
$\log K_{2,Eu}$	15.83	12.03	4.41	3.43	5.87
$n_{2,\mathrm{Eu}}$	0.28	0.35	0.33	0.36	0.45
R^2 (H ⁺)	0.9970	0.9975	0.9997	—	—
R^2 (Eu ³⁺)	0.9951	0.9876	0.9989	—	—

表2.4.3-2 解析に用いたNICA-Donnanモデルパラメータ

*Milne et al., 2001, 2003

図2.4.3-3aに、幌延のフルボ酸に対するEuのローディングレベル(log($G_{Eu}/G_{R}\alpha$))とlog K_{DOC_Eu} との 関係を、同サイトの地下水から分離・精製したフミン酸(HHA)に対する関係とともに示す。HFA に対するlog K_{DOC_Eu} の値は、log($G_{Eu}/G_{R}\alpha$)が-1.5から-5.5程度に低下すると、2.0から4.0程度まで上 昇し、HHAにおける関係と良く一致することが分かった。log($G_{Eu}/G_{R}\alpha$)の低下に伴うlog K_{DOC_Eu} の上 昇は、Euに対するHFAの錯生成サイトの不均質性を示唆している。また、HHAにおける関係との一 致は、各ローディングレベルにおけるHFAとHHAとの錯生成能が同じであることを意味するととも に、錯生成サイトの不均質性が類似する可能性を示唆している。



図2.4.3-3 腐植物質に対するEuのローディングレベル(log(G_{Eu}/G_Rα))とEuの腐植物質への分配
 係数(log K_{DOC_Eu})との関係.幌延の地下研究施設の深度-250mの地下水から分離・精製したフミン
 酸とフルボ酸との比較(a),及び,NICA-Donnaモデルの適用結果(b).プロット,実測値;点
 線,計算値.pH5.4; NaClO₄, 0.1 mol dm⁻³.

HFAに対するEuのlog($G_{Eu}/G_{R}\alpha$)とlog $K_{DOC,Eu}$ との関係へNICA-Donnanモデルを適用した結果を図 2.4.3-3bに示す。NICA-Donnanモデルを適用した結果、一般化モデルパラメータを導入した場合(赤

色点線)だけでなく、HFAに固有のモデルパラメータを導入した場合(緑色点線)にも、モデルは 実験値を十分再現できないことが分かった。ここでのHFAに固有のEuの結合パラメータは、TRLFS 法を用いて、一つのローディング条件(Eu濃度,10⁻⁵ mol dm⁻³; HFA濃度,50 mg dm⁻³)の下、異なる pHとイオン強度で取得した錯生成データへのフィッティングから評価されている(日本原子力研 究開発機構, 2013c)。この場合、HHAの場合と同様に(日本原子力研究開発機構, 2017a)、Eu の結合パラメータであるlog K_{1, Eu}, log K_{2, Eu}, n_{1, Eu}, n_{2, Eu}が、錯生成の濃度依存性に対して十分に最適 化されていない可能性が高いと考えられる。そこで、本調査では、EuとHFAとの錯生成について、 これまでにTRLFS法を用いて評価したpHとイオン強度依存性データに加えて、溶媒抽出法から評価 した結合等温線データへのモデルの同時フィッティングから、Euの結合パラメータを最適化した (図2.4.3-3b(青色点線)、表2.4.3-3)。その結果、既存のパラメータ(表2.4.3-2)と比べて、 サイト1(低親和性)のlog K_{1, Eu}値は大きくなる一方で、サイト2(高親和性)のlog K_{2, Eu}値は小さく なることが分かった。一方、n_{1, Eu}およびn_{2, Eu}は、それぞれ、1から0.54、0.28から0.41へと大きく なった。

腐植物質	適用データの評価手法	考慮される条件	$\log K_{1,\mathrm{Eu}}$	n 1,Eu	$\log\!K_{2,\mathrm{Eu}}$	n 2,Eu	出典
フルボ酸	TRLFS	pH イオン強度	-4.17	1	12.03	0.35	日本原子力研究開発機構, 2013c
	TRLFS+溶媒抽出	pH イオン強度 Eu 濃度	-0.06	0.54	10.17	0.40	本研究

表2.4.3-3 再設定された地下水フルボ酸へのEu結合に対するNICA-Donnanモデルパラメータ

*フィッティングの際に用いたプロトン結合等のパラメータ (b, Q_{max, H}, p, log K, H) は、報告値(Saito et al., 2015)を使用.

最適化されたパラメータを用いて、HFAに対するEuのlog(*G*_{Eu}/*G*_Rα)とlog*K*_{DOC_Eu}との関係へ、 NICA-Donnanモデルを適用したところ(図2.4.3-3b,青点線)、既存のパラメータを用いた場合と 比較して、最適化により再設定したパラメータを用いた場合には、幅広いローディング条件にお けるlog*K*_{DOC_Eu}値を良く再現出来るようになることが分かった。

② 深部地下水中の溶存腐植物質の錯生成特性の評価

Aldrich社製フミン酸(AHA)とHHAとの錯生成能は条件付きlogβ値で2桁程度の違いがあり、その相違は二つのフミン酸の酸性官能基の特徴(電荷密集効果の寄与)の違いに由来する可能性を 熱量滴定によるプロトン化反応熱量の評価から明らかにしてきた(日本原子力研究開発機構, 2017a)。HHAにおける電荷密集効果の寄与の小ささは、酸性官能基間の距離が比較的長いことを 示唆している。このことは、AHAがEuと多座配位により安定な錯体を生成する傾向と、HHAがEuと 単座配位により比較的不安定な錯体を生成する傾向を説明する可能性がある。しかし、錯生成機 構の相違を評価できる直接的な手法が無いことから、本調査では、第一に熱量滴定法を用いる間 接的な評価手法の可能性を、AHAとポリアクリル酸(PAA)との比較を通して調査した。

pH4におけるAHAとPAAのプロトン化・銅イオンとの錯生成の反応熱力学量を比較したものを図 2.4.3-4に示す。AHAとPAAの両者に共通して、プロトン化反応と錯生成反応はエントロピー利得に よって進行することが分かった。これは、陽イオンや解離官能基の水和水がプロトン化・錯生成 によって自由水化し、自由粒子数が増加することにより得られるエントロピー利得の寄与が大き いためと考えられた。一方で、反応エンタルピーはAHAとPAAとで逆の性質を持つことを見出した。 これは、AHAが不均質な組成を持つことによって、キレート環形成のような大きなエンタルピー利 得を得られる結合を形成できるのに対し、PAAの官能基は等間隔に配置されているために強い結合 を形成できないことを反映した結果によるものと考えられる。以上の結果は、熱量滴定法が錯生 成機構の相違を評価できる可能性を提示している。しかし、錯生成機構は、pH、イオン強度、共 存イオン濃度等の条件に加えて、金属イオン濃度と腐植物質中の酸性官能基濃度との比率に依存 して変化することから、今後、手法の可能性をより幅広い条件で検討する必要がある。



図2.4.3-4 Aldrich社製フミン酸(AHA)・ポリアクリル酸(PAA)のプロトン化反応・銅(II)イ オンとの錯生成反応の熱力学量の比較.

2) IV価核種のNICA-Donnanモデルパラメータの拡充

① Zr(IV)と深部地下水中の腐植物質との錯生成データ取得手法の開発

Zrは、性能評価における重要な評価対象であるとともに、その高い価数により有機物と安定な 錯体を生成することから、有機物による影響が 顕在化する可能性の高い。これまでに実施した 有機物影響を考慮した性能評価解析では、Thを Zrの化学アナログとしてZrの腐植物質への分 Tip pump Efulent 配係数を設定したが(日本原子力研究開発機構, 2015a)、ZrはThよりも腐植物質と強く結合す UV/Vis る場合もあり (Stern et al., 2014) 、Zr固有 2nd Injection loop (20 µL) のNICA-Donnanモデルパラメータの整備が不可 M Sample } 欠である。しかし、NICA-Donnanモデルをフィ ッティングするためのZrの錯生成データセッ トは、十分整備されていない。平成28年度には、



図2.4.3-5 FFF-ICPMSのシステム構成図

腐植物質のサイズ分画にも利用されている流動場分画法(flow-field flow fractionation, F1-FFF)と誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)を組み合わせたFFF-ICPMS(図2.4.3-5)を用い る、Zrと腐植物質との錯生成データ取得手法の開発に着手し、この手法の有効性を確認するとと もに、Zrと深部地下水中の腐植物質との錯生成データを一部取得した(日本原子力研究開発機構, 2017a)。平成29年度は、手法の適用条件を明らかにするため、異なる溶液条件(pH、Zr濃度)で の分離挙動を調査するとともに、確認した適用条件を踏まえ、幌延深地層研究センターの深度250m の地下水から分離精製したフミン酸(HHA)との錯生成データを拡充した。

pH 5及び8の条件で取得したHHAとZrのフラクトグラムを図2.4.3-6に示す。pH 8のフラクトグラムでは、溶出時間 (t_r) = 1.3 min付近に明瞭なピークが検出されるが、pH5ではそのピークが大きく減少することが分かる(図2.4.3-6a,d)。この結果は、HHAの酸性官能基のプロトン化にともなうサイズの縮小(コンフォメーション変化)によって限外ろ過膜を通過するHHAの割合が増加したことに起因するものと考えられる。また、Zr⁴⁺とEDTAとを混合した系では(図2.4.3-6b,e)、pH 8 で検出されるZrのピーク (t_r = ~0.7 min)がpH5ではほぼ検出されないことから、pH 5ではZr⁴⁺がEDTAと錯体を生成して、そのほぼ全てが限外ろ過膜からが排出されるのに対し、pH 8ではZr⁴⁺の多核錯体の生成により、限外ろ過膜からの排出が大きく抑制されることが分かった。また、このピークはHHA共存下でのZrのフラクトグラム(図2.4.3-6c)においても同程度の強度で検出されることから、pH 8では、HHAとの錯生成反応よりも、Zrの加水分解反応による多核錯体の生成が優位になることを示唆している。したがって、Zrの腐植物質錯体と加水分解による多核錯体が共存するpH 8の条件では、Zr⁴⁺-EDTA錯体とZr⁴⁺の腐植物質錯体との分離・検出を想定したFFF-ICPMS法の結合量評価への適用が不可能であることが分かった。



図2.4.3-6 pH 8及びpH 5におけるHHA/EDTA(a, d)、Zr⁴⁺/EDTA(b, e)、Zr⁴⁺/HHA/EDTA(c, f) のUV-VisおよびZr/In比フラクトグラム. *C*_{r, Zr} = 0.11 µmol dm⁻³、NaClO₄ = 5 mmol dm⁻³

pH5における、3条件のZr/HHA濃度比について、フラクトグラムを取得したところ、昨年度まで に取得したpH6での結果(日本原子力研究開発機構,2017a)と同様に、Zr/HHA濃度比の増加によ るHHAのサイズ変化は観察されなかった。このことは、pH5では錯生成評価できるHHAが一部の分画 に限定される可能性があるものの、HHAの凝集体ではなく溶存体との錯生成評価が可能であること を示しており、従来どおりHHAに対するZr⁴⁺の結合反応の条件付き平衡定数(log*K*_c)を算出するこ とが出来ることを示唆している。本調査では、Zr⁴⁺がフミン酸のカルボキシル基サイトと1:1で錯 生成反応することを仮定するSternら(2014)の計算方法に倣って、Zr⁴⁺-EDTA錯体とZr⁴⁺-HHA錯体 の交換反応の平衡定数(log*K*_{exch})およびZr⁴⁺とEDTAの錯生成の平衡定数log*K*_{ZrEDTA} = 29.25(Morel et al., 1993)を用いて、HHAへのZr⁴⁺の結合反応の条件付きlog*K*_c値を算出した(式2.4.3-3)。

 $\log K_{\rm c} = \log K_{\rm exch} + \log K_{\rm ZrEDTA}$ (2. 4. 3-3)

本調査で得られたlogK_cを、表2.4.3-4に示す。logK_cの値は、pHの上昇やZr⁴⁺濃度の減少ととも に増加し、腐植物質への金属イオンの結合に一般的に観察される傾向と一致することが分かった。 Zr⁴⁺濃度の減少に伴うlogK_cの増加は、カルボキシル基を主体とするHHAの結合サイトへのH⁺の競合 とHHAに対するZr⁴⁺の結合反応の平衡定数の分布を反映したものであるが、HHAのカルボキシル基サ イトは比較的均質であり、また、H⁺やCu²⁺の結合反応の化学量論比を反映するイオン固有の非理想 性は小さいことから(Saito et al., 2015)、上記の分布は、Zr⁴⁺のような多価イオンに固有の現 象である可能性が示唆された。

pН	$C_{\Gamma, \mathrm{Zr}}$	[COOH]/[Zr]モル比 ¹	$\log K_{\mathrm{exch}}$	$\log K_{ m c}$	参考文献
	(µmol dm ⁻³)				
5.0	0.110	796	-8.89	20.4	本研究2
	0.055	1593	-8.79	20.5	本研究2
	0.022	3982	-8.41	20.8	本研究2
6.0	0.110	796	-7.3	21.9	日本原子力研究開発機構,2017a²
	0.055	1593	-7.2	22.1	日本原子力研究開発機構,2017a²
	0.022	3982	-6.2	23.0	日本原子力研究開発機構,2017a ²

表2.4.3-4 HHAへのZr⁴⁺結合反応の条件付き平衡定数

¹NICA-Donnan パラメータ (Saito et al., 2015) より計算される HHA のカルボキシル基型 サイトのモル濃度と Zr 濃度との比.

 2 pH 6.0, 5 mmol dm⁻³ NaClO₄, $C_{T,HHA}$ = 20 mg dm⁻³, $C_{T,EDTA}$ = 0.25 µmol dm⁻³.

② NICA-Donnan モデルパラメータの最適化

FFF-ICPMS法を用いて得られたHHAへのZr⁴⁺の結合量データへのNICA-Donnanモデルのフィッティ ング結果を図2.4.3-7に、最適化されたNICA-Donnanモデルのパラメータを表2.4.3-5に示す。この フィッティングでは、pH5と6および0.022~0.110 μmol dm⁻³のZr⁴⁺濃度条件から得られた結合量デ ータを対象とするため、低親和性サイト(カルボキシル基型サイト)への結合のみを考慮した。 また、フィッティングでは、EDTAへのH⁺とZr⁴⁺の結合反応、Zr⁴⁺の加水分解反応についても考慮し た。図2.4.3-7より、モデルがHHAに対するZr⁴⁺の結合反応のZr⁴⁺濃度異存性や見かけ上のpH依存性 の傾向を再現していることが分かる。また、表2.4.3-5より、最適化されたカルボキシル基型サイ トへのZr⁴⁺の結合反応の生成定数(logK)の値は、Saitoら(2015)が報告しているCu²⁺のものよ りも大きく、Zr⁴⁺に対するHHAの親和性が高いことが分かる。また、結合反応における金属イオン 固有の非理想性を表すno値は、Zr⁴⁺に対して0.28となり、Cu²⁺のものと比べて小さい。HHAに対す るH*およびCu²⁺の結合等温線の評価から、HHAのカルボキシル基サイトは化学的に均質で、Cu²⁺との 結合は1:1反応であることが結論づけられていることから、表2.4.3-5の結果は、多価の金属イオ ン結合におけるHHAの非理想性が大きく、高次構造の変化などを伴って多座配位を形成している可 能性を示唆している。一方、これらのパラメータの誤差は比較的大きいことから、得られた結果 については、FFF-ICPMS法を用いた結合量評価の精度の向上を通して確認していく必要がある。



図2.4.3-7 FFF-ICPMS法を用いて得られ た HHA への Zr⁴⁺の結合量データへの NICA-Donnanモデルのフィッティング結果

表2.4.3-5 Zr⁴⁺のHHAへの結合について最適 化されたNICA-Donnanモデルパラメータ

•= - • •		-						
Substrate pa	Substrate parameter							
Donnan, b ⁽ⁱ⁾		0.810						
	S	Site 1	Site	2				
Q _{max, H} ⁽ⁱ⁾	4	4.38	4.4	4				
р ⁽ⁱ⁾		1	0.355					
lon-specific p	arametei	arameters						
	$\log \tilde{K}_1$	<i>n</i> 1	$\log \tilde{K}_2$	n ₂				
H ^{+ (i)}	3.74	0.82	10.62	1				
Cu ^{2+ (i)}	1.32	1	14.43	0.28				
Zr ^{4+ (ii, iii)}	8.2 (6)	0.28 (0.2)	-	-				

i. Saito et al., 2015

 ii. This study. *k*² = 0.9623.
 iii. 括弧内数字は、フィッティングの 95%の信頼幅に対 応するパラメータの誤差を表す.

図2.4.3-7のモデルフィッティングでは、Zr⁴⁺のみがHHAのカルボキシル基サイトに結合すること を仮定している。しかし、EDTAが共存するpH 5の水溶液において、Zrは主にZr⁴⁺-EDTA錯体とZr(OH)。⁺ として溶存しており、陽電荷を持つZr(OH)₃⁺がHHAと支配的に結合している可能性がある。また、 pHが1単位程度小さいHHA近傍では、Zr⁴⁺の加水分解が抑制され、より低次の加水分解種としてHHA と結合する可能性もある。そこで、Zr加水分解種との錯生成反応の可能性を確認するため、HHA へ結合するZrをZr(OH)_i⁽⁴⁻ⁱ⁾⁺ (*i* = 1~4)と仮定して、図2.4.3-7と同様に、NICA-Donnanモデルのフ ィッティングを行った。その結果、モデルと実験値との相関係数は、Zr⁴⁺として結合するモデルを フィッティングする場合よりも低くなることが分かった。このことは、本試験データに限っては、 Zr⁴⁺がHHAのカルボキシル基サイトに結合するとした仮定が妥当であることを支持した。

3) 深部地下水中の溶存腐植物質の有機配位子としての代表性

深部地下水中には、腐植物質だけでなく、その他の有機物も溶存しており、有機物配位子とし

て機能する可能性がある。一方、天然有機物を対象とした錯生成モデルやモデルパラメータのデ ータベースは、分離・精製した腐植物質を用いて開発されており、これらの評価手法が必ずしも 全溶存有機物の錯生成評価に対しても有用になるとは限らない。より現実的で、より信頼性の高 い有機物の錯生成評価を行うためには、地下水中に溶存する腐植物質と未分画有機物の組成とと もに、これら有機物の錯生成能の相違を明らかにする必要がある。本調査では、これまでに日本 原子力研究開発機構(2013c)において、腐植物質の分離・精製試験の対象とされた幌延の地下研 究施設の深度-250 mの地下水を対象に、溶存有機物の組成および錯生成能について評価した。

① 幌延の深部地下水中の溶存有機物の定量分析

これまでに、日本原子力研究開発機構(2017a)では、疎水性樹脂(DAX-8)を腐植物質の抽出 固相に用いる定量分析法(Tsuda et al., 2012, Kida et al., 2016)を幌延の深部地下水に適用 し、地下水に溶存する有機物の64%が腐植物質によって構成されていることを報告した。しかし、 溶存腐植物質は、錯生成能や移行特性が異なるHAとFAによって構成されているため、より現実的 な影響評価には、HAとFAの濃度を個々に評価する必要がある。本調査では、沈殿分離とDAX-8抽出 とを組み合わせた分析法(Van Zomeren and Comans, 2007)を、幌延の深部地下水(深度-250 m) に適用することで、腐植物質を構成するFAとHAとの定量分析を試みた。

上記分析法は、試料水の酸性化によるHAの沈殿分離、その上澄み液のDAX-8処理による非抽出分 画(親水性有機酸(Hy))と抽出分画(FAと疎水性中性有機物(HON))との分離、DAX-8のアルカリ 処理によるFAとHONとの分離によって構成されている。したがって、この手法では、溶存有機物を、 FA、HA、Hy、HONの4分画に分離して、その濃度を評価する。しかし、この手法を幌延の深部地下 水に適用したところ、地下水の酸性化によるHAの沈殿除去が不十分(97~99%のHAが残溶)であ り、試料水の条件により、この手法が適用出来ないとが分かった。HAの沈殿生成が不十分となっ たことは、HAの低い濃度に起因するものと考えられたため、本調査では、HA濃度が高いDAX-8から のアルカリ溶出液に対して、HAの沈殿分離を適用する新たな手法を考案した。

図2.4.3-8に、考案した手法を用いて評価した、幌延の地下研究施設の深度-250mにおける地下 水中の溶存有機物の組成を示す。深部地下水に溶存している有機物は、全体の55.6%を腐植物質 が占め、Hyが30.7%、HONが14.2%を占めることが分かった。一方、腐植物質を構成するFAとHA

の組成比の評価に当たっては、HAの沈殿生成がHA初 期濃度に依存することを考慮し、分離精製したFAと HAの混合溶液からのHAの沈殿除去率と沈殿除去操作 前後でのTOC濃度の差分(HA実測濃度)との関係から、 HAの正味の濃度を評価した。その結果、HAは腐植物 質の18%を、FAは82%を構成するとの結果を得た。 しかし、今回用いた除去率とHA実測濃度との関係は、 相関係数(R² = 2×10⁻⁵)が極めて低くく、信頼性の 高い補正式が得られているとは言えない。今後、補 正式の信頼性向上に向けて、高濃度条件でのHA除去 率とHA実測濃度との関係評価が必要と考えられた。



図2.4.3-8 幌延の地下研究施設の深度 -250m地下水の溶存有機物の組成分析の 結果.組成値は、炭素濃度に基づいて評 価.

② Eu(III)と幌延の深部地下水中の溶存有機物との錯生成データ取得

腐植物質と未分画有機物の錯生成能の相違を明らかにするには、同じ溶液組成での錯生成デー タの取得が不可欠であり、第一に、地下水に溶存する未分画有機物を濃縮・精製する必要がある。 これまでに、日本原子力研究開発機構(2015a,2017a)は、イオン交換-逆浸透(RO)膜法と透析 法を用いる溶存有機物の一括濃縮手法の開発を行い、幌延の深部地下水の高い塩分濃度と対象と する溶存有機物のサイズの小ささから、上記の二つの手法を用いた溶存有機物の一括濃縮・定量 回収が困難であることを報告した。また、アニオン交換樹脂(DEAEセルロース樹脂)を用いる手 法(日本腐植物質学会,2008)を幌延の地下水中の溶存有機物の回収に適用したところ、共存す るCI-等のアニオンとの競合により、定量的な回収が困難であることを確認した。そこで、本調査 では、地下水から有機物を回収せずに錯生成データを取得するため、核種と有機物との錯生成に おいて強く競合する炭酸イオンを酸性条件で脱気した地下水試料を調製し、この地下水にEuを添 加した試験水溶液にTTA-キシレン溶媒抽出法(Kubota et al., 2002)を適用することでEuと溶 存有機物(DOM)との錯生成データを取得した。また、DAX-8抽出物についても、同様の試験から 錯生成データを取得し、分離・精製した腐植物質とEuとの錯生成データと比較することにより、 分離・精製される一部の腐植物質について整備したモデルとパラメータの有効性について合わせ て調査した。



図2.4.3-9 Eu(III)と溶存腐植物質(a)および溶存有機物(b)との錯生成データ

図2.4.3-9に、Eu濃度と溶存炭素モル濃度との比の対数値 (log(G_{Eu}/G_{DOC}))とlog K_{d_DOC} との関係を示す。図2.4.3-9aより、DAX-8抽出物のlog K_{d_DOC} 値と分離・精製した幌延のHAおよびFAのlog K_{d_DOC} 値とは、良く一致した。分離・精製した腐植物質 (HA+FA)は、全溶存腐植物質の14%程度に相当することから(日本原子力研究開発機構,2017a)、以上の結果は、部分的に分離・精製された腐植物質を対象とするモデルとパラメータが、全溶存腐植物質の錯生成評価に対して有効であることを示唆している。一方、99.9%の炭酸を除去した地下水試料について取得したlog(G_{Eu}/G_{DOC})とlog K_{d_DOC} との関係を図2.4.3-9bに示す。ここで、得られたlog K_{d_DOC} の値は、模擬地下水を同様の操作で脱気処理した試料をブランクとして用いて算出した。また、TTAを含まない有機相へのEuの分配を調査したところ、有機相に分配されるEuは検出されなかったことから、地下水中のDOMにはTTAに類似する配位子成分が含まれていないことを確認した。したがって、得られたlog K_{d_DOC} の値は、地下水中のDOMとの錯生成反応を反映した結果と考えられる。図2.4.3-9bより、log(G_{Eu}/G_{OC})値= -6.0付近におけるlog K_{d_DOC} の値は、log(G_{Eu}/G_{OOC})値=-5.0付近における値と比べてわずかに大きく

なる傾向を示し、DOMの不均質性により、 $\log(C_{Eu}/C_{DOC})$ 値の低下とともに高くなる $\log K_{d,DOC}$ 値の一般な傾向と一致することが分かった。

③ 錯生成データへの NICA-Donnan モデルの適用評価

脱炭酸した地下水試料を用いて取得したEuとDOMとの錯生成データへのNICA-Donnanモデルの適 用に当たっては、地下水に共存する陽イオンと溶存腐植物質とのモデルパラメータセットが必要 となる。これまでに、幌延の深部地下水中の溶存腐植物質を対象に整備したNICA-Donnanモデルパ ラメータは、H⁺ (Saito et al., 2015)、Cu²⁺ (Saito et al., 2015)、Cd²⁺ (日本原子力研究開 発機, 2013a)、Eu³⁺ (日本原子力研究開発機構, 2017a;本調査)、Cr⁴⁺ (本調査)の5種類であ り、地下水に共存する全ての金属イオンを網羅していない。そこで、NICA-Donnanモデルの金属イ オン結合パラメータ (*n*_ilog*K*_iおよび*n*_i)と金属イオンの第一加水分解定数 (log*K*_{0H})との間の相関 関係(線形自由エネルギー相関、LFER)を利用して (Milne et al., 2003)、未整備の金属イオ ンについてNICA-Donnanモデルパラメータを算出した。パラメータの算出にあたっては、溶存腐植 物質とフミン酸との錯生成能が近似可能とした結果 (図2.4.3-9a)を踏まえ、フミン酸のみを対 象にした。既存の報告および本調査の成果として得られたNICA-Donnanモデルパラメータから整備 したLFERを用いて算出した幌延の地下水中の主要陽イオン (Ca, Mg, Sr, Mn, Fe(II))に対する パラメータを表2.4.3-6に示す。サイト1については、Milneら (2003)によって報告された一般化 パラメータのLFERと概ね一致する一方、サイト2については、一般化パラメータのLFERから解離す る傾向が見られている。

	Н	oronobe Ground	lwater Humic Aci	d		
Substrate parameters	<i>b</i> , 0.81;	<i>Q</i> max1,H, 4.38; <i>Q</i> n	_{пах2,Н} , 4.44; <i>р</i> 1, <i>1</i> ;	p ₂ , 0.36	log<i>К</i> он	備 考※
Ion-specific parameters	log <i>K</i> 1	<i>n</i> 1	log K ₂	n ₂		
Н	3.74	0.82	10.62	1	n.a.	実測値(Saito et al., 2015)
Eu	0.95	0.72	11.53	0.41	-7.64	実測値(日本原子力研究開発機構,2017a)
Са	-0.11	0.92	3.24	0.28	-12.85	計算値(LFER、log <i>K</i> _{OH} = -12.85)
Mg	0.11	0.88	5.42	0.29	-11.79	計算値(LFER、log <i>K</i> _{OH} = -11.79)
AI	2.30	0.59	15.41	0.39	-4.99	計算値(LFER、log <i>K</i> _{OH} = -4.99)
Fe ^{II}	0.67	0.78	9.44	0.32	-9.50	計算値(LFER、log <i>K</i> ₀н = -9.50)

表2.4.3-6 幌延の地下研究施設の地下水に溶存するフミン酸のNICA-Donnanモデルパラメータ

※ 幌延の地下水中のフミン酸に対して得られた線形自由エネルギー相関式(LFER)

LFER_Site1: *n*₁log*K*₁ = 0.185 log*K*_{OH} + 2.277, R² = 0.8813; n1 = -0.042 log*K*_{OH} + 0.380, R² = 0.388 (Cu, Cd, Eu, Zrの計4元素を対象) LFER_Site2: *n*₂log*K*₂ = 0.642 log*K*_{OH} + 9.140, R² = 0.9559; n2 = 0.014 log*K*_{OH} + 0.455, R² = 0.1201 (Cu, Cd, Euの系3元素を対象)

EuとDOMとの錯生成データ (図2.4.3-9b) のNICA-Donnanモデルによるシミュレーションは、Eu のTDB (表2.4.3-1)、地下水中の溶存フミン酸 (HHA) のNICA-Donnanモデルパラメータ (表2.4.3-6)、 脱炭酸した幌延の地下水試料の組成 (pH 5.4; DOM, 10.15 mgC dm⁻³; Na⁺, 8.39×10⁻² mol dm⁻³; K⁺, 1.47×10⁻³ mol dm⁻³; Li+, 7.18×10⁻⁴ mol dm⁻³; Ca²⁺, 1.08×10⁻³ mol dm⁻³; Mg²⁺, 1.12×10⁻³ mol dm⁻³; Fe²⁺, 5.91×10⁻⁶ mol dm⁻³; A1³⁺, 0.0 mol dm⁻³ (検出されない); NH₄⁺, 4.42×10⁻³ mol dm⁻³; HCO₃²⁻ (99.9%除去後), 3.49×10⁻⁵ mol dm⁻³; PO₄³⁻, 2.88×10⁻⁵ mol dm⁻³; F⁻, 1.26×10⁻⁵ mol dm⁻³; Cl⁻, 5.80×10⁻² mol dm⁻³) をVisual MINTEQ Ver. 3.1に導入して行った。また、Eu以外のイオンの



図2.4.3-10 EuとDOMとの錯生成データへのNICA-Donnanモデルの適用結果(a)とDOMへ結合し た金属イオンの存在割合(b)

算出したEuのローディングレベル(log(C_{Eu}/C_{DOC}))とEuの分配係数(logK_{DOC_Eu})との関係を図 2.4.3-10aに示す。実験値と計算値(NICA-Donnanモデル)とは、概ね良く一致した。この結果は、 限られたイオンを対象に整備したLFERを用いて設定したモデルパラメータ(表2.4.3-6)の妥当性 を示唆するとともに、DOMに含まれる腐植物質(HS)以外の溶存分画(HyやHON,図2.4.3-8)の錯 生成への寄与が、HHAと近似することを示唆している。一方、図2.4.3-9では、Eu-DOM錯体のlogKooc Eu 値は、Eu-HS錯体の値(0.1 mol dm⁻³ NaClO4水溶液にて評価)より小さくなることが観察されてい る。モデル解析により、NaCl04水溶液と地下水試料におけるEu³⁺とDOMとの錯生成を評価したとこ ろ、塩素イオンやフッ素イオン等の競合配位子による錯生成への影響は限定的であること、イオ ン強度(IS)条件が近似するNaClO4水溶液(IS=0.1)と地下水試料(IS=0.077)とでは、Eu³⁺とDOM との静電相互作用には大きな相違がないこと、DOMの解離サイト(R-)濃度に対して、結合した共 存金属イオン(Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺)の濃度は十分に低いものの(2.4.3-10b)、その結合濃度はEu³⁺ の値と比べて2桁程度高いことを確認した。一般に、金属イオンとDOMとの錯生成は、親和性の高 い結合サイトに対して優先的に起こる。したがって、0.1 mol dm⁻³のNaClO4水溶液中でのEuとDOM との錯生成反応が脱炭酸処理した地下水試料で抑制されるのは、DOMの比較的親和性の高い結合サ イトへEu³⁺が結合する際に、地下水中の共存金属イオンが競合するためと推察された。また、この 考察は、地下水中のDOMと核種との錯生成評価において、共存する配位子とともに、金属イオンと の競合が重要であることを指摘している。しかし、今回確認できたのは、二点の試験条件に限ら れていることから、多様なEu濃度・核種・地下水を対象に、錯生成データの取得とモデルの適用 確認や共存金属イオンとの競合性の把握を通して、評価手法の妥当性を確認する必要がある。

4) 性能評価解析への反映と課題

これまでに、日本原子力研究開発機構(2015a)は、性能評価解析を通して、H12レポート(核 燃料サイクル開発機構,1999c)のコロイドケースと比べて、有機物による影響がより顕在化する 可能性とともに、解析に用いたシナリオやパラメータが過度に保守的に設定されている可能性を 指摘した。本調査では、当該事業によって整備した知見やモデル・データ ベースを用いて、有機 物影響が健在する可能性の高いIII価・IV価の核種を対象に、より現実的な核種の有機物への分配 係数を設定することで、既存の影響評価手法を高度化し、信頼性の高い影響評価を実施する。

① 分配係数の設定

本調査では、NICA-Donnanモデルを用いて、与えられた地下水条件における評価対象核種と天然 有機物との錯生成評価を行い、より現実的な分配係数を算出した。既存の報告値(日本原子力研 究開発機構,2015a)との比較ため、花崗岩中の亀裂を降水系地下水が流れる地下環境条件を想定 し、H12レポート(核燃料サイクル開発機構, 1999c)におけるレファレンスケースの降水系地下 水条件(表2.4.3-7)を対象に分配係数を算出した。一方、NICA-Donnanモデルを用いた分配係数 の算出に当たっては、地下水に溶存する有機物の特性を考慮して、適切なモデルパラメータを選 定する必要がある。花崗岩に存在する降水系地下水に溶存する有機物は、地表の有機物が埋没あ るいは涵養水によって地下へ供給されている場合があり(長尾ほか,2009)、幌延の地下研施設 の堆積岩環境に存在する地下水(化石海水)に溶存する有機物(埋没した海洋堆積物に由来)と 異なる構造特性を有する可能性がある。この構造特性の相違は、有機物の錯生成能の違いと関連 しており、地表環境(土壌や湖水)に存在する腐植物質やAldrich社製フミン酸(AHA)(褐炭由 来(埋没有機物))は、堆積岩環境に存在する地下水中の腐植物質と比較して、高い錯生成能を 有することが知られている (Terashima et al., 2012; Saito et al., 2015) 。このため、幌延 の地下研究施設の地下水中腐植物質のパラメータを用いた場合には、有機物による影響は過小評 価される可能性が高い。一方、既存の一般化NICA-Donnanモデルパラメータ(Milne et al., 2001, 2003)を用いた場合には、III価・IV価の核種に対して過度に保守的なKaを算出し、有機物影響を 過大評価する可能性が高い(日本原子力研究開発機構, 2015a)。そこで、本調査では、幌延の地 下研究施設の地下水中腐植物質と比べて高い錯生成能を有し、III価・IV価核種に対してより現実 的なモデルパラメータが整備されたAHAに着目し、地下水中の溶存有機物をAHAと仮定することに より、保守的、且つ現実的な分配係数(Kappa)を算出することとした。

	地下水(降水系	š.)	
pН	8.5		
Eh [mV]	-281		
	mol L ⁻¹	備考	Vsiual MINTEQ入力化学種名
Na (total)	3.6×10 ⁻³		Na⁺
Ca (total)	1.1×10 ⁻⁴		Ca ²⁺
K (total)	6.2×10⁻⁵		K ⁺
Mg (total)	5.0×10 ⁻⁵		Mg ²⁺
Fe (total)	9.7×10 ⁻¹⁰		Fe ²⁺
AI (total)	3.4×10 ⁻⁷		Al ³⁺
C (total)	3.5×10⁻³	無機炭素 = 3.5×10 ⁻³ mol L ⁻¹ ,CH₄(aq) = 1.5×10 ⁻¹⁰ mol L ⁻¹	CO32-
S (total)	1.1×10 ⁻⁴	SO_4^{2-} = 1.1×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , HS ⁻ = 3.8×10 ⁻⁹ mol L ⁻¹ , H ₂ S(aq) = 1.2×10 ⁻¹⁰ mol L ⁻¹	S(SO ₄)
B (total)	2.9×10 ⁻⁴	実測地下水の平均値より設定	B(III)
P (total)	2.9×10 ⁻⁶	実測地下水の平均値より設定	P(PO ₄)
F (total)	5.4×10⁻⁵	実測地下水の平均値より設定	F ⁻
N (total)	2.3×10 ⁻⁵	実測地下水の平均値より設定	$N(NH_4^+)$
CI (total)	1.5×10 ⁻⁵	電荷バランスをとるために調整	Cl
Si (total)	3.4×10 ⁻⁴		Si(H ₄ SiO ₄)

表2.4.3-7 解析に用いた地下水条件

NICA-Donnanモデルを用いた $K_{d,DOM}$ の算出に当たっては、評価対象核種のAHAへの結合パラメータ だけでなく、地下水中の共存イオンの結合パラメータを予め整備する必要がある。そこで、これ までにAHAについて整備された、H⁺ (Saito et al., 2004)、Cu²⁺ (Saito et al., 2004)、UO₂²⁺ (Saito et al., 2004)、Cd²⁺ (Koopal et al., 2005)、Eu³⁺ (日本原子力研究開発機構, 2017a)、 Th⁴⁺ (日本原子力研究開発機構, 2017a)の結合パラメータを用いてAHAに固有のLFER式を構築し、 このLFER式から評価対象核種および地下水中共存イオンの結合パラメータを算出した(表 2.4.3-8)。

Substrate parameters									
	b, 0.63; Q _{max1,H} , 2.99; Q _{max2, H} , 2.66; p ₁ , 0.89, p ₂ , 0.38								
Ion-specifi	c parameters	;			调石				
	log <i>K</i> 1	<i>n</i> 1	logK ₂	n ₂					
Н	3.53	0.66	7.95	0.66	実験値, Saito et al., 2004				
Ca(II)	1.27	0.82	3.65	0.50	計算値, LFER, log <i>K</i> _{OH} = -12.85				
Mg(II)	1.43	0.78	3.90	0.48	計算値, LFER, log <i>K</i> _{OH} = -11.794				
AI(III)	3.04	0.50	6.23	0.35	計算値, LFER, log <i>K</i> _{OH} = -4.99				
Fe(II)	1.82	0.69	4.53	0.44	計算値, LFER, log <i>K</i> _{OH} = -9.5				
Fe(III)	4.40	0.38	7.79	0.30	計算値, LFER, log <i>K</i> oн = -2.188				
Se(-II)	-	-	-	-	n.a.				
Zr(IV)	6.55	0.28	9.76	0.25	計算値, LFER, log <i>K</i> _{OH} = 0.303				
Nb(V)	-	-	-	-	計算値, LFER, log <i>K</i> он = n.a.				
TcO(IV)	4.87	0.35	8.27	0.28	計算値, LFER, log <i>K</i> _{OH} = -1.50 (NEA)				
Pd(II)	4.05	0.41	7.41	0.31	計算値, LFER, log <i>K</i> _{OH} = -2.79 (NIST)				
Sn(IV)	3.66	0.44	6.98	0.32	計算値, LFER, log <i>K</i> _{OH} = -3.53				
Cs(I)	-	-	-	-	n.a.				
Sm(III)	2.73	0.62	4.41	0.33	実験值, As the parameter for Eu(III)				
Pb(II)	2.43	0.58	5.41	0.39	計算値, LFER, log <i>K</i> _{OH} = -6.91				
Ra(II)	1.19	0.85	3.51	0.51	計算値, LFER, log <i>K</i> _{OH} = -13.47				
Ac(III)	2.73	0.62	4.41	0.33	実験值, As the parameter for Eu(III)				
Th(IV)	3.16	0.46	6.37	0.28	実験值, Refitting for the literature data				
Pa(V)	7.24	0.26	10.29	0.24	計算値, LFER, log <i>K</i> oн = 0.84				
UO ₂ (VI)	3.84	0.49	6.92	0.39	実験値, Saito et al., 2004				
U(IV)	5.91	0.30	9.23	0.26	計算値, LFER, log <i>K</i> _{OH} = -0.290				
Np(IV)	6.12	0.30	9.40	0.26	計算値, LFER, log <i>K</i> _{OH} = -0.090				
Pu(III)	2.73	0.62	4.41	0.33	実験值, As the parameter for Eu(III)				
Pu(IV)	6.21	0.29	9.48	0.25	計算値, LFER, log <i>K</i> _{OH} = -0.000				
Am(III)	2.73	0.62	4.41	0.33	実験値, As the parameter for Eu(III)				
Cm(III)	2.73	0.62	4.41	0.33	実験值, As the parameter for Eu(III)				

表2.4.3-8 地下水中共存陽イオンと評価対象核種に対するAldrich社製フミン酸(AHA)の NICA-Donnanモデルパラメータ

※ 線形自由エネルギー相関式(LFER)

 $\mathsf{LFER_Site1:} \quad n_1 \mathsf{log} \mathcal{K}_1 = 0.0597 \; \mathsf{log} \mathsf{K}_{\mathsf{OH}} + 1.817, \\ \mathsf{R}^2 = 0.1985; \quad n_1 = -0.0414 \; \mathsf{log} \mathsf{K}_{\mathsf{OH}} + 0.293, \\ \mathsf{R}^2 = 0.5193 \; \mathsf{R}^2 = 0.$

LFER_Site2: $n_2 \log K_2 = 0.0443 \log K_{OH} + 2.403$, $R^2 = 0.0225$; $n_2 = -0.0194 \log K_{OH} + 0.2534$, $R^2 = 0.5218$

* n.a.: not available

評価対象核種に対する $K_{4,D0M}$ の算出は、AHAについて整備したNICA-Donnanモデルパラメータ(表 2.4.3-8)をVisual MINTEQ Ver.3.1 (Gustafsson, 2016)に導入して行った。熱力学データベー ス (TDB)は、共存イオンについてはNIST_TDB (Visal MINTEQ初期TDB)を、評価対象核種につい てはJAEA_TDB (Kitamura et al., 2014)を用いた。評価対象核種の濃度は、既存の報告(日本原 子力研究開発機構, 2015a)と同様に、表2.4.3-7の組成の地下水に対する核種の溶解度として設 定した(表2.4.3-9)。また、有機物の濃度は、降水系地下水中の有機物濃度が0.1 ~ 7.9 mgC dm⁻³ と報告されていることを考慮し(岩月ほか, 1998;長尾ほか, 2007, 2009)、保守的に10 mgC dm⁻³ (1.0×10⁻² kg of C m⁻³)を設定した。

計算結果を表2.4.3-9に示す。Cs、Pb、Ra、Th、U、Amについて、 K_{d_LDOM} 値を算出することができた。Raは、Visual MINTEQにおいて設定されていないため、CaやSrとの化学類似性を利用して、SrのパラメータにRaのパラメータを導入することで算出した。ThとAmについては、pH 8.5の条件で計算が不可能であったため、pH 4.0から6.5における K_{d_LDOM} 値を算出し、このpHと K_{d_LDOM} との関係式からpH 8.5における K_{d_LDOM} を外挿して算出した。ただし、Amについては、pH 6.5以上で共存イオンとの競合から K_{d_LDOM} が低下するため、pH 6.5における K_{d_LDOM} 値を保守的に採用した。Sm、Ac、Cmについては、Amとの化学類似性から、Amの K_{d_LDOM} 値を設定した。Zr、Np、Puについては、Thとの化学類似性から、Thの K_{d_LDOM} 値を設定した。TcとPaについては、1:1結合モデルから算出した既存の報告値(日本原子力研究開発機構,2015a)を用いた。Seについては、 K_{d_LDOM} =0.0と算出されるが、その値の信頼性が得られていないことから、既存の報告と同様に、コロイドに対する K_{d} 値を採用した。

拉话	核種濃度	有機物濃度	$\log K_{d_{DOM}}$		備考
化文作生	mol dm-3	mgC dm ⁻³	H26 年度	H29 年度	
Se	n.a.	n.a.	3.0	3.0	コロイドに対する Ka値(H12 レポート)を採用
Zr	1 × 10 ⁻⁶	10	5.1	3.3	logK _{d_DOM_Th} 値を採用
Nb	n.a.	n.a.	3.0	3.0	コロイドに対する Ka値(H12 レポート)を採用
Tc	4.3×10 ⁻⁹	10	3.0	3.0	1:1 結合モデルから算出(Maes et al., 2003)
Pd	n.a.	n.a.	3.0	3.0	コロイドに対する Ka値(H12 レポート)を採用
Sn	n.a.	n.a.	3.0	3.0	コロイドに対する Ka値(H12 レポート)を採用
Cs	1.0×10 ⁻⁶	10	-0.2	-0.6	NICA-Donnan モデル+NIST_TDB から算出
Sm	n.a.	n.a.	4.1	2.8	logK _{d_DOM_Am} 値を採用
Pb	1.3×10 ⁻⁶	10	3.3	1.7	NICA-Donnan モデル+NIST_TDB+JAEA_TDB から算出
Ra	3.5×10 ⁻⁵	10	1.4	1.5	NICA-Donnan モデル+NIST_TDB+JAEA_TDB から算出
Ac	n.a.	n.a.	4.1	2.8	logK _{d_DOM_Am} 値を採用
Th	7.1 × 10 ⁻⁹	10	5.1	3.3	NICA-Donnan モデル+NIST_TDB+JAEA_TDB から算出(※1)
Ра	n.a.	n.a.	3.0	3.0	logK _{d_DOM_Tc} 値を採用
U	9.0×10 ⁻⁸	10	5.1	1.7	NICA-Donnan モデル+NIST_TDB+JAEA_TDB から算出(※2)
Np	n.a.	n.a.	5.1	3.3	logK _{d_DOM_Th} 値を採用
Pu	n.a.	n.a.	5.1	3.3	logK _{d_DOM_Th} 値を採用
Am	1.0×10 ⁻⁶	10	4.1	2.8	NICA-Donnan モデル+NIST_TDB JAEA_TDB から算出 (※3)
Cm	n.a.	n.a.	4.1	2.8	logKd DOM Am 値を採用

表2.4.3-9 本調査において設定された評価対象核種の有機物への分配係数(Ka DOW)

※1 pH 6.5 以下での Kd 値が算出可能。pH 8.5 の Kd 値は、pH 4.0 ~ 6.5 の外挿値を採用.

※2 U(IV)の Kd 値を採用.

※3 pH 6.5 以下での Kd 値が算出可能。pH 6.5 の Kd 値を採用.

2 性能評価解析

新たに整備したK_{d DOM}の値(表2.4.3-9)と1.0×10⁻² kg of C m⁻³のDOC濃度を性能評価解析コー ドGoldSim(仲島ほか,2009)に導入して、H12レポート(核燃料サイクル開発機構,1999c)と 同じ降水系地下水条件(表2.4.3-7)を対象に、有機物影響を考慮した性能評価解析を行った。得 られた解析結果を、平成26年度に実施した結果(日本原子力研究開発機構,2015a)とともに、図 2.4.3-11に示す。本調査による解析結果(図2.4.3-11b)と平成26年度の結果(図2.4.3-11a)と を比べると、本調査で評価した総線量(赤色点線)は2桁程度低いことが分かる。これは、新たに 設定したKapomの値が、平成26年度の値と比べて小さいことに起因する(表2.4.3-9)。特に、有機 物の影響を支配するThのKappy値は、平成26年度の値と比べて、本調査では60分の1程度に設定され ている。平成26年度のThのKa DOM値は、一般化NICA-Donnanモデルパラメータ(ThのパラメータはLFER から算出)を用いて算出した場合には非現実的な値(10¹⁵ m³ kg⁻¹)が設定されたことから、Thと フミン酸の酸性官能基との1:1結合反応に炭酸イオンとの競合反応のみを考慮したモデルを用い て算出している。このため、平成26年度のThのKa Doy値には、pH、イオン強度、炭酸イオン以外の 共存イオンとの競合が考慮されていない。一方、本調査で用いたThのKappy値は、実際に取得した ThとAldrich社製フミン酸との錯生成データへのモデルフィッティングから評価したNICA-Donnan モデルパラメータを用いて算出している。このため、本調査で用いたThのKalow値は、pH、イオン 強度、炭酸イオン以外の共存イオンとの競合が考慮されており、平成26年度のThのKanguleと比較 して、より現実的に設定されているものと考えられる。しかし、本調査で用いたThのNICA-Donnan モデルパラメータは、Th⁴⁺とフミン酸との錯生成を前提としているが、実際にはThの加水分解種が フミン酸と結合している可能性もあるため(日本原子力研究開発機構,2017a)、今後、フミン酸 に結合したThの化学形の把握、幅広い溶液条件での錯生成データの取得、モデルの高度化を通し て、信頼性の高いパラメータを整備する必要がある。



図2.4.3-11 有機物影響を考慮した性能評価解析の結果. (a) 平成26年度の解析結果、(b) 本調査による解析結果.線量は、断層出口での値.

③ まとめ

本調査では、過度に保守的な評価にならず、且つ現実的な評価が可能な有機物としてAldrich 社製フミン酸に着目し、Aldrich社製フミン酸について整備された、H⁺、Cu²⁺、U0²⁺、Cd²⁺、Eu³⁺、 Th⁴⁺のNICA-Donnanモデルパラメータを用いて、Aldrich社製フミン酸に固有のLFERを構築し、この

2 - 226

LFERを用いて評価対象核種および地下水中共存イオンのNICA-Donnanモデルパラメータを整備した。また、H12レポートにおけるレファレンスケース(降水系地下水条件)を対象に、整備したNICA-Donnanモデルパラメータを用いて、より現実的な評価対象核種の有機物への分配係数を算出し、これを性能評価解析コードへ導入することで、信頼性の高い有機物影響評価を行った。その結果、評価された総線量は、処分後800万年に最大値に到達し、その値は1.3 μ Sv y⁻¹と見積もられた。この値は、日本の自然放射線レベル(900~1200 μ Sv y⁻¹)や諸外国で提案されている安全基準(100~300 μ Sv y⁻¹)と比べて2~3桁程度低く、有機物の錯生成影響は限定的になる可能性を示唆している。

しかし、本調査では、現実的な分配係数を設定できない核種(Se、Nb、Sn、Pd)が存在する他、 分配係数を設定できた核種(Tc、Pa、Np、Th、Zr等)についてもモデル化やパラメータの設定が 不十分であるなどの課題がある。また、有機配位子としての腐植物質の代表性は、1条件の地下水 と核種について確認したのみであり、有機物の特性が異なる他の地下水条件に対しても得られた 知見が有効とは限らない。さらに、地下水中の有機物の特性は地下環境条件に応じて異なるため、 本調査で採用したAldrich社製フミン酸が降水系地下水の有機物の錯生成を現実的に評価するの か確認できていない。その他、核種と天然有機物との錯生成は、不可逆になる事例が報告されて いるが、評価対象の地下水や有機物が不可逆性を発現する条件かの判断は出来ていない。より現 実的な核種移行を評価する上では、有機物あるいは有機錯体と母岩との相互作用を考慮して、有 機物共存下での核種の母岩への収着・拡散を評価する必要があるが、本調査では、この影響は考 慮されていない。また、岩石の亀裂を移行する過程での有機物のフィルトレーション効果につい ても考慮されていない。今後、核種移行に対する、信頼性の高い有機物影響評価の実現に向けて、 核種と天然有機物との錯生成モデルの開発・高度化とパラメータ整備、核種一天然有機物一岩三 元系モデルの開発に取り組む必要があるものと考えられた。

(2) 微生物影響評価技術の開発

地層処分システムにおいて、人工バリアやその周辺母岩で構成されるニアフィールド及び天然 バリアには、放射性核種の移行を抑制する安全機能が期待される。しかしながら、地下環境には 膨大な数の微生物が存在することが明らかにされており(例えば,Fredrickson and Fletcher, 2001)、処分システムの安全機能にこれらの微生物が影響を及ぼす可能性が指摘されている (Pedersen, 1999; West et al., 2002; Pedersen, 2005)。平成27年度までは、これまで国内外 で集積された最新の知見を網羅的に調査するとともに、安全機能への不確実性要因である微生物 影響について、微生物が関与する事象を考慮した評価シナリオを構築し、処分システムの安全機 能に影響を及ぼしうる微生物反応の中で重点的に評価が必要な事象を抽出し、それらの不確実性 を低減させるための評価手法について検討した(図2.4.3-12)。検討結果から、ニアフィールド 岩盤を含む天然バリア環境において核種移行に影響を及ぼす微生物関連事象のうち、「安全機能 への影響評価が必要であるが結論が得られていないと見なせる項目」を下記に示す(日本原子力 研究開発機構, 2015a)。

a 「プラグ/グラウト、支保、埋め戻し材」領域における、微生物活性に伴う pH、 Eh、 地下水 組成の変化

- b 「母岩」領域における、微生物コロイド・バイオフィルムへの核種の収着特性とその核種移行 に及ぼす影響
- c 「母岩」領域における、バイオフィルムの母岩被覆に伴う母岩への核種の収着・拡散能力の低 下
- d 「母岩」領域における、微生物コロイド・バイオフィルムへの核種の不可逆的反応(核種の濃縮、形態変換、鉱物化)



図 2.4.3-12 有機物・微生物影響評価ダイアグラム(日本原子力研究開発機構, 2016a)

平成29年度は、評価が必要として抽出された微生物関連事象のうち、下記の項目について評価 を実施した。

- 1) 水質形成や核種移行に関わる微生物代謝活性の評価手法開発
- 2) 微生物(コロイドあるいはバイオフィルムとして存在)の核種移行挙動に関する現象モデル 開発
- 1) 水質形成や核種移行に関わる微生物代謝活性の評価手法開発

これまでの知見により、地下環境における微生物生息域が広範囲にわたるとともに、その代謝 活性や系統学的多様性は非常に複雑であることが分かってきた(例えば,Fredrickson and Fletcher, 2001)。また、地下環境から検出されている微生物群集については、これまで培養さ れていない微生物が数多く検出されており、それらの微生物の代謝機能については、未解明な部 分が多く残されている。このような未培養微生物群の未知の代謝機能は、地層処分システムの長 期的安全性を評価する上で、核種移行影響における不確実性要因となりうる。そのため、微生物 が関与する核種の収着、濃縮、形態変換、鉱物化、代謝に関わる酸化還元反応、錯化剤の生成等 について評価技術を構築する必要がある。本研究では、平成28年度に引き続き、幌延深地層研究 センター地下施設から採取した地下試料を対象として、核種移行への微生物影響の不確実性要因 となりうる未培養微生物の代謝活性を予測するために、遺伝子解析技術を活用した評価手法の開 発を行った。

地下施設内に掘削されたボーリング孔 (08-E140-C01, 07-V140-M03, 09-V250-M02) から地下水 を採取し (図2-4-3-13) 、孔径0.2µmのメンブランフィルター (GVWP; Millipore) 上に微生物細 胞を捕集した。捕集した微生物細胞の全DNAをExtrap Soil DNA Kit Plus ver.2 (日鉄住金環境株 式会社製)を用いて抽出し、メタゲノム解析を行った。メタゲノム解析については、抽出したDNA についてゲノムDNA断片化を行い、ビーズ精製に より550 bpインサートを基準としてサイズ選択 した後、Agilent 2100BioAnalyzerにより濃度測 定・品質を確認することでシーケンス用ライブ ラリ調製を行った。シーケンス解析は、

Paired-End法にて150 bpを対象として実施した。 Paired-End解析のゲノム配列データセットにつ いて、checked and quality trimmed, idba ud (Peng)を用いてゲノム配列の再構築(アセンブ ル)を行った。meta-Prodigalを用いて1000bp 以上のコンティグについてオープンリーティン グフレーム(ORF; 推定遺伝子領域。塩基配列の うち、タンパク質として機能していると予測さ れる領域のこと)を推定した。また、University of California Berkeley校のJillian

F. Banfield教授のもとで構築されたアノテーシ ョンパイプラインを用いて、ORFsの予察的な機 能の推定やrRNA, tRNAの推定を行った。ゲノム 配列データベース中からそれぞれのORFについ



図2.4.3-13 メタゲノム解析に供する 地下水試料を採取した地下施設内ボーリ ング孔(08-E140-C01)のレイアウト図 〇印(桃色)の箇所にて試料採取を実施

て最も相同性の高いものを同定した(Wrighton et al.,2012)。

その結果、全24試料を用いた解析により、1230以上の生物種を検出し、そのうち250ゲノムは異なる生物種に由来していることが示された。

複数年にわたるメタゲノム解析に基づく微生物群集代謝機能の経時的変化について解析を進め た結果、地点毎に微生物群集組成が大きく異なり、同地点(同ボーリング孔かつ同区間)におい ては検出される微生物の割合は多少の変化が認められたが、種組成は経時的に大きく変化してい ないことが明らかになった。また、各地点において、Candidatus Methanoperedens (ANME-2d), Candidatus Altiarchaeales (SM1), Candidatus Atribacteria (JS1), Perigrinibacteria (PER), などの未知微生物種が主要な優占種として検出されており、一部の地点ではANME-2dやSM1の存在 割合は全体の92.5%あるいは88.4%という非常に高い割合で存在することが示された(図 2-4-3-14)。上記以外の優占種としては、Methanoregula, Methanoculleus, Methanospirillum 等のメタン生成菌に近縁な種、Deltaproteobacteria綱、Syntrophobacterales目に属する菌ある いはSmithellaに近縁な種、Chloroflexi門に属するAnaerolinea、Bacteroidetes門に属する Flavobacteriia等が検出された。これらの菌は既知の培養株に近縁な種もあるが、それらのほと んどは既知培養株とは生物系統学的に距離があることから、優占種として検出された未培養微生 物群と同じく代謝機能を推定することは困難である。



図2.4.3-14(1) リボソーマルプロテイン (rpS3) のカバレッジに基づいた 各地下水試料中の微生物群集構成割合

棒グラフのうち、赤、青、黄色で示したバーは、未培養微生物種を示す。ボーリング孔08-E140-C01 孔の区間1,3,5から2016年に採取したデータ.試料名の定義;ボーリング孔名_採水区間_採水年



図2.4.3-14(2) リボソーマルプロテイン(rpS3)のカバレッジに基づいた 各地下水試料中の微生物群集構成割合

棒グラフのうち、赤、青、黄色で示したバーは、未培養微生物種を示す。 ボーリング孔07-V140-M02孔,09-V250-M02孔から2016年に採取したデータ. 試料名の定義;ボーリング孔名_採水年(採水はいずれのボーリング孔も区間1で実施)

そこで、メタゲノム解析によって取得したゲノムデータを活用して、各優占種の代謝機能を推定した。その結果、JS1,SM1,PERは電子伝達系に関与するシトクロムにに関連する遺伝子を有していないことが明らかになった。シトクロムには細胞内外において電子の受け渡しに必要な可溶性のタンパク質であり、Geobacter sulfurreducensやShewanella oneidensisなどのような鉄やウラン等の金属還元能力を有する菌は非常に多くのシトクロムcを有することが知られている。したがって、これらの種は金属の酸化還元反応に関与する代謝反応を行う能力を有しておらず、核種移行には影響を及ぼさない可能性が高いと推定された。JS1やSM1はWood-Ljungdahl pathwayを通して炭素固定を行う遺伝子、発酵反応に関連する遺伝子を有しており、地下に存在する炭酸を用いた代謝機能を有することが推定された。一方で、未知微生物群に属するANME-2dは、多くのシトクロムc遺伝子を有しており、鉄などの金属還元反応に関与する可能性がある。Syntrophobacterales目に属する種は、硫酸還元反応に関与するdsr遺伝子(dissimilatory sulfite reductase)を有しているが、

硫酸イオンをAdenylysulfate (Aps)に変換するsat遺伝子 (sulfate adenylyltransferase) やAps δSO_3^2 -に変換するAprAB遺伝子 (adenosine-5'-phosphosulfate reductase; AprAB) を有しておら ず、H₂SをS⁰に酸化するsqr遺伝子 (sulfide: quinone reductase) あるいはS⁰をSO₃²⁻に酸化するた めの遺伝子を有していることから、地下環境では硫酸イオンを利用した硫酸還元反応ではなく、 硫黄還元反応を行うことが推定された。実際、幌延における地下環境は非常に還元的な環境であ ることから、地下水中の硫酸イオンは検出下限値以下であり、堆積岩中には豊富なパイライトが 存在することから、環境条件に適応した代謝反応を行っていることが示唆された。

微生物の生理生態学的特性を明らかにするために、従来培養法を用いた評価が行われてきたが、 未培養微生物群は培養に成功していない群集で構成されていることから、その代謝活性を推定す ることが難しい。一方で、メタゲノム解析手法を活用した代謝活性評価は、環境中における微生 物代謝反応を推測することが可能であり、未培養微生物群にとっては極めて有効な手法となる。 これらの優占種が核種移行に及ぼす影響については、ゲノムデータのより詳細な解析が必要であ るが、それぞれの種に対して詳細な代謝解析を行うことで、地下環境における微生物の生活様式 を推定することができ、核種移行との関連性に関する知見となると考える。

今後、メタゲノム解析に基づく微生物の代謝反応に関する解析を継続し、未培養微生物も含め た代謝機能を網羅的に評価するとともに、鉄還元等金属との相互作用に関連する代謝機能の評価 を行っていくことで、微生物による処分環境の酸化還元状態等への影響や核種移行への影響につ いて評価する必要がある。

2) 微生物の核種移行影響に関する現象モデル開発

地下環境における微生物の存在形態は、浮遊性と付着性に分けられる。浮遊性微生物は、その 形態的特徴から、処分システムにおいては「コロイド」として取り扱うことが可能と考える。一 方、付着性微生物は、固体表面に付着して「バイオフィルム」と呼ばれる高次構造体を形成する。 本研究では、コロイド状の微生物(以下、微生物コロイド)とバイオフィルムに着目して評価を 行った。

① 地下環境における微生物コロイドの元素収着特性評価

地下環境中に分布する地下水には、無機・有機の形態で化学組成の異なるコロイドが存在する ことが知られており、これらのコロイドは地層処分システムにおいて放射性核種の移行促進に影 響を及ぼす可能性が懸念されている。微生物細胞も浮遊する場合には、コロイドと同様に振る舞 う可能性もあることから、核種が微生物コロイドに収着あるいは取り込まれた場合は、核種移行 の促進が顕在化されることが危惧される。平成26年度までに実施したGoldSim (ver. 10.1; GoldSim Technology Group, 2010)及びColfrac (Ibaraki and Sudicky, 1995)を用いたコロイド 影響を考慮した核種移行解析の結果は、コロイドによる核種移行の促進が顕在化する条件として、 地下水中のコロイド密度、コロイドへの元素の分配係数、不可逆性に大きく関係することを示し ている。そこで本研究では、平成26年度までに提案した微生物コロイドの核種移行影響評価手法 (図2.4.3-15)に基づいて、地下水中に存在するコロイドの密度及びコロイドへの元素の分配係 数について、データの拡充を目指して試験を実施した。なお、地下環境中に存在する微生物に起 因するコロイドには、微生物細胞自体がコロイドとしての挙動を示すものと、微生物の代謝活性 により細胞外へ排出された核種のナノコロイドがあると考えられるが、本研究では微生物細胞を 対象とした評価を実施した。



図 2.4.3-15 微生物コロイドの核種移行影響評価手法フロー図(日本原子力研究開発機構, 2016a)

a. 地下水中の微生物への希土類元素の収着特性評価試験

平成28年度までに、幌延深地層研究センター地下施設の深度140 m及び250 mボーリング孔から 採取した地下水に存在する>0.2 µmのコロイド粒子(無機粒子、有機粒子、微生物)を対象に、 Prを除く13種類の希土類元素(La~Lu)の収着試験を原位置の地下水化学条件下で実施し、軽希 土類ほどコロイド粒子に収着する傾向にあることを報告した(日本原子力研究開発機構、2017a)。 一方、地下水中の微生物単独への希土類元素の収着データについては、地下水に存在する微生物 の種類や個体数を維持した状態で微生物を回収することが不可能であるために未だ評価されてい ない。本調査では、深度140 mボーリング孔から採取した地下水に存在するコロイド粒子の殺菌処 理前後における希土類元素の分配係数(Ka)を取得し、そのKa 値の差分から、地下水に存在する 微生物への希土類元素のKa値を間接的に評価した。

希土類元素のコロイド粒子への収着試験は、アイソポアフィルター(孔径0.2 μm)に捕集した コロイド粒子(80 mLの地下水をろ過)をフィルターごと遠沈管に入れ、次いで、ろ過滅菌した地 下水と希土類元素を添加して、雰囲気制御室内にて7日間混合して行った。7日後、試験溶液を固 液分離し、上澄み液中の希土類元素濃度をICP-MS法を用いて測定した。また、殺菌処理したコロ イド粒子は、80 mLの地下水をフィルターに通し、フィルター上に捕集したコロイド粒子にイソプ ロピルアルコール(IPA)4 mLを2 mLに分けて添加して、5分間浸漬させた後、ろ過滅菌した地下 水でアルコールを洗浄することで調製した。また、この殺菌処理済みコロイド粒子への希土類元 素の収着試験は、上記と同様にして行った。希土類元素の初期濃度(10 μg dm⁻³)は、フィルタ ーのみの試験条件を設定することで評価した。微生物への希土類元素の分配係数(*K*_{d,bio}, m³ kg⁻¹) は、殺菌処理前のコロイド粒子への希土類元素の分配係数($K_{d_overall}$, m³ kg⁻¹)、殺菌処理後のコ ロイド粒子への分配係数($K_{d_colloid}$, m³ kg⁻¹)、殺菌処理前のコロイド粒子に対する殺菌処理後の コロイド粒子の重量率(f)を用いて、以下の式から算出した。尚、本試験では、殺菌処理前後の コロイド粒子の重量分析の結果から、f = 0.66を設定した。

$$K_{d_overall} = f K_{d_colloid} + (1 - f)K_{d_bio}$$
(2. 4. 3-4)

殺菌処理前後のFE-SEMと蛍光顕微鏡による観察結果を図2.4.3-16に示す。殺菌処理前のFE-SEM 像(図2.4.3-16(a)~(c))から、楕円球体状の微生物細胞、マット状有機物、層状の無機コロイ ド粒子が観察された。殺菌処理後の像(図2.4.3-16(e)~(g))では、楕円球体状の微生物細胞や マット状の有機物が観察されなくなり、繊維状の有機物や層状あるいは粒状の無機コロイド粒子 が観察された。試験溶液中の生菌細胞について、LIVE/DEAD® BacLight[™] Bacterial Viability Kit (Molecular Probes社)を用いて蛍光顕微鏡観察・計数を行った。蛍光顕微鏡の観察結果(図 2.4.3-16(d),(h))から、殺菌処理前に観察された生菌を示す緑色の点が、殺菌処理後は殆ど全て 観察されず、91%の微生物が殺菌処理されたことを確認した。このことは、IPAによる殺菌処理で 地下水中の微生物を効果的に殺菌できることを示唆している。ただし、この殺菌処理は、地下水 中の有機コロイドの形状と性質に影響を与える可能性があることが分かったため、有機物影響を 考慮した評価を行うためには効率的な殺菌手法の改良が必要である。



図2.4.3-16 殺菌処理前後の地下水中のコロイド及び微生物のSEM像(a, b, c, e, f, g)と 蛍光顕微鏡像(d, h)



図2.4.3-17 殺菌処理前後の地下水中のコロイド粒子への希土類元素の収着分配係数(a)と地 下水中の微生物への希土類元素の分配係数(b)

殺菌処理前後のコロイド粒子への希土類元素(La ~Lu)の分配係数の対数値(log $K_{d_overall}$, log $K_{d_overall}$)を図2.4.3-17(a)に示す。log $K_{d_overall}$ の値は、軽希土類(LaやCe)から徐々に上昇し、Tb付近で頂点に達した後、重希土類(Lu)に向って僅かに低下する傾向を示した。一方、log $K_{d_overall}$ の値は、軽希土類から重希土類に向ってほぼ一定となる傾向を示した。また、処理前後において、SmからLuの希土類元素に対してlog $K_{d_overall} > \log K_{d_overall}$ となる傾向が見られた。殺菌処理後は希土類元素の微生物への収着分配は無視できるほど小さく抑えられていると考えられることから、以上のlog K_{d} の差は希土類元素の微生物への収着分配に起因する可能性がある。しかし、このKdの差は、非常に小さいことから、統計学的に有意でない可能性もあることから、今後データの再現性や信頼性について確認が必要である。参考として、式2.4.3-4を用いてlog $K_{d_overall}$ を算出したところ(図2.4.3-17(b))、その値は2.5~3.0に分布し、Tb付近に頂点を持つパターンを示した。これまでに培養微生物について評価された収着分配係数(pH 3.7, Tm, Yb, Luを除く)の対数値は、希土類元素の濃度に応じて1~4(m³ kg⁻¹)に分布しており(Takahashi et al., 2005, 2010; Tanaka et al., 2010)、本調査で評価したlog $K_{d_overall}$ のにのでで確認を進めて行く必要がある。

b. 微生物と希土類元素の相互作用評価試験

平成28年度までに、希土類元素と微生物群集の相互作用の評価を目的として、幌延深地層研究 センター地下施設のボーリング孔から採取した地下水を利用した培養試験を実施し、希土類元素 (終濃度10ppb)を添加して微生物増殖が刺激を受けるか否かについて、地下水中の微生物を対象 とした試験を行った。その結果、希土類元素を添加した系では、微生物の群集組成に著しい変化 が認められた(日本原子力研究開発機構,2017)。添加2週間後から、*Alphaproteobacteria*に属 する*Rhodobacter* sp. に近縁な種が増殖しており、希土類及び還元剤添加後2ヶ月では全体の約 70%を占める優占種となる結果が得られた(図2.4.3-18)。図2.4.3-18は、それぞれの試験条件 について試料数1のデータに基づく作図であるが、同条件にて繰り返し試験を実施した結果から、 それぞれの試験結果において群集組成割合の多少のばらつきが生じるものの、希土類添加に伴い 増加する微生物は同種であることが確認されている。そこで平成29年度は、平成28年度までに実 施したメタゲノム解析の一環として得られた解析データの中から、希土類添加に伴い有意に増殖 した微生物種(*Alphaproteobacteria Rhodobacterales, Betaproteobacteria Rhodocyclales*,

2-235

Spirochaete) に近縁なゲノムデータを抽出し、各生物種の金属酸化還元能力等の代謝機能や運動性に関する遺伝子に関する情報について解析を行った。



図 2.4.3-18 希土類元素の有無による微生物群集組成の経時変化 (日本原子力研究開発機構、2017より参照)

微生物の中には、有機物をエネルギー源や電子供与体として利用する反応の過程で生じる電子 を電子受容体に渡すことで生命活動を営むものが存在する。この反応は「呼吸」と呼ばれ、我々 ヒトは有機物を摂取してエネルギーを生成し、その過程で生じる余分な電子を酸素に渡す「酸素 呼吸」を行っている。微生物は酸素のない嫌気環境下において硫黄、硫酸、硝酸、鉄などの様々 な電子受容体を利用できることが知られており、例えば鉄還元菌は有機物などを取り込んで溶存 あるいは固体の酸化鉄に電子を供与し、鉄を還元することができる。このような鉄あるいは硫黄 還元菌の中には、セレン、鉛、テクネチウム、ウラン、ネプツニウム、プルトニウムなどの多様 な金属イオンに電子を渡すことで金属の物性を変化させるものが存在することから、核種移行に 影響を及ぼす可能性がある。これらの反応において細胞外の物質との電子のやり取りを伴う場合 には、効率的な細胞外への電子伝達には可溶性たんぱく質であるシトクロムcが用いられる。既存 のゲノム研究成果から、鉄の他にウランやコバルト還元能力を有するGeobacter sulfurreducens やShewanella oneidensisは、シトクロムcに関連する遺伝子をそれぞれ111個、39個と非常に多 く有することが報告されており、鉄還元能力を有しない例えば大腸菌の場合は7個程度であること から、ゲノム上のシトクロム c 遺伝子を金属還元能力の指標とすることができると考える。そこ で、各生物種のゲノムデータを対象として、シトクロム c 遺伝子と、複数のc型へムを持つマルチ ヘムシトクロム c (MtrA, MtrC, MtrF, OmcA) について解析を行った。その結果、希土類添加に 伴い増殖が刺激を受けた微生物種のうち*Rhodobacterales*及び*Rhodocyclales*目に属する種は、10 数個から31個と比較的多くのシトクロムc遺伝子を有するのに対し、Spirochaeteに属する種はシ トクロム c 遺伝子を有していないことが示されたことから、Spirochaete種は金属の酸化還元反応 に関わる代謝を行う可能性は極めて低いと考えられる(図2.4.3-19)。一方で、Rhodobacterales 及び*Rhodocyclales*はMtrA, MtrC, MtrF, OmcAなどのマルチヘムシトクロム c を全く有していなか

ったことから、*G. sulfurreducens*や*S. oneidensis*のようなシトクロムcを用いた鉄やウラン還 元反応を行う可能性は低いと考えられる。これらの種は硫酸還元や硝酸還元反応に関連する遺伝 子を有することから、硫酸/硝酸還元反応の際にシトクロムcを用いていると考えられる。昨年度 までに実施した希土類元素の添加試験において、試験過程で硫化物の生成が確認されたことから、 これらの菌が硫酸還元反応に関与していたと推定された。鉄などの金属還元反応には、シトクロ ム c 以外にも電気伝導性ナノワイヤーやフラビン類、キノン等の電子伝達仲介物質を利用した細 胞外への電子伝達により生じるものが報告されており、*Rhodobacterales*及び*Rhodocyclales*も運 動性に関連する遺伝子を有していることから、これらの電子伝達様式を用いている可能性もある。 希土類元素とこれらの菌の代謝反応との関連性については今後詳細な研究が必要であるが、微生 物のゲノム情報を用いて潜在的な代謝反応を推定し、それらの知見を拡充することで不確実性の 低減につなげる必要がある。





代謝機能や運動性に関する推定

図中の数字は各生物種のゲノム上の遺伝子数を示す。

② 地下環境におけるバイオフィルムの元素収着特性評価

母岩中の核種の移行挙動に対するバイオフィルムの影響については、バイオフィルムが花崗岩 の亀裂表面を被覆することにより、花崗岩に対する核種の収着性が低下する現象、及び核種のマ トリクス拡散が抑制される現象が報告されている(Vandergraaf et al., 1997; Anderson et al., 2006; 2007)。一方で、バイオフィルムが岩石表面に形成されることにより核種の移行を遅延さ せる効果が期待されるとする報告もある。バイオフィルムを構成する細胞表面に存在する接着性 タンパク質や、微生物が分泌した、細胞外に存在するポリマー物質(extracellular polymeric substances; バイオフィルムの主成分となる)は、環境中でマイナスに帯電していることから、 高い金属元素吸着能力を有することが報告されている(Takahashi et al., 2005; MacLean et al., 2007; Takahashi et al., 2007; Amano et al., 2017)。

上記に示したバリアの閉じ込め性能に対するバイオフィルム影響のうち、特に、母岩の核種収 着性の低下及び核種のマトリクス拡散の抑制が起こる場合については、バイオフィルムが核種移 行の助長に寄与する可能性があることから、影響評価の検討が必要である。一方で、天然の地下 環境においては、岩石亀裂表面にバイオフィルムが形成される環境要因等に関する知見や、バイ オフィルムが、どの程度の密度で存在しうるかに関する知見が、ほとんど存在しないのが現状で ある。地下環境を模擬した条件下にて、あるいはボーリング孔の孔壁において形成されたバイオ フィルムに関する調査結果は報告されているが(Ekendahl et al., 1994; Anderson and Pedersen, 2003; Anderson et al., 2006; 2007; Jägevall et al., 2011; Krawczyk-Bärsch et al., 2012)、 それらはいずれも地下水流速が速い条件下でエネルギー源が豊富に供給される等、バイオフィル ムの形成にとって好条件下で実施されたものであった。それに対して、地下本来の岩盤亀裂表面 における環境条件は地下水の流れが非常に遅く、微生物増殖のエネルギー物質の供給は非常に限 定されていることから、既報のバイオフィルム密度は実際の岩盤亀裂表面におけるそれと比較す ると過大評価されている可能性がある。微生物影響に起因する不確実性を低減させるためには、 原位置環境におけるバイオフィルム形成とその特性に関する知見を蓄積するとともに、バイオフ ィルムの元素収着特性について評価を行う必要がある。

平成26年度までに作成した核種移行へのバイオフィルム影響の評価手法フローに基づき(図 2.4.3-20)、平成26年度から幌延深地層研究センター地下施設の立坑壁面から採取した堆積岩試 料を用い、深度140m坑道に掘削されたボーリング孔の地下水を利用した原位置バイオフィルム形 成試験を実施した。平成28年度は、地下水通水から2年後の岩石を対象として、岩石表面に形成さ れたバイオフィルムを観察し、計数した細胞数からバイオフィルム乾燥密度を算出した。その結 果、堆積岩表面において18.8kg/m³もの高密度バイオフィルムが形成されていることが確認され、 花崗岩表面を対象とした既存の報告値よりも高い密度で形成されることが示された。平成29年度 は、岩石表面に形成されたバイオフィルムの代謝機能を推定するために、微生物群集組成に関す る調査を行った。



図 2.4.3-20 バイオフィルムの核種移行影響評価手法フロー図(日本原子力研究開発機構, 2016a)

原位置におけるバイオフィルム形成試験装置から採取したバイオフィルム中の微生物群集組成 を明らかにするために、16S rRNA遺伝子を対象とした解析を実施した。微生物細胞の全DNAを Extrap Soil DNA Kit Plus ver.2(日鉄住金環境株式会社製)を用いて抽出し、微生物の16S rRNA 遺伝子をターゲットとしたPCR増幅産物について、次世代シーケンス解析(MiSeq, Illumina社製) を実施した。解析には、次のプライマーを用いた。

V4-5 region primers:

V4-F (5'-AYTGGGYDTAAAGNG-3'), V4-R (5'-CCGTCAATTYYTTTRAGT-3')

515-F (5'- GTGCCAGCMGCCGCGGTAA -3'), 806-R (5'-GGACTACVSGGGTATCTAAT-3')

得られた配列解析データについて、複数の解析ツールが統合されたQIIMEパイプラインを用いて、 塩基配列のチェック、OTU (Operation Taxonomic Unit)の選定、代表配列の決定を行うとともに、 各OTUの代表配列について16S rRNA遺伝子データベースに対する相同性検索を行い、系統分類を推 定するとともに菌種構成比を算出した。

16S rRNA遺伝子解析の結果、試験に用いた地下水と堆積岩表面に形成されたバイオフィルムの 微生物群集組成には差異が認められ、バイオフィルム中ではAlphaproteobacteriaの RhodobacteralesやSphingomonadalesに属する種に近縁な生物が優占種として検出された(図 2.4.3-21)。バイオフィルムで特異的に検出された種について、メタゲノム解析で取得したデー タベースを活用して代謝解析を実施した。その結果、これらの優占種に近縁なゲノムは炭酸固定、 硝酸還元、硫酸還元反応に関連する遺伝子を有しており、Sphingomonadalesに属する種以外のす べての種はシトクロムcに関連する遺伝子を有していることから、金属の酸化還元反応に関与する 可能性が示唆された。また、優占種として検出されたRhodobacteralesは、微生物コロイド影響試 験において希土類元素を添加した際に増殖が刺激を受けた種であり、これらの菌が地下環境にお いてバイオフィルムを形成する種である場合には、核種との相互作用によりバイオフィルムに核 種が吸着されることで、遅延効果をもたらす可能性があると考えられる。



図 2.4.3-21 原位置における堆積岩表面に形成されたバイオフィルムとその地下水の

群集組成解析結果



図 2.4.3-22 バイオフィルム中の優占種を対象としたメタゲノム解析による

微生物代謝機能の推定

本研究では、図2.4.3-20に示した「バイオフィルムの核種移行評価手法フロー」に沿って、天 然地下環境におけるバイオフィルムの存在の有無、バイオフィルムの特性調査、及びバイオフィ ルムと金属元素との相互作用の観点から、幌延深地層研究センター地下施設の堆積岩環境を対象 とした調査研究を行ってきた。その結果、原位置環境下において実施した堆積岩表面へのバイオ フィルム形成試験において、約2年間で堆積岩表面に高密度のバイオフィルムが形成されることを 確認した。一方で、ボーリング孔から採取した地下水中からは、高密度のバイオフィルム様微生 物細胞集合体、その細胞近傍には細胞外多糖のような粘性物質が観察されており、これらの細胞 はボーリング孔から地下水を採取する際に数日間バルブを開放した後に高頻度で見られたことか

図中の数字は各生物種のゲノム上の遺伝子数を示す。

ら、岩盤から地下水を大量採取することによって、岩盤亀裂中に形成されていたバイオフィルム が剥がれて地下水とともに採取されたものと考えられた(図2.4.3-23)。この結果は、天然地下 環境の堆積岩岩盤中にバイオフィルムが形成されている証拠を示すとともに、地下水の流速等環 境状態が変化することによって、バイオフィルムが剥離し地下水中に浮遊する可能性を示唆して いる。

地下環境に形成されたバイオフィルムを対象として、それらの金属元素との相互作用に関する 評価を行うために、バイオフィルム中の金属元素濃度を分析し、地下水中の元素濃度との比較に により見かけ上の元素のバイオフィルムへの分配係数を算出した。その結果、バイオフィルムが ウランやトリウム等の重元素を濃集していることが示された。この事象は、岩盤表面に形成され たバイオフィルムが核種移行の遅延効果をもたらす一方で、何らかの環境変化によりバイオフィ ルムが岩盤表面から剥離され、地下水中で浮遊体となった場合には、核種移行を促進させる可能 性を示唆している。しかしながら、今回天然環境から採取されたバイオフィルムはかなり高い密 度で存在していることから、万が一岩盤表面から剥がれた場合でも時間の経過とともに沈降し、 浮遊体ではなくなると推測されるが、その挙動は剥離の規模や塩分濃度等の地下水化学条件によ っても異なる可能性がある。今後は、様々な環境下におけるバイオフィルム特性のデータを拡充 するとともに、バイオフィルム中に共存する鉱物や微生物由来の細胞外高分子物質等も考慮した 核種との相互作用に関する知見の整備が必要である。



図 2.4.3-23 天然地下環境の堆積岩に形成されたバイオフィルム

3) 微生物影響を考慮した核種移行解析と課題

天然バリアにおける微生物の核種移行影響の不確実性を適切に取り扱い、定量的な評価を行う ためには、これらが関与する事象を核種移行パラメータとして反映した性能評価解析が必要とな る。平成25年度は地下水中の浮遊微生物をコロイドとみなし、COLFRACを用いた核種移行解析を試 みた。しかしながら、現状のCOLFRACではバイオフィルムの影響を考慮することができないため、 本事業において平成26年度までに、地下水中の浮遊微生物をコロイドとみなし、COLFRACや核種移 行解析汎用シミュレーションソフトウエアGoldSimを用いて、これまで日本原子力研究開発機構で 構築されてきた核種移行解析モデル(核燃料サイクル開発機構,1999b;仲島ほか,2009;小尾・ 稲垣,2010)に微生物パラメータを追加して、微生物影響を考慮に入れた核種移行解析を実施し た。なお、本検討では、地層処分の人工バリア及び天然バリアを対象とし、特に天然バリアにつ いては、バイオフィルムの分布領域が主に亀裂性媒体であると推測されることから、天然バリア を亀裂性媒体として取り扱う核種移行モデルを対象として微生物影響評価を試みた。平成26年度 に実施した微生物影響を考慮した解析では、解析を行う際にパラメータとして用いる既存データ が限られていたことから、平成29年度までに天然地下環境を対象とした全コロイド濃度、微生物 濃度、バイオフィルム乾燥密度、バイオフィルム厚みのデータを取得した。また、天然地下水中 に存在する全コロイド及び微生物コロイドを対象として、希土類元素をアクチノイド元素のアナ ログとして、天然コロイドへの希土類元素の分配係数に関するデータを取得し、解析に必要なパ ラメータを整備した。それらの知見を踏まえて、平成29年度は、本事業で拡充した微生物関連パ ラメータを用いて、GoldSimを用いた核種移行解析を実施した。

人工バリアについては、第2次取りまとめ、仲島ほか(2009)及び、小尾・稲垣(2010)に準拠 した。本事業で検討した天然バリアにおける核種移行解析モデルを図2.4.3-24に示す。また、本 モデルで追加したパラメータと解析ケースは、表2.4.3-10のとおりである。コロイド濃度につい ては、幌延深地層研究センター地下施設内のボーリング孔から採取した地下水を対象として、原 位置環境下にて孔径0.2 µmフィルターに地下水中の微生物サイズのコロイド粒子を捕集し、重量 測定によって得られた値を用いた。微生物コロイド濃度については、地下施設内のボーリング孔 地下水中の全菌計数値から重量換算した値を採用した。微生物サイズの全コロイドの分配係数に ついては、平成26年度に実施した解析では、天野ほか(2013)によって報告された幌延における 地下水と希土類元素の収着試験によって求められた値のうち、最大値として取得されたLaの値を 参考にしたが、本事業において複数の試料を用いて取得した分配係数の方が高い値が得られてお り、信頼性や保守性の観点から本事業の値を採用することとした。本事業で希土類元素を核種の アナログ元素として取得された分配係数の中で、III価核種のアナログとなるEuの値を用いること とした。Zr(IV), Tc(IV), Th(IV), U(IV), Np(IV)については、Eu(III)とTh(IV)の堆積岩への収 着・拡散挙動は大きな相違がないという研究事例(日本原子力研究開発機構, 2011)や天然有機 物を例としたTh(IV)に対する親和性がEu(III)のそれと比較して10倍程度高くなる(Maes et al., 2011)という知見を踏まえて、ここではEuの値を設定した。微生物コロイドへの核種の分配係数 についても、本事業で取得された微生物コロイドに対する希土類元素の分配係数値の中で、Euの 値を全コロイドの分配係数と同様に設定した。バイオフィルムの分配係数については、本事業で 取得した実測値やAmano et al. (2017)の値を採用し、参考データの知見が不足している元素につ いては、バイオフィルムによる核種の遅延効果が最小限となる1を設定値として用いた。なお、バ

2 - 242
イオフィルム影響パラメータとして考慮される空隙率及び屈曲度については、バイオフィルムが 母岩を被覆することにより生じる母岩に対する核種のマトリクス拡散の抑制に反映されるパラメ ータであるが、屈曲度については参照データがないため、影響が最大となるように設定値として1 を用いた。



図 2.4.3-24 亀裂性媒体におけるコロイド及びバイオフィルム影響を考慮した 一次元平行平板モデルの概念図.(核燃料サイクル開発機構、1999b を改変)

核種移行解析結果を図2.4.3-25及び図2.4.3-26に示す。解析の結果、全コロイド影響を考慮した 解析ケースで核種移行の助長が顕在化することが示されたが、原位置環境下で取得されたバイオ フィルム特性に基づくバイオフィルム影響を考慮に加えた場合、バイオフィルムが核種の遅延効 果をもたらすことが示された。平成26年度に実施した核種移行解析においては、バイオフィルム に関するパラメータが不足していたため、限られた知見を用いて暫定的に設定したパラメータを 用いて解析を行っており、バイオフィルム影響を考慮した解析ケースについては、レファレンス ケースと比較して変化が認められなかった。しかしながら、原位置環境において取得されたバイ オフィルム密度、厚み、各元素の分配係数値を設定した場合、全コロイドのみの影響を考慮した 解析ケースと比較して著しい遅延効果が認められており、より現実的な信頼性の高い影響評価結 果が得られているものと考えられる。微生物コロイドを対象とした影響評価については、微生物 コロイドの密度が全コロイドに対する密度と比較して小さいことや、設定値として用いた分配係 数値も全コロイドに対する値と比較して小さいことから、微生物コロイドへの核種の収着反応の みを考慮した場合、核種移行への影響は限定的であるといえる。しかしながら、本事業で実施し た核種移行解析は既存の核種移行モデルに微生物に関連したパラメータを追加・変更することに よって実施されたものであり、本モデルには微生物特有の重要な現象である核種の"取込み反応"、 すなわち、コロイド及びバイオフィルムの形態として存在する微生物が核種を細胞内に濃集、形 態変換、鉱物化する「不可逆反応」を組み込むことができていない。したがって、より信頼性の

高い微生物影響評価を行うためには、微生物固有の現象である核種に関連する代謝反応を考慮に 入れたモデルの開発が必要である。

	コ ロイド濃度 [kg/m ³]	コロイドへの 核種の 分配係数 _{K_d} [m ³ /kg]	バイオフィルム の乾燥密度 ²⁾ [kg/m ³]	バイオ フィルム の厚み [mm]	<mark>バイオフィルム への核種の</mark> 分配係数 K _d [m ³ /kg]	バイオフィ ルムの 空隙率 ¹⁰⁾	バイオフィ ルムの 居曲度
レファレンスケース_H12 ¹⁾	-	-	-	-	-	-	-
コロイドケース _H12 ¹⁾	0.001	1000	-	-	-	-	-
コロイド _H26	0.0006 ²⁾	3160 ⁵⁾	-	-	-	-	-
バイオフィルム _H26	-	-	0.038 ⁶⁾	0.1 ⁸⁾	3160 ⁵⁾	0.1	1.0 ⁸⁾
コロイド+バイオフィルム_H26	0.0006 ²⁾	3160 ⁵⁾	0.038 ⁶⁾	0.1 ⁸⁾	3160 ⁵⁾	0.1	1.0 ⁸⁾
全コロイド _H29	0.00166 ³⁾	表(a) 参照					
全コロイド+バイオフィルム_H29	0.00166 ³⁾	表(a)拳照	18.8 ⁷⁾	0.01 ⁹⁾	表 (c)拳照	0.1	1.0 ⁸⁾
微生物コロイド _H29	0.00005 ⁴⁾	表(b)拳照					
微生物コロイド+バイオフィルム _H29	0.000054)	表(b)拳照	18.8 ⁷⁾	0.01 ⁹⁾	表(c)拳照	0.1	1.0 ⁸⁾

表 2.4.3-10 既存の核種移行モデルに追加したパラメータと解析ケース

1) 核燃料サイクル開発機構(1999), 2) 日本原子力研究開発機構(2014), 3) 日本原子力研究開発機構(2017), 4) 日本原子力研究開発機構(2017), 5) 天野ほか(2013), 6) Anderson et al., (2006), 7) 日本原子力研究開発機構(2017), 8) 文 献データなし, 9) 日本原子力研究開発機構(2017), 10) Ise et al., (2014),

(a) 全 コ	ロイド		(b) 微生物コロイド		(c) バイ	オフィルム		
元素名	分配係数 (m ³ /kg)	文献	元素名	分配係数 (m ³ /kg)	文献	元素名	分配係数 (m ³ /kg)	文献
Se	1000	1	Se	1000	1	Se	3999	3
Zr	650980	2	Zr	16900	2	Zr	120000000	3
Nb	1000	1	Nb	1000	1	Nb	1	
Тс	650980	2	Тс	16900	2	Тс	12000000	3
Pd	1000	1	Pd	1000	1	Pd	1	
Sn	1000	1	Sn	1000	1	Sn	1	
Cs	1000	1	Cs	1000	1	Cs	297	3
Sm	650980	2	Sm	16900	2	Sm	5280	2
Pb	1000	1	Pb	1000	1	Pb	320000	3
Ra	1000	1	Ra	1000	1	Ra	1	
Ac	1000	1	Ac	1000	1	Ac	1	
Th	650980	2	Th	16900	2	Th	12000000	3
Ра	1000	1	Ра	1000	1	Ра	1	
U	650980	2	U	16900	2	U	3952381	3
Np	650980	2	Np	16900	2	Np	12000000	3
Pu	650980	2	Pu	16900	2	Pu	5280	2
Am	650980	2	Am	16900	2	Am	5280	2
Cm	650980	2	Cm	16900	2	Cm	5280	2
1: 核燃料	;核燃料サイクル開発機構(2000), 2; 本事業, 3; Amano et al., (2017)							

本事業において、天然の地下環境に存在する全コロイド、微生物コロイド、バイオフィルムを 対象として、それらの特性データ及び核種の分配係数に関する知見を拡充し、これらの影響を考 慮したより信頼性の高い核種移行影響評価を行うことが可能となった。今後は、本事業で取得し た各パラメータの信頼性を高めるとともに、様々な地下環境を対象とした微生物関連データを拡充し、微生物代謝反応を考慮に入れた影響評価モデルの構築やデータ整備を行っていく必要がある。









2.4.4 セメント系材料によるニアフィールド岩盤への影響評価技術の開発

目的と実施概要

処分場建設時には、湧水抑制対策としてセメント系材料を用いたグラウト施工が行われること が想定される。セメント系材料は、人工バリア材料のみならず、周辺岩盤に化学的影響として変 化を生じさせ天然バリアの性能を低下させることが懸念される。これまで、セメント系材料によ る周辺岩盤への影響に関する研究が国内外で行われているが、特に亀裂性媒体においては物質移 行を促進もしくは遅延する両ケースの研究事例が報告されており、現状十分な知見が得られてい るとは言い難い (Steefel and Lichtner, 1994; Bateman et al., 1998, 1999; Soler, 2003等)。 特に、実際の地下環境におけるグラウト材料そのものの変遷やセメント系材料による周辺岩盤へ の影響に関する知見は乏しいと言える。

以上の背景の下、地層処分の安全評価の信頼性向上に向けて、原位置におけるセメント系グラウト材料の変遷とその周辺岩盤への影響について理解すると共にこれらの概念モデルの構築を目標として平成27年度から3ヶ年の研究を進めている。

瑞浪超深地層研究所では、換気立坑の深度-200 m付近、深度-200 mの水平坑道、深度-300 mの 研究アクセス坑道、換気立坑の深度-400~500 m及び深度-500 mの研究アクセス南坑道においてプ レグラウチングが実施されている(見掛ほか,2010;石井ほか,2011など)。これまでに、深度 -200 mの水平坑道から採取した施工後約4年半経過したグラウト材料で充填された割れ目を含む 岩石試料等を用いた検討が進められている(鵜山ほか,2015)。また、深度-200 mの坑道周辺の 湧水のpHは施工後2年程度で天然の地下水のpHと同程度に低下することが確認され、これは周辺地 下水の流入に伴う希釈に起因するもの推定されている(笹本ほか,2012)。さらに、平成27年度 には、図2.4.4-1に示すような深度-300 mの研究アクセス坑道から採取した施工後3年程度のグラ ウト材料を対象とした観察を実施した結果、グラウト材料自体も炭酸化(方解石化)しつつある ことが確認された(日本原子力機構開発機構,2016a)。加えて、平成28年度はグラウト材料の初 期状況把握のためのセメント供試体の作製・観察、施工後約3年経過したグラウト材料コア試料の

観察・分析及び施工後約7年経過したグラウト材料コ ア試料の採取・観察を実施し、グラウト材料はセメン ト供試体に比べて早い時期から中性化が進行してい る可能性や、坑道を解放している段階ではグラウト材 料による周辺岩盤への化学的影響が生じ難い可能性 があることが考えられた(日本原子力研究開発機構, 2017a)。

そこで、平成29年度は、既存試料を用いた通水箇所 及びその周辺の鉱物種の分布の把握、グラウト材料・ 岩盤の変遷把握、グラウト材料及び岩盤の変遷を把握 する通水試験により、グラウト材/岩盤相互作用メカ ニズムに関する情報の拡充と概念モデルの構築を実 施した。



図2.4.4-1 深度300m研究アクセス 坑道におけるグラウチング充填割れ 目の位置と状況

(2) グラウト施工領域の概要と周辺環境の変遷

岩盤やグラウト材料の変遷をより詳細に把握・評価するため、深度-300 m研究アクセス坑道の 試料採取箇所の近傍にあるグラウト材注入孔2孔(A-SP-198号孔及び199号孔)の湧水量や水質に 関する情報(新宮ほか,2011,2012;大森ほか,2013,2014a,2014b;林田ほか,2016)を整理 した。グラウト材注入孔2孔からの湧水量と、湧水量算定式(見掛ほか,2014)を用いて算出した 透水係数を図2.4.4-2及び図2.4.4-3に示す。



グラウト材注入孔2孔におけるグラウチング充填割れ目(図2.4.4-1)の湧水量は、坑道全体と 同様に施工直後は減少するが約2年経過後の2011年頃から増加する傾向が見られた。その後、施工 後4~5年の2013年頃から定常化している。

また、地下水のCa濃度とpH、HCO3⁻濃度についても198号孔及び199号孔の情報を整理した。地下 水質は、坑道掘削により浅部の地下水の流入による地下水の混合が明らかになっており、深度300 mの地下水に浅部の地下水が混合してCl⁻濃度が低下している(野原ほか,2016)。一方、Cl⁻濃度 とCa濃度に相関があることから(図2.4.4-4)、Cl⁻濃度から算出したCa濃度を現在の濃度から引

くことで、地下水由来以外のCa濃度の増加 分が推定できると考え、増加分の濃度とと もにpHの推移を図2.4.4-5に示した。

その結果、Ca濃度はグラウチング施工直後と比較して3~4年後は増加傾向であり、 その後は緩やかな低下傾向が認められた。 pHは施工直後から低下傾向であった。HCO₃-の推移は図2.4.4-6に示したが、大きな変化は見られなかった。





図 2.4.4-5 グラウト材注入孔における地下水中 Ca 濃度増加分及び pH の推移



図 2.4.4-6 グラウト材注入孔における地下水 HCO3-濃度の推移

(3) セメント系グラウト材料とその周辺岩盤の変化

昨年度作製したセメント供試体(水セメント比(以下、W/C) =1.0)と、深度300m研究アクセス坑道のグラウチング施工箇所近傍において2011年度に採取した施工後3年経過した試料(湯口ほか,2013)(以下、3年試料)及び2016年度に採取した施工後7年経過した試料(日本原子力研究開発機構,2017a)(以下、7年試料)を用いて、薄片を作製して顕微鏡やXRD等により観察を行って比較し、グラウト材料の変遷を把握した。

初めに、顕微鏡観察結果を図2.4.4-7に示す。セメント供試体でも方解石を確認するとともに、 W/Cが大きくなると方解石の大きさは大きくなる傾向が認められた。3年試料及び7年試料では、グ ラウト材中の亀裂や周辺岩盤などとの境界部に方解石と推定される鉱物の密集部(図中の明るい 領域)が確認された。



3年試料



次に各試料のグラウト材の部分についてSEM観察を行った。その結果を図2.4.4-8に示すが、3 年試料では空隙はほぼ認められないものの、7年試料は他の試料に比較して大きな空隙が認められ た。また、3年試料及び7年試料では亀裂も確認された。さらに、これらの試料のXRD分析を行った 結果を図2.4.4-9に示す。施工年数の経過によってポルトランダイト(Ca(OH)₂)のピーク強度は 減少するとともに、方解石のピーク強度が増加する傾向が見られた。



セメント供試体 (W/C=1.0) 7年試料 3年試料 図 2.4.4-8 セメント供試体、3年試料、7年試料の SEM 観察結果



図 2.4.4-9 セメント供試体、3 年試料、7 年試料の XRD 分析結果

これらの結果と前述の(1)の結果を踏まえると、グラウチング施工後3年及び7年経過するとグ ラウト材に空隙や亀裂等の局所的な変化が生じており、これらの変化が地下水の透水性やCa濃度 の増加や定常化に関係していることが考えられる。より大きなスケールにおける天然の亀裂の性 状やグラウト材の変質の状態などの影響は把握するためには、さらなる調査が必要である。

(4) グラウト材料及び岩盤の変遷を把握する通水試験

昨年度までに把握した知見に基づく概念モデルの妥当性の検討に向けて、グラウト材料及び岩 盤について地下環境における変遷および影響把握を目的として、室内試験を実施している。具体 的には、深度300m研究アクセス坑道で取得した岩石試料を用いて、これに接触させる形でセメン ト供試体を形成する。その後、岩石試料とセメント供試体を剥離して両試料間にスペーサー(酸 化アルミニウム)を設置して空隙を設定した上で、深度300m研究アクセス坑道から採水した地下 水を通水させて、両試料の変遷を把握する。通水期間は2週間と1ヶ月の2条件とした。通水試験の イメージを図2.4.4-10に示す。

通水後の岩石試料とセメント供試体は、偏光顕微鏡観察,エネルギー分散型X線分析装置付きの 走査型電子顕微鏡(SEM-EDS)による観察・分析、微小領域を対象としたX線回折(μ-XRD)分析、 通水前後の地下水の水質分析を行った。

その結果、いずれの通 水期間の場合も通水区 間にカルサイトの沈殿 物が確認された。薄片観 察結果を図2.4.4-11に 示す。4週間通水した試 料について、通水区間に おいてカルサイトの沈



殿物やセメント供試体中の空 隙が確認された。通水後の水 質変化を図2.4.4-12に示すが、 pHやNa⁺、Ca²⁺濃度は通水後に 減少した後、安定したことが 分かる。これらから、地下水 中のCa及びセメント部分から 供給されたCaと、地下水に含 まれるHCO3⁻が反応してカルサ イトが生じたものと考えられ るが、pHやCa濃度が通水後1日 目で減少していることから、 通水後1日でカルサイトの沈 殿といった反応が発生したこ とが考えられる。





図2.4.4-12 通水後の水質変化

(5) ニアフィールド岩盤への影響評価技術に関する検討・課題

平成27年度からこれまでの研究を踏まえ、グラウト材(OPC)と岩盤との相互作用のメカニズムの変遷に係る概念モデルを図2.4.4-13に示す。

グラウト材と岩盤との間に、透水性に寄与する開口幅があるとした場合、グラウチング施工直 後は施工箇所の透水性は目標値まで低下する。グラウト材は混錬及び地下水との接触により、水 セメント比が高いことからグラウト材の一部が炭酸化している。これは、平成28年度のセメント 供試体の観察より明らかになっている(日本原子力研究開発機構,2017a)。

その後、グラウト材中の ポルトランダイト等の溶解 によりCaが溶脱し、地下水 中のpH濃度の上昇、Ca濃度 とグラウチング割れ目の透 水性が上昇することが考え られる。同時に、地下水中 のHCO3⁻との反応によりグラ ウト材の割れ目近傍に方解 石密集層が形成される。(2) の1)及び2)で述べたよう に、充填割れ目からの透水 性と地下水中Ca濃度及びpH の上昇が見られているが、 これらはポルトランダイト の溶解と関係していること が考えられる。



図2.4.4-13 グラウト材/岩盤相互作用メカニズムの変遷に 係る概念モデル(案)

さらに時間が経過すると、亀裂面での方解石の密集または沈殿が起こることにより、透水性の 定常化及び地下水中Ca濃度の定常化や低下が生じるものと考えられる。これは、図2.4.4-5に示し ているように、グラウチング施工から約4年経過するとCa濃度が減少する傾向が見られていること を踏まえている。セメント系材料からのCaの溶脱低下の原因として、HCO3⁻を含む水とセメント系 材料との通水試験から、水-セメント接触面に方解石が形成されることで、Caの溶脱が抑制される ことが考えられるが(蔵重・廣永,2007)、溶解度の高いポルトランダイトから溶脱した後に比 較的溶解度の低いC-S-Hからの溶脱が開始することにより少なくなることも考えられる(山本・廣 永,2006)。

坑道閉鎖後は、湧水量は低下する(飽和状態)ことが予想されることから、動水勾配の低下に よる湧水量の低下、すなわち流速の低下が想定される。高pHの地下水に起因するポルトランダイ トは早期に全てが溶脱するとも限らないため、流速が低下するとグラウト材と接触している地下 水の高pH化によって岩盤側への影響の可能性が考えられる。

なお、今年度実施した室内通水試験から得られた図2.4.4-11の薄片分析結果及び図2.4.4-12の 水質変化から、セメント共試体中の空隙や割れ目における方解石の形成が短期間(2~4週間)で 発生することが確認できた。より長期の通水によってどのような状況になるのか把握する必要が ある。

このように、瑞浪の実際の地下環境での試料の分析を踏まえてグラウト材/岩盤の変遷や地下水 の情報を経年ごとに整理して検討することにより、グラウト材/岩盤の相互作用メカニズムをモデ ル化した。今後は、モデルと全体挙動との関係の把握するため室内試験方法のさらなる検討や、 より大きなスケールや長期間における相互作用メカニズムを把握するための手法、解析・予測評 価モデルへの反映方法の検討が必要と考えられる。

2.5 ニアフィールド複合現象/核種移行の体系的評価に向けた技術開発

本節では、第2章の2.2~2.4節に示したサブタスクの成果を集約し、ニアフィールドの環境変遷 とバリアシステムの状態変遷(以降、「ニアフィールドシステム変遷」という)、およびそれら の不確実性を考慮して核種移行を評価できる技術(以降、「ニアフィールド総合評価技術」とい う)の開発について述べる。

2.5.1 目的とアプローチ

平成25年度に検討したニアフィールド総合評価の概念を図 2.5.1-1に示す。すなわち、処分シ ステムの長期性能に影響を及ぼす可能性がある要因に対し、個々の現象に忠実なモデル開発を行 い、現象の相関関係を考慮しながら個別現象モデルを適切に組み合わせて複合現象評価を行う。 これによりシステム全体としての環境や状態の変遷についての知見を拡充し、この知見を核種移 行の場の設定に反映させて核種移行解析を行うという構造である。

以上の評価を体系的に実施するために、平成26年度~平成29年度の検討では、

- ・ 必要となる個別現象の情報・知見の集約
- ニアフィールドシステム変遷についての分野横断的・整合的な現象解析に向けた共通モデル・
 シナリオの整備
- ・ ニアフィールド複合現象評価手法の開発
- ニアフィールドシステム変遷の理解に基づき核種移行解析を行う手法の開発
- を行い、これらの成果をニアフィールド総合評価システムとして取りまとめた。



図 2.5.1-1 ニアフィールド総合評価の概念(日本原子力研究開発機構, 2014a)

平成27年度までに、ニアフィールド総合評価システムの全体構想の検討、ニアフィールドシス テム変遷に係る現象理解や個別モデル開発の情報・知見の調査及び集約、分野横断的・整合的な 現象解析に向けた共通モデル・シナリオの整備を行った(日本原子力研究開発機構, 2015a)。平 成28年度および平成29年度は、ニアフィールド複合現象を評価するための連成解析手法、ニアフ ィールドシステム変遷を考慮して核種移行解析を行う手法、および成果の体系化手法の開発に 取り組んだ。

2.5.2 ニアフィールド総合評価システムの開発

ニアフィールド総合評価システムは、ニアフィールドシステム変遷を評価するためのニアフィ ールド複合現象解析モデル、ニアフィールドシステム変遷を考慮して核種移行解析を行うニアフ ィールド核種移行解析モデル、各解析・評価で必要となる共通モデル・シナリオ・データベース、 成果の体系化やユーザー支援に関するツールと、これらのモデルやツール、データベースの動作 基盤としての役割を果たす総合評価プラットフォームで構成される(図2.5.2-1)。平成28年度ま でに、性能評価、現象理解、モデル・計算科学、知識マネジメントという4つの視点から定めたシ ステムの開発目標(日本原子力研究開発機構, 2016a)を達成するために求められる、システム構 成要素の機能要件を具体化し、機能要件を満たすための総合評価システムの設計およびプロトタ イプの開発を行った(日本原子力研究開発機構, 2017a)。平成29年度は、ニアフィールド複合現 象解析モデルの高度化を中心としたシステムの改良を行い、本システムを用いて、TRU廃棄物地層 処分におけるニアフィールド変遷と核種移行に関する例題を対象とした試解析を実施した。また、 本技術開発で得られた成果を含め、第2章で得られたニアフィールドシステム変遷と核種移行に 関する一連の成果を体系的に取りまとめるための手法を提案した。





(1) ニアフィールド複合現象解析モデルの開発

ニアフィールドシステム変遷の評価では、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 個別の現象に分解してしまうと逓増や逓減といった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。また、こうした連成解析技術では、処分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、コンクリートの割れ目や異種材料の境界面近傍では、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。こうした局所的な振る舞いを適切に評価するためには、高い解像度でモデル化し解析へ 反映することが重要となる(以上、日本原子力研究開発機構、2015b)。

以上のようなマルチフィジックスとマルチスケールの複合問題に対処するために、ニアフィー ルド複合現象モデルでは、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連成解析技術を構築する。また、個別現象について最新の知見を活用する という観点から、既に各分野で研究が進められている、また今後進められる最新のモデルや知見 を取り込めるような柔軟性が求められるため、それぞれの分野で独自に開発された対象や手法の 異なる種々の解析コードを、総合評価プラットフォーム(図2.5.2-1)上で適切に組み合わせて連 成させる手法を開発する。このプラットフォームの開発環境としては、国際的に利用されている モデル連成フレームワークOpenMI(http://www.openmi.org/)を利用する。平成28年度には、TRU廃 棄物地層処分施設におけるセメント系埋め戻し材のひび割れ周辺部などの局所スケールに対して 高い解像度で解析を可能とするための個別要素法力学解析コードと可変グリッド型化学反応-物 質輸送解析コード間のマルチフィジックス連成解析手法を開発した。本年度は、このマルチフィ ジックス連成解析手法と、処分施設全体を解析対象とすることが可能な有限要素法力学解析コー ド及び水理解析コードを合わせたマルチスケール・マルチフィジックス連成を行うための手法を 開発し、ニアフィールド複合現象解析モデルに反映させた。

1) ニアフィールドシステム変遷に関する連成解析の概念

本手法開発では、平成28年度に引き続き、TRU地層処分施設の処分坑道を対象とした。処分坑 道内の埋め戻し材にセメント系材料を想定するTRU地層処分施設(Gr3/4)では、鋼製材料の腐食 膨張などによってコンクリート埋め戻し材にひび割れが生じることが考えられる。ひび割れが生 じた箇所では、ひび割れ部を中心としたコンクリート成分の溶脱により強度が低下することとな り、さらにひび割れが進行するといった現象が生ずる可能性がある。また条件によっては、割れ 目内を二次鉱物が生成して塞ぐことにより、連続するプロセスを抑制する可能性もある。本検討 では、こうしたコンクリートのひび割れ発生・進展とその周囲の化学的変質について、局所スケ ールの現象が坑道全体スケールの挙動にどのような影響をおよぼすかという点に着目しつつ化学 -物質輸送-力学連成解析を行う。

図 2.5.2-2に、TRU地層処分施設(Gr3/4)の処分坑道を対象とした連成解析の概念を示す。処 分坑道全体スケールでは、岩盤クリープおよび鉄腐食膨張を考慮した坑道全体の変形を扱う有限 要素法による力学解析コードMACBECE2014(平野ほか、2016)の改良版(2.3.4 (2) 2)項参照、本 節では以降単にMACBECEと記す)、地下水との反応によるコンクリート埋め戻し材やコンクリート 支保工の化学的変質解析を扱う可変グリッド型化学-物質輸送解析コードGARFIELD-CHEM(Grid Adaptive Refinement FInite ELement Discretisation-CHEMistry)、坑道全体を横切るような 地下水流れを扱う水理解析コードFEMWATER(Hsin-Chi et al., 1997)を用いた低解像度の連成 解析を行う。このような体系で力学解析を行うと、2.3.4 (2) 2)項で示したように、廃棄体部か ら支保までを貫通するようなひび割れが廃棄体の隅角部周辺に集中して生じることが予想される (例えば、図 2.5.2-2の扇形で示した部分)。そこで、ひび割れの入りやすい坑道の一部を対象 として、粒状体個別要素法(DEM)による力学解析コードDEAFRAP(Distinct Element Analysis for FRActure Propagation)を用いた高解像度の力学解析を行う。MACBECEからひび割れの発生 位置とその時点での施設全体の変形および応力状態の情報が得られるのに対して、DEAFRAPから はひび割れ発生域における局所スケールでのひび割れの形状、本数および連続性などの情報を得 ることができる。GARFIELD-CHEMでは、ひび割れ発生域に対しては高解像度の解析を行うように グリッド変更を行い、DEAFRAPから得られたひび割れの詳細情報を反映させたマルチスケールの 化学-物質輸送解析を行う(詳細なデータ授受、連成フローについては後述する)。こうした処 分坑道全体スケールの連成解析モデルと局所スケールに対して高解像度で連成解析を行うモデル をOpenMI上に構築し、これらモデル間で双方のパラメータ交換を含むマルチスケール連成解析を 実施する。





2) 連成解析の手順

図 2.5.2-2に示した連成解析の概念に沿って、連成解析フローを具体化し、ニアフィールド複 合現象解析モデルを作成した。表2.5.2-1に、連成解析で用いた個別解析コードの概要を記す。

表 2.5.2-1 連成解析に組み込む個別解析コード一覧

解析コード名称	解析コードの概要				
GARFIELD-CHEM	可変グリッド法を用いた有限要素法による化学-物質輸送解析コード。				
	日本原子力研究開発機構(2015b)で開発したモジュールを用いて本事業				
	で改良・拡張。				
MACBECE	人工バリア材等の変形や割れを表現する有限要素法による力学解析コー				
	ド。MACBECE2014(平野ほか、2016)の改良版(2.3.4 (2) 2)項参照)。				
DEAFRAP	人工バリア材等の変形や割れを表現する粒状個別要素法による力学解析				
	コード。日本原子力研究開発機構(2015b)の解析コードを用いて本事業				
	で改良・拡張。				
FEMWATER	有限要素法を用いた静的な水理解析コード (Hsin-Chi et al., 1997)				
GARFIELD-RNT	GARFIELD-CHEMと同様に可変グリッド法を取り入れた核種移行解析コー				
	ド。本事業で開発。				

連成解析フローを図2.5.2-3に示す。図2.5.2-3の解析フローは以下のような手順で連成解析を 行うことを示しており、基本的には既に述べたように、GARFIELD-CHEM とMACBECEによる坑道全体 スケールでの化学-物質輸送-力学連成解析を主軸とし、DEAFRAPの力学解析はひび割れの詳細情 報を得るために補足的に用いるものとする。

なお、データ・情報の受け渡しに関するルールなどの詳細については2.5.2(1)3)項で述べる。

- ① GARFIELD-CHEM と MACBECE による坑道全体スケールの化学-物質輸送連成解析を行う。 GARFIELD-CHEM では、地下水との反応によるコンクリート埋め戻し材やコンクリート支保工 の化学的変質解析を行い、その変質解析で得られる間隙率変化の情報を MACBECE に反映させ る。MACBECE では、岩盤クリープと鋼製材料の腐食膨張を考慮した坑道全体の力学解析を行 い、力学変形による間隙率変化の情報を出力する。GARFIELD-CHEM では、この力学変形によ る間隙率変化の情報に基づき、物質輸送特性(ここでは拡散係数)を変化させて計算を行う。 図中には解析コード間のデータ授受を一組の赤い矢印で表しているが、実際には GARFIELD-CHEM と MACBECE との間のデータ授受は決められたステップ数毎に複数回実施されることに なる。MACBECE では、ひび割れが発生したと判定された要素に対して、当該要素における歪 み量を任意の本数のひび割れ開ロ幅に換算して出力できるので、このひび割れ開ロ幅の出力 結果を参照して、坑道の埋め戻し材領域をひび割れが貫通したと判定できるタイミングまで 坑道全体スケールでの連成解析を行う。
- ② ①で得られた MACBECE のひび割れ開口幅分布を基に、坑道の埋め戻し材領域をひび割れが貫通したと判定したタイミングで、「割れ判定領域」という領域を設定する。割れ判定領域とは、基本的に MACBECE でひび割れが生じたと判定された要素の集合体を含む領域である。この割れ判定領域を対象として、DEAFRAP の解析を行う。
- ③ ②の割れ判定領域を対象とした DEAFRAP の力学解析を実施し、ひび割れの形状、開口幅、本数および連続性などの詳細情報を得る。DEAFRAP の力学解析では、セメント系材料のカルシ

ウム溶脱率及び間隙率と剛性・圧縮強度との関係(奥津ほか,2005)を参考に、間隙率と強度・剛性の関係式を導出し、その関係式に基づき、DEAFRAPの力学モデルにおける粒子間結合ばねの剛性や強度を間隙率の関数として表現している。このDEAFRAPの力学解析では、①で得られた MACBECE による割れ判定領域境界上の変位の時間変化の情報を反映するとともに、同じく①で得られた GARFIELD-CHEM の化学変質による間隙率変化の情報を反映する。

- ④ FEMWATER は水理場の状態を解析するコードであり、②のひび割れが貫通したと判定したタイ ミングで、③で得られた割れ判定領域におけるひび割れの詳細な情報と、ひび割れ部以外の MACBECE で得られた坑道全体の透水係数分布の情報を基に、坑道全体のダルシー速分布を計 算する。求められたひび割れを含む要素のダルシー速から、ひび割れ内の実流速を計算する。 多数のひび割れを有するひび割れ判定領域については、クラックテンソル法によりひび割れ 情報を取り込んで水理解析を行うことが考えられる。この後の⑦以降の連成解析においても、 水理解析は必要に応じてスポット的に実施するものとする。
- ⑤ ④で得られたひび割れ内流速の情報と、③で得られたひび割れの詳細情報を GARFIELD-CHEM に入力する。また、このタイミングで GARFIELD-CHEM のグリッドリファインを行い、ひび割 れとその近傍に相当するセルの大きさを細かくする。
- ⑥ ④や⑤で用いるひび割れの詳細情報については、DEAFRAPの解析で求められる個々の粒子間の結合の破断により生じる割れの中には、選択的な物質移行経路として寄与しない非貫通性の割れも多数含まれ、割れの全てを入力情報として反映することは効率的ではないと考えられた。そこで、既往の検討(日本原子力研究開発機構,2014b)における「連続亀裂」の概念を導入して、物質移行への寄与が大きい連続亀裂のみを抽出し、FEMWATERやGARFIELD-CHEMにひび割れ情報として反映させるものとした。
- ⑦ ⑤のグリッドリファイン後の GARFIELD-CHEM と MACBECE との坑道全体スケールでの連成解析 を続行する。



⑧ 以降、①~⑦を繰り返し行う。

図 2.5.2-3 マルチスケール連成解析の解析フロー

3) OpenMI上でのパラメータ交換方法

図2.5.2-3の解析フローを実行するためのOpenMI上でのパラメータ交換方法を決定した。連成 解析で交換されるパラメータは表 2.5.2-2のとおりである。

	GARFIELD-CHEM	MACBECE	DEAFRAP	FEMWATER
GARFIELD- CHEM	-	化学的変質に起因し た間隙率変化	化学的変質 に起因した	本検討では考慮しない
MACBECE	力学的変形による 物質移行特性の変 化(実効拡散係数)	-	間隙率変化 変位情報 割れ判定領 域	ひび割れ部を除く坑 道スケールの透水係 数テンソル、ひび割れ の位置
DEAFRAP	ひび割れの形状 (詳細な位置,開 ロ幅,本数)	考慮しない(将来的 には亀裂の位置情報 や応力情報等を渡す ことが考えられる)	-	ひび割れの形状に基 づくひび割れ部の透 水量係数 (クラックテ ンソル法による)
FEMWATER	ひび割れ内の流速	※本検討では考慮し ない	本検討では 考慮しない	_

表2.5.2-2 マルチスケール連成解析における交換パラメータ

パラメータ交換方法として、OpenMIの"request-reply"メカニズムを用いた。"request-reply" メカニズムの概念を図2.5.2-4に示す。このメカニズムでは、あるモデルが出力しているデータを、 他のモデルが必要になった時に取得するものであるが、OpenMIではこのデータを取得する機能と して"GetValues"という関数を個別モデルのインタフェイス(OpenMI上では"Wrapper "と呼ば れる)に実装する。あるモデルAが他のモデルBからのデータを要求した際に、AのWrapperプログ ラムがBのWrapperプログラムのGetValues関数を呼び出し、必要な数値を取得するというもので ある。複数のモデルを連成させる際には、図 2.5.2-4に示した例の様に単純にGetValues関数を連 続させる場合やフィードバックをかけるような場合が考えられる。また、連成解析を行う際には 初めにあるモデルが連成解析を開始するための「トリガー」としてはたらく必要がある。今回の 連成解析は、MACBECEがトリガーの役割を果たしており、最初にGARFIELD-CHEMに計算へリクエス ト(化学的変質による間隙率 θ c を取得するリクエスト)を送り、GARFIELD-CHEMに計算へリクエス ト(化学的変質による間隙率 θ c を取得するリクエスト)を送り、CARFIELD-CHEMに計算へリクエス ト(化学的変質による間隙率 θ c を取得するしており、最初にGARFIELD-CHEMに計算へリクエス を行う時点に相当するまでの計算を行って θ c を計算し、これをMACBECEに渡して MACBECEの最初のタイムステップの計算が開始するという流れである。最初のGARFIELD-CHEMの計 算を行う時点ではMACBECEからの情報が渡されていないので、力学的な変形がないと仮定して計 算することになる。

GetValues関数を呼んだ際に、もし既に値が計算されていれば単純に値を返すだけであるが、計 算がされていない場合は、何らかの仮定によって値を内挿する必要がある。また、同様にモデル 間のタイムステップが合っていない場合も内外挿をする必要があるとともに、単位が揃っていな い場合などは変換を行う必要がある。以上のような計算の実行を指示するコントローラ機能、タ イムステップ内は不変と近似させる時間的補完機能、重み付け平均等による空間的補間機能およ び単位変換機能等はOpenMIの内部機能として実装されており、これを活用した。



図 2.5.2-4 "request-reply" メカニズムを用いた連成例

一方、図2.5.2-3の解析フローを実行するためには、データ受け渡しに独自のルールを設定し、 データ変換を行う必要がある。表2.5.2-2に示したように、GARFIELD-CHEMからMACBECEへは化学的 変質による間隙率変化を渡すこととしているが、GARFIELD-CHEMにおける化学-物質輸送解析では、 間隙率を鉱物組成と鉱物のモル体積から算出するのに対し、MACBECEにおける力学解析で使われ る強度・剛性の間隙率依存性の評価式(2.3.4 (2) 2))は、実測された間隙率に基づいて定式化さ れているため、同じ状態のコンクリートに対して異なる間隙率を設定している場合がある。例え ば、Ca溶脱が0%の健全なコンクリート(W/C=45%)に対して、MACBECEでは間隙率が7.9%である として力学解析を行う(2.3.4 (2) 2))のに対して、GARFIELD-CHEMにおける化学-物質輸送解析で は間隙率を約13%と算出して解析を行う。本検討では、Ca溶脱に伴う間隙率の変化について、それ ぞれのモデルで使われている値を比較し、関係付けを行い(付録1参照)、こうしたパラメータ変 換の機能を追加した。また、GARFIELD-CHEMからDEAFRAPへの間隙率の情報反映では、近接する複 数のセルの間隙率を平均化させる手法の一種である逆距離加重法(Shepard, 1968)を用いて、 GARFIELD-CHEMによって計算された間隙率分布をDEAFRAPにおける各モデル粒子の間隙率に反映さ せる手法(日本原子力研究開発機構, 2017a)を適用できるようにした。

なお、上述の連成解析フローのうち②で抽出されたひび割れ判定領域に対してDEAFRAPの初期 状態(粒子配置や粒子間ばね定数等)を最適化して与えることについてはユーザーによる試行錯 誤的な過程を含むために一般的なルール化が難しく、また、④のFEMWATERとのパラメータ交換に ついては、そもそもOpenMIが時間発展するプログラム間の連成を前提としていて時間の定義など を必要とするため、定常状態に対する水理解析プログラムを組み込むためには大幅なソースコー ドの改良が必要となるなどの理由から、これらの部分についてはWrapperプログラムの機能には 組み入れておらず、本試行では別の処理プログラムを利用しながら手動でパラメータ変換を行っ た。

4) OpenMIを利用した連成解析プロトタイプの構築

以上の連成解析手法に沿って、OpenMIのインタフェイスを利用したニアフィールド複合現象解 析モデルプロトタイプを構築し、化学-物質輸送-力学連成解析を試行した。 ①OpenMIインタフェイスの作成

OpenMIの"request-reply"メカニズムに従いパラメータ交換を自動的に行いつつ連成解析を行 うために、表2.5.2-1に記した個別解析コードのうち、DEAFRAPおよびGARFIELD-CHEMについては以 下の改良を実施し、改良後の個別解析コードに対してそれぞれのWrapperプログラムの作成、後処 理プログラムの作成を行った。

DEAFRAPについては、反応析出物等によるひび割れの閉塞に関する情報を解析に反映する手法 の改良を行った。平成28年度までのモデルでは、間隙率が任意の値まで低下した場合に粒子間の 結合が破断した箇所を再結合させることで二次鉱物の生成等によるひび割れの閉塞を表現してい るため、間隙率の低い領域においてはひび割れが発生した瞬間に再結合してしまう課題があった。 そこで今年度は、ひび割れ発生時点から、ある時刻までの間隙率の変化量を当該時刻におけるひ び割れ閉塞(粒子間の再結合として表現)の判定基準として解析を行うようにDEAFRAPを改良した。 さらに、2.3.4 (2) 2)のMACBECE開発において、新たにMACBECEに導入されたセメント系材料の圧 縮強度・引張強度・剛性とCa溶出率および間隙率の関係式をDEAFRAPにも導入した。ここで、DEM における入力パラメータは粒子間結合ばねの強度・剛性などのミクロパラメータであり、MACBECE におけるモデル全体のマクロな物性値とは異なるものであるが、ミクロパラメータも化学変遷に よるマクロな物性値と同様の変化の傾向を示すと仮定することで関係式を導入した。このように DEAFRAPに新たに導入した機能については、一軸圧縮試験等の単純体系を対象とした解析により、 正しく機能していることを確認した。

GARFIELD-CHEMについては、ひび割れの分岐や、グリッドリファインへの対応を念頭に移流計算 機能の改良を行った。本手法では、解析グリッドとは別に、ひび割れ形状に沿ってツリー状に分 岐する直線状の流路(Crack Pathwayと呼ぶ)を定義し、総流量が一定となるよう各々の流路の流 量を与える。各流量は任意のタイムステップで離散的に更新することが可能である。Crack Pathwayと解析グリッドを重ね合わせると、Crack Pathwayを各グリッドと交わる領域にセグメン ト化することができる。このCrack pathwayセグメント、解析グリッド間で溶存化学種を Sink/Source項として受け渡しをしながら、Crack Pathwayセグメントでは移流を、解析グリッド では化学反応と拡散を、物質収支を保たせながら計算を実施する。改良後の機能については、単 純な解析体系での解析解との比較によって検証を実施した。

MACBECEの改良については2.3.4 (2) 2)の通りである。

②坑道全体スケールの連成解析(MACBECEのGARFIELD-CHEM)

連成解析フロー(図2.5.2-3)の手順に沿って、坑道全体スケールにおけるMACBECEとGARFIELD-CHEMの連成解析の概要を述べる。解析体系を図2.5.2-5に示す。坑道全体の形状、MACBECEの解析 メッシュは平成28年度(日本原子力研究開発機構, 2017a)と同じとした。MACBECEの解析条件な どの設定については2.3.4 (2) 2)の通りである。ただし、ジョイント要素は考慮していない。

GARFIELD-CHEMの解析体系は、坑道外側にミキシングセル境界を設定し、ミキシングセル境界の 外側をモデル地下水組成で濃度固定とした。GARFIELD-CHEMの初期のグリッドはフリーソフトウ ェアGmshを用いて作成した。モデル地下水組成はモデル地下水FRHP(Yui, et al., 1999)を Dolomiteと平衡にしたものである。セメントの鉱物組成、初期間隙水組成(本試解析ではpH12.5 のRegionIIとよばれる状態を仮定した)、溶解/沈殿反応速度式、拡散パラメータ等については日本原子力研究開発機構(2015c)を参考に設定した。温度条件は25℃とし、本事業で整備した熱力 学データベース(JAEA-TDB_v1.07,付録1参照)を用いた。その他の解析条件の詳細については付 録1の第2章に記した。

坑道全体スケールにおけるMACBECEとGARFIELD-CHEMの連成解析では、GARFIELD-CHEMから MACBECEへのパラメータ読み込みはMACBECEのタイムステップである62.5年毎、MACBECEから GARFIELD-CHEMへのパラメータ読み込みは100年毎とした。



図 2.5.2-5 解析体系

(a) \sim (c) : MACBECE, (d) (e) : GARFIELD-CHEM

処分坑道全体スケールの1万年までの解析結果を以下に示す。GARFIELD-CHEMの間隙率の変遷を 図2.5.2-6に示す。廃棄体領域(モルタル部)の初期は20%、それ以外のコンクリート部の初期は 13%である。なお、GARFIELD-CHEMの間隙率には、MACBECEで計算される力学的歪みが考慮されてい ない。連成フローの説明で述べたように、MACBECEで計算される力学的歪みを考慮した間隙率(図 2.5.2-11)は、GARFIELD-CHEMでは実効拡散係数(間隙率の関数として与えている;付録1参照) に反映させている。図2.5.2-6から、時間の経過とともに、支保工の最も外側の領域では徐々に間 隙率が増加していくが、その内側では逆に間隙率が低下していくことがわかる。覆工より内側で は顕著な間隙率変化は見られなかった。Calcite、PortranditeおよびC-S-Hゲル(C/S=1.65)の濃 度分布の変遷をそれぞれ図2.5.2-7、図2.5.2-8および図2.5.2-9に示す。

1万年時点までに、支保工領域でPortlanditeの溶解が顕著に見られる。支保工の最も外側の領 域ではCalciteが増加し、その内側ではC-S-Hゲル(C/S=1.65)が増加している。こうした変化は 外側の数十cm程度の領域であり、それより内側の領域ではほとんど変化は見られなかった。この ように、支保工領域では、地下水との反応によってPortlanditeの溶解が進んだ。最外部では地下 水中のCとの反応によりCalciteが沈殿するが、Portlandite(初期1627.8 mol/m³)の溶解が卓越し たために結果として間隙増加につながったと考えられる。その内側では、Portlanditeの溶解に比 べて、地下水中のSiとの反応により沈殿したC-S-Hゲル(C/S=1.65)が上回ったため、間隙率が10 ~11%にまで低下していた。

また、液相の情報として、pHの変遷を図2.5.2-10に示す。1万年時点で認められる変化は、支保 工の最外部で初期の12.4 (初期間隙水はpH12.5を与えたが、計算の最初のステップで解析条件の 設定により12.4に低下している)から12.2に低下したのみであった。このように固相および液相 の変化は、本解析条件では坑道外縁部の数十cm程度の領域に限定されていた。



図2.5.2-6 間隙率分布 (GARFIELD-CHEM)







図2.5.2-8 Portlandite濃度分布 (GARFIELD-CHEM)



図2.5.2-9 CSH165濃度分布 (GARFIELD-CHEM)



図2.5.2-10 pH分布 (GARFIELD-CHEM)

図2.5.2-11にMACBECEの解析結果から得られたひび割れ判定情報を示す。1000年時には廃棄体 領域隅角部近傍でひび割れが見られ、1万年時には放射状に多くの割れが発生していることがわ かる。特に廃棄体領域隅角部近傍から伸びているひび割れは支保工領域まで貫通したように見え る。また、支保工領域を中心に再接触したセルが見られる。図 2.5.2-12には1万年時のひび割れ 開口幅及び応力の分布を示す。MACBECEのひび割れ開口幅は、ひび割れ判定された単位要素当たり の力学的歪みを1本のひび割れ開口幅に換算して算出したものである。貫通しているように見え る廃棄体領域隅角部近傍からのひび割れは、埋め戻し材領域では1mm以上、覆工・支保領域では数 百μm~1mm以上の分布を示している。覆工・支保領域では再接触したと判定されたセルのひび割 れ開口幅が小さな値になっている。また、図2.5.2-11では、廃棄体領域の側面および上下面にお いても、明確なひび割れ判定領域がx方向およびy方向に直線状に伸びているのが認められる。応 力(σx, σy, τxy)の分布図(図2.5.2-12(b))からは、坑道の側面にはx方向に金属腐食膨張による 圧縮応力が働いており、x方向のひび割れによってv方向の応力が解放されていることがわかる。 同じく、廃棄体の上下の領域ではy方向に応力が働いており、y方向方向のひび割れによってx方向 の応力が解放されている。本解析では、腐食膨張要素である廃棄体パッケージおよび構造躯体と セメントとの間にJoint要素を入れていないが、Joint要素を適切に考慮すれば側面および上下面 の引張りによるひび割れ発生は抑制されると考えることができる。

以上の坑道全体スケールの連成解析結果に基づき、1万年時点で、廃棄体領域隅角部近傍で貫通 するひび割れが発生した可能性があるとみなし、この部分におけるひび割れ発生挙動について DEAFRAPで詳細に解析することとした。



図 2.5.2-11 ひび割れ判定情報 (MACBECE) (赤がひび割れ判定領域、緑が力学的に再接触したと判定された領域を表す)



図 2.5.2-12 ひび割れ開口幅および応力成分の分布 (MACBECE)

③ひび割れスケールの力学解析(DEAFRAP)

上述のMACBECEの解析結果に基づき、DEAFRAPの解析体系(すなわち、割れ判定領域)として、 右上の廃棄体領域隅角部(MACBECE解析体系のx=3.75m、y=2.55mの位置)を含む扇形の部分を設定 することとした(図 2.5.2-13)。連成解析フローに沿って、MACBECEで計算した変位の時間変化 の情報を図2.5.2-13に示した解析体系の外側の境界にを与え、GARFIELD-CHEMで計算した間隙率 分布の時間変化の情報を各DEM粒子に割り振ってDEAFRAPの解析を実施した。坑道スケールの連成 解析からのDEAFRAPへの情報の読み込みのタイミングはMACBECEのタイムステップである62.5年と した。



図 2.5.2-13 DEAFRAPの解析体系

DEAFRAPの解析により得られたひび割れモード、ひび割れ開口幅、応力(gx, gy, txy)の変遷 をそれぞれ図2.5.2-14、図2.5.2-15および図2.5.2-16に示す。それぞれの解析結果の概要は以下 の通りである。ひび割れモード(図2.5.2-14)の図中の数値は、1(青)はひび割れ、3(赤)はDEM粒 子が再結合した部分を示す。初期に覆工・支保工領域でひび割れが発生しているのは、操業・定 置・埋め戻しの過程で生じた応力変化の影響であり、1000年時点では圧縮により再結合している 様子が認められる。1万年時点では、坑道外縁部(支保工領域の外縁部)に細かいひび割れが集中 しており、また廃棄体領域隅角部から坑道外縁部に向かってひび割れが卓越している様子がわか る。ひび割れ開口幅の図2.5.2-14では、連成解析フローの説明で述べたように、「連続亀裂の概 念」に基づき、ひび割れのグループ数が10以上のものを選択して表示している。このグループ数 とは、そのひび割れが所属しているひび割れグループ(連続亀裂)に属する局所的なひび割れの 数であり、ひび割れの連続性を示す指標の1つである。これより、ひび割れの集中している領域で、 比較的大きなひび割れが生じていることがわかる。特に、廃棄体領域隅角部から坑道外縁部に向 かうひび割れが集中した領域に、連続性のある数百µmの開口幅を有するひび割れが生じており、 1万年までに坑道を貫通していることがわかる。応力テンソルの分布(図2.5.2-16)を見ると、坑 道の側面にはx方向の応力、廃棄体の上下の領域ではy方向に応力、廃棄体領域隅角部近傍にはxy 方向に応力が働いているという傾向が見られ、MACBECEの結果と類似していることがわかる。



図 2.5.2-14 ひび割れモード分布





図2.5.2-17に、MACBECEとDEAFRAPの1万年時点でのひび割れ開口幅分布を比較した。グレースケ ールになっているのがMACBECEのひび割れ開口幅、レインボーカラーバーになっているのが DEAFRAPのひび割れ開口幅分布である。いずれも値は0~100µm のレンジで表示している。また、 図中の黄色いマーカーは、後述する貫通ひび割れ選択の手法に従い、貫通ひび割れを表す代表点 (GARFIELD-CHEMのグリッドに写像するためのポイントとなる)として選択した点である。

両者の比較から、以下のようなことがわかる。

- DEAFRAP によって得られた 100 µm 以上の開口幅を有するひび割れの位置は、MACBECE の黒い セル(100 µm 以上の開口幅を有すると算定されたひび割れ判定領域)の位置と、一部はみ 出している部分もあるものの、概ね一致している。特に、廃棄体領域隅角部から右上斜め方 向に向かっているひび割れの傾向についてよく一致している。
- DEAFRAP で得られている坑道外縁部のひび割れについては MACBECE の解析では見られなかった。ただし、DEAFRAP で得られているこの領域のひび割れの内、100 µm以上の開口幅を有するものは少数であり離散的である。
- DEAFRAPの解析境界近傍にひび割れが生成している。これは、MACBECEの解析でひび割れ発 生時に生ずる応力解放による急激な変位によって引き起こされているものと考えられる。す なわち、MACBECEでひび割れ発生時の応力解放に伴う変位の影響が及ぶような範囲に DEAFRAPの境界領域を設定すると、DEAFRAPではその境界領域で急激に変位することになる が、与える強制変位が瞬間的に大きくなると表面粒子の変位に内部の粒子がついていけずに はがれるように破壊してしまう場合がある。こうして境界付近にひび割れが発生すると、そ こを起点にひび割れが伸張し、境界面に割れが集中するようになったと考えられる。このよ うな現象を回避するためには、与える強制変位の大きさに応じて DEAFRAP の時間刻みを調整 してやる等の手法が考えられる。



図 2.5.2-17 MACBECEとDEAFRAPのひび割れ開口幅分布の比較

以下に、図2.5.2-17で黄色いポイントで示した貫通ひび割れの選択方法を記す。

- MACBECE の解析で 100µm 以上のひび割れが存在するとされたセル(図 2.5.2-17 黒い部分)
 に存在する DEAFRAP のひび割れグループの中から、連続性があり、最終的に外縁部まで貫通しているものを貫通ひび割れグループとして抽出した。
- それぞれの貫通ひび割れグループ(図 2.5.2-18)について、属する個別ひび割れの開口幅の情報を統計処理し、当該グループの代表開口幅を決定する。本試行では、図 2.5.2-19のような開口幅の累積度数分布を作成し、99パーセンタイルに相当する 1.16mm を代表的な貫通ひび割れグループの開口幅として設定した。

Year: 10000.0



図 2.5.2-18 選択した貫通ひび割れグループ



図 2.5.2-19 ひび割れ開口幅累積度数分布

④ひび割れスケールの情報を反映させた坑道全体スケールの連成解析 (FEMWATER、MACBECEと GARFIELD-CHEM)

DEAFRAPから得られたひび割れ情報およびMACBECEから得られた坑道内の透水係数分布(ひび割れ部を除く)を用いてFEMWATERによる水理解析を行った。MACBECEから得られた透水係数分布については、ひび割れが貫通した1万年時点のものを用いることになるが、本試行では、力学的変形による透水係数の変化はほとんど見られなかったため、TRU第2次レポートの設定に用いられたパラメータを代用した。ひび割れ部の透水量係数は、DEAFAPの結果に基づき求めたひび割れ開口幅の

代表値を用いて、三乗則に従うものとして導出した。なお、ひび割れ部の位置と形状については、 FEMWATERの解析体系では複雑な形状を入力することはできないため、廃棄体隅角部からx軸方向 に直線状に近似的に与えることとした。以上によって定めたFEMWATERの入力パラメータを表 2.5.2-3に、解析メッシュを図2.5.2-20に示す。

FEMWATERの解析結果から、ひび割れ部を含む領域からEDZに流出する水の総流量を求め、これを ひび割れ内の流量とした。本試行で得られたひび割れ内の流量は7.79×10⁻¹¹ m³/sであった。

パラメー	-タ	値	備考
動水勾配		0.01	TRU第2次TRUレポートの設定
透水係数	セメント系材料(埋め	1e-11 [m/s]	TRU第2次TRUレポートのひび割れ
	戻し材, 覆工, 支保)		なしのコンクリートの透水係数
	廃棄体定置領域	1e-5 [m/s]	砂並として設定
	母岩	1e-9 [m/s]	TRU第2次TRUレポートの天然バリ
			アの透水係数
	EDZ	1e-7 [m/s]	上記の母岩の透水係数の100倍
ひび割れの)透水量係数	1.46e-3 [m2/s]	ひび割れ開口幅と三乗則から設定
ひび割れ位	乙置	Y= ±2.74	各ひび割れグループの平均値から
			設定

表2.5.2-3 FEMWATERの入力パラメータ



図2.5.2-20 FEMWATERの3次元メッシュ

続いて、貫通ひび割れに関する詳細情報(本数、開口幅、位置)とひび割れ内の流量の情報を 用いて、再び、坑道全体スケールのGARFIELD-CHEMとMACBECEの連成解析を行った。

ひび割れの位置をGARFIELD-CHEMに入力し、グリッドリファインを行った結果得られた GARFIELD-CHEMのグリッドを図2.5.2-21に示す。ひび割れ周辺のグリッドの大きさについては、ひ び割れを含んだセルの大きさがそのひび割れ開口幅の100倍以下になるように定めた。本試行で は、ひび割れの開口幅は一律で1.16 mmと設定したため、ひび割れを含むセルの大きさは11.6 cm 以下になるように調整されている。実際のセルの大きさは周囲のメッシュの形状等にも依存し、 今回の場合はひび割れを含むセルの大きさは概ね数cm程度であった。





最初の坑道全体スケールの連成解析では、拡散場が想定されているので廃棄体領域左側境界部 は濃度勾配ゼロとしていたが、貫通ひび割れが発生した後には、坑道断面を横切るような地下水 の流れを定義する必要がある。また、GARFIELD-CHEMでは、ひび割れ内の移流をCrack Pathwayモ デルで計算するので、Crack Pathwayモデルの始点を定義する必要がある。また、Crack Pathway モデルの始点には濃度固定条件を与える必要がある。このためには廃棄体領域中の移流の経路を 検討し、流入した地下水と廃棄体との相互作用の影響などを計算して、これらの情報を反映させ ることが望ましいが、本試行では、以下のような仮想的な設定により、ひび割れ発生による物質 輸送変化と化学的変質の進展挙動を解析することとした。

- FEMWATERの解析のように、仮想的に左右対称にひび割れがはいっているとして、画面の左 側のひび割れ部から地下水が浸透し、廃棄体領域を通って右側のひび割れ部に移動し、ミ キシングセルに抜けていくような経路を想定した。
- GARFIED-CHEMのグリッド上では、廃棄体領域全体に仮想的に大きな拡散係数を与えることで速やかに廃棄体領域中の濃度が均等に近づくように設定した上で、廃棄体領域左側境界部からモデル地下水が流入することとし、当該境界部にひび割れ部の流量と釣り合うフラックスを与えた。浸透する地下水はミキシングセルの境界条件に与えたモデル地下水(pH 8.45)と同じ組成とした。
- Crack Pathwayモデルの始点に与える濃度固定条件には、廃棄体領域左側境界部に与えた モデル地下水と同じ組成を与えることとし、GARFIED-CHEMのグリッド上の廃棄体領域左側 境界部に近いところにCrack Pathwayモデルの始点を置いた解析体系と、廃棄体領域の隅 角部のひび割れ部と直接接する解析グリッドにその始点を置いた解析体系の二通りを検討 した。
- ・ GARFIED-CHEMのグリッド上の廃棄体領域左側境界部に近いところにCrack Pathwayモデル

の始点を置いた場合は、廃棄体領域上のCrack Pathwayセグメントと解析グリッドとの間 でSink/Sourceの受け渡しが繰り返されるので、ひび割れ部に到達する前にCrack Pathway モデル内の液組成と廃棄体領域上のグリッドの液組成が平衡に近づくと考えられる。坑道 全体スケールでの連成解析を再開させる1万年時点では、外縁部を除く全体領域でポルト ランダイトの濃度が殆ど初期のままであるため、解析グリッドの液組成は廃棄体領域およ び埋め戻し材領域の大部分がpH12.4のRegionIIとよばれる状態にあった。この場合には、 Crack Pathwayモデル内の液組成もRegionIIに近い状態となると考えられるため、ひび割 れ部に到達した後は鉱物-液相間の相互作用が生じない可能性が高い。

一方、廃棄体領域の隅角部のひび割れ部と直接接する解析グリッドにCrack Pathwayモデ ルの始点を置いた場合は、ひび割れ部の上流側に直接モデル地下水組成(pH 8.45)が与え られることになる。このような極端な条件を与えることで、ひび割れ部での鉱物-液相間の 相互作用とこれによる系全体の化学-力学連成挙動への影響の可能性を調べることができ る。本試行ではこちらの解析体系で解析を進めた。

以上の条件で解析した坑道全体スケールの連成解析結果として、1.2万年時までにGARFIELD-CHEMで得られた間隙率、Calcite濃度,Portlandite濃度,C-S-H(C/S=1.65)濃度およびpHの分布 を図 2.5.2-22に示す。pHの分布を見ると、貫通ひび割れの上流側では、局所的にpHがわずかに低 下したことがわかる。このひび割れ部とその周辺部ではPortlandite濃度の低下が健在化してい た。この部分ではpHの低いモデル地下水が流入するものの、Portlanditeが溶解することによって 間隙水のpHは12.2~12.4に保たれていると見ることができる。同じひび割れ部で、モデル地下水 との反応によってカルサイトの若干の沈殿も生じていた。間隙率は、Portlanditeの溶解した範囲 で増加するが、カルサイトが沈殿するひび割れ部はその増加が抑制されていた。平成28年度に実 施した小領域でのGARFILED-CHEMとDEAFRAPとの連成解析では、ひび割れ部がCalciteの沈殿によっ て閉塞に向かう一方で、その周辺では間隙が増大するという本解析と同様の傾向が見られた。さ らに、小領域の解析では、その間隙が増大した周辺部に新たな亀裂が生ずるという逓増の効果が 見られており、本解析においても、より長期の連成解析を継続することで、そうしたひび割れ進 展のプロセスが坑道全体スケールにおいても表れてくる可能性がある。ひび割れ発生後2000年の 時点では、C-S-H(C/S=1.65)濃度の1万年時点からの変化は殆ど見られなかった。

また、ひび割れの下流側に位置する覆工・支保工領域ではひび割れ部およびその周辺でpHが上 昇した。より上流側のRegionIIに近い状態の間隙水がひび割れにそってミキシングセル側に流れ ているためと見られる。

図 2.5.2-23に、MACBECEで得られたひび割れ判定情報およびひび割れ開口幅の分布について、 1万年と1.2万年時点の結果を比較した。この間ではほとんど進展がないことがわかる。

以上のように図2.5.2-3のフローに沿って、ニアフィールド複合現象解析モデルを構築し、 OpenMI上でマルチスケール連成解析を試行することができた。得られたニアフィールド変遷に関 する知見については後述する2.5.2(3)にまとめた。



図2.5.2-22 1.2万年時の間隙率、鉱物濃度およびpHの分布 (GARFIELD-CHEM)



図2.5.2-23 1万年以降のひび割れ開口幅の変遷 (MACBECE)

- (2) ニアフィールド核種移行解析モデルの開発
- 1) ニアフィールド変遷を考慮した核種移行解析

本事業では、2.5.2(1)項の連成解析においてGARFIELD-CHEMによって計算され出力されるニアフ ィールドの主要環境条件変化に追随して、核種移行パラメータの時空間的変遷に関するデータセ ットを読み込み、適切な解像度で核種移行解析を行うことのできる可変グリッド型核種移行解析 コードGARFIELD-RNT (Radio Nuclide Transport)を開発している(日本原子力研究開発機構, 2017a)。GARFIELD-RNTは、GARFIELD-CHEMの解析体系をそのまま利用することができるので、ひび 割れ発生・進展の影響をそのまま取り扱うことが可能である。本項で対象としているTRU廃棄物地 層処分施設におけるコンクリート埋め戻し材のひび割れ発生・進展は条件によって変化し得るた め、必ずしも2.5.2(1)の連成解析結果で見られたように1本の卓越した貫通ひび割れが生ずると は限らない。そこで、GARFIELD-RNTを用いた核種移行解析の手法としては、図2.5.2-24のような 手順が考えられる。

- 1. 2.5.2(1)で開発したマルチスケール連成解析手法を用いて、MACBECE、GARFIELD-CHEM、 FEMWATER および DEAFRAP による連成解析を実施する。この際には、主要な貫通ひび割れ が発生する度に局所スケール解析を複数回実施し、この結果を坑道全体スケール解析に 都度反映させる。
- 2. MACBECE-GARFIELD-CHEMの連成解析の途中で、顕著なひび割れの閉塞やひび割れの拡大 が生じ、水理場に影響を与える場合には、その時点の開口幅分布を反映させた水理解析 を実施し、その結果を MACBECE-GARFIELD-CHEM の連成解析にフィードバックする。
- 3. 1. や 2. の繰り返しにより、評価対象期間のニアフィールド変遷の情報を得て、この情報 を用いて GARFIELD-RNT で核種移行解析を行う。



図2.5.2-24 坑道内の複数の貫通ひび割れを考慮した核種移行解析の手法の例

理想的には、上記のような手順により、長期の化学-物質輸送-力学連成現象の効果を取り入れ た現実的な核種移行解析を行うことが可能となる。ただし、複数のひび割れを考慮する場合、グ リッド数が飛躍的に増加するためGARFIELD-CHEMの計算負荷が非常に高くなり、長大な計算時間 が必要になるという問題が生ずる。GARFIELD-CHEMは可変グリッド法を用いていることもあり、並 列化が不十分な点もあることから、連成解析を行う際のスピードという点でボトルネックになっ ている。本試行では、2.5.2(1)の連成解析で得られたGARFIELD-CHEMの化学条件及び物質輸送特性 の変遷をそのままGARFIELD-RNTに反映させた解析を行う。従って、以下に述べる核種移行解析に よって得られた結果は、あくまでも坑道内に生じた一本の貫通ひび割れを核種移行経路とした条 件についてのものであることに留意する必要がある。

対象とする核種および核種移行パラメータは、平成28年度の核種移行解析で設定したものと同 じとした。対象とする核種は、表 2.5.2-4の3種類とした。これらの核種を選定した理由は、第2 次TRUレポートにおける評価結果から重要な核種であると考えられていることと、図 2.5.2-25に 見られるように、溶解度にそれぞれ異なるpH依存性が見られたためである。解析ではこの溶解度 のpH依存性を考慮した。核種のKdのpH依存性については、0chs et al. (2016)、三原 (2006)、 Baeyens et al. (2014)の値を参考にして表 2.5.2-5のように設定した。物質輸送パラメータに ついては、基本的には前述のGARFIELD-CHEMにおける化学-物質輸送解析の条件と同様であるが、 核種濃度分布の初期条件としては、表 2.5.2-4に示した初期濃度を廃棄体定置領域全体に設定し た。廃棄体領域内においては、1.0×10⁻⁵ m²/sという仮想的な実効拡散係数を設定して解析を行 った。これによって廃棄体領域内は瞬時混合に近い状態となる。廃棄体領域と埋め戻し材の間で は、GARFIELD- CHEMとMACBECEの連成解析の結果決定された埋め戻し材領域の拡散係数変化に応 じて拡散による物質移行が生じることとなる。また、貫通ひび割れ生成後には、GARFIELD-CHEM の化学-物質輸送解析で考慮した流量に応じて核種が定置領域から流出するように設定した。

GARFIELD-RNTについては、平成28年度に開発したコードはGARFIELD-CHEMの解析と同時に計算を 実行する必要があったため、核種移行解析を単独で実施可能とするための改良を行うとともに、 放射性核種の崩壊連鎖を取り扱う機能の追加などを行った。

	半減期 [y]	初期インベントリ[mol]	初期濃度 [mo1/m ³]
Ni-59	8.00E+04	7.88E-03	1.55E-04
Sn-126	1.00E+05	8.33E-01	1.64E-02
Pu-239	2.41E+04	3.83E+01	7.56E-01

表 2.5.2-4 核種	移行解析の対象核種	(雷気事業連合会・	・核燃料サイ	(クル閉	뭐発機構、	2005)
--------------	-----------	-----------	--------	------	--------------	-------



図 2.5.2-25 3核種の溶解度のpH依存性(日本原子力研究開発機構、2017a)

単位:[m3/kg]	pH=8.5	9.5≦pH≦11.5	pH=12.5	pH=13.5
	(RegionI相当)	(RegionI相当)	(RegionI相当)	(RegionI相当)
Ni	5.00E-03	6.28E-02	1.18E-01	9.43E-02
Sn	3.00E+00	3.04E+00	4.69E+01	3.65E+02
Pu	3.00E+01	1.09E+02	6.39E+01	6.39E+01

表 2.5.2-5 核種移行解析におけるKdの設定値

核種移行解析の結果として、1.2万年時点でのNi-59、Sn-126、Pu-239の濃度分布を図2.5.2-26 に示す。

- Ni-59:1.2万年時点で、廃棄体領域から浸出した核種の拡散による拡がりと、移流による ひび割れに沿った移行が見られ、一部が坑道外縁部まで到達している。坑道内はほぼ全域で 12.2~12.4程度であるため、NiのKdは約0.1 m³ kg⁻¹、溶解度は1E-6 mol kg⁻¹程度であ り、移行遅延効果が低く、拡散・移流のそれぞれによって核種が移行しやすいような状態で あったと考えられる。
- Sn-126:1.2万年時点で、廃棄体領域から浸出した核種の拡散による拡がりと、移流による ひび割れに沿った移行が見られたが、いずれも廃棄体領域の濃度から大きく低下しており、 Ni-59の場合とは異なる。pH=12.4でのSnの溶解度は1 mol kg⁻¹程度と高いが、初期イン ベントリが低く、また pH=12.4 でのSnのKd は約47 m³ kg⁻¹であり移行遅延効果は高い。こ のため核種の移動が抑制された状態であったと考えられる。
- Pu-239:1.2万年時点での状況を Sn-126と比較すると、拡散と移流による移行挙動はほぼ 同様である。初期インベントリが Sn-126より大きいため全体的に濃度が高くなっているも のの、pH=12.4程度での Pu の Kd は約 63 m³ kg⁻¹であり Sn と大差はなく、溶解度も 3E-11 mol kg⁻¹と低いため、移行遅延効果は高い状態であったと考えられる。


図2.5.2-26 核種の分布(1.2万年) (上段が坑道全体スケール、下段がひび割れ部を中心とした拡大図)

以上のように、ニアフィールド複合現象解析モデルの解析結果に追随した核種移行解析を試行 することができた。得られたニアフィールド変遷に伴う核種移行に関する知見については後述す る2.5.2(3)にまとめた。

2) 従来の保守的な核種移行評価との比較検討

TRU2次レポートなどの従来の核種移行解析では、セメント系材料について、ひび割れやセメン トペーストの溶出などを想定して、モルタル充填材部は微細砂並みの透水係数を設定し、またコ ンクリート埋め戻し材部に対しては仮想的な瞬時混合領域を設定し、さらに、核種のKdについて もRegionI、IIの状態を想定した評価値の小さい方の値を設定するなど、極めて悲観的と考えられ る単純な解析条件を与えている。ここでは、2.5.2(2)1)で述べた環境条件変化をより忠実に考慮 した手法による核種移行解析結果と、以下に示すより単純で保守的とされる設定の下で実施した 解析結果との比較検討を行った。 ①解析条件

- ▶ 解析体系は図 2.5.2-5(d) (e) と同様に、GARFIELD-RNT で計算を行った。
- ▶ 化学-物質輸送-力学の場の変遷を考慮しない設定とした。セメントの初期間隙水組成は 2.5.2(1)と同じく RegionII の状態で一様とした。つまり、2.5.2(2)1)の核種移行解析の初 期状態と同じである。解析期間中、この状態が変わらないとした。
- ▶ 埋め戻し材部分および廃棄体領域は一様のダルシー流速を設定した。流向は坑道の x 方向 とし、ダルシー流速の値は TRU2 次レポートの設定値である 2×10⁻⁴ m/y を使用した。この 値は、人工バリア内全体に微細砂並みの透水係数を与えた水理解析結果に基づき決定され たものである。
- ▶ 埋め戻し材部分および廃棄体領域の実効拡散係数は TRU2 次レポートの設定値である 8×10⁻¹⁰ m²/s とした。この値は、60℃における自由水中の Cs の拡散係数にモルタルの間隙率 19% を乗じた値である。本条件は、ダルシー流速との比較からすると拡散支配である。
- ▶ 廃棄体領域中の初期核種濃度、Kd、溶解度制限等の核種移行パラメータは2.5.2(2)1)と同じとした。化学条件が RegionII の状態から変化しないので、Kd および溶解度制限の条件はそれぞれ表 2.5.2-5 および図 2.5.2-25 における pH12.5 の設定値で一定となる。

解析結果として解析体系の中心から6.45mの位置(覆エコンクリート)における核種濃度を図 2.5.2-27(a)に示す。また、2.5.2(2)1)の解析結果から同じ位置における核種濃度を図2.5.2-27(b) に示す。x軸は半径6.45m位置における周方向の角度を表し、坑道の最下部を-90度、最上部を+90 度としている。Kdの低いNi59については、単純な設定の解析(図2.5.2-27(a))では10⁻¹⁰から10⁻⁹ mol dm-3の範囲でほぼ一様に分布しているのに対して、環境条件変化を考慮した2.5.2(2)1)の解析(図 2.5.2-27(b))では、ひび割れを考慮していない部分では実効拡散係数が低いため10⁻¹⁵ mol dm⁻³以 下と低く、ひび割れ部で移流が生じている部分では10⁻⁹ mol dm⁻³まで上昇していることがわかる。 どちらのケースでも±40度付近の濃度が高くなっているのは廃棄体領域の形状によるもので、隅 角部と覆工コンクリートとの距離が近いためである。Sn126とPu239は前述の通り移行遅延効果が 高く、拡散係数が高い単純な設定の解析(a)では廃棄体領域隅角部に近い位置で若干の濃度上昇 が見られるものの、2.5.2(2)1)の解析(図2.5.2-27(b))では図2.5.2-26でも示したように、ひび割 れ部以外では覆工までは殆ど拡散していない。しかし、ひび割れ部で移流が生じている部分では Sn-126で10⁻¹³ mol dm⁻³、Pu-239で10⁻¹² mol dm⁻³まで上昇しており、単純な設定の解析(図2.5.2-27(a))での+40度付近の濃度に比べて4桁から5桁高くなっている。このように、坑道内の核種移行 率について、単純で保守的とされる設定の方が明らかに高く見積もるが、環境条件変化としてひ び割れ部で選択的な移流が生じる条件では、局所的には高収着性核種の移行率がより高くなる場 合があることがわかった。なお、2.5.2(2)1)の解析においても、本検討範囲では顕著なpH変化が 見られておらず、化学的条件変化の効果は表れていないが、より長期にはpHが低下し、これに伴 いNiのKdが低下する(表2.5.2-5)と、ひび割れ部からの移行率が一層高くなる可能性がある。さ らに、2.5.2(1)の連成解析で局所的にひび割れ部近傍でのポルトランダイトの溶出とこれに伴う 間隙増加の傾向が見られており、こうした化学変質が進行するとそこが力学的な弱部となりさら にひび割れが進展する可能性などもある。ひび割れ部の開口幅が大きくなるような場合や、複数 のひび割れが発生する場合には、局所的な核種移行率の増加が促進される可能性もある。一方、 そうしたひび割れ部の内部でカルサイトが沈殿して、間隙率の増加を抑制する傾向も同時に見ら れており、移流による核種の移動を抑制する方向に働く可能性もある。今後、さらに計算効率を 高め、より長期の解析を実現することで、複雑な化学-物質輸送-力学連成現象を理解していくこ とが重要と考えられる。加えて、より長期の挙動については、12000年の時点で既にNi-59やPu-239 には減衰の効果が見られ始めていたことから、そうした影響の重畳をあわせて考察していく必要 がある。



図2.5.2-27 中心から6.45mの位置での核種濃度の比較(1.2万年)

(3) ニアフィールド総合評価に関する一連の成果の体系化

1)成果体系化の方法

ニアフィールド総合評価システムの全体構想(図2.5.2-1)では、多様なデータやコード群を連 成させるのみではなく、これらの開発や利用に携わるユーザーがそれぞれ所有している知識やノ ウハウの効率的な共有及び分野横断的な協働による新たな知識の創出を支援するという知識マネ ジメントの視点に基づき、成果体系化・ユーザー支援ツールを開発することとしている。成果体 系化・ユーザー支援ツールの開発では、以下の要件を満たすことを目標としている。

- ・ 共通の枠組みでの成果の体系化:シミュレーションやストーリーボード等の共通の枠組みの
 作成によってシステム全体の挙動についての理解を総合的に表現する。
- ・ 異分野ユーザー間のコミュニケーション支援:システム全体の挙動についての理解の総合的 な表現を共有しつつ、複数の研究分野に跨るような共通の問題あるいは境界領域の問題につ いての情報共有や意見交換等のコミュニケーションを効率的に行うことのできる場を構築 する
- ・ 分野横断的な標準化及び整合性の確保:複数分野に跨るオントロジーを標準化することによ

り、文書管理やデータ管理等の一貫性を確保するとともに、異分野間の知識共有を促進する 世代横断的な知識継承の支援:本研究成果の継承を進めるために、透明性および追跡性を確 保するのみならず、その再利用性を向上させる。例えば、性能評価におけるシステムの状態 設定に係る最先端の知見、課題として考えられる作業仮説、および、将来の評価技術の発展 可能性を示す事項などを記録する

本検討では、成果体系化・ユーザー支援ツールの開発として、ニアフィールドのシステム変遷 と核種移行に関する研究成果をHTMLによりマルチメディア情報として示すとともに、関連のある コンテンツ間については適宜参照リンクを作成する形式をとることとし、ニアフィールド総合評 価知識ポータル(以下、KNOSSOS; KNOwledge portal for multi-Scale multi-physics Simulation Of near field processes and Safety analysisと称する)を構築した。KNOSSOSの全体構成を図 2.5.2-28に、ページ構成を表2.5.2-6に示す。



システム変遷と核種移行に関するシナリオの記述

図 2.5.2-28 ニアフィールド総合評価知識ポータルKNOSSOSの全体構成

階層1 降	階層2	階層3	説明	
ホーム				
ニアフィール	ストーリース	ドーブ	得られた状態変遷や核種移行解析の 結果をシナリオ毎に可視化する	
「シスノム変 遷および核種 移行に関する シナリオの記「 述	ロジックツリー		シミュレーション開始前に想定した 状態変遷,シミュレーションを行った 結果得られる状態変遷,さらに解析条 件の不確実性に起因して生じうるシ ナリオ等を整理する	
ダ連する現象	インフルエン	ノスダイヤグラム	関連する重要な現象/プロセスにつ いて、それらの相互関係の全体像を整 理する	
についての知	- 11 m	力学的プロセス	連成解析で用いた解析条件やモデル	
· 戚 言	論 拠 デ ー タベース	化学的プロセス	作成の際の条件等の論拠になる論文 リストを作成し ロジックツリーをけ	
ŕ		水理学的プロセス	じめとして各所からのリンクを貼る	
木 ノ	既念モデ ル	連成解析概念モデルの説明	現象/モデル/ソフトウェア/結果のコ ンテンツは当該ページへリンクを貼 って示す	
<i>ta</i>	四七千计	解析フロー	OpenMIを用いた連成解析の手法につ いて説明	
بط بال	# 忉 于 伝	解析アルゴリズム	連成解析で採用するアルゴリズムに ついて説明	
		目的と概要		
連成解析(シ		解析モデル	旧舟初北の社田とのいて記書	
ン) チョ	現象解析	解析条件・設定根拠	境家麻朳の結末について記載 使用したパラメータ等はここに記載	
		解析結果		
		まとめ		
	核 種 移 行 解析	目的と概要		
*		解析モデル	核種移行解析の結果について記載	
」 角		解析条件・設定根拠	使用したパラメータ等はここに記載	
		解析結果		
		よどの		
		月子半期解析の手伝 ル学 物所熱学敏振の手法		
基	基礎理論	北子一物員輛送解例の十伝	左記の基礎理論について, 簡潔に記載する	
		核種移行解析の手法		
数値計算技術		MACBECEの概要		
22 TEAL 2T 17 17 11		DEAFRAPの概要	ナヨのツ、ルズ田いとなていてせかつ	
角	犀析ツール	GARFIELD-CHEMの概要	ニニのソールで用いられている基礎理 論と,数値計算的技術について、簡潔に	
		FEMWATERの概要	記載する	
		GARFIELD-RNTの概要		

表2.5.2-6 KNOSSOSのページ構成

KNOSSOSでは、種々の情報・成果を「ニアフィールドシステム変遷と核種移行に関するシナリオ」の記述、「関連する情報の知識」、「連成解析(シミュレーション)」、「数値計算技術」の4つのコンテンツに分類して整理した。各コンテンツは最大3階層でメニューを作成し、各々のメニューを拠点として個々の要素およびそれらの関連性を紐付けすることで、全体を俯瞰しつつ、着目する興味に応じて情報にアクセスできるものとした。

2) TRU廃棄物地層処分施設を対象とした連成解析を例とした体系化の試行

2.5.2(1)で実施したニアフィールド複合現象解析モデルの開発によって得られた成果について、 KNOSSOSによる体系化の試行を行った。

TRU 廃棄物地層処分坑道(Gr4)を対象とした連成解析結果から得られたシステムの状態変遷の ストーリーボードを図2.5.2-29に示す。ストーリーボードの形式をとることによって視認性を向 上させ、分野の異なる専門家や多様なステークホルダが議論する際の共通の枠組みとしての利用 がしやすくなる。ストーリーボードに示す情報としては、ニアフィールドの変遷を表す主要な状 態変数であり、核種移行解析に関わる主要なパラメータとなる間隙率、実効拡散係数、pH、ひび 割れ開口幅およびダルシー流速分布とした。

また、ストーリーボードで整理したシステムの状態変遷に基づき、コンクリートの化学的変質 およびひび割れの発生・進展挙動と、これに伴う地下水の化学的条件変化および水理・物質輸送 条件変化に関する理解を、解析の不確実性に起因して生じ得る分岐とともにロジックツリー方式 で整理した。ロジックツリーおよび分岐の論拠をそれぞれ図2.5.2-30および表2.5.2-7に示す。図 2.5.2-30および表2.5.2-7では、分岐の条件を「解析の際に仮定している」「ほぼ間違いなく生起 する」「解析条件によって変化し得る」の3つのレベルに分けて表示した。

作成したストーリーボードおよびロジックツリーおよびその論拠を「ニアフィールドシステム 変遷と核種移行に関するシナリオ」のコンテンツとし、図や文章に、それぞれの根拠となる解析 結果および付属情報へのリンクを作成した。



	大きなひび割れは発生していない	亀裂グループが貫通している	
ダルシー流速	(解析未実施)		(解析未実施)
(FEMWATER)			
		貫通した亀裂内に移流が発生する	

図 2.5.2-29 ニアフィールドの主要な状態変数の変遷

2-285





(各分岐の色分けは表2.5.2-7の分類を表す。赤色「解析の際に仮定している」、緑は「ほぼ間違いなく生起する」、青は「解析条件によって変化する」)

分類 論拠・留意事項 閉鎖後過渡期の挙動については別途検討が必要。炭酸濃度の高い地下水の場合は炭酸塩鉱物 (1)解析の際に仮定 の沈殿などの影響で冠水状態が不均質となる可能性もなくはない。 炭素鋼の腐食膨張速度等については仮想的な条件設定がされており、現実的な条件の検討が ほぼ間違いなく (2)生起する 必要。①の過渡期の挙動とも関連する。 解析条件によっ 連成解析の試行例では (変化量は僅かではあるが) 地下水 1万年後の間隙率分布 (3) との反応により坑道内の間隙率増加や鉱物組成の変化が て変化し得る 見られた。地下水の組成によっては、むしろ間隙率が低下 し、セメント系材料の強度や剛性が大きくなる可能性も 考えられる。 (4)ほぼ間違いなく MACBECEを用いた力学挙動解析がこれまでに多数実施さ 生起する れてきており、大規模な変形は生じないと考えられる。 連成解析の試行例では特に覆工・支保の部分で間隙率が 解析条件によっ 1万年後の開口幅分布 $(\overline{5})$ て変化し得る 増大する現象が見られた。ただし、その内側で間隙率が低 下するような部分も見られており、また、ひび割れ部の岩 盤クリープによる最接触なども見られ、全体としてひび 割れの促進に繋がるようなものではなかった。 解析条件によっ 連成解析の試行例では1万年後に廃棄体領域から坑道外 1万年後の開口幅分布 (6)て変化し得る 縁部への貫通ひび割れの生成が見られた。腐食膨張率の Year : 10000.0 Aperture(micron) 500.0 1000.0 与え方など、解析条件によっては大規模な貫通ひび割れ が生起しないケースも考えられる。 1万年後のカルサイト濃度 解析条件によっ 連成解析の試行例では貫通ひび割れ生成後に廃棄体領域 $\overline{7}$ て変化し得る から地下水との反応水が流出するケースで、ひび割れセ ルにカルサイトの生成が見られるため、このような反応 がひび割れ内で生じれば閉塞することも考えられる。た だし、本解析例ではひび割れ内の移流場における鉱物の 反応を直接取り扱っていないため、ひび割れ閉塞の判断 に際してはさらに検討が必要である。 今回の解析ではこの分岐の判断を行うまでには至らなかった。閉塞後のひび割れ部の力学特 (8) 解析条件によっ て変化し得る 性は仮想的に与えるしかないので、今後実験的な知見拡充が望まれる。

表 2.5.2-7 ロジックツリー中の分岐の論拠や留意事項

3) HLW地層処分システムを対象とした本研究成果の体系化手法の検討

本章における2.2~2.4節を通して得られた、HLW地層処分システムに対するニアフィールドのシステム変遷と核種移行に関する成果を体系的に整理するための方法の検討を行った。

成果体系化の目標や方針については、本項(3)の冒頭で述べた通りであるが、HLW地層処分の場合は 処分システムを構成する要素が多く、それぞれに期待される安全機能(ガラスマトリクスによる核種 の溶出抑制、発熱が高い期間のオーバーパックによるガラス固化体と地下水の接触阻止、緩衝材の地 下水浸透抑制及びその中での流れの制限、緩衝材の収着による移行遅延、緩衝材の力学的支持性など) が異なり、性能評価の観点から重要となる個別現象/プロセスおよびこれら相互作用に着目した研究は 多岐にわたる。こうした様々な研究の成果を反映させて、これまでに、地層処分システムにおいて想定 される熱(T)、水理学(H)、力学(M)、化学(C)および核種移行(R)に関する状態設定が、安全機能との関 係がわかるようにストーリーボードなどの形式で記述されてきている。本サブプロジェクトでは、平 成27年度までに、ニアフィールドシステムの状態設定に係る諸現象や、それらがその後の核種移行プ ロセスに及ぼす影響をストーリーボードとして整理するとともに、国内外の性能評価プロジェクトに おいて安全評価上どのように取り扱われているかを調査し、以下の観点から課題と捉えられるものを 抽出した。

①従来の研究で見落とされていたもの、あるいは従来の研究における取り扱いが不十分な現象/プ ロセス

②複数の研究領域間で、現象の取り扱いについての前提条件や仮定において、不整合や矛盾が存在す る現象/プロセス

③①及び②に分類されないが、ニアフィールドの課題として広く認識されている現象/プロセス

ストーリーボードでは、「建設(坑道掘削)・操業・埋め戻し期間」、「閉鎖後数百年の廃棄体の発 熱の顕著な期間」、「閉鎖後数万年の環境条件が定常に至る期間」、および「閉鎖後数十万年の外部の 環境変化による変遷」の4つの時期に分けて、それぞれの時期における「閉鎖後安全機能(隔離・閉じ 込め)」、「ニアフィールド環境条件(熱(T)、水理(H)、力学(M)、化学(C)、放射線(R))」を記述し、 課題として抽出された現象/プロセスについては「ニアフィールドの状態設定に係る概念」として図 で示すとともに、発生原因や、現象/プロセスが有する特徴に基づいて「不均質性」、「過渡的挙動」、 「連成・非線形性」という観点から分類して記述した。平成26年度に整理されたストーリーボードにつ

いて一部改訂したものを表2.5.2-8に示す。

さらに、これらの課題に対し、重要性や現状の知見の充足性についての国内外の専門家間のコンセンサスの有無、国内で実施中の研究プログラムの有無、従来の研究とは異なるアプローチや技術的なブレークスルーの要否などの観点から本サブプロジェクトとして取り組むべきものを抽出した。ストーリーボードの中では、課題の記述の内、本サブプロジェクトで取り組んだものに下線をつけて記している。

HLW地層処分システムに関する成果の体系化は、表2.5.2-8に示したストーリーボードを中心に据え、 下線をつけた課題と第2章の成果を関連付けていく方法とした。表2.5.2-8中の下線をつけた課題と第2 章の主要な成果との関係を表2.5.2-9に示す。



表2.5.2-8 ニアフィールドでの複雑な諸現象に関する課題の抽出・整理(1/4)

期間 廃棄体の発熱の顕著な期間		廃棄体の発熱の顕著な期間		
閉鎖後年数 ~数百年		~数百年		
閉鎖後年数ニアフィールドの状態変遷の概念		母岩 抗道理剤影響視域 抗道支保 ・地下水の酸化・p+上昇 不筋和流動 ・一粒和流動 ・一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、		
安全	隔離	・地層による生活圏からの物理的隔離		
機能	閉じ 込め	 ・オーバーパックによる閉じこめ(発熱が高い期間のオーバーパックによるガラス固化体と地下水の接触阻止) 		
1	Т	 ・緩衝材の含水により熱特性(熱伝導率等)が変化する。 ・廃棄体からの熱が緩衝材間隙水の蒸発および温度勾配による水分移動に影響する。 ・放射能の減衰により廃棄体発熱量が低下する。 ・温度の低下が水分の凝縮および温度勾配の変化をもたらし水分移動に影響する。 		
アフ	Н	・緩衝材中の水分移動に伴って熱移動が起こる。 ・緩衝対の膨調に上り速水性が変化する		
イー		 ・緩衝材の膨ាにより透水性が変化する。 ・緩衝材の冠水に伴い膨潤圧が発生すろ 		
ルド環境	М	・オーバーパックの腐食に伴い、オーバーパックの強度が低下する。 ・軟岩系の母岩の場合には掘削影響で生じた亀裂や開口した既存亀裂が自己修復する可能性がある。		
^児 条件	С	 ・緩衝材中のモンモリロナイトおよび他の鉱物との反応による間隙水水質が形成される。 ・緩衝材間隙水の蒸発により塩が濃縮する。 ・炭素鋼の腐食による酸素が消費される。その後の還元環境での腐食により水素が発生する。 		
	R			
課題	不均質性	 ・透水性亀裂からの局所的地下水供給による緩衝材偏膨潤およびキャニスタへの偏圧の影響についての力学解析 (SKB等) ・間隙水の熱膨張の予測(Nagra等) ・緩衝材の熱変質の程度の把握(Nagra等) ・オーバーパックの腐食膨張によりかかる緩衝材への圧力に関する解析(日本) ・低含水状態のベントナイトにかかる坑道収斂圧力の影響(Nagra) ・緩衝材や埋め戻し材の密度不足による膨潤圧低下やベントナイトの流出の可能性(SKB等) ・緩衝材の押し出しによる密度低下の可能性(SKB等) 		
	過 動 波 約 挙	・坑道閉鎖後のゆるみ領域および開口亀裂の自己修復挙動についての長期試験(Nagra等) ・緩衝材中の塩の濃縮の予測解析(SKB等)		
	形性 連成·非線	・ <u>THMあるいはTHMC連成解析および原位置試験での検証</u> (各国) ・緩衝材外側の膨潤・透水性低下による内部の冠水の遅延(CRT試験) ・緩衝材不飽和流動の非ニュートン流体的挙動(FEBEX試験) ・温度勾配の存在する不飽和状態での高pH地下水と緩衝材の反応(本検討で新たに抽出した課題)		

表2.5.2-8 ニアフィールドでの複雑な諸現象に関する課題の抽出・整理(2/4)

期間		環境条件が定常に至る期間
閉鎖後年数		数万年
「 「 」 」 「 」 」 」 」 」 」 」 」 」 」 」 」 」 」 」		古 古 古 正 正 正 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二
問	隔離	・地層による生活圏からの物理的隔離
闭鎖後安全機能	閉じこ め	 ・ガラス固化体の浸出抑制 ・放射性核種の溶解度制限 ・緩衝材の低透水性(緩衝材の地下水浸透抑制及及びその中での流れの制限) ・緩衝材のコロイドろ過性 ・緩衝材のコロイドろ過性 ・緩衝材のコロイドろ過性 ・援衝材のコロイドろ過性
	Т	・廃棄体の発熱は低下し、発熱の影響は無視できる。
ー ニアフィールド環境条件	Н	 ・地形および密度差(塩水影響)による岩盤中の地下水は流動する。 ・岩盤の透水性亀裂および坑道掘削や熱応力によって生成あるいは開口した亀裂に沿った高透水部の形成による卓越した地下水流動起こる。ただし、プラグ等によって連続した卓越移行経路となることが抑制される。 ・再冠水により水分飽和状態となった緩衝材の低透水性により人工バリア内の流動は無視できる。ただし、水素ガス圧による間隙水の押し出しの可能性がある。
	М	 ・飽和後の流出/膨出による密度低下が生ずる可能性がある。 ・オーバーパックの腐食膨張による緩衝材の圧密、ガラスの割れおよび周辺岩盤への応力発生が発生する。 ・周辺岩盤のクリープが発生する(軟岩の場合)。 ・緩衝材の変質に伴い力学特性が変化する。
	С	 ・鉄およびコンクリートとの境界面において二次鉱物沈殿により間隙が閉塞する。 ・ガラスの溶解が進み表面変質層生成が形成される。 ・還元環境での炭素鋼腐食による水素発生と二次鉱物沈殿(腐食生成物)が起こる。 ・鉄ーベントナイト相互作用による緩衝材変質(モンモリロナイト溶解・Feケイ酸塩鉱物沈殿)が起こる。 ・コンクリートーベントナイト相互作用による緩衝材変質(モンモリロナイト溶解・二次鉱物沈殿)が起こる。
	R	 ・ガラス溶解に伴い核種が浸出する。 ・難溶解性元素は溶解度により再沈殿する。 ・緩衝材中での拡散による核種の移行および収着による遅延が起こる。 ・緩衝材と鉄・コンクリート境界面での間隙閉塞による核種移行の制限が起こる可能性がある。 ・水素ガスの圧力による緩衝材間隙水押し出しによる核種移行(移流)が起こる可能性がある。
課題	不均質性	 ・緩衝材の不均質性に応じた離散的ガス通気経路の形成についての室内試験および解析(各国) ・緩衝材間隙水の微視的不均質性(層間水等の区分)を考慮した整合的な水理・化学モデル(本検討で新たに抽出した課題) ・長期的な緩衝材や埋め戻し材の密度不足による膨潤圧低下やベントナイトの流出の可能性(SKB等) ・長期的な緩衝材の押し出しによる密度低下の可能性(SKB等) ・長期的な緩衝材の押し出しによる密度低下の可能性(SKB等) ・ <u>4 裂ネットワーク中の物質移動挙動に関する原位置トレーサ試験</u>(Äspö等) ・ <u>マトリクス近傍岩石中微視的不均質鉱物組成の核種移行挙動への影響</u>(本検討で新たに抽出した課題) ・ <u>コロイドの性状の把握</u>(Äspö等) ・ <u>微生物の影響の予測</u>(Äspö等)
	動 動 が 挙 、	 ・ガス通気後の緩衝材中開口部の自己閉塞挙動(各国) ・処分場周辺の酸化還元環境の変化(Nagra等) ・地下水の放射線分解の影響の予測等(SKB等) ・ガラス、鉄、緩衝材、セメントの化学的相互作用、鉄腐食膨張による圧密及び水素ガス発生といったマルチフィ
線 連 形 成 性・		ジックス連成効果についての予測解析(本検討で新たに抽出した課題) ・グラウト施工による周辺岩盤の初期〜長期の地球化学的変化と核種移行挙動への影響評価

表2.5.2-8 ニアフィールドでの複雑な諸現象に関する課題の抽出・整理(3/4)



表2.5.2-8 ニアフィールドでの複雑な諸現象に関する課題の抽出・整理(4/4)

特性	分類*	課題	本サブプロジェクトタスクの取り組み	本サブプロジェクト タスクの成果		
建設(坑道	建設(坑道掘削)・操業・埋め戻しおよび廃棄体の発熱が顕著な期間(過渡期)					
	3	緩衝材の押し出しによる密度低下の可能性	処分孔堅置き定置方式のように、緩衝材と埋め戻し材が共存する場合、緩衝材が埋め戻し材側に 膨出する可能性があるため、緩衝材の膨出のような変形を表現できるように THM 連成解析コード の改良に取り組む。(2.2節)	表 2.5.2-11		
不均質性	1	間隙水の熱膨張の予測	廃棄体からの発熱による緩衝材中の間隙水の相変化(液状水、蒸気水)を考慮できるように THM 連成解析コードの改良に取り組む。(2.2節)			
	2	透水性亀裂からの局所的地下水供給による緩衝材偏膨潤 及びキャニスタへの偏圧の影響についての力学解析	THM 連成解析では均一な境界条件が適用される場合がほとんどであり、THM 連成モデルの 3 次元 化及び不均質メッシュ等、THM 解析における不均質性の考慮に着目して、本課題に取り組む。(2.2 節)			
	3	<u>オーバーパックの腐食膨張によりかかる緩衝材への圧力</u> に関する解析	解析評価そのものは本事業では取り扱わないが、解析評価の前提条件となるオーバーパック材料 の腐食挙動について地下水環境条件、温度条件、緩衝材を考慮した実環境条件を考慮したデータ 整備に取り組む。(2.2節)			
過渡的挙動	3	<u> 坑道の掘削等による坑道周辺の水理条件・化学条件の変</u> 化	重要課題であり、先行して行われた事業(処分システム化学影響評価高度化開発(日本原子力研 究開発機構, 2013c))に引き続き取り組む。瑞浪、幌延の地下研において行われている掘削影 響試験の成果を検証データとして活用する。(2.2節)			
		緩衝材冠水及び廃棄体発熱が天然バリアや人工バリアに 与える影響の予測	重要課題であり、先行して行われた事業(処分システム化学影響評価高度化開発(日本原子力研 究開発機構,2013c))に引き続き取り組む。(2.2節)(2.3節)			
	1) 2)	温度勾配の存在する不飽和状態での高 pH 地下水と緩衝 材の反応	緩衝材の間隙水の pH を直接的かつ連続的に計測するためのセンサーの開発に取り組む。幌延の 地下研において行われている試験において適用性を評価する。 (2.2節)			
連成・非線 形性	3	グラウト施工による周辺岩盤の初期〜長期の地球化学的 変化と核種移行挙動への影響	セメント系材料と岩盤相互作用のモデル化のための長期的な取り組みとして、原位置データ取得 を行う。(2.4節)			
	3	THM あるいは THMC 連成解析及び原位置試験での検証	国内外において原位置での試験が実施されている。 幌延においては、連成現象に関する検証データを取得する原位置試験(実物大の竪置き定置方式 の人工バリアを対象とした坑道の埋め戻しまでを再現した試験、飽和したニアフィールド環境条 件下でのオーバーパック腐食試験等)を実施しており、そこで取得されるデータを検証データと して使用する。(2.2節)(2.3節)(2.4節)			

表2.5.2-9 ニアフィールドの複雑な諸現象に関する課題と本サブプロジェクトにおける取り組み(1/2)

表2.5.2-9 ニアフィールドの複雑な諸現象に関する課題と本サブプロジェクトにおける取り組み(2/2)

環境条件太	が定常に至る	5期間		
		<u> </u>	処分場における調査結果に基づき信頼性の高い核種移行評価モデルとパラメータを設定するう えで	
			る。本事業では、グリムゼル等の海外の地下研及び幌延の地下研における原位置トレーサー試験	
			研究との連携、関連する室内試験とモデル開発を通じて、これらの課題へ取り組む。(2.4節)	
		マトリクス近傍岩石中微視的不均質鉱物組成の核種移行	従来均質としていたマトリクス部の不均質性及びその核種移行への影響の把握、それらの定量的	
		挙動への影響	あるいは統計的な取り扱いを可能とするモデルの開発と検証が必要であり、本事業では、国際的	
			にも課題になっている花崗岩のマトリクス及び割れ目の不均質性に着目して、これらの課題に取	
			り組む。(2.3節)(2.4節)	
不均質性		<u>コロイドや微生物の性状の把握及び影響の評価</u>	コロイドの核種移行への影響評価技術の整備は国際的にも課題とされ、原位置試験や室内試験に	
			よる研究開発が進められている。例えばグリムゼルのコロイド形成・移行に関する原位置試験プ	
			ロジェクトに日本原子力研究開発機構は参加してきている。本事業においても、有機物や微生物	
			に関連したコロイドに着目して、幌延の原位置での分析評価と核種移行に及ぼす影響評価技術の	
			開発に取り組む。(2.4節)	
	2	緩衝材間隙水の微視的不均質性(層間水等の区分)を考	緩衝材の間隙構造・間隙水の不均質性の理解とそれを反映したモデル開発は、オーバーパックの	
		慮した整合的な水理・化学モデル	腐食、ガラスや核種の溶解を支配する間隙水化学の特性、収着・拡散等の核種移行プロセスを決	志 959-19
			定づける重要な課題であり、本事業において、データ取得から先端分析・計算科学アプローチ、	42.0.2 12
			モデル開発まで体系的に取り組む。(2.3節)	
		ガラス、鉄、緩衝材、セメントの化学的相互作用、鉄腐食	関連する各分野で共通した現象理解、モデル及びデータベース等の基盤整備に取り組む。また、	
形性	2	膨張及び水素ガス発生といったマルチフィジックス連成	主要な相互作用について、不均質性、非線形性を表現することのできる解析手法開発に取り組む。	表 2.5.2-13,14
		効果についての予測解析	(2.5節)	
外部の環	境変化に。	よる変遷		
		地下水水質及び岩石の不均質性や長期変遷を考慮したKd	個々のサイトの特徴に依存するが、想定される岩石、水質とその変遷、元素の組み合わせを網羅	
不协断州		等の核種移行特性の設定	するためにはメカニスティックな収着モデルや SDB を併用した総合的方法論、さらにナチュラル	
个均負性	Û		アナログ的なアプローチが重要であり、本事業においてこれらの課題に取り組む。(2.3節)(2.4	
			節)	

*:①従来の研究で見落とされていたものあるいは従来の研究における取り扱いが不十分なもの
 ②複数の研究領域間で、現象の取り扱いについての前提条件や仮定において、不整合や矛盾が存在するもの
 ③①及び②に分類されないが、ニアフィールドの課題として広く認識されているもの

表2.5.2-9に示した各課題・取り組みに対して、本サブプロジェクトで得られた研究成果を記載 した「成果の表」の表番号を記載することで関連付けを行う。成果の表の記載内容を表2.5.2-10 に示す。「取り扱う現象」には具体的な研究対象とした、ニアフィールドシステムの状態設定に 係る諸現象や、それらがその後の核種移行プロセスに及ぼす影響を記した。「成果の分類」には、 研究成果を(A)バリア特性やその影響因子に直接関係するような現象/プロセスに関する知見、

(B)現象理解や評価手法の精緻化や不確実性などに関する知見の二つに分類して示した。「成果」 には、研究成果の概要を簡潔に示すとともに、(A)の知見については、本成果がニアフィールド 変遷の状態設定や核種移行解析評価における現象の取扱いにどのように反映可能かといった点を まとめた。この際には、必要に応じて、インフルエンスグラムや討論モデル等を用いてバリア特 性を支配する現象/プロセス、影響因子とその伝播(阻害するプロセス)および安全機能の関係 を整理した。(B)の知見については、本成果がモデル化、パラメータ設定等に対してどのような考 え方や概念で利用可能かといった点を記した。最後の「課題」には、特にニアフィールド変遷に 関わる複合現象解析への活用を考慮し、異なる研究領域で開発されている個別現象解析モデル間 の連続性、接合、整合性などの問題(過渡期挙動と長期挙動、ミクロ現象とメソ・マクロ特性、局 所と全体スケール、境界条件の近似や簡略化、共通の現象についての取扱い方など)、連成解析 の必要性に着目した記載とした。

表2.5.2-9の課題のうち、「緩衝材の押し出しによる密度低下」、「緩衝材間隙水の微視的不均 質性を考慮した整合的な水理・化学モデル」、「ガラス、鉄、緩衝材、セメントの化学的相互作 用、鉄腐食膨張及び水素ガス発生といったマルチフィジックス連成効果についての予測解析」に ついてまとめた「成果の表」を表2.5.2-11~表2.5.2-14に例示する。

課題名	表2.5.2-9の課題
取り扱う現象	具体的な研究対象(鉄共存下でのガラスの溶解促進、緩衝材の再冠水挙動(温度上 昇、膨潤、熱変質等)、鉄腐食による緩衝材変質、緩衝材中の核種移行等)
成果の分類	(A) バリア特性やその影響因子に直接関係する現象/プロセスの知見(B) 現象理解や評価手法の精緻化や不確実性などに関する知見
成果	【概要】成果のポイント(参照先) 【反映先】 ・ニアフィールド変遷の状態設定や核種移行評価における現象の取扱い対してど のように反映可能か(インフルエンスダイアグラムや討論モデルなどを利用した説 明等) ・モデル化、パラメータ設定等に対してどのような考え方や概念で利用可能か
課題	 ・現象解析の観点を中心に記載 ・個別現象解析モデル間の連続性、接合、整合性などの問題(過渡期挙動と長期挙動、ミクロ現象とメソ・マクロ特性、局所と全体スケール、境界条件の近似や簡略化、共通の現象についての取扱い方など)と本研究における作業仮説

表2.5.2-10 成果の表の記載内容

課題名 緩衝材の押し出しによる密度低下 取り扱う現象 ニアフィールド過渡期におけるTHM連成現象 成果の分類 (A) バリア特性やその影響因子に直接関係する現象/プロセスの知見 【概要】 成果 ・ニアフィールドの過渡期におけるTHM連成解析を実施し、核種移行評価の初期状態に おける緩衝材の状態(密度分布等)を提示した。これによると、過渡期終了時の緩衝 材の密度は不均一であり、施工時の初期乾燥密度と比較して低下している(透水性が 増加している)可能性があるものの、最も密度が低下した埋め戻し材領域でも1.5 kg m⁻³程度を維持していることが示唆された。また、密度低下によって、飽和度の上昇が 早くなる効果が見られた。 ・解析に用いた物性値は幌延の人工バリア性能確認試験の再現解析を通じて適用性を 確認した。 【反映先】 ・下図に示すように、過渡期におけるTHM連成挙動評価結果のうち密度分布等は、長 期挙動評価の初期条件へと反映される。また、緩衝材の密度低下を抑制するための埋 戻材・緩衝材の仕様検討等の処分施設の設計検討に反映される。 過渡期のTHM連成挙動評価 温度勾配水移動·水理特性変化 <u>Thermal</u> (温度) <u>Hydrological</u> (流速・飽和度) 緩衝材の飽和時期 施設の設計 緩衝材の密度低下 や密度分布 等 Mechanical (応力変形) 長期挙動評価の場の設定 •透水係数分布 長期挙動評価 •拡散係数分布 •密度分布 等 ・上述の緩衝材の密度変化に関する計算では、以下の現象を考慮しておらず、より現 関連する現象 への影響 実的な評価を実施するためにはこれらを考慮していくことが必要である。 オーバーパックの腐食膨張や岩盤クリープ \geq 緩衝材の力学挙動に与える熱的影響 \triangleright 緩衝材の構成モデルにおける不飽和から飽和への連続性 \triangleright 緩衝材の力学挙動に与える過去の応力履歴や初期密度等の影響 \geq \geq 緩衝材の時間依存性挙動(粘性挙動) \triangleright 緩衝材の力学挙動に与える地下水水質の影響 ⊳ 緩衝材の変質およびそれによって生じる力学挙動 \triangleright 間隙空気の連成 材料間の界面の影響(ジョイント要素の導入等) ・初期状態として、「鉄腐食による緩衝材変質(表2.5.2-14)」、「コンクリート影響 による緩衝材変質」、「緩衝材中の核種移行」、「緩衝材中の核種移行に対するCa型 化や地下水組成変化など多様な条件変化の影響(表2.5.2-12)」に影響を与える可能性 がある。

表2.5.2-11 成果の表(例1)

表2.5.2-12 成果の表(例2)

	緩衝材中の間隙構造や核種移行現象理解とそれらを反映した核種移行モデル開発
取り扱う現象	緩衝材の膨潤挙動や不均質な間隙構造や間隙水化学の形成、間隙水中の物質や核種の移行現
	象、それらに及ぼすバリア複合による間隙水環境変化による影響など、ニアフィールドの環
ピヨの八桁	境変遷と核種移行を評価する際の中核となる現象 (D) 現免理解の証何氏状の特徴化の工作字供などに関わる知見
成未の分類	(B) 現象理解や評価手法の有徴化や个権夫性などに関する知見
成果	【概要】 ・Na型とCa型ベントナイト中の間隙構造と拡散・収着データを,密度や塩濃度をパラメータに 取得し,層間イオン種・密度・塩濃度によって,膨潤特性や間隙構造特性(不均質性),陽 イオンや陰イオン等の拡散・収着特性が変化するメカニズムを明らかにした。 ・これらデータやメカニズムに関する知見を反映しつつ、従来から開発してきた統合収着・拡 散モデルに対して、多様な環境条件や間隙構造の不均質性等を考慮可能なモデルへと高度化 し、間隙の不均質性の効果が低密度条件や陰イオンにおいて重要となることを明らかにする とともに、従来の均質間隙モデルも多様な条件に対して十分な適用性をもつことを確認し た。 ・さらに、分子動力学計算及び量子化学計算技術の適用評価によって、モンモリロナイト層間 中の膨潤やイオンの拡散挙動、エッジサイトの安定性や核種収着などのモデルを裏付けるこ とが可能となる成果を提示するとともに、それらナノスケール情報からマクロの物質移行パ ラメータとのつなぐためのアップスケーリング手法の予察的な適用事例を示した。 【反映先】 ・これらの成果によって、従来から検討してきたNa型の圧縮ベントナイト中の核種移行モデ ルとパラメータ設定に対する確証を与えるとともに、バリア共存系でのCa型化やFe型化、多
	様な間隙水化学環境への変化などのシステム変遷に対応可能な核種移行モデルとパラメー タ設定手法を整備した。 ・今後,より多様な核種や条件のバリエーションへの対応が可能となるようデータ拡充やモ デル確証を進めていくとともに、先端分析や計算科学によるナノスケールの現象理解からマ クロスケールの核種移行へアップスケーリング手法の開発を継続し、これらの両面のアプロ ーチから圧縮ベントナイト中の核種移行モデルの確証性を高めていく必要がある。
	(Kd, De) の設定 周間 一 アブスケーリング 定気二重層理論 統合収着・拡散 モデル で気ニーを習 し、 ので、 ので、 ので、 ので、 ので、 ので、 ので、 ので

r	
課題名	ガラス、鉄、緩衝材、セメントの化学的相互作用、鉄腐食膨張及び水素ガス発生といったマル
	サフィシックス連成効果についての予測解析
取り扱う洗家	
成果の分類	(A) ハリア特性やその影響因子に直接関係する現象/フロセスの知見
成果	【概要】 ・低酸素条件における,FeCl ₂ 溶液を用いた模擬廃棄物ガラスの浸出試験及びFe ^{2*} イオンと溶 存ケイ酸の反応試験(Fe-Si反応試験)を実施した。各試験で生成した析出物をエックス線回 折分析及び透過型電子顕微鏡/電子線回折分析により分析し,溶液中のSi/Feモル比に応じて 異なるタイプ(蛇紋石族,タルク族)の鉄ケイ酸塩鉱物が生成することが確認できた。 【反映先】 ・インフルエンスダイアグラム(下図)に示すように、鉄イオンや鉄腐食生成物とガラス起源 の溶存Siが反応し、「鉄ケイ酸塩鉱物が生成」することによって「ガラスの溶解促進」、さら にはガラス固化体からの核種浸出率の増加につながる。 ・また、鉄の「腐食膨張」によってガラスの割れが生じ、比表面積が増大すると核種移行への 影響が生ずるだけでなく、SA/V比(ガラス表面積/溶液量比)の変化を通じてガラス近傍地下 木中のSi/Feモル比にも影響を及ぼす。本試験により、溶液中のSi/Feモル比に応じて異なる タイプ(蛇紋石族,タルク族)の鉄ケイ酸塩鉱物が生成することが確認されている。このよう に「鉄ケイ酸塩鉱物の生成」に「鉄腐食膨張」が影響する。 ・よって、ガラスの長期溶解モデルでは、「鉄ケイ酸塩鉱物の生成」を考慮する必要があ り、また、「鉄ケイ酸塩鉱物の生成」には「腐食膨張」等によるSA/V比の変化を考慮する必要 がある。本研究成果は、「鉄ケイ酸塩鉱物の生成」の評価における二次鉱物種の設定などに利 用可能であり、「ガラスの溶解促進」の評価につながる。 ・蛇紋石-カオリナイト族のFeケイ酸塩鉱物の場合でガラス固化体の溶解寿命を求めると、 それぞれ約16,000年、約8,000年と試算された。今回試算した溶解寿命は、第2次取りまとめ (核燃料サイクル開発機構 1990)で示えれた溶解毒命(約75年)と較べて短い
	次方式 200 更加 液種移行への影響 溶存ケイ酸と鉄腐食生成物 との反応による二次鉱物の 生成 ガラス溶解の促進 ガラス図化体からの 核種浸出率の増加 ガラスの割れ ガラスの出表面積の 増大 酸損オーパーパック の腐食による腐 食生成物の発生 (Ferイオンの供給) 酸損オーパーパックおよ び腐食生成物の移行 抵抗 酸食生成物の発生 (Ferイオンの供給) 腐食生成物の薄積 酸素材への 影響 健園材との反応による鉱物 組成の変化 モンモリロナイトへのFerイオン の吸着 コロイドろ過機能の低 下/喪失 エンモリロナイトへのFerイオン の吸着 モンモリロナイトへのFerイオン の吸着 マスキング) 分配係数(Kd)の変化
関連する現象 への影響	 ・「鉄ケイ酸塩鉱物の生成」の評価には、鉄イオンの供給速度、ガラスの溶解によるSiの供給 速度、SA/V比の設定が必要となる。現実的なFe²⁺イオンの供給速度を決定するためにはオーバ ーパック内側の腐食速度、磁鉄鉱等のケイ素を含まない腐食生成物の生成割合が必要である。 ガラスの溶解によるSiの供給速度を決定するためには、ガラス変質層による溶解/変質抑制効 果等の把握が必要である。 ・「鉄ケイ酸塩鉱物の生成」は、鉄イオンの取り合いという観点から「腐食生成物の蓄積」や 「鉄腐食による緩衝材変質(表2.5.2-14)」の影響を受ける可能性がある。

表2.5.2-13 成果の表(例3)

表2.5.2-14	成果の表	(例4)	(1/2)
		\V J +/	

課題名	ガラス、鉄、緩衝材、セメントの化学的相互作用、鉄腐食膨張及び水素ガス発生といったマル
	う ノインツク 入連成刻未についての 「 例 胜 例 鉄府 合 に ト 天 経 衛 材 亦 西
成り扱う現象	
成果の方類	【概要】
	鉄-緩衝材-コンクリートの系については、鉄影響およびコンクリート影響による緩衝材の変 質、オーバーパック腐食膨張による変質部の割れ、変質部やわれ部の物質移動特性変化につ いて、鉄イオンの物質収支に配慮しながら反応輸送-力学連成解析を行う手法を開発した。本 手法では、変質部のひび割れ形状などをDEM法で考察し、解析モデルに反映させた。本手法を 用いて鉄-緩衝材-コンクリートで構成される人工バリアシステムの挙動に対するの試解析 を行った結果、適切に物質収支を考慮して連成解析を行うことにより、過度に保守的な仮定 に基づく悲観的な解析結果に比べて、緩衝材変質は局所的であり、力学的な割れが生ずる箇 所も限定されるという可能性を示すことができた。
	【反映先】 ・インフルエンスダイアグラム(下図)に示すように、鉄イオンと緩衝材起源の溶存Si、A1等 が反応し、「Fe-(Si,A1)・0-H系の二次鉱物が生成」することによって「スメクタイト部分密 度の変化」に影響し、これらは緩価材の物質輸送特性変化を生じさせる。「間除率低下/間除 閉塞」が生じた場合には、オーバーパック/緩衝材界面の物質移動抑制につながる。こうした 緩価材の物質輸送特性変化は、核種のコロイドろ過機能や拡散係数変化につながる。 ・また、「Fe-(Si,A1)・0-H系の二次鉱物が生成」に伴うセメンテーションや、「スメクタイト 部分密度の変化」によって、変質部の可塑性が失われると、鉄の「腐食膨張」によって変質 部の割れが生じ、オーバーパック/緩価材界面の物質移動抑制が妨害される。 ・こうした界面での物質輸送変化は、緩種材中への鉄イオンの拡散に影響を与えるため、「鉄 腐食による緩衝材変質」の拡がりや変質速度にフィードバックがかかることとなる。 ・以上を考慮して「鉄腐食による緩衝材変質」の現象/プロセスをシナリオ化した。その一部 の概念図が下図である。 ・「鉄腐食による緩衝材変質」の見象/プロセスをシナリオ化した。その一部 の概念図が下図である。 ・「鉄腐食による緩衝材変質」と、「腐食膨張」による変質部の割れは、NF-PR0の知見(Milodowski et al.,2009)に続く最新の実験的考察(Smart et al.,2017)によっても示唆されている。 ・このような非線形な複合的現象は、フィードバックを適切に考慮して評価する必要がある。 本手法を適用していくことで、関連する多様な現象及びこれらの相互関係の重要な特徴を失 うことなく、これらの総体について十分な精度でシミュレーションが実施可能となる。 ・本手法を適用していくことで、関連する多様な現象及びこれらの相互関係の重要な特徴を失 うことなく、これらの総体について十分な精度でシミュレーションが実施可能となる。 ・本手法を適用していくことで、関連する多様な現象及びこれらの相互関係の重要な特徴を失 うことなく、これらの総体について十分な精度でシミュレーションが実施可能となる。 ・本手法を適用していくことで、同連する多様な現象及びこれらの相互関係の重要な特徴を失 うことなく、これらの総体について十分な特徴を防む原始の容易のがなどかある。 本手法を適用していくことで、同連する多様な現象及びこれらの相互関係の重要な特徴を失 うことなく、これらの総体についてナイジャンクス性の現象群を支配している。 ・本手法を適用していくことで、同連する多様な現象及びこれらの相互関係の重要な特徴を失 うことなく、これらの総体について十分な特徴でジェルレーションが実施可能となる。 ・本手法を適用していくことで、同連する多様な現象及びこれらの相互関係の重要な特徴を失 うことなく、これらの総体について十分な精度でシミュレーションが実施可能となる。 ・本手法を適用していくことで、同連する多様な現象及びこれらの相互関係の重要な特徴を失 うことなく、これらの総体について大分な精度でシミュレーションが実施可能となる。 ・本手法を適用していくことで、同連する多様な現象及びこれらの相互関を加切していくことで、同志なる 本手法を適用していくことで、同識などの方法ののでしためのなど助なる。 ・本手法を適用していくことで、同応がな見ためることにつながる。 ・本手法を適用していくことで、マルチャンクステムのの相互換したる。 * 本手法を適用していくことで、同様などの方法ののの相互関をしたる。 * 本手法を適用していくことで、同様などのののなど助なる。 * また、異なる研究領域で開発をいる最先端のることにつながる。 * また、異なる研究領域で開発をいる最先端のまたいためののなど動をするしためでする。 * また、異なる最先端ので手がためる最先端ののでためのなど動のなど動なる。 * また、異なるの最先端ののできためることいなる。 * また、異なるの最先端ののでになる。 * また、異なるの子類をになる最先端ののでがることができるのできたいためできるのできたのできためる * がのにながることが評価はでいためる。 * また、異なる最先端ののでする。 * * * * * * * * * * * * *



表2.5.2-14 成果の表(例4)(2/2)

以上のように、ニアフィールドシステム変遷についての複合現象の解析と、その現象解析結果

に追随して核種移行解析を行う手法を開発し、ニアフィールド総合評価システムプロトタイプを 構築した。本手法によって、コンクリートのひび割れ発生・進展とその周囲の化学的変質に係る 局所スケールの現象が、坑道全体スケールの挙動にどのような影響を及ぼすかという点に着目し たマルチスケールの化学-物質輸送-力学連成解析が可能となった。ニアフィールド総合評価シス テムの動作基盤となるプラットフォームには、その開発環境として国際的に利用されているモデ ル連成フレームワークOpenMIを用いており、異なる分野で独自に開発された対象や手法の異なる 最新の解析コードを適切に組み合わることで、マルチフィジックス現象の相互作用による重要な 連成効果の予見などにつながると考えられる。また、成果の体系化として、システム変遷のスト ーリーボードを起点して、現象理解からモデル開発、現象解析および性能評価にいたる様々な研 究成果を関係付け、統合させたニアフィールド複合現象評価知識ポータル KNOSSOSを作成した。 KNOSSOSによる性能評価で必要となる知識の階層的な構造を意識した成果の体系化と、OpenMIを開 発環境としたシステム開発により、今後、様々な分野に携わるユーザーに対して、システム全体 の挙動についての理解の総合的な表現を共有しつつ、複数の研究分野に跨るような共通の問題あ るいは境界領域の問題についてのコミュニケーションや協働を行うことのできる場を提供してい くことが期待できる。

2.6 まとめ

本節では、ニアフィールドのシステム変遷と核種移行を評価するための先端的技術の開発として、4つのサブタスクごとの目標・課題設定に沿った技術開発をさらに進め、以下に示すような 成果を取りまとめるとともに、今後の課題を抽出した。

2.6.1 システムの過渡的変化評価技術開発

(1) システムの過渡的状態評価技術の開発

緩衝材の膨潤変形によって生じる密度変化と、これにともなう熱特性、水理特性および力学特 性への影響を考慮できるように高度化した熱-水-応力連成解析モデルを用いて、幌延深地層研 究計画における人工バリア性能確認試験を対象とした熱-水-応力連成解析による解析コードの 検証を実施した。さらに、ニアフィールドの長期挙動に関する事例解析を実施し、安全評価にお ける核種移行の初期状態の設定に必要な情報である過渡期終了時の緩衝材の密度分布を提示した。 本解析における緩衝材の密度の変化については、密度の高い緩衝材が、密度の低い埋戻し材側へ 膨出しており、これによって緩衝材の密度が低下することを示した。一方で、本解析コードで使 用している力学モデルでは、緩衝材を弾性体として取り扱っているが、過渡期終了後の長期挙動 評価においては弾塑性体(もしくは弾粘塑性体)として取り扱われており、不飽和から飽和への 連続性や、飽和した後の緩慢な変形(粘性挙動)が課題として考えられた。また、温度変化によ って生じる剛性変化および変形、様々な地下水水質に対応した剛性変化および変形が考慮できて おらず、これらについても今後の課題と考えられる。

(2) 過渡的状態における人工バリアの挙動評価技術の開発

オーバーパックの腐食挙動に関する調査については、幌延深地層研究センター地下施設(以 下、「幌延URL」という)での原位置試験に適用されたセンサーについて計測を継続した。従来 の想定範囲を超える地下水水質での腐食挙動については、高炭酸塩環境での応力腐食割れ感受性 に関するデータ取得を実施した。その結果、炭酸塩濃度が高いほど感受性が高いこと、温度につ いては30~50℃付近で感受性が極大となることを確認した。また、低酸素濃度下における腐食に およぼす温度の影響(30~160℃)について長期データを拡充し、80~120℃で皮膜の保護性が最 も高くなり、腐食が抑制されることなどを確認した。

緩衝材の挙動に関する調査については、過酷事象の検討を念頭に、従来の想定範囲を超える地下水水質における緩衝材の諸特性について、データ整備を行った。想定範囲を超える地下水水質での緩衝材の挙動の検討については、飽和濃度の塩化ナトリウム水溶液(イオン強度6.0mol/dm³)を用いた膨潤圧試験および透水試験を25℃、40℃、60℃の異なる温度条件下で実施し,既往の試験結果とあわせて高塩化物イオン濃度の地下水が緩衝材に与える影響を評価した。その結果、0~2mol/dm³の範囲で、平衡膨潤圧はイオン強度に反比例して減少、透水係数はイオン強度に比例して上昇し、2mol/dm³以上になるとほぼ横ばいの値となり、膨潤圧0.25MPa程度、透水係数10⁻¹⁰m/s程度になることが確認された。また、酸性水の影響に関しては、塩酸(0.1mol/dm³; pH=1.0)を試験溶液とする膨潤圧試験および透水試験を実施し、蒸留水・室温22℃の試験結果と比較すると、平衡膨潤圧、透水係数ともに大きな違いが現れないことがわかった。緩衝材の基本特性に対するセメンテーションによる影響評価については、圧縮ベントナイトに対して実施されてきた既往の膨潤圧

試験/透水試験手法を用いて、山形県月布のベントナイト鉱床の1番層、29番層の原鉱石の膨潤圧 と透水係数を調べた。その結果、膨潤圧については、ほとんどの場合において圧縮ベントナイト と同等の膨潤圧を示すものの、圧縮ベントナイトよりも小さくなるケースも見られた。このこと から、セメンテーションの影響により膨潤圧が低くなる可能性も示唆された。1番層と29番層の原 鉱石は、圧縮ベントナイトと同等の透水係数を示すことがわかった。今後は、他の番層や他の鉱 床の原鉱石を用いた透水係数・膨潤圧に関する試験データを拡充して行くとともに、ベントナイ トの剛性等の力学特性に与えるセメンテーションの影響を把握していく必要がある。

2.6.2 人工バリア中のシステム変遷/核種移行評価技術開発

(1) 人工バリア中の核種移行に係るメカニズム分析と精緻化モデルの開発

人工バリア中の核種移行評価技術として、最新の科学的知見に基づく現象理解を反映したより 精緻な評価、システム変遷やそれに係る不確実性要因を考慮した評価を可能とするモデルとデー タベースを開発することを目的に、圧縮ベントナイト中の核種移行に係る現象理解に資するデー タ取得、分析技術の適用、それらを反映したモデルの高度化開発を進めた。

圧縮ベントナイト中の収着・拡散現象に係るデータ取得と現象理解については、多様な環境条 件での圧縮ベントナイト中の収着・拡散メカニズムの理解に資するため、Na型モンモリロナイト の拡散挙動の温度依存性、Ca型モンモリロナイト中の収着・拡散データ、Se(-II)のモンモリロナ イトへの収着データ、圧縮ベントナイト中のコロイドろ過機能の確証に関する基礎データを取得 した。さらに、先端的な分析技術として、NMR法による圧縮ベントナイト中の間隙構造の定量評価 手法を多様な密度と塩濃度条件のCa型モンモリロナイトへの適用し、これまで取得してきたNa型 モンモリロナイトも含めた間隙構造の不均質性の層間イオン種、密度、塩濃度との関係を評価し た。また、NMRと量子化学計算を組み合わせることにより、Csのモンモリロナイトへの収着機構を 明らかにした。これらデータやメカニズムに関する知見を反映しつつ、従来から開発してきた統 合収着・拡散モデルに対して、間隙の不均質性を反映可能なモデルに改良することによって、間 隙の不均質性の効果が低密度条件や陰イオンにおいて重要となることを明らかにするとともに、 従来の均質間隙モデルも多様な条件に対して十分な適用性と有効性をもつことを確認した。さら に、分子動力学計算及び量子化学計算技術の適用評価によって、モンモリロナイト層間中の膨潤 やイオンの拡散挙動、エッジサイトの安定性や核種収着などのモデルを裏付けることが可能とな る成果を提示するとともに、それらナノスケール情報からマクロの物質移行パラメータとのつな ぐためのアップスケーリング手法の予察的な適用事例を示した。

これらの成果によって、従来から検討してきたNa型の圧縮ベントナイト中の核種移行モデルと パラメータ設定に対する確証を与える知見を提示するとともに、システム変遷を考慮したCa型ベ ントナイトを含めて多様な環境条件に対して適用可能なモデルと核種移行パラメータ設定手法を 整備することが可能となった。今後、より多様な核種や条件のバリエーションへの対応が可能と なるようデータ拡充やモデル確証を進めていくとともに、先端分析や計算科学によるナノスケー ルの現象理解からマクロスケールの核種移行へアップスケーリング手法の開発を継続し、これら の両面のアプローチから圧縮ベントナイト中の核種移行モデルの確証性を高めていく必要がある。

(2) システム変遷と核種移行評価のためのデータ・モデルの整備

オーバーパックの共存がガラス溶解に及ぼす影響について、室内試験により基礎データの取得 とメカニズムの解明を進めるとともに、それらを反映した予備的な影響評価手法を検討した。低 酸素条件におけるFeCl₂溶液を用いた模擬廃棄物ガラスの浸出試験、及びFe²⁺イオンと溶存ケイ酸 の反応試験を行い、各試験で生成した析出物をエックス線回折分析及び透過型電子顕微鏡/電子線 回折分析により分析し、長期溶解モデルにおいて鉄影響を考慮する際に重要となる鉄ケイ酸塩鉱 物種を同定することができた。これらの知見をもとに、ガラス固化体の溶解寿命に対する影響評 価を試み、鉄ケイ酸塩鉱物の影響のみに着目した場合、第2次取りまとめ(核燃料サイクル開発機 構, 1999c)で示された溶解寿命(約7万年)と較べて短くなることが示された。今後は、ナチュ ラルアナログ事例調査に基づく鉄影響に関する概念モデルの妥当性の検討等を進めるとともに、 処分環境におけるFe²⁺イオンの供給量を決定するためのオーバーパック腐食速度及び鉄腐食生成 物生成割合の決定,ガラス変質層による変質抑制効果の把握などを行い、より現実的な影響評価 手法を検討していく必要がある。

鉄との相互作用によるベントナイトの変質挙動については、原位置での長期変質試験試料の調 査や、試験系や間隙水組成等のモンモリロナイトの変質環境を制御した条件での室内試験を実施 した。その結果、Fe共存下で生成しうる熱力学的に安定な鉱物種であるサポナイト、緑泥石、バ ーチェリンを分析により検出し、熱力学データに基づいた評価モデルの信頼性を確認するととも に、ベントナイトの変質挙動を評価する上で最重要なモデルパラメータであるモンモリロナイト 変質量の定量的評価等に取り組み、AFMを用いた測定手法等による定量手法を適用し、モンモリ ロナイト溶解速度に関するデータを取得した。今後は、原位置または室内試験で実現不可能な超 長期の変質挙動について、ナチュラルアナログ事例等を活用した変質挙動に関する知見の拡充を 行うとともに、モンモリロナイトの溶解に伴って生成する変質鉱物やその生成メカニズムに関す る知見の拡充が必要である。

炭素鋼製オーバーパックの腐食に由来する鉄共存が核種移行に及ぼす影響について、Fe(II)と 放射性核種のモンモリロナイトへの競合収着について定量的に評価するため、Cs,Ni,Euに対して Fe²⁺との競合収着の可能性を検討し、収着が競合するCs,NiについてはFe²⁺との選択係数を整備 し、また、Euのモンモリロナイトへの収着は、Fe²⁺と競合しないことを確認した。これらの結果 により、1~3価の核種に関して、Fe²⁺との競合収着について定量的な評価を可能とするための 基盤となるデータを整備した。今後、これらの核種と収着メカニズムが異なると考えられる4~ 6価の核種に対して、Fe²⁺との競合収着挙動を実験的に検討し、競合収着を定量的に評価するこ とを可能とするための基礎データを整備していくことが必要である。

セメント系材料の化学モデルの開発では、低アルカリ性セメント系材料の一つであるフライア ッシュ高含有シリカヒュームセメント(以下、「HFSC」)を対象として、セメント水和物初期組 成設定方法の改良、カルシウムシリケート水和物表面吸着パラメータの見直し、マグネシウムシ リケート水和物の溶解度モデルの構築を実施し、これらをセメント水和物の水和反応および水和 物溶解沈殿反応を表現した地球化学モデルに反映させた。本地球化学モデルにより、幅広い地下 水条件を模擬した浸漬条件における普通ポルトランダイトセメント(OPC)およびHFSCの変質試 験結果を精度良く表現できるようになった。本地球化学モデルは、OPCとポゾラン材料の配合に 応じた初期の未水和物組成を出発とし、化学平衡計算に基づき水和物組成の変遷を計算できるも

2 - 304

のであり、今後幅広い条件におけるセメントの長期変質評価に用いることができる。そのために は、カルシウム-アルミネート-シリケート水和物の溶解度モデルの高度化、多様な条件での適用 性の実験的確認などが今後の課題である。

セメント系材料の力学挙動評価モデルの開発では、間隙率を指標として、変質による強度・剛 性の変化を考慮できる解析手法を構築した。上記手法に基づき力学解析コード(MACBECE)を改良 し、化学-物質輸送解析により求められる間隙率の情報に基づき、Ca溶出による剛性・強度の低 下を考慮しつつ、鉄の腐食膨張等による引張応力によるひび割れの発生・進展挙動を評価するこ とを可能とした。

セメント系材料が核種移行挙動に及ぼす影響評価では、セメント環境中での収着挙動に関する 実験的調査として、ナトリウム型及びカルシウム型ベントナイトに対するニオブの収着分配係数 を、平成28年度に続き高pH条件で取得した。実験開始から8週間経過後の結果をまとめ、ナトリ ウム系では異なる塩濃度にて実測データを取得しデータの拡充を図った一方、カルシウム系で試 験条件を工夫することにより有意な収着分配係数を取得することに成功した。また、平成27~28 年度のスズ、ジルコニウム及びモリブデンの結果を含め、セメント系材料共存下におけるこれら の元素の収着分配係数の設定値を更新した。このことにより、セメント系材料共存下における核 種の収着挙動の信頼性が向上した。

2.6.3 天然バリア中のシステム変遷/核種移行評価技術開発

(1) 岩石マトリクス/割れ目中の核種移行評価技術の開発

天然バリア中の核種移行に係る課題のうち、割れ目等の不均質性や長期変遷等を考慮した核種 移行評価手法の高度化と確証を目指し、結晶質岩と堆積岩のそれぞれの特徴と課題を踏まえつ つ、割れ目等の不均質性をより精緻に評価するための室内試験と解析手法の改良、ナチュラルト レーサーに関する事例調査、原位置条件への適用性評価を進めた。

結晶質岩については、グリムゼル花崗岩マトリクスを対象に、鉱物・間隙の不均質性の定量化 と、不均質性を考慮した解析手法の高度化を進め、実測データとの比較によってその手法の適用 性を確認した。また、スウェーデンのエスポやフィンランドのオンカロのマトリクス岩の特徴を 分析的に把握しつつ、これまでグリムゼルを対象に構築してきた核種移行モデル及びパラメータ 設定手法を、エスポ及びオンカロの原位置トレーサー試験に適用し、その有効性を確認した。さ らに、本事業で得られた結晶質岩の割れ目の不均質性を考慮した核種移行モデルの性能評価への 反映に資する検討として、複数の不均質性が核種移行解析に及ぼす影響の定量的評価手法、及び 地質環境の長期変遷(隆起・侵食)を考慮した核種移行評価手法を構築し、それらの影響評価と 課題を提示した。また、本事業で対象としてきた海外の岩石と日本の花崗岩の特徴との比較分析 を通じて、ここで構築した評価手法が、わが国の花崗岩に対しても適用可能となる見通しを示し た。一方、幌延泥岩については、原位置試験と連携した確証評価として、マトリクスを対象とし た原位置拡散試験を関連する室内試験データ等との比較分析を行い、その試験手法や評価手法の 有効性や課題を提示した。また、割れ目を対象とした原位置試験についても、原位置試験データ と試験後の試料分析を行うことによって、それら試験手法の有効性と予察的な解析評価結果を提 示した。さらに、長期時間スケールでのモデルとデータの確証に資するため、幌延の既往の調査 データを活用したナチュラルトレーサー評価について、地質環境の変遷等を考慮したより現実的

なモデルの適用性と課題を提示した。

以上の成果を通じて、結晶質岩と堆積岩の双方を対象として、岩石マトリクスに加えて、不均 質な割れ目までを含めた核種移行に関する現象理解を深化させ、それらの理解に基づくモデル化 手法の高度化、原位置トレーサー試験との連携による評価手法の適用性を提示した。さらに、そ れらの評価手法を、実際の性能評価へ反映するための影響評価解析やナチュラルトレーサーに基 づく長期時間スケールでの確証評価手法について、その適用評価事例や課題とともに提示した。

(2) 有機物・微生物による核種移行への影響評価手法の開発

有機物影響評価手法の開発については、幌延地層研究センターの深部地下水から分離・精製し たフルボ酸とEuとの錯生成データを取得し、そのデータへのモデルの適用確認とモデルパラメー タの最適化から、Euと地下水中のフルボ酸との錯生成におけるより現実的なモデルパラメータを 整備した。IV価核種については、新たに開発したFFF-ICPMS法を用いてZrと地下水中のフミン酸 との錯生成データを取得し、この錯生成データへのモデルフィッティングから、現実的なモデル パラメータを整備した。また、これまでに整備したモデルパラメータを用いて、地下水中のフミ ン酸やAldrich社製フミン酸に固有のLFERを構築し、地下水中の共存イオンや評価対象核種に対 するモデルパラメータを設定した。さらに、同地下水中の未分画有機物に対するEuの錯生成デー タを取得し、この錯生成データに対するモデルの適用性を確認し、有機配位子としての腐植物質 の代表性とLFERから算出したモデルパラメータの有効性を提示した。腐植物質の錯生成特性の評 価手法の開発については、Cuと腐植物質との錯生成反応における熱量滴定法の適用を調査し、こ の手法が腐植物質の錯生成機構の相違を評価できる可能性を提示した。本調査において整備した 知見やモデル・パラメータを用いて、H12レポートにおけるレファレンスケース(降水系地下水 条件)を対象に、評価対象核種の有機物への分配係数の設定とそれを考慮したより信頼性の高い 性能評価解析を実施するとともに、既存の解析結果との比較を通して、影響評価手法がどのよう に高度化されたのかを提示した。また、同時に、解析を通して抽出された課題を提示し、今後の 研究展開について整理した。

微生物影響評価手法の開発では、幌延の地下研究施設の深部地下水試料を用いて、コロイド粒 子の殺菌処理前後における希土類元素の分配係数を取得し、地下水中の微生物コロイドへの希土 類元素の分配係数を算出した。また、地下環境に優占する微生物種、希土類元素に増殖が刺激さ れる微生物種、堆積岩表面に形成されたバイオフィルムを対象として、メタゲノム解析データに 基づく代謝機能解析を実施し、主要な代謝と金属還元能力の有無の可能性について検討するとと もに、メタゲノム解析技術の適用性を確認した。さらに、本事業で原位置環境を対象として取得 したコロイド濃度、微生物濃度、各元素の分配係数等のデータに基づいてパラメータを整備し、 より現実的な設定条件にて微生物コロイドやバイオフィルムの影響を考慮した核種移行影響評価 解析を実施するとともに、既存の解析結果と比較することで微生物影響手法に関する今後の課題 について整理した。

(3) セメント系材料によるニアフィールド岩盤への影響評価技術の開発

グラウト影響評価技術開発では、セメント系材料によるニアフィールド岩盤への影響の把握と そのプロセスの理解を目的とし、原位置でのセメント系材料と周辺岩盤との接触事例として瑞浪 超深地層研究所の坑道で採取した試料を用いて検討を進めた。具体的には、試料の鉱物種の分布 の把握やグラウト材/岩盤相互作用メカニズムに関する情報の拡充、岩石試料とセメント供試体 及び坑道から採取した地下水を用いて2週間及び4週間通水させた室内通水試験を実施した。室内 試験の結果、いずれの通水期間においても通水区間にカルサイトの沈殿物が確認され、これらは セメント部分のCaと通水した瑞浪の地下水に含まれるHCO3⁻の反応の結果生じたものと考えられた が、pHやCa濃度が通水後1日目で減少していることから、通水後1日でカルサイトの沈殿といった 反応が発生したことが考えられる。

これまでの成果を踏まえて、実際の地質環境下におけるグラウト材/岩盤相互作用メカニズム を加えたグラウト材の長期変遷に関する概念モデルを提示した。今後は、モデルと全体挙動との 関係の把握するため室内試験方法のさらなる検討や、より大きなスケールや長期間における相互 作用メカニズムを把握するための手法、解析・予測評価モデルへの反映方法の検討が必要と考え られる。

2.6.4 ニアフィールド複合現象/核種移行の体系的評価に向けた技術開発

ニアフィールドシステム変遷についての複合現象の解析と、その現象解析結果に追随して核種 移行解析を行う手法を開発し、ニアフィールド総合評価システムプロトタイプを構築した。本手 法によって、コンクリートのひび割れ発生・進展とその周囲の化学的変質に係る局所スケールの 現象が、坑道全体スケールの挙動にどのような影響を及ぼすかという点に着目したマルチスケー ルの化学-物質輸送-力学連成解析が可能となった。また、システム変遷のストーリーボードを起 点して、現象理解からモデル開発、現象解析および性能評価にいたる様々な研究成果を関係付 け、体系的に集約したニアフィールド複合現象評価知識ポータル KNOSSOSを作成した。KNOSSOS による性能評価で必要となる知識の階層的な構造を意識した成果の体系化と、国際的に利用され ているモデル連成フレームワークOpenMIを開発環境としたシステム開発により、今後、様々な分 野に携わるユーザーに対して、システム全体の挙動についての理解の総合的な表現を共有しつ つ、複数の研究分野に跨るような共通の問題あるいは境界領域の問題についてのコミュニケーシ ョンや協働を行うことのできる場を提供していくことが期待できる。

参考文献

- Amano, Y., Iwatsuki, T., Naganuma, T. (2017):Characteristics of naturally grown biofilms in deep groundwaters and their heavy metal sorption property in a deep subsurface environment. Geomicrobiology Journal, 34, pp.769-783.
- 天野由記,雨宮浩樹,村上裕晃,岩月輝希,寺島元基,水野崇,桐嶋陽,久野温,佐々木隆之,窪 田卓見,本田照幸(2013):幌延URL地下水を用いたコロイドに関する研究,1;限外濾過手法を 用いた地下水中のコロイド特性調査.日本原子力学会2013年秋の大会,八戸市,010.
- 天野由記,近沢孝弘,千々和辰訓,江橋健,畑中耕一郎,平野史生,本田明,石寺孝充,石谷和 己,亀井玄人,加藤智子,河口達也,北村暁,小尾繁,前川恵輔,牧野仁史,三木晋,長尾 郁弥,澤田淳,柴田雅博,塩月正雄,杉田裕,陶山忠宏,鈴木祐二,舘幸男,谷口直樹,寺 島元基,若杉圭一郎,山口正秋(2015):わが国における使用済燃料の地層処分システムに関 する概括的評価-直接処分第1次取りまとめ-,JAEA-Research 2015-016.
- Anderson, C. and Pedersen, K. (2003): In situ growth of Gallionella biofilms and partitioning of lanthanides and actinides between biological material and ferric oxyhydroxides. Geobiology, 1, pp. 169-178.
- Anderson, C., Pedersen, K. and Jakobsson, A.-M. (2006): Autoradiographic comparisons of radionuclide adsorption between subsurface anaerobic biofilms and granitic host rocks. Geomicrobiology Journal, 23, pp. 15-29.
- Anderson, C., Jakobsson, A.-M. and Pedersen, K. (2007): Influence of in situ biofilm coverage on the radionuclide adsorption Capacity of subsurface granite. Environmental Science & Technology, 41, pp. 830-836.
- Anderson, G. M. and Crerar, D. A. (1993): Thermodynamics in geochemistry: The equilibrium model. Oxford University Press, New York, NY, USA.
- Andrade, E. N. C. and Dodd, C. (1946): The effect of an electric field on the viscosity of liquids, Proc. Roy. Soc., A187, pp.296-337.
- Aréna, H., Godon, N., Rébiscoul, D., Frugier, P., Podor, R., Garcès, E., Cabie, M. and Mestre, J.-P. (2017): Impact of iron and magnesium on glass alteration: Characterization of the secondary phases and determination of their solubility constants, Appl. Geochem., 82, pp. 119-133.
- Baeyens, B., Thoenen, T., Bradbury, M.H., and Marques Fernandes, M. (2014): Sorption data bases for argillaceous rocks and bentonite for the provisional safety analyses for SGT-E2, Nagra Technical Report NTB 12-04, Nagra, Wettingen, Switzerland.
- Bateman, K., Coombs, P., Noy, D.J., Pearce, J.M. and Wetton, P.D. (1998): Numerical modelling and column experiments to simulate the alkaline disturbed zone around a cementitious radioactive waste repository, Sci. Basis Nucl.Waste Manage., Materials Research Society, 506, pp. 605-611.
- Bateman, K., Coombs, P., Noy, D.J., Pearce, J.M., Wetton P., Haworth, and Linklater, A.C. (1999): Experimental simulation of the alkaline disturbed zone around a cementitious radioactive waste repository: numerical modelling and column

experiments, Geological Society of London, 157, pp. 183-194.

- Beaudoin, J. J., Ramachandran, V. S. and Feldman, R. F., (1990): Interaction of chloride and C-S-H. Cem. Concr. Res. 20, 875-883.
- Benedetti, M. F., Van Rimemsdijk, W. H. and Koopal, L. K. (1996): Humic substances considered as a heterogeneous donnan gel phase, Environ, Sci. Technol., 30, pp.1805-1813.
- Bentur, A. and Berger, R. L. (1979): Chemical composition of C-S-H gel formed in the hydration of calcium silicate pastes. J. Am. Ceram. Soc. 62, 117-120.
- Bernard, E., Lothenbach, B., Rentsch, D., Pochard, I. and Dauzères, A. (2017): Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H). Phys. Chem. Earth A/B/C 99, 142-157.
- Berner, U. (1992): Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment. Waste Manage. 12, pp.201-219.
- Bethke, C. M. (2008): Geochemical and biogeochemical reaction modeling. Cambridge University Press, New York, NY.
- Bockris, J. O'M., Devanathan, M. A. V. and Muller, K. (1963): On the structure of charged interfaces, Proc. Roy. Soc. London, A, 274, pp.55-79.
- Bodén, A. and, Sievänen, U. (2005): Low-pH injection grout for deep repositories, Summary report from a co-operation project between NUMO (Japan), Posiva (Finland) and SKB (Sweden). Svensk Kärnbränslehantering AB, p. 82.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S. and Kampf, A. R. (2005): The Crystal Structure of Tobermorite 14 Å (Plombierite), a C-S-H Phase. J. Am. Ceram. Soc. 88, 505-512.
- Booth, F. (1951) : The Dielectric Constant of Water and the Saturation Effect, J. Chem. Phys., 19, pp.391-394, pp.1327-1328, p.1615.
- Bossart, P., and Mazurek, M. (1991): Grimsel Test Site Structural geology and water flowpaths in the migration shear zone. Nagra Techical Report NTB 91-12. Nagra, Wettingen, Switzerland.
- Bradbury, M.H. and Baeyens, B. (2005): Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides, Geochim. Cosmochim. Acta, 69, pp. 875-892.
- Brew, D. R. and Glasser, F. P. (2005): Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels. Cem. Concr. Res. 35, 85-98.
- 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. J. Am. Chem. Soc. 80, 761-767.
- Brunauer, S., Kantro, D. L. and Weise, C. H. (1959): The surface energy of tobermorite. Can. J. Chem. 37, 714-724.
- Byfors, K. (1987): Influence of silica fume and flyash on chloride diffusion and pH

values in cement paste. Cem. Concr. Res. 17, 115-130.

- Calleja, J. (1980): Durability of cements and concretes, Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cem., Paris, France, pp. VII-2/1-VII-2/48.
- Carter, E. A.; Ciccotti, G.; Hynes, J. T.; Kapral, R. Constrained Reaction Coordinate Dynamics for the Simulation of Rare Events. Chem. Phys. Lett. 1989, 156 (5), 472-477.
- Chambers, A.V., Heath, T.G., Hunter, F.M.I., Manning, M.C., Williams, S.J. (2005): The effect of sodium chloride on the dissolution of calcium silicate hydrate gels. Serco Assurance, Didcot, UK, pp.38.
- Chancey, R.T., Stutzman, P., Juenger, M.C.G., Fowler, D.W. (2010): Comprehensive phase characterization of crystalline and amorphous phases of a Class F fly ash. Cem. Concr. Res. 40, pp.146-156.
- Churakov, S. V. and Gimmi, T. (2011): Up-Scaling of Molecular Diffusion Coefficients in Clays: A Two-Step Approach, J. Phys. Chem. C, 115, pp. 6703-6714.
- Ciccotti, G.; Kapral, R.; Vanden-Eijnden, E. Blue Moon Sampling, Vectorial Reaction Coordinates, and Unbiased Constrained Dynamics. ChemPhysChem 2005, 6 (9), 1809-1814.
- Cong, X. and Kirkpatrick, R. J. (1996): 29Si and 170 NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates. Adv. Cem. Bas. Mater. 3, 133-143.
- Courault, A.-C. (2000): Simulation experimentale des C-S-H dans les betons modernes: Etude de la composition et des proprietes a l'equilibre dans des milieux complexes, Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides. Universite de Bourgogne, Dijon, France, pp.212.
- Dal Corso, A. (2014): Pseudopotentials Periodic Table: From H to Pu, Comput. Mater. Sci., 95, 337-350.
- Darken, L.S. (1967): Thermodynamics of binary metallic solutions. Metallurgical Society of AIME Transactions 239, pp. 80-89.
- Day, R.L., Marsh, B.K. (1988): Measurement of porosity in blended cement pastes. Cem. Concr. Res. 18, pp.63-73.
- 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ー, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02.
- Diamond, S. (1983): Effects of microsilica (silica fume) on pore-solution chemistry of cement pastes. J. Am. Ceram. Soc. 66, C82-C84.
- 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.
- Dillmann, P., Gin, S., Neff, D., Gentaz, L. and Rebiscoul, D. (2016): Effect of natural and synthetic iron corrosion products on silicate glass alteration processes, Geochimica et Cosmochimica Acta 172, pp. 287-305.
- Dilnesa, B.Z., Wieland, E., Lothenbach, B., Dahn, R., Scrivener, K.L. (2014): Fecontaining phases in hydrated cements. Cem. Concr. Res. 58, pp. 45-55.

- Durdziński, P.T., Snellings, R., Dunant, C.F., Ben Haha, M., Scrivener, K.L. (2015): Fly ash as an assemblage of model Ca-Mg-Na-aluminosilicate glasses. Cem. Concr. Res. 78, pp.263-272.
- Ekendahl, S., Arlinger, J., Ståhl, F. and Pedersen, K. (1994): Characterization of attached bacterial populations in deep granitic groundwater from the Stripa research mine with 16S-rRNA gene sequencing technique and scanning electron microscopy. Microbiology, 140, pp. 1575-1583.
- Eng, A., Nilsson, U. and Svensson, D. (2007): Alternative buffer material installation report, IPR-07-15.
- Fredrickson, J.K. and Fletcher, M. (eds.) (2001): Subsurface microbiology and biogeochemistry. Wiley-Liss, Inc., New York.
- 藤崎淳, 鈴木英明, 藤田朝雄(2008): 熱-水-応力連成試験設備(COUPLE)を用いた室内試験結果 に基づく熱-水連成モデルの信頼性確認, JAEA-Research 2008-020.
- 藤田朝雄,谷口直樹,松井裕哉,棚井憲治,西村繭果,小林保之,平本正行,前川恵輔,澤田 淳,牧野仁史,笹本広,吉川英樹,柴田雅博,若杉圭一郎,濱克宏,操上広志,國丸貴紀, 石井英一,竹内竜史,中野勝志,太田久仁雄,瀬尾俊弘,宮原要,内藤守正,油井三和 (2007): 幌延深地層研究計画における地上からの調査研究段階(第1段階)研究成果報告書 分冊「地層処分研究開発」,JAEA-Research 2007-045.
- Galle, C. (2001): Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry. A compartive study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. Cem. Concr. Res. 31, pp. 1467-1477.
- Gates, W. P., Stucki, J. W. and Kirkpatrick, R. J. (1996): Structural properties of reduced Upton montmorillonite, Phys. Chem. Minerals, 23, pp. 535-541.
- Giannozzi, P. et al. (2009): QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. J. Phys.: Cond. Matter 21, pp. 395502-395521.
- Glasser, F.P., Pedersen, J., Goldthorpe, K., Atkins, M. (2005): Solubility reactions of cement components with NaCl solutions: I. Ca[OH]₂ and C-S-H. Adv. Cem. Res. 17, pp. 57-64.
- GoldSim Technology Group(2010). GoldSim Version 10.1.
- Gunnarsson, I., Arnorsson, S., Jakobsson, S. (2005): Precipitation of antigorite under hydrothermal conditions. Geochim. Cosmochim. Acta 69, pp. 2813-2828.
- Gustafsson, J. P. (2016): Visual MINTEQ ver. 3.1., https://vminteq.lwr.kth.se/
- Haas, J., Nonat, A. (2015): From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling. Cem. Concr. Res. 68, pp.124-138.
- Haga, K., Shibata, M., Hironaga, M., Tanaka, S. and Nagasaki, S. (2002): Silicate Anion Structural Change in Calcium Silicate Hydrate Gel on Dissolution of Hydrated Cement. J. Nucl. Sci. Tech. 39, 540-547.
- Hagymassy, J. J., Odler, I., Yudenfreund, M., Skalny, J. and Brunauer, S. (1972): Pore structure analysis by water vapor adsorption III. Analysis of hydrated calcium

silicates and Portland cements. J. Coll. Inter. Sci. 38, 20-34.

- Harris, A.W., Manning, M.C., Tearle, W.M., Tweed, C.J. (2002): Testing of models of the dissolution of cements - leaching of synthetic CSH gels. Cem. Concr. Res. 32, pp. 731-746.
- 長谷川琢磨(2004):ベントナイトの透水・浸潤特性への海水影響,電力中央研究所受託報告N04005
- 林田一貴, 宗本隆志, 青才大介, 乾道春, 岩月輝希(2016): 超深地層研究所計画における地下水の地球化学に関する調査研究-瑞浪層群・土岐花崗岩の地下水の地球化学特性データ集 -, JAEA-Data/Code 2016-001.
- Hedin, R. (1955): Saturation concentration of calcium hydroxide. Sven. Forskningsinst. Cem. Betong. K. Tek. Hoegsk. Stockholm 27, 14.
- Heer, W. (1997): Modelling the Grimsel migration field experiments at PSI. Paul Scherrer Institut Annual report; 1996: annex IV: PSI nuclear energy and safety research, 65-72.
- 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. Am. J. Sci. 278a, 1-229.
- Henderson, P. (1982): Inorganic Chemistry. Pergamon Press, Oxford, UK.
- Henocq, P., Samson, E., Marchand, J. (2007): Influence of alkali chloride on surface properties and solubility of C-S-H, 12th International Congress on the Chemistry of Cements (ICCC). Cement Association of Canada, Montreal, Canada.
- Hewlett, P. C. (2003): Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Elsevier Ltd. (Butterworth Heinemann), Oxford, UK, p. 1057.
- 平野史生, 大谷芳輝, 京川裕之, 三原守弘, 清水浩之, 本田明(2016): TRU廃棄物処分シス テムの性能評価の観点からの人工バリアの透水性に対するセメント系材料のひび割れの影響 に関する検討, 日本原子力学会和文論文誌, 15, No. 2, pp. 97-114.
- Holmboe, M., Wold, S. and Jonsson, M. (2010): Colloid diffusion in compacted bentonite: microstructural constraints: Clays and Clay Minerals, Vol. 58, No. 4, pp. 532-541.
- Holmboe, M., Wold, S. and Jonsson, M. (2012): Porosity investigation of compacted bentonite using XRD profile modeling, Journal of Contaminant Hydrology, 128, pp. 19-32.
- Holzer, L., Münch, M., Rizzi, M., Wepf, R., Marschall, T. and Graule, T. (2010): 3Dmicrostructure analysis of hydrated bentonite with cryo-stabilized pore water, Applied Clay Science, Volume47, Issues3-4, pp. 330-342.
- Honda, A., Taniguchi, N., Ishikawa, H. Hoch, A.R., Porter, F.M. and Sharland, S.M. (1995): A modelling Study for Long-term Life Prediction of Carbon Steel Overpack for Geological Isolation of High-Level Radioactive Waste, Proceedings of International Symposium on Plant Aging and Life Prediction of Corrodible Structures, pp. 217-227.
- 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. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1124, 365-372.

- 星野清一,根岸久美,本田明(2014): フライアッシュ高含有シリカフュームセメントの低アルカ リ性発現機構と化学平衡モデル,コンクリート工学論文集,25, pp.97-107.
- Houst, Y.F., Wittmann, F.H. (1994): Influence of porosity and water content n the diffusivity of CO2 and O2 through hydrated cement paste. Cem. Concr. Res. 24, pp. 1165-1176.
- Hsin-Chi J., Lin, et al. (1997): A Three-Dimensional Finite Element Computer Model for Simulating Density-Dependent Flow and Transport in Variably Saturated Media, Vwesion 3.0.
- Hummel, W., Bemer, U., Curti, E., Pearson, F.J. and Thoenen, T. (2002): Nagra / PSI chmemical thermodynamic data base 01/01, Technical Report 02-16.
- Hunter, R. J. and Leyendekkers, J. V. (1978): Viscoelectric coefficient for water, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 74, pp. 450-455.

腐食防食協会編(1993):環境材料学入門,丸善

- Ibaraki, M. and Sudicky, E. A. (1995) : Colloid-facilitated contaminant transport in discretely fractured porous media: 1. Numerical formulation and sensitivity analysis. Water Resources Research, 31(12), pp. 2945-2960.
- Igarashi, G. and Murayama, I. (2011): Relationship between specific surface area of C-S-H by vapor adsorption isotherm and silanol group on the surface of C-S-H. Cement Science and Concrete Technology 65, 140-145.
- Iida, Y., Tanaka, T., Yamaguchi, T., Nakayama, S. (2011): Sorption behavior of selenium(-II) on rocks under reducing conditions. J. Nucl. Sci. Technol. 48(2): 279-291
- Iida, Y., Yamaguchi, T., Tanaka, T. (2014): Sorption behavior of hydroselenide (HSe-)
 onto iron-containing minerals. J. Nucl. Sci. Technol. 51(3): 305-322
- Iijima, K., Kurosawa, S., Tobita, M., Kibe, S. and Ouchi Y. (2009): Diffusion behavior of humic acid in compacted bentonite: effect of ionic strength, dry density and molecular weight of humic acid: Materials Research Society Symposium Proceedings, 1124, pp. 263-270.
- 入矢 桂史郎, 三上 哲司, 保岡 哲治, 上垣 義明(2001): 幌延深地層研究センターにおけるコン クリート材料の施工性に関する研究, JNC-TJ1400 2001-004.
- Ise, K., Sato, T., Sasaki, Y. and Yoshikawa, H. (2014): Development of simplified biofilm sorption and diffusion experiment method using Bacillus sp. isolated from Horonobe Underground Research Laboratory. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXVII. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1665, nw37-p132.
- 石橋正祐紀, 笹尾英嗣, 濱克宏(2016): 深部結晶質岩マトリクス部における微小移行経路と元素拡散現象の特徴, 原子力バックエンド研究, 23(2), 121-129.
- 石川博久,本田明,鶴留浩二,井上邦博,小畑政道,佐々木憲明(1992):オーバーパック候補材 料選定と炭素鋼オーバーパックの寿命評価, PNC TN8410 92-139.
- 市毛悟,本田明(2005):アルカリ性水溶液中で変質させたベントナイトの膨潤試験, JNC TN8430

2005-003.

- Itoh, H. and Sakuma, H. (2015): Dielectric constant of water as a function of separation in a slab geometry: A molecular dynamics study, J. Chem. Phys., 142, 184703.
- 伊藤大知,小峯秀雄,諸留章二,関ロ高志,三浦玄太(2017):ベントナイト原鉱石の膨潤圧特性 から観た緩衝材における膠結作用の定量評価の試み,第52回地盤工学会研究発表会
- 岩月輝希,豊嶋賢治,吉田英一(1998): 深地層を対象とした地下水の地球化学調査の現状,原子 カバックエンド研究 Vol.4(2), pp.73 - 81.
- 岩月輝希,石井英一,新里忠史(2009):北海道幌延地域における深部地球化学環境の長期変遷シ ナリオの構築,地学雑誌,118(4), pp. 700-716.
- Iwatsuki, T., Mizuno, T., Hama, K. and Kunimaru, T. (2010): Mineralogical analysis of a long-term groundwater system in Tono and Horonobe area, Japan. In: Taniguchi, M. and Holman, I.P. (eds), Groundwater response to changing climate. CRC Press, Baton Rouge, 87-98.
- Jägevall, S., Rabe, L. and Pedersen, K. (2011): Abundance and diversity of biofilms in natural and artificial aquifers of the Äspö Hard Rock Laboratory, Sweden. Microb. Ecol., 61, pp. 410-422.
- 核燃料サイクル開発機構(1999a): 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.
- 核燃料サイクル開発機構(1999b): 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2, JNC TN1400 99-022.
- 核燃料サイクル開発機構(1999c): 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 99-23.
- Kalousek, G. and Mui, D. (1954): Studies on the formation and recrystallization of intermediate reaction products in the system magnesia-silica-water. J. Am. Ceram. Soc. 37, 38-41.
- Kamei, G., Honda, A., Mihara, M., Oda, C., Murakami, H., Masuda, K., Yamaguchi, K., Matsuda, S., Ichige, S., Takahashi, K. and Meguro, Y. (2010): Research and Development for Treatment and Disposal Technologies of TRU Waste JFY 2008 Annual Report. Japan Atomic Energy Agency, Japan, p. 80.
- Kamei, G., Honda, A., Mihara, M., Oda, C., Murakami, H., Masuda, K., Yamaguchi, K., Matsuda, S., Ichige, S., Takahashi, K., Meguro, Y., Yamaguchi, H., Sakakibara, T. and Sasaki, T. (2008): Research and development for treatment and disposal technologies of TRU waste JFY 2007 annual report. Japan Atomic Energy Agency, Japan, p. 84.

神山新一,佐藤明(1997):分子動力学シミュレーション,朝倉書店,東京.

花室孝広 (2017): 幌延深地層研究計画 平成 28 年度調査研究成果報告, JAEA-Review 2017-025.
- 笠原晃明, 佐藤泰作(1983): ラインパイプ用鋼の応力腐食割れ感受性に及ぼす環境因子の影響, 鉄と鋼, 69巻, 11号, pp. 1463-1470.
- Kato, H., Muroi, M., Yamada, N., Ishida, H. and Sato, H. (1995): Estimation of effective diffusivity in compacted bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 353, pp. 277-284.
- Kida, M., Ohtsuka, T., Kato, T., Suzuki, T. and Fujitake, N. (2016): Evaluation of salinity effect on quantitative analysis of aquatic humic substances using nonionic DAX-8 resin, Chemosphere, 146, pp. 129-132.
- 菊池広人,棚井憲治(2005):幌延地下水を用いた緩衝材・埋め戻し材の基本特性試験, JNC TN8430 2004-005.
- 木村誠,九石正美,藤田朝雄,中間茂雄,鈴木英明(2010):緩衝材中の化学影響評価に向けた熱 -水-応力-化学連成解析モデルの開発, JAEA-Research 2010-034
- Kinniburch, D.G., Milne, C.J., Pinheiro, J.P., Filius, J., Koopal, L.K. and Van Riemsdijk,
 W.H. (1996): Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan model,
 Environ. Sci. Technol., 30, pp. 1687-1698.
- 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 Protactinum, and Preparation of PHREEQC Database for Use of the Brønsted-Guggenheim-Scatchard Model, JAEA-Data/Code 2014-009.

小林紘冶, 伊藤雅和(1992): 最近のベントナイトの製造工程について, 粘土科学, 31, 222-230.

- Kobayashi, M., Yokoyama, Y., Takahashi, R., Asano, H., Taniguchi, N. and Naito, M. (2011): Long term integrity of overpack closure weld for HLW geological disposal Part 2 corrosion propertyies under anaerobic conditions, et al., 2011.
- Koopal, L.K., Saito, T., Phinheiro, J.P. and van Riemsdijk, W. H. (2005): Ion binding to natural organic matter: general considerations and the NICA-Donnan model, Colloids Surf., A 265, pp. 40-54.
- 興戸正純,沖猛雄(1993): 界面インピーダンス法の基礎と金属材料への応用,日本金属学界報, Vol.32, No.4, pp.199-207.
- Kozaki, T., Fujishima, A., Sato, S. and Ohashi, H. (1998): Self-diffusion of sodium ions in compacted montmorillonite, Nuclear Technology, 121, pp. 63-69.
- Krawczyk-Bärsch, E., Lünsdorf, H., Pedersen, K., Arnold, T., Bok, F., Steudtner, R., Lehtinen, A. and Brendler, V. (2012): Immobilization of uranium in biofilm microorganisms exposed to groundwater seeps over granitic rock tunnel walls in Olkiluoto, Finland. Geochim. Cosmochim. Acta, 96, pp. 94-104.
- 久保博,黒木泰貴,三原守弘(1998): ベントナイト系緩衝材のコンクリート間隙水による長期変 質の基礎研究,土と基礎,46(10), pp.31-34.
- Kubota, T., Tochiyama, O., Tanaka, K. and Niibori, Y. (2002): Complex formation of Eu(III) with humic acid and polyacrylic acid, Radiochim. Acta 90, pp. 569-574.
- 國丸貴紀,柴野一則,操上広志,戸村豪治,原 稔,山本 肇(2007):幌延深地層研究計画にお

ける地下水,河川水および降水の水質分析, JAEA-Data/Code 2007-015.

國丸貴紀ほか(2011):超深地層研究所計画 年度報告書(2009年度), JAEA-Review 2011-007. 國丸貴紀,森川佳太,舘幸男,久野義夫,細谷真一,下田紗音子,加藤博康,中澤俊之,生瀬博 之,久保田政子(2012):花崗岩試料を用いた収着・拡散試験及び間隙率測定, JAEA-Data/Code

2012-013.

- 久野義夫, 笹本広(2009): 岩盤亀裂中でのコロイドに助長された核種移行に関する解析検討. 日本原子力研究開発機構 技術報告書. JAEA-Research 2009-071.
- 蔵重勲,廣永道彦(2007):地下水梅雨炭酸水素イオンによるセメント系材料の溶脱抑制メカニズ ムに関する検討(その1),電力中央研究所報告,N06028.
- Kurikami, H., Takeuchi, R., Yabuuchi, S. (2008): Scale effect and heterogeneity of hydfaulic conductivity of sedimentary rocks at Horonobe URL site, Physics and Chemistry of the Earth, 33, S37-S44.
- 黒澤進(2005): 高レベル放射性廃棄物地層処分システムにおける核種移行評価に及ぼすコロイド 影響に関する研究 - 第2次とりまとめ以降の検討 - , JNC TN8400 2005-007
- Kuva, J., Siitari-Kauppi, M., Lindberg, A., Aaltonen, I., Turpeinen, T., Myllys, M. and Timonen, J. (2012): Microstructure, porosity and mineralogy around fractures in Olkiluoto bedrock, Engineering Geology, 139-140, 28-37.
- L'Hôpital, E. (2014): Aluminium and alkali uptake in calcium silicate hydrates (C-S-H), Laboratoire des Materiaux de Construction. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, pp. 172.
- Lantenois, S., Lanson, B., Muller, F., Bauer, A., Jullien, M. and Plancon, A. (2005): Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1.smectite destabilization, Clays and Clay Minerals, 53, pp.597-612.
- Lehikoinen, J., Muurinen, A. and Olin, M. (1998): Ionic transport in compacted be bentonite: Preliminary equilibrium results, POSIVA technical report, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 506, pp. 383-390.
- Le Saoût, G., Lothenbach, B., Hori, A., Higuchi, T. and Winnefeld, F. (2013): Hydration of Portkand cement ith additions of calcium sulfoaluminates. Cem. Concr. Res. 43, 81-94.
- Li, S. C., Hoyles, M., Kuyucak, S. and Chung, S. H. (1998): Brownian Dynamics Study of Ion Transport in the Vestibule of Membrane Channels, Biophys. J., 74, pp. 37-47.
- Li, S., Roy, D.M. (1986): Investigation of relations between porosity, pore structure, and Cl- diffusion of fly ash and blended cement pastes. Cem. Concr. Res. 16, pp. 749-759.
- Li, Z., Zhang, T., Hu, J., Tang, Y., Niu, Y., Wei, J., Yu, Q. (2014): Characterization of reaction products and reaction process of MgO-SiO₂-H₂O system at room temperature. Constr. Build. Mat. 61, pp. 252-259.
- Lichtner, P.C. (2004): Flotran User's Manual: Two phase, non-isothermal coupled thermalhydrologic-chemical (THC) reactive flow and transport code, LANL Report LA-UR-01-

2349, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA.

- 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. Cem. Concr. Res. 38, 1-18.
- Lothenbach, B., Nied, D., L'Hôpital, E., Achiedo, G. and Dauzères, A. (2014): Calcium and magnesium silicate hydrates, 2nd International Symposium on Cement Based Materials for Nuclear Waste (NUWCEM), Avignon, France, p. 12.
- Lothenbach, B. and Winnefeld, F. (2006): Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. Cem. Concr. Res. 36, 209-226.
- Low, P. F. (1976): Viscosity of Interlayer Water in Montmorillonite, Soil Sci. Soc. Amer. J., 40, pp.500-505.
- Lyklema, J. and Overbeek, J. Th. G. (1961): On The Interpretation of Electrokinetic Potentials, J. Colloid Sci., 16, pp. 501-512.
- MacLean, L.C.W., Pray, T.J., Onstott, T.C., Brodie, E.L., Hazen, T.C., Southam, G. (2007): Mineralogical, chemical and biological characterization of ananaerobic biofilm collected from a borehole in a deep gold mine in South Africa. Geomicrobiol Journal, 24, pp. 491–504.
- Maes, A., Bruggeman, C., Geraedts, K., Vancluysen, J. (2003): Quantification of the interaction of Tc with dissolved Boom Clay humic substances, Environ. Sci. Technol. 37, pp. 747 - 753.
- Malsch, J. (1928): Physik. Zeits., 29, p.770; ibid, 30, p.837.
- Marcus, Y. (1997): Ion properties, Marcel Dekker, Inc., New York.
- 松本一浩, 菅野毅, 藤田朝雄, 鈴木英明(1997): 緩衝材の飽和透水特性, PNC TN8410 97-296.
- 松本慎司,徳永朋祥,國丸貴紀,井尻裕二(2008):塩素安定同位体比を用いた堆積岩中の地下水 挙動の評価-北海道幌延地域における検討-,日本地下水学会 春季講演会講演要旨, pp.114-117.
- Mazurek, M. (2000): Geological and hydrogeological properties of water-conducting features in crystalline rocks. Chapter 1 in Stober I. and Bucher K. (eds), Hydrogeology of Crystalline Rocks, Water Science and Technology Library, Volume 34, pp 3-26.
- Mazurek, M., Alt-Epping, P., Bath, A., Gimmi, T. and Waber, H.N. (2009): Natural tracer profiles across argillaceous formations: The CLAYTRAC project. OECD/NEA Report 6253, OECD Nuclear Energy Agency, Paris, France.
- Metcalfe, R. and Walker, C. (2004): Proceedings of the International Workshop on Bentonite-Cement Interaction in Repository Environments. NUMO, Tokyo, Japan, p. 190.
- 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,根山敦史,伊藤勝(1997):シリカフュームを混合したセメントペースト

の浸出試験とモデル化, 3, pp. 71-79.

- Mihara, M., Iriya, K. and Torii, K. (2008): Development of low-alkaline cement using pozzolans for geological disposal of long-lived radioactive waste. J. Japan Civ. Eng. Soc. 64, 92-103.
- 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.
- 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.
- 見掛信一郎, 西垣 誠, 佐藤 稔紀(2014): グラウチングの注入範囲設定に関する浸透力を考慮 した評価理論の構築, 土木学会論文集C(地圏工学)70 巻1 号 p. 33-43.
- 見掛信一郎,山本勝,池田幸喜,杉原弘造,竹内真司,早野明,佐藤稔紀,武田信一,石井洋司, 石田英明,浅井秀明,原雅人,久慈雅栄,南出賢司,黒田英高,松井裕哉,鶴田忠彦,竹内竜 史,三枝博光,松岡稔幸,水野崇,大山卓也(2010):結晶質岩を対象とした坑道掘削におけ る湧水抑制対策の計画策定と施工結果に関する考察,日本原子力研究開発機構, JAEA-Technology 2010-026, pp. 78-117.
- Miller, W. M., Alexander, W. R., Chapman, N. A., McKinley, I. G. and Smellie, J. A. T. (2000): Geological Disposal of Radioactive wastes and Natural Analogues, Waste Management Series, 2, Pergamon, Amsterdam.
- Mills, I., Cvitas, T., Homann, K., Kallay, N., Kuchitsu, K. (1993): Quantities units and symbols in physical chemistry (2nd ed.). Blackwell Science Ltd., Oxford, UK.
- Milne, C. J., Kinniburgh, D. G. and Tipping, E. (2001): Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances, Environ. Sci. Technol. 35, pp. 2049-2059.
- Milne, C. J., Kinniburgh, D.G., Van Riemsdijk, W.H. and Tipping, E. (2003): Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances, Environ. Sci. Technol. 37, pp. 958-978.
- Milodowski, A.E., Gillespie, M.R., Naden, J., Fortey, N.J., Shepherd, T.J., Pearce, J.M. and Metcalfe, R. (1998): The petrology and paragenesis of fracture mineralisation in the Sellafield area, west Cumbria. Proceedings of the Yorkshire Geological Society, 52, pp. 215-241.
- Mitsui, H., Takahashi, R., Asano, H., Taniguchi, N., and Yui, M. (2008): Susceptibility to Stress Corrosion Cracking for Low-Carbon Steel Welds in Carbonate-Bicarbonate Solution, Corrosion, 64, 12, pp.939-948.
- Morel, F.M.M. and Hering, J.G. (1993): Principales and applications of aquatic chemistry, John Wiley & Sons, New York.
- Muurinen, A., Carlsson, T. and Root, A. (2013): Bentonite pore distribution based on SAXS, chloride exclusion and NMR studies, Clay Minerals, 48, pp.251-266.
- Myers, R.J., L'Hopital, E., Provis, J.L., Lothenbach, B. (2015a): Compositionsolubility-structure relationships in calcium (alkali) aluminosilicate hydrate (C-

(N, K-)A-S-H). Dalt. Trans. 44, pp. 13530-13544.

- Myers, R.J., L'Hôpital, E., Provis, J.L., Lothenbach, B. (2015b): Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino) silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions. Cem. Concr. Res. 68, pp.83-93.
- 長尾誠也, 岩月輝希(2007): 三次元蛍光分光光度法による深部地下水溶存腐植物質の簡易特性分析, 分析化学 Vol. 56(3), pp. 143-150.
- 長尾誠也, 岩月輝希, 濱 克宏(2009): 岐阜県東濃地域の地下水から分離精製した溶存腐植物質の特性, 原子力バックエンド研究 Vol. 15(2), pp. 77-86.
- 仲島邦彦,小尾繁,蛯名貴憲,江橋健,稲垣学(2009): GoldSimによる第2次取りまとめレファレンスケースの安全評価モデルの構築. 日本原子力研究開発機構 技術報告書, JAEA-Data/Code 2009-009.
- Nakamura, A., Sakai, E., Nishizawa, K., Ohba, Y. and Daimon, M. (1999): Sorption of chloride-ion, sulfate-ion and phosphate-ion in calcium silicate hydrates. Journal of the Chemical Society of Japan 6, 415-420.
- 中田弘太郎,長谷川琢磨(2010):地下水年代測定評価技術の開発(その10)-北海道幌延地域に おける4He・36C1法適用の試み-,電力中央研究所報告,研究報告:N09027.
- 中山雅,大野宏和,中山真理子,小林正人(2016):幌延深地層研究計画における人工バリア性能 確認試験計測データ集(平成27年度), JAEA-Data/Code 2016-005.
- NEA (2012) NEA Sorption Project. Phase III: Thermodynamic sorption modeling in support of radioactive waste disposal safety cases. OECD-NEA, Paris.
- NEA (2013): Clay characterization from nanoscopic to microscopic resolution. NEA Clay Club workshop proceedings. OECD-NEA, Paris.
- Nied, D., Enemark-Rasmussen, K., L'Hôpital, E., Skibsted, J. and Lothenbach, B. (2016): Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H). Cem. Concr. Res. 79, 323-332.
- 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 高レベル放射性廃棄物 処分関連 処分システム化学影響評価高度化開発 報告書 平成24年3月
- 日本原子力研究開発機構(2012b): 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 平成24年3月
- 日本原子力研究開発機構(2013a): 平成24年度 地層処分技術調査等事業 高レベル放射性廃棄物 処分関連 処分システム化学影響評価高度化開発報告書 平成25年3月
- 日本原子力研究開発機構(2013b): 平成 24 年度 地層処分技術調査等事業 高レベル放射性廃棄 物処分関連 先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発 –巨大地震・津波を含む想定 外事象への対応-報告書 平成 25 年 3 月.
- 日本原子力研究開発機構(2013c): 平成24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 処分システム化学影響評価高度化開発総括報告書—6か年研究成果の取りまと め—.
- 日本原子力研究開発機構(2013d): 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 平成25年3月

日本原子力研究開発機構(2013e): 平成24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 6ヵ年報告書 平成25年3月.

- 日本原子力研究開発機構(2014a): 平成25年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確 証技術開発報告書 平成26年3月
- 日本原子力研究開発機構(2014b): 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 平成26年3月
- 日本原子力研究開発機構(2015a): 平成26年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確 証技術開発報告書 平成27年3月
- 日本原子力研究開発機構(2015b): 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ヵ年研究成果の取りまとめ- 報告書.
- 日本原子力研究開発機構(2015c): 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 価技術高度化開発報告書 平成27年3月.
- 日本原子力研究開発機構(2016a): 平成27年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確 証技術開発報告書 平成28年3月
- 日本原子力研究開発機構(2016b): 平成27年度 地層処分技術調査等事業 地質環境長期安定性 評価確証技術開発報告書 平成28年3月.
- 日本原子力研究開発機構(2017a): 平成28年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確 証技術開発報告書 平成29年3月
- 日本原子力研究開発機構(2017b): 緩衝材基本特性データベース, https:// bufferdb.jaea.go.jp/bmdb/.
- 日本原子力研究開発機構(2018): 平成29年度 深地層の研究施設計画検討委員会資料.
- 日本腐植物質学会(2008):環境中の腐植物質―その特徴と研究法―.
- 日本化学会編化学便覧(2004):化学便覧(基礎編,改定5版),丸善株式会社.
- 新里忠史, 舟木泰智, 安江健一(2007):北海道北部, 幌延地域における後期鮮新世以降の古地理と 地質構造発達史, 地質学雑誌, 第113巻 補遺, pp. 119-135.
- Nilsson, K., Byegård, J., Selnert, E., Widestrand, H., Höglund, S., Gustafsson, E. (2010): Äspö Hard Rock Laboratory. Long Term Sorption Diffusion Experiment (LTDE-SD). Results from rock sample analyses and modelling, SKB R-10-68.
- 西方篤(1993): インピーダンス測定法V 応用(1)腐食系への適用, 電気化学, Vol.62, No.7, pp. 582-587.
- 西方篤,高橋岳彦,侯保栄,水流徹(1994): 乾湿繰り返し環境における炭素鋼の腐食速度のモニ タリングとその腐食機構,材料と環境,43, No.4, pp. 188-193.
- Nishikata, A., Ichihara, Y. and Tsuru, T. (1995): An Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Atmospheric Corrosion Study, Corrosion Science, 37, No.6, pp. 897-911.
- 西村俊弥,片山英樹,野田和彦,小玉俊明(2000): 乾湿繰り返し環境における炭素鋼の腐食挙動 に与えるNaC1-MgC1₂系塩化物の影響材料と環境,49,No.1, pp.45-51.
- 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.

- 野原壯, 三枝博光, 岩月輝希, 濱克宏, 松井裕哉, 見掛信一郎, 竹内竜史, 尾上博則, 笹尾英嗣 (2016):超深地層研究所計画における研究坑道の掘削を伴う研究段階(第2段階)研究成果報 告書, JAEA-Research 2015-026.
- Nonat, A. (2004): The structure and stoichiometry of C-S-H. Cem. Concr. Res. 34, pp.1521-1528.
- 小尾繁, 稲垣学(2010): GoldSimによる核種移行パラメータの時間的変化を考慮した地層処分核種 移行解析モデルの構築. 日本原子力研究開発機構 技術報告書. JAEA-Data/Code 2010-006.
- Ochs, M., Mallants, D. and Wang, L. (2016): Radionuclide and metal sorption on cement and concrete, Springer International Publishing Switzerland.
- 小田治恵,柴田雅博,油井三和(1999):地層処分研究開発第2次とりまとめにおける緩衝材間隙水 化学の評価, JNC-TN8400 99-078.
- Odler, I. (2003): The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related minerals. Cem. Concr. Res. 33, 2049-2056.
- Odler, I., Koster, H. (1986): Investigations on the structure of fully hydrated Portland cements and tricalcium silicate pastes. II. Total porosity and pore size distribution. Cem. Concr. Res. 16, pp.893-901.
- Odler, I. and Koster, H. (1991): Investigation on the structure of fully hydrated Portland cement and tricalcium silicate pastes. III. Specific surface area and permeability. Cem. Concr. Res. 21, 975-982.
- Ohkubo, T., Kikuchi, H. and Yamaguchi, M. (2008): An approach of NMR relaxometry for understanding water in saturated compacted bentonite, Physics and Chemistry of the Earth, 33, pp.S169-S176.
- Ohkubo. T, Ibaraki, M., Tachi, Y and Iwadate. Y, (2016): Pore distribution of watersaturated compacted clay using NMR relaxometry and freezing temperature depression; effect of density and salt concentration, Appl. Clay Sci., 123, pp. 148-155.
- Ohlsson, Y. (2000): Studies of ionic diffusion in crystalline rock, Ph.D. thesis, Dep. Chem. Eng., R. Inst. of Technol., Stockholm.
- 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.
- 大森一秋,新宮信也,萩原大樹,増田薫,飯塚正俊,乾道春,岩月輝希(2013):超深地層研究所 計画における地下水の地球化学に関する調査研究一瑞浪層群・土岐花崗岩の地下水の地球化 学特性データ集-(2011年度), JAEA-Data/Code 2013-001.
- 大森一秋,長谷川隆,宗本隆志,増田薫,青才大介,乾道春,岩月輝希(2014b):超深地層研究 所計画における地下水の地球化学に関する調査研究-瑞浪層群・土岐花崗岩の地下水の地球 化学特性データ集-(2013年度), JAEA-Data/Code 2014-019.
- 太田久仁雄,阿倍寛信,山口雄大,國丸貴紀,石井英一,操上広志,戸村豪治,柴野一則,濱克宏, 松井裕哉,新里忠史,高橋一晴,丹生屋純夫,大原英史,浅森浩一,森岡宏之,舟木泰智,茂 田直孝,福島龍朗(2007):幌延深地層研究計画における地上からの調査研究段階(第1段階)

研究成果報告書 分冊「深地層の科学的研究」, JAEA-Resarch 2007-044, 2007.

- Okada, H. (1977): Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Cracking of Structural Steels, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys; Unieux-Firminy; France; 12-16 June 1973. pp.124-134.
- Parkhurst, D. L. (1995): User's Guide to PHREEQC-A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations, U. S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 95-4227.
- 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, Denver, CO.
- Parrot, L.J., Killoh, D.C. (1984): Prediction of cement hydration. Brit. Ceram. Proc. 35, pp.41-53.
- Pedersen, K. (1999): Subterranean microorganisms and radioactive waste disposal in Sweden. Engineering Geology, 52, 163-176.
- Pedersen, K. (2005): Microorganisms and their influence on radionuclide migration in igneous rock environments. Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 6, 11-15.
- Pelletier-Chaignat, L., Winnefeld, F., Lothenbach, B., Le Saout, G., Jorg Muller, C. and Famy, C. (2011): Influence of the calcium sulphate source on the hydration mechanism of Portland cement-calcium sulphoaluminate clinker-calcium sulphate binders. Cem. Concr. Compos. 33, 551-561.
- Pfingsten, W. and Shiotsuki, M. (1998): Modelling a cement degradation experiment by a hydraulic transport and chemical equilibrium coupled code. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 506, 805-812.
- Pfingsten, W., Bradbury, M. and Baeyens, B., (2011): The influence of Fe(II) competition on the sorption and migration of Ni(II) in MX-80 bentonite., Appl. Geochem., 26, pp. 1414-1422.
- Pusch, R., Karnland, O. and Hökmark, H. (1990): GMM a general microstructural model for qualitative and quantitative studies of smectite clays, SKB technical report 90-43.
- Redlich, O., Kister, A.T. (1948): Thermodynamics of non-electrolyte solutions, x-y-t relations in a binary system. Indust. Eng. Chem. 40, pp. 341-345.
- Roosz, C. (2015): Propriétés thermodynamiques des phases cimentaires hydratées : C-S-H, C-A-S-H etM-S-H, Institut de Chimie desMilieux et Matériaux de Poitiers. Université de Poitiers, Poitiers, France, p. 144.
- Roosz, C., Gaboreau, S., Grangeon, S., Prêt, D., Montouillout, V., Maubec, N., Ory, S., Blanc, P., Vieillard, P. and Henocq, P. (2016): Distribution of water in synthetic calcium silicate hydrates. Langmuir 32, 6794-6805.
- Roosz, C., Grangeon, S., Blanc, P., Montouillout, V., Lothenbach, B., Henocq, P., Giffaut, E., Vieillard, P., Gaboreau, S. (2015): Crystal structure of magnesium silicatet

hydrates (M-S-H): The relation with 2:1 Mg-Si phyllosilicates. Cem. Concr. Compos. 73, pp. 228-237.

- Rotenberg, B., Marry, V., Vuilleumier, R., Malikova, N., Simon, C. and Turq, P. (2007): Water and ions in clays: Unraveling the interlayer/micropore exchange using molecular dynamics simulation, Geochim. Cosmocim. Acta, 71, pp. 5089-5101.
- Saito, T., Koopal, L.K., Nagasaki, S., Tanaka, S. (2004): Application of the NICA-Donnan model for proton, copper and uranyl binding to humic acid, Raiodchim. Acta, 92, pp. 564-574.
- Saito, T., Terashima, M., Aoyagi, N., Nagao, S., Fujitake, N., Ohnuki, T. (2015): Physicochemical and ion-binding properties of highly aliphatic humic substances extracted from deep sedimentary groundwater, Environ. Sci.: Processes Impacts 17, pp. 1386-1395.
- Sasaki, K. and Saeki, T. (2007): Effect of chemical composition of C-S-H on concrete durability. J. Soc. Mater. Sci. Jpn. 56, 699-706.
- 笹本広,油井三和,高瀬博康(2012): 亀裂性媒体におけるセメント系グラウト材料による地下 水・岩盤への影響評価手法の開発,日本原子力学会和文論文誌,11, pp. 233-246.
- 佐藤治夫(2002): 圧縮ベントナイト中の拡散移行経路の異方性に関する基礎的研究, サイクル 機構技報, 16, pp. 125-136.
- 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. Phys. Chem. Earth 32, 287-297.
- Schöler, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F. and Zajac, M. (2015): Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. Cem. Concr. Compos. 55, 374-382.
- Seno, Y., Noguchi, A., Nakayama, M., Sugita, Y., Sutou, S., Tanai, K., Fujita, T. and Sato, H. (2016): Long-term immersion experiments of low alkaline cementitious materials. Japan Atomic Energy Agency, Japan, p. 20.
- Shepard, D. (1968): A two-dimensional interpolation function for irregularly spaced data, In Proceedings of the 1968 23rd ACM National Conference, pp. 517-523.
- Siffert, B., Wey, R. (1962): Sythèse d'une sépiolite à température ordinaire. Académie des Sciences (Paris) Comptes Rendus 254, pp.1460-1462 [in French].
- 新宮信也,萩原大樹,増田薫,飯塚正俊,乾道春,水野崇(2012):超深地層研究所計画における 地下水の地球化学に関する調査研究-瑞浪層群・土岐花崗岩の地下水の地球化学特性データ 集-(2010年度), JAEA-Data/Code 2012-003.
- 新宮信也,齋正貴,萩原大樹,水野崇(2011):超深地層研究所計画における地下水の地球化学に 関する調査研究-瑞浪層群・土岐花崗岩の地下水の地球化学特性データ集-(2009年 度), JAEA-Data/Code 2011-004.
- Soler, J. M., Landa, J., Havlova, V., Tachi, Y., Ebina, T., Sardini, P., Siitari-Kauppi, M., Martin, A. (2015): Comparative modeling of an in situ diffusion experiment in

granite at the Grimsel Test Site, J. Contam. Hydrol. 179, pp. 89-101.

- Soltermann, D., Fernandes, M. M., Baeyens, B., Dähn, R., Miehé-Brendlé, J., Wehrli, B. and Bradbury, M. H. (2013): Fe(II) Sorption on a Synthetic Montmorillonite. A Combined Macroscopic and Spectroscopic Study, Environ. Sci. Technol., 47, pp. 6978-6986.
- Sprik, M. (2000): Computation of the pK of Liquid Water Using Coordination Constraints. Chem. Phys., 258 (2-3), 139-150.
- Steefel, C. I. and Lichtner, P. C. (1994): Diffusion and reaction in rock matrix bordering a hyperalkaline fluid-filled fracture, Geochim. Cosmochim. Acta, 58, pp. 3595-3612.
- Stern, J. C., Foustoukos, D. I., Sonke, J. E. and Salters, V. J. M. (2014): Humic acid complexation of Th, Hf and Zr in ligand competition experiments: metal loading and pH effects, Chem. Geol. 363, pp.241-249.
- Sugita Y, Kwon S, Lee C, Massmann J, Pan P-Z and Rutovist J(2016 DECOVALEX-2015 project Task B2 final report.KTH Architecture and the Built Environment.
- Sugiyama, D. and Fujita, T. (2006): A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates. Cem. Concr. Res. 36, 227-237.
- Sutcliffe, J.M., Fessler, R.R., Boyd, W.K. and Parkins, R.N. (1972): Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Carbonate Solutions, Corrosion, Vol.28, No.8, pp.313-320.
- Swanton, S.W., Heath, T.G., Clacher, A. (2016): Leaching behavior of low Ca:Si ratio CaO-SiO₂-H₂O systems. Cem. Concr. Res. 88, pp. 82-95.
- Tachi, Y., Yotsuji, K., Seida, Y. and Yui, M. (2011): Diffusion and sorption of Cs+, Iand HTO in samples of the argillaceous Wakkanai Formation from the Horonobe URL, Japan: Clay-based modeling approach, Geochimica et Cosmochimica Acta, 75, pp. 6742-6759.
- Tachi, Y. and Yotsuji, K. (2012): Diffusion and sorption of Sr2+ in compacted sodium montmorillonite as a function of porewater salinity. Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement. 5th International meeting. P/MT/DP/20.
- Tachi, Y. and Yotsuji, K. (2014): Diffusion and sorption of Cs+, Na+, I- and HTO in compacted sodium montmorillonite as a function of porewater salinity: Integrated sorption and diffusion model, Geochim. Cosmochim. Acta, 132, pp. 75-93.
- Tachi, Y., Ochs, M. and Suyama, T. (2014a): Integrated sorption and diffusion model for bentonite. Part 1: clay-water interaction and sorption modeling in dispersed systems. Journal of Nuclear Science and Technology 51(10), pp.1177-1190.
- Tachi, Y., Yotsuji, K., Suyama, T. and Ochs, M. (2014b): Integrated sorption and diffusion model for bentonite. Part 2: porewater chemistry, sorption and diffusion modeling in compacted systems, Journal of Nuclear Science and Technology 51(10), pp. 1191-1204.
- Tachi, Y., Ebina, T., Takeda, C., Saito, T., Takahashi, H., Ohuchi, Y. and Martin, A. J. (2015): Matrix diffusion and sorption of Cs+, Na+, I- and HTO in granodiorite:

laboratory-scale results and their extrapolation to the in situ condition, J. Contam. Hydrol., 179, pp.10-24.

- Tachi, Y., Suyama, T., Yotsuji, K., Ishii, Y. and Takahashi, H. (2016): Clay-based modelling approach for diffusion and sorption in the argillaceous rock from the Horonobe URL: Application for Ni(II), Am(III) and Se(IV), CMS workshop lecture series 21(Filling the gaps - from microscopic pore structures to transport properties in shales), Chap. 19, pp.241-250.
- 舘幸男,栃木善克,陶山忠宏,齋藤好彦, Ochs, M.,油井三和(2009): 地層処分安全評価のための核種の収着・拡散データベースシステムの開発, JAEA-Data/Code 2008-034.
- 高橋正典(1989): 放射能移行に関連する界面現象の研究,博士論文,東京大学.
- Takahashi, Y., Chatellier, X., Hattori, K.H., Kato, K., Fortin, D. (2005): Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for Ree sorption onto natural microbial mats. Chem Geol, 219, pp. 53-67.
- Takahashi, Y., Hirata, T., Shimizu, H., Ozaki, T., Fortin, D. (2007): A rare earth element signature of bacteria in natural waters? Chem Geol., 244, pp. 569-583.
- Takahashi, Y., Yamamoto, M., Yamamoto, Y., Tanaka, K. (2010): EXAFS study on the cause of enrichment of heavy REEs on bacterial cell surfaces. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74, pp. 5443-5462.
- 武田 匡樹,大野 宏和,石井 英一, 舘 幸男(2017):幌延 URLにおける物質移行特性評価:(1) 泥岩中の割れ目およびマトリクスを対象とした原位置トレーサー試験,日本原子力学会2017 年秋の大会 予稿集1H14.
- Tanaka, K., Tani, Y., Takahashi, Y., Tanimizu, M., Suzuki, Y., Kozai, N., Ohnuki, T. (2010): A specific Ce oxidation process during sorption of rare earth elements om biogenic Mn oxide produced by Acremonium sp. Strain KR21-2. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74, pp. 5463-5477.
- Taniguchi, N., Suzuki, H., Kawasaki, M., Naito, M., Kobayashi, M., Takahashi, R. and Asano, H. (2011): Propagation behavior of general and localized corrosion of carbon steel in simulated groundwater under aerobic conditions, Corrosion Science and Technology, 46, 2, pp. 117-123.
- 谷口直樹,川上 進,森田光男(2001): ベントナイト/ケイ砂混合体における炭素鋼の不動態化条 件JNC-TN8400 2001-025.
- 谷口直樹,川崎学,川上進,久保田満(2003): 還元性雰囲気における緩衝材中での炭素鋼の腐食 挙動, JNC TN8400 2003-040.
- 谷口直樹,鈴木宏幸,川崎学,九石正美,渡邊正敏,建石剛(2012):低酸素濃度下のベントナイ ト中における炭素鋼の腐食におよぼす温度の影響,第59回材料と環境討論会講演集,A-103.
- Taylor, H.F.W. (1987): A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions. Adv. Cem. Res. 1, 5-17.
- Taylor, H.F.W. (1997): Cement Chemistry, 2nd ed. Academic Press, London, UK.
- 寺本雅子,嶋田 純,国丸貴紀(2006):コア間隙水中の安定同位体比をもとにした低透水性堆

積岩盤における地下水挙動の兆候,応用地質,第47巻,第2号, pp. 68-76.

- Terashima, M., Nagao, S., Iwatsuki, T., Fujitake, N., Seida, Y., Iijima, K., Yoshikawa, H. (2012): Europium-binding abilities of dissolved humic substances isolated from deep groundwater in Horonobe area, Hokkaido, Japan, J. Nucl. Sci. Technol., 49, pp. 804-815.
- Thomas, J.J., Jennings, H.M. and Allen, A.J. (1998): The surface area of cement paste as measured by neutron scattering: Evidence of two C-S-H morphologies. Cem. Concr. Res. 28, 897-905.
- Thurman, E. M. (1985): Organic geochemistry of natural waters, Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, a member of the Academic publishers group, DORDRECHT / BOSTON / LANCASTER.
- 戸井田克, 笹倉剛, 横関康祐, 小林一三, 渡邉賢三, 芦澤良一(2005): 人工バリア材料の力学的 物性取得試験, JNC TJ8400 2004-036.
- Tosca, N.J., Masterson, A.L. (2014): Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25oC: Implications for early and late diagenesis. Clay Miner. 49, pp. 165-194.
- Trapote-Barriera, A., Cama, J., Soler, J.M. (2014): Dissolution kinetics of C-S-H gel: Flow through experiments. Phys. Chem. Earth A/B/C 70-71, pp.17-31.
- Tsuda, K., Tanaka, A., Shirai, H., Kozaki, K. and Fujitake, N. (2012): A method for quantitative analysis of aquatic humic substances in clear water based on carbon concentration, Analytical Science, 28, pp. 1017-1020.
- Tumidajski, P.J., Schumacher, A.S., Perron, S., Gu, P., Beaudoin, J.J. (1996): On the relationship between porosity and electrical resistivity in cementitious systems. Cem. Concr. Res. 26, pp. 539-544.
- 鵜山雅夫,人見尚,中嶋悟,佐藤稔紀,真田祐幸,青栁芳明(2015):瑞浪超深地層研究所でのプレ グラウト領域の岩石の採取と室内分析, JAEA-Research2015-010.
- Vandergraaf, T.T., Miller, H.G., Jain, D.K., Hamon, C.J. and Stoes-Gascoyne, S. (1997): The effect of biofilms on radionuclide transport in the geosphere: Results from an initial investigation. Atomic Energy of Canada LTD. Technical Report, TR-774, COG-96-635-I.
- Van Genuchten, M. Th. (1980): A Closed-Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils, Soil Sci. Soc., Vol. 44, pp. 892-898.
- Van Gunsteren, W. F. and Berendsen, H. J. C. (1982): Algorithms for Brownian dynamics, Mol. Phys., 45, pp.637-647.
- Van Zomeren, A., Comans, R.N.J. (2007): Mearurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure, Environ. Sci. Techno., 41, pp. 6755 - 6761.
- Viallis-Terrisse, H., Nonat, A., Petit, J.C. (2001): Zeta-potential of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations. J. Coll. Inter. Sci. 244, pp. 58-65.

- Voutilainen, M., Poteri, A., Helariutta, K., Siitari-Kauppi, M., Nilsson, K., Andersson, P., Byegård, J., Skålberg, M., Kekäläinen, P., Timonen, J., Lindberg, A., Pitkänen, P., Kemppainen, K., Liimatainen, J., Hautojärvi, A. and Koskinen, L. (2014): Insitu experiments for investigating the retention properties of rock matrix in ONKALO, Olkiluoto, Finland. WM 2014 Conference Proceedings 40, 14258.
- Voutilainen, M., Kekäläinen, P., Kuva, J., Siitari-Kauppi, M., Yli-Kaila, M. and Koskinen, L. (2017): Laboratory scale advection-matrix diffusion experiment in Olkiluoto veined gneiss using H-3 and Cl-36 as tracers. MRS Advances. 2, 12, 655-660.
- Walker, C. S., Sutou, S., Oda, C., Mihara, M. and Honda, A. (2016): Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel solubility data and a discrete solid phase model at 25oC based on two binary non-ideal solid solutions. Cem. Concr. Res. 79, 1-30.
- Warr, L. and Berger, J. (2007): Hydration of bentonite in natural waters: application of confined volume wet-cell X-ray diffractometry, Physics and Chemistry of the Earth, 32, pp. 247-258.
- Wei, J., Yu, Q., Zhang, W., Zhang, H. (2011): Reaction products of MgO and microsilica cementitious materials at different temperatures. Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition 26, pp. 745-748.
- West J.M., McKinley, I.G. and Stroes-Gascoyne, S. (2002): Microbial effects on waste repository materials. In Keith-Roach, M.J. and Livens, (ed.) Interactions of Microorganisms with Radionuclides, Elsevier, pp. 255-277.
- Widestrand, H., Byegård, J., Cvetkovic, V., Tullborg, E.-L., Winberg, A., Andersson, P., and Siitari-Kauppi, M. (2007): Sorbing tracer experiments in a crystalline rock fracture at Äspö (Sweden): 1. Experimental setup and microscale characterization of retention properties. Water Resour. Res., 43, W10413.
- Widestrand, H., Byegård, J., Nilsson, K., Höglund, S., Gustafsson, E. and Kronberg, M. (2010a): Äspö Hard Rock Laboratory. Long Term Sorption Diffusion Experiment(LTDE-SD). Performance of main in situ experiment and results from water phase measurements, SKB-R-10-67.
- Widestrand, H., Byegård, J., Selnert, E., Skålberg, M., Höglund, S. and Gustafsson, E. (2010b): Äspö Hard Rock Laboratory. Long Term Sorption Diffusion Experiment (LTDE-SD). Supporting laboratory program - Sorption diffusion experiments and rock material characterisation. With supplement of adsorption studies on intact rock samples from the Forsmark and Laxemar site investigations, SKB R-10-66.
- Wieland, E. (2014): Sorption data base for the cementitious near field of L/ILW and ILW repositories for provisional safety analyses for SGT-E2, Nagra Technical Report 14-08.
- Wold, S. and Eriksen, T. (2007): Diffusion of humic colloids in compacted bentonite, Physics and Chemistry of the Earth 32, 477-484.

Wrighton, K.C., Thomas, B.C., Sharon, I., Miller, C.S., Castelle, C.J., VerBerkmoes,

N.C., Wilkins, M.J., Hettich, R.L., Lipton, M.S., Williams, K.H., Long, P.E. and Banfield, J.E. (2012): Fermentation, hydrogen, and sulfur metabolism in multiple uncultivated bacterial phyla. Science, 337, pp. 1661-1665.

- Yang, J.C.-S. (1960): The system magnesia-silica-water below 300°C.: I, Low-temperature phases from 100°C to 300°C and their properties. J. Am. Ceram. Soc. 43, pp. 542-549.
- 山本武志,廣永道彦(2006): セメント系人工バリア材料の溶脱変質特性の実験的検討,電力中央 報告,N05019.
- Yamazaki, H. and Sasaki, T. (2009): Uplift and erosion: potential impact on the geological environment. In: Proceedings of an international workshop on stability and buffering capacity of the geosphere for long-term isolation of radioactive waste: applications to crystalline rock, Manchester, U.K., 13th-15th November 2007, NEA Report 6362, pp. 91-97.
- Yoshida, H., Takeuchi, M. and Metcalfe, R. (2005): Long-term stability of flow-path structure in crystalline rocks distributed in an orogenic belt, Japan. Engineering Geology, 78, pp. 275-284.
- 湯口貴史,石橋正祐紀,森川佳太,國丸貴紀(2013): 瑞浪超深地層研究所の深度300m研究アクセ ス坑道で実施したグラウト充填割れ目を含む岩石試料の採取と薄片作成・観察, JAEA-Data/Code 2013-004.
- 山下亮,雨宮清,塚田泰博,長屋淳一,中島均,朝野英一(2010):緩衝材の再冠水に伴う密度変 化に関する検討,ハザマ研究年報(2010.12)
- 横関康祐(2003):コンクリートからの成分溶出を対象とした千年レベルの長期耐久性設計に関す る研究, 東京工業大学博士論文
- Yokoyama, Y., Mitsui, H., Takahashi, R., Asano, H., Taniguchi, N. and Naito, M. (2009): Corrosion behavior of weld zone of carbon steel overoack forHLW geological disposal, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 1124, pp. 463-471.
- 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. J. Am. Ceram. Soc. 82, 742-748.
- Yui, M., Sasamoto, H. and Arthur, R.C. (1999): Groundwater evolution modeling for the 2nd progress performance assessment (PA) report, JNC TN8400 99-030.
- Zhang, M., Takeda, M. and Nakajima, H. (2006): Determining the transport properties of rock specimens using an improved laboratory through-diffusion technique. In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 932, pp. 135-142.
- Zhang, T., Cheeseman, C. R. and Vandeperre, L. J. (2011): Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H). Cem. Concr. Res. 41, 439-442.

3. 多様な廃棄物の共処分におけるニアフィールドの影響評価技術開発

3.1 目的と5ヵ年の計画

3.1.1 目的

地層処分対象となる廃棄物には、高レベル放射性廃棄物(ガラス固化体、以下、「HLW」)以外 にも、再処理施設およびMOX燃料加工施設の運転・解体に伴い発生する超ウラン核種を含む放射 性廃棄物も含まれる。このような廃棄物はTRU廃棄物と呼ばれ、HLWと同一サイトでの処分(共処 分(あるいは、併置処分とも言う))の概念が、平成17年に取りまとめられたTRU廃棄物処分技術検 討書(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構,2005)(以下、「第2次TRUレポート」)におい て示され、内閣府原子力委員会の検討会にて技術的成立性の評価が実施された(原子力委員会長 半減期低発熱放射性廃棄物処分技術検討会,2006)。平成19年には、特定放射性廃棄物の最終処 分に関する法律が改正され、地層処分対象低レベル放射性廃棄物(以下、「TRU廃棄物」)の最終 処分が制度化された。処分実施主体が選択可能な事業オプションとして、共処分概念が位置づけ られており、最終処分計画に基づく廃棄物量に基づき、TRU廃棄物の処分施設設計例が示されて いる(原子力発電環境整備機構,2011)。共処分を行う場合には、HLWの地層処分事業と一部事業 が共通化することから、両処分事業あわせて3,000億円程度の節減効果があると試算されている (総合資源エネルギー調査会,2006)。

この共処分概念をより社会に受け入れられるものとしていくためには、共処分評価技術の確証 性の検討を十分に行い、適切な共処分概念を提示する必要がある。第2次TRUレポートでは、閉鎖 後の安全性能に関して、両処分施設間で相互に影響を及ぼす可能性のある因子(相互影響因子) を抽出し、これらの影響を定量的に検討することを通じて、図3.1.1-1に示すような共処分概念 が提示された。相互影響因子としては、HLWの処分施設からTRU廃棄物処分施設への熱の伝播によ る影響、TRU廃棄物処分施設からHLW処分施設への、廃棄物に含まれる有機物の移行による影響、 硝酸塩の移行による影響及びセメント系材料に由来する高pHプルームの移行による影響の4つを 対象として評価が行われた。この第2次TRUレポートでの評価に基づき、硝酸塩の影響が共処分に おけるHLWとTRU廃棄物処分施設の離間距離を検討する際に最も重要であるとの認識から、平成19 年度から平成24年度にかけて、経済産業省資源エネルギー庁の委託事業「硝酸塩処理・処分技術 高度化開発」にて、硝酸塩の影響評価システムのプロトタイプが開発された(日本原子力研究開 発機構, 2008; 2009; 2010; 2011; 2012; 2013a; 2013b)。

本サブプロジェクトでは、このような、HLWとTRU廃棄物を共処分する場合を想定したこれまで の研究開発の成果を踏まえて、HLWと多様なTRU廃棄物との共処分におけるニアフィールドの影響 評価技術の開発と、開発された技術の確証を行い、その結果を、多様な廃棄物の特徴を考慮しつ つ共処分概念を適切に構築するための基盤的情報として整備するための技術検討を平成25年度か ら平成28年度にかけて行ってきた。具体的には、地層処分対象となるTRU廃棄物の特性等に関す る、原子力発電環境整備機構(NUMO)等の最新の情報に基づき、廃棄物の特性の調査と、それに 基づき、処分システム性能に対する影響因子の抽出を行い、この結果を踏まえて、共処分に対す る個別の影響評価技術の開発を進めてきた。また、影響因子のうち、硝酸塩の影響に着目して、 システム性能に対する硝酸塩の影響を最小化するための共処分のレイアウト等の検討を行った。 前者については、アスファルトで固化する場合の、硝酸塩とアスファルトとの熱反応暴走の可能 性の評価、硝酸塩が鉱物中の黄鉄鉱等との反応で変遷する挙動の評価、硝酸塩による人工バリア 材料の安全機能に対する影響評価、および、放射性核種の移行に対する、硝酸塩およびセルロー ス等の有機物の影響評価の4つを対象として、個別の要素技術の開発を行った。後者について は、TRU廃棄物処分施設を対象として、3次元モデルによる硝酸イオンとI-129の移行解析を行 い、核種移行に対する硝酸塩の影響を最小化できる坑道レイアウトを例示した。

本事業の最終年度にあたる平成29年度においては、上記に示した4つの要素技術の検討につい て、引き続き、モデルの確証等に関する検討を継続して実施すると共に、TRU廃棄物由来の影響 因子に関する影響の大小等の観点などから成果を取りまとめた。共処分概念の検討の一環として 実施してきた、相互影響を最小化するための坑道レイアウト等の検討についても、過年度の成果 を取りまとめた。



図3.1.1-1 HLWとTRU廃棄物との共処分概念 (第2次TRUレポート)

3.1.2 5ヵ年の計画

本サブプロジェクトにおける実施項目の5ヵ年計画を、図3.1.2-1に示す。廃棄物の特性を踏ま えた共処分への影響評価技術開発については、(1)種々の廃棄物の特性評価と廃棄物由来の影響 因子の影響調査を行い、これに基づき、アスファルト固化体における熱反応暴走の可能性に着目 して、発熱速度モデルの改良等を行うと共に、影響因子の調査結果に基づき、(2)処分施設にお ける化学環境影響評価、(3)バリア候補材料への影響評価、(4)放射性核種の移行への影響評価 を行った。共処分の概念構築については、硝酸塩の影響に着目した検討を行い、試解析等を通じ て、影響を最小化するための坑道レイアウト等の検討を行った。なお、本事業の3年目にあたる 平成27年度において各技術開発項目成果のチェックアンドレビューを行い、目標設定や計画の妥 当性を確認しながら、本技術開発を実施した。

技術開発項目	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度
1. 廃棄物の特性を踏まえた共 処分への影響評価技術開発			▼サブ チェ	プロジェクト毎のレ ック&レビュー	∠⊐—WS
(1)種々の廃棄物の特性評価と 廃棄物由来の影響因子の影	影響因子抽出	熱量測定試験·発熱速度モ	: デルの改良	処分場を対象とする試行的	評価・取りまとめ
響調査		抽出された影響因子の反時	 快		
(2)廃棄物由来の影響因子の化学環境影響評価	装置設計	硝酸塩影響確証試	: 験·モデルの改良 :		長期試験、モデルの改良
(3)廃棄物由来の影響因子の パリア候補材料への影響評価	硝酸	塩影響文献調査、水理特性等への :	影響評価手法開発	硝酸塩・アルカリ成分の重	星影響因子の評価手法開発
(4)廃棄物由来の影響因子の 放射性核種への影響評価	硝酸塩の 影響試験		有機物の溶解度影響調査		熱力学データベースに適 用できる情報として成果 を取りまとめ
			成果を適宜反映		
2. 多様な廃棄物の影響を考慮 した共処分概念の構築	検討・		硝酸塩の影響因子を考慮 した共処分概念案提示	予備検討、感度解析	取りまとめ

注:3年目で各技術開発項目成果のチェック&レビューワークショップ実施。

図3.1.2-1 5ヵ年の計画

3.2 廃棄物の特性を踏まえた共処分への影響評価技術開発

3.2.1 種々の廃棄物の特性評価と廃棄物由来の影響因子の影響調査

平成 25 年度において実施した、TRU 廃棄物由来の影響因子及び影響の有無や程度等に関する最 新の知見を整理した結果から、今後の評価が重要と考えられた硝酸塩及び有機物(特にアスファル ト)に関する影響のうち、硝酸塩については、これまでの研究によって、硝酸イオンの変遷挙動の モデルの開発や硝酸イオンの放射性核種への影響に関わるデータの取得が一部行われている(た とえば、日本原子力研究開発機構, 2013b)。しかしながら、アスファルトについては、硝酸塩等 の酸化剤として作用する塩との相互作用に関わる知見が不足しており、特に、高温条件では、硝 酸塩とアスファルトが反応することにより、熱による反応暴走(以下、「熱反応暴走」)に至る可能 性があることが報告されているものの(Hasegawa and Li, 2000)、処分施設を対象とする詳細な評 価は行われていない。

これらの状況を踏まえて、平成25年度においては、処分後のアスファルト固化体が熱反応暴走 を起こす可能性を評価するために必要となる、熱反応暴走開始温度(以下、「ROT」¹)を明らかにす ることを目的として、上記、TRU 廃棄物の特性等の整理に加え、評価に必要となる発熱反応に関す るデータの取得について、予備的に熱量測定の実施及び検討を行い、手法の適用性を確認した。 平成26年度においては、検討された手法により熱量測定を行い、得られた測定データから発熱特 性の定式化(発熱速度式)の検討を行った。平成27年度から平成28年度においては、熱量測定デ ータの取得を継続し、発熱速度式の見直しを行った。また、構築した発熱速度式を用いて、地層 処分環境を想定した熱収支解析を実施し、アスファルト固化体のROTを195℃と評価した。加え て、地層処分環境において、熱反応暴走を誘発し得る、エネルギー(熱)を供給する外的要因(擾乱 事象)として考えられるものを整理し、このうち、微生物活動や高温流体の接近等を想定した試行 的な評価を行った。

¹ ROTは熱反応暴走開始温度(Runaway Onset Temperature)の略として「地層処分環境を想定した場合 における熱反応暴走に至る最低温度の目安」の意味で用いる。

平成 29 年度においては、平成 28 年度と同様に、熱量測定データの取得及び発熱速度式の見直 しなどの検討と、これらの結果に基づく、処分環境を想定した熱収支解析等の実施により、熱反 応暴走が起こる可能性について評価を行った。前者については、平成 28 年度において、熱反応暴 走を誘発し得る、エネルギー(熱)を供給する外的要因(擾乱事象)として想定された、微生物活動 による発熱の評価に資するための熱量測定データの取得を行った。また、平成 28 年度に見直され た発熱速度式について、一部の測定データについて再現性が十分でない場合が認められたことか ら、発熱速度式の見直しを実施した。後者については、見直しが行われた発熱速度式に基づき、 処分環境における ROT の見直しを行うと共に、擾乱事象として新たに、廃棄物から溶出した硝酸 イオンと母岩に含まれる黄鉄鉱(FeS₂)の反応を想定した熱収支解析を行った。これらの内容に基 づき、処分後におけるアスファルト固化体の熱反応暴走の可能性について評価を行い、成果を取 りまとめた。

(1)アスファルト固化体の発熱特性の評価

平成28年度においては、擾乱事象として、アスファルト固化体内部での微生物活動に伴う発熱 を想定した熱収支解析を実施した(日本原子力研究開発機構,2017)。しかしながら、地層処分環 境におけるアスファルト固化体又は有機物の微生物分解に伴う発熱挙動に関する情報が乏しいこ とから、その解析条件の現実性についての検討が不十分であった。これを踏まえ、平成29年度は 上記検討に資するため、微生物共存下における熱量測定等を実施した。

また、平成28年度に検討したアスファルト固化体の発熱速度式について、測定データの再現性 をより向上させるための見直しを行った。

1) 微生物共存下における熱量測定データ等の取得

①測定方法

a. 全体フロー

測定の全体フローを図 3.2.1-1 に示す。測定に用いる微生物源を天然の環境から採取後、集積 培養及び全微生物数の測定を行い、溶液中の微生物や有機物の濃度等の調整を行った後、熱量測 定を実施した。また、熱量測定から発熱が観察された場合、当該発熱が微生物に起因するもので あることを確認するため、全微生物数並びに液相及び気相成分の分析を実施した。

微生物源の採	·取
↓	
集積培養及び	全微生物数の測定
\	
測定試料の調	整
\	
測定	
測定条件 ・温度:30℃ ・期間:6~10日間	 測定項目 ・熱量 ・全微生物数 ・成分分析(液相:N0₃⁻濃度、有機酸濃度 気相:N₂0濃度、C0₂濃度)

図 3.2.1-1 測定フロー

b. 微生物源の採取

本測定においては、より現実的な評価を行うことを目的に、実際の地層処分環境(多様な微生物 が存在する嫌気性条件)に近い条件で実施するため、天然の環境から微生物を採取し、測定に用い ることとした。微生物の採取場所を表 3.2.1-1 に示す。淡水及び海水環境を対象とし、過去に天 然から採取した微生物を用いて実施されたアスファルトの劣化に関する研究(たとえば、嶺ほか, 2000)を参考に、有機物を分解する可能性がある微生物が存在する環境として、比較的、有機物に よる汚染度が高い場所から採取可能であることを念頭に選定した。また、採取においては、地層 処分環境に近い、可能な限り低酸素環境と考えられる底(沼底及び海底)に近い場所から採取した。

•••	
環境条件	採取場所
淡水	千葉県 手賀沼
海水	千葉港周辺の岸壁

表 3.2.1-1 微生物源の採取場所

c.集積培養

熱量測定等に用いる試料を調製するため、前段階として、表 3.2.1-2 に示す組成の培地を用い て集積培養を行った。なお、当該培地は硝酸還元微生物の有機物分解試験で広く用いられており (Focht and Brunner, 1985; Marchesi and Weightman, 2003; Camboim et al., 2012)、pH は 7(中 性)程度である。酢酸ナトリウムは溶液中の酢酸濃度が 3,000mg/dm³となるように添加し、硝酸カ リウムは溶液中の硝酸イオン濃度が 25,000mg/dm³となるように添加した。また、海水から採取し た微生物(以下、「海水系」と呼ぶ。同様に、淡水から採取した微生物を、「淡水系」と呼ぶ。)にお いては、採取時に測定した塩化物イオン濃度 15,000mg/dm³を参考に、同程度の濃度となるよう塩 化ナトリウムを添加した。

500cm³ガラス容器に、表 3.2.1-1 に示す場所から採取した試料(淡水系においては 150cm³、海水 系においては 10cm³)と、表 3.2.1-2 に示す組成の培地を加えて液相を 200cm³とし、嫌気性とする ため気相部を高純度窒素ガスで置換した後、30℃で振とう(振とう速度:100rpm)しながら 14 日間 集積培養した。

成分	添加量[g/dm ³]	成分	添加量[g/dm ³]	成分	添加量[g/dm ³]
CH ₃ COONa	4. 1^{*1}	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.0001	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0.00003
$(NH_4)_2SO_4$	0.5	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0.00003	KH ₂ PO ₄	1.5
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.2	H ₃ BO ₃	0.0003	K ₂ HPO ₄	2.4
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.05	CoC1 ₂ •6H ₂ 0	0.0002	KNO3	41 ^{**2}
EDTA	0.005	$CuC1_2 \cdot 2H_2O$	0.00001	NaCl(海水系)	25^{*3}
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.002	NiCl ₂ •6H ₂ 0	0.00002		

表 3.2.1-2 集積培養に用いた培地の組成

※1: 酢酸濃度 3,000mg/dm³、※2: 硝酸イオン濃度 25,000mg/dm³、※3: 塩素イオン濃度 15,000mg/dm³

d. 全微生物数の測定

試料をフィルター(直径 25mm、孔径 0.22 μm、K040N025A、東洋アドバンテック)でろ過し、試料 中の微生物をフィルター上に捕捉した。フィルターにアクリジンオレンジ溶液(終濃度 1mg/dm³)を 滴下して 10 分間染色後、滅菌水を通水してフィルターを洗浄した。蛍光顕微鏡(IX71、オリンパ ス)及び CCD カメラ(DP74、オリンパス)を用いて、フィルター上に捕集された微生物細胞の画像を 取得し、青色光励起条件下で黄緑の蛍光を放つ細胞(微生物)数を計数した。計数にあたっては 1 試料につき 10 視野を計数した。試料 1cm³ あたりの全微生物数(cells/cm³)は、以下の式(3.2.1-1) より算出した。

全微生物数(cells/cm³) = $\frac{有効ろ過面積(220.96mm²)}{1 視野の面積(0.00544mm²)}$ ×平均値(cells) × $\frac{希釈率}{ろ渦量(cm³)}$ (3.2.1-1)

e. 測定試料の調整

熱量測定等を実施する試料の初期条件を表 3.2.1-3 に示す。集積培養で用いた培地(表 3.2.1-2)から酢酸ナトリウム及び硝酸カリウムを除いたものに、集積培養後の溶液及び、有機物源として酢酸ナトリウム又は模擬アスファルト固化体を加え、溶液中の微生物や有機物の濃度等の調整を行った。有機物源については、使用する直前に紫外線滅菌灯で20分間滅菌を行った。硝酸イオン濃度については、硝酸カリウムを添加することで調整した。このとき、測定 No.2 及び3 においては、模擬アスファルト固化体の添加によって、設定した初期硝酸イオン濃度 25,000mg/dm³に達したため、硝酸カリウムの添加は行っていない。

	1 (※火 小 万 」 西ケ西会)	2 (淡水系+模擬アス	3 (海水系+模擬アス	
側足 NO.	1 (次小米十酢酸)	ファルト固化体)	ファルト固化体)	
微生物源	淡水系(千葉県手賀沼)	淡水系(千葉県手賀沼)	海水系(東京湾千葉港)	
微生物濃度	$10^6 \mathrm{cells/cm^3}$			
	酢酸(酢酸濃度 3,000mg/dm ³	模擬アスファルト固化体	* (5mm 程度に裁断した	
有機物源	となるように酢酸ナトリウ	ものを使用し、固液比は	1:10とした)	
	ムを添加)			
硝酸イオン濃度	$25,000 \text{mg/dm}^3$			
技地の知己	集積培養で用いた培地(表 3	積培養で用いた培地(表 3.2.1-2)から酢酸ナトリウム及び酢酸カリウムを除		
「日」地の「和山风	いたもの(海水系においては	、集積培養と同様に塩化す	- トリウムを添加)	

表 3.2.1-3 測定試料の初期条件

※:鈴木・三浦(1999)における試験-2 RUN10とされるもの

f. 測定条件

温度、期間、測定装置等の測定条件を表 3.2.1-4 に示す。熱量、全微生物数、液相及び気相成 分分析のいずれにおいても温度は 30℃の恒温とし、期間は測定 No.1 においては 6 日間、測定 No.2 及び 3 においては 10 日間を基本とした。ただし、測定 No.2 及び 3 の熱量測定では、観察される 発熱量に加え、全微生物数並びに液相及び気相成分分析の結果に大きな変化が見られなかったた め、それぞれ8日経過及び1.5日経過の時点で測定を終了した。全微生物数の測定、液相及び気 相成分分析の操作は、集積培養と同様に500cm³ガラス容器に測定試料200cm³を入れ、嫌気性とす るため気相部を高純度窒素ガスで置換した後、上記の温度に保ち、適宜、液相及び気相を分取し て測定を実施した。熱量測定においては、測定試料2cm³を嫌気性条件として密閉アンプルに封入 し、上記の温度に保たれた装置内で連続的に熱量を測定した。

測定	1 (348		2 (淡水系	3 (海水系	
No.	1 (次7	水糸+酢酸)	+模擬アスファルト固化体)	+模擬アスファルト固化体)	
温度			30°C		
			10 日	10 日	
期间		6 日	(熱量測定においては8日)	(熱量測定においては 1.5 日)	
熱量	試料容量	2cm^3			
測定	測定装置	置 TAMⅢ(検出器:ナノカロリメータ、参照:純水 2cm ³)			
全微生	試料容量	200cm ³ (成分分析と共通)			
物数	測定装置	蛍光顕微鏡(IX71、オリンパス)及び CCD カメラ(DP74、オリンパス)			
	試料容量	200cm ³			
		液相:NO3 ⁻ 及び	有機酸		
	分忻項日	気相:N ₂ 0 及び	CO ₂		
成分 八七	液相:イオンクロマトグラフィ(システムコントローラ CBM-20A(島津製作所				
ゴヤ	测学壮星	カラム:(NO3 ⁻)I-524A(昭和電工)、(有機酸)Shim-pack SPR-H(島津製作所)			
	側止装直	気相:ガスクロ	コマトグラフィ(GC-2014、島津製作	乍所)、	
		カラム:	ShincarbonST(信和化学)		

表 3.2.1-4 測定条件及び測定装置

②結果

測定 No. 1~3 について、熱量、全微生物数、液相及び気相成分濃度の経時変化を、それぞれ図 3.2.1-2、図 3.2.1-3、図 3.2.1-4 に示す。図 3.2.1-2(a) が示すように、有機物源として酢酸を用 いた測定 No.1の場合においては、2日目以降に発熱が観察され、熱量の最大値は 628 µ W/cm³、積 算発熱量は 28.5J/cm³であった。また、図 3.2.1-3 及び図 3.2.1-4(a) が示すように、同じ測定条 件において、同程度の経過時間より全微生物数の増加並びに、硝酸イオン及び有機酸(酢酸)の減 少と、これらの分解によって生成したと考えられる一酸化二窒素及び二酸化炭素の増加が確認さ れており、上記の発熱は微生物活動によるものと考えられる。

一方、図 3.2.1-2(b)及び(c)が示すように、有機物源として模擬アスファルト固化体を用いた測定 No.2及び 3における発熱量は、測定 No.1に比べて非常に低い値であった。測定開始直後の発熱(測定 No.2:0.6~0.8µW/cm³、測定 No.3:0.4~0.5µW/cm³)は微生物活動ではなく、測定試料-参照試料間の微小な温度差によるシグナルであり、測定 No.2における 4 日目付近のパルス状のシグナルは気泡の発生や消滅に起因すると考えられる。したがって、本条件においては、有機物源として模擬アスファルト固化体を用いた場合、微生物活動に起因する有意な発熱は観察されな

かった。全微生物数並びに、液相及び気相成分濃度の経時変化においても、大きな変化が観察されていないことから、微生物はほとんど活動していないものと考えられる。なお、測定 No.3の全 微生物数の経時変化(図 3.2.1-3)において、2~4 日目に数値が1桁程度増えているように見える が、これは、測定初期においては微生物が模擬アスファルト固化体に一時的に捕捉されたため、 少なく見積もられていた可能性があると考えられる。

これらの結果を踏まえて、処分場において微生物活動に起因する熱反応暴走が起こる可能性を 検討した。結果については(3)で後述する。



図 3.2.1-2 熱量測定結果((a)測定 No.1(淡水系+酢酸)、(b)測定 No.2(淡水系+模擬アスフ アルト固化体)、(c)測定 No.3(海水系+模擬アスファルト固化体))



図 3.2.1-3 全微生物数の経時変化(測定 No.1(淡水系+酢酸)、測定 No.2(淡水系+ 模擬アスファルト固化体)、測定 No.3(海水系+模擬アスファルト固化体))



図 3.2.1-4 液相及び気相成分の経時変化((a)測定 No.1(淡水系+酢酸)、(b)測定 No.2(淡水 系+模擬アスファルト固化体)、(c)測定 No.3(海水系+模擬アスファルト固化体)) ※:定量下限値(有機酸;23 mg/dm³、N₂0;19 mg/dm³、C0₂;6 mg/dm³)未満の結果は0としてプロット

2)アスファルト固化体の発熱特性の定式化

平成28年度に構築した発熱速度式による模擬アスファルト固化体の発熱速度の計算では、昇温 速度の増加に伴い、発熱ピークが高温側にシフトする傾向を再現できなかったことから、発熱速 度式の見直しを行った。以下、平成28年度に構築した発熱速度式の概要、見直しの方針、方針に 基づくパラメータの同定の結果、見直し後のパラメータを用いた検証解析、の順で検討結果を示 す。

①平成28年度に構築した発熱速度式の概要

平成28年度においては、既往の研究(Hasegawa and Li, 2000)及び蓄積した模擬アスファルト 固化体の熱量測定データ等を参考に、当該固化体の発熱速度式を構築した(日本原子力研究開発機 構, 2017)。アスファルトと塩の反応の概念図を図3.2.1-5に、構築した発熱速度式を式(3.2.1-2)~式(3.2.1-13)に示す。以下、文中及び式中において、添え字のLS_N02は、アスファルト(液 体)と亜硝酸塩(固体)の反応を、LS_N03は、アスファルト(液体)と硝酸塩(固体)の反応を、LLは、 アスファルト(液体)と塩(液体)の反応を意味する。したがって、式(3.2.1-3)及び式(3.2.1-4)は、 液体のアスファルトと固体の塩の反応を想定したものであり、塩粒子周辺に形成される生成物層 による影響を考慮しているのに対し、式(3.2.1-5)は液体のアスファルトと液体の塩の均一反応を 想定したものである。 なお、アスファルトと反応する塩成分については、硝酸塩及び亜硝酸塩の2成分を扱っている ことから、混乱を避けるため、ここでは成分を区別しない場合のみ「塩」という語句を用いる。



図 3.2.1-5 アスファルトと塩の反応の概念図

$S = S_{LS_N02} + S_{LS_N03} + S_{LL}$	(3. 2. 1-2)
$S_{LS_N02} = \rho_{aw} \cdot \bigtriangleup H \cdot Area \cdot N_{LS_N02} \cdot ds \cdot A^*_{LS_N02} \cdot exp(-E_{LS_N02}/(R \cdot T))$	(3. 2. 1-3)
$S_{LS_N03} = \rho_{aw} \cdot \bigtriangleup H \cdot Area \cdot N_{LS_N03} \cdot ds \cdot A^*_{LS_N03} \cdot exp(-E_{LS_N03}/(R \cdot T))$	(3. 2. 1-4)
$S_{LL} = \rho_{aw} \cdot \bigtriangleup H \cdot (1 - X) \cdot A_{LL} \cdot \exp(-E_{LL}/(R \cdot T))$	(3.2.1-5)

ここで、S、S_{LS_N02}、S_{LS_N03}、S_{LL}(W/m³):アスファルトと塩成分の反応による発熱速度、ρ_{aw}(kg/m³): アスファルト固化体の密度、∠H(J/kg):初期反応物質の単位重量あたりの反応熱、X(-):反応率、 E_{LS_N02}、E_{LS_N03}、E_{LL}(J/mo1):アスファルトと塩成分の反応の活性化エネルギー、R(J/(mo1・K)):気 体定数、T(K):温度である。A(1/s)は頻度因子であり、A^{*}_{LS_N02}及びA^{*}_{LS_N03}(1/s)は、後述するよ うに、それぞれ LS_N02及び LS_N03の補正された頻度因子を意味する。

また、反応率(X)は、アスファルトと塩の反応の進捗度を意味しており、以下の式で導出される。

 $X = Q/Q_{all} \qquad (Q_{all} = \rho_{aw} \cdot \angle H \qquad Q = \int Sdt \qquad (Q \ge Q_{all} \mathcal{O} \succeq \rarepsilon S = 0)) \qquad (3.2.1-6)$

ここで、 $Q_{a11}(J/m^3)$:初期反応物が完全に反応した場合に発する単位体積あたりの熱量(= ρ_{aw} · \triangle H)及び、 $Q(J/m^3)$:経過時間までの累積発熱量である。

以下に、式(3.2.1-3)及び式(3.2.1-4)を構成する変数又は定数である Area、ds、N_i、A^{*}i等(添え 字 i は LS_N02 又は LS_N03)について示す。また、表 3.2.1-5 に平成 28 年度に算定した設定値を 示す。熱量測定データからの算定が難しい値(例えば、塩粒子半径初期値や反応領域厚等)につい ては、既往の研究(たとえば、Hasegawa and Li, 2000)等を参考に設定されている。 Area: 固化体単位重量当たりの塩粒子全表面積[m²/kg]

Area=4
$$\pi$$
r²·n (3.2.1-7)
r(塩粒子半径)[m]=r₀(1-X)^{1/3} (3.2.1-8)
(r₀(塩粒子半径初期値)[m]=5.0×10⁻⁵)
n(粒子数密度)[粒子数/kg]= $\xi/(4/3\pi r_0^3 \cdot \rho_{aw})=7.01\times10^8$
 $\rho_{aw}(TZZTT)$ ルト固化体密度)[kg/m³]=1,300

ξ(アスファルト固化体塩含有率)[-]=0.477

<u>Ni</u>:反応領域の塩濃度[kg/m³]

$$N_{i} = N_{0} \frac{\frac{k_{D}}{\delta + \delta^{2}/r} + k_{R} \cdot ds \cdot \exp\left(-\left(\frac{k_{D}}{\delta + \delta^{2}/r} \cdot \frac{1}{ds} + k_{R}\right)t\right)}{\frac{k_{D}}{\delta + \delta^{2}/r} + k_{R} \cdot ds}$$
(3. 2. 1-9)

 $k_{D} = D_{0} \cdot \exp(-E_{D}/(R \cdot T))$ $D_{0}(拡散定数) [cm^{2}/s] = 表 3.2.1 - 5 ic 記載$ $E_{D}(拡散活性化エネルギー) [J/mo1] = 表 3.2.1 - 5 ic 記載$ $k_{R} = A^{*}_{i} \cdot \exp(-E_{i}/(R \cdot T))$ $A^{*}_{i} : 頻度因子(補正)[1/s] = A_{i}/(Area_{0} \cdot N_{0} \cdot ds)$ (3.2.1 - 11) $A^{*}_{i} : 頻度因子(補正)[1/s] = A_{i}/(Area_{0} \cdot N_{0} \cdot ds)$ (3.2.1 - 12) $ds : 反応界面層厚 \ge [m] = 10^{-6}$ $\delta : \pm g th M B \ p \ge [m] = r_{0}(1 + \varepsilon \cdot X)^{1/3} - r_{0}(1 - X)^{1/3}$ (3.2.1 - 13) $\varepsilon (\mathcal{P} \mathcal{A} \mathcal{P} \mathcal{P} \mathcal{P} \mathcal{P} \mathcal{P} h \in \mathbb{R}) = 0.174$ $\rho_{pure asphalt}(B \ \mathcal{P} \mathcal{P} \mathcal{P} \mathcal{P} \mathcal{P} h \in \mathbb{R}) = 1,025$ $O_{balance}(\ \mu \ degl \ for \ degl \ for \ degl \ for \ degl \ deg$

想定した固液状態及び塩成分	LS_N02 LS_N03		LL
初期反応物の単位重量あたりの			
反応熱∠H(J/kg)		1.5×10^{6}	
活性化エネルギーE(J/mol)	1.2×10^{5}	2.8 $\times 10^{5}$	5. 0×10^{5}
頻度因子 A(1/s)	8.8×10 ⁷	4. 4×10^{23}	2. 5×10^{43}
拡散活性化エネルギーE _D (J/mol)	1.7×10^{5}		_
拡散定数 D ₀ (cm ² /s)	1.2×10^5		_

表 3.2.1-5 平成 28 年度に算定した発熱速度式の設定値

②発熱速度式の見直しの方針

模擬アスファルト固化体の熱量測定データと、平成28年度に構築した発熱速度式による計算値 を図3.2.1-6に示す。測定データについては、平成28年度と同様の手法・条件により、熱量測定 装置(C80(装置名)等)を用いて取得したものである。平成28年度の検討により、昇温速度0.01℃/minにおいては、発熱速度式による計算(図3.2.1-6(a)黒の破線)によって、実測値(同図赤の実線)を概ね再現できたが、昇温速度の増加とともにピークが高温側にシフトする傾向については表現できていない。このような傾向を再現するため、昇温速度の増加とともにピークが高温側にシフトする原因を以下に示すように考察した。

図 3.2.1-5 で示す反応の概念図においては、反応物であるアスファルトと塩の固液状態は、温度の上昇とともに、アスファルト(液体)/塩(固体)の状態(以下、「LS状態」)から、アスファルト (液体)/塩(液体)の状態(以下、「LL状態」)に遷移すると考えられる。LS状態(式 3.2.1-3 及び式 3.2.1-4)においては、生成物層における塩粒子の拡散による移動が律速となるため、計算される 発熱速度は温度と共に緩やかに上昇するが、高温になるにつれて LL 状態(式 3.2.1-5)に遷移し、 発熱速度は急激に上昇する計算となる。このような計算値の傾向は、図 3.2.1-6 に示す測定結果 とも整合的である。

図 3.2.1-6 に示す測定結果のうち、昇温速度が小さく、温度を緩やかに上昇させる(例えば、昇 温速度 0.01℃/min)場合では、塩の融点(約 270℃)を超えると、拡散律速から反応律速へ速やかに 遷移する傾向を示す。一方、昇温速度が大きい(例えば、昇温速度 2℃/min)場合では、塩の融点を 超えた後でも、ある温度領域まで拡散律速が維持され、その後に急激に発熱速度が上昇すること から、LL 状態へ遷移する温度が高くなる傾向を示す。

アスファルトは多様な物質の混合物であることから、LL 状態へ遷移する温度が高温側に変化することに伴い、反応性の低い新たな反応や自己触媒的な反応が加わることで、LL 状態における活性化エネルギーELLが、見かけ上、増加する可能性があると考えられる。このような仮説に基づき、昇温速度の増加に伴い発熱ピークが高温側へシフトする傾向を再現できる ELL の算定を試みた。



図 3.2.1-6 熱量測定データの測定値と平成 28 年度に構築した発熱速度式による計算値の比較 ((a):昇温速度 0.01~0.1℃/min、(b):昇温速度 0.5、2℃/min)(図中の()は昇温速度、 ①及び②(0.5 及び 2℃/min の凡例)は繰り返し測定の結果であることを表す)

③昇温速度の増加に伴うピークシフトを再現できるパラメータの同定

式(3.2.1-5)の計算値が式(3.2.1-3)及び式(3.2.1-4)の合算値を上回った温度でLS状態からLL 状態へ遷移するものとし、この温度をLL遷移温度と定義した。算定された ELL及びLL遷移温度を 表 3.2.1-6 と図 3.2.1-7 にそれぞれ示す。図 3.2.1-7 に示すように、算定された ELLはLL遷移温 度に対して、ほぼ比例して増加することがわかる。 なお、このように反応ピークが高温側へシフトする傾向は、本検討と対象物や測定手法が類似 している、有機物の反応挙動を評価するための既往の熱量測定(昇温条件)でも認められており (Miyake et al., 2008)、近年、反応中の活性化エネルギーが、反応率等に依存して変化するとい う考え方に基づいた解析が行われている(三宅・伊里, 2016)。

<u>ا</u> ت				
昇温速度	LL 遷移温度	E_LL/E0		
(°C/min)	(K)	(E ₀ =5E+5 J/mol)		
0.01	530	1.000		
0.033	550	1.025		
0.1	569	1.05		
0.5	597	1.085		
2	644	1.15		





化エネルギーの LL 遷移温度依存性

④見直されたパラメータによる発熱速度式の検証

③で見直しを行ったパラメータによる計算値と測定値を図 3.2.1-8 にまとめて示す。昇温速度の増加に伴い、発熱ピークが高温側へシフトする傾向を概ね再現することが確認できた。

なお、図 3.2.1-8 に示されるように、発熱ピークの最大値については、特に昇温速度が大きい 条件で計算値の方が測定値より低めに現れる傾向が認められた。このような傾向を示した要因と して、発熱ピークが現れる温度より低温側の領域で、計算値が実測値を上回る傾向を示したため に、反応率が高めに見積もられ、発熱ピークが現れる領域において計算値が低く抑えられた可能 性が考えられる。ただし、後述するように、地層処分環境において熱反応暴走が誘発される温度 は、ピーク温度より低い温度であることから、発熱ピークの実測値に対する誤差が熱反応暴走の 評価に及ぼす影響は軽微であると考えられる。



図 3. 2. 1-8 熱量測定データの測定値と平成 29 年度に改良した発熱速度式による計算値の比較 ((a):昇温速度 0.01~0.1℃/min、(b):昇温速度 0.5、2℃/min)(図中の()は昇温速度、 ①及び②(0.5 及び 2℃/min の凡例)は繰り返し測定の結果であることを表す)

(2) 地層処分環境におけるアスファルト固化体の ROT の算定

(1)で示した本年度に改良した発熱速度式を用いて、アスファルト固化体を地層処分した場合の ROT の算定を行った。平成28年度と同様に式(3.2.1-14)に示す非定常の熱伝導方程式を解くこと により、処分施設及びアスファルト固化体の温度変化を計算した。

 $\frac{\partial}{\partial t}(\rho CT) = \nabla(k\nabla T) + S \tag{3.2.1-14}$

ここで、ρ(kg/m³):媒体の密度、C(J/kg/K):媒体の比熱容量、k(W/m/K):媒体の熱伝導率、 S(W/m³):媒体内の熱源からの発熱速度、T(K):媒体の温度である。平成 28 年度と同様に数値解 析法の一つである有限要素法を用いた汎用解析コード COMSOL Multiphysics®(http://www. kesco.co.jp/comsol/)を使用して求解した。

1) 熱収支解析条件

①解析体系

平成 28 年度と同様に原子力発電環境整備機構(2014)を参考に作成した 3 次元体系により計算 を行った(図 3.2.1-9)。ただし、本年度は廃棄体パッケージの材質の違いによる ROT への影響を 確認するため、平成 28 年度に実施したコンクリート製の廃棄体パッケージに加え、金属製のもの についても ROT の算定を行った。本体系においては、コンクリート製及び金属製のいずれにおい ても、アスファルト固化体(200L ドラム缶)が4本ごとにパッケージングされたものが直径 12m の 処分坑道断面あたり 25 個定置されることを想定した。原子力発電環境整備機構(2014)において、 アスファルト固化体が属する TRU 廃棄体グループ3は、想定される発生量から長さ 160m 程度の坑 道 3 本に処分されることが示されているが、ここでは処分坑道の長さは無限(処分坑道の形状を無 限円筒)で、処分坑道が水平方向に無限に連続して並んでいる(連続坑道)こととした。周辺の母岩 は結晶質岩、深度は1,000mを想定した。坑道中心付近に存在するアスファルト固化体(200L ドラ ム缶)の中心を解析の評価点とした。

2 発熱条件

(1)で示した発熱速度式およびパラメータに従い、アスファルト固化体が充填されている 200L ドラム缶が発熱すると仮定した。

③体系を構成する要素の設定値

廃棄体パッケージの材質がコンクリートの場合においては、廃棄体パッケージ内部の充填材、 アスファルト固化体、処分坑道埋め戻し材及び母岩が体系を構成する要素であり、それぞれの密 度、比熱容量及び熱伝導率が必要となる。ここでは平成28年度と同様に、既往の検討(原子力発 電環境整備機構,2014)を参考に、廃棄体パッケージ、廃棄体パッケージ内の充填材及び処分坑道 埋め戻し材については、セメント系材料を使用することを想定した。それぞれの物性値を表3.2.1-7に示す。アスファルト固化体の物性値は三浦・今本(1999)、セメント系材料及び母岩の物性値は 第2次TRUレポートを参考に設定した。 金属製の廃棄体パッケージの場合には、上記に加えて金属材料の物性値が必要となる。ここで は、炭素鋼を想定し、日本機械学会(2009)を参考に設定した。



図 3.2.1-9 熱収支解析体系

(左:全体図、右上:処分坑道、右下:廃棄体パッケージ(コンクリート製及び金属製))

		熱物性		
構成要素	密度	比熱容量	熱伝導率	出典
	(kg/m^3)	$(J/(kg \cdot K))$	(W/(m • K))	
アスファルト固化体	1 200	732+2.37T	0.25	三浦・今本
(200L ドラム缶)	1, 300	T (K)	0.35	(1999)
炭素鋼	7 950	465	4.9	日本機械学会
(廃棄体パッケージ材質(炭素鋼))	7,850	400	43	(2009)
セメント系材料				
(廃棄体パッケージ材質(コンクリ	0.050	1 050		
ート)、廃棄体パッケージの充填	2, 350	1,050	2. 50	第2次 IRU
材、処分坑道埋戻し材)				
母岩 (結晶質岩)	2,670	1,000	2.80	

表 3.2.1-7 熱収支解析における構成要素の物性に関する設定値

④境界条件及び初期温度分布

境界条件及び初期温度分布を表 3.2.1-8 に示す。熱反応暴走を誘発するような熱源として、ア スファルト固化体そのものに由来するものと、マグマの接近などの外的要因に由来するものが想 定されるため、平成 28 年度と同様に、初期温度分布としてアスファルト固化体のみが高温の場合 と、体系全体を温度一定にした場合の 2 種類の条件で実施した。

表 3.2.1-8 境界条件及び初期温度分布

陸田	泪库田亭陸田	地上 : 15℃(地上平均温度 15℃を想定)
現介 冬仲		地下 2,000m:75℃(地上から 3℃/100m の温度勾配を想定)
木仟	断熱境界	温度固定境界以外全て
수규 난미	アスファルト固化体のみ高温	アスファルト固化体 : 温度一定(45、80、120℃~)
初期	(内部からの熱を想定)	その他 : 地上(15℃)から 3℃/100m の温度勾配を想定
価皮 八女	体系全てを温度一定	 サズヘイ、沢座、孛(45 00 190%-)
万重	(外部からの熱を想定)	

2)解析結果

アスファルト固化体のみが高温である状態を初期状態とする場合、及び、体系全体が温度一定 である状態を初期状態とする場合の評価点における温度の経時変化を、それぞれ図 3.2.1-10 及び 図 3.2.1-11 に示す。評価点の急激な温度上昇として観察される ROT は、過年度と同様に、初期温 度分布によって異なる値となり、体系全体が温度一定である状態を初期状態とする場合のほうが 低い傾向にあった。

廃棄体パッケージの材質としてコンクリートを想定し、初期温度分布として固化体のみが高温 である場合では 219℃(図 3.2.1-10(a)、平成 28 年度は 224℃)、体系全体が温度一定である場合 では 197℃(図 3.2.1-11(a)、平成 28 年度は 195℃)において、急激な温度上昇が確認されており、 いずれも平成28年度と殆ど同じ結果となった。

廃棄体パッケージの材質として金属を想定し、初期温度分布として固化体のみが高温である場合では 221℃(図 3.2.1-11(a))、体系全体が温度一定である場合では 202℃(図 3.2.1-11(b))において、急激な温度上昇が確認された。廃棄体パッケージの材質として金属を想定した場合、コンクリートよりも高い温度条件において、急激な温度上昇が観察される傾向が見られるものの、その違いは僅かであり、廃棄体パッケージの材質が ROT の算定に与える影響は小さいことが確認された。



図 3. 2. 1-10 アスファルト固化体のみ高温の場合(内部からの熱を想定) (廃棄体パッケージ材質 (a):コンクリート、(b):金属)



(3) 擾乱事象を想定した安全性の試行的評価

平成 28 年度においては、平成 27 年度に整理した、地層処分環境において熱反応暴走を誘発し 得る、エネルギー(熱)を供給する外的要因(擾乱事象)のうち、微生物活動に伴う発熱及び高温流 体の接近を想定した安全性の試行的評価を実施した。平成 29 年度においては、微生物活動に伴う 発熱に関する検討を継続するとともに、アスファルト固化体から溶出した硝酸イオンと母岩に含 まれる黄鉄鉱(FeS₂)の反応を想定した安全性の試行的評価を実施した。 平成 28 年度と同様に、熱収支解析で求められる温度を ROT と比較することにより評価を行った。先述したように、算定される ROT は、解析条件(固化体の発熱特性や初期温度分布等)により異なるが、より厳しい値を用いることで、いずれの場合も包含することができると考えられる。 (2)で示したように、(1)で示した発熱速度式とパラメータを用いても、ROT の値は、平成 28 年度と殆ど同じ結果が得られていることから、平成 28 年度に算定した値も含めて、最も低い値である195℃を ROT とした。

1) 微生物活動に伴う発熱

平成 28 年度においては、アスファルト固化体内部での微生物活動を想定して、固化体に一定発 熱を与えた熱収支解析を行い、195℃(ROT)以上の温度が観察された条件から、固化体内部に 300W/m³程度の発熱が継続して生じた場合、熱反応暴走が誘発される可能性があることを確認した。 しかしながら、地層処分環境におけるアスファルト固化体又は有機物の微生物分解に伴う発熱挙 動に関する情報が乏しいことから、その解析条件の現実性についての検討が不十分であった。こ れを踏まえ、平成 29 年度においては、微生物共存下における熱量測定を実施した。その結果、図 3.2.1-2 で示したように、有機物源として模擬アスファルト固化体を用いた場合では、微生物活動 によると考えられる有意な発熱は認められなかった。一方、酢酸を有機物源とする場合では、630 μW/cm³(=W/m³)程度の発熱が認められたことから、アスファルト固化体の大部分が酢酸等の微生物 にとって利用しやすい有機物に変遷すると仮定して、熱反応暴走の可能性を検討した。

アスファルト固化体の含水率を 1%とし(実固化体の含水率は 0.3~0.6%程度(鈴木・三浦, 1999))、上記の発熱 630W/m³が固化体の水分中で生じたと仮定すると、微生物活動によるアスファルト固化体単位体積あたりの発熱は 6W/m³程度と試算される。また、仮に、アスファルト固化体中の塩が全て溶出したと仮定しても、その含水率は 30%程度²であり、同様に、アスファルト固化体単位体積あたりの発熱に換算すると 190W/m³程度と試算される。いずれの場合でも、上記に示した 300W/m³と比較すると十分低い熱量であることから、微生物活動に伴う発熱に起因する熱反応暴走の可能性は低いと考えられる。

2) 硝酸イオンと黄鉄鉱の反応

廃棄物から溶出した硝酸イオンについては、3.2.2項で後述するように、金属(人工バリア材質)、 鉱物及び微生物との相互作用について研究が行われ、その評価モデル(以下、「NEON」(日本原子力 研究開発機構, 2013b))が検討された経緯がある。3.2.2項では、NEONの適用性を確認する一環と して、硝酸イオンと黄鉄鉱の反応速度に関する検討を実施し、平成29年度においては、反応速度 定数等を改めて算出している。本検討では、これらの知見を活用した熱収支解析を実施し、硝酸 イオンと黄鉄鉱の反応を想定した安全性の試行的評価を行った。

² アスファルト固化体における原料アスファルトの体積割合

アスファルト固化体密度(1300kg/m³)×(1-塩含有率(0.45))

[/]原料アスファルト密度(1025kg/m³) ≒ 0.7 (70%程度)

①解析条件

熱収支解析の概要を図 3.2.1-12 に示す。ここでは、廃棄体パッケージの材質としてコンクリートを想定し、体系や構成要素の物性値等は(2)の ROT の算定と同様のものを用いた。初期温度分布については、地上を 15℃とし、深さ方向に 3℃/100m の地温勾配を設定した。また、処分坑道から 半径 10m までの範囲を、廃棄物から溶出した硝酸イオンと母岩に含まれる黄鉄鉱の反応領域と仮 定して、この領域に以下の発熱特性を与えた。

式(3.2.1-15)及び式(3.2.1-16)に、NEON に組み込まれている硝酸イオンと黄鉄鉱の反応式及び 反応速度式(硝酸イオン濃度の変化量として記載)を示す。

$$3FeS_{2} + 6NO_{3}^{-} + 6H_{2}O + 4H^{+} \rightarrow N_{2} + 4NH_{4}^{+} + 6SO_{4}^{2-} + 3Fe^{2+}$$
(3. 2. 1-15)
$$d[NO_{3}^{-}]/dt = A \cdot W \cdot [H^{+}]^{B} \cdot exp(-E/(R \cdot T)) \cdot [NO_{3}^{-}]$$
(3. 2. 1-16)

式(3.2.1-15)は発熱反応であり、熱力学的計算によると硝酸イオン 1mol の反応あたり 472kJ 程 度の熱を発する。式(3.2.1-16)における変数は、W(kg/dm³):固液比、[N0₃⁻](mol/dm³):硝酸イオ ン濃度、[H⁻](mol/dm³):水素イオン濃度であり、式に固有の値は、A(dm³/(kg·s)):頻度因子、B: 水素イオン濃度依存性、E(J/mol):活性化エネルギーである(R(J/(mol·K)):気体定数、T(K):温 度)。先述したように、後段の 3.2.2 項では、NEON の適用性を確認する一環として、硝酸イオンと 黄鉄鉱の反応速度に関する検討を実施し、平成 29 年度に改めて A(頻度因子):1.58(dm³/(kg·s))、 B(水素イオン濃度依存性):0.135、E(活性化エネルギー):51,290(J/mol)を算定している。本解 析では、最新の知見である、これらの値を採用した。なお、式(3.2.1-16)は硝酸イオン濃度の変 化量であるため、硝酸イオンと黄鉄鉱の反応領域の発熱速度は、式(3.2.1-16)の計算値に 472kJ を乗じることで算出した。硝酸イオン濃度については、アスファルト固化体に含まれる全ての硝 酸イオンが硝酸イオンと黄鉄鉱の反応領域に溶出するとし、当該領域の地下水における初期濃度 は均一であるとともに、硝酸イオンは当該領域からの流出及び領域外からの流入はないと仮定し た。水素イオン濃度については、第2次TRU レポートにおける降水系地下水の pH8.5 より、1×10 ^{-8.5}mol/dm³とし、時間変化は考慮していない。固液比については、第 2 次 TRU レポートにおける母 岩(結晶質岩)の空隙率 0.02 から算出した。これら設定値を表 3.2.1-9 にまとめて示す。

アスファルト固化体の発熱速度式およびパラメータについては、本年度に実施した見直し後の ものを使っても ROT が殆ど変わらなかったことから、平成 28 年度に構築したものを用いた。

これら条件による熱収支解析を実施し、図 3.2.1-9 に示した処分坑道中心付近に定置されているドラム缶の中心を解析の評価点として、アスファルト固化体の熱反応暴走を誘発する可能性がある、母岩の黄鉄鉱含有率を求めた。



図 3.2.1-12 硝酸イオンと黄鉄鉱の反応を想 定した熱収支解析の概要

表 3.2.1-9 硝酸イオンと黄鉄鉱の反応に おける設定値

設定項目	值(単位)
A(頻度因子)	1.58(dm³/(kg•s))
B(H ⁺ 濃度依存性)	0.135
E(活性化エネルギー)	51,290(J/mol)
初期 №3⁻濃度	$5.5 ({ m mol}/{ m dm}^3)$
初期 H⁺濃度	$1 \times 10^{-8.5} (mo1/dm^3)$
母岩の間隙率	0.02

②結果

図 3.2.1-13 に硝酸イオンと黄鉄鉱の反応領域の黄鉄鉱含有率を変化させた場合における、評価 点温度の経時変化を示す。本解析条件においては、ROT(195℃)以上の温度が観察された条件より、 2.8%程度の黄鉄鉱が周辺の母岩に存在する場合、熱反応暴走が誘発される可能性が示された。他 方、母岩中の平均的な黄鉄鉱の含有率(火成岩で0.25%程度、堆積岩で0.5%程度(大本, 1996))で は、評価点の最高温度は 60℃程度であり、ROT より十分低い温度に留まることから、熱反応暴走 の可能性は低いと考えられる。また、仮に 2.8%以上の黄鉄鉱を含む場所が存在するとしても、サ イト選定の段階におけるボーリング調査により、候補地から除かれると考えられる。加えて、実 際に処分場を掘削する段階においても、黄鉄鉱を多量に含む母岩と大気が触れた際には、黄鉄鉱 と酸素の反応による温度上昇や硫酸イオンの生成が想定されるため、坑道の温度変化やイオン分 析等を実施することで多量の黄鉄鉱が含まれる可能性を検知することが可能であると考えられる (例えば、服部ほか, 2003)。

したがって、地層処分環境において、アスファルト固化体から溶出した硝酸イオンと母岩周辺 に含まれる黄鉄鉱の発熱反応によって熱反応暴走が引き起こされる可能性は低い、または、その 可能性を十分回避可能であると考えられる。



図 3.2.1-13 硝酸イオンと黄鉄鉱の反応を想定した熱収支解析による評価点温度の経時変化

3) 擾乱事象を想定した安全性の試行的評価の取りまとめ

平成28年度及び平成29年度において実施した、地層処分環境において熱反応暴走を誘発し得る、エネルギー(熱)を供給する外的要因(擾乱事象)を想定した安全性の試行的評価について、その概要を表3.2.1-10にまとめて示す。いずれの要因についても、熱反応暴走が起こる可能性は低いと考えられた。

エネルギー	具体的に	熱反応暴走を誘起する可能性の評価結果
供給要因	想定した現象	
微生物活動	アスファルト固化体	微生物活動により当該固化体に 300W/m ³ 程度の一定発熱が
に伴う発熱	内部における、微生	生じた場合、熱反応暴走が誘発される可能性がある。しか
	物活動に伴う発熱を	しながら、微生物共存下での模擬アスファルト固化体の熱
	想定	量測定では、微生物活動に起因すると考えられる発熱が観
		察されていないこと等から、その可能性は低いと考えられ
		る。
高温流体の	1,400℃で厚さ5mの	坑道壁面から7m以下の距離に、想定した高温流体が接近し
接近温度	マグマの接近を想定	た場合、熱反応暴走が生じる可能性があるが、その可能性
		は低いと考えられる。
硝酸イオン	硝酸イオンと周辺母	坑道周辺の母岩に黄鉄鉱が2.8%以上存在する場合、熱反
と黄鉄鉱の	岩に含まれる黄鉄鉱	応暴走が生じる可能性があるが、平均的な母岩の黄鉄鉱含
反応熱	(FeS ₂)の反応熱を想	有率と比較すると十分高く(例えば、堆積岩では 0.5%程
	定	度、火成岩では 0.25%程度)、その可能性は低いと考えら
		れる。
トンネル火	トンネル火災により	壁面が 85 分間 1,200℃に保持されるような火災においては
災	廃棄体パッケージ壁	熱反応暴走が生じる可能性があるが、適切な対策を講じる
	面が高温状態になる	ことで予防できると考えられる。
	ことを想定	

表 3.2.1-10 エネルギー供給要因および熱反応暴走を誘起する可能性の評価結果

3.2.2 廃棄物由来の影響因子の化学環境影響評価

廃棄物由来の影響因子のうち硝酸塩について、平成19年度から平成24年度にかけて経済産業 省の委託事業「硝酸塩処理・処分技術高度化開発」(日本原子力研究開発機構,2008;2009;2010; 2011;2012;2013a;2013b)が実施され、ニアフィールドにおける硝酸塩の影響評価技術開発が進 められた。ニアフィールドの化学環境において、廃棄物から溶出した硝酸イオン(NO₃⁻)は、処分施 設内の金属との反応、母岩中の鉱物との反応並びに微生物との反応により、亜硝酸イオン(NO₂⁻)、 アンモニア(NH₃)及び窒素ガス(N₂)に変遷しながら深部地下環境に移行していくことが想定される ため、これらの反応モデルを考慮した硝酸イオン化学的変遷挙動評価モデル(NEON:Model for <u>Nitrate Evolution due to mineral reaction, microbial activity and metal corrosiON</u>)が構 築されている(日本原子力研究開発機構,2013b)。本項では、このモデルの信頼性向上を目的とす る室内試験の成果を取りまとめ、それに基づくモデルの改良について記載した。また、地層処分 施設周辺における硝酸イオンの化学的変遷挙動について改良後のモデルを用いた解析結果の一例 を提示する。

(1) 硝酸イオン化学的変遷挙動評価モデル(NEON)の概要

NEON におけるモデルの概念図を図 3.2.2-1 に示す。金属、鉱物及び微生物の作用による硝酸イオンの化学的変遷挙動に基づき、化学反応とその反応速度がモデル化されている。

硝酸イオンと金属との反応についてはアルカリ条件における炭素鋼の腐食に関する研究成果 (本田ほか, 2006; 本田ほか, 2009; 本田ほか, 2011)に、鉱物との反応については、密封された アンプル内の硝酸イオンと黄鉄鉱の反応試験の結果(日本原子力研究開発機構, 2012)に、微生物 との反応については、密封されたアンプル内の硝酸イオンと微生物の反応試験及びスウェーデン Äspö 地下研究所での原位置試験の結果(Masuda et al., 2013)に、それぞれ基づいてモデル化さ れている。これらの反応モデルは米国地質調査所が開発、公開している PHREEQC コード(Parkhurst and Appelo, 2013)に実装することで用いることができる。さらに、PHREEQC と 3 次元の物質輸送 計算コードを連成させた PHAST コード(Parkhurst et al., 2010)を用いることにより、2 次元も しくは3次元体系における硝酸イオンの変遷挙動を考慮した各化学種の移行の計算が可能である。 それぞれの反応モデルについては、個別の現象ごとに室内試験結果や天然事例(農肥料の硝酸性窒 素による地下水汚染の事例)と比較され、解析結果が試験結果と概ね一致することが確認されてい る(日本原子力研究開発機構, 2013b)。この NEON を用いて TRU 廃棄物処分施設周辺環境を評価す る際に考慮すべき内容の一つとして周辺環境の温度条件がある。TRU 廃棄物処分施設の周辺環境 温度は 80℃以下となると想定され、鉱物反応モデルの反応速度は温度条件 80℃以上の試験結果を 基に定式化したため、TRU 廃棄物処分施設周辺の評価・解析を実施するためには、外挿して算出す る必要があり、併せて80℃未満の温度条件における適応性の確認が課題となっている。


図 3.2.2-1 硝酸イオン化学的変遷挙動評価モデル(NEON)の概念(日本原子力研究開発機構, 2013b)

(2) 鉱物反応の信頼性向上のための確証試験

NEON に組み込まれている鉱物反応モデルは、80℃以上の温度条件における硝酸イオンと黄鉄鉱 との反応試験の結果から構築されたため、80℃未満の温度条件では反応速度を外挿により算出す る必要がある。そこで、TRU 廃棄物処分施設の周辺環境温度を想定した 80℃未満の温度条件にお ける鉱物反応モデルの適応性を確認するため、平成 26 年度では、この温度条件で、試験期間を 30 ~90 日間としたアンプル試験を実施した。その結果、試験期間の短い一部のデータについては反 応生成物であるアンモニウムイオン濃度が定量下限値未満であり、反応量の評価が困難であった ことから、平成 27 年度より試験期間を 150~450 日としたアンプル試験を開始した。本年度は、 これら試験の分析、整理等を行った。

また、上記に示したように、短期間の試験データの一部で定量下限値未満となったことから、 平成27年度及び平成28年度では、反応に伴い発生する微小な熱量を測定することにより、反応 熱から間接的に反応量を評価する手法を検討した。本年度は、温度条件を拡充して、引き続き、 硝酸イオンと黄鉄鉱の反応における熱量の測定を実施すると共に、得られた熱量と反応量の関係 を整理し、アンプル試験の結果を補完するデータとして活用する可能性について検討した。

さらに、これら室内試験のデータ整理の結果に基づき、NEON の鉱物反応モデルにおける速度式 の見直しを実施した。以下、1)アンプル試験、2)熱量測定、の順に検討結果を示し、それらを取 りまとめた結果を3)鉱物反応モデルにおける速度式の見直し、として示す。

1) アンプル試験

温度条件 80℃未満における鉱物反応について評価するため、先行する委託事業「硝酸塩処理・ 処分技術高度化開発」(日本原子力研究開発機構, 2012)に準じた手法でアンプル試験を実施した。

① 試験概要

試験に使用する溶液組成やアンプル作製手順については、委託事業「硝酸塩処理・処分技術高度化開発」(日本原子力研究開発機構,2012)と同様とした。試験条件を表3.2.2-1に、試験フローを図3.2.2-2に示す。試料にはスペイン・ナバフン産の黄鉄鉱を使用した。試料は粒径0.032~0.063 mmに粉砕・分級した後、表面酸化膜及び不純物除去のため、高純度アルゴンガスグローブボックス(酸素濃度1ppm以下、窒素濃度100 ppm以下)内にて0.01 mol/dm³ 塩酸中で5分間超音 波洗浄し、イオン交換水で水洗した。その後、さらに同グローブボックス内にてエタノール置換し粗乾燥した後、7日間静置して風乾することで表面吸着していた酸素と窒素を脱着・除去した。

一方でアンプル試験に用いる硝酸ナトリウム溶液を次のように調製した。まず、溶媒を以下の 通りに調製した。溶媒の調製には脱酸素処理を施したイオン交換水を用いた。

pH2の溶媒 : 0.01 mol/dm³ 塩化カリウム溶液に塩酸を添加し、pHを2に調整
 pH4及び5の溶媒 : 0.04 mol/dm³ 酢酸、リン酸、ホウ酸混合溶液に水酸化ナトリウムを添加し、pHを4又は5に調整

その後、表 3.2.2-1 に示す試験条件となるように秤量した硝酸ナトリウムを所定の pH の溶媒に 溶解させ、試験に用いる硝酸ナトリウム溶液とした。 調製した硝酸ナトリウム溶液と前処理した黄鉄鉱を表 3.2.2-1 に示す固液比となるようにアン プルに封入しアンプル試験体とした。アンプル試験体は高純度アルゴンガスグローブボックス内 にて作製した。作製したアンプル試験体を所定の温度に保持した恒温槽内にて試験期間中静置し、 試験期間経過後に恒温槽より取り出し、開封して気相及び液相中の以下の項目について分析を実 施した。また、アンプル試験に供する直前の黄鉄鉱(以下、未浸漬黄鉄鉱とする)と Run No.3 の アンプル試験体を試験後に固液分離して得た固相(以下、浸漬後黄鉄鉱とする)について比表面 積の測定、及び SEM 観察を実施した。

気相:窒素濃度、亜酸化窒素濃度、アンモニア濃度

液相:pH、硝酸イオン濃度、亜硝酸イオン濃度、アンモニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、 酢酸イオン濃度

Run No.	NO3 ⁻ 初期濃度(mo1/dm ³)	固液比(kg/dm ³)	рН	温度(℃)	試験期間(日)
1	4.0E-2	0.5	2	60	450
2	4. 0E-2	0.5	4	50	450
3	4. 0E-2	0.5	4	60	450
4	4. 0E-2	0.5	4	70	450
5	4. 0E-2	0.5	5	60	450
6	1.0E-1	0.5	4	60	450
7	1.0E-2	0.5	4	60	450
8	4. 0E-2	0	4	60	450
9	4. 0E-2	0.5	4	50	150
10	4.0E-2	0.5	4	60	150
11	4.0E-2	0.5	4	70	150

表 3.2.2-1 アンプル試験条件一覧



②試験結果

アンプル試験後の気相分析の結果を表 3.2.2-2、液相分析の結果を表 3.2.2-3、未浸漬黄鉄鉱及 び浸漬後黄鉄鉱の表面観察の結果を図 3.2.2-3 にそれぞれ示す。また、NEON における鉱物反応の モデル式を以下に示す。

$$\frac{d[NO_3^- + 3FeS_2 + 6H_2O + 4H^+ \rightarrow N_2 + 4NH_4^+ + 6SO_4^{2-} + 3Fe^{2+}}{dt} = -k[NO_3^-]$$
(3. 2. 2-1)
(3. 2. 2-2)

$$\frac{d[NO_3^-]}{dt} = 2.69 \times 10^{-2} \times W \times [H^+]^{0.073} \times \exp(\frac{-39400}{R \cdot T}) \times [NO_3^-]$$
(3. 2. 2-3)

W:固液比(kg/dm³) R:気体定数(8.314 J/(K·mol)) T:絶対温度(K) まず、気相の分析結果を確認したところ、300日試験では有意値を確認できなかった窒素量について複数の試験条件において確認された。これは試験期間の長さに起因したものと推測される。液相の分析結果も含め系全体について確認すると、鉱物反応における反応生成物である窒素、アンモニア及びアンモニウムイオンの総量が、温度が高いほど、また、pH が低いほど増加しており、その傾向は式 3.2.2-3 と整合する。変遷した硝酸イオンと生成した窒素及びアンモニウムイオンとの間における量論比に着目すると、式 3.2.2-1 において NO_3^- / NH_4^+ = 1.5 に対し、Run No.1~5 において 0.81~1.58 と近い値を示したが、 NO_3^- / N_2 = 6.0 に対して、Run No.1、3、4 において 1.03~2.94 とやや低い値を示した。液相 pH に着目すると、ほぼ全ての試験条件においてアルカリ側へのシフトが確認された。この傾向はこれまでに実施してきたアンプル試験結果と同じ傾向を示している。鉱物反応は式 3.2.2-1 のようにモデル化されており、反応と同時に H'を消費するため、この傾向は式 3.2.2-1 と整合する。

黄鉄鉱の比表面積を測定した結果、未浸漬黄鉄鉱が 0.41 m²/g であったのに対し、浸漬後黄鉄 鉱は 0.26 m²/g であった。SEM を用いて各黄鉄鉱表面を観察したところ、未浸漬黄鉄鉱の一次粒 子表面に多数の微粒子が存在していたのに対し、浸漬後黄鉄鉱の一次粒子表面には同様な微粒子 は少なかった。また、一次粒子のサイズ及び表面に著しい変化が確認できないことから、局所的 に溶解が進むのではなく表面から均質に溶解しているものと考えられる。従って、上記比表面積 の変化は一次粒子表面に多数存在していた微粒子が溶解により消失したことに起因するものと考 えられる。

なお、先行する委託事業「硝酸塩処理・処分技術高度化開発」(日本原子力研究開発機構, 2012)において NEON の鉱物反応の速度式(式 3. 2. 2-3)を定式化する際、比表面積を一定と仮定し ているため、比表面積が反応速度に与える影響については、今後評価が必要であると思われる。

Deres	試験条件					試験結果		
Kun No	NO3 初期濃度	固液比	шIJ	温度	期間	矛	巻生量(mol)	
NO.	$(mo1/dm^3)$	(kg/dm^3)	рп	(°C)	(日)	N_2	NH ₃	N_2O
1	4.0E-2	0.5	2	60	450	6.8E-5	9.3E-7	< 2E-6
2	4.0E-2	0.5	4	50	450	< 8E-6	< 2E-7	< 2E-6
3	4.0E-2	0.5	4	60	450	3.9E-5	1.1E-6	< 2E-6
4	4.0E-2	0.5	4	70	450	7.5E-5	< 2E-7	< 2E-6
5	4.0E-2	0.5	5	60	450	< 8E-6	< 2E-7	< 2E-6
6	1.0E-1	0.5	4	60	450	< 8E-6	< 2E-7	< 2E-6
7	1.0E-2	0.5	4	60	450	4.5E-5	< 2E-7	< 2E-6
8	4.0E-2	0	4	60	450	< 8E-6	9.3E-7	< 2E-6
9	4.0E-2	0.5	4	50	150	3.2E-5	< 2E-7	< 2E-6
10	4.0E-2	0.5	4	60	150	< 8E-6	< 2E-7	< 2E-6
11	4.0E-2	0.5	4	70	150	< 8E-6	3. 2E-7	< 2E-6

表 3.2.2-2 アンプル試験気相分析結果

	試験条件							試	験結果		
Run	NO_3^-	田海田		泪库	田問			濃	と 使(mol/a	lm ³)	
No.	初期濃度 (mol/dm ³)	间和2LL (kg/dm ³)	рН	(°C)	(日)	рН	NO ₃ -	NO_2^-	$\mathrm{NH_4}^+$	S04 ²⁻	CH ₃ COO ⁻
1	4.0E-2	0.5	2	60	450	8.0	3.5E-2	< 1E-5	3.6E-3	2.8E-3	_
2	4.0E-2	0.5	4	50	450	5.0	3.9E-2	< 1E-5	9.0E-4	2.9E-3	4.0E-2
3	4.0E-2	0.5	4	60	450	5.1	3.9E-2	< 1E-5	1.2E-3	2.9E-3	4.0E-2
4	4.0E-2	0.5	4	70	450	5.0	3.7E-2	< 1E-5	2.9E-3	2.9E-3	3.9E-2
5	4.0E-2	0.5	5	60	450	6.0	3.7E-2	< 1E-5	1.9E-3	2.9E-3	3.8E-2
6	1.0E-1	0.5	4	60	450	5.2	9.9E-2	< 1E-5	2.0E-3	2.9E-3	3.9E-2
7	1.0E-2	0.5	4	60	450	5.1	8.0E-3	< 1E-5	1.1E-3	2.9E-3	3.7E-2
8	4.0E-2	0	4	60	450	4.0	4.0E-2	< 1E-5	< 1E-5	< 1E-5	3.9E-2
9	4.0E-2	0.5	4	50	150	5.1	3.7E-2	< 1E-5	7.0E-4	3.1E-3	3.8E-2
10	4. 0E-2	0.5	4	60	150	5.1	3.8E-2	< 1E-5	8.0E-4	3.3E-3	3.8E-2
11	4.0E-2	0.5	4	70	150	5.1	3.6E-2	< 1E-5	2.7E-3	3.3E-3	3.8E-2

表 3.2.2-3 アンプル試験液相分析結果



0111-02 15.0kV x2.00k SE(M) 上写真枠内拡大 二次電子像

上写真枠内拡大 二次電子像

図 3.2.2-3 アンプル試験前後における各黄鉄鉱表面の観察結果 (左:未浸漬黄鉄鉱、右:浸漬済黄鉄鉱)

③NEON を用いた解析結果との比較

アンプル試験の結果と比較するため、PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013)に NEON を実装し て解析を実施した。熱力学データベースには日本原子力研究開発機構の熱力学データベースのう ち、050700c0.tdb (Arthur et al., 2005)を用いた。溶媒に含まれる酢酸の熱力学データに関して は、英国の熱力学データベース HATCHES (Heath et al., 2011)より追加した。なお、硝酸イオンの 酸化還元反応は NEON により速度論的な計算を行うため、硝酸イオン及びその反応生成物(亜硝酸 イオン、アンモニウムイオン等)を別途定義し、化学平衡計算スキームから除いた。本条件では NEON の金属反応及び微生物反応が起きないものとして設定した。また、アンプル試験結果との比較の ため、解析条件のうち、液相中の硝酸ナトリウム初期濃度、固液比、液相 pH、及び液相の温度を 表 3.2.2-1 における Run No.1~5 及び Run No.9~11 の試験条件と同一とし、1 time step を1 日 として解析時間を 500 time step までとした。

これまで実施してきたアンプル試験の結果と NEON を用いた解析の結果を図 3.2.2-4 及び図 3.2.2-5 に示す。各図におけるプロットは試験結果である実測値を示し、実線は NEON を用いた解 析値を示している。全ての結果において、実測値と解析値との間に一桁以上の大きな差が確認さ れなかったことから概ね整合的であると評価できる。







図 3. 2. 2-5 アンプル試験結果と NEON を用いた解析の結果との比較(60℃) (左:硝酸イオン濃度 右:アンモニウムイオン濃度)

2) 熱量測定

平成28年度には硝酸ナトリウムと黄鉄鉱を混合させ、温度条件を50℃及び60℃で一定とした ときの熱量測定を実施し、反応に伴って発生した熱量と反応量との間に相関があることを確認し ているが、温度条件を軸とした測定データが不足していることから、本年度では温度条件を拡充 して熱量測定を実施し、熱量と反応量の関係について整理した。また、整理した関係性を踏まえ、 反応期間を7日とした熱量測定を実施し、その際の反応量について評価した。

①測定概要

熱量測定の試験条件を表 3.2.2-4 に示す(過年度に測定を行ったものも含む)。Run No.T-1 から T-6 については、黄鉄鉱と硝酸塩の反応量と測定した熱量との相関性を確認するための試験である。7 日間以内の短期間で反応が十分進行するように硝酸ナトリウム初期濃度をアンプル試験の中で最も高い値(0.1 mol/dm³)に設定した。Run No.T-7 については、アンプル試験で主に採用されている低い硝酸ナトリウム初期濃度(0.04 mol/dm³)で測定を実施した。上記で求められた関係性に基づき、測定された熱量から反応量を計算し、同一条件のアンプル試験の結果と比較することにより、アンプル試験の結果を補完するデータとして活用する可能性について検討した。

熱量測定には TA インスツルメント社製マルチチャンネル微小熱量測定装置(製品名 TAM IV) を用いた。高純度アルゴンガスグローブボックス内にて表 3.2.2-4 のような試験条件となるよう に固相と液相を分取・混合し密栓することにより測定試料を調製した。固相としてはアンプル試 験と同様に分級し酸洗浄した黄鉄鉱を用いた。液相としては純水、0.1mol/dm³ 硝酸ナトリウム溶 液、0.04 mol/dm³ 硝酸ナトリウム溶液の3種類を用いることとし、硝酸ナトリウム溶液について はアンプル試験と同様の緩衝溶液により pH4 に調製し用いた。調製した測定試料については装置 内で所定期間 (1~7 日間)、所定の温度(温度条件:50~70℃)を維持しながら熱量を測定した。 また、表 3.2.2-4 の各 Run No. に対して表 3.2.2-5 のようなリファレンス試料の熱量を測定し、 ②で後述するように、反応に伴い発生する熱量の算出に用いた。測定後には試料を固液分離し、 液相中の硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、及びアンモニウムイオンの各濃度を分析した。

Run No.	温度条件 (℃)	試験日数 (日)	固相	液相	液相 pH	液相分析
T-1(注)	50	7				実施
T-2	60	1				実施
T-3	60	3	11 AL AL	0.1 mo1/dm³ NaNO₃溶液 2cm³	4	実施
T-4	60	5	更 <u></u>			実施
T-5 ^(注)	60	7	1. Ug			実施
T-6	70	7				実施
T-7	60	7		0.04 mol/dm³ NaNO₃溶液 2cm³		実施せず

表 3.2.2-4 熱量測定試験条件

(注):平成28年度処分システム評価確証技術開発報告書(日本原子力研究開発機構,2017)より引用

Ref No.	固相	液相
TR-1	_	0.1mo1/dm³ NaNO₃溶液 2cm³ ^(※)
TR-2	黄鉄鉱 1.0g	純水 2cm ³
TR-3	-	純水 2cm ³

表 3.2.2-5 熱量測定におけるリファレンス試料調製条件

※: Run No. T-7 測定時は 0.04 mo1/dm³ NaNO₃溶液 2cm³

②反応熱を用いた反応量評価手法の検討

図 3.2.2-6 に熱量測定結果の一例として Run No.T-1 及び同条件におけるリファレンス試料の 熱量測定結果を示す。測定によって得られる熱量には主に溶媒である硝酸ナトリウム溶液の蒸発 熱、黄鉄鉱の溶解熱及び硝酸イオンと黄鉄鉱の反応熱の 3 つが存在すると思われる。そこで、表 3.2.2-5 のリファレンス試料の熱量測定結果を用いて、以下の式 3.2.2-4 から硝酸イオンと黄鉄 鉱の反応熱量を算出し(以下、硝酸イオン還元反応熱量とする)、熱量測定後の化学分析の結果と 併せて表 3.2.2-6 にまとめた。また、化学分析結果のうち鉱物反応の反応生成物であるアンモニ ウムイオンの濃度から生成量を算出し、硝酸イオン還元反応熱量との関係について整理した。整 理した結果を図 3.2.2-7 に示す。



図 3.2.2-6 Run No.T-1 の熱量測定結果

Run	硝酸イオン		濃度(r	$no1/dm^3$)	
No.	還元反応熱量(J)	NO ₃ ⁻	$\mathrm{NO_2}^-$	S04 ²⁻	$\mathrm{NH_4}^+$
T-1 ^(注)	1.21	9.52E-2	<2.2E-6	5.52E-3	7.78E-4
T-2	0.57	9.59E-2	<2.2E-6	5.88E-3	7.96E-4
T-3	1.31	9.54E-2	<2.2E-6	5.78E-3	1.04E-3
T-4	1.37	9.40E-2	2.67E-6	5.47E-3	1.16E-3
T-5 ^(注)	2.04	9.35E-2	<2.2E-6	6.35E-3	1.44E-3
T-6	2.37	9.70E-2	<2.2E-6	7.72E-3	2.34E-3

表 3.2.2-6 熱量測定結果及び測定後試料溶液中の各化学種の濃度

(注):平成28年度処分システム評価確証技術開発報告書(日本原子力研究開発機構,2017)より引用



図 3.2.2-7 硝酸イオン還元反応熱量と NH4⁺生成量の関係

図 3.2.2-7 における各プロットを用いて最小二乗法により原点を通る回帰直線を求め、同図に 併せて記載した。この回帰直線と各プロットの関係から、硝酸イオン還元反応熱量とアンモニウ ムイオン生成量との関係を比例関係として表現できることが確認され、この回帰直線の傾きから アンモニウムイオン 1mol あたりの見かけの生成熱が 587 kJ/mol-NH4⁺ であることがわかった。一 方、式 3.2.2-1 における反応熱について熱力学データベース JAEA-TDB v1.08 (付録 1, 2)を基に熱 力学的計算により求めたところ 708 kJ/mol-NH4⁺ であった。上記見かけの生成熱については、式 3.2.2-4 において黄鉄鉱の溶解熱(式 3.2.2-4 における Q₈-Q₈)を減算することにより補正しており、 黄鉄鉱の溶解を以下の式 3.2.2-5 と仮定すると、その熱量は 111 kJ/mol-FeS₂ となる。これを式 3.2.2-1 における量論比(FeS₂ : NH4⁺ = 3 : 4)によりアンモニウムイオン 1mol あたりに換算す ると 83 kJ/mol-NH4⁺ となる。これらを整理すると以下の式 3.2.2-6 となり、理論値との差は 38 kJ/mol-NH4⁺ と小さい。この差は黄鉄鉱に含まれる不純物の溶解熱や試験上のばらつきによるも のと推測される。

$$FeS_2 \rightarrow Fe^{2+} + S_2^{2-}$$
 (3. 2. 2-5)

(鉱物反応の理論上の熱量)=(見かけの生成熱量)+(黄鉄鉱の溶解熱)+ α (3.2.2-6) α = 38 (kJ/mol-NH₄⁺)

以上のことから、以下の式 3.2.2-7 により熱量測定結果から鉱物反応におけるアンモニウムイ オンの生成量 n (mol)を推定可能となった。

$$n = \frac{Q - \{Q_{\nu} + (Q_{s} - Q_{w})\}}{587}$$
(3. 2. 2-7)

上記に示したように、反応に伴い発生する微小な熱量を測定し、反応熱から間接的に反応量を 評価することにより、化学分析では定量下限値となる微小な反応量の評価が可能であることが示 された。ただし、式 3.2.2-7 に基づき、アンプル試験で主に採用されている低い硝酸ナトリウム 初期濃度(0.04 mol/dm³)で実施した Run No.T-7 の熱量測定結果からアンモニウムイオンの濃度を 求めると、10⁻³ mol/dm³程度となり、図 3.2.2-4 等で示されている、同様に短い期間で行ったアン プル試験のデータとは一桁程度の乖離が確認された。このような差はアンプル試験との手法の違 いに起因していると考えられ、今後、アンプル試験を補完するデータとして活用する上で、アン プル試験の結果と整合性の高いデータを取得する手法を構築することが必要である。

3)鉱物反応モデルにおける速度式の見直し

既存の反応速度式である式 3.2.2-3 は、先行する委託事業「硝酸塩処理・処分技術高度化開発」 (日本原子力研究開発機構,2012)により、反応時間と硝酸イオンの残留率の自然対数との間に比 例関係が確認されているため、硝酸イオンと黄鉄鉱の反応を一次反応と仮定した上で、温度条件 を 80~120℃としたアンプル試験の結果を基に定式化したものである。このとき、反応速度の自 然対数と温度条件並びに pH 条件との関係性について整理することにより、反応速度定数を算出し ている(日本原子力研究開発機構,2012)。本事業における温度条件を 50~70℃としたアンプル試 験の結果において、反応時間と硝酸イオンの残留率の自然対数との間に比例関係が確認されてい ることから、式 3.2.2-3 導出時と同様に硝酸イオンと黄鉄鉱の反応を一次反応と仮定した。

ここでは、式 3.2.2-3 を導く際に用いた温度条件 80~120℃のアンプル試験結果に、温度条件 50~70℃のアンプル試験結果を加え、上記と同様の手順により反応速度式を整理することで式 3.2.2-3 の見直しを行った。見直しに用いた各試験の条件及び結果を表 3.2.2-7 に示す。なお、硝酸イオン初期濃度 0.04 mol/dm³、固液比 0.5 kg/dm³を共通する試験条件として設定し、これに該 当しないものについては、反応速度式のパラメータの見直しには用いなかった。

①温度依存性

硝酸イオンと黄鉄鉱の反応については Arrhenius 型の温度依存性を示すことが確認されている (日本原子力研究開発機構, 2012)。そこで、表 3.2.2-7 において pH4 を条件としたアンプル試験 結果について、試験条件の温度:T(K)との反応速度定数:k(s⁻¹)との関係を確認するため、図 3.2.2-8 のようにプロットしたところ、式 3.2.2-8 の関係が認められた。また、pH2 及び 5 の試験結果に ついても式 3.2.2-8 によって表現できている。

$$\ln k = -6.1691 \times \frac{1000}{T} - 1.2341 \tag{3. 2. 2-8}$$

従って、反応速度定数:kは式 3.2.2-9の温度依存性を示すものと考えられる。

$$\mathbf{k} = 0.2911 \times \exp\left(\frac{-51290}{R \cdot T}\right) - 1.2341 \tag{3. 2. 2-9}$$

	試験	条件		生成量(mol)		亦画具	/世
ъIJ	温度	期間	N	NILI	NILL +	炎達重 (mal_N)	加去
рп	(°C)	(日)	N_2	$N\Pi_3$	Π_4	(IIIO1-N)	15
2	60	300	定量下限值未満	1.50E-06	1.32E-04	1.34E-04	(注1)
2	60	450	6.80E-05	9.30E-07	1.44E-04	2.81E-04	
2	100	90	5.00E-05	定量下限值未満	1.76E-04	2.76E-04	(注2)
2	120	60	5.20E-05	定量下限值未満	1.64E-04	2.68E-04	(注2)
2	120	90	6.10E-05	定量下限值未満	2.24E-04	3.46E-04	(注2)
4	50	150	3.20E-05	定量下限值未満	2.80E-05	9.20E-05	
4	50	300	定量下限值未満	1.00E-06	9.20E-05	9.30E-05	(注1)
4	50	450	定量下限值未満	定量下限值未満	3.60E-05	3.60E-05	
4	60	150	定量下限值未満	定量下限值未満	3.20E-05	3.20E-05	
4	60	300	定量下限值未満	2.50E-06	7.98E-05	8.23E-05	(注1)
4	60	450	3.90E-05	1.10E-06	4.80E-05	1.27E-04	
4	70	150	定量下限值未満	3.20E-07	1.08E-04	1.08E-04	
4	70	300	定量下限值未満	定量下限值未満	1.33E-04	1.33E-04	(注1)
4	70	450	7.50E-05	定量下限值未満	1.16E-04	2.66E-04	
4	80	90	1.60E-05	定量下限值未満	5.60E-05	8.80E-05	(注2)
4	100	30	3.30E-05	定量下限值未満	8.80E-05	1.54E-04	(注2)
4	100	60	3.70E-05	定量下限值未満	1.12E-04	1.86E-04	(注2)
4	100	90	4.10E-05	定量下限值未満	1.32E-04	2.14E-04	(注2)
4	120	90	6.00E-05	定量下限值未満	1.88E-04	3.08E-08	(注2)
5	60	300	定量下限值未満	5.00E-07	9.09E-05	9.14E-05	(注1)
5	60	450	定量下限值未満	定量下限值未満	7.60E-05	7.60E-05	
5	100	90	3.30E-05	定量下限值未満	1.04E-04	1.70E-04	(注2)

表 3.2.2-7 鉱物反応の反応速度式の見直しに用いたアンプル試験結果一覧

(注1):平成28年度処分システム評価確証技術開発報告書(日本原子力研究開発機構,2017)より引用 (注2):平成23年度硝酸塩処理・処分技術高度化開発報告書(日本原子力研究開発機構,2012)より引用



図 3.2.2-8 試験条件 pH4 のアンプル試験における温度条件と反応速度定数との関係

②pH 依存性

式 3.2.2-3 では硝酸イオンと黄鉄鉱の反応において水素イオン濃度のべき乗に比例するように モデル化されている(日本原子力研究開発機構, 2012)。そこで、表 3.2.2-7 における温度条件 60℃ のアンプル試験結果について、水素イオン濃度: [H⁺] (mo1/dm³)と反応速度定数: k(s⁻¹)との関係を 確認するため、図 3.2.2-9 のようにプロットしたところ、最小二乗法により式 3.2.2-10 の関係が 認められた。

$$\ln k = -0.3116 \times pH - 18.742 \qquad (3.2.2-10)$$

従って、反応速度定数:kは式 3.2.2-11の水素イオン濃度依存性を示すものと考えられる。

 $k = 7.276 \times 10^{-9} \times [H^+]^{0.1353}$ (3.2.2-11)

ただし、3.2.2 (2) 1) ② 項にて先に述べたように、これまでのアンプル試験を通じ試験前後 において pH が変動することから、より正確な速度式の推定には試験手法に対する検討が必要とな る可能性がある。



図 3.2.2-9 温度条件 60℃のアンプル試験における pH と反応速度定数との関係

③反応速度定数

①及び②の検討結果から、硝酸イオンと黄鉄鉱の反応における反応速度について、k₀を定数と おいて式 3.2.2-12 のように表すことができる。また、既存の反応速度式を求めた際、反応量が黄 鉄鉱の浸漬表面積に比例していることがわかっており(日本原子力研究開発機構, 2012)、浸漬表 面積が与える効果については既存の式と同様に固液比:W(kg/dm³)として組み入れている。なお、 3.2.2 (2) 1) ② 項にて前述したとおり、アンプル試験で用いた固相の比表面積が試験前後で変 化しているが、ここでは、一定と仮定し、Wに依存するものとして検討した。

$$\frac{d[NO_3^{-}]}{dt} = -k_0 \times W \times [H^+]^{0.1353} \times exp\left(\frac{-5.129 \times 10^4}{R \cdot T}\right) \times [NO_3^{-}]$$
(3. 2. 2-12)

一方で、pH4、60°C、W: 0.5 kg/dm³ を試験条件としたアンプル試験の結果について、表 3. 2. 2-7 における変遷量から硝酸イオンの残留率を算出し、その対数と試験時間との関係を図 3. 2. 2-10 のようにプロットしたところ、反応速度定数は k = 2.062 × 10⁻⁹ と算出された。このときの試験 条件と k の値を用いて式 3. 2. 2-12 から k₀を求めたところ、k₀ = 1.58 と算出された。

以上のことより、式 3.2.2-3 のように定式化していた鉱物反応の速度式について、温度、溶液 pH、及び固液比をパラメータとしたアンプル試験の結果を基に見直し、以下の式 3.2.2-13 のとお り定式化した。

$$\frac{d[NO_3^{-}]}{dt} = -1.58 \times W \times [H^+]^{0.1353} \times exp\left(\frac{-5.129 \times 10^4}{R \cdot T}\right) \times [NO_3^{-}] \qquad (3. 2. 2-13)$$



図 3.2.2-10 pH4-60℃-固液比 0.5kg/dm³を試験条件としたアンプル試験の結果

④見直し後の反応速度式を用いた解析結果とアンプル試験結果との比較

鉱物反応の速度式を見直した結果、式 3.2.2-13 が得られたため、解析に用いる速度式を式 3.2.2-3 から式 3.2.2-13 へ変更した上で、図 3.2.2-4 及び図 3.2.2-5 について再評価を行った。 その結果を表 3.2.2-8a、表 3.2.2-8b、図 3.2.2-11 及び図 3.2.2-12 に示す。また、式 3.2.2-3 及 び式 3.2.2-13 を比較するため、表 3.2.2-8a 及び表 3.2.2-8b において実測値と解析値の比の対数 の絶対値を併せて記載した。

図 3.2.2-11 及び図 3.2.2-12 から、式 3.2.2-13 を用いた解析結果が式 3.2.2-3 を用いた解析結 果に比べ、反応の進み方が若干緩やかであった。また、表 3.2.2-8a 及び表 3.2.2-8b における実 測値と解析値の比の対数の絶対値に着目すると、式 3.2.2-13 を用いた解析結果が他方に比べて小 さく、実測値と解析値が相対的に近いことが確認された。以上の結果から、反応速度式上の各定 数の見直しにより得られた式 3.2.2-13 が、50~70℃の温度領域に適応し、これまでの実測値に対 して、より高い再現性を有した鉱物反応の速度式であるといえる。

試験条件 解析値(mo1/dm³)		mol/dm ³)	$ln\left(\frac{\hbar}{\cancel{3}}\right)$	$ln\left(rac{ extit{$\# fr$} ilde{lt}}{ extit{$\sharp p$} ilde{lt}} ight)$				
рН	温度 (℃)	期間 (日)	$(mo1/dm^3)$	改良前	改良後	改良前	改良後	UHI /
		30	3.90E-02	3.93E-02	3.96E-02	0.00807	0.01456	(注1)
		60	4.00E-02	3.86E-02	3.91E-02	0.03444	0.02150	(注1)
2	60	90	3.90E-02	3.80E-02	3.87E-02	0.02627	0.00687	(注1)
		300	3.72E-02	3.37E-02	3.60E-02	0.09783	0.03359	(注2)
		450	3.50E-02	3.10E-02	3.42E-02	0.12049	0.02459	
		30	4.00E-02	3.97E-02	3.98E-02	0.00844	0.00386	(注1)
		60	4.00E-02	3.94E-02	3.97E-02	0.01600	0.00685	(注1)
	50	90	3.80E-02	3.91E-02	3.96E-02	0.02774	0.04144	(注1)
	50	150	3.70E-02	3.85E-02	3.94E-02	0.03935	0.06214	
		300	3.89E-02	3.71E-02	3.88E-02	0.04815	0.00283	(注 2)
		450	3.90E-02	3.57E-02	3.82E-02	0.08777	0.02012	
		30	4.00E-02	3.95E-02	3.98E-02	0.01263	0.00617	(注1)
		60	3.90E-02	3.90E-02	3.95E-02	0.00097	0.01383	(注1)
4	<u> </u>	90	3.90E-02	3.86E-02	3.93E-02	0.01072	0.00853	(注1)
4	60	150	3.80E-02	3.77E-02	3.89E-02	0.00803	0.02397	
		300	3.86E-02	3.56E-02	3.79E-02	0.08249	0.01896	(注2)
		450	3.90E-02	3.36E-02	3.70E-02	0.14862	0.05397	
		30	4.20E-02	3.93E-02	3.96E-02	0.06744	0.05876	(注1)
		60	4.10E-02	3.86E-02	3.92E-02	0.06105	0.04375	(注1)
	70	90	3.90E-02	3.79E-02	3.89E-02	0.02869	0.00277	(注1)
	70	150	3.60E-02	3.66E-02	3.82E-02	0.01634	0.05929	
		300	3.77E-02	3.36E-02	3.65E-02	0.11533	0.03018	(注 2)
		450	3.70E-02	3.08E-02	3.50E-02	0.18259	0.05583	
		30	4.10E-02	3.96E-02	3.98E-02	0.03588	0.02983	(注1)
		60	4.00E-02	3.86E-02	3.96E-02	0.02112	0.00904	(注1)
5	60	90	3.90E-02	3.79E-02	3.95E-02	0.00571	0.01238	(注1)
		300	3.88E-02	3.66E-02	3.84E-02	0.06973	0.00989	(注 2)
		450	3.70E-02	3.08E-02	3.77E-02	0.07045	0.01877	
					平均值	0.05187	0.02480	

表 3.2.2-8a 反応速度式見直し前後の各解析結果とアンプル試験結果との比較(NO3-濃度)

(注1):平成26年度処分システム評価確証技術開発報告書(日本原子力研究開発機構,2015)より引用 (注2):平成28年度処分システム評価確証技術開発報告書(日本原子力研究開発機構,2017)より引用

試験条件		実測値	解析值()	mo1/dm ³)	$ln\left(\frac{m}{2}\right)$	7.折值 [測值]	備老	
рН	温度 (℃)	試験 (日)	$(mo1/dm^3)$	改良前	改良後	改良前	改良後	
		30	1.00E-04	4.56E-04	2.86E-04	1.51776	1.04970	(注1)
		60	3.00E-04	9.03E-04	5.67E-04	1.10244	0.63737	(注1)
2	60	90	3.00E-04	1.34E-03	8.45E-04	1.49806	1.03600	(注1)
		300	3.34E-03	4.18E-03	2.69E-03	0.22550	0.21624	(注2)
		450	3.62E-03	5.99E-03	3.90E-03	0.50214	0.07435	
		30	1.00E-04	2.01E-04	8.00E-05	0.70032	0.22344	(注1)
		60	2.00E-04	4.01E-04	1.60E-04	0.69547	0.22577	(注1)
		90	1.00E-04	5.99E-04	2.39E-04	1.78927	0.87058	(注1)
	50	150	7.00E-04	9.88E-04	3.96E-04	0.34464	0.56904	
		300	2.33E-03	1.93E-03	7.84E-04	0. 18599	1.08750	(注2)
		450	9.00E-04	2.83E-03	1.16E-03	1.14581	0.25602	
		30	- (🔆)	3.12E-04	1.42E-04	- (🔆)	- (🔆)	(注1)
		60	- (🔆)	6.19E-04	2.82E-04	- (🔆)	- (🔆)	(注1)
	60	90	2.00E-04	9.22E-04	4.21E-04	1. 52838	0.74529	(注1)
4	60	150	8.00E-04	1.51E-03	6.97E-04	0.63829	0.13814	
		300	2.06E-03	2.92E-03	1.37E-03	0.35156	0.40882	(注2)
		450	1.23E-03	4.24E-03	2.01E-03	1.23909	0. 49395	
		30	- (🔆)	4.70E-04	2.42E-04	- (🔆)	- (🔆)	(注1)
		60	- (※)	9.30E-04	4.81E-04	- (🔆)	- (※)	(注1)
	70	90	- (🔆)	1.38E-03	7.17E-04	- (🔆)	- (🔆)	(注1)
	70	150	2.71E-03	2.25E-03	1.18E-03	1.8501	0.83180	
		300	3.33E-03	4.27E-03	2.28E-03	0.24820	0.37879	(注2)
		450	2.90E-03	6.10E-03	3.32E-03	0.74335	0.13504	
		30	- (🔆)	2.64E-04	1.04E-04	- (🔆)	- (🔆)	(注1)
		60	1.00E-04	5.25E-04	2.07E-04	1.65750	0.72818	(注1)
5	60	90	1.00E-04	7.82E-04	3.10E-04	2.05702	1.13095	(注1)
		300	2.28E-03	2.50E-03	1.01E-03	0.09113	0.81254	(注2)
		450	1.90E-03	3.65E-03	1.50E-03	0.65224	0.23579	
		•		•	平均值	0.86814	0.55842	

表 3.2.2-8b 反応速度式見直し前後の各解析結果とアンプル試験結果との比較(NH4*濃度)

(※):実測値が定量下限値未満であるため、算出不可

(注1):平成26年度処分システム評価確証技術開発報告書(日本原子力研究開発機構,2015)より引用 (注2):平成28年度処分システム評価確証技術開発報告書(日本原子力研究開発機構,2017)より引用



図 3.2.2-11 アンプル試験結果と速度式を見直した NEON を用いた解析の結果との比較(pH4) (左:硝酸イオン濃度 右:アンモニウムイオン濃度)



図 3.2.2-12 アンプル試験結果と速度式を見直した NEON を用いた解析の結果との比較(60℃) (左:硝酸イオン濃度 右:アンモニウムイオン濃度)

(3) 地層処分施設周辺を対象とした硝酸塩化学的変遷挙動の解析例

NEON を使用した解析例としては、先行する委託事業「硝酸塩処理・処分技術高度化開発」において地層処分施設周辺を想定した解析が実施されている(日本原子力研究開発機構, 2013b)。解析コードとしては PHAST (Parkhurst et al., 2010)が用いられた。本項では鉱物反応の速度式を式3.2.2-13とした NEON を用いて同様の解析をし、その結果を確認した。

1)解析体系

解析体系を図 3.2.2-13 に示す。体系は水平方向 3,300m×垂直方向 500m の垂直 2 次元平面と し、解析体系下流側境界から 1,000m 上流側の位置に TRU 廃棄物処分施設を模擬したセルを設定し た。境界条件については上流側及び下流側境界で物質濃度固定を行わず、境界内外に流出入する よう開放境界として設定し、鉛直方向の境界を反射境界として設定した。



図 3.2.2-13 地層処分施設周辺を対象とした硝酸塩化学的変遷挙動解析体系図

2)解析条件

本解析は先行事業の「硝酸塩処理・処分技術高度化開発」における解析と同様に、第2次TRUレ ポートに準拠した表 3.2.2-9 及び表 3.2.2-10 に示す条件で行った。NEON の鉱物反応速度式には 3.2.2(2)で算出した式 3.2.2-13を用いた。TRU 廃棄物処分施設の構造部材として炭素鋼と普通ポ ルトランドセメントモルタル硬化体を想定し、硝酸塩が全量溶解した地下水で間隙が飽和してい る設定とした。普通ポルトランドセメントモルタル硬化体にはセメント混和剤が 1wt%含まれる設 定とした。周辺母岩については多孔質媒体として取り扱うが、亀裂性媒体を模擬し、亀裂性媒体 に典型的な間隙率として 0.02 と設定した。熱力学データベースは日本原子力研究開発機構のデー タベースのうち、050700c0.dat (Arthur et al., 2005)を用い、不足している情報については文献 等の熱力学データ (C-S-H ゲルに関しては (加藤・本田, 2004)、マグネタイト、水酸化第二鉄及 びゲーサイトに関しては PHREEQC 付帯の LLNL.dat)から追加した。なお、硝酸イオンの酸化還元 反応については速度論的な計算を行うため、硝酸イオン及びその化学的変遷物を別途定義し、化 学平衡計算スキームから除いた。また、移行計算の時間ステップについては、最小空間要素であ る 2.5m メッシュをフラックスが突き抜けることがないよう、クーラン数が1より小さくなるよう に設定した。

NEON は前述のとおり金属との反応、鉱物との反応及び微生物との反応をそれぞれモデル化し構築されている。本解析では、TRU 廃棄物処分施設内部において構造部材である炭素鋼と硝酸イオンが反応し、TRU 廃棄物処分施設外の周辺環境において還元性鉱物及び微生物と反応すると想定した。そこで、TRU 廃棄物処分施設内部では鉱物反応及び微生物反応が起こらない設定とし、TRU 廃棄物処分施設外の周辺環境においては金属反応が起こらない設定とした。

項目		設定値
初期微生物(硝酸還元菌)濃度		$1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$
初期地下水	рН	8.0
及び流入地下水組成 Na ⁺ 濃度		$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$
如期和政家充满如八	рН	7.0
初期 INU 廃棄初処万 振訳内溶液知武	Na ⁺ 濃度	7.1 mol/dm ³
他取鬥谷攸和历	NO3 ⁻ 濃度	7.1 mol/dm ³

表 3.2.2-9 硝酸塩化学的変遷挙動解析の化学環境条件

(※)第2次TRUレポートより引用

表 3.2.2-10 硝酸塩化学的変遷挙動解析の物質移行条件

項目		設定値
	間隙率	0. 21
TRU 廃棄物処分施設	透水係数	$4.0 \times 10^{-6} \text{ m/s}$
	実効拡散係数	$8.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
	間隙率	0. 02
周辺母岩	透水係数	$2.0 \times 10^{-10} \text{ m/s}$
	実効拡散係数	$3.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
動水勾配		1m/100m
解析時間		200,000 年

(※)第2次TRUレポートより引用

3)解析結果

図 3.2.2-14 に式 3.2.2-3 を用いた解析の結果と、式 3.2.2-13 を用いた解析の結果を示す。そ れぞれの結果について比較したところ、10,000 年経過後の硝酸イオン濃度分布に違いがあるもの の、顕著な差が確認されなかったため、長期的かつ大域的条件下における速度式の違いによる影 響は小さいと考えられる。これまでに日本原子力研究開発機構は、ナチュラルアナログを活用し て既存の NEON における長期的かつ大域的評価の妥当性について評価してきた(日本原子力研究開 発機構,2013b;2015;2016;2017)。図 3.2.2-14 に示された結果により、速度式の改良が過年度 成果に与える影響が小さく、NEON の長期的かつ大域的な硝酸イオンの化学的変遷挙動の評価に対 する信頼性は変わらないものと考えられる。



図 3.2.2-14 地層処分施設周辺を対象とした硝酸塩化学的変遷挙動解析結果

3.2.3 廃棄物由来の影響因子のバリア候補材料への影響評価

地層処分システムでは、ベントナイトを用いた人工バリア材料に地下水移動抑制や応力緩衝等 の機能が期待される。これは、ベントナイトが低透水性・膨潤性等を有するためであるが、この ような特性は、ベントナイトが主に膨潤性粘土鉱物であるモンモリロナイトによって構成されて いることによる。一方、3.2.2項で述べたように、廃棄物から溶出した硝酸イオンは、地下深部の 処分環境においてアンモニアやアンモニウムイオンに変化すると考えられる。アンモニウムイオ ンは1価の陽イオンなので、モンモリロナイトにイオン交換によって吸着すると考えられる。そ こで、モンモリロナイトとアンモニウムイオンとの反応及びそれに伴うモンモリロナイトの鉱物 学的・物理的特性変化についての文献レビュー等を行った(日本原子力研究開発機構, 2014)。そ の結果、アンモニウムイオンは選択的にモンモリロナイトに吸着すること、高温高圧条件ではア ンモニウムイオンと反応したモンモリロナイトが雲母などの非膨潤性鉱物へ変化することなどの 報告があった。アンモニウム型(以下 NH4型)化したモンモリロナイトはナトリウム型(以下 Na 型) に比べて膨張性が低下し、これに伴い透水性も高くなる(Gautier et al., 2010)ことが示されて おり、NH4型化や非膨潤性鉱物への変化によって、ベントナイト系人工バリア材の低透水性・膨潤 性に関する特性に影響を与える可能性がある。

以上の背景に基づき、本タスクでは、モンモリロナイト層間へのアンモニウム吸着とこれに伴 う特性変化、および非膨潤性鉱物への鉱物学的変化に関する知見を拡充し、ベントナイト人工バ リア材に及ぼすアンモニウムイオンの影響を評価することとした。

モンモリロナイト層間へのアンモニウムイオンの吸着については、平成28年度に、ナトリウム

イオンからアンモニウムイオンへのイオン交換係数を取得した。今年度は、取得した交換係数を 用いて地球化学モデルによる解析を行うことにより、地層処分施設においてベントナイト系人工 バリア材が NH4型化する条件を明らかにした。

アンモニウムイオン吸着に起因するモンモリロナイトの特性変化および鉱物学的変化について は、実験と計算科学によるアプローチで検討を実施してきた。平成27年度より実験的な検討とし て実施してきた湿潤乾燥処理(Wetting-Drying、以下WD処理)によるNH4型モンモリロナイトの 変質試験では、膨張性の低下が示唆されたため、本年度はより加速可能な条件での変質試験とし て高温条件でのバッチ式変質試験を実施し、鉱物学的変化を評価した。また、平成26年度より計 算科学的な検討として実施してきた分子動力学計算によるモンモリロナイトの特性評価では、NH4 型モンモリロナイトの層間は低相対湿度条件で1-水分子層の状態に膨張することができ、1-水分 子層の状態での底面間隔は他のイオン型に比べてわずかに小さいことが示された。これは、湿度 制御条件下で特定した NH4型モンモリロナイトの底面間隔測定結果とも整合的であった。本年度 は、アンモニウムイオンモデルの改良およびモンモリロナイト構造の層電荷に関する検討を実施 し、分子動力学計算の精度向上を図った。

(1) NH4型化の条件の評価

アンモニウムイオンのモンモリロナイトの層間への陽イオン交換について、処分環境では、廃 棄物由来のアルカリプルームの影響の重畳を考慮する必要がある。アルカリプルームの影響とし ては、高 pH 条件における NH₃/NH₄⁺のスペシエーションや、Na⁺, K⁺及び Ca²⁺との競合が挙げられる。 そこで、pH条件に応じた NH₃/NH₄⁺のスペシエーションと競合陽イオン濃度の影響を評価するため、 以下に示す地球化学モデルによる解析を実施した。

モンモリロナイトの NH4型化を評価するため、CABARET (Quintessa, Ltd., 2015)を用いて人工 バリア変質解析を実施した。解析体系を図 3.2.3-1 に示す。第2次 TRU レポートにおける TRU 廃 棄物の Gr.1 廃棄体の処分施設を対象とし、100m 下流側に硝酸イオンを多く含む Gr.3 廃棄体の 処分施設が配置されている状態を想定した。Gr.3の廃棄体から硝酸イオンが溶出し、拡散により 岩盤中を FRHP 相当の地下水により 100m 上流側へ移行した後の地下水組成を図 3.2.3-1 のコンク リート外側の地下水組成として与えるものとし、3.2.2 項で示した NEON による化学-物質輸送連 成解析で予め計算することにより決定した。人工バリア変質解析におけるコンクリートの外側溶 液組成を表 3.2.3-1 に示す。コンクリートの外側境界については濃度固定境界とした。地下水濃 度の時間変化を考慮して、NEON で実施した解析において地下水の NH4⁺濃度がそれぞれ 0.001, 0.01 mo1/dm³を超えた 400 年及び 800 年後の溶液組成を、それぞれ独立な境界条件として与えた。

本解析における解析コードと条件等をまとめて表 3.2.3-2 に示す。比較のために第2次 TRU レ ポートにおける化学-物質輸送連成解析での条件等も示す。本解析では、外側溶液に含まれる NH₄ と競合する陽イオン、外側から緩衝材へ輸送される際のコンクリートとの反応によるアルカリ影 響が評価される。



図 3.2.3-1 第 2 次 TRU レポートにおけるセメント―ベントナイト変質評価の解析体系

溶液設定	1	2
経過年数	400 年	800 年
pН	6.98	6.00
pe	-3.85	-2.84
ionic	0.0110	0.0510
strength	0.0119	0.0518
charge [eq]	-4.7×10^{-10}	-4.5×10^{-9}
N(-3)	2.0×10^{-3}	1.2 × 10 ⁻²
NH4+	2.0×10^{-3}	1.2 × 10 ⁻²
NO3	2.2×10^{-6}	4.3×10^{-6}
NO2	1.5×10^{-7}	1.3 × 10⁻ ⁶
AI	3.4×10^{-7}	3.4 × 10⁻ ⁷
Si	3.2×10^{-4}	3.2 × 10 ⁻⁴
S	3.0×10^{-3}	1.6 × 10 ⁻²
Na	$6.5 imes 10^{-3}$	2.2 × 10 ⁻²
Fe	2.3×10^{-6}	2.7 × 10 ⁻⁴
Mg	4.0×10^{-5}	3.1 × 10⁻⁵
Ca	9.2 × 10 ⁻⁵	1.2 × 10 ⁻⁴
К	7.0 × 10 ⁻⁵	1.2 × 10 ⁻⁴
CI	1.5×10^{-5}	1.5 × 10⁻⁵
単位:mo1/dm ³	(pH、pe、cha	rge を除く)

表 3.2.3-1 人工バリア変質解析におけるコンクリートの外側溶液組成

	本検討	第 2 次 TRU レポート
解析コード	CABARET v1.3.1	RAIDEN3
	(Quintessa Ltd., 2015)	(Watson and Benbow, 2004)
熱力学データベース	JAEA-TDB v1.08	JNC-TDB.TRU
	(付録 1)	(Arthur et al., 2005)
モンモリロナイト溶解速	小田式	Sato-Cama 式
度式	(小田ほか, 2013)	(Sato et al., 2004)
その他の鉱物の溶解・沈	個別に反応速度を設定	瞬時平衡
殿速度		
C-S-H モデル	Walker モデル	杉山モデル
	(JAEA-TDB v1.08 に含まれる)	(杉山ほか, 2001)
緩衝材初期鉱物設定	随伴鉱物として玉髄、方解石、方	玉髄、方解石以外の随伴鉱物は
	沸石、苦灰石、曹長石、灰長石を	反応に寄与しないと仮定。ケイ
	含む	砂は玉髄として換算
緩衝材二次鉱物設定	準安定ゼオライトの生成を設定	準安定ゼオライトは alk 型、dia
		型のみ。ローモンタイトは Ca 型
		のみ

表 3.2.3-2 本解析と第 2 次 TRU レポートにおける解析コード、条件等

2 ケースの外部溶液①および②と接触させた場合の 10 万年経過後の鉱物組成を図 3.2.3-2(a),(b)に、[NH4⁺]/[NH3(aq)]]比の変遷を図 3.2.3-3(a),(b)示す。



((a)外部溶液①と接触、(b)外部溶液②と接触)





図 3.2.3-2(a)に示すように、NH4*濃度が相対的に低い外部溶液①と接触するケースでは、NH4型 モンモリロナイトの生成はごくわずかであった。一方、図 3.2.3-2(b)に示すように、相対的に高 い外部溶液②と接触するケースでは、NH4型モンモリロナイトが生成するが、緩衝材中心部での層 間陽イオン割合はCa > NH4 > Mg となり、10万年経過後においてもモンモリロナイトは NH4型化 せず、ゼオライト沈殿に伴い低濃度となった Na と比較して相対的に高濃度となった Ca, Mg との 競合の影響が確認された。また、図 3.2.3-3(a) (b) から、[NH4⁺]/[NH3(aq)]は、外部溶液①②いず れのケースでも、緩衝材中のモルタル及びコンクリートに近い部位では pH の影響により NH4⁺が NH3(aq) となる傾向が確認された。外部溶液②のケースでは、時間経過と共に pH が減少し、それに 伴い[NH4⁺]/[NH3(aq)]が上昇し、モンモリロナイトの一部の層間陽イオンが NH4⁺となっていくこと が確認できたが、NH4型化するには至らなかった。

以上から、FRHP 相当の地下水により移行した 0.01 mol/dm³程度の NH₄⁺を含む外部溶液②と接触 する条件では、FRHP 中の Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺などの競合及びベントナイト外側のセメント系材料に よるアルカリ影響により NH₄型化しないことを示唆された。

本研究により、硝酸塩影響とアルカリ影響の重畳に着目したスメクタイト変遷を評価できる地 球化学モデルが整備された。NH4⁺型化においては、競合イオンの影響およびセメント間隙水に起因 する NH4⁺から NH3へのスペシエーション変化だけでなく、セメント系材料部分におけるゼオライト などの二次鉱物生成によって生じる競合イオンの消費も重要であることが明らかとなった。

今後、競合陽イオンの種類と濃度、セメント系材料の厚さをパラメータとして外側溶液の組成 の時間変化を考慮した計算を行い、NH4型化を評価することで、NH4型化する条件をより精緻化で きる可能性がある。また、TRU 廃棄物処分場におけるアンモニウムイオンの分布とそれにかかわる 高アルカリ間隙水の分布の予測精度の向上や、高アルカリ環境におけるイオン交換反応(NH4⁺や K⁺ だけでなく、高アルカリ環境においてはシリカ水和物を形成する Ca²⁺や Mg²⁺も)の定量的理解は、 本解析で与えた設定条件を改善する可能性が高い。さらに、非膨潤性鉱物化の速度論的理解や NH4⁺ や K⁺型化に伴うスメクタイトの透水性や膨潤性等の物理的性質の把握をすることで、より実現象 を反映した解析が可能となると考えられる。

(2) NH4型モンモリロナイトの特性評価と鉱物学的変化に関する検討

NH4型モンモリロナイトの特性については、Na型に比べて透水係数が高くなることが知られて いるものの知見は限られている(日本原子力研究開発機構, 2014)。NH4型モンモリロナイトの鉱 物学的変化については、湿潤乾燥処理(WD処理)条件や高温高圧条件では、アンモニウムイオンの 固定、脱水、NH4型スメクタイトとイライト成分の混合層の生成、及び非膨潤性鉱物であるアンモ ニウム雲母への変質等の可能性が示されている(Cicel and Machajdik, 1981; Sucha and Siranova, 1991; Miklos and Cicel, 1993; 大原ほか, 2003)。これらの既往の検討結果を踏まえ て、NH4型モンモリロナイトが非膨潤性の鉱物に変質するメカニズムの情報に資する情報として整 備することを目的として、実験および計算的検討の両面から検討を行った。

1) NH4型モンモリロナイトの鉱物学的変化に関する実験的検討

鉱物学的変化の検討においては、カリウムイオンがモンモリロナイトに選択的に吸着すること や非膨潤性鉱物への変化が生じることなどの点でアンモニウムイオンと共通点が多いことから、 カリウムイオンによる影響と対比させながら実施した。平成28年度までに、クニピアP®を対象 として実施したWD処理によるK型モンモリロナイト、NH4型モンモリロナイトの変質試験では、 変質の度合いがK型>NH4型であることが確認できたものの、75サイクルまでWD処理を繰り返 した場合では、イライト化するほどの変質は確認できなかった。このため、より多数回のWD処 理を繰り返し行う必要があると考えられたため、本年度、予備的に100サイクルまでの湿潤乾燥 の繰り返し処理を行ったが、非膨潤性鉱物への変質が十分に起こらなかった。また、試験途中で NH4型モンモリロナイトの層間アンモニウムイオンが粘土を塗布していたスライドガラスに由来 するナトリウムイオンと交換したと考えられる現象が見られ、本来の変質挙動を調べることがで きなかった。

そこで、本年度においては、変質がより加速されると考えられる高温条件でのバッチ式変質試験により、NH4型モンモリロナイトの非膨潤化挙動を評価した。高温バッチ試験ではクニピア P®ではなくクニピア F®を使用した。

① 実験条件

クニピア F[®](山形県月布産)をそれぞれ NH4型、K型へ交換した試料を試験に用いた。NH4, Kへの交換割合はそれぞれ 90%以上であることを浸出陽イオン(LC)測定により確認した。これらの粘 土試料を表 3.2.3-3 に示した条件でテフロン容器内にて変質させた。

項目	条件		
粘土試料	NH4型クニピア F®、K 型クニピア F®		
游游组合	0.5 mol/dm ³ 塩化アンモニウム水溶液 (NH4型クニピア F®に対して)		
俗化红斑风	0.5 mol/dm ³ 塩化カリウム水溶液 (K型クニピア F®に対して)		
液固比(mg/mL)	0.005(粘土 500mg / 溶液 100mL)		
試験温度	140°C 及び 185°C		
浸漬期間	2週間 及び 1ヵ月		

表 3. 2. 3-3 NH₄型、K型クニピア F[®]を対象としたバッチ式高温変質試験条件

② 分析条件·手順

XRD により非膨潤性鉱物割合を評価した。測定手順及び試料作製法を以下に記す。

回収した試料の層間陽イオンをストロンチウムで置換後、エチレングリコール(EG)処理を実施 し、Watanabeの図(Watanabe, 1988)を用いて非膨潤層割合及び混合層の規則性を評価した。なお、 NH4型モンモリロナイトの混合層への変質は NEWMOD(Reynolds, 1980)により評価を行った。分析 手順を以下に示す。

- a. バッチ試験終了後の試料に 0.5 mol/dm³の塩化ストロンチウムを 80mL 添加し、攪拌後 1 日振 盪した後に、遠心分離による固液分離を行った。K型モンモリロナイトでは EG 層は一層しか形 成されないため、Sr で K を置換することによりモンモリロナイト部分ですべて 2 層分子層の 膨張を達成することが可能となる。
- b. 回収した固相に対して新たに 0.5 mol/dm³の塩化ストロンチウム水溶液 80mL を添加して固液 分離する作業を 2 回実施し、固体を回収した。
- c. 回収した固相を遠心分離機を用いて 80%エタノールで3回洗浄した後、硝酸銀テストで塩化物 が生じなくなるまで脱イオン水で洗浄し、凍結乾燥器を用いて乾燥した。
- d. 洗浄後試料 10mg を 200 μ L の水に分散させた後、スライドガラスに塗り付け、乾燥後高温炉内 で蒸気法により EG 処理を実施し、XRD 測定に供した。
- e. 001, 002, 003 面の 2 θ を半値幅法により読み取り、 $\Delta 2 \theta_1 (=2 \theta (002) 2 \theta (001))$ 及び $\Delta 2 \theta_2 (=2 \theta (003) 2 \theta (002))$ を Watanabe の図上にプロットし、混合層割合の読み取りを行った。

③ 結果及び考察

反応期間が2週間および1ヵ月の試料に対する XRD 分析の結果を図3.2.3-4(a) (b) に示す。K型 (図3.2.3-4 (a)) では明らかなプロファイルの変化が確認され、2週間経過後は NEWMOD で作成し た混合層の理論的プロファイルとの比較から140℃条件で45-50%程度、185℃条件で50%以上がイ ライト化していると判定した。一方、NH4型(図3.2.3-4 (b))においては、変質後試料のプロファ イルは試験前の試料とほぼ同じであり、変質は確認できなかった。WD 処理による変質試験よりも さらに変質が進む条件である高温バッチ試験においても、イライトースメクタイト混合層の判定 から NH4型の方が K型と比較して非膨潤性鉱物化しにくいことが確認された。



図 3.2.3-4(a) K型モンモリロナイト(K-MMT)の変質前後の XRD パターン(横軸が 2θ, CuKα,縦 軸が相対強度)



図 3.2.3-4(b) NH₄型モンモリロナイト(NH₄-MMT)の変質前後の XRD パターン(横軸が 2θ, CuK α, 縦軸が相対強度)

2) NH4型モンモリロナイトの特性評価に関する計算科学的手法による検討

計算科学的なアプローチとして、経験的分子動力学法計算におけるモンモリロナイト-アンモニ ウムイオン-水分子相互作用モデルの高度化を昨年度まで実施してきており、高度化したモデルを 用いて、種々のイオン型モンモリロナイトが非膨潤性鉱物へ変質するメカニズムを理解するため の検討や、イオン型による変質のしやすさの違い等を理解するための検討を行ってきた。具体的 には、経験的分子動力学法(古典 MD 法)により、NH4型、カリウム型(以下 K 型)、Na 型のモンモ リロナイトの分子モデルを作成し、層間の水分子数を変化させた場合の混合エンタルピーと底面 間隔の変化を調べてきた。昨年度は、相対湿度の違いによる各イオン型での膨潤挙動の評価が可 能となるように化学ポテンシャルによる計算を実施した。その結果、低湿度側では、K と NH4 では イオン半径と水和エネルギーが類似しているにも関わらず、膨潤挙動は異なることが実験のみな らず計算からも支持された。

しかしながら、昨年度のモデルでは、NH4型モンモリロナイトの底面間隔が実測値(10.62Å)より 0.5 - 1.0Å 程度大きくなっており、この要因として、塩化アンモニウムから作成したアンモニウ ムイオンモデルが、モンモリロナイト層間におけるアンモニウムの状態を正確に記述できていな いことが考えられた。原子間相互作用は、主として距離の逆数の関数で規定されるため、原子間 距離を正確に記述することが重要となる。このような、粘土とアンモニウムイオン間の相互作用 の設定を改良することで、層電荷の量や場所を変化させたモンモリロナイトにおける膨潤挙動を 評価できる可能性がある。

そこで、本年度はNH4型モンモリロナイト構造モデルを満たすアンモニウムイオンを作成し、粘 土とアンモニウムイオン間の相互作用に関して計算を行った。また、非膨潤化の傾向を比較する ため、層電荷の異なるNH4型・K型モンモリロナイトで混合エンタルピー計算を実施し、その第一 極小値の変化による評価を試みた。さらに、モンモリロナイトにおける層電荷の位置に起因する 水和挙動の違いを確認するため、これまで粘土モデルにおいて均等に分布させていた層電荷の位 置を検討した。上記の目的から修正した点は以下の①と②であり、その他の設定は昨年度までに 実施した計算(日本原子力研究開発機構, 2017)を継続した。

原子・分子間相互作用を用いる分子動力学計算では、その計算結果は使用した相互作用モデル に大きく依存する。SiO₂結晶中の Si-O 結合のようにイオン結合と共有結合からなる場合などは、 中間的な結合様式も包括した実際的なモデルが必要となる。本計算で用いたモデル(Sakuma and Kawamura, 2011)を以下に示す。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i \ z_j \ e^2}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \ exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i \ c_j}{r_{ij}^6} + D_{1,ij} \ exp\left(-\beta_{1,ij} \ r_{ij}\right) + D_{2,ij} \ exp\left(-\beta_{2,ij} \ r_{ij}\right) + D_{3,ij} \ exp\left(-\beta_{3,ij} \ (r_{ij} - r_{3ij})^2\right)$$
(3. 2. 3-1)

$$U_{ijk}(\theta_{ijk}, r_{ij}, r_{jk}) = -f_0 \{ \cos[2(\theta_{ijk} - \theta_0)] - 1 \} (k_1 \ k_2)^{0.5}$$
(3.2.3-2)
$$k_1 = \frac{1}{exp[g_r(r_{ij} - r_m)] + 1}$$
$$k_2 = \frac{1}{exp[g_r(r_{jk} - r_m)] + 1}$$

集団系の相互作用を二原子間に働く相互作用の足し合わせで表現するための二体中心力型関数は 式(3.2.3-1)で表される。第一項は静電相互作用、第二項は近接反発、第三項は分子間力、第四項 以降は共有結合の動系部分をそれぞれに含むものである。ここで、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 z_i は原 子 i の部分電荷、e は電気素量、 r_{ij} は原子 i, j 間の距離、 f_0 は定数(41.865 kJ/(nm·mol))、a は 反発半径、b は反発係数、c は分子間力係数、D と β は原子対のパラメータである。また、共有結 合の角度部分を表現するために必要となる三体中心力型関数には式(3.2.3-2)を用いた。

アンモニウムイオンモデルの作成

アンモニウムイオンモデルは、主に窒素原子のパラメータ及び N-H 間の共有結合の動径部を記 述したパラメータを変化させることで作成した。Boudon and Wipff (1991) より窒素の電荷を-0.400 に設定した後、各パラメータを系統的に変化させて安定的な構造を決定していくこととし、 ポテンシャル関数の極小値が 1.01 (Å) (化学便覧基礎編 改訂 4 版, 1993) にあるものに対し、ポ テンシャル関数の形状の違いに着目しながら計算を実施した。各パラメータの中で NH4 型モンモ リロナイトの底面間隔に大きな変化を与える窒素原子の a, b 値(窒素原子の近接反発パラメータ) を変化させ、N-H 距離が 1.01 (Å) で底面間隔 10.62 (Å) を再現したモデルを作成した(表 3.2.3-4)。

						• • •						
		z	а	b	С	D1	ß	D2	ß2	D3	ß	r3
I	Ν	-0.400	1.66	0.08	0	3500	3	-3500	2.5	20	25	1.383

表 3.2.3-4 採用したアンモニウムイオンの窒素原子パラメータ

②スメクタイト構造モデルにおける層電荷位置の検討

平成 25 年度の実験で使用した山形県月布産ベントナイトを高純度に精製したモンモリロナイ トであるクニピア P®の組成を再現するため、底面間隔・エンタルピーのそれぞれのパラメータを もとに層電荷の位置を検討した。クニピア P®の層電荷は、単位胞半分当たり 0.52、四面体シート と八面体シートにそれぞれ 0.13, 0.41 ずつ配置していることが Yokoyama et al. (2005)により明 らかとなっている。そこで、この層電荷条件に近いモンモリロナイトを再現するために、単位胞 半分当たり 0.50、四面体シートと八面体シートにそれぞれ 0.166, 0.333 ずつ配置させることと した。

配置後の安定化計算は時間短縮のため、計算は単位胞 96 個を対象とし、四面体シートでは 16 箇所,八面体シートでは 32 箇所の同形置換を与え均一な電荷を配置させ行った。さらに、層電荷 の違いが与える影響を明らかにするため、先ほどの計算に用いた配置を基準とし、各四面体シー トに一箇所ずつ同形置換を与えることで、層電荷を増やしていく計算を実施した(表 3.2.3 5)。

	層電荷	四面体シート	八面体シート	
クニピア P®の実測値	0 50	0.19	0.41	
(Yokoyama et al., 2005)	0.52	0.13	0.41	
	0.500	0.167 (16)	0.333 (32)	
	0.667	0.333 (32)	0.333 (32)	
华坬九	0.833	0.500 (48)	0.333 (32)	
	1.000	0.667 (64)	0.333 (32)	

表3.2.3-5 実測値に基づくスメクタイト構造モデルにおける層電荷量と位置

(カッコ内は96単位胞の計算セル内における同型置換数)

③結果及び考察

アンモニウムイオンを構成する窒素と水素の原子間距離が、作成時に基準とした 1.01Å から 0.02Å だけ伸びていることが図 3.2.3-5 に示す動径分布関数より確認され、アンモニウムイオン の水素原子とスメクタイトの底面酸素との間の水素結合が示唆された。水素結合はその結合エネ ルギーと原子間距離により強さが分類されているため(表 3.2.3-6; 化学便覧基礎編 改訂 5 版, 2004)、アンモニウムイオンの構成原子と底面酸素間の動径分布関数を算出・比較した。その結果、 図 3.2.3-6 に示すアンモニウムイオンの窒素原子および水素原子と底面酸素原子との間の動径分 布関数に網掛けした第一ピーク部分が、表 3.2.3-6 に網掛けした X と A、H と A の結合距離範囲と 一致することから強い水素結合に分類されることが確認された。アンモニウムイオンの窒素と水 素の結合距離の伸び量も強い水素結合の範囲にあることから、アンモニウムイオンの水素原子と 粘土の底面酸素間の強い水素結合の存在が示唆された。

NH4型および K 型モンモリロナイトの膨張を混合エンタルピー計算により比較・評価した結果を 図 3.2.3-7 に示す。K 型が層電荷 0.48 (esu/h.u.c) 程度で非膨潤化するのに対して、NH4 型は 0.8 (esu/h.u.c) 程度まで非膨潤化しないという結果を得た。なお、K 型の結果は、先行研究 (Sato et al., 1996) と整合的であり、本計算に使用したモデルの妥当性が支持された。

上記の計算により得られた知見から、NH4型モンモリロナイトでは、NH4⁺が底面酸素と水素結合 することで K 型よりも粘土層の六員環構造にはまり込みにくく、その結果底面間隔が小さくなら ず(無水和状態で NH4型の場合約 10.6Å、K 型の場合約 10.2Å)、K 型と比べて固定化されずにイオ ン交換に供する状態として存在するため、非膨潤化しにくいことが示唆された。これは本研究で 実施した WD 試験や高温バッチ試験、同じく WD 試験を実施した Miklos and Cicel (1993)の結果 と整合的であり、計算科学的手法からも NH4型スメクタイトの非膨潤性鉱物への変質の程度は K 型 を下回ることが示唆された。



図 3.2.3-5 アンモニウムイオンの N 原子と H 原子間の動径分布関数



図 3.2.3-6 動径分布関数(左:底面酸素とアンモニウムイオンの水素原子、右:底面酸素とアンモニウムイオンの水素原子、右:底面酸素とア

表 3.2.3-6 水素結合の強さと結合距離(本検討において X はアンモニウムイオンの窒素原子、A はスメクタイトの酸素原子を示す)

水素結合(X-H···A)	非常に強い	強い	弱い
結合エネルギー(kcal/mol)	15-40	4-15	<4
X-H 結合距離の伸び(Å)	0.05-0.2	0.01-0.05	<0.01
X…A (Å)	2.2-2.5	2. 5-3. 2	3.0-4.0
H…A (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.0-3.0

(化学便覧基礎編 改訂5版, 2004より引用)



図 3.2.3-7 NH4型および K型モンモリロナイトにおける層電荷が膨潤性に与える影響評価結果

3.2.4 廃棄物由来の影響因子の放射性核種への影響評価

3.1節で述べたとおり、TRU 廃棄物に含まれており、HLW との共処分において核種移行挙動に影響を及ぼすと考えられる因子として、TRU 廃棄物に含まれる硝酸塩や有機物、そして処分施設のセメントなどが挙げられる。これらのうち、核種移行に及ぼす硝酸塩の影響評価については、平成 19年度から平成24年度にかけて、経済産業省資源エネルギー庁の委託事業「硝酸塩処理・処分技術高度化開発(H19~H24)」(日本原子力研究開発機構,2013b)及び平成25年度の本事業(日本原子力研究開発機構,2014)において実施してきた。その結果、テクネチウムは窒素の酸化還元に鋭敏であるものの、系の酸化還元電位を用いた熱力学計算結果が実測値とよく一致すること、パラジウムなど一部の元素では硝酸が還元されて生成すると考えられるアンモニアと強く錯生成して溶解度が著しく増大することなどを確認した。平成26年度からは、影響因子としてTRU 廃棄物に含まれる有機物を対象とし、核種移行に及ぼす影響の評価に着手した。候補となる有機物を抽出し、核種移行に及ぼす影響を概括的に調査した上で、実験的な調査を開始した(日本原子力研究開発機構,2015;2016;2017)。

平成26年度の調査(日本原子力研究開発機構,2015)において、TRU 廃棄物に含まれる有機物 として最も処分の核種移行挙動評価に関する基盤データの充実が必要と判断されたものが、セル ロールの分解生成物であるイソサッカリン酸(ISA)であった。したがって、金属イオンのISAと の錯生成について、熱力学データの導出を試みるとともに、錯生成のメカニズムについて考察を 行うことを最終目標とした。TRU 廃棄物処分の性能評価の優先度を考慮して、対象とする金属イオ ンは酸化数が4(以下、4価)のものとし、酸化還元の影響を受けず、非放射性核種が使用可能で、 かつ ISA 錯体の熱力学データの報告値がないジルコニウムを用いることとした。これまでに、ISA 及び類似物質のグルコン酸(GLU)共存下におけるジルコニウムの溶解度実験を実施し、実験結果 から支配的な溶存化学種(ISA 及び GLU 錯体種)を推定した上で、反応の平衡定数を導出した (Kobayashi et al., 2017)。さらに、4価アクチノイドとして、既往知見が不足している4価ウ ラン(U(IV))に着目し、ISA 共存下における U(IV)の溶解度の測定に着手し、支配的な溶存化学種の推定を行うとともに、その溶存化学種の錯生成定数の算出を行った。ウランは酸化還元に鋭敏であり、U(IV)が安定であるはずの還元状態といえども U(VI)が生成しやすいことから、比較のため U(VI)の溶解度の測定にも着手し、U(IV)と同様に支配溶存化学種の推定と錯生成定数の算出を行った。参考までに、ISA 及びグルコン酸の構造を図 3.2.4-1 に示す。

今年度は、平成 28 年度に着手した U(IV/VI)の溶解度測定を継続し、より詳細な試験条件でデータを取得することにより、支配溶存化学種の推定と錯生成定数の算出の信頼性向上を目指すこととした。



(a) イソサッカリン酸
 (b) グルコン酸
 図 3. 2. 4-1
 (a) イソサッカリン酸及び(b) グルコン酸の構造式

(1) イソサッカリン酸共存下におけるウラン(VI)の溶解度測定

1) 実験手順

ウラン(VI)の懸濁母溶液(調製した水酸化物 UO₂(OH)₂と超純水を混合したもの)は、平成 28 年 度に調製したもの(日本原子力研究開発機構, 2017)を使用した。ISA には、平成 27 年度の研究 (日本原子力研究開発機構, 2016)において合成した Ca(ISA)₂を用いた。ポリプロピレン(PP) 製の試験管に所定量のイソサッカリン酸ナトリウム母溶液、塩酸または水酸化ナトリウム水溶液、 塩化ナトリウムおよび超純水を加え、さらに 6 価ウランの懸濁母溶液を添加し、試料溶液とした。 このとき、試料溶液中の全 ISA 濃度([ISA]_{tot})は10⁻³~10⁻¹ mol/dm³、pHc (= $-\log$ [H⁺])は7~ 12.5(平成 28 年度に3条件だったところを9条件に拡充)、イオン強度は I = 0.5となるように 調整した。比較のため、ISA を含まない条件での溶解度測定も実施した。固相として投入した6 価 ウラン水酸化物沈殿が全溶解したときの濃度([U]_{tot})は0.01 mol/dm³となるようにした。

所定の期間(最長 18 週間)、試料溶液を Ar 雰囲気下で静置した後、各試料溶液の pHc を測定した。試料溶液の上澄み液を限外ろ過フィルター(10 kDa, 孔径約 3 nm)でろ過し、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)によりろ液中のウラン濃度を定量した。さらに、試料溶液内に生成し得るコロイド種の影響を調べるため、各試料溶液の上澄み液を孔径 0.45 μm フィルターを通したろ 過中の溶存ウラン濃度も定量した。ICP-MS による溶存ウラン濃度の検出限界はおよそ 10⁻⁹ mol/dm³であった。沈殿固相については粉末 X 線回折(XRD)で分析した。併せて、ISA の酸解離定数を決定するための滴定実験も実施した。

2) 結果と考察

ISA を含まない系について、18 週間経過後の溶存ウラン(VI)濃度の pHc 依存性を、図 3.2.4-2 に示す。得られた結果は既往の文献値とよく一致しており、pHc = 10 付近で極小値をとる下に凸の曲線となった。また、このときの沈殿固相の XRD スペクトル (図 3.2.4-3) では、Na₂U₂O₇·H₂O(cr)

(crは crystalline の略で、結晶質 (cr) であることを示す)に相当するピークが見られており、 Na₂U₂O₇·H₂O(s) (sは solid の略で、結晶質 (cr) か非晶質 (am) か明確ではないことを示す)が 生成したことを示唆している。この結果についても、既往研究 (Yamamura et al., 1998; Altmaier et al., 2017) と一致している。Na₂U₂O₇·H₂O(s)の溶解反応は次式で表される。

 $0.5 \text{ Na}_2 \text{U}_2 \text{O}_7 \cdot \text{H}_2 \text{O}(\text{s}) + \text{H}_2 \text{O} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{UO}_2^{2^+} + 3 \text{ OH}^-$ (3.2.4-1)

ISA 共存下で得られた U(VI) 溶解度の pHc 依存性の例を図 3.2.4-4 にプロットで示す。ISA を含 まない系(図 3.2.4-2)に比べて U(VI)溶解度が高くなっていることがわかる。このとき、ISA が 錯生成に寄与していると思われる条件において、U(VI)溶解度に pHc 依存性は見られていないこと から、(3.2.4-1)式で示される Na₂U₂O₇·H₂O(s)の溶解反応を考慮すると、U(VI)の ISA 錯体には水酸 化物イオン(OH⁻)が 3 個配位していることが予想される。また、U(VI)溶解度の ISA 濃度依存性を 図 3.2.4-5 に示す。U(VI)溶解度は ISA 濃度が 1 桁高くなると 2 桁高くなっていることがわかる。 このことは、U(VI)ひとつに対して ISA が 2 つ配位していることを意味する。ISA を含む系におけ る U(VI) 沈殿固相の XRD 分析では、試料量が少なかったこともあり、明確な回折ピークは得られ なかった。

なお、ISA の酸解離定数を確認するための滴定実験の結果、得られた滴定曲線は ISA の酸解離 定数の文献値(Rai and Kitamura, 2016)で説明できることが確認された。ISA の類似物質である GLU についても、同様に既往の酸解離定数の文献値(Smith, 1988)で説明できることが確認され た。





図 3.2.4-2 ISA を含まない系における溶存 U(VI) 濃度の pHc 依存性(18 週間経過後)





図 3. 2. 4-4 ISA 共存下における溶存ウラン(VI) 濃度の pHc 依存性と最小二乗適合の結果 ((a) [ISA]_{tot} = 10^{-2.4} mol/dm³、(b) [ISA]_{tot} = 10^{-1.5} mol/dm³) プロットは実測値を、実線は熱力学計算値を示す。



図 3.2.4-5 ISA 共存下における溶存ウラン(VI) 濃度の pHc 依存性 (左:pHc = 8、右:pHc = 10)

得られた溶解度の pH 依存性および ISA 濃度依存性を基に、10 kDa フィルターろ過後の溶解度 に対して熱力学データに基づく解析を行った。溶解度制限固相は、図 3.2.4-3 に示した XRD 分析
結果より Na₂U₂O₇·H₂O(s)とした。U(VI)と ISA の錯体としては、上述のとおり水酸化物イオンが 3 個配位していると考えられたことから、UO₂(OH)₃(ISA)₂³⁻を支配溶存化学種として仮定し、反応の 平衡定数の最適値を最小二乗法によって導出した。また、Rao et al. (2004) が熱量滴定の結果 から報告している U(VI)-ISA の二元錯体 (UO₂(ISA)₂, ²⁻ⁿ $n = 1 \sim 3$)の寄与も仮定した。

最小二乗法による結果の例を図 3.2.4-4 の実線に、使用もしくは導出した反応の平衡定数を表 3.2.4-1 に示す。U0₂(OH)₃(ISA)₂³⁻の錯生成定数は $\log \beta_{132} = 28.3 \pm 0.4$ と得られた。平成 28 年度 は U0₂(OH)₂(ISA)₂²⁻の錯生成定数を報告したが、本報告にて、より詳細な実験データから導出した U0₂(OH)₃(ISA)₂³⁻の錯生成定数に置き換えるのが適切と考えられる。ウラン(VI)に水酸化物イオン が 4 つ配位した加水分解種 U0₂(OH)₄²⁻の錯生成定数が $\log \beta_{140} = 23.6$ と報告されている (Guillaumont et al., 2003) ことと比較すると、ISA による錯生成が非常に強いことが示唆さ れる。

なお、平成28年度(日本原子力研究開発機構,2017)に指摘した弱アルカリ性pH領域における炭酸影響については、若干のU(VI)炭酸錯体の寄与は考えられるものの、それほど顕著なものではないことが確認された。

Reactions		Values	Reference
$Na_2U_2O_7 \cdot H_2O(s) + 2H_2O \rightleftharpoons 2Na^+ + 2UO_2^{2+} + 60H^-$	$\log K^0_{\rm sp61}$	-29.8	Altmaier et al., 2017
$UO_2^{2^+} + OH^- \rightleftharpoons UO_2OH^+$	$\log \beta^{0}{}_{110}$	8.75	Guillaumont et al.,
$UO_2^{2^+} + 2 \text{ OH}^- \rightleftharpoons UO_2(\text{OH})_2(\text{aq})$	$\log eta^{0}_{120}$	15.85	2003
$UO_2^{2^+} + 3 \text{ OH}^- \rightleftharpoons UO_2(\text{OH})_3^-$	$\log eta^{0}_{130}$	21.75	
$UO_2^{2^+} + 4 \text{ OH}^- \rightleftharpoons UO_2(\text{OH})_4^{2^-}$	$\log eta^{0}_{140}$	23.6	
$2 \text{ U0}_2^{2^+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{U0}_2)_2 \text{OH}^{3^+}$	$\log eta^{0}_{210}$	11.3	
$2 \text{ UO}_2^{2^+} + 2 \text{ OH}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2 (\text{OH})_2^{2^+}$	$\log eta^{0}_{220}$	22.38	
$3 \text{ UO}_2^{2^+} + 4 \text{ OH}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3 (\text{OH})_4^{2^+}$	$\log eta^{0}_{340}$	44.1	
$3 \text{ UO}_2^{2^+} + 5 \text{ OH}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3 (\text{OH})_5^+$	$\log eta^{0}_{350}$	54.45	
4 $UO_2^{2^+}$ + 7 $OH^- \rightleftharpoons (UO_2)_4 (OH)_7^+$	$\log eta^{0}_{470}$	76.1	
$UO_2^{2^+} + ISA^- \rightleftharpoons UO_2ISA^+$	$\log \beta^{0}_{101}$	2.91	Rao et al., 2004
$UO_2^{2+} + 2 \text{ ISA}^- \rightleftharpoons UO_2(\text{ISA})_2(\text{aq})$	$\log eta^{0}_{102}$	5.37	
$UO_2^{2^+} + 3 \text{ ISA}^- \rightleftharpoons UO_2(\text{ISA})_3^-$	$\log eta^{0}_{103}$	7.25	
$UO_2^{2^+} + 3 OH^- + 2 ISA^- \rightleftharpoons UO_2(OH)_3(ISA)_2^{3^-}$	$\log eta^{0}_{132}$	28.3 \pm 0.4	This work

表 3.2.4-1 本報告で使用もしくは導出したウラン(VI)-OH-ISA 系の反応の平衡定数

(2) イソサッカリン酸共存下におけるウラン(IV)の溶解度測定

1) 実験手順

試料溶液の調製は、6 価ウランと同様、不飽和法により行い、所定濃度のイソサッカリン酸を含む試料溶液に 4 価ウランの水酸化物沈殿(U(0H)₄(s))を固相として添加した。U(IV)懸濁母溶液は、平成 28 年度に調製したもの(日本原子力研究開発機構, 2017)を用いた。ポリプロピレン(PP)製試験管に所定量のイソサッカリン酸ナトリウム母溶液、塩酸または水酸化ナトリウム水

溶液、塩化ナトリウム、亜ジチオン酸ナトリウム水溶液および超純水を加え、さらに4価ウランの懸濁母溶液を添加し、全量10 mlの試料溶液とした。このとき、試料溶液のISA 濃度([ISA]_{tot}) は $10^{-3} \sim 10^{-1}$ mol/dm³(平成28年度は $10^{-1.5}$ mol/dm³の1条件だったところを拡充)、pHc は 7~13、イオン強度は I = 0.5となるように調整した。また、固相として投入した4価ウラン水酸化物沈殿が全溶解したときの濃度は 0.01 mol/dm³となるようにした。試料溶液を入れた PP 製試験 管は、グローブボックス内にてガラス瓶に入れて密栓することにより、溶存酸素による U(IV)の酸 化反応の影響を抑えた。

所定の期間、試料溶液をAr 雰囲気下のガラス瓶内で静置した後、各試料溶液の pHc および標準 水素電極に対する酸化還元電位(Eh)を測定した。試料溶液の上澄み液を、限外ろ過フィルター (10 kDa, 孔径約3 nm)でろ過し、ろ液中のウラン濃度を ICP-MS で定量した。コロイドの影響 を調べるため、0.45 μm フィルターによるろ過も実施した。

2) 結果と考察

実験開始から 4~10 週間後の試料溶液の pHc および Eh 値を測定した結果を図 3.2.4-6 に示す。 不活性 Ar 雰囲気下のグローブボックス内の密栓したガラス容器内に保管した試料溶液の Eh 値は、 10 週間後においても非晶質のウラン(IV)水酸化物(U(OH)₄(am))が支配的な領域に維持される結 果となった。4 週後および 10 週後の溶解度の測定値には、大きな違いは見られず、4 週後には定 常状態に達したことが示唆された。

溶存 U(IV) 濃度の結果の例として、実験開始から8週間後の ISA 共存下(ISA 濃度 10^{-1.5} mol/dm³) における値を図 3.2.4-7 のプロットに示す。溶存 U(IV) 濃度が pHc の上昇とともにやや上昇する 傾向が見られるものの、ISA による影響かどうかは判然としない。また、溶存 U(IV) 濃度の ISA 濃 度依存性を図 3.2.4-8 のプロットに示す。水溶液の pHc が 10~11.5 の場合と 12.5~13 の場合で 異なる依存性が見られており、それぞれのプロットの傾きが 2 及び 1 となっていることから、ひ とつのウランに対して配位する ISA の数は、pHc が 10~11.5 の場合には 2 個、pHc が 12.5~13 の 場合には 1 個であると推定される。なお、溶存 U(IV) 濃度のフィルター孔径依存性も見られなか ったことから、本実験条件ではコロイドの生成は確認されなかった。

以上のように得られた溶存 U(IV)濃度の pHc および ISA 濃度依存性について、反応の平衡定数 をパラメータとした最小二乗適合を実施した。図 3.2.4-8 の結果から、支配的な溶存化学種とし て、ISA 共存下でのジルコニウムの溶解度データを解釈する際に提案(Kobayashi et al., 2017) した溶存化学種を参考に、U(OH)₄(ISA)₂²⁻およびU(OH)₅(ISA)²⁻と推定した。併せて、ウラン(IV)の 加水分解種の存在を仮定した。なお、U(OH)₅(ISA)²⁻については、平成 28 年度は U(OH)₅(ISA)₂³⁻と していた(日本原子力研究開発機構, 2017)ものの、本報告にてより多くの実験データを取得し たことから、本報告で推定した溶存化学種の方が適切と考えられる。

最小二乗適合の結果を図 3.2.4-7~8 の実線で、得られた反応の平衡定数を表 3.2.4-2 に示す。 U(0H)₄(ISA)₂²⁻の錯生成定数の値は、Warwick et al. (2004)の報告値(log β°_{142} = 49.6)と 近い値を示した。この錯生成定数をジルコニウムの報告値(対数値で 54.2)(Kobayashi et al., 2017)と比較すると、U(IV)の値の方が4桁ほど低いことがわかった。一方、U(0H)₅(ISA)²⁻の錯生 成定数については、本報告が初めての報告値となったものの、図 3.2.4-8(b)に示すとおり、その 寄与が顕著ではないことがわかった。



図 3. 2. 4-6 試料溶液の pH および Eh 測定 図 3. 2. 4-7 ISA 共存下での溶存ウラン (IV) 濃度の 結果 例と最小二乗適合の結果

 ISA 英保 F Cの福保 () (10 濃度の)

 例と最小二乗適合の結果

 ([ISA]_{tot} = 10^{-1.5} mol/dm³)

 プロットは実測値を、実線は熱力学計

 算値を示す。



((a) pHc: 10~11.5, (b) pHc: 12.5~13)



Reactions		Values	Ref.
$UO_2(am)$ + 2 H ₂ O \rightleftharpoons U ⁴⁺ + 4 OH ⁻	$\log K^{\circ}_{\rm sp4}$	-54.5	Guillaumont et al.,
$U^{4+} + OH^- \rightleftharpoons UOH^{3+}$	$\log eta^\circ$ 110	13.46	2003
U^{4+} + 4 $OH^- \rightleftharpoons U(OH)_4(aq)$	$\log eta^\circ_{140}$	46	
$U^{4+} + 4 \text{ OH}^- + 2 \text{ ISA}^- \rightleftharpoons U(\text{OH})_4(\text{ISA})_2^{2-}$	$\log eta^\circ_{142}$	50.8 ± 0.1	This work
U^{4+} + 5 OH ⁻ + ISA ⁻ \rightleftharpoons U(OH) ₅ (ISA) ²⁻	$\log eta^\circ$ 152	49.1±2.5	This work

表 3. 2. 4-2 ウラン(IV)の加水分解種およびイソサッカリン酸錯体の熱力学データ

本報告の結果と、既往のジルコニウム及び4価アクチニドの ISA 錯体種の化学形及び生成定数 を表 3.2.4-3 に示す。ISA 共存系における高 pHc 条件での実験データが一部の元素でしか取得さ れておらず、U(IV)と Zr(IV)で溶存化学種が一致していないことから、支配的な溶存化学種 (M(OH)₅(ISA)_n⁽ⁿ⁺¹⁾⁻; n = 1, 2)の同定に課題が残る結果となった。

Creation			log	β ° _{1mn}		
Species	Zr(IV)	Th(IV)	U(IV)	U(IV)	Np(IV)	Pu(IV)
M(OH)(ISA) ⁻		18.5				
$M(OH)_3(ISA)$ (aq)					45.27	
$M(OH)_3(ISA)_2^-$		38.4			47.38	
$M(OH)_4(ISA)^-$		36.5	50		51.94	54.5
$\mathrm{M}(\mathrm{OH})_4(\mathrm{ISA})_2{}^{2-}$	54.2	44.8	49.6	50.8±0.1	53.8	58.7
M(OH) ₅ (ISA) ²⁻				49. 1±2. 5		
$M(OH)_{5}(ISA)_{2}^{3-}$	55.6					
Poforonao	Kobayashi et	Rai et	Warwick et	This work	Rai et	Moreton,
vererence	al., 2017	al., 2009	al., 2004		al., 2003	2000

表 3.2.4-3 4 価金属イオンのイソサッカリン酸錯体の熱力学データのまとめ(I=0)

(3) イソサッカリン酸の影響を考慮したジルコニウム及びウランの溶解度の試計算

上記で取得したウラン、及び過年度に取得したジルコニウム(Kobayashi et al., 2017)の錯 生成定数を用いて、ISA 錯体を考慮したこれらの元素の溶解度を試算した。使用した計算コードは PHREEQC Ver. 3 (Parkhurst and Appelo, 2013)である。使用した熱力学データベースは、原子 力機構熱力学データベース(JAEA-TDB)の最新版(Kitamura et al., 2014)に、ISA の乖離反応 の熱力学データを最新のもの(Rai and Kitamura, 2016)に更新した上で、ISA 錯体の熱力学デー タを追加もしくは更新したものとした。計算に用いた水溶液の組成は、地層処分第 2 次取りまと めのレファレンスケースで設定された緩衝材間隙水組成(pH = 8.4, E_h = -276 mV, [C]_{total} = 1.6×10^{-2} mol/dm³,等)(小田ほか, 1999)を基本として、 $10^{-7} \sim 1$ mol/dm³の ISA を追加したもの とした。溶解度制限固相は、ISA を含まない場合と同じもの(ジルコニウムであれば非晶質水酸化 物 (Zr(OH)₄(am, fresh))、ウランであれば非晶質二酸化物 (UO₂(am)) とした。

計算で得られたジルコニウム及びウランの溶解度(全溶存濃度)と、そのうちの ISA 錯体の寄 与にを図 3.2.4-6 に示す。いずれの元素についても、ISA 濃度が 10⁻³ mol/dm³以下では顕著な ISA 錯体の寄与が見られないことがわかった。第2次 TRU レポートでは、最も保守的な検討で得られ た ISA 濃度が 10⁻⁵ mol/dm³程度と評価されていることから、ウランやジルコニウムの溶解度に対 して ISA 錯体は顕著な影響を及ぼさないことが確認された。

なお、試みとして、ジルコニウムやウラン以外の元素についても ISA 錯体の熱力学データを最 新のもの(例えば Rai and Kitamura, 2017)に更新して溶解度評価を実施した。その結果、ISA 錯体の影響が最も顕著だったのはプルトニウムで、図 3.2.4-10 に示すとおり、ISA 濃度が 10⁻⁵ mol/dm³でもわずかながら ISA 錯体の寄与が確認される(ただし顕著ではない)ことがわかった。



図 3.2.4-9 ISA 共存下でのジルコニウム及びウランの溶解度試算結果



図 3.2.4-10 ISA 共存下でのプルトニウムの溶解度試算結果

3.2.5 廃棄物由来の影響因子の成果の取りまとめ

原子力発電環境整備機構(2011; 2014)を参考に、発生が想定される地層処分対象のTRU 廃棄物 について、HLW と共処分することを想定した場合のニアフィールド性能に及ぼす影響因子を整理 した結果を表3.2.5-1 に示す(日本原子力研究開発機構, 2014)。本検討では、このうち、アスフ アルトで固化する場合の、硝酸塩とアスファルトとの熱反応暴走の可能性の評価、硝酸塩が鉱物 中の黄鉄鉱等との反応で変遷する挙動の評価、硝酸塩による人工バリア材料の安全機能に対する 影響評価、および、放射性核種の移行に対する硝酸塩およびセルロース等の有機物の影響評価の 4 つを対象として、個別の要素技術の開発を行った。これらについて、ニアフィールド性能への影 響を整理した結果を表3.2.5-2 に示す。

表 3.2.5-1 TRU 廃棄物に由来するニアフィールド性能に対する影響因子

グループ	因子	主な影響内容		
	熱	バリア材料	・バリア材料の熱変質	
2	有機物 (セルロース等) ^{*1}	放射性核種	 ・分解生成物であるイソサッカリン酸と放射性核種 との錯体形成 	
		化学理由	・Na ⁺ による高イオン強度環境の形成	
		但于规范	・NO3が、NO2, NH3/NH4+,N2に変遷	
			 ・高イオン強度環境の形成による溶解度・分配係数の 変化 	
		放射性核種	・NO3による放射性核種の酸化状態の変化	
			・NOs との放射性核種との錯体形成	
	硝酸塩(NaNOa)		・金属容器の腐食速度の変化	
			・ベントナイトの透水係数の変化	
		バリア材料	・ベントナイトの変質	
			・セメント系材料の溶出挙動の変化	
3			・Na ⁺ とセメント系材料の骨材との反応	
		有機物 (アスファルト)	・熱反応暴走の発生	
	NH (NO the 牛肉)	バリア材料	・NH4+のモンモリロナイト層間への固定	
	11日3(1103 から主成)	放射性核種	・NH3との放射性核種との錯体形成	
		15日 2 ++*1	・セメント系材料との反応	
	リン酸塩(NaH ₂ PO ₄)	ハリノ 村 村	・Na ⁺ とセメント系材料の骨材との反応	
		放射性核種	・PO4 ³ との放射性核種との錯体形成	
	アスファルト**1	放射性核種	・アスファルト劣化物の放射性核種との錯体形成	
	DBP/TBP 等(廃溶媒)*1	放射性核種	・DBP/TBP 等の放射性核種との錯体形成	
	セメント添加有機物※1	放射性核種	・溶出成分の放射性核種との錯体形成	
共通	金属容器 (ドラム缶/キャニスタ)	バリア材料	・バリア材料腐食に伴うガス発生による施設内の水 理条件の変化	
	セメント系材料	バリア材料	・アルカリ条件によるベントナイト等の変質	
		放射性核種	・OH ⁻ ,Ca ²⁺ との錯体形成	

(本項で検討を行った影響)	響因子を太字で示す)
	音凶」 とべ」 マク・ナノ

※1:微生物の活動に伴う分解生成物の影響も考慮する必要がある

表 3.2.5-2 ニアフィールド性能への影響のまとめ

影響の内容	評価結果の概要
硝酸塩とアスファルトとの熱 反応暴走による影響	処分環境においてアスファルト固化体が 200℃程度以上の温 度に達すると執反応暴走が誘発される可能性があると考えら
	えて定すると派欠応家定が防光されるうち能圧があると与たうれる。このような温度に達する外的要因として、微生物活動
	に伴う熱の発生、溶出した硝酸イオンと周辺母岩に含まれる
	黄鉄鉱の反応熱、高温流体の処分場への接近および処分施設
	の建設・操業中のトンネル火災の発生を想定して試行的な評
	価を行ったが、いずれについても熱反応暴走が起こる可能性
	は低いと考えられた。
硝酸塩が鉱物中の黄鉄鉱等と	廃棄物中に含まれる硝酸イオンは、鉱物中の黄鉄鉱との反応
の反応で変遷することによる	により、主にアンモニウムイオンへ変遷し、周辺岩盤へ移行
影響	する。標準的な岩盤の物質移行特性を想定すると、アンモニ
	ワムイオンは、地下水の下流側に数白mの範囲で分布する可 たいにより、WW-LH-UA-2日へていた。これによる中へ手
	能性かめり、HLW と共処分する場合では、これによる女全評 「、の影響な表慮ナスツ亜ジムドス可能性がまえ」
び歌坊にトストエバリマオギ	_ 個への影響を考慮する必要が生しるり能性がめる。
明飯塩による八上ハリノ材料	地下小中のNa などの笏イオンとの脱音及び、シアノイト外側 のセイントを対応にたるアルカ世影郷にたり 加公理培にた
の女主機能に対する影響	いてNHL刑スメクタイトが生成する可能性け低いと考えられ
	る。また、NL型スメクタイトは、高温下では非膨潤性鉱物に
	変質する可能性があるが、K型スメクタイトと比較すると、
	その可能性は低い。
放射性核種の移行に対する硝	硝酸塩が核種移行挙動に及ぼすと考えられる酸化還元の影響
酸塩およびセルロース分解生	については、系の酸化還元電位に応じた熱力学計算で説明可
成物等の有機物の影響	能である。また、塩濃度の増大が及ぼす影響については、他
	の塩と同様に対応可能である。一方、核種移行挙動に及ぼす
	と考えられる有機物の影響については、最大の影響因子と考
	えられるセルロース分解生成物のイソサッカリン酸を用いた
	場合でも、想定されている最大濃度以下の範囲では顕著な影
	響を及ぼさない。

3.3 多様な廃棄物の影響を考慮した共処分概念の構築

地層処分対象となる廃棄物として、わが国の TRU 廃棄物に相当する廃棄物が含まれているスイ ス、フランス、ベルギー、イギリス等の国々においては、わが国と同様に HLW との共処分が検討 されている。こうした国々を対象として、共処分の概念及び廃棄物間の相互作用の影響評価の事 例などに関する文献等の調査を行ったところ、HLW と TRU 廃棄物の相互影響を最小化するために、 これらの廃棄物処分エリアを数百 m 程度離して配置するレイアウトが検討されていること及び、 廃棄物に含有される化学物質や崩壊熱による影響を解析的に検討している事例があること等が確 認された(日本原子力研究開発機構,2014;日本原子力研究開発機構,2015)。

本節では、これら海外の事例と同様に、相互影響を解析的に評価することにより、坑道レイア ウト等に関する検討を行った過年度までの成果(日本原子力研究開発機構,2016;日本原子力研究 開発機構,2017)をまとめて示す。影響因子としては、重要性が最も高いと考えられる硝酸塩の影 響に着目し、硝酸イオンの存在により、人工バリア及び天然バリアに対する核種の収着性等が影 響を受けることを考慮して、3次元モデルによる硝酸イオン及び核種の移行解析を行うことを通 じて、硝酸塩の影響を最小化するための坑道レイアウト等の検討を行った。なお、本検討におい ては、3.2節で示した、硝酸塩とアスファルトとの反応による熱反応暴走の可能性や、鉱物等との 反応によるアンモニア等への変遷及びそれによるベントナイト緩衝材の特性の変化等は考慮せず、 核種の収着性と拡散係数の変化のみに着目した検討を行った。核種としては TRU 廃棄物に含まれ る放射性核種の中で、最も線量に大きく影響する I-129 を対象とし、有限要素法の汎用物理シュ ミレーションソフトウェア COMSOL Multiphysics(http://www.kesco. co.jp/comsol/))を用いて 解析を実施した。

3.3.1 硝酸イオン及び I-129 の移行解析

解析体系を図 3.3.1-1 に示す。地下水流動についてはダルシー則に基づくモデルにより解析を 行い、硝酸イオンと I-129 の移行については、媒体への線形収着を考慮した移流分散モデルによ り解析を行った。母岩としては堆積岩を、処分深度としては 500m を想定し、処分坑道レイアウト については、原子力発電環境整備機構(2014)を参考とした。廃棄体 Gr.1 は処分坑道①、廃棄体 Gr.2 は処分坑道②~⑦、廃棄体 Gr.3 は処分坑道⑤~⑪、廃棄体 Gr.4 は処分坑道⑧~⑭に埋設さ れるものとし、処分坑道ごとに硝酸イオン及び I-129 の初期物質量を設定した(ここでの廃棄体 Gr とは原子力発電環境整備機構(2014)における呼称)。なお、I-129 の初期インベントリの約 98% は廃棄体 Gr.1 に含まれ、残りは主に廃棄体 Gr.3 に含まれる。I-129 のセメント系材料と母岩に 対する収着分配係数及びベントナイトの実効拡散係数については、間隙水中の硝酸イオン濃度の 影響を受けて変化するものとした。収着分配係数については、地下水中の全陰イオン濃度の 1/10 である 3.9×10⁻⁴ mo1/dm³ 以上で、硝酸イオン濃度に依存して変化するとした。解析条件の詳細に ついては、平成 28 年度報告書(日本原子力研究開発機構, 2017)を参照のこと。



※地表より深度 200m までの領域を帯水層とし、帯水層については解析体系には含めなかった。
 図 3.3.1-1 解析体系(左:全体図(計算領域)、右:処分坑道の領域の拡大図)

解析結果の一例として、廃棄体 Gr.3から放出された硝酸イオンの、地下水流向に対して垂直な 方向における濃度の経時変化を図 3.3.1-2 に示す。なお、地下水流向に対して上流側への濃度分 布についても、ほぼ同様の結果が得られており、地下水流向に対して垂直方向と平行方向のいず れにおいても 200m 程度離れると、硝酸イオン濃度の最大値が、硝酸イオンによる収着分配係数に 対する影響が現れる閾値として想定した 3.9×10⁻⁴ mol/dm³以下となることが示された。

図3.3.1-2に示した解析体系の外側境界面を通過するI-129のフラックスを図3.3.1-3に示す。 帯水層との境界面及び下流面からのフラックスが特に大きく、特に下流面では約3万年と約50万 年に2つのピークが観察された。この理由を把握するために、廃棄体Gr.1又は廃棄体Gr.3のみ にI-129を与えた場合の下流面からのフラックスを計算し、総和のフラックスと比較した。その 結果、約3万年後に最大値を持つピークは、主に廃棄体Gr.3に含まれるI-129に由来するピーク であり、約50万年後に最大値を持つピークは、主に廃棄体Gr.1に含まれるI-129に由来するピーク



ラックス

(凡例は、坑道⑰の端から-y方向への距離を示す)

への硝酸イオンの拡がり

3.3.2 共処分における処分パネルの離間距離に関する検討

先述したように、硝酸イオン濃度 3.9×10⁻⁴ mol/dm³を基準とすると、その影響範囲は 200m 程度 であることが示された(図 3.3.1-2)。一方、第 2 次 TRU レポートにおける検討では(i)ベントナ イト系材料と母岩の変質への影響、(ii)ベントナイト系材料の透水性に対する影響、(iii)核種の 人工バリア・天然バリアへの吸着性への影響、(iv)炭素鋼等の金属腐食に対する影響について、 硝酸イオン濃度が 1×10⁻⁴mol/dm³ 程度であれば、(i)から(iv)の観点で有意な影響を生じること はないと判断されている。これを基準とすると、図 3.3.1-2 から、その影響範囲は 300m 程度であ り、400m 程度(硝酸イオンの影響範囲:300m+核種移行距離:100m)の離間距離を設定する必要があ ることが示された。このような考え方に基づく共処分のレイアウト例を図 3.3.2-1 に示す。



3.4まとめ

本章で得られた成果について、以下にまとめる。

3.4.1 廃棄物の特性を踏まえた共処分への影響評価技術開発

(1) 種々の廃棄物の特性評価と廃棄物由来の影響因子の影響調査

硝酸塩含有廃棄物として、模擬アスファルト固化体を対象に、微生物共存下における熱量測定 等を行った。また、測定データの再現性を向上させるため、平成 28 年度に構築した当該固化体の 発熱速度式を見直すとともに、地層処分環境を想定した熱収支解析を実施した。その結果、地層 処分環境が 197℃以上の温度条件において、熱反応暴走が誘発される可能性が示された(廃棄体パ ッケージ材質:コンクリート)。また、異なる廃棄体パッケージ材質として金属を想定した場合、 地層処分環境が 202℃以上の温度条件において、熱反応暴走が誘発される可能性が示された。

熱反応暴走を誘発し得る、エネルギー(熱)を供給する外的要因(擾乱事象)として想定される、 微生物活動に伴う発熱及び、廃棄物から溶出した硝酸イオンと母岩に含まれる黄鉄鉱の反応熱に ついて、当該要因が熱反応暴走を誘発する可能性の試行的評価を実施した。前者については、平 成28年度の熱収支解析及び平成29年度に取得した測定データに基づき評価した。後者について は熱反応暴走を誘発する可能性がある、母岩中の黄鉄鉱含有率を解析的に求めた結果に基づき評 価した。その結果、いずれの要因を想定する場合でも熱反応暴走を誘発する可能性は低いことが 示された。

(2) 廃棄物由来の影響因子の化学環境影響評価

硝酸塩化学的変遷モデルのうち、鉱物反応の信頼性向上を目的とした室内試験の成果を取りま とめた。室内試験としては、アンプル試験及び熱量測定による反応量評価を実施した。アンプル 試験では、温度条件 50~70℃で試験期間を 150 日間及び 450 日間とした硝酸イオンと黄鉄鉱との 反応による変遷データを取得し、既存の化学変遷モデルを用いた解析結果との比較を行った。そ の結果、試験結果と解析結果との間に大きな乖離がなく、概ね整合的であることが示された。熱 量測定については、温度条件を 50℃、60℃、及び 70℃とした定温測定により硝酸イオンと黄鉄鉱 との反応における反応熱について整理した。アンモニウムイオン 1mol あたりの見かけの生成熱は 587 kJ/mol であり、理論上で計算した値との差が小さかったことから、熱量測定の結果から間接 的に硝酸イオンと黄鉄鉱との反応量を推定することが可能となった。これまでの室内試験の結果 をとりまとめ、反応速度式における各定数の見直しを実施したところ、各結果に対して、より再 現性が高い反応速度式を取得した。また、この反応速度式を用いて地層処分施設周辺における硝 酸イオンの化学的変遷挙動の解析を実施したところ、反応速度の違いにより硝酸イオンの濃度分 布に若干の違いが確認されたが、それ以外に顕著な変化は確認されなかった。そのため、この反 応速度式を適用した NEON においても長期的かつ大域的な硝酸イオンの化学的変遷挙動の評価が 可能であると考えられた。

(3) 廃棄物由来の影響因子のバリア候補材料への影響評価

TRU 廃棄物処分場で、硝酸を大量に含む Gr.3の廃棄体から漏洩した硝酸イオン由来のアンモニ ウムイオンは、イオン交換により緩衝材中のモンモリロナイトの層間イオンとなる可能性がある。 しかしながら、地下水中に含まれる競合陽イオンやセメント系材料によるアルカリ影響を考える と、NH4型化するような条件は限定的であることが化学一物質輸送解析の結果より示された。

本研究で実施した WD 試験および高温バッチ試験では、NH4型スメクタイトが K 型に対して非膨 潤性化しにくい傾向が確認された。計算科学的な検討から、NH4⁺は底面酸素との水素結合により、 脱水しても比較的広い底面間隔を有するため、K⁺と比べて固定化されずにイオン交換に供する状 態として存在することが示唆された。以上から、TRU 廃棄物処分環境で生成が予想される NH4型ス メクタイトは、K 型に比べて非膨潤性粘土鉱物になりにくいことから、NH4⁺による緩衝材の性能劣 化は、K⁺と比べて小さいことが明らかになった。

(4) 廃棄物由来の影響因子の放射性核種への影響評価

廃棄体由来化学物質のひとつであるイソサッカリン酸(ISA)を用いて、ISA 共存下におけるウ ラン(IV 及び VI)の溶解度におよぼす ISA 影響を調べた。

ウラン(VI)の溶解度測定では、U02(OH)3(ISA)2³の存在を仮定することで、溶解度実験値熱力学 解析からその錯生成定数を決定することができた。一方、U(IV)の溶解度の場合、U(OH)4(ISA)2²⁻ およびU(OH)5(ISA)²⁻の存在を仮定することで、溶解度実験値の熱力学解析からその錯生成定数の 値を求めることができた。本報告で推定した溶存化学種は、平成28年度に仮定した溶存化学種と は若干異なるものの、本報告のほうがより実験条件を詳細化していることから信頼性が高いもの と考えられる。以上の結果は、JAEA 熱力学データベース(JAEA-TDB)で選定可能な状態であるこ とから、次回の JAEA-TDB 更新時にこれらの値を選定することで、ISA 共存下においてより信頼性 の高い溶解度評価が実現する予定である。

3.4.2 多様な廃棄物の影響を考慮した共処分概念の構築

諸外国における、わが国の TRU 廃棄物に相当する廃棄物と HLW との共処分概念に関する検討事 例を参考に、廃棄物間の相互影響を解析的に評価することにより、坑道レイアウト等の検討を行った過年度の成果を取りまとめた。影響因子として、重要性が最も高いと考えられる硝酸塩に着

目し、3次元体系による移行解析を実施した結果、硝酸塩の影響範囲は200~300m程度であり、数百mの離間距離を設定することでその影響を回避可能であることが示された。

参考文献

- Appelo, C.A.J. and Postma, D. (2005): Geochemistry, groundwater and pollution second edition, CRC Press, pp. 649.
- Altmaier, M., Yalcintas, E., Gaona, X., Neck, V., Muller, R., Schlieker, M. and Fanghanel, Th. (2017): Solubility of U(VI) in chloride solutions. I. The stable oxides/hydroxides in NaCl systems, solubility products, hydrolysis constants and SIT coefficients, J. Chem. Thermodynamics, 114, pp. 2-13.
- 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.
- Boudon, S. and Wipff, G. (1991): Free energy calculations involving NH₄⁺ in water, J. Comput. Chem., 12, pp. 42-51.
- Camboim, E.K.A., Almeida, A.P., Tadra-Sfeir, M.Z., Junior, F.G., Andrade, P.P., McSweeney, C.S., Melo, M.A. and Riet-Correa, F. (2012): Isolation and identification of sodium fluoroacetate degrading bacteria from caprine rumen in Brazil. Scientific World J., 2012:178254, pp. 1-6.
- Cicel, B. and Machajdik, D. (1981): Potassium- and ammonium-treated montmorillonite. I. Interstratified structures with ethylene glycol and water. Clays and Clay Miner., 29, pp. 40-46.
- 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 TY1400-2005-002.
- Focht, D.D. and Brunner, W. (1985): Kinetics of biphenyl and polychlorinated biphenyl metabolism in soil. Appl. Environ. Microbiol., 50, pp.1058-63.
- Fujiwara, K., Yamana, H., Fujii, T., Kawamoto, K., Sasaki T. and Moriyama, H. (2005): Solubility Product of Hexavalent Uranium Hydrous Oxide, J. Nucl. Sci. Technol., 42, pp. 289-294.
- Gautier, M., Muller, F., Le Forestier, L., Beny, J.-M. and Guegan, R. (2010):NH₄smectite: Characterization, hydration properties and hydro mechanical behaviour, Applied Clay Science, 49(3), pp. 247-254.
- 原子力発電環境整備機構 (2011): 地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性 「処分場の概要」の説明資料, NUMO-TR-10-03.
- 原子力委員会 長半減期低発熱放射性廃棄物処分技術検討会 (2006): 長半減期低発熱放射性 廃棄物の地層処分の基本的考え方―高レベル放射性廃棄物との併置処分等の技術的成立

性—.

- Guillaumont, R. (Chair), Fanghänel, Th., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D. and Rand, M. (2003): Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Chemical Thermodynamics Series Volume 5, Nuclear Energy Agency in Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD/NEA).
- Hasegawa, K. and Li, Y. (2000): Explosion investigation of asphalt-salt mixtures in a reprocessing plant, Journal of Hazardous Materials A79(2000), pp. 241-267.
- 服部修一,大田岳洋,木谷日出男(2003):酸性水発生に関わる掘削残土の応用地質学的検討—鉱 山に近接して施工される八甲田トンネルにおける岩石特性評価法—,応用地質,第43 巻,第6号, pp.359-371.
- Heath, T.G., Hunter, F.M.I. and Smith, V. (2011): Update of thermodynamic data for thorium in the HATCHES database, Serco Report TCS/00473/005 Issue 2.
- 本田明,加藤卓,建石剛,今北毅,増田薫,加藤修,西村務(2006):アルカリ性条件における 炭素鋼の腐食に伴う硝酸イオンの化学的変遷挙動,材料と環境,第55巻,pp.458-465.
- 本田明, 増田薫, 今北毅, 加藤修, 西村務 (2009): アルカリ性条件における炭素鋼の腐食に伴う硝酸イオンの化学的変遷挙動のモデル化, 材料と環境, 第58巻, pp.182-189.
- 本田明, 増田薫, 建石剛, 加藤修, 井上博之(2011): 高アルカリ性・高硝酸ナトリウム濃度条件 における炭素鋼の腐食に伴う硝酸イオンの化学的変遷挙動とそのモデル化, 材料と環境, 第 60 巻, pp. 541-552.
- 化学便覧基礎編 改訂4版(1993):日本化学会編,丸善.
- 化学便覧基礎編 改訂 5 版 (2004): 日本化学会編, 丸善.
- 加藤大生,本田明 (2004): PHREEQC で扱うための C-S-H ゲルの熱力学データの検討, JNC-TN8400 2004-015.
- 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., Teshima, T., Sasaki, T. and Kitamura, A. (2017): Thermodynamic model for Zr solubility in the presence of gluconic acid and isosaccharinic acid, J. Nucl. Sci. Technol., 54, pp.233-241.
- Kramer-Schnabel, U., Bischoff, H., Xi, R.H. and Marx, G. (1992): Solubility products and complex formation equilibria in the systems uranyl hydroxide and uranyl carbonate at 25℃ and I=0.1M, Radiochim. Acta, 56, pp.183-188.
- Marchesi, J.R. and Weightman, A.J. (2003): Comparing the dehalogenase gene pool in cultivated α-halocarboxylic acid-degrading bacteria with the environmental metagene pool. Appl. Environ. Microbiol. 69: pp. 4375-4382.
- Masuda, K., Murakami, H., Kurimoto, Y., Kato, O., Kato, K. and Honda, A. (2013): Use of in-vitro experimental results to model in-situ experiments: bio-denitrification

under geological disposal conditions, SpringerPlus, 2, pp. 339.

- Miklos, D. and Cicel, B. (1993): Development of interstratification in K- and NH4smectite from Jelsovy Potok (Slovakia) treated by wetting and drying. Clay Miner., 28, pp. 435-443.
- 嶺達也、三原守弘、大井貴夫、林孔華、川上泰 (2000): 微生物によるアスファルト劣化に関する 実験的研究(試験報告), JNC TN8430 2000-003.
- 三浦昭彦, 今本信雄 (1999): アスファルト固化処理施設火災爆発事故の中期的課題の対応~ド ラムの熱解析(1)~, JNC TN8410 99-044.
- Miyake, A., Nomura, K., Mizuta, Y. and Sumino, M. (2008): Thermal decomposition analysis of organic peroxides using model-free simulation, J. Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 92, 2, pp. 407-411.
- 三宅淳巳,伊里友一郎 (2016): 化学プロセス安全管理のための熱測定, 熱測定, Vol.43, 1, pp. 19-24.
- Moreton, A.D., Pilkington, N.J. and Tweed, C.J. (2000): Thermodynamic Modeling of the Effect of Hydroxycarboxylic Acids on the Solubility of Plutonium at High pH. UK NIREX Report NSS/R339.
- 日本原子力研究開発機構(2008): 平成 19 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU廃棄物処分技 術硝酸塩処理・処分技術高度化開発, 平成 20 年 3 月.
- 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 TRU廃棄物処分技 術硝酸塩処理・処分技術高度化開発, 平成 21 年 3 月.
- 日本原子力研究開発機構(2010): 平成 21 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU廃棄物処分技 術硝酸塩処理・処分技術高度化開発,平成 22 年 3 月.
- 日本原子力研究開発機構(2011): 平成22年度地層処分技術調査等委託費 TRU廃棄物処分技 術硝酸塩処理・処分技術高度化開発,平成23年3月.
- 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 硝酸塩処理・処分技術高度化開発,平成24年3月.
- 日本原子力研究開発機構 (2013a): 平成 24 年度 地層処分技術調査等事業 TRU廃棄物処分技 術硝酸塩処理・処分技術高度化開発, 平成 25 年 3 月.
- 日本原子力研究開発機構(2013b): 平成24年度地層処分技術調査等事業 TRU廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発-6カ年研究成果のとりまとめ-, 平成25年3月.
- 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 処分システム評価確証 技術開発報告書,平成 26 年 3 月.
- 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 処分システム評価確証 技術開発報告書,平成 27 年 3 月.
- 日本原子力研究開発機構(2016): 平成 27 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証 技術開発報告書,平成 28 年 3 月.
- 日本原子力研究開発機構(2017): 平成 28 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証 技術開発報告書,平成 29 年 3 月.
- 日本機械学会(2009): 伝熱工学資料 改訂第5版, 丸善, pp. 284.

- 小田治恵,本田明,高瀬博康,小曽根健嗣,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, pp.34-49.
- 小田治恵,柴田雅博,油井三和(1999):地層処分研究開発第2次取りまとめにおける緩衝材間隙 水化学の評価, JNC TN8400 99-078.
- 大原祥平, 掛川武, 赤石寛, 中沢弘基 (2003): トベライト (アンモニウムマイカ) の高温高圧化 での安定性. 粘土科学, 42(3), pp.177.
- 大本洋 (1996): 地層中における還元性物質の速度論的研究, PNC ZJ1601 96-002.
- 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 6-A43.
- Parkhurst, D.L., Kipp, K.L. and Charlton, S.R. (2010): PHAST Version 2 A Program for Simulating Groundwater Flow, Solute Transport, and Multicomponent Geochemical Reactions, U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A35.
- Quintessa Ltd. (2015): CABARET(Cement And Bentonite Alteration due to REactive Transport) v1.3.1 (see https://www.quintessa.org/software/custom-software/).
- Rai, D. and Kitamura, A. (2016): Evaluation of equilibrium constants for deprotonation and lactonisation of α-D-isosaccharinic acid, J. Nucl. Sci. Technol., 53, pp. 459-467.
- Rai, D. and Kitamura, A. (2017): Thermodynamic equilibrium constants for important isosaccharinate reactions: A review, J. Chem. Thermodynamics, 114, pp.135-143.
- Rai, D., Hess, N.J., Xia, Y., Rao, L., Cho, H.M., Coore, R.C. and Van Loon, L.R. (2003): Comprehensive Thermodynamic Model Applicable to Highly Acidic to Basic Conditions forIsosaccharinate Reactions with Ca(II) and Np(IV), J. Solution Chem., 32, pp. 665-689.
- Rai, D., Yui, M., Moore, D.A. and Rao, L. (2009): Thermodynamic Model for Th02(am) Solubility in Isosaccharinate Solutions, J. Solution Chem., 382, pp.1573-1587.
- Rao, L., Garnov, A., Rai, D., Xia, Y. and Moore, R. (2004): Protonation and complexation of isosaccarinic acid with U(VI) and Fe(III) in acidic solutions: ptentiometric and calorimetric studies, Radiochim. Acta, 92, pp. 575-581.
- Reynolds, R.C. (1980): Interstratified clay minerals, clystal structures of clay minerals and their X-ray Identification. Mineralogical society, pp. 249-303
- Sakuma, H. and Kawamura, K. (2011): Structure and dynamics of water on Li⁺-, Na⁺-, K⁺-, Cs⁺-, H₃O⁺-exchanged muscovite surfaces: A molecular dynamics study, Geochim. Cosmochim. Acta, 75, pp. 63-81.
- Sato, T., Kuroda, M., Yokoyama, S., Tsutsui, M., Fukushi, K., Tanaka, T. and Nakayama, S. (2004): Dissolution Mechanism and Kinetics of Smectite under Alknie Conditions, Proceedings of the International Workshop on Bentonite-Cement

Interaction in Repository Environments, NUMO-TR-04-05, pp. 38-41.

- Sato, T., Murakami, T. and Watanabe, T. (1996): Change in layer charge of smectites and smectite layers in illite/smectite during diagenetic alteration. Clays Clay Miner., 44, pp. 460-469.
- 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.
- 総合資源エネルギー調査会 電気事業分科会原子力部会 放射性廃棄物小委員会 (2006): 放射性 廃棄物小委員会 報告書,平成 18 年 6 月 16 日.
- Sucha, V. and Siranova, V. (1991): Ammonium and potassium fixation in smectite by wetting and drying. Clays Clay Miner., 39, pp. 556-559.
- 杉山大輔,藤田智成,中西潔 (2001): TRU 廃棄物処分環境におけるセメント系材料の化学的変質 評価(その1)-カルシウムシリケート水和物の熱力学的溶解沈殿モデルの提案-, 電力 中央研究所報告,研究報告 T01007.
- 鈴木弘, 三浦昭彦 (1999): アスファルト固化処理施設火災爆発事故の中期的課題の対応~小型2 軸エクストルーダ試験~, JNC TN8410 99-041.
- Warwick, P., Evans, N., Hall, T. and Vines, S. (2004): Stability constants of uranium (IV)-α-isosaccharinic acid and gluconic acid complexes. Radiochim. Acta 92, pp. 897-902.
- Watanabe, T. (1988): The structural model of illite/smectite interstratified mineral and the diagram for its identification, Clay Science, 7, pp.97-114.
- Watson, C. and Benbow, S. (2004): RAIDEN 3 User Guide, Quintessa Report QRS-1259A-1.
- 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, pp.139-146.
- Yokoyama, S., Kuroda, M. and Sato, T. (2005): Atomic force microscope study of montmorollonite dissolution under highly alkaline conditions, Clays and Clay Minerals, 53, pp.147-154.

4. 過酷事象の地層処分システムへの影響に関する評価確証技術開発

4.1 目的と5ヵ年の計画

4.1.1 目的

地層処分が安全で信頼に足るものとして社会に受け入れられるものとするためには、システム としての評価に関する技術の確証が十分に行われる必要がある。特に、2011年3月に発生した東北 地方太平洋沖地震及びそれに伴う東京電力福島第一原子力発電所の事故を受け、地層処分が安全 で信頼に足るものとして社会に受け入れられるためには、常に地球科学や社会科学分野の最新の 知見を反映して、これまで想定外とされていたあるいは未知の事象を探り出し、地層処分の安全 性について示していくことが必要である。ここでは、この地層処分の安全性を示すことの一環と して、東北地方太平洋沖地震を踏まえた過酷事象対策も念頭に置いたシステム概念と評価技術の 開発を行うことを目的とした。

4.1.2 5ヵ年の計画

本事業は、地層処分システムにおける過酷事象の概念構築を行った上で抽出された事象に係る 評価技術の開発を行った。そのために、まず原子力施設等における過酷事象の考え方を整理した うえで、地層処分システムにおける過酷事象の概念(定義)の構築をはかるとともに、地層処分 システムにおける過酷事象として考慮すべき事象を抽出し、地層処分システムにおける過酷事象 対策技術のあり方を取りまとめた。評価技術の開発では、過酷事象の評価手法に基づいて抽出さ れた事象に対して、過酷事象を評価するためのシナリオ構築手法の開発、過酷事象に繋がり得る 発端事象の地質環境及び人工バリアへの影響調査、過酷事象の重要度を評価する技術の開発を行 った。特に、本章では、2011年3月に発生した東北地方太平洋沖地震及びそれに伴う東京電力福島 第一原子力発電所の事故により、一般公衆が抱く漠然とした不安や疑問を持っていると考えられ る巨大地震・断層活動を事例としてとりあげ、過酷事象となる可能性の検討を通して評価確証技 術の開発を行った。具体的には、巨大地震・断層活動に起因する過酷事象を考慮したシナリオ構 築手法を開発するとともに、巨大地震・断層活動の地下水の流動・水質や地下坑道などの地質環 境への影響調査や模型試験に基づく人工バリアへの影響調査、さらに、地下施設の耐震安定性評 価や人工バリアせん断影響評価を実施し、シナリオに基づく定量的な影響評価技術の開発を行っ た。上記の全体フレームにしたがい、平成25年度から5ヵ年の期間をスコープにおき、最初の3ヵ 年までに基本技術を示し、残り2年で開発された技術の改良・高度化を行っていくこととした(図 4.1.2-1)

平成29年度の地層処分システムにおける過酷事象の概念構築では、過酷事象の候補を具体化す る技術、その影響評価技術及び過酷事象への対策技術を整備することを目的とし、昨年度までに 構築した評価フローについて、試行を通じてその適用について確認した。具体的には、不安や懸 念を起点として事象・プロセスの連鎖を記述する手法と、人への甚大な影響を起点として事象・ プロセスを遡って記述する手法のそれぞれについて試行を行い、過酷事象に至る可能性のある事 象とパラメータの条件を具体化すると共に、事象の発生可能性などを評価の指標として重要度を 評価した。さらに、過酷事象への対策を検討するための考え方について整理し、これらを地層処 分における過酷事象を評価するための体系として整備した。

平成29年度の巨大地震・断層活動を事例とした評価技術開発では、東北地方太平洋沖地震を踏

まえ、過酷事象として巨大地震・断層活動に着目し、これまで我が国で確認されている最大規模 の地震・断層に対する地層処分の長期安全性に与える影響を評価するための技術を開発すること を目的として、安全機能に着目した評価手法の開発、巨大地震・断層活動に関連した個別現象の 調査・評価、個別現象の分析及び影響評価の試行を実施した。安全機能に着目した評価手法の開 発では、巨大地震・断層活動に関する最新情報を調査・分析して情報共有シートを作成・更新し た。この情報共有シートを活用した安全機能への影響分析に基づき、感度解析を通じて過酷事象 に関係し得る安全機能の状態や関連する個別現象の条件の絞り込みを行なった。また、巨大地震・ 断層活動に関連した個別現象の調査・評価では、巨大地震・断層活動を起因とした過酷事象の検 討において、「起因事象」の特性を設定することを目的として、断層の空間的な広がり、性状、及 び透水性等を既存の調査事例から収集し整理した。また、断層の直撃を想定した1/40スケールの 断層模擬せん断実験及びその解析、さらに設計用実寸法の人工バリアの非線形大変形せん断衝突 解析を実施し、この解析結果により断層のずれにより岩盤と廃棄体がせん断衝突変形した場合の オーバーパックの破損の有無及びガラス固化体と母岩の接触の有無を判断し、性能評価のシナリ オ構築のインプットとして反映した。また、巨大地震動による処分施設への影響評価として、日 本における最大規模の地震動に伴い施設閉鎖後の坑道(立坑)周辺の掘削影響領域(EDZ)が拡大 し、水みちが形成されることにより、核種を含んだ地下水が生活圏に影響を及ぼす可能性を評価 し、シナリオ構築のインプットとした。これら個別事象の分析を基にして、過酷事象に関係し得 る条件の絞込みを行い、安全機能の劣化・喪失を考慮した感度解析を実施し、影響評価の試行を 実施した。以上の検討を通じて、巨大地震・断層活動について効率的に過酷事象を評価するため の手法を整備した。

	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度
実施内容		基本技術		改良·高	度化
1. 地層処分システムにおける過酷事象 の概念構築			サブプロジェクト毎のレビューW	s	
① 原子力施設等における過酷事象の考え方	▲ 那例 収集 >		チェック&レヒュー		
2 地層処分システムにおける過酷事象の概念	基本概念構築	く見直し			
③ 地層処分システムにおける過酷事象の具体化	事象の抽出の考え方	▲ 事象抽出の方法論および影響	書評価手法の開発	必要に応じて見直し	
④ 地層処分システムにおける過酷事象 対策技術のあり方	~	対策技術の抽出・対策	の有効性の定量評価	必要に応じて見直し	
⑤ セーフティケースの構築における 過酷事象検討	٠	セーフティケース構築に	おける課題の整理	必要に応じて見直し	-
⑥ 過酷事象に対する評価技術の開発				評価技術の開発	>
 巨大地震・断層活動を事例とした 評価技術開発 					
① 巨大地震・断層活動による処分場の性能 評価手法の開発	評価手順の	明確化・プロセス整理	シナリオ具体化・ 概念モデル構築	解析実施・評価手順の	見直し、まとめ
・巨大地震・断層活動によるシナリオの検討				++++	
② 巨大地震・断層活動による地質環境への影響に関するデータ取得・情報収集	<u>د </u>	事例調査(岩盤ひずみ、地下水	意動の変化)、まとめ	<u>i</u> iii	
・岩盤ひずみの変化に伴なう地下水流動の変化		事例調査(地下水の温度・水質)	、まとめ		
 ・透水性の増加に伴う地下水の温度・水質の変化 ・深部液体の温度・化学的性状に関するモデル 		深部流体の温度・化学的性	またしました まため まため まため まため しんしょう しんしょ しんしょ	•!!	
・断層による水みちの形成・母岩の透水性の増加			$ \longrightarrow $	水みちの形成・母岩透水性の)増加の情報収集、 まとめ
 ③ 巨大地震・断層活動による処分場への 影響評価手法の開発 	試験計画の策定	試験·解析	実施	試験·解析、実規模廃棄	体の解析実施、まとめ
・断層ずれが人工パリアに与える影響	岩石試験・溶存ガス調査	岩石の透気特性データ取得、	ガス放出等影響試験、まとめ		
・断層起源ガスによる処分場への影響	耐震性評価	耐震性評価(地震観測・余震)	地震動の推定、解析実施	● 地震動の見直し、解析実施、	耐震性評価の実施、 まとめ
 ・地震動が地下施設(支保工)に与える影響 ・地震動が人工バリアに与える影響 	事例調査	繰返し非排水	三軸試験、解析実施	地震動の見直し、地震	応答解析の実施、 まとめ

図 4.1.2-1 本事業の 5 ヵ年計画

4.2 地層処分システムにおける過酷事象の概念構築

4.1節で既に述べたように、2011年3月に発生した東北地方太平洋沖地震及びそれに伴う東京電 力福島第一原子力発電所の事故を受け、地層処分が安全で信頼に足るものとして社会に受け入れ られるためには、常に地球科学や社会科学分野の最新の知見を反映して、これまで想定外とされ ていたあるいは未知の事象を探索し、地層処分の安全性について示していくことが必要である。 このため、本節では、これまでの安全評価とは異なるアプローチを用いて、地層処分システムに おける過酷事象を探索するための枠組みを整備することを目的として、閉鎖後の地層処分システ ムにおける過酷事象の概念を構築し、シナリオの探索・重要度評価を行う技術及びその対策技術 を整備することとした。

ここで、東北地方太平洋沖地震及びそれに伴う東京電力福島第一原子力発電所事故を契機とし て、原子炉安全の分野ではこれまでの想定を超える事象が起こり得ると認識することの重要性が より一層高まってきている。すなわち、設計基準事象を大幅に超える過酷事故を考慮して対策を 検討することで、より一層の安全性を追求していくことが重要と認識されている。たとえば、経 済産業省・総合資源エネルギー調査会では、原子力の自主的安全性向上に関するワーキンググル ープが設置され、「わが国は、規制水準を満たせばリスクがないとする「安全神話」から決別し、 産業界の自主的かつ継続的な安全性向上により、世界最高水準の安全性を不断に追及していくと いう新たな高みを目指すことが重要」という認識の下、産業界が自主的に安全性を向上していく 取組みの在り方について議論が進められた(経済産業省 総合資源エネルギー調査会 電力・ガ ス事業分科会 原子力小委員会 原子力の自主的安全性向上に関するワーキンググループ,2013)。 その結果、このワーキンググループでは、網羅的なリスク評価や残余のリスクの低減、レジリエ ンスの向上等の観点から、原子力の自主的・継続的な安全性向上に向けた提言が取りまとめられ た(経済産業省 総合資源エネルギー調査会 電力・ガス事業分科会 原子力小委員会 原子力の 自主的安全性向上に関するワーキンググループ,2014)。

一方、地層処分システムの分野においては、これまで、第2次取りまとめや第2次取りまとめ以降の継続的な研究開発(例えば、経済産業省の委託事業報告書、原子力発電環境整備機構の技術開発報告書、日本原子力研究開発機構のCoolRep等)において、地層処分システムの長期安全性に係る知識基盤を積み上げてきた。これらのレポートでは、原子力施設における過酷事故に相当すると考えられる稀頻度事象シナリオやwhat-ifシナリオを設定し、地層処分システムをより危険な状況にさらした評価が実施された。

今後、地層処分システムの頑健性をさらに向上させるため、また、その結果として社会からの 受容性を高めるためには、上述の原子炉分野の潮流を踏まえ、原子力施設における過酷事故の考 え方を参考として、地層処分における過酷事象の概念を構築することが必要となる。すなわち、 地層処分システムの分野においても、現時点において認識できていない事象はあり得るという前 提に立ち(未知の未知)、安全機能を著しく低下・劣化させる可能性のある事象をあえて想定す ることで、より一層の安全性を追求することが極めて重要である。

平成28年度までには、まず、国内外における原子力施設(地層処分を除く)の過酷事故に関す る文献調査を行った上で、専門家を集めたワークショップの開催を通じて、地層処分システムに おける過酷事象を定義するとともに、概略的な検討フローを構築した。さらには、過酷事象とな る可能性のある事象を抽出するため、単一/複合/機能共鳴といった複数の観点から記録できる懸 念事項リストを試作した。さらに、人への甚大な影響の観点に着目し、基準の設定、過酷事象と なる条件の分析及びシナリオ探索の試行結果を提示した。

平成29年度は、平成28年度までに整備した検討フローをより実務的な手順として具体化するため、以下の課題に取り組んだ。

- ・過酷事象の検討フローの改良・詳細化(4.2.1項)
- ・検討フローに基づく試行(4.2.2項)
 - -人への甚大な影響を起点としたアプローチ
 - -不安や懸念を起点としたアプローチ
 - -過酷事象シナリオの描出
 - -重要度評価/対策技術の検討
- ・過酷事象評価の表現方法に関する検討(4.2.3項)

4.2.1 過酷事象の検討フローの改良・詳細化

(1)検討フローの改良

地層処分システムにおける過酷事象の検討は、これまでの地層処分の安全評価において取り扱 ってきた範囲の外側を検討することを目標としているため、従来までのアプローチとは異なるア プローチが必要となる。そのため、過去4年間に亘り、安全評価における想定外を最小化するため の新たなアプローチによる過酷事象の検討フローを検討した。

ここで、本検討フローにおいて評価する事象としては、以下の3つが考えられる。

- これまで未検討だった新規事象
- これまで検討済みの事象の組み合わせ(複合事象)
- これまで検討済みの事象におけるより危険側の設定

過酷事象の検討フローでは、これら3つを対象に過酷事象の探索を可能とすることが必要とな るが、現実的に起こり得ない事象や条件を設定し評価しても、得られる結果に対して科学的な観 点からの意味を失う可能性があるとともに、不用意にステークホルダーへ地層処分の安全性に対 する不安や疑念を与える可能性がある。このため、本検討では、非現実的な設定を可能な限り排 除することに配慮した。また、これまでの検討により、地層処分における過酷事象を事象レベル で判断することは困難であることがわかっている。これは、同じ事象であってもパラメータの取 り得る範囲で過酷事象になったりならなかったりするためである。このため、本検討フローで具 体化される地層処分システムの過酷事象では、「過酷な影響が生じ得る条件」も併せて提示する ことが必要である。以上のことから、過酷事象とは、「過酷事象になり得る発端事象」、「過酷事象 であると認められる基準を超えるパラメータの条件」、「有意な発生可能性」が存在していなければ ならない。これら三つの項目を全て満たす過酷事象を効率的かつ体系的に探索することができる 方法論を提示することが、本項の最終的なゴールとなる。

平成28年度までに整備した検討フローを図4.2.1-1に示す。上述したとおり、想定外事象(これ まで想定してこなかった事象や事象の程度)を検討する必要があるため、従来の安全評価手法と は異なるアプローチが必要であるとの考えのもと、本検討では、以下に示す2つの方針を取ること とした。

・方針1:100mSvの被ばくを前提として、それが引き起こされる条件を探索する。

・方針2:想定外事象を最小化するため、多様なステークホルダーの視点に基づくシナリオを探

索する。

方針1は、効率的に過酷事象を探索するため、既往の安全評価の方法論(想定されるシナリオ を構築し、被ばく線量評価を行い、被ばく線量が十分に小さいことを確認する)とは逆方向のア プローチである。また、方針2は、「地層処分が安全で信頼に足るものとして社会に受け入れら れるため」とする本検討の目的を念頭に、多様なステークホルダーが不安や懸念に思う事象も含 めて、幅広い事象を検討対象とするアプローチである。

図 4.2.1-1 に示す過酷事象の検討フロー(日本原子力研究開発機構, 2017)は、上記の2つの 方針を踏まえたものである。すなわち、人への甚大な影響を起点としたアプローチは方針1に対 応するものであり、100mSvの被ばく状況を出発点として、その様な状況が実現するための条件を 明確化しようとするアプローチである。一方、不安や懸念を起点としたアプローチは方針2に対 応するものであり、多様なステークホルダーの不安や懸念を出発点として、想定外事象を可能な 限り排除しつつ、過酷事象の候補を整理しようとするアプローチである。これらの両アプローチ の結果から(すなわち、100mSvを超える可能性のある条件群と、あらゆる過酷事象の候補の両者 から)、過酷事象シナリオを描出した。さらにこの結果に基づき重要度評価を行い、対策技術の 検討を行う際の優先順位付けを行った。このような重要度評価に基づく対策技術の検討のプロセ スは原子力発電所における過酷事故検討の方法論に基づくものである。この様な仕組みを備えて おくこと、また、仕組みに沿った検討を継続して行うことで、地層処分システムの安全性と信頼 性をより一層向上させることができるとともに、社会に受け入れられる素地をつくることができ ると考えられる。



図4.2.1-1 地層処分システムにおける過酷事象の検討フロー

本年度の検討を始めるにあたり、当該検討フローについて以下の点が課題として認識された。 ・検討フローにおける各行為について、その位置づけ、意義、具体的な作業内容が十分に表 現されていない。特に、両アプローチの連携について、概念は示されているが、具体的な手 順が明確になっていない。

- ・人への甚大な影響を起点としたアプローチでは、被ばくの状態設定に基づき100mSvの被ば くをもたらす放射能濃度の評価を行うが、この考え方は廃棄体と人が接近して被ばくに至 る想定においては有効であるが、地下水を介して被ばくに至る想定においては、核種が生活 圏に至るまでのプロセスが複雑なため、核種濃度がこのプロセスに大きく依存し、100mSvの 被ばくをもたらす放射能濃度を一意に特定することができない。このため地下水を介して 被ばくする想定については、別のアプローチが必要である。
- 上記の課題認識のもと、本年度は、以下に示すフローの改良を行った。
 - ・検討フロー中の各行為の位置づけ、意義を明確化することを念頭に、各行為のアウトプット(次の行為のインプットともなる)を、フロー図中に明示した。これにより、それぞれの行為の位置づけ、意義が明確になり、作業手順の具体化に役立つものと考えられる。
 - ・人への甚大な影響を起点としたアプローチにおいて、廃棄体と人が接近して被ばくに至る場合(廃棄物の接近による被ばく条件)と地下水を介して被ばくに至る場合(地下水を介した被ばく条件)を分けて記載した。廃棄体と人が接近して被ばくに至る場合では、昨年までの考え方を踏襲し、過酷事象となる条件として核種量や核種濃度を導出した。一方、地下水を介して被ばくに至る場合は、安全機能の劣化の組み合わせを軸にして過酷事象となる条件の探索を行った。具体的には、過酷事象となる可能性のある(すなわち100mSvの被ばくをもたらす)安全機能の喪失の組み合わせを導出することにより、過酷事象シナリオの枠組みを明らかにするものである。
- これらの改良を行った検討フローを図4.2.1-2に示す。



※四角は作業内容を楕円はそれによるアウトプットを示す。 図4.2.1-2 地層処分システムにおける過酷事象の検討フロー(改良版)

検討フローの概要は以下の通りである。なお、具体的な手順については、次項に記載した。

・人への甚大な影響を起点としたアプローチ

本アプローチにおけるアプトプットは、過酷事象となる基準である 100mSv の被ばくをもたらす ための条件(群)である。条件は多様な視点(軸)で描くことができる。

人への被ばくをもたらす状況は、廃棄体と人が接近する場合と、地下水を介する場合との2つ に大別できることから、100mSvの被ばくをもたらすための条件の分析も、これら2つの場合を分 けて検討することが妥当である。廃棄体と人が接近する場合を念頭においた場合、100mSvの被ば くをもたらすための条件は、被ばくに寄与する核種濃度や核種量、年代によって表現することが 可能である。一方、地下水を介する場合を念頭においた場合、100mSvの被ばくをもたらすための 条件は、地層処分システムの安全機能の劣化の組み合わせ、年代によって表現することが可能で ある。

これらのアウトプットは、過酷事象の候補を検討する上で、「その様な状態を想定するために は、どの様な事象が、どの程度、いつまでに起こり得る必要があるのか」という分析を行う際に 有用となる。また、これらのアウトプットは、「この様な状態とならなければ過酷事象とはなり 得ない」ことを示すものでもあり、逆説的に、地層処分システムの堅牢性を示すための材料とし ての活用も期待できる。

・不安や懸念を起点としたアプローチ

本アプローチにおけるアプトプットは、これまで検討の対象外とされてきた新規事象や、100mSv の被ばくをもたらすことが否定できない「事象・プロセスの連鎖」を整理したものである。事象・ プロセスの連鎖を記述する際には、いずれの安全機能の劣化・喪失をもたらすものであるのかに ついても整理することで、結果を起点としたアプローチから得られる100mSvの被ばくをもたらす 条件と対応付け易くすることがポイントである。

この様なアウトプットは、過酷事象の候補を検討する上で、ベースとなる情報になり有用であ る。また、多様なステークホルダーが抱く不安や懸念を起点のひとつとしており、「地層処分が 安全で信頼に足るものとして社会に受け入れられる」ことの素地を形成することに貢献し得るも のでもある。

(2) 個別手順の詳細化

改良を行った検討フロー(図4.2.1-2)について、各ステップの作業内容を具体化した。

1)人への甚大な影響を起点としたアプローチに対する具体的な手順

①人への甚大な影響を及ぼし得る基準の設定

人への甚大な影響、及びそのような影響を及ぼし得る現象を定義し、基準値として定量的に設 定する。人への甚大な影響としては、周辺住民等の健康影響のみならず、例えば社会の経済的損 失など、様々な側面で検討することが考えられる。本検討においては健康影響(線量)に焦点を 絞り、基準を設定する。

②人への甚大な影響を及ぼす状態の分析

基準値に至る条件を定量的に分析するため、被ばく状況の設定を行う。ここでは、過酷事象を 具体化するための切り口として、廃棄物が人間の生活圏内に接近する状態と地下水を介して被ば くする状態を考慮する。前者については、基準を超える核種濃度、核種量、被ばく形態(内部被 ばくと外部被ばくなど)、被ばく経路などを明らかにする。また、これに加えて被ばく時期の設 定も行い、経路と時期に応じた対象核種の選定を行う。一方、後者の地下水を介した被ばくにつ いては、上述のように安全機能に着目し、基準となる線量を超える安全機能の劣化の組み合わせ を明らかにし、人への甚大な影響を及ぼす状態に至る安全機能の劣化の組み合わせに関する条件 を設定する。

上記の基準値に至る条件に基づき、被ばく状況毎に評価モデル・データを設定する。設定した モデル・データによって基準値に至る条件を分析する際には、事象・プロセスの連鎖の探索に有 用なものとするため、条件の提示が複数の図(異なる軸)で表現されることが望ましい(例えば、 設定した被ばく期間や被ばく時期を軸とする、設定したパラメータを軸とする、等)。

2) 不安や懸念を起点としたアプローチに対する具体的な手順

①多様なステークホルダーの不安や懸念の整理

ステークホルダーには、事業者、規制者、地層処分分野の研究者などの専門家から、非専門家 の一般公衆等の幅広い層が存在する。これらの立場の違いは、地層処分の過酷事象における不安 や懸念の考え方に相違をもたらす場合がある。例えば、専門家にとっての関心の大部分は、処分 システムの安全機能を阻害する事象やその事象が生起する可能性にある。一方、一般公衆が持つ 関心の大部分は、処分システムへの影響ではなく生起した際の環境や社会及び実生活への影響で あると考えられる。ここでは、地層処分の過酷事象の検討において、このような異なる視点の不 安や懸念を包括的に検討することにより、想定外の最小化を試みる。

具体的には、OECD/NEAが提案しているFEPの分類項目(OECD/NEA, 2000)や原子力学会が提案している外部ハザードのリスト(たとえば、日本原子力学会, 2014)等を参照しつつ、過酷事象となる可能性のある事象を抽出するとともに、一般の方々が感じる不安や懸念を抽出した。一般公衆が抱く不安や懸念については、セミナーやシンポジウムでの議論やアンケートから得られる意見などが参考になる。

②不安・懸念から発端事象を整理

ここでは、まず、①に示した不安や懸念が具体的にどのような事象に対して向けられているの かを類推し、過酷事象につながる可能性のある事象を発端事象として整理した。ここでいう発端 事象とはステークホルダーが抱く不安や懸念の背景にある自然事象もしくは人為事象であり、直 接または間接的に処分システムの安全性に相応の影響を及ぼす可能性のあるものを指す。たとえ ば、"火山が噴火したらどうなるのか"という不安や懸念は、火山噴火によって処分場が破壊さ れることを懸念していると解釈し、「マグマ上昇経路の変化・新生、爆発的噴火」を発端事象と する。 ③発端事象を起点とした自然事象の連鎖・人為事象の整理

さらに、発端事象に伴う処分システムへの影響を整理するために、発端事象ごとに地質環境の 変化を記述した。このようなプロセスを経ることで、発端事象に起因する処分システムへの影響 を網羅的に整理することが可能となる。さらに、地質環境の変化に応じた処分システムの状態、 及びそれにより劣化あるいは喪失する可能性のある安全機能を整理し、これらを懸念事項リスト として整備する。

3)2つのアプローチの結果に基づく過酷事象シナリオの描出と対策の検討

①人への甚大な影響を及ぼす状態と事象連鎖の対応関係の整理

人への甚大な影響を起点としたアプローチの結果(条件の分析結果)と不安や懸念を起点とし たアプローチの結果(懸念事項リスト)を統合し、過酷事象シナリオを描出する。この際、廃棄 物の接近により被ばくに至るケースにおいては、基準値に至る条件の分析結果から、被ばく状況 ごとに放射性核種の状態及び処分システムの状態の変化を類推し、これに関連すると考えられる 事象・プロセスの連鎖を抽出する。例えば被ばく状況として吸入摂取、基準値に至る条件として 大気中放射能濃度を選択した場合には、大気中に放射性核種が拡散するような現象でなければな らない。従って状態の変化として「地表放出」が選択される。さらに放出形態を考慮すると、処 分システムへの影響としては例えば「火山灰と一緒に噴出」は適切であるが、「溶岩と一緒に噴 出」は不適当であると言える。このように、基準値に至る条件の分析結果と事象・プロセス連鎖 の関係を定性的に分析し、適合する事象・プロセス連鎖を探索する。一方、地下水を介して被ば くに至るケースにおいては、基準値に至る安全機能の劣化の組み合わせ分析結果から、これに関 連すると考えられる事象・プロセスの連鎖を探索する。

事象・プロセスの連鎖の探索においては、懸念事項リストを用い、適合する可能性のある事象・ プロセス連鎖は全て抽出するとともに、適合しない(関係のない)事象・プロセス連鎖はその旨 (適合しない旨)を記録しておく。一つの事象・プロセス連鎖だけでは、基準値に至る条件の達 成もしくは安全機能の劣化の組み合わせを表現できない場合、複数の事象・プロセス連鎖を組み 合わせることもあり得る(すなわち、複合事象)。

これらの行為を行うことで、数多く存在する事象・プロセス連鎖から、関係性のある事象・プロセス連鎖のみを効率的に抽出することができるとともに、事象・プロセス連鎖の絞込みも可能となる。

②解析による過酷事象になりえる条件の把握

上記①で選択した「適合する事象・プロセス連鎖」は、条件の分析結果や安全機能の劣化の組 み合わせに対して定性的に(現象として)妥当なものを選択しているに留まっている。すなわち、

「適合する事象・プロセス連鎖」が基準値を超える過酷事象かどうかは明確になっていない。過 酷事象シナリオを構築するためには、「適合する事象・プロセス連鎖」に対して定量的な基準値 との比較を行う必要がある。このため、選択された「適合する事象・プロセス連鎖」のそれぞれ に対して、発端事象から状態の変化に至るプロセスのモデルを設計し、定量評価を行う。具体的 には、モデルに含まれる各種パラメータ(発端事象の規模や地質環境等)が科学的知見から妥当 と考えられる範囲において、基準値に至る条件の分析結果を取り得るかの評価を実施する。本検 討においては最初から複雑なモデルを用いずまずは簡略なモデルによる評価により過酷事象の可 能性を探索し、過酷事象の可能性があるケースが具体化された場合において関連する専門領域の 研究との連携の上、モデルの詳細度の向上を目指していくことが重要である。また、評価対象と した事象・プロセス連鎖を表現するモデルに用いられているパラメータのうち、結果への影響が 大きいと考えられるものについて、感度解析等を通じて、基準値に至る条件を明らかにする。す なわち「適合する事象・プロセス連鎖」に対して「モデル中のパラメータの、基準値に至る範囲」 を探索することがここでの主要な作業となる。これらの結果は、複数のパラメータがどの様な範 囲にある際に基準値を超えるのか、超えないのかという「過酷事象となるか否かのバウンダリ」 として表現される(過酷事象になりえる条件の把握)。また、これに加えて、当該パラメータが 取り得る範囲を、「過去の知見から実績のある範囲」、「科学的に否定できない範囲」等で分けて 整理し、それらの情報も併せて重要度評価へ反映する。(例えば、あるパラメータAの値が10以上 で過酷事象となる可能性がある場合、パラメータAが10以上という値を取り得るのか否か、という 情報も併せて提示する)。

③重要度評価/対策技術の検討に対する具体的な手順

ここでは、上記②で具体化した過酷事象の候補のそれぞれについて重要度を評価するとともに、 地層処分システムの安全性を向上させるための対策を検討する。一般的に、対策を検討する際に は人的・時間的リソースの制約等もあることから、検討の優先順位を定める必要がある。この対 策の優先順位を定めることを目的とし、各過酷事象の候補について重要度を評価する。

評価にあたっては、過酷事象の候補について相互比較を行うために必要な範囲・レベルで評価 を行うことが重要である。評価にあたっては、表4.2.1-1に示す評価指標を用いる。どの指標の評 価においても、評価上の前提条件・制約条件等の影響を大きく受けることから、これらを文書化 (ドキュメンテーション)しておくことが必要である。なお、過酷事象シナリオの描出に関して 発端事象の条件や事象・プロセス連鎖の粒度が粗く、評価指標における評価が困難な場合には、 前段の「人への甚大な影響を及ぼす状態と事象連鎖の対応関係の整理」に対して、詳細化すべき ポイントをフィードバックする。

表4.2.1-1 重要度評価を行うための評価指標

	評価指標	評価方法(概要)	設定の考え方
1	蓋然性	発端事象の発生、各シナリオの分岐につい	一般的にリスクを評価する際には、蓋然
		て、確率として定量評価が可能な場合は定	性と影響の大きさを評価指標としてお
		量評価を行う。定量評価が困難な場合は、可	り、この重要度評価でも重要な指標と判
		能な限り詳細な記述を行う。	断し設定する。
2	影響範囲	100mSvの被ばくとなる人口の規模を評価す	一般的なリスク評価では、蓋然性と影響
		る。基本的には、「事象発生に直接的に関与	の大きさを評価指標としているが、重要
		する人たち」「処分場従事者」「影響を受け	度評価の対象となる過酷事象シナリオ
		る一般公衆」等で区分して、それぞれの人数	は、「100mSvの被ばく」に至るシナリオ
		を定量的に評価する。	である。被ばく線量の観点からは、影響
			の大きさが固定されているため、影響の
			大きさを示す指標として、100mSvの被ば
			くを受ける影響範囲(人数)を指標とす
			る。
3	不確実さ	上記の蓋然性や影響範囲に関して、定量的	蓋然性や影響範囲について、不確実さの
		な評価が困難な場合や、シナリオの条件が	小さい信頼できるデータやモデルに基
		ある範囲を有する場合等に、設定の不確実	づく定量的評価が行えるケースは少な
		さに関する内容を可能な限り詳細に記載す	いものと考えられる。そのため、「蓋然
		る。不確実さの要因が「データ」なのか「モ	性」や「影響範囲」の1点での数値だけ
		デル」なのか「知識」なのかを検討し、感度	ではなく、どの程度の信頼性があるの
		解析(結果に大きな影響を及ぼすパラメー	か、不確実さがどの程度なのかを指標と
		タの不確実性を評価)やバウンディング解	する。
		析(発生確率を1/0として、リスクの変動を	
		評価)等を行う。	
4	社会的影響	類似事例を収集し、過酷事象シナリオが顕	シナリオが顕在化した場合の社会的な
	(オプション	在化した場合の社会的影響について記載す	影響、あるいは、そのシナリオが潜在的
	的な指標)	る。例えば、「風評被害により当該地域の農	ではあるものの、一定の現実性を持つと
		産物市場が事実上崩壊する」等。評価の視点	された場合の社会的な影響を考慮する
		は、①経済的な影響と②避難の有無・範囲・	ための指標として、オプション的に指標
		期間の2つ。	とする。
		※影響の発現時期によっては、実質的な評	
		価が困難な場合も多いことから、現在の社	
		会的状況が継続した場合を条件とする等、	
		評価条件の設定を行う。	

本検討での重要度評価では、上記の複数の指標を踏まえて総合的に対策検討の優先順位を検討する必要がある。また、種々の過酷事象シナリオの重要度評価において、様々な分野の知見が必

要である。さらに、評価に用いる各数値は学術的に定まったものとは限らず、一定の仮定・仮説 に基づき設定される場合も多いことが想定されることから、仮定や仮説の妥当性や適用限界、さ らには数値そのものの適切性については、現在の知見に基づく専門的な判断が必要となる。その ため、各指標の値の設定や複数の指標の総合的な判断については、複数の専門家の知見を取り入 れることが望ましい。重要度評価においては、処分場立地地点の地質環境、過酷事象の蓋然性(起 こりうる期間における最大値または期待値)、影響範囲、不確実性、社会的影響などの要因につ いてそれぞれ評価し、総合的に判断して優先順位を評価する。総合的な判断においては、専門家 の知見も踏まえつつ評価を行う。

上記の重要度評価の結果を踏まえ、優先的に対策を検討すべき過酷事象シナリオに対して、対 策検討を行う。過酷事象に対する対策は、事象進展のいずれの段階においても実施できる可能性 がある。そのため、対策を検討する対象となる過酷事象シナリオを、事象進展(プロセスの連鎖) を念頭において複数のステップに分割した。例えば、事象Aが発生し、その結果として地質環境が Bという状態になることが想定された過酷事象シナリオであれば、事象Aと状態Bは分割して検討す ることが望ましい。なぜなら、事象Aに対する対策と状態Bが発現することに対する対策は異なる 可能性があるためである。この様な分割を行うことで、各事象や状態に対して適切な対策を検討 することが可能となる。

対策の検討は原子力施設における防災の考え方である「発生防止」、「異常検知」、「拡大防 止」、「影響緩和」の4つの視点において検討することが考えられる。さらにこれらに加えて重要 度評価の結果も鑑み、「科学的知見の拡充」や「安全評価手法の高度化」を行うことも対策の視 点として考えられる。これは、より詳細な科学的知見や、詳細な評価手法を用いることで、過酷 事象となる蓋然性を低減させること(過度な保守性を低減させること)が期待されるためである。 これらの視点で検討することにより、抜け漏れのない効率的な対策検討が可能となる。また、対 策を施すタイミングについては、サイト選定時の対策、設計・施工時の対策、事故後の対策が考 えられ、対策検討時にはこれらのタイミングについても勘案することが望ましい。これまでの試 行検討において考えられてきた対策案を表4.2.1-2に示した。これらの対策案は汎用性がある(他 の過酷事象にも適用できる可能性がある)ため、今後も対策案を記録・整理し、対策メニューと して参照できる様にしておくことが重要である。

なお、表4.2.1-2をみてわかるとおり、対策案には、既存の安全性検討の中で考えられている項 目も含まれている(例えば、「適切なサイト選定」や「頑健な人工バリア」等)。このような項目 を改めて記載しているのは、追加の対策として実施するということを意味しているのではなく、 既存の対策をより強化していくべきであることを意味している。具体的にどの様な点を、どの様 に強化していくべきかについては、実際の対策検討の中で具体化されるべきものである。

4 - 12

対策のフェーズ	対策の種類
継続的な対策	記録の保存・伝承
サイト選定時の対策	適切なサイト選定 海洋底下に処分 より深い処分
設計・施工時の対策	多層定置 単層定置 飛散防止物質の同梱 環境回復物質の同梱 頑健な人エバリア 検知可能物質の設置・同梱 非常に硬い人工物の設置 定置間隔の拡大/分散処分 広範囲に処分 希釈されやすい処分 臨界防止物質の同梱 品質保証
事後の対策	モニタリング 回収 防護措置

表4.2.1-2 これまでに得られている対策案メニュー例

対策を選定した後に、当該対策の有効性を分析する。分析の視点としては、当該対策を講じる ことによる地層処分システム全体への負の影響の有無、当該対策の頑健性(蓋然性の高い事象に よって簡単に無効化されないか)が挙げられる。加えて、当該対策の採用の可否に係る意思決定 に供するための留意点(実現性、コスト、課題等)についても検討し、とりまとめる。

4.2.2 評価フローに基づく試行

(1)結果を起点としたアプローチ

1)人への甚大な影響を及ぼし得る基準の設定

本試行では、定量的な基準値として実効線量100 mSv/年と設定した。この値は、ICRPの公衆に 対する緊急時被ばく状況の参考レベルのバンドの上限値である(ICRP, 2007)。なお、この基準 値は、本試行で暫定的に設定したものであり、ステークホルダーとのコミュニケーションや国内 外の動向等に応じて適宜見直すことが必要である。

2)人への甚大な影響を及ぼす状態の分析(接近シナリオ条件)

手順1で設定した100 mSv/年を超える状態には、地層処分システムにある安全機能が全て喪失し た状態と一部が劣化、喪失した状態が考えられる。はじめに安全機能が全て喪失した状態(接近 シナリオ条件)について分析した結果を示した。

100 mSv/年を超えるかどうかを、被ばく線量を起点として分析するためには、まず被ばくの状況を設定する必要がある。被ばくの形態は内部被ばくと外部被ばくに分類でき、さらに内部被ば くは放射性核種の経口摂取による被ばく、吸入摂取による被ばく、経皮摂取による被ばくに細分 類できる。ここで被ばく線量の評価は、本来各被ばく形態での線量を足し合わせることで正味の 被ばく線量を求める必要があるが、人への甚大な影響を起点とするアプローチにおいては、1)で 設定した基準を超える被ばく状況を創出し、過酷なシナリオを概観することが目的であるため、 被ばく形態を精緻に設定するよりも代表的な被ばく形態についてまず評価を行い、基準を超える 被ばくを生じる可能性について検討することが効率的である。そこで、経口摂取による内部被ば く、吸入摂取による内部被ばく、外部被ばくのそれぞれについて被ばく状況を設定し、100 mSv/ 年を超える状態を分析した。なお、経皮摂取による内部被ばくは必ず外部被ばくを伴い、外部被 ばくがより有意に被ばく線量として寄与すると考えるのが合理的であるため、本試行の検討対象 から除外した。

①経口摂取による内部被ばく

a. 被ばく状況の設定

本試行ではガラス固化体がそのまま生活圏に到達し、経口摂取するという被ばく状況を設定した。ガラス固化体がそのまま生活圏に到達するという状況に合わせ、被ばく線量に寄与する核種はガラス固化体に含まれる全核種とし、各核種の内訳もガラス固化体に含まれる割合のままとした。ここでは、この対象核種について、100 mSvとなる被ばく線量をもたらす放射能量を算出することで、人への甚大な影響を及ぼす状態の分析とした。

b. モデル・データの設定

ここでは、経口摂取によって100 mSvの被ばく線量をもたらす放射能量を求めるために、文部科 学省告示第五十九号(文部科学省, 2012)に基づき、放射性核種の経口摂取量から実効線量に換 算するモデルを用いた。

$$D_{ing} = n \sum_{i} A_i(t) \cdot DF_{ing,i} \qquad \qquad \neq 4.2.2-1$$

ここで、モデルを構成するパラメータを表4.2.2-1に示す。

表 4.2.2-1 放射性核種の経口摂取量から実効線量に換算するモデルを構成するパラメータ

	• •	•	
パラメ	ペータ[単位]	設定値	設定根拠
D _{ing} [mSv]	経口摂取による実効線量	100	ICRPの公衆に対する
			緊急時被ばく状況の
			参考レベルのバンド
			の上限値(ICRP,
			2007)
n [本]	ガラス固化体本数	-	-
$A_i(t)$ [Bq/本]	処分後の経過時間t年に	既往の安全評価の値	
	おけるガラス固化体1本	(核燃料サイクル開	
	あたりの核種 <i>i</i> の放射能	発機構, 1999)に基づ	_
	量	き設定	
DF _{ing,i} [mSv/Bq]	核種iの経口摂取による	表 4.2.2-1(2/2)の核	文部科学省告示第五
	実効換算係数	種の経口摂取、吸入摂	十九号別表第二 (文部
		取、一様無限平面の面	科学省, 2012) に基づ
		線源による実効換算	き設定
		係数を参照	

(1/2)

表 4.2.2-1 放射性核種の経口摂取量から実効線量に換算するモデルを構成するパラメータ

(2/2)

核種の産口摂取、吸入摂取、一体無限半面の面縁原による美効換算係数						
経口摂取による	吸入摂取による	一様無限平面の面線源による				
実効換算係数※	実効換算係数※	実効換算係数				
[mSv/Bq]	[mSv/Bq]	$[mSv/kBq/m^2]$				
3.9E-07	3.1E-06	0. 0E+00				
2.8E-07	6.6E-06	2.2E-05				
1.2E-07	8.6E-07	0. 0E+00				
1.7E-06	2.5E-05	2.7E-03				
7.8E-07	3.2E-06	4.1E-06				
3.7E-08	2.9E-07	0. 0E+00				
4.7E-06	1.8E-05	2.6E-03				
2.0E-06	9.9E-07	7.0E-07				
9.8E-08	2.6E-06	3.5E-06				
6.8E-04	1.1E-03	1.9E-03				
2.8E-04	2.2E-03	9.2E-03				
1.1E-03	4.7E-02	4.6E-01				
2.0E-04	4.8E-02	0. 0E+00				
8.7E-05	7.2E-03	3.7E-02				
9.2E-05	1.2E-02	1.9E-01				
7.1E-04	1.7E-02	1.2E-01				
8.5E-06	6.9E-03	8.0E-03				
8.3E-06	6.8E-03	7.9E-03				
8.3E-06	6.1E-03	7.4E-03				
7.9E-06	6.3E-03	7.3E-03				
7.6E-06	5.7E-03	6.8E-03				
1.1E-04	1.5E-02	2.6E-02				
8.8E-06	1.1E-02	3.9E-02				
9.0E-06	8.3E-03	4.2E-02				
9.0E-06	8.3E-03	4.2E-02				
1.1E-07	8.4E-05	7.6E-04				
8.6E-06	7.7E-03	4. 0E-02				
2.0E-04	2.7E-02	3.5E-02				
1.9E-04	2.4E-02	3. 2E-02				
2.0E-04	2.7E-02	3.5E-02				
2.1E-04	2.7E-02	5. 0E-02				
2.1E-04	2.7E-02	0. 0E+00				
	経口扱い、 (吸入) (***) 経口摂取による 実効換算係数※ [mSv/Bq] 3.9E-07 2.8E-07 1.2E-07 1.2E-07 1.7E-06 7.8E-07 3.7E-08 4.7E-06 2.0E-06 9.8E-08 6.8E-04 2.8E-04 1.1E-03 2.0E-04 8.7E-05 9.2E-05 7.1E-04 8.5E-06 8.3E-06 8.3E-06 7.9E-06 7.9E-06 7.6E-06 1.1E-07 8.8E-06 9.0E-06 1.1E-07 8.6E-06 1.1E-07 8.6E-06 1.1E-07 8.6E-06 2.0E-04 1.9E-04 2.1E-04	経口扱取による 寒効換算係数※ [mSv/Bq] [mSv/Bq] 3.9E-07 3.1E-06 2.8E-07 6.6E-06 1.2E-07 8.6E-07 1.7E-06 2.5E-05 7.8E-07 3.2E-06 3.7E-08 2.9E-07 4.7E-06 1.8E-05 2.0E-06 9.9E-07 9.8E-08 2.6E-06 6.8E-04 1.1E-03 2.8E-04 2.2E-03 1.1E-03 4.7E-02 2.0E-04 4.8E-02 8.7E-05 7.2E-03 9.2E-05 1.2E-02 7.1E-04 1.7E-02 8.5E-06 6.9E-03 8.3E-06 6.8E-03 8.3E-06 6.1E-03 7.9E-06 6.3E-03 1.1E-03 1.1E-02 8.3E-06 6.1E-03 7.9E-06 6.3E-03 1.1E-04 1.5E-02 8.8E-06 1.1E-02 9.0E-06 8.3E-03 1.1E-07 8.4E-05 8.6E-06 7.7E-03 1.1E-07 8.4E-05 8.6E-06 7.7E-03 1.1E-07 8.4E-05 8.6E-06 7.7E-03 1.1E-04 2.7E-02 2.0E-04 2.7E-02 2.1E-04 2.7E-02 2.1E-04 2.7E-02 2.1E-04 2.7E-02 2.1E-04 2.7E-02 2.1E-04 2.7E-02				

核種の経口摂取、吸入摂取、一様無限平面の面線源による実効換算係数

※経口摂取の場合のSe-79の実効換算係数はセレン化物の値とし、その他核種は同一の同位体の化 学形による違いで値が実効換算係数異なる場合は酸化物で最大の値として設定した。 式4.2.2-1は式変形によって、設定する実効線量に寄与するガラス固化体本数として表現できる。

$$n = \frac{D_{ing}}{\sum_{i} A_i(t) \cdot DF_{ing,i}}$$
 ₹4.2.2-2

なお、ガラス固化体本数は放射能量及びガラス固化体の重量に換算することができる。

c. 解析の実施(基準値を上回る条件の把握)

式4.2.2-2及び表4.2.2-1に従い、処分後の経過時間と経口摂取によって100 mSvとなる放射能量の関係を求めた(図4.2.2-1)。図4.2.2-1中の曲線より上の領域が、経口摂取によって100 mSv以上被ばくする放射能量である。時間の経過によってガラス固化体中の核種の存在比が変わることを受けて細かな変動が見られるが、概ね一定に近い値であった。



図 4.2.2-1 経口摂取により 100 mSv となる放射能量

経口摂取の具体的な経路としては、飲水、核種の移行した食物の摂取、食物等の表面汚染・誤 飲が考えられる。接近シナリオ条件の検討では、大規模な自然事象等に起因した非定常的な状況 設定との親和性が高いと考えられる。従って第2次取りまとめで実施したような、生活圏での核種 移行・被ばくプロセスの統合的な概念モデルを設計するのではなく、個別の摂取経路ごとに検討 を進めるのが適切である。本試行においては、①食物への核種移行を汚染された水によるものと したとき、直接的に汚染された水を摂取する方が被ばく線量が高くなること、②表面汚染や誤飲 については人為的要因の影響が極めて大きいこと、の2点から、以降は飲水についての検討に限定 した。

図4.2.2-1について、経口摂取によって100 mSvとなる放射能量を水の年間摂取量0.6 m³(IAEA,

2001) で除すことにより、飲水中の放射能濃度に変換したものを図4.2.2-2に示す。また、放射能 濃度をガラス固化体重量濃度に変換したものを図4.2.2-3に示す。ガラス固化体本数からガラス固 化体重量への換算は、既往の安全評価でも設定されているガラス固化体1本あたり400 kgという値 (核燃料サイクル開発機構, 1999) を用いた。



図 4.2.2-2 1年間の水の摂取によって 100 mSv となる放射能濃度



図4.2.2-3 1年間の水の摂取によって100 mSvとなる放射能濃度(ガラス固化体重量換算)

時間経過とともにガラス固化体中の放射能濃度が減衰するため、被ばく線量が100 mSvに達する のに対応するガラス固化体重量濃度は概ね増加傾向となる。求めた放射能濃度・重量濃度は、濃 度の時間変化が無い場合を想定したものであるが、放射性核種が混入した水源に水の入れ換えが ある、つまり濃度が時間とともに希釈される環境では、放射能濃度・重量濃度の初期値がより高 い値でなければ100 mSvの被ばくに至らない。

今、水源中に $nA_i(t)$ という放射能量が含まれており、その水がある一定の比率で放射性核種の含まれない水と入れ換わっている状況を考える。ここでは、単位時間あたりの入れ換え比率rを水源の貯水量Vと年間の流入・流出量vを用いてr = v/Vで定義する。この時、時刻 $t + \Delta t$ の放射能量は以下のように表すことができる。

本来であれば壊変する放射性核種についても、壊変定数がrよりも十分に小さく無視できると仮 定した。*At*について極限を取ると、式4.2.2-3は放射能濃度の時間に対する微分方程式として表現 でき(式4.2.2-4)、微分方程式を解くと式4.2.2-5となる。

4 - 19

$$nA_i(t) = nA_{0,i}e^{-rt}$$
 式4.2.2-5

ここで、水源中に含まれる初期の放射能量を $nA_{0,i}$ とした。被ばく線量はこの放射能量を摂取する期間について積分し、式4.2.2-1に従って、実効線量に換算することで求められる。混入直後(時刻t = 0)から1年間の飲水によって被ばくをする状況では、実効線量は以下によって計算される。

$$D_{ing} = n \sum_{i} DF_{ing,i} \int_{0}^{1(year)} dt A_{i}(t)$$

= $\frac{1 - e^{-r}}{r} n \sum_{i} A_{0,i} \cdot DF_{ing,i}$

これより式4.2.2-2に対応する実効線量に寄与するガラス固化体本数は式4.2.2-7で表される。

$$n = \frac{r}{1 - e^{-r}} \cdot \frac{D_{ing}}{\sum_i A_{0,i} \cdot DF_{ing,i}}$$

図4.2.2-2及び図4.2.2-3と同様に、水の年間摂取量で除し、汚染初期の水源中の放射能濃度を ガラス固化体重量濃度で表すと図4.2.2-4となった。



図4.2.2-4 水源に水の入れ換えがある場合に、1年間の水の摂取によって 100 mSvとなる初期の水源中放射能濃度(ガラス固化体重量換算)
また、事象・プロセス連鎖での検討を想定して、損壊・拡散するガラス固化体本数と、放射性 核種を希釈する水量の関係を求めた(図4.2.2-5)。ここでは、水源の水の入れ換わる比率rが100/y の場合の結果を示している。rの値は、例えば湖沼を想定しても様々である。貯水量と放流量のデ ータが豊富なダムでは、概ね100/yに近い値となった(ダム便覧(2017),及び桜井ら(2012))。



図4.2.2-5 水源に水の入れ換えがある場合(r=100/年)に、1年間の水の摂取によって 100 mSvとなるガラス固化体本数とそれを希釈する水量の関係

②吸入摂取による内部被ばく

a. 被ばく状況の設定

本試行ではガラス固化体がダスト状になり大気中に拡散することで、吸入摂取するという被ば く状況を設定した。ガラス固化体はそのまま生活圏に到達するとし、被ばく線量に寄与する核種 はガラス固化体に含まれる全核種、各核種の内訳もガラス固化体に含まれる割合のままとした。 ここでは、この対象核種について、100 mSvとなる被ばく線量をもたらす放射能量を算出すること で、人への甚大な影響を及ぼす状態の分析とした。

b. モデル・データの設定

ここでは、吸入摂取によって100 mSvの被ばく線量をもたらす放射能量を求めるために、文部科 学省告示第五十九号(文部科学省, 2012)に基づき、放射性核種の吸入摂取量から実効線量に換 算するモデルを用いた。

$$D_{inh} = n \sum_{i} A_i(t) \cdot DF_{inh,i}$$

式4.2.2-8

ここで、モデルを構成するパラメータを表4.2.2-2に示す。

表4.2.2-2 放射性核種の吸入摂取量から実効線量に換算するモデルを構成するパラメータ

パラフ	ペータ[単位]	設定値	設定根拠
D _{inh} [mSv]	吸入摂取による実効線量	100	ICRPの公衆に対する
			緊急時被ばく状況の
			参考レベルのバンド
			の上限値(ICRP,
			2007)
n [本]	ガラス固化体本数	-	-
$A_i(t)$ [Bq/本]	処分後の経過時間t年に	既往の安全評価の値	
	おけるガラス固化体1本	(核燃料サイクル開	
	あたりの核種iの放射能	発機構, 1999)に基づ	-
	量	き設定	
<i>DF_{inh,i}</i> [mSv/Bq]	核種iの吸入摂取による	表 4.2.2-1(2/2)の核	文部科学省告示第五
	実効換算係数	種の経口摂取、吸入摂	十九号別表第二(文部
		取、一様無限平面の面	科学省, 2012) に基づ
		線源による実効換算	き設定
		係数を参照	

式4.2.2-8は式変形によって、設定する実効線量に寄与するガラス固化体本数として表現できる。

$$n = \frac{D_{inh}}{\sum_{i} A_i(t) \cdot DF_{inh,i}}$$
 $\ddagger 4.2.2-9$

なお、ガラス固化体本数は放射能量及びガラス固化体の重量に換算することができる。

c. 解析の実施(基準値を上回る条件の把握)

式4.2.2-9及び表4.2.2-2に従い、処分後の経過時間と吸入摂取によって100 mSvとなる放射能量の関係を求めた(図4.2.2-6)。図4.2.2-6中の曲線より上の領域が、吸入摂取によって100 mSv以上被ばくする放射能量である。時間の経過によってガラス固化体中の核種の存在比が変わることを受けて細かな変動が見られるが、概ね一定に近い値であった。



図4.2.2-6 吸入摂取により100 mSvとなる放射能量

経口摂取の場合と同様の考え方で、放射能量から時間当たりの呼吸量0.6 m³(産業技術総合研 究所, 2007a)を用いて、大気中の放射能濃度(図4.2.2-7)とガラス固化体重量濃度(図4.2.2-8)に変換した。



図4.2.2-7 1時間の吸入により100 mSvとなる放射能濃度



図4.2.2-8 1時間の吸入により100 mSvとなる放射能濃度(ガラス固化体重量換算)

また、事象・プロセス連鎖での検討を想定して、損壊・拡散するガラス固化体本数と、ダスト

の拡散空間の体積の関係を求めた(図4.2.2-9)。



図4.2.2-9 1時間の吸入被ばくによって100 mSvとなるガラス固化体の本数と それが拡散し希釈する大気の量の関係

事象全体の規模や処分場損壊規模、また想定される事象発生時期の間の制約を把握することで、 事象・プロセス連鎖の検討の一助にすることができた。

③外部被ばく(面線源)

a. 被ばく状況の設定

本試行ではガラス固化体が生活圏に露出し、外部被ばくするという被ばく状況を設定した。線 源の状態は様々考えられるが、本検討では大きく面線源と体積線源に分類して分析を行った。以 下、③では面線源についての検討結果を記載した。体積線源については④で記載した。

面線源として、放射性核種が地表面に一様に沈着している状況を設定した。ここではガラス固 化体がそのまま生活圏に到達して地表面に一様分布するとして、被ばく線量に寄与する核種はガ ラス固化体に含まれる全核種、各核種の内訳もガラス固化体に含まれる割合のままとした。

b. モデル・データの設定

被ばく線量の評価には、汚染地表面から高さ1m地点での実効線量を換算するモデル、パラメータ(IAEA, 2000)を用いた。

$$D_{ext} = \frac{n}{S} \sum_{i} A_i(t) \cdot DF_{ext,i}$$

式4.2.2-10

パラフ	ペータ[単位]	設定値	設定根拠	
D_{ext} [mSv]	一様無限平面の面線源に	100	ICRPの公衆に対する	
	よる実効線量		緊急時被ばく状況の	
			参考レベルのバンド	
			の上限値(ICRP,	
			2007)	
n [本]	ガラス固化体本数	-	-	
S [m ²]	線源の面積	-	-	
$A_i(t)$ [Bq/本]	処分後の経過時間t年に	既往の安全評価の値		
	おけるガラス固化体1本	(核燃料サイクル開		
	あたりの核種iの放射能	発機構, 1999)に基づ	-	
	量	き設定		
DF _{ext,i}	核種iの一様無限平面の	表 4.2.2-1(2/2)の核	(IAEA, 2000) に基づ	
$[mSv/Bq/m^2]$	面線源による実効換算係	種の経口摂取、吸入摂	き設定、(IAEA, 2000)	
	数	取、一様無限平面の面	に記載のない核種の	
		線源による実効換算	値は0とした。	
		係数を参照		

表4.2.2-3 放射性核種の面線源による実効線量に換算するモデルを構成するパラメータ

式4.2.2-10は式変形によって、設定する実効線量に寄与する単位面積当たりガラス固化体本数 として表現できる。

$$\frac{n}{S} = \frac{D_{exp}}{\sum_{i} A_{i}(t) \cdot DF_{exp,i}}$$

$$\overrightarrow{X}4. 2. 2-11$$

なお、ガラス固化体本数は放射能量及びガラス固化体の重量に換算することができる。

c. 解析の実施(基準値を上回る条件の把握)

式4.2.2-11及び表4.2.2-3に従い、処分後の経過時間ごとに100 mSvとなる放射能濃度(地表面 密度)を求めた(図4.2.2-10)。



図4.2.2-10 被ばく時間1年で100 mSvとなる放射能濃度(地表面密度)

図4.2.2-10中の曲線より上の領域が、面線源による外部被ばくによって100 mSv以上被ばくする 放射能濃度である。時間の経過によってガラス固化体中の核種の存在比が変わることを受けて細 かな変動が見られるが、概ね一定に近い値であった。放射能濃度をガラス固化体の重量濃度に換 算すると、図4.2.2-11のようになった。



図4.2.2-11 被ばく時間1年で100 mSvとなる放射能濃度(ガラス固化体重量換算の地表面密度)

吸入被ばくと同様の考え方で、損壊・一様分布するガラス固化体本数と、拡散面積の関係を求 めると図4.2.2-12のようになった。





④外部被ばく(体積線源)

a. 被ばく状況の設定

体積線源として、放射性核種がガラス固化体として人体近傍に露出している状況を設定した。 ここではガラス固化体がある塊のまま生活圏に到達するとして、被ばく線量に寄与する核種はガ ラス固化体に含まれる全核種、各核種の内訳もガラス固化体に含まれる割合のままとした。

b. モデル・データの設定

被ばく線量の評価には、若杉らのキャニスタを含めたガラス固化体による実効線量の計算結果 を援用した(若杉ら,2003)。若杉らの計算はガラス固化体生成時からの経過時間及びガラス固 化体表面からの距離をパラメータとし、離散的に実効線量を計算している。本試行においては、 ガラス固化体表面からの距離に対する実効線量は冪関数でよく適合することが確認できたため、 内挿、外挿により連続的な値を考慮した。

c. 解析の実施(基準値を上回る条件の把握)

体積線源による外部被ばく線量は、線源体系が決まれば、主に、被ばくする時間と線源からの 距離、線源と人体の間にある遮蔽体によって決まる。本試行では、ガラス固化体1本を体積線源と する外部被ばくによる100 mSvを上回る条件として、遮蔽体を考慮せず、ガラス固化体表面からの 距離と被ばく時間の関係を求めた。



図4.2.2-13 ガラス固化体1本を体積線源とする場合の100 mSvとなる被ばく時間とガラス固化 体表面からの距離

3)人への甚大な影響を及ぼす状態の分析(地下水シナリオ条件)

本試行では、安全機能の劣化の組み合わせにより、地下水を介して被ばくに至る状況を設定した。地層処分システムにおける安全機能を念頭に、各バリアが健全である状態/機能を喪失した状態の組み合わせを検討することで、各々の安全機能の劣化を組み合わせた際の被ばく線量を評価した。各バリアと安全機能の対応は表4.2.2-4に示す。

表4.2.2-4 各バリアと安全機能の対応

バリア	安全機能
オーバーパック	ガラス固化体と地下水の接触を阻止
ガラス固化体	ガラス固化体が地下水への放射性核種の移行を抑制
緩衝材	緩衝材間隙水中での低い核種溶解度
	緩衝材中での小さな物質移行速度(拡散による移行)
	緩衝材中での核種移行遅延 (核種の吸着)
天然バリア	天然バリア中での核種の移行抑制
	天然バリア中での核種の希釈・分散
	物理的距離

安全機能の劣化の組み合わせ解析においては、地下水を介して放射性核種が移行することを想

定し、人工バリア及び天然バリア中の核種移行については第2次取りまとめにおけるリファレンス ケースでの解析モデルを基礎とする解析モデル(図4.2.2-14)を使用した。母岩においては、TRU 第2次取りまとめと同様に13チャンネルのマルチチャンネル平行平板モデルとした。



図4.2.2-14 安全機能の劣化の組み合わせ解析で用いた核種移行モデルの概要

本検討では、放射性核種の溶解した地下水を直接飲用することによる被ばく線量率を線量評価の指標とした。核種 i の飲用水中の濃度を $C_i(t)$ とすると、飲用による被ばく線量率 $D_{ing}(t)$ は式4.2.2-12で表される。

$$D_{ing}(t) = \sum_{i} C_i(t) \cdot V \cdot DF_{ing,i} \qquad \exists t 4. \ 2. \ 2-12$$

式中に現れるパラメータを表4.2.2-5に示す。

パラフ	メータ[単位]	設定値	設定根拠
$D_{ing}(t)$ [mSv/y]	経口摂取による実効線量		
	率		
DF _{ing,i} [mSv/Bq]	核種iの経口摂取による	表 4.2.2-1(2/2)の核	文部科学省告示第五
	実効換算係数	種の経口摂取、吸入摂	十九号別表第二(文部
		取、一様無限平面の面	科学省, 2012) に基づ
		線源による実効換算	き設定
		係数を参照	
$C_i(t)$ [Bq/m ³]	核種 i の飲用水中の濃		
	度		
$V [m^3/y]$	個人の年間飲用量	0.6 m ³ /y	

表4.2.2-5 地下水の飲用から実効線量率に換算するモデルを構成するパラメータ

表4.2.2-5中の核種 *i* の飲用水中の濃度は、地下水飲用による実効線量率は飲用水中の核種濃度を換算することによって算出される。飲用水中の核種濃度は移行経路の下流端での地下水中の 濃度とし、保守的評価のため、さらに希釈されることは考慮しないこととした。

天然バリアが移行経路として存在する場合には、断層の下流側出口における地下水が直接飲用 されるものとした。すなわち、核種移行モデルにおいて得られる断層出口での核種移行率 $f_i^{fault}(t)$ を地下水流量で除することによって、核種濃度 $C_i(t)$ が式4.2.2-13のように得られる。

$$C_i(t) = \frac{f_i^{fault}(t)}{v(t) \cdot 2b \cdot d}$$
 ₹4.2.2-13

式中に現れるパラメータを表4.2.2-6に示す。ここで、複数(4万本)あるガラス固化体からの 核種プルームの重畳については無視した。また、天然バリアの機能劣化に伴い、断層亀裂中の地 下水流速 *v*(*t*) は変化する。

パラフ	ペータ[単位]	設定値	設定根拠
<i>C_i(t)</i> [Bq/m ³] 核種 <i>i</i> の飲用水中の濃			
	度		
$f_i^{fault}(t)$ [Bq/y]	ガラス固化体1本あたり	核種移行解析により	
	の断層出口での核種 i	算出	
	の移行率		
v(t) [m/y]	断層亀裂中の地下水流速	50 m/y(リファレンス	第2次取りまとめリフ
		ケース)	ァレンスケース
2 <i>b</i> [m]	断層亀裂開口幅	6.3 $\times 10^{-4}$ m	第2次取りまとめリフ
			アレンスケース
d [m]	ガラス固化体1本あたり	4.44 m	第2次取りまとめ
	の断層幅		

表4.2.2-6 断層出口での核種濃度を算出するパラメータ

天然バリア(母岩、断層)がなく、人工バリア及びEDZのみから構成される核種移行経路を想定 した場合については、EDZでの地下水中の核種濃度を飲用水中濃度として設定した。ここで、EDZ 中の地下水流量を含め、人工バリア及びEDZ内のパラメータについては、リファレンスケースでの 値を用いた。(ここで、EDZ内地下水流量が核種濃度に影響すると考えられるが、EDZ内地下水流 量が増加すると核種濃度は減少する傾向が推察された。)

このケースは、天然バリア中の移行距離が極限まで短くなったが、EDZ近傍の水理特性等はリフ アレンスケース相当で維持されているような仮想的なケースと捉えることができた。

上記の設定の下、評価した結果を表4.2.2-7に示す。

安全機能		バ	経口摂取			
	オーバー ガラス 🦾 🚎 👘 🛨		王栄ベニマ	最大線量	ピーク時期	
丧入时 初 [yī]	パック	固化体	液凹的	天然ハリア	[mSv/yr]	[yr]
-	0	0	0	0	0.01	725000
100	0	0	0	×	272.5	130000
100	0	0	×	0	0.01808	6000000
100	0	0 × 0		0	0.01097	700000
100	×	×	×	0	0.01851	6000000

表4.2.2-7 安全機能の劣化の組み合わせと被ばく線量

被ばく線量評価結果から、以下のことが言えた。

- ・天然バリアの有する機能が保たれているケースでは、人工バリア(オーバーパック、ガラス 固化体、緩衝材)の有する機能が全てかつ早期に劣化したとしても、基準値である100mSvの 被ばくには達しなかった。
- 一方で、天然バリアの有する機能が早期に失われるケースでは、人工バリア(オーバーパック、ガラス固化体、緩衝材)の有する機能が全て保たれたとしたとしても、基準値である100mSvの被ばくに達した。

上記の結果から、100mSvに達するか否かという観点においては、天然バリアの有する機能が健 全であるか否かが重要なポイントであることが分かったため、天然バリアを詳細化(いくつかの 要素に細分化)した上で、改めて組み合わせ分析を行い、100mSvに達するか否かの検討を行うこ ととした。

天然バリアをどの様な要素で代表させるのかについての考察を以下に記載した。過酷事象を検 討する上では、第2次とりまとめの生活圏での計算方法において核種濃度が減少しない被ばく状 況を念頭におくことが重要であると考えられるため、評価には、天然バリアから生活圏に流入す る地下水中の核種濃度を用いた。被ばく線量は地下水中の濃度によって決定するため、地下水中 の濃度に影響を与える因子を抽出し、それら因子を分析することによって、天然バリアを代表さ せる要素を抽出することとした。地下水中の濃度に影響を与える主な因子は、「放射性崩壊によ る減衰」、「地下水の流量による希釈」であると言えた。(他の因子も考えられるが、ここでは単 純化のため2つを選択した)。

放射性崩壊による減衰については、移行時間と核種の寿命(半減期)とのバランスで効果の程 度が変わると考えられる。移行距離が短くなったり、移行速度が速くなったりすることで移行時 間が短くなると、崩壊による濃度低下の効果が小さくなった。前者については断層の移行距離、 後者については Kd を要素として挙げることができた。一方、地下水の流量による希釈については、 流量が減少すると、濃度希釈の効果は薄れた。これについては、母岩及び断層の地下水流速を要 素として挙げることができた。

以上の様に、天然バリアを代表させる要素として、「断層の移行距離」、「Kd」、「母岩及び断層の地下水流速」を抽出した。これらの要素を勘案し、それらの劣化の組み合わせにおいて解析評価を行った。なお、各設定は以下のとおりである。

オーバーパックの機能劣化に関する設定:

オーバーパックの機能劣化に関しては、オーバーパックの破損時期(すなわちガラス固化体からの核種溶出開始時期)がリファレンスケース(1000年)よりも早まると仮定し、オーバー パックの破損時期をパラメータとして設定した。本検討では、オーバーパックが100年で破損す るケースを検討対象とした。

ガラス固化体の機能喪失に関する設定:

ガラス固化体の機能喪失に関しては、過酷事象によってガラス固化体が破損・溶解し、残存 していた核種が瞬時に溶出するものと設定した。この瞬時溶出が起きるまでの期間は、リファ レンスケースと同じ溶出率(溶出期間65270年)で溶出するものと仮定した。

緩衝材の機能劣化・喪失に関する設定:

緩衝材の機能喪失時は、以下の条件を設定することにより、比較的短時間で人工バリアから 核種が放出されるような解析を行った。

・核種収着性能の喪失(緩衝材中の分配係数を全核種ゼロに設定)

- ・溶解度制限の喪失(ガラス固化体近傍の仮想的な領域及び緩衝材中における溶解度を無限大に設定)
- ・止水性能の喪失(ガラス固化体近傍の仮想的な領域及び緩衝材中における地下水流速を大き く設定(機能健全時は流速ゼロ)

母岩・断層中の地下水流速に関する設定:

母岩及び断層中の地下水流速については、リファレンスケースを基本とし、機能喪失する事 象の発生とともに流速を変化させた。この流速の変化は、本検討の解析においては、動水勾配 の変化によって代表させた。このため、動水勾配に比例して、EDZ内の地下水流量及び母岩の各 亀裂チャンネルにおける地下水流速、断層中の地下水流速が変化した。

断層移行距離に関する設定:

断層移行距離が変化するケースに関しては、事象発生時に断層の下流側が喪失することによって移行距離が短くなると考えた。本検討の解析ケースにおいては、断層移行距離800m(リファレンスケース値)から1mに変化させており、移行距離が1mの際は断層に流入した直後の地下水中の濃度を被ばく線量に換算した。

母岩・断層における分配係数に関する設定:

母岩及び断層中のマトリクス部における核種収着性能の劣化・喪失に関しては、分配係数(Kd) を変化させた。ただし、元素ごとに異なる Kd 値及びその水質依存性をパラメータとして連続的 に考慮することは複雑かつ困難であり、元素ごとの Kd 値に関する条件を具体的な発端事象と結 びつけることも現時点では困難であった。このため、核種収着性能が健全な場合はリファレン スケース相当の Kd 値を設定し、核種収着性能が喪失した場合には全核種の Kd 値をゼロに設定 した。

評価結果を表 4.2.2-8 に示す。

	人エバ	リア(安全機	能A,B)	天然バリア(安全機能C~E)			最大線量	ピーク時期			
解析ケース	オーバーパック	ガラス固化 体	緩衝材	母岩・断層中の 地下水流速	母岩移行距離	断層移行距離	母岩・断層Kd	(mSv/yr)	(yr)	支配核種	
	0	0	0	x1000 (閉鎖直後)	0	0	0	0. 041	260, 000	Pb-210, Th-229	
1-1	0	0	0	x100 (閉鎖直後)	0	0	0	0. 038	290, 000	Pb-210	
	0	0	0	x10 (閉鎖直後)	0	0	0	0. 012	6, 250, 000	Th-229, Np237	
	0	0	0	x0.01 (閉鎖直後)	0	0	0	0. 000	20, 000, 000	Cs-135	
1–2	0	0	0	0	0	1m (閉鎖直後)	0	0. 014	312, 500	Cs-135	
1–3	0	0	0	0	0	0	ゼロ (閉鎖直後)	2, 333. 000	9, 000	Am-243	
		× (100年後)		x1000 (閉鎖直後)	0	0	0	14, 792. 000	103	Cs-137, Sr-90, Am-241	
2-1		× (100年後)		x100 (閉鎖直後)	0	0	0	267. 700	148	Cs-137	
		× (100年後)	1	x10 (閉鎖直後)	0	0	0	0. 114	800, 000	Th-229, Np-237, Pb-210	
2-2	× (100年後)	× (100年後)	× (100年後)	0	0	1m (閉鎖直後)	0	0. 212	487, 500	Th-229, Pb-210, Np237	
2-3	× (100年後)	× (100年後)	× (100年後)	0	0	0	ゼロ (閉鎖直後)	8, 422, 000. 000	230	Am-241, Am-243, Cs- 137, etc.	
3-1	× (100年後)	× (100年後)	×' (100年後)	x1→x1000 (10,000年後)	0	0	0	1. 426	10, 843	Am-243	
	× (100年後)	× × × × × × × × × × × × × × × 1 → × 100 (100年後) (100年後) (10,000年後		x1→x100 (10,000年後)	0	0	0	0. 265	20,000	Am-243	
3-2	× (100年後)	× (100年後)	×' (100年後)	0	0	800m→1m (10,000年後)	0	0. 241	450, 000	Th-229, Pb-210, Np237	
3–3	× (100年後)	× (100年後)	×' (100年後)	0	0	0	〇→ゼロ (10,000年後)	149, 743. 000	10, 103	Am-243,Np-237,Pu- 239,etc.	
3-4	× (100年後)	× (100年後)	×' (10, 000年後)	x1→x1000 (10,000年後)	0	0	0	8. 135	10, 173	Am-243	
3–5	× (100年後)	× (100年後)	×' (10, 000年後)	ο	0	800m→1m (10,000年後)	0	0. 210	500, 000	Th-229, Pb-210, Np237	
3-6	× (100年後)	× (100年後)	×' (10,000年後)	0	0	0	〇→ゼロ (10,000年後)	19, 533. 000	11,917	Am-243,Np-237,Pu- 239,etc.	
条件											
オーバー パック	0 ×	レファレンス 括弧内の時期	·ケース設定:1000 に破損	1年後に破損する(1000年後に核種落	5出開始)					
ガラス固化 <u>体</u>	0	レファレンス	ケース設定:核種	浸出期間が652704	ᆂ ᇃᆈᇗᄔᇗᇉᇨᇑᅭᇯ	時期に同たたち	- 碓方 ナ 2 坎 瑶 ᅶ『	日本をしていた。			
tr	× 0	× 抗弧内の時期まで、レファレンスケースと同様の浸出率。括弧内の時期に固化体内に残存する核種が瞬時放出される。 O レファレンスケース設定									
緩衝材	× '	×'括弧内の時期まで、レファレンスケースと同様のKd・溶解度・拡散係数。括弧内の時期以降はKdゼロ、溶解度制限なし、拡散係数大。									
母岩・断層中の地下水	0	レファレンス	ケース設定:動水	(勾配0.01		9 AN, 111 0 11-9 10		. та лт 🗢 ФТРА (б			
<u>流速</u> 新層移行55	x1000	レファレンス レファレンス	レファレンスケースの地下水流速の1000倍 レファレンスケース設定・800m								
離	1m	断層における	移行距離を短くし	た極限。断層に流	入した直後の濃度	ぎから線量に換算 。	2				
母岩・断層 Kd	0 ゼロ	レファレンスケース設定 全核種Kd=0									

4 - 35

表4.2.2-8 安全機能の劣化の組み合わせと被ばく線量評価結果(黄色は100mSv/yr以上のケース)

先の検討(表4.2.2-7参照)によって、人工バリアが健全であっても、天然バリアの安全機能が 喪失した場合において100mSvに達することが分かっている。解析ケース1シリーズ(1-1~1-3)は、 人工バリアが健全な状態において、天然バリアの要素のいずれが100mSvに達するか否かに影響を 及ぼすのかを分析する目的で実施した。結果は、母岩・断層中の地下水流速、断層移行距離の影 響は小さく、母岩・断層のKdが大きく影響することが分かった。同様に、解析ケース2シリーズ(2-1~2-3)は、人工バリアの安全機能が喪失した状態において、天然バリアの要素のいずれが100mSv に達するか否かに影響を及ぼすのかを分析する目的で実施した。結果は、断層移行距離の影響は 小さく、母岩・断層中の地下水流速、母岩・断層のKdが大きく影響することが分かった。また、解 析ケース3シリーズ(3-1~3-6)は、人工バリアと天然バリアが劣化するタイミングの違いが、被 ばく線量に及ぼす影響を分析する目的で実施した。結果は、母岩・断層のKdが大きく影響するこ とについては、解析ケース2シリーズと同様であったが、母岩・断層中の地下水流速については、 劣化する時期によって100mSvに達するか否かに影響を及ぼすことが分かった。

以上の検討により、100mSvに達する、すなわち過酷事象となる可能性のある安全機能の劣化の 組み合わせを明らかにした。

(2)原因を起点としたアプローチ

1)多様なステークホルダーの不安や懸念の拡充

過酷事象となる可能性のある懸念事項は、平成28年度までに、OECD/NEAが提案しているFEPの分 類項目、原子力学会が提案しているリスト(たとえば、日本原子力学会、2014)、一般公衆が抱く 不安や懸念の抽出・整理結果に基づいて作成された。地層処分事業においては、日本全国を対象 とした"科学的特性マップ"(2017年7月28日公表)に先立ち、全国シンポジウム等が開催され、 一般公衆から地層処分事業に対する意見が寄せられた。これらの意見には、地層処分事業に対す る不安や懸念のほか、原子力政策そのものに対する不安や懸念等が示された。

平成 29 年度は、過酷事象となる可能性のある懸念事項の拡充に資することを目的とし、追加すべき一般公衆が抱く不安や懸念の有無を確認・検討するため、次のシンポジウム等において寄せられた意見を基に一般公衆が抱く不安や懸念として整理した。整理した不安や懸念を表 4.2.2-9 に示す。

- ・原子力発電環境整備機構主催の全国シンポジウム「いま改めて考えよう地層処分」〜科学的 有望地の提示に向けて〜第三弾(2016年5月〜6月:東京,秋田,松江,高松,札幌,福井, 大分,名古屋,大阪),http://www.numo.or.jp/chisou-sympo/2016/(最終閲覧:2018年1 月10日)
- ・原子力発電環境整備機構主催の「高レベル放射性廃棄物について考える地層処分意見交換会」 (2016 年 10 月~11 月:東京,仙台,名古屋,広島,福岡,大阪,高松,札幌,富山), http://www.numo.or.jp/iken/index.html(最終閲覧:2018 年 1 月 10 日)
- ・原子力発電環境整備機構主催の「高レベル放射性廃棄物について考える地層処分セミナー」
 (2017年2月~3月:静岡,奈良,横浜,水戸,高知),http://www.numo.or.jp/chisou-sympo /seminar/(最終閲覧:2018年1月10日)
- ・原子力発電環境整備機構主催の全国シンポジウム「いま改めて考えよう地層処分~科学的特 性マップの提示に向けて~(2017 年 5 月~6 月:東京,富山,福岡,札幌,高松,仙台,名

古屋,広島,大阪),http://www.numo.or.jp/chisou-sympo/2017/report.html(最終閲覧: 2018年1月10日)

表4.2.2-9に示した不安や懸念が具体的にどのような事象に対して向けられているのかを類推 し、次の考え方に基づき、過酷事象につながる可能性のある事象を発端事象として整理した。不 安や懸念と発端事象との対応を表4.2.2-10に示す。

- ・ここでいう発端事象とはステークホルダーが抱く不安や懸念の背景にある自然事象もしく は人為事象で、直接または間接的に処分システムの安全性に相応の影響を及ぼす可能性の あるものを指す。たとえば、"火山が噴火したらどうなるのか"という不安や懸念は、火山 噴火によって処分場が破壊されることを懸念していると解釈し、「火山の新規発生」を発端 事象とした。同様に不安や懸念に"断層"の文言があった場合は「断層の直撃」を発端事象 とした。
- ・一方で、不安や懸念には"想定外のことが発生するのではないか"といった具体的な発端事象を類推し難い場合がある。このような場合は、他の「不安や懸念」から関連づけられる発端事象全般を含んでいると考え、発端事象は「全般」とした。
- ・なお、不安や懸念に対応する発端事象は、立地時点で避けることが想定されている活断層や 第四紀火山等も含めており、すべての事象が生じ得ると仮定して抽出した。実際にこれらの 発端事象が過酷事象に該当するか否かを評価する際には、これらの事象が生じ得る場所や 時間も考慮するべきであるが、まずはステークホルダーの不安や懸念に答える観点から抽 出した。

表 4.2.2-9 及び表 4.2.2-10 に示した一般公衆が抱く不安や懸念は、平成 28 年度に抽出した一 般公衆が抱く不安や懸念とおおむね一致しており、新たに追加すべき不安や懸念は認められなか った。また、一般公衆が抱く不安や懸念から想起される発端事象についても、平成 28 年度までに 抽出・整理された項目に包含されており、追加すべき事象は認められなかった。

表4.2.2-9 一般公衆が抱く不安や懸念の整理結果(1/2)

No	不安均縣合	出曲
1	小女で恋心 地層処分場に断層が入っても自然界に影響を与えないというが本当 か?	山政 H28 NUMO全国シンポジウム東京 H28 NUMO地層処分意見交換会高松
2	現在の廃棄物の量から考えて、処分場は一カ所で足りるのか?複数必 要ではないか?	H28 NUMO全国シンポジウム東京, 高松 H28 NUMO地層処分意見交換会東京, 仙台, 札幌 H29 NUMO全国シンポジウム札幌 H29 NUMO地層処分セミナー高知
3	日本は4つのプレートが重なりあって動いており、大きな地震や活断 層が多数あり、過去に火山の大噴火も生じており、地質学的に世界的 にも危ない場所であり、日本に適地はないのではないか? スカンジナビアのような安定下地層の場所で処分してもらうわけには いかないのか?	H28 NUMO全国シンポジウム東京, 高松 H28 NUMO地層処分意見交換会東京, 大阪, 高松, 富山 H29 NUMO全国シンポジウム福岡, 高松, 名古屋 H29 NUMO地層処分セミナー水戸, 高知
4	地下300mの深さは、地上での15両編成の電車の長さと同じぐらいであ り、たったそれだけの長さでしかないともいえるが、安全性はどう か?	H28 NUMO全国シンポジウム東京 H29 NUMO地層処分セミナー横浜,静岡,奈良,水戸
5	強い放射能を出すガラス固化体を一か所に集めても大丈夫なのか?	H28 NUMO全国シンポジウム東京
6	地層処分で地下300m以深の地温は, どのくらいを想定しているのか?	H28 NUMO全国シンポジウム秋田
7	秋田は水力発電や火力発電で間に合っている。電気を大量消費してい る東京や大阪での処分が良いのではないか?福島第一原子力発電所の ように廃炉する原発での処分はどうか?	H28 NUMO全国シンポジウム秋田
8	ガラス固化体やオーバーパックの耐用年数は?	H28 NUMO全国シンポジウム秋田 H28 NUMO地層処分意見交換会福岡
9	処分後の管理はどのくらいの期間と考えているのか?	H28 NUMO全国シンポジウム秋田
10	政府で科学的に安全な場所を選定するとのことだが,地震国の日本で は科学的な根拠はないのでは? 想定を外れて,万が一処分場が直撃を受けた場合にはどうなるのか?	H28 NUMO全国シンポジウム秋田 H28 NUMO地層処分意見交換会大阪
11	地震があっても心配ないというが,衝撃波は考慮しているのか?	H28 NUMO全国シンポジウム秋田
12	地層処分は人工的な工作物でもつのか?何年もち、どんな構造物で ガードするのか?	H28 NUMO全国シンポジウム松江
13	日本は地震多発地域で数万年間安定した地層の確保が難しいとの指摘 が、日本学術会議において指摘されている。先行のフィンランドと地 層が異なり、根拠とはできない。天然バリアが機能し続けるとどのよ うに確かめたのか?	H28 NUMO全国シンポジウム松江 H28 NUMO地層処分意見交換会東京
14	海上輸送はテロによる襲撃の危険があるが100%守れるのか?	H28 NUMO全国シンポジウム松江 H28 NUMO地層処分意見交換会福岡
15	高レベル放射性廃棄物の隔離機能と閉じ込め機能は、将来の回収可能 性の担保と両立させる技術は現段階であるのか?	H28 NUMO全国シンポジウム松江
16	建設時の掘削残土の処分方針は決まっているのか?	H28 NUMO全国シンポジウム高松
17	地下に広がっている処分施設の端の方で何かアクシデントがあり,放 射性物質が地上に出てくることはないのか?また,廃棄物の輸送時に 道路や橋は重量に耐えられるのか?	H28 NUMO全国シンポジウム札幌
18	原発をいつ辞めるか決めなければ、廃棄物の総量や処分の費用も決ま らないのではないか?	H28 NUMO全国シンポジウム札幌
19	地層処分の埋設物にトラブルが発生した場合の責任はどこにあるの か?	H28 NUMO全国シンポジウム札幌
20	東南海地震で想定されているプレート型地震は, 地層処分に対してど のような影響があるのか?	H28 NUMO全国シンポジウム札幌 H29 NUMO全国シンポジウム高松
21	科学的有望地の条件として「火口から15km」とあるが、泥流の流れを 考えた場合、狭いのではないか?	H28 NUMO全国シンポジウム札幌
22	海より低いところでも地下水が流れており、動水勾配は小さいといえ るのか?	 H28 NUMO全国シンポジウム福井

No.	不安や懸念		出典
23	熊本の地震等は地下10kmが震源と言われているが,地下300mではどの ような影響が考えられるのか?本当に安全なのか?	H28 H28 H29	NUMO全国シンポジウム福井 NUMO地層処分意見交換会福岡 NUMO全国シンポジウム札幌
24	政権交代によって「原発をやめる」となることを踏まえると、地層処 分についても政権交代によってやめるということになるのではない か?	H28	NUMO全国シンポジウム大分
25	熊本地震で未知の断層という話があったが、実際、ボーリング調査等 により活断層がないことがわかるのか?活断層を避けることができる のか?	H28 H28 H29	NUMO全国シンポジウム大分 地層処分意見交換会広島,福岡,大阪,高松 NUMO地層処分セミナー奈良,水戸
26	このまま原発の利用を続けていけば,その分のごみを将来に押し付け ることになるのではないか?	H28	NUMO全国シンポジウム名古屋
27	処分施設の閉鎖後、次世代への引継ぎはどうするのか? モニタリングやメンテナンスは大丈夫なのか?	H28 H29	NUMO全国シンポジウム大阪 NUMO全国シンポジウム福岡
28	管理の必要性がないように、将来の世代に負担をかけないようにとの 説明があったが、管理をしないまでも、この辺に危険なものが埋まっ ているとの監視や記録が必要ではないか?	H28 H29	NUMO地層処分意見交換東京 NUMO全国シンポジウム福岡
29	地層処分では,千年・万年単位の説明がなされるが,ピンとこない? 人文科学的な視点が抜けており,現在の言葉による記録は,数万年経 過したら,その記録が理解できるのか?	H28	NUMO地層処分意見交換東京,仙台,名古屋
30	総延長200kmものトンネルを掘るとのことだが、構造物は地下と言っ ても地震の影響が考えられ、安全性は確保できるのか?	H28	NUMO地層処分意見交換東京
31	隆起の影響はどうなのか? 隆起のことを考えると、処分深度は300mではなく1000mは必要ではな いか?	H28 H29	NUMO地層処分意見交換東京 NUMO地層処分セミナー奈良
32	炭鉱は深度2000mのものもある。それ以深であれば資源がないと思う が、どうか?	H28	NUMO地層処分意見交換東京
33	人エバリアの技術は確立されているかもしれないが, 天然バリアは本 当に日本に存在するのか?	H28	NUMO地層処分意見交換東京
34	活断層を避けるというが、鳥取では新たに活断層ができた。勝手な思 い込みで進めるのはよくない?	H28	NUMO地層処分意見交換会仙台
35	処分場は、花崗岩と堆積岩のどちらが適しているのか?	H28	NUMO地層処分意見交換会仙台
36	過去の地下水の流れはわかるかもしれないが、将来的にどのような変 化を起こすかわからない。10万年隔離しなければならない代物をこれ からも作っていくのか?	H28	NUMO地層処分意見交換会名古屋
37	地上からの調査に比べて,沿岸海底下の地質を調査することは非常に 大変であり観測点も減ることになり精度も落ちるのではないか?	H28	NUMO地層処分意見交換会名古屋
38	処分施設への津波の対策はどう考えているのか?	H28	NUMO地層処分意見交換会広島
39	地域によっては、湧水や地下水を生活用水に使用しているところがあ る。地層処分による地下水の放射能汚染が心配であるが大丈夫か?	H28 H29 H29	NUMO地層処分意見交換会福岡, 高松 NUMO全国シンポジウム札幌 NUMO地層処分セミナ一静岡, 高知
40	沿岸海底下は塩水の悪影響があるのではないか? 科学的な観点から,陸域と比べて海底下はどうなのか?	H28	NUMO地層処分意見交換会大阪
41	地層の深いところに埋めても掘ることで埋設箇所の上に地上への道を 伴ってしまうのではないか? 人間の生活の中に汚染した物質がより出てきやすい状態になるのでは ないか?	H28	NUMO地層処分意見交換会札幌
42	ーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーー	H28	NUMO地層処分意見交換会札幌
43	地下は低酸素状態であるとの説明があったが、トンネルを掘ることにより酸素が入るのではないか?	H28	NUMO地層処分意見交換会札幌
44	たかだか数十年で得た知見で、一万年先のことを正しく予測できるの か?	H29	NUMO全国シンポジウム仙台
45	処分場完成後のモニタリングで予測以上に放射性物質が移動している ことが分かった場合、どのような対策を講じるのか?	H29 H29	NUMO全国シンポジウム仙台 NUMO地層処分セミナー奈良

表4.2.2-9 一般公衆が抱く不安や懸念の整理結果(2/2)

表4.2.2-10 一般公衆が抱く不安や懸念に基づく発端事象の抽出結果(1/2)

No	不安や懸令		砕端事 象
10.	地層処分場に断層が入っても自然界に影響を与えないというが本当	占 协 吉 在	
1	<i>b</i> ?	目然爭家	・断層の派生または新規発生
2	現在の廃棄物の量から考えて,処分場は一カ所で足りるのか?複数必 要ではないか?	自然事象 人為事象	全般
3	日本は4つのプレートが重なりあって動いており、大きな地震や活断 層が多数あり、過去に火山の大噴火も生じており、地質学的に世界的 にも危ない場所であり、日本に適地はないのではないか? スカンジナビアのような安定下地層の場所で処分してもらうわけには いかないのか?	自然事象 人為事象	全般
4	地下300mの深さは、地上での15両編成の電車の長さと同じぐらいであ り、たったそれだけの長さでしかないともいえるが、安全性はどう か?	自然事象 人為事象	全般
5	強い放射能を出すガラス固化体を一か所に集めても大丈夫なのか?	自然事象 人為事象	全般
6	地層処分で地下300m以深の地温は、どのくらいを想定しているのか?	自然事象	 ・マグマ上昇経路の変化・新生 ・熱水・深部流体上昇経路の変化・形成 (大規模な深部流体)
7	秋田は水力発電や火力発電で間に合っている。電気を大量消費してい る東京や大阪での処分が良いのではないか?福島第一原子力発電所の ように廃炉する原発での処分はどうか?	自然事象 人為事象	全般
8	ガラス固化体やオーバーパックの耐用年数は?	人為事象	・欠陥のあるガラス固化体の設置 ・欠陥のあるオーバーパックの設置
9	処分後の管理はどのくらいの期間と考えているのか?	人為事象	全般
10	政府で科学的に安全な場所を選定するとのことだが、地震国の日本で は科学的な根拠はないのでは? 想定を外れて、万が一処分場が直撃を受けた場合にはどうなるのか?	自然事象	・断層の派生または新規発生 ・地震の発生
11	地震があっても心配ないというが,衝撃波は考慮しているのか?	自然事象	・地震の発生
12	地層処分は人工的な工作物でもつのか?何年もち、どんな構造物で ガードするのか?	人為事象	・欠陥のあるガラス固化体の設置 ・欠陥のあるオーバーパックの設置
13	日本は地震多発地域で数万年間安定した地層の確保が難しいとの指摘 が、日本学術会議において指摘されている。先行のフィンランドと地 層が異なり、根拠とはできない。天然バリアが機能し続けるとどのよ うに確かめたのか?	自然事象	全般
14	海上輸送はテロによる襲撃の危険があるが100%守れるのか?	人為事象	・テロ(操業期間中)
15	高レベル放射性廃棄物の隔離機能と閉じ込め機能は、将来の回収可能 性の担保と両立させる技術は現段階であるのか?	自然事象 人為事象	全般
16	建設時の掘削残土の処分方針は決まっているのか?	人為事象	・操業途中での放棄 (建設時の残土に放射性廃棄物は含まれない)
17	地下に広がっている処分施設の端の方で何かアクシデントがあり、放 射性物質が地上に出てくることはないのか?また、廃棄物の輸送時に 道路や橋は重量に耐えられるのか?	自然事象 人為事象	全般
18	原発をいつ辞めるか決めなければ、廃棄物の総量や処分の費用も決ま らないのではないか?	自然事象 人為事象	全般
19	地層処分の埋設物にトラブルが発生した場合の責任はどこにあるの か?	自然事象 人為事象	全般
20	- 東南海地震で想定されているプレート型地震は,地層処分に対してど のような影響があるのか?	自然事象	- 地震の発生
21	 科学的有望地の条件として「火口から15km」とあるが、泥流の流れを 考えた場合、狭いのではないか?	自然事象	 ・マグマ上昇経路の変化・新生 ・周辺の火山の噴火 (火砕流、土石流・火山泥流の発生を含む)
22	海より低いところでも地下水が流れており,動水勾配は小さいといえ るのか?	自然事象	全般
23		自然事象	・ 断層の派生または新規発生 ・ 地震の発生

表4.2.2-10 一般公衆が抱く不安や懸念に基づく発端事象の抽出結果(2/2)

No.	不安や懸念		発端事象
24	政権交代によって「原発をやめる」となることを踏まえると、地層処 分についても政権交代によってやめるということになるのではない か?	人為事象	・社会制度の崩壊による閉鎖前の事業の放棄 ・不完全な埋戻し ・操業途中での放棄 ・調査孔、モニタリング孔の放置
25	熊本地震で未知の断層という話があったが,実際,ボーリング調査等 により活断層がないことがわかるのか?活断層を避けることができる のか?	自然事象	・断層の派生または新規発生
26	このまま原発の利用を続けていけば,その分のごみを将来に押し付け ることになるのではないか?	人為事象	全般
27	処分施設の閉鎖後、次世代への引継ぎはどうするのか? モニタリングやメンテナンスは大丈夫なのか?	人為事象	 ・社会制度の崩壊によって管理ができなくなることに伴う 意図しない坑道掘削による人間侵入 ・知識,情報継承の失敗によって管理ができなくなること に伴う意図しない坑道掘削による人間侵入 ・初期欠陥を見過ごしたことによる安全機能の低下
28	管理の必要性がないように、将来の世代に負担をかけないようにとの 説明があったが、管理をしないまでも、この辺に危険なものが埋まっ ているとの監視や記録が必要ではないか?	人為事象	 ・社会制度の崩壊によって管理ができなくなることに伴う 意図しない坑道掘削による人間侵入 ・知識、情報継承の失敗によって管理ができなくなること に伴う意図しない坑道掘削による人間侵入 ・初期欠陥を見過ごしたことによる安全機能の低下
29	地層処分では、千年・万年単位の説明がなされるが、ピンとこない? 人文科学的な視点が抜けており、現在の言葉による記録は、数万年経 過したら、その記録が理解できるのか?	人為事象	 ・社会制度の崩壊によって管理ができなくなることに伴う 意図しない坑道掘削による人間侵入 ・知識、情報継承の失敗によって管理ができなくなることに伴う意図しない坑道掘削による人間侵入 ・初期欠陥を見過ごしたことによる安全機能の低下
30	総延長200kmものトンネルを掘るとのことだが、構造物は地下と言っ ても地震の影響が考えられ、安全性は確保できるのか?	自然事象	・地震の発生
31	隆起の影響はどうなのか? 隆起のことを考えると、処分深度は300mではなく1000mは必要ではな いか?	自然事象	 ・隆起速度の増加 ・海水準の変化 (侵食速度の増加)
32	炭鉱は深度2000mのものもある。それ以深であれば資源がないと思う が、どうか?	自然事象 人為事象	全般
33	人エバリアの技術は確立されているかもしれないが, 天然バリアは本 当に日本に存在するのか?	自然事象	全般
34	活断層を避けるというが,鳥取では新たに活断層ができた。勝手な思 い込みで進めるのはよくない?	自然事象	・断層の派生または新規発生
35	処分場は,花崗岩と堆積岩のどちらが適しているのか?	自然事象 人為事象	全般
36	過去の地下水の流れはわかるかもしれないが、将来的にどのような変 化を起こすかわからない。10万年隔離しなければならない代物をこれ からも作っていくのか?	自然事象 人為事象	全般
37	地上からの調査に比べて,沿岸海底下の地質を調査することは非常に 大変であり観測点も減ることになり精度も落ちるのではないか?	自然事象 人為事象	全般
38	処分施設への津波の対策はどう考えているのか?	自然事象	・津波
39	地域によっては、湧水や地下水を生活用水に使用しているところがあ る。地層処分による地下水の放射能汚染が心配であるが大丈夫か?	自然事象 人為事象	全般
40	沿岸海底下は塩水の悪影響があるのではないか? 科学的な観点から,陸域と比べて海底下はどうなのか?	自然事象	・海水準の変化
41	地層の深いところに埋めても掘ることで埋設箇所の上に地上への道を 伴ってしまうのではないか? 人間の生活の中に汚染した物質がより出てきやすい状態になるのでは ないか?	人為事象	・EDZに沿った高透水帯の形成 ・埋戻し不良による高透水帯の形成
42	地層処分の技術はまだ世界で確立されていないのではないか?	自然事象 人為事象	全般
43	地下は低酸素状態であるとの説明があったが、トンネルを掘ることに より酸素が入るのではないか?	人為事象	・EDZに沿った高透水帯の形成 ・埋戻し不良による高透水帯の形成
44	たかだか数十年で得た知見で、一万年先のことを正しく予測できるの か?	自然事象 人為事象	
45	処分場完成後のモニタリングで予測以上に放射性物質が移動している ことが分かった場合, どのような対策を講じるのか?	自然事象 人為事象	全般

2) 発端事象を起点とした事象・プロセスの記述

表 4.2.2-10 に示した一般公衆が抱く不安や懸念から想起される発端事象は、それらの事象が発 生する時期や発生地域、さらに発端事象を起点として付随するプロセス等に応じて地層処分シス テムに及ぼす影響が異なる。また、その影響を適切に評価し、過酷事象であるか判断するために は、過酷事象となる可能性のある発端事象と付随するプロセスをシナリオとして表現し、安全評 価解析を行うことが重要となる。

ここでは、一般公衆が抱く不安や懸念から想起される発端事象を基にシナリオの検討に資する ため、処分システムへの影響、地層処分システムの安全機能との対応関係を整理し、表4.2.2-11 及び表4.2.2-12に示した。なお、安全機能は、第2次とりまとめ(核燃料サイクル開発機構,1999) 及び若杉ほか(2011)を参考に、表4.2.2-13に示す区分で分類した。また、地層処分システムへ の影響を整理するにあたっては、OECD/NEAの国際 FEP(OECD/NEA、2002)、産業技術総合研究所に よる国際 FEP 仮訳(産業技術総合研究所,2007b)、宮城(2007)、酒井ほか(2011)、産業技術 総合研究所(2014)による自然事象の連関図等を参照し、地層処分システムの安全機能とその役 割については原子力発電環境整備機構(2011)を参照した。ひとつの発端事象を起点として複数 の地質環境が変化する事象・プロセス連鎖が派生し得るが、ここでは、次の方針に基づき、処分 場の状態に変化を生じる可能性のある地質環境の連鎖を可能な限り抽出した。

- ・現在の科学的知見に基づき物理・化学的に考えられない事象は除外した。
- ・抽出した連鎖が過酷事象に該当するか否かについては、ここでは判断せず、処分場へ与える 影響の大きさまたは規模による足切はしていない。ただし、埋没深度の増加や動水勾配の低 下のように処分システムによる隔離機能や閉じ込め機能等の安全性に対して有利に働くと考 えられる事象は整理対象から除外した。

来早	天中小照今	念 発端事象 地質環境の変化		加公シフティック影響	机分システムへの影響 状態の変化 変化する地質		. 対応する安全機能の劣化・薬牛			
留亏	ヤ女や懸忌		九畑尹豕				状態の変化	環境条件	NW9 の女王 (彼能の劣化・翌	~
					火山の噴火(溶岩の流出)	破壊・溶融された廃棄体が溶岩と一緒に噴出する <u> 藤棄休の破片や変融した廃棄体が水山いに上一体に</u>	・地表放出	ſ,H,M,C,G	物理的距離が喪失する	安全機能E
					火山の噴火(火山灰の噴出)	原来神の吸力で溶離しに廃業体が火山火と一緒に噴 出する	·地表放出	T,H,M,C,G	物理的距離が喪失する	安全機能E
		1-A		処分施設を直撃する	火山の噴火(火砕流の発生)	廃棄体の破片や溶融した廃棄体を含む火砕流が発生 する	·地表放出	T,H,M,C,G	物理的距離が喪失する	安全機能E
				×♡ ≺の員人					ガラス固化体からの放射性核種の溶出が 促進される	安全機能A
			マグマ上昇経路の 変化・新生		火山噴火の未遂	地表には達しないが, 廃棄体が破壊されバリア機能 が損なわれる	・溶解の促進	T,H,M,C,G	緩衝材が破壊され、核種の溶解度の増 加・移行連度の増加・匹差性性のバーン	中全世代日
									1911 121 121 121 121 121 121 121 121 121	タ王 (成能B
									ガラス固化体からの放射性核種の溶出が 促進される	安全機能A
		1-B		マグマが処分場近傍! る	こ達して, 地下水が高温, 低pHとな	分配係数,溶解度が変化し,バリア機能が劣化する	 溶解の促進 核種濃度の増加 	T,C	緩衝材中に高温熱水が浸潤し、核種の溶	
									解度の増加・移行速度の増加・吸着性能 の低下が生じる	安全機能B
		1-C		カルデラの形成		破壊された廃棄体が火山灰や火砕流と共に噴出する	·地表放出	T,H,M,C,G	物理的距離が喪失する	安全機能E
						廃棄体の破片や溶融した廃棄体が火山灰と一緒に噴	·地表放出	T.H.M.C.G	物理的距離が喪失する	安全機能E
					火山灰の噴出	出する 火山灰により地表施設が覆われる	・地表施設の埋没	_	_	_
		1-D		処分施設を直撃する 爆発的噴火		廃棄体の破片や溶融した廃棄体を含む火砕流が発生	(建設・操業時のみ)		ᄴᇑᅖᄊᄪᇔᄮᅶᅒᇏᄮᆣᄀ	中 人機業F
			爆発的噴火		火砕流の発生	する	 ・地衣瓜田 ・地表施設の破壊、埋没 	Т, H ,M,C,G	物理的距離が喪失する	女王悈能∟
						火砕流によって地表施設が破壊もしくは埋没する	(建設・操業時のみ)	_	_	_
				桿発的噴火による火		火山体の崩壊によって廃棄体の埋没深度が浅くなる	・移行経路の短縮	H,C	物理的距離が喪失する	安全機能E
		1-E		山体の崩壊	火山体の崩壊と崩壊土砂の堆積	廃棄体を含んだ崩壊土砂が下流に堆積する	 ・露呈 ・地表施設の破壊 	T,H,M,C,G	物理的距離が喪失する	安全機能E
						廃棄体を含まない崩壊土砂が下流に堆積する	(建設・操業時のみ)	-	ー	-
									促進される	安全機能A
					廃棄体の破壊を伴う水みちの形成	廃棄体と地下水の接触面積が増加し,新たな移行経 路が形成される。	 溶解の促進 移行時間の短線 	H,C,G	緩衝材が破壊され、核種の溶解度の増加・移行速度の増加・吸着性能の低下が	安全機能B
							「ク」「「「「」」、「「」」、ノノ人立州日		生じる	<u> </u>
									へ ボハック 中 この 核性の 移行か 促進される	安全機能C
									ガラス固化体からの放射性核種の溶出が 促進される	安全機能A
					皮支从 不动进去处了流动支从上目	廃棄体と地下水の接触面積が増加し、廃棄体が高	*******		緩衝材が破壊され、核種の溶解度の増	
					ノデェストロックスを伴う深部流体上昇 経路の形成	温・低pHの地化学環境にさらされる。また、新たな移 行経路が形成される。	 · 溶所の促進 ・ 移行時間の短縮 	T,H,M,C	加・移行速度の増加・吸着性能の低下が生じる	安全機能B
									天然バリア中での核種の移行が促進され	中合播代合
		1-F		岩盤の破壊・破砕帯 の形成					<u>ठ</u>	女王徳能し
					廃棄体の破壊を伴わない水みちの 形成	廃棄体の近傍に新たな移行経路が形成される。	・移行時間の短縮	н	天然バリア中での核種の移行が促進され る	安全機能C
	山山 地震等が多い口							T,H,C	温度の上昇によって、ガラス固化体からの 放射性核種の溶出が促進される	安全機能A
1	スロ、地震等が多い日本での地層処分は選択 すべきでないのではな				廃棄体の破壊を伴わない深部流 体上昇経路の形成	廃棄体周辺の地化学環境が高温・低 _P H環境に変化 する。	・溶解の促進		緩衝材の機能が劣化し、核種の溶解度の	
	すべき でないの ではな いか?						・移行時間の短縮		増加・移行速度の増加・吸着性能の低下 が生じる	安全機能B
									天然バリア中での核種の移行が促進され	安全機能C
					摩擦熱の発生 勇				≫ 温度の上昇によって、ガラス固化体からの	安全機能∧
						廃棄体周辺が高温となる。	・溶解の促進 (母岩の溶融と再用結)	T.C	放射性核種の溶出が促進される	XIMEN
							(母岩の溶融と再固結)	,	線面材の機能か劣化し、核種の溶解度の 増加・移行速度の増加・吸着性能の低下	安全機能B
									が生しる	
		1-G		断層変位による隆起	隆起速度の増加	→47				-
				断層変位に伴って しのう曲軸・撓曲がに	廃棄体の破損・変形を伴う水みち	廃棄体と地下水の接触面積が増加し, 新たな移行経	・溶解の促進	H,M,C	カラス固化体からの放射性核種の溶出か促進される	安全機能A
			断層の派生または 新想発生		の形成	路か形成される。	・移行時間の短縮		天然バリア中での核種の移行が促進され る	安全機能C
			机风光工			廃棄体と地下水の接触面積が増加し、廃棄体が高 温・低pHの地化学環境にさらされる。また、新たな移	 溶解の促進 ・ 溶解のに進 	T,H,M,C	温度の上昇によって、ガラス固化体からの	安全機能A
					廃棄体の破損・変形を伴う深部流 体上夏経路の形成				核種の溶出か促進される 	
									緩衝材の機能が劣化し、核種の溶解度の 増加・移行速度の増加・吸着性能の低下	安全機能B
					,, → , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	行経路が形成される。	1211日1227日		が生じる	
		1-H							天然バリア中での核種の移行が促進され る	安全機能C
				※C11し「ゆつ 田畑」と 沿って割れ目が発生	<u> 藤妾休の破場。赤形た伴ゃたい-や</u>				王鉄バリアロでの抜番の投行が原始され	
					みちの形成	れる。	・移行時間の短縮	н	る	安全機能C
									温度の上昇によって、ガラス固化体からの 核種の溶出が促進される	安全機能A
					肉本什の神経 ホッナル・シンテ	废弃什用河 办业儿 觉得这 <i>点,是</i> 一点,不可这个主义。	- 次舸 ヘ ロ 半		経衛社の機能が少ル! せほうきののちゃ	
					歴来社会の 取得・変形を 伴わない 深 部流体上昇経路の 形成	歴来1卒同辺の地1℃子環境か高温・1位pH環境に変化 する。	- /合所の)近進 ・移行時間の短縮	T,H,C	増加・移行速度の増加・吸着性能の低下 が生じる	安全機能B
									天然バリア中での核種の移行が促進され.	中人 ## /* -
				断層変位に伴って					a	女王懱能C
		1-I		しゅう曲・撓曲が形成 され,異常間隙水圧	→48				-	-
				が発生する					2	
									カラス 固化体からの放射性核種の溶出が 促進される	安全機能A
					**	廃棄体が酸化環境にさらされるとともに隔離機能が損	・溶解の促進		天然バリア中での核種の移行時間が促進	
				断層変位に伴って	廃棄体埋没深度の減少	なわれる。	・移行時間の短縮	T,H,C	される	安全機能C
		I-J		しゆつ曲・ 撓曲が形成 され隆起する					物理的距離が短線する	安全機能口
									120/生りビ戸融という过程19 の	メエ1成能ヒ
					起伏量の増加による崩壊の発生 (深層崩壊)	廃棄体周辺の母岩が崩壊し、廃棄体が地表に露出す ス	·露呈	T,H,M,C,G	物理的距離が喪失する	安全機能E
					(床厝朋唛)	ଷ _ି				
									へ ホハック 中 じ の 核 俚 の 移 行 時 間 か 短 縮 する	安全機能C
	処分場近傍や周辺で火	2-▲		火砕流の発生		地表付近の温度が上昇し、地下水流動場の変化ある いは母岩の変質が進行する。	 移行時間の短縮 母岩強度の劣化 	т,н,м	緩衝材の機能が劣化し、核種の溶解度の 増加・移行速度の増加・吸差性能の低下	安全機能中
2	山噴火が生じ,火砕流・ 土石流が発生するので	- ^	周辺の火山の噴 火	ヽĸ⊤ <i>w</i> ∟♥ノ尤エ					が生じる	スエル船ロ
	はないか?					火砕流によって地表施設が破壊もしくは埋没する	 ・地表施設の破壊,埋没 (建設・操業時のみ) 	-	-	_
1		2-B		土石流・火山泥流の手	ě生	土石流・火山泥流によって地表施設が破壊もしくは埋	・地表施設の破壊,埋没	_	_	_
ļ	L					次 9 句	(建設・保耒時のみ)		1	

表 4.2.2-11 不安や懸念を起点とした自然事象の連鎖と安全機能の関係(1/2)

4-43

表 4.2.2-11 小安や懸念を起点とした目然事象(の連鎖と安全磯龍の関係(2/	2)
-------------------------------	----------------	----

番号	不安や懸念		発端事象	Ħ	也質環境の変化	処分システムへの影響	状態の変化 変化する地質 環境条件		対応する安全機能の劣化・喪	失					
	火山や活断層の位置が	3-A	火山の新規発生	→ 1-A, 1-B					-	-					
3	なぜ遠い将来も変わら ないといえるのか?	3-B	断層の直撃(派 生,分岐,進展を	→ 1-F~1-J					-	-					
		4-A	含む) 火山の新規発生	→ 1-A, 1-B					_	_					
		4-B	断層の直撃(派 生,分岐,進展を	→ 1-F~1-J					_	-					
			含む)		地下水面が上昇し動水勾配が大き	廃棄休と接触した地下水の流速が速くたろ	・我行速度の増加	ц	天然バリア中での核種の移行時間が短縮	安全機能C					
					くなる		小山还及0747加		する ガラス固化体からの放射性核種の溶出が	安全機能 0					
	10万年の保管期間にマ				削剥 下刻の促進	廃棄体埋没深度が浅くなり酸化環境にさらされるとと	・溶解の促進	тис	促進される 天然バリア中での核種の移行時間が短縮	安全機能0					
4	イナス要件(地震、浸 水、火山活動による地 層の状態)が変容した	4-C		降水量の増加		もに隔離機能が損なわれる。	・移行経路の短縮	1,11,0	する 	安全機能回					
	にという保証はないのではないか?		気候変化				・坑道の水没		○ 4 印刷石 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1						
					洪水の発生	地表施設の浸水と坑道への雨水の流入	・地表施設の破損 (<mark>建設・操業時のみ</mark>)	-	-	-					
					地下水涵養量の減少	希釈水量の減少	・核種濃度の増加	H,C	天然バリア中での核種の希釈が抑制され る	安全機能D					
		4-D		降水量の減少		地下水位の低下により酸化帯の下限が深くなり、母 岩の吸着性能が低下する。	・移行時間の短縮	H,C	酸化帯中で母岩の吸着性能が低下し、放 射性核種の移行が促進される	安全機能C					
					河川流量の減少	希釈水量の減少	・核種濃度の増加	H,C	天然バリア中での核種の希釈が抑制され る	安全機能D					
	処分場近傍や直下で活	5-A	断層の直撃(派 生,分岐,進展を 会な)	→ 1-F~1-J					_	-					
5	断層型地震が発生する のではないか?	5-B	地震の発生	地震により岩盤が揺れ	เอ	地震動による坑道の崩落	・坑道の崩落 ・地表施設の破損	_	_	_					
							(建設・操業時のみ)		ガラス固化体からの放射性核種の溶出が	安全機能A					
		6-A		海水準の上昇	沿岸侵食によって海岸線が後退す	廃棄体埋没深度が浅くなり酸化環境にさらされるとと	・溶解の促進	T,H,C	促進される 天然バリア中での核種の移行時間が短縮	安全機能C					
					ি	もに胸離彼能が損なわれる。 *移1	*191丁时间の短縮		9 つ 	安全機能E					
									ガラス固化体からの放射性核種の溶出が 促進される	安全機能A					
	沿岸海底下での処分は			海水準の低下	地下水が淡水化する	相対的に酸化環境・低イオン濃度となり, 溶解が促進 される	・溶解の促進	H,C	緩衝材の機能が劣化し、核種の溶解度の 増加・移行速度の増加・吸着性能の低下	安全機能B					
6	塩水の影響を受けるの ではないか?	6-B	海水準の変化						が生じる ガラス固化体からの放射性核種の溶出が	中人操作。					
									促進される 緩衝材の機能が劣化し、核種の溶解度の	女王懱能A					
					侵食基準面の低下による廃棄体 埋没深度の減少	廃棄体が酸化環境にさらされるとともに隔離機能が損・溶 なわれる。・移	・溶解の促進 ・移行経路の短縮	T,H,C	増加・移行速度の増加・吸着性能の低下が生じる	安全機能B					
									天然バリア中での核種の移行時間が短縮 する	安全機能C					
									物理的距離が短縮する	安全機能E					
7	台風や集中豪雨による 洪水や土石流の影響を	7-а 7-в	_{降水重の増加} 土石流の発生	→ 4-C → 2-B						_					
	受けるのではないか?	7-C	洪水の発生	→ 4-C					-	-					
									ガラス固化体からの放射性核種の溶出が 促進される	安全機能A					
		46-A		熱水・深部流体の上 星と地表への運出	深部流体の上 廃棄体と接触した熱水、深部流体 B 表への湧出 の地表への湧出経路の形成 t	廃棄体が高温,低pHの地化学環境にさらされる。また、新たな移行経路が形成される	 溶解の促進 核種濃度の増加 	T,H,C	緩衝材が破壊され、核種の溶解度の増 加・移行速度の増加・吸着性能の低下が	安全機能B					
			熱水・深部流体上 昇経路の変化・形 成	этс- <u>Ба</u> (0)/уш					生じる						
46				昇経路の変化・形 成						る ガラス固化体からの放射性核種の溶出が	安全機能C				
				熱水・深部流体の上	廃棄体と熱水・深部流体との接触	廃棄体が高温,低pHの地化学環境にさらされる。	・溶解の促進	T,C	促進される 緩衝材が破壊され、核種の溶解度の増	女主					
			46-B	46-B	46-B	46-B	46-B		^昇 (地表へは湧出しな い)					加・移行速度の増加・吸着性能の低下が 生じる	安全機能B
					母岩の変質	母岩の強度が低下し孔隙が増加することで,水理特 性が変化する。	・移行時間の短縮	н	天然バリア中での核種の移行時間が短縮 する	安全機能C					
									ガラス固化体からの放射性核種の溶出が 促進される	安全機能A					
						底 森 仕 畑 汎 次 体 よく ナノーエネル マーム・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	- 漆砌不坦准		緩衝材が破壊され、核種の溶解度の増加・移行速度の増加・吸着性能の低下が	安全機能B					
		47-A		過去からの外挿を上 回る急激な隆起とそ	廃棄体埋没深度の減少	ルーズアイエスストレンストレージンのとして、 しに隔離機能が損なわれる。	・移行時間の短縮	T,H,C,G	エレる 天然バリア中での核種の移行時間が短縮	安全機能の					
				れに伴う侵食					する 物理的距離が短線する	安全機能同					
47			隆起速度の増加		 起伏量の増加による崩壊の発生	廃棄体周辺の母岩が崩壊し、廃棄体が地表に露出す				文 ± 1版 能 ⊑					
					(深層崩壊)	<u>ය</u> .	•路王	і,н,м,С,G	初理的距離が喪失する	女王惯能E					
				海土からのはたち」					ルノへ回にかからの成射性核種の溶出が 促進される	安全機能A					
		47-B		過去からの外押を上回る急激な隆起とそれに伴う風化の進行	母岩の風化	母岩の強度が低下し孔隙が増加することで, 水理特 性が変化する。	・溶解の促進 ・移行時間の短縮	H,M,C	天然バリア中での核種の移行時間が短縮 する	安全機能C					
									物理的距離が短縮する	安全機能E					
					泥火山の地表への噴出	破壊された廃棄体が泥流とともに噴出する。	·地表放出	T,H,M,C,G	物理的距離が喪失する	安全機能E					
		40 5		泥火山が処分場を破					ガラス固化体からの放射性核種の溶出が 促進される	安全機能A					
		48-A		壊する	泥ダイアピルの形成(噴出未遂)	地表には達しないが,廃棄体が破壊されバリア機能 が損なわれる	・溶解の促進	T,C	緩衝材が破壊され、核種の溶解度の増加・恐着性能の低下が	安全機能P					
			異 今 問 哈 ~ 「												
48			(泥火山)					TC	温度の上昇によて、ガラス固化体からの 核種の溶出が促進される	安全機能A					
		48-P		泥チャンバーの形成	え 高温地下水の流入 分割	分配係数, 溶解度が変化 、 バリア機能が定いする	・溶解の促進		緩衝材の機能が劣化し、核種の溶解度の 増加・移行速度の増加・吸着性能の低下	安全機能B					
		0.0		אופוועט איביינייי		,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	・核種濃度の増加	1,0	が生じる						
									天然バリア中での核種の移行が促進され る	安全機能C					

4 - 44

番	号 不安や懸念	懸念事項	安全機能の劣化・喪失につながる状態	対応する安全機能の劣化・喪失		想定されるシナリオの例	
		EDZに沿った高透水帯の形成	高透水帯を経由した移行経路の短絡	天然バリア中での核種の移行抑制 が期待できない	安全機能C	地下水の飲用あるいは魚介類の摂取など	
	坑道を掘って埋め戻すと、そこが「水みち」に 8 なって放射性物質が漏れ出すのではない			緩衝材中での核種の移行抑制が 期待できない	安全機能B		
	か? 	埋戻し不良による高透水帯の形成	埋戻し不良の坑道を経由した移行経路の短絡	天然バリア中での核種の移行抑制 が期待できない	安全機能C	地下水の飲用あるいは魚介類の摂取など	
1	1 航空機等の大型飛来物が落下し、処分場に 1 衝突するのではないか?	航空機の墜落	安全機能への影響は無い (建設・操業中,隆起・侵食後を除く)	_	-	_	
	の戦争、テロ等により処分場に破壊行為が生ず	意図的な坑道掘削による人間侵入	坑道を経由した廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体の散逸や故意の接触による被ばくなど	
	* るのではないか?	意図的な開削による廃棄体の露呈	廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体の散逸や故意の接触による被ばく	
	っ埋め戻した後、もう掘り返さないという話だが、	意図的な坑道掘削による人間侵入	坑道を経由した廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体の散逸や故意の接触による被ばく	
	*大事故になったらどうするのか?	意図的な開削による廃棄体の露呈	廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体の散逸や故意の接触による被ばく	
		意図せずに掘削したボーリング(地質調査, 温泉・井戸掘 削, 資源探査等)によるコアや岩屑の採取	コア・岩屑による被ばく 掘削循環水の漏えい・飛散	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	コア・岩屑を利用した盛土の形成とその上での居住, 掘削 循環水の誤飲など	
		意図せずに掘削したボーリング孔 (地質調査, 温泉・井戸 掘削, 資源探査等)の放置	放置されたボーリング孔による移行経路の短絡	天然バリア中での核種の移行抑制 が期待できない	安全機能C	地下水の飲用あるいは魚介類の摂取など	
1	4 知識・情報継承の失敗等による当該地域の 開発が行われるのではないか?	意図せずに掘削した坑道(道路トンネル等掘削, 資源採取 坑道掘削等)を経由した人間の侵入	坑道を経由した廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体との接触、廃棄体の展示・保管・利用など	
		意図せずに掘削した坑道(道路トンネル等掘削, 資源採取 坑道掘削等)の放置	放置された坑道による移行経路の短絡	天然バリア中での核種の移行抑制 が期待できない	安全機能C	地下水の飲用あるいは魚介類の摂取など	
		意図せずに開削したピットによる廃棄体の露呈	廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体との接触、廃棄体の展示・保管・利用など	
		EDZに沿った高透水帯の形成	高透水帯を経由した移行経路の短絡	天然バリア中での核種の移行抑制 が期待できない	安全機能C	地下水の飲用あるいは魚介類の摂取など	
1	5 大きな坑道を掘ることが逆にその付近の地層 に影響を及ぼすことはないのか?	埋 戸し 不良による高添水帯の形成	埋 マリー・アンド しんしょう ほうしん しんしん しんしん しんしん しんしん しんしん しんしん しんし	緩衝材中での核種の移行抑制が 期待できない	安全機能B	地下水の飲用あるいは角介類の摂取など	
				天然バリア中での核種の移行抑制 が期待できない	安全機能C		
1	6 建設中にトンネルが崩落してしまったらどうす 6 るのか?	施工不良による廃棄体近傍での高透水帯の形成	高透水帯を経由した移行経路の短縮	天然バリア中での核種の移行抑制 が期待できない	安全機能C	地下水の飲用あるいは魚介類の摂取など	
	」。 埋め戻した後、もう掘り返さないという話だが、	意図的な坑道掘削による人間侵入	坑道を経由した廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体との接触,取扱いの不備による被ばく	
2	** 大事故になったらどうするのか?	意図的な開削による廃棄体の露呈	廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体との接触、取扱いの不備による被ばく	
3	ガラス固化体の安全確認はどのように行われ ているのか?	欠陥のあるガラス固化体の設置	溶出の促進	ガラス固化体の溶出が促進される	安全機能A	地下水の飲用あるいは魚介類の摂取など	
	社会変動等により、閉鎖前の管理が想定外に 早期に、あるいは不十分なままに終了してし まった場合はどうなるのか?	<u>ス字令な畑豆」</u>	抗道に下るな行怒吹の結め	天然バリア中での核種の移行抑制 が期待できない	安全機能C	地下水の参田なろいけるふ海の道助たど	
		社会変動等により、閉鎖前の管理が想定外に一 3 早期に、あるいは不十分なままに終了してし まった場合はどうなるのか?		り迫による物力社的の互相	緩衝材中での核種の移行抑制が 期待できない	安全機能B	20下小り以用のついは魚月焼りた水なと
3				放棄された坑道を経由した廃棄体への接近と廃棄体の持	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	- 摩壅体との接触、取扱いの不備による被ばく、地下水引
		は と 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、		天然バリア中での核種の移行抑制 が期待できない	安全機能C		
		調査孔・モニタリング孔の放置	放置されたボーリング孔による移行経路の短縮	天然バリア中での核種の移行抑制 が期待できない	安全機能C	地下水の飲用あるいは魚介類の摂取など	
				物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃華休との接触 取扱いの不備に下ろ施げく 地下水引	
3	実施主体への信頼性、万一事故が起こったと さに誰が対応するのか?	社会制度の崩壊による閉鎖前の事業の放棄	放棄された坑道による移行経路の短絡	天然バリア中での核種の移行抑制 安全機能C		用など	
		知識・情報継承の失敗による意図しない坑道掘削による人 間の侵入	坑道を経由した廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体との接触、廃棄体の展示・保管・利用など	
		社会制度の崩壊によって, 異常状態を認識できず, 意図せ ずにボーリング掘削を行う	コア・岩屑による被ばく 掘削循環水の漏えい・飛散	物理的距離の喪失	安全機能E	コア・岩屑を利用した盛土の形成とその上での居住, 掘削 循環水の誤飲など	
		社会制度の崩壊によって, 異常状態を認識できず, 意図せ ずに坑道掘削を行う	坑道を経由した廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体との接触、廃棄体の展示・保管・利用など	
		知識,情報継承の失敗によって異常状態を認識できず,意 図せずにボーリング掘削を行う	コア・岩屑による被ばく 掘削循環水の漏えい・飛散	物理的距離の喪失	安全機能E	コア・岩屑を利用した盛土の形成とその上での居住、 掘削 循環水の誤飲など	
3	55 モニタリングの問題をどのように考えるか?	知識, 情報継承の失敗によって異常状態を認識できず, 意 図せずに坑道掘削を行う	坑道を経由した廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体との接触、廃棄体の展示・保管・利用など	
		初期欠陥(施工不良,設計不良)を認識できず,意図せず にボーリング掘削を行う。	コア・岩屑による被ばく 掘削循環水の漏えい・飛散	物理的距離の喪失	安全機能E	コア・岩屑を利用した盛土の形成とその上での居住, 掘削 循環水の誤飲など	
		初期欠陥(施工不良,設計不良)を認識できず,意図せず に坑道掘削を行う。	坑道を経由した廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体との接触、廃棄体の展示・保管・利用など	
	高レベル放射性廃棄物埋設後は放置する	社会制度の崩壊によって管理ができなくなることによる意 図しない坑道掘削による人間の侵入	坑道を経由した廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体との接触、廃棄体の展示・保管・利用など	
	^{**} か, 管理するのか? 	知識・情報継承ができなくなることによる意図しない坑道掘 削による人間の侵入	坑道を経由した廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体との接触、廃棄体の展示・保管・利用など	
	社会的に安心感を得スため "加公場開始」	社会制度の崩壊によって管理ができなくなることによる意 図しない坑道掘削による人間の侵入	坑道を経由した廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体との接触、廃棄体の展示・保管・利用など	
4	44 伴う管理を行う"という話が最近話題になって いるようだが、具体的にどのような行為を行う のか、何をモーターオスのかっ	知識・情報継承ができなくなることによる意図しない坑道掘 削による人間の侵入	坑道を経由した廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体との接触、廃棄体の展示・保管・利用など	
				1			

表 4.2.2-12 不安や懸念を起点とした人為事象と安全機能の関係

		初期欠陥(施工不良,設計不良)を見過ごしたこちとによる 安全機能の低下	16,31,33と同じ	-	-	_
	45 ずっと地殻深く埋めてしまったら、 どのように点 検するのか?	社会制度の崩壊によって管理ができなくなることによる意 図しない坑道掘削による人間の侵入	坑道を経由した廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体との接触、廃棄体の展示・保管・利用など
45		知識・情報継承ができなくなることによる意図しない坑道掘 削による人間の侵入	坑道を経由した廃棄体への接近と廃棄体の持ち出し	物理的距離の短縮または喪失	安全機能E	廃棄体との接触、廃棄体の展示・保管・利用など
		初期欠陥(施工不良,設計不良)を見過ごしたこちとによる 安全機能の低下	16,31,33と同じ	_	I	-

4 - 45

安全機能A	ガラス固化体が地下水への放射性核種の移行を抑制
	緩衝材間隙水中での低い核種溶解度
安全機能B	緩衝材中での小さな物質移行速度(拡散による移行)
	緩衝材中での核種移行遅延(核種の吸着)
安全機能C	天然バリア中での核種の移行抑制
安全機能D	天然バリア中での核種の希釈・分散
安全機能E	物理的距離

表4.2.2-13 安全機能の分類

(3) 過酷事象の候補の描出

ここでは結果を起点としたアプローチから得られた「人への甚大な影響を及ぼす状態」と、原因を起点としたアプローチの結果である「事象・プロセス連鎖」の記述を突き合わせ、相互の対応関係を整理することで、過酷事象の候補を探索した。具体的には、以下のフローに従った(図4.2.2-15)。



図 4.2.2-15 過酷事象候補の探索フロー

手順1では、シナリオを描出する被ばく経路を指定した。これまでの検討を踏まえ、経口摂取 による内部被ばく、吸入摂取による内部被ばく、外部被ばくの3つの被ばく経路を取り扱うこと とした。指定した被ばく経路に対して、結果を起点としたアプローチの結果を参照し、過酷事象 となる放射能量や放射能濃度等(過酷事象となる定量値)を、設定した被ばく状況とともに明確 化した。また、これらの定量的なデータから、事象・プロセス連鎖に求められる要件を定性的な 形式で整理した。なお、ここでの整理は厳密なものではなく、定量値と事象の対応関係を検討し 易くすることが目的である。関連領域の科学的知見を踏まえ、常に見直しが求められるものであ る。 手順2では、上記で明確化した被ばく状況及び過酷事象となる定量値を元に、事象・プロセス 連鎖のリストからシナリオ候補となり得るものを抽出した。具体的には、以下の手順で両アプロ ーチの結果を突き合わせ、候補を抽出した。

- 手順 2-a:設定した被ばく状況から放射性核種の存在形態を仮定し、状態の変化として適切なものを選択した。
- 手順 2-b:過酷事象となる定量値から処分システムの損壊や起因事象の特性や規模 を仮定し、処分システムへの影響及び地質環境の変化として適切なもの を選択した。
- 手順 2-c:上記の検討結果から、適切な発端事象を選択した。特に、過酷事象となる 定量値と処分後の経過時間の関係性に注目し、適切性の評価を行った。

手順3、手順4では、手順2で抽出したシナリオ候補について線量評価を実施した。まず、手順 3 において、発端事象から被ばくにいたる一連のプロセスについてのモデルを設計した。本検討 においては、各プロセスを記述する精緻なモデルの設計は目的としないこととした。複雑かつ大 規模な自然事象をプロセスに含むため、本検討フローの中で精緻なモデルを設計することは現実 的ではない。各研究領域における研究結果を参照し、必要に応じて専門の研究者の助言の下でモ デルを検討する必要がある。また、モデルの設計とともに、前提となるパラメータセットを決定 した。パラメータの値についても、専門領域の科学的知見を参照し、妥当な値を選択した。

手順4では、手順3で設計したモデルに基づき、ボトムアップ的に被ばく線量(もしくは、結果を起点としたアプローチ過酷事象となる定量値を求めた各種変数)を計算した。計算結果については、100 mSv を超えるか否かだけではなく、主要なパラメータへの感度を評価することで、過酷事象となる可能性があるかを検討した。

1) 接近シナリオ条件

①経口摂取による内部被ばく

<u>手順1:被ばく経路の指定</u>

経口摂取による内部被ばくとして、ガラス固化体が生活圏にそのまま到達し、飲水に混入する 状況を設定した。飲水は水の入れ換えがある湖沼やダムを水源とすることを想定した。結果を起 点としたアプローチの結果を参照すると、過酷事象となる定量値(水中の放射能濃度、ガラス固 化体重量濃度)は以下の表4.2.2-14の通りである。

処分後の経過時間[年]	放射能濃度[Bq/m ³]	ガラス固化体重量濃度 [mg/m ³]
100	2.1E+08	2.6E+03
1000	2.0E+08	1.0E+04
1万	6.5E+08	1.9E+05
10万	3.9E+09	2.5E+06
100 万	1.0E+09	2.2E+06
1000万	6.2E+08	3.4E+07

表 4.2.2-14 1 年間の水の摂取で 100 mSv となる水の入れ換えがある場合(r=100 /年)の水 中の放射能濃度及びガラス固化体重量濃度

手順2:シナリオ候補の選定

(2-a) ガラス固化体がそのまま(に近い状態で)飲水に混入するという条件から、処分場が物理 的に損壊するとともに、ガラス固化体を地表に放出させるような作用が必要である。また、ガラ ス固化体自体が細粒程度の大きさに破損することが必要である。以上のことから、懸念事項リス トから該当する項目を抜き出したものが、以下の表4.2.2-15である。

登端事象		地質環境の変化				変化する地質 対応する安全機能の劣化・		経口被ばくにつながる可能性のある事象		
д	加尹承	北支東先の支出		処力システムへの影響	状態の変化	環境条件	喪失		該当	事例
			火山の噴火(溶岩 の流出)	破壊・溶融された廃棄体 が溶岩と一緒に噴出する	·地表放出	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	ο	 ・噴出した溶岩と雨水や河川水とが接触 ・溶岩で堰き止め湖が生じ溶岩と湖水が接触
1-A	マグマ上昇 経路の変 化・新生	処分施設を直撃 するマグマの貫 入	火山の噴火(火山 灰の噴出)	廃棄体の破片や溶融した 廃棄体が火山灰と一緒に 噴出する	·地表放出	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	0	・噴出して堆積した火山灰と雨 水や河川水とが接触 ・噴出した火山灰が湖沼底に堆 積し湖水と接触
			火山の噴火(火砕 流の発生)	廃棄体の破片や溶融した 廃棄体を含む火砕流が発 生する	·地表放出	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	0	・堆積した火砕流と雨水や河川 水とが接触
1-C		カルデラの形成		破壊された廃棄体が火山 灰や火砕流と共に噴出す る	·地表放出	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	0	・噴出して堆積した火山灰や火 砕流と雨水や河川水とが接触 ・噴出した火山灰が湖沼底に堆 積し湖水と接触
1-D	爆発的噴火	火処分施設を直撃	火山灰の噴出	廃棄体の破片や溶融した 廃棄体が火山灰と一緒に 噴出する	·地表放出	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	0	・噴出して堆積した火山灰と雨 水や河川水とが接触 ・噴出した火山灰が湖沼底に堆 積し湖水と接触
1-D		9 る爆光的噴火	火砕流の発生	廃棄体の破片や溶融した 廃棄体を含む火砕流が発 生する	·地表放出	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	0	・堆積した火砕流と雨水や河川 水とが接触
1-E		爆発的噴火によ る火山体の崩壊	火山体の崩壊と崩 壊土砂の堆積	廃棄体を含んだ崩壊土砂 が下流に堆積する	·露呈	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	0	 ・崩壊土砂と雨水や河川水とが 接触 ・崩壊土砂等により堰き止め湖 が生じて湖水と接触
1-J	断層の派生 または新規 発生	断層変位に伴っ てしゅう曲・撓曲 が形成され隆起 する	起伏量の増加によ る崩壊の発生(深 層崩壊)	廃棄体周辺の母岩が崩壊 し,廃棄体が地表に露出 する。	·露呈	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	0	 ・核種を含む崩壊堆積物が雨水 や河川水と接触 ・深層崩壊による崩壊堆積物に より堰き止め湖が生じて湖水と 接触
47-A	隆起速度の 増加	過去からの外挿 を上回る急激な 隆起とそれに伴 う侵食	起伏量の増加によ る崩壊の発生(深 層崩壊)	廃棄体周辺の母岩が崩壊 し,廃棄体が地表に露出 する。	·露呈	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	0	 ・核種を含む崩壊堆積物が雨水 や河川水と接触 ・深層崩壊による崩壊堆積物に より堰き止め湖が生じて湖水と 接触
48-A	異常間隙水 圧 (泥火山)	派火山が処分 場を破壊する		破壊された廃棄体が泥流 とともに噴出する。	·地表放出	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	0	・噴出物と雨水や河川水とが接触 触 ・泥火山が湖沼中に噴出 ・泥火山によって形成される湖 水を飲用

表4.2.2-15 破壊されたガラス固化体が地表に達し接触した水による経口摂取が生じる得る事象

状態の変化として「地表放出」と「露呈」が候補となるが、本試行では「地表放出」を選択した。

(2-b)結果を起点としたアプローチの結果(過酷事象となる定量値)を元に、事象の規模等の目 安を検討した。ガラス固化体本数と水量の関係に、参考情報としてガラス固化体の処分本数と日 本の湖沼等の貯水量の目安を追記したものが以下の図4.2.2-16である。



図4.2.2-16 100 mSvとなるガラス固化体本数と水量の関係において考慮される領域

処分後経過時間が10万年、1000万年の場合にも水量によって100mSvの被ばくとなることが分か るが、処分されたガラス固化体の大部分が小さなため池に混入するという状況を想定する必要が ある。湖沼の貯水量は、各都道府県が公表している湖沼の概要(茨城県、長野県、等)によると、 概ね10⁶~10⁹ m³程度である。ここでは一般的な水量として10⁷ m³を採用すると、処分後経過時間が 1000年程度である必要がある。この場合でも、数百本程度のガラス固化体が混入する必要があり、 大規模な処分システムの損壊が想定される。これらのことから、処分システムへの影響として「廃 棄体の破片や溶融物が火山灰とともに噴出する」もしくは「廃棄体の破片や溶融物を含む火砕流 が発生する」が候補となる。火砕流は高温なため湖沼への流入により湖水の蒸発といった事象が 考えられることから、本試行では「廃棄体の破片や溶融物が火山灰とともに噴出する」を選択し た。また地質環境の変化として、「処分システムを直撃するマグマ貫入もしくは爆発的噴火によ る、火山灰の噴出」を選択した。 (2-c) 2-a、2-bの結果から、発端事象として「マグマ上昇経路の変化・新生」もしくは「爆発的 噴火」を選択した。これらの発端事象は、処分場選定において回避すると想定されるが、詳細な 蓋然性の評価については重要度評価で検討した。

手順3:線量計算のモデル設計

手順2で選定した事象・プロセス連鎖について、計算すべき特徴変数とモデルを以下の表4.2.2-16に整理した。地質環境や火山噴火に関する詳細なモデルの設計は本検討のスコープ外であるこ とから、重要度評価に係る最小限の変数を扱える範囲で簡略なモデル設計とした。

	事象プロセス連鎖	特徵変数	モデル
発端事象	マグマ上昇経路の変化・新生	地質に関する各種特性	
		(本検討では考慮せず)	既往の科学的知見を利用
地質環境の	処分施設を直撃するマグマ貫入に	火道域、マグマ供給量	
変化	よって、火山が噴火する		処分場と火道の幾何学的形
処分システム	廃棄体の破片や溶融物が火山灰と	損壊廃棄体数	状のモデル
への影響	ともに噴出する		噴出物中に一様に溶解と仮
状態の変化	地表放出	噴出物中の放射能量	定
			既分の利益的知見た利用
被ばく経路	核種が混入した水を経口摂取する	飲水中の放射能濃度	现在以作于中以和兄在不同用
			地 げノ 迫 長証 毎 エ デ ル
被ばく	内部被ばく	被ばく線量	1 彼はく旅里計1回てアル

表4.2.2-16 事象プロセス連鎖の一連のモデル(経口摂取による内部被ばく)

以上のモデルについて、各特徴変数に対して事象発生年代ごとに100 mSvの被ばく線量となり得 る特徴変数の値を逆算して求めた。事象発生年代は、本試行では代表として1,000年、100,000年、 10,000,000年を選んだ。結果は以下の表4.2.2-17の通りである。斜体は、処分システムの想定(処 分本数4万本)と合致しない値、つまり現在の処分システムの想定では過酷事象とはなり得ない値 であることを示す。また、このモデルにおいて自然事象の規模に対応する特徴変数である「火道 域直径」について、科学的知見から否定できない範囲を表に付記した。日本国内の火山において は数m~数百mの火道域直径が報告されているが、ここでは収集した文献の中での最大値として 450m(鹿野,2016)を否定できない範囲の最大値として採用した。

	事象プロセス連鎖	特徵変数	100mSvという被ばく線量から逆算される特徴変数の					
発端事象	マグマ上昇経路の変	発生	1,000 年	100,000 年	10,000,000 年			
	化・新生							
地質環境の	処分施設を直撃するマ							
変化	グマ貫入によって、火	火道域直径※1	290 m以上	4,500 mLL	17,000 m以上			
	山が噴火する							
処分システ	廃棄体の破片や溶融物							
ムへの影響	が火山灰とともに噴出	損壞廃棄体数	2.6E+02 本以上	6.3E+04 本以上	8.6E+05 本以上			
	する							
状態の変化	地表放出	噴出物中の放射	1.3E+02 本以上	3.1E+04 本以上	4.3E+05 本以上			
		能量※2						
		飲水中の初期放	1.3E-05 本/m ³ 以	3.1E-03 本/m ³ 以	4.3E-02 本/m ³ 以			
かぞくない	核種が混入した水を経	射能濃度※3	上	上	上			
彼はく 産 始	口摂取する	水の入れ換え比	100 /年					
		率	100 / 平					
被ばく	内部被ばく	被ばく線量	100 mSv以上					

表4.2.2-17 過酷事象シナリオの候補(内部被ばく(経口摂取))

※1:処分場面積を10 km²、ガラス固化体埋設本数を40,000 本として計算。過去の知見から450mを最大値として設定 ※2:廃棄体を飲み込んだマグマの全量が火山灰として噴出し、その半量が湖沼に降灰したとして計算 ※3:貯水量を10⁷ m³として計算

100,000年、10,000,000年では、過酷事象となるためには想定されるガラス固化体の処分本数で ある4万本以上が必要であるため、事象発生年代としては1,000年のみを考慮すればよい。火道域 直径が科学的知見から否定できない最大値の450 mのとき被ばく線量は最大値となり、250 mSvで ある。

以上から、以下の表4.2.2-18のような過酷事象シナリオが考えられた。

	事象プロセス連鎖	特徵変数	過酷事象の範囲
発端事象	マグマ上昇経路の変化・新生	発生	1,000 年
地質環境の	処分施設を直撃するマグマ貫入に	小洋村古 谷	2.9E+02 \sim 4.5E+02 m
変化	よって、火山が噴火する	八旦唤直住	
処分システ	廃棄体の破片や溶融物が火山灰と	招梅皮森体粉	2.6E+02 ~ 6.4E+02 本
ムへの影響	ともに噴出する	頂墩庑来评数	
状態の変化	地表放出	噴出物中の放射能量	1.3E+02 ~ 3.2E+02 本
地子ノ奴政	技賃が追えしたまた奴ロ垣取去て	飲水中の初期放射能濃度	1.3E-05 \sim 3.2E-05 \star/m^3
(彼はく) 産齢	核種が低入した水を産口採取する	水の入れ換え比率	100 /年
被ばく	内部被ばく	被ばく線量	$100 \sim 250 \text{ mSv}$

表4.2.2-18 過酷事象シナリオの例(内部被ばく(経口摂取))

②吸入摂取による内部被ばく

手順1:被ばく経路の指定

吸入摂取による内部被ばくとして、ガラス固化体が生活圏にそのまま到達して、大気中に拡散 する状況を設定した。結果を起点としたアプローチの結果を参照すると、過酷事象となる定量値 (大気中の放射能濃度、ガラス固化体重量濃度)は以下の表4.2.2-19の通りである。

表 4.2.2-19 1年間の吸入により 100 mSv となる大気中の放射能濃度及びガラス固化体重量

処分後の経過時間[年]	放射能濃度[Bq/m ³]	ガラス固化体重量濃度[mg/m³]
100	7.7E+03	9.6E-02
1000	7.2E+03	3.7E-01
1万	2.0E+04	5.7E+00
10 万	1.0E+05	6.7E+01
100 万	2.3E+04	5.0E+01
1000万	1.6E+04	9.1E+02

濃度

手順2:シナリオ候補の選定

(2-a) ガラス固化体がダスト状になり大気中に拡散するという条件から、処分場が物理的に損壊 するとともに、ガラス固化体を地表に放出させるような作用が必要である。また、ガラス固化体 自体が細粒程度の大きさに破損することが必要である。以上のことから、懸念事項リストから該 当する項目を抜き出したものが、以下の表4.2.2-20であるため、状態の変化として「地表放出」 を選択した。

発端事象		地質環境の変化		加八シュニノ・の影響	生然の本化	変化する地質	対応する安全機能の劣化・		経口被ばくにつながる可能性のある事象	
				処分システムへの影響	状態の変化	環境条件 喪		失	該当	事例
1-A	マグマ上昇 経路の変 化・新生	処分施設を直撃 するマグマの貫 入	火山の噴火(火山 灰の噴出)	廃棄体の破片や溶融した 廃棄体が火山灰と一緒に 噴出する	·地表放出	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	0	・火山灰を直接吸入
1-C	爆杂的喷水	カルデラの形成		破壊された廃棄体が火山 灰や火砕流と共に噴出す ろ	·地表放出	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	0	 ・火山灰を直接吸入 (火砕流の場合は該当しない)
1-D	爆光 的噴火	処分施設を直撃 する爆発的噴火	火山灰の噴出	廃棄体の破片や溶融した 廃棄体が火山灰と一緒に 噴出する	·地表放出	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	0	・火山灰を直接吸入
48-A	異常間隙水 圧 (泥火山)	泥火山が処分 場を破壊する	泥火山の地表への 噴出	破壊された廃棄体が泥流 とともに噴出する。	·地表放出	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	0	・泥流とともに噴出したガスを直 接吸入

表4.2.2-20 粉体となったガラス固化体が地表に放出され大気による経口摂取が生じ得る事象

(2-b)結果を起点としたアプローチの結果(過酷事象となる定量値)を元に、事象の規模等の目 安を検討した。ガラス固化体本数と拡散体積の関係に、参考情報としてガラス固化体の処分本数 と拡散体積の目安を追記したものが以下の図4.2.2-17である。



図4.2.2-17 100 mSvとなるガラス固化体本数と大気量の関係において考慮される領域

汚染された大気を数時間程度吸入する場合には、徒歩での移動速度を5 km/hとして半径5 km程 度の汚染空間が必要である。仮に高さ100mまで拡散したとすると、10¹⁰m³程度の汚染空間体積とな る。1000万年では、処分されたガラス固化体のほぼ全量が大気中に拡散する必要がある。また1000 年、10万年の場合にも、十本程度から数百本程度のガラス固化体が損壊し、大気中に拡散しなけ ればならない。これらのことから、処分システムへの影響として「廃棄体の破片や溶融物が火山 灰とともに噴出」を選択した。また地質環境の変化として、「処分システムを直撃するマグマ貫 入もしくは爆発的噴火による、火山灰の噴出」を選択した。 (2-c) 2-a、2-bの結果から、発端事象として「マグマ上昇経路の変化・新生」もしくは「爆発的 噴火」を選択した。これらの発端事象は、処分場選定において回避すると想定されるが、詳細な 蓋然性の評価については重要度評価で検討した。

手順3:線量計算のモデル設計

手順2で選定した事象・プロセス連鎖について、計算すべき特徴変数とモデルを以下の表4.2.2-21に整理した。地質環境や火山噴火に関する詳細なモデルの設計は本検討のスコープ外であるこ とから、重要度評価に係る最小限の変数を扱える範囲で簡略なモデル設計とした。

	事象プロセス連鎖	特徵変数	モデル					
発端事象	マグマ上昇経路の変化・新生	地質に関する各種特性	既往の科学的知見を利用					
		(本検討では考慮せず)						
地質環境の	処分施設を直撃するマグマ貫入に	火道域、マグマ供給量	既往の科学的知見を利用					
変化	よって、火山が噴火する							
処分システム	廃棄体の破片や溶融した廃棄体が	損壊廃棄体数	処分場と火道の幾何学的					
への影響	火山灰と一緒に噴出する		形状のモデル					
状態の変化	地表放出	噴出物中の放射能濃度	噴出物中に一様に溶解と					
			仮定					
被ばく経路	核種が拡散した大気を吸入する	大気中の放射能濃度	既往の科学的知見を利用					
被ばく	内部被ばく	被ばく線量	被ばく線量評価モデル					

表4.2.2-21 事象プロセス連鎖の一連のモデル(吸入摂取による内部被ばく)

以上のモデルについて、内部被ばく(経口摂取)と同様に100 mSvの被ばく線量となり得る特徴 変数の値を逆算して求めた。1日当たりのマグマ供給量については、雲仙普賢岳における1991~ 1995年の噴火で約0.1~6×10⁵ m³/日という知見があるため(渡辺,星住,1995)、暫定的に1×10⁵ m³/日という値を用いた。噴出物の密度は一般的な岩石と同程度とし、第二次取りまとめに従い 2.63×10⁶ g/m³とした。また火山灰濃度は大規模な火山噴火においては数百mg/m³となる可能性が 報告されているため(服部,2016)、保守的に1000 mg/m³とした。結果は以下の表4.2.2-22の通り である。

	事象プロセス連鎖	特徵変数	特徴変数 100mSvという被ばく線量から逆算され			
発端事象	マグマ上昇経路の変	発生	1,000 年	1,000 年 100,000 年		
	化・新生					
地質環境の	処分施設を直撃するマ					
変化	グマ貫入によって、火	火道域直径※1	2.8E+02 m	3. 7E+03 m	1.4E+04 m	
	山が噴火する					
処分システ	廃棄体の破片や溶融し	マグマ供給量	1.0E+05 m3/日			
ムへの影響	た廃棄体が火山灰と一			Γ		
	緒に噴出する	損壊廃棄体数	2.4E+02 本	4.4E+04 本	6.0E+05 本	
状態の変化	地表放出	噴出物中の放射	9.3E-10 本/g以	1.7E-07 本/g以	2.3E-06 本/g以	
		能濃度	上	上	上	
	核種が拡散した大気を	大気中の放射能	9.3E-10 本/m ³ 以	1.7E-07 本/m ³ 以	2.3E-06 本/m ³ 以	
1次はく 栓路	吸入する	濃度	上	上	上	
被ばく	内部被ばく	被ばく線量	100 mSv以上			

表4.2.2-22 過酷事象シナリオの候補(内部被ばく(吸入摂取))

※1:処分場面積を10 km²、ガラス固化体埋設本数を40,000 本として計算。過去の知見から450mを最大値として設定

「①経口摂取による内部被ばく」と同様の検討から、100,000年、10,000,000年では、過酷事象 となるためには想定されるガラス固化体の処分本数である4万本以上が必要であるため、事象発生 年代としては1,000年のみを考慮すればよい。火道域直径が科学的知見から否定できない最大値の 450 mのとき損壊廃棄体本数は6.4×10²本であり、被ばく線量が最大値となる。このときガラス固 化体割合(噴出物単位重量あたりに含まれるガラス固化体の本数)は

ガラス固化体割合 =
$$\frac{640}{1 \times 10^5 \times 2.63 \times 10^6}$$
 = 2.4 × 10⁻⁹

となる。火山灰の大気拡散を考えると、火山灰濃度を1000 mg/m³として、大気中の放射能濃度は 2.4×10⁻⁹ 本/m³となる。時間当たりの呼吸量を0.6 m³(産業技術総合研究所, 2007a)とすると、 被ばく線量は260 mSvとなる。以上から、以下の表4.2.2-23のようなシナリオが考えられた。

	事象プロセス連鎖	特徵変数	過酷事象の範囲		
発端事象	マグマ上昇経路の変化・新生	発生	1,000 年		
地質環境の	処分施設を直撃するマグマ貫入に	上送标古汉义1	9 9E109 - 4 EE109 -		
変化	よって、火山が噴火する	八垣或直住※1	$2.8E+02 \sim 4.5E+02 \text{ m}$		
処分システ	廃棄体の破片や溶融した廃棄体が	マグマ供給量※2	1.0E+05 m3/日		
ムへの影響	火山灰と一緒に噴出する	損壊廃棄体数	2. $4E+02 \sim 6. 4E+02 \Leftrightarrow$ 9. $3E-10 \sim 2. 4E-09 \Leftrightarrow/g$ 9. $3E-10 \sim 2. 4E-09 \Leftrightarrow/m^3$ 100 ~ 260 mSv		
状態の変化	地表放出	噴出物中の放射能濃度			
被ばく経路	核種が拡散した大気を吸入する	大気中の放射能濃度			
被ばく	内部被ばく	被ばく線量			

表4.2.2-23 過酷事象シナリオの例(内部被ばく(吸入摂取))

③外部被ばく

手順1:被ばく経路の指定

外部被ばくとして、ガラス固化体が生活圏に概ね形状を維持したまま到達して、体積線源となる状況を設定した。体積線源についての結果を起点としたアプローチの結果を参照すると、過酷 事象となる定量値(被ばく時間と距離)は以下の表4.2.2-24の通りである。

処分後の	ガラス固化体表面からの距離[m]						
経過時間[年]	1	10	100	1000			
50	2.8E-02	1.9E+00	2.0E+02	1.5E+04			
950	7.2E+01	4.8E+03	4.8E+05	3.7E+07			
9,950	9.3E+01	6. 3E+03	6.3E+05	4.9E+07			

表 4.2.2-24 ガラス固化体 1本の体積線源で 100 mSv となる被ばく時間[h]

手順2:シナリオ候補の選定

(2-a) ガラス固化体が概ね形状を維持したまま到達するという条件から、マグマの貫入に起因す る地表放出といった事象は適切ではない。懸念事項リストから該当する項目を抜き出したものが、 以下の表4.2.2-25である。状態の変化として「移行時間の短縮」と「露呈」が候補となるが、本試 行では状態の変化として「露呈」を選択した。

表4.2.2-25	廃棄体が破壊されずに地表に露出し、	ヒトが接近し	~て外部被ば、	くが生じ得る事象
-----------	-------------------	--------	---------	----------

発端事象		提声角	地質環境の変化		処分システムへの影響 状態	は能の恋い 変化する地質	変化する地質	対応する安全機能の劣化・ 喪失		経口被ばくにつながる可能性のある事象	
		帅争豕				状態の変化	環境条件			該当	事例
1-J	1 1	断層の派生 または新規 発生	断層変位に伴っ てしゅう曲・撓曲 が形成され隆起 する	廃棄体埋没深度の 減少	廃棄体が酸化環境にさら されるとともに隔離機能が 損なわれる。	・溶解の促進 ・移行時間の短 縮	T,H,C	物理的距離が 短縮する	安全機能E	0	・地表に露出した廃棄体にヒトが 接近
	I-J			起伏量の増加によ る崩壊の発生 (深層崩壊)	廃棄体周辺の母岩が崩壊 し,廃棄体が地表に露出 する。	·露呈	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	0	・地表に露出した廃棄体にヒトが 接近
47-A	47-A	隆起速度の 増加	過去からの外挿 を上回る急激な 隆起とそれに伴う侵食	廃棄体埋没深度の 減少	廃棄体埋没深度が浅くなり酸化環境にさらされるとともに隔離機能が損なわれる。	・溶解の促進 ・移行時間の短 縮	T,H,C,G	物理的距離が 短縮する	安全機能E	0	・地表に露出した廃棄体にヒトが 接近
				起伏量の増加によ る崩壊の発生 (深層崩壊)	廃棄体周辺の母岩が崩壊 し,廃棄体が地表に露出	・露呈	T,H,M,C,G	物理的距離が 喪失する	安全機能E	0	・地表に露出した廃棄体にヒトが 接近
(2-b) 処分後経過時間50年では、10m程度の距離では1時間で、1km程度離れても1年程度で100mSv の被ばくとなる。一方で処分後経過時間が約1000年、約1万年の場合には、1年間被ばくしたとし ても数m以内に居続ける必要がある。従って1000年以上の経過時間を考える場合には、複数本のガ ラス固化体が露呈している状況とするのが現実的である。ここでは1000年以上の経過時間で複数 本のガラス固化体から被ばくする状況を検討することとし、処分システムへの影響として「廃棄 体周辺の母岩が崩壊し、廃棄体が地表に露出する」を選択した。また地質環境の変化として、「起 伏量の増加による崩壊の発生」を選択した。

(2-c) 2-a、2-bの結果から、発端事象として「隆起速度の増加」を選択した。この発端事象は、 処分場選定において回避すると想定されるが、詳細な蓋然性の評価については重要度評価で検討 した。

手順3:線量計算のモデル設計

手順2で選定した事象・プロセス連鎖について、計算すべき特徴変数とモデルを以下の表4.2.2-26に整理した。地質環境に関する詳細なモデルの設計は本検討のスコープ外であることから、重 要度評価に係る最小限の変数を扱える範囲で簡略なモデル設計とした。

	事象プロセス連鎖	特徵変数	モデル
発端事象	隆起速度の増加	地質に関する各種特性	町谷の幻光台を日子が田
		(本検討では考慮せず)	成任の科子的和兄を利用
地質環境の	起伏量の増加による崩壊の発生	隆起速度	
変化			既往の科学的知見を利用
処分システム	廃棄体周辺の母岩が崩壊し、廃棄	露呈年代	処分場位置と隆起速度のみ
への影響	体が地表に露出する		を考慮した隆起モデル
状態の変化	露呈	露呈したガラス固化体の	ガラス固化体中の核種の半
		放射能量	減期
被ばく経路	並置された体積線源への接近	ガラス固化体までの距	並置ガラス固化体の被ばく
		離、被ばく時間	線量モデル
被ばく	外部被ばく	被ばく線量	被ばく線量評価モデル

表4.2.2-26 事象プロセス連鎖の一連のモデル(外部被ばく)

以上のモデルについて、各特徴変数に対して事象発生年代ごとに100 mSvの被ばく線量となり得 る特徴変数の値を逆算して求めた。結果は以下の表4.2.2-27の通りである。また、このモデルに おいて自然事象の規模に対応する特徴変数である「隆起速度」について、科学的知見から否定で きない範囲を表に付記した。日本国内では、最大級の隆起速度で0.9 mm/年程度以上であるが、気 候変動による影響(大陸氷河の消失に伴う隆起)を含めると、平均で37 mm/年程度の値(最大の 見積で、7500年で280mの隆起)が報告されている(Lowe and Walker, 1997)。本検討では、大陸 氷河の消失に伴う隆起速度の発生は日本で想定が難しいものの、かなり保守的な設定として隆起
 速度37 mm/年が発生するとともにその隆起速度と同程度の侵食が発生することが否定できない範囲として設定した。このとき、およそ1万年程度の年代で露呈することとなった。

	事象プロセス連鎖	特徴変数	100mSvという被ばく線量から逆算される特徴変数の			
発端事象	隆起速度の増加	発生	処分直後			
地質環境の	起伏量の増加による崩	陈扫`古 庄 义	6000mm /Æ	220/左	20mm /Æ	
変化	壊の発生	座起速度 %	0000mm/ +-	320mm/ +	30mm/年	
処分システ	廃棄体周辺の母岩が崩					
ムへの影響	壊し、廃棄体が地表に	露呈年代	50 年	950 年	9,950 年	
	露出する					
状態の変化	毎日	露呈したガラス固	21 本			
	路王	化体の放射能量				
	光異された仕種須酒。	ガラス固化体まで	990 m인 도		4.4 mNF	
被ばく経路	业直された 体積 禄 保 パ	の距離	020 IIIIX (*	5.0 mb/ [4.4 11123	
	の政府	被ばく時間	500 時間/年			
被ばく	外部被ばく	被ばく線量	100 mSv以上			

表4.2.2-27 過酷事象シナリオの候補(外部被ばく)

※気候変動等の影響を考慮し、37mm/年を最大値と設定

日本国内では、最大級の隆起速度で0.9 mm/年程度である。一方で、気候変動による影響(氷河の消失に伴う隆起)を含めると、370 mm/年程度の値が確認されている。本検討では、日本では想定が難しいものの、かなり保守的な設定として370 mm/年を否定できない範囲として設定した。このとき、露呈年代がおよそ1万年程度で露呈することとした。

ここで、ガラス固化体が一定間隔で並置されていたときの接近距離と被ばく線量の関係を計算 した。被ばく状況としては、ガラス固化体の露呈した壁面から10mの距離で、農作業や建設作業等 の屋外作業を1年間、年間実活動時間として500時間従事したとした(IAEA, 1987)。処分後3万年 とすることから、オーバーパックは完全に喪失しているとした(NUMO, 2004)。廃棄体の定置方 式は決定されていないが、経済産業省資源エネルギー庁のホームページに記載されている「処分 孔竪置き方式」に従った。ここでは配置間隔については岩盤に応じて4.44 m、6.66 mといった間 隔が想定されており、それらの平均値付近を用いるとともに、計算を簡単化する目的で5 mとした。 若杉ら(2003)によると、10 mの被ばく距離の場合と比べて、被ばく距離が50mの場合には被ばく 線量が50分の1程度に減衰した。そのため、50mよりも距離の遠いガラス固化体を無視し、正面の1 本に加えて壁面の左右10本分(計21本)を評価対象とした。また、坑道間の距離を10 mとすると、 岩盤による遮へいを考えれば、露呈している廃棄体の後方(土砂内)にある廃棄体からの影響は 無視できた。以上の条件を図示化したものが図4.2.2-18である。



図4.2.2-18 廃棄体の露呈した壁面からの外部被ばく

これらの条件と表4.2.2-24及びガラス固化体表面からの距離について内挿して得られた被ばく 線量率から被ばく線量を計算した。本試行では処分後9,950年後の被ばく線量率を用いて評価を行 った。各ガラス固化体からの被ばく線量を加算して評価をすると、ガラス固化体までの距離が4.4m 以下で、被ばく線量が100mSv以上となった。以上から、以下の表4.2.2-28のようなシナリオが考 えられた。

	事象プロセス連鎖	特徵変数	過酷事象の範囲	
発端事象	隆起速度の増加	発生	処分直後	
地質環境の	お仕事の増加による最適の発生	陈扫冲在	2 0日-01 2 7日-01/年	
変化	旭仏里の増加による朋家の光生	座起迷皮	3.0E+01 \sim 3.7E+01 mm/4	
処分システ	廃棄体周辺の母岩が崩壊し、廃棄	雪日年代	8,036 ~ 9,950 年	
ムへの影響	体が地表に露出する	路主中11		
状態の変化	<u>क</u> –	露呈したガラス固化体の放	01 +	
	路王	射能量	21 4	
地洋ノ奴政	並罢された仕穂領源。の拉浜	ガラス固化体までの距離	4.4 m以下	
倣はく産崎	业直された评慎禄保への按坦	被ばく時間	500 時間/年	
被ばく	外部被ばく	被ばく線量	100 mSv以上	

表4.2.2-28 過酷事象シナリオの例(外部被ばく)

2) 地下水シナリオ条件

手順1:被ばく経路の指定

本項は、地下水を介して被ばくに至るケースを前提としているため、放射性核種が地下水によって移行し、生活圏に到達し、飲料水として摂取することで被ばくする経路を想定した。 手順2:シナリオ候補の選定

100mSv に達するか否かの検討結果(4.2.2(1)3))より、100mSv に達する条件として、人工バリアの機能が劣化し、かつ、母岩・断層中の地下水流速に係る機能が劣化するケース(解析ケース2-1)を事例として選択した。懸念事項リストから該当する項目を抜き出したものが、以下の表4.2.2-29 である。本試行では事象・プロセスの連鎖として、「断層の派生または新規発生によって、廃棄体の破損・変形を伴う水みちの形成」されることを選択した。

	発端事象	ł	也質環境の変化	処分システムへの影響	状態の変化	変化する地質 環境条件	対応する安全機能の劣化・表	(失	地下	水を経由した被ばくにつながる可能性のある事象 (ガラス固化体にはオーバーパックを含む)
	1						ガラス間化体からの放射性核種の溶出が		該当	事例
1-A		処分施設を直撃する	火山噴火の未遂	地表には達しないが、廃棄体が破壊されパリア機能	・溶解の促進	T.H.M.C.G	促進される 緩衝材が破壊され 核種の溶解度の増	安全機能A	0	ガラス固化体の安全機能喪失
		マグマの貰入	XHRXXXXX	が損なわれる	/11/#** KLE	1,1,1,1,0,0	級面利が破壊され、後程の溶解度の増加・ 加・移行速度の増加・吸着性能の低下が 生じる	安全機能B	0	 ・母岩、断層のKdが低下 ・緩衝材の安全機能喪失
-	マグマ上昇経路の 変化・新生						ガラス固化体からの放射性核種の溶出が (R)# される	安全機能A	0	・母岩, 断層のKdが低下
1-B		マグマが処分場近傍	に達して、地下水が高温、低pHとな	分配係数、溶解度が変化し、パリア機能が劣化する	 溶解の促進 核種濃度の増加 	T.C	緩衝材中に高温熱水が浸潤し、核種の溶			
		Ψ.					解度の増加・移行速度の増加・吸着性能 の低下が生じる	安全機能B	0	・緩衝材の安全機能劣化
							ガラス固化体からの放射性核種の溶出が 促進される	安全機能A	0	・ガラス固化体の安全機能喪失
				廃薬体と地下水の接触面積が増加し、新たな移行経	・溶解の促進		緩衝材が破壊され、核種の溶解度の増		-	
			廃業体の破壊を伴う水みちの形成	路が形成される。	・移行時間の短縮	H,C,G	加・移行速度の増加・吸着性能の低下が 生じる	安全機能B	0	・ガラス固化体の安全機能喪失
							母岩中での核種の移行が促進される	安全機能C	0	 移行距離の短縮 ・地下水流速の増加(透水性の変化)
							ガラス固化体からの放射性核種の溶出が	安全機能A	0	・ガラス固化体の安全機能喪失
				廃棄休と地下水の接触両請が増加し、廃棄休が高			促進される 経衛材が破壊され 核語の溶解度の増		_	
			廃業体の破壊を伴う深部流体上昇 経路の形成	温・低pHの地化学環境にさらされる。また、新たな移 行経路が形成される。	- 18 - な移 ・移行時間の短縮	T.H.M.C	加・移行速度の増加・吸着性能の低下が 生じる	安全機能B	0	・緩衝材の安全機能喪失
							母岩山での核種の移行が促進される	安全機能C	0	 母岩、断層のKdが低下 移行距離の短縮
1-F		岩盤の破壊・破砕帯 の形成	内容はの1時まだわたいますたの					XIMEO	-	・地下水流速の増加(動水勾配の変化) ・教行55時の転給
			形成	廃棄体の近傍に新たな移行経路が形成される。	・移行時間の短縮	н	母岩中での核種の移行が促進される	安全機能C	0	 ・地下水流速の増加(透水性の変化)
							温度の工手にようて、カラス面で体からの 放射性核種の溶出が促進される 経衛材の操作がまた」 核類の溶解度の	安全機能A	0	・ガラス固化体の安全機能劣化
			廃棄体の破壊を伴わない深部流 体上昇経路の形成	廃棄体周辺の地化学環境が高温・低pH環境に変化 する。	 溶解の促進 移行時間の短縮 	T.H.C	増加・移行速度の増加・吸着性能の低下 が生じる	安全機能B	0	・緩衝材の安全機能劣化
							母岩中での核種の移行が促進される	安全機能C	0	 母岩、断層のKdが低下 移行距離の短縮
										 ・地下水流速の増加(動水勾配の変化)
					・溶解の促進		温度の上昇によって、カラス面化体からの 放射性核種の溶出が促進される	安全機能A	0	・ガラス固化体の安全機能劣化
			摩擦熱の発生	廃業体周辺が高温となる。	(母岩の溶融と再固結)	T,C	緩衝材の機能が劣化し、核種の溶解度の 増加・移行速度の増加・吸着性能の低下	安全機能B	0	・母岩, 断層のKdが低下 ・経衛材の安全機能変化
							が生じる			微国的切女主旗能务16
	断層の派生または 新規発生		廃棄体の破損・変形を伴う水みち の形成	廃棄体と地下水の接触面積が増加し. 新たな移行経 路が形成される。	 溶解の促進 移行時間の短縮 	H,M,C	促進される	安全機能A	0	 ・ガラス固化体の安全機能劣化 ・ 教行55時のに統
					0.12-0.00		母岩中での核種の移行が促進される	安全機能C	0	・地下水流速の増加(透水性の変化)
							温度の上昇によって、ガラス固化体からの 核種の溶出が促進される	安全機能A	0	・ガラス固化体の安全機能劣化. 喪失
			<u> 広華</u> はの破損, 赤形た伴う深刻流	廃棄体と地下水の接触面積が増加し、廃棄体が高	、溶解の促進		緩衝材の機能が劣化し、核種の溶解度の			
		断層変位に伴って しゅう曲軸・撓曲が形 成されしゅう曲軸に 沿って割れ目が発生	体上昇経路の形成	温・低pHの地化学環境にさらされる。また、新たな移 行経路が形成される。	・移行時間の短縮	T,H,M,C	増加・移行速度の増加・吸着性能の低下 が生じる	安全機能B	0	・緩衝材の安全機能劣化. 喪失
							母半中での核師の移行が促進される	安全撮影の	0	・母岩, 断層のKdが低下 ・発行55時の短線
1-H	1						は日十 (0)101至019115-10222100	X 1 1 MHO	Ŭ	 ・地下水流速の増加(動水勾配の変化)
			廃棄体の破損・変形を伴わない水 みちの形成	廃棄体に接触した地下水の新たな移行経路が形成される。	・移行時間の短縮	н	母岩中での核種の移行が促進される	安全機能C	0	 移行距離の短縮 ・地下水流速の増加(透水性の変化)
							温度の上昇によって、ガラス固化体からの	安全機能A	0	・ガラス固化体の安全機能劣化
		断層変位に伴って しゅう曲・挽曲が形成 され隠起する	廃棄体の破損・変形を伴わない深 部流体上昇経路の形成	廃棄体周辺の地化学環境が高温・低pH環境に変化 する。	 溶解の促進 移行時間の短縮 	T,H,C	緩面材の機能が劣化し、核種の溶解度の 増加・移行速度の増加・吸着性能の低下 が生じる	安全機能B	0	・緩衝材の安全機能劣化
							N-100			 母岩, 断層のKdが低下
						f	母岩中での核種の移行が促進される	安全機能C	0	 移行距離の短縮 ・地下水流速の増加(動水勾配の変化)
							ガラス固化体からの放射性核種の溶出が 促進される	安全機能A	0	・ガラス固化体の安全機能劣化
			断層変位に伴って しゅう曲・機曲が形成 され遅起する 後葉体理没深度の減少 なわれる。	5-00 - 10 W					・母岩、断層のKdが低下	
1-J				しゅう曲・撓曲が形成 廃棄体埋没深度の減少 おわれる。 移行時間	・溶肿の促進 ・移行時間の短縮	T.H.C	母岩中での核種の移行時間が促進される	安全機能C	0	 ・地下水流速の増加(透水性の変化,動水配の変化)
							物理的影響が伝統する	中全播他口	_	教行明確の知道
							199-18 () HEIRE () 'ALL RE ()	X ± 1x mc	Ŭ	
							母岩中での核種の移行時間が短縮する	安全機能C	0	 ・母若, 断層のKdが低ト ・地下水流速の増加(動水勾配の変化)
2-A	周辺の火山の噴 火	火砕流の発生		地表付近の温度が上昇し、地下水流動場の変化ある いは母岩の変質が進行する。	 ・移行時間の短縮 ・母岩強度の劣化 	短縮 劣化 T.H.M	緩衝材の機能が劣化し、核種の溶解度の 増加・移行速度の増加・吸着性能の低下	安全機能B	0	・經衛材の安全機能変化
							が生じる			
			地下水面が上昇し動水勾配が大き くなる	廃棄体と接触した地下水の流速が速くなる。	・移行速度の増加	н	母岩中での核種の移行時間が短縮する	安全機能C	0	 ・地下水流速の増加(動水勾配の変化)
							ガラス固化体からの放射性核種の溶出が 促進される	安全機能A	0	 ・ガラス固化体、緩衝材の安全機能劣化 ・母岩、断層のKdが低下
4-C	気候変化	降水量の増加	削剥. 下刻の促進	廃業体埋没深度が浅くなり酸化環境にさらされるとと	 溶解の促進 発行経路の短縮 	T.H.C	母岩中での核種の移行時間が短縮する	安全機能C	0	 移行距離の短縮 地下水流速の増加(透水性の変化,動水
					19131240 097448		物理的距離が短線する	安全爆影日	0	配の変化) ・ 発行距離の短線
		除水果の減小	地工业演業具の減小	地下水位の低下により酸化帯の下限が深くなり、母	政任時期の伝統		酸化帯中で母岩の吸着性能が低下し、放	中全機能の	0	 ・母岩, 断層のKdが低下
		一小王の病グ	~ 日小四支里の病少	岩の吸着性能が低下する。	-13-11 m1 m1 m1 v2 mm	.1,0	射性核種の移行が促進される ガラス固化体からの放射性核種の溶出が	メエ版服U 安全増能∧	0	・地下水流速の増加(透水性の変化)
6-4		海水港のトラ	沿岸侵食によって海岸線が後退す	廃棄体埋没深度が浅くなり酸化環境にさらされるとと	・溶解の促進	тнс	促進される 母岩中での核麺の移行時間が短線ナズ	ヘニ1% HLA 安全播能の	0	・母岩, 断層のKdが低下
•		/4//	8	もに隔離機能が損なわれる。	・移行時間の短縮	1,11,0	物理的距離が短縮する	安全機能F	0	 ・地下水流速の増加(動水勾配の変化) ・ 移行距離の短縮
							ガラス固化体からの放射性核種の溶出が	安全撮能∧	0	 ・母岩, 断層のKdが低下
			地下水が淡水化する	相対的に酸化環境・低イオン濃度となり、溶解が促進 される	・溶解の促進	H,C	促進される 緩衝材の機能が劣化し、核種の溶解度の	XINA		 ・ガラス固化体の安全機能劣化 ・母岩、断層のKdが低下
	海水準の変化						増加・移行速度の増加・吸着性能の低下 が生じる	安全機能B	0	 ・緩衝材の安全機能劣化 ・地下水流速の増加(動水勾配の変化)
6-B		海水準の低下					ガラス固化体からの放射性核種の溶出が 促進される	安全機能A	0	 母岩、断層のKdが低下 ガラス固化体の安全機能劣化
	B	M1/1-1/16-1	日本甘水王ホルエート7本来け	広瀬什よびみん 深地につた さん 7 ししも (一戸前部地)がよび 垣			緩衝材の機能が劣化し、核種の溶解度の 増加・移行速度の増加・吸着性能の低下	安全機能B	0	・母岩, 断層のKdが低下 ・経衛材の安全機能変化
			して して して して して して して して して の 施来体 単 没深度の減少	施業体が酸化環境にさらされることもに隔離機能が損なわれる。	・移行経路の短縮	T,H,C	が生じる	古 6 博 # 6	-	
							は一日中での核理の移行时间が短期9 つ	安主機能し	0	・地下水流速の増加(動水勾配の変化)
							初理的距離が短縮する ガラス固化体からの放射性核種の溶出が	女王惯能E	0	 移行距離の短縮 ・母岩, 断層のKdが低下
							促進される	女王惯能A	0	・ガラス固化体の安全機能劣化
46-A	-A 5	熱水・深部流体の上	廃棄体と接触した熱水、深部流体	廃棄体が高温、低pHの地化学環境にさらされる。ま	・溶解の促進	T.H.C	緩衝材が破壊され、核種の溶解度の増 加・移行速度の増加・吸着性能の低下が	安全機能B	0	 母岩、断層のKdが低下 緩衝材の安全機能劣化
1		ティーCreat NU 馮田	∽∽-□3≮ *∨>/历山社时切形队	1~1 m1~10 11 m1	以正成及い后加		±00			 母岩, 断層のKdが低下
	熱水・深部流体上 昇経路の変化・形						母岩中での核種の移行が促進される	安全機能C	0	 地下水流速の増加(動水勾配の変化) 移行距離の短縮
_	成						ガラス固化体からの放射性核種の溶出が 促進される	安全機能A	0	・母岩. 断層のKdが低下 ・ガラス固化体の安全機能劣化
46-0		熱水・深部流体の上 廃薬体と熱水・深部流体との 昇	廃業体と熱水・深部流体との接触	廃棄体が高温、低pHの地化学環境にさらされる。	・溶解の促進	T,C	緩衝材が破壊され、核種の溶解度の増 加・移行速度の増加・吸着性能の低下が	安全機能B	0	 母岩、断層のKdが低下 経術材の安全場的ない
		(地表へは湧出しない)					生じる			 ・移行距離の短縮
			母岩の変質	みるの 2010 20 20 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	・移行時間の短縮	н	母岩中での核種の移行時間が短縮する	安全機能C	0	 ・地下水流速の増加(透水性の変化、動水配の変化)
1	1	1	1	1	1	1	ガニフ囲ルはからの抜射性技術の深出が	1	1	

表 4.2.2-29 人工バリアの劣化及び母岩・断層中の地下水流速の変化に係る事象

								促進される	安全機能A	0	・ガラス固化体の安全機能劣化
4	47-6		過去からの外挿を上 回る急激な隆起とそ	廃棄体埋没深度の減少	廃棄体埋没深度が浅くなり酸化環境にさらされるとと	・溶解の促進	T.H.C.G	緩衝材が破壊され、核種の溶解度の増加・ 加・移行速度の増加・吸着性能の低下が 生じる	安全機能B	0	・母岩. 断層のKdが低下 ・緩衝材の安全機能劣化
		:	れに伴う侵食		もに吶離機能が損なわれる。	・移行時間の短幅		母岩中での核種の移行時間が短縮する	安全機能C	0	 ・母岩, 断層のKdが低下 ・地下水流速の増加(動水勾配の変化)
	隆起退	速度の増加						物理的距離が短縮する	安全機能E	0	・母岩, 断層のKdが低下 ・移行距離の短縮
								ガラス固化体からの放射性核種の溶出が 促進される	安全機能A	0	・母岩、断層のKdが低下
4	47-В		過去からの外挿を上 回る急激な隆起とそ れに伴う風化の進行	母岩の風化	母岩の強度が低下し孔腺が増加することで、水理特 性が変化する。	 溶解の促進 移行時間の短縮 	の促進 時間の短縮 	母岩中での核種の移行時間が短縮する	安全機能C	0	・地下水流速の増加(透水性の変化, 動水勾 配の変化)
								物理的距離が短縮する	安全機能E	ο	・移行距離の短縮
								ガラス固化体からの放射性核種の溶出が 促進される	安全機能A	0	 ・母岩、断層のKdが低下 ・ガラス固化体の安全機能劣化
4	48-A		泥火山が処分場を破 壊する	泥ダイアピルの形成 (噴出未遂)	地表には達しないが、廃薬体が破壊されパリア機能 が損なわれる	・溶解の促進	T,C	緩衝材が破壊され、核種の溶解度の増加・移行速度の増加・移行速度の増加・吸着性能の低下が 生じる	安全機能B	0	 母岩、断層のKdが低下 緩衝材の安全機能劣化 地下水流速の増加(透水性の変化、動水勾配の変化) 移行距離の短縮
	異常間	間隙水圧						温度の上昇によて、ガラス固化体からの 核種の溶出が促進される	安全機能A	0	 ・母岩、断層のKdが低下 ・ガラス固化体の安全機能劣化
4	(淝火山) 48-B	сш)	泥チャンバーの形成	形成 高温地下水の流入 分配係数 溶射	分配係数。溶解度が変化し、 バリア機能が劣化する	 溶解の促進 核種濃度の増加 	T.C	緩衝材の機能が劣化し、核種の溶解度の 増加・移行速度の増加・吸着性能の低下 が生じる	安全機能B	0	- 母岩、断層のKdが低下 ・緩衝材の安全機能劣化
						母岩中での核種の移行が促進される	安全機能C	0	 ・母岩,断層のKdが低下 ・地下水流速の増加(動水勾配の変化) 		

4-60

手順3:線量計算のモデル設計

手順2で選定した事象・プロセス連鎖について、解析評価を行った。本項の検討は地下水を介した被ばくを前提としているため、線量計算のモデルは従来の地下水移行モデルを用いた。

具体的には、当該事象・プロセス連鎖において、どの様な条件で100mSvに達するか否か(100mSvに 達する条件のバウンダリ)の分析を行った。本検討では、100mSvに達する条件として、人工バリアの 機能が劣化し、かつ、母岩・断層中の地下水流速に係る機能が劣化するケースを想定した。その ため、バウンダリを分析するためのパラメータとしては、人工バリアの機能が劣化する時期、及 び母岩・断層中の地下水流速を選択した。それらの組み合わせ解析の結果を表4.2.2-30に示す。

表4.2.2-30 100mSvに達するか否かに係るパラメータのバウンダリ分析結果

人エバリア (安全機能A,B)	天然/	天然バリア (安全機能C~E)				
オーバーパック ガラス固化 緩衝材	母岩・断層中の 地下水流速	断層移行距離	母岩・断層Kd	最大線量 (mSv/yr)	ピーク時期 (yr)	支配核種
× (100年後)	x100 (100年後)	0	0	267. 700	148	Cs-137
× (100年後)	x75 (100年後)	0	0	103. 200	160	Cs-137
× (100年後)	x50 (100年後)	0	0	19.680	184	Cs-137
× (150年後)	x200 (150年後)	0	0	456. 200	174	Cs-137
× (150年後)	x150 (150年後)	0	0	240. 900	181	Cs-137
× (150年後)	x100 (150年後)	0	0	80. 500	198	Cs-137
× (200年後)	x10000 (200年後)	0	0	10, 766. 000	201	Am-241, Cs-137, etc.
× (200年後)	x1000 (200年後)	0	0	1, 475. 000	203	Cs-137, Am-241, Sr-90
× (200年後)	x200 (200年後)	0	0	145. 600	224	Cs-137
× (200年後)	x150 (200年後)	0	0	76.880	231	Cs-137
× (300年後)	x1000 (300年後)	0	0	269. 700	450	Am-241
× (300年後)	x500 (300年後)	0	0	81.790	650	Am-241

(黄色は100mSv/yr以上のケース)

これにより、人工バリアの機能が劣化する時期、及び母岩・断層中の地下水流速がどの様な範囲にある場合に100mSvに達するのか、また、達しないのかを明らかにすることができた。100mSvに達する範囲を視覚的に表現したものを表4.2.2-31及び図4.2.2-19に示す。

表4.2.2-31 100mSvに達するか否かの	ドウンダリ	(黄色は100mSv/vr以上のケ	ース)
--------------------------	--------------	--------------------------------------	-----

被ばく線量		母岩・断層中の地下水流速(レファレンスからの倍数)								
(mSv)		50	75	100	150	200	500	1000		
	100	19.680	103. 200							
人工バリアの	150			80.500	240. 900					
劣化時期(年)	200				76.880	145.600				
	300						81.790	269. 700		



図 4.2.2-19 100mSv に達するか否かのバウンダリ

地下水の流向・流速を測定可能なツールの現状は、測定方法によって異なるものの流速10⁻⁷m/s ~10⁻³m/sの範囲であり(加藤, 2003)、地下深部(深度数百m以深)を対象としたツールはない。 このため、地下水深部の地下水流速の実測事例はない。

地下水流速(ダルシー流速)は、透水係数と動水勾配の積として計算される。

地下深部の岩盤の透水係数は、10⁻¹²~10⁻⁶m/sオーダーの幅を有し、10⁻¹⁰~10⁻⁸m/sオーダーを中 心に分布した(核燃料サイクル開発機構,1999a)。また、透水係数と割れ目本数の関係によれば、 深度400m以深では2本/m程度の割れ目が卓越するものの6本/m程度の割れ目が存在することもあり

(核燃料サイクル開発機構,1999a)、割れ目本数が多いほど、透水係数が高くなる傾向が認めら れた。このことを踏まえると、地殻変動や断層活動に伴い割れ目が発達した場合、数倍から数百 倍程度の透水性の変化は生じ得ると考えられた。

断層破砕帯の透水性については、断層粘土や断層角礫等の有無により異なっており、例えば、 断層粘土を有する断層の透水性は10⁻⁸~10⁻⁵m/s、断層角礫が主として充填された断層の透水性は 10⁻⁶~10⁻³m/sオーダーを有するとされた(田中,井上,1995)。徳永(1999)は、平成7年1月17日 に発生した兵庫県南部地震に伴い発生した淡路島北部における地下水変動データを基に、地震前 後の透水係数の変化を推定した。その結果によれば、淡路島北部地域における地下水変動の主た る原因は、地震に伴う透水係数の増大であると考えられ、少なくとも5倍以上は透水係数が大きく なっていると推定された。

地表付近の動水勾配は、地形の影響を受けており、低地では0.067~0.000(平均0.008)、丘陵 では0.100~0.001(平均0.016)、山地では0.231~0.005(平均0.061)とされた(核燃料サイクル 開発機構,1999a)。東濃鉱山周辺を対象とした地下水流動解析の結果によれば、深度と動水勾配 の関係は、深度0~500mの動水勾配は0.02付近にピークが認められばらつきが大きいが、深度500 ~1000m及び深度1000~1500mの動水勾配は0.02付近にピークが認められるものの大部分が0.01~ 0.04の範囲であった(柳澤ほか,1992)。このことから、地下深部の動水勾配は、10⁻²オーダーで 大きく変化しないとの知見が得られている。

上述した透水係数の変化、地下深部での動水勾配の範囲を踏まえると、地下水流速は、数倍~ 数百倍もしくはそれ以上の変化を生じる可能性があると考えられた。

以上の分析結果を踏まえ、過酷事象シナリオの例を描出した結果を表 4.2.2-32 に示す。

	事象プロセス連鎖	特徵変数
発端事象	断層の派生または新規発生	発生:処分直後~
地質環境の	水みちの形成による母岩・断	流速:レファレンスケースの数十倍以
変化	層中の地下水流速の増大	上
処分システ	廃棄体の破損、人工バリアの	時期:処分直後~
ムへの影響	劣化	・ガラス固化体から地下水への放射
		性核種の移行を抑制する機能の喪失
		・緩衝材間隙水中での低い核種溶解
		度に係る機能の喪失
		・緩衝材中での小さな物質移行速度
		に係る機能の喪失
		・緩衝材中での核種移行遅延(核種の
		吸着)に係る機能の喪失
状態の変化	溶解の促進	
	移行時間の短縮	
被ばく経路	地下水移行の後、飲料水摂取	
被ばく	経口被ばく	被ばく線量:100mSv以上

表4.2.2-32 過酷事象シナリオの例(地下水移行)

(4) 重要度評価/対策技術の検討

1) 重要度評価の事例

重要度評価の事例として、2つの過酷事象シナリオ(マグマ上昇経路の変化・新生及び爆発的噴 火を発端事象とした吸入摂取による内部被ばく、断層の発生及び廃棄体の破損・変形を伴う水み ちの形成を事象・プロセス連鎖とした地下水の経口摂取による内部被ばく)を評価した。試行の ため、評価者が専門家知見を有するとして評価を実施し、オプション的な指標である社会的影響 を除く蓋然性・影響範囲・不確実さを評価した。その後、総合的な優先順位を評価した。

①マグマ上昇経路の変化・新生及び爆発的噴火を発端事象とした吸入摂取による内部被ばくの過 酷事象シナリオ

ここでは、重要度評価を行うためにマグマ上昇経路の変化・新生及び爆発的噴火を発端事象とした吸入摂取による内部被ばくのシナリオを事例として表 4.2.2-33 に示すシナリオを想定した

	事象プロセス連鎖	特徵変数	過酷事象の範囲
発端事象	マグマ上昇経路の変化・新生	発生	1,000 年
地質環境の	処分施設を直撃するマグマ貫入に	上送は古汉	9 9E+09 - 4 EE+09
変化	よって、火山が噴火する	八垣峡直住	2.8E+02 ~ 4.5E+02 m
処分システ	廃棄体の破片や溶融した廃棄体が	マグマ供給量	1.0E+05 m3/日
ムへの影響	火山灰と一緒に噴出する	損壊廃棄体数	2.4E+02 ~ 6.4E+02 本
状態の変化	地表放出	噴出物中の放射能濃度	9.3E-10 ~ 2.4E-09 本/g
被ばく経路	核種が拡散した大気を吸入する	大気中の放射能濃度	9.3E-10 \sim 2.4E-09 本/m ³
被ばく	内部被ばく	被ばく線量	$100 \sim 260 \text{ mSv}$

表4.2.2-33 重要度評価に用いた過酷事象シナリオ(吸入摂取による内部被ばく)

· 蓋然性評価

当該過酷事象シナリオの蓋然性については、以下の式 4.2.2-14 で概算できる。式中の添え 字は表 4.2.2-34 に示した No. に対応している(以下、同様の表現方法を用いた)。

(当該過酷事象シナリオの蓋然性)=(P_{1-a}+ P_{1-b} +P_{1-c})× P₂ × P₃× P₄× P₅× P₆

式 4.2.2-14

以下に、全体の蓋然性を評価するために必要な個々の蓋然性と評価する際の参考情報を記 載した。

分類	No.	必要な蓋然性	評価の際の参考情報
事 象 発生	1-a	処分場に、閉鎖措 置後 1000 年程度 で想定外の新た な火山が形成(噴 火)する確率	 ・地層処分のサイト選定の要件として明示されている第四紀火山から半径 15kmの範囲は、第四紀火山の中心から個別火山の距離の統計処理結果に基づき、全国一律の評価基準を設けたものであり、約97%の第四紀火山が半径 15kmの範囲内に個別の火山を包含していることを根拠としている。 ・有史時代において、新たな火山の発生はなく、現在発生している火山は1火山体の領域内で生じているとし、想定外の火山が新たに形成するとした。 (→有史以来、発生しなかった事象が発生する確率を保守的な推計として 算出)
	1-b	1000 年後に 15km 以上離れた火山 に向けて、マグマ が貫入する確率	 ・半径 15km を超えた地点に貫入岩等の存在が確認されれば、サイト選定上はその範囲を考慮して処分場の設置領域を選定する必要がある。 ※マグマが貫入する範囲を想定した評価を行うよりも、現在知見の不足として新たな火山の形成の有無で評価することが妥当。(→P_{1-a}であわせて評価し、評価外とする。)
	1-с	調査等で 1000 年 後に火山が形成 され噴火する環 境であることを 見逃す確率	・地質調査における不確実性を評価する事象が見当たらないため、今回の評価では評価外とする。
火道域	2	10 ⁵ m ³ /日の規模の 噴火において、直 径 280m 以上の火 道域のマグマ移 動が生じる確率	 ・火道直径と噴出量・規模の関係性を一義的に決定する知見は得られていない。 ・雲仙普賢岳における火道域は 400m であるが、平成噴火の火道は約 30m、噴出率は 0.1×10⁵~6×10⁵ m³/day かつ総噴出量が 2.0×10⁸ m³ である。一例ではあるが、今回想定する火道直径は過剰評価の可能性がある。 (→噴出量 10⁵m³の規模の噴火において、火道直径が 280m を満たない蓋然性が高いが、保守的な仮定として 1 とする。)
噴 火 規模	3	噴 火 規 模 が 10 ⁵ m ³ /日程度であ る確率	・噴出量10 ⁵ m ³ 程度の噴火は、小規模・高頻度である(2017年の新燃岳の噴火と同程度) ・この程度の噴火記録は、地質学的な記録としては保存しにくく、情報がない。 (→保守的に1とする。)
処 分 場 直 撃	4	上記のマグマ移 動が地層処分場 を直撃し、廃棄体 240本程度以上が マグマに飲み込 まれて損傷・融解 する確率	・保守的に、P _{1-a,b,c} の事象によって、地層処分場に影響を与えた場合は必然 的に廃棄体 240 本程度以上を飲み込むとする。 (→日本のいずれかの場所における火山の形成(及び噴火)が地層処分場に 直撃する確率を推計)
噴出	5	上記の損壊・溶融 した廃棄体が火 山灰とともに噴 出する確率	 ・地表に放出された噴出量は算出可能(地質学的証拠として保存されている場合のみ)であるが、地殻中にとどまっているマグマ量を推定することは困難(計測事例なし) ※処分場を通過したマグマがすべて火山灰と仮定することが保守的(→保守的な仮定として1とする。)
吸入	6	 ハザードソース 近郊に滞在して いた住民が、1時 間以上、火山灰を 吸入する確率 	・火山噴火した際に、必ず1時間以上住民が火山灰を吸入すると仮定する ことが保守的(→保守的な仮定として1とする。)

上記の情報整理を踏まえ、この過酷事象シナリオの蓋然性を以下の通り概算した。なお、「有 史に1度も発生しなかった事象が発生する確率」と、「処分場で火山形成が起こる確率」につい ては、それぞれ、「原子炉の確率論的安全評価 (PRA)の考え方に基づき、発生頻度に関して対数 正規分布 (エラーファクタ 20)を仮定し、5000年に1度の発生を上限とした時の平均値」、「処 分場面積と日本の国土面積の比率」で求めた。具体的な計算結果は以下の通りである。 (蓋然性)=(P_{1-a}+ P_{1-b} +P_{1-c}) × P₂ × P₃× P₄× P₅× P₆

- = $P_{1-a} \times 1 \times 1 \times P_4 \times 1 \times 1$
- = (有史(5000 年)に1 度も発生しなかった事象が発生する確率) × (処分場で火山形成が起こる確率)
- = (中央値) /exp $(-1/2 \times (\ln(20)/1.645)^2) \times (10 \text{km}^2/378000 \text{km}^2)$
- = $(2 \times 10^{-5}/0.19) \times 2.65 \times 10^{-5}$
- = $1.05 \times 10^{-4} \times 2.65 \times 10^{-5}$
- $= 2.78 \times 10^{-9}$
- · 影響範囲評価

```
当該過酷事象シナリオの影響範囲については、以下の式 4.2.2-15 で概算できる。
(当該過酷事象シナリオの影響範囲) = N<sub>1</sub>+ N<sub>2</sub> +N<sub>3</sub> 式 4.2.2-15
```

表 4.2.2-35 に、影響範囲を評価するために必要な個々の影響範囲(人数)と評価する際の 参考情報を記載した。

分類	No.	必要な情報	評価に関する情報
事象発生に	1	なし (不要)	-
直接的に関			
与する人数			
処分場従事	2	閉鎖措置後 1000 年程度後の処分場従事者 粉	閉鎖後のため0人
者数		<u>3</u> 2	
一般公衆数	3	100mSv を超える範囲に存在する住民数。 保守的に、火山の新たに発生しても避難 等はしていないことを想定する。(発端事 象の種類(1-a, 1-b, 1-c)ごとに想定する 一般公衆数が異なれば、それぞれの住民 数)	・関連研究(服部、2016)の火山噴火におけ る降灰堆積量の数値シミュレーションを踏 まえると、(総放出量は10 ⁷ m ³ だが、一度の 噴出量は10 ⁷ m ³ 程度と仮定)火口から約12km が今回のシナリオの100mSvに相当する、火 山灰の堆積量となる。 ・偏西風の影響等もあり、影響範囲は単純な 円ではない。(→保守的に半径6km円の範囲 に含まれる平均的な住民数を仮定する。)

表4.2.2-35 影響範囲評価に必要な情報整理

上記の情報整理を踏まえ、この過酷事象シナリオの影響範囲を以下の通り概算した。 (当該過酷事象シナリオの影響範囲) = $N_1 + N_2 + N_3$

= 0 + 0+ (6km半径の円面積) × (日本の人口密度)

=38000 人程度

・ 不確実さ評価

蓋然性評価や影響範囲評価において不確実さを含む事項を、表 4.2.2-36 に整理した。

分類	No.	不確実さの情報
蓋然性に	1	有史時代において新たな火山の発生がないことから確率を統計的に推計しているが、時期
関する不		を週小評価していることで数桁オータで蓋然性が過大評価になる可能性がある。また、火 山形成のメカニズムについてけ「新たた火山の発生がたい」ことからも、知見が十分でた
		い部分もあり、このことも蓋然性を大きくする要因となる。
催美さ	2	サイト選定の効果について、保守的な仮定として含めていないが、約97%の第四紀火山が
	_	火山の中心半径 15km の範囲内に含まれることを用いると、2 桁オーダで過大評価している
		可能性がある。
	3	サイト調査において火山形成環境を見逃す確率を試行として0としたが、地質調査の不確
	-	実性を含める必要があり、過小評価している。
	4	噴火規模の確率について小規模の噴火であるため保守的に1としたが、1桁オーダ程度で
	1	過大評価している可能性がある。
	5	噴火規模に対して火道直径が大きいと考えられるため、過大評価している可能性があるが、
	U	廃棄体が溶け込む本数の問題であるため、蓋然性への影響は小さい。
	6	廃棄体を280本程度以上飲み込むことは必然ではないが、地層処分場に直撃しているため、
	0	蓋然性への影響は小さい。
	7	住民が1時間以上、火山灰を吸入する確率は情報に基づく仮定ではなく、防護策(避難等)
	•	を取る可能性があるが、蓋然性への影響は小さい。
影響新囲	8	参考事例が完全に一致した事例でないため、不確実性があるが、影響範囲への影響は小さ
	0	い。また、火道域直径が大きければ 100mSv に至る噴出量と範囲が広くなるが、総放出量に
に関する		保守的な仮定を置いたことから影響範囲への影響は小さい。
不確害さ	9	一般的に偏西風の影響があり、東方に流れた 12km の範囲になるため、今回の円での仮定は
小唯天で	Ŭ	過大評価であるが、影響範囲への影響は小さい。
	10	火山から12km範囲の住民数を日本の人口密度で求めているが、1桁オーダ程度で過大・過
	10	小評価の可能性がある。

表 4.2.2-36 不確実さ評価に必要な情報整理

②断層の発生及び廃棄体の破損・変形を伴う水みちの形成を事象・プロセス連鎖とした地下水の 経口摂取による内部被ばくの過酷事象シナリオ

ここでは、重要度評価を行うために断層の発生を発端事象とした、廃棄体の破損・変形を伴う 水みちの形成を事象・プロセス連鎖とした地下水の経口摂取による内部被ばくを事例として表 4.2.2-37 に示すシナリオを想定した。

	事象プロセス連鎖	特徵変数
発端事象	断層の派生または新規発生	発生:処分直後~
地質環境の	水みちの形成による母岩・断層中	流速:レファレンスケースの数十倍以上
変化	の地下水流速の増大	
処分システム	廃棄体の破損、人工バリアの劣化	時期:処分直後~
への影響		・ガラス固化体から地下水への放射性核種
		の移行を抑制する機能の喪失
		・緩衝材間隙水中での低い核種溶解度に係
		る機能の喪失
		・緩衝材中での小さな物質移行速度に係る
		機能の喪失
		・緩衝材中での核種移行遅延(核種の吸着)
		に係る機能の喪失
状態の変化	溶解の促進	
	移行時間の短縮	
被ばく経路	地下水移行の後、飲料水摂取	
被ばく	経口被ばく	被ばく線量:100mSv以上

表4.2.2-37 重要度評価に用いた過酷事象シナリオ(地下水移行)

· 蓋然性評価

当該過酷事象シナリオの蓋然性については、以下の式 4.2.2-16 で概算できる。

(当該過酷事象シナリオの蓋然性)= (P_{1-a} × P_{1-b} + P_{1-c}) × P_{1-d} × P₂ × P₃ × P₄
 式 4.2.2-16

表 4.2.2-38 に、全体の蓋然性を評価するために必要な個々の蓋然性と評価する際の参考情報を記載した。

分類	No.	必要な情報	評価に関する情報
事象発生	1-a	処分場に断層が発生 する確率	・地層処分場に断層が直撃する確率を日本と処分場面積の関係 から求める。(→第2次取りまとめの、処分システムに影響を与 える領域に断層が発生する確率を用いる。)
	1-b	断層の発生が処分直 後である確率	・サイト選定の要件として、断層が発生した/する可能性のある 地域は除外するとされるが、想定外の断層が新たに発生するとし た。(→10万年以来、発生しなかった事象が発生する確率を保守 的な推計として算出)
	1-c	地質調査等で処分直 後に発生する断層を 見逃す確率	・地質調査における不確実性を評価する事象が見当たらないため、今回の評価では評価外とし、1とする。
	1-d	水みちが形成される 確率	 ・保守的に、必ず有意な水みちが形成されるとした。 (→保守的に1とする。)
廃 棄 体 損 壊・人工バ リア劣化	2	断層発生により、人工 バリアが劣化し、廃棄 体が損壊する確率	・処分場に断層が発生して、廃棄体の損壊・人工バリアの劣化が 生じるとする。
地下水流速 上昇	3	断層による水みちに より地下水流速が有 意に上昇する確率	断層による水みちの形成により、数倍から数百倍程度の透水性の 変化は否定できない。地下水流速の実測事例は無い。(→透水係 数の変化とそれによる地下水流速の速度上昇確率を保守的に1 とする。)
摂取	4	ハザードソース近郊 に滞在していた住民 が飲用水として、1 年 間摂取する確率	放出された地下水を直接飲用する確率。(→保守的に1とする。)

表4.2.2-38 蓋然性評価に必要な情報整理

上記の情報整理を踏まえ、この過酷事象シナリオの蓋然性を以下の通り概算した。

なお、「10万年に1度も発生しなかった事象が発生する確率」は、「原子炉の確率論的安 全評価 (PRA)の考え方に基づき、発生頻度に関して対数正規分布 (エラーファクタ 20)を仮 定し、100000年に1度の発生を上限とした時の平均値」で求めた。具体的な計算結果は以下 の通りである。

(蓋然性) = $P_{1-a} \times P_{1-b} \times P_{1-c} \times P_{1-d} \times P_2 \times P_3 \times P_4$

=(10万年発生しなかった事象が発生する確率)×(処分場で断層が発生する確率)

= (中央値) /exp (-1/2 × $(\ln(20)/1.645)^2$) ×2.8 ×10⁻⁷

= $(1 \times 10^{-6}/0.19) \times 2.8 \times 10^{-7}$

= 1.47 $\times 10^{-12}$

· 影響範囲評価

当該過酷事象シナリオの影響範囲については、以下の式 4.2.2-17 で概算できる。

表 4.2.2-39 に、影響範囲を評価するために必要な個々の影響範囲(人数)と評価する際の 参考情報を記載した。

分類	No.	必要な情報	評価に関する情報
事象発生に	1	なし (不要)	-
直接的に関			
与する人数			
処分場従事	2	処分直後の処分場従事者数	閉鎖後のため0人
者数			
一般公衆数	3	地下水を飲用する人数	 ・流量は、断層亀裂中の地下水流速、 断層亀裂開口幅、ガラス固化体 1本 あたりの断層幅から算出できる。 ・地下水流速はレファレンスケースの100倍とした。(100mSv に至る蓋 然性の高いケースとした。) ・流量により生活できる人数を最大 値として算出。 (→一般的な人の1日の摂取量を 0.6m³/年として推定)

表4.2.2-39 影響範囲評価に必要な情報整理

上記の情報整理を踏まえ、この過酷事象シナリオの影響範囲を以下の通り概算した。

(影響範囲) = N₁+ N₂ +N₃

- = 0 + 0 + (地下水流速) × (開口幅) × (断層幅) / (水の摂取量)
- = $5000 \times 6.3 \times 10^{-4} \times 4.44/0.6$
- = 25人程度

不確実さ評価

蓋然性評価や影響範囲評価において不確実さを含む事項を、表 4.2.2-40 に整理した。

分類	No.	不確実さの情報
蓋然性に	1	想定外な断層の発生確率を統計的に算出しているが、サイト選定による生じに
関する不		くい効果を考慮できていないため、数桁オータで過大評価している可能性かあ る。
確実さ	2	処分場地域付近で断層が生じることで、廃棄体・人工バリアに影響を与えるとし たが、必ずしも有意な影響を与えないため過大評価している可能性がある。
	3	地質調査等により処分直後の断層発生を予測できない蓋然性を考慮していない
		ため、過小評価している可能性がある。一方、地質調査等が行われていれば、処
		分直後の断層を見逃す蓋然性は低いと考えられるため、影響は小さい。
	4	断層による水みちが、過酷な影響を与える地下水流速に必ず至るとしているた
		め、1,2桁オーダで過大評価している可能性がある。
	5	処分直後(100 年程度)、処分場近くの地下水を直接飲用することを想定してい
	-	るが、防護策が取られる可能性も高いことが想定されるため、1,2桁オーダで過
		大評価している可能性がある。
影響節囲	6	地下水の流量から摂取可能な人数最大値を算出しており、1,2桁オーダで過大評
	Ŭ	価している可能性がある。
に関する	7	断層が損傷させる廃棄体の本数を1本とした時の値を計算しているため、数桁
不確実さ	•	オーダで過小評価している可能性があるが、影響する廃棄体の本数が多いよう
「尾人し		な断層活動はより蓋然性が低くなる。
		仮に断層が多くの廃棄体に影響するとしても、処分場が2次元的な広がりを持
		つとすれば、最大200本程度と推測される。そのような蓋然性が低い場合でも2
		桁オーダ(影響範囲 数千人)での過小評価に留まる。

表 4.2.2-40 不確実さ評価に必要な情報整理

上記の通り、重要度評価の試行を複数実施し、蓋然性・影響範囲を求めるための情報を整理す るとともに、推計を実施した。2 つの過酷事象シナリオの蓋然性及び影響範囲において大きくオ ーダで差が生じているため、不確実性を考慮しても、マグマ上昇経路の変化・新生及び爆発的噴 火を発端事象とした吸入摂取による内部被ばくの過酷事象シナリオに関する対策の優先順位が高 いと判断できた。

なお、今回の評価は不確実さの大きい中での評価であり、各専門家の判断・レビューは省略し た。

2)対策技術検討の事例

ここでは、上記の重要度評価によって、優先順位が高いと判断された過酷事象に対して、対策技術の検討を行い、その対策の有効性を分析した。

重要度評価の施行では、マグマ貫入及び火山噴火から大気放出し吸入摂取するシナリオと断層・ 深部流体の影響により十分に希釈されない地下水を経口摂取するシナリオについて評価がなされ、 前者が対策検討の優先順位が高いと判断された。

そこで、まず、マグマ貫入及び火山噴火から大気放出し吸入摂取するシナリオに対して事象進 展を念頭において複数のステップに分割した。当該シナリオは以下の様なステップに分割するこ とができた。

a. 事前の調査(文献調査、概要調査、精密調査)によって火山が無いと判断された場所(処分場)に対して、マグマ上昇経路の変化・新生が起きた。

b. 当該マグマにより、400m以上の火道域が形成され、廃棄体500本程度以上がマグマに飲み込ま

れ損傷・融解した。

c. 噴出物が10⁵m³程度の火山噴火が発生し、溶融した廃棄体が火山灰とともに噴出し、大気中に 拡散した。

d. 火山近郊に滞在していた住民が、1時間以上、火山灰を吸入した。

これら各ステップに対して、「発生防止」、「拡大防止」、「影響緩和」、「異常検知」、「科学的知見の充実」、「安全評価手法の高度化」の視点から対策を検討した。

「a.」に関しては、事前の調査(文献調査、概要調査、精密調査)によって火山が存在しないと 判断されていたにも関わらずマグマ上昇経路の変化・新生が起こることを前提としたシナリオで あることから、「発生防止」、「拡大防止」、「影響緩和」、「異常検知」の視点からの対策は不 可能である(前提と相反する)。考え得る対策としては「科学的知見の充実」の視点から、将来に 亘る火山活動予測技術の高度化が挙げられた。また、「安全評価手法の高度化」の視点から、事 前の調査によって火山が無いと判断された場所に対して、マグマ上昇経路の変化・新生が起こる 蓋然性の評価を高度化することが挙げられた。

「b.」に関しては、「a.」と同様に、「科学的知見の充実」、「安全評価手法の高度化」の視点から、事前の調査によって火山が無いと判断された場所に対して、マグマ上昇経路の変化・新生が起こり、かつ、400m以上の火道域が形成される蓋然性の評価を高度化することが挙げられた。 また、「発生防止」の視点から、廃棄体500本程度以上がマグマに飲み込まれ損傷・融解することを避けるため、定置間隔を拡大させること、分散して処分することが対策として挙げられた。

「c.」に関しては、マグマの温度は一般的に高い場合でも1000~1200℃である一方、ガラスの 融点は一般的に1200~1400℃、炭素鋼(オーバーパックの材質)の融点は約1580℃であるため、 オーバーパック及びガラス固化体が健全であれば、マグマによって廃棄体が完全に溶融すること は考えにくい。そこで、「発生防止」の視点から、ガラス固化体及びオーバーパックの品質保証 の充実が対策として挙げられた(オーバーパックが健全性を保証されている処分後1000年程度ま で)。一方、「影響緩和」の視点からは、上述の理由により、オーバーパックの長寿命化が挙げら れた(オーバーパックが長期的に健全であれば、早期に火山噴火があったとしても、廃棄体がマ グマに溶融することを避けることができる)。

「d.」に関しては、「影響緩和」、「異常検知」の視点から、住民が当該火山灰に放射性物質が 含まれていることを認知していることが重要であり、そのためには、当該箇所に処分場があった という記録の保存・伝承が重要となる。

以上の検討より、当該シナリオに対して考え得る対策を以下に列記した。

- ・将来に亘る火山活動予測技術の高度化
- ・事前の調査によって火山が無いと判断された場所に対して、マグマ上昇経路の変化・新生が 起こる蓋然性の評価技術の高度化
- ・定置間隔の拡大・分散処分
- ・ガラス固化体及びオーバーパックの品質保証の充実
- ・オーバーパックの長寿命化
- ・処分場の存在に係る記録の保存・伝承

次に、上記の対策について、その有効性を分析するとともに、当該対策の採用の可否に係る意

思決定に供するための留意点について検討した。

将来に亘る火山活動予測技術を高度化すること、及び事前の調査によって火山が無いと判断さ れた場所に対して、マグマ上昇経路の変化・新生が起こる蓋然性の評価技術を高度化することは、 地層処分システムに対する火山のリスクを低減させることができる一方で、その様な活動による 地層処分システムへの負の影響は考えられない。地層処分システムの安全性のより一層の向上の ためには、引き続き科学的知見が充実されていくことが望ましいと言える。ただし、地層処分を 実行するためには、どの程度まで科学的知見を充実させておくべきかという点については、社会 的合意形成の過程で検討される必要がある。

定置間隔の拡大・分散処分については、巻き込まれる廃棄体の本数を減少させることが期待で きる一方で、その様な設計による地層処分システムへの負の影響は特段考えられない。当該対策 の採用の可否に係る意思決定における留意点としては、定置間隔を拡大・分散させることによっ て、坑道掘削距離が長くなること、用地面積が大きくなること、モニタリング域が広範になるこ と等により、コストが増加することが挙げられる。

ガラス固化体及びオーバーパックの品質保証の充実については、早期に廃棄体が破損するリス クを低減できる一方で、その様な活動による地層処分システムへの負の影響は考えられない。地 層処分システムの安全性のより一層の向上のためには、引き続き品質保証が充実されていくこと が望ましいと言える。

オーバーパックの長寿命化については、廃棄体を長期に亘りマグマによる破損から守ることが 期待される。ただし、既往の安全評価においては、オーバーパックの破損時期が遅い程安全側に 振れると考えられるが、過酷事象を想定した場合、一概に判断することは困難であると言える。 すなわち、オーバーパックが長期的に健全な状態で(放射性核種が一箇所に集まっている状態で)、 著しい隆起・侵食等が発生し、廃棄体自体が地表面に到達することを想定した場合、その被ばく 線量は、一定時期にオーバーパックが破損し、放射性核種が溶出・拡散している場合に比べて高 くなることが予想されるためである。これは想定する事象によって相反する結果が得られる対策 であると言え、オーバーパックが長期的に健全な状態で、著しい隆起・侵食等が発生することを 想定した過酷事象シナリオの結果も踏まえて判断されるべきである。

処分場の存在に係る記録の保存・伝承については、当該シナリオに対してのみではなく、いず れのシナリオに対しても検討され、高度化に努められるべきものと言える。

以上のとおり、マグマ貫入及び火山噴火から大気放出し吸入摂取するシナリオに対する対策技 術の検討及び留意点の整理の試行を行った。これらの情報は、最終的に、当該過酷事象シナリオ に対する対策の採用の可否に係る意思決定に供された。

4.2.3 過酷事象評価の表現方法に関する検討

(1)表現方法の検討の背景・目的

本事業の目的としても掲げられているとおり、本事業の成果は「地層処分が安全で信頼に足る ものとして社会に受け入れられる」ことに資することが重要である。そのため、本事業の成果は、 技術報告書の形で取りまとめる以外にも、非専門家の信頼性向上に向けた取り組みでもあること を念頭に置いた資料でも取りまとめておく必要がある。

非専門家の信頼感を高めるための一つの対応として、不安や懸念に応える点が重要であること はこれまで指摘されてきているが、全ての不安や懸念に応えられるものではないことに留意が必 要である。

非専門家の不安や懸念は主に、以下のように7つに分類することができると考えられた。 ①大地震が起きても大丈夫なのか。【具体的な事象に対する不安】 ②想定以上の地震が起きるかも知れない。【具体的な事象の程度に関する不安】 ③何か予想しなかったことが起こるかも知れない。【想定外の事象に関する不安】 ④人が管理し続ける必要がある。【受動的安全性への不安】 ⑤評価やシミュレーションは予測でしかない。【安全評価に対する不信】 ⑥地層処分を是とする者が評価した結果は信用できない。【実施者に対する不信】 ⑦安全と言うが少しは被ばくする。【低線量被ばくに対する不信】

上記の7分類の内、本事業の成果で直接的に応えようとしている対象は①~③及び④の一部で あることを認識しておく必要がある。一方で、専門家の議論等では、「よく分からないが、何と なく不安」や「もし"何か"あったら、大変なことになるのでは」という非専門家の漠然とした不 安や懸念に応えることの重要性が指摘されているところである。この様な漠然とした不安や懸念 は、上記の①~⑦の分類とはレイヤーが異なるものであり、漠然とした不安や懸念を紐解くこと で①~⑦のいずれか(もしくはいくつか)の不安や懸念に落とし込むことができる。説明方法の 検討を行う上では、この様な構造を念頭におくことが必要である。

(2)想定対象者

対象者は、非専門家の一般の方を想定した。つまり、地層処分に関する知識は殆ど無い一般人 を想定した。一方で、地層処分に全く興味が無い方を想定すると、作成する資料との接点が無い ために今回の検討では対象外とした。(地層処分に興味を持ってもらう、接点を作る、という点 は別のアプローチが必要。)

(3) コンセプト・工夫

非専門家の信頼感を高めるための、資料作成のコンセプトを以下の通り検討した。

・不安や懸念を投げかけた場合、それに真摯に応えてくれる仕組みと体制があることを示す。
 (具体的には、非専門家の不安や懸念も考慮できる検討スキーム(主に原因を起点としたアプローチ)が確立していることを示す。)

①過酷事象の検討が非専門家の不安や懸念の解消に資する取組みであることを感じてもらう。

- ・具体的な検討結果、特に、本検討で得られた「多様なステークホルダーの不安・懸念の整理」 の結果を活用し、不安や懸念の解消に関する取り組みを実感してもらう。
- ・具体的な検討結果、特に、専門家と非専門家が懸念する事象の乖離が分かるような検討事例
 を示し、主に非専門家が抱く過酷な事象は地層処分において大きく影響しないことを感じて
 もらう。

・過酷事象の検討が継続して実施され、安全性向上が絶え間なく行われることを示す。

- ②本研究の成果を「こんなことまで検討している」と感じてもらう。(また、「こんなことが起きるのか」という検討結果(及び検討自体)に対する誤解を招かないようにする。)
- ・漠然とした不安や懸念(想定外の事象に関する不安)について、真摯に検討している仕組み と体制があることを示す。(具体的には、想定外の事象で人への健康影響につながる可能性 のある事象を網羅的に抽出できる検討スキーム(主に結果を起点としたアプローチ)が確立 したことを示す。)
- ・具体的な検討結果として、過酷な条件の重ね合わせによる事象を示し、「こんなことまで検討している」ことを実感してもらう。値(特に起きにくさ)について、イメージできるような身近な比較対象を併記する。
- ・具体的な検討結果として、蓋然性が低い(と感じられる)事象であっても、大きな被ばくとはならないことを示す。(例:○万年に1度の大規模火山が仮に直撃した場合でも、吸入被ばくで○○程度の被ばくにとどまる、等)
- ・過酷事象検討が継続して実施され、安全性向上が絶え間なく行われることを示す。

また、取組みの内容や意図が伝わるための工夫を以下の通り検討した。

①閲覧者のニーズに沿って、内容を階層化する技術

・最初に目にするものは具体的な検討内容ではなく、目的や意義に"重点"をおいた説明とする。

地層処分システムになじみのない非専門家にとっては、検討の目的や意義について理解できていない限り、具体的な検討内容の説明を行っても理解頂くことは困難である。そのため、

- 最初に目にする資料の全体ストーリは目的や意義を主軸として建て付けられている必要がある。(つまり、方法論や検討結果を主軸とはしない)。
- ・次に、検討内容を知りたい人のために検討内容のポイント(主に方法論)を説明する資料を 別途用意する。その際、これまでの安全評価検討(例えば第2次取りまとめ)と、過酷事象検 討における検討内容の違い(例えば、狙い、検討範囲、検討方法等)についても簡潔に説明 する。
- (対象者のニーズに加えて、専門家からのニーズも考慮し)さらに、検討内容結果について、 分かりやすく、誤解が無いように理解頂くような資料を用意する。特に「こんなことが起き てしまうのか」という誤解が生じないように留意する。
- ・それぞれ詳細についてより深く知りたいというニーズに応えられる様にしておく。

②不安や懸念の分類分けを踏まえた、非専門家の不安や懸念を構造化するための技術

・専門家の心配事と非専門家の心配事には乖離があることを念頭においた説明を行う。

非専門家の心配事を主として説明しつつ、地上における過酷な事象であっても、地層処分 における過酷事象とはあまり紐付かないことを感じてもらえるような事例を記載する。(例: 大津波・竜巻・テロ等) ③非専門家にも分かりやすく伝える技術、誤解を防ぐための技術

- ・説明資料は本報告書と用語が合致している必要はなく、分かりやすく誤解の無いような表現 を心がける。
- ・検討事例(試行結果)に関して比喩的表現・イラスト・図・動画等を上手く活用する。

例えば、「こんなことまで検討している」を実感してもらう方策として、専門家と非専門 家の乖離を上手く活用し、地層処分の過酷事象にはならないが地上環境は一変してしまうよ うな事象を、グラフィカルに示す。(例えば、地上の街等を破壊する大津波・大地震・テロ等 が起こっても、地層処分場のある地下は全く影響が無いことを示すような事例の動画等を示 す。)

また、「こんなことが起こってしまうのか」という誤解を防ぐための方策として、値(特 に起きにくさ)についてイメージできるような身近な比較対象を併記する。

さらに、過酷な事象の設定の難しさを実感してもらう方策として、事象と安全機能の喪失の組合せ(実際の検討を反映)を分かりやすくグラフィカルに示す。(例えば、事象A(100万年に1回)ではバリアA、B、C(小分類A-1、A-2、A-3、B-1…)のうち、バリアA-1しか壊せない。事象Bを組合せると(100万年に1回)、B-1も壊せる・・・。が、バリアA、Bを全て壊してもバリアCの一部が残っていれば過酷事象にならない、等)

次に、誤解を防ぐための表現の方法について、以下の通り検討を行った。

- ・蓋然性に関する比較対象を記載する場合等には、心理的なバイアスも考慮して記載する。
- ・保守的な仮定があるならば必ず併記し、結果が一人歩きすることを可能な限り抑止する。
- ・図表等で示す場合は、キャプション等に条件を記載し、誤解を招く抜粋が防ぐ。

さらに、より深く知りたいというニーズに応えるためのコンセプトとして、レポートへのリン クや連絡先を明記することが必要である。加えて、検討の取組みに関するシステム化を行い、対 象者が知りたい情報に容易にアクセスできるようにすることも有用である。(例えば、懸念のあ る事象や条件を選択すると、それに応じた影響結果が出力されるようなシステム等。)

(4) 具体的な試行

上記を踏まえ、具体的な試行として本事業の取り組みについて非専門家に示す資料(例)を作成し、図4.2.3-1~図4.2.3-8に示した。なお、それぞれの資料は構造化を想定して作成しているため、資料の構造を図4.2.3-9に示す。

地層処分システムにおける過酷事象の検討



図4.2.3-1 非専門家への資料(例)その1

地層処分システムにおける過酷事象の検討



図4.2.3-2 非専門家への資料(例)その2

地層処分システムにおける過酷事象の検討



図4.2.3-3 非専門家への資料(例)その3

地層処分システムにおける過酷事象の検討





皆さまの不安や懸念を取り込んだ検討



図4.2.3-5 非専門家への資料(例)その5

皆さまの不安や懸念を取り込んだ検討



図4.2.3-6 非専門家への資料(例)その6

想定外の事象に備えるための検討





過酷事象検討の結果の一例



図4.2.3-8 非専門家への資料(例)その8





4.2.4 まとめと今後の課題

まとめ

○方法論の確立

- ・地層処分システムにおける過酷事象を評価し、対策技術を検討可能なフローの確立及び、個 別手順の具体化を行った。
- ・検討フローについては、昨年度までに明らかになった課題への対応として改良を行い、個別 手順についてはより汎用性のある形で取りまとめた。これにより、検討フローの各ステップ において何を目的とし、どの様な行為によって、どの様なアウトプットを得るのかについて 明確化した。

○試行による有効性の確認

- ・上記で確立した検討フローに沿って試行を実施し、その有効性の確認を行った。
- ・人への甚大な影響(結果)を起点としたアプローチの試行では、廃棄体と人が接近する場合 として、経口被ばく、吸入被ばく、外部被ばく(体積線源、面線源)のケース、地下水を介す る場合として、経口被ばくのケースについて、100mSvの被ばくに達する状態や安全機能の劣 化の組み合わせを明らかにした。
- ・一方、不安や懸念(原因)を起点としたアプローチの試行では、シンポジウム等において寄せられた意見を基に一般公衆が抱く不安や懸念を整理するとともに、それに関連すると考えられる発端事象を整理した。また、当該発端事象を起点として、処分場の状態に変化を生じる可能性のある地質環境の連鎖を可能な限り抽出した。さらに、それらと安全機能との対応付けを行った(懸念事項リストの整理)。
- ・上記2つのアプローチの結果を踏まえ、過酷事象の描出を行った(廃棄体と人が接近する場合 として、経口被ばく、吸入被ばく、外部被ばくのケース、地下水を介する場合として、経口 被ばくのケース)。過酷事象の描出においては、主要なパラメータについて、100mSvの被ば くに達するか否かのバウンダリ分析を行い、過酷事象となり得る範囲を明確化した。
- ・上記で描出した過酷事象を基に、重要度評価を実施し、優先順位が高いと判断された過酷事 象に対して、対策技術の検討を行った。

○本評価に係る表現方法の検討

・地層処分システムにおける過酷事象の検討は、全く新しい試みであるため、わかりやすくか つ誤解のない様に表現することが肝要である。そこで、予備知識の無い人に対しても理解し やすい様、工夫した説明資料の作成を行った。

今後の課題

- ○人への甚大な影響(結果)を起点としたアプローチ
 - ・現行において科学的に否定できない事象やプロセスの連鎖を全て対象とすることは網羅性の 観点から重要であると考えられるが、評価の実務としてはケース数が膨大になり効率的では ない。これらの要求をバランスさせる手法や考え方を詳細化していく必要がある。
 - ・より多くの被ばく状況、異なる軸において 100mSv に達する条件の表現を考察し、蓄積する。 また、ドキュメンテーションの雛形を作ることで、データベース化を図る。
- ○不安や懸念(原因)を起点としたアプローチ
 - ・一般公衆が抱く不安や懸念は、自然災害の発生や地層処分の安全性への理解の醸成に伴って 変化していくことが想定される。このため、一般公衆が抱く不安や懸念については、適宜、 情報の収集・整理が必要であると考えられる。
 - ・自然現象やプロセスの連鎖については、科学的知見に基づくものであり、科学的研究の進展 や科学的知見の集積(現象の理解の深化や現象の解釈の転換など)によって変化していくこ とが考えられる。このため、最新の科学的知見を踏まえた追加・更新が重要である。
 - ・地層処分事業におけるサイト選定の進展に応じて、条件の詳細化に伴う試行事例の実施を行う。
 (地点が定まっていない現段階では、サイト固有の条件や地域性を考慮した検討を行うことは現実的ではないため)。

○過酷事象候補の描出

- ・地下水シナリオにおける試行では、『第2次とりまとめ(H12レポート)』におけるリファレンスケースをベースとしているが、地質環境条件を変更したケース(堆積岩環境、多孔質媒体における地下水移行)は検討されていない。H29年度の解析的検討の結果が、様々な地質環境に適用可能であるとは言い切れないため、他の地質環境における解析的な検討の実施が必要であると考えられる。
- ・いずれのパラメータが被ばく線量に大きな影響を及ぼすのかについての感度解析を実施する ことで、過酷事象候補の描出事例を蓄積していく。

○重要度評価

- ・試行において、保守的な仮定を置いた箇所(特に蓋然性)については、専門家の知見を活用して、より確からしい値を求めることが可能と考える。抽出される過酷事象シナリオの蓄積が進んだ段階で整理して対応することが望ましい。
- ・総合的な評価においては、専門家の知見を活用して優先順位を決定していくこととしている
 ため、今後、専門家を集めた議論の実施が必要である。
- ・具体的な処分地点を想定することで、より詳細な評価を実施することが可能となる。
- ・対策の有効性について、不確実さの大きな環境下で、対策実施後の状態について有意な重要 度の変化を確認できるかがポイントの一つであり、確認できない場合の対処方法を検討する 必要がある。

○対策技術の検討

・多様な過酷事象シナリオに対する対策技術の検討の事例を蓄積するとともに、その結果を踏

まえて必要に応じて、対策技術の検討に係る方法論を高度化する。

・対策技術の検討の試行には、多様な専門知識に基づくことが望ましいため、ワークショップ 等を開催し、新たな対策技術を検討する機会を設けることが考えられる。

4.3 巨大地震・断層活動を事例とした評価技術開発

本節では、4.2節で検討された「地下水を介して被ばくに至る想定」について、具体的な事象を 想定し、個別現象研究から安全評価に至る一連の評価手法の具体化と適用性の確認を試行した。 ここでは具体的な事象として、地震・断層活動を例に、通常の評価では取り扱わない過酷な状況 をあえて想定するとともに、過酷な状況に至る道筋や条件を把握し、それらの発生可能性や起こ りにくさの議論に資する情報を整備し、ステークホルダーと共有できるようにすることを目的と した。これにより、最大規模の地震・断層を想定しても甚大な影響には至りにくい、あるいは甚 大な影響が発生する可能性が極めて低いことを様々なステークホルダーと共有することにより、 地震・断層活動に係る一般公衆の不安や懸念が低減されることが期待されるほか、過酷な状況に 至る道筋や条件に係る知見を個別現象研究にフィードバックすることで、不確実性の低減につな がることが期待された。具体的には、1)巨大地震・断層活動に起因する過酷事象を評価するため の評価手法を具体化するとともに、この手法を踏まえて、2)巨大地震・断層活動に起因する過酷 事象に関係し得る個別事象等の調査・整理を実施した。さらにそれらを基に、3)巨大地震・断層 活動に起因する過酷事象の評価の試行を行った。以下に、それらの成果をまとめた。

4.3.1 巨大地震・断層活動を対象とした評価手法の開発

ここでは、4.2節で検討された「地下水を介して被ばくに至る想定」について、地震・断層活動 を例に、過酷事象を評価するための一連の手順を具体化することを目的とした。過酷事象の評価 にあたっては、地震・断層活動に係るさまざまな現象の中から、過酷事象(たとえば100mSvを超 える状況)に関係し得る現象やその条件を効果的に絞り込むとともに、それらの発生可能性を評 価できるようにすることが必要である。平成28年度までの研究では、処分システムの安全機能や バリア性能の劣化・喪失に着目して感度解析を行なうことで、過酷事象につながる安全機能の状 態・組み合わせを効果的に抽出できる見通しが得られた(日本原子力研究開発機構, 2014, 2015, 2016)。過酷事象につながる安全機能の状態から、過酷事象につながる現象やその条件を抽出す るためには、「安全機能の分析」と「個別現象の調査・評価」を反復的に行うことが必要である。 本研究では、処分システムの安全機能に影響を及ぼす可能性のある個別現象として、①起因事象 としての断層の特性、②深部流体の影響、③地表水の流入の影響、④断層のずれによる人工バリ アのせん断変形の影響、⑤母岩の透水性への影響、⑥地震動による人工バリア・処分施設への影 響、⑦断層起源ガスの発生の影響の7種類の現象に着目するとともに、こうした個別現象研究の知 見を、関係者が共有・記録するための「情報共有シート」を作成した(日本原子力研究開発機構、 2016, 2017)。さらに、こうした安全機能の劣化・喪失を軸とした感度解析、地震・断層活動に 係る個別現象研究の知見を抽出・整理、それらに基づく過酷な状況に至る道筋や条件の把握を通 じて、それらの発生可能性や起こりにくさを論証する一連の手順の具体化と改良を行ってきた(日 本原子力研究開発機構,2014,2015,2016,2017)。一方で、過酷事象につながる多数の安全機

能の劣化・喪失の組み合わせや順番のバリエーションの中から、特定の現象(ここでは、地震・ 断層活動)に係る組み合わせを、いかに効果的に探索し、過酷事象につながる条件を抽出するか については、十分具体化されていなかった。

そこで平成29年度は、個別現象研究の知見を活用して、感度解析の起点となる安全機能の劣化・ 喪失の組み合わせや順番等のバリエーションを系統的に設定する方法や、発生条件や発生可能性 を分析する方法を具体化するとともに、新に具体化した分析等を、一連の評価手順に反映した(図 4.3.1-1)。具体的には、感度解析の起点となる安全機能の劣化・喪失の組み合わせのバリエーシ ョンをより効果的に絞り込むために、新たに「地震・断層に起因する過酷な状況の分析」を追加 し、この分析と「安全機能の劣化・喪失の組み合わせの分析」を反復的に行うこととした。



図4.3.1-1 安全機能に着目した影響評価の手順

なお、今回新たに追加した「安全機能の劣化・喪失の組み合わせの分析」を行うための具体的 な方法や、それを踏まえた「安全機能の劣化・喪失の組み合わせの分析」の方法、及び各手順で の 個別現象研究の知見の使い方、さらには、それらを含む過酷事象の一連の評価の試行につ いては、4.3.3項で詳述した。

4.3.2 巨大地震・断層活動に関連した個別現象の調査・評価

本項では、巨大地震・断層活動に関連した個別現象の調査・評価を実施した。具体的には、まず、 巨大地震・断層活動を発端とした過酷事象の検討において、起因となる断層の特性について調査 を行った。また、断層の直撃を想定した縮尺1/40の断層模擬せん断衝突模型実験及びその解析、 さらに設計用実寸法の人工バリアの非線形大変形せん断衝突解析を通じて、断層のずれによるオ ーバーパックへの影響について検討した。また、巨大地震動による人工バリア・処分施設への影 響について検討した。これら個別事象の分析を基にして、過酷事象に関係し得る条件の絞込みを 行い、安全機能の劣化・喪失を考慮した感度解析を実施し、影響評価の試行を実施した。

(1) 過酷事象の起因となる断層に関する検討

1)はじめに

平成28年度において、断層の活動を起因として過酷事象に至るシナリオ探索、及び影響評価を 実施するにあたり必要となる断層の考え方について検討を行った(日本原子力研究開発機構, 2017)。まず、第2次取りまとめ(核燃料サイクル開発機構,1999a;b;c;d)以降の断層に対する考 え方について各機関や委員会における考え方、回避条件を整理した。その結果を踏まえ、サイト 選定段階の回避条件を満足させてもなお残る不確実性への対応として過酷事象を想定した場合の 断層を次のように設定した。地震の規模を内陸地震で最大規模である濃尾地震のマグニチュード 8.0(以下、M8.0等と表現)を上限として想定し、マグニチュードと断層長さの関係(松田,1975) より、断層長さと断層破砕帯幅・プロセスゾーン幅の関係(金折,2001)等より、断層の幾何情報 を表4.3.2-1に示すように設定した。また、断層破砕帯の透水係数を既存の調査結果より表4.3.2-2に示すように設定した。表4.3.2-1に示すように、想定の上限としているM8.0の場合、断層長は 80km、断層破砕帯幅は1kmと大規模なものになる。

しかし、既往のサイト選定の考え方を鑑みた場合、断層長が80kmに及ぶ大規模な地質構造を調 査段階で見落とす可能性は極めて少ないと考えられるため、今年度はより現実的な規模の断層に も着目した検討を行った。そこで、本項では地層処分場を直撃する可能性のある地震規模として、 表4.3.2-1に示すようにM6.5以上の地震に着目し、過去に発生した内陸地震の発生回数、活断層と の関連、内陸地震の発生過程、断層の発達過程等に関する文献調査を実施した中から、断層を起 因とする過酷事象評価における最悪の想定が生じる可能性について検討を実施した。一方で発生 可能性高い現実的な想定についても考察をおこない過酷事象検討の情報として整備した。

2) 断層に関する基礎情報

①断層に起因する過酷事象評価のための入力情報

a. 断層の形状に関する情報

断層が地層処分システムに与える影響を評価する上で必要な情報として、断層長、断層破砕帯 の幅、変位量、傾斜角などが基本的な情報としてあげられた。これらの情報は、既存の調査デー タから得られている地震の規模を示すマグニチュードや断層長と関係付けられており(たとえば、 松田,1975;金折,2001など)、その一覧を表4.3.2-1に示す。また、図4.3.2-1は断層の影響範囲 を示した概念図であり、赤い実線は断層せん断面、橙色部は破砕帯、褐色部はプロセスゾーンを 示しており、その外側の茶色部は健全な母岩をイメージしている。また断層の傾斜角は活断層デ ータベース(産業技術総合研究所,2017)の活動セグメントの情報より、傾斜角の分布を調査し た結果、横ずれ断層では高角度傾斜が多く、逆断層では低角度傾斜が多いことがわかっている(日 本原子力研究開発機構,2017)。なお、活動セグメントとは活断層を活動時期、平均変位速度、平均活動間隔等に基づいて区分した断層区間であり、活断層の最小単位としている。

地震の規模	М	6.5	7.0	7.5	8.0
断層長*1	L [km]	10	20	40	80
破砕帯幅 ^{*2} (片側幅)	T [m]	70	130	270	530
プロセスゾーン幅 (片側幅) ^{*2}	P [km]	0.16	0.32	0.64	1.27
断層変位量※1	D [m]	0.8	1.6	3.2	6.3
傾斜角※3	δ [°]	横	ずれ断) 逆断層	層:50~ :20~4	~90 5

表4.3.2-1 地震規模と断層の形状



図4.3.2-1 断層の影響範囲概念図

※1(松田, 1975)※2(金折, 2001)

※3(産業技術総合研究所, 2017)

b. 断層の活動間隔

断層の活動間隔を活断層データベース(産業技術総合研究所,2017)基に調べた結果、1万年に 大部分が集中していることがわかった。活動間隔の短いものは牛伏寺活動セグメント(長野県) の700年であった。M8.0の濃尾地震時に活動した根尾谷活動セグメントの活動間隔は2600年であっ た。

c. 断層の透水性

地層処分研究における岩盤及び断層の透水係数の分布を表4.3.2-2に示す。断層に起因する過酷 事象評価には、活動直後の断層の透水性を把握しておく必要があるが、現実には調査が困難であ り調査事例が少ない。そのような中で、1995年兵庫県南部地震において淡路島北西部に出現した 野島地表地震断層に関する調査は活動後から積極的な調査が実施されている。野島地表地震断層 の場合、地震時の地下水位変動の再現解析から、断層周辺で透水係数が平時より1オーダー近く上 昇していた可能性などが示唆されている。また、同断層の透水性が時間の経過とともに低下して いることも報告されている(Kitagawa and Kano, 2016)。

表4.3.2-2 断層の透水性

	母岩	断層破砕帯※
硬岩	$10^{-10} \sim 10^{-8} [m/s]$	$10^{-7} \sim 10^{-5} [m/s]$
軟岩	$10^{-11} \sim 10^{-7} [m/s]$	$10^{-7} \sim 10^{-6} [m/s]$

※断層破砕帯の透水係数は断層活動時には1オーダー程度大きく なるという野島地表地震断層の調査・検討事例あり。 ②活断層の分布

現状の活断層の分布を簡易的に評価するために、活断層データベース(産業技術総合研究所, 2017)の活動セグメント情報を用いて図4.3.2-2に示す活動セグメント分布マップを作成した。

経緯度0.1度四方(約10×10km)の探索範囲に存在する活動セグメント数を計上し、探索の始点 (以降、グリッド)を計上した活動セグメント数で色分けして示した。その中で灰色のプロット は活動セグメントが存在していないグリッドを示している。探索の始点に設定したグリッドは 5679(島嶼部・沿岸近海を含む)である。このうち活動セグメントが存在するグリッドは20%、活 動セグメントが存在するグリッドは80%である。



図4.3.2-2 活動セグメント分布

③内陸地震に関する文献調査結果

a. 内陸地震の発生回数

(a) 歴史地震における内陸地震発生回数

過去に発生した内陸地震に関して文献調査を実施した。過去の地震に関する情報は、599年の推 古地震から1923年関東地震までの記録を歴史地震として取扱い、1923年から2016年の地震データ は気象庁が公表しているデータ(気象庁,2017)を使用した。M6.5以上の地震の発生回数は109回 確認されており、その内訳を表4.3.2-3に示す。また、表4.3.2-4は活断層との関連または活動セ グメントの変位が確認されている歴史地震の一覧である。表4.3.2-3からわかるように、地震の規 模が大きくなるにつれて発生回数は少なくなり、M8.0以上の地震は、表4.3.2-4に太字で示した 1585年の天正地震(M8.1)、及び1891年の濃尾地震(M8.0)である。

(b) 1923年以降に発生したM6.5以上の内陸地震発生回数

震源位置が特定されている1923年以降の気象庁のデータを対象にM6.5以上の内陸地震を調査し た。その結果33の地震が確認された。その一覧を表4.3.2-5(1/3)~(3/3)に示す。また震央位置を 図4.3.2-3に示す。

•••	
地震規模	発生回数
M6.5以上	109
M7.0以上	65
M7.5以上	15
M8.0以上	2

表4.3.2-3 内陸地震発生回数

表4.3.2-4 活断層との関連または活動セグメントの変位が確認されている歴史地震一覧

水山ケ	山市女	マグニチ	震源または	関連活断層		
光 生平	地宸名	ュード**	被害地域	(震央周辺の活断層等)		
679	筑紫地震	7.5	福岡県	水縄活動セグメント		
745	天平地震	7.9	三重県	養老断層		
818	弘仁地震	7.9	関東	深谷起震断層(高崎・深谷・綾瀬・平井活 動セグメント)		
868	播磨国地震	7.0	兵庫県	大原活動セグメントほか		
1520	永正地震	7+(3/4)	近畿	誉田断層、上町断層の活動とする見方あり		
				阿寺断層、伊勢湾断層帯、養老-桑名-		
1585	天正地震	8.1	福井~三重	四日市断層帯のそれぞれが活動、または		
				連動した可能性		
1596	慶長豊後地震	7.8	大分	別府湾中央活動セグメントほか		
1596	慶長伏見地震	7+(3/4)	京都・大阪	六甲山活動セグメントほか		
1611	会津地震	6.9	福島	塔寺活動セグメント		
1662	近江地震	7.6	京都	三方活動セグメントほか		
1694	能代地震	7.0	陸奥	能代活動セグメント		
1766	津軽地震	7+(1/4)	青森	津軽山地西縁活動セグメント		
1847	善光寺地震	7.4	長野	善光寺活動セグメント		
1854	伊賀上野地震	7+(1/4)	三重	伊賀上野活動セグメント		
1857	伊予・安芸	7+(3/4)	瀬戸内海	岩国起震断層		
1858	飛越地震	7.6	岐阜	跡津川活動セグメント		
1891	濃尾地震	8.0	岐阜	根尾谷活動セグメント		
1896	陸羽地震	7.2	秋田	千屋活動セグメント		
活断層ラ	活断層データベース(産業総合技術研究所, 2017)					

活断層データベース(産業総合技術研究所, 2017)

表4.3.2-5 1923	牛以降に発生した内陸地震−	一覧(1/:	3)
---------------	---------------	--------	----

発生年	地震名	М	震源または 抽実場所	関連活断層
			<u> </u>	(長天内辺の伯例層守)
1005	北伊田地震	6.0	后庄旧	渕理佰妍増恒報なし
1925	北但局地宸	6.8	共興県	$\vee 10km$ 範囲 活動セクタントなし
				○10km 範囲 リニノメント(Ⅲ)
				▽10km範囲 山田起震断層:山田活動セグメント・中藤活動セ
1927	北丹後地震	7.3	京都府	グメント・弥助山活動セグメント,郷村起震断層:郷村活動セグ
				メント・仲禅寺活動セグメント
				○10km範囲 弥助山西(Ⅱ)・五十河断層(Ⅱ)・山田断層(Ⅰ)
				丹那断層ほか
1000	北伊吉城屋	7 0	仍己业白	▽10km範囲 丹那起震断層:丹那活動セグメント
1930	北伊豆地晨	7.3	伊豆干岛	○10km範囲 朝日山断層(I)・網代断層(II)・北伊豆活断層系
				$(I \sim II)$
				関連活新層情報なし
				□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□
1031	而亾玉州雪	69	亾 玉里	
1301	四州 上地反	0.5	圳上开	/ / / / · · · · · · · · · · · · · · ·
1000	ᄪᇥᇥᇔ	2.0	イトロロ	
1939	男鹿地震	6.8	秋田県	∨10km範囲 沽動セクメントなし
				○10km範囲 甲川断層(1)・湯本断層(1)・リニアメント(Ⅲ)
				関連活断層情報なし
1939	男鹿地震	6.7	秋田県	▽10km範囲 活動セグメントなし
				○10km範囲 申川断層(I)・湯本断層(I)・リニアメント(Ⅲ)
				関連活断層情報なし
1943	鳥取地震	7.2	鳥取県	▽10km範囲 活動セグメントなし
				○10km範囲 鹿野断層(I):地震断層に一致
				三河起電断層
1945	三河地震	6.8	愛知県	□10km節囲 =河記震断層・深溝(ふこうず)活動セグメント
1010			反州尔	$\cap 10km 鄱田 かし$
				町海洋駅屋桂却かし
10/18	垣 世 州 雪	7 1	垣井圓	
1940	佃井地辰	(. 1	御大示	○10Lm 始田 田井十町木修咫長町層 ○10Lm 始田 創, 丘斯屋(田), 細日大斯屋(田), 筱岡斯屋(田)
1001	山安神山寺	_		
1961	北美濃地震	7	石川県	∨10km範囲 活動セクメントなし
				○10km範囲 鳩ヶ湯跗層(Ⅱ)・リニアメント(Ⅲ)
	宣城県北部		宣城県登米	関連活断層情報なし
1962	州雲	6.5	古追町	▽10km範囲 活動セグメントなし
	地成			○10km範囲 なし
	######################################			関連活断層情報なし
1963	越則岬伊地	6.9	福井県	▽10km範囲 越前岬沖起震断層:越前岬沖南活動セグメント
	莀			○10km範囲 若狭湾断層群※
				関連活断層情報なし
1967	弟子屈妝電	6.5	北海道・道	$\nabla 10 \text{km範囲}$ 活動セグメントなし
1001		0.0	東	10km 範囲 リニアメント(III)
1060	岐阜県中部	6 6	此它间	因圧伯四/信旧報なし
1909	地震	0.0	哎毕帰	◇10㎞ 10円 同田 起長 附 信 (呂川 伯 期 ビク グ ジ 下)
				○10km 範囲 リーノメント(Ⅲ) 即まてMC 屋 持ちまり
	伊豆半島沖			関連活断層情報なし
1974	地震	6.9	伊豆半島	◇10km範囲 上質戊起震附層
				○10km範囲 上賀茂断層(Ⅰ)・石廊崎断層(Ⅰ)
	- + · - /	7 24 14 14 1		

▽活断層データベース(産業技術総合研究所,2017)○日本の活断層(活断層研究会,1991)Ⅰ~Ⅲは確実度。|

表4.3.2-5	1923年以降に発生	した内陸地震-	∽覧(2/3)

1084 長野県西部 6.8 長野県西部 6.8 長野県西部	
1084 長野県西部 6.8 三野県 $\overline{\Box}$ (別座伯) 「同報なし $\overline{\Box}$ (1084) 「日本 (101-10-10-10-10-10-10-10-10-10-10-10-10-	
1304 地震 0.0 K 判示 $10 K II I$	[),碱川上法(Π)
	新わ ガンハー
1993 地震 0.0 石川県 ∨10km範囲 能金十島仲起長阿唐:張陞仲佔9	動ビクメント
1005 兵庫県南部 7.9 5.5 km ○101 茨田 町島 日本 ○101 茨田 町島 日本 ○101 茨田 町島 日本 □ □ □ □ □ □ □ □ □	仁已屹足 (冰肉加)
1995 地震 (.3 共単県 ○10Km範囲 野島断増(1)・桶本断増(1)・	
)・須磨断層(1)・
(現代)間(1)・前塚山)間(1)	
1997 鹿児島県北 6.6 鹿児島県 ∨10km範囲 出水起震断層:出水活動セクメ、	
四部地震 〇10km範囲 田水断層糸: 内木場断層(1)・内	不場北跗僧(Ⅱ)・
■ 尾ケ無(Ⅲ)・鷹百田(Ⅲ)	
	
1997 地震 6.6 山口県 ∨10km範囲 但田一生雲起震断層:但田一生雪	雲沽動セグメント
○10km範囲 なし	
島取県西部	
2000 1.3 鳥取県 ↓10km範囲 活動セグメントなし	
○10km範囲 鎌倉山南方(Ⅲ)	
関連活断層情報なし	
2004 新潟県中越 6.8 新潟県 ▽10km範囲 六日町起震断層:小出活動セグジ	メント・長岡平野
地震 地震 地震 西縁起震断層:片貝活動セグメント	
□ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □	
関連活断層情報なし	
2004 新潟県中越 6.5 新潟県 ▽10km範囲 六日町起震断層:小出活動セグジ	メント・長岡平野
地震 地震 西縁起震断層:片貝活動セグメント	
○10km範囲 片貝断層(I)・山本山断層(I)	
関連活断層情報なし	
2005 福岡県西方 7 福岡県 ▽10km範囲 警固起震断層:警固活動セグメ:	ント・玄海島活動
2000 沖地震 ・ ロババ セグメント 志賀島沖起震断層 : 志賀島沖活動	動セグメント
○10km範囲 なし	
関連活断層情報なし	
2007 能登半島地 6 9 石川県 ▽10km範囲 能登半島沖起震断層:門前沖活動	動セグメント・輪
震 しい 島沖活動セグメント	
○10km範囲 高爪山西方(II)・酒見断層(I)	・谷内西方(Ⅱ)
新潟県中越	
2007 <u>10km</u> 範囲 常楽寺起震断層・常楽寺活動セン	グメント
○10km範囲 常楽寺断層(II)	
――――――――――――――――――――――――――――――――――――	
2008 ^{11 - 15 (K)} 7.2 ^{13 (K)} ^{14 - 1} ▽10km範囲 活動セグメントなし	
^{飛先} ○10km範囲 なし	
毎月月1日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日	
2011 ¹¹¹¹⁰ 1111111111111111111111111111	グメント
○10km範囲 井戸沢断層(II)	
関連活断層情報なし	
長野県北部 ▽10km範囲 十日町起震断層:十日町盆地西	国縁活動セグメン
2011 10-10-10-10 6.7 長野県 ト・平滝活動セグメント	
^地 層 ○10km範囲 野々海峠断層群(II)・青倉断層((Ⅱ)・宮野原断層
(Ⅱ)・平滝断層(Ⅱ)・伏野峠断層(Ⅱ)	

▽活断層データベース(産業技術総合研究所,2017)○日本の活断層(活断層研究会,1991)Ⅰ~Ⅲは確実度。

発生年	地震名	М	震源または	関連活断層
			被害場所	(震央周辺の活断層等)
2014	長野県神城 断層地震	6.7	長野県	 神城断層 ▽10km範囲 糸静線起震断層:神城活動セグメント・八方活動 セグメント・鹿島川活動セグメント ○10km範囲 神城断層(I)・八方東縁断層(I)・切久保断層 (I)
2016	熊本地震	6.5	熊本県	 布田川・日奈久断層帯 ▽10km範囲 布田川・日奈久起震断層:布田川活動セグメント・ 御船活動セグメント ○10km範囲 高野断層(土山・I)・北甘木断層(I~Ⅱ)・白旗 断層(I)・日奈久断層(I)
2016	熊本地震	7.3	熊本県	 布田川・日奈久断層帯 ▽10km範囲 布田川・日奈久起震断層:布田川活動セグメント・ 御船活動セグメント ○10km範囲 高野断層(土山・I)・北甘木断層(I~Ⅱ)・白旗 断層(I)・日奈久断層(I)
2016	鳥取県中部 地震	6.6	鳥取県	関連活断層情報なし ▽10km範囲 活動セグメントなし ○10km範囲 尾田断層(I)

表4.3.2-5 1923年以降に発生した内陸地震一覧(3/3)

▽活断層データベース(産業技術総合研究所,2017)○日本の活断層(活断層研究会,1991)Ⅰ~Ⅲは確実度。



図4.3.2-3 1923年以降に観測されたM6.5以上の内陸地震の分布

(a) M8.0規模の内陸地震と活断層の関係

表4.3.2-6は表4.3.2-4に示した歴史地震から、M8.0相当の地震をまとめたものであり、対象期 間中に8回発生している。表中の関連活断層は震央周辺に認められる活断層、活動セグメントを示 している。例えば、天正地震(1585)では、中部地方の阿寺断層、伊勢湾断層帯、養老-桑名-四 日市断層帯のそれぞれが活動、または連動した可能性があるとされており、とりあげられている 断層は国内の主要な活断層である。他にも慶長地震(1596)では中央構造線の別府-万年山断層帯、 六甲・淡路島断層帯と関連があるとされている。このようにM8.0規模の地震は、大規模な断層も しくはその近傍で発生していることがわかった。

発生年	地震名	マグニチュ ード*	関連活断層(震央周辺の活断層等)	
745	天平地震	7.9	養老断層	
818	弘仁地震	7.9	深谷起震断層(高崎・深谷・綾瀬・平井活動セグメント)	
1520	永正地震	7+(3/4)	営田断層、上町断層の活動とする見方あり	
1585	天正地震	8.1	阿寺断層、伊勢湾断層帯、養老-桑名-四日市断層帯の それぞれが活動、または連動した可能性	
1596	慶長豊後地震	7.8	中央構造線:別府-万年山断層帯	
1596	慶長伏見地震	7+(3/4)	六甲・淡路島断層帯	
1857	伊予・安芸	7+(3/4)	岩国起震断層	
1891	濃尾地震	8.0	根尾谷活動セグメントほか	

表4.3.2-6 マグニチュード8.0規模の地震一覧

※値に幅があった場合は大きな値を記載

(b) 1923年以降に発生した内陸地震と活断層の関係

1923年以降に発生した内陸地震33(表4.3.2-5、図4.3.2-3参照)のうち、活断層との関連があるとされる地震が7、震央から10kmの範囲に活断層(確実度 I ・ II)または活動セグメントが存在する地震が21、震央から10kmの範囲に活断層(確実度 I ・ II)または活動セグメントが存在しない地震が5つ確認された。このように、85%が活断層または活動セグメントから10kmの範囲で生じており、前項と同様に内陸地震と活断層の関連が示唆される結果となった。なお、活断層の情報は新編日本の活断層(活断層研究会,1991)、活動セグメントの情報は活断層データベース(産業技術総合研究所,2017)を参照した。

c. 震源付近に活断層が存在しない地震とその特徴

1923年以降に発生した内陸地震33(表4.3.2-5、図4.3.2-3参照)のうち、震源付近に活断層または活動セグメントが存在しなかった内陸地震は表4.3.2-7に示す5つであった。それぞれの地震について、探索条件を20kmに広げると推定活断層や確実度IIIのリニアメントの存在は確認されるが、地震と関連付けできるような既知の活断層または活動セグメントは確認できない。それぞれの地震に関して文献調査を進めたところ、地質的な特徴があることがわかってきた。
発生年	地震名	М	震源または 被害場所	関連活断層 (震央周辺の活断層等)
1925	北但馬地震	6.8	兵庫県	○10km範囲に確実度Ⅲのリニアメント、20km範囲に山田断層系 に続く推定活断層あり
1962	宮城県北部 地震	6.5	宮城県	○20km範囲に確実度Ⅲのリニアメントあり
1967	弟子屈地震	6.5	北海道	○20km範囲にアサトヌプリ断層群(確実度Ⅰ・Ⅱ)あり
2000	鳥取県西部 地震	7.3	鳥取県	○20km範囲に確実度Ⅲのリニアメントあり
2008	岩手-宮城内 陸地震	7.2	宮城・岩手 県境	▽20km範囲に花巻-北上西起震断層、北上西活動セグメントあり

表4.3.2-7 震央から10kmの範囲に活断層が存在しない地震の一覧

▽活断層データベース(産業技術総合研究所, 2017)○日本の活断層(活断層研究会, 1991)

(a) 1925年北但馬地震(M6.8)

1925年北但馬地震(M6.8)に関して報告されている文献は少ないが、北但馬地震が発生した山 陰地方では、最近の100年間でM6.5以上の地震が5回(1925年北但馬地震(M6.8);1927年北丹後 地震(M7.3);1943年鳥取地震(M7.2);2000年鳥取県西部地震(M7.3);2016年鳥取県中部地震 (M6.6))発生している。このことに関して松田(2005)は、「断層活動の誘発関係」によるものと 指摘している。

(b)1967年弟子屈地震(M6.5)

弟子屈は北海道東部知床半島の西側、北海道東部の火山フロント内に位置し、この地域には浅 発地震が多い。この火山フロント自体が、千島外弧の西進により生じた巨大な右横ずれ断層とい う見方(多田・木村,1987)もあるが、他の活断層と関連した地震の事例とは地質学的な特徴が 異なる。

(c)1962年宮城県北部地震(M6.5)·2008年岩手-宮城内陸地震(M7.2)

宮城県北部では1900年(M7.0)・1962(M6.5)・2003年(M6.4)の地震が発生し、同一地域での複数 回の地震が観測されている。2008年岩手-宮城内陸地震(M7.2)も含め、この地域は北上低地西縁 断層帯の南側延長上の活動とする見方がある(島崎,2008a)。もうひとつの見方として中村ら(2008) によって、岩手-宮城内陸地震の震源断層と整合する地質境界断層(餅転-細倉構造線)が上げ られており、この断層は活断層としてとりあげられていなかったが、日本海拡大期に発達した正 断層が現在の応力場で逆断層となって地震を発生させているとしている。

岩手-宮城内陸地震に関しては、地震後の調査で完新世の活動履歴のある活断層が確認された。 ただし確認された活断層は短いものであった。このような短い活断層の取扱いに関して島崎 (2008b)は、「活断層の長さは、必ずしも震源域の長さを示してはいない。すなわち火山周辺以外 の短い活断層は(中略)すくなくともM6.9以上の規模を持つ震源断層が地下に存在する」として 防災上は対応すべきと述べている。震源付近には活火山である栗駒山が存在するが、本地震と火 山との関連はないとされている。

(d) 2000年鳥取県西部地震(M7.3)

鳥取県西部地震は前述(a)に示した山陰地方の地震の一つであり、(b)、(c)の2例と違い、明確 な地質的特徴が乏しい。また、M7.3の大地震であったにも関わらず、震源付近に明確な地表地震 断層が出現していないことを特筆している文献が多い(例えば、松田,2005;垣見,2010など)。 この点について松田(2005)は、モーメントマグニチュード(M_w)が6.6程度になると地表地震断層 が確認されない事例もあることをもとに、本地震がM_w6.6であり、地表地震断層が出現しなかった ことが特別なことではないとしている。また、山陰地方は第四紀地殻運動が穏やかな地方である ため、震源断層の活動度が低く、活動間間隔が長いため、地地表震断層が長期間の侵食に曝され たために現状での確認が困難なため震源付近で活断層が発見されていないとしており、活動度の 低いC級またはそれ以下の断層は未知のまま多数存在している可能性を示唆している。

同地震に対して別の見方もあり、垣見(2010)は鳥取県西部地震を「変位分散型の断層」による 地震としている。これは震源断層が、「一つの面に変位が集中するような主断層が形成されてい ない未成熟な断層」であったため、地表地震断層が出現しなかったという考えである。同様に、 岡田(2002)も山陰地方の活断層は、発達過程の初期ないし未成熟な段階にあるとしている。

このように鳥取県西部地震は、前述の弟子屈地震、宮城県北部地震、岩手-宮城内陸地震と比較して地質的・地形的に目立った特徴が少ない。

④断層発達過程と断層の形態

a. 内陸地震の発生過程について

(a)内陸地震の発生過程を説明するモデル

一般的に地震は、断層に加わる応力が断層の強度を超えたときに発生するとされており、プレ ート境界地震の発生過程がプレートテクトニクスにより説明できるのに対し、内陸地震の発生過 程は十分に解明されていないとされている(飯尾,2010)。震源付近の岩盤の強度、加わってい る応力はわかっておらず、地震の発生予測の難しさになっている。また、内陸地震で岩盤に応力 が集中するメカニズムも明らかではない。たとえば、海洋プレートの沈み込み帯で発生するプレ ート境界型の地震の発生間隔に比べ内陸地震の発生間隔が非常に長いことがあり、内陸地震の応 力集中を海洋プレートの沈み込みによる力によるものと想定した場合には、プレート境界型地震 の発生によって内陸地震の応力集中も緩和されるはずであり、内陸地震の発生には別の応力集中 のメカニズムの説明が必要である。また、内陸大地震はプレート境界から離れたところで発生し ていることの説明がうまくなされない。

これに対し飯尾(2010)は、この内陸地震の発生過程を図4.3.2-4に示すモデルでの説明を試み ている。様々な観測結果から明らかになった上部地殻と下部地殻の性状の違いに着目し、下部地 殻の粘弾塑性的性質が内陸地震の発生過程に大きな役割を果たしているとしている。図4.3.2-4は 内陸地震発生過程を説明するモデルである。内陸地震が発生する上部地殻は弾性的性質、下部地 殻は粘弾塑性的性質を持ち、内陸地震断層の深部延長は特に粘性が低く設定されている。これは、 水の影響によるものと考えられており、後述するように地震波の低速度異常などの観測により確 認されているものである。このモデルをバネ(弾性)-ダッシュポット(塑性)-スライダー(断 層)で表したものが図4.3.2-4下の図である。海洋プレートの沈み込みにより陸側プレートに応力 が作用する。プレート境界地震の発生により一部応力が開放されるために陸側プレートに作用す る応力は長期的には一定に保たれることになる。一方で、下部地殻は流動による応力緩和を起こ し始め(ダッシュポットの収縮)、応力緩和分が直上の上部地殻に作用することになり、内陸地 震断層に作用している応力が強度を超えるとスライダーが滑って内陸地震が発生する。内陸地震 断層の深部延長の低粘性の延性せん断帯では応力緩和が早いため、その直上の地殻ではひずみ速 度がその他の部分よりも大きくなっているとしており、様々な観測結果と整合するとしている。



図4.3.2-4 内陸地震発生過程モデル(飯尾, 2010を参考にして作成)

(b) 断層の深部延長の延性せん断帯

内陸地震断層の深部延長に存在する延性せん断帯は、断層延長上の間隙に沈み込むプレートから脱水した水が入り込み柔らかくなっている可能性がある(飯尾,2010)。このような断層直下に存在する下部地殻の不均質構造は、比抵抗観測、地震波速度観測により確認されており、その存在の可能性が、新潟-神戸ひずみ集中帯、跡津川断層、北上低地西縁断層帯、千屋・北由利断層、宮城県北部地震発生地域、及び糸魚川-静岡構造線などで確認されている(飯尾,2010)。

したがって、先に述べた活断層と内陸地震の関連が発生過程のメカニズムとともに整合的に考察できることがわかった。

b. 断層の発達過程

つづいて、断層の発達過程について考察した。断層破砕帯の形態に関しては、室内実験の規模 から、露頭規模、空中写真判読等の様々な規模で検討が行われており、その形態には相似性(フ ラクタル性)があることが示されており(大野・小島,1988;宇田川,1996など)、室内実験で確 認さえる状況が、大規模な断層でもみられることを意味している。図4.3.2-5は、小規模な断層(以 下R-シェア)の分布、続いて、R-シェアをつなぐP-シェア(図4.3.2-5中の赤線)が発達し、最終的にこれらが連続する長い一連の断層が形成される(たとえば、Woodcock, 1986; 崔ほか, 1999)。 このような断層発達過程を、活断層の成熟度と呼ぶ場合もある(垣根, 2010; 高橋・隈元, 2006など)。図4.3.2-6は大規模な活断層の発達過程に充てたものであり、図4.3.2-6(a)の活構造が少ない地域に赤線の小規模断層(R-シェア)が発生し、図4.3.2-6(b)の成熟度の低い段階、これらの断層を結ぶ断層(P-シェア)が発生し、図4.3.2-6(c)の連続した断層となる。この段階の断層は 主断層が変形を受け持つため、この構造の一部に含まれなかった断層は、活動や発達が停止する断層があるとされている。







c. 断層の形態

図4.3.2-7は断層が連結する部分の構造を示したものであり、右横ずれ断層断層の3つのセグメ ントが連結する際にセグメントの重なった部分で生じる構造を示しており、位置関係により伸張 性のジョグ部、収縮性のジョグ部ができる。このような構造はフラワー構造とよばれ、断層の端 部にも同様の構造が見られる。このような構造は数十mの規模から数+kmの規模で観察されること がわかっており、主断層に対する派生断層といわれる場合もある。たとえば、大規模な断層であ るSan Andreas断層も多数のセグメントの集合体として知られている。



図4.3.2-7 断層連結部の形状 (Woodcock, 1986を参考にして作成)

d. 断層の回避条件を満足する地質環境で発生する断層についての考察

断層の回避条件を満足する地質環境において存在する断層または発生する断層について考察を 行った。文献調査、概要調査(原子力発電環境整備機構,2011)の段階を経て適正が評価された サイトは安定した地質環境のはずである。ではこのような地域に存在する断層、または発生する 断層はどのようなものか、前述の2000年鳥取県西部地震における垣見(2010)の断層の考え方、 及び断層の発達過程に着目し整理した。

まずC級断層に関する取扱いについて述べる。2000年鳥取県西部地震における断層の活動度について松田(2005)は、山陰地方は第四紀地殻運動が穏やかな地域であるが、C級断層もしくはそれよりも活動度の低い断層は多数存在すると述べている。言い換えればC級断層は国内に普遍的に存在しているとも読める。C級断層の定義(松田,1975)は、活断層の活動度を平均変位速度により区分したものであり、ここの考察では、活断層であるC級断層が確認されたサイトは適地から除外することとした。したがって、考察にあがる地質環境は断層が存在しない「場」ということになる。実際にこのような地質環境が存在するのかは別の議論として、断層の発達過程初期の断層の

連結が未熟な空白部(図4.3.2-6(a)参照)が、そのような地質環境の一つと考えられる。

次に、このような地質環境で発生する断層は、既存の断層を連結するような形で発生すると考 えられる(図4.3.2-6(b)参照)。連結した断層は長大な断層になり、繰り返し活動する大規模な 活断層となる可能性がある。一方、その活断層の一部として含まれなかった断層はその後成長を 停止する可能性も考えられる。いずれにしても、まずは断層間をつなぐ断層の最小単位が発生す ると考えることが自然であり、断層が存在しない状態から、M8.0規模の地震を発生させるような 長大な断層が出現することは現実的ではないと判断される。

したがって、断層の回避条件を満足する地質環境で発生する断層は、既存の断層間を連結する 有限な長さの構造と考えられ、その長さは数十kmまで及ぶようなものではなく、変位量も小さい ものと考えられ、事例としては、2000年鳥取県西部地震が参考になると判断される。

3) 閉鎖後の地層処分システムに断層が与える影響についての考察

閉鎖後の地層処分システムが長期にわたって安全性を維持するためには、処分場の地質環境が 安定していること、人工バリアの設置要件、天然バリアの要件を満たしていることが必要である。 ここでは、そのような地層処分場に断層が直撃した場合に生じる環境の変化、それにともなう多 重バリアの安全機能の変化について考察を行った。

a. 地質環境への影響

断層の地層処分場直撃によって、それまで安定していた地質環境が著しく変化する。まず、断層による地質環境の長期安定性は担保されなくなる可能性が高い。2)④b. 断層の発達過程で述べたように、直撃した断層がその後活動を停止する可能性もあるが、保守的には繰り返し活動すると想定すべきと判断する。断層の平均的な活動間隔10千年を踏まえると10万年間にすくなくとも10回程度の活動が生じ、活動のたびに断層長が長くなり、断層破砕帯、プロセスゾーン、変位量の増大が予想され、地質環境の長期的な安定性は保たれなくなる。

b. 天然バリアへの影響

天然バリアには処分場から人間環境へ向かう放射性核種の動きを遅延させることが期待される。 上記のように断層が地層処分場を直撃した場合に想定される人工バリアへの影響を表4.3.2-8に 示す。

天然バリフ	アによる放射性核種の移行遅延に 必要な地質環境条件	断層による地質環境 の変化	安全機能の変化
地質構造	・大規模な断層破砕帯など選択的 な移行経路となりうる構造から 十分な距離が確保できること		・障壁の劣化(喪失)
地下水の 流動特性	・動水勾配、透水性が低い小さな 地下水流速であること	断層破砕帯による地 層処分場と地下深部	 ・地下水流速の増大 ・移行時間短縮による核種 の崩壊による減衰が期待で きなくなる
地下水の 地球化学 特性	・還元性で放射性核種を溶解しが たい地球化学環境であること	及び地表を結ぶ水み ちの形成	 ・断層破砕帯を通じて想定 外の水質の地下水流入によ る熱環境や化学環境の変化
岩盤中で の物質移 動特性	・十分な遅延効果(マトリクス拡 散・吸着など)があること		 ・地下水流速の増大による 遅延効果の劣化 ・化学環境の変化による影響

表4.3.2-8 断層による天然バリアへの影響

c. 人工バリアへの影響

まず、断層により人工バリアの設置環境が受ける影響について、表4.3.2-9に示すような変化が 生じると判断した。大きくは二つの事象に分けられる。一つは断層による周辺岩盤を含む処分施 設の破壊であり、もう一つは破壊により生じた断層破砕帯をとおして変化する地下水の流動状況、 それを元に引き起こされる化学的環境や熱環境の変化である。そのような人工バリア設置環境の 変化を受けて人工バリアの安全機能がどのように変化するかをまとめたものが、表4.3.2-10であ り、これに天然バリアの変化の影響が重なることになる。

人	Lバリアの設置要件	設置環境の変化					
地下水の流動特性	・動水勾配、透水性が低い小さな地 下水流速であり、人工バリア中に 浸透する流量、速度が小さいこと ・緩衝材が流失するような大きな 地下水流速ではないこと	・新たな水みちの形成					
地下水の地球化学 特性	・オーバーパックの腐食や核種の 溶解を抑制する還元性の環境であ ること	・断層破砕帯を通じて想定外の水質の地下 水流入による化学環境の変化					
岩盤の熱特性・ 力学特性	 ・緩衝材の温度を制限値以下に維持できる地温環境であること ・応力状態が均質に近いこと 	 ・断層による処分坑道の破壊 ・断層破砕帯を通じて熱水侵入等による熱環境の変化 					

表4.3.2-9 断層による人工バリア設置環境への影響

設置環境の変化	状態の変化	地層処分システム への影響	安全機能の変化		
水みちの形成 地表水の流入 深部熱水の流入	 ・地下水流 動の変化 ・化学環境 の変化 	・地下水流速 ・流量の増大 ・溶解促進	廃棄体 の破壊 あり	・緩衝材が破壊され、核種の溶 解度の増加・吸着性能の低下 ・ガラス固化体からの放射性核 種の溶出が促進される	
	・熱的環境 の変化	・移行時間短縮	廃棄体 の破壊 なし	 ・緩衝材の機能劣化 ・移行速度の増加、吸着性能の 低下 	

表4.3.2-10 断層による人工バリアの安全機能の変化

c. 他の地質要素や地形との関係で生じる影響

(a)他の活断層との交差

地層処分場を直撃した断層が、近傍に存在する活断層と交差した場合に生じる事象として、断 層破砕帯の交差部の高透水化及び高透水部の連結等により、地表水の流入部もしくは地下水の流 出部になる可能性、高透水部を通じて想定外の水質の地下水が流入する可能性が考えられる。交 差した断層が大規模な構造であった場合は、深部流体がその断層を水みちとしている可能性など が示唆されており(村上, 2016)、地層処分システムの安全機能に大きな影響を与える事象に発展 すると考えられる。

断層を起点として過酷事象を想定する場合、断層が存在しない場所に地層処分場を設定することが前提である。そこで、活動セグメントが存在しないグリッドから存在するグリッド(図4.3.2-2参照)までの最短距離を算出した結果、図4.3.2-8に示す分布となった。

表4.3.2-1に示した断層長の1/2(図4.3.2-8中の赤字で示した数字、上が断層長L/2、下が地震 規模を示すマグニチュード)と図4.3.2-8の分布から、活動セグメントが存在するグリッドから 40km以上離れれば、地層処分場を直撃した断層がM8.0規模(L/2=40km)であっても他の活断層と 交差する可能性は低くなるが、そのような場所は離島を除く国土の15%程度である。M7.5規模 (L/2=20km)の断層が発生すると他の活断層と交差する可能性のある地域は国土の50%にあたる。



図4.3.2-8 活動セグメントが存在しないグリッドから存在するグリッドまでの最短距離の分布

(b) 地表における河川との交差

地層処分場を直撃した断層が地表に達し、河川と交差した場合に生じる可能性のあるイベント は、高透水性となった断層破砕帯を介し、酸化性の地表水が処分深度まで流入し、酸化性地下水 に人工バリアが曝される可能性があること、また、地層処分場を通過した地下水の河川への流出 など、地層処分システムの安全機能に大きな影響を与える事象に発展することが考えられる。

そこで、現状の河川の分布が将来に亘って大きく変化しないことを仮定し、現在における分布 状況を調べた。図4.3.2-9は、国土交通省の国土数値情報河川データ(国土交通省,2017)より計 上した経緯度0.1度(10×10km²)探査範囲に存在する河川総長をマップ上にプロットしたもので ある。図4.3.2-9は経緯度0.1度(10×10km²)探査範囲に存在する河川総長のヒストグラムであり、 中央値が100km程度(簡略的に10kmの河川が10本存在)となっている。このように地層処分場を直 撃した断層が地表に到達するような場合、表4.3.2-1に示したM6.5規模の断層でも断層長が10km程 度になることから、複数の河川と交差することが想定され、断層の規模が大きくなるにつれ、河 川と交差する確率は高くなると考えられる。



国土交通省(2017)の河川情報を使用し作成

d. 最悪な想定と現実的な想定

(a) ワーストケース

断層が起因となる過酷事象評価において考え得る最悪の想定をワーストケースとして整理した。 M8.0規模の地震を発生させるような断層の地層処分場直撃を想定したワーストケースの概要を表 4.3.2-11に示す。また、その概要図を図4.3.2-10、図4.3.2-11に示す。

ただし、2)③及び2)④で述べた、活断層と内陸地震の関連性、内陸地震の発生過程、断層の発 達形態などを踏まえると、適切なサイト選定が行われた場所で、M8.0規模の地震を伴うような断 層が発生する可能性は極めて低いと考えられる。

古色	最悪な想定		山豆切八、っこう、の比郷	(## #7.	
	形状	傾斜角	地層処分システムへの影響	佩考	
 • M8.0 規 何 の の 規 が 場 の の の の の の の (<li< td=""><td></td><td rowspan="4">水平</td><td>・人工バリアの破壊による安 全機能喪失</td><td>・4万本の廃棄体が破壊</td></li<>		水平	・人工バリアの破壊による安 全機能喪失	・4万本の廃棄体が破壊	
	・長さ80km ・断層破砕帯 幅0.5km ・プロセスゾーン 幅1.3km ・変位6m		・天然バリアの安全機能喪失	 ・軟岩:地表までが断層破砕帯となる ・硬岩:処分場から500mの範囲が断層破砕帯、地表までがプロセスゾーンとなる 	
			 ・主断層、副断層(バックス ラスト)が地表と連結 ・河川との交差による酸化性 地表水の大量流入 	 ・酸化性地表水の流入 ・破壊された処分場を通過 した地下水の流出 	
			・深部流体の処分場侵入	・ガラス固化体の溶解促進 ・放射性核種の溶出促進	
		高角	水平断層との違いは、破壊される廃棄体数が少なくなるこ とと、地表までの地下水移行経路が短くなる可能性がある ことである。また、深部流体の侵入経路長が短くなり、温 度の低下が水平断層の場合よりも小さい可能性が考えら れる。		

表4.3.2-11 M8.0規模の断層によるワーストケース



図4.3.2-10 低角度断層によるワーストケース



図4.3.2-11 高角度断層によるワーストケース

(b)現実的な想定

断層の回避条件を満足する地質環境で発生する断層は、2)④.dで述べたように、既存の断層間 を連結する有限な長さの構造と考えられ、その断層長は数十kmに及ぶようなものではなく、変位 量も小さいと考えられ、事例としては、2000年鳥取県西部地震(M7.3)が参考になると判断され る。また、同地震は、1923年以降に発生したM6.5以上の内陸地震33件のうち、活断層が存在しな い場所で生じ、且つ地層処分場のサイト選定の調査によっても回避が難しい可能性が考えられる 内陸地震2件のうちの1件である。

表4.3.2-12に2000年鳥取県西部地震(M7.3)の概要を示す。鳥取県西部地震と同規模のM7.3に 対する断層の形状に関して、表4.3.2-1に示した方法で求めた断層長、変位量は、それぞれ30km、 2.4m、また、断層破砕帯幅、プロセスゾーン幅は、それぞれ0.2km、0.5kmとなり、表4.3.2-12に示 した2000年鳥取県西部地震の断層長、変位量よりも大きく見積もられる。

【地震の概要】
 ・発生日時:2000年10月6日 13時30分18秒
 ・震源の深さ:9km
・気象庁マグニチュード:Mj=7.3
・地震モーメント:MO=1.1×10 ¹⁹ Nm(M _w 6.6)
·変位量:1.4m
・応力降下:⊿σ=10MPa
・地震の種類:左横ずれ断層型
【断層の形状】
・断層長:L=22km
・断層幅:W=12km
・傾斜角度:87°

表4.3.2-12 2000年鳥取県西部地震の概要

4)まとめ

断層が起因となる過酷事象評価において考え得る最悪の想定は、M8.0規模の地震を発生させるような断層が水平に地層処分場を直撃した場合であり、人工バリア、天然バリアともに安全機能を 喪失する可能性が高いと考えられる。ただし、内陸地震に関する文献調査を実施した結果、M6.5 以上の内陸地震の多くが活断層と関連またはその近傍で生じていること、また、M8.0規模の地震 の多くは、神戸-新潟歪集中帯、中央構造線などの大規模な活断層が密に分布する地域で発生し ていることから、従来の断層の回避条件を満足していれば、M6.5以上の地震を発生させるような 断層が地層処分場を直撃する可能性は低いことがわかった。そのうえで地層処分場を直撃する断 層を現実的に想定するとすれば、連続性の低い既存の断層を連結するような断層であり、2000年 鳥取県西部地震(M7.3)の事例が参考になると考えられた。

(2) 断層のずれによる人工バリアのせん断変形の影響

1)背景と目的

4.3.1項の巨大地震・断層活動を対象とした評価手法の開発で述べているように、巨大地震・断 層活動に起因する過酷事象の評価を行うために、地層処分システムの安全機能に影響を及ぼす可 能性のある現象を抽出し、それに係わる既往の研究成果の調査、実験、解析、評価手法の開発な どを通して得られた科学的知見を集約し、個別現象ごとに情報の整備を行ってきた。このような 背景のもと、断層の地層処分施設直撃によって生起する現象として、断層のずれによる人工バリ アのせん断に着目し、断層のずれが発端となって生じる地層処分システムの安全機能の変化に関 する知見の集積を目的とした検討を昨年度まで実施してきた。

具体的には、断層のずれによって人工バリアがせん断変形を受けたときの人工バリアの状態を 把握するために縮尺1/40の断層模擬せん断衝突模型実験を実施し、その実験結果を再現する数値 解析手法について検討し、実験結果を再現する非線形大変形せん断衝突解析を開発した。また、 同手法を実寸法スケール3次元モデル解析へ展開し、断層の大きなずれによって人工バリア及び周 辺岩盤が受ける力学的影響とそれによって生じる地層処分システムの安全機能の変化を定量的に 評価し、過酷事象に至る道筋や条件、発生可能性等の議論に資する知見として整備した。 今年度は、断層模擬せん断衝突模型実験は、緩衝材径(処分坑道径)相当のせん断変位量の実 験ケースを実施した。数値解析に関しては、模型実験の再現解析、及び国内最大規模の地震を上 限に、M6.5~M8.0規模の断層を想定した非線形せん断衝突解析を実施し、人工バリア及び周辺岩 盤の安全機能の変化(オーバーパックの破損の有無等)を評価し、知見を拡充した。

2) 断層模擬せん断衝突模型実験

①はじめに

前述のように、断層模擬せん断衝突模型実験(以降、せん断衝突実験)は、断層のずれによっ て生じる人工バリア及び周辺岩盤の安全機能の変化を評価するために、まず人工バリアがせん断 を受けた際の挙動やせん断後の状態を把握するために実施する模型実験である。人工バリアのせ ん断実験は、これまでも、縮尺1/20の人工バリアに鉛直方向の断層ずれが発生した場合を想定し た表4.3.2-13に示す模型実験ケースが、図4.3.2-12に示す断層模擬試験設備(BORE-SHEAR)を用 いて実施されている(平井ほか,2003;齋藤ほか,2008)。平井ら(2003)、齋藤ら(2008)が、 せん断変位量、平均変位速度の小さいC級断層(松田,1975)を検討対象としていたのに対し、本 実験は4.3.2(1)過酷事象の起因となる断層の特性で述べたように国内最大規模の濃尾地震(M8.0) を上限に想定した、せん断変位量、平均変位速度の大きな断層を検討対象としている。したがっ て、平井ら(2003)、齋藤ら(2008)の条件よりも大きなせん断変位量、せん断速度を設定する必 要があるため、人工バリアの模型の縮尺を1/40として(日本原子力研究開発機構,2014)、図4.3.2-13に示す試験体及び、表4.3.2-14に示す実験ケースを設定した。

平成26年度、平成27年度は模擬岩盤と模擬オーバーパックが衝突に至らない非衝突の実験 (Case1~Case4)を実施し、平成28年度に模擬オーバーパックが模擬岩盤に衝突し、軽く食い込 む実験(Case5、Case6)を実施した。今年度は、せん断変位量を緩衝材径の50mmとして、衝突後、 さらにせん断を進め、模擬オーバーパックが模擬岩盤に深く食い込む実験(Case7)を実施した。

ここでは模型間の比較や、模型と実寸法の比較を行うために便宜上、それぞれの緩衝材径(処 分坑道径と同義)で寸法を正規化した値を併記した。表4.3.2-13、表4.3.2-14のせん断変位量、 せん断速度の下段に示している値が正規化した値である。表4.3.2-13に示す既往の実験ケースは せん断変位量が0.47D以下、せん断速度が毎秒0.07D~0.67Dであるのに対し、表4.3.2-14に示す本 実験ケースでは、せん断変位量を最大1.0D、せん断速度を毎秒2.0Dと設定しており、本実験の全 ケースは、既往の実験ケースよりも相対的に大きなせん断変位、せん断速度の設定となっている。

ただし、人工バリアのせん断は非線形事象であるため、縮尺の違いを単純に比較できないこと に注意が必要である。例えば、断層ずれに伴う人工バリアのせん断影響は、模型実験で確認され る試験体の変形等によって確認できる。しかし、せん断による緩衝材が変形する際は、粘弾塑性 的な変形が生じているとされており、変形に伴う密度勾配や隙間の形成、間隙水圧の変化と水圧 勾配形成、それに伴う水分の移動など、現象が複雑に重なった非線形問題であり、縮尺の異なる 模型間の比較や模型実験結果を実寸法へ単純に外挿することはできない。したがって、本実験で はせん断後の試験体の状態の把握に重点をおいている。

なお、断層模擬せん断衝突実験は、平成28年度同様の試験方法にしたがって実施した(日本原 子力研究開発機構, 2017)。

実験ケース		2003(平井は	まか, 2003)	2008(齋藤ほか, 2008)			
		S20_Case-1	S20_Case-2	S20_Case-3	S20_Case-4		
実験の想定		非衝突	非衝突	非衝突	非衝突		
試験	せん断変位量 ^{※1} (mm)	40 (0. 27D)	40 (0. 27D)	70 (0. 47D)	70 (0. 47D)		
条 件	せん断速度 ^{※2} (mm/sec)	100 (0.67D/sec)	100 (0.67D/sec)	10 (0.07D/sec)	10 (0.07D/sec)		
人 工 バ	緩衝材※3		タイ	タイプ1			
リア	模擬岩盤			L			
の 仕 様	模擬オーバー パック		圧計付)				

表4.3.2-13 既往の実験ケース(縮尺1/20)

※1: せん断変位の括弧書きは、緩衝材径(D=150mm)で正規化した値。

※2:断層模擬試験設備の限界せん断速度は100mm/s。括弧書きは緩衝材径(D=150mm)で正規化 した値。

※3:緩衝材のタイプは表4.3.2-15参照。

		H26		H27	H28		H29	
	実験ケース	Case1	Case2	Case3	Case4	Case5	Case6	Case7
実験の想定		非衝突	非衝突	非衝突	非衝突	衝突	衝突	衝突
試験	せん断変位量 ^{*1} (mm)	20 (0.4D)	20 (0.4D)	25 (0.5D)	25 (0.5D)	26 (0.52D)	30 (0.6D)	50 (1.0D)
条 件	せん断速度 ^{※2} (mm/sec)	100 (2. 0D)	100 100 (2. 0D) (2. 0D)			100 (2. 0D)		
人 エ バ	緩衝材※3	タイプ1	タイプ2	タイプ2	タイプ1	タイプ1	タイプ1	タイプ1
リア	模擬岩盤	樹脂製 (POM) φ150mm×350mm						
の 仕 様	模擬オーバー パック	外径18mm×長さ39mmアルミニウム合金製充実型 (Case5のみアルミニウム合金製中空型)						

表4.3.2-14 平成26年度~平成29年度の実験ケース(縮尺1/40)

※1: せん断変位の括弧書きは、緩衝材径(D=50mm)で正規化した値。

※2:断層模擬試験設備の限界せん断速度は100mm/s。括弧書きは緩衝材径(D=50mm)で正規化した値。

※3:緩衝材のタイプは表4.3.2-15参照。

緩衝材の仕様	タイプ1	タイプ2			
ベントナイト系材料	Na型クニゲル [®] V1				
ケイ砂混合率	30wt%	0%			
乾燥密度	$1.60 \mathrm{Mg/m^3}$	$1.37 \mathrm{Mg/m^3}$			
有効粘土密度	$1.37 \mathrm{Mg/m^3}$	$1.37 \mathrm{Mg/m^3}$			
含水比	約17%	約26%			
試験溶液	蒸留水				
注水圧	0.2MPa				
寸法	$\phi 50 imes 350$ mm				

表4.3.2-15 緩衝材の仕様



a) 試験設備の概略図



b)試験設備外観





図4.3.2-13 試験体の概要図

②実験結果

a. Case7における緩衝材の膨潤圧計測結果

試験設備のせん断容器に試験体を設置し、模擬岩盤に設けた注水孔からメンブレンフィルター を介して、0.2MPaの水圧で試験溶液(蒸留水)を注水し緩衝材を飽和させた。飽和過程では、試 験溶液注水開始後の緩衝材中の膨潤圧を模擬岩盤に設置した土圧センサーで測定した。せん断容 器に設置した試験体は、せん断試験が終了するまで内部の状況を確認できないため、図4.3.2-14 に示す、緩衝材基本特性データベース(日本原子力研究開発機構, 2017a)に登録されている既往 の膨潤圧データと測定した膨潤圧を比較し、平衡膨潤圧がこれと同程度であれば飽和状態にある と判断した。図4.3.2-15は、Case7の緩衝材飽和過程における膨潤圧の経時変化であり、この図か らCase7の平衡膨潤圧は0.6~0.9MPaの範囲となった。Case7の有効粘土密度は表4.3.2-15に示すよ うに1.37Mg/m³であり、図4.3.2-14にプロットすると△で示した範囲となる。この図からCase7の膨 潤圧が緩衝材基本特性データベースに登録されている膨潤圧と同程度であることが確認できたこ とから、緩衝材が飽和に至ったと判断した。



図4.3.2-14 飽和膨潤過程終了後の膨潤圧と膨潤圧試験結果との比較



図4.3.2-15 緩衝材飽和過程の膨潤圧の経時変化例(Case7)

b. Case7におけるせん断衝突実験結果

平成29年度は、表4.3.2-14に示すCase7の実験を実施した。表4.3.2-16にCase7のせん断衝突実 験結果の概要を示す。表4.3.2-16中において模擬オーバーパックの挙動を表す実験結果として示 している離間や回転角は、図4.3.2-16に示すように定義している。同図は、せん断過程における 試験体挙動の概念図を示しており、試験体中心のせん断ずれが生じる面を「せん断面」、せん断 に伴い模擬オーバーパックが模擬岩盤に接近する側を「圧縮領域」、模擬オーバーパックが離れ る側を「引張領域」とそれぞれ定義した。図4.3.2-17(a)は、せん断後の試験体の外観、図4.3.217(b)は、せん断部の状況を撮影した画像である。また、図4.3.2-18のCase7にはX線画像により、 試験体内部の緩衝材、模擬オーバーパックの状態を示したものである。これらの図より、模擬オ ーバーパックが模擬岩盤に衝突し、食い込んでいる様子が確認できた。

図4.3.2-17(b)はせん断部の状況を撮影したもので、模擬岩盤であるPOM樹脂に永久変形が確認 され、POM樹脂の圧縮強度を超える応力が生じていたことがわかる。衝突の際に模擬オーバーパッ クに生じていた応力やひずみは直接計測ができないが、目視では顕著な変化は確認されなかった。

	ケース名						
	タイプ1						
飽和膨潤		900					
過程		0.64~0.83					
	⇒₽₽₽>欠/₩	せん断速	100(2.0D)				
	武映朱仲	せん断変	50(1.0D)				
サム烁	試験結果	実せん断変	48.5				
試験		模擬オーバーパック	回転角(°)	36.5			
		の挙動 ^{※3}	離間(mm)	0			
		試験後の緩衝材の	飽和度(%)	100			
		状態	乾燥密度(Mg/m ³)	1.6			

表 4.3.2-16 Case7 実験結果概要

※1:緩衝材のタイプは表4.3.2-15参照。

※2:膨潤開始から900時間経過時の膨潤圧(No.1~No.7の最小値と最大値)。

※3:回転角と離間は図4.3.2-16参照。



図4.3.2-16 せん断過程における試験体挙動の概念図



(a) せん断後の試験体



(b) せん断部の拡大

図4.3.2-17 試験体の状況(Case7)

c.実験結果の総括

(a)実験結果の概要

a)実験の精度

表4.3.2-14に示した平成26年度から平成29年度にかけて実施したせん断衝突実験の設定と試験 時状況を表4.3.2-17にまとめた。せん断試験実施時の緩衝材の飽和度は、せん断試験後の飽和度 測定を実施した結果、概ね100%となっていることが確認された。また、緩衝材が飽和に至ったと 判断した膨潤圧を記しており、前述した膨潤圧から緩衝材の飽和を判断する方法の妥当性が確認 できた(図4.3.2-14参照)。せん断時の設定は、せん断変位量は設定値に対し最大で4%の誤差、 せん断速度は設定値に対し最大で2%の誤差で実施できていることが確認された。

実験後に確認できた事項として、Case3、Case5ではスペーサーの変形、Case4では模擬岩盤がせん断容器によって削剥されていること、Case7では、せん断容器固定ボルトのリリースが不十分であったことが確認された。

b)せん断後の状態

前述したように、せん断衝突実験は、複雑な非線形問題を対象としており、縮尺の異なる模型 間の比較や模型実験結果を実寸法へ単純に外挿することはできないため、せん断後の試験体の状態の把握に重点をおいている。そこで、平成27年度、Case2以降の実験からX線撮影により試験体 内部の状況を確認してきた。その画像を図4.3.2-18に示す。これらの画像からせん断によって、 模擬オーバーパックが回転している様子、模擬オーバーパックの端部に隙間が生じていること、 Case7では模擬オーバーパックが模擬岩盤に深く食い込んでいる様子が確認できた。

	模擬オーバ		緩衝材の状態*1			せん断衝突実験条件設定※2				
ケース	ーパックと	緩衝材	膨潤圧	飽利	印度	せん断	変位量	せん聞	新速度	特記
<i>,</i>	模擬岩盤の	の仕様		[9	%]	[n	um]	[mm/	sec]	
	衝突	の江塚	の仕様 [MPa]	設定	計測	設定	計測	設定	計測	
Case1	非衝突	タイプ1	0.4-0.9	100	100	20	20	100	100	
Case2	非衝突	タイプ2	0.4-0.8	100	99	20	19	100	100	
Case3	非衝突	タイプ2	0.3-0.6	100	100	25	24	100	100	(A)
Case4	非衝突	タイプ1	0.4-0.6	100	96	25	24	100	99	(B)
Case5	非衝突	タイプ1	0.3-0.7	100	100	30	_	100	—	(C)
Case6	衝突	タイプ1	0.5-0.8	100	100	30	29	100	99	(D)
Case6-2	衝突	タイプ1	0.4-0.9	100	100	30	30	100	99	(E)
Case7	衝突	タイプ1	0.7-0.9	100	100	50	49	100	98	(F)
¥1.	(空ぼけの 4)	ギルナギィ り の	15大 名切	時に開けた	+ 枯枝 山」	山() テ 正] 早	1 - L	てきのき	迎ば古	

表4.3.2-17 全実験結果の概要

※1 :緩衝材の仕様は表4.3.2-15を参照。膨潤圧は模擬岩盤に配置した土圧計の計測値。

※2 : 計測または確認できなかった場合は「-」とした。

(A) ・1mmスペーサー(図4.3.2-6参照)に若干の変形を確認。

(B) ・せん断容器による樹脂製模擬岩盤の削剥が確認された。

(C) ・アルミニウム合金製中空の模擬オーバーパックを使用。

・せん断変位計の設置に不備があったため、せん断変位量を計測できず。

・1mmスペーサー(図4.3.2-6参照)に大きな変形を確認。

(D) ・土圧計に不具合が発生し、せん断時の土圧計測できず。

(E) ・Case6と同条件での実験を実施し、せん断時の土圧計測を実施。

(F) ・せん断制御用ボルトのリリースが不十分。





Case6

Case7

. 圧計(1

 (\mathbf{A})

緩衝材

模擬岩盤

バーパック

斯奎位言

18.5mm

36.5°

莫擬オ-

図4.3.2-18 せん断後の試験体のX線画像

c) せん断荷重

図4.3.2-19は、せん断変位量とせん断荷重の関係をプロットした図である。せん断荷重は、せん断初期にピーク値(ピーク①)が現れ、緩やかに低下した後、概ね一定となる。模擬岩盤と模擬オーバーパックが衝突するCase7では、衝突後にせん断変位と荷重が上昇し、最大せん断変位量 付近で最大値(ピーク②)を示している。表4.3.2-18にピーク①とピーク②の値をまとめて示す。 ピーク①の値は、3.1~3.8kNの範囲となっている(Case4、Case7を除く)。図4.3.2-19において、Case4が他のケースと異なる挙動を示しており、せん断直後にピーク①(5.5kN)が現れ、せん断 変位量が5mm程度から荷重が急激に上昇(17.9kN)している。これは、表4.3.2-17の特記に示した様に、せん断直後からせん断容器と模擬岩盤が干渉していたためと解釈している。Case7に関して は表4.3.2-17の特記に示した様に、せん断制御用ボルトのリリースが不十分だったため、他のケ ースより大きな荷重(7.3kN)が作用したと解釈している。ピーク②はCase7で確認されており、 最大値は37.8kNとなっている。模擬オーバーパックが模擬岩盤に食い込んでいくときに生じてい る荷重の最大値と考えられる。

<i>4</i> , 7	ピーク①		Ŀ°∽	ク2	准去
<i>ŋ</i> –Ҳ	せん断変位量 [mm]	せん断荷重 [kN]	せん断変位量 [mm]	せん断荷重 [kN]	加方
Case1	1.7	3.1	_	_	
Case2	0.6	3.5	_		
Case3	2.2	3.6	_		
Case4	0.2	5.5	14 . 8 [*]	18.0*	
Case5		3.8	_		変位計の設置不良
Case6-2	1.0	3.2	_		
Case7	1.8	7.3	48.7	37.8	

表4.3.2-18 せん断荷重ピーク値

※せん断容器による模擬岩盤削剥の影響と解釈し、模擬オーバーパックと模擬岩盤衝突によるピーク ②とは異なると判断。

d) 土圧

図4.3.2-20は、せん断変位量と土圧の変化量の関係をプロットした図である。図における土圧 は比較を容易にするために、初期値からの変化量で示している。No.1の土圧の変化に着目すると、 模擬岩盤と模擬オーバーパックが衝突するまでに、2つピーク(上側に凸)が現れ、衝突後に3つ 目のピーク(上側に凸)が現れる。1つ目のピークが現れるせん断変位量は、前述のせん断荷重 のピーク①が現れるせん断変位量と概ね一致する。No.4の土圧の変化は、せん断直後に低下し、 下側に凸のピークが現れる。その後緩やかに上昇し、模擬岩盤と模擬オーバーパックが衝突する までに、No.1とほぼ同じせん断変位量で2つのピーク(上側に凸)が現れ、衝突後に3つ目のピー ク(上側に凸)が現れる。No.1と比べてNo.4にみられるピークは緩やかである。







図4.3.2-20 せん断変位量と土圧の変化量の関係

③実験結果の考察

a. せん断荷重に関する考察

せん断荷重のピーク①出現と、その後のせん断荷重が概ね一定になることに関して、斉藤ら

(2008)も既往の実験で同様の傾向を認めており、「せん断開始直後にせん断面で緩衝材が塑性 化し、それ以降せん断抵抗を発揮することなくずれが進行しているため」と考察しており、その ときのせん断抵抗は8kN程度となっている。本実験におけるピーク①の値は、Case4、Case7を除く と3.1~3.8kNであり(表4.3.2~18参照)、緩衝材が塑性化するせん断荷重は、それぞれのモデル の縮尺を踏まえると、斉藤ら(2008)の実験では8×20=160kN、本実験では3.8×40=152kNと同 程度であることがわかった。また、ピーク①が出現するせん断変位は概ね2mm以下であり、斉藤ら (2008)の結果も同様であった。このようにせん断初期に現れるせん断荷重のピーク①は、模型 の縮尺、せん断速度に依存しない、緩衝材(有効粘土密度1.37Mg/m³)のせん断強度を示している 可能性が考えられる。なお、せん断変位量が2mm以下と小さいことから、緩衝材内の模擬オーバー パックがせん断強度に関与するの影響は小さいと判断している。

b. 模擬オーバーパックに作用する応力の推定

せん断荷重のピーク②は、模擬オーバーパックと模擬岩盤が衝突し、さらにせん断が進行し規 定のせん断変位量に達したときの荷重を示していると解釈している。Case7の最終せん断変位時の せん断荷重は約38kNとなっている。また、このせん断荷重が模擬岩盤と模擬オーバーパックの接 触面に作用しているものと仮定し接触面における応力を求める。模擬岩盤と模擬オーバーパック の接触面の面積はX線画像より266mm²となり、接触面の応力を求めると142MPaとなる。実験では模 擬オーバーパックに作用している応力やひずみ等を直接計測できないため、この値を参考にする と、作用している応力は模擬オーバーパックの材質であるアルミニウム合金の降伏応力の226MPa より小さく、損傷に至っていないと判断された。ここで簡易的に算出した応力値は、後述の再現 解析結果の応力値より1/3程度小さい値となっている。これは、実験と数値解析の精度の違い、ま た、その差が1オーダー以上ではないこと、模擬オーバーパックの模擬岩盤への食い込みの状況等 から、数値解析は実験を再現していると判断している。

Case7の衝突後のせん断荷重の変化を簡易計算で求めた結果を図4.3.2-21に示す。図4.3.2-21(b)に示す柱状に部分に作用し、変形の大部分を模擬岩盤と模擬オーバーパックの接触部分が担 うと仮定し、せん断変位量に対し必要なせん断荷重を算出しプロットしたものが図4.3.2-21(a)で ある。同図にはCase7の実験結果も示しており、最終せん断変位時のせん断荷重はほぼ同じ値とな った。簡易計算結果と実験結果とでは最終せん断変位量に至るまでの過程で簡易計算値が小さな 値となっているが、簡易計算がせん断速度などの動的な影響を考慮していないためと考える。同 図に模擬岩盤に硬岩と軟岩の弾性係数、模擬オーバーパックに炭素鋼の弾性係数を与えた場合の 簡易計算結果を示している。50mmのせん断変位量に対し、硬岩ではせん断荷重が511kN、オーバー パックに作用する応力は約2000MPaとなり、3)断層のずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断 衝突解析に示す炭素鋼の引張強度(410MPa)を超える応力となっており、この条件で実験を行っ た場合にはオーバーパックが破損に至ると判断される。一方、軟岩ではせん断荷重が56kN、オー バーパックに作用する応力は約2000MPaと炭素鋼の引張強度(410MPa)より小さい応力であるため、 この条件で実験を行った場合にはオーバーパックが破損に至らないものと判断される。これらの 結果は、後述の実寸法の人工バリアせん断衝突解析のせん断変位量が2.22m(処分坑道径・緩衝材 径相当)のケース(3-A、3-B)と比較すると、硬岩系岩盤の解析(3-A)ではオーバーパックが破損す る結果となり、軟岩系岩盤の解析(3-B)ではオーバーパックは破損しない結果となっており、同じ 評価結果となった。



(b) せん断荷重を作用範囲の概念図

図4.3.2-21 衝突後のせん断荷重の簡易計算結果

c. 土圧に関する考察

せん断に伴う土圧の変化は、緩衝材そのものの変形により生じる影響と、模擬オーバーパック の回転による影響、及び間隙水圧の変化などが挙げられる。しかし、緩衝材に関する計測は模擬 岩盤に配置した土圧計のみであることなどから、これらを分離して評価することは困難である。 そこで、変化が捉えやすい模擬オーバーパックの挙動(回転)と土圧変化について考察を行った。

図4.3.2-16に示す圧縮領域、及び引張領域を次のように解釈した。例えば、図4.3.2-22のIに 示すように回転によって、模擬オーバーパックが緩衝材に食い込む部分(赤)と隙間が生じるよ うな部分(青)が発生し、赤色部は隣接する緩衝材を圧縮させ、青色部の空隙を埋めるように周 囲の緩衝材が入り込むような状態になり周辺の緩衝材を伸張させると仮定した。模擬オーバーパ ック端部の青色部には実際に空隙が生じていることが確認されている(図4.3.2-18参照)。Ⅱ、 Ⅲにも同じ仮定を当てはめると、図4.3.2-20に示したI、Ⅱ、Ⅲ部分の土圧の変化が概ね説明で きる。

図4.3.2-22Ⅲの衝突後にせん断が進行する場合(Case6-2、Case7)の考え方は、模擬オーバー パックが固定された状態でせん断が進行し、図4.3.2-22Ⅲに示す上側の赤色部は緩衝材が押し付 けられる状態となり、逆に下側は隙間ができる状態が想定され、図4.3.2-20Ⅲ部分の土圧計No.1 にみられる土圧の上昇が生じたと解釈する。一方で、図4.3.2-18のX線画像によれば、模擬オーバ ーパックが模擬岩盤に浅く食い込むCase6よりも深く食い込むCase7の回転角度が小さくなってい る。これは、せん断の進行に伴い衝突の前の回転方向と逆方向に回転が生じたか、または食い込 みが深くなるにつれて角度が変化したと考えられ、実際には模擬オーバーパックは不動ではない と思われる。この挙動が原因となって模擬オーバーパック端部周りの緩衝材が乱され、Case6で見 られる模擬オーバーパック端部の隙間がCase7では見られなくなったと考える。

Ⅳの急激に土圧が低下する現象に関しては、せん断の進行に伴って、模擬岩盤と模擬オーバー パックの接触部に隙間が生じたことで、試験体周囲の間隙水(飽和膨潤のための加圧給水を停止 した時点で機器の構造上わずかな負圧が発生していた)と緩衝材が連結したことで土圧が低下し た可能性が考えられる。

図4.3.2-20にみられるように、土圧計No.1に比べ土圧計No.4の変化が小さくなっている。これ は模擬オーバーパックと土圧計間の距離の違いによるものと考えられる。





I. せん断初期の挙動

Ⅱ. 衝突までの挙動







Ⅳ. 土圧が急激に低下 図4. 3. 2-22 せん断に伴う土圧変化の考え方

④まとめ

平成25年度から平成28年度にかけて、試験体の設計、せん断による模擬オーバーパックの挙動確 認等を行ってきた。平成29年度において、模擬オーバーパックが模擬岩盤に深く食い込むケース (Case7)のせん断衝突模型実験を実施した。Case7実施時のせん断荷重の変化を再現するような 簡易計算法について検討を行い、最終せん断変位時のせん断荷重が、実験と簡易計算で概ね一致 することが確認できた。この簡易計算法を用いて、模擬岩盤に硬岩、軟岩、模擬オーバーパック に炭素鋼の弾性係数を設定し、処分坑道径(緩衝材径)のせん断変位量を与えた場合の計算を行 い、模擬オーバーパックに作用する応力を算出したところ、硬岩設定ケースでは模擬オーバーパ ックが破損する可能性があること、軟岩設定ケースでは模擬オーバーパック破損の可能性はない という結果が得られた。この結果は、後述のせん断衝突解析結果(実寸法の解析)と整合する結 果となった。

3) 断層のずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析

①はじめに

4.3.1項で述べたように、巨大地震・断層活動を事例としたシナリオとして、断層のずれにより 岩盤と廃棄体がせん断衝突変形した場合のオーバーパックの破損の有無及びガラス固化体と母岩 の接触の有無を評価するために、断層模擬せん断衝突実験の大変形効果を考慮した非線形せん断 衝突解析及び実寸法人工バリアの大変形効果を考慮した非線形せん断衝突解析を実施した。

平成25年度では、断層模擬実験設備(BORE-SHEAR)を用いて過去に実施された人工バリアのせん断影響を模擬した非衝突模型実験の再現解析を行ったところ、せん断模型実験結果と解析結果における模擬オーバーパックのせん断変形挙動や緩衝材の土圧変化時刻歴がほぼ同等になり、実験結果の再現性を概ね確認した(日本原子力研究開発機構, 2015)。平成25年度の課題として、陰解法を用いた有限要素法による解析では、せん断変位の増加に伴い緩衝材と模擬オーバーパック間の接触境界における緩衝材のメッシュの変形量が増大することにより、計算が途中で発散し、岩盤と模擬オーバーパックが衝突するまでの計算ができないことが挙げられた。

平成26年度は、断層ずれによる直撃によって岩盤と模擬オーバーパックが衝突するまでの計算 ができるように解析手法の見直しを行い、陽解法を用いた2次元モデルによる大変形効果を考慮し た非線形せん断衝突解析により、断層ずれによる直撃によって岩盤と模擬オーバーパックが衝突 する場合の応力状態を把握した。

平成27年度は、模擬オーバーパック等のモデル化の方法を2次元モデルではなく3次元モデルに 変更して、陽解法を用いた3次元モデルによる大変形効果を考慮した非線形せん断衝突解析を実施 した。平成27年度に設定した条件下では、岩盤と模擬オーバーパックが衝突することにより模擬 オーバーパックの一部は損傷する可能性があることが示唆された。

平成28年度では、これまでの成果をベースにして、模擬岩盤と模擬オーバーパックがせん断衝 突するまでの断層模擬せん断衝突模型実験の再現解析を実施した。これにより、実験結果と解析 結果の比較を通じて再現性について確認し、実寸法の人工バリアの解析に向けた留意点等を把握 した。そのうえで、断層のずれにより岩盤とオーバーパックがせん断衝突するまでの実寸法の人 工バリアの3次元モデルによる大変形効果を考慮した非線形せん断衝突解析を実施した。 平成29年度は、巨大地震・断層活動を事例としたシナリオとして、断層のずれにより岩盤とオ ーバーパックがせん断衝突して、さらに大きな断層ずれが生じた場合のオーバーパックの破損の 有無及びガラス固化体と母岩の接触の有無を評価するために、処分坑道径の大きな断層ずれが生 じた場合の断層模擬せん断衝突模型実験の再現解析や、国内最大規模の地震を上限としたM6.5~ M8.0の主断層等の大きな断層ずれが生じた場合の実寸法人工バリアの大変形効果を考慮した非線 形せん断衝突解析を実施した。この解析結果によりオーバーパックの破損の有無及びガラス固化 体と母岩の接触の有無等を判断して得られた知見を、性能評価のシナリオ構築のインプットとし て反映した。

②解析条件

a. 解析モデル

(a) 断層模擬せん断衝突実験の解析モデル

断層模擬せん断衝突実験の再現解析の解析対象は、模擬岩盤:外径150mm×内径50mm×全長350mm、 緩衝材:直径50mm×全長350mm、充実型の模擬オーバーパック:直径20mm×40mmとした。解析モデ ルは、模擬岩盤、緩衝材、模擬オーバーパックの対称性を考慮して1/2対称モデルとし、3次元有 限要素モデルにてモデル化した。図4.3.2-23に断層模擬せん断衝突実験の再現解析モデルを示す。 解析モデルの規模は、総節点数:48858、総要素数:42089である。ただし、平成29年度の断層模擬 せん断衝突実験の再現解析では、以下の実寸法人工バリアの解析モデルに記載したように、せん 断衝突以降の大きな断層ずれまでの解析を行なうための課題の解決方法と同様にして、緩衝材を 除いた模擬岩盤及び模擬オーバーパックのみのモデルによる大変形効果を考慮した非線形せん断 衝突解析を実施した。

(b)実寸法人工バリアの解析モデル

実寸法人工バリアの解析対象は、硬岩系岩盤(設計用処分深度1000m)及び軟岩系岩盤(設計用 処分深度500m)の横置き方式の実寸法人工バリアとした。設計用の硬岩系及び軟岩系岩盤・横置 き方式の処分パネル詳細図(核燃料サイクル開発機構, 1999)により、表4.3.2-19に実寸法人工 バリアの解析モデルの寸法を示す。軟岩系岩盤の処分坑道については、第2次取りまとめにより覆 エコンクリートセグメントもモデル化した。解析モデルは、表4.3.2-19のモデル寸法により、岩 盤、覆工コンクリートセグメント、緩衝材、廃棄体(中空円筒容器のオーバーパック、ガラス固 化体約500kg(核燃料サイクル開発機構, 1999)の重量のみを考慮)をモデル化した。ガラス固化 体は構造部材ではないことと、断層のずれにより岩盤と中空円筒容器のオーバーパックがせん断 衝突した際にガラス固化体を無しとした場合、オーバーパック内が中空のため内側に変形しやす くなり、オーバーパックの発生応力値も増えて厳しい評価になるため、ガラス固化体はモデル化 しないこととした。ただし、ガラス固化体約500kgの重量のみをオーバーパックに付加して考慮し た。解析モデルは、設計用の硬岩系及び軟岩系岩盤・横置き方式の坑道断面及び坑道奥行き方向 の対称性を考慮して1/2対称モデルとし、3次元有限要素モデルにてモデル化した。図4.3.2-24に 実寸法人工バリアの解析モデル(硬岩系岩盤の場合)を示す。解析モデルの規模は、総節点 数:319670、総要素数:292592である。図4.3.2-25に実寸法人工バリアの解析モデル(軟岩系岩盤 の場合)を示す。解析モデルの規模は、総節点数:365929、総要素数:331661である。平成28年度 の断層ずれによる人工バリアせん断衝突解析結果から、M8.0の主断層ずれによる直撃により岩盤 とオーバーパックがせん断衝突した時に岩盤とオーバーパック間に緩衝材の一部が挟まり、その 緩衝材が大きく歪むことにより、処分坑道径2.22mの1/2程度の最大ずれ量1.3mで計算が終了する ことが課題として挙げられた。これを踏まえて平成29年度では、この課題の解決方法として種々 の試解析を行なった結果、処分坑道径以上の大きな断層ずれまでの解析を可能にするために、力 学的な強度が無い緩衝材を除いた実寸法のオーバーパックと岩盤のみのモデルにて大変形効果を 考慮した非線形せん断衝突解析を実施することとした。

なお、本解析の単位系は SI 単位系 (力(N)、長さ(mm)、応力(MPa)、質量(kg)、時間(sec)) と した。

項目	值	備考
廃棄体オーバーパック	外径 820mm×長さ 1730mm、	
	内径 440mm×内側の長さ 1350mm、	
	胴部・蓋部・底板の厚さ 190mm	
緩衝材	直径 2220mm	(核燃料サイクル開発機
廃棄体と岩盤の間隔	700mm	構, 1999)
処分坑道長手方向の廃棄体と	1400mm	
廃棄体の端面間の距離		
廃棄体の間隔	3130mm	
隣接する処分坑道の間隔	硬岩系岩盤の場合:13320mm	
	軟岩系岩盤の場合:9990mm	
処分坑道の覆工コンクリート	外径 2420mm、内径 2220mm、	
セグメント	厚さ 100mm	
(軟岩系岩盤の場合のみ)		
鉛直方向の岩盤の範囲	15540mm	処分坑道径の7倍とした

表 4.3.2-19 実寸法人工バリアの解析モデルの寸法



図 4.3.2-23 断層模擬せん断衝突実験の再現解析モデル



図 4.3.2-24 実寸法人工バリアの解析モデル(硬岩系岩盤の場合)



図4.3.2-25 実寸法人工バリアの解析モデル(軟岩系岩盤の場合)

b. 物性值

(a) 断層模擬せん断衝突実験解析の物性値及び構成則モデル

断層模擬せん断衝突実験の模擬岩盤の材質は、POM(ポリアセタール)樹脂であり、断層模擬せん断衝突実験解析の模擬岩盤の物性値を表4.3.2-20に示す。本解析における模擬岩盤(POM樹脂)の構成則モデルには、降伏応力及び引張強さを用いた多直線近似の非線形モデルを適用した。

断層模擬せん断衝突実験の模擬オーバーパックの材質は、アルミニウム合金棒A5056BD-H34であ り、断層模擬せん断衝突実験解析の模擬オーバーパックの物性値を表4.3.2-21に示す。本解析に おける模擬オーバーパックの構成則モデルには、降伏応力及び引張強さを用いた多直線近似の非 線形モデルを適用した。

緩衝材の物性値は、室内試験等で得られた第2次取りまとめ(核燃料サイクル開発機構,1999) に示すものとした。緩衝材の材質は、ベントナイト70wt%/ケイ砂30wt%、乾燥密度1.60Mg/m³とし た。緩衝材の物性値を表4.3.2-22に示す。本解析における緩衝材の構成則モデルには、修正Cam-Clayモデルを適用した。ただし、下記に示す解析コードのAbaqusを用いた陽解法による解析では、 緩衝材の変形の弾性部分を線形弾性材料モデルで定義する必要があるため、表4.3.2-22に示す緩 衝材のヤング係数の値とした。

(b)実寸法人工バリア解析の物性値及び構成則モデル

断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析に使用する物性値は、各種室内試験 等で得られた第2次取りまとめ(核燃料サイクル開発機構,1999)に示すものを使用した。硬岩系 岩盤の物性値を表4.3.2-23に示す。軟岩系岩盤(岩種区分SR-C)の物性値を表4.3.2-24に示す。 本解析における岩盤の構成則モデルには、モール・クーロンによる破壊を考慮した塑性モデルを 適用した。

処分坑道覆エコンクリートセグメント(軟岩系岩盤の場合)の物性値を表4.3.2-25に示す。本 解析における処分坑道覆エコンクリートセグメントの構成則モデルには、Abaqusのコンクリート 損傷塑性モデル(圧縮損傷及び引張ひび割れ損傷を考慮)を適用した。Abaqusのコンクリート損 傷塑性モデルは、コンクリートや他の準脆性的な材料をモデル化するための一般的な機能を有す る。このモデルは、連続体の塑性に基づく損傷モデルであり、主要な2つの破壊機構として、コン クリート材料の引張りによるひび割れ発生と圧縮による圧壊が仮定される。

緩衝材の材質は、ベントナイト70wt%/ケイ砂30wt%、乾燥密度1.60Mg/m³とした。緩衝材の物性 値を表4.3.2-22に示す。本解析における緩衝材の構成則モデルには、修正Cam-Clayモデルを適用 した。ただし、下記に示す解析コードのAbaqusを用いた陽解法による解析では、緩衝材の変形の 弾性部分を線形弾性材料モデルで定義する必要があるため、表4.3.2-22に示す緩衝材のヤング係 数の値とした。

オーバーパックの材質は圧力容器用炭素鋼とし、廃棄体・オーバーパックの物性値を表4.3.2-26に示す。ただし、ガラス固化体は、約500kgの重量のみをオーバーパックに付加して考慮した。 本解析におけるオーバーパックの構成則モデルには、降伏応力及び引張強さを用いた多直線近似 の非線形モデルを適用した。

	項目	記号	単位	値	備考
	密度	ρ	${\rm Mg/m^3}$	1.41	(ポリプラスチックス, 2016)
POM (ポリ	ヤング係数	Е	MPa	2700	
アセター	ポアソン比	ν		0.35	(東レプラスチック精工, 2016)
ル)樹脂	降伏応力	σу	MPa	20	降伏応力は引張強さの1/3とし
					た。
	引張強さ	σt	MPa	62	(ポリプラスチックス, 2016)
	伸び 引張破	δ		0.35	
	壊ひずみ				

表4.3.2-20 断層模擬せん断衝突実験解析の模擬岩盤の物性値

表4.3.2-21 断層模擬せん断衝突実験解析の模擬オーバーパックの物性値

	項目	記号	単位	値	備考
	密度	ρ	Mg/m^3	2.64	(UACJ押出加工名古屋 名古屋製作
アルミニウ					所, 2015)
ム合金棒	ヤング係数	Е	MPa	70600	(日本アルミニウム協会,2001)
A5056BD-	ポアソン比	ν		0.33	
H34	耐力(降伏応	σу	MPa	226	(UACJ押出加工名古屋 名古屋製作
	力)				所, 2015)
	引張強さ	σt	MPa	312	
	伸び	δ		0.26	

表 4.3.2-22 緩衝材の物性値(核燃料サイクル開発機構, 1999)

乾燥密度 1.6Mg/m ³ (ケイ砂 30%配 合)	項目	記号	単位	値	備考
	乾燥密度	ho d	${\rm Mg/m^3}$	1.600	
	間隙比	е		0.656	ρ s=2.65Mg/m ³
	圧縮指数(対数体積塑性率)	λ	—	0.117	
	膨潤指数(対数体積弾性率)	κ	_	0.070	
	ヤング係数	Е	MPa	116.0	(高治, 谷口, 1999)
	ポアソン比	ν	—	0.42	Jakyの式より(φ=16.6°)
	限界状態応力比	М	_	0.630	
	先行圧密降伏応力	P_0^*	MPa	0.900	
	膨潤圧(初期応力)	$P_{\rm sw}$	MPa	0.5	
項目	記号	単位	値		
--------	--------------	--------------------------------------	--	--	--
飽和密度	ρ	Mg/m^3	2.67		
真密度	$ ho_{ m R}$	$\rho_{\rm R}$ Mg/m ³ 2.7			
有効間隙率	ne	%	2		
一軸圧縮強度	qu	MPa 115			
弹性係数	E	MPa	37000		
ポアソン比	ν		0.25		
粘着力	С	MPa	15		
内部摩擦角	ϕ	0	45		
引張強度	σt	MPa	8		
側圧係数	Ko	_	164/h+0.74(h:深度[m])		
初期鉛直応力	σν	MPa	$ ho$ h/100 ($\doteqdot ho$ gh/1000)		
初期水平応力	σh	MPa	$K_0 \times \sigma v$		

表 4.3.2-23 硬岩系岩盤の物性値(核燃料サイクル開発機構, 1999)

表 4.3.2-24	軟岩系岩盤	(岩種区分 SR-C)	の物性値	(核燃料サイクル開発機構,	1999)

項目	記号	単位	値		
飽和密度	ρ	${\rm Mg/m^3}$	2. 20		
真密度	ho R	$_{\rm R}$ Mg/m ³ 2.7			
有効間隙率	ne	%	30		
一軸圧縮強度	qu	MPa	15		
弹性係数	E	MPa	3500		
ポアソン比	ν		0.30		
粘着力	С	MPa	3. 0		
内部摩擦角	φ	0	28		
引張強度	σt	MPa	2. 1		
側圧係数	Ko		164/h+0.74(h:深度[m])		
初期鉛直応力	σν	MPa	$ ho \mathrm{h}/100 (\doteqdot ho \mathrm{gh}/1000)$		
初期水平応力	σh	MPa	$\overline{K_0 \times \sigma v}$		

-50	카머	兴 (上	(古	備老		
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	記方	単位.	1旦	(順考)		
密度	ρ	Mg/m ³	2.65	(トンネル標準示方書, 2006)		
弾性係数	E	MPa	32000	(核燃料サイクル開発機構, 1999)		
ポアソン比	ν	—	0.2	(核燃料サイクル開発機構, 1999)		
設計基準強度	f´ _{ck}	MPa	40	(核燃料サイクル開発機構, 1999)		
引張強度	${\tt f}_{tk}$	MPa	2.69	コンクリートの引張強度f _{tk} =0.23× f [´] _{ck} ^{2/3} とした(コンクリート標準示 方書,2007)。		
コンクリート の破壊エネル ギー	G _F	N/mm	0. 1	最大粗骨材寸法dmax=25mmとし、設計 基準強度f´ _{ck} =40MPaにより、コンク リートの破壊エネルギーG _F =0.1N/mm とした(コンクリート標準示方書, 2007)。		
引張軟化曲線 (引張応力, ひび割れ幅)	(σ _t ,w)	(MPa,mm)	(2.69, 0.0) (0.6725, 0.028) (0.0269, 0.186)	 コンクリート標準示方書に示す解説 図5.2.3の引張軟化曲線(引張応力、 ひび割れ幅、破壊エネルギー)を使 用した(コンクリート標準示方書, 2007)。 		
圧縮強度	σ _{cu}	MPa	40	第2次取りまとめ、覆工コンクリート セグメントの設計基準強度より(核 燃料サイクル開発機構, 1999)		
圧縮強度に対 応する圧縮ピ ークひずみ	٤́ _{peak}	_	0. 002	(コンクリート標準示方書, 2007)		
圧縮破壊ひずみ	ε´cu		0. 007	 コンクリートの局所的圧縮破壊現象 とその評価手法、破壊域における応 カーひずみ関係の実験値と推定値 に示すf^c_{ck}=42.0(MPa)、 σ_{max}=39.3(MPa)の事例によるコンク リートの圧縮破壊ひずみ0.007(岩 波,渡辺,横田,二羽,2003)を、 覆エコンクリートセグメントの圧 縮破壊ひずみとして使用した。 		

表4.3.2-25 処分坑道覆工コンクリートセグメント(軟岩系岩盤の場合)の物性値

項目	記号	単位	値	備考
密度	ρ	${\rm Mg}/{\rm m}^3$	7.85	
弹性係数	E	MPa	200000	
ポアソン比	ν	_	0.30	
降伏応力	σу	MPa	205	SFVC1(圧力容器用炭素鋼)
引張強さ	σ t	MPa	410	SFVC1(圧力容器用炭素鋼)
伸び	δ	—	0.21	SFVC1(圧力容器用炭素鋼)
ガラス固化体	Ww	l. a	EOO	ガラス固化体は、約500kgの重量のみを
の重量		кg	500	オーバーパックに付加して考慮した。

表4.3.2-26 廃棄体・オーバーパックの物性値(核燃料サイクル開発機構, 1999)

c. 初期条件

(a) 断層模擬せん断衝突実験の解析の初期条件

平成28年度の模擬岩盤と模擬オーバーパックがせん断衝突するまでの断層模擬せん断衝突実験 の再現解析では、緩衝材には膨潤圧0.5(MPa)を初期応力として考慮し、模擬岩盤には注水圧 0.2(MPa)を初期応力として考慮した。しかし、平成29年度の模擬岩盤と模擬オーバーパックのせ ん断衝突以降のせん断ずれ量が大きい断層模擬せん断衝突実験の再現解析では、下記に示す実寸 法人工バリアの解析と統一性を持たせて、模擬岩盤の初期応力を考慮しないこととした。 (b)実寸法人工バリアの解析の初期条件

平成28年度の実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析において硬岩系岩盤とオーバーパック がせん断衝突するまでの解析では、緩衝材には膨潤圧0.5(MPa)を初期応力として考慮し、硬岩系 岩盤には設計用処分深度に応じた初期地圧応力を考慮した。しかし、実寸法人工バリアの処分坑 道径以上の大きな断層ずれまでの解析を実施するためには、上記の実寸法人工バリアの解析モデ ルで記載したように、緩衝材を除いたモデルにて解析を実施する必要がある。平成29年度の実寸 法人工バリアの試解析で緩衝材をモデル化から除いたことにより、岩盤とオーバーパックがせん 断衝突した以降において、緩衝材による拘束効果が無いため坑道内へ考慮した岩盤の初期地圧応 力が開放されることにより、オーバーパック付近の岩盤の一部に大きな変形が生じた。断層ずれ による岩盤とオーバーパックのせん断衝突事象において、岩盤が変形しにくい方がオーバーパッ クに発生する応力値が大きくなり厳しい評価になるため、平成29年度の実寸法人工バリアの解析 では岩盤の初期地圧応力を考慮しないこととした。

d. 境界条件

(a) 断層模擬せん断衝突実験の解析の境界条件

断層模擬せん断衝突実験の再現解析における境界条件は、図 4.3.2-23の解析モデルの左右模擬 岩盤の側面を水平 Z 方向変位拘束(鉛直ローラー境界)、左側模擬岩盤の外周部を水平 X 方向及び 鉛直 Y 方向変位拘束、モデル中央面を対称境界とした。また、不連続の 2 つの物体が互いに接触 した時に、接触面に対して垂直方向の力がそれらの物体間に作用する。物体間の接触相互作用(接 触、はく離、滑り)を考慮して物体間の力を伝達させるために、各材料間には、自己接触を含む 接触条件(左右の模擬岩盤間の接触、模擬岩盤と模擬オーバーパック間の接触)を考慮した。 (b)実寸法人工バリアの解析の境界条件

実寸法人工バリアの解析の境界条件は、第2次取りまとめに示す設計用の硬岩系及び軟岩系岩盤の地質構造による対称性を考慮して、図4.3.2-24及び図4.3.2-25の解析モデルの左右岩盤の側面を水平X方向及びY方向変位拘束(鉛直ローラー境界)、左側岩盤の上下面を鉛直Z方向変位拘束(水平ローラー境界)、モデル中央面を対称境界とした。また、不連続の2つの物体が互いに接触した時に、接触面に対して垂直方向の力がそれらの物体間に作用する。物体間の接触相互作用(接触、はく離、滑り)を考慮して物体間の力を伝達させるために、各材料間には、自己接触を含む接触条件(左右の岩盤間の接触、岩盤とオーバーパック間の接触、覆工コンクリートセグメントとオーバーパック間の接触)を考慮した。ただし、左右それぞれの覆エコンクリートセグメントの外周部と軟岩系岩盤の内側間の節点変位を一体化結合拘束とした。

e. 荷重条件

(a) 断層模擬せん断衝突実験の解析の荷重条件

断層模擬せん断衝突実験の再現解析に用いる荷重条件として、断層模擬せん断衝突実験と同様 に実験装置の限界のせん断速度V=100(mm/s)とし、図4.3.2-23に示すように、右半分せん断側の模 擬岩盤全体に鉛直下向きのせん断速度を載荷した。

(b)実寸法人工バリアの解析の荷重条件

断層のずれによるオーバーパックへの岩盤の直撃は動的事象であるため、本解析では断層のず れによる強制変位を静的に作用させるのではなく、断層すべり速度を動的荷重として作用させた。 これは、自動車の衝突問題に例えると、20km/hよりも100km/hで衝突した場合の方が衝撃時のエネ ルギー及び損傷も大きくなり、衝突速度の大きさが重要になるためである。

1999年に発生したM7.6の台湾集集地震の断層すべり速度の最大値は、高精度の地震計記録及び GPS変動記録を用いた台湾チェルンプ断層の地震時の滑り挙動の詳細な解析により、4.5m/sとして いる(廣野ほか,2013)。また、日本の最大の内陸地震は、1891年に発生したM8.0の濃尾地震であ り、濃尾地震断層系は全長約80km、根尾谷断層で最大横ずれ8m、水鳥での隆起量は最大6mであっ たが、濃尾地震の断層すべり速度については不明である(内閣府中央防災会議,2006a)。そこで、 地震調査研究推進本部 地震調査委員会の「震源断層を特定した地震の強震動予測手法」を用いて、 M8.0の主断層直撃による場合の断層すべり速度を設定することとした。この強震動予測手法は、 地震調査委員会において実施してきた強震動評価に関する検討結果から、強震動予測手法の構成 要素となる震源特性、地下構造モデル、強震動計算、予測結果の検証の現状における手法や震源 特性パラメータの設定にあたっての考え方について取りまとめたものである(地震調査研究推進 本部 地震調査委員会,2016)。

断層ずれによる実寸法人工バリアのせん断衝突解析は、過酷事象として国内最大規模の地震を 上限としたM6.5~M8.0の主断層等のずれにより岩盤がオーバーパックを直撃する場合を想定した 解析を実施した。

a) M8.0の主断層ずれによる最大断層すべり速度の設定

実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析に用いるM8.0の主断層直撃による場合の最大断層す

べり速度の設定について示す。

内陸地震の最大すべり速度Vm(m/s)は、次式で求まる(地震調査研究推進本部 地震調査委員会, 2016)。

 $Vm = \Delta \sigma_a \times (2fc \times W_a \times Vr)^{1/2} / \mu$

ここに、Δσ_a:アスペリティの静的応力降下量(MPa)

fc:ローパスフィルタのコーナー周波数(fmaxと同等)(Hz)

W_a:アスペリティの幅 (km)

Vr:平均破壊伝播速度(km/s)

μ: 剛性率(岩のせん断弾性定数) (N/m²)

震源断層全体の静的応力降下量 $\Delta \sigma$ は、 $\Delta \sigma$ =3.1(MPa)としている(地震調査研究推進本部 地 震調査委員会, 2016)。

アスペリティ(震源断層の中で特に強い地震波を生成する領域であり、すべり量や応力降下量 が大きい領域)の静的応力降下量 $\Delta \sigma_a$ は、 $\Delta \sigma_a = (S/Sa) \times \Delta \sigma$ (MPa)であり、ここに、S:震源断 層全体の面積(km²)、S_a:アスペリティの総面積(km²)である。SとSaの比率は、約22%としている (地震調査研究推進本部 地震調査委員会, 2016)。よって、アスペリティの静的応力降下量 $\Delta \sigma$

at, $\Delta \sigma_a = (1/0.22) \times 3.1 \times 10^6 = 14.091 \times 10^6 (N/m^2) ≥ 2 δ_o$

ローパスフィルタのコーナー周波数fcは、fc=fmax=6(Hz)としている(地震調査研究推進本部 地 震調査委員会, 2016)。

断層幅Wは、W=15(km)=15000(m) であり(内閣府中央防災会議, 2006a)、アスペリティの幅Waは 断層幅Wの50%程度としており(内閣府中央防災会議, 2006b)、Wa=7.5(km)=7500(m)とする。

平均破壊伝播速度Vrは、Vr=2.7(km/s)=2700(m/s) としている(地震調査研究推進本部 地震調 査委員会, 2016)。

剛性率(岩のせん断弾性定数) μ は、 $\mu = \rho \times \beta^2$ (N/m²)から算出する。ここに、 ρ :地震発生層の密度(kg/m³)、 β :地震発生層のS波速度(km/s)である(地震調査研究推進本部 地震調査委員会, 2016)。地震発生層の密度は、第2次取りまとめの硬岩系により ρ =2670(kg/m³)とし(核燃料サイクル開発機構, 1999)、地震発生層のS波速度は β =3.4(km/s)とする(地震調査研究推進本部 地震調査委員会, 2016)。よって、剛性率(岩のせん断弾性定数) μ は、 μ =2670×3400²=3.0865×10¹⁰(N/m²)となる。

以上により、M8.0の主断層ずれによる最大断層すべり速度Vmとして、以下のように設定した。 Vm= $\Delta \sigma_a \times (2 \text{fc} \times W_a \times \text{Vr})^{1/2}/\mu$

=14.091 \times 10⁶ \times (2 \times 6 \times 7500 \times 2700) ^{1/2}/(3.0865 \times 10¹⁰)

Vm=7.1(m/s)

実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析に用いる荷重条件として、M8.0の主断層ずれによる 最大断層すべり速度Vm=7100(mm/s)とし、図4.3.2-24及び図4.3.2-25に示すように、右せん断側の 岩盤に鉛直下向きの断層すべり速度を載荷した。表4.3.2-27にM8.0の主断層ずれによる最大断層 すべり速度の設定用パラメーター覧を示す。

各種パラメータ	記号	単位	値	備考
断層長さ	L	m	80000	(内閣府中央防災会議, 2006a)
断層幅	W	m	15000	(内閣府中央防災会議, 2006a)
マグニチュード	М	—	8.0	(内閣府中央防災会議, 2006a)
断層面積	S	m^2	1.2×10^{9}	S=L×W (地震調査研究推進本部
				地震調査委員会, 2016)
アスペリティの総面積	Sa	m^2	0.264×10^{9}	Sの約22%(地震調査研究推進本部
				地震調査委員会, 2016)
震源断層全体の静的応	$\Delta \sigma$	N/m^2	3. 1×10^{6}	(地震調査研究推進本部 地震調査
力降下量				委員会, 2016)
アスペリティの静的応	$\Delta~\sigma_{\rm a}$	N/m^2	14. 091 \times 10 ⁶	$\Delta \sigma_{a} = (S/Sa) \times \Delta \sigma$ (地震調査研
力降下量				究推進本部 地震調査委員会,
				2016)
アスペリティの幅	Wa	m	7500	₩の50%程度(内閣府中央防災会
				議, 2006b)
平均破壊伝播速度	Vr	m/s	2700	(地震調査研究推進本部 地震調査
				委員会, 2016)
ローパスフィルタのコ	fc	Hz	6.0	(地震調查研究推進本部 地震調查
ーナー周波数				委員会, 2016)
地震発生層のS波速度	β	m/s	3400	(地震調査研究推進本部 地震調査
				委員会, 2016)
地震発生層の密度	ρ	kg/m^3	2670	第2次取りまとめの硬岩系(核燃料
				サイクル開発機構, 1999)
剛性率(岩のせん断弾性	μ	N/m^2	3. 0865×10^{10}	$\mu = \rho \times \beta^2$ (地震調査研究推進本
定数)				部 地震調査委員会, 2016)
M8.0の主断層直撃によ	Vm	m/s	7.1	$Vm = \Delta \sigma_a \times (2fc \times W_a \times Vr)^{1/2} / \mu$ (地
る本解析に使用する最				震調查研究推進本部 地震調查委員
大断層すべり速度				会, 2016)

表4.3.2-27 M8.0の主断層ずれによる最大断層すべり速度の設定用パラメータ一覧

b) M7.5の主断層ずれによる最大断層すべり速度の設定

庄内平野東縁断層帯は、長さは約38(km)の逆断層であり、庄内平野東縁断層帯全体が同時に活動する場合には、マグニチュード7.5程度の地震が発生すると推定される(地震調査研究推進本部地震調査委員会,2009)と記載されているが、M7.5の庄内平野東縁断層帯の強震動予測震源断層特性パラメータが記載されていないため、M7.5の主断層ずれによる最大断層すべり速度は、M8の最大断層すべり速度Vm=7.1(m/s)と下記に記載するM7の主断層ずれによる最大断層すべり速度 Vm=1.7(m/s)の平均値Vm=4.4(m/s)とした。 Vm=(7.1+1.7)/2=4.4(m/s)

参考例として、M7.6の1999年台湾集集地震の断層すべり速度の最大値は、高精度の地震計記録 及びGPS変動記録を用いた滑り挙動の詳細な解析により、V=4.5(m/s)としている(廣野ほか,2013)。 c)M7.3の主断層ずれによる最大断層すべり速度の設定

M7.3の主断層ずれによる最大断層すべり速度は、M7.3の2000年鳥取県西部地震の強震動予測震 源断層特性パラメータ(断層長さL=27(km)、断層幅W=14000(m)、震源断層全体の静的応力降下量 $\Delta \sigma$ =3.1×10⁶(N/m²)、ローパスフィルタのコーナー周波数fc=6.0(Hz)、平均破壊伝播速度 Vr=2300(m/s)、剛性率 μ =3.3×10¹⁰(N/m²))と次式により(地震調査研究推進本部地震調査委員会, 2002)、震源断層全体の最大断層すべり速度Vm=1.9(m/s)とした。

 $Vm = \Delta \sigma \times (2fc \times W \times Vr)^{1/2} / \mu$

=3. $1 \times 10^{6} \times (2 \times 6 \times 14000 \times 2300)^{-1/2} / (3. 3 \times 10^{10})$

Vm=1.9(m/s)

d) M7.0の主断層ずれによる最大断層すべり速度の設定

M7.0の主断層ずれによる最大断層すべり速度は、M7.0の神奈川県西部地震の震源断層モデルパ ラメータ(断層長さL=20(km)、断層幅W=12000(m)、震源断層全体の静的応力降下量 $\Delta \sigma$ =3.0× 10⁶(N/m²)、ローパスフィルタのコーナー周波数fc=6.0(Hz)、平均破壊伝播速度Vr=2500(m/s)、剛 性率 μ =3.4×10¹⁰(N/m²))と次式により(神奈川県 地震被害想定調査, 2015)、震源断層全体の 最大断層すべり速度Vm=1.7(m/s)とした。

 $Vm = \Delta \sigma \times (2fc \times W \times Vr)^{1/2} / \mu$

=3. $0 \times 10^{6} \times (2 \times 6 \times 12000 \times 2500)^{-1/2} / (3. 4 \times 10^{10})$

Vm=1.7 (m/s)

e)M8の主断層の近くに生じる副断層ずれによる最大断層すべり速度の設定

原子力発電所敷地内断層の変位に対する評価手法に関する調査・検討報告書(原子力安全推進 協会 敷地内断層評価手法検討委員会,2013)では、明治以降に発生したマグニチュード6.5以上 の地震を対象として、主断層、分岐断層、副断層、それぞれの最大変位について調査・整理して いる。この調査・検討報告書に示すマグニチュード6.8~7.3の分岐断層の最大変位と副断層の最 大変位の関係により、1891年M8.0の濃尾地震の副断層の最大変位Dを、濃尾地震の分岐断層の最大 変位3mの1/2と推定してD=1.5mとした。また、最大変位D=1.5mから松田式によるマグニチュードM と断層変位Dの関係式の1ogD=0.6M-4.0(松田時彦,1975)により、最大変位D=1.5mのマグニチュ ードはM6.96となる。よって、M8の主断層の近くに生じる副断層ずれによる最大断層すべり速度に は、上記に記載するM7.0の神奈川県西部地震の震源断層モデルパラメータによる震源断層全体の 最大断層すべり速度Vm=1.7(m/s)を適用した。

f)本解析における断層ずれの発生回数の設定

地震調査研究推進本部では、陸域の活断層としてM6.6~8.2程度の地震が発生する可能性のある 113の主要活断層帯の長期評価を公表している。主要活断層帯のそれぞれの平均活動間隔は、最小 活動間隔である富士川河口断層帯(駿河トラフで発生する海溝型地震と連動して同時に活動した 場合、M8.0程度の地震が発生する可能性がある)の平均活動間隔:約150~300年を除くと、糸魚 川一静岡構造線断層帯中北部(明科-諏訪湖南方)区間(区間全体が1つの活動区間として活動す る場合、M7.6程度の地震が発生する可能性がある)の平均活動間隔:600年~800年程度、~他の 断層帯の平均活動間隔:数千年程度~、最大活動間隔である山崎断層帯那岐山断層帯(M7.3程度 の地震が発生する可能性がある)の平均活動間隔:24000年~53000年程度としている(地震調査 研究推進本部 地震調査委員会,2017)。これらにより、閉鎖後から1000年間に同一の活断層の同 一地点で複数回同規模の断層ずれ(M6.5~M8.0程度の地震)が発生する可能性は概ね無いと考え られるため、本解析では、閉鎖後から1000年間に断層のずれが1回発生した場合の実寸法人工バリ アの大変形せん断衝突解析を実施した。

③解析コード及び解析手法

解析には、汎用有限要素法解析ソフトウェアAbaqus 2016 (Abaqus, 2016)を使用した。本研究 では、断層ずれが処分場を直撃する場合を想定し、岩盤とオーバーパックが衝突する場合の計算 ができる陽解法による非線形大変形せん断衝突解析を実施した。陽解法は、連立方程式の解法を 行わない代わりに、物体の運動方程式を陽的中央差分法により計算する数値計算法である。陽解 法の長所として、連立方程式の解法を行わないため計算時間を短縮でき、高速な動的現象、大規 模で複雑な接触問題、大変形及び大回転問題、破壊現象などを非常に効率良く計算できる長所が ある。断層すべり速度を作用させた動的解析手法は、使用済核燃料輸送容器キャスクの安全審査 におけるキャスク落下衝撃事象の解析手法(原子力安全基盤機構, 2005)と原子力発電所敷地内断 層の変位に対する評価手法(原子力安全推進協会 敷地内断層評価手法検討委員会, 2013)を地層 処分における断層ずれによる岩盤と人工バリアのせん断衝突事象の解析手法に応用したものであ る。

④解析ケース

a. 断層模擬せん断衝突実験の解析の解析ケース

断層模擬せん断衝突実験の大変形せん断衝突解析の解析ケースは、模擬岩盤、充実型の模擬オ ーバーパック、せん断速度V=100(mm/s)、せん断変位D=50(mm)の1ケースとした。 b. 断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析の解析ケース

表4.3.2-28に断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析の解析ケース一覧を示 す。過酷事象として国内最大規模の地震を上限としたM6.5~M8.0の主断層等のずれによる直撃や M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃の場合とした。表中の断層の規模は、松田式 によるマグニチュードMと断層長さLの関係式のlogL=0.6M-2.9により設定した(松田時彦,1975)。 断層すべり速度Vは上記の荷重条件に示すようにV=1.7m/s~7.1m/sであり、断層変位Dは松田式に よるマグニチュードMと断層変位Dの関係式のlogD=0.6M-4.0により設定した(松田時彦,1975)。 岩盤は硬岩系及び軟岩系岩盤であり、断層ずれの発生時期は閉鎖直後(オーバーパックの板厚 190mm)及び閉鎖後から1000年近く(設計上腐食代40mmを除いたオーバーパックの板厚150mm)の 場合とし、全解析ケースは、ケース1A~ケース8Bの合計16ケースとした。 表4.3.2-28 断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析の解析ケース一覧

ケー ス	マグ ニ チュ ―ドM	断層活 動シナ リオ	断層の 規模 ※1	断層す べり速 度 V(m/s) ※3	断層 変位 D(m) ※2	岩盤の 種類	断層ず れの発 生時期	オー バー パック の板厚 t(mm)	備考		
1-A	-A 主断層 。 ずれに	<u>主</u> 断層 ずれに	L=80km,	7 1	6.0	硬岩系 岩盤	閉鎖直	100	・M8.0の1891年濃尾地震の震源断層モデルパラメータ (L=80km、W=15Km等)より、アスペリティ(特に強い地震波 を生成する領域)の最大すべり速度Vm=7.1(m/s)とした(日 本原子力研究開発機構、2017)。なお、濃尾地震の主断層 の見せまたした。ごちょく(D増取の中た)が(必須)のの)		
1-В	o	よる直 撃	W=15km	7.1	0.5	軟岩系 岩盤	後	190	 ・参考例として、M76の1999年台湾集集地震の断層すべり 速度の最大値は、高精度の地震計記録及びGPS変動記録 を用いた滑り挙動の詳細な解析により、4.5(m/s)としている (廣野ほか,2013)。 		
2-A	主断層					硬岩系 岩盤	月绌古		・庄内平野東縁断層帯は、長さは約38 km の逆断層であ り、庄内平野東縁断層帯全体が同時に活動する場合には、 マグニチュード75 程度の地震が発生すると推定される(地 震調査研究推進本部地震調査委員会, 2009)と記載されて いるが、M7.5の庄内平野東縁断層帯の袖震動予測震源断		
2-В	7.5	ッれに よる直 撃	L=40km	4.4	3.2	軟岩系 岩盤	後	190	層特性パラメータが記載されていないため、断層すべり速度は、M8とM7の平均値Vm=4.4(m/s)とした。 参考例として、M7.6の1999年台湾集集地震の断層すべり 速度の最大値は、高精度の地震計記録及びGPS変動記録 を用いた滑り挙動の詳細な解析により、4.5(m/s)としている (廣野ほか、2013)。		
3-A	8-A	主断層	l =30km	1.9	2.22	硬岩系 岩盤	閉鎖直	100	•M7.3は、断層変位Dを坑道径 φ2.22mとして松田式(※2) から算定した。 •M7.3の2000年55県、西部地震の強震動予測震源断層特		
3-В	7.0	よる直 撃		1.0		軟岩系 岩盤	後	100	E/\フメーダ(L=2/km、W=14Km等)より(地震調査研究推進 本部地震調査委員会,2002)、震源断層全体の最大すべり 速度Vm=1.9(m/s)とした。		
4-A	7	主断層 ずれに よる直 撃	L=20km,	20km, 17	17	16	硬岩系 岩盤	閉鎖直	190	M7.0の神奈川県西部地震の震源断層モデルパラメータ (L=20km、W=12Km等)より(神奈川県地震被害想定調査、	
4-B	,		W=12km	1.7	1.0	軟岩系 岩盤	後		2015)、震源断層全体の最大すべり速度Vm=1.7(m/s)とした。		
5-A	7	主断層	L=20km,	1.7	1.6	硬岩系 岩盤	閉鎖後から	150	断層ずれの発生時期が閉鎖後から1000年近くとし、オー バーパックの設計上腐食代40mmを除いた場合のt150mm		
5-B		よる直 撃	W=12km			軟岩系 岩盤	1000年 近く		のオーバーバックとした。		
6-A		M8の 主断層 の近く			15	硬岩系 岩盤	問绌古	閉銷直		原子力発電所敷地内断層の変位に対する評価手法に関 する調査・検討報告書(原子力安全推進協会敷地内断 層評価手法検討委員会、2013)に示すマグニチュード6.8 ~7.3の分岐断層の最大変位と副断層の最大変位の関 気かた。1991年濃度標準マグニチュード5.0の副断層の最	
6-B	6.96	る層に直撃		1.7	×4	軟岩系 岩盤	後	190	大変位Dは、その分岐断層の最大変位3mの1/2と推定して、D=1.5mとした。また、最大変位D=1.5mから松田式によりM6.96となり、M7.0の神奈川県西部地震の震源断層 モデルパラメータ(L=20km、W=12Km等)より、震源断層全体の最大すべり速度Vm=1.7(m/s)を適用した。		
7-A	6.96	M8の 主断層 の近く に生じ		1.7	1.5	硬岩系 岩盤	閉鎖後 から	150	断層ずれの発生時期が閉鎖後から1000年近くとし、オー パーパックの設計上腐食代40mmを除いた場合のt150mm		
7-В		る 画 ず れ る			**4	軟岩系 岩盤	1000年 近く	iú年 iíく	のオーバーパックとした。		
8-A		主断層 ずれに				硬岩系 岩盤	閉銷直		坑道内の緩衝材の長さが1.4mlこ対して断層変位D=0.8mと 小さいため、断層のずれが生じても岩盤とオーバーパック がせん断衝突しない。		
8-B	6.5	よる直 撃	L=10km		0.8	軟岩系 岩盤	後	190	坑道内の緩衝材の長さが1.4mに対して断層変位D=0.8mと 小さいため、断層のずれが生じても岩盤とオーバーパック がせん断衝突しない。		
※1 松田	日式によ	るマグニチ	- ュードMと断	i層長さLの)関係式:	logL=0.6M-	2.9(松田時	· 彦, 1975)			
※2 松日 ※2 ₩ ª	日式による	るマグニチ 空堆准★☆	ュードMと断 56 地震調本	「層変位DC 季音全の「	の関係式	: logD=0.6M 雪を蛙空! +-	-4.0 (松田) 地震の強重	時彦, 1975) *動予測チャ	キリニテす新屋すべり声度時期期数 トロシート		
※3 地辰調車町丸推進今部 地辰調車安員去の1 辰源町宿を特定しに地辰の強辰動ア湖宇法」に示9 町暦9 へ9 迷及時间関数よ9 設定した。 ※4 M8の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃のケースの備考を参照。											

⑤解析結果

a. 断層模擬せん断衝突実験の再現解析結果

断層模擬せん断衝突実験の3次元モデルによる非線形大変形せん断衝突解析結果として、鉛直変 位コンタを図4.3.2-26に示す。右半分せん断側の模擬岩盤全体への鉛直下向きせん断速度 100mm/secの載荷により、せん断変位の増加に伴い緩衝材中の模擬オーバーパック(アルミニウム 合金)がX軸回りに回転し、せん断変位50mmでは模擬岩盤(POM樹脂)に模擬オーバーパック(ア ルミニウム合金)が食い込む程の塑性変形が生じた。断層模擬せん断衝突実験結果と再現解析結 果の整合性として、上記、2)の断層模擬せん断衝突実験後のX線CT画像に示すように、模擬岩盤(POM 樹脂)に模擬オーバーパックが食い込む程の塑性変形が生じており、実験結果と再現解析結果の せん断挙動について概ね同等となっている。

再現解析結果の模擬オーバーパックのミーゼス相当応力コンタを図4.3.2-27に示す。ミーゼス 相当応力は、実際の構造物内で発生している三軸の応力場における降伏(金属材料に加える力を 増加させると、弾性変形が生じるが、加えた力を除けば変形はゼロに戻る。加える力を増加させ、 力を除いても変形が残ることがあり、この変形を永久変形または塑性変形といい、永久変形が生 じる限界点を降伏点という。)を判断する指標であり、金属材料の降伏を判断するのに用いられ ている。せん断速度100mm/secによる模擬岩盤(POM樹脂)と模擬オーバーパックのせん断衝突に より、せん断変位50mmにおいて模擬オーバーパック(アルミニウム合金)の外表面の一部に最大 389MPa(真応力)のミーゼス相当応力が発生しており、模擬オーバーパックの材質であるアルミ ニウム合金の降伏応力226MPa(真応力)を大きく超え、模擬オーバーパックの外表面の一部が損 傷する結果となっている。

再現解析結果の模擬オーバーパックの相当塑性ひずみコンタを図4.3.2-28に示す。模擬岩盤 (POM樹脂) とのせん断衝突(せん断速度100mm/sec)により、せん断変位50mmにおいて模擬オー バーパックの材質であるアルミニウム合金の伸び0.226(真ひずみ)を超える領域(図中の紫色の コンタ領域)が外表面の一部に発生しており、模擬オーバーパックの外表面の一部が損傷する結 果となっている。なお、断層模擬せん断実験装置の大きさの制限により、模擬オーバーパックが 直径20mm×長さ40mmと小さいため、その外表面にひずみゲージを取り付けることができないため、 模擬オーバーパックの応力値及びひずみを計測することができなかった。

平成28年度の断層模擬せん断衝突模型実験結果と再現解析結果による緩衝材中の模擬オーバー パックのせん断挙動及び緩衝材の土圧変化-せん断変位関係は、実験結果と再現解析結果がほぼ 同等となった。平成29年度のせん断ずれ量が大きい断層模擬せん断衝突模型実験結果では、模擬 オーバーパックが模擬岩盤に食い込み、模擬岩盤に塑性変形が生じたものの模擬オーバーパック には大きな変化は見られなかった。これは再現解析でも同様の結果となった。



図4.3.2-26 鉛直変位コンタ

(断層模擬せん断衝突実験の再現解析、充実型模擬オーバーパック(アルミニウム合金)、 軟岩系岩盤(POM樹脂)、せん断速度100mm/sec、せん断変位50mm、単位:mm)



図4.3.2-27 模擬オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ (断層模擬せん断衝突実験の再現解析、充実型模擬オーバーパック(アルミニウム合金)、 軟岩系岩盤(POM樹脂)、せん断速度100mm/sec、せん断変位50mm、単位:MPa)



図4.3.2-28 模擬オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ (断層模擬せん断衝突実験の再現解析、充実型模擬オーバーパック(アルミニウム合金)、 軟岩系岩盤(POM樹脂)、せん断速度100mm/sec、せん断変位50mm、単位:--)

b. 断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析結果

解析ケースは、表4.3.2-28に記載するように、断層活動シナリオとして、M6.5~M8.0の主断層 ずれによる直撃やM8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃の場合とした。断層の規模、 断層すべり速度、断層変位は、上記及び表4.3.2-28に示すように設定した。岩盤の種類は、硬岩 系岩盤及び軟岩系岩盤であり、断層ずれの発生時期は閉鎖直後及び閉鎖後から1000年近くとし、 オーバーパックの板厚は、閉鎖直後の190mm及び閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代40mmを除い た150mmとした。断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形効果を考慮した3次元モデルの非線形 せん断衝突解析を実施した。本文では、解析ケース1A~ケース8Bの計16ケースの内、代表的な4ケ ース(M8.0の主断層ずれによる直撃のケース1A及びケース1Bと、M7.0の主断層ずれによる直撃の ケース4A及びケース4B)の解析結果を記載し、残りの12ケースの解析結果については付録3に記載 した。なお、断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析の荷重条件として各ケー スの断層すべり速度を使用し、各ケースの断層変位発生時刻におけるオーバーパックの変形とミ ーゼス相当応力及び相当塑性ひずみ、硬岩系岩盤と軟岩系岩盤及び覆エコンクリートセグメント の変形及び最大主応力差の解析結果について評価した。

(a)ケース1A(M8.0の主断層ずれによる直撃、硬岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果

図4.3.2-29に鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース1A、硬岩系岩盤、M8.0の主断層ずれ による直撃、鉛直変位2.1m、単位:mm)の全体図と拡大図を示す。図の左側の岩盤が固定側であ り、右側の岩盤が断層すべり速度を鉛直下方向に作用させたせん断側の岩盤である。M8.0の主断 層ずれによりM8.0の最大断層すべり速度7.1m/sで硬岩系岩盤とオーバーパックがせん断衝突して、 処分坑道径とほぼ同じ鉛直変位2.1mでオーバーパックがせん断座屈している。図4.3.2-30及び図 4.3.2-31にケース1Aの鉛直変位2.8m及び4.1mでの鉛直変位コンタを示す。オーバーパックのせん 断座屈後、岩盤の鉛直ずれ量の増加に伴いオーバーパック胴部がさらに大きく変形している。な お、表4.3.2-28に示すように、松田式よるマグニチュードと断層変位の関係式によりM8.0の主断 層ずれの断層変位は6.3mであるが、図4.3.2-31の鉛直変位コンタに示すように、オーバーパック 胴部の剛性が無くなるため非常に大きく変形しており、処分坑道径の2倍程度の鉛直変位4.1mでケ ース1Aの計算が途中で終了したため、ケース1Aについては鉛直変位4.1mまでの解析結果により評 価することとした。

図4.3.2-32~図4.3.2-34に鉛直変位2.1m、2.8m、4.1mでのオーバーパックのミーゼス相当応力 コンタ(ケース1A、単位:MPa)を示す。M8.0の最大断層すべり速度7.1m/sで硬岩系岩盤とオーバ ーパックがせん断衝突して鉛直変位2.1mでオーバーパックがせん断座屈し、オーバーパックの中 央胴部板厚の全断面で最大のミーゼス相当応力値が引張強さ496MPa(真応力)に達しており、オー バーパックがせん断座屈破壊する可能性があると考えられる。鉛直変位2.1mでオーバーパックの せん断座屈によりオーバーパック胴部の剛性が無くなるため、鉛直変位2.8m及び4.1mではオーバ ーパック胴部が大きく変形している。

図4.3.2-35~図4.3.2-37に鉛直変位2.1m、2.8m、4.1mでのオーバーパックの相当塑性ひずみコ ンタ(ケース1A、単位:一)を示す。相当塑性ひずみコンタのレンジは、圧力容器用炭素鋼の破断 ひずみ0.188(真ひずみ)以上を紫色で表示している。オーバーパックの中央胴部板厚の全断面で 相当塑性ひずみが破断ひずみ0.188を大きく超えており、M8.0の主断層ずれにより硬岩系岩盤が直 撃した場合、オーバーパックの中央胴部はせん断座屈後に破断する可能性があると考えられる。

図4.3.2-38~図4.3.2-40に鉛直変位2.1m、2.8m、4.1mでの硬岩系岩盤の最大主応力差コンタ(ケース1A、 σ_1 - σ_3 、単位:MPa)を示す。実際の岩盤は三軸地圧応力場にあるため、一軸圧縮強度のような一軸応力場での破壊条件だけで破壊を判定することは困難であり、三軸圧縮試験による種々の応力状態に対する破壊条件が必要になる。第2次取りまとめより、硬岩系岩盤の設計用処分 深度1000m下での側方地圧応力は σ_3 =26.7MPaである。また、硬岩系岩盤の三軸圧縮試験結果(福井他,2015)を再整理し、最大主応力差(σ_1 - σ_3 、 σ_3 =26.7MPaの場合)453MPaを硬岩系岩盤の三軸 圧縮強度として評価した。最大主応力差コンタは、硬岩系岩盤の三軸圧縮強度453MPa以上を紫色のコンタレンジで表示した。図4.3.2-38の鉛直変位2.1mではオーバーパック付近の岩盤はほぼ最大主応力差453MPaよりも小さい値であり岩盤はほとんど破壊することはないと考えられるため、図4.3.2-29に示すように硬岩系岩盤とオーバーパックのせん断衝突によりオーバーパックはせん 断座屈する可能性があると考えられる。図4.3.2-39及び図4.3.2-40の鉛直変位2.8m及び4.1mでは、断層ずれの増加に伴い硬岩系岩盤の一部に最大主応力差453MPaを超えて破壊する領域が増えている。

以上により、閉鎖直後にM8.0の主断層ずれにより硬岩系岩盤が直撃した場合、オーバーパック がせん断座屈破壊する可能性があるため、ガラス固化体と母岩が接触する可能性があると考えられる。



図4.3.2-29 鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース1A、硬岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.1m、単位:mm)



図4.3.2-31 鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース1A、硬岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位4.1m、単位:mm)



図4.3.2-32 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース1A、 硬岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.1m、単位:MPa)



図4.3.2-33 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース1A、 硬岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.8m、単位:MPa)



図4.3.2-34 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース1A、 硬岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位4.1m、単位:MPa)



図4.3.2-35 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース1A、 硬岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.1m、単位:--)



図4.3.2-36 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース1A、 硬岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.8m、単位:--)



図4.3.2-37 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース1A、 硬岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位4.1m、単位:--)





図4.3.2-39 岩盤の最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース1A、 硬岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.8m、σ₁-σ₃、単位:MPa)



図4.3.2-40 岩盤の最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース1A、 硬岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位4.1m、σ₁-σ₃、単位:MPa)

(b)ケース1B(M8.0の主断層ずれによる直撃、軟岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果

表4.3.2-28に示すように、松田式よるマグニチュードと断層変位の関係式によりM8.0の主断層 ずれの断層変位は6.3mであるが、ケース1Bはケース1A(M8.0の主断層ずれによる直撃、硬岩系岩 盤)と同様に処分坑道径の2倍程度の鉛直変位4.1mまでの解析結果により評価した。

図4.3.2-41に鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース1B、軟岩系岩盤、M8.0の主断層ずれ による直撃、鉛直変位2.2m、単位:mm)の全体図と拡大図を示す。M8.0の主断層ずれによりM8.0 の最大断層すべり速度7.1m/sで軟岩系岩盤とオーバーパックがせん断衝突して、鉛直変位が坑道 径と同じ2.22mではオーバーパック下側の覆エコンクリートセグメント及び軟岩系岩盤が大きく 変形するため、硬岩系岩盤のケース1Aとは異なりオーバーパックはせん断座屈していない。図 4.3.2-42にケース1Bの鉛直変位3.0mでの鉛直変位コンタを示す。軟岩系岩盤とオーバーパックが せん断衝突した後、軟岩系岩盤の断層ずれ量の増加に伴い鉛直変位3.0mではオーバーパックがせ ん断座屈している。

図4.3.2-43~図4.3.2-45に鉛直変位2.2m、3.0m、4.1mでのオーバーパックのミーゼス相当応力 コンタ(ケース1B、単位:MPa)を示す。M8.0の最大断層すべり速度7.1m/sで軟岩系岩盤とオーバ ーパックがせん断衝突して鉛直変位2.2mでは、オーバーパック胴部の一部でミーゼス相当応力値 が引張強さ496MPa(真応力)になるが、オーバーパック下側の覆エコンクリートセグメント及び 軟岩系岩盤が大きく変形するため、オーバーパックはせん断座屈していない。断層ずれ量の増加 に伴い鉛直変位3.0m以降では、オーバーパックの中央胴部板厚の全断面で最大のミーゼス相当応 力値が引張強さ496(真応力、MPa)に達しており、オーバーパックがせん断座屈破壊する可能性があると考えられる。

図4.3.2-46~図4.3.2-48に鉛直変位2.2m、3.0m、4.1mでのオーバーパックの相当塑性ひずみコ ンタ(ケース1B、単位:一)を示す。相当塑性ひずみコンタのレンジは、圧力容器用炭素鋼の破断 ひずみ0.188(真ひずみ)以上を紫色で表示している。鉛直変位2.2mではオーバーパック胴部の一 部において相当塑性ひずみが破断ひずみ0.188になっている。鉛直変位3.0m以降ではオーバーパッ クの中央胴部板厚の全断面で相当塑性ひずみが破断ひずみ0.188を大きく超えており、軟岩系岩盤 でM8.0の主断層の断層ずれが生じた場合、オーバーパックの中央胴部はせん断座屈破壊する可能 性があると考えられる。

第2次取りまとめにより、軟岩系岩盤の設計用処分深度は500mである。三軸圧縮下におけるコン クリートの応力-ひずみ関係の定式化(志知ほか,2005)に示す最大圧縮強度と初期水平応力に より、深度500mでの最大主応力差(σ₁-σ₃、σ₃=11.8MPaの場合)85MPaを覆エコンクリートセグ メントの三軸圧縮強度として評価した。また、幌延深地層研究所における三軸圧縮試験による岩 石強度特性の検討(青柳ほか,2015)に示す新第三紀堆積軟岩(稚内層、弾性係数E=3620MPa)の 三軸圧縮試験結果により、深度500mでの最大主応力差(σ₁-σ₃)40MPaを軟岩系岩盤の三軸圧縮強 度として評価した。図4.3.2-49に鉛直変位2.2mでの軟岩系岩盤及び覆工コンクリートセグメント の最大主応力差コンタ(ケース1B、 σ₁-σ₃、単位: MPa)を示す。最大主応力差コンタは、覆工コ ンクリートセグメントの三軸圧縮強度85MPa以上を紫色のコンタレンジで表示した。 鉛直変位2.2m ではオーバーパック付近の覆工コンクリートセグメントの一部が最大主応力差85MPaを超えるた め、覆工コンクリートセグメントの一部が破壊する可能性があると考えられる。図4.3.2-50に鉛 直変位2.2mでの軟岩系岩盤のみの最大主応力差コンタ(ケース1B、σ1-σ3、単位:MPa)を示す。 最大主応力差コンタは、軟岩系岩盤の三軸圧縮強度40MPa以上を紫色のコンタレンジで表示した。 鉛直変位2.2mではオーバーパック付近の軟岩系岩盤の一部の最大主応力差が40MPaを超えるため、 軟岩系岩盤の一部が破壊する可能性があると考えられる。図4.3.2-51に鉛直変位3.0mでの軟岩系 岩盤及び覆エコンクリートセグメントの最大主応力差コンタを、図4.3.2-52に鉛直変位3.0mでの 軟岩のみの最大主応力差コンタ(ケース1B、σ₁-σ₃、単位:MPa)を示す。図に示すように、断層 変位の増加に伴い、それぞれの三軸圧縮強度を超える領域が増えており、坑道付近の覆工コンク リートセグメント及び軟岩系岩盤の破壊する領域がさらに拡大する可能性があると考えられる。

以上により、閉鎖直後にM8.0の主断層ずれにより軟岩系岩盤が直撃した場合、オーバーパック がせん断座屈破壊する可能性があるため、ガラス固化体と母岩が接触する可能性があると考えられる。



図4.3.2-41 鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース1B、軟岩系岩盤、 M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、単位:mm)



図4.3.2-43 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース1B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、単位:MPa)



図4.3.2-44 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース1B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位3.0m、単位:MPa)



図4.3.2-45 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース1B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位4.1m、単位:MPa)



図4.3.2-46 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース1B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、単位:--)



図4.3.2-47 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース1B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位3.0m、単位:--)



図4.3.2-48 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース1B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位4.1m、単位:--)



図4.3.2-49 岩盤及び覆エコンクリートの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース1B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、σ₁-σ₃、単位:MPa)



図4.3.2-51 岩盤及び覆エコンクリートの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース1B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位3.0m、σ₁-σ₃、単位:MPa)



図4.3.2-52 岩盤のみの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース1B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位3.0m、σ₁-σ₃、単位:MPa)

(c)ケース4A(M7.0の主断層ずれによる直撃、硬岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果

図4.3.2-53に鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース4A、硬岩系岩盤、M7.0の主断層ずれ による直撃、鉛直変位1.6m、単位:mm)の全体図と拡大図を示す。M7.0の主断層ずれによりM7.0 の最大断層すべり速度1.7m/sで硬岩系岩盤とオーバーパックがせん断衝突しても、鉛直変位1.6m でオーバーパックはせん断座屈しないがオーバーパック胴部の一部が少し変形している。

図4.3.2-54にオーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(ケース4A、硬岩系岩盤、M7.0の主断 層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、単位:MPa)を示す。M7.0の最大断層すべり速度1.7m/sで硬岩 系岩盤とオーバーパックがせん断衝突し、鉛直変位1.6mでオーバーパック胴部の一部にミーゼス 相当応力値がほぼ引張強さ496MPa(真応力)になっている。

図4.3.2-55にオーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(ケース4A、硬岩系岩盤、M7.0の主断層 ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、単位:一)を示す。相当塑性ひずみコンタのレンジは、圧力容器 用炭素鋼の破断ひずみ0.188(真ひずみ)以上を紫色で表示している。オーバーパック胴部の一部 外表面において相当塑性ひずみが破断ひずみ0.188(真ひずみ)に達し損傷するが、オーバーパッ クの破損には至らないと考えられる。

図4.3.2-56に硬岩系岩盤の最大主応力差コンタ(ケース4A、硬岩系岩盤、M7.0の主断層ずれに よる直撃、鉛直変位1.6m、σ₁-σ₃、単位:MPa)を示す。最大主応力差コンタは、硬岩系岩盤の三 軸圧縮強度453MPa以上を紫色のコンタレンジで表示した。断層変位1.6mでは、オーバーパック付 近の硬岩系岩盤のコーナーの一部以外はほぼ最大主応力差が453MPaよりも小さい値であり、それ らの硬岩系岩盤は破壊する可能性は小さいと考えられる。

以上により、閉鎖直後にM7.0の主断層ずれにより硬岩系岩盤が直撃した場合、オーバーパックの破損には至らないため、ガラス固化体と母岩は接触しないと考えられる。



図4.3.2-53 鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース4A、硬岩系岩盤、 M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、単位:mm)



図4.3.2-54 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース4A、 硬岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、単位:MPa)



図4.3.2-55 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース4A、 硬岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、単位:--)



図4.3.2-56 岩盤の最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース4A、 硬岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、σ₁-σ₃、単位:MPa)

(d)ケース4B(M7.0の主断層ずれによる直撃、軟岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果

図4.3.2-57に鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース4B、軟岩系岩盤、M7.0の主断層ずれ による直撃、鉛直変位1.6m、単位:mm)の全体図と拡大図を示す。M7.0の主断層ずれによりM7.0 の最大断層すべり速度1.7m/sで軟岩系岩盤とオーバーパックがせん断衝突して、断層変位1.6mで はオーバーパック付近の覆工コンクリートセグメント及び軟岩系岩盤が変形するため、オーバー パックはほとんど変形していない。

図4.3.2-58にオーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(ケース4B、軟岩系岩盤、M7.0の主断 層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、単位:MPa)を示す。M7.0の最大断層すべり速度1.7m/sで軟岩 系岩盤とオーバーパックがせん断衝突して、鉛直変位1.6mでオーバーパック胴部の一部に最大の ミーゼス相当応力値は199MPaとなっている。

図4.3.2-59にオーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(ケース4B、軟岩系岩盤、M7.0の主断層 ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、単位:一)を示す。M7.0の主断層ずれにより鉛直変位1.6mでは、 オーバーパック胴部の一部外表面に相当塑性ひずみ0.1%が生じる程度であり、オーバーパックは 健全である。

図4.3.2-60に軟岩系岩盤及び覆工コンクリートセグメントの最大主応力差コンタを、図4.3.2-61に軟岩のみの最大主応力差コンタ(ケース4B、軟岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛 直変位1.6m、単位:MPa)を示す。断層変位1.6mでオーバーパック付近の覆工コンクリートセグメ ントのわずか一部で最大主応力差が85MPaを超えるため覆工コンクリートセグメントの一部は破 壊すると考えられるが、軟岩系岩盤の最大主応力差は40MPaを超えないため破壊する可能性は小さいと考えられる。

以上により、閉鎖直後にM7.0の主断層ずれにより軟岩系岩盤が直撃した場合、オーバーパック は健全であるため、ガラス固化体と母岩は接触しないと考えられる。



図4.3.2-57 鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース4B、軟岩系岩盤、 M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、単位:mm)



図4.3.2-58 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース4B、 軟岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、単位:MPa)



図4.3.2-59 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース4B、 軟岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、単位:--)



図4.3.2-60 岩盤及び覆エコンクリートの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース4B、 軟岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、σ₁-σ₃、単位:MPa)



図4.3.2-61 岩盤のみの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース4B、 軟岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、鉛直変位1.6m、σ₁-σ₃、単位:MPa)

(e)断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析から得られた知見

表4.3.2-29に断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析から得られた知見を示 す。本解析により得られた知見として、閉鎖直後にM7.3~M8.0の主断層ずれにより断層すべり速 度1.9m/s~7.1m/sで硬岩系岩盤がオーバーパックに直撃した場合、断層変位2.22m~6.3mでオーバ ーパックはせん断座屈破壊する可能性があり、ガラス固化体と母岩が接触する可能性がある。M7.0 の主断層ずれにより断層すべり速度1.7m/sで硬岩系岩盤がオーバーパックに直撃した場合では、 断層変位1.6mでオーバーパックはせん断座屈しないが少し変形し、オーバーパック胴部の一部外 表面が破断ひずみに達するがオーバーパックの破損には至らないため、ガラス固化体と母岩は接 触しないと考えられる。硬岩系岩盤でM6.5の主断層ずれが生じた場合、断層変位は0.8mであり緩 衝材合計厚さの1.4mよりも小さいため、オーバーパックに硬岩系岩盤がせん断衝突することはな くオーバーパックは健全であり、ガラス固化体と母岩は接触しないと考えられる。

一方、軟岩系岩盤の場合、M7.5~M8.0の主断層ずれにより断層すべり速度4.4m/s~7.1m/sで軟 岩系岩盤がオーバーパックに直撃した場合では、断層変位3.2m~6.3mでオーバーパックはせん断 座屈破壊する可能性があり、ガラス固化体と母岩が接触する可能性がある。M7.3の主断層ずれに より断層すべり速度1.9m/sで軟岩系岩盤がオーバーパックに直撃した場合では、断層変位2.22mで オーバーパック下側の覆エコンクリートセグメント及び軟岩が大きく変形するため、オーバーパ ックは多少変形する程度でありせん断座屈は生じず、オーバーパック蓋部コーナーの一部外表面 で破断ひずみに達するがオーバーパックの破損には至らないため、ガラス固化体と母岩は接触し ないと考えられる。M7.0の主断層ずれにより断層すべり速度1.7m/sで軟岩系岩盤がオーバーパッ クに直撃した場合では、断層変位1.6mでオーバーパックの外表面のわずか一部に相当塑性ひずみ 0.1%が生じるが、オーバーパックは健全であるため、ガラス固化体と母岩は接触しないと考えら れる。軟岩系岩盤でM6.5の主断層ずれが生じた場合、断層変位は0.8mであり緩衝材合計厚さの1.4m よりも小さいため、オーバーパックに覆エコンクリートセグメント及び軟岩系岩盤がせん断衝突 することはなくオーバーパックは健全であり、ガラス固化体と母岩は接触しないと考えられる。

また、断層ずれの発生時期が閉鎖後から1000年近くの場合でも、M7.0の硬岩系岩盤の主断層ず れにより断層変位1.6mでオーバーパックの変形はほとんどなく、オーバーパック胴部の一部外表 面にわずかであるが破断ひずみになるが破損には至らない。M7.0の軟岩系岩盤の主断層ずれが生 じても相当塑性ひずみが0でオーバーパックは健全であるため、いずれの場合もガラス固化体と母 岩は接触しないと考えられる。

ケース	マグニ チュー ドM	断層活 動シナ リオ	断層の 規模 ※1	断層す べり速 度 V(m/s) ※3	断層変 位D(m) ※2	岩盤の 種類	断層ず れの発 生時期	オー バー パック の板厚 t(mm)	得られた知見(断層ずれに よるオーバーパックの健全 性)	得られた知見(断層ずれによ るオーバーパック付近の岩盤 の状態)	得られた知見 (断層ずれによ るガラス固化体 と母岩の接触 の有無)	備考					
1-A		主層ず	L=80			硬岩 系 盤			断層変位が坑道径2.1m位で オーバーバックの中央胴部板 厚の全断面でミーゼス相当防 力値が引張強さ496MPa(真応 力に達し、相当塑性ひずみも 中央胴部板厚の全断面で破 断ひずみ0.188(貫ひずみ) 超えており、オーバーバック がせん断座屈破壊する可能 性がある。	・硬岩系岩盤とオーバーパック がせん断座屈する時点(断層 変位21m位)では、オーバー パック付近の硬岩はほぼ最大 主応力差453MPa(※5)よりも小 さい値であり、岩盤は破壊する 可能性はない。 ・断層変位21m以降、断層変 位の増加に伴い、オーバー バック付近の硬岩は最大主応 力差453(MPa)を超える領域が 増加するこか、硬岩の破壊領 域が増加する可能性がある。	ガラス固化体と 母岩が接触する 可能性がある。	 ・M8.0の1891年濃尾 地震の震源断層モデ ルバラメータ レバラメータ (L=80km、W=15Km 等)より、アスペリティ (特に強い地震波を 生成する領域)の最 大すべり速度 Vm^{-71.1(m/s)とした} (日本原子力研究開 発機構、2017)。な お、濃星地震の主断 					
1-B	8	れによる	れによる	れにる撃	れにる撃	km, W=15 km	W=15 km	7.1	6.3	軟岩 系盤	軟岩 系 盤	直後	^貫 後	断層変位が坑道径2.22mで オーバーバック下側の覆エセ グメントコンクリート及び軟計 が大き(変形するため、オー バーバックはせん断座屈しな しが、断層変位3.0mで オー バーパックの中央開部板厚の 全断面でミーゼス相当応力値 が引張強さ496MPa(真応力) に達し、相当塑性ひずみも中 央胴部板厚の全断面で破断 ひずみ0.188(真ひずみ)を超 えており、オーバーバックが せん断座屈破壊する可能性 がある。	・断層変位が坑道径2.22mで オーバーパック付近の覆工セ グメントコンクリートの一部が 最大主応力差85MPa(※6)を 超え、軟岩の一部も最大主応 力差40MPa(※7)を超えるた め、これら一部が破壊する可 能性がある。 ・断層変位2.22m以降、断層変 位の増加に伴い、坑道付近の 覆エセグメントコンクリート及び 軟岩の破壊する領域が拡大す る可能性がある。	ガラス固化体と 母岩が接触する 可能性がある。	 お、濃尾地震の主断 層の最大変位は8m である(内閣府中央) 防災会議 2006)。 ・参考例として、M7.6 の1999年台湾集集 地震の断層すべり速 度の最大値は、高精)度の地震計記録を用いた滑り挙動の詳細な 解析により、4.5(m/s としている(廣野ほか、2013)。
2-A		主断				硬岩 系岩 盤				断層変位が坑道径2.1m位で オーバーパックの中央胴部板 厚の全断面でミーゼス相当応 力値が引張強さ496MPa(真応 力に達し、相当塑性ひずみも 中央胴部板厚の全断面で破 断ひずみ0.188(貫ひずみ)を 超えており、オーバーパック がせん断座屈破壊する可能 性がある。	・硬岩系岩盤とオーバーパック がせん断座屈する時点(断層 変位2.1m位)では、オーバー パック付近の硬岩はほぼ最大 主応力差453MPa(※5)よりも小 さい値であり、岩盤は破壊する 可能性はない。 ・断層変位32mでは、オーバー パック付近の硬岩は最大主応 力差453(MPa)を超える領域が 増加し、オーバーバック付近の 岩盤が破壊する可能性があ る。	ガラス固化体と 母岩が接触する 可能性がある。	・庄内平野東縁断層 帯は、長さは約38 km の逆断層であり、庄 内平野東縁断層帯全 体が同時に活動する 場合には、マグニ チュード7.5 程度の推定 される(地震調査調査 されの(地震調査調査 されの(地震調査調査 されの(地震調査調査 されているが、M7.5 の庄内平野東縁断層				
2-В	7.5	層れにる撃	L=40 km	L=40 km	4.4	4.4	3.2	3.2	軟岩 系 盤	閉鎖直後	閉鎖直後	190	断層変位が坑道径2.22mで オーバーパック下側の覆エセ グメントコンクリート及び軟岩 が大きく変形するため、オー バーパックはせん断座屈しな しいが、断層変位3.0mで オー バーパックの中央胴部板厚の 全断面でミーゼス相当応力が な引張強さ496MPa(真応力) に達し、相当塑性ひずみも中 央胴部板厚の全断面で破断 しずみ0.188(真ひずみ)を超 えており、オーバーパックが せん断座屈破壊する可能性 がある。	・断層変位が坑道径2.22mで オーバーパック付近の覆エセ グメントコンクリートの一部が 最大主応力差85MPa(※6)を 超え、軟岩の一部も最大主応 力差40MPa(※7)を超えるた め、これら一部が破壊する可 能性がある。 ・断層変位3.2mでは、オーバー パック付近の覆エセグメントコ ンクリート及び軟岩において、 それぞれの最大主応力差を超 える領域が増え、オーバーパッ ク付近の覆エセグメントコンク リート及び軟岩が破壊する可 能性がある。	ガラス固化体と 母岩が接触する 可能性がある。	帯の強震動予測震源 断層特性パラメータ が記載されていない ため、断層すべり速度は、M8とMTの平均 度は、M8とMTの平均 度は、M8とMTの平均 度した。 を考得例として、M7.6 の1999年台湾集集 地震の断層すべり速 度の助気値は、高精 度の地震計記録及び GPS変動記録を用い た滑り挙動の詳細な 解析により、4.5(m(s) としている(廣野ほ か.2013)。	
3-A		主層れよ直撃	1 = 30	L=30 km 1.9 2.22 較岩 系岩 盤 軟岩 系岩 繁		硬岩 系岩 盤	閉鎖	100	断層変位が坑道径2.22mで オーバーパックの中央胴部板 厚の全断面でミーゼス相当応 力値が引張強さ496MPa(真応 力に達し、相当塑性ひずみも 中央胴部板厚の全断面で破 断ひずみ0.188(貫ひずみ)を 超えており、オーバーパック がせん断座屈破壊する可能 性がある。	断層変位2.22mでは、オーバー パック付近の硬岩はほぼ最大 主応力差453MPa(※5)よりも小 さい値であり、岩盤は破壊する 可能性はない。	ガラス固化体と 母岩が接触する 可能性がある。	 ・M7.3は、断層変位D を抗道径す0.22mとし て松田式(※2)から 算定した。 ・M7.3の2000年鳥取 県西部地震の強震動 予測震源断層特性が 					
3-В	7.3		km		直後	190	断層変位2.22mでオーバー パック下側の覆エセグメントコ ンクリート及び軟岩が大きく変 形するが、オーバーパックは 多少変形する程度であり、せ ん断座屈はしない。蓋部コー ナーの一部外表面で破断ひ ずみ0.188(良ひずみ)に達す る箇所があるが、オーバー パックの破損には至らない。	断層変位が坑道径2.22mで オーバーパック付近の覆エセ グメントコンクリートの一部が 最大主応力差85MPa(※6)を 起え、軟岩の一部も最大主応 力差40MPa(※7)を超えるた め、これら一部が破壊する可 能性がある。	ガラス固化体と 母岩は接触しな い。	ラメータ(L=27km、 W=14Km等)より(地 震調査研究推進本部 地震調査委員会、 2002)、震源断層全 体の最大すべり速度 Vm=1.9(m/s)とした。							

表4.3.2-29 断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析から得られた知見(1/3)
ケース	マグニ チュー ドM	断層活 動シナ リオ	断層の 規模 ※1	断層す べり速 度 V(m/s) ※3	断層変 位D(m) ※2	岩盤の 種類	断層ず れの発 生時期	オー バー パック の板厚 t(mm)	得られた知見(断層ずれに よるオーバーパックの健全 性)	得られた知見(断層ずれによ るオーバーパック付近の岩盤 の状態)	得られた知見 (断層ずれによ るガラス固化体 と母岩の接触 の有無)	備考							
4-A	- 7	主断ずに	L=20	L=20	L=20	17	1.6	硬岩 系岩 盤 問鎖	閉鎖	100	断層変位1.6mでオーバーパッ クはせん断座屈しないが多少 変形し、OP胴部の一部外表 面が破断ひずみ0.188(真ひ ずみ)に達し損傷するが、 オーバーパックの破損には至 らない。	断層変位1.6mでは、オーバー パック付近の硬岩はほぼ最大 主応力差453MPa(※5)よりも小 さい値であり、岩盤は破壊する 可能性はない。	ガラス固化体と 母岩は接触しな い。	M7.0の神奈川県西部 地震の震源断層モデ ルパラメータ (L=20km、W=12Km 金)とbl(油奈川県 地					
4-B	1	よる直撃	W=12 km	1.7	1.0	軟岩 系岩 盤		190	断層変位1.6mでオーバーパッ クの外表面のわずか一部に 相当塑性ひずみ0.1%が生じる が、オーバーパックは健全で ある。	断層変位1.6mでオーバーパッ ク付近の覆エセグメントコンク リートのわずか一部が最大主 応力差85MPa(※6)を超える が、軟岩は最大主応力差 40MPa(※7)を超えないため 破壊する可能性は小さい。	ガラス固化体と 母岩は接触しな い。	マルクス 震被害者定調査 2015)、震源断層全 体の最大すべり速度 V _m =1.7(m/s)とした。							
5-A	7	主 断 れ に	L=20 km, w=12	1.7	1.6	硬岩 系岩 盤	閉鎖 後か ら 1000	150	断層変位1.6mでオーバーパー ク(閉鎖後から1000年近く板 厚150mm)の変形はほとんど なく、OP胴部の一部外表面に わずかであるが破断ひずみ 0.188(良びずみ)になるが オーバーパックの破損には至 らない。	断層変位1.6mでは、オーバー パック付近の硬き4545とんど が最大主応力差453MPa(※5) よりも小さい値であり、岩盤は 破壊する可能性はない。	ガラス固化体と 母岩は接触しな い。	断層ずれの発生時期 が閉鎖後から1000年 近くとし、オーバー パックの設計上腐食							
5-B		よる 直撃	km		-		軟岩 系岩 盤	1000 年近 く		断層変位1.6mでオーバーパッ ク(閉鎖後から1000年近く板 厚150mm)の相当塑性ひずみ は0であり、オーバーパックは 健全である。	断層変位1.6mで覆エコンク リート及び軟岩のそれぞれの 最大主応力差85MPa(※6)、 40MPa(※7)よりも小さいた め、それらが破壊する可能性 はない。	ガラス固化体と 母岩は接触しな い。	代40mmを除いた場 合のt150mmのオー バーパックとした。						
6-A	M8の 主断 匠の 近く	M主層近にじ副層れよ直の断のく生る断ずにる撃	M8の 新 の く 生	M8の 新のく 生	M8の 新のく 生				の断のく生				硬岩 系岩 盤			断層変位1.5mでオーバーパッ クの変形はほとんどなく、OP 胴部表面の一部外表面にわ ずかであるが破断ひずみ 0.188(真ひずみ)になるが、 オーバーパックの破損には至 らない。	断層変位1.5mでは、オーバー パック付近の硬造は最大主応 力差453MPa(※5)よりも小さい ため、岩盤は破壊する可能性 はない。	ガラス固化体と 母岩は接触しな い。	原子力発電所敷地内 断層の変位に対する評 価手法に関する調査・ 検討報告書(原子力安 全推進協会 敷地内断 層評価手法検討委員 会、2013)に示すマグニ デュード6.8~7.30分岐 断層の最大変位2関係 から、1891年濃尾地震 ッグニチュード8(のの)
6-B	6.96		_		_			1.7	1.5 ※4	軟岩 系岩 盤	闭與 190 直後	190	断層変位1.5mで軟岩とオー バーパックがせん断衝突し て、OP付近の変コンクリー トセグメント及び軟岩は変形 するが、オーバーパックの相 当塑性ひずみは0であるた め、オーバーパック健全であ る。	断層変位1.5mで覆エコンク リート及び軟岩のそれぞれの 最大主応力差85MPa(※6)、 40MPa(※7)よりも小さいた め、それらが破壊する可能性 はない。	ガラス固化体と 母岩は接触しな い。	 断層の最大変位Dit、 その分岐断層の最大 変位3mの1/2と推定して、 て、D=1.5mとした。また、最大変位D=1.5mから松田式によりM6.96となり、M7.00神奈川県 西部地震の震源断層 モデルパラメータ (L=20km、W=12km等) 最大すべり速度 Vm=1.7(m/s)を適用した。 た。 			
7-A	6.96	M8の 新 の く 生 ろ		17	1.5	硬岩 系岩 盤	閉鎖 後か ら	150	断層変位1.5mでオーバーパッ ク(閉鎖後から1000年近く板 厚150mm)の変形はほとんど なく、0P胴部の一部外表面に 最大0.175の相当塑性ひずみ が生じるが、オーバーバック の破損には至らない。	断層変位1.5mでは、オーバー パック付近の硬岩は最大主応 力差453MPa(※5)よりも小さい ため、岩盤は破壊する可能性 はない。	ガラス固化体と 母岩は接触しな い。	断層ずれの発生時期 が閉鎖後から1000年 近くとし、オーバー パックの設計上度食							
7-В	0.00	副層れよ直		1.7	※ 4	軟岩 系岩 盤	1000 年近 く	100	断層変位1.5mでオーバーパッ ク(閉鎖後から1000年近く板 厚150mm)の相当塑性ひずみ は0であり、オーバーパックは 健全である。	断層変位1.5mで覆エコンク リート及び軟岩のそれぞれの 最大主応力差85MPa(※6)、 40MPa(※7)よりも小さいた め、それらが破壊する可能性 はない。	ガラス固化体と 母岩は接触しな い。	代40mmを除いた場 合のt150mmのオー パーパックとした。							
8-A		主断	L=10		0.0	硬岩 系岩 盤	閉鎖	100	断層変位0.8mでは緩衝材合 計厚さ1.4mより小さいため、 オーバーバックに硬岩系岩盤 がせん断衝突することはなく、 オーバーバックは健全であ る。	断層変位0.8mでは緩衝材合計 厚さ1.4mより小さいため、オー バーパックに硬岩系岩盤がせ ん断衝突することはなく、断層 ずれ面以外の岩盤の破壊はな い。	ガラス固化体と 母岩は接触しな い。	坑道内の緩衝材の長 さが1.4mに対して断 層変位D=0.8mと小さ いため、断層のずれ が生じても岩盤と オーバーパックがせ ん断衝突しない。							
8-В	6.5	れによる直撃	km		0.8	軟岩 系岩 盤	直後	190	断層変位0.8mでは緩荷合 計厚さ1.4mより小さいため、 オーバーパックに覆エコンク リートセグメント及び軟岩系岩 盤がせん断衝突することはな く、オーバーパックは健全であ る。	断層変位0.8mでは緩衝材合計 厚さ1.4mより小さいため、オー バーバックに覆エコンクリート セグメント及び軟岩系岩盤が せん断衝突することはなく、断 層ずれ面以外の岩盤の破壊 はない。	ガラス固化体と 母岩は接触しな い。	坑道内の緩衝材の長 さが1.4mlに対して断 層変位D=0.8mと小さ いため、断層のずれ が生じても岩盤と オーパーパックがせ ん断衝突しない。							

表4.3.2-29 断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析から得られた知見(2/3)

表4.3.2-29 断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析から得られた知見(3/3)

- ※1 松田式によるマグニチュードMと断層長さLの関係式: logL=0.6M-2.9(松田時彦, 1975)。
- ※2 松田式によるマグニチュードMと断層変位Dの関係式: logD=0.6M-4.0(松田時彦, 1975)。
- ※3 震源断層を特定した地震の強震動予測手法(地震調査研究推進本部 地震調査委員会, 2016)に示 す断層すべり速度時間関数より設定した。ただし、M7.0以上の場合のみ適用するものである。
- ※4 M8の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃のケースの備考を参照。
- ※5 硬岩の三軸圧縮試験結果(福井ほか, 2015)を再整理し、深度1000mでの最大主応力差(σ1-σ3, σ
 3=26.7MPaの場合)453MPaを硬岩系岩盤の三軸圧縮強度とした。
- ※6 三軸圧縮下におけるコンクリートの応カーひずみ関係の定式化(志知ほか, 2005)における最大圧縮 強度と初期水平応力により、深度500mでの最大主応力差(の-の3、の=11.8MPaの場合)85MPaを覆 エコンクリートの三軸圧縮強度とした。
- ※7 軟岩の三軸圧縮試験結果(青柳ほか, 2015)により、深度500mでの最大主応力差(σ1-σ3)40MPaを 軟岩の三軸圧縮強度とした。

⑥まとめ

巨大地震・断層活動を事例としたシナリオとして、断層のずれにより岩盤とオーバーパックが せん断衝突して、さらに大きな断層ずれが生じた場合のオーバーパックの破損の有無及びガラス 固化体と母岩の接触の有無を評価するために、処分坑道径等の大きな断層ずれが生じた場合の断 層模擬せん断衝突模型実験及びその再現解析や、国内最大規模の地震を上限としたM6.5~M8.0の 主断層ずれによる直撃及びM8.0の主断層近くに生じる副断層ずれによる直撃を想定した実寸法人 エバリアの大変形効果を考慮した非線形せん断衝突解析を実施した。この解析結果によりオーバ ーパックの破損の有無及びガラス固化体と母岩の接触の有無を判断して得られた表4.3.2-29に示 す知見を、次項4.3.3で実施する性能評価のシナリオ構築のインプットとして反映した。

(3) 地震動による人工バリア・処分施設への影響

1)目的

平成28年度における地震動による人工バリアへの影響評価では、国内最大級の加速度を記録し た岩手・宮城内陸地震で観測された地震動を基にした引き戻し波を入力地震波とした解析により、 "地震動によりオーバーパックが岩盤に接触する"という事象を考慮した場合においても、人工 バリアの健全性が保たれることを確認した。同じく地下施設への影響評価では、前年度、坑道埋 戻し材をセメント系材料としたアクセス坑道(立坑)に地震動を作用させ、閉鎖後の地下施設に おける埋戻し材等の地震影響評価を実施した結果、坑道周辺岩盤のEDZは拡大しなかたっため、核 種移行経路としての岩盤の透水性増大の可能性は認められないと結論づけられた。

本年度は、地下施設閉鎖後の埋戻し材にセメント系材料より剛性の劣るベントナイト系材料が 使用されることを想定し、巨大地震が発生した際の立坑内の埋戻し材の塑性、残留変形による空 洞形成並びにこれに伴う、立坑周辺におけるEDZの拡大の可能性について検討を行うこととした。 2)評価に用いた地震動

本年度の地下施設に対する地震影響評価では、国内最大級の加速度が記録された岩手・宮城内 陸地震において一関西観測所で得られた地震波を選定し、平成28年度に設定された引き戻し波(2E 波)を用いた。その時刻歴波形を図4.3.2-62に示す。なお、評価の対象となる立坑では、水平動 のみを使用した。



3) 処分施設の振動解析

①解析モデルの概要

解析対象は、「第2次とりまとめ」に示された軟岩系岩盤における「アクセス坑道」のうち、昨 年度と同様に地表への放射性核種の移行経路となるものと仮定した立坑とする。この立坑におい て、掘削影響及び地震影響が大きい箇所を部分的に抽出した3次元解析モデルを作成した。

なお、地下施設閉鎖後に用いられる埋戻し材は、「第2次とりまとめ」に示されるベントナイト 15%の混合土とし、粘土材料の非線形性を考慮し、立坑周辺岩盤におけるEDZ(掘削損傷領域)は、 モール・クーロンの完全弾塑性を考慮した構成モデルを用いるものとした。本検討においては、3 次元有限差分法解析コード「FLAC3D 6.00」(Itasca Conputing Group, Inc., 2017)を用いた。 a. 立坑仕様

立坑仕様についても図4.3.2-63に示す通り、昨年度と同様とした。





b. 解析モデル

解析モデルは、図4.3.2-64に示す通り、埋戻し土、覆工コンクリート及びその周辺岩盤(掘削 影響領域を考慮)を再現した。図4.3.2-65、図4.3.2-66に示すような3次元解析モデルを作成した。 また、耐震影響評価の対象断面は、昨年度実施した1次元応答解析結果及び施設の設置条件を考慮 し、ここで昨年度実施した一次元応答解析の結果から、地震影響が大きいと考えられ、せん断ひ ずみが相対的に大きい深度となる3断面並びに表層と処分深度近傍を加えた計5断面(ケース1~5) を選定した(表4.3.2-30、日本原子力研究開発機構,2017)。ここでは、岩盤-覆エコンクリート 及び覆エコンクリート-埋戻し土等の物性の異なる材料の境界部にインターフェースを設定し、剥 離を表現可能なモデルとしている。

ケース	深度(m)	1次元解析モデル 層番号	検討理由
1	2.5	1	表層
2	72.5	15	砂質岩せん断ひずみ最大
3	302.5	61	せん断ひずみ最大
4	457.5	92	泥質岩せん断ひずみ最大
5	477.5	96	処分深度(500m)近傍

表4.3.2-30 耐震影響評価対象断面



図4.3.2-64 解析モデル概要図



(左:モデル全体、右:立坑周辺拡大)

(左:モデル全体、右:立坑周辺拡大)

c. 入力物性值

解析で使用した物性値の一覧を表4.3.2-31~表4.3.2-34に示す。なお、覆工コンクリートは、 図4.2.2-67に示すように長期の供用を想定し、剛性低下を考慮したカルシウム溶出割合と弾性係 数の関係を用いて評価し、10万年後の最終溶出率1.0、初期剛性の1/10とした。なお、構成側は、 表4.3.2-35に示す通りである。

項目	記号	単位	値				
飽和密度	ρ	Mg/m^3	2.20				
弹性係数	Е	MPa	3,500				
ポアソン比	ν		0.2				
粘着力	С	MPa	3.0				
内部摩擦角	ϕ	degree	28.0				
引張強度	σt	MPa	2.1				

核燃料サイクル機構(1999)

表4.3.2-31 岩盤の物性値

表4.3.2-32	覆エコンク	リート	の物性値
-----------	-------	-----	------

項目	記号	単位	値
単位体積重量	γс	kN/m ³	24.1
ヤング率	Ec	MPa	3,040
せん断剛性率	G	MPa	1,266.667
体積弾性率	Κ	MPa	1,688.889
ポアソン比	νc	_	0.20

日本原子力研究開発機構(2016)



図4.3.2-67 覆エコンクリートの経年劣化に伴う弾性係数の低下

日本原子力研究開発機構(2017)

表4.3.2-33 埋戻し土の物性値 (ベントナイト含有率:15%)

項目	記号	単位	値
乾燥密度	γ _c	Mg/m^3	1.72
含水比	W ₀	%	13.5
せん断剛性	G ₀	MPa	25.0
λ (=0.434Cc)	λ	_	0.0466
λ (=0.434Cs)	νc	-	0.0101
限界状態パラメータ	М	_	1.159
正規圧力曲線の 参照圧力	P_1	MPa	1.0
正規圧力曲線の 参照体積ひずみ	vλ	_	1.469

※締固め規定値C値=95%,最適含水比wopt 原子力環境整備促進・資金管理センター(2014)

表4.3.2-34 インターフェースの物性値

項目	記号	単位	値
粘着力	С	kN/m^2	42.9
内部摩擦角	φ	degree	12.9
引張強度	σ_{t}	MPa	0.0

※埋戻し土(締固め規定値C値=95%,最適含水比 wopt),引張強度:ゼロ

原子力環境整備促進・資金管理センター (2014)

表4.3.2-35 構成側

材料	構成側
岩盤	Mohr-Coulombモデル
覆エコンクリート	弾性モデル
埋戻し土	Cam-Clayモデル

②初期応力解析

a.解析方法

地震影響の初期応力状態を表現するために、立坑の岩盤掘削、支保工打設、埋戻しの施工段階 を再現した初期応力解析を実施した。解析条件等を以下に示す。

【解析条件等】

- 立坑延長500m(堆積軟岩を対象)
- 埋戻し材をベントナイト混合度(ベントナイト含有率:15%)とし、粘土材料の非線形特性 を表現したモデル(Cam-Clayモデル)とする
- 周辺岩盤は、モール・クーロンによる破壊(完全弾塑性)を考慮する。

さらに施工段階及び長期にわたる供用期間を考慮し、

状態1:埋戻し前

- 状態2:埋戻し後(覆工劣化前)
- 状態3: 埋戻し後(覆工劣化後)
- の3状態について、掘削解析の後の埋戻し及び覆エコンクリートの劣化を考慮した初期応力状態を 求めた。

初期応力解析は弾性解析とし、手順は、以下に示す5つのステップとした。

ステップ1:自重解析

ステップ2:掘削解析、解放力65%

ステップ3: 覆工コンクリート構築、解放力35%

ステップ4: 埋戻し後

ステップ5: 覆工コンクリート罫線劣化

初期応力状態の算出手順については、図4.3.2-68に示す通り、①自重解析→②掘削解析(掘削 解放率65%)→③支保工設置+残りの解放力とした。なお、初期応力は、「埋戻し前」、「埋戻し 後(支保工健全時)」及び「埋戻し後(支保工劣化時)」の3つの状態を考慮し、地下施設(立坑) 並びに周辺岩盤の初期応力状態について、軸差応力分布、平均応力分布、せん断破壊局所安全率 及び引張破壊局所安全率により評価した。



※各計算ステージで不釣合い力が小さくなるまで収束計算を実施し、変位はゼロクリアする

図4.3.2-68 初期応力状態算出手順

b. 解析結果

図4.3.2-69~72に各深度(ケース1~5)並びに解析ステップごとの軸差応力分布、平均応力分 布、局所安全係数分布(せん断破壊及び引張破壊)を示す。

初期応力解析の結果、掘削時(ステップ2)の局所安全率は、地下深部ほど初期地圧が大きく(掘 削時開放力が大)、処分深度直近のケース5(深度475.5m)が最小値となった。この局所安全率は 1.1であり、「第2次とりまとめ」に基づく解析条件(岩盤強度、水平面内の地圧が等方状態)にお いて、立坑周辺岩盤にEDZ(掘削損傷領域)は発生しないことを確認した。なお、埋戻し後(ステ ップ4)では、立坑掘削で減少した壁面直交方向応力の埋戻し後の土の構築圧による回復に伴い、 最小局所安全率が再び1.7に増加した。

また、初期応力解析結果のうち、立坑周辺岩盤の局所安全率分布を図4.3.2-73に示す。ここに ケース1(表層)の結果は、局所安全率が100程度となるため、プロットしていない。



図4.3.2-69 初期応力解析による軸差応力分布図



図4.3.2-70 初期応力解析による平均応力分布図



図4.3.2-71 初期応力解析による局所安全率分布図(せん断破壊)



図4.3.2-72 初期応力解析による局所安全率分布図(引張破壊)



図4.3.2-73 初期応力解析による局所安全率分布図

③地震影響解析

a.解析方法

表4.3.2-30に示した通り、昨年度実施した一次元応答解析結果により抽出された5つのケースに ついて、表4.3.2-36に示す地震力をせん断応力として載荷した。その際、底面拘束については、 初期応力解析時と同じであるが、側面の水平ローラーに変更するで上側節点が崩れるため、初期 応力時の反力をかけた状態で地震影響解析を行った。解析時の拘束条件と荷重条件を図4.3.2-74 に示す。さらに図中のiii) \rightarrow iv) に示す通り、地震力としてせん断応力 τ xzを載荷した後に地震 力を除荷した状態についても解析を実施した。

	深度(m)	せん断応力 (MPa)	検討理由
ケース1	2.5	0.07	表層
ケース2	72.5	1.19	砂質岩せん断ひずみ最大
ケース3	302.5	1.67	せん断ひずみ最大
ケース4	457.5	1.61	泥質岩せん断ひずみ最大
ケース5	477.5	1.49	処分深度(500m)近傍

表4.3.2-36 地震影響解析で載荷するせん断応力



図4.3.2-74 地震影響解析時の拘束条件と荷重条件

b. 解析結果

地震影響解析により判明した立坑周辺岩盤における塑性化範囲、岩盤-覆エコンクリート間及 び覆エコンクリート-埋戻し土間の隙間の形成について、その概要を以下に示す。

(a) 地震影響による周辺岩盤の塑性化範囲

図4.3.2-75に立坑周辺岩盤における塑性化範囲を示す。

ケース3(深度302.5m)、ケース4(深度457.5m)及びケース5(深度477.5m)の3ケースで立坑周 辺岩盤に厚さ0.5mの範囲で塑性化が生じた。図では、ケース4とケース5の塑性領域はほとんど同 じであるが、他のケースと比較すると深度が深いほど広範囲である傾向が認められる。いずれも、 地震力の載荷方向に塑性領域が拡がっており、埋戻し前が最も広範囲に生じる結果となった。ま た、埋戻し後では支保工健全時よりも、支保工劣化時の方が若干広範囲となった。

なお、ケース1(深度2.5m)及びケース2(深度72.5m)では、埋戻し前、埋戻し後(支保工健全時)及び埋戻し後(支保工劣化時)の全てのケースで、立坑周辺岩盤には塑性化が生じなかった。



図4.3.2-75 立坑周辺岩盤における塑性化範囲

(b) 地震影響による立坑内外の隙間の形成

図4.3.2-76に支保工周辺における隙間の形成状況として、地震力載荷時の変形図を図4.3.2-77 に地震力載荷時の支保工周辺における隙間(岩盤-覆工コンクリート並びに覆工コンクリートー 埋戻し材)の空間分布図を示す。

a)岩盤-覆工コンクリート

岩盤と覆エコンクリートの間は、地震力載荷時に全てのケースで一部に隙間が生じたが、除荷後にはゼロとなった。ケース1(深度2.5m)では、支保工健全時(埋戻し前及び埋戻し後)の隙間発生量は0.01mm以下であり、支保工劣化時は最大0.7mmであった。ケース2(深度72.5m)では、支

保工健全時(埋戻し前及び埋戻し後)の隙間発生量は0.1cm以下であるが、支保工劣化時は最大 1.7cmであった。ケース3(深度302.5m)では、支保工健全時(埋戻し前及び埋戻し後)の隙間発生 量は0.1cm以下であるが、支保工劣化時は最大1.8cmであった。ケース4(深度457.5m)では、支保 工健全時(埋戻し前及び埋戻し後)の隙間発生量は0.1cm以下であるが、支保工劣化時は最大1.2cm であった。ケース5(深度477.5m)では、岩盤と覆工コンクリート間は、地震力載荷時に支保工劣 化時に最大0.7cmの隙間が生じているが、除荷後にはゼロとなった。支保工健全時のうち埋戻し前 の隙間発生量は0.002cmであり、埋戻し後に隙間は生じていない。このように覆工コンクリートの 経年劣化に伴い、巨大地震による覆工コンクリート自体の変位が大きくなり、岩盤と覆工コンク リート間に隙間が生じたものと考えられる。

この結果、巨大地震による地震影響において、岩盤と覆エコンクリートに隙間を生じるのは立 坑浅部であり、深部では隙間が生じない。また、地震後は隙間が閉塞して空洞が残留することは ないことが判明した。これにより、核種移行を加速させるような隙間が生じないことを確認した。 b)覆エコンクリートー埋戻し土

ケース1 (深度2.5m) では、埋戻し土と覆工コンクリート間は、地震力載荷時に最大3cm程度の 隙間が生じているが、除荷後にはゼロとなった。ケース2 (深度72.5m) では、埋戻し土と覆工コ ンクリート間は、地震力載荷時に支保工健全時には最大4.4cm、支保工劣化時に最大2.7cmの隙間 が生じているが、除荷後にはゼロとなった。ケース3 (深度302.5m) では、埋戻し土と覆工コンク リート間は、地震力載荷時に支保工健全時には最大3.9cm、支保工劣化時に最大1.6cmの隙間が生 じているが、除荷後にはゼロとなった。ケース4 (深度457.5m) では、埋戻し土と覆工コンクリー ト間は、地震力載荷時に支保工健全時には最大1.0cm隙間が生じたが、除荷後にはゼロとなった。 支保工劣化時には、地震力載荷時及び地震力除荷時ともに隙間は生じていない。ケース5 (深度 477.5m) では、埋戻し土と覆工コンクリート間は、地震力載荷時に支保工健全時には最大0.11cm 隙間が生じたが、除荷後にはゼロとなった。支保工劣化時には、地震力載荷時及び地震力除荷時 に隙間は生じていない。

この結果、岩盤深部で生じる隙間は小さく、地震力除荷時には隙間は残留しないことが分かった。このように巨大地震により立坑浅部で覆エコンクリートと埋戻し土間に隙間が生じるが、地 震後は隙間が閉塞することから、核種移行を加速させるような隙間は生じないことを確認した。



図4.3.2-76 支保工周辺における隙間の形成状況(変形図:地震載荷時)



図4.3.2-77 支保工周辺における隙間の形成状況

(c)その他

図4.3.2-78に地震影響解析による埋戻し土の局所安全率を示す。

施設閉鎖後の立坑における埋戻し土の地震影響では、支保工健全時、劣化時ともに地震力載荷 時には全深度で局所安全率が1.0を下回り、埋戻し土が塑性化した。深度が深くなるほど、拘束圧 の増大により、塑性化範囲は小さくなる傾向が確認できた。



図4.3.2-78 埋戻し土の局所安全率の比較

c. リスクモデルの検討

地震影響解析の結果、深部において立坑周辺岩盤に厚さ0.5mの範囲に塑性領域が形成されるこ とは判明したことから、過酷事象を考慮した地震力の繰り返し載荷による影響を検討した。また、 前述のとおり「第2次とりまとめ」の解析条件における初期応力解析では、立坑周辺岩盤に塑性領 域は生じず、EDZは形成されなかった。このため、強制的な岩盤強度の低下による泥質岩のスレー キングによる割れ目の土砂化した状況等を再現した初期応力解析並びに地震影響解析を実施した。 (a) 地震力の繰り返し載荷

巨大地震の発生頻度を5千年に1回と仮定し、10万年を目標として10万年/(5千年/1ステップ) =20ステップの地震荷重(載荷→除荷)を初期応力解析に引き続き作用させた。図4.3.2-79に地震 力載荷回数に伴う塑性化要素の数を図4.3.2-80には塑性化履歴のある要素の分布を示す。塑性化 履歴のある要素は、10万年後(20回目)までに22か所に拡大した。地震動の繰返しに伴い、当初7 万5千年までは塑性化領域の拡大速度は大きいが、その後は鈍化していく傾向が認められ、10万年 以降に塑性領域が急激に拡大することはないと考えられる。図4.3.2-80に塑性領域が拡大した載 荷側における岩盤のせん断ひずみ及び平均主応力の変化を示す。立坑近接要素のせん断ひずみは、 地震力の繰返しで蓄積され、10万年後のせん断ひずみは0.8%程度であった。また、平均主応力は 地震力載荷前の6.5MPaから、5万年後(10回目)までの間に5.4MPaまで徐々に減少した後、それ以 降はほぼ一定となった。覆工背面からの離間距離が1.25mの要素のせん断ひずみは、10万年後に 0.08%程度であり、増加率は極めて小さい。平均主応力は、空洞周辺岩盤の塑性化による岩盤深部 への応力再配分が認められる。

図4.3.2-81に地震力載荷時の隙間の形成状況を示す。なお地震力除荷時には隙間が閉塞した。 このように覆エコンクリートと埋戻し土間に隙間は生じないが、岩盤と覆エコンクリート間には 隙間が生じた。載荷回数の増加に従い、隙間の大きさは小さくなった。図4.3.2-82に岩盤と覆エ コンクリートの隙間に位置する節点から抽出した水平変位(載荷方向)とその相対変位から求め た隙間の変化を示す。岩盤は地震1回につき、地震力載荷方向に0.3cm程度変位し、除荷時に0.2cm 程度戻り、徐々に載荷方向に変位が累積する。これに対し覆エコンクリートは、1回目の載荷時に 1cm程度変位するが、岩盤の残留変位に阻まれ元には戻らず、繰返し回数が14回目までは、覆エコ ンクリートは最大1.2cm程度の変位となった。さらに15回目以降は、覆エコンクリートは岩盤の変 位に一致し、岩盤の変形に支配され残留変位が生じる。

本検討結果より、10万年以降(繰返し回数が21回以降)に隙間が発生する可能性はないと考え られる。以上のことから、地震力の繰返し載荷によって、岩盤の塑性領域・残留変位は大きくな るが、覆エコンクリートと埋戻し土との間には隙間が生じないこと、岩盤と覆エコンクリート間 では、繰返し載荷当初は隙間が発生するが、隙間の発生は徐々に小さくなり、7万年(14回)以降 は隙間が発生しないことが判明した。また、立坑周辺岩盤には塑性化が生じるが、平均主応力が 5MPa以上ある高拘束圧下にあることから、核種の移行を加速させるような岩盤の透水性の変化は 生じないものと考えられる。



図4.3.2-79 塑性領域の進展状況 (せん断破壊が生じた履歴のある要素数,載荷時)







図4.3.2-81 立坑周辺岩盤におけるせん断ひずみ及び平均主応力 (左:覆工背面から離隔1.25mの要素,右:同 近接要素)



図4.3.2-82 地震力の繰り返し載荷による隙間分布状況(載荷時)



図4.3.2-83 岩盤と覆エコンクリートの変位とその間に形成される隙間

(b) 岩盤強度低下時の検討

ここでは岩盤強度のうち、粘着力を規定値の1/2~1/3 (1MPa~2MPa) に低下させ検討した。図 4.3.2-84に岩盤強度(粘着力:C)を低下させた場合の立坑周辺岩盤の塑性化範囲の比較を示す。 岩盤強度の低下に応じて、立坑周辺岩盤の塑性化範囲が0.5m→1.5m→2.5mと拡大した。さらに図 4.3.2-85に立坑近傍における岩盤で最大のせん断ひずみ生した要素(No.533)の状態を示す。最 も塑性化範囲の拡がった粘着力:C=1MPaの場合においても、立坑周辺岩盤に発生するせん断ひず みは最大約1.2%であり、既存文献(金子ら,2005)等における実験結果よれば、岩盤の透水性の 変化は少ないと考えられる。



図4.3.2-84 岩盤強度低下による立坑周辺岩盤の塑性化範囲(除荷時)



図4.3.2-85 立坑近接要素 (No.533) におけるせん断ひずみの変化

4)まとめ

今年度は、埋戻し材としてベントナイト系材料が使用されることを想定した解析により、日本 最大級の地震を参照して策定された地震動を用いた地下施設(アクセス坑道(立坑))閉鎖後の 耐震影響評価を実施した。

初期応力解析では、掘削に伴い減少する立坑壁面直交方向の応力が、埋戻し土の構築圧により 回復するため、初期応力状態の局所安全率が埋戻し前より埋戻し後の方が大きくなり、「第2次 とりまとめ」に基づく解析条件において塑性領域は形成されず、立坑周辺岩盤に EDZ(掘削損傷領 域)は発生しないことを確認した。

地震影響解析では、初期応力解析により設定された「埋戻し前」、「埋戻し後(支保工健全時)」、 「埋戻し後(支保工劣化時)」の3つの状態に対して、一次元応答解析により得られた地震力(加 速度)を与えて耐震影響評価を行った。その結果、いずれの状態でも、深度302.5m、深度457.5m 及び深度475.5mの3つのケースで立坑周辺岩盤の塑性化領域が、載荷(除荷)方向に厚さ0.5m の範囲に形成された。また、埋戻し後の2つの状態における全深度で埋戻し土が塑性化すること 並びに深部ほどその範囲は小さくなることを確認した。さらに岩盤と覆エコンクリート間におい て、支保工劣化時の載荷時に最大17.8mmの隙間が生じるものの、除荷時には閉塞し、空洞が残留 することはないことを確認した。同様に覆エコンクリートと埋戻し土間においても、支保工健全 時の載荷時に最大44.2mmの隙間が生じるものの、除荷時に閉塞し、空洞が残留することがないこ とを確認した。

最後に過酷事象を模したリスクモデルとして、地震動を繰り返し載荷した場合並びに立坑周辺 の岩盤強度(粘着力)を低下させた場合における耐震影響評価を実施した。これにより、繰り返 し載荷によって岩盤の塑性領域・残留変位は大きくなるが、覆エコンクリートと埋戻し土との間 には隙間が生じないこと、岩盤と覆エコンクリートの間には当初隙間が生じるが徐々に小さくな り、7万年以降は隙間が閉塞する結果が得られた。また、岩盤強度(粘着力)を低下させた場合に は、粘着力を低下させた場合ほど、塑性領域に拡がりが認められた。なお、その場合のせん断ひ ずみは最大で1.2%程度であり、岩盤の透水性の影響は小さいものと考えられる。

以上のことから、巨大地震による地下施設閉鎖後のアクセス坑道(立坑)への影響は、深度300m 以上において周辺岩盤にEDZが生じるものの、高拘束下にあることから、透水性の急激な変化は ないと考えられる。また、過酷事象を考慮した巨大地震の繰り返しや岩盤強度の低下による条件 下においても、岩盤の塑性領域の拡大や支保工の変形が生じるものの、人工バリア並びに天然バ リアの機能が維持されることから、地層処分システムの安全性が確認できた。

4.3.3 巨大地震・断層活動を対象とした影響評価の試行

ここでは、地震・断層活動を例に、過酷事象を評価するための、図4.3.1-1に示した一連の手順 にしたがって、影響評価の試行を行うとともに、試行を通じた手順の適用性の確認、及び課題の 抽出を目的とした。具体的には、過酷な影響の生じる状況を、安全機能の劣化・喪失の観点で分 析した上で、抽出された過酷な状況について、影響の大きさを分析するとともに、個別現象研究 の知見を踏まえて各条件やその組み合わせの起こりにくさを効果的に論証・提示するための手法 をさらに具体化しつつ、それらの試行を通じて手法や考え方の適用性を確認した。

(1) 過酷な影響の生じる状況の分析(安全機能の劣化・喪失の分析)

ここでは、安全機能を軸に地震・断層活動に係る個別現象研究の成果を整理し、過酷事象に至 る道筋・条件(過酷事象に至る可能性のあるシナリオの候補)を探索・具体化した。4.3.1項で示 したように、地震・断層活動に係るさまざまな現象の中から、過酷事象(たとえば100mSvを超え る状況)に関係し得る現象やその条件を効果的に絞り込むためには、安全機能の劣化・喪失に着 目した感度解析が有効である。一方、こうした安全機能の劣化・喪失の組み合わせ方や順番には さまざまなバリエーションがあるため、それらの中から地震・断層活動に関係する、「意味のあ る」組み合わせや順番のみを、系統的に抽出できるようにする必要がある。そこで平成29年度は、 地震・断層活動に起因する処分システムへの影響を、①影響の種類、②影響が及ぶ部分、③影響 の広がりの3つの観点に区分した上で(図4.3.3-1a)、それらの考え得るパターンと組み合わせ 方のバリエーションを、マトリックス表等を用いて整理することで、地震・断層活動に起因する 過酷な状況を、系統的に抽出できると考えた。こうした分析により抽出される過酷な状況に対し て、安全機能の劣化・喪失の分析を行うことで、「意味のある」安全機能の劣化・喪失の組み合わ せを、より効果的に抽出できる可能性がある。以下では、3つの観点に着目した地震・断層に起 因する過酷な状況の分析と、それを踏まえた安全機能の劣化・喪失の分析の試行を通じて、手法 の適用性を確認した。

1) 地震・断層に起因する過酷な状況の分析

ここでは、断層に起因する過酷な状況を体系的に分析するとともに、分かりやすく示すために、 処分システムに及ぶ可能性のある過酷な状況を、①影響の種類、②影響が及ぶ部分、③影響の広 がりの3つの観点を設定した上で、発生し得る影響のバリエーションを、①~③の組み合わせで 表現することとした。このうち、①影響の種類は、断層や亀裂の発生やそれらの変位等の力学的 影響、亀裂や断層を通じた水みちの形成等の水理学的影響、さらに地下水水質の変化等の化学的 影響に区分される。また ②影響が及ぶ部分は、バリアの外側からサイト近傍、周辺母岩、緩衝 材、オーバーパック・ガラス固化体に区分できる。さらに、③影響の広がりは、空間的な広がり をもつ処分場の中での影響の広がりであり、処分場全域に及ぶ影響や局所的な影響等のバリエー ションがある。処分場全体が受ける影響は、上記の①や②の観点で定義される単一の廃棄体に対 する影響を、③の影響の広がりで積分することで算出される。ここでは、問題をよりシンプルに 取り扱うために、まず①と②の観点について単一の廃棄体がうける影響に着目することとした。

地震・断層活動に伴う影響は、バリアの外側からの影響がバリアの内側に及ぶこと、断層に起 因する水理学的な影響は、断層や亀裂の発生等の力学的な影響の発生が前提条件になること、さ らに、断層に起因する化学的な影響は、水みちの形成等の水理学的影響の発生が前提条件になる ことを踏まえると、影響が及ぶ順番や影響の種類の重なり方のパターンが限定されるため、断層 に起因して発生し得る影響の特徴のバリエーションは、「①影響の種類」の重なり方と「②影響 が及ぶ部分」との組み合わせで系統的に表現することができる(図4.3.3-1のb)ここでは、①影 響の種類のパターンとして、力学的影響(1)と、(1)に起因する水理学的影響(2)、さらに(2)に 起因する化学的影響(3)の3パターンを、②影響が及ぶ部分のパターンとして、断層活動は生じる ものの、サイト近傍に影響が及ばない状態(A)から、オーバーパック及びガラス固化体まで影響 が及ぶ状態(E)までの5パターンを考慮し、これらの組み合わせとしてA1~E3までのバリエーションが抽出された。



図4.3.3-1 地震・断層活動に係る影響分析の観点(a)とそれらのバリエーション(b)

なお、振動影響評価等の個別現象研究の成果(3.3.2節参照)や、バリア性能や安全機能の劣化・ 喪失を考慮した感度解析結果(日本原子力研究開発機構,2016)を踏まえると、断層の変位によ る力学的な影響が周辺母岩に及ばないケースにおいては、安全機能の顕著な劣化や喪失を想定す ることは困難であることから、以下では「断層による直接的な影響」に相当するC1~E3の9種類に ついて、分析を進めた。

2)安全機能の劣化・喪失の組み合わせの分析

ここでは、1)で抽出された断層の直撃による天然バリア及び人工バリアへの直接的な影響を対象とする9種類のバリエーションについて、「①影響の種類」と「②影響が及ぶ部分」との組み合わせに対応する安全機能の劣化・喪失の組み合わせを整理した。なお本試行で対象とする処分場概念は、第2次取りまとめ(核燃料サイクル開発機構,1999c)において示された地層処分システ

ムとした。したがって、バリアの構成、人工バリアの幾何形状等は、第2次取りまとめの設定に準 拠するものとし、対象とする安全機能は、第2次取りまとめで設定された安全機能を考慮した。さ らに、期待される安全機能の時間的な変遷については、第2次取りまとめのレファレンスケースに おける設定を考慮した(図4.3.3-2)。

<u> </u>	処分場閉鎖後経過時間 [y]						
ハリア補成	10 ⁰	10 ¹	10 ²	10 ³	104	10 ⁵	
オーバー	核種の閉	じ込め					
パック	化学的な	緩衝性					
ガラス固化体	核種の溶	出を抑制					
	低透水性						
經年十	溶解度制	退					
雨友 (聖) 化/	コロイド	・微生物					
	収着・拡	 牧					
国初学般	移行抑制と希釈・分散						
问赵有筮	人工バリアの設置環境と長期的な安定性						
基本的な機能(レファレンスケースにおいて核種移行の観点から期待)							

潜在的な機能(他の機能が予期せずに喪失した場合にバックアップとして期待)



なお、期待される安全機能の時間的な変遷を踏まえると、想定される状況と安全機能の劣化・ 喪失の組み合わせは、代表的な時間枠ごとに行う必要がある。ここで、ガラス固化体による溶出 抑制や、オーバーパックによる閉じ込めの各機能が期待できる閉鎖後1000年程度までの期間を考 慮すると、想定される過酷な状況と安全機能の劣化・喪失の組み合わせとの関係は、図4.3.3-3 のように整理できる。このうちC1~C3は、力学的な影響が周辺母岩まで及ぶケース群であり、C2 ではそれに起因する母岩の移行遅延(低透水)機能が、さらにC3では、それによって母岩の移行 遅延(収着)機能が劣化する状態を示している。一方、D1~D3は、力学的な影響が緩衝材まで及 ぶケース群であり、D1では緩衝材の厚さの減少によって、母岩及び緩衝材の移行遅延(低透水及 び収着)の機能が低下する状態であり、D2はそれに加えて母岩及び緩衝材に水理学的な影響が及 ぶことで、移行遅延(低透水)が劣化または喪失する状態を示す。さらにD3は、上記加えて化学 的な影響が母岩及び緩衝材に及ぶことで、移行遅延(収着)機能が喪失する状態を示す。さら に、E1~E3は、力学的な影響がオーバーパック及びガラス固化体まで及ぶケース群であり、この うちE1は母岩による移行遅延機能の劣化と、緩衝材を短絡するパスの形成による緩衝材の威光遅 延機能の喪失、さらにはガラスへの力学的な影響(ガラス表面積の増加)による溶出抑制機能の 劣化を示したケースである。また、E2はそれらに起因する水理学的な影響が、母岩、緩衝材、オ ーバーパック及びガラス固化体まで及ぶことで、これらの移行遅延(低透水)が喪失する状況で ある。さらに、E3は、それらに化学的な影響が加わることで、各領域の移行遅延(収着)を含む 全ての安全機能が喪失する状態を示している。



図4.3.3-3 地震・断層活動で発生する状況(a)と安全機能の劣化・喪失の組み合わせ(b)

(2) 過酷事象候補の分析

ここでは(1)で具体化された過酷につながる可能性のある状況と安全機能の劣化・喪失の組み 合わせ(以下、過酷事象の候補という)について、「影響の大きさ」と「発生条件」の観点から分 析を行い、両者を統合することで、マトリックス表で想定されている各過酷事象の候補(マトリ ックスの各セルに相当)の発生可能性や起こりにくさを分析した。

1)影響の大きさの分析

ここでは(1)で具体化した過酷な状況(マトリックス表の各セルに相当)に対応する安全機能 の劣化・喪失の組み合わせを考慮した感度解析を実施し、各状況の影響の大きさを把握した。具 体的には、第2次取りまとめにおけるバリア構成を踏まえ、閉鎖後1000年程度までの比較的初期に おいて安全機能が期待される、ガラス固化体、オーバーパック、緩衝材、周辺母岩を対象に、(1) で定義した各バリアの安全機能の劣化・喪失の組み合わせを考慮した核種移行解析を実施した。 なお、モデル、パラメータ、対象核種については第2次取りまとめのレファレンスケースに準拠し た。

次に、安全機能の劣化・喪失の解析上の取り扱いについて述べる。解析では、安全機能の劣化 や喪失をどのようなパラメータの組み合わせで取り扱うかによって、結果が大きな幅をもつ。こ こでは、(1)で定義した各セルの過酷な状況について、影響の観点から棄却できるかどうかを概括的に判断するために、個別現象研究等の知見を踏まえて、可能な限り保守的な設定となるよう に配慮した。本解析における安全機能の劣化・喪失の取り扱いを、表4.3.3-1にまとめた。

			安全機能の劣化・喪失と解析上の取り扱い					
	安全機能	パラメータ		▲ 劣化	× 喪失			
			取り扱い	設定の意味	取り扱い	設定の意味		
	101-102-1	透水量係数	【+2桁】	透水性が上昇するものの、	【+5桁】	母岩の破砕等によって顕著な		
周 辺	移行遅延 (低透水)	EDZ流量	【+2桁】	電殺または断層カワジ中 の移行遅延がある程度期 待できる状態	【+5桁】	水みちか形成され、母石のよ る移行遅延がほとんど期待で きない状態		
岩盤	移行遅延 (収着)	分配係数	当該機能の劣化は考慮せず		分配係数=0	母岩に低pHの水が流入するこ と等によって核種の収着がほ とんど生じない状態となるこ と		
	移仁版环	拡散係数	【+2桁】	緩衝材の物理的な変形に	【+10桁】	緩衝材の変形等によって、緩		
緩	移订遅延 (低透水)	緩衝材の厚さ	0.35 m	よって綾餌材の厚さか減 少するとともに、低拡散 性が低下すること	0.01 m	個材を短給するハスか形成され、移行経路上に緩衝材が存在しない状態となること		
御材	101-1021	分配係数			分配係数=0	緩衝材中に低pHの水が流入す		
	移行遅延 (収着)	溶解度	当該村	機能の劣化は考慮せず	全核種可溶性	ること寺によう(核種の収着 がほとんど生じない状態とな ること		
パー ツバー クー	閉じ込め	核種の閉じ込 め期間	当該村	機能の劣化は考慮せず	100年	オーバーパックが早期に破損 し、閉じ込め性能が閉鎖後 1000年以前に失われること		
ガラス固化体	溶出抑制	ガラス溶解速 度	【+1桁】	断層の変位によって、ガ ラスと母岩が接触、物理 的に破損することで、ガ ラスの溶解速度が増加す ること	【+3桁】	左記に加え、温度上昇やpHの 低下等の熱的・化学的影響が 及ぶことにより、ガラスの溶 解速度がさらに増加すること		

表4.3.3-1 感度解析における安全機能の劣化・喪失の取り扱い

【】第2次取りまとめレファレンスケースにおける設定値からの変更を桁数で表示

このうち、周辺母岩による核種移行遅延(低透水)機能については、母岩の破砕等によって顕 著な水みちが形成され、母岩による移行遅延(低透水)機能がほとんど期待できない状態を、「機 能が喪失した状態」とする一方、母岩の破砕等によって透水性は増加するものの、亀裂または断 層ガウジ中の移行遅延がある程度期待できる状態を「機能が劣化した状態」とし、それらを透水 量係数及びEDZ流量の各パラメータの変化として取り扱うこととした。具体的には、平成28年度に 実施した透水係数の整理結果(情報共有シート参照)(日本原子力研究開発機構,2017)を踏ま え、安全機能の「劣化」及び「喪失」に相当するパラメータの変化を、それぞれ第2次取りまとめ のレファレンスケースに対して2桁及び5桁増加させた状態を考慮した。

周辺母岩による移行遅延(収着)については、母岩に低pHまたは高温の地下水が流入すること 等によって、母岩中の収着による移行遅延機能がほとんど期待できない状態を、「機能が喪失し た状態」とし、核種の緩衝材中での収着による遅延は考慮しない(全核種収着なし)状態を考慮 した。

緩衝材による移行遅延(低透水)については、緩衝材の変形等によって、緩衝材を短絡するパ スが形成され、核種が瞬時に緩衝材中を移行し緩衝材外側へ到達する状態を「機能が喪失した状 態」とし、解析上は、瞬時に緩衝材外側に到達させるために、1.0×10¹⁰ [m²/y]という極めて大き な拡散係数を設定した。一方、緩衝材の変形等によって、緩衝材の厚さが減少するとともに、物 理的な変質によって低透水性が低下した状態を「機能の劣化した状態」とし、解析上は、緩衝材 の厚さを第2次取りまとめの半分の0.35mにするとともに、拡散係数を2桁高い値に設定した。

緩衝材による移行遅延(収着)については、緩衝材中に低pHまたは高温の地下水が流入するこ と等によって、核種の収着による移行遅延や、溶解度制限による核種の沈殿がほとんど生じない 状態を「機能が喪失した状態」とし、核種の緩衝材中での収着による遅延は考慮しない(全核種 収着なし)ことに加え、すべての核種を可溶性核種として取り扱った。

オーバーパックによる閉じ込めについては、期待通り閉鎖後1000年間オーバーパックによる核 種の閉じ込め機能が維持される状況を「健全」な状態とする一方、閉鎖後1000年以前(ここでは 閉鎖後100年を想定)にオーバーパックの閉じ込め機能が失われる状態を機能が「喪失」する状態 とした。

ガラスによる溶出抑制については、断層の変位によって、ガラス固化体と母岩が接触すること で、ガラス固化体が物理的に破損するとともに、ガラスの表面積が増加することで、ガラスの溶 解速度が増加する状態を「機能が劣化した状態」として考慮した。さらに、上記に加え、温度上 昇やpHの低下等の熱的・化学的影響が及ぶことによって、ガラスの溶解速度がさらに増加する状 態を「機能が喪失した状態」として考慮した。解析上の取り扱いとしては、2 次取りまとめで考 慮されているガラス溶解速度(ガラスの寿命約70000 年)を1桁増加させた状態を「機能が劣化し た状態」とする一方、既往の浸出の結果等(たとえばInagaki et al. (2012)など)を踏まえて、 さらに2桁増加させた状態を「機能が喪失した状態」とした。

解析は、GoldSimによる第2次取りまとめレファレンスケースの安全評価モデル(仲島ほか,2009) を用いて、本検討での解析ケース及びパラメータの設定を反映して実施した。なお、地質環境や 生活圏の変遷については考慮していない。

図4.3.3-4aには、設定した解析ケースに対する解析結果を示す。本図の結果は、単一のガラス 固化体に対する母岩からの核種移行率に、線量換算係数を乗じることで被ばく線量を算出し、そ の最大値と支配核種を示したものであり、図の上段は閉鎖後100年を、下段は閉鎖後1000年を考慮 したケース群である。これらの結果は、すべての安全機能の喪失を考慮したケースE-3においても、 閉鎖後100年及び閉鎖後1000年における廃棄体1体あたりの最大被ばく線量はそれぞれ5.8及び 1.7mSv/yであり、いずれも本研究での過酷事象のめやすとなる100mSv/yを大きく下回った。この ため、図4.3.3-4aのマトリックスで想定される過酷な状況が、過酷事象に至るかどうかを考慮す るためには、こうした影響が複数の廃棄体に同時に及ぶこと、すなわち影響の空間的な広がりを 別途考慮する必要がある。そこで、C-1~E-3の各ケースについて、最大被ばく線量が100mSv/yを 超えるために必要となる廃棄体数を算出し、前出のマトリックスに示した(図4.3.3-4b)。この うち、廃棄体数が4万体を超えるセルは、想定される影響が処分場全域に及んでも過酷な状況に至 らない」ことを示している。一方、廃棄体数が200体を超えるセルは、影響が処分場の広範囲に面 的に及ばない限り過酷な状況に至らないことを示している。また、それ以外のケースは、処分場 を切る対角線等の局所的に複数の廃棄体に影響が及ぶことで、過酷な状況に至る可能性があるこ とを示している。本図ではそれらを色分けして示した。これらの結果は、マトリックスで想定さ れる状況のうち、大半のケースにおいて、過酷事象に至る可能性が棄却されることを示している。 一方で、人工バリアの破損と水理学的な影響を伴うE-2やE-3では、状況により100mSv/yを超える 可能性があることを示している。



図4.3.3-4 安全機能の劣化・喪失を考慮した感度解析結果

2)発生条件の分析

ここでは、前出の「①影響の種類」と「②影響が及ぶ部分」に関するマトリックス(図4.3.3-1)を用いて想定される各状況の発生条件を分析した。このマトリックス表では、各セルの状況が 発生するための条件が、横軸の「①影響の種類」と縦軸の「②影響が及ぶ部分」の2つの観点から 示されており、各セルの状況が生じるためには、双方の条件が同時に満たされる必要がある。ま た、各観点のうち、横軸の「①影響の種類」については右の列ほど多くの、縦軸の「②影響が及ぶ 部分」については、下の行ほど多くの部分に、影響が及ぶことを同時に考慮する必要がある。図 4.3.3-5には、マトリックスの左上から右下にかけて、同時に満たされるべき条件が多くなる様子 を、具体的な条件の重なりとして視覚的に示した。たとえば、E3の状況が生じるためには、「サ イト近傍で断層活動が生じる」ことに加え、「処分場領域を断層が直撃」、「緩衝材が大きく変 形」、「ガラスが損傷」の諸条件に加え、「断層が地表への顕著な水みちとなる」こと、さらに 「水みちに沿って深部流体が流入する」ことの各条件が同時に発生する必要がある。 さらに、これらの条件と個別現象研究等の知見をリンクさせることによって、各条件の「起こ りにくさ」の論証につなげることができる。具体的には、マトリックスの「B行」の「サイト近傍 での断層活動」は、概要調査地区選定上の考慮事項の背景と技術的根拠(原子力発電環境整備機 構, 2004)等にも示されているように、適切なサイト選定によって基本的に回避される点を示す ことができる。また、「D列」の「緩衝材が大きく変形」についても、起因事象としての断層に関 する(3.3.2節)を参照することで、緩衝材やオーバーパックを変形させる規模の断層の見落とし や新生は極めて考えにくいことを示すことができる。さらに、「3列」の「水みちに沿って深部流 体が流入」についても、地下水性状の変化に関する情報共有シート(日本原子力研究開発機構, 2017)を参照することで、日本で観測されている深部地下水の中で、深部流体に由来するものが 非常に少ないことを示すことができる。こうした発生条件の分析を通じて、個別現象研究の知見 を踏まえて起こりにくさの分析に資する情報を整備した。



図4.3.3-5 起こりにくさの分析

3) 起こりにくさの分析

ここでは、1)の「影響の大きさの分析」と、2)の「発生条件の分析」の結果を統合することに より、過酷な状況の起こりにくさを分析した。具体的には、感度解析によって抽出された「過酷 な状況」であるE2やE3が発生するためには、極めて発生可能性の低い条件を同時に想定する必要 があることを、2)の「発生条件の分析」の結果によって直感的に確認することができる。このう ち、E3よりも発生条件の少ないE2については、別途影響の空間的な広がりを考慮することで、処 分場の大半が同時に変位を受ける、極めて起こりにくい状況を想定する必要がある点を示すこと ができる。このような方法により、過酷な状況が生じるためには、極めて発生可能性の低い複数 の条件を同時に想定する必要があることを系統的に整理し提示することができることを確認した。

4.4 まとめ

4.4.1 地層処分システムにおける過酷事象の概念構築

過酷事象概念構築の方法論の確立として、地層処分システムにおける過酷事象を評価し、対策 技術を検討可能なフローの確立及び、個別手順の具体化を行った。検討フローについては、昨年 度までに明らかになった課題への対応として改良を行い、個別手順についてはより汎用性のある 形で取りまとめた。これにより、検討フローの各ステップにおいて何を目的とし、どの様な行為 によって、どの様なアウトプットを得るのかについて明確化した。

過酷事象の具体化の試行による有効性の確認として、確立した検討フローに沿って試行を実施 し、その有効性の確認を行った。人への甚大な影響(結果)を起点としたアプローチの試行では、 廃棄体と人が接近する場合として、経口被ばく、吸入被ばく、外部被ばくのケース、地下水を介 する場合として、経口被ばくのケースについて、100mSvの被ばくに達する状態や安全機能の劣化 の組み合わせを明らかにした。一方、不安や懸念(原因)を起点としたアプローチの試行では、 シンポジウム等において寄せられた意見を基に一般公衆が抱く不安や懸念を整理するとともに、 それに関連すると考えられる発端事象を整理した。また、当該発端事象を起点として、処分場の 状態に変化を生じる可能性のある地質環境の連鎖を可能な限り抽出した。さらに、それらと安全 機能との対応付けをまとめた懸念事項リストを整理した。上記2つのアプローチの結果を踏まえ、 過酷事象の描出を行った(廃棄体と人が接近する場合として、経口被ばく、吸入被ばく、外部被 ばくのケース、地下水を介する場合として、経口被ばくのケース)。過酷事象の描出においては、 主要なパラメータについて、100mSvの被ばくに達するか否かのバウンダリ分析を行い、過酷事象 となり得る範囲を明確化した。上記で描出した過酷事象を基に、重要度評価を実施し、優先順位 が高いと判断された過酷事象に対して、対策技術の検討を行った。

また、本評価に係る表現方法の検討として、地層処分システムにおける過酷事象の検討は、全 く新しい試みであるため、わかりやすくかつ誤解のない様に表現することが肝要である。そこで、 予備知識の無い人に対しても理解しやすい様、工夫した説明資料の作成を行った。

以上の検討を通じて、地層処分システムにおける過酷事象を効率的、効果的に抽出するための 評価フローを構築し、個別手順の具体化を行うとともに、試行を通じてその有効性について確認 することができた。

4.4.2 巨大地震・断層活動を事例とした評価技術開発

(1) 巨大地震・断層活動を対象とした評価手法の開発

平成28年度までに構築した一連の評価手順を踏まえ、感度解析の起点となる安全機能の劣化・ 喪失の組み合わせや順番等のバリエーションを系統的に設定する方法や、発生条件や発生可能性 を分析する方法を具体化するとともに、新に具体化した分析等を、一連の評価手順に反映した。

(2)巨大地震・断層活動に関連した個別現象の調査・評価

1) 起因事象としての断層の特性

断層が起因となる過酷事象評価において、地層処分場を直撃する可能性のある地震規模として、 M6.5~M8.0の地震に着目し、過去に発生した内陸地震の発生回数、活断層との関連等、内陸地震 の発生過程、断層の発達過程等に関する文献調査を実施した。その中で考え得る最悪の想定は、 M8.0規模の断層が水平に地層処分場を直撃した場合であり、人工バリア、天然バリアともに安全 機能が喪失する可能性が考えられる。ただし、内陸地震に関する文献調査を実施した結果、M6.5 以上の内陸地震の多くが活断層と関連またはその近傍で生じていること、また、M8.0規模の地震 の多くは、神戸-新潟歪集中帯、中央構造線などの大規模な活断層が密に分布する地域で発生し ていることから、従来の断層の回避条件を満足すれば、M6.5以上の地震を発生させるような断層 が地層処分場を直撃する可能性は低いことがわかった。そのうえで地層処分場を直撃する断層を 現実的に想定するとすれば、連続性の低い既存の断層を連結するような断層であり、2000年鳥取 県西部地震(M7.3)の事例が参考になると考えられ、これらの情報をまとめ過酷事象評価のため の知見として整備した。

2) 断層のずれによる人工バリアのせん断変形の影響

巨大地震・断層活動を事例としたシナリオとして、断層のずれにより岩盤とオーバーパックが せん断衝突して、さらに大きな断層ずれが生じた場合のオーバーパックの破損の有無及びガラス 固化体と母岩の接触の有無を評価するために、処分坑道径等の大きな断層ずれが生じた場合の断 層模擬せん断衝突模型実験を実施した。模型実験結果により、模擬オーバーパックが模擬岩盤に 食い込み、模擬岩盤に塑性変形が生じたものの模擬オーバーパックには大きな変化は見られなく、 模型実験の再現解析でも同様の結果となった。また、国内最大規模の地震を上限としたM6.5~M8.0 の主断層ずれによる直撃及びM8.0の主断層近くに生じる副断層ずれによる直撃を想定した実寸法 人工バリアの大変形効果を考慮した非線形せん断衝突解析を実施し、この解析結果によりオーバ ーパックの破損の有無及びガラス固化体と母岩の接触の有無を判断して得られた知見を、性能評 価のシナリオ構築のインプットとして反映した。

3) 巨大地震動による人工バリア・処分施設への影響

今年度は、埋戻し材としてベントナイト系材料が使用されることを想定した解析により、日本 最大級の地震を参照して策定された地震動を用いた地下施設(アクセス坑道(立坑))閉鎖後の 耐震影響評価を実施し、地震影響解析により「埋戻し前」、「埋戻し後(支保工健全時)」、「埋 戻し後(支保工劣化時)」の3つの状態に対して地震力(加速度)を与えて耐震影響評価を行っ た。その結果、いずれも深度300m以深で載荷(除荷)方向に厚さ0.5m立坑周辺岩盤の塑性化領 域が形成された。また、埋戻し後の2つの状態(支保工健全時及び劣化時)において、全深度で 埋戻し土が塑性化すること並びに深部ほどその範囲は小さくなることを確認した。さらに岩盤と 覆エコンクリート間において、支保工劣化時の載荷時に最大17.8mmの隙間が生じるものの、除荷 時には閉塞し、空洞が残留することはないことを確認した。同様に覆エコンクリートと埋戻し土 間においても、支保工健全時の載荷時に最大44.2mmの隙間が生じるものの、除荷時に閉塞し、空 洞が残留することがないことを確認した。さらに過酷事象を模したリスクモデルとして、地震動 を繰り返し載荷した場合並びに立坑周辺の岩盤強度(粘着力)を低下させた場合における耐震影 響評価を実施した結果、繰り返し載荷によって岩盤の塑性領域・残留変位は大きくなるが、覆工 コンクリートと埋戻し土との間には隙間が生じないこと、岩盤と覆工コンクリートの間には当初 隙間が生じるが徐々に小さくなり、7万年以降は隙間が閉塞する結果が得られた。また、岩盤強度 (粘着力)を低下させた場合には、粘着力を低下させた場合ほど、塑性領域に拡がりが認められ

た。なお、その場合のせん断ひずみは最大で1.2%程度であり、岩盤の透水性の影響は小さいもの と考えられる。

以上のことから、巨大地震による地下施設閉鎖後のアクセス坑道(立坑)への影響は、深度300m 以上において周辺岩盤にEDZが生じるものの、高拘束下にあることから、透水性の急激な変化はな いと考えられる。また、過酷事象を考慮した巨大地震の繰り返しや岩盤強度の低下による条件下 においても、岩盤の塑性領域の拡大や支保工の変形が生じるものの、人工バリア並びに天然バリ アの機能が維持されることから、地層処分システムの安全性が確認できた。

(3) 巨大地震・断層活動を対象とした影響評価の試行

(1) で具体化した一連の評価手順の試行を行った。具体的には、地震・断層活動に起因する過 酷な状況を、より効果的に探索・抽出するために、過酷な状況を、①影響の種類、②影響が及ぶ 部分、③影響の広がりの観点でのバリエーション及び組み合わせの想定により分析した。このよ うな分析と、安全機能の劣化・喪失を考慮した感度解析を組み合わせることで、過酷事象の起こ りにくさを系統的に整理して提示できる見通しを得た。具体的には、過酷な状況が生じるために は、極めて発生可能性の低い複数の条件を同時に想定する必要があることを系統的に整理し提示 できるようになった。

参考文献

- Abaqus(2016) : Abaqus finite element system, Dassault Systèmes Simulia Corp., Providence, RI, USA.
- 青柳和平,石井英一,近藤桂二,津坂仁和,藤田朝雄(2015):幌延深地層研究所における三軸圧 縮試験による岩石強度特性の検討, JAEA-Research 2015-001.
- 崔鈺坤,登坂博行,小島圭二(1999):セグメント構造を考慮した断層破砕帯の形態解析-久慈地 下石油備蓄基地の断層破砕帯をデータ例として-,応用地質,40, pp.207-219.
- 中央防災会議(2017):南海トラフ沿いの地震観測・評価に基づく防災対応のあり方について, http://www.bousai.go.jp/jishin/nankai/taio_wg/pdf/h290926honbun.pdf.
- FLAC3D 6.00(2017) : Itasca Conputing Group, Inc., 2017.
- 福井勝則,羽柴公博,佐藤稔紀,桑原和道,高山裕介(2015):結晶質岩を対象とした長期岩盤挙 動評価手法に関する研究(2014年度委託研究), JAEA-Research 2015-015.
- 原子力安全基盤機構(2005):金属キャスク構造健全性解析に関する報告書(平成16年 度), JNES/SAE05-103, 平成17年12月.
- 原子力発電環境整備機構(2004):高レベル放射性廃棄物地層処分の技術と安全性-「処分場の概要」 の説明資料-, NUMO-TR-04-01.
- 原子力発電環境整備機構(2001):地層処分事業の安全確保(2010年版)一確かな技術による安全 な地層処分の実現のために一,NUMO-TR-11-01, pp. 5-69 - 5-76.
- 原子力発電環境整備機構(2010):概要調査地区選定上の考慮事項の背景と技術的根拠,NUMO-TR-00-01.
- 原子力発電環境整備機構(2011):地層処分事業の安全確保(2010年度版) 確かな技術による安 全な地層処分の実現のために-, NUMO-TR-11-01.
- 原子力安全推進協会 敷地内断層評価手法検討委員会(2013):原子力発電所敷地内断層の変位に対 する評価手法に関する調査・検討報告書, JANSI-FDE-01 rev.1, 平成25年9月.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター(2014):平成25年度管理型処分技術調査等事業地下空 洞型処分施設閉鎖技術確証試験 報告書,平成26年3月,公益財団法人 原子力環境整 備促進・資金管理センター.
- 服部康夫,須藤仁,土志田潔,平口博丸(2016):数値シミュレーションによる降下火山灰の輸送・ 堆積特性評価法の開発(その2)-気象条件の選定法およびその関東地方での堆積量・気 中濃度に対する影響評価-.
- 平井卓,棚井憲治,菊池広人,鈴木英明,高治一彦,大沼敏(2003):断層ずれに伴う人工バリア の力学的挙動評価, JNC TN8400 2003-009.
- 廣野哲朗,小村健太朗,藤本光一郎,伊藤久男,ジェームズモリジロウ,佐藤比呂志(2013):断層 掘削研究によって明らかになった地震時の断層滑り挙動とその物理化学的側面,地学雑 誌, Vo122, No. 2, pp. 323-342.
- IAEA(1987) : Exemption of Radiation Sources and Practices from Regulatory Control, IAEA-TECDOC-401.
- IAEA (2000) : Generic Procedures for Assessment and Response during Radiological Emergency,

IAEA-TECDOC-1162.

- IAEA(2001) : Generic Models for Use in Assessing the Impact of Discharges of Radioactive Substances to the Environment, Safety Reports Series No. 19.
- 茨城県(2011):湖沼の概要,

https://www.pref.ibaraki.jp/doboku/gesui/kikaku/gesuidoka/koshoukyou/documents
/koshou_gaiyou.pdf

ICRP(2007): The 2007 Recommendations of the International Commission on Raiological Protection, ICRP Publication 103, Annals of the ICRP, 37, (2-4).

飯尾能久(2010):内陸地震の発生過程の解明,自然災害科学,J.JSNDS, 28(4), pp. 284-298.

Inagaki, Y., Makigaki, H., Idemitsu, K., Arima, T., Mitsui, S., and Noshita, K. (2012) Initial dissolution rate of a Japanese simulated high-level waste glass P0798 as a function of pH and temperature measured by using micro-channel flow-through test method, Journal of Nuclear Science and Technology, 49, 438-449.

岩波光保,渡辺健,横田弘,二羽淳一郎(2003):コンクリートの局所的圧縮破壊現象とその評価 手法,港湾空港技術研究所報告 第42巻 第3号,2003年9月.

- 地震調査研究推進本部 地震調査委員会(2002):鳥取県西部地震の観測記録を利用した強震動評価 手法の検証について、地震調査研究推進本部 地震調査委員会,平成14年10月.
- 地震調査研究推進本部 地震調査委員会(2009): 庄内平野東縁断層帯の長期評価の一部改訂について, 地震調査研究推進本部 地震調査委員会, 平成21年10月.
- 地震調査研究推進本部 地震調査委員会(2016):震源断層を特定した地震の強震動予測手法(「レ シピ」), 地震調査研究推進本部 地震調査委員会,平成28年6月.
- 地震調査研究推進本部 地震調査委員会(2017):地震に関する評価,主要活断層帯の長期評価,地 震調査研究推進本部 地震調査委員会,2017年.
- 垣見俊弘(2010):活断層の成熟度について、活断層研究、32、pp. 73-77.
- 核燃料サイクル開発機構(1999a): 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1 わが国の地質環境, 核燃料サイクル 開発機構, JNC TN1400 99-021.
- 核燃料サイクル開発機構(1999b):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,サイクル機構技 術資料, JNC TN1400 99-022.
- 核燃料サイクル開発機構(1999c):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3 地層処分システムの安全評価,サイクル 機構技術資料, JNC TN1400 99-023.
- 核燃料サイクル開発機構(1999d): 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-別冊 地層処分の背景,サイクル機構技術資料, JNC TN1400 99-024.
- 神奈川県 地震被害想定調査(2015):神奈川県ホームページ,くらし・安全・環境,防災と安全, 防災・消防,計画・調査等,地震防災に関する調査結果など,地震被害想定調査報告書,
第2章 想定地震・地盤モデル・震源モデル, 平成27年3月.

- 金子岳夫,小山俊博,鈴木康正,加藤和之,久米田正邦,高橋一憲(2005):堆積軟岩のひずみレベルと透水特性に関する考察,土木学会第34回岩盤力学に関するシンポジウム.pp.89-96, 2005.
- 活断層研究会(1991):新編 日本の活断層,東京大学出版会.
- 加藤誠(2003):地球環境調査計測事典 第2巻陸域編② 第8編地下水 第4章地下水流動調査法 第1 節単孔を利用した地下水流動調査法,竹内 均監修,フジ・テクノシステム,pp.587-592.
- 経済産業省 総合資源エネルギー調査会 電力・ガス事業分科会 原子力小委員会 原子力の自主的 安全性向上に関するワーキンググループ(2013):総合資源エネルギー調査会基本政策分 科会 第1 回会合 資料1 平成25年7月.
- 経済産業省 総合資源エネルギー調査会 電力・ガス事業分科会 原子力小委員会 原子力の自主的 安全性向上に関するワーキンググループ(2014):原子力の自主的・継続的な安全性向上 に向けた提言、平成26年5月.
- 気象庁(2017):震源データ, http://www.data.jma.go.jp/svd/eqev/data/bulletin/hypo.html
- Kitagawa.Y. and Kano.Y. (2016): Changes in permeability of the Nojima fault damage zone inferred from repeated water injection experiments, Earth, Planets and Space, 68:185.
- 国土交通省(2017):国土数値情報河川データ,

http://nlftp.mlit.go.jp/ksj/jpgis/datalist/KsjTmplt-W05.html

- コンクリート標準示方書(2007):コンクリート標準示方書 設計編, 土木学会, 2007.
- Lowe, J. and Walker, M. (1997) : Reconstructing Quaternary Environments, London: Harlow : Longman, 446p.
- 松田時彦(1975):活断層から発生する地震の規模と周期について、地震(Ⅱ),第28巻,pp.269-283.
- 松田時彦(2005):鳥取県西部地震(2000年10月)と山陰地方の地震活動-その特異性の検討,活断 層研究, 25, pp. 109-116.
- 宮城磯治(2007):高レベル放射性物質の廃棄に関する本格研究 現在火山が無い場所は,将来も火山岩無いのか?,産総研Today, Vol.7, No.2, pp.14-15.
- 文部科学省(2012):放射線を放出する同位元素の数量等を定める件(平成十二年科学技術庁告示第 五号),文部科学省告示第五十九号,最終改正 平成二十四年三月二十八日.
- 村上裕晃(2016):西南日本における深部流体の特徴と地表付近での挙動について、山口大学大学 院理工学研究科、博士論文.
- 長野県(2016):主要湖沼の概要,

http://www.pref.nagano.lg.jp/seikatsuhaisui/infra/suido-

denki/gesuido/documents/gaiyou_1.pdf

- 内閣府中央防災会議(2006a):1891濃尾地震報告書,災害教訓の継承に関する専門調査会,内閣府 中央防災会議,平成18年3月.
- 内閣府中央防災会議(2006b):東南海、南海地震等に関する専門調査会、中部圏・近畿圏の内陸地

震の震度分布等について、検討資料集、断層のモデル化、平成18年12月.

- 仲島邦彦,小尾繁,蛯名貴憲,江橋健,稲垣学(2009):GoldSimによる第2次とりまとめレファレンスケースの安全評価モデルの構築,JAEA-DATA/Code2009-009.
- 中村教博,大槻憲四郎,鹿島雄介,遠藤渓,中里翔,石山達也,今泉俊文,越谷信(2008):岩手・ 宮城内陸地震の変動地形と餅転―細倉構造帯,日本地質学会学術大会要旨,第115年学術 大会(2008秋田).
- 日本アルミニウム協会(2001):社団法人日本アルミニウム協会編,アルミニウムハンドブック(第 6版),2001年.
- 日本ダム協会(2017):ダム便覧2017,

http://damnet.or.jp/Dambinran/binran/TopIndex.html

- 日本原子力学会(2013):日本原子力学会標準 原子力発電所の出力運転状態を対象とした確率論 的リスク評価に関する実施基準(レベル1PRA編)
- 日本原子力学会(2014):日本原子力学会標準 外部ハザードに対するリスク評価方法の選定に関 する実施基準:2014, AESJ-SC-RK008:2014.
- 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 処分システム評価確証技 術開発 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 処分システム評価確証技 術開発 報告書.
- 日本原子力研究開発機構(2016):平成27年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技 術開発 報告書.
- 日本原子力研究開発機構(2017):平成28年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技 術開発 報告書.
- 日本原子力研究開発機構(2017a):緩衝材基本特性データベース,

https://bufferdb.jaea.go.jp/bmdb/

- 日本原子力研究開発機構(2018):平成29年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開 発事業 処分システム評価確証技術開発 報告書.
- 日本原子力研究開発機構(2018):温泉地化学データベース,

https://www.jaea.go.jp/04/tono/siryou/dbghs/dbghs.html

- NRC(2009) : Guidance on the Treatment of Uncertainties Associated with PRAs in Risk-Informed Decision Making (NUREG-1855)
- OECD/NEA(2002): Features, Events and Processes (FEPs) for Geologic Disposal of Radioactive Waste: An International Database.
- 岡田篤正(2002):山陰地方の活断層の特徴,活断層研究, 22, pp. 17-22.
- 大野博之,小島圭二(1988):岩盤中の割れ目系に見られるフラクタル,応用地質,29(4), pp.11-18.
- ポリプラスチックス(2016): POM ポリアセタール樹脂, POM M90-44 物性表, ポリプラスチック ス株式会社, 2016年.
- 斎藤雄也,棚井憲治,菊池広人,平井卓,西村繭果(2008):断層ずれに伴う人工バリアの力学的

挙動評価 (Ⅱ), JAEA - Research 2008-010.

- 酒井隆太郎・武田聖司・木村英雄・松葉久(2011):地質・気候関連事象に関するFEPデータベースの整備-隆起・沈降・地震活動・気候変動-, JAEA-Data/Code2011-005, 107p.
- 櫻井寿之,宮脇千晴,箱石憲昭(2012):山地河川の流量と川幅の関係について -ダム貯水池のデ ータから-,土木学会環境水理部会研究集会.

産業技術総合研究所(2007a):暴露係数ハンドブック(呼吸率).

- 産業技術総合研究所(2007b): 概要調査の調査・評価項目に関する技術資料-長期変動と地質環境の科学的知見と調査の進め方-,産業技術総合研究所地質調査総合センター研究資料集, No. 459.
- 産業技術総合研究所(2013):平成24年度核燃料サイクル施設安全対策調査 放射性廃棄物の地層 処分安全技術調査等のうち地層処分に係る地質評価手法等の整備 平成24年度事業報 告書.
- 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア(2014):平成25年度 地質・気候関連事象の将来予測 における不確実性の検討, 37p.
- 産業技術総合研究所(2017):活断層データベース,

https://gbank.gsj.jp/activefault/index_gmap.html

- Sato, H. and Taniguchi, H. (1997): Relationship between crater size and ejecta volume of recent magmatic and phreato-magmatic eruptions: Implications of for energy partitioning, Geophysical Research Letters, 24, 3, pp. 205-208.
- 志知昌人, 伊藤睦, 水野英二(2005):三軸圧縮下におけるコンクリートの応力--ひずみ関係の定 式化,土木学会第60回年次学術講演会,平成17年9月.
- 鹿野和彦(2016):島根半島佐波湾における中期中新世浅海火砕丘の成長と爆発的噴火,日本火山 学会2016年度秋季大会講演予稿集, p. 25.

島崎邦彦(2008a):岩手・宮城内陸地震の評価,

http://www.eri.u-tokyo.ac.jp/TOPICS_OLD/Iwate2008/shimazaki-1.html

島崎邦彦(2008b):活断層で発生する大地震の長期評価:発生頻度推定の課題,活断層研究,28, pp.41-51.

多田尭,木村学(1987):千島弧南西端における衝突現象と地殻変動,地震(Ⅱ),40, pp.197-204. 高治一彦,谷口航(1999):緩衝材の動的力学特性,サイクル機構技術資料,JNC TN8400 99-042. 高橋尚子,隈元崇(2006):日本の内陸被害地震に先行する地震活動の変化と断層熟成度との関係,

活断層研究, 26, pp. 15-28.

田中和弘,井上大栄(1995):断層の定義,考え方,土と基礎,43巻,3号,pp.11-14.

- 徳永朋祥(1999):地震時の地下水変動から推定される淡路島北部地域の水理特性,応用地質,第 40巻,第2号,pp.99-106.
- トンネル標準示方書(2006):トンネル標準示方書 シールド工法・同解説,土木学会,2006.
- 東レプラスチック精工(2016): TPS-POM ポリアセタール樹脂 物性データ,東レプラスチック精工 株式会社, 2016年.
- UACJ押出加工名古屋 名古屋製作所(2015):アルミニウム合金棒A5056BD-H34の材料検査成績表,

株式会社UACJ押出加工名古屋 名古屋製作所, 2015年4月.

渡辺一徳, 星住英夫(1995): 雲仙火山地質図, 火山地質図 8, 地質調査所.

- 若杉圭一郎, 宮原要, 牧野仁史, 石黒勝彦, 澤村英範, 根山敦史, 西村和哉(2003): ガラス固化 体からの放射線量に関する検討, JNC-TN8400 2003-022.
- 若杉圭一郎,小尾繁,柴田雅博(2011):人工バリアシステムの安全機能の多重性に関する考察, JAEA-Research 2011-006.
- Woodcock. N.H. and Fischer. M. (1986) : Strike-slip duplexes, J. Structural Geology, 8(7), pp. 725-735.
- 柳澤孝一,今井久,古屋和夫,若松尚則,梅田浩司(1992):わが国を対象とした地下水流動解析 (その1)-中部日本を対象とした地下水流動解析-,動燃事業団技術報告書,PNC TN7410 92-019.

5. 可逆性と回収可能性などを考慮した地層処分システム概念の提示

5.1 目的と実施概要

わが国の地層処分計画が研究開発の段階から処分事業の段階に入った2000年の時点から、計画の 意思決定に関わるステークホルダは、地層処分の専門家中心の関係者から非専門家を含む多様な幅広 い層に取って代わってきた。地層処分が受け入れられるかどうかの判断については、研究開発の段階 では、専門家などの関係者がステークホルダの中心であったため、提供材料としては「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)などの地層処分概念の技術的成立性や安全 性に関わる「科学・技術的根拠」を提示することであった。しかし事業の段階に入り、「特定放射性 廃棄物の最終処分施設の設置可能性を調査する区域」の公募が処分事業の実施主体によって開始され たが、これまでに公式に受け入れを行った自治体が現れていない。その背景として、事業の段階に入 ってからは非専門家を含む多くの関係者がステークホルダとして計画に関与することになり、2007年 の東洋町の事例に見られるように、地層処分に対する許容の度合いは、かつて専門家が考えていたよ りも一段と難しいものであることがわかってきた。

地層処分の理解は専門家であっても容易ではない。その要因の一つは、原子力発電所など他の原 子力施設には見られない地層処分固有の特徴が存在することにある。地層処分で対象となる高レベル 放射性廃棄物は初期の放射能レベルが極めて高く、発生と同時に人間環境から隔離する必要がある。 さらに超長半減期の放射性核種も含むため、その潜在的な危険性は数万年以上にもわたり、従来の社 会システムが扱ってきた時間スケールを遥かに超えてくることから、その隔離にあたっては、従来の 地上保管といった人間が継続的に関与する方式では極めて困難となる。

このことから、人間の管理に依存しない地下深部の天然の地層(岩盤)に廃棄物の隔離を委ねる 地層処分が一つの解決策として提案されてきた(たとえば、USDOE, 1981; OECD/NEA, 1984)。またシス テムによる超長期の安全性確保を示すことについては、原子力発電所など従来の工学プラントのよう に系全体を試験的に動かしながらシステムの安全性を確認するという直接的な実証が困難となるた め、地層処分では予測に基づいて間接的に安全性を実証する方法に依存するほかない。しかし研究開 発による技術の進展や規制の強化によって安全性の向上を図っていくことは可能であるが、対象が超 長期の時間スケールに及ぶことから、どこまでいっても不確実性や未知の部分が残り、リスクはゼロ とならない。したがって、地層処分の問題解決は「科学的」な知識だけから導くことができない問題 であるという特徴を有する。このことから、超長半減期の放射性廃棄物管理の検討にあたっては、科 学が示唆する技術的な解決策を複数の政策上の選択肢にまとめた上で、どのような価値を尊ぶかとい う判断(価値選択)に基づき、そのうちのどれかを選び取ったり、あるいはそのうちのいくつかを組 み合わせたりして、暫定的な解を導き出し続ける作業を、社会を挙げて行う必要があると指摘されて いる(このように社会を挙げて答えを導いていくプロセスは「社会的合意形成」と呼ばれ、その結果 行われる決定は「社会的意思決定」と呼ばれる)(寿楽, 2016)

このような観点を取り入れ、本サブプロジェクトでは、処分計画の意思決定に関与する多様なステ ークホルダが地層処分の実施について確信を持つことができる(ステークホルダにとって納得のい く)地層処分システム概念を構築するためには、従来から行ってきた「科学・技術的根拠の提示」以 外に、社会的合意形成の視点からの「概念構築過程での意思決定プロセスの公正性の確保」が不可欠 な要素と捉え、これらを併せて処分システム概念を構築するうえで有効な方法論やそれを支援する技 術の開発および構築に必要な知見を整備することを目的として平成25年度より開始した(日本原子力

5-1

研究開発機構, 2014)。

5.2 研究開発のアプローチ

本サブプロジェクトでは、地層処分のシステム概念について多様なステークホルダが確信を持って もらえる(ステークホルダにとって納得がいく)ようにするため、提示される科学・技術的根拠の妥 当性の提示を通じて情報発信者が能力を有しているかどうかを知らしめることに加え、地層処分概念 を構築するプロセスそのものが手続き的に公正であることを確保するための手法を提示することを目 標としている。このうち、前者の「科学・技術的根拠の提示」については、これまでの地層処分研究 開発第2次取りまとめ(核燃料サイクル開発機構, 1999)など研究開発の段階から行われている従来 の手法そのものであることから、本サブプロジェクトでは、これを補完するアプローチとして、特に

「①レジリエンス的視点に基づく地層処分システムのロバスト性概念の検討」に焦点をあてた科学・ 技術的基盤を整備していくこととした。一方、後者については、ステークホルダとの話し合いにより 合意形成を図りながら概念を構築していくアプローチを採用し、そのための有効な方法論やそれを支 援する技術の開発および構築に必要な知見の整備を、「②公正性に根ざした話し合いによる合意形成 型の処分概念構築手法の開発」として取り組んでいくこととした。また、前者の「科学・技術的根拠 の提示」と後者の「概念構築過程での意思決定プロセスの公正性確保」はそれぞれ独立したものでは なく、相互に密接に連携させていくことが重要であり、特に、

- 計画段階での科学・技術的予測や(許認可等の)事前評価の妥当性を確認するためのモニタリング
- 閉鎖の意思決定を行うまでの建設・操業段階において地層処分システムの状態が初期の計画段
 階での予測や事前評価から大きく逸脱した場合の計画の可逆性や廃棄体等の回収
- 想定外の事象に対するシステムの頑健性を示すためのストレステスト

といった技術や対策は、前者の科学的・技術的根拠に基づく評価の限界を補い、後者の合意形成に至 るための鍵となる境界領域と考えられる。このような観点から、この境界領域について、本サブプロ ジェクトでは、上記①②に加え「③合意形成の促進に資するモニタリング技術等の開発」として検討 を進めてきた。

上記①から③の検討について、平成25年度よりそれぞれのテーマごとに進めてきたが、平成27年度 からは、それまでの各成果を基に、成果全体の取りまとめに向け、表5.2-1に示す枠組みに沿って検 討を進めた。

平成25年度~26年度	平成27年度~		
①レジリエンス的視点に基づく地 層処分システムのロバスト性概	(1) 閉鎖後長期安全性に関するロバスト性の 高い地層処分システムの概念構築		
念の検討	(の) 平動的空合変。推移するまでの期間にお	(3) 多様なステークホルダ	
③合意形成の促進に資するモニタ リング技術等の検討・開発	(2) 反動的女主系の種様りるまでの期間にお けるレジリエンス的取り組みの具体化	間の合意形成に向けた協 働の試行	
②公正性に根ざした合意形成型の 処分概念の構築手法の開発			

表5.2-1 成果の取りまとめに向けたアプローチ(日本原子力研究開発機構, 2016)

以下、①~③の各アプローチに沿った検討内容を5.3項に、そこで提示した手法等を活用しながら 模擬ステークホルダによる合意形成に向けた新たな処分概念構築の協働の試行結果を5.4項にそれぞ れ示す。

5.3 各アプローチに沿った検討

5.3.1 レジリエンス的視点に基づく地層処分システムのロバスト性概念の検討

(1) レジリエンスとは

レジリエンスは、複数の要素から構成されるシステム全体としての特質であり、個別の要素が機能 を喪失、消滅あるいは他のものに置換された場合でも、システム全体としての統一性を維持し、何ら かの形で機能を回復する能力のことを指す。レジリエンスの定義は必ずしも統一されている訳ではな いが、Longstaff et al. (2010)では、最も簡明なものとして次のように提案している。

レジリエンスは、ResistanceとRecoveryを組み合わせたものである。前者のResistanceとは、シス テムが外界の擾乱に対してその機能を維持する特性、即ち信頼性を指し、後者のRecoveryとは、シ ステムが機能の一部を失った時に、その障害から回復する能力を指す。

レジリエンスという概念は未だ新しく、また、関連する分野が多岐にわたることもあり、システム のレジリエンスを高めるための戦略についても様々なものがこれまで提案されている。その中で、複 数の分野で共通し比較的汎用性が高いと考えられるものとしては、以下が挙げられる(丸山ほか, 2012) (Maruyama, 2013)。

- 冗長性:人工物に多く見られる戦略であり、同じ機能を持つ複数の部品を用意しておくことにより、一部の部品の故障に対して代替の部品が機能を補完することによってシステムのレジリエンス性を確保する
- ② 多様性:生物によく見られる戦略であり、未知の脅威に対して、多様な要素のどれかが生き残る ことによって回復を可能とする
- ③ 環境適応性(適応・再生):システムの古くなった要素を、致命的になる前に壊して新たに作り 直すこと。生態系等においてよく見られる
- ④ 危機管理(変更や修正に関する柔軟性または能動的レジリエンス):組織において主として見られる戦略であり、想定外の事象が起きた場合に、その状況を正確に把握し、適切な対応をとることによって回復を早めようするものである

これらの考え方を地層処分に適用し、地層処分システムのロバスト性を向上するためのレジリエン ス的取り組みとしての課題及び具体的な方策の検討を行った。まずシステムのロバスト性を向上させ るためのレジリエンス的な取り組みについて、良好事例の情報を収集することを目的に、以下の専門 家に対するヒアリングを実施した。

- 地層処分の分野における国内外の専門家:
 - ▶ これまで、英国 (BNFL, UKAEA)、スイス (Nagra)、スウェーデン (SKB) の担当者として処分概念構築や安

全確保戦略の立案に携わった専門家及び国内で同様の知見を有する専門家

- 二酸化炭素の回収・貯蔵(CCS:Carbon dioxide Capture and Storage)分野の専門家:
 - ▶ CO2の多重のトラッピング機能の活用に関して基本的な概念構築に参加した専門家
- 他の分野の専門家:
 - ▶ 超寿命材料の開発、情報セキュリティ、防災、免疫、原子力発電所等

上記のヒアリングを実施した延べ人数は8名であり、対面又はメールにより実施した。ヒアリング では、システムのロバスト性向上のための4つのレジリエンス的取り組み(「冗長性」、「多様性」、「環 境適応性(適応・再生)」及び「危機管理(変更や修正に関する柔軟性)」)について説明を行い、各専 門分野で行われている取り組みに関連する情報を提供してもらった。

(2) レジリエンス的取り組み方策に基づく合意しやすい地層処分システム概念の構築の試行

前項の検討結果を踏まえ、システムのレジリエンス性を向上させる4つの方策(冗長性、多様性、 環境適応性(適応・再生)、危機管理(変更や修正に関する柔軟性)の観点から、以下の「合意しや すい地層処分システム」のオプション構築を試行した。その事例オプションを図5.3.1-1に示すとと もに、それぞれの考え方を表5.3.1-1に示す。



図5.3.1-1 レジリエンス的考え方に基づく合意しやすい新たな処分概念のオプション構築 (日本原子力研究開発機構, 2014)

冗長性	 炭素鋼製構造材の外周を高耐食性材料(銅、チタン、セラミック等)によって被覆した長寿命オーバーパックにより評価期間(100万年間)以上にわたって放射性物質を容器内に完全に閉じ込める 評価期間内にオーバーパックが破損する状況でも通常の多重バリアシステムによって被いてないためによりになったかなり、
	はく療運は十分広く判問される
多様性 (/公平性)	 図に示すように、全国の有望地の中から一カ所を選定するのではなく全地点に分散して小 規模の処分場を設置することで地質環境条件に応じた共通要因のリスクが低減される。こ こでの多様性の方策は、立地の観点から地域間の公平性ももたらす。
環境適応性 (適応・再生)	 ベントナイト系緩衝材とコンクリート系材料(坑道支保)の反応によって生ずる二次鉱物 によって間隙が閉塞し、安全機能(止水性及び低拡散性)が時間とともに向上する(閉塞 を促進するような材料の選定を含む)
危機管理(変更や修正に関する柔軟性)	 撤去の容易な材料で埋め戻す斜坑から掘削した短い水平孔内に廃棄体を定置することによって回収可能性を高める

表5.3.1-1 新たな概念オプションそれぞれの方策についての考え方

5.3.2 公正性に根ざした合意形成型の処分概念構築手法の開発

本サブプロジェクトで対象とする「可逆性と回収可能性などを考慮した地層処分システム概念」と は、処分計画の意思決定に関与する多様なステークホルダが地層処分の実施について確信することが できるものを指す。このようなステークホルダにとって合意することのできる地層処分のシステム概 念を構築するためには、5.2で示したように、従来から行われてきた「科学・技術的根拠の提示」以 外に、「概念構築過程での意思決定プロセスの公正性の確保」が極めて肝要な要素となる。このアプ ローチは、「能力についての認知」と「公正さについての認知」によって信頼が確立されるという

「伝統的信頼モデル(二要因モデル)」モデルに合致する。二要因モデルでは、どのような相手や対象が信頼されるかを説明したものであり、後者の「公正さについての認知」については様々な事例が報告され若干幅広い解釈がなされているが、基本的には一つの同じモデルとして捉えられている(図5.3.2-1左側)。さらに、中谷内・Cvetkovich (2008)によれば、二要因モデルは、対象となる問題への(ステークホルダの)関心が低い場合に当てはまり、信頼の確立においては、対象となる主体(もしくは概念)の技術的能力や公正さが重要となるが、関心が高い場合には、「主要価値類似性モデル」(Earle & Cvevtkovich, 1995)(図5.3.2-1右側)が該当するとしている。これは、ステークホルダの関心が高い場合、技術的能力や公正さという要因よりも、対象となる概念(もしくは相手)が有する主要価値¹¹が自分のそれと類似していると認知した時、その概念(もしくは相手)を信頼するというモデルである。すなわち、関心の高い人々は、問題に対する結論を導くうえで、何を守ることが重要なのかといった当該問題に対する価値観を明確に持っていることから、価値を共有し、その実現に寄与しうる概念(もしくは相手)を信頼することを示している。

従って、本項のアプローチでは、後述するように、多様なステークホルダとともに共同で処分概念 を構築する枠組みとして市民参加プログラムを概念構築過程に取り入れることにより「公平さの認 知」が得られる。さらにその枠組みにおいては、これまでのように、(専門家の視点に立った)処分 概念をもって説得し続けるのではなく、非専門家を含む多様なステークホルダの視点・意見(とくに 不安や懸念)にも配慮し、合意に向けた新たな概念の創出を模索していくことにより関心の高い人々 の「主要価値」にも寄り添っていくことができることから、上記2つのモデルに沿って地層処分に関

¹⁾ 主要価値(salient value)とは、ある問題に対処するとき、問題をどのように見立て、何を重視するかということ。相手が当該問 題にかかわる主要な価値を自分と共有していると感じると、その相手を信頼する。

心の高い人から低い人に至るまでの信頼を確立する土台を構築することが可能となる。



図5.3.2-1 伝統的信頼モデル(左)と主要価値類似性モデル(右)

(1) ソフトシステムズ方法論の適用

上記でも述べたように、(ステークホルダにとって納得のいく)地層処分システム概念を構築するため、従来から行ってきた「科学・技術的根拠の提示」に加え、社会的合意形成の視点からの「概念構築過程での意思決定プロセスの公正さの確保」が不可欠な要素と捉え、これらを併せて処分システム概念を構築するうえで有効な方法論やそれを支援する技術の開発および構築に必要な知見を整備することとしている。

このうち「公正さの確保」については、多様なステークホルダとともに共同で処分概念を構築する 枠組みとして市民参加プログラムを概念構築過程に取り入れることとし、そこでの話し合いによる合 意形成を支援するための具体的な方法論として、これまで実施した調査から「ソフトシステムズ方法 論(SSM: Soft System Methodology)」が存在する(Checkland, 1994)。SSMは、複雑な対象を分析す るための方法論であり、「何を」「どうする」といった形での行動案の導出を目指す分析手法でもあ る。SSMでは、このような行動案の導出に際して、かかわる人々の立場によって、見方や考え方が異 なるような状況において、「何が問題か」「何を目標とすべきか」を明らかにしつつ、世界観(立場に よって異なる「考え」や「思い」を調整して合意形成を探る(世界観の違いを認め、ある種の納得を しつつゴールに向かって行動することを目指す)。SSMのプロセスは、現実世界の問題点を洗い出し て、まず、理論上はどのようにすべきかを考え、次に理論と現実世界を対応させて現実性を追加して 実行可能な形を明らかにした上でそれを実行に移すというものであり、7つのステージに区分される

(Checkland, 1994)_o

このSSMを、地層処分システム概念についての合意形成に向けた話し合いを進める際の具体的な方法 論として適用してみると、7つのステージは以下の図5.3.2-2のように進めていくことになる。



図5.3.2-2 SSMに基づく処分概念構築の合意形成プロセスと必要な支援手法の提示

上記7つのステージからなるSSMの実施手順(図5.3.2-2)に即した支援手法の検討を以下に示す。

1) ステージ1~4における支援手法の検討(ステークホルダからのニーズ抽出の支援)

ステージ1~4における活動のねらいは、合意することのできる地層処分概念に対するステークホル ダからのニーズを抽出することにあり、そのために、ステージ1では、まず現状の処分概念を各ステ ークホルダに提示し、それぞれが感じる問題点(管理や監視の不在、人工材料の長期耐久性等)を把 握する。ステージ2~4では、それぞれの感じた上記問題点を他のステークホルダも理解できるように 表現し、要求/要望に即した処分概念として共有化する必要があり、各ステークホルダの思い違いや 知識のバイアス等を揃える必要がある。地層処分の検討においては科学的情報が重要な役割を果たす が、一般に異なる認識や利害関心を持つステークホルダがいる場合には、それぞれ自らの利害関心に 適う科学的情報を選択的に利用するため、人間や組織として意見や利害が対立するだけでなく、科学 的情報そのものについての対立が起こり、納得・合意がなかなか得られないことが想定される。この ため、地層処分に関わる科学的情報と(原子力)政策、地層処分に関わる科学者・専門家と非専門家 を含むステークホルダとの関係などを再構築する必要に迫られる。このような問題解決の対策の一つ として、「共同事実確認」(Joint Fact-Finding)という取組みがこれまで実践されている。共同事実 確認とは、現時点で利用しうる科学的情報(best available scientific information)に基づき、 ステークホルダとの対話において、多様な、時には結論が対立する科学的情報を吟味し、背後にある 前提条件、モデル、感度分析等を含めて公開したうえで、ステークホルダがある程度納得できる科学 的情報と、現在の科学の限界を整理することで、社会的意思決定をできるだけ科学的情報に基づくも のとする取組みである (IJFF, 2014)。

また、議論の過程においては、異なる職業や年齢等で構成される幅広いステークホルダの参加を考 慮に入れる必要があることから、オンラインでの議論も想定し、複数の関係者が同じ図や表現を眺め つつコミュニケーションを行い、多様な視点から問題状況から切り出すことなども想定される。この ため、効果的かつ効率的に議論するための「<u>オンラインコミュニティによる討論ツール</u>」として、一 般的なグループウェア(コンピュータネットワークを活用した情報共有のためのシステムソフトウェ ア)を用いた支援ツールにより実現可能と考えられる。 2) ステージ5~7における支援手法の検討(合意することのできる地層処分のシステム概念を創出す るうえでの支援法)

ステージ5~7においては、既往の地層処分のシステム概念をベースに、ステークホルダの意向やニ ーズを汲み入れ、合意することのできる概念の改善もしくは代替となる新たな創出案を提示すること が重要となる。特に、ここでの新たな概念の創造性や柔軟性が合意形成に向けた取り組みの成否をわ けることも少なくなく、そのため鍵となる要素としては、

• ステークホルダのニーズを取り入れた新たな概念オプションの創出と、

• それをベースにステークホルダとの合意形成に向けた議論の効果的な運用に資する手法の提示 である。このうち前者については、新たな概念を創出する創造的な問題解決を支援する手法として、

「<u>発明的問題解決理論</u>」(TRIZ) と「<u>品質機能展開」</u>(QFD: Quality Function Deployment) が挙げら れる。一方、後者の取組みについては、①でも取り上げた「<u>オンラインコミュニティによる討論ツー</u> <u>ル</u>」が有効である。また、合意形成に向けた議論の過程で得られるステークホルダの処分概念に対す る意見・態度の変容の記録を基に傾向分析を行い、その結果を基に「<u>マルチエージェントシミュレー</u> <u>ション</u>」モデルを構築することができる。このモデルを用いたシミュレーションにより、異なる新た な概念に対して導き出されるかもしれない代替的な結論や意見形成の経路等について予測的な知見を 得ることが可能となり、合意形成に向けた議論を継続していく上で、ステークホルダに都度提示する 概念の絞り込みなどの効率的な運営に資することができる。

以上、上記の①と②で取り上げた、「共同事実確認」、「オンラインコミュニティによる討論ツー ル」、「発明的問題解決理論」、「品質機能展開」、「マルチエージェントシミュレーション」それぞれの 手法についての概要を以下に示す。

(2) ステークホルダからのニーズ抽出の支援手法

1) 共同事実確認(Joint Fact-Finding)

「共同事実確認」とは、ほぼ全ての当事者が納得できる「エビデンス(根拠)」を、議論の当事者たちが、科学者・専門家等との協力によって探索・形成する議論の方法論である(IJFF, 2014)。一般に、ステークホルダがその主張の根拠として異なる科学的な情報や専門家の意見をそれぞれ持ち寄ることで、議論が噛み合わずに混迷するという事態が生じるが、それに対応するため、1980年代より、"Joint Fact-Finding (共同事実確認)"という概念が米国では提唱された(Ozawa and Susskind,

1985)。

政策、計画、規制、事業、未来予測などの検討において、エビデンスを参照するとき、参照するエ ビデンスの内容や範囲について異なる当事者たちが異なる見解を示している場合、あるいはそのよう な状況が事前に想定される場合に、共同事実確認を実施することができる。

共同事実確認によって、当事者たちが納得できるエビデンスを特定・整理することができ、結果と して、その後の議論や判断がスムーズになる。逆に、このような作業を行わないと、望ましい政策等 を議論すべき場において、何が正しいエビデンスなのか、誰が正しいエビデンスの提供者なのか、に 関する論争に陥ってしまう危険がある。 2) オンラインコミュニティによる討論ツール

図5.3.2-2のステージ2~4では、議論を効果的かつ効率的に行うために、オンラインによるコミュ ニティ討論が想定される。このような支援ツールとして用いられるグループウェアに必要な要件は、

- コミュニケーションを行うメンバーを識別し、指定のメンバーに対しメッセージを送受信できること
- 物理的に離れた場所に居るメンバー同士で使用できること
- メッセージを蓄積し、管理ができること
- ツールの使用者に特別な作業負担をかけることなく使用できること
- 情報に対するセキュリティを確保すること

これらを考慮すると、フリーウェアである「XOOPS」(https://xoops.org/)が適切なグループウェア として選定できる。なお、XOOPS(ズープス、"eXtensible Object Oriented Portal System")は、 ポータルシステムとして開発されたコンテンツ管理システム²⁾(CMS)の名称である。XOOPSはポータル システムとして開発が始められたが、現在はWebアプリケーションプラットフォームとして発展して おり、機能拡張の実装においてオブジェクト指向の考え方を適用した最初の頃のCMSの一つとなって いる。

(3) ステークホルダのニーズを取り入れた新たな概念創出に向けた支援手法

ここでは、「発明的問題解決理論 (TRIZ)」と「品質機能展開 (QFD: Quality Function Deployment)」の概要を以下に示す。

1) 発明的問題解決理論(TRIZ)

「発明的問題解決理論(TRIZ)」とは、旧ソ連海軍の特許審査官であったアルトシューラー(G. Altshuller)によって提唱された二つの矛盾するパラメータ(トレードオフが必要な関係)の解決策 を探るうえでの支援手法である。アルトシューラーは異なる分野・課題における多数の特許に類似の 解決策が繰り返し適用されていることに着目し、膨大な数の特許案件の分析を行い、そのうち約3%の 独創的な解決策から類似パターンを抽出し、ほかの発明に応用できるように、「分割」「非対称」など の汎用性のある40の原理(図5.3.2-3参照)にまとめた。これは「発明的問題解決理論」と呼ばれ、 発明や問題解決の定石として体系化されている。この手法の特徴は妥協点を探るものではなく、新た な解決案を創出する方向性(ヒント)を与えてくれるものである。なおTRIZとはロシア語の「発明的 問題解決の理論」の頭文字である。

²⁾ Webコンテンツを構成するテキストや画像などのデジタルコンテンツを統合・体系的に管理し、配信など必要な処理を行うシステムの総称

40の発明原理(解決の糸口)

1.分割 2.除去 3.局所性 4.非対称 5.組み合わせ 6.汎用性 7.入れ子 8.つりあい 9.先取 り反作用 10.先取作用 11.事前保護 12.等ボテンシャル 13.逆発想 14.曲面 15.ダイナミ ック性 16.アバウト 17.他次元移行 18.機械的振動 19.周期的作用 20.連続性 21.高速実 行 22.災い転じて福となす 23.フィードバック 24.仲介 25.セルフサービス 26.代替 27. 高価な長寿命より安価な短寿命 28.機械的システム代替 29.流体利用 30.薄膜利用 31.多孔 質利用 32.変色利用 33.均質性 34.排除/再生 35.パラメータ変更 36.相変化 37.熱膨張 38.高濃度酸素利用 39.不活性雰囲気利用 40.複合材料



 一級軸に示される「改良する特性」と復軸 に示される「悪化する特性」により表わ される39の汎用パラメータの交点には、 工学的矛盾問題の解消に利用された発明 原理がその頻度に従い最大4つまで記入

(一部抜粋) 対立するパラメータ(特性)

対立項目 改良項日	24 情報の 損失	27 信頼性	32 製造性	33 使いやす さ	34 補御性	35 港応性	36 鉄置の 複雑さ	39 生產性
24 情報の <u></u> 損失		10 28 23	32	27 22	-	-	-	13 23 15
27 信頼性	10 28		-	27 17 40	1 11	13 35 8 24	13 35 1	1 35 29 38
32 製液性	32 24 18 16	-		2 5 13 16	35 1 11 9	2 13 15	27 26 1	35 1 10 28
33 使いやす さ	4 10 27 22	17 27 8 40	2 5 12		12 26 1 32	15 34 1 16	32 26 12 17	15 1 28
34 納印性	-	11 10 1 16	1 35 11 10	1 12 26 15		7 1 4 16	35 1 13 11	1 32 10
35 適応性	-	35 13 8 24	1 13 31	15 34 1 16	1 16 7 4		15 29 37 28	35 28 6 37
36 装置の 根確さ	-	13 35 1	27 26 1 13	27 9 26 24	1 13	29 15 28 37		12 17 28
39 生產性	13 15 23	1 35 10 38	35 28 2 24	1 28 7 19	1 32 10 25	1 35 28 37	12 17 28 24	
			7110	700+	*****	1-12 (B III)	SHOR.	1-1914

図5.3.2-3 発明的問題解決理論の工学的矛盾マトリクス

一般に、図5.3.2-3の工学的矛盾マトリクスにあるように、地層処分概念に対してステークホルダの ニーズ(懸念への対処などの要求:改良するパラメータ)を取り込もうとすると、たいていは概念を 構成するいくつかの機能(悪化するパラメータ)に競合や矛盾が生じ、その結果、概念の合意形成を 行う過程において支障をきたすことになる。上記の「発明的問題解決理論(TRIZ)」は、このような 競合・矛盾関係を解消し、両者が歩み寄れる調停としての新たな概念を創出するうえで有効な解決案 の方向性(ヒント)をマトリクスの中から与えてくれる。地層処分概念の合意形成の諸過程の中で 「競合あるいは矛盾する意見の調停」は極めて重要な意味を持つものであり、このような調停にあた

っては、競合や矛盾を解消し得るような新たな処分概念オプションの創出が期待されることとなる。

2) 品質機能展開 (QFD)

品質機能展開(QFD: Quality Function Deployment)とは、顧客(ここではステークホルダ)のニ ーズや期待を整理し、技術的にどうすれば、顧客の要望する品質レベルを確保することができ、顧客 に喜んでもらえるかを明確にする方法である(たとえば水野・赤尾, 1978)。一般に、放射性廃棄物 に馴染みのないステークホルダにとって、地層処分は程度の差こそあれ未知の得体の知れない概念で あることから、その懸念への対処などの要求は多種多様であり、また潜在的な形での言い方や表現、 クレームといった形態をとる場合もある。本サブプロジェクトでは、これら言語情報を含む幅広い表 現を拾い集め、類似度によって集約しながら、それぞれに関係する要求や要望などのニーズを要求品 質(ここでは、地層処分概念の科学的・社会倫理的な設計因子)に結びつけ階層構造的に整理するた めの手法として用いている。その展開において基本となるのが、顧客(ステークホルダ)のニーズを 明確化していく「要求品質(要求概念)」と、その要求品質を実現していくために具体的な「品質特 性(地層処分概念の技術的・社会倫理的な設計因子)」へ変換していくための「品質表」(図5.3.2-4 参照)である。なお、図の表の縦軸に相当する「要求品質(要求概念)」は、顧客(ステークホル ダ)の製品・サービス(地層処分概念)に対するニーズを「生の声」から把握することによって得ら

5 - 10

れる。



要求概念(品質)と設計因子をそれぞれ比較できるようマトリクスを用いて、 すべての要求品質と設計因子の組み合わせにおける関係性を確認

図5.3.2-4 品質機能展開に用いる品質表マトリクスの事例(日本原子力研究開発機構, 2017)

(4) ステークホルダ間の合意形成に向け議論の効果的な運用手法

1) マルチエージェントシミュレーション

マルチエージェントシミュレーションは、自然科学分野にみられるような現実を模擬するシミュレ ーションではなく、非一様な行動モデルを持つ行動主体(人間や組織を単位とする個別のエージェン トとして表現)が相互に作用することによって様々な社会現象を生み出すシミュレーションを指す。 マルチエージェントシミュレーションを、実社会に適用可能な社会システムや制度を創造する手段と して用いるには、個々のエージェントには、現実の人間行動の再現性が高い水準で求められ、そのた めには、実際の問題環境に接近して人間の振る舞いを観察し、人間の行動を理解・解釈し、計算モデ ル化するための技術と方法論が重要となる。

たとえば、二次元のある視軸に沿って構成される複数の概念オプションを提示しながら、各ステー クホルダの選好の対象がどのオプションに位置するかを議論の段階ごとに集計し、その都度どの位置 にそれぞれ何人の参加者が含まれるかを集計した意見分布ベクトルを生成することにより、参加者集 団の選好の傾向を数学的に把握することができる。この傾向を基にマルチエージェントモデルを作成 し、様々な概念オプションについてのモンテカルロシミュレーションを行うことによって、新たに提 示する異なる概念オプションに対して導き出されるかもしれない当該ステークホルダの選好の傾向を 予め把握することが可能となる。この結果により、合意形成に向けステークホルダに都度提示する概 念オプションの絞り込みなどの議論の効率的な運営に資することが期待できる。

5.3.3 合意形成の促進に資するモニタリング技術等の開発

地層処分計画に関わるステークホルダは、特に処分計画の段階ごとに次のステップに移行すべきか

どうかについての意思決定に何らかの形で関与することになる。意思決定者が認識するか否かに拘ら ず、あらゆる意思決定には必ず「不測の事態」の生ずる可能性を伴う。この可能性を排除してしまう か計画に明示的に取り込むかは政策あるいはプロジェクト管理上の選択肢となる。前者の場合、不測 の事態が実際に生じた場合のその場しのぎの対応は計画全体についての確信の低下や責任主体に対す る不信を招く可能性がある。このため「可逆性」は、先行する意思決定を進んで再評価し常に疑問を 持ち続けるような態度に根ざすものであり、必要に応じて、意思決定の見直しや計画変更を過度な負 担を伴わずに実施できるよう、処分事業の柔軟性を最大限に確保することが重要となる。また、廃棄 物が処分場に埋設された後においても、「可逆性」を確保するためには、安全な管理が合理的に継続 される範囲内において、処分場の閉鎖までの間の廃棄物の搬出の可能性(「回収可能性」)を維持して おく必要がある。

このように、計画の「可逆性」や廃棄物の「回収可能性」の確保に関わる取組みは、地層処分計画 の意思決定に関与するステークホルダにとっては、決して後戻りできない状態に至ることはないとい う安心感を与え、意思決定を行ううえでの負担が軽減される。このため、5.2で述べたように、「可逆 性」や「回収可能性」の確保は、ステークホルダが地層処分という概念を受け入れるうえで、「科 学・技術的根拠の提示」に基づく評価の限界を補い、「概念構築過程での意思決定プロセスの公正性 確保」に至るための鍵となる境界領域の一つと位置付けられている。また、許認可等の事前評価の妥 当性を確認(処分場の閉鎖後も含む)するための「モニタリング」についても、一旦処分した廃棄物 の異常を検知することができることから、上記の境界領域の一つと考えられる。

以下に、計画の「可逆性」、廃棄物の「回収可能性」、「モニタリング」の各取組みの定義や役割等に ついて示す。

(1) 計画の可逆性

可逆性(reversibility)とは、処分事業の段階的な進展において、一旦下した意思決定を差し戻 すことのできる可能性を原則として保持すること(たとえばOECD/NAE, 2012)である。

可逆性を満足するための最善の手段としては、計画に段階的な意思決定プロセスを採用すること が挙げられる。そのためには、処分事業の諸段階(図5.3.3-1参照)において、決定された計画の執 行を猶予する期間(hold points)を設け、幅広い人々の熟慮を促すとともに、予め定められた基準 に照らして決定を差し戻すか否かの判断が為され、その結果が記録される必要がある。





(2) 廃棄物の回収可能性

回収可能性(retrievability)とは、処分場に定置した廃棄物あるいは廃棄物パッケージ全体(廃 棄体)を回収することのできる可能性を原則として保持すること(必要であれば廃棄物を回収できる ような準備をしておくこと)である(たとえば OECD/NEA, 2012)。

閉鎖後長期の安全性は、モニタリングを含む制度的管理に依存するものであってはならず、回収可 能性は、安全性の立証が不十分な処分事業をとりあえず進める際の言い訳に使われてはならない。回 収可能性について検討を進めている各国において、共通した考え方は以下のとおりである。

- 動機:①将来の様々な可能性に対する謙虚で開かれた姿勢を保つ、②安全性に対する付加的な保 証の準備、③公衆の持つ「後戻りできない状況への恐怖」への配慮
- 技術的要件:将来の廃棄物の回収を容易にするための特段の技術を求めるものではなく、将来世代による廃棄物の可能性が原理的に可能であること、そして、回収を妨げるような不必要な障害が排除されていることを求めるものである

すべての地層処分システムにおける放射性物質の閉じ込めと限られた領域内での保持は、廃棄物の 回収可能性の観点から好ましいものとなる。このため、処分場閉鎖後に制度的管理が終了した後でも 容器が健全な期間内の廃棄物の回収は技術的に可能であり、また、それよりもさらに遠い将来におい てすら廃棄物の回収は不可能ではない。なお回収可能性は、on/offの属性ではなく、程度問題であり、 そのために必要なリソースや付随するリスクは処分事業の進展とともに増大する(OECD/NEA, 2012) という認識を広く共有しておく必要がある。

(3) 閉鎖後モニタリング

地層処分の概念は、人間による関与を必要としない受動的安全系で構成されることから、処分場閉 鎖後のモニタリングは、技術的な観点からは不要であるが、諸外国ではステークホルダを含め一般の 人々の不安を払拭することに資するよう念のため実施するというロジックで用いられている。しかし ながら、導入するにあたっては、閉鎖後モニタリングそのものの目標が明確ではないことから、その 意義が曖昧なまま始まり、また意義が不明であるが故に完了期間を設定できないというモラトリアム に到る可能性がある。そこで、このような状況を避けるためには、むしろ、「閉鎖後モニタリングの 意義を明確にするとともに、一定期間経過後にはそれが不要になることも併せて説明する」という名 分が必要と考えられる。

ここでは処分システムの挙動を、

- 初期不良や過渡的変化に伴う故障の生じ得る期間(数百年間)
- ② 地層処分システムが定常的な状態にある期間(数十万年間)

③ 人工材料の変質や地質環境条件の変遷によってバリア機能が低下する期間(数十万年後以降) という三つの期間に区分し、①の期間においては、複数のプロセスのVariability(可変性)や Uncertainty(不確実性)が相互に影響を及ぼしながら機能共鳴によって処分システムが予想しなかった極端な状況に到る可能性を指摘し、そのような可能性を種々のモニタリング手法によって注意深く監視し、システムが②の定常的な状態へと推移することを確認するという積極的な技術的位置づけを与える。また、これにより、②の状況では処分システムが安定な状態となり、その状態での核種移行率や想定し得る擾乱の影響が十分に小さいことを安全評価で立証可能であることを説明した上で、モニタリングや可逆性・回収可能性が不要となることを明確に主張することが有効と考えられる。

上記に基づき、閉鎖後モニタリングと可逆性・回収可能性に対して期間限定の積極的な役割を与え る方針を採ることとした場合、閉鎖後モニタリングに対する要件としては、前述した種々のプロセス についての内的要因及び外的要因のVariabilityとUncertaintyのそれぞれについて測定・監視するこ との可能なモニタリングシステムを数百年にわたって保持するとともに、可逆性・回収可能性につい ても同程度の期間にわたって保持することの可能な処分システムとすることが求められる。しかしな がら、上述したモニタリングや可逆性・回収可能性の要求は、処分事業における大きな制約になると ともに、費用の面でも将来世代にまで負担を強いるものとなる可能性がある。

そこで、代替的かつ現実的なアプローチとして、処分場施設内の廃棄体の定置領域とは離れた位置 にダミー廃棄体を定置した処分施設と同等仕様の処分実証施設エリアを設け、人為的な擾乱を与えて システムの応答を監視(Activeモニタリング)することにより、比較的短期のうちに種々の機能共鳴 に到る可能性の有無を把握することができる。また対策の必要なものについては同施設において所要 の措置を試行し、その有効性を検証することができる。このタイプのモニタリングとして、平成25年 度の検討では、「Activeモニタリング」に加え、「危険予知型モニタリングシステム」や「モニタリン グ情報の可視化」といった方法を取り上げた(日本原子力研究開発機構、2014)。

Activeモニタリングの具体化については、処分場の閉鎖前後の処分システムにおいて生ずる多様な プロセスに着目し、その変動(Variability)や不確実性(Uncertainty)があるパターンの時間的順 序や空間的配置で組み合わされることによって生ずる機能共鳴的な現象が予想外の状態に発展する可 能性を把握することから始まる。方法としては、機能共鳴分析法(FRAM法: Functional Resonance Analysis Method)(Hollnagel, 2012)を用いることにより、機能共鳴的な状態に到る複数の環境変化 を予め把握することができる。その状態を敢えて処分実証施設エリアのシステムに人為的に与え、そ の応答を観察するというProactiveなモニタリングを行うことが有効である。そのActiveモニタリン グの事例として、平成25年度の検討に示した概念(模擬廃棄体を定置した処分実証施設)を図5.3.3-2 に示す。ここでは、種々の擾乱を所定の空間的配置及び時間的順序で組み合わせることにより、上述 の機能共鳴に至るシーケンスを人為的に模擬することを可能としている。



図 5.3.3-2 Active モニタリングのための処分実証施設の概念例(日本原子力研究開発機構, 2014)

このような実証施設におけるActiveモニタリングに必要な技術としては、個別にはすでに既存のも のがほとんどと考えられるが、いくつかの要素については新たな開発が必要となる(表5.3.3-1参 照)。また施設全体として、多数のモードの変遷を同時に進行させるような柔軟な運用を可能とする システムの設計が課題になるものと考えられる。さらに、試験作業従事者の安全を確保するととも に、使用する種々の溶液や大規模変形等の影響を施設内の一定の領域内に制限し、実際の処分場施設 等への影響を回避する安全対策の具体化も開発上の課題となる。

技術開発要素	主な開発項目
個別の技術要素の開	• 断層に沿ったせん断変形の模擬手法
発	• Smart コンクリート ³ による緩衝材と岩盤境界の変形や応力の測定・診断
	• その他各種の測定技術
全体システムの設計	 多数のモードを同時に進行させるような柔軟な運用を可能とするシステムの設計
安全対策	 試験作業員の安全を確保するとともに、使用する種々の溶液や大規模変形等の影響を施設内の一定の領域内に制限し実際の処分施設等への影響を回避する安全対策の具体化

表5.3.3-1 Activeモニタリングに関する開発が必要な技術(日本原子力研究開発機構, 2014)

5.4 模擬ステークホルダによる概念構築の試行

5.4.1 概要

本項では、SSMの実施手順(図5.3.2-2参照)に基づき5.3で提示した各手法を活用しながら、いわゆる非専門家である一般市民を含む模擬ステークホルダが抱く地層処分に対するニーズ(要望など)を取り入れ、合意することのできる新たな処分概念オプション事例の構築を試みた。

まず、模擬ステークホルダに対して種々の政策や技術のオプション間のリスクトレードオフなどに 焦点をあてた「共同事実確認」(5.3.2項(2)1)参照)を行い、地層処分に対する懸念や要求(要望) を「市場の声」として抽出した。次に、この「市場の声」に基づく要求品質と地層処分システム概念 の技術的/社会的因子を関連づけるための「品質機能展開」(5.3.2項(2)2)参照)に関する協働を行っ た。



図5.4.1-1 多様なステークホルダ間の合意形成に向けた協働の試行

³⁾ ピエゾケーブルなどを構造体に埋め込むことにより、力やひずみに比例した物理量(自己診断的にひび割れの発生など)が検知できるコンクリート

その結果、市場の声に基づき抽出した要求概念(品質)と処分概念の設計因子とをそれぞれ比較検 討ができるよう、品質機能展開のマトリクス(5.3.2項(3)2)参照)による「品質表」により対応付け た。その結果、品質表の作成を通じ、要求品質(ステークホルダのニーズ)を実現する概念を、既存 の処分概念を適用するとすると、たいていの場合矛盾点や競合点が生じる。このような要求品質を実 現する上での設計上の課題(矛盾)を特定し、それを克服するために発明的問題解決理論(TRIZ) (5.3.2項(3)1)参照)を活用しながら新たな候補概念のオプションを提案した(表5.4.1-1参照)。

要求品質に対応する設計因子を考慮した候補オプション例 要求品質 【地下施設等: <1> CARE型地下施設】 可逆性や回収可能性を確保すべき 廃棄物の回収可能性を一定期間保持しその間に廃棄物の状態を監視 保管・貯蔵の維持/継続 し続けることの可能なCARE型の地下施設概念 •地層処分の安全性が見えるようにすべき 【安全確認・監視: <2> 処分場の見える化と情報ポータル】 地層処分の安全性が見えるようにすべき 地下の廃棄物や人工バリアシステム及び周辺の岩盤や地下水流動・ 安全性に確信が持てない 水質等の情報を多角的に可視化し常時公開・発信するポータル 処分場の価値を高めることを考えるべ 【社会的特性: <3>市民参加と社会的公正さ】 地上施設には、セキュリティを確保しつつ多様なステークホルダが来場 し、地層処分事業の進め方や安全確認の方法等について公衆参加で議論す 社会的公正さを重視した意思決定プロ セスが必要 るフォーラムや関連する科学・技術的知識を学ぶ教育センターを設置(他 のプロジェクト (CCSや遺伝子組み換え技術等) についても同様の場を提 コミュニケーションや教育が重要 供する「市民参加と合意形成の殿堂」として地域における施設の価値を高 める)

表5.4.1-1 要求品質に応える処分概念の提案例(日本原子力研究開発機構, 2017)

これらの結果を踏まえ、非専門家と専門家で構成する模擬ステークホルダによるワークショップを 開催し、より多くのステークホルダの合意を得ることのできるような「可逆性と回収可能性などを考 慮した地層処分システム」の概念を試行的に具体化した(5.4.2項参照)。また、このワークショップ における数度の対話によって生じる各参加者の意見や態度の変容についての傾向分析を行い、提案さ れる各概念オプションについて、その出発点となった「市場の声」を踏まえ、元々の要望や疑問に対 応し納得できるものかどうか等の結果から「マルチエージェントモデル」を作成し、そのシミュレー ションを別途行うことにより、異なる類型に属するメンバーによって導き出されるかもしれない代替 的な結論や意見形成の経路等について予測的な知見を得た(5.3.2項(4)参照)。

なお、これらの取り組みにおいては、これまでの成果を活用し、非専門家を含む多様なステークホル ダ間の合意を得つつ処分概念構築を行う上での課題となる以下の事項を考慮に入れ、合意することの できる処分概念構築の開発に資することとした。

- 地層処分場の概念に関する議論に先立ち、もしくはこれと並行して、原子力発電や核燃料サイクル等に関する政策オプション、長期貯蔵や他の代替的対策選択の可否といった事項に関する知識が共有されること
- 非専門家を含む多様なステークホルダが放射性廃棄物対策に求める要件には、概念的あるいは感覚的なものも多く含まれ、専門家が処分場概念構築や設計において検討対象とする技術的因子とは大きく異なる。このため、これらの要件と技術的因子とを関連づけること

上記の目的を達成するため、図 5.4.1-1の実施フローに沿って、概念構築の試行を行った。

5.4.2 処分場概念構築ワークショップでの議論

模擬ステークホルダの参加者として、学生、NP0関係者、地層処分以外の専門家、地層処分専門家で 構成した。このワークショップの目的は、

- 「市場の声」に関連付けて、表5.4.1-1に示した概念オプション(<1> CARE型地下施設概念、
 <2> 処分場の見える化、
 <3> 市民参加と合意形成)それぞれについて、関連する技術的・社会的な観点から参加者による意見収集を行い、合意することのできる概念を補強すること
- 対策としての地層処分に加え、新たな概念の処分技術や制度・政策に関わる基本的知識や客観
 的事実を十分共有したうえで議論すること
- 最終的な目標として、新たな概念オプションを実現する上で何が明確となっておりどこに不確 実性が残されているかについて参加者が共通に認識(可能であればその解決法についても)す ること

としている。以下では、「<1> CARE型地下施設概念」に焦点をあて、ワークショップでの概念補強の 検討経緯を示す。

(1) CARE型の処分概念のメリットとデメリット

「CARE型の処分概念」とは、Masuda et al. (2004)によって提案され、一般に100年以上の長期に わたる事業段階において、計画の変遷とともに変化し得る社会的な要請などに対して柔軟に対応でき る概念オプションの一つである(図5.4.2-1参照)。これは、最終処分への意思決定がなされるまでの 期間にわたり、可逆性と回収可能性の保証と、廃棄物の状態の直接監視により、ステークホルダが何 らかの異常発生への懸念や不安を容易に解消することが可能となり、地域社会における社会的受容性 の醸成を獲得するという利点を有する。一方で、結果的に地下の処分場施設の空間を最終的に閉鎖す るまで開放しつづけることから、地下深部が本来有する所期の環境条件への回帰が脅かされ、結果と して閉鎖後のシステムの長期安全性や空洞の安定性に関わるリスクが増加する。また、処分場施設へ の意図的な人間侵入に対する可能性も高まることから、従来の一般的な坑道閉鎖型の地層処分概念と 比べ、閉鎖前段階の安全性確保や閉鎖後の長期性能への配慮が重要となる。このため、坑道を開放し 続けることによって生じるこれら矛盾するデメリットの問題の解決策についてワークショップにて検 討を行った。



図5.4.2-1 CARE型の地層処分概念

(2)「処分場の見える化」技術の導入(概念補強となるオプションの創出)

その結果、計画の可逆性や廃棄物の回収可能性を確保しつつも、「処分場の見える化」技術を取り 入れ、従来のCARE型概念に新たな工夫を加えた候補オプションを創出することが望ましいという結論 となった。「処分場の見える化」技術を導入することの問題意識は、「見えないことへの不安」に対す る工夫を行うことにある。地層処分の概念そのものは、地下深部に廃棄物を閉じ込め、人間の生活圏 から遠ざけることにより、例えば放射能の直接的影響から防護を図ることを意図している。そのため (特に長期安全性の観点から)廃棄物を地下に定置後直ちに埋め戻す必要がある。しかし、地下に閉 じ込める概念では、見ることのできない放射線や廃棄物の管理は事業者に委ねられ、一般の市民はそ の状況を直接確認することができないため、上記(1)で述べたように多くのステークホルダは安全性 への懸念や不安を感じる。この問題を解決するために、ワークショップでは、発明的問題決定理論 (TRIZ)などを活用しながら廃棄物を直観できないことに対する解決策の一つとして「見える化技術」 を導入した。その方策としては、廃棄体を取り巻く緩衝材について、ベントナイトの代わりにレジン (樹脂)を用いることにより、埋設する廃棄体を透かして見ることのできる透明の処分場概念を提案 することとなった。また、廃棄体からの放射線についても直接監視できるよう、その可視化の方法と して、レジンの緩衝材中に無機シンチレータを埋め込む概念とした。さらに埋設した廃棄体を含む人 エバリアのシステム状況(温度、水分飽和度等)のモニタリングデータを常時リアルタイムで多元的

に発信できる工夫も加えている。

一方で、レジン(樹脂)を緩衝材として用いる概念では、オーバーパックの物理的保護の役割にお いて、ベントナイトと同等もしくはそれを上回る性能を確保することが期待できるが、オーバーパッ ク破損後に期待されるバリア機能と同等の役割を果たすことについては、これまでベントナイト緩衝 材に対して行ってきた様々な同等の研究開発を実施し確認する必要がある。しかしながら、ナチュラ ル・アナログとして自然界において何千万年という時間スケールにわたって繊細な有機構造体さえも 保存している「虫入り琥珀」に見られる事実から、レジン(樹脂)による閉じ込め機能を有する概念 の実現可能性を説明することができる(図5.4.2-2参照)。



図5.4.2-2 レジン(樹脂)と昆虫類を内包した虫入り琥珀(日本原子力研究開発機構, 2017)

琥珀はレジン(樹脂)が地中で固化してできるものであり、その内部に昆虫や植物の葉などが混 入しているものも多く発見され、混入した昆虫やクモ類などの状態は、図5.4.2-2に見られるように 通常の化石ではあり得ないような細部までが保存されており、この事実は、レジンが廃棄物の閉じ 込め性能を証明するエビデンスとしての可能性を有しているものと結論づけられる。したがって、こ の新たな提案概念についてステークホルダによる合意の可能性や関心が高まるのであれば、緩衝材と してレジン(樹脂)に関する研究開発の優先度が高まる。

さらに図5.4.2-3に示すように、「見える化」技術の導入によるモニタリング機能をさらに強化する 手段として、空洞内の様子をテレビカメラで常時モニターを行い、その様子を地上施設のビジターセ ンターなどでリアルタイム放映したり、映像をWebsiteに搭載することにより、関心のある人は誰で も地下の廃棄体の状態をいつでも監視できる概念を可能としている。さらに(PEM型⁴)廃棄体キャスク 表面に無機シンチレータ⁵⁾をコーティングすることにより、廃棄物から放出される放射線強度や放射 性核種漏洩の有無や、赤外線カメラにより廃棄体表面温度も直接確認することができる概念となって いる。



図5.4.2-3 処分場の見える化技術を取り入れたCARE型処分概念の事例(日本原子力研究開発機構, 2017)

5.5 まとめ

本章「可逆性と回収可能性などを考慮した地層処分システム概念の提示」のサブプロジェクトで は、平成25年度より3つの項目(「①レジリエンス的視点に基づく地層処分システムのロバスト性概念 の検討」、「②公正性に根ざした合意形成型の処分概念の構築手法の開発」、「③合意形成の促進に資す るモニタリング技術等の検討・開発」)に大別して検討を行った。また、平成27年度からは成果の集 約取りまとめに向け、これまでの成果をもとに、「(1)閉鎖後長期安全性に関するロバスト性の高い地 層処分システムの概念構築」、「(2)受動的安全系へ推移するまでの期間におけるレジリエンス的取り 組みの具体化」、「(3)多様なステークホルダ間の合意形成に向けた協働」として検討を行った。特 に、後者の「(3)多様なステークホルダ間の合意形成に向けた協働」に焦点をあて、これまでのパブ リックコメント等での非専門家からの処分概念に対するニーズを「市場の声」として抽出し、それに 対応する処分概念の技術的・社会的因子とを品質機能展開の手法を導入し関連付けを行った。その中

⁴⁾ "Prefabricated Engineered barrier system Module"の頭文字をとったもので、地層処分における人工バリア施工方法の1つ。地 上施設において、廃棄物、オーバーパック、緩衝材等の人工バリア構成要素を専用の容器内に組立て、一体化した人工バリアシス テムとして地下施設に搬送・定置することにより、地下での作業の効率化が図られる。

⁵⁾ 荷電粒子が通過するときに発光する物質(シンチレーター)に、無機質の材料(NaI(TI)、BG0、CsI(TI)等の無機結晶や、Ar、Zeなどのガスや液体)を用いたもの。無機結晶シンチレーターでは、荷電粒子がイオン化により、電子を価電子帯から伝導帯へと励起させる。そして電子が励起状態の伝導帯から基底状態の価電子帯へと戻るときに発光する。

で主要な市場の声に対する事例として3つの概念(CARE型地下施設概念、処分場の見える化、市民参加と合意形成)を提案し、学生や有識者による処分場概念構築ワークショップを開催し、提案概念の補強を行った。その結果、CARE型地下施設概念については、地下施設を開放している期間に応じて閉鎖後の性能に影響を与えるリスクが増大することから、2つ目の概念である処分場の見える化の技術も取り入れ、ベントナイトの代わりにレジン(樹脂)を用いた透明のCARE型地下施設の概念を提案した。

以上を踏まえ、今後の課題として、以下の点を提示する。非専門家を含む多様なステークホルダの 合意が得られる地層処分概念を提示するためには、特に概念構築過程の公正さの明示が重要であり、 そのためPartnership制度など市民参加プログラムによる概念構築の枠組みを取り入れることが不可 欠であることから、特にこの観点で先行している諸外国のLocal Partnership等の事例を参考に市民 参加の枠組みとなる制度設計を行っていくことが肝要である。というのは、諸外国では、処分場立地 プロセスにおける苦い経験の反省から、市民参加型のアプローチへの変更に至っているからである。 また、最近明らかになった「主要価値類似性モデル」に基く知見に見られるように、関心の高いステ ークホルダの目線に立った概念構築への配慮も不可欠となることから、今後は「多様なステークホル ダーの要求にどれだけ歩み寄ったオプションが実現構築できるか」といった視点から新たに創出する 支援技術の改良・改善を図るとともに、制約条件等を明示しながら(技術的な代替オプションが少な いと意に反して押し付けなどととらえられるので)候補概念オプションを整備し、合意することので きる概念を創出していくことが肝要である。さらに、ステークホルダとの共同での概念構築プロセス に慣熟することを目的として、種々の異なる模擬ステークホルダを対象に多くの試行を重ね、必要に 応じて概念構築の手法/支援技術へのフィードバックを図っていくことも肝要である。

参考文献

- Checkland, P. (著), Scholes, J. (著), 妹尾堅一郎(訳)(1994):ソフト・システムズ方法論, 有斐 閣.
- Hollnagel, E. (2012): FRAM: The Functional Resonance Analysis Method: Modelling Complex Socio-technical Systems, Ashgate.
- IJFF (2014): 共同事実確認のガイドライン,共同事実確認手法を活用した政策形成過程の検討と実装, IJFF: Integrating Joint Fact-Finding into Policy-Making Processes, 2014年10月.
- 寿楽浩太(2016): 高レベル放射性廃棄物処分の「立地問題化」の問題点 最近の政府の政策見直し
 - と今後のアカデミーの役割をめぐって、学術の動向、特集1 ◆高レベル放射性廃棄物の処分に関する政策提言、2016.6.
- 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次とりまとめ -,総論レポート, JNC TN1400-99-020.
- 経済産業省(2015):特定放射性廃棄物の最終処分に関する基本方針,2015年5月22日.
- Longstaff et al. (2010) : Building Resilient Communities. Homeland Security Affairs, vol. 6, no.3.
- 丸山宏,井上克巳,椿広計,明石裕,岡田仁志,南和宏(2012):システムズ・レジリエンス,第11回 情報科学技術フォーラム,2012年9月.
- Maruyama, H. (2013) : Towards Systems Resilience. The 1st Workshop on Systems Resilience (WSR), June, 2013.
- Masuda, S., Umeki, H., McKinley, I.G., Kawamura, H. (2004): Management with CARE, Nuclear Engineering International, 49 (604), pp. 26-29.
- 増田純男(2016):高レベル放射性廃棄物を地下深く終う地層処分,公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター,2016年12月9日.
- 水野滋,赤尾洋二(1978):品質機能展開―全社的品質管理へのアプローチ,日科技連出版社.
- 中谷内一也・Cvetkobich, G. (2008): リスク管理機関への信頼: SVSモデルと伝統的信頼モデルの統合, 社会心理学研究 第23巻第3号, pp. 259-268.
- 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 処分システム評価確証技術 開発 報告書.
- 日本原子力研究開発機構(2016):平成27年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発 報告書.
- 日本原子力研究開発機構(2017):平成28年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発 報告書.
- OECD/NEA (1984) : Geological Disposal of Radioactive Waste, An Overview of the Current Status of Understanding and Development.
- OECD/NEA (2012): Reversibility of Decisions and Retrievability of Radioactive Waste, Considerations for National Geological Disposal Programmes, Radioactive Waste Management, ISBN 978-92-64-99169-9.

- Ozawa, C.P. and Susskind, L. (松浦正浩, 渡邊倫 訳) (1985):「科学の影響が強い政策論争のメ ディエーション」原典: "Mediating Science-Intensive Policy Disputes" Journal of Policy Analysis and Management, Vol.5, No.1, pp.23-39.
- USDOE (1981) : Final Environmental Impact Statement, Management of Commercially Generated Radioactive Waste, DOE/EIS-0046F.

6. 処分事業に資するための地層処分システム評価確証技術の統合化

6.1 目的と実施概要

1 章で述べているように、「処分システム評価確証技術開発」の主たる目的は、先端科学技術 を駆使した解析評価技術を開発するとともに、こうした評価技術と関連させ、地層処分に関わ る意思決定プロセスにおけるシステム評価の確証性を高めていくための仕組みを備えた地層処 分システム開発の方法論を構築することである。このため、システムの拡張ロバスト性概念の 構築を行い、これに基づいて処分場閉鎖前から閉鎖後の長期にわたる処分場近傍(ニアフィー ルド)領域を中心としたシステム変遷と核種移行を評価するための先端的評価技術(第2章)、 高レベル放射性廃棄物や多様な長半減期低発熱放射性廃棄物(TRU 廃棄物)の共処分によるニア フィールドの影響評価技術(第3章)、及び断層発生などの過酷事象の地層処分システムへの影 響に関する評価確証技術の開発(第4章)、可逆性と回収可能性などを考慮した処分システム概 念の提示(第5章)に向けた検討をそれぞれ行っている。

これらの開発を通じ、処分実施主体が行う処分場設計や性能評価の科学技術的基盤を与え、安 全裕度の定量化等に資すると同時に、安全規制の策定に対しても科学技術的基盤を提供し、地 層処分技術の社会的受容性向上に貢献することが求められている。このような観点から、本章 のサブプロジェクト「地層処分事業に資するための地層処分システム評価確証技術の統合化」 では、上記の第2章から第5章それぞれの各サブプロジェクトの成果について、

- 事業主体が行う処分場設計技術や性能評価技術の科学技術的基盤の構築
- 安全規制策定のための技術基盤の構築
- 地層処分技術の社会的受容性向上

それぞれに資することを目的に、相互の関連性を踏まえ、先端的技術等を反映した各要素技術 の統合化と知識の体系化を行うための全体戦略を策定するとともにその方法論について調査・ 検討を行った。まずシステム評価確証技術の各要素技術の統合化に向けた全体的な枠組みを構 築し、そのための統合プラットフォームを開発・改良を行ってきている。また、平成28年度ま でに専門家間の知識共有及びステークホルダとの対話・協働の試行を行い、その過程で得られ た知見をもとに統合プラットフォームの改良を加えるとともに、段階的な技術と知識の体系化 を図ってきた(日本原子力研究開発機構,2017)。

本プロジェクトで対象とする評価確証技術の要素技術の体系化と得られた知識の共有化の概念 は以下の2点であり、それらを図式化したものを図6.1-1に示す。

- 専門家と非専門家を含む多様なステークホルダ間の連携の各局面における知識の生成・格納・利用等の一連のプロセスを支援するためのツールとして統合プラットフォームを構築する
- 統合プラットフォームを用いて、専門家と非専門家を含むステークホルダ間の対話と協働を 試行する

特に、後者について、地層処分という一般に馴染みのない技術やシステム概念を非専門家に対してどのように周知し理解を得ていくかが課題となっている。



図 6.1-1 処分システム評価確証技術の統合化

6.2 処分システム評価確証技術の統合化に向けた全体的な枠組み

専門家と非専門家を含む多様なステークホルダ間の連携の各局面における知識の生成・格 納・利用プロセスの一連の活動の中では、議論の経緯や判断の根拠の情報が発生することにな り、それらが新たな知識として動的に更新されることになる。このように動的に作成・更新され る情報の効率的な管理のためには、議論の結果と合わせて議論の経緯や判断根拠の情報を、それ らの情報を作成・更新する活動の内容と適切に関連付けて管理すること、さらにそれら情報を参 照・利用しやすいアクセス環境等を整備しておくことが効果的と考えられる。

そこで、各サブプロジェクトの要素技術開発で作成・更新される情報についての電子情報を 効果的にリンクさせることのできるポータルサイトの構築、情報の適切な集約とポータルサイト で利用しやすい形での整理などを行うことで、情報の一元的な管理と参照・利用のための環境を 整備する。また、一連の活動が終了したプロセスにおいては、静的な情報として体系的・構造的 に整理しつつ見やすくアクセスしやすい形での提示を可能とするポータルサイトの機能要件や構 成等の検討を行うこととした。また専門家と非専門家を含む多様なステークホルダ間の連携の各 局面における「知識の生成・格納・利用プロセス」の支援においては、グループウェア¹⁾を活用 し、知識データベースの統合化やツール間の情報の連携を強化することに加え、総合的に一連の プロセスを支援するツール環境を構築する。これら一連の仕組みを「統合プラットフォーム」と 定義し、以下の3つの用途に集約される。

- 知識の生成と利用を円滑に行うための知識ベースの枠組みの整理
- 分野間での協働を支援するシステム利用環境の構築
- 関係者間での知識共有や分野横断的な議論の実施

¹⁾ 例えば、企業など組織内のコンピュータネットワークを活用した情報共有のための一連のシステムソフトウェア

以上を踏まえ、評価確証技術の統合化に向けた協働を行うために構築した統合プラットフォー ムのプロトタイプの概念を 6.2.1 項に示す。また、このプロトタイプをもとに統合化に向けたポ ータルサイトのコンテンツの検討の取組みを 6.2.2 項に示す。

6.2.1 評価確証技術統合化に向けた統合プラットフォームのプロトタイプ構築

統合プラットフォームのプロトタイプの構築にあたっては、専門家と非専門家を含む多様な ステークホルダ間の連携の各局面における知識の生成・格納・利用等の一連のプロセスを支援す る観点から、図 6.2.1-1 に示すように 3 つの要件を満たすことを目指した。

- 組織と業務の可視化
- 既往の知識の再利用
- 多面的な視点

これら要件を踏まえたプロトタイプには、議論を支援し知識を共有・統合するための「フローチ ャート(タスクフロー)」や「電子掲示板」といった機能や、種々のデータ・情報の視覚的な表 示や関連付けに資する機能などがあげられる。



図 6.2.1-1 統合プラットフォームのプロトタイプの要件と具体的な機能の事例

この統合プラットフォームに搭載する機能をどのように用いられるかについては、例えば、 外部の学識経験者を含むコミュニティを想定した場合、各課題の研究開発に従事している異なる 専門家間の知識共有や恊働による問題解決を行う場となり、議論の品質を確保する観点からグル ープウェアの一つである「電子掲示板」機能が重宝される。また関連する各タスク作業の途中成 果、データ、計画及び問題点等を適宜効率的に共有するためのツールとしては、種々のツール群 を管理・提供することを目的とした「マネジメントコクピット」機能により蓄積されている知 識・情報を活用することになる。一方で、電子掲示板のカテゴリやフォーラムより関連する情報 へ効率的にアクセスできるように外部とのリンク設定も可能である。

さらに、各サブプロジェクトで行われている個別要素技術開発間の連携を強化し、処分シス テム評価確証技術の全体戦略を実践する観点から、成果の可視化及び関連する情報・知識の体系 化を目的とする「モデルベースシステム」機能を取り入れ、その事例として、平成25年度に本 事業のサブプロジェクト SP1「ニアフィールドのシステム変遷と核種移行を評価するための先端 的技術の開発」で検討された FRAM 法(Functional Resonance Analysis Method)²を取り上げた (図 6.2.1-2)(日本原子力研究開発機構, 2014)。FRAM 法はリスク分析の新たな方法論で、従来 のシナリオ構築手法が対象とするシステムについて暗に前提としている特性が多くの現実的なシ ステムでは成立しないことを指摘するとともに、その短所を補うための新しい考え方を提案する 手法である。



図 6.2.1-2 FRAM 法ツールを組み込んだモデルベースシステムの統合プラットフォームの画面

平成26年度に行った試行は、本事業のサブプロジェクトSP4「可逆性と回収可能性などを考慮した地層処分システム概念の提示」で検討する新たなモニタリング技術の提案をFRAM法ツールを用いて試みた事例である。この検討では、サブプロジェクトSP1とSP4に従事している専門家同士が協働し、統合プラットフォームに組み込んだFRAM法のモデルベースシステムを用いて、処分坑道の閉鎖前後の処分システムにおける多様なプロセスが様々なパターンの時間的順序や空間的配置で組み合わされる中から、予想外の状態結果に至る可能性を事故シークエンスとして抽出した。この結果から、そのような機能共鳴に到る複数の環境変化を敢えて人為的に処分実証施設に設ける模擬廃棄体に与え処分システムの応答を観察するという「Active モニタリング計画」の仕様を提案することに成功した(5.3.3項参照)。

6.2.2 統合化に向けたポータルサイトのコンテンツの検討

本事業の各サブプロジェクト SP1 から SP4 の成果を体系的に取りまとめ、とくに非専門家向け に配慮することを目的として、統合プラットフォーム(ポータルサイトとして)のコンテンツの

²⁾ 機能共鳴分析法(Functional Resonance Analysis Method):システムの各機能を定義して複数の機能を関係付け、それぞれの機能の出力変動の可能性を分析し、コントロール可能な変動の最大化と不可能な変動の最小化を検討することにより、 個々の機能の出力変動(周波数と振幅、タイミングと正確さ)の可能性を特徴づけ、コントロールされていない出力の変動が起こる可能性等を把握

検討を以下の視点で行った。

- ① 合意形成のために求められる成果の要件の整理
- ② 各分野における成果と①の成果の要件とのマッピング
- ③ 分野横断的連携及び成果の融合
- ④ 研究開発成果の可視化

なお事業段階における地層処分に関する議論においては、直接的利害関係者のほか、政策決 定者、社会科学系学識経験者、環境/エネルギー政策に興味を持つ市民、専門家、科学・技術系 学識経験者、科学・技術に興味を持つ市民等の多様なステークホルダが想定される。このためシ ステム評価確証技術の各要素技術の統合においては、当該分野の専門家だけではなく、研究の進 捗に応じてこれらの非専門家から構成されるステークホルダとの議論を通じて成果の共有や目標 設定の見直し等を念頭に入れておく必要がある。上記①~④の視点については、ソーシャルウェ ア³⁾により、対話や双方向型コミュニケーション機能やグループウェアでの多分野の専門家間の 知識共有が可能な機能を「統合プラットフォーム」に実装することにより、それぞれの用途に応 じたコンテンツを検討することができる。

また個々の要素技術開発について、それぞれ統合化を効果的かつ効率的に行ううえでも、他の 要素技術開発との(開発の目標や方向性の違いなど)相対的な位置関係を予め把握しておくこと が重要となる。この観点から「確証性の高い(地層処分の実施について確信を持つことができ る)地層処分のシステム概念」の構築に必要となる要件の階層構造を視軸に,個々に行っている 各サブプロジェクトの要素技術開発が、どの構成要件を担っているかの全体像を視覚的にも容易 に把握できるよう、ツリー構造の樹形図にて整理したものが図 6.2.2-1 である。この樹形図の右 側最下位に示す項目について、それぞれ各サブプロジェクトである「SP1:ニアフィールド先端技 術開発」、「共処分ニアフィールド影響評価技術開発」、「過酷事象影響評価技術開発」、「可 逆性と回収可能性などを考慮した合意型処分システム概念の提示」、「処分事業に資するための 地層処分システム評価確証技術の統合化」の要素技術開発の成果と対応付けることにより、今後 の目的に応じて行う要素技術の統合化や、それぞれの知識・成果の体系化/可視化、分野横断的 な連携もしくは融合などに資することが可能となる。

平成 27 年度の検討からは、この樹形図を基に知識ベースの枠組みを検討してきた(日本原子力 研究開発機構, 2016)。図の左側から展開される要件の整理では、「確証性の高い」というキー ワードから「何が」、「どのように」、「なぜ」などのニーズに対応した文脈を重視して整理を 行っているが、ここではさらに知識ベースの枠組みとして、データベース化に伴う情報の整理や アクセスの基本的枠組みとなるよう、目的の端的な表現や選択分岐の分かりやすい対応も考慮に 入れた。その事例として、知識ベースの枠組みと各要件とを整理したものが表 6.2.2-1 である。 また知識ベースの枠組みにて再整理した各サブプロジェクトの要素技術との対応を示したものが 表 6.2.2-2 である。

³⁾ コミュニティなどの社会的要素または社会そのものを支援するソフトウェアや仕組みを意味する.



図 6.2.2-1 成果統合の手順



表 6.2.2-1 知識ベースの枠組みと成果の要件

rate with a ra	戊 周の亜 <i>件</i>
知識へ一人の枠組み	
自然科学的女笙性評価	女生性についく唯信を行うことかできる
	公平なノロセスを通しし「構築・選定された
	良く埋解された原理に基つき安全を確保することのできる
技術の評価	催立され実証された上学技術で実現することのできる
	「不測の事態が起きても過度に大きな影響が生じない」
	適正な方法で安全性を確認することのできる
	意思決定への参加機会が約束された
	対話を通じた相互理解に裏付けられた
価値観配慮型評価	多様な意見や価値観が共存できるように配慮された
公平性に基づく評価	世代内及び世代間の公平性が担保された
<u>役割・責任の評価</u>	開発する組織の役割と責任の所在が明確な
普遍的条件	普遍的に成立する条件(地下深部の還元性等)に依拠した
自然の摂理	疑いのない基本的な原理や自然の摂理に基づく
挙動観察・理解	自然界の類似した事例での長期的な挙動の観察や理解に基づく
実用的技術	既に実用化され十分に実績のある
開発中技術	開発途上の技術に依存していない
地層処分特有の技術	地層処分に特有の要件(地下深部での使用、長期性等)を満たす
技術の品質管理	十分に品質管理された
代替材料・技術オプション	代替材料や技術オプションが用意された
是正措置可能性	是正措置をとることができる
回収性·可逆性	回収性・可逆性のある
頑健性	脅威に対して頑健性のある
実証結果	実証的に確認することのできる
予測評価方法	信頼性の高い方法で予測・評価することのできる
評価の想定範囲	想定すべき範囲を網羅した
意思決定プロセス	公平な意思決定プロセスに基づいた
情報アクセス	知りたい情報に自由にアクセス出来る
対話プロセス	知識の偏在を解消するプロセスを内包した
説明責任	説明責任の果たされた
状況や価値観の変化	状況や価値観の変化に適応できる柔軟性を備えた
競合する要求の円満解決	競合する要求を円満に解決した
異なる知識, 信念, 関心, 世界観を持つ人の意見を配慮	異なる知識,信念,関心,世界観を持つ人の意見にも配慮した
次世代の選択の権利に配慮	次世代の選択の権利に配慮した
影響を受ける地域の権利に配慮	影響を受ける地域の権利に配慮した
専門分野の力量を備えた組織	専門分野の力量を備えた組織による
原位置and/or実規模	原位置and/or実規模で確認された
実際の深部地質環境	実際の深部地質環境での適用性の確認された
最新の科学技術	最新の科学技術に基づく
現代の科学技術の弱点への対応	現代の科学技術の弱点に留意した
予測手法と独立した情報による検証	予測・評価に用いた手法とは独立した情報によって検証可能な
手法の品質管理	十分に品質管理された
既知の知見に照らして漏れがないケース	既知の知見に照らして漏れがない
あらゆる可能性を考慮したケース	あらゆる可能性を考慮した(タブーを作らない)
意思決定の管理	影響を受ける地域は意思決定に関与できコントロールできる
段階的な意思決定	段階的な意思決定に基づいた
専門家との学習	専門家との学習の機会が用意されている
科学的説明	最新の科学技術に裏付けされたわかりやすい説明を伴う
要素分解アプローチ	要素分解アプローチの問題点に配慮した
非線形	非線形に着目した
不均質性	不均質性を考慮した
相互作用	多様な要素間の過渡的な相互作用の影響を含む
モデルやソフトウェアでの検証	他のモデルやソフトウェアとのベンチマークによって検証された
計算科学(第一原理計算等)による検証	計算科学(第一原理計算等)によって支持された
複数の異なるデータ(原位置試験等)による検証	複数の異なるデータ(原位置試験等)によって検証された
天然の類似事例による検証	天然の類似事例における長期的挙動との整合性の示された
再現性	再現性のある
追跡性	追跡性のある
稀頻度事象	極めて頻度の低い事象も考慮した
多数の擾乱や不都合な重畳を想定	多数の擾乱の不都合な重畳も敢えて想定した
緩慢な地質環境の長期的変遷	極めて緩慢な現象による地質環境の長期的変遷を考慮した
地下の有機物や微生物の影響等の擾乱要因	地下の有機物や微生物の影響等の擾乱要因も考慮した

表 6.2.2-2 知識ベースの枠組みと各 SP 成果の統合整理

					-	
理論・観		普遍的条件?			環境適応性(本質的安全性)を持つロパストな地層処分システム概念の構築	SP1:ニアフィールド先端評価技術開発
		自然の摂理			環境適応性(本質的安全性)を持つロバストな地層処分システム概念の構築	SP2:共処分ニアフィールド影響評価
	理論・観察の評価				NA事例に基づく環境変遷(降起侵食等)の核種移行への影響の理解	SP3:過酷事象影響評価技術開発
		挙動観察・理解			NA事例に基づく人工パリア材料(鉄、セメント、ベントナイト等)長期変質釜動の理解	SP4: R6Rを考慮した合意形成処分システム概念構築
					環境適応性(本質的安全性)を持つロパストな地層処分システム概念の構築	SP5: 処分システム確証性評価技術の統合化
		実用的技術				
		開発中技術	白技術			1
	技術の評価	地層処分特有の技術				
		技術の品質管理				
		代替材料・技術オプション			低のHセメント材料(HESC)の開発	
		是正措置可能性			変更や修正に関して柔軟性のある地層処分システム懸念の構築	
		回収性・可逆性			変更や修正に関して柔軟性のある地層加分システム懸念の構築	1
	システム性能の				えた、「あたい」は、「ない」では、「ない」」では、「ない」」では、「ない」では、「ない」では、「ない」」」では、「ない」」では、「ない」」」では、「ない」」では、「ない」」」では、「ない」」では、「ない」」では、「ない」」」では、「ない」」」では、「ない」」」では、「ない」」」」では、「ない」」」では、「ない」」」では、「ない」」」では、「ない」」」」、「ない」」」では、「は、」」」」」、「ない」」」、「ない」」」、「ない」」」、「ない」」」」、「ない」」」」、「ない」」」」」、「ない」」」」、「ない」」」」、「ない」」」」、「ない」」」」、「ない」」」、「ない」」」、「ない」」」、「ない」」」、「ない」」」、「ない」」、「ない」」」、「ない」」」、「ない」」」、「ない」」」、「ない」」」、「ない」」」、「ない」」」、「ない」」」、「ない」」」、「ない」」」、「ない」」」、」」、」」、「ない」」、」」、」」、」」、」」、」、」、」、」、」、」、」、」、」、」、」、」	
	評価				ことでは、「こう」のでは、このでは、「こう」では、「」では、「」では、「」では、「」では、「」では、「」では、「」では、「	1
		項健性			る様性を持つロパストな地層処分システム概念の構築	
					過時事象の影響評価	
					を通すがショーによるOP座食や經衛材間隙水質の原位置モニタリング	
		実証結果	原位置and/or実現積	旲	日達ビーン・ACC Market Acting Confidence building	
					7.2.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.	1
			実際の深部地質環境	克	からに、 シャン・クローク しょう	
					た送り分析技術によるメカニズムの解明(緩衝材中ナノ間隙、微生物のメタゲノム分析)	
					生端的計算科学(量子化学・分子動力学)によるナノスケールでの核種移行に関する基礎知識の整備	1
			最新の科字技術		というないでは、シートレーションは後によるニアフィールド現象の現実的表現(マルチスケール、マルチンデンのクス	
					「小山口ノー」と「「CAGE」)」「「ル」がよりが美国なが(、ルノハノ」ル、、ルノノーノノハ、	
自然科学的					ニアフィールド現象に関する個別研究テーマ間の整合性評価	
安全性評価					複数の人てバリア材の化学的変化と変形挙動の連成現象評価	
				要素分解アプローチ	個別テーマ間の連携と成果統合のためのグループウェアの関発	
				非線形	のモンパンを自動にした。	
			THINGSING	21 49/02	オメントの割れや選択的変質挙動の評価	
	安全性の評価	予測評価方法	現代の科学技術の		鉄境界でのペントナイト変質部の割れや選択的変質挙動の評価	
			弱点への対応	不均質性	緩衝材間隙水の微視的不均質性を考慮した環境変遷・核種移行業動評価	1
					岩盤中亀裂近傍の不均質構造(充填物、マトリクス部の鉱物分布)における核種移行挙動評価	1
					併置処分の影響評価	1
					再冠水過程(高温・不飽和)でのニアフィールドTHMC環境変遷の予測	1
				相互作用	再冠水過程での人工バリア変質挙動(OP腐食、ベントナイト変質)評価	1
					併置処分の影響評価影響評価	1
			予測手法と独立した 情報による検証	モデルやソフトウェアでの検証		
				計算科学(第一原理計算等)による検証		1
				複数の異なるデータ(原位置試験等)による検証	原位置トレーサー試験による各種以降モデルの核種移行	1
				天然の類似事例による検証	ナチュラルトレーサーによる粘土質岩の拡散場の評価	1
			チオの日庭等田	再現性		
			于法の加良自生	追跡性	緩衝材の物性取得試験方法の標準化	
		評価の想定範囲	既知の知見に照らし	て漏れがないケース		
				稀頻度事象	過酷事象に関するシナリオ解析	
			あらゆる可能性を 考慮したケース	冬数の揺乱や不知合た番号を相定	異種材料間の化学的相互作用の重畳効果の評価	
				多数の後記や小師日な重直を忍足	機能共鳴による重大事故発生に関するFRAM法による評価	4
				緩慢な地質環境の長期的変遷	NA事例に基づく環境変遷(隆起侵食等)の核種移行への影響の理解	
				地下の有機物や微生物の影響等の擾乱要因	有機物及び微生物の影響評価	
		音思決定プロセス	意思決定の管理			
	意思決定型評価		段階的な意思決定		意思決定プロセス及びステークホルダ参加の制度設計	
		情報アクセス			知識共有のためのポータルサイトの開発	
	1.1. THE WALL THE AVE	対 ビジュークス 専門家との学習			サイエンスコミュニケーションによる知識共有の試行	
	对話型評価	21世1121 科学的説明			先端的シミュレーション技術によるニアフィールド現象の現実的表現	
社会科学的		説明責任			可逆性・回収可能性の確保された期間でのConfidence building	
安全性評価		状況や価値観の変化	lt		多様なステークホルダによる合意形成の試行	
	価値観配慮型評価	競合する要求の円減	馬解決		多様なステークホルダによる合意形成の試行	
		異なる知識,信念,	関心、世界観を持つ人	の意見を配慮	多様なステークホルダによる合意形成の試行	
	公平性に基づく評価	次世代の選択の権利	利に配慮		可逆性・回収可能性を保持した段階的事業推進	
		影響を受ける地域の	0権利に配慮			
	役割・責任の評価	専門分野の力量を備	甫 えた組織			1

6.3 用途に応じた評価確証技術の知識共有手法の検討調査

6.3.1 わかりやすい情報コンテンツ作成のための方法論の調査

地層処分では、その特徴から一般の人のみならず技術的専門家でさえも分野が異なれば、お およそ馴染みのない技術が用いられている。地層処分計画が事業の段階に入った現在、多くの非 専門家がステークホルダとして関与することになり、それまでの技術的成果の取りまとめや表示 の方法のままでは、意見や要望を聞くうえでも十分とは言えなくなってきた。このため、地層処 分システムの社会的受容性を向上させる目的の一つとして、各サブプロジェクトの技術開発で実 施されているそれぞれの要素技術や技術的知見について、ステークホルダとの議論を通じて成果 の共有や体系化などができるかどうかの試みを行った。その過程においては、社会的受容性の向 上や他のステークホルダと成果の共有を効果的/効率的に図っていくためにも、まず関心を引き つけたうえで肝心の情報をわかりやすく伝えるという視点が不可欠であるとした。さらに、後述 するように「情報をわかりやすく伝える」という視点については、「ブランディング(ブランド デザイン)」に関する手法や広報ツールに加え、「情報デザイン」、「情報アーキテクチャ」、 「デザインマネジメント」や「サービスデザイン」といった広告あるいは市場調査の分野で開 発・利用されている手法についても検討調査を行った。以下に、これら手法についての検討調査 結果を示す。

(1)ブランディング(ブランドデザイン)

広告活動が「自らのイメージを相手に伝える努力」であるのに対し、ブランディング(ブラン ドデザイン)とは「自らのイメージを相手に持ってもらう努力」といえる。なおブランディング において用いられる戦略として以下の表に示す5つの要素がある。

ブランディング戦略	内容
ブランドポジショニン	ブランドが何を目的に誰の為に存在するかという存在意義を定める。ターゲットに
グ(位置)	対し、ブランドがどういった役割を果たすのかを明確にする。
ブランドパーソナリテ	優れたブランドには個性がある。それを作り出す手法として、例えば、無味簡素に
ィ (属性)	なりがちなプロダクトに対して、ブランドに生身の人間的なニュアンスを加え、タ
	ーゲットに親近感を与える事で、人々の心に残るブランドとなる。
ブランドアソシエーシ	そのブランドが理想とするイメージと同じ、もしくは近い事柄と関連させる事で、
ョン(連想)	人々にそのブランドが届けたい"雰囲気"を伝え、ブランド名を聞いた時にターゲ
	ットが連想するイメージを定義する。
· · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
フランドストーリー	フランドに関してターケットの心に一番響くのが裏に隠されたストーリーである。
フランドストーリー (物語)	フランドに関してターケットの心に一番響くのが裏に隠されたストーリーである。 たとえば、地層処分事業開始時の思い、研究開発の苦労とその巻き返しなどのスト
フランドストーリー (物語)	フランドに関してダーケットの心に一番響くのが裏に隠されたストーリーである。 たとえば、地層処分事業開始時の思い、研究開発の苦労とその巻き返しなどのスト ーリーはブランドを作り上げる上でとても重要な要素の一つとなる。このような物
フランドストーリー (物語)	フランドに関してダーケットの心に一番響くのが裏に隠されたストーリーである。 たとえば、地層処分事業開始時の思い、研究開発の苦労とその巻き返しなどのスト ーリーはブランドを作り上げる上でとても重要な要素の一つとなる。このような物 語は、ブランドとターゲットの距離を縮める
フランドストーリー (物語) ブランドプロミス(約	 フランドに関してダーケットの心に一番響くのが裏に隠されたストーリーである。 たとえば、地層処分事業開始時の思い、研究開発の苦労とその巻き返しなどのストーリーはブランドを作り上げる上でとても重要な要素の一つとなる。このような物 語は、ブランドとターゲットの距離を縮める ターゲットにとって最も重要なのが、そのブランドが自分に何をしてくれるかとい
フランドストーリー (物語) ブランドプロミス (約 束)	 フランドに関してダーケットの心に一番響くのが暴に隠されたストーリーである。 たとえば、地層処分事業開始時の思い、研究開発の苦労とその巻き返しなどのストーリーはブランドを作り上げる上でとても重要な要素の一つとなる。このような物語は、ブランドとターゲットの距離を縮める ターゲットにとって最も重要なのが、そのブランドが自分に何をしてくれるかという事。ターゲットに対して安定した価値を継続的に提供することで、ブランドとし
フランドストーリー (物語) ブランドプロミス (約 束)	 フランドに関してダーケットの心に一番響くのが暴に隠されたストーリーである。 たとえば、地層処分事業開始時の思い、研究開発の苦労とその巻き返しなどのストーリーはブランドを作り上げる上でとても重要な要素の一つとなる。このような物語は、ブランドとターゲットの距離を縮める ターゲットにとって最も重要なのが、そのブランドが自分に何をしてくれるかという事。ターゲットに対して安定した価値を継続的に提供することで、ブランドとしての価値を作り上げることができる。ブランドプロミスを通じ、ターゲットへの目
フランドストーリー (物語) ブランドプロミス (約 束)	 フランドに関してダーケットの心に一番響くのが暴に隠されたストーリーである。 たとえば、地層処分事業開始時の思い、研究開発の苦労とその巻き返しなどのストーリーはブランドを作り上げる上でとても重要な要素の一つとなる。このような物語は、ブランドとターゲットの距離を縮める ターゲットにとって最も重要なのが、そのブランドが自分に何をしてくれるかという事。ターゲットに対して安定した価値を継続的に提供することで、ブランドとしての価値を作り上げることができる。ブランドプロミスを通じ、ターゲットへの目に見えない"約束"を届ける事がブランド構築の上で一番効果のある事である。多

表 6.3.1-1 ブランディングにおいて用いられる戦略

(2)情報デザイン

デザインとは、「広辞苑」(新村、2008)によると、

「1. 下絵、素描、図案、2. 意匠計画。製品の材質・機能および美的造形性などの諸要素と、技術・生産・消

費面からの各種の要求を検討・調整する総合的造形計画」

としている。このデザインには対象の色や形といった意匠的な意味合いだけでなく、それらを含めた総合的な設計や計画といった意味合いも有している。このため「情報デザイン」は、様々な 規模の情報を、何らかの物理的実体を介して表現する行為全体を指し、広範囲にわたって日常生 活に深く浸透している(杉山ほか,2008)。

(3)情報アーキテクチャ

Web サイトを情報のかたまりでできた建築物のように組み立てていく手法のこと。ウェブページの見た目ではなく、サイトの構造全体を考慮しながらそこを訪れたユーザーにとっての使い勝手を高めるデザインを高める上で欠かせない(渡辺,2001)。長谷川(2015)はWeb サイトにおける情報アーキテクチャに課せられた課題と役割を以下の3点に集約させた。

課題	役割
利用者が情	これが Web デザインにおいて、情報アーキテクチャ設計を行う一番大きな目的となる。サイト
報を発見で	の規模が大きくなり、扱われる情報が増えてくると、情報を探している人が目的の情報に到達
きるように	できない。これを解決するのが情報アーキテクチャ設計のもっとも主要な目的となる。この目
する	的の達成のためには、「誰が利用者か」「どういった情報が必要なのか」を明示化する必要が
	ある。
情報提供者	これは、情報提供者、つまりサイトの運営者が提供したい情報を適切に届けることを意味す
が自分の意	る。Web サイトを立ち上げる際には、企業であれ個入であれ、なんらかの目的や意図が存在す
図通りに情	る。しかしながらただ情報を置いただけではその意図は利用者には伝わらず、「見せたいもの
報を提示で	が見てもらえない」「想定と違った見方をされてしまう」「せっかく作ったのにアクセスされ
きるように	ない」といったことが起こる。こういった状況を避け、提供者の意図を反映させた Web サイト
する	を構成することが情報アーキテクチャ設計のもうひとつの主要な目的となる。
サイト内で	「情報の変化・増減に対応する」ことが情報アーキテクチャ設計の隠れた効果となる。情報ア
の情報の変	ーキテクチャ設計プロセスの中ではコンテンツを解体し分析する。その中で、変化することが
化、増減に	わかっている要素、追加される要素、属性が変化する要素(「今後の予定」が「過去の予定」
よるクオリ	に変化する、など) について、予めその変化を明示しておくことで、サイト構造やナビゲー
ティの低下	ションを設計する際にそのことを見込んだ形にしておくことができる。
を防ぐ	

表 6.3.1-2 Web サイトにおける情報アーキテクチャに課せられた課題と役割

(4) デザインマネジメント

デザインマネジメントとは、デザインを取り入れた戦略の事である。ここでのデザインは、情報デザインで述べたように総合的な計画を指している。したがって、デザインを戦略的な目標を 達成するのに有効な手段として、これを中心に据えてプロジェクトをマネジメントする手法とし て用いられる。田子ほか(2014)によると、デザインマネジメントのプロセスは、課題の発見と 抽出、革新的なシナリオ構築、シナリオの具体化、システム全体を統合した情報処理となってい る。また、このプロセスを適用することによりビジョンが明確になり、「プロジェクトチームが 活性化する」、「リソース(人的物的)を有効に活用する」、「戦略を創る」、「考えが深ま る」、「本質を捉える」等の効果が得られる。(田子ほか, 2014)

(5)サービスデザイン

サービスデザインとは、「顧客が求めていることをきちんと提供すれば、そこに価値が生まれる」という原理を再現したもので、ビジネスを顧客の視点から体系的に編成する取組みである。
また、顧客が何かを購入するかどうか(サービスを受けるかどうか)を検討しはじめた瞬間から スタートし、その購入品のライフ・サイクルが終了するまでのサービス全体をデザインする手法 とも言える。この目的は、企業と顧客のインタラクション(接点)のあらゆる局面において、快 適なカスタマーエクスペリエンス(顧客経験価値:商品やサービスを購入したり使用したりする 経験によって得られる感覚的、感情的な付加価値)を提供することにある(クラール,2015)。

サービスデザインの手法の一つに「カスタマージャーニーマップ」がある。これは「カスタマ ージャーニー(顧客の行動)」を可視化し、それと結びつけたマーケティング施策を実施する際 のツールであり、あらゆるマーケティング施策を実践する際に欠かせない顧客の行動や思考を体 系的に把握するための手法となっている。表 6.3.1-3 に、鉄道チケットを購入する顧客(旅行 者)の行動を事例とするカスタマージャーニーマップに必要な仕様と Website の URL を示す。

表 6.3.1-3 旅行代理店のカスタマージャーニーマップの仕様例

ケース	旅行代理店経由で鉄道チケットを購入	サービス	チケット購入
企業	旅行代理店(Rail Europe)	顧客	旅行者
スタート	旅行の計画(旅行に行きたい)	ゴール	旅行後
マップ	https://experiencematters.blog/2013/04/03/seven-steps-fo	r-developing-o	customer-
参考 URL	journey-maps/		

特に、地層処分技術に関するステークホルダとの知識共有にあたり、この「カスタマージャー ニーマップ」を導入することによって、ステークホルダ(顧客)の行動プロセスの全体像を可視 化し、それぞれの段階での行動・思考・感情・体験を推定・分析することにより、顧客が満足す るためには何が必要か、どのように改善すれば良いかといった取るべき施策や必要なフィードバ ックをスムーズに行うことが可能となる。これがカスタマージャーニーマップの手法を地層処分 技術の知識共有に採用する利点である。

6.3.2 技術情報に関する知識共有を図るための双方向コミュニケーションの調査

処分事業の進展にともない、実際に「確証性の高い地層処分システム概念」を今後構築してい くうえでは、ステークホルダ(利害関係者)として、政策決定者、周辺住民、地方自治体関係者、 社会科学系や科学技術系の学識経験者など様々な人々が関係する。このため地層処分というこれ まで一般に馴染みのない技術について、専門的知識を持つ者と持たない者あるいは利害等の立場 の異なる人々の間で知識共有や対話を行い相互の信頼関係を築き上げていく必要があることから、 実社会ですでに展開され機能している双方向のコミュニケーション手法についての調査結果を以 下に示す。

(1)コミュニケーションの分類

科学技術の開発や応用とそれに係る事業化においては、これまで様々な影響評価が試みられて きた。テクノロジーアセスメント(Technology Assessment: TA)もその一つであり、近年では 市民参加によるコンセンサスや合意形成、意見収集など一般市民と専門家や行政とのコミュニケ ーションが注目され、様々な形式や方法が検討・議論されている。例えば、道路環境整備におけ る公共政策において、自動車の交通処理だけではなく、歩行者、自転車、公共交通機関を初め、 さらには市民の価値観の多様化や高齢化等に対応する高質化が求められている。このような背景 の中、大阪大学コミュニケーションデザイン・センター(CSCD)では、これからの道路環境整備 に係る様々なニーズや課題に関して、地域住民との対話や熟議が重要であり、地域住民が自発的 にインフラの維持・活用に参画するような取り組みが行われている。そこでは、交通・まちづく りに関する地域内での対話経験、総合的施策形成における行政内部での調整経験、ドイツや米国 における行政・市民間の仲介者の動向に関する調査結果、法定外での紛争解決(ADR:

Alternative Dispute Resolution)等に関する知見等を交えた討議から、施策形成場面における 熟議・合意形成にむけて必要とされるコミュニケーションを、「モデレーション」、「ファシリ テーション」、「コーディネーション」、「メディエーション」の4つに分類し、熟議を形成す るメカニズム (民主的メカニズム。ソクラテス的メカニズム)及びコミュニケーションの形態

(伝える。まとめる)の2軸で構造化できるとの仮説が提起されている(板倉ほか,2015;板倉 ほか,2016)。なお、「熟議」とは、「多くの当事者による熟慮と討議を重ねながら課題解決・ 政策形成をしていくこと」(文部科学省,2012)であり、Chambers (2005)によると、ある議論 が熟議的であるためには、二つの要素が必要としている。一つは「ソクラテス的メカニズム」 (自分の主張をできるだけきちんと説明すること)であり、もう一つは「民主的メカニズム」(自 分の主張が一般的に受け入れられるようにすること)である。前者は閉じられた場では働きやす いが、開かれた場では働きにくい、後者はその逆とされており(田村,2010)、その両立が課題 となる。このため欧米では、討論型世論調査⁴⁾(Deliberative Polling:DP)、コンセンサス会議 ⁵⁾、プランニングセル⁶⁾会議等の手法が編み出されている(板倉,2015)。

(2) コミュニケーションデザイン

一般に、異なる分野と分野の間に存在する、あるいは複数の分野にまたがり結果的にどの分 野にも属さないという問題は多く存在する(ここで「分野」を「個人」もしくは「グループ」に も置き換えることができる)。この類の問題は、ある一つの分野からの視点のみでは、いかなる 手法や技術をもっても解決できない。何が問題で何が解決であるかを決めることができないから である。すでに事業の段階に入った放射性廃棄物の地層処分に関わる問題は多岐の分野にわたり 多様なステークホルダが関係する。このため、ここでの問題解決に向けた取り組みは、あまり馴 染みのない(よく知らない)ことへの関心や懸念の度合いが異なるステークホルダ同士のゆるい つながりの中で行われることになる。このような特徴を有する地層処分などの公共性の高い問題 の解決に向けては、対話(コミュニケーション)が成立するための意識的なデザインが必要であ るとしている(西條, 2014)。

「コミュニケーションデザイン」とは、このような問題解決に向けた対話(コミュニケーション)を設計(デザイン)することであり、その考え方は学際的で多岐の分野の問題解決にも参照できるとされ、以下のように定義される(西條, 2014)。

 ⁴⁾通常の世論調査とは異なり、1回限りの表面的な意見を調べる世論調査だけではなく、討論のための資料や専門家から十分な情報提供を受け、小グループと全体会議でじっくりと討論した後に、再度、調査を行って意見や態度の変化を見るという社会実験
 5)1985年にデンマークにおいて開発された、市民参加のテクノロジー・アセスメントの一つ

⁶⁾ プランニングセルは、市民の中から無作為に選ばれたメンバーが、少人数の基本単位(細胞)に分れて討議し、討議にもとづいて 提言を作成して計画づくりの指針とする制度

「問題の全体を人との相互行為により管理可能なものにしていくこと。何のためにという「目的」を明確に

し、誰にどうなってほしいのか、誰と一緒にどうなりたいのかの「計画」を立て、そのための方法を考えて 「実践」し、結果を観察して「考察」する。目的が達成できていなければ計画あるいは実践に、目的が達成 されていれば目的にフィードバックして、新たな課題を設定する。」

この一連のプロセスにおいて最も大切で困難なことは「目的」の設定であるとしている。とい うのは、問題と対峙するとき、人は必ず何らかの視点から問題を見ている(本人の意識として は、視点を選ぶほどには意識的ではないことも多いが、様々な見方の中から一つを選択して問題 を見ていることは事実のようである)。このため、その見方の選択をもっと意識的なものにし、 かつ、個々の細かい視点からではなく問題の全体像を俯瞰できるよう問題の中から課題を抽出し 目的を設定することが重要であるとしている。このような目的設定の観点から、コミュニケーシ ョンデザインの考え方は、「目的(Goal)」-「計画(Plan)」-「実践(Implementation)」 -「考察(Observation)」からなる「GPIOサイクル」を経て、相手との相互作用の中から新た な視点を獲得し、問題を管理可能なものとしていくことであるとしている(西條, 2014)。

(3) コミュニケーションの方法論

市民参加は、公衆を何らかの活動に関与させるまたは参加させることを指す言葉であるが、公 衆の関与(巻き込み)もしくは参加といっても様々なレベルがある。その参加の段階をレベル分 けしたもの(原科ほか,2005)として、「米国のアーンスタインの"8段梯子"」、「原科の

"参加の5段階"」、「国際市民参画協会(IAP2)の"参加のレベル"」がある。従来、わが国で 使われている「市民参加」は、アーンスタインの"8段梯子"の分類にしたがえば、「3.情報提 供」から「8.市民による管理」までを指している(石田, 2001)。

コミュニケーションは、目的や対象者等に応じて適切な手法を選択し実践する必要があること から、参加者の特徴に応じて用いられる手法について検討が行われている(若松, 2010)。そこ では、IAP2の"参画のレベル"の分類にしたがい、利害関係者の参加程度が低い順に、「情報 提供」、「意見聴取」、「関与」、「協働」、「権限付与」として検討が行われている。また、 活用できる参加型コミュニケーション手法を、この参加の度合いに応じて整理したものを表 6.3.2-1に示す(表の右に行くほど参加結果のインパクトは強くなる)。

分類	情報提供	意見聴取	関与	協働	権限付与
	ストーリーテリング		サイエンスカフェ	参加型テクノロジーアセ スメント	投票
手法	理科実験	フィーカス・グルー プ	シナリオ・ワーク ショップ	コンセンサス会議	代表者によ る決定
	ホームページ	カフェ・セミナー	プランニング・セ ル	ディープ・ダイアローグ	

表 6.3.2-1 参加型コミュニケーション手法の分類

(4)テクノロジーアセスメント

テクノロジー・アセスメント (TA) とは、

「従来の研究開発・イノベーションシステムや法制度に準拠することが困難な先進技術に対し、そ

の技術発展の早い段階で将来の様々な<u>社会的影響を予期すること</u>で、技術や社会のあり方につい ての問題提起や意思決定を支援する制度や活動を指す」

と定義されている(吉澤, 2009; 城山, 2010; 鈴木, 2010)。また、その特徴は、

- 評価対象を技術自体だけではなくその社会的影響とすることであり、その評価は基本的に 政治的・社会的プロセスを伴うこと
- ② その評価には技術専門家だけでは不十分であるため、学際的アプローチや不確実性及び価値の多様性を考慮に入れることが必要不可欠であること

③ 成果は、政策提言ではなく意思決定を支援するための選択肢の提示とその比較を行うこと とされている(鈴木, 2010)。

技術開発は人間や社会にとって利益をもたらすだけでなく、自然環境の破壊、伝統的な文化の 破壊など様々な不利益ももたらす可能性があり、しばしば問題とされている。これを踏まえ、TA では、技術の開発や適用に伴う人間社会、地球環境に及ぼす影響を多角的・客観的に調査し、事 前に利害損失を総合的に評価することで、発生しうる弊害への対応策の策定や開発方向の修正な どに資することを目的とした分析的評価の側面も有している。このように TA の活動は、関連す る専門家や関係者を含む多様なステークホルダの協働を通じ、技術が及ぼす影響を幅広く俯瞰で き、新たな課題やその対応策の方向性を提示することが可能となる。

(5) コンセンサス会議

近年における高度な科学技術(例えば、遺伝子組換え技術、クローン技術、原子力技術など) については、それが新たに及ぼす影響に対する一般市民の理解や受容が社会的課題となりつつあ り、その対応は政治・行政上の課題となっている。従来のテクノロジー・アセスメント(TA)のよ うに専門家やごく限られた範囲の関係者による評価に代わり、一般市民の参加による専門家との 双方向のコミュニケーションを介して対象となる科学技術の影響評価を行う試みが行われるよう になり、そのための仕組みや活動がコンセンサス会議と呼ばれる。Joss & Durant (1994) は、

「コンセンサス会議とは、政治的、社会的利害をめぐって論争状態にある科学的もしくは技術的話題に関し

て、素人からなるグループが専門家に質問し、専門家の答えを聞いた後で、この話題に関する合意を形成

し、最終的にかれらの見解を記者会見の場で公表するためのフォーラムである」

と定義している。また Grundahl (1995) は、

「コンセンサス会議とは、技術評価の一方法であり、専門家のパネルと市民のパネルの聞の会議として組織さ れる。市民パネルは社会的に議論を呼ぶような技術の開発を評価する」

と定義している。

コンセンサス会議の実施にあたって、特定の科学技術テーマの選定、「市民パネル」の募集と 「専門家パネル」の選定が行われる。市民パネルは、議論するテーマと利害関係のない十数名の 市民を募り、専門家パネルには大学教授、企業の従業員、公務員、民間団体の活動家などの数名 が選出される。一般に、会議では専門家が市民パネルにテーマに関する科学技術の状況について わかりやすい説明をし、市民パネルと質疑応答を行う。その後、市民パネルだけで議論を行い、 その科学技術に対する判断や意見をまとめる。これがコンセンサスと呼ばれ、発表や新聞の記事 として公開され、政治家や行政府などにコンセンサス会議報告書が配布され参考にされる。この ような形で世論形成と政策形成に利用される。ただし、これらの意見には法的な拘束力はないと

されている(木場, 1999)。

このようなコンセンサス会議については、1987年に遺伝子工学をテーマにデンマークにおい て初めての試みが行なわれ、それ以降はヨーロッパを中心に各国の社会的・政治的事情を取り入 れながら様々な試みや活動が行われている。

(6) サイエンスカフェ

サイエンスカフェは、1992年にパリで始まった哲学カフェをモデルにして、1997年以降に英 国やフランスで始まった、研究者と市民が一緒になって科学技術をめぐる話題について語ろうと する取り組みである。そこでは、日常のカフェのような場で、コーヒーやビールを片手に、科学 者と市民とのあいだの双方向的なコミュニケーションを行ったり、専門家に限らない広範な人々 の間で科学技術について議論するような場(基本的には小規模)を創出しようとするものとして 実施されている(中村,2008)。

(7)理科実験

理科実験(実験、観察、工作など)は、参加者の興味・関心の喚起における実験の有効性や、 実体験による先入観の変革への効果が指摘されている。これまでも理科授業や生徒・学生への科 学教育啓発のために、教育現場を初め公共スペースにおいて理科実験を体験させる活動が行なわ れている。ここでは、「実験は設備のそろった施設で行うもの」という印象を変化させるような DNA 実験や調査・観察を主体としたフィールドワークを組み込んだ実践など様々な分野での試み が「出前実験(授業)」として行われている。サイエンスカフェに対して出前実験の最も大きな 違いは、サイエンスカフェが不特定な参加者を対象に行うものであることに対して、出前実験は 事前に参加対象者が想定されていることである(児玉・竹本, 2011)。

(8) ストーリーテリング

ストーリーテリングは、1960年代米国や英国の図書館の児童サービスの一環として始めら れ、本と子どもを結びつける一つの手だてとして普及してきた。言葉こそ目新しかったものの、 内容は、昔から語りつがれてきた「お話」(語り)の流れを汲むものである。その特徴として、 語り手側はお話を語る際の声や表現力、表情如何で話が面白くもつまらなくもなることが挙げら れる(浅木, 2014)。

6.3.3 双方向型コミュニケーション手法の重要性

6.3.2に示した種々のコミュニケーション手法の「コミュニケーション」という言葉自体に互いに伝達し合うことの意味があることから、あえて「双方向」と付す必要はないかもしれないが、地層処分に限らず一般に原子力技術に関する情報伝達の場面においては、事業者等の「情報の発信者」と一般市民を含む非専門家の「情報の受け手」という関係になりがちで、双方が有する情報の非対称性もあり、結果として一方的な方向の情報伝達のコミュニケーションとなってしまっている。しかしながら、事業の段階に入った我が国の地層処分計画において、その意思決定に関与するステークホルダの多くは専門家ではない。地層処分技術は一般に馴染みがなく、また「発信者」側から供給されるその情報はこれまで専門家の目線で作成され、従来の方法によって

伝達されるため、「受け手」の非専門家にとってはその理解は容易ではなく知識は十分に共有さ れていないのが現状である。したがって、一般に馴染みのない地層処分技術について、如何にし て非専門家を含む多様なステークホルダに関心や興味を抱かせ、地層処分に対する彼らの要望や 意見を引き出し地層処分の計画や研究開発に適宜フィードバックさせ、双方で地層処分に関する 知識の共有を図っていくことが重要となる。

6.4 評価確証技術の認知の拡大に関する試行

上記 6.3 で示したコミュニケーション手法や方法論について、実際に非専門家を対象に適用を 試み、その具体例の提示やその有効性の評価などを行った。以下に、処分システム評価確証技術 のブランディングの検討(6.4.1項)と、コミュニケーション手法を活用した知識共有の試行例 (6.4.2項)を示す。

6.4.1 処分システム評価確証技術のブランディング

6.3.1 の戦略を踏まえ、これまで過酷事象の影響評価を題材としてブランディングをいくつか 試行した。

例えば平成 26 年度では、「見たくないものをみる」「想定外を想定する」「10 万年の宿題」 というキャッチコピーを軸に科学者の姿勢としての"約束"を提示し、これらのキャッチコピー から連想されるイメージを視覚的に訴えるようなポスターを作成した(日本原子力研究開発機構, 2015)。

また平成 27 年度では、ナチュラルアナログを題材とし、「地球はタイムカプセル」「温故知 球」「100 万年の過去、100 万年の未来」「アナログに学べ」「地球は先生」というキャッチコ ピーを軸に地球に学ぶ科学者の姿勢としての"約束"を提示し、これらのキャッチコピーから連 想されるイメージを視覚的に訴えるようなポスターを作成した(図6.4.1-1)(日本原子力研究開 発機構, 2016)。ポスター作製方針として、「私たちの未来を、地球の歴史から学ぶ」という研 究姿勢を打ち出し、「ナチュラルアナログ」という、一般には異なる意味でポピュラーな言葉の 組み合わせが、全く異なった意味であることを明快に説明することを目指している。また、先端 科学技術に必ずしも好意的ではないステークホルダー層の"?"にストレスを与えない客観性で 答えることを意識している。



図 6.4.1-1 ナチュラルアナログ研究 ポスター案

6.4.2 コミュニケーションワークショップ

ここでは、6.3 に示した方法論や手法を適用してコンテンツを実際に作成し、非専門家を対象 としたワークショップを実施し、廃棄物対策としての地層処分概念の優位性に関する知識共有を 目指すとともに、その結果を分析することにより手法の有効性の評価を行った。

(1) ワークショップの目的

ワークショップでは、非専門家に安全性の観点から地層処分のメリットを理解してもらうこと を目的として、6.3.2の(2)で示したコミュニケーションデザインに基づき、安全性に関するテ ーマで実施した。その有効性に評価にあたっては「GPI0 サイクル」(GPI0:目的(<u>G</u>oal)、計 画(<u>P</u>lan)、実践(<u>Implementation</u>)、考察(<u>Observation</u>)からなる)に当てはめて、地層処 分の安全性についてどこまで理解できたかを考察した。これら一連のプロセス評価を GPI0 サイ クルで表示したものが以下の図 6.4.2-1 である。



図 6.4.2-1 ワークショップで用いた GPIO サイクル

具体的な手順としては、まず、調査した方法論やコミュニケーション手法の中から有効性が高 いものを選定する。次に、「処分システム評価確証技術開発」のプロジェクトとして実施してい る項目に関する例題を設定する。また、ワークショップで内容の理解を促せるようなコンテンツ を作成する。そして、放射性廃棄物の非専門家を対象に、選定された方法論及び手法や例題に基 づいたワークショップを実施し、双方向コミュニケーションを通じた知識共有を試行し、この試 行の経過や結果を分析することにより、手法等の適用性を評価することとした。

(2) ワークショップに用いる方法論及び手法

1) サービスデザイン

6.3のサービスデザインの項で示した「カスタマージャーニーマップ」をワークショップの結 果として用いた。ワークショップにおいて、非専門家の地層処分の安全性に対する信頼度を向上 させるために必要な要素を見つけ出すためには、顧客の満足度を向上するために必要なプロセス を検証できるカスタマージャーニーマップが有効だと判断されるためである。 2)サイエンスカフェ

双方向コミュニケーションのためには、スピーチのような話題提供者が一方的に語り掛けるの ではなく、聴講者の非専門家も気軽に質問や意見が述べられるような雰囲気が必要である。そこ で、サイエンスカフェ形式の場で実施することとした。

3) ストーリーテリング

地層処分の安全性という専門的かつ馴染みの無いテーマのため、非専門家には敷居の高いテー

マとなり、また学会発表のような専門的な技術開発の説明となってしまう可能性もはらんでい る。そこで、内容をかみ砕き、物語風で説明する事で、不慣れなテーマを分かりやすく伝える事 が可能となる。したがって、ストーリーテリング形式で説明を行うこととした。 4)フォーカス・グループ

ワークショップ参加者に対するインタビューの手法として、フォーカス・グループ形式をと る。紙形式によるアンケートだけであると、書かれる内容が端的になってしまったり、回答も参 加者からの一方通行であったりと、参加者の意図している内容を正確に捉える事が難しい。ま た、他の参加者の発言内容を聞くことで、発言しやすい雰囲気になったり、新たな思考を思いつ いたりと、ワークショップの内容が充実する。したがって、フォーカス・グループによるインタ ビューを行うこととした。

(3) ワークショップに用いた例題

ワークショップでは、「処分場への人間侵入」を最初のテーマとして取り上げた。その理由と して、人間侵入の説明には、地層処分特有の専門的な知識をそれほど多く用いる必要はなく、比 較的イメージが湧きやすいテーマであることから、限られた時間で地層処分システムの安全性に ついて話すテーマとして適していると判断して設定した。地層処分施設への人間侵入としては、 一般に偶発的要因と人為的な要因のシナリオが考えられる。偶発的要因とは、地下資源探索等を 目的としている活動において偶発的に地下深部の処分場の廃棄物にアクセスしてしまう事象であ る。一方、人為的(意図的な)な要因としては、テロリスト等の悪意を持った人間が目的をもっ て意図的に地下の処分場にアクセスする事象である。ワークショップでは、この人為的な要因で ある「廃棄物の奪取」を目的とした集団による侵入をテーマとして取り上げた。このため、机上 での集団による処分場への侵入という疑似体験から、高レベル放射性廃棄物等の処分施設が有す る固有の安全性(性能)に関する非専門家の知識共有の度合いの変遷を測ることとした。

ワークショップの進行は、参加者8名と専門家1名に加え、ファシリテーターによるストーリ ーテリング形式のシナリオに沿って行った。参加者には、原子力発電及び高レベル放射性廃棄物 に関心のある非専門家の20歳代、30歳代、40歳代、50歳代の男女各1名、計8名とした。ま た、参加者はシナリオに基づく集団の構成員の役柄(ロールプレイング方式)が与えられ、また 参加者の議論の過程で生じる疑問などに答えるアドバイザーとして地層処分の専門家1名も参加 し、シナリオに沿ったフェーズごとにワークシートを記入しながら質問・意見交換を行った。

(4) ワークシートの内容

ストーリーに関する前の質問として、環境問題や社会問題に関するアンケートをワークシート に記入する形で実施した。これは、高レベル放射性廃棄物の地層処分以外に、本ストーリーの背 景となる「戦争・テロ」、「核兵器の開発・使用」に対する関心を確認するためである。また、 ここでのアンケート内容は、昨年度に実施した Web アンケート内容と同じあり、社会情勢の変化 等に伴う一般市民の関心の変化を確認することにも活用できる。例えば、最近のフランスにおけ る同時多発テロ事件、ジカウィルス感染症、2016 年の熊本地震等の影響により、社会の関心が 変化する等である。次に、各フェーズ特有の質問(フェーズ1なら、例えば、地上保管施設と地 層処分施設、あなたはどちらのほうが侵入しやすいと思いましたか。)を行った。

(5) 各フェーズの進め方

フェーズ毎に作成された各侵入ルートのシナリオに基づくスライドを用いて内容説明が行わ れ、説明後に参加者で議論を行った。シナリオに基づく内容説明においては、たとえば、地層処 分場を海底から侵入して廃棄体を奪取する作戦計画の場面では、100年後に「マリンドリラー」 なる掘削機械が開発されていることを想定している。用いたスライドの一部には、処分関係の WEBサイトで得られた情報も引用し、ストーリーにリアリティを加えている。また、スライドに 基づく参加者のロールプレイングの過程では、必要に応じて、アドバイザーである専門家から補 足説明が行われた。

(6) ワークショップ及び Web アンケートの結果の分析

1) カスタマージャーニーマップを用いたワークショップのまとめ

ワークショップの結果はカスタマージャーニーマップ形式にまとめた。参加者にはロールプレ イング形式により違法侵入者という立場で処分施設に侵入するという疑似体験をしてもらい、そ の時に思った事、感じた事を基に同マップに反映した。このマップから、どの状況でどのように どちらのシステムが侵入の観点から困難かが参加者によって評価され、それを基に高レベル放射 性廃棄物対策についての双方向コミュニケーションの対象となる非専門家への今回のコミュニケ ーションの試みの有効性を判断できるこのようにして作成された地上保管と地層処分場それぞれ のカスタマージャーニーマップを以下に示す。

①地上保管施設のカスタマージャーニーマップ

地上保管施設のカスタマージャーニーマップを図 6.4.2-2 に示す。計画フェーズでは、地上施 設の方が侵入の観点で難しいという意見があり、これは地層処分では地層の厚みによる深さがあ る分、警備が手薄になるという理由からである。準備フェーズでは、侵入者が被ばくするとの意 見が挙がっている。キャスクが持つ放射能の遮蔽性が一般市民の心配事である事が分かるので、 保管状態のキャスクを始めとした遮蔽性についてのさらなる説明が必要かと思われる。実行フェ ーズでは、侵入に対する警備体制と回収に対する準備に関心が寄せられた。このため、警備体制 の十分性を説明する事が大切である。輸送フェーズでは、輸送方法に難があることが認識され た。



図 6.4.2-2 地上保管施設を対象とした集団の侵入

②地層処分施設のカスタマージャーニーマップ

地層処分施設のカスタマージャーニーマップを図 6.4.2-3 に示す。計画フェーズでは、被ばく を懸念してオーバーパックごと回収するという意見で一致した。さらに、地層処分場への侵入を 実行できる環境を整えるため、マリンドリラー⁷¹という架空の掘削機械を想定した。この機械が なければ、ボーリングで回収を試み侵入者が被ばくする、もしくは地層処分場への侵入を諦め る、の2種類となり、ストーリーが進まなくなるからである。準備フェーズでは、新型の機械の 影響もあり、簡単に掘削できる意見が多かった。地層が果たすバリア機能(放射性核種の移行阻 止でなく、人間の侵入阻止)について十分に説明する必要があると思われる。実行フェーズで は、新型機械が海底下の目的物に正確にたどり着けるかが話題となり、石油発掘で用いている圧 力・温度等のセンサーをうまく活用すれば成功率が高まるという意見が多数上った。このような 楽観的な印象を与えていることに対しては、地層処分が持つ深度というバリアを十分に説明する 必要がある。輸送フェーズでは、海底火山の影響を心配する声も挙がった。海底火山はテロリス ト侵入との関連性は薄いと思われるが、地層処分を考える過程において疑問が参加者の間で湧い てきたと思われる。このように、一つのテーマから複合的に地層処分について考えてもらえる機 会となった事は有益な結果であり、これは地層処分の安全性を理解してもううえでの望ましいプ ロセスの一つになると思われる。

⁷⁾海中を推進し、海底下の目標に向けて海底から掘削しながらアクセスすることができる有人の掘削マシン



図 6.4.2-3 地層処分施設を対象とした集団の侵入

2) Web アンケート

地層処分の技術開発で得られた成果をWebで分かりやすく情報公開するため、参加者に対して Webアンケートも行った。アンケートに用いる例題は、ワークショップと同じ、高レベル放射性 廃棄物対策の「地層処分」と「地上保管(暫定保管・貯蔵)」とした。本アンケートで用いるコ ンテンツは次に示す各団体のWebサイトで、見やすさ、分かりやすさ等を評価してもらった。

①NUMO:http://www.numo.or.jp/chisoushobun/

②地層処分ポータル:http://chisoushobun.jp/

③電気事業連合会:http://www.fepc.or.jp/nuclear/index.html

調査対象は全国の 20 歳~69 歳の男女個人で、Web アンケートモニターから全国の性・年齢別 人口比に応じて無作為抽出し、有効回収サンプル数が 1000 になるようにアンケートを行った。

「地層処分ポータル」は知りたい情報へのたどり着きやすさ、分かりやすさの点で一番であ り、総合的な評価が高かった。次いで「NUMO」の評価が高く、電気事業連合会のサイトは、コン テンツの多さや階層の深さから、評価は高くなかった。「地層処分ポータル」が分かりやすい理 由としては、「内容が頭に入りやすい」、「全体的にシンプルですっきりしている」などを挙げ ている。今回のアンケートでは、各ポータルサイトを見た後で、高レベル放射性廃棄物対策の方 法についても質問している。「地層処分」と「地上保管(暫定保管・貯蔵)」のどちらを支持す るかについては、「どちらともいえない」が 50%と半数を占めているが、どちらかを選択した 答えをみると、「地層処分」は「地上保管(暫定保管・中間貯蔵)」の約5倍となっていて、サ イトの内容を見て地層処分を選択した人も複数いる。一方、「地上保管(暫定保管・貯蔵)」を 選ぶ人は、将来何が起こるか分からないことを理由に挙げる人が多かった。

6.5まとめ

「処分事業に資するための処分システム評価確証技術の統合化」の主たる成果は、2つの項目

(「(1)システム評価確証技術の統合化に関する試行」、「(2)処分システム評価確証技術の認知 拡大に関する試行」)に大別される。前者については専門家間のニーズに応じて従来から行われ ている技術の統合の実績があり、今後もこれまでの延長線上での取り組みが期待できるが、後者 については、地層処分で用いられる多くの技術が非専門家にとってはまったく馴染みのないもの である。このため、地層処分の社会的受容性を高めていくためには、地層処分に関わる知見や評 価技術について非専門家の関心を引きつけ、その仕組みや原理の理解といった知識の共有をより 容易なものとしていくための取り組みが一層重要となると考えた。

この観点から、本サブプロジェクトでは、これまで地層処分技術(事例として、火山等の自然 事象の影響評価やナチュラルアナログ)のブランディング化に取り組み、そのプランドに対する 共感や信頼といった非専門家にとっての価値を高めていく試みを行った。また、既存の双方向コ ミュニケーション(コミュニケーションデザイン)の考え方と手法を取り入れ、非専門家に対し て地層処分技術(事例として、廃棄物施設への人間侵入評価)の知識共有を試みた。これら取り 組みが有効に機能したかどうかの評価は主婦や学生等からなる非専門家グループへの事後評価の インタビューを通じて行い、その結果を評価し、次の段階に向けた改善点等を今後の課題として 抽出している。

このように、本サブプロジェクトでは、地層処分に限らず馴染みのない技術に一般の人が話の 切り口として興味を持ってもらえるかどうかが先ず重要な目標であると捉え、いくつかの試行を 行った。地層処分に限らず将来予測に関わる評価技術は科学的根拠に基づくチャレンジングなテ ーマであることから、今回のブランディングなどの認知拡大を目的とした試みは、地層処分その ものを理解してもらうのではなく、その予測技術に関わるコミュニケーションという切り口から 取り組みを行った。ブランディングなどといった名称が適切かどうかは別として、何らかの形で 非専門家である一般の人々との間で(地層処分のようなイデオロギーを目的としない教材の形態 として)知識の共有化を試みる必要がある。また伝え方のツールとして、断片的にでも今回行っ たストーリ的な展開のものも一種の価値があると考えられる。ブランドなど名称としてのローヤ リティを高める意味はないが、心に伝わる(留まる)ことやわかりやすい説明を目的としたコミ ュニケーション手法には何らかの答えに繋がる糸口があるかもしれないことから、今後の過程に おいても試行錯誤を行い適宜見直していくことが重要である。

参考文献

Adaptive path Website : http://adaptivepath.org/

- 浅木尚美(2014):ストーリーテリング(お話)と国語教育, 淑徳短期大学研究紀要, 53, pp. 53-67.
- Chambers, S. (2005): Measuring publicity's effect: Reconciling empirical research and normative theory, Acta Politica, 40 (2), pp. 255-266.
- クラール, J・マルゴス(2015) : サービス・デザイン入門, ビー・エヌ・エス新社.
- Dallas, D. (2016): Cafe Scientifique Deja Vu, Cell, 126, pp. 227-229.
- Grundahl, J. (1995): The Danish consensus conference model, Public Participation in Science, edited by Simon Joss and John Durant, Science Museum, p31.
- 原科幸彦(編) (2005): 市民参加と合意形成一都市と環境の計画づくり, 学芸出版社.
- 長谷川敦士(2015): 情報をわかりやすく伝える技術-情報アーキテクチャ, 情報の科学と技術, 65巻, 11号.
- 板倉信一郎(2015):わが国における地域インフラの維持・活用に向けたメディエーターの必要 性.
- 板倉信一郎, 森栗茂一, 土井勉, 辻寛, 武知俊輔 (2016): まち・みちづくりを通した"公"の 形成, Communication-Design, 14, pp. 1-18.
- 石田東生(2001): みちづくりと対話型行政,道路行政セミナー,11(12), pp. 7-10.
- Joss, S. and Durant, J. (1994): Consensus conferences: A review of the Danish, Dutch and UK approaches to this special form of technology assessment, and an assessment of the options for a proposed Swiss consensus conference, London Science Museum, p12.
- 木場隆夫(1999):コンセンサス会議の社会的意義についての考察-日本とデンマークの比較を 通して-,総合政策,1(2), pp.229-241.
- 児玉耕太,竹本寛秋(2011):サイエンス・カフェに「粘菌」の実物を持ち込むことから見る来場 者の意識変化に関する考察:科学技術コミュニケーションにおける実体験の重要性,科 学技術コミュニケーション, 10, pp. 16. 32.
- 文部科学省(2012):「熟議」の取り組み紹介スライド,

http://www.mext.go.jp/jukugi/archive/582.pdf

- 中村征樹(2008) サイエンスカフェ 現状と課題,科学技術社会論研究, 5, pp. 31-43.
- 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 処分システム評価確証 技術開発 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 処分システム評価確証 技術開発 報告書.
- 日本原子力研究開発機構(2016):平成 27 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証 技術開発 報告書.
- 日本原子力研究開発機構(2017):平成28年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証 技術開発 報告書.
- 新村出(編)(2008):広辞苑,第六版,岩波書店.

西條美紀(2014):コミュニケーションデザイン, くろしお出版, p216.

城山英明(2010): テクノロジーアセスメントの展望と課題, ジュリスト, 1409, pp. 2-6.

杉山公造,永田晃也,下嶋篤,梅本勝博,橋本敬(2008):ナレッジサイエンス,近代科学社.

鈴木達治郎(2010):テクノロジーアセスメント(技術の社会影響評価)と原子力政策,駒沢大学 実践メディアビジネス講座Ⅲ,講演資料.

田子學,田子裕子,橋本寛(2014):デザインマネジメント,日経 BP 社.

田村哲樹(編)(2010):語る 熟議/対話の政治学,風行社, p56.

若松征男(2010):科学技術政策に市民の声をどう届けるか:コンセンサス会議,シナリオ・ワ ークショップ,ディープダイアローグ,東京電機大学出版局, p242.

渡辺保史(2001):情報デザイン入門,平凡社.

吉澤剛(2009):日本におけるテクノロジーアセスメントー概念と歴史の再構築,社会技術研究 論文集, 6, pp. 42-57.

7. 結言

7.1 平成29年度における主な成果

本事業において、得られた主な成果を以下に記述する。

2章「ニアフィールドのシステム変遷と核種移行を評価するための先端的技術の開発」では、処分 場の閉鎖前から閉鎖後の長期にわたって処分場近傍(ニアフィールド)において発生することが想定 される様々な複合現象と核種移行について、地質環境が本来的に有している不均質性等も考慮し、先 端的な計算科学/分析技術の活用や深地層の研究施設での原位置試験等への適用に重点をおいて、そ れら評価技術を構築・確証することを目指して、4つのサブタスクを進めた。

まず、「システムの過渡的変化評価技術開発」として、過渡期を評価するための熱-水-応力連成 解析モデルについて、緩衝材の膨潤変形による密度変化及びこれに伴う熱や水理特性等への影響を考 慮できるようモデルを高度化し、幌延深地層研究計画における人工バリア性能確認試験への適用を通 じて有効性を確認したほか、ニアフィールドの長期挙動に関する事例解析によって核種移行の初期状 態の設定に必要な情報である緩衝材の密度分布等を提示した。オーバーパックの腐食挙動に関する調 査については、幌延URLにおける原位置試験において腐食センサーを適用し、3年余りの計測データを もとにその妥当性や有効性を確認した。また、従来の想定範囲を超える地下水水質でのオーバーパッ ク腐食や緩衝材挙動評価については、高塩濃度や酸性の地下水条件におけるオーバーパックの腐食、 緩衝材の透水係数や膨潤圧等のデータを取得し、従来の設計の前提条件を超える条件に対する人工バ リア性能を提示した。さらに、緩衝材のセメンテーションによる影響評価については、ベントナイト 原鉱石を用いて、セメンテーションの発生状況、膨潤圧と透水係数への影響を把握するとともに、更 なるデータ拡充を含めた今後の課題を提示した。

次に、「人工バリア中のシステム変遷/核種移行評価技術開発」においては、人工バリア中の核種 移行評価技術として、従来のNa型に加え、Ca型の圧縮モンモリロナイトを対象に拡散・収着データを 取得するとともに、NMR法等により間隙構造の不均質性を定量評価し、層間イオン種、密度、塩濃度 の条件変化に応じた間隙構造とその核種移行への影響を評価可能とする精緻化モデルを提示した。さ らに、分子動力学計算及び量子化学計算技術の適用評価によって、モンモリロナイト層間中の膨潤や イオンの拡散挙動などのモデルを裏付ける知見を提示した。オーバーパックの共存がガラス溶解に及 ぼす影響について、Fe共存下でのガラス浸出試験等を通じ長期溶解への鉄影響を考慮する際に重要と なる鉄ケイ酸塩鉱物種を同定するとともに、ガラス固化体の溶解寿命に対する影響評価を試みた。ま た、鉄とベントナイトの相互作用について室内試験等によって変質量評価に係るモンモリロナイト溶 解速度データを取得したほか、鉄共存がモンモリロナイトへのEuの収着に及ぼす影響を実験的に把握 した。セメント系材料の化学モデルの開発では、海水起源地下水条件で生成する可能性のあるマグネ シウムシリケート水和物の溶解度モデルの構築などを行い、これらを反映してセメント水和物の溶解 沈殿反応およびポゾラン材料の水和反応を表現できる化学モデルを提示した。また、セメント系材料 の力学挙動評価モデルの開発では、これにより化学変質の情報に基づき、変質に伴う剛性・強度の低 下を考慮しつつ、鉄の腐食膨張等による引張応力によるひび割れの発生・進展挙動を解析できるよう 力学解析コード(MACBECE)の改良を行った。さらに、セメント系材料が核種移行挙動に及ぼす影響評 価では、セメント環境中でのベントナイトに対するニオブの収着分配係数を取得するとともに、本事 業で取得したデータをもとにセメント系材料共存下における収着分配係数の設定値を更新した。

7 - 1

第3に、「天然バリア中のシステム変遷/核種移行評価技術開発」においては、結晶質岩と堆積岩の それぞれの特徴と課題を踏まえつつ、割れ目等の不均質性をより精緻に評価するための室内試験と解 析手法の改良、原位置条件への適用性評価を進めた。結晶質岩については、グリムゼル岩のマトリク ス部及び割れ目部を対象に、鉱物・間隙の不均質性の定量化と、不均質性を考慮した解析手法の高度 化を進め、実測データとの比較によってその手法の適用性を確認した。また、エスポやオンカロの原 位置トレーサー試験結果に対し、グリムゼル岩を対象に構築してきた評価モデルを適用し、その有効 性を確認した。一方、堆積岩の幌延泥岩については、マトリクス部や割れ目部を対象とした原位置試 験データを取得・解析するとともに、室内試験データとの比較分析などを通じ、その試験・評価手法 の有効性を提示した。さらに、幌延における天然トレーサーの分布データを活用し、地質環境の変遷 等を考慮したより現実的な物質移行モデルの適用性を提示した。有機物影響評価手法の開発について は、幌延の深部地下水から分離・精製したフミン酸及びフルボ酸とIII価及びIV価元素との錯生成デ ータを取得し、より現実的なモデルパラメータを整備した。微生物影響評価手法の開発では、幌延の 深部地下水試料を用いて、微生物コロイドへの希土類元素の分配係数を評価したほか、堆積岩表面に 形成されたバイオフィルムを対象に、メタゲノム解析データに基づく代謝機能解析を行い、主要な代 謝と金属還元能力の有無を確認した。さらに、ここで整備した有機物や微生物のデータやモデルパラ メータを用いて、有機物や微生物の影響を考慮したより信頼性の高い性能評価解析を提示した。セメ ント系材料によるニアフィールド岩盤への影響評価については、原位置でのセメント系材料と周辺岩 盤との接触事例として瑞浪超深地層研究所の坑道で採取した試料を対象に、原位置試料分析や室内試 験の行い、その結果をもとに実際の地質環境下におけるグラウト材/岩盤の長期変遷に関する概念モ デルを提示した。

最後に、「ニアフィールド複合現象/核種移行の体系的評価に向けた技術開発」については、ニアフ ィールドシステム変遷についての複合現象の解析と、その現象解析結果に追随して核種移行解析を行 う手法を開発した。本手法によって、コンクリートのひび割れ発生・進展とその周囲の化学的変質に 係る局所スケールの現象が、坑道全体スケールの挙動にどのような影響を及ぼすかという点に着目し たマルチスケールの化学-物質輸送-力学連成解析が可能となった。また、システム変遷のストーリー ボードを起点して、現象理解からモデル開発、現象解析および性能評価にいたる様々な研究成果を関 係付け、体系的に集約したニアフィールド複合現象評価知識ポータル KNOSSOSを作成した。

3章「多様な廃棄物の共処分におけるニアフィールドの影響評価技術開発」では、HLWと多様なTRU 廃棄物との共処分に着目して、これら廃棄物の特性を踏まえて、処分システムに対する影響の評価技 術の開発(以下、「廃棄物の特性を踏まえた共処分概念の影響評価技術開発」)を進めると共に、こ うした多様な廃棄物の影響を考慮した共処分概念に関する検討(「多様な廃棄物の影響を考慮した共 処分概念案の構築」)を行った。

「廃棄物の特性を踏まえた共処分概念の影響評価技術開発」では、硝酸塩含有廃棄物をアスファルトで固化する場合の、硝酸塩とアスファルトとの熱反応暴走の可能性の評価、硝酸塩が母岩中の黄鉄 鉱等との反応で変遷する挙動の評価、硝酸塩による人工バリア材料の安全機能に対する影響評価およ び放射性核種の移行に対する硝酸塩およびセルロース等の有機物の影響評価の4つの要素技術の開発 を行った。

硝酸塩とアスファルトの熱反応暴走の可能性の評価では、平成28年度に構築した発熱速度式を見直

して測定データの再現性の向上を図ると共に、地層処分環境を想定した熱収支解析を実施し、微生物 活動による発熱と、母岩に含まれる黄鉄鉱と硝酸イオンの反応熱によって熱反応暴走が誘発される可 能性の試行的評価を実施した。その結果、いずれの要因を想定する場合でも熱反応暴走を誘発する可 能性は低いことが示された。これらの結果と、昨年度に実施した高温流体が接近する場合および建 設・操業中のトンネル火災の場合も含めて成果を取りまとめた。

硝酸塩が母岩中の黄鉄鉱等との反応で変遷する挙動の評価では、平成28年度に引き続き、アンプル 試験及び熱量測定による反応量評価を実施した。アンプル試験では、試験結果と解析結果との間に大 きな乖離がなく、概ね整合的であることが示された。また、熱量測定の結果から、反応に伴い発生す る微小な発熱を測定することにより、間接的に硝酸イオンと黄鉄鉱との反応量を推定する見通しが得 られた。さらに、本年度および過年度の室内試験の結果をとりまとめ、反応速度式における各定数の 見直しを実施したところ、各結果に対して、より再現性が高い反応速度式を取得できた。この反応速 度式を用いて地層処分施設周辺における硝酸イオンの化学的変遷挙動の解析を実施し、本事業で構築 した硝酸塩変遷挙動の評価技術を例示した。

硝酸塩による人工バリア材料の安全機能に対する影響評価では、硝酸イオン由来のアンモニウムイ オンが、イオン交換により緩衝材中のモンモリロナイトの層間イオンとなる可能性を評価するための 地球化学モデルを整備して解析を行った。その結果、地下水中に含まれる競合陽イオンやセメント系 材料によるアルカリ影響を考えると、NH4型化するような条件は限定的であることが化学一物質輸送解 析の結果より示された。また、NH4型モンモリロナイトの鉱物学的変化について、高温バッチ試験の結 果からNH4型スメクタイトがK型に対して非膨潤性化しにくい傾向が確認された。さらに、経験的分子 動力学法による計算科学的な検討を行ったところ、NH4⁺は底面酸素との水素結合により、脱水しても 比較的広い底面間隔を有するため、K⁺と比べて固定化されずにイオン交換に供する状態として存在す ることが示唆された。

放射性核種の移行に対する、硝酸塩およびセルロース等の有機物の影響評価では、廃棄体由来化学 物質のひとつであるイソサッカリン酸(ISA)を用いて、ISA共存下におけるウラン(IV及びVI)の溶 解度におよぼすISA影響を調べた。ウラン(VI)の溶解度測定では、U0₂(OH)₃(ISA)₂³⁻の存在を仮定する ことで、溶解度実験値熱力学解析からその錯生成定数を決定することができた。一方、U(IV)の溶解 度の場合、U(OH)₄(ISA)₂²⁻およびU(OH)₅(ISA)²⁻の存在を推定し、溶解度実験値の熱力学解析からその 錯生成定数の値を求めることができた。

「多様な廃棄物の影響を考慮した共処分概念案の構築」では、諸外国における、わが国のTRU廃棄物に相当する廃棄物とHLWとの共処分概念に関する検討事例を参考に、廃棄物間の相互影響を解析的に評価することにより、坑道レイアウト等の検討を行った過年度の成果を取りまとめた。影響因子として、重要性が最も高いと考えられる硝酸塩に着目し、3次元体系による移行解析を実施した結果、硝酸塩の影響範囲は200~300m程度であり、数百mの離間距離を設定することでその影響を回避可能であることが示された。

4章「過酷事象の地層処分システムへの影響に関する評価確証技術開発」における(1)「地層処分シス テムにおける過酷事象の概念構築」では、地層処分システムにおける過酷事象を評価し、対策技術を検 討可能なフローの確立及び、個別手順の具体化を行った。検討フローについては、昨年度までに明らか になった課題への対応として改良を行い、個別手順についてはより汎用性のある形で取りまとめた。 これにより、検討フローの各ステップにおいて何を目的とし、どの様な行為によって、どの様なアウト プットを得るのかについて明確化した。過酷事象の具体化の試行による有効性の確認として、確立し た検討フローに沿って試行を実施し、その有効性の確認を行った。人への甚大な影響(結果)を起点と したアプローチの試行では、廃棄体と人が接近する場合として、経口被ばく、吸入被ばく、外部被ばく のケース、地下水を介する場合として、経口被ばくのケースについて、100mSvの被ばくに達する状態や 安全機能の劣化の組み合わせを明らかにした。一方、不安や懸念(原因)を起点としたアプローチの試 行では、シンポジウム等において寄せられた意見を基に一般公衆が抱く不安や懸念を整理するととも に、それに関連すると考えられる発端事象を整理した。また、当該発端事象を起点として、処分場の状 態に変化を生じる可能性のある地質環境の連鎖を可能な限り抽出した。さらに、それらと安全機能と の対応付けをまとめた懸念事項リストを整理した。上記2つのアプローチの結果を踏まえ、過酷事象の 描出を行った(廃棄体と人が接近する場合として、経口被ばく、吸入被ばく、外部被ばくのケース、地 下水を介する場合として、経口被ばくのケース)。過酷事象の描出においては、主要なパラメータにつ いて、100mSvの被ばくに達するか否かのバウンダリ分析を行い、過酷事象となり得る範囲を明確化し た。上記で描出した過酷事象を基に、重要度評価を実施し、優先順位が高いと判断された過酷事象に対 して、対策技術の検討を行った。

また、本評価に係る表現方法の検討として、地層処分システムにおける過酷事象の検討は、全く新し い試みであるため、わかりやすくかつ誤解のない様に表現することが肝要である。そこで、予備知識の 無い人に対しても理解しやすい様、工夫した説明資料の作成を行った。

以上の検討を通じて、地層処分システムにおける過酷事象を効率的、効果的に抽出するための評価フローを構築し、個別手順の具体化を行うとともに、試行を通じてその有効性について確認することができた。

次に、(2)「巨大地震・断層活動を事例とした評価技術開発」のうち、1)「安全機能に着目した評価手法の開発」では、平成28年度までに構築した一連の評価手順を踏まえ、感度解析の起点となる安全機能の劣化・喪失の組み合わせや順番等のバリエーションを系統的に設定する方法や、発生条件や発生可能性を分析する方法を具体化するとともに、新に具体化した分析等を、一連の評価手順に反映した。

2)「巨大地震・断層活動に関連した個別現象の調査・評価」では、①「起因事象としての断層の特性」 において、地層処分場を直撃する可能性のある地震規模として、M6.5~M8.0の地震に着目し、過去に発 生した内陸地震の発生回数、活断層との関連等、内陸地震の発生過程、断層の発達過程等に関する文献 調査を実施した。その中で考え得る最悪の設定は、M8.0規模の断層が水平に地層処分場を直撃した場 合であり、人工バリア、天然バリアともに安全機能が喪失することが想定された。ただし、断層の回避 条件を満足すれば、M6.5以上の断層が処分場内で発生する可能性は低いことがわかった。一方、地層処 分場を直撃する現実的な断層のイメージは、連続性の低い既存の断層を連結するような断層であり、 M8.0規模より小さい断層と考えられ、2000年鳥取県西部地震(M7.3)の事例が参考になると考えられ、 これらの情報をまとめ過酷事象評価のための知見として整備した。②「断層のずれによる人工バリア のせん断変形の影響」では、断層のずれにより岩盤とオーバーパックがせん断衝突し、さらに大きな断 層ずれが生じた場合のオーバーパックの破損の有無及びガラス固化体と母岩の接触の有無を評価する ために、処分坑道径等の大きな断層ずれが生じた場合の断層模擬せん断衝突模型実験を実施した。模 型実験結果により、模擬オーバーパックが模擬岩盤に食い込み、模擬岩盤に塑性変形が生じたものの

模擬オーバーパックには大きな変化は見られなく、模型実験の再現解析でも同様の結果となった。ま た、国内最大規模の地震を上限としたM6.5~M8.0の主断層ずれによる直撃及びM8.0の主断層近くに生 じる副断層ずれによる直撃を想定した実寸法人工バリアの大変形効果を考慮した非線形せん断衝突解 析を実施し、この解析結果によりオーバーパックの破損の有無及びガラス固化体と母岩の接触の有無 を判断して得られた知見を、性能評価のシナリオ構築のインプットとして反映した。③「地震動による 人工バリア・処分施設への影響」では、埋戻し材としてベントナイト系材料が使用されることを想定し た解析により、日本最大級の地震を参照して策定された地震動を用いた地下施設(アクセス坑道(立 坊))閉鎖後の耐震影響評価を実施し、地震影響解析により「埋戻し前」、「埋戻し後(支保工健全) 時)」、「埋戻し後(支保工劣化時)」の3つの状態に対して地震力(加速度)を与えて耐震影響評価 を行った。その結果、岩盤と覆エコンクリート間において、支保工劣化時の載荷時に最大17.8mmの隙間 が生じるものの、除荷時には閉塞し、空洞が残留することはないことを確認した。同様に覆工コンクリ ートと埋戻し土間においても、支保工健全時の載荷時に最大44.2mmの隙間が生じるものの、除荷時に 閉塞し、空洞が残留することがないことを確認した。さらに過酷事象を模したリスクモデルとして、地 震動を繰り返し載荷した場合並びに立坑周辺の岩盤強度(粘着力)を低下させた場合における耐震影 響評価した結果、繰り返し載荷によって岩盤の塑性領域・残留変位は大きくなるが、覆エコンクリート と埋戻し土との間には隙間が生じないこと、岩盤と覆工コンクリートの間には当初隙間が生じるが 徐々に小さくなり、7万年以降は隙間が閉塞する結果が得られた。以上のことから、過酷事象を考慮し た巨大地震により岩盤の塑性領域の拡大や支保工の変形が生じるものの、人工バリア並びに天然バリ アの機能が維持されることから、地層処分システムへの有意な影響は無いことが確認できた。

3)「個別現象の分析及び影響評価の試行」として、具体化した一連の評価手順の試行を行った。具体的には、地震・断層活動に起因する過酷な状況を、より効果的に探索・抽出するために、過酷な状況を、①影響の種類、②影響が及ぶ部分、③影響の広がりの観点でのバリエーション及び組み合わせの想定により分析した。このような分析と、安全機能の劣化・喪失を考慮した感度解析を組み合わせることで、過酷な状況が生じるためには、極めて発生可能性の低い複数の条件を同時に想定する必要があることを系統的に整理し提示することができることを確認した。

5章「可逆性と回収可能性などを考慮した地層処分システム概念の提示」では、平成25年度から平 成28年度までの4年間の研究開発成果を集約し、処分計画の意思決定に関与する多様なステークホル ダが地層処分の実施について確信を持つことができる(ステークホルダが合意することができるでき る)地層処分システム概念を構築するため上での有効な方法論やそれを支援する技術および構築に必 要な知見についての取りまとめを行った。取りまとめにあたっては、まず研究開発のアプローチとし て採用した、処分概念の技術的根拠(能力)を提示するための「①レジリエンス的視点に基づく地層 処分システムのロバスト性概念の検討」、概念構築プロセスの公正さを示すための「②公正性に根ざ した合意形成型の処分概念の構築手法の開発」、およびこれら①と②の境界領域として、意志決定に 関わる負荷の低減に寄与する「③合意形成の促進に資するモニタリング技術等の検討・開発」)の3 項目を取り上げ、それぞれの目標やねらい、特徴などを取り上げた。次に、研究開発項目ごとに、処 分概念構築に適用する観点から導入・検討を行った個々の手法や方法論(例えば、「システムのレジ リエンス性をさらに向上させるための共通の考え方」、ステークホルダのニーズを取り入れることに よって生じる矛盾や競合を解消するための「発明的問題解決理論」、新たな概念創出に向けた議論を 支援するための「品質機能展開」や「共同事実確認」など)について取りまとめの記述を行った。そ して、これら手法や方法論を駆使し、模擬ステークホルダとの協働により「多様なステークホルダが 合意することができる処分概念」を新たな概念として創出するプロセスを紹介するとともに、その試 みの成果となった創出概念の事例を提示した。新たな概念の創出にあたっては、地層処分に対して一 般の人々が持つ不安や懸念を解消する視点に配慮し、例えばベントナイトの代わりにレジン(樹脂) を緩衝材に採用するなどの「見える化技術」を導入した処分概念の事例を提示した。最後に、まとめ と今後の課題として、多様なステークホルダの合意が得られる処分概念を創出・提示するためには、 特に概念の構築過程の公正さを明示すること、構築にあたっては地層処分に高い関心を持つステーク ホルダの目線に立つこと、候補概念オプションを整備しておくこと、などが肝要であると結論づけ た。さらに、ステークホルダとの協働による概念構築にも慣熟しておくことも重要であり、そのため には異なる模擬ステークホルダとの協働試行を重ねるとともに、その過程を通じて得られる概念構築 の手法/支援技術へのフィードバックも肝要であるとした。

6章「処分事業に資するための処分システム評価確証技術の統合化」では、平成25年度から平成28年 度までの4年間の研究開発成果を取りまとめた。主たる成果は、2つの項目(「(1)システム評価確証 技術の統合化に関する試行」、「(2)処分システム評価確証技術の認知拡大に関する試行」)に大別 される。前者については、各要素技術の統合化という観点で、専門家間のニーズに応じて従来から行 われている実績があることから、今後もこれまでの延長線上をベースに、より一層の効率的/効果的 に支援するための取り組みが期待できる。一方、後者については、地層処分で用いられる多くの技術 が非専門家にとってはまったく馴染みのないものである。したがって、地層処分の社会的受容性を高 めていくためには、地層処分に関わる知見や評価技術についてまずは非専門家の関心を引きつけたう えで、その仕組みや原理の理解といった知識の共有をより容易なものとしていくための取り組みが一 層重要であるとした。この観点から、本サブプロジェクトでは、これまで地層処分技術(事例とし て、火山等の自然事象の影響評価やナチュラルアナログ)のブランディング化に取り組み、そのプラ ンドに対する共感や信頼といった非専門家にとっての価値を高めていく試みを行った。また、既存の 双方向コミュニケーション(コミュニケーションデザイン)の考え方と手法を取り入れ、非専門家に 対して地層処分技術(事例として、廃棄物施設への人間侵入評価)の知識共有を試みた。これら取り 組みが有効に機能したかどうかの評価は主婦や学生等からなる非専門家グループへの事後評価のイン タビューを通じて行い、その結果を評価し、次の段階に向けた改善点等を今後の課題として抽出して いる。このように、本サブプロジェクトでは、地層処分に限らず馴染みのない技術に一般の人が話の 切り口として興味を持ってもらえるかどうかが先ず重要な目標であると捉え、いくつかの試行を行っ た。地層処分に限らず将来予測に関わる評価技術は科学的根拠に基づくチャレンジングなテーマであ ることから、これまでのブランディングなど認知拡大を目的とした試みは、地層処分そのものを理解 してもらうのではなく、その予測技術に関わるコミュニケーションという切り口から取り組みを行っ ている。今後においても、ブランディングなどといった名称が適切かどうかは別として、何らかの形 で非専門家である一般の人々との間で(地層処分のようなイデオロギーを目的としない教材の形態と して)知識の共有化を試みる必要がある。また伝え方のツールとして、断片的にでも今回行ったスト ーリ的な展開に関する取り組みも一種の価値があると考えられる。ブランドなど名称としてのローヤ リティを高める意味はないが、心に伝わる(留まる)ことやわかりやすい説明を目的としたコミュニ

ケーション手法には何らかの答えに繋がる糸口があるかもしれないことから、今後の過程においても 試行錯誤を通じて適宜見直していくことが重要であるとした。

7.2 おわりに

本報告書は、平成25年度から平成29年度にかけて、資源エネルギー庁から原子力機構が受託を受け て、地層処分技術の信頼性向上を目的として実施した確証技術開発の平成29年度の成果を取りまとめ たものである。地層処分が安全で信頼に足るものとして社会に受け入れられるものとするために本事 業の成果が活用され、地層処分システムが、ステークホルダーにとってより納得のいくものとなるこ とを期待している。 付録1

化学物質輸送解析に用いるパラメータ

2.5 節ニアフィールド複合現象/核種移行の体系的評価に向けた技術開発では、ニアフィールドシス テム変遷を評価するためのニアフィールド複合現象解析モデル、ニアフィールドシステム変遷を考慮 して核種移行解析を行うニアフィールド核種移行解析モデル、各解析・評価で必要となる共通モデ ル・シナリオ、共通データベース、成果の体系化やユーザー支援に関するツールと、これらのモデル やツール、データベースの動作基盤としての役割を果たす総合評価プラットフォームで構成されるニ アフィールド総合評価システムを開発した。その中で、共通モデル・シナリオ及び共通データベース の整備の一環として、化学-物質輸送解析に用いるパラメータ(熱力学データ、反応速度データ等)の 整理を行った。本付録ではそれらの詳細について記載する。平成 28 年度からの主な変更点は、セメン ト化学モデルの更新(1.2 セメント化学モデル)、熱力学データベースの更新(1.5 熱力学データベー スの更新)、及び熱力学データベース更新に伴う数値や鉱物名の変更(1.1 緩衝材化学モデル、1.3 鉱 物の溶解・生成反応モデル)である。

なお、本文中「2.5.2(1)ニアフィールド複合現象解析モデルの開発」における、化学-物質輸送 (GARFIELD-CHEM)-力学(DEAFRAP)連成解析では、計算負荷軽減のため簡略化したパラメータセットを用 いている(2.化学-物質輸送-力学連成解析で用いたパラメータ)。

1. 化学-物質輸送解析に用いるパラメータの整理

1.1 緩衝材化学モデル

1.1.1緩衝材(ベントナイト)の仕様

緩衝材の仕様については付録表 1.1-1 に示す通り、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)における降水系地下水を用いた設定に従うものとする。なお、モンモリロナイトは Na 型、Ca型、K型、Mg型、及びFe型が存在するものとし、それぞれの比は初期の交換性陽イオン組成の 比とする。

付録表 1.1-1 緩衝材の仕様

パラメータ	設定値
乾燥密度[kg/dm ³]	1.6
ベントナイト配合率[%]	70
ケイ砂配合率[%]	30

初生鉱物の組成を付録表 1.1-2 に示す。ベントナイトの鉱物組成は第 2 次 TRU レポートにおける降水 系地下水を用いた設定に従うものとし、ケイ砂は全量石英(Quartz)とした。また、鉱物のモル体積と モル質量は JAEA β-TDB v1.08 の値を引用し、密度はモル質量とモル体積から算出した。なお、第 2 次 TRU レポートで設定されている斜長石は Albite と Anorthite に等量で配分した。モンモリロナイトは 48.0%とあるが、ここではモンモリロナイトの全量を Na 型に代表させて設定した。これらのデータから 算出された初生鉱物の設定値を付録表 1.1-3 に示す。

	ベントナイト [wt%]	ケイ砂 [wt%]	緩衝材 [wt%]	mol 体積 [cm ³ /mol]	mol 質量 [g/mol]	密度 [g/cm ³]
Montmor_Na	48.0		33.6	135.843	367.0171	2.7018
Quartz	0.6	100	30.42	22.688	60.0843	2.6483
Chalcedony	38.0		26.6	22.688	60.0843	2.6483
Calcite	2.4		1.68	36.934	100.0869	2.7099
Dolomite	2.4		1.68	64.365	184.4008	2.8649
Albite	2.35		1.645	100.25	262.223	2.6157
Anorthite	2.35		1.645	100.79	278.2073	2.7604
Analcime	3. 3		2.31	97.1	220.1540	2.2673
Pyrite	0.6		0.42	23.94	119.9770	5.0116

付録表 1.1-2 緩衝材における初生鉱物の組成

	体積分率[%]	濃度[mol/dm ³]
Montmor_Na	19. 898	1. 465
Quartz	18. 379	8. 101
Chalcedony	16.071	7.083
Calcite	0. 992	0.269
Dolomite	0. 938	0. 146
Albite	1.006	0. 100
Anorthite	0.954	0. 095
Analcime	1.630	0. 168
Pyrite	0.134	0. 056
間隙率	39.998	

付録表 1.1-3 緩衝材における初生鉱物の設定値

モンモリロナイトのイオン交換選択係数は第2次TRUレポートの設定にFe²⁺を(Kamei et al., 1999) を追加し、付録表 1.1-4 の通りとする。

付録表 1.1-4	モンモリロナイ	トのイ	オン交換選択係数
-----------	---------	-----	----------

	イオン交換反応選択係数 logK
2ZNa-Z ₂ Ca	0.69
ZNa-ZK	0.42
2ZNa-Z ₂ Mg	0.67
2ZNa-Z ₂ Fe	0.27

1.1.2地下水および間隙水の組成

地下水は降水系地下水 FRHP(核燃料サイクル機構, 1999)とした。緩衝材初期間隙水は、第2次 TRU レポートで用いられた手法(小田ほか, 1999)から TDB を JAEA β -TDB v1.08 に変えて算出した。計算 コードには PHREEQC ver.2 (Parkhurst and Appelo, 1999)を用いた。結果を付録表 1.1-5 に示す。

付録表 1.1-5	地下水および緩衝材の	初期間隙水組成の組成

	FRHP [mol/dm ³]	緩衝材 [mol/dm ³]
рН	8.46	8.39
A1	3.43E-07	3.43E-07
С	3.54E-03	3.60E-03
Са	1.09E-04	4.19E-04
C1	1.46E-05	8.87E-04
Fe	9.73E-10	1.50E-09
К	6.15E-05	3.23E-04
Mg	5.00E-05	4.13E-05
Na	3.55E-03	6.62E-02
S	1.11E-04	3.14E-02
Si	3.39E-04	3.27E-04

1.2 セメント化学モデル

セメント系材料の設定は今年度から内容が大幅に改訂されている。詳細は本文中「2.3.4(2)1)②セメント水和反応モデル及びセメント水和物の溶解沈殿モデルの開発」を参照のこと。

1.3 鉱物の溶解・生成反応モデル

鉱物の溶解・生成反応速度式には平成25年度に整備したデータセット(日本原子力研究開発機構,2014)を用いた。

1.3.1 一般鉱物の溶解速度式

ギブス自由エネルギーΔGrを非線形関数とした場合の溶解反応速度式は(1)式で表される。

$$r = A \cdot \left[k_a \cdot \exp\left\{ \frac{-e_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \cdot a_{H+}^{-1} + k_n \cdot \exp\left\{ \frac{-e_n}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} + k_b \\ \cdot \exp\left\{ \frac{-e_b}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \cdot a_{H+}^{-n} \right] \cdot \left[1 - \exp\left\{ m \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{RT} \right) \right\}^p \right]$$
(1)

ここで、r は溶解速度[mol m⁻³ s⁻¹]、 k_a 、 k_n および k_b は酸性領域、中性領域およびアルカリ性領域での 単位比表面積当たりの溶解定数[mol m⁻² s⁻¹]、A は水溶液の単位体積当たりの反応表面積[m⁻¹]、 e_a 、 e_n および e_b は酸性領域、中性領域およびアルカリ性領域でのみかけの活性化エネルギー[J mol⁻¹]、R は気 体定数[J mol⁻¹ K⁻¹]、T および T_0 は絶対温度および 25℃における絶対温度[K]、 a_{H+} はイオン活量[-]、 1、m、n、p はパラメータ[-]を表す。

また、ギブス自由エネルギーΔGrは(2)式で表される。

$$\Delta G_{\rm r} = RT \cdot \ln\left(\frac{IAP}{K}\right) \tag{2}$$

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[-]を表す。 さらに、一部の鉱物において m のパラメータは(3)式で表される。

$$m = \exp\{4.75 \cdot \log(T) - 0.27 \cdot pH - 13.39\}$$
(3)

なお、m=p=1の場合、(2)式は飽和指数 SI を用いて、(4)式とも表される

$$r = A \cdot \left[k_{a} \cdot \exp\left\{ \frac{-e_{a}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}} \right) \right\} \cdot a_{H+}^{l} + k_{n} \cdot \exp\left\{ \frac{-e_{n}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}} \right) \right\} + k_{b} \\ \cdot \exp\left\{ \frac{-e_{b}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}} \right) \right\} \cdot a_{H+}^{n} \right] \cdot [1 - 10^{SI}]$$
(4)

付録表 1.3-1 に各鉱物毎の、(3)式を用いる場合の溶解速度式中の定数を示す。なお、反応表面積 (式中の A) については別途記述する。また、C-S-H ゲルをはじめとした、反応速度が温度・pH に依存 しないと仮定した鉱物については後述する。

	$\begin{array}{c} \mathbf{k_a} \\ [mo1 \ m^{-2} \\ \mathrm{s}^{-1}] \end{array}$	$\begin{array}{c} \mathbf{k_n} \\ [mol m^{-2} \\ \mathbf{s}^{-1}] \end{array}$	$\begin{array}{c} \mathbf{k_b} \\ [mol m^{-2} \\ \mathbf{s}^{-1}] \end{array}$	e a [kJ mol ⁻¹]	e n [kJ mol ⁻¹]	e _b [kJ mol ⁻¹]	1	n	m	р
Albite	-	3.98E-13	5.25E-17	-	56.63	34.82	-	-0.5	(3)式	3
Anorthite	-	3.98E-13	5.25E-17	-	56.63	34.82	-	-0.5	(3)式	3
K_Feldspar	-	3.89E-12	6.31E-22	-	38	94.1	-	-0.823	(3)式	3
Illite	-	2.82E-14	2.82E-15	-	22	22	-	-0.22	(3)式	3
Analcime	-	-	3.91E-12	-	-	77.1	-	0	1	1
Chalcedony	-	-	3.09E-15	-	-	108.4	-	-0.52	1	1
Brucite	-	_	5.75E-9	-	-	42.0	-	0	1	1
Sepiolite	-		3.98E-13	-	-	29.0	-	0	1	1
Hydrotalcite	-		5.75E-9	-	-	42.0	-	0	1	1
Fe (0H) 2	2.24E-8	3.16E-12	2.24E-17	-	-	-	0.992	-0.784	1	1
Magnetite	2.57E-9	1.66E-11	_	-	-	-	0.279	-	1	1
Berthiernie	-	6.61E-14	8.91E-18	-	22.2	17.9	-	-0.472	1	1
Greenalite	-	6.61E-14	8.91E-18	-	22.2	17.9	-	-0.472	1	1

付録表 1.3-1 (1) 式を用いる場合の溶解速度式中の定数

1.3.2モンモリロナイトの溶解速度式

モンモリロナイトは各イオン型共通で(5)式で表される。

$$\mathbf{r} = \mathbf{A} \cdot \left[\mathbf{k}_{\mathbf{b}} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{H}+}^{\mathbf{n}} \cdot \exp\left\{\frac{-\mathbf{e}_{\mathbf{b}}}{\mathbf{RT}}\right\} \right] \cdot \left[1 - \exp\left\{\mathbf{m} \cdot \left(\frac{\Delta \mathbf{G}_{\mathbf{r}}}{\mathbf{RT}}\right)\right\}^{\mathbf{p}} \right]$$
(5)

付録表 1.3-2 にモンモリロナイトの溶解速度式中の定数を示す。

付録表 1.3-2	モンモリロナイ	トの溶解速度式中の定数
-----------	---------	-------------

	$-\mathbf{k_b} \cdot \mathbf{a_{H+}}^n \text{ [mol } m^{-2} \text{ s}^{-1} \text{]}$	e _b [kJ mol⁻¹]	m	р
Montmor	$10^{0.212 \cdot \text{pH} - 6.40}$	38.7	(3)式	3

1.3.3 炭酸を含む鉱物の溶解速度式

炭酸を含む鉱物は CO₂ 分圧P_{CO₂}を用いて (6) 式で表される。 $\mathbf{r} = \mathbf{A} \cdot \left[\mathbf{k}_{a} \cdot \mathbf{a}_{H+}^{1} + \mathbf{k}_{n} \cdot \exp\left\{ \frac{-\mathbf{e}_{n}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}} \right) \right\} + \mathbf{k}_{b} \cdot \exp\left\{ \frac{-\mathbf{e}_{b}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}} \right) \right\} \cdot \mathbf{P}_{CO_{2}}^{n} \right]$ $\cdot \left[1 - \exp\left\{ \mathbf{m} \cdot \left(\frac{\Delta G_{r}}{RT} \right) \right\}^{p} \right]$ (6) 付録表 1.3-3 に各鉱物に対応するこれらの定数・パラメータの値を示す。

付録表 1.3-3	炭酸を含む鉱物の溶解速度式中の定数

	k _a [mol m ⁻² s ⁻¹]	k _n [mol m ⁻² s ⁻¹]	$\begin{matrix} \mathbf{k_b} \\ [mol \ m^{-2} \\ s^{-1} \end{matrix} \rbrack$	e a [kJ mol ⁻¹]	e n [kJ mol ⁻¹]	e _b [kJ mol⁻¹]	1	n	m	р
Calcite	5.01E-1	1.55E-6	3.31E-4	14.4	23.5	35.4	1	1	1	1
Dolomite	6.46E-4	2.95E-8	3.09E-6	36.1	52.2	34.8	0.5	0.5	1	1
Siderite	5.01E-1	1.55E-6	3.31E-4	14.4	23.5	35.4	1	1	1	1

1.3.4 石英の溶解速度式

石英はA1(0H)₄の反応抑制を考慮して(7)式で表される。

$$\mathbf{r} = \mathbf{A} \cdot \left[\mathbf{k}_{a} \cdot \exp\left\{ \frac{-\mathbf{e}_{a}}{\mathbf{R}} \left(\frac{1}{\mathbf{T}} - \frac{1}{\mathbf{T}_{0}} \right) \right\} \cdot \mathbf{a}_{H+}^{1} + (1 - S) \cdot \mathbf{k}_{b} \cdot \exp\left\{ \frac{-\mathbf{e}_{b}}{\mathbf{R}} \left(\frac{1}{\mathbf{T}} - \frac{1}{\mathbf{T}_{0}} \right) \right\}$$

$$\cdot \mathbf{a}_{H+}^{n} \left] \cdot \left[1 - \exp\left\{ \mathbf{m} \cdot \left(\frac{\Delta G_{r}}{\mathbf{RT}} \right) \right\}^{p} \right]$$
(7)

ここで、SはA1(OH)4の物質量[A1(OH)4][mo1/kg]を用いて(8)式で表される

 $S = \frac{(-3000 \cdot pH + 39700) \cdot (-0.196 \cdot pH + 2.94) \cdot [Al(OH)_{4}^{-}]}{1 + (-3000 \cdot pH + 39700) \cdot [Al(OH)_{4}^{-}]}$

(8)

(9)

以上の速度式を用い、各鉱物の溶解反応速度式を決定する。石英のパラメータは付録表 1.3-4 のよう にまとめられる。

门外级 1.5 至 伯天》旧府还及201792	定数
-------------------------	----

		$k_b [mol m^{-2} s^{-1}]$	e _n [kJ mol⁻¹]	e _b [kJ mol ⁻¹]	1	n	m	р
Quartz	4.34E-12	8.22E-15	87.6	8.6 · pH + 13.06 (上限 100)	0.3	-0.3	1	1

1.3.5 反応速度が温度, pH に依存しないものと仮定した鉱物の溶解速度式

これらの鉱物の場合、(4)式をさらに簡略化した形式になり、溶解速度は以下のように表される。

 $\mathbf{r} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{k} \cdot [1 - 10^{\mathrm{SI}}]$

JAEA β TDB v1.08 では、C-S-H ゲルは Ca/Si 比 0.55-1.65 (0.1 刻み)の離散化モデルにより表現され ている (Walker et al., 2016)。速度定数については、Trapote-Barreira et.al. (2014)によって提案さ れた溶解反応速度式 (Ca/Si=0.83-1.67 で適用可)を用いた(付録表 1.3-5)。また付録表 1.3-6 に反応 速度が温度, pH に依存しないものと仮定したその他の鉱物の溶解速度定数を示す。

	logk
CSH165	-8.44
CSH155	-8.50
CSH145	-8.65
CSH135	-9.19
CSH125	-9.97
CSH115	-10.66
CSH105	-10.96
CSH100	-10.94
CSH095	-10.86
CSH090	-10.79
CSH085	-10.87

付録表 1.3-5 Ca/Si 比に依存した C-S-H ゲルの速度定数

付録表 1.3-6 その他、設定した鉱物の速度定数

	logk	根拠
Portlandite	-6	C-S-H ゲルより溶解が早いため
Ettringite (全型)	-10.94	CSH100 と同じ
Monosulfate (全型)	-10.94	Ettringite と同じ
Laumontite (全型)	-11.41	25℃におけるゼオライトの沈殿速度式
Phillipsite (全型)	-11.41	Laumontite と同じ
Heulandite (全型)	-11.41	Laumontite と同じ
Clinoptilolite (全型)	-11.41	Laumontite と同じ
C4AH19	-10.94	CSH100 と同じ
Katoite (全型)	-10.94	CSH100 と同じ
Friedel_Salt (全型)	-10.94	Ettringite と同じ

1.3.6鉱物の比表面積

鉱物の比表面積は、間隙率の減少に伴って鉱物と間隙水の接する面積を減らす効果を入れるため, 以下の式に従って入力するものとする。

$$\mathbf{A} = A_0 \left(\frac{n}{n_0}\right)^{2/3} \tag{10}$$

ここでA₀は初期の比表面積(付録表 1.3-7)、**n**は現在の間隙率、n₀は初期の間隙率である。

モンモリロナイトについては、溶解に伴う結晶端面比表面積の時間変化を表した経験式(11)を与えた(0da et al., 2014)。

$$A = A_0 \left(\frac{M}{M_0}\right)^{-0.59} \tag{11}$$

ここでA₀は初期の比表面積(付録表 1.3-7)、*M* は現在のモンモリロナイト濃度、M₀は初期のモンモリ ロナイト濃度である。

C-S-H ゲルについては、式(10)を適用せずに比表面積の設定値をそのまま用いて $A = A_0$ とする。C-S-H ゲルの表面特性の詳細については本文中の表 2.3.4-12 を参照のこと。

鉱物	比表面積(m ² /g)	鉱物	比表面積(m²/g)
Quartz	0.1	Berthierine	8.16
Chalcedony	0.23	Greenalite	8.16
Montmorillonite (全型)	2.45	Fe(OH)2 (全型)	1.76
Illite	5.4	Magnetite	0.12
Ettringite (全型)	9.80	Siderite	0.16
Hydrotalcite (全型)	11.94	Calcite	10.00
Friedel_Salt (全型)	9.80	Dolomite	10.00
Portlandite	10.44	Albite	10.00
CSH165	180	Anorthite	10.00
CSH155	199	Analcime (全型)	10.00
CSH145	217	Laumontite (全型)	10.00
CSH135	235	K_Feldspar	10.00
CSH125	254	Phillipsite (全型)	10.00
CSH115	272	Heulandite (全型)	10.00
CSH105	290	Clinoptilolite (全型)	10.00
CSH100	300	Katoite (全型)	10.00
CSH095	309	Sepiolite	10.00
CSH090	318	C4AH19	10.00
CSH085	327	Monosulfate_Al	10.00
CSH080	336	Monocarbonate (全型)	10.00
CSH075	345	Hemicarbonate (全型)	10.00
CSH065	364	Brucite	10.00
CSH055	382	Gypsum	10.00

付録表 1.3-7 鉱物の初期比表面積

1.3.7考慮する鉱物

(1) セメントの溶解・変質に伴い生成する二次鉱物

セメント系材料の化学モデルで考慮した二次鉱物の一覧を付録表1.3-8に示す。熱力学データベース の更新に伴って鉱物名が一部変更されている。Calcite 等は未水和初期鉱物設定において既に含まれて いるため、ここには記載されていない。Hydrotalcite はセメント系では_M6Acのみ考慮する。詳細は本 文中「2.3.4(2)1)②セメント水和反応モデル及びセメント水和物の溶解沈殿モデルの開発」を参照の こと。セメント化学モデルの更新に伴って追加された鉱物の一部(M-S-H ゲル等)については、速度・ 比表面積データが未設定である。

付録表 1.3-8	セメントの溶解	・変質に伴い	い生成する二次鉱物
-----------	---------	--------	-----------

Portlandite	Katoite_Fe
C-S-H gel (CSH165-CSH055)	Katoite_FeSi (084, 134)
Ettringite (_Al, _Fe, _CO3)	Hydrotalcite (_M6Ac)
Thaumasite	A1 (OH) 3 (mic)
Monosulfate (_Al, _Fe)	Brucite
Monocarbonate (_Al, _Fe)	Fe(OH)3(am)
Hemicarbonate (_Al, _Fe)	Fe(OH)3(mic)
Friedel_Salt (_Al, _Fe)	Gypsum
C4AH19	Aragonite
Katoite_Al	Vaterite
Katoite_AlSi (01, 02, 03, 04, 08)	M-S-H gel (MSH15-MSH06)

(2) ベントナイトの溶解・変質に伴い生成する二次鉱物

緩衝材中で生成する可能性がある二次鉱物は、第2次TRUレポートに記載されている鉱物と鉄ケイ酸 塩とする(付録表1.3-9)。Chalcedony、Quartz、Calcite、Dolomite等は初期鉱物設定において既に含 まれているため、ここには記載されていない(付録表1.1-2参照)。また、C-S-H 化合物に関しては C-S-H ゲルとして沈殿するとし、結晶性 C-S-H (トバモライト等)は考慮しない。熱力学データベースの

付録表 1.3-9 ベントナイトの溶解・変質に伴い生成する二次鉱物

Phillipsite (_alk, _dia, _K, _Na)	Sepiolite
Clinoptilolite (_alk, _dia, _Ca, _K, _Na)	Illite
Heulandite (_dia, _Ca, _Na)	K_Feldspar
C-S-H gel (CSH165-CSH055)	Analcime
Katoite_Al	Analcime (_deh, _II, _SiR06)
Katoite_AlSi (01, 02, 03, 04, 08)	Laumontite (_dia, _Ca)
Ettringite (_Al, _Fe, _C03)	Portlandite
Monosulfate (_Al, _Fe)	Brucite
Friedel_Salt (_Al, _Fe)	Berthierine
Hydrotalcite (_M4A, _M4Ac, _M6A, _M6Ac)	Greenalite

1.4物質輸送パラメータ

1.4.1 セメント領域における拡散係数

セメント領域における実効拡散係数 $D_{e}[m^{2}/s]$ は、第2次 TRU レポートと同様、以下のセメントの実効 拡散係数の評価式(25°)に従って計算する。

$$De = 2.272 \times 10^{-9} \times \varepsilon^{3.05}$$
(12)

ここで、εは間隙率[-]を表す。

連成解析における実効拡散係数の取り扱いについては後述する。

1.4.2 緩衝材領域における拡散係数

緩衝材領域における実効拡散係数は、第2次TRUレポートと同様、以下のベントナイトの実効拡散係数の評価式(25℃)に従って計算する。

$$D_{e} = 2.27 \times 10^{-9} \times \theta^{n} [m^{2}/s]$$

$$n = 2.22 \times f_{s}^{0.13} + 1$$
(13)

ここでのはベントナイトの間隙率、faはベントナイト中のモンモリロナイト含有割合である。

1.5 熱力学データベースの改良

JAEA-TDB (v1.08)では、28 種類の元素、209 種類の液相種、482 種類の鉱物、13 種類のガスに ついて、熱力学特性($\Delta_f \mathcal{C}^{\circ}$ [kcal/mol], $\Delta_f \mathcal{H}^{\circ}$ [kcal/mol], \mathcal{S}° [kcal/mol/K], \mathcal{V}° [cm³/mol])、改良 Helgeson-Kirkham-Flowers(H-K-F) 式 の パ ラ メ ー タ (a_1 [cal/mol/bar], a_2 [cal/mol], a_3 [calK/mol/bar], a_4 [calK/mol], c_1 [cal/mol/K], c_2 [calK/mol], ω° [cal/mol]) (Tanger IV and Helgeson, 1988)、Maier-Kelley 熱容量係数(a[cal/mol/K], b[cal/mol/K²], c[calK/mol])が更 新された。更新内容の概要を付録表 1.5-1 に、詳細を付録表 1.5-2 から付録表 1.5-11 にそれぞ れ示す。また、PHREEQC 形式(Parkhurst and Appelo, 1999; 2013)のハードコピーを「付録 2 JAEA-TDB (v1.08)の PHREEQC フォーマット」に掲載した。

Item	Description				
New and/or revised entries	New and/or revised entries include 12 aqueous species/complexes, 112 minerals/solid phases and 1 gas.				
	Aqueous species/complexes				
Nitrogen basis species	The basis species for nitrogen has been changed from $NH_{3(aq)}$ to NH_4^+ . Association or breakdown reactions of aqueous species/complexes, minerals and gases containing the element N therefore had to be rewritten in terms of the basis species $NH4^+$. This change was necessary to facilitate sorption modeling of cationic species by clay minerals.				
Hydrolysis reactions of CaOH ⁺ , Fe(OH) _{3(aq)} and Fe(OH) ₄ ⁻ (Table 2)	Revisions were necessary to the thermodynamic properties of CaOH ⁺ , which are now consistent with the thermodynamic properties and solubility behavior of portlandite (Ca(OH) ₂) [1,2] and the well-known thermodynamic properties of Ca ²⁺ [3] and H ₂ O [4]. The thermodynamic properties of Fe(OH) ₃ and Fe(OH) ₄ ⁻ have also been revised to be consistent with log equilibrium constant, K_{eq} values as a function of temperature as published in the literature [5].				
Estimation of HKF EoS parameters for monomeric silicate species and silicate complexes (Table 2)	Estimates of H-K-F EoS parameters for silicate aqueous species/complexes were previously made using equations given in Sverjensky <i>et al.</i> [6]. Unfortunately, it transpired that Eq. [35] and [37] were misprinted. The H-K-F EoS parameters have therefore been re-estimated for $H_2SiO_4^{2-}$, $H_3SiO_4^{-}$, $MgH_2SiO_{4(aq)}$, $MgH_3SiO_4^+$, $Na_2H_2SiO_{4(aq)}$, $NaH_2SiO_4^{-}$, and $NaH_3SiO_{4(aq)}$ using corrected equations.				
CaH ₂ SiO _{4(aq)} complex (Table 2)	The thermodynamic properties of the aqueous Ca-Si complex $CaH_2SiO_{4(aq)}$ have been derived again from changes made to the C-S-H gel solubility model (see below).				
CaAl(OH)4 ⁺ complex (Table 2)	The thermodynamic properties of the aqueous Ca-Al complex $CaAl(OH)_4^+$ have been estimated by linear correlation methods to assess its impact on Ca-Al containing systems.				
	Minerals				
Ca and Fe bearing minerals (Table 3)	The thermodynamic properties of cementitious minerals containing Ca and Fe have been re- derived from speciation calculations of reported solubility data. This was necessary to be consistent with changes made to the aqueous species $CaOH^+$, $Fe(OH)_{3(aq)}$ and $Fe(OH)_4^-$, and also to accommodate additional datasets retrieved from the literature in H29.				
C-S-H gel solubility model (Table 4)	JAEA's calcium silicate hydrate (C-S-H) gel solubility model [7] has been revised to include (i) changes to the thermodynamic properties of CaOH ⁺ (above), (ii) additional C-S-H gel solubility datasets that have since been published [8], (iii) three additional discrete solid phase (DSP) C-S-H gels of Ca/Si ratio = 0.8, 0.9 and 1.0 to improve predictive resolution, and (iv) non-ideality of the solid solution is now solved from Margules equations [9], which facilitates the future development of ternary and higher order non-ideal solid solution models that can be used to describe the solubility behavior of calcium aluminum silicate hydrate (C-A-S-H) gel.				
M-S-H gel solubility model (Table 5)	A DSP type magnesium silicate hydrate (M-S-H) solubility model has been developed. The model is derived from a binary solid solution between M-S-H gel end-members of Mg/Si ratio = 0.6 and 1.5, with amorphous silica, $SiO_{2(am)}$ present for Mg/Si ratios < 0.6 and brucite (Mg(OH) ₂) present for Mg/Si ratios > 1.5. The binary solid solution is slightly non-ideal, which was solved by fitting a 3-term Guggenheim equation [9] to JAEA's [13] and other published M-S-H gel solubility datasets [14]. M-S-H gel is only sparingly soluble and measured contamination by Na and CI were both found to be necessary to provide a satisfactory fit to the M-S-H gel solubility data.				
Katoite-Grossular solid solution (Table 6)	A DSP type model has also been developed to describe the solubility behavior of the non-ideal solid solution between katoite_Al (Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂) [15] and grossular (Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃) [16]. Solid phases of Al/Si ratio = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.8, 0.9, and 1.0 were selected with a known miscibility gap for Al/Si ratios = 0.4-0.8 and an expected maximum Al/Si ratio = 1 [17]. The miscibility gap was used to solve the Margules equation parameters [9] without fitting. The model provides a good match to measured solubility data [18]. Unit cell dimensions obtained by diffraction methods [19] can be used to identify the composition of the katoite-grossular solid solution.				

付録表 1.5-1 (続き)

Item	Description
	Minerals (continued)
Fe(OH)2(s) (Table 7)	Fe(OH)2(s) has been replaced by Fe(OH)2(am) and Fe(OH)2(mic). The thermodynamic properties of these phases were derived from reported solubility data for Fe(OH)2(am) [10] and Fe(OH)2(mic) [11] and additive principles described by Helgeson et al. [12].
Chemical reagents (Table 8)	Commonly occurring laboratory reagents have been added to assist experimental design and formulate synthetic ground/seawaters.
Structural and zeolitic water (Table 9)	Structural, H2O(s) and zeolitic water, H2O(z) have been added to support estimations of entropy, S^0 (cal/mol/K) and isobaric heat capacity, C_P (cal/mol/K) of water containing minerals by additive principles as described by Helgeson <i>et al.</i> [12].
Miscellaneous mineral revisions/updates (Table 10)	A number of miscellaneous revisions/updates have been made to the thermodynamic properties of 19 minerals/phases in making all of the above changes and also a number of other miscellaneous revisions/updates that were missed in previous versions of the JAEA-TDB.
Mineral suffix notation	Mineral suffix notation is used extensively throughout the JAEA TDB: (i) _14A, _11A, _9A, _7A are basal spacing in angstroms (A). (ii) _alpha, _beta, _high, _low, (dis), (ord) are alpha, beta, high, low, disordered, and ordered, respectively, structural forms of the same mineral. (iii) _AI, _Ca, _Fe, _K, _Mg, _Na, _NH4, _Si and combinations thereof typically represent fictive, idealized end-member stoichiometries (e.g. Montmor_Ca, Nontro_Mg, Phillipsite_K, etc.) used for modeling purposes. FeX2 and FeX3 are used in reference to multiple site occupancies by Fe (II,III) (e.g. Nontro_FeX3(avg) has a composition of Fe _{0.2} (Mg _{0.1} Fe _{1.95})(Fe _{0.45} Si _{3.55})O ₁₀ (OH) ₂) and additional numbers (e.gAlSi04, FeSi084, etc.) are used in reference to the stoichiometry of solid solution components. (iv) (s) : Solid. (I) : Liquid. (mic) : Microcrystalline. (gel) : Gel. (am) : Amorphousdeh: Dehydrated. (avg): Averaged, more representative stoichiometry. (v) _Parent : 'Parent' mineral used to derive thermodynamic properties of other, structurally similar minerals by additive principles described in Helgeson <i>et al.</i> [12]. (vi) _II,_III : Variants of the same mineral derived from different sources and/or methods (check source and gflag). (vii) _alk, _dia : Zeolites formed in saline alkaline lake or diagenetic environments; see Chipera and Apps [20].
	Gases
Br2(g) source data (Table 11)	The thermodynamic properties of Br2(g) are now taken from compilations given by Kelley [21] and Cox [22], as used for the majority of other gases in the JAEA TDB (v1.08).

References: [1] (Baes and Mesmer, 1976; Hatton et al., 1959). [2] (Atkins et al., 1992b; Atkins et al., 1994; Atkinson et al., 1989; Atkinson et al., 1991; Barbarulo, 2002; Bassett, 1934; Bates et al., 1956; Cabot, 1897; Cameron and Bell, 1906; Chambers et al., 2005; Courault, 2000; D'Anselme, 1903; Dschorbenadse et al., 1942; Edmiston and Suter, 1988; Flint and Wells, 1934; Fratini, 1949; Glasser et al., 1999; Greenberg and Chang, 1965; Haslam et al., 1924; Hedin, 1955; Herold, 1905; Herzfeld, 1897; Johnston and Groves, 1931; Komar et al., 1976; L'Hôpital, 2014; Maben, 1883; Moody and Levson, 1908; Noves and Chapin, 1899; Peppler and Wells, 1954; Shenstone and Cundall, 1888; Stronach and Glasser, 1997; Tsuchugaeff and Chlopin, 1914; Walker et al., 2007; Yeatts and Marshall, 1967). [3] (Cox, 1978; Shock and Helgeson, 1988). [4] (Haar et al., 1984; Helgeson and Kirkham, 1974; Johnson and Norton, 1991; Levelt-Sengers et al., 1983; Pitzer, 1983; Uematsu and Franck, 1980). [5] (Diakonov et al., 1999; Dilnesa et al., 2014b; Kamnev et al., 1986a; Kuma et al., 1996; Liu and Millero, 1999; Perera and Heffer, 2003; Sergeeva et al., 1999; Stefansson, 2007; Yishin et al., 1986; Ziemniak et al., 1995).[6] (Sverjensky et al., 1997). [7] (Walker et al., 2016). [8] (Haas and Nonat, 2015; Myers et al., 2015a; Myers et al., 2015b; Plusquellec, 2014; Roosz, 2015; Swanton et al., 2016). [9] (Anderson and Crerar, 1993; Ganguly, 2001; Glynn, 1991). [10] (Arden, 1950; Johnson and Bauman, 1978; Krassa, 1909; Müller, 1908; Shipley and McHaffie, 1924; Whitman et al., 1925). [11] (Dauphin et al., 1964; Elder, 1930; Lamb, 1910; Leussing and Kolthoff, 1953: Murata. 1932: Randall and Frandsen, 1932: Refait et al., 1999; von Fricke and Rihl, 1943; Ziemniak et al., 1995). [12] (Helgeson et al., 1978). [13] (JAEA, 2016; JAEA, 2017). [14] (Bernard et al., 2017; Lothenbach et al., 2014; Nied et al., 2016). [15] (Atkins et al., 1992a; Balonis et al., 2010; Bennett et al., 1992; Carlson, 1958; Courault, 2000; Dilnesa et al., 2014a; Ederova and Satava, 1979; Faurie-Mounier, 1966; Geiger et al., 2012; Glasser et al., 1999; Matschei et al., 2007; Peppler and Wells, 1954; Quillin and Majumdar, 1994; Roberts, 1969; Von Nacken and Mosebach, 1936; Wells et al., 1943; Zhang, 2000). [16] (Berman, 1988; Boettcher, 1970; Bosenick et al., 1996; Charlu et al., 1978; Dachs et al., 2012; Haselton and Westrum, 1980; Hays, 1966; Huckenholz, 1974; Kolesnik et al., 1979; Krupka et al., 1979; Newton, 1966; Perkins et al., 1977; Shmulovich, 1974; Strens, 1968; Westrum et al., 1979). [17] (Jappy and Glasser, 1992; Taylor and Newbury, 1984). [18] (Atkins et al., 1994; Bennett et al., 1992; Dilnesa et al., 2014a; Jappy and Glasser, 1992; Matschei et al., 2007; Quillin and Majumdar, 1994). [19] (Cohen-Addad et al., 1967; Cohen-Addad et al., 1964; Dilnesa et al., 2014a; Ferro et al., 2003; Ganguly et al., 1993; Geiger and Armbruster, 1997; Hazan and Finger, 1978; Jappy and Glasser, 1992; Kyritsis et al., 2009; Lager and Von Dreele, 1996; Matschei et al., 2007; Meagher, 1975; Rivas Mercury et al., 2006; Rodehorst et al., 2002). [20] (Chipera and Apps, 2001). [21] (Kelley, 1960). [22] (Cox, 1978)

付録表 1.5-2 JAEA-TDB (v1.08)で更新/追加された液相種の熱力学特性及び改良 H-K-F 式パラメータ(t = 25℃ and P = 1 bar)

Species/	A C 0it	A (10) +	c0 ii †	C 0 ii †		Revised H–K–F EoS parameters							Dant	Def
Complex (A-Z) *	ΔfG [*]	$\Delta_f \Pi^{\circ i,i}$	3°,1	Cp ^o	V *	a1 × 10 ^{iv}	a₂ × 10 ^{−2 ∨}	a 3 ^{vi}	a₄ × 10 ^{−4 vii}	C 1 ⁱⁱ	c ₂ × 10 ^{-4 vii}	ω ⁰ × 10 ^{−5} ∨	Der + F	Ref
CaOH⁺	-171.39 ± 0.3	-182.68 ± 1.5	-3.4 ± 5	12.9 ± 5	4.174	2.5623	-1.5251	6.3494	-2.7160	19.1980	-0.4118	0.5954	K	[1]
HFeO _{2(aq)} (Fe(OH) _{3(aq)})	-97.99 ± 1.7	-130.5 ± 5	-37.8 ± 18	17.7 ± 5	-25.201	-1.6979	-11.9269	10.4377	-2.2859	16.1898	0.5709	-0.0380	K	[2]
FeO ₂ ⁻ (Fe(OH) ₄ ⁻)	-87.50 ± 1.6	-106.06 ± 1.8	4.5 ± 8	17.7 ± 5	-2.459	1.5393	-4.0229	7.3312	-2.6127	19.2273	0.5709	0.2917	K	[2,3]
SiO ₃ ²⁻ (H ₂ SiO ₄ ²⁻)	-224.609 ± 0.47	-269.20 ± 1.6	-40.3 ± 5	-65.0 ± 5	-26.900	-0.6137	-9.2823	9.3971	-2.3953	92.7278	-60.1657	3.8533	K	[4]
HSiO ₃ ⁻ (H ₃ SiO ₄ ⁻)	-242.836 ± 0.47	-273.92 ± 1.6	5.0 ± 5	-31.2 ± 5	5.761	2.9734	-0.5208	5.9552	-2.7575	24.1543	-21.5884	1.2429	K	[4,5]
MgSiO _{3(aq)} (MgH ₂ SiO _{4(aq)})	-340.67 ± 0.5	-373.36 ± 1.6	-23.8 ± 5	20.4 ± 5	-38.900	-3.5832	-16.5352	12.2464	-2.0955	17.7721	1.1209	-0.0380	K	[6]
MgHSiO ₃ ⁺ (MgH ₃ SiO ₄ ⁺)	-353.130 ± 0.47	-385.83 ± 1.6	-23.8 ± 5	20.4 ± 5	-9.824	0.7288	-6.0031	8.1089	-2.5309	26.5206	1.1209	0.9116	K	[6]
Na ₂ SiO _{3(aq)} (Na ₂ H ₂ SiO _{4(aq)})	-349.670 ± 0.60	-383.74 ± 1.6	–11.7 ± 5	-46.7 ± 5	-24.024	-1.5353	-11.5332	10.2814	-2.3023	-21.5525	-12.5474	-0.0380	E	[7]
NaSiO ₃ ⁻ (NaH ₂ SiO ₄ ⁻)	-287.37 ± 2.2	-326.22 ± 2.7	-24.4 ± 5	-22.1 ± 5	-21.380	-0.4852	-8.9683	9.2738	-2.4083	11.6274	-7.5364	1.9986	E	[7]
NaHSiO _{3(aq)} (NaH ₃ SiO _{4(aq)})	-307.6 ± 2	-333.2 ± 2	20.0 ± 5	11.0 ± 5	12.978	3.5801	0.9611	5.3731	-2.8188	12.2632	-0.7939	-0.0380	K	[8]
CaSiO _{3(aq)} (CaH ₂ SiO _{4(aq)})	-362.04 ± 0.6	-392.3 ± 2	–13.5 ± 5	5.5 ± 5	-41.705	-3.9563	-17.4411	12.6050	-2.0580	9.0457	-1.9122	-0.0380	K	[9]
CaAlO ₂ ⁺ (CaAl(OH) ₄ ⁺) §	-332.50 ± 0.6	-351.1 ± 2	-12.3 ± 5	55.4 ± 5	-3.102	1.6178	-3.8311	7.2558	-2.6206	45.3302	8.2396	0.7302	E	[7]

ⁱ kcal/mol, ⁱⁱ cal/mol/K, ⁱⁱⁱ cm³/mol, ^{iv} cal/mol/bar, ^{vi} cal/mol/bar, ^{vi} calK/mol.* Parentheses are used to show equivalent hydrated species used in GWB17.dat and PHREEQC17.dat TDBs.[†] Known uncertainties represent the 95% confidence interval (2σ). [‡] Derivation of $\Delta_{f}G^{0}$: K : Fitted to log equilibrium constant, K_{eq} data. E : Estimated. [§] CaAlO₂⁺ is a new entry in the JAEA-TDB (v1.08). **References:** [1] (Plummer and Busenberg, 1982; Shock et al., 1997; Smith and Martell, 1976). [2] (Liu and Millero, 1999; Stefansson, 2007). [3] (Diakonov et al., 1999; Dilnesa et al., 2014b; Kamnev et al., 1986b; Kuma et al., 1996; Perera and Hefter, 2003; Sergeeva et al., 1999; Yishin et al., 1986; Ziemniak et al., 1995). [4] (Aveston, 1965; Busey and Mesmer, 1977; Ingri, 1959; Lagerström, 1959; Sjöberg et al., 1983; Sjöberg et al., 1981). [5] (Bilinkski and Ingri, 1967; Flint and Wells, 1934; Greenberg, 1958; Greenberg and Price, 1957; Roller and Ervin, 1940; Santschi and Schindler, 1974; Schwarz and Müller, 1958). [6] (Santschi and Schindler, 1974; Sverjensky et al., 1997). [7] Thermodynamic properties estimated from linear correlations of the ligand. [8] (Seward, 1974). [9] Thermodynamic properties were fitted to predict Si = 10 µm for *t* = 0.01-90°C by the equilibrium of portlandite and CSH165 in pure water.

付録表 1.5-3 JAEA-TDB (v1.08)における CaOH⁺と Fe(OH)₄⁻の熱力学特性の更新を反映したセメント鉱物(Ca と Fe を含む)の熱力学特性及び Maier-Kelley 係数(*t* = 25℃ and *P* = 1 bar)

Mineral/Phase	Composition		i.±	c 0 ii.±	1/ 0 iii	C 0 ii.±	Maier-Kelley Coefficients §		cients §	CP	Dor a	Pof
(A-Z) * ^{,†}	Composition	ΔfG		3' //	V	Cp ⁻	a ⁱⁱ	b × 10³ iv	c × 10⁻⁵ v	Tmax ^{vi}	Del	Rei
C2AH75	Ca ₂ Al ₂ (OH) ₁₀ (H ₂ O) _{2.5}	-1124.16 ± 0.8	-1263.43 ± 3.1	107 ± 10	180.000	133.191	90.660	160.377	-4.695	328	K	[1-4]
C2FH8	Superseded by C2FH75											
C2FH75 ^b	Ca ₂ Fe ₂ (OH) ₁₀ (H ₂ O) _{2.5}	-904.8 ± 14	-1039.965	120.180	189.590	141.929	84.829	177.333	3.759	323	E	[1,5]
C4AH13	Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₄ (H ₂ O) ₆	-1752.92 ± 1.1	-1983.111	177.599	274.000	224.303	141.825	277.271	-0.169	328	E	[1,6]
C4AH19	Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₄ (H ₂ O) ₁₂	-2093.67 ± 1.2	2409.8 ± 6	224 ± 20	371.000	291.637	178.398	364.704	4.002	328	К	[1-3,7-9]
C4FH13	Ca ₄ Fe ₂ (OH) ₁₄ (H ₂ O) ₆	-1537.0 ± 5	-1763 ± 10	190 ± 100	286.000	233.047	136.004	294.228	8.284	328	К	[1,10]
CAH10	$CaAl_2(OH)_8(H_2O)_6$	-1106.55 ± 0.8	-1269.7 ± 15	130 ± 50	193.000	122.594	63.431	211.696	-3.515	303	К	[1,2,4,7]
Ettringite_Al	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆	-3636.16 ± 1.7	-4206.1 ± 7	410 ± 20	707.030	519.182	463.130	188.000	0	333	K	[11,12]
Ettringite_CO3	Ca ₆ Al ₂ (CO ₃) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆	-3483.21 ± 1.6	-4011.93 ± 3.9	455.7 ± 14	650.400	506.436	487.730	132.920	-18.600	333	K	[1,9,13]
Ettringite_Fe	Ca ₆ Fe ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆	-3412.6 ± 2	-3979.185	420.485	717.560	527.920	457.299	204.956	8.457	333	К	[1,14]
*Friedel_Salt	Superseded by Friedel_Salt_Al								_			
Friedel_Salt_Al	Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ Cl ₂ (H ₂ O) ₄	-1630.41 ± 1.1	-1824.6 ± 6	160 ± 20	265.530	197.729	115.699	248.823	6.972	363	К	[1,15]
Friedel_Salt_Fe	Ca ₄ Fe ₂ (OH) ₁₂ Cl ₂ (H ₂ O) ₄	-1410.35 ± 1.8	-1601 ± 20	170 ± 80	278.04	206.467	109.868	265.779	15.429	328	К	[1,10]
Hemicarbonate_Al	Ca ₄ Al ₂ (CO ₃) _{0.5} (OH) ₁₃ (H ₂ O) _{5.5}	–1755.1 ± 1	-1975.8 ± 9	179 ± 30	284.515	216.180	143.455	258.260	-3.880	363	K	[1,9,16]
Hemicarbonate_Fe	Ca4Fe2(CO3)0.5(OH)13(H2O)3.5	-1423.2 ± 2	-1611 ± 20	180 ± 80	289.000	199.201	127.488	233.755	1.795	328	K	[1,17]
Hydrotalcite_M6Fc	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ (CO ₃)(H ₂ O) ₅	-1856 ± 7	-2122.103	163.073	237.480	220.665	220.665	0	0	353	К	[18,19]
Katoite_Fe	Ca ₃ Fe ₂ (OH) ₁₂	-981.7 ± 4	-1105.2 ± 15	110 ± 50	155.000	115.288	72.135	151.029	-1.668	358	К	[1,20]
Katoite_FeSi084	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) _{0.84} (OH) _{8.64}	-1070.2 ± 4	-1181.463	102.485	148.800	106.478	83.588	113.570	-9.572	323	K	[1,20]
Katoite_FeSi134	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) _{1.34} (OH) _{6.64}	-1122.8 ± 4	-1228.491	92.191	144.700	101.065	90.626	90.553	-14.720	323	K	[1,20]
*Kuzel_Salt	Superseded by Kuzel_Salt_Al											
Kuzel_Salt_Al ^b	Ca ₄ Al ₂ (SO ₄) _{0.5} Cl(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₆	-1803.31 ± 1.2	-2028.3 ± 6	161 ± 20	287.734	221.874	141.383	269.968	0	363	K	[1,21]
Monocarbonate_Al	Ca ₄ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₅	-1755.48 ± 1.1	-1971.8 ± 6	163 ± 20	261.958	210.383	137.532	254.584	-2.714	353	K	[1,9,17,22]
Monocarbonate_Fe	Ca ₄ Fe ₂ (CO ₃)(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₆	-1594.39 ± 1.7	-1819.1 ± 15	190 ± 50	292.000	229.583	144.279	277.596	2.257	328	K	[1,14,23]
Monoiodide_Al	Ca ₄ Al ₂ (l ₂)(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₄	-1591.00 ± 1.1	-1765.6 ± 15	200 ± 50	308.171	197.729	115.699	248.823	6.972	333	K	[1,24]
Mononitrate_Al	Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₄	-1620.05 ± 2.5	-1855.8 ± 9	160 ± 30	296.685	211.257	153.760	227.901	0	333	К	[1,25]
Mononitrite_Al	Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (NO ₂) ₂ (H ₂ O) ₄	-1581.0 ± 2	-1805.1 ± 9	150 ± 30	274.734	219.210	155.203	212.210	0.655	333	K	[1,25]
Monosulfate_Al	Ca ₄ Al ₂ (SO ₄)(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₆	-1861.7 ± 1	-2095.8 ± 6	190 ± 20	309.030	225.094	141.910	279.000	0	353	К	[9,11,24,26]
Monosulfate_Fe	Ca ₄ Fe ₂ (SO ₄)(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₆	-1643.7 ± 2	-1874.6 ± 15	200 ± 50	321.000	233.832	136.079	295.956	8.457	333	K	[1,14,27]
Stratlingite_Al	$Ca_2Al_2SiO_2(OH)_{10}(H_2O)_3$	-1365.72 ± 1	-1522.4 ± 18	130 ± 60	216.005	150.253	104.417	179.023	-6.702	363	K	[1,9,28]
Stratlingite_Fe	Ca ₂ Fe ₂ SiO ₂ (OH) ₁₀ (H ₂ O) ₃	-1145.9 ± 14	-1300.230	137.300	227.000	158.991	98.586	195.979	1.755	353	E	[1,5]
Thaumasite	Ca ₆ Si ₂ O ₆ (SO ₄) ₂ (CO3) ₂ (H ₂ O) ₃₀	-3616.3 ± 2	-4156 ± 30	440 ± 60	660.000	504.170	455.980	181.536	-5.276	333	K	[1,29]

¹ kcal/mol, ⁱⁱⁱ cal/mol/K, ⁱⁱⁱⁱ cm³/mol, ^{iv} cal/mol/K², ^v calK/mol, ^{vi}K. * Mineral names preceded by an asterisk (*) are considered obsolete. [†] Suffix notation: _AI, _CO3, _Fe, Si, _M6Fc, _FeSi084, and _FeSi134 are used to denote compositional variation of the same mineral. [‡] Known uncertainties represent 2σ . [§] $C_P = a + b \cdot T + c/T^2$ (Maier and Kelly, 1932).^a Derivation of Δ_rG^0 : K : Fitted to log K_{eq} data. E : Estimated. ^b New entry in the JAEA-TDB (v1.08). **References: [1]** Entropies, S⁰ (cal/mol/K) and measured isobaric heat capacities, C_P (cal/mol/K) of Katotie_AI, Monosulfate_AI and Ettringite_AI (Ederova and Satava, 1979; Geiger et al., 2012) were used as parents to estimate S⁰ and C_P for most Katotie, AFm and AFt phases using principles described in (Helgeson et al., 1978). **[2]** (Buttler and Taylor, 1958; Percival and Taylor, 1959) **[3]** (D'Ans and Eick, 1953; Roberts, 1969; Wells et al., 1943). **[4]** (Lothenbach et al., 2012). **[5]** Log K_{eq} at 25°C estimated from X-Y weighted linear correlation of aluminate analogue. **[6]** Estimated as a function of relative humidity (%) using methods described in [4]. **[7]** (Faurie-Mounier, 1966) **[8]** (Atkins et al., 1991a; Dilnesa et al., 2004; Peppler and Wells, 1954) **[9]** (Matschei et al., 2007). **[10]** (Dilnesa, 2011). **[11]** (Atkins et al., 1991b; Ederova and Satava, 1979; Glasser et al., 1999b. **[12]** (Atkins et al., 1992b; Baur et al., 2004; Damidot et al., 1992; Macphee and Barnett, 2004; Perkins and Palmer, 1999; Warren and Reardon, 1994). **[13]** (Berman, 1965). **[14]** (Möschner et al., 2008). **[15]** (Balonis et al., 2010; Birnin-Yauri and Glasser, 1998; Bothe and Brown, 2004; Glasser et al., 1999; Hobbs, 2001; Honda et al., 2009; Zhou et al., 2017). **[16]** (Damidot et al., 1994; Hobbs, 2001). **[17]** (Dilnesa et al., 2010; Glasser et al., 2010; Glasser et al., 1999; Stronach, 1996). **[22]** (Carlson and Berman, 1966; Damidot et al., 1994; Hobbs, 2001; Nishikawa et al., 2010; Glasser et al., 1999; Stronac

付録表 1.5-4 JAEA-TDB (v1.08)において更新されたカルシウムシリケート水和物 (C-S-H ゲル)の離散化固相の熱力学特性及び Maier-Kelley 係数 (*t* = 25℃ and *P* = 1 bar)

Mineral/	Composition		A <i>LI</i> 0i+	∧ <i>.H</i> 0 i,‡ S0 ii,‡		C 0 ii †	Maier	Kelley Coeff	icients §	C _P	Dara	Dof
Phase (Z-A) *,†	-	$\Delta_{f}G^{\circ}$	$\Delta_{\rm f} \Pi^{\circ 1,+}$	3° ",+	V °	Cp ^o "+	a "	b × 10 ^{3 iv}	c × 10 ⁻⁵ v	Tmax vi	Der	Ret
CSH165	(CaO)1.65(SiO2)(H2O)2.1167	-591.475 ± 0.50	-644.560	50.339	77.406	44.255	47.706	2.299	-3.677	363	К	[1]
CSH155	(CaO) _{1.55} (SiO ₂)(H ₂ O) _{2.0167}	-570.031 ± 0.50	-621.064	48.200	74.746	42.158	45.187	2.017	-3.227	363	K	[1]
CSH145	(CaO)1.45(SiO2)(H2O)1.9167	-548.576 ± 0.50	-597.562	46.046	72.135	40.061	42.667	1.736	-2.777	363	K	[1]
CSH135	(CaO)1.35(SiO2)(H2O)1.8167	-527.102 ± 0.50	-574.046	43.873	69.573	37.965	40.148	1.454	-2.326	363	K	[1]
CSH125	(CaO) _{1.25} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.7167}	-505.602 ± 0.50	-550.511	41.676	67.059	35.867	37.628	1.173	-1.876	363	K	[1]
CSH115	(CaO)1.15(SiO2)(H2O)1.6167	-484.060 ± 0.50	-526.945	39.447	64.585	33.770	35.109	0.891	-1.426	363	K	[1]
CSH105	(CaO)1.05(SiO2)(H2O)1.5167	-462.455 ± 0.50	-503.329	37.171	62.131	31.674	32.590	0.610	-0.976	363	K	[1]
CSH100 b	(CaO) _{1.00} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.4667}	-451.617 ± 0.50	-491.493	36.008	60.901	30.625	31.330	0.469	-0.751	363	К	[1]
CSH095	(CaO)0.95(SiO2)(H2O)1.4167	-440.746 ± 0.50	-479.631	34.819	59.657	29.577	30.070	0.328	-0.525	363	К	[1]
CSH090 ^b	(CaO)0.90(SiO2)(H2O)1.3667	-429.830 ± 0.50	-467.736	33.592	58.388	28.529	28.810	0.188	-0.300	363	K	[1]
CSH085	(CaO) _{0.85} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.3167}	-418.847 ± 0.50	-455.798	32.286	57.075	27.481	27.551	0.047	-0.075	363	K	[1]
*CSH08333	(CaO)0.8333(SiO2)(H2O)1.3	-415.149 ± 0.47	-451.80 ± 2.0	31.79 ± 7.0	56.623	27.16 ± 6.5	27.160	0	0	363	К	[1]
CSH080 ^b	(CaO) _{0.80} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.248}	-406.748 ± 0.50	-442.345	31.276	55.625	26.378	27.045	0.429	-0.707	363	K	[1]
CSH075	(CaO)0.75(SiO2)(H2O)1.17	-394.080 ± 0.50	-428.152	30.317	54.111	25.247	26.918	1.073	-1.770	363	К	[1]
CSH065	(CaO)0.65(SiO2)(H2O)1.014	-368.677 ± 0.50	-399.768	28.174	51.027	22.988	26.664	2.362	-3.894	363	K	[1]
CSH055	(CaO) _{0.55} (SiO ₂)(H ₂ O) _{0.858}	-343.232 ± 0.50	-371.394	25.856	47.867	20.728	26.410	3.650	-6.018	363	K	[1]

ⁱ kcal/mol, ⁱⁱ cal/mol/K, ⁱⁱⁱ cm³/mol, ^{iv} cal/mol/K², ^v calK/mol, ^{vi} K. * End-member component CSH08333 should not be used for modeling, unless C-S-H gel is treated as a solid solution. [†] Suffix notation refers to composition of the solid phases. [‡] Known uncertainties represent 2σ . [§] $C_P = a + b \cdot T + c/T^2$ (Maier and Kelly, 1932).^a Derivation of $\Delta_f G^0$: K : Fitted to log K_{eq} data. ^b New entry in the JAEA TDB (v1.08). Ca/Si ratios = 0.8, 0.9 and 1.0 were added to improve the resolution of the C-S-H gel solubility model predictions as congruent dissolution was reached in leaching simulations of cement based materials. **References: [1]** (Atkins et al., 1992; Atkins et al., 1994; Atkinson et al., 1989; Atkinson et al., 1991; Barbarulo, 2002; Chen et al., 2004; Courault, 2000; Fujii and Kondo, 1981; Glasser et al., 1999; Grutzeck et al., 1989; Haas and Nonat, 2015; Harris et al., 2002; Henocq, 2005; Kalousek, 1952; L'Hôpital, 2014; Myers et al., 2015a; Myers et al., 2015b; Pointeau, 2000; Roosz, 2015; Sugiyama, 2008; Swanton et al., 2016; Taylor, 1950; Walker et al., 2007; Walker et al., 2016).

付録表 1.5-5 JAEA-TDB (v1.08)において追加されたマグネシウムシリケート水和物 (M-S-H ゲル)の離散化固相の熱力学特性及び Maier-Kelley 係 数(*t* = 25℃ and *P* = 1 bar)

Mineral/	Composition	A. C ⁰	A., (10)	C0 ii	10 iii		Maier	-Kelley Coeff	icients †	C _P	Der‡	Dof
Phase (Z-A) *	_	ΔfG	ΔfΠ*	3**	V *	Cp	a	b × 10³ ⁱ ⊻	c × 10⁻⁵ ∨	Tmax vi	Der+	Rei
MSH15 §	(MgO) _{1.5} (SiO ₂)(H ₂ O) _{2.16}	-543.302	-597.547	40.496	80.482	44.768	54.932	16.049	-13.289	423	K	[1]
MSH14 §	(MgO) _{1.4} (SiO ₂)(H ₂ O) _{2.04}	-522.305	-573.906	39.440	77.645	42.732	52.238	15.602	-12.585	423	K	[1]
MSH13 §	(MgO) _{1.3} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.92}	-501.281	-550.338	38.050	74.808	40.696	49.544	15.155	-11.882	423	К	[1]
MSH12 §	(MgO) _{1.2} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.80}	-480.236	-526.793	36.513	71.971	38.661	46.85	14.709	-11.178	423	K	[1]
MSH11 §	(MgO) _{1.1} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.68}	-459.146	-503.236	34.864	69.134	36.626	44.156	14.262	-10.474	423	К	[1]
MSH10 §	(MgO) _{1.0} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.56}	-437.990	-479.643	33.115	66.297	34.589	41.462	13.815	-9.771	423	К	[1]
MSH09 §	(MgO) _{0.9} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.44}	-416.758	-456.004	31.266	63.460	32.554	38.768	13.369	-9.067	423	K	[1]
MSH08 §	(MgO) _{0.8} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.32}	-395.447	-432.320	29.304	60.623	30.518	36.074	12.922	-8.364	423	K	[1]
MSH07 §	(MgO) _{0.7} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.20}	-374.062	-408.605	27.196	57.786	28.482	33.38	12.475	-7.660	423	K	[1]
MSH06 §	(MgO) _{0.6} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1.08}	-352.573	-384.886	24.753	54.949	26.447	30.686	12.029	-6.956	423	K	[1]

ⁱ kcal/mol, ⁱⁱ cal/mol/K, ⁱⁱⁱ cm³/mol, ^{iv} cal/mol/K², ^v calK/mol, ^{vi} K. * Suffix notation refers to composition of the solid phases. [†] $C_P = a + b \cdot T + c/T^2$ (Maier and Kelly, 1932).[‡] Derivation of $\Delta_f G^0$: K : Fitted to log K_{eq} data. [§] New entry in the JAEA TDB (v1.08). **References:** [1] (Bernard et al., 2017; JAEA, 2016; JAEA, 2017; Lothenbach et al., 2014; Nied et al., 2016).

付録表 1.5-6 JAEA-TDB (v1.08)におけるカトアイトーグロッシュラー固溶体の離散化固相の熱力学特性及び Maier-Kelley 係数(t = 25℃ and P = 1 bar)

Mineral/	Composition	A C0 it	A <i>LI</i> 0i+	C0 ii †			Maier-P	Celley Coeffi	cients [‡]	C _P	Dors	Def
Phase *		ΔfG	$\Delta_{\rm f} n^{\circ 3,1}$	3	V *	Cpoint	a "	b × 10 ^{3 iv}	с × 10 ^{-5 v}	<i>T</i> max ^{vi}	Ders	Rei
Katoite_Al	Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	-1198.98 ± 2.5	-1325.41 ± 3	100.91±1.0	149.619	106.5 ± 6	77.966	134.073	-10.125	473	C,K	[1]
Katoite_AISi01 a	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0.1} (OH) _{11.6}	-1209.09 ± 2.5	-1333.9 ± 3	100.5 ± 1	148.682	105.6 ± 6	78.780	130.241	-10.654	373	Т	[2]
Katoite_AISi02 ^a	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0.2} (OH) _{11.2}	-1219.15 ± 2.5	-1342.5 ± 3	99.7 ± 1	147.746	104.7 ± 5	79.593	126.409	-11.182	373	Т	[2]
Katoite_AISi03 a	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0.3} (OH) _{10.8}	-1229.18 ± 2.5	-1351.0 ± 3	98.9 ± 1	146.813	103.8 ± 5	80.407	122.577	-11.711	373	Т	[2]
Katoite_AISi04	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0.4} (OH) _{10.4}	-1239.22 ± 2.5	-1359.6 ± 3	98.0 ± 1	145.882	102.9 ± 5	81.220	118.746	-12.240	373	Т	[2]
Katoite_AlSi08	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0.8} (OH) _{8.8}	-1279.35 ± 2.5	-1394.0 ± 3	93.9 ± 1	142.206	99.2 ± 4	84.475	103.418	-14.354	373	Т	[2]
Katoite_AISi09 a	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{0.9} (OH) _{8.4}	-1289.38 ± 2.5	-1402.7 ± 3	92.7 ± 1	141.302	98.2 ± 4	85.288	99.586	-14.883	373	Т	[2]
Katoite_AISi10 a	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{1.0} (OH) _{8.0}	-1299.41 ± 2.5	-1411.3 ± 3	91.6 ± 1	140.405	97.3 ± 4	86.102	95.754	-15.412	373	Т	[2]
Grossular	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	-1497.04 ± 2.7	-1583.37 ± 2.7	61.50 ± 0.8	125.301	78.84 ± 1.1	102.374	19.117	-25.986	1000	C,P	[3]

¹ kcal/mol, ⁱⁱ cal/mol/K, ⁱⁱⁱ cm³/mol, ^{iv} cal/mol/K², ^v calK/mol, ^{vi}K. * Suffix notation: AlSiX where X is used in reference to composition. [†] Known uncertainties represent 2σ . [‡] $C_P = a + b \cdot T + c/T^2$ (Maier and Kelly, 1932). [§] Derivation of $\Delta_f G^0$: C : calorimetry. K : fitted to log K_{eq} data. T : Theoretical derivation from miscibility gap compositional boundaries. P : Phase relations. ^a New entry in JAEA TDB (v1.08). **References:** [1] (Atkins et al., 1992a; Balonis et al., 2010; Bennett et al., 1992; Carlson, 1958; Courault, 2000; Dilnesa et al., 2014a; Ederova and Satava, 1979; Faurie-Mounier, 1966; Geiger et al., 2012; Glasser et al., 1999; Matschei et al., 2007; Peppler and Wells, 1954; Quillin and Majumdar, 1994; Roberts, 1969; Von Nacken and Mosebach, 1936; Wells et al., 1943; Zhang, 2000) [2] Thermodynamic properties were solved from miscibility gap compositional boundaries. The resulting model provided a satisfactory prediction of log K_{eq} values calculated from reported solubility data (Atkins et al., 1994; Bennett et al., 1992; Dilnesa et al., 2014a; Jappy and Glasser, 1992; Matschei et al., 2007; Quillin and Majumdar, 1994) without the need for additional fitting. [3] (Berman, 1988; Boettcher, 1970; Bosenick et al., 1996; Charlu et al., 2012; Haselton and Westrum, 1980; Hays, 1966; Huckenholz, 1974; Kolesnik et al., 1979; Krupka et al., 1979; Newton, 1966; Perkins et al., 1977; Shmulovich, 1974; Strens, 1968; Westrum et al., 1979).

付録表 1.5-7]	JAEA-TDB (v1	1.08)における Fe(0	H)2(am)及びFe(OH	₂ (mic)の熱力学特性	E及び Maier-Kelley	ヶ係数(t = 25℃	C and P = 1 bar))
-------------	--------------	----------------	----------------	--------------------------	------------------	-------------	------------------	---

Mineral/	Composition		A.40it	c0 ii.±	1/0 iii		Maier	Kelley Coef	ficients §	C _P	Dora	Rof
Phase (A-Z) *,†		Δ _f G [*] ···	Διπ	3	v	Cp	a "	b × 10 ^{3 iv}	c × 10 ⁻⁵ ^v	Tmax vi	Del	Rei
*Fe(OH)2(s)	Superseded by Fe(OH)2(am) and Fe(OH)2(mic)											
Fe(OH)2(am) b	Fe(OH) ₂	-116.01 ± 1.0	-135.6 ± 3	21 ± 10	26.430	21.811	23.534	7.253	-3.454	561	K	[1,2]
Fe(OH)2(mic) b	Fe(OH) ₂	-117.92 ± 1.2	-137.5 ± 3	21.1 ± 11	26.430	21.811	23.534	7.253	-3.454	561	K	[2,3]

¹ kcal/mol, ⁱⁱ cal/mol/K, ⁱⁱⁱ cm³/mol, ^{iv} cal/mol/K², ^v calK/mol, ^{vi}K. * Mineral names preceded by an asterisk (*) are considered obsolete. [†] Suffix notation: (s) : Solid. (am) : Amorphous. (mic) Microcrystalline. [‡] Known uncertainties represent 2σ . [§] $C_P = a + b \cdot T + c/T^2$ (Maier and Kelly, 1932). ^a Derivation of $\Delta_f G^0$: K : Fitted to reported log K_{eq} data. ^b New entry in the JAEA TDB (v1.08). **References: [1]** (Arden, 1950; Johnson and Bauman, 1978; Krassa, 1909; Müller, 1908; Shipley and McHaffie, 1924; Whitman et al., 1925) **[2]** Estimated using principles described in (Helgeson et al., 1978). **[3]** (Dauphin et al., 1964; Elder, 1930; Lamb, 1910; Leussing and Kolthoff, 1953; Murata, 1932; Randall and Frandsen, 1932; Refait et al., 1999; von Fricke and Rihl, 1943; Ziemniak et al., 1995).
Mineral/	Composition		A 1011	C0 ii.†	VO iii	C 0 ii.t	Maier-K	Celley Coeffic	cients [‡]	C _P	Dars	Def
Phase (A-Z) *	Composition	ΔfG	$\Delta_{f} \mathbf{n}^{a_{ij}}$	3	V *	Cp	a "	<i>b</i> × 10 ³ ⁱ ∕	c × 10⁻⁵ ⊻	Tmax ^{vi}	Der	Rei
AI(NO3)3(H2O)6(s) a	$AI(NO_3)_3(H_2O)_6$	-526.60 ± 0.2	-681.28 ± 0.2	111.8 ± 2	179.763	103.5 ± 2	103.489	0	0	298.15	R	[1]
AICI3(s) ^a	AICI ₃	-150.57 ± 0.2	-168.65 ± 0.2	26.12 ± 0.1	53.766	21.781	15.519	21.003	0	465.7	R	[2]
Ca(NO3)2(s) ^a	Ca(NO ₃) ₂	-177.58 ± 0.2	-224.28 ± 0.2	46.2 ± 2	65.635	35.696	29.370	36.800	-4.130	815	R	[1,3]
CaCl2(H2O)2(s) a	CaCl ₂ (H ₂ O) ₂	-297.34 ± 0.5	-335.56 ± 0.4	46.58 ± 0.8	79.467	40.920	21.935	63.675	0	390	С	[4]
FeCl2(s) ^a	FeCl _{2(s)}	-72.225 ± 0.13	-81.628 ± 0.12	28.25 ± 0.1	40.112	18.35 ± 0.2	18.833	2.202	-1.016	940	С	[5]
FeCl3(s) ^a	FeCl _{3(s)}	-79.234 ± 0.06	-94.642 ± 0.02	34.77 ± 0.2	55.933	23.09 ± 0.2	16.533	22.376	-0.104	550	С	[5]
FeSO4(s) ^a	FeSO ₄	-197.2 ± 2	-222.0 ± 2	28.91 ± 0.3	41.619	23.582	33.757	4.002	-10.105	2000	R	[2]
H3BO3(s) ^a	H ₃ BO ₃	-231.48 ± 0.2	-261.47 ± 0.2	21.21 ± 0.1	41.222	19.449	6.272	44.195	0	441	R	[2]
K2CO3(s) ^a	K ₂ CO ₃	-254.43 ± 0.5	-274.90 ± 0.5	37.17 ± 0.1	31.765	27.326	23.387	22.021	-2.335	1174	R	[2]
KBr(s) ^a	KBr	-85.50 ± 0.4	-94.12 ± 0.4	22.930 ± 0.01	43.431	12.576	9.137	6.708	1.280	1007	R	[2]
Mg(NO3)2(s) ^a	Mg(NO ₃) ₂	-140.82 ± 0.6	-188.97 ± 0.2	39.2 ± 2	64.485	33.922	10.680	71.200	1.790	800	R	[1,3]
MgCl2(H2O)6(s) ^a	MgCl ₂ (H ₂ O) ₆	-505.41 ± 0.2	-597.28 ± 0.2	87.50 ± 0.2	129.574	80.6 ± 23	-43.063	307.029	28.556	371	R	[1,6]
MgCl2(s) ^a	MgCl ₂	-141.512	-153.350 ± 0.11	21.422	36.210	17.060	18.025	2.452	-1.508	987	R	[2]
MgSO4(s) ^a	MgSO ₄	-274.3 ± 5	-301.6 ± 5	21.85 ± 0.2	45.251	22.939	24.720	11.870	-4.729	1400	R	[2]
Na2CO3(s) ^a	Na ₂ CO ₃	-250.50 ± 0.2	-270.26 ± 0.2	33.173 ± 0.02	41.728	26.595	2.063	59.251	6.104	723	R	[2]
Na2SiO3(s) ^a	Na ₂ SiO ₃	-350.72 ± 1.0	-373.19 ± 1.0	27.21 ± 0.3	46.768	26.6 ± 1	31.329	9.622	-6.741	900	R	[7]
NaBr(s) ^a	NaBr	-78.06 ± 0.1	-86.38 ± 0.1	20.750 ± 0.06	32.154	12.369	11.401	3.247	0	1020	R	[2]
NaF(s) ^a	NaF	-130.29 ± 0.2	-137.52 ± 0.2	12.240 ± 0.02	15.104	11.232	10.058	4.205	-0.071	1269	R	[2]
NaHCO3(s) ^a	NaHCO ₃	-203.39 ± 0.2	-226.791 ± 0.20	24.31 ± 0.2	38.185	20.941	10.190	36.060	0	400	R	[1,3]
NH4NO3(s) ^a	NH4NO ₃	-43.93 ± 0.2	-87.37 ± 0.2	36.11 ± 0.2	46.537	33.600	33.600	0	0	305.3	R	[1,3]
SrCl2(H2O)6(s) ^a	SrCl ₂ (H ₂ O) ₆	-535.35 ± 0.2	-627.10 ± 0.2	93.40 ± 0.2	137.929	82.4 ± 23	-41.312	306.890	28.615	334	R	[1.8]
SrCl2(s) ^a	SrCl ₂	-186.42 ± 0.6	-198.10 ± 0.6	27.440 ± 0.04	51.976	18.214	12.007	12.368	2.240	1000	R	[2]

付録表 1.5-8 JAEA-TDB (v1.08)において追加された化学試薬類の熱力学特性及び Maier-Kelley 係数(t = 25℃ and P = 1 bar)

ⁱ kcal/mol, ⁱⁱ cal/mol/K, ⁱⁱⁱ cm³/mol, ^{iv} cal/mol/K², ^v calK/mol, ^{vi} K. * Suffix notation: (s) : solid. [†] Known uncertainties represent 2σ . [‡] $C_P = a + b \cdot T + c/T^2$ (Maier and Kelly, 1932).[§] Derivation of $\Delta_f G^0$: R : As reported. C : Calorimetry. ^a New entry in JAEA-TDB (v1.08). **References:** [1] (Wagman et al., 1982). [2] (Chase, 1998). [3] (Kelley, 1960). [4] (Garvin et al., 1987; Meisingset and Gronvold, 1986). [5] (Lemire et al., 2013). [6] (Pilar et al., 2012). [7] (Stull and Prophet, 1971). [8] Using additive principles described in (Helgeson et al., 1978).

付録表 1.5-9 JAEA-TDB (v1.08)において更新された H₂O(st)及び H₂O(z)の熱力学特性及び Maier-Kelley 係数(t = 25℃ and P = 1 bar)

Mineral/	Composition	A C ⁰ I.†	A 1101.†	C 0 ii	1/0 iii		Maier-Kelley Coefficients [‡]		C _P	Dor§	Dof	
Phase (A-Z) *		ΔfG	Δ _f Π	5	V	Up	a "	<i>b</i> × 10 ^{3 iv}	c × 10⁻⁵ ∨	Tmax ^{vi}	Der	Rei
H2O(st) ^a	H2O	999999	999999	9.600	13.700	9.567	7.110	8.240	0	1000	R	[1]
H2O(z) ^a	H2O	999999	999999	14.100	8.000	11.400	11.400	0	0	NR ^b	R	[1]

ⁱ kcal/mol/K, ⁱⁱⁱ cal/mol/K, ⁱⁱⁱ cm³/mol, ^{iv} cal/mol/K², ^v calK/mol, ^{vi} K. [†] Suffix notation: (st) : Structural. (z) : Zeolitic. [†] $\Delta_f G^0$ and $\Delta_f H^0$ are assigned an unknown value of 999999 as they are not used in estimation methods based on additive principles (Helgeson et al., 1978). [‡] $C_P = a + b \cdot T + c/T^2$ (Maier and Kelly, 1932).[§] Derivation of $\Delta_f G^0$: R : As reported. *^a New entry in JAEA TDB (v1.08). ^b NR : Not reported. **References: [1]** (Helgeson et al., 1978).

付録表 1.5-10 JAEA-TDB (v1.08)において追加された鉱物類の熱力学特性及び Maier-Kelley 係数(t = 25℃ and P = 1 bar)

Mineral/	Composition		∧ <i>⊔</i> 0i,†	C0 ii.†	1/0 iii	C 9 ii.†	Maier-M	Celley Coeffi	cients [‡]	C _P	Dor§	Bof
Phase (A-Z) *	Composition	Δ _f G	$\Delta_{f} n^{*}$	3	V	C _p · ··	a	b × 10³ ⁱ	c × 10⁻⁵ ∨	Tmax vi	Del	Rei
Almandine ^a	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	-1180.28 ± 0.2	-1257.43 ± 0.2	81.88 ± 0.3	115.110	82.00 ± 0.4	101.039	22.834	-22.980	1000	C,P	[1]
Brushite ^a	CaHPO ₄ (H ₂ O) ₂	-514.94 ± 0.2	-574.47 ± 0.2	45.28 ± 0.2	74.123	47.10 ± 0.2	47.101	0	0	NR [♭]	R	[2]
C12A7 ^a	(CaO) ₁₂ (Al ₂ O ₃) ₇	-4412.865	-4643.480	249.70 ± 1.5	517.638	259.279	301.960	65.500	-55.300	1310	С	[3,4,5]
C2F ^a	Ca2Fe2O5	-478.41 ± 0.2	-511.30 ± 0.2	45.10 ± 0.3	67.180	46.101	59.240	0	-11.680	1750	R	[3,6]
CA ^a	CaAl ₂ O ₄	-527.90 ± 0.5	-556.00 ± 0.5	27.30 ± 0.2	53.829	28.822	36.000	5.960	-7.960	1800	Р	[3,7]
CA2 ^a	CaAl ₄ O ₇	-901.94 ± 0.7	-950.70 ± 0.7	45.11 ± 0.4	59.372	47.700	66.090	5.480	-17.800	1800	Р	[7]
FA_glass ^{a,c}	(K ₂ O) _{0.0765} (Na ₂ O) _{0.1612} (CaO) _{1.3108}	999999	999999	999999	478.500	999999	999999	999999	999999	NR ^b	NU	[Unpub]
	(MgO) _{0.5568} (Al ₂ O ₃) _{1.3872} (Fe ₂ O ₃) _{0.1830}										ł	
	(SiO ₂) _{11.9195}										L	
Kerolite ^a	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)$	–1371.73 ± 2.5	-1474.9 ± 3	76.4 ± 5	144.250	91.280	93.882	41.614	-13.342	NR ^b	K	[8]
Lizardite ^a	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	-965.520	-1044.181	51.700	107.495	65.465	75.820	31.600	-17.580	1000	Р	[9]
Magnesioferrite ^a	MgFe ₂ O ₄	-314.97 ± 0.7	-341.720 ± 0.44	29.1 ± 2	44.570	35.19 ± 0.2	23.733	38.421	0	665	С	[10,11]
Melanterite ^a		-599.359 ±									l	
	FeSO ₄ (H ₂ O) ₇	0.15	-720.007 ± 0.14	97.78 ± 0.2	146.540	94.39 ± 0.7	19.037	252.725	0	308	С	[10,12,13]
Na2HPO4(s) ^a	Na ₂ HPO ₄	-384.4 ± 2	-417.8 ± 2	35.970 ± 0.10	55.029	32.340	32.340	0	0	NR ⁵	R	[2,14]
Na2HPO4(H2O)2(s) ^a	Na ₂ HPO ₄ (H ₂ O) ₂	-499.1 ± 2	-560.7 ± 2	52.90 ± 0.2	86.824	50.510	50.510	0	0	NR⁵	R	[2,14]
Perovskite ^a	CaTiO₃	-376.49 ± 0.4	-396.900 ± 0.41	22.40 ± 0.1	33.630	23.350	30.470	1.360	-6.690	1520	С	[3,4,10]
Portlandite	Ca(OH) ₂	-214.39 ± 0.3	-235.34 ± 0.4	19.93 ± 0.1	33.060	20.97 ± 0.1	25.194	2.815	-4.502	670	R	[15]
Rozenite ^a	FeSO ₄ (H ₂ O) ₄	-428.47 ± 0.2	-508.72 ± 0.4	66.0 ± 1	97.676	65.687	-2.293	228.005	0	333	Р	[12,16]
SO3_beta ^a	SO ₃	-89.40 ± 1.3	-107.95 ± 1.0	19.0 ± 3	41.700	NR	NR	NR	NR	303.7	R	[17]
Szomolnokite ^a	FeSO ₄ (H ₂ O)	-258.179	-297.32 ± 0.4	36.666	55.900	25.987	-49.363	252.725	0	308	Р	[12,16]
Wollastonite	CaSiO₃	-369.23 ± 1.0	-389.6 ± 1	19.60 ± 0.2	39.930	20.38 ± 2.0	26.640	3.600	-6.520	1400	Р	[10,18,19]

¹ kcal/mol, ⁱⁱ cal/mol/K, ⁱⁱⁱ cm³/mol, ^{iv} cal/mol/K², ^v calK/mol, ^{vi} K. * Suffix notation: (s) : solid. [†] Known uncertainties represent 2σ . [‡] $C_P = a + b \cdot T + c/T^2$ (Maier and Kelly, 1932).[§] Derivation of $\Delta_f G^0$: C : Calorimetry. P : Phase relations. R : As reported. K : Fitted to reported log K_{eq} data. NU : Not used. ^a New entry in JAEA TDB (v1.08). ^b NR : Not reported. ^c FA_Glass is a FA component used in HFSC424 hydration and degradation modeling. No thermodynamic properties are reported nor used apart from molar volume, V^0 . **References**: [1] (Anovitz et al., 1993). [2] (Wagman et al., 1982). [3] (Kelley, 1960). [4] (Kelley and King, 1961; Robie et al., 1978). [5] (Robie et al., 1978). [6] (Grjotheim et al., 1961; King, 1955). [7] (Eliezer et al., 1981). [Unpub] Unpublished. [8] (Stoessell, 1988). [9] (Evans, 2004). [10] (Robie and Waldbaum, 1968) [11] (Bonnickson, 1954; Klemme and Ahrens, 2005; Koehler et al., 1961). [12] (Lemire et al., 2013). [13] (Lyon and Giaque, 1949). [14] (Waterfield and Staveley, 1967). [15] (Baes and Mesmer, 1976; Hatton et al., 1959). [16] Estimated from the additive principles described by (Helgeson et al., 1978). [17] (Mills, 1974). [18] (Helgeson et al., 1978). [19] $\Delta_f G^0$ and $\Delta_f H^0$ were corrected to be consistent with updated values of $\Delta_f G^0$ of Ca²⁺ and CO₃²⁻ (Shock and Helgeson, 1988) together with the temperature dependent solubilities of calcite and aragonite reported in (Plummer and Busenberg, 1982).

付録表 1.5-11	JAEA-TDB	(v1.08)におけ	る Br₂(g))の熱力学特性及ひ	ドMaier-Kelley	·係数(t =	25℃ and J	P = 1	bar)
------------	----------	------------	----------	-----------	---------------	---------	-----------	-------	------

Mineral/	Composition		A. 4 0 i. †	C0 ii. †	1/0 iii		Maier-	Kelley Coeffic	cients ‡	Cp	Dor [§]	Bof
Phase (A-Z) *	Composition	ΔfG	$\Delta_{f} \Pi^{-\eta}$	3	v • …	Cp	a "	b × 10 ^{3 iv}	c × 10⁻⁵ ∨	Tmax ^{vi}	Dels	Rei
Br2(g)	Br ₂	0.743 ± 0.027	7.388 ± 0.026	58.666 ± 0.013	0.000	8.618	8.920	0.120	-0.300	3000	R	[1]

ⁱ kcal/mol, ⁱⁱ cal/mol/K, ⁱⁱⁱ cm³/mol, ^{iv} cal/mol/K², ^v calK/mol, ⁱⁱ K. * Suffix notation: (g) : gas. [†] Known uncertainties represent 2σ . [‡] $C_P = a + b \cdot T + c/T^2$ (Maier and Kelly, 1932). [§] Derivation of $\Delta_t G^0$: R : as Reported. **References:** [1] (Cox, 1978; Kelley, 1960).

2. 化学-物質輸送-力学連成解析で用いたパラメータ

ここでは本文中「2.5.2(1)4) OpenMI を利用した連成解析プロトタイプの構築」における化学-物質 輸送-力学連成解析で用いたパラメータについて記載する。

2.1 化学-物質輸送解析 (GARFIELD-CHEM) で用いたパラメータ

2.1.1 固相の設定

(1) セメント系材料の初期鉱物組成および速度式

セメント系材料は W/C=45%のコンクリート(埋め戻し材部分)と W/C=55%のモルタル(廃棄体部分) を設定している。コンクリートの初期鉱物は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)と同様の手法で,TDBとして JAEA- β TDB v1.07を使用する点のみを変更して 再計算し,さらにその結果から体積割合の小さい鉱物を計算効率の観点から不活性なものとして除外 し,結果として,初期鉱物として CSH165 と Portlandite のみを考慮している。また,比表面積および 速度定数もセメント材料影響評価技術高度化開発報告書に記載された値を用いた。なお,速度式につ いてはすべての鉱物に対し,以下の TST (Transition State Theory)の式を用いた。

上記のパラメータを付録表 2.1-1 に整理する。なお、ここでは可溶性成分の Na20 と K20 を固相としているが、両鉱物とも初期間隙水に全て溶解してしまうため、初期水和物量から除外して取り扱うものとする。

$$r = A \cdot K \cdot [1 - 10^{SI}]$$

(14)

A:比表面積[m²/g], K:速度定数[mo1/m²/s], SI:Saturation Index

Minerals	コンクリート	モルタル	比表面積 [m ² /g]	速度定数 K
	(W/C=45%) 初期鉱	(W/C = 55%)		$[mo1/m^2/s]$
	Hm	加田在//m [mol/m ³]		[moi/m/b]
	190 5 7 (27			
	[mol/m ³]			
Brucite	0	0	10	5.75E-9
Calcite	0	0	0.02	6.3E-6
CSH165	1317.50	1733.93	22.43	3.63E-9
CSH105	0	0	62.48	1.10E-11
Portlandite	1627.77	2142.01	10.44	1.0E-6
Na20(s)	15.40	20.26		
K20(s)	17.92	23.59		
初期間隙率	12.899%	20.29%	-	-
(休積公率)		•		

付録表 2.1-1 セメント系材料の初期鉱物組成および速度式パラメータ

(2) 二次鉱物の設定

二次鉱物は、付録表 2.1-1 に示したもののうち、初期鉱物組成がゼロのもの、すなわち、Brucite, Calcite, CSH105 を設定した。

2.1.2液相の設定

(1) 液相化学種の設定

本検討では、計算効率の観点から、通常の現象解析で用いられる化学種を全て用いることはせず、 付録表 2.1-2 に示したもののみを考慮することとした(すなわち、Na や K, Al といった化学種は今回 の評価では含まれていない)。この組み合わせは、セメントの Ca 溶脱や Calcite (CaCO3)の析出を評 価するために必要な最低限の化学種に Mg を加えたものである。Mg を加えた理由は、後述する地下水の 設定の際に、Dolomite (CaMg(CO3)2) 平衡の地下水を設定するためである。また、セメント間隙水の 決定をする際に可溶性成分の Na20 や K20 を考慮するため Na および K を追加している。

	Basis	Complex
рН	H+	OH⁻
С	HCO3-	C02(aq), C03
Ca	Ca2+	CaCO3(aq) , CaOH+ CaH2SiO4(aq), CaHCO3+, CaH3SiO4+
К	K+	KOH (aq)
Mg	Mg2+	MgHCO3+, MgCO3(aq), MgOH+
Na	Na+	NaCO3-, NaH3SiO4(aq), NaHCO3(aq), NaOH(aq)
Si	H3Si042-	H3Si04-, H2Si04
H20	H20	

付録表 2.1-2 本検討で考慮した液相化学種

(2) 地下水及びセメント系材料初期間隙水組成

地下水およびセメント系材料の初期間隙水組成の設定であるが、以下のように設定した。

- まず付録表 2.1-3 に示す組成の降水系地下水 FRHP(Calcite 平衡)に対し、25℃で Dolomite 平衡に した地下水を設定した。
- 上記のそれぞれの地下水を用いてセメント系材料の RegionI および RegionII 相当の初期間隙水を 算出した。初期鉱物(CSH165, Portlandite)に加えて二次鉱物(CSH105, Brucite, Calcite)を考慮し, RegionI のみ可溶性成分(Na20(s), K20(s))を含めて算出した。2 種類の地下水の違いによるセメン ト間隙水への影響はほぼ無かった。

ただし、上記の計算で考慮した化学種は付録表 2.1-2 に挙げたもののみである。計算コードには PHREEQC ver.2 (Parkhurst and Appelo (1999)) を用いた。

以上の結果を付録表 2.1-3 に示す。Dolomite 平衡の地下水は、Calcite 平衡の地下水と比べて pH や Ca, Mg 濃度が若干低くなっている。

また、それぞれの地下水および間隙水に対する各鉱物の飽和指数(SI)を付録表 2.1-4 に示す。

-				
	地下水	地下水	セメント間隙水	セメント間隙水
	(Calcite 平衡)	(Dolomite 平衡)	(RegionI 相当)	(RegionII 相当)
	[mol/kg]	[mol/kg]	[mol/kg]	[mol/kg]
рН	8.460	8.247	13.485	12.468 (12.472)
С	3.541e-3	3.488e-3	3.826e-4	3.485e-3 (8.088e-6)
Ca	1.090e-4	8.285e-5	7.088e-4	2.201e-2 (1.871e-2)
K	6.151e-5	6.151e-5	2.506e-1	6.150e-5 (6.151e-5)
Mg	5.001e-5	2.384e-5	1.377e-8	2.217e-8 (1.378e-7)
Na	3.551e-3	3.551e-3	2.189e-1	3.550e-3 (3.551e-3)
Si	3.390e-4	3.390e-4	1.177e-4	1.014e-5 (1.024e-5)
H ₂ O	55. 51	55.51	55.51	55. 51

付録表 2.1-3 地下水およびセメント初期間隙水組成 (25℃)

付録表 2.1-4 各鉱物の飽和指数(SI)

Minerals	地下水 (Calcite 平衡)	地下水 (Dolomite 平衡)	セメント間隙水 (RegionI 相当)	セメント間隙水 (RegionII 相当)
Brucite	-3.82	-4.59	0.00	0.00 (0.00)
Calcite	-0.00	-0.32	0.00	2.64 (0.00)
CSH165	-11.23	-12.11	0.00	0.00 (0.00)
CSH105	-5.54	-6.10	-0.32	-0.32 (-0.32)
Portlandite	-10.02	-10.55	0.00	0.00 (0.00)

2.1.3物質移行に関するパラメータ

(1) 実効拡散係数

セメント系材料の実効拡散係数は、第2次 TRU レポートに準拠するものとした。

$$D_{e} = 2.27 \times 10^{9} \times \theta^{3.05}$$

ただし, θ は間隙率である。コンクリートおよびモルタルの,初期の間隙率に対応した実効拡散係数 の値を付録表 2.1-5 に整理する。また,連成解析における実効拡散係数の取り扱いについては後述す る。

(15)

付録表 2.1-5 初期実効拡散係数の値

	初期間隙率	初期実効拡散係数 [m2/s]
コンクリート (W/C=45%)	0.129	4.87 $\times 10^{-12}$
モルタル (W/C=55%)	0.203	1.90×10^{-11}

(2) 透水係数・動水勾配(化学物質輸送解析に用いる設定)

本連成解析では、ミキシングセルを除いて、基本的に解析体系内の移流は仮定していない。ただし、 連成解析でひび割れが生じた場合はそのひび割れの開口幅に応じた透水係数を設定する(この点については報告書本文を参照のこと)。

ミキシングセルの透水係数は,TRU2 次報告書の設定を参照し、3×10⁻⁷m/s と設定した。また、ミキ シングセルを流れる水の動水勾配は H12 等の地下水動水勾配の値を参照し、0.01 と設定した。方向は 坑道の軸方向である。本検討では基本的に坑道に垂直に地下水が流れていると仮定しているため、こ の値を直接設定してしまうと実際より水が速く流れるような設定になっている点に注意が必要である。

2.1.4解析グリッドの設定

化学物質輸送解析の解析グリッドは付録図 2.1-1の用に設定した。メッシュ作成ツールは、フリーソフトの Gmsh を用いた。

解析体系の大きさは、基本的に第2次TRUレポート中の値を参照している。ミキシングセルの大きさは、基本的には可能な限り小さくするべきものであるが、解析効率の観点から5cmという大きさに設定した(現時点のGARFIELD-CHEMは小さいセルを設定すると数値分散により濃度がマイナスになる等して計算の進行が遅くなる傾向があるため)。

解析グリッドのセル数や節点数は付録表2.1-6の通りである。この値は指定したメッシュサイズによって決まるが、本検討では全体の挙動を見ることを重視するため、あまりメッシュサイズを細かくせずに解析を行った。付録図2.1-1の拡大図でわかるように、覆工の部分は埋め戻し材部分よりやや細かいセルにしてあり、セルの短い部分で約15cm 程度である。ミキシングセルの部分はさらに細かく、セルの短い部分で約2.5cm程度である。将来的にはもっとメッシュを細かくし、鉱物の沈殿等の影響を比較するような解析を行うことも考えられる。



付録図 2.1-1 坑道全体の解析グリッドの概要(左)および拡大図(右)

付録表 2.1-6 解析グリッドのセル数および節点数

セル数	662
節点数	645

2.2 力学解析に用いるパラメータ

2.2.1 MACBECE の解析条件

本文中「2.3.3(2)2)セメント系材料の力学挙動評価モデル開発」を参照のこと。

2.2.2 DEAFRAP の解析条件

本文中「2.5.2(1)ニアフィールド複合現象解析モデルの開発」を参照のこと。

2.3 連成解析時のパラメータ受け渡し方法

2.3.1 概要

付録表 2.3-1 に連成解析時に受け渡しを行うパラメータのリストを示す。これらのパラメータ授受の際には、多くの場合、解析体系の違いによる補間や補外等を行っており、得られたパラメータの値を そのまま渡しているというようなものは少ない。

以下では、各パラメータの受け渡し時の具体的な手法や注意点等について述べる。

1			
付録表 2.3-	1 連成解析の際に受	け渡すパラメ・	ータリスト

	GARFIELD-CHEM	MACBECE	DEAFRAP	FEMWATER
GARFIELD-	-	化学的変質に起因した間	化学的変質に	本検討では考慮しない
CHEM		隙率変化	起因した間隙	
			率変化	
MACBECE	力学的変形による物	-	変位情報	坑道スケールの透水係数テンソ
	質移行特性の変化		割れ判定領域	ル、ひび割れの位置
	(実効拡散係数)			
DEAFRAP	ひび割れの形状(詳	考慮しない(将来的には	-	ひび割れの形状(詳細な位置,開
	細な位置,開口幅,	亀裂の位置情報や応力情		口幅、本数)に基づくひび割れ部
	本数)	報等を渡すことが考えら		の透水係数テンソル(クラックテ
		れる)		ンソル法による)
FEMWATER	ひび割れ内の流速	本検討では考慮しない	本検討では考	-
			慮しない	

2.3.2 GARFIELD-CHEM からのパラメータ受け渡し

(1) MACBECE への間隙率受け渡し

(i) MACBECE での間隙率と力学特性の関係式

昨年度までのMACBECEは、セメント系材料の圧縮強度と引っ張り強度、および弾性係数は、化学的変 遷指標であるカルシウム溶出割合(LC)に応じて変化するとしており、間隙率には依存していなかっ た。しかし、連成解析を行うにあたり、力学解析と化学物質輸送解析の間でやりとりするパラメータ を間隙率に統一する目的で、今年度のMACBECEでは上記の力学特性が間隙率によって変化するモードを 追加し、連成解析時にはこのモードを使用している。

このモードでは,MACBECEへの入力値として間隙率を渡すが,MACBECEの内部では間隙率を一度Ca溶脱率に変換し、その後は昨年度までと同様のプロセスで解析を行っている。以下に、このモードにおける変換式を記載する。

例えば, Ca 溶脱率が変化したときの圧縮強度の変換式は以下のようなものである。これらの式は過 年度のものから改良されているが,カルシウム溶出割合 Lc を変数とした式である。

$$\sigma_{c} = \sigma_{c0} \times R'_{sp}$$
(16)
$$R'_{sp} = \exp\left(Lc / 100 \times \ln\left(\sigma_{c(\min)} / \sigma_{c0}\right)\right)$$
(17)

ここに σ_{co} は初期圧縮強度, $\sigma_{c(\min)}$ は最小圧縮強度であり、いずれもパラメータとして入力する値である。

次に、Ca 溶脱率を間隙率に変換する関係式を構築し、それを上式に適用する。MACBECE では、2004 年度までに得られた浸漬試験のデータ(武井ほか、2002;戸井田ほか、2005)および 2002 年度までの 通水試験で得られたデータ(武井ほか、2002;笹倉ほか、2003)を用いて構築から、各 W/C における Ca 溶出率 Lc とセメントペーストの間隙率 θ [%]の関係式を構築し、さらに傾きおよび切片を W/C ごと に整理して得た以下の式を用いている。

$$\theta'_p = a \times Lc + b \tag{18}$$

 $b = 36.41\ln(W/C) - 114.72 \tag{19}$

$$a = 1.038 \exp(-0.0135 \times (W/C))$$
 (20)

ここで, θ', [%]はセメント系材料を構成するセメントペースト部分の間隙率である。(22)式をLcについて解き,それを(21)および(20)に適用すれば,圧縮強度を間隙率の関数として表すことが可能になる。

しかし、 θ'_{p} と GARFIELD-CHEM で計算されるような間隙率 θ_{o} は異なるため、その変換式も構築する必要がある。これらの関係は、変形を考慮する場合、しない場合について付録図 2.3-1のように表される。



付録図 2.3-1 セメント系材料の構成モデル(奥津ほか, 2005)

この場合,化学的変遷による変化量を含むセメントペーストベースの間隙率 θ_p [-]と変形によるセメントペーストベースの間隙率変化量 θ_{pf} [-]は次式で表現される。

 $\theta_p = \theta_c / \left(1.0 - V_c / 100 - \varepsilon_v \right) \tag{21}$

 $\theta_{pf} = -\varepsilon_{v} / \left(1.0 - V_{c} / 100 - \varepsilon_{v} \right)$ ⁽²²⁾

ここで、 θ_o :化学的変遷による変化量を含むコンクリートの間隙率[-]、 V_o :コンクリート中の細・粗 骨材の占める体積割合[-]、 ϵ_v :体積ひずみ(圧縮を正)[-]である。なお、 θ_o は化学解析結果からの インプットデータである。

セメントペースト部分の間隙率 θ', [%]は、化学的変遷による変化量を含むセメントペーストベー スの間隙率 θ, と、変形によるセメントペーストベースの間隙率変化量 θ_{of}により次式であらわされる。

$$\theta_p' = \left(\theta_p + \theta_{pf}\right) \cdot 100 = \left(\theta_c - \varepsilon_v\right) / \left(1.0 - V_c / 100 - \varepsilon_v\right) \cdot 100$$
(23)

以上の関係式から、化学的変遷による変化量を含むコンクリートの間隙率 θ_cと圧縮強度等の力学特性との関係を得ることができる。

(ii) MACBECE での間隙率と GARFIELD-CHEM での間隙率の変換式

(a) MACBECE での間隙率と GARFIELD-CHEM での間隙率の関連についての調査

上記の関係式を連成解析の際にそのまま使用すると問題が生じることが発覚した。問題となるのは Ca 溶脱率と間隙率の関係式() である。既に述べたように,この式は実験値から得られた値であるが, Lc=0,すなわち初期の未変質の状態での間隙率が,例えば W/C=45%の場合, θ',=23.88%となる。体積 ひずみゼロ,骨材率 67%の場合, θ_=7.88%となり,GARFIELD-CHEM で仮定している初期間隙率 13%と異 なった値が得られてしまう。この原因ははっきりとはわかっていないが,例えば測定の際に得られる 間隙率ではその手法で測定不可能な間隙が存在する,計算に用いた鉱物組成の不確実性等の理由が考 えられる。

上記の理由から,さらに MACBECE で用いられる間隙率と GARFIELD-CHEM で用いられる間隙率の変換式 を求め,それを連成解析の際に用いることとした。変換式の決定方法は以下に記載する。

まず,反応輸送計算では、セメントペースト部分の鉱物組成(最新の設定は平成28年度報告書付録 (日本原子力研究開発機構,2017)を参照)より、鉱物モル体積(熱力学データベースに基づく)を用 いて間隙率を決定している。セメントペースト部分の鉱物組成は以下のように求める。

① 単位体積当たりのセメント重量 C、水重量 W (W/C 比は水重量/セメント重量で求まる)、骨材重量 A を定める

② 研究用セメントなどの化学組成を参考とし、①のセメント中の各元素の含有量(酸化物換算) を求め、これを所定の手順に従って各水和物に割り当てる。これより求まる単位体積当たりの各水和 物のモル数に、それぞれのモル体積を乗じることで各水和物の体積分率を得て、これを合計すること で全水和物の合計体積 H を求める。骨材の真密度を仮定すれば骨材の体積分率 A' が求まるので、 θ_e =1-H-A' として間隙率 θ_e を求める。この時、 $\theta'_p = \theta_e / (1-A')$ の関係にあり、また、セメントペー ストの場合は A' =0 なので $\theta'_p = \theta_e$ である。

反応輸送計算では、上述の鉱物組成を初期条件として、鉱物の溶解/沈殿反応によって変化する鉱物 組成に応じて間隙率変化が算出される。上述のイオン交換水への浸漬試験のようにセメント系材料の 間隙率が増加する場合、ポルトランダイト(以下 CH)が枯渇するまでは、CH の溶出が間隙率増加の主 な原因と考えられる。このように単純な系を想定すると、間隙率と Lc の関係は、Lc を CH の溶出量に 置き換えて、体積換算して初期間隙率から減算することで得られる。この方法に従って、組成計算か ら間隙率 θ', と Lc の関係を求めた以下の3ケースについて結果を付録図 2.3-2、付録図 2.3-3、付録 図 2.3-4 に示す。これらの図では MACBECE の経験的計算式より求められた結果を併せて示している。

ケース1) 戸井田ほか(2005) に記載された W/C=40%、55%のペーストの単位セメント重量を用いて、ペーストの初期組成を計算し、CH 溶出量を変化させたときの間隙率(θ'_p)変化を求め、CH 溶出量を Lc に置き換える。

ケース2) TRU-2 に記載された W/C=45%、55%のコンクリートの単位セメント量と骨材重量を用いて、ペースト部分の間隙率 θ', およびコンクリートの間隙率θc を求める。

ケース3) TRU-2 に記載された W/C=55%のモルタルの単位セメント量と骨材重量を用いて、ペースト部分の間隙率 θ', およびモルタルの間隙率θc を求める。



付録図 2.3-2 Ca 溶出率と両間隙率の関係 (ケース 1)



付録図 2.3-3 Ca 溶出率と両間隙率の関係(ケース 2)



付録図 2.3-4 Ca 溶出率と両間隙率の関係(ケース 3)

いずれの図においても、組成計算の方法では計算上 CH が枯渇するまでのデータのみを表示している。 これら図より明らかなように、測定値に基づく MACBECE の経験的計算式と組成計算による間隙率とは Lc=0 の初期状態で異なっており、解離の程度は単位体積当たりのセメント量(ケース2,3の場合、 コンクリート、モルタルに用いた単位セメント量をペースト部分の体積分率で除した値)が少なくな るほど大きくなる傾向にある。例えば、同じW/C比のセメントペーストを想定していても、付録図2.3-2のW/C=55(単位セメント量 1155kg)では数%の差異であるのに対して、付録図 2.3-4のW/C=55(単 位セメント量 1038.71kg)では 12%、付録図 2.3-3のW/C=55(単位セメント量 977.20kg)では 16%に差 異が広がっている。

付録図 2.3-3 の結果を使ってコンクリートの間隙率 θ cに換算した結果を付録図 2.3-5 に示す。骨材 重量および体積については TRU-2 の設定値を用いた。組成計算の方法ではコンクリート(W/C=45%、 55%)の間隙率 θ cを 13%、14.5%と計算しているのに対して、MACBECE の経験的計算式では 7.83%、 9.57%と計算されることとなる。



付録図 2.3-5 ケース 2 においてコンクリートの間隙率θc に換算した結果

付録図 2.3-5 のデータを用いて、同じ LC のときの両方法による θ c の x-y プロットを作成し、これ に対する回帰式を求めた結果を付録図 2.3-6 に示す。本回帰式を用いることで、組成計算の方法で求め られる θ c を MACBECE の経験的計算による θ c に換算することができる。本関係式は両方法における θ'_p の関係ついても共通である。ただし、本回帰式は、CH が枯渇しない範囲において、CH の溶出が間 隙率変化の主な原因であるような条件についてのみ適用できる。



付録図 2.3-6 組成計算の方法で求められる θ c と MACBECE の経験的計算による θ c の関係

付録図 2.3-6 で示した両方法における θ c の関係、もしくは θ'_p の関係について整理する。組成計算では、間隙率と Lc の関係は、Lc を CH の溶出量に置き換えて、体積換算して初期間隙率から減算することで求めている。よって、間隙率と Lc の傾き d は、次式で表される。

d=単位セメント量C(kg/m3)×単位セメント中のCaモル数(mo1/m3)×CHモル体積(m3/mo1)

ここで、単位セメント中の Ca モル数(mo1/m3)×CH モル体積(m3/mo1)は既知の値であるので、これを e とおくと、d=C×e が得られる。

一方、MACBECE 計算式(16)-(18)は、実験データに基づいて各 W/C 比毎に、間隙率を Lc の 1 次関数と して求めた後に、それぞれの関数の傾き a' および切片を W/C の関数として整理したものである。付録 図 2.3-7 に、上述の組成計算における傾き d (青線)、実験データの傾き a' (オレンジ)および(20)式 で求まる a (白抜き〇) について、単位セメント量 C との関係を示す。同じ単位セメント量で比較する と、a' は d の 1.10 倍、1.14 倍でありやや大きい値を示すものの 1 に近い。このことから、間隙率の 増加率が CH の溶出率と等しいと仮定した組成計算方法は、実験データと整合的であると考えられる。 一方、a は W/C によってのみ決定されるため、W/C が同じであれば単位セメント量に依存しないことと なる。図中 W/C=55%と記した 3 点の a は、単位セメント量の少ない方からコンクリート、モルタル、ペ ーストに相当しており、単位セメント量が減少するにつれ d からの解離が大きくなることがわかる。コ ンクリート (W/C=55%、W/C=45%) のとき、a は d の約 1.3 倍であり、この値が付録図 2.3-6 の回帰式の 傾きとなっている。

以上のように、間隙率とLcの関係式は、その傾きが、組成計算による場合は全Ca量、つまり単位セメント量に比例するのに対して、MACBECEの計算式の場合はW/C比の関数としていることから、セメントの配合やW/C比によって、組成計算による間隙率に対するMACBECE計算式による間隙率の換算式は異なることとなる。



付録図 2.3-7 間隙率と Lc の関係式における傾き(d, a, a')の比較

(b) 変換式の構築

上述の回帰式によって実験データの存在する部分の関係式は構築できたが、実際の解析では二次鉱物の沈殿や力学的な圧縮等により間隙率が数%以下の非常に低い箇所の存在が予想される。このような箇所に相当する実験データは存在しないため、上記の関係式をなんらかの手法で補外する必要がある。

今回の検討では,MACBECE での間隙率が0の場合 GARFIELD-CHEM での間隙率も0になると仮定し,デ ータが存在する中で最も間隙率の低いデータに相当する部分から,両間隙率が0になる部分まで線型に 補間することとした(付録図 2.3-8)。

付録図 2.3-8から得られた変換式のパラメータを付録表 2.3-2 に整理する。変換式は表に示した間隙 率より高い部分と低い部分で切り替えることとし、高い区間ではy = ax + bの形で(変換式①)、低い 区間ではy = axの形(変換式②)でそれぞれ変換する。その変換式のパラメータも付録表 2.3-2 に記載した。





付録図 2.3-8 各セメント系材料の MACBECE 間隙率と GARFIELD-CHEM 間隙率の相関

材料	変換式切り替え時の間隙率		変換式①		変換式②
	MACBECE	GARFIELD	а	b	а
		-CHEM			
コンクリート	9.57	14.51	1.3336	-9.7763	0.6599
(W/C=55%)					
コンクリート	7.83	13.01	1.3277	-9.4167	0.6018
(W/C=45%)					
モルタル	14.49	20.42	1.2547	-11.123	0.7099
(W/C=55%)					

付録表 2.3-2 構築した関係式のパラメーター覧

(2) DEAFRAP への間隙率受け渡し

GARFIELD-CHEM から DEAFRAP への間隙率の受け渡しも、基本的には上記の MACBECE の場合と同様の式 で変換することとした。

2.3.3 MACBECE からのパラメータ受け渡し

(1) GARFIELD-CHEM への実効拡散係数受け渡し

MACBECE から GARFIELD-CHEM への実効拡散係数の受け渡しは原則として以下のような手順で行う。

- 上述の手法により GARFIELD-CHEM で計算された間隙率を受け取り、坑道内の力学解析を MACBECE で行う。
- ② ①によって得られた体積ひずみの情報から、力学的変形に起因する間隙率の修正を行う(式())
- ③ ③の修正後間隙率を実効拡散係数に変換する(Archieの法則による)
- ④ ④を GARFIELD-CHEM に渡す

この際、①の段階での GARFIELD-CHEM 中の間隙率から MACBECE への間隙率に渡す際に変換が必要なこと については上で述べた通りである。

MACBECE で実効拡散係数を計算する際の間隙率にも、MACBECE で得られた間隙率をそのまま使うのか、 それとも GARFIELD-CHEM で用いられている間隙率を使用するのか、という選択肢が考えられる。しか し、この疑問について答えるためには両者の間隙率の違いの理由を調査する必要があり、現時点では それは不明である。従って、今回の連成解析では実効拡散係数に大きな変更がない限り、上記の連成 を行わずに、そのまま GARFIELD-CHEM の実効拡散係数によって解析を行うこととした。具体的には、 MACBECE の間隙率を用いて実効拡散係数を計算し、それがそれぞれの領域で初期の実効拡散係数から 1 桁以上変化するような場合にのみ、上記のプロセスによって実効拡散係数の値を受け渡すこととした。

(2) DEAFRAP への変位情報や割れ判定領域情報の受け渡し

DEAFRAP へ変位情報を渡す際には, MACBECE 上の DEAFRAP 境界上に相当する節点の変位情報を, タイムステップ毎に渡す。この際の変位情報は Point to Point で渡すものであり, また座標も同一であるため, 特に留意すべき点や特別な変換等は存在しない。

割れ判定領域領域の受け渡し方については、本文中「2.5.2(1)ニアフィールド複合現象解析モデルの開発」を参照のこと。

2.3.4 DEAFRAP からのパラメータの受け渡し

(1) GARFIELD-CHEM へのひび割れ形状の受け渡し

DEAFRAP で計算されたひび割れの形状(詳細な位置,開口幅,本数)は GARFIELD-CHEM に渡され,ひび割れ内の移流を考慮した解析を実施することになる。

DEAFRAPの連続ひび割れ抽出の手順は非常に込み入っており、また GARFIELD-CHEM と MACBECE の連成 解析の結果にも依存する。具体的な手法は本文中「2.5.2(1)ニアフィールド複合現象解析モデルの開 発」を参照のこと。

(2) FEMWATER へのひび割れ形状の受け渡し

FEMWATER へ渡すひび割れ形状の情報は基本的に上記の GARFIELD-CHEM に渡す情報と同一である。

参考文献

- Aimoz, L., Kulik, D.A., Wieland, E., Curti, E., Lothenbach, B., and Mader, U. (2012) Thermodynamics of AFm-(I2,S04) solid solution and of its end-members in aqueous media. Applied Geochemistry, 27, 2117-2129.
- Allada, R.K., Navrotsky, A., and Boerio-Goates, J. (2005) Thermochemistry of hydrotalcitelike phases in the MgO-Al203-CO2-H2O system: A determination of enthalpy, entropy and free energy. American Mineralogist, 90, 329-335.
- Anderson, G. M., and Crerar, D. A. (1993) Thermodynamics in geochemistry: The equilibrium model. 588 p. Oxford University Press, New York, NY, USA.
- Anovitz, L.M., Essene, E.J., Metz, G.W., Bohlen, S.R., Westrum, E.F.J., and Hemingway, B.S. (1993) Heat capacity and phase equilibria of almandine, Fe3Al2Si3O12. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 4191-4204.
- Arden, T.V. (1950) The solubility products of ferrous and ferrosic hydroxides. Journal of the Chemical Society, 179, 882-885.
- Atkins, M., Bennett, D.G., Dawes, A.C., Glasser, F.P., Kindness, A., and Read, D. (1992a) A thermodynamic model for blended cements. Cement and Concrete Research, 22(2-3), 497-502.
- Atkins, M., Glasser, F.P., and Kindness, A. (1992b) Cement hydrate phases: solubility at 25°C. Cement and Concrete Research, 22(2-3), 241-246.
- Atkins, M., Glasser, F.P., Kindness, A., and Macphee, D.E. (1991a) Solubility data for cement hydrate phases (25° C). In DoE(UK), Ed, DoE/HMIP/PR/91/032.
- 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.
- Atkins, M., Macphee, D.E., Kindness, A., and Glasser, F.P. (1991b) Solubility properties of ternary and quaternary compounds in the CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O system. Cement and Concrete Research, 21(6), 991-998.
- Atkinson, A., Hearne, J.A., and Knights, C.F. (1989) Aqueous chemistry and thermodynamic modeling of CaO-SiO2-H2O gels. Journal of the Chemical Society Dalton Transactions(12), 2371-2379.
- -. (1991) Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels at 80 °C. DOE (UK) Report, DoE/HMIP/RR/91/D45.
- Aveston, J. (1965) 821. Hydrolysis of sodium silicate: Ultracentrifugation in chloride solutions. Journal of the Chemical Society, 4444-4448.
- Baes, C.F., and Mesmer, R.E. (1976) The hydrolysis of cations. 490 p. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA.
- 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.
- Balonis, M., Medala, M., and Glasser, F.P. (2011) Influence of calcium nitrate and nitrite on the constitution of AFm and AFt cement hydrates. Advances in Cement Research, 23(3), 129-143.
- 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.
- Bassett, H. (1934) Notes on the system lime-water, and of the determination of calcium. Journal of the Chemical Society, 276, 1270-1275.
- Bates, R.G., Bower, V.E., and Smith, E.R. (1956) Calcium hydroxide as a highly alkaline pH standard. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 56(6), 305-312.
- Baur, I., Keller, P., Mavrocordatos, D., Wehrli, B., and Johnson, C.A. (2004) Dissolutionprecipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research, 34(2), 341-348.
- Bennett, D.G., Read, D., Atkins, M., and Glasser, F.P. (1992) A thermodynamic model for

blended cements. II: Cement hydrate phases; thermodynamic values and modelling studies. Journal of Nuclear Materials, 190, 315-325.

- Berman, H.A. (1965) Heat of formation of calcium aluminate tricarbonate at 25oC. Journal of Research of the National Bureau of Standards A Physics and Chemistry, 69A(5), 407-416.
- Berman, R.G. (1988) Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂. Journal of Petrology, 29, 445-522.
- Bernard, E., Lothenbach, B., Rentsch, D., Pochard, I., and Dauzères, A. (2017) Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H). Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 99(June), 142-157.
- Bilinkski, H., and Ingri, N. (1967) A determination of the formation constant of SiO(OH)₃⁻*. Acta Chemica Scandinavica, 21, 2503-2510.
- Birnin-Yauri, U.A., and Glasser, F.P. (1998) Friedel's Salt, Ca₂Al(OH)₆(Cl,OH)O₆:5H₂O: Its Solid Solutions and Their Role in Chloride Binding. Cement and Concrete Research, 28(12), 1713-1724.
- Boettcher, A.L. (1970) The systeem CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O at high pressures and temperatures. Journal of Petrology, 11, 337-379.
- Bonnickson, K.R. (1954) High temperature heat contents of calcium and magnesium ferrites. Journal of the American Chemical Society, 76, 1480-1482.
- Bosenick, A., Geiger, C.A., and Cemic, L. (1996) Heat capacity measurements of synthetic pyrope-grossular garnets between 320 and 1000 K by differential scanning calorimetry. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(17), 3215-3227.
- 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.
- 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.
- Buttler, F.G., and Taylor, H.F.W. (1958) The system CaO-Al₂O₃-H₂O at 5°C. Journal of the Chemical Society, 2103-2110.
- Cabot, G.L. (1897) Solubility of lime in presence of sodium and potassium chlorides at various temperatures. Journal of the Society of Chemical Industry, London, 16, 417-419.
- Cameron, F.K., and Bell, J.M. (1906) The system lime, gypsum, water, at 25°. Journal of the American Chemical Society, 38(9), 1220-1222.
- Carlson, E.T. (1958) The system lime-alumina-water at 1°C. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 61, 1-11.
- Carlson, E.T., and Berman, H.A. (1960) Some observations on the calcium aluminate carbonate hydrates. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 64, 333-341.
- 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, p. 38. Serco Assurance, Didcot, UK.
- Charlu, T.V., Newton, R.C., and Kleppa, O.J. (1978) Enthalpy of formation of some lime silicates by high temperature solution calorimetry, with discussion of high pressure phase equilibria. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42, 367-375.
- Chase, M.W.J. (1998) NIST-JANAF Thermochemical tables (4th ed.) Part 1, Al-Co. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph 9, 1951p.
- 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.
- Cohen-Addad, C., Ducros, P., and Bertaut, E.F. (1967) Etude de la substitution du groupement Si04 par (OH)4 dans les composés Al2Ca3(OH)12 et Al2Ca3(Si04)2,16(OH)3,36 de type grenat.

Acta Crystallographica, 23, 220-230.

- Cohen-Addad, C., Ducros, P., Durif, A., Bertaut, E.F., and Delapalme, A. (1964) Détermination de la position des atomes d'hydrogène dans l'hydrogrinat Al203, 3CaO, 6H20 par résonance magnétique nucléaire et diffraction neutronique. Journal de Physique, 25(5), 478-483 [in French].
- Courault, A.-C. (2000) Simulation experimentale des C-S-H dans les betons modernes: Etude de la composition et des proprietes a l'equilibre dans des milieux complexes. Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Ph.D., p. 212. Universite de Bourgogne, Dijon, France.
- Cox, J.D. (1978) CODATA recommended key values for thermodynamics, 1977 Report of the CODATA task group on key values for thermodynamics, 1977. Journal of Chemical Thermodynamics, 10, 903-906.
- D'Ans, J.D., and Eick, H. (1953) Das system CaO-Al₂O₃-H₂O bei 20°C und das erhärten der tonerdezemente. Zement Kalk Gips, 6, 197-210.
- D'Anselme, A. (1903) Bulletin de la Société chimique de France, 29, 936-939.
- Dachs, E., Geiger, C.A., Benisek, A., and Grevel, K.-D. (2012) Grossular: A crystal-chemical, calorimetric, and thermodynamic study. American Mineralogist, 97, 1299-1313.
- Damidot, D., Atkins, M., Kindness, A., and Glasser, F.P. (1992) Sulphate attack on concrete: Limits of the AFt stability domain. Cement and Concrete Research, 22(2-3), 229-234.
- Damidot, D., Stronach, S., Kindness, A., Atkins, M., and Glasser, F.P. (1994) Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaCO₃-H₂O closed system at 25°C and the influence of Na₂O. Cement and Concrete Research, 24(3), 563-572.
- Dauphin, J., Dauphin, S., Chatonier, D., and Vialatte, M.-T. (1964) L'hydroxyde ferreux (3^e note). Produit de solubilité relatif a 1/ion Fe⁺⁺ et complexes ferro-chlorés. Bulletin de la Société Chimique de France, 2588-2592.
- 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,一第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.
- Diakonov, I.I., Schott, J., Martin, F., Harrichoury, J.-C., and Escalier, J. (1999) Iron(III) solubility and speciation in aqueous solutions. Experimental study of the modelling: Part 1. Hematite solubility from 60 to 300°C in NaOH-NaCl solutions and thermodynamic properties of Fe(OH)₄⁻(aq). Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(15), 2247-2261.
- 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., Le Saout, G., Renaudin, G., Mesbah, A., Filinchuk, Y., Wichser, A., and Wieland, E. (2011) Iron in carbonate containing AFm phases. Cement and Concrete Research, 41(3), 311-323.
- Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Renaudin, G., Wichser, A., and Kulik, D.A. (2014a) Synthesis and characterization of hydrogarnet $Ca_3(Al_xFe_{1-x})_2(SiO_4)_y(OH)_{4(3-y)}$. Cement and Concrete Research, 59(May), 96-111.
- Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Renaudin, G., Wichser, A., and Wieland, E. (2012) Stability of monosulfate in the presence of iron. Journal of the American Ceramic Society, 95(10), 3305-3316.
- Dilnesa, B.Z., Wieland, E., Lothenbach, B., Dahn, R., and Scrivener, K.L. (2014b) Fecontaining phases in hydrated cements. Cement and Concrete Research, 58(April), 45-55.
- Dschorbenadse, D., Mosebach, D., and Nacken, R. (1942) Ueber die Einwirkung von Natriumchlorid-Lôsungen auf das Tricalciumaluminat. Zement, 31, 513-518 [in German].
- Ederova, J., and Satava, V. (1979) Heat capacities of C₃AH₆, C₄A\$H₁₂ and C₆A\$₃H₃₂. Thermochimica Acta, 31, 126-128.
- Edmiston, M.D., and Suter, R.W. (1988) Determining the solubility behavior of Ca(OH)2 using 45Ca as a tracer. Journal of Chemical Education, 65(3), 279-280.

- Elder, L.W.J. (1930) A comparison of certain hydrogen ion indicator electrodes in the presence of ferric iron. Journal of the Electrochemical Society, 57(1), 383-393.
- Eliezer, I., Eliezer, N., Howald, R.A., and Viswanadham, P. (1981) Thermodynamic properties of calcium aluminates. Journal of Physical Chemistry, 85, 2835-2838.
- Evans, W.E. (2004) The serpentine multisystem revisited: Chrysotile is metastable. International Geology Review, 46, 479-506.
- Faurie-Mounier, M. T. (1966) Contribution à l'étude du système Ca-Al₂O₃-H₂O. Revue des Matériaux de Construction, 635-636, 305-312.
- Ferro, O., Galli, E., Papp, G., Quartieri, S., Szakáll, S., and Vezzalinia, G. (2003) A new occurence of katoite and re-examination of the hydrogrossular group. European Journal of Mineralogy, 15(2), 419-426.
- 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.
- Fratini, N. (1949) Solubilita dell'idrato di calcio in presenza di potassio e idrato di sodio. Annali di Chimica Applicata, 39, 616-620 [in Italian].
- 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.
- Ganguly, J. (2001) Thermodynamic modelling of solid solutions In C.A. Geiger, Ed. European Mineralogical Union Notes in Mineralogy, 3, p. 37-69. Eötvös University Press, Budapest, Hungary.
- Ganguly, J., Cheng, W., and H.St.C., O.N. (1993) Syntheses, volume and structural changes of garnets in the pyrope-grossular join: Implications for stability and mixing properties. American Mineralogist, 78, 583-593.
- Garvin, D., Parker, V.B., and White, H.J. (1987) CODATA Thermodynamic tables. Selections for some compounds of calcium and related mixtures: A prototype set of tables. Springer Verlag, Berlin, Germany.
- Geiger, C.A., and Armbruster, T. (1997) Mn₃Al₂Si₃O₁₂ spessartine and Ca₃Al₂Si₃O₁₂ grossular garnet: Structural dynamics and thermodynamic properties. American Mineralogist, 82, 740-747.
- Geiger, C.A., Dachs, E., and Benisek, A. (2012) Thermodynamic behavior and properties of katoite (hydrogrossular): A calorimetric study. American Mineralogist, 97, 1252-1255.
- Ghorab, H.Y., Kishar, E.A., and Abou Elfetouh, S.H. (1998) Studies on the stability of the calcium sulfoaluminate hydrates, Part III: The monophases. Cement and Concrete Research, 28(5), 763-771.
- 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, p. 333. Environment Agency, Bristol, UK.
- Glynn, P.D. (1991) MBSSAS: a code for the computation of Margules parameters and equilibrium relations in the binary solid-solution aqueous-solution systems. Computers and Geosciences, 17, 907-966.
- 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.
- Grjotheim, K., Herstad, O., and Toguri, J.M. (1961) The aluminum reduction of magnesium oxide II. The vapor pressure of magnesium over the system Al-MgO-CaO. Canadian Journal of Chemistry, 39, 2290-2294.

- 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.
- 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., and Nonat, A. (2015) From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling. Cement and Concrete Research, 68(2), 124-138.
- 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.
- Haselton, H.T., and Westrum, E.F.J. (1980) Low temperature heat capacities of synthetic pyrope, grossular and pyrope60grossluar40. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, 701-709.
- Haslam, R., Calingaert, G., and Taylor, C.M. (1924) The hydrates of lime. Journal of the American Chemical Society, 46(2), 308-311.
- Hatton, W.E., Hildenbrand, D.L., Sinke, G.C., and Stull, D.R. (1959) The chemical thermodynamic properties of calcium hydroxide. Journal of the American Chemical Society, 81, 5028-5030.
- Hays, J.F. (1966) Lime-alumina-silica. Year Book Carnegie Institute of Washington, 65, 234-239.
- Hazan, R. M., and Finger, L. W. (1978) Crystal structures and compressibilities of pyrope and grossular to 60 kbar. American Mineralogist, 63, 297-303.
- Hedin, R. (1955) Saturation concentration of calcium hydroxide. Svenska forskningsinstitutet för Cement och Betong vid Kungl Tekniska högskolan i Stockholm, 27, 14.
- 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. (1974) 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.
- Henocq, P. (2005) Modelisation des interactions ioniques a la surface des silicates de calcium hydrates, Ph.D., p. 204. L'Universite Laval, Quebec, Canada.
- Herold, I. (1905) Über die kaustifikation des kaliumsulfates. Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 11(27), 417-430.
- Herzfeld, A. (1897) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie, 818-820.
- 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), 365-372.
- Huckenholz, H.G. (1974) The grossularite relation in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system, Annual Report to the Director, p. 411-426. Carnegie Institution of Washington, Geophysical Laboratories.
- Ingri, N. (1959) Equilibrium studies of polyanions IV. Silicate ions in NaCl medium. Acta Chemica Scandinavica, 13, 758-775.
- Jappy, T.G., and Glasser, F.P. (1992) Synthesis and stability of silica-substituted hydrogarnet Ca₃Al₂Si_{3-x}O_{12-x}(OH)_{4x}. Advances in Cement Research, 4(1), 1-8.
- Johnson, G.K., and Bauman, J.E.J. (1978) Equilibrium constants for the aquated iron(II) cation. Inorganic Chemistry, 17(10), 2774-2779.

- 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.
- Johnston, J., and Groves, C. (1931) The solubility of calcium hydroxide in aqueous salt solutions. Journal of the American Chemical Society, 53(11), 3976-3991.
- 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.
- 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.
- Kamei, G., Oda, C., Mitsui, S., Shibata, M., and Shinozaki, T. (1999) Fe(II)-Na ion exchange at interlayers of smectite: adsorption-desorption experiments and a natural analogue. Engineering Geology, 54, 15-20.
- Kamnev, A.A., Ezhov, B.B., Malandin, O.G., and Vasev, A.V. (1986a) The solubility of goethite in basic solutions (in Russian). Zhurnal Prikladnoi Khimii, 8, 1689-1693.
- Kamnev, A.A., Ezhov, B.B., Malandin, O.G., and Vasey, A.V. (1986b) Investigation of the solution process of goethite (alpha-Fe00H) in alkaline solutions. Zhurnal Prikladnoi Khimii (Russian Journal of Applied Chemistry), 59, 1560-1564.
- 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.
- Kelley, K.K., and King, E.G. (1961) Contributions to the data on theoretical methallurgy. XIV. Entropies of the elements and inorganic compounds. United States Bureau of Mines Bulletin, 592, 149p.
- King, E.G. (1955) Heat capacities at low temperatures and entropies at 298.160 K of crystalline calcium and magnesium aluminates. Journal of Physical Chemistry, 59, 218-219.
- Klemme, S., and Ahrens, M. (2005) Low-temperature heat capacity of magnesioferrite (MgFe204). Physics and Chemistry of Minerals, 32, 374-378.
- Koehler, M.F., Barany, R., and Kelley, K.K. (1961) Heats and free energies of formation of ferrites and aluminates of calcium, magnesium, sodium, and lithium. United States Bureau of Mines Report of Investigations, 5711, 14.
- Kolesnik, Y.N., Nogteva, V.V., Arkhipenko, D.K., Orekhov, B.A., and Paukov, I.Y. (1979) Thermodynamics of pyrope-grossular solid solutions and the specific heat of grossular at 13-300 K. Geochemistry International, 16, 57-64.
- Komar, N.P., Vovk, S.I., and Sinyuta, T.I. (1976) Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 21, 2403-2404.
- Krassa, P. (1909) Zur passivität des eisens. Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 15(14), 490-500.
- Krupka, K. M., Robie, R.A., and Hemingway, B.S. (1979) High temperature heat capacities of corundum, periclase, anorthite, CaAl2Si2O8 glass, muscovite, pyrophyllite, KAlSi3O8 glass, grossular and NaAlSi3O8 glass. American Mineralogist, 64, 86-101.
- Kuma, K., Nishioka, J., and Matsunaga, K. (1996) Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators. Limnology and Oceanography, 41(3), 396-407.
- Kyritsis, K., Meller, N., and Hall, C. (2009) Chemistry and morphology of hydrogarnets found in cement-based CASH hydroceramics cured at 200° and 350°C. Journal of the American Ceramic Society, 92(5), 1105-1111.
- L'Hôpital, E. (2014) Aluminium and alkali uptake in calcium silicate hydrates (C-S-H). Laboratoire des Materiaux de Construction, Ph.D., p. 172. École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Lager, G.A., and Von Dreele, R.B. (1996) Neutron powder diffraction study of hydrogarnet to

9.0 GPa. American Mineralogist, 81(9-10), 1097-1104.

- Lagerström, G. (1959) Equilibrium studies of polyanions III. Silicate ions in NaClO4 medium. Acta Chemica Scandinavica, 13, 722-736.
- Lamb, A.B. (1910) The potential of iron calculated from equilibria measurements. Journal of the American Chemical Society, 32(10), 1214-1220.
- Leisinger, S.M., Lothenbach, B., Le Saout, G., and Johnson, A. (2012) Thermodynamic modeling of solid solutions between monosulfate and monochromate $3Ca0 \cdot Al_2O_3 \cdot Ca[(CrO_4)_x(SO_4)_{1-x}] \cdot nH_2O$. Cement and Concrete Research, 42(1), 158-165.
- Lemire, R.J., Berner, U., Musikas, C., Palmer, D.A., Taylor, P., and Tochiyama, O. (2013) Chemical thermodynamics of Iron, Part 1. OECD Nuclear Enegy Agency, Issy-les-Moulineaux, France.
- Leussing, D.L., and Kolthoff, I.M. (1953) The solubility product of ferrous hydroxide and ionization of the aquo-ferrous ion. Journal of the American Chemical Society, 75, 2476-2479.
- 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.
- Liu, X., and Millero, F.J. (1999) The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 3487-3497.
- 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., Nied, D., L'Hôpital, E., Achiedo, G., and Dauzères, A. (2014) Calcium and magnesium silicate hydrates. 2nd International Symposium on Cement Based Materials for Nuclear Waste (NUWCEM), p. 12, Avignon, France.
- Lothenbach, B., Pelletier-Chaignat, L., and Winnefeld, F. (2012) Stability in the system CaO-Al₂O₃-H₂O. Cement and Concrete Research, 42(12), 1621-1634.
- Lyon, D.N., and Giaque, W.F. (1949) Magnetism and the third law of thermodynamis. Magnetic properties of sulfate Journal of the American Chemical Society, 71, 1647-1657.
- Maben, T. (1883) The solubility of calcic hydrate in water at different temperatures. Pharmaceutical Journal and Transactions, 14, 505-506.
- Macphee, D.E., and Barnett, S.J. (2004) Solution properties of solids in the ettringitethaumasite solid solution series. Cement and Concrete Research, 34(9), 1591-1598.
- 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., and Glasser, F.P. (2015) Thermal stability of thaumasite. Materials and Structures, 48(7), 2277-2289.
- 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.
- Meagher, E.P. (1975) The crystal structures of pyrope and grossularite at elevated temperatures. American Mineralogist, 60, 218-228.
- Meisingset, K.K., and Gronvold, F. (1986) Thermodynamic properties and phase transitions of salt hydrates between 270 and 400 K IV. CaCl₂. 6H₂O, CaCl₂. 4H₂O, CaCl₂. 2H₂O, and FeCl₃. 6H₂O. Journal of Chemical Thermodynamics, 18, 159-173.
- Mills, K.C. (1974) Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. 845 p. Butterworths, London, UK.
- Mittermayr, F., Baldermann, A., Kurta, C., Rinder, T., Klammer, D., Leis, A., Tritthart, J., and Dietzel, M. (2013) Evaporation - A key mechanism for the thaumasite form of sulfate attack. Cement and Concrete Research, 49, 55-64.
- Moody, G.T., and Leyson, L.T. (1908) The solubility of lime in water. Journal of the Chemical

Society, 93, 1767-1772.

- 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.
- Müller, E. (1908) Über die reduzierende und oxydierende kraft von eisensalzen. Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 14(7), 76-82.
- Murata, K. (1932) The electrode potential of iron. Part III Corrosion of iron in water in the absence of water and determinations of the solubility product of ferrous hydroxide. Journal of the Society of Chemical Industry, Japan, 35(Supplement), 523B-533B.
- Myers, R.J., L'Hopital, E., Provis, J.L., and Lothenbach, B. (2015a) Composition-solubilitystructure relationships in calcium (alkali) aluminosilicate hydrate (C-(N,K-)A-S-H). Dalton Transactions, 44, 13530-13544.
- Myers, R.J., L'Hôpital, E., Provis, J.L., and Lothenbach, B. (2015b) Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino) silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions. Cement and Concrete Research, 68, 83-93.
- Newton, R.C. (1966) Some calc-silicate equilibrium relations. American Journal of Science, 264, 204-222.
- Nied, D., Enemark-Rasmussen, K., L'Hôpital, E., Skibsted, J., and Lothenbach, B. (2016) Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H). Cement and Concrete Research, 79, 323-332.
- 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 セメント材料影響評価技術高 度化開発報告書 平成25年3月.
- 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 セメント材料影響評価技術高 度化開発報告書 平成26年3月.
- 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 セメント材料影響評価技術高 度化開発報告書 平成27年3月.
- 日本原子力研究開発機構(2016):平成27年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術開 発報告書 平成28年3月.
- 日本原子力研究開発機構(2017):平成28年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術開 発報告書 平成29年3月.
- Nishikawa, T., Sato, K., Ito, S., and Suzuki, K. (1992) Thermal and chemical stability of AFm phase-isostructural group. Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, I, 437-442.
- Noyes, A.A., and Chapin, E.S. (1899) The effect of di-ionic electrolytes on the solubility of tri-ionic electrolytes with different ions. Journal of the American Chemical Society, 21(6), 511-516.
- 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.
- 小田治恵,柴田雅博,油井三和(1999): 地層処分研究開発第2次取りまとめにおける緩衝材間隙水化学の 評価, JNC-TN8400 99-078.
- 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, USA.
- Peppler, R.B., and Wells, L.S. (1954) The system of lime, alumina and water from 50°C to 250°C. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 52, 75-94.
- Percival, A., and Taylor, H.F.W. (1959) Monocalcium aluminate hydrate in the system CaO-Al₂O₃-H₂O at 21°. Journal of the Chemical Society, 526, 2629-2631.
- Perera, W.N., and Hefter, G. (2003) Mononuclear cyano- and hydroxo- complexes of iron(III).

Inorganic Chemistry, 42, 5917-5923.

- Perkins, D.I., Essene, E.J., Westrum, E.F.J., and Wall, V.J. (1977) Application of new thermodynamic data to grossular phase relations. Contributions to Mineralogy and Petrology, 64(2), 137-147.
- Perkins, R.B., and Palmer, C.D. (1999) Solubility of ettringite (Ca₆[A1(OH)₆]₂(SO₄)₃·26H₂O) at 5-75°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 13/14, 1969-1980.
- Pilar, R., Svoboda, L., Honcova, P., and Oravova, L. (2012) Study of magnesium chloride hexahydrate as heat storage material. Themochimica Acta, 546, 81-86.
- 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.
- Plummer, L.N., and Busenberg, E. (1982) The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO2-H2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46(6), 1011-1040.
- Plusquellec, G. (2014) Analyse in situ de suspensions de silicate de calcium hydraté: Application aux interactions ioniques à la surface des particules. Laboratoire Interdisplinaire Carnot de Bourgogne, PhD, p. 203. Université de Bourgogne, Dijon, France.
- 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 Champage-Ardenne, Reims, France.
- Quillin, K.C., and Majumdar, A.J. (1994) Phase equilibra in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system at 5°C, 20°C and 38°C. Advances in Cement Research, 6(22), 47-56.
- Randall, M., and Frandsen, M. (1932) Determination of the free energy of ferrous hydroxide from measurements of electromotive force. Journal of the Chemical Society, 54, 40-46.
- Refait, P., Bon, C., Simon, L., Bourrié, G., Trolard, F., Bessière, J., and Génin, J.-M.R. (1999) Chemical composition and Gibbs standard free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphate green rust and Fe(II) hydroxide. Clay Minerals, 34, 499-510.
- Rivas Mercury, J.M., Turrillas, X., de Aza, A.H., and Pena, P. (2006) Calcium aluminates hydration in presence of amorphous SiO2 at temperatures below 90°C. Journal of Solid State Chemistry, 179, 2988-2997.
- Roberts, M.H. (1969) Written discussion of 'Crystal structures and properties of cement hydration (hydrated calcium aluminates and ferrites)' by Schweite, H.E. and Ludwig, U. Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol. 2, p. 67-71. Cement Association of Japan, Tokyo, Japan.
- Robie, R.A., and Waldbaum, D.R. (1968) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15oK (25.0oC) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures. United States Geological Survey Bulletin, 1259, 1-256.
- Rodehorst, U., Geiger, C.A., and Armbruster, T. (2002) The crystal structures of grossular and spessartine between 100 and 600 K and the crystal chemistry of grossular-spessartine solid solutions. American Mineralogist, 87, 542-549.
- 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.
- Roosz, C. (2015) Propriétés thermodynamiques des phases cimentaires hydratées : C-S-H, C-A-S-H etM-S-H. Institut de Chimie desMilieux et Matériaux de Poitiers, p. 144. Université de Poitiers, Poitiers, France.
- Rozov, K., Berner, U., Kulik, D.A., and Diamond, L.W. (2011) Solubility and thermodynamic properties of carbonate-bearing hydrotalcite-pyroaurite solid solutions with a 3:1 Mg/(Al+Fe) mole ratio. Clays and Clay Minerals, 59, 215-232.
- Rozov, K., Berner, U., Taviot-Gueho, C., Leroux, F., Renaudin, G., Kulik, D., and Diamond, L.W. (2010) Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite-pyroaurite solidsolution series. Cement and Concrete Research, 40, 1248-1254.

- Santschi, P.H., and Schindler, P.W. (1974) Complex formation in the ternary systems CaII-H4SiO4-H2O and MgII-H4SiO4-H2O. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions(2), 181-184.
- 笹倉剛, 畔柳幹雄, 岡本道孝, 小林一三(2003): ベントナイト変遷挙動のモデル化のためのデータ取得 II, JNC-TJ8400 2003-048.
- 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.
- Sergeeva, E.I., Suleimenov, O.M., and Evstigneev, A.V. (1999) Solubility of hematite, Fe_2O_3 (cr, α) at 200°C and the standard entropy of Fe^{3+} ion in aqueous solution. Geochemistry International, 37, 1097-1107.
- 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.
- Shenstone, W.A., and Cundall, J.T. (1888) The influence of temperature on the composition and solubility of hydrated calcium sulphate and of calcium hydroxide. Journal of the Chemical Society, Transactions, 53, 544-550.
- Shipley, J.W., and McHaffie, I.R. (1924) Relation of hydrogen ion concentration to the corrosion of iron. Canadian Chemistry and Metallurgy, 8, 121.
- Shmulovich, K.I. (1974) Phase equilibra in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ system. Geochemistry International, 11, 883-887.
- 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 5kb and 1000degC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 2009-2036.
- 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 Na(Cl) at 25°C. Marine Chemistry, 13, 35-44.
- 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 SiO(OH)₃⁻ and SiO₂(OH)₂²⁻. A precision study at 25℃ in a simplified seawater medium. Marine Chemistry, 10, 521-532.
- Smith, R.M., and Martell, A.E. (1976) Critical stability constants Volume 4: Inorganic complexes. 257 p. Springer Science + Business Media, New York, NY, USA.
- Stefansson, A. (2007) Iron (III) hydrolysis and solubility at 25oC. Environmental Science and Technology, 41(17), 6117-6123.
- Stoessell, R.K. (1988) 25°C and 1 atm dissolution experiments of sepiolite and kerolite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 365-374.
- Strens, R.G.J. (1968) Reconnaissance of the prehnite stability field. Mineralogical Magazine, 36, 864-867.
- Stronach, S.A. (1996) Thermodynamic modelling and phase relations of cementitious systems. Department of Chemistry, Ph.D., p. 224. University of Aberdeen, Aberdeen, Scotland.
- Stronach, S.A., and Glasser, F.P. (1997) Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO-SiO₂-H₂O system at 25°C: Na⁺, K⁺, $SO_4^{2^-}$, Cl⁻ and $CO_3^{2^-}$. Advances in Cement Research, 9(36), 167-181.
- Stull, D.R., and Prophet, H. (1971) JANAF Thermochemical Tables, p. 1141. National Bureau of Standards, Washington DC, USA.
- Sugiyama, D. (2008) Chemical alteration of calcium silicate hydrate (C-S-H) in sodium chloride

solution. Cement and Concrete Research, 38(12), 1270-1275.

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., Heath, T.G., and Clacher, A. (2016) Leaching behavior of low Ca:Si ratio CaO-SiO₂-H₂O systems. Cement and Concrete Research, 88, 82-95.
- 武井明彦,大和田仁,藤田英樹,根岸久美,竹田哲夫,横関康祐,渡邊賢三(2002):セメント系材料の 水理・力学特性の変遷に関する研究-概要-, JNC-TJ8400 2002-029.
- Tanger IV, J.C., and Helgeson, H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. American Journal of Science, 288, 19-98.
- 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., and Newbury, D.E. (1984) An electron microprobe study of a mature cement paste. Cement and Concrete Research, 14, 565-573.
- 戸井田克, 笹倉剛, 横関康祐, 小林一三, 渡邉賢三, 芦澤良一(2005): 人工バリア材料の力学的物性取 得試験, JNC-TJ8400 2004-036.
- Trapote-Barreira, A., Cama, J. and Soler, J.M. (2014): Dissolution kinetics of C-S-H gel: Flow-through experiments. Physics and Chemistry of the Earth, Vol.70-71, 17-31.
- Tsuchugaeff, L., and Chlopin, W. (1914) Uber ein neues verfahren zur loslichkeitsbestimmung bei hoheren temperaturen. Zeitschrift für Anorganische Chemie, 86(1), 154-162.
- Turriziani, R. (1986) Internal degradation of concrete: Alkali-aggregate reaction, reinforcement steel corrosion. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, 1, p. 388-442, Rio de Janeiro, Brazil.
- 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.
- von Fricke, R., and Rihl, S. (1943) Eigenschaften, vergrennungswärme und beständigkeit von eisen(II)-hydroxyd. Zeitschrift für Anorganische und allgemeine Chemie, 251, 414-421.
- Von Nacken, R., and Mosebach, R. (1936) Untersuchungen an den vierstoffsystemen CaO-Al₂O₃-CaCl₂-H₂O und CaO-SiO₂-CaCl₂-H₂O. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 228, 19-27.
- 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., 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., Sutou, S., Oda, C., Mihara, M., and Honda, A. (2016) Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel solubility data and a discrete solid phase model at 25°C based on two binary non-ideal solid solutions. Cement and Concrete Research, 79, 1-30.
- Warren, C.J., and Reardon, E.J. (1994) The solubility of ettringite at 25°C. Cement and Concrete Research, 24(8), 1515-1524.
- Waterfield, C.G., and Staveley, L.A.K. (1967) Thermodynamic investigation of disorder in the hydrates of disodium hydrogen phosphate. Transactions of the Faraday Society, 63, 2349-2356.
- Wells, L.S., Clarke, W.F., and McMurdie, H.F. (1943) Study of the system CaO-Al₂O₃-H₂O at temperatures of 21°C and 90°C. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 30, 367-409.
- Westrum, E.F.J., Essene, E.J., and Perkins, D.I. (1979) Thermophysical properties of the

garnet grossular: Ca₃Al₂Si₃O₁₂. Journal of Chemical Thermodynamics, 11, 57-66.

- Whitman, W.G., Russell, R.P., and Davis, G.H.B. (1925) The solubility of ferrous hydroxide and its effect upon corrosion. Journal of the American Chemical Society, 47, 70-79.
- Yeatts, L.B., and Marshall, W.L. (1967) Aqueous systems at high temperatures. XVIII. Activity coefficient behavior of calcium hydoxide in aqueous sodium nitrate to the critical temperature of water Journal of Physical Chemistry, 71(8), 2641-2650.
- Yishin, Z., Ruiyang, A., and Chen, Y. (1986) Determination of the solubility of Fe₂O₃ in dilute aqueous solutions at 300°C and 10 MPa. Scientia Sinica Series B, 29, 1221-1232.
- 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.
- Zhang, M. (2000) Incorporation of oxyanionic B, Cr, Mo, and Se into hydrocalumite and ettringite: Application to cementitious systems. Earth Sciences, Ph.D., p. 172. University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.
- Ziemniak, S.E., Jones, M.E., and Combs, K.E.S. (1995) Magnetite solubility and phase stability in alkaline media at elevated temperatures. Journal of Solution Chemistry, 24(9), 837-877.

付録 2 JAEA-TDB (v1.08)の PHREEQC フォーマット

JAEA-TDB (v1.08) (2018-02-14)のハードコピーを PHREEQC フォーマット (Parkhurst and Appelo, 1999; 2013)で掲載した。以下のデータブロックが含まれる。

LLNL_AQUEOUS_MODEL_PARAMETERS NAMED_EXPRESSIONS SOLUTION_MASTER_SPECIES SOLUTION_SPECIES PHASES END

データブロックの詳細については PHREEQC(v3)マニュアルを参照のこと(Parkhurst and Appelo, 2013)。参考文献(REFERENCES)とリリースノート(RELEASE_NOTES)がファイル末尾 にコメントとして記載されている。

##	Br Br- 0.0 Br 79.9040
# JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY #	Br(-0.33) Br3- 0.0 Br3
# DATABASE Version : PHPEEOC17 dat (v1 08) (14 Eeb 2018) for PHPEEOC (v2 03 onwards) #	Br(-1) Br- 0.0 Br
# [1999PAR/APP][2013PAR/APP]. #	Br(+1) BrO- 0.0 BrO
##	Br(+5) BrO3- 0.0 BrO3
# Data blocks for all aqueous species/complexes, minerals and dases calculated from #	Br(+7) $BrO4-$ 0.0 $BrO4$
# Diala biologi foi al aqueos operioris complexes, minoralo biola gales cardialara minorali a a a a a a a a a a	
# SUPCR117.dat (V1.08) using the computer program SUPCR192 [1992JOH/OEL].	C HCO3- 1.0 C 12.0110
# REFERENCES and RELEASE_NOTES provided at the end of file. #	C(-4) CH4 0.0 CH4
##	C(+4) HCO3- 1.0 HCO3
п	
# Last checked: 2018-02-14	CI CI- 0.0 CI 35.4527
# Please send comments to: migrationdb@iaea.go.jp	CI(-1) CI- 0.0 CI
<i>и</i>	
#	CI(+3) CIO2- 0.0 CIO2
LLNL_AQUEOUS_MODEL_PARAMETERS	CI(+5) CIO3- 0.0 CIO3
#	CI(+7) CIO4- 0.0 CIO4
-temperatures	Cu Cu+2 0.0 Cu 63.5460
0.0100 25.0000 60.0000 100.0000	Cu(+1) Cu+ 0.0 Cu
150,0000, 200,0000, 250,0000, 300,0000	$C_{11}(+2)$ $C_{11}(+2)$ 0.0 $C_{11}(+2)$
	г г- U.U г 18.9984
# 1.0132 1.0132 1.0132 1.0132	Fe Fe+2 0.0 Fe 55.8470
# 4.6303 15.2095 39.0469 84.5721	Fe(+2) Fe+2 0.0 Fe
#debye buckel A parameter(adb) [107/HEL /KIP_b]	Ee(+3) Ee+3 0.0 Ee
The second	
-au_a	н н+ -1.0 н 1.0079
0.4914 0.5092 0.5450 0.5998	H(0) H2 0.0 H
0.6899 0.8099 0.9789 1.2559	H(+1) H+ -10 H
#debye nuckel B parameter (bon) [1974HEL/KIR_b]	I I- 0.0 I 120.9045
-dh_b	I(-1) I- 0.0 I
0.3247 0.3283 0.3343 0.3422	I(-0.33) I3- 0.0 I
0.2522 0.2655 0.2702 0.2066	
#B-dot parameter [1969HEL]	I(+5) IO3- 0.0 I
-bdot	I(+7) IO4- 0.0 I
0.0374 0.0410 0.0438 0.0460	ЌК+ 0,0 К 39,0983
0.0470 0.0470 0.0340 0.0000	
#coefficients for the Drummond [1981DRU] polynomial	Mg Mg+2 0.0 Mg 24.3050
-co2 coefs	Mn Mn+2 0.0 Mn 54.9380
-1.0312 0.0012806	Mn(+2) Mn+2 0.0 Mn
255.9 0.4445	
-0.0016060	Mn(+6) MnO4-2 0.0 MnO4
#	Mn(+7) MnO4-1 0.0 MnO4
NAMED EXPRESSIONS	N NH4+ 0.0 N 14.0067
#	N(-3) NH4+ 0.0 NH4
# Formation of O2 from H2O	N(0) N2 0.0 N2
# 2H2O - 4 H+ - 4 e- = 1 O2	N(+3) NO2- 0.0 NO2
	N(+5) NO3- 0.0 NO3
10 <u>4</u> x -00.003 # +/- 0.4	iva iva+ 0.0 iva 22.9898
delta_h 133.73 kcal/mol # +/- 0.1	NI Ni+2 0.0 Ni 58.6934
analytical expression +2.774309E+2 +3.956785E-2 -4.181446E+4 -9.987326E+1 +1.079603E+6	O H2O 0.0 O 15.9994
# -Range: 0-300	O(0) O2 00 O
# data source. [1902WAG/EVAJ][1984OLO/OSHJ[1988SHO/HEL][1989SHO/HEL]	U(-2) H2U U.U U
# deltGU = 3.954 +/- 0.55 kcal/mol	P HPO4-2 0.0 P 30.9738
# delfH0 = -2.900 +/- 0.10 kcal/mol	Rb Rb+ 0.0 Rb 85.4678
# S0PrTr = 26 040 +/- 1 87 cal/mol/K	S SO4-2 0.0 S 32.0660
# Cpr11 = 55.90 T/- 0.5 Cal/ITO//K	S(-2) HS- 1.0 HS
# mole vol.= 30.501 cm3/mol	S(+2) S2O3-2 0.0 S2O3
# mole wt.= 31.9988 g/mol	S(+3) S2O4-2 0.0 S2O4
#date: 26. Jun 1987	S(+4) SO3-2 0.0 SO3
#	S(TS) S200-2 U.U S206
SOLUTION_MASTER_SPECIES	S(+6) SO4-2 0.0 SO4
#	S(+7) S2O8-2 0.0 S2O8
#element species alk afw formula element afw [1993/MII /CV/II	S(+8) HSO5- 0.0 HSO5
E e- 0.0 0.0 0.0000	51 H4SIU4 U.U SI 28.0855
Al Al+3 0.0 Al 26.9815	Sr Sr+2 0.0 Sr 87.6200
Alkalinity HCO3- 1.0 HCO3- 61.0160	
	Ti H4TiO4 0.0 Ti 47.8670
B B(OH)3 0.0 B 10.8110	Ti H4TiO4 0.0 Ti 47.8670 Zn Zn+2 0.0 Zn 65.2000
B B(OH)3 0.0 B 10.8110	Ti H4TiO4 0.0 Ti 47.8670 Zn Zn+2 0.0 Zn 65.3900

SOLUTION_SPECIES # 1. Basis species $1 H_{20} = 1 H_{20}$ log_k 0 # +/- 0 (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 # activity_water = 1 - 0.017*SUM(concentration of all species in solution) after [1965GAR/CHR] -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # # extrapolation algorithm: Not used data source: [1974HEL/KIR_a][1980UEM/FRA][1983LEV/KAM][1983PIT][1984HAA/GAL][1991JOH/NOR] # delfG0 = -56.688 +/- 0.024 kcal/mol # delfH0 = -68.317 +/- 0.025 kcal/mol # S0PrTr = 16.712 +/- 0.020 cal/mol/K # CpPrTr = 18.012 +/- 0.020 cal/mol/K # # mole vol = 18 068 cm3/mol # mole wt.= 18.0153 g/mol # date: 24.Jul.2015 1 Al+3 = 1 Al+3 log_k 0 # +/- 0 (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 Inl gamma 9 # Invokes use of B-dot activity correction for charged aqueous species # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Gibbsite + 3 H+ = Al+3 + 3 H2O # # extrapolation algorithm: Not used data source: [1995POK/HEL] # # delfG0 = -116.543 +/- 0.31 kcal/mol delfH0 = -128.681 +/- 0.36 kcal/mol # S0PrTr = -80.800 +/- 1.60 cal/mol/K ± # CpPrTr = -31.8 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -45.279 cm3/mol # mole wt.= 26.9815 g/mol # date: 29.Apr.1997 1 B(OH)3 = 1 B(OH)3 $\log_k 0 \# + 0$ (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical expression 0 0 0 0 0 co2_llnl_gamma #3, Invokes use of Drummond [1981DRU] polynomial to calculate activity correction for neutral # activity correction for neutral nonpolar aqueous species # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1982WAG/EVA][1995POK/SCH] # delfG0 = -231.540 +/- 0.24 kcal/mol # # delfH0 = -256.820 +/- 0.24 kcal/mol # S0PrTr = 38.790 +/- 1.91 cal/mol/K # CpPrTr = 25.7 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 39.591 cm3/mol # mole wt.= 61.8329 g/mol # date: 20.Jan.1998 1 Ba+2 = 1 Ba+2 log k 0 # +/- 0 (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 lini gamma 5 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & solubility # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1988SHO/HEL][1995PAR][Unpublished] #

delfG0 = -133.27 +/- 0.4 kcal/mol

S0PrTr = 2.10 +/- 0.1 cal/mol/K # CpPrTr = -12.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -12.901 cm3/mol # mole wt.= 137.327 g/mol # date: 20.Jun.2016 1 Br- = 1 Brlog_k 0 # +/- 0 (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical expression 0 0 0 0 0 lini_gamma 3 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1978COX][1988SHO/HEL] # delfG0 = -24.867 +/- 0.04 kcal/mol * # delfH0 = -29.040 +/- 0.036 kcal/mol # S0PrTr = 19.800 +/- 0.05 cal/mol/K # CpPrTr = -30.3 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 24.429 cm3/mol # mole wt.= 79.904 g/mol # date: 1.Jul.1987 1 Ca+2 = + 1 Ca+2 log_k 0 # +/- 0 (by convention) delta h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical expression 0 0 0 0 0 lini gamma 6 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1978COX][1988SHO/HEL] # delfG0 = -132.120 +/- 0.19 kcal/mol * # delfH0 = -129.800 +/- 0.19 kcal/mol # S0PrTr = -13.50 +/- 0.1 cal/mol/K # CpPrTr = -7.4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -18.439 cm3/mol # mole wt.= 40.078 a/mol # date: 3.Jun.1987 1 CI- = 1 CIlog_k 0 # +/- 0 (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 llnl_gamma 3 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used]
extrapolation algorithm: Not used # data source: [1978COX][1988SHO/HEL] # delfG0 = -31.379 +/- 0.024 kcal/mol * # delfH0 = -39.933 +/- 0.021 kcal/mol # S0PrTr = 13.560 +/- 0.04 cal/mol/K # CpPrTr = -29.3 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 17.341 cm3/mol # mole wt.= 35.4527 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 Cs+ = 1 Cs+ $\log_k 0 \# +/- 0$ (by convention) delta h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 lini_gamma 2.5

delfH0 = -127.78 +/- 0.4 kcal/mol

- # -Range: 0.01 300 deg C
- # gflag: 1 [reported delfG0 used]
- # extrapolation algorithm: Not used
- # data source: [1978COX][1988SHO/HEL]

delfG0 = -69.710 +/- 0.05 kcal/mol * # data source: [1989SHO/HEL][1997SHO/SAS] delfH0 = -61.670 +/- 0.03 kcal/mol # delfG0 = -21.87 +/- 1.6 kcal/mol ± # S0PrTr = 31.750 +/- 0.01 cal/mol/K # delfH0 = -22.05 +/- 1.6 kcal/mol # CpPrTr = -6.3 +/- 5 cal/mol/K # S0PrTr = -25.3 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 21.391 cm3/mol # CpPrTr = -7.6 +/- 5 cal/mol/K # mole wt.= 132.9055 g/mol # mole vol.= -22.640 cm3/mol # date: 1.Jul.1987 # mole wt.= 55.845 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 Cu+2 = 1 Cu+2 log_k 0 # +/- 0 (by convention) 1 H+ = 1 H+ log_k 0 # +/- 0 (by convention) delta h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) lini_gamma 6 analytical expression 0 0 0 0 0 # -Range: 0.01 - 300 deg C llnl_gamma 9 gflag: 1 [reported delfG0 used] # -Range: 0.01 - 300 deg C # extrapolation algorithm: Not used # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1978COX][1988SHO/HEL] # # data source: [1988SHO/HEL] delfG0 = 15.675 +/- 0.05 kcal/mol * # # delfH0 = 15.700 +/- 0.19 kcal/mol # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol (by convention) # S0PrTr = -23.20 +/- 0.3 cal/mol/K # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol (by convention) # CpPrTr = -2.1 +/- 5 cal/mol/K # S0PrTr = 0 +/- 0 cal/mol/K (by convention) # mole vol.= -25.052 cm3/mol # CpPrTr = 0 +/- 0 cal/mol/K (by convention) # mole wt.= 63.546 g/mol # mole vol = 0 cm3/mol (by convention) # mole wt.= 1.0079 g/mol # date: 1.Jul.1987 # date: 17.Jul.1989 1 e- = 1 e- # electron log k 0 # +/- 0 1 H4SiO4 = + 1 H4SiO4 delta h 0 kcal/mol # +/- 0 log_k 0 # +/- 0 (by convention) analytical expression 0 0 0 0 0 delta h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) # No activity correction defined analytical_expression 0 0 0 0 0 -Range: 0.01 - 300 deg C co2 lini gamma #3 # gflag: Not used # -Range: 0.01 - 300 deg C # extrapolation algorithm: Not used data source: From 0.5 H2(g) - H+ = e-# gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Quartz = SiO2(aq) # # extrapolation algorithm: Not used ± # data source: [1950KEN][1951MOR/HES][1960FOU][1960KIT][1960VAN][1962MOR][1962SIE][1964WEI/FYF] # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol [1965AND/BUR][1971CRE/AND][1971MAC/GEE][1980HEM/MON][1983WAL/ORV][1993XIE/WAL] # S0PrTr = 15.616 +/- 0.001 cal/mol/K [1994MAN][1997RIM][2000NEW/MAN][2011DAV/WES] # delfG0 = -199.531 + 2 H2O = -312.907 +/- 0.42 kcal/mol # CpPrTr = 3.444 +/- 999999 cal/mol/K # delfH0 = -212.510 + 2 H2O = -349.144 +/- 0.48 kcal/mol# mole vol = 999999 cm3/mol # S0PrTr = 9.972 + 2 H2O = 43.396 +/- 3.38 cal/mol/K # mole wt.= 0 g/mol # date: 24.Jul.2015 # CpPrTr = -5.1 + 2 H2O = 30.9 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 16.040 + 2 H2O = 52.176 cm3/mol # mole wt.= 60.0843 + 2 H2O = 96.1147 g/mol 1 F- = 1 Flog_k 0 # +/- 0 (by convention) # date: 30.Jul.2015 delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 1 H4TiO4 = + 1 H4TiO4 log k 0 # +/- 0 (by convention) lini gamma 3.5 # -Range: 0.01 - 300 deg C delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: Not used co2_llnl_gamma #3 (assumed = H4SiO4) ± # data source: [1978COX][1988SHO/HEL] # -Range: 0.01 - 300 deg C # delfG0 = -67.340 +/- 0.16 kcal/mol * # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Rutile = TiO2(ag) delfH0 = -80.150 +/- 0.16 kcal/mol # extrapolation algorithm: Not used # # S0PrTr = -3.150 +/- 0.13 cal/mol/K # data source: [1974VAS/VOR][1976BAE/MES][1993ZIE/JON][2001KNA/DIB][2009SCH/VOG][2016BRO/EKB] # CpPrTr = -27.0 +/- 5 cal/mol/K # delfG0 = -201.20 + 2 H2O = -314.57 +/- 1.0 kcal/mol # mole vol.= -1.867 cm3/mol # delfH0 = -220.70 + 2 H2O = -357.33 +/- 2.3 kcal/mol # mole wt.= 18.9984 g/mol # S0PrTr = -9.0 + 2 H2O = 24.4 +/- 9 cal/mol/K # date: 1.Jul.1987 # CpPrTr = -25.0 + 2 H2O = 11.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 9.445 + 2 H2O = 45.581 cm3/mol # mole wt.= 79.8658 + 2 H2O = 115.8962 g/mol 1 Fe+2 = 1 Fe+2 # date: 30.May.2016 log_k 0 # +/- 0 (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical expression 0 0 0 0 0 1 HCO3- = 1 HCO3log_k 0 # +/- 0 (by convention) IInl gamma 6 # -Range: 0.01 - 300 deg C delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0

llnl_gamma 4

- gflag: 1 [reported delfG0 used], potentiometry & solubility #
- # extrapolation algorithm: Not used

-Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used], potentiometry & solubility ± # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1978BER/VAN][1988SHO/HEL] # delfG0 = -140.282 +/- 0.03 kcal/mol delfH0 = -164.898 + -0.05 kcal/mol# # S0PrTr = 23.530 +/- 0.12 cal/mol/K # CpPrTr = -8.3 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 24.211 cm3/mol # mole wt.= 61.0168 g/mol # date: 1.Jul.1987 1 HPO4-2 = 1 HPO4-2 log_k 0 # +/- 0 (by convention) delta h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 Ilnl gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: Not used data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # # delfG0 = -260.31 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = -308.82 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = -8.0 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -58.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 4.380 cm3/mol # mole wt.= 95.9793 g/mol # date: 3.Jul.1987 1 |- = 1 |log_k 0 # +/- 0 (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 llnl_gamma 3 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: Not used data source: [1978COX][1988SHO/HEL] # # delfG0 = -12.410 +/- 0.20 kcal/mol * # delfH0 = -13.600 +/- 0.20 kcal/mol # S0PrTr = 25.500 +/- 0.05 cal/mol/K # CpPrTr = -28.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 35.915 cm3/mol # mole wt.= 126.9045 g/mol # date: 1.Jul.1987 1 K+ = 1 K+ log_k 0 # +/- 0 (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 lini_gamma 3 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1978COX][1988SHO/HEL] # # delfG0 = -67.510 +/- 0.03 kcal/mol * # delfH0 = -60.270 +/- 0.02 kcal/mol # S0PrTr = 24.150 +/- 0.06 cal/mol/K # CpPrTr = 2.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol = 9 009 cm3/mol # mole wt.= 39.0983 g/mol # date: 3.Jun.1987 1 Li+ = 1 Li+ log_k 0 # +/- 0 (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0

llnl_gamma 6 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1978COX][1988SHO/HEL] # delfG0 = -69.935 +/- 0.02 kcal/mol * # delfH0 = -66.552 +/- 0.02 kcal/mol # S0PrTr = 2.701 +/- 0.05 cal/mol/K # CpPrTr = 14.3 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -1.019 cm3/mol # mole wt.= 6.941 g/mol # date: 16.Mar.2016 1 Mg+2 = 1 Mg+2 $\log k = 0 \# + - 0$ (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 lini_gamma 8 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1979SHI/CRI][1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # delfG0 = -108.505 +/- 0.26 kcal/mol # delfH0 = -111.367 +/- 0.26 kcal/mol # S0PrTr = -33.00 +/- 1.9 cal/mol/K # CpPrTr = -5.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -22.014 cm3/mol # mole wt.= 24.305 g/mol # date: 1.Jul.1987 1 Mn+2 = 1 Mn+2 $\log_k 0 \# +/- 0$ (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 llnl_gamma 6 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & potentiometry # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1969GED/HEP][1997SHO/SAS] # delfG0 = -55.10 +/- 0.7 kcal/mol # delfH0 = -52.90 +/- 0.3 kcal/mol # S0PrTr = -16.2 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -4.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -17.529 cm3/mol # mole wt.= 54.9380 g/mol # date: 24.Mav.2016 1 Na+ = 1 Na+ log_k 0 # +/- 0 (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 lini gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1978COX][1995POK/HEL] # delfG0 = -62.591 +/- 0.03 kcal/mol * # delfH0 = -57.432 +/- 0.02 kcal/mol # S0PrTr = 13.960 +/- 0.05 cal/mol/K # CpPrTr = 9.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -1.208 cm3/mol # mole wt.= 22.9898 g/mol # date: 12.Sep.1997

1 NH4+ = 1 NH4+

log_k 0 # +/- 0 (by convention)

delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention)

analytical_expression 0 0 0 0 0 lini_gamma 2.5 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1978COX][1988SHO/HEL] # # delfG0 = -18.990 +/- 0.08 kcal/mol # delfH0 = -31.850 +/- 0.06 kcal/mol # S0PrTr = 26.57 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 16.0 +/- 5 cal/mol/K mole vol.= 18.084 cm3/mol # # mole wt.= 18.0385 g/mol # date: 1.Jul.1987 1 Ni+2 = 1 Ni+2 log_k 0 # +/- 0 (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 IInl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # # delfG0 = -10.9 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -12.9 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = -30.8 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -11.5 +/- 5 cal/mol/K # mole vol = -29 461 cm3/mol # mole wt.= 58.6934 g/mol # date: 1.Jul.1987 2 H2O - 4 H+ - 4 e- = 1 O2 log_k -86.0033 # +/- 0.4 delta_h 133.73 kcal/mol # +/- 0.1 analytical_expression +2.774309E+2 +3.956785E-2 -4.181446E+4 -9.987326E+1 +1.079603E+6 co2 lini gamma #3 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used] # # delfG0 = 3.954 +/- 0.55 kcal/mol # delfH0 = -2.900 +/- 0.10 kcal/mol # S0PrTr = 26.040 +/- 1.87 cal/mol/K # CpPrTr = 55.96 +/- 0.5 cal/mol/K # mole vol.= 30.501 cm3/mol # mole wt.= 31.9988 g/mol # date: 26.Jun.1987 1 Rb+ = 1 Rb+ log_k 0 # +/- 0 (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical expression 0 0 0 0 0 Inl gamma 5 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used] # # extrapolation algorithm: Not used data source: [1978COX][1988SHO/HEL] # # delfG0 = -67.800 +/- 0.05 kcal/mol * delfH0 = -60.020 +/- 0.03 kcal/mol # # S0PrTr = 28.800 +/- 0.05 cal/mol/K # CpPrTr = -3.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 14.215 cm3/mol mole wt.= 85.4678 g/mol # date: 29.Jun.1987 # 1 SO4-2 = 1 SO4-2 log_k 0 # +/- 0 (by convention)

delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 lini gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: Not used
 # data source: [1978COX][1988SHO/HEL] # delfG0 = -177.930 +/- 0.10 kcal/mol * # delfH0 = -217.400 +/- 0.10 kcal/mol # S0PrTr = 4.500 +/- 0.12 cal/mol/K # CpPrTr = -63.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 12.918 cm3/mol # mole wt.= 96.0636 g/mol # date: 3.Jun.1987 1 Sr+2 = 1 Sr+2 $\log_k 0 \# +/- 0$ (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical_expression 0 0 0 0 0 lini gamma 5 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & solubility # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1984BUS/PLU][1988SHO/HEL] # delfG0 = -134.760 +/- 0.19 kcal/mol # delfH0 = -131.670 +/- 0.12 kcal/mol # S0PrTr = -7.530 +/- 0.48 cal/mol/K # CpPrTr = -9.9 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -17.758 cm3/mol # mole wt.= 87.62 g/mol # date: 1.Jul.1987 1 Zn+2 = 1 Zn+2 log_k 0 # +/- 0 (by convention) delta_h 0 kcal/mol # +/- 0 (by convention) analytical expression 0 0 0 0 0 llnl_gamma 6 # -Range: 0.01 - 300 deg C
gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1978COX][1997SHO/SAS] # delfG0 = -35.200 +/- 0.07 kcal/mol * # delfH0 = -36.660 +/- 0.05 kcal/mol # S0PrTr = -26.20 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = -5.4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -24.746 cm3/mol # mole wt.= 65.39 g/mol # date: 15.Sep.1997 # 2. Redox couples 3 Br- + 2 H+ + 0.5 O2 - 1 H2O = 1 Br3log_k 7.0696 # +/- 0.3 delta_h -10.92 kcal/mol # +/- 0.2 llnl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # delfG0 = -25.59 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = -31.17 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 51.5 +/- 2 cal/mol/K

- analytical_expression 1.369153E+3 2.180700E-1 -7.484344E+4 -4.971458E+2 4.806721E+6
- # CpPrTr = 5.7 +/- 5 cal/mol/K
- # mole vol.= 51.241 cm3/mol

mole wt.= 239.712 g/mol date: 12.Jul.1987 1 Br- + 0.5 O2 = 1 BrOlog k -10.9167 # +/- 2 delta h 8.0 kcal/mol # +/- 2 analytical_expression -1.567606E+2 -2.311507E-2 7.836442E+3 5.423496E+1 -6.887940E+5 lini_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL][1997SHO/SAS] # delfG0 = -8.0 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -22.5 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 9.7 +/- 20 cal/mol/K # CpPrTr = -27.8 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -0.053 cm3/mol # mole wt.= 95.9034 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 Br- + 1.5 O2 = 1 BrO3log_k -17.1443 # +/- 0.6 delta_h 17.36 kcal/mol # +/- 0.3 analytical_expression -2.895779E+2 -4.684507E-2 1.504941E+4 1.019930E+2 -1.462312E+6 llnl_gamma 3.5 # -Range: 0.01 - 300 oC # carge.0.01 - 500 0C
 # gflag: 1 [reported delfG0 used]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # delfG0 = 4.45 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = -16.03 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 38.65 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = -20.5 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 35.081 cm3/mol # mole wt.= 127.9022 g/mol # date: 12.Jul.1987 1 Br- + 2 O2 = 1 BrO4log_k -33.1040 # +/- 2 delta_h 37.9 kcal/mol # +/- 2 analyTical_expression -3.458188E+2 -5.682304E-2 1.397370E+4 1.220868E+2 -1.716207E+6 lini_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL][1997SHO/SAS] # delfG0 = 28.2 +/- 2 kcal/mol delfH0 = 3.1 +/- 2 kcal/mol # # S0PrTr = 47.6 +/- 2 cal/mol/K CpPrTr = -5.1 +/- 5 cal/mol/K # # mole vol.= 48.423 cm3/mol # mole wt.= 143.9016 g/mol # date: 30.Apr.1997 1 H2O + 1 H+ + 1 HCO3- - 2 O2 = 1 CH4 log_k -144.1441 # +/- 0.9 delta_h 206.41 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 1.284116E+3 2.056624E-1 -1.211052E+5 -4.612539E+2 5.151723E+6 co2 lini gamma #3 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1984OLO/OSH][1990SHO/HEL] # delfG0 = -8.23 +/- 0.6 kcal/mol # # delfH0 = -21.01 +/- 1.6 kcal/mol # delfG0 = -2.04 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = -30.91 +/- 0.2 kcal/mol *

S0PrTr = 21.0 +/- 5 cal/mol/K

CpPrTr = 66.27 +/- 1.4 cal/mol/K

mole vol.= 37.398 cm3/mol # mole wt.= 16.0426 g/mol # date: 31.Aug.1987 + 1 Cl- + 0.5 O2 = + 1 ClOlog_k -15.1014 # +/- 1.5 delta_h 15.8 kcal/mol # +/- 6 analytical_expression -1.585848E+2 -2.267837E-2 6.542497E+3 5.513483E+1 -7.223674E+5 llnl_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS] # delfG0 = -8.8 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -25.7 +/- 6 kcal/mol * # S0PrTr = 10 +/- 20 cal/mol/K # CpPrTr = -27.648 +/- 9999999 cal/mol/K # mole vol.= 0.248 cm3/mol # mole wt.= 51.4521 g/mol # date: 11.Sep.1997 + 1 Cl- + 1 O2 = + 1 ClO2log_k -23.1080 # +/- 1.5 delta h 26.9 kcal/mol # +/- 2 analytical_expression -2.820839E+2 -4.468457E-2 1.409988E+4 9.967899E+1 -1.403996E+6 llnl_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS] # delfG0 = 4.1 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -15.9 +/- 2 kcal/mol * # S0PrTr = 24.2 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -19.170 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 21.714 cm3/mol # mole wt.= 67.4515 g/mol # date: 11.Sep.1997 + 1 Cl- + 1.5 O2 = + 1 ClO3log_k -17.2608 # +/- 0.6 delta_h 19.43 kcal/mol # +/- 0.3 analytical_expression -2.820839E+2 -4.468457E-2 1.409988E+4 9.967899E+1 -1.403996E+6 lini gamma 3.5 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # delfG0 = -1.90 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = -24.86 +/- 0.2 kcal/mol * # S0PrTr = 38.8 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -12.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 36.582 cm3/mol # mole wt.= 83.4509 a/mol # date: 12.Jul.1987 + 1 Cl- + 2 O2 = + 1 ClO4log_k -15.7091 # +/- 0.8 delta_h 14.82 kcal/mol # +/- 0.3 analytical expression -4.085291E+2 -6.348333E-2 2.303811E+4 1.441639E+2 -1.977549E+6 llnl_gamma 3.5 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL][1997SHO/SAS]

S0PrTr = 43.5 +/- 2 cal/mol/K

mole vol.= 43.904 cm3/mol # mole wt.= 99.4503 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 Cu+2 + 0.5 H2O - 1 H+ - 0.25 O2 = 1 Cu+ log_k -18.7704 # +/- 0.2 delta h 34.86 kcal/mol # +/- 0.3 analytical_expression 2.900963E+02 4.532200E-02 -2.358478E+04 -1.028435E+02 9.959144E+05 Ilnl gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS] delfG0 = 11.95 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = 17.13 +/- 0.2 kcal/mol # # S0PrTr = 9.7 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 13.7 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -8.124 cm3/mol # mole wt.= 63.5460 g/mol # date: 1.Mav.1997 1 Fe+2 + 0.25 O2 + 1 H+ - 0.5 H2O = 1 Fe+3 log k 8.4899 # +/- 1.7 delta_h -23.23 kcal/mol # +/- 2.3 analytical_expression -2.324370E+2 -3.775254E-2 1.724744E+4 8.187247E+1 -7.336735E+5 Ilni gamma 9 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used], potentiometry & solubility # # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1972WHI/LAN][1989SHO/HEL][1997SHO/SAS] # # delfG0 = -4.12 +/- 1.6 kcal/mol delfH0 = -11.85 +/- 1.6 kcal/mol # # S0PrTr = -66.30 +/- 5.2 cal/mol/K # CpPrTr = -18.3 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -37.790 cm3/mol # mole wt.= 55.8470 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 H2O - 0.5 O2 = 1 H2 log_k -46.0803 # +/- 1.4 delta_h 65.87 kcal/mol # +/- 1.9 analytical expression 6.117480E+2 8.746683E-2 -5.165681E+4 -2.177935E+2 2.512089E+6 co2 lini gamma #3 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1989SHO/HEL] # # delfG0 = 4.2 +/- 2 kcal/mol delfH0 = -1.0 +/- 2 kcal/mol ± # S0PrTr = 13.8 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 39.9 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 25.264 cm3/mol # mole wt.= 2.0158 g/mol # date: 27.Jul.2015 1 SO4-2 + 1 H+ - 2 O2 = 1 HSlog_k -138.3169 # +/- 0.8 delta h 207.75 kcal/mol # +/- 1.5 analytical_expression 1.182774E+3 1.900516E-1 -1.145357E+5 -4.227585E+2 4.665680E+6 lini_gamma 3.5 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1982BAR/McC][1989SHO/HEL] # delfG0 = 2.86 +/- 0.1 kcal/mol # delfH0 = -3.85 +/- 1.5 kcal/mol

CpPrTr = -5.7 +/- 5 cal/mol/K

S0PrTr = 16.3 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -22.4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 20.210 cm3/mol # mole wt.= 33.0739 g/mol # date: 1.Jul.1987 0.5 O2 + 1 H+ + 1 SO4-2 = 1 HSO5log_k -17.2865 # +/- 0.32 delta_h 33.470 kcal/mol # +/- 0.19 analytical_expression 8.311717E+2 1.297557E-1 -5.484162E+4 -2.980632E+2 3.051857E+6 lini gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & potentiometry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1985OHA/BAS][1986PRI/TAS][1989SHO/HEL] # delfG0 = -152.370 +/- 0.32 kcal/mol # delfH0 = -185.380 +/- 0.16 kcal/mol # S0PrTr = 50.70 +/- 0.9 cal/mol/K # CpPrTr = 37.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 50.037 cm3/mol # mole wt.= 113.0709 a/mol # date: 11.Sep.1997 2 H+ + 0.5 O2 + 3 I- - 1 H2O = 1 I3log_k 24.7278 # +/- 1 delta_h -38.4 kcal/mol # +/- 12 analytical expression 1.189174E+3 1.986379E-1 -5.758267E+4 -4.349806E+2 4.070512E+6 llnl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # delfG0 = -12.3 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -12.3 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 57.2 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 13.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 56.967 cm3/mol # mole wt.= 380.7134 g/mol # date: 12.Jul.1987 0.5 O2 + 1 I- = 1 IOlog_k -0.9038 # +/- 1 delta h -10.7 kcal/mol # +/- 2 analytical_expression -2.201660E+2 -3.207103E-2 1.558904E+4 7.562782E+1 -9.420980E+5 llnl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # delfG0 = -9.2 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -25.7 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = -1.4 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -34.4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -13.006 cm3/mol # mole wt.= 142.9039 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 I- + 1.5 O2 = 1 IO3log k 17.6809 # +/- 2 delta_h -35.0 kcal/mol # +/- 2 analytical_expression -3.615104E+2 -5.674570E-2 3.009763E+4 1.268041E+2 -1.653967E+6 llnl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL]

delfG0 = -30.6 +/- 2 kcal/mol

delfH0 = -52.9 +/- 2 kcal/mol S0PrTr = 28.3 +/- 2 cal/mol/K ± # CoPrTr = -16 1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 25.533 cm3/mol # mole wt.= 174.9027 g/mol # date: 12.Jul.1987 1 |- + 2 O2 = 1 |O4log_k 6.9621 # +/- 2 delta_h -16.8 kcal/mol # +/- 2 analytical expression -3.338939E+2 -5.439954E-2 2.526035E+4 1.176505E+2 -1.668250E+6 llnl_gamma 3.5 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # # delfG0 = -14.0 +/- 2 kcal/mol delfH0 = -36.2 +/- 2 kcal/mol # # S0PrTr = 53 +/- 20 cal/mol/K # CpPrTr = -1.9 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 52.648 cm3/mol # mole wt.= 190.9021 g/mol # date: 30.Apr.1997 1 Mn+2 + 0.25 O2 + 1 H+ - 0.5 H2O = 1 Mn+3 log_k -4.0078 # +/- 0.7 delta h -11.23 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression -2.555445E+02 -4.161958E-02 1.606384E+04 8.883499E+01 -8.666612E+05 Inl gamma 9 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1952LAT][1997SHO/SAS] # # delfG0 = -20.30 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -30.70 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -74.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -25.3 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 41.827 cm3/mol # mole wt.= 54.9380 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 Mn+2 + 1.25 O2 + 1.5 H2O - 3 H+ = 1 MnO4log_k -20.2230 # +/- 0.8 delta h 29.10 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression -4.545828E+02 -7.734753E-02 2.218063E+04 1.643764E+02 -2.107551E+06 lini_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1969GED/HEP][1997SHO/SAS] # # delfG0 = -107.60 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -129.90 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 46.5 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -1.7 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 41.718 cm3/mol # mole wt.= 118.9356 g/mol # date: 30.Apr.1997 1 Mn+2 + 1 O2 + 2 H2O - 4 H+ = 1 MnO4-2 log_k -32.3413 # +/- 1.6 delta h 35.83 kcal/mol # +/- 20 analytical_expression -1.252704E+03 -2.033363E-01 6.574662E+04 4.511113E+02 -4.957253E+06 Inl gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS]

delfH0 = -156.6 +/- 20 kcal/mol # S0PrTr = 15.5 +/- 20 cal/mol/K # CpPrTr = -66.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 20.189 cm3/mol # mole wt.= 118.9356 g/mol # date: 11.Sep.1997 + 2 NH4+ + 1.5 O2 - 2 H+ - 3 H2O = 1 N2 log_k 97.9767 # +/- 0.8 delta h -139.40 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression -6.257814E+1 -5.537073E-3 3.456570E+4 2.005736E+1 -2.985874E+5 co2 IInI gamma # 3 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1977WIL/BAT][1989SHO/HEL] # delfG0 = 4.35 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -2.48 +/- 1.6 kcal/mol * # S0PrTr = 22.9 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 56.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 33.407 cm3/mol # mole wt.= 28.0134 g/mol # date: 15.Dec.2017 + 1 NH4+ + 1.5 O2 - 2 H+ - 1 H2O = + 1 NO2log k 37.6243 # +/- 1.6 delta h -57.1 kcal/mol # +/- 2 analytical expression -9.440517E+2 -1.477119E-1 6.828695E+4 3.389440E+2 -3.734440E+6 llnl_gamma 3 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # gnag. Tieponteon algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # delfG0 = -7.7 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -25.0 +/- 2 kcal/mol * # S0PrTr = 29.4 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -23.2 +/- 2 cal/mol/K # mole vol.= 24.638 cm3/mol # mole wt.= 46.0055 g/mol # date: 15.Dec.2017 + 1 NH4+ + 2 O2 - 2 H+ - 1 H2O = + 1 NO3log_k 52.8613 # +/- 0.9 delta h -80.10 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression -1.038830E+3 -1.633359E-1 7.922587E+4 3.724726E+2 -4.177117E+6 Ilnl gamma 3 # -Range: 0 - 300 oC # Glag: 1 [reported delfG0 used]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1978COX][1988SHO/HEL] # delfG0 = -26.51 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -49.45 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 35.120 +/- 0.20 cal/mol/K # CpPrTr = -16.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 28.665 cm3/mol # mole wt.= 62.0049 g/mol # date: 15.Dec.2017 2 SO4-2 + 2 H+ - 2 O2 - 1 H2O = 1 S2O3-2 log k -133.5394 # +/- 2 delta h 205.7 kcal/mol # +/- 2 analytical expression 1.841978E+3 2.955089E-1 -1.508319E+5 -6.612099E+2 6.968037E+6 Ilnl gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C

gflag: 1 [reported delfG0 used]

delfG0 = -120.4 +/- 2 kcal/mol

- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

delfG0 = -124.9 +/- 2 kcal/mol ± # delfH0 = -155.0 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 16 +/- 20 cal/mol/K # CpPrTr = -57.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 27.592 cm3/mol # mole wt.= 112.1302 g/mol # date: 3.Jul.1987 2 SO4-2 + 2 H+ - 1.5 O2 - 1 H2O = 1 S2O4-2 log_k -118.4563 # +/- 2 delta h 182.0 kcal/mol # +/- 2 analytical expression 1.757609E+3 2.810233E-1 -1.406067E+5 -6.313110E+2 6.567368E+6 lini gamma 5 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS] # # delfG0 = -143.5 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -180.1 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 22 +/- 20 cal/mol/K # CpPrTr = -49.8 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 27.920 cm3/mol # mole wt.= 128.1296 g/mol # date: 11.Sep.1997 2 H+ + 2 SO4-2 - 0.5 O2 - 1 H2O = 1 S2O6-2 log_k -51.4199 # +/- 1 delta h 84.6 kcal/mol # +/- 2 analytical_expression 1.546007E+3 2.449440E-1 -1.062691E+5 -5.563719E+2 5.571345E+6 Inl gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1952LAT][1997SHO/SAS] # ± # # delfG0 = -231.0 +/- 1 kcal/mol # delfH0 = -280.4 +/- 2 kcal/mol S0PrTr = 30.0 +/- 5 cal/mol/K # # CpPrTr = -45.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 39.557 cm3/mol # mole wt.= 160.1284 g/mol # date: 11.Sep.1997 0.5 O2 + 2 H+ + 2 SO4-2 - 1 H2O = 1 S2O8-2 log_k -22.4999 # +/- 1 delta_h 46.5 kcal/mol # +/- 2 analytical expression 1.435388E+3 2.246572E-1 -9.045428E+4 -5.162870E+2 4.980807E+6 In damma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] ± # # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] delfG0 = -266.5 +/- 2 kcal/mol # # delfH0 = -321.4 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 58.4 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -24.8 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 78.289 cm3/mol # mole wt.= 192.1272 g/mol # date: 3.Jul.1987 1 SO4-2 - 0.5 O2 = 1 SO3-2 log_k -46.6244 # +/- 1 delta h 64.1 kcal/mol # +/- 2 analytical_expression 1.347305E+2 2.046639E-2 -2.258266E+4 -4.798737E+1 6.246851E+5 lini_gamma 4.5 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used]

data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL]

delfG0 = -116.3 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -151.9 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = -7 +/- 20 cal/mol/K # CpPrTr = -67.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -4.116 cm3/mol # mole wt.= 80.0642 g/mol # date: 11.Sep.1997 # 3. Aqueous species 1 AI+3 + 1 H2O - 1 H+ = 1 AIOH+2 log k -4.9571 # +/- 0.32 delta h 11.902 kcal/mol # +/- 0.72 analytical_expression 1.592261E+02 2.937545E-02 -1.149373E+04 -5.709848E+01 6.129739E+05 llnl_gamma 4.5 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1992PAL/WES][1995POK/HEL] # delfG0 = -166.468 +/- 0.31 kcal/mol # delfH0 = -185.096 +/- 0.62 kcal/mol # S0PrTr = -46.82 +/- 2.3 cal/mol/K # CpPrTr = 16.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -19.605 cm3/mol # mole wt.= 43.9889 a/mol # date: 30.Apr.1997 1 AI+3 + 2 H2O - 2 H+ = 1 AI(OH)2+ log k -10.5945 # +/- 0.44 delta h 23.490 kcal/mol # +/- 0.80 analytical_expression 3.082958E+02 5.406983E-02 -2.151248E+04 -1.108586E+02 1.018237E+06 llnl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Al(OH)+2 + H2O - H+ = Al(OH)2+ # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1995POK/HEL] # delfG0 = -215.465 +/- 0.51 kcal/mol # delfH0 = -241.825 +/- 0.71 kcal/mol # S0PrTr = -17.00 +/- 2.9 cal/mol/K # CpPrTr = 36.3 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 5.756 cm3/mol # mole wt.= 60.9962 g/mol # date: 3.Aug.2015 1 AI+3 + 3 H2O - 3 H+ = 1 AI(OH)3 log_k -16.4329 # +/- 0.45 delta_h 34.585 kcal/mol # +/- 0.70 analytical_expression 3.316637E+2 5.703717E-2 -2.530215E+4 -1.183319E+2 1.117129E+6 gamma 4 0.041 # Used for polar neutral species. Invokes use of WATEQ extended Debye-Huckel equation. # which reduces to Setchenow equation. 0.041 is equivalent to B-dot # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Boehmite + H2O = Al(OH)3 # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for HAIO2(aq) # data source: [1995POK/HEL] # delfG0 = -207.500 + 1 H2O = -264.188 +/- 0.53 kcal/mol # delfH0 = -230.730 + 1 H2O = -299.047 +/- 0.60 kcal/mol # S0PrTr = -6.50 + 1 H2O = 10.21 +/- 2.7 cal/mol/K # CpPrTr = 41.3 + 1 H2O = 59.4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 13.168 + 1 H2O = 31.236 cm3/mol # mole wt.= 59.9883 + 1 H2O = 78.0034 g/mol # date: 29.Apr.1997 1 AI+3 + 4 H2O - 4 H+ = 1 AI(OH)4-

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS]

log_k -22.8833 # +/- 0.3
analytical_expression -1.586289E+2 -2.478677E-2 6.503313E+2 6.003513E+1 -6.752906E+5 Ilnl gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Gibbsite + OH- = Al(OH)4-extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for AlO2-# # # data source: [1995POK/HEL] # delfG0 = -198.70 + 2 H2O = -312.08 +/- 0.3 kcal/mol # delfH0 = -222.08 + 2 H2O = -358.71 +/- 0.3 kcal/mol # S0PrTr = -7.0 + 2 H2O = 26.4 +/- 0.3 cal/mol/K CpPrTr = -9.5 + 2 H2O = 26.5 +/- 5 cal/mol/K # # mole vol.= 9.462 + 2 H2O = 45.598 cm3/mol # mole wt.= 58.9803 + 2 H2O = 95.0107 g/mol # date: 29.Apr.1997 1 B(OH)3 + 3 H+ + 4 F- - 3 H2O = 1 BF4log_k 18.0049 # +/- 1.5 delta h -3.9 kcal/mol # +/- 2 analytical_expression 2.419074E+3 3.759125E-1 -1.343009E+5 -8.714835E+2 8.330939E+6 Inl gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL]
 # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # delfG0 = -355.4 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -376.6 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 43 +/- 20 cal/mol/K # CpPrTr = -5.5 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 42.702 cm3/mol # mole wt.= 86.8046 g/mol # date: 16.Feb.1988 1 B(OH)3 + 1 H2O - 1 H+ = 1 B(OH)4-log k -9.2489 #+/- 0.23 delta_h 3.91 kcal/mol # +/- 0.31 analytical expression -4.896170E+2 -7.358403E-2 2.778994E+4 1.738447E+2 -1.872778E+6 lini gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # data source: [1982WAG/EVA][1995POK/SCH] # delfG0 = -275.61 +/- 0.2 kcal/mol delfH0 = -321.23 +/- 0.2 kcal/mol # # S0PrTr = 24.5 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -2.5 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 25.594 cm3/mol # mole wt.= 78.8404 g/mol # date: 20.Jan.1998 1 Ca+2 + 1 Al+3 + 4 H2O - 4 H+ = + 1 CaAl(OH)4+ log_k -21.6555 # +/- 0.5 delta h 44.0 kcal/mol # +/- 2 analytical expression 7.226038E+2 1.150305E-1 -4.975751E+4 -2.586369E+2 2.516791E+6 Inl gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 2 [estimated delfG0 used] extrapolation algorithm: OptimB [2015SHV], SUPCRT92 [1992JOH/OEL] for CaAIO2+ # # data source: [Unpublished] # delfG0 = -332.50 + 1 H2O = -389.19 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -351 1 + 1 H2O = -419 4 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = -12.3 + 1 H2O = 4.4 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 55.4 + 1 H2O = 73.4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -3.102 + 1 H2O = 14.966 cm3/mol mole wt.= 117.0735 + 1 H2O = 135.0887 g/mol # date: 5.Jan.2018

1 Ca+2 + 1 Cl- = 1 CaCl+

delta h 43.24 kcal/mol # +/- 0.5

gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982MAJ/STU][1985ALL][1985SIM/BUS][1989WIL/SEW][1992GIL/OSC][1997SVE/SHO] # delfG0 = -163.10 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -168.61 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 4.5 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 17.5 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 5.591 cm3/mol # mole wt.= 75.5307 g/mol # date: 17.Sep.1997 1 Ca+2 + 2 Cl- = 1 CaCl2 log_k -0.6436 # +/- 0.5 delta_h -1.39 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 1.487502E+3 2.428120E-1 -8.229321E+4 -5.421530E+2 5.066186E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # -Range: 0.01 - 300 deg 0
 # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown
 # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1989WIL/SEW][1997SVE/SHO] # delfG0 = -194.00 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -211.06 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 6.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 31.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 32.652 cm3/mol # mole wt.= 110.9834 g/mol # date: 17.Sep.1997 1 Ca+2 + 1 HCO3- - 1 H+ = 1 CaCO3 log_k -7.0017 # +/- 0.5 delta h 7.31 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 7.957894E+2 1.271363E-1 -4.278771E+4 -2.917282E+2 2.193282E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Ca+2 + CO3-2 = CaCO3
extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982PLU/BUS][1997SVE/SHO] # delfG0 = -262.85 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -287.39 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 2.5 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -29.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -15.648 cm3/mol # mole wt.= 100.0872 g/mol # date: 17.Sep.1997 1 Ca+2 + 1 F- = 1 CaF+ log k 0.6817 # +/- 0.5 delta h 1.35 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 8.199520E+2 1.328994E-1 -4.636220E+4 -2.973976E+2 2.888563E+6 lini_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1979RIC/HOL][1997SVE/SHO] # delfG0 = -200.39 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -208.60 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -9.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 30.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -13.671 cm3/mol

analytical_expression 7.463112E+2 1.232259E-1 -4.169363E+4 -2.716486E+2 2.548825E+6

mole wt.= 59.0764 g/mol

log_k -0.2925 # +/- 0.5

-Range: 0.01 - 300 deg C

lini gamma 4

delta_h 1.12 kcal/mol # +/- 1.6

- # date: 12.Sep.1997

log_k 1.0467 # +/- 0.5 delta h 0.35 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 8.226871E+2 1.322641E-1 -4.693715E+4 -2.979508E+2 2.987853E+6 Inl gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1990SVE] # delfG0 = -273.83 +/- 0.6 kcal/mol delfH0 = -294.35 +/- 1.6 kcal/mol # # S0PrTr = 16.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 56.9 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 9.566 cm3/mol # mole wt.= 101.0951 g/mol # date: 1.Jan.1991 + 1 Ca+2 + 1 H4SiO4 - 2 H+ = + 1 CaH2SiO4 log_k -19.2771 # +/- 0.6 delta h 18.3 kcal/mol # +/- 2 analytical expression 6.602631E+2 9.111593E-2 -4.177032E+4 -2.390910E+2 2.222882E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] from CSH165 & Portlandite equilibrium # extrapolation algorithm: OptimB [2015SHV], SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [2016WAL/SUT][Unpublished] # delfG0 = -362.04 + 1 H2O = -418.73 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -392.3 + 1 H2O = -460.6 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = -13.5 + 1 H2O = 3.2 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 5.5 + 1 H2O = 23.5 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -41.705 + 1 H2O = -23.637 cm3/mol # mole wt.= 116.1617 + 1 H2O = 134.1769 a/mol # date: 28.Dec.2017 1 Ca+2 + 1 H4SiO4 - 1 H+ = 1 CaH3SiO4+ log k -8.6998 # +/- 0.4 delta h 7.63 kcal/mol # +/- 1.8 analytical_expression 4.919988E+2 6.381643E-2 -3.094938E+4 -1.763143E+2 1.809671E+6 Inl gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Ca+2 + H3SiO4- = CaH3SiO4+ # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for CaHSiO3+ data source: [1974SAN/SCH][1981TUR/WHI][1997SVE/SHO] # # delfG0 = -376.47 + 1 H2O = -433.16 +/- 0.7 kcal/mol delfH0 = -403.00 + 1 H2O = -471.32 +/- 1.7 kcal/mol # # S0PrTr = -1.1 + 1 H2O = 15.6 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 15.6 + 1 H2O = 33.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -7.244 + 1 H2O = 10.824 cm3/mol # mole wt.= 117.1696 + 1 H2O = 135.1848 g/mol # date: 30.Jul.2015 1 Ca+2 + 1 H2O - 1 H+ = + 1 CaOH+ log_k -12.7673 # +/- 0.2 delta h 15.44 kcal/mol # +/- 1.5 analytical_expression 1.528763E+2 2.372976E-2 -1.177307E+4 -5.604654E+1 4.846034E+5 llnl_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: OptimB [2015SHV], SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1976SMI/MAR][1982PLU/BUS][1997SHO/SAS][Unpublished] # # delfG0 = -171.39 +/- 0.3 kcal/mol # delfH0 = -182.68 +/- 1.5 kcal/mol S0PrTr = -3.4 +/- 5 cal/mol/K # # CpPrTr = 12.9 +/- 5 cal/mol/K

1 Ca+2 + 1 HCO3- = 1 CaHCO3+

mole vol.= 4.174 cm3/mol

mole wt.= 57.0853 g/mol

date: 27.Dec.2017

analytical_expression -2.770881E+2 -3.949830E-2 2.880236E+4 9.944922E+1 -1.119543E+6 lini gamma 3 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS] # delfG0 = 41.2 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = 36.0 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 22.5 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -17.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 23.506 cm3/mol # mole wt.= 26.0177 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 HCO3- + 1 H+ - 1 H2O = 1 CO2 log k 6.3813 # +/- 0.6 delta h -2.32 kcal/mol # +/- 1.9 analytical expression 6.447735E+02 1.046232E-01 -3.743301E+04 -2.315688E+02 2.574764E+06 co2_llnl_gamma #3 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1989SHO/HEL] # delfG0 = -92.3 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -98.9 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 28.1 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 32.8 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 0.000 cm3/mol # mole wt.= 44.0098 g/mol # date: 27.Jul.2015 1 HCO3- - 1 H+ = 1 CO3-2 log_k -10.3288 # +/- 0.06 delta_h 3.513 kcal/mol # +/- 0.098 analytical_expression -7.439784E+2 -1.193474E-1 4.087167E+4 2.674177E+2 -2.627447E+6 llnl_gamma 4.5 # -Range: 0.01 - 300 deg C # -rearise. 0.01 - 300 deg C
 # gflag: 1 [reported delfG0 used], potentiometry & solubility
 # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992.JOH/OEL]
 # data source: [1978BER/VAN][198SHO/HEL]

analytical expression 1.519330E+3 2.410610E-1 -8.263208E+4 -5.520842E+2 4.813628E+6

- # delfG0 = -126.191 +/- 0.070 kcal/mol
- # delfH0 = -161.385 +/- 0.108 kcal/mol
- # S0PrTr = -11.950 +/- 0.31 cal/mol/K
- # CpPrTr = -69.2 +/- 5 cal/mol/K

1 Ca+2 + 1 SO4-2 = 1 CaSO4

log_k 2.1111 # +/- 0.5

gamma 3 0.041

-Range: 0.01 - 300 deg C

delta h 1.30 kcal/mol # +/- 1.6

delfG0 = -312.93 +/- 0.6 kcal/mol

delfH0 = -345.90 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 5.0 +/- 5 cal/mol/K

CpPrTr = -25.0 +/- 5 cal/mol/K

1 CH4 + 1 NO2- - 2 H2O = 1 CN-

delta h -54.6 kcal/mol # +/- 3

log k 41.2283 # +/- 2

mole vol.= 4.701 cm3/mol # mole wt.= 136.1416 g/mol

date: 12.Sep.1997

gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Anhydrite = CaSO4

extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL]

data source: [1969YEA/MAR][1997SVE/SHO]

- # mole vol.= -6.058 cm3/mol
- # mole wt.= 60.0092 g/mol

date: 24.Jun.2015 1 Cs+ + 1 Br- = 1 CsBr log k 0.0220 # +/- 0.4 delta h 1.69 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 6.698274E+02 1.013260E-01 -3.726758E+04 -2.422410E+02 2.167748E+06 gamma 3 0.41 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1988OEL/HEL][1997SVE/SHO] # # delfG0 = -94.61 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -89.02 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 57.3 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -26.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 57.001 cm3/mol # mole wt.= 212.8095 g/mol # date: 31.May.2016 1 Cs+ + 1 Cl- = 1 CsCl log k -0.1385 # +/- 0.4 delta h 2.37 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 5.581512E+02 8.552181E-02 -3.117918E+04 -2.018853E+02 1.807755E+06 gamma 3 0.41 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # data source: [1988OEL/HEL][1997SVE/SHO] # delfG0 = -100.90 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -99.23 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 52.6 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -24.0 +/- 5 cal/mol/K mole vol.= 47.940 cm3/mol ± # mole wt.= 168.3582 g/mol # date: 31.May.2016 1 Cs+ + 1 I- = 1 Csl log_k 0.9822 # +/- 0.4 delta_h 15.02 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 5.653144E+02 8.661937E-02 -3.097759E+04 -2.048175E+02 1.826363E+06 gamma 3 0.41 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # # extrapolation algorithm: SUPCRT [192JOH/OEL]
 # data source: [1988OEL/HEL][1997SVE/SHO] # delfG0 = -83.46 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -75.69 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 60.3 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -24.4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol = 71.970 cm3/mol # mole wt.= 259.8099 g/mol # date: 31.May.2016 1 Cs+ + 1 H2O - 1 H+ = 1 CsOH log_k -15.6847 # +/- 0.4 delta h 17.69 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 5.498988E+01 2.586339E-03 -5.775089E+03 -2.068430E+01 -7.953757E+04 gamma 3 0.041 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], potentiometry extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # # data source: [1997SHO/SAS] delfG0 = -105.00 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -112.30 +/- 1.6 kcal/mol # # S0PrTr = 35.9 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -31.9 +/- 5 cal/mol/K

mole vol = 28 610 cm3/mol

mole wt.= 149.9128 g/mol # date: 12.Sep.1997 1 Cu+ + 1 Cl- = 1 CuCl log k 2.3302 # +/- 0.6 delta h -3.54 kcal/mol # +/- 2.3 analytical_expression 7.868147E+02 1.233835E-01 -4.315550E+04 -2.855561E+02 2.672013E+06 gamma 3 0.041 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1981TUR/WHI][1997SVE/SHO] # delfG0 = -22.61 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -26.34 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 22.1 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 19.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 17.230 cm3/mol # mole wt.= 98.9987 g/mol # date: 14.Sep.1997 1 Cu+2 + 1 Cl- = 1 CuCl+ log_k 0.4002 # +/- 0.4 delta_h 0.38 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 8.588457E+02 1.360937E-01 -4.880518E+04 -3.110943E+02 3.062437E+06 llnl_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL]
data source: [1981TUR/WHI][1997SVE/SHO] # delfG0 = -16.25 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -23.85 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -6.5 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 29.5 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -1.921 cm3/mol # mole wt.= 98.9987 g/mol # date: 14.Sep.1997 1 Cu+2 + 2 Cl- = 1 CuCl2 log_k -0.6898 # +/- 0.4 delta_h 0.01 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 1.702180E+03 2.698521E-01 -9.644926E+04 -6.174190E+02 6.037758E+06 gamma 3 0.041 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1972NIK/YER][1997SVE/SHO] # delfG0 = -46.14 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -64.16 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 0.8 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 54.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 24.335 cm3/mol # mole wt.= 134.4514 g/mol # date: 14.Sep.1997 1 Cu+ + 2 Cl- = 1 CuCl2log_k 5.2996 # +/- 0.6 delta h -10.16 kcal/mol # +/- 2.3 analytical_expression 8.668547E+02 1.383313E-01 -4.793365E+04 -3.146028E+02 3.238587E+06 lini_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1981TUR/WHI][1997SVE/SHO] # delfG0 = -58.04 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -72.90 +/- 1.6 kcal/mol

- # S0PrTr = 27.0 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 33.1 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 45.055 cm3/mol # mole wt.= 134.4514 g/mol # date: 2.Jun.2016 1 Cu+2 + 3 Cl- = 1 CuCl3log_k -2.2899 # +/- 0.4 delta_h -2.75 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 1.696359E+03 2.709138E-01 -9.799514E+04 -6.154416E+02 6.410972E+06 Ilni gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1972NIK/YER][1997SVE/SHO] # # delfG0 = -75.34 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -106.85 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -2.2 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 72.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 52.837 cm3/mol # mole wt.= 169.9041 g/mol # date: 14.Sep.1997 1 Cu+ + 3 Cl- = 1 CuCl3-2 log_k 5.6999 # +/- 0.6 delta h -15.85 kcal/mol # +/- 2.3 analytical_expression 8.694528E+02 1.410190E-01 -4.937291E+04 -3.157468E+02 3.652861E+06 lini_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # carge: 0 - 300 CC
 # gflag: 1 [reported delfG0 used]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL]
 # data source: [1981TUR/WHI][1997SVE/SHO] delfG0 = -89.96 +/- 0.6 kcal/mol # # delfH0 = -118.52 +/- 1.6 kcal/mol S0PrTr = 23.3 +/- 5 cal/mol/K ± # CpPrTr = 54.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 75.985 cm3/mol # mole wt.= 169.9041 g/mol # date: 2.Jun.2016 1 Cu+2 + 4 Cl- = 1 CuCl4-2 log_k -4.5901 # +/- 0.4 delta_h -8.50 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 1.682474E+03 2.701911E-01 -9.846373E+04 -6.115121E+02 6.735373E+06 Ilnl gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # # data source: [1972NIK/YER][1997SVE/SHO] # delfG0 = -103.58 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -152.53 +/- 1.6 kcal/mol S0PrTr = -18.5 +/- 5 cal/mol/K # # CpPrTr = 84.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 84.612 cm3/mol # mole wt.= 205.3568 g/mol # date: 14.Sep.1997 1 Cu+2 + 1 F- = 1 CuF+ log_k 1.5203 # +/- 0.5 delta_h 0.17 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 9.276932E+02 1.448885E-01 -5.279326E+04 -3.352647E+02 3.314418E+06 lini gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1981TUR/WHI][1997SVE/SHO] # delfG0 = -53.74 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -64.28 +/- 1.6 kcal/mol

S0PrTr = -18.8 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= -21.178 cm3/mol # mole wt.= 82.5444 g/mol # date: 2.Jun.2016 1 Cu+2 + 1 H2O - 1 H+ = 1 CuOH+ log_k -7.9258 # +/- 0.4 delta h 10.92 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 2.121828E+02 3.067217E-02 -1.407902E+04 -7.661466E+01 6.707611E+05 Ilni gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1981BAE/MES][1997SHO/SAS] # delfG0 = -30.20 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -41.70 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -6.1 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 16.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -14.898 cm3/mol # mole wt.= 80.5533 g/mol # date: 1.Mav.1997 1 Cu+2 + 2 H2O - 2 H+ = 1 Cu(OH)2 log_k -14.8161 # +/- 0.4 delta h 18.42 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression -9.981549E+01 -1.490896E-02 2.470480E+03 3.503000E+01 -4.905796E+05 lini gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for CuO(aq) # data source: [1971SIL/MAR][1997SHO/SAS] # delfG0 = -20.80 + 1 H2O = -77.49 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -34.20 + 1 H2O = -102.52 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -12.4 + 1 H2O = 4.3 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -1.3 + 1 H2O = 16.7 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -17.826 + 1 H2O = 0.242 cm3/mol # mole wt.= 79.5454 + 1 H2O = 97.5606 g/mol # date: 1.May.1997 1 Cu+2 + 3 H2O - 3 H+ = 1 Cu(OH)3log_k -27.5614 # +/- 0.4 delta_h 34.63 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 5.947507E+01 3.719385E-03 -8.645871E+03 -2.284932E+01 -2.317997E+05 lini gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for HCuO2-# data source: [1971SIL/MAR][1997SHO/SAS] # delfG0 = -60.10 + 1 H2O = -116.79 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -86.30 + 1 H2O = -154.62 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 0.3 + 1 H2O = 17.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -24.6 + 1 H2O = -6.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -4.767 + 1 H2O = 13.301 cm3/mol # mole wt.= 96.5527 + 1 H2O = 114.5679 g/mol # date: 1.May.1997 1 Cu+2 + 4 H2O - 4 H+ = 1 Cu(OH)4-2 log_k -41.4152 # +/- 0.4 delta h 46.53 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression -1.030603E+03 -1.669258E-01 4.809087E+04 3.716292E+02 -3.725262E+06 Ilni gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for CuO2-2 # data source: [1971SIL/MAR][1997SHO/SAS]

delfG0 = -41.20 + 2 H2O = -154.58 +/- 0.6 kcal/mol

CpPrTr = 33.7 +/- 5 cal/mol/K

delfH0 = -74.40 + 2 H2O = -211.03 +/- 1.6 kcal/mol

S0PrTr = -23.1 + 2 H2O = 10.3 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -53.1 + 2 H2O = -17.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -18.391 + 2 H2O = 17.745 cm3/mol # mole wt.= 95.5448 + 2 H2O = 131.5752 g/mol # date: 1.Mav.1997 1 Ba+2 + 1 Cl- = 1 BaCl+ log_k -0.4831 # +/- 0.4 delta_h 2.15 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 8.637786E+02 1.365720E-01 -4.884518E+04 -3.130670E+02 2.978513E+06 Ilni gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], potentiometry # # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1982MAJ/STU][1995PAR_a][1997SVE/SHO] # # delfG0 = -163.99 +/- 0.5 kcal/mol # delfH0 = -165.57 +/- 1.6 kcal/mol S0PrTr = 20.7 +/- 5 cal/mol/K # # CpPrTr = 6.7 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 11.812 cm3/mol # mole wt.= 172.7797 g/mol # date: 21.Jun.2016 1 Ba+2 + 1 HCO3- - 1 H+ = 1 BaCO3 log_k -7.6321 # +/- 0.4 delta_h 6.93 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 8.695651E+2 1.331832E-1 -4.792432E+4 -3.172256E+2 2.558462E+6 lini gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # data source: [1986BUS/PLU][1995PAR_a][1997SVE/SHO] delfG0 = -263.14 +/- 0.5 kcal/mol delfH0 = -285.75 +/- 1.6 kcal/mol # ± # S0PrTr = 14.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -34.4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -11.798 cm3/mol # mole wt.= 197.3359 g/mol # date: 21.Jun.2016 1 Ba+2 + 1 F- = 1 BaF+ log_k -0.1833 # +/- 0.4 delta h -4.96 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 8.811147E+02 1.377141E-01 -5.011749E+04 -3.187766E+02 3.069100E+06 Inl gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], potentiometry extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # data source: [1982MAJ/STU][1995PAR_a][1997SVE/SHO] delfG0 = -200.37 +/- 0.5 kcal/mol # # delfH0 = -212.89 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 5.8 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 11.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol = -7.470 cm3/mol # mole wt.= 156.3254 g/mol # date: 21.Jun.2016 1 Ba+2 + 1 H2O - 1 H+ = 1 BaOH+ log k -13.4710 # +/- 0.5 delta h 20.95 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 2.052473E+02 2.854349E-02 -1.449183E+04 -7.411796E+01 4.245647E+05 Ilni gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # data source: [1976BAE/MES][1997SHO/SAS] # delfG0 = -171.58 +/- 0.6 kcal/mol

S0PrTr = 27.5 +/- 5 cal/mol/K # CoPrTr = -22 4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 9.159 cm3/mol # mole wt.= 154.3343 g/mol # date: 20.Jun.2016 1 Fe+2 + 1 Cl- = 1 FeCl+ log_k -0.1605 # +/- 1.3 delta_h 0.72 kcal/mol # +/- 2.3 analytical expression 7.839868E+2 1.269463E-1 -4.412817E+4 -2.848364E+2 2.739471E+6 lini_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1990HEI/SEW][1993PAL/HYD][1997SVE/SHO] # delfG0 = -53.03 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -61.26 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -10.1 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 20.7 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 0.846 cm3/mol # mole wt.= 91.2997 g/mol # date: 29.Aug.2015 1 Fe+3 + 1 Cl- = 1 FeCl+2 log_k 1.4814 # +/- 1.3 delta h 0.96 kJ/mol # +/- 2.3 analytical expression 8.377287E+02 1.334192E-01 -4.705596E+04 -3.034118E+02 2.895197E+06 Inl gamma 4.5 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1981TUR/WHI][1997SVE/SHO] # delfG0 = -37.52 +/- 0.6 kca/mol # delfH0 = -50.820 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -42.7 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 3.5 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -22.856 cm3/mol # mole wt.= 91.2997 g/mol # date: 29.Aug.2015 1 Fe+2 + 2 Cl- = 1 FeCl2 log_k -8.1716 # +/- 1.3 delta_h 23.43 kcal/mol # +/- 2.3 analytical expression 1.542879E+3 2.484925E-1 -9.022070E+4 -5.581487E+2 5.205802E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1985WOO/CRE][1990HEI/SEW][1992FEI/HEM][1997SVE/SHO] # delfG0 = -73.480 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -78.490 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 43.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 29.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 27.442 cm3/mol # mole wt.= 126.7524 g/mol # date: 17.Sep.1997 1 Fe+2 + 1 F- = 1 FeF+ log_k 1.4294 # +/- 1.3 delta h 0.75 kcal/mol # +/- 2.3 analytical_expression 8.470222E+2 1.348290E-1 -4.751135E+4 -3.069256E+2 2.935706E+6 lini gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data]

- # extrapolation algorithm SUPCRT [1992JOH/OEL]
- # data source: [1981TUR/WHI][1997SVE/SHO]

delfH0 = -175.15 +/- 1.6 kcal/mol

delfH0 = -101.45 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -20.9 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 20.9 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -18.403 cm3/mol # mole wt.= 74.8454 g/mol # date: 30.Aug.2015 1 Fe+3 + 1 F- = 1 FeF+2 log_k 6.0033 # +/- 1.3 delta h 4.86 kcal/mol # +/- 2.3 analytical_expression 1.054338E+3 1.632205E-1 -5.980625E+4 -3.786913E+2 3.612027E+6 lini_gamma 4.5 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # # data source: [1981TUR/WHI][1997SVE/SHO] delfG0 = -79.65 +/- 0.6 kcal/mol # # delfH0 = -87.14 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -25.7 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 7.8 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -41.979 cm3/mol # mole wt.= 74.8454 g/mol # date: 15.Sep.1997 1 Fe+2 + 1 H2O - 1 H+ = 1 FeOH+ log k -9.3148 # +/- 1.9 delta h 12.29 kcal/mol # +/- 3.1 analytical expression 1.940225E+2 2.887846E-2 -1.348891E+4 -7.026774E+1 6.371485E+5 lini_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1970SWE/BAE][1997SHO/SAS] # ± ± # delfG0 = -65.85 +/- 2.1 kcal/mol # delfH0 = -78.08 +/- 2.6 kcal/mol # S0PrTr = -10.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 15.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -16.714 cm3/mol # mole wt.= 72.8543 g/mol # date: 12.Sep.1997 1 Fe+3 + 1 H2O - 1 H+ = 1 FeOH+2 log_k -2.2047 # +/- 0.2 delta h 10.17 kcal/mol # +/- 2.3 analytical_expression 1.890820E+2 2.842899E-2 -1.155751E+4 -6.720055E+1 4.697587E+5 lini gamma 4.5 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used], potentiometry extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1976BAE/MES][1997SHO/SAS] # ± # # delfG0 = -57.80 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -70.00 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -25.4 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -8.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -25.340 cm3/mol # mole wt.= 72.8543 g/mol # date: 1.May.1997 1 Fe+2 + 2 H2O - 2 H+ = 1 Fe(OH)2 log k -20.4052 # +/- 1.3 delta h 27.42 kcal/mol # +/- 2.3 analytical expression 3.213234E+2 5.013253E-2 -2.248322E+4 -1.175504E+2 8.537079E+5 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for FeO(aq)

delfG0 = -91.16 +/- 0.6 kcal/mol

delfH0 = -62.95 + 1 H2O = -131.27 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -10.0 + 1 H2O = 6.7 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 0.0 + 1 H2O = 18.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol = -16.491 + 1 H2O = 1.577 cm3/mol # mole wt.= 71.8444 + 1 H2O = 89.8616 g/mol # date: 1.May.1997 1 Fe+3 + 2 H2O - 2 H+ = 1 Fe(OH)2+ log_k -5.6498 # +/- 0.2 delta h 19.17 kcal/mol # +/- 2.7 analytical expression 2.726215E+2 4.206210E-2 -1.540957E+4 -9.815961E+1 3.342908E+5 llnl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 (reported delfG0 used), potentiometry
 # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for FeO+
 # data source: [1976BAE/MES][1997SHO/SAS] # delfG0 = -53.10 + 1 H2O = -109.79 +/- 1.6 kcal/mol # delfH0 = -61.00 + 1 H2O = -129.32 +/- 2.2 kcal/mol # S0PrTr = -11.1 + 1 H2O = 5.6 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -48.0 + 1 H2O = -30.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -42.021 + 1 H2O = -23.953 cm3/mol # mole wt.= 71.8444 + 1 H2O = 89.8616 g/mol # date: 1.May.1997 + 1 Fe+3 + 3 H2O - 3 H+ = + 1 Fe(OH)3 log_k -14.3049 # +/- 0.5 delta h 18.0 kcal/mol # +/- 5 analytical_expression 5.716245E+2 8.867745E-2 -3.444243E+4 -2.085099E+2 1.697412E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0 - 300 oC # -range. 0 - 300 0C
 # gflag: 3 [delfG0 from log K data]
 # extrapolation algorithm: OptimB [2015SHV], SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1999LIU/MIL][2007STE] # delfG0 = -97.99 + 1 H2O = -154.68 +/- 1.7 kcal/mol # delfH0 = -130.5 + 1 H2O = -198.8 +/- 5 kcal/mol # S0PrTr = -37.8 + 1 H2O = -21.1 +/- 18 cal/mol/K # CpPrTr = 17.7 + 1 H2O = 35.7 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -25.201 + 1 H2O = -7.133 cm3/mol # mole wt.= 88.8537 + 1 H2O = 106.8689 g/mol # date: 5.Jan.2018 1 Fe+2 + 3 H2O - 3 H+ = 1 Fe(OH)3log_k -29.2070 # +/- 1.3 delta_h 32.98 kcal/mol # +/- 2.3 analytical_expression -2.307752E+2 -4.146172E-2 4.107368E+3 8.370241E+1 -6.187127E+5 llnl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown
 extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for HFeO2-# data source: [1970SWE/BAE][1997SHO/SAS] # delfG0 = -95.40 + 1 H2O = -152.09 + -0.6 kcal/mol# delfH0 = -125.70 + 1 H2O = -194.02 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -15.0 + 1 H2O = 1.7 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 22.2 + 1 H2O = 40.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -13.468 + 1 H2O = 4.600 cm3/mol # mole wt.= 88.8517 + 1 H2O = 106.8689 g/mol # date: 1.May.1997 + 1 Fe+3 + 4 H2O - 4 H+ = + 1 Fe(OH)4log_k -21.9869 # +/- 0.2 delta h 42.42 kcal/mol # +/- 2.4 analytical_expression 4.440391E+2 6.723589E-2 -3.218729E+4 -1.586602E+2 1.287051E+6

data source: [1970SWE/BAE][1997SHO/SAS] # delfG0 = -50.72 + 1 H2O = -107.41 +/- 0.6 kcal/mol

lini_gamma 4

-Range: 0 - 300 oC

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

extrapolation algorithm: OptimB [2015SHV], SUPCRT92 [1992JOH/OEL] for FeO2-data source: [1986KAM/EZH][1986YIS/RUI][1995ZIE/JON][1996KUM/NIS][1999DIA/SCH] [1999LIU/MIL][1999SER/SUL][2003PER/HEF][2007STE][2014DIL/LOT] ± # # delfG0 = -87.50 + 2 H2O = -200.88 +/- 1.6 kcal/mol delfH0 = -106.06 + 2 H2O = -242.69 +/- 1.8 kcal/mol # S0PrTr = 4.5 + 2 H2O = 37.9 +/- 8 cal/mol/K # # CpPrTr = 17.7 + 2 H2O = 53.8 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -2.459 + 2 H2O = 33.677 cm3/mol # mole wt.= 87.8458 + 2 H2O = 123.8762 g/mol # date: 5.Jan.2018 1 HPO4-2 + 1 H+ = 1 H2PO4log_k 7.2055 # +/- 0.20 delta h -1.000 kcal/mol # +/- 0.63 analytical expression 7.721395E+02 1.213448E-01 -4.312638E+04 -2.776283E+02 2.711540E+06 In damma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # "Range. 0.01 - Society of gflag: 1 [reported delfG0 used]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] delfG0 = -270.14 +/- 0.2 kcal/mol # # delfH0 = -309.82 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 21.6 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -6.9 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 30.902 cm3/mol # mole wt.= 96.9872 g/mol # date: 3.Jul.1987 1 HS- + 1 H+ = 1 H2S log_k 6.9856 # +/- 1.0 delta h -5.15 kcal/mol # +/- 12.8 analytical expression 6.677385E+2 1.087606E-1 -3.682665E+4 -2.413580E+2 2.450145E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 3 [delfG0 from log K data] for H2S(g) = H2S(aq) # # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1964KOZ][1981DRU][1989SHO/HEL] # delfG0 = -6.67 + /-0.6 kcal/mol# # delfH0 = -9.00 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 30.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 42.8 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 34.951 cm3/mol mole wt.= 34.0819 g/mol # # date: 30.Aug.2015 1 S2O3-2 + 2 H+ = 1 H2S2O3 log k 2.2723 # +/- 1.1 delta h 4.60 kcal/mol # +/- 14.1 analytical expression 1.430702E+3 2.267531E-1 -8.083309E+4 -5.172625E+2 4.889856E+6 gamma 4 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1997SHO/SAS] # delfG0 = -128.00 +/- 0.6 kcal/mol # # delfH0 = -150.40 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 45.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 27.5 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 42.305 cm3/mol # mole wt.= 114.1460 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 S2O4-2 + 2 H+ = 1 H2S2O4 log k 2.8587 # +/- 2 delta h 4.80 kcal/mol # +/- 9.5 analytical_expression 1.453985E+3 2.301467E-1 -8.209645E+4 -5.255809E+2 4.988673E+6

±

gamma 4 0.041

1 HPO4-2 + 2 H+ = 1 H3PO4 log_k 9.3751 # +/- 0.2 delta_h 0.90 kcal/mol # +/- 0.6 analytical_expression 1.512370E+3 2.350866E-1 -8.489513E+4 -5.444539E+2 5.232453E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL]
 # data source: [1982WAG/EVA][1989SHO/HEL] # delfG0 = -273.10 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = -307.92 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 38.0 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 23.6 +/- 5 cal/mol/K

mole vol = 48 168 cm3/mol # mole wt.= 97.9952 g/mol # date: 11.Jul.1987 1 H4SiO4 - 1 H+ = 1 H3SiO4log_k -9.8096 #+/- 0.15 delta h 6.91 kcal/mol # +/- 1.7 analytical_expression -4.725077E+2 -7.542112E-2 2.546538E+4 1.695159E+2 -1.749420E+6

extrapolation algorithm: OptimB [2015SHV], SUPCRT [1992JOH/OEL] for SiO3-2 # data source: [1959]NG][1959LAG][1965AVE][1977BUS/MES][1981SJO/NOR][1983SJO/HAG] # delfG0 = -224.609 + 1 H2O = -281.297 +/- 0.47 kcal/mol # delfH0 = -269.20 + 1 H2O = -337.52 +/- 1.6 kcal/mol # CpPrTr = -65.0 + 1 H2O = -47.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -26.900 + 1 H2O = -8.832 cm3/mol

extrapolation algorithm: OptimB [2015SHV]. SUPCRT92 [1992JOH/OEL] for TiO+2

analytical expression -1.696440E+3 -2.383076E-1 9.558175E+4 6.033130E+2 -6.144096E+6

analytical_expression -3.834341E+2 -5.717736E-2 2.175704E+4 1.396255E+2 -1.189073E+6

data source: [1963LIB/CHI][1993ZIE/JON][2009SCH/VOG]

delfG0 = -150.80 + 1 H2O = -207.49 +/- 0.7 kcal/mol

delfH0 = -155.98 + 1 H2O = -224.30 +/- 1.6 kcal/mol

S0PrTr = -16.7 + 1 H2O = 0.0 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 1.851 + 1 H2O = 19.919 cm3/mol

mole wt.= 63.8664 + 1 H2O = 81.8817 g/mol

CpPrTr = -41.9 + 1 H2O = -23.8 +/- 5 cal/mol/K

gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown

- # S0PrTr = -40.3 + 1 H2O = -23.6 +/- 5 cal/mol/K

1 H4TiO4 + 2 H+ - 2 H2O = H2TiO2+2

delta h -3.6 kcal/mol # +/- 2.8

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

log k 4.6089 # +/- 1.3

llnl_gamma 4.5

-Range: 0 - 300 oC

date: 12.Oct.2016

-Range: 0.01 - 300 deg C

gflag: 1 [reported delfG0 used]

delfG0 = -147.4 +/- 2 kcal/mol

delfH0 = -173.0 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 51.0 +/- 5 cal/mol/K

CpPrTr = 37.4 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 51.533 cm3/mol

1 H4SiO4 - 2 H+ = 1 H2SiO4-2

-Range: 0.01 - 300 deg C

lini gamma 4.5

date: 9.Aug.2017

log_k -23.1701 # +/- 0.16

delta h 11.62 kcal/mol # +/- 1.6

mole wt.= 130.1454 g/mol # date: 11.Sep.1997

extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL]

data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS]

- # mole wt.= 76.0837 + 1 H2O = 94.0989 g/mol

extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for HSiO3data source: 11965AVEII1967BIL/INGII1977BUS/MESII1934FLI/WELII1958GREII1957GRE/PRIII1959INGI # [1959LAG][1940ROL/ERV][1974SAN/SCH][1958SCH/MUL][1981SJO/NOR][1983SJO/HAG] # delfG0 = -242.836 + 1 H2O = -299.524 +/- 0.47 kcal/mol delfH0 = -273.92 + 1 H2O = -342.24 +/- 1.6 kcal/mol # # S0PrTr = 5.0 + 1 H2O = 21.7 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -31.2 + 1 H2O = -13.2 +/- 5 cal/mol/K mole vol.= 5.761 + 1 H2O = 23.829 cm3/mol # # mole wt.= 77.0916 + 1 H2O = 95.1068 g/mol # date: 9.Aug.2017 1 H4TiO4 + 1 H+ - H2O = 1 H3TiO3+ log_k 2.6022 # +/- 0.8 delta h 5.6 kcal/mol # +/- 2.8 analytical_expression -1.854907E+2 -2.852794E-2 1.074997E+4 6.808000E+1 -7.037122E+5 llnl_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] # extrapolation algorithm: OptimB [2015SHV], SUPCRT92 [1992JOH/OEL] for HTiO2+ data source: [1963LIB/CHI][1974VAS/VOR][2001KNA/DIB][2009SCH/VOG] # # # delfG0 = -204.75 + 1 H2O = -261.44 +/- 0.7 kcal/mol delfH0 = -219.57 + 1 H2O = -287.89 +/- 1.6 kcal/mol # # S0PrTr = 6.7 + 1 H2O = 23.4 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -39.2 + 1 H2O = -21.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 13.243 + 1 H2O = 31.311 cm3/mol # mole wt.= 80.8737 + 1 H2O = 98.8890 g/mol # date: 12.Oct.2016 1 H4TiO4 + H2O - 1 H+ = 1 H5TiO5log_k -11.2353 # +/- 0.7 delta_h 11.41 kcal/mol # +/- 2.9 analytical_expression 2.167605E+02 3.675411E-02 -1.465814E+04 -8.066713E+01 8.723160E+05 gamma 4 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # cftarige: 0.01 - 300 useg 0
 # gftag: 3 [delfG0 from log K data]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for HTiO3 # data source: [2001KNA/DIB][2009SCH/VOG] # delfG0 = -242.56 + 2 H2O = -355.94 +/- 0.8 kcal/mol # delfH0 = -276.91 + 2 H2O = -413.54 +/- 1.7 kcal/mol S0PrTr = -18.7 + 2 H2O = 14.7 +/- 5 cal/mol/K # # CpPrTr = 18.6 + 2 H2O = 54.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 12.807 + 2 H2O = 48.943 cm3/mol # mole wt.= 96.8731 + 2 H2O = 132.9037 g/mol # date: 30.May.2016 1 H+ + 1 BrO- = 1 HBrO log_k 8.5762 # +/- 2 delta_h -4.5 kcal/mol # +/- 3 analytical_expression 7.939383E+2 1.216034E-1 -4.356883E+4 -2.854630E+2 2.743823E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS] # delfG0 = -19.7 +/- 2 kcal/mol delfH0 = -27.0 +/- 2 kcal/mol # # S0PrTr = 33.8 +/- 20 cal/mol/K # CpPrTr = 9.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 28.353 cm3/mol mole wt.= 96.9113 g/mol # date: 11.Sep.1997 # 1 H+ + 1 Cl- = 1 HCl log_k -0.7103 # +/- 0.4

llnl_gamma 4

#

-Range: 0.01 - 300 deg C

gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown

log_k 7.5500 # +/- 2.1 delta h -3.3 kcal/mol # +/- 7 analytical_expression 7.547685E+2 1.163825E-1 -4.154779E+4 -2.715000E+2 2.599140E+6 gamma 3 0.41 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS] # delfG0 = -19.1 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -28.9 +/- 6 kcal/mol * # S0PrTr = 34 +/- 20 cal/mol/K # CpPrTr = 9.083 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 28.454 cm3/mol # mole wt.= 52.4600 g/mol # date: 11.Sep.1997 + 1 H+ + 1 ClO2- = + 1 HClO2 log_k 1.9791 # +/- 2.1 delta_h 3.5 kcal/mol # +/- 3 analytical expression 8.202821E+2 1.262022E-1 -4.719188E+4 -2.951167E+2 2.897458E+6 gamma 3 0.41 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS] # delfG0 = 1.4 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -12.4 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 45.0 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 27.465 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 44.105 cm3/mol # mole wt.= 68.4594 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 H+ + 1 F- = 1 HF log_k 3.1666 # +/- 0.5 delta h 3.31 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 6.360482E+2 1.027378E-1 -3.570874E+4 -2.295036E+2 2.146455E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1989SHO/HEL] # delfG0 = -71.66 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -76 84 +/- 1 6 kcal/mol # S0PrTr = 22.5 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 14.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 12.501 cm3/mol # mole wt.= 20.0063 g/mol # date: 30.Aug.2015

- # date: 30.Aug.2015

- # mole wt.= 36.4606 g/mol

+ 1 H+ + 1 CIO- = + 1 HCIO

- # mole vol.= 16.384 cm3/mol
- # CpPrTr = 35.7 +/- 5 cal/mol/K
- # S0PrTr = 0.42 +/- 5.0 cal/mol/K
- # delfH0 = -42.89 +/- 1.6 kcal/mol

- # delfG0 = -30.41 +/- 0.6 kcal/mol

- # data source: [1997TAG/ZOT]
- # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL]

- # -Range: 0.01 300 deg C
- gamma 3 0.041
- delta h 9.64 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 4.458931E+2 8.551304E-2 -2.400217E+4 -1.655803E+2 1.610820E+6

1 H+ + 2 F- = 1 HF2-

delta_h 4.96 kcal/mol # +/- 9.9 analytical_expression 7.039778E+2 1.121540E-1 -3.874905E+4 -2.544140E+2 2.189304E+6 Ilni gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used] # # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # # delfG0 = -138.16 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = -155.34 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 22.1 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -33.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 21.705 cm3/mol # mole wt.= 39.0047 g/mol # date: 12.Jul.1987 1 H+ + 1 IO- = 1 HIO log_k 10.6286 # +/- 1.5 delta_h -7.30 kcal/mol # +/- 2.6 analytical expression 6.116534E+2 9.684494E-2 -3.166421E+4 -2.206532E+2 1.981718E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS] # # delfG0 = -23.70 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -33.00 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 22.8 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -9.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 15.602 cm3/mol # mole wt.= 143.9118 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 IO3- + 1 H+ = 1 HIO3 log_k 0.8063 # +/- 2.0 delta h 2.4 kcal/mol # +/- 3 analytical expression 6.839171E+2 1.076198E-1 -3.849698E+4 -2.473709E+2 2.313284E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # # data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS] delfG0 = -31.7 +/- 2 kcal/mol # # delfH0 = -50.5 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 39.9 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 19.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 37.781 cm3/mol # mole wt.= 175.9106 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 NO2- + 1 H+ = 1 HNO2 log k 3.2252 # +/- 2.0 delta h -3.5 kcal/mol # +/- 3 analytical_expression 6.117434E+2 9.662284E-2 -3.319096E+4 -2.219349E+2 2.058619E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS] # # delfG0 = -12.1 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -28.5 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 32.4 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 6.7 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 30.747 cm3/mol

log_k 2.5509 # +/- 0.3

- # mole wt.= 47.0135 g/mol
- # date: 11.Sep.1997

1 NO3- + 1 H+ = 1 HNO3 log_k -1.3048 # +/- 0.6 delta_h 4.02 kcal/mol # +/- 2.3 analytical expression 6.817848E+2 1.067670E-1 -3.886367E+4 -2.467635E+2 2.313655E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delFG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1989SHO/HEL][1997SHO/SAS] # delfG0 = -24.73 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -45.41 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 42.7 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 18.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 40.294 cm3/mol # mole wt.= 63.0129 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 S2O3-2 + 1 H+ = 1 HS2O3log_k 1.6859 # +/- 1.5 delta h 1.10 kcal/mol # +/- 2.6 analytical expression 7.331246E+2 1.174872E-1 -4.191406E+4 -2.648840E+2 2.626796E+6 llnl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1953PAG][1997SHO/SAS] # delfG0 = -127.20 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -153.90 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 30.5 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 3.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 29.143 cm3/mol # mole wt.= 113.1381 a/mol # date: 11.Sep.1997 1 S2O4-2 + 1 H+ = 1 HS2O4log k 2.4922 # +/- 1.5 delta h 1.00 kcal/mol # +/- 2.5 analytical_expression 7.429861E+2 1.187868E-1 -4.240373E+4 -2.683092E+2 2.686780E+6 lini_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS] # delfG0 = -146.90 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = -179.10 +/- 1.5 kcal/mol # S0PrTr = 36.5 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 13.5 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 39.772 cm3/mol # mole wt.= 129.1375 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 SO3-2 + 1 H+ = 1 HSO3log_k 7.2054 # +/- 1.5 delta h 2.23 kcal/mol # +/- 2.5 analytical_expression 7.847293E+2 1.256057E-1 -4.450359E+4 -2.817158E+2 2.789338E+6 llnl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # delfG0 = -126.13 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -149.67 +/- 1.5 kcal/mol # S0PrTr = 33.4 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -1.3 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 32.957 cm3/mol

mole wt.= 81.0721 g/mol # date: 3.Jul.1987

1 SO4-2 + 1 H+ = 1 HSO4log_k 1.9791 # +/- 0.6 delta h 4.90 kcal/mol # +/- 2.5 analytical expression 7.958471E+2 1.254713E-1 -4.645126E+4 -2.861867E+2 2.904153E+6 Ilni gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1988SHO/HEL] delfG0 = -180.63 +/- 0.6 kcal/mol # # delfH0 = -212.50 +/- 1.5 kcal/mol # S0PrTr = 30.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 5.4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 34.841 cm3/mol # mole wt.= 97.0715 g/mol # date: 3.Jul.1987 1 H4TiO4 + 3H+ - 3 H2O = 1 HTiO+3 log k 6.2948 # +/- 1.1 delta h -13.3 kcal/mol # +/- 2.8 analytical_expression -4.772783E+2 -7.164217E-2 2.566293E+4 1.737558E+2 -9.854266E+5 lini gamma 4.5 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # # extrapolation algorithm: OptimB [2015SHV], SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1963LIB/CHI] # delfG0 = -153.10 +/- 1.2 kcal/mol # delfH0 = -165.73 +/- 1.9 kcal/mol # S0PrTr = -41.7 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 10.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -2.476 cm3/mol mole wt.= 64.8743 g/mol ± # date: 12.Oct.2016 2 K+ + 1 H4SiO4 - 2 H+ = 1 K2H2SiO4 log k -23.2427 # +/- 0.5 delta h 2.03 kcal/mol # +/- 1.7 analytical expression 4.266141E+2 4.924266E-2 -2.397797E+4 -1.601038E+2 1.071049E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 2 [estimated delfG0 used] extrapolation algorithm: OptimB [2015SHV], SUPCRT [1992JOH/OEL] for K2SiO3 # # data source: [Unpublished] delfG0 = -359.53 + 1 H2O = -416.22 +/- 0.6 kcal/mol # # delfH0 = -399.34 + 1 H2O = -467.66 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -24.6 + 1 H2O = -7.9 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -60.0 + 1 H2O = -42.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -2.332 + 1 H2O = 15.736 cm3/mol mole wt.= 154.2803 + 1 H2O = 172.2955 g/mol # # date: 26.May.2015 1 K+ + 1 Al+3 + 4 H2O - 4 H+ = 1 KAI(OH)4 log k -24.2247 # +/- 0.5 delta h 50.61 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 6.580664E+2 9.741848E-2 -4.572943E+4 -2.342972E+2 1.937309E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used] solubility # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for KAIO2(aq) # # data source: [1997POK/HEL_b] # delfG0 = -264.38 + 2 H2O = -377.76 +/- 0.6 kcal/mol delfH0 = -274.98 + 2 H2O = -411.61 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 35.7 + 2 H2O = 69.1 +/- 5 cal/mol/K # # CpPrTr = 4.3 + 2 H2O = 40.3 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 31.139 + 2 H2O = 67.275 cm3/mol

- # mole vol.= 91.199 + 2 H2O = 07.279 cm/mol # mole wt.= 98.0786 + 2 H2O = 134.1092 g/mol
- # 110le wt.= 90.0700 + 21120 = 134.1092 g/1101

date: 7.Sep.2015 1 K+ + 1 Br- = 1 KBr log k -1.7372 # +/- 0.4 delta h 2.99 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 6.819450E+2 1.058648E-1 -3.842045E+4 -2.471950E+2 2.247287E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1988OEL/HEL][1997SVE/SHO] # delfG0 = -90.01 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -86.32 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 47.5 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -8.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 46.002 cm3/mol # mole wt.= 119.0023 g/mol # date: 13.Sep.1997 1 K+ + 1 Cl- = 1 KCl log k -1.7512 # +/- 0.4 delta h 2.80 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 7.624407E+2 1.157495E-1 -4.382406E+4 -2.754679E+2 2.658809E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1997POK/HEL_a] # delfG0 = -96.50 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -97.40 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 39.1 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 11.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 40.083 cm3/mol # mole wt.= 74.5510 g/mol # date: 15.Sep.1997 1 K+ + 1 HCO3- - 1 H+ = 1 KCO3log_k -11.2311 # +/- 0.4 delta_h 7.91 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 3.065401E+1 1.888922E-3 -1.506052E+3 -1.385788E+1 -2.762846E+5 llnl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 2 [estimated delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [Unpublished] # delfG0 = -192.47 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -217.26 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 22.8 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -59.7 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 12.130 cm3/mol # mole wt.= 99.1072 g/mol # date: 26.May.2015 1 K+ + 1 H4SiO4 - 2 H+ = 1 KH2SiO4log_k -23.4699 # +/- 0.5 delta h 17.54 kcal/mol # +/- 1.7 analytical_expression -3.139767E+2 -6.491843E-2 1.317607E+4 1.128941E+2 -1.215746E+6 llnl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 2 [estimated delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for KSiO3-# data source: [Unpublished] # delfG0 = -291.71 + 1 H2O = -348.40 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -323.56 + 1 H2O = -391.88 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 2.2 + 1 H2O = 18.9 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -56.5 + 1 H2O = -38.4 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= -6.355 + 1 H2O = 11.713 cm3/mol

mole wt.= 115.1820 + 1 H2O = 133.1973 g/mol date: 25.May.2015 1 K+ + 1 H4SiO4 - 1 H+ = 1 KH3SiO4 log k -10.0046 # +/- 0.5 delta h 8.92 kcal/mol # +/- 1.7 analytical_expression 3.991716E+2 4.586118E-2 -2.532726E+4 -1.426534E+2 1.340943E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 2 [estimated delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for KHSiO3 # # data source: [Unpublished] # delfG0 = -310.08 + 1 H2O = -366.77 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -332.18 + 1 H2O = -400.50 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 34.9 + 1 H2O = 51.6 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -6.0 + 1 H2O = 12.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 24.331 + 1 H2O = 42.399 cm3/mol # mole wt.= 116.1899 + 1 H2O = 134.2052 g/mol # date: 25.May.2015 1 K+ + 1 HCO3- = 1 KHCO3 log_k -0.8664 # +/- 0.4 delta_h 1.43 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 6.848301E+2 1.030937E-1 -3.753384E+4 -2.483072E+2 2.121934E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 2 [estimated delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [Unpublished] # delfG0 = -206.61 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -223.74 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 48.5 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -9.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 33.912 cm3/mol # mole wt.= 100.1151 g/mol # date: 26.May.2015 1 K+ + 1 SO4-2 + 1 H+ = 1 KHSO4 log_k -1.4953 # +/- 0.4 delta_h 10.27 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 1.441864E+3 2.262735E-1 -8.464836E+4 -5.197647E+2 5.263452E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 3 [delfG0 from log K data] for K+ + HSO4- = KHSO4 extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # # data source: [1997SVE/SHO] # delfG0 = -243.40 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -267.40 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 55.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 57.7 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 53.771 cm3/mol # mole wt.= 136.1698 g/mol # date: 17.Sep.1997 1 K+ + 1 l- = 1 Kl log_k -1.5980 # +/- 0.5 delta h 2.04 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 5.741160E+2 9.282031E-2 -3.156712E+4 -2.093701E+2 1.827555E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1997SVE/SHO] # delfG0 = -77.74 +/- 0.6 kcal/mol # # delfH0 = -71.83 +/- 1.6 kcal/mol

- # S0PrTr = 49.2 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = -5.8 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 59.003 cm3/mol # mole wt.= 166.0028 g/mol # date: 6.Sep.2015 1 K+ + 1 H2O -1 H+ = 1 KOH log_k -14.8930 # +/- 0.2 delta_h 16.49 kcal/mol # +/- 1.5 analytical_expression 1.460396E+2 1.658912E-2 -1.173073E+4 -5.299512E+1 4.088297E+5 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # charge.0.01 - 500 deg C glag: 3 [delfG0 from log K data] for K+ + OH- = KOH # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1997POK/HEL_b] # delfG0 = -103.88 +/- 0.3 kcal/mol # delfH0 = -112.10 +/- 1.5 kcal/mol # S0PrTr = 28.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 1.3 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 14.139 cm3/mol # mole wt.= 56.1056 g/mol # date: 6.Sep.2015 1 K+ + 1 SO4-2 = 1 KSO4log_k 0.8796 # +/- 0.4 delta_h 0.69 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 8.757565E+2 1.367673E-1 -4.933165E+4 -3.169384E+2 3.026556E+6 llnl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1953BEL/GEO][1963QUI/FRA][1968TRU/HOS][1997SVE/SHO] # delfG0 = -246.64 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -276.98 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 35.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -10.8 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 27.464 cm3/mol # mole wt.= 135.1619 g/mol # date: 12.Sep.1997 1 Li+ + 1 Cl- = 1 LiCl log_k -1.5129 # +/- 0.4 delta_h 0.81 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 7.973306E+02 1.251875E-01 -4.474338E+04 -2.895654E+02 2.703095E+06 gamma 3 0.041 grantia 5 0.041
 -Range: 0.01 - 300 deg C
 # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown
 extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1988OEL/HEL][1997SVE/SHO] # delfG0 = -99.25 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -105.68 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 13.1 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 20.3 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 28.012 cm3/mol # mole wt.= 42.3937 a/mol # date: 30.May.2016 1 Li+ + 1 H2O - 1 H+ = 1 LiOH log_k -13.6396 #+/- 0.06 delta_h 13.4 kcal/mol # +/- 2 analytical expression 1.796008E+02 2.407322E-02 -1.221740E+04 -6.635977E+01 4.232047E+05 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1981BAE/MES][1997SHO/SAS]

delfG0 = -108.015 +/- 0.08 kcal/mol

delfH0 = -121.5 +/- 2 kcal/mol

S0PrTr = 1.9 +/- 7 cal/mol/K

CpPrTr = 6.8 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 3.809 cm3/mol # mole wt.= 23.9483 g/mol # date: 30.May.2016 1 Mg+2 + 1 Cl- = 1 MgCl+ log_k -0.7726 #+/- 0.5 delta h 1.18 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 8.628605E+2 1.353543E-1 -4.943464E+4 -3.123982E+2 3.095362E+6 lini gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982MAJ/STU][1997SVE/SHO] delfG0 = -138.830 +/- 0.67 kcal/mol # delfH0 = -150.12 +/- 1.6 kcal/mol # # S0PrTr = -19.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 25.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 1.002 cm3/mol # mole wt.= 59.7577 g/mol # date: 7.Sep.2015 1 HCO3- + 1 Mg+2 - 1 H+ = 1 MgCO3 log_k -7.3499 # +/- 0.5 delta_h 5.70 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 8.744119E+2 1.368261E-1 -4.718455E+4 -3.201598E+2 2.481298E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Mg+2 + CO3-2 = MgCO3 # # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1974REA/LAN][1977SIE/HOS][1997SVE/SHO] # # delfG0 = -238.76 +/- 0.6 kcal/mol delfH0 = -270.57 +/- 1.6 kcal/mol ± S0PrTr = -24.0 +/- 5 cal/mol/K ± # CpPrTr = -27.4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -18.168 cm3/mol # mole wt.= 84.3142 g/mol # date: 17.Sep.1997 1 Mg+2 + 1 F- = 1 MgF+ log_k 1.9080 # +/- 0.04 delta_h -0.198 kcal/mol # +/- 0.43 analytical expression 9.569223E+2 1.484441E-1 -5.490737E+4 -3.453034E+2 3.494852E+6 Inl gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1979RIC/HOL][1997SVE/SHO] # # delfG0 = -178.448 +/- 0.31 kcal/mol delfH0 = -191,715 +/- 0.31 kcal/mol ± # S0PrTr = -28.070 +/- 3.17 cal/mol/K # CpPrTr = 39.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -17.767 cm3/mol # mole wt.= 43.3034 g/mol # date: 6.Sep.2015 + 1 Mg+2 + 1 H4SiO4 - 2 H+ = + 1 MgH2SiO4 log_k -17.6315 # +/- 0.5 delta h 18.83 kcal/mol # +/- 1.7 analytical_expression 7.453098E+2 1.020503E-1 -4.727705E+4 -2.683970E+2 2.607376E+6 gamma 4 0.41 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Mg+2 + H2SiO4-2 = MgH2SiO4 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1974SAN/SCH][1997SVE/SHO][Unpublished] # delfG0 = -340.67 + 1 H2O = -397.36 +/- 0.5 kcal/mol

delfH0 = -373.36 + 1 H2O = -441.68 +/- 1.6 kcal/mol

S0PrTr = -23.8 + 1 H2O = -7.1 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 20.4 + 1 H2O = 38.4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -38.900 + 1 H2O = -20.832 cm3/mol # mole wt.= 100.3887 + 1 H2O = 118.4039 g/mol # date: 10.Aug.2017 1 Mg+2 + 1 H4SiO4 - 1 H+ = 1 MgH3SiO4+ log_k -8.4983 # +/- 0.3 delta_h 6.36 kcal/mol # +/- 1.7 analytical expression 5.495207E+2 6.909036E-2 -3.460123E+4 -1.963803E+2 2.077070E+6 lini gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Mg+2 + H3SiO4- = MgH3SiO4+ # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for MgHSiO3+ # data source: [1974SAN/SCH][1997SVE/SHO][Unpublished] # delfG0 = -353.130 + 1 H2O = -409.818 +/- 0.47 kcal/mol # delfH0 = -385.83 + 1 H2O = -454.15 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -23.8 + 1 H2O = -7.1 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 20.4 + 1 H2O = 38.4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -9.824 + 1 H2O = 8.244 cm3/mol # mole wt.= 101.3966 + 1 H2O = 119.4119 g/mol # date: 9.Aug.2017 1 Mg+2 + 1 HCO3- = 1 MgHCO3+ log_k 1.0357 # +/- 0.5 delta_h 0.52 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 8.646079E+2 1.353258E-1 -5.005526E+4 -3.120750E+2 3.215727E+6 llnl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1990SVE][1997SVE/SHO] # delfG0 = -250.20 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -275.75 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -3.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 63.8 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 5.297 cm3/mol # mole wt.= 85.3221 g/mol # date: Jan.1991 1 Mg+2 + 1 H2O - 1 H+ = 1 MgOH+ log_k -11.6795 # +/- 0.05 delta h 15.09 kcal/mol # +/- 1.3 analytical_expression 2.313324E+2 3.291254E-2 -1.716398E+4 -8.300822E+1 9.015843E+5 lini gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1997PAL/WES][1997SHO/SAS] # delfG0 = -149.259 +/- 0.27 kcal/mol # delfH0 = -164.59 +/- 1.3 kcal/mol # S0PrTr = -19.1 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 30.9 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 1.642 cm3/mol # mole wt.= 41.3123 g/mol # date: 6.Sep.2015 1 Mg+2 + 1 SO4-2 = 1 MgSO4 log k 2.4153 # +/- 0.3 delta_h 4.7 kcal/mol # +/- 2 analytical_expression 1.701463E+3 2.595822E-1 -9.261592E+4 -6.160364E+2 5.202501E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C

gflag: 1 [reported delfG0 used]

data source: [1982WAG/EVA]

delfG0 = -289 73 +/- 0 2 kcal/mol

extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL]

delfH0 = -324.1 +/- 2 kcal/mol S0PrTr = -1.7 +/- 2 cal/mol/K ± # CpPrTr = -68.7 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -7.858 cm3/mol # mole wt.= 120.3686 g/mol # date: 7.Sep.2015 1 Mn+2 + 1 Cl- = 1 MnCl+ log_k -0.1385 # +/- 0.5 delta h 4.55 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 8.810328E+02 1.404336E-01 -5.040434E+04 -3.186945E+02 3.075751E+06 lini gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1997SVE/SHO] # # delfG0 = -86.29 +/- 0.6 kcal/mol delfH0 = -88.29 +/- 1.6 kcal/mol ± # S0PrTr = 12.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 25.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 6.627 cm3/mol # mole wt.= 90.3907 g/mol # date: 17.Sep.1997 1 Mn+2 + 1 F- = 1 MnF+ log_k 0.8803 # +/- 0.7 delta h 0.60 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 9.089449E+02 1.428560E-01 -5.163053E+04 -3.288635E+02 3.223324E+06 Inl gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1997SVE/SHO] # # delfG0 = -123.64 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -132.45 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -13.3 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 29.5 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -12.684 cm3/mol # mole wt.= 73.9365 g/mol # date: 1.Jun.2016 1 Mn+2 + 1 H2O - 1 H+ = 1 MnOH+ log_k -10.5895 # +/- 0.08 delta h 14.41 kcal/mol # +/- 1.0 analytical expression 2.034580E+02 3.006961E-02 -1.395736E+04 -7.386204E+01 5.837535E+05 lini_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1976BAE/MES][1981BAE/MES][1997SHO/SAS] # # delfG0 = -97.341 +/- 0.06 kcal/mol # delfH0 = -106.81 +/- 1.0 kcal/mol # S0PrTr = 0.43 +/- 3.4 cal/mol/K # CpPrTr = 8.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -11.964 cm3/mol # mole wt.= 71.9454 g/mol # date: 31.May.2016 1 Mn+2 + 2 H2O - 2 H+ = 1 Mn(OH)2 log_k -22.2011 # +/- 0.7 delta_h 29.38 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 3.250298E+02 4.915557E-02 -2.262828E+04 -1.190729E+02 7.685171E+05 gamma 3 0.041 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 2 [estimated delfG0 used], stability relations extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for MnO(aq)

- # data source: [1976BAE/MES][1997SHO/SAS]
 - uala source. [19/06AE/MES][199/5HO/SAS]

delfG0 = -81.50 + 1 H2O = -138.19 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -91.84 + 1 H2O = -160.16 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -2.5 + 1 H2O = 14.2 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -12.7 + 1 H2O = 5.3 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -13.091 + 1 H2O = 4.977 cm3/mol # mole wt.= 70.9374 + 1 H2O = 88.9527 g/mol # date: 1.lun 2016 1 Mn+2 + 3 H2O - 3 H+ = 1 Mn(OH)3log_k -34.7998 # +/- 0.7 delta h 39.63 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression -3.174437E+02 -5.370934E-02 9.143265E+03 1.136340E+02 -1.172170E+06 lini gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 2 [estimated delfG0 used], stability relations # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for HMnO2-# data source: [1976BAE/MES][1997SHO/SAS] # delfG0 = -121.00 + 1 H2O = -177.69 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -149.90 + 1 H2O = -218.22 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -9.1 + 1 H2O = 7.6 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -3.1 + 1 H2O = 14.9 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -10.241 + 1 H2O = 7.827 cm3/mol # mole wt.= 87.9448 + 1 H2O = 105.9601 g/mol # date: 12.Sep.1997 1 Mn+2 + 4 H2O - 4 H+ = 1 Mn(OH)4-2 log_k -48.2871 # +/- 0.1 delta h 56.23 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression -1.056880E+03 -1.705757E-01 4.833174E+04 3.806099E+02 -3.950748E+06 llnl_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown
 # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for MnO2-2
 # data source: [1976BAE/MES][1997SHO/SAS] # delfG0 = -102.60 + 2 H2O = -215.98 +/- 0.7 kcal/mol # delfH0 = -133.34 + 2 H2O = -269.97 +/- 1.7 kcal/mol # S0PrTr = -15.2 + 2 H2O = 18.2 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -71.1 + 2 H2O = -35.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -14.053 + 2 H2O = 22.083 cm3/mol # mole wt.= 86.9368 + 2 H2O = 122.9674 g/mol # date: 12.Sep.1997 1 Mn+2 + 1 SO4-2 = 1 MnSO4 log_k 1.9131 # +/- 0.7 delta h 2.35 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 1.725942E+03 2.664408E-01 -9.554983E+04 -6.249487E+02 5.635236E+06 Ilnl gamma 3 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1981TUR/WHI][1988WHE/CAR][1997SVE/SHO] # delfG0 = -235.64 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -267.95 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 5.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -20.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 2.812 cm3/mol # mole wt.= 151.0016 g/mol # date: 1.Jun.2016 + 2 Na+ + 1 H4SiO4 - 2 H+ = + 1 Na2H2SiO4 log k -23.2588 # +/- 0.5 delta h 11.97 kcal/mol # +/- 1.7 analytical expression 5.775866E+2 6.704911E-2 -3.456161E+4 -2.112125E+2 1.574685E+6

gamma 3 0.41

gflag: 2 [estimated delfG0 used]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] for Na2SiO3(aq)

-Range: 0 - 300 oC

data source: [Unpublished] # delfG0 = -349.670 + 1 H2O = -406.358 +/- 0.60 kcal/mol delfH0 = -383.74 + 1 H2O = -452.06 +/- 1.6 kcal/mol # # S0PrTr = -11.7 + 1 H2O = 5.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -46.7 + 1 H2O = -28.7 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -24.024 + 1 H2O = -5.956 cm3/mol # mole wt.= 122.0633 + 1 H2O = 140.0785 g/mol # date: 17.Aug.2017 1 Na+ + 1 Al+3 + 4 H2O - 4 H+ = 1 NaAl(OH)4 log_k -23.6244 # +/- 0.5 delta h 45.49 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 7.311367E+2 1.125685E-1 -4.967809E+4 -2.619768E+2 2.359405E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for NaAlO2(aq) # data source: [1995POK/HEL] # # delfG0 = -260.28 + 2 H2O = -373.66 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -277.26 + 2 H2O = -413.89 +/- 1.6 kcal/mol S0PrTr = 11.1 + 2 H2O = 44.5 +/- 5 cal/mol/K # # CpPrTr = 41.1 + 2 H2O = 77.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 17.316 + 2 H2O = 53.452 cm3/mol # mole wt.= 81.9701 + 2 H2O = 118.0007 g/mol # date: 6.Sep.2015 1 B(OH)3 + 1 Na+ + 1 H2O - 1 H+ = 1 NaB(OH)4 log_k -8.9711 # +/- 0.26 delta h 3.760 kcal/mol # +/- 0.53 analytical_expression -6.804376E+0 5.794819E-3 1.307688E+3 -2.141505E+0 -2.651132E+5 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1995POK/HEL] # ± # # delfG0 = -338.580 +/- 0.43 kcal/mol # delfH0 = -378.810 +/- 0.47 kcal/mol S0PrTr = 39.20 +/- 2.8 cal/mol/K # # CpPrTr = 35.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 32.857 cm3/mol # mole wt.= 101.8301 g/mol # date: 20.Jan.1998 1 Na+ + 1 Br- = 1 NaBr log k -1.3568 # +/- 0.4 delta h 1.64 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 8.060572E+2 1.231674E-1 -4.560855E+4 -2.917638E+2 2.736308E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # # data source: [1988OEL/HEL][1997SVE/SHO] delfG0 = -85.61 +/- 0.6 kcal/mol # # delfH0 = -84.83 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 34.1 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 8.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 32.062 cm3/mol # mole wt.= 102.8938 g/mol # date: 13.Sep.1997 1 Na+ + 1 Cl- = 1 NaCl log_k -0.7770 # +/- 0.4 delta h 1.21 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 7.261796E+2 1.143050E-1 -4.029185E+4 -2.638107E+2 2.389738E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown

extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL]
data source: [1992SHO/OEL][1995POK/HEL][1997SVE/SHO] # delfG0 = -92.91 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -96.16 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 28.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 8.5 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 24.012 cm3/mol # mole wt.= 58.4425 g/mol # date: 29.Apr.1997 1 Na+ + 1 HCO3- - 1 H+ = 1 NaCO3log_k -9.1582 # +/- 0.21 delta h 5.69 kcal/mol # +/- 1.5 analytical_expression -1.153749E+2 -1.009807E-2 8.593780E+3 3.656871E+1 -8.965683E+5 lini gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1961GAR/TOM][1970BUT/HUS][1976LAR/SOL][1998CAP/HEF][2006CRE/DeS][2013STE/BEN] # delfG0 = -190.379 +/- 0.29 kcal/mol # delfH0 = -216.64 +/- 1.5 kcal/mol # S0PrTr = 14.7 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -51.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -0.367 cm3/mol # mole wt.= 82.9990 g/mol # date: 25.May.2015 1 Na+ + 1 F- = 1 NaF log k -0.9976 # +/- 0.15 delta_h 1.72 kcal/mol # +/- 1.5 analytical expression 8.024033E+2 1.249987E-1 -4.466035E+4 -2.911978E+2 2.637484E+6 gamma 3 0.041 granting 5 0.041
 -Range: 0.01 - 300 deg C
 # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown
 extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1979RIC/HOL][1997SVE/SHO] # delfG0 = -128.570 +/- 0.26 kcal/mol # delfH0 = -135.86 +/- 1.5 kcal/mol # S0PrTr = 12.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 11.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 5.722 cm3/mol # mole wt.= 41.9882 g/mol # date: 13.Sep.1997 + 1 Na+ + 1 H4SiO4 - 2 H+ = + 1 NaH2SiO4log_k -23.0455 # +/- 1.6 delta h 12.04 kcal/mol # +/- 2.7 analytical_expression -2.265699E+2 -5.371924E-2 7.494012E+3 8.150915E+1 -6.471007E+5 Ilnl_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 2 [estimated delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] for NaSiO3-# data source: [Unpublished] # delfG0 = -287.37 + 1 H2O = -344.06 +/- 2.2 kcal/mol # delfH0 = -326.22 + 1 H2O = -394.54 +/- 2.7 kcal/mol # S0PrTr = -24.4 + 1 H2O = -7.7 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -22.1 + 1 H2O = -4.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -21.380 + 1 H2O = -3.312 cm3/mol # mole wt.= 99.0735 + 1 H2O = 117.0887 g/mol # date: 17.Aug.2017 + 1 Na+ + 1 H4SiO4 - 1 H+ = + 1 NaH3SiO4 log_k -8.2168 # +/- 1.5 delta h 5.1 kcal/mol # +/- 2 analytical_expression 4.839499E+2 5.730148E-2 -2.991995E+4 -1.730511E+2 1.716070E+6 gamma 3 0.41

-Range: 0 - 300 oC

gflag: 3 [delfG0 from log K data] # extrapolation algorithm: OptimB [2015SHV], SUPCRT92 [1992JOH/OEL] ± data source: [1974SEW][Unpublished] # # delfG0 = -307.6 + 1 H2O = -364.3 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -333.2 + 1 H2O = -401.5 +/- 2 kcal/mol S0PrTr = 20.0 + 1 H2O = 36.7 +/- 5 cal/mol/K # # CpPrTr = 11.0 + 1 H2O = 29.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 12.978 + 1 H2O = 31.046 cm3/mol # mole wt.= 100.0814 + 1 H2O = 118.0966 g/mol # date: 09.Aug.2017 1 Na+ + 1 HCO3- = 1 NaHCO3 log_k 0.1371 # +/- 0.2 delta h -0.25 kcal/mol # +/- 1.5 analytical expression 4.227350E+2 8.326296E-2 -1.963518E+4 -1.586354E+2 9.742483E+5 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # # extrapolation algorithm: OptimB [2015SHV], SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1971NAK][1970BUT/HUS][2006CRE/DeS][2013STE/BEN] delfG0 = -203.06 +/- 0.2 kcal/mol # # delfH0 = -222.58 +/- 1.5 kcal/mol # S0PrTr = 37.3 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -0.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 23.632 cm3/mol # mole wt.= 84.0069 g/mol # date: 25.May.2015 1 Na+ + 1 SO4-2 + 1 H+ = 1 NaHSO4 log_k -1.2718 # +/- 0.4 delta h 9.21 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 1.620513E+3 2.475544E-1 -9.507917E+4 -5.831905E+2 5.899399E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 2 [estimated delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [Unpublished] # delfG0 = -238.79 +/- 0.6 kcal/mol # # delfH0 = -265.62 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 43.5 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 55.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 42.450 cm3/mol # mole wt.= 120.0613 g/mol # date: 25.May.2015 1 Na+ + 1 I- = 1 Nal log k -1.5400 # +/- 0.5 delta h 1.93 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 6.563207E+2 1.038479E-1 -3.662911E+4 -2.386330E+2 2.178916E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # data source: [1988OEL/HEL][1997SVE/SHO] delfG0 = -72.90 +/- 0.6 kcal/mol # # delfH0 = -69.10 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 37.7 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 10.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 43.001 cm3/mol # mole wt.= 149.8942 g/mol # date: 8.Sep.2015 1 Na+ + 1 H2O - 1 H+ = 1 NaOH log k -14.7911 #+/- 0.4 delta h 12.82 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 5.858656E+2 8.644320E-2 -3.593373E+4 -2.133924E+2 1.965868E+6 gamma 3 0.041

-Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1995POK/HEL] # delfG0 = -99.10 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -112.93 + -1.6 kcal/mol # S0PrTr = 6.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 34.7 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -0.175 cm3/mol # mole wt.= 39.9971 g/mol # date: 6.Sep.2015 1 Na+ + 1 SO4-2 = 1 NaSO4log_k 0.9229 # +/- 0.2 delta h -0.65 kcal/mol # +/- 0.5 analytical expression 9.088422E+2 1.394306E-1 -5.179274E+4 -3.283107E+2 3.253984E+6 lini gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data], potentiometry for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1995POK/SCH] # delfG0 = -241.78 +/- 0.3 kcal/mol # delfH0 = -275.48 +/- 0.5 kcal/mol # S0PrTr = 20.44 +/- 2.0 cal/mol/K # CpPrTr = 5.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 18.674 cm3/mol # mole wt.= 119.0534 g/mol # date: 20.Jan.1998 1 NH4+ - 1 H+ = 1 NH3 log k -9.2410 # +/- 0.08 delta h 12.455 kcal/mol # +/- 0.08 analytical_expression 4.111678E+1 8.386266E-3 -4.680225E+3 -1.550224E+1 1.065197E+5 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1972VAN/KIN][1989SHO/HEL] # delfG0 = -6.383 +/- 0.08 kcal/mol # delfH0 = -19.440 +/- 0.05 kcal/mol # S0PrTr = 25.770 +/- 0.09 cal/mol/K # CpPrTr = 18.4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 24.446 cm3/mol # mole wt.= 17.0306 a/mol # date: 13.Jul.1987 1 Ni+2 + 1 Cl- = 1 NiCl+ log_k -0.9962 # +/- 1.5 delta_h 1.43 kcal/mol # +/- 2.6 analytical_expression 8.235528E+02 1.305774E-01 -4.660641E+04 -2.988110E+02 2.864360E+06 llnl_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1986SEW/RUA][1997SVE/SHO] # delfG0 = -40.92 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -51.40 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -17.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 8.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -6.878 cm3/mol # mole wt.= 94.1461 g/mol # date: 1.Jun.2016 1 Ni+2 + 1 F- = 1 NiF+ log_k 1.1200 # +/- 1.5

log_K 1.120U # +/-1.5 delta_h 0.71 kcal/mol # +/-2.6 analytical_expression 9.039893E+02 1.411350E-01 -5.107232E+04 -3.269766E+02 3.149241E+06

llnl_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1981TUR/WHI][1997SVE/SHO] # delfG0 = -79.77 +/- 0.6 kcal/mol # # delfH0 = -92.32 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -26.4 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 12.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -26.119 cm3/mol # mole wt.= 77.6918 g/mol # date: 1.Jun.2016 1 Ni+2 + 2 H2O - 2 H+ = 1 Ni(OH)2 log k -20.7058 # +/- 1.5 delta h 32.59 kcal/mol # +/- 2.6 analytical_expression 3.787464E+02 5.758340E-02 -2.861468E+04 -1.347157E+02 1.128760E+06 gamma 3 0.041 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for NiO(ag) # # data source: [1980TRE/LEB][1997SHO/SAS] delfG0 = -39.34 + 1 H2O = -96.03 +/- 0.6 kcal/mol # # delfH0 = -48.63 + 1 H2O = -116.95 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 25.0 + 1 H2O = 41.7 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 10.0 + 1 H2O = 28.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -23.291 + 1 H2O = -5.223 cm3/mol # mole wt.= 74.6928 + 1 H2O = 92.7081 g/mol # date: 1.Jun.2016 1 Ni+2 + 3 H2O - 3 H+ = 1 Ni(OH)3log_k -31.0028 # +/- 1.5 delta_h 30.76 kcal/mol # +/- 2.6 analytical_expression -2.266576E+02 -3.868023E-02 3.005095E+03 8.143345E+01 -3.901963E+05 lini gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for HNiO2-# # data source: [1980TRE/LEB][1997SHO/SAS] # delfG0 = -81.98 + 1 H2O = -138.67 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -118.76 + 1 H2O = -187.08 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -36.0 + 1 H2O = -19.3 +/- 5 cal/mol/K CpPrTr = 48.2 + 1 H2O = 66.2 +/- 5 cal/mol/K # # mole vol.= -24.863 + 1 H2O = -6.795 cm3/mol # mole wt.= 91.7001 + 1 H2O = 109.7154 g/mol # date: 1.Jun.2016 1 Ni+2 + 4 H2O - 4 H+ = 1 Ni(OH)4-2 log_k -44.0357 # +/- 1.5 delta h 47.68 kcal/mol # +/- 2.6 analytical_expression -9.879253E+02 -1.584462E-01 4.331560E+04 3.565171E+02 -3.228785E+06 Inl gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 2 [estimated delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for NiO2-2 # data source: [1976BAE/MES][1997SHO/SAS] # # delfG0 = -64.20 + 2 H2O = -177.58 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -101.85 + 2 H2O = -238.48 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -38.9 + 2 H2O = -5.5 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -17.1 + 2 H2O = 18.9 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -26.963 + 2 H2O = 9.173 cm3/mol # mole wt.= 90.6922 + 2 H2O = 126.7228 g/mol # date: 1.Jun.2016 1 Ni+2 + 1 H2O - 1 H+ = 1 NiOH+ log_k -10.8028 # +/- 1.5 delta_h 13.56 kcal/mol # +/- 2.6

analytical_expression 2.252808E+02 3.395575E-02 -1.652549E+04 -8.121268E+01 9.044937E+05 llnl_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1964PER][1980TRE/LEB][1997SHO/SAS] # delfG0 = -52.85 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -67.66 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -18.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 31.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -20.352 cm3/mol # mole wt.= 75.7007 g/mol # date: 1.Jun.2016 1 H2O - 1 H+ = 1 OHlog_k -13.9951 # +/- 0.022 delta h 13.340 kcal/mol # +/- 0.027 analytical_expression -6.753940E+2 -1.079632E-1 3.495635E+4 2.437072E+2 -2.372756E+6 lini_gamma 3.5 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL]
 # data source: [1978COX][1988SHO/HEL] # delfG0 = -37.595 +/- 0.018 kcal/mol * # delfH0 = -54.977 +/- 0.011 kcal/mol # S0PrTr = -2.560 +/- 0.05 cal/mol/K # CpPrTr = -32.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol = -4 708 cm3/mol # mole wt.= 17.0073 g/mol # date: 29.Apr.1997 1 HPO4-2 - 1 H+ = 1 PO4-3 log_k -12.3218 # +/- 1.5 delta_h 3.5 kcal/mol # +/- 2 analytical_expression -7.589008E+2 -1.207851E-1 4.208110E+4 2.716933E+2 -2.740982E+6 lini gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS] # delfG0 = -243.5 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -305.3 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = -53.0 +/- 20 cal/mol/K # CpPrTr = -124.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -32.317 cm3/mol # mole wt.= 94.9714 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 Rb+ + 1 Br- = 1 RbBr log_k -1.2168 # +/- 0.4 delta_h 14.21 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 6.769650E+02 1.039530E-01 -3.796707E+04 -2.451296E+02 2.197416E+06 gamma 3 0.041 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1988OEL/HEL][1997SVE/SHO] # delfG0 = -91.01 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -85.74 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 54.2 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -19.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 49.004 cm3/mol # mole wt.= 165.3718 g/mol # date: 31.5.2016

1 Rb+ + 1 Cl- = 1 RbCl log_k -0.9595 # +/- 0.4

delta h 3.15 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 6.773334E+02 1.049225E-01 -3.768341E+04 -2.455317E+02 2.165701E+06 gamma 3 0.041 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # # data source: [1988OEL/HEL][1997SVE/SHO] # delfG0 = -97.87 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -96.80 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 48.6 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -20.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 41.604 cm3/mol # mole wt.= 120.9205 g/mol # date: 13.Sep.1997 1 Rb+ + 1 F- = 1 RbF log_k 0.9602 # +/- 0.4 delta h -39.78 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 7.504824E+02 1.153748E-01 -4.122052E+04 -2.718959E+02 2.410591E+06 gamma 3 0.041 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1988OEL/HEL][1997SVE/SHO] # delfG0 = -136.45 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -139.73 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 31.6 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -16.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 19.001 cm3/mol # mole wt.= 104.4662 g/mol # date: 31.5.2016 1 Rb+ + 1 I- = 1 Rbl log_k -0.9602 # +/- 0.4 delta_h 28.17 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 6.262538E+02 9.738965E-02 -3.478064E+04 -2.272817E+02 2.026188E+06 gamma 3 0.041 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # data source: [1988OEL/HEL][1997SVE/SHO] # delfG0 = -78.90 +/- 0.6 kcal/mol delfH0 = -71.72 +/- 1.6 kcal/mol # # S0PrTr = 56.3 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -17.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 64.001 cm3/mol # mole wt.= 212.3723 g/mol # date: 31.May.2016 1 Rb+ + 1 H2O - 1 H+ = 1 RbOH log_k -14.2113 # +/- 0.4 delta h 15.34 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 1.224908E+02 1.284575E-02 -9.134381E+03 -4.514091E+01 1.600622E+05 gamma 3 0.041 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # data source: [1985BAR/PAR][1997SHO/SAS] # delfG0 = -105.10 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -113 00 +/- 1 6 kcal/mol # S0PrTr = 32.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -27.5 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 20.710 cm3/mol # mole wt.= 102.4751 g/mol # date: 12.Sep.1997 2 HS- + 0.5 O2 - 1 H2O = 1 S2-2

log_k 33.2673 # +/- 1.5 delta_h -52.0 kcal/mol # +/- 4 analytical_expression -1.945080E+2 -2.885857E-2 2.319281E+4 6.789461E+1 -8.365385E+5 lini gamma 4 -mass_balance S(-2)2 # -Range: 0.01 - 300 deg C
gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # delfG0 = 19.0 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = 7.2 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 6.8 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -64.8 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 19.250 cm3/mol # mole wt.= 64.1320 g/mol # date: 3.Jul.1987 2 SO3-2 + 2 H+ - 1 H2O = 1 S2O5-2 log_k 9.5934 # +/- 3 delta h 3.48 kcal/mol # +/- 4.3 analytical expression 1.377777E+3 2.212945E-1 -7.757843E+4 -4.962779E+2 4.803875E+6 llnl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1952LAT][1988SHO/HEL] # delfG0 = -189.0 +/- 1 kcal/mol # delfH0 = -232.0 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 25.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -48.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 33.034 cm3/mol # mole wt.= 144.1290 a/mol # date: 11.Sep.1997 3 HS- + 1 O2 + 1 H+ - 2 H2O = 1 S3-2 log k 79.3915 # +/- 1.5 delta_h -116.0 kcal/mol # +/- 5 analytical_expression 3.629787E+2 5.935079E-2 6.461696E+3 -1.350393E+2 9.945068E+5 lini_gamma 4 -mass_balance S(-2)3 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # delfG0 = 17.6 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = 6.2 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 15.8 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -57.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 28.290 cm3/mol # mole wt.= 96.1980 g/mol # date: 3.Jul.1987 3 SO3-2 - 2 H2O - 0.5 O2 + 4 H+ = 1 S3O6-2 log_k -6.2317 # +/- 4 delta h 38.6 kcal/mol # +/- 6 analytical_expression 3.043631E+03 4.797069E-01 -1.805081E+05 -1.095134E+03 1.087729E+07 llnl_gamma 4 -mass_balance S(+4)3 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1952LAT][1988SHO/HEL] # delfG0 = -229.0 +/- 1 kcal/mol

- # delfH0 = -279.0 +/- 2 kcal/mol
- # S0PrTr = 33.0 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = -43.2 +/- 5 cal/mol/K
- # mole vol.= 41.071 cm3/mol

mole wt.= 192.1944 g/mol ± date: 11.Sep.1997 4 HS- + 1.5 O2 + 2 H+ - 3 H2O = 1 S4-2 log k 125.2959 # +/- 1.6 delta h -179.7 kcal/mol # +/- 6 analytical_expression 8.266005E+2 1.364294E-1 -4.407730E+3 -3.049451E+2 2.432668E+6 lini_gamma 4 -mass_balance S(-2)4 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used] # # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # # delfG0 = 16.5 +/- 2 kcal/mol delfH0 = 5.5 +/- 2 kcal/mol # # S0PrTr = 24.7 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -50.4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 37.232 cm3/mol # mole wt.= 128.2640 g/mol # date: 3.Jul.1987 6 H+ + 4 SO3-2 - 3 H2O - 1.5 O2 = 1 S4O6-2 log_k -38.3860 # +/- 6 delta h 105.7 kcal/mol # +/- 8 analytical_expression 4.489279E+3 7.229966E-1 -2.753440E+5 -1.616362E+3 1.598792E+7 lini gamma 4 -mass_balance S(+4)4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] # # delfG0 = -248.7 +/- 2 kcal/mol delfH0 = -292.6 +/- 2 kcal/mol # # S0PrTr = 61.5 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -26.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 55.803 cm3/mol # mole wt.= 224.2604 g/mol # date: 11.Sep.1997 2 O2 + 3 H+ + 5 HS- - 4 H2O = 1 S5-2 log_k 170.9803 # +/- 2 delta_h -243.1 kcal/mol # +/- 8 analytical_expression 1.350508E+3 2.208629E-1 -1.908114E+4 -4.961424E+2 4.114681E+6 llnl_gamma 4 -mass_balance S(-2)5 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1988SHO/HEL] delfG0 = 15.7 +/- 2 kcal/mol # # delfH0 = 5.1 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 33.6 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -43.3 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 46.173 cm3/mol # mole wt.= 160.3300 g/mol # date: 3.Jul.1987 8 H+ + 5 SO3-2 - 4 H2O - 2.5 O2 = 1 S5O6-2 log k -99.4208 # +/- 7 delta h 198.0 kcal/mol # +/- 10 analytical expression 5.915925E+3 9.541592E-1 -3.762404E+5 -2.132142E+3 2.114968E+7 lini gamma 4 -mass balance S(+4)5 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # data source: [1952LAT][1988SHO/HEL]

delfG0 = -229.0 +/- 1 kcal/mol # delfH0 = -281.0 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 40.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -39.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 44.703 cm3/mol # mole wt.= 256.3264 g/mol # date: 11.Sep.1997 1 NO3- + 1 H+ + 1 HS- + 1 CH4 - 3 H2O = 1 SCNlog_k 85.0457 # +/- 0.6 delta h -112.39 kcal/mol # +/- 2.7 analytical_expression 3.561145E+2 6.314090E-2 6.294808E+3 -1.304233E+2 1.041353E+6 lini gamma 3.5 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1997SHO/SAS] # delfG0 = 22.16 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = 18.27 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 34.5 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -9.5 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 35.362 cm3/mol # mole wt.= 58.0837 g/mol # date: 1.Sep.1997 1 H4SiO4 + 4 H+ + 6 F- - 4 H2O = 1 SiF6-2 log_k 26.0250 # +/- 2 delta h -14.2 kcal/mol # +/- 2 analytical_expression 3.274351E+3 5.004669E-1 -1.808950E+5 -1.179244E+3 1.130126E+7 llnl_gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # grag. FiepOrted to Construct a strain a s # delfG0 = -525.7 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -571.0 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 29.2 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = -46.8 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 41.753 cm3/mol # mole wt.= 142.0759 g/mol # date: 16.Feb.1988 1 SO3-2 + 2 H+ - 1 H2O = 1 SO2 log_k 9.0656 # +/- 1.47 delta h 6.389 kcal/mol # +/- 2.00 analytical_expression 1.430269E+3 2.314208E-1 -8.202020E+4 -5.145213E+2 5.159558E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1982WAG/EVA][1989SHO/HEL] # delfG0 = -71.980 +/- 0.02 kcal/mol # delfH0 = -77.194 +/- 0.02 kcal/mol # S0PrTr = 38.7 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 46.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 38.576 cm3/mol # mole wt.= 64.0648 g/mol # date: 13.Jul.1987 1 Sr+2 + 1 Cl- = 1 SrCl+ log_k -0.2485 # +/- 0.5 delta_h 1.81 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 7.761694E+2 1.257252E-1 -4.351560E+4 -2.819925E+2 2.650763E+6 lini gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C

- # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown
- # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL]

data source: [1982MAJ/STU][1997SVE/SHO]
delfG0 = -165.80 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -169 79 +/- 1 6 kcal/mol # S0PrTr = 11.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 11.9 +/- 5 cal/mol/K # mole vol = 6.293 cm3/mol # mole wt.= 123.0727 g/mol # date: 17.Sep.1997 1 Sr+2 + 1 HCO3- - 1 H+ = 1 SrCO3 log_k -7.4635 # +/- 0.5 delta_h 7.95 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 8.108848E+2 1.272020E-1 -4.414518E+4 -2.965870E+2 2.282113E+6 gamma 3 0.041 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Sr+2 + CO3-2 = SrCO3 extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # data source: [1984BUS/PLU][1997SVE/SHO] # # delfG0 = -264.86 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -288.62 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 8.5 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -32.1 + -5 cal/mol/K # mole vol.= -15.228 cm3/mol # mole wt.= 147.6292 g/mol # date: 17.Sep.1997 1 Sr+2 + 1 F- = 1 SrF+ log_k 0.1393 # +/- 0.05 delta h 1.15 kcal/mol # +/- 1.5 analytical_expression 8.179498E+2 1.303202E-1 -4.605408E+4 -2.966463E+2 2.829559E+6 Inl gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] data source: [1982MAJ/STU][1997SVE/SHO] # ± # # delfG0 = -202.290 +/- 0.25 kcal/mol # delfH0 = -210.67 +/- 1.5 kcal/mol SOPrTr = -6.2 + / - 5 cal/mol/K# # CpPrTr = 16.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -12.988 cm3/mol # mole wt.= 106.6184 g/mol # date: 17.Sep.1997 1 Sr+2 + 1 H2O - 1 H+ = 1 SrOH+ log k -13.3024 # +/- 0.2 delta h 19.79 kcal/mol # +/- 1.5 analytical expression 1.785133E+2 2.548616E-2 -1.327835E+4 -6.453575E+1 4.276283E+5 lini gamma 4 # -Range: 0.01 - 300 deg C # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1976BAE/MES][1997SVE/SHO] delfG0 = -173.30 +/- 0.3 kcal/mol # # delfH0 = -180.20 +/- 1.5 kcal/mol # S0PrTr = 14.6 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -7.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 7.099 cm3/mol # mole wt.= 104.6273 g/mol # date: 12.Sep.1997 1 Zn+2 + 1 Cl- = 1 ZnCl+ log_k 0.1986 # +/- 0.4 delta h 10.34 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 9.419245E+02 1.484685E-01 -5.459551E+04 -3.391262E+02 3.223665E+06 lini gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC

gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown

extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL]
data source: [1986RUA/SEW][1997SVE/SHO] # delfG0 = -66.85 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -66.25 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 23.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 19.9 +/- 5 cal/mol/K # mole vol = -1 342 cm3/mol # mole wt.= 100.8427 g/mol # date: 2.Jun.2016 1 Zn+2 + 2 Cl- = 1 ZnCl2 log_k 0.2507 # +/- 0.4 delta h 7.42 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 1.691439E+03 2.662635E-01 -9.647522E+04 -6.114524E+02 5.866644E+06 gamma 3 0.041 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown glag. 5 (celloo holm by Rodar) to reaction holm in the source is the sour # delfG0 = -98.30 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -109.11 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 27.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 34.7 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 24.832 cm3/mol # mole wt.= 136.2954 g/mol # date: 2.Jun.2016 1 Zn+2 + 3 Cl- = 1 ZnCl3log k -0.0198 # +/- 0.4 delta_h 3.14 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 1.752615E+03 2.782638E-01 -1.005652E+05 -6.343125E+02 6.334196E+06 llnl_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for reaction shown
extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1986RUA/SEW][1997SVE/SHO] # delfG0 = -129.31 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -153.32 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 25.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 42.1 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 53.518 cm3/mol # mole wt.= 171.7481 g/mol # date: 2.Jun.2016 1 Zn+2 + 4 Cl- = 1 ZnCl4-2 log_k 0.8605 # +/- 0.4 delta h 1.19 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 1.783531E+03 2.845529E-01 -1.031889E+05 -6.451513E+02 6.663993E+06 Ilnl_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # data source: [1990SVE][1997SVE/SHO] # delfG0 = -161.89 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -195.22 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 36.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 43.6 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 86.856 cm3/mol # mole wt.= 207.2008 g/mol # date: 2.Jun.2016 1 Zn+2 + 1 F- = 1 ZnF+ log_k 1.1501 # +/- 0.5 delta h 0.66 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 9.245790E+02 1.436099E-01 -5.258271E+04 -3.340937E+02 3.271861E+06 llnl_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC

data source: [1981TUR/WHI][1997SVE/SHO] # # delfG0 = -104.11 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -123.37 +/- 1.6 kcal/mol S0PrTr = -21.8 +/- 5 cal/mol/K # # CpPrTr = 24.5 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -20.746 cm3/mol # mole wt.= 84.3884 g/mol # date: 2.Jun.2016 17n+2 + 1H2O - 1H+ = 17nOH+log k -7.8415 # +/- 0.4 delta h 17.98 kcal/mol # +/- 1.6 analytical expression 2.607105E+02 3.783496E-02 -1.769746E+04 -9.258560E+01 7.664324E+05 lini gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Zincite + H+ = ZnOH+ extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] # # data source: [1967GUB/STE][1975KHO/YEL][1975REI/MCC][1988PLY/BEL][1997SHO/SAS] # delfG0 = -81.19 +/- 0.6 kcal/mol # # delfH0 = -87.00 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = 15.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 10.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -5.400 cm3/mol # mole wt.= 82.3973 g/mol # date: 2.Jun.2016 1 Zn+2 + 2 H2O - 2 H+ = 1 Zn(OH)2 log_k -17.9350 # +/- 0.4 delta h 26.69 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 3.552249E+02 5.276115E-02 -2.386809E+04 -1.288998E+02 8.992449E+05 gamma 3 0.041 # -Range: 0 - 300 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Zincite = ZnO(aq) extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for ZnO(aq) # # data source: [1975KHO/YEL][1988PLY/BEL][1992ZIE/JON][1997SHO/SAS] # delfG0 = -67.42 + 1 H2O = -124.11 +/- 0.6 kcal/mol# # delfH0 = -78.29 + 1 H2O = -146.61 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -2.0 + 1 H2O = 14.7 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = -10.0 + 1 H2O = 8.0 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -21.891 + 1 H2O = -3.823 cm3/mol mole wt.= 81.3894 + 1 H2O = 99.4047 g/mol # # date: 16.Sep.1997 1 Zn+2 + 3 H2O - 3 H+ = 1 Zn(OH)3log k -27.7483 # +/- 0.4 delta h 30.91 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression -2.696648E+02 -4.684039E-02 7.138685E+03 9.742409E+01 -8.113324E+05 lini_gamma 4 # -Range: 0 - 300 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] for Zincite + H2O = HZnO2- + H+ extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for HZnO2-# data source: [1954DIR/POS][1954FUL/SWI][1975KHO/YEL][1975REI/MCC][1988PLY/BEL] # [1992ZIE/JON][1997SHO/SAS] # # delfG0 = -110.72 + 1 H2O = -167.41 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -142.38 + 1 H2O = -210.70 +/- 1.6 kcal/mol # S0PrTr = -16.0 + 1 H2O = 0.7 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 20.2 + 1 H2O = 38.2 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -13.971 + 1 H2O = 4.097 cm3/mol # mole wt.= 98.3967 + 1 H2O = 116.4120 g/mol # date: 2.Jun.2016 1 Zn+2 + 4 H2O - 4 H+ = 1 Zn(OH)4-2 log_k -40.5246 # +/- 0.4 delta h 41.18 kcal/mol # +/- 1.6

gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL]

#

±

analytical expression -9.743482E+02 -1.576865E-01 4.385082E+04 3.514338E+02 -3.185162E+06

Ca2MgSi2O7 + 6 H+ + 1 H2O = + 1 Mg+2 + 2 Ca+2 + 2 H4SiO4

Akermanite

date: 9.Jul 2015

lini_gamma 4

date: 2.Jun.2016

PHASES

Afwillite

1. Minerals

-Range: 0 - 300 oC

mole vol.= 129.567 cm3/mol # mole wt.= 342.4464 g/mol

log_k 45.8210 # +/- 1

log_k 49.3365 # +/- 999999

-Range: not reported

delta_h -64.085 kcal/mol # +/- 999999

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model

data source: [2010BLA/BOU][2012ART/SAS]

delfG0 = -1068.243 +/- 999999 kcal/mol

delfH0 = -1160.230 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 69.148 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 72.550 +/- 999999 cal/mol/K

- delta_h -74.38 kcal/mol # +/- 1.5 analytical_expression -1.537634E+3 -2.162894E-1 1.029922E+5 5.499481E+2 -5.183042E+6

analytical_expression -1.507338E+3 -2.044610E-1 9.981634E+4 5.414092E+2 -5.052029E+6

- # -Range: 0.01 300 oC

- # challes 0.01 300 0C
 # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a]

gflag: 3 [delfGo from log K data] for Zincite + H2O - 2H+ = ZnO2-2

data source: [1954DIR/POS][1954FUL/SWI][1975KHO/YEL][1975REI/MCC][1988PLY/BEL]

extrapolation algorithm: SUPCRT [1992JOH/OEL] for ZnO2-2

Ca3Si2O4(OH)6 + 6 H+ = + 3 Ca+2 + 2 H4SiO4 + 2 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], note Cp = constant

[1992ZIE/JON][1997SHO/SAS]

delfG0 = -93.29 + 2 H2O = -206.67 +/- 0.6 kcal/mol # delfH0 = -132.11 + 2 H2O = -268.74 +/- 1.6 kcal/mol

S0PrTr = -40.0 + 2 H2O = -6.6 +/- 5 cal/mol/K

CpPrTr = -14.6 + 2 H2O = 21.4 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= -27.569 + 2 H2O = 8.567 cm3/mol # mole wt.= 97.3888 + 2 H2O = 133.4194 g/mol

- # delfG0 = -879.36 +/- 1.0 kcal/mol
- # delfH0 = -926.55 +/- 1.0 kcal/mol
- # S0PrTr = 50.03 +/- 0.5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 50.665 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 92.810 cm3/mol
- # mole wt.= 272.6278 g/mol
- # date: 15.Jul.2015

Al(NO3)3(H2O)6(s)

- AI(NO3)3(H2O)6 + 6 H+ = + 1 AI+3 + 3 H2O + 6 O2 + 3 NH4+
- log_k -151.5469 # +/- 2.4

- delta_h 234.70 kcal/mol # +/- 0.8
- analytical_expression 8.862666E+2 1.491031E-1 -1.117147E+5 -3.088162E+2 5.028312E+6
- # -Range: not reported
- # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], note Cp = constant
- # data source: [1982WAG/EVA]
- # delfG0 = -526.60 +/- 0.2 kcal/mol
- # delfH0 = -681.28 +/- 0.2 kcal/mol *
- # S0PrTr = 111.8 +/- 2 cal/mol/K
- # CpPrTr = 103.5 +/- 2 cal/mol/K
- # mole vol.= 179.763 cm3/mol

Al(OH)3(mic) AI(OH)3 + 3 H+ = + 1 AI+3 + 3 H2O log_k 8.2881 # +/- 0.1 delta_h -35.9 kcal/mol # +/- 3 analytical_expression -5.423354E+2 -8.451197E-2 3.505985E+4 1.918782E+2 -1.471954E+6 # -Range: 0.01 - 60 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 333K # # data source: [1953DAN/EIC][1958BUT/TAY][1960CAR/BER][1966FAU][1989CAP/MEN][2012LOT/PEL] delfG0 = -275.30 +/- 0.3 kcal/mol

- # delfH0 = -297.7 +/- 3 kcal/mol

mole wt.= 321.0874 g/mol

date: 18.Dec.2017

- # S0PrTr = 52 +/- 10 cal/mol/K
- # CpPrTr = 21.922 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 32.000 cm3/mol
- # mole wt.= 78.0034 g/mol
- # date: 14.Sep.2016

Alabandite

±

- MnS + 2 O2 = + 1 Mn+2 + 1 SO4-2
- log_k 138.3755 # +/- 1.0
- delta_h -213.50 kcal/mol # +/- 0.6 analytical_expression -2.238084E+3 -3.512937E-1 1.748494E+5 8.032970E+2 -8.262278E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC
- # cflag: 1 (reported delfG0 used), calorimetry & solubility
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1974MIL][1978HEL/DEL]

- # delfG0 = -52.16 +/- 0.5 kcal/mol
- # delfH0 = -51.00 +/- 0.5 kcal/mol
- # S0PrTr = 19.20 +/- 0.2 cal/mol/K
- # CpPrTr = 11.94 +/- 0.2 cal/mol/K
- # mole vol.= 21.460 cm3/mol
- # mole wt.= 87.0040 g/mol
- # date: 17.Oct.2016

Albite

- NaAlSi3O8 + 4 H+ + 4 H2O = + 1 Al+3 + 1 Na+ + 3 H4SiO4
- log_k 3.5133 # +/- 1.2
- delta_h -20.549 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression -1.085659E+3 -1.488734E-1 6.666795E+4 3.850588E+2 -3.809899E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC
- #
- gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #
- # data source: [1960KEL][1978HEL/DEL]
- # delfG0 = -886.31 +/- 1.0 kcal/mol
- delfH0 = -939.720 +/- 999999 kcal/mol #
- # S0PrTr = 49.510 +/- 999999 cal/mol/K
- CpPrTr = 48.959 +/- 999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 100.250 cm3/mol
- # mole wt.= 262.2230 g/mol
- # date: 21.Jul.2015

Albite_high

- NaAlSi3O8 + 4 H+ + 4 H2O = + 1 Al+3 + 1 Na+ + 3 H4SiO4 log_k 4.8327 # +/- 1.2 delta_h -23.181 kcal/mol # +/- 999999
- analytical expression -1.494869E+3 -2.021301E-1 9.168028E+4 5.304996E+2 -5.353055E+6 # -Range: 0.01 - 300 deg C
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], stability relations
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- data source: [1978HEL/DEL] #
- #
- delfG0 = -884.51 +/- 1.0 kcal/mol # delfH0 = -937.088 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 52.300 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 48.959 +/- 999999 cal/mol/K

date: 21.Jul.2015

AICI3(s)

Almandine

mole vol.= 100.430 cm3/mol # mole wt.= 262.2230 g/mol

log_k 3.5133 # +/- 1.2

delfG0 = -886.31 +/- 1.0 kcal/mol

mole vol.= 100.070 cm3/mol

mole wt.= 262.2230 g/mol # date: 21.Jul.2015

AICI3 = + 1 AI+3 + 3 CI-

-Range: 0.01 - 193 oC

data source: [1998CHA]

mole vol.= 53.766 cm3/mol

mole wt.= 133.3396 g/mol # date: 31.Aug.2017

log_k 41.8818 # +/- 1.7

data source: [1993ANO/ESS]

delfG0 = -1180.28 +/- 0.2 kcal/mol

delfH0 = -1257.43 +/- 0.2 kcal/mol

S0PrTr = 81.88 +/- 0.3 cal/mol/K

CpPrTr = 82.00 +/- 0.4 cal/mol/K

AI + 3 H+ + 0.75 O2 = + 1 AI+3 + 1.5 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

delta h -228.981 kcal/mol # +/- 0.37

mole vol.= 115.110 cm3/mol # mole wt.= 497.7533 a/mol

log_k 149.9295 # +/- 0.38

gflag: 1 [reported delfG0 used]

data source: [1960KEL][1978COX]

S0PrTr = 6.776 +/- 0.020 cal/mol/K

-Range: 0.01 - 300 oC

delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol

date: 28.Jun.2017

Aluminum

-Range: 0.01 - 300 oC

delta_h -113.50 kcal/mol # +/- 5.1

log_k 44.0610 # +/- 0.3

delta_h -79.83 kcal/mol # +/- 0.4

delfG0 = -150.57 +/- 0.2 kcal/mol *

delfH0 = -168.65 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 26.12 +/- 0.1 cal/mol/K # CpPrTr = 21.781 +/- 999999 cal/mol/K

delfH0 = -939.720 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 49.510 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 48.959 +/- 999999 cal/mol/K

-Range: 0.01 - 300 oC

delta_h -20.549 kcal/mol # +/- 999999

gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1960KEL][1978HEL/DEL]

NaAlSi3O8 + 4 H+ + 4 H2O = + 1 Al+3 + 1 Na+ + 3 H4SiO4

analytical_expression -1.494516E+3 -2.021715E-1 9.111873E+4 5.305936E+2 -5.353789E+6

analytical_expression -2.443462E+3 -3.916424E-1 1.526612E+5 8.832864E+2 -8.298986E+6

analytical expression -2.913642E+3 -4.249679E-1 1.854055E+5 1.037720E+3 -9.546842E+6

analytical_expression -7.074034E+02 -1.127703E-01 8.853689E+04 2.509211E+02 -2.389996E+06

gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 465.7K

Fe3Al2Si3O12 + 12 H+ = + 3 Fe+2 + 2 Al+3 + 3 H4SiO4

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

- Albite low

data source: [1946KEL/SHO][1960KEL][1978HEL/DEL] delfG0 = -1113.47 +/- 0.6 kcal/mol delfH0 = -1235.60 +/- 0.5 kcal/mol # S0PrTr = 78.400 +/- 0.45 cal/mol/K

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL]

KAI3(OH)6(SO4)2 + 6 H+ = + 1 K+ + 2 SO4-2 + 3 AI+3 + 6 H2O

CpPrTr = 91.63 +/- 1.8 cal/mol/K

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry

CpPrTr = 5.823 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 9.993 cm3/mol

mole wt.= 26.9815 g/mol # date: 9.Oct.2015

> log_k -0.2514 # +/- 0.8 delta h -55.41 kcal/mol # +/- 1.2

-Range: 0.01 - 300 oC

- # mole vol = 293 600 cm3/mol
- # mole wt.= 414.2022 g/mol
- # date: 21.Jul.2015

Amesite_14A

Alunite

#

#

#

- Mg4Al2(Al2Si2)O10(OH)8 + 20 H+ = + 4 Mg+2 + 4 Al+3 + 2 H4SiO4 + 10 H2O log_k 76.0026 # +/- 4
- delta_h -196.017 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression -4.081222E+03 -6.105053E-01 2.605716E+05 1.456936E+03 -1.242807E+07

analytical_expression -4.212241E+3 -6.713737E-1 2.417595E+5 1.518269E+3 -1.382726E+7

- # -Range: 0.01 300 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model [Unpublished] #
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- data source: [1978HEL/DEL][Unpublished] #
- # delfG0 = -1989.2 +/- 4 kcal/mol
- delfH0 = -2145.624 +/- 999999 kcal/mol #
- S0PrTr = 108.900 +/- 999999 cal/mol/K ±
- # CpPrTr = 136.143 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 205.400 cm3/mol
- # mole wt.= 557.3700 g/mol
- # date: 21.Jul.2016

Amesite_7A

- Mg2Al(AlSi)O5(OH)4 + 10 H+ = + 2 Mg+2 + 2 Al+3 + 1 H4SiO4 + 5 H2O
- log_k 39.6872 # +/- 2
- delta h -99.577 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression -2.047170E+03 -3.060102E-01 1.309347E+05 7.310392E+02 -6.220033E+06 # -Range: 0.01 - 300 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model [Unpublished]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- data source: [1978HEL/DEL][Unpublished]
- #
- # delfG0 = -992.3 +/- 2 kcal/mol
- delfH0 = -1071,243 +/- 999999 kcal/mol ±
- # S0PrTr = 52.000 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 65.648 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 103.000 cm3/mol
- # mole wt.= 278.6850 g/mol
- # date: 21.Jul 2016

Analcime # Analcite

- NaAlSi2O6(H2O) + 4 H+ + 1 H2O = + 1 Na+ + 1 Al+3 + 2 H4SiO4
- log k 7.1542 # +/- 1.0
- delta h -25.5 kcal/mol # +/- 1
- analytical expression -1.193973E+3 -1.643785E-1 7.335947E+4 4.243957E+2 -4.093837E+6
- # -Range: 0.01 300 oC
- gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1955KIN c][1978HEL/DEL a][1997RIM a]

- # delfG0 = -738.50 +/- 1.0 kcal/mol
- # delfH0 = -790 6 +/- 1 kcal/mol

gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations & calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

log_k 12.1555 # +/- 999999

S0PrTr = 56.00 +/- 0.6 cal/mol/K # CpPrTr = 50.698 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 97.100 cm3/mol

mole wt.= 220.1539 g/mol # date: 8.Sep.2016

Analcime(deh) # Analcite-deh

-Range: 0.01 - 300 oC

- # data source: [1962BAR][1978HEL/DEL]
- # delfG0 = -674.989 +/- 999999 kcal/mol

delta_h -33.084 kcal/mol # +/- 999999

NaAlSi2O6 + 4 H+ + 2 H2O = + 1 Na+ + 1 Al+3 + 2 H4SiO4

NaAlSi2O6(H2O) + 4 H+ + 1 H2O = + 1 Na+ + 1 Al+3 + 2 H4SiO4

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K

Na2Al2Si3O10(H2O)2 + 8 H+ = + 2 Na+ + 2 Al+3 + 3 H4SiO4

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]

data source: [2010VIE][2011ART/SAS_a][2014ODA/WAL]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K

analytical expression -1.213526E+03 -1.680189E-01 7.635727E+04 4.312251E+02 -4.210633E+06

analytical expression -7.581999E+02 -1.124139E-01 4.553437E+04 2.710406E+02 -2.214094E+06

analytical_expression -2.191881E+03 -3.058164E-01 1.348017E+05 7.798984E+02 -7.343725E+06

analytical_expression 6.400584E+0 -2.620360E-3 -1.716159E+2 -4.037060E+0 -2.061791E+5

- # delfH0 = -714.678 +/- 999999 kcal/mol

- # S0PrTr = 41.900 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 89.100 cm3/mol

mole wt.= 202.1387 a/mol # date: 5.May.1978

log_k 6.7877 # +/- 1

-Range: 0.01 - 227 oC

delfG0 = -739.0 +/- 1 kcal/mol # delfH0 = -790.9 +/- 2 kcal/mol

S0PrTr = 56.7 +/- 8 cal/mol/K

mole vol.= 97.100 cm3/mol

mole wt.= 220.1540 g/mol # date: 6.Jul.2015

log k 16.2647 # +/- 2

-Range: 0.01 - 227 oC

delta_h -53.8 kcal/mol # +/- 3

delfG0 = -1274.8 +/- 2 kcal/mol

delfH0 = -1365.8 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 102.8 +/- 12 cal/mol/K # CpPrTr = 88.908 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 167.721 cm3/mol # mole wt.= 380.2237 g/mol

TiO2 + 2 H2O = + 1 H4TiO4 log_k -7.2641 # +/- 0.8

delta h 3.66 kcal/mol # +/- 2.4

delfG0 = -211.11 +/- 0.5 kcal/mol *

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

date: 27.Feb.2014

-Range: 0.01 - 300 oC

data source: [1998CHA]

Anatase

Analcime_SiR06

Analcime II

- # CpPrTr = 39.298 +/- 999999 cal/mol/K

delta h -25.2 kcal/mol # +/- 2

data source: [2010VIE][2011ART/SAS_a]

CpPrTr = 49.776 +/- 999999 cal/mol/K

delta h -33.710 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression -2.298349E+3 -3.276930E-1 1.354357E+5 8.257561E+2 -7.500497E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations, SSAS end-member # # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL] data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a] # delfG0 = -1296.82 +/- 1.0 kcal/mol ± # delfH0 = -1380.345 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 70.130 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 83.446 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 131.850 cm3/mol # mole wt.= 508.1733 a/mol # date: 15.Mar.1990 Anhydrite CaSO4 = + 1 Ca+2 + 1 SO4-2 log_k -4.3101 # +/- 0 delta_h -4.44 kcal/mol # +/- 0.3 analytical_expression -1.695072E+3 -2.662431E-1 9.582385E+4 6.121138E+2 -5.856236E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1960KEL][1978HEL/DEL][1982WAG/EVA] # # delfG0 = -315.93 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = -342.76 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 25.5 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 23.82 +/- 0.2 cal/mol/K # mole vol.= 45.940 cm3/mol # mole wt.= 136.1356 g/mol # date: 21.Jul.2015 Anhydrite_alpha CaSO4 = + 1 Ca+2 + 1 SO4-2 log k -2.7781 # +/- 0.3 delta_h -6.60 kcal/mol # +/- 0.4

- analyTical expression -1.686205E+3 -2.636644E-1 9.606928E+4 6.085059E+2 -5.856238E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC (extrapolated assuming drCp0 = constant)
- gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #
- # data source: [1987GAR/PAR]

delfH0 = -224.36 +/- 0.5 kcal/mol

CpPrTr = 13.21 +/- 0.2 cal/mol/K

mole vol.= 20.458 cm3/mol

log k 13.9865 # +/- 0.7

-Range: 0.01 - 300 oC

delta h -55.80 kcal/mol # +/- 1.0

delfG0 = -583.60 +/- 0.5 kcal/mol

S0PrTr = 21.84 +/- 0.1 cal/mol/K

CpPrTr = 28.94 +/- 0.2 cal/mol/K

mole vol.= 51.520 cm3/mol

log k 17.1055 # +/- 1.5

mole wt.= 162.0456 g/mol

date: 7.Sep.2016

Andradite

delfH0 = -619.02 +/- 0.5 kcal/mol

mole wt.= 79.8658 g/mol

date: 25.Jan.2017

Andalusite

#

#

#

#

S0PrTr = 12.020 +/- 0.08 cal/mol/K

Al2SiO5 + 6 H+ = + 2 Al+3 + 1 H2O + 1 H4SiO4

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL]

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry and phase relations

Ca3Fe2(SiO4)3 + 10 H+ + 1 H2O = + 2 Fe+2 + 3 Ca+2 + 3 H4SiO4 + 0.5 O2

data source: [1978HEL/DEL_a][1995ROB/HEM][1997RIM_a]

analytical expression -1.296011E+3 -1.976935E-1 8.175569E+4 4.610162E+2 -4.091398E+6

date: 21.Jul.2015 CaSO4 = + 1 Ca+2 + 1 SO4-2 log k -2.0817 # +/- 0.3 delta h -7.55 kcal/mol # +/- 0.4 analytical_expression -1.686613E+3 -2.636644E-1 9.629509E+4 6.086464E+2 -5.856239E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC (extrapolated assuming drCp0 = constant) # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1987GAR/PAR] # delfG0 = -312.89 +/- 0.3 kcal/mol # delfH0 = -339.65 +/- 0.3 kcal/mol # S0PrTr = 25.908 +/- 0.04 cal/mol/K # CpPrTr = 23.671 +/- 0.14 cal/mol/K # mole vol.= 45.940 cm3/mol # mole wt.= 136.1356 g/mol # date: 21.Jul.2015 Annite K(Fe3)(AlSi3)O10(OH)2 + 10 H+ = + 1 Al+3 + 1 K+ + 3 Fe+2 + 3 H4SiO4 log_k 30.2175 # +/- 1.8

analytical_expression -2.471138E+3 -3.515862E-1 1.537994E+5 8.823678E+2 -8.269476E+6

analytical expression -1.881600E+3 -2.781654E-1 1.202910E+5 6.698072E+2 -6.155083E+6

analytical expression -4.879278E+3 -6.587655E-1 3.096337E+5 1.736231E+3 -1.690967E+7

- Anhydrite beta

- # mole vol.= 45.940 cm3/mol

delfG0 = -314.02 +/- 0.3 kcal/mol

delfH0 = -340.60 +/- 0.3 kcal/mol

S0PrTr = 25.908 +/- 0.04 cal/mol/K

CpPrTr = 23.950 +/- 0.14 cal/mol/K

delta h -70.328 kcal/mol # +/- 999999

delfG0 = -1147.16 +/- 1.0 kcal/mol

mole vol.= 154.320 cm3/mol

log_k 27.0773 # +/- 1.1

delfG0 = -954.08 +/- 1.0 kcal/mol

mole vol.= 100.790 cm3/mol

log_k 68.7979 # +/- 4.1

-Range: 0.01 - 300 oC

mole wt.= 278.2073 g/mol # date: 15.Jul.2015

Anthonhyllite

delfH0 = -1007.552 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 49.100 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 50.353 +/- 999999 cal/mol/K

delta h -137.410 kcal/mol # +/- 999999

gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL]

-Range: 0.01 - 300 oC

mole wt.= 511.8800 g/mol # date: 15.Jul.2015

Anorthite

delfH0 = -1232.195 +/- 999999 kcal/mol

delta_h -77.891 kcal/mol # +/- 999999

S0PrTr = 95.200 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 93.583 +/- 999999 cal/mol/K

gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations glag. F [reported denote denote algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL]
 data source: [1978HEL/DEL]

CaAl2Si2O8 + 8 H+ = + 1 Ca+2 + 2 Al+3 + 2 H4SiO4

-Range. 0.01 - 300 0C
 # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL]

Mg7Si8O22(OH)2 + 14 H+ + 8 H2O = + 7 Mg+2 + 8 H4SiO4

data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a]

-Range: 0.01 - 300 oC

- # mole wt.= 136.1356 g/mol

mole wt.= 780.8205 g/mol # date: 5.May.1978 Antigorite Mg48Si34O85(OH)62 + 96 H+ = + 48 Mg+2 + 34 H4SiO4 + 11 H2O log_k 485.7243 # +/- 24 delta_h -896.193 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -2.750985E+4 -3.780510E+0 1.737276E+6 9.825023E+3 -9.027212E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1978HEL/DEL][1997RIM_a] # # delfG0 = -15808.00 +/- 999999 kcal/mol # delfH0 = -17071.684 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 861.360 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 1059.129 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 1749.130 cm3/mol # mole wt.= 4535.9517 g/mol # date: 5.Sep.2016 Aragonite CaCO3 + 1 H+ = + 1 Ca+2 + 1 HCO3log k 1.9931 # +/- 0.19 delta_h -6.142 kcal/mol # +/- 0.42 analytical expression -8.972839E+2 -1.423083E-1 5.064178E+4 3.253680E+2 -2.955176E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS] # ± # # delfG0 = -269.683 +/- 0.16 kcal/mol # delfH0 = -288.556 +/- 0.37 kcal/mol S0PrTr = 21.560 +/- 1.36 cal/mol/K # # CpPrTr = 19.4 +/- 8 cal/mol/K # mole vol.= 34.150 cm3/mol # mole wt.= 100.0872 g/mol # date: 3.Jul.2015 Artinite Mg2(OH)2(CO3)(H2O)3 + 3 H+ = + 2 Mg+2 + 1 HCO3- + 5 H2O log_k 19.6571 # +/- 0.9 delta h -31.173 kcal/mol # +/- 0.55 analytical expression -1.342980E+3 -2.011367E-1 7.965581E+4 4.858144E+2 -4.149214E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL] # data source: [1978HEL/DEL][1978ROB/HEM] # delfG0 = -613.915 +/- 0.16 kcal/mol # delfH0 = -698.043 +/- 0.15 kcal/mol # S0PrTr = 55.670 +/- 0.16 cal/mol/K # CpPrTr = 70.759 +/- 0.18 cal/mol/K # mole vol.= 96.900 cm3/mol # mole wt.= 196.6794 g/mol # date: 21.Jul.2015 Azurite Cu3(OH)2(CO3)2 + 4 H+ = + 3 Cu+2 + 2 H2O + 2 HCO3log_k 9.1736 # +/- 2 delta h -29.2 kcal/mol # +/- 2 analytical expression -2.268852E+3 -3.504270E-1 1.296489E+5 8.198318E+2 -7.195904E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used]

data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a]
delfG0 = -2715.43 +/- 1.0 kcal/mol delfH0 = -2888.749 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 128.600 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 155.475 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol = 264.400 cm3/mol

#

delfH0 = -390.1 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 67.0 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 58.934 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 91.010 cm3/mol # mole wt.= 344.6711 g/mol # date: 2.Jun.2016 B2O3(s) B2O3 + 3 H2O = + 2 B(OH)3log_k 5.8245 # +/- 0.5 delta h -3.64 kcal/mol # +/- 0.7 analytical expression -2.414378E+2 -3.131848E-2 1.589967E+4 8.667510E+1 -9.956519E+5 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1998CHA] # delfG0 = -285.07 +/- 0.5 kcal/mol * # delfH0 = -303.99 +/- 0.5 kcal/mol # S0PrTr = 12.90 + -0.1 cal/mol/K# CpPrTr = 14.96 +/- 2.1 cal/mol/K # mole vol.= 27.302 cm3/mol # mole wt.= 69.6202 g/mol # date: 26.Oct.2016 Ba(OH)2(s) Ba(OH)2 + 2 H+ = + 1 Ba+2 + 2 H2O log_k 30.2043 # +/- 1.2 delta h -38.24 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression -2.912931E+2 -4.323087E-2 2.446582E+4 1.061794E+2 -9.250158E+5 # -Range: 0.01 - 300 oC
gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1998CHA] # delfG0 = -205.44 +/- 1.6 kcal/mol * # delfH0 = -226.17 +/- 1.5 kcal/mol # S0PrTr = 25.60 +/- 2.0 cal/mol/K # CpPrTr = 24.28 +/- 1.0 cal/mol/K # mole vol.= 33.600 cm3/mol # mole wt.= 171.3417 g/mol # date: 11.Mar.2016 BaO(s) BaO + 2 H+ = + 1 Ba+2 + 1 H2O log k 48.0838 # +/- 0.4 delta h -65.097 kcal/mol # +/- 0.59 analytical expression -2.939702E+2 -4.348185E-2 3.064721E+4 1.063473E+2 -9.708986E+5 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1960KEL][1995PAR] # delfG0 = -124.360 +/- 0.40 kcal/mol # delfH0 = -131.000 +/- 0.40 kcal/mol # S0PrTr = 17.225 +/- 0.09 cal/mol/K # CpPrTr = 11.36 +/- 0.1 cal/mol/K # mole vol.= 25.588 cm3/mol # mole wt.= 153.3264 g/mol # date: 20.Jun.2016 Barite BaSO4 = + 1 Ba+2 + 1 SO4-2 log k -10.3354 # +/- 1.5 delta h 6.9 kcal/mol # +/- 2 analytical_expression -1.665191E+03 -2.607069E-01 9.241412E+04 6.014837E+02 -5.839993E+06 # -Range: 0.01 - 300 oC

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
data source: [1978HEL/DEL][1982WAG/EVA]

delfG0 = -334.4 +/- 3 kcal/mol

#

- gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1960KEL][1968ROB/WAL] ±
- #
- # delfG0 = -325.3 +/- 2 kcal/mol
- # delfH0 = -352.1 +/- 2 kcal/mol
- S0PrTr = 31.60 +/- 0.2 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 24.32 +/- 0.2 cal/mol/K
- # mole vol.= 52.100 cm3/mol
- # mole wt.= 233.3846 g/mol
- # date: 7.Jul.2016
- Barium
- Ba + 2 H+ + 0.5 O2 = + 1 Ba+2 + 1 H2O
- log k 140.6896 # +/- 0.38
- delta h -194.6467500 kcal/mol # +/- 0.433615
- analytical expression -4.321362E+02 -6.563647E-02 6.728758E+04 1.553011E+02 -1.561846E+06
- # -Range: 0.01 300 oC
- ±
- gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #
- data source: [1995PAR][1998CHA]
- delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol #
- # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol
- # S0PrTr = 14.93 +/- 0.2 cal/mol/K
- # CpPrTr = 6.54 +/- 1.3 cal/mol/K
- # mole vol.= 37.936 cm3/mol
- # mole wt.= 137.3270 g/mol
- # date: 20.Jun.2016

Beidel Ca

- Ca0.165(Al2)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.165 Ca+2 + 2.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 log k 4.8304 # +/- 2
- delta h -48.9 kcal/mol # +/- 4
- analytical expression -2.311512E+03 -3.296736E-01 1.407410E+05 8.210276E+02 -7.911146E+06 # -Range: 0.01 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- data source: [1978HEL/DEL a][2012GAI/BLA a][Unpublished]
- delfG0 = -1283.2 +/- 3 kcal/mol #
- # delfH0 = -1370.6 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 66.2 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 74.427 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 136.192 cm3/mol
- mole wt.= 366.5623 g/mol #
- # date: 20.Mav.2016

Beidel_Ca(avg)

- Ca0.2(Mg0.1Fe0.3Al1.65)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 7.5 H+ + 2.35 H2O = + 0.2 Ca+2 + 0.3 Fe+2 + 0.075 O2 + 0.1 Mg+2 + 2.1 Al+3 + 3.55 H4SiO4
- log_k 3.5788 # +/- 2
- delta_h -45.7 kcal/mol # +/- 4
- analyTical_expression -2.293053E+03 -3.264511E-01 1.387674E+05 8.148331E+02 -7.797695E+06 # -Range: 0.01 - 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished] #
- # delfG0 = -1261.0 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1347.4 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 70.7 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 76.295 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol = 136 781 cm3/mol
- # mole wt.= 377.5730 g/mol
- # date: 20.May.2016

Beidel CaFe(avg)

Ca0.2(Fe0.4A11.65)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 7.5 H+ + 2.35 H2O = + 0.2 Ca+2 + 0.4 Fe+2 + 0.075 O2 + 2.1 Al+3 + 3.55 H4SiO4

log_k 3.0191 # +/- 2

- Beidel Cs
 - Cs0.33(Al2)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.33 Cs+ + 2.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4

Cs0.4(Mg0.1Fe0.3Al1.65)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 7.5 H+ + 2.35 H2O = + 0.4 Cs+ + 0.3 Fe+2 + 0.075 O2 + 0.1 Mg+2 + 2.1 Al+3 + 3.55 H4SiO4

Cs0.4(Fe0.4AI1.65)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 7.5 H+ + 2.35 H2O = + 0.4 Cs+ + 0.4 Fe+2 + 0.075 O2 + 2.1 Al+3 + 3.55

analytical expression -2.264125E+3 -3.211086E-1 1.362107E+5 8.046547E+2 -7.770571E+6

analytical expression -2.266820E+3 -3.213687E-1 1.364872E+5 8.056264E+2 -7.777106E+6

analytical_expression -2.290306E+03 -3.261913E-01 1.384668E+05 8.138432E+02 -7.791181E+06

- log k 2.8546 # +/- 2.3

delfG0 = -1287.1 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1374.8 +/- 3 kcal/mol

CpPrTr = 76.199 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 141.503 cm3/mol # mole wt.= 403.8081 g/mol

S0PrTr = 70.4 +/- 5 cal/mol/K

log_k 1.1305 # +/- 2.3

-Range: 0.01 - 247 oC

delta h -39.3 kcal/mol # +/- 4

delfG0 = -1265.8 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1352.5 +/- 3 kcal/mol

CpPrTr = 78.442 +/- 999999 cal/mol/K

S0PrTr = 75.8 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 145.549 cm3/mol

mole wt.= 422.7201 g/mol

log_k 0.6442 # +/- 2

-Range: 0.01 - 247 oC

delta h -38.7 kcal/mol # +/- 4

delfG0 = -1257.8 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1344.1 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 76.8 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 78.728 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 145.624 cm3/mol

mole wt.= 425.8743 a/mol

date: 10.Feb.2017

date: 10.Feb.2017

Beidel CsFe(avg)

H4SiO4

-Range: 0.01 - 247 oC

date: 10.Feb.2017

Beidel Cs(avg)

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

data source: [1978HEL/DEL a][2012GAI/BLA a][Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

delta_h -45.0 kcal/mol # +/- 4

delfG0 = -1253.1 +/- 3 kcal/mol # delfH0 = -1339.1 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 71.7 +/- 5 cal/mol/K

CpPrTr = 76.581 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 136.856 cm3/mol # mole wt.= 380.7270 a/mol

-Range: 0.01 - 247 oC

date: 20.May.2016

- delta h -43.6 kcal/mol # +/- 4
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K # data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]

- analytical_expression -2.291235E+3 -3.257013E-1 1.389439E+5 8.139324E+2 -7.898076E+6

Beidel Fe

- Fe0.165(Al2)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.165 Fe+2 + 2.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4
- log_k 4.1038 # +/- 2
- delta h -48.8 kcal/mol # +/- 4
- analytical expression -2.318762E+03 -3.305575E-01 1.411104E+05 8.233792E+02 -7.935245E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1266.0 +/- 3 kcal/mol
- delfH0 = -1352.9 +/- 3 kcal/mol ±
- # S0PrTr = 67.3 +/- 5 cal/mol/K
- CpPrTr = 74.701 +/- 999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 135.406 cm3/mol
- # mole wt.= 369.1639 g/mol
- # date: 20.May.2016
- Beidel_Fe(avg)
- Fe0.2(Mg0.1Fe0.3Al1.65)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 7.5 H+ + 2.35 H2O = + 0.5 Fe+2 + 0.075 O2 + 0.1 Mg+2 + 2.1 Al+3 + 3.55 H4SiO4
- log k 2.7358 # +/- 2
- delta h -45.7 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.301857E+03 -3.275226E-01 1.392308E+05 8.176842E+02 -7.826905E+06 # -Range: 0.01 - 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished] ±
- delfG0 = -1240.1 +/- 3 kcal/mol #
- delfH0 = -1325.8 +/- 3 kcal/mol ±
- # S0PrTr = 72.1 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 76.626 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 135.828 cm3/mol
- mole wt.= 380.7264 g/mol ±
- # date: 20.May.2016
- Beidel FeX2(avg)
- Fe0.2(Fe0.4Al1.65)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 7.5 H+ + 2.35 H2O = + 0.6 Fe+2 + 0.075 O2 + 2.1 Al+3 + 3.55 H4SiO4 log k 2.1762 # +/- 2
- delta h -45.0 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.299112E+03 -3.272635E-01 1.389303E+05 8.166953E+02 -7.820402E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished] #
- delfG0 = -1232.2 +/- 3 kcal/mol ±
- # delfH0 = -1317.6 +/- 3 kcal/mol
- S0PrTr = 73.1 +/- 5 cal/mol/K
- CpPrTr = 76.913 +/- 999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 135.903 cm3/mol
- mole wt.= 383.8804 g/mol ±
- # date: 20.May.2016
- Beidel K
- K0.33(Al2)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.33 K+ + 2.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 log_k 3.6419 # +/- 2
- delta_h -44.9 kcal/mol # +/- 4 analytical_expression -2.287878E+03 -3.257774E-01 1.387676E+05 8.129371E+02 -7.852976E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K #
- data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished] #
- # delfG0 = -1285.3 +/- 3 kcal/mol
- delfH0 = -1373.1 +/- 3 kcal/mol #
- S0PrTr = 68.3 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 76.055 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 140.088 cm3/mol
- # mole wt.= 372.8519 g/mol

- # date: 20.May.2016
- Beidel K(avg)
- K0.4(Mg0.1Fe0.3Al1.65)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 7.5 H+ + 2.35 H2O = + 0.4 K+ + 0.3 Fe+2 + 0.075 O2 + 0.1 Mg+2 + 2.1 AI+3 + 3.55 H4SiO4
- log_k 2.1714 # +/- 2
- delta_h -40.9 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.264418E+03 -3.217285E-01 1.363888E+05 8.050265E+02 -7.727175E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
 extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1263.5 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1350.3 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 73.3 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 78.268 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 141.504 cm3/mol
- # mole wt.= 385.1968 g/mol
- # date: 20.May.2016
- Beidel KFe(avg)
- K0.4(Fe0.4AI1.65)(AI0.45Si3.55)O10(OH)2 + 7.5 H+ + 2.35 H2O = + 0.4 K+ + 0.4 Fe+2 + 0.075 O2 + 2.1 AI+3 + 3.55 H4SiO4
- log_k 1.6118 # +/- 2
- delta_h -40.2 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.261675E+03 -3.214692E-01 1.360884E+05 8.040380E+02 -7.720672E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]

- # delfG0 = -1255.6 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1342.1 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 74.3 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 78.554 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 141.579 cm3/mol
- # mole wt.= 388.3508 g/mol
- # date: 20.May.2016

Beidel_Mg

±

#

Mg0.165(Al2)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.165 Mg+2 + 2.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 log_k 4.6864 # +/- 3 analytical_expression -2.323299E+3 -3.309853E-1 1.415077E+5 8.250102E+2 -7.945982E+6 # -Range: 0.01 - 247 oC

Mg0.2(Mg0.1Fe0.3Al1.65)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 7.5 H+ + 2.35 H2O = + 0.3 Mg+2 + 0.3 Fe+2 + 0.075 O2 + 2.1 Al+3 +

analyTical_expression -2.307343E+03 -3.280411E-01 1.397005E+05 8.196610E+02 -7.839911E+06

delta_h -49.6 kcal/mol # +/- 4

date: 20.May.2016

log_k 3.4153 # +/- 2 delta_h -46.5 kcal/mol # +/- 4

-Range: 0.01 - 247 oC

delfG0 = -1256.5 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1342.9 +/- 3 kcal/mol

Beidel_Mg(avg)

3.55 H4SiO4

delfG0 = -1279.5 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1366.9 +/- 3 kcal/mol S0PrTr = 65.7 +/- 5 cal/mol/K

CpPrTr = 74.230 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 135.282 cm3/mol # mole wt.= 363.9598 a/mol

Na0.33(Al2)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.33 Na+ + 2.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 log k 4.6510 # +/- 2 delta h -47.0 kcal/mol # +/- 4 analytical expression -2.308227E+03 -3.279431E-01 1.402995E+05 8.199819E+02 -7.903359E+06

-Range: 0.01 - 247 oC

S0PrTr = 70.1 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 76.054 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 135.678 cm3/mol

mole wt.= 374.4184 g/mol

log k 2.8557 # +/- 2 delta h -45.7 kcal/mol # +/- 4

-Range: 0.01 - 247 oC

delfG0 = -1248.6 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 71.1 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 135.753 cm3/mol

mole wt.= 377.5724 g/mol

date: 20.May.2016

delfH0 = -1334.7 +/- 3 kcal/mol

CpPrTr = 76.340 +/- 999999 cal/mol/K

date: 20.May.2016

Beidel_MgFe(avg)

H4SiÕ4

#

#

±

#

#

Beidel_Na

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]

- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished] ±
- delfG0 = -1282.3 +/- 3 kcal/mol ±
- delfH0 = -1370.0 +/- 3 kcal/mol #
- # S0PrTr = 67.6 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 75.454 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol = 137.551 cm3/mol
- # mole wt.= 367.5361 g/mol
- # date: 20.May.2016

Beidel_Na(avg)

Na0.4(Mq0.1Fe0.3Al1.65)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 7.5 H+ + 2.35 H2O = + 0.4 Na+ + 0.3 Fe+2 + 0.075 O2 + 0.1 Mg+2 + 2.1 Al+3 + 3.55 H4SiO4

Mg0.2(Fe0.4Ai1.65)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 7.5 H+ + 2.35 H2O = + 0.2 Mg+2 + 0.4 Fe+2 + 0.075 O2 + 2.1 Al+3 + 3.55

analytical_expression -2.304600E+03 -3.277819E-01 1.394001E+05 8.186726E+02 -7.833408E+06

- log k 3.3680 # +/- 2
- delta_h -43.5 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.289072E+03 -3.243538E-01 1.382344E+05 8.135659E+02 -7.788253E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K ±
- data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished] #
- delfG0 = -1259.9 +/- 3 kcal/mol
- delfH0 = -1346.6 +/- 3 kcal/mol #
- # S0PrTr = 72.4 +/- 5 cal/mol/K
- CpPrTr = 77.539 +/- 999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 138.428 cm3/mol
- mole wt.= 378.7533 g/mol
- # date: 20.May.2016

Beidel NaFe(avg)

Na0.4(Fe0.4A11.65)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 7.5 H+ + 2.35 H2O = + 0.4 Na+ + 0.4 Fe+2 + 0.075 O2 + 2.1 Al+3 + 3.55 H4SiO4

- log k 2.8816 # +/- 2
- delta h -42.8 kcal/mol # +/- 4
- analyTical_expression -2.286329E+03 -3.240946E-01 1.379559E+05 8.125776E+02 -7.781750E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

- Beidel NH4
 - (NH4)0.33(Al2)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.33 NH4+ + 2.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4
 - log k -1.2045 # +/- 3
 - delta h -38.2 kcal/mol # +/- 4

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]

- analytical_expression -2.281461E+3 -3.250005E-1 1.367996E+5 8.107617E+2 -7.809545E+6 # -Range: 0.01 - 247 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1275.9 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1370.4 +/- 3 kcal/mol *
- # S0PrTr = 68.8 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 78.343 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 141.587 cm3/mol
- # mole wt.= 365.9019 g/mol
- # date: 18.Dec.2016

Beidel NH4(avg)

- (NH4)0.4(Mg0.1Fe0.3Al1.65)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 7.5 H+ + 2.35 H2O = + 0.4 NH4+ + 0.1 Mg+2 + 0.3 Fe+2 + 0.075 O2 + 2.1 Al+3 + 3.55 H4SiO4
- log_k -3.6985 # +/- 3
- delta h -32.7 kcal/mol # +/- 4
- analytical expression -2.256639E+3 -3.207868E-1 1.340043E+5 8.023899E+2 -7.674534E+6 # -Range: 0.01 247 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1252.1 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1347.1 +/- 3 kcal/mol *
- # S0PrTr = 73.9 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 81.040 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 143.320 cm3/mol
- # mole wt.= 376.7732 g/mol
- # date: 18.Dec.2016
- Beidel_NH4Fe(avg)
- (NH4)0.4(Fe0.4Al1.65)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 7.5 H+ + 2.35 H2O = + 0.4 NH4+ + 0.4 Fe+2 + 0.075 O2 + 2.1 Al+3 +
- 3.55 H4ŚiO4
- log_k -4.2581 # +/- 3
 - delta_h -32.1 kcal/mol # +/- 4 analytical_expression -2.253885E+3 -3.205262E-1 1.337032E+5 8.013974E+2 -7.667987E+6
- # -Range: 0.01 247 oC

- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
 extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
 data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAl/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1244.2 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1338.8 +/- 3 kcal/mol *
- # S0PrTr = 74.9 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 81.326 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol = 143 395 cm3/mol
- # mole wt.= 379.9274 g/mol
- # date: 18.Dec.2017
- Beidel Parent
- K0.104Ca0.185(Mg0.09Fe0.112Al1.812)(Al0.426Si3.574)O10(OH)2 + 7.592 H+ + 2.352 H2O = + 0.104 K+ + 0.185 Ca+2 + 0.09 Mg+2 + 0.112 Fe+2 + 0.028 O2 + 2.238 Al+3 + 3.574 H4SiO4
- log_k 999999 # +/- 999999

- # delfG0 = -1251.9 +/- 3 kcal/mol # delfH0 = -1338.3 +/- 3 kcal/mol # S0PrTr = 73.4 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 77.825 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 138.503 cm3/mol
- # mole wt.= 381.9073 g/mol

date: 20.May.2016

delta h 999999 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05

- # -Range: 0.01 247 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
- # extrapolation algorithm: Not used
- data source: [2012GAI/BLA] #
- # delfG0 = -1280.41 +/- 1.6 kcal/mol
- # delfH0 = -1367.28 +/- 1.6 kcal/mol
- # S0PrTr = 70.150 +/- 0.10 cal/mol/K
- # CpPrTr = 76.122 +/- 0.08 cal/mol/K
- mole vol.= 137.980 cm3/mol #
- # mole wt.= 374.6937 g/mol
- # date: 23.May.2016
- Berthierine 7A

Fe2Al(AlSi)O5(OH)4 + 10 H+ = + 2 Fe+2 + 2 Al+3 + 1 H4SiO4 + 5 H2O

- log_k 32.4524 # +/- 2
- delta_h -91.194 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression -1.992073E+03 -3.007776E-01 1.261112E+05 7.111615E+02 -6.089150E+06 # -Range: 0.01 - 300 oC
- #

oflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model [Unpublished]

- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #
- data source: [1978HEL/DEL][Unpublished] #
- # delfG0 = -828.9 +/- 2 kcal/mol
- delfH0 = -900.992 +/- 999999 kcal/mol #
- # S0PrTr = 72.302 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 71.372 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 104.940 cm3/mol
- # mole wt.= 341.7650 g/mol
- # date: 21.Jul.2016

Boehmite

- AIO(OH) + 3 H+ = + 1 AI+3 + 2 H2O log_k 7.5646 # +/- 0.34
- delta_h -27.075 kcal/mol # +/- 0.50
- analytical expression -5.192352E+2 -8.255940E-2 3.257267E+4 1.854579E+2 -1.487883E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC

- # gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL]
- data source: [1995POK/HEL] #
- # delfG0 = -219.599 +/- 0.34 kcal/mol
- # delfH0 = -238.240 +/- 0.34 kcal/mol
- S0PrTr = 8.890 +/- 0.02 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 12.97 +/- 0.1 cal/mol/K
- # mole vol.= 19.535 cm3/mol
- # mole wt.= 59.9883 a/mol
- # date: 29.Apr.1997

Bornite

- Cu5FeS4 + 4 H+ + 9 O2 = + 5 Cu+2 + 1 Fe+2 + 4 SO4-2 + 2 H2O
- log_k 525.9154 # +/- 3.8
- delta h -843.760 kcal/mol # +/- 999999
- analytical expression -1.001220E+4 -1.569163E+0 7.534217E+5 3.591700E+3 -3.630545E+7
- # -Range: 0.01 300 oC
- #
- gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL]
- data source: [1970PAN/KIN][1978HEL/DEL] #
- # delfG0 = -86.70 +/- 1.0 kcal/mol
- delfH0 = -79.922 +/- 999999 kcal/mol #
- S0PrTr = 99.290 +/- 999999 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 58.70 +/- 0.1 cal/mol/K
- # mole vol.= 98.600 cm3/mol
- mole wt.= 501.8410 g/mol #
- date: 4.Oct.2016 #

Boron # Element

B + 1.5 O2 + 1.5 H2 = + 1 B(OH)3

log_k 178.6858 # +/- 2.3 delta_h -250.44 kcal/mol # +/- 3.2

- analytical_expression -7.032954E+2 -1.084766E-1 9.863997E+4 2.501552E+2 -3.156463E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC
- # aflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL]
 # data source: [1978COX][1998CHA]
- # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol
- # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol
- # S0PrTr = 1.410 +/- 0.02 cal/mol/K
 - # CpPrTr = 2.70 +/- 0.2 cal/mol/K
 - # mole vol.= 4.377 cm3/mol
 - # mole wt.= 10.8110 g/mol
 - # date: 9.Aug.2016

Bromine(I)

- Br2 + 1 H2O = + 2 Br- + 2 H+ + 0.5 O2
- log_k -6.5421 # +/- 0.2
- delta_h 8.8 kcal/mol # +/- 0.1
- analytical expression 4.537238E+2 8.126309E-2 -1.992235E+4 -1.708949E+2 4.617038E+5
- # -Range: 0.01 60 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL], Tmax for Cp = 333K
 # data source: [1971STU/PRO][1978COX]
- # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol
- # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol
- # S0PrTr = 36.379 +/- 0.02 cal/mol/K
- # CpPrTr = 18.076 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 51.460 cm3/mol
- # mole wt.= 159.808 g/mol
- # date: 29.Oct.2015
- Brucite

Brushite

- Mg(OH)2 + 2 H+ = + 1 Mg+2 + 2 H2O
- log_k 17.1018 # +/- 0.2
- delta h -27.69 kcal/mol # +/- 0.8

delfG0 = -198.55 +/- 0.7 kcal/mol

delfH0 = -220.31 +/- 0.8 kcal/mol

CpPrTr = 18.470 +/- 999999 cal/mol/K

CaHPO4(H2O)2 = + 1 Ca+2 + 1 HPO4-2 + 2 H2O

gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL],Tmax for Cp not given

S0PrTr = 15.1 +/- 1 cal/mol/K

mole vol.= 24.630 cm3/mol

log k -6.6953 # +/- 0.3

data source: [1982WAG/EVA]

delfG0 = -514.94 +/- 0.2 kcal/mol *

delfH0 = -574.47 +/- 0.2 kcal/mol

S0PrTr = 45.28 +/- 0.2 cal/mol/K

CpPrTr = 47.10 +/- 0.2 cal/mol/K

mole vol.= 74.123 cm3/mol

mole wt.= 172.0877 g/mol

date: 1.Dec.2017

Bunsenite

-Range: Not given

delta h -0.78 kcal/mol # +/- 0.7

mole wt.= 58.3196 g/mol # date: 2.Feb.2017

analytical expression -3.683774E+2 -5.361391E-2 2.537301E+4 1.325459E+2 -1.032343E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC

analytical expression -1.671942E+3 -2.605220E-1 9.325941E+4 6.037706E+2 -5.676214E+6

data source: [1929TRA/NOU][1960KEL][1968ROB/WAL][1977McG/HOS][1996BRO/DRU][2008XIO]

gflag: 3 [delfG0 from log K data] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL]

- NiO + 2 H+ = + 1 Ni+2 + 1 H2O log k 12.4743 # +/- 1.47 delta_h -23.92 kcal/mol # +/- 2.0 analytical expression -8.961559E+01 -1.991262E-02 8.143953E+03 3.289883E+01 -6.215217E+04 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL]
 # data source: [1960KEL][1968ROB/WAL][1978HEL/DEL] # delfG0 = -50.57 +/- 0.1 kcal/mol # delfH0 = -57.30 +/- 0.1 kcal/mol S0PrTr = 9.080 +/- 0.04 cal/mol/K # # CpPrTr = 10.591 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 10.970 cm3/mol # mole wt.= 74.6928 g/mol # date: 5.May.1978 C12A7 # Chlormayenite (CaO)12(Al2O3)7 + 66 H+ = + 12 Ca+2 + 14 Al+3 + 33 H2O log_k 494.6924 # +/- 999999 delta h -970.107 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression -1.071876E+4 -1.695467E+0 7.694084E+5 3.836366E+3 -3.151087E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC -Range: 0.01 - 300 0C gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1955KIN_b][1960KEL][1961GRJ/HER] # # # # delfG0 = -4412.865 +/- 999999 kcal/mol * # delfH0 = -4643.480 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 249.70 +/- 1.5 cal/mol/K # CpPrTr = 259.279 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 517.638 cm3/mol # mole wt.= 1386.6572 g/mol # date: 1.Dec.2017 C2AH75 Ca2Al2(OH)10(H2O)2.5 + 10 H+ = + 2 Ca+2 + 2 Al+3 + 12.5 H2O log k 59.9351 # +/- 0.04 delta h -107.49 kcal/mol # +/- 3.2 analytical_expression -2.138722E+3 -3.386355E-1 1.335193E+5 7.752898E+2 -5.921162E+6 # -Range: 0.01 - 55 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 328K # data source: [1943WEL/CLA][1953DAN/EIC][1958BUT/TAY][1958CAR][1959PER/TAY] [1968ROB][1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2012LOT/PEL] ± # delfG0 = -1124.16 +/- 0.8 kcal/mol delfH0 = -1263.43 +/- 3.1 kcal/mol * ± # S0PrTr = 107 +/- 10 cal/mol/K # CpPrTr = 133.191 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 180.000 cm3/mol # mole wt.= 349.2300 g/mol # date: 5.Jan.2018 #C2AH8 # Replaced by C2AH75 # Ca2Al2(OH)10(H2O)3 + 10 H+ = + 2 Ca+2 + 2 Al+3 + 13 H2O # log k 60.1945 # +/- 0.9 # delta_h -104.936 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -1.690836E+3 -2.640768E-1 1.099489E+5 6.116356E+2 -4.663157E+6 # -Range: 0.01 - 50 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL], Tmax for Cp = 323K # # data source: [2008LOT/MAT][2012ART/SAS] # delfG0 = -1152.15 +/- 0.9 kcal/mol # delfH0 = -1300.143 +/- 999999 kcal/mol S0PrTr = 105.607 +/- 999999 cal/mol/K # # CpPrTr = 133.431 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 183.860 cm3/mol
 - # mole wt.= 358.2385 g/mol
- # date: 4.Jul.2015

gflag: 2 [estimated delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 323K # data source: [1978HEL/DEL a][1979EDE/SAT a][Unpublished] # delfG0 = -904.8 +/- 14 kcal/mol

log k 39.8353 # +/- 1.0

-Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used]

delta h -67.12 kcal/mol # +/- 3.2

delfG0 = -478.41 +/- 0.2 kcal/mol *

CpPrTr = 46.101 +/- 999999 cal/mol/K

delfH0 = -511.30 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 45.10 +/- 0.3 cal/mol/K

mole vol.= 67.180 cm3/mol # mole wt.= 271.8470 g/mol

date: 22.Jan.2018

-Range: 0.01 - 50 oC

C2FH75

delfH0 = -1039.965 +/- 999999 kcal/mol

log_k 38.9337 # +/- 10 delta_h -50.828 kcal/mol # +/- 999999

- # S0PrTr = 120.180 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 141.929 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 189.590 cm3/mol
- # mole wt.= 406.9610 g/mol
- # date: 31.Jan.2018
- #C2FH8

C2F

Ca2Fe2(OH)10(H2O)3 + 8 H+ = + 2 Ca+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 12 H2O

Ca2Fe2(OH)10(H2O)2.5 + 8 H+ = + 2 Ca+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 11.5 H2O

log_k 37.4706 # +/- 1.5

Ca2Fe2O5 + 8 H+ = + 2 Ca+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 4 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

data source: [1960KEL][1961KEL/KIN][1978ROB/HEM]

- # delta_h -47.504 kcal/mol # +/- 999999
- # analytical_expression -1.218369E+3 -1.837090E-1 7.295332E+4 4.451791E+2 -3.168095E+6

analytical expression -1.145656E+3 -1.753521E-1 7.417606E+4 4.142321E+2 -3.200401E+6

analytical_expression -1.209508E+3 -1.824190E-1 7.325528E+4 4.415762E+2 -3.157429E+6

- # -Range: 0.01 50 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 323K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2008LOT/MAT_a]
- # delfG0 = -935.14 +/- 2.4 kcal/mol
- # delfH0 = -1077.447 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 124.100 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 148.365 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 193.590 cm3/mol
- # mole wt.= 415.9686 g/mol
- # date: 15.Sep.2016
- C2S beta # Belite
- Ca2SiO4 + 4 H+ = + 2 Ca+2 + 1 H4SiO4
- log_k 38.9425 # +/- 0.7
- delta_h_-57.32 kcal/mol # +/- 1.0 analytical_expression -8.899356E+2 -1.285782E-1 6.227457E+4 3.198699E+2 -2.947032E+6
- # -Range: 0.01 300 oC
- # carge. 0.01 500 0C
 # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL]
 # data source: [1951KIN][1951TOD][1960KEL]
- # delfG0 = -524.02 +/- 0.8 kcal/mol
- # delfH0 = -551.42 +/- 0.8 kcal/mol
- # S0PrTr = 30.50 +/- 0.2 cal/mol/K
- # CpPrTr = 30.732 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 51.790 cm3/mol
- # mole wt.= 172.2391 g/mol

date: 9.Oct.2015

C2SH_alpha

Ca2HSiO4(OH) + 4 H+ = + 2 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 1 H2O

log k 35.4834 # +/- 999999

delta_h -47.245 kcal/mol # +/- 999999

- analytical_expression -9.138086E+2 -1.255882E-1 6.171381E+4 3.286794E+2 -2.982182E+6
- # -Range: not reported

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model #

- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL], Tmax for Cp not reported
- data source: [2010BLA/BOU][2012ART/SAS] #
- # delfG0 = -585.427 +/- 999999 kcal/mol
- delfH0 = -629.812 +/- 999999 kcal/mol #
- # S0PrTr = 29.232 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 26.740 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 71.120 cm3/mol
- # mole wt.= 190.2544 g/mol
- # date: 15.Jul.2015
- C3A # Aluminate, Celite

Ca3Al2O6 + 12 H+ = + 3 Ca+2 + 2 Al+3 + 6 H2O

- log_k 113.0619 # +/- 0.8 delta h -199.20 kcal/mol # +/- 1.2 analytical_expression -1.917240E+3 -3.022467E-1 1.435703E+5 6.879649E+2 -5.639506E+6
- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL] #
- # data source: [1955KIN_b][1956COU][1960KEL]
- # delfG0 = -815.33 +/- 0.7 kcal/mol
- # delfH0 = -857.46 +/- 0.7 kcal/mol
- S0PrTr = 49.10 +/- 0.3 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 50.135 +/- 999999 cal/mol/K
- mole vol.= 89.217 cm3/mol ±
- # mole wt.= 270.1935 g/mol
- # date: 9 Oct 2015

C3S # Alite

- Ca3SiO5 + 6 H+ = + 3 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 1 H2O log_k 73.8175 # +/- 0.7 delta_h -106.86 kcal/mol # +/- 1.0 analytical_expression -1.182846E+3 -1.744644E-1 8.854065E+4 4.261666E+2 -3.805179E+6
- # -Range: 0.01 300 oC
- gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry #
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992.JOH/OEL]
 # data source: [1951KIN][1951TOD][1960KEL]
- # delfG0 = -665.25 +/- 0.7 kcal/mol
- # delfH0 = -700.00 +/- 0.7 kcal/mol
- # S0PrTr = 40.30 +/- 0.3 cal/mol/K
- # CpPrTr = 41.002 +/- 999999 cal/mol/K
- mole vol.= 73.180 cm3/mol #
- # mole wt.= 228.3165 g/mol
- # date: 08.Oct.2015

C4AF

- Ca4Al2Fe2O10 + 18 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Al+3 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 9 H2O
- log_k 123.8173 # +/- 0.17
- delta_h -222.763 kcal/mol # +/- 999999
- analyTical_expression -2.798639E+3 -4.335434E-1 1.954184E+5 1.005733E+3 -8.207899E+6 # -Range: not reported
- #
- gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL],Tmax for Cp not reported #
- # data source: [1985BAB/MAT]
- delfG0 = -1144.604 +/- 999999 kcal/mol #
- delfH0 = -1214.200 +/- 999999 kcal/mol #
- # S0PrTr = 78.000 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 94.678 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol = 130 200 cm3/mol

- C4AH13

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 328K

data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2012LOT/PEL_a]

Ca4Al2(OH)14(H2O)12 + 14 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Al+3 + 26 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]. Tmax for Cp = 328K

Ca4Fe2(OH)14(H2O)6 + 12 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 19 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 328K

data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2011DIL]

Ca(NO3)2 + 4 H+ + 2 H2O = + 1 Ca+2 + 2 NH4+ + 4 O2

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

analytical_expression -2.329251E+3 -3.631150E-1 1.552468E+5 8.460013E+2 -6.415965E+6

analytical_expression -2.359259E+3 -3.632946E-1 1.527324E+5 8.608490E+2 -6.300595E+6

[1943WEL/CLA][1953DAN/EIC][1954PEP/WEL][1958BUT/TAY][1958CAR][1959PER/TAY][1966FAU][1968ROB]

analytical_expression -1.869012E+3 -2.831296E-1 1.183178E+5 6.842085E+2 -4.940554E+6

analytical_expression 6.327774E+2 9.739956E-2 -7.665660E+4 -2.195328E+2 3.407061E+6

[1978HEL/DEL_a][1979MEDE/SAT_a][1991ATK/MAC][2001HOB][2007MAT/LOT][2014DIL/LOT]

- Ca4Al2(OH)14(H2O)6 + 14 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Al+3 + 20 H2O
- - log_k 104.3846 # +/- 0.1 delta_h -159.786 kcal/mol # +/- 999999

-Range: 0.01 - 55 oC

gflag: 2 [estimated delfG0 used]

delfG0 = -1752.92 +/- 1.1 kcal/mol

mole vol.= 274.000 cm3/mol # mole wt.= 560.4684 g/mol

log_k 103.9287 # +/- 0.11

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -2093.67 +/- 1.2 kcal/mol

CpPrTr = 291.637 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 371.000 cm3/mol # mole wt.= 668.5596 a/mol

delfH0 = -2409.8 +/- 6 kcal/mol *

S0PrTr = 224 +/- 20 cal/mol/K

log_k 80.8617 # +/- 4

-Range: 0.01 - 55 oC

date: 26.Jan.2018

Ca(NO3)2(s)

delta h -100 kcal/mol # +/- 30

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -1537.0 +/- 5 kcal/mol

delfH0 = -1763 +/- 30 kcal/mol *

S0PrTr = 190 +/- 100 cal/mol/K

log k -100.1815 # +/- 2

gflag: 1 [reported delfG0 used]

delfG0 = -177.58 +/- 0.2 kcal/mol *

delfH0 = -224.28 +/- 0.2 kcal/mol

-Range: 0.01 - 300 oC

delta_h 155.81 kcal/mol # +/- 0.5

data source: [1960KEL][1982WAG/EVA]

CpPrTr = 233.047 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 286.000 cm3/mol # mole wt.= 618.1994 g/mol

delta h -143.0 kcal/mol # +/- 6

date: 26.Jan.2018

-Range: 0.01 - 55 oC

data source:

date: 22.Jan.2018

C4FH13

C4AH19

delfH0 = -1983.111 +/- 999999 kcal/mol *

S0PrTr = 177.599 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 224.303 +/- 999999 cal/mol/K

mole wt.= 485.9630 g/mol # date: 24.Oct.2013

S0PrTr = 46.2 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 35.696 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 65.635 cm3/mol # mole wt.= 164.0878 g/mol # date: 18.Dec.2017 CA CaAl2O4 + 8 H+ = + 1 Ca+2 + 2 Al+3 + 4 H2O log_k 46.9550 # +/- 0.6 delta_h -104.43 kcal/mol # +/- 0.9 analytical expression -1.319886E+3 -2.095311E-1 9.120143E+4 4.715941E+2 -3.867418E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] Phase relations # # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1960KEL][1981ELI/ELI] # delfG0 = -527.90 +/- 0.5 kcal/mol * # # delfH0 = -556.00 +/- 0.5 kcal/mol S0PrTr = 27.30 +/- 0.2 cal/mol/K # # CpPrTr = 28.822 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 53.829 cm3/mol # mole wt.= 158.0386 g/mol # date: 1.Dec.2017 CA2 log_k 68.2928 # +/- 1.1 analytical_expression -2.352588E+3 -3.754397E-1 1.589761E+5 8.393333E+2 -6.868340E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC delta h -172.04 kcal/mol # +/- 1.6 # gflag: 1 [reported delfG0 used] Phase relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1981ELI/ELI] delfG0 = -901.94 +/- 0.7 kcal/mol * # delfH0 = -950.70 +/- 0.7 kcal/mol ± # S0PrTr = 45.11 +/- 0.4 cal/mol/K # CpPrTr = 47.700 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 59.372 cm3/mol # mole wt.= 259.9998 g/mol # date: 1.Dec.2017 CaBr2(s) CaBr2 = + 1 Ca+2 + 2 Brlog k 24.8929 # +/- 1 delta_h -24.59 kcal/mol # +/- 1.0 analytical expression -1.540689E+3 -2.434709E-1 9.422697E+4 5.585917E+2 -5.338632E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & estimation extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1998CHA] # delfG0 = -147.9 +/- 1 kcal/mol * # delfH0 = -163.29 +/- 1.0 kcal/mol # S0PrTr = 31.0 +/- 1 cal/mol/K # CpPrTr = 17.94 +/- 1.6 cal/mol/K # mole vol.= 106.418 cm3/mol # mole wt.= 199.8860 g/mol # date: 25.Oct.2016 CaCl2(H2O)2(s) CaCl2(H2O)2 = + 1 Ca+2 + 2 Cl- + 2 H2O log_k 8.0001 # +/- 0.4 delta_h -10.74 kcal/mol # +/- 0.5 analytical_expression -1.602310E+3 -2.550343E-1 9.104922E+4 5.824674E+2 -5.360298E+6 # -Range: 0.01 - 117 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 390K # data source: [1986MEI/GRO][1987GAR/PAR] # # delfG0 = -297.34 +/- 0.5 kcal/mol *

CpPrTr = 40.920 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 79.467 cm3/mol # mole wt.= 147.0138 a/mol # date: 4.Sep.2017 CaCl2 = + 1 Ca+2 + 2 Cllog k 11.7853 # +/- 0.5 delta h -19.47 kcal/mol # +/- 0.4 analytical_expression -1.581081E+3 -2.512908E-1 9.239937E+4 5.733391E+2 -5.404824E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1971STU/PRO] # delfG0 = -178.80 +/- 0.4 kcal/mol # delfH0 = -190.20 +/- 0.3 kcal/mol # S0PrTr = 25.00 +/- 1.0 cal/mol/K # CpPrTr = 17.38 +/- 0.1 cal/mol/K # mole vol.= 51.620 cm3/mol # mole wt.= 110.9840 g/mol # date: 6.Jul.2015 CaAl2(OH)8(H2O)6 + 8 H+ = + 1 Ca+2 + 2 Al+3 + 14 H2O log k 38.3275 # +/- 0.2 delta h -73.4 kcal/mol # +/- 15 analytical expression -1.436312E+3 -2.189727E-1 8.857137E+4 5.190702E+2 -3.693499E+6 # -Range: 0.01 - 30 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 303K data source: [1958BUT/TAY][1959ECR/TASSACAR][1959PER/TAY][1966FAU][1978HEL/DEL_a] # [1979EDE/SAT_a][2012LOT/PEL] # delfG0 = -1106.55 +/- 0.8 kcal/mol # delfH0 = -1270.2 +/- 15 kcal/mol * # S0PrTr = 130 +/- 50 cal/mol/K # CpPrTr = 122.594 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 193.000 cm3/mol # mole wt.= 338.1906 g/mol # date: 30.Jan.2018 Cal2 = + 1 Ca+2 + 2 |log_k 21.6457 # +/- 0.5 delta_h -28.70 kcal/mol # +/- 0.7 analytical expression -1.491217E+3 -2.385860E-1 8.955882E+4 5.420163E+2 -5.116634E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1998CHA] # delfG0 = -127.41 +/- 0.5 kcal/mol * # delfH0 = -128.30 +/- 0.5 kcal/mol # S0PrTr = 34.725 +/- 0.05 cal/mol/K # CpPrTr = 18.35 +/- 0.1 cal/mol/K # mole vol.= 74.214 cm3/mol # mole wt.= 293.8870 g/mol # date: 17.Jun.2016 CaCO3 + 1 H+ = + 1 Ca+2 + 1 HCO3-

analytical expression -8.883059E+2 -1.414422E-1 5.005663E+4 3.222023E+2 -2.918263E+6

delfH0 = -335.56 +/- 0.4 kcal/mol

S0PrTr = 46.58 +/- 0.8 cal/mol/K

CaCl2(s)

CAH10

Cal2(s)

Calcite

log_k 1.8487 # +/- 0.21

-Range: 0.01 - 300 oC

delta h -6.146 kcal/mol # +/- 0.42

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & solubility

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL]

CpPrTr = 6.276 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol = 26 195 cm3/mol # mole wt.= 40.0780 g/mol # date: 29.Oct.2015 Celadonite K(MgAI)(Si4)O10(OH)2 + 6 H+ + 4 H2O = + 1 K+ + 1 Mg+2 + 1 AI+3 + 4 H4SiO4 log k 8.4545 # +/- 2 delta_h -28.701 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression -2.109570E+3 -2.835175E-1 1.280616E+5 7.503313E+2 -7.432854E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model [Unpublished] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] ± ± # data source: [1978HEL/DEL][Unpublished] # delfG0 = -1305.9 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -1394.912 +/- 999999 kcal/mol S0PrTr = 74,900 +/- 999999 cal/mol/K # # CpPrTr = 66.937 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 157.100 cm3/mol # mole wt.= 396.7355 g/mol # date: 21.Jul.2016 Celestite SrSO4 = + 1 Sr+2 + 1 SO4-2 log_k -6.5450 # +/- 0.09 delta h -0.31 kcal/mol # +/- 0.6 analytical_expression -1.702765E+3 -2.654291E-1 9.599745E+4 6.144547E+2 -5.959333E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1908KOH][1935CAM/COO][1940BEL][1960KEL][1966STR][1971DAV/COL] [1974NOR][1978CUL/LAT][1978HEL/DEL][1982WAG/EVA][1987REA/ARM] # delfG0 = -321.619 +/- 0.25 kcal/mol # # delfH0 = -348.76 +/- 0.6 kcal/mol # S0PrTr = 28.0 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 25.765 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 46.250 cm3/mol # mole wt.= 183.6836 g/mol # date: 2.Feb.2017 Cesium Cs + 1 H+ + 0.25 O2 = + 1 Cs+ + 0.5 H2O log k 72.5988 # +/- 0.11 delta h -95.10 kcal/mol # +/- 0.03

data source: [1960KEL][1978HEL/DEL][1982PLU/BUS]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

delfG0 = -269.880 +/- 0.21 kcal/mol

delfH0 = -288.552 +/- 0.37 kcal/mol # S0PrTr = 22.150 +/- 2.03 cal/mol/K

CpPrTr = 19.57 +/- 999999 cal/mol/K

Ca + 2 H+ + 0.5 O2 = + 1 Ca+2 + 1 H2O log_k 139.8467 # +/- 0.25

delta_h -196.7 kcal/mol # +/- 0.20

data source: [1960KEL][1978COX]

gflag: 1 [reported delfG0 used]

mole vol.= 36.934 cm3/mol

mole wt.= 100.0872 g/mol

-Range: 0.01 - 300 oC

delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol

-Range: 0.01 - 29 oC

delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol

S0PrTr = 9.94 +/- 0.1 cal/mol/K

date: 9.Mar.1990

±

#

Calcium

#

#

#

- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K # data source: [2001CHI/APP][2010VIE][2011ART/SAS_a] # delfG0 = -3324.1 +/- 4 kcal/mol # delfH0 = -3622.9 +/- 9 kcal/mol # S0PrTr = 344.7 +/- 34 cal/mol/K # CpPrTr = 273.713 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 499.333 cm3/mol # mole wt.= 1004.6658 g/mol # date: 10.Aug.2016 Chabazite Ca

gflag: 1 [reported delfG0 used]
extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL], Tmax for Cp = 301.55K

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]

data source: [2001CHI/APP][2010VIE][2011ART/SAS a]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K

data source: [1978COX][1998CHA]

S0PrTr = 20.35 +/- 0.1 cal/mol/K

CpPrTr = 7.752 +/- 999999 cal/mol/K

Ca+2 + 2.4667 Al+3 + 9.5333 H4SiO4

delta h -45.2 kcal/mol # +/- 10

delfG0 = -3303.0 +/- 4 kcal/mol

delfH0 = -3601.4 +/- 9 kcal/mol # S0PrTr = 343.4 +/- 35 cal/mol/K

mole wt.= 994.4395 g/mol

date: 10.Aug.2016

-Range: 0.01 - 227 oC

Chabazite dia

9.3 H4SiO4

CpPrTr = 270.753 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 499.333 cm3/mol

log_k 5.5900 # +/- 4 delta_h -52.5 kcal/mol # +/- 10

delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol

delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol

mole vol.= 68.863 cm3/mol # mole wt.= 132.9055 g/mol

log k 3.1560 # +/- 4

-Range: 0.01 - 227 oC

date: 24.Mar.2016

Chabazite alk

- Ca2(Al4Si8O24)(H2O)12 + 16 H+ = + 2 Ca+2 + 4 Al+3 + 8 H4SiO4 + 4 H2O
- log_k 22.7380 # +/- 4
- analytical expression -5.045258E+3 -7.062983E-1 3.049208E+5 1.796647E+3 -1.687419E+7

K0.3Na1.6333Ca0.2667(Al2.4667Si9.5333O24)(H2O)12 + 9.8668 H+ + 2.1332 H2O = + 0.3 K+ + 1.6333 Na+ + 0.2667

K0.6667Na1.2333Ca0.4(Al2.7Si9.3O24)(H2O)12 + 10.8 H+ + 1.2 H2O = + 0.6667 K+ + 1.2333 Na+ + 0.4 Ca+2 + 2.7 Al+3 +

analytical_expression -4.457694E+3 -5.935764E-1 2.663052E+5 1.583892E+3 -1.552207E+7

analytical_expression -4.525508E+3 -6.085230E-1 2.707058E+5 1.608744E+3 -1.565987E+7

- delta_h -100.4 kcal/mol # +/- 9

- # -Range: 0.01 227 oC

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]

- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K

- # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a]
- # delfG0 = -3429.4 +/- 4 kcal/mol
- # delfH0 = -3740.3 +/- 8 kcal/mol
- # S0PrTr = 296.8 +/- 29 cal/mol/K
- # CpPrTr = 273.234 +/- 999999 cal/mol/K

- # mole wt.= 1012.9354 g/mol
- #Chabazite Call
- # Ca2(Al4Si8O24)(H2O)12 + 16 H+ = + 4 H2O + 2 Ca+2 + 4 Al+3 + 8 H4SiO4
- # log_k 22.7380 # +/- 4
- - - # mole vol.= 483.498 cm3/mol

 - # date: 26.Jul.2016

analytical_expression -1.266436E+2 -1.659321E-2 2.934994E+4 4.554850E+1 -6.185094E+5

analytical_expression -4.249259E+2 -6.602985E-2 6.663444E+4 1.525067E+2 -1.457858E+6

- # delta h -102.876 kcal/mol #+/- 999999 # analytical_expression -4.912113E+3 -6.787140E-1 3.000890E+5 1.745242E+3 -1.669319E+7
- # -Range: 0.01 - 300 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS a]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- data source: [1978HEL/DEL_b][2011ART/SAS_a] #
- # delfG0 = -3429.4 +/- 4 kcal/mol
- # delfH0 = -3737.839 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 305.800 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 281.552 +/- 999999 cal/mol/K
- mole vol.= 495.520 cm3/mol #
- # mole wt.= 1012.9354 g/mol
- # date: 3.Aug.2016

Chabazite K

- K4(Al4Si8O24)(H2O)12 + 16 H+ = + 4 K+ + 4 Al+3 + 8 H4SiO4 + 4 H2O
- log_k 18.9996 # +/- 4
- delta h -90.0 kcal/mol # +/- 9
- analytical_expression -4.852840E+3 -6.813727E-1 2.919831E+5 1.729077E+3 -1.625175E+7 # -Range: 0.01 - 227 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS a] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Timax for Cp = 500K data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a] #
- #
- # delfG0 = -3440.3 +/- 4 kcal/mol
- # delfH0 = -3732.2 +/- 8 kcal/mol
- # S0PrTr = 403.3 +/- 31 cal/mol/K
- # CpPrTr = 301.481 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 483.498 cm3/mol
- # mole wt.= 1089.1726 g/mol
- # date: 3.Aug.2016

Chabazite Na

- Na4(Al4Si8O24)(H2O)12 + 16 H+ = + 4 Na+ + 4 Al+3 + 8 H4SiO4 + 4 H2O log_k 27.1536 # +/- 4
- delta_h -100.4 kcal/mol # +/- 9
- analytical expression -5.045156E+3 -6.893563E-1 3.060363E+5 1.794701E+3 -1.684443E+7 # -Range: 0.01 - 227 oC
- #
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a] #
- #
- # delfG0 = -3409.5 +/- 4 kcal/mol
- # delfH0 = -3710.4 +/- 8 kcal/mol
- S0PrTr = 360.4 +/- 31 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 281.933 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 483.498 cm3/mol
- # mole wt.= 1024.7384 g/mol
- # date: 3.Aug.2016

Chalcedony

- SiO2 + 2 H2O = + 1 H4SiO4
- log_k -3.5214 # +/- 0.23
- delta h 4.8 kcal/mol # +/- 1 analytical expression -2.846794E+2 -3.482158E-2 1.662977E+4 1.005385E+2 -1.156809E+6
- # -Range: 0.01 300 oC
- #
- gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL] #
- data source: [1966FOU/ROW][1978HEL/DEL][1983ARN/GUN] #
- # delfG0 = -204.335 +/- 0.53 kcal/mol
- # delfH0 = -217.3 +/- 1 kcal/mol
- # S0PrTr = 10.04 +/- 4.0 cal/mol/K
- # CpPrTr = 10.627 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 22.688 cm3/mol
- mole wt.= 60.0843 g/mol #
- # date: 21.Jul.2015

Chalcocite

Cu2S + 2.5 O2 + 2 H+ = + 2 Cu+2 + 1 SO4-2 + 1 H2O

- log_k 141.1234 # +/- 1.1
- delta_h -228.07 kcal/mol # +/- 0.6
- analytical expression -4.128680E+03 -6.106081E-01 2.883419E+05 1.477182E+03 -1.514689E+07 # -Range: 0.01 - 300 oC
- # aflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL]
- # data source: [1974MIL][1978HEL/DEL] # delfG0 = -20.61 +/- 0.3 kcal/mol
- # delfH0 = -19.00 +/- 0.3 kcal/mol
- # S0PrTr = 28.9 +/- 1 cal/mol/K
- # CpPrTr = 18.241 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 27.480 cm3/mol
- # mole wt.= 159.1520 g/mol
- # date: 3.Jun.2016

Chalconvrite

- CuFeS2 + 4 O2 = + 1 Cu+2 + 1 Fe+2 + 2 SO4-2

- log_k 244.0700 # +/- 1.8

- delta_h -385.096 kcal/mol # +/- 999999
- analytical expression -4.492527E+3 -7.051206E-1 3.412790E+5 1.611909E+3 -1.656709E+7

analytical expression -1.683270E+3 -2.317724E-1 1.066348E+5 6.013576E+2 -5.493686E+6

analytical_expression -3.721785E+3 -5.367307E-1 2.367239E+5 1.328683E+3 -1.172635E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC

- # -Range: 0.01 300 oC
- gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations
 extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL]
 data source: [1970PAN/KIN][1978HEL/DEL]

Mg3Si2O5(OH)4 + 6 H+ = + 3 Mg+2 + 2 H4SiO4 + 1 H2O

gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [92JOH/OEL]

data source: [1967KIN/BAR][1978HEL/DEL][1997RIM_a]

Mg5Al(AlSi3)O10(OH)8 + 16 H+ = + 5 Mg+2 + 2 Al+3 + 3 H4SiO4 + 6 H2O

- # delfG0 = -44.90 +/- 1.0 kcal/mol
- # delfH0 = -44.453 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 31.150 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 23.10 +/- 0.1 cal/mol/K
- # mole vol.= 42.830 cm3/mol # mole wt.= 183.5110 g/mol

log_k 31.5025 # +/- 1.7

-Range: 0.01 - 300 oC

delta h -57.4 kcal/mol # +/- 2

delfG0 = -965.04 +/- 1.0 kcal/mol

delfH0 = -1043.3 +/- 1 kcal/mol

CpPrTr = 65.5 +/- 1 cal/mol/K

mole vol.= 108.500 cm3/mol

log k 67.9937 # +/- 2.6

data source: [1978HEL/DEL]

mole vol.= 207.110 cm3/mol

mole wt.= 555.7974 g/mol

date: 5.May.1978

Clinochlore_7A

delfG0 = -1961.70 +/- 1.0 kcal/mol

delfH0 = -2116.964 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 111.200 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 136.901 +/- 999999 cal/mol/K

delta h -154.555 kcal/mol # +/- 999999

gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

mole wt.= 277.1124 g/mol # date: 5.Sep.2016

Clinochlore_14A

S0PrTr = 52.90 +/- 0.8 cal/mol/K

date: 5.May.1978

Chrysotile

log_k 35.6821 # +/- 999999 delta_h -79.161 kcal/mol # +/- 999999

- analytical expression -1.861024E+03 -2.685789E-01 1.185837E+05 6.646963E+02 -5.840087E+06
- # -Range: 0.01 300 oC
- gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility & stability relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #
- #
- data source: [1978HEL/DEL] #
- # delfG0 = -978.55 +/- 1.0 kcal/mol
- # delfH0 = -1056.599 +/- 999999 kcal/mol
- S0PrTr = 53.250 +/- 999999 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 65.962 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 105.750 cm3/mol
- # mole wt.= 277.8987 a/mol
- # date: 21.Jul.2016
- Clinoptilolite alk

K2.3Na1.7Ca1.4(Al6.8Si29.2O72)(H2O)26 + 27.2 H+ + 18.8 H2O = + 2.3 K+ + 1.7 Na+ + 1.4 Ca+2 + 6.8 Al+3 + 29.2 H4SiO4

- log k -3.7468 # +/- 13
- delta h -110.5 kcal/mol # +/- 32
- analytical_expression -1.306374E+04 -1.752201E+00 7.798875E+05 4.642482E+03 -4.630407E+07
- # -Range: 0.01 227 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
- # data source: [2001CHI/APP][2010VIE][2011ART/SAS_a]
- # delfG0 = -9315.4 +/- 13 kcal/mol
- # delfH0 = -10093.1 +/- 29 kcal/mol
- # S0PrTr = 852 +/- 110 cal/mol/K
- # CpPrTr = 708.457 +/- 999999 cal/mol/K
- mole vol.= 1264.100 cm3/mol #
- # mole wt.= 2809.0436 g/mol
- # date: 4.Apr.2016

Clinoptilolite_dia

- K0.8Na0.4Ca2.8(Al6.8Si29.2O72)(H2O)26 + 27.2 H+ + 18.8 H2O = + 0.8 K+ + 0.4 Na+ + 2.8 Ca+2 + 6.8 Al+3 + 29.2 H4SiO4
- log_k -3.7946 # +/- 13
- delta_h -114.1 kcal/mol # +/- 32
- analytical_expression -1.313584E+4 -1.767054E+0 7.843466E+5 4.668453E+3 -4.654715E+7 # -Range: 0.01 - 227 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K #
- # data source: [2001CHI/APP][2010VIE][2011ART/SAS_a]
- delfG0 = -9317.8 +/- 13 kcal/mol ±
- # delfH0 = -10106.1 +/- 29 kcal/mol
- S0PrTr = 791 +/- 110 cal/mol/K
- CpPrTr = 695.037 +/- 999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 1264.100 cm3/mol
- mole wt.= 2776.6186 g/mol ±
- # date: 4.Apr.2016

Clinoptilolite Ca

- Ca3(Al6Si30O72)(H2O)20 + 24 H+ + 28 H2O = + 3 Ca+2 + 6 Al+3 + 30 H4SiO4
- log_k -14.4663 # +/- 13
- delta_h -87.6 kcal/mol # +/- 33
- analytical_expression -1.277276E+4 -1.709043E+0 7.630035E+5 4.536859E+3 -4.599971E+7 # -Range: 0.01 - 227 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
- #
- data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS a] #
- # delfG0 = -8915.3 +/- 13 kcal/mol
- delfH0 = -9635.2 +/- 29 kcal/mol #
- S0PrTr = 669 +/- 110 cal/mol/K
- # CpPrTr = 622.140 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 1257.605 cm3/mol
- # mole wt.= 2636.9510 g/mol

- # date: 25.Jul.2016
- Clinoptilolite_K
- K6(Al6Si30O72)(H2O)20 + 24 H+ + 28 H2O = + 6 K+ + 6 Al+3 + 30 H4SiO4
- log k -20.1105 # +/- 13
- delta h -72.4 kcal/mol # +/- 33
- analytical_expression -1.248419E+4 -1.671655E+0 7.436023E+5 4.435504E+3 -4.506605E+7
- # -Range: 0.01 227 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
- # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS a]
- # delfG0 = -8931.7 +/- 13 kcal/mol
- # delfH0 = -9622.7 +/- 29 kcal/mol
- # S0PrTr = 829 +/- 110 cal/mol/K
- # CpPrTr = 664.512 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 1257.605 cm3/mol
- # mole wt.= 2751.3068 g/mol
- # date: 25.Jul.2016
- Clinoptilolite Na
- Na6(Al6Si30O72)(H2O)20 + 24 H+ + 28 H2O = + 6 Na+ + 6 Al+3 + 30 H4SiO4
- log_k -7.8062 # +/- 14
- delta_h -88.1 kcal/mol # +/- 33
- analytical_expression -1.277274E+4 -1.683630E+0 7.647268E+5 4.533940E+3 -4.595507E+7

analytical_expression -2.991872E+3 -4.436802E-1 1.894920E+5 1.067582E+3 -9.694662E+6

analytical_expression -2.863734E+2 -3.505669E-2 1.686826E+4 1.011823E+2 -1.160971E+6

- # -Range: 0.01 227 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
- # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a]
- # delfG0 = -8885.4 +/- 14 kcal/mol
- # delfH0 = -9589.9 +/- 29 kcal/mol
- # S0PrTr = 765 +/- 110 cal/mol/K
- # CpPrTr = 635.190 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 1257.605 cm3/mol
- # mole wt.= 2654.6557 g/mol

delta_h -117.600 kcal/mol # +/- 999999

- # date: 25.Jul.2016
- Clinozoisite

Coesite

Ca2Al3Si3O12(OH) + 13 H+ = + 2 Ca+2 + 3 Al+3 + 3 H4SiO4 + 1 H2O

gflag: 1 [reported delfG0 used], stability & phase relations

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

data source: [1967HOL/KLE][1978HEL/DEL]

g.ag. + peptied denot used, stability & priase relat
extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a]

log_k 44.0083 # +/- 1.4

delfG0 = -1549.24 +/- 1.0 kcal/mol

mole vol.= 136.200 cm3/mol

SiO2 + 2 H2O = + 1 H4SiO4

delfG0 = -203.54 +/- 1.0 kcal/mol

mole vol.= 20.641 cm3/mol

delfH0 = -216.614 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 9.650 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 10.407 +/- 999999 cal/mol/K

log_k -2.9386 # +/- 0.8

-Range: 0.01 - 300 oC

mole wt.= 454.3571 g/mol # date: 6.Jul.2015

delfH0 = -1643.781 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 70.640 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 83.099 +/- 999999 cal/mol/K

delta_h 4.107 kcal/mol # +/- 999999

-Range: 0.01 - 300 oC

-Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1960KEL][1978COX] delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol # # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol # S0PrTr = 7.923 +/- 0.02 cal/mol/K # CpPrTr = 5.857 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 7.113 cm3/mol # mole wt.= 63.5460 g/mol # date: 27.May.2016 Cordierite Mg2Al3(AlSi5)O18 + 16 H+ + 2 H2O = + 2 Mg+2 + 4 Al+3 + 5 H4SiO4 log_k 53.5543 # +/- 2.1 delta h -163.3 kcal/mol # +/- 3 analytical_expression -4.162580E+3 -6.033022E-1 2.660031E+5 1.478712E+3 -1.379187E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC # calige.0.01 - 500 0C # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL] # delfG0 = -2061.28 +/- 1.0 kcal/mol # delfH0 = -2183.2 +/- 1 kcal/mol # S0PrTr = 97.33 +/- 0.9 cal/mol/K CpPrTr = 108.099 +/- 999999 cal/mol/K # # mole vol.= 233.220 cm3/mol # mole wt.= 584.9529 g/mol # date: 6.Jul.2015 Cordierite(hyd) Mg2Al3(AlSi5)O18(H2O) + 16 H+ + 1 H2O = + 2 Mg+2 + 4 Al+3 + 5 H4SiO4 log_k 51.0752 # +/- 2.14 delta_h -159.168 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -4.167887E+3 -6.026779E-1 2.653305E+5 1.480645E+3 -1.378166E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC

mole wt.= 60.0843 g/mol

log_k 31.5120 # +/- 0.25

Cu + 0.5 O2 + 2 H+ = + 1 Cu+2 + 1 H2O

delta_h -51.17 kcal/mol # +/- 0.20

date: 6.Jul.2015

±

Copper

gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #

- #
- # data source: [1978HEL/DEL]
- # delfG0 = -2121.35 +/- 1.0 kcal/mol
- delfH0 = -2255.676 +/- 999999 kcal/mol #
- # S0PrTr = 111.430 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 119.499 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 241.220 cm3/mol
- # mole wt.= 602.9682 g/mol
- # date: 6.Jul.2015

Corundum

Al2O3 + 6 H+ = + 2 Al+3 + 3 H2O

- log_k 18.3127 # +/- 0.51
- delta_h -61.812 kcal/mol # +/- 0.78 analytical expression -1.017926E+3 -1.638394E-1 6.563151E+4 3.629080E+2 -2.936500E+6

analytical_expression -4.814136E+2 -7.248799E-2 3.777175E+4 1.721133E+2 -1.602859E+6

- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #
- data source: [1995POK/HEL] #
- delfG0 = -378.167 +/- 0.31 kcal/mol #
- # delfH0 = -400.500 +/- 0.31 kcal/mol
- # S0PrTr = 12.170 +/- 0.02 cal/mol/K
- # CpPrTr = 16.304 +/- 999999 cal/mol/K

- Covellite CuS + 2 O2 = + 1 Cu+2 + 1 SO4-2 log_k 115.4947 # +/- 1.10

- # date: 6.Jul.2015

-Range: 0.01 - 300 oC

- # mole wt.= 101.9612 g/mol

delta_h -183.4 kcal/mol # +/- 1

gintg: + [reported doi/loc dodg]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1974MIL][1978HEL/DEL]

"artange: 0.01 = 300 000
 # gflag: 1 [reported delG0 used], calorimetry & solubility
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1971STU/PRO][1977WAL/HEL][1978HEL/DEL]

gflag: 1 [reported delfG0 used]

delfG0 = -12.6 +/- 1 kcal/mol

delfH0 = -12.5 +/- 1 kcal/mol

mole vol.= 20.420 cm3/mol

mole wt.= 95.6060 g/mol # date: 5.May.1978

Cristobalite_alpha

S0PrTr = 15.90 +/- 0.4 cal/mol/K

SiO2 + 2 H2O = + 1 H4SiO4

delta_h 4.3 kcal/mol # +/- 1

delfG0 = -203.90 +/- 1.0 kcal/mol

S0PrTr = 10.372 +/- 0.03 cal/mol/K

CpPrTr = 10.690 +/- 999999 cal/mol/K

delta_h 3.175 kcal/mol # +/- 999999

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & solubility

data source: [1971STU/PRO][1977WAL/HEL][1978HEL/DEL]

Fe2Fe(FeSi)O5(OH)4 + 8 H+ = + 4 Fe+2 + 0.5 O2 + 1 H4SiO4 + 4 H2O

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model [Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

delfH0 = -216.8 +/- 1 kcal/mol

mole vol.= 25.740 cm3/mol

SiO2 + 2 H2O = + 1 H4SiO4

delfG0 = -203.29 +/- 1.0 kcal/mol

mole vol.= 27.380 cm3/mol # mole wt.= 60.0843 a/mol

log_k -1.7137 # +/- 2

delfG0 = -627.5 +/- 1 kcal/mol # delfH0 = -699.055 +/- 999999 kcal/mol

-Range: 0.01 - 300 oC

date: 5.May.1978

Cronstedtite_7A

delfH0 = -215.682 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 11.963 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 6.357 +/- 999999 cal/mol/K

delta h -13.003 kcal/mol # +/- 999999

data source: [1978HEL/DEL][Unpublished]

S0PrTr = 73.500 +/- 999999 cal/mol/K

log_k -2.7554 # +/- 0.8

-Range: 0.01 - 300 oC

mole wt.= 60.0843 g/mol # date: 5.Mav.1978

Cristobalite_beta

log_k -3.2025 # +/- 0.8

-Range: 0.01 - 300 oC

CpPrTr = 11.387 +/- 999999 cal/mol/K

analytical_expression -2.248936E+3 -3.521519E-1 1.687858E+5 8.068486E+2 -8.282232E+6

analytical_expression -2.787184E+2 -3.393981E-2 1.642011E+4 9.835440E+1 -1.138469E+6

analytical expression -2.723582E+2 -3.342045E-2 1.595670E+4 9.621161E+1 -1.068700E+6

analytical_expression -1.525095E+03 -2.214266E-01 8.497760E+04 5.480676E+02 -4.602355E+06

- # mole vol.= 25.575 cm3/mol

CpPrTr = 20.971 +/- 999999 cal/mol/K # # mole vol.= 60.604 cm3/mol # mole wt.= 281.8103 g/mol # date: 24.Mar.2016 CsCl(s) CsCl = + 1 Cs+ + 1 Cllog_k 1.5093 # +/- 0.2 delta_h 4.24 kcal/mol # +/- 0.2 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry ± extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1998CHA] # # delfG0 = -99.03 +/- 0.2 kcal/mol * delfH0 = -105.84 +/- 0.2 kcal/mol S0PrTr = 24.183 +/- 0.05 cal/mol/K ± ± # CpPrTr = 12.534 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 42.195 cm3/mol # mole wt.= 168.3585 g/mol # date: 22.Jun.2016 CSH165 log_k 29.0129 # +/- 0.5 delta h -39.446 kcal/mol # +/- 999999 # -Range: 0.01 - 90 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K data source: [1991ATK/HEA][1994ATK/GLA][2014PLU][2014LHO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO_a] [2015MYE/LHO_b][2015ROO][2016SWA/HEA][2016WAL/SUT][Unpublished] # delfG0 = -591.475 +/- 0.50 kcal/mol delfH0 = -644.560 +/- 999999 kcal/mol * ± # # S0PrTr = 50.339 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 44.255 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 77.406 cm3/mol # mole wt.= 190.7448 g/mol # date: 28.Dec.2017 CSH155 (CaO)1.55(SiO2)(H2O)2.0167 + 3.1 H+ = + 1.55 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 1.5667 H2O log_k 26.7365 # +/- 0.5 delta h -36.298 kcal/mol # +/- 999999 # -Range: 0.01 - 90 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K # data source: [1991ATK/HEA][1994ATK/GLA][2014PLU][2014LHO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO_a] [2015MYE/LHO_b][2015ROO][2016SWA/HEA][2016WAL/SUT][Unpublished] #

- analytical_expression -7.355395E+2 -1.144882E-1 4.146160E+4 2.676084E+2 -2.671739E+6

analytical expression -1.699730E+2 -2.124463E-2 3.539202E+4 6.313111E+1 -7.900378E+5

CpPrTr = 83.230 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 110.900 cm3/mol # mole wt.= 399.4919 g/mol

Cs2O + 2 H+ = + 2 Cs+ + 1 H2O

delfG0 = -73.70 +/- 0.3 kcal/mol

delfH0 = -82.690 +/- 0.29 kcal/mol

S0PrTr = 35.10 +/- 0.2 cal/mol/K

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

data source: [1974SET/JOH][1982WAG/EVA]

log_k 89.7259 # +/- 0.2 delta_h -108.967 kcal/mol # +/- 0.29

-Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used]

date: 21.Jul.2016

Cs2O(s)

#

#

#

- (CaO)1.65(SiO2)(H2O)2.1167 + 3.3 H+ = + 1.65 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 1.7667 H2O
- analytical_expression -7.952197E+2 -1.084834E-1 5.343236E+4 2.855904E+2 -2.605524E+6

- analyTical_expression -7.651133E+2 -1.038822E-1 5.116669E+4 2.746350E+2 -2.520831E+6

- delta_h -23.844 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -6.443056E+2 -8.542215E-2 4.211614E+4 2.306893E+2 -2.181091E+6
- log_k 17.7737 # +/- 0.5
- (CaO)1.15(SiO2)(H2O)1.6167 + 2.3 H+ = + 1.15 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 0.7667 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K

delfH0 = -550.511 +/- 999999 kcal/mol *

S0PrTr = 41.676 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 35.867 +/- 999999 cal/mol/K

delfG0 = -570.031 +/- 0.50 kcal/mol # delfH0 = -621.064 +/- 999999 kcal/mol *

S0PrTr = 48.200 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 42.158 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 74.746 cm3/mol # mole wt.= 183.3355 g/mol

delta h -33.157 kcal/mol # +/- 999999

delfG0 = -548.576 +/- 0.50 kcal/mol

mole vol.= 72.135 cm3/mol

mole wt.= 175.9263 g/mol

log k 22.2137 # +/- 0.5

-Range: 0.01 - 90 oC

date: 28.Dec.2017

CSH135

delfH0 = -597.562 +/- 999999 kcal/mol *

delta h -30.030 kcal/mol # +/- 999999

delfG0 = -527.102 +/- 0.50 kcal/mol # delfH0 = -574.046 + /-9999999 kcal/mol*

S0PrTr = 43.873 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 37.965 +/- 999999 cal/mol/K

delta h -26.921 kcal/mol # +/- 999999

mole vol.= 69.573 cm3/mol

log k 19.9783 # +/- 0.5

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

mole wt.= 168.5170 g/mol

date: 28.Dec.2017

-Range: 0.01 - 90 oC

CSH125

S0PrTr = 46.046 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 40.061 +/- 999999 cal/mol/K

(CaO)1.45(SiO2)(H2O)1.9167 + 2.9 H+ = + 1.45 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 1.3667 H2O

(CaO)1.35(SiO2)(H2O)1.8167 + 2.7 H+ = + 1.35 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 1.1667 H2O

(CaO)1.25(SiO2)(H2O)1.7167 + 2.5 H+ = + 1.25 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 0.9667 H2O

delfG0 = -505.602 +/- 0.50 kcal/mol

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K

analytical expression -7.349697E+2 -9.927531E-2 4.890066E+4 2.636672E+2 -2.436037E+6

analytical expression -7.047864E+2 -9.466280E-2 4.663575E+4 2.526863E+2 -2.351151E+6

analytical_expression -6.745643E+2 -9.004481E-2 4.437318E+4 2.416932E+2 -2.266163E+6

data source: [1991ATK/HEA][1994ATK/GLA][2014PLU][2014LHO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO a]

"rtailge.ucer = so Ge
 # gflag: 3 [delfG0 from log K data]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K
 # data source: [1991ATK/HEA][1994ATK/GLA][2014PLU][2014LHO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO_a]

[2015MYE/LHO b][2015ROO][2016SWA/HEA][2016WAL/SUT][Unpublished]

data source:[1991ATK/HEA][994ATK/GLA][2014PLU][2014HO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO_a] # [2015MYE/LHO_b][2015ROO][2015SWA/HEA][2016WAL/SUT][Unpublished]

date: 28.Dec.2017

-Range: 0.01 - 90 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data]

log_k 24.4681 # +/- 0.5

CSH145

mole vol.= 67.059 cm3/mol # mole wt.= 161.1077 g/mol

date: 28.Dec.2017

- CSH115
delfG0 = -451.617 +/- 0.50 kcal/mol delfH0 = -491.493 +/- 999999 kcal/mol * #

-Range: 0.01 - 90 oC

- # S0PrTr = 36.008 +/- 999999 cal/mol/K
- CpPrTr = 30.625 +/- 999999 cal/mol/K ±
- # mole vol.= 60.901 cm3/mol
- # mole wt.= 142.5846 g/mol
- # date: 28.Dec.2017

CSH095

- (CaO)0.95(SiO2)(H2O)1.4167 + 1.9 H+ = + 0.95 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 0.3667 H2O
- log_k 13.5331 # +/- 0.5
- delta h -17.871 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression -5.837385E+2 -7.617465E-2 3.764066E+4 2.086768E+2 -2.010917E+6
- # -Range: 0.01 90 oC
- # gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K
- data source: [1991ATK/HEA][1994ATK/GLA][2014PLU][2014LHO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO a]
- [2015MYE/LHO_b][2015ROO][2016SWA/HEA][2016WAL/SUT][Unpublished]
- delfG0 = -440.746 +/- 0.50 kcal/mol #
- delfH0 = -479.631 +/- 999999 kcal/mol * ±
- # S0PrTr = 34.819 +/- 999999 cal/mol/K
- CpPrTr = 29.577 +/- 999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 59.657 cm3/mol
- # mole wt.= 138.8800 g/mol
- date: 28.Dec.2017 #

delta_h -15.061 kcal/mol # +/- 999999

CSH085

CSH090

log_k 11.5902 # +/- 0.5

mole wt.= 135.1753 g/mol

date: 28.Dec.2017

log_k 12.5371 # +/- 0.5

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -429.830 +/- 0.50 kcal/mol # delfH0 = -467.736 +/- 999999 kcal/mol *

S0PrTr = 33.592 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 28.529 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 58.388 cm3/mol

-Range: 0.01 - 90 oC

delta h -16.445 kcal/mol # +/- 999999

analytical_expression -5.534899E+2 -7.156446E-2 3.544582E+4 1.977009E+2 -1.926064E+6 # -Range: 0.01 - 90 oC

analytical expression -5.686077E+2 -7.386706E-2 3.653769E+4 2.031833E+2 -1.968445E+6

data source: [1991ATK/HEA][1994ATK/GLA][2014PLU][2014LHO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO_a]

[2015MYE/LHO_b][2015ROO][2016SWA/HEA][2016WAL/SUT][Unpublished]

- # gflag: 3 [delfG0 from log K data]

- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K

(CaO)0.85(SiO2)(H2O)1.3167 + 1.7 H+ = + 0.85 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 0.1667 H2O

(CaO)0.90(SiO2)(H2O)1.3667 + 1.8 H+ = + 0.9 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 0.2667 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K

- # data source: [1991ATK/HEA][1994ATK/GLA][2014PLU][2014LHO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO_a] # [2015MYE/LHO_b][2015ROO][2016SWA/HEA][2016WAL/SUT][Unpublished]

- # delfG0 = -418.847 +/- 0.50 kcal/mol
- # delfH0 = -455.798 +/- 999999 kcal/mol *
- # S0PrTr = 32.286 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 27.481 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 57.075 cm3/mol
- # mole wt.= 131.4707 g/mol
- # date: 28.Dec.2017
- #CSH08333 # [SSAS end-member component]
- # (CaO)0.8333(SiO2)(H2O)1.3 + 1.6666 H+ = + 0.8333 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 0.1333 H2O
- # log_k 11.2957 # +/- 0.09
- # delta_h -14.61 kcal/mol # +/- 2.0
- # analytical_expression -5.483952E+2 -7.079693E-2 3.508235E+4 1.958589E+2 -1.911933E+6
- # -Range: 0.01 90 oC
- gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- ghag: 5 (bence inclining) is data;
 extraplotion algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K
 data source: [1991ATK/HEA][1994ATK/GLA][2014PLU][2014LHO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO_a]
- [2015MYE/LHO_b][2015ROO][2016SWA/HEA][2016WAL/SUT][Unpublished]
- # delfG0 = -415.149 +/- 0.47 kcal/mol
- # delfH0 = -451.80 +/- 2.0 kcal/mol
- # S0PrTr = 31.79 +/- 7.0 cal/mol/K *
- # CpPrTr = 27.16 +/- 6.5 cal/mol/K
- # mole vol.= 56.623 cm3/mol
- # mole wt.= 130.2334 g/mol
- # date: 28.Dec.2017
- CSH080

(CaO)0.80(SiO2)(H2O)1.248 + 1.6 H+ = + 0.8 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 0.048 H2O

- log_k 10.6843 # +/- 0.5

- delta_h -13.915 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression -5.368327E+2 -6.932925E-2 3.427007E+4 1.916929E+2 -1.874483E+6
- # -Range: 0.01 90 oC
- # gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K
- # data source: [1991ATK/HEA][1994ATK/GLA][2014PLU][2014LHO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO a]
- [2015MYE/LHO_b][2015ROO][2016SWA/HEA][2016WAL/SUT][Unpublished]
- # delfG0 = -406.748 +/- 0.50 kcal/mol
- # delfH0 = -442.345 +/- 999999 kcal/mol *
- # S0PrTr = 31.276 +/- 999999 cal/mol/K

[2015MYE/LHO_b][2015ROO][2016SWA/HEA][2016WAL/SUT][Unpublished]

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -484.060 +/- 0.50 kcal/mol

delfH0 = -526.945 +/- 999999 kcal/mol *

S0PrTr = 39.447 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 33.770 +/- 999999 cal/mol/K

delta_h -20.817 kcal/mol # +/- 999999

-Range: 0.01 - 90 oC

mole vol.= 64.585 cm3/mol

mole wt.= 153.6985 g/mol

log_k 15.6153 # +/- 0.5

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -462.455 +/- 0.50 kcal/mol

delfH0 = -503.329 +/- 999999 kcal/mol *

S0PrTr = 37.171 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 31.674 +/- 999999 cal/mol/K

date: 28.Dec.2017

-Range: 0.01 - 90 oC

mole vol = 62 131 cm3/mol # mole wt.= 146.2892 g/mol

log k 14.5621 # +/- 0.5 delta_h -19.331 kcal/mol # +/- 999999

date: 28.Dec.2017

±

#

#

#

#

#

±

#

CSH100

CSH105

(CaO)1.05(SiO2)(H2O)1.5167 + 2.1 H+ = + 1.05 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 0.5667 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]. Tmax for Cp = 363K

(CaO)1.00(SiO2)(H2O)1.4667 + 2 H+ = + 1 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 0.4667 H2O

analytical_expression -6.140223E+2 -8.079728E-2 3.986906E+4 2.196801E+2 -2.095978E+6

data source: [1991ATK/HEA][1994ATK/GLA][2014PLU][2014LHO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO_a] [2015MYE/LHO_b][2015ROO][2016SWA/HEA][2016WAL/SUT][Unpublished]

analyTical expression -5.988782E+2 -7.848517E-2 3.875180E+4 2.141767E+2 -2.053428E+6

Gilag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K data source: [1991ATK/HEA][1994ATK/GLA][2014PLU][2014LHO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO_a]

[2015MYE/LHO_b][2015ROO][2016SWA/HEA][2016WAL/SUT][Unpublished]

- data source: [1991ATK/HEA][1994ATK/GLA][2014PLU][2014LHO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO a]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K

mole vol.= 54.111 cm3/mol # mole wt.= 123.2201 a/mol # date: 28.Dec.2017 CSH065 (CaO)0.65(SiO2)(H2O)1.014 + 1.3 H+ + 0.336 H2O = + 0.65 Ca+2 + 1 H4SiO4 log_k 8.1077 # +/- 0.5 delta h -10.788 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression -4.844599E+2 -6.272976E-2 3.060774E+4 1.728889E+2 -1.705966E+6 # -Range: 0.01 - 90 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K # data source: [1991ATK/HEA][199AATK/GLA][2014PLU][2014LHO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO_a] [2015MYE/LHO_b][2015ROO][2016SWA/HEA][2016WAL/SUT][Unpublished] # delfG0 = -368.677 +/- 0.50 kcal/mol ± delfH0 = -399.768 +/- 999999 kcal/mol * # # S0PrTr = 28.174 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 22.988 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 51.027 cm3/mol # mole wt.= 114.8020 g/mol # date: 28.Dec.2017 CSH055 (CaO)0.55(SiO2)(H2O)0.858 + 1.1 H+ + 0.592 H2O = + 0.55 Ca+2 + 1 H4SiO4 log k 6.4371 # +/- 0.5 delta_h -8.693 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -4.495584E+2 -5.834099E-2 2.816757E+4 1.603778E+2 -1.593825E+6 # -Range: 0.01 - 90 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K # data source: [1991ATK/HEA][1994ATK/GLA][2014PLU][2014LHO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO_a] ± [2015MYE/LHO_b][2015ROO][2016SWA/HEA][2016WAL/SUT][Unpublished] delfG0 = -343.232 +/- 0.50 kcal/mol delfH0 = -371.394 +/- 999999 kcal/mol * # S0PrTr = 25.856 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 20.728 +/- 999999 cal/mol/K # # mole vol.= 47.867 cm3/mol # mole wt.= 106.3839 g/mol # date: 28.Dec.2017 CsOH(s) CsOH + 1 H+ = + 1 Cs+ + 1 H2O log k 27.7062 # +/- 0.3 delta h -30.39 kcal/mol # +/- 0.3 analytical_expression -3.355869E+02 -4.895875E-02 2.579288E+04 1.229015E+02 -1.131697E+06 # -Range: 0.01 - 90 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K

CpPrTr = 26.378 +/- 999999 cal/mol/K

delta_h -12.873 kcal/mol # +/- 999999

delfG0 = -394.080 +/- 0.50 kcal/mol

CpPrTr = 25.247 +/- 999999 cal/mol/K

delfH0 = -428.152 +/- 999999 kcal/mol *

S0PrTr = 30.317 +/- 999999 cal/mol/K

(CaO)0.75(SiO2)(H2O)1.17 + 1.5 H+ + 0.08 H2O = + 0.75 Ca+2 + 1 H4SiO4

gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K

analytical expression -5.193782E+2 -6.712725E-2 3.304857E+4 1.854200E+2 -1.818266E+6

data source: [1991ATK/HEA][1994ATK/GLA][2014PLU][2014LHO][2015HAA/NON][2015MYE/LHO_a]

[2015MYE/LHO_b][2015ROO][2016SWA/HEA][2016WAL/SUT][Unpublished]

mole vol.= 55.625 cm3/mol # mole wt.= 127.4292 g/mol

log_k 9.8091 # +/- 0.5

-Range: 0.01 - 90 oC

date: 28.Dec.2017

CSH075

#

#

#

#

#

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1967MAH/PAN][1978HEL/DEL] # delfG0 = -35.38 +/- 0.4 kcal/mol

-Range: 0.01 - 300 oC

data source: [1998CHA] # delfG0 = -88.60 +/- 0.4 kcal/mol *

delfH0 = -99.60 +/- 0.3 kcal/mol

S0PrTr = 23.60 +/- 1.0 cal/mol/K # CpPrTr = 16.227 +/- 999999 cal/mol/K

Cu2O + 0.5 O2 + 4 H+ = + 2 Cu+2 + 2 H2O

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry

analytical_expression -8.315961E+2 -1.240352E-1 5.878170E+4 2.976216E+2 -2.611706E+6

analytical_expression -8.612897E+3 -1.150409E+0 5.126512E+5 3.060226E+3 -3.071810E+7

analytical expression -3.577978E+03 -5.234753E-01 2.234930E+05 1.278591E+03 -1.139599E+07

analytical expression -1.788393E+03 -2.617563E-01 1.120486E+05 6.392081E+02 -5.671454E+06

Ca2Al4Si20O48(H2O)18 + 16 H+ + 14 H2O = + 2 Ca+2 + 4 Al+3 + 20 H4SiO4

"range: 0.01 - 227 0C
 # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
 extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
 # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a]

Fe5Al(AlSi3)O10(OH)8 + 16 H+ = + 5 Fe+2 + 2 Al+3 + 3 H4SiO4 + 6 H2O

Fe2.5AI0.5(AI0.5Si1.5)O5(OH)4 + 8 H+ = + 2.5 Fe+2 + 1 AI+3 + 1.5 H4SiO4 + 3 H2O

mole vol = 40.737 cm3/mol

mole wt.= 149.9128 g/mol

date: 04.Apr.2016

Cuprite

delfH0 = -40.83 +/- 0.3 kcal/mol

log_k 35.6410 # +/- 0.2

delta h -62.95 kcal/mol # +/- 0.5

- # S0PrTr = 22.08 +/- 1.0 cal/mol/K

- # CpPrTr = 14.978 +/- 999999 cal/mol/K

- # mole vol.= 23.437 cm3/mol

log k -9.6608 # +/- 9

-Range: 0.01 - 227 oC

delta_h -58.4 kcal/mol # +/- 22

delfG0 = -6208.1 +/- 9 kcal/mol

delfH0 = -6742.3 +/- 19 kcal/mol

S0PrTr = 524.1 +/- 72 cal/mol/K

mole vol.= 824.550 cm3/mol # mole wt.= 1842.0388 g/mol

log_k 51.1383 # +/- 3 delta h -128.37 kcal/mol # +/- 8.4

-Range: 0.01 - 300 oC

date: 7.Jul.2015

Daphnite 14A

Daphnite 7A

CpPrTr = 463.078 +/- 999999 cal/mol/K

gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

data source: [1978HEL/DEL][1993SAC/SEY]

delfG0 = -1551.52 +/- 1.7 kcal/mol

delfH0 = -1696.56 + -1.7 kcal/mol

CpPrTr = 151.211 +/- 999999 cal/mol/K

delta h -66.450 kcal/mol # +/- 999999

gflag: 1 [reported delfG0 used], stability relation

S0PrTr = 139.2 +/- 8 cal/mol/K

mole vol.= 213.420 cm3/mol

mole wt.= 713.4974 g/mol # date: 20.Jul.2016

log k 27.2550 # +/- 1

-Range: 0.01 - 300 oC

- # mole wt.= 143.0914 g/mol
- # date: 5.May.1978

- Dachiardite Ca

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
data source: [1978HEL/DEL][1993SAC/SEY] # delfG0 = -773.46 +/- 1.0 kcal/mol # delfH0 = -846.016 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 69.450 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 73.118 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 110.600 cm3/mol # mole wt.= 356.7487 g/mol # date: 21.Jul.2016 Dawsonite NaAICO3(OH)2 + 3 H+ = + 1 Na+ + 1 AI+3 + 1 HCO3- + 2 H2O log_k 4.3482 # +/- 0.6 delta h -18.28 kcal/mol # +/- 0.8 analytical expression -1.262184E+3 -1.937018E-1 7.268707E+4 4.549683E+2 -4.026393E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility # # gring: Treported denot dsedj, soldanity
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1978ROB/HEM][2007BEN/PAL] # delfG0 = -426.86 +/- 0.7 kcal/mol delfH0 = -469.37 +/- 0.7 kcal/mol # # S0PrTr = 31.55 +/- 0.1 cal/mol/K # CpPrTr = 34.082 +/- 0.07 cal/mol/K # mole vol.= 59.300 cm3/mol # mole wt.= 143.9952 g/mol # date: 1.Dec.2015 Diaspore AIO(OH) + 3 H+ = + 1 AI+3 + 2 H2O log_k 7.1607 # +/- 0.3 delta h -26.391 kcal/mol # +/- 0.47 analytical_expression -5.213205E+2 -8.283424E-2 3.254778E+4 1.862368E+2 -1.495045E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC
gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1995POK/HEL] # delfG0 = -220.150 +/- 0.30 kcal/mol delfH0 = -238.924 +/- 0.30 kcal/mol # # S0PrTr = 8.446 +/- 0.02 cal/mol/K # CpPrTr = 12.904 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 17.760 cm3/mol # mole wt.= 59.9883 g/mol # date: 4.Jul.2015 Diopside . CaMg(SiO3)2 + 4 H+ + 2 H2O = + 1 Ca+2 + 1 Mg+2 + 2 H4SiO4 log k 21.4646 # +/- 1.1 delta h -37.4 kcal/mol # +/- 1 analytical_expression -1.235135E+3 -1.705040E-1 7.860392E+4 4.411345E+2 -4.245800E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL][1982PLU/BUS a] # # delfG0 = -723.78 + /-1.0 kcal/mol # delfH0 = -765.4 +/- 1 kcal/mol # S0PrTr = 34.20 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 37.501 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 66.090 cm3/mol # mole wt.= 216.5504 g/mol # date: 7.Jul.2015 Dolomite CaMg(CO3)2 + 2 H+ = + 1 Ca+2 + 1 Mg+2 + 2 HCO3log k 2.5135 # +/- 0.9 delta h -14.4 kcal/mol # +/- 1

analytical_expression -1.859566E+3 -2.926924E-1 1.050475E+5 6.730615E+2 -6.082333E+6

-Range: 0.01 - 300 oC

gflag: 1 [reported delfG0 used], stability relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS a] # delfG0 = -515.65 +/- 1.0 kcal/mol # delfH0 = -553.741 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 39.840 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 37.696 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 64.390 cm3/mol # mole wt.= 184.4014 g/mol # date: 7.Jul.2015 Dolomite ord CaMg(CO3)2 + 2 H+ = + 1 Ca+2 + 1 Mg+2 + 2 HCO3log_k 2.5135 # +/- 0.9 delta h -14.3 kcal/mol # +/- 1 analytical_expression -1.855238E+3 -2.920208E-1 1.048249E+5 6.714808E+2 -6.070757E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL][1982PLU/BUS a] # delfG0 = -517.76 +/- 1.0 kcal/mol # delfH0 = -556.7 +/- 1 kcal/mol # S0PrTr = 37.090 +/- 0.07 cal/mol/K # CpPrTr = 37.696 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 64.340 cm3/mol # mole wt.= 184.4014 g/mol # date: 7.Jul.2015 Enstatite MgSiO3 + 2 H+ + 1 H2O = + 1 Mg+2 + 1 H4SiO4 log_k 11.5771 # +/- 0.9 delta_h -22.5 kcal/mol # +/- 1 analytical_expression -6.545470E+2 -8.916694E-2 4.219370E+4 2.329530E+2 -2.243365E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1971STU/PRO][1978HEL/DEL] # delfG0 = -348.93 +/- 1.0 kcal/mol # delfH0 = -369.7 +/- 1 kcal/mol # S0PrTr = 16.20 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 18.899 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 31.276 cm3/mol # mole wt.= 100.3887 g/mol # date: 7.Jul.2015 Ca2FeAl2Si3O12(OH) + 12 H+ = + 2 Ca+2 + 1 Fe+2 + 2 Al+3 + 0.25 O2 + 3 H4SiO4 + 0.5 H2O

analytical expression -1.855803E+3 -2.920150E-1 1.054627E+5 6.714676E+2 -6.070653E+6

gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations
extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a]

CaMg(CO3)2 + 2 H+ = + 1 Ca+2 + 1 Mg+2 + 2 HCO3-

delfG0 = -517.76 +/- 1.0 kcal/mol

CpPrTr = 37.579 +/- 999999 cal/mol/K

delta h -17.222 kcal/mol # +/- 999999

delfH0 = -556.6 +/- 1 kcal/mol # S0PrTr = 37.090 +/- 0.07 cal/mol/K

mole vol.= 64.365 cm3/mol

mole wt.= 184.4014 g/mol # date: 7.Jul.2015

log_k 4.0601 # +/- 0.9

-Range: 0.01 - 300 oC

Dolomite dis

Epidote

log_k 25.1880 # +/- 1.4 delta_h -77.254 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -2.742708E+3 -4.017507E-1 1.675413E+5 9.802131E+2 -8.865301E+6

- # -Range: 0.01 300 oC# gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #
- # data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS a]
- # delfG0 = -1450.91 +/- 1.0 kcal/mol
- delfH0 = -1544.063 + /-9999999 kcal/mol#
- # S0PrTr = 75.280 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 85.598 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 139.200 cm3/mol
- # mole wt.= 483.2207 g/mol
- # date: 7.Jul.2015
- Epidote ord
- Ca2FeAl2Si3O12(OH) + 12 H+ = + 2 Ca+2 + 1 Fe+2 + 2 Al+3 + 0.25 O2 + 3 H4SiO4 + 0.5 H2O log k 25.1880 # +/- 1.4
- delta h -77.230 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression -2.748556E+3 -4.019557E-1 1.679833E+5 9.821472E+2 -8.897480E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC
- #
- gflag: 1 [reported delfG0 used], stability relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS a] #
- # delfG0 = -1450.91 + /-1.0 kcal/mol
- # delfH0 = -1544.087 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 75.200 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 85.626 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 139.200 cm3/mol
- # mole wt.= 483.2207 g/mol
- # date: 7.Jul.2015
- Epistilbite
- Ca3(Al6Si18O48)(H2O)16 + 24 H+ + 8 H2O = + 3 Ca+2 + 6 Al+3 + 18 H4SiO4
- log k 17.9882 # +/- 8
- delta h -129 kcal/mol # +/- 20
- analytical expression -9.318286E+3 -1.281173E+0 5.607091E+5 3.314650E+3 -3.238164E+7 # -Range: 0.01 227 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS a]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]. Tmax for Cp = 500K
- data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a] #
- # delfG0 = -6249.9 +/- 8 kcal/mol
- # delfH0 = -6770 +/- 20 kcal/mol
- # S0PrTr = 475 +/- 70 cal/mol/K
- # CpPrTr = 453.003 +/- 999999 cal/mol/K
- mole vol.= 810.454 cm3/mol #
- # mole wt.= 1843.8782 g/mol
- # date: 25.Jul.2016

#Epistilbite II

- # Ca3(Al6Si18O48)(H2O)15 + 24 H+ + 9 H2O = + 3 Ca+2 + 6 Al+3 + 18 H4SiO4
- # log k 17.9970 # +/- 9
- # delta_h -129.416 kcal/mol #+/- 999999 # analytical expression -9.093949E+3 -1.234931E+0 5.519981E+5 3.229031E+3 -3.211853E+7
- -Range: 0.01 300 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #
- data source: [1978HEL/DEL_b][2011ART/SAS_a] #
- # delfG0 = -6193.3 +/- 8 kcal/mol
- # delfH0 = -6701.848 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 458.700 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 451.893 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol = 802 680 cm3/mol
- # mole wt.= 1825.8629 g/mol
- # date: 25.Jul.2016

Erionite alk

- K2.8Na3.4Ca0.8(Al7.8Si28.2O72)(H2O)30 + 31.2 H+ + 10.8 H2O = + 2.8 K+ + 3.4 Na+ + 0.8 Ca+2 + 7.8 Al+3 + 28.2 H4SiO4
- log_k 11.2269 # +/- 13

- # -Range: 0.01 227 oC # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS a]

K3Na1.2Ca2(Al8.2Si27.8O72)(H2O)30 + 32.8 H+ + 9.2 H2O = + 3 K+ + 1.2 Na+ + 2 Ca+2 + 8.2 Al+3 + 27.8 H4SiO4

analytical_expression -1.356188E+4 -1.842120E+0 8.119296E+5 4.822695E+3 -4.720790E+7

analytical expression -1.381659E+4 -1.914526E+0 8.297450E+5 4.918264E+3 -4.751149E+7

analytical expression -6.625857E+3 -1.048525E+0 3.727363E+5 2.414087E+3 -2.029906E+7

- delta h -145 kcal/mol # +/- 30

- analytical_expression -1.342424E+4 -1.807409E+0 8.030896E+5 4.772106E+3 -4.689367E+7

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]. Tmax for Cp = 500K

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS a]

data source: [2001CHI/APP][2010VIE][2011ART/SAS_a]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K

Ca6Al2(SO4)3(OH)12(H2O)26 + 12 H+ = + 6 Ca+2 + 2 Al+3 + 3 SO4-2 + 38 H2O log_k 56.8668 # +/- 0.11

[1999GLA/TYR][1999PER/PAL][2004BAU/KEL][2004MAC/BAR]

arrange: 0.01 + 00 0C
 # gflag: 3 [delfG0 from log K data]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 333K
 # data source: [1979EDE/SAT][1991ATK/MAC][1992ATK/GLA][1992DAM/ATK][1994WAR/REA]

"range: 0.01 - 227 0C
 # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
 extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
 # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a]

data source: [2001CHI/APP][2010VIE][2011ART/SAS a]

delfG0 = -9613 +/- 10 kcal/mol

delfH0 = -10435 +/- 30 kcal/mol

S0PrTr = 950 +/- 100 cal/mol/K

mole vol.= 1344.000 cm3/mol # mole wt.= 2914.5858 g/mol

log_k 14.5262 # +/- 13 delta h -158 kcal/mol # +/- 30

delfG0 = -9655 +/- 10 kcal/mol

delfH0 = -10484 +/- 30 kcal/mol

S0PrTr = 920 +/- 100 cal/mol/K

delta_h -204 kcal/mol # +/- 30

delfG0 = -9707 +/- 10 kcal/mol

delfH0 = -10490 +/- 30 kcal/mol

S0PrTr = 1038 +/- 100 cal/mol/K

delta h -78.3 kcal/mol # +/- 7

delfG0 = -3636.16 +/- 1.7 kcal/mol

CpPrTr = 519.182 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 707.030 cm3/mol # mole wt.= 1255.1046 g/mol

delfH0 = -4206 1 +/- 7 kcal/mol *

S0PrTr = 410 +/- 20 cal/mol/K

Ettringite_CO3 # Tricarboaluminate

-Range: 0.01 - 60 oC

date: 5.Jan.2018

mole wt.= 3047.4066 g/mol # date: 3.Aug.2016

CpPrTr = 796.856 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 1386.502 cm3/mol

mole vol.= 1344.000 cm3/mol # mole wt.= 2919.4800 g/mol

date: 25.Jul.2016

-Range: 0.01 - 227 oC

Frionite K

Ettringite_AI

CpPrTr = 761.171 +/- 999999 cal/mol/K

-Range: 0.01 - 227 oC

date: 25.Jul.2016

Erionite dia

CpPrTr = 762.417 +/- 999999 cal/mol/K

Ca6(Al(OH)6)2(CO3)3(H2O)26 + 15 H+ = + 6 Ca+2 + 2 Al+3 + 3 HCO3- + 38 H2O log_k 86.1915 # +/- 0.21 delta_h -114.96 kcal/mol # +/- 4.2 analytical expression -4.604374E+3 -6.965740E-1 2.724727E+5 1.672973E+3 -1.380332E+7 # -Range: 0.01 - 60 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] # gring: Circle Information (1992)
 extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 333K
 data source: [1965BER][1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2007MAT/LOT] # delfG0 = -3483.21 +/- 1.6 kcal/mol # delfH0 = -4011.93 +/- 3.9 kcal/mol S0PrTr = 455.7 +/- 14 cal/mol/K * # # CpPrTr = 506.436 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 650.400 cm3/mol # mole wt.= 1146.9414 g/mol # date: 5.Jan.2018 Ettringite Fe Ca6(Fe(OH)6)2(SO4)3(H2O)26 + 10 H+ = + 6 Ca+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 3 SO4-2 + 37 H2O log_k 38.9441 # +/- 0.6 delta h -25.084 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression -6.515639E+3 -1.026120E+0 3.553035E+5 2.380878E+3 -1.977883E+7 # -Range: 0.01 - 60 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 333K # data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2008MOS/LOT] # # delfG0 = -3412.6 +/- 2 kcal/mol delfH0 = -3979.185 +/- 999999 kcal/mol * # # S0PrTr = 420.485 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 527.920 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 717.560 cm3/mol # mole wt.= 1312.8356 g/mol # date: 30.Jan.2018 FA_glass (K2O)0.0765(Na2O)0.1612(CaO)1.3108(MgO)0.5568(Al2O3)1.3872(Fe2O3)0.1830(SiO2)11.9195 + 13.2658 H+ + 17.2061 H2O = 0.1530 K+ + 0.3224 Na+ + 1.3108 Ca+2 + 0.5568 Mg+2 + 2.7744 Al+3 + 0.3660 Fe+2 + 0.0915 O2 + 11.9195 H4SiO4 log k 999999 # +/- 999999 delta h 999999 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression 9.999990E+5 0.000000E+0 0.000000E+0 0.000000E+0 0.000000E+0 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: Not used. extrapolation algorithm: Not used data source: [Unpublished] # # delfG0 = 999999 +/- 999999 kcal/mol delfG0 = 999999 +/- 999999 kcal/mol ± # delfH0 = 999999 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 999999 +/- 999999 kcal/mol # mol vol.= 478.5 cm3/mol # mol wt.= 999.9838 g/mol # date: 06.Feb.2018 Faujasite Ca Ca(Al2Si4O12)(H2O)8 + 8 H+ = + 1 Ca+2 + 2 Al+3 + 4 H4SiO4 + 4 H2O log_k 11.3514 # +/- 1.9 delta h -50.2 kcal/mol # +/- 4 analytical_expression -2.532916E+3 -3.527889E-1 1.525114E+5 9.020517E+2 -8.369021E+6 # -Range: 0.01 - 227 oC # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K # data source: [1966DEE/HOW][2010VIE][2011ART/SAS_a] # # delfG0 = -1828.1 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -2006.8 +/- 4 kcal/mol S0PrTr = 181.8 +/- 15 cal/mol/K # # CpPrTr = 157.324 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 280.160 cm3/mol # mole wt.= 542.4983 g/mol # date: 4.Apr.2016

Fayalite Fe2SiO4 + 4 H+ = + 2 Fe+2 + 1 H4SiO4 log_k 19.3638 # +/- 1.2 delta h -39.1 kcal/mol # +/- 3 # -Range: 0.01 - 300 oC

Faujasite Na

log k 13.5959 # +/- 1.9 delta h -50.4 kcal/mol # +/- 4

delfG0 = -1818.1 +/- 2 kcal/mol

delfH0 = -1991.7 +/- 4 kcal/mol # S0PrTr = 214.0 +/- 16 cal/mol/K

mole vol.= 280.160 cm3/mol # mole wt.= 548.3998 a/mol

date: 4.Apr.2016

CpPrTr = 161.675 +/- 999999 cal/mol/K

-Range: 0.01 - 227 oC

- analytical_expression -9.718717E+2 -1.385607E-1 6.266456E+4 3.469319E+2 -3.208215E+6

analytical_expression -2.532952E+3 -3.443180E-1 1.531062E+5 9.010787E+2 -8.354146E+6

analytical_expression -3.430848E+2 -5.121874E-2 2.311575E+4 1.236727E+2 -9.862196E+5

analytical_expression -3.431065E+2 -5.121872E-2 2.270484E+4 1.236726E+2 -9.862189E+5

data source: [1910LAM][1930ELD][1932MUR][1932RAN/FRA][1943FRI/RIH][1953LEU/KOL]

[1964DAU/DAU][1978HEL/DEL_a][1995ZIE/JON][1999REF/BON]

Na2(AI2Si4O12)(H2O)8 + 8 H+ = + 2 Na+ + 2 AI+3 + 4 H4SiO4 + 4 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]

data source: [1966DEE/HOW][2010VIE][2011ART/SAS_a]

- # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL]
- # delfG0 = -330.23 +/- 1.0 kcal/mol
- # delfH0 = -354.1 +/- 1 kcal/mol

Fe(OH)2 + 2 H+ = + 1 Fe+2 + 2 H2O

gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility

[1978JOH/BAU][1978HEL/DEL_a]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 561K

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & solubility # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 561K

data source: [1908MUL][1909KRA][1924SHI/MCH][1925WHI/RUS][1950ARD]

- # S0PrTr = 35.45 +/- 0.4 cal/mol/K

- # CpPrTr = 31.764 +/- 999999 cal/mol/K

- # mole vol.= 46.390 cm3/mol
- # mole wt.= 203.7731 g/mol

Fe(OH)2(am)

- # date: 7.Jul.2015

-Range: 0.01 - 288 oC

log_k 14.1001 # +/- 0.6

delta_h -23.1 kcal/mol # +/- 4

delfG0 = -116.01 +/- 1.0 kcal/mol

CpPrTr = 21.811 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 26.430 cm3/mol

Fe(OH)2 + 2 H+ = + 1 Fe+2 + 2 H2O

delfH0 = -135.6 +/- 3 kcal/mol *

S0PrTr = 21 +/- 10 cal/mol/K

log_k 12.7001 # +/- 0.8

-Range: 0.01 - 288 oC

delta h -21.2 kcal/mol # +/- 3

delfG0 = -117.92 +/- 1.2 kcal/mol

delfH0 = -137.50 +/- 2.9 kcal/mol # S0PrTr = 21.1 +/- 11 cal/mol/K *

CpPrTr = 21.811 +/- 999999 cal/mol/K

mole wt.= 89.8616 g/mol

date: 3.Oct.2017

Fe(OH)2(mic)

mole vol.= 26.430 cm3/mol # mole wt.= 89.8616 g/mol # date: 3.Oct.2017 #Fe(OH)2(s) # Fe(OH)2 + 2 H+ = + 1 Fe+2 + 2 H2O # log_k 11.1021 # +/- 1.3 # delta_h -18.7 kcal/mol # +/- 3 analytical_expression -3.676658E+02 -5.178662E-02 2.345959E+04 1.321691E+02 -1.023962E+06 # # -Range: 0.01 - 288 oC # "range.utor = 260 0C
 # gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 561K
 # data source: [1995ZIE/JON][2013LEM/BER] # delfG0 = -120.1 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -140.0 +/- 3 kcal/mol # S0PrTr = 20.0 +/- 7 cal/mol/K # CpPrTr = 10.362 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 26.430 cm3/mol # mole wt.= 89.8597 g/mol # date: 5.Apr.2016 Fe(OH)3(am) # Ferrihydrite (2 line) Fe(OH)3 + 2 H+ = + 1 Fe+2 + 0.25 O2 + 2.5 H2O log_k -4.5509 # +/- 0.8 delta_h 3.78 kcal/mol # +/- 1.7 analytical_expression -3.206387E+2 -4.631746E-2 1.537314E+4 1.160724E+2 -7.885270E+5 # -Range: 0.01 - 150 oC gflag: 2 [estimated delfG0 used], stability relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 423K # # # data source: [2013LEM/BER] delfG0 = -168.81 +/- 0.9 kcal/mol # # delfH0 = -197.35 +/- 0.5 kcal/mol # S0PrTr = 31.07 +/- 2.4 cal/mol/K # CpPrTr = 26.615 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 26.987 cm3/mol # mole wt.= 106.8671 g/mol # date: 23.Mar.2016 Fe(OH)3(mic) # Ferrihydrite (6 line) Fe(OH)3 + 2 H+ = + 1 Fe+2 + 0.25 O2 + 2.5 H2O log_k -5.2912 # +/- 0.8 delta_h 4.79 kcal/mol # +/- 1.7 analyTical expression -3.141326E+2 -4.578369E-2 1.469436E+4 1.138518E+2 -7.566530E+5 # -Range: 0.01 - 150 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & solubility extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 423K # # # data source: [2013LEM/BER] # delfG0 = -169.82 +/- 0.9 kcal/mol # delfH0 = -198.36 +/- 0.5 kcal/mol S0PrTr = 31.07 +/- 2.4 cal/mol/K # # CpPrTr = 26.290 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 26.987 cm3/mol # mole wt.= 106.8671 g/mol # date: 23.Mar.2016 FeCl2(s) FeCl2(s) = + 1 Fe+2 + 2 Cllog_k 9.0915 # +/- 0.45 delta h -20.288 kcal/mol # +/- 1.61 analytical_expression -1.625250E+3 -2.569502E-1 9.491090E+4 5.880138E+2 -5.544634E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [2013LEM/BER] # # delfG0 = -72.225 +/- 0.13 kcal/mol * # delfH0 = -81.628 +/- 0.12 kcal/mol # S0PrTr = 28 25 +/- 0 1 cal/mol/K

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 550K # data source: [2013LEM/BER] # delfG0 = -79.234 +/- 0.06 kcal/mol * # delfH0 = -94.642 +/- 0.02 kcal/mol # S0PrTr = 34.77 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 23.09 +/- 0.2 cal/mol/K # mole vol.= 55.933 cm3/mol # mole wt.= 162.2051 g/mol # date: 15.Sep.2017 FeO(s) FeO + 2 H+ = + 1 Fe+2 + 1 H2O log_k 13.5298 # +/- 0.6 delta_h -25.35 kcal/mol # +/- 1.7 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used]

CpPrTr = 18.35 +/- 0.2 cal/mol/K

mole vol.= 40.112 cm3/mol

log_k 5.4539 # +/- 0.5

-Range: 0.01 - 277 oC

delta_h -13.774 kcal/mol # +/- 1.61

mole wt.= 126.7524 g/mol # date: 5.Sep.2017

FeCl3(s)

- analytical expression -3.447087E+2 -5.201550E-2 2.386364E+4 1.234211E+2 -1.039059E+6 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1968ROB/WAL][1971STU/PRO][1978HEL/DEL]

FeCl3(s) + 0.5 H2O = + 1 Fe+2 + 0.25 O2 + 1 H+ + 3 Cl-

- # delfG0 = -60.10 +/- 0.6 kcal/mol
- # delfH0 = -65.02 +/- 0.5 kcal/mol # S0PrTr = 14.52 +/- 0.4 cal/mol/K
- # CpPrTr = 11.931 +/- 0.13 cal/mol/K
- # mole vol.= 12.000 cm3/mol
- # mole wt.= 71.8444 g/mol
- # date: 22.Aug.2016

Ferrosilite

- FeSiO3 + 2 H+ + 1 H2O = + 1 Fe+2 + 1 H4SiO4
- log_k 7.6973 # +/- 0.9
- delta h -17.216 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression -5.273903E+2 -7.361416E-2 3.351428E+4 1.879026E+2 -1.807064E+6

analytical_expression -2.210793E+3 -3.513136E-1 1.259906E+5 8.014135E+2 -7.521755E+6

- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1978HEL/DEL][1985HEL] # delfG0 = -267.59 +/- 1.0 kcal/mol
- # delfH0 = -285.658 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 21.630 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 21.758 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 32.952 cm3/mol
- # mole wt.= 131.9287 g/mol
- # date: 22.Aug.2016

FeSO4(s)

- FeSO4 = + 1 Fe+2 + 1 SO4-2 log_k 1.9058 # +/- 1.5 delta_h -17.4 kcal/mol # +/- 3 analytical_expression -1.713799E+3 -2.692998E-1 9.932312E+4 6.179366E+2 -5.882106E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1998CHA]
- # delfG0 = -197.2 +/- 2 kcal/mol *
- # delfH0 = -222 0 +/- 2 kcal/mol

CpPrTr = 23.582 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol = 41 619 cm3/mol # mole wt.= 151.9106 g/mol # date: 11.Sep.2017 Fluorapatite Ca10(PO4)6F2 + 6 H+ = + 10 Ca+2 + 6 HPO4-2 + 2 Flog_k -49.9910 # +/- 2 delta h -43.44 kcal/mol # +/- 4.4 analytical expression -1.254852E+4 -1.993423E+0 7.030408E+5 4.530916E+3 -4.236016E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1960KEL][1978ROB/HEM] delfG0 = -3085.94 +/- 1.2 kcal/mol # # delfH0 = -3267.75 +/- 1.3 kcal/mol S0PrTr = 185.40 +/- 0.9 cal/mol/K # # CpPrTr = 179.632 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 315.120 cm3/mol # mole wt.= 1008.6052 a/mol # date: 13.Dec.2016 Fluorite CaF2 = + 1 Ca+2 + 2 Flog_k -10.0349 # +/- 1.1 delta h 2.90 kcal/mol # +/- 1.5 analytical_expression -1.718305E+3 -2.694246E-1 9.462793E+4 6.208850E+2 -5.788942E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1971STU/PRO][1978HEL/DEL] # delfG0 = -280.49 +/- 1.5 kcal/mol delfH0 = -293.00 +/- 1.5 kcal/mol # ± # S0PrTr = 16.390 +/- 0.08 cal/mol/K # CpPrTr = 16.999 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 24.542 cm3/mol # mole wt.= 78.0748 g/mol # date: 21.Jul.2015 Forsterite Mg2SiO4 + 4 H+ = + 2 Mg+2 + 1 H4SiO4 log_k 28.1159 # +/- 1.2 delta h -51.9 kcal/mol # +/- 1 analytical expression -1.024558E+3 -1.436362E-1 6.824871E+4 3.653870E+2 -3.336585E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL] delfG0 = -491.56 +/- 1.0 kcal/mol ± # delfH0 = -520.0 +/- 1 kcal/mol # S0PrTr = 22.75 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 28.175 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol = 43,790 cm3/mol # mole wt.= 140.6931 g/mol # date: 9.Jul.2015 Foshagite Ca4Si3O9(OH)2(H2O)0.5 + 8 H+ + 0.5 H2O = + 4 Ca+2 + 3 H4SiO4 log_k 65.8218 # +/- 999999 delta h -90.517 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -2.112940E+3 -2.890165E-1 1.405980E+5 7.575794E+2 -7.219559E+6 # -Range: not reported gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL],Tmax for Cp not reported # data source: [2010BLA/BOU][2012ART/SAS] # # delfG0 = -1349.060 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 28.91 +/- 0.3 cal/mol/K

delta h -124.9 kcal/mol # +/- 6 analytical expression -3.606003E+3 -5.682450E-1 2.202647E+5 1.307387E+3 -1.105870E+7 # -Range: 0.01 - 90 oC # gflag: 3 [reported delfG0 used]

log_k 73.9766 # +/- 0.1

- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K
- data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][1998BIR/GLA][1999GLA/TYR][2001HOB]
 [2004BOT/BRO][2009HON/MAS][2010BAL/LOT][2017ZHO/ZHO]

Ca4Al2(OH)12Cl2(H2O)4 + 12 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Al+3 + 2 Cl- + 16 H2O

- # delfG0 = -1630.41 +/- 1.1 kcal/mol
- # delfH0 = -1824.6 +/- 6 kcal/mol *
- # S0PrTr = 160.0 +/- 20 cal/mol/K
- # CpPrTr = 197.729 +/- 999999 cal/mol/K

delfH0 = _1441 946 +/_ 999999 kcal/mol

S0PrTr = 70.495 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 73.944 +/- 999999 cal/mol/K

#Friedel_Salt # Superseded by Friedel_Salt_Al

delta h -119.636 kcal/mol # +/- 999999

Ca4Al2(OH)12Cl2(H2O)4 + 12 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Al+3 + 2 Cl- + 16 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 373K

data source: [1978HEL/DEL_a][1980ZHA/ZHO], as used in JNC 050700.tdb [2005ART/SAS]

analytical_expression -3.606014E+3 -5.682467E-1 2.191093E+5 1.307391E+3 -1.105875E+7

mole vol.= 129.567 cm3/mol

mole wt.= 431.5855 a/mol # date: 9.Jul.2015

log_k 70.0990 # +/- 5

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -1635.7 +/- 7 kcal/mol # delfH0 = -1829.860 +/- 999999 kcal/mol

mole vol.= 265.530 cm3/mol

mole wt.= 561.3288 g/mol # date: 13.Sep.2016

Friedel_Salt_Al

S0PrTr = 160.000 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 197.730 +/- 999999 cal/mol/K

-Range: 0.01 - 90 oC

- # mole vol.= 265.530 cm3/mol
- # mole wt.= 561.3288 g/mol
- # date: 26.Jan.2018

Friedel Salt Fe

- Ca4Fe2(OH)12Cl2(H2O)4 + 10 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 2 Cl- + 15 H2O
- log_k 53.4883 # +/- 0.8
- delta_h -68 kcal/mol # +/- 20
- analytical expression -3.144892E+3 -4.882009E-1 1.840661E+5 1.145467E+3 -9.582303E+6
- # -Range: 0.01 55 oC
- # gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 328K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2011DIL]
- # delfG0 = -1410.35 +/- 1.8 kcal/mol
- # delfH0 = -1601 +/- 20 kcal/mol *
- # S0PrTr = 170.0 +/- 80 cal/mol/K
- # CpPrTr = 206.467 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 278.040 cm3/mol
- # mole wt.= 619.0598 g/mol
- # date: 18.Jan.2018

Gehlenite

- Ca2(Al2Si)O7 + 10 H+ = + 2 Ca+2 + 2 Al+3 + 1 H4SiO4 + 3 H2O
- log_k 56.5493 # +/- 1.0
- delta h -119.769 kcal/mol # +/- 999999
- analytical expression -1.901148E+3 -2.905688E-1 1.278644E+5 6.796511E+2 -5.891734E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

-Range. 0.01 - 227 0C gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a] # # delfG0 = -4779.5 +/- 5 kcal/mol # delfH0 = -5205.9 +/- 8 kcal/mol S0PrTr = 375.2 +/- 32 cal/mol/K # # CpPrTr = 378.488 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 629.977 cm3/mol # mole wt.= 1401.0739 g/mol # date: 4.Apr.2016 Goethite FeOOH + 2 H+ = + 1 Fe+2 + 1.5 H2O + 0.25 O2 log_k -8.2291 # +/- 0.6 delta h 8.83 kcal/mol # +/- 1.7 -sense_in -0.35 Rudming # Tri 1.7 analytical_expression -2.983894E+2 -4.619693E-2 1.301232E+4 1.085759E+2 -7.443344E+5 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & solubility # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [2013LEM/BER] # delfG0 = -117.14 +/- 0.5 kcal/mol # delfH0 = -134.08 +/- 0.5 kcal/mol # S0PrTr = 14.30 +/- 0.5 cal/mol/K # CpPrTr = 18.65 +/- 0.2 cal/mol/K # mole vol.= 20.820 cm3/mol # mole wt.= 88.8518 g/mol date: 10.Jul.2015 # Graphite # Element C in reference state. Carbon C + 1 O2 + 1 H2O = + 1 H+ + 1 HCO3log k 64.1733 # +/- 0.40 delta h -93.681 kcal/mol # +/- 0.11 analytical_expression -8.513675E+2 -1.365573E-1 6.962622E+4 3.067091E+2 -3.217855E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used]

- analytical expression -7.714876E+3 -1.121014E+0 4.724755E+5 2.752003E+3 -2.472202E+7
- # -Range: 0.01 227 oC
- log k 67.1348 # +/- 4.8 delta_h -228.9 kcal/mol # +/- 9
- Gismondine Ca4(Al8Si8O32)(H2O)16 + 32 H+ = + 4 Ca+2 + 8 Al+3 + 8 H4SiO4 + 16 H2O
- # mole vol.= 31.956 cm3/mol # mole wt.= 78.0036 g/mol # date: 21.Jul.2015
- # S0PrTr = 16.360 +/- 0.03 cal/mol/K # CpPrTr = 21.922 +/- 999999 cal/mol/K
- # delfG0 = -276.025 +/- 0.29 kcal/mol # delfH0 = -309.064 +/- 0.29 kcal/mol
- #
- data source: [1995POK/HEL]
- gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #
- #

log k 7.7567 # +/- 0.3

#

±

- # -Range: 0.01 300 oC

- delta h -24.567 kcal/mol # +/- 0.47 analytical_expression -5.345772E+2 -8.451695E-2 3.258006E+4 1.918894E+2 -1.472041E+6
- Gibbsite AI(OH)3 + 3 H+ = + 1 AI+3 + 3 H2O
- # date: 10.Jul.2015
- # mole wt.= 274.2004 g/mol
- # mole vol = 90.240 cm3/mol
- # CpPrTr = 49.116 +/- 999999 cal/mol/K

- # S0PrTr = 48.100 +/- 999999 cal/mol/K

- ± delfH0 = -951.284 +/- 999999 kcal/mol #
- # data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a] delfG0 = -903.15 +/- 1.0 kcal/mol

Grossular

Greenalite 7A

analytical expression -1.595679E+3 -2.235075E-1 9.887800E+4 5.705925E+2 -5.289944E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC

analytical expression -2.780680E+3 -4.092834E-1 1.777252E+5 9.946683E+2 -9.110731E+6

[1966HAYS][1966NEW][1968STR][1970BOE][1974SHM][1974HUC][1977PER/ESS][1978CHA][1979KOL/NOG] [1979KRU/ROB][1979WES/ESS][1980HAS/WES][1988BER][1996BOS/CHA][2012DAC]

analytical_expression -1.689917E+3 -2.648536E-1 9.417686E+4 6.114718E+2 -5.733691E+6

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

data source: [1978COX][1978HEL/DEL]

S0PrTr = 1.372 +/- 0.03 cal/mol/K

CpPrTr = 2.075 +/- 999999 cal/mol/K

delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol

delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol

mole vol = 5 298 cm3/mol

mole wt.= 12.0110 g/mol # date: 21.Jul.2015

log k 21.7058 # +/- 2

delfG0 = -718.5 +/- 2 kcal/mol

mole vol.= 115.000 cm3/mol

log_k 52.1366 # +/- 2.3

-Range: 0.01 - 300 oC

data source:

date: 15.Jun.2017

Gypsum

delta h -110.81 kcal/mol # +/- 3.2

delfG0 = -1497.04 +/- 2.7 kcal/mol *

delfH0 = -1583.37 +/- 2.7 kcal/mol

S0PrTr = 61.50 +/- 0.8 cal/mol/K

CpPrTr = 78.84 +/- 1.1 cal/mol/K # mole vol.= 125.301 cm3/mol # mole wt.= 450.4464 a/mol

log k -4.4743 # +/- 0.8

-Range: 0.01 - 60 oC

delta_h -0.41 kcal/mol # +/- 1.0

delfG0 = -429.53 +/- 1.1 kcal/mol

delfH0 = -483.42 +/- 1.0 kcal/mol

log_k 22.2482 # +/- 999999

delta_h -29.063 kcal/mol # +/- 999999

mole vol.= 74.690 cm3/mol

mole wt.= 172.1662 g/mol

date: 21.Jul.2015

Gyrolite

S0PrTr = 46.400 +/- 0.07 cal/mol/K

CpPrTr = 44.742 +/- 999999 cal/mol/K

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry

mole wt.= 371.7324 g/mol # date: 21.Jul.2016

delfH0 = -789.733 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 72.600 + -999999 cal/mol/K# CpPrTr = 74.057 +/- 999999 cal/mol/K

delta_h -43.015 kcal/mol # +/- 999999

- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model [Unpublished]

- # grag.2[estimate delice delice

Ca3Al2(SiO4)3 + 12 H+ = + 3 Ca+2 + 2 Al+3 + 3 H4SiO4

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

CaSO4(H2O)2 = + 1 Ca+2 + 1 SO4-2 + 2 H2O

grag. I reported denotes being, calorithety
 extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 333K
 data source: [1971PAR/WAG][1989ROB/RUS][1995ROB/HEM]

Ca2Si3O7.5(OH)(H2O)2 + 4 H+ + 1.5 H2O = + 2 Ca+2 + 3 H4SiO4

Fe3Si2O5(OH)4 + 6 H+ = + 3 Fe+2 + 2 H4SiO4 + 1 H2O

analytical expression -1.470286E+3 -1.914867E-1 9.291550E+4 5.245027E+2 -5.321489E+6 # -Range: not reported

- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model #
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp not reported
- data source: [2010BLA/BOU][2012ART/SAS] #
- delfG0 = -1087.577 + -9999999 kcal/mol#
- # delfH0 = -1175.483 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 73.824 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 77.902 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 137.340 cm3/mol
- # mole wt.= 337.4459 g/mol
- # date: 10.Jul.2015

H2O(st) # Mineral component, structural water

- H2O = + 1 H2O
- log_k 999999 # +/- 999999
- delta h 999999 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression 9.999990E+5 0.000000E+0 0.000000E+0 0.000000E+0 0.000000E+0
- # -Range: 0.01 300 oC
- gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations
- extrapolation algorithm: Not used #
- # data source: [1978HEL/DEL]
- delfG0 = 999999 +/- 999999 kcal/mol #
- # delfH0 = 999999 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 9.600 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 9.567 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 13.700 cm3/mol
- # mole wt.= 18.0152 g/mol
- # date: 18.Aug.2017

H2O(z) # Mineral component, zeolitic water

- H2O = +1H2O
- log_k 999999 # +/- 999999
- delta_h 999999 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression 9.999990E+5 0.000000E+0 0.000000E+0 0.000000E+0 0.000000E+0
- # -Range: Not given
- gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations #
- # extrapolation algorithm: Not used, Tmax for Cp not given # data source: [1978HEL/DEL]
- delfG0 = 999999 +/- 999999 kcal/mol #
- # delfH0 = 999999 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 14.100 +/- 999999 cal/mol/K
- CpPrTr = 11.400 +/- 999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 8.000 cm3/mol
- mole wt.= 18.0152 g/mol ±
- # date: 18.Aug.2017

H3BO3(s) # Boric acid

- H3BO3 = + 1 B(OH)3
- log_k 0.0440 # +/- 0.2
- delta_h 5.18 kcal/mol # +/- 0.3
- analytical expression -1.413605E+2 -1.694648E-2 7.224183E+3 5.155820E+1 -4.756740E+5 # -Range: 0.01 - 168 oC
- gflag: 1 [reported delfG0 used] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 441K #
- # data source: [1998CHA]
- delfG0 = -231.48 +/- 0.2 kcal/mol * #
- # delfH0 = -261.47 +/- 0.2 kcal/mol
- # S0PrTr = 21.21 +/- 0.1 cal/mol/K
- # CpPrTr = 19.449 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 41.222 cm3/mol
- # mole wt.= 61.8329 g/mol
- # date: 31.Aug.2017

Halite

- NaCl = + 1 Na+ + 1 Cl-
- log_k 1.5855 # +/- 0.1

delta h 0.894 kcal/mol # +/- 0.08 analytical_expression -7.831544E+2 -1.206518E-1 4.394776E+4 2.843472E+2 -2.691993E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry

- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1971STU/PRO][1978HEL/DEL]
- # delfG0 = -91.807 +/- 0.08 kcal/mol
- # delfH0 = -98.260 +/- 0.08 kcal/mol
- # S0PrTr = 17.240 +/- 0.05 cal/mol/K
- # CpPrTr = 12.143 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 27.015 cm3/mol
- # mole wt.= 58.4428 g/mol
- # date: 21.Jul.2015
- Halloysite
- Al2Si2O5(OH)4 + 6 H+ = + 2 Al+3 + 2 H4SiO4 + 1 H2O
- log k 8.7653 # +/- 0.9
- delta h -43.67 kcal/mol # +/- 1.4
- analytical_expression -1.587887E+3 -2.320343E-1 9.674849E+4 5.655344E+2 -5.159622E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC
- # aflag: 1 [reported delfG0 used]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1978ROB/HEM][1978HEL/DEL]
- # delfG0 = -903.63 +/- 0.7 kcal/mol
- # delfH0 = -980.29 +/- 0.7 kcal/mol # S0PrTr = 48.52 +/- 0.3 cal/mol/K
- # CpPrTr = 57.267 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 99.300 cm3/mol
- # mole wt.= 258.1605 g/mol
- # date: 9.Jan.1998
- Hedenbergite

Hematite

- CaFe(SiO3)2 + 4 H+ + 2 H2O = + 1 Ca+2 + 1 Fe+2 + 2 H4SiO4
- log_k 20.1049 # +/- 1.1
- delta_h -35.222 kcal/mol # +/- 999999
 - analytical expression -1.205918E+3 -1.677471E-1 7.658236E+4 4.308776E+2 -4.177858E+6

analytical expression -5.621073E+2 -8.469256E-2 2.526041E+4 2.030221E+2 -1.475982E+6

Ca4Al2(CO3)0.5(OH)13(H2O)5.5 + 13.5 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Al+3 + 0.5 HCO3- + 18.5 H2O

- # -Range: 0.01 300 oC

delfH0 = -678.276 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 40.700 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 40.360 +/- 999999 cal/mol/K

- # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a]

Fe2O3 + 4 H+ = + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 2 H2O

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

data source: [1960KEL][1973HAA/ROB][1978HEL/DEL]

delfG0 = -639.00 +/- 1.0 kcal/mol

mole vol.= 68.270 cm3/mol

log_k -16.8892 # +/- 0.9

-Range: 0.01 - 300 oC

delta h 15.54 kcal/mol # +/- 3.2

delfG0 = -178.18 +/- 0.3 kcal/mol

delfH0 = -197.72 +/- 0.3 kcal/mol # S0PrTr = 20.94 +/- 0.3 cal/mol/K

mole vol.= 30.274 cm3/mol

mole wt.= 159.6922 g/mol # date: 5.May.1978

Hemicarbonate Al

CpPrTr = 25.042 +/- 999999 cal/mol/K

mole wt.= 248.0904 g/mol # date: 5.Mar.1990

log_k 91.8715 # +/- 0.1 delta h -147.1 kcal/mol # +/- 9 analytical_expression -2.605388E+3 -4.078910E-1 1.679784E+5 9.451823E+2 -7.406458E+6 # -Range: 0.01 - 90 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K # # data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][1994DAM/STR][2001HOB][2007MAT/LOT] # delfG0 = -1755.1 +/- 1 kcal/mol # delfH0 = -1975.8 +/- 9 kcal/mol * # S0PrTr = 179 +/- 30 cal/mol/K # CpPrTr = 216.180 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 284.515 cm3/mol # mole wt.= 564.4581 g/mol # date: 26.Jan.2018 Hemicarbonate Fe Ca4Fe2(CO3)0.5(OH)13(H2O)3.5 + 11.5 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 0.5 HCO3- + 15.5 H2O log_k 70.2573 # +/- 0.9 delta_h -105 kcal/mol # +/- 20 analytical expression -2.116022E+3 -3.236158E-1 1.316416E+5 7.709464E+2 -5.903864E+6 # -Range: 0.01 - 55 oC Gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 328K data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2011DIL/LOT] # # # # delfG0 = -1423.2 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -1601 +/- 20 kcal/mol * # S0PrTr = 180 +/- 80 cal/mol/K # CpPrTr = 199.201 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 289.000 cm3/mol # mole wt.= 586.1587 g/mol # date: 26.Jan.2018 Hemihydrate #_beta, Bassanite CaSO4(H2O)0.5 = + 1 Ca+2 + 1 SO4-2 + 0.5 H2O log_k -3.5082 # +/- 0.3 delta h -4.95 kcal/mol # +/- 0.3 analytical expression -1.702897E+3 -2.686635E-1 9.598244E+4 6.155446E+2 -5.827152E+6 # -Range: not reported gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp not reported # # data source: [1941KEL/SOU][1987GAR/PAR] delfG0 = -343.18 +/- 0.3 kcal/mol delfH0 = -376.41 +/- 0.3 kcal/mol # # S0PrTr = 32.10 +/- 0.4 cal/mol/K # CpPrTr = 29.67 +/- 0.2 cal/mol/K # mole vol.= 61.730 cm3/mol # mole wt.= 145.1433 g/mol # date: 21.Jul.2015 Hemihydrate_alpha CaSO4(H2O)0.5 = + 1 Ca+2 + 1 SO4-2 + 0.5 H2O log k -3.6767 # +/- 0.3 delta h -4.45 kcal/mol # +/- 0.3 analytical_expression -1.696125E+3 -2.662595E-1 9.573017E+4 6.127920E+2 -5.827153E+6 # -Range: not reported # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp not reported # data source: [1941KEL/SOU][1987GAR/PAR] # delfG0 = -343.41 +/- 0.3 kcal/mol # delfH0 = -376.91 +/- 0.3 kcal/mol # S0PrTr = 31.19 +/- 0.4 cal/mol/K # CpPrTr = 28.58 +/- 0.2 cal/mol/K

- # mole vol.= 61.730 cm3/mol
- mole wt.= 145.1433 g/mol
- # date: 21.Jul.2015

Hemihydrate_beta

delta_h -4.95 kcal/mol # +/- 0.3

CaSO4(H2O)0.5 = + 1 Ca+2 + 1 SO4-2 + 0.5 H2O

- analytical expression -1.702897E+3 -2.686635E-1 9.598244E+4 6.155446E+2 -5.827152E+6
- # -Range: not reported

log_k -3.5082 # +/- 0.3

- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL],Tmax for Cp not reported # data source: [1941KEL/SOU][1987GAR/PAR]

- # delfG0 = -343.18 +/- 0.3 kcal/mol
- # delfH0 = -376.41 +/- 0.3 kcal/mol # S0PrTr = 32.10 +/- 0.4 cal/mol/K
- # CpPrTr = 29.67 +/- 0.2 cal/mol/K
- # mole vol.= 61.730 cm3/mol
- # mole wt.= 145.1433 g/mol
- # date: 21.Jul.2015
- Heulandite dia
- K0.4NaCa3.3(Al8Si28O72)(H2O)26 + 32 H+ + 14 H2O = + 0.4 K+ + 1 Na+ + 3.3 Ca+2 + 8 Al+3 + 28 H4SiO4
- log_k 13.8534 # +/- 13
- delta h -157.9 kcal/mol # +/- 30
- analytical expression -1.359334E+4 -1.846693E+0 8.151202E+5 4.833089E+3 -4.758782E+7 # -Range: 0.01 - 227 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
- # data source: [2001CHI/APP][2010VIE][2011ART/SAS_a]
- # delfG0 = -9406.8 +/- 13 kcal/mol
- # delfH0 = -10200.9 +/- 27 kcal/mol
- # S0PrTr = 780 +/- 100 cal/mol/K
- # CpPrTr = 699.897 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 1266.100 cm3/mol
- # mole wt.= 2793.4874 g/mol
- # date: 4.Apr.2016
- Heulandite_Ca
- Ca4.5(AI9Si27O72)(H2O)24 + 36 H+ + 12 H2O = + 4.5 Ca+2 + 9 AI+3 + 27 H4SiO4
- log k 26.9456 # +/- 12
- delta h -194.0 kcal/mol # +/- 30
- analytical_expression -1.394769E+4 -1.916943E+0 8.395275E+5 4.961055E+3 -4.848719E+7 # -Range: 0.01 227 oC

- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
- # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a]
- # delfG0 = -9374.9 +/- 12 kcal/mol
- # delfH0 = -10155.2 +/- 26 kcal/mol
- # S0PrTr = 713.0 +/- 98 cal/mol/K
- # CpPrTr = 679.504 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 1257.605 cm3/mol
- # mole wt.= 2765.8174 g/mol
- # date: 26.Jul.2016

#Heulandite_Call

- # Ca4(Al8Si28O72)(H2O)24 + 32 H+ + 16 H2O = + 4 Ca+2 + 8 Al+3 + 28 H4SiO4
- # log k 13.2032 # +/- 12
- # delta_h -161.109 kcal/mol # +/- 999999

- - - # analytical_expression -1.323828E+4 -1.775036E+0 8.024691E+5 4.696377E+3 -4.726365E+7
 - # -Range: 0.01 300 oC
 - gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
 - # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 - # data source: [1978HEL/DEL b][2011ART/SAS a]
 - # delfG0 = -9297.2 +/- 12 kcal/mol
 - # delfH0 = -10070.405 +/- 999999 kcal/mol
 - # S0PrTr = 729.600 +/- 999999 cal/mol/K
 - # CpPrTr = 690.634 +/- 999999 cal/mol/K
 - # mole vol.= 1265.480 cm3/mol
 - # mole wt.= 2746.8823 g/mol
 - # date: 3.Aug.2016

Huntite CaMg3(CO3)4 + 4 H+ = + 1 Ca+2 + 3 Mg+2 + 4 HCO3log k 10.3450 # +/- 1.4 delta h -40.89 kcal/mol # +/- 0.9 analytical_expression -3.787450E+3 -5.927479E-1 2.164622E+5 1.369064E+3 -1.236817E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC

date: 10.Jul.2015

Heulandite Na

#

#

#

#

#

log_k 36.8991 # +/- 13 delta h -194.7 kcal/mol # +/- 30

delfG0 = -9330.1 +/- 13 kcal/mol

S0PrTr = 856 +/- 100 cal/mol/K

log k 36.7962 # +/- 999999

delta h -52.273 kcal/mol # +/- 999999

delfG0 = -593.273 +/- 999999 kcal/mol # delfH0 = -636.398 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 42.927 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 42.414 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 70.469 cm3/mol

mole wt.= 193.3170 g/mol

data source: [2010BLA/BOU][2012ART/SAS]

mole vol.= 1257.605 cm3/mol

mole wt.= 2792.3743 g/mol

date: 26.Jul.2016

-Range: not reported

Hillebrandite

delfH0 = -10087.3 +/- 27 kcal/mol

CpPrTr = 699.080 +/- 999999 cal/mol/K

-Range: 0.01 - 227 oC

- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- data source: [1972HEM/ROB][1973HEM/ROB][1978HEL/DEL] #

Na9(Al9Si27O72)(H2O)24 + 36 H+ + 12 H2O = + 9 Na+ + 9 Al+3 + 27 H4SiO4

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]

Ca2SiO3(OH)2(H2O)0.17 + 4 H+ = + 2 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 1.17 H2O

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL],Tmax for Cp not reported

data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K

analytical expression -1.394744E+4 -1.878824E+0 8.420364E+5 4.956677E+3 -4.842024E+7

analytical_expression -8.985055E+2 -1.257130E-1 6.203240E+4 3.226193E+2 -2.984533E+6

- # delfG0 = -1004.65 +/- 0.4 kcal/mol
- delfH0 = -1082.60 +/- 0.4 kcal/mol #
- # S0PrTr = 71.590 +/- 0.21 cal/mol/K
- # CpPrTr = 73.955 +/- 0.22 cal/mol/K
- # mole vol.= 122.900 cm3/mol
- # mole wt.= 353.0298 g/mol
- # date: 21.Jul.2015
- Hydromagnesite
- Mg5(OH)2(CO3)4(H2O)4 + 6 H+ = + 5 Mg+2 + 4 HCO3- + 6 H2O
- log_k 30.9388 # +/- 2.3
- delta_h -69.238 kcal/mol # +/- 1.32
- analytical_expression -4.234918E+3 -6.497581E-1 2.463697E+5 1.529937E+3 -1.355244E+7
- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #
- # data source: [1973ROB/HEM][1978HEL/DEL] # delfG0 = -1401.573 +/- 0.25 kcal/mol

- # delfH0 = -1557.090 +/- 0.25 kcal/mol
- S0PrTr = 120.380 +/- 0.37 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 136.546 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 208.800 cm3/mol
- # mole wt.= 467.6377 g/mol
- # date: 21.Jul.2015

- Hydrotalcite_M4Ac

Hydrotalcite M4A

log k 81.1160 # +/- 2.5

-Range: 0.01 - 90 oC

delta h -149.1 kcal/mol # +/- 13

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -1520.14 +/- 4.3 kcal/mol

CpPrTr = 154.030 +/- 999999 cal/mol/K

delfH0 = -1715.1 +/- 13 kcal/mol

S0PrTr = 120 +/- 40 cal/mol/K

mole vol.= 219.260 cm3/mol

log_k 50.8033 # +/- 1.4 delta_h -112.767 kcal/mol # +/- 999999

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

mole vol.= 219.260 cm3/mol # mole wt.= 469.3254 g/mol

log_k 98.6921 # +/- 11

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -2053.3 +/- 16 kcal/mol

mole vol.= 228.000 cm3/mol

mole wt.= 596.0004 g/mol # date: 12.Jan.2017

log_k 98.1101 # +/- 8

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -2081.0 +/- 10 kcal/mol

mole wt.= 621.9950 g/mol

delfH0 = -2350.048 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 153.800 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 211.904 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 229.440 cm3/mol

-Range: 0.01 - 80 oC

Hvdrotalcite M6Ac

delfH0 = -2327.082 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 143.600 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 212.744 +/- 999999 cal/mol/K

delta_h -175.066 kcal/mol # +/- 999999

-Range: 0.01 - 80 oC

date: 12.Jan.2017

Hydrotalcite M6A

delfG0 = -1588.40 +/- 3.2 kcal/mol # delfH0 = -1779.712 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 126.880 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 153.908 +/- 999999 cal/mol/K

delta_h -169.767 kcal/mol # +/- 999999

Mg4Al2(OH)14(H2O)3 + 14 H+ = + 4 Mg+2 + 2 Al+3 + 17 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K

Mg4Al2(OH)12(CO3)(H2O)3 + 13 H+ = + 4 Mg+2 + 2 Al+3 + 1 HCO3- + 15 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 353K # data source: [1978HEL/DEL_a][2003JOH/GLA][2005ALL/NAV_a]

Mg6Al2(OH)18(H2O)5 + 18 H+ = + 6 Mg+2 + 2 Al+3 + 23 H2O

data source: [1978HEL/DEL_a][1992ATK/GLA][2005ALL/NAV_a]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 353K

Mg6Al2(OH)16(CO3)(H2O)5 + 17 H+ = + 6 Mg+2 + 2 Al+3 + 1 HCO3- + 21 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 353K
 data source: [1978HEL/DEL_a][2005ALL/NAV_a][2010ROZ/BER][2011ROZ/BER]

analytical_expression -2.546163E+3 -3.671979E-1 1.671472E+5 9.126704E+2 -7.306921E+6

analytical_expression -3.142337E+3 -4.635498E-1 1.926705E+5 1.127966E+3 -9.417839E+6

analytical_expression -3.346319E+3 -4.787933E-1 2.146824E+5 1.202580E+3 -9.599662E+6

analyTical_expression -3.943243E+3 -5.749797E-1 2.492795E+5 1.417861E+3 -1.170765E+7

data source: [1978HEL/DEL_a][1992BEN/REA][1994ATK/GLA][2005ALL/NAV_a][2012GAO/LI]

- # date: 12.Jan.2017

-Range: 0.01 - 80 oC

- # mole wt.= 443.3308 g/mol

date: 12.Jan.2017

Hydrotalcite_M6ACI

- Mg6Al2(OH)16Cl2(H2O)5 + 16 H+ = + 6 Mg+2 + 2 Al+3 + 2 Cl- + 21 H2O
- log k 87.3173 # +/- 13
- delta h -161 kcal/mol # +/- 30
- analytical_expression -4.631030E+3 -6.856605E-1 2.850279E+5 1.667405E+3 -1.414177E+7
- # -Range: 0.01 65 oC
- gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 338K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2005ALL/NAV_a][2013ROZ/CUR] #
- # delfG0 = -2018.2 +/- 18 kcal/mol
- delfH0 = -2279 + /-30 kcal/mol#
- # S0PrTr = 160 +/- 80 cal/mol/K
- # CpPrTr = 209.712 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 236.600 cm3/mol
- # mole wt.= 632.8912 g/mol
- # date: 12.Jan.2017

Hydrotalcite M6Fc

- Ma6Fe2(OH)16(CO3)(H2O)5 + 15 H+ = + 6 Ma+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 1 HCO3- + 20 H2O log_k 81.2428 # +/- 4.0
- delta_h -122.882 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression -3.463862E+3 -4.935963E-1 2.128712E+5 1.249762E+3 -1.014793E+7
- # -Range: 0.01 80 oC
- # gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 353K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2005ALL/NAV_a][2010ROZ/BER][2011ROZ/BER] #
- # delfG0 = -1856.0 +/- 7 kcal/mol
- # delfH0 = -2122.103 +/- 999999 kcal/mol *
- S0PrTr = 163.073 +/- 999999 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 220.665 +/- 999999 cal/mol/K
- mole vol.= 237.480 cm3/mol ±
- # mole wt.= 679.7260 g/mol
- # date: 30.Jan.2018

Hydrotalcite Parent

- Mg0.74Al0.26(OH)2(CO3)0.13(H2O)0.39 + 2.13 H+ = + 0.74 Mg+2 + 0.26 Al+3 + 0.13 HCO3- + 2.39 H2O log_k 999999 # +/- 999999
- delta_h 999999 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05
- # -Range: 25 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
 # strapolation algorithm: Not used
 # data source: [2005ALL/NAV]

- # delfG0 = -249.302 +/- 0.49 kcal/mol (as reported)
- # delfH0 = -278.676 +/- 0.49 kcal/mol (as reported)
- S0PrTr = 20.450 +/- 0.04 cal/mol/K (as reported) #
- # CpPrTr = 24.140 +/- 999999 cal/mol/K (as reported)
- mole vol.= 36.542 cm3/mol #
- # mole wt.= 73.8426 g/mol
- # date: 20.Sep.2016
- #Hydrotalcite Al
- # Mg4Al2(OH)14(H2O)3 + 14 H+ = + 4 Mg+2 + 2 Al+3 + 17 H2O
- # log_k 73.7193 # +/- 999999
- # delta_h -142.498 kcal/mol # +/- 999999
- # analytical expression -2.631738E+3 -4.026813E-1 1.658006E+5 9.493715E+2 -7.088320E+6
- -Range: 0.01 100 oC
- #
- -Range: 0.01 100 0C gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 373K data source: [2006LOT/WINJ[2008LOT/MAT][2012ART/SAS] ±
- #
- delfG0 = -1530.231 +/- 999999 kcal/mol #
- delfH0 = -1721.717 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 131.160 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 155.414 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol = 220 200 cm3/mol

data source: [2011ROZ/BER][2012ART/SAS] # delfG0 = -1038.203 +/- 999999 kcal/mol

#Hydrotalcite CO3

- # delfH0 = -1166.255 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 98.281 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 122.514 +/- 999999 cal/mol/K

delta_h -96.302 kcal/mol # +/- 999999

gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility

- # mole vol.= 115.000 cm3/mol

mole wt.= 443.3308 g/mol # date: 13.Jul.2015

log_k 50.7387 # +/- 999999

-Range: 0.01 - 30 oC

- # mole wt.= 310.9982 g/mol
- # date: 13.Jul.2015
- #Hvdrotalcite CO3II
- # Mg4Al2CO3O6(H2O)9 + 13 H+ = + 4 Mg+2 + 2 Al+3 + 1 HCO3- + 15 H2O # log k 60.9364 # +/- 999999

Ma3AI(OH)8(CO3)0.5(H2O)2.5 + 8.5 H+ = + 3 Ma+2 + 1 AI+3 + 0.5 HCO3- + 10.5 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 343K

- # delta_h -128.206 kcal/mol # +/- 999999
- # analytical_expression -3.232411E+3 -4.999430E-1 1.964649E+5 1.166776E+3 -9.213725E+6

analytical_expression -1.951851E+03 -2.874575E-01 1.254458E+05 7.005228E+02 -5.853249E+06

- # -Range: 0.01 30 oC
- # arrange: 0.01 30 0C
 # gflag: 1 [reported delfG0 used]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 303K
 # data source: [2008LOT/MAT][2012ART/SAS]
- # delfG0 = -1574.576 +/- 999999 kcal/mol
- # delfH0 = -1764.273 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 132.285 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 155.074 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 220.400 cm3/mol
- # mole wt.= 469.3264 g/mol
- # date: 13.Jul.2015

- #Hydrotalcite_Fe # Mg3Fe(OH)8(CO3)0.5(H2O)2.5 + 7.5 H+ = + 3 Mg+2 + 1 Fe+2 + 0.25 O2 + 0.5 HCO3- + 10 H2O
- # log_k 40.6405 # +/- 999999
- # delta_h -67.276 kcal/mol # +/- 999999
- # analytical_expression -1.715066E+3 -2.467681E-1 1.067518E+5 6.176395E+2 -5.073427E+6

analytical_expression -2.167532E+3 -3.225462E-1 1.282666E+5 7.866103E+2 -5.572902E+6 # -Range: 0.01 - 100 oC

- # -Range: 0.01 70 oC

mole vol.= 119.000 cm3/mol

log_k `50.2323 # +/- 999999

gflag: 1 [reported delfG0 used]

delta_h -80.964 kcal/mol # +/- 999999

delfG0 = -1314.262 +/- 999999 kcal/mol

delfH0 = -1503.122 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 139.950 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 161.557 +/- 999999 cal/mol/K

data source: [2008LOT/MAT][2012ART/SAS]

mole wt.= 339.8617 g/mol # date: 21.Jul.2015

#Hydrotalcite_Fell

gflag: [reported delfG0 used], solubility
 extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 343K

Mg4Fe2(OH)14(H2O)3 + 12 H+ = + 4 Mg+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 16 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 373K

- # data source: [2011ROZ/BER][2012ART/SAS]
- # delfG0 = -927.974 +/- 999999 kcal/mol
- # delfH0 = -1055.217 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 100.692 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 124.587 +/- 999999 cal/mol/K

- # mole vol.= 232.400 cm3/mol
- # mole wt.= 501.0588 g/mol
- # date: 13.Jul.2015
- Hvdroxvapatite
- Ca10(PO4)6(OH)2 + 8 H+ = + 10 Ca+2 + 6 HPO4-2 + 2 H2O
- log_k -6.1528 # +/- 2
- delta_h -91.76 kcal/mol # +/- 4.4
- analytical_expression -1.114172E+4 -1.771619E+0 6.347601E+5 4.023633E+3 -3.745808E+7
- # -Range: 0.01 300 oC
- gflag: 1 [reported delfG0 used] #
- ghigi. Tpiported and of a solution algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 data source: [1960KEL][1978ROB/HEM]
- # delfG0 = -3004.83 +/- 1.2 kcal/mol
- delfH0 = -3195.76 +/- 1.3 kcal/mol #
- # S0PrTr = 186.60 +/- 0.9 cal/mol/K
- # CpPrTr = 184.066 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 319.200 cm3/mol
- # mole wt.= 1004.6230 g/mol
- # date: 13.Dec.2016

Illite

- K0.6(Mg0.25Al1.8)(Al0.5Si3.5)O10(OH)2 + 8 H+ + 2 H2O = + 0.6 K+ + 0.25 Mg+2 + 2.3 Al+3 + 3.5 H4SiO4 log_k 7.6084 # +/- 3
- delta_h -49.9 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.332437E+3 -3.327038E-1 1.418366E+5 8.295196E+2 -7.918309E+6
- # -Range: 0.01 207 oC
- #
- #
- -Range: 0.01 207 00 gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 483K data source: [1970HEL/MaC][1978HEL/DEL_a][2012GAl/BLA_a][Unpublished] #
- delfG0 = -1307.1 +/- 3 kcal/mol #
- # delfH0 = -1395.4 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 71.7 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 75.173 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 139.304 cm3/mol
- # mole wt.= 383.9007 g/mol
- # date: 23.Mav.2016

Illite(avg)

- K0.65(Mg0.25Fe0.2Al1.6)(Al0.5Si3.5)O10(OH)2 + 7.85 H+ + 2.075 H2O = + 0.65 K+ + 0.25 Mg+2 + 2.1 Al+3 + 0.2 Fe+2 + 0.0375 O2 + 3.5 H4SiO4
- log_k 5.7326 # +/- 3
- delta h -44.6 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.295203E+3 -3.260005E-1 1.388194E+5 8.164742E+2 -7.803501E+6 # -Range: 0.01 - 207 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 483K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished] #
- # delfG0 = -1289.7 +/- 3 kcal/mol
- delfH0 = -1377.4 +/- 3 kcal/mol #
- # S0PrTr = 74.6 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 76.517 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 139.304 cm3/mol
- # mole wt.= 391.6283 g/mol
- # date: 23.May.2016
- Illite Parent
- K0.762Na0.044(Mg0.241Fe0.376Al1.427)(Al0.613Si3.387)O10(OH)2 + 8.16 H+ + 1.694 H2O = + 0.762 K+ + 0.044 Na+ + 0.241 Mg+2 + 0.376 Fe+2 + 0.073 O2 + 2.04 Al+3 + 3.387 H4SiO4
- log_k 999999 # +/- 999999
- delta_h 999999 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05 # -Range: 0.01 - 210 oC
- gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 483K #
- data source: [2012GAI/BLA] #
- # delfG0 = -1277.53 +/- 2.0 kcal/mol

-Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

date: 29.Oct.2015

-Range: 0.01 - 300 oC

delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol

delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol

log_k 8.8855 # +/- 1 delta_h -25.7 kcal/mol # +/- 1

-Range: 0.01 - 300 oC

delfG0 = -679.45 +/- 1.0 kcal/mol

S0PrTr = 31.90 +/- 0.3 cal/mol/K

log k 113.9159 # +/- 999999

delta h -151.983 kcal/mol # +/- 999999

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model

CpPrTr = 38.212 +/- 999999 cal/mol/K

delfH0 = -722.1 +/- 1 kcal/mol

mole vol.= 60.400 cm3/mol # mole wt.= 202.1387 g/mol

date: 13.Jul.2015

-Range: not reported

Jaffeite

date: 5.May.1978

Jadeite

gflag: 1 [reported delfG0 used]

S0PrTr = 6.520 +/- 0.03 cal/mol/K

CpPrTr = 5.975 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol = 7.092 cm3/mol # mole wt.= 55.8450 g/mol

Iron

delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol

date: 27.Oct.2016

lodine

- # data source: [1960KEL][1978COX]

delfH0 = -1365.02 +/- 2.0 kcal/mol # S0PrTr = 77.658 +/- 0.04 cal/mol/K

CpPrTr = 78.416 +/- 0.02 cal/mol/K

I2 + 1 H2O = + 0.5 O2 + 2 I- + 2 H+

delta h 39.67 kcal/mol # +/- 0.41

S0PrTr = 27.758 +/- 0.02 cal/mol/K

CpPrTr = 13.138 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 51.483 cm3/mol # mole wt.= 253.8090 g/mol

Fe + 2 H+ + 0.5 O2 = + 1 Fe+2 + 1 H2O log_k 59.0327 # +/- 0.48

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1960KEL][1978ROB/HEM]

NaAl(SiO3)2 + 4 H+ + 2 H2O = + 1 Na+ + 1 Al+3 + 2 H4SiO4

gflag: 1 [reported delfGo used], phase relations
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL]

Ca6Si2O7(OH)6 + 12 H+ = + 6 Ca+2 + 2 H4SiO4 + 5 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL],Tmax for Cp not reported data source: [2010BLA/BOU][2012ART/SAS]

delta h -88.917 kcal/mol # +/- 1.61

log_k -24.8086 # +/- 0.36

mole vol.= 139.180 cm3/mol # mole wt.= 401.8369 a/mol

analytical_expression -5.045127E+2 -1.339208E-1 1.090210E+4 1.991195E+2 -8.568313E+5

analytical_expression -4.805378E+2 -7.337852E-2 4.609406E+4 1.718349E+2 -1.630768E+6

analytical_expression -1.223353E+3 -1.699259E-1 7.530606E+4 4.356465E+2 -4.236332E+6

analytical expression -2.447876E+3 -3.447105E-1 1.691578E+5 8.829830E+2 -7.793362E+6

- # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol

mole vol.= 174.380 cm3/mol # mole wt.= 510.6789 g/mol # date: 15.Jul.2015 Jennite Ca9Si6O16(OH)10(H2O)6 + 18 H+ = + 9 Ca+2 + 6 H4SiO4 + 8 H2O log k 147.0933 # +/- 999999 delta h -179.077 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression -4.513557E+3 -6.061954E-1 2.962151E+5 1.623386E+3 -1.503051E+7 # -Range: not reported gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL],Tmax for Cp not reported # data source: [2010BLA/BOU][2012ART/SAS] # delfG0 = -3319.355 +/- 999999 kcal/mol # # delfH0 = -3630.500 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 200.229 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 223.043 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol = 456.400 cm3/mol # mole wt.= 1063.3707 g/mol # date: 13.Jul.2015 #Jennite(gel) # Superseded by CSH055_CsH165 # Ca1.6667SiO3.6667(H2O)2.1 + 3.3334 H+ = + 1.6667 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 1.7667 H2O # log_k 29.2676 # +/- 999999 # delta h -34.910 kcal/mol # +/- 999999 # analytical expression -7.902856E+2 -1.120582E-1 5.198786E+4 2.859683E+2 -2.579194E+6 -Range: 0.01 - 100 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility # gings, - [reported dericed bead], solubility extrapolation algorithm SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 373K data source: [2008LOT/MAT][2012ART/SAS] ± ± # delfG0 = -593.334 +/- 999999 kcal/mol # delfH0 = -651.263 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 33.617 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 50.384 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 78.400 cm3/mol # mole wt.= 191.3806 g/mol # date: 13.Jul.2015 K2CO3(s) K2CO3 + 1 H+ = + 2 K+ + 1 HCO3log k 15.2993 # +/- 0.4 delta h -10.54 kcal/mol # +/- 0.5 analytical expression -7.782037E+2 -1.221417E-1 4.616666E+4 2.849105E+2 -2.659006E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1998CHA] # delfG0 = -254.43 +/- 0.5 kcal/mol * # delfH0 = -274.90 +/- 0.5 kcal/mol # S0PrTr = 37.17 +/- 0.1 cal/mol/K # CpPrTr = 27.326 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 31.765 cm3/mol # mole wt.= 138.2058 g/mol # date: 30.Aug.2017 K2O(s) K2O + 2 H+ = + 2 K+ + 1 H2O log_k 84.0964 # +/- 0.5 delta h -102.06 kcal/mol # +/- 0.5 analytical expression -1.579524E+2 -2.304421E-2 3.166391E+4 6.013396E+1 -5.404124E+5 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

delfG0 = -1546.565 +/- 999999 kcal/mol # delfH0 = -1666.682 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 77.928 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 82.433 +/- 999999 cal/mol/K

-Range: 0.01 - 300 oC # angle 0.01 - 500 000
 # gflag: 1 [reported delfG0 used]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1978ROB/HEM] # delfG0 = -315.390 +/- 0.13 kcal/mol # delfH0 = -343.619 +/- 0.13 kcal/mol # S0PrTr = 41.960 +/- 0.08 cal/mol/K # CpPrTr = 31.073 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 65.500 cm3/mol # mole wt.= 174.2542 g/mol # date: 21.Jul.2015 K Feldspar KAISi3O8 + 4 H+ + 4 H2O = + 1 K+ + 1 AI+3 + 3 H4SiO4 log k 0.3020 # +/- 1.2 delta_h -13.647 kcal/mol # +/- 999999 # -Range: 0.01 - 300 oC # carge. 0.01 - 500 0C
 # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1978HEL/DEL][1991SVE/HEM] # delfG0 = -895.61 +/- 1.0 kcal/mol

analytical expression -1.409097E+3 -1.942276E-1 8.433597E+4 5.015149E+2 -5.024657E+6

analytical_expression -1.547879E+3 -2.422900E-1 8.653087E+4 5.615461E+2 -5.457904E+6

data source: [1971STU/PRO][1978HEL/DEL]

delfG0 = -76.98 +/- 0.7 kcal/mol

delfH0 = -86.80 +/- 0.5 kcal/mol

S0PrTr = 22.50 +/- 1.5 cal/mol/K

mole vol = 40.380 cm3/mol # mole wt.= 94.1960 g/mol

K2SO4 = + 2 K+ + 1 SO4-2

log_k -1.7885 # +/- 0.13

delta h 5.679 kcal/mol # +/- 0.17

date: 21.Jul.2015

K2SO4(s) # Arcanite

CpPrTr = 20.099 +/- 999999 cal/mol/K

- # delfH0 = -949.459 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 51,130 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 44.216 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 108.870 cm3/mol
- # mole wt.= 278.3315 g/mol
- # date: 13.Jul.2015

Kalsilite

- KAISiO4 + 4 H+ = + 1 K+ + 1 AI+3 + 1 H4SiO4
- log_k 10.3427 # +/- 0.8
- delta h -27.5 kcal/mol # +/- 1
- untering analytical_expression -8.791482E+2 -1.282166E-1 5.489207E+4 3.138302E+2 -2.928453E+6 # -Range: 0.01 300 oC

- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL a][1997RIM a]
- # delfG0 = -482.85 +/- 1.0 kcal/mol
- # delfH0 = -510.6 + /-1 kcal/mol
- # S0PrTr = 31.850 +/- 0.30 cal/mol/K
- # CpPrTr = 28.621 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 59.890 cm3/mol
- # mole wt.= 158.1629 g/mol
- # date: 8.Sep.2016
- Kaolinite Al2Si2O5(OH)4 + 6 H+ = + 2 Al+3 + 2 H4SiO4 + 1 H2O log_k 5.2909 # +/- 1.1 delta h -38.8 kcal/mol # +/- 2
- analytical_expression -1.582016E+3 -2.301977E-1 9.560248E+4 5.631416E+2 -5.171080E+6
- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations

- # mole wt.= 380.6900 g/mol # date: 12.Jan.2018 Katoite AlSi02 log k 79.0057 # +/- 0.7
 - Ca3Al2(SiO4)0.2(OH)11.2 + 12 H+ = + 3 Ca+2 + 2 Al+3 + 0.2 H4SiO4 + 11.2 H2O

Ca3Al2(SiO4)0.1(OH)11.6 + 12 H+ = + 3 Ca+2 + 2 Al+3 + 0.1 H4SiO4 + 11.6 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 373K

- delta h -139.2 kcal/mol # +/- 3 analytical_expression -2.054441E+3 -3.177928E-1 1.371171E+5 7.410435E+2 -5.809921E+6

analytical expression -2.028284E+3 -3.145098E-1 1.356545E+5 7.319501E+2 -5.691753E+6

data source: [1992BEN/REA][1992JAP/GLA][1994ATK/GLA][1994QUI/MAJ][2007MAT/LOT][2014DIL/LOT][Unpublished]

analytical expression -2.002042E+3 -3.112267E-1 1.341775E+5 7.228568E+2 -5.573593E+6

[1936VON/MOS][1943WEL/CLA][1954PEP/WEL][1958CAR][1966FAU][1968ROB][1979EDE/SAT][1992ATK/BEN][1992BEN/R

[1994QUI/MAJ][1999GLA/TYR][2000COU][2000ZHA][2007MAT/LOT][2010BAL/LOT][2012GEI/DAC][2014DIL/LOT][Unpublishe

- # -Range: 0.01 100 oC
- # gflag: 3 [delfG0 from log K data]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1978HEL/DEL_a][1995ROB/HEM][1997RIM_a]

Ca3Al2(OH)12 + 12 H + = + 3 Ca+2 + 2 Al+3 + 12 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 473K

delfG0 = -908.37 +/- 1.0 kcal/mol

S0PrTr = 47.90 +/- 0.5 cal/mol/K

CpPrTr = 58.19 +/- 0.6 cal/mol/K

delfH0 = -985.2 +/- 1 kcal/mol

mole vol.= 99.520 cm3/mol

mole wt.= 258.1605 g/mol

Katoite_Al # Hydrogarnet, C3AH6

log k 81.1600 # +/- 0.07 delta h -141.15 kcal/mol # +/- 1.4

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -1198.98 +/- 0.9 kcal/mol

delfH0 = -1325.41 +/- 1.0 kcal/mol

S0PrTr = 100.91 +/- 0.4 cal/mol/K

CoPrTr = 106.5 + /-6 cal/mol/K

mole vol.= 149.619 cm3/mol

log_k 80.0645 # +/- 0.7

-Range: 0.01 - 100 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delta h -140.3 kcal/mol # +/- 3

delfG0 = -1209.09 +/- 2.5 kcal/mol

delfH0 = -1333.9 +/- 3 kcal/mol *

CpPrTr = 105.6 +/- 6 cal/mol/K

S0PrTr = 100.5 +/- 1 cal/mol/K

mole vol.= 148.682 cm3/mol

mole wt.= 378.2846 a/mol

date: 12.Jan.2018

Katoite AlSi01

-Range: 0.01 - 200 oC

data source:

date: 7.Sep.2016

±

#

#

#

#

#

±

#

#

#

±

#

#

#

#

#

#

ÈA1

- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 373K
- # data source: [1992BEN/REA][1992JAP/GLA][1994ATK/GLA][1994QUI/MAJ][2007MAT/LOT][2014DIL/LOT][Unpublished]
- delfG0 = -1219.15 +/- 2.5 kcal/mol #

- delfH0 = -1342.5 +/- 3 kcal/mol * #
- S0PrTr = 99.7 +/- 1 cal/mol/K ±
- # CpPrTr = 104.7 +/- 5 cal/mol/K
- mole vol.= 147.746 cm3/mol #
- mole wt.= 383.0954 g/mol
- # date: 12.Jan.2018

- Katoite_AlSi03

- - Katoite_AlSi09
 - Ca3Al2(SiO4)0.9(OH)8.4 + 12 H+ = + 3 Ca+2 + 2 Al+3 + 0.9 H4SiO4 + 8.4 H2O

 - log k 71.7332 # +/- 0.7

log_k 78.0861 # +/- 0.7

-Range: 0.01 - 100 oC

delta_h -138.4 kcal/mol # +/- 3

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -1229.18 +/- 2.5 kcal/mol # delfH0 = -1351.0 +/- 3 kcal/mol *

S0PrTr = 98.9 +/- 1 cal/mol/K

CoPrTr = 103 8 +/- 5 cal/mol/K # mole vol.= 146.813 cm3/mol

mole wt.= 385.5008 g/mol

log_k 76.9247 # +/- 0.7

-Range: 0.01 - 100 oC

delta h -137.3 kcal/mol # +/- 3

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -1239.22 +/- 2.5 kcal/mol

delfH0 = -1359.6 +/- 3 kcal/mol *

S0PrTr = 98.0 +/- 1 cal/mol/K

mole vol.= 145.882 cm3/mol # mole wt.= 387.9062 g/mol

log k 72.7700 # +/- 0.7

-Range: 0.01 - 100 oC

delta h -133.3 kcal/mol # +/- 3

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -1279.35 +/- 2.5 kcal/mol

delfH0 = -1394.0 +/- 3 kcal/mol * S0PrTr = 93.9 +/- 1 cal/mol/K

CpPrTr = 99.2 +/- 4 cal/mol/K

mole vol.= 142.206 cm3/mol # mole wt.= 397.5277 g/mol

date: 12.Jan.2018

Katoite AlSi08

CpPrTr = 102.9 +/- 5 cal/mol/K

date: 12.Jan.2018

Katoite AlSi04

#

#

#

Ca3Al2(SiO4)0.3(OH)10.8 + 12 H+ = + 3 Ca+2 + 2 Al+3 + 0.3 H4SiO4 + 10.8 H2O

Ca3Al2(SiO4)0.4(OH)10.4 + 12 H+ = + 3 Ca+2 + 2 Al+3 + 0.4 H4SiO4 + 10.4 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 373K

Ca3Al2(SiO4)0.8(OH)8.8 + 12 H+ = + 3 Ca+2 + 2 Al+3 + 0.8 H4SiO4 + 8.8 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 373K

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 373K

analytical expression -2.080595E+3 -3.210755E-1 1.386209E+5 7.501358E+2 -5.928073E+6

analytical expression -2.106727E+3 -3.243581E-1 1.400461E+5 7.592280E+2 -6.046220E+6

analytical_expression -2.211108E+3 -3.374823E-1 1.458590E+5 7.955828E+2 -6.518734E+6

data source: [1992BEN/REA][1992JAP/GLA][1994ATK/GLA][1994QUI/MAJ][2007MAT/LOT][2014DIL/LOT][Unpublished]

data source: [1992BEN/REA][1992JAP/GLA][1994ATK/GLA][1994QUI/MAJ][2007MAT/LOT][2014DIL/LOT][Unpublished]

data source: [1992BEN/REA][1992JAP/GLA][1994ATK/GLA][1994QUI/MAJ][2007MAT/LOT][2014DIL/LOT][Unpublished]

- delta h -132.1 kcal/mol # +/- 3

- analytical_expression -2.237155E+3 -3.407617E-1 1.473008E+5 8.046679E+2 -6.636825E+6

- # -Range: 0.01 100 oC

date: 12.Jan.2018

- # gflag: 3 [delfG0 from log K data]

- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 373K
- # data source: [1992BEN/REA][1992JAP/GLA][1994ATK/GLA][1994QUI/MAJ][2007MAT/LOT][2014DIL/LOT][Unpublished]

- # S0PrTr = 92.7 +/- 1 cal/mol/K
- # CpPrTr = 98.2 +/- 4 cal/mol/K
- # mole vol.= 141.302 cm3/mol
- # mole wt.= 399.9331 g/mol

- # date: 12.Jan.2018
- # delfH0 = -1402.7 +/- 3 kcal/mol *
- # delfG0 = -1289.38 +/- 2.5 kcal/mol

Katoite_FeSi084 Ca3Fe2(SiO4)0.84(OH)8.64 + 10 H+ = + 3 Ca+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 0.84 H4SiO4 + 7.64 H2O log k 46.8107 # +/- 3

date: 31.Jan.2018

Katoite AlSi10

#

#

#

#

#

#

#

log_k 70.6963 # +/- 0.7

-Range: 0.01 - 100 oC

delta h -131.1 kcal/mol # +/- 3

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -1299.41 +/- 2.5 kcal/mol

delfH0 = -1411.3 +/- 3 kcal/mol *

S0PrTr = 91.6 +/- 1 cal/mol/K

CpPrTr = 97.3 +/- 6 cal/mol/K

mole vol.= 140.405 cm3/mol

mole wt.= 402.3385 g/mol

log k 58.6340 # +/- 3

-Range: 0.01 - 85 oC

delta h -81.2 kcal/mol # +/- 16

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -981.7 +/- 4 kcal/mol

S0PrTr = 110 +/- 50 cal/mol/K # CpPrTr = 115.288 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 155.000 cm3/mol

mole wt.= 436.0156 g/mol

delfH0 = -1105.2 +/- 15 kcal/mol *

date: 12.Jan.2018

Katoite Fe

delta_h -68.705 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression -1.757300E+3 -2.588120E-1 1.083582E+5 6.364188E+2 -5.061049E+6

analytical expression -2.263217E+3 -3.440402E-1 1.487488E+5 8.137507E+2 -6.754903E+6

data source: [1992BEN/REA][1992JAP/GLA][1994ATK/GLA][1994QUI/MAJ][2007MAT/LOT][2014DIL/LOT]

analytical_expression -1.545807E+3 -2.320014E-1 9.757684E+4 5.627931E+2 -4.111687E+6

- # -Range: 0.01 50 oC
- # gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 323K
- data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2014DIL/LOT]

Ca3Al2(SiO4)(OH)8 + 12 H+ = + 3 Ca+2 + 2 Al+3 + 1 H4SiO4 + 8 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 373K

Ca3Fe2(OH)12 + 10 H+ = + 3 Ca+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 11 H2O

data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2014DIL/LOT]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 358K

- #
- # delfG0 = -1070.2 +/- 4 kcal/mol
- delfH0 = -1181.463 +/- 999999 kcal/mol * #
- # S0PrTr = 102.485 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 106.478 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 148.800 cm3/mol
- # mole wt.= 456.2209 g/mol
- # date: 31.Jan.2018
- Katoite FeSi134
- Ca3Fe2(SiO4)1.34(OH)6.64 + 10 H+ = + 3 Ca+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 1.34 H4SiO4 + 5.64 H2O log_k 39.8307 # +/- 3
- delta_h -59.614 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression -1.881913E+3 -2.747390E-1 1.144099E+5 6.802393E+2 -5.625275E+6
- # -Range: 0.01 50 oC
- # gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 323K #
- data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2014DIL/LOT] #
- # delfG0 = -1122.8 +/- 4 kcal/mol
- # delfH0 = -1228.491 +/- 999999 kcal/mol *
- S0PrTr = 92.191 +/- 999999 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 101.065 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 144.700 cm3/mol
- # mole wt.= 468.2478 g/mol
- # date: 31.Jan.2018

Kerolite

- # data source: [1978HEL/DEL a][1988STO]
- # gflag: 3 [delfG0 from log K data] # delfG0 = -1371.73 +/- 2.5 kcal/mol

 - # delfH0 = -1474.9 +/- 3 kcal/mol *

- # S0PrTr = 76.4 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 91.280 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 144.250 cm3/mol
- # mole wt.= 397.2808 g/mol
- # date: 4.Dec.2017

-Range: Not given

- KI(s)
- KI = + 1 K+ + 1 I-
- log_k 1.9938 # +/- 0.3
- delta_h 4.50 kcal/mol # +/- 0.2 analytical_expression -6.726543E+2 -1.068642E-1 3.724325E+4 2.458217E+2 -2.370831E+6

analytical expression -7.182303E+2 -1.124870E-1 4.110513E+4 2.617183E+2 -2.547397E+6

analytical_expression -2.268240E+3 -3.018235E-1 1.419614E+5 8.071452E+2 -7.932199E+6

- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1998CHA]
- # delfG0 = -77.20 +/- 0.3 kcal/mol *
- # delfH0 = -78.37 +/- 0.1 kcal/mol
- # S0PrTr = 25.4 +/- 1 cal/mol/K
- # CpPrTr = 12.609 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 53.206 cm3/mol
- # mole wt.= 166.0028 g/mol
- # date: 20.May.2016
- KNO2(s)
 - KNO2 + 2 H+ + 1 H2O = + 1 K+ + 1 NH4+ + 1.5 O2
 - log_k -36.2025 # +/- 1
- delta_h 60.34 kcal/mol # +/- 0.3
- analytical_expression 2.747920E+2 4.271240E-2 -3.042501E+4 -9.547675E+1 1.293633E+6
- # -Range: 0.01 77 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 350K, Cp = constant
- # data source: [1982WAG/EVA]
- # delfG0 = -73.27 +/- 0.2 kcal/mol *
- # delfH0 = -88.49 +/- 0.2 kcal/mol
- # S0PrTr = 36.35 +/- 0.2 cal/mol/K
- # CpPrTr = 25.67 +/- 0.2 cal/mol/K
- # mole vol.= 44.441 cm3/mol
- # mole wt.= 85.1038 g/mol

data source: [1998CHA] # delfG0 = -85.50 +/- 0.4 kcal/mol *

KBr(s)

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

Mg3Si4O10(OH)2(H2O) + 6 H+ + 3 H2O = + 3 Mg+2 + 4 H4SiO4

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp not given

mole vol.= 43.431 cm3/mol

mole wt.= 119.0023 g/mol # date: 31.Aug.2017

log_k 25.9111 # +/- 0.3 delta h -50.8 kcal/mol # +/- 4

delfH0 = -94.12 +/- 0.4 kcal/mol

S0PrTr = 22.930 +/- 0.01 cal/mol/K

CpPrTr = 12.576 +/- 999999 cal/mol/K

KBr = + 1 K+ + 1 Br-

log k 5.0431 # +/- 0.3

delta h 4.81 kcal/mol # +/- 0.4

- # -Range: 0.01 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used]

date: 19.Dec.2017

KNO3(s)

KNO3 + 2 H+ + 1 H2O = + 1 K+ + 1 NH4+ + 2 O2

log k -53.1180 # +/- 0.9

- delta h 88.65 kcal/mol # +/- 0.3
- analytical expression 8.835293E+2 1.216224E-1 -7.411367E+4 -3.099549E+2 3.789084E+6
- # -Range: 0.01 300 oC #
- gflag: 1 [reported delfG0 used] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1960KEL][1982WAG/EVA] #
- # delfG0 = -94.37 +/- 0.6 kcal/mol *
- delfH0 = -118.25 +/- 0.2 kcal/mol #
- # S0PrTr = 31.8 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 23.017 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 48.144 cm3/mol
- # mole wt.= 101.1032 g/mol
- # date: 19.Dec.2017

KOH(s)

- KOH + 1 H+ = + 1 K+ + 1 H2O
- log_k 24.6496 # +/- 0.3
- delta h -27.08 kcal/mol # +/- 0.4
- analytical_expression -8.334449E+1 -1.200995E-2 1.067335E+4 3.178335E+1 -2.550923E+5
- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1998CHA]
- # delfG0 = -90.57 +/- 0.4 kcal/mol * # delfH0 = -101.51 +/- 0.4 kcal/mol
- S0PrTr = 18.86 +/- 0.2 cal/mol/K
- # # CpPrTr = 15.428 +/- 999999 cal/mol/K
- mole vol.= 27.450 cm3/mol ±
- # mole wt.= 56.1057 g/mol
- # date: 9.Mar.2016

#Kuzel Salt

- delta_h -121.8 kcal/mol # +/- 6 #
- # analytical_expression -3.659360E+3 -5.747582E-1 2.222904E+5 1.327099E+3 -1.116941E+7
- -Range: 0.01 90 oC
- gflag: 3 [delfG0 from log K data] #
- #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 358K data.source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][1996STR][1999GLA/TYR][2010BAL/LOT] ±
- # delfG0 = -1802.70 +/- 1.4 kcal/mol
- delfH0 = -2033.1 +/- 6 kcal/mol
- S0PrTr = 176 +/- 20 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 221.874 +/- 999999 cal/mol/K
- mole vol.= 287.734 cm3/mol ±
- # mole wt.= 609.9383 g/mol
- # date: 4.Oct.2016

Kuzel_Salt_Al

- Ca4Al2(SO4)0.5Cl(OH)12(H2O)6 + 12 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Al+3 + 1 Cl- + 0.5 SO4-2 + 18 H2O log_k 72.5560 # +/- 0.3
- delta_h -116.7 kcal/mol # +/- 6
- analyTical_expression -3.656079E+3 -5.747575E-1 2.211796E+5 1.327098E+3 -1.116940E+7 # -Range: 0.01 - 90 oC
- #
- gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCR192 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K ±
- data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][1996STR][1999GLA/TYR][2010BAL/LOT] #
- delfG0 = -1803.31 +/- 1.2 kcal/mol #
- delfH0 = -2038.2 +/- 6 kcal/mol
- # S0PrTr = 161 +/- 20 cal/mol/K
- # CpPrTr = 221.874 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 287.734 cm3/mol

- # mole wt.= 609.9383 g/mol # date: 26.Jan.2018
- Kyanite
- Al2SiO5 + 6 H+ = + 2 Al+3 + 1 H4SiO4 + 1 H2O
- log_k 13.7666 # +/- 0.7
- delta_h -54.89 kcal/mol # +/- 1.0
- analytical_expression -1.300841E+3 -1.985487E-1 8.183875E+4 4.629435E+2 -4.107598E+6
- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1995ROB/HEM]
- # delfG0 = -583.90 +/- 0.5 kcal/mol
- # delfH0 = -619.93 +/- 0.5 kcal/mol
- # S0PrTr = 19.79 +/- 0.5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 29.07 +/- 0.2 cal/mol/K
- # mole vol.= 44.150 cm3/mol
- # mole wt.= 162.0456 g/mol
- # date: 7.Sep.2016
- Laumontite dia
- K0.4Na0.4Ca3.6(Al8Si16O48)(H2O)16 + 32 H+ = + 0.4 K+ + 0.4 Na+ + 3.6 Ca+2 + 8 Al+3 + 16 H4SiO4 log_k 45.6140 # +/- 7.7
- delta h -200.0 kcal/mol # +/- 18
- analytical_expression -1.003077E+4 -1.409914E+0 6.085535E+5 3.571574E+3 -3.395657E+7 # -Range: 0.01 - 227 oC
- # "range: 0.01 227 0C
 # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
 extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
 # data source: [2001CHI/APP][2010VIE][2011ART/SAS_a]

- # delfG0 = -6404.3 +/- 8 kcal/mol
- # delfH0 = -6930.1 +/- 16 kcal/mol
- # S0PrTr = 478.2 +/- 59 cal/mol/K
- # CpPrTr = 467.331 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 812.800 cm3/mol
- # mole wt.= 1890.5504 g/mol
- # date: 23.Aug.2016
- Laumontite Ca
 - Ca4(Al8Si16O48)(H2O)16 + 32 H+ = + 4 Ca+2 + 8 Al+3 + 16 H4SiO4

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 403K

Ca4(Al8Si16O48)(H2O)18 + 32 H+ = + 4 Ca+2 + 8 Al+3 + 16 H4SiO4 + 2 H2O

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]

data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K

log_k 46.2566 # +/- 999999

data source: [1978HEL/DEL_a][1996KIS/NAV]

delfG0 = -6404.231 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 464.150 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 470.393 +/- 999999 cal/mol/K

delfH0 = -6932.10 +/- 2.0 kcal/mol

mole vol.= 824.000 cm3/mol

mole wt.= 1881.7483 g/mol # date: 23.Aug.2016

log_k 45.5287 # +/- 8

-Range: 0.01 - 227 oC

delta_h -200.5 kcal/mol # +/- 18

delfG0 = -6518.6 +/- 8 kcal/mol

delfH0 = -7071.0 +/- 16 kcal/mol

S0PrTr = 493.3 +/- 59 cal/mol/K

CpPrTr = 484.344 +/- 999999 cal/mol/K

Laumontite Call

- delta_h -202.80 kcal/mol # +/- 8.4
- analytical_expression -1.007137E+4 -1.421760E+0 6.107567E+5 3.587107E+3 -3.404951E+7 # -Range: 0.01 - 130 oC

analytical expression -1.007238E+4 -1.415733E+0 6.103472E+5 3.586772E+3 -3.398900E+7

mole wt.= 1917.7789 g/mol # date: 26.Jul 2016 #Laumontite CallI # Ca4(Al8Si16O48)(H2O)16 + 32 H+ = + 4 Ca+2 + 8 Al+3 + 16 H4SiO4 # log_k 58.6671 # +/- 5.3 delta_h -219.796 kcal/mol # +/- 999999 # # analytical expression -9.843205E+3 -1.373547E+0 6.049333E+5 3.500248E+3 -3.366507E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations # ghigi. Tipportion algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a] # delfG0 = -6387.30 +/- 1.0 kcal/mol delfH0 = -6915.100 +/- 999999 kcal/mol # # S0PrTr = 464.400 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 471.904 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 830.200 cm3/mol # mole wt.= 1881.7483 g/mol # date: 23.Aug.2016 Lawsonite CaAl2Si2O7(OH)2(H2O) + 8 H+ = + 2 H2O + 1 Ca+2 + 2 Al+3 + 2 H4SiO4 log_k 22.7130 # +/- 1.1 delta_h -63.973 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -1.904182E+3 -2.796301E-1 1.184350E+5 6.798713E+2 -6.157155E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a] # delfG0 = -1073.41 +/- 1.0 kcal/mol # # delfH0 = -1158.104 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 55.800 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 70.473 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 101.320 cm3/mol # mole wt.= 314.2379 g/mol # date: 23.Aug.2016 Leonhardite # Laumontite_Ca(deh) Ca4(Al8Si16O48)(H2O)14 + 32 H+ + 2 H2O = + 4 Ca+2 + 8 Al+3 + 16 H4SiO4 log_k 44.6036 # +/- 6.7 delta_h -203.56 kcal/mol # +/- 9.8 analyTical expression -9.832513E+3 -1.374621E+0 6.008498E+5 3.495987E+3 -3.368241E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1978HEL/DEL][1996KIS/NAV] # delfG0 = -6293.11 +/- 5.5 kcal/mol # # delfH0 = -6794.70 +/- 5.4 kcal/mol S0PrTr = 440.80 +/- 3.2 cal/mol/K # # CpPrTr = 449.104 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 815.720 cm3/mol # mole wt.= 1845.7177 g/mol # date: 23.Aug.2016 Leonhardite_II # Laumontite_Ca(deh) Ca4(Al8Si16O48)(H2O)14 + 32 H+ + 2 H2O = + 4 Ca+2 + 8 Al+3 + 16 H4SiO4 log_k 45.8571 # +/- 8 delta h -201.0 kcal/mol # +/- 18 analytical_expression -1.001126E+4 -1.409912E+0 6.082168E+5 3.564483E+3 -3.400933E+7 # -Range: 0.01 - 227 oC gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS a] # delfG0 = -6291.4 +/- 8 kcal/mol # delfH0 = -6797.3 +/- 16 kcal/mol

S0PrTr = 426.5 +/- 59 cal/mol/K

mole vol.= 833.865 cm3/mol

date: 28.Jul.2016 Lepidocrocite FeO(OH) + 2 H+ = + 1 Fe+2 + 0.25 O2 + 1.5 H2O log_k -6.4406 # +/- 0.6 delta_h 6.01 kcal/mol # +/- 1.7 analytical_expression -2.863177E+2 -4.239460E-2 1.321610E+4 1.036136E+2 -7.284378E+5 # -Range: 0.01 - 114 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 387K # data source: [2013LEM/BER] # delfG0 = -114.70 +/- 0.5 kcal/mol # delfH0 = -131.26 +/- 0.5 kcal/mol # S0PrTr = 15.554 +/- 0.07 cal/mol/K # CpPrTr = 16.506 +/- 0.13 cal/mol/K # mole vol.= 22.393 cm3/mol # mole wt.= 88.8518 g/mol # date: 23.Aug.2016 Leucite KAISi2O6 + 4 H+ + 2 H2O = + 1 K+ + 1 AI+3 + 2 H4SiO4 log_k 6.6975 # +/- 0.83

- delta_h -24.344 kcal/mol # +/- 1.21 analytical expression -1.168512E+3 -1.630850E-1 7.214167E+4 4.154657E+2 -4.104721E+6
- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry

CpPrTr = 442.928 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 813.985 cm3/mol # mole wt.= 1845.7177 g/mol

- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1978ROB/HEM]
- # delfG0 = -687.354 +/- 0.68 kcal/mol
- # delfH0 = -726.255 +/- 0.66 kcal/mol # S0PrTr = 47.850 +/- 0.40 cal/mol/K
- # CpPrTr = 39.230 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 88.390 cm3/mol
- # mole wt.= 218.2472 a/mol
- # date: 24.Aug.2016

Li2O(s)

- Li2O + 2 H+ = + 2 Li+ + 1 H2O
- log_k 45.6135 # +/- 0.37
- delta h -58.32 kcal/mol # +/- 0.5
- analytical_expression -2.911173E+2 -4.015651E-2 2.764477E+4 1.066142E+2 -6.956885E+5 # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1960KEL][1968ROB/WAL] # delfG0 = -134.33 +/- 0.5 kcal/mol

- # delfH0 = -143.10 +/- 0.5 kcal/mol
- # S0PrTr = 8.980 +/- 0.02 cal/mol/K
- # CpPrTr = 12.950 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 14.760 cm3/mol
- # mole wt.= 29.8814 g/mol
- # date: 30.May.2016
- Lime
- CaO + 2 H+ = + 1 Ca+2 + 1 H2O log_k 32.5858 # +/- 0.24 delta_h -46.327 kcal/mol # +/- 0.29 analytical_expression -3.011267E+2 -4.665799E-2 2.610100E+4 1.091673E+2 -8.930156E+5 # -Range: 0.01 - 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1956HUB/HOL][1960KEL][1968ROB/WAL][1978HEL/DEL]
- # delfG0 = -144.353 +/- 0.26 kcal/mol
- # delfH0 = -151.790 +/- 0.21 kcal/mol

LiOH + 1 H+ = + 1 Li+ + 1 H2O log_k 15.9158 # +/- 0.08 delta_h -18.97 kcal/mol # +/- 0.1 analytical expression -1.456410E+2 -1.975306E-2 1.151199E+4 5.354911E+1 -3.261075E+5 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1960KEL][1998CHA] # # delfG0 = -104.91 +/- 0.1 kcal/mol * # delfH0 = -115.90 +/- 0.1 kcal/mol S0PrTr = 10.234 +/- 0.05 cal/mol/K # # CpPrTr = 11.893 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 16.440 cm3/mol # mole wt.= 23.9484 g/mol # date: 11.Mar.2016 Lithium Li + 1 H+ + 0.25 O2 = + 1 Li+ + 0.5 H2O log_k 72.7637 # +/- 0.10 delta_h -99.99 kcal/mol # +/- 0.04 analytical_expression -2.109254E+2 -3.041499E-2 3.333986E+4 7.606621E+1 -6.475994E+5 # -Range: 0.01 - 181 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 453.7K # # data source: [1960KEL][1978COX] delfG0 = 0 + - 0 kcal/mol delfH0 = 0 + - 0 kcal/mol # ± # S0PrTr = 6.960 +/- 0.05 cal/mol/K # CpPrTr = 5.894 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 12.974 cm3/mol # mole wt.= 6.9410 g/mol # date: 11.Mar.2016 Lizardite Mg3Si2O5(OH)4 + 6 H+ = + 3 Mg+2 + 2 H4SiO4 + 1 H2O log_k 31.1506 # +/- 999999 delta h -56.518 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression -1.683723E+3 -2.318878E-1 1.064891E+5 6.016194E+2 -5.495730E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [2004EVA] delfG0 = -965.520 +/- 999999 kcal/mol # # delfH0 = -1044.181 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 51.700 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 65.465 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 107.495 cm3/mol # mole wt.= 277.1122 g/mol # date: 24.Aug.2017 Magnesioferrite MgFe2O4 + 6 H+ = + 1 Mg+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 3 H2O log_k 3.9304 # +/- 1.1 delta_h -20.147 kcal/mol # +/- 3.25 analytical_expression -9.468645E+2 -1.409263E-1 5.359326E+4 3.405359E+2 -2.628845E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

delfG0 = -314.97 +/- 0.7 kcal/mol *

data source: [1954BON][1961KOE/BAR][1968ROB/WAL][2005KLE/AHR]

#

#

S0PrTr = 9.50 +/- 0.5 cal/mol/K

mole vol.= 16.764 cm3/mol # mole wt.= 56.0774 g/mol

date: 21.Jul.2015

LiOH(s)

CpPrTr = 10.237 +/- 999999 cal/mol/K

-Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1960KEL][1978COX] # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol # S0PrTr = 7.811 +/- 0.02 cal/mol/K # CpPrTr = 5.921 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 13.968 cm3/mol # mole wt.= 24.3050 g/mol # date: 30.Oct.2015 Magnetite Fe3O4 + 6 H+ = + 3 Fe+2 + 0.5 O2 + 3 H2O log_k -6.5040 # +/- 1.5 delta_h -5.300 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -9.239107E+2 -1.394576E-1 4.899913E+4 3.327672E+2 -2.557451E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 (peported delfG0 used], calorimetry & phase relations
 extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 data source: [1973HAA/ROB][1978HEL/DEL]
 delfG0 = -242.57 +/ 1.0 kcal/mol # delfH0 = -267.250 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 34.830 +/- 999999 cal/mol/K

delfH0 = -341.720 +/- 0.44 kcal/mol

MgCO3 + 1 H+ = + 1 Mg+2 + 1 HCO3-

gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations

data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

S0PrTr = 29.1 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 35.19 +/- 0.2 cal/mol/K

mole vol.= 44.570 cm3/mol

log k 2.2921 # +/- 0.9

-Range: 0.01 - 300 oC

delta h -10.7 kcal/mol # +/- 1

delfG0 = -245.66 + /-1.0 kcal/mol

S0PrTr = 15.738 +/- 0.20 cal/mol/K

CpPrTr = 18.128 +/- 999999 cal/mol/K

Mg + 2 H+ + 0.5 O2 =+ 1 H2O + 1 Mg+2

delta h -178.23 kcal/mol # +/- 0.26

delfH0 = -265.6 +/- 1 kcal/mol

mole vol.= 28.018 cm3/mol

log_k 122.5367 # +/- 0.50

mole wt.= 84.3142 g/mol # date: 21.Jul.2015

mole wt.= 199.9966 g/mol # date: 17.Oct.2017

Magnesite

Magnesium

- # CpPrTr = 36.251 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 44.524 cm3/mol
- # mole wt.= 231.5326 g/mol
- # date: 5.May.1978
- Malachite

Cu2(OH)2(CO3) + 3 H+ = + 2 Cu+2 + 1 HCO3- + 2 H2O log k 5.9579 # +/- 0.7 delta_h -18.23 kcal/mol # +/- 0.6 analytical expression -1.314284E+3 -2.013111E-1 7.503863E+4 4.747275E+2 -4.097515E+6

analytical expression -9.666713E+2 -1.505083E-1 5.528270E+4 3.491192E+2 -3.151251E+6

analytical_expression -4.996384E+2 -7.463497E-2 6.661670E+4 1.777853E+2 -1.682148E+6

- # -Range: 0.01 300 oC
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1974RIC/BRO][1978HEL/DEL][1982WAG/EVA]
- # gflag: 1 [reported delfG0 used]

log_k 83.3905 # +/- 0.6 delta h -119.8 kcal/mol # +/- 0.3 analytical expression -4.707696E+2 -7.200020E-2 5.225380E+4 1.689869E+2 -1.580429E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1998CHA] delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol # # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol # S0PrTr = 7.651 +/- 0.02 cal/mol/K # CpPrTr = 6.314 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 7.526 cm3/mol # mole wt.= 54.9380 g/mol # date: 6.Apr.2016 Manganosite MnO + 2 H+ = + 1 Mn+2 + 1 H2O log_k 18.3604 # +/- 0.5 delta h -29.14 kcal/mol # +/- 0.4 analytical_expression -3.392729E+2 -5.099011E-2 2.434084E+4 1.222104E+2 -9.960049E+5 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1978HEL/DEL][1982WAG/EVA] # ± # delfG0 = -86.74 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = -92.08 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 14.27 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 10.70 +/- 0.2 cal/mol/K # mole vol.= 13.221 cm3/mol # mole wt.= 70.9374 g/mol # date: 1.Jun.2016 Margarite Ca(Al2)(Al2Si2)O10(OH)2 + 14 H+ = + 1 Ca+2 + 4 Al+3 + 2 H4SiO4 + 4 H2O log k 41.5674 # +/- 1.3 delta_h -130.269 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression -2.908012E+3 -4.419412E-1 1.843366E+5 1.036711E+3 -9.084870E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a] # # # # delfG0 = -1394.15 +/- 1.0 kcal/mol # delfH0 = -1485.803 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 63.800 +/- 999999 cal/mol/K # CoPrTr = 75 820 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 129.400 cm3/mol # mole wt.= 398.1839 g/mol # date: 14.Jul.2015 Maximum Microcline KAISi308 + 4 H+ + 4 H2O = + 1 K+ + 1 AI+3 + 3 H4SiO4 log_k 0.3020 # +/- 1.2 delta h -13.617 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression -1.428932E+3 -1.951810E-1 8.603576E+4 5.079832E+2 -5.165828E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

delfG0 = -214.18 +/- 0.8 kcal/mol

delfH0 = -251.90 +/- 0.5 kcal/mol

Mn + 2 H+ + 0.5 O2 = + 1 Mn+2 + 1 H2O

S0PrTr = 44.5 +/- 2 cal/mol/K
CpPrTr = 39.306 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 54.860 cm3/mol

mole wt.= 221.1159 g/mol

date: 3.Jun.2016

Manganese

Melanterite FeSO4(H2O)7 = + 1 Fe+2 + 1 SO4-2 + 7 H2O log_k -2.0106 # +/- 0.5 delta h 2.340 kcal/mol # +/- 1.62 analytical_expression -1.832985E+3 -2.864889E-1 9.934532E+4 6.662859E+2 -5.821528E+6 # -Range: 0.01 - 35 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 308K # data source: [1949LYO/GIA][1968ROB/WAL][2013LEM/BER] # delfG0 = -599.359 +/- 0.15 kcal/mol * # delfH0 = -720.007 +/- 0.14 kcal/mol # S0PrTr = 97.78 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 94.39 +/- 0.7 cal/mol/K # mole vol.= 146.540 cm3/mol # mole wt.= 278.0170 g/mol # date: 11.Sep.2017 Merwinite Ca3Mg(SiO4)2 + 8 H+ = + 3 Ca+2 + 1 Mg+2 + 2 H4SiO4 log_k 69.0119 # +/- 1.1 delta h -108.1 kcal/mol # +/- 2 analytical expression -1.840738E+3 -2.634850E-1 1.263653E+5 6.598544E+2 -6.070410E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # "range. 0.01 - 300 0C
 # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations
 extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1963WEL/KEL][1964PAN/KEL][1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a] # delfG0 = -1036.53 +/- 1.0 kcal/mol # delfH0 = -1090.9 +/- 1 kcal/mol # S0PrTr = 60.50 +/- 0.5 cal/mol/K # CpPrTr = 60.292 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 104.400 cm3/mol # mole wt.= 328.7052 g/mol # date: 14.Jul.2015 Mg(NO3)2(s) Mg(NO3)2 + 4 H+ + 2 H2O = + 1 Mg+2 + 2 NH4+ + 4 O2 log_k -90.5461 # +/- 1.7 delta h 138.94 kcal/mol # +/- 0.5 analytical_expression 5.416131E+2 8.626419E-2 -6.807680E+4 -1.878751E+2 3.141046E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1960KEL][1982WAG/EVA]

analytical_expression -1.822835E+3 -2.842936E-1 1.002956E+5 6.630893E+2 -5.793639E+6

data source: [1978HEL/DEL][1991SVE/HEM]

delfG0 = -895.61 +/- 1.0 kcal/mol

delfG0 = -140.82 +/- 0.6 kcal/mol * # delfH0 = -188.97 +/- 0.2 kcal/mol

CpPrTr = 33.922 +/- 999999 cal/mol/K

MgCl2(H2O)6 = + 1 Mg+2 + 2 Cl- + 6 H2O

S0PrTr = 39.2 +/- 2 cal/mol/K

mole vol.= 64.485 cm3/mol

mole wt.= 148.3148 g/mol # date: 19.Dec.2017

log k 4.3841 # +/- 0.5

gflag: 1 [reported delfG0 used]

-Range: 0.01 - 98 oC

delta h -3.85 kcal/mol # +/- 0.4

MgCl2(H2O)6(s)

mole vol.= 108.741 cm3/mol # mole wt.= 278.3315 g/mol

date: 14.Jul.2015

delfH0 = -949.489 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 51.130 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 48.496 +/- 999999 cal/mol/K

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 371K data source: [1982WAG/EVA][2012PIL/SVO] ± # delfG0 = -505.41 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = -597.28 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 87.50 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 80.6 +/- 23 cal/mol/K # mole vol.= 129.574 cm3/mol # mole wt.= 203.3016 g/mol # date: 4.Sep.2017 MqCl2(s) MgCl2 = + 1 Mg+2 + 2 Cllog_k 21.8077 # +/- 999999 delta_h -37.883 kcal/mol # +/- 0.28 analytical expression -1.653954E+3 -2.599683E-1 1.002994E+5 5.981491E+2 -5.618672E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1998CHA] # delfG0 = -141.512 +/- 999999 kcal/mol * # delfH0 = -153.350 +/- 0.11 kcal/mol # S0PrTr = 21,422 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 17.060 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 36.210 cm3/mol # mole wt.= 95.2104 g/mol # date: 30.Aug.2017 MaSO4(s) MqSO4 = + 1 Mq+2 + 1 SO4-2log_k 8.8950 # +/- 3.7 delta h -27.2 kcal/mol # +/- 5 analytical_expression -1.749358E+3 -2.722848E-1 1.036015E+5 6.302507E+2 -6.004951E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] ± extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1998CHA] # delfG0 = -274.3 +/- 5 kcal/mol * delfH0 = -301.6 +/- 5 kcal/mol # # S0PrTr = 21.85 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 22.939 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 45.251 cm3/mol # mole wt.= 120.3686 g/mol # date: 1.Sep.2017 Minnesotaite Fe3Si4O10(OH)2 + 6 H+ + 4 H2O = + 3 Fe+2 + 4 H4SiO4 log k 14.9431 # +/- 3 delta h -36.0 kcal/mol # +/- 6 analytical_expression -2.172034E+03 -2.935955E-01 1.336967E+05 7.731175E+02 -7.728300E+06 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model [Unpublished] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1978HEL/DEL][Unpublished] # # delfG0 = -1070.1 +/- 3 kcal/mol # delfH0 = -1153.4 +/- 3 kcal/mol # S0PrTr = 83.5 +/- 1 cal/mol/K # CpPrTr = 88.471 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 147.860 cm3/mol # mole wt.= 473.8857 g/mol # date: 21.Jul.2016 Mn(OH)2(s) Mn(OH)2 + 2 H+ = + 1 Mn+2 + 2 H2O log k 15.1557 # +/- 0.9 delta h -22.4 kcal/mol # +/- 2 analytical_expression -3.341587E+2 -4.988969E-2 2.232023E+4 1.211111E+2 -9.204455E+5

-Range: 0.01 - 300 oC

gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility
extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
data source: [1976BAE/MES][1978HEL/DEL_a][1997SHO/SAS] # delfG0 = -147.8 +/- 1 kcal/mol # delfH0 = -167.1 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 23.10 +/- 5.0 cal/mol/K # CpPrTr = 20.127 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 27.088 cm3/mol # mole wt.= 88.9527 g/mol # date: 7.Apr.2016 Monetite CaHPO4 = + 1 Ca+2 + 1 HPO4-2 log_k -6.8683 # +/- 0.2 delta h -4.97 kcal/mol # +/- 0.7 analytical expression -1.669917E+3 -2.632927E-1 9.405659E+4 6.023510E+2 -5.723592E+6 # -Range: Not given # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL],Tmax for Cp not given # data source: [1982WAG/EVA] # delfG0 = -401.80 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = -433.65 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 26.60 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 26.30 +/- 0.2 cal/mol/K # mole vol.= 44.872 cm3/mol # mole wt.= 136.0573 g/mol # date: 26.Oct.2016 Monocarbonate Al Ca4Al2(CO3)(OH)12(H2O)5 + 13 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Al+3 + 1 HCO3- + 17 H2O log_k 80.6777 # +/- 0.15 analytical_expression -2.911967E+3 -4.580764E-1 1.819050E+5 1.056779E+3 -8.517507E+6 # -Range: 0.01 - 80 oC delta h -131.0 kcal/mol # +/- 6 # gflag: 3 [delfG0 from log K data] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 353K # data source: [1960CAR/BER][1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][1980ZHA/ZHO] [1994DAM/STR][2001HOB][2007MAT/LOT][2011DIL/LOT] # delfG0 = -1755.48 +/- 1.1 kcal/mol # delfH0 = -1971.8 +/- 6 kcal/mol * # S0PrTr = 163 +/- 20 cal/mol/K # CpPrTr = 210.383 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 261.958 cm3/mol # mole wt.= 568.4478 a/mol # date: 19.Jan.2018 Monocarbonate Fe Ca4Fe2(CO3)(OH)12(H2O)6 + 11 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 1 HCO3- + 17 H2O log_k 58.5167 # +/- 0.6 delta_h -71.9 kcal/mol # +/- 15 analytical_expression -2.447745E+3 -3.769748E-1 1.448027E+5 8.937150E+2 -6.973408E+6 # -Range: 0.01 - 55 oC

- # gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 328K
 # data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2008MOS/LOT][2011DIL/LOT]
- # delfG0 = -1594.39 +/- 1.7 kcal/mol
- # delfH0 = -1819.1 +/- 15 kcal/mol *
- # S0PrTr = 190 +/- 50 cal/mol/K
- # CpPrTr = 229.583 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 292.000 cm3/mol
- # mole wt.= 644.1940 g/mol
- # date: 21.Jan.2018
- Monoiodide Al
- Ca4Al2(I2)(OH)12(H2O)4 + 12 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Al+3 + 2 I- + 16 H2O log_k 75.0556 # +/- 0.2
- delta_h -131.2 kcal/mol # +/- 15

analytical_expression -3.510688E+3 -5.533494E-1 2.161406E+5 1.271614E+3 -1.073226E+7 # -Range: 0.01 - 60 oC

- # gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 333K
- data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2012AIM/KUL] #
- delfG0 = -1591.00 +/- 1.1 kcal/mol #
- # delfH0 = -1765.6 +/- 15 kcal/mol *
- # S0PrTr = 200 +/- 50 cal/mol/K
- # CpPrTr = 197.729 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 308.171 cm3/mol
- # mole wt.= 744.2324 g/mol
- # date: 26.Jan.2016
- Mononitrate AI
- Ca4Al2(OH)12(NO3)2(H2O)4 + 16 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Al+3 + 2 NH4+ + 4 O2 + 14 H2O log_k -31.2905 # +/- 0.3 delta h 47.5 kcal/mol # +/- 9
- analytical_expression -1.354053E+3 -2.143460E-1 4.978228E+4 5.024920E+2 -2.105377E+6
- # -Range: 0.01 60 oC
- gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]. Tmax for Cp = 333K #
- # data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2011BAL/MED]
- delfG0 = -1620.05 +/- 2.5 kcal/mol #
- # delfH0 = -1855.8 +/- 9 kcal/mol *
- # S0PrTr = 160 +/- 30 cal/mol/K
- # CpPrTr = 211.257 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 296.685 cm3/mol
- # mole wt.= 614.4332 g/mol
- # date: 26.Jan.2018
- Mononitrite Al
- Ca4Al2(OH)12(NO2)2(H2O)4 + 16 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Al+3 + 2 NH4+ + 3 O2 + 14 H2O
- log_k 0.2317 # +/- 0.1
- delta_h -0.3 kcal/mol # +/- 9
- analytical_expression -1.519438E+3 -2.443531E-1 7.132415E+4 5.607066E+2 -3.034093E+6 # -Range: 0.01 - 60 oC
- #
- gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 333K data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2011BAL/MED] #
- #
- # delfG0 = -1581.0 +/- 2 kcal/mol
- # delfH0 = -1805.2 +/- 9 kcal/mol *
- # S0PrTr = 150 +/- 30 cal/mol/K
- CpPrTr = 219.210 +/- 999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 274.734 cm3/mol
- # mole wt.= 582.4344 g/mol
- # date: 30.Jan.2018

Monosulfate Al

- Ca4Al2(SO4)(OH)12(H2O)6 + 12 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Al+3 + 1 SO4-2 + 18 H2O
- log_k 71.9667 # +/- 0.1
- delta_h -127.9 kcal/mol # +/- 6
- analytical expression -2.696866E+3 -4.404173E-1 1.682006E+5 9.796547E+2 -7.831471E+6 # -Range: 0.01 - 80 oC
- gflag: 3 [delfG0 from log K data] #
- #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 353K data source: [1979EDE/SAT][1980ZHA/ZHO][1991ATK/GLA][1998GHO/KIS][1999GLA/TYR] #
- [2000ZHA][2007MAT/LOT][2010BAL/LOT][2012AIM/KUL][2012LEI/LOT]
- # delfG0 = -1861.64 +/- 1.1 kcal/mol
- delfH0 = -2095.7 +/- 6 kcal/mol * ±
- S0PrTr = 190.0 +/- 20 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 225.094 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 309.030 cm3/mol
- mole wt.= 622.5174 g/mol #
- # date: 5.Jan.2018

Monosulfate Fe

Ca4Fe2(SO4)(OH)12(H2O)6 + 10 H+ = + 4 Ca+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 1 SO4-2 + 17 H2O

data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][2008MOS/LOT][2012DIL/LOT]

-Range: 0.01 - 60 oC

delfG0 = -1643.7 +/- 2 kcal/mol

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

log_k 49.9684 # +/- 1 delta_h -68.9 kcal/mol # +/- 15

delfH0 = -1874.6 +/- 15 kcal/mol *

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 333K

analytical_expression -3.241444E+3 -4.994789E-1 1.894632E+5 1.178418E+3 -9.870717E+6

analytical expression -9.525186E+2 -1.353786E-1 6.389702E+4 3.409252E+2 -3.127660E+6

Montmor_Ca Ca0.165(Mg0.33Al1.67)(Si4)O10(OH)2 + 6 H+ + 4 H2O = + 0.165 Ca+2 + 0.33 Mg+2 + 1.67 Al+3 + 4 H4SiO4

analytical expression -2.177211E+3 -3.036296E-1 1.325022E+5 7.732154E+2 -7.617471E+6

Ca0.2(Mg0.4Fe0.2Al1.45)(Al0.1Si3.9)O10(OH)2 + 6.25 H+ + 3.675 H2O = + 0.2 Ca+2 + 0.4 Mg+2 + 0.2 Fe+2 + 0.0375 O2

analytical_expression -2.184451E+03 -3.047981E-01 1.327742E+05 7.760071E+02 -7.599469E+06

mole vol.= 135.843 cm3/mol (a = 5.21 A, b = 9.02 A, c = 9.6 A, Beta = 90 deg [1980BRO/BRI])

- # S0PrTr = 200.0 +/- 50 cal/mol/K
- # CpPrTr = 233.832 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 321.000 cm3/mol
- # mole wt.= 680.2484 g/mol
- # date: 22.Jan.2018

- Monticellite
- CaMgSiO4 + 4 H+ = + 1 Ca+2 + 1 Mg+2 + 1 H4SiO4

gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL]

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

data source: [1978HEL/DEL a][2012GAI/BLA a][Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

- delta_h -49.508 kcal/mol # +/- 0.98

- log_k 29.8422 # +/- 0.9

-Range: 0.01 - 300 oC

delfG0 = -512.82 +/- 1.0 kcal/mol

S0PrTr = 26.40 +/- 4.3 cal/mol/K

mole vol.= 51.470 cm3/mol # mole wt.= 156.4661 g/mol # date: 14.Jul.2015

log_k 4.2583 # +/- 2

-Range: 0.01 - 247 oC

delta h -38.0 kcal/mol # +/- 4

delfG0 = -1271.3 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1358.4 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 66.8 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 74.553 +/- 999999 cal/mol/K

mole wt.= 366.0434 g/mol

date: 18.May.2016

+ 1.55 Al+3 + 3.9 H4SiO4 log k 4.6929 # +/- 2

-Range: 0.01 - 247 oC

delta_h -38.6 kcal/mol # +/- 4

delfG0 = -1260.3 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1346.5 +/- 3 kcal/mol

CpPrTr = 76.306 +/- 999999 cal/mol/K

S0PrTr = 70.8 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 135.843 cm3/mol

mole wt.= 374.2701 g/mol # date: 18.May.2016

Montmor_Ca(avg)

delfH0 = -540.800 +/- 0.79 kcal/mol

CpPrTr = 29.413 +/- 999999 cal/mol/K

Montmor Cs

- Cs0.33(Mg0.33Al1.67)(Si4)O10(OH)2 + 6 H+ + 4 H2O = + 0.33 Cs+ + 0.33 Mg+2 + 1.67 Al+3 + 4 H4SiO4
- log_k 2.2824 # +/- 2
- delta h -34.3 kcal/mol # +/- 4
- analytical expression -7.612195E+2 -1.238105E-1 4.520363E+4 2.712960E+2 -2.003776E+6 # -Range: 0.01 - 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K #
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1275.2 +/- 3 kcal/mol
- delfH0 = -1361.0 +/- 3 kcal/mol ±
- # S0PrTr = 76.2 +/- 5 cal/mol/K
- CpPrTr = 76.323 +/- 999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 162.728 cm3/mol (a = 5.21 A, b = 9.02 A, c = 11.5 A, Beta = 90 deg [1980BRO/BRI])
- # mole wt.= 403.2892 g/mol
- # date: 10.Feb.2017
- Montmor_Cs(avg)
- Cs0.4(Mg0.4Fe0.2Al1.45)(Al0.1Si3.9)O10(OH)2 + 6.25 H+ + 3.675 H2O = + 0.4 Cs+ + 0.4 Mg+2 + 0.2 Fe+2 + 0.0375 O2 + 1.55 Al+3 + 3.9 H4SiO4
- log_k 2.2447 # +/- 2
- delta h -33.6 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -7.609390E+2 -1.237237E-1 4.484468E+4 2.714795E+2 -1.967715E+6 # -Range: 0.01 - 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished] ±
- delfG0 = -1265.1 +/- 3 kcal/mol #
- # delfH0 = -1350.2 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 80.7 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 78.122 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 162.728 cm3/mol
- mole wt.= 419.4170 g/mol ±
- # date: 10.Feb.2017
- Montmor Fe
- Fe0.165(Ma0.33Al1.67)(Si4)O10(OH)2 + 6 H+ + 4 H2O = + 0.165 Fe+2 + 0.33 Ma+2 + 1.67 Al+3 + 4 H4SiO4 log_k 3.6050 # +/- 2
- delta h -38.5 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.180266E+03 -3.037733E-01 1.327712E+05 7.738884E+02 -7.628462E+06 # -Range: 0.01 - 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K ±
- data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished] #
- delfG0 = -1254.0 +/- 3 kcal/mol ±
- # delfH0 = -1340.1 +/- 3 kcal/mol
- S0PrTr = 69.7 +/- 5 cal/mol/K
- CpPrTr = 74.826 +/- 999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 141.503 cm3/mol (assumed same as Montmor_K)
- mole wt.= 368.6449 g/mol #
- # date: 18.May.2016

Montmor Fe(avg)

- Fe0.2(Mg0.4Fe0.2Al1.45)(Al0.1Si3.9)O10(OH)2 + 6.25 H+ + 3.675 H2O = + 0.4 Mg+2 + 0.4 Fe+2 + 0.0375 O2 + 1.55 Al+3 + 3.9 H4SiO4
- log_k 3.8500 # +/- 2
- delta_h -39.1 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.189065E+03 -3.050883E-01 1.331050E+05 7.771810E+02 -7.613460E+06 # -Range: 0.01 - 247 oC
- #
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K ±
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]
- delfG0 = -1239.4 +/- 3 kcal/mol #
- delfH0 = -1324.4 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 74.0 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 76.306 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 141.503 cm3/mol

- # mole wt.= 377.4235 g/mol
- # date: 18.May.2016
- Montmor K
- K0.33/Ma0.33Al1.67)(Si4)O10(OH)2 + 6 H+ + 4 H2O = + 0.33 K+ + 0.33 Ma+2 + 1.67 Al+3 + 4 H4SiO4
- log_k 3.1430 # +/- 2 delta_h -34.1 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.152434E+03 -2.995311E-01 1.305177E+05 7.646664E+02 -7.555715E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1273.3 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1360.7 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 69.4 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 76.179 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 141.503 cm3/mol (a = 5.21 A, b = 9.02 A, c = 10 A, Beta = 90 deg)
- # mole wt.= 372.3329 g/mol
- # date: 18.May.2016
- Montmor K(avg)

K0.4(M00.4Fe0.2Al1.45)(Al0.1Si3.9)O10(OH)2 + 6.25 H+ + 3.675 H2O = + 0.4 K+ + 0.4 Mg+2 + 0.2 Fe+2 + 0.0375 O2 +

1.55 Al+3 + 3.9 H4SiO4

log_k 3.2856 # +/- 2

- delta_h -33.8 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.155319E+03 -2.999462E-01 1.303698E+05 7.660022E+02 -7.525273E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

data source: [1978HEL/DEL a][2012GAI/BLA a][Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]

- # delfG0 = -1262.8 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1349.4 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 73.6 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 77.947 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 141.503 cm3/mol
- # mole wt.= 381.8938 g/mol
- # date: 18.May.2016

Montmor KunipiaF

- K0.005Na0.375Ca0.06(Mg0.31Fe0.1Al1.56)(Al0.09Si3.91)O10(OH)2 + 6.27 H+ + 3.685 H2O = + 0.005 K+ + 0.375 Na+ + 0.31 Mg+2 + 0.06 Ca+2 + 0.1 Fe+2 + 0.0225 O2 + 1.65 Al+3 + 3.91 H4SiO4
- log_k 3.8395 # +/- 2
- delta h -36.2 kcal/mol # +/- 4 # -Range: 0.01 - 247 oC

delfG0 = -1269.1 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1355.9 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 71.3 +/- 5 cal/mol/K

mole wt.= 372.6829 g/mol

log k 4.1142 # +/- 2

-Range: 0.01 - 247 oC

delta_h -39.2 kcal/mol # +/- 4

delfG0 = -1267.6 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1354.1 +/- 3 kcal/mol

date: 18.Mav.2016

Montmor Ma

CpPrTr = 76.559 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 138.031 cm3/mol

analytical_expression -2.184533E+03 -3.040143E-01 1.323792E+05 7.761591E+02 -7.604495E+06

Mg0.165(Mg0.33Al1.67)(Si4)O10(OH)2 + 6 H+ + 4 H2O = + 0.495 Mg+2 + 1.67 Al+3 + 4 H4SiO4

analyTical_expression -2.183775E+03 -3.040244E-01 1.331091E+05 7.751189E+02 -7.636068E+06

delta_h -40.0 kcal/mol # +/- 4

mole vol.= 142.918 cm3/mol

delfH0 = -1341.4 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 72.3 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 142.918 cm3/mol # mole wt.= 371.1155 g/mol

log k 1.2196 # +/- 2

-Range: 0.01 - 247 oC

delta_h -31.9 kcal/mol # +/- 4

mole vol.= 133.783 cm3/mol

delfG0 = -1249.9 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 69.4 +/- 5 cal/mol/K

mole wt.= 371.9165 g/mol

log k 4.1521 # +/- 2 delta h -36.1 kcal/mol # +/- 4

mole vol.= 135.843 cm3/mol

delfH0 = -1357.8 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 67.8 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 135.843 cm3/mol

mole wt.= 367.0171 g/mol

date: 18.May.2016

1.55 Al+3 + 3.9 H4SiO4

log_k 4.4821 # +/- 2

delta_h -36.2 kcal/mol # +/- 4

Montmor Na(avg)

delfG0 = -1270.3 +/- 3 kcal/mol

CpPrTr = 75.578 +/- 999999 cal/mol/K

-Range: 0.01 - 247 oC

date: 18.May.2016

Montmor Na

delfH0 = -1336.6 +/- 3 kcal/mol

CpPrTr = 75.750 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 133.783 cm3/mol

date: 18.May.2016

Montmor MX80

delfG0 = -1255.8 +/- 3 kcal/mol

CpPrTr = 75.734 +/- 999999 cal/mol/K

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

Na+ + 0.258 Mg+2 + 0.036 Ca+2 + 0.2 Fe+2 + 0.0475 O2 + 1.59 Al+3 + 3.96 H4SiO4

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

data source: [1978HEL/DEL a][2012GAI/BLA a][Unpublished]

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

- # S0PrTr = 68.4 +/- 5 cal/mol/K
- # mole vol.= 142.918 cm3/mol # mole wt.= 363.4408 g/mol

date: 18.May.2016

log k 4.5295 # +/- 2

-Range: 0.01 - 247 oC

Montmor_Mg(avg)

+ 3.9 H4SiO4

#

#

#

#

±

±

#

#

#

#

#

#

#

#

Mg0.2(Mg0.4Fe0.2Al1.45)(Al0.1Si3.9)O10(OH)2 + 6.25 H+ + 3.675 H2O = + 0.6 Mg+2 + 0.2 Fe+2 + 0.0375 O2 + 1.55 Al+3

K0.002Na0.21Mq0.018Ca0.036(Mq0.24Fe0.2Al1.55)(Al0.04Si3.96)O10(OH)2 + 5.97 H+ + 3.935 H2O = + 0.002 K+ + 0.21

analytical expression -2.148227E+03 -2.984435E-01 1.295703E+05 7.631105E+02 -7.504748E+06

Na0.33(Mg0.33Al1.67)(Si4)O10(OH)2 + 6 H+ + 4 H2O = + 0.33 Na+ + 0.33 Mg+2 + 1.67 Al+3 + 4 H4SiO4

analytical_expression -2.174809E+03 -3.020557E-01 1.321070E+05 7.725247E+02 -7.612450E+06

Na0.4[Mg0.4Fe0.2Al1.45)(Al0.1Si3.9)O10(OH)2 + 6.25 H+ + 3.675 H2O = + 0.4 Na+ + 0.4 Mg+2 + 0.2 Fe+2 + 0.0375 O2 +

analytical_expression -2.193504E+03 -3.054271E-01 1.335361E+05 7.787507E+02 -7.623283E+06

analytical_expression -2.181660E+03 -3.028683E-01 1.322658E+05 7.752147E+02 -7.591605E+06

(NH4)0.33(Mg0.33Al1.67)(Si4)O10(OH)2 + 6 H+ + 4 H2O = + 0.33 NH4+ + 0.33 Mg+2 + 1.67 Al+3 + 4 H4SiO4

(NH4)0.4(Mg0.4Fe0.2Al1.45)(Al0.1Si3.9)O10(OH)2 + 6.25 H+ + 3.675 H2O = + 0.4 NH4+ + 0.4 Mg+2 + 0.2 Fe+2 + 0.0375

K0.024Na0.409Ca0.009(Mg0.214Fe0.208Al1.598)(Al0.262Si3.738)O10(OH)2 + 6.875 H+ + 3.0385 H2O = + 0.024 K+ +

0.409 Na+ + 0.009 Ca+2 + 0.214 Mg+2 + 0.208 Fe+2 + 0.04325 O2 + 1.86 Al+3 + 3.738 H4SiO4

analytical_expression 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05

analytical_expression -2.141173E+3 -2.979022E-1 1.284044E+5 7.605591E+2 -7.497200E+6

analytical expression -2.142900E+3 -2.981890E-1 1.278453E+5 7.615164E+2 -7.458193E+6

-Range: 0.01 - 247 oC

delfG0 = -1259.2 +/- 3 kcal/mol # delfH0 = -1345.9 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 72.0 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 135.843 cm3/mol

log_k -1.7034 # +/- 3 delta h -28.1 kcal/mol # +/- 4

delfG0 = -1263 9 +/- 3 kcal/mol # delfH0 = -1357.4 +/- 3 kcal/mol *

S0PrTr = 71.9 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 150.418 cm3/mol

mole wt.= 365.3830 a/mol

O2 + 1.55 Al+3 + 3.9 H4SiO4

log_k -2.5843 # +/- 3

-Range: 0.01 - 247 oC

delta_h -26.2 kcal/mol # +/- 4

delfG0 = -1251.4 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 76.1 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 80.719 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 150.418 cm3/mol

log k 999999 # +/- 999999 delta h 999999 kcal/mol # +/- 999999

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry

delfG0 = -1265.10 +/- 1.6 kcal/mol (as reported) # delfH0 = -1351.90 +/- 1.6 kcal/mol (as reported)

S0PrTr = 72.16 +/- 0.1 cal/mol/K (as reported) # CpPrTr = 76.123 +/- 0.02 cal/mol/K (as reported)

extrapolation algorithm: Not used

mole vol.= 134.920 cm3/mol

data source: [2012GAI/BLA]

mole vol.= 134.920 cm3/mol

mole wt.= 376.6968 g/mol

date: 23.May.2016

-Range: 0.01 - 247 oC

mole wt.= 373.4701 g/mol # date: 19.Dec.2017

Montmor Parent

#

delfH0 = -1345.6 +/- 3 kcal/mol *

date: 19.Dec.2017

Montmor NH4(avg)

CpPrTr = 78.466 +/- 999999 cal/mol/K

mole wt.= 375.4504 g/mol

date: 23.May.2016

-Range: 0.01 - 247 oC

Montmor NH4

CpPrTr = 77.218 +/- 999999 cal/mol/K

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

data source: [1978HEL/DEL a][2012GAI/BLA a][Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]

data source: [1978HEL/DEL_a][2012GAI/BLA_a][Unpublished]

#

#

Mordenite dia

K1.2Na2.8Ca2(Al8Si40O96)(H2O)29.3333 + 32 H+ + 34.6667 H2O = + 1.2 K+ + 2.8 Na+ + 2 Ca+2 + 8 Al+3 + 40 H4SiO4

- log_k -17.6321 # +/- 16 delta h -112.8 kcal/mol # +/- 43
- analytical expression -1.700765E+4 -2.262356E+0 1.015334E+6 6.040303E+3 -6.109568E+7
- # -Range: 0.01 227 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] #
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
- # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a]
- # delfG0 = -12028.0 +/- 13 kcal/mol
- delfH0 = -13006.7 +/- 39 kcal/mol #
- # S0PrTr = 1013 +/- 150 cal/mol/K
- # CpPrTr = 871.694 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 1698.000 cm3/mol
- # mole wt.= 3595.1082 g/mol
- # date: 24.Aug.2016
- Mordenite_Ca
- Ca4(Al8Si40O96)(H2O)28 + 32 H+ + 36 H2O = + 4 Ca+2 + 8 Al+3 + 40 H4SiO4

- log k -19.2513 # +/- 18
- delta h -116.4 kcal/mol # +/- 44
- analytical_expression -1.705475E+4 -2.281288E+0 1.018341E+6 6.057989E+3 -6.133722E+7
- # -Range: 0.01 227 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
- # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a]
- # delfG0 = -11962.6 +/- 18 kcal/mol
- # delfH0 = -12938.5 +/- 39 kcal/mol
- # S0PrTr = 915 +/- 140 cal/mol/K
- # CpPrTr = 843.325 +/- 999999 cal/mol/K
- mole vol.= 1678.004 cm3/mol #
- # mole wt.= 3539.9551 a/mol
- # date: 5.Apr.2016
- Mordenite_Na
- Na8(Al8Si40O96)(H2O)28 + 32 H+ + 36 H2O = + 8 Na+ + 8 Al+3 + 40 H4SiO4
- log k -10.4200 # +/- 18
- delta h -117.5 kcal/mol # +/- 44
- analytical_expression -1.705494E+4 -2.247404E+0 1.020690E+6 6.054098E+3 -6.127770E+7 # -Range: 0.01 - 227 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
- data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS a] #
- # delfG0 = -11922.8 +/- 18 kcal/mol
- delfH0 = -12877.6 +/- 39 kcal/mol ±
- # S0PrTr = 1044 +/- 140 cal/mol/K
- # CpPrTr = 860.725 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 1678.004 cm3/mol
- # mole wt.= 3563.5613 g/mol
- # date: 30.Aug.2016
- MSH06
- (MgO)0.6(SiO2)(H2O)1.08 + 1.2 H+ + 0.32 H2O = + 0.6 Mg+2 + 1 H4SiO4
- log_k 5.3486 # +/- 999999
- delta_h -9.213 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression -4.988532E+2 -6.527831E-2 3.086643E+4 1.776885E+2 -1.737115E+6 # -Range: 0.01 - 150 oC
- gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 423K ±
- data source: [1978HEL/DEL_a][2014LOT/NIE][2016NIE/ENE][2017BER/LOT][Unpublished] #
- # delfG0 = -352.573 +/- 999999 kcal/mol
- # delfH0 = -384.886 +/- 999999 kcal/mol *
- S0PrTr = 24.753 +/- 999999 cal/mol/K #
- CpPrTr = 26.447 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 54.949 cm3/mol
- # mole wt.= 103.7234 g/mol
- # date: 12.Oct.2017

- MSH07
 - (MgO)0.7(SiO2)(H2O)1.2 + 1.4 H+ + 0.1 H2O = + 0.7 Mg+2 + 1 H4SiO4
- log k 6.6921 # +/- 999999
- delta h -11.661 kcal/mol # +/- 999999
- analytical expression -5.356976E+2 -7.060753E-2 3.331962E+4 1.909002E+2 -1.838694E+6 # -Range: 0.01 150 oC
- # gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 423K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2014LOT/NIE][2016NIE/ENE][2017BER/LOT][Unpublished]
- # delfG0 = -374.062 +/- 999999 kcal/mol
- # delfH0 = -408.605 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 27.196 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 28.482 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 57.786 cm3/mol
- # mole wt.= 109.9156 g/mol
- # date: 12.Oct.2017

- MSH08
- (MgO)0.8(SiO2)(H2O)1.32 + 1.6 H+ = + 0.8 Mg+2 + 1 H4SiO4 + 0.12 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 423K

(MaO)0.9(SiO2)(H2O)1.44 + 1.8 H+ = + 0.9 Ma+2 + 1 H4SiO4 + 0.34 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 423K

(MgO)1(SiO2)(H2O)1.56 + 2 H+ = + 1 Mg+2 + 1 H4SiO4 + 0.56 H2O log k 11.1177 # +/- 999999

log_k 8.1119 # +/- 999999

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delta_h -14.112 kcal/mol # +/- 999999

delfG0 = -395.447 +/- 999999 kcal/mol

delfH0 = -432.320 +/- 999999 kcal/mol *

S0PrTr = 29.304 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 30.518 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 60.623 cm3/mol

log_k 9.5859 # +/- 999999

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delta_h -16.594 kcal/mol # +/- 999999

delfG0 = -416.758 +/- 999999 kcal/mol

delfH0 = -456.004 +/- 999999 kcal/mol *

delta_h -19.122 kcal/mol # +/- 999999

delfG0 = -437.990 +/- 999999 kcal/mol

delfH0 = -479.643 +/- 999999 kcal/mol *

S0PrTr = 33.115 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 34.589 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 66.297 cm3/mol

mole wt.= 128.4924 g/mol

S0PrTr = 31.266 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 32.554 +/- 999999 cal/mol/K

mole wt.= 116.1079 g/mol # date: 12.Oct.2017

-Range: 0.01 - 150 oC

mole vol.= 63.460 cm3/mol # mole wt.= 122.3001 g/mol

date: 12.Oct.2017

-Range: 0.01 - 150 oC

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

MSH10

MSH09

analytical_expression -5.724690E+2 -7.593689E-2 3.577371E+4 2.041120E+2 -1.940274E+6 # -Range: 0.01 - 150 oC

analytical_expression -6.092155E+2 -8.126619E-2 3.823629E+4 2.173236E+2 -2.041863E+6

analytical_expression -6.459222E+2 -8.659534E-2 4.070513E+4 2.305352E+2 -2.143439E+6

data source: [1978HEL/DEL a][2014LOT/NIE][2016NIE/ENE][2017BER/LOT][Unpublished]

data source: [1978HEL/DEL_a][2014LOT/NIE][2016NIE/ENE][2017BER/LOT][Unpublished]

grag. 5 teered non log K dataj
 extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 423K
 data source: [1978HEL/DEL_a][2014LOT/NIE][2016NIE/ENE][2017BER/LOT][Unpublished]

date: 12.Oct.2017

MSH11

- (MgO)1.1(SiO2)(H2O)1.68 + 2.2 H+ = + 1.1 Mg+2 + 1 H4SiO4 + 0.78 H2O
- log k 12.7053 # +/- 999999
- delta_h -21.695 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression -6.826154E+2 -9.192472E-2 4.318596E+4 2.437470E+2 -2.245031E+6 # -Range: 0.01 - 150 oC
- gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 423K
- data source: [1978HEL/DEL a][2014LOT/NIE][2016NIE/ENE][2017BER/LOT][Unpublished] #
- # delfG0 = -459.146 +/- 999999 kcal/mol
- delfH0 = -503.236 +/- 999999 kcal/mol * #
- # S0PrTr = 34.864 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 36.626 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 69.134 cm3/mol
- # mole wt.= 134.6847 g/mol
- # date: 12.Oct.2017

MSH12

- (MaO)1.2(SiO2)(H2O)1.8 + 2.4 H+ = + 1.2 Ma+2 + 1 H4SiO4 + 1 H2O
- log_k 14.3413 # +/- 999999
- delta_h -24.305 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression -7.192858E+2 -9.725401E-2 4.567458E+4 2.569586E+2 -2.346608E+6
- # -Range: 0.01 150 oC
- # gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 423K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2014LOT/NIE][2016NIE/ENE][2017BER/LOT][Unpublished] #
- # delfG0 = -480.236 +/- 999999 kcal/mol
- # delfH0 = -526.793 +/- 999999 kcal/mol *
- S0PrTr = 36.513 +/- 999999 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 38.661 +/- 999999 cal/mol/K
- mole vol.= 71.971 cm3/mol ±
- # mole wt.= 140.8769 g/mol
- # date: 12.Oct.2017

MSH13

- (MgO)1.3(SiO2)(H2O)1.92 + 2.6 H+ = + 1.3 Mg+2 + 1 H4SiO4 + 1.22 H2O
- log_k 16.0102 # +/- 0.8
- delta_h -26.926 kcal/mol # +/- 999999
- analyTical_expression -7.559319E+2 -1.025832E-1 4.816575E+4 2.701702E+2 -2.448186E+6
- # -Range: 0.01 150 oC #
- gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 423K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2014LOT/NIE][2016NIE/ENE][2017BER/LOT][Unpublished] #
- # delfG0 = -501.281 +/- 999999 kcal/mol
- delfH0 = -550.338 +/- 999999 kcal/mol *
- S0PrTr = 38.050 +/- 999999 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 40.696 +/- 999999 cal/mol/K
- mole vol.= 74.808 cm3/mol #
- # mole wt.= 147.0692 g/mol
- # date: 12.Oct.2017

MSH14

- (MgO)1.4(SiO2)(H2O)2.04 + 2.8 H+ = + 1.4 Mg+2 + 1 H4SiO4 + 1.44 H2O
- log_k 17.6946 # +/- 0.8
- delta_h -30.455 kcal/mol # +/- 999999
- analyTical_expression -7.925464E+2 -1.079125E-1 5.065202E+4 2.833819E+2 -2.549775E+6 # -Range: 0.01 - 150 oC
- #
- gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 423K ±
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2014LOT/NIE][2016NIE/ENE][2017BER/LOT][Unpublished]
- delfG0 = -522.305 +/- 999999 kcal/mol #
- delfH0 = -573.906 +/- 999999 kcal/mol *
- # S0PrTr = 39.440 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 42.732 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 77.645 cm3/mol

- MSH15
 - (MgO)1.5(SiO2)(H2O)2.16 + 3 H+ = + 1.5 Mg+2 + 1 H4SiO4 + 1.66 H2O

Al6Si2O13 + 18 H+ = + 6 Al+3 + 2 H4SiO4 + 5 H2O

gflag: 1 [reported delfG0 used]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1978ROB/HEM]

K(Al2)(AlSi3)O10(OH)2 + 10 H+ = + 1 K+ + 3 Al+3 + 3 H4SiO4

K(Al2)(AlSi3)O10(OH)2 + 10 H+ = + 1 K+ + 3 Al+3 + 3 H4SiO4

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations

data source: [1978HEL/DEL a][1995ROB/HEM][1997RIM a]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

delfH0 = -597.547 +/- 999999 kcal/mol *

delta_h -184.221 kcal/mol # +/- 2.41

delfG0 = -1537.114 +/- 0.53 kcal/mol

delfH0 = -1627.730 +/- 0.53 kcal/mol

CpPrTr = 77.483 +/- 999999 cal/mol/K

delta_h -66.091 kcal/mol # +/- 999999

gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

data source: [1978HEL/DEL][1991SVE/HEM]

S0PrTr = 64.4 +/- 1 cal/mol/K

mole vol.= 134.550 cm3/mol

log_k 14.7994 # +/- 1.4

delfG0 = -1335.67 +/- 1.0 kcal/mol

mole vol.= 140.710 cm3/mol

log_k 12.9962 # +/- 1.4

-Range: 0.01 - 300 oC

delta_h -65.72 kcal/mol # +/- 2.1

delfG0 = -1338.13 +/- 1.2 kcal/mol

delfH0 = -1428.01 +/- 1.2 kcal/mol

CpPrTr = 77.82 +/- 0.4 cal/mol/K

S0PrTr = 73.231 +/- 0.02 cal/mol/K

mole wt.= 398.3081 g/mol # date: 24.Aug.2016

Muscovite_dis

delfH0 = -1427.644 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 70.000 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 76.807 +/- 999999 cal/mol/K

-Range: 0.01 - 300 oC

mole wt.= 426.0524 g/mol # date: 24.Aug.2016

S0PrTr = 40.496 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 44.768 +/- 999999 cal/mol/K

Mullite

Muscovite

- - log_k 19.3987 # +/- 0.8

mole vol.= 80.482 cm3/mol # mole wt.= 159.4537 g/mol

log_k 52.3352 # +/- 1.6

-Range: 0.01 - 300 oC

date: 12.Oct.2017

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

-Range: 0.01 - 150 oC

mole wt.= 153.2615 g/mol # date: 12.Oct.2017

delta_h -32.050 kcal/mol # +/- 999999

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 423K

data source: [1978HEL/DEL_a][2014LOT/NIE][2016NIE/ENE][2017BER/LOT][Unpublished]
 # delfG0 = -543.302 +/- 999999 kcal/mol

analytical_expression -8.290873E+2 -1.132418E-1 5.312233E+4 2.965935E+2 -2.651353E+6

analyTical_expression -3.615708E+3 -5.588007E-1 2.320913E+5 1.285950E+3 -1.118178E+7

analytical_expression -2.461599E+3 -3.598742E-1 1.507799E+5 8.767607E+2 -8.134910E+6

analytical expression -2.459952E+3 -3.599238E-1 1.503049E+5 8.759869E+2 -8.128456E+6

mole vol.= 140.810 cm3/mol # mole wt.= 398.3081 g/mol # date: 7.Sep.2016 Muscovite ord K(Al2)(AlSi3)O10(OH)2 + 10 H+ = + 1 K+ + 3 Al+3 + 3 H4SiO4 log_k 11.3103 # +/- 1.4 delta_h -62.09 kcal/mol # +/- 2.1 analytical_expression -2.458975E+3 -3.599238E-1 1.495110E+5 8.759867E+2 -8.128456E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations # # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1995ROB/HEM] # # delfG0 = -1340.43 +/- 1.2 kcal/mol # delfH0 = -1431.64 +/- 1.2 kcal/mol # S0PrTr = 68.762 +/- 0.02 cal/mol/K # CpPrTr = 77.82 +/- 0.4 cal/mol/K # mole vol.= 140.810 cm3/mol # mole wt.= 398.3081 g/mol # date: 7.Sep.2016 Na2CO3(s) Na2CO3 + 1 H+ = + 2 Na+ + 1 HCO3log_k 10.9687 # +/- 0.2 delta_h -9.50 kcal/mol # +/- 0.2 analytical_expression -9.129841E+2 -1.368357E-1 5.315098E+4 3.316062E+2 -3.027026E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1998CHA] # delfG0 = -250.50 +/- 0.2 kcal/mol * # delfH0 = -270.26 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 33.173 +/- 0.02 cal/mol/K # CpPrTr = 26.595 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol = 41 728 cm3/mol # mole wt.= 105.9888 g/mol # date: 31.Aug.2017 Na2HPO4(s) Na2HPO4 = + 2 Na+ + 1 HPO4-2 log_k 0.8005 # +/- 1.5 delta_h -5.9 kcal/mol # +/- 2 analyTical expression -1.650036E+3 -2.521681E-1 9.414713E+4 5.957859E+2 -5.687000E+6 # -Range: Not given gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL],Tmax for Cp not given # # # data source: [1967WAT/STA][1982WAG/EVA] # delfG0 = -384.4 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -417.8 +/- 2 kcal/mol S0PrTr = 35.970 +/- 0.10 cal/mol/K # # CpPrTr = 32.340 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 55.029 cm3/mol # mole wt.= 141.9589 g/mol # date: 4.Dec.2017 Na2HPO4(H2O)2(s) # Dorfmonite Na2HPO4(H2O)2 = + 2 Na+ + 1 HPO4-2 + 2 H2O log_k -0.1700 # +/- 1.5 delta h 0.4 kcal/mol # +/- 2 analytical_expression -1.653718E+3 -2.491051E-1 9.297185E+4 5.978665E+2 -5.634445E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp not given # data source: [1967WAT/STA][1982WAG/EVA] # delfG0 = -499.1 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -560.7 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 52.90 +/- 0.2 cal/mol/K

CpPrTr = 50.510 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 86.824 cm3/mol # mole wt.= 177.9893 g/mol # date: 4.Dec.2017 Na2O(s) Na2O + 2 H+ = + 2 Na+ + 1 H2O log_k 67.4359 # +/- 999999 delta_h -84.043 kcal/mol # +/- 0.08 analytical_expression -2.812068E+2 -3.617043E-2 3.413379E+4 1.028307E+2 -8.457962E+5 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1971STU/PRO][1972OHA][1978HEL/DEL] # delfG0 = -89.871 +/- 999999 kcal/mol # delfH0 = -99.140 +/- 0.07 kcal/mol # S0PrTr = 17.935 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 16.457 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 25.000 cm3/mol # mole wt.= 61.9789 g/mol # date: 25.Mar.2016 Na2SiO3(s) Na2SiO3 + 2 H+ + 1 H2O = + 2 Na+ + 1 H4SiO4 log_k 22.4894 # +/- 0.8 delta_h -22.50 kcal/mol # +/- 1.1 analytical expression -5.637381E+2 -7.071879E-2 3.822784E+4 2.026736E+2 -1.991901E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1971STU/PRO] # delfG0 = -350.72 +/- 1.0 kcal/mol # delfH0 = -373.19 +/- 1.0 kcal/mol # S0PrTr = 27.21 +/- 0.3 cal/mol/K # CpPrTr = 26.6 +/- 1 cal/mol/K # mole vol.= 46.768 cm3/mol # mole wt.= 122.0633 g/mol # date: 30.Aug.2017 Na2SO4(s) # Thenardite Na2SO4 = + 2 Na+ + 1 SO4-2 log_k -0.3064 # +/- 0.11 delta h -0.58 kcal/mol # +/- 0.1 analytical_expression -1.676863E+3 -2.545918E-1 9.501263E+4 6.059274E+2 -5.825274E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1955COU][1978ROB/HEM] # delfG0 = -303.53 +/- 0.1 kcal/mol # delfH0 = -331.69 +/- 0.1 kcal/mol # S0PrTr = 35.750 +/- 0.02 cal/mol/K # CpPrTr = 28.232 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 53.330 cm3/mol # mole wt.= 142.0432 g/mol # date: 24.Aug.2016 NaAlO2(s) NaAlO2 + 4 H+ = + 1 Na+ + 1 Al+3 + 2 H2O log k 26.5715 # +/- 0.32 delta h -51.24 kcal/mol # +/- 0.5 analytical_expression -6.536995E+2 -9.990183E-2 4.553559E+4 2.339936E+2 -1.926507E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1955KIN_a][1960KEL][1977HEM/ROB]

- # delfH0 = -271.51 +/- 0.3 kcal/mol

- # delfG0 = -256.26 +/- 0.3 kcal/mol

mole vol.= 29.869 cm3/mol # mole wt.= 81.9701 g/mol # date: 8.Oct.2015 NaBr(s) NaBr = + 1 Na+ + 1 Brlog_k 6.8910 # +/- 0.1 delta h -0.09 kcal/mol # +/- 0.1 analytical expression -7.789992E+2 -1.192894E-1 4.535520E+4 2.827963E+2 -2.704382E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1998CHA] # # delfG0 = -78.06 +/- 0.1 kcal/mol * # delfH0 = -86.38 +/- 0.1 kcal/mol S0PrTr = 20.750 +/- 0.06 cal/mol/K # # CpPrTr = 12.369 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 32.154 cm3/mol # mole wt.= 102.8938 a/mol # date: 1.Sep.2017 NaF(s) NaF = + 1 Na+ + 1 Flog_k -0.2631 # +/- 0.2 delta h -0.06 kcal/mol # +/- 0.3 analytical_expression -8.507602E+2 -1.294698E-1 4.765567E+4 3.078012E+2 -2.877393E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1998CHA] delfG0 = -130.29 +/- 0.2 kcal/mol * # # delfH0 = -137.52 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 12.240 +/- 0.02 cal/mol/K # CpPrTr = 11.232 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 15.104 cm3/mol # mole wt.= 41.9882 g/mol # date: 31.Aug.2017 NaHCO3(s) NaHCO3 = + 1 Na+ + 1 HCO3log_k -0.3790 # +/- 0.1 delta h 4.460 kcal/mol # +/- 0.21 analytical expression -7.535009E+2 -1.156019E-1 4.104455E+4 2.740524E+2 -2.506451E+6 # -Range: 0.01 - 127 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 400K # # data source: [1960KEL][1982WAG/EVA] delfG0 = -203.39 +/- 0.2 kcal/mol # # delfH0 = -226.791 +/- 0.20 kcal/mol # S0PrTr = 24.31 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 20.941 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 38.185 cm3/mol # mole wt.= 84.0069 g/mol # date: 30.Aug.2017 Nal(s) Nal = + 1 Na+ + 1 Ilog_k 5.1245 # +/- 0.3 delta_h -2.23 kcal/mol # +/- 0.3 analytical_expression -7.364117E+2 -1.139150E-1 4.209376E+4 2.679041E+2 -2.541494E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC

S0PrTr = 16.90 +/- 0.2 cal/mol/K

CpPrTr = 17.529 +/- 999999 cal/mol/K

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry

- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1998CHA]
- # delfG0 = -68.01 +/- 0.3 kcal/mol *

CpPrTr = 14.23 +/- 0.1 cal/mol/K # mole vol.= 18.780 cm3/mol # mole wt.= 39.9971 g/mol # date: 24.Aug.2016

NaOH(s)

- Natrolite
- Na2(Al2Si3O10)(H2O)2 + 8 H+ = + 2 Na+ + 2 Al+3 + 3 H4SiO4
- log_k 19.2701 # +/- 1
- delta h -52.87 kcal/mol # +/- 2.0

delfH0 = -68.80 +/- 0.2 kcal/mol

NaOH + 1 H+ = + 1 Na+ + 1 H2O

delta h -23.95 kcal/mol # +/- 0.4

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

S0PrTr = 23.5 +/- 1 cal/mol/K # CpPrTr = 12.486 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 40.843 cm3/mol

log_k 20.8900 # +/- 0.3

-Range: 0.01 - 300 oC

data source: [1998CHA]

delfG0 = -90.78 +/- 0.4 kcal/mol *

delfH0 = -101.80 +/- 0.4 kcal/mol

S0PrTr = 15.40 +/- 0.2 cal/mol/K

mole wt.= 149.8943 a/mol # date: 20.May.2016

analytical_expression -2.182881E+3 -3.057080E-1 1.340062E+5 7.782767E+2 -7.285596E+6

analytical_expression -1.504044E+2 -1.950762E-2 1.352199E+4 5.519767E+1 -4.289446E+5

- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1983JOH/FLO][2001ARM/GUN] # delfG0 = -1270.70 +/- 1.2 kcal/mol
- # delfH0 = -1366.78 +/- 1.2 kcal/mol
- # S0PrTr = 85.90 +/- 0.2 cal/mol/K
- # CpPrTr = 85.86 +/- 0.2 cal/mol/K
- # mole vol = 169,100 cm3/mol
- # mole wt.= 380.2237 g/mol
- # date: 26.Jul.2016

Natrolite II

- Na2(Al2Si3O10)(H2O)2 + 8 H+ = + 2 Na+ + 2 Al+3 + 3 H4SiO4
- log_k 16.2647 # +/- 2
- delta_h -53.8 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.190899E+3 -3.056580E-1 1.347504E+5 7.795392E+2 -7.340921E+6
- # -Range: 0.01 227 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
- # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a]
- # delfG0 = -1274.8 +/- 2 kcal/mol
- # delfH0 = -1365.8 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 102.8 +/- 12 cal/mol/K
- # CpPrTr = 88.908 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 169.100 cm3/mol
- # mole wt.= 380.2237 g/mol
- # date: 26.Jul.2016

#Natrolite_III

- # Na2(Al2Si3O10)(H2O)2 + 8 H+ = + 2 Na+ + 2 Al+3 + 3 H4SiO4
- # log k 16.2647 # +/- 2
- # delta_h -53.433 kcal/mol # +/- 999999 # analytical expression -2.154186E+3 -3.001736E-1 1.328127E+5 7.662438E+2 -7.247675E+6
- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1978HEL/DEL][2011ART/SAS_a]

delfH0 = -1366.217 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 101.600 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 90.768 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 169.720 cm3/mol # mole wt.= 380.2237 g/mol # date: 26.Jul.2016 Nepheline NaAlSiO4 + 4 H+ = + 1 Na+ + 1 Al+3 + 1 H4SiO4 log k 13.6860 # +/- 0.8 delta h -34.5 kcal/mol # +/- 1 analytical_expression -9.302058E+2 -1.335687E-1 5.912946E+4 3.313429E+2 -3.066201E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL_a][1997RIM_a] delfG0 = -473.37 +/- 1.0 kcal/mol # # delfH0 = -500.8 +/- 1 kcal/mol # S0PrTr = 29.720 +/- 0.30 cal/mol/K # CpPrTr = 29.590 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 54.160 cm3/mol # mole wt.= 142.0544 g/mol # date: 8.Sep.2016 Nesquehonite MgCO3(H2O)3 + 1 H+ = + 1 Mg+2 + 1 HCO3- + 3 H2O log_k 4.9962 # +/- 0.47 delta h -8.639 kcal/mol # +/- 0.29 analytical_expression 7.052557E+3 1.275063E-1 -5.968853E+5 -2.268814E+3 4.715236E+7 # -Range: 0.01 - 67 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 340K data source: [1972ROB/HEM][1973ROB/HEM][1978HEL/DEL] ± ± # delfG0 = -412.035 +/- 0.12 kcal/mol # delfH0 = -472.576 +/- 0.11 kcal/mol # S0PrTr = 46.760 +/- 0.14 cal/mol/K CpPrTr = 0 +/- 999999 cal/mol/K # # mole vol.= 74.790 cm3/mol # mole wt.= 138.3598 g/mol # date: 4.Oct.2016 NH4I(s) NH4I = + 1 NH4+ + 1 Ilog k 3.3718 # +/- 0.8 delta h 2.9 kcal/mol # +/- 1 analytical expression -6.532288E+2 -1.045103E-1 3.607463E+4 2.392303E+2 -2.239229E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1998CHA] # delfG0 = -26.8 +/- 1 kcal/mol * # delfH0 = -48.3 +/- 1 kcal/mol # S0PrTr = 27.0 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 19.540 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 57.746 cm3/mol # mole wt.= 144.9428 g/mol # date: 19.Dec.2017 NH4NO3(s) NH4NO3 + 1 H2O + 2 H+ = + 2 NH4+ + 2 O2 log_k -51.7107 # +/- 0.8 delta h 86.19 kcal/mol # +/- 0.3 analytical_expression 7.391294E+2 1.019674E-1 -6.518961E+4 -2.584329E+2 3.277722E+6 # -Range: 0.01 - 170 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 442.8K

delfG0 = -1274.8 +/- 2 kcal/mol

data source: [1960KEL][1982WAG/EVA] # delfG0 = -43.93 +/- 0.2 kcal/mol * # delfH0 = -87.37 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 36.11 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 33.600 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 46.537 cm3/mol # mole wt.= 80.0432 g/mol # date: 19.Dec.2017 H5NO(I) # Ammonia solution, NH4OH(I) NH4OH + 1 H+ = + 1 NH4+ + 1 H2O log_k 10.9717 # +/- 0.2 delta h -13.84 kcal/mol # +/- 0.2 analytical_expression 1.097170E+1 0.000000E+0 0.000000E+0 0.000000E+0 0.000000E+0 # -Range: 25 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1953HIL/GIA][1982WAG/EVA] # delfG0 = -60.71 +/- 0.2 kcal/mol * # delfH0 = -86.33 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 39.57 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 37.022 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol = 39 825 cm3/mol # mole wt.= 35.0456 g/mol # date: 19.Dec.2017 H8N2O(I) # (NH4)2O(I) (NH4)2O + 2 H+ = + 2 NH4+ + 1 H2O log k 22.6338 # +/- 0.2 delta_h -29.08 kcal/mol # +/- 0.2 analytical expression 2.263380E+1 0.000000E+0 0.000000E+0 0.000000E+0 0.000000E+0 # -Range: 25 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: Not used # data source: [1953HIL/GIA][1982WAG/EVA] # delfG0 = -63.79 +/- 0.2 kcal/mol * # delfH0 = -102.94 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 63.94 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 56.355 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 63.508 cm3/mol # mole wt.= 52.0760 g/mol # date: 19.Dec.2017 Nickel Ni + 2 H+ + 0.5 O2 = + 1 Ni+2 + 1 H2O log_k 50.9916 # +/- 1.48 delta h -79.77 kcal/mol # +/- 2.00 analytical_expression -4.825588E+2 -7.410439E-2 4.421533E+4 1.721347E+2 -1.652489E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1978HEL/DEL][1982WAG/EVA] # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol # delfH0 = 0 + - 0 kcal/mol # S0PrTr = 7.14 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 6.16 +/- 0.2 cal/mol/K # mole vol.= 6.588 cm3/mol # mole wt.= 58.6934 g/mol # date: 27.May.2016 Ni(OH)2 beta Ni(OH)2 + 2 H+ = + 1 Ni+2 + 2 H2O log_k 11.0142 # +/- 1.48 delta h -19.92 kcal/mol # +/- 2.0 analytical_expression -3.721022E+2 -5.667651E-2 2.378855E+4 1.342209E+2 -1.057237E+6 # -Range: 0.01 - 27 oC

gflag: 1 [reported delfG0 used]

- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 300K #
- data source: [1969SOR/KOS][2005GAM/BUG] ±
- # delfG0 = -109 25 +/- 0 3 kcal/mol
- # delfH0 = -129.61 +/- 0.4 kcal/mol
- # S0PrTr = 19.12 +/- 0.2 cal/mol/K
- # CpPrTr = 19.602 +/- 0.07 cal/mol/K
- # mole vol.= 23.470 cm3/mol
- # mole wt.= 92.7081 g/mol
- # date: 6.Apr.2016
- Nontro Ca
- Ca0.165(Fe2)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 5.32 H+ + 3.68 H2O = + 0.165 Ca+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4
- log k -21.2727 # +/- 2
- delta h 15.3 kcal/mol # +/- 5
- analytical expression -1.815170E+03 -2.451838E-01 1.007133E+05 6.465813E+02 -6.286645E+06
- # -Range: 0.01 102 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 300K data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished] ±
- #
- delfG0 = -1070.8 +/- 3 kcal/mol
- delfH0 = -1154.7 +/- 3 kcal/mol #
- S0PrTr = 77.2 +/- 5 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 80.620 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 137.122 cm3/mol
- # mole wt.= 424.2892 g/mol
- # date: 20.May.2016
- Nontro_Ca(avg)
- Ca0.2(Mg0.1Fe1.65Al0.3)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 6.15 H+ + 3.025 H2O = + 0.2 Ca+2 + 1.65 Fe+2 + 0.4125 O2 + 0.1 Ma+2 + 0.75 Al+3 + 3.55 H4SiO4
- log k -14.0188 # +/- 2
- delta h -2.6 kcal/mol # +/- 4
- analytical expression -1.944865E+03 -2.676842E-01 1.109899E+05 6.923505E+02 -6.647861E+06 # -Range: 0.01 102 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 300K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- delfG0 = -1117.6 +/- 3 kcal/mol #
- # delfH0 = -1201.4 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 78.9 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 79.647 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 136.184 cm3/mol
- mole wt.= 416.5387 g/mol #
- # date: 20.May.2016

Nontro_CaFe(avg)

- Ca0.2(Fe1.75Al0.3)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 6.15 H+ + 3.025 H2O = + 0.2 Ca+2 + 1.75 Fe+2 + 0.4125 O2 + 0.75 Al+3 + 3.55 H4SiO4
- log k -14.5785 # +/- 2
 - delta_h -1.9 kcal/mol # +/- 4
- analyTical_expression -1.942098E+03 -2.674219E-01 1.106882E+05 6.913535E+02 -6.641281E+06
- # -Range: 0.01 102 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 300K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished] #
- delfG0 = -1109.7 +/- 3 kcal/mol
- delfH0 = -1193.1 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 79.9 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 79.934 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol = 136 259 cm3/mol
- # mole wt.= 419.6927 g/mol
- # date: 20.May.2016
- Nontro CaFeX2(avg)

Ca0.2(Mg0.1Fe1.95)(Fe0.45Si3.55)O10(OH)2 + 5.4 H+ + 3.4 H2O = + 0.2 Ca+2 + 2.4 Fe+2 + 0.6 O2 + 0.1 Mg+2 + 3.55 H4SiO4

log_k -23.8441 # +/- 2

glight 2 [estimated decide, pointer model (Figure 1) [192,0]
 extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992,0]
 Hord as ource: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]

Cs0.33(Fe2)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 5.32 H+ + 3.68 H2O = + 0.33 Cs+ + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4

analytical_expression -1.824426E+3 -2.459588E-1 1.004481E+5 6.502927E+2 -6.356255E+6

analytical_expression -1.773563E+03 -2.380041E-01 9.674549E+04 6.323929E+02 -6.100173E+06

- delta h 3.8 kcal/mol # +/- 4

delta h 22.3 kcal/mol # +/- 5

delfG0 = -1038.0 +/- 3 kcal/mol # delfH0 = -1121.2 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 80.5 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 82.925 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 137.946 cm3/mol

log k -23.2485 # +/- 2

-Range: 0.01 - 102 oC

delta h 20.6 kcal/mol # +/- 5

delfG0 = -1074.7 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1158.9 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 81.4 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 82.392 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 144.356 cm3/mol

mole wt.= 461.5391 g/mol

date: 10.Feb.2017

mole wt.= 438.1863 a/mol

date: 20.May.2016

Nontro Cs

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K

-Range: 0.01 - 102 oC

- analytical expression -1.949532E+3 -2.675698E-1 1.103131E+5 6.944506E+2 -6.713870E+6
- # -Range: 0.01 102 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1122.4 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1206.5 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 84.0 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 81.795 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 144.952 cm3/mol
- # mole wt.= 461.6885 g/mol
- # date: 10.Feb.2017
- Nontro_CsFe(avg)
- Cs0-4(Fe1.75Al0.3)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 6.15 H+ + 3.025 H2O = + 0.4 Cs+ + 1.75 Fe+2 + 0.4125 O2 + 0.75 Al+3 + 3.55 H4SiO4
- log_k -17.0267 # +/- 2 delta_h 4.5 kcal/mol # +/- 4
- - analytical_expression -1.946780E+3 -2.673097E-1 1.100122E+5 6.934593E+2 -6.707335E+6
- # -Range: 0.01 102 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K
- # data source: [1978HEL/DEL a][2013GAI/BLA a][Unpublished]
- # delfG0 = -1114.5 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1198.3 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 85.0 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 82.081 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 145.027 cm3/mol
- # mole wt.= 464.8427 g/mol
- # date: 10.Feb.2017

Nontro_CsFeX2(avg) Cs0.4(Mg0.1Fe1.95)(Fe0.45Si3.55)O10(OH)2 + 5.4 H+ + 3.4 H2O = + 0.4 Cs+ + 2.4 Fe+2 + 0.6 O2 + 0.1 Mg+2 + 3.55

H4SiO4

log k -26.2191 # +/- 2

delta h 28.7 kcal/mol # +/- 5

- analytical_expression -1.778230E+3 -2.378896E-1 9.609046E+4 6.344933E+2 -6.166174E+6
- # -Range: 0.01 102 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K

- #

- data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- delfG0 = -1042.7 +/- 3 kcal/mol #
- # delfH0 = -1126.3 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 85.6 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 85.072 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 146.714 cm3/mol
- # mole wt.= 483.3376 g/mol
- # date: 10.Feb.2017

Nontro_Fe

Fe0_165(Fe2)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 5.32 H+ + 3.68 H2O = + 2.165 Fe+2 + 0.5 O2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 log k -21.9993 # +/- 2

- delta h 15.4 kcal/mol # +/- 5 analytical_expression -1.822439E+03 -2.460672E-01 1.010890E+05 6.489321E+02 -6.310737E+06
- # -Range: 0.01 102 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 300K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished] ±
- delfG0 = -1053.6 +/- 3 kcal/mol #
- delfH0 = -1137.0 +/- 3 kcal/mol ±
- # S0PrTr = 78.4 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 80.893 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 136.336 cm3/mol
- mole wt.= 426.8908 g/mol ±
- # date: 20.May.2016
- Nontro Fe(avg)
- Fe0.2(M00, Fe1.65Al0.3)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 6.15 H+ + 3.025 H2O = + 1.85 Fe+2 + 0.4125 O2 + 0.1 Mg+2 + 0.75 Al+3 + 3.55 H4SiO4
- log_k -14.9351 # +/- 2
- delta_h -2.4 kcal/mol # +/- 5
- analyTical_expression -1.953665E+03 -2.687552E-01 1.114313E+05 6.952000E+02 -6.677070E+06 # -Range: 0.01 - 102 oC
- #
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 300K #
- data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished] ±
- # delfG0 = -1096.8 +/- 3 kcal/mol
- delfH0 = -1180.0 +/- 3 kcal/mol
- S0PrTr = 80.3 +/- 5 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 79.980 +/- 999999 cal/mol/K
- mole vol.= 135.231 cm3/mol ±
- # mole wt.= 419.6921 g/mol
- # date: 20.May.2016

Nontro_FeX2(avg)

- Fe0.2(Fe1.75Al0.3)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 6.15 H+ + 3.025 H2O = + 1.95 Fe+2 + 0.4125 O2 + 0.75 Al+3 + 3.55 H4SiO4 log k -15.4214 # +/- 2
- delta h -1.9 kcal/mol # +/- 5
- analytical_expression -1.950921E+03 -2.684960E-01 1.111527E+05 6.942115E+02 -6.670567E+06 # -Range: 0.01 - 102 oC
- #
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 300K ±
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- delfG0 = -1088.8 +/- 3 kcal/mol #
- delfH0 = -1171.6 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 81.3 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 80.266 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 135.306 cm3/mol

mole wt.= 422.8461 g/mol # date: 20.May.2016

Nontro FeX3(avg)

- Fe0.2(Mg0.1Fe1.95)(Fe0.45Si3.55)O10(OH)2 + 5.4 H+ + 3.4 H2O = + 2.6 Fe+2 + 0.6 O2 + 0.1 Mg+2 + 3.55 H4SiO4 log_k -24.6871 # +/- 2
- delta_h 22.3 kcal/mol # +/- 5
- analytical_expression -1.782362E+03 -2.390752E-01 9.720861E+04 6.352424E+02 -6.129371E+06
- # -Range: 0.01 102 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 300K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]

"range: 0.01 - 102 0C
 # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 300K
 # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 300K # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 300K

data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]

- # delfG0 = -1017.1 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1099.7 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 81.9 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 83.257 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 136.993 cm3/mol

log_k -22.4612 # +/- 2

-Range: 0.01 - 102 oC

delta h 19.4 kcal/mol # +/- 5

delfG0 = -1072.9 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1157.2 +/- 3 kcal/mol

CpPrTr = 82.247 +/- 999999 cal/mol/K

S0PrTr = 79.3 +/- 5 cal/mol/K

mole vol = 141.019 cm3/mol

mole wt.= 430.5788 g/mol

date: 20.May.2016

0.75 Al+3 + 3.55 H4SiO4

-Range: 0.01 - 102 oC

log_k -15.4262 # +/- 2

delta_h 2.3 kcal/mol # +/- 4

delfG0 = -1120.1 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1204.4 +/- 3 kcal/mol

mole vol.= 140.907 cm3/mol # mole wt.= 424.1624 g/mol

log_k -15.9858 # +/- 2

-Range: 0.01 - 102 oC

delta h 2.9 kcal/mol # +/- 4

delfG0 = -1112.2 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1196.1 +/- 3 kcal/mol

date: 20.May.2016

Nontro_KFe(avg)

H4SiO4

S0PrTr = 81.5 +/- 5 cal/mol/K

CpPrTr = 81.620 +/- 999999 cal/mol/K

Nontro_K(avg)

±

#

- # mole wt.= 441.3397 g/mol
- # date: 20.May.2016
- Nontro K
- K0.33(Fe2)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 5.32 H+ + 3.68 H2O = + 0.33 K+ + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 analytical_expression -1.791536E+03 -2.412874E-01 9.873979E+04 6.384906E+02 -6.228464E+06

K0.4(Mg0.1Fe1.65Al0.3)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 6.15 H+ + 3.025 H2O = + 0.4 K+ + 1.65 Fe+2 + 0.4125 O2 + 0.1 Mg+2 +

K0.4(Fe1.75Ål0.3)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 6.15 H+ + 3.025 H2O = + 0.4 K+ + 1.75 Fe+2 + 0.4125 O2 + 0.75 Al+3 + 3.55

analyTical_expression -1.913487E+03 -2.627022E-01 1.083110E+05 6.815554E+02 -6.570847E+06

analytical expression -1.916230E+03 -2.629614E-01 1.086114E+05 6.825439E+02 -6.577352E+06

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K

data source: [1978HEL/DEL a][2013GAI/BLA a][Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K

analytical expression -1.744929E+03 -2.332813E-01 9.436692E+04 6.225864E+02 -6.029654E+06

Mg0.165(Fe2)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 5.32 H+ + 3.68 H2O = + 0.165 Mg+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 0.33 Al+3 + 3.67

Mq0.2(Mq0.1Fe1.65Al0.3)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 6.15 H+ + 3.025 H2O = + 0.2 Mg+2 + 1.65 Fe+2 + 0.4125 O2 + 0.1

Mg0.2(Fe1.75Äl0.3)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 6.15 H+ + 3.025 H2O = + 0.2 Mg+2 + 1.75 Fe+2 + 0.4125 O2 + 0.75 Al+3 +

analytical_expression -1.956410E+03 -2.690148E-01 1.116225E+05 6.961893E+02 -6.683572E+06

analytical expression -1.959155E+03 -2.692741E-01 1.119011E+05 6.971783E+02 -6.690076E+06

analytical_expression -1.826957E+03 -2.464955E-01 1.014799E+05 6.505640E+02 -6.321473E+06

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K

Mg0.2(Mg0.1Fe1.95)(Fe0.45Si3.55)O10(OH)2 + 5.4 H+ + 3.4 H2O = + 0.3 Mg+2 + 2.4 Fe+2 + 0.6 O2 + 3.55 H4SiO4

Na0.33(Fe2)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 5.32 H+ + 3.68 H2O = + 0.33 Na+ + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4

Na0.4(Mg0.1Fe1.65Al0.3)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 6.15 H+ + 3.025 H2O = + 0.4 Na+ + 1.65 Fe+2 + 0.4125 O2 + 0.1

Na0.4(Fe1.75Al0.3)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 6.15 H+ + 3.025 H2O = + 0.4 Na+ + 1.75 Fe+2 + 0.4125 O2 + 0.75 Al+3 +

analyTical_expression -1.940884E+03 -2.655868E-01 1.104570E+05 6.910833E+02 -6.638429E+06

analytical_expression -1.811885E+03 -2.434533E-01 1.002936E+05 6.455358E+02 -6.278861E+06 # -Range: 0.01 - 102 oC

analytical expression -1.787853E+03 -2.395940E-01 9.767852E+04 6.372208E+02 -6.142389E+06

data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

data source: [1978HEL/DEL a][2013GAI/BLA a][Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K

data source: [1978HEL/DEL a][2013GAI/BLA a][Unpublished]

aflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K
data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]

delfG0 = -1105.2 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1188.7 +/- 3 kcal/mol # S0PrTr = 79.3 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 135.156 cm3/mol

mole wt.= 416.5381 g/mol

log_k -24.0076 # +/- 2

-Range: 0.01 - 102 oC

delta h 21.6 kcal/mol # +/- 5

delfG0 = -1033.5 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1116.8 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 79.9 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 82.684 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 136.843 cm3/mol

mole wt.= 435.0317 g/mol

log k -21.3788 # +/- 2

delta h 17.1 kcal/mol # +/- 5

delfG0 = -1069.8 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1154.0 +/- 3 kcal/mol

CpPrTr = 81.647 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 138.481 cm3/mol # mole wt.= 425.263 g/mol

S0PrTr = 78.6 +/- 5 cal/mol/K

Ma+2 + 0.75 Al+3 + 3.55 H4SiO4

delta_h -0.4 kcal/mol # +/- 4

delfG0 = -1116.5 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1200.6 +/- 3 kcal/mol

CpPrTr = 80.892 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 137.831 cm3/mol # mole wt.= 417.719 g/mol

S0PrTr = 80.6 +/- 5 cal/mol/K

log_k -14.7893 # +/- 2

date: 20.May.2016

Nontro NaFe(avg)

3.55 H4SiO4

log k -14.2296 # +/- 2

-Range: 0.01 - 102 oC

date: 20.May.2016

Nontro_Na(avg)

date: 20.May.2016

Nontro Na

date: 20.May.2016

Nontro MaFeX2(avg)

CpPrTr = 79.693 +/- 999999 cal/mol/K

Nontro_KFeX2(avg) K0.4(Mq0.1Fe1.95)(Fe0.45Si3.55)O10(OH)2 + 5.4 H+ + 3.4 H2O = + 0.4 K+ + 2.4 Fe+2 + 0.6 O2 + 0.1 Mg+2 + 3.55

H4SiO4

#

#

±

#

-Range: 0.01 - 102 oC

- # mole wt.= 427.3164 g/mol

log_k -25.2515 # +/- 2

delta h 27.1 kcal/mol # +/- 5

delfG0 = -1040.5 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 83.1 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 142.669 cm3/mol

log_k -21.4167 # +/- 2 delta h 14.8 kcal/mol # +/- 5

-Range: 0.01 - 102 oC

delfG0 = -1067.1 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1151.1 +/- 3 kcal/mol S0PrTr = 76.7 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 136.212 cm3/mol

date: 20.May.2016

Nontro Ma(ava)

mole wt.= 421.6867 g/mol

Mg+2 + 0.75 Al+3 + 3.55 H4SiO4 log_k -14.2556 # +/- 2

-Range: 0.01 - 102 oC

delta h 7.6 kcal/mol # +/- 4

delfG0 = -1113.2 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1196.8 +/- 3 kcal/mol

CpPrTr = 79.406 +/- 999999 cal/mol/K

S0PrTr = 78.3 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 135.081 cm3/mol

mole wt.= 413.3841 g/mol

log k -14.7419 # +/- 2

-Range: 0.01 - 102 oC

delta h -2.7 kcal/mol # +/- 4

date: 20.May.2016

Nontro_MgFe(avg)

3.55 H4SiO4

CpPrTr = 80.422 +/- 999999 cal/mol/K

mole wt = 445.81 g/mol

date: 20.May.2016

Nontro Ma

H4SiO4

#

± ±

#

#

#

#

±

#

#

#

#

#

delfH0 = -1124.2 +/- 3 kcal/mol

CpPrTr = 84.897 +/- 999999 cal/mol/K

S0PrTr = 82.5 +/- 5 cal/mol/K

CpPrTr = 81.906 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 140.982 cm3/mol

- # date: 20.May.2016

delta h 0.3 kcal/mol # +/- 4

analytical_expression -1.938141E+03 -2.653275E-01 1.101566E+05 6.900947E+02 -6.631924E+06

-Range: 0.01 - 102 oC

- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K #
- data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished] #
- # delfG0 = -1108.6 +/- 3 kcal/mol
- delfH0 = -1192.4 +/- 3 kcal/mol #
- # S0PrTr = 81.6 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 81.178 +/- 999999 cal/mol/K
- mole vol.= 137.906 cm3/mol #
- # mole wt.= 420.873 g/mol
- # date: 20.May.2016
- Nontro NaFeX2(avg)

Na0.4(Mg0.1Fe1.95)(Fe0.45Si3.55)O10(OH)2 + 5.4 H+ + 3.4 H2O = + 0.4 Na+ + 2.4 Fe+2 + 0.6 O2 + 0.1 Mg+2 + 3.55 H4SiO4

- log_k -23.9816 # +/- 2
- delta_h 24.5 kcal/mol # +/- 5
- analytical expression -1.769583E+03 -2.359066E-01 9.623436E+04 6.311258E+02 -6.090731E+06 # -Range: 0.01 - 102 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K #
- #
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1036.8 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1120.4 +/- 3 kcal/mol
- S0PrTr = 82.2 +/- 5 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 84.169 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 139.593 cm3/mol
- # mole wt.= 439.3666 a/mol
- # date: 20.May.2016
- Nontro NH4
- (NH4)0.33(Fe2)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 5.32 H+ + 3.68 H2O = + 0.33 NH4+ + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4
- log k -27.2343 # +/- 3
- delta h 25.9 kcal/mol # +/- 5
- analytical_expression -1.816042E+3 -2.454787E-1 9.840353E+4 6.476224E+2 -6.271636E+6 # -Range: 0.01 - 102 oC
- #
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- delfG0 = -1063.4 +/- 3 kcal/mol #
- # delfH0 = -1154.4 +/- 3 kcal/mol *
- S0PrTr = 79.9 +/- 5 cal/mol/K ±
- # CpPrTr = 84.536 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 142.517 cm3/mol
- # mole wt.= 423.6329 g/mol
- # date: 19.Dec.2017
- Nontro_NH4(avg)
- (NH4)0.4(Mq0.1Fe1.65Al0.3)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 6.15 H+ + 3.025 H2O = + 0.4 NH4+ + 0.1 Mg+2 + 1.65 Fe+2 + 0.4125 O2 + 0.75 Al+3 + 3.55 H4SiO4
- log_k -21.2961 # +/- 3
- delta h 10.3 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -1.939352E+3 -2.669880E-1 1.078302E+5 6.912141E+2 -6.611298E+6 # -Range: 0.01 - 102 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K ±
- data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished] #
- delfG0 = -1108.7 +/- 3 kcal/mol ±
- # delfH0 = -1201.1 +/- 3 kcal/mol *
- S0PrTr = 82.1 +/- 5 cal/mol/K #
- CpPrTr = 84.393 +/- 999999 cal/mol/K
- mole vol.= 142.723 cm3/mol #
- # mole wt.= 415.7416 g/mol
- # date: 19.Dec.2017

- Nontro_NH4Fe(avg)
- (NH4)0.4(Fe1.75Al0.3)(Al0.45Si3.55)O10(OH)2 + 6.15 H+ + 3.025 H2O = + 0.4 NH4+ + 1.75 Fe+2 + 0.4125 O2 + 0.75 Al+3 + 3.55 H4SiO4

(NH4)0.4(Mg0.1Fe1.95)(Fe0.45Si3.55)O10(OH)2 + 5.4 H+ + 3.4 H2O = + 0.4 NH4+ + 0.1 Mg+2 + 2.4 Fe+2 + 0.6 O2 + 3.55

K0.02Ca0.247(Mg0.066Fe1.688Al0.268Ti0.007)(Al0.542Si3.458)O10(OH)2 + 6.452 H+ + 2.704 H2O = + 0.02 K+ + 0.247

analytical_expression -1.936597E+3 -2.667275E-1 1.075291E+5 6.902217E+2 -6.604752E+6

analytical_expression -1.768044E+3 -2.373071E-1 9.358534E+4 6.312547E+2 -6.063579E+6

log k -21.8558 # +/- 3

-Range: 0.01 - 102 oC

delta h 11.1 kcal/mol # +/- 4

delfG0 = -1100.8 +/- 3 kcal/mol # delfH0 = -1192.9 +/- 3 kcal/mol *

S0PrTr = 83.1 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 84.679 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 142.798 cm3/mol

log_k -31.1214 # +/- 3

-Range: 0.01 - 102 oC

delta_h 35.3 kcal/mol # +/- 5

delfG0 = -1029.1 +/- 3 kcal/mol # delfH0 = -1121.0 +/- 3 kcal/mol *

S0PrTr = 83.7 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 87.670 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 144.485 cm3/mol

log_k 999999 # +/- 999999

extrapolation algorithm: Not used

data source: [2013GAI/BLA]

delta_h 999999 kcal/mol # +/- 999999

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry

mole wt.= 437.3907 g/mol

date: 19.Dec.2017

Nontro Parent

mole wt.= 418.8958 g/mol

date: 19.Dec.2017

Nontro NH4FeX2(avg)

H4SiO4

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 375K
 # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]

- Mg0.85Fe1.12Al0.46(Al0.12Si1.88)O5(OH)4 + 5.68 H+ = + 0.85 Mg+2 + 1.12 Fe+2 + 0.2 O2 + 0.58 Al+3 + 1.88 H4SiO4 + 1.08 H2O
- log_k 4.1899 # +/- 1
- delta_h -22.581 kcal/mol # +/- 999999
- analyTical_expression -1.481805E+03 -2.080553E-01 8.719966E+04 5.292624E+02 -4.806416E+06

Ca+2 + 0.066 Mg+2 + 1.688 Fe+2 + 0.4220 O2 + 0.81 Al+3 + 0.007 H4TiO4 + 3.4580 H4SiO4

analytical expression 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05

- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model [Unpublished]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1978HEL/DEL_a][Unpublished]
- # delfG0 = -827.3 +/- 1 kcal/mol
- # delfH0 = -902.158 +/- 999999 kcal/mol

delfG0 = -1119.40 +/- 1.4 kcal/mol (as reported) # delfH0 = -1203.25 +/- 1.3 kcal/mol (as reported) S0PrTr = 79.53 +/- 1.7 cal/mol/K (as reported)

-Range: 0.01 - 102 oC

- # CpPrTr = 80.102 +/- 0.08 cal/mol/K (as reported)
- # mole wt.= 419.8702 a/mol
- # date: 24.May.2016
- # mole vol.= 136.380 cm3/mol

- Odinite_7A(avg)

CpPrTr = 66.860 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 107.793 cm3/mol # mole wt.= 299.6821 g/mol # date: 22.Jul.2016 Okenite CaSi2O4(OH)2(H2O) + 2 H+ + 1 H2O = + 1 Ca+2 + 2 H4SiO4 log_k 9.1274 # +/- 999999 delta_h -10.284 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression -9.135653E+2 -1.112321E-1 5.607664E+4 3.249596E+2 -3.228431E+6 # -Range: not reported gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model # # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp not reported data source: [2010BLA/BOU][2012ART/SAS] # delfG0 = -688.794 +/- 999999 kcal/mol # # delfH0 = -749.480 +/- 999999 kcal/mol S0PrTr = 49.323 +/- 999999 cal/mol/K # # CpPrTr = 26.740 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 94.770 cm3/mol # mole wt.= 212.2766 g/mol # date: 15.Jul.2015 P4O10(s) P4O10 + 6 H2O = + 8 H+ + 4 HPO4-2 log_k 36.8058 # +/- 2 delta_h -106.0 kcal/mol # +/- 3 analytical_expression -5.398941E+3 -8.695607E-1 3.250415E+5 1.947114E+3 -1.894878E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1998CHA] delfG0 = -650.9 +/- 2 kcal/mol * # delfH0 = -719.4 +/- 2 kcal/mol ± # S0PrTr = 54.68 +/- 0.1 cal/mol/K # CpPrTr = 49.11 +/- 4.7 cal/mol/K # mole vol.= 123.430 cm3/mol # mole wt.= 283.8892 g/mol # date: 26.Oct.2016 Palygorskite Mg2Al2(Si8O20)(OH)2(H2O)4 + 10 H+ + 6 H2O = + 2 Mg+2 + 8 H4SiO4 + 2 Al+3 log_k 47.0767 # +/- 5 delta h -106.4 kcal/mol # +/- 7 analytical expression -4.029576E+3 -5.419962E-1 2.555351E+5 1.430968E+3 -1.419321E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 2 [estimated delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1978HEL/DEL_a][2015OGO/VIG] delfG0 = -2549.0 +/- 6 kcal/mol # # delfH0 = -2756.9 +/- 6 kcal/mol # S0PrTr = 161.4 +/- 5 cal/mol/K # CpPrTr = 168.037 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol = 359.000 cm3/mol # mole wt.= 753.3204 g/mol # date: 14.Dec.2016 Paragonite # = Paragonite_ord Na(Al2)(AlSi3)O10(OH)2 + 10 H+ = + 1 Na+ + 3 Al+3 + 3 H4SiO4 log_k 14.6829 # +/- 1.3 delta_h -68.98 kcal/mol # +/- 2.0 analytical_expression -2.536422E+3 -3.682309E-1 1.552489E+5 9.028817E+2 -8.350545E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

- # data source: [1995ROB/HEM]
- # delfG0 = -1330.91 +/- 0.9 kcal/mol

S0PrTr = 58.302 +/- 999999 cal/mol/K

S0PrTr = 66.400 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 74.991 +/- 999999 cal/mol/K

#Paragonite_II

delfH0 = -1421.92 +/- 0.9 kcal/mol

S0PrTr = 66.23 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 76.87 +/- 0.6 cal/mol/K

mole vol.= 132.100 cm3/mol

mole wt.= 382.1996 a/mol # date: 7.Sep.2016

log_k 18.2746 # +/- 1.4

mole vol.= 132.530 cm3/mol

data source: [1978HEL/DEL]

delfG0 = -1326.01 +/- 1.0 kcal/mol

delfH0 = -1416.963 +/- 999999 kcal/mol

- # mole wt.= 382.1996 g/mol

- # date: 15.Jul.2015

- Paragonite_dis

delta h -73.935 kcal/mol # +/- 999999

gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

- Na(Al2)(AlSi3)O10(OH)2 + 10 H+ = + 1 Na+ + 3 Al+3 + 3 H4SiO4
- log k 16.5667 # +/- 1.3
- delta h -72.88 kcal/mol # +/- 2.0
- analytical_expression -2.537399E+3 -3.682309E-1 1.561018E+5 9.028818E+2 -8.350546E+6

analytical_expression -2.523286E+3 -3.664933E-1 1.554681E+5 8.982361E+2 -8.288645E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC

- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations

Na(Al2)(AlSi3)O10(OH)2 + 10 H+ = + 1 Na+ + 3 Al+3 + 3 H4SiO4

- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1978HEL/DEL_a][1995ROB/HEM][1997RIM_a]
- # delfG0 = -1328.34 +/- 0.9 kcal/mol
- # delfH0 = -1418.02 +/- 0.9 kcal/mol
- # S0PrTr = 70.70 +/- 0.2 cal/mol/K
- # CpPrTr = 76.87 +/- 0.6 cal/mol/K
- # mole vol.= 132.100 cm3/mol
- # mole wt.= 382,1996 g/mol
- # date: 7.Sep.2016

Paragonite_ord

- Na(Al2)(AlSi3)O10(OH)2 + 10 H+ = + 1 Na+ + 3 Al+3 + 3 H4SiO4
- log_k 14.6829 # +/- 1.3
- delta_h -68.98 kcal/mol # +/- 2.0
- analytical_expression -2.536422E+3 -3.682309E-1 1.552489E+5 9.028817E+2 -8.350545E+6
- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1995ROB/HEM]
- # delfG0 = -1330.91 +/- 0.9 kcal/mol
- # delfH0 = -1421.92 +/- 0.9 kcal/mol
- # S0PrTr = 66.23 +/- 0.2 cal/mol/K
- # CpPrTr = 76.87 +/- 0.6 cal/mol/K
- # mole vol.= 132.100 cm3/mol
- # mole wt.= 382.1996 g/mol
- # date: 7.Sep.2016

Pargasite

- NaCa2Mg4Al3Si6O22(OH)2 + 22 H+ = + 1 Na+ + 2 Ca+2 + 4 Mg+2 + 3 Al+3 + 6 H4SiO4 log k 103.4947 # +/- 2.8 delta h -226.763 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -5.462602E+3 -7.815416E-1 3.522584E+5 1.947517E+3 -1.790045E+7
- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS]

mole vol.= 273.500 cm3/mol # mole wt.= 835.8249 g/mol # date: 15.Jul.2015 Periclase MgO + 2 H+ = + 1 Mg+2 + 1 H2O log_k 21.3327 # +/- 0.5 delta h -35.88 kcal/mol # +/- 0.3 analytical expression -3.725656E+2 -5.460809E-2 2.765079E+4 1.333070E+2 -1.104097E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1960KEL][1968ROB/WAL][1978HEL/DEL] # delfG0 = -136.09 +/- 0.1 kcal/mol # # delfH0 = -143.80 +/- 0.1 kcal/mol # S0PrTr = 6.440 +/- 0.04 cal/mol/K # CpPrTr = 9.034 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 11.248 cm3/mol

mole wt.= 40.3044 g/mol

delfG0 = -2846.73 +/- 1.0 kcal/mol

delfH0 = -3016.624 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 160 000 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 161.738 +/- 999999 cal/mol/K

date: 16.Jul.2015

Perovskite

CaTiO3 + 2 H+ + 1 H2O = + 1 Ca+2 + 1 H4TiO4 log_k 9.9088 # +/- 0.8

- delta h -21.917 kcal/mol # +/- 2.34 analytical_expression -2.963754E+2 -4.969138E-2 2.142810E+4 1.057173E+2 -1.098814E+6
- # -Range: 0.01 300 oC
- gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry #
- ±
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1960KEL][1961KEL/KIN][1968ROB/WAL] ±
- # delfG0 = -376.49 +/- 0.4 kcal/mol *
- # delfH0 = -396.900 +/- 0.41 kcal/mol
- # S0PrTr = 22.40 +/- 0.1 cal/mol/K
- CpPrTr = 23.350 +/- 999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 33.630 cm3/mol
- # mole wt.= 135.9432 g/mol
- # date: 30.Nov.2017
- Phillipsite_alk
- K1,4Na1.6Ca0.4(Al3.8Si12,2O32)(H2O)12 + 15.2 H+ + 4.8 H2O = + 1.4 K+ + 1.6 Na+ + 0.4 Ca+2 + 3.8 Al+3 + 12.2 H4SiO4 log k 9.6275 # +/- 6
- delta h -75.9 kcal/mol # +/- 13
- analytical expression -6.047651E+3 -8.200933E-1 3.632497E+5 2.150126E+3 -2.106029E+7
- # -Range: 0.01 227 oC
- #
- -Range. 0.01 227 0C gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K data source: [2001CHI/APP][2010VIE][2011ART/SAS_a] ±
- #
- # delfG0 = -4222.6 +/- 6 kcal/mol
- # delfH0 = -4572.9 +/- 12 kcal/mol
- # S0PrTr = 403.4 +/- 45 cal/mol/K
- # CpPrTr = 328.111 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 609.100 cm3/mol
- mole wt.= 1280.8898 g/mol
- # date: 24.Aug.2016

Phillinsite dia

- K0.6Na0.7Ca1.2(Al3.7Si12.3O32)(H2O)12 + 14.8 H+ + 5.2 H2O = + 0.6 K+ + 0.7 Na+ + 1.2 Ca+2 + 3.7 Al+3 + 12.3 H4SiO4 log_k 8.0275 # +/- 6
- delta h -74.3 kcal/mol # +/- 13
- analytical expression -6.049512E+3 -8.222304E-1 3.631454E+5 2.150853E+3 -2.110922E+7 # -Range: 0.01 - 227 oC
- #
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K

- Phillipsite_Ca
 - Ca3(Al6Si10O32)(H2O)12 + 24 H+ = + 3 Ca+2 + 6 Al+3 + 10 H4SiO4 + 4 H2O

data source: [2001CHI/APP][2010VIE][2011ART/SAS_a]

log k 39.5385 # +/- 5

delfG0 = -4217.1 +/- 6 kcal/mol

delfH0 = -4573 1 +/- 12 kcal/mol

S0PrTr = 368.6 +/- 45 cal/mol/K # CpPrTr = 319.972 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol = 609.100 cm3/mol

mole wt.= 1261.0932 g/mol # date: 24.Aug.2016

- delta h -157.5 kcal/mol # +/- 11
 - analytical_expression -6.928057E+3 -9.831830E-1 4.216096E+5 2.467919E+3 -2.311844E+7
- # -Range: 0.01 227 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
- # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a]
- # delfG0 = -4397 5 +/- 5 kcal/mol
- # delfH0 = -4768.7 +/- 10 kcal/mol
- # S0PrTr = 323.8 +/- 37 cal/mol/K
- # CpPrTr = 326.440 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol = 599 766 cm3/mol
- # mole wt.= 1291.1426 g/mol
- # date: 26.Jul.2016
- Phillipsite K
- K6(Al6Si10O32)(H2O)12 + 24 H+ = + 6 K+ + 6 Al+3 + 10 H4SiO4 + 4 H2O
- log k 33.8944 # +/- 5
- delta_h -142.2 kcal/mol # +/- 12
- analytical expression -6.639441E+3 -9.457947E-1 4.021953E+5 2.366564E+3 -2.218478E+7
- # -Range: 0.01 227 oC
- # "range: 0.01 227 0C
 # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
 extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
 # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a]
- # delfG0 = -4413.9 +/- 6 kcal/mol
- # delfH0 = -4756.2 +/- 10 kcal/mol
- # S0PrTr = 483.6 +/- 40 cal/mol/K
- # CpPrTr = 368.812 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 599.766 cm3/mol
- # mole wt.= 1405.4984 g/mol # date: 26.Jul.2016
- Phillipsite Na
- Na6(Al6Si10O32)(H2O)12 + 24 H+ = + 6 Na+ + 6 Al+3 + 10 H4SiO4 + 4 H2O
- log_k 46.1986 # +/- 5
- delta h -158.0 kcal/mol # +/- 12
- analytical_expression -6.927904E+3 -9.577700E-1 4.232938E+5 2.465001E+3 -2.307381E+7
- # -Range: 0.01 227 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
- # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS a]
- # delfG0 = -4367.6 +/- 6 kcal/mol
- # delfH0 = -4723.4 + -10 kcal/mol
- # S0PrTr = 419.2 +/- 40 cal/mol/K
- # CpPrTr = 339.490 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 599.766 cm3/mol
- # mole wt.= 1308.8473 g/mol # date: 26.Jul.2016

#Phillipsite Call

- # Ca2.2857(Al4.5714Si11.4286O32)(H2O)11.4286 + 18.2856 H+ + 2.2858 H2O = + 2.2857 Ca+2 + 4.5714 Al+3 + 11.4286 H4SiO4
- # log_k 19.8374 # +/- 5
- # delta_h -123.143 kcal/mol # +/- 999999
- # analytical_expression -6.257131E+3 -8.560219E-1 3.838116E+5 2.218429E+3 -2.173352E+7
- # -Range: 0.01 300 oC

- ±
- data source: [1978HEL/DEL][2011ART/SAS_a] #
- # delfG0 = -4254.2 +/- 5 kcal/mol
- # delfH0 = -4595.822 +/- 999999 kcal/mol
- S0PrTr = 380.800 +/- 999999 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 320.001 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 605.700 cm3/mol
- # mole wt.= 1253.7981 g/mol
- # date: 25.Aug.2016
- #Phillipsite KII
- # K4.5714(Al4.5714Si11.4286O32)(H2O)11.4286 + 18.2856 H+ + 2.2858 H2O = + 4.5714 K+ + 4.5714 Al+3 + 11.4286 H4SiO4
- # log_k 15.5336 # +/- 5
- # delta_h -78.860 kcal/mol # +/- 999999
- # analytical_expression -5.964564E+3 -8.082485E-1 3.610308E+5 2.120411E+3 -2.103742E+7
- -Range: 0.01 300 oC ±
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- data source: [1978HEL/DEL][2011ART/SAS a] #
- # delfG0 = -4266.7 +/- 5 kcal/mol
- # delfH0 = -4618.939 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 393.400 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 342.553 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 605.700 cm3/mol
- # mole wt.= 1340.9258 g/mol
- # date: 25.Aug.2016
- #Phillipsite Nall
- # Na4.5714(Al4.5714Si11.4286O32)(H2O)11.4286 + 18.2856 H+ + 2.2858 H2O = + 4.5714 Na+ + 4.5714 Al+3 + 11.4286

H4SiO4

- # log_k 24.8525 # +/- 5 # delta_h -105.653 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression -6.223696E+3 -8.342131E-1 3.802336E+5 2.208849E+3 -2.166387E+7 #
- -Range: 0.01 300 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #
- data source: [1978HEL/DEL][2011ART/SAS_a] #
- delfG0 = -4231.5 +/- 5 kcal/mol #
- # delfH0 = -4579.177 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 394.100 +/- 999999 cal/mol/K
- CpPrTr = 334.218 +/- 999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 605.700 cm3/mol
- # mole wt.= 1267.2872 g/mol
- # date: 25.Aug.2016

Phlogopite

- K(Mg3)(AISi3)O10(OH)2 + 10 H+ = + 1 K+ + 1 AI+3 + 3 Mg+2 + 3 H4SiO4
- log_k 38.0204 # +/- 2
- delta_h -82.171 kcal/mol # +/- 999999
- analytical expression -2.557533E+3 -3.596405E-1 1.609309E+5 9.126479E+2 -8.469468E+6
- # -Range: 0.01 300 oC
- #
- gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #
- data source: [1978HEL/DEL][1991SVE/HEM] #
- # delfG0 = -1396.42 +/- 1.0 kcal/mol
- # delfH0 = -1488.303 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 76.100 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 85.004 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 149.660 cm3/mol
- # mole wt.= 417.2600 g/mol
- # date: 15.Jul.2015

Phosphorus # White

P + 1.5 H2O + 1.25 O2 = + 1 HPO4-2 + 2 H+ log_k 132.1028 # +/- 0.52

- delta_h -202.7149 kcal/mol # +/- 0.640 analytical_expression -3.365064E+3 -4.909365E-1 2.421831E+5 1.202416E+3 -1.280087E+7
- # -Range: 0.01 127 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1960KEL][1978COX] # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol
- # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol
- # S0PrTr = 9.821 +/- 0.06 cal/mol/K
- # CpPrTr = 22.500 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 17.019 cm3/mol
- # mole wt.= 30.9738 g/mol
- # date: 30.Oct.2015
- Pollucite
- CsAlSi2O6 + 4 H+ + 2 H2O = + 1 Cs+ + 1 Al+3 + 2 H4SiO4
- log k 3.1454 # +/- 1.0
- delta h -17.8 kcal/mol # +/- 1
- analytical_expression -1.165556E+3 -1.619031E-1 7.131202E+4 4.142584E+2 -4.201705E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC
- # aflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1993SEM/BYC]

gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

data source: [1959HAT/HIL][1976BAE/MES]

K + 1 H+ + 0.25 O2 = + 1 K+ + 0.5 H2O

delta h -93.703 kcal/mol # +/- 0.04

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

Ca2Al2Si3O10(OH)2 + 10 H+ = + 2 Ca+2 + 2 Al+3 + 3 H4SiO4

- # delfG0 = -694.4 +/- 1 kcal/mol
- # delfH0 = -734.2 +/- 1 kcal/mol
- # S0PrTr = 49.8 +/- 2 cal/mol/K
- # CpPrTr = 41.4 +/- 1 cal/mol/K
- # mole vol.= 96.313 cm3/mol
- # mole wt.= 312.0544 g/mol
- # date: 22.Jun.2016

Portlandite

- Ca(OH)2 + 2 H+ = + 1 Ca+2 + 2 H2O
- log_k 22.8009 # +/- 0.3

delfG0 = -214.39 +/- 0.3 kcal/mol

delfH0 = -235.34 +/- 0.4 kcal/mol

S0PrTr = 19.93 +/- 0.1 cal/mol/K

CpPrTr = 20.97 +/- 0.1 cal/mol/K

mole vol.= 33.060 cm3/mol

log_k 70.9862 # +/- 0.10

gflag: 1 [reported delfG0 used]

data source: [1960KEL][1978COX]

S0PrTr = 15.459 +/- 0.05 cal/mol/K

CpPrTr = 7.124 +/- 999999 cal/mol/K

mole wt.= 74.0926 g/mol # date: 2.Nov.2017

-Range: 0.01 - 300 oC

delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol

delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol

mole vol.= 45.358 cm3/mol

mole wt.= 39.0983 g/mol # date: 30.Oct.2015

Prehnite

Potassium # Kalium

- - delta_h -31.09 kcal/mol # +/- 0.4 analytical expression -2.961411E+2 -4.527026E-2 2.233214E+4 1.078700E+2 -8.337774E+5

analytical expression -2.712254E+02 -3.561557E-02 3.773947E+04 9.679289E+01 -1.177732E+06

-Range: 0.01 - 300 oC
log_k 33.6795 # +/- 1 delta_h -82.735 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -2.482369E+3 -3.614316E-1 1.557950E+5 8.865258E+2 -8.211870E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a] delfG0 = -1390.10 +/- 1.0 kcal/mol # # delfH0 = -1481.649 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 65.000 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 80.827 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 140.330 cm3/mol # mole wt.= 412.3843 g/mol # date: 15.Jul.2015 Pyrite FeS2 + 1 H2O + 3.5 O2 = + 2 H+ + 1 Fe+2 + 2 SO4-2 log_k 217.3959 # +/- 2 delta_h -337.4 kcal/mol # +/- 3 analytical expression -4.013968E+3 -6.328950E-1 3.045068E+5 1.441605E+3 -1.496949E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1962GRO/WES][1968ROB/WAL][1974MIL][1978HEL/DEL] # delfG0 = -38.3 +/- 2 kcal/mol # delfH0 = -41.0 +/- 2 kcal/mol # S0PrTr = 12.650 +/- 0.03 cal/mol/K # CpPrTr = 14.842 +/- 0.15 cal/mol/K # mole vol.= 23.940 cm3/mol # mole wt.= 119.9650 g/mol # date: 16.Jul.2015 Pyrophyllite Al2Si4O10(OH)2 + 6 H+ + 4 H2O = + 2 Al+3 + 4 H4SiO4 log_k -0.4896 # +/- 1.3 delta h -32.67 kcal/mol # +/- 2.1 analytical expression -2.161146E+3 -3.020854E-1 1.303914E+5 7.672619E+2 -7.569754E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1978HEL/DEL_a][1995ROB/HEM][1997RIM_a] # delfG0 = -1258.63 +/- 0.4 kcal/mol delfH0 = -1348.00 +/- 0.4 kcal/mol # # S0PrTr = 57.22 +/- 0.1 cal/mol/K # CpPrTr = 70.24 +/- 0.6 cal/mol/K # mole vol.= 128.100 cm3/mol # mole wt.= 360.3138 g/mol # date: 7.Sep.2016 Pyroxene_CaAl CaAl(AISi)O6 + 8 H+ = + 1 Ca+2 + 2 Al+3 + 1 H4SiO4 + 2 H2O log k 36.2245 # +/- 1 delta h -89.143 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression -1.603191E+3 -2.450023E-1 1.053271E+5 5.720460E+2 -5.004368E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a] # delfG0 = -742.07 +/- 1.0 kcal/mol # delfH0 = -783 793 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 35.000 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 39.282 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 63.500 cm3/mol # mole wt.= 218.1230 g/mol # date: 16.Jul.2015

Pyrrhotite

- # -Range: 0.01 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

calige.0.01 - 300 000
 # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1959GROWES][1974MIL][1978HEL/DEL]

- # data source: [1960KEL][1968ROB/WAL][1978HEL/DEL]
- # delfG0 = -204.646 +/- 0.41 kcal/mol

delta h 5.143 kcal/mol # +/- 0.62

FeS + 2 O2 = + 1 Fe+2 + 1 SO4-2

delta_h -209.65 kcal/mol # +/- 1.6

log_k 134.6006 # +/- 0.9

delfG0 = -24.08 +/- 0.1 kcal/mol

delfH0 = -24.00 +/- 0.1 kcal/mol

mole vol.= 18.200 cm3/mol

SiO2 + 2 H2O = + 1 H4SiO4

log_k -3.7493 # +/- 0.06

mole wt.= 87.9050 g/mol # date: 16.Jul.2015

S0PrTr = 14.415 +/- 0.01 cal/mol/K

CpPrTr = 13.061 +/- 999999 cal/mol/K

-Range: 0.01 - 300 oC

- # delfH0 = -217.650 +/- 0.40 kcal/mol
- # S0PrTr = 9.880 +/- 0.02 cal/mol/K
- # CpPrTr = 10.627 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 22.688 cm3/mol
- # mole wt.= 60.0843 g/mol
- # date: 16.Jul.2015
- Rb2O(s)

Quartz

- Rb2O + 2 H+ = + 2 Rb+ + 1 H2O
- log k 88.3918 # +/- 15
- delta h -107.4 kcal/mol # +/- 20
- analytical_expression -1.642623E+2 -2.257694E-2 3.408243E+4 6.176551E+1 -6.900664E+5

analytical expression -2.252831E+3 -3.552269E-1 1.746579E+5 8.086728E+2 -8.308056E+6

analytical expression -2.846444E+2 -3.482157E-2 1.655137E+4 1.005385E+2 -1.156808E+6

- # -Range: not reported
- # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL],Tmax for Cp not reported
- # data source: [1978HEL/DEL_a][1982WAG/EVA][1993BAR]
- # delfG0 = -71.7 +/- 20 kcal/mol
- # delfH0 = -81.0 +/- 20 kcal/mol
- # S0PrTr = 30.000 +/- 0.05 cal/mol/K
- # CpPrTr = 22.226 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 46.735 cm3/mol

- log_k 25.7417 # +/- 0.3
- delta_h -28.24 kcal/mol # +/- 0.4
- analytical expression -2.933970E+2 -4.064248E-2 2.338456E+4 1.069071E+2 -1.040821E+6
- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1997GUR/BER]
- # delfG0 = -89.37 +/- 0.4 kcal/mol
- # delfH0 = -100.10 +/- 0.4 kcal/mol
- # S0PrTr = 22.47 +/- 0.7 cal/mol/K
- # CpPrTr = 16.49 +/- 0.5 cal/mol/K
- # mole vol.= 58.894 cm3/mol
- # mole wt.= 102.4752 g/mol

- # date: 31.May.2016

- # date: 25.Mar.2016 RbOH(s)

- RbOH + 1 H+ = + 1 Rb+ + 1 H2O

- # mole wt.= 186.9350 g/mol

MnCO3 + 1 H+ = + 1 Mn+2 + 1 HCO3log_k 0.2470 # +/- 0.57 delta h -5.277 kcal/mol # +/- 0.42 analytical expression -9.308917E+2 -1.463900E-1 5.213766E+4 3.370716E+2 -3.035033E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL] # delfG0 = -195.0450 +/- 0.330 kcal/mol delfH0 = -212.521 +/- 0.29 kcal/mol # # S0PrTr = 23.90 +/- 0.5 cal/mol/K # CpPrTr = 19.49 +/- 0.5 cal/mol/K # mole vol.= 31.075 cm3/mol # mole wt.= 114.9472 g/mol # date: 5.May.1978 Ripidolite_14A Mg3Fe2Al(AlSi3)O10(OH)8 + 16 H+ = + 3 Mg+2 + 2 Fe+2 + 2 Al+3 + 3 H4SiO4 + 6 H2O log k 59.7885 # +/- 999999 delta h -144.418 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -3.666014E+03 -5.314287E-01 2.315175E+05 1.308647E+03 -1.159422E+07 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: [reported delfG0 used], treated as ideal solid solution between Daphnite and Clinochlore # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [2007WOL/JOV_a] # delfG0 = -1799.624 +/- 999999 kcal/mol # delfH0 = -1948.467 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 130.407 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 142.625 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 209.634 cm3/mol # mole wt.= 618.8774 g/mol # date: 21.Jul.2016 Ripidolite_7A Mg1.5Fe(AlSi1.5)O5(OH)4 + 8 H+ = + 1.5 Mg+2 + 1 Fe+2 + 1 Al+3 + 1.5 H4SiO4 + 3 H2O log k 31.5809 # +/- 999999 delta h -73.875 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -1.832702E+03 -2.658498E-01 1.159697E+05 6.545010E+02 -5.772634E+06 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], treated as ideal solid solution extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [2007WOL/JOV a] # # delfG0 = -897.511 +/- 999999 kcal/mol delfH0 = -972.568 +/- 999999 kcal/mol # # S0PrTr = 63.074 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 68.825 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 107.690 cm3/mol # mole wt.= 309.4387 g/mol # date: 21.Jul.2016 Rozenite FeSO4(H2O)4 = + 1 Fe+2 + 1 SO4-2 + 4 H2O log_k -1.4059 # +/- 0.5 delta h -4.00 kcal/mol # +/- 1.7 analytical_expression -1.749534E+3 -2.907005E-1 9.332228E+4 6.390898E+2 -5.297190E+6 # -Range: 0.01 - 60 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 333K # # data source: [2013LEM/BER][1978HEL/DEL_a] # delfG0 = -428.47 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = -508.72 +/- 0.4 kcal/mol S0PrTr = 66.0 +/- 1 cal/mol/K * #

- # CpPrTr = 65.687 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 97.676 cm3/mol
- # mole wt.= 223.9714 g/mol
- # date: 15.Jan.2018

Rhodochrosite

Rutile TiO2 + 2 H2O = + 1 H4TiO4 log k -8.5615 # +/- 0.9 delta h 5.40 kcal/mol # +/- 2.4 analytical_expression 8.115162E-1 -3.075580E-3 -2.869959E+2 -2.054046E+0 -2.143997E+5 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1978ROB/HEM][1983BOW/HEL] # delfG0 = -212.88 +/- 0.8 kcal/mol # delfH0 = -226.10 +/- 0.8 kcal/mol # S0PrTr = 12.020 +/- 0.04 cal/mol/K # CpPrTr = 11.349 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 18.820 cm3/mol # mole wt.= 79.8658 g/mol # date: 30.May.2016 Sanidine high KAISi3O8 + 4 H+ + 4 H2O = + 1 K+ + 1 AI+3 + 3 H4SiO4 log_k 1.5042 # +/- 1.2 delta_h -16.332 kcal/mol # +/- 999999 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

Rb + 1 H+ + 0.25 O2 = + 1 Rb+ + 0.5 H2O

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 312K

delta h -93.45 kcal/mol # +/- 0.03

log k 71.1988 # +/- 0.11

gflag: 1 [reported delfG0 used]

data source: [1960KEL][1978COX]

S0PrTr = 18.351 +/- 0.07 cal/mol/K

CpPrTr = 7.580 +/- 999999 cal/mol/K

-Range: 0.01 - 39 oC

delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol

delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol

mole vol.= 55.788 cm3/mol

analytical_expression -1.429484E+3 -1.951502E-1 8.660489E+4 5.079135E+2 -5.165283E+6

analytical_expression -1.246524E+2 -1.759222E-2 2.846694E+4 4.522576E+1 -5.591932E+5

- # data source: [1978HEL/DEL][1991SVE/HEM] # delfG0 = -893.97 +/- 1.0 kcal/mol

- # delfH0 = -946.774 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 54.530 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 48.496 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 109.008 cm3/mol
- # mole wt.= 278.3315 g/mol
- # date: 16.Jul.2015
- Saponite Ca

Ca0.165(Mg3)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.165 Ca+2 + 3 Mg+2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 log_k 26.2555 # +/- 3

- delta_h -61.0 kcal/mol # +/- 4 analytical_expression -2.390920E+03 -3.280670E-01 1.491304E+05 8.513439E+02 -8.159906E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- # "range: 0.01 247 0C
 # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
 # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAl/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1346.4 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1435.2 +/- 4 kcal/mol
- # S0PrTr = 71.5 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 81.088 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 139.680 cm3/mol
- # mole wt.= 385.5142 g/mol

Rubidium

- # date: 11.Mar.2016

- # mole wt.= 85.4678 g/mol

date: 17.May.2016

Saponite_Ca(avg)

- Ca0.225(Mg2.8Fe0.1Al0.05)(Al0.5Si3.5)O10(OH)2 + 7.9 H+ + 2.05 H2O = + 0.225 Ca+2 + 2.8 Mg+2 + 0.1 Fe+2 + 0.025 O2 + 0.55 Al+3 + 3.5 H4SiO4
- log_k 24.7697 # +/- 3
- delta_h -62.8 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.426601E+03 -3.362821E-01 1.506732E+05 8.642118E+02 -8.192823E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K ±
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1344.9 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1433.2 +/- 3 kcal/mol
- S0PrTr = 73.5 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 81.134 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 138.906 cm3/mol
- mole wt.= 389.8038 g/mol ±
- # date: 17.May.2016

Saponite CaFe

- Ca0.165(Fe3)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.165 Ca+2 + 3 Fe+2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 log_k 18.9951 # +/- 7
- delta h -53.3 kcal/mol # +/- 10
- analytical_expression -2.308654E+03 -3.202895E-01 1.429720E+05 8.216869E+02 -7.964807E+06 # -Range: 0.01 - 247 oC
- #
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K #
- data source: [1978HEL/DEL a][2013GAI/BLA a][Unpublished] ±
- # delfG0 = -1096.4 +/- 9 kcal/mol
- delfH0 = -1175.0 +/- 9 kcal/mol #
- S0PrTr = 101.7 +/- 5 cal/mol/K #
- CpPrTr = 89.675 +/- 999999 cal/mol/K ±
- # mole vol = 141.936 cm3/mol
- # mole wt.= 480.1342 g/mol
- # date: 17.May.2016
- Saponite_CaFe(avg)
- Ca0.225(Fe2.9A(0.05)(Al0.5Si3.5)O10(OH)2 + 7.9 H+ + 2.05 H2O = + 0.225 Ca+2 + 2.9 Fe+2 + 0.025 O2 + 0.55 Al+3 + 3.5 H4SiO4
- log_k 18.6286 # +/- 7
- delta_h -56.5 kcal/mol # +/- 10
- analytical expression -2.349845E+03 -3.290231E-01 1.451222E+05 8.365321E+02 -8.010730E+06 # -Range: 0.01 - 247 oC
- ±
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K #
- data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- delfG0 = -1110.7 +/- 9 kcal/mol #
- # delfH0 = -1189.4 +/- 9 kcal/mol
- S0PrTr = 101.8 +/- 5 cal/mol/K ±
- # CoPrTr = 89 149 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 141.012 cm3/mol
- # mole wt.= 478.1158 g/mol
- # date: 17.May.2016

Saponite Cs

- Cs0.33(Mg3)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.33 Cs+ + 3 Mg+2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 log_k 24.2797 # +/- 3
- delta h -55.9 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.369276E+3 -3.238739E-1 1.472618E+5 8.437485E+2 -8.142917E+6 # -Range: 0.01 - 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1350.3 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1439.3 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 75.7 +/- 5 cal/mol/K

mole wt.= 422.7601 g/mol # date: 10.Feb.2017

- Saponite_Cs(avg) Cs0.45(Mg2.8Fe0.1Al0.05)(Al0.5Si3.5)O10(OH)2 + 7.9 H+ + 2.05 H2O = + 0.45 Cs+ + 2.8 Mg+2 + 0.1 Fe+2 + 0.025 O2 +
- log_k 22.0888 # +/- 3
- delta h -55.8 kcal/mol # +/- 4
- analytical expression -2.397102E+3 -3.305643E-1 1.481339E+5 8.538543E+2 -8.169663E+6 # -Range: 0.01 - 247 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1350.2 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1438.8 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 79.3 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 83.549 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 82.858 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 146.913 cm3/mol

- # mole vol.= 148.770 cm3/mol
- # mole wt.= 440.5939 a/mol
- # date: 10.Feb.2017

Saponite_CsFe

- Cs0.33(Fe3)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.33 Cs+ + 3 Fe+2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 log_k 17.0192 # +/- 3
- delta h -48.1 kcal/mol # +/- 6
- analytical_expression -2.287010E+3 -3.160964E-1 1.411035E+5 8.140916E+2 -7.947818E+6
- # -Range: 0.01 247 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- # data source: [1978HEL/DEL a][2013GAI/BLA a][Unpublished]
- # delfG0 = -1100.3 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1179.1 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 105.9 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 91.445 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 149.169 cm3/mol
- # mole wt.= 517.3861 g/mol
- # date: 10.Feb.2017

Saponite_CsFe(avg)

Cs0.45(Fe2.9Al0.05)(Al0.5Si3.5)O10(OH)2 + 7.9 H+ + 2.05 H2O = + 0.45 Cs+ + 2.9 Fe+2 + 0.025 O2 + 0.55 Al+3 + 3.5 H4SiO4

Fe0.165(Mg3)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.165 Fe+2 + 3 Mg+2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4

analytical expression -2.398168E+03 -3.289506E-01 1.494997E+05 8.536950E+02 -8.184006E+06

- log_k 15.9476 # +/- 3
- delta h -49.4 kcal/mol # +/- 6

delfG0 = -1116.0 +/- 3 kcal/mol

delfH0 = -1195.1 +/- 3 kcal/mol

S0PrTr = 107.5 +/- 5 cal/mol/K

mole wt.= 528.9115 g/mol

log k 25.5289 # +/- 3

-Range: 0.01 - 247 oC

delta h -61.0 kcal/mol # +/- 4

date: 10.Feb.2017

Saponite Fe

CpPrTr = 91.301 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol = 150 876 cm3/mol

- analytical_expression -2.325058E+3 -3.238034E-1 1.428580E+5 8.278408E+2 -8.003983E+6
- # -Range: 0.01 247 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]

data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]

- # delfG0 = -1329.2 +/- 3 kcal/mol
- delfH0 = -1417.5 +/- 4 kcal/mol ±
- # S0PrTr = 72.6 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 81.362 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 138.894 cm3/mol
- # mole wt.= 388.1158 g/mol
- # date: 17.May.2016
- Saponite_Fe(avg)
- Fe0.225(Mg2.8Fe0.1Al0.05)(Al0.5Si3.5)O10(OH)2 + 7.9 H+ + 2.05 H2O = + 0.325 Fe+2 + 2.8 Mg+2 + 0.025 O2 + 0.55 Al+3 + 3.5 H4SiO4
- log_k 23.8122 # +/- 3
- delta h -62.8 kcal/mol # +/- 4
- analytical expression -2.436510E+03 -3.374874E-01 1.511934E+05 8.674187E+02 -8.225690E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- #
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished] #
- # delfG0 = -1321 4 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1409.0 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 75.1 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 81.508 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 137.834 cm3/mol
- # mole wt.= 393.3514 g/mol
- # date: 17.May.2016
- Saponite FeX2
- Fe0.165(Fe3)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 3.165 Fe+2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4
- log k 18.3418 # +/- 7
- delta_h -53.4 kcal/mol # +/- 10
- analytical expression -2.315924E+03 -3.211731E-01 1.433696E+05 8.240379E+02 -7.988895E+06 # -Range: 0.01 - 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K ±
- ±
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1079.1 +/- 9 kcal/mol
- delfH0 = -1157.1 +/- 9 kcal/mol #
- S0PrTr = 102.9 +/- 5 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 89.948 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 141.150 cm3/mol
- # mole wt.= 482.7358 g/mol
- # date: 17.May.2016

Saponite_FeX2(avg)

- Fe0.225(Fe2.9Al0.05)(Al0.5Si3.5)O10(OH)2 + 7.9 H+ + 2.05 H2O = + 3.125 Fe+2 + 0.025 O2 + 0.55 Al+3 + 3.5 H4SiO4 log k 17.6711 # +/- 7
- delta h -56.4 kcal/mol # +/- 10
- analytical_expression -2.359732E+03 -3.302284E-01 1.456358E+05 8.397392E+02 -8.043588E+06 # -Range: 0.01 - 247 oC
- ±
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K #
- # data source: [1978HEL/DEL a][2013GAI/BLA a][Unpublished]
- delfG0 = -1087.2 +/- 9 kcal/mol #
- # delfH0 = -1165.3 +/- 9 kcal/mol
- # S0PrTr = 103.3 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 89.521 +/- 999999 cal/mol/K #
- mole vol.= 139.940 cm3/mol
- # mole wt.= 481.6634 g/mol # date: 17.May.2016

Saponite K

- K0.33(Mg3)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.33 K+ + 3 Mg+2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 log k 25.0669 # +/- 3
- delta h -57.0 kcal/mol # +/- 4
- analytical expression -2.367288E+03 -3.241708E-01 1.471570E+05 8.432539E+02 -8.101736E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

- # delfG0 = -1348.5 +/- 3 kcal/mol # delfH0 = -1437.7 +/- 4 kcal/mol
- # S0PrTr = 73.6 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 82.715 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 143.576 cm3/mol
- # mole wt.= 391.8038 g/mol
- # date: 17.May.2016

- Saponite_K(avg) K0.45(Mg2.8Fe0.1Al0.05)(Al0.5S)(3.5)O10(OH)2 + 7.9 H+ + 2.05 H2O = + 0.45 K+ + 2.8 Mg+2 + 0.1 Fe+2 + 0.025 O2 + 0.55

- Al+3 + 3.5 H4SiO4
- log_k 23.1956 # +/- 3
- delta h -57.4 kcal/mol # +/- 4 analytical expression -2.394404E+03 -3.309690E-01 1.480050E+05 8.531796E+02 -8.113496E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]

- # data source: [1978HEL/DEL a][2013GAI/BLA a][Unpublished]
- # delfG0 = -1347.7 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1436.5 + /-3 kcal/mol
- # S0PrTr = 76.5 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 83.353 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 144.220 cm3/mol
- # mole wt.= 398.3805 g/mol
- # date: 17.May.2016

Saponite KFe

- K0.33(Fe3)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.33 K+ + 3 Fe+2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4
- log k 17.8798 # +/- 7
- delta h -49.4 kcal/mol # +/- 10

delfG0 = -1098.4 +/- 9 kcal/mol

delfH0 = -1177.4 +/- 9 kcal/mol

S0PrTr = 103.8 +/- 5 cal/mol/K

mole vol.= 145.832 cm3/mol # mole wt.= 486.4238 g/mol # date: 17.May.2016

log_k 17.0545 # +/- 7

-Range: 0.01 - 247 oC

date: 17.May.2016

log_k 26.1115 # +/- 3

delta_h -61.7 kcal/mol # +/- 4

Saponite Ma

delta_h -51.1 kcal/mol # +/- 10

delfG0 = -1113.5 +/- 9 kcal/mol

delfH0 = -1192.8 +/- 9 kcal/mol

S0PrTr = 104.7 +/- 5 cal/mol/K

CpPrTr = 91.366 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol = 146.325 cm3/mol # mole wt.= 486.6925 g/mol

CpPrTr = 91.301 +/- 999999 cal/mol/K

analytical_expression -2.285021E+03 -3.163933E-01 1.410204E+05 8.135967E+02 -7.906625E+06 # -Range: 0.01 - 247 OC

K0.45/Fe2.9Al0.05)(Al0.5Si3.5)O10(OH)2 + 7.9 H+ + 2.05 H2O = + 0.45 K+ + 2.9 Fe+2 + 0.025 O2 + 0.55 Al+3 + 3.5

analyTical_expression -2.317627E+03 -3.237100E-01 1.424475E+05 8.255003E+02 -7.931395E+06

Mq0.165(Mq3)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 3.165 Mg+2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4

Saponite_KFe(avg)

H4SiO4

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]

data source: [1978HEL/DEL a][2013GAI/BLA a][Unpublished]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

data source: [1978HEL/DEL a][2013GAI/BLA a][Unpublished]

analytical_expression -2.402687E+03 -3.293787E-01 1.498906E+05 8.553270E+02 -8.194732E+06 # -Range: 0.01 - 247 oC

- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- data source: [1978HEL/DEL a][2013GAI/BLA a][Unpublished] #
- delfG0 = -1342.7 +/- 3 kcal/mol #
- # delfH0 = -1431.5 +/- 4 kcal/mol
- # S0PrTr = 70.9 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 80.889 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 138.770 cm3/mol
- mole wt.= 382.9117 g/mol #
- # date: 17.May.2016
- Saponite_Mg(avg)
- Mg0.225(Mg2.8Fe0.1Al0.05)(Al0.5Si3.5)O10(OH)2 + 7.9 H+ + 2.05 H2O = + 3.025 Mg+2 + 0.1 Fe+2 + 0.025 O2 + 0.55 Al+3 + 3.5 H4SiO4
- log_k 24.5400 # +/- 3
- delta h -63.7 kcal/mol # +/- 4
- analyTical_expression -2.442695E+03 -3.380709E-01 1.517142E+05 8.696435E+02 -8.240326E+06 # -Range: 0.01 - 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- #
- # delfG0 = -1339.9 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1428.2 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 72.9 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 80.864 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol = 137 665 cm3/mol
- # mole wt.= 386.2549 g/mol
- # date: 17.May.2016

Saponite MaFe

- Mg0.165(Fe3)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.165 Mg+2 + 3 Fe+2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 log_k 18.8510 # +/- 7
- delta_h -53.9 kcal/mol # +/- 10
- analytical expression -2.320442E+03 -3.216013E-01 1.437387E+05 8.256699E+02 -7.999632E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K #
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1092.7 +/- 9 kcal/mol
- delfH0 = -1171.3 +/- 9 kcal/mol
- S0PrTr = 101.2 +/- 5 cal/mol/K #
- # CpPrTr = 89.476 +/- 999999 cal/mol/K
- mole vol.= 141.026 cm3/mol ±
- # mole wt.= 477.5317 g/mol
- # date: 17.May.2016

Saponite_MgFe(avg)

Mg0.225(Fe2.9Al0.05)(Al0.5Si3.5)O10(OH)2 + 7.9 H+ + 2.05 H2O = + 0.225 Mg+2 + 2.9 Fe+2 + 0.025 O2 + 0.55 Al+3 + 3.5 H4SiÕ4

- log k 18.4722 # +/- 7
- delta h -57.4 kcal/mol # +/- 10
- analytical_expression -2.365917E+03 -3.308119E-01 1.461785E+05 8.419640E+02 -8.058224E+06 # -Range: 0.01 - 247 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- delfG0 = -1105.6 +/- 9 kcal/mol #
- delfH0 = -1184 4 +/- 9 kcal/mol #
- S0PrTr = 101.1 +/- 5 cal/mol/K ±
- # CpPrTr = 88.877 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 139.771 cm3/mol
- mole wt.= 474.5669 g/mol
- # date: 17.May.2016

Saponite_Na

- Na0.33(Mg3)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.33 Na+ + 3 Mg+2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 log_k 26.0761 # +/- 3
- delta_h -59.2 kcal/mol # +/- 4
- analytical expression -2.387615E+03 -3.263365E-01 1.486824E+05 8.502988E+02 -8.152121E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1345.5 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1434.6 +/- 4 kcal/mol
- # S0PrTr = 72.8 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 82.114 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 141.039 cm3/mol
- # mole wt.= 386.4880 g/mol
- # date: 17.May.2016
- Saponite_Na(avg)

Na0.45(Mg2.8Fe0.1Al0.05)(Al0.5Si3.5)O10(OH)2 + 7.9 H+ + 2.05 H2O = + 0.45 Na+ + 2.8 Mg+2 + 0.1 Fe+2 + 0.025 O2 + 0.55 Al+3 + 3.5 H4SiO4

- log k 24.5784 # +/- 3
- delta h -60.4 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.422121E+03 -3.339225E-01 1.500864E+05 8.627864E+02 -8.182202E+06
- # -Range: 0.01 247 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1343.6 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1432.3 +/- 3 kcal/mol
- # S0PrTr = 75.4 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 82.534 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 140.759 cm3/mol
- # mole wt.= 391.1317 g/mol
- # date: 17.May.2016
- Saponite_NaFe
- Na0.33(Fe3)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.33 Na+ + 3 Fe+2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 log k 18.8889 # +/- 7
- delta_h -51.5 kcal/mol # +/- 10
- analytical_expression -2.305370E+03 -3.185591E-01 1.425524E+05 8.206416E+02 -7.957019E+06

Na0.45(Fe2.9Al0.05)(Al0.5Si3.5)O10(OH)2 + 7.9 H+ + 2.05 H2O = + 0.45 Na+ + 2.9 Fe+2 + 0.025 O2 + 0.55 Al+3 + 3.5

analytical_expression -2.345364E+03 -3.266635E-01 1.445573E+05 8.351068E+02 -8.000110E+06

- # -Range: 0.01 247 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K

data source: [1978HEL/DEL a][2013GAI/BLA a][Unpublished]

- # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1095.4 +/- 9 kcal/mol # delfH0 = -1174.3 +/- 9 kcal/mol # S0PrTr = 103.1 +/- 5 cal/mol/K

mole wt.= 481.1080 g/mol

log_k 18.5105 # +/- 7

-Range: 0.01 - 247 oC

delta_h -54.1 kcal/mol # +/- 10

delfG0 = -1109.3 +/- 9 kcal/mol # delfH0 = -1188.5 +/- 9 kcal/mol

S0PrTr = 103.7 +/- 5 cal/mol/K

mole wt.= 479.4437 g/mol

CpPrTr = 90.548 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 142.865 cm3/mol

date: 17.May.2016

Saponite NaFe(avg)

H4SiO4

CpPrTr = 90.701 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 143.295 cm3/mol

date: 17.May.2016

Saponite_NH4

- (NH4)0.33(Mg3)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.33 NH4+ + 3 Mg+2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 log k 20.2206 # +/- 3
- delta h -50.3 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.360870E+3 -3.233938E-1 1.451890E+5 8.410783E+2 -8.058304E+6 # -Range: 0.01 - 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K
- data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished] #
- # delfG0 = -1339.1 +/- 3 kcal/mol
- delfH0 = -1435.0 +/- 3 kcal/mol * #
- # S0PrTr = 74.1 +/- 5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 85.003 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 145.075 cm3/mol
- # mole wt.= 384.8539 g/mol
- # date: 19.Dec.2017
- Saponite NH4(avg)
- (NH4)0.45(Ma2.8Fe0.1Al0.05)(Al0.5Si3.5)O10(OH)2 + 7.9 H+ + 2.05 H2O = + 0.45 NH4+ + 2.8 Ma+2 + 0.1 Fe+2 + 0.025O2 + 0.55 Al+3 + 3.5 H4SiO4
- log_k 16.5736 # +/- 3
- delta h -48.3 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -2.385657E+3 -3.299097E-1 1.453185E+5 8.502131E+2 -8.054265E+6 # -Range: 0.01 - 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] #
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K #
- data source: [1978HEL/DEL a][2013GAI/BLA a][Unpublished] #
- # delfG0 = -1334.9 +/- 3 kcal/mol
- delfH0 = -1432.9 +/- 3 kcal/mol * #
- # S0PrTr = 77.2 +/- 5 cal/mol/K
- CpPrTr = 86.472 +/- 9999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 146.263 cm3/mol
- # mole wt.= 388.9036 g/mol # date: 19.Dec.2017
- Saponite NH4Fe
- (NH4)0.33(Fe3)(Al0.33Si3.67)O10(OH)2 + 7.32 H+ + 2.68 H2O = + 0.33 NH4+ + 3 Fe+2 + 0.33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 log k 13.0334 # +/- 3
- delta_h -42.7 kcal/mol # +/- 6
- analytical_expression -2.278626E+3 -3.156163E-1 1.390589E+5 8.114214E+2 -7.863196E+6 # -Range: 0.01 - 247 oC
- #
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K #
- # data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- delfG0 = -1089.0 +/- 3 kcal/mol
- delfH0 = -1174.7 +/- 3 kcal/mol * #
- # S0PrTr = 104.4 +/- 5 cal/mol/K
- CpPrTr = 93.589 +/- 999999 cal/mol/K ±
- # mole vol.= 147.331 cm3/mol
- # mole wt.= 479.4799 g/mol
- # date: 19.Dec.2017
- Saponite_NH4Fe(avg)
- (NH4)0.45(Fe2.9Al0.05)(Al0.5Si3.5)O10(OH)2 + 7.9 H+ + 2.05 H2O = + 0.45 NH4+ + 2.9 Fe+2 + 0.025 O2 + 0.55 Al+3 + 3.5 H4SiO4
- log_k 10.5058 # +/- 3
- delta h -42.0 kcal/mol # +/- 6
- analytical_expression -2.308861E+3 -3.226482E-1 1.397818E+5 8.225271E+2 -7.872108E+6
- # -Range: 0.01 247 oC
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [Unpublished]
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 520K #
- data source: [1978HEL/DEL_a][2013GAI/BLA_a][Unpublished]
- # delfG0 = -1100.6 +/- 3 kcal/mol
- # delfH0 = -1189.1 +/- 3 kcal/mol *
- # S0PrTr = 105.4 +/- 5 cal/mol/K

- # mole vol.= 148.368 cm3/mol # mole wt.= 477.2212 g/mol

CpPrTr = 94.486 +/- 999999 cal/mol/K

- # date: 19.Dec.2017
- Saponite Parent
- Na0.394K0.021Ca0.038(Mg2.948Fe0.021Mn0.001)(Al0.397Fe0.034Si3.569)O10(OH)2 + 7.69 H+ + 2.293 H2O = + 0.394 Na+ + 0.021 K+ + 0.038 Ca+2 + 2.948 Mg+2 + 0.055 Fe+2 + 0.0085 O2 + 0.001 Mn+2 + 0.397 Al+3 + 3.569 H4SiO4
 - log_k 999999 # +/- 999999
- delta h 999999 kcal/mol # +/- 999999
- analytical expression 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05 9.99999E+05
- # -Range: 0.01 247 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
- # extrapolation algorithm: Not used
- # data source: [2013GAI/BLA]
- # delfG0 = -1343.748 +/- 1.17 kcal/mol (as reported)
- # delfH0 = -1432.562 +/- 1.16 kcal/mol (as reported)
- # S0PrTr = 75.189 +/- 0.37 cal/mol/K (as reported)
- # CpPrTr = 82.930 +/- 0.42 cal/mol/K (as reported)
- # mole vol.= 141.660 cm3/mol
- # mole wt.= 391.1371 a/mol
- # date: 25.Aug.2016
- Scolecite Ca8(Al16Si24O80)(H2O)24 + 64 H+ = + 8 Ca+2 + 16 Al+3 + 24 H4SiO4 + 8 H2O
- log_k 133.2023 # +/- 10
- delta h -457.6 kcal/mol # +/- 15
- analytical_expression -1.811197E+4 -2.619261E+0 1.102769E+6 6.464466E+3 -5.942715E+7

analytical_expression -3.233721E+3 -4.226828E-1 1.985558E+5 1.152414E+3 -1.122471E+7

- # -Range: 0.01 197 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 470K
- # data source: [1983JOH/FLO][2001ARM/GUN]
- # delfG0 = -10703.2 +/- 8 kcal/mol
- # delfH0 = -11565.6 +/- 8 kcal/mol
- # S0PrTr = 702.56 +/- 1.6 cal/mol/K
- # CpPrTr = 731.95 +/- 1.6 cal/mol/K
- # mole vol.= 1380.720 cm3/mol
- # mole wt.= 3138.6968 g/mol
- # date: 25.Aug.2016

Scolecite II

Ca8(AI16Si24O80)(H2O)24 + 64 H+ = + 8 Ca+2 + 16 AI+3 + 24 H4SiO4 + 8 H2O

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]

Mg4Si6O15(OH)2(H2O)6 + 8 H+ + 1 H2O = + 4 Mg+2 + 6 H4SiO4

data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]. Tmax for Cp = 500K

- log_k 112.8247 # +/- 12
- delta_h -430 kcal/mol # +/- 30 analytical expression -1.765825E+4 -2.526034E+0 1.078542E+6 6.291759E+3 -5.882982E+7

delfG0 = -10731 +/- 10 kcal/mol

delfH0 = -11593 +/- 20 kcal/mol

S0PrTr = 701.5 +/- 90 cal/mol/K

log_k 31.5223 # +/- 3.8 delta h -53.420 kcal/mol # +/- 999999

gflag: 3 [delfG0 from log K data]

delfG0 = -2211.77 +/- 3.7 kcal/mol

data source: [1978HEL/DEL][1988STO]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

-Range: 0.01 - 300 oC

CpPrTr = 759.293 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 1380.720 cm3/mol # mole wt.= 3138.6998 g/mol

-Range: 0.01 - 227 oC

date: 26.Jul.2016

Sepiolite

S0PrTr = 146.600 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 168.003 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 285.600 cm3/mol # mole wt.= 647.8305 a/mol # date: 16.Jul.2015 Siderite FeCO3 + 1 H+ = + 1 Fe+2 + 1 HCO3log k -0.2008 # +/- 0.47 delta h -7.070 kcal/mol # +/- 1.62 analytical expression -9.388847E+2 -1.474651E-1 5.304876E+4 3.392438E+2 -3.085281E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & solubility # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1984ROB/HAS][2013LEM/BER] # # delfG0 = -162.426 +/- 0.22 kcal/mol delfH0 = -179.878 +/- 0.22 kcal/mol # # S0PrTr = 22.82 +/- 0.5 cal/mol/K # CpPrTr = 19.65 +/- 0.5 cal/mol/K # mole vol.= 29.378 cm3/mol # mole wt.= 115.8542 g/mol # date: 17.Jul.2015 Silicon Si + 2 H2O + 1 O2 = + 1 H4SiO4 log k 149.1559 # +/- 0.51 delta h -209.61 kcal/mol # +/- 0.49 analytical expression -5.417757E+2 -7.561821E-2 7.946937E+4 1.912164E+2 -2.330523E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1960KEL][1978COX] # # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol # # S0PrTr = 4.496 +/- 0.02 cal/mol/K # CpPrTr = 4.739 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 12.054 cm3/mol # mole wt.= 28.0855 g/mol # date: 30.Oct.2015 Sillimanite Al2SiO5 + 6 H+ = + 2 Al+3 + 1 H4SiO4 + 1 H2O log_k 14.4556 # +/- 0.7 delta_h -56.73 kcal/mol # +/- 1.0 analytical_expression -1.298906E+3 -1.979311E-1 8.217135E+4 4.619205E+2 -4.108878E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1995ROB/HEM] # # delfG0 = -582.96 +/- 0.5 kcal/mol # delfH0 = -618.09 +/- 0.5 kcal/mol # S0PrTr = 22.80 +/- 0.1 cal/mol/K # CpPrTr = 29.58 +/- 0.2 cal/mol/K # mole vol = 49 860 cm3/mol # mole wt.= 162.0456 g/mol # date: 7.Sep.2016 SiO2(am) SiO2 + 2 H2O = + 1 H4SiO4 log k -2.7004 # +/- 0.04 delta h 3.502 kcal/mol # +/- 1.08 analytical expression -2.581059E+2 -3.437350E-2 1.465276E+4 9.195322E+01 -9.800371E+5 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #

delfH0 = -2418.574 +/- 999999 kcal/mol

±

data source: [1935HIT][1954ALE/HES][1957GRE/PRI][1958ELM/NOR][1959PIR][1960KIT]

S0PrTr = 10.59 +/- 2.9 cal/mol/K # CpPrTr = 8.30 +/- 4.4 cal/mol/K # mole vol = 29.000 cm3/mol # mole wt.= 60.0843 g/mol # date: 17.Jul.2015 Smithsonite ZnCO3 + 1 H+ = + 1 Zn+2 + 1 HCO3log k 0.4633 # +/- 0.2 delta h -7.30 kcal/mol # +/- 0.2 analytical_expression -9.686410E+2 -1.510854E-1 5.473887E+4 3.500610E+2 -3.168451E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1978HEL/DEL][1982WAG/EVA] # delfG0 = -174.85 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = -194.26 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 19.70 +/- 2.0 cal/mol/K # CpPrTr = 19.14 +/- 0.2 cal/mol/K # mole vol = 28 275 cm3/mol # mole wt.= 125.3992 g/mol # date: 5.May.1978 SO3 beta SO3 + 1 H2O = + 2 H+ + 1 SO4-2 log k 23.3404 # +/- 1.0 delta h -41.13 kcal/mol # +/- 1.0 analytical expression 2.334040E+1 0.000000E+0 0.000000E+0 0.000000E+0 0.000000E+0 # -Range: 25 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: Not used, Tmax for Cp = 298K # data source: [1974MIL] # delfG0 = -89.40 +/- 1.3 kcal/mol # delfH0 = -107.95 +/- 1.0 kcal/mol # S0PrTr = 19.0 +/- 3 cal/mol/K # CpPrTr = 999999 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 41.700 cm3/mol # mole wt.= 80.0642 g/mol # date: 31.Mar.2017 Sodium # Natrium Na + 1 H+ + 0.25 O2 = + 1 Na+ + 0.5 H2O log_k 67.3805 # +/- 0.10 delta h -90.866 kcal/mol # +/- 0.03 analytical expression -2.093632E+02 -2.836235E-02 3.239975E+04 7.498574E+01 -8.010895E+05 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1960KEL][1978COX] # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol # S0PrTr = 12.261 +/- 0.05 cal/mol/K # CpPrTr = 6.715 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 23.799 cm3/mol # mole wt.= 22.9898 g/mol # date: 30.Oct.2015 Sphalerite

analytical expression -2.253784E+3 -3.527463E-1 1.726657E+5 8.084026E+2 -8.321253E+6

[1977FOU/ROW][1980MAR/WAR][1982CHE/MAR][2000GUN/ARN]

delfG0 = -203.215 +/- 0.43 kcal/mol

delfH0 = -216.009 +/- 0.97 kcal/mol

ZnS + 2 O2 = + 1 Zn+2 + 1 SO4-2 log_k 126.8893 # +/- 0.9

delta h -199.26 kcal/mol # +/- 0.5

-Range: 0.01 - 300 oC

gflag: 1 [reported delfG0 used]

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1974MIL][1974STU][1978HEL/DEL] # delfGG = -47.93 +/- 0.5 kcal/mol # delfH0 = -49.00 +/- 0.5 kcal/mol # S0PrTr = 14.020 +/- 0.04 cal/mol/K # CpPrTr = 10.771 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 23.830 cm3/mol # mole wt.= 97.4560 g/mol # date: 5.May.1978 Spinel MaAl2O4 + 8 H+ = + 1 Ma+2 + 2 Al+3 + 4 H2O log_k 37.6274 # +/- 1.0 delta h -95.2 kcal/mol # +/- 1 analytical expression -1.392840E+3 -2.184470E-1 9.304249E+4 4.968357E+2 -4.076009E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations # # glag. Fileponted denote # delfG0 = -517.01 +/- 1.0 kcal/mol delfH0 = -546.8 +/- 1 kcal/mol # # S0PrTr = 19.27 +/- 0.1 cal/mol/K # CpPrTr = 27.764 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 39.710 cm3/mol # mole wt.= 142.2657 g/mol # date: 5.May.1978 Sr(OH)2(s) Sr(OH)2 + 2 H+ = + 1 Sr+2 + 2 H2O log_k 27.5141 # +/- 2 delta h -36.73 kcal/mol # +/- 2.2 analytical_expression -3.337231E+2 -4.872001E-2 2.598717E+4 1.211144E+2 -9.856003E+5 # -Range: 0.01 - 300 oC
gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1998CHA] # delfG0 = -210.60 +/- 2.3 kcal/mol * delfH0 = -231.57 +/- 2.2 kcal/mol # # S0PrTr = 23.2 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 19.7 +/- 2 cal/mol/K # mole vol.= 39.010 cm3/mol # mole wt.= 121.6347 g/mol # date: 9.Mar.2016 SrO(s) SrÓ + 2 H+ = + 1 Sr+2 + 1 H2O log k 41.8752 # +/- 0.6 delta h -58.49 kcal/mol # +/- 0.8 analytical_expression -3.128974E+2 -4.661084E-2 2.990338E+4 1.129606E+2 -9.902726E+5 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1998CHA] # # delfG0 = -134.32 +/- 0.8 kcal/mol * # delfH0 = -141.50 +/- 0.8 kcal/mol # S0PrTr = 13.72 +/- 0.1 cal/mol/K # CpPrTr = 10.810 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 20.690 cm3/mol # mole wt.= 103.6194 g/mol # date: 17.Mar.2016 SrCl2(H2O)6(s) SrCl2(H2O)6 = + 1 Sr+2 + 2 Cl- + 6 H2O log k 1.6830 # +/- 0.2 delta h 5.66 kcal/mol # +/- 0.3

-Range: 0.01 - 61 oC

mole vol.= 137.929 cm3/mol # mole wt.= 266.6166 g/mol # date: 4.Sep.2017

SrCl2(s)

SrCl2 = + 1 Sr+2 + 2 Cl-

log_k 8.1349 # +/- 0.5

delfG0 = -535.35 +/- 0.2 kcal/mol *

delfH0 = -627.10 +/- 0.2 kcal/mol

S0PrTr = 93.40 +/- 0.2 cal/mol/K

CpPrTr = 82.4 +/- 23 cal/mol/K

delta h -13.44 kcal/mol # +/- 0.6

analytical expression -1.600678E+3 -2.523434E-1 9.271335E+4 5.800654E+2 -5.532298E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC

gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 334K data source: [1978HEL/DEL_a][1982WA6/EVA]

gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

data source: [1998CHA]

delfG0 = -186.42 +/- 0.6 kcal/mol *

delfH0 = -198.10 + -0.6 kcal/mol

S0PrTr = 27.440 +/- 0.04 cal/mol/K

CpPrTr = 18.214 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 51.976 cm3/mol

mole wt.= 158.5254 g/mol

date: 30.Aug.2017

Stilbite

NaCa4(Al9Si27O72)(H2O)30 + 36 H+ + 6 H2O = + 1 Na+ + 4 Ca+2 + 9 Al+3 + 27 H4SiO4

log_k 28.0151 # +/- 12

delta h -194.0 kcal/mol # +/- 30 analytical_expression -1.400860E+4 -1.916480E+0 8.415345E+5 4.982756E+3 -4.836145E+7 # -Range: 0.01 - 227 oC

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K

data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS a]

delfG0 = -9710.1 +/- 12 kcal/mol

delfH0 = -10557.7 +/- 26 kcal/mol

S0PrTr = 829.1 +/- 98 cal/mol/K

CpPrTr = 743.804 +/- 999999 cal/mol/K

mole vol.= 1330.596 cm3/mol

- # mole wt.= 2876.8599 g/mol
- # date: 27.Jul.2016

- # Na2Ca4(Al10Si26O72)(H2O)28 + 40 H+ + 4 H2O = + 2 Na+ + 4 Ca+2 + 10 Al+3 + 26 H4SiO4
- # log_k 42.8973 # +/- 12 # delta_h -228.074 kcal/mol # +/- 999999

- # analytical_expression -1.400438E+4 -1.904212E+0 8.517402E+5 4.973676E+3 -4.878402E+7
- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS a]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1978HEL/DEL][2011ART/SAS_a]
- # delfG0 = -9669.4 +/- 12 kcal/mol
- # delfH0 = -10497.188 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 798.600 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 751.064 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 1299.820 cm3/mol
- # mole wt.= 2862.7120 g/mol
- # date: 26.Jul.2016

Stilbite Ca

Ca4.5(Al9Si27O72)(H2O)30 + 36 H+ + 6 H2O = + 4.5 Ca+2 + 9 Al+3 + 27 H4SiO4 log_k 26.9662 # +/- 12 delta_h -194.5 kcal/mol # +/- 30 analytical_expression -1.400863E+4 -1.920716E+0 8.412720E+5 4.983242E+3 -4.836888E+7

- #Stilbite II

- analytical_expression -1.763639E+3 -2.764212E-1 9.556855E+4 6.430261E+2 -5.682026E+6

-Range: 0.01 - 227 oC # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS a] # delfG0 = -9715.0 +/- 12 kcal/mol delfH0 = -10564.6 + /-26 kcal/mol# # S0PrTr = 813.2 +/- 98 cal/mol/K # CpPrTr = 741.628 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 1330.596 cm3/mol # mole wt.= 2873.9092 g/mol # date: 26.Aug.2016 Stratlingite_Al # Gehlenite hydrate Ca2Al2SiO2(OH)10(H2O)3 + 10 H+ = + 2 Ca+2 + 2 Al+3 + 1 H4SiO4 + 11 H2O log k 49.9039 # +/- 0.4 delta h -95.2 kcal/mol # +/- 18 analytical_expression -1.956719E+3 -2.971677E-1 1.243567E+5 7.044475E+2 -5.776386E+6 # -Range: 0.01 - 90 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K # data source: [1960CAR/BER][1964TUR][1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][1992BEN/REA][1992ATK/BEN][1994ATK/GLA] [1994QUI/MAJ][1999GLA/TYR][2000COU][2007MAT/LOT][2015LHO/LOT][2015MYE] # # delfG0 = -1365.72 +/- 1.0 kcal/mol # delfH0 = -1522.4 +/- 18 kcal/mol # S0PrTr = 130 +/- 60 cal/mol/K # CpPrTr = 150.253 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 216.005 cm3/mol # mole wt.= 418.3219 g/mol # date: 30.Jan.2018 Stratlingite Fe Ca2Fe2SiO2(OH)10(H2O)3 + 8 H+ = + 2 Ca+2 + 2 Fe+2 + 0.5 O2 + 1 H4SiO4 + 10 H2O log_k 29.2397 # +/- 10 delta_h -37.228 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression -1.496109E+3 -2.172993E-1 8.798665E+4 5.429262E+2 -4.303108E+6 # -Range: 0.01 - 80 oC gflag: 2 [estimated delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 353K # # data source: [1978HEL/DEL_a][1979EDE/SAT_a][Unpublished] # # delfG0 = -1145.9 +/- 14 kcal/mol # delfH0 = -1300.230 +/- 999999 kcal/mol * S0PrTr = 137.300 +/- 999999 cal/mol/K # # CpPrTr = 158.991 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 227.000 cm3/mol # mole wt.= 476.0529 a/mol # date: 31.Jan.2018 Strontianite SrCO3 + 1 H+ = + 1 Sr+2 + 1 HCO3log_k 1.0643 # +/- 0.06 delta h -3.89 kcal/mol # +/- 0.3 analytical expression -9.035237E+2 -1.416687E-1 5.096156E+4 3.273439E+2 -3.030006E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 3 [delfG0 from log K data] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # # data source: [1960KEL][1984BUS/PLU] # delfG0 = -273.59 +/- 0.2 kcal/mol # delfH0 = -292.68 +/- 0.3 kcal/mol # S0PrTr = 24.2 +/- 2 cal/mol/K # CpPrTr = 19.690 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 39.010 cm3/mol mole wt.= 147.6292 g/mol # date: 2.Feb.2017 # Strontium

Strontium

Sr + 2 H+ + 0.5 O2 = + 1 Sr+2 + 1 H2O

log_k 141.782 # +/- 0.24 delta_h -617.774 kcal/mol # +/- 5.74 analytical_expression -4.340950E+2 -6.547147E-2 6.805518E+4 1.554008E+2 -1.545784E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # aflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1960KEL][1992GRE/FUG] # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol # S0PrTr = 13.313 +/- 0.05 cal/mol/K # CpPrTr = 6.300 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 33.961 cm3/mol # mole wt.= 87.6200 g/mol # date: 30.Oct.2015 Sulfur # Element S + 1 H2O + 1.5 O2 = + 2 H+ + 1 SO4-2 log_k 93.2189 # +/- 0.61 delta_h -144.733 kcal/mol # +/- 0.18 analytical expression -3.449863E+3 -5.019896E-1 2.337855E+5 1.234463E+3 -1.297181E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used]
 # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1960KEL][1978COX] # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol # S0PrTr = 7.661 +/- 0.01 cal/mol/K # CpPrTr = 5.440 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 15.610 cm3/mol # mole wt.= 32.0660 g/mol # date: 12.Jun.1998 Sylvite KCI = + 1 K+ + 1 CIlog_k 0.8459 # +/- 0.17 delta h 4.167 kcal/mol # +/- 0.07 analytical expression -7.213600E+2 -1.137014E-1 3.998401E+4 2.628784E+2 -2.531000E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1971STU/PRO][1978HEL/DEL] # delfG0 = -97.735 +/- 0.06 kcal/mol # delfH0 = -104.370 +/- 0.06 kcal/mol # S0PrTr = 19.730 +/- 0.04 cal/mol/K # CpPrTr = 12.307 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 37.524 cm3/mol # mole wt.= 74.5510 g/mol # date: 5.May.1978 Syngenite K2Ca(SO4)2(H2O) = + 2 K+ + 1 Ca+2 + 2 SO4-2 + 1 H2O log k -7.2216 # +/- 0.2 delta h 7.6 kcal/mol # +/- 3 analytical_expression -3.225208E+3 -5.017990E-1 1.808767E+5 1.167318E+3 -1.133400E+7 # -Range: 0.01 - 168 oC # gflag: 3 [delfG0 from log K data] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 441K # data source: [1934CLA/PAR][1934HIL][2004FRE/VOI] # delfG0 = -689.54 +/- 0.4 kcal/mol # delfH0 = -761 1 +/- 3 kcal/mol # S0PrTr = 68 +/- 10 cal/mol/K # CpPrTr = 69.200 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 127.540 cm3/mol # mole wt.= 328.4170 g/mol # date: 29.Sep.2016 Szomolnokite

log_k -1.2395 # +/- 999999 delta_h -10.45 kcal/mol # +/- 1.7 analytical expression -1.836635E+3 -2.951328E-1 1.022890E+5 6.657975E+2 -5.969540E+6 # -Range: 0.01 - 35 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations # # gitag: / [reported delige delag], pride relations
extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 308K data source: [1978HEL/DEL_a][2013LEM/BER] # # delfG0 = -258.179 +/- 9999999 kcal/mol # delfH0 = -297.32 +/- 0.4 kcal/mol S0PrTr = 36.666 +/- 999999 cal/mol/K # # CpPrTr = 25.987 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 55.900 cm3/mol # mole wt.= 169.9258 g/mol # date: 11.Sep.2017 Talc Mg3Si4O10(OH)2 + 6 H+ + 4 H2O = + 3 Mg+2 + 4 H4SiO4 log_k 22.0569 # +/- 2.0 delta h -46.3 kcal/mol # +/- 2 analytical expression -2.262941E+3 -3.024478E-1 1.407480E+5 8.052125E+2 -7.942413E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL][1997RIM_a] # # delfG0 = -1320.30 +/- 1.0 kcal/mol # delfH0 = -1411.1 +/- 1 kcal/mol # S0PrTr = 62.340 +/- 0.15 cal/mol/K # CpPrTr = 79.880 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 136.250 cm3/mol # mole wt.= 379.2657 g/mol # date: 5.Sep.2016 Tenorite CuO + 2 H+ = + 1 Cu+2 + 1 H2O log k 7.6621 # +/- 0.4 delta h -15.42 kcal/mol # +/- 0.5 analytical expression -3.480898E+2 -5.174558E-2 2.172049E+4 1.251383E+2 -1.006268E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

data source: [1971STU/PRO][1978HEL/DEL]

FeSO4(H2O) = + 1 Fe+2 + 1 SO4-2 + 1 H2O

- delfG0 = -30.56 +/- 0.5 kcal/mol #
- # delfH0 = -37.20 +/- 0.5 kcal/mol
- # S0PrTr = 10.18 +/- 0.1 cal/mol/K
- # CpPrTr = 10.11 +/- 0.1 cal/mol/K
- # mole vol.= 12.220 cm3/mol
- # mole wt.= 79.5454 g/mol
- # date: 5.May.1978
- Thaumasite
- Ca6(Si(OH)6)2(SO4)2(CO3)2(H2O)24 + 6 H+ = + 6 Ca+2 + 2 H4SiO4 + 2 SO4-2 + 2 HCO3- + 28 H2O log_k 19.0012 # +/- 0.7
- delta h 1 kcal/mol # +/- 20
- analytical_expression -1.153291E+4 -1.849983E+0 6.088627E+5 4.220003E+3 -3.384806E+7
- # -Range: 0.01 60 oC
- gflag: 3 [delfG0 from log K data]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 333K
- data source: [1978HEL/DEL a][1979EDE/SAT a][2004MAC/BAR][2008SCH/LOT][2013MIT/BAL][2015MAT/GLA] #
- delfG0 = -3616.3 +/- 2 kcal/mol #
- # delfH0 = -4156 +/- 20 kcal/mol *
- # S0PrTr = 440 +/- 60 cal/mol/K
- # CpPrTr = 504.170 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 660.000 cm3/mol
- # mole wt.= 1245.2370 g/mol
- # date: 31.Jan.2018

- Thomsonite
 - Na4Ca8(Al20Si20O80)(H2O)24 + 80 H+ = + 4 Na+ + 8 Ca+2 + 20 Al+3 + 20 H4SiO4 + 24 H2O
 - log_k 172.2833 # +/- 11.7
 - delta h -572.1 kcal/mol # +/- 24
 - analytical expression -1.913930E+4 -2.777912E+0 1.178441E+6 6.824287E+3 -6.213286E+7
- # -Range: 0.01 227 oC
- # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K
- # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a]
- # delfG0 = -11021.8 +/- 12 kcal/mol
- # delfH0 = -11892.1 +/- 21 kcal/mol
- # S0PrTr = 734.3 +/- 81 cal/mol/K
- # CpPrTr = 789.258 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 1359.600 cm3/mol
- # mole wt.= 3226.2431 g/mol
- # date: 27.Jul.2016

Titanium

- Ti + 2 H2O + 1 O2 = + 1 H4TiO4 log k 150.3793 # +/- 0.9
- delta h -217.80 kcal/mol # +/- 2.4
- analytical_expression -2.608915E+02 -4.444210E-02 6.476444E+04 9.017998E+01 -1.408472E+06
- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used]
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1998CHA]
- # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol
- # S0PrTr = 7.35 +/- 0.2 cal/mol/K
- # CpPrTr = 6.032 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 10.637 cm3/mol
- # mole wt.= 47.8670 g/mol
- # date: 30.May.2016
- Titanite
 - CaTiSiO5 + 2 H+ + 3 H2O = + 1 Ca+2 + 1 H4TiO4 + 1 H4SiO4
 - log k 1.7658 # +/- 1.1
 - delta h -10.3 kcal/mol # +/- 3 analytical expression -5.806276E+2 -8.416834E-2 3.659520E+4 2.061560E+2 -2.255506E+6
 - # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1978ROB/HEM][1982PLU/BUS a][1983BOW/HEL]
- # delfG0 = -587.13 +/- 1.0 kcal/mol
- # delfH0 = -621.0 +/- 1 kcal/mol
- # S0PrTr = 30.88 +/- 0.2 cal/mol/K
- # CpPrTr = 33.220 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 55.650 cm3/mol
- # mole wt.= 196.0275 g/mol
- # date: 30.May.2016

Tobermorite 11A

- Ca5Si6O16(OH)2(H2O)4.5 + 10 H+ + 1.5 H2O = + 5 Ca+2 + 6 H4SiO4
- log_k 65.3975 # +/- 999999
- delta_h -88.431 kcal/mol # +/- 999999
- analytical_expression -3.226907E+3 -4.285856E-1 2.078464E+5 1.152890E+3 -1.153703E+7
- # -Range: not reported
- gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp not reported
- # data source: [2010BLA/BOU][2012SAS/ART] # delfG0 = -2363.792 +/- 999999 kcal/mol
- # delfH0 = -2552.937 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 165.235 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 182.818 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 300.804 cm3/mol
- # mole wt.= 739.9764 g/mol
- # date: 23.Jul 2015

Tobermorite 14A # Plombierite Ca5Si6O16(OH)2(H2O)9.5 + 10 H+ = + 3.5 H2O + 5 Ca+2 + 6 H4SiO4 log k 62.7770 # +/- 999999 delta h -72.885 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -3.235356E+3 -4.218167E-1 2.049174E+5 1.157873E+3 -1.142137E+7 # -Range: not reported gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model # # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp not reported data source: [2010BLA/BOU][2012SAS/ART] delfG0 = -2650.807 +/- 999999 kcal/mol # # delfH0 = -2910.067 +/- 999999 kcal/mol S0PrTr = 208.616 +/- 999999 cal/mol/K # # CpPrTr = 232.679 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 372.555 cm3/mol # mole wt.= 830.0524 g/mol # date: 23.Jul.2015 Tobermorite_9A # Riversideite Ca5Si6O16(OH)2(H2O)2 + 10 H+ + 4 H2O = + 5 Ca+2 + 6 H4SiO4 log k 70.5813 # +/- 999999 delta h -95.476 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -3.259800E+3 -4.446701E-1 2.092545E+5 1.167901E+3 -1.144769E+7 # -Range: not reported # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp not reported data source: [1985BAB/MAT] delfG0 = -2215.000 +/- 999999 kcal/mol ± # # delfH0 = -2375.100 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 122.650 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 142.400 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 225.434 cm3/mol mole wt.= 694.9384 g/mol ± # date: 18.Oct.2016 #Tobermorite I(gel) # Superseded by CSH055 CsH165 # Ca2Si2.406.8(H2O)3.2 + 4 H+ = + 2 Ca+2 + 2.4 H4SiO4 + 0.4 H2O # log_k 26.7379 # +/- 999999 # delta_h -25.145 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -1.326343E+3 -1.794077E-1 8.212828E+4 4.779372E+2 -4.579217E+6 -Range: 0.01 - 90 oC gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K # # data source: [2008LOT/MAT][2012SAS/ART] # delfG0 = -1001.415 +/- 999999 kcal/mol # delfH0 = -1099.719 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 45.849 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 75.930 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 140.800 cm3/mol mole wt.= 314.0058 g/mol ± # date: 23 Jul 2015 #Tobermorite II(gel) # Superseded by CSH055 CsH165 # Ca0.8333SiO2.8333(H2O)1.3333 + 1.6666 H+ = + 0.8333 Ca+2 + 1 H4SiO4 + 0.1666 H2O # log_k 11.1856 # +/- 999999 # delta h -10.548 kcal/mol # +/- 999999 # analytical_expression -5.526097E+2 -7.474774E-2 3.423219E+4 1.991276E+2 -1.907907E+6 # -Range: 0.01 - 90 oC gflag: 1 (reported delfG0 used), solubility extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 363K ± # data source: [2007MAT/LOT][2008LOT/MAT][2012SAS/ART] # # delfG0 = -417,187 +/- 999999 kcal/mol delfH0 = -458.136 +/- 999999 kcal/mol #

- S0PrTr = 19.112 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 31.637 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 58.700 cm3/mol
- # mole wt.= 130.8333 g/mol

date: 23.Jul.2015

Tremolite

- Ca2Mg5Si8O22(OH)2 + 14 H+ + 8 H2O = + 2 Ca+2 + 5 Mg+2 + 8 H4SiO4
- log k 63.2343 # +/- 3.5
- delta h -119.0 kcal/mol # +/- 4
- analytical_expression -4.730109E+3 -6.429398E-1 2.972970E+5 1.686311E+3 -1.642487E+7
- # -Range: 0.01 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & phase relations
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL][1982PLU/BUS a]
- # delfG0 = -2770.25 +/- 1.0 kcal/mol
- # delfH0 = -2944.0 +/- 1 kcal/mol
- # S0PrTr = 131.190 +/- 0.30 cal/mol/K
- # CpPrTr = 154.882 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 272.920 cm3/mol
- # mole wt.= 812.3665 g/mol
- # date: 15.Mar.1990
- Truscottite
 - Ca7Si12O29(OH)4(H2O) + 14 H+ + 14 H2O = + 7 Ca+2 + 12 H4SiO4
 - log_k 76.6851 # +/- 999999
 - delta_h -113.301 kcal/mol # +/- 999999
 - analytical_expression -5.509065E+3 -7.235315E-1 3.514199E+5 1.961163E+3 -2.044306E+7
 - # -Range: not reported
 - # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model
 - # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp not reported
 - # data source: [2010BLA/BOU][2012ART/SAS]
 - # delfG0 = -3781.475 +/- 999999 kcal/mol
- # delfH0 = -4028.551 +/- 999999 kcal/mol
- # S0PrTr = 221.558 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 247.156 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 478.730 cm3/mol
- # mole wt.= 1167.5993 g/mol
- # date: 23.Jul.2015
- Vaterite

CaCO3 + 1 H+ = + 1 Ca+2 + 1 HCO3-

- log_k 2.4160 # +/- 0.06
- delta_h -6.865 kcal/mol # +/- 0.42
- analytical_expression -8.112371E+2 -1.436844E-1 4.310234E+4 2.983840E+2 -2.346783E+6
- # -Range: 0.01 100 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], solubility
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 373K
 data source: [1982PLU/BUS]
- # delfG0 = -269.106 +/- 0.21 kcal/mol
- # delfH0 = -287.833 +/- 0.37 kcal/mol
- # S0PrTr = 22.05 +/- 2.0 cal/mol/K
- # CpPrTr = 14.19 +/- 8.1 cal/mol/K
- # mole vol.= 38.000 cm3/mol
- # mole wt.= 100.0872 g/mol
- # date: 23.Jul.2015

Wairakite

- Ca8(Al16Si32O96)(H2O)16 + 64 H+ + 16 H2O = + 8 Ca+2 + 16 Al+3 + 32 H4SiO4
- log k 115.0831 # +/- 999999
- delta h -467.9 kcal/mol # +/- 20
- analytical_expression -2.004509E+4 -2.840768E+0 1.232206E+6 7.130731E+3 -6.846993E+7
- # -Range: 0.01 130 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 403K
- # data source: [1996KIS/NAV][2007NEU/WAN]
- # delfG0 = -11870.663 +/- 999999 kcal/mol
- # delfH0 = -12708.8 +/- 12 kcal/mol
- # S0PrTr = 766.160 +/- 999999 cal/mol/K
- # CpPrTr = 769.993 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 1528.720 cm3/mol

log_k 91.0867 # +/- 15 delta_h -401.4 kcal/mol # +/- 36 analytical_expression -1.987065E+4 -2.807428E+0 1.211226E+6 7.073590E+3 -6.816936E+7 # -Range: 0.01 - 227 oC gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K # # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS_a] delfG0 = -11903.4 + -15 kcal/mol# # delfH0 = -12775.3 +/- 32 kcal/mol # S0PrTr = 653 +/- 120 cal/mol/K # CpPrTr = 761.608 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 1524.224 cm3/mol # mole wt.= 3475.2496 g/mol # date: 27.Jul.2016 #Wairakite III # Ca8(AI16Si32O96)(H2O)16 + 64 H+ + 16 H2O = + 8 Ca+2 + 16 AI+3 + 32 H4SiO4 # log_k 152.6153 # +/- 11 # delta_h -541.388 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -1.965822E+4 -2.761382E+0 1.229673E+6 6.979328E+3 -6.756972E+7 # # -Range: 0.01 - 300 oC # analysis of the source of the # delfG0 = -11819.46 +/- 1.0 kcal/mol delfH0 = -12635.336 +/- 999999 kcal/mol #

Ca8(AI16Si32O96)(H2O)16 + 64 H+ + 16 H2O = + 8 Ca+2 + 16 AI+3 + 32 H4SiO4

- # S0PrTr = 840.800 +/- 999999 cal/mol/K
- CpPrTr = 761.407 +/- 999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 1494.960 cm3/mol

mole wt.= 3475.2496 g/mol

date: 27.Jul.2016

Wairakite II

- # mole wt.= 3475.2496 g/mol
- # date: 15.Mar.1990

Whitlockite

Ca3(PO4)2 + 2 H+ = + 3 Ca+2 + 2 HPO4-2

log_k -2.3251 # +/- 1

delta_h -30.470 kcal/mol # +/- 1.47

- analytical_expression -3.641148E+3 -5.780681E-1 2.080140E+5 1.314247E+3 -1.231252E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC
- #
- gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #
- # data source: [1960KEL][1978ROB/HEM]
- # delfG0 = -920.152 +/- 0.51 kcal/mol
- delfH0 = -976.560 +/- 0.50 kcal/mol #
- # S0PrTr = 56.40 +/- 0.2 cal/mol/K
- CpPrTr = 54.406 +/- 999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 98.660 cm3/mol
- # mole wt.= 310.1768 g/mol
- # date: 13.Dec.2016

Witherite

BaCO3 + 1 H+ = + 1 Ba+2 + 1 HCO3-

- log_k 1.7827 # +/- 0.5
- delta_h -2.76 kcal/mol # +/- 0.7
- analytical expression -8.855788E+2 -1.388087E-1 5.006336E+4 3.211805E+2 -3.013635E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC
- # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry
- extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #
- data source: [1960KEL][1995PAR] #
- delfG0 = -271.12 +/- 0.5 kcal/mol #
- # delfH0 = -289.92 +/- 0.5 kcal/mol
- # S0PrTr = 26.79 +/- 0.5 cal/mol/K
- # CpPrTr = 20.399 +/- 999999 cal/mol/K

- Wulfingite # Zn(OH)2-epsilon $\begin{array}{l} \text{Zn}(\text{OH})2 + 2 \text{ H} + 1 \text{ Zn} + 2 + 2 \text{ H2O} \\ \text{log}_k & 10.8822 \# \text{ H} - 0.3 \\ \text{delta}_h & -18.50 \text{ kcal/mol} \# \text{ H} - 0.7 \end{array}$

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry & solubility # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1960KEL][1978HEL/DEL_a][1986DIR]

mole vol.= 45.810 cm3/mol # mole wt.= 197.3362 g/mol

log_k 14.0070 # +/- 0.8

-Range: 0.01 - 300 oC

delta_h -21.0 kcal/mol # +/- 1

delfG0 = -369.23 +/- 1.0 kcal/mol

delfH0 = -389.6 +/- 1 kcal/mol

mole vol.= 39.930 cm3/mol

mole wt.= 116.1617 g/mol # date: 12.Jun.2017

S0PrTr = 19.60 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 20.38 +/- 2.0 cal/mol/K

CaSiO3 + 2 H+ + 1 H2O = + 1 Ca+2 + 1 H4SiO4

gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations

gindg. Fiported adjorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1968ROB/WAL][1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a]

analytical_expression -5.800818E+2 -8.080395E-2 3.787378E+4 2.076941E+2 -2.024155E+6

analytical_expression -3.541934E+2 -5.154680E-2 2.275502E+4 1.275057E+2 -1.011663E+6

analytical expression -2.253628E+3 -3.527336E-1 1.733518E+5 8.083381E+2 -8.322532E+6

analytical_expression -3.512081E+3 -4.799285E-1 2.335835E+5 1.254328E+3 -1.252836E+7

date: 20.Jun.2016

Wollastonite

- # -Range: 0.01 300 oC

delfG0 = -133.73 +/- 0.4 kcal/mol

delfH0 = -154.79 +/- 0.7 kcal/mol

CpPrTr = 20.293 +/- 999999 cal/mol/K

ZnS + 2 O2 = + 1 Zn+2 + 1 SO4-2

delta_h -202.41 kcal/mol # +/- 0.3

gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]

Ca6Si6O17(OH)2 + 12 H+ + 5 H2O = + 6 Ca+2 + 6 H4SiO4

extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp not reported

data source: [1974STU][1974MIL][1978HEL/DEL]

log_k 129.1763 # +/- 0.82

delfG0 = -44.81 +/- 0.2 kcal/mol

delfH0 = -45.85 +/- 0.2 kcal/mol

mole vol.= 23.846 cm3/mol

mole wt.= 97.4500 a/mol # date: 5.May.1978

-Range: not reported

S0PrTr = 14.064 +/- 0.04 cal/mol/K

log_k 91.0879 # +/- 999999

delta h -136.548 kcal/mol # +/- 999999

gflag: 2 [estimated delfG0 used], polyhedral model

data source: [2010BLA/BOU][2012ART/SAS]

delfG0 = -2262.456 +/- 999999 kcal/mol

delfH0 = -2395.511 +/- 999999 kcal/mol

S0PrTr = 137.114 +/- 999999 cal/mol/K

CpPrTr = 10.996 +/- 999999 cal/mol/K

S0PrTr = 19.5 +/- 2 cal/mol/K

mole vol.= 32.443 cm3/mol

mole wt.= 99.4047 g/mol # date: 24.Mar.2016

-Range: 0.01 - 300 oC

Wurtzite

Xonotlite

CpPrTr = 150.249 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 264.212 cm3/mol # mole wt.= 714.9855 g/mol # date: 23.Jul.2015 Yugawaralite Ca2(Al4Si12O32)(H2O)8 + 16 H+ + 8 H2O = + 2 Ca+2 + 4 Al+3 + 12 H4SiO4 log_k 11.1799 # +/- 999999 delta_h -90.86 kcal/mol # +/- 7.7 analytical_expression -6.284510E+3 -8.666522E-1 3.800365E+5 2.233898E+3 -2.206455E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], calorimetry extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1978HEL/DEL_a][1996KIS/NAV] delfG0 = -4016.540 +/- 999999 kcal/mol # delfH0 = -4326.62 +/- 5.0 kcal/mol # # S0PrTr = 291.492 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 289.418 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 531.706 cm3/mol # mole wt.= 1181.2114 g/mol # date: 26.Aug.2016 Yugawaralite_II Ca2(Al4Si12O32)(H2O)8 + 16 H+ + 8 H2O = + 2 Ca+2 + 4 Al+3 + 12 H4SiO4 log_k 11.9716 # +/- 6 delta_h -86.5 kcal/mol # +/- 13 analytical_expression -6.170777E+3 -8.501211E-1 3.722885E+5 2.194650E+3 -2.159930E+7 # -Range: 0.01 - 227 oC gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K # data source: [2001ARM/GUN][2010VIE][2011ART/SAS a] # # delfG0 = -4015.46 +/- 5.4 kcal/mol delfH0 = -4331.0 +/- 12 kcal/mol # S0PrTr = 272.3 +/- 43 cal/mol/K ± # CpPrTr = 274.392 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 528.038 cm3/mol # mole wt.= 1181.2114 g/mol # date: 27.Jul.2016 ZeoliteP_Ca CaAl2Si2.66O9.32(H2O)4 + 8 H+ = + 1 Ca+2 + 2 Al+3 + 2.66 H4SiO4 + 2.68 H2O log_k 14.9992 # +/- 1.2 delta h -55.0 kcal/mol # +/- 3 analytical_expression -2.104669E+3 -3.017424E-1 1.285653E+5 7.500874E+2 -6.900097E+6 # -Range: 0.01 - 227 oC # gflag: 2 [estimated delfG0 used], polymer model [2011ART/SAS_a] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL], Tmax for Cp = 500K data source: [1994ATK/GLA][2010VIE][2011ART/SAS_a] # # delfG0 = -1329.0 +/- 1 kcal/mol delfH0 = -1444.0 +/- 3 kcal/mol # # S0PrTr = 100.8 +/- 10 cal/mol/K # CpPrTr = 101.647 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 196.000 cm3/mol # mole wt.= 389.9241 g/mol # date: 5.Apr.2016 Zinc Zn + 2 H+ + 0.5 O2 = + 1 Zn+2 + 1 H2O log k 68.8037 # +/- 0.21 delta_h -103.53 kcal/mol # +/- 0.07 analytical expression -4.897794E+2 -7.348839E-2 4.981667E+4 1.746066E+2 -1.657332E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1960KEL][1978COX] # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol

delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol

mole vol.= 9.158 cm3/mol # mole wt.= 65.3900 g/mol # date: 17.Mar.2016 Zincite ZnO + 2 H+ = + 1 Zn+2 + 1 H2O log_k 11.2091 # +/- 0.07 delta_h -21.215 kcal/mol # +/- 0.08 analytical expression -3.557137E+2 -5.256709E-2 2.355552E+4 1.274918E+2 -1.056002E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1960KEL][1978COX] # delfG0 = -76.596 +/- 0.07 kcal/mol # delfH0 = -83.762 +/- 0.06 kcal/mol # S0PrTr = 10.43 +/- 0.1 cal/mol/K # CpPrTr = 9.621 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 14.338 cm3/mol # mole wt.= 81.3894 a/mol # date: 17.Mar.2016 Zoisite Ca2Al3Si3O12(OH) + 13 H+ = + 2 Ca+2 + 3 Al+3 + 3 H4SiO4 + 1 H2O log_k 44.0523 # +/- 1.4 delta_h -117.690 kcal/mol # +/- 999999 analytical_expression -2.992106E+3 -4.437145E-1 1.895229E+5 1.067660E+3 -9.695265E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used], phase relations # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1978HEL/DEL][1982PLU/BUS_a] # delfG0 = -1549.18 +/- 1.0 kcal/mol # delfH0 = -1643.691 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 70.740 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 83.099 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 135.900 cm3/mol # mole wt.= 454.3571 g/mol # date: 23.Jul.2015 #2. Gases #-----Br2(g) Br2 + 1 H2O = + 2 Br- + 2 H+ + 0.5 O2 log k -5.9974 # +/- 0.21 delta h 1.399 kcal/mol # +/- 0.095 # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1960KEL][1978COX] # delfG0 = 0.743 +/- 0.027 kcal/mol # delfH0 = 7.388 +/- 0.026 kcal/mol # S0PrTr = 58.666 +/- 0.013 cal/mol/K # CpPrTr = 8.618 +/- 999999 cal/mol/K # mol vol.= 0.000 cm3/mol # mol wt.= 159.8080 g/mol # date: 10.Nov.2017 CH4(g) # Methane 1 CH4 = + 1 CH4 log k -2.8514 # +/- 0.5 delta h -3.13 kcal/mol # +/- 1.6 analytical_expression 2.074470E+2 3.454035E-2 -1.355414E+4 -7.585493E+1 1.116699E+6

S0PrTr = 9.950 +/- 0.03 cal/mol/K
CpPrTr = 6.066 +/- 999999 cal/mol/K

-Range: 0.01 - 300 oC

gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # ± data source: [1960KEL][1982WAG/EVA] # # delfG0 = -12.12 +/- 0.2 kcal/mol * # delfH0 = -17.88 +/- 0.2 kcal/mol S0PrTr = 44.518 +/- 0.02 cal/mol/K # # CpPrTr = 8.543 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 0.000 cm3/mol # mole wt.= 16.0428 g/mol # date: 23.Jul.2015 Cl2(g) # Chlorine, element Cl2 + 1 H2O = + 0.5 O2 + 2 Cl- + 2 H+ log_k 3.0002 # +/- 0.20 delta h -13.00 kcal/mol # +/- 0.07 analytical_expression -1.185175E+3 -1.879701E-1 6.839292E+4 4.282737E+2 -3.991245E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1960KEL][1978COX] delfG0 = 0 + - 0 kcal/mol# # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol # S0PrTr = 53.316 +/- 0.01 cal/mol/K # CpPrTr = 8.133 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 0.000 cm3/mol # mole wt.= 70.9054 g/mol # date: 29.Oct.2015 CO2(q) # Carbon dioxide CO2 + 1 H2O = + 1 H+ + 1 HCO3log k -7.8139 # +/- 0.03 delta_h -2.530 kcal/mol # +/- 0.06 analytical expression -6.144034E+2 -9.687623E-2 3.443180E+4 2.196679E+2 -2.094464E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] # # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] data source: [1960KEL][1982WAG/EVA] # delfG0 = -94.254 +/- 0.02 kcal/mol * # # delfH0 = -94.051 +/- 0.02 kcal/mol # S0PrTr = 51.09 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 8.879 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 0.000 cm3/mol mole wt.= 44.0098 g/mol # # date: 23.Jul.2015 F2(g) # Fluorine, element F2 + 1 H2O = + 0.5 O2 + 2 F- + 2 H+ log_k 55.7195 # +/- 0.31 delta_h -93.4333 kcal/mol # +/- 0.316 analytical_expression -1.302587E+3 -2.028509E-1 9.195760E+4 4.683456E+2 -4.313410E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1960KEL][1978COX] delfG0 = 0 + - 0 kcal/mol# # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol # S0PrTr = 48.469 +/- 0.01 cal/mol/K # CpPrTr = 7.494 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 0.000 cm3/mol # mole wt.= 37.9968 g/mol # date: 29.Oct.2015 H2(g) # Hydrogen, element H2 + 0.5 O2 = + 1 H2O log_k 43.0018 # +/- 0.20 delta_h -66.87 kcal/mol # +/- 0.06 analyTical_expression -1.428312E+2 -2.057732E-2 2.298438E+4 4.903725E+1 -5.743409E+5

-Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1960KEL][1978COX] # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol # S0PrTr = 31.233 +/- 0.008 cal/mol/K # CpPrTr = 6.888 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 0.000 cm3/mol # mole wt.= 2.0159 g/mol # date: 23.Jul.2015 H2O(g) # Steam $H_{20} = +1 H_{20}$ log k 1.5855 # +/- 999999 delta_h -10.382 kcal/mol # +/- 999999 analytical expression -1.653353E+1 8.420828E-4 2.854421E+3 3.380064E+0 -6.199135E+3 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1990JOH] # delfG0 = -54.525 +/- 999999 kcal/mol # delfH0 = -57.935 +/- 999999 kcal/mol # S0PrTr = 44.763 +/- 999999 cal/mol/K # CpPrTr = 9.577 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 0.000 cm3/mol # mole wt.= 18.0153 g/mol # date: 24.Mar.1990 H2S(g) # Hydrogen Sulfide H2S = + 1 HS- + 1 H+ log_k -7.9751 # +/- 0.2 delta h 1.08 kcal/mol # +/- 1.5 analytical_expression -6.784630E+2 -1.049050E-1 3.732472E+4 2.434299E+2 -2.290808E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # data source: [1960KEL][1982WAG/EVA] # delfG0 = -8.02 +/- 0.2 kcal/mol * # delfH0 = -4.93 +/- 0.2 kcal/mol # S0PrTr = 49.19 +/- 0.2 cal/mol/K # CpPrTr = 8.175 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 0.000 cm3/mol # mole wt.= 34.0818 g/mol # date: 23.Jul.2015 N2(q) # Nitrogen, element N2 + 2 H+ + 3 H2O = + 2 NH4+ + 1.5 O2 log_k -101.1659 # +/- 0.62 delta_h 136.90 kcal/mol # +/- 0.21 analytical_expression 2.737269E+2 4.126164E-2 -4.787386E+4 -9.767426E+1 1.339037E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC # gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 data source: [1960KEL][1978COX] # delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol # S0PrTr = 45.7960 +/- 0.006 cal/mol/K # CpPrTr = 6.963 +/- 999999 cal/mol/K # mole vol.= 0.000 cm3/mol # mole wt.= 28.0134 g/mol # date: 19.Dec.2017 NH3(g) # Ammonia

NH3 + 1 H+ = + 1 NH4+ log_k 11.0435 # +/- 0.08 delta_h -20.870 kcal/mol # +/- 0.10

analytical_expression -8.078087E+1 -1.071380E-2 8.460485E+3 2.778091E+1 -1.866392E+5 # -Range: 0.01 - 300 oC

- gflag: 1 [reported delfG0 used] #
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- data source: [1960KEL][1978COX] #
- delfG0 = -3.924 +/- 0.08 kcal/mol * #
- # delfH0 = -10.980 +/- 0.08 kcal/mol
- # S0PrTr = 46.080 +/- 0.05 cal/mol/K
- # CpPrTr = 8.483 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 0.000 cm3/mol
- # mole wt.= 17.0304 g/mol
- # date: 19.Dec.2017

O2(g) # Oxygen, element

- 02 = + 1 02 log_k -2.8983 # +/- 0.40 delta h -2.900 kcal/mol # +/- 0.10 analytical_expression 2.418486E+2 4.028534E-2 -1.490737E+4 -8.873327E+1 1.138319E+6 # -Range: 0.01 - 300 oC gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] # # data source: [1960KEL][1978COX] delfG0 = 0 +/- 0 kcal/mol # # delfH0 = 0 +/- 0 kcal/mol # S0PrTr = 49.031 +/- 0.008 cal/mol/K
- # CpPrTr = 7.008 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 0.000 cm3/mol
- # mole wt.= 31.9988 a/mol
- # date: 27.Dec.1989
- S2(g) # Sulfur
- S2 + 2 H2O + 3 O2 = + 2 SO4-2 + 4 H+ log_k 200.3842 # +/- 1.2 delta_h -320.176 kcal/mol # +/- 0.37 analytical_expression -3.564877E+3 -5.621535E-1 2.752575E+5 1.277239E+3 -1.340304E+7 # -Range: 0.01 - 300 oC
- aflag: 1 [reported delfG0 used] #
- # extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
 # data source: [1960KEL][1978COX]
- # delfG0 = 19.027 +/- 0.07 kcal/mol *
- # delfH0 = 30.710 +/- 0.07 kcal/mol
- # S0PrTr = 54.506 +/- 0.01 cal/mol/K
- CpPrTr = 7.755 +/- 999999 cal/mol/K #
- # mole vol.= 0.000 cm3/mol
- # mole wt.= 64.1320 g/mol
- # date: 23.Jul.2015

SO2(g) # Sulfur dioxide

- SO2 + 1 H2O + 0.5 O2 = + 1 SO4-2 + 2 H+
- log_k 37.7462 # +/- 0.22
- delta_h -76.694 kcal/mol # +/- 0.12
- analytical expression -1.537418E+3 -2.408788E-1 1.038149E+5 5.501276E+2 -5.552383E+6
- # -Range: 0.01 300 oC
- #
- gflag: 1 [reported delfG0 used] extrapolation algorithm: SUPCRT92 [1992JOH/OEL] #
- data source: [1960KEL][1978COX] #
- # delfG0 = -71.724 +/- 0.05 kcal/mol*
- # delfH0 = -70.939 +/- 0.05 kcal/mol
- # S0PrTr = 59.326 +/- 0.01 cal/mol/K
- # CpPrTr = 9.531 +/- 999999 cal/mol/K
- # mole vol.= 0.000 cm3/mol
- # mole wt.= 64.0648 g/mol
- # date: 23.Jul.2015

#---

- END
- #---

- # REFERENCES

[1908KOH]

- # Kohlrausch, F. (1908) Saturated aqueous solutions of sparingly soluble salts (II). The solubilities and
- # their change in temperature. Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 64, 129-169.

[1908MUI]]

- # Muller, E. (1908) Uber die reduzierende und oxydierende kraft von eisensalzen. Zeitschrift fur
- # Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 14(7), 76-82.
- # [1909KRA]
- # Krassa, P. (1909) Zur passivitat des eisens. Zeitschrift fur Elektrochemie und Angewandte Physikalische
- # Chemie, 15(14), 490-500.

[1910LAM]

- # Lamb, A.B. (1910) The potential of iron calculated from equilibria measurements. Journal of the American # Chemical Society, 32(10), 1214-1220.

[1924SHI/MCH]

- # Shipley, J.W., and McHaffie, I.R. (1924) Relation of hydrogen ion concentration to the corrosion of iron.
- # Canadian Chemistry and Metallurgy, 8, 121.

[1925WHI/RUS]

- # Whitman, W.G., Russell, R.P., and Davis, G.H.B. (1925) The solubility of ferrous hydroxide and its effect
- # upon corrosion. Journal of the American Chemical Society, 47, 70-79.

[1929TRA/NOU]

- # Travers, A., and Nouvel. (1929) Sur la solubilite de Mg(OH)2 aux temperatures elevees. Comptes Rendus
- # Hebdomadaires des Seances de l'Academie, 188, 499-501,

[1930ELD]

- # Elder, L.L.J. (1930) A comparison of certain hydrogen ion indicator electrodes in the presence of ferric
- # iron. Journal of the Electrochemical Society, 57(1), 383-393.

[1932MUR]

- # Murata, K. (1932) The electrode potential of iron. Part III Corrosion of iron in water in the absence of
- # water and determinations of the solubility product of ferrous hydroxide. Journal of the Society of Chemical
- # Industry, Japan, 35(Supplement), 523B-533B.

[1932RAN/FRA]

- # Randall, M., and Frandsen, M. (1932) Determination of the free energy of ferrous hydroxide from measurements
- # of electromotive force. Journal of the American Chemical Society, 54, 40-46.

[1934CLA/PAR]

Clarke, L., Partridge, E.P. (1934) Potassium sulfate from syngenite by high temperature extraction with # water. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 26, 897-903.

[1934FLI/WEL]

- # Flint, E.P., Wells, L.S. (1934) Study of the system CaO-SiO2-H2O at 30oC and of the reaction of water
- # on anhydrous calcium silicates. Journal of Research of the National Bureau of Standards. 12. 751-783.

[1934HIL]

Hill, A.E. (1934) Ternary systems XIX. Calcium sulfate, potassium sulfate and water. Journal of the # American Chemical Society, 56, 1071-1078.

[1935CAM/COO]

- # Campbell, A.N., and Cook, E.J.R. (1935) A study of the precipitation from supersaturated solutions
- # of strontium sulfate. Journal of the American Chemical Society, 57, 387-390.

[1935HIT]

- # Hitchen, S. (1935) A method for the experimental investigation of hydrothermal solutions, with notes on
- # its application to the solubility of silica. Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy, 44,
- # 255-280.

[1936VON/MOS]

- # Von Nacken, R., and Mosebach, R. (1936) Untersuchungen an den vierstoffsystemen CaO_Al2O3_CaCl2-H2O
- # und CaO-SiO2_CaCl2-H2O. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, 228, 19-27.

[1940BEL]

- # Belfiori, P. (1940) The effect of alkali nitrites on several difficulty soluble sulfates. Annali
- # di Chimica Applicata, 30, 233-237.

[1940ROL/ERV]

- # Roller, P.S., Ervin, G., Jr. (1940) The system calcium-silica-water at 30^o. The association of
- # silicate ion in dilute alkaline solution. Journal of the American Chemical Society, 62, 461-471.

[1941KEL/SOU]

- # Kelley, K.K., Southard, J.C., Anderson, C.T. (1941) Thermodynamic properties of gypsum and its hydration
- # products, U.S. Bur. Mines Tech. Paper, Washington, D.C., USA, pp. 73.

[1943VON/RIH]

- # von Fricke, R., and Rihl, S. (1943) Eigenschaften, vergrennungswarme und bestandigkeit von eisen(II)-hydroxyd.
- # Zeitschrift fur Anorganische und allgemeine Chemie, 251, 414-421.

[1943WEL/CLA]

- # Wells, L.S., Clarke, W.F., and McMurdie, H.F. (1943) Study of the system CaO Al2O3-H2O at temperatures
- # of 21oC and 90oC. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 30, 367-409.

[1946KEL/SHO]

- # Kelley, K.K., Shomate, C.H., Young, F.E., Naylor, B.F., Salo, A.E., Juffman, E.H. (1946) Thermodynamic
- # properties of ammonium and potassium alums and related substances with reference to extraction of
- # alumina from clay and alunite. United States Bureau of Mines Technical Paper, 688, p.104. Washington, # DC, USA.
- # DC, USA.

[1949LYO/GIA]

- # Lyon, D.N., and Giaque, W.F. (1949) Magnetism and the third law of thermodynamis. Magnetic properties of
- # sulfate Journal of the American Chemical Society, 71, 1647-1657.

#[1950ARD]

- # Arden, T.V. (1950) The solubility products of ferrous and ferrosic hydroxides. Journal of the Chemical
- # Society, 179, 882-885.

[1950KEN]

Kennedy, G.C. (1950) A portion of the system silica-water. Economic Geology, 45, 629-653.

[1951KIN]

- # King, E.G. (1951) Heats of formation of crystalline calcium orthosilicate, tricalcium silicate and zinc
- # orthosilicate. Journal of the American Chemical Society. 73. 656-658.

[1951MOR/HES]

- # Morey, G.W., Hesselgesser, J.M. (1951) The solubility of guartz and some other substances in
- # superheated steam at high pressures. American Society of Mechanical Engineers Transactions, 73, 868-875.

[1951TOD]

- # Todd, S.S. (1951) Low temperature heat capacities and entropies at 298.16 ok of crystalline calcium
- # orthosilicate, zinc orthosilicate and tricalcium silicate. Journal of the American Chemical Society, 73,
- # 3277-3278.

[1952LAT]

Latimer, W.M. (1952) Oxidation potentials. Prentice-Hall, New York, NY, USA.

[1953BEL/GEO]

- # Bell, R.P., and George, J.H.B. (1953) Incomplete dissocation of some thallous and calcium salts at
- # different temperatures. Transactions of the Faraday Society, 49, 619-627.

[1953DAN/EIC]

- # D'Ans, J.D., and Eick, H. (1953) Das system CaO_Al2O3-H2O bei 20oC und das erh 舐 ten der tonerdezemente.
- # Zement Kalk Gips, 6, 197-210.

[1953HIL/GIA]

Hildenbrand, D.L., Giauque, W.F. (1953) Ammonium oxide and ammonium hydroxide. Heat capacities and thermodynamic properties from 15 to 300 deg K. Journal of the American Chemical Society, 75, 2811-2815.

[1953LEU/KOL]

- # Leussing, D.L., and Kolthoff, I.M. (1953) The solubility product of ferrous hydroxide and ionization of the
- # aquo-ferrous ion. Journal of the American Chemical Society, 75, 2476-2479.

[1953PAG]

Page, F.M. (1953) The dissociation constant of thiosulphuric acid. Journal of the Chemical Society, 355, # 1719-1724.

[1954ALE/HES]

- # Alexander, G.B., Heston, W.M., Iler, R.K. (1954) The solubility of amorphous silica in water. Journal
- # of Physical Chemistry, 58, 453-455,

[1954BON]

Bonnickson, K.R. (1954) High temperature heat contents of calcium and magnesium ferrites. Journal of the
 American Chemical Society, 76, 1480-1482.

[1954DIR/POS]

- # Dirske, T.P., Postmus, C.J., and Vandenbosch, R. (1954) A study of alkaline solutions of zinc oxide. Journal
- # of the American Chemical Society, 76, 6022-6024.

[1954FUL/SWI]

- # Fulton, J.W., and Swinehart, D.F. (1954) The equilibria of crystalline zinc hydroxide in dilute hydrochloric
- # acid and sodium hydroxide at 25oC. The first and second acidic dissociation constants of zinc hydroxide.
- # Journal of the American Chemical Society, 76, 864-867.

[1954PEP/WEL]

- # Peppler, R.B., and Wells, L.S. (1954) The system of lime, alumina and water from 50oC to 250oC. Journal
- # of Research of the National Bureau of Standards, 52, 75-94.

[1955COU]

- # Coughlin, J.P. (1955) High temperature heat contents, heats of transition and heat of fusion of anhydrous
- # sodium sulfate. Journal of the American Chemical Society, 77, 868-870.

[1955KIN a]

- # King, E.G. (1955) Heat capacities at low temperatures and entropies at 298.16 oK of aluminates and
- # ferrites of lithium and sodium. Journal of the American Chemical Society, 77, 3189-3190.

[1955KIN_b]

- # King, E.G. (1955) Heat capacities at low temperatures and entropies at 298.16o K of crystalline calcium
- # and magnesium aluminates. Journal of Physical Chemistry, 59, 218-219.

[1955KIN_c]

- # King, E.G. (1955) Low temperature heat capacity and entropy at 298.16oK of analcite. Journal of
- # the American Chemical Society, 77(8), 2192-2193.

[1956COU]

Coughlin, J.P. (1956) Heats of formation of crystalline cao.Al2o3, 12cao.7al2o3, and 3cao.Al2o3. Journal # of the American Chemical Society, 78, 5479-5482.

[1956HUB/HOL]

Huber, E.J.J., Holley, C.E.J. (1956) The heat of combustion of calcium. Journal of Physical Chemistry, # 60, 498-499.

[1957GRE/PRI]

- # Greenberg, S.A., Price, E.W. (1957) The solubility of silica in solution of electrolytes. Journal of
- # Physical Chemistry, 61, 1539-1541.

[1958BUT/TAY]

Buttler, F.G., and Taylor, H.F.W. (1958) The system CaO_Al2O3-H2O at 5oC. Journal of the Chemical # Society, 2103-2110.

-

- # [1958CAR]
- # Carlson, E.T. (1958) The system lime_Alumina-water at 1oC. Journal of Research of the National Bureau
- # of Standards, 61, 1-11.

#[1958ELM/NOR]

- # Elmer, T.H., Nordberg, L.C. (1958) Solubility of silica in nitric acid solutions. Journal of the
- # American Ceramic Society, 41, 517-520.

#[1958GRE]

- # Greenberg, S.A. (1958) The nature of the silicate species in sodium silicate solutions. Journal of the
- # American Chemical Society, 80, 6508-6511.

#[1958SCH/MUL]

- # Schwarz, R., Muller, W.D. (1958) Zur kenntnis der kieselsauren. XIV. Die wasserlosliche
- # monokieselsaure. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. 296. 273-279.

[1959GRO/WES]

- # Gronvold, F., Westrum, E.F.J., Chou, C. (1959) Heat capacities and thermodynamic properties of the
- # pyrrhotites FeS and Fe0.877S from 5 to 350oK. Journal of Chemical Physics, 30, 528-531.

[1959HAT/HIL]

- # Hatton, W.E., Hildenbrand, D.L., Sinke, G.C., and Stull, D.R. (1959) The chemical thermodynamic properties
- # of calcium hydroxide. Journal of the American Chemical Society, 81, 5028-5030.

[1959ING]

- # Ingri, N. (1959) Equilibrium studies of polyanions IV. Silicate ions in NaCl medium. Acta Chemica
- # Scandinavica, 13, 758-775.

#[1959LAG]

- # Lagerstrom, G. (1959) Equilibrium studies of polyanions III. Silicate ions in NaClO4 medium. Acta
- # Chemica Scandinavica, 13, 722-736.

#[1959PER/TAY]

- # Percival, A., and Taylor, H.F.W. (1959) Monocalcium aluminate hydrate in the system CaO Al2O3-H2O at
- # 210. Journal of the Chemical Society, 526, 2629-2631.

[1959PIR]

Piryutko, M.M. (1959) The solubility of silicic acid in salt solutions. Russian Chemical Bulletin, 8, # 355-360.

[1960CAR/BER]

- # Carlson, E.T., and Berman, H.A. (1960) Some observations on the calcium aluminate carbonate hydrates.
- # Journal of Research of the National Bureau of Standards, 64, 333-341.

[1960FOU]

- # Fournier, R.O. (1960) Solubility of quartz in the temperature interval from 25oC to 300oC. Geological
- # Society of America Bulletin, 71, 1867-1868.

#[1960KEL]

- # 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, p.232.

[1960KIT]

- # Kitahara, S. (1960) The polymerization of silicic acid obtained by the hydrothermal treatment of guartz
- # and the solubility of amorphous silica. Review of Physical Chemistry of Japan. 30, 131-137.

[1960VAN]

- # Van Lier, J.A., de Bruyn, P.L., Overbeek, J.T.G. (1960) The solubility of quartz. Journal of Physical
- # Chemistry, 64, 1675-1682.

[1961GAR/TOM]

- # Garrels, R.M., Tompson, M.E., Siever, R. (1961) Control of carbonate solubility by carbonate complexes
- # American Journal of Science, 260, 57-66.

[1961GRJ/HER]

- # Grjotheim, K., Herstad, O., and Toguri, J.M. (1961) The aluminum reduction of magnesium oxide II. The vapor
- # pressure of magnesium over the system Al-MgO-CaO. Canadian Journal of Chemistry, 39, 2290-2294.

[1961KEL/KIN]

Kelley, K.K., and King, E.G. (1961) Contributions to the data on theoretical metlallurgy. XIV. Entropies # of the elements and inorganic compounds. United States Bureau of Mines Bulletin, 592, 149p.

[1961KOE/BAR]

- # Koehler, M.F., Barany, R., and Kelley, K.K. (1961) Heats and free energies of formation of ferrites and aluminates
- # of calcium, magnesium, sodium, and lithium. United States Bureau of Mines Report of Investigations, 5711, 14.

[1962BAR]

- # Barany, R. (1962) Heats and free energies of formation of some hydrated and anhydrous sodium and
- # calcium aluminum silicates. United States Bureau of Mines Report of Investigations, 6251, p.17.

[1962GRO/WES]

- # Gronvold, F., Westrum, E.F.J. (1962) Heat capacities and thermodynamic functions of iron disulfide
- # (pyrite), iron diselenide, and nickel diselenide from 5 to 350oK. The estimation of standard entropies
- # of transition metal chalcogenides. Inorganic Chemistry, 1, 36-48.

[1962LIE/STR] (GWB formatted TDB only)

- # Lietzke, M.H. & Stroughton, R.W. (1962) The calculation of activity coefficients from osmotic coefficient
- # data. Journal of Physical Chemistry, 66, 508-509.

[1962MOR]

- # Morey, G.W., Fournier, R.O., Rowe, J.J. (1962) The solubility of quartz in water in the temperature
- # interval from 25o to 300oC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 26, 1029-1043

[1962SIE

- # Siever, R. (1962) Silica solubility, 0o-200oC, and the diagenesis of siliceous sediments. Journal of
- # Geology, 70, 127-150.

[1963LIB/CHI]

- # Liberti, A., Chiantella, V., and Corigliano, F. (1963) Mononuclear hydrolysis of titanium (IV) from
- # partition equilibria. Journal of Inorganic Nuclear Chemistry, 25, 415-427.

[1963MAR/MAY]

- # Marcus, Y., and Maydan, D. (1963) Anion exchange of metal complexes. VIII. The effect of the secondary
- # cation. The zinc-chloride system. Journal of Physical Chemistry, 67, 979-983.

[1963QUI/ERA]

- # Quist, A.S., Franck, E.U., Jolley, H.R., and Marshall, W.L. (1963) Electrical conductances of aqueous solutions
- # at high temperature and pressure. I. The conductances of potassium sulfate-water solutions from 25 to 800oC
- # and at pressures up to 4000 bars. Journal of Physical Chemistry, 67, 2453-2459.

[1963WEL/KEL]

- # Weller, W.W., Kelley, K.K. (1963) Low temperature heat capacities and entropies at 298.15oK of
- # akermanite, cordierite, gehlenite, and merwinite. United States Bureau of Mines Report of
- # Investigations, 6343, p.7.

[1964DAU/DAU]

- # Dauphin, J., Dauphin, S., Chatonier, D., and Vialatte, M.-T. (1964) L'hydroxyde ferreux (3e note), Produit
- # de solubilite relatif a l/ion Fe++ et complexes ferro-chlores. Bulletin de la Societe Chimique de France. # 2588-2592

- # Kozintseva, T.N. (1964) The solubility of hydrogen sulfide in water at elevated temperatures.
- # Geochemistry International, 1, 750-756.

[1964PAN/KEL]

- # Pankratz, L.B. and Kelley, K.K. (1964) High-temperature heat contents and entropies of akermanite,
- # cordierite, gehlenite, and merwinite, United States Bureau of Mines Report of Investigations 6555, p.7.

[1964PER]

Perrin, D.D. (1964) The hydrolysis of metal ions. Part IV. Nickel (II). Journal of the Chemical

Society, 3644-3648.

[1964TUR]

- # Turriziani, R. (1964) The calcium aluminate hydrates and related compounds. In H.F.W. Taylor, Ed.
- # The Chemistry of Cements, p. 233-286. Academic Press, London, U.K.

[1964KOZ]

[1964WEI/FYF1

- # Weill, D.F., Fyfe, W.S. (1964) The solubility of guartz in h2o in the range 1000-4000 bars and
- # 400-500oc Geochimica et Cosmochimica Acta 28 1243-1255

[1965AND/BUR]

- # Anderson, G.M., Burnham, C.W. (1965) The solubility of quartz in supercritical steam. American Journal
- # of Science, 263, 494-511.

[1965AVE]

- # Aveston, J. (1965) 821. Hydrolysis of sodium silicate: Ultracentrifugation in chloride solutions.
- # Journal of the Chemical Society, 4444-4448.

[1965GAR/CHR] (PHREEQC formatted TDB only)

- # Garrels, R.M., Christ, C.L. (1965) Solutions, minerals and equilibria, Jones and Bartlett Publishers,
- # Boston, MA, USA.

[1966DEE/HOW]

- # Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. (1966) An introduction to the rock forming minerals. 1st Edition.
- # Longman Scientific and Technical, Harlow.

#[1966FAU]

- # Faurie-Mounier, M.T. (1966) Contribution · I'騁 ude du syst 鑪 e Ca Al2O3-H2O. Revue des Mat 駻 iaux de
- # Construction, 635-636, 305-312.

[1966FOU/ROW]

- # Fournier, R.O., Rowe, J.J. (1966) Estimation of underground temperatures from the silica content of
- # water from hot springs and wet-steam wells. American Journal of Science, 264, 685-697.

#[1966STR]

- # Strubel, G. (1966) Die hydrothermale Loslochkeit von conlestin im system SrSO4 NaCl-H2O. Neues
- # Jahrbuch fur Mineralogie, 1966, 99-107.

[1967BIL/ING]

- # Bilinkski, H., Ingri, N. (1967) A determination of the formation constant of SiO(OH)3-#. Acta Chemica
- # Scandinavica, 21, 2503-2510.

#[1967GUB/STE]

- # Gubeli, A.O., and Ste-Marie, J. (1967) Stabilite des complexes hydroxo et produits de solubilite des
- # hydroxydes de metaux. I. Argent et zinc. Canadian Journal of Chemistry, 45, 827-832.

[1967HOL/KLE]

- # Holm, J.L., Kleppa, O.J., Westrum, E.F. (1967) Thermodynamics of polymorphic transformations in
- # silica. Thermal properties from 5 to 1070oK and pressure-temperature stability fields for coesite and
- # stishovite. Geochimica et Cosmochimica Acta. 31. 2289-2307.

[1967KIN/BAR]

- # King, E.G., Barany, R., Weller, W.W., Pankratz, L.B. (1967) Thermodynamic properties of forsterite and#
- # serpentine. United States Bureau of Mines Report of Investigations, 6962, p.19.

[1967MAH/PAN]

- # Mah. A.D., Pankratz, L.B., Weller, W.W. & King, E.G. (1967) Thermodynamic data for cuprous and cupric
- # oxides. United States Bureau of Mines Report of Investigations, 7026, 20.

[1967WAT/STA]

- # Waterfield, C.G., and Staveley, L.A.K. (1967) Thermodynamic investigation of disorder in the hydrates of
- # disodium hydrogen phosphate. Transactions of the Faraday Society. 63. 2349-2356.

[1968ROB]

- # Roberts, M.H. (1968) Written discussion of 'Crystal structures and properties of cement hydration (hydrated
- # calcium aluminates and ferrites)' by Schweite, H.E. and Ludwig, U. Proceedings of the Fifth International
- Symposium on the Chemistry of Cement, Vol. 2, p. 67-71. October 7-11th 1968. Cement Association of Japan, ±
- Tokyo, Japan.

#[1968ROB/WAL]

- # Robie, R.A., Waldbaum, D.R. (1968) Thermodynamic properties of minerals and related substances at
- # 298.15oK (25.0oC) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures. United States

Geological Survey Bulletin, 1259, 1-256.

[1968TRU/HOS]

- # Truesdell, A.H., and Hopstetler, P.B. (1968) Dissociation constants of KSO4- from 10o-50oC. Geochimica
- # et Cosmochimica Acta, 32, 1019-1022.

[1969GAR] (GWB formatted TDB only)

- # Gardner, E.R. (1969) Osmotic coefficients of some aqueous sodium chloride solutions at high temperature.
- # Transactions of the Faraday Society, 65, 91-97.

[1969GED/HEP]

- # Gedansky, L.M., and Hepler, L.G. (1969) Thermochemistry of the aqueous manganous ion. Canadian Journal
- # of Chemistry, 47(4), 699-701.

[1969HEL]

- # Helgeson, H.C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures.
- # American Journal of Science 267, 729-804.

[1969SOR/KOS]

- # Sorai, M., Kosaki, A., Suga, H. & Seki, S. (1969) Particle size effect on the magentic and surface heat
- # capacities of Beta-Co(OH)2 and Ni(OH)2 crystals between 1.5 and 300 k. Journal of Chemical Thermodynamics.
- # 1.119-140.

[1969YEA/MAR]

- # Yeatts, L.B., and Marshall, W.L. (1969) Apparent invariance of activity coefficients of calcium sulfate at
- # constant ionic strength and temperature in the system CaSO4_Na2SO4_NaNO3-H2O to the critical temperature
- # of water. Association equilibria. Journal of Physical Chemistry, 73, 81-90.

[1970BUT/HUS]

- # Butler, J.N., Huston, R. (1970) Activity coefficients and ion pairs in the systems sodium chloride -
- # sodium bicarbonate water and sodium chloride sodium carbonate water. Journal of Physical
- # Chemistry, 74, 2976-2983.

[1970HEL/MaC]

Helgeson, H.C., MacKenzie, F.T., 1970. Silicate-sea water equilibria in the ocean system. Deep Sea # Research 17, 877-892.

[1970LIU/LIN] (GWB formatted TDB only)

- # Liu, C.-T. & Lindsay, W.T.J. (1970) Osmotic coefficients of aqueous sodium chloride solutions from 125
- # to 1300. Journal of Physical Chemistry, 74, 341-346.

[1970PAN/KIN]

- # Pankratz, L.B., King, E.G. (1970) High-temperature enthalpies and entropies of chalcopyrite and bornite.
- # United States Bureau of Mines Report of Investigations. 7435. 10p.

[1970SWE/BAE]

- # Sweeton, F.H., Baes, C.F. (1970) The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous
- # solutions at elevated temperatures. Journal of Chemical Thermodynamics, 2, 479-500.

#[1971CRE/AND]

Crerar, D.A., Anderson, G.M. (1971) Solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal # solutions. Chemical Geology, 8, 107-122.

#[1971DAV/COL1

- # Davis, J.W., and Collins, A.G. (1971) Solubility of barium and strontium sulfates in strong
- # electrolyte solutions. Environmental Science and Technology, 5, 1039-1043.

[1971MAC/GEE]

Mackenzie, F.T., Gees, R. (1971) Quartz: Synthesis at earth surface conditions. Science, 173, 533-535.

#[1971NAK]

- # Nakayama, F.S. (1971) Thermodynamic functions for the dissociation of NaHCO3^0, NaCO3-, H2CO3 and
- # HCO3-. Journal of Inorganic Nuclear Chemistry, 33, 1287-1291.

#[1971PAR/WAG]

- # Parker, V.B., Wagman, D.D., Evans, W.H. (1971) Selected values of chemical thermodynamic properties.
- # NBS Technical Note 270-6, p.119, National Bureau of Standards, Washington, DC, USA.

[1971SIL/MAR]

- # Sillen, L.G., and Martell, A.E. (1971) Stability constants of metal-ion complexes. Chemical Society, # London, UK.

#[1971STU/PRO]

- # Stull, D.R., Prophet, H. (1971) JANAF thermochemical tables. p.1141, National Bureau of Standards,
- # Washington, DC, USA.

[1972HEM/ROB]

- # Hemingway, B.S., Robie, R.A. (1972) The heat capacities at low temperatures and entropies at 298.15oK # of huntite, CaMg3(CO3)4, and artinite, Mg2(OH)2(CO3)(H2O)3. American Mineralogist, 57, 1754-1767.

[1972NIK/YER]

- # Nikolaeva, N.M., Yerenburg, A.M., and Antinina, V.A. (1972) Temperature dependence of the standard
- potential of halide complexes of gold. Izvestiya Sibirskogo Otdeleniya Akademii SSSR, Seriya #
- # Khimicheskikh, 4, 126-129,

[1972OHA]

- # O'Hare, P.A.G. (1972) Thermochemical and theoretical investigations of the sodium-oxygen system. I The
- # standard enthaloy of formation of sodium oxide (Na2O), Journal of Chemical Physics. 56, 4513-4516.

[1972ROB/HEM]

- # Robie, R.A., Hemingway, B.S. (1972) The heat capacities at low-temperature and entropies at 298.15 K
- # of nesquehonite, MgCO3.3H2O, and hydromagnesite. American Mineralogist, 57, 1768-1781.

[1972VAN/KIN]

- # Vanderzee, C.E., King, D.L. (1972) The enthalpies of solution and formation of ammonia. Journal of
- # Chemical Thermodynamics, 4, 675-683.

[1972WHI/LAN]

- # Whittemore, D.O., Langmuir, D. (1972) Standard electrode potential of Fe3+ + e- = Fe2+ from 5-35oC.
- # Journal of Chemical and Engineering Data, 17, 288-290.

[1973HAA/ROB]

- # Haas, J.L., Robie, R.A. (1973) Thermodynamic data for wustite, Fe0.947O, magnetite, Fe3O4, and
- # hematite, Fe2O3, American Geophysical Union Transactions, 54, 483.

[1973HEM/ROB]

- # Hemingway, B.S., Robie, R.A. (1973) A calorimetric determination of the standard enthalpies of
- # formation of huntite, CaMg3(CO3)4, and artinite, Mg2(OH)2CO3.3H2O. United States Geological Survey
- # Journal of Research, 1, 535-541.

[1973ROB/HEM]

- # Robie, R.A., Hemingway, B.S. (1973) The enthalpies of formation of neguehonite, MgCO3.3H2O, and
- # hydromagnesite, 5MgO.4CO2.5H2O. United States Geological Survey Journal of Research, 1, 543-547.

- # [1974GIB/SCA] (GWB formatted TDB only) # Gibbard, H.F.J., Scatchard, G., Rousseau, R.A. & Creek, J.L. (1974) Liquid-vapor equilibrium of
- aqueous sodium chloride, from 298 to 373k and from 1 to 6 mol kg-1, and related properties. Journal
- # of Chemical and Engineering Data, 19, 281-288.

[1974GRE/MOR]

- # Gregory, T.M., Moreno, E.C., Patel, J.M., and Brown, W.E. (1974) Solubility of B_Ca3(PO4)2 in the system
- # Ca(OH)2-H3PO4-H2O at 5, 15, 25, and 37oC, Journal of Research of the National Bureau of Standards A
- # Physics and Chemistry, 78A, 667-674.

[1974HEL/KIR_a]

- # Helgeson, H.C., Kirkham, D.H. (1974) 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, 1089-1198.

#[1974HEL/KIR b]

- # Helgeson, H.C., Kirkham, D.H. (1974) Theoretical predictions of the thermodynamic properties of
- # aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. II. Debye-Huckel parameters for
- # activity coefficients and relative partial molal properties. American Journal of Science, 274,

1199-1261

[1974MIL]

Mills, K.C. (1974) Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. Butterworths, # London, UK.

#[1974NOR]

North, N.A. (1974) Pressure dependence of SrSO4 solubility. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38, # 1075-1081.

[1974REA/LAN]

- # Reardon, E.J., and Langmuir, D. (1974) Thermodynamic properties of the ion pairs MqCO3 and CaCO3
- # from 10 to 50oC. American Journal of Science. 274, 599-612.

[1974RIC/BRO]

- # Richardson, D.W. & Brown, R.R. (1974) Enthalpy of formation of malachite [Cu2(CO3)(OH)2]. United States
- # Bureau of Mines Report of Investigations, 7851, 5p.

[1974SAN/SCH]

- # Santschi, P.H., Schindler, P.W. (1974) Complex formation in the ternary systems Call-H4SiO4-H2O and
- # MgII-H4SiO4-H2O. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 181-184.

#[1974SET/JOH]

- # Settle, J.L., Johnson, G.K., and Hubbard, W.N. (1974) The enthalpy of formation of dicesium monoxide
- # (Cs2O). Journal of Chemical Thermodynamics, 6, 263-269.

[1974SEW]

- # Seward, T.M. (1974) Determination of the first ionization constant of silicic acid from guartz solubility
- # in borate buffer solutions to 350oC. Geochimica et Cosmochimica Acta. 38(11), 1651-1664.

[1974STU]

Stuve, J.M. (1974) Low-temperature heat capacities of sphalerite and wurtzite. United States Bureau of # Mines Report of Investigations, 7940, 8p.

[1974VAS/VOR]

- # Vasil'ev, V.P., Vorob'ev, P.N., and Khodakovskii, I.L. (1974) Standard formation potentials at constant
- # pressure for the formation of hydroxyl complexes of titanium and the Ti4+ ion in aqueous solution. Russian
- # Journal of Inorganic Chemistry, 19, 1481-1483.

[1975KHO/YEL]

- # Khodakovskiy, I.L., and Yelkin, A.Y. (1975) Measurement of the solubility of zincite in aqueous NaOH at
- # 100, 150 and 200oC. Geochemistry International, 12(5), 127-133.

[1975REI/MCC]

- # Reichle, R.A., McCurdy, K.G., and Helper, L.G. (1975) Zinc hydroxide: Solubility product and hydroxy-complex
- # stability constants from 12.5-75oC. Canadian Journal of Chemistry, 53, 3841-3845.

[1976BAE/MES]

Baes, C.F., Mesmer, R.E. (1976) The hydrolysis of cations. John Wiley, Sons Inc., New York, NY, USA.

[1976LAR/SOL]

- # Larson, T.E., Sollo, F.W.J., McGurk, F.F. (1976) Complexes affecting the solubility of calcium
- # carbonate in water phase II. p.57, Water Resources Center Report 108, University of Illinois at
- # Urbana-Champaign, Urbana, IL, USA,

[1976SMI/MAR]

- # Smith, R.M., and Martell, A.E. (1976) Critical stability constants Volume 4: Inorganic Complexes.
- # Springer Science + Business Media, New York, NY, USA, 257p.

[1977BUS/MES]

- # Busey, R.H., Mesmer, R.E. (1977) Ionization equilibria of silicic acid and polysilicate formation in
- # aqueous sodium chloride solutions to 300oC. Inorganic Chemistry, 16, 2444-2450.

[1977FOU/ROW]

- # Fournier, R.O., Rowe, J.J. (1977) The solubility of amorphous silica in water at high temperatures
- # and pressures. American Mineralogist, 62, 1052-1056.

[1977HEM/ROB]

- # Hemingway, B.S. & Robie, R.A. (1977) Enthalpies of formation of low albite (NaAlSi3O8), gibbsite (Al(OH)3),
- # and NaAIO2; revised values for delHof,298 and delGof,298 of some aluminosilicate minerals. United States
- # Geological Survey Journal of Research, 5, 413-429.

[1977McG/HOS]

- # McGee, K.A., and Hostetler, P.B. (1977) Activity-product constants of brucite from 10o to 90oC. United
- # States Geological Survey Journal of Research, 5(2), 227-233.

[1977PER/ESS]

- # Perkins, D.I., Essene, E.J., Westrum, E.F.J., Wall, V.J. (1977) Application of new thermodynamic data
- # to grossular phase relations. Contributions to Mineralogy and Petrology, 64, 137-147.

[1977SIE/HOS]

Siebert, R.M., and Hostetler, P.B. (1977) The stability of the magnesium carbonate ion pair from 10o to 90oC. # American Journal of Science, 277, 716-734.

[1977WAL/HEL]

- # Walther, J.V., Helgeson, H.C. (1977) Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the
- # solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. American Journal of Science 277,
- # 1315-1351.

[1977WIL/BAT]

Wilhelm, E., Battino, R., Wilcock, R.J. (1977) Low-pressure solubility of gases in liquid water.

Chemical Reviews, 77, 219-262.

[1978BER/VAN]

- # Berg, R.L., Vanderzee, C.E. (1978) Thermodynamics of carbon dioxide and carbonic acid: (a) the
- # standard enthalpies of Na2CO3(s), NaHCO3(s) and CO2(g) in water at 298.15 K; (b) the standard
- # enthalpies of formation, standard gibbs energies of formation, and standard entropies of CO2(aq),
- # HCO3-(aq), CO32-(aq), NaHCO3(s), Na2CO3(s), Na2CO3.H2O(s), and Na2CO3.10H2O(s). Journal of Chemical
- # Thermodynamics, 10, 1113-1136.

[1978COX]

- # Cox, J.D. (1978) CODATA recommended key values for thermodynamics, 1977 report of the codata task group
- # on key values for thermodynamics, 1977. Journal of Chemical Thermodynamics, 10, 903-906.

[1978CUL/LAT]

- # Culberson, C.H., Latham, G., and Bates, R.G. (1978) Solubilities and activity coefficients of
- # calcium and strontium sulphates in synthetic seawater at 0.5oC and 25oC. Journal of Physical
- # Chemistry, 82, 2693-2699.

[1978HEL/DEL]

- # Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W., Bird, D.K. (1978) Summary and critique of the
- # thermodynamic properties of rock-forming minerals. American Journal of Science, 278a, 1-229.

[1978HEL/DEL_a]

Thermodynamic properties estimated using the additivity principles described in [1978HEL/DEL]

#[1978HEL/DEL b]

Composition equivalent to that described in [1978HEL/DEL]

[1978JOH/BAU]

- # Johnson, G.K., and Bauman, J.E.J. (1978) Equilibrium constants for the aquated iron(II) cation.
- # Inorganic Chemistry, 17(10), 2774-2779.

[1978ROB/HEM]

- # Robie, R.A., Hemingway, B.S., Fisher, J.R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related
- # substances at 298.15K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures. United States
- # Geological Survey Bulletin, 1452, 456.

[1979EDE/SAT]

Ederova, J. & Satava, V. (1979) Heat capacities of C3AH6, C4A\$H12 and C6A\$3H32. Thermochimica Acta, 31, 126-128.

[1979EDE/SAT_a]

- # Heat capacities of Katoite_AI (C3AH6), Monosulfate_AI (C4A\$H12) and Ettringite_AI (C6A\$3H32) (see
- # [1979EDE/SAT] are used as parents for all Katoite, AFm and AFt phases respectively, using additive principles
- # described in [1978HEL/DEL].

[1979RIC/HOL]

- # Richardson, C.K., Holland, H.D. (1979) The solubility of fluoride in hydrothermal solutions, an
- # experimental study. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43, 1313-1325.

[1979SHI/CRI]

- # Shin, P., Criss, C.M. (1979) Standard enthalpies of formation of anhydrous and aqueous magnesium
- # chloride at 298.15 K. Journal of Chemical Thermodynamics, 11, 663-666.
- # [1980BRO/BRI] (PHREEQC format TDB only)
- # Brindley, G.W., and Brown, G. (1980) Crystal structures of clay minerals and their X-Ray
- # identification. Mineralogical Society, London, UK.

[1980HEM/MON]

- # Hemley, J.J., Montoya, J.W., Marinenko, J.W., Luce, R.W. (1980) Equilibria in the system al2o3-sio2-
- # h2o and some general implications for alteration/mineralization processes. Economic Geology, 75,
- # 210-228.

[1980MAR/WAR]

- # Marshall, W.L., Warakomski, J.M. (1980) Amorphous silica solubilities II. Effect of aqueous salt
- # solutions at 25oC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, 915-924.

[1980TRE/LEB]

- # Tremaine, P.R., and LeBlanc, J.C. (1980) The solubility of nickel oxide and hydrolysis of Ni2+ in water
- # to 573K. Journal of Chemical Thermodynamics, 12, 521-538.

[1980UEM/FRA]

- # Uematsu, M., Franck, E.U. (1980) Static dielectric constant of water and steam. Journal of Physical and
- # Chemical Reference Data, 9, 1291-1304.

[1980ZHA/ZHO]

- # Zhang, F., Zhou, Z., Lou, Z. (1980) Solubility product and stability of ettringite. Proceedings of the
- # 7th International Symposium on the Chemistry of Cement, Session II, 88-93.

[1981BAE/MES]

Baes, C.F.Jr. & Mesmer, R.E. (1981) The thermodynamics of cation hydrolysis. American Journal of Science,

281, 935-962.

- #[1981DRU]
- # Drummond, S.E. (1981) Boiling and mixing of hydrothermal fluids chemical effects on mineral
- # precipitation. Ph.D. Pennsylvania State University, University Park, PA, USA.

[1981ELI/ELI]

- # Eliezer, I., Eliezer, N., Howald, R.A., Viswanadham, P. (1981) Thermodynamic properties
- # of calcium aluminates. Journal of Physical Chemistry, 85, 2835-2838.

[1981SJO/NOR]

- # Sjoberg, S., Nordin, A., Ingri, N. (1981) Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and
- # aluminium(III) in aqueous solution ii. Formation constants for the monosilicate ions SiO(OH)3- and
- # SiO2(OH)2²-. A precision study at 25oC in a simplified seawater medium. Marine Chemistry, 10, 521-532.

[1981TUR/WHI]

- # Turner, D.R., Whitfield, M., Dickson, A.G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components
- # in freshwater and seawater at 25oC and 1 atm pressure#. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45, 855-881.

[1982BAR/McC]

- # Barbero, J.A., McCurdy, K.G., Tremaine, P.R. (1982) Apparent molal heat capacities and volumes of
- # aqueous hydrogen sulfide and sodium hydrogen sulfide near 25oC. The temperature dependence of h2s
- # ionization. Canadian Journal of Chemistry, 60, 1872-1880.

[1982CHE/MAR]

[1982MAJ/STU]

Chen, C.-T., A., Marshall, W.L. (1982) Amorphous silica solubilities iv. Behavior in pure water and

Majer, V., Stulik, K. (1982) A study of the stability of alkaline-earth metal complexes with fluoride

- # aqueous sodium chloride, sodium sulfate, magnesium chloride, and magnesium sulfate solutions up to
- # 350oC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, 279-287.

and chloride ions at various temperatures by potentiometry with ion-selective electrodes. Talanta, 29,
 # 145-148.

[1982PLU/BUS]

- # Plummer, L.N., Busenberg, E. (1982) The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO2-H2O
- # solutions between 0 and 90oC, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO3-CO2-H2O.
- # Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, 1011-1040.

[1982PLU/BUS_a]

- # Gibbs free energies and enthalpies were corrected to be consistent with updated values of Gibbs free
- # energies of Ca+2 and CO3-2 [1988SHO/HEL] together with the solubilities of calcite and aragonite
- # reported in [1982PLU/BUS].

[1982WAG/EVA]

- # Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L.,
- # 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, p.392.
- # NOTE: Data compiled from earlier NBS reports published by the same authors.

[1983ARN/GUN]

- # Arnorsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H. (1983) The chemistry of geothermal waters in iceland.
- # Ii. Mineral equilibria and independent variable controlling water compositions. Geochimica et
- # Cosmochimica Acta, 47, 547-566.

[1983BOW/HEL]

- # Bowers, T.S. & Helgeson, H.C. (1983) Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of
- # nonideal mixing in the system h2o-co2 Nacl on phase relations in geologic systems: Equation of state
- # for H2O-CO2_NaCl fluids at high pressures and temperatures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47,
- # 1247-1275.

[1983LEV/KAM]

- # Levelt-Sengers, J.M.H., Kamgar-Parsi, B., Balfour, F.W., Sengers, J.V. (1983) Thermodynamic properties
- # of steam in the critical region. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 12, 1-28.

[1983PIT]

- # Pitzer, K.S. (1983) Dielectric constant of water at very high temperature and pressure. Proceedings of
- # the National Academy of Sciences USA, 80, 4575-4576.

[1983SJO/HAG]

- # Sjoberg, S., Hagglund, Y., Nordin, A., 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 Na(Cl) at 25oC. Marine Chemistry, 13, 35-44.

[1983WAL/ORV]

- # Walther, J.V., Orville, P.M. (1983) The extraction-guench technique for determination of the
- # thermodynamic properties of solute complexes: Application to quartz solubility in fluid mixtures.
- # American Mineralogist, 68, 731-741.

[1984BUS/PLU]

- # Busenberg, E., Plummer, L.N., Parker, V.B. (1984) The solubility of strontianite (SrCO3) in CO2-H2O
- # solutions between 2 and 91oC, the association constants of SrHCO3+(aq) and SrCO3⁴0(aq) between 5 and
- # 80oc, and an evaluation of the thermodynamic properties of Sr2+(aq) and SrCO3(cr) at 25oC and 1 atm
- # total pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 2021-2035.

[1984HAA/GAL]

- # Haar, L., Gallagher, J.S., 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. Hemisphere
- # Publishing Corporation, Washington, DC, USA.

[1984OLO/OSH]

- # Olofsson, G., Oshodi, A.A., Qvarnstrom, E., Wadso, I. (1985) Calorimetric measurements on slightly
- # soluble gases in water. Enthalpies of solution of helium, argon, krypton, xenon, methane, ethane,
- # propane, 1-butane, and oxygen at 288.15, 298.15 and 308.15 K. Journal of Chemical Thermodynamics, 16,
- # 1041-1052.

[1984ROB/HAS]

Robie, R.A., Haselton, H.T.J., Hemingway, B.S. (1984) Heat capacities and entropies of rhodochrosite

(MnCO3) and siderite (FeCO3) between 5 and 600 K. American Mineralogist, 69, 349-357.

[1985ALL]

- # Allakhverdov, G.R. (1985) Calculation of the formation constants of singly charged complex ions
- # of bivalent metals in solutions. Russian Journal of Physical Chemistry, 59, 39-41.

[1985BAB/MAT]

- # Babushkin, V.I., Matveyev, G.M., Mchedlov-Petrossyan, O.P. (1985) Thermodynamics of silicates.
- # Springer-Verlag, Berlin, Germany.

[1985BAR/PAR]

- # Bard, A.J., Parsons, R., and Jordan, J. (1985) Standard potentials in aqueous solution. IUPAC. Marcel Dekker,
- # New York, NY, USA,

[1985HEL]

- # Helgeson, H.C. (1985) Errata II. Thermodynamics of minerals, reactions, and aqueous solutions at high
- # pressures and temperatures: American Journal of Science 285, 845-855.

[1985OHA/BAS]

- # O'Hare, P.A.G., Basile, L., Appelman, E.H. (1985) Thermochemistry of inorganic sulfur compounds V.
- # Peroxymonosulfate revisted: Standard molar enthalpies of formation of KHSO5.H2O(cr), KHSO5(cr), and
- # HSO5-(aq). Journal of Chemical Thermodynamics, 17, 473-485.

[1985SIM/BUS]

- # Simonson, J.M., Busey, R.H., and Mesmer, R.E. (1985) Enthalpioes of dilution of aqueous calcium chloride
- # to low molalites at high temperatures. Journal of Physical Chemistry, 89, 557-560.

[1985WOO/CRE]

- # Wood, S.A., and Crerar, D.A. (1985) A numerical method for obtaining multiple linear regression parameters
- # with physically realistic signs and magnitudes: Applications to the determination of equilibrium constraints
- # from solubility data. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 165-172.

[1986BUS/PLU]

- # Busenberg, E., and Plummer, L.N. (1986) The solubility of BaCO3(cr) (witherite) in CO2-H2O solutions
- # between 0 and 90oC, evaluation of the association constants of BaHCO3+(aq) and BaCO3^0(aq) between 5
- # and 80oC, and a preliminary evaluation of the thermodynamic properties of Ba2+(aq). Geochimica et
- # Cosmochimica Acta, 50, 2225-2233.

[1986DIR]

- # Dirkse, T.P. (1986) Copper, silver, gold, and zinc, cadmium, mercury oxides and hydroxides.
- # International Union of Pure and Applied Chemistry Solubility Data Series 23, 360p. Pergamon Press,
- # Oxford, UK.

[1986KAM/EZH]

- # Kamnev, A.A., Ezhov, B.B., Malandin, O.G., and Vasey, A.V. (1986) Investigation of the solution process
- # of goethite (alpha-FeOOH) in alkaline solutions. Zhurnal Prikladnoi Khimii (Russian Journal of Applied
- # Chemistry), 59, 1560-1564.
- # [1986MEI/GRO]
- # Meisingset, K.K., and Gronvold, F. (1986) Thermodynamic properties and phase transitions of salt hydrates
- # between 270 and 400 K IV. CaCl2.6H2O, CaCl2.4H2O, CaCl2.2H2O, and FeCl3.6H2O. Journal of Chemical
- # Thermodynamics, 18, 159-173.

[1986PRI/TAS]

- # Price, J.S., Tasker, I.R., Appelman, E.H., O'Hare, P.A.G. (1986) Thermochemistry of inorganic sulfur
- # compounds IX. Molar heat capacity of KHSO5(cr) from 5 to 300 K, and the partial molar entropy of
- # HSO5-(aq). Journal of Chemical Thermodynamics, 18, 923-930.

[1986RUA/SEW]

[1986SEW/RUA]

[1986TUR]

Ruaya, J.R., and Seward, T.M. (1986) The stability of chlorozinc(II) complexes in hydrothermal solutions # up to 350oC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 1539-1550.

Turriziani, R. (1986) Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro,

Seward, T.M., Ruaya, J.R. (1986) personal communication (as listed in [1997SVE/SHO]).

Brazil, 22-27th September. Secretaria de CIQC, p.388.

[1986YIS/RUI]

- # Yishin, Z., Ruiyang, A., and Chen, Y. (1986) Determination of the solubility of Fe2O3 in dilute aqueous
- # solutions at 300oC and 10 MPa. Scientia Sinica Series B. 29, 1221-1232.

#[1987BOU/BAR]

- # Bourcier, W.L., and Barnes, H.L. (1987) Ore solution chemistry VII. Stabilities of chloride and bisulfide
- # complexes of zinc to 350oC. Economic Geology, 82(1839-1863).

[1987GAR/PAR]

- # Garvin, D., Parker, V.B., White, H.J. (1987) CODATA thermodynamic tables, Selections for some
- # compounds of calcium and related mixtures: A prototype set of tables. Springer Verlag, Berlin, Germany.

#[1987REA/ARM]

- # Reardon, E.J., and Armstrong, D.K. (1987) Celestite (SrSO4(s)) solubility in water, seawater and
- # NaCl solution. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51(1), 63-72.

[1988BER]

- # Berman, R.G. (1988) Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system Na2O_K2O_CaO-
- # MgO FeO Fe2O3 Al2O3-SiO2-TiO2-H2O-CO2, Journal of Petrology, 29, 445-522,

[1988OFL/HEL]

- # Oelkers, E.H., Helgeson, H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of
- # aqueous species at high pressures and temperatures. Dissociation constants for supercritical alkali
- metal halides at temperatures from 400o to 800oC and pressures from 500 to 4000 bars. Journal of
- # Physical Chemistry, 92, 1631-1639.

#[1988PLY/BEL]

- # Plyasunov, A.V., Belonozhko, A.B., Ivanov, I.P., and Khodakovskiy, I.L. (1988) Solubility of zinc
- # oxide in alkaline solutions at 200-350oC under saturated steam pressure. Geochemistry International, # 25 77-85

[1988SHO/HEL]

- # Shock, E.L., 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 5kb and 1000degC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 2009-2036.

#[1988STO]

- # Stoessell, R.K. (1988) 25oC and 1 atm dissolution experiments of sepiolite and kerolite. Geochimica et
- # Cosmochimica Acta, 52, 365-374.

[1988WHE/CAR]

- # Wheat, C.G., and Carpenter, R. (1988) MnCI+ and MnSO40 association constnats at 170oC, Journal of
- # Solution Chemistry, 17, 467-480.

#[1989CAP/MEN]

- # Capmas, A., and Menetrier-Sorrentino, D. (1989) The effect of temperature of the hydration of calcium
- # aluminate cement. Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories, p.
- # 1157-1170, Anaheim, CA, USA.

[1989ROB/RUS]

- # Robie, R.A., Russell-Robinson, S., Hemingway, B.S. (1989) Heat capacities and entropies from 8 to
- 1000 k of langbeinite (K2Mg2(SO4)3), anhydrite (CaSO4) and of gypsum (CaSO4.2H2O) to 325 k.
- # Thermochimica Acta, 139, 67-81.

[1989SHO/HEL]

- # Shock, E.L., Helgeson, H.C., 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.

[1989WIL/SEW]

- # Williams-Jones, A.E., and Seward, T.M. (1989) The stability of calcium chloride ion pairs in aqueous
- # solutions at temperatures between 100 and 360oC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53, 313-318.

[1990HEI/SEW]

Heinrich, C.A., and Seward, T.M. (1990) A spectrophotometric study of aqueous iron (II) chloride

complexing from 25 to 200oC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54, 2207-2221.

[1990.IOH]

- # Johnson, J.W., Personal calculation, Earth Sciences Dept., Lawrence Livermore National Lab., Livermore,
- # CA, USA, Parameters given provide smooth metastable extrapolation of one-bar steam properties predicted
- # by the Haar et al. [1984HAA/GAL] equation of state to temperatures < the saturation temperature
- # (99.632 deg C).

[1990SHO/HEL]

- # Shock, E.L., 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.

[1990SVE]

- # Sverjensky, D.A. (1990) Thermodynamic properties of aqueous inorganic metal complexes. Geochimica et
- # Cosmochimica Acta, cited as being in preparation, (ref. 5 in SPRONS92.dat).

#[1991ATK/HEA]

- # Atkinson, A., Hearne, J.A., and Knights, C.F. (1991) Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of
- # CaO-SiO2-H2O gels at 80 oC. Department of the Environment (UK) HMIP Report, DoE/HMIP/RR/91/O45, 16p.

#[1991ATK/MAC]

- # Atkins, M., Macphee, D.E., Kindness, A. & Glasser, F.P. (1991) Solubility properties of ternary and
- # guaternary compounds in the CaO Al2O3-SO3-H2O system. Cement and Concrete Research, 21, 991-998.

[1991SVE/HEM]

- # Sverjensky, D.A., Hemley, J.J., D'Angelo, W.M. (1991) Thermodynamic assessment of hydrothermal alkali
- # feldspar-mica Aluminosilicate equilibria. Geochimica et Cosmochimica Acta. 55. 989-1004.
- # NOTE: Standard molal Gibbs free energy and enthalpy of formation and third law entropy (muscovite),
- # adjusted from [1978HEL/DEL] values according to recommendations by [1991SVE/HEM]

[1991.IOH/NOR]

- Johnson, J.W., 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,

541-648

- # [1992ATK/BEN]
- # Atkins, M., Bennett, D.G., Dawes, A.C., Glasser, F.P., Kindness, A., and Read, D. (1992) A
- # thermodynamic model for blended cements, HMIP Report DoE/HMIP/RR/92/005, Department of the
- # Environment, UK, 178p.

[1992ATK/GLA]

- # Atkins, M., Glasser, F.P. & Kindness, A. (1992) Cement hydrate phases: Solubility at 25oc. Cement
- # and Concrete Research, 22, 241-246.

[1992BEN/REA]

- # Bennett, D.G., Read, D., Atkins, M., and Glasser, F.P. (1992) A thermodynamic model for blended cements.
- # II: Cement hydrate phases; thermodynamic values and modelling studies. Journal of Nuclear Materials, 190,

315-325.

- # [1992DAM/ATK]
- # Damidot, D., Atkins, M., Kindness, A., and Glasser, F.P. (1992) Sulfphate attack on concrete: Limits of
- # the AFt stability domain. Cement and Concrete Research. 22(2-3), 229-234.

[1992FEI/HEM]

- # Fein, J.B., Hemley, J.J., d'Angelo, W.M., Komninou, A., and Sverjensky, D.A. (1992) Experimental study of
- # iron-chloride complexing in hydrothermal fluids. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56, 3179-3190.

[1992GIL/OSC]

[1992GRE/FUG]

- # Gillespie, S.E., Oscarson, J.L., Chen, X., Izatt, R.M., and Pando, C. (1992) Thermodynamic quantities for
- # the interaction of CI- with Mg2+, Ca2+ and H+ in aqueous soluion from 250 to 325oC. Journal of Solution # Chemistry, 21(8), 761-788.

Forest, I. (1992) Chemical thermodynamics of Uranium. NEA/OECD, OECD Publications, Paris, France.

Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H.,

[1992JAP/GLA]

- # Jappy, T.G., and Glasser, F.P. (1992) Synthesis and stability of silica-substitued hydrogarnet
- # Ca3Al2Si3-XO12-4X(OH)4X. Advances in Cement Research, 4(1), 1-8.

[1992JOH/OEL]

- # Johnson, J.W., Oelkers, E.H., 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.

[1992SHO/OEL]

- # Shock, E.L., Oelkers, E.H., Johnson, J.W., Sverjensky, D.A., and Helgeson, H.C. (1992) Calculation of the
- # thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures. Journal of the Chemical
- # Society Faraday Transactions, 88(6), 803-826.

[1992WOL]

- # Wolery, T.J. (1992) EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations:
- # Theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0). Lawrence Livermore National
- # Laboratory Report, UCRL-MA-110662 PT III, Livermore, CA, USA.

[1992ZIE/JON]

- # Ziemniak, S.E., Jones, M.E., and Combs, K.E.S. (1992) Zinc (II) oxide solubility and phase behavior in aqueous
- # sodium phosphate solutions at elevated temperatures. Journal of Solution Chemistry, 21, 1153-1176.

[1993ANO/ESS]

- # Anovitz, L.M., Essene, E.J., Metz, G.W., Bohlen, S.R., Westrum, E.F.J., and Hemingway, B.S. (1993) Heat
- # capacity and phase equilibria of almandine, Fe3Al2Si3O12. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 4191-4204.

#[1993BAR]

Barin, I. (1993) Thermochemical data of pure substances (2nd Ed.) Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1739p.

[1993MIL/CVI]

- # Mills, I., Cvitas, T., Homann, K., Kallay, N., and Kuchitsu, K. (1993) Quantities units and symbols in physical
- # chemistry (2nd ed.). International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Blackwell Science Ltd., Oxford,
- # UK, 167p.

[1993PAL/HYD]

Palmer, D.A., and Hyde, K.E. (1993) An experimental determination of ferrous chloride and acetate complexation
 in aqueous solution to 300oC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 1393-1408.

[1993SAC/SEY]

- # Saccocia, P.J., Seyfried, W.E.J. (1993) A resolution of discrepant thermodynamic properties for
- # chamosite retrieved from experimental and empirical techniques. American Mineralogist, 78, 607-611.
- # NOTE: Standard molal Gibbs free energy and enthalpy of [1993SAC/SEY] are consistent with the
- # [1978HEL/DEL] database. The nomenclature for trioctahedral chlorites adopted by the authors requires
- # that the terms chamosite, daphnite and 14A-daphnite all refer to Fe5Al2Si3O10(OH)8 and are synonymous.

[1993SEM/BYC]

- # Semenov, Y.V., Bychkov, A.M., Krestina, N.V. & Khodakovsky, I.L. Thermodynamic properties of Cs-silicates
- # and _Aluminosilicates. Proceedings of the Fourth International Conference on the Chemistry and Migration
- # Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere. Charleston, SC, USA, 1993, Verlag, Munchen,
- # Germany, pp. 63-69.

[1993XIE/WAL]

- # Xie, Z., and Walther, J.V. (1993) Quartz solubilities in NaCl solutions with and without wollastonite at
- # elevated temperatures and pressures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 1947-1955.

[1993ZIE/JON]

- # Ziemniak, S.E., Jones, M.E., and Combs, K.E.S. (1993) Solubility behavior of titanium(IV) oxide in alkaline
- # media at elevated temperatures. Journal of Solution Chemistry, 22(7), 601-623.

[1994ATK/GLA]

- # Atkins, M., Glasser, F.P., Moroni, L.P., Jack, J.J. (1994) Thermodynamic modelling of blended cements
- # at elevated temperature (50-90oC). Department of the Environment (UK) HMIP report, DoE/HMIP/RR/94.011,
- # London, UK, 193p.

[1994DAM/STR]

Damidot, D., Stronach, S., Kindness, A., Atkins, M., and Glasser, F.P. (1994) Thermodynamic investigation of

the CaO_Al2O3_CaCO3-H2O closed system at 25oC and the influence of Na2O. Cement and Concrete # Research, 24(3), 563-572.

[1994GU/GAM]

- # 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, 3545-3560.

[1994MAN]

- # Manning, C.E. (1994) The solubility of quartz in H2O in the lower crust and upper-mantle. Geochimica et
- # Cosmochimica Acta, 58, 4831-4839.

[1994QUI/MAJ]

- # Quillin, K.C., Majumdar, A.J. (1994) Phase equilibra in the CaO_Al2O3-SiO2-H2O system at 5oC, 20oC and
- # 38oC. Advances in Cement Research, 6(22), 47-56.

[1994WAR/REA]

Warren, C.J. & Reardon, E.J. (1994) The solubility of ettringite at 25oc. Cement and Concrete Research, 24, 1515-1524.

[1995OEL/HEL]

- # Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., Shock, E.L., Sveriensky, 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 1000oC. Journal of Physical and
- # Initiality, and gades at presence 1 to been bars and temperatures 20 to roboble, beamailer mysical at # Chemical Reference Data, 24, 1401-1560.

[1995PAR]

- # Parker, V.B. (1995) Thermodynamic properties of aqueous Ba2+ ion and the key compounds of barium. Journal
- # of Physical and Chemical Reference Data, 24, 1023-1036.

[1995PAR_a]

Updated to be consistent with the thermodynamic properties of Ba+2 as reported in [1995PAR].

[1995POK/HEL]

- # Pokrovskii, V.A., Helgeson, H.C. (1995) Thermodynamic properties of aqueous species and the
- # solubilities of minerals at high pressures and temperatures: The system Al2O3-H2O NaCl. American
- # Journal of Science, 295, 1255-1342.

[1995POK/SCH]

- # Pokrovski, G.S., Schott, J., Sergeyev, A.S. (1995) Experimental determination of the stability
- # constants of NaSO4- and NaB(OH)4 in hydrothermal solutions using a new high-temperature sodium-
- # selective glass electrode implications for boron isotopic fractionation. Chemical Geology, 124,
- # 253-265.

[1995ROB/HEM]

- # Robie, R.A., Hemingway, B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at
- # 298.15 K and 1 bar (10⁴⁵ pascals) pressure and at higher temperatures. United States Geological Survey
- # Bulletin, 2131, p.461.

[1995ZIE/JON]

- # Ziemniak, S.E., Jones, M.E., Combs, K.E.S. (1995) Magnetite solubility and phase stability in alkaline
- # media at elevated temperatures. Journal of Solution Chemistry, 24, 837-877.

#[1996BET]

Bethke, C.M. (1996) Geochemical reaction modeling. Oxford University Press, New York, NY, USA. p.397.

[1996BRO/DRU]

- # Brown, P.L., Drummond, S.E.J., and Palmer, D.A. (1996) Hydrolysis of magnesium (II) at elevated
- # temperatures. Journal of the Chemical Society Dalton Transactions, 3071-3075.

[1996KIS/NAV]

- # Kiseleva, I.A., Navtrosky, A., Belitsky, I.A. & Fursenko, B.A. (1996) Thermochemistry and phase
- # equilibria in calcium zeolites. American Mineralogist, 81, 658-667.

[1996KUM/NIS]

Kuma, K., Nishioka, J., and Matsunaga, K. (1996) Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater:
 # The influence of pH and natural organic chelators. Limnology and Oceanography, 41(3), 396-407.

[1996STR]

- # Stronach, S.A., 1996. Thermodynamic modelling and phase relations of cementitious systems, Department
- # of Chemistry. University of Aberdeen, Aberdeen, Scotland, 224p.

#[1997GUR/BER]

- Gurvich, L.V., Bergman, G.A., Gorkhov, L.N., Iorish, V.S., Leonidov, V.Y. & Yungman, V.S. (1997) #
- # Thermodynamic properties of alkali metal hydroxides. Part ii. Potassium, rubidium, and cesium
- # hydroxides. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 26, 1031-1110.

[1997PAL/WES]

- # Palmer, D.A., Wesolowski, D.J. (1997) Potentiometric measurements of the first hydrolysis quotient of
- # magnesium(II) to 250oC and 5 molal joint strength (NaCl). Journal of Solution Chemistry. 26, 217-232.

#[1997POK/HEL a]

- # Pokrovskii, V.A., Helgeson, H.C. (1997a) Calculation of the standard partial molal thermodynamic
- properties of KCI^0 and activity coefficients of aqueous KCI at temperatures and pressures to 1000 oC #
- and 5 kbar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61, 2175-2183.

[1997POK/HEL_b]

- # Pokrovskii, V.A., Helgeson, H.C. (1997b) Thermodynamic properties of aqueous species and the
- # solubilities of minerals at high pressures and temperatures: The system Al2O3-H2O KOH, Chemical
- # Geology, 137, 221-242.

[1997RIM]

- # Rimstidt, J.D. (1997) Quartz solubility at low temperatures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61, # 2553-2558.
- #[1997RIM a]
- # Gibbs free energy updated as a consequence of changing thermodynamic properties of SiO2(ag) recommended # by [1997RIM].

[1997SHO/SAS]

- # Shock, E.L., Sassani, D.C., Willis, M., 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, 907-950.

[1997SVE/SHO]

- # Sverjensky, D.A., Shock, E.L., Helgeson, H.C. (1997) Prediction of the thermodynamic properties of
- # aqueous metal complexes to 1000 C and 5 kb. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61, 1359-1412.

[1997TAG/ZOT]

- # Tagirov, B.R., Zotov, A.V., Akinfiev, N.N. (1997) Experimental study of dissociation of hcl from 350
- to 500 oC from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of hcl(ag). Geochimica et Cosmochimica Acta, #
- # 61.4267-4280.

[1998BIR/GLA]

- # Birnin-Yauri, U.A., Glasser, F.P. (1998) Friedel's salt, Ca2Al(OH)6(CI,OH)O6:5H2O: Its solid solutions
- # and their role in chloride binding. Cement and Concrete Research, 28, 1713-1724.

[1998CAP/HEF]

- # Capewell, S.G., Hefter, G., May, P.M. (1998) Potentiometric investigation of the weak association of
- # sodium and carbonate ions at 25oC. Journal of Solution Chemistry, 27, 868-877.

[1998CHA]

- # Chase, M.W.J. (1998) NIST-JANAF thermochemical tables (4th ed.) part 1, AI-Co. Journal of Physical and
- # Chemical Reference Data, Monograph 9, p.1951.

[1998GHO/KIS]

- # Ghorab, H.Y., Kishar, E.A. & Abou Elfetouh, S.H. (1998) Studies on the stability of the calcium
- # sulfoaluminate hydrates, part iii: The monophases. Cement and Concrete Research, 28, 763-771.

[1999ART/SAS]

- # Arthur, R.C., Sasamoto, H., Shibata, M., Yui, M., Neyama, A. (1999) Development of thermodynamic databases
- for geochemical calculations. Japan Nuclear Cycle Research Report, JNC TN8400 99-079, p.287. Tokai, Ibaraki,
- # Japan

[1999DIA/SCH]

- Diakonov, I.I., Schott, J., Martin, F., Harrichoury, J.-C., and Escalier, J. (1999) Iron(III) solubility and ±
- speciation in aqueous solutions. Experimental study of the modelling: Part 1. Hematite solubility from 60 to
- 300oC in NaOH-NaCl solutions and thermodynamic properties of Fe(OH)4-(aq). Geochimica et Cosmochimica # Acta, 63(15), 2247-2261

[1999GLA/TYR]

- # Glasser, F.P., Tyrer, M., Quillin, K., Ross, D., Pedersen, J., Goldthorpe, K., Bennett, D., Atkins, # M. (1999) The chemistry of blended cement and backfills intended for use in radioactive waste disposal.
- # p.333. Environment Agency, Bristol, UK.

[1999LIU/MIL]

- # Liu, X., and Millero, F.J. (1999) The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions Geochimica et
- # Cosmochimica Acta, 63, 3487-3497.

[1999PAR/APP]

- Parkurst, D.L., and Appelo, C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2)- A computer program for speciation. #
- batch-reaction, one-dimesnional transport, and inverse geochemical calculations. Water Resources Invesitagations
- # Report 99-4259, United States Geological Survery, Denver, CO, USA, 312p.

[1999PER/PAL]

- # Perkins, R.B. & Palmer, C.D. (1999) Solubility of ettringite (Ca6IAI(OH)612(SO4)3#26H2O) at 5-75oC.
- # Geochimica et Cosmochimica Acta, 13/14, 1969-1980.

[1999REF/BON]

- # Refait, P., Bon, C., Simon, L., Bourrie, G., Trolard, F., Bessiere, J., and Genin, J.-M.R. (1999) Chemical
- # composition and Gibbs standard free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphate green rust and
- # Fe(II) hydroxide. Clay Minerals, 34, 499-510.

[1999SER/SUL]

- # Sergeeva, E.I., Suleimenov, O.M., and Evstigneev, A.V. (1999) Solubility of hematite, Fe2O3 (cr,a) at 200oC
- # and the standard entropy of Fe3+ ion in aqueous solution. Geochemistry International, 37, 1097-1107.

[2000COU]

- # Courault, A.-C. (2000) Simulation experimentale des C-S-H dans les betons modernes: Etude de la composition
- # et des proprietes a l'equilibre dans des milieux complexes. Laboratoire de Recherches sur la Reactivite des
- # Solides, Ph.D., p. 212. Universite de Bourgogne, Dijon, France.'

[2000GUN/ARN]

- # Gunnarsson, I., Arnorsson, S. (2000) Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of
- # H4SiO4⁰ in the range of 0o to 350oC at psat. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64, 2295-2307.

[2000NEW/MAN]

- # Newton, R.C., and Manning, C.E. (2000) Quartz solubility in H2O NaCl and H2O-CO2 solutions at deep
- # crust-upper mantle pressures and temperatures: 2-15 kbar and 500-900oC. Geochimica et Cosmochimica Acta.
- # 64(17), 2993-3005.

[2000ZHA]

- # Zhang, M. (2000) Incorporation of oxyanionic b, cr, mo, and se into hydrocalumite and ettringite:
- # Application to cementitious systems. Ph.D. University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.

[2001ARM/GUN]

- # Armbruster, T., Gunter, M.E. (2001) Crystal structures of natural zeolites. p.1-67. In Bish, D.L.,
- # Ming, D.W., (Eds.) Natural zeolites; Occurrence, properties, applications. Reviews in mineralogy and
- # geochemistry, 45, The Mineralogical Society of America, Washington, DC, USA.

[2001CHI/APP]

Canada.

[2001KNA/DIB]

- # Chipera, S.J., Apps, J.A. (2001) Geochemical stability of natural zeolites. p. 117-161. In Bish, D.L.,
- # Ming, D.W., (Eds.) Natural zeolites: Occurrence, properties, applications, Reviews in mineralogy and
- # geochemistry, 45, The Mineralogical Society of America, Washington, DC, USA.

#[2001HOB]

Hobbs, M.Y. (2001) Solubilities and ion exchange properties of solid solutions between the OH, CI and # CO3 end members of the monocalcium aluminate hydrates. Ph.D. University of Waterloo, Waterloo, Ontario,

Knauss, K.G., Dibley, M.J., Bourcier, W.L. & Shaw, H.F. (2001) Ti(iv) hydrolysis constants derived from

rutile solubility measurements made from 100 to 300oc. Applied Geochemistry, 16, 1115-1128.

[2003PER/HEF]

- # Perera, W.N., and Hefter, G. (2003) Mononuclear cyano- and hydroxo- complexes of iron(III). Inorganic
- # Chemistry, 42, 5917-5923.

[2004BAU/KEL]

- # 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, 34, 341-348.

[2004BOT/BRO]

- # Bothe, J.V., Brown, P.W. (2004) Phreeqc modeling of Friedel's Salt equilibria at 23 +/- 1 oC. Cement
- # and Concrete Research, 34, 1057-1063.

[2004EVA]

- # Thermodynamic properties of Lizardite based on Chrysotile as described in Evans, W.E. (2004) The serpentine
- # multisystem revisited: Chrysotile is metastable. International Geology Review, 46, 479-506.

[2004FRE/VOI]

- # Frever, D., Voigt, W. (2004) The measurement of sulfate mineral solubilities in the Na K Ca-CI-SO4-H2O
- # system at temperatures of 100, 150 and 200oC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(2), 307-318.

[2004MAC/BAR]

- # Macphee, D.E. & Barnett, S.J. (2004) Solution properties of solids in the ettringite-thaumasite solid solution
- # series. Cement and Concrete Research, 34, 1591-1598.

[2005ALL/NAV]

- # Allada, R.K., Navrotsky, A., and Boerio-Goates, J. (2005) Thermochemistry of hydrotalcite-like phases in the
- # MgO_Al2O3-CO2-H2O system: A determination of enthalpy, entropy and free energy. American Mineralogist, 90, # 329-335.

[2005ALL/NAV_a]

- # Hydrotalcite-like phase of stoichiometry Mg0.74Al0.26(OH)2(CO3)0.13(H2O)0.39 reported by [2005ALL/NAV]
- # used as a parent to estimate entropies, heat capacities and, as necessary, molar volumes for all hydrotalcite
- # phases using additive principles described in [1978HEL/DEL].

[2005ART/SAS]

- # Arthur, R.C., Sasamoto, H., Oda, C., Honda, A., Shibata, M., Yoshida, Y., Yui, M. (2005) Development
- # of thermodynamic databases for hyperalkaline, argillaceous systems. Japanese Nuclear Cycle Research
- # Report, JNC TN8400 2005-010, Tokai, Ibaraki, Japan.

[2005GAM/BUG]

- # Gamsjager, H., Bugajski, J., Gajda, T., Lemire, R.J. & Preis, W. (2005) Chemical thermodynamics of nickel.
- # Pp. 617. OECD Nuclear Energy Agency, Issy-les-Moulineaux, France.

[2005KLE/AHR]

Klemme, S., and Ahrens, M. (2005) Low-temperature heat capacity of magnesioferrite (MgFe2O4). Physics and Chemistry of Minerals, 32, 374-378.

[2006CRE/DeS]

- # Crea, F., De Stefano, C., Gianguzza, A., Piazzese, D., Sammartano, S. (2006) Protonation of carbonate
- # in aqueous tetraalkylammonium salts at 25oC. Talanta, 68, 1102-1112.

[2006LOT/WIN]

- # Lothenbach, B., Winnefeld, F. (2006) Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement.
- # Cement and Concrete Research, 36, 209-226.

[2007BEN/PAL]

- # Benezeth, P., Palmer, D.A., Anovitz, L.M., and Horita, J. (2007) Dawsonite synthesis and reevaluation
- # of its thermodynamic properties from solubility measurements: Implications for mineral trapping of CO2.
- # Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(18), 4438-4455.

[2007MAT/LOT]

- # Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P. (2007) Thermodynamic properties of Portland cement
- # hydrates in the system CaO_Al2O3-SiO2_CaSO4_CaCO3-H2O. Cement and Concrete Research, 37,
- # 1379-1410.

[2007STE]

Stefansson, A. (2007) Iron (III) hydrolysis and solubility at 25oC. Environmental Science and Technology,

()/ -

41(17), 6117-6123.

[2007WOL/JOV a]

- # Ripidolite treated as an ideal solid solution between Daphnite and Clinochlore end-member components as
- # described in Wolery, T.J., Jove-Colon, C.F. (2007) Qualification of thermodynamic data for geochemical
- # modeling of mineral-water interactions in dilute systems. Sandia National Laboratories Report, Las Vegas, NV, # LISA

00A.

[2008LOT/MAT]

- # Lothenbach, B., Matschei, T., Moschner, G., Glasser, F.P. (2008) Thermodynamic modelling of the effect
- # of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. Cement and Concrete Research, 38, 1-18.

[2008LOT/MAT_a]

Using methods described in the Appendix of [2008LOT/MAT].

[2008MOS/LOT]

- # M chner, G., Lothenbach, B., Rose, J., Ulrich, A., Figi, R., Kretzschmar, R. (2008). Solubility of
- # Fe-ettringite (Ca6[Fe(OH)6]2(SO4)3.26H2O). Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 1-18.

[2008SCH/LOT]

- # Schmidt, T., Lothenbach, B., Romer, M., Scrivener, K.L., Rentsch, D., and Figi, R. (2008) A thermodynamic
- # and experimental study of the conditions of thaumasite formation. Cement and Concrete Research, 38, 337-349.

[2008XIO]

- # Xiong, Y. (2008) Thermodynamic properties of brucite determined by solubility studies and their significance
- # to nuclear waste isolation. Aquatic Geochemistry, 14, 223-228.

[2009HON/MAS]

- # Honda, A., Masuda, K., Nakanishi, H., Fujita, H., 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.

[2009SCH/VOG]

- # Schmidt, J. & Vogelsberger, W. (2009) Aqueous long-term solubility of titania nanoparticles and titanium(IV)
- # hydrolysis in a sodium chloride system studied by adsoprtive stripping voltammetry. Journal of Solution
- # Chemistry, 38, 1267-1282.

[2010BAL/LOT]

- # Balonis, M., Lothenbach, B., Le Saout, G., Glasser, F.P. (2010) Impact of chloride on the mineralogy
- # of hydrated Portland cement systems. Cement and Concrete Research, 40, 1009-1022.

[2010BLA/BOU]

- # Blanc, P., Bourbon, X., Lassin, A., Gaucher, E.C. (2010) Chemical model for cement-based materials:
- # Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C-S-H phases.
- # Cement and Concrete Research, 40, 851-866.

[2010ROZ/BER]

- # Rozov, K., Berner, U., Taviot-Gueho, C., Leroux, F., Renaudin, G., Kulik, D., and Diamond, L.W. (2010)
- # Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite-pyroaurite solid-solution series. Cement and
- # Concrete Research, 40, 1248-1254.

[2010VIE]

Wiellard, P. (2010) A predictive model for the entropies and heat capacities of zeolites. European
 Journal of Mineralogy, 22, 823-836.

[2011ART/SAS]

- # Arthur, R.C., Sasamoto, H., Walker, C., Yui, M. (2011) Polymer model of zeolite thermochemical
- # stability. Clays and Clay Minerals, 59, 626-639.

#[2011ART/SAS a]

Estimated using the methods described in [2011ART/SAS].

[2011BAL/MED]

Balonis, M., Medala, M., Glasser, F.P. (2011) Influence of calcium nitrate and nitrite on the constitution of afm and aft cement hydrates. Advances in Cement Research, 23, 129-143. # NOTE: Thermodynamic properties were recalculated from the reported solubility data.

[2011DAV/WES]

- # 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, 75, 401-415.

[2011DIL]

- # Dilnesa, B.Z. (2011) Fe-containing hydrates and their fate during cement hydration: Thermodynamic data
- # and experimental study. Ph.D. Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne, Switzerland.
- # NOTE: dfH0 value recalculated to be consistent with G-H-S relations.

[2011DIL/LOT]

- # Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Le Saout, G., Renaudin, G., Mesbah, A., Filinchuk, Y., Wichser, A.,
- # Wieland, E. (2011) Iron in carbonate containing AFm phases. Cement and Concrete Research, 41, 311-323.

[2011ROZ/BER]

- # Rozov, K., Berner, U., Kulik, D.A., Diamond, L.W. (2011) Solubility and thermodynamic properties of
- # carbonate-bearing hydrotalcite-pyroaurite solid solutions with a 3.1 mg/(al+fe) mole ratio. Clays and
- # Clay Minerals, 59, 215-232.

[2012AIM/KUL]

- # Aimoz, L., Kulik, D.A., Wieland, E., Curti, E., Lothenbach, B. & Mader, U. (2012) Thermodynamics of
- # AFm-(I2,SO4) solid solution and of its end-members in aqueous media. Applied Geochemistry, 27, 2117-2129.

[2012ART/SAS]

- # Arthur, R.C., Sasamoto, H., Walker, C.S., Yui, M. Development of a consistent set of standard
- # thermodynamic properties for clay minerals, zeolites and Portland cement hydrates. Proceedings of the
- # 5th International Meeting on Clays in Natural and Engineered Varriers for Radioactive Waste
- # Containment. October 22nd-25th 2012, Montpellier, France, 2012.
- # NOTE: Standard molal thermodynamic properties were revised from the reported values to be consistent
- # with the standard partial molal thermodynamic properties for aqueous species as given in the current

database.

[2012ART/SAS_a]

Using methods described in [2012ART/SAS]

[2012DIL/LOT]

- # Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Renaudin, G., Wichser, A., and Wieland, E. (2012) Stability of monosulfate
- # in the presence of iron. Journal of the American Ceramic Society, 95(10), 3305-3316.

[2012GAI/BLA]

- # Gailhanou, H., Blanc, P., Rogez, J., Mikaelian, G., Kawaji, H., Olives, J., Amouric, M., Denoyel, R., Bourrelly,
- # S., Montouillout, V., Vieillard, P., Fialips, C.I., Michau, N., Gaucher, E.C. (2012) Thermodynamic properties
- # of illite, smectite and beidellite by calorimetric methods: Enthalpies of formation, heat capacities, entropies
- # and gibbs free energies of formation. Geochemica et Cosmochimica Acta, 89, 279-301.

[2012GAI/BLA_a]

- # Beidellite SBId-1, Illite IMt-2 and smectite MX-80 reported by [2012GAI/BLA] used as parents to estimate
- # entropies and heat capacities for all beidellites, illites and montmorillonites, respectively, using additive principles
- # described in [1978HEL/DEL].

[2012GAO/LI]

- # Gao, W., and Li, Z. (2012) Solubility and Ksp of Mg4Al2(OH)14.3H2O at the various ionic strengths.
- # Hydrometallurgy, 117-118, 36-46.

[2012GEI/DAC]

- # Geiger, C.A., Dachs, E., and Benisek, A. (2012) Thermodynamic behavior and properties of katoite
- # (hydrogrossular): A calorimetric study. American Mineralogist, 97, 1252-1255.

[2012LEI/LOT]

- # Leisinger, S.M., Lothenbach, B., Le Saout, G. & Johnson, A. (2012) Thermodynamic modeling of solid solutions
- # between monosulfate and monochromate 3CaO.Al2O3.Ca[(CrO4)x(SO4)1-x].nH2O. Cement and Concrete
- # Research, 42, 158-165.

[2012LOT/PEL]

Lothenbach, B., Pelletier-Chaignat, L., Winnefeld, F. (2012) Stability in the system CaO_Al2O3-H2O.

Cement and Concrete Research, 42, 1621-1634.

[2012LOT/PEL_a]

Using the methods described in [2012LOT/PEL].

[2012PIL/SVO]

- # Pilar, R., Svoboda, L., Honcova, P., and Oravova, L. (2012) Study of magnesium chloride hexahydrate as heat
- # storage material. Themochimica Acta, 546, 81-86.

[2013GAI/BLA]

- # Gailhanou, H., Blanc, P., Rogez, J., Mikaelian, G., Horiuchi, K., Yamamura, Y., Saito, K., Kawaji, H.,
- # Warmont, F., Greneche, J.-M., Vieillard, P., Fialips, C.I., Giffault, E. & Gaucher, E.C. (2013) Thermodynamic
- # properties of saponite, nontronite, and vermiculite derived from calorimetric measurements. American
- # Mineralogist, 98, 1834-1847.

[2013GAI/BLA_a]

- # Nontronite NAu-1 and saponite Sap_Ca-1 reported in [2013GAI/BLA] used as parents to estimate entropies and
- # heat capacities for all nontronites and saponites, respectively, using additive principles described in
- # [1978HEL/DEL].

[2013LEM/BER]

- # Lemire, R.J., Berner, U., Musikas, C., Palmer, D.A., Taylor, P., Tochiyama, O. (2013) Chemical
- # thermodynamics of iron , part 1. OECD Nuclear Energy Agency, Issy-les-Moulineaux, France.

[2013MIT/BAL]

- # Mittermayr, F., Baldermann, A., Kurta, C., Rinder, T., Klammer, D., Leis, A., Tritthart, J., and Dietzel, M. (2013)
- # Evaporation A key mechanism for the thaumasite form of sulfate attack. Cement and Concrete Research, 49, # 55-64

[2013PAR/APP]

- # 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/.

[2013ROZ/CUR]

- # Rozov, K., Curtius, H., Neumann, A., and Bosbach, D. (2013) Synthesis characterization and stability
- # properties of CI-bearing hydrotalcite-pyroaurite solids. Radiochimica Acta, 101, 101-109.

[2013STE/BEN]

- # Stefansson, A., Benezeth, P., Schott, J. (2013) Carbonic acid ionization and the stability of sodium
- # bicarbonate and carbonate ion pairs to 200oc a potentiometric and spectrophotometric study.
- # Geochimica et Cosmochimica Acta, 120, 600-611.

[2014DIL/LOT]

- # Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Renaudin, G., Wichser, A., Kulik, D.A. (2014) Synthesis and
- # characterization of hydrogarnet Ca3(AlxFe1-x)2(SiO4)y(OH)4(3-y). Cement and Concrete Research, 59,
- # 96-111.

[2014LHO

- # L'Hopital, E. (2014) Aluminium and alkali uptake in calcium silicate hydrates (C-S-H). Laboratoire des
- # Materiaux de Construction, Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne, Switzerland,

172p.'

[2014LOT/NIE]

- # Lothenbach, B., Nied, D., L'Hopital, E., Achiedo, G., and Dauzeres, A. (2014) Calcium and magnesium silicate
- # hydrates. 2nd International Symposium on Cement Based Materials for Nuclear Waste (NUWCEM), p. 12,

its application to a coagulated system in 0.3 m NaOH solution at 70 oC. Applied Clay Science, 93-94,

Plusquellec, G. (2014) Analyse in situ de suspensions de silicate de calcium hydrate: Application aux

Avignon, France.

[2014ODA/WAL]

62-71.

[2014PLU]

Oda, C., Walker, C.S., Chino, D., Honda, A., Sato, T., Yoneda, T. (2014) Na-montmorillonite
 # dissolution rate determined by varying the gibbs free energy of reaction in a dispersed system and

- # interactions ioniques a la surface des particules. Laboratoire Interdisplinaire Carnot de Bourgogne, Ph.D.
- these, Universite de Bourgogne, Dijon, France, 203p.

[2015HAA/NON]

- # Haas, J., and Nonat, A. (2015) From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling.
- # Cement and Concrete Research, 68(2), 124-138.

[2015LHO/LOT]

- # L'Hopital, E., Lothenbach, B., Le Saout, G., Kulik, D., and Scrivener, K. (2015) Incorporation of aluminium
- # in calcium-silicate-hydrates. Cement and Concrete Research, 75, 91-103.

#[2015MAT/GLA]

Matschei, T., Glasser, F.P. (2015) Thermal stability of thaumasite. Materials and Structures, 48, # 2277-2289.

[2015MYE]

- # Myers, R.J. (2015) Thermodynamic modelling of CaO-Al2O3-SiO2-H2O based cements. Ph.D. Thesis,
- # Department of Materials Science & Engineering, University of Sheffield, Sheffield, U.K. 362p.

[2015MYE/LHO_a]

- # Mvers, R.J., L'Hopital, E., Provis, J.L., and Lothenbach, B. (2015a) Composition-solubility-structure
- # relationships in calcium (alkali) aluminosilicate hydrate (C-(N,K-)A-S-H). Dalton Transactions, 44, 13530-13544.

#[2015MYE/LHO b]

- # Myers, R.J., L'Hopital, E., Provis, J.L., and Lothenbach, B. (2015b) Effect of temperature and aluminium on
- # calcium (alumino) silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions. Cement and Concrete Research, 68,

83-93.

[2015OGO/VIG]

- # Ogorodova, L.P., Vigasina, M.F., Melchakova, L., Krupskaya, V.V., and Kiseleva, I. (2015) Thermochemical
- study of natural magnesium aluminum phyllosilicate: Palygorskite. Journal of Chemical Thermodynamics, #
- 89(Oct) 205-211 #
- NOTE: Entropy and heat capacity parameters estimated from additive properties described in Helgeson et al. # ±
- (1978) using sepiolite as a parent mineral.

[2015ROO]

Roosz, C. (2015) Proprietes thermodynamiques des phases cimentaires hydratees : C-S-H, C-A-S-H et M-S-H. # Institut de Chimie desMilieux et Materiaux de Poitiers, Ph.D. these, Universite de Poitiers, Poitiers, France, 144p.

[2015SHV]

- # Shvarov, Y. (2015) A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the unitherm
- # database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry
- # and spectroscopy measurements. Applied Geochemistry, 55, 17-27.

[2016BRO/EKB]

Brown, P.L., and Ekberg, C. (2016) Hydrolysis of metal ions (Vol. 2). Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

[2016NIE/ENE]

- # Nied, D., Enemark-Rasmussen, K., L'Hopital, E., Skibsted, J., and Lothenbach, B. (2016) Properties of
- # magnesium silicate hydrates (M-S-H). Cement and Concrete Research, 79, 323-332.

#[2016SWA/HEA]

- # Swanton, S.W., Heath, T.G., and Clacher, A. (2016) Leaching behavior of low Ca:Si ratio CaO-SiO2-H2O
- # systems. Cement and Concrete Research, 88, 82-95.

[2016WAL/SUT]

- # Walker, C.S., Sutou, S., Oda, C., Mihara, M., Honda, A. (2015) Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel
- # solubility data and a discrete solid phase model at 25oC based on two binary non-ideal solid solutions.
- Cement and Concrete Research 79, 1-30.
- NOTE: C-S-H gel model as described in [2016WAL/SUT], but but uses Margules parameters to account for non-#
- # ideality and extended to include changes in temperature, t = 0.01-90 deg C.

[2017BER/LOT]

- # Bernard, E., Lothenbach, B., Rentsch, D., Pochard, I., and Dauzeres, A. (2017) Formation of magnesium silicate
- # hydrates (M-S-H). Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 99(June), 142-157.

[2017ZHO/ZHO]

Zhou, X., Zhou, M., Wu, X., Wan, S., Gen, J., and Hou, H. (2017) Studies of phase relations and AFm solid # solution formations in the system CaO-Al2O3-CaCl2-CaCrO4-H2O. Applied Geochemistry, 80, 49-57.

[Unpublished]

Generated in the development of this thermodynamic database (2013/12-2018/02)

RELEASE_NOTES

v01.08 (2018-02-14)

- # a. Relative atomic mass (atomic weight) of elements taken from [19993MIL/CVI].
- # b. Nitrogen. N basis species has been changed from NH3(ag) to NH4+. All aqueous species, minerals and gases
- # containing N are now expressed in terms of NH4+. This change was necessary for sorption reaction modeling in
- # CABARET.
- # c. Thermodynamic properties of aqueous species/complexes previously estimated have been revised after finding
- # inconsistencies in Eq. [35] & [37] reported by [1997SVE/SHO]. Affected species/complexes include:
- # H2SiO4-2, H3SiO4-, MgH2SiO4, MgH3SiO4+, Na2H2SiO4(aq), NaH2SiO4-, and NaH3SiO4(aq).
- # d. The hyphen/dash mark "-" in mineral names (e.g. Montmor-Ca) has been replaced by an underscore "
- # (e.g. Montmor_Ca). Using a hyphen was causing problems when copying and pasting to/from other programs.
- # e. Mineral suffix notation is used extensively:
- # (i) _14A, _11A, _9A, _7A : Basal reflections in angstroms (A).
- # (ii) _alpha, _beta, _high, _low, _dis , _ord : alpha, beta, high, low, disordered, and ordered, respectively, structural forms of the same mineral
- # (iii) AI, Ca, Fe, K, Mg, Na, NH4, Si and combinations thereof : Typically idealized end-member
- stoichiometries (e.g. Montmor Ca, Nontro Mg, Phillipsite K, etc.). FeX2 and FeX3 are used in reference to multiple site occupancies by Fe (II,III) (e.g. Nontro_FeX3(avg) has a composition of #
- Fe0.2(Mg0.1Fe1.95)(Fe0.45Si3.55)O10(OH)2) and additional numbers (e.g. AlSi04, FeSi084, etc.) are used
- in reference to the stoichiometry of solid solution components. (iv) (s): Solid. (st): Structural. (I): Liquid. (mic): Microcrystalline. (gel): Gel. (am): Amorphous.
- (z) : zeolitic. (deh) : Dehydrated. (avg): Averaged, more representative stoichiometry. (v) _Parent : 'Parent' mineral used to derive thermodynamic properties of other, structurally similar minerals by
- additive principles described in Helgeson et al. (Helgeson et al., 1978).
- (vi) _II,_III : Variants of the same mineral derived from different sources and/or methods (check source and gflag) #
- (vii) alk, dia : Zeolites formed in saline alkaline lake, diagenetic environments; see [2001CHI/APP].
- # f. The thermodynamic properties of Katoite_AI [1936VON/MOS], [1943WEL/CLA], [1954PEP/WEL], [1958CAR],
- # [1966FAU], [1968FOB], [1979EDE/SAT], [1992ATK/BEN], [192BEN/REA] and Grossular [1966HAYS],
 # [1966NEW], [1968STR], [1970BOE], [1974SHM], [1974HUC], [1977PER/ESS], [1978CHA], [1979KOL/NOG],
- [1979KRU/ROB], [1979WES/ESS], [1980HAS/WES], [1988BER], [1996BOS/CHA], [2012DAC] have been
- derived. These phases are used as end-member components in a binary non-ideal solid solution describing the
- # solubility behavior of siliceous katoite of Al/Si ratios = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, (miscibility gap here),
- 0.8, 0.9, & 1.0 from [1994QUI/MAJ], [1999GLA/TYR], [2000COUJ, [2000ZHA], [2007MAT/LOT], [2010BAL/LOT], # [2012GEI/DAC]. [2014DIL/LOT].
- # g. Thermodynamic properties of structural, H2O(st) and zeolitic, H2O(z) water have been added to assist in
- # estimation calculations by additive principles as described in [1978HEL/DEL].

[2015MYE/LHO_a], [2015MYE/LHO_b], [2015ROO], [2016SWA/HEA].

- # h. Common chemical reagents have been added to assist experimental design and formulate synthetic
- # ground/seawaters, including: Al(NO3)3(H2O)6(s), AlCl3(s), Ca(NO3(s), CaCl2(H2O)2, CaCl2(s), FeCl2(s),
- FeCl3(s), FeSO4(s), H3BO3(s), K2CO3(s), KBr(s), Melanterite, Mg(NO3)2(s), MgCl2(H2O)6(s), MgCl2(s),
- MgSO4(s), Na2CO3(s), Na2SiO3(s), NaBr(s), NaF(s), NaHCO3(s), NH4NO3(s), Rozenite, SrCl2(H2O)6(s), # # SrCl2(s), and Szomolnokite.
- # i. Fe(OH)2(s) has been removed. Instead Fe(OH)2(am) [1908MUL], [1909KRA], [1924SHI/MCH], [1925WHI/RUS],
- [1950ARD], [1978JOH/BAU], [1978HEL/DEL a] and Fe(OH)2(mic) [1910LAM], [1930ELD], [1932MUR], #
- [1932RAN/FRA], [1943FRI/RIH], [1953LEU/KOL], [1964DAU/DAU], [1978HEL/DEL_a], [1995ZIE/JON],
- [1999REF/BON] have been added. #

SO3_beta, Szomollnokite, Wollastonite.

- # j. A new M-S-H gel solubility model has been developed based on non-ideal binary solid solution between end-
- # members MSH06 and MSH15 to describe the solubility behavior of M-S-H gel of Mg/Si ratios = 0.6, 0.7, 0.8, 0.9,
- # 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5 after [2014LOT/NIE], [2016NIE/ENE], [2017BER/LOT], [Unpublished]. # k. C-S-H gel solubility model based on [2016WAL/SUT] has been revised. Non-ideality of C-S-H gel solid solution
- # uses Margules parameters, towards the future development of a C-A-S-H gel model. Additional DSP phases at
- # Ca/Si ratios = 0.8, 0.9 and 1.0 have been included to add more detail as congruent dissolution is approached at # Ca/Si ratio = 0.85 (see discussion in [2016WAL/SUT]) and additional datasets, not used in [2016WAL/SUT], have # been used to derive the model [1991ATK/HEA], [1994ATK/GLA], [2014PLU], [2014LHO], [2015HAA/NON],

I. Miscellanoues additions/updates include: Almandine, Brushite, C12A7, C2F, CA, CA2, FA glass, Kerolite, # Lizardite, Magnesioferrite, Melanterite, Na2HPO4(s), Na2HPO4(H2O)2(s), Perovskite, Portlandite, Rozenite,

b. Debye-Huckel A and B terms are now calculated from Helgeson and Kirkham [1974HEL/KIR_b]

c. Osmotic coefficients in GWB format TDB have been refitted to source data [1962LIE/STR], [1969GAR],

d. Elements Barium (Ba), cesium (Cs), copper (Cu), lithium (Li), manganese (Mn), nickel (Ni), rubidium (Rb),

titanium (Ti), and zinc (Zn) have been added to the JAEA TDB (v1.07), including all necessary basis species, # relevant hydrolysis reactions and redox reactions for aqueous species/complexes, elements in their reference

e. Updates to the aqueous species/complexes include basis species, redox reactions, hydrolysis reactions and

f. The thermodynamic properties of all cementitious AFt, AFm, katoite (hydrogarnet), and hydrotalcite minerals

have been revised to provide a match to log equilibrium constants, log Keq values derived from experimental

compositions and suffix notation has been revised to be consistent with cement chemistry shorthand notation.

solubility data. Binary non-ideal solid solution models have been developed to describe the variable

composition and solubility behavior of the siliceous Al and Fe bearing katoite minerals. Hydrotalcite

g. All 2:1 di-octahedral (montmorillonite, beidellite, nontronite, illite) and tri-octahedral (saponite) clays

i. Zeolite stoichiometries have been updated to be consistent with those reported in [1966DEE/HOW],

have been updated to include: (i) changes to average (avg) compositions, (ii) delfG0 (cal/mol) is derived

from a new (unpublished) clay polymer model, based on all accessible delfG0 data, (iii) interlayer cations extended to include K+, Na+, Cs+, NH4+, Ca+2, Mg+2, Fe+2 and (iv) the use of new parents [2012GAI/BLA] [2013GAI/BLA] to derive S0 (cal/K/mol) and Cp0 (cal/K/mol) from additive principles described in Helgeson et

h. The thermodynamic properties of 8 zeolite minerals that were measured calorimetrically or solved by phase

relations have been reinstated. Estimated values using the polymer model (see next point) are also provided

All zeolite entries have been updated to be consistent with the revised zeolite polymer model as described in [2011ART/SAS], including all available published thermodynamic data for zeolites and the update to H4SiO4[aq]

i, A polyhedral model was used to provide estimates of delfG0 for laver silicates as a sum of their structural.

from structurally equivalent or similar minerals. Missing molar volumes, V0 (cm3/mol) of the layer silicates

relations that included SiO2(aq) (+ 2 H2O = H4SiO4(aq)) (e.g. 2 talc = 3 forsterite + 5 SiO2(aq) + 2 H2O)

and also a number of other miscellaneous revisions that were missed in previous versions of this TDB.

'silicated' oxide and hydroxide components. Additive principles are used to provide estimates of S0 and Cp

k. Values of delfG0 and delfH0 that were originally derived by Helgeson et al. [1978HEL/DEL] from high PT phase

have been revised to be consistent with the revisions to the thermodynamic properties of SiO2(aq) (+ 2 H2O =

I. Revisions have also been made to the thermodynamic properties of 43 minerals in making the above changes

n. All GWB and PHREEQC datablocks have been reformatted to contain more details where available, including

where temperature extrapolations were undertaken), CpPrTr (cal/mol/K), mole vol. (cm3/mol), and mole wt.

retrieval method (identified with gflag 1,2 or 3), extrapolation algorithm (entirely SUPCRT [1991JOH/OEL]

predict states, minerals, and solid phases. These elements were added for calibration of the polymer model

a. This version is now fully checked, but still please report errors if you find them.

used to estimate the thermodynamic properties of clay and zeolite minerals.

complex formation associated with the addition of the new elements explained in d above

- # m. Values for delfG0, delfH0 or S0PrTr that are calculated from the delfG0 = delfH0 298.15*(S0PrTr -
- # SUM(S0 elements)) relation are marked with an asterisk "*", although this is still incomplete.

- # c. Activity corrections for charged species/complexes solved in PHREEQC (v2.03 onwards) and GWB uses the # B-dot extended Debye Huckel equation using individual ion sizes.
 - # d. Activity corrections for nonpolar neutral species (e.g. H4SiO4) are calculated:
 - # (i) in the PHREEQC format TDB from the Drummond (1981) polynomial [1981DRU]:
 - $\ln(\text{gamma}) = (C+FT+G/T)\#\text{Im} (E+HT)\#(\text{Im}/(1+\text{Im})) \dots [1]$
 - where C, F, G, E, and H are constants, -1.0312, 0.0012806, 255.9, 0.4445, and -0.001606, respectively,
 - # Im is ionic strength and T is temperature (K) using co2_llnl_gamma identifier.
 - # (ii) in the GWB format TDB from the following polynomial [1996BET]:
 - log10(gamma) = a#lm + b#lm^2 + c#lm^3 ... [2]
 - where a, b and c vary with temperature using the identifier ion size = -0.5 A
 - # e. Activity corrections for polar neutral species (e.g. HF) are calculated:
 - # (i) in PHREEQC by the Setchenow equation:
 - log10(gamma) = b#lm ... [3]
 - # by the last term of the WATEQ extended debye huckel equation using the identifier "_gamma", where b is
 - # set a value = 0.041 for all species/complexes and is used at all temperatures.
 - (ii) in GWB by the Bdot model, which for neutral species is reduced to: #
 - log10(gamma) = b_dot#Im ... [4]
- using the identifier ion size <= -1.0 where b_dot varies with temperature. #
- # f. PHREEQC format TDB datablocks largely rewritten to contain thermodynamic property information.
- # q. (i) Updates to aqueous species/complexes include addition of Bromine and changes to silica species.
- # (ii) Newly added aqueous species/complexes are due to addition of Bromine and alkali silicates.
- # carbonates and sulfates.
- # h. (i) Updates to minerals are largely a consequence of updating the thermodynamic
- # properties of H4SiO4(aq). Temperature dependency added to C-S-H gel solubility model [unpublished].
- # (ii) Newly added minerals/phases are largely zeolites

v01.05 (2015-01-21)

- # a. This version unchecked. Please report errors. # b. New Walker et al. [2016WAL/SUT] C-S-H gel solubility model included (CSH165 -> CSH055). Currently only
- # valid at 25 deg C.
- # c. Activity correction for nonpolar neutral species (e.g. H4SiO4) changed to Drummond (1981) polynomial:
 - ln(gamma) = (C+FT+G/T)#Im (E+HT)#(Im/(1+Im))
- where C, F, G, E, and H are constants, -1.0312, 0.0012806, 255.9, 0.4445, and -0.001606, respectively,
- # Im is ionic strength and T is temperature (K) using co2 IInI gamma identifier. Ion size parameter still
- # shown for reference only, but not used in above polynomial.
- # d. Activity corrections for polar neutral species (e.g. HF) now correctly defined by Setchenow equation: log10(gamma) = b#lm #
- # by the last term of the WATEQ extended debye huckel equation using the identifier _gamma. b is set a
- value = 0.1 for all species and is used at all temperatures.
- # e. Thermodynamic properties of H3SiO4-, H2SiO4-2, CaH3SiO4+, CaH2SiO4, MgH3SiO4+, and MgH2SiO4
- # recalculated from the literature. Log K values extrapolated to zero ionic strength using SIT theory (all species/-
- complexes) and temperature dependency calculated from the assumption drH0 = constant for H3SiO4- and
- # H2SIO4-2, through SUPCRT92 [1992JOH/OEL] for CaH3SiO4+ and MgH3SiO4+, and from a 1-term temperature
- # extrapolation for CaH2SiO4 and MgH2SiO4 [1994GU/GAM]. Uncertainties for these species/complexes added.
- # f. All silica containing cementitious minerals recalculated from CEMDATA07(v2).
- # g. Molar volumes of minerals added to PHREEQC formatted TDB, identified by -Vm
- # h. "data source" information added to PHREEQC formatted TDB.

i. "date" information (e.g. 2014-Nov-27) added for each entry to keep track of updates in future revisions/-# versions

- # j. Uncertainty assignments have started to be added in based on values of delG0f = +/- 2.51 kJ/mol, delH0f =
- # +/- 6.72 kJ/mol and SoPrTr = +/- 20.92 J/mol/K for aqueous species [1995OEL/HEL][1997SVE/SHO] and
- # delG0f = +/- 2.46 kJ/mol. delH0f = +/- 2.54 kJ/mol and SoPrTr = +/- 2.09 J/mol/K for minerals
- # [1995OEL/HEL] (reported uncertainty#1.96[sigma]#4.184[J/cal]).
- # k. Additional/updated minerals/PHASES: Friedel_Salt and Friedel_Salt_Al

v01.04 (2014-04-01)

- # a. Adapted Lothenbach et al. [2008LOT/MAT] C-S-H gel model recalculated through SUPCRT92 using ideal solid
- # solution relations for dfG0, dfH0, S0, Cp0(Maier_Kelly a,b,c coefficients), and V0
- # b. All zeolites recalculated from source with [2011ART/SAS] revised polymer model, affecting all zeolites
- # except Laumontite taken from [1978HEL/DEL].
- # c. Additional minerals/PHASES: Chabazite Ca, Clinoptilolite Ca, Dachiardite Ca, Gismondine, Mordenite Ca,
- # Phillipsit_Ca, Mononitrite_AI, and Mononitrate_AI. Laumontite (taken from [1978HEL/DEL]) renamed to
- # Laumontite Ca
- # d. Heulandite renamed to Heulandite_dia to identify its diagenetic origin

- identified with 999999. e.g. delfG0 = -1234.567 +/- 999999 kcal/mol.

(g/mol). # o. All references checked and tidied up.

e.g.M4A instead of M2A, and M6A instead of M3A

for direct comparison wherever possible using _II identifier.

have been calculated from published unit cell dimensions.

v01.06 (2015-12-18)

v01.07 (2017-02-14)

#

#

#

#

±

±

al. [1978HEL/DEL].

[2001ARM/GUN].

in JAEA-TDB (v1.06).

[1970LIU/LIN], [1974GIB/SCA],

- # a. All thermodynamic properties have been compiled, estimated and/or optimized for all aqueous

- # b. Uncertainties of thermodynamic properties are shown at the 95% confidence interval wherever possible.
- # This includes default values for aqueous species, which are based on delG0f = +/- 0.6 kcal/mol, delH0f
- # = +/- 1.6 kcal/mol and SoPrTr = +/- 5 cal/mol/K [1995OEL/HEL][1997SVE/SHO].Thermodynamic properties
- are used at one additional significant figure to the known uncertainty, e.g. delfG0 = -1234.56 +/- 1.2
- kcal/mol. The only exceptions to this are:

H4SiO4(ag)) in the JAEA TDB (v1.06).

- (i) Log equilibrium constants, log k are now shown to 4 decimal places as calculated through SUPCRT
- regardless of the associated uncertainty, e.g. $\log_k = 12.3456 \# +/- 1.2$. #
- (ii) Thermodynamic properties are used as given if the uncertainty is unknown. Unknown values are

species/complexes, minerals and gases in the SUPCRT [1992JOH/OEL] format database. All reaction

m. Thermodynamic properties of Br2(g) now uses CODATA [1978COX] recommended values.

properties have therefore been calculated through the computer program SUPCRT (v1.1) [1992JOH/OEL].

v01.03 (2014-02-20)

a. Aqueous species checked and formatted in GWB/PHREEQC format TDBs, derived from v01.03 (2014-02-20)

- # for SUPCRT92 [1992JOH/OEL].
- # b. Log K values for CSH05->CSH16 in GWB/PHREEQC format TDBs rewritten to be more consistent with each
- # other (calculated values unaffected).
- # c. Analcime-like phase (Analcime-SiR06) added from Oda et al. [2014ODA/WAL].
- # d. Added gases S2(g) and NH3(g) to GWB/PHREEQC format TDBs.
- # e. References tidied up in SUPCRT92/GWB format TDBs, references currently not reported in PHREEQC
- # formatted TDB.
- # f. Calcite and aragonite retaken from [1978HEL/DEL], [1982PLU/BUS].

v01.02 (2013-12-26)

- # a. Derived from sprons14v0102.dat for SUPCRT92 [1992JOH/OEL]
- # b. B, F, I, N, P, and Sr added back into the TDB, largely as aqueous species.
 # c. All species and (legacy) minerals still commented out from v0101 have been removed.
- # d. Redox sensitive species included C(-4,+4), Fe(+2,+3), H(0,+1), I(-1,-0.33,+1,+5.+7),
- # N(-3,0,+3,5), and S(-2,+2,+3,+4,+5,+6,+7,+8). Note inaccurate representation of S chained
- # species (e.g. S2-2, S4O6-2) and cyanide ions (e.g. CN-), but these seldom form to any degree.
- # e. Hydrogarnet renamed to Katoite: problems with mineral name length in SUPCRT92.
- # 6. Hydrogarnet renamed to katolie, problems with mineral name length in SorcK192.
 # f. Additional/updated PHASES: Al(OH)3(mic), C2AH75 (C2AH75.5), C4AH13, C4AH13, Fe(OH)3(mic),
 # Friedel_Salt_Fe, Hemicarbonate_Fe, Katoite_AlSi041 (Katoite_AlSi(0.41)), Katoite_AlSi084
 # (Katoite_AlSi(0.84)), Katoite_FeSi095 (Katoite_FeSi(0.95)), Katoite_FeSi152 (Katoite_FeSi(1.52)),

- # Monocarbonate_Fe, Monosulfate_Fe, and Mullite.
- # g. Disrete CSH gel phases (C/S = 0.5 1.6) renamed to exclude brackets () and decimal point ".", due to
- # problems opening in the computer program CABARET.
- # h. Aqueous species still largely unchecked.

v01.01 (2013-12-02)

- # a. All none essential elements temporarily removed (commented out with #) (B, Ba, Bi, Br, Cs, F, I, Li,
- # Mn, N, Ni, P, Pb, Pd, Ra#, Rb#, Sb, Se, Sn, Sr, Th, U, Zr).
- # b. Non-ideality of liquid phase calculated using B-Dot activity correction (LLNL_AQUEOUS_MODEL_PARAMETERS,
- # -IInl_gamma) as used in GWB.
- # c. All PHASES renamed and stoichiometries rewritten.
- # d. All reactions for PHASES written in terms of basis species as appropriate (AI+3, HCO3-, Ca+2, CI-, Fe+2,
- # H+, H2O, K+, Mg+2, Na+, O2, SO4-2, H4SiO4).
- # e. Temperature limit of analytical_expression entered under PHASES. It is up to the user to stay within the
- # recommended range.
- # f. CSH gel is described by a series of discrete solid phases of Ca/Si ratio = 0.5 -> 1.6, based on
- # [2008LOT/MAT] two ideal binary SSAS; (i) SiO2(am) <> Tobermorite-I(gel) and (ii) Tobermorite_II(gel) <>
- Jennite(gel) as shown under PHASES. #
- # g. Currently unchecked species (largely commented out) have units in kcal/mol.

v01.00

Starting point = JAEA 130331c1.tdb revised from JNC 990900c1.tdb [1999ART/SAS]

付録3

断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析結果

1. 断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析結果

巨大地震・断層活動を事例としたシナリオとして、断層のずれにより岩盤とオーバーパックが せん断衝突して、さらに大きな断層ずれが生じた場合のオーバーパックの破損の有無及びガラス 固化体と母岩の接触の有無を評価するために、国内最大規模の地震を上限としたM6.5~M8.0の主 断層ずれによる直撃及びM8.0の主断層近くに生じる副断層ずれによる直撃を想定した実寸法人工 バリアの大変形効果を考慮した非線形せん断衝突解析を実施した。断層ずれによる実寸法人工バ リアの大変形せん断衝突解析の解析モデル及び詳細な解析条件は、本文の4.3.2(2)3)に記載した。 解析ケースは、表1に記載するように、断層活動シナリオとして、M6.5~M8.0の主断層ずれによる 直撃及びM8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃の場合を想定した。断層の規模、断 層すべり速度、断層変位は、表1に示すように設定した。岩盤の種類は、硬岩系岩盤及び軟岩系岩 盤であり、断層ずれの発生時期は閉鎖直後及び閉鎖後から1000年近くとし、オーバーパックの板 厚は閉鎖直後の190mmと閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代40mmを除いた150mmの場合とした。

解析には、汎用有限要素法解析ソフトウェアAbaqus 2016 (Abaqus, 2016) を使用した。

解析ケース1A~ケース8Bの計16ケースの断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形効果を考慮 した3次元モデル非線形せん断衝突解析結果について以下に記載した。なお、断層ずれによる実寸 法人工バリアの大変形せん断衝突解析の荷重条件として各ケースの断層すべり速度を使用し、各 ケースの断層変位発生時刻におけるオーバーパックの変形とミーゼス相当応力及び相当塑性ひず み、岩盤と覆エコンクリートセグメントの変形及び最大主応力差の解析結果について評価した。 表1 断層ずれによる実寸法人工バリアの大変形せん断衝突解析の解析ケース一覧

ケー ス	マグ ニ チュ ードM	断層活 動シナ リオ	断層の 規模 ※1	断層す べり速 度 V(m/s) ※3	断層 変位 D(m) ※2	岩盤の 種類	断層ず れの発 生時期	オー バー パック の板厚 t(mm)	備考
1-A	8	主 断 層 ず れ に よ る 直 撃	L=80km, W=15km	7.1	6.3	硬岩系 岩盤	閉鎖直後	190	・M8.0の1891年濃尾地震の震源断層モデルパラメータ (L=80km, W=15Km等)より、アスペリティ(特に強い地震波 を生成する領域)の最大すべり速度Vm=7.1(m's)とした(日 本原子力研究開発機構, 2017)。なお、濃尾地震の主断層 の最大変位は8mである(内閣府中央防災会議, 2006)。 ・参考例として、M7.6の1999年台湾集集地震の断層すべり 速度の最大値は、高精度の地震計記録及びGPS変動記録 を用いた滑り挙動の詳細な解析により、4.5(m/s)としている (廣野ほか.2013)。
1-B						軟岩系 岩盤			
2-A	7.5	主 断 屑 ず れ に よ る 直 撃	L=40km	4.4	3.2	硬岩系 岩盤	閉鎖直後	190	・庄内平野東緑断層帯は、長さは約38 km の逆断層であ り、庄内平野東緑断層帯全体が同時に活動する場合には、 マグニチュード7.5 程度の地震が発生すると推定される(地 震調査研究推進本部地震調査委員会、2009)と記載されて いるが、M7.5の庄内平野東緑断層帯の強震動予測震源断 層特性パラメータが記載されていないため、断層すべり速 度は、M8とM7の平均値Vm=4.4(m/s)とした。 ・参考例として、M7.6の1999年台湾集集地震の断層すべり 速度の最大値は、高精度の地震計記録及びGPS変動記録 を用いた滑り挙動の詳細な解析により、4.5(m/s)としている (廣野ほか.2013)。
2-В						軟岩系 岩盤			
3-A	- 7.3	主 断 層 ず れ に よ る 直 撃	L=30km	1.9	2.22	硬岩系 岩盤	閉鎖直後	190	 •M7.3は、断層変位Dを坑道径 φ2.22mとして松田式(※2) から算定した。 •M7.3の2000年鳥取県西部地震の強震動予測震源断層特 性パラメータ(L=27km、W=14Km等)より(地震調査研究推進 本部地震調査委員会, 2002)、震源断層全体の最大すべり 速度Vm=1.9(m/s)とした。
3-B						軟岩系 岩盤			
4-A	- 7	主 断 層 ず れ に よ る 直 撃	L=20km, W=12km	1.7	1.6	硬岩系 岩盤	閉鎖直後	190	M7.0の神奈川県西部地震の震源断層モデルパラメータ (L=20km、W=12Km等)より(神奈川県 地震被害想定調査, 2015)、震源断層全体の最大すべり速度Vm=1.7(m/s)とし た。
4-B						軟 后糸 岩盤			
5-A	A	主断層 ずれに よる直 撃	L=20km, W=12km	1.7	1.6	硬岩系 岩盤	閉鎖後 から 1000年 近く	150	断層ずれの発生時期が閉鎖後から1000年近くとし、オー バーパックの設計上腐食代40mmを除いた場合のt150mm のオーバーパックとした。
5-B	/					軟岩系 岩盤			
6-A	6.96	M8の 唐くじ 断れる 撃	_	1.7	1.5 ※4	硬岩系 岩盤	閉鎖直後	190	原子力発電所敷地内断層の変位に対する評価手法に関 する調査・検討報告書(原子力安全推進協会 敷地内断 層評価手法検討委員会、2013)に示すマグニチュード6.8 ~7.3の分岐断層の最大変位と副断層の最大変位の関 係から、1891年濃尾地震マグニチュード8.0の副断層の最 大変位Dは、その分岐断層の最大変位3mの1/2と推定し て、D=1.5mとした。また、最大変位D=1.5mから松田式に よりM6.96となり、M7.0の神奈川県西部地震の震源断層 モデルパラメータ(L=20km、W=12Km等)より、震源断層全 体の最大すべり速度Vm=1.7(m/s)を適用した。
6-B						軟岩系 岩盤			
7-A	6.96	M8の 主断層 の近く に生じ	_	1.7	1.5 ※4	硬岩系 岩盤	閉鎖後 から 1000年 近く	150	断層ずれの発生時期が閉鎖後から1000年近くとし、オー パーパックの設計上腐食代40mmを除いた場合のt150mm のオーバーパックとした。
7-B		る 副 断 層 ず れ による 直 撃				軟岩系 岩盤			
8-A	6.5	主 断 屑 ず れ に よ る 直 撃	L=10km	_	0.8	硬岩系 岩盤	閉鎖直 後	190	坑道内の緩衝材の長さが1.4mに対して断層変位D=0.8mと 小さいため、断層のずれが生じても岩盤とオーバーバック がせん断衝突しない。
8-B						軟岩系 岩盤			坑道内の緩衝材の長さが1.4mに対して断層変位D=0.8mと 小さいため、断層のずれが生じても岩盤とオーバーパック がせん断衝突しない。
※1 松田式によるマグニチュードMと断層長さLの関係式: logL=0.6M-2.9 (松田時彦, 1975)									
※2 44日ス よるの Y ノーブンT 「MIC 町 盾変 1/U U 図 版式: logU=U.0M=4.0 (松田 時彦, 1975)									

※3 地震調査研究推進本部 地震調査委員会の「震源断層を特定した地震の強震動予測手法」に示す断層すべり速度時間関数より設定した。 ※4 M8の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃のケースの備考を参照。_____

1.1 ケース1A(M8.0の主断層ずれによる直撃、硬岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果

ケース1A(M8.0の主断層ずれによる直撃、硬岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果は、本文の 4.3.2(2)3)に記載した。

1.2 ケース1B(M8.0の主断層ずれによる直撃、軟岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果

ケース1B(M8.0の主断層ずれによる直撃、軟岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果は、本文の 4.3.2(2)3)に記載した。

1.3 ケース2A(M7.5の主断層ずれによる直撃、硬岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果

図1.3-1に鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース2A、硬岩系岩盤、M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.0m、単位:mm)の全体図と拡大図を示す。図の左側の岩盤が固定側であり、 右側の岩盤が断層すべり速度を鉛直下方向に作用させたせん断側の岩盤である。M7.5の主断層ず れによる岩盤の直撃により、M7.5の最大断層すべり速度4.4m/sで硬岩系岩盤とオーバーパックが せん断衝突した時点で、オーバーパックがせん断座屈している。図1.3-2にケース2Aの鉛直変位 3.2mでの鉛直変位コンタを示す。オーバーパックのせん断座屈後、岩盤の鉛直ずれ量の増加に伴 いオーバーパック胴部がさらに大きく変形している。

図1.3-3及び図1.3-4に鉛直変位2.0m及び鉛直変位3.2mでのオーバーパックのミーゼス相当応力 コンタ(ケース2A、単位:MPa)を示す。M7.5の最大断層すべり速度4.4m/sで硬岩系岩盤とオーバ ーパックがせん断衝突して鉛直変位2.0mでオーバーパックがせん断座屈し、オーバーパックの中 央胴部板厚の全断面で最大のミーゼス相当応力値が引張強さ496MPa(真応力)に達しており、オ ーバーパックがせん断座屈破壊する可能性があると考えられる。オーバーパックのせん断座屈に よりオーバーパック胴部の剛性が無くなるため、鉛直変位3.2mではオーバーパック胴部が大きく 変形している。

図1.3-5及び図1.3-6に鉛直変位2.0m及び鉛直変位3.2mでのオーバーパックの相当塑性ひずみコ ンタ(ケース2A、単位:一)を示す。相当塑性ひずみコンタのレンジは、圧力容器用炭素鋼の破 断ひずみ0.188(真ひずみ)以上を紫色で表示している。鉛直変位2.0m及び3.2mではオーバーパッ クの中央胴部板厚の全断面で相当塑性ひずみが破断ひずみ0.188を大きく超えており、M7.5の主断 層ずれにより硬岩系岩盤が直撃した場合、オーバーパックの中央胴部は破断する可能性があると 考えられる。

図1.3-7及び図1.3-8に鉛直変位2.0m及び鉛直変位3.2mでの硬岩系岩盤の最大主応力差コンタ (ケース2A、σ1-σ3、単位:MPa)を示す。最大主応力差コンタは、硬岩系岩盤の三軸圧縮強度453MPa 以上を紫色のコンタレンジで表示した。図1.3-7の鉛直変位2.0mではオーバーパック付近の岩盤は ほぼ最大主応力差453MPaよりも小さい値であり岩盤はほとんど破壊することはないと考えられる ため、図1.3-1に示すように硬岩系岩盤とオーバーパックのせん断衝突によりオーバーパックはせ ん断座屈する可能性があると考えられる。図1.3-8の鉛直変位3.2mでは、断層ずれの増加に伴い硬 岩系岩盤の一部に最大主応力差453MPaを超えて破壊する領域が増えている。

以上により、閉鎖直後にM7.5の主断層ずれにより硬岩系岩盤が直撃した場合、オーバーパック がせん断座屈破壊する可能性があるため、ガラス固化体と母岩が接触する可能性があると考えら れる。



図1.3-1 鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース2A、硬岩系岩盤、 M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.0m、単位:mm)



図1.3-3 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース2A、 硬岩系岩盤、M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.0m、単位:MPa)



図1.3-4 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース2A、 硬岩系岩盤、M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位3.2m、単位:MPa)



図1.3-5 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース2A、 硬岩系岩盤、M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.0m、単位:--)


図1.3-6 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース2A、 硬岩系岩盤、M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位3.2m、単位:--)



図1.3-7 岩盤の最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース2A、 硬岩系岩盤、M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.0m、σ₁-σ₃、単位:MPa)



図1.3-8 岩盤の最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース2A、 硬岩系岩盤、M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位3.2m、σ₁-σ₃、単位:MPa)

1.4 ケース2B(M7.5の主断層ずれによる直撃、軟岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果

図1.4-1に鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース2B、軟岩系岩盤、M7.5の主断層ずれによ る直撃、鉛直変位2.2m、単位:mm)の全体図と拡大図を示す。M7.5の主断層ずれによりM7.5の最 大断層すべり速度4.4m/sで軟岩系岩盤とオーバーパックがせん断衝突して、鉛直変位2.2mではオ ーバーパック下側の覆エコンクリートセグメント及び軟岩系岩盤が大きく変形するため、オーバ ーパックはせん断座屈していない。図1.4-2にケース2Bの鉛直変位3.0mでの鉛直変位コンタを示す。 軟岩系岩盤とオーバーパックがせん断衝突した後、軟岩系岩盤の断層ずれ量の増加に伴いオーバ ーパック胴部が大きく変形している。

図1.4-3及び図1.4-4に鉛直変位2.2m及び3.1mでのオーバーパックのミーゼス相当応力コンタ (ケース2B、単位:MPa)を示す。M7.5の最大断層すべり速度4.4m/sで軟岩系岩盤とオーバーパッ クがせん断衝突して鉛直変位2.2mでは、オーバーパック下側の覆エコンクリートセグメント及び 軟岩系岩盤が大きく変形するため、オーバーパック胴部の一部でミーゼス相当応力値が引張強さ 496MPa(真応力)になるがオーバーパックはせん断座屈していない。断層ずれ量の増加に伴い鉛 直変位3.1mでは、オーバーパックの中央胴部板厚の全断面で最大のミーゼス相当応力値が引張強 さ496MPaに達しており、オーバーパックがせん断座屈破壊する可能性があると考えられる。

図1.4-5及び図1.4-6に鉛直変位2.2m及び3.1mでのオーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(ケース2B、単位:一)を示す。相当塑性ひずみコンタのレンジは、圧力容器用炭素鋼の破断ひずみ 0.188(真ひずみ)以上を紫色で表示している。鉛直変位2.2mではオーバーパック胴部の一部において相当塑性ひずみが破断ひずみ0.188になっている。鉛直変位3.1mではオーバーパックの中央胴 部板厚の全断面で相当塑性ひずみが破断ひずみ0.188を大きく超えており、軟岩系岩盤でM7.5の主 断層の断層ずれが生じた場合、オーバーパックの中央胴部はせん断座屈破壊する可能性があると 考えられる。

第2次取りまとめにより、軟岩系岩盤の設計用処分深度は500mである。三軸圧縮下におけるコン クリートの応力-ひずみ関係の定式化(志知ほか、2005)に示す最大圧縮強度と初期水平応力に より、深度500mでの最大主応力差 (σ₁-σ₃、σ₃=11.8MPaの場合) 85MPaを覆エコンクリートセグ メントの三軸圧縮強度として評価した。また、幌延深地層研究所における三軸圧縮試験による岩 石強度特性の検討(青柳ほか,2015)に示す新第三紀堆積軟岩(稚内層、弾性係数E=3620MPa)の 三軸圧縮試験結果により、深度500mでの最大主応力差(σ₁-σ₃)40MPaを軟岩系岩盤の三軸圧縮強 度として評価した。図1.4-7に鉛直変位2.2mでの軟岩系岩盤及び覆工コンクリートセグメントの最 大主応力差コンタ(ケース2B、σ₁-σ₃、単位:MPa)を示す。最大主応力差コンタは、覆工コンク リートセグメントの三軸圧縮強度85MPa以上を紫色のコンタレンジで表示した。鉛直変位2.2mでは オーバーパック付近の覆エコンクリートセグメントの一部が最大主応力差85MPaを超えるため、覆 エコンクリートセグメントの一部が破壊する可能性がある。図1.4-8に鉛直変位2.2mでの軟岩系岩 盤のみの最大主応力差コンタ(ケース2B、σ₁-σ₃、単位:MPa)を示す。最大主応力差コンタは、 軟岩系岩盤の三軸圧縮強度40MPa以上を紫色のコンタレンジで表示した。鉛直変位2.2mではオーバ ーパック付近の軟岩の一部の最大主応力差が40MPaを超えるため、軟岩系岩盤の一部が破壊する可 能性がある。図1.4-9に鉛直変位3.0mでの軟岩系岩盤及び覆工コンクリートセグメントの最大主応 力差コンタを、図1.4-10に鉛直変位3.0mでの軟岩のみの最大主応力差コンタ(ケース2B、g ι-g 3、 単位: MPa)を示す。断層変位の増加に伴い、それぞれの三軸圧縮強度を超える領域が増えており、 坑道付近の覆エコンクリートセグメント及び軟岩の破壊する領域がさらに拡大する可能性がある と考えられる。

以上により、閉鎖直後にM7.5の主断層ずれにより軟岩系岩盤が直撃した場合、オーバーパック がせん断座屈破壊する可能性があるため、ガラス固化体と母岩が接触する可能性があると考えら れる。



図1.4-1 鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース2B、軟岩系岩盤、 M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、単位:mm)





図1.4-3 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース2B、 軟岩系岩盤、M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、単位:MPa)



図1.4-4 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース2B、 軟岩系岩盤、M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位3.1m、単位:MPa)



図1.4-5 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース2B、 軟岩系岩盤、M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、単位:--)



図1.4-6 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース2B、 軟岩系岩盤、M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位3.1m、単位:--)



図1.4-7 岩盤及び覆エコンクリートの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース2B、 軟岩系岩盤、M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、σ₁-σ₃、単位:MPa)



図1.4-9 岩盤及び覆エコンクリートの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース2B、 軟岩系岩盤、M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位3.0m、σ₁-σ₃、単位:MPa)



図1.4-10 岩盤のみの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース2B、 軟岩系岩盤、M7.5の主断層ずれによる直撃、鉛直変位3.0m、σ₁-σ₃、単位:MPa)

1.5 ケース3A(M7.3の主断層ずれによる直撃、硬岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果

表1に示すように、M7.3の主断層ずれが生じた場合の松田式による断層変位は、処分坑道径2.22m であり、M7.3の2000年鳥取県西部地震の強震動予測震源断層特性パラメータにより、最大断層す べり速度Vm=1.9(m/s)とした。

図1.5-1に鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース3A、硬岩系岩盤、M7.3の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、単位:mm)の全体図と拡大図を示す。M7.3の主断層ずれの直撃により、M7.3の最大断層すべり速度1.9m/sで硬岩系岩盤とオーバーパックがせん断衝突した時点で、オーバーパックがせん断座屈している。

図1.5-2にオーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(ケース3A、硬岩系岩盤、M7.3の主断層ず れによる直撃、鉛直変位2.2m、単位:MPa)を示す。M7.3の最大断層すべり速度1.9m/sで硬岩系岩 盤とオーバーパックがせん断衝突し、鉛直変位2.2mでオーバーパックがせん断座屈し、オーバー パックの中央胴部板厚の全断面で最大のミーゼス相当応力値が引張強さ496MPa(真応力)に達し ており、オーバーパックがせん断座屈破壊する可能性があると考えられる。

図1.5-3にオーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(ケース3A、硬岩系岩盤、M7.3の主断層ずれ による直撃、鉛直変位2.2m、単位:一)を示す。相当塑性ひずみコンタのレンジは、圧力容器用 炭素鋼の破断ひずみ0.188(真ひずみ)以上を紫色で表示している。オーバーパックの中央胴部板 厚の全断面で相当塑性ひずみが破断ひずみ0.188を大きく超えており、硬岩系岩盤でM7.3の主断層 が直撃した場合、オーバーパックの中央胴部は破断する可能性があると考えられる。

図1.5-4に硬岩系岩盤の最大主応力差コンタ(ケース3A、硬岩系岩盤、M7.3の主断層ずれによる 直撃、鉛直変位2.2m、σ₁-σ₃、単位:MPa)を示す。最大主応力差コンタは、硬岩系岩盤の三軸圧 縮強度453MPa以上を紫色のコンタレンジで表示した。鉛直変位2.2mではオーバーパック付近の岩 盤はほぼ最大主応力差453(MPa)よりも小さい値であり岩盤はほとんど破壊することはないと考え られるため、図1.5-1に示すように硬岩系岩盤とオーバーパックのせん断衝突によりオーバーパッ クはせん断座屈する可能性があると考えられる。

以上により、閉鎖後後にM7.3の主断層ずれにより硬岩系岩盤が直撃した場合、オーバーパック がせん断座屈破壊する可能性があるため、ガラス固化体と母岩が接触する可能性があると考えら れる。



図1.5-1 鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース3A、硬岩系岩盤、 M7.3の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、単位:mm)



図1.5-2 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース3A、 硬岩系岩盤、M7.3の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、単位:MPa)



図1.5-3 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース3A、 硬岩系岩盤、M7.3の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、単位:--)



図1.5-4 岩盤の最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース3A、 硬岩系岩盤、M7.3の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、σ₁-σ₃、単位:MPa)

1.6 ケース3B(M7.3の主断層ずれによる直撃、軟岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果

図1.6-1に鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース3B、軟岩系岩盤、M7.3の主断層ずれによ る直撃、鉛直変位2.2m、単位:mm)の全体図と拡大図を示す。M7.3の主断層ずれによりM7.3の最 大断層すべり速度1.9m/sで軟岩系岩盤とオーバーパックがせん断衝突して、断層変位2.2mではオ ーバーパック下側の覆エコンクリートセグメント及び軟岩系岩盤が大きく変形するため、オーバ ーパック胴部が多少変形する程度であり、オーバーパックのせん断座屈は生じていない。

図1.6-2にオーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(ケース3B、軟岩系岩盤、M7.3の主断層ず れによる直撃、鉛直変位2.2m、単位:MPa)を示す。M7.3の最大断層すべり速度1.9m/sで軟岩系岩 盤とオーバーパックがせん断衝突して鉛直変位2.2mで、オーバーパック蓋部コーナーの一部外表 面にミーゼス相当応力が引張強さ496MPa(真応力)に達している。

図1.6-3にオーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(ケース3B、軟岩系岩盤、M7.3の主断層ずれ による直撃、鉛直変位2.2m、単位:一)を示す。オーバーパック蓋部コーナーの一部外表面で相 当塑性ひずみが破断ひずみ0.188(真ひずみ)に達する箇所があるが、オーバーパックの破損には 至らないと考えられる。

図1.6-4に軟岩系岩盤及び覆工コンクリートセグメントの最大主応力差コンタを、図1.6-5に軟 岩のみの最大主応力差コンタ(ケース3B、軟岩系岩盤、M7.3の主断層ずれによる直撃、鉛直変位 2.2m、単位:MPa)を示す。断層変位が坑道径2.22mでオーバーパック付近の覆工コンクリートセ グメントの一部が最大主応力差85MPaを超え、軟岩の一部も最大主応力差40MPaを超えるため、覆 工コンクリートセグメント及び軟岩系岩盤の一部が破壊する可能性がある。 以上により、閉鎖直後にM7.3の主断層ずれにより軟岩系岩盤が直撃した場合、オーバーパック は破損には至らないため、ガラス固化体と母岩は接触しないと考えられる。



図1.6-1 鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース3B、軟岩系岩盤、 M7.3の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、単位:mm)



図1.6-2 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース3B、 軟岩系岩盤、M7.3の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、単位:MPa)



図1.6-3 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース3B、 軟岩系岩盤、M7.3の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、単位:--)



Ζ



図1.6-4 岩盤及び覆エコンクリートの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース3B、 軟岩系岩盤、M7.3の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、σ₁-σ₃、単位:MPa)



図1.6-5 岩盤のみの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース3B、 軟岩系岩盤、M7.3の主断層ずれによる直撃、鉛直変位2.2m、σ₁-σ₃、単位:MPa)

1.7 ケース4A(M7.0の主断層ずれによる直撃、硬岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果

ケース4A(M7.0の主断層ずれによる直撃、硬岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果は、本文の 4.3.2(2)3)に記載した。

1.8 ケース4B(M7.0の主断層ずれによる直撃、軟岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果

ケース4B(M7.0の主断層ずれによる直撃、軟岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果は、本文の 4.3.2(2)3)に記載した。

1.9 ケース5A (M7.0の主断層ずれによる直撃、硬岩系岩盤、閉鎖後から1000年近く)の 解析結果

図1.9-1に鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース5A、硬岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.6m、単位:mm)の全体図と拡大図を示す。閉鎖後から1000年近くにおいてM7.0の主断層ずれによる直撃により、M7.0の最大断層すべり速度1.7m/sで硬岩系岩盤と板厚150mmとした場合のオーバーパックがせん断衝突して、断層変位1.6mではオーバーパック(閉鎖後から1000年近くの板厚150mm)の変形はほとんど生じていない。

図1.9-2にオーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(ケース5A、硬岩系岩盤、M7.0の主断層ず れによる直撃、閉鎖後から1000年近く、鉛直変位1.6m、単位:MPa)を示す。M7.0の最大断層すべ り速度1.7m/sで硬岩系岩盤とオーバーパック(閉鎖後から1000年近くの板厚150mm)がせん断衝突 し、鉛直変位1.6mでオーバーパックの胴部に最大のミーゼス相当応力値は引張強さ496MPa(真応 力)に近い491MPaと大きな応力が生じている。

図1.9-3にオーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(ケース5A、硬岩系岩盤、M7.0の主断層ずれ による直撃、閉鎖後から1000年近く、鉛直変位1.6m、単位:一)を示す。相当塑性ひずみコンタ のレンジは、圧力容器用炭素鋼の破断ひずみ0.188(真ひずみ)以上を紫色で表示している。オー バーパック胴部の一部外表面にわずかであるが破断ひずみ0.188になっているが、板厚150mmのオ ーバーパックは破損には至らないと考えられる。

図1.9-4に硬岩系岩盤の最大主応力差コンタ(ケース5A、硬岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる 直撃、閉鎖後から1000年近く、鉛直変位1.6m、σ₁-σ₃、単位:MPa)を示す。最大主応力差コンタ は、硬岩系岩盤の三軸圧縮強度453MPa以上を紫色のコンタレンジで表示した。断層変位1.6mでは、 オーバーパック付近の硬岩系岩盤はほとんどが最大主応力差453MPaよりも小さい値であり、硬岩 系岩盤が破壊する可能性はないと考えられる。

以上により、閉鎖後から1000年近くにM7.0の主断層ずれにより硬岩系岩盤が直撃した場合、板 厚150mmのオーバーパックは破損には至らないため、ガラス固化体と母岩が接触する可能性はない と考えられる。



図1.9-1 鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース5A、硬岩系岩盤、 M7.0の主断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除いたt150mmの オーバーパック、鉛直変位1.6m、単位:mm)



図1.9-2 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース5A、 硬岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除 いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.6m、単位:MPa)



図1.9-3 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース5A、 硬岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除 いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.6m、単位:--)



図1.9-4 岩盤の最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース5A、 硬岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除 いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.6m、σ1-σ3、単位:MPa)

1.10 ケース5B(M7.0の主断層ずれによる直撃、軟岩系岩盤、閉鎖後から1000年近く)の 解析結果

図1.10-1に鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース5B、軟岩系岩盤、M7.0の主断層ずれに よる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除いたt150mmのオーバーパック、鉛直 変位1.6m、単位:mm)の全体図と拡大図を示す。閉鎖後から1000年近くにおいてM7.0の主断層ず れによる直撃により、M7.0の最大断層すべり速度1.7m/sで軟岩系岩盤と板厚150mmとした場合のオ ーバーパックがせん断衝突して、オーバーパック付近の覆エコンクリートセグメント及び軟岩系 岩盤が変形するため、断層変位1.6mではオーバーパック(閉鎖後から1000年近くの板厚150mm)の 変形はほとんど生じていない。

図1.10-2にオーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(ケース5B、軟岩系岩盤、M7.0の主断層 ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除いたt150mmのオーバーパック、 鉛直変位1.6m、単位:MPa)を示す。M7.0の最大断層すべり速度1.7m/sで軟岩系岩盤と板厚150mm とした場合のオーバーパックがせん断衝突して鉛直変位1.6mで、オーバーパック胴部の一部外表 面に最大のミーゼス相当応力は130MPaになっている。

図1.10-3にオーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(ケース5B、軟岩系岩盤、M7.0の主断層ず れによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除いたt150mmのオーバーパック、 鉛直変位1.6m、単位:一)を示す。板厚150mmとした場合のオーバーパックの相当塑性ひずみは0 であり、オーバーパックは健全である。

図1.10-4に軟岩系岩盤及び覆工コンクリートセグメントの最大主応力差コンタを、図1.10-5に

軟岩のみの最大主応力差コンタ(ケース5B、軟岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.6m、単位: MPa)を示す。断層変位1.6mで覆エコンクリートセグメント及び軟岩系岩盤のそれぞれの最大主応力差は、44MPa、21MPaであり、それぞれの三軸圧縮強度85MPa、40MPaよりも小さいため、覆エコンクリートセグメント及び軟岩系岩盤が破壊する可能性はないと考えられる。

以上により、閉鎖後から1000年近くにM7.0の主断層ずれにより軟岩系岩盤が直撃した場合、板 厚150mmのオーバーパックは健全であるため、ガラス固化体と母岩が接触する可能性はないと考え られる。



図1.10-1 鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース5B、軟岩系岩盤、 M7.0の主断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除いたt150mmの オーバーパック、鉛直変位1.6m、単位:mm)



図1.10-2 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース5B、 軟岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除 いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.6m、単位:MPa)



図1.10-3 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース5B、 軟岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除 いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.6m、単位:--)



図1.10-4 岩盤及び覆エコンクリートの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース5B、 軟岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除 いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.6m、σ₁-σ₃、単位:MPa)



図1.10-5 岩盤のみの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース5B、 軟岩系岩盤、M7.0の主断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除 いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.6m、σ₁-σ₃、単位:MPa)

1.11 ケース6A (M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、硬岩系岩盤、閉鎖直後) の解析結果

図1.11-1に鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース6A、硬岩系岩盤、M8.0の主断層の近く に生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖直後、鉛直変位1.5m、単位:mm)の全体図と拡大図を示す。 M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃により、最大断層すべり速度1.7m/sで硬岩系 岩盤とオーバーパックがせん断衝突して、断層変位1.5mではオーバーパックの変形はほとんど生 じていない。

図1.11-2にオーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(ケース6A、硬岩系岩盤、M8.0の主断層 の近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖直後、鉛直変位1.5m、単位:MPa)を示す。最大断層 すべり速度1.7m/sで硬岩系岩盤とオーバーパックがせん断衝突し、鉛直変位1.5mでオーバーパッ ク胴部の一部外表面に最大のミーゼス相当応力値は453MPaになっている。

図1.11-3にオーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(ケース6A、硬岩系岩盤、M8.0の主断層の 近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖直後、鉛直変位1.5m、単位:一)を示す。相当塑性ひ ずみコンタのレンジは、圧力容器用炭素鋼の破断ひずみ0.188(真ひずみ)以上を紫色で表示して いる。オーバーパック胴部の一部外表面にわずかであるが破断ひずみ0.188になっているが、オー バーパックは破損には至らないと考えられる。

図1.11-4に硬岩系岩盤の最大主応力差コンタ(ケース6A、硬岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに 生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖直後、鉛直変位1.5m、σ₁-σ₃、単位:MPa)を示す。断層変位 1.5mでは、オーバーパック付近の硬岩系岩盤の最大主応力差は304MPaであり、三軸圧縮強度453MPa よりも小さいため、硬岩系岩盤が破壊する可能性はないと考えられる。

以上により、閉鎖直後にM8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれにより硬岩系岩盤が直撃した 場合、オーバーパックは破損には至らないため、ガラス固化体と母岩が接触する可能性はないと 考えられる。



図1.11-1 鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース6A、硬岩系岩盤、 M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、鉛直変位1.5m、単位:mm)



図1.11-2 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース6A、 硬岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、鉛直変位1.5m、単位:MPa)



図1.11-3 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース6A、 硬岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、鉛直変位1.5m、単位:--)



図1.11-4 岩盤の最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース6A、硬岩系岩盤、M8.0の主断 層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、鉛直変位1.5m、σ₁-σ₃、単位:MPa)

1.12 ケース6B(M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、軟岩系岩盤、閉鎖直後) の解析結果

図1.12-1に鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース6B、軟岩系岩盤、M8.0の主断層の近く に生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖直後、鉛直変位1.5m、単位:mm)の全体図と拡大図を示す。 閉鎖直後にM8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃により、最大断層すべり速度 1.7m/sで軟岩系岩盤とオーバーパックがせん断衝突して、オーバーパック付近の覆エコンクリー トセグメント及び軟岩系岩盤が変形するため、断層変位1.5mではオーバーパックの変形はほとん ど生じていない。

図1.12-2にオーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(ケース6B、軟岩系岩盤、M8.0の主断層 の近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖直後、鉛直変位1.5m、単位:MPa)を示す。最大断層 すべり速度1.7m/sで軟岩系岩盤とオーバーパックがせん断衝突して鉛直変位1.5mで、オーバーパ ック胴部の一部外表面に最大のミーゼス相当応力は88MPaになっている。

図1.12-3にオーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(ケース6B、軟岩系岩盤、M8.0の主断層の 近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖直後、鉛直変位1.5m、単位:一)を示す。オーバーパ ックの相当塑性ひずみは0であり、オーバーパックは健全である。

図1.12-4に軟岩系岩盤及び覆工コンクリートセグメントの最大主応力差コンタを、図1.12-5に 軟岩のみの最大主応力差コンタ(ケース6B、軟岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに生じる副断層ず れによる直撃、閉鎖直後、鉛直変位1.5m、単位:MPa)を示す。断層変位1.5mで覆工コンクリート セグメント及び軟岩系岩盤のそれぞれの最大主応力差は、42MPa、18MPaであり、覆工コンクリー トセグメント及び軟岩系岩盤の三軸圧縮強度85MPa、40MPaよりも小さいため、覆エコンクリート セグメント及び軟岩系岩盤が破壊する可能性はないと考えられる。

以上により、閉鎖直後にM8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれにより軟岩系岩盤が直撃した 場合、オーバーパックは健全であるため、ガラス固化体と母岩が接触する可能性はないと考えら れる。



図1.12-1 鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース6B、軟岩系岩盤、 M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、鉛直変位1.5m、単位:mm)



図1.12-2 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース6B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、鉛直変位1.5m、単位:MPa)



図1.12-3 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース6B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、鉛直変位1.5m、単位:--)



図1.12-4 岩盤及び覆エコンクリートの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース6B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、鉛直変位1.5m、

σ₁-σ₃、単位:MPa)



図1.12-5 岩盤のみの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース6B、軟岩系岩盤、 M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、鉛直変位1.5m、σ₁-σ₃、単位:MPa)

1.13 ケース7A(M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、硬岩系岩盤、閉鎖後から 1000年近く)の解析結果

図1.13-1に鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース7A、硬岩系岩盤、M8.0の主断層の近く に生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除いたt150mm のオーバーパック、鉛直変位1.5m、単位:mm)の全体図と拡大図を示す。閉鎖後から1000年近く においてM8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃により、最大断層すべり速度1.7m/s で硬岩系岩盤と板厚150mmとした場合のオーバーパックがせん断衝突して、断層変位1.5mではオー バーパック(閉鎖後から1000年近くの板厚150mm)の変形はほとんど生じていない。

図1.13-2にオーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(ケース7A、硬岩系岩盤、M8.0の主断層 の近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除いた t150mmのオーバーパック、鉛直変位1.5m、単位:MPa)を示す。最大断層すべり速度1.7m/sで硬岩 系岩盤と板厚150mmとした場合のオーバーパックがせん断衝突し、鉛直変位1.5mでオーバーパック の胴部に最大のミーゼス相当応力値は463MPaと大きな応力が生じている。

図1.13-3にオーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(ケース7A、硬岩系岩盤、M8.0の主断層の 近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除いた t150mmのオーバーパック、鉛直変位1.5m、単位:一)を示す。オーバーパック胴部の一部外表面 に最大0.175の相当塑性ひずみが生じるが、板厚150mmのオーバーパックは破損には至らないと考 えられる。

図1.13-4に硬岩系岩盤の最大主応力差コンタ(ケース7A、硬岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに 生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除いたt150mmのオ ーバーパック、鉛直変位1.5m、σ₁-σ₃、単位:MPa)を示す。断層変位1.5mでは、オーバーパック 付近の硬岩系岩盤の最大主応力差は298MPaであり、三軸圧縮強度453MPaよりも小さいため、硬岩 系岩盤が破壊する可能性はないと考えられる。

以上により、閉鎖後から1000年近くにM8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれにより硬岩系岩 盤が直撃した場合、板厚150mmのオーバーパックは破損には至らないため、ガラス固化体と母岩が 接触する可能性はないと考えられる。



図1.13-1 鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース7A、硬岩系岩盤、 M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代 t40mm分を除いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.5m、単位:mm)



図1.13-2 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース7A、 硬岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計 上腐食代t40mm分を除いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.5m、単位:MPa)



図1.13-3 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース7A、 硬岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計 上腐食代t40mm分を除いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.5m、単位:--)


図1.13-4 岩盤の最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース7A、 硬岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計 上腐食代t40mm分を除いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.5m、σ₁-σ₃、単位:MPa)

1.14 ケース7B(M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、軟岩系岩盤、閉鎖後から 1000年近く)の解析結果

図1.14-1に鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース7B、軟岩系岩盤、M8.0の主断層の近く に生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除いたt150mm のオーバーパック、鉛直変位1.5m、単位:mm)の全体図と拡大図を示す。閉鎖後から1000年近く においてM8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃により、最大断層すべり速度1.7m/s で軟岩系岩盤と板厚150mmとした場合のオーバーパックがせん断衝突して、オーバーパック付近の 覆エコンクリートセグメント及び軟岩系岩盤が変形するため、断層変位1.5mではオーバーパック (閉鎖後から1000年近くの板厚150mm)の変形はほとんど生じていない。

図1.14-2にオーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(ケース7B、軟岩系岩盤、M8.0の主断層 の近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除いた t150mmのオーバーパック、鉛直変位1.5m、単位:MPa)を示す。最大断層すべり速度1.7m/sで軟岩 系岩盤と板厚150mmとした場合のオーバーパックがせん断衝突して鉛直変位1.5mで、オーバーパッ ク胴部の一部外表面に最大のミーゼス相当応力は81MPaになっている。

図1.14-3にオーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(ケース7B、軟岩系岩盤、M8.0の主断層の 近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除いた t150mmのオーバーパック、鉛直変位1.5m、単位:一)を示す。板厚150mmとした場合のオーバーパ ックの相当塑性ひずみは0であり、オーバーパックは健全である。

図1.14-4に軟岩系岩盤及び覆工コンクリートセグメントの最大主応力差コンタを、図1.14-5に

軟岩のみの最大主応力差コンタ(ケース7B、軟岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに生じる副断層ず れによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代t40mm分を除いたt150mmのオーバーパック、 鉛直変位1.5m、単位:MPa)を示す。断層変位1.5mで覆エコンクリートセグメント及び軟岩系岩盤 のそれぞれの最大主応力差は、30MPa、14MPaであり、それぞれの三軸圧縮強度85MPa、40MPaより も小さいため、覆エコンクリートセグメント及び軟岩系岩盤が破壊する可能性はないと考えられ る。

以上により、閉鎖後1000年近くにM8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれにより軟岩系岩盤が 直撃した場合、板厚150mmのオーバーパックは健全であるため、ガラス固化体と母岩が接触しない と考えられる。



図1.14-1 鉛直変位コンタ(実寸法人工バリア、ケース7B、軟岩系岩盤、 M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計上腐食代 t40mm分を除いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.5m、単位:mm)



図1.14-2 オーバーパックのミーゼス相当応力コンタ(実寸法人工バリア、ケース7B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計 上腐食代t40mm分を除いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.5m、単位:MPa)



図1.14-3 オーバーパックの相当塑性ひずみコンタ(実寸法人工バリア、ケース7B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計 上腐食代t40mm分を除いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.5m、単位:--)



図1.14-4 岩盤及び覆エコンクリートの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース7B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計 上腐食代t40mm分を除いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.5m、σ₁-σ₃、単位:MPa)



図1.14-5 岩盤のみの最大主応力差コンタ(実寸法人工バリア、ケース7B、 軟岩系岩盤、M8.0の主断層の近くに生じる副断層ずれによる直撃、閉鎖後から1000年近くの設計 上腐食代t40mm分を除いたt150mmのオーバーパック、鉛直変位1.5m、σ₁-σ₃、単位:MPa)

1.15 ケース8A (M6.5の主断層ずれによる直撃、硬岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果

M6.5の主断層による断層ずれが生じても処分坑道内の緩衝材の長さが1.4mに対して、松田式に よるマグニチュードMと断層変位Dの関係式のlogD=0.6M-4.0(松田時彦,1975)から断層変位Dは 0.8mと小さく、硬岩系岩盤とオーバーパックがせん断衝突しないため、ケース8A(M6.5の主断層 ずれによる直撃、硬岩系岩盤、閉鎖直後)の大変形せん断衝突解析は実施しないこととした。

1.16 ケース8B(M6.5の主断層ずれによる直撃、軟岩系岩盤、閉鎖直後)の解析結果

M6.5の主断層による断層ずれが生じても処分坑道内の緩衝材の長さが1.4mに対して、松田式に よるマグニチュードMと断層変位Dの関係式のlogD=0.6M-4.0(松田時彦,1975)から断層変位Dは 0.8mと小さく、軟岩系岩盤及び覆工コンクリートセグメントとオーバーパックがせん断衝突しな いため、ケース8B(M6.5の主断層ずれによる直撃、軟岩系岩盤、閉鎖直後)の大変形せん断衝突 解析は実施しないこととした。